Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 4, August, 2005, pp. 487-494

한외여과막시스템을 이용한 금속가공폐수의 실험실적 처리 및 현장 적용 연구

배재흠† · 황인국 · 전성덕*

수원대학교 화공생명공학과
445-743 경기도 화성시 봉담읍 외우리 산2-2
*세퍼레이션디자인테크(주)
151-742 서울시 관악구 신림동 산56-1,
서울대학교 화학공정신기술연구소 312호
(2005년 3월 21일 접수, 2005년 5월 13일 채택)

A Study on Laboratory Treatment of Metalworking Wastewater Using Ultrafiltration Membrane System and Its Field Application

Jae Heum Bae†, In-Gook Hwang and Sung Duk Jeon*

Department of Chemical Engineering, The University of Suwon, San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-743, Korea
**Separation Design Tech Co., Ltd., #312, Institute of Chemical Process, Seoul National University, San 56-1, Shilim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea*
(Received 21 March 2005; accepted 13 May 2005)

요 약

자동차, 기계금속, 전자 등 여러 산업에서는 부품 가공 중의 세정 과정에서 금속가공유와 각종 세정첨가물이 함유된 많은 폐수를 발생시킨다. 본 연구에서는 수용성 또는 비수용성 금속가공유로 오염된 수계 및 준수계 세정폐수를 한외여과막시스템을 이용하여 처리하고자 하였다. 이 실험에서 막을 친수성인 polyacrylonitrile(PAN)을 사용하고 막의 크기 및 오염물의 농도 변화에 따른 한외여과막 투과수량과 유수분리 성능(COD제거율)을 측정하여 한외여과법 처리의 적정성 여부를 조사 분석하였다. 그 결과 수계 또는 준수계세정제와 수용성 가공유로 오염된 가공폐수의 경우 한외여과막의 크기가 10 kDa에서 100 kDa로 증가함에 따라 COD 제거율은 90 wt%-95 wt%로 거의 일정하지만 투과플럭스는 4배 이상 증가하였다. 그리고 금속가공폐수의 오염물 농도가 3 wt%에서 10 wt%로 증가할수록 한외여과막의 COD 제거율은 증가하지만 투과플럭스는 감소하였다. 그러나 수계 또는 준수계세정제와 비수용성 오일로 오염된 가공폐수의 경우 오염물의 농도가 증가할수록 COD 제거율은 거의 일정하지만 투과플럭스는 급격히 감소함을 보여 주었다. 이러한 현상은 한외여과막 재질이 친수성인 PAN이기 때문에 비수용성 오일이 막을 통과하지 못하고 막의 기공을 막기 때문인 것으로 추론된다. 따라서, 수용성 오일이 함유된 세정액은 막재질이 PAN이고 세공크기가 100 kDa인 한외여과법 처리가 적정한 것으로 판단되었다. 이러한 기초실험 결과를 활용하여 PAN 재질의 막(MWCO=100 kDa)을 사용한 한외여과 pilot 시스템을 설치 운전하여 수용성 인발유로 오염된 알칼리 세정 폐액을 처리하고 알칼리세정제와 인발유를 재활용하고자 하였다. 현장 실험 결과 한외여과 공정은 수계세정제와 수용성오일을 효과적으로 분리하여 재활용할 수 있었고 기존 공정에 비하여 세정제 사용수명을 12배 이상 증가시킬 수 있었다.

Abstract – Nowadays a large amount of wastewater containing metal working fluids and cleaning agents is generated during the cleaning process of parts working in various industries of automobile, machine and metal, and electronics etc. In this study, aqueous or semi-aqueous cleaning wastewater contaminated with soluble or nonsoluble oils was treated using ultrafiltration system. And the membrane permeability flux and performance of oil-water separation (or COD removal efficiency) of the ultrafiltration system employing PAN as its membrane material were measured at various operating conditions with change of membrane pore sizes and soil concentrations of wastewater and examined their suitability for wastewater treatment contaminated with soluble or insoluble oil. As a result, in case of wastewater contaminated with soluble oil and aqueous or semi-aqueous cleaning agent, the membrane permeability increased rapidly even though COD removal efficiency was almost constant as 90 or 95% as the membrane pore size increased from 10 kDa to 100 kDa. However, in case of the wastewater contaminated with nonsoluble oil and aqueous or semi-aqueous cleaning agent, as the membrane pore size increased from 10 kDa to 100 kDa and the soil concentration of wastewater increased, the membrane permeability was reduced rapidly while COD removal efficiency was almost constant. These phenomena explain that since

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhbae@suwon.ac.kr

the membrane material is hydrophilic PAN material, it blocks nonsoluble oil and reduces membrane permeability. Thus, it can be concluded that the aqueous or semi-aqueous cleaning solution contaminated with soluble oil can be treated by ultrafiltration system with the membrane of PAN material and its pore size of 100 kDa. Based on these basic experimental results, a pilot plant facility of ultrafiltration system with PAN material and 100 kDa pore size was designed, installed and operated in order to treat and recycle alkaline cleaning solution contaminated with deep drawing oil. As a result of its field application, the ultrafiltration system was able to separate aqueous cleaning solution and soluble oil effectively, and recycle them. Further more, it can increase life span of aqueous cleaning solution 12 times compared with the previous process.

Key words: Aqueous Cleaning Solution, Semi-aqueous, Soluble Oil, Insoluble Oil, Ultrafiltration, Oil Separation, Membrane Permeability, COD Removal

1. 서 론

기계, 철강, 자동차 등의 금속가공 산업에서는 가공작업을 수행하면서 재료의 변형을 초래하지 않고 작업을 원활히 하기 위하여 금속 가공유를 사용한다. 금속 가공유는 윤활작용을 목적으로 하는 비수용성 금속 가공유와 냉각작용을 주목적으로 하는 수용성 금속 가공유로 분류된다. 비수용성 금속 가공유의 기유(base oil)에는 긴 사슬(straight chain)의 파라핀계 탄화수소계통과 고리형(ring structure)의 나프텐계 탄화수소계통이 있으며 여러 첨가제의 용해성이 우수한 나프텐계 오일이 비수용성 금속 가공유의 기유로 주로 사용되고 있다. 수용성 금속 가공유는 광유 및 지방유와 같은 기유와 계면활성제의 함유량에 따라 에멀젼유(emulsion oil), 반합성유(semi-synthetic oil), 합성유(synthetic oil)로 구분된다[1].

가공작업이 끝난 후 금속 가공유가 부품표면에 남아있을 경우 도금, 도장과 같은 후속작업에서 불량을 초래할 수 있다. 따라서 제품의 품질을 향상시키기 위하여 금속가공 공정에서 사용한 금속 가공유를 제거하는 세정공정을 도입 적용시키고 있다.

오존층 파괴의 환경문제가 대두되기 이전에는 이러한 세정공정의 세정제로 1,1,1-TCE(1,1,1-trichloroethane)가 주로 사용되었다. 그러나 1985년 비엔나 협약과 1987년 몬트리올 의정서에서 1,1,1-TCE가 오존층 파괴물질로 지정되면서 선진국에서는 1996년부터 사용이 금지되었고 우리 나라와 같은 개발도상국은 현재 단계적인 사용량의 감소조치를 받고 있으며 2010년부터는 사용이 전면 금지될 예정에 있다[2]. 따라서 1,1,1-TCE의 대체세정제로 수계, 준수계, 대체염소계, 탄화수소계, 알코올계, 불소계 등의 세정제들이 개발 및 연구되어지고 있다. 환경 및 인체에 대한 유해성, 작업 안정성, 세정력 등을 감안할 때 이들 세정제 중에서 수계 및 준수계 세정제가 가장 유망한 대체 세정제로 평가되고 있다[3, 4].

수계 및 준수계 세정공정은 세정, 헹굼, 건조 단계로 이루어진다. 세정단계에서는 세정제를 이용하여 피세정물의 오염을 직접 세척하는 공정으로 일정 세정시간이 지나면 오염된 세정제를 막 분리, 여과, 정치 분리 등을 이용하여 오염물을 제거하여 세정제를 재사용 하든가 일정 농도이상으로 오염된 경우 세정제를 폐기시키고 새 세정제를 투입하여 사용한다. 헹굼 단계에서는 피세정물에 잔류한 세정액이나 오염물을 물로 세척하는 공정으로서 피세정물의 청정도에 따라 폐수의 수질(초순수, 순수, 수돗물)을 결정한다. 건조단계에서는 헹굼이 끝난 피세정물을 열풍건조, 감압건조, air knife 건조 등의 방법으로 건조한다. 이때, 수계세정의 세정 및 헹굼 과정과 준수계세정에서의 헹굼 과정에서 오염된 폐수는 정치분리(gravity separation), 활성탄공정(activated-carbon processing), 이온교환법(ion exchange process), 한외여과법(ultrafiltration), 역삼투압법(reverse osmosis) 등을 이용한 유수분리장치에 의해 공업용수로 재활용될 수 있다. 그리고 이러한 유수분리장치의 효율을 높이기 위하여 부유입자를 제거하는 여과법, 부유 유기오염물을 접착 제거하는 스키밍법(skimming) 및 베르누이 원리와 오염물의 비중차를 이용하는 박막액회수법 등의 전처리장치가 이용되고 있다[1].

본 연구에서는 수계 및 준수계 세정시스템의 세정, 헹굼 공정에서 발생하는 수용성/비수용성 금속 가공유와 세정제로 오염된 폐수를 처리 및 재활용하기 위하여 한외여과법 기초 연구를 수행하였다. 여기서, 한외여과막의 분획분자량, 운전압력과 시료 폐수의 오염 농도 변화에 따른 처리수의 투과플럭스, 유수분리율(COD 제거율) 등을 측정하였으며 오염된 한외여과막을 재활용하기 위하여 막의 화학 세정에 따른 투과수 회복율에 관한 실험도 수행하였다. 그리고 이러한 한외여과의 실험실적인 연구결과를 활용하여 H 공장의 세정제와 가공유를 함유하는 오염수를 처리하고 재활용하기 위하여 적용시켜보았다.

2. 실 험

2-1. 실험재료

본 실험에서는 준수계 세정제((주)네오팜; N-58) 그리고 비수용성 금속 가공유((주)한국하우톤; Cutmax 226)와 수용성 금속 가공유

Table 1. Physical properties of cleaning agents used in this work

Classification	Neopharm NEOZOL-150S	Neopharm NEOZOL-750H
	Aqueous cleaning agent	Semi-aqueous cleaning agent
Major components	Anionic surfactant, alcohol, builders, water etc.	Oils, primary alcohol ethoxylate, BDG water etc.
Viscosity (25 °C)	2.35 cP	7.50 cP
Water content	77%	8%
Specific gravity (25 °C)	1.04	0.84
Surface tension (25 °C)	31	28
Flash point (°C)	None	None
pH (20)	12	6.7

Table 2. Specifications of metalworking cutting oils

Classification	Houghton Hocut SSK-H	Houghton Cutmax 226
	Emulsion-type cutting oil	Non-aqueous cutting oil
Major components	Base oil, chloroparaffin, fatty acid, etc.	Base oil, chloroparaffin, fatty acid, alkanolamine, esters of fatty acid, sodium alkylsulfonate
Viscosity (25 °C)	20 cP	25 cP
Specific gravity (15 °C)	0.94	0.93
pH (20 °C)	9.0 (10% dilution)	4.7
Appearance	Light yellow (milky white in dilution; opaque)	Dark brown

Table 3. The Specifications of UF membrane module used in this study

Item	Unit	PN01	PN03	PN10
Molcular weight cut off	MWCO (Dalton)	10,000	30,000	100,000
Length of membrane	mm	320	320	320
Diameter of membrane ID/OD	mm	0.8/1.5	0.8/1.5	0.8/1.5
Number of membrane	EA	100	100	100
Area of membrane	m^2	0.05	0.05	0.05

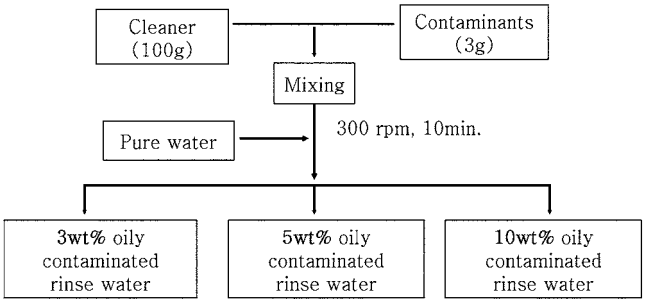

Fig. 1. Schematic diagram for preparation of oily contaminated rinse water.

(Hocut SSK-H; (주)한국하우톤)를 입수하여 사용하였다. 이들에 대한 사양은 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 한외여과막((주)케미코아)으로는 재질이 PAN(polyacrylonitrile)이고 막 단면적이 0.098 m^2, 분획분자량(molecularweight cut-off, MWCO)은 10 kDa, 30 kDa, 100 kDa인 세 종류의 막을 사용하였다. 본 실험에 사용한 모듈의 성능과 재원은 Table 3과 같다. 오일 함유 오염 폐수는 Fig. 1과 같이 세정제에 금속 가공유를 3 wt% 첨가하여 혼합한 후 이 세정제 및 금속가공유 혼합액을 3 wt%, 5 wt%, 10 wt%가 되도록 초순수로 희석하여 제조하였다.

2-2. 기초 및 현장적용 실험

2-2-1. 기초 한외여과막 실험

한외여과막에 의한 오염폐수 처리 기초실험은 분획분자량(10, 30, 100 kDa)과 오염물 농도(3 wt%, 5 wt%, 10 wt%)변화에 따른 유수분리 및 투과플럭스 변화를 고찰하는 실험을 8시간 동안 운전하여 수행하였다. 이때 운전압력은 예비실험을 통하여 최적의 투과플럭스가 될 수 있는 조건에서 운전하였고 본 실험에서는 1.5 kg_f/cm^2 또는 2.0 kg_f/cm^2 으로 운전하였다. 오염 폐수의 유수분리 정도는 한외여과막 투과 전후의 시료수 중의 COD 농도를 측정하여 평가하였다.

본 연구에서 이용한 한외여과법을 이용한 폐수 처리 및 재활용 기초 실험장치는 Fig. 2와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 오염된 폐수는 순환펌프에 의해서 저장조로부터 막에 공급된다. 오염된 폐수의 유입유량과 투과수의 유량은 유량계에 의해서 측정되었고 막 압력은 막 모듈 입구 쪽의 압력계에 의해서 측정되었다. 그리고 세정제와 금속 가공유로 오염된 폐수의 농도를 일정하게 유지하기 위해서 농축액 및 투과수를 계속 순환시켰다. 또한 저장조에 교반기를 설치하여 농축액과 투과수를 혼합하였다.

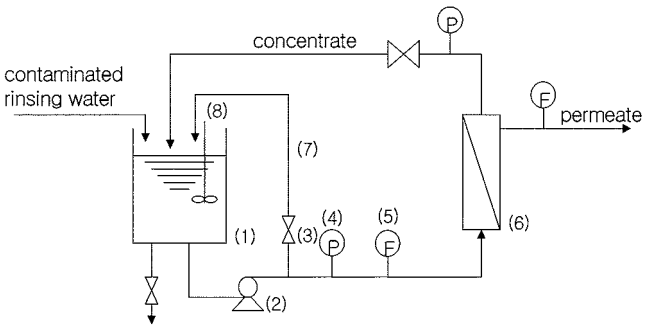

Fig. 2. Schematic flow diagram of basic ultrafiltration membrane system.

1. Feed tank
2. Feed pump
3. Valve
4. Pressure gage
5. Flowmeter
6. Membrane module
7. Pump bypass
8. Mixer

2-2-2. 현장 적용 실험

자동차 부품이나 가전부품업체는 대부분 세척조가 소용량으로 관형막을 사용하고 있으며 철강업체는 대용량으로 중공사형 막을 주로 사용하는 것으로 조사되었다. Fig. 3은 알루미늄 합금소재를 deep drawing(인발)하여 밥솥을 제조하고 있는 H 공장의 한외여과 시스템이 설치된 오일 함유 폐수 처리 및 재활용 공정도이다. 인발공정에서 사용하고 있는 오일은 수용성 가공유(Houghton Houghto Draw 7002)을 사용하고 있으며 인발공정이 끝난 후 밥솥에 내열성을 주기 위해 coating 처리하고 있다. Coating의 전처리 공정으로 알칼리 수계세정제로 표면에 묻어 있는 소성가공유를 세척하는 세정공정이 있다. 본 연구에서는 종전에 단순여과시스템을 설치하여 알칼리세정수를 일정기간 사용한 후 세정과정 중에 발생된 인발유로 오염된 세정액을 폐기처분 하던 것을 Fig. 3과 같은 한외여과막이 부착된 처리시스템을 도입하여 세정폐액을 에멀젼 오일과 알칼리 세정수로 분리하여 에멀젼 오일을 분리 농축시켜 재사용하고 알칼리세정수는 세정조로 재순환시켜 사용하고자 하였다. 이때 사용된 한외여과막으로는 고분자 PVDF 관형막(길이 3 m, KOCH Model HFP-276-FNO, MWCO=100 kDa, Material=PAN)을 사용하였고 운전압력은 1.8 kg_f/cm^2이고 오일 함유 폐수는 세정제 농도가 약 2 w%이고 수용성 인발유가 소량 함유가 되어 있다.

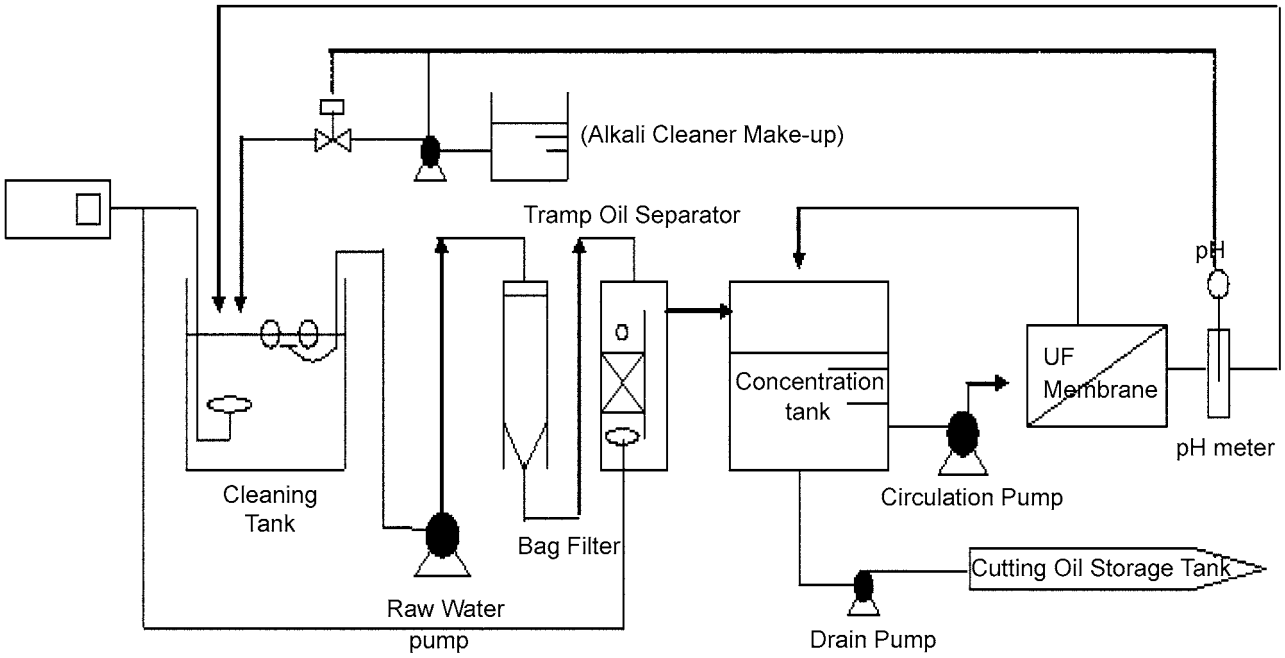

Fig. 3. Schematic flow diagram of recycling of alkaline solution and reuse of cutting oil in H motor company.

Table 4. Specification of chemical membrane cleaner(KOCH KLEEN KLD II)

Classification	Specification
MODEL	KOCH KLEEN KLD II
Original pH	12
Constituents	Alkali type surfactant solution
Operating temperature	below 50 °C
Operating pH	10-10.5

2-2-3. 한외여과막 세척

세척액 재이용 시스템, 에멀젼 오일 폐수처리 등에 사용되는 중공사형 한외여과막 모듈이 타유 등에 오염되었을 때 또는 막 투과수 유량이 슬러지 등의 오염원에 의해 감소되었을 경우 투과수 유량의 회복을 위해 화학세정제를 사용하여 막을 세척할 필요가 있다. 화학세정제로 실험실에서는 pH 11 정도인 묽은 가성소다(NaOH) 수용액과 증류수로 세척한 후 순수의 투과플럭스를 측정하여 한외여과막의 투과수 성능 복원 정도를 측정하였다.

현장에서는 KOCH사에서 공급한 한외여과(UF 멤브레인) 전용 세척제(KOCH KLEEN KLD II)를 사용하였다. 사용 방법은 멤브레인 세정조에 용수를 약 2/3 정도 채우고 세정조에 히터가 설치되어 있다면 용수의 수온 약 40 °C 정도로 가온시키고 용수의 pH를 약 10 정도로 올리기 위해 가성소다(NaOH)를 소량 희석하여 넣은 후 KLD II를 세정조 용수량의 약 0.5-1% 정도 넣는다. 이렇게 혼합된 KLD와 가성소다 용액을 멤브레인 시스템에 순환되도록 순환펌프를 작동시켜 멤브레인의 오염물을 세척한다. 멤브레인 세척시간은 일반적인 경우 약 1-2시간 세척한다. Table 4는 현장에서 사용한 막의 화학세정액인 KOCH KLEEN KLD II 세척액 특징을 나타내었다.

2-3. 시료수 분석[5-8]

COD 농도는 standard method의 Colorimeter법에 준하여 측정하였다. Colorimeter법은 COD meter(Aqualytic PC compact, Germany)를 사용하여 시료를 산화하여 발색시키고 여기에 적당한 파장(600 nm)의 빛을 주사하여 흡수되는 빛의 양인 흡광도를 측정하여 이를 COD로 환산하는 방법이다.

부유물질(Suspended Solid; SS)은 미리 정확한 무게를 알고 있는 여과지(pore size; 1 μm)를 여과기에 부착하여 일정량의 시료수를 여과시킨 다음 항량으로 건조하여 무게를 달아 여과 전·후 여과지의 무게차를 측정하여 부유물질의 양을 구하는 방법을 사용하였다.

타유(skimming oil)는 사용 중인 금속 가공유나 세정용액 중에 오일오염물로 표면에 부상되어 있거나 에멀젼된 오일의 양을 말하며 원심분리기를 사용하여 타유(skimming)를 분리한 후 상등액의 양을 측정함으로써 이루어졌다. 이 때 타유를 분리하기 위한 원심분리기(MF 80/Hanil, Korea)의 실험조건은 1,000 rpm으로 수행하였다. N-hexane 추출물 양은 시료수 중의 유기물질의 양으로 수질오염공정시험법으로 측정하였다.

Bacteria와 fungi수의 측정은 BIOSAN사에서 생산되는 SANI-CHECK BF를 이용하였다. 먼저 패들의 양쪽 면이 샘플에 다 담겨지도록 하여 2-3초 동안 담근 후, 패들을 25-35 °C 온도에 24-36시간 동안 SANI-CHECK BF에 수직으로 세워두고 배양하였다. 배양 후 bacteria면과 fungi면을 BIOSAN사에서 제공하는 SAI-CHECK의 Conversion 표와 대조하여 개략적인 bacteria와 fungi수를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 한외여과법 기초 실험 결과

3-1-1. 준수계 세정제와 수용성 금속 가공유로 오염된 가공 폐수의 처리

준수계 세정제와 수용성 금속 가공유로 오염된 폐수의 재활용 실험결과를 Fig. 4와 Fig. 5까지 나타내었다. 이 실험의 운전 압력은 1.5 kg_f/cm^2 과 2.0 kg_f/cm^2으로 운전 결과 2.0 kg_f/cm^2로 운전하는

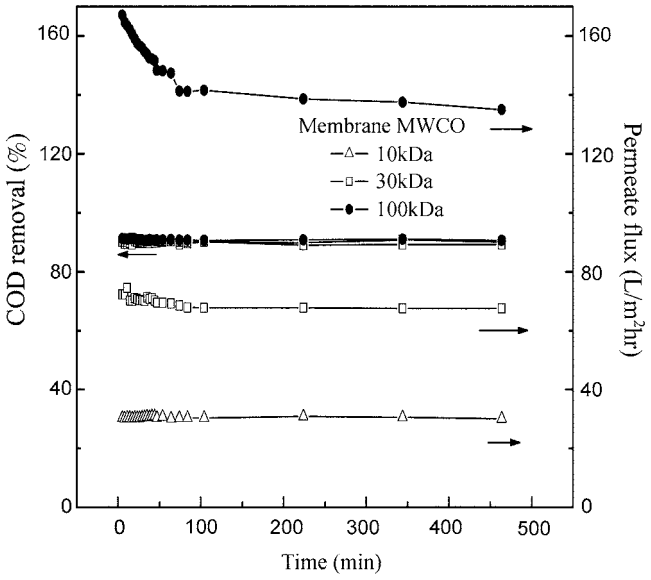

Fig. 4. COD removal and permeate flux of 3 wt%-contaminated rinsing water as a function of time at pressure of 2.0 kg_f/cm^2 (contaminants: NEOZOL-750H cleaner and soluble cutting oil).

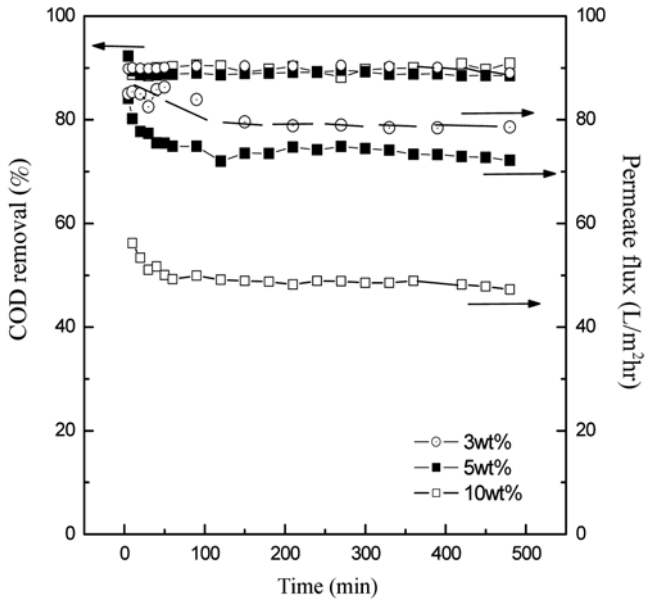

Fig. 5. COD removal and permeate flux of contaminated rinsing water with various concentration as a function of time at pressure of 2.0 kg_f/cm^2 (contaminants: NEOZOL-750H cleaner and soluble cutting oil; membrane pore size = 30 kDa).

경우가 1.5 kg_f/cm^2 보다 투과플럭스 30%이상 커서 본 실험조건에서는 2.0 kg_f/cm^2으로 운전하였다. Fig. 4는 한외여과막의 분획분자량 변화에 따른 투과플럭스와 COD 제거율을 나타낸 그림이다. 막의 분획분자량이 10 kDa인 경우 COD 제거율은 90%로 보였고 투과플럭스는 약 30 L/m^2hr으로 나타났다. 분획분자량이 30 kDa인 경우 투과플럭스는 2배 이상 증가한 70 L/m^2hr으로 나타났으며 분획분자량이 100 kDa인 경우 투과플럭스는 4배 이상 증가한 130 L/m^2hr 이상으로 나타났다. COD 제거율은 본 연구에서 사용한 모든 크기의 막에서 대략 90%를 보였다. 따라서 세정제와 수용성 금속 가공유로 오염된 폐수를 재활용하기 위한 한외여과 시스템에는 분획분자량이 100 kDa인 막이 훨씬 더 효과적인 것을 알 수 있었다. Fig. 5는 오염물의 농도에 따른 투과플럭스와 COD 제거율을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 폐수의 오염물 농도를 3 wt%에서 10 wt%로 증가시킨 경우 COD 제거율은 90%로 일정하지만 투과플럭스는 폐수의 오염농도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 이렇게 투과플럭스가 감소한 이유는 폐수의 농도가 증가할수록 준수계 세정제 및 수용성금속 가공유의 성분인 유분의 함량증가로 인한 막 표면의 오염정도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 운전 시간이 경과함에 따라 투과플럭스는 오염원이 비수용성 오일 오염에 비하여 비교적 일정한 수준을 유지하였다.

분리막에 의한 여과공정은 오염 폐수에 함유된 오일입자와 불순물에 의한 한외 여과막의 막오염이 발생하여 결과적으로 투과 플럭스의 감소와 한외 여과막 수명의 단축이라는 문제점을 동반하게 된다. 이러한 막오염을 제거하여 분리막의 투과플럭스를 복원시키고자 준수계세정제와 수용성 금속 가공유로 오염된 막을 화학세정 실시 결과 투과플럭스 회복율이 60% 정도를 보여 주었다.

3-1-2. 준수계 세정제와 비수용성 금속 가공유로 오염된 폐수의 처리

준수계 세정제와 비수용성 금속 가공유로 오염된 폐수의 재활용 실험결과를 Fig. 6과 Fig. 7에서 나타내었다. 이 실험의 운전 압력을 1.5 kg_f/cm^2 과 2.0 kg_f/cm^2으로 운전 결과 투과플럭스가 차이가 없어 본 실험조건에서는 1.5 kg_f/cm^2으로 운전하였다. Fig. 6은 한외여과막의 분획분자량 변화에 따른 COD 제거율을 나타낸 그림이다. 분획분자량이 10 kDa인 막의 경우 COD 제거율은 90%로 보였고 투과플럭스는 약 15 L/m^2hr으로 나타났다. 분획분자량이 30 kDa인 막의 경우 투과플럭스는 50 L/m^2hr으로 증가함을 나타났고 분획분자량이 100 kDa인 경우 투과플럭스는 75 L/m^2hr으로 증가함을 보였다. 여기서 COD 제거율은 모두 분획분자량이 10 kDa인 경우와 같이 90%를 보였지만 투과플럭스는 점차적으로 운전시간이 경과함에 따라 감소함을 보여주고 있다. Fig. 7은 오염물질의 농도가 투과플럭스와 COD 제거율에 미치는 영향을 나타낸 것으로 폐수의 오

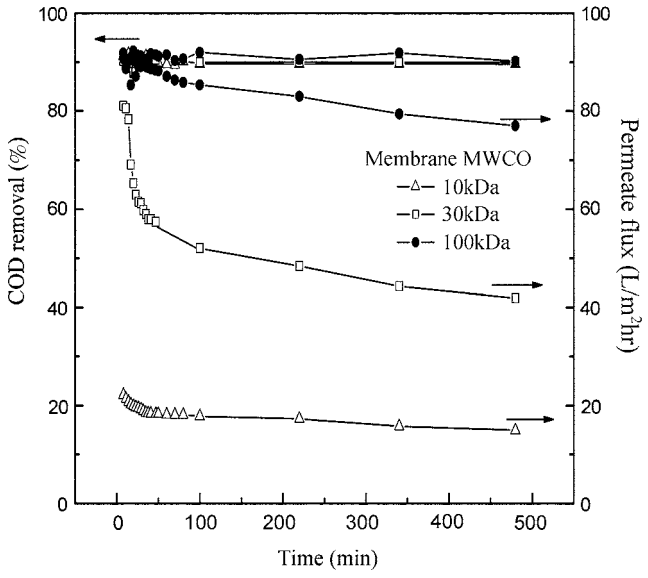

Fig. 6. COD removal and permeate flux of 3 wt%-contaminated rinsing water as a function of time at pressure of 1.5 kg_f/cm^2 (contaminants: NEOZOL-750H cleaner and insoluble cutting oil).

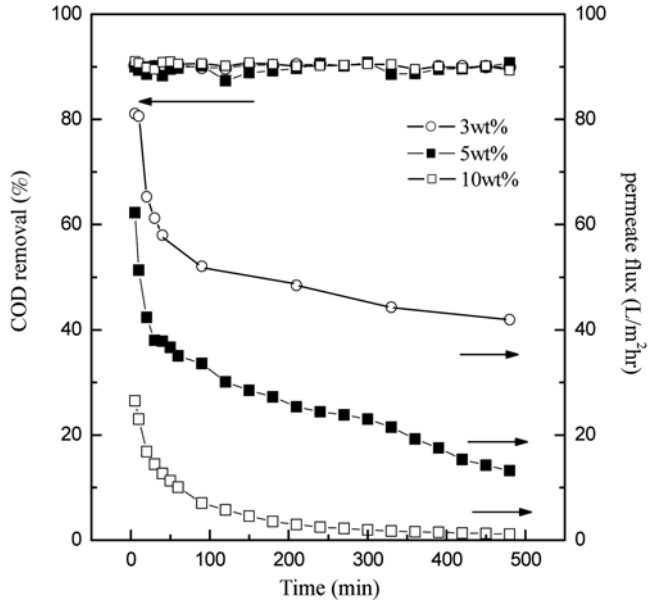

Fig. 7. COD removal and permeate flux of contaminated rinsing water with various concentrations as a function of time at pressure of 1.5 kg_f/cm^2 (contaminants: NEOZOL-750H cleaner and insoluble cutting oil; membrane pore size = 30 kDa).

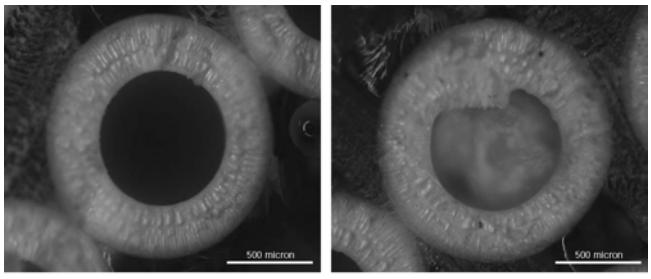

Fig. 8. Microscopic view of membrane surface by a polarimetric microscope (Nikon Model # ECLIPSE ME600).

염물 농도를 3 wt%에서 10 wt%로 증가시킨 경우 COD 제거율은 변화가 없지만 투과플럭스는 현저하게 감소하였다. 또한 운전 시간이 경과함에 따라 플럭스가 서서히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 투과플럭스가 감소한 이유는 폐수의 농도가 증가할수록 준수계 세정제 및 비수용 금속 가공유의 성분인 유분의 함량증가로 인한 막 표면의 오염정도가 심해져서 막의 세공을 차단하기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 8은 막이 오염되기 전과 오염된 후의 편광현미경으로 촬영한 막의 단면도를 보여주고 있다. 그림에서 보는 것처럼 막이 오염되기 전에는 막의 기공에 이물질이 전혀 없었으나 투과플럭스가 0에 가까이 된 후에 오염된 막의 기공에는 이물질이 가득히 채워진 것을 확인할 수 있었다.

준수계세정제와 비수용성 금속 가공유로 오염된 한외여과막의 화학세정 후의 막의 투과플럭스 회복율은 30% 이하로 매우 저조하였다. 이러한 이유는 비수용성 금속가공유의 경우 막 재질이 polyacylonitrile인 친수성이므로 비수용성오일과 같은 비수용성 물질들을 잘 통과하지 않고 분리막의 표면과 세공에 부착되어 화학세정을 해도 잘 제거되지 않고 막에 잔류하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 현재의 여과막 재질인 PAN을 사용한 한외여과막 시스템은 비수용성 금속 가공유로 오염된 행굼수의 처리가 어렵다는 것을 보여주고 있다.

3-1-3. 수계 세정제와 수용성 금속 가공유로 오염된 폐수의 처리

Fig. 9와 Fig 10에 수계 세정제와 수용성 금속 가공유로 오염된 폐수의 운전압력이 2.0 kg_f/cm^2의 경우 한외여과막 처리 실험결과를 나타내었다. Fig. 9는 한외여과막의 분획분자량에 따른 투과플럭스와 COD 제거율을 나타낸 그림이다. 분획분자량이 10 kDa인 막

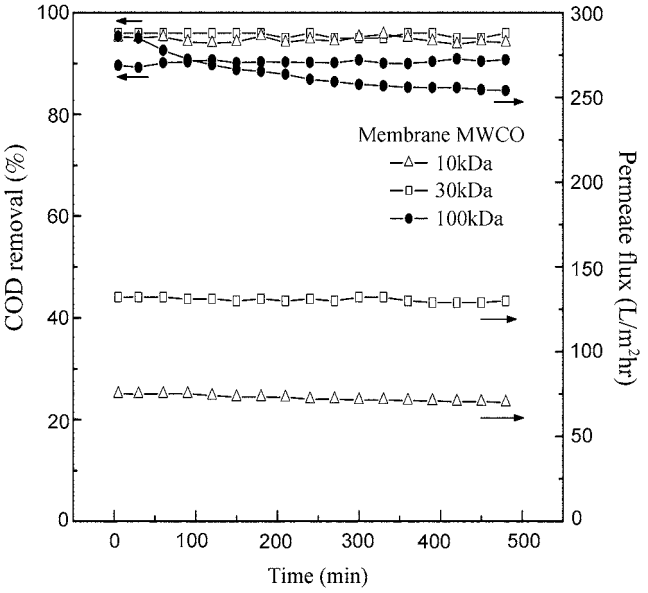

Fig. 9. COD removal and permeate flux of 3 wt%-contaminated rinsing water as a function of time at pressure of 2.0 kg_f/cm^2 (contaminants: NEOZOL-150S cleaner and soluble cutting oil).

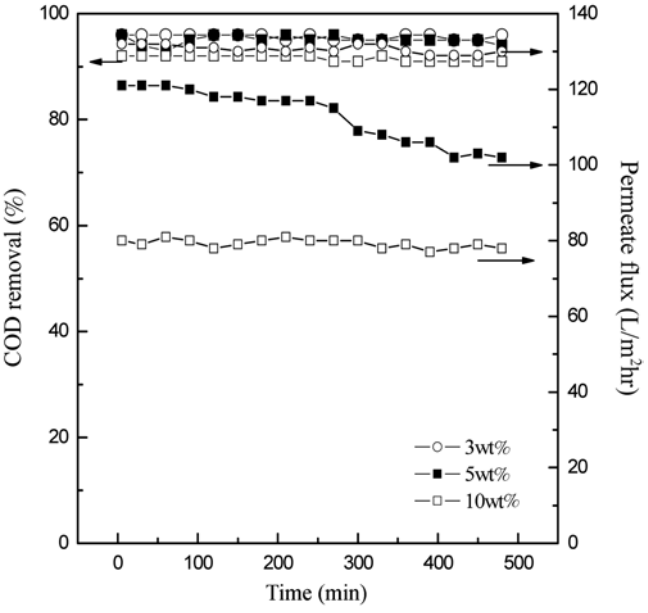

Fig. 10. COD removal and permeate flux of contaminated rinsing water with various concentrations as a function of time at pressure of 2.0 kg_f/cm^2 (contaminants: NEOZOL-150S cleaner and soluble cutting oil; membrane pore size = 30 kDa).

의 경우 COD 제거율은 95%이상을 나타내었고 투과플럭스는 약 75 L/m^{2}hr으로 나타났다. 분획분자량이 30 kDa인 막의 경우 투과플럭스는 2배 이상 증가한 130 L/m^{2}hr으로 나타났으며 분획분자량이 100 kDa인 경우 투과플럭스는 4배 이상 증가한 250 L/m^{2}hr 이상으로 나타났다. 이에 비하여 COD 제거율은 분획분자량이 10 kDa인 경우와 30 kDa이 95%를 보며 100 kDa인 경우는 COD제거율이 약간 떨어진 90% 정도를 보여 주고 있다. 이것은 막의 분획분자량이 커짐에 따라서 오염입자의 크기가 커서 통과하지 못하던 입자들이 통과할 수 있음을 나타낸다. 따라서, 수계세정제와 수용성 금속 가공유로 오염된 폐수를 한외여과 시스템으로 처리하기 위해서는 분획분자량이 100 kDa인 막이 30 kDa인 것이나 10 kDa인 막에 비하여 비록 COD 제거율이 조금 떨어지지만 투과플럭스가 10 kDa인 것보다 4배 이상 증가하는 것으로 보아 보다 오염 폐수 처리에 효과적인 것을 알 수 있었다. Fig. 10은 폐수의 오염물 농도를 증가시키면 COD 제거율은 변화가 없고 투과플럭스는 감소하는 것을 보여주지만 오염물의 농도가 일정하면 운전 시간이 경과함에 따라 투과플럭스는 비교적 일정한 수준을 유지하고 있다. 폐수의 오염 농도가 증가할수록 투과플럭스가 감소한 이유는 수계세정제 및 수용성 금속 가공유의 성분인 유분의 함량증가로 인한 막 표면의 오염정도가 점차적으로 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

오염된 한외여과막을 화학세정 후 회복 투과플럭스는 투과수 회복율이 80% 이상으로 매우 높았다. 이것은 수계세정제와 수용성 금속 가공유 함유 폐수는 PAN 재질의 한외여과막을 쉽게 오염시키지 않을 뿐더러 오염된 후에도 알칼리 화학세정으로 쉽게 투과수를 복원시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

3-1-4. 수계세정제와 비수용성 금속 가공유로 오염된 폐수의 처리

Fig. 11은 수계세정제와 비수용성 금속 가공유로 오염된 폐수의 운전압력이 2.0 kg$_f$/cm^{2}의 경우 한외여과막 처리 실험결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 수계세정제와 비수용성 금속 가공유로 오염된 폐수는 한외여과막의 크기와 관계없이 막이 오염되어 급격히 투과플럭스가 저하됨을 보여주고 있다. 따라서 수계세정제와 비수용성 금속 가공유로 오염된 폐수는 재질이 PAN일 경우 한외여과막의 크기에 관계없이 처리할 수 없음을 보여준다.

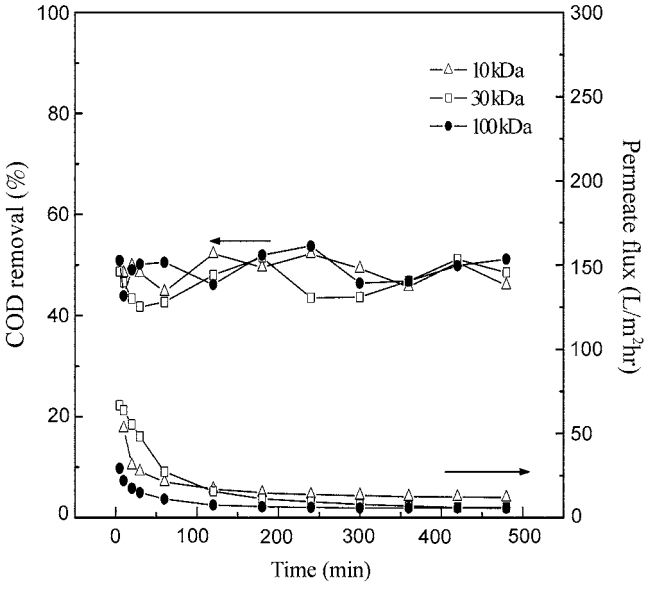

Fig. 11. COD removal and permeate flux of contaminated rinsing water with various membrane pore sizes as a function of time at pressure of 2.0 kg$_f$/cm^2 (contaminants: NEOZOL-150S cleaner and nonsoluble cutting oil; soil concentration = 3 wt%).

3-2. 현장적용 실험 결과

Fig. 3과 같은 알칼리 세정제/금속 가공유 재활용 pilot 시스템을 가지고 2.2.2의 운전 조건으로 운전결과 Fig. 11과 Table 5, Table 6의 실험 결과를 얻었다. Fig. 12는 운전시간에 따른 막 투과유량 변화를 보여주고 있다. 그림에서 막 투과 유량이 운전시간 변화에 따라 점차 떨어지다가 다시 증가하게 된 것은 막 투과유량이 10(L/min)로 떨어질 때 KOCH KLEEN KLD II로 화학 세정 후에 다시 운전하였기 때문이다. 투과수 회복율은 수용성 금속 가공유로 오염된 수계세정 폐수의 기초 실험 처리 결과와 같이 80% 이상임을 보여주었다.

Table 5는 세척조와 농축조의 N-hexane extract, 부유물질(SS) 농도 변화를 보여주고 있다. Table 5에서 보는 것처럼 운전시간이 경과함에 따라 세척조의 N-hexane 농도와 부유물질 농도는 변화가 거의 없었지만 농축조는 이들 농도가 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 농축조에 한외여과막을 통과하지 못한 N-hexane extract와 SS농도의 주요 성분인 수용성오일이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 그렇지만 세정조의 유효세척제 농도는 일정하게 유지할 수 있었다. 이것은 PAN 재질의 한외여과막이 오일성분은 통과하지 않아 농축조에 농축되어 N-hexane 농도가 증가되고 세척제의 유효성분은 쉽게 한외여과막을 통과하여 세척조의 유효농도가 일정하게 유지할 수 있음을 보여준 것이다. Table 6은 농축조에서 농축된 오일을 분리한 금속 가공유와 기준 금속 가공유(original oil)의 비교성상을 보여주는 표이다.

Table 5. Change of solution properties in cleaning and concentration tanks

Classification \ Time(hr)		12	24	36	48
Cleaning tank	N-hexane	235	257	268	280
	SS	325	292	271	253
	Cleaner Conc.	996	990	982	976
Conc. tank	N-hexane	3,825	5,505	6,210	7,202
	SS	2,100	4,210	6,320	8,170
	Cleaner Conc.	965	975	987	996

Table 6. Analysis for standard cutting oil and recycled cutting oil

Classification		Original oil	Recycling oil
Appearance		White milky	Milky
pH		Above 8.6	8.8
Concentration (%)		4	5
Tramp oil contents (%)		below 1.0	0.05
Emulsion Stability	Oil	below 2.0%	1.0%
	Cream	below 2.0%	1.0%
Anti-corrosiveness	1	No rust within 6hrs	No rust
	2		
	3		
	6		
	24 hrs		
Viable cell numbers (ea/ml)	Bacteria	below 10^4	10^2
	Fungi	below 10^2	10^1

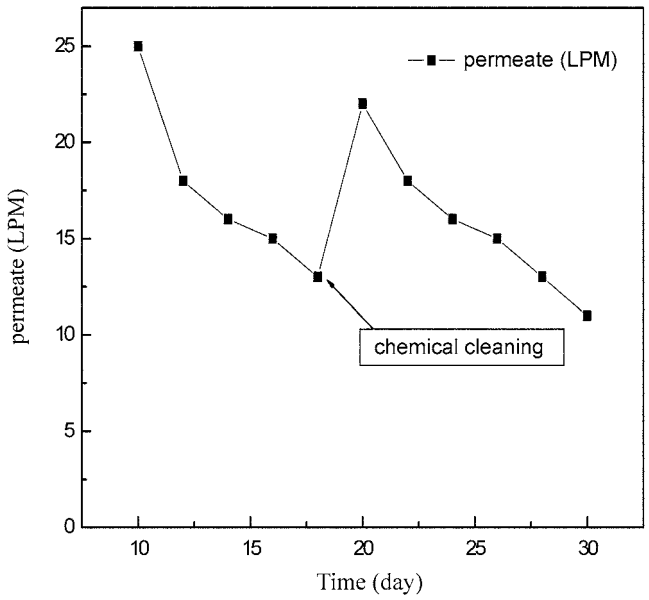

Fig. 12. Permeate flux in pilot plant UF system as a function of time (day).

Table 6에서 보는 바와 같이 양쪽 오일의 성상이 유사하여 한외여과막에서 농축된 금속 가공유를 재활용할 수 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 개발한 금속 가공유 및 세척액 처리 시스템은 세척조의 유지관리에 매우 효과적임을 보여주고 있다.

4. 결 론

한외여과법을 이용하여 수용성, 비수용성 금속가공유로 오염된 준수계 세정시스템의 헹굼수 및 수계세정 용액을 처리하기 위한 연구를 수행하였다. 한외여과법 기초 실험에서는 처리수의 오염물의 특성(수용성, 비수용성) 및 농도, 한외여과막의 세공크기 등을 운전변수로 하여 투과플럭스 유량 및 유수분리 정도를 조사 분석하였다. 그 결과 수용성 오일로 오염된 수계세정제나 준수계 헹굼수는 PAN 재질의 한외여과막처리가 가능하고 일정시간 사용 후 막이 오염된 경우에도 막을 화학세척 후 재사용할 수 있음을 확인하였다. 그러나 비수용성 오일로 오염된 준수계 세정시스템의 헹굼수 및 수계세정 용액은 PAN 재질의 한외여과막으로는 막이 급격히 오염되어 투과플럭스가 감소되므로 처리할 수 없음이 확인되었다. 이것은 PAN이 친수성 물질이기 때문에 비수용성 오일을 통과시키지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

이러한 기초실험결과를 활용하여 H공장에 수용성인발유로 오염된 알칼리세정액을 처리하고 세정용액을 재활용하기 위하여 한외여과 pilot plant를 설치하고 운전하여 보았다. 그 결과 알칼리 세정용액의 농도를 6개월 이상 유지할 수 있었고 세정제와 금속 가공유를 효율적으로 분리하여 재사용할 수 있었다. 또한 한외여과막이 오염되어도 화학세정 후 80% 이상의 투과수 회복율을 보여 기존공정에 비하여 세정제 사용기간을 12배 연장 사용할 수 있다. 따라서, 본 연구에서 개발한 한외여과막시스템은 수계 세정제 및 금속 가공유로 오염된 세정액을 효과적으로 처리 재활용하는 공정임을 입증할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 청정생산기술사업의 연구비와 한국과학재단의 지역협력연구사업비(환경청정기술연구센터, 수원대학교) 지원에 의해서 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. Analysis of Physicochemical and Biological Properties of Metal Working Fluids and Evaluation of their Clarification System (final report), Separation Tech Co. Ltd-University of Suwon(2004).
2. Standard Methods for the Examination of Water Contamination, Waste and Soil Contamination, Dongwha Kisul(1998).
3. Shin, M. C., Lee, H. Y. and Bae, J. H., "A Study on Cleanliness Evaluation of Aqueous/Semi-Aqueous Cleaning Agents," *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, **11**(8), 825-834(2000).
4. Han, S. W., Lee, H. Y., Bae, J. H., Ryu, J. H., Park, B. D. and Jeon, S. D., "Analysis of Monitoring and Recycling Technology Technologies of Cleaning Solution and Rinse Water in the Aqueous Cleaning System," *Clean Technology*, **7**(4), 225-242(2001).
5. Greene, S., Dixon, B., Kuo, Y. S., Hagner, L. R., Pickering, Makovitch, T., Riza, F., Szymanowski, R., Tashjian, G. and Wenger, G., "Aqueous and Semi-aqueous Alternatives for CFC-113 and Methyl Chloroform for Cleaning of Printed Circuit Board Assemblies," ICOLP(1994).
6. David, A. W., "Aqueous Cleaning of Vacuum Tube Components, Replacing 1,1,1, Trichloroethane," International Symposium on Electronics & The Environment, **7**(1993).
7. Clesceri, L. S., Greenberg, A. E. and Eaton, A. D., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th. Ed., Washington, DC(1995).