

환경친화적 수계/준수계 세정 기술

배재흠, 김정식
수원대학교 화학공학과

Environmentally Friendly Aqueous/Semi-aqueous Cleaning Technology

Jae-Heum Bae and Jung-Sik Kim
Department of Chemical Engineering
University of Suwon
P.O. Box 7, Suwon, Kyongkido, 440-600 Korea

요약

CFC 및 유기염소계 용제는 정밀기기 및 전자산업에서 세정제로 여러 가지 우수한 성질이 있어 오랫동안 사용하여 왔지만 오존층을 파괴하는 물질로 규명되어 대체 세정제로의 사용이 불가피한 실정이다. 대체 세정제로서는 여러 종류가 있지만 수계/준수계 세정제가 환경친화적이라 장기적으로 가장 바람직하여 이의 사용과 개발이 선진국을 중심으로 점차 증가일로에 있다. 그러나 이에 대한 국내의 이용 및 연구는 빈약하다. 본 연구에서는 수계세정제중 알칼리성, 중성, 산성, 비헥스메틸과 이의 주요구성성분, 그리고 준수계세정제중 테르펜계 및 glycol ether계를 분석하였다. 또한 수계/준수계세정제를 사용함으로써 이용가능한 여러 세정장치를 비교평가하였고 산업체에서 세정시스템의 선정시 중요 고려사항을 분석제안하였다.

Abstract : CFC and organic chlorine solvents has been used in the fine machinery and electronics industries for a long time since they have various excellent properties as cleaning agents. However, it is inevitable that alternative cleaning agents should be used since CFC and organic chlorine solvents were identified as ozone-depleting chemicals. There are various alternative cleaning agents. Among them, aqueous/semi-aqueous cleaning agents are environmentally friendly and promising in the long term. And their use and developement are on the increase in advanced countries, but few in our countries. In this paper, the characteristics and major components aqueous/semi-aqueous cleaning agents are analyzed and compared. And various cleaning equipments for aqueous/semi-aqueous cleaning agents such as immersion cleaner, ultrasonic cleaners, power spray cleaner, and vibration or rotational cleaners are compared and evaluated. Finally, important consideration points for selction of a cleaning system are analyzed and suggested in this paper.

1. 서론

산업이 발달되면서 많은 종류의 유기용제가 여러 산업(기계, 자동차, 전자 등)에서 부품가공중의 이물질 세척용으로 사용되어 왔다. 이들 용제중 CFC와

염소계 유기용제는 피세정물의 범위가 다양하고 세정제로서 여러 가지 우수한 성질(용해력, 불연성, 안정성, 건조성 등)이 있어 정밀기기 및 전자산업에서 필수 불가결하게 사용되어 왔다. 그러나 이들 용제들은 지구 오존층을 파괴하는 물질로 판명되어 전세계

적으로 이들의 사용을 규제하는 몬트리올 의정서가 채택되고 시행됨에 따라 국내외 각 산업체에서는 이 문제에 상당한 관심을 기울이며 다른 대체 유기 세정제로의 교체, 수계/준수계 시스템의 채택, 세정이 필요하지 않는 생산공정으로의 전환 등의 방법으로 대응하고 있다.

여기서, 다른 대체 유기세정제로의 교체는 기존 시설을 사용할 수 있어 투자비가 적지만 적합한 세정제 개발의 어려움, 휘발성 유기용매로 인한 대기오염문제, 인화성에 따른 방화/방폭 대책이 필요하다. 또한, 세정이 필요하지 않는 생산공정으로의 전환은 제품제조공정을 근본적으로 변경하여야 하기 때문에 많은 투자가 필요하여 채택이 어렵다. 따라서 많은 산업체에서는 피세정물에 영향이 없을 경우 점차적으로 수계/준수계 시스템을 채택하는 방향으로 나가고 있다. 비록 수계/준수계 시스템은 초기에는 투자비가 들지만 운전비가 적고 환경친화 공정이기 때문에 미국 환경청(EPA)에서도 이를 적극 권장하고 있다.¹⁾ 그러나 수계/준수계 시스템은 세정조건에 따라서 용매, 계면활성제, 방청제, 킬레이팅 화합물, 보조제(builder) 등 여러 화학물질을 함유한 다양한 세정제를 사용하고 세정장치도 침지세정기(immersion cleaner), 압력분사기(power sprayer), 초음파세정기(ultrasonic cleaner) 중에서 선택하여 사용하고 있다. 따라서 수계/준수계 시스템을 채택하고자 하는 산업체에서는 사전에 수계/준수계 세정제의 특성과 세정장치의 성능을 알고 각 산업체에 적합한 시스템을 선정하여야 오염물질을 저감하고 투자에 대한 효과를 가져올 수 있다.

이를 위하여 본 논문에서는 CFC와 염소계 유기용제의 대체 세정기술의 분류 및 특성, 수계/준수계 세정기술의 세정특성, 세정제 종류 및 구성요소를 조사분석하였다. 또한 수계/준수계 세정기술에서 채택하고 있는 침지세정기, 분무세정기, 초음파세정기 등에 대하여 비교분석하였고 세정기술의 선택의 중요고려사항을 논하였다.

2. 대체 세정기술의 분류 및 특성

CFC와 염소계 유기용제와 같은 오존층 파괴물질의 대체 세정제로는 물을 주성분으로하는 수계세정, 물과 용제를 계면활성제에 의해 에멀전시키거나 비수용성 용제에 의한 세정과 수용액에 의한 헹금과

정이 조합하여 세정하는 준수계세정, 탄화수소계와 알콜계 등의 유기용제를 사용하여 세정하는 비수계세정으로 구분할 수 있다. 이들 세정기술의 특성과 유의점을 표 1에 요약 정리하였다.^{2, 3)}

수계 세정기술은 장기적인 건지의 환경적인 측면에서 가장 바람직한 대체 세정기술로 공정이 단순하고 인체위해성과 화재위험이 거의 또는 전혀 없지만 피세정물질의 부식 방지 대책과 건조시설, 폐수처리 및 재활용시설이 필요하다. 준수계 세정기술은 수계세정에 부족한 유기오염물질에 대한 세정력이 뛰어나고 탄화수소계, 알콜계와 같은 비수계세정기술보다 화재위험성, 인체위해성이 비교적 적다. 이 기술은 또한 수계세정과 같이 부식방지 대책과 폐수처리 시설이 필요하다.

비수계인 탄화수소계, 알콜계 세정기술은 유기물세정에 뛰어나고 재활용이 용이하지만 인화성이 있어 방화, 방폭 대책이 필요하고 증발손실이 많은 단점이 있다.

3. 수계/준수계 세정기술

3.1 수계/준수계 세정의 특성

1) 수계세정(Aqueous Cleaning)^{4,8)}

수계세정은 물, 세제(detergents), 산 또는 염기로 이루어진 용액을 사용한다. 이들 세정용액은 또한 보조제(builders), 계면활성제, 방청제(inhibitors), 그리고 킬레이트제(chelators)를 함유하고 있다. 대부분의 세정용액은 각 기업체에서의 세정공정에 필요로하지 않는 다양한 성분을 포함하고 있으며 이들 성분들은 때때로 세정시스템에 문제를 야기시킬 수 있다. 따라서 각 기업체는 자사의 세정목적에 맞춰 세정제 공급업체로부터 세정제를 주문 공급받을 필요가 있다. 수계세정은 다시 세정액의 pH에 따라 알칼리세정, 중성세정, 산성세정으로 구분한다. 표 2에 수계세정제의 종류 및 보조제를 나타내었다.

가) 수계세정의 분류

① 알칼리 수계세정(Alkaline Aqueous Cleaning)

알칼리 수계세정은 수계세정중 가장 보편적으로 사용되고 있는 세정법이다. 알칼리 세정용액의 pH는 9~14이고 다음과 같은 오염물질을 제거하는데 사용되고 있다.

표 1. 각 세정 기술의 특성과 유의점

세정기술		특성	유의점
수계		<ul style="list-style-type: none"> • 많은 친수성 오염물에 적용 가능 • 세정후 친수성 표면 형성 • 화재나 인체의 위해가능성이 작거나 전혀 없음 • 무기물질이나 극성물질 오염 물질 세정에 유용 	<ul style="list-style-type: none"> • 금속의 부식방지 대책 필요 • 시간과 온도에 따라 세정효과 변화 • 세정시간이 김(건조시설 필요) • 넓은 설치장소 필요 • 물의 정제공정 및 폐수처리 시설 필요
준수계		<ul style="list-style-type: none"> • 플렉스, 왁스, 그리스 등에 높은 용해력 • 일부 사용용제에 의한 인화성, 위험성 존재 • 세정력 우수 • 독성이 적음 	<ul style="list-style-type: none"> • 방청대책 필요 • 비교적 사용후 용제의 회수가 어려움 • 폐수처리 대책 필요 • 세정용제가 비교적 고가
비수계	탄화수소계	<ul style="list-style-type: none"> • 금속부품의 탈지 세정에 적합 • 용제의 가격이 비교적 저렴 • 용제의 증류 재생이 가능 • 독성이 낮음 	<ul style="list-style-type: none"> • 인화성이 있어 방화, 방폭대책 필요 • 소방법에 따른 저장, 취급량의 규제 • 증기세정 불가능(폭발 가능성)
	알콜계	<ul style="list-style-type: none"> • 광범위한 오염물에 양호한 세정력 • 비점이 낮고 건조가 용이 • 독성이 낮음 • 플렉스 세정에 적합 	<ul style="list-style-type: none"> • 인화성이 있고 방화, 방폭 대책 필요 • 소방법에 따른 저장, 취급량의 규제 • 분무세정 불가능 • 증발 손실 많음

표 2. 수계 세정제의 종류 및 보조제

구분		보조제(builder)
알칼리성	강알칼리성	NaOH, Na ₂ CO ₃ , 2Na ₂ O · SiO ₂ , Na ₃ PO ₄ , Na ₂ SiO ₃
	약알칼리성	NaHCO ₃ , Na ₄ P ₂ O ₇ , Na ₂ HPO ₄ , Na ₅ P ₃ O ₁₀ , 유기산의 Na염
중성		Na ₂ SO ₄ , NaH ₂ PO ₄ +Na ₂ HPO ₄ , 유기산의 중성염
산성	강산성	H ₃ PO ₄ , HCl, H ₂ SO ₄
	약산성	NaH ₂ PO ₄ , 유기산

- Cutting oils and coolants
- Salts
- Grease
- Lubricants
- Finger prints
- Waxes
- Drawing compounds
- Shop dirt
- Oily particles
- Polishing and buffing compounds
- Rust and scale

알칼리 수계세정은 유기용매에서의 경우처럼 이 물질을 파괴시키기보다 주로 이물질을 피세정물에서 탈착시킴으로써 세정작용을 수행한다. 대부분의 알칼리 세정은 세정제중에 가장 많이 포함된 알칼리 수산화물과 탄산화물과 같은 보조제와 피세정물 표면에 영향을 끼쳐 세정을 촉진시켜주는 유기/무기 첨가제, 그리고 오염물질을 피세정물에서 탈착시켜 수용액에 분산시켜주는 계면활성제가 있다. 알칼리세정은 넓은 온도 범위에서 사용될 수 있어 다방면의 세정에 활용될 수 있다.

알칼리 세정용액은 사용하는 계면활성제 종류에 따라 다시 음이온계, 양이온계, 비이온계로 구분된다. 비이온계는 이온계에 거품이 적게 일어 교반이나 분무세정장치에 적용시키는데 적합하며 헹금과정도 단순하다. 방청제로서 실리케이트(silicate)가 이용되고 있지만 피세정물 표면에 잔류물을 형성시켜 도금, 코팅과 같은 후속공정에 문제를 일으킨다. 따라서 이를 방지하기 위하여서는 철저한 헹금과정이 필요하다. 농축 알칼리 세정제는 갠론당 \$6~10가격으로 시판되며 이를 물에 희석하여 사용한다. 일반적으로 희석비를 0.5~5%를 사용하지만 피세정물에 따라 다르다. 예를 들면 정밀세정인 경우 1 : 20(0.05%)이고 산업중장비 세정에는 1 : 3 비로 물로 희석하여 사용한다. 또한 기름성분 제거에는 알칼리 농도가 높고 온도가 높은 편이 좋다.

② 중성 수계세정 (Neutral Aqueous Solutions)

중성 수계세정은 중성이나 중성에 가까운 pH(6.5~9)에서 사용되고 있으며 중성 세정제는 계면활성제, 보조제 그리고 여러 첨가제로 이루어지고 있다. 중성세정액도 사용하는 계면활성제 종류에 따라 음이온, 양이온, 비이온계로 구분되는데 음이온계와 비이온계가 많으며 일반적으로 방청제를 함께 사용한다. 또한 중성 수계세정법은 고도의 화학세정이 필요 없을 때 잘 적용될 수 있다. 그리고 세정장치로는 분무세정장치나 초음파 세정장치의 이용이 적합하지만 침지세정장치는 바람직하지 않다.

중성세정은 염화물이나 다른 염의 제거에 탁월하며 유기상 이물질이나 분진제거에도 효과적이다. 중성세정법은 일반 수계세정에서와 같이 건조시스템이 필요한데 이를 위하여 고온공기, 자외선 가열, 원심력을 이용한 수분제거(centrifugal spinoff) 등을 사용한다. 그리고 중성 수계세정용액 사용은 환경적

으로 바람직하며 이들 세정폐수는 이물질의 존재여부에 따라 처분방법이 결정되어진다.

③ 산성 수계세정 (Acid Aqueous Solutions)

산성 수계세정은 철제 부품에서 녹을 제거하는데 매우 효과적이며 일반적으로 아래와 같은 이물질을 제거하는데 이용되고 있다.

- Mill scale (hot rolled scale)
- Scale developed during welding or heat treating
- Superficial oxide
- Rust and corrosion products
- Hard water scale
- Products of reaction of hard water with soil, especially protein

산성 수계세정은 안료화합물(pigmented compounds)을 제거하는데 우수하고 강한 알칼리 수계 세정시 부식(etching)받기 쉬운 알루미늄의 세정에도 이용될 수 있다.

산성세정액은 무기산(질산, 황산, 인산, 불화수소산 등), 크롬산 또는 유기산(초산, 옥살산)과 세정제(detergents), 킬레이팅제, 그리고 적은양의 수용성용매를 함유하고 있다. 질산과 불소산은 알루미늄과 스테인레스 스틸을 청정화시키는데 이용되고 있다. 그리고 피세정물질의 세정후 후속공정으로 도장공정을 수행할 경우 인산용액에 의한 세정은 인산염코팅이 행하여져 부식방지력을 높여준다. 일반적으로 무기물 형태의 이물질은 산성세정액에 의해 제거되거나 용해되지만 유지, 그리스, 로진 플럭스 등의 세정력은 빈약하다.

④ 비헹금(non-rinse)형 수계세정⁹⁾

세정후 헹금과정이 필요로 하지 않는 세정법으로서 헹금에 따라 발생하는 폐수처리가 필요없고 수개월마다 한 번씩 세정액을 교환할 때의 폐액처분만으로 끝난다. 이런 목적으로 사용되는 세정제는 높은 세정력을 유지하면서 최대한 세정제 잔류물이 적도록 제조되어야 한다. 그리고 잔류물이 피세정물 표면에 극소적으로 편재해서는 아니되고 액상으로 얇고 균일하게 분포하도록 해야하며 잔류물이 끈적거리면지가 부착되거나 흡습하여 피세탁물이 부식되지

않도록 하여야 한다. 또한 잔류물이 피세정물의 품질과 후속공정에 대해서 악영향을 주어서는 아니된다. 수계세정은 반드시 충분한 린스를 하지 않으면 안된다는 일반적인 고정관념을 버리고 피세정물에 요구되는 청정도가 얼마인지를 확실히 안다면 비행금형 수형세정의 사용이 확산될 전망이다.

나) 수계 세정액의 주요구성요소

① 보조제(Builders)

보조제는 수계세정액에서 가장 보편적으로 사용되는 성분으로 오염물질을 부유시키고 이것이 피세정물 표면에 재부착을 방지하도록 해준다. 전형적인 보조제로서 인산 및 탄산의 나트륨염, 가성소다, 규산소다, 제올라이트, EDTA가 있다. 이들 보조제는 물의 연수화제(softener), 킬레이트제 및 완충제 역할을 할 수 있다. 그리고 이들 보조제는 일반적으로 행금이 잘 안되어 적절한 행금과정이 수계세정 효율성의 주요 변수가 된다. 인산염보조제는 한때 많이 이용되어 왔으나 인산염이 호수나 강의 부영양화의 원인으로 인식되어 현재는 그리 많이 사용되고 있지 않다.

② 계면 활성제(Surfactants)

수계세정에서 계면활성제는 세정성, 유화성, 습윤성을 가져 피세정물 표면이나 그 위에 부착된 이물질의 성질을 변화시키거나 습윤시켜 탈착시키고 세정수중에 이를 부유시켜 피세정물이 이물질에 의해 재오염이 되지 않도록 한다. 계면활성제는 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양쪽성(amphoteric)으로 구분되며 음이온성과 비이온성 계면활성제가 수계세정에 주로 많이 이용된다. 비이온성 계면활성제는 표면세정용으로 가장 널리 사용되고 있으며 거품을 줄이고 좋은 세척력을 보여준다. 음이온 계면활성제는 세정성이 높지만 칼슘과 마그네슘과 같은 금속이온이 있는 경우에 불용성이 되는 문제점이 있다.

기존의 수계세정은 가성소다로 유기오염물을 파괴시키거나 이들을 유화제로 용해시키는 방법을 사용하였다. 이러한 방법들은 많은 양의 폐수를 발생시켜 유화된 유기오염물을 BOD, COD, TSS 등의 환경기준에 맞게 처리하여 배출시켜야 한다. 최근의 수계세정은 오염물보다 피세정물에 높은 친화력을 갖는 비유화성 계면활성제를 사용하여 오염물과 화학적으로 반응하지 않고 피세정물에서 오염물을 제거한다.

비유화성 계면활성제는 다른 세정 장치에 비하여 분무세정장치를 사용할 경우 세정효율을 높일 수 있으며 세정 장치에 침전조와 Oil Skimmer를 추가한다면 유분은 제거되고 세정용액은 피세정물의 오염없이 계속하여 재 사용할 수 있다. 그러나, 침지탱크에서는 유화되지 않은 유분이 탱크표면에 상승하여 피세정부품을 꺼낼때마다 유분에 오염되는 문제점이 있다. 유화력이 약한 계면 활성제를 사용하는 경우 세정용액을 교반하는 한 피세정물질에서 제거된 오염물질은 부유되지만 시스템이 정지되어 교반이 멈추면 유화가 깨어져 용액상부에 오염물질이 부상됨으로써 이를 쉽게 제거 시킬 수 있어 세정용액의 재사용이 가능하다.

③ 반응억제제(Inhibitors)

반응 억제제는 알칼리나 산성세정액에 민감한 피세정물의 영향을 저감시키기 위하여 사용된다. 이들 물질은 또한 세정후 피세정물의 부식이나 산화를 방지하기 위하여 사용된다. 이중에 크롬메이트와 실리케이트가 일반적으로 사용하는 반응 억제제이지만 크롬메이트는 유독성이 있어 환경위해적인 단점이 있고 실리케이트는 행금과정에 어려움이 있다. 그리고 수산화물이나 규산염 반응 억제제는 녹을 방지하는데 이용된다. 반응억제제는 피세정물에서 오염물이 제거되자마자 피세정물 표면에 막을 형성시켜 도금이나 코팅같은 후속공정에 악영향을 끼칠 수 있어 이러한 막을 제거하기 위하여 행금과정이 반드시 필요하다.

④ 킬레이팅제(Chelating agents)

킬레이팅제는 알칼리세정에서 주로 사용되며 수용액중의 금속이온을 침전물이 아닌 용해상태로 유지시켜주는 역할을 한다. 킬레이팅제의 주요 문제점은 다른 화학물질에 의한 용액에 유화된 유분과 용해된 금속이온 제거능력을 떨어뜨리어 폐수처리에 많은 문제점을 야기시킬 수 있다. 따라서 가능한한 킬레이팅제 사용을 피하여야 한다.

⑤ 포획제(Sequestering Agents)

많은 알칼리 수계세정은 유입되는 공정수에 매우 민감하다. 포획제는 경수중의 칼슘, 마그네슘과 다른 중금속이온들을 단단히 포획하여 이들 이온들이 더 이상 세정제 성분과 반응할 수 없도록 하여

세정효율을 향상시키는 물질이다. 그리고 이들 포획제는 염들로 인한 피세정물의 오염을 방지하여 주지만 세정제중의 활성물질과 반응하여 세정효율과 세정액의 사용기간을 단축시킬 수 있다. 일반적으로 사용되는 포획제는 orthophosphate, orthosilicate, 그리고 인산염이 있다. 그러나 인산염 폐수는 부영양화를 초래하기 때문에 사용상 문제가 있다.

2) 준수계 세정(Semi-aqueous Cleaning)

준수계 세정은 수계 세정만으로는 그리스, 타르 등 오염물질 제거에 효과적이지 못할 경우 자주 사용된다. 준수계 세정은 두가지 방법으로 사용된다. 첫 번째는 비수용성 세정제를 물에 희석 혼합시켜 사용하는 방법이고 두 번째는 비수용성 세정제를 농축된 형태로 사용하고 물로 행그는 방법이다. 준수계 세정의 주요 관심사항은 비수용성 세정제의 휘발도, 인화성(특히 가열조건에서), 노출위험성, 세정후 잔류물, 폐수처리 등이다. 준수계 세정제가 인화성이 높을 경우 질소하에 세정작업을 수행하여 화재위험을 줄일 수 있다. 준수계 세정제로 이용되는 물질로는 탄화수소와 계면활성제 혼합물, 알콜혼합물, 터펜(terpene), 석유증류물(petroleum distillates) 등을 들 수 있다. 준수계 세정의 장점으로서는 대부분의 금속, 플라스틱, 녹방지제와의 양립성(compatibility)에 문제가 없고 유기용매의 구입비 및 증발 손실비의 감소, 비알칼리성 세정제의 사용으로 인한 폐수중의 금속성분 저감 등을 들 수 있다. 다음에는 근래에 준수계 세정제로 개발된 오렌지나 소나무 등에서 추출되는 terpene계 세정제와 glycol ether계 세정제를 소개한다.

(가) terpene계 세정제¹⁰⁻¹²⁾

terpene계 세정제는 terpene(C₁₀H₁₆)를 주성분으로 하는 세정제로 인쇄회로기판의 로진 플릭스, 왁스, 윤활유, 그리스 등의 오염물질에 대한 훌륭한 세정제이다. 초기 소나무와 오렌지에서 추출된 terpene 화합물은 냄새가 강하여 환기시설이 요구되었다. 마찬가지로 terpene 화합물질의 하나인 d-limonene 제품도 제조시 포함된 부수물에 의한 냄새 때문에 사용에 주의가 필요하다. 반면에 고순도의 d-limonene은 냄새가 적기 때문에 사용하는데 문제가 없지만 가격이 비싸다는 단점이 있다. 최근에는 새로운 terpene 제조기술이 발달되어 극히 냄새가 적은 limonene 이성질체 혼합물을 만들기에 이르렀고 terpene의 우수한 세

정을 활용하는 여러 가지 제품이 시장에 선보이고 있다. 이들 시판중인 terpene계 세정제는 d-limonene보다 낮은 증기압을 가진 성분들로 구성되어 있다. 표 3는 terpene계 세정제인 Glidsafe와 d-limonene의 물성치를 보여주고 있다.

표 3에서 보는 바와 같이 terpene계 세정제는 용해력이 높고, 생분해성이며 오존층 파괴나 지구온난화 물질이 아니며 CFC 세정제에 비하여 저렴한 것으로 알려졌다. 물에 대한 terpene의 낮은 용해도는 일부 세정시스템에서 행금을 어렵게 하지만 이러한 성질은 세정후 물과 terpene을 용이하게 분리할 수 있게 하여주어 폐수 무배출시스템을 가능하게 하여 준다. 계면활성제를 함유하지 않는 terpene계 세정제는 물에 쉽게 잘 용해되는 glycol ether과 NMP와 같은 대체 용제와 다르게 물에 불용성이다. 이러한 성질은 수질 규정이 엄격하여짐에 따라 폐수로부터 세정제를 용이하게 제거될 수 있는 중요한 성질로 각광을 받고 있다.

terpene계 세정제는 지금까지 세정제를 물에 희석시켜(5~20%) 에멀전화하여 침지법이나 분무법에 의하여 사용되어 왔거나 계면활성제가 혼합된 세정제를 침지법을 이용한 세정과정후 물에 의한 행금과정으로 마무리하는 방법으로 활용되어 왔다. 이러한 행금형 세정제는 초음파 세정법에 의한 초정밀세정이 가능하다. 그러나 최근에는 계면활성제를 사용하지 않는 비행금형 terpene계 세정제가 개발되어 물 행금과정 없이 침지세정이나 닦음세정(wipe cleaning)을 수행할 수 있게 되었다. 이 세정제는 유기성 세정제, MEK 또는 탄화수소 용매보다 우수한 것으로 알려졌다. 그외에 terpene의 증기압이 낮아 타 유기용제 세정보다 terpene계 세정제의 사용으로 VOC의 방출을 훨씬 줄일 수 있다. terpene계 세정제는 미생물 분해성이 있어 10~20일 경과시 77~92%, 2개월 경과시 100% 생분해가 가능하고 폐수처리가 용이하다. 또한 다른 세정제에 비하여 상대적으로 무독성이며 염소계 세정제에 비하여 구입가격이 저렴하고 세정제 사용량도 40~50% 절감되어 경제적인 것으로 알려지고 있다.

나) Glycol ether계 세정제¹³⁾

이 세정제는 일본에서 개발된 glycol ether을 주성분으로 하는 세정제로써선크린 XL-1로 시판되고 있다. XL-1은 물과 혼합하여 보통 사용하지만 희석

표 3. Physical Properties of Terpene chemicals

	Glidsafe	d-limonene
Flash point, °F	143	122
RCRA hazardous waste	no	yes
Vapor pressure, mmHg @20°C	0.4	1.5
Kaui-Butanol value	114	60
Odor quality control	tight	variable
Compositional quality control	low	low
Biodegradability	yes	yes
Solubility in water @20°C	0.02	—

하지 않고 직접 세정에 사용할 수도 있다. 그러나 이럴 경우 위험물로 취급되고 또 세정액에 오염물질이 축적되어 사용기간이 짧아질 수 있다. XL-1을 수용액 상태로 사용할 경우 가온(60°C)하여 세정하고 냉각(40°C 이하)상태에서 세정액을 재생시켜 재사용할 수 있다. 이것은 온도의 변화가 XL-1의 친유성 및 친수성 성분의 변화를 가져와 세정재생이 가능하기 때문이며 XL-1 세정제 사용시간을 길게하고 세정제 사용량을 줄일 수 있다. XL-1세정제의 특성을 요약하면 다음과 같다.

- trichloroethane, methylene chloride와 같은 정도의 용해력이 있어 절삭유, 프레스유, 증질유, 그리스, 로진 플렉스 등의 세정이 가능하다.

- 세정액 수용액(표준사용농도 35%)은 비위험물로 취급된다.

- 세정후의 잔류물이 없어 행금과정의 생략이 가능하여 폐수의 발생을 없앨 수 있다.

- 세정폐액의 현장 재생이 매우 용이하여 계속 반복사용이 가능하다.

XL-1 수용액은 교반하지 않고 분리된 상태에서 가열하여 발생한 증기는 XL-1 수용액의 농도에 관계 없이 90%까지는 일정조성으로 증발(100°C의 경우 25%, 60°C의 경우 10%)한다. 따라서 농도가 90%까지는 수증기 회석효과로 인화하거나 연소에 도달하지 않고 불연성이다. 일본에서는 70% XL-1 수용액까지는 비위험물로 등록되어 있다. 그리고 35% XL-1용액을 60°C에서 밀폐장치 없이 20시간 가동시 연무(mist)회수장치가 없을 경우 0.5~0.8%의 증발손실이 발생할 수 있다. 또한 XL-1은 특수 glycol ether 용제로서 경구급성 독성(LD50 lot)이 4.79g/Kg으로서 실제로 무독성에 가깝다.

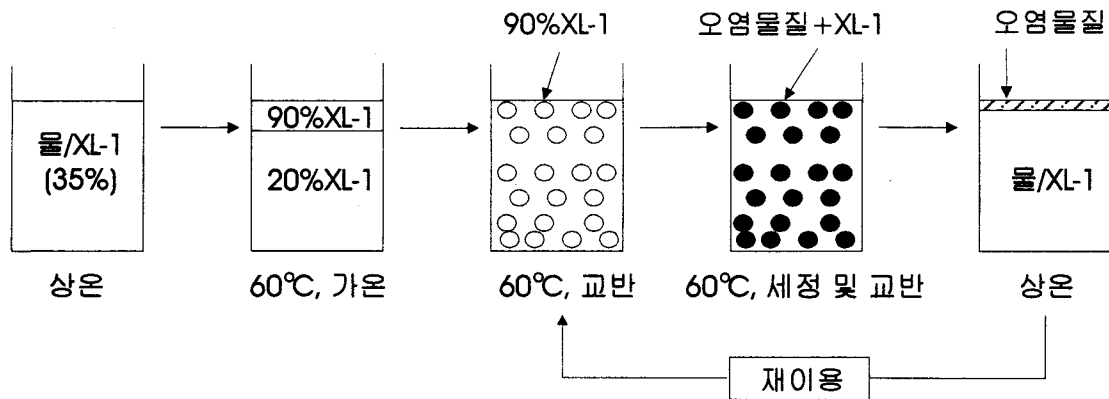


그림 1. 순수계 세정제 XL-1의 세정 및 재생과정

표 4. Aqueous/Semi-aqueous Cleaners

CLEANER	SUPPLIER	TYPE	USE	POTENTIAL PROBLEM
Bio Act EC7	Petrofirm, Inc.	Terpene & Esters	Electronics & Parts Cleaners	Flammability
AVD Solvating Agent	Specialty Chemicals	Aliphatic Esters With Perfluorocarbon Rinse	Vapor Degreasing Applications	Health Safety, Emission Controls
Simple Green	Simple Green	Aqueous With Surfactants	Metal Cleaning	Treatability, Aquatic Toxicity
Daraclean 220, 280,283	W.R. Grace	Alkaline With or Without Glycol Ethers	Metal Cleaning & Electronics Parts Cleaning	Corrosivity, Silicates, Immediate Rinse May Be Required
Quaker 624 GD	Quaker Chemical Co	Alkaline	Immersion Ultrasonic	Corrosivity, Silicates
Turco 3878 Turco 6778	Atochem-NA	Emulsion w/agitation (3778) Non-Chromated Alkaline (6778)	Replace Vapor Degreasing	Chromates from 3878 Non-Chromate Form
Coors Bio-T	Coors Porcelain Co.	Terpene	Metal Cleaning	Flammability
Ridolene 1025	Parker Amchen	Alkaline (NaOH)	Vapor Degreaser	Safety
TD 1414-F-B	DO	Petroleum Solvent	Parts Cleaning & Paint Prep	Flash Point
3HA-HF	Arsol	Terpene Hydrocarbon	Lacquer Stripper	Flash Point
K1000/1200	Ashai Chemical	No-Rinse	Metal Cleaners	Not Applicable to Ultra-fine Cleaning
Glidsafe	Glidco Organics Corp.	Terpene	Electronics & Parts Cleaners	Low Solubility in Water
Sunclean XL-1	三和化工業(株)	Glyco Ether	Metal & Electronics Parts Cleaners	Emission Controls

그림 1은 XL-1에 의한 세정 및 재생과정을 도시한 것이다. 상온에서 XL-1 35%를 물에 희석시킨 후 60℃까지 가온후 교반하여 피세정물들을 세정한다. 세정후 냉각시켜 오염물질을 분리 제거하고 XL-1 수용액을 재사용하는 것을 보여준다. 35%수용액을 교반하지 않고 단순히 가열하면 2:8의 부피비율로 2층으로 분리되는데 상부층은 용해력이 있는 세정유효성분 (90% XL-1농도)이 형성되고 하부층은 전혀 용해력이 없는 분리액(20% XL-1농도)이 생긴다. 피세정물의 오염물 세정은 XL-1 수용액을 교반하거나 초음파를 발생시킨 후 피세정물을 침지시켜

수행한다. 오염물은 90% XL-1 분산용제에 가용화됨으로써 피세정물에서 제거되어 세정이 이루어지고 세정물은 건조과정으로 세정용액은 회수과정으로 보내진다.

3.2 수계/준수계 세정제의 종류

표 4는 현재 수계/준수계 세정제로 이용되고 있는 세정제에 대한 공급업체, 세정제 형태, 이용범위, 사용상의 문제점 등을 요약정리한 것이다.^{4, 7, 11-17}

표 5. 세정방법의 종류

종류	내용	특징 및 유의점
저압분무세정	98KPa(약 1Kg/cm ²)정도의 압력으로 세정액을 노즐분사하여 부품의 이물질제거	1) 세정액분사가 전체 피세정물에 닿을 수 있도록 분사노즐의 종류, 수, 위치, 압력 의 검토가 필요 2) 저발포(low foaming) 세정제의 사용 3) 인화성 있는 물질은 사용 불가 4) 분사압력에 의한 부품의 움직임 및 위치 간격에 주의
고압분무세정	수백 ~ 수천KPa(약 수 ~ 수십 Kg/cm ²)의 압력으로 노즐분사하여 부품의 이물질제거	1) 깊은 구멍이나 극부적 부분의 이물질 제거에 적합 2) 분무세정의 효과는 크지만 노즐의 위치 방향에 주의 3) 저압세정의 2), 3)번과 동일 4) 고압펌프의 유지보수에 주의 필요
침지세정	용기에 담겨있는 세정액에 부품을 침지시켜 세정제의 세정력으로 이물질 제거	1) 오염물을 탈착제거할 수 있는 효과적인 세정제 선정이 중요 2) 초정밀 세정제에 부적합 3) 세정력 향상을 위한 교반이나 침지조 내에 공기기포(air bubbling) 형성필요 4) 공기기포 형성인 경우 저발포성, 인화성이 없는 세정제 선정 필요
초음파세정	초음파에 의하여 생성되는 압력파에 의해 수천기압의 충격파가 피세정물 표면에 부딪쳐 기포를 발생하고 캐비테이션(cavitation)에 의한 강한 교반으로 이물질의 세정수행	1) 초음파의 주파수, 에너지밀도는 피세정물의 크기형상에 의하여 선정 필요 2) 초음파의 강약효과로 피세정물을 요동시킬 수 있으므로 균일한 세정을 할 수 있음 3) 초음파에 의해 세정액의 온도가 상승되므로 인화성이 있는 세정제는 냉각이 필요 4) 범용 세정제 사용가능, 대형물 세정곤란
진동세정 또는 회전세정	침지세정에서 피세정물을 상하좌우로 움직이거나 회전시킴으로서 세정효과를 상승시킴	1) 피세정물을 바스켓에 넣어 진동·회전시켜 피세정물간의 부착을 방지하고 세정액의 교체를 용이하게함 2) 피세정물의 진동·회전과 함께 다른 세정방식과 병용시켜 보다 효과적인 세정가능 3) 부품이나 세정기 크기의 제한

3.3 수계/준수계의 세정방법의 종류 및 선정

수계/준수계 세정에서 사용되는 세정방법은 저압 분무세정(low pressure spray cleaning), 고압 분무세정(high pressure spray cleaning), 침지세정 (immersion cleaning), 초음파세정(ultrasonic cleaning) 및 진동 또는 회전세정(vibration or tumbling cleaning)이 있는데 이들 세정방법 특성에 대하여 표 5에 요약정리하였

다.^{2, 7, 15)} 이러한 세정방법은 피세정물 가공공정과 결합하여 사용하게 된다. 따라서 피세정물 가공조건에 맞춰 최적세정방법의 선택이 중요하다.

특히 세정방법의 선정에 따른 행금공정, 건조시간, 피세정물 가공공정과 연계성 등이 중요 고려사항이다. 따라서 최적 세정효과를 얻기 위해서는 세정공정에 대한 포괄적인 지식과 다음과 같은 사항에

유의하여 세정방법을 선정해야 한다.

- 피세정물의 형상, 크기, 및 재질
- 부착된 오염물의 종류 및 오염정도
- 피세정물의 청결요구도
- 세정후 잔류물의 허용농도
- 처리량 및 처리시간
- 세정효율
- 경제성
 - 설치비 및 소요면적
 - 운전비(세정제 사용량, 물 및 에너지 사용량, 운영비)
- 작업의 안전성(냄새, 소음, 작업장 위생상태)
- 환경규제
 - 대기오염방지
 - 수질, 토양 및 지하수의 보호
 - 폐기물의 최소화 및 처리·처분

4. 결론

환경친화적인 CFC대체 세정기술로는 준/수계 세정기술이 앞으로 주종을 이룰 것으로 전망되고 있어 이에 대한 철저한 연구와 대비가 있어야 할 것이다. 준/수계 세정기술은 피세정물의 청결요구도에 맞춰 최적의 세정제와 세정방법이 결합된 세정시스템이 선정되어 수행되어야 할 것이다. 최적의 세정제 조건으로서는 높은 세정효율성(용해성, 건조성, 잔류성), 세정제의 안정성(비가역성, 저독성), 환경친화성(생분해성, 재생사용), 재질호환성, 경제성을 들 수 있다. 또한 세정방법으로서는 피세정물의 형상 및 크기, 오염물의 종류 및 정도, 처리량 및 처리시간, 경제성에 맞춰 최적세정방법을 선택할 수 있다. 이를 위하여 현재 이용가능한 세정제에 대한 최적세정조건 검증 등 철저한 분석이 있어야 할 것이다. 그리고 주로 수입에 의존하는 우리나라로서는 세정성이 높고 환경친화적이며 경제성이 있는 세정제의 개발이 있어야 할 것이며 또한 이들 세정제가 최적의 세정효율을 얻을 수 있도록 세정장치의 개선 및 개발 그리고 세정폐수의 적절한 처리 및 재활용에 대한 연구가 있어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 서울대학교 청정기술 연구센터의 연구비 자원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 노경호: "CFC 대체세정제", 월간 전자부품, pp. 78-97 (1994. 2).
2. 高松秀夫: "최적 대체세정제, 세정시스템 선택의 포인트", *プレス技術*, 33(8), pp.43-48 (1993).
3. 이석우, 김조웅: "1.1.1-TCE 및 CFC-113 대체물질의 산업별 최적 세정공정기술 개발", *공업기술*, 5(1), pp. 104-123 (1997).
4. 노경호, 이운용: "CFC 113의 대체세정제", *Analytical Science and Technology*, 5(3), pp. 166A-190 A (1992).
5. *Pollution Prevention for the Metal Finishing Industry, A Manual for Pollution Prevention Technical Assistance Providers*, EPA자료(Feb. 1997).
6. *Alkiline Aqueous Solutions*, URL: <http://clean.rii.org/alk.gen.htm> (May 6, 1997).
7. *Sage 2.1 Solvent Alternatives Guide - User's Guide*, EPA-600/IR-95-049a (March 1995).
8. "대체 세정제 현황-염소계 세정제는 去하고 수계 세정제가 來하다", *Chemical Report*, pp. 35-42 (1995. 6).
9. 古野蕙: "에탄·프론대체-수계 중성형 세정제와 회수시스템", 월간 화학장치, pp. 69-74(1995. 3).
10. 장희선: "CFC-113 대체 세척기술 및 세척제", 월간 전자부품, pp. 78-83 (1992. 4).
11. "신기술 신제품-대체세정제 Terpene", 월간 전자부품, pp. 92-97 (1993. 9).
12. "신기술 신제품-대체세정제 Terpene", 월간 전자부품, pp. 158-163 (1993. 10).
13. 文村邦洗: "준수계세정제 - サソクリーソ XL-1", *洗淨設計*, pp. 33-39 (1994 winter).
14. B. Carter: "Solvents - the Alternatives", *Waster Reduction Resource Center for the South East*, <http://www.owr.ehnr.state.nc.us/wrrcl.htm> (May 3, 1996).
15. 노경호: "CFC 대체물질을 이용한 세정기술", 공

기조화 냉동공학, 25(1), pp. 53-66 (1996).

16. 노경호, 최대기, 이윤용: "CFC 대체세정제의 특성", 화학공업과 기술, 10(5), pp. 4-15 (P992).

17. 迫田和之: "水系洗淨制 - ダウクリーンの特性と使用法", 洗淨設計, pp. 47-51 (1994).

18. 迂薦: 工業洗淨の技術, 地人書館 (1996).