

초임계 유체를 이용한 염색

용광종

한국섬유소재연구소

Dyeing Technology with the Supercritical Fluid

Kwang-Joong Yong

Korea High Tech Textile Research Institute

1. 서론

섬유산업은 과거 국가의 근간을 이룬 모태산업으로 현재에는 의류분야 뿐만 아니라 IT, NT, BT 등과 융합되어 발전하고 있는 산업으로 국가주력산업에 속하여 있다. 섬유산업은 공정 및 생산흐름에 따라 원료, 섬유, 원사 부분으로 구성된 업 스트림(up stream), 사가공, 직물, 편물, 부직포, 염색, 가공 부분으로 구성된 미들 스트림(middle stream), 봉제, 디자인, 패션 부분으로 구성된 다운 스트림(down stream)으로 구성되어 있다.

이 중에서 염색가공 분야는 최종 섬유제품의 품질 및 고부가가치 등에 많은 영향을 주는 중요한 공정중의 하나로, 다른 공정과 다르게 에너지, 물 등을 많이 소비하고 있다. 과거에는 폐수 등의 사회적인 이슈로 인하여 인식이 좋지 않았으나, 현재에는 엄격한 환경규제로 인하여 정부에서 규

정한 폐수방류 조건에 적합한 폐수처리 시설이 설치되어 있지 않으면 사업을 할 수 없다.

유럽 등 선진국에서는 이산화탄소 배출저감 등의 ‘그린 산업화’를 위하여 1990년대 중반이후 환경에 악영향을 미치는 산업이나 환경 친화적 생산공정으로 생산되지 않는 제품에 대하여 환경제제를 점차 확대하고 있는 추세이며, 국내에서도 최근 녹색성장이라는 슬로건으로 동참하고 있다. 폐수 발생이 많은 염색가공 산업에서는 초 저욕비 염색, CPB 염색, 거품 염색, 적외선 염색 등의 기술개발을 통한 폐수발생을 저하시키는 연구가 활발히 진행되어 일부 기술은 현장에 적용되어 생산 중에 있다. 또한, 전혀 물을 사용하지 않는 액체암모니아 전처리, 초임계 유체 염색 등에 대한 기초 연구가 2000년대 초반부터 진행되고 있으며, 본고에서는 초임계 유체 염색(supercritical fluid dyeing, SFD)에 대하여 소개한다.

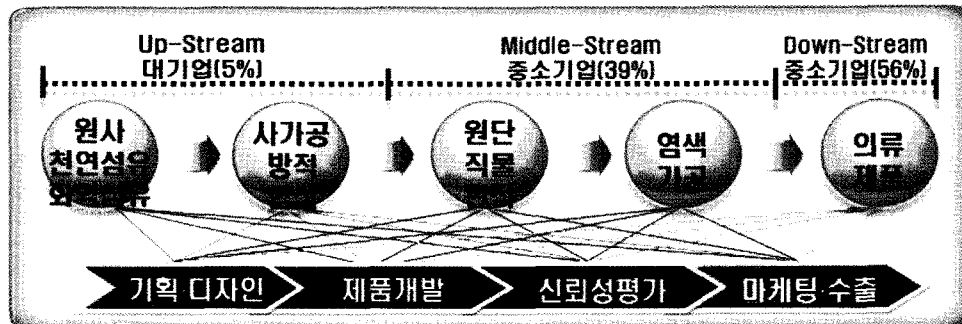


그림 1. 섬유 스트림 구성

2. 초임계 염색

2-1. 초임계 유체

초임계 유체는 Baron Cagniard de la Tour에 의해 용매는 초임계상과 임계점을 가진다고 1822년 처음 알려졌으며, 그 이후 Thomas Andrews에 의해 이산화탄소의 임계점이 보고되었고, Hannay와 Hogarth에 의해 임계점 이상의 온도와 압력에서 압축된 초임계 유체가 물질을 용해하는 탁월한 능력이 있다는 사실이 발표되면서 초임계 유체에 대한 관심이 시작되었다. 그 이후 독일 등 유럽에서 초임계 용매들의 물리화학적 특성들에 대한 연구가 활발히 진행되면서 여러 산업분야에 보급되었다.

초임계 유체는 액체의 밀도를 지니면서 기체와 유사한 점도와 물질 전달능력을 가지는 새로운 공정 매체로써, 선진국에서는 차세대 범용 공정 매체로 간주하여 산업전반에 친환경적인 대체기술로 인식하여 연구가 활발하다.

초임계 유체에 대하여 간략히 설명하면, 각 유체들이 가지고 있는 임계온도, 임계압력 이상을 가리키는 것으로 초임계 상에서 각 유체는 액상과 기상의 구분이 없으며, 액상과 기상의 특성을 공유하기 때문에 액상에 가까운 높은 밀도와 기상과 같은 낮은 점도 및 높은 확산계수를 가지는 상태로써, <그림 2>에서와 같이 초임계 유체의 밀도가 액체의 밀도와 같이 압축되었을 때 탁월한 용매능력을 나타내기 때문에 여러 분야에서 친환경적인 용매기술로 사용되고 있다.

좀 더 자세히 설명하면, 물질에는 임계점(critical point, CP)이 있으며, 이 임계점은 물질의 기체 및 액체 상태에서 어느 것에도 속해있다고 할 수 없는 상태이며, 액체로서 존재하는 한계를 나타내는데, 이에 해당하는 온도를 임계온도(critical temperature, Tc), 압력을 임계압력(critical pressure, Pc), 밀도를 임계밀도(critical density, ρc) 이라고 한다. 임계온도 이상에서는 아무리 가열하여도 더 이상 기체로는 되지 않으며, 임계압력 이상에서는 더 이상 압력을 가하여도 액체나 고체로 되지 않는다. 이 상태에 있는 유체를 일반적으로 초임계 유체라고 하며, 압력을 변화시킴으로써 0.2~1.0g/ml 이상의 액체 밀도와 유사한 고밀도를 만들 수 있으며, 기체에 비하여 물질을 잘 용해한다고 알려져 있다.

주어진 온도에서 용질에 대한 초임계 유체의 용해능력은 압력에 비례하여 증가되며, 임계점 근처에서는 초임계 유체의 밀도가 급격하게 증가하므로 용해도 또한 급격하게 증가한다. 또한, 밀도가 액체의 밀도에 접근함에 따라 초임

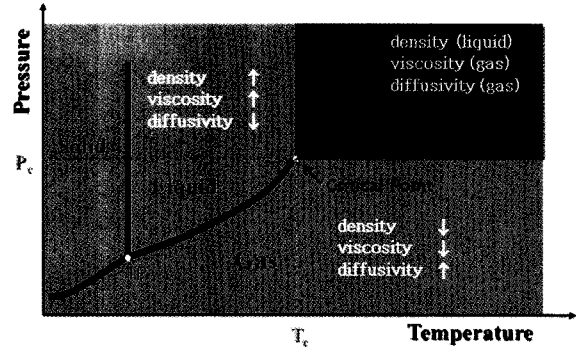


그림 2. 초임계 유체

계 유체의 용해력도 액체 용매와 같아지거나, 오히려 액체 용매보다 용해력이 크게 되는 경우도 있다.

화학반응에서 사용되고 있는 몇 가지 물질들의 임계값을 <표 1>에 나타내었다. 이 중에서 이산화탄소, 메탄올, 물이 초임계 유체로써 가장 많이 사용되고 있다. 이산화탄소는 대표적인 초임계 유체로 임계점이 31°C로 상온에 가깝고 무독성, 불연성이면서 가격이 매우 저렴하고, 잔존 용매가 전혀 남지 않기 때문에 천연물에서 유효성분을 추출하는 의약품, 향료, 식품공업, 염색 등에서 많은 연구가 진행되고 있다.

초임계 유체와 기체 액체의 물리적 특성을 <표 2>에 나타내었다. 초임계 유체의 밀도는 액체의 밀도에 가깝고, 점

표 1. 화학반응에서 사용되는 대표적인 초임계 유체들의 임계값

Solvent (formula)	Tc (°C)	Pc (bar)	ρc (g/cm ³)
Ethylene (C ₂ H ₄)	9.3	50.4	0.22
Xeone (Xe)	16.6	58.4	1.11
Fluoroform (CHF ₃)	26.2	48.6	0.53
Carbon dioxide (CO ₂)	31.0	73.8	0.47
Ethane (C ₂ H ₆)	32.2	48.8	0.20
Nitrous oxide (N ₂ O)	36.5	72.4	0.45
Sulfur hexafluoride (SF ₆)	45.6	37.6	0.73
Difluoromethane (CH ₂ F ₂)	78.4	58.3	0.43
Propylene (C ₃ H ₆)	91.8	46.0	0.23
Propane (C ₃ H ₈)	96.7	42.5	0.22
Dimethyl ether (C ₂ H ₆ O)	126.9	52.4	0.26
Ammonia (NH ₃)	132.4	113.5	0.23
n-Pentane (C ₅ H ₁₂)	196.6	33.7	0.24
Isopropanol (CH ₃ CH ₂ (OH)CH ₃)	235.1	47.6	0.27
Methanol (CH ₃ OH)	239.5	80.9	0.27
Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	240.7	61.4	0.28
Water (H ₂ O)	374.2	221.2	0.32

표 2. 초임계 유체, 기체, 액체의 물리적 특성

Physical property	Gases	Liquids	Supercritical fluids
Density (g/ml)	10 ⁻³	0.6~1.6	0.2~1.0
Dynamic viscosity (Pa · s)	10 ⁻⁵	10 ⁻³	10 ⁻⁴
Diffusivity (cm ² /s)	10 ⁻¹	10 ⁻⁵	10 ⁻³

도는 기체의 점도에 가까우며 확산계수는 액체의 확산계수보다 약 100배 정도 크기 때문에, 염색의 경우에 있어서 염색하려는 섬유 속으로 초임계 유체에 용해된 염료를 섬유 속으로 쉽게 침투시킬 수 있으므로 초임계 유체 기술을 염색산업에 응용할 수가 있다. 그 외에도 여러 산업에서 이용될 수 있으며, 초임계 유체의 응용분야를 <그림 3>에 나타내었다.

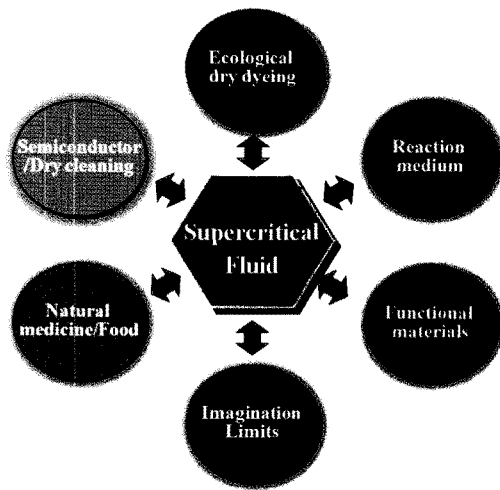


그림 3. 초임계 유체 응용분야

2-2. 초임계 유체의 응용분야

1) 추출

초임계 시스템을 사용하여 기존의 각종 분별법이나 증류법 등으로 분리해내지 못하던 다양한 물질을 고순도로 분리해 낼 수가 있어 현재 다양한 분야에서 활용되고 있다. 초임계 유체의 여러 가지 독특한 장점 중에서 온도와 압력 조작에 의해 밀도 변화가 높은 선택성을 가지게 하여 고순도의 제품을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 이러한 장점을 활용하여 독일 등 유럽에서는 천연물질에서 회귀 물질의 추출 및 정제에 이 기술을 활용하여, 커피, 홍차 등의 무카페인 식음료를 생산하고 있으며, 환경문제나 열에 민감한 고순도 분리 및 추출하는 기술에 적용하고 있다. 미국은 식

품의 정제 및 고부가가치 창출에 적용하는 대량생산 기술을 확보하고 있다.

2) 세정 및 드라이클리닝

초임계 유체 추출기술을 이용한 유망한 기술 중의 하나가 초임계 세정이다. 초임계 이산화탄소는 추출능력이 뛰어나며 부식성이 없기 때문에 작업복이나 기계공구로부터 기름 등의 오염물질을 분리하는 것이 일반화되어 있다. 특히 최근에는 전자회로 기판의 세정에 사용되는 CFC(Chlorofluorocarbon, 염화불화탄소) 사용금지로 인하여 새로운 세정물질을 개발하여 사용하고 있다. 이에 초임계 이산화탄소를 이용한 전자부품의 세정기술이 연구되고 있으며, 액체 용매를 이용한 습식 세정이 아닌 건식 세정방법이므로 CFC를 사용한 결과와 같은 효과를 얻을 수 있다.

또한, 초임계 이산화탄소를 이용하면 Perchloroethylene을 사용하는 기존 드라이클리닝 기술이나 1,1,1-Trichloroethane이나 Tetrachloroethane과 같은 유기염소화합물을 사용하는 세정공정을 청정공정으로 대체할 수 있다. 드라이클리닝 산업에서 사용하는 Perchloroethylene은 불활성이고 값이 저렴하지만 독성이 있고 미생물로 분해되지 않으며 발암물질로 의심이 되는 물질이다. 대체 세정제인 이산화탄소는 Perchloroethylene에 비하여 용해력이 낮기 때문에 불소나 실리콘을 함유한 CO₂-philic 계면활성제를 사용하면 해결된다. CO₂-philic 계면활성제는 Polysiloxane과 불소계 화합물이며, 특히 불소계 화합물이 효율적이어서 고분자나 물 등을 이산화탄소 내에 분산시킬 수 있다. 미국의 Micell Technologies Inc.(Miclean™ system)의 Hanger사에서는 계면활성제를 함유하는 초임계 유체를 이용한 드라이클리닝을 하는 공정을 상업화하여 Franchise 점포가 성공리에 운영되고 있다.

3) 고분자 합성반응

초임계 유체 내에서 고분자를 합성하면서 또는 고분자가 용해되어 있는 초임계 유체 용액을 급속 팽창시키면 Micron 크기의 고분자 입자를 얻을 수 있는데, 이를 이용하면 지효성 약효를 가진 미세 코팅된 의약품을 얻을 수 있으며, 무공해 페인트와 압력 민감형 접착제를 개발할 수 있다. 더욱 나아가서 미세 코팅 기술을 이용하면 나노입자를 얻을 수 있으므로 차세대 반도체소자 제조에도 그 활용이 기대되고 있으며, 미국을 중심으로 매우 활발히 연구가 진행되고 있다.

4) 염색

초임계 유체를 이용한 염색은 독일의 Schollmeyer에 의해 이산화탄소 염색기법이 발표되면서 초임계 유체에 대한 염료의 용해도에 관한 연구와 폴리에스테르 등의 합성섬유 소재 염색에 관한 연구가 주를 이루고 있으며, 일부 양모와 면직물에 대한 연구도 진행되고 있다.

초임계 이산화탄소 내에 염료를 용해시키고 염색조로 이동시켜 섬유를 염색하면 기존 물을 사용하여 염색하는 공정에 비해 폐수발생이 없는 획기적인 방법으로 염색산업에서의 환경적인 문제를 해결할 수 있는 차세대 기술로써 좀더 자세히 설명하고자 한다.

2-3. 초임계 염색

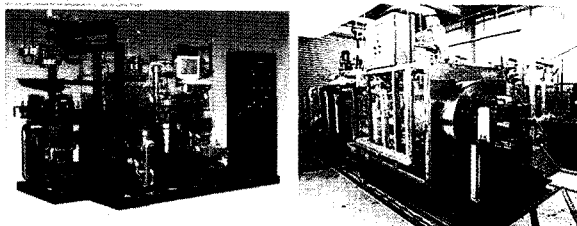
1) 개요

독일의 DTNW(Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West)에서 폴리에스테르 섬유의 세정과 염색에 초임계 이산화탄소를 이용한 연구보고를 발표하였으며, 이 염색법을 SFD(supercritical fluid dyeing)이라고 명명하였고, 현재 초임계 염색기술에 있어서 가장 앞서가고 있다.

염색산업에서 발생하는 폐수의 근본적인 문제를 해결하기 위하여 독일 등을 중심으로 초임계 유체(supercritical fluid, SCF)를 사용하여 친환경 염색공정을 구축하기 위한 연구보고가 발표되고 있다.

UDHE사(독일)가 세계 처음으로 사염색기를 실용화 단계(50Kg)까지 진행하였다. 선진국에서 사염색기 위주로 개발이 진행되는 이유는 초임계 유체 염색의 특성상 고온(150°C), 고압(300기압)의 조건이 필요한데, 이 경우 염색기 밀폐 등의 문제로 피염체의 순환에 필수적인 노즐 및 릴(reel)의 설치가 매우 곤란하여 직·편물의 염색은 불균염 등의 문제가 많이 발생될 수 있기 때문이다.

나가세이(일본)에서는 최초로 견직물에 이 염색법 적용에 성공하였다. 후쿠이현 공업기술센터가 日阪제작소에서



(a) UHDE(독일) (b) HOWA(일본)

그림 4. 초임계 염색장치

제작한 초임계 염색설비를 설치하고 초임계 유체 염색시스템의 가능성을 실험중이다. 이 장치는 5~100g의 편직물을 초임계 이산화탄소를 이용하여 염색할 수 있는 장치로 염색 후 이산화탄소를 회수하여 재사용할 수 있다고 한다.

국내의 경우에는 삼일기계, 그린텍21 등에서 연구가 진행되어 일부 상용화 된 제품이 소개되었다.

2) 염색원리

초임계 유체 염색법이란 물을 용매로 사용하는 기존 습식공정의 염색법에서 물 대신에 초임계 유체를 용매로 사용하는 일종의 건식 염색방법으로, 염색 후 섬유의 건조공정이 필요하지 않으며, 용매로 사용하는 초임계 유체의 비열이 낮아 에너지 소비량을 절감할 수 있으므로 염색에 소비되는 에너지를 크게 절약할 수 있는 기존 염색방법과는 다른 새로운 개념의 염색기술이다.

일반적으로 알려져 있는 초임계 염색기술은 <그림 5>와 같다. 우선 가압펌프를 이용하여 기체 이산화탄소를 임계압력 이상으로 가압하여 액체 이산화탄소로 상을 변화시킨 후 임계온도 이상으로 온도를 유지시키면서 사용에 적합한 초임계 유체상태로 머물게 된다. 이때 초임계 상의 용매는 폐쇄 순환계 내에 존재하게 되며 이 초임계 용매를 압력강하 밸브를 통해서 낮은 압력으로 감압함으로써 다시 기상의 이산화탄소로 자연스럽게 전환된다. 이렇게 승온과 승압 과정에서 초임계 이산화탄소는 염료를 충분히 용해시키고 염색에 이용되며 압력 및 온도를 낮추면서 초임계 이산화탄소에 용해되었던 염료들이 분리된다. 분리된 염료와 이산화탄소는 다시 염색공정에 순환시킴으로써 재활용 한다.

초임계 염색법은 염료 이외의 분산제나 계면활성제와 같은 어떠한 첨가제도 필요 없을 뿐만 아니라, 용매로 사용하는 초임계 유체도 완전히 회수할 수 있어 지금까지의 염

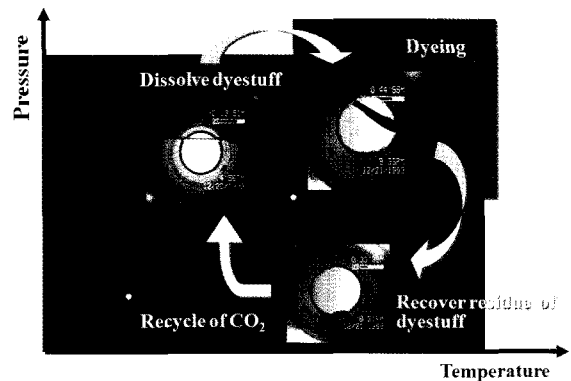


그림 5. 초임계 유체의 염색 원리

색공정에서의 문제점인 폐수를 전혀 발생시키지 않고 염색할 수 있는 청정 염색법이라 할 수 있다. 그리고, 염색성이 양호하며 염색시간이 단축되고 염료의 손실이 거의 없는 새로운 염색법으로써, 잔류 염료의 재활용이 가능하며 부수적으로 에너지 절감도 가능하기 때문에 종래의 염색법에 비하여 경제적으로나 환경적인 측면에 있어서 매우 유리한 염색 방법이다. <그림 6>에 일반 습식 염색법과 초임계 유체 염색법의 공정을 비교하여 나타내었다.

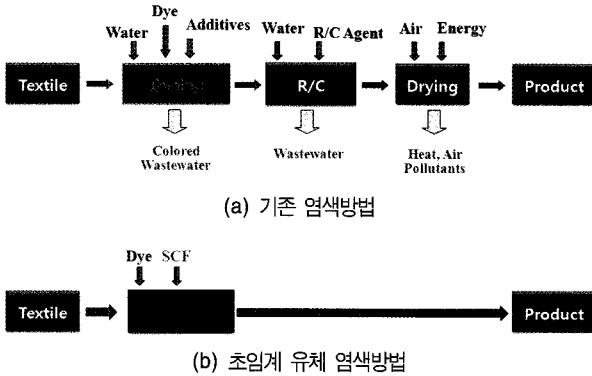


그림 6. 기존 염색과 초임계 유체 염색의 공정 비교

3) 염색공정

초임계 유체를 이용한 염색에 있어서 염색장치는 크게 염료 용해조, 가압펌프, 염색조, 이산화탄소 저장소, 회수조 등으로 나누어진다. 이산화탄소 저장소는 이산화탄소를 저장하여 염색시 이산화탄소를 공급하며, 염료 용해조는 염색에 사용되는 염료를 공급하고 초임계 이산화탄소에 의해 염료를 용해하는 역할을 한다. 용해된 염료는 가압펌프를 이용하여 염색조에 이동시키고 염색조에서 섬유가 염색이 된다. 이러한 염색공정은 가압펌프에 의해 순환되며 염색이 종료되면 잔여 염료와 이산화탄소는 각각의 저장소에 보관된다.

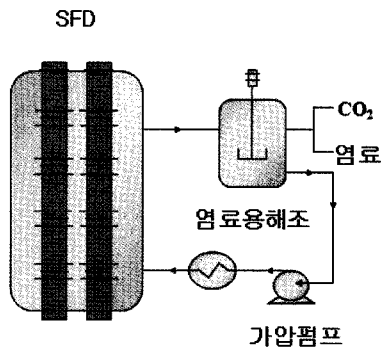


그림 7. 초임계 염색 장치

초임계 염색에서 이산화탄소에 대한 염료의 용해도는 중요한 염색 조건 중 하나로서, 초임계 이산화탄소에 대한 염료의 용해성이 없으면 염색이 되지 않으므로 이에 대한 연구결과가 많이 보고되고 있다.

초임계 염색의 설비는 아직 일반 염색기 보다 고가이어서 초기 설비투자비가 많이 든다는 단점이 있으나, 폐수처리비와 에너지 절감 등의 효과를 고려하면 약 5년내에 투자비가 회수될 수 있을 것으로 보고되고 있다.

3. 결론

염색가공산업은 섬유제품의 고부가가치화에 크게 기여하는 필수적인 공정이지만, 최근 선진국의 환경이슈로 개발도상국을 상대로 이미 개발된 자국의 친환경 제품 사용(발암성 염료의 대체품 등)을 강제적으로 강요하기 시작하고 있으며, 향후 이러한 경향이 더욱 심해질 것이다.

더구나, 다량의 물과 에너지를 소비하면서 필연적으로 발생하는 염색폐수의 처리에 대한 문제를 가지고 있으며, 갈수록 물 부족이 심화되고 있는 상황에서 미래에는 대체기술로 인식되고 있지만, 아직은 상용화에 안전성, 초기투자비용, 기초 물성 DB 부족 등 여러 가지 문제점들을 가지고 있다. 그러나, 일본에서는 가먼트 염색에 초임계 염색을 도입하여 제품을 생산하고 있으므로, 현실성이 없는 기술은 아니라고 생각된다.

기존 침염에 비하여 초임계 염색은 단점도 있으나, 물을 사용하지 않는 매우 큰 장점을 가지고 있으므로, 이에 대한 꾸준한 연구와 준비가 환경 친화적으로 변화되어 가고 있는 미래에 대비하는 하나의 기술이라고 생각한다.

참고문헌

섬유산업에서의 초임계 유체의 응용. 섬유기술과 산업, 2001
 초임계 유체의 활용기술 동향. 한국과학기술정보연구원, 2002
 초임계 유체를 이용한 섬유가공소재에 관한 연구. 산업자원부, 2005
 Polyester 신합성용 초임계염색기 기술개발에 관한 연구. 산업자원부, 2004

용광중

성균관대학교 섬유공학과(학사, 석사, 박사)
 현 한국섬유소재연구소 수석연구원
 E-mail: dragon@koteri.re.kr