

금속세정공정의 청정기술 적용사례

정찬교 구희준
수원대학교 환경공학과

Application of the Clean Technology in the Metal Cleaning Process

Chan-Kyo Chung, Hee-Jun Koo
Dept. of Environ., The Univ. of Suwon

요 약

금속세정은 제품의 품질향상은 물론 후속공정에도 지대한 영향을 미친다. 그러나 이러한 세정공정은 환경적으로 많은 유해성을 내포하고 있기 때문에 개선해야될 여러 문제점들을 가지고 있고 게다가 전지구적으로 세정제로 인한 규제가 강화되고 있으므로 기존의 염소계세정제를 대체할 수 있는 대체세정제의 개발과 이와 연관된 세정공정의 개발이 필수적이라고 할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 최적의 대체세정제를 선정하기 위하여 고려해야되는 인자들을 분류하였고 세정공정에 적용된 개선사례들을 통하여 결과를 분석하고 개선점을 모색함으로써 세정공정에서의 청정기술적 접근방법을 제시하였다.

Abstract : Metal cleaning process is a technology which removes oil, dust and soil etc. on the surface of metal utilizing cleaning agents. These contaminants disturb the following processes such as plating and painting etc. if they are not removed. Thus, metal cleaning is typically an environmentally hazardous activity. Until recently, vapor degreasers as utilizing chlorinated solvents have been relatively cheap, extraordinarily versatile and waste disposal costs have been perceived as insignificant. Today, however, it is readily apparent that Industry's reliance upon chlorinated solvents as metal cleaners have resulted in a myriad of environmental, health and safety concerns. Therefore, this paper studies on a parameter and a sort of the alternative cleaning agents for the optimum cleaners. Also, a great deal of effort has been devoted to developing alternative metal cleaning technologies in advanced countries and some processes are being commercialized among them. We are going to consider alternative aqueous cleaning agents replacing organic chlorinated solvents and to pursue a domain application through a successful improvement case.

1. 세정공정의 특성

일반적으로 세정공정이란 부품가공시 표면에 부착된 이물질들(먼지, 오일에멀전, 가공유, 냉각유)을

제거하는 공정으로서 부품의 품질 향상에 중요함은 물론 산화방지 또는 전기도금, 도장과 같은 표면처리 후속 공정에 지대한 영향을 미친다. 그러나 이러한 중요성에 비해 세정 공정은 다른 분야처럼 연구와

투자가 활발하지 못한 실정인데 그 주요 요인이 세정 공정은 제어를 하거나 통일된 규격화를 피하기가 어렵기 때문이다. 즉 세정공정은 세정 대상의 종류나 상태가 공정에 따라 다르며 세정 공정의 전후에 서로 다른 공정들의 조합으로 구성되어 있어 여기에 따르는 수 많은 공정변수들을 규격화시키기에는 한계가 따르므로 이를 극복하기 위해서는 종합적인 분석 및 데이터 베이스화가 필수적이라고 할 수 있다.

또 용매는 전통적으로 세정을 위해 이용되어 왔는데 지금까지는 염소계 세정제가 널리 사용되어 왔으나 오존 파괴나 지구 온난화 물질로 낙인이 찍히고 그 중 일부 물질은 암을 유발시킬 수 있다는 의심까지 받고 있어 대체 세정제 개발 및 대체 세정기술의 연구가 절실히 필요하게 되었고 우리나라도 92년에 몬트리올의정서를 채택함으로써 이에 대응하기 위해서도 청정기술을 적용하여 용매 사용량을 줄이거나 대체세정법을 개발하여야 할 것이다.

2. 대체세정제의 개발

1) 대체세정제의 종류

전지구적인 요청과 국내외적인 규제에 대응하는 것은 물론 앞으로의 생산성 향상을 위하여 기존의 유해한 염소계 세정제는 환경적으로 건전하고 경제성을 유지할 수 있도록 대체되어야 한다. 기존의 세정공정이나 염소계 세정제를 대체하는 방법에는 다음의 3가지 방법이 있다.

- 무세정, 즉 전체 공정에서 세정 공정 자체를 없애 세정제를 아예 사용하지 않는 방법.
- 세정이 필요없도록 공정을 개선하는 공정개선의 방법.
- 대체세정제를 사용하는 방법.

가능하다면 세정의 전공정에서 효율을 높이거나 무해화 처리를 함으로써 세정공정을 추가하지 않도록 하는 무세정공정을 추구하는 것이 가장 좋은 선택일 것이다. 그러나 전체공정에서 세정공정을 완전히 없애기는 어렵기 때문에 전체 공정에서 세정공정을 Skip할 수 있도록 공정을 수정하여 세정공정을 줄이거나 부품의 흐름순서를 재정렬하여 한번에 모

아서 처리할 수 있도록 개선하는 것이 중요하다. 물론 이 방법이 항상 원가를 가장 낮추는 것은 아니지만 전체 공정의 수를 단순화해 주며 추가되는 물질 사용을 억제하여 그것의 처리 문제를 염려할 필요가 없고 세정제와 폐기물 발생량을 저감시킨다는 점에서 큰 잇점이 있다. 무세정이 어렵다면 세정제중에서 환경적으로 건전한 수계 세정제의 사용이 적절한 대안이 될 수 있는지를 검토해 보고 다른 대체세정제와 비교하여 최적의 대안을 찾아야 할 것이다.

대체세정제로는 크게 수계세정제와 준수계세정제, 알코올계 세정제, 탄화수소계 세정제, HCFC계 세정제 등이 개발되고 연구가 진행중인데 이중 HCFC계 세정제는 염소계세정제에 비해도 세정력이 동일하고 오존층 파괴지수도 낮지만 한시적으로 사용할 수밖에 없기 때문에 오존층 파괴가 거의 없는 다른 세정제를 고려하여야 할 것이다. 대체세정제로서 가장 주목을 받고 있는 수계세정제는 알카리계, 중성계, 산성계로 나뉘며 70 - 80%의 물과 10%정도의 무기보조제, 10%정도의 계면활성제, 그리고 기타 첨가제로 구성되어 있다. 수계세정제는 인체에 안전하고 인화성이 없어 화재발생이 적고 낮은 대기오염과 이온성 오염물질에 높은 세정력을 지니고 있지만 건조와 폐수처리를 위한 대규모 설비가 필요하고 유기오염물에는 약한 세정력 등이 아직 기술개발의 여지를 남기고 있다. 준수계세정제도 수계세정제와 비슷하나 유기용제에 계면활성제 등을 첨가하여 유기오염물질의 세정력을 높였지만 처리가 어려운 폐수가 발생하고 부식성과 건조장치가 필요하다. 알코올계 세정제는 저급알코올과 고급알코올, 불소계알코올로 나뉘는데 flux 제거 성능이 우수하다는 장점을 가지고 있으나 가연성으로 방폭대책이 필요하고 인화성 제거를 위해 물과 혼합하므로 물에 의한 행금과 배수처리 시설이 필요하다. 탄화수소계 세정제는 방향족 성분이 많을수록 용해력과 세정성은 커지나 냄새와 독성이 강한 특징을 가지고 있는데 침투성이 좋고 환경 및 인체에 대한 안전성 문제가 적고 세정력이 우수하다는 점에 비해 인화성과 건조시설, 그리고 기존의 세정장치를 이용할 수 없어 새로운 세정장치를 설치해야 하는 단점도 가지고 있다.

2) 대체세정제 선정을 위한 고려사항

최적의 대체세정제를 선정하기 위해서는 다음과

같은 사항을 고려하여야 하며 각기 고유의 특성을 지니고 있는 장단점을 고려하여 적용하려는 시스템에 가장 적합한 세정제를 선택하여야 할 것이다.

가. 증발량과 비휘발성 잔사량의 측정

낮은 증발속도는 대기오염에 유리하지만 증기탈지의 경우에는 많은 열공급을 필요하게 하므로 적용하려는 세정공정과 세정제를 고려하여 결정하여야 하고 비휘발성 잔사량은 오염물질이 되므로 되도록 작아야 한다.

나. 세정제와 피세정물과의 재질호환성

세정제는 피세정제의 색상을 유지할 수 있고 부식, 광택, 손상 등이 발생하지 않도록 재질과 호환되어야 한다.

다. 제거효율

효율은 피세정제의 표면과 성상 그리고 재질에 따라 많은 차이를 보이므로 case by case로 실험결과에 따른 최적 효율을 적용하여야 한다.

라. 물성의 측정

세정제 선정시 세정성능, 경제성 및 안정성 등과 세정제들의 물리적 성질과의 연관관계를 통하여 성능실험을 거치지 않고도 물성을 비교 검토하여 간접적으로 성능을 판단할 수 있는데 일반적인 세정제의 물성은 낮은 표면장력과 낮은 점도, 불연성 그리고 높은 화학적 안정성과 높은 작업장 허용농도를 지니고 있는 것이 좋다.

마. 규제에 고려 : 국가적인 지역적인 규제

바. 경제성 : 장치비용, 폐기물 처리비용, 운전비용, 부수비용

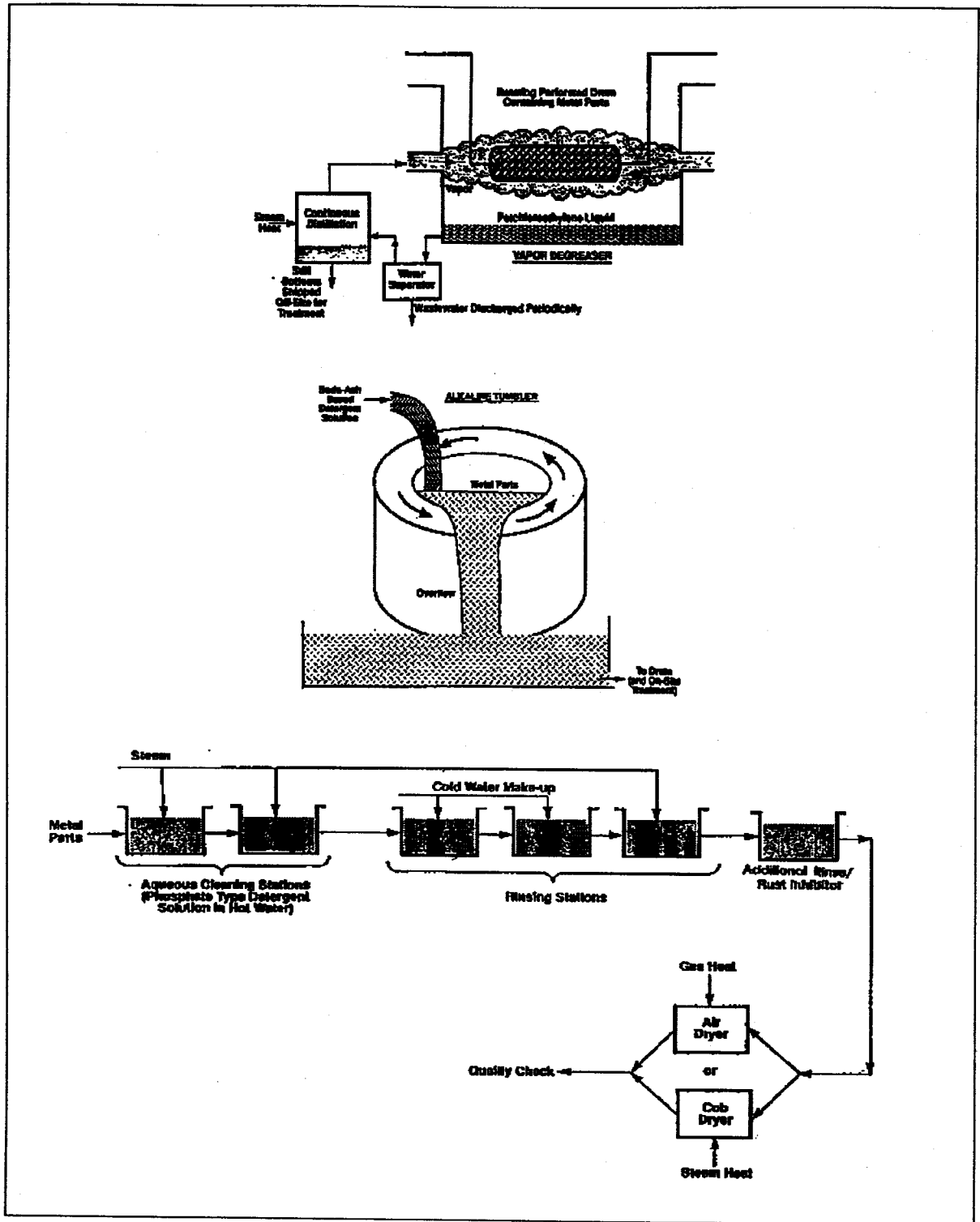
사. 환경, 건강, 안전에 대한 고려 : 오존파괴와 지구 온난화, VOCs, 에너지 효율, 독성과 작업자에 대한 안전, 용매의 재사용 등

3. 세정공정의 청정기술 적용사례 연구

금속가공분야에서 일반적으로 적용되는 세척공정은 증기탈지, 알칼리 세정, 수작업의 수세세정 등을 들 수 있는데 이러한 기존의 공정들도 약간의 장치변경과 운영방법의 개선으로 오염물질의 유출량을 감소시킬 수 있는데 예를 들어 기존의 개방형 증기세정기는 위의 개구부를 미사용 기간중이나 운전정지시에 폐쇄시키고 적절히 사용함으로써 유출량을 줄일수 있고 freeboard ratio(탈지기 폭에 대한 증기층 이상의 탈지기 높이의 비)를 기존의 0.5에서 0.75 또는 1.0으로 보강하여 증발량 손실을 약 50%까지 저감시킬 수 있다. 또 Hoist를 이용하여 피세정체를 세정조내로 서서히 유입 및 유출시켜 난류를 억제시키거나 열수지를 개선하여 최소한의 열로 용매를 천천히 끓게하여 세정에 적합한 양의 증기를 만드는 등 용매의 사용을 저감하고 효율을 높이는 방법은 다각적인 방면에서 폭넓은 시각으로 다루어져야 할 것이

<Table 1> 세정제의 성능과 물성과의 연관관계

물성	세정제의 특성		
	세정성	경제성	안정성
밀도	침투성	피세정체와의 분리	
아닐린점	용해도		
카우리-부탄올(KB)값	용해도		
비중	분산성	액관리	
점도	분산성		
표면장력	침투성		
pH		재질호완성	수질환경
증기압	건조성, 증기세정	증발손실	
비점	건조성	증류재생산성	
증기압			대기환경
물의 용해도		액관리	
유동점		액관리	
황 함유량		부식성	대기환경
염소 함유량		부식성	
방향족 함유량			인체영향
인화점			화재



<fig. 1> 기존의 증기탈지, 알칼리세정, 수작업 수계세정의 공정개략도

다. 다음의 적용사례들도 용매의 사용을 줄이고 투입 물질의 저감과 재사용을 하기위해 개선된 사례들이다.

1) 금속세정을 위한 자동화된 수계 회전 세정기

적용회사는 미국에 있는 Qualit Rolling & Deburring Co. (QRD)사로 세정공정의 전통적인 공정인 증기탈지, 알칼리 세정, 수작업 수계 세정법 등의 공정개선을 위한 대안으로서 수계회전 세정기를 도입하게 되었다. 기존의 일반적인 세정공정에 대한 일반적인 공정의 흐름을 살펴보면 다음 그림과 같다.

증기탈지는 일반적으로 탈지제로서 trichloroethane, methylene chloride, perchloroethylene(PCE) 같은 할로겐 용매를 사용하는데 QRD사에서의 증기탈지는 하부에 PCE용매를 침적시키는 담금조 투입이다. 그리고 알칼리세정과 수작업 세정은 물론 자동화된 수계세정기도 수계세정제를 사용하여 세정한다.

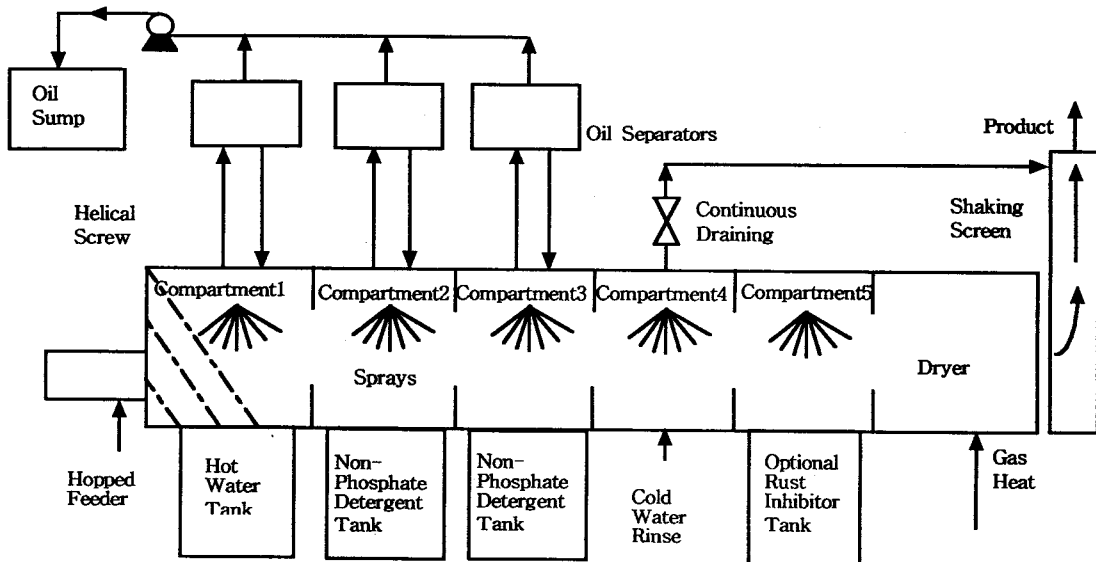
자동화된 수계세정기는 나선형 스크류를 이용하여 피세정체를 5개의 격실로 운반하여 세정제로 분무시키고 새로운 용수가 지속적으로 주입되는 린스실에서는 폐수가 계속적으로 발생된다. 다른 모든 격실에서는 overspray가 유수분리조로 유입되어 부상되는 유분이 제거되며 기타 이물질은 침전이 되므로 1주일에 한번씩 제거시킨다. 이물질이 제거된 대부분

의 세정제는 약간의 가공된 첨가제를 주입하여 1주일간 재사용하고 1주일 후에는 각 세정조를 비우고 새로운 세정제로 다시 충전시킨다.

수계 회전 세정기의 검증을 위해 기존의 세정기인 증기탈지, 알칼리 세정, 수작업 수계 세정법 등 3종류와의 비교분석을 통하여 시험하였는데 이 세정기의 시험결과 증기탈지나 알칼리 세정, 수작업 수계 세정법 등과 비교하여 부품은 완전히 세정되었음이 나타났고 청정기술적 효과로는 폐기물 발생량의 저감과 오염물질의 저감으로 나타났다.

자동화된 세정기에 의해서 발생된 폐기물 배출량은 알칼리 세정법 또는 수작업 수계 세정법의 경우보다 월등히 적게 나타났으나 에너지 소비량은 기존의 방법에 비해서 높은 편이다. 한편 증기탈지법에 의한 폐기물 발생량은 자동화된 수계세정기의 경우보다 적지만, 유해성은 월등히 강하다는 것을 알 수 있다. 왜냐하면 <Table 2>에 표시된 수치들은 전체 폐수의 양이지만 그 폐수에 함유된 오염물질의 농도에는 차이가 있고 증기탈지에서는 유해한 PCE가 함유되어 있기 때문이다. 게다가 증기탈지 공정은 대기로 배출되는 오염물질의 양이 많기 때문에 그 유해성이 크다는 사실을 알수있다.<Table 3> 참조)

종합적으로 QRD 회사에서는 수계세정법을 적용하므로써 연간 약 6200 pounds의 PCE 오염물질을 예방하였다.



<fig. 2> 자동화된 수계 회전 세정기

<Table 2> 3종류의 청정기술 적용에 의한 폐기물량 비교

Conventional cleaning		Automated washing	
Volume generated		Volume generated	
Wastestream	(gal/yr)	Wastestream	(gal/yr)
<u>Vapor degreasing*</u>		<u>Automated washing*</u>	
Wastewater in separator	200	Wastewater	143,000
Still-bottom sludge	1,440	Oily liquid	962
<u>Alkaline tumbling*</u>		<u>Automated washing*</u>	
Wastewater	1,010,880	Wastewater	85,800
		Oily liquid	577
<u>Hand-aqueous washing**</u>		<u>Automated washing**</u>	
Wastewater	296,400	Wastewater	57,200
		Oily liquid	385

주) * 증기탈지 대신에 자동화된 세정기의 운전 (기준 ; 5200 Barrels/yr)

* 알카리 세정 대신에 자동화된 세정기의 운전 (기준 ; 3120 Barrels/yr)

** 수작업 수계 세정 대신에 자동화된 세정기의 운전 (기준 ; 2080 Barrels/yr)

<Table 3> 각 세정공정에서 발생하는 오염물질 비교

Pollutant	Medium	Generated Amount (pounds/yr)	Pollutant	Medium	Generated Amount (pounds/yr)
<u>Vapor Degreasing^a</u>			<u>Automated Washing^a</u>		
Perchloroethylene	Sludge	45	Anionic surfactant	Water	2
Perchloroethylene	Water	negligible	Non-ionic surfactant	Water	22
Perchloroethylene	Air	6,145			
<u>Alkaline Tumbling^b</u>			<u>Automated Washing^b</u>		
Anionic surfactant	Water	43	Anionic surfactant	Water	1
			Non-ionic surfactant	Water	13
<u>Hand-Aqueous Washing^c</u>			<u>Automated Washing^c</u>		
Non-Ionic Surfactant	Water	105	Anionic surfactant	Water	1
			Non-ionic surfactant	Water	9

주) a 증기탈지 대신 자동화 세척기 운전 (기준 ; 5,200 barrels/yr)

b Alkaline Tumbler대신 자동화 세척기 운전 (기준 ; 3,120 barrels/yr)

c 수세척 대신 자동화 세척기의 운전 (기준 ; 2,080 barrels/yr)

각 공정들의 운전비용을 비교하여 보면 노동비에서는 자동화 세척기가 우수하게 나타나고 다만 증기탈지와 비교에서는 증기탈지가 적은 비용이 드는데 그 이유는 증기탈지의 경우 세정제를 건조시키기 위한 장치가 필요없기 때문에 거의 두배가 빠르게 진행된다. 그리고 에너지 비용은 자동화 세척기가 높게 나타나는데 이것은 주로 건조시의 gas heat와 helical screw를 돌리는데 많은 동력이 필요하기 때문이다. 증기탈지도 PCE를 증발시키는데 많은 에너지가 필요하나 증기탈지의 경우에는 공정의 진행속도가 빠르기 때문에 에너지소비량이 저감되는 것이다. 약품의 사용비를 비교하여 보면 증기탈지는 기화된 PCE를 회수하여 재기화시키기 때문에 자동화 세척기의 비용이 더 높지만 다른 두 수계세정 공정보다

는 더 낮다. 이것은 자동화 세척기가 오일을 분리하여 용수를 재순환시킴으로써 용수의 사용량이 저감될뿐 아니라 폐수발생량이 저감되므로 폐수처리 비용도 저감된다는 것을 나타낸다.

비교검토된 기존의 3종류의 세정법과 자동화 세정기의 연간 운전비용이 검토된 결과, 초기투자비 207,260 달러의 경우 QRD사의 투자회수기간(ROI 15%)이 약 7년으로 나타났다.

1) 프레온 세정을 대체하기 위한 초음파세정

미국의 Conax Buffalo사는 항공, 원자력, 광학기계 등의 정교한 제품을 설계 제작하는 회사로 프레온을 용매로한 증기탈지 공정을 92년까지 사용하였

<Table 4> 자동화된 세정기와 증기탈지의 운전비용

Cost Element	Vapor Degreasing Cost ^a (\$/Yr)	Automated Wasing Cost ^a (\$/Yr)
Labor (base rate)	13,866	17,300
Energy	2,943	10,712
Chemicals	1,795	2,711
Water	0	655
Onsite Waste Treatment	Negligible	1,032
Offsite Waste Disposal	1,440	2,614
Total	20,044	35,044

주) a 기준 : 5,200 barrels/yr

<Table 5> 자동화된 세정기와 알카리 세정의 운전비용

Cost Element	Alkaline Tumbling Cost ^a (\$/Yr)	Automated Washing Cost ^a (\$/Yr)
Labor	18,720	10,380
Energy	2,847	6,427
Chemicals	2,434	1,626
Water	4,700	399
Onsite Waste Treatment	7,299	619
Offsite Waste Disposal	0	1,574
Total	36,000	21,025

주) a 기준 : 3,120 barrels/yr

<Table 6> 수작업 수계세정과 자동 세정방법의 운전비용 비교

Cost Element	Hand-Aqueous Washing Cost ^a (\$/Yr)	Automated (\$/Yr)
Labor	16,640	6,920
Energy	3,256	4,285
Chemicals	33,134	1,084
Water	1,213	266
Onsite Waste Treatment	2,140	413
Offsite Waste Disposal	0	1,050
Total	56,383	14,018

주) a 기준 : 2,080 barrels/yr

지만 프레온의 유해성 때문에 새롭게 초음파세정을 도입하게 되었다. 이 회사는 stainless steel, 알루미늄, 구리제품 등에 screw oil, 수용성 냉매, 생산현장에서 발생하는 기타 이물질이 부착되어 있어, 이를 금속 shaving과 함께 가열된 알칼리 용액을 이용하는 일련의 세정조와 행금조에서 세척하는데 개선전의 세정 작업은 Genesolv D와 Genesolv 5535라는 2종류의 freon-based solvents에 의해서 이루어졌으며, 이로 인하여 2개의 증기탈지장치인 Branson과 Blackslee의 작업 bench 2개로 부터 연간 10,000lb 이상의 휘발성 오염물질이 발생하였다. 이 회사에서는 1990년 부터 염소계 용매와 TCE, TCA, freon, freon/acetone혼합물을 포함한 CFC-113를 사용하였는데 CFC계 물질은 가공후 부품의 탈지목적과 완제품이 생산되기 이전의 단계에서 사용되어 염소계 용매와 CFC계 물질이 가공부품의 세정, 가공기계의 증기탈지, 완성품의 증기탈지, 최종 세정 등 4개의 공정에서 투입되었다. 증기탈지와 초음파세정의 가장 큰 차이점은 증기탈지는 휘발성이 높은 용매를 사용하여 부품을 세정하는 것이고 초음파세정은 부품 주변에 담겨진 액을 교반시키고 느슨하게 하기위하여 소리의 진동을 이용하는 것으로 유해폐기물의 발생, 운전비용, 세정제의 구성에서 큰 차이가 있다.

초음파세정은 딱딱한 표면의 미세부품에서 오염 물질을 제거할 수 있는 많은 방법중의 하나인데 이 회사의 초음파 세정시스템은 CFC물질과 연계된 문제를 해결하고 제거하기 위해 Miracle clean 시스템을 적용하였는데 이 시스템은 Ultrasonic clean tank, First counterflow rinse tank, Second counterflow rinse tank,

Hot rinse tank등이 modular방식으로 설계된 세정 및 행금조로 구성되어 있으며, 초음파조내의 수계 세정제는 세정작업을 cavitation을 통하여 촉진시킨다.

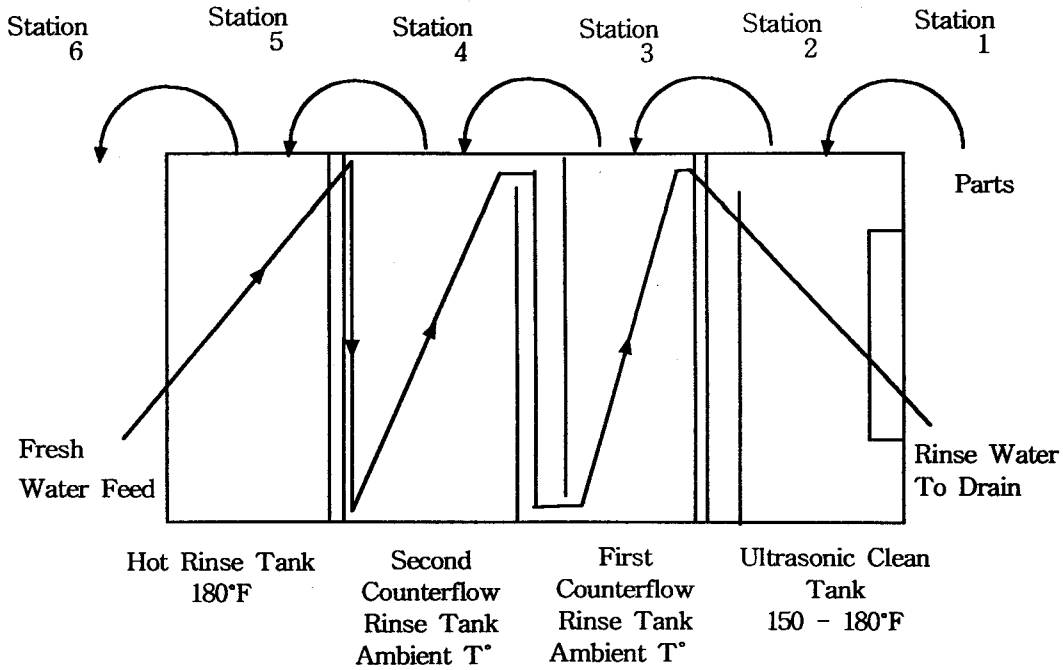
cavitation의 세기는 다음의 3가지 인자에 의해 결정된다.

- 방사파의 주파수와 진폭
- 매체의 종합적인 속성(증기압, 표면장력, 밀도, 점도 등)
- 액의 유동 특성(정지상태, 난류흐름, 층류흐름)

cavitation의 크기와 세정효율은 세정제의 특성에 크게 영향을 받기 때문에 피세정물에 따른 세정제의 선택에 주의하여야 한다. Conax사에서 세정제를 선정시 고려한 몇가지 인자들은 다음과 같다.

- 다양한 금속에 안전해야 된다.
- 알루미늄을 부식시키지 않아야 한다.
- plastic/nylon에 호환성이 있어야 한다.
- 생분해되어야 한다.
- 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있어야 한다.
- 행금이 자유로워야 한다.
- 유해성이 없어야 한다.

이러한 인자들에 기준하여 Conax사에서는 수계 세정제, 테르펜계 세정제, 2가지의 알카리세정제 등 4가지의 세정제를 선정하였고 그중에서 세정효율이



<fig. 3> Conax's Miraclean 시스템 개요도

가장 뛰어난 수세세정제(MacDermid사의 Metex TS-40A)를 선택하였다.

위의 그림에서 보듯이 공정은 6개의 세척조로 구성되어 있는데 초음파 세척기술은 고주파(24 - 26 kHz)를 활용한 세정기술로 장치가 단순하고 취급이 용이하며 각 세척조의 구성은 다음과 같다.

- Loading(station 1) : 세정될 부품 등을 basket에 적재하는 시스템
- Cleaning Tank(station 2) : 초음파 변환기가 탱크에 설치되어 기계적인 교반을 수행하고 세정제와 연관하여 부품을 빠르고 효과적으로 세정한다. sparger는 상부에서 불용성의 오일등을 we-ir로 이동시켜 분리단계에서 제거시킨다. 펌프와 여과장치는 부유물을 제거하고 세정제의 재활용을 통해 사용기간을 연장시킨다.
- Counterflow Rinse Tank(station 3-4) : 부품에 잔존해 있는 세정제를 제거하는데 이 탱크들은 fresh water의 사용을 최소화하기 위하여 station 4에서 흘러넘친 fresh water가 비어있는 station 3로 유입되어 Cleaning Tank에서 유입된 부품에 남아있는 세정제를 행금한다. 그러므로 같은 물로 행금을 두 번하기 때문에 용수의 사용량은 그만큼 절감된다.

- Hot Rinse Tank(station 5) : 행금의 마지막 단계로 용매는 세정후에 쉽게 증발되지만 물은 잘 증발하지 않기 때문에 가운을 하여 건조를 촉진시키면서 행금을 수행한다.
- Unload System(station 6) : 세정된 부품을 냉각시키고 basket에서 적하시킨다.

Miraclean system은 주기적인 탱크의 changeover가 필요되는데 다음의 변수들에 의해 changeover를 수행한다.

- 초음파세정 탱크의 fresh water 1gallon에 10ounce의 세정제를 첨가하여 pH는 12가 되는데 세정을 수행하면서 용액이 희석되고 중화되므로 초음파 세정탱크의 pH가 11이하로 떨어지면 세정제를 첨가한다.
- 알카리세정제 분말의 주기적인 첨가는 fresh water의 농도가 다시 10ounce/gal이 될 때까지 계속되고 매주마다 이 농도를 조사한다.
- 거의 4개월정도(3.5회/년) 운전후에는 초기에 세정을 위하여 투입된 양과 거의 같은 양의 세정제를 투입하게 되므로 changeover를 수행하는데 oil과 grease의 분리가 쉽게 되도록 H₂SO₄를 첨가하여 중성화시킨후에 배수하고 다시 운전을

한다.

Miraclean System을 통한 효과는 <Table 7>에서 보듯이 유해폐기물과 오염물질의 저감에서 두드러지는데 이 시스템은 1991년 8월에 설치되어 폐기물을 저감시켰고 그 이전의 1989년의 휘발성 오염물질 배출량의 저감원인은 용매손실이 큰 machining center를 조절한데 기인하고 1990년 이후의 휘발성 오염물질 저감은 freon 증기탈지기를 제거한 결과이다. 그리고 Conax사의 기존의 프레온 증기탈지 공정과 초음파세정공정의 운전비용과 공정의 진행을 비교하여 보면 <Table 8>로서 요약할 수 있다. 평균 세정cycle 시간에는 단지 세정만이 포함되어 있고 건조단계는 포함되지 않았는데 그 이유는 건조시간은 피세정체에 따라 달라지기 때문에 세정만을 비교하였다.

초음파세정을 위하여 사용되는 화학약품에는 세정제와 황산이 사용되는데 세정제는 연간 1050pounds가 사용되어 \$940.8가 소비되고 황산은 연간 10.5gal을 사용하여 \$262.5가 소비된다.

경제성에서는 고정비와 운영비가 고려되었는데 고정비에는 Miraclean시스템의 장치비와 설치비가 포함되었으며, 각 비용은 초음파장치, NEMA, 3개의 탱크시스템, 펌프/필터, sparger 펌프, 탱크커버, 크레인, 설치에 소요된 인건비 등으로 구성되었다. 운영비에는 원료, 전력, 하수처리, 폐기물처분, 수도, 작업에 따른 비용 등이 포함되었다. 그래서 Miraclean시스템에 소요된 고정비는 \$44,411에 달하며 운영비는 수계 초음파시스템의 사용으로 기존의 프레온 증기탈지 시스템보다 연간 약 \$27,178가 절약되고 이는 각 조별로는 \$7.94에 해당된다. 이로써 투자비에 대한 회수기간은 1.6년으로 산정된다.

3) Pioneer metal finishing사의 ZERPOL(Zero Liquid Discharge System) 평가

Pioneer사는 다양한 금속을 도금하는 회사인데 주로 구리, 니켈, 크롬도금을 하는 회사이다. 이 회사에서는 모든 부품들이 세정되고 산에 침적되어 구리와 니켈로 도금되는데 크롬도금은 약 40%를 차지한다. 도금재질은 철, brass, 아연으로 die casting방법으로 주조한다.

이 회사는 폐수의 발생량을 없애고 용수사용량을 줄이기 위하여 이 시스템을 적용하였는데 이 시스템에서 Cyanide Ion을 산화시키기 위하여 과산화수소를 투입하고 Chromium 발생을 저감시키기 위하여 sodium hydrosulfite를 첨가하며 Sodium hydroxide는 금속물질의 침전을 유발시키기 위한 pH 조정목적으로 이용되고 2-3일간의 안정화 기간 후 clarified 물을 저장탱크로 이송하여 필요시 사용한다. 회수된 물의 약 2/3는 비교적 noncritical rinsing 목적으로 이용되고, 1/3은 보일러 용수로 사용된다. 따라서 사용되는 용수는 zero discharge의 조건을 수립시킨다. 또 침전과정과 보일러 blowdown과정에서 발생하는 고형잔류물은 재이용 또는 처분목적으로 사업장 외부로 수거되고 금속함유물은 용융공정으로 재생된다.

폐수의 시안, 칼슘, 마그네슘, 구리, 니켈, 크롬, 철, 아연, 카드뮴, 인, 총고형물, 부유 고형물, 용존 고형물, pH를 측정하기 위하여 sampling point를 10곳으로 하여 32일동안 시험하였다.

ZERPOL 시스템으로 인하여 전체 공정용수중에서 80-83%가 재회수되고 9-11%는 슬러지와 금속회수를 위해 장외로 이송된다. 그리고 나머지에서 약

<Table 7> Conax사의 오염물질 배출량 추이

연도	휘발성 오염물질 (lb)	유해폐기물 (lb)
1987	25,215	2,670
1988	32,990	1,290
1989	12,819	4,400
1990	10,876	1,595
1991	6,900	1,890
1992	3,450	1,380

<Table 8> 프레온 증기탈지 공정과 초음파세정의 비교

	Freon Vapor Degreasers	Aqueous Ultrasonic Cleaning System
Avg Length of Cleaning Cycle (min/cycle)	7 min	8 min
Throughput Production (parts/yr)	~3,400 batches	~3,400 batches
Avg No. of Cleaning Cycles/Yr	~3,400	~3,400
Avg No. of Parts/Cleaning Cycle	~186	~186
Utility Requirements		
Energy(kWh/yr)	12,180 kWh	54,013 kWh
Water(gal/yr)	1,134,000 gal/yr ¹⁾	567,000 gal/yr
Labor Requirements		
System operation(manhours/yr)	397 hr/yr	453 hr/yr
Maintenance(manhours/yr)	150 hr/yr	100 hr/yr
Raw Material Usage		
Freon(pounds/yr)	12,540 pounds/yr	-
Silicate Cleaner(pounds/yr)	-	1,050 pounds/yr
Sulfuric acid(gal/yr)	-	10.5 pounds/yr
Operating Costs		
Utility Costs(\$/yr)	\$ 1,559	\$ 8,087
Labor Costs(\$/yr) ²⁾	\$ 8,205	\$ 8,295
Raw Material Costs(\$/yr)	\$ 33,939 ³⁾	\$ 1,203
Water Costs(\$/yr) ⁴⁾	\$ 1,780	\$ 890
Sewer Costs(\$/yr)	\$ 6,200	\$ 6,200
Total Operating Costs(\$/yr)	\$ 51,683	\$ 24,675

주) 1) 기준 : 18hr/day, 350day/yr

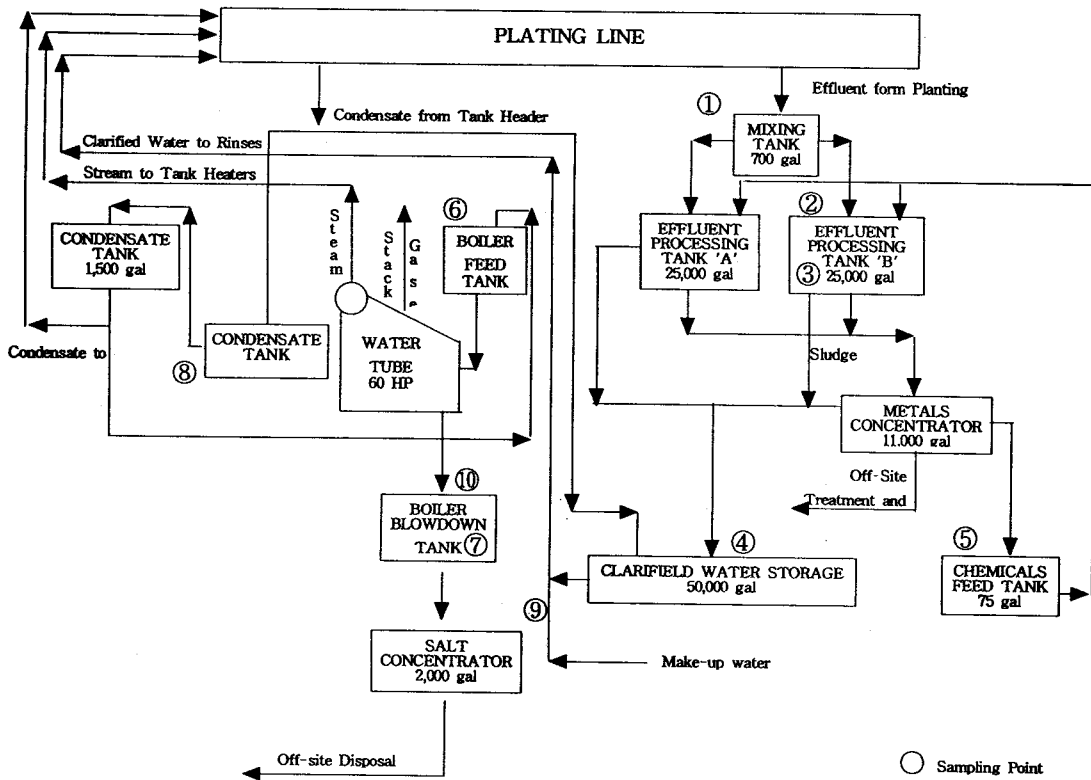
2) 평균임금 : \$15/hr

3) 기준 : 1990년

4) \$0.00157/gallon

<Table 9> Miraclean 시스템 운영비

	Freon Vapor Degreaser (\$)	Aqueous Ultrasonic Cleaning System (\$)
Power Costs	1,559	8,087
Labor Costs	8,205	8,295
Raw Material Costs	33,939	1,203
Water Costs	1,780	890
Sewer Costs	6,200	6,200
Off-Site Disposal	370	200
Total Operating Costs	52,053	24,875



<fig. 4> Pioneer Metal Finishing사의 ZERPOL 시스템 공정의 개략도

7-8%는 보일러 blowdown수로 사용되어 처리되며, 나머지 1-2%는 증발손실 되는 것으로 나타났다.

회수되어 처리된 물의 평균 TDS(total dissolved solids)는 약 10,000ppm을 나타내는데 정화된 물에서 Ni - 10.1ppm이고 Cyanide - 2.9ppm으로 검출되어 환경적으로 유해하다고 할 수 있다. 그러나 이러한 함유량을 기준에 맞게 처리하기 위해서는 경제성이 맞지 않고 Pioneer사 운영상에 문제점을 야기시키지 않고 plating 공정에 영향을 미치지 않으며 장외로 배출되지 않으므로 환경적으로 건전하다고 할 수 있다. 증기응축수의 평균 TDS는 약 500ppm이며 보일러 blowdown의 경우 100,000ppm 물의 양은 하루에 약 1,700gallons를 회수하였다. 적용 효과로는 규제치 위반사항이 없어졌고 25,000gallon 용량의 유출물 탱크를 이전에는 5일간 사용하였으나, ZERPOL시스템 도입후 18-20일간 사용함으로써 용수와 화학물질의 사용을 저감하였다.

다음의 표에서 알 수 있듯이 2,000 gal/day 용량 ZERPOL시스템의 초기 설치비용이 \$120,000이고 화

학약품의 절감액이 \$10,000, 폐기물처리 절감액이 \$15,000, 운전비용의 절감이 \$33,000으로 연간 총 절감액은 \$58,000이다. 여기에 보일러의 에너지 소비량은 ZERPOL system이 더 높으므로 \$50/day × 250day/yr로 계산하면 \$13,000가 되어 연간 절감액은 \$45,000이 되는데 여기에 50%로 추산하는 net savings after taxes를 하면 투자비 회수기간은 5.3년이다.

4. 종합적인 결과분석을 통한 기대효과

1) 우리나라 세정공정의 현황

몬트리올의정서에 의거하여 기존의 세정공정을 개선하여 청정화에 노력해야 하나 현재 국내실정은 새로운 기술의 신뢰성의 검증이 어렵고 폐수처리 같은 주변기술의 개발이 부족하여 대체세정제나 세정공정의 도입이 용이하지 않다고 할 수 있다.

<Table 10> 정화된 물의 유출수 농도

	Effluent (Sample point 2, mg/ℓ)	Clarified Water (Sample point 4, mg/ℓ)	Regulated Maximum for 1day (mg/ℓ)
CN(total)	16.63	2.69	0.2
Ca	19.24	22.9	-
Mg	0.99	0.73	-
Cd	0.26	< 0.003	0.69
Cr	22.23	2	2.77
Cu	11.17	2.9	3.38
Fe	22.22	2.01	-
Ni	71.86	10.1	3.98
Zn	27.83	0.92	2.61
P	24.91	< 4.69	-

<Table 11> 기존의 공정과 ZERPOL system의 설치비와 운전비용의 비교

	Previous system	ZERPOL system ¹⁾
Equipment	Individual Treatment Tanks	Storage Tank & Boiler
Chemicals(\$/yr) ²⁾	12,300 - 15,300	2,700 - 3,300
Labor, Repair, Maintenance & Monitoring ³⁾	35,140	1,890
Sludge + Salts Disposal(\$/yr)	-	8,800
Total Operating Cost(\$/yr)	47,440 - 50,440	13,390 - 13,990 ⁴⁾
Installed Cost(\$)	65,000(1975)	120,000(1981)
D.I. system Installed Cost(\$)	30,000	30,000
Flow(gal/day)	16,000 - 40,000	1,500 - 5,000
Operation(days/yr)	250	250
Years in service	1975 - 1981	1981 to present
Original flow(gal/day)	40,000 ⁵⁾	5,000

주) 1) deionized(D.I.) water system 필요

2) 보일러와 DI water system을 포함하는 약품비

3) 인건비 : \$17.5/hr

4) 슬러지와 염의 처리비용 포함

5) 이전의 시스템은 단지 회석의 역할로 큰 용수량이 필요

<Table 12> 특정물질의 96년도 판매실적 및 97년도 계획

(단위 : 오존파괴지수 환산톤, %)

품 목	96 실적				97 계획		
	제조,수입허 가(배정량)	판매승인 량	판매실적 (잠정)	승인대비	신청량	96 실적대비	
부 속 서 A	CFC-11	5,324	6,251	6,250	100	6,163	98.6
	CFC-12	3,314	3,962	3,955	99.8	3,783	95.7
	CFC-113	1,201	1,201	1,114	92.8	1,514	135.9
	CFC-114	12	12	4	33.3	14	350
	CFC-115	35	35	35	100	46	131.4
	소계	9,886	11,461	11,358	99.1	11,520	101.4
	Halon-1211	570	570	496	87	451	90.9
	Halon-1301	3,115	3,115	3,115	100	3,700	118.8
	소계	3,685	3,685	3,611	98.8	4,151	115
	합계	13,571	15,146	14,969	98.8	15,671	104.7
국내사용한도량	13,574				13,693	(114.4)	
과부족	△3	1,572	1,395	-	1,978		
부 속 서 B	CFC-13	3	3	0	-	3	-
	사염화탄소	4,278	4,278	4,274	99.9	4,393	102.8
	1,1,1-TCE	2,194	2,194	883	40.2	2,582	292.4
	소계	6,475	6,475	5,157	79.6	6,978	135.3
	국내사용한도량	9,049				9128	
과부족	△2,574	△2,574	△3,892		△2,150		

주) 판매승인량 및 실적에는 96년도 이월재고 판매량(1,575톤)이 포함되어 있음

국내에서 세정제로 많이 사용되는 1,1,1-TCE 및 CFC-113은 특정물질로 규정되는데 특정물질이란 오존층 파괴물질에 관한 몬트리올의정서에 규정된 오존층 파괴물질로서 모두 6개의 그룹으로 나누어 규제수준을 달리 하고 있는데 현재 우리나라에서 사용되는 사용량은 1996년도의 특정물질 실적공고와 1997년도 생산 및 소비량의 산정치 기준년도 및 수급실적에서 잠정적으로 추정할 수 있다 (<Table 12> 참조).

부속서 A그룹의 물질에서 96년도 실적대비로는 4.7%가 97년도 사용한도량 대비로는 14.4%가 증가된 15,671톤이 신청되었는데 이것으로 단순하게 증가추세라고는 할 수 없어도 사용량이 감소되지 않고 있음은 알 수 있다. 그만큼 아직까지는 기존의 세정제와 공정들이 개선되고 있지 못하다는 것을 반증하는 것이다. 특히 규제 세정제인 CFC-113과 1,1,1-TCE는 96년 대비 300-400톤이 증가한 것을 알 수 있는데 많은 연구와 개발에도 불구하고 대체되지 못하고 있

는 주요 원인이 1,1,1-TCE나 CFC-113에 준하는 세정력, 건조력 등을 갖춘 대체세정제가 아직까지는 개발되지 못하였고 또한 세정공정의 특수성으로 인하여 각 피세정체가 다르고 공정이 일률적이지 못하여 적용시에 어려움을 겪고있기 때문이다. 그러므로 일단은 현재의 세정공정에 대한 정보를 database화하여 정리하는 작업이 필요하다고 할 수 있다. 이러한 작업은 세정제 사용업체와 제조업체, 수입업체, 세정장치 제조업체간의 유대관계를 긴밀하게 유지하고 정보를 교환함으로써 보다 쉽게 접근할 수 있을 것이고 이러한 현황을 각각의 유사항목별로 분류하고 그 항목을 대체할 수 있는 새로운 공정의 개발이나 개선점을 도출할 수 있도록 하여야 할 것이다.

2) 기존 세정공정의 청정기술적 적용가능성

① 자동화된 수계회전 세정기

자동화된 수계회전 세정기와 기존의 세정공정인 증기탈지, 알칼리세정, 수작업 수계세정의 전체적인 운전비용을 비교하였을 때 증기탈지가 다른 공정에 비해 비용이 적게들지만 이 공정에 사용되는 염소계세정제인 PCE는 오존층파괴와 지구온난화의 원인물질일 뿐만 아니라 휘발성이 높아 밀폐된 공정장치가 요구되며 암을 유발할 수 있는 물질로 작업자의 안전도 위협하고 있다. 물론 PCE가 몬트리올 의정서에서 정한 규제물질에 포함되어 있지는 않지만 스웨덴이나 스위스에서는 규제가 될 것으로 예상되고 무엇보다도 전지구적인 차원에서 앞으로의 개발가능성을 고려하고 작업장의 청정한 환경의 유지나 가중되는 처리비용의 증가를 고려한다면 지속가능한 세정공정으로서 받아들여지기는 어렵다. 그러므로 지금까지 비교하여본 결과에 의하면 자동화 세척기가 우위에 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 기존의 공정을 이러한 자동화 세척기로 단번에 대체하기에는 현실적으로 힘들기 때문에 이 자동화 세척기는 공장을 설립하거나 세정공정을 신규로 추가하는데에 적합하다고 할 수 있다. 그리고 기존의 증기탈지 공정은 용매가 휘발되어 대기로 방출되지 않도록 제품의 유출입시에만 열리는 선택적인 뚜껑을 설치하거나 freeboard비(제품이 세정되는 높이와 폭의 비율)를 높여 대기로의 유출량을 줄이고 또 상부에 냉각코일을 감아 휘발되는 용매가 다시 응축되어 조내에 잔존하

게 하는 등 많은 개선사항들이 적용되면 여러 가지 측면에서 장점을 가지고 있기 때문에 적용가능성을 높일수 있다.

그리고 수작업 수계세정 역시 부품이 복잡하거나 미세한 구조를 지니고 있는 세정제품에 높은 효율의 세정성을 지니고 있기 때문에 비록 많은 양의 폐수가 발생하고 가장 비경제적이라고 하더라도 공정을 적용할 수 있는 가능성을 지니고 있는 것이다. 즉, 세정목적이 높은 세정성을 요구하는 공정이라면 이 세정공정을 적용할 수 있는 것이다.

② Miraclean system

초음파 세정은 초음파에 의해 생긴 압력파가 액중에 전달되어 피세정체의 표면에 부딪쳐 기포를 발생시키고 cavitation에 의해 강한 교반이 이루어져 세정하는 방법으로 세정제의 특성에 따라 세정효율과 cavitation이 결정되므로 피세정체에 맞는 세정제를 선택하는 것이 중요하다. Conax사에서 적용한 수계세정제인 MacDermid사의 Metex TS-40-A는 Alkaline salts로서 유해성분은 sodium metasilicate가 30~40% (중량%)가 함유되어 있고 그외에 non-ionic surfactant, anionic surfactant, alkylsulfonate가 10%이하로 포함되어 있다. 고체상으로서 밀도는 50 pound/ft³이고 흰색에서 회색을 약간 띠고 있으며 mild oder, 부식성을 띠고 있다. 이 세정제의 피세정 재질은 알루미늄, 구리, brass, 아연, 납, ferrous metal에는 효율적으로 세정할 수 있으나 마그네슘이나 마그네슘 합금을 세정해서는 안된다. 이상과 같은 피세정체에 따른 세정제의 선정이 중요하므로 먼저 세정목적과 효율, 피세정체의 특성을 파악하여 시스템을 적용하여야 할 것이다. 그리고 초음파에 의해 세정액의 온도가 상승하게 되므로 인화성세정제의 경우에는 냉각이 필요하게 된다. 초음파세정의 또다른 특징은 초음파는 직진성이 있기 때문에 회절하면 음으로 된 부분은 효과가 낮다는 것과 조내에서 초음파의 효과에 강약이 가능하므로 부품을 요동시킴으로써 보다 균일한 효과를 얻을 수 있다는 것이다. 그리고 이러한 초음파세정기의 설계를 위해서는 초음파조의 크기, 배열, 용량이 중요시된다.

③ ZERPOL(Zero Liquid Discharge) System

ZERPOL System은 금속표면처리 산업에 적용되었으나 많은 유형의 폐수 처리에 적용할 수 있는 공

<Table 13> 개선공정의 적용가능성 및 기대효과

기존공정	적용가능한 개선공정	기대효과		특 징
		경제적 효과	청정기술적 효과	
증기탈지	초음파 세정	<ul style="list-style-type: none"> · 폐기물 처리비용 절감 · 세정제 구입비 절감 · 투자회수기간 : 1.6년 	<ul style="list-style-type: none"> · 유해폐기물 저감 · 오염물질 저감 · 작업장의 청정화 	<ul style="list-style-type: none"> · 복잡한 부품세정에 적합 · 자동화 가능 · 작업시간이 길다 · 피세정체에 맞는 세정제 선택이 중요
	자동화 수계세정			
알카리 침지	자동화 수계세정	<ul style="list-style-type: none"> · 폐기물 처리비용 절감 · 폐수처리비용 절감 · 투자회수기간 : 7년 	<ul style="list-style-type: none"> · 폐기물 발생 저감 · 용수사용량 저감 · 작업장의 청정화 	<ul style="list-style-type: none"> · 에너지 소비가 높다 · 작업시간이 길다 · 신규공정의 설립에 적합
수작업 수계세정	자동화 수계세정			

정이다. 폐수처리에는 Microfiltration, Ultrafiltration, 역삼투법, 흡착, 이온교환 등 많은 공정들이 있는데 이렇게 현재 적용되고 있는 공정들의 효율과 증가하고 있는 오염처리비용과 관련하여 ZERPOL 시스템은 서로 비교되어 적용성을 찾아야 할 것이다. 물론 이 시스템이 보일러로 유입되는 폐수에 높은 TDS를 지니고 있어 튜브에 스케일을 형성하기 쉽고 고형물을 제거하기 위하여 보일러의 용량이 커야하고 온도범위가 325 - 375°F로 많은 에너지 소비량을 요구하며 정화탱크의 용량이 커야 하므로 초기 투자비가 많이 소요되나 긴 수명과 저렴한 유지 및 보수비용, 숙련된 기술을 요구하지 않아 현장업자의 능숙이 필요치 않다는 등의 장점을 지니고 있고 무엇보다도 현장에서 장외로 폐수의 유출이 없다는 가장 큰 장점이 있어 이 시스템은 사후처리 보다는 재활용과 재사용의 측면에서 접근하므로 한단계 진보된 청정기술적 접근을 하고 있는 것이다.

④ 적용가능성 평가 및 기대효과

지금까지 청정기술 적용사례를 통하여 개선된 공정들을 분석하였는데 지금 우리나라의 실정과 비교하여 보면 많은 개선가능성을 발견할 수 있다. 즉, 현재 많이 사용되고 있는 공정들을 다른 청정한 공정으로 전환할 수 있는 개선의 기회를 마련할 수 있는 것이다. 대체세정공정을 고려시에 단순히 피세정체를 침지하는 경우에는, 세정효율은 100% 세정제의

성능에 따라서 결정된다. 그러나 물리적, 기계적 요소가 공정에 더해지게 되면 세정효율은 훨씬 향상되는 것이다. 그러므로 세정공정을 고려시에는 피세정물의 형상, 크기, 부착되어 있는 오염, 처리량과 처리 시간 등을 고려하여 세정공정을 전환하려는 업체 스스로 세정성, 경제성, 안전성 등을 고려하여 각 제품에 맞는 세정장치 및 공정을 선정하여야 할 것이다.

5. 결 론

이상으로 대체세정제 선정시의 고려사항에 대해서 살펴보았고 공정개선을 위한 청정기술의 적용사례를 살펴보았는데 앞에서 언급한 바와 같이 될 수 있는한 공정의 수는 줄일수록 좋기 때문에 가장 먼저 무세정화를 추구할 수 있도록 하여야 할 것이나 세정공정이 필요하다면 각각의 세정공정을 한번에 모아서 처리할 수 있는 시스템으로 개선점을 모색하여야 하고 전체적으로 공정을 수정하기가 어렵다면 각 공정내에서 오염물질을 덜 배출시키고 효율이 높아지도록 해야 할 것이다. 그리고 ZERPOL system같은 폐수처리 시설을 함께 적용하여 현장에서 장외로 배출되는 물질이 최소화되도록 하는 등 기존의 공정에서 개선될 사항들을 계속적으로 적용시키고 새로운 청정효과들을 개발하여 접목시킴으로써 환경적으로나 경제적으로 최적화된 공정을 설계할 수 있을

것이고 기업은 경쟁력을 유지할 수 있을 것이다. 지금의 현실은 기업의 생산성도 물론 중요하지만 작업장의 안전이나 환경문제 등의 규제도 점점 엄격해지고 있으므로 이 분야에 대한 투자와 개선이 많이 요구되고 있고 이와 더불어 세정제 사용업체와 제조업체, 수입업체, 세정장치 제조업체간의 긴밀한 유대관계가 필요할 뿐만아니라 관련단체 및 학계나 연구기관에서의 방향제시 및 대처방안 수립이 절실히 요구된다.

감사의 글

본 논문은 서울대학교 청정기술연구센터(ERC for Clean Technologies)의 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. Pollution Prevention Possibilities for Small and Medium-Sized Industries - Result of the WRITE Projects, 1995, U.S. EPA
2. Leisewitz, A.; Schwarz, W. , Metalloberflaechenreinigung mit CKW, KW und waessrigen Reinigern. Stoffstromanalyse und Umweltbelastungsvergleich, 1994
3. R. Regner, G. Holzinger, Demonstrationsanlage zur Vermeidung von Sonderabfaellen durch loesemittelfreie Entfernung stark haftender Verarbeitungsmittel (Report). Siemens Matsushita Components GmbH, Umweltbundesamt, 1990
4. Vermeidung und Verwertung von Abfaellen 1,2 Hans Sutter(Hrsg), EF-Verlag, 1989
5. Heinz Brauer(Hrsg.), Handbuch de Umweltschutzes ud der Umweltschutztechnik / Band 2:Produktions - und produktintegrierter Umweltschutz, 1996
6. Lisa M. Brown, Johnny Springer, Chemical substitution for 1, 1, 1-trichloroethane and methanol in an industrial cleaning operation, Journal of Hazardous Materials, 29(92), pp. 179 - 188, 1992
7. Arun R. Gavaskar, Robert F. Olfenbittel, Jody A. Jones, Tad C. Fox Automated Aqueous Rotary Washer

for the Metal Finishing Industry, 1992

8. Paul B. Kranz, T. Gardner-Clayson, K. C. Mallinowski, T. D. Schaab, J. E. Stadelmaier Ultrasonic Cleaning as a Replacement for a Chlorofluorocarbon-based System, 1993
9. Hanna J. Saqa, Daniel J. Watts, Mohammed Elsaady, Johnny Springer Field Testing and Evaluation of ZERPOL at Pioneer Metal Finishing, 1995
10. 교야 혜, 에탄 프론대체 - 수계 중성형 세정제와 회수 시스템, 1996
11. 노경호, 1, 1, 1 TCE와 Methylene Chloride에 대한 세정성능의 비교, 1995
12. 이관순, 국내·외 대체 세정기술 동향, 1997