

청정생산방법론에 의한 염료생산 공정의 청정화

박철환*, 김탁현, 김상용

우) 330-825 충청남도 천안시 입장면 홍천리 35-3 한국생산기술연구원 산업환경국가지정연구실

(접수일자 : 2003. 9. 24 / 채택일자 : 2003. 10. 7)

Pollution prevention in the process of dye production by cleaner production methodology

Chulhwan Park, Tak-Hyun Kim and Sangyong Kim*

Industrial Ecology National Research Laboratory, Korea Institute of Industrial Technology(KITECH), ChonAn 330-825, Korea

요 약

청정생산방법론을 적용하여 염료생산공정의 청정화를 꾀하고자 하였다. 본 고에서는 반응중에 사용되는 공정수와 유기용매인 DMF의 회수방안을 모색하고, 고급산성염료 제조공정 보원을 통한 제품질 향상 방안을 마련하고자 하였다. 청정생산방법론의 적용순서는 기업경영진의 결정, 대안도출, 대안평가 및 우선순위 결정, 실행, 모니터링 및 지속적 실행단계의 절차를 따라 수행하였으며, 이의 수행결과 DMF의 회수와 함께 용수사용량을 25% 이상 절감할 수 있었으며, 고급산성염료의 경우 2배 이상의 용해도 향상을 통하여 제품의 가치를 상승시킬 수 있었다.

주제어 : 염료, 청정생산, 합성, 공정, 분리막

ABSTRACT : This study shows the evaluation and consulting for pollution prevention of dye production by cleaner production methodology. Especially, this study intended to investigate the methods for reduction of process water and recovery of organic solvent (DMF), and to modify the process for higher qualified products in the acid dye production by cleaner production methodology. This methodology, consisting of 7 sequential phases (business leadership decision to start, problem definition, evaluation of the screened options, option selection for implementation, implementation, monitoring and sustainable implementation), is based on initial developments in the USA and Western Europe. Reduction of process water over 25%, recovery of DMF and solubility enhancement of acid dye over 2 times were achieved.

keywords : dye, cleaner production, synthesis, process, membrane

1. 배경

염료산업은 일반적으로 소량 다품종 생산의 체계로 이루어져 있으며, 이를 통해 생산되는 다양한 염료화합물들은 매우 복잡한 구조를 지니고 있을 뿐만 아니라, 환경으로 방출될 경우, 화학적 성질이나 분자크기 등으로 인하여 일반적으로 난분해성인 경우가 많다¹⁾. 이러한 문제점을 사전에 예방하기 위하여 디아조, 커플링, 크로밍, 여과, 건조공정으로 이루어진 염료생산 공정에 대한 면밀한 검토가 요구되었고²⁾, 다양한 공정 평가 및 경제성 평가를 통하여 청정공정으로의 전환시점을 청정생산방법론의 적용을 통하여 마련하고자 하였다. 본 연구에서는 국내 주요 염료생산 기업인 D사를 대상으로 하였다. D사는 올반응성염료, 나일론과 울에 적용되는 metal complex, 저온염색이 가능한 면반응성염료 등을 생산하는 기업이다. 본 연구에서는 D사의 청정생산방법론을 적용한 공정개선으로, (1) 반응에 사용되는 유기용매 (N-N-dimethylformamide, DMF)의 사용량 저감 방안 마련 및 (2) 고급산성염료 제조공정에서의 청정공정을 적용한 염료의 품질향상 방안 마련을 중심으로 수행하였다. 이를 위하여 우선적으로 전문가 평가팀의 정성적, 정량적 인자 도출을 시작으로 청정생산방법론의 적용을 통한 공정의 진단지도를 수행하였다. 환경을 생각하는 것을 기본적인 기업이념으로 유지하고, 끊임없는 청정생산과 관련한 활동을 통하여 깨끗한 환경을 지키기 위해 지속적인 노력을 기울일 수 있도록 본 고에서는 적용된 청정생산방법론의 제시와 공정개선을 통하여 청정생산방법론 적용의 필요성과 개선효과에 대하여 기술하였다.

2. 염료생산공정의 청정화를 위한 청정생산방법론의 적용

D사에 대하여 청정생산방법론에 의거하여 기업 경영진의 결정, 프로그램의 수립, 공정분석, 대안도출, 대안선별, 대안평가 및 우선순위 결정, 실행, 모니터링 및 지속적 실행단계의 절차에 따라 가장 효율적인 청정생산기술을 적용하고자 하였다³⁾.

첫째로, 기업경영진의 결정을 위한 동기로서 환

경규제에의 대응, 사회적 이미지 제고, 원가절감, 생산성 제고, 청정생산공정에 대한 욕구 등을 설명하고, 성공적 수행을 위하여 경영진에서는 변화에 대한 확고한 결정, 필요성과 기회에 대한 조기인식, 오염물 처리비용에 대한 인식, 후처리보다 더 경제적인 청정생산 방식의 실행을 위한 요소를 함께 이해시켰다. 두 번째로는, 성공적인 수행을 위한 프로그램 수립 및 참여에 대한 공감대를 형성하였으며, 학문적 경험과 지식을 겸비한 해당 프로세스 전문가이면서 리더십을 갖춘 팀 리더를 선정하여 청정생산방법론 적용팀을 구성하여 지속적인 회의와 방문을 통하여 목적에 적합한 프로그램을 수립하였다. 세 번째로, 원료, 중간물질, 제품 등을 기록하고, 부산물, 용매, 물, 공기, 산 등의 기타 물질들을 기록하기 위한 양식을 작성하여 이를 통하여 공정의 개선방안을 검토하는 일련의 과정들을 반복함으로써 대안을 도출하였다. 이를 위하여 '디아조공정, 커플링공정, 크로밍공정, 크로믹제조공정, 여과공정, 건조공정'으로 도식화된 공정흐름과 환경적 측면을 중심으로 한 물질수지 등을 활용하였다. 네 번째로, 전문가팀에 의하여 파잉슬러지 발생문제의 해결, 과량의 용수사용의 방지, 유기용매의 사용량 저감 방안 마련, 고급산성염료의 품질향상 방안 마련, 에너지 다소비 공정의 보완, 효율적인 폐수처리 등 다양한 대안들이 도출되었다. 도출된 대안들을 중심으로 하여 개선 우선순위를 결정하고자 개선효과의 평가에 필요한 평가요소 및 가중치 부여를 위한 조사표를 작성하여 각 전문위원들과의 의견을 종합하였으며, 정량적 평가요소와 정성적 평가요소로 나뉘어 우선순위를 결정하였다(표 1). 다음으로 평가된 우선순위에 입각하여 D사의 염료생산 공정의 진단지도를 수행하였으며, 이에 대한 상세내용은 이후에 기술하였다.

3. 결과

3.1. 염료생산공정의 전과정평가

전과정평가 소프트웨어인 GaBi 3을 이용하여 전과정평가를 수행하였으며, 본 연구에 사용한 영향범주로는 Eco-Indicator 95 방법을 적용하여 GWP 100

표 1. 청정생산방법론 적용을 위한 정성적, 정량적 인자 합계 및 우선순위 도출

개선 대안	개선방안	평가위원 1		평가위원 2		평가위원 3		평가위원 4		합계	우선 순위
		정성	정량	정성	정량	정성	정량	정성	정량		
FeCl2 사용으로 인한 과량 슬러지 발생	슬러지 절감	157	138	187	163	209	153	166	144	1,317	6
강알칼리에서 제조공정의 용수가 사용 저감	용수 재이용	203	163	187	189	207	135	210	189	1,483	3
반응에 사용되는 유기용제(DMF) 저감 방안 마련	오염부하 감소	201	216	224	196	229	185	231	216	1,698	1
고급산성염료 제조공정 중 품질향상 방안 마련	품질향상	225	202	231	190	217	170	224	203	1,662	2
에너지 소비 공정 검토	에너지 절약	197	168	166	182	205	142	218	189	1,467	4
폐수처리 유입시 발생원이 바뀌는 경우, 오염부하에 대처방안 마련	적합한 처리 방안 제시	175	162	202	163	179	115	182	162	1,340	5

years 의 7개 범주로 평가하였다. 제품의 기능 단위는 Yellow 59(1kg)[나일론 원단 100kg을 염색할 수 있는 염료량, 1% o.w.f]으로 하였으며, 염료 제조공정의 물질수지를 통해 목록분석을 실시하고, 각 영향범주별 환경영향을 정량화하였다. 환경영향범주로는 지구온난화(global warming potential, GWP 100), 오존파괴(ozone depletion potential, ODP), 산성화(acidification potential, AP), 부영양화(eutrophication potential, EP), 광산화(photochemical oxidant potential, POOP), 스모그(winter smog(EI 95)), 발암물질(carcinogenic substances(EI 95)), 중금속(heavy metals(EI 95))로 8개 범주로 나뉘었다. Yellow 59의

제조공정에서 GWP 100 years의 영향평가 결과 (Eco-Indicator 95)는 여과/건조공정에서 7.2775kg CO2-eq.로 가장 높아 전체 공정의 39%로 나타났으며, ODP는 크로밍공정에서 0.000281kg R11-eq.로 가장 높게 나타났다. Yellow 59의 경우 중간 생성물을 원료로 많은 부분 사용하고 있어서 데이터베이스의 부재로 완벽한 평가는 어려웠으나, 전체 생산공정의 측면에서 전력의 사용에 의한 유틸리티 부분이 상대적으로 많은 환경영향을 나타내었고, 전체적으로 여과/건조공정과 크로밍공정에서 가장 많은 환경부하를 나타내었다. Yellow 59 제조공정 분석을 통한 정규화 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2. Yellow 59 제조공정의 정규화 결과

	디아조 공정	커플링 공정	크로미 제조공정	크로밍 공정	여과/건조 공정	합 계
Global warming potential (GWP 100 years)	8.30E-05	3.62E-05	7.40E-05	0.000164	0.000222	0.000579
Ozone depletion potential (ODP, catalytic)	2.63E-08	2.50E-08	2.42E-11	3.04E-06	7.25E-11	3.09E-06
Acidification potential(AP)	4.54E-05	3.16E-05	4.28E-05	9.67E-05	0.000128	0.000345
Eutrophication potential(EP)	8.85E-06	5.90E-06	8.00E-06	2.66E-05	2.40E-05	7.34E-05
Photochemical oxidant potential(POCP)	6.01E-06	1.29E-05	1.11E-06	0.00047	3.33E-06	0.000493
Winter smog(EI 95)	3.77E-05	2.98E-05	3.60E-05	6.69E-05	0.000108	0.000279
Carcinogenic substances(EI 95)	2.49E-07	4.10E-06	6.80E-09	1.93E-05	2.04E-05	2.37E-05
Heavy metals(EI 95)	1.69E-06	2.31E-05	7.42E-07	3.59E-05	2.23E-06	6.36E-05

3.2. 반응에 사용되는 유기용매 (N-N-dimethylformamide, DMF)의 사용량 저감 방안 마련

감압증류공정⁵⁾을 이용한 염료합성방법을 통하여 즉, 금속착염 산성염료 중 Yellow 59의 디아조 반응공정, 커플링 반응공정, 크로믹공정으로 이루어진 수용액 반응단계와 크로밍 반응공정 및 여과공정으로 이루어진 용매/수용액 반응 단계를 거치는 일반적인 염료합성공정에 있어서, 용매/수용액 반응단계의 크로밍 반응공정 및 여과공정 대신 크로밍 감압증류공정 및 수세공정을 도입하여 용매/수용액 반응단계에서 유기용매의 사용으로 인해 발생하는 유독성 폐수의 발생량을 저감시키면서 합성된 염료의 순도는 기존공정에 의한 염료와 동일하거나 유사한 순도를 가진 고품질의 염료를 합성하고자 하였다. 일반적으로 금속착염 산성염료 중 Yellow 59는 금속 1원자와 동일한 색소 2분자로부터 얻어지는 1:2형 금속착염 산성 염료로서 칼라 인덱스 번호(Colour index number; C. I. No)가 18690이고 황색을 나타낸다⁴⁾. 반응공정은 그림 1과 같으며, 디아조 반응은 안트라닐 산(anthranilic acid)과 니트로나트륨(NaNO_2)과 염산이 물 환경하에서 반응하여 디아조 생성물을 만드는 공정이며, 커플링 반응공정은 디아조 반응에서 생성된 디아조생성물과 PMP(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)를 커플링 반응시켜 커플링 생성물을 만드는 공정이다. 크로믹공정은 크롬산(CrO_3)과 포름산(HCOOH)을 물 환경하에서 반응시켜 크롬포메이트($\text{Cr}(\text{HCOO})_3$)가 합성되는 공정이다. 다음으로 용매/수용액 반응단계인 크로밍 감압증류공정과 수세공정이 이루어지며, 마지막으로 건조공정을 거치게 된다.

변경된 공정을 통하여 사용된 물의 총량(반응수 714g + 수세용수 5713.5g = 6427.5g)은 기존공정에서 사용된 물의 양(8570g)보다 25% 감소된 양이 사용됨에도 불구하고 염료(A)의 순도는 그림 2 및 표 3에 나타난 바와 같이 기존공정에 의한 염료(D)와 거의 동일한 수치를 나타내었다. 그림 2의 파장-흡수도 그래프에서 기존공정에 따른 염료(D)는 황색을 나타내는 파장영역 중 430 nm의 파장영역에서 0.39의 흡수도를 나타내었으며, 기존공정에 비해 25%의 공정수를

저감에 따른 염료(A)도 기존공정에 따른 염료(D)와 동일한 파장영역에서 동일한 수치인 0.39의 흡수도를 나타내었다. 표 3의 나트륨 및 크롬이온의 함량 비교표에서 기존공정에 따른 염료(D)는 나트륨 이온의 함량이 0.078mg/g, 자유 크롬이온의 함량이 0.028mg/g을 나타내었으며, 기존공정에 비해 25% 공정수를 저감하여 생산한 염료(A)는 나트륨 이온의 함량이 0.077mg/g, 자유 크롬이온의 함량이 0.029mg/g을 나타내어 기존공정에 따른 염료(D)와 거의 동일한 수치를 나타내었다. 또한, 사용된 물의 총량을 기준으로, 기존공정에 사용된 물의 양보다 각각 50%, 75%씩 감소된 양이 사용된 염료(B) 및 염료(C)의 순도는 표 3에 나타난 바와 같이 기존공정에 의한 염료(D)의 흡수도 및 나트륨/자유 크롬이온의 함량에 많은 차이가 발생함으로써 순도가 떨어져 일반적인 염료로서 사용이 적합하지 않은 수치를 나타내었다. 사용된 물의 총량은 기존공정에서 사용된 물의 양보다 대략 20-30% 정도로 저감된 양의 물이 사용되었을 때 기존공정과 거의 동일한 순도의 염료를 얻을 수 있어 기존 크로밍 반응공정 및 여과공정보다 폐수방출량은 감소하되, 염료의 순도는 기존공정과 거의 동일한 수치를 나타내었으며, 만약 수세과정에서 기존공정에서 사용된 물의 양보다 30% 초과 저감된 양의 물로 수세할 경우에는 불순물이 염료에 일부 남아있게 되어 순도가 낮아져 염료의 생산품질이 저하되었다.

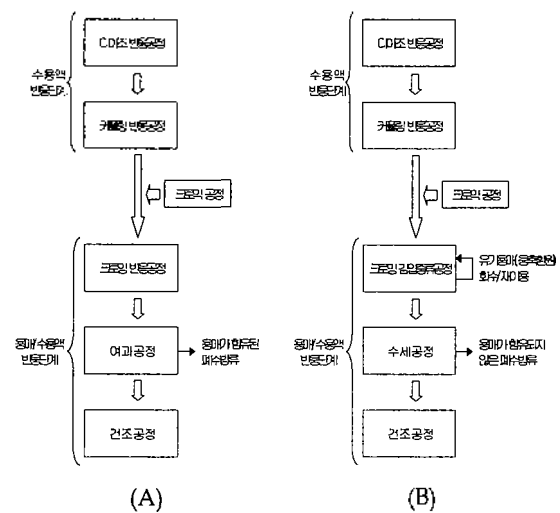


그림 1. 염료생산 공정도.
(A) 기존 공정도, (B) 개선후 공정도.

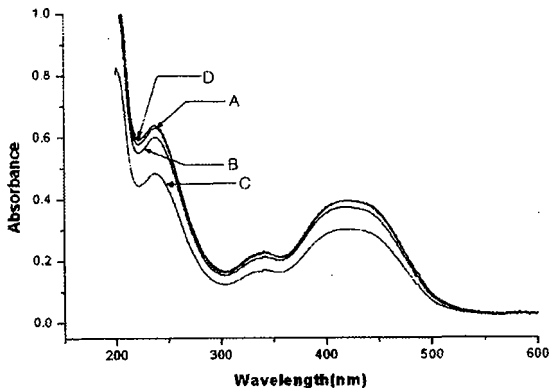


그림 2. 공정변경에 따른 염료의 흡광도 변화. (A) 기존공정 대비 공정수 25% 절감, (B) 기존공정 대비 공정수 50% 절감, (C) 기존공정 대비 공정수 75% 절감, (D) 기존공정.

표 3. 공정변경에 따른 염료에 함유된 나트륨 및 자유 크롬이온의 함량 변화

	(A) 기존공정 대비 공정수 25% 절감	(B) 기존공정 대비 공정수 50% 절감	(C) 기존공정 대비 공정수 75% 절감	(D) 기존공정
염료에 함유된 나트륨 이온의 양(mg/g)	0.077	0.084	0.112	0.078
염료에 함유된 자유 크롬 이온의 양(mg/g)	0.029	0.035	0.038	0.028

3.3. 고급산성염료 제조공정에서의 청정공정을 적용한 염료의 품질향상 방안 마련

분리막, 농축탱크, 펌프 및 데이터 저장장치로 구성된 분리막 시스템을 적용하여 고급산성염료 제조공정에서의 품질향상 방안을 마련하고자 하였다. 염료의 입자 크기를 고려하여 농축과정 중 염료의 손실을 최소화하면서 미반응 염료와 염성분의 배출을 최대화할 수 있는 MWCO 2,500의 GH 분리막(OSMONICS사, USA)을 적용한 분리막 시스템(Automatic membrane

tester machine, 에코멤브레인사, Korea)을 사용하였다 (그림 3). 염료 Red M-RN에 대하여 원액 1% 용액 3000ml(제조 : 염료 30g + 물 = 3000ml)을 이용하여 분리막을 사용한 정제, 농축실험을 실시하였으며, 분리막의 운전은 염료생산공정이 각각 회분식공정임을 고려하여 동일한 방식의 회분식으로 운전되었고, 운전압력은 11-12kgf/cm²(150-170psig)에서, 운전온도는 30-40℃에서 실시하였고, 초기 원액량은 3,000ml로 하였다.

초기 원액의 농축이 진행되면서 투과액의 TDS도 빠르게 그 수치가 높아져 미반응 염료와 염의 제거가 매우 손조롭게 일어나고 있음을 확인할 수 있었으며, 용해도의 개선과 연료비 절감을 위한 모액의 농축을 목표로 한 실험에서 초기 1%의 용해도 쉽지 않았던 염료는 농축 후 안정된 겔(gel)의 형태를 확인할 수 있었다. 분리막 투과액의 TDS의 변화가 1시간 반응시 324ppm에서 13시간 반응시점 1,500ppm으로 5배 정도 증가함을 확인할 수 있었고, 이는 염료에 함유되어 있던 다량의 염분과 불순물들이 투과되어 염료의 제품질이 향상됨을 확인할 수 있었다. 분리막 운전 종료시점의 농축률은 72.3%로 3,000ml의 염료용액이 830ml로 농축됨을 확인하였다(그림 4). 초기 용해시 보이던 입자성 염료가 고농축 겔화된 농축액에서는 보이지 않았으며, 각 농축액의 농도는 3.6%였다. 이와 같은 조건으로 건조하여 분말 형성 후 정제되지 않은 염료와의 용해성 실험이 요구되긴 하나, 농축액의 상태로도 용해도의 향상을 확인할 수 있었으며, 위의 결과에서와 같이 고농도의 안정된 염료 농축액의 형성은 건조 후 재 용해시 상당한 용해도 향상을 가져올 것으로 예상된다(6,7).

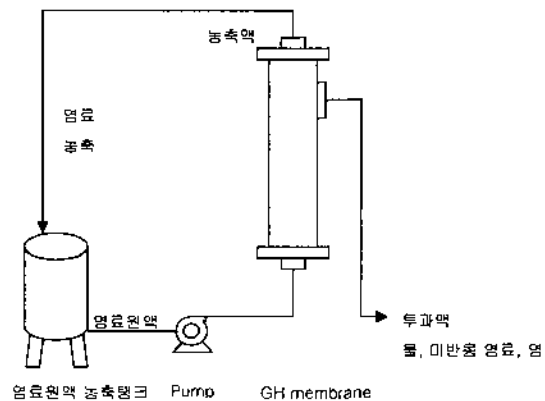


그림 3. 제품질 향상을 위한 분리막 적용 공정도.

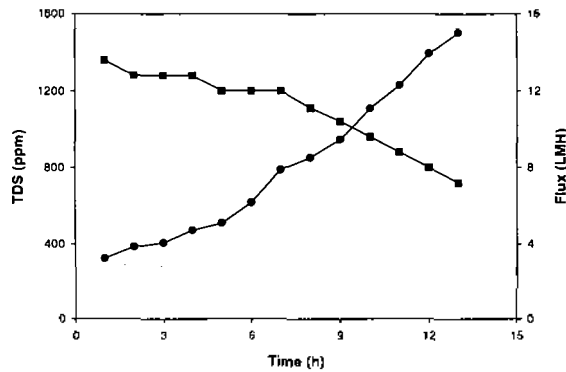


그림 4. 분리막공정 적용시 염료의 TDS와 Flux 변화.

3.4. 환경적·경제적 효과

청정생산방법론의 적용을 통하여 D사는 환경경영 회사방침을 반영하여 해당 공정의 청정화를 이룩하였으며, 이와 더불어 상당한 환경적·경제적 효과를 가져올 것으로 예상된다(표 4). 유기용제의 사용량을 저감시킬 수 있는 공정을 적용하여, 염료 1kg 제조공정 당 DMF의 사용량을 11.3kg에서 7.9kg로 감소시킬 수 있어 반응에 사용되는 유기용제 DMF를 함유한 폐수의 발생량을 30% 줄일 수 있는 환경적 효과가 예상되며, 이의 경제적 기대효과는 연간 약 8

천만원에 이를 것으로 기대된다. 또한, 산성염료의 용해도 향상을 통한 분리막 적용의 경우 90% 이상의 폐수발생을 저감하는 환경적 기대효과와 연간 2천만원의 경제적 효과가 예상되며, 다른 염료생산에의 적용시 연간 수억원의 경제적 이득 창출이 가능할 것으로 기대된다.

4. 결론

- (1) 다양한 공정의 검토와 용매 대체 방안의 검토결과, 염료합성 반응에 사용되는 유기용매인 DMF의 회수를 통하여 사용량을 저감시킴과 동시에 공정수의 사용량도 감소시킬 수 있는 크로밍 및 감압증류공정을 도입하여 공정청정화를 이룩하였다. 기존공정의 용수사용량을 25% 저감하면서도 기존 제품의 질을 유지할 수 있음을 스펙트라 결과와 제품에 함유된 나트륨 및 자유 크롬이온 농도의 측정을 통하여 확인할 수 있었다.
- (2) 고급산성염료의 제품질 향상을 위하여 다양한 분리막공정을 적용한 결과, 해당 공정에 적합한 분리막을 활용하여 2배 이상의 제품의 용해도 향상을 확인하였다. 이는 제품의 품질, 농축액의 농도

표 4. 청정생산방법론의 적용으로 인한 경제적 및 환경적 효과

기존 문제점	개선내용	경제적 효과			환경적 효과		
		비용절감		총 절감 효과(%)	폐수		총저감 효과(%)
		수행전	수행후		수행전	수행후	
반응에 사용되는 유기용제(DMF) 저감 방안 마련	DMF를 함유한 폐수를 30% 저감할 수 있는 방안과 회수를 통한 단위 공정중의 무배출공정 제시(회수기간 : 5년)	염료 1kg 생산당 14.3kg의 DMF 사용	회수를 통한 재활용	100%	염료 1kg 생산당 11.3kg의 DMF 함유 폐수 배출	수세공정 활용시 염료 1kg 생산당 7.9kg의 DMF 함유 폐수 배출	30%
고급산성염료 제조공정 중 품질향상 방안 마련	UF 적용을 통한 RED M-RN의 용해도 2.4배 향상 및 용수 재활용 방안 마련(회수기간 : 5년)	용해도 1.5%	용해도 3.6%	50% (제품질 향상을 고려한 예측)	기존 분리막공정 적용시 다량의 폐수 발생 (1g 염료의 용해도 향상시 72.3ml의 폐수 발생)	분리막공정 적용으로 1g 염료의 용해도 향상시 7.2ml의 폐수 발생 (회수된 재처리수는 공업용수로 개사용)	90%

및 투과액의 TDS 분석을 통하여 확인할 수 있었으며, 안정된 시스템의 운전결과를 통하여 고농도 농축액 제조로 염료의 건조시 연료비 절감의 효과와 염료의 순도 향상과 제품질 향상으로 인한 부가가치의 상승이라는 결과를 도출할 수 있었다.

- (3) 이상과 같은 결과들은 공정개선을 통한 제품질 향상 및 유사공정의 확산, 재이용 및 재순환 공정을 통한 공정수 재이용 및 독성물질 회수 및 폐기물 발생량 감소 및 무배출공정으로의 방향성 마련에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부에서 지원한 청정생산기술 이전확산사업 및 과학기술부에서 지원한 국가지정연구실사업의 결과이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Yuzhu, F. and Viraraghavan, T. : Bioresource Technology, 79, 251(2001)
- [2] 산업자원부 : 청정생산방법론에 의한 염료생산의 합성 및 분리공정의 청정화를 위한 진단지도, 연구보고서(2002)
- [3] Mulholland, K. L. and Dyer, J. A. : Pollution prevention: methodology, technologies and practices, AIChE, New York(1999)
- [4] 남성우, 서보영, 이대수 : 염료화학, 보성문화사(2000)
- [5] Perlmutter, B. A. : Environmental Progress, 16, 132(1997)
- [6] Koyuncu, I. : Desalination, 143, 243(2002)
- [7] Tang, C and Chen, V. : Desalination, 143, 11(2002)