

저 크롬 배출 염색법

서 언

양모염색에 있어서 크롬매염염색이 가지고 있는 채색이나 경제적인 면에서의 장점은 이미 잘 알려져 있다. 크롬염료는 대부분이 크롬 후처리 방식으로 적용되고 있으며, 이 방법에서는 중크롬산염이 염색된 양모섬유에 흡착되고 이것이 여러 단계를 거쳐 3가 크롬(Cr^{+3})으로 환원된다. 섬유내부에 존재하는 Cr^{+3} 은 염료와 반응해서 안정된 착물(complex)을 형성하며 이 염료-크롬 착물 때문에 염색물의 습윤건뢰도가 좋다.

크롬염색의 단점이라면 염액에 잔존하는 크롬을 들 수 있다. 이것이 어느 한도를 초과하면 공해문제가 된다. 폐수중 크롬함량의 허용한도는 국가마다 다르나 일반적으로 6가 크롬(Cr^{+6})은 0.2~0.5ppm이고, 중크롬산염의 환원에 의해서 형성된 3가 크롬(Cr^{+3})은 2~4ppm정도의 범위에 있다. 우리나라의 경우에는 Cr^{+6} 이 0.5ppm이고 전 Cr 함량이 2ppm이다. 또한 일반적으로 크롬함량의 허용한도는 폐수를 직접 강, 호수 또는 바다로 폐기하는 경우에는 더 엄격하다. 하수도에 폐기할 경우에는 다른 폐수와 함께 희석되기 때문이다.

염료제조업자의 입장에서 할 수 있는 것은 염료의 사용량에 따른 중크롬산의 소요량을 정확히 산출해서 사용하도록 요구하는 것이 고작이었다. 그러나 이것은 문제의 해결책은 되지 못 하였다. 또 한가지 그들이 이 문제를 회피할 수 있는 방편으로는 크롬염료 이외의 다른 염료를 사용하도록 추천하는 것이었다. 그러나 이러한 염료들은 대부분이 고가이어서 크롬염료를 사용했을 때와 같은 비용으로 그만한 효과를 얻을 수 있는 가에는 논쟁의 여지가 많다.

따라서 구라파에서는 크롬염료의 사용을 점점 기피하게 되었고 현재 년간

약 6~7천톤의 크롬염료가 사용되고 있을 뿐이다.

크롬함량에 영향을 주는 요인

Cr^{+6} 은 Cr^{+3} 보다 더 인체에 해로우며, 염액에 잔존하는 Cr^{+6} 의 함량은 다음과 같은 요인에 의해서 결정된다.

(1) 통상적인 크롬후처리방법에서는 중크롬산의 사용량을 염료와 결합하는데 필요한 이론적인 양보다 더 많은 양을 사용한다. 따라서 중크롬산을 더 사용하든가 특히 염료 대 중크롬산의 사용비가 클 때 염액에 잔류하는 Cr^{+6} 의 양이 많아진다.

(2) 온도가 높으면 더 많은 중크롬산이 양모에 흡착된다.

(3) 염욕의 pH가 양모에 의한 중크롬산의 흡착에 중요한 영향을 미친다. 음이온으로 부하된 중크롬산이 양모에 흡착되는 속도는 섬유의 양이온이 증가할수록 증가한다. 즉 염욕의 pH가 낮을수록 증가한다. 그러나 pH가 너무 낮으면 흡착속도가 빨라서 불균일한 처리가 되고 따라서 불균염이 되며 섬유가 상해를 받는다.

(4) 어떤 염색조제 즉 황산소다 같은 것은 중크롬산이 흡착될 수 있는 섬유의 자석을 봉쇄해서 결과적으로 염욕에 잔류하는 Cr^{+6} 의 양이 증가한다. 어떤 조제는 Cr^{+6} 및 Cr^{+3} 와 착염을 형성해서 정상적인 Cr^{+6} 나 Cr^{+3} 와 같이 쉽게 양모에 흡착되지 못한다.

염욕에 잔류하는 Cr^{+6} 의 양은 크롬후처리 중의 위와 같은 조건에 따라 다르지만 최고 120ppm까지 된다. 크롬함량이 많으면 공장에서 통상적으로 이루어지는 정도의 희석으로는 허용한도내로 맞추기가 힘들다.

이러한 문제를 해결하는 데는 두가지 방법을 고려할 수 있다.

(i) 별도의 폐수처리방법으로서, 산성에서 아황산으로 중크롬산을 환원하

고 알칼리로서 Cr^{+3} 을 침전시켜 이것을 여과해서 결국 수산화크롬을 폐기한다.

(ii) 크롬처리방법을 개선한다.

처리가 간단한 점으로 보나 경제적인 점에서 보나 후자의 방법이 더 관심을 끌고 있다.

따라서 IWS에서는 이 문제를 해결하기 위해서 Cr^{+6} 을 Cr^{+3} 으로 환원시킬 수 있는 화합물을 찾아 내고 또한 크롬처리 중에 크롬이 양모에 흡착될 수 있는 조건을 찾아내서 염액에 잔류하는 Cr^{+6} 및 Cr^{+3} 의 양을 감소시키는 방향으로 연구를 추진했다.

IWS 저 크롬 배출 염색

최초의 해결해야 할 문제는 Cr^{+6} 및 Cr^{+3} 의 함량을 알기 위한 정확하고도 신속한 정량분석방법을 개발하는 것이었다. 통상적으로 Cr^{+6} 은 비색분석이나 요오드적정에 의해서 측정했고 Cr의 전함량은 Cr^{+3} 을 Cr^{+6} 로 산화시킨 후 측정했다. 후자의 것은 시간이 상당히 소요되는 작업이다. 그러나 연구결과 Cr^{+6} 은 요오드적정으로 측정하고 Cr^{+3} 을 포함하고 있는 잔액을 원자흡수에 의한 분광광도방법으로 측정할 수 있다는 것을 알게 되었다. 종전방식으로 하면 4시간 걸리던 시험이 이 방법을 사용하면 15분이 소요된다.

Fig. 1 및 Table I 에서의 모든 염색은 순모평직포지(190g/m^2)를 시험실용 염색기에서 욕비 1:30으로 염색한 것이다.

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 Cr^{+6} 및 Cr^{+3} 의 함량을 생각할 때 만델산(mandelic acid), 젖산(lactic acid), 글리콜산(glycolic acid)이 가장 효과가 좋다.

만델산은 그 일부가 산화되어서 벤즈알데하이드(benzaldehyde)가 되며 이것은 불쾌한 냄새가 나고 또한 인체에 해롭기 때문에 사용하기에는 부적합하

다. 나머지 2개 중에서 젯산이 글리콜산보다 효과가 조금 좋다. Table I에서 볼 수 있는 바와 같이 중크롬산을 많이 사용하면 염색에 잔류하는 Cr^{+6} 의 농도가 커진다. 따라서 Cr^{+6} 및 Cr^{+3} 의 양을 허용치 이하로 해주기 위해서는 젯산을 사용하여야 한다. 젯산처리의 효과는 시험에 사용된 3가지의 크롬염료에 거의 같은 결과를 얻었다.

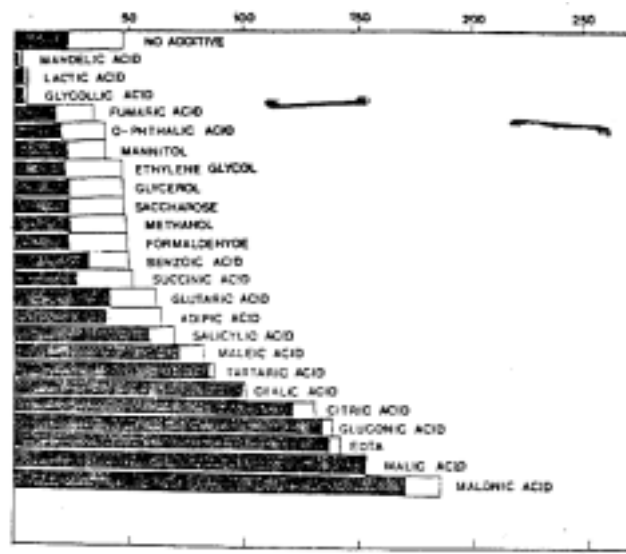


Fig. 1. 여러가지 유기화합물의 추가에 의한 잔류 Cr^{+3} (흑색부분), Cr^{+6} (백색부분) 및 전 크롬 함량에 미치는 효과. 양모는 5% Eriochrome Blue SBP와 1% 개미산으로 염색했다. 2.5% 중크롬산가리와 2% 개미산의 크롬후처리욕을 15분간 비등한 후 각 유기화합물 5%를 가하고 30분간 더 비등처리한 것이다.

Table I의 결과를 보면 1% Eriochrome Red B로 염색하고 pH 3.4~4.0에서 0.5% 중크롬산가리로 크롬처리하였을 때는 젯산을 사용하지 않은 경우라도 잔액에서 Cr^{+6} 은 검출되지 않았고 Cr^{+3} 은 4ppm이었다. 그 반면 pH 4이상에서 크롬처리하였을 때는 Cr^{+6} 이 2ppm이상 검출되었다. 또한 중크롬산가리를 1% 이상 사용한 경우에는 잔액에 Cr^{+6} 의 양이 너무 많아서 폐수허용치로 맞출 수가 없다.

Table I. 중크롬산 및 크롬염료의 사용 농도가 잔류 Cr^{+6} , Cr^{+3} 및 전크롬 함량에 미치는 영향

Treatment	pH	Cr^{+6} ppm	Cr^{+3} ppm	Total Cr ppm
0.5% Eriochrome Red B, 0.25% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, control	3.5	0	4.2	4.2
0.5% Eriochrome Red B, 0.25% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1% lactic acid	3.4	0	3.2	3.2
1% Eriochrome Red B, 0.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, control	3.6	0	3.5	3.5
1% Eriochrome Red B, 0.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1% lactic acid	3.5	0	3.7	3.7
2% Eriochrome Red B, 1% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, control	3.8	1.0	7.2	8.2
2% Eriochrome Red B, 1% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 2% lactic acid	3.6	0.4	7.1	7.5
3% Eriochrome Red B, 1.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, control	3.9	22.8	8.5	31.3
3% Eriochrome Red B, 1.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3% lactic acid	3.7	0.3	9.7	10.0
5% Eriochrome Red B, 2.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, control	4.1	39.6	4.0	43.6
5% Eriochrome Red B, 2.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3% lactic acid	3.8	0.4	6.0	6.4
5% Eriochrome Blue SBP, 2.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, control	4.0	24.2	23.0	47.2
5% Eriochrome Blue SBP, 2.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3% lactic acid	3.7	0.17	5.6	5.8
5% Solochrome Black PV 200%, 2.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, control	4.1	10.6	7.9	18.5
5% Solochrome Black PV 200%, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3% lactic acid	3.8	0.17	6.9	7.1

모든 염색시 1% 개미산을 사용했고 중크롬산가리를 가하기 전에 2% 개미산을 다시 추가했다. 젖산은 중크롬산가리를 가하고 20분간 비등한 다음에 투입하고 25분간 더 비등시켰다.

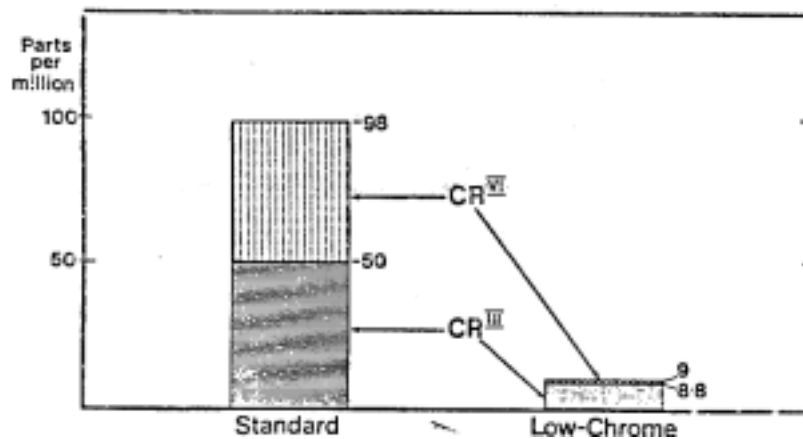


Fig. 2. 염액에 잔류하는 크롬함량, 일반크롬염색과 IWS 저 크롬 배출염색과의 비교(크롬염색 폐수가 다른 폐수와 희석되지 전의 상태)

IWS의 저 크롬 배출 염색방법으로는 시험실에서가 아닌 실제의 대량염색에 있어서 잔액에 남아 있는 Cr^{+6} 의 양을 0.5ppm, Cr^{+3} 을 10ppm이하로 감소시킬 수 있다(Fig. 2).

젖산처리를 하는 경우에도 염욕의 pH가 잔류 Cr^{+6} 및 Cr^{+3} 량에 큰 영향을 준다(Fig. 3). pH3.4와 3.6사이에서 Cr^{+6} 및 Cr^{+3} 의 양이 다같이 증가하지만 특히 Cr^{+6} 이 더 많이 증가한다. 잔액의 Cr^{+6} 및 Cr^{+3} 의 낮은 농도를 얻으면서 크롬처리에 요구되는 pH를 얻는데는 개미산이나 연산이 적당하다. 젖산의 첨가는 흔히 크롬처리 중에 발생하는 약간의 pH상승을 보상해 준다. 황산은 양모에 의한 중크롬산 및 Cr^{+3} 의 흡착을 방해하기 때문에 적당하지 않다. 망초가 5%나 그 이상 존재하면 잔류 Cr^{+6} 와 특히 Cr^{+3} 가 상당히 증가한다. 만약 균염제가 필수적이라면 양성물질을 쓰는 것이 좋다.

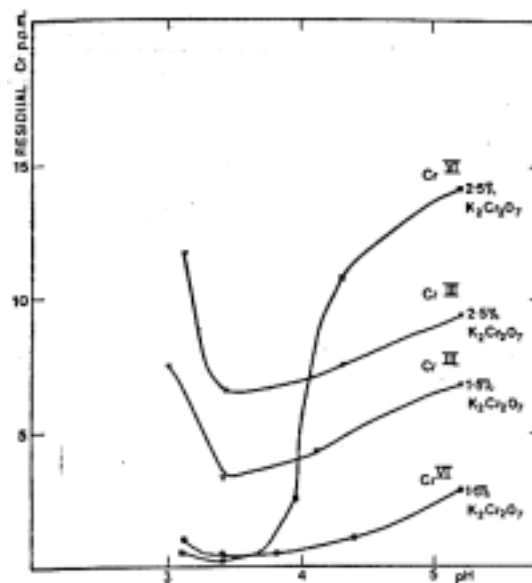


Fig. 3. pH가 잔류 Cr^{+6} 및 Cr^{+3} 에 미치는 영향. 염색은 5% Eriochrome Blue SBP와 1% 개미산으로 하였다. 크롬산처리에는 2% 개미산과 1.5% 또는 2.5% 중크롬산가리를 가하고 20분간 비등처리하고, 2% 또는 3% 젖산을 투입하고 25분간 더 비등처리하였다.

Fig. 1에서 보면 크롬처리 중 EDTA(Ethylene diamine tetracetic acid)가 존재하면 Cr^{+3} 이 증가하는데 이것은 EDTA가 Cr^{+3} 과 착물을 형성해서 양모에 잘 흡착되지 않기 때문이다. IWS 저 크롬 배출 염색에서 위와 같은 영향을 피하려

면 인산염이 사용될 수 있다. 이것은 잔류 Cr^{+6} 및 Cr^{+3} 양에 큰 영향을 주지 않는다.

욕비는, 만약 적당한 양의 젖산이 사용되었다면, 잔류 Cr^{+6} 및 Cr^{+3} 양에 큰 영향을 주지 않는다. 젖산으로 처리하지 않은 경우에는 전크롬잔량 특히 Cr^{+6} 의 양이 욕비가 적을수록, 중크롬산의 농도가 클수록, 또한 염료 대 중크롬산의 비가 적을수록 증가한다.

Table II의 결과를 보면 크롬처리 중 젖산을 투입하더라도 시험에 사용된 3가지 염료의 건퇴도에는 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다.

Table II. 3가지 염료의 건퇴도에 대한 일반크롬염색과
IWS 저 크롬 배출 염색의 비교

Treatment	Potting	Washing ISO 2	Washing ISO 3	Alkaline perspiration	Dry rubbing	Wet rubbing	Light
5% Eriochrome Blue SBP							
Standard dyeing	4/4-5/5	4-5/4-5/3-4	4-5/4-5/5	4-5/5/5	4-5	4-5	4
Low Chrome Effluent Dyeing, 3% lactic acid	4-5/4-5/5	4/4-5/4	4-5/5/5	4-5/5/5	4-5	4	4
5% Solochrome Black PV200%							
Standard dyeing	4-5/4/5	5/4-5/3-4	4-5/5/5	5/5/5	4	4	>5
Low Chrome Effluent Dyeing, 3% lactic acid	4-5/4-5/5	4-5/4-5/4	4-5/4-5/4-5	5/5/5	4	4	>5
5% Eriochrome Red B							
Standard dyeing	4/4/5	4-5/4-5/3-4	4-5/5/5	5/4/5	4-5	4-5	>5
Low Chrome Effluent Dyeing, 3% lactic acid	5/4-5/5	4-5/4-5/3-4	4-5/5/5	4-5/4-5/5	5	4-5	>5

일반염색 : 1% 개미산, 60분간 비등, 70°C로 냉각, 2% 개미산, 2.5% 중크롬산가리로 45분간 비등수세.

IWS 법 : 염색은 일반염색과 동일, 중크롬산가리 투입 후 20분 비등한 다음 젖산을 넣고 25분간 더 비등처리

건 퇴 도 : 변퇴색모오염/면오염

Fig. 4는 IWS 저 크롬 배출 염색 방법으로 시험공장에서 실제 염색한 결과

이다. 양모포지를 원치에서 1:20의 욱비로 염색하였다. Table III은 젖산을 사 용한 경우와 그렇지 않은 경우의 Cr잔량이다.

Table III.

5 per cent Eriochrome Blue SBP	pH	Cr ⁺⁶ ppm	Cr ⁺³ ppm	Total Cr ppm
Control, 1.5 per cent K ₂ Cr ₂ O ₇	3.8	14.6	5.6	20.2
3 per cent lactic acid, 1.5 per cent K ₂ Cr ₂ O ₇	3.6	0.27	6.4	6.7
Control, 2.5 per cent K ₂ Cr ₂ O ₇	4.0	41.1	16.2	57.3
4 per cent lactic acid	3.6	0.42	10.6	11.0

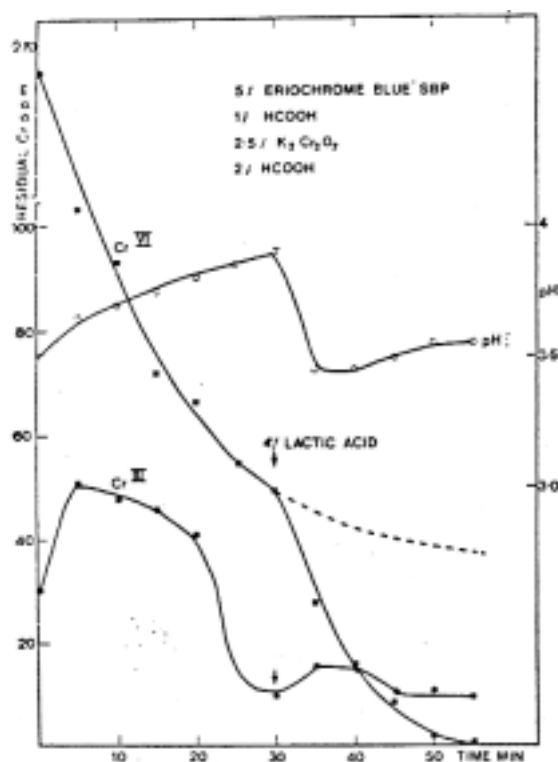


Fig. 4. 젖산을 사용한 크롬후처리시의 pH, Cr⁺⁶ 및 Cr⁺³의 잔류농도. 양모포지를 원치에서 5% Eriochrome Blue SBP와 1% 개미산으로 염색크롬후처리는 2% 개미산 2.5% 중크롬산가리로 처리. 중크롬산가리 투입 후 30분간 비등처리한 다음 젖산을 가하고 다시 20분간 더 비등처리했다.

시험시 처리할 두 가지 농도의 중크롬산가리에 대해서도 Cr⁺⁶, Cr⁺³ 또는 전

함량이 젖산으로 처리함으로서 전부 허용치내에 들었다. 이러한 염색폐수가 일반적으로 공장에서 하고 있는 것과 같은 정도로 다른 폐수와 함께 희석되어 공장외로 폐기된다면 크롬함량은 훨씬 더 감소된다.

IWS 저 크롬 배출 염색법으로 염색한 양모포지의 물성을 조사한 결과 젖산의 사용은 포지물성에 별로 영향을 주지 않았다. 실제로 일반적인 크롬처리한 직물과 비교했을 때 필링(pilling)은 약간 떨어졌으나 마모강도, 인장강도 및 신도는 조금씩 향상되었다. 이것은 아마도 젖산의 환원 작용에 의해서 중크롬산에 의한 섬유의 과도한 산화를 억제하는 작용때문인 것으로 생각된다. 중크롬산에 의해서 양모가 산화되면 양모가 약간 개질되거나 부분적으로 상해를 받아서 그 다음 공정에 영향을 주는 경우도 있다.

결 언

결론적으로 IWS 저 크롬 배출 염색 방법은 일반적인 염색과정을 크게 바꾸거나 연장시키지 않고 잔류 Cr^{+6} 및 Cr^{+3} 의 양을 줄일 수 있는 방법이다. 다만 가격이 저렴하고 쉽게 구할 수 있지만 젖산을 추가해야 한다는 점이 다를 뿐이다. 폐수를 별도로 처리해서 Cr함량을 감소시킬 수도 있으나, 이것은 별도의 공정이 필요하며 또한 경제적인 점으로 보아도 불리하다.

염색에는 빙초산이나 개미산을 사용하고, 황산, 망초, EDTA는 사용해서는 안된다. 황산 대신에 개미산을 사용하고, 망초 대신에 이미 언급한 양성염색 조제를 사용하며, EDTA대신에 인산염으로 대체시킬 수 있다. 염색이 끝나면 70°C 로 냉각하고 개미산 또는 염산을 가해서 pH를 3.5~3.8로 맞춘 다음 5분간 순환시키고 필요한 만큼의 크롬산가리를 가한다. 염색을 다시 비등점으로 승온하고 15분 처리한 다음 1~4% 젖산을 가하고 30분 더 비등처리한다. 젖산의 양은 중크롬산의 양, 욕비, 염료 대 중크롬산의 비에 따라서 결정한다.

만약 중크롬산가리를 1% 미만으로 사용하고, 염료 대 중크롬산가리의 비가 크며, 또한 크론처리시 pH가 3.4~3.6으로 유지된다면 젯산을 사용하지 않아도 될 것이다.