

세정공정에서의 오존층파괴와 대체세정

김학동, 전병완*

동양물산기업(주) 중앙기술연구소 재료연구실
* 국방과학연구소 연구계획실

The ozone depletion and the alternative cleaning in the cleaning process

H. D. Kim, B. W. Jeon*

R & D Institute, Tong Yang Moolsan Co., Maeng Ri 378-1,
Wonsam Myeon, Yongin Si, Kyeonggi Do, 449-870, Korea

* Agency for Defense Development, P.O. BOX 35 YouSung, Dea Jean Korea

1. 서 론

염소계 세척용제인 1,1,1-TCE(트리클로르 에탄)은 오존층 파괴 물질로 96년 초부터 생산이 중단된 상태이다. 또한 TCE(트리클로르 에틸렌)은 강한 냄새로 인하여 사업장 근로자들의 3D기피현상으로 노사간의 새로운 갈등요인으로 대두되고 있으며, 인체에 대한 유해성과 환경문제로 그 사용이 극히 제한되고 있다. 또한 가격 폭등과 수급 불안 등의 문제가 매우 심각해지고 있다. 따라서 국내 대부분의 세정관련 업체 및 양식기 제조업체에서는 대체 세정방법을 구체적으로 검토하는 시점에 이르렀다. 그러나 많은 업체들은 관련지식 및 전문가의 부족으로 많은 어려움에 처해있으며 대체과정에서 발생하는 trouble에 대한 해결을 위해 동분서주하는 실정에 있다. 따라서 본 논문은 수계세정으로의 대체세정경험을 바탕으로 관련자료를 참조하여 대체세정법에 대한 장단점의 비교와 저자의 간단한 경험을 소개하기로 하겠다.

2. 본 론

2.1 洗淨 및 洗淨劑의 概要^{1),2)}

洗淨(cleaning)이란 소재의 표면을 청정하게 하는 조작을 의미하며, 청정표면을 얻기 위해 제거된 성분을 오염물이라 부른다. 오염물은 미립자, 유기물, 무기물로 대별하며, 친수성과 소수성 오염물로 분류하기도 한다. Table1에 나타낸 바와 같이 세정 방법은 세정형태에 따라 乾式과 濕式으로 대별되며, 원리적으로는 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 분류할 수 있다. 프레온이나 트리클로로에탄 등의 대체 세정제로 제안되고 있는 주요 재료를 보면 Table2와 같다. 또한 최근에는 고도의 청정 표면을 요구하는 경우가 증대되고 있어 오염물에 대한 세정제의 사용은 증가하는 경향을 보이고 있다.

2.2 습식세정의 분류

지금까지 세정기술과 관련하여 환경문제를 야기

Table 1 The classification of cleaning types

세정방법		종 류					
		무기질	유기질	미립자	전수성	소수성	
습	물리적	brush scrubbing	○		○	○	
		jet spray			○	○	○
		조음파 세정	○	○	○	○	○
		가열	○	○			○
식	화학적	유기용제		○			○
		계면활성제	○	○	○	○	
		산·알카리	○			○	
		화학 세정제	○			○	
진	물리적	純水	○		○	○	○
		gas blow					○
		plasma		○			○
식	화학적	laser		○		○	○
		plasma etching		○		○	
		자외선/오존		○		○	○

○ : 적절한 세정 방법

Table 2 Types of the alternative-cleaners and problem to environment and safety.

구 분	주요용도	환경·안전문제
할로겐화 탄화수소	탈지·행굼, 건조	인체독성, 지하수 오염, 난분해성, 회수·재이용
HFCFC	탈지, 건조	고가, 안전성 확인 중, 회수·재이용
알콜계	탈지, 除塵·행굼, 건조	배수처리(BOD, COD) 매기 설비, 방폭 구조
알칼-水系	탈지·행굼	배수처리
terpene계	졸릭스 제거	배수처리, 방폭 대책, 매기 설비
탄화수소계	졸릭스, 탈지	방폭 대책, 매기 설비, 회수·재이용
alkali계	탈지·제진	배수처리
계면활성제계	탈지·제진	배수처리
수 계	무기오염물·약품제거·행굼	배수처리, 회수 재 이용 가능

한 예로는 화학물질을 이용하는 습식 세정에 있어서 많이 볼 수 있다. 습식 세정은 크게 水系, 準水系 및 非水系로 나눌 수 있는데, 환경문제와 연관

성을 가진 세정관련 물질을 Table 3에 나타내었고, 유럽, 미국, 일본에서의 개발현황을 Table 4에 나타내었다.

2. 2. 1 수계세정

수계 세정은 親水性 오염물에 대해서는 높은 세

Table 3 Relation between cleaning-related materials and preservation of the environment.

오염 물질	특성	비고
수질 오염	난분해성 부영양화	ABS (계면활성제) 유기염소계 용제
	중금속 오염	Cr, Sn, Cu
토양 오염	지하수 오염	킬레이트제, EDTA, NTA 트리할로로에틸렌, 1,1,1-트리할로로에탄, 칼로로포름
대기 오염	광화학 스모그	탄화수소계 용제
	오존층 파괴	프레온 113, 1,1,1-트리플로로에탄
	온실 효과	프레온 113

Table 4 The trends in alternative-ireon and tri-chloroethane of Europe, US and Japan.

	단위 : %				
	남유럽	북유럽	미국*	일본	
수계 세정제	20	30~35	60	27	
준수계 세정제	< 5	< 5	5	< 5	
염소계 용제	30~35**	20~25**	10	21**	
탄화수소계 용제	20	25	5	24	
대체 프레온	10	0	10	< 5	
무제정화	< 10	< 10	< 5	13	
기타	< 5	< 5	< 5	< 5	
전환율	CFC 113	75	95	80	100
	에탄	40	80	60	54

*1 : 추정치를 나타냄

*2 : 남유럽, 특히 프랑스를 트리할로로에틸렌을 사용할 수 있으므로 열화메틸렌 양은 적다

*3 : 독일은 '92년만 프레온 除塵, 단, 생산규제가 아니라 사용 규제

*4 : 열화메틸렌이 주체

정력을 갖고 있으나, 親油性 오염물에 대해서는 세정력이 결여되고 표면장력이 높다는 점과 증발 잠열이 크다는 점이 과재였다. 이 때문에 친유성 오염물에 대해서는 계면활성제나 알칼리를 첨가하고, 표면장력을 저하시키기 위해 계면활성제를 첨가하거나 알콜계 용제를 혼합하였다. 또한 증발 잠열이 큰 것에 대해서는 air blow법과 병용하여 실시하거나 알콜 등의 수용성 용제에 의한 수치환 건조 등이 적용되고 있다.

a) 계면활성제의 사용

음이온 계면활성제인 ABS (分岐狀 alkylbenzene sulphuric acid)는 hard형 합성세제라 불리며, alkyl基 [C_nH_{2n+1}] 탄소사슬에 側鎖를 가진 구조를 하고 있기 때문에 미생물에 분해되기 어렵고, 1960년대부터 하천이나 호수에서 거품을 발생시키는 문제가 있었다. 따라서 soft형인 LSA (直鎖狀 alkylbenzene sulphuric acid)로 전환되어 왔으며, 최근에는 olefin계나 고급 알콜계와 같이 보다 생분해성이 뛰어난 음이온계 계면활성제가 개발되고 있다. 현재 수많은 종류의 계면활성제가 후보에 오르고 있으나 환경중의 잔류 문제나 생물학적 배수처리에 있어서 분해 문제는 종전에 비해 거의 해결되고 있지 않고 있다. 한편 비이온계 계면활성제는 이온 잔류가 문제되는 고도의 세정에 널리 사용되고 있다. 기본 구조로부터 생분해성은 높을 것으로 봐도 좋지만 alkylphenol형 ethylene oxide $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array} \right]$ 의 附加 물수가 큰 것 (>10)은 일반적으로 脫脂力은 우수하지만 생분해성이 낮아지는 경향이 있으므로 사용에 주의하여야 한다. 현재 국내에서 사용되고 있는 대부분의 세정제는 생분해성이 있는 비이온계의 alkanol amide가 주류를 이루고 있으며, colloid성 세정제로 널리 알려져 있다.

b) 순수세정

순수 세정에는 계면활성제를 사용하지 않는 순

수 세정방식도 있다. 순수 세정은 친수성 오염물이나 미립자 오염물에 적용되는 경우가 많지만, 물의 순도를 높이거나 온도를 높일수록 친유성 오염물에 대한 용해도는 증가하므로 탈지 세정에 사용하는 것도 가능하다. Fig. 1에서 사용한 순수는 유수 분산, 흡착여과 등의 배수처리에 의해 재이용이 가능하다. 또한 가온 세정이기 때문에 건조는 air blow나 용제 치환건조가 적용된다. 그러나 air blow의 경우, 피세정물에 요동을 야기하므로 고정방법에 주의해야하고 제품에 따라서는 불가능한 경우도 있다. 순수 세정에서는 치환건조를 적용하지 않으면 系外(환경)에 방출되는 것은 제거된 오염물뿐이므로 환경보전의 입장에서 보면 바람직한 세정이라고 할 수 있다. 치환 건조를 행하는 경우에는 용제의 회수·재 이용이 바람직하다.

c) 중금속염의 사용

산성 하에서의 화학적 산화력을 이용한 세정제로서 대학, 연구시설 등에서 유리기구 등의 세정에 이용되는 크롬산 혼합용액은 중금속 오염을 초래할 우려가 크고, 廢液은 별도의 환원처리를 필요로 하기 때문에 1970년대부터 사용이 자주 규제되어 현재는 특수한 용도를 제외하고는 거의 사용되지 않는다. 이를 대체할 세정제로는 H₂O₂/HNO₃ 용액 등이 있으며 세정력을 보완하기 위해 초음파 세정이 병용된다. 또한 정밀 세정의 경우에는 에칭효과가 있는 세정제로서 불산을 사용하거나 건

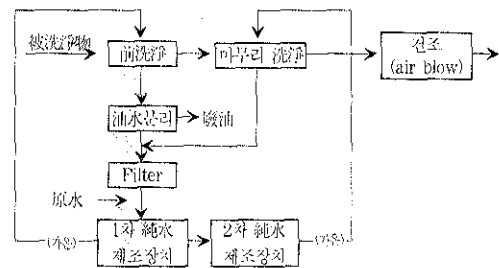


Fig. 1 Flow chart of high and pure water cleaning.

조 세정으로서 자외선과 오존을 이용하는 산화분해법도 반도체분야에서 대체 세정법으로서 주목받고 있다. 알카리 세정도 유지를 검화시켜 용해력을 높이는 조작이므로 화학세정이라 할 수 있으나, 불산과 알카리제를 사용할 경우에는 배수처리가 필요하다.

d) 인산염, 킬레이트제(chelating agent)의 사용
인산염(트리폴리인산염)은 세정력 강화제로서 수계 세정제에 배합하는 경우가 있으나, 과거에는 가정용 합성세제 중의 인산염은 호수 등의 폐쇄계 수역에 있어서 부영양화 원인물질로서 사용이 규제되었다. 부영양화 원인이 되는 인산염 중 세제에 의한 기여도는 반드시 높은 비율은 아니지만 삭감이 가능하고 대체품도 있어 현재는 거의 사용하지 않고 있다. 대신에 비누의 사용이 장려되기도 하고, 대체품으로 규산염 빌더가 개발되고 있다. 미국에서는 인산염의 대체품으로 NTA(니트로트리초산염)이 일시적으로 널리 사용된 적이 있었으나, NTA는 폐수처리 시설로는 분해하기 어렵고, 킬레이트 형성이 강하기 때문에 자연환경 중에 침전되어야 할 중금속을 용존상태로 유지시키는 역할을 한다. 이 때문에 식물을 통해 중금속 오염의 가능성이 지적되어 세정력 강화제로서의 사용은 중지되었다. 유기 킬레이트제는 금속이온 봉쇄제이기 때문에, 세정이 아니라 표면처리의 파이프를 위해 널리 이용되고 있으며, 사용량이 증대되면 문제를 야기할 가능성이 있다.

2.2.2 비수계 세정

a) 탄화수소계 세정

탄화수소계 세정제는 친유성 용제로서 탈지력이 있고 비교적 가격이 저렴하기 때문에 널리 사용되어 왔으나, 과거에는 공업 세정제에는 거의 사용되지 않았던 시기도 있었다. 이는 인화성이나 폭발성 등 안전면의 이유에 기인한 면도 크지만 환경 중에 방출되는 경우에는 광화학 스모그의 원인

물질이 된다는 사실이 밝혀진 것을 계기로 1976년 이후 탄화수소계의 규제도 진행되었다(메탄을 제외한 탄화수소는 NO_x와 함께 오존이나 PAN(peroxyacetyl nitrate; poly-acrylonitrile)과 같은 광화학 oxidant의 생성물질이다). 당시에는 염소계 용제로 대체가 진행되어 왔으나 최근에는 공업 세정분야에서 Table 5에 나타낸 것과 같은 물질들이 비수계 대체 세정제로서 재사용이 검토되고 있다. 최근에는 인화성이 높은 것을 사용하여 안전을 배려하는 등 종래와는 다른 탄화수소계 용제가 등장하고 있다. 탄화수소계 용제는 Table 5에 나타낸 바와 같이 KB(Kauli-butanol) 값이 높고(탈지 세정력이 높다) 금속에 대한 부식성이 없는 것이 특징이지만, 防燃 등의 안전대책이 필요하고 환경 중에 배출도 바람직하지 않으므로 활성탄에 의한 회수설비나 증발설비를 병설하여 폐쇄계(closed system)를 채용하는 것이 바람직하다.

b) 염소계 세정제³⁻⁵⁾

염소계 세척 용재인 1,1,1-TCE[trichloroethane, CH₃ClCCl₃]는 세정력, 건조성이 우수하여, 그 동안 세정 전 분야에 걸쳐 널리 사용되어 왔으나, 오존층 파괴물질로 규정되어, 1995년 말부터 생산 및 사용이 중단된 상태이다. 또한 TCE[trichloroethylene, CHClCCl₂]나 염화 메틸렌 계통의 세정제들이 대체 세정제로 사용되고 있으나,

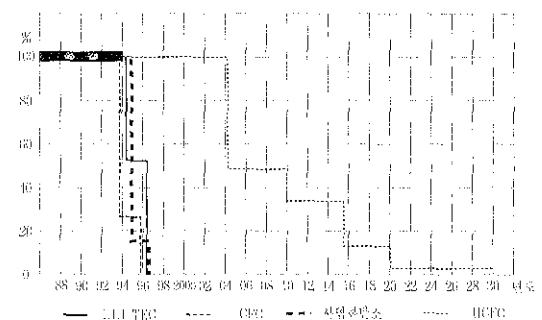


Fig. 2 The reduction trend of 1,1,1-TCE with the Montreal protocol

Table 5 Physical properties for cleaners of HCFC and chloride system.

	1,1,1-trichloro-ethane	CFC-113	trichloro-ethylene	methylene chloride	HCFC-141b	할라돈크린	HCFC-225
화학식	CH ₂ Cl ₃	CCl ₂ FCClF ₂	CHClCCl ₂	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ CCl ₂ F	CHClFC ₂ Cl ₂ F	C ₂ HCl ₂ F ₅
분자량	133.4	187.4	131.4	84.9	116.95	169.4	202.9
비점 (°C)	74.1	47.6	87.1	40.4	32	72	54
융점 (°C)	-32.6	-35	-86.4	-96.8	-103.5	-174	-131
비중	1.35	1.56	1.46	1.33	1.23	1.55	1.55
증발잠열 (비점) (cal/g)	56.7	34.3	57.2	78.7	52.8	43.3	34.6
점도 (25°C) (cP)	0.75	0.68	0.55	0.41	0.43	0.75	0.59
표면 장력 (dyn/cm)	25.1	17.3	28.8	27.2	21.8	22.8	16.2
물에 용해도 (25°C) (무계%)	0.07	0.017	0.11	1.38	0.083	0.145	0.032
알의 용해도 (25°C) (무계%)	0.05	0.011	0.026	0.15	0.040	0.058	0.030
오존파괴지수	0.1	0.8	0	0	0.11	0.04	0.04
지구온난화 지수	0.024	1.4	-	-	0.09	0.042	-
KB 값	124	31	129	136	58	48	31
연소범위 (부피%)	불연	불연	불연	불연	7.3-16.0	7.3-16.0	7.3-16.0
안전성	작업장 노출 최대 허용 농도 200ppm	하루 8시간 내일 노출 최대 허용 농도 1000ppm	작업장 노출 최대 허용 농도 50ppm	50ppm 이상의 증기를 장시간 또는 반복 흡입하지 말 것	하루 8시간, 주 40시간 노출 최대 허용 농도 100ppm	하루 8시간, 주 40시간 노출 최대 허용 농도 400ppm (러시아용인)	하루 8시간, 주 40시간 노출 최대 허용 농도 100ppm
기타	1996.1.1. 부터 사용 금지 산업안전 제2종 유기용제	1996.1.1. 부터 사용 금지	산업안전 1종 유기용제 제2종 유기용제보다 더 엄격한 환경관리 필요 증기가 밀폐된 방에서 불꽃과 접촉 시 폭발가능	미국 위생 전 문관회의 A2(발암성 이의 심스러운 물질) 일본 산업 위 생학회 제2 군A (적 어 도 발암 성 이 있 는 물 질) 산 업 안 전 제 2종 유 기 용 제	오존 파 괴 지 수 가 트 리 할 로 로 에 탄 보 다 높 아 조 기 전 폐 나 세 제 도 사 용 못 한 가 능 성 큼	2030년 까지 사용 가능	2030년 까지 사용 가능 225ca와 225cb의 혼합물

강한 독성과 발암성 등의 인체에 대한 안전성 문제가 있고, 특히 염화 메틸렌 세정제는 오존층 파괴지수가 0.007로, 2030년까지만 한시적으로만 사용할 수 있다. 염소계는 탈지력이 강하고 열안정성도 높아 친유성 오염물의 세정에 많이 사용되고 있는데, 프레온이나 트리클로로에탄이 오존층 파괴물질로서 사용 규제되기 이전부터 지하수 오염이 많았다. 실태조사 결과, TCE, tetra-chloroethylene [$Cl_2C=CCl_2$], 1,1,1-TCE, chloroform, 사염화탄소 [CCl_4] 등이 검출율 10% 이상의 高頻度 이어서, 현재는 수질환경기준치나 수도수질 기준에 의한 규제가 제정되어 배수기준치도 설정되어 있다. 이미 오염된 지하수 정화에 막대한 경비가 필요할 것으로 예상된다. 트리클로로에탄의 대체 용제인 methylene chloride [Cl_2CH_2]는 수질 환경기준치가 0.02mg/ℓ로 설정되어 있으나, 사용량은 증가하는 경향을 보이고 있다. 향후 사용량이나 환경 중에서의 잔류량 조사, 발암성 등의 독성 조사의 주이에 따라서는 제 2종 특정화합물질로 지정될 가능성도 있으며, 더욱이 대기로의 방출에 대한 규제도 검토되고 있다. 즉 염화 메틸렌은 현재는 TCE이나 tetrachloroethylene에 비해 환경규제 면에 있어서 사용하기 쉬운 측면이 있기 때문에 아직은 대체 유기염소계 용제의 주류를 이룰 가능성은 있으나 환경 리스크가 높다는 점을 인식하고 사용의 합리화, 배출억제, 회수·재이용 등에 힘써야 할 것이다. 대체 프레온계 세정제로는 HCFC (hydrochloro fluoro carbon) 123(비점 27.7°C), HCFC141b(비점 32.0°C), 프로판계 HCFC225ca(비점 56.1°C), HCFC 225cb(비점 56.1°C)가 있으며, HFCFh는 펜탄계의 HFC43-10mee(비점 53.6°C) 등이 알려져 있다. 이 중에서 HCFC 225ca와 HCFC225cb는 비점이 TCE이나 프레온113에 가깝고 사용현장에도 도입하기 용이하지만, 안전성 시험이 완전히 끝나지 않았고 비싸다는 점 때문에 한정된 용도로만 사용되고 있다. 低溶費 세정이나 장치의 밀폐화, 활성탄에 의한 회수 등에 의해 HCFC의 사용原單位를 줄일 수 있는 연구도 필요하다. HCFC는

작지만 오존층 파괴지수를 가지고 있어 전폐시기가 현재 2030년으로 예정되어 있다. 또한 HFC와 HCFC는 온실효과가 가스이기도 하며, 특히 물기를 없애거나 건조용으로 유용한 퍼플루오로카본은 안정성이 매우 크기 때문에 대기 중에서의 장시간에 걸친 잔류성이 염려된다.

c) 알콜계 세정제

알콜계 세정제는 저급 알콜, 고급알콜 및 불소계 알콜 등으로 구분되며, 이들의 일반적 특성은 다음과 같다.

- ① 가연성으로 인화, 화재, 폭발의 위험성이 있어 消防法의 규제를 받는다.
- ② 플럭스 제거에 우수한 성능을 보인다.
- ③ 인화성을 없애기 위한 물과 혼합하여 사용하고, 세정성을 증가시키기 위해 계면활성제를 첨가하기도 하나 큰 효과가 없을 뿐 아니라 물에 의한 헹굼과 배수처리가 필요하다.

IPA (isopropyl alcohol)는 세정 외에 탈수, 건조용으로 많이 사용되고, 이온성 오염에 대해 우수한 세정력을 나타내지만 가연성이기 때문에 방폭 대책이 필요하다. 고급 알콜계 세정제는 실리콘 오일을 주성분으로 하여 특수한 고급 알콜인 카비톨 (diethylene glycol monoethyl ether)을 첨가한 것으로 플럭스 세정을 목적으로 일본에서 개발되어 사용하고 있으며, 낮은 표면장력, 낮은 증발잠열 등 CFC-113에 유사한 성질을 가지고 있으나 인화성이 있다. 낮은 KB값을 갖는 고급 알콜계 세정제는 마무리 세정, 먼지 제거, 물 제거 등에 사용된다. 헹굼을 들로 해야하므로 배수처리 및 건조의 문제가 있다. 불소 알콜은 염소를 함유하고 있지 않아 ODP (ozone depletion potential: 오존층 파괴여부)가 없고 불연성이며, 인화, 폭발의 위험성이 없으며 표면장력이 작아 침투성을 필요로 하는 정밀세정에 우수하다. 불소 알콜에는 불소알콜 자체와 불소 알콜을 기본으로 물과 공비화합물인 수용성 플럭스 세정에 적합한 것, 로진계 플럭스 제거용으로 계면활성제를 첨가한 것 등

이 있다. 불소 알클계의 단점은 CFC-113보다 플라스틱에 대한 영향이 강하고, 가격이 높고, 강한 산성도로 인한 금속 부식 등의 문제가 있다.

2.2.3 준수계 세정

준수계 세정에는 일반적으로 고비점 용제와 계면활성제로 구성된 혼합용제를 이용한다. 고비점 용제를 사용함으로써 인화의 위험성은 저하하지만 rinse나 건조 시에는 수계로 치환할 필요가 있으며, 계면활성제의 첨가는 물의 rinse성을 개선하는데 그 목적이 있다. 플럭스의 제거에는 glycol ether류, terpene류 또는 탄화수소를 주체로 한 것이 사용된다. 이들 용제는 rinse시 배수 중에 혼합되므로 원칙적으로 배수처리가 필요하다. 산업폐기물로서 처분되는 것도 있으나 glycol ether류에는 생분해성이 낮은 것도 있기 때문에 배수처리를 검토할 경우에는 미생물에 의한 산소소비량을 측정하는 등 예비 검토를 실시하는 것이 바람직하다.

2.3 대체 세정제의 선택의 예

프레온, 1,1,1-TCE은 값싸고 우수한 세정제로 모든 산업에 이용되어왔다. 따라서 이에 필적하는 대체품의 개발은 아직 뚜렷하지 않다. 그러나 대체 세정제 개발은 수계, 준수계, 탄화수소계, 기타 염소계로 분류할 수 있다. 그러나 준수계 및 탄화수소계, 기타 염소계는 인체에 대한 유해성과 작업환경 및 안전성면에서 장기적인 대비책으로는 생각할 수 없다. 특히, 염화메틸렌(MC)계로의 전환은 설비투자액의 축소를 위한 방안으로 사용되고 있으나, 위험요인이 내포되어 있으며, 발암성 물질로 분류되기 시작하여 규제 대상이 된다.(화학물질의 심사 및 제조 등의 규제에 관한 법률: 제2종 특정화학물질) 또한, 대기방출시 새로운 환경문제가 야기되고 있다. Table. 6의 비교표에서 보는 바와 같이 수계세정과 비수계인 염소계(TCE)세정제와의 비교는 중요한 차이를 나타내

Table 6 The characteristics of various cleaners^{*)}

분류		과제	품질			환경		설비			법규제		장래성		
			발지력	건조성	발청력	독성	인화성	가격	면적	배출수처리	오존파괴	화심법			
비수계	염소계	1,1,1-TCE		○	○	○	△	○	○	○	○	×	○	×	
		TCE		○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	×	×
		배질렌		○	○		×	○	○	○	○	○	○	?	×
	불소계	HCFC-225		△	○	○	?	○	○	○	○	△	?	×	
		알클계		이소프로필 알코올		×	○	○	○	×	×	△	○	○	
	탄화수소계	저비점 용제	방향족계		○	○	○	×	×	×	△	○	○	○	×
			지방족계		△	○	○	○	×	×	△	○	○	○	
		고비점 용제	방향족계		△	×	○		×	△	△	○	○	○	
			지방족계		△	×	○	○	×	△	△	○	○	○	
	준수계	고비점용제+계면활성제+물		△	×	×	○	○	×	×	×	○	○		
수계	물+알카리 or 계면활성제, 물+알카리+ 계면활성제		×	×	×	○	○	×	×	×	○	○			
	수용성 연마제+세정제		○	○	△	○	○	○	○	△	○	○	○		

*) 평가 기준 (○:문제없음, △:다소문제, ×:문제, ? :문제될 가능성이 있음)

고 있다. 염소계의 경우, 오존충파괴와 독성, 화식법(화학물질의 침사 및 제조 등의 규칙에 관한 법률), 장래성 등의 환경적 측면에서는 아주 열등한 면을 보이고 있지만 탈지력과 건조성, 발청 및 얼룩, 인화성 등의 세정적인 측면에서는 손색이 없음을 알 수 있다. 반면에 기존의 수계세정에서는 탈지력과 건조성, 발청 및 얼룩 등의 면에서 문제가 있어서 경제적이고 효율적인 세정을 위해서는 이를 해결하는 것이 필요하다. 특히, Rinse수(저항값을 18MΩ이상으로 유지 필요)를 순수화(정제)하기 위하여 이온교환수지를 3일에 한 번 정도로 교환해야 하며 별도의 유지관리비가 필요하고 특히, 세정후의 건조를 위하여 추가적인 건조공정과 열풍가열장치가 요구되므로 장치의 비대화와 비용면에서 열등하다. 따라서 당사에서는 양식기의 연마공정에서 수용성 연마제를 사용하여 탈지력을 개선하고, 수질현상과 광택 및 방청효과가 있는 세정제를 선정하여 건조성과 발청 및 얼룩의 문제를 해결하였다. 특히, 세정제의 비용면에서도 염소계용제 보다 경제적인 세정제로 분석되었다. 한편 폐수처리의 면에서도 생분해가 가능하고 독성이 없으며, 세정액의 유회작용으로 인하여 세정기의 구동부에서 발생하는 마찰 및 마모특성을 개선시킬 수 있었다.

2. 4 수계세정에서의 세정력 강화방안의 예

양식기 제조공정에서 연마 후, 피세척물의 세척력을 강화하기 위하여 연마제의 수용성화를 향상시키거나, 세정 능력을 제고하기 위하여 세정제에 수용성화에 효과적인 계면활성제의 합성 및 상용화된 계면활성제의 활용방안 등이 필요하다. 연마제의 수용성화 강화방안으로 수성연마제의 바인더로 사용되고 있는 스테아린산을 효과적으로 유화시킬 수 있는 계면활성제를 합성하거나, 기존 상용화된 계면활성제품을 효과적으로 선택하여 수용성연마제에 적용할 수 있다. 그러나 제조비용의 상승과 작업의 안정성 측면에서 트리에탄올아민(TEA)을 첨가하여 계면활성제를 합성하는 것이

가장 효과적이며 작업성이 우수하다. 세정시의 알칼기의 영향으로 카프린산, 라우린산, 야자유지방산은 수용성이고, 밀리스틴산, 스테아린산, 올레인산의 것은 수분산성이다. 따라서 세정성능의 개선을 위해서는 수용성 지방산인 카프린산, 라우린산, 야자지방산을 연마제용 Binder로 사용하는 것이 타당하다. 물론 이때에는 경제성과 연마물성에 대한 검토가 선행되어야 한다. 한편, 트리에탄올아민(TEA) 이외에도 이소프로판올아민과 산화에틸렌이 사용될 수 있으며, 반응온도 또한 150-170℃가 바람직하다. 그러나 연마제의 제조조건상 반응온도는 현재 75℃에 한정되어 사용하고 있다. 또한, 트리에탄올아민(TEA)의 첨가량 역시 연마제의 물성과 관련되어 10%미만으로 한정되었지만 지방산과 트리에탄올아민간의 비율이 폴비로 1 : 1이나 2 : 1이 타당하다. 본 세정에서는 순수수를 사용하지 않지만, 해외의 일부지역은 공업용수의 수질이 매우 열악하여 순수제조장치에 대한 검토가 필요하다. 순수제조장치에서는 Table 7에서 보는 바

Table 7 The comparison of treatment method with contaminants in water purification system

대상물질 처리기술	현탁 물질	전해질	비철자	비생물	유기물	용존 가스
응집침전· 여과 장치	◎		○	△	△	
마이크로 분력여과기	◎		○	△	△	
박층여과기, 사여과기	○		△	△	△	
활성탄 여과기			△		○	
이온교환장치		◎	△		△	
탈탄산가스탑						○
진공탈기탑						◎
역삼투장치		◎	◎	◎		
환외여과장치			◎	◎		
정밀필터			◎			
차외선살균기				◎		

주) ◎ : 매우 유효한 것, ○ : 유효한 것, △ : 조감 유효한 것

와 같이, 역삼투장치가 전해질과 미립자, 미생물의 여과에 매우 유효하며 90%정도의 이온 제거효율을 나타내므로 이온교환수지와외의 복합시스템이 적당하다.

2. 5 수계세정방법

2. 5. 1 초음파 탈지법⁶⁾

일반적으로 탈지액에 교반이나 진동을 주면 탈지효과가 높아진다는 것은 주지의 사실이다. 이들 액에 초음파 진동을 주면 더욱 효과적으로 탈지가 되며, 떨어지기 쉬운 고형물이나 구석에 있는 더러움도 쉽게 떨어진다. 그러나 이 장치는 값이 고가이고, 설계가 잘 되어있지 않으면 충분한 효과를 얻을 수 없다. 사람의 귀에 들리는 주파수는 18kHz이하인데 이 이상의 사이클을 초음파라고 하며, 보통 20-40kHz를 사용한다. 초음파를 이용하면 세척이 잘되는 이유는 Fig. 3에 나타낸 바와 같이, 초음파에 의해 세정 액중에서 공동현상(cavitation)이 생기기 때문이다. 초음파에 의해 액중에 진공 또는 저압의 공동이 무수히 발생하고 각 주파수의 반주기 때, 압축파괴하여 이때 액체가 서로 심하게 충돌하면서 매우 큰 충격적인 압력이 생기는 것을 말한다. 이 공동현상 때문에 세정한 물건표면의 먼지, 유지분, 오물 등은 액중에서 이탈 분산된다. 당 연구소에서 설계한 세척기

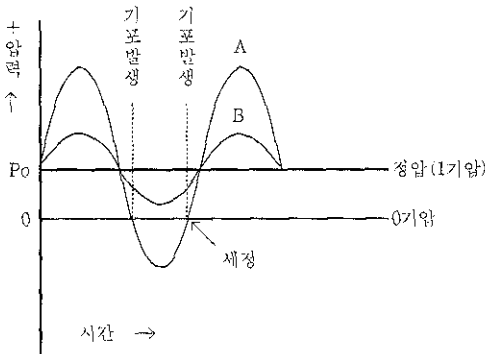


Fig. 3 The principle of cavitation in ultrasonic cleaner.

는 5조식을 선택했으나 세척성을 감안하여 1조와 2조를 통합하여 Fig. 4과 같이 4조식이 되었다. 2조에는 Spray로 강력한 수세를 할 수 있도록 설계되었으며, 3조는 침적과 Spray를 동시에 하고 있다. 4조는 순수 또는 공업용수 중에서 최종적으로 수세하여 자연건조 후, 포장공정에 이르게 된다.

2. 5. 2 탈지에 영향을 주는 요인

세척온도와 시간 및 세정제의 종류와 농도, 교반정도가 세정에서 중요한 변수이다. 이 중에서 세척효과에 결정적으로 영향을 미치는 것은 세정온도이다. 가장 적당한 세정온도는 70~80℃이고 60℃부터 10℃증가하면 세척력이 2배 향상되어 세척시간이 50%감소한다. 주파수는 21~45kHz가 적당하고 표면장력이 클수록 초음파의 공동현상(cavitation)이 강해지고 반면에 점도는 낮을수록 공동현상이 강해진다. 제품에 hole이 있을 경우에는 위쪽이나 측면을 향하게 해야만 기포의 발생이 없어서 세척이 잘된다. 또한 바스켓 내의 과적은 세척에 방해가 되며 표면에 에너지가 흡수된다. 따라서 바스켓과 고정물은 없는 것이 좋다. 본 연구에서 세정온도를 65℃로 설정하였는데, 이는 초음파의 효율과 세정액의 손실, 세척후의 건조문제 등을 고려한 온도였다. 농도는 산계통을 사용할 때, 10%정도를 기준으로 하였으나 현재의 계면활성제계는 4%을 기준으로 작업을 하고 있다. 알카리의 경우가 연마제와의 화합에 유리하고 액수명의 연장에도 큰 장점이 있다. 세척시간은 대략 90초 정도로 설정하였다.

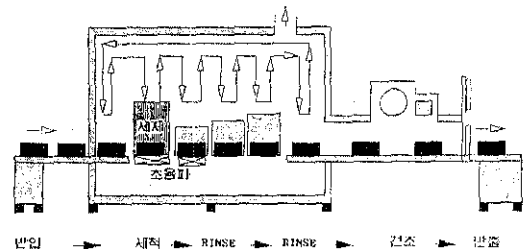


Fig. 4 Schematic diagram of the cleaning system.

2. 5. 3 alkaline films

세정공정에서 금속이온과 알카리의 반응에 의해 형성된 반응물을 알카리막이라고 하는데, 이 막은 수세에 의해서 쉽게 제거되지 않고, 다단계 수세의 후에도 남아있는 경우가 많다. 이것은 세정중 건조되는 것이 문제이며, 이때는 다음 수세공정을 신속하게 처리하고 산세후 수세하는 공정이 필요하다.

2. 5. 4 alkali세척시 금속의 종류와 침식발생 pH의 관계

수계 세정제의 pH와 각 금속재질과의 관계는 Table 8과 같다. 철강의 부식은 pH에 의존하는데 pH3이하에서는 부식이 현저히 증대하고 9이상에서는 극히 작아진다. 이런 이유에서 철강용 수계 세정제는 pH9이상의 알카리액에 적당한 보조제 및 계면활성제가 첨가된 세정제를 선택하는 것이 유리하다.

3. 결 론

1) 1,1,1-TCE은 가장 우수한 세정제이지만, 95년 말부터 철폐되었으며 TCE(트리클로로에틸렌)은 유해화학물질로 지정되어 대체세정법의 개발이 시급하다.

2) 수계세정법이 장래의 대체 세정방법으로 자리잡을 것으로 판단되며 양식기 세정공정에서 클

로이드 세정제와 수용성 연마제를 적용하여 기존의 염소계 세정법과 동등한 세정력을 얻을 수 있다.

3) 양식기 세정공정에서 수용성 연마제를 사용하여 탈지력을 개선하고, 수질현상과 광택 및 방청 효과가 있는 세정제를 선정하여 건조성과 발청 및 얼룩의 문제를 해결할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 김동섭 : 신기술, 11 (4), (1997) 1
2. 김범수 : 鍍金 61, (1995) 32
3. 김석준, 機械와 材料, 3(1) (1991) 16
4. 韓國塗料塗裝研究所, 塗料와 塗裝, 11 (1993) 54.
5. 오존層保護對策産業協議會, 工業洗淨技術 핸드북, (1984) 145
6. Metals and Plastics Publications, Inc., Metal Finishing, (1984) 145.
7. Metals and Plastics Publications, Inc., Metal Finishing, (1984) 137.
8. 韓國精密化學工業振興會 ; 1,1,1-TEC 및 CFC-113 대체물질의 산업별 최적세정공정 기술개발, (1997) 70.
9. 産業研究院 ; 반도체용 고순도약품·가스의 기술동향, (1986) 65.
10. 한국정밀화학공업진흥회 ; 1,1,1-TCE 대체 세정을 위한 가이드, (1995) 8.
11. 小田良平, 寺村一廣, 界面活性劑의 合成と 其應用, (1987) 363

Table 8 The relation of corrosion with pH of the clearing solution

금 속	침식이 일어나는 pH
Zn(합금)	10이하
Al(합금)	10이하
Sn	11이하
Cu + Zn	11.5이하
유소강	13이하
철강	(9이상)
스테인레스	-