

반응성 염료의 고 고착(高 固着) 염색법

요소불요(尿素不要)의 2욕 콜드패드배치 염색법(I)

1. 서 언

염색공장의 폐수는 이제 공해대책과 환경보전 차원에서 큰 관심을 모으고 있다. 특히, 염색폐수는 대량이면서 변동이 크며, 공장마다 다종다양한 약제와 염료를 사용하기 때문에 방류기준이나 폐수처리방법이 달라 획일적으로 관리하기도 어렵다.

그러나 염색폐수에 대한 규제가 되어 더욱 엄격해짐으로써 업계에서는 철저히 대응해야 하는 문제를 안고 있는데, 이의 일환으로 요소의 사용도 환경대책의 중요한 과제가 되고있다.

요소는 하이드로트로피(hydrotrophy, 난수용성 물질의 수용액 중에 요소, 페놀, 알코올, 케톤, 방향족 술폰산 등을 가할 때 물에 용해하기 쉬운 성질) 제나 용해제로 많이 사용되는데, 환경문제로 이를 사용하지 않는 염색방법이 요망되고 있다.

최근, 셀룰로스 섬유용 반응성 염료가 괄목할 발전을 하였지만, 다른 염료종속에 비해 고착률이 낮고 수세성이 나쁜 점이 지적되는 동시에 종종 문제가 되고 있다.

이들 문제점을 해결하면서 환경보전 차원의 최적 염색법으로 Remazol 염료에 의한 콜드 패드 배치 염색법이 거론되고 있다. Remazol 염료에 의한 콜드 패드 배치 염색은 또 다음과 같은 특징이 있다.

- 염색공정이 아주 간단하다.
- 설비비와 에너지 소비량이 적다.
- 소로트 · 다품종 · 단사이클 가공에 적합하다.
- 고착률이 아주 높다(최고 98%).

- 염착률(color yield)이 아주 높다.
- 균염성과 태가 양호하다.
- 염색의 재현성이 우수하다.
- 절수와 폐수의 부하가 경감된다.

콜드 패드 배치 염색법에는 1욕법과 2욕법의 두 방법이 있으며, 이 염색법의 특징과 각 공정의 주의점을 알아보고자 한다.

2. 콜드 패드 배치 염색법의 경제성

1욕 콜드 패드 배치 염색법, 지거 염색법, 2욕 패드 스팀법, 2욕 콜드 패드 배치 염색법의 4종류 염색법에 대한 코스트 계산결과를 <표 1>에서 볼 수 있다. 이 코스트 계산에서는 염료와 약품비는 넣지 않았고, 설비의 감가상각 기간 10년, 1교대 8시간 조업을 기준으로 계산한 것이다.

<표 1> 각 염색법의 코스트 비교(엔/kg)

染色法		지 거			2욕 패드 스팀			2욕 콜드 배치			1욕 콜드 배치		
1日 교대數		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
設備 減價償却費		9.6	4.8	3.2	8.9	4.4	3.0	8	4	2.7	4.2	2.1	1.4
에너지	水	4.2	4.2	4.2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.2	3.2	3.2
	電氣	1.3	1.3	1.3	2.8	2.8	2.8	2.9	2.9	2.9	0.9	0.9	0.9
	蒸氣	11.2	11.2	11.2	13.8	13.8	13.8	12.8	12.8	12.8	6.8	6.8	6.8
計		26.3	21.5	19.9	28.8	24.3	22.9	27	23	21.7	15.1	13	12.3
勞 務 費		25.6	25.6	25.6	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5
엔/kg		51.9	47.1	45.5	49.3	44.8	43.4	47.5	43.5	42.2	35.6	33.5	32.8
엔/m		10.4	9.4	9.1	9.9	9	8.7	9.5	8.7	8.4	7.1	6.7	6.6

각 염색법의 코스트 계산의 비교는 다음 조건을 상정하였음

에너지코스트 ; 수 : 120엔/t

· 피염포 : 머서화 가공 면포 200g/m, 포폭 140cm 전 기 : 18엔/kWh

· 액픽업 : 70% 증 기 : 3엔/kg

· 포속도 : 50m/min 인건비 : 2,000엔/시간

3.1 욕 콜드 패드 배치 염색법

가. 염착률(color yield)

Remazol 염료의 대표적인 염료로 콜드 패드 배치 염색법과 흡수염색법에 의한 농도비교 결과를 <표 2>에 나타냈는데, 콜드 패드 배치 염색법이 흡수염색법에 비해 염착률이 높아 매우 유리한 염색법임을 알 수 있다.

<표2> 흡수염색법과의 농도비교

Remazol Diamira	染法 浴比	濃度	콜드 패드 배치 染色法 (1 : 0.8)	吸收染色法
				1 : 20
Yellow GR	淡色	100	100	51
	濃度	100	100	83
Brilliant Red BB	淡色	100	100	53
	濃度	100	100	95
Blue 3R	淡色	100	100	51
	濃度	100	100	64

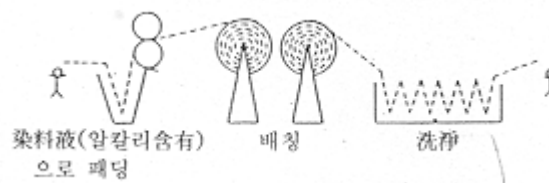
<染色條件>

• 콜드 패드 배치 染色法

	淡色	濃色
염 료	5g/l	30g/l
픽 업	80%	
알 칼 리	규산나트륨(44°Be') · NaOH병용 (장시간법)	
고착시간	20℃ × 16hr	

• 吸收染色法

	淡色	濃色
염 료	0.4%	2.4%
황산나트륨	50g/l	
탄산나트륨	20g/l	
욕 비	1 : 20	
염색온도 × 시간	50℃ × 60min	



<그림1> 콜드 패드 배치 염색공정

이는 콜드 패드 배치 염색법이 흡수염색법에 비해 훨씬 저욕비 염색을 하기 때문에 염료 이용률을 향상시켜 높은 농도를 얻을 수 있다. 또한, 흡수염색법과는 달리 친화성이 낮은 염료가 염료 고착률이 크게 향상된다.

나. 고착률

콜드 패드 배치 염색법은 고착률이 높으며, 세정 시에 염료 탈락량이 적어 배수의 부하가 아주 적은 염색법이다.

반면, 흡수염색법의 고착률은 염료, 염색조건, 염색농도에 따라 다르지만 평균적인 고착률은 다음과 같다(2~3% o.w.f 염색).

염료의 타입	고착율(%)
Remazol 염료	~60
Remazol SN 염료	70~80

이에 비해 콜드 패드 배치 염색법에서의 고착률은 다음과 같은데, 대부분의 염료가 90%이상의 아주 높은 고착률을 나타낸다(장시간법).

Remazol(30g/l)	固着率(%)
Yellow GR	88
Red B	90
Red RB	93
Brill. Blue R-KN	84
Navy Blue GB	98
Black B	98
Yellow 3R-SN	90
Red 2B-SN	88
Navy Blue GR-SN	96

다. 장시간법 및 단시간법

콜드 패드 배치 염색법에는 장시간법과 단시간법이 있다. 장시간법은 염료의 알칼리 안정성을 중시하여 약알칼리를 사용하고 단시간법은 고착을 짧은 시간에 완료시켜야 하기 때문에 강알칼리를 사용한다.

1) 장시간법

장시간법은 패딩액의 알칼리도가 낮기 때문에 염료의 안정성이 양호하여 Remazol 염료의 대부분이 사용 가능하다. 또한, 작업시간 사정으로 소핑 이후의 공정을 다음 날로 미루는 것이 가능하므로 시간적인 제약이 없다.

일반적으로 알칼리도가 낮으면, 권취(batching)중(보통 1야간)에 변부분의 담색화가 문제가 되는데, 규산나트륨+NaOH를 병용하여 알칼리도의 변동을 방지시킬 수 있다.

최적의 알칼리량은 염료농도와 섬유소재에 따라 다르다<표3>.

장시간법에서는 표준적인 알칼리 조건하에서의 대부분의 Remazol 염료가 실용상 충분한 욱안정성이 있고, 표준 고착시간도 확실하므로 사용하기 쉬운 점이 있다.

<표3> 콜드 패드 배치 염색법에 의한 염색조건의 대표 예

① 장시간법(알칼리 믹서 필요)

No	染色處方	對象素材	패딩溫度	배칭時間
1	Remazol x g/l 尿素 0~100g/l 珪酸나트륨(44°Be') 190g/l NaOH(38°Be') 8ml/l	면(머서화 가공 관계없음)	20~25℃	一夜間 (16時間 相當)
2	Remazol x g/l 尿素 0~100g/l 珪酸나트륨(44°Be') 50~100g/l NaOH(38°Be') 0~15ml/l	好適素材는 綿(머서화 가공 관계없음) 레이온		
3	Remazol x g/l 尿素 0~100g/l 珪酸나트륨(44°Be') 125g/l NaOH(38°Be') 0~5ml/l	好適素材는 니트의 環編	20~25℃ 또는 30~35℃	
4	Remazol x g/l 尿素 0~100g/l Na ₂ SO ₄ 30g/l 珪酸나트륨(44°Be') 50~250g/l	綿(머서화 가공 관계없음) 레이온 니트의 環編		

② 단시간법(알칼리 믹서 필요)

No.	染色處方	對象素材	제당 溫度	배칭 時間
1	Remazol x g/l 尿素 0~100g/l Na ₂ SO ₄ 30mg/l NaOH(38°Be') 8+(x/5)ml/l	綿織物(머서화 가공 관계없음) 好適素材는 벨벳·코듀로이		4~16時間
2	Remazol x g/l 尿素 0~100g/l 珪酸나트륨(44°Be') 125g/l NaOH(38°Be') 10~25ml/l	好適素材는 綿織物(머서화가공 관계없음)	20~25℃	
3	Remazol x g/l 尿素 0~100g/l Na ₂ SO ₄ 10g/l Na ₂ CO ₃ 20g/l NaOH(38°Be') 5+(x/5)ml/l	好適素材는 벨벳프그, 비스코스 레이온의 필라멘트 직물		

2) 단시간법

단시간법에는 알칼리제로서 NaOH(38 ° Be')를 사용하는데, 알칼리 사용량을 염료사용량/5+8mg/l의 식으로 나타내는 방법과 규산나트륨+NaOH를 병용하는 방법이 대표적인 처방이다. 요즈음은 후자의 방법을 많이 채용하고 있다.

그 이유는 규산나트륨을 병용함으로써 대량의 NaOH를 사용하는 데도 불구하고 염액의 안정성이 좋고 알칼리도의 변동도 적을 뿐 아니라 종래부터 단시간법의 여러 장점을 겸하여 가지고 있기 때문이다.

장시간법과 단시간법의 장점과 단점을 정리해 보면 <표4>와 같다.

<표4> 장시간법과 단시간법의 장·단점

項 目	長 時 間 法	短 時 間 法
染色中の 染料의 安定性 使用하기 쉬운 染料의 種類 염착율	상당히 安定됨 固着舉動과 溶解度 면에서 染料選擇을 要함 높음	낮기 때문에 要注意 多種類의 染料 使用 長時間法과 比較하여 약간 얼음 없음
染色物 變부의 淡色化。 放置溫度의 影響 固着을 위한 放置時間	적음(珪酸나트륨/NaOH 併用) 影響을 받기 쉽기 때문에 溫度管理를 要함 10~24時間	影響이 적음 2~16時間
시트 内部의 結露 再現性	結露위험이 있으므로 溫度管理를 要함 放置溫度과 染料種類에 注意	적음 良好

4. 콜드 패드 배치 염색법의 염료거동과 주의점

콜드 패드 배치 염색법의 포인트는 패딩욕의 안정성과 고착시간의 밸런스 관리방법을 들 수 있다.

다음에서 콜드 패드 배치 염색법의 염료거동과 주의내용을 공정순으로 알아보하고자 한다.

가. 피염물의 준비공정

콜드 패드 배치 염색법은 패딩액과 피염물과의 접촉시간이 아주 짧기 때문에 피염물의 전처리가 중요한데, 패딩액이 짧은 시간에 균일하게 침투하도록 하지 않으면 안 된다.

특히, 피염물에 호제가 남아 있으면, 염색의 양부에 영향을 미치기 때문에 발호가 충분히 되어야 한다. 또한, 표백제나 알칼리제가 잔류해 있으면, 염색 얼룩의 원인이 되기 때문에 수세를 충분히 행한 다음 건조공정에 투입해야 한다.

건조불충분의 경우도 염색얼룩의 원인이 되기 때문에 건조 불균일이 생기지 않도록 해야한다.

전처리 후, 건조시킨 피염물은 충분히 냉각시킨 다음 패딩 하는 것도 중요하다. 이는 피염물의 온도가 높으면, 패딩액의 온도가 상승하여 패딩욕의 안정성이 악화되기 때문이다.

따라서, 패딩 전에 냉풍을 불어주어 피염물의 온도를 낮추는 일이 매우 중요하다.

나. 패딩(padding) 공정

1) 염료

Remazol염료의 중성욕에서의 용해도는 대부분의 염료가 100g/l 또는 그 이상이 되는데, 콜드패드 배치 염색법에서 사용되는 강알칼리욕에서는 용해도

가 저하하는 염료도 있기 때문에 사용 시에는 염료선택에 유의해야 한다.

2) 염료액의 조제방법

패딩액의 안정성은 온도에 따라 크게 좌우되기 때문에 염료를 용해하는 경우, 먼저 염료에 염료량의 2~5배 되는 열탕을 가하여 충분히 페이스트(paste)화시킨 다음에 저장 탱크에 넣는다.

또한, 용해도가 충분하지 않은 경우는 요소(hydrotropy제)의 이용을 생각할 수 있다. 요소를 고형상태로 첨가하여 용해시의 흡열반응에 의해 염료액의 냉각에도 크게 도움이 되어 효과가 있다

3) 알칼리액 중의 무기염

소정의 알칼리를 물에 용해시켜 저장탱크에 가한다

단시간 NaOH법의 경우, 패딩액에 무기염(무수 황산나트륨, 식염)을 첨가함으로써 염료의 섬유에의 친화성이 높아져 염착률이 향상된다(특히 담 중색에서 현저함).

그러나 반대로 친화성을 너무 높이면, 테일링(tailing, ending)이 발생할 위험이 있기 때문에 오히려 농도향상 효과를 기대하는 것보다는 염료간 친화성의 조절과 마이그레이션 방지를 목적으로 사용해야 한다.

무기염은 황산나트륨과 식염이 일반적으로 사용되는데, 식염은 황산나트륨에 비하여 염색효과가 크기 때문에 친화성 향상의 효과가 적은 무수 황산나트륨이 일반적으로 유리하다.

4) 염료와 알칼리의 액량비

염료액과 알칼리 액의 액량비는 염료의 용해도와 작업성에 따라 보통 4:1이 적당하다. 그러나 특히 고농도의 염색을 할 경우는 다량의 염료를 용해할 필요가 있기 때문에 염료액의 액량비를 높여야 한다. 이 경우, 지장이 없는 범위 내에서 고농도 알칼리액을 사용하여 패딩액의 액량증가를 최소한으로 억제해야 한다.

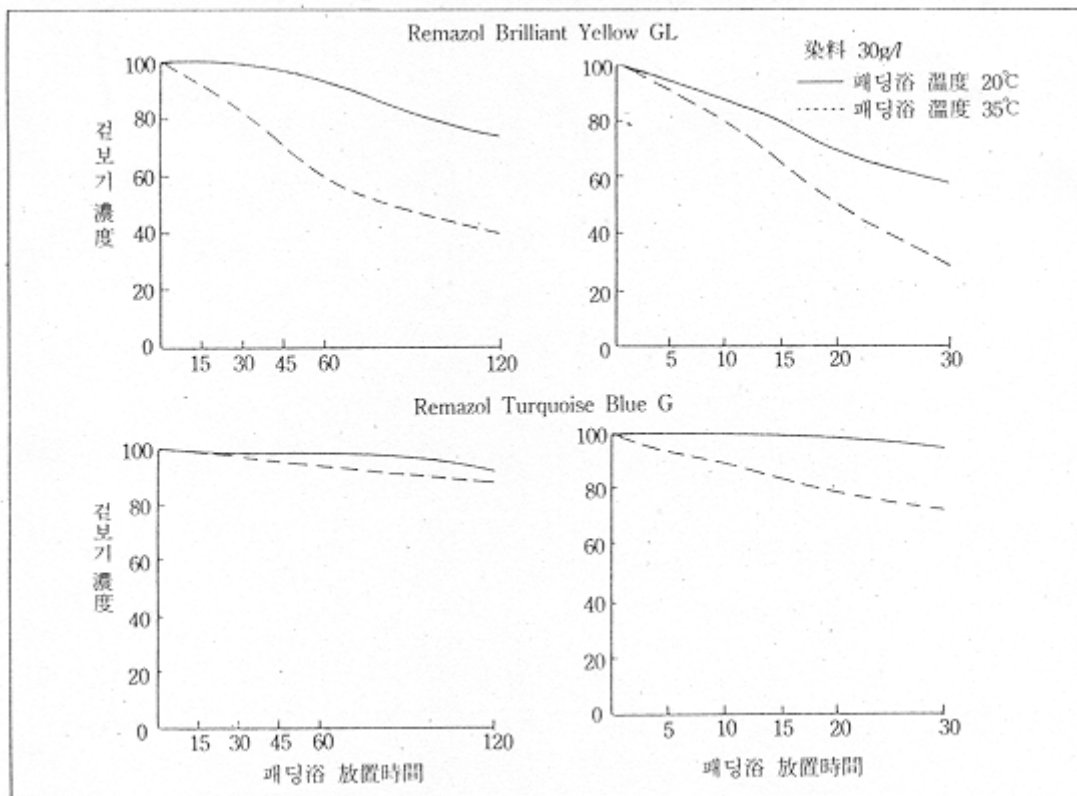
· 표준적 액량비 :

염료액(염료, 요소, 침투제) 4: 알칼리액(알칼리, Na_2SO_4) 1

패딩 공정에서는 패딩액의 염료농도 및 알칼리 농도를 일정하게 유지시키는 것이 중요하다.

5) 패딩욕의 온도관리

패딩욕 중의 염료의 알칼리 안정성은 욕의 온도에 크게 좌우되어 온도가 상승하면 염료의 안정성이 저하한다. 그 거동을 나타내면 <그림 2>와 같다.



<그림 2> 패딩욕 안정성

또한, 패딩욕의 온도는 여름, 겨울 또는 공장의 기기배치 장소의 환경에 따라서도 좌우되기 때문에 패딩욕의 온도는 20 25°C를 유지해야 한다. 최근에는 액온(液溫) 컨트롤 장치가 부착되어 있는 패딩조도 개발되어 20 25°C 정도로 액온을 컨트롤하면 재현성에서 최적조건이다.

패딩욕의 온도관리에 다음 내용을 특히 주의하여 미리 체크해야 한다

패딩액의 온도상승과 관련되는 요인은 다음과 같다.

- ① 염료용해에 다량의 열탕을 사용한 경우
- ② 피패딩 포의 온도가 높은 경우
- ③ 간접가열 파이프의 밸브가 불안전하여 스팀이 새는 경우
- ④ 공장용수의 온도가 높은 경우

6) 패딩욕의 알칼리 안정성

패딩욕 중의 반응성 염료의 알칼리 안정성은 콜드 패드 배치 염색법에서 가장 중요한 요소 가운데 하나이다.

알칼리는 NaOH, 규산나트륨, 제3인산나트륨, Na_2CO_3 또는 이들을 병용하여 사용하는데, 염료의 욕안정성은 알칼리도 또는 욕온도에 따라 크게 변화한다. 따라서, 알칼리의 종류와 양을 피염물이나 기계성능을 충분히 고려하여 설정하지 않으면 안된다.

염료의 반응성은 알칼리 중에서의 염료 가수분해를 지표로 하기 때문에 반응성과 욕안정성에 상관성이 있음을 알 수 있다. 즉, 다음과 같은 관계가 있다.

- 반응성이 높은 염료 → 욕안정성이 나쁨
- 반응성이 낮은 염료 → 욕안정성이 양호

7) 친화성과 테일링

테일링에는 패딩욕 중의 염료가 물보다 우선적으로 섬유에 선택흡수되기 때문에 생기는 것과 염료가 경시적으로 가수분해함으로써 생기는 것으로, 피염물의 처음에는 짙게 염색되고 마지막에는 열게 염색되는 현상이다. 전자는 염료의 섬유에의 친화성의 대소가 주요인이기 때문에 친화성이 큰 염료를 사용한 경우에 일어나기 쉽다.

또한, 섬유소재에 따라서도 다른데, 일반적으로 테일링이 생기기 쉬운 정도는, 뽀뽀>머서화가공 면>미머서화가공 면>비스코스 S.F>레이온으로 나타낼 수 있다. 특히, 무기염의 농도에 따라서도 영향을 받는다.

일반적인 테일 방지방법은 다음을 들 수 있다.

- ① 친화성이 적당히 낮은 염료선택
- ② 패딩조를 가능한 적게 함(패딩액의 체류시간을 짧게 함)
- ③ 패딩 속도를 빠르게 함
- ④ 고착 시에 나쁜 영향을 미치지 않는 범위로 적당히 스쿼징함

8) 침지시간 및 스쿼징률

피염물이 패딩욕에 침지되어 있는 시간은 패딩조의 크기, 형태, 가공속도에 따라 좌우되는데, 일반적으로 1초 전후가 표준적인 패딩 조건이다. 스쿼징률도 염색농도나 피염물에 따라 변경시킬 필요가 있는데, 일반적으로는 다음 조건이 적당하다.

- 면 60 ~ 70%
- 레이온 80 ~ 90%

스쿼징률이 낮은 경우에는 고착시(padding중)에 염료가 번지는 마이그레이션이 생기기 때문에 마이그레이션이 일어나지 않을 정도로 스쿼징하는 것이 중요한 요소이다.

또한, 패딩 염색의 염색농도는 패딩욕의 염료농도와 스쿼징률의 적으로 정해지기 때문에,

- 시험실-현장간의 재현성
- 배치간의 재현성

을 유지하기 위하여 일정하게 되도록 해주어야 한다.

9) 침투제

피염물의 소재, 조직(후지, 박지, 직밀도)에 따라서는 침지시간 내에 섬유 내부까지 균일하게 염액이 침투하지 않는 경우에는 침투제를 첨가하는 것이 좋다.

침투제는 강알칼리 용액 중에서도 효과를 발휘하며, 발포성이 적은 것이 좋는데, 시판침투제의 일반적인 사용량은 1 ~ 5g/l 정도이다.