



다공성 구조의 PDMS 캡슐을 이용한 물/기름 분리

Separation of Oil from Water Using Porous PDMS Capsules

전제경¹, 강태준^{1,#}
Jeon Gyeong Jeon¹, and Tae June Kang^{1,#}

¹ 인하대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, Inha University)
Corresponding Author / E-mail: tj kang@inha.ac.kr, TEL: +82-32-860-7304
ORCID: 0000-0002-9701-4331

KEYWORDS: Porosity (다공성), Hydrophobic (소수성), Oleophilic (친유성), Oil separation (기름분리), Contact angle (접촉각)

Various techniques for separating mixed oil and water have been developed for the purpose of controlling marine oil pollution and for the purification of wastewater containing oil from industrial processes. In this work, we fabricate porous polydimethylsiloxane (PDMS) capsules to develop a high-performance, selective oil absorber. A template method using a sugar cube is used to fabricate the porous PDMS structure by dissolving the sugar template after infiltrating it with the PDMS solution. A hollow capsule structure was prepared by controlling the infiltration time of the PDMS into the sugar template. Contact angle measurements revealed the highly porous surface of the PDMS capsule maximized the differences between hydrophobicity and oleophilicity, which improved the absorption selectivity of oil from water. The fabricated PDMS capsules exhibited superhydrophobic and superoleophilic wetting properties; the oil droplets were absorbed into the PDMS capsule upon contact, while the water droplets were not absorbed with a contact angle above 170°. Since the absorbed oil can be stored in the capsule pores, the oil absorption capability per unit weight of the absorber is highly increased. The adsorption performance and recyclability of the PDMS capsules were also evaluated using various waste oils.

Manuscript received: February 14, 2018 / Revised: May 10, 2018 / Accepted: May 15, 2018

1. 서론

해양 기름오염, 선저 폐수 유출 사고의 방제 및 산업 공정에서 발생된 기름이 함유된 폐수의 정화를 위해 다양한 물/기름 분리 기술이 개발되어 왔다. 유수 내 물과 기름의 혼합비와 층 분리, 에 멀전(Emulsion) 등의 혼합 상태에 따라 다양한 물리적, 화학적 방제 기술이 제안되었으며,^{1,2} 이러한 연구 중 유수로부터 선택적으로 기름을 흡수하는 유흡착제 연구가 최근 활발하다.³⁻⁶ 유흡착제 소재로는 제올라이트(Zeolites), 실리카 에어로겔(Silica Aerogel), 박리 그래파이트(Exfoliated Graphite) 등의 광물 무기질,^{7,8} 직물, 폼 형태의 유기 합성 고분자,^{9,10} 그리고 양모, 목화 등의 자연 소재^{11,12}가 활용되고 있다.

유흡착제의 물/기름 분리 특성은 표면 화학적 성질인 수화-유화 특성에 기반하며, 기본적으로 소수성(Hydrophobic)이면서

동시에 친유성(Oleophilic)의 표면 성질을 가져야 한다.^{13,14} 두 성질의 차이가 클수록 물/기름 분리 선택비가 높아지며, 이러한 기름 특성의 차이는 유흡착제 표면 구조, 거칠기 등의 물리적 표면 특성에 의해 극대화될 수 있다.^{15,16} 또한 유흡착제 단위 무게당 기름 흡수량, 효과적인 방제 작업을 위한 신축성과 기계적 강도, 그리고 반복적인 기름 흡수/제거 공정이 가능한 흡착제 소재 및 구조의 내구성 확보가 효과적 유흡착제 개발을 위해 고려되어야 한다.

본 연구에서는 소수성이면서 동시에 친유성 표면 특성을 갖는 폴리다이메틸실록세인(Polydimethylsiloxane, PDMS, 184 Silicone Elastomer Kit, Dow Corning) 고분자를 사용하여 다공성의 캡슐 구조를 갖는 유흡착제를 제작하였다. 소수성과 친유성의 차이를 극대화하고, 기름 흡수 성능을 높일 수 있는 다공성 구조를 확보하기 위해 주형법(Template Method) 활용하였으며,^{17,18} 주형 내부로 PDMS 고분자의 함침 시간을 조절하여 속이 빈 캡슐 구조를

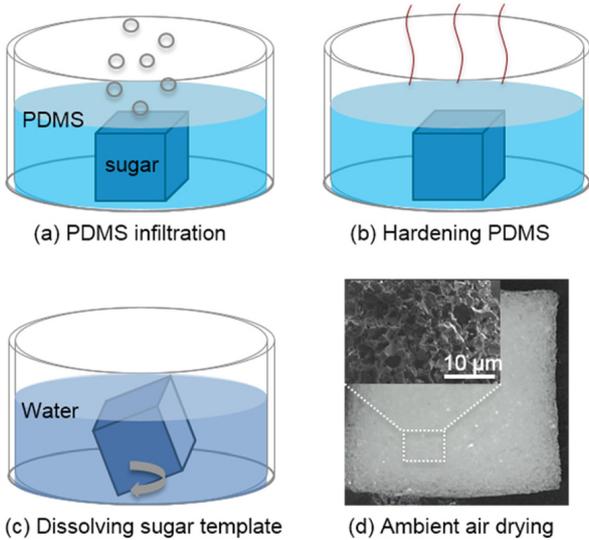


Fig. 1 Fabrication procedure of porous PDMS capsule using sugar template

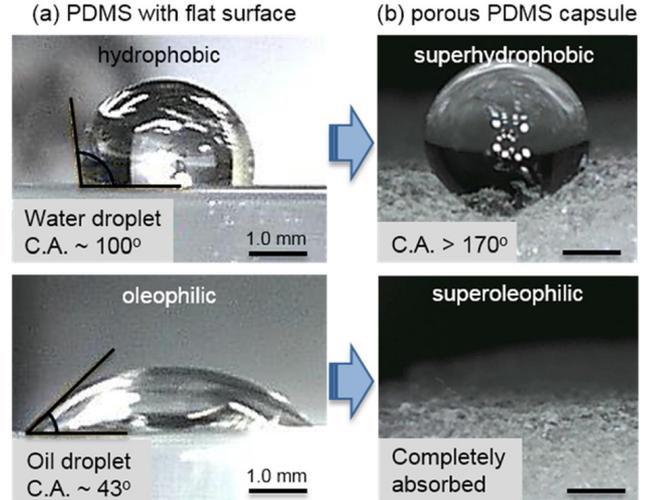


Fig. 3 Contact angle measurements of (a) flat PDMS block and (b) porous PDMS capsule using water and oil droplets

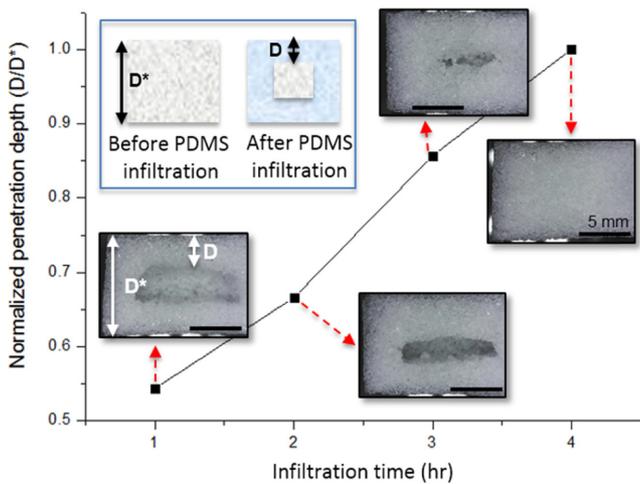


Fig. 2 PDMS penetration depth relative to the template thickness (D/D*) according to PDMS infiltration time

제작하였다. 제작된 다공성 PDMS 캡슐의 수화-유화 특성 평가를 위해 접촉각 측정을 수행하였고, 반복 압축 실험을 통해 기계적 물성을 평가하였다. 또한 산업, 생활 폐유를 활용하여 제작된 다공성 PDMS 캡슐의 유희착 성능과 재활용성을 평가하였다.

2. 다공성 구조의 PDMS 캡슐 제작

다공성 구조를 갖는 PDMS 캡슐의 제작 공정을 Fig. 1에 도시하였다. 본 연구에서는 다공성이며 물에 쉽게 용해되는 설탕(큐원 각설탕, 삼양사)을 다공성 구조체의 주형으로 활용하였으며, 제작 공정에 대한 간략한 설명은 다음과 같다.

우선 PDMS 고분자와 경화제를 10 : 1 무게 비로 혼합 후, 진공 챔버에서 1시간 동안 기포를 제거한다. 이후 설탕을 담지하고

진공 챔버에서 PDMS를 설탕 내부로 함침시킨다(Fig. 1(a)). 본 과정에서 함침 시간을 조절하여 PDMS 캡슐 내부 공극 크기를 조절할 수 있으며, Fig. 2는 PDMS 함침 시간에 따른 주형 두께 대비 PDMS 함침 두께 비(D/D*)를 측정한 결과이다. D*는 설탕 주형의 두께이며, D는 PDMS가 주형 내부로 함침된 두께를 의미한다(Fig. 2). 함침 두께 비율은 함침 시간에 대해 선형적으로 증가하였으며, 함침 속도는 약 1.3 mm/hr로 측정되었다. PDMS 함침 과정 후, 80°C 오븐에서 1시간 동안 PDMS를 경화시킨다(Fig. 1(b)). 함침 깊이가 조절된 PDMS-설탕 구조체를 설탕 표면이 들어나도록 잘라낸 후 물에 담지하여 주형인 설탕을 완전히 용해시킨다(Fig. 1(c)). 마지막으로 상온에서 건조하여 다공성 PDMS 캡슐 제작을 완료하였다.

제작된 다공성 PDMS 캡슐의 광학 사진을 Fig. 1(d)에 나타내었다. 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 관찰을 통해 미세 공극의 크기를 확인하였으며(Fig. 1(d) 삽도), 설탕 주형의 공극 크기와 유사한 1 - 3 μm 크기의 공극을 확인하였다.

3. 수화-유화 특성 및 기계적 물성 평가

3.1 접촉각 측정을 통한 수화-유화 특성 평가

유희착제의 선택적 기름 흡수 성능은 유희착제 표면의 물 그리고 기름에 대한 젖음성 차이에 의해 결정된다. 접촉각(Contact Angle, C.A.) 측정을 통해 제작된 다공성 PDMS 캡슐의 표면 수화-유화 특성을 평가하였다.

소재 고유의 젖음 특성과 표면 거칠기의 영향을 비교하기 위해 다공성 PDMS 캡슐 제작과 동일한 경화제 비율, 경화 공정을 이용하여 평평한 표면을 갖는 PDMS를 제작하였다. 표면이 평평한 PDMS는 물(초순수, Milli-Q Water Purification System)에 대해서

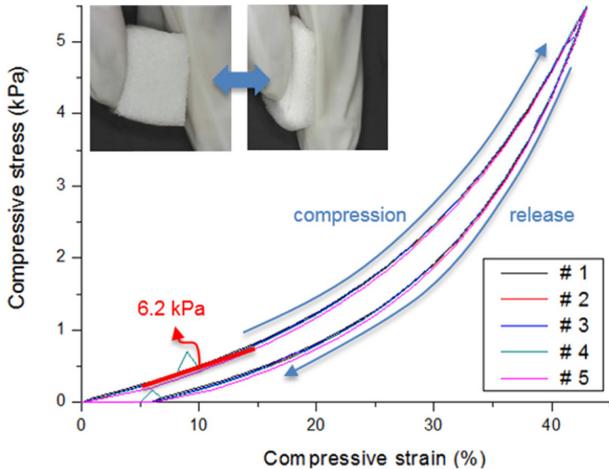


Fig. 4 Stress-strain curves of porous PDMS for the repeated compression and release cycles

소수성(C.A.-100°), 기름(Vacuum Pump Oil (CP), Deajung)에 대해서는 친유성(C.A.-43°)의 표면 젖음 특성을 보이며(Fig. 3(a)), 이는 유흡착제 소재의 기본적인 젖음 요구 특성인 소수성, 친유성의 표면 화학적 성질을 만족한다.

본 연구에서 제안된 다공성 PDMS 캡슐의 경우, 물에 대해서는 접촉각 170° 이상의 초소수성(Superhydrophobic), 기름에 대해서는 접촉 순간 모든 기름이 캡슐 내부로 빨려 들어가는 초친유성(Superoleophilic) 젖음 특성이 관찰되었다(Fig. 3(b)). 표면 거칠기 증가에 의해 소수성, 친유성 차이가 극대화됨을 확인하였으며, 다공성 PDMS의 이러한 초소수성, 초친유성의 특성은 물과 기름이 혼합된 유수의 정화는 물론, 해양 기름오염 사고와 같이 물 위에 부유된 기름의 선택적 흡수에 효과적으로 활용할 수 있을 것으로 기대된다. 유흡착 성능 및 선택적 기름 흡수 응용에 대해서는 4장에서 자세히 논하도록 하겠다.

3.1 기계적 물성 평가

유흡착제의 기계적 물성은 방제 작업의 효율성뿐만 아니라 유흡착제의 재활용 측면에서도 중요한 의미를 갖는다. 본 연구에서는 반복 압축실험을 통해 제작된 다공성 PDMS의 기계적 물성을 평가하였다. 4시간 이상의 PDMS 함침를 통해 내부 빈 공간이 없는 다공성 PDMS를 제작하였고(D/D*-1.0), 압축 시편은 한 번의 길이가 1 cm인 정사각형 시편을 활용하였다. 압축시험 시 변형률 속도는 5.0 mm/min으로 고정하였으며, 총 5회 압축-회복을 반복하였다.

Fig. 4에 다공성 PDMS의 압축-변형률 곡선을 도시하였다. 압축 응력은 변형률 40%에서 5.3 kPa, 탄성계수는 5 - 15%의 변형률 구간에서 6.2 kPa의 값이 측정되었다. 또한 반복적인 압축-회복 실험에서도 구조 손상, 소성 변형이 없는 동일한 기계적 변형 특성을 확인하였다. 압축과 회복 곡선 사이의 이력(Hysteresis)은 다공성 고분자 재료에서 흔히 관찰되는 점탄성(Viscoelastic) 특성으로 내부 마찰에 의한 에너지 손실로 사료된다.

4. 유흡착 성능 평가 및 응용

4.1 다공성 PDMS 캡슐 무게 당 기름 흡착량 평가

다공성 PDMS 캡슐의 유흡착 성능 평가를 위해 산업, 생활 폐유의 예로 펌프기름, 디젤, 에탄올 그리고 공기름을 활용하여 단위 무게당 기름 흡착량을 평가하였다. 다공성 PDMS 캡슐은 함침 시간을 조절하여 D/D*의 값이 0.54, 0.66, 0.85 그리고 1.0인 시편을 활용하였다(Figs. 5(a)부터 5(d)).

기름 흡착량 평가 실험에서 D/D* 비율이 작을수록 높은 유흡착 성능이 측정되었으며, 본 연구에서 D/D* 비율이 0.54로 가장 작은 다공성 PDMS 캡슐의 경우, 무게 비율로 펌프 오일은 44%, 디젤은 83%, 에탄올은 48%, 공기름은 45%의 높은 유흡착 성능을 보였다. 이는 D/D* 비율이 작을수록 PDMS 캡슐 내부 공극 크기가 크고, 흡수된 기름은 PDMS 벽면의 다공성 구조뿐만 아니라 내부 공극에 포집될 수 있기 때문이다. 유흡착 시간의 경우 펌프 기름, 공기름에 비해 점도가 낮은 디젤과 에탄올 시료가 상대적으로 빠른 포화 흡수 시간(< 30 sec)을 나타내었다.

4.2 재활용성 및 기름 막 방제 모사 실험

유흡착량이 가장 높게 측정된 다공성 PDMS 캡슐(D/D*-0.54)과 디젤을 이용하여 재활용성 실험을 수행하였다. 총 10회의 흡수, 제거 실험을 반복하였으며 측정 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 반복 실험 시, 무게 비율로 평균 99.1%의 재흡수가 가능하였고, 기름 제거 후 약 13%의 잔유가 남는 것으로 평가되었다. 본 연구에서의 기름 제거 공정은 실제 방제 작업과 유사하게 손으로 PDMS 캡슐을 압축하여 기름을 짜내는 방식을 활용하였으며, 이러한 반복 공정 시 PDMS 캡슐 내 기름 잔유량은 PDMS 캡슐 내부 공극보다는 다공성 PDMS 구조의 벽면에 흡착된 디젤의 양으로 판단된다.

해양 기름 유출 사고 시 대부분의 기름은 상대적으로 밀도가 낮아 물 표면에 부유되며, 이때 유출된 기름의 확산 방지는 초동 단계의 방제 작업에서 성패가 결정된다. 일반적으로는 부유된 기름을 포위하기 위한 팽창형 커튼식 오일펜스(Oil Fence)가 활용되며, 유출된 기름이 해안에 도달하는 것을 막기 위한 해안보호용 오일펜스도 함께 사용되고 있다. 하지만, 오일펜스는 고정 또는 예인 시 해수와 바람 등의 방제환경 요인에 의해 많은 영향을 받으며 조류 및 파도에 의해 기능 상실이 발생할 수 있으므로, 유출 기름 확산을 위한 효과적이고, 새로운 방제 기술이 요구되는 실정이다.

본 연구에서 고안된 다공성 PDMS 캡슐의 초소수성, 초친유성의 표면 특성에 기반하여, 해양 기름 오염사고 발생 시 물 위에 부유된 기름 막을 방제하는 모사 실험을 수행하였다(Fig. 7). 기름은 일반적으로 물보다 밀도가 낮아 기름 유출 사고 시 물 위에 유막의 형태로 확산된다. 이 때 다공성 PDMS 캡슐을 단순히 유막 위에 흘트려 놓으면, 낮은 밀도와 초소수성 성질로 인해 PDMS 캡슐은 물 위에 부유되고, 이와 동시에 초친유성 특성에 의해 부유된 기름을 빠르게 흡수할 수 있다. Fig. 7은 이러한 과정을

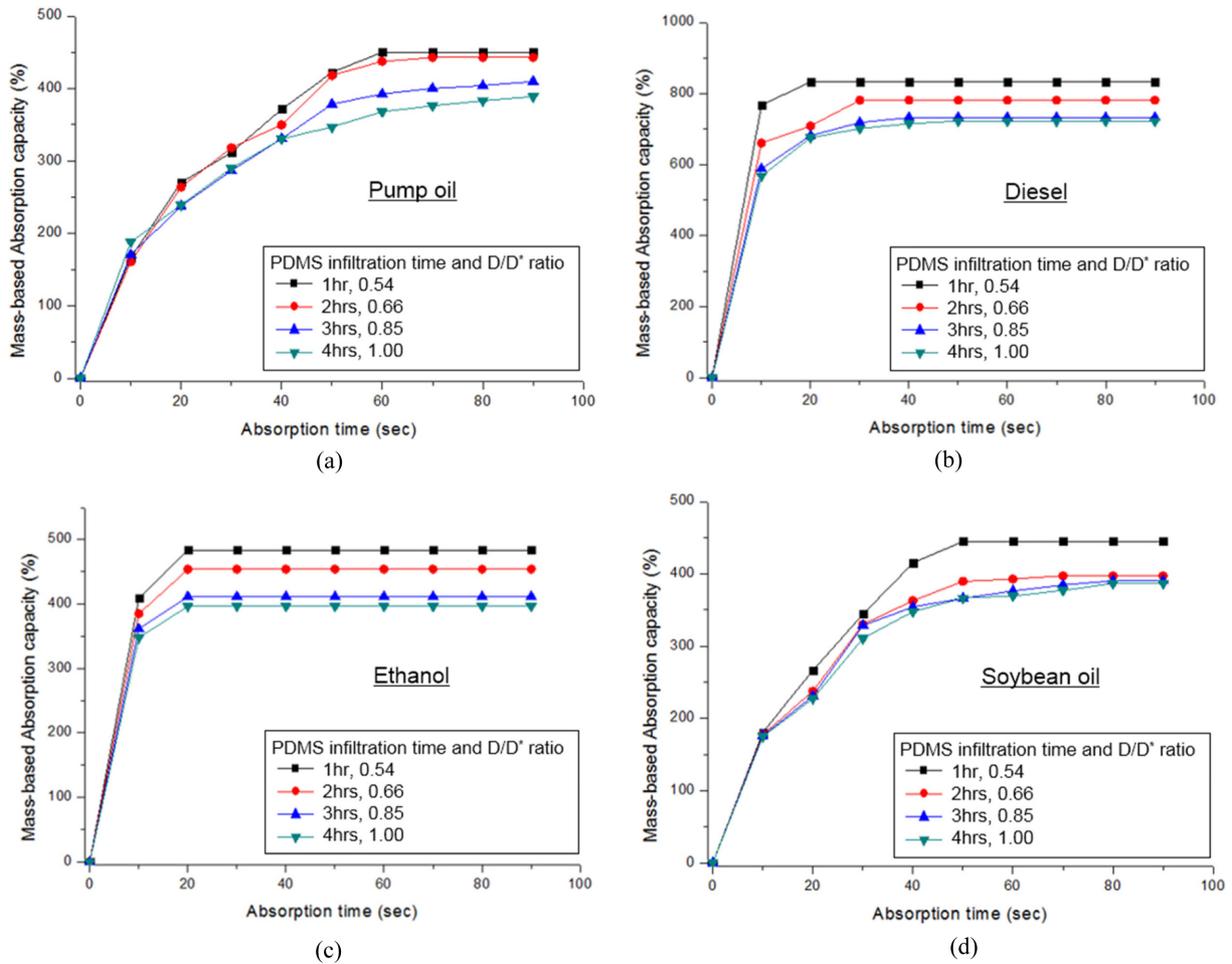


Fig. 5 Evaluation of oil absorption performance using porous PDMS capsules with different D/D^* ratios of 0.54 to 1.0 for absorbing (a) pump oil, (b) diesel, (c) ethanol and (d) soybean oil

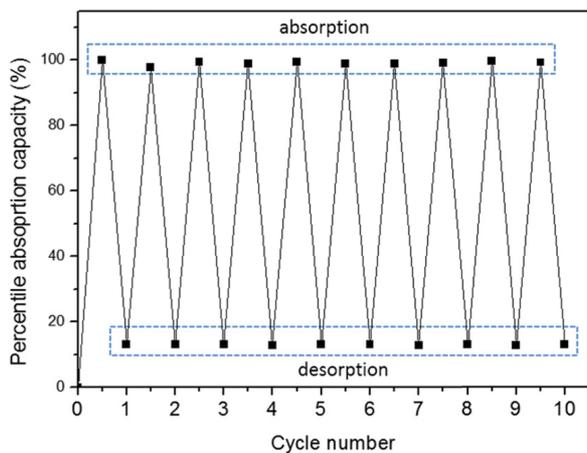


Fig. 6 Evaluation of recyclability of porous PDMS capsule

보여주며, 시간에 따라 유출된 기름이 빠르게 PDMS 캡슐로 흡수됨을 나타낸다. 또한 제작된 다공성 PDMS 캡슐의 높은 유흡수 성능 및 재활용성을 고려할 때, 방제 작업 후 PDMS 캡슐 내부로 흡수된 기름은 압축 제거 공정을 통해 회수하고, 추후 정제 과정을 거쳐 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

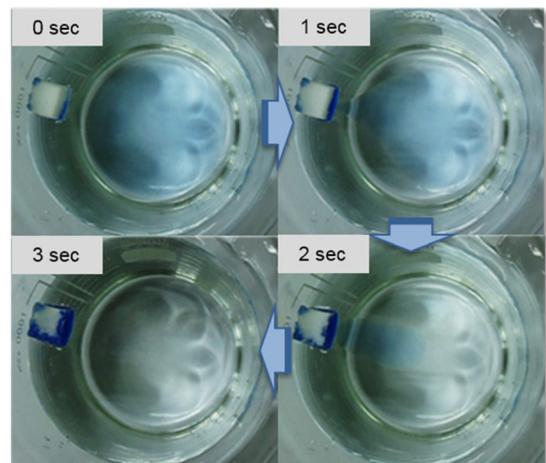


Fig. 7 Cleanup process of oil spills floating on water using porous PDMS capsule

4. 결론

본 연구에서는 기름 유출로 인한 해양오염 사고의 효과적 초동

대체, 생활 폐수 및 산업 공정에서 발생하는 유수의 정화에 활용 할 수 있는 다공성 PDMS 캡슐을 제작하고, 유흡착 성능 및 재활 용성을 평가하였다. 제작된 다공성 PDMS 캡슐은 초소수성, 초친 유성의 젖음 특성을 보이며 물/기름 분리 특성이 매우 우수하고, 흡수한 기름을 내부 공극에 저장할 수 있어 효과적 방제 작업은 물론, 유출된 기름의 회수 또한 가능하다.

유흡착제로 활용된 PDMS 고분자는 생체 적합성이 우수하고 방제 작업을 위한 우수한 기계적 물성 확보가 가능하다. 하지만, 단위 무게당 원자재 가격이 비싸고, 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene) 과 같은 유기 용제에 대해서는 고분자가 용해될 수 있는 단점을 갖는다. 따라서, 추후 다양한 유기 용제에 대해 화학적 내구성이 우수하고, 가격 경쟁력이 있는 유흡착 소재 발굴에 대한 연구가 요구되며, 방제작업 속도 향상을 위해 미세 공극 크기, 젖음 특성을 고려한 다공성 구조 내 유동 해석 연구가 수행되어야 한다.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Inha University Research Grant (INHA-54472) and the National Research Foundation of Korea (grants Nos. NRF-2017R1A2B4004022, NRF-2017M3A9E 2063256 and 2017K1A4A3013662).

REFERENCES

1. Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S., et al., "Review of Technologies for Oil and Gas Produced Water Treatment," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170, Nos. 2-3, pp. 530-551, 2009.
2. Padaki, M., Murali, R. S., Abdullah, M. S., Misdan, N., Moslehyani, A., et al., "Membrane Technology Enhancement in Oil-Water Separation. A Review," *Desalination*, Vol. 357, pp. 197-207, 2015.
3. Chu, Z., Feng, Y., and Seeger, S., "Oil/Water Separation with Selective Superantiwetting/Superwetting Surface Materials," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 54, No. 8, pp. 2328-2338, 2015.
4. Zhang, J. and Seeger, S., "Polyester Materials with Superwetting Silicone Nanofilaments for Oil/Water Separation and Selective Oil Absorption," *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, No. 24, pp. 4699-4704, 2011.
5. Ma, Q., Cheng, H., Fane, A. G., Wang, R., and Zhang, H., "Recent Development of Advanced Materials with Special Wettability for Selective Oil/Water Separation," *Small*, Vol. 12, No. 16, pp. 2186-2202, 2016.
6. Xue, Z., Cao, Y., Liu, N., Feng, L., and Jiang, L., "Special Wettable Materials for Oil/Water Separation," *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, No. 8, pp. 2445-2460, 2014.
7. Toyoda, M. and Inagaki, M., "Heavy Oil Sorption Using Exfoliated Graphite: New Application of Exfoliated Graphite to Protect Heavy Oil Pollution," *Carbon*, Vol. 38, No. 2, pp. 199-210, 2000.
8. Chiou, C. T., Porter, P. E., and Schmedding, D. W., "Partition Equilibriums of Nonionic Organic Compounds Between Soil Organic Matter and Water," *Environmental Science & Technology*, Vol. 17, No. 4, pp. 227-231, 1983.
9. Zahid, M. A., Halligan, J. E., and Johnson, R. F., "Oil Slick Removal Using Matrices of Polypropylene Filaments," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol. 11, No. 4, pp. 550-555, 1972.
10. Rengasamy, R., Das, D., and Karan, C. P., "Study of Oil Sorption Behavior of Filled and Structured Fiber Assemblies Made from Polypropylene, Kapok and Milkweed Fibers," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, No. 1, pp. 526-532, 2011.
11. Deschamps, G., Caruel, H., Borredon, M.-E., Bonnin, C., and Vignoles, C., "Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 1. Study of Sorption Properties and Comparison with Other Cotton Fiber-Based Sorbents," *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, No. 5, pp. 1013-1015, 2003.
12. Choi, H. M. and Moreau, J. P., "Oil Sorption Behavior of Various Sorbents Studied by Sorption Capacity Measurement and Environmental Scanning Electron Microscopy," *Microscopy Research and Technique*, Vol. 25, Nos. 5-6, pp. 447-455, 1993.
13. Ge, J., Ye, Y. D., Yao, H. B., Zhu, X., Wang, X., et al., "Pumping Through Porous Hydrophobic/Oleophilic Materials: An Alternative Technology for Oil Spill Remediation," *Angewandte Chemie*, Vol. 126, No. 14, pp. 3686-3690, 2014.
14. Feng, L., Zhang, Z., Mai, Z., Ma, Y., Liu, B., et al., "A Super Hydrophobic and Super-Oleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 43, No. 15, pp. 2012-2014, 2004.
15. Jung, Y. C. and Bhushan, B., "Wetting Behavior of Water and Oil Droplets in Three-Phase Interfaces for Hydrophobicity/Philicity and Oleophobicity/Philicity," *Langmuir*, Vol. 25, No. 24, pp. 14165-14173, 2009.
16. Liu, T. and Kim, C.-J., "Turning a Surface Superrepellent even to Completely Wetting Liquids," *Science*, Vol. 346, No. 6213, pp. 1096-1100, 2014.
17. Zhao, X., Li, L., Li, B., Zhang, J., and Wang, A., "Durable Superhydrophobic/Superoleophilic PDMS Sponges and Their Applications in Selective Oil Absorption and in Plugging Oil Leakages," *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, No. 43, pp. 18281-18287, 2014.
18. Choi, S.-J., Kwon, T.-H., Im, H., Moon, D.-I., Baek, D. J., et al., "A Polydimethylsiloxane (PDMS) Sponge for the Selective Absorption of Oil from Water," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 3, No. 12, pp. 4552-4556, 2011.