절삭유로부터 효과적인 오일 분리에 관한 연구

장지성 · 김기우 · 최수민[†] · 진정현[†] · 문병현[†] · 신동수 · 안철진*

창원대학교 자연과학대학 화학과

[†]창원대학교 공과대학 환경공학과

(접수 2013. 4. 23; 게재확정 2013. 6. 11)

The Study of Efficient Separation of Oil Form the Cutting Oil

Ji-Sung Jang, Ki-Woo Kim, Su-Min Choi[†], Jung-Hyun Jin[†], Byung-Hyun Moon[†],
Dong-Soo Shin, and Chuljin Ahn*

Department of Chemistry, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea. *E-mail: cjahn@changwon.ac.kr

[†]Department of Environmental Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

(Received April 23, 2013; Accepted June 11, 2013)

주제어: 절삭유, 마이크로웨이브 조사가열, 천일염

Key words: Cutting oil, Microwave irradiation, Sea salt, *n*-Hexane extract

서 론

오일에 의한 환경오염은 대부분 각종 폐수에 다량 함유된 오일 성분에 의한 것이 많다. 대표적인 발생원으로는 석유정제, 섬유, 철강, 기계 공업 등 각종 산업 분야에서 주로 발생하는데, 특히 산업의 고도화와 기계공업의 발달에 필수적인 정밀 금속가공 분야도 그 중 하나이다. 정밀 금속가공에서 금속의 절삭 및 가공 과정에서 필요로 하는 것이 절삭유이다.¹ 이 절삭유가 대표적인 오염원이 절삭유인데, 이는 금속의 절삭 또는 가공과정에서 윤활성과 냉각, 방청의 목적으로 사용되어진다. 사용하는 절삭유마다 성분이 다르고 그 목적에 따라 여러 가지로 분류할 수 있으며, 일반적으로 비수용성, 유화성, 준합성과 합성으로 분류한다. 비수용성을 제외한 유화성, 준합성, 합성유는 물이 포함되는 수용성 절삭유로 명명되기도 한다.² 그리고 방부제, 윤활제, 방청제, 부식방지제, 세정제, 극압첨가제 등 약 20여 종 이상의 화학물질들이 첨가되어 사용된다.³ 이러한 절삭유들은 매우 안정한 에멀전 형태를 이루고 있어 자연적인 분리와 분해가 어렵다. 또한, 에멀전 형태로 유출된 절삭유들은 수면에 얇은 막을 형성하여 수중으로 유입되는 공기를 차단하여 수중 생태계뿐만 아니라, 오일 자체의 독성에 의해 자연 생태계에도 악영향을 미치게 된다.⁴ 이러한 이유 때문에 최근에는 절삭유의 유출을 환경 법규에 따라 규제하고 있으며, 유출된 폐수에서 오일을 회수하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있

다. 절삭유의 분리에서 가장 큰 걸림돌 중 하나가 바로 에멀전이며, 이는 일반적으로 섞이지 않는 두 액체가 연속상과 분산상으로 이루어진 이중계를 말한다. Oil-Water 에멀전은 연속상인 물에 오일이 분산된 O/W형 에멀전과, 연속상인 오일에 물이 분산된 W/O형 에멀전으로 분류된다. 에멀전을 분리하는 방법으로는 크게 화학적 분리 방법과 외부 가열에 의한 분리 방법이 있다.⁵

먼저, 화학적 분리 방법은 대부분 경험으로 이루어지고 있어 효율적인 화학약품의 투여가 어려울 뿐 아니라 고가의 처리 비용으로 말미암은 경제적 문제와 화학 약품에 의한 2차 오염이 발생할 수 있다는 단점을 포함하고 있다. 반면 외부 가열에 의한 방법은 열을 주어 가열하는 방식으로 열이 외부에서 내부로 전도와 대류에 의해 전달되기 때문에 열 손실이 크고, 가열하는데 많은 시간이 걸리게 된다.⁵

특히, 점성이 크고 오일 농도가 짙은 에멀전에서는 분리 시간이 길고 오일 회수율이 낮아 현장 적용에 어려움이 있다. 그러므로 현장에서는 일반적으로 화학적 방법과 가열에 의한 두 방법을 병행하여 사용하고 있다. 최근에는 분리가 어려운 고점성 에멀전의 가열 분리 방법으로 화학약품의 첨가가 없는 마이크로웨이브 조사 가열에 의한 분리 방법이 제안되고 있다. 그러나 이에 관한 연구는 국내외적으로 아직 미흡한 단계에 머물고 있다. 이러한 마이크로웨이브 조사 가열의 장점으로써 가열에 의한 에멀전의 분리는 마이크로웨이브의 선택적 가열 특성으로

단시간에 에멀전의 온도를 상승시켜 효율적으로 에멀전을 분리할 수 있으며, 내부 가열 방식에 의하여 전 부분이 동시에 가열되므로 가열 효율이 높고 온도 조절이 용이하기 때문에 손실되는 에너지를 감소시킬 수 있다.

또한, 극성 물질이 포함된 에멀전에 마이크로웨이브가 조사되었을 때, 극성 입자들의 회전으로 가열속도가 증가, 제타 포텐셜 감소로 이어지며, 따라서 더 효율적인 분리가 일어난다. 더욱이, 화학적 분리 방법에서와 같은 약품의 첨가가 없으므로 2차적 오염문제의 발생이 없다는 것도 큰 장점이다.⁶

그러므로 마이크로웨이브 조사 가열에 의한 에멀전 분리 방법이 오일 회수와 오일 폐수의 감소를 위하여 사용되던 기존 가열 방법들을 대체할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 본 연구에서는 마이크로웨이브 조사 가열에 오일 분리 효과를 증대시키기 위해 pH조건, 천일염 첨가, Na₂S₂O₈ 첨가의 조건을 조절하여 최대 오일 분리 효과를 연구하였다.

실 험

본 실험에 사용된 절삭유는 범우화학의 MIC-3500, 한성사의 METOSOL 506, SINCOOL사의 EM-100 3종류의 수용성 절삭유를 샘플로 실험하였다(Table 1).

에멀전은 900 mL 증류수에 100 mL 절삭유를 혼합하여 10%가 되도록 하고 1000 mL 아크릴 통에 188 rpm에서 30 min 간 Jar-Test로 교반을 실시하여 혼합하여 조제하였다. 폐절삭유는 희석 없이 원액 그대로 실험에 사용하였다.

pH는 10% 절삭유에 산(1.1 N HCl, 2.5 N H₂SO₄)을 이용하여 pH를 각각 2, 3, 4, 5, 6, 7 그리고 8로 조절한 후 마이크로웨이브를 조사하여 분리 효율을 파악하였다.

마이크로웨이브는 250 W, 90 °C에서 3 min 간 조사 가열 하였다. 또한, Na₂S₂O₈는 마이크로웨이브 조사 가열 전 투여하여 충분히 교반하였다. 시료 채취는 1 h 동안 침전을 시킨 후 채취하였다.

10% 절삭유에 천일염(10 g/L) 첨가에 따라 Oil-Water 분리 변화를 관찰하였다. 실험에 사용한 천일염의 성분을 Table 2에 나타내었다.

마이크로웨이브 오븐은⁶ 한국 고주파 응용 기기 사 1.5 k

Table 2. The composition ratio of sea salt

Component	Ratio (%)
NaCl	80–85
Ca	0.2
Mg	0.5–1.0
SO ₄	1.0–1.5
K	0.1–0.17
Moisture	8–12

로 High frequency power supply (AC 220 V, 60 Hz, 3 kVA), microwave cavity (W420 × D400 × H380, RF-Coupler (WR-430L), temperature control system (KMIC-TC1)을 이용하였다.

결과 및 고찰

MIC-3500을 각 농도별(4, 8, 10, 15 그리고 20%)로 조제하여 마이크로웨이브 조사 후 각 농도별로 흡광도를 나타냈었다. 측정결과 193–203 nm에서 peak가 나타났으며, 절삭유의 농도가 짙어질수록 흡광도가 증가하였고 또한 파장(nm)이 길어지는 것을 확인하였다(Fig. 1).

노르말-헥산법으로 추출된 오일에 흡광도를 측정하였다. 그 결과 노르말-헥산법으로 추출된 오일의 양이 많을수록 흡광도가 증가함을 알 수 있었다(Fig. 2).

Figure 1. The absorbance change according to the cutting-oil concentration.

Table 1. The characters of water-soluble cutting oil

Cutting oil	MIC3500 (BUHMWOO CHEMICAL)	METOSOL506 (HANSUNG)	EM-100 (SINCOOL)
Color (undiluted/diluent)	Brown, (milky)	Dark green (green milky)	Brown transparent, (milk white)
Specific gravity (15/4 °C)	0.969	0.945	0.908
pH	8.9–9.4	8.6–9.0	9.5
Applying field	Al expanded material, Casting of cutting and grinding	Aluminum, Brass, Copper, Stainless, Nickel, Titanium	F.C, Steel, non-ferrous cutting and grinding

Figure 2. The correlation of absorbance and *n*-hexane extract.

Figure 3. The correlation of COD_{Mn} and *n*-hexane extract.

또한, 노르말-헥산법으로 추출된 오일양에 COD_{Mn}을 측정하였다. 그 결과 노르말-헥산법으로 추출된 오일의 양이 많을수록 COD_{Mn}이 증가함을 알 수 있었다(Fig. 3).

마이크로웨이브 조사 가열

절삭유의 농도를 1, 2, 5 그리고 10%로 제조하여 마이크로웨이브 조사 유/무에 따른 흡광도를 측정하였다. 그 결과 1% 절삭유는 마이크로웨이브 조사 가열 전과 후의 변화가 없었으며, 반면 2% 절삭유는 마이크로웨이브 조사 가열 후 최대 0.5의 흡광도 차이를 나타내었다(Fig. 4).

5, 10% 절삭유의 경우 마이크로웨이브 조사 가열 전과 후의 변화가 없었다(Fig. 5).

따라서 마이크로웨이브 조사 가열로 절삭유의 농도가 1, 5 그리고 10% 절삭유에는 변화가 없었으며, 2% 절삭유만 변화가 있음을 확인 하였다.

Figure 4. Absorbance of 1, 2% cutting oil.

Figure 5. Absorbance of 5, 10% cutting oil.

pH 조절에 따른 절삭유의 변화

pH 조절에 따른 절삭유의 농도 변화를 확인하기 위해 pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 그리고 8의 조건에서 마이크로웨이브를 조사 가열하였다.

첫 번째로 10% MIC-3500 에멀전으로 실험을 진행한 결과 오일제거 효율이 pH 2에서 약 10%, pH 3에서 약 5%로 낮게 나타났으며, pH 4, 5, 6, 7 그리고 8에서 약 50%로 높게 나타났다.

두 번째로 10% METOSOL506 에멀전으로 실험을 진행한 결과 오일제거 효율이 pH 6, 7, 8에서 약 10% 미만으로 낮게 나타났으며, pH 2, 3, 4 그리고 5에서 약 50%로 가장 높게 나타났다.

마지막으로 10% EM-100 에멀전으로 실험을 진행한 결과 오일제거 효율이 pH 7, 8에서 약 50%, pH 6에서 약 80%로 나타났으며, pH 2, 3, 4 그리고 5에서 약 95%로 높게 나타났다.

Figure 6. The absorbance of MIC-3500 after microwave irradiation with sea salt and pH condition.

Figure 7. The absorbance of METOSOL 506 after microwave irradiation with sea salt and pH condition.

천일염 첨가에 따른 절삭유의 변화

천일염 첨가에 따른 오일 제거효율을 확인하기 위하여, 주어진 각각의 pH조건에서 천일염을 10 g/L 첨가하여 오일 제거효율의 변화를 확인하였다.

첫 번째로 10% MIC-3500 에멀전의 pH를 조절하고 천일염을 첨가한 후에 마이크로웨이브 조사 가열하여 변화를 확인하였다. 그 결과 천일염을 첨가하지 않은 경우보다 흡광도가 낮아진 것을 확인하였다(Fig. 6). 그 결과 오일 제거효율이 pH 4, 7에서 약 20%, pH 2, 3에서 약 50%로 나타났으며, pH 5, 6에서 약 70%로 높게 나타났다.

두 번째로 10% METOSOL506 에멀전의 pH를 조절하고 천일염을 첨가한 후에 마이크로웨이브 조사 가열하여 변화를 확인하였다. 그 결과 역시 천일염을 첨가하지 않은 경우보다 흡광도가 낮아진 것을 확인하였다(Fig. 7). 오일 제거효율이 pH 4, 5에서 약 30%, pH 2에서 약 60%로 나타났으며, pH 3, 7 그리고 8에서 약 80%로 높게 나타났다.

세 번째로 10% EM-100 에멀전의 pH를 조절하고 천일염을 첨가한 후에 마이크로웨이브 조사 가열하여 변화를 확인하였다. 그 결과 천일염이 첨가되지 않은 경우보다 흡광도가 낮아진 것을 확인하였다(Fig. 8). 오일 제거효율이 pH 8에서 약 40%, pH 7에서 약 80%로 나타났으며, pH 2, 3, 4, 5 그리고 6에서 약 95%로 높게 나타났다.

위의 결과로 천일염을 첨가함에 따라 오일 제거효율이 향상하였다는 사실을 확인하였다.

10% MIC-3500 에멀전은 pH 2, 3, 5 그리고 6에서 제거효율이 높았으며, 그 결과 강한 산성에서 천일염 첨가 시 오일 제거효율이 상승하였다.

10% METOSOL506 에멀전은 pH 3, 6, 7 그리고 8에서 제거효율이 높았으며, 그 결과 중성에서 천일염 첨가 시

Figure 8. The absorbance of EM-100 after microwave irradiation with sea salt and pH condition.

오일 제거효율이 상승하였다.

10% EM-100 에멀전은 pH 6, 7에서 제거효율이 높았으며, 그 결과 중성에서 천일염 첨가 시 오일 제거효율이 상승하였다.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 첨가에 따른 변화

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 첨가에 따른 오일 제거효율을 확인하기 위하여 10% MIC-3500 에멀전에 persulfate를 1–8 M 첨가하고 마이크로웨이브를 조사 가열한 후 침전을 시켰다. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 를 첨가한 양에 따라 제거효율에 변화가 나타났으며, 5 M 첨가부터 시료의 투명도가 바뀌었고, 제거된 오일의 양이 증가함을 관찰할 수 있었다. 그 결과 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 첨가된 양이 1, 2 M의 경우 절삭유 100 mL에서 약 1 mL 오일이 분리되었으며, 3, 4 M의 경우 약 5 mL 분리되었다. 그리고 5,

Figure 9. MIC-3500 absorbance according to $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentration.

6, 7 그리고 8 M에서 10 mL의 높은 분리효율을 보였으며, 흡광도를 측정해본 결과 첨가한 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 농도가 5, 6, 7 그리고 8 M일 때 매우 감소하였다(Fig. 9).

오일 제거효율은 첨가한 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 농도가 1 M일 때 4%가 나타났으며, 2, 3 M일 때 약 25% 그리고 4 M일 때 39%가 나타났고, 5, 6, 7 그리고 8 M일 때 약 55%의 높은 제거 효율이 나타났다.

결 론

MIC-3500, METOSOL 506, EM-100 절삭유의 오일 제거효율에 대한 연구를 수행함에 있어 pH조절과 마이크로웨이브 조사 가열하였을 때 MIC-3500은 pH 4, 5, 6, 7, 8의 조건에서 40% 이상의 Oil 제거효율을 나타냈다. METOSOL 506은 육안으로 뚜렷한 분리가 관찰되지 않았으며 EM-100은 pH가 떨어짐에 따라 Oil 제거효율이 향상되었다.

천일염 첨가 후 pH조절과 마이크로웨이브 조사 하였을

때 MIC-3500은 pH 5, 7에서 70%의 Oil 제거효율을 나타냈다. METOSOL 506은 육안으로 뚜렷한 관찰이 가능하였으며, pH 4, 5를 제외한 조건에서 50% 이상의 Oil 제거효율을 나타냈다. EM-100은 천일염 첨가 전과 마찬가지로 pH가 떨어짐에 따라 Oil 제거효율이 향상되었다.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 과 천일염 첨가 후 pH조절과 마이크로웨이브 조사 가열하였을 때 MIC-3500은 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 농도가 5M이상일 때 흡광도 및 COD_{Mn} 이 50%로 감소하였다.

따라서 본 연구는 마이크로웨이브를 이용하여 pH조절, 천일염 및 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 첨가로 일정 이상의 오일 분리를 이끌어 낼 수 있었다.

Acknowledgments. 본 연구는 경남 녹색환경지원센터에서 시행한 환경기술연구개발사업으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. Choi, H.-Y. Antimicrobial Effect of Surfactants on the Microbial Contamination in Water Soluble Cutting Oil. M.S. Thesis, Sung Kyun Kwan University, 1991.
2. Glaze, W. H.; Kang, J. W.; Chapin, D. H. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association* **1987**, 9(4), 335–352.
3. Matthews, R. W. *J. Catal.* **1988**, 111(2), 264–272.
4. Cha, M.-S.; Han, C.-M.; Park, G.-T.; Cho, S.-J.; Son, H.-J.; Lee, S.-J. *Korean Journal of Life Science* **2003**, 13(6), 917–923.
5. Hong, J.-H.; Kim, B.-S.; Kim, D.-C., *J. Korean Ind. Chem.* **2005**, 16(5), 653–659.
6. Kuo, Chin-Hsing The Study of Treatment of Oil/Water Emulsions Using Salt-Assisted Microwave Irradiation. Ph.D. Thesis, Marine Environment and Engineering, 1999.
7. Liang, C.; Wang, Z.-S.; Mohanty, N. *Sci. Total Env.* **2006**, 370(2–3), 271–277.
8. Wu, D.; Bae, B. The Effects of Reaction Conditions and NOM on Persulfate Oxidation of RDX. M.S. Thesis, Hanyang University, 2008.