

# 수계세정제의 계면활성제 종류에 따른 물성, 세정성 및 유수분리 영향 연구

박선우<sup>2</sup> · 차안정<sup>1</sup> · 김현탁<sup>1</sup> · 김한성<sup>1</sup> · 배재홍<sup>†,1</sup>

<sup>1</sup> 우) 445-743, 경기도 화성시 봉담읍 와우리, 수원대학교 화학공학과

<sup>2</sup> 우) 456-370, 경기도 안성시 신건지동 55-13호, (주)코미코

(접수일자 : 2003. 1. 22 / 채택일자 : 2003. 2. 25)

## Effect of surfactant types in aqueous cleaning agents on their physical properties, cleaning ability and oil-water separation

S. W. Park<sup>2</sup> · A. J. Cha<sup>1</sup> · H. T. Kim<sup>1</sup> · H. S. Kim<sup>1</sup> · J. H. Bae<sup>†,1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering The University of Suwon,

Wau-ri, Bongdam-up, Hwaseong-shi, Kyunggi-do

<sup>2</sup> Komico.Ltd, 55-13, Sincheonji-dong, Anseong city, Kyunggi-do

### 요 약

CFC-113, 1,1,1-TCE는 오존파괴물질로 선진국에서는 이미 사용이 전면 규제되고 있고 MC, TCE는 유해성 또는 발암성물질로 판명되어 일부사업장에서 제한적으로 사용되고 있다. 그러므로 세정성이 좋고 환경/안전성이 우수한 대체세정제를 개발하여 사용하거나 기존 개발된 세정제 중에서 우수한 세정제를 선정하여 사용하는 것이 필요한 실정이다. 대체세정제로는 수계세정제가 환경성과 경제성면에서 유망한 것으로 평가받고 있어 많은 사업장에서 사용될 전망이다.

본 연구에서는 환경친화적인 수계세정제를 개발하기 위하여 수계세정제의 주요성분인 여러 형태의 계면활성제를 선정하여 이들의 물성, 거품성, 오염물 종류에 따른 세정성, 유수분리성을 평가하여 비교하였다.

**ABSTRACT :** CFC-113 and 1,1,1-TCE which are ozone destruction substances are not used any more in the advanced countries because of Montreal protocol. MC and TCE are now used restrictively at small part of industrial fields in most of countries since they are known to be hazardous or carcinogenic materials. Thus, it is indispensable that the alternative cleaning agents which are environmental-friendly and safe, and show good cleaning ability should be developed or utilized for replacement of the halogenated cleaning agents. Aqueous cleaning agents are evaluated to be promising alternative ones among various alternatives in environmental and economical view point. This study has been carried out as a part of development program of aqueous cleaning agents. First of all, several types of surfactants which are the most important component in aqueous cleaning agents were chosen, and the physical properties, foaming ability, cleaning ability and oil-water separation efficiency of their aqueous solutions were measured and compared for selection of proper type of surfactant in aqueous cleaning agents.

**keywords :** nonionic surfactant, aqueous cleaning agents, environmental-friendly

## 1. 서 론

최근까지 국내외 많은 산업현장에서 부품이나 제품상의 이물질 제거를 위하여 CFC-113, 1,1,1-TCE (1,1,1-Trichloroethane), MC (Methylene Chloride), TCE (Trichloroethylene) 등과 같은 세정성과 재질 호환성이 양호한 염소계세정제를 사용하여 왔다. 그러나 CFC-113과 1,1,1-TCE는 오존파괴물질로 선진국에서는 이미 사용이 전면 규제되고 있고 MC, TCE는 발암성물질로 규정되어 일부사업장에서 제한적으로 사용되고 있다. 국내의 경우에 이러한 세정제들은 일정 유효기간 이후 사용이 전면적으로 규제 받게 되어 대체세정제의 개발과 도입이 절실한 실정이다[1]

대체세정제를 도입하기 위해서는 환경과 인체에 유해한 세정제를 세정성과 재질호환성, 기존의 세정 공정 시스템 등을 고려하여 대체해야 하며 현재 대체세정제로 탄화수소계, 준수계, 수계세정제 등 여러 종류의 세정제가 개발 보급되고 있거나 개발 중에 있다. 근래에 들어 국내외적으로 대체세정제로써 각광을 받고 있는 수계세정제는 순수, 수돗물과 같이 물만을 사용하거나 물을 주성분으로 하고 여기에 산, 알칼리, 계면활성제를 소량 첨가하여 이용하고 있다. 수계세정제는 친수성 오염물질인 무기물질이나 극성 오염물질의 세정에 주로 사용되고 화재나 인체의 유해성이 매우 적거나 전혀 없어 다른 세정제에 비하여 보다 환경친화적이라 할 수 있다. 그러나, 수계세정제의 특성상 주성분이 물로 이루어져 있기 때문에 피세정물이 금속일 경우 방청제 등을 첨가하여 부식 방지대책이 필요하고 긴 건조시간으로 인하여 세정 공정시간이 길어지는 단점이 있다. 또한 물의 정제 공급시설이 없는 경우 이의 추가 설치가 필요하고 세정폐수를 도시 하수처리시설에서 처리하기가 어려울 경우 폐수 처리시설을 별도로 설치하여야 한다[2,3,4].

수계세정제의 배합에 관한 연구는 그리 많지 않다. 국외를 살펴보면 Kurschner[5]는 수계세정제의 주요성분인 비이온계면활성제의 EO 부가몰수나 농도에 따른 물성과 전해질 종류에 따른 오일의 종류별 용해력을 평가한 바 있으며 Wadford[6]은 수계세정제의 환경적인 측면을 고려하여 양쪽성 계면활성제를 기초로한 세정제에 대해 세정성 및 한외여과막

을 이용한 재활용성을 평가하였다. 국내에서는 김 등[7]이 비이온계면활성제의 알킬기사슬길이와 EO 부가몰수에 따라 오염물의 세정성을 평가 연구한바 있으며 배 등[8]은 계면활성제, 용제, 보조계면활성제, 물 4성분계를 이용한 O/W형 microemulsion 수계세정제에 대하여 상거동 및 세정성을 연구하였다. 그러나, 이들 연구는 한가지 종류의 비이온계면활성제에 대하여 알킬사슬 길이와 부가몰수에 따른 물성변화와 세정성에 대한 연구에 국한 되었다. 본 연구에서는 수계세정제 주요 조성물인 비이온 계면활성제 중에 3가지 종류를 선택하여 각각의 계면활성제에 대하여 EO 부가몰수 변화에 따른 수계세정제의 물성, 세정성, 환경성을 비교평가 하였다. 즉, 계면활성제 종류와 EO 부가몰수에 따른 물성을 측정하여 세정 성능과의 연관성을 살펴보고 세정온도와 기계적 에너지에 따른 세정성 변화를 조사하였다. 아울러 거품성과 유수분리성을 상호비교·평가함으로써 세정 공정에 따른 적절한 계면활성제의 선정과 세정용액의 재활용 가능성을 검토하였다.

## 2. 세정의 원리 및 영향 인자

### 2.1 세정 원리

세정이란 피세정물에 부착된 오염물질들을 제거하여 원래의 순수한 피세정물의 형태를 이루게 하는 것이라 할 수 있다. 세정 메카니즘에는 복잡한 시스템이 작용하는데 습윤, 가용화, 분산유지 효과 등의 여러 메카니즘을 포함하고 있다. 이러한 세정시스템이 가져야 하는 조건들은 세정제가 오염물에 흡착, 침투가 용이하게 이루어져야 되며 오염물질을 다량 함유할 수 있는 가용화능력을 지니며 오염물질의 재부착 현상을 방지하기 위해 세정제 내부로의 분산을 빠르게 지속적으로 유지시켜야 한다[8].

세정 대상이 되는 오염물질들은 고체, 액체 또는 혼합의 형태를 띠며 동시에 극성 혹은 비극성을 나타낸다. 이러한 오염물질의 세정은 오일류일 경우 보편적으로 롤업메카니즘 (roll-up mechanism)으로 설명되어 진다. 롤업메카니즘은 피세정물에 부착되어 있는 오염물질을 제거하기 위해서 세정시스템은 Young's equation에서 접촉각  $\theta$ 의 값을 증가시키는 방향으로

진행되어야 하며 오염물질을 완전히 제거하기 위해서는 접촉각이 180°에 도달하여야 한다[9,10]. 특히, 세정제를 사용하는 경우, 표면장력이 작을수록 접촉각을 증가시키는 경향을 나타낸다.

접촉각의 증가는 세정제의 습윤력 (wetting ability), 오염물질의 성질, 오염물질의 부착 상태, 세정온도, 외부적인 기계적 에너지 등의 변수에 의존되며 증가 속도는 세정 소요시간과도 연관성이 있다. 따라서 효과적인 세정효율을 얻기 위해서는 대상 오염물질에 적합한 세정제의 배합 및 선택과 효율적인 세정시스템을 구축하여 세정을 하여야 한다.

## 2.2 세정영향 인자

세정은 피세정물에 부착된 오염물질을 화학적, 물리학적 방법을 통해 제거하는 것으로 세정효율의 중요한 영향 요소로는 세정제의 화학적 특성, 오염물질의 종류와 특성 및 부착상태, 습윤지수 (wetting index), 용해도변수 (solubility parameter), 세정시간과 세정온도, 기계적 에너지 (초음파, 교반, spray 등), 피세정물의 형태 등이 있다.

### 2.2.1 수계세정제의 구성 성분 및 화학적 특성

수계세정제는 계면활성제, 보조제 (builder), 부식방지제, 공용매 (cosolvent), 기타 첨가제로 구성되어 있다. 이들 성분중에서 수계세정제의 물성 및 세정성을 지배하는 가장 중요한 구성 성분은 계면활성제이며, 이것은 소수기와 친수기로 구성되어 세정용액의 표면장력을 낮추며 습윤지수를 높인다. 따라서, 계면활성제의 소수성기가 오염물에 침투하여 오염물을 피세정물 표면에서 탈착시켜 제거한다. 현재 산업용 수계세정제에 많이 이용되는 계면활성제는 nonylphenol 계통의 비이온 계면활성제이지만 이들은 환경호르몬 물질이며 알레르기를 일으키는 물질로 알려져 있다[11].

수계세정제의 보조제는 계면활성제의 성능을 향상시키며 pH를 조절하거나 완충역할을 한다. 특히, 탄산염/중탄산염은 훌륭한 알칼리성 조절제이며 pH 완충기능을 가진 보조제이다. 수계세정제는 대부분이 용존산소의 양호한 지지체 (carrier)가 되는 물로 이루어지기 때문에 금속의 부식가능성이 매우 높다. 따

라서 산화 또는 산/알칼리 침식을 방지하기 위한 부식방지제가 피세정물에 따라 수계세정제에 첨가된다. 이들 부식방지제는 피세정물 표면에 얇은 막을 형성시켜 용액중의 다른 성분으로부터의 화학적 침식을 예방한다.

공용매 (cosurfactant)는 오염물의 용해성을 높이고 용액의 계면장력을 감소시킴으로써 세정력을 향상시키는 역할을 하며 그리콜에텔, 알콜 등과 같은 수용성 유기물이나 다른 계면활성제가 이용되고 있다. 이들 공용매 중에서 물과 오일에 동시에 용해성을 갖는 저급 알콜, 에틸렌 그리콜 부틸 에텔 (ethylene glycol butyl ether) 등이 대표적인 용해성 증진제 (solubilizing agent)로 사용되고 있다. 그러나, 고온에서 세정하는 경우 이들 물질이 휘발하기 때문에 주의가 필요하다[2,12].

### 2.2.2 산업체의 세정대상 오염물

산업체에서 발생하는 대표적인 오염물들은 부품 가공중에서 사용되는 절삭유, 냉각유 등의 가공유 오일과 이때 발생하는 금속 칩(chip), 일정기간 녹이 슬지 않고 보관할수 있도록 사용하는 방청유, 부품이나 제품의 표면의 성질을 변화시키는 코팅제, 광택제, 완충제 등이 있다. Table 1은 주요산업에서의 세정되어야 할 여러가지 오염물을 정리한 것이다.

### 2.2.3 습윤지수 (Wetting index)

세정 작용이란 계면활성제가 오염물질에 침투하여 오염물질을 부풀어오르게 하거나 결합을 약하게 하여 피세정물과 오염물간의 결합력을 낮추어 오염물 제거를 촉진하는데 이러한 과정에서 오염물에 대한 세정제의 침투력을 물성값으로 예측한 것이 습윤지수이다. 습윤지수는 아래와 같이 밀도 (density), 점도 (viscosity), 표면장력 (surface tension)의 관계식으로 표현하고 있다[13,14].

$$Wetting\ Index = \frac{Density \times 1000}{Viscosity \times Surface\ Tension}$$

위의 식에서 보여주는 것처럼 Wetting index는 세정제의 밀도에 비례하며 점도 및 표면장력과는 반비례하는 것으로 나타난다. 습윤지수값이 클수록 오

Table 1. Various soils to be cleaning in major industries.

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| machining oils                        | plain or sulfurized mineral oil, fatty oil, chlorinated mineral oil, sulfurized mineral oil, soluble/emulsifiable oil, heavy duty soluble oil, glycol ethers, glycols, emulsifiers, chemical cutting oil             |
| general oils and grease               | lubricants, rust preventive oil, quenching oil   |
| coating materials for machining parts | whiting lithosphere, mica, zinc oxide, bentonite, flour, graphite, white lead, molybdeurm disulfide, titanium dioxide, soap-like material, synthetic resin   |
| polishing or buffering compounds      | mineral oil, animal or vegetable oil (liquid), oil-based containing abrasives and dispersing agent (semi-solid), grease containing stearic acid, hydrogenated fatty acid or glyceride, tallow, petroleum wax (solid) |
| other soils                           | lapping compound, hand oil, shop dirt, chips, airborne dust, finger grease, ink marks, barrier cream, hand protective cream, metal piece, residue from magnetic particle inspection                                  |

염물질을 피세정물에서 용이하게 탈착시켜 세정성효율을 증가시키는 것으로 알려져 있다[13,14]. 하지만 Wetting index는 모든 물질에 적용된다고는 볼 수 없다. 세정효율의 중요한 영향요소이긴 하지만 오염물의 종류 및 형태, 계면활성제의 특성 모두를 고려하여 적용시켜야 한다.

#### 2.2.4 세정시간과 세정온도

세정제의 종류에 따라 세정시간과 세정온도는 중요한 변수로 작용한다. 일반적으로 세정시간이 길수록 오염물에 대한 세정제의 침투력이 향상되어 세정효율을 증가시키는 경향을 나타낸다. 또한 보다 높은 세정온도는 피세정물과 오염물간의 화학반응을 촉진시키며 수계세정제의 경우에도 일정온도 이하에서는 세정효율을 증가시키는 경향을 나타내고 있다. 수계세정제의 경우 세정온도 상승으로 인해 오염물의 결합력이 약화되면서 세정제의 침투를 용이하게 하며 또한 세정된 오염물이 세정용액으로 분산 촉진시켜 피세정물에 재부착되는 현상을 방지하는 것으로 여겨지고 있다. 그러나, EO가 부가된 비이온계면활성제를 함유한 세정제는 일정온도 (운점 (cloud point)) 이상에서는 용해도가 떨어져 세정성이 저하되는 등 세정제 자체에도 영향을 주어 일반적으로 높은 세정온도는 피세정물과 오염물간의 화학반응을 초래할 수 있을 뿐 아니라 세정제 자체에도 영향을 주어 오염물질의 가용화를 저하시키는 요인이 될 수 있으므로 적절한 세정온도를 결정하는 것은 매우 중요한 요소로 간주되고 있다[15].

#### 2.2.5 기계적 에너지

대체세정제의 세정효율은 초음파, 마찰, 교반 등 기계적 에너지를 이용하여 향상시킬 수 있다. 이것은 피세정물에 부착된 오염물의 제거시간을 단축하고 대체세정제의 세정성 향상에 주요한 역할을 한다. 기계적 에너지 중 초음파 에너지가 가장 보편적으로 이용되고 있는데 이것은 초음파의 캐비테이션 효과 및 입자가속도 효과를 세척에 이용하는 기술로 특히 복잡한 형태의 피세정물 또는 정밀세정을 요하는 분야에서는 필수적이라 할 수 있다. 산업분야에서 세정 목적으로 사용되는 초음파 에너지는 단주파 (20~90 kHz), 중간주파 (90~200 kHz), 장주파 또는 메가소닉 (200 kHz 이상)으로 구분되며 여러 주파를 동시에 사용하는 다주파가 있다. 일반적으로 단주파와 다주파의 초음파 에너지가 사용되고 있으나 피세정물의 형태 및 재질을 고려하여 주파수를 선택 사용하고 있다. 초음파 세정은 비접촉 세정이 가능하며 양면 동시 세정 가능, 강력한 입자제거력, 분산효과, 높은 침투력 및 화학반응 촉진효과 등의 특징을 가지고 있다[16].

#### 2.2.6 용해도변수 (solubility parameter)

세정성능 평가 인자중에서도 피세정물에 묻어있는 오염성분을 어느정도 녹여낼 수 있는가를 결정하는 용해도는 오염물에 대해서는 세정 매카니즘의 중요한 요소이고 용해도를 비교함으로써 간접적으로 세정제간의 세정성능을 확인할 수 있다. 용해도를 나타내는 척도로는 아닐린점 (Aniline Point, AP), 카우리-부탄올값 (Kauri-Butanol Value) 및 용해도 파라미

터(solubility parameter, SP)가 있다. 이 중 용해도 파라미터는 용매의 물성을 나타낸 하나의 파라미터로서 일반적으로 SP값이 유사한 것은 서로 잘 용해한다는 사실이 알려져 있어 세정제의 선정시에도 이 SP값을 이용할수 있다. SP는 분자간의 친화력의 정도를 계산한 값으로서 SP값이 비슷할수록 세정제와 오염물간의 친화력이 커지므로 높은 용해력을 나타낸다. SP는 아래와 같이  $\Delta H$ (용매의 몰증발엔탈피, cal/mol),  $V$ (몰용적, cc/mol),  $C$ (밀도),  $M$ (분자량),  $R$ (가스상수),  $T$ (온도)의 관계식으로 표현하고 있다.

$$SP = [(\Delta H-RT)V]^{1/2} = C/M(\Delta H-RT)$$

따라서 세정은 용해력을 이용하는 것으로 SP값을 구하여 적용하면 오염물에 대한 용매를 선택하는데 큰 도움이 될 수 있다[17].

### 3. 실험

#### 3.1 재 료

본 실험에서 사용한 계면활성제는 pH와 물의 경도에 민감하지 않으며 이온 계면활성제에 비하여 비교적 낮은 CMC를 갖고 온도의 변화에 비교적 민감한 primary ethoxylated alcohol계통 (PA type ; 호남석유화학, LAE), secondary ethoxylated alcohol계통 (SA type ; NIPPON SHOKUBAI, SOFTANOL), 서기포성의 EO/PO block copolymer계통 (EO/PO type ; (주)아이씨켄, PE) 등 세가지 종류의 비이온 계면활성제를 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, 이들 중 PA, SA type 계면활성제는 다시 EO 부가물수에 따라 적게(2~5mole) 부가된 것을 L (low), 중간 규모로 (7~8mole) 부가된 것은 M (middle), 많이(9~15mole) 부가된 것은 H (high)로 구분하였다. EO/PO type은 PA, SA type의 L, M, H가 형성하는 HLB값과 비교하여 L (PE-62), M (PE-64), H (PE-68)로 구분하여 사용하였다. 계면활성제 수용액은 초순수에 5 wt% 계면활성제를 주입하여 200 ml를 만들고 상온에서 교반기 (Direct Driven Digital Stirrer, Korea)을 이용하여 박 등[3]이 실험한 것과 같은 조건으로 1000 rpm에서 30분간 교반 후 40 °C에서 시

료를 안정화시켜 상안정성을 갖는 수용액을 사용하였다.

오염물은 비수용성 절삭유 (KOTON 226G, 한국하우톤), 불베어링용 그리이스 (KBR, 한국셀), 플릭스의 주성분인 abietic acid(Aldrich)를 사용하였다.

#### 3.2 실험방법

##### 3.2.1 계면활성제수용액의 물성 측정

물성측정은 세정제의 주요 물성인 거품성, 표면장력, 점도, 밀도, wetting index 등을 측정하였다. 계면활성제 용액의 표면장력, 점도, 밀도는 surface tensiometer (Fisher Scientific, Surface Tensiomat 21, USA), viscosity meter (Brookfield, LVDV II+CP, USA), density/specific gravity meter (DA-110M, Japan)를 이용하여 각각 측정하였다. 거품성 평가는 Ross-Miles법 (ASTM D 1173-53)에 의한 것으로 출구내경이 2.9 mm인 피펫에 계면활성제가 0.1 wt% 포함된 수용액을 200 ml 채운후 일정온도를 유지할 수 있는 물자켓으로 둘러싸인 실린더에 동일한 계면활성제 용액을 50 ml 채우고 90 cm 높이에서 계면활성제 용액을 낙하시켜 5분 동안 거품의 높이를 측정하였다.

##### 3.2.2 세정성능 평가

절삭유는 평판시편을 절삭유에 침적 도포시킨 후 데시게이터에서 6시간 동안 상온에서 건조하여 사용하였다. 그리고 그리이스는 등유 일정량에 용해시켜 스테인레스 평판에 도포 후 데시게이터에서 24시간 상온 건조하여 사용하였으며 플릭스는 abietic acid 일정량을 isopropyl alcohol 용액 일정량에 용해시켜 동일시편에 일정량을 도포하여 상온에서 1시간 동안 건조한 다음 80 °C에서 12시간 baking하여 사용하였다.

세정성능은 선택된 계면활성제의 종류와 EO 부가물수에 따라 상안정성을 고려한 세정온도 (25, 40 °C), 초음파 에너지 (28, 45, 100 kHz), 오염물 종류 (flux, cutting oil, grease)를 실험 변수로 정하였고, 실험은 100ml베스실린더에 계면활성제 수용액을 45ml를 첨가한 후 일정한 시간을 정해두고 시편을 계면활성제 수용액에 넣었다 빼어 행굼과 건조 3단계의 과정으로 오염물이 도포된 시편을 세정하였다. 이때의 세정 과정을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Experimental conditions of evaluation of cleaning ability for different types of cleaning ability

| Cleaning agents  |                | Primary ethoxylated alcohol type : PA(L, M, H)<br>Secondary ethoxylated alcohol type : SA(L, M, H)<br>PO/EO block copolymer type : EO/PO(L, M, H) |                                       |                                       |
|------------------|----------------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Substrate(size)  |                | SUS 304 (25×75×2mm)   |                                       |                                       |
| Soils            |                | Flux  | Cutting oil                           | Grease                                |
| Cleaning methods | Cleaning stage | Immersion, sonicating cleaning<br>(30,60 min, 25,40,60 °C)  | Immersion cleaning<br>(30 min, 40 °C) | Immersion cleaning<br>(30 min, 40 °C) |
|                  | Rinsing stage  | Immersion rinsing<br>(1 min, 25 °C)   | Immersion rinsing<br>(1 min, 25 °C)   | Immersion rinsing<br>(1 min, 25 °C)   |
|                  | Drying stage   | Hot air drying<br>(20 min, 60 °C)   | Hot air drying<br>(20 min, 60 °C)     | Hot air drying<br>(20 min, 60 °C)     |

L : low ethoxylation, M : medium ethoxylation, H : high ethoxylation

### 3.2.3 유수분리 실험

유수분리 실험은 계면활성제 수용액에 플릭스, 절삭유 등의 오염물질을 3 wt%씩 첨가시킨 후 2분간 300 rpm으로 교반시킨 후 60 °C에서 1시간 정치하여 상등액과 하등액을 분리하였다. 다음에 하등액의 화학적 산소 요구량(chemical oxygen demand, COD)을 측정하여 정치시의 오염물 분리 제거효율로 유수분리성을 평가하였다. 여기서 COD 농도는 오염물인 세정액중의 오일과 계면활성제의 전체 유기성분 농도와 직접적으로 비례하여 COD 제거율을 측정하여 유수분리성을 평가하였다. COD 측정은 colorimetric method (ASTM 5220 D)를 이용하여 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 계면활성제 수용액의 물성 및 거품성 측정

#### 4.1.1 물성 및 습윤지수

계면활성제 수용액의 농도와 밀도, 점도, 표면장력, 습윤지수 등의 물성을 측정한 결과를 Table 3, 4에 나타내었다. Table 3은 본 연구에서 사용한 세가지 type의 계면활성제인 PA, SA, EO/PO type 계면활성제의 5 wt% 수용액에 대하여 EO 부가물수에 따라 세단계(L, M, H form)로 구분하여 측정한 결과이다. 세가지 type의 계면활성제 수용액 모두 밀도값은 유사하였으나 점도와 표면장력의 값의 차이가 있었다. PA type의 경우 점도와 표면장력이 비교적 작았고 SA type은 점도가 비교적 크고 표면장력 값은 작

았다. 이에 비하여 EO/PO type의 경우 EO 부가물수에 따라 점도 변화폭이 크고 표면장력은 세가지 type의 계면활성제 중에서 가장 컸다. 습윤지수는 PA type계면활성제의 EO 부가물수가 중간이상(M, H form)의 경우 비교적 높은 수치를 보였으며, SA type의 경우 습윤지수가 전반적으로 다른 type보다 비교적 작고 EO/PO type의 경우 EO 부가물수가 중간 규모의 경우가 비교적 컸다. PA type의 습윤지수는 SA type과 비교해서 1.6~1.8배 정도 높았고 EO/PO type에 비해서는 1~2.5배 높게 나타났다. 따라서 습윤지수만을 고려한다면 PA type의 계면활성제가 다른 type보다 비교적 세정성이 좋고 그중에서 EO 부가물수가 중간규모(M form)의 계면활성제가 습윤지수가 가장 커서 세정효율이 가장 좋을 것으로 예상되었다.

Table 4는 PA type에 대하여 EO 부가물수 증가에 따라 더욱 세분화(a~g)하여 계면활성제의 농도가 1, 3, 5 wt% 수용액에 대한 물성측정 결과이다. Table 4에서 보듯이 일정농도에서 EO 부가물수의 증가에 따른 밀도의 변화는 거의 없었으며 점도는 감소와 증가를 반복하였고 표면장력은 증가하였다. 그리고 계면활성제 농도가 점차 증가함에 따라 밀도와 표면장력의 변화는 거의 없었으나 점도가 증가하여 습윤지수의 수치가 낮아지는 것이 관찰되었다. 여기서, 계면활성제 농도가 증가함에 따라 표면장력의 크기가 거의 변화가 없는 것은 본 연구 실험조건에서 계면활성제 농도가 임계미셀농도(CMC) 이상의 값이기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 PA type 계면활

Table 3. Physical properties of aqueous surfactant solutions of 5 wt%.

| Physical properties       |   | Density    | Viscosity  | Surface tension | Wetting index |
|---------------------------|---|------------|------------|-----------------|---------------|
| Surfactant classification |   |            |            |                 |               |
| PA                        | L | nonsoluble | nonsoluble | nonsoluble      | nonsoluble    |
|                           | M | 0.99       | 1.39       | 33.8            | 21.2          |
|                           | H | 1.01       | 1.34       | 36.1            | 20.9          |
| SA                        | L | nonsoluble | nonsoluble | nonsoluble      | nonsoluble    |
|                           | M | 0.99       | 2.55       | 33.6            | 11.6          |
|                           | H | 1.00       | 2.21       | 34.7            | 13.0          |
| EO/PO                     | L | 1.00       | 1.49       | 37.6            | 17.8          |
|                           | M | 1.01       | 1.27       | 39.8            | 19.9          |
|                           | H | 0.99       | 2.52       | 48.1            | 8.2           |

Table 4. Physical properties of PA type surfactant solutions of 1, 3 and 5 wt%.

| Physical properties       |        |      | 1 wt%      |      |      |      | 3 wt%      |      |      |      | 5 wt%      |      |      |      |
|---------------------------|--------|------|------------|------|------|------|------------|------|------|------|------------|------|------|------|
| Surfactant classification |        |      | D          | V    | S    | W    | D          | V    | S    | W    | D          | V    | S    | W    |
| PA                        | L form | a    | nonsoluble |      |      |      | nonsoluble |      |      |      | nonsoluble |      |      |      |
|                           |        | b    | nonsoluble |      |      |      | nonsoluble |      |      |      | nonsoluble |      |      |      |
|                           |        | c    | nonsoluble |      |      |      | nonsoluble |      |      |      | nonsoluble |      |      |      |
|                           | M form | d    | 1.00       | 1.02 | 33.7 | 29.1 | 0.97       | 1.16 | 33.5 | 25.0 | 0.99       | 1.39 | 33.8 | 21.2 |
| H form                    | e      | 0.99 | 0.98       | 36.2 | 28.1 | 0.99 | 1.13       | 35.7 | 24.6 | 1.01 | 1.34       | 36.1 | 20.9 |      |
|                           | f      | 0.99 | 1.10       | 39.0 | 23.3 | 1.00 | 1.30       | 38.4 | 20.1 | 0.99 | 1.67       | 39.4 | 15.2 |      |
|                           |        | g    | 1.00       | 1.13 | 43.8 | 20.3 | 0.99       | 1.36 | 43.1 | 17.0 | 0.99       | 1.55 | 44.0 | 14.6 |

D : density, V : viscosity, S : surface tension, W : wetting index

성제 용액의 습윤지수는 농도와 EO 부가몰수가 증가할수록 감소되는 것으로 나타났다.

#### 4.1.2 거품성

Figure 1은 세가지 type의 비이온계면활성제의 EO 부가몰수 증가(L, M, H form)에 따라 40 ℃에서의 거품안정성 평가를 나타낸 것이다. 세가지 type의 계면활성제 모두 EO 부가몰수가 많을수록 초기 거품 발생량이 많은 것으로 나타났다. PA, SA type의 경우에는 EO 부가몰수가 중간규모 이상(M, H form)인 경우에 초기 거품발생 높이가 매우 높아 EO 부가몰수가 거품 발생량에 크게 영향을 끼는 것을 알 수 있다. 그리고 PA type 계면활성제 수용액은 모두 거품의 안정성이 높아 초기의 거품 높이가 거의 줄어들지 않았다. 이에 비해 SA type 계면활성제 수용

액은 EO 부가몰수에 따라 초기 거품의 높이는 높게 나타났으나 시간의 경과에 따라 거품이 빠르게 제거 되는 것을 보여주었다. 그리고 EO/PO type 계면활성제 수용액의 경우에는 EO 부가몰수가 큰 H form을 제외하고는 거품발생이 거의 나타나지 않았다. 이것은 계면활성제에 소수성인 propylene oxide 부가에 따른 영향인 것으로 판단된다.

Figure 2에서는 세가지 type의 비이온계면활성제 중의 EO 부가몰수가 중간규모(M form)의 계면활성제에 대한 온도변화(25, 40, 60 ℃)에 따른 거품안정성을 나타내었다. PA type 계면활성제는 25, 40 ℃에서 일정 시간동안 높은 거품 안정성을 유지하여 거품이 쉽게 줄어들지 않았으나, 60 ℃에서는 거품의 안정성이 떨어져 거품이 빨리 줄어드는 것을 보여주었다. 이에 비하여 SA type 계면활성제는 온도 변화

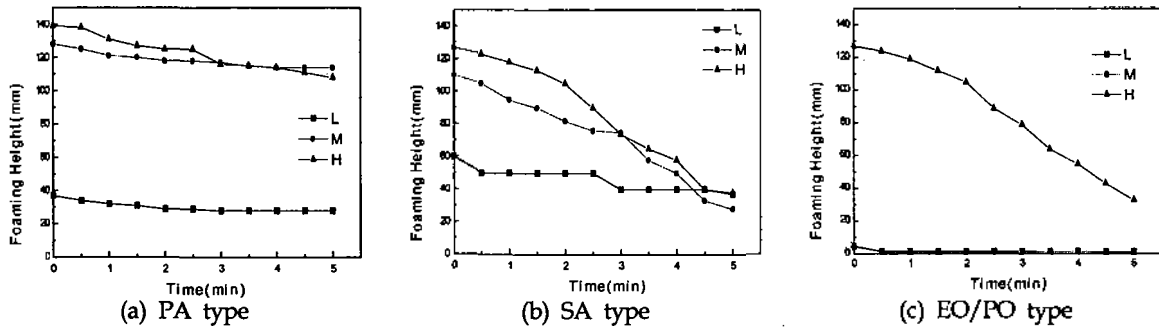


Fig. 1. Foaming height of three different types of surfactant solutions at 40 °C.

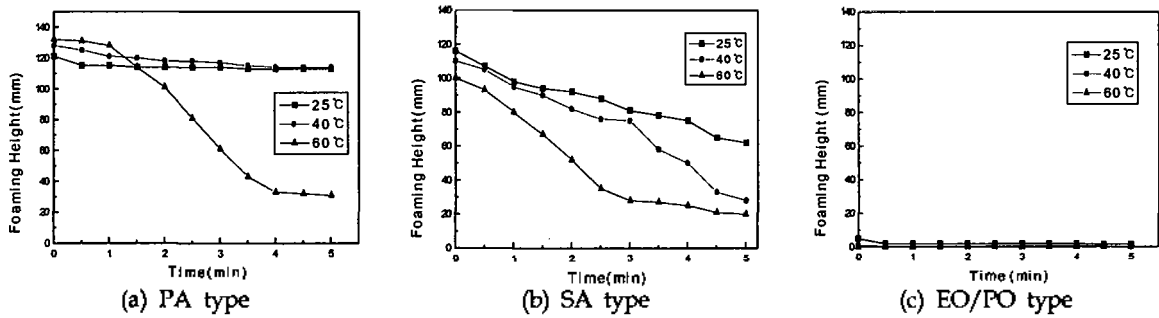


Fig. 2. Foaming height of three different types of M form surfactant solutions at 25, 40 and 60 °C as a function of time.

에 비례하여 거품이 빨리 제거되는 것을 보여주었다. 그리고 EO/PO type 계면활성제는 거품의 발생이 전혀 일어나지 않았다. 따라서 거품성을 낮출 필요가 있는 세정제는 EO/PO type의 계면활성제를 사용하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

이와같이 ethylene oxide가 부가된 POE(Polyoxyethylene) type의 비이온계면활성제는 일반적으로 이온성계면활성제보다 거품발생이 적고 거품이 발생하더라도 안정성에서 떨어져 거품 제거가 빨리 이루어지는 것으로 알려져 있지만 거품안정성과 거품발생 높이는 EO 부가물수에 의해 좌우되는 것으로 밝혀졌다. 이것은 EO 부가물수가 증가할수록 물분자와 결합력이 증가하여 거품의 안정성을 증가시키기 때문인 것으로 추정된다. 그리고 EO/PO type의 계면활성제가 거품발생이 적은 것은 PO (propylene oxide) 결합이 소수성이기 때문에 물분자와의 결합력이 EO (ethylene oxide)에 비하여 매우 작기 때문인 것으로 판단된다. 또한 POE 계통의 비이온계면활성제의 거품성이 온점 가까이 높은 온도에서 현격히 줄어드는 것은 높은 온도에서 EO 부가계면활성제의 용해도가

급격히 떨어지기 때문인 것으로 판단된다[18].

## 4.2 세정성능 평가

### 4.2.1 오염물 종류 영향

Figure 3~5는 5 wt% 계면활성제수용액을 세정 온도 40 °C에서 오염물 종류에 따라 침적세정을 통한 세정성 평가를 나타낸 그래프이다. 이들 그래프 중에 Figure 3은 PA, SA, EO/PO type의 계면활성제 수용액에 의한 플릭스 침적세정 실험결과를 보여주고 있다. Figure 3에서 보는 바와 같이 플릭스 세정의 경우 대체적으로 세가지 계면활성제 모두 소수성이 강한 L form에서 세정효율이 좋은 것으로 나타났다. 여기서 PA, SA type의 L form은 Table 3에서 보는 바와 같이 용해도가 떨어져 비용해성(nonsoluble)으로 구분하였지만 계면활성제 배합 후 초기 상태에서는 어느 정도 분산이 이루어진 상태로 있기 때문에 세정시험 대상으로 포함시켰다. 세정 실험 결과 이들 세정제의 L form들이 Figure 3에서 보는 바와 같이 좋은 세정효율을 나타내었다. 그리고 이들 계면활성제



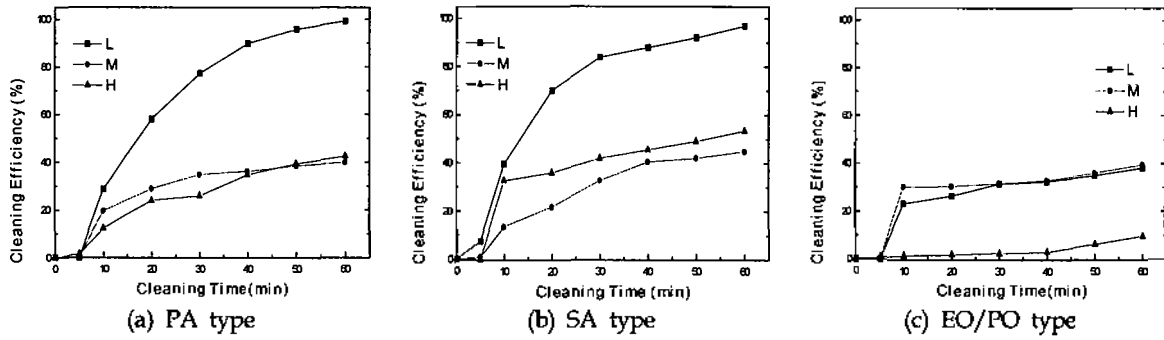


Fig. 3. Immersion cleaning efficiency of 5 wt% surfactant solutions for three different types for cleaning flux at 40 °C.

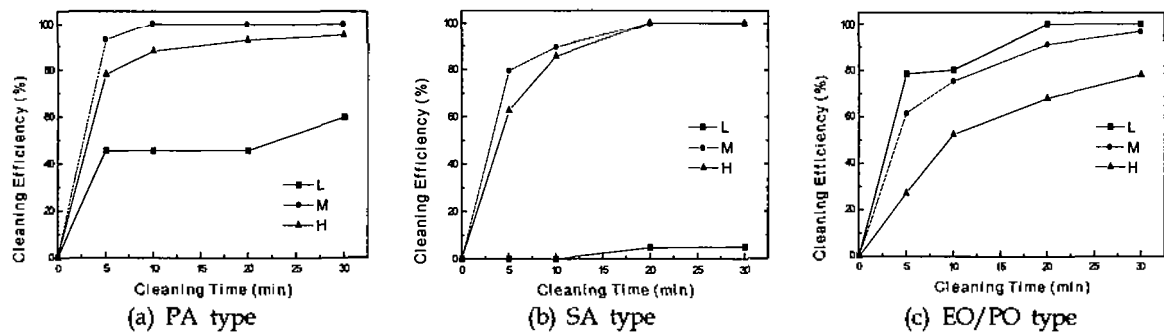


Fig. 4. Immersion cleaning efficiency of 5 wt% surfactant solutions with three different types for cleaning cutting oil at 40 °C.

형태가 세정력이 좋지만 용해성이 떨어지는 것은 세정액 사용 후에 유수분리성이 좋은 것으로 평가할 수 있어 세정액의 처리에는 효과적일 수 있음을 알 수 있다. EO/PO type의 경우는 다른 계면활성제에 비하여 플렉스 세정효율이 매우 저조한 것으로 나타났다. 이것은 오염물로 로진계의 플렉스의 경우에는 오염물간의 결합력이 큰 고체상태로 피세정물과 상당히 견고하게 부착되어 오염물과의 화학적 성질이 유사하고 소수성이 강한 계면활성제가 오염물에 쉽게 접근하여 가용화 및 분산작용을 촉진시켜 세정효율이 좋은 것으로 판단된다. 따라서 플렉스 오염물에 대한 세정에는 PA 또는 SA type의 L form 계면활성제가 적합하며 그밖의 계면활성제의 경우에는 기계적 에너지의 보완이나 세정제 배합시 보조계면활성제를 추가시켜 세정효율 향상이 필요한 것으로 판단된다. 그리고 계면활성제의 습윤지수와 플렉스 세정효율과는 연관성이 없는 것으로 나타났다.

Figure 4에서는 비수용성 절삭유 세정의 경우를 나타낸 그래프로서 PA, SA type에서는 M, H, L

form의 순서로, 그리고 EO/PO type의 경우 L, M, H form의 순서로 세정효율이 좋았으며 이중에서도 PA type의 M form에서 가장 높은 세정효율을 보였다. 그리고 PA type과 SA type의 계면활성제는 친유성과 친수성의 균형이 이루어질 때 세정효율이 좋은 것으로 나타났다. 그러나 EO/PO type의 경우 이와 달리 propylene oxide의 영향으로 L form에서 가장 세정효율이 좋은 것으로 나타났다. 이 실험에서는 계면활성제의 종류에 따른 비수용성 절삭유에 대한 세정효율 면에서 표면장력이 낮을수록 침투력이 커져서 세정효율이 높은 것으로 판단된다. 그리고 비수용성 절삭유의 경우에 액상의 형태로 피세정물에 부착되어 있어 오염물간의 결합이나 피세정물과의 부착상태가 견고하지 않은 상태로 존재하여 오염물간의 확산 및 분산이 쉽게 이루어져 flux 제거실험과 비교할 때 비교적 높은 세정효율을 나타내는 것으로 추론된다.

Figure 5는 그리이스 세정을 나타낸 그래프로서 PA, SA type 계면활성제의 경우 EO 부가물수가 증

간크기(M form)인 계면활성제가 좋은 세정효율을 보였으며 EO/PO type 계면활성제의 경우 세정효율이 매우 저조했다. 이것은 비수용성 절삭유의 경우와 같게 설명될 수 있고 세정효율이 저조한 것은 그리스가 피세정물에 단단히 부착되어 있고 또한 분산성이 비수용성 절삭유보다 떨어지기 때문이며 특히, EO/PO type의 계면활성제의 경우에는 표면장력이 다른 type의 계면활성제보다 커서 침투력이 떨어져 세정효율이 극히 적은 것으로 판단된다.

이상의 세가지 오염물 종류에 따라 세정효율이 다르게 나타나는 것은 세정제의 형태와 오염물의 화학구조에 의해 세정효율이 결정되어지는 것으로 보이며 또한 피세정물과 오염물간의 부착정도가 중요원인의 하나로 볼 수 있다. 따라서 고상으로 단단히 결합되고 피세정물에 부착된 오염물 플럭스의 경우 오염물에 대한 계면활성제의 가용화 및 오염물 분산에 의해 세정력이 결정되고 겔상의 그리스나 액상의 형태로 피세정물에 부착된 절삭유는 계면활성제의 침투 및 오염물 분산에 의해 세정력이 결정

된다고 볼 수 있다.

4.2.2 세정온도 영향

수계세정제의 주요성분이 계면활성제이기 때문에 세정온도가 비이온계면활성제의 운점 이상일 경우는 계면활성제와 물과의 느슨한 수소결합 상태가 깨어져 비수화 현상(dehydration)이 발생하여 계면활성제의 마이셀 형성구조를 파괴시켜 상(phase) 분리가 일어나 오염물에 대한 용해력이 저하되어 세정성능이 떨어지는 현상이 나타날 수 있다. 그리고, 세정온도의 증가는 그리이스, 오일 등의 오염물 점도를 저하시켜 유동화가 용이하게 하여 오염물을 피세정물에서 탈착을 촉진시켜 세정효율을 증가시킬 수 있다. 그러므로, 본 연구에서는 세정성에 대한 세정온도의 영향을 조사하기 위해서 계면활성제의 운점을 고려하여 초음파주파수를 28 kHz로 고정시키고 세정온도를 25, 40 °C로 변화시켜 계면활성제 수용액의 플럭스에 대한 세정성능 실험을 수행하였다. Figure 6은 세정온도 및 EO 부가물수에 따른 PA, SA, EO/PO type

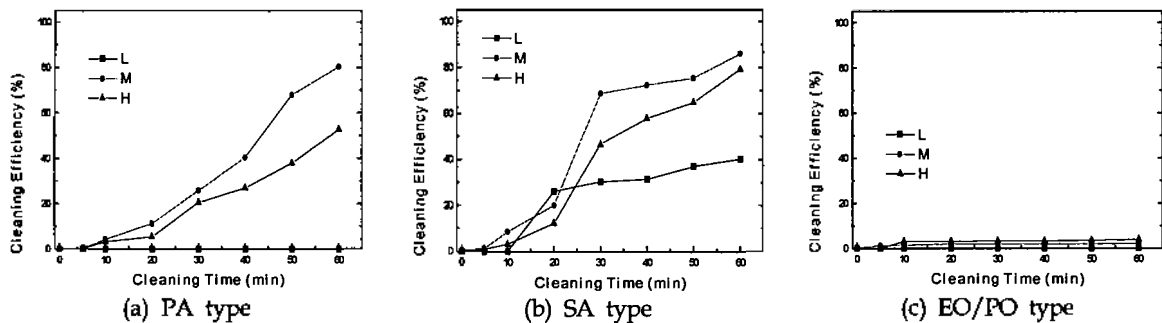


Fig. 5. Immersion cleaning efficiency of 5 wt% surfactant solutions for three different types for cleaning grease at 40 °C.

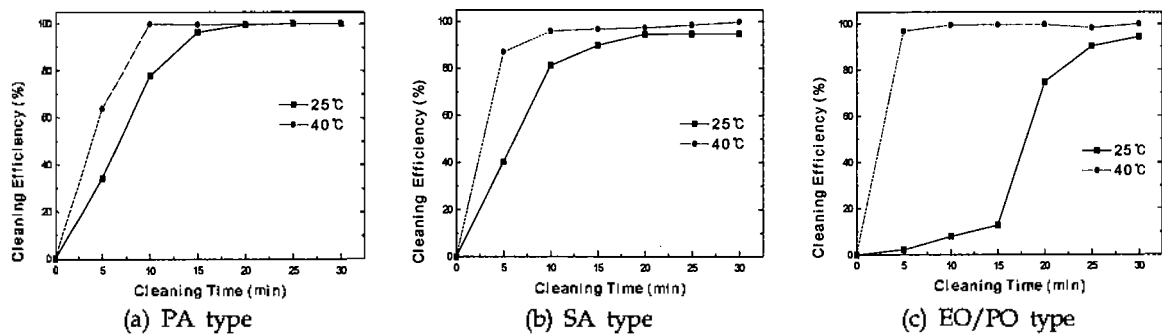


Fig. 6. Cleaning efficiency of three different types of surfactant solutions for cleaning flux at two different temperatures of 25 and 40 °C, and constant ultrasonic frequency of 28 kHz.

계면활성제 중에 EO 부가물수가 중간크기(M form)의 계면활성제 수용액에 의한 플럭스 세정효율 실험 결과이다.

그림에서 보듯이 실험 대상의 세 종류의 계면활성제 수용액은 대해 세정온도가 증가함에 따라 세정 성능 증가율에 차이는 있었으나 EO 부가물수가 중간크기(M form)의 계면활성제들은 모두가 높아지는 경향을 보였다. 특히, PA, SA type의 경우 세정효율을 약간 향상시키는데 그쳤으나 EO/PO type의 경우는 세정효율이 급격히 증가되는 현상을 보여주어 세정온도가 세정성능에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있다.

4.2.3 초음파 주파수 영향

수계세정 시스템에서 흔히 사용되고 있는 초음파의 주파수 변화(28, 45, 100 kHz)에 따른 세정성 영향을 일정온도 40 °C에서 세가지 type의 계면활성제 중에 EO 부가물수가 중간크기(M form)의 계면활성제 수용액을 사용하여 플럭스 세정성 실험을 수행하였다. 이 실험 결과를 초음파 에너지 주입없이 (No ultra frequency : NO UF) 단순 침적 세정한 결과와

비교하여 Figure 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이 단주파 28, 45 kHz를 사용하여 세정한 결과는 세가지 type의 계면활성제 모두 세정효율이 초음파에너지를 사용하지 않은 단순 침적세정한 때와 비교하여 크게 향상되었고 강도가 약한 중간주파인 100 kHz 초음파 세정은 다른 저주파 세정에서와는 달리 세정효율이 매우 낮았다.

이 결과는 초음파 에너지는 오염물간의 결합 및 오염물과의 피세정물과의 결합을 약하게 하고 계면활성제의 침투력을 향상시켜 세정효율을 증진시키고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 이를 위해선 초음파 세기가 비교적 큰 일정 주파수 이하의 저주파의 초음파 에너지를 사용할 필요가 있다. 따라서, 수계 세정시스템에서 초음파 세정을 이용하여 세정 시간을 단축하고 세정성능을 향상시키려면 오염물질의 종류, 오염물질의 부착상태, 피세정물의 구조 및 재질 등을 고려하여 적절한 초음파 주파수를 선택하여 세정해야 할 것이다.

4.3 유수분리 실험 결과

Figure 8은 수계세정시스템의 오일폐수의 유수

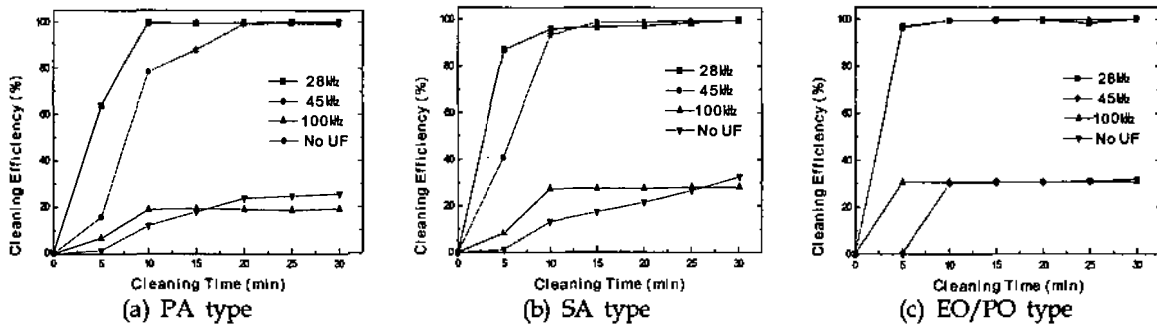


Fig. 7. Cleaning efficiency of three different types of 5 wt% surfactant solutions for middle form for cleaning flux as a function of time at three different ultrasonic frequencies of 28, 45 and 100 kHz and constant temp. (40 °C).

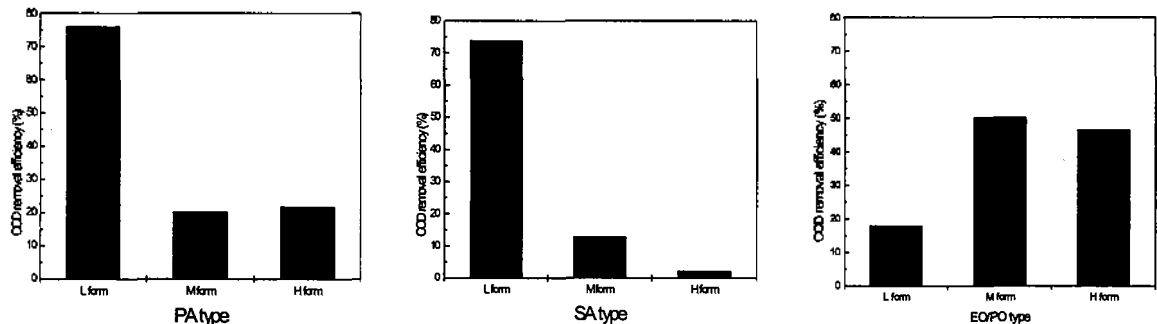


Fig. 8. Oil-water separation efficiency of three different types of surfactant solutions at 60 °C after 1hr.

분리 실험결과로서 오일폐수의 유수분리성을 COD 분리효율로 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 계면활성제 종류와 EO 부가물수에 따라 유수분리 성능에 차이를 보이고 있다. PA, SA type 계면활성제의 L form의 경우에는 유수분리성이 75 % 이상으로 양호하였으며 EO/PO 계면활성제의 M, H form에서도 46 % 이상의 유수분리효율을 보여주었다. 이 실험결과는 EO가 부가된 PA type의 L form 비이온계면활성제를 세정제로 사용하는 경우 별도의 막분리와 같은 특수 유수분리 장치를 이용하지 않고도 단순 정치형의 유수분리 장치로 세정폐수의 재활용 가능성을 보여주었다. 그리고 오일폐수의 농도를 증가시켜 유수분리실험을 한 결과 COD 분리효율이 다소 떨어짐을 알 수 있었다. 이에 높은 유수분리성을 얻기 위해서는 적절한 오염물의 농도조절이 필요함을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

대체세정제로써의 수계세정제의 계면활성제 물성 및 세정성, 유수분리성을 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 세가지 종류의 비이온 계면활성제에 대하여 거품 실험 결과 PA, SA type의 경우 EO 부가물수가 많아질수록 많은 거품형성을 보여주었으나, EO/PO 계통의 경우에는 EO 부가물수가 큰 경우를 제외하고는 거품을 거의 일으키지 않았다. 온도의 변화에 따른 거품안정성은 온도를 높일수록 거품이 급격히 감소하였다. 따라서 거품발생이 문제인 세정제는 EO/PO 계통의 계면활성제를 사용하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.
2. PA, SA, EO/PO type 등 세가지 type의 계면활성제 중에서 PA type의 계면활성제의 습윤지수가 비교적 높았다. 그리고 PA type의 계면활성제 중에서 중간크기(M form)의 EO가 부가된 계면활성제가 습윤지수가 가장 컸고 비수용 질삭유의 세정성이 가장 좋았다. 이렇게 비수용성 질삭유와 그리이스의 경우 습윤지수와 세정성이 상호 연관성이 있었으나 플릭스 세정의 경우는 연관성이 없었다.
3. 세정효율은 오염물의 종류 및 형태에 따라 계면활성제의 종류별 세정성능이 다르게 나타났으며 세정온도가 증가할수록 초음파 주파수가 작을수록 세정성이 증가하였다.
4. PA, SA type의 계면활성제의 경우 EO 부가물수가 작은 경우(L form)가 유수분리 효율이 좋아 단순 정치분리를 이용한 세정폐수의 재활용 가능성을 보여주었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 지역연구 센터(환경정정기술연구센터, 수원대학교)의 연구비 지원에 의해서 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

## 참 고 문 헌

- [1] 신민철, 이호열, 배재흠, "수계/준수계 세정제의 세정성 평가 연구", J. Korea Ind. Eng. Chem., Vol.11, No.8, pp.825-834(Dec, 2000)
- [2] 한상원, 이호열, 배재흠, 유종훈, 박병덕, 전성덕, "수계 세정시스템의 세정액/헹굼수의 모니터링 및 재활용 기술 분석", CLEAN TECHNOLOGY, 7(4) pp.225-242(Dec, 2001)
- [3] 박병덕, 이명진, 한지원, 이종기, 이동기, 한상원, 박선우, 이호열, 배재흠, "준수계 세정제의 물성 및 세정성 평가", HWAHAK KONGHAK, Vol.40, No.1, pp.106-113(Feb, 2002)
- [4] Pliszka M., "Shift to Neutral", The Magazine for Industrial Metal Cleaning, pp.15-19(April, 1998)
- [5] Kurschner L., "The Oil-Splitting Ability of Aqueous Surfactants", The Magazine of Critical Cleaning Technology, pp.25-38(May, 1998)
- [6] Wadford J., "An Effective Aqueous Cleaner for Precision Cleaning", Clean Tech 2002 Proceedings, pp.129-133(1998)
- [7] 김형년, 정노희, 노승호, 남기대, "고체표면 크리닝에 있어 비이온성 계면활성제의 상승효과", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol11, No.1, pp.13-18 (Feb. 2000)

- [8] Kabin J.A., Saez A.E., Grant C.S. and Carbonell R.G., "Removal of Organic Films Rotating Disks Using Aqueous Solution of Nonionic Surfactants : Film Morphology and Cleaning Mechanisms", *Fluids Eng*, Vol.35, No.12, pp.4494-4506(1996)
- [9] Milton J. R., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, New York : John Wiley and Sons, pp.365-368(1989)
- [10] Raney K. H., Benson H. L., "The Effect of Polar Soil Components on the Phase Inversion Temperature and Optimum Detergency Conditions", *JAOCS*, Vol.67, No.1(Nov. 1990)
- [11] Sorensen F., Styhr Petersen H. J., "Formulation and Recycling of Water-Based Degreasing Agents : Effects on Occupational Health and Environmental Protection", *HAZARDOUS WASTE & HAZARDOUS MATERIALS*, Vol.11, No.3(1994)
- [12] 배제흠, 김정식, "환경친화적 수계/준수계 세정 기술", *CLEAN TECHNOLOGY*, 3(2) pp.36-46 (Dec. 1997)
- [13] Kanegsberg B. and Joseph M. S., P.E., "Surface cleaning module", *Toxics use reduction planner certification course* pp.2-88(Oct, 1997)
- [14] Kanegsberg B., Kanegsberg E., "Handbook of Critical cleaning", *Overview of cleaning agents*, CRC press pp.13-15(2001)
- [15] David S. P., "Practical Guide to Industrial Metal Cleaning", *Hanser Gardner Publications*, pp.24-28 (1997)
- [16] Shibano Y., "Ultrasonic Cavitation Technology", *The 1993 International CFC and Halon Alternatives Conference Stratospheric Ozone Protection for 90's*, pp.401-404(Oct. 1993)
- [17] 노경호, 최대기, 이윤용, "CFC 대체세정제의 특성", *Chemical Industry and Technology* Vol. 10, NO.5, pp.328-339(1992)
- [18] Milton J. R., "Surfactant and interfacial phenomena", *New York: John Wiley and sons*(1898)