

## 초임계 유체 염색기술

이정인<sup>†</sup> · 박영환<sup>‡</sup>

### 1. 서 론

세계의 섬유산업은 소비자들의 고급화추세에 따라 점차 고부가가치 섬유제품에 대한 수요가 급격히 늘어나고 있다. 섬유제품은 특성상 염색가공을 거치면서 부가가치가 결정되기 때문에 염색가공에 대한 중요성은 계속 커지고 있다. 그러나, 염색가공 처리공정이 늘어날수록 환경오염을 유발시키는 물질의 배출량이 비례적으로 증가하게 되며, 그의 처리를 위한 기술개발과 막대한 에너지소모가 큰 문제로 대두되고 있다. 일반적인 기존의 염색공정에서는 균염제 및 분산제와 화학물질을 포함한 염료를 사용하며, 물을 염색매체로 이용하기 때문에 염색후 많은 양의 폐수를 배출하고 있다. 또한, 염색전후 세정공정에서 다량의 물을 사용하고 있으며, 환경문제와 더불어 사용된 화학물질의 회수 및 재활용 공정이 추가되어야 하기 때문에 섬유제품의 가격 경쟁력이 떨어지는 문제를 야기하고 있다.

국내 섬유제품의 생산은 기존의 저렴한 임금을 바탕으로 한 대량생산 체제에서 부가가치가 높은 섬유제품의 다품종 소량 생산체제로 바뀌어 가고 있고, 그중 염색산업은 섬유제품의 고부가가치화에 필수적 공정으로 다가오는 21세기에 도 국내 산업에서 상당한 비율을 차지할 것으로 예상된다. 그러나 상가에서 언급한 바처럼, 염색폐수 발생 등 환경에 좋지 못한 영향을 미치기 때문에, 그 처리방법에 많은 노력을 기울여 왔다. 그러나 최근 선진국들은 환경보호를 기치로 하여 개도국을 상대로 기개발된 자국의 환경친화성 제품의 사용을 수입통제와 연계하여 강제적

으로 강요하기 시작(예: 발암성 아민 생성 아조계 염료의 대체품 등)하면서 상당한 이익을 내고 있으며, 향후에 이러한 경향이 더욱 심각해질 것이라는 것은 당연한 사실이다. 국내 산업은 내수 기반이 적은 관계로 현실적으로 수출에 의존할 수밖에 없기 때문에, 세계적인 무역체제의 변화 등이 이어질 21세기를 앞두고 있는 시점에서 국내 섬유산업의 국제경쟁력 강화를 대비하기 위해서도 새로운 기술의 연구개발이 필요한 시점이다. 특히 염색산업은 다량의 물과 에너지를 사용하며 필연적으로 발생하는 염색폐수의 처리가 어려우므로, 이를 근본적으로 해결하기 위한 연구개발이 독일과 미국 등의 선진국을 중심으로 상당히 활발히 진행되고 있다.

현재 섬유산업계에서는 환경에 유해한 화학물질의 사용을 줄일 수 있는 새로운 염색공정을 개발하기 위해 많은 노력을 기울이고 있으며, 그 대표적인 예를 들면, 기존의 염색중간매체인 물을 전혀 사용하지 않고 초임계 유체를 이용하는 염색공정에 대한 연구가 독일, 일본등 선진국에서 이루어지고 있다. 특히 초임계 유체 염색(supercritical fluid dyeing, SFD)공정에 대한 연구는 Textile Research Northwest 독일센터와 Joseph Jaspers GmbH and Co.(equipment manufacturer), 그리고 염료업체(Ciba-Geigy Ltd.)를 주축으로 상업화를 위한 공정개발을 추진하고 있다. 초임계 유체 염색기술은 물을 전혀 사용하지 않고 초임계 상태의 기체(예: 이산화탄소)를 용매로 하여 염료를 용해시켜 섬유내부로 침투/염색시키고, 염색 후에 남게 되는 미고착 염료는 회수하여 재사용을 가능하게 하는 기술이다. 따라서 염색

Dyeing Technology of Supercritical Fluid / Jeongin Lee<sup>†</sup> and Young Hwan Park<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>한국생산기술연구원 염색가공기술지원센터 선임연구원, (429-450) 경기도 시흥시 정왕동 시화공단 3가 101블럭, Phone: 0345)498-5685, Fax: 0345)498-7678, e-mail: jeongin@kitech.re.kr

<sup>‡</sup>한국생산기술연구원 염색가공기술지원센터

폐수 발생이 전혀 없음은 물론, 에너지 소모량도 절감되는 효과를 얻을 수 있다.

분산염색법이 적용되는 아세테이트와 폴리에스테르와 같은 섬유들은 결정 부분이 많이 존재하고 있고 비결정 부분의 pore의 크기가 비교적 작기 때문에 분자량이 큰 염료들의 섬유내로의 침투가 용이하지 않아, 현재 염색에는 분자량이 적은 분산염료들을 주로 사용하고 있다. 그리고, 섬유 구조가 치밀하여 일반섬유에 비해 염색개시온도를 조금 높게 하거나, 유기용제의 처리로 섬유의 가수화를 유발하여 2차 전이점을 낮추는 방법으로 염색되고 있다.

초임계 유체 염색공정에서는 염색매체로 초임계 이산화탄소를 많이 이용하고 있으며, 특히 기존의 분산염색공정에서 사용되어온 분산염료들과의 좋은 친화력을 보이고 있어, 분산염색공정을 대체할 수 있을 것으로 기대하고 있다. 초임계 유체를 이용한 새로운 분산염색공정에서 사용되는 소수성인 분산염료들과 초임계 유체간에 친화력이 존재하기 때문에 염료를 용해시키기 위한 에너지의 감소효과를 얻을 수 있으며, 각종 화학첨가물의 사용을 막을 수 있어 폐수 발생은 물론 화학물질의 회수공정을 줄일 수 있다. 또한, 폴리에스테르 섬유에 이산화탄소와 같은 기체가 수축시에 보여주는 유리전이온도의 감소효과로 인해, 기존의 분산염색법에서 이용하고 있는 염색의 개시온도인 유리전이온도에 비해, 낮은 온도에서 염색작업이 수행될 수 있어 에너지의 소모량을 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 특히, 초임계 유체 염색법은 염색후 반응기(염색기)내에서 초임계 유체와 사용된 잔류염료의 분리가 저절로 이루어지기 때문에 염색후 염료의 회수가 매우 용이하고 재활용을 쉽게 할 수 있는 장점을 가지고 있다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 초임계 유체의 역사

초임계 유체에 대한 관심은 임계점 이상의 온도와 압력에서 압축된 유체인 초임계 유체가 물질을 용해하는 탁월한 능력이 있다는 사실이 약

100년전 Hanney와 Hogarth[1]에 의해 밝혀지면서부터 시작되었다. 이들은 무기화합물이 초임계 상태의 에탄올과 에테르 등에 잘 녹는다는 것을 실험적으로 관찰하였다. 그 후 오랫동안 공업적인 응용의 예는 거의 없었고, 1970년대 후반까지만 하더라도 초임계 유체를 이용한 추출은 미스테리로 알려져 있었으며, 1980년대 전반기부터 초임계 유체를 이용한 추출기술이 화학분야, 석유화학분야, 식품공업분야에 적용되어 상업 기술잡지에 보고되기 시작하였다. 그러나 그 이후 미국에서는 대규모 생산공정으로 실현될 수 없다고 판단하여 연구를 중단하였으나 이 시기에 유럽에서는 연간 수백만 파운드의 양을 처리할 수 있는 초임계 추출공장을 건설하였다. 독일에서는 초임계 이산화탄소를 이용하여 커피에서 카페인을 추출하여 제거하였으며[2], 독일, 프랑스 및 영국에서는 호프와 향신료의 추출에 대한 공정이 개발됨으로서 이 분야의 관심이 높아지기 시작하였다[3]. 그 후 초임계 용매들의 물리화학적인 특성들에 대한 연구가 Schneider[4], Koningsved[5]들에 의하여 이루어졌다.

이러한 연구 결과들은 상평형 기본 열역학적 관계들과 상태방정식을 이용하여 초임계 상태의 용매에 용해되는 여러 가지 용질들의 용해도에 관한 상관관계를 규명하는데 도움이 되었다. 이러한 이론들은 Gangoli와 Thodos[6], Williams [7], Randal[8], Won[9], Paulaitis[10] 등 수많은 연구자에 의해 보고되고 있다. 국내의 관련 연구에서는 식품분야, 화학분야, 생약분야 등에서 특정물질의 추출에 관한 것이 대부분이며, 섬유분야에서는 양모의 그리스 탈착에 관한 연구와 분산염료의 용해도에 관한 연구가 일부 있을 뿐이다. 그러나 최근에 독일의 Krefeld에 있는 독일섬유연구센터(DTNW: Deutsches Textilforschungszentrum Nord-west)의 Dierk Knittel, Eckhard Schollmeyer, Beate Gerbert 및 Wolfgang Saus 등이 수행한 폴리에스테르 섬유의 세정과 염색에 초임계 이산화탄소를 이용한 연구보고가 있는 후 많은 사람들이 여기에 관심을 갖기 시작하였다[11-19]. DTNW에서는 이 새로운 염색법을 SFD라 명명하고 지속적인 연

구를 진행하고 있는 것으로 알려져 있으며, 현재 초임계 염색분야에서는 가장 앞서고 있다.

**2.2. 초임계 유체의 상거동**

일반적으로 물질은 온도와 압력의 변화에 따라 그 체적이 변화하며, 또한 그 상(相)을 달리한다. 이러한 물질의 압력과 부피, 온도의 변화에 따른 변화 중에서 잘 알려진 이산화탄소의 PV-T diagram을 나타내면 Figure 1과 같으며, 몇 가지 물질들의 임계값을 Table 1에 나타내었다.

초임계 유체란 Figure 2에서와 같이 어떤 물질을 초임계 값 이상의 온도와 압력에 있도록 조정된 유체를 말하는 것으로 초임계 유체의 밀도가 액체의 밀도와 같이 압축되었을 때 탁월한 용매능을 나타내기 시작한다. 물질에는 임계점(CP, critical point)이 있다. 이 점은 물질의 기체상태 및 액체상태 중 어느 것에도 속해있다고 할 수

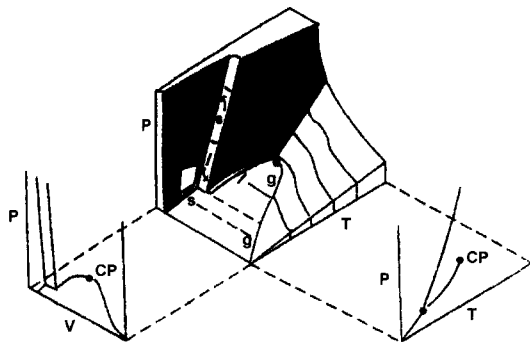


Figure 1. PVT-diagram of pure carbon dioxide.

Table 1. Critical data of some well known substances

Compound	Boiling point (°C, 1기압)	Critical data		
		Tc (°C)	Pc (atm)	$\delta_{cp}$
CO <sub>2</sub>	-78.5	31.3	72.9	0.448
NH <sub>3</sub>	-33.4	132.3	111.3	0.24
H <sub>2</sub> O	100.0	374.4	226.8	0.334
N <sub>2</sub> O	-88.5	36.5	71.1	0.457
Ethanol	78.4	243.4	63.0	0.276
Ethane	-88.0	32.4	48.3	0.203
n-Propane	-44.5	96.8	42.0	0.220
Trichlorofluoromethane	23.7	196.6	41.7	0.554
Chlorofluoromethane	-81.4	28.8	39.0	0.58
Diethylether	34.6	193.6	36.3	0.267

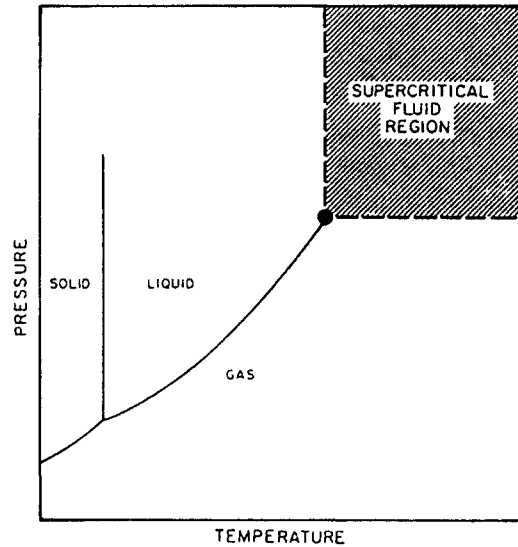
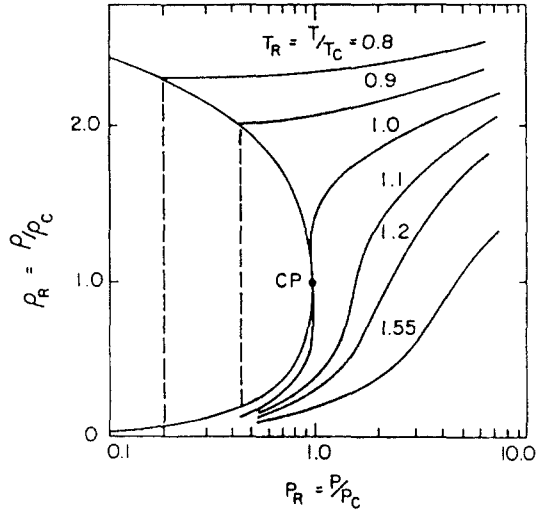


Figure 2. Phase diagram.

없는 상태이며, 액체로서 존재하는 한계를 나타낸다. 이 점에 해당하는 온도를 임계온도(Tc: critical temperature), 그때의 압력을 임계압력(Pc: critical pressure)이라 하며, 이 임계온도 이상에서는 아무리 가열하더라도 더 이상 기체로는 되지 않으며, 임계압력 이상에서는 더 이상 압력을 가하여도 액체나 고체로 되지 않는다. 이 상태에 있는 유체를 일반적으로 초임계 유체라고 한다. 이 상태에서는 압력을 변화시킴으로써 0.3~1.0 g · cm<sup>-3</sup> 이상의 액체 밀도와 유사한 고밀도를 만들 수 있으며, 기체에 비하여 물질을 잘 용해시킨다고 알려져 있다.

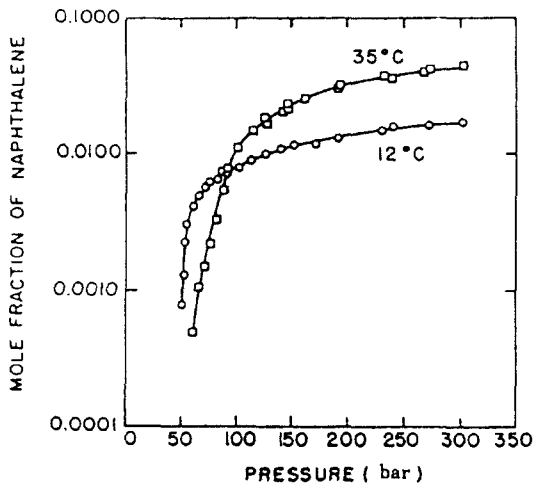
Figure 3은 초임계 영역에서 순수한 용매의 밀도가 얼마나 변화하는가를 나타내었다. 이러한 유체의 실제적인 조절 영역은 이산화탄소의 압력-밀도 등온선을 나타낸 Figure 3에서의 Tr (reduced temperature, Tr = T/Tc) 1.0~1.2 사이의 영역으로 나타낼 수 있다. 예를 들면, Tr = 1.1과 같은 임계온도 바로 위의 온도에서 압력을 조절하면 밀도가 증기상의 값으로부터 액체상이 가지는 밀도 영역까지 크게 증가시킬 수 있기 때문에, 초임계 영역에서 높은 압축성을 갖게 할 수 있다. 그러나 Tr = 1.55 이상으로 증가하면 초임계 유체보다 팽창되고 액체와 같은 밀도의 증



**Figure 3.** Change of density of pure material near critical point.

가를 얻기 위하여서는 약 10배에 가까운 높은 압력이 요구된다.

초임계 유체의 용해 능력에 대한 압력과 온도의 영향을 Figure 4에 나타내었다. 이는 12 °C와 35 °C의 초임계 상태의 에틸렌에 용해되는 나프탈렌의 용해도 곡선을 나타낸 것이다. Figure 4에서와 같이 에틸렌( $T_c = 9.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 50.3 \text{ bar}$ )의 임계압력 50.3 bar보다 높은 압력에서는



**Figure 4.** Solubility of naphthalene in supercritical ethylene.

**Table 2.** Typical important properties of supercritical systems

Properties	Gas	Liquid	Supercritical fluid
Density( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$10^{-3}$	1	0.6
Diffusion coefficient( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$10^{-1}$	$10^{-5}$	$10^{-3}$
Viscosity( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$10^{-4}$	$10^{-2}$	$10^{-4}$

압력이 증대됨에 따라 나프탈렌의 용해도는 약 1.5 mol% 정도의 한계치에 이르고 있다. 이와 같이 주어진 온도에서 용질에 대한 초임계 유체의 용해능력은 압력이 증가할수록 증가된다. 앞의 예와 같이 초임계 유체의 용해능력은 용매의 밀도에 관계하며 이것은 용매와 용질의 상호작용에 따르고 상호작용(분산력, 극성기간의 인력, 수소결합)은 혼합물을 구성하는 성분의 물리적 특성에 따른다.

초임계 유체와 전형적인 기체와 액체의 물리적 특성을 비교하면 Table 2와 같은데, 초임계 유체의 밀도는 액체의 밀도에 가깝고 그 점도는 기체의 점도에 가까우며 확산계수는 액체의 확산계수보다 약 100배 정도 크므로, 염색하려는 섬유 속으로 용매가 침투하기 쉽기 때문에 용매 속에 용해된 물질을 다른 목적하는 물질 속으로 쉽게 침투시킬 수 있다. 이와 같은 현상을 이용하는 초임계 염색의 장점은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- ① 전통적인 염색법보다 에너지를 절감할 수 있다.
- ② 용매의 재생이 용이하며 압력과 온도를 변화시킴으로써 쉽게 회수가 가능하다.
- ③ 뛰어난 물질 전달 특성을 가지므로 용해력을 향상시킬 수 있다.
- ④ 염색전후 수세 및 환원세정 공정처리후에 건조공정이 필요 없다.

### 3. 초임계 유체를 이용한 폴리에스테르 섬유의 염색

#### 3.1. 초임계 이산화탄소의 정의

일반적으로 상온에서 기체로 존재하는 이산화탄소는 다른 기체와 같이 온도를 낮추고 압력을 높이면 액화된다. 이산화탄소의 초임계 온도는

31.3 °C, 임계압력은 72.9기압이다. 이 상태에서 이산화탄소는 기체상태와 같이 존재하고 있으며 비중은 0.448 g/cm<sup>3</sup>이다. 이보다 온도를 낮추거나 압력을 높이면 초임계 유체가 된다. 이 때의 비중은 물과 같이 1이 된다. 여기서 초임계 이산화탄소라고 말하는 것은 임계 조건을 초월하여 완전한 유체가 될 때까지의 중간의 것을 말하며, 용제로 널리 사용되고 있는 것의 비중은 약 0.65 정도의 것으로 임계조건 때보다도 초임계 유체의 비율이 약간 많을 때이다. 초임계의 이산화탄소를 계속해서 냉각하면 고체의 이산화탄소가 된다.

### 3.2. 초임계 이산화탄소의 용해성

초임계 상태의 이산화탄소는 액체 상태보다는 확산계수가 크고 점도가 적기 때문에 유기물질을 잘 용해한다. 초임계 이산화탄소의 유기물질에 대한 용해성은 용질의 극성, 분자량, 밀도 등에 따라서 변한다. 극성이 작거나 또는 극성이 없는 물질로서 분자량이 300 정도의 것을 특히 잘 용해한다. 폴리에스테르 섬유를 염색하는 분산염료는 극성이 작고 분자량도 그렇게 크지 않기 때문에, 초임계 이산화탄소에 잘 용해된다. 일반적으로 물을 사용하는 염색에서는 분산염료가 서로 혼합된 상태로 분산제와 결합하여 미셀형태의 분산상태로 존재하지만, 초임계 이산화탄소에 완전히 용해된 분산염료는 염료의 분자가 하나 하나 떨어져 있는 상태이다. 따라서 이 상태에서 염색을 하면 염색 중의 염료는 활발하게 운동하여 빠르게 섬유 표면에 도달하고, 신속히 섬유내부로 침투할 것이다. 참고로 Table 3에 몇몇 분산염료의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도를 나타내었다.

### 3.3. 초임계 이산화탄소를 이용한 염색[20]

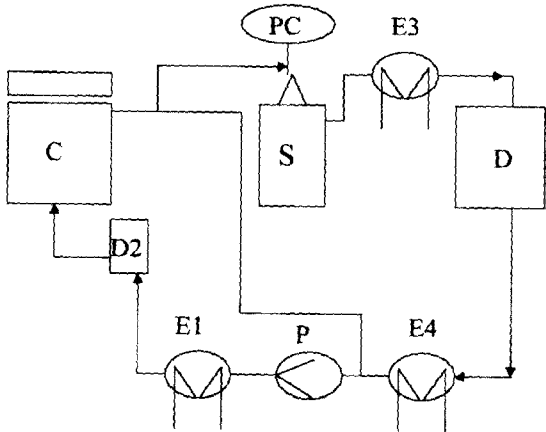
독일의 DTNW 연구소는 압력 350 bar, 온도 300 °C에 견디는 실험용 autoclave 장치를 이용하여 초임계 이산화탄소에서 폴리에스테르 섬유와 아세테이트, 폴리아마이드의 실 또는 직물을 염색한 것을 처음으로 보고하였다. 이 연구에서 일반적으로 물을 사용하는 염색보다 견뢰도가 우수하고, 염색의 결과는 온도와 압력에 따라 크게 영향을 미친다고 보고하고 있으나 자세한 내

**Table 3.** Measured mole fraction solubility,  $y_2$ , of disperse dyes in supercritical carbon dioxide

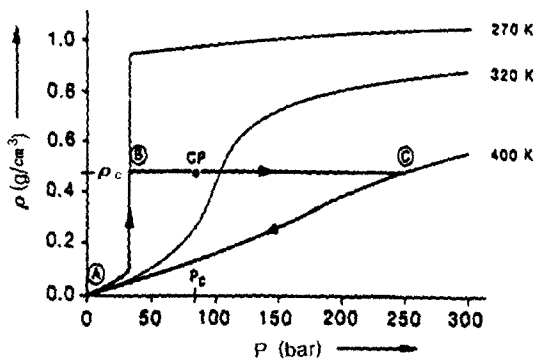
Name	P/ MPa	10 <sup>7</sup> y <sub>2</sub>		
		T/K=313.15	353.15	393.15
Disperse Blue 14	10	2.599	2.439	4.006
	15	12.868	10.067	12.850
	20	10.649	24.419	39.644
	25	14.493	40.240	93.400
Disperse Orange 11	10	7.491	4.258	7.712
	15	38.451	24.751	51.403
	20	71.769	127.655	141.446
	25	74.938	182.143	270.687
1-Methylamino- anthraquinone	10	11.575	20.847	89.637
	15	56.100	59.539	144.702
	20	106.596	295.934	501.252
	25	129.281	382.138	707.403
Disperse Red 1	10	0.651	0.811	2.111
	15	4.288	3.226	8.667
	20	8.178	16.345	42.745
	25	9.869	49.981	147.232
Disperse Yellow 7	10	3.275	2.681	3.795
	15	18.998	14.355	16.766
	20	28.191	55.315	78.385
	25	31.342	86.943	184.756

용은 아직 알려져 있지 않다.

최근 DTNW에서 연구한 결과를 간략하게 살펴보면 다음과 같다. Figure 5는 염색실험에 사용된 설비의 개략도를 나타낸 것인데, 용량은 300 ml이고, 500 bar, 350 °C에서 견딜 수 있도록 설계되었다. Figure 6은 염색 작업공정에 따른 초임계 이산화탄소의 밀도 변화, 그리고 Figure 7은 작업조건에 따른 염색물을 배열한 것이다. 실험조건이 서로 다르기 때문에 다른 연구결과와 비교할 수는 없지만, 이 연구에서는 250 bar, 120 °C의 염색조건이 우수하다는 것을 나타내고 있다. Figure 8은 온도에 따른 염료의 흡착률을 나타낸 것으로, 온도가 증가할수록 염착량이 증가하는 것으로 나타나고 있으며, 염색온도는 적어도 120 °C 이상이 되어야 한다는 것을 알 수 있다. Figure 9는 여러 종류의 섬유를 초임계 이산화탄소로 염색한 결과인데, 합성섬유는 비교적 염색된 상태가 양호한 반면, 천연섬유는 거의 염색이 되지 않은 것으로 보아 천연섬유에 적용하기 위하여는 좀 더 다양한 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.



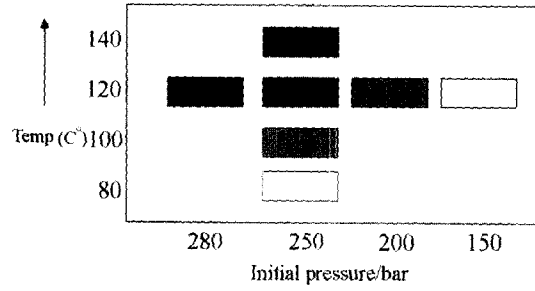
**Figure 5.** Schematic of laboratory dyeing equipment. C: dyeig autoclave, D1: collecting tank, D2: dye receiver, E1: heater, E2: condenser, E3: coller, P: pump, PC: pressure controller, S: separator.



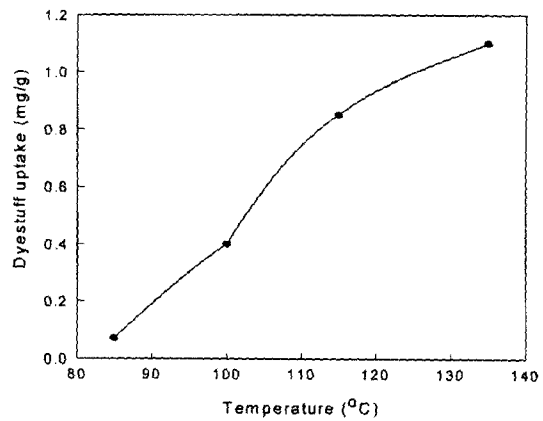
**Figure 6.** Density of CO<sub>2</sub> during dyeing in apparatus. Line A-B: isothermal condensation, B-C: isochoric warm up, C-A: isothermal expansion.

### 3.4. 초임계 이산화탄소를 이용한 염색의 특징

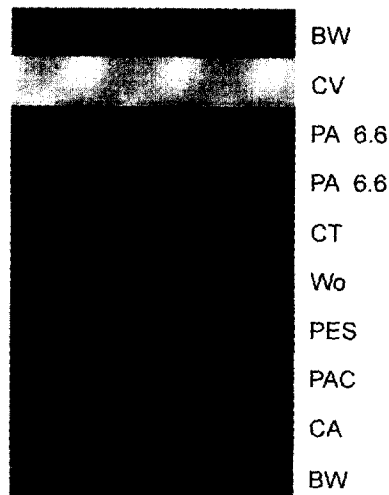
초임계 이산화탄소를 이용한 초임계 유체 염색의 특징은 다음과 같이 요약할 수 있다. 우선 이산화탄소는 대기중에 무한히 존재하고 있는 기체로서 공기생산시의 부산물이나 천연가스 정화시의 부산물이기도 하며, 천연에 존재하는 석회석이나 조개 껍데기에 많이 함유되어 있는 것으로 자원은 풍부하다. 실제로 기체나 고체 이산화탄소는 널리 이용되고 있다. 또한 천연의 이산화탄소는 동물의 호흡작용에서 생산되고 식물의 동화작용에 쓰여지며 자연계에서 흔히 볼 수 있는 물질이다. 고 농도에서 동물을 질식사시키기도



**Figure 7.** Selected results of dyeing of PET in supercritical CO<sub>2</sub> (time of dyeing: 10 minutes, amount of dye: 1.5 %owf).



**Figure 8.** Isobaric dyestuff up take corresponding to Figure 7.



**Figure 9.** Several fibrous materials dyed simultaneously in supercritical CO<sub>2</sub>. Dyeing condition: 120 °C, 250 bar, duration 15 minutes.

하지만, 일반적으로 독성이 없고 안전성이 높은 물질로서 적정 허용 농도는 5% 정도이다.

염색가공에 쓰이는 이산화탄소는 대부분이 회수되기(손실율: 2~3%) 때문에 지구 온난화와는 전혀 관계가 없으며, 물을 사용하는 경우와 같이 폐수나 폐기물의 문제도 발생하지 않고, 에너지가 절약되는 공정이다. 용제를 사용한 염색이나 carrier 염색과는 달리 염색 후에 이산화탄소가 염색물에 잔존하여도 인체에 전혀 영향이 없을 뿐만 아니라, 염색 잔액으로부터 미고착 염료는 분말상으로 회수되므로 염료의 낭비가 없다. 염색시에는 일반 염색법에서 사용하는 분산제나 균염제와 같이 염색조제를 첨가할 필요가 없으며, 따라서 염료도 순수한 염료만이 사용된다. 염색 후 별도의 환원세정이 필요 없고 염색속도에 있어서도 기존의 염색법보다 3~6배 정도 빠르면서 균염을 얻을 수 있으므로 능률적일 뿐만 아니라 소량생산에도 경제적이다.

### 3.5. 초임계 이산화탄소를 이용한 염색의 문제점

이산화탄소를 이용한 초임계 유체 염색법은 앞에서 서술한 많은 장점과 특징들이 있어서 앞으로 실용화를 위한 연구가 지속적으로 이루어질 것으로 생각된다. 그러나 초임계 유체 염색에서도 다음과 같은 몇 가지의 문제점이 지적되고 있으므로 이들을 개선하려는 노력도 병행되어야 할 것으로 생각된다.

- ① 초고압에 의한 위험성이 있다.
- ② 염색장치가 고가이며, 저장탱크 등 부수적 장치가 필요하다.
- ③ 이산화탄소 자체로는 독성이 없지만 무색, 무취로서 공기보다 비중이 크기 때문에 공장내부의 실내에 누출되면 바닥에 정체되어, 농도가 높아지면 질식할 가능성도 있다.
- ④ 합성섬유에는 적합하지만 천연섬유에는 직접 사용할 수 없다.

## 4. 초임계 유체 염색 설비

지금까지 국내에서 수행되었던 초임계 유체에 대한 연구의 주제는 어떤 물질로부터 필요한 성

분만을 추출하는 기술에 관한 것이 대부분이었으며, 물질 속으로 특정물질을 집어넣는 공정개발은 이루어진 바 없다. 초임계 유체 염색에 대한 연구도 생산설비 개발에 대해서는 전혀 진행되지 못하였고, 실험실규모의 작은 반응 추출기를 제작하여 염색에 응용하여 실험한 수준이다. 1990년대 중반부터 독일의 Joseph Jasper GmbH사 주도로 UHDE사에서 파일로트 규모의 염색장치를 개발, 제작하여 판매중이며, 여러 개의 특허를 출원한 것으로 알려져 있다. 현재 설비제작 수준은 파일로트 규모의 사염색기(용량 50 kg, 주문 즉시 제작 가능) 정도이며, 만약 구입처만 있으면 일반 사염색기(용량 200 kg)도 제작 가능하다고 한다. 이러한 현장용 초임계 염색설비(용량 200 kg)를 국내에서 개발하는 데는 다음과 같은 몇 가지 요소 기술들이 요구된다.

먼저, 초임계 유체로 사용하고자 하는 초고압 CO<sub>2</sub> 기체의 공급방법에 대한 연구가 선행되어야 한다. CO<sub>2</sub> 기체를 공급하면서 열교환기를 거쳐 액화시킨 후 염색기내로 수송하는 방법이 있으며, 또 하나는 액체상태의 CO<sub>2</sub>를 염색기로 공급하는 방법이 있다. 두 방법 모두 장단점은 있으며, 두 경우 모두 CO<sub>2</sub>를 회수하여 재사용하는 문제와 연결시켜 적절한 방법이 선택되어야 한다. 그리고, 초임계 유체를 염색기내로 보내기 전 단시간에 고압으로 가압하는 가압기(gas booster)에 대한 선택이 필요한데, 초기에는 외산제품을 사용할 수 있으나 염색기의 국내 보급과 연결시켜 국산화 개발도 필요하리라 본다.

초임계 염색장치 중에서 가장 중요한 부분을 차지하고 있으며 기술개발의 어려움이 예상되는 곳은 염색이 이루어지는 고압반응기이다. 이 고압반응기의 실용화를 위해서는 사용압력이 500 bar 이상(질소 용기의 충전압력은 평균적으로 100 bar 정도임)의 안전성을 가져야 실제 사용과정에서 안정적인 염색작업을 할 수가 있다. 일반 고압용기는 고압유체의 입출구 부위만 밀봉이 되면 하등의 문제가 없으나 초임계 염색기에서 사용하는 고압용기는 피염물이 들어가고 나오는 출입구가 있으며 이 입구는 실용화를 고려하면 250 mm 이상의 크기가 필요하다고 본다. 여기

에서 기술적인 어려움이 예상되는 부분은 250 mm 이상 되는 입구를 신속하게 개폐하는 데 있으며, 또한 폐쇄한 후에 압력이 새지 않는 기밀성이 요구되는 장치의 개발도 필수적이다. 현재 여러 가지 기술적면을 검토할 때 국내의 기술로 충분히 개발할 수 있으리라 본다.

초임계 염색기를 구성하는 다른 분야는 초임계 염색과정 중에 필요한 염액교반 및 순환 시스템의 개발과 염색반응이 끝난 CO<sub>2</sub> 초임계 유체를 신속하게 압력을 낮추면서 CO<sub>2</sub>를 회수하여 재사용하는 장치와 저장방법의 개발, CO<sub>2</sub>를 재사용할 때 필요한 여과 시스템 및 사용하고 남은 미고착 염료를 회수하는 회수장치 등의 개발 등이다.

초임계 유체 발생과 유지에 필요한 장치에 적용되는 기술은 극한 기술들이 집약되어 있는 분야이다. 고온발생과 유지기술, 고진공 유지기술과 연계성이 있는 고압기술은 기술선진국인 미국, 독일, 유럽, 일본, 러시아에서는 국가주도 정책과제로 개발하는 기술이다. 이 초임계 유체를 사용할 수 있도록 하는 공정과 설비제조에 관련된 기술의 활용분야는 잠수함, 항공우주산업 등 극한구조가 적용되는 첨단과학분야의 기술집약체적인 분야 모두에 해당된다.

고압용기 제작에 필요한 소재는 내식성과 내피로성을 감안한 금속소재로 이루어져야 한다. 예상되는 소재로는 sus 304, sus 316, sus 610, Inconel, 하스텔로이드, titanium 등으로, 적절한 소재의 선정과 가공성 및 큰 구경을 갖는 고압용기에 대한 기밀성을 유지할 수 있는 설계와 제작과 적절한 안전성 평가가 이루어져야 한다. 초임계 설비에 전반적으로 사용되는 고압 밸브와 부품들에 대한 기술 검토 및 실용화를 위해서는 초고압으로 가압하는 장치를 저렴하게 공급되어야 한다. 그러나 무엇보다도 중요한 사항은 초고압을 다루는 설비이므로, 전체 시스템을 안전하게 운전할 수 있는 안전장치도 충분한 검토를 해야 할 것으로 생각된다.

## 참고문헌

1. J. B. Henry and J. Hogarth, *Proc. Roy. Soc., A* **29**, 324(1996).
2. K. Zosel, *U. S. Patent*, 4,260,639(1981).
3. C. Hubert and O. G. Vizthum, "Fluid Extraction with Supercritical Gases", p. 25, Verlag Chemie, Florida Basel, 1980.
4. G. M. Schneider, "Physicochemical Principles of Extraction with Supercritical Gases", p. 25, Verlag Chemie, Florida Basel, 1980.
5. R. Koningsveld and G. A. M. Diepen, *Supercritical Phase Behavior Involving Solids*, **10**, 159 (1983).
6. N. Gangoli and G. Thods, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **16**, 208(1977).
7. F. F. Williams, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 32(1981).
8. L. G. Randall, *Sep. Sci. Tech.*, **17**, 1(1982).
9. K. W. Won, "Phase Equilibria of High-Boiling Organic Solutes in Compressed Supercritical Fluid-Equation at States with New Mixing Rule", p. 323, Ann Arbor Science, Michigan, 1983.
10. M. E. Paulitis, V. J. Krukoni, R. T. Kurnik, and R. C. Reid, *Rev. Chem. Eng.*, **1**, 18(1983).
11. W. Saus, D. Knittel, and E. Shollmeyer, *Textile Praxis International*, **48**, 7(1993).
12. B. Gerbert, D. Knittel, and E. Shollmeyer, *Textile Praxis International*, **48**, 8(1993).
13. W. Saus and D. Knittel, *Bekleidung*, **49**, 6 (1997).
14. D. Knittel and E. Shollmeyer, *Melliand Textilberchte*, **76**, 9(1995).
15. B. Gerbert, D. Knittel, and E. Shollmeyer, *Melliand Textilberchte*, **76**, 2(1995).
16. B. Gerbert, D. Knittel, and E. Shollmeyer, *Washer and Reinigungspraxis*, **3**, 12(1993).
17. W. Saus, D. Knittel, and E. Shollmeyer, *Textile Praxis International*, **47**, 11(1992).
18. D. Knittel and E. Shollmeyer, *Melliand Textilberiche*, **76**, 10(1995).
19. W. Saus, D. Knittel, and E. Shollmeyer, *Textile Res. J.*, **63**, 3(1993).
20. DTNW, *Bekleidung*, **49**, 8(1997).