

1,1,1-TCE에 대한 비수계성 대체세정제의 최적 세정공정

정덕채 · 이기창* · 공승대* · 목갑영* · 이석우**

인천대학교 화학과* · 명지대학교 화학공학과** · 기술표준원 유기화학과
(1999년 7월 27일 접수 ; 1999년 9월 7일 채택)

The Optimum Cleaning Process of Non-aqueous Alternative Solvents for 1,1,1-TCE

Duck Chae Jung · Ki Chang Lee* · Seung Dae Kong*,
Gab Young Mok* · Seok Woo Lee**

Department of Chemistry, University of InChon

*Department of Chemical Engineering, MyongJI University

**Organic & Polymer Division, Agency for Technology & Standards

(Received July 27, 1999 ; Accepted September 7, 1999)

Abstract : This study showed that the optimized cleaning process using non-aqueous cleaning solvents is adaptable in the industrial fields for existing 1,1,1-TCE cleaning solvent which is an ozone depleting substance. Alternative cleaning solvent system substituted for existing cleaning solvent against non-aqueous pollutants(cutting & flux oil), was evaluated for the cleaning efficiency using gravimetric analysis method and surface change of sample by Image analyzer.

The results showed that alternative solvents and process had excellent cleaning efficiency.

1. 서론

최근 오존층 파괴에 관한 변화와 국내외적으로 그에 관하여 영향력을 평가 및 보호하려는 차원에서 관심이 대두되고 있다. 1985년에 오존층 보호를 위한 비엔나 협약이 채택된 이래 1992년 우리나라도 가입은 물론, 몬트리올 의정서 가입국 까지 되었다. 그 결과 선진 각국에서는 오존층 파괴물질(Ozone Depleting Substance, 이하 ODS)의 생산과 사용을 규제하여 왔으며, 1996년 이후 이러한 특정물질의 사용이 전면 금지되었다.^{8, 9, 10, 11)} 우리나라의 경우에는 개발도상국으로 분류 2005년까지 특정물질의 사용이 가능하긴 하나, 국내 주 생산 산업 분야인 자동차, 전자, 전기, 기계, 금속 및 도금 등의 정밀 세정분야에서 탁월한 세정력을 가지고 광범위하게 사용되어 왔던 1,1,1-trichloroethane(이하 1,1,1-TCE)의 경우 오존층 파괴물질로 알려져 1990년 런던에서 개최된 가입국 회의에서 그 생산 및 소비를 규제하기에 이르렀으며 미국에서는 오존층 파괴물질의 사용을 억제하고 규제하기 위하여 제정된 공기 오염 방지법과 환경보호청(EPA)의 규제에 따라 1993년부터 ODS 생산공정을 사용한 경우, 경고 라벨의 부착을 의무화하였다.^{1, 2)} 이러한 일련

의 실례를 볼 때 1,1,1-TCE에 대한 대체세정제 및 그에 비교될 수 있는 공정이 필요하고 또한 그에 따른 문제의 방안이 마련되어야 할 것이다. 1,1,1-TCE는 불연성 세정제로서 윤활유, 그리스 등에 대한 탁월한 세정력과 표면장력이 저하능이 크고 침투성이 우수하며, 휘발성이 커서 세정 후의 건조과정이 필요치 않으며 물에 대한 용해도가 작아서 정밀 세정용제로 가장 많이 사용되어 왔다. 현재 많은 종류와 물성을 가진 대체세정제가 나왔지만, 1,1,1-TCE의 세정력을 능가하지는 못하고 있는 실정이다.³⁾ 또한 대체세정제에 따른 세정공정도 일률적이지 못할 뿐만 아니라 세정효과에 안전성 및 작업환경에도 효율을 못 내고 있는 실정이다.

본 연구에서는 그러한 문제점을 최소화하고 공정의 변수를 최적화하여 비수계성 세정제와 다양한 세정공정의 혼합 형태를 가지고 1,1,1-TCE의 세정효율과 비교 분석하여 최적의 세정공정효율을 연구하였다.^{5, 6, 7, 12)}

2. 실험 및 방법

2-1. 대체세정제

실험에 사용된 대체세정제는 국내에서 생산 판매

되고있는 탄화수소계[Hydrocarbon, H.C] 3종과 염소계[Chlorine, C] 2종의 세정제를 사용하였으며 물리, 화학적 물성은 Table 1과 같다.

세정전후 측정방법으로서 각 세정제의 종류별로 각각 세정시간에 따른 오염물의 제거량을 무게 측정방법으로 측정하였는데 이때 실험 세정조건을 동일하게 실시하였으며 오염된 피세정체 무게를 10⁻³~10⁻⁶g이하까지 정확히 측정하였다. 이 때 측정기는 Mettler HL52 chemical balance를 사용하였다.

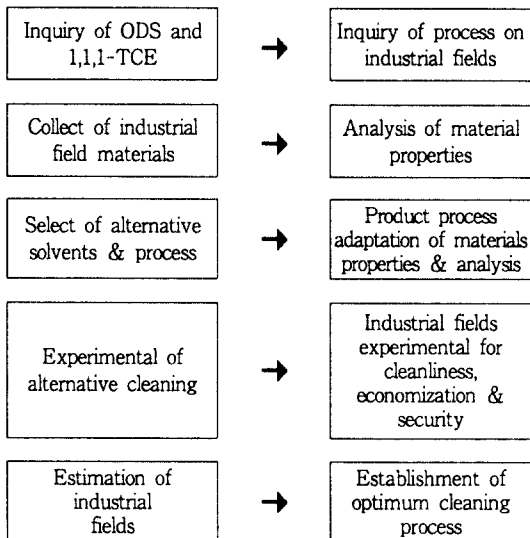
Table 1. The Data Sheet of Physical & Chemical Properties for Alternative Cleaning

Properties	Alternative Cleaning Solvents				
	[HCA] UTS-4B	[HCB] MICLEAN C202	[HCC] LPS-E	[CA] H-CLEAN 80	[CB] METHA CLEAN
Surface Tension (dyne/cm, 25°C)	28.1	25.5	25.9	29.0	28.1
Kauri-Butanol Value	113	32	52	129	136
Specific Gravity (25°C)	0.87	0.793	0.795	1.464	1.327
Boiling Point(°C)	178	245	173.8	87.1	40.4
Flash Point(°C)	50	96	62	none	none
Ozone Depleting Potential	0	0	0	0.003	0.007

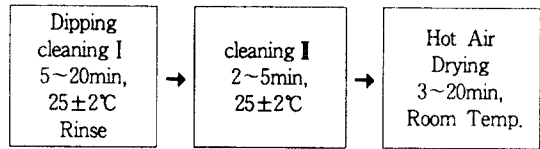
2-2. 세정공정

최적의 세정 공정을 얻기 위한 일반적인 대체 세정공정은 다음과 같이 얻어 질 수 있다.

본 실험에서 사용한 세정공정도를 Fig.1에 나타내었다. 세정공정에 사용된 초음파 세정장치는 주

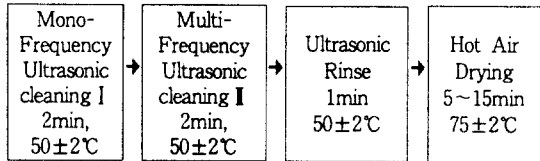


[Existing process of 1,1,1-TCE]



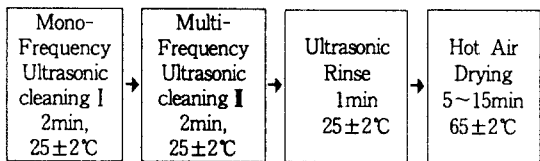
[Alternative cleaning process]

1. Hydrocarbon cleaning solvents process



- Conditions
- Heating & Cooling coil
- Protection against explosion
- Recycling pump

2. Chlorine cleaning solvents process



- Conditions
- Cooling coil
- Recycling pump

Fig. 1. The diagram of existing cleaning & alternative cleaning processes.

파수를 단주파(28KHz)와 다주파(20~40KHz) 형태의 장치를 사용하였으며 장치에는 dipping, rinse, barrel, spray, vibration 및 lifting 형태를 선택적으로 사용할 수 있도록 하였다. 장치의 온도는 각 조마다 최대 300°C까지 다양하게 사용할 수 있으며 자동 시간조절기, recycling pump 및 세정제의 증발을 막기 위하여 냉각코일 등을 부착하였고 탄화수소계 세정공정을 위하여 각 조마다 방폭장치를 설치하여 실험을 수행하였다. 건조장치의 경우에는 열풍건조, 원심건조 및 진공건조 형태의 건조방식을 택하였으며, 시편에 따라 선택할 수 있도록 설치하였다.

시편은 산업현장에서 현재 사용되고있는 기계부품 및 전자 PCB기판을 사용하였고 그에 따른 오염물질은 주로 절삭유와 플러스 오일을 사용하였다. 대체세정제와 세정공정에 의한 실험 후 평가방법은 육안적 관찰에 의한 평가방법과 무게 측정법을 이용하였다. 세정효율을 다음의 식에 의하여 계산하

있고 실험의 정확성을 위하여 3회 반복실험 후 평균값으로 세정효율을 계산하였다. 이 세정효율에 의하여 1,1,1-TCE와 대체세정제의 세정효율을 비교하여 보았다.

$$CE(\text{Cleaning Efficiency, \%}) = \frac{TPW(\text{Cutting \& Flux Oil}) - ACPW}{TPW}$$

- *TPW : Total Pollutant Weight
- *ACPW : After Cleaning Pollutant Weight

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2와 3에서 나타난 것과 같이 탄화수소계 세정제의 대체세정공정을 이용한 동일 세정공정에서 1,1,1-TCE와의 세정효율은 1,1,1-TCE가 시간별 평균적으로 절삭유에 대해 12.0~0.05%와 플럭스 오일에 대해 19.0%~4.0%정도 우수함을 알 수 있었다

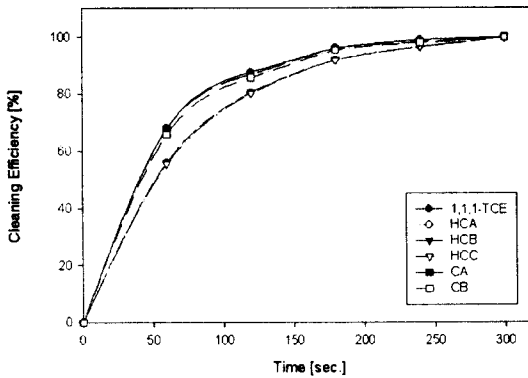


Fig. 2. The cleaning efficiency comparison of 1,1,1-TCE & non-aqueous cleaning solvents for cutting oil.

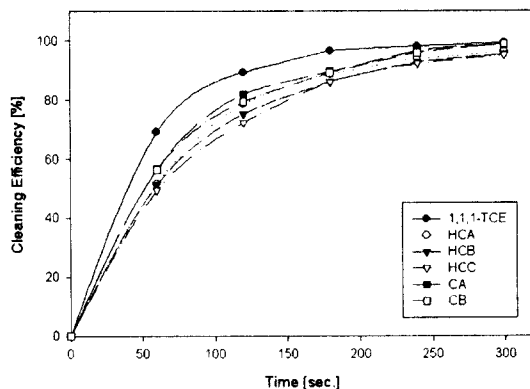


Fig. 3. The cleaning efficiency comparison of 1,1,1-TCE & non-aqueous cleaning solvents for flux oil.

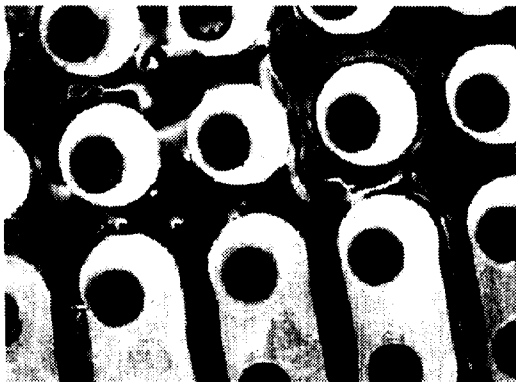
다. 그러나 최종 세정공정에서의 차이는 평균적으로 0.08~4.0%로서 매우 미세한 차이였으며 대체가 충분히 가능한 것으로 나타났다. 또한, 시편의 부식이나 물성 변화도 전혀 일어나지 않았으며, 건조시간 또한 별 차이가 없으므로 본 실험에서의 공정만 개선된다면 충분히 대체가 가능할 것으로 생각되어진다. 물론 탄화수소계는 인화점의 영향으로 방폭 설비를 필요로 하지만 대규모 산업 현장에서 인체에 미치는 영향과 환경을 고려한다면 대체가 시급할 것이다.

또한 Fig. 2와 3에서 염소계 대체세정공정에서는 1,1,1-TCE와 염소계 세정제의 세정효율 차이가 시간별 오염물 제거율에서 절삭유에 대해서는 2.15~0.05%정도였으며, 플럭스 오일에 대해서는 최종적으로 0.7%의 차이를 나타냄을 알 수 있었다. 실험결과와 같이 본 실험의 대체세정공정에서는 탄화수소계 보다는 염소계 세정이 약간 우수함을 알 수 있었고, 대체세정제 보다는 1,1,1-TCE가 미세하게 우수함을 알 수 있었지만, 그 정도의 차이로는 세정력을 평가하기는 어려울 뿐만 아니라, 충분히 대체가 가능함을 볼 수 있었고 Fig. 2에서는 절삭유에 대한 1,1,1-TCE와 대체세정제 및 세정공정에 대한 세정효율을 도기한 결과이다. 결과에서도 알 수 있듯이 시간별 12.0~0.05%의 결과를 얻었지만 짧은 대체세정공정의 최종 수율은 거의 비슷함을 확인할 수 있었다. Fig. 3의 플럭스 오일에서도 4.0~0.08%의 미세한 차이는 있으나 대체가 가능함을 실험결과를 통해 알 수 있다. Fig. 4에서는 Image Analyzer를 통하여 PCB기판의 플럭스 오일(오염물질)에 대한 피세정체의 표면 세정력을 확인한 결과로서 세정전(a)의 플럭스 오일이 세정 후(b)에는 완전히 세정되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 세정후의 피세정체를 산업 현장에 적용한 결과 표면 및 성능상의 문제가 전혀 발생되지 않음을 알 수 있었다.

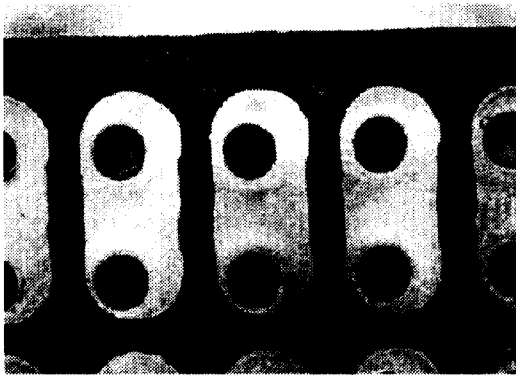
IV. 결론

1,1,1-TCE의 비수용성 오염물질에 대한 대체세정제(탄화수소계, 염소계) 및 대체세정공정 변환에 따른 세정효율을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 기존의 1,1,1-TCE 세정공정을 변환시켜 단주파(28KHz)와 다주파(20KHz~40KHz)초음파 세정장치 및 린스 공정을 부가함으로써 기존 ODS 세정제인 1,1,1-TCE와 대체세정제의 세정효율



(a)



(b)

Fig. 4. Photographs Showing Before Cleaning(a) and After Cleaning(b) of PCB by Chlorine Alternative Solvents

0.7~0.05%차이로 근접시킬 수 있었다.

(2) 최적의 세정공정을 피세정물, 오염물질(절삭유, 플럭스오일, 압연유, 특수가공유, 왁스, 그리스 등) 및 대체세정제의 인자에 따라 변환시킬 수 있으며 그에 따른 안전성, 경제성, 세정효율을 충분히 높일 수 있었다.

(3) 비수용성 오염물질에 대한 대체세정제 및 세정공정은 본 실험 공정으로 최적화를 이룰 수 있었고 피세정체의 산업현장 적용을 검토한 결과 전혀 문제가 발생하지 않았으며, 공정의 최적화를 통해 오존층 보호와 인체, 작업환경 및 경제성의 문제해결을 충분히 해결 가능하게 한 결과를 얻을 수 있었다.

참고문헌

- 1) 한국정밀화학공업진흥회, "금속 세정용제 CFC-113 및 1,1,1-TCE의 대체방안", CFC 정보자료, 93, 8(1993).
- 2) Atkinson, R. Kinetics and Mechanics, of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. *Chem. Rev.* 85, 69 (1985).
- 3) Daubert, TE. and Danner, RP. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals. Design Institute for Physical Property Data. American Institute of Chemical Engineering, Taylor and Francis Publishing, Washington, D.C., (1989).
- 4) Meylan, Wm. and Haward, PH. Computer Estimation of the Atmospheric Gas-Phase Reaction Rate of Organic Compounds with Hydroxyl Radicals and Ozone. *Chemosphere* 26, 2293(1993).
- 5) Lyman, Patricia, "DOW Promotes Efficient Use of Solvents", *Chemical & Engineering News*, 20, 16(1995).
- 6) Dukee, J. B. "Equipping for Cosolvent Cleaning, Rinsing, and Drying-Part I", *Precision Cleaning*, October, 13(1994).
- 7) Philips, T. L. Weltman, H. J., Evanoff, S. P., and Campbell, B. D., "Development and Implementation of CFC-Free Manual Cleaning Solvents at Air Force Plant No. 4", 86th Annual Air & Waste Management Association Meeting, Denver, CO, 13-18 June, No. 93-RP-152.04., (1993).
- 8) Brown, C. J., and Augustini, P. P., "Elimination of Ozone-Depletion Compounds from F-16 Technical Orders", 16PR12953, 31(1995).
- 9) Y. Shibano, The 1993 International CFC and Halon Alternatives Conference, 401(1993).
- 10) Technology & Economic Assessment Panel "Montreal protocol on Substances that Deplete the ozone layer", July, (1994).
- 11) P.F. Maltby, The 1993 International CFC and Halon Alternatives Conference, 391(1993).
- 12) Japan Economics BP Co. Nikkei Business publications Inc., "NIKKEI Materials & Technology Books", (1993).