

한화그룹에서의 청정기술 도입사례

신석봉 이사 (한화)

◎ DNCB 공정개선으로 오염물질 발생량 감소

▶ 기술의 배경

(주)한화 인천공장에서 염료인 BLUE-79의 중간체로 사용되는 BDNA (Bromodinitroaniline) Monochlorobenzene을 질산으로 Nitration하여 DNCB (Dinitrochlorobenzene)를 합성하는 공정으로, DNCB를 Ammonia와 반응하여 DNA(Dinitroaniline)를 합성하는 공정 및 이를 Bromination시켜 BDNA를 합성하는 공정으로 구분되어 제조된다.

MCB를 Nitration하면 2,4-DNCB 및 부산물로 2,6-DNCB가 합성되어 분리하여 폐기물로서 처리되어 왔다.

▶ 기술의 설명

당공장의 다른 Plant에서 para-Nitrochlorobenzene을 생산하게 되어 DNCB의 합성을 PNCB로 변경·개선이 가능한 것으로 판단되어 공정개선 실험을 통해 PNCB를 Nitration하여 99.9%의 2,4-DNCB를 합성하는 공정을 개발하였다.

이를 현장에 적용한 결과 폐기물 발생을 없앨 수 있었고 분리(정제) 공정이 생략됨으로써 폐수의 COD(BOD) 농도가 현격하게 줄어드는 효과가 있었다.

※ 경제적 효과

① 개선에 따르는 비용부담

연구개발비 4,600만원/년
 시설투자비 5,200만원/년
 계 9,800만원/년

② 개선에 의한 연간 비용 절감

원료비 13,400만원/년
 폐기물처리 9,000만원/년
 계 27,400만원/년

③ 투자회수기간 : 3개월

※ 환경적 효과

① 공정개선에 의한 원료등의 절감은 아래와 같다.

혼 산 : 57%
 암모니아 : 10%
 메 탄 을 : 100%
 NaOH : 10%
 용 수 : 10%

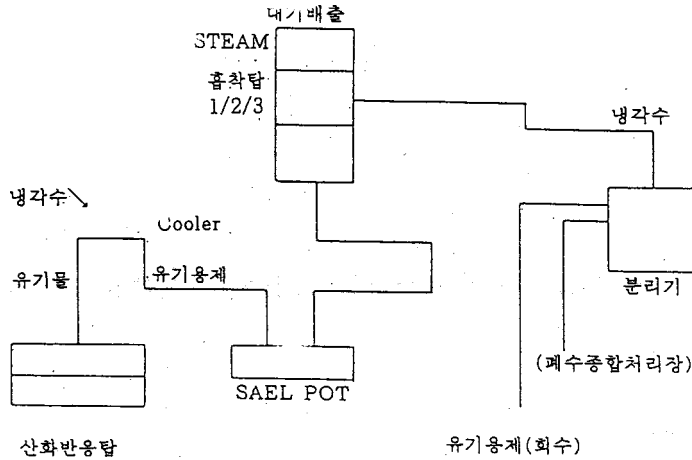
② 오염물질 발생은

BOD 35,000ppm에서 900ppm
 COD 32,000ppm에서 900ppm
 폐기물은 120톤에서 0톤으로 개선되었다.

※ 공정설명

1. DNCB 합성공정 : MCB 또는 PNCB를 질산으로 Nitration하는 공정
2. DNA 합성공정 : DNCB를 암모니아수와 고온·고압하에서 반응시키는 공정
3. BDNA 합성공정 : DNA를 브롬으로 Bromination하는 공정

공 정 도



● 과산화수소 제조 공장에서 유기용제의 회수 및 재사용

▶ 기술의 배경

한화종합화학(주) 울산1공장에서 도입된 과산화수소 제조공법은 자동산화법으로 안트나퀴논계의 반응 매개체(작동액)를 이용하여 수소와 산소(공기)를 반응시켜 과산화수소를 제조한다.

제조과정중 산화반응시 투입된 과잉의 공기는 산화반응탑 상부로부터 대기로 배출되며 배출가스중에는 다량의 유기용제를 포함하고 있어 악취유발등 대기오염의 원인이 되고 있다.

따라서, 배출가스중의 유기용제를 회수하기 위한 흡착탑을 설치하여 대기오염을 방지하고 회수된 유기용제는 공정으로 재투입하므로써 원가절감에도 기여할 수 있다.

▶ 기술의 설명

본 기술은 국내 최초로 적용되는 기술로 3기의 흡착탑으로 구성되어 있으며, 각각의 흡착탑에는 활성탄이 충전되어 있어, 배출되는 가스가 흡착층을 통과하면서 유기용제는 흡착되고 공기만 대기로 배출된다.

3기중 1기는 운전중이며, 1기는 운전대기상태이며, 나머지 1기는 재생단계로 운전되고 있으며, 흡착탑 후단 최종배출구에는 유기물질을 연속적으로 분석할 수 있는 계기가 설치되어 있어 정해진 농도에

도달하게 되면 자동적으로 대기상태에 있는 흡착탑이 운전되고 운전중이던 흡착탑은 재생단계로 들어간다.

재생단계에서는 흡착탑에 흡수된 유기물질은 흡착층으로부터 분리하여 흡수된 유기물질(용제)은 공정에 재투입된다.

※ 경제적 효과

- 개선비용 : 5억 8천 6백만원
- 개선에 따른 연간 비용 절감 : 1억 3천만원
- 투자회수기간 : 4.5년

※ 환경적 효과

- 유기용제 회수를 통해 대기 및 수질오염원을 감소시켰다.
- 공기중 유기용제 함유 농도 : 151ppm 감소(175→24)
- 폐수중 총유기탄화수소 농도 : 870ppm 감소(1,670→800)

※ 공정설명

개선전 :

1. 유기용제를 회수하기 위해 저온 냉각수에 의한 냉각기를 사용함.

2. 유기용제 회수율이 95% 정도로 연간 약 2 억원의 손실이 발생함.
3. 대기로 배출되는 유기용제 농도가 175ppm 으로 환경오염이 심각함.

개선후 :

1. 활성탄소탑은 3기로 구성되어 있으며, 1기는 상시 운전중이고 1기는 재생, 나머지 1기는 사용을 위하여 대기상태로 운전
2. 흡착, 재생공정에서 최종 배출되는 유기용제 농도를 감시
3. 유기용제 99% 회수 가능

● 고온 열분해를 통한 오염물질 감소

▶ 기술의 배경

한화종합화학(주) 울산1공장에서 염화비닐모노머를 제조하는 공정에서 발생하는 폐기물(중질물) 및 폐가스는 다염화탄화수소를 포함하고 있으며, 이 다염화탄화수소를 소각할 경우 염화수소가 발생하여 2차 오염의 원인이 되고 있다.

당공장에서는 다염화탄화수소를 완전연소(열분해)하기 위한 고온 열분해 시설과 연소가스중에 포함된 염화수소 가스를 순수로 흡수한후 농축하여 35% 공업용 염산을 제조함으로써 환경오염을 감소시키고, 경제적 이익에 기여하게 되었다.

▶ 기술의 설명

폐중질물을 고온열분해 하기 위한 폐액 열분해로와 폐가스를 처리하기 위한 폐가스 열분해로로 구성되어 있다

각각의 열분해로는 약 1,400℃의 고온에서 운전되며 오염물질인 다염화탄화수소는 염화수소, 이산화탄소, 물로 분해된다.

열분해시 발생된 폐열을 회수하기 위하여 열분해로 후단에 폐열회수 보일러가 설치되어 있어 19.5kg의 고압스팀을 생산한다.

연소가스중의 염화수소는 흡수탑에서 흡수 및 농축하여 35% 염산으로 판매한다.

※ 경제적 효과

- 투자비용 : 17억 5천만원
- 개선에 의한 연간 절감액 : 21억 6천만원
- 투자회수기간 : 0.8년

※ 환경적 효과

- 수 질
- 폐수량 : 21.6m³/일 감소(93.6→72)
- 대 기
- 염화수소 : 6.3ppm 감소(8→1.7)
- 폐기물
- 폐수처리오니 : 150톤/월 감소 (200→50)

※ 공정설명

개선전 :

1. 부산물인 다염화탄화수소 열분해시 발생된 25% 염산을 전량 폐기
2. 염산 폐기를 위하여 다량의 석회석과 가성소다가 소모되고 용융 석회석이 폐수 처리장으로 유입되어 부하를 가중시킴.
3. 공정중에서 발생하는 액체 다염화 탄화수소만을 처리하기 때문에 기체성분은 처리가 불가능하여 폐가스에 포함된 유기물이

폐수처리장 부하를 가중시킴.

개선후 :

1. 기체 다염화탄화수소 1기 및 액체/기체 공
용 열분해로 1기로 구성
2. 청정연료의 사용으로 대기오염 물질 배출
최소화 가능
3. 폐열 회수 보일러를 이용하여 스팀회수로
에너지 절감.
4. 염산 흡수공정에 순수를 이용 추출후 농
축과정을 거쳐 판매.

◎ 자동차 핸들용 Integral Skin Polyurethane Foam 발포제 대체로 오존층 파괴 물질 (CFC => Water/C5 Blown) 사용전폐

▶ 기술의 배경

1987년 CFC'S등의 오존층 파괴물질의 사용을
제한하는 몬트리올 의정서가 발효된 이후 많은
Polyurethane용 대체 발포제가 검토되어 왔다.

그러나, 초기에 검토되었던 많은 대체 발포제들
은 자체의 독성과 높은 ODP(Ozone Depletion
Potential) 및 GWP (Global Warming Potential), 상용성,
그리고 경제성 등의 이유로 그 사용가능성이 희박해
지고 있다.

특히 Integral Skin Foam (이하 I. S. F) 분야에서
의 발포제 대체는, 발포제로서의 단순 발포기능, 폼
밀도 저하기능 뿐만아니라 반응시 중심부의 저밀도
Cell 구조를 형성하고 외부 표층 폼은 고밀도 스킨을
형성하기 위한 끓는점, 증기압, 용해도 등이 잘 조화
되어야 하기 때문에 특히 어려움이 있었다.

지난 6년여 동안, 한화바스프는 인테그럴스킨
분야는 물론 모든 우레탄 분야에 걸쳐 환경적인 면
에서 안전하고 우수한 물성을 지닌 양품의 우레탄
제품생산에 사용가능한 시스템을 개발하기 위하여
광범위한 연구개발 활동을 진행해 왔다.

한화바스프는 인테그럴스킨 우레탄폼을 위한 세
가지의 주된 발포방법을 비교 검증하였다.

1. CFC BLOWN (R-11)
2. FCFC BLOWN (R-22)

3. WATER/n-PENTANE (이하 C5) BLOWN SYSTEM

이들 시스템들은 자동차 핸들 생산을 위해 양산
에 적용되었거나 적용중인 시스템들이며 WATER/C5
발포 SYSTEM은 ODP, GWP가 ZERO인 시스템이다.

대체 발포제의 사용에 관한 결정은 제품의 형
태, 밀도와 요구되는 물성, 그리고 새로운 발포방법
에 적합한 생산설비의 여부에 따라 달라져야 하기
때문에 각 발포제별 특수한 REACTION PROPILE이
요구되기도 한다.

▶ 기술의 설명

INTEGRAL SKIN POLYURETHANE FOAM은
화학적 또는 물리적 발포제를 사용 외부표피층에 고
밀도 스킨을 형성하여 충격에 대한 안전성 및 촉감
성을 탁월히 향상시킨 POLYURETHANE 폼으로써
자동차 핸들 및 팔걸이 등에 사용된 제품이다.

상기의 기술의 배경에서도 설명한바와 같이 지
구 오존층 보존을 위해 ODP 및 GWP가 "0"인
SYSTEM개발이 최우선의 기술개발 과제였다. 발포
제는 단순 발포기능 뿐 아니라 외부 표피층의 고밀
도 스킨층형성, 사용원액의 정도저하로 인한 가공성
향상등에 많은 역할을 해왔다. 이제까지 사용해왔던
각종 발포제의 비교표는 다음과 같다.

발포제 비교표

	CFC(R11)	HCFC(R22)	H2O(CO2)	C5
Physical Properties				
Boiling Point (°C)	24	-40.8	-78	36
Vapor Pressure at room Temp (mbar)	890	-	-	570
Density at room Temp.(g/l)	1.43	-	1	0.63
ODP (rel. to R11)	1	0.1	"0"	"0"
GWP (rel. to R11)	0.4	0.07	"0"	"0"
MAK Value	1000			1000
Availability Price (rel. to R11)	1	0.8	0	0.5
Phase out	1995.12	2015	-	-

표에서 보는 것처럼 이번 한화바스프에서 개발, 현장 적용중인 WATER/C5 BLOWN은 ODP 및 GWP가 "0"인 시스템으로써 기존 HCFC SYSTEM과 가격 비교시 원가절감 효과가 있으며 기존 SYSTEM보다 성형시간이 단축되며 새로운 SYSTEM 적용시 새로운 추가설비가 필요없는 탁월한 효과를 발휘, 자동차 POLYURETHANE 부품중에서 유일하게 오존과 파괴 발포제를 사용하는 분야인 핸들분야에서 최초로 ODP 및 GWP가 "0"인 SYSTEM 개발, 현장 적용중이다.

※ 경제적 효과

1. 기존 HCFC System보다 61원/kg 원가 절감
2. 성형시간 20초 단축으로 생산성 향상
3. 탁월한 외부표피층구사
4. 기존설비 사용 가능하여 신규투자 필요없음

※ 환경적 효과

1. 오존층과 파괴 물질인 HCFC 125ton/년 배출감소 효과 (polyurethanefoam 톤당 발포시 HCFC 50kg 소요. 국내 자동차용 polyurethane 소요량 : 2500ton/년)

※ 공정설명

개선전 :

1. 배합시 CFC 또는 HCFC 사용
2. 약품주입시 배합된 처방인 CFC 또는 HCFC 사용
3. 경화시간 약품주입후 제품탈형까지 130초 걸림
4. 약품 투입량의 약 15%가 BUR로 발생

개선후 :

1. 배합시 WATER/C5 사용
2. 약품주입시 배합된 처방인 WATER/C5 사용
3. 경화시간 110초로 단축됨
4. 약품 투입량의 약 7.8%로 BUR 발생 기존 보다 감소됨