



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

**rGO/LDPE 필름과 물-기름의  
밀도차를 이용한 물-기름 분리**

**Oil-water separation through density  
difference between rGO/LDPE film and  
oil-water**

2019년 2월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

최 윤 정

# rGO/LDPE 필름과 물-기름의 밀도차를 이용한 물-기름 분리

Oil-water separation through density  
difference between rGO/LDPE film and  
oil-water

지도교수 김 용 협

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함  
2018년 12월

서울대학교 대학원  
기계항공공학부  
최 윤 정

최윤정의 공학석사 학위논문을 인준함  
2018년 12월

위 원 장            여 재 익 (인)

부위원장            김 용 협 (인)

위 원            김 태 우 (인)

## 국문초록

교역량이 증가하면서 전 세계적으로 크고 작은 해양 기름 유출 사고가 일어난다. 사고 시 유출된 기름과 유해화학물질은 해안가로 퍼져 사람들에게 경제적, 신체적 피해를 입히고 해양생태계도 파괴한다. 이러한 피해를 복구하는데 많은 돈과 인력이 들고, 오랜 시간이 걸린다. 피해를 줄이기 위해서는 신속하고 효율적인 기름 방제가 필요하다.

기존에 제시된 연구들은 물질의 친액성(Lyophilic)과 소액성(Lyophobic)을 이용하여 흡착(adsorption) 또는 여과(filtration) 방식으로 기름을 제거한다. 하지만 흡착 방식은 고점도의 기름을 제거할 수 있다는 장점이 있으나 연속적으로 기름을 분리해내기 어렵다는 단점이 있고, 여과 방식은 연속적으로 기름을 제거할 수 있다는 장점이 있으나 필터의 기공이 막히기 때문에 고점도의 기름 분리에 적용하기 어렵다는 단점이 있다.

본 논문에서는 다양한 점도의 기름을 빠르게 제거하기 위해 기존의 연구들과 달리 물질의 밀도차를 이용하여 물과 기름을 분리하였다. 혼합되지 않는 액체인 물과 기름은 각각의 밀도에 따라 층을 이루어 존재한다. 물과 기름 밀도 사이의 밀도를 갖는 물질로 만든 필름은 밀도 차이에 의해 물과 기름 계면 사이에 위치하여 물리적으로 물과 기름을 분리한다.

내화화성이 우수하며 물과 기름 사이의 밀도를 갖는 저밀도 폴리에틸렌(Low Density Polyethylene)에 환원된 산화그래핀(Reduced Graphene Oxide)을 첨가하여 rGO/LDPE 필름을 제작하였

다. rGO/LDPE 필름의 접촉각을 측정하고, 표면장력측정기의 딥코팅 (Dip coating) 프로그램을 이용하여 물과 기름 계면 사이에서 필름의 특성을 분석하였다. 또한, rGO/LDPE 필름과 관, 기름 회수 용기로 무동력 자동 회수 장치를 구성하여 물과 기름을 분리하였으며, 기존의 연구들보다 매우 향상된 기름 회수 성능을 확인하였다.

주요어 : 물-기름 분리, 밀도차, 저밀도 폴리에틸렌, 환원된 산화그래핀, 무동력

학 번 : 2017-20733

# 목 차

국문초록 .....	i
목차 .....	iii
그림 목차 .....	v
1. 서론 .....	1
1.1 연구 배경 .....	1
1.2 연구 목표 .....	2
2. 실험 .....	4
2.1 rGO/LDPE 필름 제작 .....	4
2.2 rGO/LDPE 필름 특성 해석 .....	7
2.3 물-기름 분리 .....	8
3. 결과 및 분석 .....	10
3.1 rGO/LDPE 필름 특성 .....	10
3.2 물-기름 계면 사이의 rGO/LDPE 필름 특성 .....	16
3.3 물-기름 분리 .....	20
4. 결론 .....	28
참고문헌 .....	29
Abstract .....	31

## 그림 목 차

그림 1 기존 연구들의 친액성 (lyophilic)/소액성 (lyophobic)을 이용한 물-기름 분리 방식 .....	2
그림 2 밀도차이를 이용한 물-기름 분리 원리 .....	3
그림 3 저밀도 폴리에틸렌 구조(왼쪽)와 실험에 사용된 저밀도 폴리에틸렌(오른쪽) .....	4
그림 4 흑연에서 환원된 산화그래핀까지의 화학적 변화 .....	5
그림 5 rGO/LDPE 필름 제작 과정 .....	6
그림 6 표면장력측정기의 딥코팅 프로그램을 이용한 물-기름 계면에서의 필름 특성 측정 모식도 .....	7
그림 7 물-기름 분리 실험 모식도. a), b) 첫 번째 실험, c), d) 두 번째 실험 .....	9
그림 8 제작된 저밀도 폴리에틸렌 필름(왼쪽)과 rGO/LDPE 필름(오른쪽) .....	10
그림 9 밀도차에 의해 물과 등유 계면 사이에 위치하는 rGO/LDPE 필름 .....	11
그림 10 흔들리는 물과 등유의 계면 사이에서도 안정적으로 위치하는 rGO/LDPE 필름 .....	11
그림 11 환원된 산화그래핀 비율에 따른 물 접촉각 측정 결과 .....	13
그림 12 1 wt% rGO/LDPE 필름의 기름 접촉각 측정. 등유를 떨어뜨리기 전(왼쪽)과 후(오른쪽) .....	13
그림 13 열압기 공정 힘에 따른 필름의 평균 두께 .....	15
그림 14 열압기 공정 힘에 따른 필름의 평균 직경 .....	15
그림 15 필름의 직경에 따른 전체 필름의 침수 위치 평균 .....	17
그림 16 저밀도 폴리에틸렌 필름과 rGO/LDPE 필름의 직경에 따른 침수 위치 평균 .....	17

그림 17 필름의 직경에 따른 전체 필름의 침수 시 받는 힘 평균	19
그림 18 저밀도 폴리에틸렌 필름과 rGO/LDPE 필름의 직경에 따른 침수 시 받는 힘 평균	19
그림 19 관의 내경에 따른 첫 번째 실험 기름 분리 결과	20
그림 20 윗면(왼쪽)과 정면(오른쪽)에서 본 기름 분리	21
그림 21 기름 회수 용기가 떠있을 때(왼쪽)와 가라앉아 있을 때(오른쪽)	22
그림 22 기름 회수 용기의 위치에 따른 기름 회수 성능	22
그림 23 기름 두께가 얇을 때(왼쪽)와 두꺼울 때(오른쪽)	23
그림 24 기름 두께에 따른 기름 회수 속력	24
그림 25 관의 내부를 채우지 못하고 벽만을 따라 이동하는 기름 모식도	24
그림 26 rGO/LDPE 필름의 직경에 따른 기름 회수 속력	25
그림 27 두 번째 실험의 기름 분리 결과	26
그림 28 기름 분리 실험 (정면)	27
그림 29 기존 연구 결과와 기름 회수 성능 비교	27

# 1. 서론

## 1.1 연구 배경

전 세계의 교역량이 늘어나면서 크고 작은 기름 및 유해화학물질 유출 사고가 일어나고 있다. 한 번의 사고에서 대량의 기름이 유출되며 인간과 해양 생태계에 큰 피해를 입힌다. 해외의 기름 유출 사고의 예로 Exxon Baldez호 사고, 멕시코만에서 발생한 Deepwater Horizon호 사고 등이 있고, 국내의 경우 대표적으로 1995년에 발생한 Sea Prince호 사고와 2007년에 발생한 Hebei Spirit호 사고가 있다. Hebei Spirit호 사고는 태안 근처 해안에서 발생한 사고로 10,900 톤이 넘는 기름이 바다로 유출되었고, 바람과 조류의 영향을 받아 빠르게 해안까지 퍼졌다. 신속한 방제 실패로 인해 주변의 어민들에게 큰 경제적 피해와 정신적, 신체적 피해를 입히고, 많은 해양 생물이 폐사하는 등 생태계에도 악영향을 끼쳤다. 이러한 피해를 회복하는 데에는 많은 돈과 인력이 필요하고, 오랜 시간이 걸린다. 기름 유출로 인한 피해를 줄이기 위해서는 사고 초기에 신속하고 효율적인 대처가 중요하다. 현장에서 흡착포, 오일펜스(Oil fence), 유화제, 오일스키머(Oil skimmer) 등이 기름 방제에 사용되고 있다. 이 중에서 직접적으로 기름을 제거하는 방법은 흡착포와 오일스키머이다. 흡착포로 기름을 회수하는 방식은 많은 인력이 필요하며 기름을 빠르게 제거하지 못한다. 스키머의 경우 기름을 떠서 모으는 방식이기 때문에 연속적이고 회수할 수 있으나 고중량, 고비용, 점도에 따른 효율성 저하 등의 문제가 있다. 이러한 문제점으로 인해 현재 기름 방제 방법은 신속하고 효율적인 대처에 어려움이 있다.

## 1.2 연구 목표

기존의 기름을 분리하는 연구들은 물질의 친액성(lyophilic)/소액성(lyophobic)을 이용한 흡착(adsorption) 또는 여과(filtration) 방식이다. 친유/소수성을 가진 물질로 기름을 흡수하고 짜내는 흡착방식은 고점도의 기름도 제거할 수 있으나 연속적으로 기름을 분리해낼 수 없다. 연속적으로 기름을 분리하기 위해서는 동력을 가하여 펌프로 흡수된 기름을 계속 제거해야 한다는 문제점이 있다. 필터방식의 경우 친수/소유 또는 친유/소수 성질을 가진 물질을 망(mesh)이나 막(membrane)에 코팅, 증착을 하거나, 위의 성질을 가진 물질을 가지고 직접 망이나 막을 제작하여 기름 또는 물을 거르는 방식이다. 이 경우 연속적이고 빠르게 원하는 기름이나 물을 거를 수 있다는 장점이 있으나, 필터의 기공이 작기 때문에 기름의 점도가 높아지면 필터의 기공이 막혀 기름 분리 속도가 매우 느려지고 사용할 수 없게 된다는 단점이 있다.

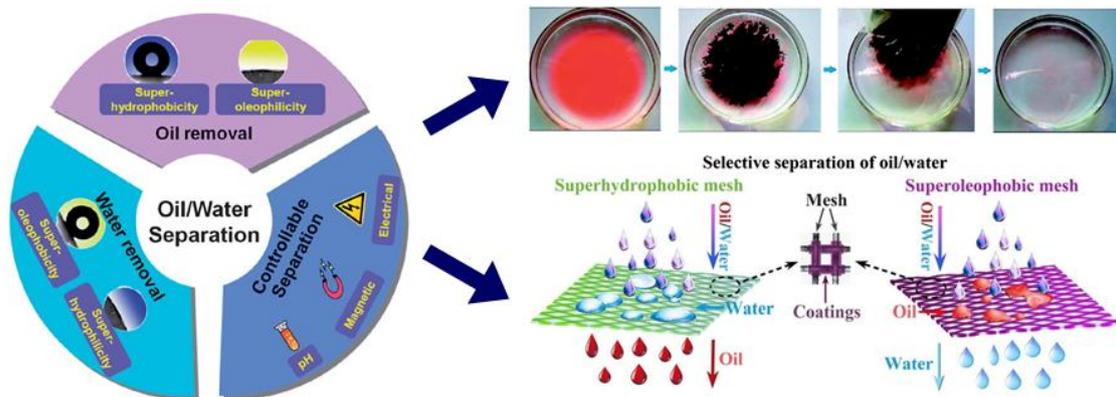


그림 1 기존 연구들의 친액성(lyophilic)/소액성(lyophobic)을 이용한 물-기름 분리 방식

본 연구에서는 높은 기름 회수 성능을 유지하며 다양한 점도의 기름을 회수하기 위해 기존의 친액성, 소액성을 이용한 기름 분리가 아닌 물질의 밀도차이를 이용한 물-기름 분리 연구를 진행하였다. 아래 그림 2와 같이 혼합되지 않는 액체들이 있을 때, 액체들은 중력을 받아 각각의 밀도에 따라 층을 이루어 존재한다. 이미 층을 이룬 액체들에 새로운 물질을 넣어도 액체들은 섞이지 않고 밀도 차이에 의해 새롭게 위치한다. 그림 2와 같이 밀도  $\rho_1$ 를 가진 액체 1과 밀도  $\rho_2$ 를 가진 액체 2가 밀도차에 의해 층을 이루고 있다. 두 액체 밀도의 사이 값을 갖는 필름( $\rho_f$ )은 두 액체 사이에 위치한다. 필름보다 가벼운 액체 2는 필름의 위로 올라가고 필름보다 무거운 액체 1은 필름의 아래로 내려가게 되어 두 액체는 필름에 의해 물리적으로 분리된다. 필름에 의해 액체 1과 물리적으로 분리된 액체 2는 중력에 의해 무동력으로 회수된다. 이와 같은 방식의 물-기름 분리는 다양한 점도의 기름을 빠른 속도로 회수하여 기존 연구의 필터 방식과 흡착방식이 갖고 있던 단점을 동시에 해결하고, 실제 기름 유출 상황에서 빠르고 효과적인 대처를 가능하게 할 것이다.

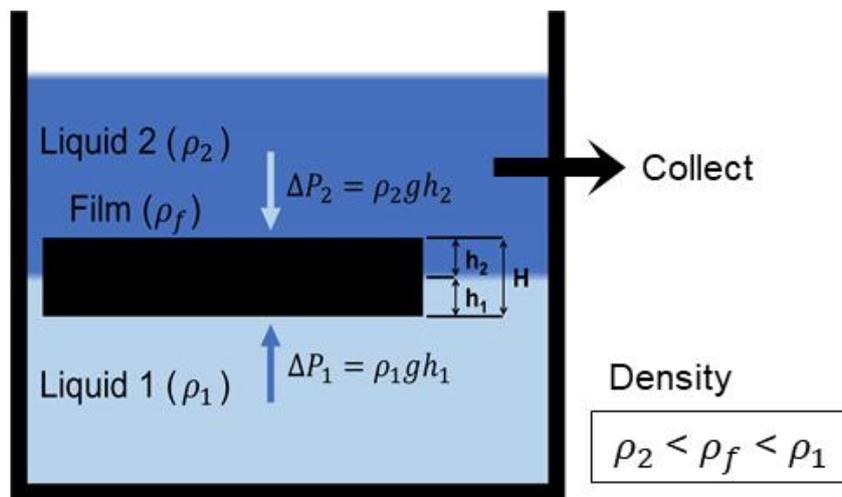
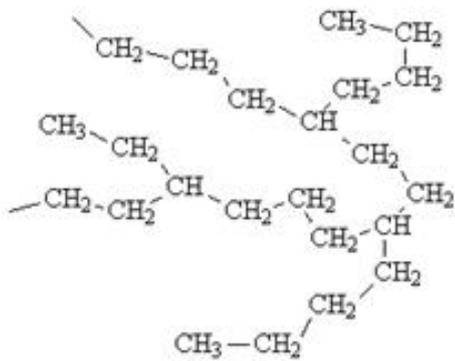


그림 2 밀도차이를 이용한 물-기름 분리 원리

## 2. 실험

### 2.1 rGO/LDPE 필름 제작

폴리에틸렌(Polyethylene)은 탄소(C)와 수소(H)로 이루어진 사슬 구조의 화합물로 우수한 내화학적성을 가지고 있으며 열 또는 압력을 가함으로써 쉽게 성형이 가능한 열가소성 플라스틱이다. 포장재, 병, 필름 등 생활에서 많이 사용된다. 폴리에틸렌은 분자의 사슬 구조에 따라 다양한 밀도를 갖게 된다. 그림 3과 같이 가지가 많은 구조의 저밀도 폴리에틸렌(Low Density Polyethylene)은 밀도가 낮은 폴리에틸렌으로서  $0.88\text{--}0.96\text{ g/cm}^3$  정도의 밀도를 갖는다. 이는 약  $1\text{ g/cm}^3$ 의 밀도를 가진 물과 본 연구에서 사용한 등유 밀도(kerosene,  $0.785\text{--}0.801\text{ g/cm}^3$ )의 사이 값이다. 이는 연구 목표에서 언급한 물과 기름 사이에 위치하여 물리적으로 분리하기 위한 필름으로서의 조건에 부합한다.



LDPE structure



LDPE 963

그림 3 저밀도 폴리에틸렌 구조(왼쪽)와 실험에 사용된 저밀도 폴리에틸렌(오른쪽)

저밀도 폴리에틸렌의 소수성을 증가시키기 위해 환원된 산화 그래핀(Reduced Graphene Oxide)을 첨가하였다. 환원된 산화 그래핀은 산화 그래핀(Graphene Oxide)을 환원시킨 물질이다. 그래핀은 탄소(C)로 이루어진 육각형 모양의 구조체로서 전기전도성과 열전도성, 기계적 강도가 뛰어나다. 또한 그래핀 한 장은 투명하고 유연하여 디스플레이, 웨어러블 기기, 슈퍼캐패시터, 보강재 등으로 사용될 수 있다. 그래핀을 얻기 위해 많이 사용되는 방법 중 하나는 흑연(graphite)을 화학적으로 산화, 박리하고 다시 열 또는 화학적 방법으로 환원시키는 것이다. 이렇게 얻어진 그래핀을 환원된 산화 그래핀이라고 부른다. 산화 그래핀의 경우 구조에 에테르기(O), 히드록시기(-OH), 카르복시기(-COOH) 등의 기능기가 존재하기 때문에 물과 같은 극성물질과 상호작용을 잘해 친수성을 갖는다. 그러나 환원과정을 통해 산화 그래핀의 기능기들을 제거해 주면 극성물질과의 상호작용이 줄어들게 되고 소수성을 띠게 된다. 따라서 물질의 소수성을 증가시킬 때 환원된 산화 그래핀을 사용한다. 환원된 산화 그래핀을 폴리머에 코팅 또는 혼합하여 소수성을 증가시킨 연구들이 존재한다. 이 연구들에서는 첨가된 환원된 산화 그래핀 함량을 조절하여 물 접촉각(Water Contact Angle)을 향상시키거나 150° 이상을 갖는 초소수성 물질로 개질하였다. 따라서 본 연구에서도 저밀도 폴리에틸렌의 소수성을 증가시키기 위해 환원된 산화 그래핀을 사용하였다.

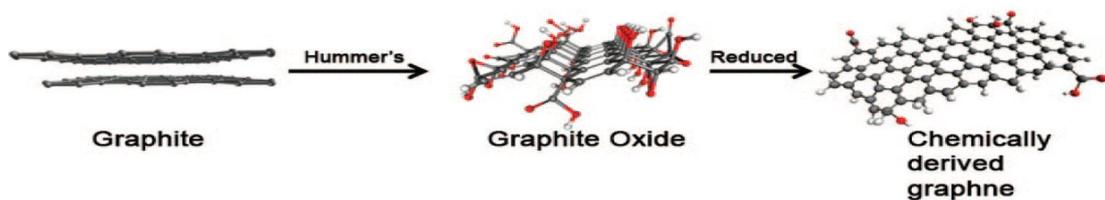


그림 4 흑연에서 환원된 산화 그래핀까지의 화학적 변화

rGO/LDPE 필름의 제작 방법은 다음과 같다. 5 wt%의 저밀도 폴리에틸렌을 톨루엔(Toluene)에 넣어준 뒤 약 90 °C의 온도에서 2시간 정도 가열하여 저밀도 폴리에틸렌을 톨루엔에 용해시킨다. 산화그래핀 가루를 220 °C에서 5시간의 열처리를 통하여 환원시킨다. 농도가 1 mg/ml가 되도록 환원된 산화그래핀 가루를 톨루엔에 넣고, 음과분쇄처리(Sonication)를 통해 잘 분산시킨다. 저밀도 폴리에틸렌 용액과 환원된 산화그래핀 용액을 원하는 비율로 섞고, 혼합된 용액을 메탄올에 부으면 입자들이 결집(agglomeration)하여 rGO/LDPE 복합체가 만들어진다. rGO/LDPE 복합체를 건조한 뒤 열압기(Hot press)를 이용해 150 °C에서 0-1000 lb 사이의 힘을 15분 동안 가해 rGO/LDPE 필름을 1차적으로 제작한다. 제작된 필름의 잔여 용매를 제거하기 위해 rGO/LDPE 필름을 다시 메탄올에 담갔다 꺼내어 잘 말린다. 앞에서 진행했던 열압기 공정과 같은 조건으로 한 번 더 열과 압력을 가해 필름을 제작한다.

- rGO : Thermally reduced GO (N002-PDE, ANGSTRON MATERIALS)
- LDPE (LDPE 963, Hanwha Chemical)

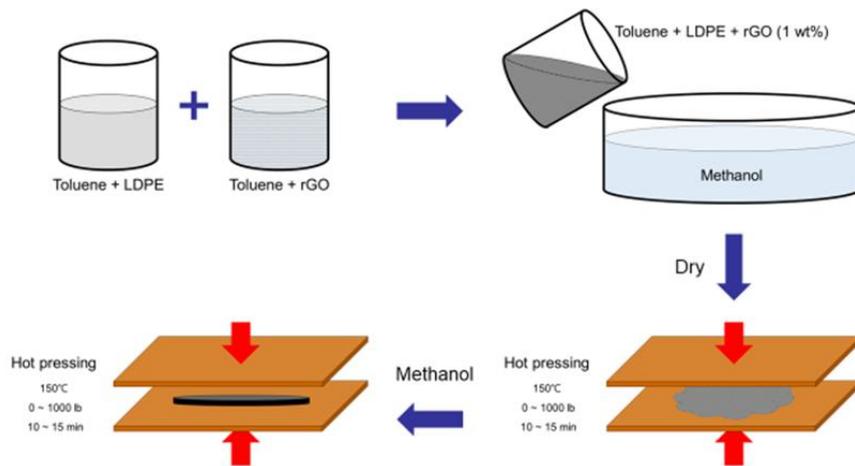


그림 5 rGO/LDPE 필름 제작 과정

## 2.2 rGO/LDPE 필름 특성 해석

제작한 rGO/LDPE 필름을 분석하기 위해 열압기 조건에 따라 필름의 두께와 크기를 측정하였다. 또한 rGO 비율에 따라 제작한 rGO/LDPE 필름의 물 접촉각과 기름 접촉각(Oil Contact Angle)을 측정하였다. 또한 표면장력측정기의 딥코팅(Dip coating) 프로그램을 이용하여 그림 6과 같은 구성을 통하여 필름의 물과 기름 계면 사이의 특성을 분석하였다. 제작한 필름을 열압기 공정 시 가한 힘에 따라 직경 4 cm, 5 cm, 6 cm로 재단하였다. 필름을 물과 기름 계면 사이에 위치시키고 표면장력측정기에 연결된 막대로 천천히 눌러준다. 필름이 눌리는 동안 필름의 변위와 필름에 의해 막대가 받는 힘을 측정한다.

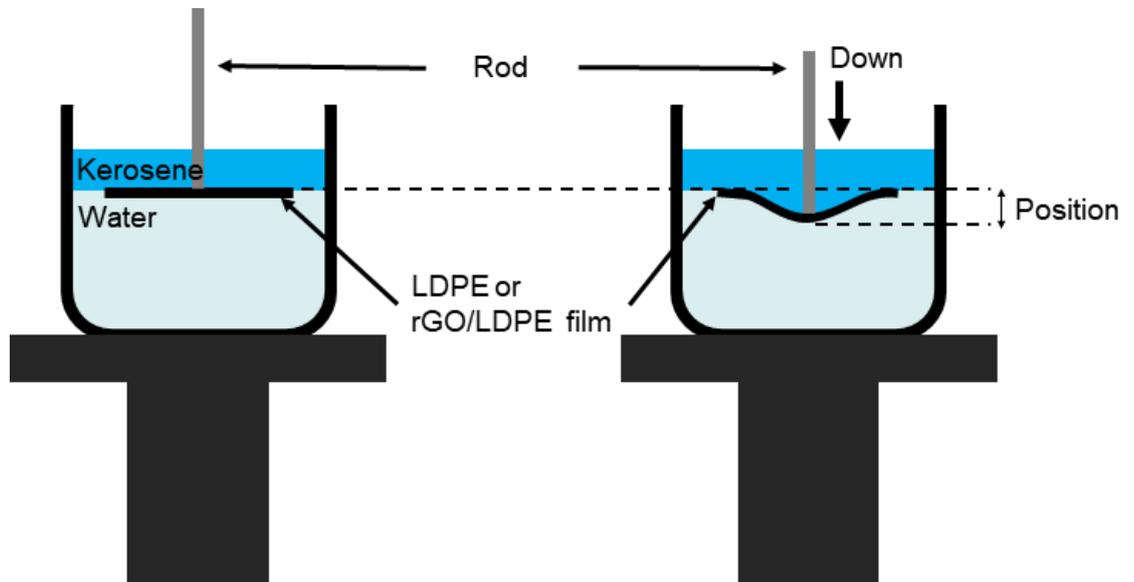


그림 6 표면장력측정기의 딥코팅 프로그램을 이용한 물-기름 계면에서의 필름 특성 측정 모식도

## 2.3 물-기름 분리

물질의 밀도차이를 이용한 기름 분리 성능을 확인하기 위해 그림 7에 보이는 것과 같이 2가지 구성으로 실험을 하였다. 기름은 염료 Oil blue N 으로 파랗게 염색한 등유를 사용하였다. 2가지 실험 모두 rGO/LDPE 필름과 회수된 기름이 모이는 회수용기, rGO/LDPE 필름과 회수 용기를 연결하는 관(tube), 이렇게 3가지로 구성되어 있다. 물-기름 분리 시 필름은 밀도차에 의해 물과 기름 계면 사이로 들어가고 필름 위의 기름이 관을 따라 회수 용기에 모인다. 첫 번째 실험은 그림 7 a), b)와 같이 rGO/LDPE 필름과 관, 회수용기가 물과 기름이 들어있는 수조 안에 같이 존재한다. 두 번째 실험은 그림 7의 c), d)처럼 필름과 관은 수조 안에 있지만 회수용기가 수조 밖에 존재한다. 이 경우 회수용기를 밀폐하고 기름이 회수되는 관 외에 기름이 회수되면서 회수용기 안의 공기가 빠져나갈 관을 회수용기에 연결해준다. 두 번째 실험에서 관이 수조를 넘어 가며 수면보다 높게 위치하여 기름이 회수 되지 못한다. 따라서 처음에 기름이 수조 벽을 넘어 갈 수 있도록 회수용기에 연결된 공기가 빠져나가는 튜브에 주사기를 연결하여 공기를 강제로 빼 압력을 낮춰준다. 기름이 회수용기에 들어가기 시작하면 주사기를 제거한다.

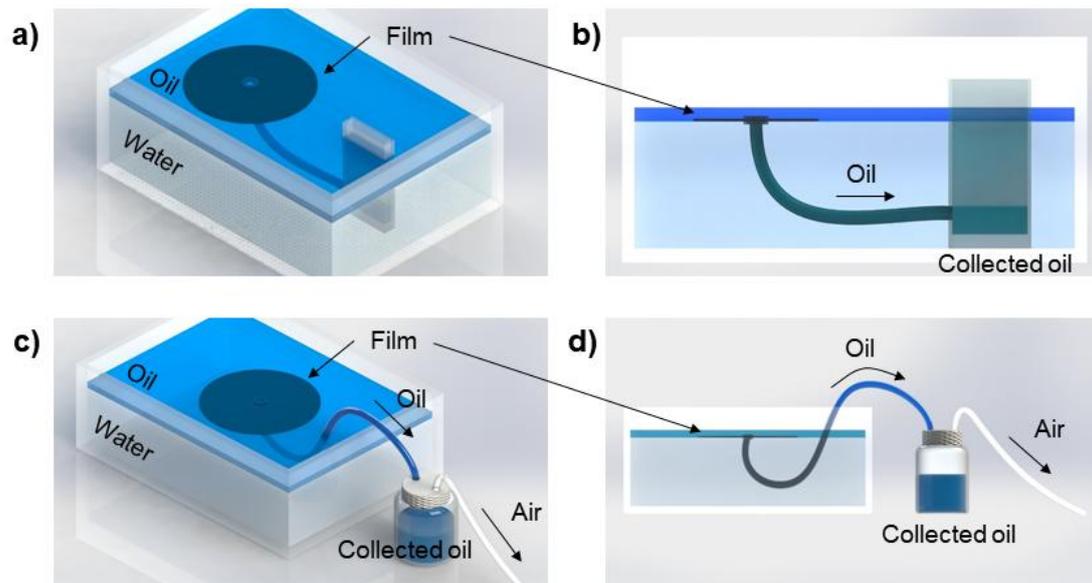


그림 7 물-기름 분리 실험 모식도. a), b) 첫 번째 실험, c), d) 두 번째 실험

### 3. 결과 및 분석

#### 3.1 rGO/LDPE 필름 특성

열압기를 이용하여 제작한 필름은 그림 8과 같다. 저밀도 폴리에틸렌만으로 만든 필름은 하얀색 반투명한 원형의 필름이며, rGO/LDPE 복합체를 필름으로 만든 rGO/LDPE 필름은 검정색의 원형이다. rGO/LDPE 필름을 물과 기름이 있는 비커에 넣었을 때 인위적으로 위치시키지 않아도 약 30~40초 후 밀도차에 의해 정확히 물과 기름 계면 사이로 들어가 위치한다. 또한 rGO/LDPE 필름이 계면 사이에 위치한 후 외력을 가하여도 필름은 흔들리는 물과 기름의 계면 사이에서 벗어나지 않고 안정적으로 위치한다.

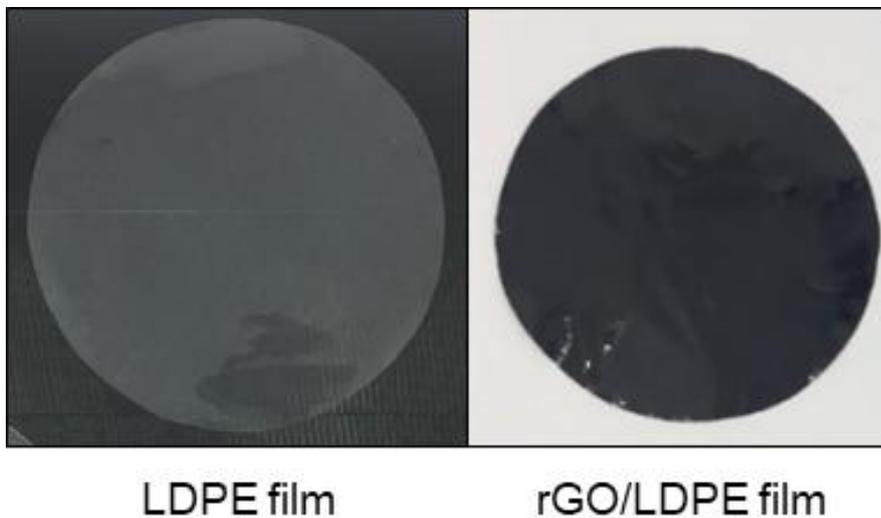


그림 8 제작된 저밀도 폴리에틸렌 필름(왼쪽)과 rGO/LDPE 필름(오른쪽)

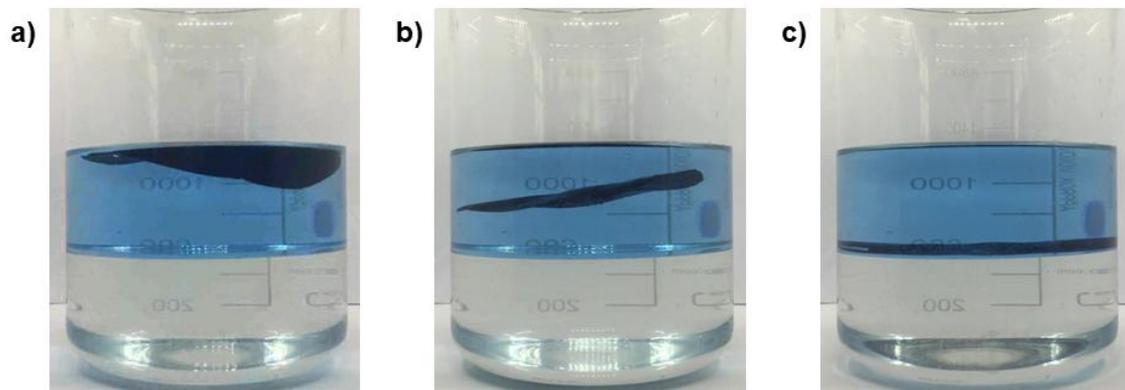


그림 9 밀도차에 의해 물과 등유 계면 사이에 위치하는 rGO/LDPE 필름

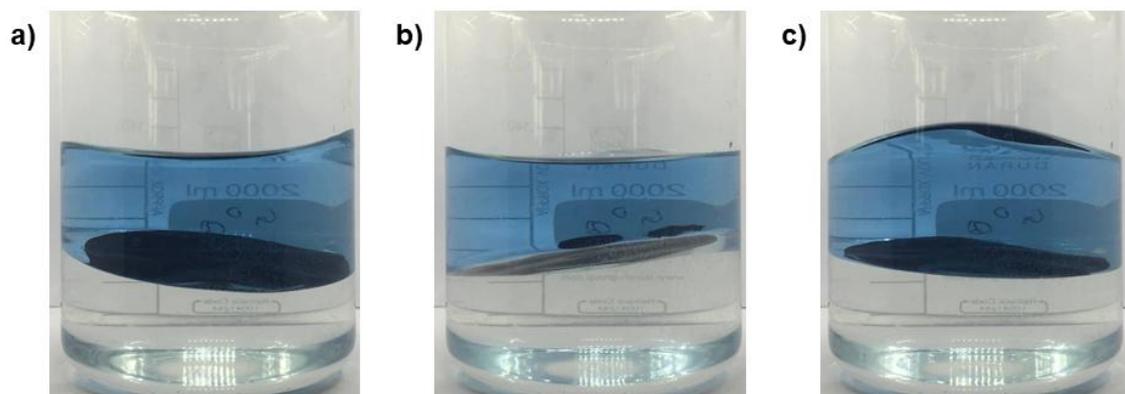


그림 10 흔들리는 물과 등유의 계면 사이에서도 안정적으로 위치하는 rGO/LDPE 필름

물질의 표면을 개질하여 계면 사이에서 더 안정적으로 위치할 수 있다. 친수표면을 물과 접촉시켰을 경우 접촉력이 증가하여 계면을 따라가는데 더 유리하고, 반대로 소수표면을 물과 접촉시켰을 경우 접촉력이 감소하여 계면에 잘 붙어 있지 못해 불안정하다. 본 연구에서는 필름이 침수되는 것을 막고 물에 끌려가 가라앉지 않게 하기 위해 필름과 물의 접촉력이 증가하기 보다는 감소하는 것이 더 안정적이다. 따라서 물과 기름 계면 사이에서 더 안정적인 필름을 만들기 위해 환원된 산화그래핀의 비율을 변화시키며 제작한 rGO/LDPE 필름의 물 접촉각과 기름 접촉각을 측정하였다. 환원된 산화그래핀의 비율은 저밀도 폴리에틸렌 대비 0 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%로 변화시켰다. 그림 11을 보면 환원된 산화그래핀이 0 wt%일 때 필름의 물 접촉각은  $84^\circ$  이고 10 wt% 일 때는  $107^\circ$  로 환원된 산화그래핀의 비율이 증가함에 따라 물 접촉각이 증가하였다. 즉, 환원된 산화그래핀 비율이 높아짐에 따라 rGO/LDPE 필름의 소수성이 증가한다. 소수성이 클수록 물과 기름 계면에서 더 안정적일 것으로 예상되나, 환원된 산화그래핀의 비율이 10 wt%인 필름은 저밀도 폴리에틸렌의 양이 적어 rGO/LDPE 필름의 유연성이 줄어들고 쉽게 부서진다. 따라서 이후의 실험은 모두 환원된 산화그래핀 비율을 1 wt%로 고정하여 만든 rGO/LDPE 필름으로 진행하였다. 그림 12는 기름 접촉각을 측정하기 위해 등유를 필름에 떨어뜨리기 전과 직후이다. 등유를 떨어뜨리는 순간 등유가 필름 위로 퍼져 기름 접촉각은  $0^\circ$  가 되는 것을 볼 수 있다. 따라서 물 접촉각과 기름 접촉각을 측정한 결과 rGO/LDPE 필름은 약한 소수성과 초친유성을 갖고 있다.

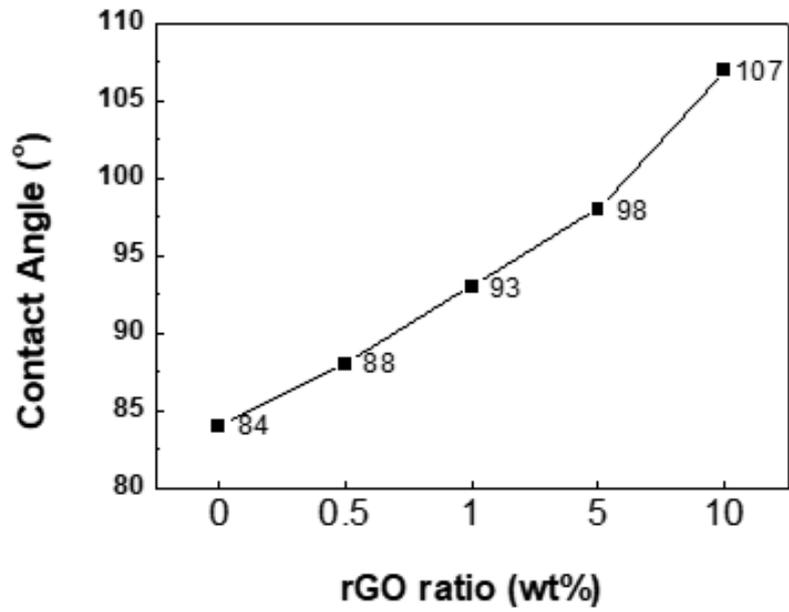
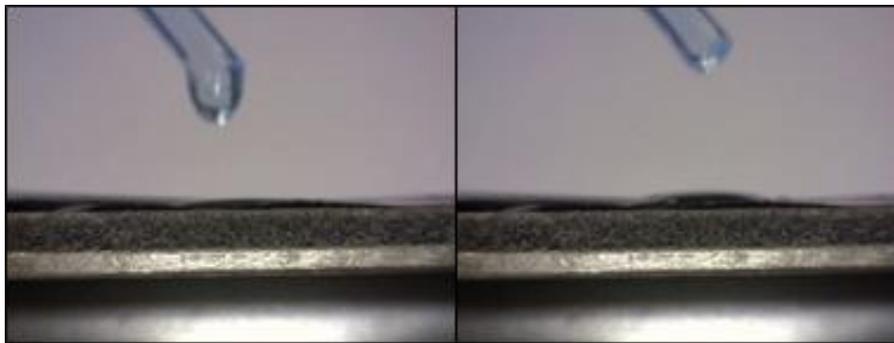


그림 11 환원된 산화그래핀 비율에 따른 물 접촉각 측정 결과



Time →

그림 12 1 wt% rGO/LDPE 필름의 기름 접촉각 측정. 등유를 떨어뜨리기 전(왼쪽)과 후(오른쪽)

그림 13과 그림 14는 열압기 공정 조건에 따른 저밀도 폴리에틸렌 필름과 rGO/LDPE 필름의 평균 두께와 평균 직경을 나타내고 있다. 저밀도 폴리에틸렌과 rGO/LDPE 복합체를 각각  $1.000 \text{ g} \pm 0.010 \text{ g}$ 을 사용하여 필름을 제작하였다. 그림 13을 보면 저밀도 폴리에틸렌 필름은 열압기로 0-1000 lb의 힘을 가했을 때 평균  $204 \mu\text{m}$ 에서  $114 \mu\text{m}$ 로 평균 두께가 감소하며, rGO/LDPE 필름은  $273 \mu\text{m}$ 에서  $169 \mu\text{m}$ 로 두께가 감소한다. 두 종류의 필름 모두 열압기 공정 시 가한 힘이 증가할수록 필름의 두께가 줄어드는 경향을 보인다. 같은 조건의 온도와 시간, 힘으로 열압기 공정을 진행해 필름을 제작하였지만, 같은 열압기 힘에 대해  $50-70 \mu\text{m}$  정도 저밀도 폴리에틸렌 필름에 비해 rGO/LDPE 필름이 두껍다. 그림 14를 보면 각 열압기 공정 시 가한 힘이 증가할수록 저밀도 폴리에틸렌 필름과 rGO/LDPE 필름 모두 직경이 증가하고 있다. 같은 공정 힘에 대해 저밀도 폴리에틸렌 필름이 rGO/LDPE 필름보다 약  $0.6 \text{ cm}$ 에서  $2 \text{ cm}$  정도 크다. 같은 열압기 공정 조건에도 불구하고 저밀도 폴리에틸렌 필름이 rGO/LDPE 필름보다 크고 얇게 만들어졌다. 이는 저밀도 폴리에틸렌의 양이 줄어들면서 같은 시간 동안 rGO/LDPE 복합체가 충분히 퍼지지 못했기 때문이다. 열압기 공정 시의 힘과 넣어준 rGO/LDPE 복합체의 양을 조절하여 원하는 크기와 두께의 rGO/LDPE 필름을 제작할 수 있었다.

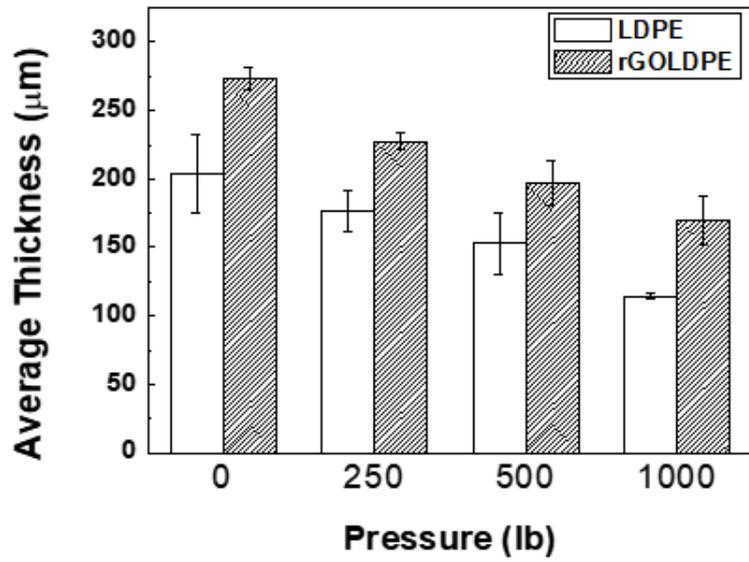


그림 13 열압기 공정 힘에 따른 필름의 평균 두께

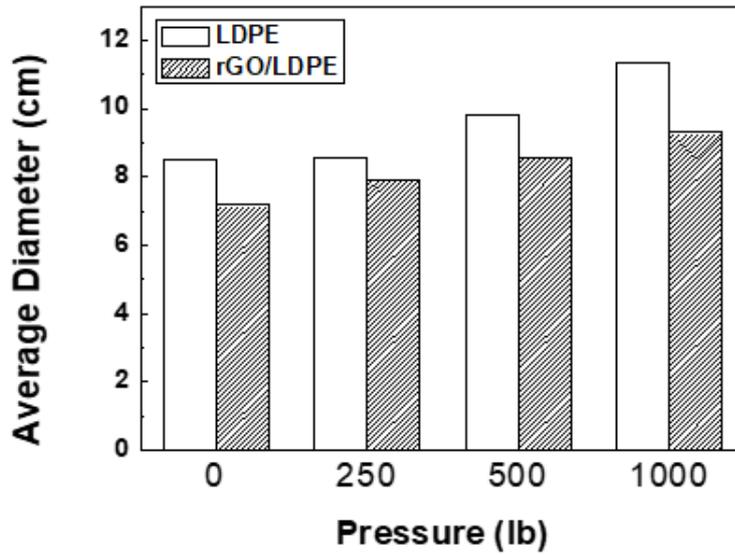


그림 14 열압기 공정 힘에 따른 필름의 평균 직경

### 3.2. 물-기름 계면 사이의 rGO/LDPE 필름 특성

표면장력측정기를 이용하여 물과 기름 계면 사이에서 저밀도 폴리에틸렌 필름과 rGO/LDPE 필름의 움직임 측정하였다. 열압기 공정 조건 당 3개씩의 필름을 제작하였고, 제작한 필름을 직경 4 cm, 5 cm, 6 cm로 재단하였다. 그림 15와 그림 16은 각 필름을 그림 6과 같이 계면 사이에 위치시키고 물이 필름 위로 넘어 올 때의 위치와 힘을 측정한 결과이다. 그림 15는 두 종류 필름의 직경에 따른 침수 위치 평균이다. 필름의 직경이 커질수록 필름이 침수되는 깊이가 깊어지는 것을 볼 수 있다. 이는 필름이 커질수록 물에 의해 받는 부력이 커지기 때문이다. 이를 그림 16과 같이 저밀도 폴리에틸렌 필름과 rGO/LDPE 필름으로 나누어서 보면, 저밀도 폴리에틸렌 필름의 경우 직경이 4 cm에서 6 cm로 커질 때 침수 깊이는 약 4.5 cm에서 6.5 cm로, 직경이 1 cm 증가할 때 침수 깊이도 약 1 cm 씩 깊어지는 경향을 뚜렷하게 보였다. 하지만 rGO/LDPE 필름의 경우 필름이 4 cm에서 5 cm로 커질 때는 침수 깊이가 3.9 cm에서 4.3 cm로 깊어졌으나, 직경이 6 cm일 때는 침수 깊이가 3.7 cm로 얕아졌다. 이는 6 cm rGO/LDPE 필름이 휘어져 있어 액체에 의한 부력이 아닌 필름 형태의 영향을 크게 받았기 때문으로 보인다.

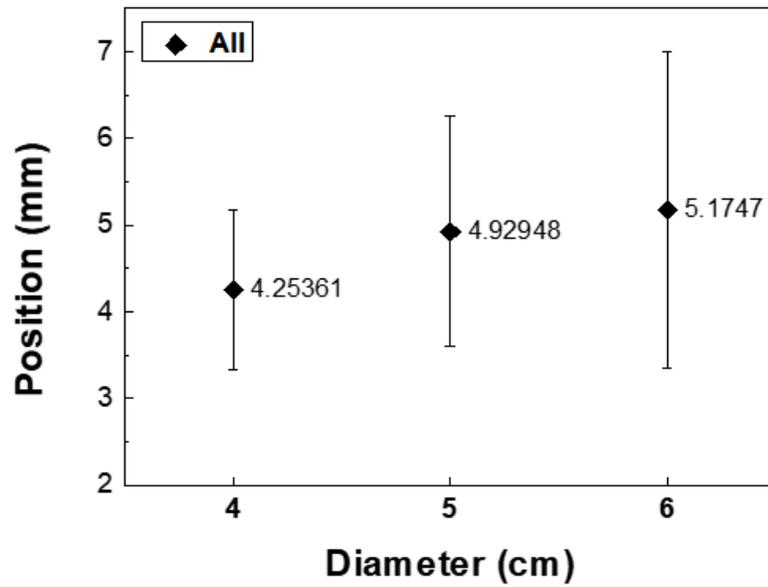


그림 15 필름의 직경에 따른 전체 필름의 침수 위치 평균

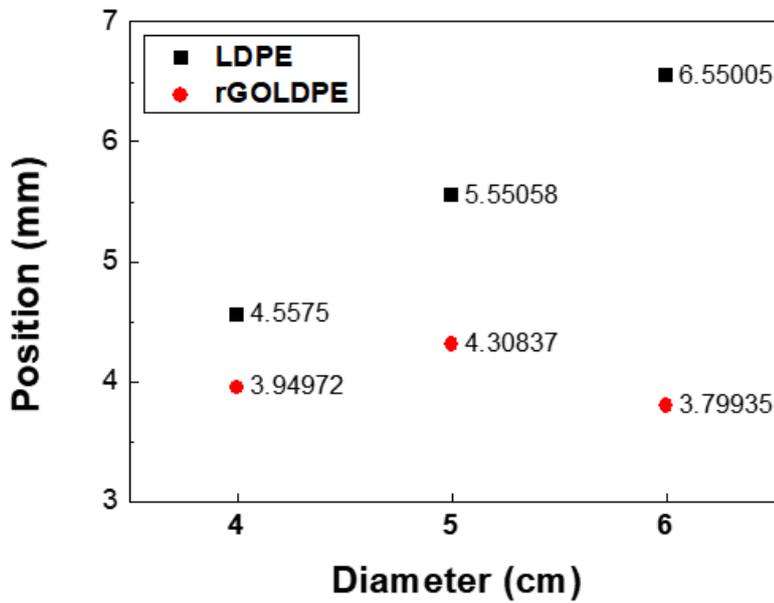


그림 16 저밀도 폴리에틸렌 필름과 rGO/LDPE 필름의 직경에 따른 침수 위치 평균

그림 17에서는 전체 필름의 직경과 필름이 침수 시 받는 힘의 평균값을 나타내고 있다. 필름의 직경이 증가함에 따라 필름이 침수 시 받는 힘이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 필름의 종류에 상관없이 필름의 직경이 클수록 더 큰 힘을 받는다는 것을 의미한다. 그림 18에서 저밀도 폴리에틸렌 필름과 rGO/LDPE 필름으로 나누어 보면, 두 종류의 필름 모두 직경이 4 cm에서 6 cm로 커질수록 액체에 의해 받는 힘이 커지는 경향을 보인다. 필름의 직경이 같을 경우 직경이 4 cm 일 때를 제외하고 rGO/LDPE 필름보다 저밀도 폴리에틸렌 필름이 받는 힘이 크다. 이는 앞서 그림 13과 그림 16에서 본 것처럼, 같은 직경일 때 rGO/LDPE 필름보다 저밀도 폴리에틸렌 필름이 더 얇고 유연하여 계면을 따라 더 깊게 들어가게 된다. 더 들어간 깊이만큼 저밀도 폴리에틸렌 필름이 물에 의한 부력을 더 받기 때문에 직경 5 cm와 6 cm에서 저밀도 폴리에틸렌 필름이 받는 힘이 더 크게 측정 된 것으로 보인다.

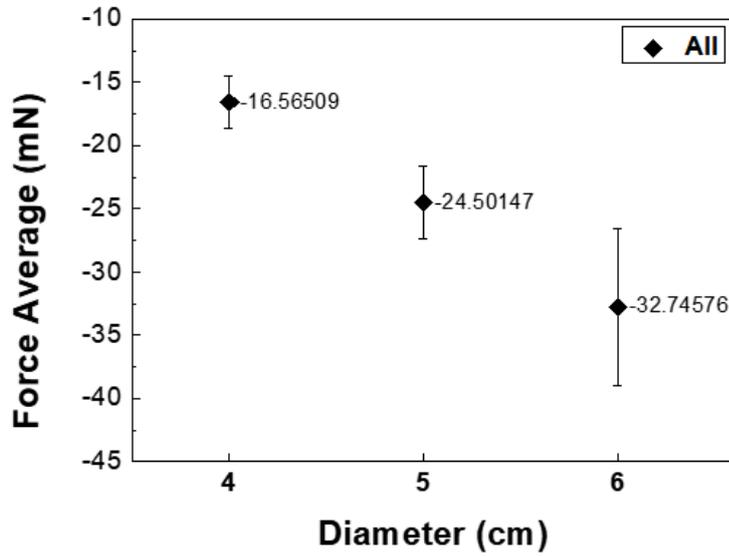


그림 17 필름의 직경에 따른 전체 필름의 침수 시 받는 힘 평균

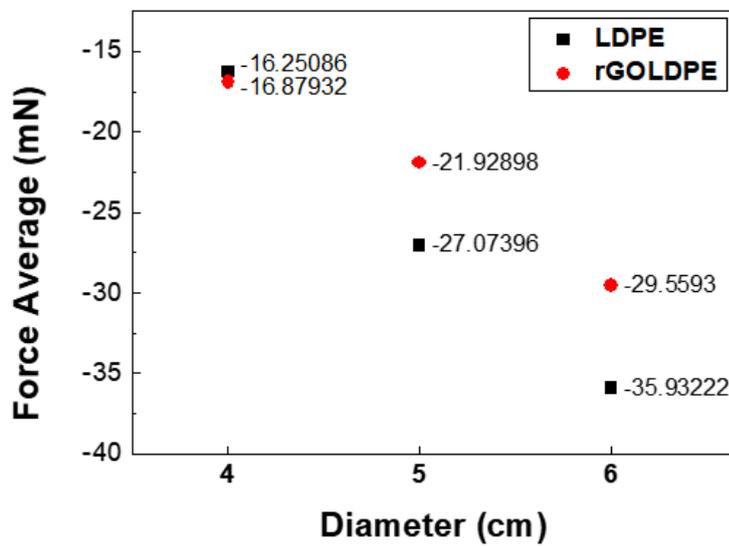


그림 18 저밀도 폴리에틸렌 필름과 rGO/LDPE 필름의 직경에 따른 침수 시 받는 힘 평균

### 3.3. 물-기름 분리

첫 번째 실험은 2 mm, 3 mm, 4 mm의 내경을 가진 실리콘 관으로 진행하였다. 그 결과 실험에 사용한 3 종류의 관 모두 기름 회수 속도가 100000 LMH를 넘는 결과를 보였다. 내경 2 mm의 관을 이용하여 실험을 하였을 때 100000만 LMH 이상의 기름 회수 성능을 보였으며, 내경 3 mm 이상의 관에서는 약 600000 LMH에 이르는 회수 성능을 보였다. 이는 내경 2 mm 관의 회수 성능 보다 약 4-6배 향상된 것이다. 관의 내부 단면이  $1\pi \text{ mm}^2$ 에서  $2.25\pi \text{ mm}^2$ 로 2.25배 증가한 것에 비해 기름 회수 성능이 내부 단면 증가율보다 크게 증가한 것을 알 수 있다. 하지만 이와 달리 내경이 3 mm에서 4 mm로 증가 했을 때 관의 단면적은  $2.25\pi \text{ mm}^2$ 에서  $4\pi \text{ mm}^2$ 로 약 1.7배 증가하였지만 3 mm 와 4 mm 일 때의 기름 회수 속도는 크게 차이가 나지 않는다.

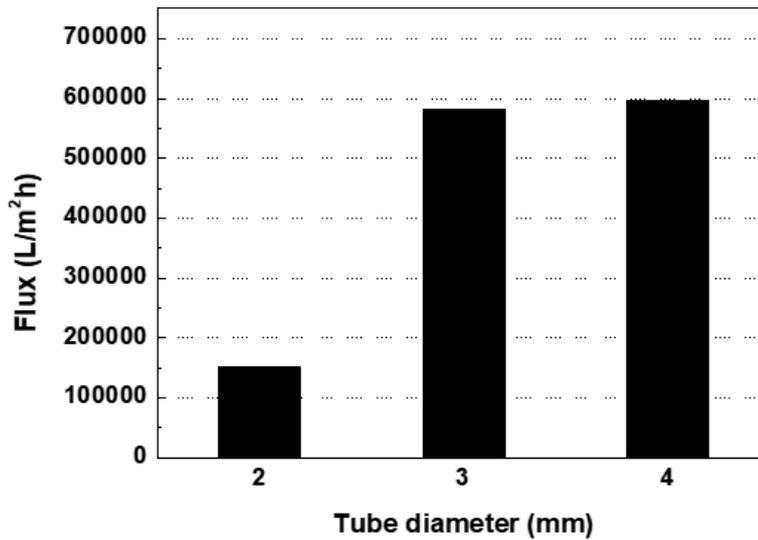


그림 19 관의 내경에 따른 첫 번째 실험 기름 분리 결과

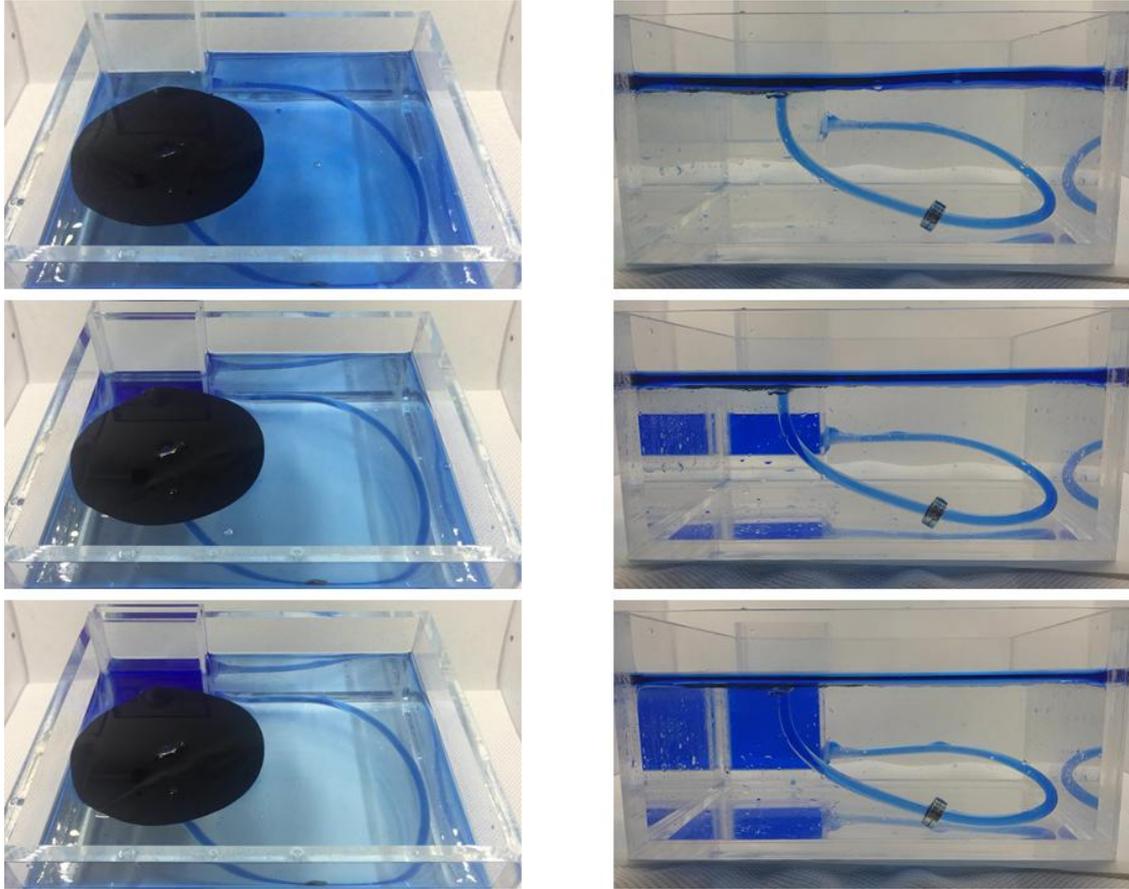


그림 20 위면(왼쪽)과 정면(오른쪽)에서 본 기름 분리

기름 회수 성능에 영향을 주는 요소를 파악하기 위해 회수 용기가 물에 뜬 상태로 기름 회수를 시작한 경우(float)와 회수 용기가 바닥에 가라앉은 상태(sink)로 기름 회수를 시작한 경우의 기름 회수 성능을 비교하였다. 그림 21에 보이는 바와 같이 회수 용기가 떠있는 상태로 회수를 시작한 경우에는 330000 LMH의 기름 회수 성능을 보였으며, 회수 용기가 가라앉은 상태로 실험을 시작한 경우에는 약 600000 LMH의 기름 회수 성능을 보였다. 회수용기와 관이 연결된 위치가 필름과 높이 차이가 많이 날수록 기름 회수 성능이 증가하는 것을 알 수 있다.

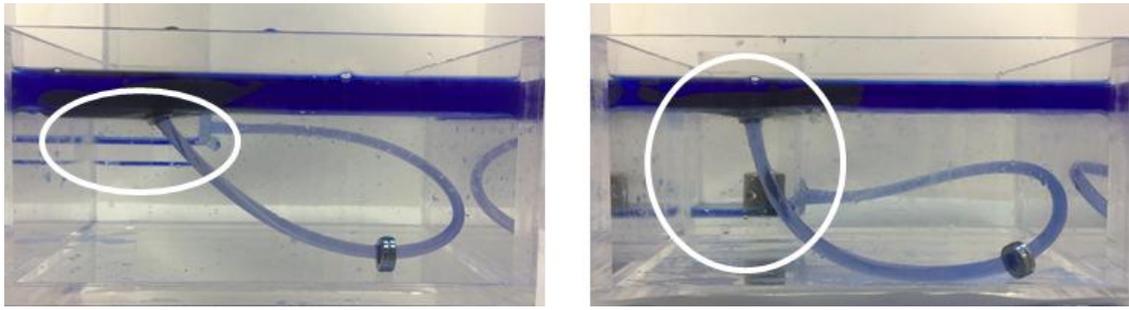


그림 21 기름 회수 용기가 떠있을 때(왼쪽)와 가라앉아 있을 때(오른쪽)

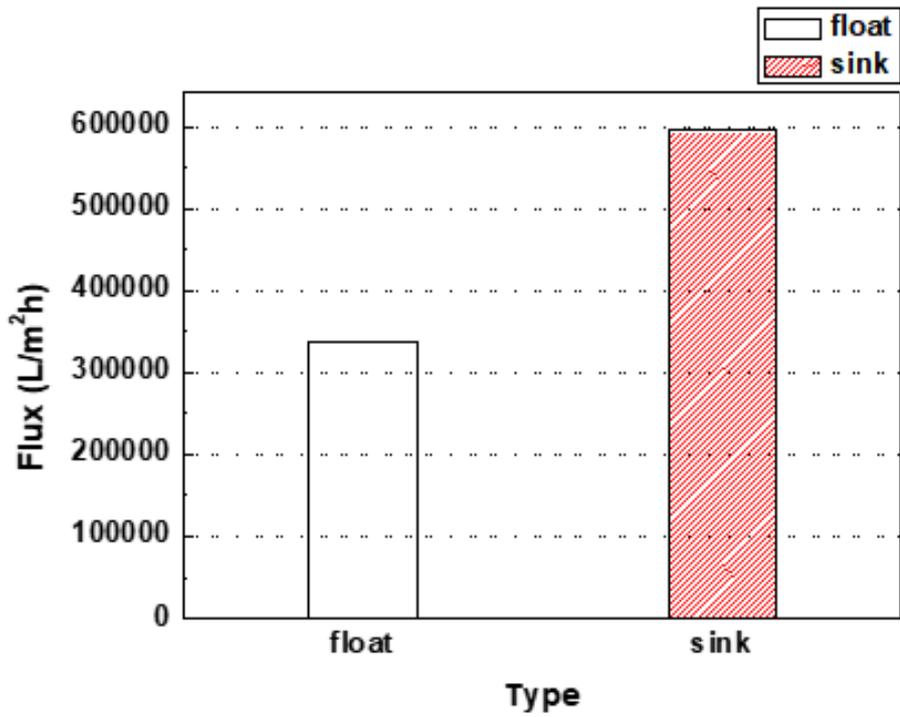


그림 22 기름 회수 용기의 위치에 따른 기름 회수 성능

다음으로 물 위의 기름 두께에 따른 기름 회수 성능을 측정하였다. 기름의 두께는 그림 23과 같이 0.5 cm와 1.5 cm 두 가지로 실험하였다. 관의 내경이 3 mm 이하일 때는 기름의 두께가 0.5 cm, 1.5 cm 일 경우 모두 관의 내부 전체를 채우며 기름이 회수되어 속도 변화가 없었다. 하지만 그림 24와 같이 내경 4 mm의 관으로 실험을 했을 때는 기름 두께에 따라 기름 회수 성능이 다르게 나왔다. 기름의 두께가 1.5 cm 일 때는 회수 속도가 약 600000 LMH인 반면 기름 두께가 0.5 cm 일 때는 약 240000 LMH로 기름 회수 속도가 줄어들었다. 이는 그림 25에서 보이는 바와 같이 기름 층이 얇아져 기름이 관의 내부를 전부 채우지 못하고, 관의 벽만을 따라 회수되기 때문이다. 따라서 관의 내경이 커졌을 때 기름의 두께도 충분히 두꺼워야 최고의 기름 회수 성능을 나타낼 수 있다.

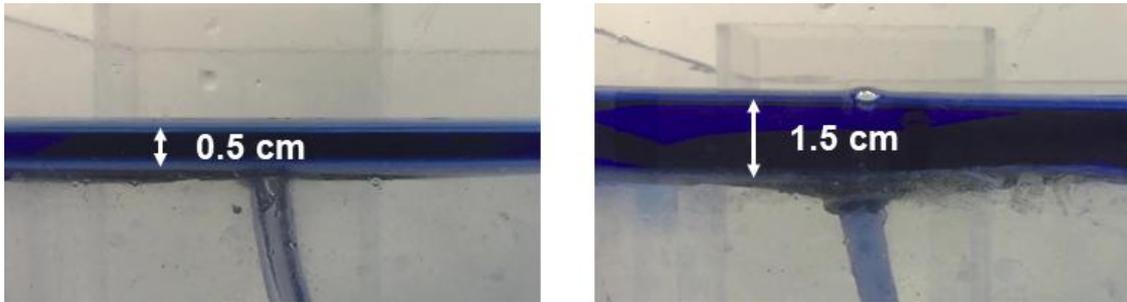


그림 23 기름 두께가 얇을 때(왼쪽)와 두꺼울 때(오른쪽)

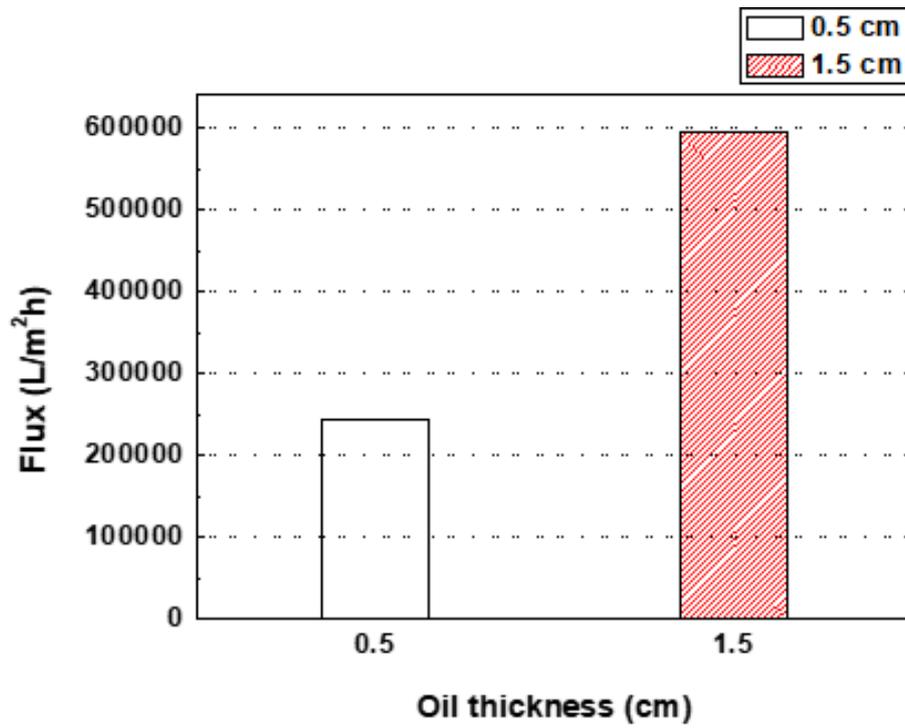


그림 24 기름 두께에 따른 기름 회수 속도

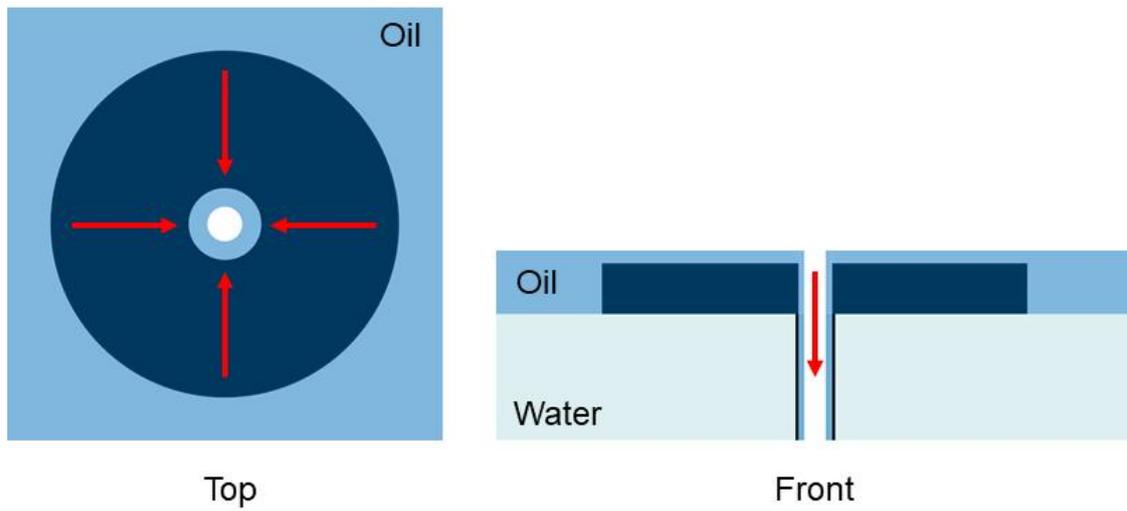


그림 25 관의 내부를 채우지 못하고 벽만을 따라 이동하는 기름 모식도

마지막으로 rGO/LDPE 필름의 크기에 따른 기름 회수 성능을 측정하였다. 직경 9.3 cm, 10.3 cm, 12.6 cm 13.95 cm의 4가지 크기의 필름으로 실험을 하였다. 그 결과 그림 26에서처럼 4가지 직경의 필름 모두 약 600000 LMH의 기름 회수 성능을 보였다. 직경이 9.3 cm 일 때는 회수 속도가 약 550000 LMH로 다른 직경의 필름들 보다 떨어진다. 필름이 작아지면서 연결된 관의 부력과 무게의 영향을 크게 받아, 필름이 물과 기름 계면을 따라 안정적으로 위치하지 못한다. 기름이 관의 내부를 전부 채우지 못하고 벽을 따라 회수되어 기름 회수 성능이 약간 떨어졌다. 최고의 기름 회수 성능을 갖기 위해서는 물과 기름 계면 사이에서 필름이 안정적으로 위치할 수 있도록, 필름이 일정 크기 이상이 되어 관의 부력과 무게의 영향을 적게 받아야 한다.

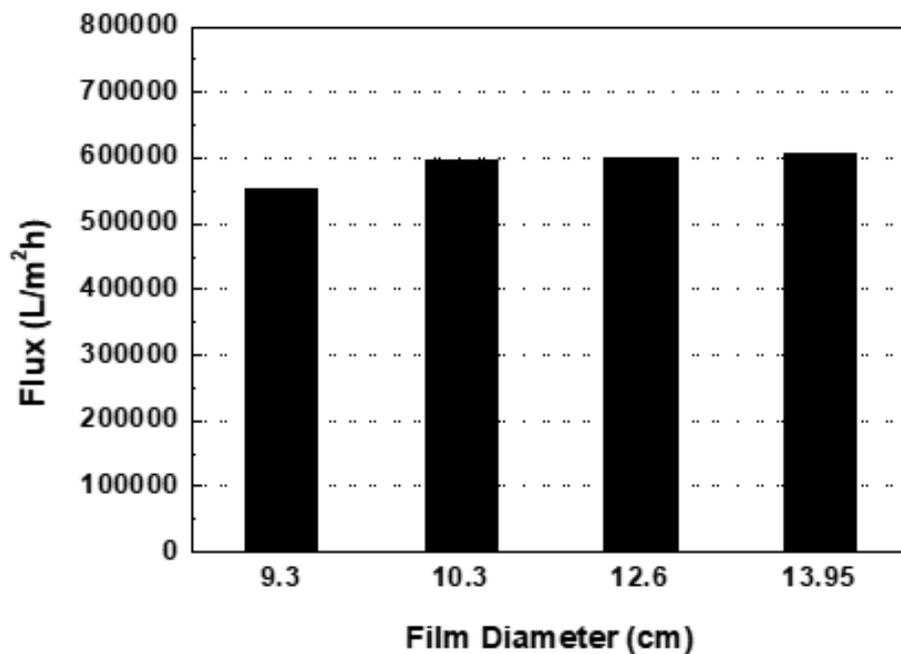


그림 26 rGO/LDPE 필름의 직경에 따른 기름 회수 속력

그림 27은 그림 28처럼 기름 회수 용기가 물 밖에 있는 두 번째 실험의 결과이다. 두 번째 실험은 내경 3.2 mm의 관 하나로 진행하였다. 실험 결과 약 100000 LMH의 기름 회수 성능을 보였다. 이는 비슷한 내경을 가진 첫 번째 실험의 내경 3 mm 관의 결과와 비교하면 약 1/6의 수치이며 내경이 더 작은 첫 번째 실험의 2 mm 관의 결과와 비슷한 값이다. 두 번째 실험에서 기름이 수면 보다 높게 위치하는 관을 통과하면서 회수용기 방향이 아닌 반대쪽, 즉, 필름 쪽으로 향하는 힘을 받게 되어 기름 회수 성능이 감소한 것으로 보인다. 하지만 두 번째 실험의 기름 회수 성능 역시 기존에 보고된 연구들의 기름 회수 성능과 비교했을 때 매우 빠르다.

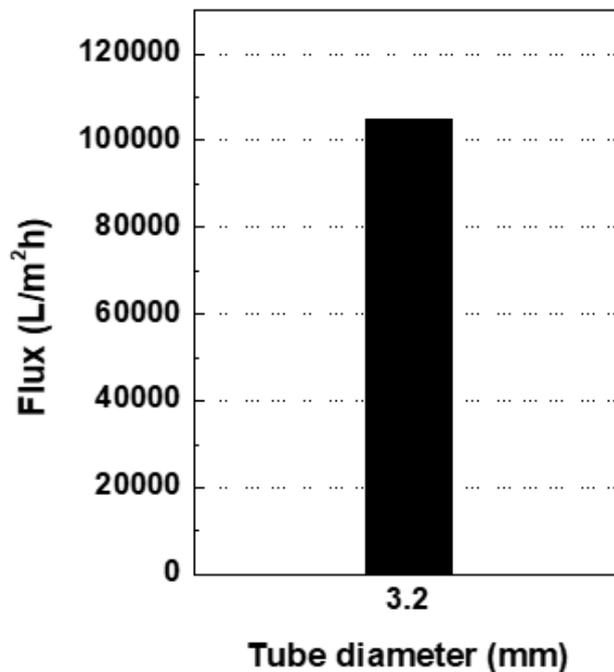


그림 27 두 번째 실험의 기름 분리 결과

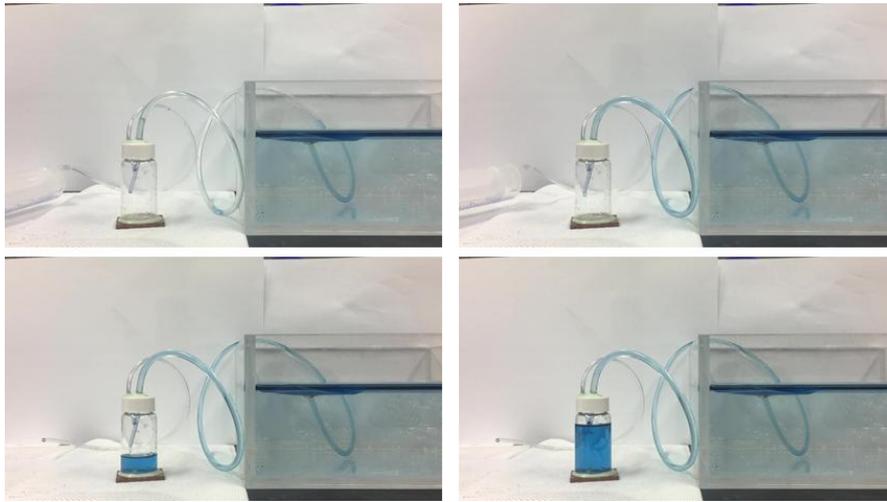


그림 28 기름 분리 실험 (정면)

그림 29에 본 연구에서 얻은 기름 회수 속력과 기존 연구들에서 보고한 기름 회수 성능을 비교하여 제시하였다. 제시된 값은 기존 연구들에서 막(membrane)이나 망(mesh) 형태로 샘플을 제작하여 측정한 값이다. 일반적으로 기존 연구들에서 제시하는 기름 회수 속도는 수천에서 수만 LMH 정도이나, 그림 29에서는 기존 연구들 중에서도 매우 높은 기름 회수 성능을 가지는 값들을 제시하였다.

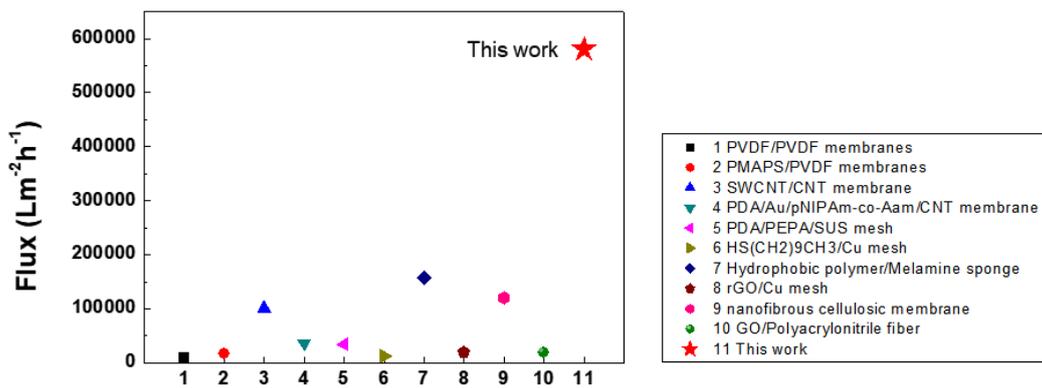


그림 29 기존 연구 결과와 기름 회수 성능 비교

## 4. 결론

기존 연구들의 물질의 친액성/소액성을 이용한 기름 분리 방식이 가지고 있던 기름의 점도와 빠른 기름 회수 속도의 트레이드오프 (trade off) 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 밀도차이를 이용한 물-기름 분리를 진행하였다. 등유(kerosene)와 물 사이의 밀도를 갖는 저밀도 폴리에틸렌을 사용하였으며, 저밀도 폴리에틸렌의 소수성을 증가시키기 위하여 환원된 산화그래핀을 합성하였다. 제작된 rGO/LDPE 필름은 합성 후에도 물과 등유 사이의 밀도를 갖고 있으며, 밀도차이에 의해 흔들리는 계면 사이에서도 안정적으로 위치하였다. rGO/LDPE 필름과 관, 기름 회수 용기로 구성된 기름 분리 장치를 구성하여 기름 분리 성능을 확인하였다. 그 결과 회수 용기와 관이 연결된 부위가 수면보다 낮을수록, 관의 내경이 커질수록 기름 회수 성능이 향상되었으며, 관의 내경에 따라 기름이 일정 두께 이상일 때 기존의 보고된 결과들보다 매우 높은 수치인 600000 LMH의 기름 회수 성능을 보였다. 밀도차를 이용한 기름 분리 방식은 저점도 기름을 매우 빨리 회수할 수 있을 뿐 아니라, 관의 내경을 증가시킬 경우 고점도 기름도 빠르게 회수할 수 있을 것이다.

## 참고문헌

- [1] Peterson, Charles H., et al. **Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill.** Science 302.5653 (2003): 2082–2086.
- [2] Crone, Timothy J., and Maya Tolstoy. **Magnitude of the 2010 Gulf of Mexico oil leak.** Science 330.6004 (2010): 634–634.
- [3] Hong, Seongjin, et al. **Environmental and ecological effects and recoveries after five years of the Hebei Spirit oil spill, Taean, Korea.** Ocean & coastal management 102 (2014): 522–532.
- [4] Gupta, Shivam, and Nyan-Hwa Tai. **Carbon materials as oil sorbents: a review on the synthesis and performance.** Journal of Materials Chemistry A 4.5 (2016): 1550–1565.
- [5] Bhardwaj, Neha, and Ashok N. Bhaskarwar. **A review on sorbent devices for oil-spill control.** Environmental Pollution (2018).
- [6] Ge, Mingzheng, et al. **Rational design of materials interface at nanoscale towards intelligent oil-water separation.** Nanoscale Horizons 3.3 (2018): 235–260.
- [7] Xue, Zhongxin, et al. **Special wettable materials for oil/water separation.** Journal of Materials Chemistry A 2.8 (2014): 2445–2460.
- [8] Peacock, Andrew. **Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications.** CRC Press, 2000.

- [9] Allen, Matthew J., Vincent C. Tung, and Richard B. Kaner. **Honeycomb carbon: a review of graphene.** *Chemical reviews* 110.1 (2009): 132–145.
- [10] Han, Su Jin, et al. **Graphene modified lipophilically by stearic acid and its composite with low density polyethylene.** *Journal of Macromolecular Science, Part B* 53.7 (2014): 1193–1204.
- [11] Lu, Shixiang, et al. **Fabrication of stable homogeneous superhydrophobic HDPE/graphene oxide surfaces on zinc substrates.** *RSC Advances* 6.35 (2016): 29823–29829.
- [12] Ramasundaram, Subramaniyan, et al. **Increasing hydrophobicity of poly (propylene) fibers by coating reduced graphene oxide and their application as depth filter media.** *Carbon* 70 (2014): 179–189.
- [13] Suner, S., et al. **Ultra high molecular weight polyethylene/graphene oxide nanocomposites: Thermal, mechanical and wettability characterisation.** *Composites Part B: Engineering* 78 (2015): 185–191.
- [14] Zhao, Yuyan, et al. **Improved interfacial floatability of superhydrophobic/superhydrophilic janus sheet inspired by lotus leaf.** *Advanced Functional Materials* 27.27 (2017): 1701466.

Abstract

# Oil–water separation through density difference between rGO/LDPE film and oil–water

Younjeong Choe

Mechanical & Aerospace Engineering

The Graduate School

Seoul National University

As trade volume increases, large and small oil spill accidents occur worldwide. Spilled oil and harmful chemicals spread to the coast, causing economic and physical damage to people and destroying marine ecosystems. It takes a lot of money and manpower to recover from these damages. In order to reduce such damage, quick and efficient action is needed.

Previous studies have used lyophilic and lyophobic materials to remove oil by adsorption or filtration. However, the adsorption method has the advantage that it can remove the oil of high viscosity, but it has the disadvantage that it is difficult to separate the oil continuously. The filtration method has the advantage that the oil can be continuously removed, but since the pores of the filter are clogged, it is difficult to apply it to

separation.

In this paper, to remove oil of various viscosities, water and oil were separated using density difference of material. Immiscible liquids, water and oil, are positioned in layers according to their respective densities. Films made of materials with a density between water and oil are located between the water and oil interfaces by density differences and physically separate water and oil.

An rGO/LDPE film was fabricated by adding reduced graphene oxide (rGO) to Low Density Polyethylene (LDPE), which has excellent chemical resistance and density between water and oil. The contact angle of the rGO/LDPE film was measured and the characteristics of the film were analyzed between the water and the oil interface using a dip coating program of a surface tension meter. In addition, water and oil were separated by a non-powered automatic oil recovery system consisting of the rGO/LDPE film, tube, and oil recovery container.

**Keywords :** Oil–Water separation, Density difference, Low density polyethylene, Reduced Graphene Oxide, non–powered

**Student Number :** 2017–20733