기획시리즈 - 2

금속가공공정 오일함유폐액의 감량화 및 재이용 시스템 개발

신 석 봉
한화종합화학(주) 중앙연구소 이사

1. 연구개발 배경

본 연구는 환경부에서 주관한 선도기술개발사업(G-7 project)의 중과제인저오염/무공해 공정기술의 세부과제로써 1992. 11월에 연구에 착수하여 1995년 10월에 완료되었다.

각종 산업의 고도화 및 다양화와 더불어 부수적으로 발생되는 산업폐기물중의 하나인 오일함유 금속가공폐액은 COD가 약 30,000 - 100,000 mg/l 정도의 고농도 악성폐수로 국내 발생량이 1995년 기준으로 세척폐액 1,000천톤/년, 절삭폐액 300천톤/년, 압연폐액 110천톤/년 등이 발생되고 있으며 매년 약 13.8%씩 증가하고 있다. 현재, 금속가공유제를 사용하는 가공업체는 자체폐액처리시설을 갖추지 못하여 위탁처리를 주로 하고 있으나 위탁처리 단가가 계속적으로 상승하고 있어서 처리에 어려움을 겪고 있다. 처리부실로 인해 오일함유폐액이 하천에 유입될경우 소량이라도 식수원의 수질에 심각한 영향을 미치게 된다. 따라서, 인구밀도가 높은 국내 실정에서는 환경보전의 측면에서 오일함유폐액의 발생량을 감소시키고 경제적으로 처리할 수 있는 기술의 확보가 주요관심의 대상이 되어왔다.

금속가공공정에 사용되는 유제는 사용하는 목적에 따라 매우 다양하나 크게 수용성과 비수용성으로 구분되며, 수용성 금속가공유제는 세척제, 절삭유, 연삭유, 이형제 등이 있다.

수용성 금속가공폐액의 성분은 유제의 종류에 따라 다양하나, 통상, 공정중에 혼입되는 비수용성 부상유(기계작동유, 스핀들유, 방청유 등)와 에멀젼(emulsion)상태의 oil 그리고 각종 금속칩과 박테리아 등이 함유되어 있다. 부상유는 oil skimmer, API, CPI등과 같은 기계적 분리방법에 의하여 쉽게 제거될 수 있으나, 에멀젼 함유 폐수는 산분해법이나 염석법으로 에멀젼을 파괴한 후 공기 부상법과 같은 분리공정에 의하여 일반 부상유로 전환된 오일을 제거한 다음 화학응집공정으로 극미립자의 에멀젼을 응집시켜 침강 혹은 부상시켜 제거한다.

처리수에는 유분이 거의 제거되지만 계면활성제와 여러 기능성화합물(산화방지제, 방청첨가제 등)이 함유되어 있어 이를 제거하기 위해 활성탄에 의한 흡착

처리나 생물학적 처리가 필요하다. 그러나 이러한 처리방법들은 처리공정이 복잡하고 다량의 슬러지를 발생시키며 제거효율이 좋지 않아서 방류기준에 부적합할 뿐만 아니라 오일함유폐액의 발생량이 일정하지 않아 생물학적 처리조의 운영에 어려움이 많다.

따라서, 이러한 종래의 종말 처리기술 (End of pipe technology)에서 벗어나 공정변환을 통한 청정기술 (Clean Technology)로의 전환이 불가피하다. 따라서 본 과제에서는 세척폐액, 절삭폐액 등의 오일함유 금속가공폐액처리에 청정공정을 도입하고자 하였으며 이를 위해 두가지 방안을 검토하였다. 첫번째 방안은 발생폐액의 감량화를 위해 사용오일의 수명을 연장하는 방안이고, 두번째 방안은 이미 폐기처분된 오일함유폐액에 막분리기술을 적용하여 폐수중에 포함되어 있는 유가자원 즉 계면활성제와 각종 기능성 화합물을 회수하여 재사용하고, 원폐수에 비해 부피가 1/5~1/10로 줄어든 오일폐액은 소각로등의 연료유로 사용하는 청정공정과 이에 필요한 장치를 개발하는 것이다.

2. 연구수행 분야

첫째 분야는 오일함유폐액의 발생량 감소를 위한 연구이다. 절삭이나 연삭공정에서 사용하는 금속가공유제는 coolant로써의 기능을 상실하거나 악취가 발생하면 폐기처분된다. 이와같은 현상은 금속가공공정중에 기계작동유가 혼입됨으로써 이를 영양분으로 섭취하는 미생물의 성장에 따라 악취가 발생하게 되고 냉각성이 저하되게 된다. 따라서 본 연구에서는 기계작동유와 같은 비수용성 floating oil을 공정중에서 연속제거함으로써 미생물의 성장을 억제시키고자 하였다.

둘째 분야는 금속가공폐액처리에 적합한 0.2 ton/hour 규모의 system을 설계 및 제작하는 것이다. 먼저 오일함유폐액들의 물리화학적인 분석(입도분석, SS, CODS, BOD, TOC, etc.)과 여러 재질, 형태의 분리막에 대한 폐액처리 실험을 통하여 처리에 적합한 분리막을 선정하였으며 선정된 분리막을 이용한 폐액처리 최적조건을 확립하기 위하여 Lab. 및 pilot 실험을 수행하였다. 이 결과를 바탕으로 운전이 용이하며 폐액처리 효율이 높은 처리용량 0.2 ton/hour 규모의 시작품을 설계, 제작하였으며 이 시작품에 대한 현장적용실험 및 외국제품과의 성능비교실험을 수행하였다.

세째 분야는 금속가공폐액 UF여과수의 재사용 연구이다. 세척폐액의 UF여과수는 세척원액의 구성성분과 동일하여 별도의 처리가 불필요하나 절삭폐액이나 연삭폐액의 UF여과수에는 원액구성성분중에서 광유가 배제된 계면활성제가 과량 포함되어 있기때문에 이를 원액의 희석수로 재조한 절삭유제나 연삭유제는 거품이 많이 발생되고 유적의 크기가 작아지는 등의 현상이 발생하여 절삭 또는 연삭공정에 악영향을 미치게 된다. 따라서 UF여과수중에 함유되어 있는 계면활성제의 역할을 무력화 하기 위하여 제 3의 chemical이 불필요한 부분산화실험을 수행하였다.

3. 연 구 결 과

"금속가공공정의 오일함유 폐액의 감량화 및 재이용 system 개발" 과제에 대한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 세척폐액과 semi-synthetic type 절삭폐액에 대한 emulsion size를 분석한 결과 평균치가 각각 246 nm, 313 nm였다. 따라서 246 nm의 1/10 수준인 20 nm (30,000 dalton)의 한외여과막이면 세척폐액 및 절삭폐액의 농축이 가능하였다.

2) 적합한 분리막의 재질은, ceramic 재질의 경우 multi-channel형이 일반적이어서 막 module의 크기

에 비해 막면적이 작고 국내 ceramic membrane은 permeate flux가 낮은 단점이 있는 반면 polymeric membrane은 hollow fiber형으로 module 크기에 비해 막면적이 넓고 permeate flux도 높으며 막세척도 용이한 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 선경인더스트리(주)의 polysulfone 재질, 20 nm (30,000 dalton)의 막기공크기, hollow fiber형의 module을 최적의 분리막으로 선정하였다.

3) 절삭유제의 수명에 영향을 미치는 미생물의 성능을 억제하기 위한 연구에서는 floating oil을 연속적으로 제거함으로써 미생물 발생정도를 1/10로 줄일 수 있었으며 은(Ag)등의 중금속이 담지된 항균세라믹을 절삭유 저장조로 활용할 경우 미생물의 양이 감소하는 현상을 확인하였다.

4) 오일처리에 적합한 dynamic membrane 제조실험에서는 지지막의 재질은 친수성과 소수성의 중간정도가 적합하여 PVDF가 오일처리 효율이 가장 높았으며 위의 지지막에 X-Han 물질로 표면처리할 때 pH 3.9에서 처리한 것이 여과수에서의 오일의 제거율이 99.4%로 가장 우수하였다.

5) 금속가공폐액 처리 Lab. 실험결과 최적의 feed 압력은 2~2.5 atm이고 최적유량은 NRe가 500 이상이어야 하며 막오염의 주된 원인물질은 floating oil이기 때문에 전처리로써 floating oil를 제거하여야 하고 오염이 진행된 막의 세척은 농축 path와 동일한 path로 세척하는 것이 효율이 가장 높고 막세척제로는 STPP, EDTA, Triton X-100이 각각 2%, 1%, 0.1% (세척수의 weight 기준)로 혼합된 용액이 오염전 flux의 95% 수준까지 성능을 회복하여 가장 우수하였다.

6) 여과수 재이용 연구에서는 세척폐액의 경우 UF 여과수가 세척원수의 성분과 동일하여 재사용이 가능하고 절삭폐액의 경우 절삭원액의 희석수로 재사용하기 위해서는 UF 여과수에 함유되어 있는 계면활성제를 제거 또는 무력화 하는 등의 2차처리가 필요하다. 계면활성제의 제거방법으로는 RO 등의 2차설비가 필요하고 무력화 방법으로는 ozone 처리방법이 있다. Emulsion type 절삭폐액의 UF 여과수에 대한 ozone 처리실험 결과 여과수 1 L당 0.4 g의 ozone이 소모되는 것이 최적조건이었다. 위 조건에서 여과수의 기포성은 급격하게 감소하였으며 처리여과수를 절삭원액의 희석수로 사용하여 제조한 EC-50 용액에 대한 emulsion size, 굴절률을 비교한 결과 거의 비슷한 양상을 보여 재사용 가능성을 확인하였다.

7) Lab. 실험에서의 최적조건에 대한 결과를 scale up하여 pilot test를 한 결과 Lab.에서의 실험결과와 거의 동일하게 나타났으며 시작품이나 시제품 제작시에 보완이 필요한 사항을 발견하였다. 먼저, 오염이 진행된 막에 대한 세척 path가 폐액의 농축 path와 동일함에 따라 막세척 완료후 폐액의 농축을 수행한 경우 prefilter와 배관에 채워져 있는 막세척제가 농축 tank로 유입됨에 따라 재사용이 가능한 막세척제의 loss가 컸으며 또한 폐액의 UF 여과수의 수질이 바뀌는 결과를 초래하였다. 또한, 막세척제의 기능이 떨어지면 이것도 폐액으로 발생되는데 이에 대한 농축이 가능하고 여과수는 막세척제로 재사용하는 방안이 필요하였으며 금속가공폐액 처리 시스템이 옥내에도 setting 될 경우가 있으므로 운전중에 폐액이나 여과수가 바닥에 흘려지면 작업안전을 위협하는 요소가 존재하여 drain이 필요한 부분을 용이하게 drain 할 수 있고 집적할 수 있는 line과 pit tank가 필요함을 확인하였다. 이상의 Lab.과 pilot 실험결과를 바탕으로 시작품(Figure 1, 2)을 제작하였다.

4. 시작품의 특징

1) 제품의 특징으로는 폐액 feeding part의 자동화, 막오염의 주요원인물질인 floating oil과 scum 층을

제거하기 위한 FOS(Floating Oil Separator)장착, timer에 의해 작동되는 up-down, down-up flow의 자동화, 폐액의 농축 path와 막세척 path 별도 운영, 막세척제 폐액의 농축 기능, drain되는 액이나 농축폐액을 집적할 수 있는 pit tank 설치 등이 있으며 배관은 PVC, tank는 stainless steel이고 장착된 membrane은 선경인더스트리(주)의 model SKUC-306-0830 2개이며 유효막 면적은 개당 2.2 m2이고 재질은 polysulfone이다.

2) 시작품에 대한 금속가공폐액 처리실험 결과 세척폐액의 UF permeate flux는 60 L/m2/hr이고 절삭폐액은 36 L/m2/hr이다. 이는 1 ton을 80% 농축시키는데 요하는 시간이 세척폐액은 3.3시간이고 절삭폐액은 5시간임을 의미한다.

3) 세척폐액을 대상으로 시작품과 외국제품과의 성능비교실험을 수행한 결과 두제품 모두 평균 permeate flux가 70~80 LMH로 비슷하였으나(Figure 3) 시작품에 장착된 membrane의 유효막 면적이 외국제품에 비해 1.5배 넓어서 단위시간당 처리량이 높은 결과를 보였다.

4) 세척폐액이 일일 2 ton 발생되는 업체에 시작품을 적용할 경우 년간 40,000천원의 위탁처리비용이 절감됨으로써 시작품 구입비(30,000천원 예상)를 1년이내에 회수할 수 있음을 알 수 있다(Table 1, 2). 따라서 이 시작품은 경제성이 있는 것으로 판단된다.

5. 본 연구개발로 기대되는 효과

본 연구에 의하여 금속가공공정의 오일함유폐액의 감량화 및 여과수 재이용 시스템이 실용화되면 현재 국내에서 발생되는 절삭폐액 및 세척폐액이 80% 이상 대폭 감소하며 금속가공업체의 원가절감에 크게 기여할 것으로 예상된다. 또한, 폐수처리에 대한 전체적인 인식변화, 즉 청정기술의 이해를 돕고 국내의 분리막과 분리막 적용 system의 연구개발이 활성화 되고 분리막 시장이 크게 성장할 것으로 예상된다.

Table 1. Economic analysis for the treatment of 5 v/v% waste degreaser using the HCC trial system.

사용한 UF membrane 장치	HCC trial System
Membrane 재질	Polysulfone
Pore size, nm	20
평균 flux, l/hr/m²	60
역세척등에 의한 loss time, hr/day	2
실제 장치 가동 시간, hr/day	6
2 톤 처리를 위한 membrane area, m²	4.4
Membrane area/module, m²/ea	2.2
2 톤 처리를 위한 필요 module 수, ea	2
Membrane 수명(예측), 년	0.5
Membrane module 가격, 만원	150
년간 module 사용 cost, 만원/년	600
운전비, 만원/년	300
장치 가격, 만원	3,000
HCC trial system에 의한 처리비용	
Maintenance cost, 만원/년	900
장치 감가상각비 (10년 기준), 만원/년	300
합 계	1,200만원

Table 2. Cost saving by using the HCC trial system.

HCC trial system 적용 유무	없을 경우	있을 경우
위탁 처리량, 톤/년	700	140
위탁 처리비, 만원/년	7,000	1,400
장치 운영비, 만원/년	0	1,200
총 처리비, 만원/년	7,000	2,600

* Calculation Basis
1. 위탁처리 비용 : 10 만원/톤
2. 연간조업일수 : 350일/년

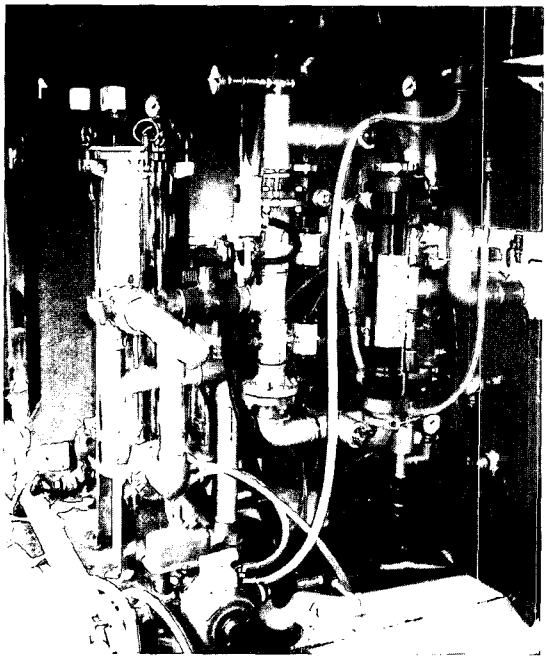

Figure 1. 시작품을 이용한 오일함유 세척폐액처리 실험
(한화자동차부품(주) 천안공장)

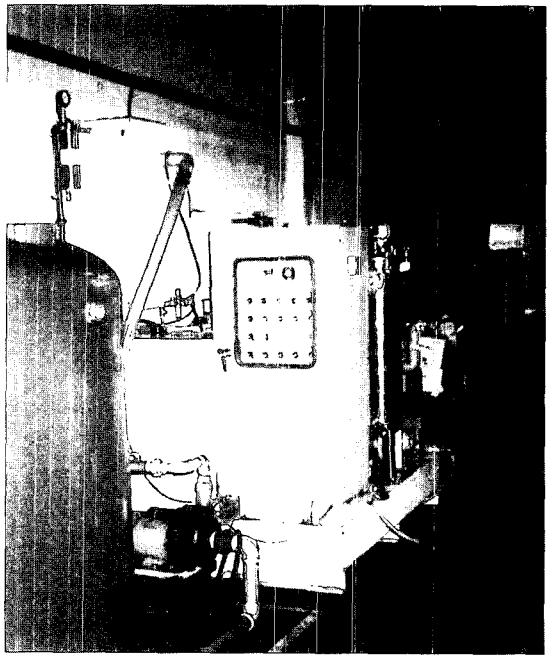

Figure 2. 시작품을 이용한 열처리 세척폐액처리 실험
(한화기계(주) 창원공장)

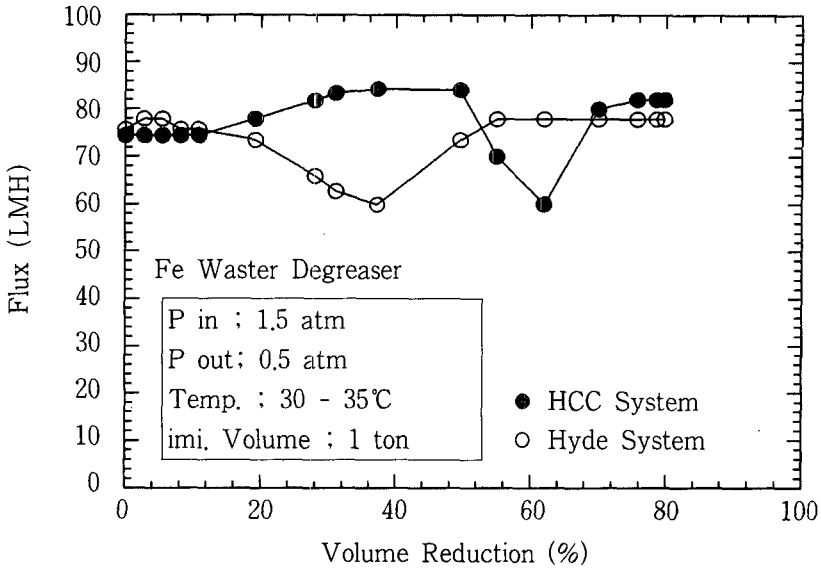

Figure 3. 시작품(HCC System)과 외국제품(Hyde System)과의 성능비교실험 Data