

폐 수용성 절삭유의 화학처리효과 및 물성변화

신 춘 환 · 장 정 국

동서대학교 환경공학과

(2003년 9월 15일 접수; 2004년 1월 8일 채택)

Effect of chemical treatment and variations of the physical properties of waste water-soluble cutting oil

Choon-Hwan Shin and Jeong-Gook Jang

Department of Environmental Engineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea

(Manuscript received 15 September, 2003; accepted 8 January, 2004)

Waste water-soluble cutting oil was treated with W1 type #1 and W1 type #2. The properties of the original water-soluble cutting oil were pH=10.4, viscosity=1.4cP, CODcr=44,750 ppm, and TOC=10,569 ppm. However, the properties of the oil used for more than 3 months were changed to pH=7.82, viscosity=2.1cP, CODcr=151,000 ppm, and TOC=74,556 ppm. It might be attributed to the fact that molecular chains were cut due to thermal oxidation and impurities such as metal chips were incorporated in to the oil during the operation processes. To prevent the putrefaction of oil, the sterilization effect of ozone and UV on the microorganism in the oil was investigated. Ozone treatment showed that 99.99% of the microorganism was annihilated with 30 minutes contact time and 60 minutes were necessary for the same effect when UV was used. Ozone treatment could cut molecular chains of the oil due to strong sterilization power, which was evidenced by the increase of TOC from 25,132 ppm at instantaneous contact to 28,888 ppm at 30 minutes contact time. However, UV treatment didn't show severe changes in TOC values and thus, seemed to cause of severe cut of molecular chains. When the activated carbon was used to treat the waste water-soluble cutting oil, TOC decreased to 25,417 ppm with 0.1g carbon and to 15,946 ppm with 5.0g carbon. This results indicated that the waste oil of small molecular chains could be eliminated by adsorption. From the results, it could be concluded that these treatment techniques could be proposed to remove the waste oil of small molecular chains resulting in the degradation of the oil properties. In addition, these experimental results could be used for the correlation with future works such as investigation of the molecular distribution according to the sizes, lengths, and molecular weight of the chains.

Key Words : Waste water-soluble cutting oil, Sterilization, CODcr and TOC

1. 서 론

절삭유는 금속재료를 절삭 가공할 때 공구와 재료와의 마찰열을 감소시키고 절삭날의 냉각을 위해 사용하는 윤활유의 일종이며 절삭날의 수명연장과 금속 표면을 평활하게 하는 역할도 담당한다. 이러한 절삭유는 크게 수용성과 비 수용성으로 나눌 수

있으며 사용이 편리한 수용성 절삭유가 많이 사용되고 있다. 수용성 절삭유는 에멀전형과 용해형으로 구분되지만 물과 희석이 용이한 용해형이 주류를 이루고 있다. 수용성 절삭유는 물로서 희석되어 있어 인화되지 않고 오일처럼 끈적거리지 않기 때문에 작업환경이 깨끗하다는 장점을 가지고 있으나 장시간 사용이나 장기 보관시에 부패하는 단점을 가지고 있다^{1~4)}.

특히 폐 수용성 절삭유는 각종 박테리아의 번식으로 인해 부패되고 이로 인해 악취를 유발하게 되

Corresponding Author : Choon-Hwan Shin, Department of Environmental Engineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea

Phone : +82-51-320-1787

E-mail : 6116shin@dongseo.ac.kr

어 작업환경의 질적 저하를 초래하고 있다. 이러한 폐 절삭유는 별도의 처리가 필요한 산업폐기물로 분류되어 수질오염 방지법이나 하수도법에 의해 엄격한 규제를 받고있기 때문에 침강, 부상분리 및 여과분리 등의 물리적 처리나 응집, 산화·환원, 활성탄 흡착 등의 화학적 처리 그리고 유기 아민, 비이온성 계면활성제, 다가 알콜류 등의 제거를 위한 생물처리를 거쳐 방류해야 하는 현실적인 문제점이 있다⁵⁻⁷⁾. 이러한 처리방법 외에도 소각처리법이 개발되어 폐 수용성 절삭유의 성상(BOD, COD, SS, 점도 등)에 관계없이 처리할 수 있다고는 하지만 다량의 보조연료를 사용해야 하기 때문에 처리비용의 상승이 소각처리법을 사용하지 못하는 단점으로 지적되어 있다²⁾.

이와 같은 처리 방법이 개발되어 있지만 폐 수용성 절삭유는 유제의 종류, 사용방법, 계면활성제의 함유량에 따라 COD, BOD, 점도 등의 물성변화가 많고 금속가공으로 인해 절삭칩, 연마재 입자 등의 비중이 큰 불순물이 다량 함유되어 있기 때문에 처리의 일관성이 결여되어 있을 뿐만 아니라 장시간 보관 후에 처리함에도 불구하고 보관 중 유발되는 문제점은 지적되어 있지 않다.

폐 수용성 절삭유의 장기 보관 중에 일어날 수 있는 물성변화는 최종처리 비용과 직결된다고 보면 원 절삭유와 폐 절삭유의 물성비교, 저장 안전성을 위한 전처리 방법의 제시가 필수적이다.

따라서 본 연구에서는 각종 절삭유에 대한 비중, SS, 부산형태, 점도, COD, TOC 등의 일반 물성 및 성상의 변화를 비교하고 사용기간에 따라 오존, UV, 활성탄을 사용한 처리효과를 검토함으로써 보관 시 고려사항을 제시하고자 한다. 또한 이러한 결과들은 폐 절삭유의 재생 가능성을 타진할 수 있는 기본 자료로서의 활용이 가능하기 때문에 궁극적으로는 폐기 Cycle을 연장시키고자 하는 노력에도 일익을 담당할 수 있을 것으로 판단된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 절삭유는 D사와 S사, C사에서 CNC선반 가공작업에 사용된 수용성 절삭유로서 이는 내부패성, 방청성 및 윤활성이 우수하며 풀립성이 뛰어나 일반강 및 비철금속의 절연삭 작업에 널리 사용되고 있다. 또한 에멀전 타입의 W사에서 제조한 W 1종 1호와 W 2종 1호를 실험재료로 선정하였다. 분석용 시료는 수용성 원 절삭유와 사업장에서 3개월정도 사용 후 완전 폐기되는 폐 절삭유, 그리고 사용중인 절삭유는 1주일 기간의 간격으로

샘플링(1~4주)한 것으로 사용하였다.

일반적으로 시중에서 시판되는 절삭유제는 농축 상태로 되어 있기 때문에 사용시 물과 5:95 (수용성 절삭유제:물)의 비율로 혼합하여 사용하고 있다. 따라서 본 연구에 사용된 수용성 원 절삭유는 현장의 사용 상태와 동일하게 혼합하여 시료로 사용하였으며, 폐 절삭유의 경우는 혼합된 상태 그대로를 샘플로 사용한 후, 먼저 1차적으로 조망과 침전을 이용하여 거대 크기의 불순물을 제거하고, 절삭 가공 공정 중에 발생하는 금속chip을 제거하였으며, 분석을 실시하기 전에는 진공여과기를 이용하여 여과 후 여액을 샘플로 사용하였다. 또한, 폐 수용성 절삭유는 절삭공구의 금속 이물질 이외에도 공구내의 모빌유와 같은 물질이 혼입되어 있기 때문에 이들을 비중차에 의해 분리하고 가장 하부에 있는 수용성 절삭유만을 분석에 이용하여 기타 물질에 의한 오차를 줄이고자 하였다.

그리고, 수용성 절삭유의 사용기간에 따른 물성변화를 조사하기 위해 우선 제조회사별 W 1종 1호 원 절삭유의 기본 성상 및 물성을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 W 1종 1호는 비중은 약 0.9~1.0사이이며, 염소나 유황 함량은 거의 없는 것으로 나타나 있고, 마찰계수는 0.11~0.17, 표면장력은 31~35, pH는 9.3~10 정도의 범위를 가지는 것을 확인 할 수 있다.

2.2. 실험장치

본 연구에서는 갱유 시기에 있는 수용성 절삭유의 폐기 Cycle의 연장을 위해 오존 처리법을 이용하고자 하였으며, Fig. 1은 오존 접촉 반응기(a)와 오존발생기(b)의 실제 사진을 나타내었다. 본 연구에 사용된 오존발생기는 오존 발생량 0.5~2 g/hr의 성능을 지닌 것을 사용하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 원통형 오존 접촉반응칼럼은 오존의 산화력을 견딜 수 있는 아크릴을 사용하여 높이 130cm, 체적 900ml로 제작하였고, 산기석을 이용하여 발생하는 오존을 실험 샘플에 접촉시켰다. 오존발생기의 투입 산소량은 순산소로 3 L/min의 유량을 적용하였다. 또한, 유량의 조절은 1~10단계까지 단계적으로 변화시켜 오존 발생기로부터 가장 많은 양의 오존이 발생하는 시점을 고정하여 수용성 절삭유의 오존에 의한 반응을 살펴보았다. 오존을 접촉시킨 절삭유의 분석은 TOC(Total Organic Carbon Analyser; Phoenix 8000)를 이용하여 분석하였으며, 절삭유의 갱유 시기를 연장할 수 있는 방안을 조사하였다.

2.3. 수용성 절삭유의 기본 물성 측정

2.3.1. 비중 측정

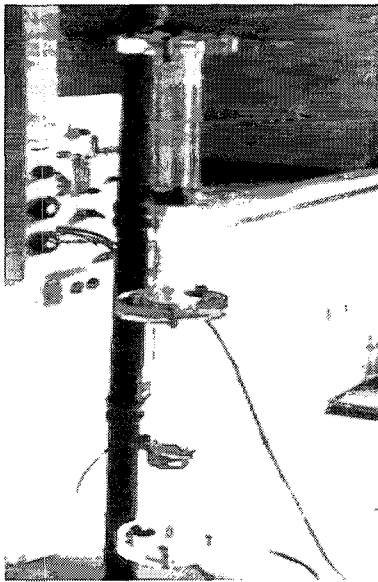
수용성 절삭유의 비중은 비중병(Pycnometer)을

Table 1. Properties of water-soluble cutting oil of W1-1

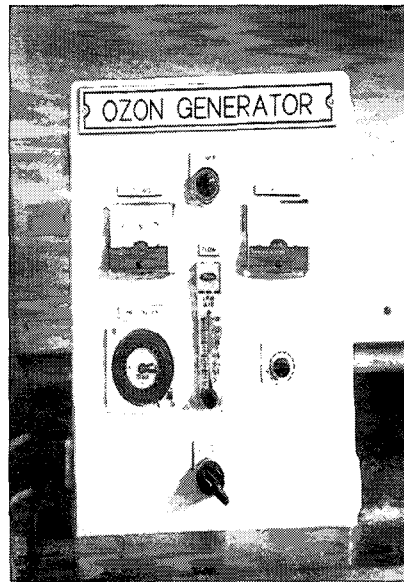
Company	Color	Specific density (15/4°C)	Chlorine content (%)	Sulfur content (%)	Friction coefficient (μ)	Surface tension (dyn/cm)	pH
C	Brown	0.926	-	0.7	0.16*	-	9.4*
D	Brown	0.895	-	-	0.13	34	9.5
		0.915	-	-	0.11	34	9.1
S	-	0.927	-	-	0.16	38	9.5
	-	0.933	-	1.0	0.13	38	9.3
	-	0.955	-	-	0.12	30	9.8
	-	0.960	5.0	-	0.15	33	9.9
	-	1.050	8.8	-	0.14	32	9.9
	-	0.945	2.0	-	0.11	31	9.7
W	-	-	-	-	0.17	34	9.8
	-	-	-	-	0.14	34	10.2
	-	-	-	-	0.12	35	9.8
	-	-	-	-	0.13	33	10.1

*Dilution : $\times 30$

*Dilution : $\times 10$



(a)



(b)

Fig. 1. Ozone contact column(a) and ozone generator(b).

이용하여 온도 25°C에서 비중병(공병)의 무게를 측정하고, 이에 수용성 절삭유를 가득 채운 후 전·후 무게 차에 의해 측정하였다.

2.3.2. SS(Suspended Solid) 측정

1차 전처리된 수용성 원 절삭유와 수용성 폐 절삭유를 GFC 여지를 이용하여 진공여과하고 105±

5°C에서 건조 후 여지의 무게를 측정하는 방법으로 폐 절삭유의 사업장 작업에서 발생할 수 있는 금속 chip 및 기타 불순물과 절삭유의 미생물 산화에 의해 발생하는 SS를 측정하였다.

2.3.3. 수용액 상에서의 수용성 절삭유의 분산변화 원 절삭유와 폐 절삭유의 수용액상에 분산시키고

전자현미경(×300)을 이용한 유분의 흐름과 확산을 비교하였다. 각각의 시료는 2차 전처리를 마친 수용성 절삭유제를 사용하였으며, 폐 수용성 절삭유의 재생시 원 절삭유제와 유사한 형상을 지닐 수 있는지에 대한 가능성을 확인해 보았다.

2.3.4. 수용성 절삭유의 점도 변화

절삭유의 냉각성의 지표가 되는 점도의 변화를 살펴보기 위해 점도계(RIONVT-03E)를 이용하여 수용성 원 절삭유와 폐 절삭유의 변화를 비교하여 검토하였으며, 이로써 절삭유의 성능 저하 정도를 파악하고자 하였다.

2.3.5. 수용성 절삭유의 CODcr, TOC변화

수용성 절삭유의 사용전과 완전 폐기상태의 절삭유의 성장과 부패정도 등을 파악하기 위해 수질오염 공정시험방법에 따라 CODcr을 측정하였고, TOC 분석기를 이용하여 TOC변화를 조사하였다.

2.4. 수용성 절삭유의 보관 조건에 따른 성장변화

수용성 원 절삭유와 수용성 폐 절삭유의 미생물 산화 정도를 확인하고, 수용성 원 절삭유와 수용성 폐 절삭유의 보관 조건(처음 시료 채취후, 4℃ 5일 보관, 상온 5일 보관)에 따른 미생물 산화속도를 확인하기 위해 CODcr과 TOC를 이용하였으며, 총 유기물의 량으로써 각 절삭유의 산화특성을 분석하였다.

2.5. 사용기간에 따른 수용성 절삭유의 물성변화

수용성 절삭유를 S사의 사용기간 1주에서 완전폐기(3개월)까지 단계별로 샘플링하여 전처리 과정을 거친 후 사용기간에 따른 물성변화를 조사하였다.

pH, CODcr, TOC, 점도, 산가를 측정하였으며, 산가의 측정 방법은 시료 2.0g을 Flask에 넣고 30ml의 Ethanol을 가한 후 가열하면서 1%의 Phenolphthalein ethanol 용액을 0.5ml가 하고 여기에 0.01N-NaOH수용액을 가하고 분홍색으로 30초 이상 지속될 때까지 중화시켜 다음과 같이 계산하여 산가를 측정하였다.

$$\text{산가} = NV \times \frac{40.0}{W} \quad (1)$$

여기서, V: 적정에 소요된 NaOH량

N: NaOH의 농도

W: 시료무게

2.6. 수용성 폐 절삭유의 오존처리

수용성 폐 절삭유의 재생을 위해 S사에서 제조된 오존 발생기와 접촉 칼럼을 이용하여 처리하였다.

2.6.1. 오존처리에 의한 수용성 폐 절삭유의 살균 수용성 폐 절삭유의 배지에 각기 다른 균을 접종

하고 접종된 배지를 오존의 접촉시간에 따른 생균수를 Colony counter로 확인하였다.

2.6.2. 수용성 절삭유에 사용된 유화제의 오존 접촉에 따른 농도변화

수용성 절삭유에는 물과 유제의 혼합을 원활히 하기 위해 유화제 즉, 계면활성제가 사용된다. 또한, 일반적으로 수용성 절삭유에 사용되는 유화제는 음이온 및 비 이온성 계면활성제가 많이 사용되고 있기 때문에¹⁾ 오존의 접촉에 의해 유화제의 변화를 확인해 보았다. 실험은 음이온성 계면활성제를 이용하였으며 오존의 접촉 시간을 변화시켜 유화제 농도의 변화를 분석하였다.

2.6.3. 오존 접촉에 의한 수용성 폐 절삭유의 성장변화

수용성 폐 절삭유를 접촉 반응 칼럼에 주입하고, 오존을 접촉 시킴으로써 접촉시간에 따른 TOC의 변화를 조사하였다. 오존의 발생량은 1g/hr, 접촉시간은 1, 2, 5, 10, 30분의 간격으로 실험을 실시하였으며, 수용성 폐 절삭유는 D사의 선반가공 공정 3개월 후의 완전 폐 절삭유(W 1종)를 적용하였다.

2.7. UV 램프에 의한 절삭유의 성장변화

오존보다는 산화력이 작은 UV 램프를 이용하여 수용성 절삭유의 성장변화를 시키지 않으면서 살균과 탈취의 효과에 대한 가능성을 조사하였다.

UV 램프를 2개를 설치하고 하부에 설치된 높이 2cm, 가로 40cm, 세로 20cm 정도의 UV접촉 반응기에 수용성 폐 절삭유(완전폐액)을 주입하고 UV 조사기간에 따른 수용성 폐 절삭유 내의 미생물 살균 효과를 조사하였으며, 램프의 위치는 시료에서 약 20cm정도로 조정하였다. 분석은 3M사의 미생물측정용 페트리 필름을 사용하였으며, 살균정도는 Colony counter에 의해 결과를 도출하고, 관능법에 의한 외관상의 색상변화와 냄새의 변화, TOC를 분석하여 절삭유제의 성장변화를 관찰하였다.

2.8. 활성탄(Activated carbon)을 이용한 수용성 절삭유의 처리

입상 활성탄을 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0g 으로 변화시켜 50ml의 수용성 폐 절삭유에 투입하고 각각의 TOC 변화를 조사하였다. 이때 25℃, 100rpm, 24시간의 shaking 조건으로 실험한 후 그 여액을 TOC 분석에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수용성 절삭유의 기본 물성

Table 2는 수용성 절삭유의 기본물성 측정 결과이다. Table 2에서 보는 것과 같이 비중은 W 1종,

Table 2. Properties of water-soluble cutting oil

Water-soluble cutting oil		Specific density*	SS (mg/L)	pH	Viscosity (cP)	CODcr (ppm)	TOC (ppm)
W1	Fresh	0.991	—	10.4	1.4	44,750	10,569
	Waste	0.994	250	7.82	2.1	151,000	74,556
W2	Fresh	0.991	—	10.2	1.4	29,720	5,735
	Waste	0.996	210	7.76	2.2	155,000	41,003

*specific density of pure water at 25°C : 0.997

W 2종의 원 절삭유와 폐 절삭유의 모두 25°C 물의 비중 0.997보다 작게 측정되었다. SS는 W 1종, W 2종의 원 절삭유의 경우에는 그 값이 측정되지 않았고, 폐 절삭유는 210~250 mg/l 로 측정되었다. 이는 절삭 가공 공정 중에서 발생하는 불순물의 유입으로 인한 오염의 결과이다.

수용성 폐 절삭유의 오염 지표로서 pH를 측정하였다. 측정결과 pH값은 W 1종, W 2종의 원 절삭유의 경우는 한국공업규격에 만족하는 10.2~10.4로 측정되었으며 폐 절삭유의 경우에는 7.76~7.82로 측정되었다. 또한 점도는 W 1종, W 2종의 원 절삭유의 경우는 1.4cP로 측정되었고 폐 절삭유는 2.1~2.2cP로 측정되었다.

일반적으로 수용성 절삭유의 점도 증가 요인으로는 절삭 공정 중에 발생하는 다량의 불순물에 의한 요인과 절삭유 자체의 분해 때문이다²⁾. 점도의 증가로 인하여 절삭유의 냉각효율이 저하되고 교반효과

도 떨어지며 반대로 점도저하가 일어나면 경질유분이 생성되어 절삭 얼룩과 절삭 변형의 증대의 원인이 된다³⁾.

수용성 절삭유의 분산상태를 광학현미경으로 측정하여 Fig. 2에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있는 것과 같이 원 절삭유의 경우에는 유화제에 의한 절삭제와 물과의 분산이 아직 형성되지 않아 유적의 크기가 크게 나타나고 있지만 수용성 폐 절삭유의 경우에는 유적의 분산과 함께 다량의 불순물이 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 절삭 가공 중 열에 의한 산화가 진행되었음을 확인해 주고 있으며 산가의 변화를 뒷받침 할 수 있는 결과로 판단된다.

3.2. 수용성 절삭유의 보관 조건에 따른 성상변화
원 절삭유와 폐 절삭유의 미생물 산화 정도를 확인하고, 원 절삭유와 폐 절삭유의 보관 조건에 따른 미생물 산화 속도를 확인하기 위해 CODcr 및 TOC

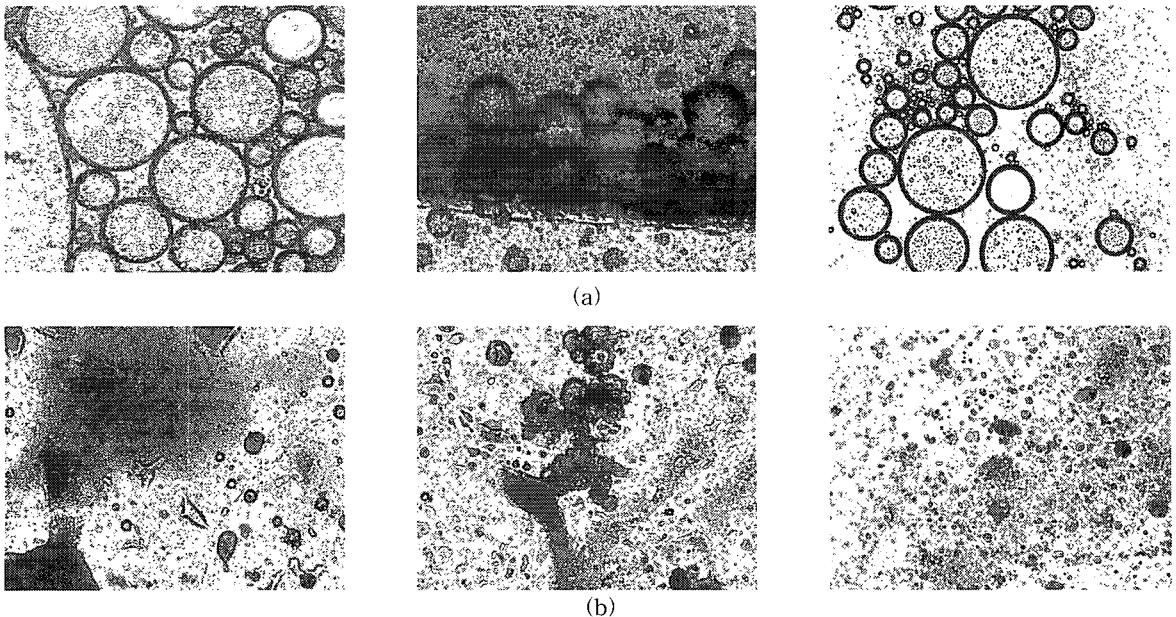


Fig. 2. Dispersion phenomena of water-soluble cutting oil; a) fresh, b) waste.

를 이용하여 수용성 절삭유의 보관 조건에 따른 성상 변화를 측정 한 결과를 아래 Table 3에 나타내었다.

COD 측정은 처음 시료 채취후의 원 절삭유와 폐 절삭유, 4℃에서 5일간 보관한 원 절삭유와 폐 절삭유, 그리고 상온에서 보관한 원 절삭유와 폐 절삭유로 분리하여 조건을 달리하여 도출한 결과로서 Table 3에서 볼 수 있는 것과 같이 원 절삭유의 COD는 보관 조건의 변화에 상관없이 거의 비슷한 결과를 나타내지만 폐 절삭유의 경우는 4℃에서 5일간 보관한 것과 처음 시료 채취 후 분석한 결과는 비슷하지만 상온에서 보관하였을 경우 COD가 10000 ppm정도가 차이가 나는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 절삭유의 사용전과 사용후의 분자구조가 상이한 결과로 사용후의 절삭유의 분자 chain이 절삭가공 공정에서 발생하는 열에 의해 절단되어 사용전의 분자 구조보다 짧은 분자 구조를 가지게 되며, 이러한 분자

구조를 가진 수용성 절삭유는 미생물에 의한 분해가 활발하다는 사실이 COD 증가로부터 확인된다.

이상과 같은 결과로서 현재 현장에서 상온상태로 보관하는 수용성 절삭유를 냉장보관을 하는 것이 미생물에 의한 산화를 막을 수 있을 것으로 판단된다.

TOC분석 결과는 COD측정 결과와 비교하여 더 작은 값을 나타내고 있으며, 미생물이 성장하는데 도움이 되는 유기탄소(Organic Carbon)의 량이 보관일수가 늘어날수록 줄어들고 있음을 확인할 수 있다.

3.3. 사용기간에 따른 수용성 절삭유의 물성 변화
W2종 수용성 절삭유를 사용하여 사용기간에 따른 수용성 절삭유의 물성 변화 측정결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 CODcr과 TOC의 경우는 사용기간에 따라 그 값들이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 절삭가공 공정으로 인한 절삭유제의 사용이 늘어날수록

Table 3. COD and TOC of water-soluble cutting oil with storage conditions

Sample	Storage conditions		COD(ppm)	TOC(ppm)
	Temp.(℃)	Time(days)		
Fresh water-soluble cutting oil	25	0	151,000	74,556
	4	5	148,500	73,742
	25	5	143,550	73,483
Waste water-soluble cutting oil	25	0	44,750	10,569
	4	5	44,550	9,145
	25	5	34,650	8,095

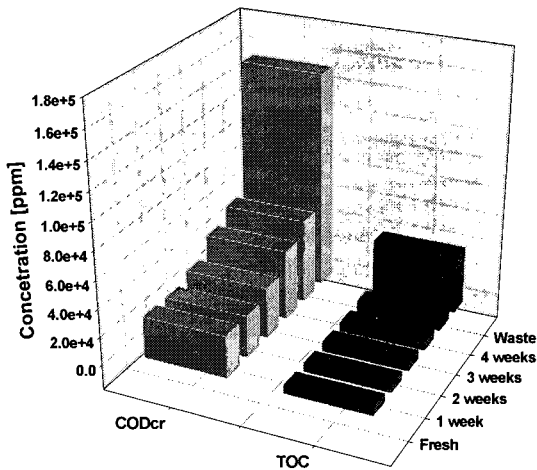


Fig. 3. CODcr and TOC of water-soluble cutting oil with using time; Fresh: before using, Waste: after using for 3 months.

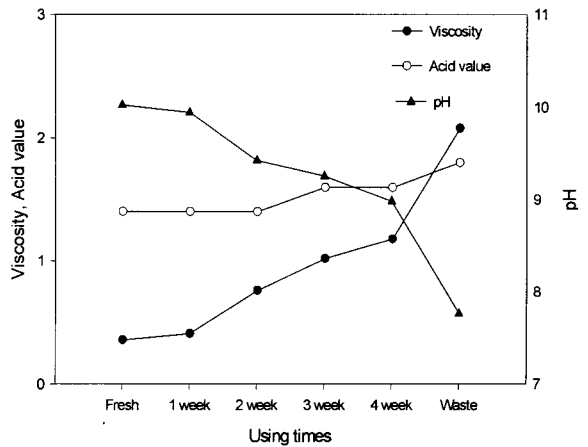


Fig. 4. Variations of acid value, viscosity and pH of water-soluble cutting oil with using time; Fresh: before using, Waste: after using for 3 months.

불순물 유입량이 증가하고 미생물의 증식에 의한 결과로 판단되며 불순물의 제거와 미생물의 제어에 필요한 장치로서 본 연구에서는 오존발생기를 이용한 처리를 수행하였다. Fig. 4에서 볼 수 있는 것과 같이 사용기간이 늘어남에 따라 산가(acid value)와 점도(viscosity)는 상승하고 있으며, 반면 pH는 감소하고 있음을 확인할 수 있다.

산가의 상승은 가공 공정중에 발생하는 열에 의해 수용성 절삭유가 산화된 결과이며 이는 pH를 저하시켜 제조회사들이 밝힌 저장 안전성을 감소시키는 요인으로 작용하고 있다. 이는 폐 식용유의 분석결과와 같이 일부는 가수분해되어 유리 지방산이 증가하고 있음을 알 수 있으며, 일부는 사용빈도에 따라 분자량의 증가현상을 보이고 있어 점도상승의 요인으로 작용하고 있다¹⁷⁾.

3.4. 수용성 폐 절삭유의 Ozone 처리 효과

3.4.1. 살균효과

수용성 폐 절삭유에 *E. Coli*, *E. Coli* 0157, *Salmonella Typhimurium*, *Vibrio Parahaemolyticus*를 접종시키고 Ozone접촉시간을 변화시켜 살균효과를 검토하였다. (Fig. 5)에서 볼 수 있는 바와 같이 4종의 균주 모두 접촉시간 10분에서 현저한 살균효과를 보이고 있으며 30분의 접촉시간 에서 99.99%의 사멸효과를 보이고 있어 폐 수용성 절삭유의 살균은 Ozone 접촉시간이 30분이면 충분할 것으로 판단된다.

3.4.2. 수용성 절삭유에 사용된 유화제의 오존 접촉에 따른 농도 변화(2.5-3.5 g O₃/hr)

수용성 절삭유에 사용된 유화제의 오존 접촉에 따른 농도 변화의 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 오존의 접촉시간이 늘어갈수록 유화제의 농도는 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 유화제는 일종의 계면활성제로서 유화제의 농도 저하는 유제와 물과의 혼합을 저하시켜 분산효과를 감소시킬 것이기 때문에 절삭유로서의 기능을 저감시키는 원인이 될 것이다^{13,15,16)}. 따라서 오존을 이용한 처리시에 이러한 유화제 농도의 저하는 재생처리 시스템에서 오존의 농도 조절 및 유화제의 추가 첨가의 필요성을 암시하는 중요한 결과로 판단된다.

3.4.3. Ozone 접촉에 의한 수용성 폐 절삭유의 TOC 변화

오존 발생기를 이용하여 수용성 폐 절삭유의 접촉시간에 따른 TOC의 변화를 조사하였다. 수용성 폐 절삭유는 사용 3개월 후의 완전 폐 절삭유(D사 W 1종)를 선택하였으며, 분석결과는 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 볼 수 있는 것과 같이 오존의 접촉

Table 4. TOC and colour changes of waste water-soluble cutting oil with contact time of ozone

Ozone contact time(min)	TOC (ppm)	Color changes
0	25,132	slightly yellow in white
1	26,235	decrease of yellow color
2	26,414	decrease of yellow color
5	27,503	decrease of yellow color
10	28,265	decrease of yellow color
30	28,885	decrease of yellow color

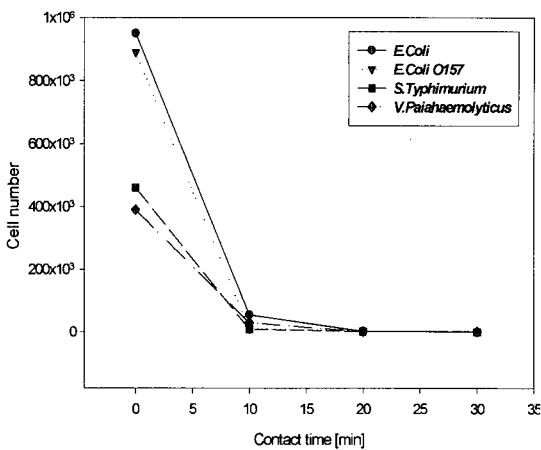


Fig 5. Disinfection effect of microorganism in the water-soluble cutting oil with contact time of ozone.

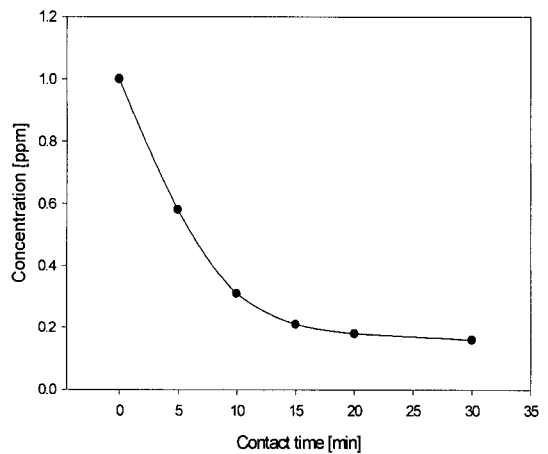


Fig. 6. Variation of surfactant concentration with contact time of ozone.

시간에 따라 TOC는 증가하고 있는 것을 확인 할 수 있다. 이는 오존의 강한 산화력으로 인해 절삭유 내의 분자 Chain이 끊어짐으로써 유기 탄소량으로서 측정되는 부분이 증가하고 있는 것으로 확인 할 수 있다¹⁶⁾.

따라서 유화제 농도의 감소와 TOC 증가의 결과로부터, 강한 산화력은 절삭유가 기본으로 지니고 있어야 할 성상을 변화시켜 절삭성능의 저하가 우려된다. 오존을 이용한 재생은 탈색 및 살균, 악취 제거 부분에서는 우수한 성능을 나타내지만 절삭유의 성능을 저하시키는 것으로 나타나 산화력이 다소 약한 산화기술의 선택이 필요할 것으로 판단된다.

3.5. UV 램프를 이용한 폐 수용성 절삭유의 처리 효과

Ozone 보다 상대적으로 산화력이 약한 UV를 이용하여 폐 수용성 절삭유의 살균효과, TOC변화 및 성상변화를 조사하였다. 폐 절삭유는 3개월 이상 사용된 것을 사용하였고, 3M사의 페트리 Film을 사용하여 살균효과를 Colony counter에 의해 생균수를 측정하였고, 그 결과와 TOC, pH 및 색상 변화를 Table 5에 나타내었다.

Fig. 7은 수용성 폐 절삭유의 UV접촉시간에 따른 살균과정을 실제 사진으로 나타낸 것이다.

Table 5에서 볼 수 있는 것과 같이 미생물 배지를 이용한 UV접촉 시간에 따른 생균수의 측정결과 약 10분의 UV 접촉만으로도 50%이상의 미생물을 제거 할 수 있는 것으로 나타났으며, 30분 접촉시 약 95%이상의 제거율을 보였으며 60분 접촉시 99.99%의 사멸 효과를 확인할 수 있었다.

또한 Table 5에서 보는 바와 같이 TOC의 증가는 Ozone에 비해 12~13% 정도 감소하고 있어 절삭유의 분자 Chain의 절단으로 인한 절삭효과의 감소를 줄일 수 있을 것으로 판단되며 pH의 변화폭도 작기 때문에 작업 안정성도 증가할 것으로 판단할 수 있다.

대장균군에 대한 분석결과 Fig. 7에서 보는 바와

같이 60분간의 UV 접촉으로 폐 수용성 절삭유 내에는 대장균의 존재가 전무한 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 Ozone 접촉에 비해 UV 접촉은 2배정도 접촉시간이 필요한 것으로 확인되었다.

3.6. 활성탄을 이용한 수용성 폐 절삭유의 처리

폐 수용성 절삭유에 활성탄을 0.1~5.0 g으로 투입하여 TOC 변화를 조사한 결과를 Table 6에 나타내었다. 여기서 보면 활성탄 양이 증가할수록 TOC는 현저히 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 활성탄 외부의 미세 기공으로 분자 chain이 짧은 것부터 흡착될 것이기 때문에¹⁴⁾ 폐 수용성 절삭유의 재생가공 공정 개발의 중요한 결과로 활용 할 수 있다. 즉, 절삭유의 열화 및 산화과정으로 인해 짧아진 절삭유의 분자 chain의 절삭유를 제거함으로써 재생 가능성을 타진할 수 있을 것으로 판단되며 나아가서는 분자량별 분별 방법과 같은 추가 연구가 수행되어 이들 결과를 뒷받침해야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

폐 수용성 절삭유의 처리를 위해 기본 물성 변화 및 TOC, COD의 변화 그리고 Ozone, UV에 의한 살균효과 및 활성탄에 의한 TOC변화를 고찰하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 사용한 폐 수용성 절삭유의 CODcr 및 TOC는 현저히 증가하고 있어 절삭가공 중에 일어난 열화 및 산화작용으로 인해 절삭유 분자 chain의 분해가 활발하게 일어나고 있음을 확인할 수 있었으며 분산 상태를 확인한 현미경 사진에서도 폐 절삭유의 경우 유적의 파괴와 불순물 유입을 관찰할 수 있었다.
- 2) 점도와 산가 그리고 pH 변화에서처럼 산가의 증가는 산화가 진행된 증거를 제시하며 점도의 증가 역시 절단된 짧은 분자 chain이나, 불순물 유입에 기인하고 있으며, pH의 감소가 산가의 증가를 뒷받침 하는 결과를 보여주고 있다.

Table 5. Results of colony forming unit(CFU) of microorganism, TOC, pH and colour changes of waste water-soluble cutting oil with contact time of UV

UV contact time(min)	Colony counter(CFU/ml)	Cumulative disinfection rate(%)	TOC(ppm)	pH	Color change
0	1,710,000	-	25,122	8.24	Slightly yellow in white
10	646,000	62.2	24,997	8.10	Non-detectable
20	342,000	80.0	24,852	8.11	Non-detectable
30	57,000	96.7	25,005	8.22	Non-detectable
60	0	≒ 100	24,676	8.05	Non-detectable

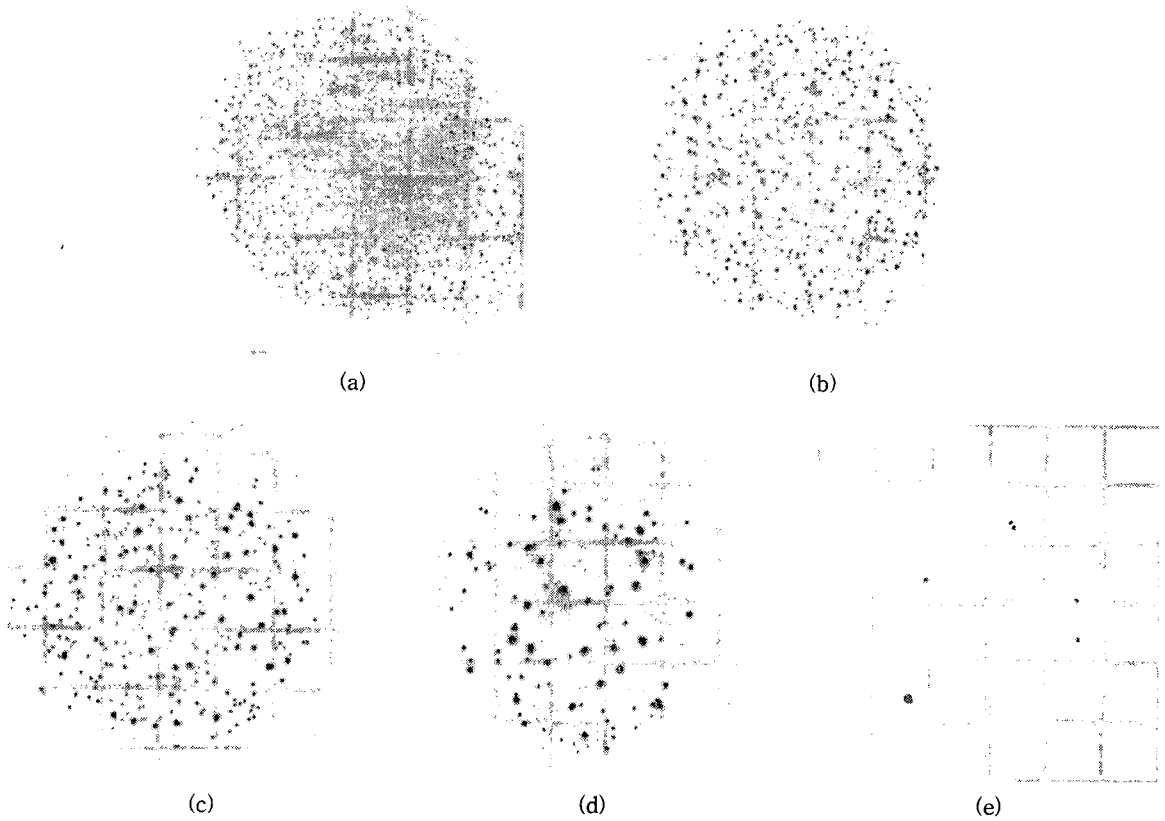


Fig. 7. Photograph of colony counter with regard to contact time of UV.
 a) 0 min., b) 10 min., c) 20 min., d) 30 min., e) 60 min.

Table 6. TOC changes of waste water-soluble cutting oil with regard to the amount of activated carbon

Activated carbon(g)	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
TOC (ppm)	25,417	25,130	23,860	21,924	20,571	19,433	15,946

- 3) 폐 수용성 절삭유의 부패를 방지하기 위해 Ozone 및 UV를 이용하여 살균효과와 TOC변화를 고찰해 본 결과 Ozone은 UV에 비해 산화력이 뛰어나 살균효과는 우수하지만 TOC가 급속히 증가하고 있어 분자 chain 의 절단이 현저한 것으로 나타났다. 따라서, 접촉시간을 연장하더라도 UV에 의한 살균이 효과적인 것으로 판단되었다.
- 4) 폐 수용성 절삭유내에 존재하는 짧은 chain의 절삭유는 절삭효과를 감소시키는 요인이기 때문에 이들의 제거를 위해 활성탄을 사용하여 TOC변화를 조사한 결과 약 40%의 TOC 감소효과를 보이고 있다. 따라서 폐 수용성 절삭유의 재생 공정의 개발에 앞서 이들 산화절삭유의 제거가 우선적임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 환경기술·산업개발연구센터(RRC)의 지원(과제 번호: 01-10-10-99-B-1)에 의해 연구된 결과이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) Bataller, H., C. Dicharry, J. Lachaise and A. Graciaa, 2000, Formation of Model Cutting-Oil Water Emulsions using Paraffinic Oil and Ionic/Nonionic Surfactant Mixture, J. Dispersion, Sci. & Tech., 21(5), 111-118.
- 2) Nerin C., C. Domeno, R. Moliner, M. J. Lazaro, I. Suelves and J. Valderrama, 2000, Behavior of Different Industrial Waste Oils in a Pyrolysis

- Process: Metal Distribution and Valuable Products, *J. Analy & Appl. pyrolysis*, 55(2), 15-27.
- 3) Fox V., A. Jones, N. M. Renevier and D. G. Teer, 2000, Hard Lubricating Coatings for Cutting and Forming Tools and Mechanical Components, *Surf. & Coat. Tech.*, 125(3), 152-159.
 - 4) Da Silva, M. B. and J. Wall bank, 1999, Surface finish and Lubrication at Low Cutting Speeds, *Mat. Sci. & Tech*, 15(2), 45-51.
 - 5) Gawronski, R. and B. Wrzesinska, 2000, Kinetics of Solvent Extraction in Hollow-Fiber contactors, *Journal of Membrane Sci.*, 168(1-2), 331-338.
 - 6) Urtiaga, A. M., G. Ruiz and I. Ortiz, 2000, Kinetic Analysis of the Vacuum Membrane Distillation of Chloroform from Aqueous Solutions, *Journal of Membrane Sci.*, 165(1), 119-126.
 - 7) Xia, B., S. Majumdar and K. K. Sirkar, 1999, Regenerative Oil Scrubbing of Volatile Organic Compounds from a Gas Stream in Hollow Fiber Membrane Devices, *Industrial & Eng. Chem. Research*, 38(9), 19-28.
 - 8) Breembroek, G. R. M., A. Vanstraelen, G. J. Witamp and G. M. Vanrosmalen, 1998, Extraction of Cadmium and Copper using Hollow Fiber Supported Liquid Membranes, *J. of Membrane Sci.*, 146(2), 92-99.
 - 9) Daiminger, U., W. Nitsch, P. Plucinski and S. Hoffmann, 1995, Novel Techniques for Oil Water Separation, *J. of Membrane Sci.*, 99(2), 181-189.
 - 10) Yen, H. M. and C. M. Huang, 1995, Solvent Extraction in Multipass Parallel-Flow Mass Exchangers of Microporous Hollow-Fiber Modules, *J. of Membrane Sci.*, 103(1-2), 31-38.
 - 11) 이창훈, 1999, UV/TiO₂ 시스템을 이용한 수용성 질석유의 분해 독성에 대한 연구, 고려대학교 대학원 석사학위논문, 3-55pp.
 - 12) 정광진, 1988, 미생물에 의한 수용성 질석유의 열화에 관한 연구, 성균관대학교 대학원 석사학위 논문, 5-82pp.
 - 13) Okazaki, S., 1988, Influence of Ozone Formation in an Ozonizer, *Proc. Japanese Sym. Plasma Chem.*, 1, 339-344.
 - 14) Yu, M. J., S. K. Ahn, Y. R. Kim and S. H. Lee, 1995, Pre-Oxidation Efficiency of BAC Treatment for VOC Removal, *Proceeding of WEFTEC*, 2, 181-188.
 - 15) Koji, O., W. Noboru and K. Masaki, 2000, Characteristics of Ozone Generation by Both Electrodes Cooling Ozone Generator, *Fund. and Mat. Soc.*, 120A(6), 221-228.
 - 16) Liu, L. M., J. F. Guo, J. Li and L. X. Sheng, 2000, The Effect of Wire Heating and Configuration on Ozone Emission in a Negative ion Generator *J. of Electrostatics*, 48(2), 71-77.
 - 17) 신춘환, 김희숙, 허근태, 1996, 폐 식용유로부터 제조된 재생 비누의 생분해속도, *한국환경과학회지*, 5(1), 83-91.