

## 초임계 이산화탄소에 대한 분산염료의 용해도

배효광<sup>\*</sup> · 허병기

영남대학교 공과대학 화학공학과  
(1995년 8월 30일 접수, 1995년 12월 4일 채택)

### Solubility of Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide

Hyo Kwang Bae<sup>\*</sup> and Beung Ki Her

Dept. of Chemical Engineering, Yeungnam University  
(Received 30 August 1995; accepted 4 December 1995)

#### 요 약

반유통형 평형추출장치를 사용하여 초임계 이산화탄소 중에 분산염료인 C.I. Disperse Red 60과 Blue 79의 용해도를 333.2 K, 392.2 K, 423.2 K의 일정한 온도와 15-29 MPa의 압력범위에서 측정하였다. 위의 실험조건에서 분산염료는 물론 용로서 10<sup>-10</sup> 정도이며, 매우 작은 용해도를 나타내었다. 온도와 압력의 변화에 따른 용해도의 영향이 검토되었으며 동일한 밀도에서는 온도가 높아지면 용해도가 증가하였다. 이것은 염료의 승화압이 온도 상승에 따라 증가하기 때문으로 판단된다. 염료의 용해도를 임의의 조건에서 구하기 위하여 증강인자를 사용하였다. 증강인자의 대수값과 밀도는 거의 직선적인 관계로 표시되었다.

**Abstract**—The solubilities of disperse dyes in carbon dioxide were measured under the supercritical conditions of pressure range between 15 and 29 MPa and 333.2 K, 363.2 K, 393.2 K and 423.2 K using a supercritical extraction apparatus. The mole fractions of dyestuffs in carbon dioxide were 10<sup>-10</sup>. The solubility effect on temperature and pressure was discussed. The solubilities increased with rising temperature at constant density, because the sublimation pressure of dyestuff increased with temperature. The enhancement factors assuming the sublimation pressures of dyes were fixed to be 1 Pa were correlated linearly with the density of carbon dioxide.

**Key words:** Disperse Dye, Carbon Dioxide, Supercritical Fluid, Solubility

#### 1. 서 론

현재 폴리에스테르와 같은 소수성 섬유를 염색하려면 고온의 상태에서 분산염료를 분산시킨 다량의 물을 사용하여야 한다. 환경오염에 대한 인식이 높아지고 규제가 강화됨에 따라 염색 폐수의 처리에 대한 기업의 부담이 가중되며 많은 양의 염료를 사용하는 기존의 방법은 염료의 이용률이 낮을 뿐 아니라 분산제 등 다른 화학 물질의 첨가로 인한 폐수의 처리가 어렵다. 또한 염색 전후 많은 가공공정이 필요하며 특히 염색 후 섬유의 건조 공정은 많은 에너지가 소요된다. 현재 개발되고 있는 건식염색공정은 종래의 공정에서 사용되는 다량의 물을 고압상태에 있는 초임계 유체로 대체함으로써 공해 물질이 전혀 배출되지 않는 에너지 절약형 염색방법이라 할 수 있다. 즉, 종래의 공정에서 문제가 되는 폐수처리공정, 섬유의 건조공정이 생략되고 분산제 등 화학 물질의 첨가가 전혀 필요없고 염료의 이용률이 매우 높으며 염색 시간이 단축될 뿐 아니라 물을 거의 사용하지 않기 때문에 공장 입지를 자유롭게 선택할 수 있는 등 경제적이고 환경과 생태계에 이점이 많은 새로운 염색기술이다. 이와 같은 공정이 산업화되기 위해서는 공정 개발에 요구되는 기초 물성의 확립이 선행되어야 한다. 특히 초임계유체 중에 염료의 용해도,

용해된 염료 분자의 섬유 표면으로의 확산, 섬유의 팽윤현상 등이 염료의 수착에 지대한 영향이 있을 것으로 예상되나 이에 대한 연구 결과는 거의 보고되어 있지 않다. 폴리에스테르와 같은 고분자 물질의 염색에 초임계 유체를 사용하려는 시도는 최근의 Saus 등[1,2]의 연구가 처음이다. Saus 등은 폴리에스테르 섬유를 autoclave 속에 넣고 초임계 상태에 있는 이산화탄소와 염료의 혼합 용액으로 짧은 시간 내에 염색하는 실험을 실시하여 만족할 결과를 얻고 있다. 또한, 면과 같은 천연섬유를 전처리에 따라 초임계유체에 의한 염색이 가능함을 보고하였다. Dhalewadikar 등[3]과 Krishnamurthy 등[4]은 폴리머에 포함된 저분자량의 불순물을 초임계 유체로 추출하였고 이와 반대로 Sand[5], Berens[6]는 폴리머 속에 첨가물을 침투시키는데 초임계 유체를 사용하였다. 그러나 Saus 등은 초임계 이산화탄소 중에 염료의 용해도를 측정하지 않아서 초임계 유체 중의 염료의 평형 농도가 평형 염착량에 미치는 영향을 설명하지 못하였다. 본 연구에서는 초임계상태에서 합성섬유의 평형염착량과 염료의 용해도의 관계를 구명하기 위하여 일차적으로 염료의 용해도를 측정하고 모델 화합물로서 초임계유체 염색공정을 개발하는 기초자료를 얻으려 하였다.

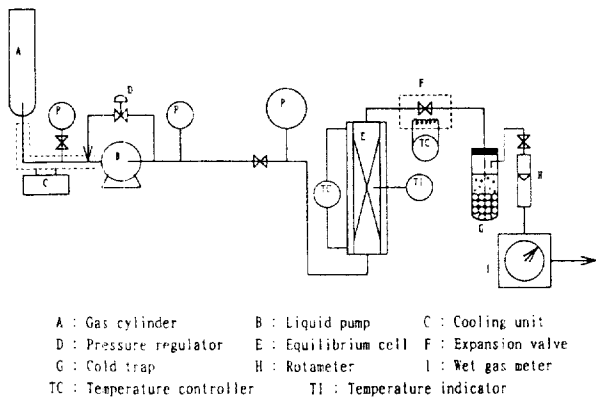


Fig. 1. Schematic diagram of experiment apparatus.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 온도 333.2-423.2 K, 압력 14.9-29.7 MPa의 영역에서 Fig. 1과 같은 반유통식의 초임계 추출장치를 사용하여 초임계상에 용해된 염료의 양을 측정하였다. 실험절차는 다음과 같다. Fig. 1의 추출조(E)에 염료를 충전하였다. 유체의 channeling을 막기 위하여 추출조의 하부에서부터 유리솜을 채우고 그 위에 직경이 약 2 mm의 유리구와 염료층을 교대로 채운 다음 윗 부분에 다시 유리솜으로 막아서 염료의 비산을 막았다. 여기서 염료를 충전한 층의 높이는 약 15 cm이고 염료의 전체량이 5 g 정도이다. 액체 상태의 이산화탄소가 액체 펌프(B, Milton Roy, NSI-33R)에 공급되도록 냉각조가 설치되었다. 액체 펌프(B)에 의하여 가압된 이산화탄소는  $\pm 1$  bar 이내로 압력이 조절되는 배압압력조절기(D)를 지나서 추출조(E)에 공급되었다. 계의 압력은 사하중압력계로 미리 보정한 Bourdon형 압력계(P, 3D Instrument, 25517-36621)로 측정하였다. 추출조 외부에는  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절될 수 있는 온도 조절기(TC)가 부착되어 추출조의 온도를 제어하였다. 일정 온도와 압력에서 염료로 포화된 초임계상의 혼합유체는 미량 조절밸브(F)에서 감압·팽창되어 염료와 이산화탄소로 완전히 분리되었다. 이 때 염료는 극미량이 용해되어 있으므로 팽창밸브에서 염료가 달라 붙는 현상은 거의 발견할 수 없었다. 팽창으로 인한 냉각을 방지하기 위하여 미리 열선으로 보온하였다. Ethanol(염료가 Red 60인 경우) 또는 Chlorobenzene(염료가 Blue 79인 경우)을 넣은 Trap(G)에서 포집되어 용해된 염료는 2-2절의 분석방법으로 그 양을 측정하고 이산화탄소는 유량계(I, Sinagawa, W-NK-1A)를 거쳐 계량된 후 대기 중으로 방출되었다.

### 2-2. 분석방법

Trap 속의 Ethanol(염료가 Red 60인 경우) 또는 Chlorobenzene(염료가 Blue 79인 경우)에 용해된 염료의 양을 측정하기 위하여 UV spectrophotometer를 사용하였다. 파장의 800-400 nm 사이를 scanning하여 약 517 nm에서 C.I. Disperse Red 60, 603 nm에서 C.I. Disperse Blue 79의 특성 peak를 구하였다. 각각의 특성 peak에서 검량선을 작성하여 두고 Trap에서 얻은 시료의 Absorbency를 측정하여 농도를 산출하였다. 즉, Trap 속에 있는 염료와 Ethanol 또는 Chlorobenzene의 혼합물의 무게를 측정하면 그 속에 용해된 염료의 무게는 무시할 수 있을 정도로 작으므로 용해된 염료 전체의 무게를 알 수 있고 이미 계량된 이산화탄소의 무게로부터 초임계 이산화탄소 중에 용해된 염료의 몰농도를 산출할 수 있다.

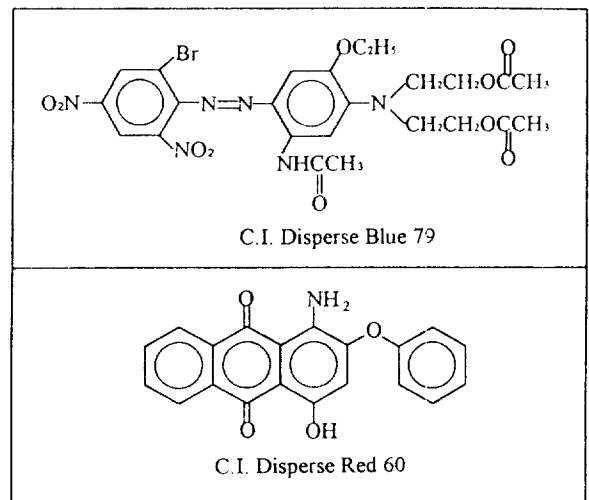


Fig. 2. Chemical structure of dyes.

### 2-3. 시료 및 염료

본 실험에서 사용된 이산화탄소는 99.3% 이상의 순도이며 Ethanol (CARLO ERBA), Chlorobenzene(JANSSEN CHIMICA) 등은 특급의 분석시약을 사용하였고 C.I. Disperse Red 60과 C.I. Disperse Blue 79의 분산염료는 분산제가 전혀 포함되지 않는 순수한 상태로 렉희 급속(주)에서 공급받아 이것을 건조하고 약 60 mesh로 분쇄하여 사용하였다. 이들의 분자량과 화학적 구조는 Fig. 2와 같다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1의 반유통식 실험장치를 사용하여 333.2 K, 363.2 K, 393.2 K, 423.2 K의 각각의 온도에서 압력은 15.0 MPa에서 30.0 MPa로 변화시키면서 초임계 상태의 이산화탄소 중의 염료의 용해도를 측정하였다. 추출조의 출구에서 염료가 포화용해도를 나타내는지를 확인하기 위하여 일정한 실험조건에서 이산화탄소의 유량을 100 ml(S.T.P)/min에서 300(S.T.P)/min까지 변화시키면서 용해도를 측정하였으나 거의 일정하였다. 이 사실은 이산화탄소의 유량이 300 ml/min 이하인 경우에는 염료는 포화되어 있음을 나타낸다. 본 실험에서는 유량이 150 ml(S.T.P)/min 이하에서 모든 용해도 실험을 실시하였으므로 염료는 초임계 이산화탄소에 완전히 포화된 상태로 추출조에서 유출된다고 말할 수 있다. Table 1은 적색의 분산염료인 C.I. Disperse Red 60의 용해도를 나타낸 것이다. 또한 청색의 분산염료인 C.I. Disperse Blue 79의 용해도를 Table 2에 종합하였다. 423.2 K에서는 Blue 79의 염료가 용융하므로 이 온도에서는 실험을 실시하지 못하였다.

Table 1, 2와 Fig. 3, 4에서 알 수 있는 바와 같이 Red 60과 Blue 79의 분산염료들은 초임계 상태에 있는 이산화탄소임에도 불구하고 용해도가 대체적으로 작고(염료의 몰분율로써  $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$ ) 압력이 10 MPa로 낮아지면 UV spectrophotometer로써 측정할 수 없을 정도로 용해도가 감소하였다. 또한 실험한 온도영역에서는 용해도에 대한 온도의 영향이 미미하지만 온도가 낮을수록 용해도는 증가하는 경향이 있다. 반면 압력이 증가할수록 용해도는 급격히 증가하는 경향이 있다. 이것은 혼합물의 밀도가 증가할수록 용해도가 증가하기 때문이다.

주어진 조건에서 이산화탄소에 대한 염료의 용해도를 추산하기 위해서는 용해도에 관한 열역학적인 모델이 필요하다. 이산화탄소와 염료의 혼합유체를 확장된 액체모델[4, 10] 또는 기체모델을 사용

**Table 1. Solubility of C.I. disperse red 60 in supercritical carbon dioxide**

Pressure [MPa]	Solubility [ $y_2 \times 10^{-7}$ ]*	Pressure [MPa]	Solubility [ $y_2 \times 10^{-7}$ ]*
T=333.2 K			
14.90	0.3975	22.80	7.0586
18.16	2.3675	26.95	11.560
20.04	3.3618	28.53	14.125
21.52	5.3133		
T=363.2 K			
14.90	0.3549	24.09	8.6179
17.08	1.5380	26.06	14.131
17.87	1.8344	28.53	16.842
19.84	3.5944		
T=393.2 K			
15.69	0.8773	24.78	13.572
17.87	1.9767	26.75	17.547
19.84	6.2743	28.73	20.139
22.80	10.568		
T=423.2 K			
15.69	1.1645	24.78	19.601
17.87	4.3734	26.75	22.466
19.84	7.9360	28.73	24.194
22.80	13.200		

\* $y_2$ : mole fraction of dyestuff.

**Table 2. Solubility of C.I. disperse blue 79 in supercritical carbon dioxide**

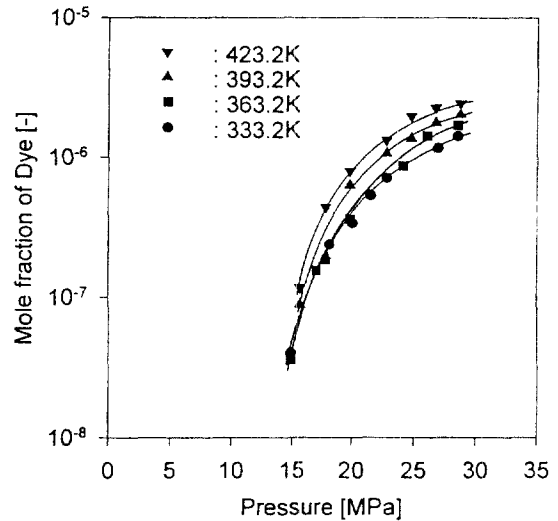
Pressure [MPa]	Solubility [ $y_2 \times 10^{-8}$ ]*	Pressure [MPa]	Solubility [ $y_2 \times 10^{-8}$ ]*
T=333.2 K			
16.68	0.3288	22.31	8.3776
18.56	1.3587	23.99	15.734
19.84	3.3869	25.57	18.846
T=363.2 K			
16.78	0.4224	22.11	9.7786
18.56	2.0346	23.99	18.755
19.94	4.6746	25.57	21.324
T=393.2 K			
15.40	0.1901	22.21	16.797
17.28	1.3165	24.99	24.168
20.24	6.8232	25.08	25.436

\* $y_2$ : mole fraction of dyestuff

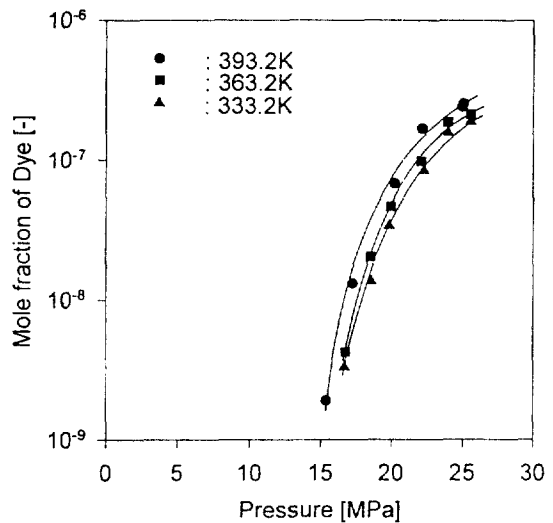
하여 용해도를 표현하려면 염료의 물성치 즉, 임계온도, 압력, 증기압 또는 융점, 비점, 융해열, 용해도 파라미터 등이 필요하다. 그러나 사용한 분산염료의 물성치는 거의 찾을 수 없다. 따라서 본 연구에서는 Iwai 등[7,9]과 같이 경험적인 관계식으로써 염료의 용해도를 나타내었다. 즉, 염료의 용해도( $y_2$ )는

$$y_2 = EP_2^s/P \quad (1)$$

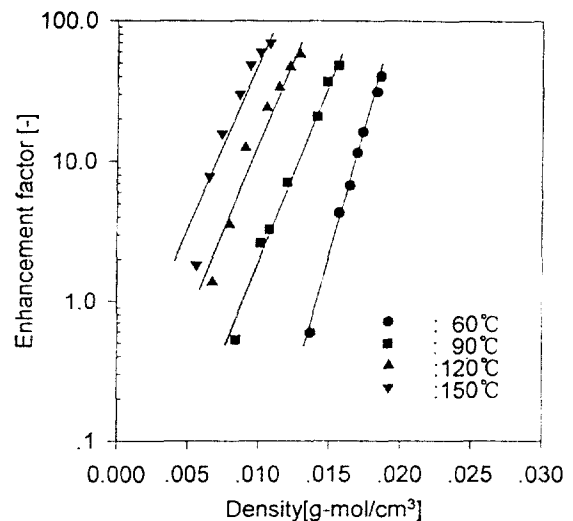
으로 나타낼 수 있다. 여기서  $P_2^s$ 는 어떤 온도에서 염료의 승화압, P는 전압이고 E는 증강인자(enhancement factor)이다. (1)식에서 E를 계산하기 위해서는 염료의 승화압이 필요하지만 알려져 있지 않으므로  $P_2^s=1$  Pa이고 고정하면 증강인자는 실험값의 용해도로부터 계산된다[6,8]. 이 값과 순수 이산화탄소의 밀도의 관계를 나타낸 것이 Fig. 5, 6이다. 이산화탄소의 밀도는 Huang 등[11]이 제안한 27개의 상수를 포함한 상태방정식으로부터 계산하였다. Fig. 5, 6의 증강인자와 밀도의 관계는 두 분산염료의 경우에 거의 직선으로 표



**Fig. 3. Solubility of C.I. disperse red 60 in supercritical carbon dioxide.**



**Fig. 4. Solubility of C.I. disperse blue 79 in supercritical carbon dioxide.**



**Fig. 5. Enhancement factor vs. density of carbon dioxide(C.I. disperse red 60).**

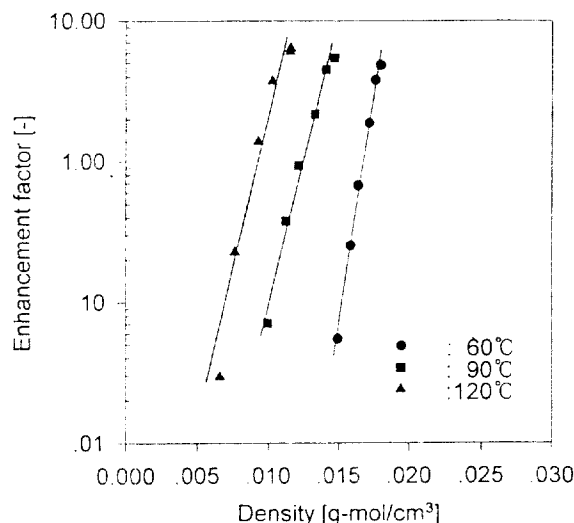


Fig. 6. Enhancement factor vs. density of carbon dioxide(C.I. Disperse blue 60).

Table 3. Coefficients in Eq. (2)

Temp. [K]	C.I. Disperse red 60		C.I. Disperse blue 79	
	A	B	A	B
333.2	5.2396	369.649	-10.8612	646.089
363.2	2.3578	262.743	-4.9606	396.705
393.2	1.4968	262.561	3.3064	362.037
423.2	0.4929	224.226		

현되었다. 따라서

$$\log E = A + B\rho[\text{g-mol/cm}^3] \quad (2)$$

에서 A, B를 구하여 Table 3에 나타내었다.

따라서 경험적인 (1), (2)식을 이용하면 임의의 조건에서 용해도를 알 수 있고 섬유에 평형흡착량을 측정할 때 용해도의 영향을 구명할 수 있다.

#### 4. 결 론

초임계상태에 있는 이산화탄소에 분산염료를 용해한 염욕속에서 폴리에스테르 등의 소수성 섬유를 염색하는 공정개발에 요구되는 염료의 용해도를 측정하였다. C.I. Disperse Red 60과 C.I. Disperse Blue 79의 두 종류의 분산염료를 사용하여 333.2 K, 363.2 K, 392.2 K, 423.2 K의 온도에서 압력을 15-29 MPa로 변화시키면서 각 염료

의 용해도를 반유통형 실험장치를 사용하여 측정하였다. 위의 실험 조건에서 분산염료는 물분율로서  $10^{-6}$ ~ $10^{-8}$  정도이며 매우 작은 용해도를 나타내었다.

용해도는 온도에 크게 영향을 받지 않지만 압력에는 온도보다 영향이 크다. 이것은 밀도가 온도의 변화보다 압력의 변화에 크게 변하기 때문이다. 또한 동일한 밀도에서 온도가 높으면 용해도는 증가하였다. 이것은 염료의 증기압이 온도 상승에 따라 증가하고 있기 때문이다.

염료의 용해도를 경험적으로 구하기 위하여 증강인자를 사용하였다. 증강인자와 이산화탄소의 밀도는 거의 직선적 관계로 나타낼 수 있으며 이 때 각 실험조건에서 상수들을 구하였다.

#### 감 사

본 연구를 위하여 분산염료를 제공하여 주신 덕희금속(주)과 실험의 정리 및 계산에 협조하여 준 대학원의 장기혁군에게 감사사를 드린다.

#### 참고문헌

1. Saus, W., Knittel, D. and Schollmeyer, E.: *Textile Res. J.*, **63**(3), 135(1993).
2. Gebert, B., Saus, W., Knittel, D., Buschmann, H.-J. and Schollmeyer, E.: *Textile Res. J.*, **64**(7), 371(1994).
3. Dhalewadikar, S. V., McHugh, M. A. and Guckes, T. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* **33**, 521(1987).
4. Krichnamurthy, S. and Chem, S. H.: *Makromol. Chem.*, **190**, 1407(1989).
5. Sand, M. L.: U.S. Patent 4598006 (1986).
6. Berens, A. R., Huvard, G. S. and Korsmeyer, R. W.: Presented at the 1988 Annual Meeting of AIChE, Washington DC, Nov. 1988.
7. Iwai, Y., Koga, Y., Marugama, H. and Arai, Y.: *J. Chem. Eng. Data*, **38**(4), 506(1993).
8. Iwai, Y., Koga, Y., Hukuda, T. and Arai, Y.: *J. Chem. Eng. Japan*, **25**(6), 757(1992).
9. Iwai, Y., Koga, Y., Hukuda, T. and Arai, Y.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**(4), 430(1991).
10. Kramer, A. and Thodos, G.: *J. Chem. Eng. Data*, **34**(2), 184(1989).
11. Huang, F.-H., Li, M.-H., Lee, L. L. and Starling, K. E.: *J. Chem. Eng. Japan*, **18**(6), 490(1985).