

산성염료폐수 처리에서 염료물성에 따른 응집 탈색효율에 관한 연구

한태성* · 윤현희** · 김병식†

동국대학교 화학공학과

*동국화학주식회사

**경원대학교 화학공학과

(1997년 3월 14일 접수, 1997년 11월 11일 채택)

A Study on the Effect of Dye Properties on Decolorization of Acid Dye Wastewater with Coagulants

Tae-Sung Han*, Hyon-Hee Yoon** and Byoung-Sik Kim†

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

*Dongkook Chemical Co., Ltd., Kunpo 435-030, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kyungwon University, Seongnam 161-701, Korea

(Received 14 March 1997; accepted 11 November 1997)

요 약

염색폐수의 탈색화 연구를 위하여 산성염료의 특성(zeta potential, 등전점, 용해도, 부분전하 및 중성염착률)을 측정하고, 응집 및 탈색에 미치는 영향을 조사하였다. 본 실험에서는 무기응집제인 aluminum sulphate와 dicyandiamide계통의 유기응집제를 사용하였다. 산성염료에 대한 응집·탈색률은 염료의 polyamide에 대한 중성염착률이 증가할수록 탈색률이 향상되었다. 무기응집제 aluminum sulphate는 습윤건뢰형 산성염료에 대해서는 양호한 탈색효과를 나타내었으나, 균염형 산성염료에 대해서는 탈색률이 불량하였으며, 유기응집제는 양쪽성 균염형 산성염료인 C.I. Acid Red 52, Acid Blue 7을 제외한 염료의 탈색률이 97% 이상으로 양호한 결과를 나타내었다.

Abstract—In order to study decolorization of wastewater from a dyeing house, the properties of acid dyes, such as zeta potential, iso-electric point, solubility, partial charge, and neutral dyeingability, were measured and the effect of those properties on coagulation and decolorization was investigated. The coagulants used in this study were aluminium sulphate as an inorganic coagulant and dicyandiamide as an organic coagulant. Coagulation and decolorization rates of coagulants for acid dyes were increased with neutral dyeingability for polyamide. Decolorization effect of the inorganic coagulant for milling-type acid dyes was excellent while the effect for levelling-type acid dyes was poor. The organic coagulant for acid dyes also showed an excellent decolorization rate of more than 97% except amphoteric levelling-type acid dyes such as C. I. Acid Red 52 and Acid Blue 7.

Key words: Decolorization, Wastewater, Coagulant, Acid Dye

1. 서 론

섬유제품 생산에 필수적인 염색가공은 제품의 다양화 및 고급화에 따라 여러 종류의 염료를 사용하고 있다. 따라서 다량의 용수를 필요로 하는 염색가공 공정은 각종 염료 및 첨가제를 포함한 다량의 폐수를 발생시키고 있다. 특히 산성염료의 가공공정에서 염료의 염착률이, 나일론 염색시 97%, 나일론 날염시 85%, 견직물 염색시 76%, 견직물 날염시 67%[1]로 미고착 염료의 발생량이 대단히 많다. 염색폐수는 비록 그 농도가 희박하더라도 색소로 인하여 가시적, 심리적으로 강한 영향을 주며, 하천에 방류될 경우 확산성이 극히 강

하여 일광을 흡수하게 되고 미생물에 의한 일상적인 자정작용을 방해하여 하천의 오염도를 증가시킨다[2].

염색폐수의 일반적 처리방법으로는 물리·화학적 또는 생물학적 처리법으로 나눌 수 있으며, 현재 사용되고 있는 염색폐수 탈색처리 방법은 응집법(무기응집제[3], 고분자응집제[4] 등), 흡착법(활성탄[5,6], 이온교환수지, 실리카겔[7] 등) 및 산화법(염소, 과산화수소[8,9], 표백제 등) 등이며, 최근에는 전해법[10] 및 오존[11,12]에 의한 처리기술도 개발되고 있다. 이러한 처리방법들은 염색폐수의 특성에 따라 각각 장단점이 있다. 일반적으로 응집탈색법에 의한 염색폐수처리 공정은 비교적 시설비가 적게 소요되고 운전이 용이하기 때문에 소규모 염색가공업체에 적절한 방법이 될 것이다.

염료의 색상을 나타내는 발색단은 $-NO_2$, $-N=N-$ 및 $>C=O$ 등으로

†E-mail: bskim@cakra.dongguk.ac.kr

대부분 불포화기를 가지고 있으며, 조색단은 -OH, -NH₂, -NHCH₃, -COOH 및 -SO₃H 등으로 일반적으로 불포화기를 가지고 있지 않다. 따라서 생물학적 또는 화학적 산화법에 의한 염색폐수의 탈색시 불포화기를 가지고 있는 발색단을 산화시켜 탈색할 경우 탈색은 용이하나, 잔존하는 염료의 포화기 부분의 분해는 어려워 유해한 유기물이 남게 된다[13]. 특히 불포화기를 가지고 있지 않은 산화·환원제에 안정한 발염용 산성염료의 경우 산화법으로 제거가 어려운 문제가 있다. 반면 응집법 또는 흡착법으로 응집 탈색할 경우 이러한 문제는 해결할 수 있으나 친화력이 떨어지는 염료의 제거는 상대적으로 어렵다. 그러므로 응집탈색법으로 염색폐수를 탈색할 경우 친화력이 떨어지는 염료, 특히 일반적인 양이온성 무기응집제에 대한 친화력이 떨어지는 양쪽성 산성염료를 응집 탈색할 수 있는 고분자응집제의 사용이 요구된다.

또한 일반적인 염색폐수에는 다양한 구조의 염료, 정련제, 표백제, 가공제 및 각종 조제가 포함되어 있다. 이러한 첨가제들은 산화법에 의한 탈색시 영향을 크게 미치지 않으나, 응집법에 의한 탈색시 영향을 크게 미친다.

따라서 본 연구에서는 산성염료의 물리·화학적 특성을 조사하고 탈색실험을 통하여 각 염료의 특성에 따른 무기응집제 및 고분자응집제의 탈색효율을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 재료

2-1-1. 산성염료

본 실험에서 사용된 염료는 이온특성(ionic character)이 음이온성을 띠고 있는 Clariant사의 나일론용(Nylosan), 양모용(Sandolan) 및 합금속염료(Lanasyn) 중 균염형(E type)과 습윤건뢰형(N, F type) 산성염료 12종을 선정하여 사용하였으며, 특히 탈색이 어려운 양쪽성 산성염료를 다수 포함시켰다. Table 1에 각 적용염료의 dyestuff name, C.I. number, structure formula, 가용화기 수, ionic character, 분자량 및 탈색실험에 적용된 염료농도에서의 pH를 나타내었다. 그리고 적용염료의 폐수농도는 100ppm으로 하였으나, color matching computer로 흡광도 측정시 고농도에서 흡광도가 높아 검량선이 직선을 나타내지 않는 C.I. Acid Red 52 및 C.I. Acid Blue 7은 50ppm으로 하였다.

2-1-2. 응집제 및 기타 시료

무기응집제는 시약1급 aluminium sulphate[Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O] 1% 용액을 원액으로 사용하였고, 고분자응집제는 dicyandiamide계통의 양이온으로 일본제품을 1%로 희석하여 원액으로 사용하였으며, 고

분자응집제는 평균분자량이 1,500×10⁴인 국산제품으로 0.1%로 희석하여 원액으로 사용하였다. 또한 용수는 Millipore사의 Milli-RO 15로 처리한 물을 사용하였다.

2-2. 물성 및 응용성 실험방법

2-2-1. Zeta Potential 측정

Particle Charge Detector PCD 03-pH(Mutek Analytic GmbH)를 사용하여, 흐름전류 검출기(streaming current detector)의 측정원리에 의한 zeta potential을 측정하였으며 양이온 고분자전해질 poly-dadmac (polydiallyldimethyl ammonium chloride)을 이용하여 전하 등전점(charge isoelectric point)을 측정하였다.

2-2-2. 염료별 용해도 측정

염료별 100 g/l 용액을 상온에서 24시간 방치후 Whatman filter paper No. 4를 사용하여 여과한 후, 여액 1g을 증류수 1l로 희석하였다. 이 희석용액의 흡광도를 측정하여 이미 구한 검량선을 기준으로 용해도를 계산하였다.

2-2-3. 부분전하의 계산

염료의 단분자에 대한 단분자 모델(monomolecular model)이론을 도입하여 염료구조에서 D-SO₃⁻ 부분을 Group I, Na+부분을 Group II로 두 그룹으로 나누어 그룹 전기음성도(group electronegativity)와 그룹 부분전하(group partial charge)를 PCHARGE 프로그램으로 수치 계산[14]하여 용액내에서 염료의 구조적 안정성, 친수성과 소수성의 특성 및 그룹 부분전하, 그리고 그룹 전기음성도에 대하여 계산하였다.

2-2-4. Polyamide에 대한 중성 염착성 실험

Jar tester type 염색기(홍신과학)로, polyamide에 염료별 1% owf (섬유에 대한 무게 %) 농도로 상온에서 염색을 시작하여 100℃로 승온 후, 40분간 염색하여 본염포지로 사용하였다. 염색이 끝난 잔액을 상온으로 식힌 후, 새로운 포지 및 초산을 투입한 후 잔액이 완전히 염색하여 잔염포지로 사용하였다.

또한 염색이 끝난 포지를 ACS color matching computer(Applied Color System)로 반사율을 측정한 후 본염 및 잔염 농도의 합을 100%로 환산하여 식(1)과 같이 염착률을 계산하였다.

$$\text{염착률(\%)} = \frac{(D_M - D_O)}{(M_M - D_O) + (D_R - D_O)} \times 100 \quad (1)$$

여기서 D_M, D_R, D_O는 각각 본염포지농도, 잔염포지농도, 백포지농도를 나타낸다.

2-3. 탈색실험

Table 1. Physical properties of acid dyes used

Dyestuffs name	C.I. number	Structure formula	Sulfon group no.	Ionic character	M.W.	pH
Nylosan Red E-BL	Red 57	Monoazo	1	Anionic	528.56	6.82
Nylosan Orange N-RL	Orange 127	Disazo	1	Anionic	459.50	6.86
Nylosan Red F-RS	Red 114	Disazo	2	Anionic	785.84	7.28
Nylosan Navy N-RBL	Blue 113	Disazo	2	Anionic	637.60	6.85
Nylosan Blue E-2GL	Blue 40	Anthraquinone	1	Anionic	451.45	6.48
Nylosan Blue N-GL	Blue 230	Anthraquinone	1	Anionic	450.51	6.98
Sandolan Rhodamine E-B	Red 52	Xanthane	1	Amphoteric	555.64	6.45
Sandolan Cyanine N-6B	Blue 83	Triarylmethane	2	Amphoteric	803.99	6.31
Sandolan Cyanine N-G	Blue 90	Triarylmethane	2	Amphoteric	832.04	6.60
Sandolan Turquoise E-AS	Blue 7	Triarylmethane	4	Amphoteric	828.94	6.56
Lanasyn Yellow 2GLN	Yellow 59	1:2 Metal complex	0	Anionic	692.61	6.32
Lanasyn Navy S-DNL	Blue 193	1:2 Metal complex	2	Anionic	837.78	6.68

2-3-1. 무기응집제의 탈색률 측정

각 염료 용액을 50 또는 100 ppm으로 제조하여 500 ml씩 준비 후 jar tester에 정치하였다. 120 rpm으로 교반하면서 무기응집제를 0-200 ppm 투입 후 1분간 교반하고, 고분자응집제를 5 ppm 투입한 후 1분간 교반하였다. 30분간 정치 후 Whatman filter paper No. 4를 사용하여 여과한 여액의 색상을 color matching computer로 흡광도를 측정하였다.

2-3-2. 고분자응집제의 탈색률 측정

각 염료 용액을 50 또는 100 ppm으로 제조하여 500 ml씩 준비 후 jar tester에 정치하였다. 120 rpm으로 교반하면서 고분자응집제를 0-200 ppm 투입 후 1분간 교반하고, 무기응집제 100 ppm 투입한 후 1분간 교반, 고분자응집제를 5 ppm 투입한 후 1분간 교반하였다. 30분간 정치 후 Whatman filter paper No. 4를 사용하여 여과한 여액의 색상을 color matching computer로 흡광도를 측정하였다.

탈색 처리한 여액의 흡광도를 측정하여 식(2)에 의하여 탈색률을 구하였다.

$$\text{탈색률(\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

여기서 A_0 , A_t 는 각각 원액농도, 여과액 농도를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 염료의 물리 화학적 특성

각 염료의 특성(zeta potential, 등전점, 용해도, 부분전하 및 중성염착률)을 분석하여 Table 2에 나타내었다.

염료의 용해도 측정 실험결과 C.I. Acid Red 57, Acid Red 114 및 Acid Blue 40은 염료의 불용분이 겔화되어 여과가 잘 되지 않았으며, C.I. Acid Blue 113, Acid Red 52, Acid Blue 7 및 Acid Yellow 59는 여과가 잘 되었다. C.I. Acid Orange 127은 용해도가 극히 불량하여 대부분의 염료가 침전되었다. 또한, C.I. Acid Blue 83과 Acid Yellow 59는 여액이 불투명한 상태로, 용해되었다기 보다는 분산된 양상을 나타내었다.

그러나 탈색실험에 적용된 염료 농도인 100 ppm에서의 용해도 비교시 C.I. Acid Orange 127과 Acid Red 114는 분산된 상태로 용해도가 불량하였으며, C.I. Acid Blue 40은 맑은 용액이었다. 탈색실험에 적용된 다른 염료에 비하여 C.I. Acid Orange 127과 Acid Red 114는 염료가 직선형 구조를 이루고 있으며, 가용화기인 술폰기(sulfonic group)가 한쪽 편으로 편재되어 소수성의 증가로 염료의 용해성이 떨어져 단분자 형태가 아닌 염료마이셀을 형성[15]할 것으로 예상된다. 이는 염료의 농도를 증가시키면서 용해도를 조사한 결과, C.I. Acid Orange 127은 용해도가 불량하여 저농도에서 침전이 발생하였으며, C.I. Acid Red 114는 액정을 형성하는 것으로 확인할 수 있었다.

Table 2에 표시된 바와 같이 각 염료의 zeta potential은 적용된 염료용액의 pH가 6.3-7.3으로 비슷하였기 때문에 가용화기인 술폰기수에 관계없이 -730~-1,150의 값을 가지고 있었다. 일반적으로 음이온성 염료는 단분자 형태로 용해되어 있으나, 염료구조에 소수성기를 도입하면 용해성이 감소하여 염료이온이 마이셀을 형성한다. 따라서 균염형 산성염료인 C.I. Acid Red 57, Acid Blue 40 및 Acid Red 52는 습윤견뢰형 산성염료에 비하여 높은 zeta potential값을 가지고 있었으며, 염착률도 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 반면, zeta potential값이 -1,081인 C.I. Acid Blue 7은 양쪽성 산성염료이면서 가용화기인 술폰기가 4개로 다른 염료에 비하여 많이 가지고 있었고, 함금속염료는 산성염료와 달리 전자가 편재해 있지 않기 때문에 zeta potential값과 염착률과는 직접적인 관계가 없었다.

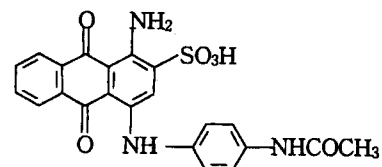
Table 2. Chemical properties of acid dyes used

C.I. Number	Zeta potential (mV)	Iso-electric point(μN)	Solubility (g/l)	Partial charge for group I	Dyeing ability (%)
Acid Red 57	-869	0.664	56.4	-1.609	33.8
Acid Orange 127	-932	0.362	0.2	-1.592	97.9
Acid Red 114	-1,067	0.796	12.9	-3.195	85.4
Acid Blue 113	-1,107	0.893	98.0	-3.094	96.5
Acid Blue 40	-860	0.654	9.3	-1.622	50.0
Acid Blue 230	-1,150	0.979	70.0	-1.577	88.6
Acid Red 52	-731	0.156	70.9	-1.583	2.2
Acid Blue 83	-1,031	0.332	75.9	-1.580	65.7
Acid Blue 90	-1,030	0.418	98.3	-1.574	62.4
Acid Blue 7	-1,081	0.429	78.9	-4.638	8.7
Acid Yellow 59	-910	0.779	89.6	-0.131	92.5
Acid Blue 193	-1,097	1.248	88.2	-0.418	66.5

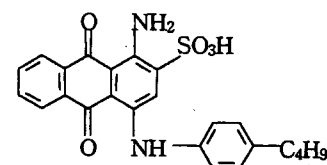
그리고 양이온 고분자전해질에 의한 전하 등전점 측정결과 Table 2에 나타낸 바와 같이 양쪽성 산성염료 및 용해력이 극히 불량한 C. I. Acid Orange 127의 등전점이 다른 염료에 비하여 낮은 양상을 보였다. Zeta potential은 염료의 이온성 및 염료의 구조에 의하여 결정되기 때문에, 양쪽성 산성염료는 양이온성과 음이온성을 동시에 가지고 있으나, 염료의 부분전하값이 -1.574~-4.638로 음이온성 산성염료와 유사한 음의 값을 가지고 있었다. 따라서 양쪽성 산성염료도 음이온성 산성염료와 같이, 친수성이 강한 염료는 zeta potential 값이 다소 높았고 소수성이 강한 염료는 다소 낮았다. 그러나 양이온 고분자전해질에 의한 적정시 전하의 중화속도는 음이온성 산성염료에 비하여 빠른 것으로 예상되기 때문에 전하 등전점이 낮았다. 또한 C.I. Acid Orange 127은 용해도가 대단히 낮은 염료로 양이온 고분자전해질에 의하여 전하중화와 동시에 침전이 발생하기 때문으로 판단된다.

염료의 화학적 구조와 부분전하 및 zeta potential은 밀접한 관계가 있다. 부분전하값이 낮은 친수성 염료는 용해성이 증가하여 단분자 형태로 존재하며, 높은 zeta potential값을 가진다. 반대로 부분전하값이 높은 소수성 염료는 용해성이 감소하여 염료마이셀을 형성하며 낮은 zeta potential값을 가진다.

Anthraquinone계인 C.I. Acid Blue 230은 Fig. 1에 표시된 바와 같이 기본 구조가 같은 균염형 산성염료인 C.I. Acid Blue 40의 말단 phenyl group의 $-NHCOCH_3$ 을 $-C_4H_9$ 로 치환[16]한 습윤견뢰형 산성



C.I. Acid Blue 40



C.I. Acid Blue 230

Fig. 1. Chemical structure of anthraquinone acid dyes.

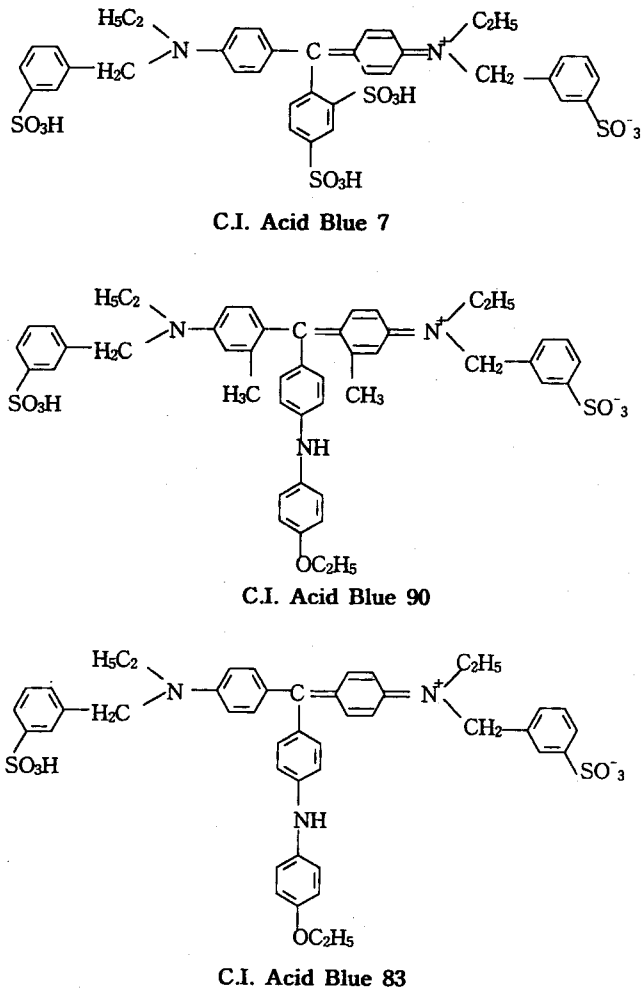


Fig. 2. Chemical structure of triarylmethane acid dyes.

염료이다. 부분전하값은 Table 2에 나타낸 바와 같이 C.I. Acid Blue 40이 -1.622, Acid Blue 230이 -1.577이었으며, 분자량은 Table 1에 나타낸 바와 같이 서로 비슷하였기 때문에, 부분전하값이 높은 C.I. Acid Blue 230의 용해도가 떨어져 소수성이 증가하여 염료마이셀 형성에 의한 zeta potential의 감소와 동시에 polyamide섬유에 대한 염착률이 증진된 것으로 판단된다.

Triarylmethane계인 C.I. Acid Blue 83과 Acid Blue 90은 Fig. 2에 표시된 바와 같이 기본 구조가 같은 C.I. Acid Blue 7의 분자구조 중의 술포기를 방향족고리와 지방족기로 대체하여 친화력을 향상[15, 17]시킨 염료이다. 부분전하값은 C.I. Acid Blue 7이 -4.638, Acid Blue 83이 -1.580 및 Acid Blue 90이 -1.574이었으며, 분자량은 Table 1에 나타낸 바와 같이 서로 비슷하였기 때문에, 부분전하값이 높은 C.I. Acid Blue 83과 Acid Blue 90의 용해도가 떨어져 상대적으로 polyamide섬유에 대한 염착률이 증진된 것으로 판단된다.

또한 xanthene계 염기성염료에 술포기를 도입하여 산성염료로 개발한 C.I. Acid Blue 52는 전기음성도가 -1.583으로 일반 산성염료와 비슷한 값을 가지고 있었으나, 양쪽성 산성염료이면서 적용된 염료 중 가장 높은 zeta potential값을 가지는 동시에 분자량이 작아 van der Waals 힘의 감소 및 반발력의 증가로 polyamide에 대한 염착률이 대단히 불량한 것으로 판단된다.

따라서 음이온성 균염형 산성염료의 polyamide에 대한 중성염착률은 Table 2에 나타낸 바와 같이 33.8, 50.0%의 염착률을 나타낸 반

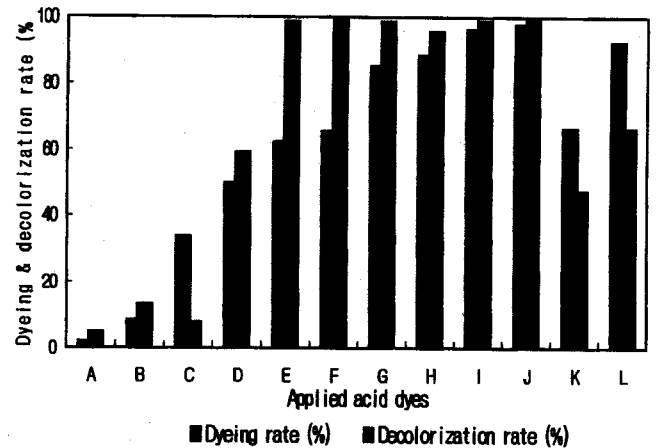


Fig. 3. Dyeing and decolorization rates of inorganic coagulant for various acid dyes.

A: Red 52 B: Blue 7 C: Red 57 D: Blue 40
 E: Blue 90 F: Blue 83 G: Red 114 H: Blue 230
 I: Blue 113 J: Orange 127 K: Blue 193 L: Yellow 59

면, 양쪽성 균염형 산성염료의 염착률은 2.2, 8.7%로 극히 저조하였고, 음이온성 습윤견뢰형인 F, N type 염료의 염착률은 85%를 넘는 반면 양쪽성 습윤견뢰형 산성염료는 60% 내외의 다소 떨어지는 염착률을 보였다. 또한, 함금속염료는 70% 내외의 염착률을 보였다.

3-2. 무기응집제 Aluminium Sulphate의 탈색효과

산성염료의 중성 염착률은 van der Waals 힘에 기인하기 때문에 탈색률과 밀접한 관계가 있었다. 무기응집제 사용시 균염형 산성염료의 탈색률은 Fig. 3에서 살펴볼 수 있는 바와 같이, 염착률이 2.2와 8.7%인 양쪽성 균염형 산성염료인 C.I. Acid Red 52(A)와 Acid Blue 7(B)의 탈색률은 5.0, 13.5%로 대단히 저조[18]하였으며, 염착률이 60% 이상인 습윤견뢰형 산성염료(E~J)의 탈색률은 95% 이상으로 대단히 양호하였다. 무기응집제에 의한 탈색은 음이온을 띄고 있는 염료용액에 반대이온인 양이온 무기응집제를 첨가하면 zeta potential이 중화되어 응결[19]하게 된다. 그러므로 습윤견뢰형 산성염료에 비하여 van der Waals 힘 및 입자표면 흡착층의 입자간 힘에 근거하는 정역학적인 힘이 떨어지는 균염형 산성염료의 탈색률이 떨어진 것으로 판단된다.

반면, 함금속염료(K, L)의 탈색률은 66.5와 47.4%로 대체로 저조하였다. 이는 강한 음전하가 가용화기에 편재되어 polyamide와 이온결합을 하는 일반 산성염료와는 달리 공유결합을 하는 함금속염료는 전하가 편재되어 있지 않기 때문으로 여겨진다.

따라서 무기응집제로 산성염료 폐수를 응집 탈색할 경우 polyamide에 대한 중성염착률이 60% 이상인 습윤견뢰형 산성염료의 탈색률은 95% 이상으로 대단히 양호하였으나, 염착률이 떨어지는 균염형, 양쪽성 및 함금속염료의 탈색에는 부적당한 것으로 나타났다. 특히 염착률이 2.2%인 C.I. Acid Red 52의 경우 탈색률은 5.0%로 대단히 저조하였다.

3-3. 무기응집제와 고분자응집제 병용시 탈색효과

무기응집제와 고분자응집제 병용시 탈색효과는 Fig. 4에서 살펴볼 수 있는 바와 같이 무기응집제 단독으로 사용한 경우에 비하여 균염형 산성염료인 C.I. Acid Red 52(A)는 5.0%에서 19.8%로, Acid Blue 7(B)는 13.5%에서 81.1%로, Acid Red 57(C)은 8.2%에서 98.6%로, 그리고 Acid Blue 40(D)은 59.4%에서 98.6%로 C.I. Acid Red 52를 제외한 균염형 산성염료의 탈색률 증진효과는 탁월하였으며, 습윤

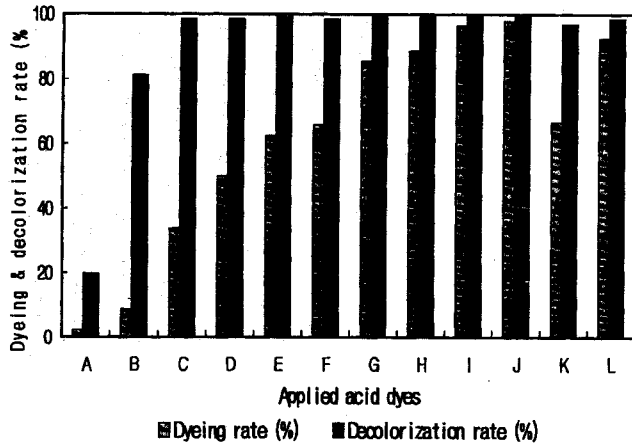


Fig. 4. Dyeing and decolorization rates of organic coagulant for various acid dyes.

A: Red 52 B: Blue 7 C: Red 57 D: Blue 40
 E: Blue 90 F: Blue 83 G: Red 114 H: Blue 230
 I: Blue 113 J: Orange 127 K: Blue 193 L: Yellow 59

견뢰형 산성염료(E~J)에 대한 탈색률은 98%이상으로 대단히 양호하였다. 또한 합금속염료(K, L)에 대한 탈색률도 97%이상으로 양호

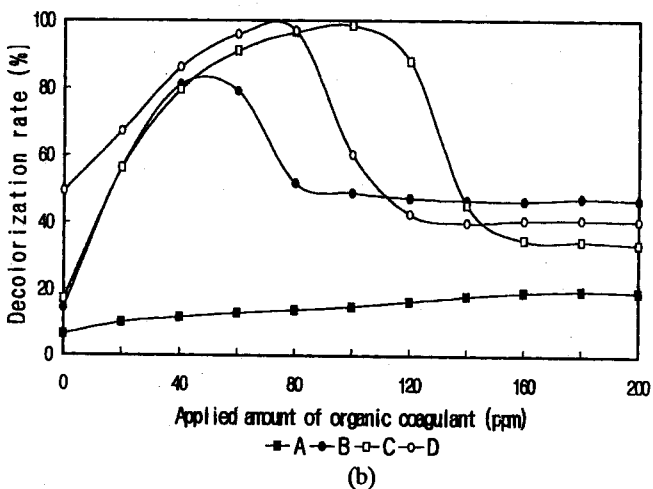
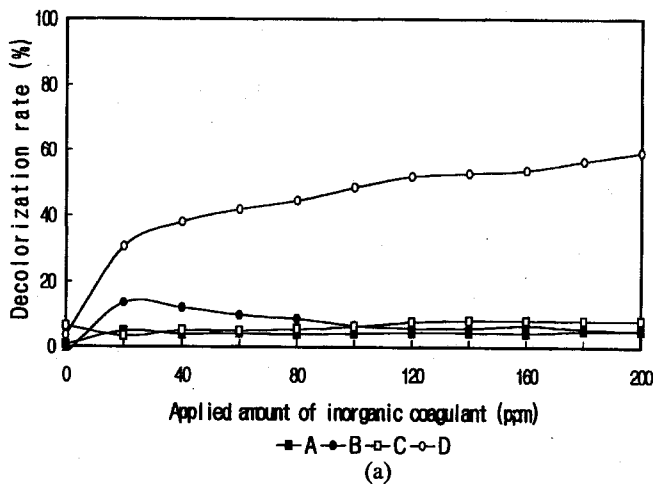


Fig. 5. (a) Decolorization rate of inorganic coagulant for levelling-type acid dyes. (b) Decolorization rate of organic coagulant for levelling-type acid dyes.

A: Red 57 B: Blue 40 C: Red 52 D: Blue 7

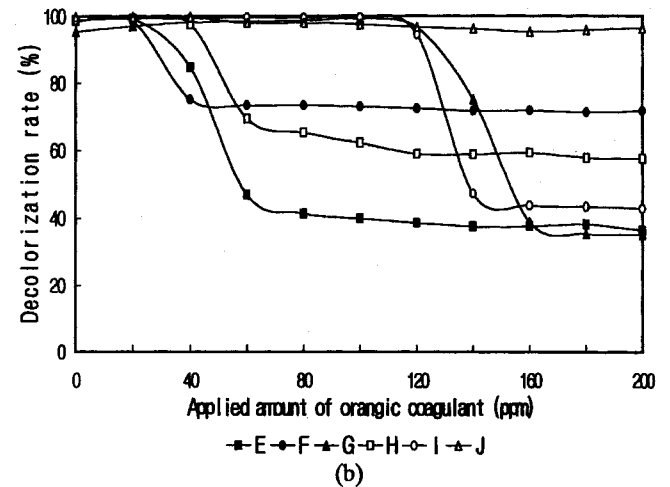
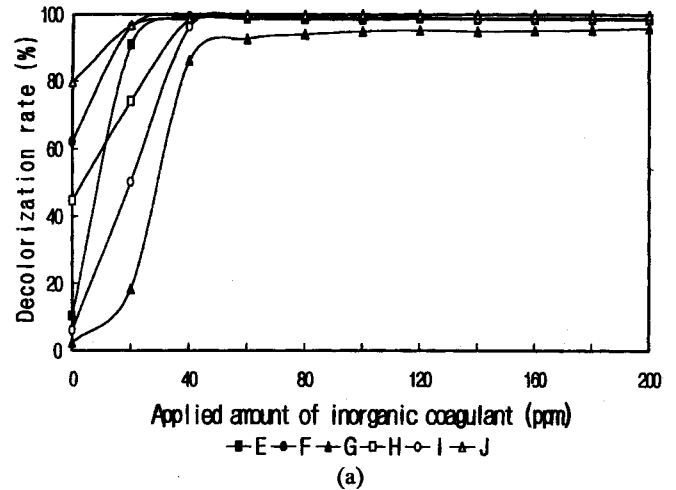


Fig. 6. (a) Decolorization rate of inorganic coagulant for milling-type acid dyes. (b) Decolorization rate of organic coagulant for milling-type acid dyes.

A: Orange 127 B: Red 114 C: Blue 113 D: Blue 230

하였다.

고분자응결제는 무기응집제에 비하여 음이온 염료에 대한 친화력이 대단히 우수하여 습윤견뢰형 산성염료뿐만 아니라, 균염형 산성염료에 대한 탈색률도 양호하였다. 반면 양쪽성 산성염료 중 소수성을 증진시킨 C.I. Acid Blue 83과 Acid Blue 90은 일반 음이온성 산성염료와 같은 거동으로 탈색률이 양호하였으나, 양쪽성 산성염료 중 균염형인 C.I. Acid 52와 Acid Blue 7은 친수성이 강하여 단분자 상태로 존재하며, 염료의 양전하 부분과 고분자응결제의 양전하 부분의 반발로 인하여 탈색이 어려운 것으로 보인다.

한편, Fig. 5a와 5b는 균염형 산성염료의 무기응집제와 유기응결제에 대한 탈색률을 나타내었다. 유기응결제 사용시 무기응집제에 비하여 탈색률은 탁월하였으나, 과량 사용할 경우 탈색률이 급격히 떨어지는 양상을 나타내었다. 탈색률이 급격히 떨어지는 유기응결제 사용량은 Table 2에 나타난 zeta potential 등전점과 밀접한 관계를 가지고 있었다. 등전점이 0.156으로 가장 낮은 C.I. Acid Red 52는 탈색률이 매우 낮아 유기응결제를 사용하더라도 탈색률 증진 효과가 없어 이러한 양상을 나타내지는 않았으나, 등전점이 0.429, 0.654, 0.664인 C.I. Acid Blue 7, Acid Blue 40, Acid Red 57은 등전점이 높은 순서로 탈색률감소점이 높았다. Fig. 6a와 6b는 습윤견뢰형 산성염료의 탈색률을 나타내었으며, 탈색률 감소현상은 용해성이

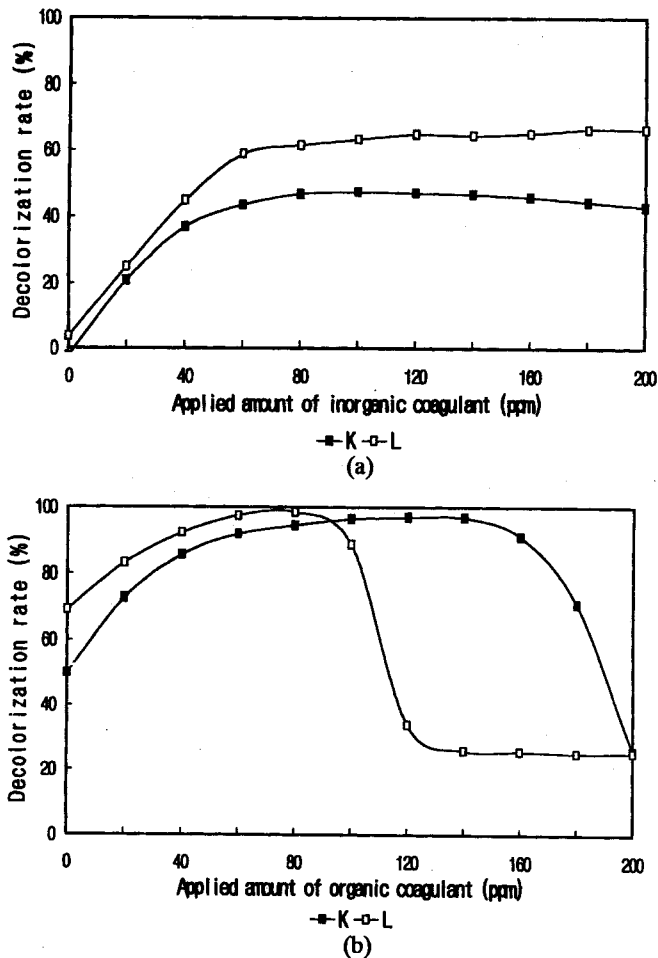


Fig. 7. (a) Decolorization rate of inorganic coagulant for metal complex acid dyes. (b) Decolorization rate of organic coagulant for metal complex acid dyes.

A: Yellow 59 B: Blue 193

극히 불량하여 탈색률 감소현상이 없는 C.I. Acid Orange 127을 제외한 염료 중 등전점이 0.332, 0.418, 0.796, 0.893, 0.979인 C.I. Acid Blue 83, Acid Blue 90, Acid Red 114, Acid Blue 113, Acid Blue 230은 등전점이 높은 순서로 탈색률 감소점이 높았다. Fig. 7a와 7b는 합금속염료의 탈색률을 나타내었으며 탈색률 감소현상은 균염형 산성염료 및 습윤건뢰형 산성염료와 동일한 결과를 나타내었다.

따라서 Fig. 5, Fig. 6 및 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 무기응집제는 사용량을 증가시키더라도 탈색률이 저하되는 양상을 나타내지 않았으나, 고분자응집제는 사용량 증가시 탈색률이 증가하나, 과잉으로 사용할 경우 탈색률이 급격히 떨어지는 양상을 나타내었다.

이러한 현상은 염료입자 표면에서 첨가고분자의 흡착량이 작은 경우는 고분자의 가교에 의하여 입자는 응집하나, 포화 흡착량에 도달하면 흡착층의 입체반발에 의하여 재분산[20]이 일어나는 것으로 보인다. 또한 탈색률이 매우 낮은 C.I. Acid Red 52와 용해성이 극히 불량한 C.I. Acid Orange 127을 제외한 염료는 zeta potential 등전점이 증가할수록 탈색률 감소점이 높아지는 양상을 나타내었으며, 등전점이 낮은 양쪽성염료의 탈색률 감소점이 낮은 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

산성염료폐수의 응집탈색 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 친수성이 강한 균염형 산성염료는 단분자 형태로 용해하나, 소수성인 습윤건뢰형 산성염료는 염료마이셀을 형성하여 zeta potential 감소와 동시에 친화력이 향상되어 polyamide에 대한 중성염착률이 증진되었다.

(2) 구조가 유사한 염료의 친수성 부분을 소수성인 방향족기 또는 지방족기로 치환하여 염색성 및 전도도를 증진시킨 염료는 친화력의 증가로 인하여 탈색률이 증진되었으며, 부분전하값 계산시 이러한 현상을 확인할 수 있었다.

(3) 무기응집제로 산성염료 폐수를 응집 탈색할 경우 polyamide에 대한 중성염착률이 60% 이상인 습윤건뢰형 산성염료의 탈색률은 95% 이상으로 대단히 양호하였으나, 염착률이 떨어지는 균염형, 양쪽성 및 합금속염료의 탈색에는 부적당한 것으로 나타났다. 특히 염착률이 2.2%인 C.I. Acid Red 52의 경우 탈색률은 5.0%로 대단히 저조하였다.

(4) 고분자응집제에 의한 탈색시 균염형 산성염료의 탈색률은 중성염착률이 떨어지는 C.I. Acid Red 52, Acid Blue 7은 탈색률이 19.8, 81.1%로 떨어지나, 중성염착률이 양호한 C.I. Acid Red 57, Acid Blue 40은 탈색률이 98.6, 98.6%이었으며, 습윤건뢰형과 합금속염료의 탈색률이 97% 이상으로 양호한 탈색률을 보였다.

(5) 무기응집제는 사용량을 증가시키더라도 탈색률이 저하되는 양상을 나타내지 않았으나, 고분자응집제는 사용량 증가시 탈색률이 증가하나, 과잉으로 사용할 경우 탈색률이 급격히 떨어지는 양상을 나타내었다. 이러한 현상은 염료입자 표면에서의 고분자 입체반발에 의한 재분산 현상으로, zeta potential 등전점이 증가할수록 탈색률 감소점이 높아지는 양상을 나타내었으며, 등전점이 낮은 양쪽성염료의 탈색률 감소점이 낮은 것을 확인할 수 있었다.

(6) 양쪽성 산성염료의 탈색률이 낮은 것은, 친수성이 강하여 단분자 상태로 존재하며, 염료의 양전하 부분과 양이온성 무기응집제 또는 양이온성 고분자응집제의 양전하 부분의 반발로 인하여 탈색이 어려운 것으로 보인다. 따라서 양쪽성 산성염료의 탈색률을 향상시키기 위해서는 염료 구조에 소수성이 큰 기를 도입한 염료를 사용하거나, 양쪽성 산성염료의 양전하와도 결합할 수 있는 고분자응집제를 사용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

참고문헌

1. 山田博: 加工技術, 27, 153(1992).
2. 임재호: 염색경제, 31, 57(1992).
3. 三上 八州家, 森田 博也, 長友 二郎, 谷村 裕次, 石井 典輝: PPM, 15, 14(1984).
4. 김우식, 홍 석: 경북대 산업개발연구소 연구보고, 6, 25(1978).
5. 安部郁夫: 科學と工業, 67, 66(1993).
6. 백성기: 영남대학교 논문집, 10, 187(1977).
7. Ahmed, M. N. and Ram, R. N.: Environmental Pollution, 77, 79 (1992).
8. Lin, S. H. and Peng, C. F.: J. Environ. Sci. Health, 30, 89(1995).
9. 山本一郎, 藍澤正樹: 加工技術, 28, 11(1993).
10. 東 義昭, 上田 直隆: 水, 34, 4(1992).
11. 이철희: 영남대학교 논문집(자연과학편), 14, 187(1981).
12. 高橋信行, 中井敏博, 佐藤芳夫: PPM, 26, 21(1995).
13. Smith, B., Koonce, T. and Hudson, S.: American Dyestuffs Reporter, 82, 18(1993).
14. Ha, Y. S., Son, M. S. and Paek, U. H.: J. Kor. Env. Sci. Soc., 3, 57(1994).

15. 須藤 幸恵, 飯島 俊郎: 纖維學會紙, **48**, 481(1992).
16. 安部田 貞治, 今田 邦彦: “解説 染料化學”, 株式會社 染色社, 日本, 65(1989).
17. 黒木: “染色理論化學”, 眞書店, 日本, 296(1966).
18. 村山 勝男: 染色, **9**, 16(1991).
19. 신정래: “수처리약품”, 도서출판 동화기술, 서울, 17(1995).
20. 東谷 公: ケミカル・エンジニアリング, **36**, 31(1991).