CLEAN TECHNOLOGY, SUMMER. 2004. 6(2) pp. 73-87

시판 수계/준수계 세정제의 세정성 및 환경성 평가 연구

*차안정 · 박지나 · 김한성 · 배재흠**

** 우) 445-743, 경기도 화성시 봉담읍 와우리, 수원대학교 화학공학과*

(접수일자 : 2004. 5. 20 / 채택일자 : 2004. 6. 8)

Evaluation of Cleaning ability and Environmental Evaluation of Commercial Aqueous/Semi-aqueous Cleaning Agents

*A.J.Cha, J.N.Park, H.S.Kim, J.H.Bae**

Department of Chemical Engineering The University of Suwon,

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

* corresponding author : jhbae@suwon.ac.kr

요 약

세정은 거의 모든 산업분야에서 필요한 중간 공정으로 대부분의 산업분야에서 제품상의 이물질 제거를 위해 세정을 실시고 있으며 세정제로 CFC-113, 1,1,1-TCE (1,1,1- trichloroethane), MC (methylene chloride), TCE 등과 같은 세정성과 재질호환성이 양호한 염소계세정제를 사용하여 왔다. 그러나 CFC-113, 1,1,1-TCE는 오존파괴물질로 선진국에서는 이미 사용이 금지되어 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 수계/준수계세정제가 환경성과 경제적면에서 유망한 것으로 평가받고 있어 많은 사업장에서 사용될 전망이다.

이에 본 연구에서는 시판되고 있는 수계세정제 12종, 준수계세정제 6종을 선정하여 물성, 세정성, 헹굼성, 헹굼수 재활용성 등에 관한 비교 연구를 수행하였다. 그 결과 수계세정제는 습윤지수가 클수록 세정이 좋았지만 준수계세정제는 습윤지수와 연관이 없었다. 그리고 수계세정제와 준수계세정제에 의한 세정성과 헹굼성을 좋게 유지하기 위하여서는 일정농도 이하로 오염물의 농도 관리가 필요한 것으로 나타났다. 수계, 준수계세정제는 종류에 따라서 단순 정치분리법에 의하여 헹굼수 중의 오염물을 70% 이상 용이하게 제거할 수 있었다. 이것은 일부 세정제는 오염된 헹굼수 중에서 높은 유수분리 효율이 있어 헹굼수 중의 오염물을 제거하고 물을 재활용하는데 효율적임을 말해준다. 그리고 수계세정제가 함유된 오염물은 30 kDa 세공크기의 PAN 막을 사용한 한외여과방법에 쉽게 정화될수 있었다.

ABSTRACT : In most of industrial fields, cleaning is employed for removing soils on their products or parts. Halogenated cleaning agents such as CFC-113, 1,1,1-TCE(1,1,1-trichloroethane), MC(methylene chloride) and TCE (trichloroethylene) have been used as cleaning ones in most of companies in the world since their excellent performance of cleaning ability and good material compatibility. However, CFC-113 and 1,1,1-TCE which are ozone destruction substances are not used any more in the advanced countries because of the

† corresponding author : jhbae@suwon.ac.kr

which are ozone destruction substances are not used any more in the advanced countries because of the 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 indispensible 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/semi-aqueous cleaning agents are evaluated to be promising alternative ones among various alternatives in environmental and economical view point.

In this study, commercially available 12 aqueous and 6 semi-aqueous cleaning agents were selected and their physical properties, cleaning abilities, rinsing abilities and recycling of contaminated rinse water were measured and analyzed. Aqueous cleaning agents with higher wetting index showed better cleaning ability compared with those with lower wetting index. However wetting index did not have any correlation with cleaning ability in semi-aqueous cleaning agents. It was observed that soil concentration in aqueous and semi-aqueous cleaning agents should be maintained below the certain concentrations which depend on types of cleaning agents. More than 70% soils in contaminated rinse water by some of aqueous and semi-aqueous cleaning agents could be separated by simple settling method. This means that some cleaning agents with high oil-water separation efficiency will be effiective for recycling oil-contaminated rinse water. It was found that contaminated rinse water with aqueous agents was purified easiy by ultrafiltration method with PAN membrane of 30 kDa.

keywords : aqueous cleaning agents, semi-aqueous cleaning agents cleaning, rinsing, cleaning ability, oil-water separation

1. 서 론

세정은 거의 모든 산업분야에서 필요한 중간 공정으로 현재 우리나라에서 세정을 하는 업체의 구성비율을 분야별로 보면 기계·금속 27%, 전기·전자 20%, 자동차부품 13%, 정밀기기 및 가공품 10%, 표면처리 및 도금 3%, 유리·광학 7%, 기타 20% 이다. 그리고 CFC-113, 1,1,1,-TCE와 같이 오존층 파괴물질을 사용하는 업체는 전체의 약 33%를 차지하고 있으며 오존층 파괴물질이 아닌 알콜계 및 염소계세정제가 50%로 조사되었으나 이 물질은 화재위험이나 유해물질로 규정되어 법 규제를 받고 있으므로 궁극적인 세정제는 아니다[1].

세정분야에 광범위하게 사용되어 온 CFC-113과 1,1,1-TCE가 오존층 파괴물질로서 사용이 규제됨에 따라 선진국(OECD 가입국)은 몬드리올 의정서에 따라 95년 말에 이미 전폐하였다. 그러나 한국은 96년 OECD에 가입하였지만 개발도상국으로 분류되어 개발도상국의 규제 일정에 따르게 되어 CFC류는 1995~97년 3개년 평균 소비량 기준으로 2004년 말까지 50% 감축하여야 하고, 2009년까지 전폐하여야 하며, 1,1,1-TCE는 2001년 소비량을 기준으로 2005년 말까지 56.9% 삭감하여야 하고 2014년 말에는 전폐되어 생산 및 사용이 금지된다. 선진국의 규제 일정과는 별도로 미국은 2002년, 일본은 2003년부터 잠정적 대체세정제인 HCFC마저 사용하지 않는다고 발표하였으며 EU에서는 올해부터 오존층 파괴물질을 사용한 제품에 대해 수입규제 및 관세부과를 한다고 발표하는 등 선진국의 환경무역장벽은 날로 강화되고 있는 추세이다. 그러나 기존의 CFC-113이나 1,1,1-TCE처럼 안정된 가격으로 광범위한 분야에 우수한 세정력을 나타내는 대체세정제는 아직까지 개발되어 있지 않은 실정이다. 이에 따라 세계 각국에서는 환경친화적인 세정제 개발에 대한 많은 연구가 진행 중에 있으며 일부 세정제들이 상용화되어 시판되고 있다[2]. 이들 연구들을 조사·분석하면 가장 환경친화적이라 할 수 있는 대체세정제는 수계/준수계세정제라는 결론을 얻을 수 있으며, 수계/준수계세정제의 장·단

점을 Table 1에 요약하여 나타내었다[3,4,5].

본 연구에서는 현재 국내에서 시판되고 있는 수계세정제 12종, 준수계세정제 6종을 수집하여 이들 세정제의 물성, 세정성, 헹굼성, 헹굼수 재활용성 등에 관한 평가를 수행하여 산업현장에서 보다 환경친화적이고 경제적인 대체세정제를 선정하는데 방향을 제시하고 세정액의 관리방안을 마련하고자 연구를 진행하였다.

2. 실 험

2.1 세정용 수계/준수계세정제

본 연구의 평가에 사용된 세정제는 현재 국내에서 시판되고 있는 세정제로서 보다 환경친화적이고 경제적인 대체세정제를 평가하기 위하여 시판중인 수계/준수계세정제를 수집하여 제조회사, 용도, 사용대상 소재, 세정조건, 세정제 성분, 가격, 독성 등을 조사·분석한 결과를 토대로 하여 수계세정제 12종과 준수계세정제 6종을 선정하여 실험을 수행하였다. 이들 세정제의 용도와 특성에 대하여 Table 2에 요약정리하였으며 이를 토대로 조사·분석한 결과 수계/준수계세정제의 세정조건을 보면 대체적으로 침적, 스프레이/샤워, 초음파를 이용한 세정방법을 사용하도록 되어 있으며, 사용농도의 경우는 수계세정제는 3~10%의 농도로, 준수계세정제는 원액을 그대로 사용하도록 되어있다. 또한 세정시 온도조건은 상온~80℃의 범위에서 오염물의 종류나 오염물의 부착상태에 따라 온도를 조절하여 사용하도록 명시되어 있다. 그리고 수계/준수계세정제의 성분은 MSDS (matrrial safety date sheets) 자료분석 결과 대부분의 세정제의 주계면활성제가 온도의 변화에 비교적 민감하지만 pH와 물의 경도에 민감하지 않으며 이온계면활성제에 비해 비교적 낮은 CMC(critical micell concentration)를 가지며 환경성이 우수하다고 판단되어지는 비이온계면활성제로 이루어져 있으며 보조계면활성제로 일부 음이온계면활성제를 사용하고 있다. 그밖에 builder가 첨가되어 있으며 수분함유량의 경우는 수계세정제는 70% 이상을 함유하고 있으며, 준수계세정제는 대체로 10%미만으로 구성되어 있다.

2.2 대체세정제 평가방법

2.2.1 계면활성제수용액의 물성 측정

현재 국내에서 시판되고 있는 수계/준수계세정제의 특성과 환경·안정성을 고려하여 수계세정제 12종과 준수계세정제 6종을 선택하였다. 이들 세정제의 주요 물성인 표면장력, 점도, 밀도는 Surface tensiometer (Fisher Scientific, Surface Tensiomat 21, USA), Viscosity meter (Brookfield, LVDVⅡ+CP, USA), Density/specific gravity meter (DA-110M, Japan)를 이용하여 각각 측정하였고, 환경·안정성 평가를 위한 pH, T-N, T-P, COD는 pH/ISE/DO Meter (Istek, 125PD, Korea), 수질 분석기 (Aqualytic, FOTO METER AL 282, Germany)와 COD meter (Aqualytic, PC compact COD/CSB, Germany)를 각각 이용하였으며, 수분측정은 Karl-Fischer Moisture Titrator

Table 1. Advantages and disadvantages of aqueous/semi-aqueous cleaning agents

Cleaning agents	Advantages	Disadvantages
Aqueous cleaning agents	- Non-flammable - Environmental-friendly - Economic, Low cost - Good performance of removal of hydrophilic property or polar soils	- Foaming problem - Low cleaning efficiency - Generation of a large amount of wastewater - Corrosion of metals - Difficult to clean in complex parts
Semi-aqueous cleaning agents	- Good cleaning ability - High solubility, Compatibility	- High cost - Flammability in high temperature

Table 2. Characeteristics of aqueous/semi-aqueous cleaning agent tested in this study

Property / Cleaning agents		Application examples	Cleaning methods	Cleaning conditions		Characeteristics of cleaning agent
				Concentration (%)	Temperature (℃)	
aqueous cleaning agents	A-1	cutting oil, chip, machine oil on iron	dipping, ultrasonic	3-5	50-60	- low foam in cleaning/rinsing - insensitive to temperature on cleaning efficiency
	A-2	grease, dirt, cutting oil,	dipping	2-10	50-70	- multipurpose cleaning agent - economical
	A-3	machine oils	dipping, spray/showe	2	50-60	- low foam in cleaning/rinsing - economical
	A-4	grease, dirt, cutting oil, machine oil	dipping, spray/showe, ultrasonicr	1-20	60	- no generation of sludge after cleaning - low foam in cleaning/rinsing - be long cleaning life
	A-5	cutting oil, gereae	dipping, spray/showe,	2-10	25-80	- good corrosion resistance agent non-ferrous metal
	A-6	heat-treatment oil, cutting oil	dipping, spray/showe, ultrasonicr	3-5	25-80	- good compatibility with iron material to be cleanedl
	A-7	grease, wax, heat-treatment oil, cutting oil	dipping, spray/showe, ultrasonicr	3-5	50-70	- low foam in cleaning/rinsing - excellrnt solubility for water in nomal-temperature
	A-8	machine oil, chip,	dipping	30-5	-	- low foam in cleaning/rinsing
	A-9	cutting oil	dipping, spray/showe, ultrasonicr	0.5-20	25-93	- good clenaing efficiency - low foam in cleaning/rinsing
	A-10	cutting oil	dipping, spray/showe	1-3	-	- good biodegradability - nonionic surfactantof colloid property
	A-11	machine oil	spray/showe, ultrasonicr	-	-	- inflammability - easy treatment of wastewater
	A-12	cutting oil	dipping, spray/showe, ultrasonicr	10-20	-	- powerful exfoliation sterilizing power - non-toxic
semi-aqueous cleaning agents	S-1	industrial flux	dipping, spray/showe, ultrasonicr	100	60-80	- effective for removing flux - good rinsing ability
	S-2	industrial flux		100	60-80	- effective for removing flux
	S-3	industrial flux	dipping, spray/showe, ultrasonicr	100	40-80	- effective for removing flux
	S-4	industrial flux		100	40-80	- effective for removing flux - good separation of soils
	S-5	industrial flux	dipping, spray/showe, ultrasonicr	1-100	25-80	- effective for removing flux
	S-6	industrial flux		100	25-80	- good solubility - good rinsing ability

(KEM Kyoto Electronics, MKS-500, Japan)을 이용하여 측정하였다. 물성측정시 용액의 농도는 원액 그대로 측정하였다.

2.2.2 세정성능 평가

세정성이 우수한 수계/준수계세정제를 선정하기 위해 세정시스템별 세정온도 변화와 초음파 주파수 변화에 따른 세정성 영향 평가를 중량법에 의해 수행하였으며 일반시험 평가법과 분석기기를 이용한 정밀시험 평가법으로 구분하여 심층 분석하였다. 우선 세정성능 평가에서 사용된 오염물로는 비수용성 절삭유(KOTON 226G, 한국하우톤)와 플럭스의 주성분인 abietic acid(Aldrich)를 선정하였고, 세정성 평가를 위한 오염물 도포 방법은 다음과 같다. 절삭유 오염물은 평판시편을 절삭유에 침적 도포시킨 후 데시게이터에서 6시간 동안 상온에서 건조시킨 후 사용하였으며, 플럭스 오염물은 abietic acid 일정량을 isopropyl alcohol 용액 일정량에 용해시켜 평판시편에 도포하여 상온에서 1시간 동안 건조한 다음 80℃에서 12시간 baking하여 사용하였다[6,7].

세정성 실험은 100 ml 메스실린더에 세정액을 45 ml를 첨가한 후 일정한 시간을 정해두고 시편을 세정액에 침적시키는 세정과정 그리고 시편에 약간 잔류한 오염물을 제거하는 헹굼과정 그리고 시편의 수분을 제거시키는 건조과정 등 3단계의 과정으로 실험을 수행한 후 세정성능 평가 방법 중의 하나인 중량법을 이용하여 세정 전후의 무게변화율을 측정하여 평가하였다. 또한 접촉각 측정법을 채택하여 세정성 평가를 수행하였는데 이 방법은 DSA10/Kruss (Germany) 장치를 이용하여 세정시편 표면에 하나의 물방울(0.05 ml)을 떨어뜨려 물방울이 시편표면과 맺는 접촉각을 측정하여 세정성능을 평가한다. 세정 실험조건을 Table 3에 요약 정리하여 나타내었다.

2.2.3. 세정액/헹굼수의 한계농도 평가

세정액의 오염물 증가에 따른 세정성능 실험은 세정성능이 우수한 수계/준수계세정제를 각각 선정하여 세정용액에 오염물(cutting oil, flux)의 농도가 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 2.5, 3.0wt%의 농도가 되도록 제조한 후 세정성능 평가를 수행하여 육안 관찰과 세정 전후의 피세정물 시편의 무게차를 이용하여 세정성 한계농도를 평가하였다.

헹굼수의 오염물 증가에 따른 헹굼성능 실험은 세정용액에 오염물(cutting oil, flux)의 농도가 3wt%가 되도록 제조한 후 이 오염된 세정액을 초순수를 이용하여 헹굼수의 오염물 농도가 0.3, 0.5, 1, 3wt%가

Table 3. Experimental conditions of cleaning ability by cleaning agents.

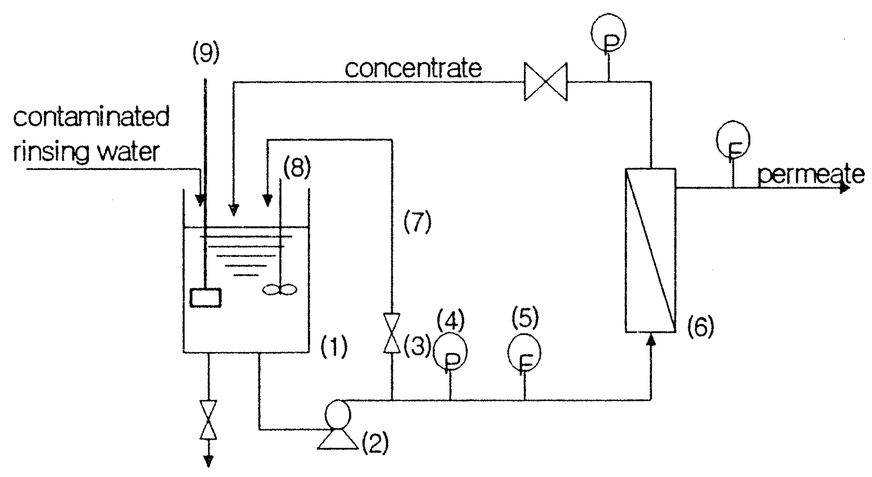
Cleaning agents		Commercial aqueous cleaning agents		Commercial semi-aqueous cleaning agents	
Soils		Insoluble cutting oil		Flux	
Substrates(size)		SUS 304 (25×75×2 mm)		SUS 304 (25×75×2 mm)	
Cleaning methods	Cleaning stage	Immersion cleaning (10 min, 25℃, 40℃)	Sonication cleaning (40 sec, 40℃) 28, 45, 100 ㎑	Immersion cleaning (60 min, 25℃, 40℃)	Sonication cleaning (2 min, 40℃) 28, 45, 100 ㎑
	Rinsing stage	Immersion rinsing (1 min, 25℃)		Immersion rinsing (1 min, 25℃)	
	Drying stage	Hot air drying (10 min, 60℃)		Hot air drying (10 min, 60℃)	
Analysis methods		Gravimetric test Contact angle test		Gravimetric test Contact angle test	

되도록 희석하여 제조한다. 이렇게 제조된 오염된 헹굼수에 피세정물(재질:유리)을 침적시킨 후 60℃로 예열된 항온 항습조에서 10분동안 건조하였다. 그리고 이와 같이 건조된 피세정물의 표면을 현미경(CH-30, olympus)을 이용하여 400배로 확대하여 관찰하였다. 또한 헹굼조의 관리를 위하여 헹굼수의 오염물질 농도변화에 따른 탁도 변화를 측정하였다[8].

2.2.4 헹굼수의 유수분리/재활용 실험

정치 유수분리 실험은 세정용액에 플럭스, 비수용성 절삭유 등의 오염물질을 3wt%씩 첨가시킨 후 2분간 300 rpm으로 교반시킨 후 60℃에서 1시간 정치하여 상등액과 하등액을 분리하였다. 다음에 하등액의 화학적 산소 요구량(chemical oxygen demand, COD)을 측정하여 정치시의 오염물 분리 제거효율로 유수분리성을 평가하였다. COD 측정은 colorimetric method (ASTM 5220 D)를 이용하여 측정하였다.

한외여과법을 이용한 헹굼수 재활용 실험은 K사에서 제조한 한외여과막을 입수하여 사용하였으며, 이 막의 재질은 PAN (polyacrylonitrile)이고 분획분자량(molecular weight cut-off, MWCO)은 30 kDa, 막면적은 0.09896 m^2(직경:0.9 mm, 길이:250 mm, 개수:140)이다. 오염된 헹굼수의 제조방법은 수계세정제인 A-1 및 A-3를 5wt%를 제조한 후 각각의 세정제에 오염물(cutting oil)의 농도가 3wt%가 되도록 제조하였다. 이 오염된 세정액을 초순수를 이용하여 헹굼수의 오염물 농도가 3wt%가 되도록 초순수로 희석하여 헹굼수를 제조하여 실험을 진행하였다. 헹굼수 재활용 실험에 사용한 장치는 Figure 1에서 보는 바와 같이 오염된 헹굼수는 순환펌프에 의해서 저장조로부터 분리막모듈에 공급되며 오염된 헹굼수의 유입유량과 투과수의 유량은 유량계에 의해서 측정되었고 막압력은 막모듈 입구 쪽의 압력계에 의해서 측정되었다. 그리고 오염된 헹굼수의 오염물 농도를 일정하게 유지하기 위해서 농축액 및 투과수를 계속 순환시켰으며 저장조의 농도를 균일하게 하기 위하여 교반기(SS-11D, Hana)를 설치하여 600 rpm으로 교반하였다. 한외여과법에 의한 헹굼수 재활용 실험의 운전조건은 압력 1.5 kg_f/cm^2으로 유지하면서 8시간 운전하였다. 한외여과법을 이용하여 구축한 헹굼수 재활용 시스템의 평가는 COD 제거율, 투과플럭스, 투과수에 피세정물을 침적(1 min) 및 건조(60℃, 10 min)한 후 현미경으로 표면의 얼룩정도를 관찰하는 것 등으로 하였다.



(1) Feed tank (2) Feed pump (3) Valve (4) Pressure gage (5) Flowmeter
(6) Membrane module (7) Pump bypass (8) mixer (9) Heater

Figure1. Schematic flow diagram of ultrafiltration membrane system.

3. 결과 및 고찰

3.1 세정제의 물성과 환경안정성 평가

수계/준수계세정제에 대한 물성 측정 결과를 Table 4에 나타내었다. 세정공정에서 세정을 가능하게 하는 요소로는 세정제가 피세정물의 모든 면에서 접촉하도록 충분한 습윤성이 있어야 한다. 세정제의 습윤성을 나타내는 무차원의 wetting index는 아래 식으로 정의된다[9,10].

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

상기식에서 보는 바와 같이 세정제의 점도와 표면장력이 작을수록 습윤성이 좋고 밀도가 클수록 습윤성이 좋다. Table 4에서 밀도는 수계세정제의 경우 특성상 물과 비슷한 수치를 보여주지만 세정제 간의 표면장력과 점도를 비교하였을 경우 수계세정제 A-9가 비교적 표면장력이 낮고 점도 값도 낮아 습윤성이 가장 커서 세정성이 가장 좋을 것으로 추정되어지며, 수계세정제 A-7, A-4, A-12가 그 뒤를 이어 습윤성이 높게 나타났다. 그러나 수계세정제 A-8와 A-10은 다른 수계세정제에 비해 습윤성이 낮아 세정성이 떨어질 것으로 판단되어진다. 준수계세정제의 경우는 수계세정제보다 표면장력은 비교적 작지만 점도가 높은 값은 보여 습윤성이 수계세정제에 비해

Table 4. Physical properties of commercial aqueous/semi-aqueous cleaning agents.

Cleaning agents \ Property		surface tension (dyne/cm)	Density (g/㎤)	Viscosity (cP)	Wetting Index	pH	T-P (ppm)	T-N (ppm)	COD* (ppm)	Moisture content (%)
aqueous cleaning agents	A-1	36.0	1.090	2.84	10.66	12.42	0.52	34	301	80.03
	A-2	39.0	1.103	2.39	11.83	13.30	1820	47	506	75.85
	A-3	37.8	1.036	1.30	21.08	12.23	2670	17	69	-
	A-4	36.6	1.032	1.73	16.30	12.85	620	70	254	82.84
	A-5	34.0	1.070	2.31	13.62	11.54	0.02	92	286	79.00
	A-6	37.1	1.075	1.69	17.15	12.61	1.54	37	108	88.84
	A-7	38.2	1.024	1.25	21.45	12.30	2.76	39	147	-
	A-8	39.0	1.041	3.30	8.09	10.92	0	410	587	72.94
	A-9	28.1	1.018	1.52	23.83	12.24	630	68	240	91.45
	A-10	36.4	1.012	3.10	8.97	11.53	35.2	390	427	80.25
	A-11	41.0	1.023	2.93	8.52	13.00	160	55	539	72.60
	A-12	51.3	0.999	1.01	19.28	11.85	167	4	301	86.63
semi-aqueous cleaning agents	S-1	35.0	0.964	10.3	2.67	3.46	3210	990	3100	5.33
	S-2	34.9	0.960	8.84	3.11	6.37	3200	960	3200	3.53
	S-3	35.5	1.005	2.53	11.19	9.37	182	690	1110	67.17
	S-4	30.0	0.966	9.95	3.24	9.79	369	1210	2660	6.84
	S-5	34.0	0.958	7.87	3.58	5.02	3270	950	3520	12.05
	S-6	30.8	0.843	8.29	3.30	6.85	3870	530	3850	9.21

* COD value : 0.1wt% concentration

낮게 나타났다. 이것은 계면활성제/오일/물/첨가제로 구성되는 준수계세정제가 오일 성분이 비교적 많이 함유하기 때문인 것으로 판단된다.

또한 수계/준수계세정제의 경우는 물을 함유하기 때문에 폐수발생시 이를 처리할 수 있도록 환경적인 측면을 고려하여야 하는데 이를 판단하기 위해서 T-N, T-P, COD를 측정하여 보았다. 농도측정 결과 수계세정제 A-8, A-5, A-1, A-6 등이 T-P 함유량이 낮게 측정되었으며, T-N의 경우 수계세정제 A-12, A-3, A-1, A-6 등이 낮게 측정되었다. 그리고 COD의 경우 수계세정제 A-3, A-6, A-7, A-9 등의 순으로 COD 값이 낮게 나타났다. 따라서 수계세정제 A-1, A-3, A-6 등이 비교적 환경성이 좋은 것으로 판단된다.

3.2 세정성능 평가

수계세정제 12종과 준수계세정제 6종의 세정제로 중량법을 이용하여 비수용성 절삭유와 플럭스 오염물질에 대한 세정성능 평가 결과를 Table 5부터 Table 8까지 나타내었다.

Table 5에서 보는 바와 같이 수계세정제를 이용하여 25℃에서 비수용성 절삭유 오염물질을 10분간 세정성능 실험을 수행한 결과 A-1, A-2, A-3 세정제 순으로 10분 이내에 오염물들을 100% 완전히 제거하는 우수한 세정성능을 나타내었으며 다른 수계세정제들은 40~90%의 세정효율을 보여 다소 세정성능이 떨어짐을 알 수 있었다. 여기서 앞서 측정한 습윤지수와 세정성과의 상호 연관성을 비교해 보면 가장 큰 습윤지수를 보인 A-9 세정제가 세정성이 가장 우수하지는 않았지만 비교적 좋은 세정성을 보여주었고, 12종의 수계세정제 중에서 우수한 세정력을 보인 세정제들은 대체로 습윤지수가 10 이상의 값을 가지면서 표면장력이 낮은 세정제들로 나타나 이들 세정제

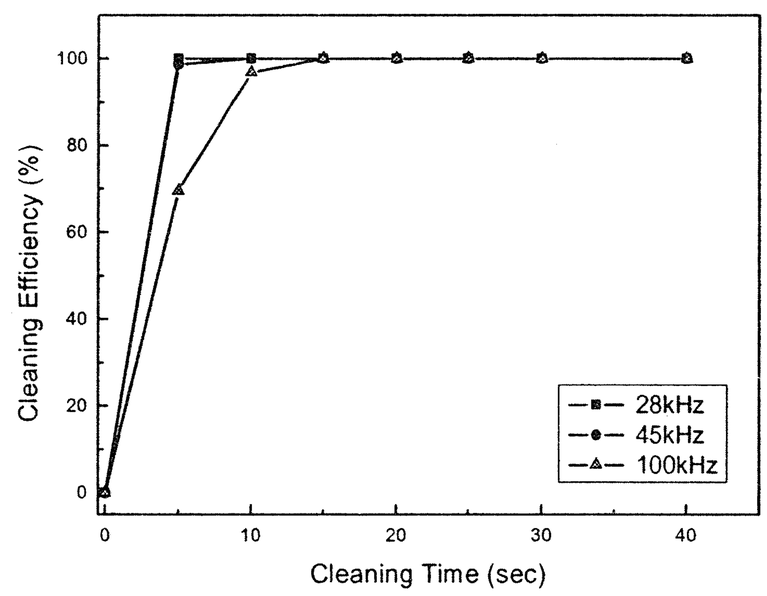
Table 5. Immersion cleaning efficiency of aqueous cleaning agents for cleaning cutting oil at 25℃.

Cleaning agents	1 min	2 min	3 min	4 min	6 min	8 min	10 min
A-1	60.93	87.85	98.69	100	100	100	100
A-2	69.11	87.48	97.24	99.51	100	100	100
A-3	65.44	89.96	98.65	99.42	97.68	100	100
A-4	23.59	36.97	50.18	58.45	64.96	76.58	87.69
A-5	42.65	58.27	71.69	79.04	85.48	89.71	92.28
A-6	57.22	80.57	90.55	90.91	92.69	93.05	95.37
A-7	50.35	61.62	71.48	71.30	76.94	80.21	87.26
A-8	43.22	53.18	57.20	54.87	56.78	61.23	64.83
A-9	50.36	59.67	61.31	63.69	67.88	72.45	75.18
A-10	19.97	38.89	48.61	55.21	60.76	66.32	71.53
A-11	20.68	28.76	37.59	44.36	46.99	48.26	50.75
A-12	15.03	23.19	36.79	38.62	42.48	43.93	45.87

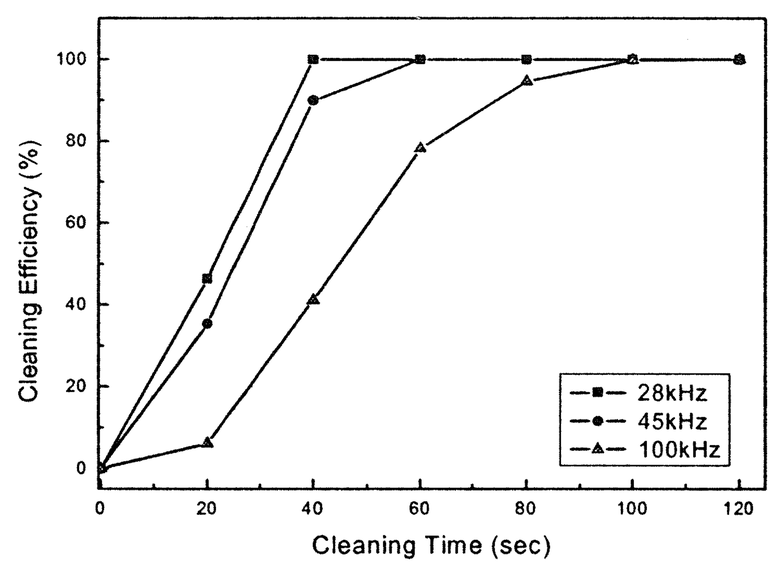
들은 침투력이 좋아 세정효율이 높게 나타난 것이라 판단되어진다. Table 7에서는 준수계세정제를 이용하여 25℃에서 플럭스를 60분간 세정성능 실험을 수행한 결과 S-3을 제외하고 대부분의 준수계세정제가 20분 이내에 90% 이상의 플럭스 제거성능을 보여주었다. 플럭스 세정에서는 습윤지수와 세정성간의 상호 연관성을 찾을 수 없었다. 이것은 wetting index는 세정효율의 중요한 영향요소이기는 하지만 모든 세정제에 적용된다고 볼 수 없으며 이는 오염물의 종류 및 형태, 계면활성제의 특성 등 여러가지를 고려하여 적용시켜야 함을 알 수 있었다.

Table 6과 8은 세정온도를 40℃로 변화시켜 비수용성 절삭유와 플럭스에 대한 세정성능 실험을 수행한 결과 25℃에서 보다 수계세정제의 경우는 4분, 준수계세정제의 경우는 20분 정도 세정시간이 단축되어 세정효율이 많이 향상되었다. 이는 세정온도가 세정성능에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다.

그리고 수계세정제로서 A-1, 준수계세정제로서 S-2를 각각 선정하여 기계적 작용 중 초음파의 주파수(28, 45, 100㎑) 변화에 따른 세정성능 실험을 수행한 결과 Figure 2에서 나타낸 바와 같이 비수용성 절삭유의 경우는 10sec 이내에, 플럭스의 경우는 60초 이내의 짧은 세정시간에 높은 세정성능을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었고, 저주파수일수록 세정효율이 향상됨을 알 수 있었다. 이들의 결과로부터 초음파



(A) soil : cutting oil



(B) soil : Flux

Figure2. Cleaning efficiency of A-1 and S-2 cleaning agents at the three different ultrasonic frequencies of 28, 45, 100 ㎑ and 40℃.

Table 6. Immersion cleaning efficiency of aqueous cleaning agents for cleaning cutting oil at 40℃.

Cleaning agents	1 min	2 min	3 min	4 min	6 min	8 min	10 min
A-1	88.75	100	100	100	100	100	100
A-2	95.68	99.62	100	100	100	100	100
A-3	88.39	98.26	99.03	100	100	100	100
A-4	75.37	95.58	98.32	99.58	100	100	100
A-5	90.78	96.63	97.57	98.22	99.51	100	100
A-6	89.27	94.31	95.48	97.56	98.04	98.97	99.34
A-7	69.76	87.87	88.23	89.97	90.27	91.47	92.51
A-8	62.52	76.86	75.82	78.93	84.55	87.26	90.73
A-9	50.85	59.89	62.14	64.25	68.88	74.56	77.68
A-10	38.31	45.38	50.28	58.15	63.88	70.56	74.68
A-11	22.93	34.68	47.12	50.08	53.81	55.68	59.25
A-12	21.95	30.89	43.78	47.50	53.43	57.88	62.34

Table 7. Immersion cleaning efficiency of semi-aqueous cleaning agents for cleaning flux at 25℃.

Cleaning agents	5 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
S-1	5.62	39.19	67.85	94.33	95.42	95.72	97.27
S-2	27.66	68.73	92.54	97.67	97.99	98.07	98.91
S-3	8.69	20.68	38.17	74.84	90.42	96.06	98.35
S-4	24.58	60.37	89.80	96.02	98.44	98.52	98.82
S-5	26.39	69.21	86.85	98.74	99.89	100	100
S-6	24.02	64.73	88.13	97.69	97.83	99.66	100

Table 8. Immersion cleaning efficiency of semi-aqueous cleaning agents for cleaning flux at 40℃.

Cleaning agents	5 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
S-1	36.39	71.91	99.26	98.93	100	100	100
S-2	34.05	72.86	99.27	100	100	100	100
S-3	14.35	39.56	82.89	94.55	98.92	100	100
S-4	35.77	76.39	98.39	98.62	99.48	98.47	98.91
S-5	40.22	76.05	97.74	98.17	99.62	99.06	99.21
S-6	24.52	70.77	94.14	98.28	96.86	96.14	96.46

에너지가 침적 세정 시 침투력이 약했던 오염물의 결합 및 오염물과 피세정물과의 결합을 약하게 하여 세정제 내부로의 침투를 촉진시켜 세정시간에 따른 세정성능에 많은 영향을 미치고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 수계/준수계 세정시스템에서 온도조절과 초음파 세정을 이용하여 세정시간을 단축시키고 세정성능을 향상시키려면 오염물질의 종류, 오염물질의 부착상태, 피세정제물의 구조 및 재질 등을 고려하여 적절한 온도조절과 초음파 주파수를 선택하여 세정해야 할 것이다.

Figure 3에서는 40℃에서의 오염물 세정 후 피세정물을 완전하게 건조하여 접촉각을 이용하여 세정성능 실험을 수행한 결과로 물방울이 시편 표면과 맺는 각이 세정시간의 변화에 따라 점차 감소함을 보여 중량법으로 세정성능을 평가한 결과와 거의 일치하는 것으로 확인되어 세정이 잘 이루어지고 있음을 확인할 수 있었다.

3.3 세정액/헹굼수의 한계농도 평가

최적의 세정시스템을 갖추기 위해서는 효율적인 세정액/헹굼수의 관리가 필수적으로 수반되어야 한다. 본 연구에서는 세정액에 오염물질의 함량을 증가시킴에 따른 세정성능의 변화를 관찰하여 오염물질의 한계농도를 결정하고 효율적인 세정액 관리방안을 모색하였다. 이에 따라 세정성이 우수한 수계/준수계세정제를 선정하여 세정액의 오염물 증가에 따른 세정성능 실험을 수행한 결과 수계세정제인 A-1의 경우 세정액에 오염물을 증가시켰을 경우 Table 9에서 보듯이 오염물의 농도가 1.5wt%에서 시편에 약간의 얼룩이 발생하였으나, 시편의 무게 차는 거의 없는 것으로 나타났으며, 2.0wt%부터 세정 후 시편에 얼룩이 발생하고 세정성능 또한 조금 감소하는 것으로 나타나 세정액 중의 오염물 농도를 1.5wt% 이하로 하여 세정액 관리가 필요한 것으로 나타났다. S-2 준수계세정제의 경우는 오염물의 농도가 2.0wt% 이상일 때 시편에 약간의 얼룩이 발생하고 세정성능이 감소하기 시작하여 세정액 중의 오염물 농도를 2.0wt% 이하로 하여 세정액 관리가 필요한 것으로 관찰되었다.

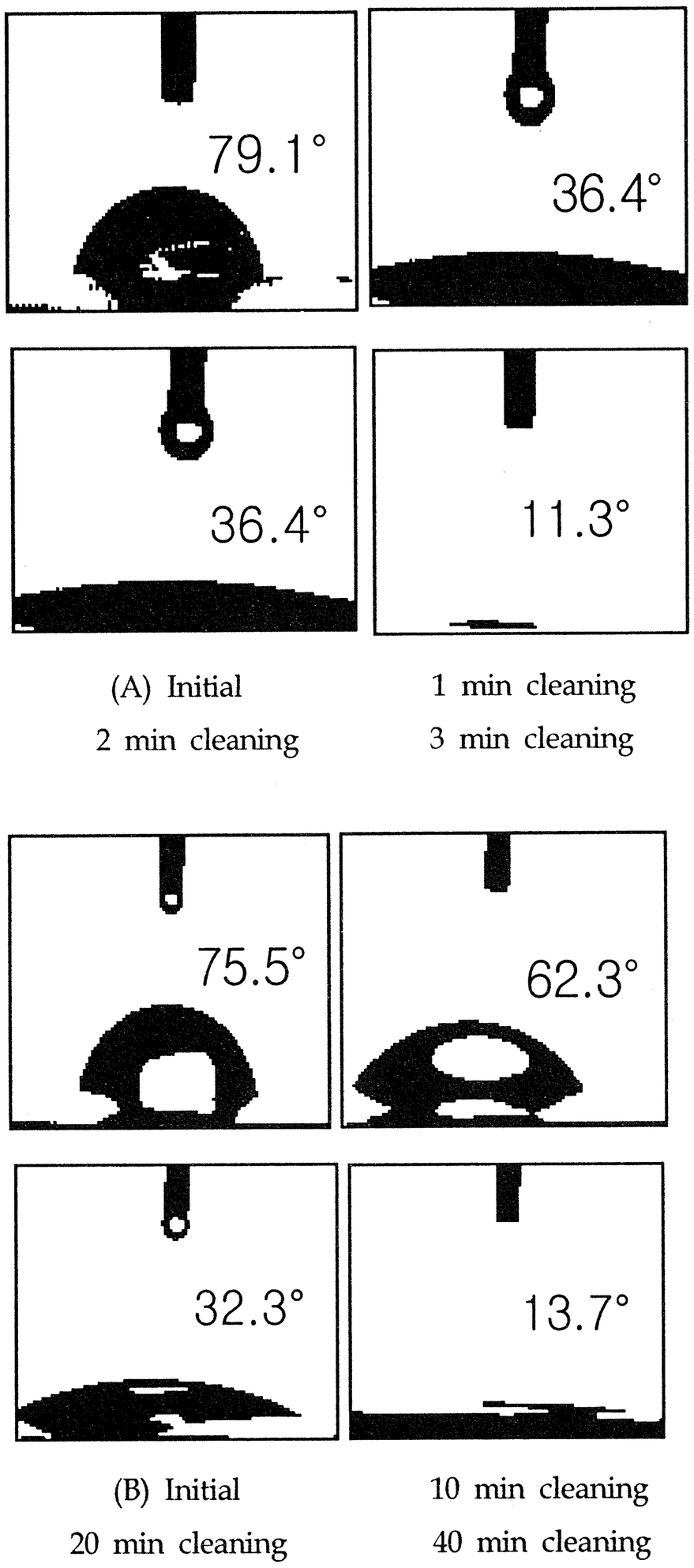


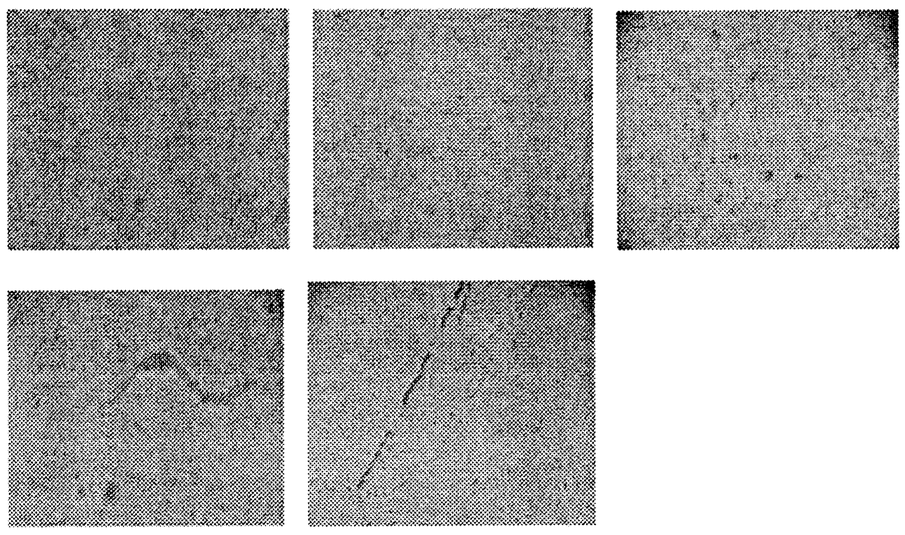
Fig.3. Contact angle measurement of water drops substance surface cleaned by aqueous/semi-aqueous cleaning agent.
A : Aqueous cleaner ; A-1 / Soil ; Cutting oil
B : Semi-aqueous cleaner ; S-2 / Soil ; Flux

헹굼조에서의 헹굼수 관리는 피세정물의 청정도와 직접적으로 연관되기 때문에 적합한 헹굼성능의 평가법과 효율적인 헹굼액의 관리방안이 요구된다. 본 연구에서는 헹굼공정 후 피세정물에 묻어나오는 오

Table 9. Evaluation of cleaning ability by visual test and gravimetric test for two types of aqueous cleaning solutions with different soil concentrations.

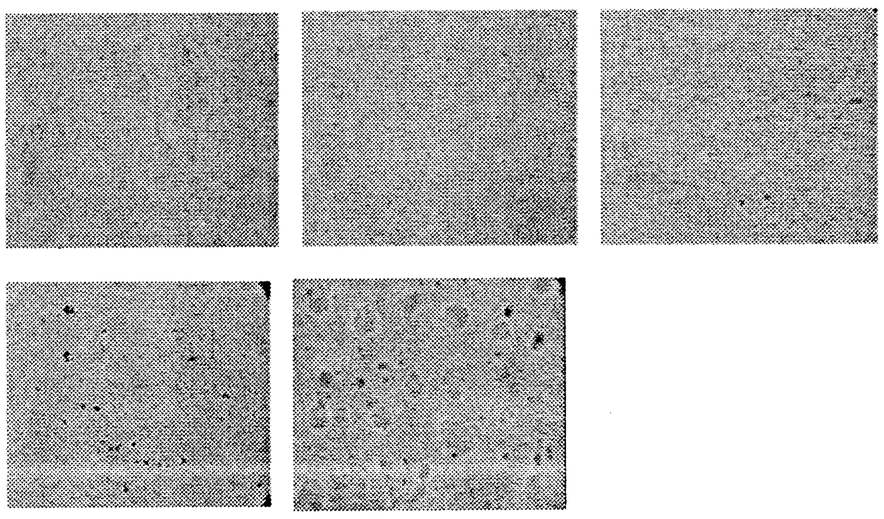
Cleaning agents	Soil contents	Visual test	Gravimetric test
A-1 (5wt% solution)	0.5wt%	transparent	- weight of residual soils : 0.0 mg/3.75 m3 - cleaning efficiency : 100%
	1.0wt%	transparent.	- weight of residual soils : 0.0 mg/3.75 m3 - cleaning efficiency : 100%
	1.5wt%	transparent	- weight of residual soils : 0.1 mg/3.75 m3 - cleaning efficiency : 99.88%
	2.0wt%	a spot generation	- weight of residual soils : 0.6 mg/3.75 m3 - cleaning efficiency : 99.11%
S-2 (100% solution)	0.5wt%	transparent	- weight of residual soils : 0.0 mg/3.75 m3 - cleaning efficiency: 100%
	1.0wt%	transparent.	- weight of residual soils : 0.0 mg/3.75 m3 - cleaning efficiency : 100%
	1.5wt%	transparent	- weight of residual soils : 0.0 mg/3.75 m3 - cleaning efficiency : 100%
	2.0wt%	transparent	- weight of residual soils : 0.0 mg/3.75 m3 - cleaning efficiency : 100%
	2.5wt%	a spot generation	- weight of residual soils : 0.8 mg/3.75 m3 - cleaning efficiency : 99.78%
	3.0wt%	a spot generation	- weight of residual soils : 1.5 mg/3.75 m3 - cleaning efficiency : 99.6%

염물을 image analysis를 이용하여 피세정물의 오염 정도를 관찰하여 헹굼조에서의 오염물질의 농도가 증감됨에 따른 헹굼성능을 평가하여 효율적인 헹굼액 관리방안의 기초를 마련하고자 하였다. 이에 따른 실험결과를 Figure 4~5에 나타내었다. Figure 4에서는 수계세정제인 A-1과 비수용성 절삭유 등으로 오염된 헹굼수의 헹굼성능을 평가한 결과로 오염물질의 농도가 0.5wt%일 때부터 피세정물 표면에 얼룩이 형성됨을 볼수 있으며 1.0wt% 이상에서는 오염물질의 형상이 더욱 진해지고 형성 면적이 넓어짐을 확인할 수 있었다. Figure 5에서는 준수계세정제인 S-2와 플럭스 등으로 오염된 헹굼수의 헹굼성능을 평가한 결과로 수계세정제와 동일한 0.5wt%일 때부터 유리시편 표면에 얼룩이 형성되고 1.0wt% 이상에서는 오염물질의 형상이 더욱 진해지고 형성 면적이 넓어짐을 확인할 수 있었다. 따라서 수계세정제나 준수계세정제로 오염된 헹굼수는 오염물 농도가 0.5% 이하로 유지시켜야 할 것으로 판단되었다. 그리고 각각의 오염된 헹굼수의 오염물질 농도변화에 따른 탁도를 측정한 결과 헹굼수의 오염정도가 증가할수록 탁도의 측정값도 비례관계인 것으로 확인되어 헹굼조의 모니터링는 헹굼수의 탁도를 측정함으로써 가능할 것으로 판단된다. 이러한 측정방법과 결과로부터 수계/준수계 세정시스템에서의 효율적인 액관리가 가



(a) ultrapure water (b) 0.3 wt% (c) 0.5 wt%
(d) 1 wt% (e) 3wt%

Fig.4. Image analysis of rinsed substrate surface by contaminated rinsing water with various soil concentration in rinsed water(cleaning agent : A-1)



(a) ultrapure water (b) 0.3 wt% (c) 0.5 wt%
(d) 1 wt% (e) 3wt%

Fig.5. Image analysis of rinsed substrate surface by contaminated rinsing water with various soil concentration in rinsed water(cleaning agent : S-2)

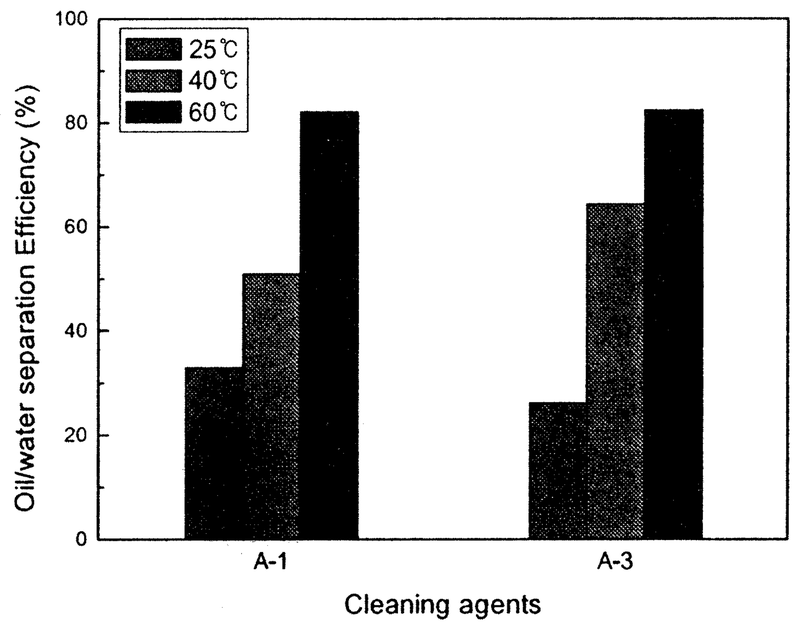
능할 것으로 판단된다.

3.4 헹굼수의 재활용 실험

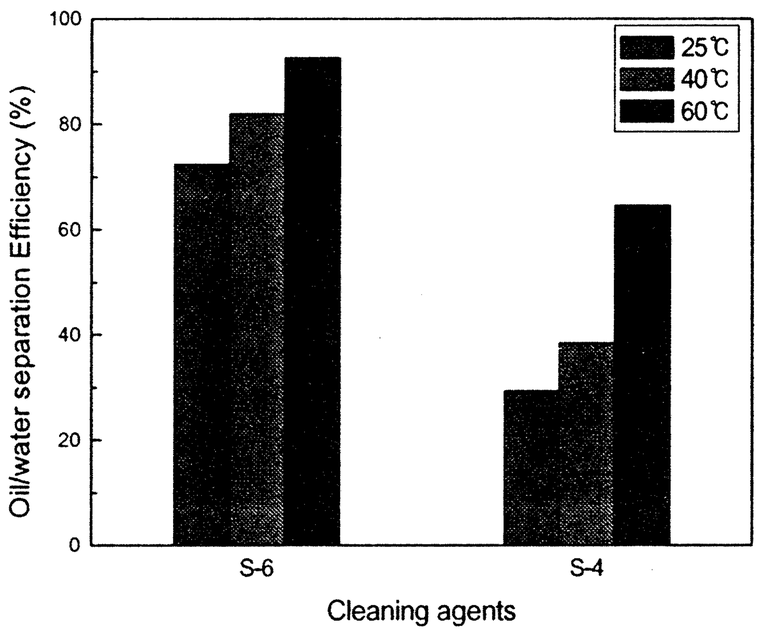
세정성이 비교적 우수한 수계세정제 2종(A-1, A-3)과 준수계세정제 6종에 대하여 정치분리법을 이용하여 유수분리 실험을 수행하였다. 우선 수계세정제와 오염물인 비수용성 절삭유를 이용하여 3wt%로 제조한 헹굼수에 온도변화(25, 40, 60℃)를 주어 유수분리 평가를 수행하여 유수분리성을 COD 제거율로 비교평가한 결과 25℃와 40℃에서는 COD 제거율이 30%와 60% 정도로 저조한 제거율을 보였으나, 온도를 60℃로 변화를 주었을 때는 80% 정도의 양호한 COD 제거율을 보여주었다.

그리고 실험 대상의 준수계세정제와 오염물인 플럭스를 3wt%로 제조한 헹굼수에 온도변화(25, 40, 60℃)를 주어 유수분리 평가를 수행하여 COD 제거율로 비교 평가한 결과 준수계세정제 S-6와 S-4를 제외하고 다른 준수계세정제들은 정치분리법으로 유수분리가 일어나지 않거나 매우 저조하여 S-6와 S-4 세정제에 대해서만 평가하였으며 다른 준수계세정제들은 별도의 막 분리와 같은 특수 유수분리 장치가 필요할 것으로 판단된다. Figure 6에서 보여지듯이 준수계세정제 S-6의 경우는 25, 40℃에서도 70% 이상의 COD 제거율을 보였으며, 온도를 60℃까지 변화를 주었을 때는 90%이상의 COD 제거율을 보여 세정공정에서 발생하는 헹굼액의 재활용이 정치분리법으로도 충분히 용이할 것으로 판단되어진다. S-4의 경우도 25, 40℃에서의 온도에서는 다소 COD 제거율이 저조한 결과를 보였지만 60℃의 온도에서는 70% 이상의 양호한 COD 제거효율을 보여주었다. 이처럼 높은 온도에서 수계세정제나 준수계세정제로 오염된 헹굼수는 오염물의 유수분리성이 우수한 이유는 오염된 헹굼액에 함유되어 있는 세정제 조성물 중 비이온계면활성제가 온도가 운점(cloud point) 부근이나 그 이상의 온도에 도달하였을 경우 양성친화성 성질을 잃음에 따라 오일과 물 사이의 계면간에 유화능력을 잃게 되어 상이 분리된 것으로 판단된다. 따라서 이러한 세정제로 오염된 헹굼수는 정치분리로 어느정도 헹굼수 정제가 가능함을 보여주었다.

한외여과법에 의한 수계세정제인 A-1 및 비수용성 절삭유 등으로 오염된 헹굼수의 재활용 실험결과는 Figure 7에 나타내었다. 헹굼수 오염물의 농도가 3wt%일 경우 COD 제거율은 운전시간의 증가와 관계없이 85%로 유지되었고 투과플럭스는 140 L/m^2hr에서 서서히 감소하여 130 L/m^2hr을 유지할수 있었다. 그리고 수계세정제인 A-3 및 수용성 절삭유 등으로 오염된 헹굼수의 재활용 실험결과는 헹굼수 오염물의 농도가 3wt%일 경우 COD 제거율은 운전시간의 증가와 관계없이 92%로 유지되었고 투과플럭스



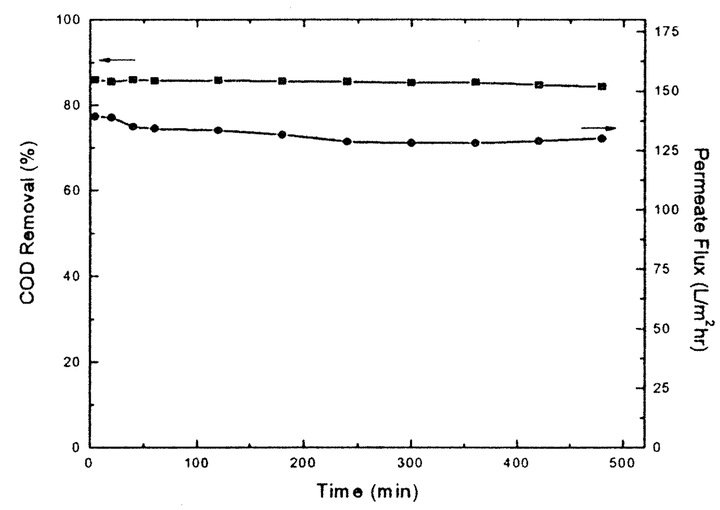
(A) Aqueous cleaning agent & Cutting oil



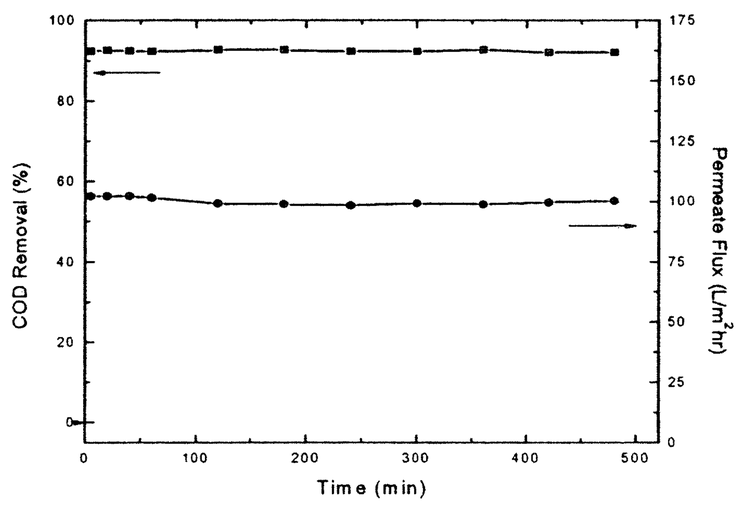
(B) Semi-aqueous cleaning agent & Flux

Figure6. Oil-water separation efficiency of 3wt% soil-contaminated rinse water by settling method.

는 100 L/m^{2}hr을 유지 할 수 있었다. 또한 비수용성 절삭유로 오염된 두 세정제 모두 한외여과막의 투과수의 청정도를 피세정물을 한외여과막 투과수에 침적시켜 표면을 관찰한 결과 Figure 7에서 보듯이 얼룩이 발생하지 않는 것으로 관찰되어 이 조건에서 투과된 헹굼액은 헹굼수로 재이용이 가능할 것으로 판단되어진다. 하지만 준수계세정제 및 플럭스 등으로 오염된 헹굼수의 재활용 실험에서는 시간이 경과함에 따라 COD제거율 및 투과플럭스 모두 감소하는 것으로 나타났으며 420 min 이후부터는 투과수가 나

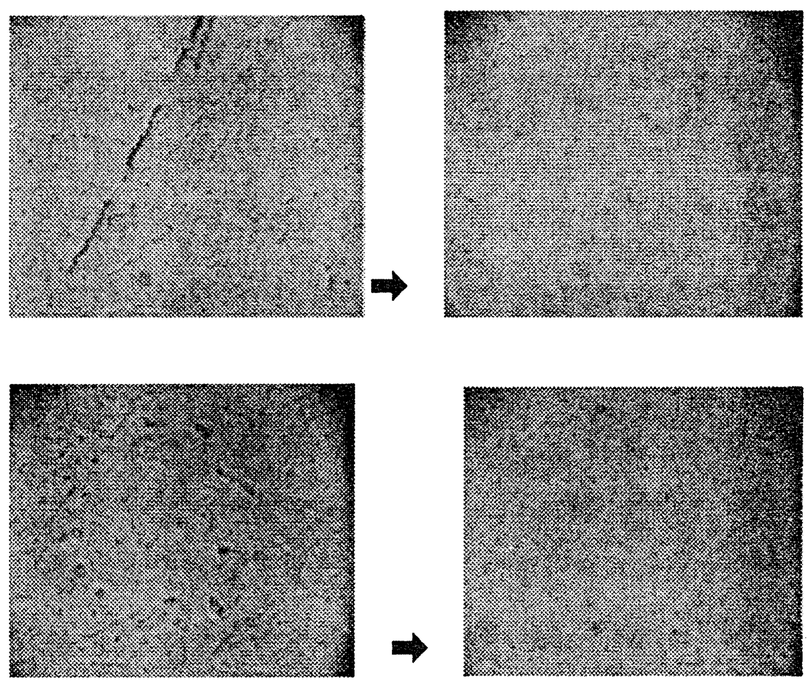


(A) Soil : A-1 & Cutting oil



(B) Soil : A-3 & Cutting oil

Figure7. COD removal and permeate flux of 3wt% soil-contaminated rinsing water by ultrafiltration method as a function of time.



(A) A-1 & Cutting oil
(B) A-3 & Cutting oil

Figure8. Image analysis of 3wt% soil-contaminated rinsing water before and after ultrafiltration treatment.

오지 않았다. 따라서 준수계세정제를 이용한 플럭스 세정시 발생하는 오염 헹굼액은 UF(ultrafiltration) 시스템에 의해 재이용 될수 없음을 알수 있었다.

4. 결 론

1. 시판 수계세정제들의 세정성능 실험 결과 A-1, A-2, A-3 순으로 10분 이내에 오염물들을 100% 완전히 제거하는 우수한 세정성능을 나타내었으며 다른 수계세정제들은 40~90%의 세정효율을 보여 다소 세정성능이 떨어짐을 알 수 있었다. 여기서 앞서 측정한 습윤지수와 세정성과의 상호 연관성을 비교해 보면 대체로 습윤지수가 10 이상의 값을 가지면서 표면장력이 낮은 세정제들이 세정효율이 높게 나타났다. 세정액/헹굼수의 오염물 한계농도 평가에서는 세정액의 오염물 증가에 따른 세정성능 결과 오염물질의 농도가 증가할수록 세정성능이 감소되는 결과를 초래하여 세정액 오염물 농도를 2% 이하로 세정액 관리가 필요하며, 헹굼수의 경우는 오염물질의 농도가 0.5wt% 이상부터 피세정물에 얼룩이 발생되어 청정도를 향상시키기 위해서는 헹굼수를 교체하거나 재활용시스템을 도입해야 하는 것으로 관찰되었다. 그리고 헹굼액 재활용 실험 중 정치 유수분리 실험에서는 수계세정제 A-1, A-3의 경우 유수분리 효율이 60℃에서 80% 정도의 COD 제거율을 보였으며 한외여과법에 의한 헹굼수 재활용 실험 결과에서도 COD 제거율이 운전시간의 증가와 관계없이 A-1은 85%, A-3의 경우 92%로 유지되었고 한외여과막 투과수에 피세정물을 침적시켜 표면을 관찰한 결과 얼룩이 발생하지 않는 것으로 관찰되어 이 조건에서 투과된 헹굼수는 재이용이 가능할 것으로 판단되어 경제적인 부담과 수질오염을 줄일 수 있는 것으로 판단되었다.

2. 시판 준수계세정제의 세정성능 실험 결과 S-3을 제외하고 대부분의 준수계세정제가 20분 이내에 90% 이상의 플럭스 제거성능을 보여주었다. 준수계세정제에 의한 플럭스 세정에서는 습윤지수와의 상호 연관성을 찾을 수 없었다. 이처럼 wetting index는 침투력의 척도로서 세정효율의 중요한 영향요소이기는 하지만 모든 오염물 세정에 적용된다고 볼 수 없으며 이는 오염물의 종류 및 형태, 계면활성제의 특성 모두를 고려하여 적용시켜야 함을 알 수 있었다. 세정액/헹굼수의 오염물 한계농도 평가에서는 수계세정제와 동일한 결과를 나타내었다. 헹굼액 재활용 실험결과 중 정치 유수분리 실험에서는 준수계세정제 S-6의 경우 60℃에서 90%이상의 COD 제거율을 보여 세정공정에서 발생하는 헹굼액의 재활용이 정치 분리법으로도 충분히 용이할 것으로 판단되어진다. 하지만 한외여과법에 의한 헹굼수 재활용 실험은 시간이 경과함에 따라 COD제거율 및 투과플럭스 모두 감소하는 것으로 나타났으며 준수계세정제를 이용한 플럭스 세정시 발생하는 오염 헹굼액은 PAN 재질의 UF 시스템 운전에 의해서는 재활용이 어려워서 막재질의 교환등 다른 처리방법에 대한 연구가 필요한 것으로 판단되었다.

참고문헌

[1] 이동기, "1,1,1-TCE세정제 대체진단 및 현장적용 지도 사업", 지속가능 산업 발전, 6(2), pp. 58-62 (2003)

[2] 노경호, "대체세정제 및 세정기술 현황", 제3회 대체세정제 응용기술 세미나, 한국화학시험연구원 (1997).

[3] 원목(原穆), 오존층 보호대책기술, 월간화공기술, pp. 86-96 (1998).

[4] 장희선, "CFC-113 대체 세척기술 및 세척제" 월간전자부품, pp. 78-83, (1992).

[5] Alston D. W., "Aqueous Cleaning of Vacuum Tube Components", Replacing 1,1,1, Trichlorethane, International Symposium on Electronics & The Environment, pp. 7-10, (1993).

[6] 박병덕, 이명진, 한지원, 이종기, 이동기, 한상원, 박선우, 이호열, 배재흠, "준수계세정제의 물성 및 세정성 평가", J. Ind. Eng. Chem, 40(1), pp. 06-113, (2002)

[7] 박선우, 차안정, 김현탁, 김한성, 배재흠, "수계

세정제의 계면활성제 종류에 따른 물성, 세정성 및 유수분리 영향 연구", Clean Technology, 9(1), pp. 9-21 (2003)

[8] 한상원, 이호열, 배재흠, 유종훈, 박병덕, 전성덕,"수계 세정시스템의 세정액/헹굼수의 모니터링 및 재활용 기술 분석", Clean Technology, 7(4), pp.225-242 (2001)

[9] Kanegsberg B. and Joseph M. Sipitkowski, P. E., "Surface cleaning module, Toxics use reduction planner certification course" (1997)

[10] Kanegsberg B., Kanegsberg E., "Handbook for Critical cleaning, Overview of cleaning agents", CRC press (2001)