

수용성 합성 절삭유의 재사용을 위한 한외여과 연구

김종표 · 김재진[†] · 유종훈*

한국과학기술연구원 분리막 연구실 · *수원대학교 화학공학과

An Ultrafiltration Study for the Recycling of Synthetic Water-Based Cutting Oil

Jong-Pyo Kim · Jae-Jin Kim[†] · Jong-Hoon Ryu*

Membrane Laboratory, Korea Institute of Science and Technology

*Department of Chemical Engineering, The University of Suwon

요 약

분획분자량이 50,000인 acrylonitrile과 vinyl chloride의 공중합체 재질의 한외여과막(KOCH Membrane System, HF1-45-CM50)과 분획분자량이 100,000인 polysulfone 한외여과막(KOCH Membrane System, HF1-43-PM100)을 사용하여 순수에 3% 농도로 희석한 수용성 합성 절삭유의 투과특성을 연구하였다. 친수성 분리막인 HF1-45-CM50은 합성 절삭유의 투과실험에서 높은 투과유속과 오일성분 투과율을 보였으나 소수성 분리막인 HF1-43-PM100의 경우에는 오일 투과율은 HF1-45-CM50과 유사하였으나 투과유속은 훨씬 저하되었는데 이는 합성 절삭유가 소수성 막의 표면을 쉽게 적셔서 친수성 막에 비해 더 심한 막오염을 유발시킨다는 것을 의미한다. 또한 분리막 재질의 특성이 합성 절삭유의 투과특성에 미치는 영향이 분리막의 평균 기공크기의 영향보다 훨씬 더 크다는 사실을 알 수 있었다. 막오염을 감소시키기 위해 질소에 의한 역세척 실험을 수행한 결과 역세척 효과가 친수성 분리막에서는 뚜렷이 나타났으나 소수성 분리막의 경우에는 오히려 투과유속의 감소를 초래하였다. 폐합성 절삭유에 의해 오염된 분리막의 세척실험에서는 세척용액에 분리막을 72시간 이상 침지시킨 후 역세척을 수행할 때 가장 높은 투과유속의 회복율을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT : In the present study the membrane filtration characteristics of a commercially available synthetic water-based cutting oil through two kinds of ultrafiltration membranes (HF1-45-CM50 and HF1-43-PM100) with molecular weight cut-offs of 50,000 and 100,000, respectively, have been investigated in detail. Among these membranes, the hydrophilic one (HF1-45-CM50) was found to show a satisfactory result for both the permeate flux and the permeability of oil components, whereas the permeate flux obtained with the hydrophobic membrane (HF1-43-PM100) appears to be significantly low, indicating that synthetic cutting oil was easily wetted on the hydrophobic membrane surface and induced more membrane fouling.

The effect of material characteristics of the membrane on the filtration characteristics was found to be much more significant compared with the mean pore size of the membrane. Backflushing by nitrogen gas was applied to reduce the formation of a gel layer and membrane fouling. With the hydrophilic membrane, the backflushing was found to increase the permeate flux, whereas the backflushing resulted in a decrease in flux for the hydrophobic membrane. The flux recovery was observed to be highest when the membranes fouled with waste synthetic cutting oil were immersed into a cleaning solution for more than 72 hours and then backflushed by nitrogen gas.

1. 서 론

금속 가공 공정에서는 작업 공구와 작업 대상물의 마찰을 감소시키는 동시에 마찰면에서 발생하는 마찰열을 제거하기 위하여 여러 종류의 유체가 사용된다. 초기에는 석유화학공정에서 유도되는 직류 오일을 사용하였으나 작업 조건이 점차로 열악해짐에 따라 냉각제로서의 성능이 떨어지고 또한 발생하는 폐유의 처리 문제에 어려움이 따르는 직류오일 대신에 기능이 강화된 준합성유 또는 합성유로 일컬어지는 수용성 오일로 대체되기 시작하였다[1-3]. 그러나 최근 들어 환경법규가 강화됨에 따라 이들 수용성 오일을 사용하는 경우에도 방류전 처리가 불가피하게 되었다.

수용성 오일을 처리하기 위한 전통적인 방법으로는 산을 사용해 계면활성제에 의해 안정화된 에멀전을 깨뜨린 후 오일을 부상시켜 skimmer로 제거하는 화학적 처리 방법[4], 활성탄에 흡착시켜 제거하는 방법[5], 응집제를 첨가하여 오일 입자를 응집시키는 방법[6], 공기에 의한 부상법[7], 미생물을 이용한 생물학적 처리 방법[8], 수용성 오일 내에 존재하는 물을 증발시키는 증발법[9] 등을 들 수 있다. 이와 같은 방법들은 일반적으로 2차 오염에 의한 추가 처리를 필요로 하거나 효율이 높지 못하고 다량의 오염물질을 발생시키며 높은 에너지 비용이 소요된다는 문제점을 갖고 있다. 따라서 이러한 방법들을 대체하기 위한 여러 가지 시도가 있었으며, 특히 분리막법[10-13]을 이용하거나 또는 분리막법을 기존의 공정과 조합시켜 사용하려는 연구가 진행되었고[14]

일부는 상업적으로 적용되기 시작하였다[15,16].

분리막법을 이용한 초기 연구는 주로 역삼투막을 중심으로 이루어졌는데, 이는 수용성 오일 내에 존재하는 다량의 계면활성제와 살균제, 방청제 등의 각종 첨가제를 완전히 제거하기 위함이었다. 그러나 최근에는 유체 내에 오일 입자를 함유하는 에멀전형 또는 준합성형 금속 가공유를 재이용하려는 연구가 중점적으로 진행되고 있으며 몇몇 연구에서 이들 유체로부터 계면활성제 및 각종 첨가제와 물을 재이용하기 위한 방법으로 한외여과[17-20] 또는 정밀여과법[21-23]이 효과적임을 제시하였다. 따라서 본 연구에서는 한외여과막을 사용하여 광유가 배제된 에멀전이 존재하지 않는 수용성 합성 절삭유를 대상으로 이의 재이용 실험을 수행하였다. 일반적으로 금속가공유 중에는 생물학적인 열화를 막기 위한 여러 종류의 살균성 화학물질이 첨가되어 있는데[24,25], 이러한 물질들은 인체에 매우 유해하며 작업장내에 존재하는 미스트 내에 포함되어 있을 수 있기 때문에 인체에 흡입되는 경우 작업자의 보건을 위협하기도 한다. 따라서 본 연구에서는 수용성 금속가공유의 재이용뿐만 아니라 이러한 유해 물질 사용의 저감을 위한 방향도 제시하고자 하였다. 구체적으로 본 연구에서는 폐절삭유 중에 존재하는 외부유입물질과 미생물을 제거하는 동시에 합성 절삭유의 절삭성능을 유지시켜주는 성분들을 선택적으로 투과시킴으로써 수용성 합성 절삭유의 재사용에 대한 가능성 평가를 위한 기초 실험으로 두 종류의 분리막 모듈을 선정하여 이에 대한 수용성 합성 절삭유의 분리막 투과 특성을 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험재료

(1) 한외여과막

본 실험에서 사용된 한외여과막은 미국 KOCH Membrane System사에서 제조한 상업용 증공사 분리막 모듈인 HF1-45-CM50과 HF1-43-PM100으로 CM50 분리막 모듈은 막면적이 약 930cm²이고, 분획분자량이 50,000인 acrylonitrile과 vinyl chloride의 공중합체 재질의 비대칭막이며, PM100 분리막 모듈의 경우 막면적은 CM50과 동일하나, 소수성인 polysulfone재질로서 분획분자량은 100,000이었다. 두 모듈 모두 약 60여개의 증공사막이 다발을 이루어 한 개의 분리막 모듈을 형성하며, 두 모듈의 직경과 길이는 각각 2.5cm와 46cm로 동일하였다. 본 연구에서 사용된 분리막 모듈의 자세한 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Specifications of Two Membrane Modules Used in This Study

	HF1-45-CM50	HF1-43-PM100
Type	Capillary	Capillary
Material	Polyacrylonitrile copolymer	Polysulfone
Membrane diameter (mm)	1.14	1.09
Membrane length (mm)	460	460
Module diameter (mm)	25	25
Nominal area (cm ²)	929	929
Molecular weight cut-off	50,000	100,000
Packing Number	57	60

(2) 실험용액

실험에 사용한 순수는 수돗물을 2개의 5 μ m 전처리 여과장치(Ametek, RB-5, USA)로 여과시킨 후 역삼투 장치(Elga, Elgastat Prima 1, UK)를 통과시켜

제조하였다. 분리막 성능을 시험하기 위해 사용된 실험용액은 상업용으로 제조된 수용성 합성 질산유(Hocut 763New, (주)한국하우톤)로서 비중이 1.09 (15/4 $^{\circ}$ C)이며, 3% 수용액으로 희석하였을 경우 pH값은 10.0을 나타내었으며, 주성분은 유성제와 방청제로 구성되어 있고, 희석시 투명한 연녹색을 띤다. 수용성 합성 질산유는 실제 현장에서 일반적으로 2~5%로 희석하여 사용되기 때문에 본 연구에서는 3%(w/w)로 희석하여 실험하였다. 또한 질산폐수는 제강 회사에서 금속 질산용으로 사용된 것을 이용하였다.

2.2 실험장치

수용성 합성 질산유의 분리막 투과 특성을 측정하기 위한 연속식 한외여과 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 용액은 공급탱크(1)로부터 원심펌프(2)(Procon, Standex Company, USA)에 의해 분리막 모듈(4)로 이송되며, 투과액은 투과액 집수조(5)로 보내서 전자저울(6)로 무게를 측정한 후, 원료 용액의 농도를 일정하게 유지하기 위해 다시 공급 탱크로 순환시켰다. 공급 탱크의 용량은 25L이고 재질은 stainless steel 316로서 펌프에 의한 온도상승을 방지하기 위해 3/8 in. 직경의 동관 코일을 설치하여 냉각기(7)(RC-6, LAUDA, German)와 연결하였다.

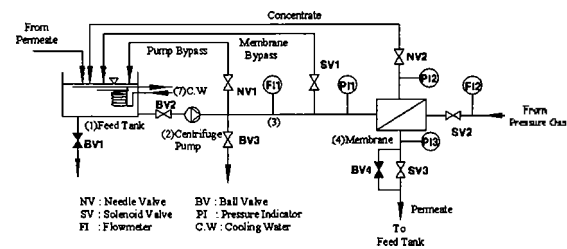


Fig. 1. Schematic diagram of the membrane filtration apparatus used.

펌프 배출구 이후에 우회관을 설치하여 분리막 모듈 내에서의 압력과 유량을 조절하였고, 막에 유입되기 전 유량을 측정할 수 있도록 유량계(3)(VFC-151, Dwyer, USA)를 설치하였으며, 분리막 입구부, 출구부 및 투과부에 각각 압력계를 설치하여 분리막 내에서

의 압력차를 측정하였다. 또한 분리막 모듈 위쪽 지지체를 조정 가능하게 설치하여 모듈의 외형적 크기가 다르더라도 장착하여 실험할 수 있도록 하였다.

농도분극과 막오염에 의한 분리막 모듈의 성능 저하를 억제하기 위하여 질소 기체를 이용한 역세척 장치를 설치하였다. 역세척을 위하여 투과액 배출구와 질소 투입구에 각각 solenoid valve(CKD, Japan)를 설치하였으며 운전압력에 관계없이 역세척이 진행되는 동안의 압력을 일정하게 유지시켜 주기 위하여 분리막 우회관에 solenoid valve를 장착하였다. 이들 3개의 solenoid valve를 한 개의 동일한 시간제어제(Twin Timer, Omron, Japan)에 부착하여 밸브의 열림과 닫힘이 동시에 일어나도록 하였다. Solenoid valve는 전원 차단시 닫힘 상태이므로 투과액 배출구에 부착된 밸브에는 우회관을 설치하여 역세척 실험을 하지 않는 경우에도 투과액이 배출될 수 있도록 하였다. 역세척시 투입되는 질소 기체를 막의 하단부에 연결하고 투과액의 배출구는 막의 상단부에 설치하여 막의 외부가 투과액에 의해 충분히 젖은 상태에서 공급 용액의 막투과가 일어나도록 하였다.

2.3 분석 방법

탁도계(HACH 2100N)를 이용하여 부유입자 및 미생물의 제거율을 탁도의 한 단위인 NTU값으로 측정하였다. 탁도를 측정하기전 본 실험에 사용된 수용성 합성 절삭유를 여러 농도의 희석액으로 제조하여 탁도계의 보정을 하였다. 또한 high-performance liquid chromatography(HPLC) (Dynamax, Rainin, USA)를 이용하여 합성 절삭유 내에 존재하는 각각의 성분별에 대한 투과율을 분석하였다. 산업 현장에서 채취한 절삭폐수는 실험 후 절삭유 제공사인 (주)한국하우톤의 내규에 근거한 방법에 의하여 분석을 실시하였으며 2상 적정법(two-phase titration method)[26]을 사용하여 공급액과 투과액 그리고 농축액에서의 음이온 계면활성제의 양을 측정하였다.

2.4 실험 방법

실험에 사용된 분리막의 저항을 구하기 위하여 실험 장치에 분리막 모듈을 장착한 후, 30 ± 1 °C의

온도와 2.5 kG/cm^2 의 막투과 압력(transmembrane pressure, TMP) 조건하에서 약 3 시간동안 막을 압밀화시킨 후 막투과 압력을 변화시켜 가면서 순수 투과 실험을 수행하였다. 수용성 합성 절삭유를 3% 농도의 수용액으로 희석한 후 CM50와 PM100 분리막 모듈의 투과성능 비교 실험을 수행하였으며, 실제 금속 가공 공정에서 사용된 절삭폐수를 0.4 및 1.9 kG/cm^2 의 운전압력에서 실험하여 투과 성능을 고찰하였다. 각각의 운전압력에 따른 투과유속을 측정하였고 역세척시의 투과유속을 측정하여 비교하였다. 역세척을 병행한 실험에서는 매 300초 동안 절삭유 수용액을 막을 통해 투과시킨 후 막투과부의 한쪽을 막고 40초 동안 1.5 kG/cm^2 의 질소 압력으로 역세척을 수행하였다[27]. 본 실험에서 막투과 압력에 따른 투과 유속의 변화를 측정하기 위한 실험은 60분 동안 진행하였으며, 매 1분마다 전자저울과 매스실린더를 사용하여 투과액의 무게와 부피를 측정하였다. 각각의 막투과 압력에 대한 실험이 끝날 때마다 막세척용액(ECOSET®, KOCH Membrane System, USA)을 순수에 1%의 농도로 희석하여 1.5 kG/cm^2 의 압력으로 질소 역세척과 병행하여 막세척을 수행하였다. 또한 오염된 막의 물리·화학적 방법에 의한 세척 성능을 고찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 합성절삭유의 투과특성

수용성 합성 절삭유의 한외여과 특성을 관찰하기 위하여 순수에 3% 부피비로 희석한 용액을 CM50와 PM100 분리막으로 처리하였다. 이 때 용액의 공급속도와 온도는 5 L/min 과 30 ± 1 °C로 유지하였으며, 0.4 와 1.9 kG/cm^2 의 운전압력 조건에서 투과 실험을 수행하였다.

(1) 투과유속

Fig. 2는 CM50과 PM100 한외여과막에 대하여 공급액의 온도를 30 °C로 유지하면서 막투과 압력을 각각 0.4 와 1.9 kG/cm^2 으로 한 경우 수용성 합성 절삭유의 투과유속을 시간의 함수로서 도시한 것이다.

0.4와 1.9 kG/cm²의 막투과 압력 모두에서 분획분자량이 100,000으로 CM50보다 두 배가 큰 PM100에서 투과유속이 더 낮게 나타났다. 정상상태로 가정할 수 있는 시간, 즉 투과 후 약 30분이 경과되었을 때의 투과유속을 비교하면 0.4 kG/cm²의 압력에서 CM50 분리막은 76.2 L/m²-hr이었고 PM100 분리막은 31.4 L/m²-hr로 CM50이 PM100보다 약 2.4 배 정도 큰 값을 보였다. 또한 정상상태 투과유속의 90%에 도달하는데 걸린 시간의 경우 CM50은 약 17분이었고 PM100은 15분으로 약 2분 정도의 차이가 있었으며, 초기 투과유속의 기울기 값은 CM50이 0.08 L/m²-hr/sec 인데 반해 PM100의 경우 0.3 L/m²-hr/sec으로 약 4 배 정도 큰 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 PM100의 경우 CM50에 비해 막오염이나 농도 분극현상이 훨씬 빠른 속도로 일어나게 되어서 역세척 주기를 상대적으로 짧게 해주어야 한다는 사실을 의미한다. 이러한 현상은 1.9 kG/cm²의 막투과 압력 조건에서도 유사하게 나타났다. Fig. 3은 Fig. 2로부터 CM50 한외여과막의 투과유속의 증가율을 PM100의 값과 비교하여 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 CM50의 경우 PM100에 비해 최고 150%의 투과유속 증가가 관찰되었다.

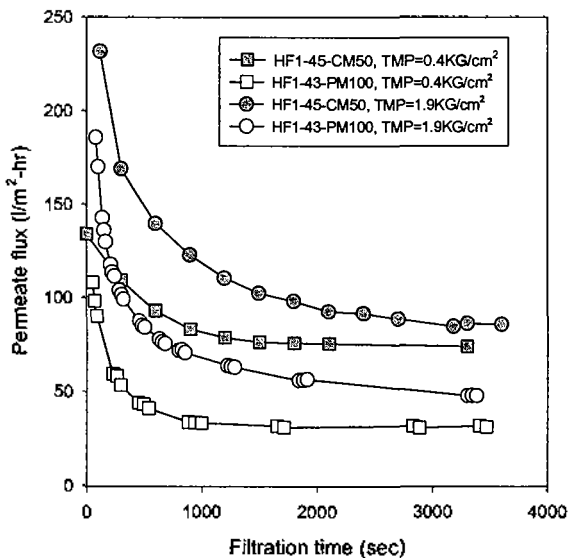


Fig. 2. Permeate flux as a function of filtration time for CM50 and PM100 membrane modules.

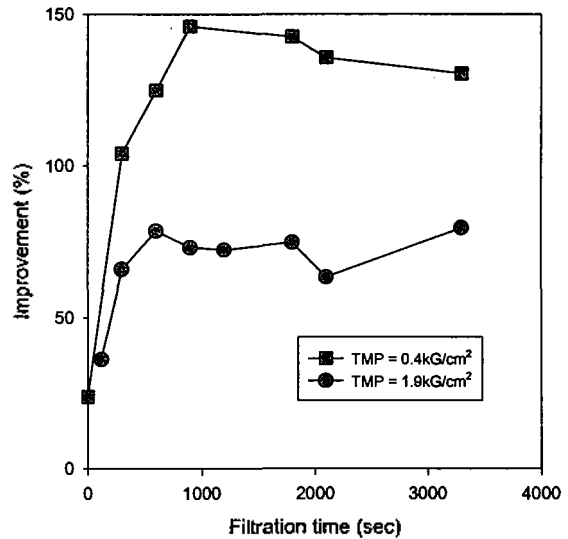


Fig. 3. Percent Improvement of permeate flux through CM50 membrane module with respect to PM100 module at transmembrane pressures of 0.4 and 1.9 kG/cm².

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 CM50과 PM100에 대하여 막투과 압력이 0.4와 1.9 kG/cm²일 때의 역세척의 효과를 나타낸 것이다. CM50 분리막의 경우 압력의 크기에 상관없이 역세척 효과가 뚜렷이 관찰되었으며, 특히 1.9 kG/cm²의 막투과 압력에서 역세척 효과가 더욱 분명하게 나타났다.

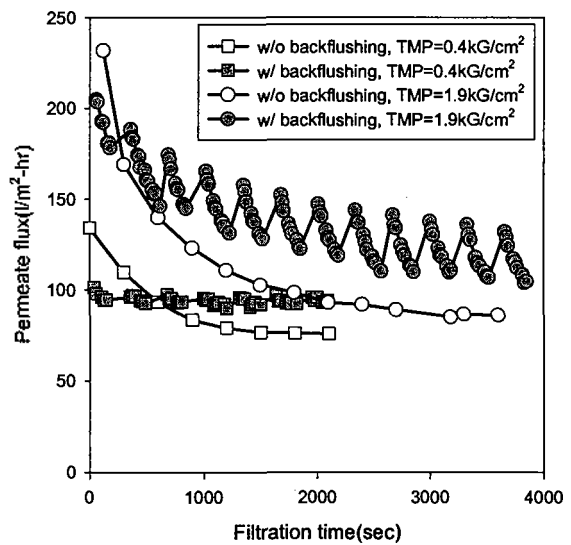


Fig. 4. Effect of backflushing by nitrogen gas on the permeate flux for CM50 module at transmembrane pressures of 0.4 and 1.9 kG/cm².

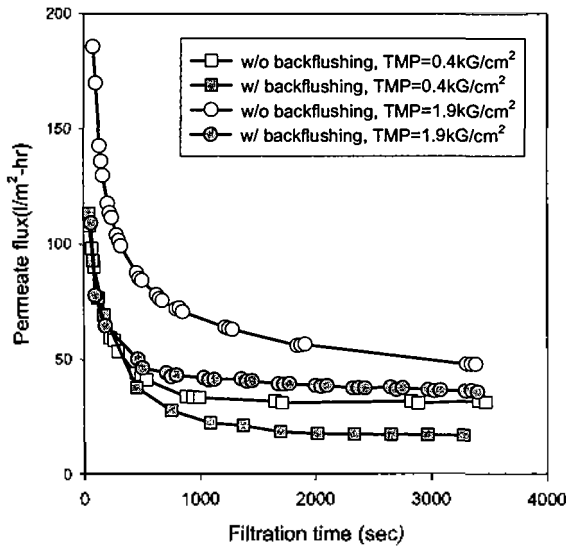


Fig. 5. Effect of backflushing by nitrogen gas on the permeate flux for PM100 module at transmembrane pressures of 0.4 and 1.9 kG/cm².

반면에 PM100 분리막의 경우에는 역세척 효과가 전혀 나타나지 않았으며, 오히려 역세척을 실시하지 않은 경우보다 투과유속이 감소하게 되는 결과가 관측되었다. 이러한 현상은 분리막과 질소 기체와의 상호작용력을 이용하여 이해할 수 있다. 즉, 비극성의 질소 기체와 PM100의 재질인 소수성 polysulfone 과의 상호작용력이 커서 역세척을 위해 질소 기체를 주입시킬 경우 질소가 분리막의 표면에 흡착되거나 또는 분리막의 일부 기공을 막게 되어 결과적으로는 공급액의 분리막 투과를 방해하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

(2) 투과율

본 수용성 합성 절삭유의 투과 실험에서는 투과율을 측정하기 위해 탁도계와 시차굴절계(differential refractometer)를 사용하였으며, 또한 HPLC를 이용하여 각각의 성분에 대한 투과율을 측정하였다. 탁도계에 의한 투과액의 분석 결과 CM50 분리막의 경우 원액의 98% 이상, PM100의 경우 95% 이상이 분리막을 투과한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 시차굴절계에 의한 분석 결과에서도 거의 유사하게 나타났다. CM50 분리막이 PM100에 비해 더 작은 기공을

가지고 있음에도 불구하고 약간 더 높은 투과율을 나타낸 것은 앞에서 언급한 바와 같이 막의 재질적 특성에 기인한 것으로 생각된다. 그러나 두 종류의 분리막 모듈의 경우 모두 매우 높은 투과율을 보였기 때문에 분리막을 이용한 수용성 합성 절삭유의 재사용을 위한 필요 조건을 만족시킨다고 볼 수 있다.

수용성 합성 절삭유에 함유된 성분들의 분리막 투과 정도를 보다 구체적으로 측정하기 위하여 HPLC를 이용하여 분리막 투과액을 분석하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6은 두 종류의 한외여과막에 대하여 각각 0.4와 1.9 kG/cm²의 막투과 압력으로 역세척을 한 경우와 하지 않은 경우에 대한 HPLC의 분석 결과를 체류 시간에 따른 면적으로 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 본 실험에 사용한 수용성 합성 절삭유는 3개의 주요 피크를 가지고 있었으며 어느 경우에도 유사한 면적값을 나타내었는데 이는 합성 절삭유의 거의 모든 주요 성분이 한외여과막을 투과하고 있다는 사실을 나타내는 것이다.

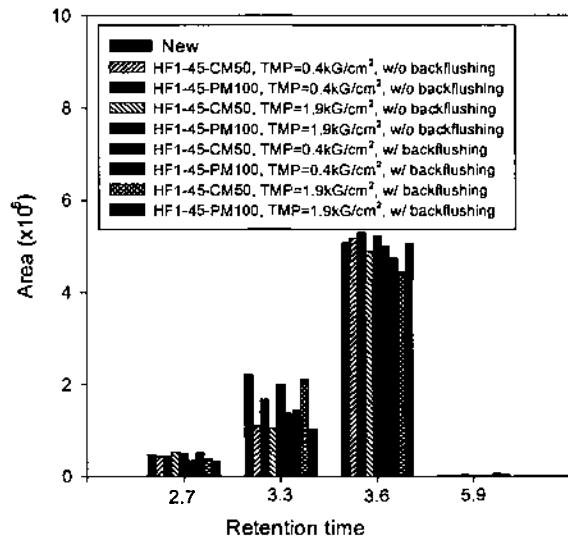


Fig. 6. High-performance liquid chromatographic analysis of permeate solutions obtained by ultrafiltration with and without backflushing through CM50 and PM100 modules at transmembrane pressures of 0.4 and 1.9 kG/cm².

3.2 절삭폐수의 처리

이상의 실험으로부터 poly(acrylonitrile-co-vinyl

chloride) 재질의 CM50 분리막 모듈이 polysulfone 재질의 PM100 분리막에 비해 더 우수한 수용성 합성 절삭유 처리 성능을 보임을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 산업 현장에서 채취한 절삭공정 폐수 16 L를 5 μ m 전처리 필터를 사용하여 부유물과 크기가 큰 입자들을 제거한 후 CM50 분리막을 사용하여 역세척을 병행하면서 0.4 kG/cm²의 막투과 압력에서 약 3시간 동안 7.3배까지 농축시키면서 투과시켜 절삭폐수의 투과 특성을 분석하였다. 투과시간에 따른 절삭폐수의 농축비와 투과유속의 변화를 도식하여 Fig. 7에 나타내었는데, 투과유속이 농축비에 관계없이 약 55 L/m²-hr의 값에서 정상상태에 도달함을 알 수 있다.

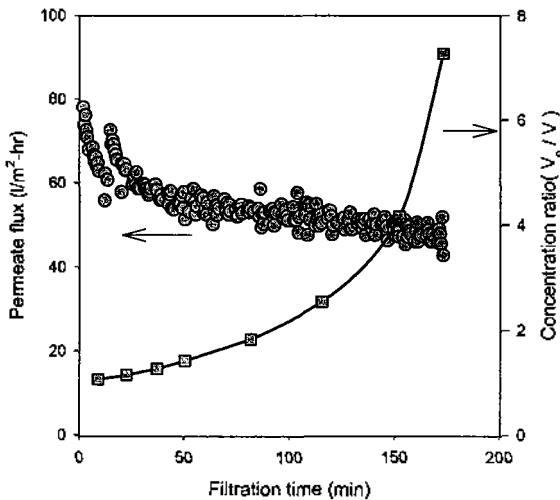


Fig. 7. Permeate flux and concentration ratio as a function of filtration time for waste synthetic cutting oil.

Fig. 8은 HPLC를 이용하여 농축비에 따른 성분 투과율을 분석하여 그 결과를 나타낸 것으로 3% 합성 절삭유의 분석에서와 마찬가지로 3개의 주요 피크가 관찰되었으며 이들을 면적에 대해 도식한 것이다. 피크의 형태에 있어서도 3% 합성 절삭유와 유사한 결과가 나타났으며, 이와 같은 사실들로부터 합성 절삭유의 대부분 성분이 한외여과막을 투과하고 있음을 확인할 수 있었다.

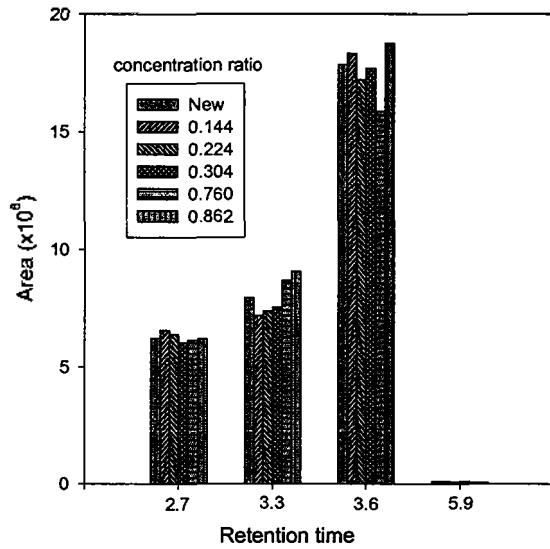


Fig. 8. High-performance liquid chromatographic analysis for permeate solutions of waste synthetic cutting oil obtained by ultrafiltration through CM50 module at a transmembrane pressure of 0.4 kG/cm².

수용성 합성 절삭유 폐액을 CM50 분리막으로 처리하여 여러 농축비의 투과액을 얻은 후 이들 투과액과 미사용 합성 절삭유의 절삭 성능에 영향을 미치는 주요 인자를 비교하기 위하여 본 실험에서 사용한 합성 절삭유의 판매 회사에 의뢰하여 얻은 분석 결과를 Table 2에 나타내었는데, 농축비에 증가에 따른 합성 절삭유의 여러 물성, 즉 브릭스(brix) 농도, pH, 전알칼리(total alkalinity), 표면장력, 마찰계수 및 방청성의 변화가 별로 나타나지 않음을 알 수 있다. 이들 물성은 전알칼리를 제외하면 한외여과막을 투과시키지 않은 미사용 합성 절삭유의 물성과 거의 차이를 보이지 않았으며, 이것은 한외여과를 이용한 폐합성 절삭유의 재사용이 가능함을 확인시켜 주는 것이라고 할 수 있다. 그러나 전알칼리의 경우 그 값이 미사용 합성 절삭유에 비해 약 절반 정도로 감소하였는데, 이는 전알칼리기에 영향을 미치는 성분들이 막분리 과정 중에 어느 정도 유실된다는 사실을 의미하나 수용성 절삭유의 사용 기준치보다는 높게 나타나는 것으로 판명되었다.

그러나 반복적으로 한외여과막을 사용하여 수용성 합성 절삭유를 재사용 하고자 할 경우에는 전알 칼리기에 영향을 미치는 성분의 보충이 일부 필요할 것으로 판단된다.

Table 2. Analytical Data for Various Ultrafiltration Permeates

Concentration ratio	1.081	1.168	1.289	1.437	1.845	2.554	4.169	7.273	New
Concentration (brix, %)	7.7	7.7	7.6	7.7	7.7	7.6	7.7	7.7	7.7
pH	9.9	9.9	9.9	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.1
Total alkalinity (% as KOH)	2.14	2.17	2.16	2.21	2.13	2.16	2.15	2.19	4.28
Surface tension	31.7	32.3	32.0	33.0	32.6	32.9	32.7	33.5	35.2
Friction factor	0.291	0.286	0.279	0.281	0.292	0.290	0.284	0.280	0.277
Anti-rust	48 hr no rust	same	same	same	same	same	same	same	same

2상 적정법을 사용하여 수용성 합성 절삭유 중에 존재하는 비이온성 계면활성제의 함량을 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 투과액 1과 투과액 8의 경우 각각 농축도가 약 1.1과 7.3 이었으며, 투과액 1의 경우에는 5 mL의 시료를 채취하여 비이온성 계면활성제의 함량을 분석한 후 10 mL의 시료를 다시 채취하여 재현성 실험을 실시하였으며, 그 결과 약 15% 정도의 오차가 나타났다. 초기 공급 용액 중 비이온성 계면활성제의 농도는 약 453 ppm 이었으나, 농축비가 1.1인 경우에는 273과 343 ppm으로 평균 67% 정도가 분리막을 투과한다는 것을 알 수 있었다. 그러나 농축비가 7.3인 투과액의 경우 비이온성 계면활성제의 농도는 453 ppm으로 계면활성제가 100% 투과하는 것으로 나타났다. 한편 농축액(retentate) 중의 비이온성 계면활성제의 농도는 약 753 ppm으로 공급용액에 비해 300 ppm이 높은 것으로 나타났다. 이러한 실험 결과로부터 막투과 초기에는 비이온성 계면활성제가 한외여과막에 의해 일부 배제가 되지만, 농축도가 증가함에 따라 점차로 투과율이 증가하여 합성 절삭유의 사용 조건을 충족시킬 수 있다는 사실을 확인하였다.

Table 3. Determination of Non-Ionic Surfactant Concentration by two-phase titration analysis

Sample (a; b)	Results			
	Titer (mL)	weight (mg)	concentration (ppm)	(P/F)*100(%)
Feed (-; 5)	16.75	2.2635	452.7	
Retentate (-; 5)	27.85	3.7635	752.7	
Permeate 1 (1.081; 10)	20.2	2.7297	273.0	60.3
Permeate 1 (1.081; 5)	12.7	1.7162	343.2	75.8
Permeate 8 (7.273; 5)	16.75	2.2635	452.7	100

a: concentration ratio; b: volume of sample (mL); P: permeate; F: feed fluid

3.3 분리막 세척

절삭폐수 중의 합성 절삭유를 재사용 하기 위해 고려해야 하는 가장 중요한 사항은 합성 절삭유의 투과 특성이지만 막세척의 문제도 이에 못지 않게 중요한 고려 사항이라고 할 수 있다. 이는 막세척 후의 회복율이 막의 수명과 직결되기 때문이다. Fig. 9는 0.45 kg/cm²의 막투과 압력 조건에서 절삭 폐수를 투과시켜 투과유속이 거의 정상상태에 도달했을 때, 여러 가지 세척방법을 사용하여 분리막을 세척하였을 경우의 세척 효과를 순수의 투과유속으로 나타낸 것이다. 실험에 사용된 세척 용액으로는 KOCH Membrane System사에서 분리막 세척용으로 공급하는 ECOSSET® 세척액을 1.0% 농도로 희석한 용액을 사용하였으며, 역세척의 경우 질소 기체를 2.0 kg/cm²의 압력으로 분리막 외부에서 30분 동안 가하는 방법을 사용하였다. 오염된 분리막을 장치에서 분리하여 세척 용액에 침지시키는 경우 침지 시간을 3일로 하였다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 단순히 질소 기체를 사용해 역세척을 하거나 세척 용액을 분리막 내부로 순환시키면서 역세척을 병행하는 경우에는 매우 낮은 회복율이 나타난 반면, 분리막을 세척 용액 내에 장시간 침지시키거나 또는 침지시킨 후 역세척을 수행한 경우에는 매우 높은 회복율을 얻을 수 있었다.

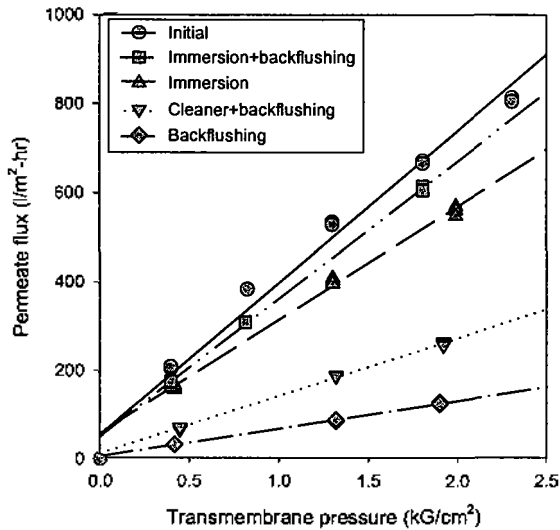


Fig. 9. Effect of various membrane cleaning procedures on the permeate flux.

4. 결 론

본 연구에서는 절삭폐수 중의 합성 절삭유를 재사용하기 위하여 한외여과막 처리 실험을 수행하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 친수성이 큰 분리막이 기공의 크기가 더 작음에도 불구하고 소수성 분리막에 비해 높은 투과유속을 나타내었으며, 분리막의 사용 수명을 연장하기 위한 질소 기체에 의한 역세척에 있어서도 더 뛰어난 효과를 나타내었다.

2. 절삭폐수 중의 합성 절삭유를 재사용하기 위한 한외여과막 처리에 있어서 전알칼리기에 영향을 주는 일부 성분의 유실이 관찰되었으나 그 외의 성분들은 거의 모두 분리막을 투과하였기 때문에 일부 성분만 보충해 준다면 폐수 중의 합성 절삭유를 재사용이 충분히 가능함을 확인하였다.

3. 오염된 분리막의 세척 실험에서 분리막을 장시간 세척 용액에 침지한 후 역세척을 수행할 때 가장 높은 회복율이 나타났다.

참 고 문 헌

1. Cheryan, M. : "Ultrafiltration and Microfiltration

Handbook", Technomic Pub. Co. Inc., Lancaster (1998).

2. Yamazaki, T. : "Emulsion-type metalworking fluids", Japanese J. Tribol., 42, pp. 847-857(1997).
 3. Takeda, K. : "Solution-type metalworking fluids", Japanese J. Tribol., 42, pp. 859-869(1997).
 4. Hobson, T. : "Skimming oily wastewater", Pollution Engineering, 10, pp. 52-54(1996).
 5. Dick, R. M. and Foltz, G. J. : "Controlling costs for water-based cutting fluids", AES Magazine, 6-7, pp. 8-13(1988).
 6. 유승현, "수용성 절삭유 및 작동유의 폐유처리법(하)", 윤활관리, 17(4), pp. 54-61 (1990).
 7. Azad, H. S. : "Industrial Wastewater Management Handbook", McGraw-Hill Book Co., New York(1976).
 8. Oolman, T., Castaldi, F. J., Behrens, G. P., and Owen, M. L. : "Biotreat oily refinery wastes", Hydrocarbon Processing, 8, pp. 67-69(1992).
 9. 정진우 : "금속가공유의 폐기처리", 윤활관리, 18(4), pp. 29-34(1991).
 10. Chen, A. S. C., Stencel, N., and Ferguson, D. : "Using ceramic membranes to recycle two nonionic alkaline metal-cleaning solutions", J. Membrane Sci., 162, pp. 219-234(1999).
 11. Cumming, I. W., Holdich, R. G., and Smith, I. D. : "The rejection of oil using an asymmetric metal microfilter to separate an oil in water dispersion", Wat. Res., 17, pp. 3587-3594(1999).
 12. Cumming, I. W., Holdich, R. G., and Smith, I. D. : "The rejection of oil by microfiltration of a stabilised kerosene/water emulsion", J. Membrane Sci., 169, pp. 147-155(2000).
 13. Field, R. W., Wu, D., Howell, J. A., and Gupta, B. B. : "Critical flux concept for microfiltration fouling", 100, pp. 259-272(1995).
 14. Seo, G. T., Lee, T. S., Moon, B. H., Choi, K. S., and Lee, H. D. : "Membrane separation activated sludge for residual organic removal in oil wastewater", Wat. Sci. Tech., 36, pp.

- 275-282(1997).
15. Zeman, L. J. and Zydney, A. L. : "Microfiltration and Ultrafiltration - Principles and Applications-", Marcel Dekker, New York 1996).
 16. Ho, W. S. W. and Sirkar, K. K. : "Membrane Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York(1992).
 17. Skold, R. O. : "Field testing of a model water-based metalworking fluid designed for continuous recycling using ultrafiltration, Lubrication Eng., 47 pp. 653-659(1991).
 18. Lipp, P., Lee, C. H., Fane, A. G., and Fell, C. J. D. : "A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions", J. Membrane Sci., 36, pp. 161-177(1988).
 19. Lindau, J. and Jonnson, A. S. : "Cleaning of ultrafiltration membranes after treatment of oily wastewater", J. Membrane Sci., 87, pp. 71-82 (1994).
 20. Mahdi, S. M. and Skold, R. O. : "Ultrafiltration for the recycling of a model water-based metalworking fluid: Process design considerations", Lubrication Engineering, 47, pp. 686-690(1991).
 21. Cakl, J., Bauer, I., Dolecek, P., and Mikulasek, P. : "Effect of backflushing conditions on permeate flux in membrane crossflow microfiltration of oil emulsion", Desalination, 127, pp. 189-198 (2000).
 22. Koltuniewicz, A. B., Field, R. W., and Arnot, T. C. : "Cross-flow dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline", J. Membrane Sci., 102, pp. 193-207(1995).
 23. Koltuniewicz, A. B. and Field, R. W. : "Process factors during removal oil-in-water emulsions with cross-flow microfiltration", Desalination, 105, pp. 79-89(1996).
 24. Barman, B. N. : "Influence of temperature on the degradation of isothiazolone biocides in aqueous media and in a metalworking fluid concentrate", Lubrication Eng., 50, pp. 351-355 (1994).
 25. Childers, J. C., Huang, S.-J., and Romba, M. : "Metalworking fluid additives for waste minimization", Lubrication Eng., 46, pp. 349-358 (1990)
 26. Tsubouchi, M., Yamasaki, N., and Yanagisawa, K. : "Two-phase titration of poly(oxyethylene) nonionic surfactants with tetrakis(4-fluorophenyl) borate", Anal. Chem., 57, pp. 783-785(1985).
 27. 김종표, 전명석, 김재진, 정건용, 전성덕 : "오일 함유 세척수의 한외여과 처리에서의 역세척에 관한 실험연구", 멤브레인, 8, pp. 94-101(1998)