

## 技術解説

# 眞空溶劑洗淨法

野寺克己

日本 파-카熱處理工業(株)

朴光淳 譯

韓一金屬工業(株)

### 1. 概要

大氣中 擴散에 依한 오존層의 破壞, 地中浸透에 依한 地下水의 汚染과 工場內에서의 作業者 健康을 해치는 等の 問題解決이 必要한 洗淨用 有機溶劑의 消費量을 減少시키고 代替溶劑로의 轉換을 容易하게 하는 洗淨技術과 裝置에 關해서 解説한다.

### 2. 서론

1989年 7月부터 國際的으로 實施된 洗淨用 溶劑의 規制는 1985年 Vienna 條約이나 1987年 Montreal 議定書에 基礎한 것으로 成層圈의 오존層破壞를 防止하기 위한 것이다.

그러나 事態가 豫想外로 급속히 惡化되므로 신속한 對策이 必要하게 되었다. 그래서 1990年 6月 London에서 條約締結國會議가 열려 Montreal 議定書의 改定案이 採擇되었다. 그 結果 ① 5種類의 特定 Flon(Chloro Fuluoro Carbon; Flon, Freon은 商標), ② 3種類의 特定 Halon, ③ 四鹽化 炭素, 그리고 ④ 1.1.1. Trichloroethane(Methylchloroform)을 1995년부터 削減하기 始作하여 2000년에는 前者3種類를 全廢하고 2005년에는 남아 있는 1.1.1 Trichloroethane도 全廢하도록 規制가 強化되었다.

規制對象으로 되어있는 有機溶劑中에 洗淨目的으로 使用되고 있는 것은 主로 CFC 113과 1.1.1 Trichloroethane이다. CFC 113은 主로 電子部品製造工程에 使用하고 1.1.1 Trichloroethane은 예전부터 金屬部品の 製造

工程, 衣類의 cleaning, 그 外에도 廣範圍하게 使用되고 있으며 當初 有力한 Flon의 代替品으로 생각되고 있었으나 갑자기 금번 規制에 포함되므로 태반의 수요자가 豫想外의 조치에 놀랐으며 또 그 規制에 對應하기 위해서는 相當한 困難을 覺悟하지 않으면 안되리라고 생각한다.

### 3. 洗淨에 使用되고 있는 溶劑

가장 많이 消費되고 있는 것이 1.1.1 Trichloroethane이다. 近年에는 Trichloroethylene를 대신해 金屬洗淨의 主流로서 漸增하는 傾向이 있다.

그러나 금번 削減 schedule에는 1989년의 實績基準으로 1993年 1月 以後 100%以下, 1995年 1月 以後 70%以下, 2000年 1月 以後 30%以下 그리고 2005年 1月 以後는 0%로 되어 있으며 1992년에 이 削減 조치를 강화하지 않는다고는 말할 수 없다.

이는 1.1.1 Trichloroethane의 O.D.P(Ozone Depletion Potential)가, Flon의 1/10程度지만 급격히 늘어나는 消費量으로 인해 Ozone層의 影響을 無視할 수 없기 때문이다.

各 業界의 專門家에 對한 Enquete 結果에는 代替溶劑 또는 代替技術의 開發이 不可能하다는 見解도 있다. Flon 113은 化學的으로 安定하고 毒性이 적으며 沸點이 洗淨에 適當하고 蒸發潛熱이 작다. 또한 不燃性이며 表面張力이 적으므로 浸透力도 크다. 油脂類의 溶解能力 KB値는 낮지만 plastic을 溶解하지 않으므로 半導體產業에서는 가장 一般的으로 使用되고 있는 溶劑이다.

표 1. 特定 Flon(CFC)

Flon 番號	化學式	沸點(℃)	壽命(年)	ODP <sup>1)</sup>	GHP <sup>2)</sup>	用途
CFC-11	CCl <sub>3</sub> F	24	71	1.0	0.32	發泡, 冷媒
CFC-12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-30	150	1.0	0.1	冷媒, 發泡
CFC-113	CCl <sub>2</sub> F-CClF <sub>2</sub>	48	117	0.8	0.3~0.8	洗淨劑
CFC-114	CClF <sub>2</sub> -CClF <sub>2</sub>	4	320	1.0	0.5~1.5	發泡用
CFC-115	CClF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	39	550	0.6	1~3	冷媒

- 1) ODP=Ozone Depletion Potential(O'zone 破壞力)  
 2) GHP=Green House Potential(溫室效果係數)  
 GWP=Global Warming Potential(地球溫暖化係數) } 同義語

표 2. 規制對象 Flon 等の 削減 Schedule

	特定 Flon * <sup>1</sup>	그外 Flon * <sup>2</sup>	特定 Halon * <sup>3</sup>	1.1.1 Trichloroethane	四鹽化炭素
	(1986=100)	(1989=100)	(1986=100)	(1989=100)	(1989=100)
1989. 7~	100%	—	—	—	—
'90	100%	—	—	—	—
'91	100%	—	—	—	—
'92	100%* <sup>4</sup>	—	100%	—* <sup>6</sup>	—
'93. 1~	100%	80%	100%	100%	—
'94	100%	80%	100%	100%	—
'95. 1	50%	80%	50%	70%	15%
'96	50%	80%	50%	70%	15%
'97. 1	15%	15%	50%	70%	15%
'98	15%	15%	50%	70%	15%
'99	15%	15%	50%	70%	15%
2000. 1~	0%	0%	0%* <sup>5</sup>	30%	0%
				0%	

- \*1. CFC-11, 12, 113, 114, 115  
 \*2. CFC-13, 111, 112, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217  
 \*3. Halon 1211, 1301, 2042  
 \*4. 1992년에 신속히 할 目的으로 削減 schedule 을 재검토한다.  
 \*5. 필수적인 使用은 별도로 하고, 필수적 使用의 具體의 內容에 關해서는 1992年 末까지 締結國會議에서 決定한다.  
 \*6. 1992年 削減 schedule 에 關해 재검토한다.

HCFC · 生産量, 輸出入量에 對해서는 Monitoring 을 行한다.  
 · 그外에 適當한 代替品이 없는 分野에 限定해서 使用하는 등 不必要한 消費를 抑制하고 回收 再利用에 노력한다.  
 · 2020~2040년까지 보다 環境에 좋은 製品으로 轉換하고 今後定期的으로 檢討한다.

(注) 日本에서는 特定 Flon 의 消費에 對해서 1990年 7月부터 1年間 다시 10%를 削減하도록 通産長官이 關連 業界에 要請한바 있다.

표 1에 特定 Flon을 나타내며 표 2에 溶劑規制 schedule을 나타낸다.

4. 洗淨用 代替容劑

4.1. propane系 Flon(Flon 225)

1989年 5月 旭硝子(株)에 의해 發表된 HCFC-225ca

와 HCFC-225cb는 CFC-113과 類似한 性狀을 나타내는 것으로 注目되고 있다. 그러나 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub> 또는 CClF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHClF로 알 수 있듯이 鹽素를 포함한 組成이며 O'zone破壞의 影響에 關해서 試驗結果를 기다리고 있으며 美國에서 結果가 나오려면 數年이 걸릴 것이ら 豫想된다.

#### 4.2. 5弗化 Propanol(Pefol)

DAIKIN工業(株)이 開發한  $CF_3CF_2CH_2OH$ 라는 化學式的 鹽素를 포함하지 않는 Alcohol系 溶劑가 있다. 油脂의 溶解力을 높이기 위해 界面活性劑를 添加해서 使用하며 引火性은 없으나 洗淨後 乾燥工程을 必要로 한다.

#### 4.3. Florinal

化學式:  $CF_3CH_2OH$

住友 3M(株)에서 提案한 것으로 電氣絶緣性이 良好하다 함.

#### 4.4. Bioact FC-7

日本  $\alpha$  Metals(株)에서 發表된 것으로 Terpene系이며 界面活性劑를 포함하고 있으므로 水洗을 必要로 한다. 또한 引火點이  $51^\circ C$ 로 낮아 防爆設備도 必要하다.

#### 4.5. AXAREL 38

三井 Du Pont fluoro Chemical(株)에서 發表한 flux 洗淨用 水溶性 洗淨劑로 물을 適當히 添加해서 使用한다. 그러나 洗淨後 물에 깨끗히 洗滌하는 것을 必要로 한다.

#### 4.6. 日石 cleansol G

機械金屬의 洗淨用으로서 開發되었다. 分子構造는 Alkyl benzene으로 引火性이 있어 第3石油類에 屬한다.

#### 4.7. Zucro system液

(株) Chemical technology 研究所에 의해 發表된 것으로 天然의 多糖類를 Base로 한 洗淨劑이다. 水溶性이지만 油水分離를 해서 洗淨劑를 반복 使用하는 것이 可能하며 不燃性이다.

### 5. 溶劑洗淨의 實態

有機溶劑는 상당히 큰 油脂溶解能力이 있으며 또한 揮發性때문에 現場에서는 가장 使用하기 쉽다.

또한 比較的 적은 設備投資로도 만족하므로 現場에서 폭넓게 使用되고 있다. 洗淨槽는 通常 2槽로 하지 않고 3槽로 하여 浸漬, spray 및 蒸氣에 依한 洗淨을 行한다.

蒸氣洗淨은 最後의 工程으로 行하며 溶劑中の 油分이 많아도 最後에 蒸氣洗淨을 行하는 것으로 洗淨效果를 良好하게 維持할 수 있다.

물을 使用한 洗淨에는 마지막으로 多量의 깨끗한 물로 洗滌하는 것이 必要하지만 溶劑洗淨의 경우에는 油濃度가 30%以上 되어도 使用이 可能하다.

油濃度를 50%以上으로 使用하는 것은 溶劑分解 및 設備의 故障原因이 되므로 좋지 않으며 溶劑中の 油分이 많아지면 沸點이 上昇하기 때문에 溶劑의 蒸發損失이 많게 된다. 또한 洗淨槽의 上部는 0.5m/sec로 霧圍氣를 吸引하여 作業場의 溶劑濃度를 1.1.1 Trichloroethane은 200PPM, Trichloroethylene인 경우는 50 PPM 以下로 管理하도록 法으로 規制되어 있다. 이 規制는 作業環境을 좋게 하기 위한 것으로 溶劑의 排出量을 억제하기 위한 것은 아니다.

따라서 必要以上の 溶劑를 空氣와 함께 大氣中에 放出하고 있는 現實이며 그 結果 O'zone層의 破壞라는 地球環境 問題의 한가지 原因을 만든 것이라 생각한다.

空氣에 混入한 稀薄한 溶劑를 回收하는 것에는 活性炭을 利用한 裝置를 使用할 수 있으나 設備投資를 回收하는 것이 困難하므로 거의 實用化되고 있지 않은 實情이다.

現在 年間 7萬ton 以上の 溶劑가 消費되고 있으며 그 중  $70^\circ C$ 以上이 上記와 같이 大氣中에 飛散되고 있다.

### 6. 眞空式洗淨法

溶劑가 空氣와 混合된 것을 分離回收하려면 cost가 높으므로 小規模의 洗淨設備에서는 實用的이 아니다. 때문에 眞空式洗淨에 있어서는 機密容器를 使用해서 最大한 溶劑와 空氣를 接觸시키지 않도록 해서 洗淨을 行한다. 洗淨工程의 代表的인 例를 그림 1에 表示한다.

洗淨工程은 우선 處理品을 洗淨槽에 裝入한 後 문을 닫고 眞空pump로 洗淨槽中の 空氣를 排出한다. 排氣에는 大개 2分程度가 所要되며 이때 槽內壓은 200Pa(1.5 Torr)程度로 된다. 이것은 大氣와 比較하면 1/500의 密度이다. 계속해서 1,000l의 洗淨液으로 2分間 spray를 行하면 거의 모든 油脂分 加工chip 혹은 먼지 등은 이 段階에서 除去된다. 다음 工程으로 8分間 蒸氣洗淨을 行한다. 이때는 約 80l의 溶劑를 蒸氣로 供給하며 處理品은 溶劑의 沸點까지 昇溫한다.

參考로 溶劑의 沸點은 1.1.1 Trichloroethane의 경우는  $74^\circ C$  Trichloroethylene은  $87^\circ C$ 이다. 이 段階에 洗淨槽는 대체로 大氣壓 狀態로 되며 이때 蒸氣洗淨과 並行

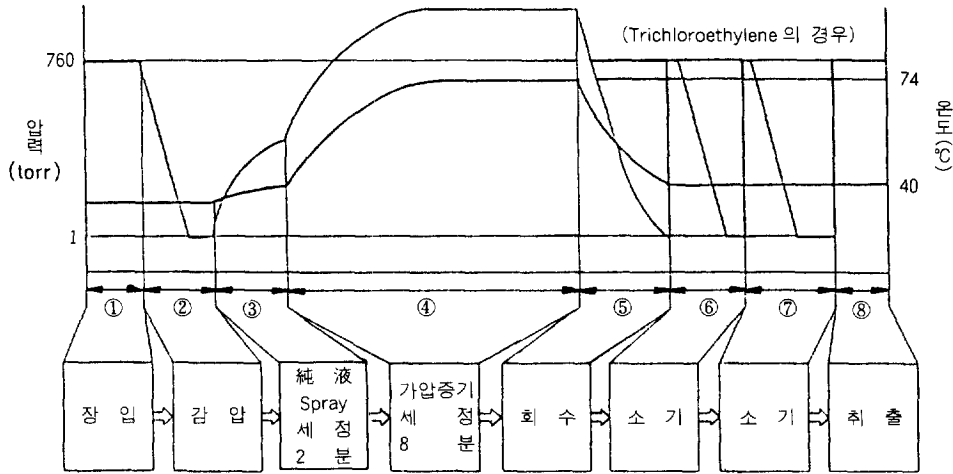


그림 1. 洗淨工程의 例

해서 液을 排出한 後 溶劑蒸氣를 眞空pump로 排出하고 pump의 2次側에서 蒸氣를 冷却液化시켜 液貯藏槽로 回收한다.

이 時點의 洗淨槽內에는 約 200Pa의 溶劑蒸氣가 殘存하고 있으며 다음과 같은 計算式이 成立된다.

- 洗淨槽溶積 : 1.7m<sup>3</sup>
- 蒸氣壓力 : 200Pa
- 1.1.1 Trichloroethane : 4.7kg/m<sup>3</sup>(1atm, 74°C)
- 蒸氣密度

따라서 1.1.1 Trichloroethane 溶劑로는 約 16g 程度이다. 空氣를 洗淨槽에 導入한 경우 槽內는 1.1.1 Trichloroethane의 分子量은 133이므로

$$16/133 \times 22.4 / 1700 = 1585 \times 10^{-6}$$

溶劑濃도가 約 1600PPM이 된다. 이 混合氣體를 眞空pump로 排出하고 다시 空氣를 導入하면

$$1600 \times 200Pa / 100000Pa = 3.2PPM$$

이 段階에 이르면 거의 低濃度로 되어 있으므로 洗淨槽를 開放해도 냄새를 감지할 수 없다.

그러나 實際作業에서는 安全을 期하여야 하므로 다시 한번 排氣를 하고 空氣를 導入한 후 門을 開放해 處理品을 꺼낸다. 이것은 處理品の 質量이 작은 경우나 液이 잔류할 可能性이 있는 形態인 경우에는 溶劑의 蒸發에 必要한 潛熱의 不足으로 인해 處理品の 乾燥가 不充



그림 2. 眞空洗淨裝置의 外觀

분할 경우가 있기 때문이다.

蒸氣로 된 後 回收될 溶劑는 液槽로 回收되며 spray에 使用된 溶劑는 蒸發槽에 옮겨져 蒸留에 의해 液槽로 回收된다.

處理品에 따라서는 spray+蒸氣洗淨만으로는 不充分한 것이 있으므로 맨처음 浸漬工程을 行한 後 Spray 및 蒸氣洗淨을 하는 것도 있다.

長時間 使用하면 蒸氣槽의 溶劑는 油分이 많게 되므로 一定 濃度가 되면 自動的으로 警報를 發해 洗淨에 알맞게 油分과 溶劑를 分離해서 油分은 專用 drum缶에 排出한다.

그림 2에 眞空洗淨裝置의 外觀을 表示하며, 그림 3에 眞空洗淨의 flow sheet를 表示한다.

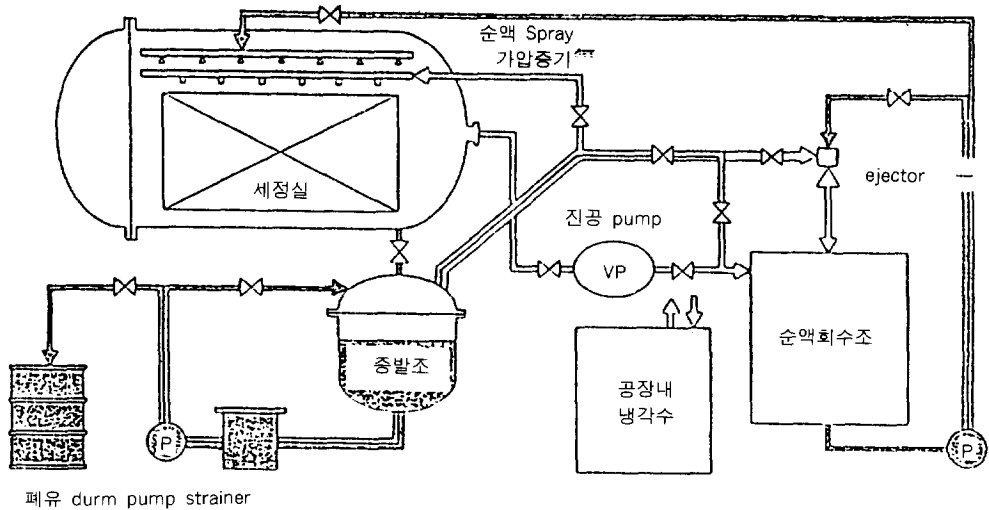


그림 3. 眞空洗淨 system의 flow sheet

표 3. 眞空洗淨裝置의 仕様例

有効寸法	800W×1300L×600H
處理量	Gross max. 800kg/回
到達眞空度	200Pa/2分
Spray'-洗淨	60~120l/1~2分
蒸氣洗淨	80l/8分
1 Cycle	20~30分
加熱源	蒸氣 60kg/hr
保有溶劑量	1000l
眞空蒸留能力	200l/3hr
定格電力	12kW 3p 200/220V 50/60Hz
使用溶劑	1.1.1 Trichloroethane
	Trichloroethylene Perchloroethylene

표 3은 眞空洗淨裝置의 仕様例이다.

### 7. 眞空洗淨 process의 장점

眞空洗淨 process란 氣密容器中에서 處理하는 것으로 氣化한 溶劑가 空氣中에 擴散해서 損失하는 것을 防止하며 洗淨에 使用한 溶劑蒸氣는 完全히 液化 回收해서 再利用하는 것이 可能하다. 또한 處理品의 裝入 및 搬出을 위해 眞空洗淨槽의 門을 開閉할 때에도 槽內의 空氣에는 5~10PPM 程度의 溶劑만 포함하고 있으므로 臭氣는 거의 없고 作業者의 健康에 있어서도 좋은 作業環

境을 維持하는 것이 可能하다.

spray洗淨에 使用하는 溶劑는 眞空蒸留法으로 油分을 除去한 純液이며 洗政效果가 항상 良好하고 油分의 再附着防止效果가 크다.

특히 注目해야 할 點은 低沸點 溶劑의 蒸發洗淨에 있어 眞空洗淨槽는 加壓仕樣으로 使用하는 것이 可能하나 開放型의 洗淨機에서는 不可能하다는 것으로 眞空洗淨槽에서는 沸點以上의 溫度로 洗淨이 可能하다는 것이다.

眞空洗淨 process에서는 大氣와 溶劑가 混合하지 않으므로 溶劑蒸氣를 回收하는 Cost가 가장 저렴하게 效率的인 回收가 可能하며 또한 大氣中의 水分이 溶劑에 混入될 염려가 거의 없으므로 溶劑의 分解를 최소화하는 效果가 있다.

특히 1.1.1 Trichloroethane에 물이 混入하면 溶劑의 分解를 促進시켜 溶劑는 酸性을 나타낸다.

溶劑中에는 安定劑가 들어 있어 溶劑의 酸性化를 防止하고 있지만 水分의 混入은 安定劑의 消耗를 빠르게 進行시켜 溶劑를 酸性化시키며 pH는 점차 낮게된다.

酸性으로 된 溶劑는 裝置나 處理品을 強力하게 腐食하게 된다.

處理品은 蒸氣洗淨後 室溫과 溶劑의 沸點사이의 溫度로 搬出되므로 處理品 및 洗淨槽의 結露 염려가 없어 溶劑의 水分混入을 未然에 防止하고 있다.

또 眞空洗淨의 큰 利點의 한가지로는 燒結部品이나 貫通되지 않은 작은 구멍 혹은 密着된 平面의 洗淨에

표 4. 有機溶劑에 의한 眞空洗淨과 大氣壓洗淨의 比較

	眞空洗淨	大氣壓洗淨	備 考
洗 淨 壓 力	1~760 TORR	760 TORR	
洗 淨 方 法	(浸漬), Spray, 蒸氣	浸漬, 蒸氣	
洗 淨 Cycle	20~40分	-	
溶 劑 消 費 率	< 10	100	
廢油中の 溶劑殘存率	< 4%	> 20%	
作 業 場 的 溶 劑 量	< 10 PPM	≅ 50~220 PPM	大氣壓洗淨에서는 強制排氣를 實施한다.
溶 劑 - 油 分 離 器	眞空式을 內藏	Option	
大氣中の 擴散對策	空氣와 溶劑를 分離해서 洗淨하기 때문에 不要	Option 으로 活性炭 回收裝置 있음.	

極히 效果가 큰 점이다.

大氣를 排出하고 溶劑를 供給하면 溶劑는 處理品 속까지 侵入해서 油分을 效果의로 溶解한다. 大氣壓洗淨에서는 穴의 深部に 介在하는 空氣가 溶劑의 侵入을 妨害하기 때문에 深部の 洗淨效果를 期待할 수 없었다. 표 4에 眞空洗淨과 大氣壓洗淨의 比較를 表示한다.

8. 眞空蒸留에 의한 溶劑와 油分의 分離

眞空洗淨 裝置에는 眞空蒸留裝置가 付着되어 있어 必要에 따라 溶劑에 混入되어 洗淨效率을 低下시키는 油分을 抽出한다. 油分이 分離된 溶劑는 新品과 同等한 品質을 維持해 항상 安定한 洗淨을 保證할 수 있다.

一般的으로 溶劑中에 30% 油分이 混入되면 再生이 必要하지만 適當한 再生裝置를 갖지 않은 경우는 50% 까지도 使用하는 경우가 있다.

그림 4에 나타난 바와 같이 油分의 混入은 沸點의 上昇을 招來해 溶劑의 分解를 促進한다.

이 現象은 溶劑와 油分을 分離할 場合에도 같이 溶劑를 抽出해 가면 점차 沸點이 上昇하고 溶劑가 熱分解되므로 그 以下の 溫度로 해야 한다. 이 時點의 溶劑濃度는 大개 30%程度가 殘存하게 된다.

眞空蒸留의 경우에는 大氣壓으로 시작해서 점차 溶劑의 比率이 적어짐에 따라 眞空으로 되며 最終的으로는  $1.3 \times 10^4 \text{ Pa}$  (100Torr) 以下로 溶劑를 抽出하게 되므로 1.1.1 Trichloroethane의 경우 100°C에서 殘在量은 5%程度로 된다.

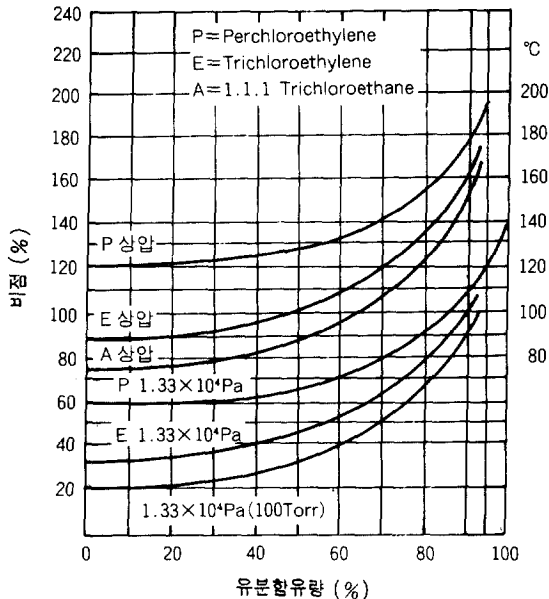


그림 4. 유분함유량과 비점과의 관계

通常生産工場에서는 洗淨機로 이 以上 溶劑를 抽出하는 것은 非經濟的이므로 油分을 廢油 drum 缶에 排出하고 다음 洗淨 cycle로 넘긴다.

이 廢油中の 溶劑를 다시 抽出하려면 專用裝置를 해야만 可能하다. 廢油中の 溶劑濃度를 1%以下로 해서 回收油를 再利用하는 例도 많이 볼 수 있다.

洗淨 및 分離工程에서의 溶劑는 최고 100°C까지만 昇溫된다. 따라서 溶劑의 分解가 적고 또한 安定劑의 同

時 回收가 可能하여 消耗가 적으므로 반복해서 長期間 使用해도 何等의 問題가 없다.

## 9. 眞空發生裝置

洗淨槽의 排氣는 洗淨 cycle의 短縮과 殘存空氣를 最小해서 溶劑와의 混合을 避하기 위해 高速 高眞空 type의 眞空 pump가 바람직하다.

그러나 使用 環境의 問題로 인해 一般의인 眞空裝置에 使用되고 있는 油回轉式의 眞空 pump는 좋지 않다. 現在까지로는 shaft seal과 耐食性에 特別한 配慮를 한 roots式 pump가 가장 適合한 pump라 생각된다.

한편 溶劑와 油分의 分離에는 小型의 低眞空 type으로 充分하며 eductor를 使用하는 경우가 많다.

그러나 大規模 眞空蒸留裝置 等 特別한 경우에는 roots型의 眞空pump를 使用하면 效果의이며 完全하게 溶劑를 抽出할 수 있다.

## 10. 결 론

1.1.1 Trichloroethane을 DMF 1995年과 2000年에 削減하고 2005年이면 全廢되는 規制를 實行하기에는 수 많은 問題가 豫想된다.

代替溶劑로는 2,3種類의 候補가 거론되고 있지만 現在까지로는 簡單히 置換하는 것은 困難하다.

possible한 경우라면 이미 Alkaline 洗淨으로 代替하고 있

지만 全部를 Alkaline 洗淨으로 하는 것은 많은 量의 물을 必要로 하기 때문에 工業用水의 確保 또한 問題라 생각된다. 또한 汚染된 大量의 물은 自然淨化의 能力限界를 넘으므로 새로운 環境問題로 發展할 餘려가 있다.

眞空洗淨에 依하면 溶劑의 消費量이 1/10程度이므로 高價의 代替溶劑를 使用하는 것이 可能해진다. 물론 規制 外의 溶劑를 使用하는 것도 可能하며 經過 處置로서 例를 들면 Trichloroethylene를 使用해서도 作業者의 避害나 大氣中에 飛散한 것이 地中에 浸透해서 地下水를 汚染하는 問題도 防止 可能하다는 것이다.

## II. 참고문헌

1. 小池他; 日本熱處理 技術協會 「熱處理」 1990年 第30卷 第4號.
2. 乙竹直; 代替 Flon의 探索工業調査會 1989年 12月.
3. 通産省 flon 削減 schedule 日經 1990年 1月 27日.
4. 旭硝子(株) Catalogue 1989年.
5. Daikin 工業(株) Catalogue 1989年.
6. 住友 3M(株) Catalogue 1989年.
7. 日本  $\alpha$  metals(株) Catalogue EC-7.
8. 三井 Du Pont Fluro Chemical(株) Catalogue 1989年.
9. (株) Chemical Technology 研究所 Catalogue 1990年.
10. 日本石油(株) Catalogue.