

# 초임계 이산화탄소를 이용한 스와프로부터 연마유 탈착 특성

양준열 · 이윤우\* · 임중성\*\*†

한국과학기술연구원 청정기술연구센터, 우)136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

\*서울대학교 공과대학 응용화학부, 우)151-742 서울시 관악구 신림9동 산 56-1

\*\*서강대학교 공과대학 화공생명공학과, 우)121-742 서울시 마포구 신수동 1

(접수일자 : 2005. 6. 12 / 채택일자 : 2004. 7. 10)

## Desorption Characteristics of Grinding Oil from Swarf by using Supercritical Carbon Dioxide

Jun Youl Yang, Youn-Woo Lee\*, Jong Sung Lim\*\*,†

Clean Technology Research Center, Korea Institute Science and Technology, 39-1 Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

\*School of Chemical Engineering, Seoul National University, San 56-1 Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

\*\*Dept. of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, <sup>1</sup> Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul121-742, Korea

### 요 약

스와프는 철강 제조 공정 중에 발생하는 금속 부산물로서 연마유의 함량이 10%이상 되므로 국내에서 지정폐기물로 분류된다. 연마유가 함유된 스와프를 재활용하기 위하여 초임계 이산화탄소를 이용하여 재생하였고, 온도(313.15K-323.15K), 압력(10MPa-30MPa)의 실험 조건이 연마유 추출 효율에 미치는 영향을 살펴보았다. 초임계 이산화탄소의 압력이 높을수록 높은 추출 효율을 보였고, 같은 압력을 기준으로 하였을 때는 온도가 높을수록 빠른 시간 내에 추출 공정이 완료됨을 확인하였다. 본 실험에서는 선형 탈착 kinetics가정의 단일 매개변수 모델을 사용하여 재생 효율을 예측하였고, 이는 실험 결과와 비교적 잘 일치하였다.

ABSTRACT : The recovery of stainless steel fiber by removing cutting oil from grinding swarf, which is classified as specified wastes, was investigated. Swarf loaded with grinding oil was regenerated by supercritical carbon dioxide. And, the effects of temperature(313.15K-323.15K), pressure(10MPa-30MPa) on regeneration efficiency were studied. Regeneration efficiency was increased as the pressure was increased. Also, at the same pressure, the experiments at higher temperature were more efficient for regeneration. The experiment results was predicted by applying a one-parameter mathematical model assuming linear desorption kinetics. The predicted value showed good agreement with experimental data.

\*keywords : swarf, supercritical carbon dioxide, desorption kinetics, one-parameter mathematical model

## 1. 서 론

최근 들어 환경에 대한 관심이 높아지면서 많은 분야에서 환경 친화적이고 경제적인 생산 공정을 연구가 활발한데, 많은 관심을 받고 있는 초임계 유체 응용 분야 중에 연마유가 흡착된 스와프의 재생이 있다[1]. 철강 제조 공정은 분진, H<sub>2</sub>S, 폐수, 슬래그(slag), 슬러지(sludge) 등 많은 부산물들이 발생하는 공정으로 제선, 제강, 연주, 압연 공정 순으로 진행된다. 제선 공정은 철광석과 유연탄을 고로(blast furnace)에 넣고 녹여 용선(첫물)을 만드는 공정이고 제강 공정은 이러한 용선을 전로(converter)에 넣고 산소를 불어넣어 불순물이 제거된 용강을 만드는 공정이다. 용강을 주형(mold)에 넣고 냉각시키며 슬래브(slab), 블룸(bloom), 빌릿(billet) 등의 중간 소재를 만드는 공정을 연주공정이라 한다. 이렇게 만들어진 중간 소재들은 철강 제조의 마지막 공정인 압연 공정을 거치면서 판형이나 코일형의 철강제품으로 만들어지는 것이다. 특히 마지막 공정인 압연 공정은 회전하는 여러 개의 롤(roll)사이로 중간 소재들을 통과시키며 철강을 연삭하는 과정으로 이러한 과정에서는 연마유와 혼합된 많은 양의 금속 편류가 발생하게 된다. 이러한 부산물을 스와프(swarf)라고 말한다. 스와프에는 연마유가 10%이상 함유되어 있어서 국내에서는 지정 폐기물로 분류되고 있다.

스와프는 평균 150 $\mu$ m 크기의 섬유상 입자 형태를 갖고 있어서 금속 섬유로 불리며 이러한 섬유상 입자의 특징 때문에 고부가가치 제품의 소재로써 사용될 수 있다. 금속 섬유의 용도로는 금속 필터, 흡음, 향기 금속, 음향 제어, 전도성 필터, 촉매 담체 등의 소재로 사용될 수 있다. 그러므로 스와프를 효과적으로 이용하기 위해서는 연마유의 제거가 필수적으로 요구된다. 연간 스와프의 발생량이 1,250톤에 이르며 briquette스와프의 경우도 연간 670톤이 발생되므로 이에 대한 연구가 현실화된다면 환경적이나 경제적인 측면에서 많은 효과를 가져 올 것으로 예상된다.

초임계 유체는 임계 온도, 임계 압력의 이상에서 존재하는 유체를 말한다. 일반적으로 기체는 일정한 온도에서 압축하면 밀도가 증가하여 액화되기 시작

하는데, 온도가 어느 한도를 넘으면 더 이상 압력을 증가시켜도 액화되지 않는다. 이 한계가 되는 온도를 기체의 임계 온도라 하고, 압력의 경우 온도를 계속 증가시켜도 기화되지 않는 점이 존재하는데 이러한 압력을 임계 압력이라고 한다. 초임계 유체를 용매로 사용하기 위한 응용으로는 많은 기체들이 초임계 상태 이상으로 압축되면 용해능력이 향상 된다는 실험적인 관찰에 근거를 두고 있다. 초임계 유체는 일반적으로 높은 용해력, 빠른 물질이동과 열 이동, 낮은 점도, 기체에 가까운 확산 계수, 낮은 표면장력으로 인한 미세공공으로의 빠른 침투성 등의 장점이 있다 [2-3]. 특히 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하는 경우 임계 온도가(304K) 낮으므로 열에 민감한 물질의 추출이 용이하고, 비인화성, 비독성, 인체에 무해하며 값이 싸고 잔존 용매를 전혀 남기지 않으며, 높은 물질전달 속도 및 밀도 등의 뛰어난 물리화학적 장점을 갖게 된다. 이미 초임계 유체의 이러한 특성을 이용한 비극성 유기물질 제거 기술은 여러 분야에서 응용되었고 이에 대한 효과도 확인하였다[4-9]. 특히 초임계 이산화탄소의 경우 인체에 전혀 무해한 청정 용매로써 식품, 의약 등에서 대체 용매로 활발하게 연구가 진행되고 있다.

기존의 추출 방법으로는 열을 이용하여 결합제(binder)를 증발시키는 가열법(thermal cracking)과 위킹법(wicking process)이 있는데, 이 방법은 성형체에 변형을 일으키고 공정이 수십 시간이 소요되는 에너지 소모 공정이다. 이외에 진공 분위기에서 온도를 400도 가량 높여 오일을 제거시키는 진공 가열법과 헥산(hexane)과 같은 유기용매를 사용하는 용매 추출법이 있다. 유기 용매를 사용하는 용매 추출법의 경우탈지 시간을 단축시킬 수 있는 장점이 있으나 사용되는 용매가 인체에 유해하기 때문에 인체 및 환경적인 문제로 인하여 사용이 규제되고 있다. 이 밖에도 비이온 수용성 세제로 스와프의 오일을 제거시키는 방법과 스와프를 컨베이어 벨트로 이동시키며 진공펌프를 이용하여 스와프의 오일을 제거시키는 방법이 있다[10-11]. 최근 들어서는 기존 방법에 비하여 에너지가 절약될 수 있고, 밀도를 조절함으로써 추출물의 용해도 차이에 따른 분리가 용이하며, 환경적으로 무해한 초임계 이산화탄소를 이용하여

연마유를 제거하는 방법에 대해서도 연구가 이루어지고 있다[12]. 이미 이전의 연구에서 금속 성형체 속의 파라핀 왁스가 초임계 이산화탄소에 의해서 쉽게 제거됨이 보고 된 바 있다[13]. 초임계 이산화탄소를 이용한 스와프 재활용기술의 방법은 Figure. 1에 나타내었다. 연마유가 제거된 스와프는 금속필터소재, 흡음소재, 향기금속소재, 전도성고분자 소재로 다양하게 사용되며 스와프에서 제거한 연마유는 2차적인 정제과정 없이 바로 압연과정의 윤활유로 재사용이 가능하다.

DeFilippi등은 초임계 이산화탄소를 이용하여 살충제가 흡착된 활성탄소의 재생을 연구하여 기존방법에 비하여 경제적인임을 보였다[14]. 많은 연구자들은 활성 탄소로부터 초산 에틸(ethyl acetate)의 추출을 연구하였다. 하지만 Tan과 Liou는 초산 에틸의 탈착을 비가역적 탈착 공정으로 생각하였다[15]. Kothandaraman등은 오염된 토양으로부터 PAH의 추출을 모델링 하기 위하여 선형 탈착 kinetics 단일 매개 변수 모델을 이용하였다[16]. 본 연구에서는 연마유가 함유된 스와프에 대하여 초임계 이산화탄소를 이용하여 재생하였고, 온도(313.15K-323.15K), 압력(10MPa-30MPa)의 실험 조건이 재생 효율에 미치는 영향을 살펴보았다. 본 실험에서는 스와프로부터 연마유의 탈착을 선형 탈착 kinetics가정의 단일 매개변수 모델을 사용하여 재생 효율을 예측하였다.

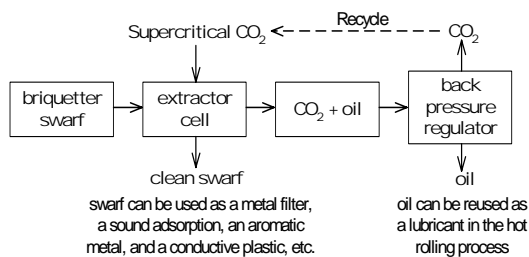


Figure. 1. Flow chart of swarf recycling process using supercritical CO2 extraction

## 2. 이론적 배경

본 연구에서 물질 전달 저항이 없고, 고압 셀을 통

한 유체의 선속도는 일정하다고 가정하였고 이산화탄소는 일정한 유속으로 도입되며 유체 흐름은 연속 흐름으로 보았다. 초임계 유체에 의한 스와프 재생공정에서 고압 셀 내의 축 확산 효과는 무시할 수 있는 것으로 가정하는 경우 고압 셀에서의 물질 수지는 다음과 같이 표현할 수 있다[17].

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho \frac{\partial q}{\partial t} = 0$$

여기서 C(g oil/ml of fluid)는 초임계 상에 용해된 연마유의 농도, q는 스와프내의 연마유 농도(g oil/g waste), ρ는 스와프의 밀도(g/ml), v는 용매의 선속도(cm/ml), z는 스와프 입자의 축 위치(cm), ε는 void fraction이다.

초임계 유체-고체계의 물질전달 계수와 초임계 이산화탄소에서의 연마유의 유효확산계수, 흡착등온선에 대한 정보가 부족하기 때문에 물질수지는 다음과 같이 간단한 비가역 선형 탈착 kinetics로 표현된 다[18].

$$\frac{dq}{dt} = -k_d q \tag{1}$$

여기서 kd(min-1)는 탈착 속도 상수이다. 이 모델의 초기조건은 다음과 같다.

$$q = q_0 \quad \text{at} \quad t = 0 \tag{2}$$

식(1)과 초기조건(2)로부터 탈착 profile은 다음과 같이 얻어진다.

$$q(t) = q_0 e^{-k_d t}$$

위의 식들로부터 고압 셀 출구에서의 농도를 구하면 다음과 같다.

$$C(t) = \frac{\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho q_0 k_d \left[ \exp(-k_d t) - \exp\left(-\frac{t}{\epsilon \tau}\right) \right]}{\frac{1}{\epsilon \tau} - k_d}$$

τ는 유체의 체류시간(유체 흐름 속도/전체부피)이다. 탈착 속도 상수 kd의 값은 초기농도(q0)와 시간(t)에 따른 출구농도(C)의 측정을 통하여 구할 수 있다. 탈착된 연마유의 총량은 시간에 대해 출구 농도를 적분함으로써 구할 수 있다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험 재료

초임계 유체를 이용하여 스와프에서 오일을 제거하는 실험에 사용된 스와프는 (주)포스코에서 철강 제조 공정 중 부산물로 생산된 briquette(연탄모양) 스와프를 사용하였다. 스와프 속의 연마유는 평균적으로 10-12 wt% 정도 함유되어 있다. Table 1은 스와프의 성분을 분석한 것이고, Figure. 2은 briquette 스와프의 입자형태를 나타낸 SEM(scanning electron microscope) 사진이다. 실험에서는 briquette 스와프를 13.4g씩 준비하여 실험에 사용하였고, 용매로 사용된 이산화탄소는 (주)신양산소에서 구입하였고 순도는 99.0%이다.

Table 1. The composition analysis of swarf.

Composition	Cr	Ni	Mo	Cu	T-Fe
content(wt%)	12.4	4.4	0.09	0.11	51.7

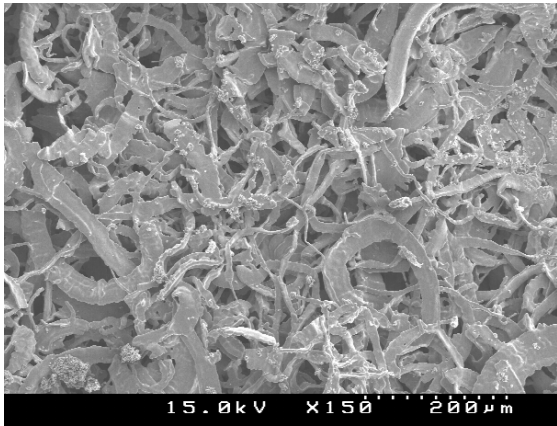
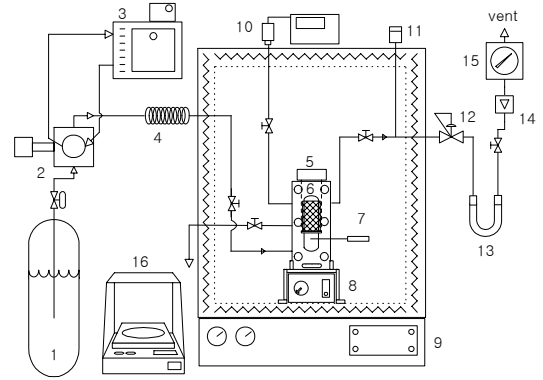


Figure. 2. The SEM micrograph of swarf

#### 3-2. 실험 장치

Figure. 3에서 보는 바와 같이, 본 실험 장치는 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. 첫 번째는 원료 공급부로서 액상의 이산화탄소를 탈지 cell로 공급하는 고압 펌프(NP-D-321,NIHON SEIMITSUKAGAKU Co., LTD, 최대유량 17.4ml/min), 그리고 공급되는 이산화



1. CO<sub>2</sub> cylinder; 2. high pressure pump; 3. cooling circulator; 4. pre-heater; 5. extraction vessel; 6. metal basket; 7. thermocouple; 8. magnetic stirrer; 9. air bath; 10. pressure transducer; 11. rupture; 12. back-pressure regulator; 13. separator; 14. rotameter; 15. dry gas meter; 16. precision balance

Figure. 3. A schematic diagram of the experimental apparatus

탄소를 실험 온도로 예열하는 electric pre-heater로 구성되어 있다. 두 번째는 탈지부로서 탈지 cell의 크기는 가로 10cm, 세로 11cm, 높이 18cm이고 내부용량은 300cc이며 AISI316으로 제작하였다. 탈지 cell은 최고 393.15K, 40 MPa까지 사용이 가능하며, 시편을 쉽게 넣고 뺄 수 있도록 윗 부분에 입구 (I.D.=5cm)를 만들었고, 탈지장치 앞 뒷면에 투시창을 만들어 탈지 과정을 육안으로 확인할 수 있도록 하였다. 시편을 담을 수 있도록 금속 basket을 제작하였는데 재질은 초임계 이산화탄소가 basket내부로 쉽게 유입될 수 있도록 미세공이 많은 필터형 금속판을 사용하였다. 탈지 cell의 압력측정에는 pressure transducer (SENSOTEC, TJE/0743-06TJA)와 digital indicator (SENSOTEC, L20000WM1)를 사용하였으며 dead weight gauge (NAGANO KEIKI PD 12)로 보정하여 오차범위를  $\pm 0.01$ MPa로 유지시켰다. 탈지장치 내부에는 유체와 연마유의 혼합이 이상적으로 되도록 magnetic stirrer를 설치하였다. 세 번째는 분리부로서 추출된 연마유와 초임계 이산화탄소가 혼합된 유체는 back-pressure regulator (TESCOM, 26-1722-24)를 통해 시스템의 압력이 일정하게 유지되면서 분리기로 배출된다. 배출된 초임계 이산화탄소는 분리기에서

압력이 상압으로 감압되어 용해력을 상실하게 되고 이때 석출된 액상의 연마유는 분리기 바닥에 쌓이게 된다. 기상의 이산화탄소가 배출되는 라인에는 rotameter와 적산유량계를 설치하여 탈지과정에 사용된 이산화탄소의 양을 계산할 수 있도록 하였다. 실험을 통하여 연마유가 제거된 연마유의 무게는 정밀 저울(OHAUS, E04130)을 이용하여 10-3 g 까지 측정하였다.

### 3-3. 실험 방법

초임계 이산화탄소를 이용하여 연마유를 제거하여 스와프를 재생하기 위한 실험 방법은 다음과 같다. 시편으로는 briquette 스와프를 13.4g씩 정량하여 basket(Figure. 3의 (6))에 넣고 이것을 탈지 cell 속에 넣는다. 탈지 cell을 완전히 밀봉한 뒤 공기 항온조와 전기 예열기를 실험 온도로 맞춘 후 원하는 실험 온도로 일정하게 유지되면 고압 펌프를 이용하여 액체 이산화탄소를 탈지장치 안으로 유입시키며 탈지 cell 내부를 가압시킨다. 본 실험에서 이산화탄소의 유량은 1L/min으로 유지시켰다. 탈지 cell내부의 압력은 back-pressure regulator에 의해 일정하게 유지된다. 온도와 압력이 초임계 상태의 실험 조건으로 맞춰지게 되면 초임계 이산화탄소가 스와프 속의 오일을 용해시킨 뒤 back-pressure regulator를 지나 분리기로 나오면서 연마유와 기체의 이산화탄소로 분리된다. 분리기에 모인 연마유의 질량을 시간대별로 측정하면 스와프 속의 오일 제거량을 측정할 수 있다. 온도는 313.15K, 323.15K이고, 압력은 10MPa, 15MPa, 20MPa, 25MPa, 30MPa로 변화시켜가면서 실험을 수행하였다, 연마유가 완전히 제거된 스와프의 입자형태를 관찰하기 위해 SEM을 이용하여 분석하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 초임계 이산화탄소를 이용한 연마유 추출

본 연구에서는 온도와 압력이 초임계 이산화탄소를 이용한 추출효율에 미치는 영향에 대하여 살펴보고, 단일 매개 변수 선형 탈착식에 의한 계산값과 실험

결과 값을 비교해 보았다. 일반적으로 일정한 온도에서 실험 압력을 증가시키게 되면 연마유를 제거시키는데 소요되는 시간이 감소하지만 그 경향은 거의 비슷함을 예상할 수 있다. 이러한 결과를 확인하기 위해 탈지장치내부에 스와프 13.4g속의 연마유의 양과 같은 1.53g의 오일을 넣고 313.15K, 20MPa에서 오일이 초임계 이산화탄소에 용해되어 나오는 실험을 수행하였다. Figure. 4를 보면 알 수 있듯이 스와프속의 연마유를 제거하는 것과 탈지장치 내부의 오일이 제거되는 현상이 거의 비슷함을 알 수 있다. 따라서, 13.4g의 스와프 속의 연마유를 제거시킬 때 소요되는 시간은 탈지 장치 내부에 용해되어 있는 오일이 이산화탄소의 유량에 의해서 제거되는 소요시간임을 알 수 있었다.

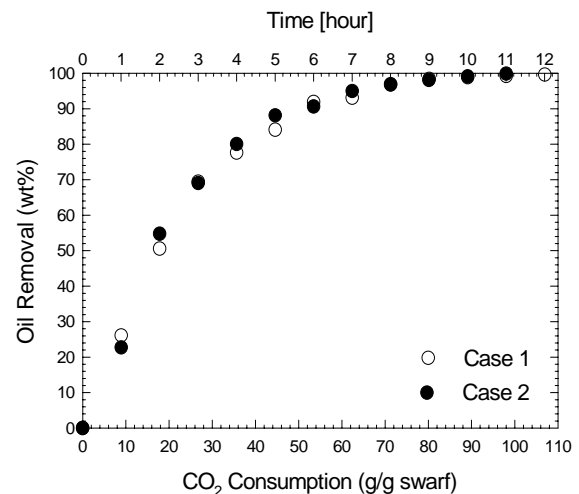


Figure. 4. The comparison of removal of oil in extraction vessel(case 2) with removal of oil from swarf(case 1) under 20MPa, 313.15K

### 4.2 탈착 속도 상수 kd 에 따른 swarf속의 연마유 농도에 미치는 영향

탈착 속도 상수 kd 는 단일 매개 변수 선형 탈착식에 실험 data를 대입하여 계산할 수 있다. Table 2는 이 탈착식에 사용된 매개변수를 보여주고 있다. Figure. 5에서는 다양한 kd 값에 따른 스와프의 농도 profile를 볼 수 있다. 탈착 속도 상수 kd 값이 증

가할수록 추출효율이 좋다는 것을 의미하며 추출시간도 단축되는 것을 알 수 있다.

Table 2. The parameters used in this model for supercritical CO<sub>2</sub> extraction

T(K)	P(MPa)	q0(g/g)	kd(min <sup>-1</sup> )	t(min)	ρ0(g/ml)
313.15K	10	0.11	0.00513	720	0.628
	15	0.11	0.00631	720	0.781
	20	0.11	0.00704	660	0.840
	25	0.11	0.00768	600	0.880
	30	0.11	0.00851	540	0.911
323.15K	10	0.11	0.00594	660	0.386
	15	0.11	0.00678	600	0.701
	20	0.11	0.00785	540	0.785
	25	0.11	0.00896	480	0.835
	30	0.11	0.01037	480	0.871

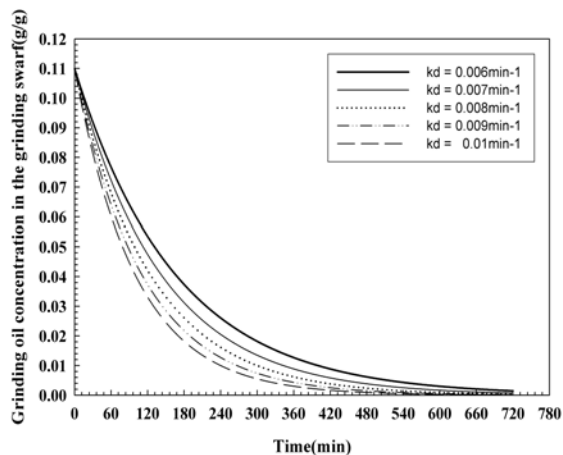


Figure. 5. Grinding oil concentration in the grinding swarf at different kd values

### 4.3 온도 변화에 따른 Swarf속의 연마유 추출에 미치는 영향

온도 변화에 따른 스와프속의 연마유 추출 효율을 알아보고자 10MPa-30MPa의 압력 조건에서 온도를 313.15K, 323.15K으로 10K 간격으로 실험을 수행하였다. 각 실험에서 이산화탄소의 유량은 약 1L/min으로 유지시켰다. Figure. 6과 7은 압력 20, 30MPa에서 스와프속의 연마유 추출에 대한 온도의 영향을

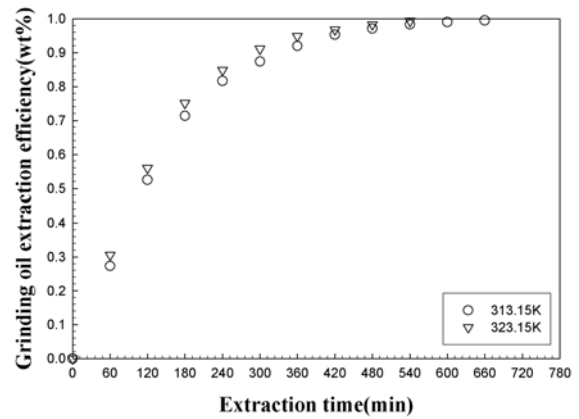


Figure. 6. Effect of temperature at 20MPa on supercritical CO<sub>2</sub> extraction

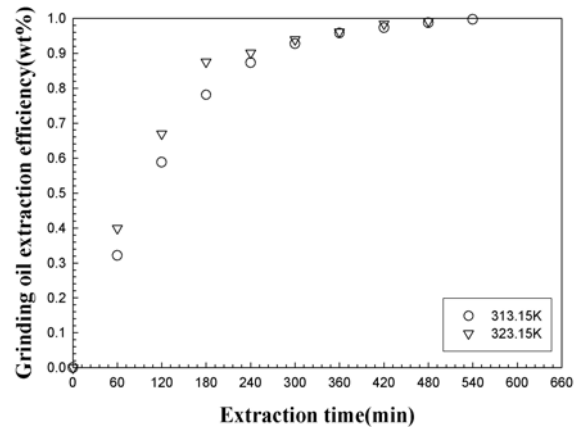


Figure. 7. Effect of temperature at 30MPa on supercritical CO<sub>2</sub> extraction

보여주고 있다. 같은 압력에서는 온도가 상승할수록 이산화탄소의 확산도 증가로 인하여 추출 효율이 증가하고 있음을 알 수 있고 압력이 증가함에 따라 온도에 의한 추출율의 차이가 감소하였다. 323.15K의 경우 10시간 만에 추출이 완료되었고, 사용된 이산화탄소의 양은 1200g으로 추출 효율의 향상이 있었음을 확인하였다. 이산화탄소의 양은 배출구의 온도와 상압의 조건에서 계산된 기체 이산화탄소의 밀도를 이용하여 계산하였다. Figure 8과 9는 각 압력 조건 10, 25MPa에서 단일 매개 변수 선형 탈착식으로 예측한 결과와 실험 결과를 대입하여 얻은 결과를 보여주고 있는데, 예측한 결과와 실험결과가 만족스럽게 일치하고 있음을 알 수 있었다.

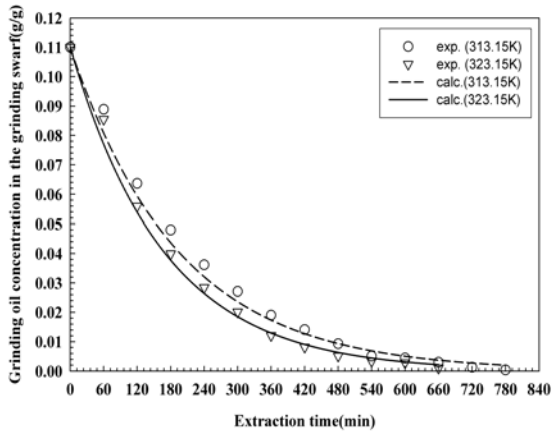


Figure. 8. The grinding oil concentration history in the grinding swarf(comparison between experimental data and calculated data at 10MPa)

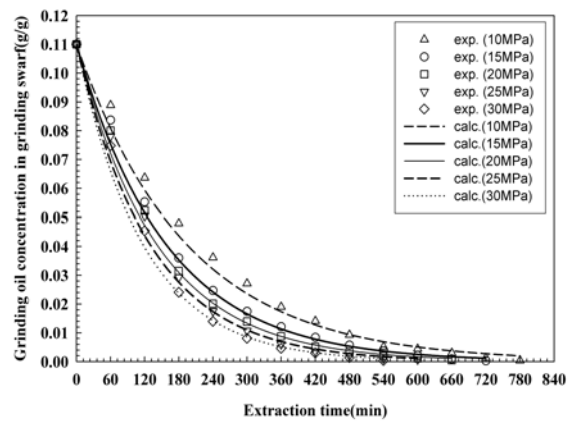


Figure. 10. The grinding oil concentration history in the grinding swarf(comparison between experimental data and calculated data at 313.15K)

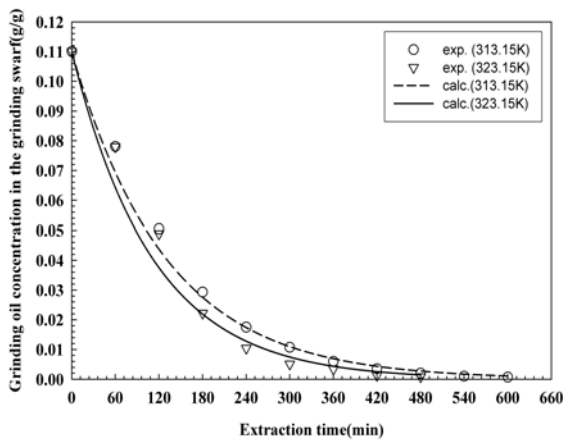


Figure. 9. The grinding oil concentration history in the grinding swarf(comparison between experimental data and calculated data at 25MPa)

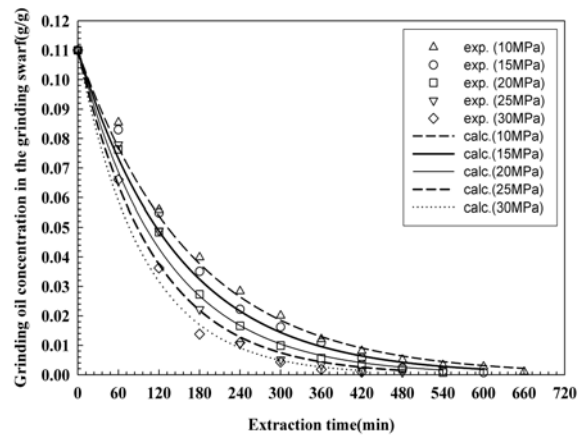


Figure. 11. The grinding oil concentration history in the grinding swarf(comparison between experimental data and calculated data at 323.15K)

#### 4.4 압력 변화에 따른 Swarf속의 연마유 추출에 미치는 영향

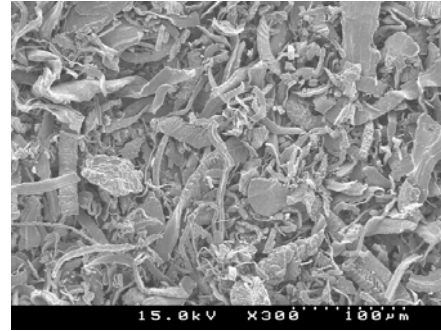
Figure. 10 과 11는 실험온도 313.15K, 323.15K에서 각각 압력을 10MPa- 30MPa까지 증가시켰을 때 스와프 속의 연마유가 추출되는 현상을 나타낸 그래프이다. Figure. 10의 경우 313.15K, 10MPa일 때 추출 시간은 약 13시간이며 이산화탄소는 1560g정도 소비

된다. 이 경우도 압력을 증가시키게 되면 연마유를 제거시키는데 소요되는 시간이 감소하지만 그 경향은 거의 비슷함을 알 수 있다. 이러한 이유는 초임계 이산화탄소가 스와프속의 연마유를 빠른 시간에 용해시킴으로써 연마유가 제거되는 전체 소요시간이 연마유의 확산속도에 좌우되는 것이 아니라 탈지 장치 내부의 유체 흐름에 의해서 결정지어지는 것이기 때문이다. 따라서, 13.4g의 스와프속의 연마유를 제거

시킬 때 소요되는 시간은 탈지 장치 내부에 용해되어 있는 오일이 이산화탄소의 유량에 의해서 제거되는 소요시간임을 알 수 있었다. Figure. 11은 323.15K에서 압력 변화에 따른 연마유의 제거를 나타낸 그래프이다. 323.15K, 10MPa의 경우 스와프 13.4g속의 연마유를 제거시키는데 소비되는 이산화탄소의 양은 1310g 정도이고, 20MPa에서는 1080g, 30MPa에서는 840g이었고, 추출이 완료되기 까지 걸리는 시간은 9, 7시간이었다. 그리고 위의 결과들을 앞에서 제시했던 비가역적 선형 탈착식에 적용하여 본 결과 실험결과와 계산된 결과가 만족스럽게 일치하고 있는 것을 확인 할 수 있었다.

#### 4.5 섬유상 입자형상 비교

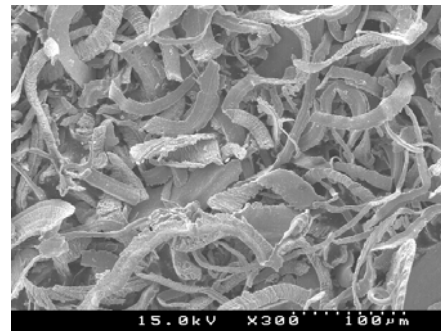
스와프가 고부가가치 금속 소재로 재활용될 수 있는 가장 큰 이유는 스와프의 섬유상 입자형태 때문이다. 이러한 금속 섬유를 제조하려면 방법이 어렵고 복잡하여 가격이 동일한 금속 소재에 10배 이상의 가치를 갖게 된다. 하지만 스와프는 압연과정에서 자연스럽게 발생하는 부산물이고 이러한 스와프가 섬유상 입자형태를 계속 유지하고 있다면 금속 섬유 소재로써 높은 가치를 갖게 된다. 따라서, 스와프속의 연마유를 제거시키는 과정에서 스와프의 섬유상 입자형태가 변형되지 않도록 연마유를 제거시키는 것이 가장 중요하다고 볼 수 있다. 현재 스와프의 연마유를 제거시키는 방법으로는 진공 분위기에서 온도를 400℃정도로 가열하여 연마유를 증발시킴으로써 스와프속의 연마유를 제거시키는 진공 가열법이 있고, 오일을 잘 용해시키는 헥산을 이용하여 연마유를 제거시키는 용매 추출법이 있다. 본 연구에서는 초임계 유체를 이용한 오일제거 방법 이외에 앞에서 언급한 두 가지 방법을 이용하여 연마유를 제거시킨 뒤 각각의 스와프들에 대한 입자 형태를 SEM을 이용하여 분석하였다. Figure. 12는 각각의 경우에 대한 SEM사진을 나타낸 것이다. Figure. 12(a)의 경우 진공 가열법을 사용해서 연마유를 제거시킨 스와프의 입자사진이다. SEM사진에서 보는 것과 같이 섬유상 입자형태가 높은 온도에 의해서 변형되었고 표면도 산화되어 갈색을 나타내는 것을 관찰 할 수 있었



(a)



(b)



(c)

Figure. 12. SEM micrographs of swarf obtained from experiments at different extraction methods; (a) Thermal vacuum extraction, (b) Solvent extraction(hexane), (c) Supercritical CO<sub>2</sub> extraction

다. 이 사진을 통해서도 색이 변한 것을 쉽게 알 수 있었다. Figure. 12(b)는 헥산을 이용하여 용매 추출법에 의해 연마유를 제거한 후 추가적인 정제공정을 거친 스와프 입자사진이다. 액상의 헥산을 이용하여 스와프속의 오일을 제거하였기 때문에 스와프 입자



에는 아무런 변화가 없었다. 이러한 결과는 Figure. 12(c)의 초임계이산화탄소를 이용하여 연마유를 제거시킨 스와프 입자사진에서도 동일하게 나타났다. SEM사진으로 봤을 때 Figure. 12(b)와 (c)는 커다란 차이가 없지만 용매 추출법으로 연마유를 제거한 스와프(Figure. 12(b))의 경우 잔존용매(핵산)가 있어서 이에 대한 추가적인 정제과정이 필요하게 된다. 잔존 유기용매가 금속입자에 남아있게 되면 제품을 만들기 위한 소결과정에서 산화가 일어나 제품특성이나 품질이 안 좋아지게 되는 요인이 된다. 그러나 초임계유체를 이용할 경우 금속입자에 잔존용매가 남아있지 않아 최종제품 품질이 매우 우수하다는 장점을 갖고 있다.

## 5. 결 론

본 연구의 목적은 철강 제조 공정에서 발생하는 부산물인 스와프를 재활용하기 위해 스와프속의 오염을 효과적으로 제거하는 것으로 이러한 방법 중의 하나로 초임계 이산화탄소를 적용하여 그 가능성 및 탈착 특성을 연구하였다.

실험은 먼저 이산화탄소의 유량을 1L/min으로 유지시키고 스와프 13.4g을 온도 313.15K, 323.15K조건으로 하여 각각의 조건에서 압력을 10MPa, 15MPa, 20MPa, 25MPa, 30MPa로 증가시키며 스와프속의 연마유를 제거시켰다. 일정한 온도에서 압력이 증가할수록 용매의 용해력이 증가하여 탈지시간이 단축됨을 확인하였다. 또한 실험을 통하여 얻은 실험 데이터의 검증에 위해 도입한 비가역적 선형 탈착식을 통하여 얻은 계산값과 비교를 통하여 만족스럽게 일치하는 것을 확인하였다. 또한, 초임계 이산화탄소를 이용하여 연마유를 제거시킨 스와프의 입자형태는 섬유상 입자 형태를 갖고 있으며 연마유 제거 과정에서 어떠한 형태변화도 일어나지 않았으며 고순도의 스테인리스강의 특성을 유지 하고 있었다. 그러므로 초임계 유체를 활용한 탈지기술은 스와프의 재활용에 있어서 효과적 측면이나 환경적 측면에서 기존의 기술 방법에 비하여 매우 우수한 공정이라고 평가 할 수 있다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부/에너지관리공단 프로젝트형 사업 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 사용기호

- C : concentration of swarf in CO<sub>2</sub>(g/ml)  
 q : grinding oil concentration of swarf(g/g)  
 z : axial position in high pressure extraction cell(cm)  
 kd : desorption rate constant(min<sup>-1</sup>)  
 v : linear velocity of the CO<sub>2</sub>  
 t : time(min)  
 ρ : density(g/cm<sup>3</sup>)  
 ε : void fraction of the high pressure cell  
 τ : residence time(min)

## 참고문헌

- [ 1 ] Hong Fu and Michael A. Matthews : " Comparison between Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Aqueous Surfactant Washing of an Oily Machining Waste", J. Haz. Mat., B67, 197(1999)  
 [ 2 ] McHugh, M. A. and Krukonis, V. J. : Supercritical Fluid Extraction - Principles and Practice, 2nd edn, Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA(1994)  
 [ 3 ] Taylor, L. T. : Supercritical Fluid Extraction, John Wiley and Sons, New York, NY(1996)  
 [ 4 ] Stauffer, T. C., et al. : "Supercritical Carbon Dioxide Dewaxing of Old Corrugated Containers", J. Appl. Polym. Sci., 81, 1107-1114 (2001)  
 [ 5 ] Brady, B. O., et al. : "Supercritical Extraction of Toxic Organics from Soils", Ind. Eng. Chem. Res., 26, 261-270(1987)  
 [ 6 ] Song, M. C., et al. : "Extraction of Acanthoside-

- D in *Acanthopanax Senticosus* by Supercritical Fluid", *HWAHAK KONGHAK*, 41(2), 207-212 (2003)
- [ 7] Kim, Y. H., et al. : "Binary Supercritical fluid Mixture Debinding in Metal Injection Molded Part", *HWAHAK KONGHAK*, 41(1), 58-63(2003)
- [ 8] Molero Gómez, A. and Martínez de la Ossa, M. : "Quality of Borage Seed Oil Extracted by Liquid and Supercritical Carbon Dioxide", *Chem. Eng. J.*, 88, 103-109(2002)
- [ 9] Bravi, M., et al. : "Process Optimisation in Sunflow Oil Extraction by Supercritical CO<sub>2</sub>", *Chem. Eng. Sic.*, 57, 2753-2764(2002)
- [10] Carman, L. : "Method of Cleaning Swarf", U.S. Patent, No. 4,097,306(1978)
- [11] Frese, E., Dusseldorf : "Separating and Cleaning Apparatus for Cooling Lubricant", U.S. Patent. No. 4,440,642(1984)
- [12] Fu, H., et al. : "Recycling Steel from Grinding Swarf", *Waste Management*, 18, 321-329(1998)
- [13] Kim, Y. H., et al. : "Debinding Process Using Supercritical Fluids in Metal Powder Injection Molding", *J. KPML*, 10(1), 6(2003)
- [14] DeFilippi, R. P., et al. : "Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon for Adsorption of Pesticides", EPA Report, Washington D.C.(1980)
- [15] C. Tan and D. Liou : "Desorption of Ethyl Acetate from Activated Carbon by Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 988(1988)
- [16] S. Kothandaraman, et al. : "Supercritical Extraction of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Soil", *Environmental Progress* 11, 220(1992)
- [17] F. Recasens, et al. : " Desorption Processes : Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon", *AICHE Journal*, 35, 951(1989)
- [18] M. Srinivasan and B. McCoy : " Supercritical Fluid Desorption from Activated Carbon", *Chem. Eng. Sci.*, 45, 1885(1990)