

염 색 가 공(4)

제3장 염색용수

제1절 수 원

모든 공업용수로 사용하는 수원은 하천, 호, 지등과 같은 지상수와 천, 정호등과 같은 지하수로서 공급되는 천연수이다. 이 물(水)은 와사체나 광물질을 잘 녹이는 성질이 있어 우수를 제외하고는 천연에서 순수한 것은 얻기 어렵다. 따라서 천연수는 Ca, Mg, Fe, Al 등의 금속염류를 다소나마 함유하고 있을 뿐더러 와사 및 유기질을 함유하고 있다.

그 중 광물질을 많이 함유하고 있는 물을 경수(Hard water)라고 하며 함유하지 않은 물을 연수(Soft water)라고 칭한다. 이와 같이 물의 경도의 원인이 되는 금속염을 경화염류라고 총칭한다.

특히 공업용수중 염색공업에서 사용하는 용수는 그 질의 양부가 곧 염색 가공제품에 큰 영향을 줄 뿐더러 그의 사용량도 많다.

A) 면직물 가공공장의 일에

정련표백염색 일관공장	$0.06\text{m}^3/\text{m}^2$
정련표백전문공장	$0.036\text{m}^3/\text{m}^2$
염색전문공장	$0.027\text{m}^3/\text{m}^2$

B) 모직물가공공장의 일에

세용 · 축용 · 자용공정	$6,000\sim 8,000\text{m}^3/50,000\text{m}$
직물염색공장	$2,300\text{m}^3/1,000\text{필}$
원모염색공장	$1,600\text{m}^3/1,000\text{kg}$

제2절 경수 · 경도

1. 경수의 종류

경수 중에는 일시경수(Temporary Hard Water)와 영구경수(Permanent Hard Water)가 있다. 그의 경화염류가 중탄산염[$M(\text{HCO}_3)_n$]으로 경수가 되어 자비에 의하여 그의 금속염에 분해 · 침전되어 경수로 되는 경수를 일시경수라 하며, 그의 경화염류가 유산염 또는 염화물[MSO_4 , MCl]로 경수가 되어 자비에 의하여 그의 금속염이 분해 · 침전되지 않고 경수가 되지 않는 경수를 영구경수라고 한다.

2. 경 도

용수 중에 용해되어 있는 경화염류의 함유량을 표시하는데 경도(Hardness)로 표시한다.

경도의 표준은 각국마다 다르나 우리나라에서는 독일식의 경도표시법을 채택하고 있다.

독일식은 물 10만분 중에 산화칼슘(CaO) 1분에 상당하는 경화염류를 함유하고 있는 것을 1도의 경수라 칭한다.

불식은 물 10만분 중에 탄산칼슘(CaCO_3) 1분에 상당하는 경화염류를 함유하고 있는 것을 1도의 경수라고 칭한다.

영식은 물 1Gallon 중에 탄산칼슘(CaCO_3) 1분에 상당하는 경화염류를 함유하고 있는 것을 1도의 경수라고 칭한다.

보통 물의 경도는 2도 정도인데, 많으면 30~40도까지 오르며 심한 것은 백수십도까지 가는 것도 있다.

물을 경도별로 보면

0~5도 심연수

5~10도	연 수
10~20도	희경수
20~30도	경 수
30도이상	심경수

<표 9>경도비교표

독 일 식	불 식	영 식
1 °	1.79 °	1.25 °
0.56 °	1 °	0.7 °
0.8 °	1.43 °	1 °

3. 경수의 해

염색가공상 가장 유해한 염류는 Ca, Mg 및 Fe의 염류등이다. 이들의 경화 염은 비누류에 작용하여 불용성의 사재를 생성하여 비누의 양비를 초래할 뿐만 아니라 그의 생성물이 섬유에 부착하여 사·포의 광택, 촉감을 불량케 하며 또 사·포에 방수성을 주므로 약제, 염료의 흡수가 불균일하게 되어 약제의 염료의 흡수가 불균일하게 되어 연반 또는 염반을 생성하는 원인으로 된다. 예를 들면 독일식 경도 10도의 경수 10l는 비누 17gr.을 침전시킨다.

또 철분은 순백물을 얻기 위한 표백의 방해가 되며 염색에 있어서는 선명한 색을 얻기 어렵게 한다.

또 경수는 기관내에 침착하여 소위 관석(boiler Scale)을 생성하여 열의 전도를 방해하며 심할 시는 파열의 위험까지 초래한다. 예를 들면 관석의 두께(후) 6~10mm가 되면 열의 전도성은 50~60%가 감소된다.

이러한 해가 있는 반면, 견에 금속매염을 할 때에는 일시경수는 고착제의 작용을 하며 또 Alizalin 적염할때에도 적도의 경수가 유리할 때도 있다. 그

려나 일반적으로 보아 석회염은 극히 안가인 것이므로 연수에 적량의 석회염을 사용하여 사용함이 득책이다.

요컨대 염색공업에서는 연수를 사용하여야 하며 그의 수량도 막대하므로 염색공장대지를 선택할 때에는 수질검사, 수량조사를 철저히 하여야 한다.

염색용수로서의 수질구비조건은

탁 도	1.5p.p.m이하
색 상	5.0p.p.m이하
철 분	0.01~0.05p.p.m이하
mg	0.01~0.05p.p.m이하
혼합Fe 및 Mn	0.1p.p.m이하
타중금속	0.01p.p.m이하
Al ₂ O ₃	0.25~0.4p.p.m이하
총Alkali	75~100p.p.m이하
SiO ₂	10p.p.m이하
총용해고체물	200p.p.m이하
총경도	10~15p.p.m이하

4. 경수의 연화법

경수를 연화시키는 데에는 여러 가지 방법이 있다.

1) 여과 · 침전법

불용성 부유물을 하유하는 연수는 여과기를 사용하든가 또는 수조나 타를 설치하여 서서히 침전시킨다.

이때 Al-화합물을 첨가하면 침하작용이 촉진된다.

2) 자 비 법

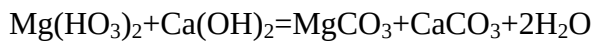
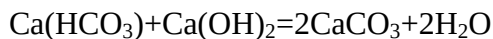
일시경수는 자비하면 연화시킬 수 있으나 그 용량이 다량일 때에는 이 방법은 불가능하므로 자비법은 실용적이지 않다.

3) Alkali법

용수를 우선 분석하여 수중에 함유되어 있는 경화염류의 종류와 그의 함유량을 측정하고 그에 적량의 석회 또는 조달을 가하여 연화시키는 법이다. 일시경수는 석회 또는 조달로 연화시키고 전경도(일시경수 및 영구경수 전체의 경도)를 연화시킬 때에는 탄산조달 또는 가성조달을 사용한다. 물론 연화제의 사용량은 염류의 종류와 경도에 따라 결정하여야 한다.

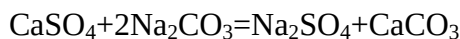
a) 일시경수의연화

일시경수 100l에 대하여 경도 1도마다 생석회 1gr.의 비율로 가하여 연화시킨다.

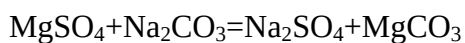
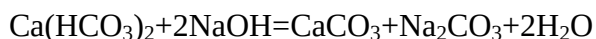


b) 전경도의 연화

일시경수 및 영구경수를 가지는 경수의 전경도를 연화시키려면 경수 100l에 대하여 경도 1도마다 결정탄산조달 5.1gr의 비율로 가하여 연화시킨다.



또는 경수 100l에 대하여 경도 1도마다 가성조달 1.43g.의 비율로 가하여 경화시킨다.



주) Permutite Process에 의하여 경수를 연화하면 경도를 거의 0도 정도로 시

킬 수 있으나 탄산조달 기타약제에 의하여 연화시키는 것은 연화시킬 때 생성되는 CaCO_3 가 항상 용존하고 있게 되므로 연화제의 용량을 같이 가감하더라도 독식경도 2도이하로는 저하시킬 수 없다. 즉, CaCO_3 는 상온에서 물 1l중 약 0.035gr.용해되는 까닭이다.

4) 초 산 법

초산은 일시경수를 중화시켜 연화시킨다. 즉, 일시경수 100l에 대하여 경도 1도마다 $6^\circ \text{Be}'$ 의 초산 4~4.3cc의 비율로 가하여 중화시키면 연화된다.

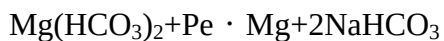
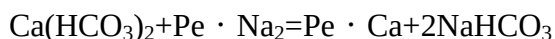
5) permutite법

독일인 Dr.Robert Gans씨가 발명한 Permutite에는 Na-Permutite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)와 Mn-Permutite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_7$)의 2종류가 있다. 이것은 모두 입상의 인조광석이며 이것으로 경수를 여과하면 용이하게 또 온전하게 연화시킬 수 있다.

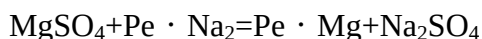
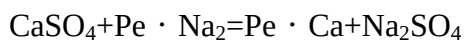
a) Na-Permutite

Sodium-Permutite는 다음과 같이 하여 수중의 Ca, Mg등을 제거하여 연화시킨다.

일시경수 단, $\text{Pe}=\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_2$



영구경수



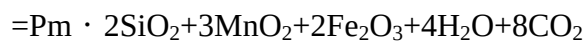
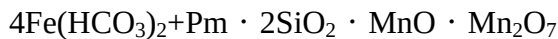
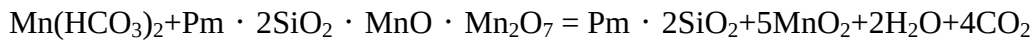
Na-Permutite로 장시간 경수를 통하여 연화시키면 Na-Permutite는 그 효력을 손실하게 된다. 이때에는 10%이상의 식염수로 8~10시간 이상 침지 방치하면 치환작용을 일으켜 다시 기능을 회복하게 되므로 재차 사용할 수 있다.

Zeolite라는 것은 일종이 Na-Permutite이다.

b) Mn-Permutite

Mangan-Permutite는 다음과 같이 하여 수중의 Ca, Mg 등을 제거하여 연화시키는 동시에 산소를 방출하여 수중의 철분, Mn염을 산화, 침전 시키고 또 미량의 Ammonia 및 아초산을 산화시켜 초산으로 만든다. 이때 Bacteria, 유기물질등은 Fe 및 Mn의 교질침전물에 흡착되어 제거된다.

단, $Pm = K_2O \cdot Al_2O_3$



Mn-Permutite도 장시간 사용하면 그 효력이 손실된다. 이때에는 $KMnO_4$ 액에 잠시 침지방치하면 치환작용에 의하여 다시 그 기능을 회복하게 되며 재차 사용할 수 있게 된다.

6) Calgon류 사용법

Calgon은 Sodium Hexameta Phosphate [$Na_2Na_4(PO_3)_6$ 또는 $(NaPO_3)_6$]를 주성분으로 (90%의 Sodium Hexameta Phosphate와 10%의 Sodium Pyrophosphate로 됨) 하는 금속 Ion 봉쇄제로 된 연화제이며 이것을 연수중에 첨가하면 수중에 존재하는 Alkali토금속 Ion은 그의 Na-Ion과 치환하여 가용성의 초화합물을 형성하며 수중의 경화염류의 장애작용을 제거하는 것이다. 즉, Calgon은 경화염류를 침전시켜서 제거하든가 하는 것이 아니고 경화염류의 장애작용을 방지시키는 것이다. 일반적으로 독식경도 1도의 물 1l를 경화시키려면 Calgon 0.15gr.가 소요된다.

Calgon의 첨가에 의하여 수중의 Alkali도는 증가시키지 않으나 양모의 정련, 견의 정련등 비누를 많이 사용하는 작용에는 유리하다. 더욱이 정련부족등으

로 재정련을 요할 때에 Calgon을 사용하면 섬유상에 기하 부착되어 있는 Ca-비누, Mg-비누등을 제거하여 주므로 더욱 유리하다.

7) Ion교환수지법(Ion Exchange Resin Method)

Ion교환수지법은 최근 경수연화법으로 널리 사용되고 있는 방법이다. 이 방법은 1935년 영국의 화학자 Adams씨와 Holms씨가 석탄산과 Formaldehyde로 축합시킨 다가 Alcohol류는 중성 혹은 약산성수용액중의 양 Ion, 또는 중성 Alcohol 혹은 약산성 Alcohol용액중의 양 Ion을 흡착하는 성질이 있음을 발견하였다. 그 후 이 연구가 발전하여 1938년 독일에서 공업화되어 Wofatite라는 상품명으로 양 Ion교환수지가 출현하였다. 1940년 이후 미국에서는 Amberlite라는 상품명으로 양 및 음Ion교환수지가 발매되었고 종전 후 일본 삼용화성공업주식회사에서는 Diaion K이라는 양 Ion교환수지와 Diaion A라는 음 ion교환수지의 상품이 시판되었다.

이들의 합성수지는 모두 경화염류와 결합하여 착염을 만드는 작용이 있으므로 Ca-비누, 탄산염등의 침전물이라도 용해시키는 능력을 가지고 있다.

이들의 양 Ion교환수지를 장시간 사용하면 그 효력이 손실된다. 이때에는 포화식염수로 세척하면 흡착된 Ca또는 Mg은 식염중의 Na와 치환되어 그의 기능을 회복시키므로 재차사용할 수 있게 된다.

5. 수질검사법

수질검사를 할 때 가장 중요한 것은 그 시료의 채취법이다. 여하히 정밀한 방법과 충분한 주의를 가지고 시험을 하더라도 그 시료가 용수를 대표할 정도의 것이 아니면 소용이 없다.

시료채취시의 주의사항

a) 용기는 무색의 초자병으로 우선 충분히 세척하여야 한다. 또 시료는 장

기보관하여야 한다.

b) 하수에서 채취할 때에는 하천의 중류에 나가서 수면 또는 수저를 피하여 중앙부에서 채취하여야 한다. 정호나 지에서 채취할 때에도 같은 주의하여야 한다.

c) 수도나 Pump정호에서 채취할 때에는 적어도 30분 이상 방류시킨 후 채취하여야 한다.

d) 최근에 강우나 한발의 유무를 조사하여야 한다.

1) 물리적 검사

a) 온도 $1/10^{\circ}\text{C}$ 의 눈(목성)을 가진 한난계로 측정한다.

b) 혼탁도와 색 :

높이 20~30cm, 직경 4cm 정도의 초자원통 2개에 각 시료와 증류수를 넣고 백지상에 놓고 상방에서 보아 비교한다. 투명, 반투명, 혼탁으로 나누고 때에 따라 그에 강약을 붙여 더 세구분한다.

일반적으로 보아 황색 또는 황갈색을 가지는 시료로서 장기방치하여도 청정하게 되지 않는 것은 유기물을 함유하고 있다고 보며 색과 혼탁도가 감퇴되는 것은 무기물을 함유하고 있다고 본다.

혼탁도를 수량으로 표시하는 측정법과 색을 표시하기 위하여 백금Cobalt의 표준액을 사용하는 비교법 등이 있다.

c) 취기의 유무 :

250cc 정도의 유전병에 시료를 넣어 잘 흔든 후 마개(전)를 열고 직접 냄새를 맡는다. 불명확할 경우에는 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 정도로 가온하여서 행하면 된다.

d) 미 :

$10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 또는 $25\sim 35^{\circ}\text{C}$ 로 가온하여 맛을 본다. 맛의 표시는 무미, 토지미, 진흙미, 잉크양미등으로 구분한다.

e) 기타 비중, 전기전도도, 방사능 등의 시험이 유하나 염색용수에는 불필요하다.

2) 화학적 검사

a) PH :

일반적으로 PH측정기로서 측정한다. 간이법으로는 Litmas 시험지, Methylorange 또는 Phenolphthalein을 사용하여 산성, Alkali성을 구분한다.

b) 증발잔사

우선 작열하여 청량한 백금혈에 시료 500~1,000cc를 넣고 증발건후시킨 후 110℃에서 3시간 건조한 후 청량한 것이 증발잔사이다.

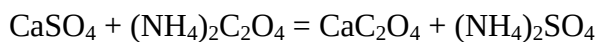
다음에 이것을 약하게 열하여 탄화하기 시작할 때 소량의 초산 Ammonium 용액으로 습윤시켜 건조후 다시 약화로 작열하여 청량한 것이 작열잔사이다.

작열손실 = 증발잔사 - 작열잔사

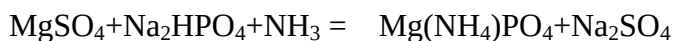
c) Ca, Mg, Si, Fe 및 Al

우선 정성법으로는,

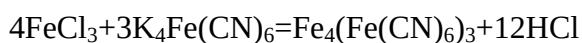
Ca-염 : 시료에 Ammonia수와 소량의 수산 Ammonia를 가하여 가열한 후 방치하면 수산 Calcium의 백탁을 생성한다.



Mg-염 : Ca-염을 검출한 후 이것을 여과하여 그의 여액을 증발농축시켜 다시 과잉의 Ammonia수와 인산조달용액의 소량을 가하여 가열하면 인산 Magnesium-Ammonia의 침전을 생성한다.



Fe-염 : 염산으로 산성을 만든 시료에 황혈염의 소량을 가하면 철분이 있을 경우 청색을 정한다.



다음 정량법으로는

Ca, Mg, Si, Fe 및 Al은 작열잔사를 염산으로 처리하여 일반정량분석법으로 정량한다. 또 Ca, Mg의 정량한 수치에 의하여 물의 경도를 최정확하게 산출할 수도 있다.

Fe-염 : 2가의 철 Ion은 유화조달용액(유화조달결정 5gr.을 물 25cc와 Glyceline 25cc의 혼합액에 용해시킨 것)에 의하여 녹황색 내지 갈흑색을 정하고 3가의 철 Ion은 유청화가리(KSCN)에 의하여 적혈색을 정한다.

철분이 다량일 때에는 시료 50cc를 증발건후하고 그 잔사를 약하게 작열한 후 희류산으로 용해하여 철분을 아연으로 환원시켜 KMnO_4 용액으로 적정한다. 1/10N의 KMnO_4 1cc는 0.00584gr.의 Fe에 상당하다.

철분이 다량일 때에는 비색법으로 측정한다. 즉, 시료 200cc에 염산 1cc와 소량의 KClO_3 을 가하여 증발건후 시킨다. 이것을 다시 염산 1cc로 습윤시켜 증류수로 용해하여 100cc로 만들어 그 중 50cc를 비색관에 취하여 10%의 유청화가리(KSCN) 용액 2cc를 가하여 표준용액과 비색한다. 유청화가리의 양은 철분의 양에 따라 0.5% 또는 1cc를 사용한다. 표준용액은 명반철 Ammonia결정 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 0.8635 gr.과 소량의 염산을 증류수에 용해시켜 1l로 만들어 사용하는데 이 표준용액의 1cc는 0.1mgr.의 철을 함유하고 있다.

d) Mn-염 : 시료 50cc를 25% 초산으로 산성을 만든 다음 염화물이 완전히 침전할 때 까지 5%의 초산은을 약간 과잉하게 첨가한다. 그 다음 6%의 과류화 Ammonia액 5cc를 가하여 5분간 자비한다. Mn이 있으면 적색을 정한다. 이 법에 의하여 물 1중 Mn 0.1~0.05mgr.을 검출할 수 있다.

e) 유산염 : 염산을 가하여 산성으로 만든 시료에 염화 Barium용액을 가하여 백탁의 침전을 생성함으로써 검출한다. 정량법은 일반정량분석법에 의한

다.

f) 탄산 및 탄산염 : 유리탄산은 석회수로서 백탁이 되고 탄산염은 염산을 가하여 기포를 발생함으로써 검출한다. 정량법은 일반정량분석법에 의한다.

g) 염화물 : 시료를 초산으로 산성을 만든 다음 초산은용액을 가하면 난백색의 침전을 생성함으로써 검출한다.

h) 유기물 : 시료를 증발건후시켜 작열한다. 그 후 이것을 탄산 Ammonia용액으로 습윤시켜 작열한 후 칭량한다. 그 중량의 손실을 유기물의 개략함유량으로 정하며 물 1l 또는 100l에 대한 mgr.으로 표시한다.

즉, 시료 100cc에 희류산(1:4) 10cc와 1/100N KMnO_4 10~20cc를 가하여 10분간 자비한다. 만일 색이 소실되면 KMnO_4 을 더 가한다.

그 후 70℃ 정도로 냉각하여 일정량의 과잉의 1/100N의 수산을 가한다.

이 과잉분의 수산을 KMnO_4 로 역적정한다. 그리하여 물 1l 또는 100l에 대한 KMnO_4 의 mgr. 수 또는 소요산소의 mgr.수로 표시한다. 이들의 관계를 보면,

$$1/100\text{N} \cdot \text{KMnO}_4 \text{ 40cc} = \text{KMnO}_4 \text{ 12mgr.} = \text{산소 3mgr.} = \text{유기물 63mgr.}$$

만약 물이 환원성의 무기물(FeO , N_2O_3 , H_2S 등)을 가졌을 때에는 우선 이것을 제거하든가 또는 측정결과에서 삭감하여야 한다. 환원성의 무기물과 KMnO_4 와의 관계는,

$$\text{FeO} \quad 1\text{분} = \text{KMnO}_4 \quad 0.44\text{분}$$

$$\text{N}_2\text{O}_3 \quad 1\text{분} = \text{KMnO}_4 \quad 1.66\text{분}$$

$$\text{H}_2\text{S} \quad 1\text{분} = \text{KMnO}_4 \quad 1.86\text{분}$$

유기물이 함유되어 있는 용수로서 염색할 때에는 색상의 순화, 염료의 파괴, 부반응, 접촉작용등이 가끔 일어나므로 주의를 하여야 한다.

6. 경도측정법

염색공업용수로서의 수질시험중 경도측정과 철분시험이 가장 중요하며, 이 두 가지로 대체적인 염색공업용수의 판정을 내릴 수가 있다.

경도측정법에는 여러 가지가 있으나 여기서는 비누액을 사용하여 측정하는 법을 설명하겠다.

a) 표준비누액의 조제

중성 Olive 비누 20gr.을 채취하여 이것을 비중 0.922의 Alcohol 1l에 용해시킨다. 이것을 다음의 방법에 의하여 조정한다.

즉, 0.523gr.의 BaCl_2 결정을 증류수 1l에 용해시킨다. 그 용액에서 100cc를 채취하여(이것은 CaO 의 12mgr. 즉, 독식경도 1.2도에 상당하다) 이것에 상기 비누액을 45cc적하더라도 5분간 기포가 없어지지 않도록 비누액을 희석한다. 즉, 비누액을 희석시킬 때에는 반드시 비중 0.922의 Alcohol을 사용하여야 한다.

이와 같이 조제하는 것을 표준비누액이라고 칭한다.

b) 시험법

시료 100cc를 200cc용량의 유전 Cylinder에 넣어 서서히 표준비누액을 적하하면서 진탕하고 5분간이상 방치하더라도 기포가 없어지지 않을 때 까지 비누액을 첨가한다. 여기에 소요된 비누액의 양을 다음 표에 의하여 경도를 정한다. 단, 시료의 경도가 12도 이상이 될 경우에는 그 시료의 10cc를 다시 100배로 희석시킨 다음 시험하여야 한다.

<표 10> 경도측정표(독식)

비누액 ml	경 도	비누액 ml	경 도	비누액 ml	경 도	비누액 ml	경 도
3.4	0.5	15.1	3.5	26.2	6.5	36.8	9.5
5.4	1.0	17.0	4.0	28.0	7.0	38.4	10.0
7.4	1.5	18.9	4.5	29.8	7.5	40.1	10.5
9.4	2.0	20.8	5.0	31.6	8.0	41.8	11.0
11.3	2.5	22.6	5.5	33.3	8.5	43.4	11.5
13.2	3.0	24.4	6.0	35.0	9.0	45.0	12.0