CLEAN TECHNOLOGY, SPRING 2004. 3(1) pp. 19 - 25

초음파를 이용한 피혁의 친환경 염색공정 기술 개발

김원주, 김훈희, 이상철, 박광수

한국신발 · 피혁연구소, 피혁가공연구팀

(접수일자 : 2004. 1. 26 / 채택일자 : 2004. 2. 24)

The development of dyeing process by ultrasonics wave for clean technology

W.J.Kim, H.H.Kim, S.C.Lee, K.S.Park

Korea Institute of Footwear & Leather Technology(KIFLT)

Leather Processing Research Team

요 약

피혁을 제조하는 제혁공정 중 피혁의 기본적인 색상을 부여하는 염색공정에서는 가죽과 미결합되어 폐수로 유출되는 염료의 양이 30~50% 정도 발생되며 이는 환경적으로 많은 문제를 야기시키고 있어 적은 양의 염료를 사용하여 염착성, 균염성, 침투성을 증대시킬 수 있는 기술이 요구되고 있다. 또한 일반적인 천연피혁의 염색견뢰도는 2~3등급 정도로 다소 미흡한 실정으로서 염색견뢰도의 개선 문제가 시급히 요구되고 있는 실정이다.

따라서 피혁의 염색공정에 초음파(Ultrasound)를 이용하여 염료의 사용량을 감소시키고도 원활한 침투효과를 이룰 수 있었으며, 이에 따라 폐수로 유출되는 염료의 양을 감소시켜 오탁도가 심한 피혁폐수로 인한 환경 문제를 감소시킬 수 있었으며 또한 염색견뢰도를 0.5등급 정도 향상시킬 수 있는 효과를 확인할 수 있었다.

ABSTRACT : The leather was fixed with various colors through the dyeing process in leather manufacturing. During the dyeing process, the amount of 30~50% dyestuff which were not bonded with leather drained with waste water. These dyestuff raise lots of environmental problems, so technology for improving the fixing effect, levelling effect and penentration effect with the use of small amount of dyestuff has been required. Also, insufficient color fastness level 2~3 grade for common natural leather needs to be improved at the same time.

Accordingly, the use of ultrasound(us) in dyeing process has decreased the amount of dyestuff and obtained the smooth permeability effect. So, we could find that the reduction of amount of dyestuff in wastewater led to decrease in environmental trouble caused by leather waste water with severe contamination degree and improved color fastness up to 0.5 grades.

1. 서 론

천연가죽을 이용한 천연피혁의 제조공정[1]은 탈모 공정, 탄닝공정 등 많은 공정을 거쳐 피혁원단을 생산하게 되나 각 공정별로 폐수로 유출되는 오염물질로 인해 환경적으로 많은 문제를 일으키고 있는 제조업 중의 하나이다. 특히 가죽에 여러 가지 색상의 염료를 사용하여 아름다움을 부여하고 상품적 가치를 증대시키는 염색공정은 피혁제조 공정 중 빠질 수 없는 중요한 공정 중의 하나이나 환경 오염의 많은 문제를 가지고 있다.

따라서 피혁 제조 공정뿐만 아니라 대부분의 제조업에 대해 환경오염에 대한 인식이 날로 커지고 산업폐수의 오염물질 처리에 대한 규제가 점점 강화됨에 따라 이미 발생된 폐수의 처리 기술이 아닌 오탁도가 심한 폐수를 사전에 차단하는 Clean technology 기술이 강조되고 있다.

특히 피혁의 염색공정에 사용되는 염료는 대부분 합성염료가 사용되어지고 있으나 합성염료는 인체에 유해한 성분을 함유하고 있기 때문에 일부분은 환경규제로 인해 사용이 금지되고 있으며 천연피혁의 Collagen 조직이 매우 Tight 하여 염료를 가죽에 관통(Through dyeing)[4]-[5]시키기 위해서는 염색시 가죽무게에 대비하여 30% 이상 많은 양의 염료를 사용하게 되나 그 중 가죽과 결합되지 못하고 폐수로 유출되는 염료로 인해 오탁도가 심한 피혁 폐수[7]를 가중시키게 된다.

또한 염색처리된 가죽은 염착성, 균염성 및 침투성 등의 화학적 결합의 차이에 따라 염색견뢰도(Color fastness)의 좋고, 나쁨에 영향을 미치게 되는데 일반적인 천연피혁의 염색견뢰도는 저조한 것으로 알려져 있다.[2],[4]

따라서 피혁의 염색공정에서 좀더 친환경적인 염색공정을 유도하고자 피혁의 염색시 초음파(Ultrasound)를 사용하여 염색성 및 침투성을 향상시키고, 염료의 사용량을 최소화하여 가죽에 미 고착되어 폐수로 유출되는 염료의 양을 최대한 줄여 환경적인 개선이 이루어지는 친환경 피혁의 염색공정에 관해 연구하였다.[2],[3]

2. 이 론

2-1. 초음파의 정의

초음파는 일반적으로 인간이 들을 수 없는 범위의 주파수를 말한다. 즉 인간의 가청주파수는 20Hz~20KHz이나 초음파는 20KHz 이상의 주파수를 말하며 현재 의학용이나 세정용, 통신용 등의 다방면의 산업기술에 적용되고 있다. 특히 요즘에는 의학용으로서 여성들의 Diet용으로 지방을 제거하는데에도 초음파가 이용되고 있다.[8],[9]

2-2. 초음파의 역사

1912년 호화여객선인 Titanic 호가 처녀항해 중 북대서양에서 빙산과 충돌하여 침몰하였을 때 그 선체를 찾기 위해 탐사를 한 것이 시초가 되어 제1차 대전 중에는 잠수함을 탐지하는 기술 개발에 이용되었으며, 1940년대 후반에 Douglas Howry와 John Wild에 의해 초음파 영상 진단법이 발전되었고 1950년대에는 Donald에 의해 Contact compound scan이 개발되어 의학계인 산부인과 영역에 이용되었고, 1960년대에 본격적으로 많은 활용이 이루어졌다.

의학에서 초음파 진단의 원리는 인간의 생체 내에 초음파를 입사시켜 조직에서 반사되는 반사파의 강도를 분석하여 질병을 찾아내는 원리를 이용하였다.

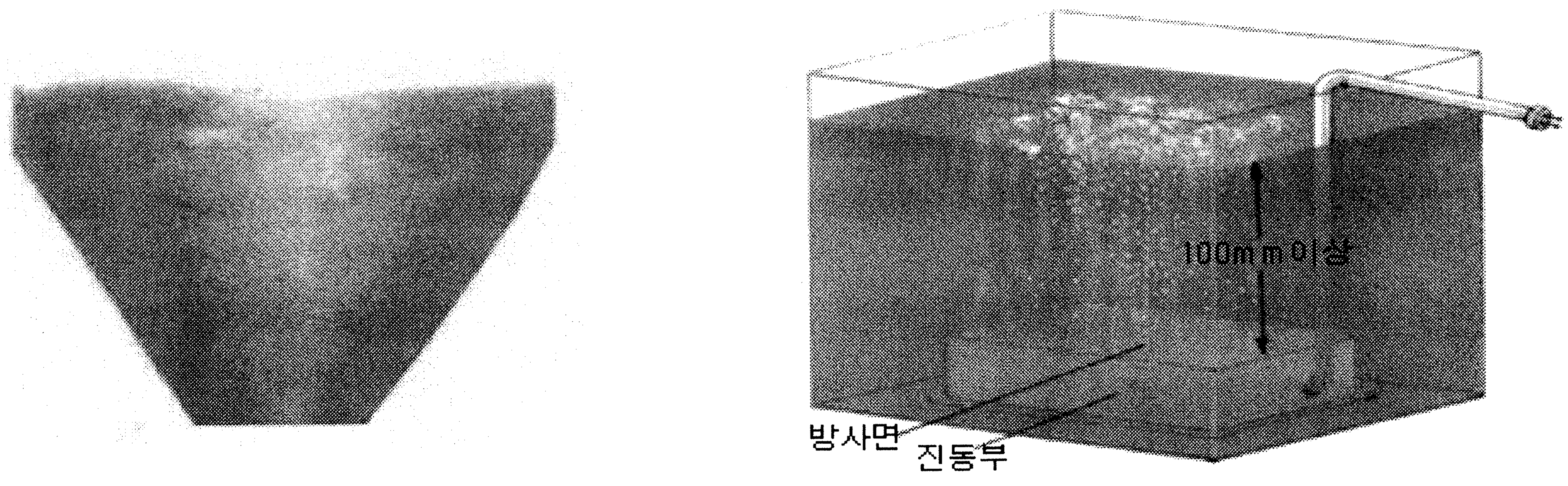
2-3. 초음파의 원리

2-3-1. Cavitation의 원리

초음파가 금속의 표면을 통하여 물에 전달되면 물속에서 수많은 기포가 생성, 소멸되면서 물 속의 가스체를 흡수하고 폭발을 반복하면서 물 속의 입자를 분쇄하여 폭발할 때는 높은 온도를 방출하여 실험조의 물의 온도가 상승한다. Cavitation 현상은 물의 온도와 주파수에 따라 다르며, 설비의 구조 및 두께에 따라 같은 주파수에서도 달라진다.

2-3-2. Cavitation phenomenon(공동화 현상)

피혁제조 염색공정에서 초음파의 이용은 초음파의 음압 효과와 수없이 많이 생성된 기포의 진동에 따



(a) (b)

Fig. 1. Cavitation effect generated in a liquid medium.

른 Micro-Agitation과 기포의 파괴로 인한 화학적, 열적작용을 수반하는 공동화 현상을 이용하여 염색공정에서 섬유상 단백질의 조직을 이완시켜 가죽으로의 약품의 침투를 증대시켜 주는 원리를 이용하였다. Fig 1에서 보는 바와 같이 (a)는 액체 속에서의 초음파의 영상을 나타내었으며, (b)는 액체 속에 담겨져 있는 초음파의 진동부에 의해 초음파가 발생되어 수많은 기포가 생성, 소멸되는 것을 보여준다.[8],[9]

2-4. 초음파의 화학작용의 원리도

Fig 2는 초음파의 원리인 Cavitation 현상에 의한 기포의 진동으로 인해 Micro bubble이 생성되어 교반작용을 일으켜 화학반응을 촉진시켜 주며, 기포의 파장에 의해 기포의 압력과 온도가 상승하여 열적 작용으로 인해 화학반응을 촉진시켜 주는 원리를 도식으로 나타내었다.[8],[9]

3. 실험내용

피혁의 염색공정에 사용되는 염료의 종류에는 산성염료(Powder형, Liquid형), 염기성염료, 직접염료, Metal 염료 등의 여러가지가 있지만 그 중 일반적으로 피혁업체에서 가장 많이 사용되고 있는 Powder형 산성염료(Brown color)를 사용하여 염료의 함량별 및 초음파 사용 유・무에 따른 실험을 실시하였으며, 초음파의 주파수는 28, 40, 68KHz를 각각 사용하여 염색공정 실험을 실시하였다. 먼저 Cavitation effect에 의한 수온의 변화를 살펴보았으며, 실험을

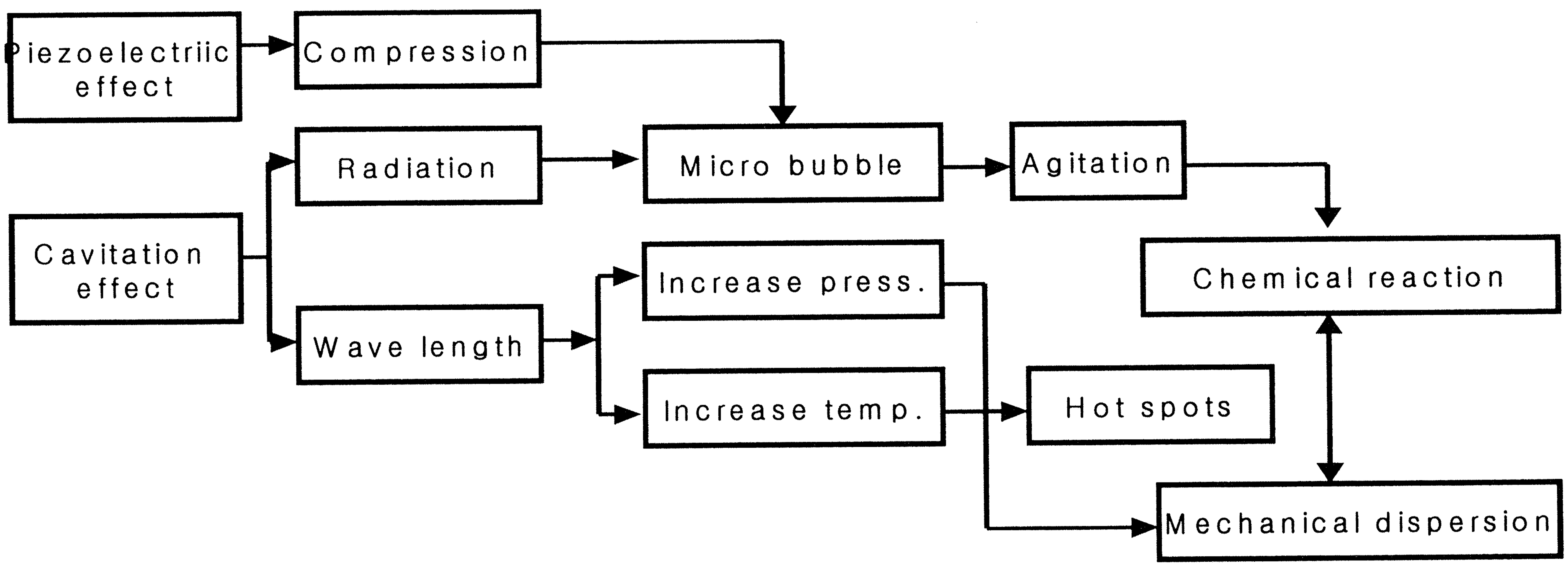


Fig. 2. Principle of ultrasound mechanism.

통하여 가죽에 적용하였을 때 가장 큰 효과를 나타내는 최적의 초음파 주파수 Range는 40KHz임을 확인 할 수 있었다. 이것을 근거로 초음파 주파수 40KHz 사용에 따른 염료의 침투 변화 비교, 폐수의 환경 영향 인자 비교 및 기존의 염색견뢰도와의 비교를 통해 초음파의 효과를 확인하였다.

4. 실험결과

4-1. 초음파의 주파수별 수온의 변화

초음파의 Cavitation effect에서의 기포의 파괴로 인한 열적작용으로 욕조내의 수온을 상승시킨다는 이론을 바탕으로 초음파의 주파수별 온도 변화 실험을 실시하였다.

일반적으로 피혁의 염색공정은 40~60℃ 정도로 진행을 하고 있으며 그 중 50℃ 정도가 최적의 온도 조건으로 알려져 있다. 따라서 Fig 3의 좌측의 그림은 일반적으로 염색공정을 실시할 때에 있어서 최적 온도 조건인 50℃의 고온에서 온도 보정을 위하여 실시하였고, 우측의 그림은 겨울철 외부 온도의 하강으로 욕조내의 온도가 하강할 것을 예상하여 20℃의 온도에서 실시하여 초음파 주파수별 수온의 변화 실험을 실시하였다.

그 결과로서 시간이 경과함에 따라 수온의 하강과 상승이 이루어졌으나 어느 정도의 시간이 경과한 후에는 초음파 주파수별로 40~46℃에서 더 이상의 수온의 변화 없이 일정하게 유지됨을 확인 할 수 있었다. 특히 50℃의 고온에서 시작하였을 경우, 초기의 온도에 비해 어느 정도 떨어지는 것을 확인 할 수 있는데 일반적으로 초음파를 사용하지 않았을 때에는 외부와의 온도차이로 인해 40℃ 이하로 하강하여 시간이 경과함에 따라 60℃ 정도의 물을 추가하여 수온을 유지시키게 된다. 하지만 초음파의 효과는 욕조 내의 온도 보정을 위해 초음파 장치를 가동하여 온도를 유지시켜 주는 에너지 원으로 사용이 가능하며 또한 욕조 내의 온도를 어느 정도 일정하게 유지시켜 주어 염색공정에서의 번거로움을 없앨 수 있는 큰 장점을 확인하였다. 또한 3가지의 초음파 주파수별 실험에 있어서는 초음파 주파수 40KHz가 피혁 염색 공정에서 가장 효율적인 것으로 판단되어 이를 통한 염색성 실험을 실시하였다.

4-2. 초음파 40KHz 사용 유·무에 따른 염료의 함량별 침투 변화

Fig 4에 초음파 사용 유·무에 따른 염색성 결과를 나타내었다. I, II나 V, VI을 각각 비교하였을 때 염료의 침투에는 외관상 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 염료의 양이 소량인 I, II의 경우는 염료가 불포화된 상태로 염료를 첨가함에 따라 염료의 침투는

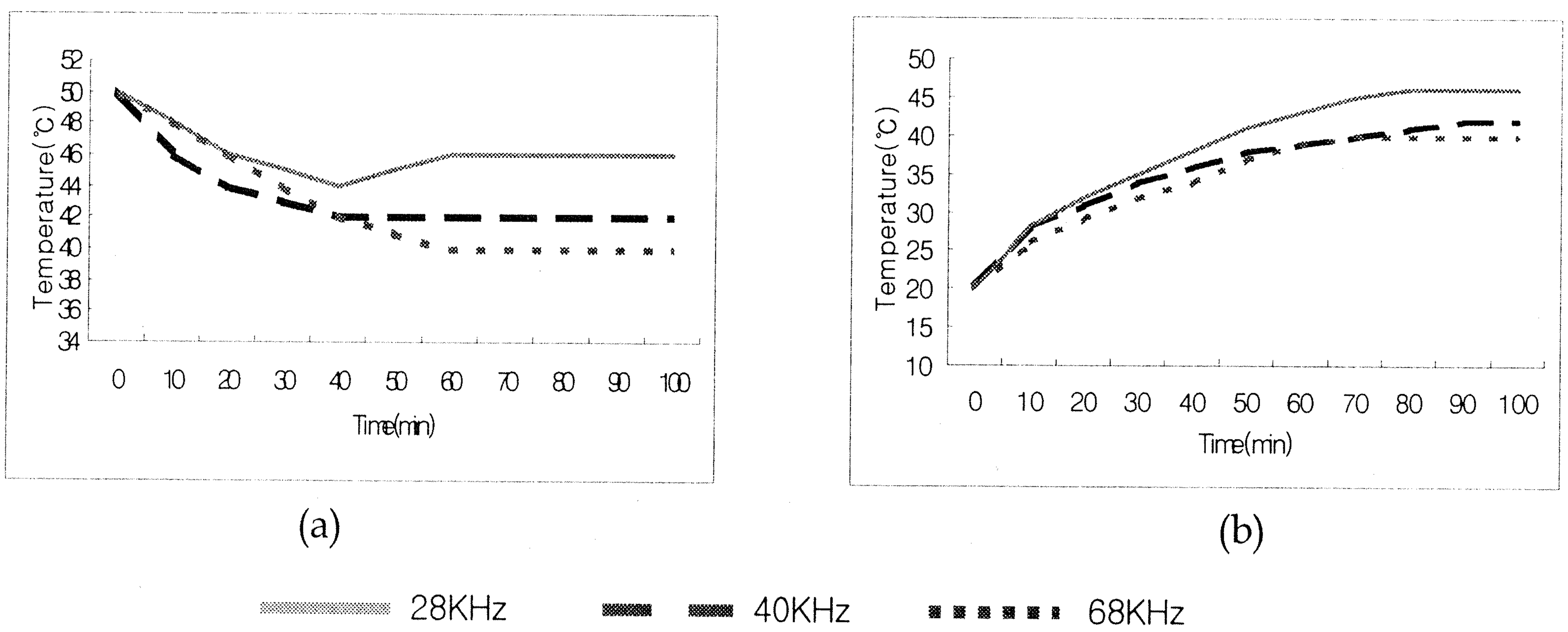


Fig. 3. Change of water temperature by other ultrasound waves
(a) Start with 50℃ (b) Start with 20℃

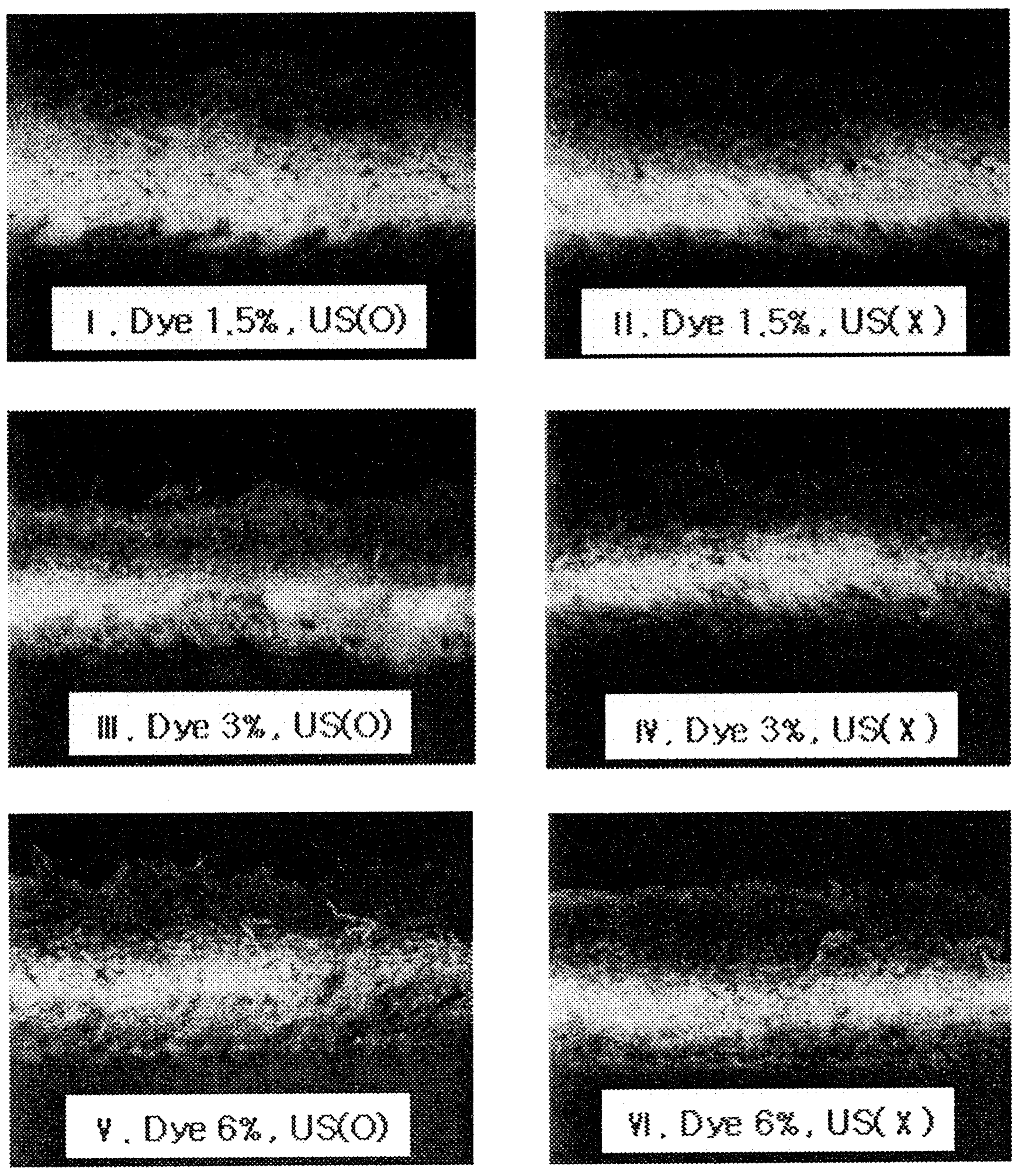


Fig. 4. Comparison of dye penentration treated with and without ultrasound wave 40KHz.

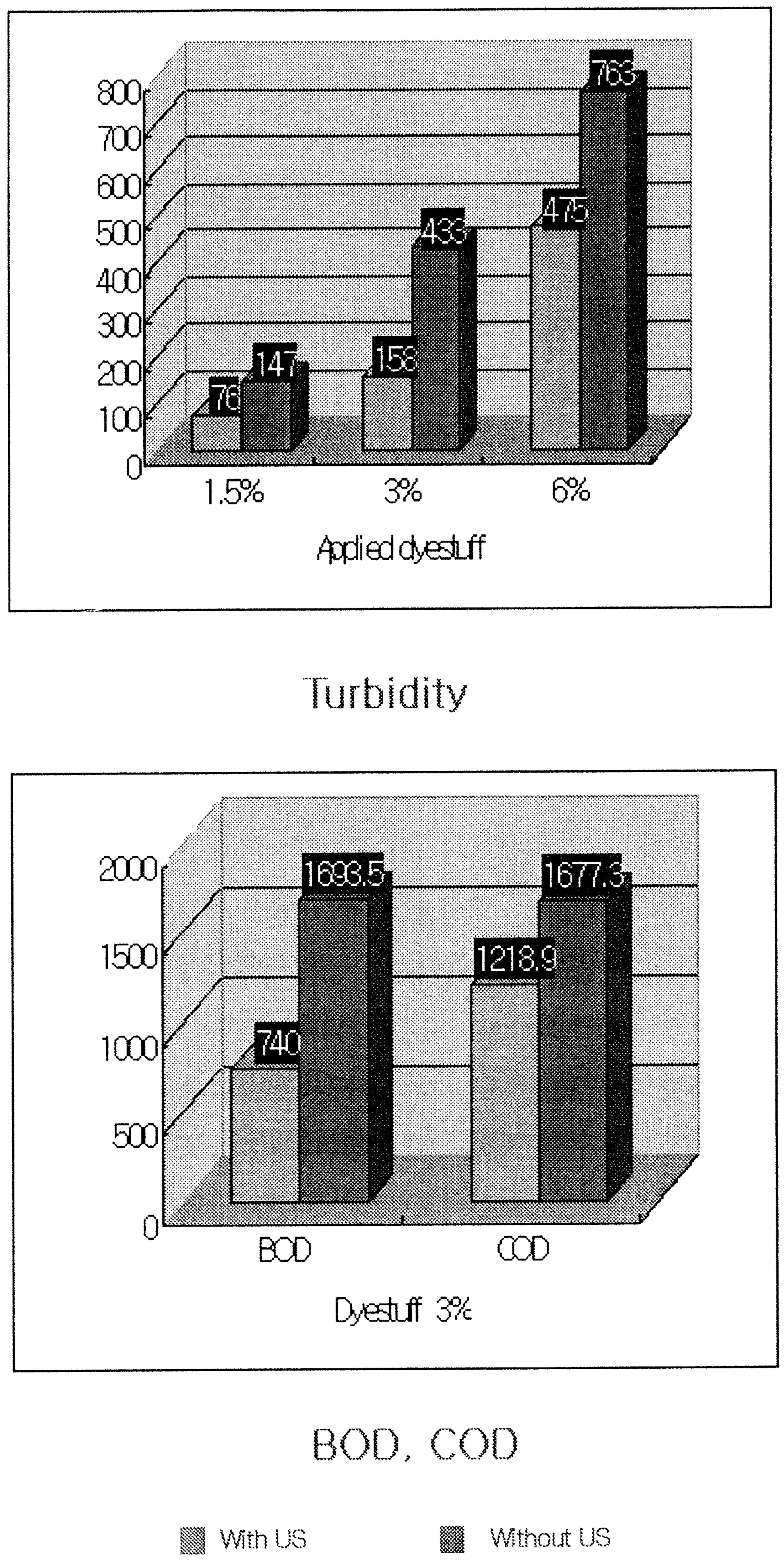


Fig. 5. Analysis of effluent after dyeing process by ultrasound wave 40KHz.

원활하게 이루어질 것으로 판단되며, 또한 염료의 양이 과량인 V, VI의 경우는 염료가 과포화된 상태로서 초음파에 의한 염료의 침투 효과보다는 과량으로 사용된 염료에 의해 침투 및 염착이 이루어짐을 알 수 있었다.

하지만 염료를 적당한 양인 3%를 사용했을 때인 III, IV를 비교해 보면, 초음파를 사용하였을 때가 일반적인 염색 방식보다 염료의 침투성에서 우수함을 확인할 수 있었다.

또 염료를 3% 사용하고 초음파를 적용한 III과염료를 6% 사용하고 초음파를 적용하지 않은 VI을 비교해 보았을 때, 염료의 침투 정도는 거의 유사하게 측정된 것으로 볼 때 피혁의 염색공정에서 초음파의 사용으로 염료의 사용량을 30% 이상 감소시키고도 원활한 침투효과를 가질 수 있는 경제적 효과를 확인할 수 있었다.

4-3. 폐수 분석

피혁의 제조공정 중 염색공정에서는 가죽과 미결합된 염료에 의해 BOD, COD등의 환경적 수치및 폐수의 탁도(Turbidity)를 증가시켜 오탁도가 심한 피혁 폐수가 유출되고 있는데 이에 대한 초음파의 사용 유・무에 따른 염색 폐수의 오탁도 변화를 분석하여 비교한 결과를 Fig 5에 나타내었다.

탁도(Turbidity) 측정에서 염료의 사용량 증가에 따라 전반적으로 탁도의 수치는 증가하였으나, 염색시 초음파를 사용한 경우에 있어서 더 낮은 탁도의 수치를 나타내었다. 염료 1.5%, 3%, 6% 사용에 따른 탁도 수치 증가 비율은 각각 1.93%, 2.74%, 1.60%로 염료의 사용량 감소에 따라 탁도 수치 비율의 일률

적인 감소는 나타나지 않았다. 특이한 사실은 3%의 염료를 사용한 경우 초음파 사용 유·무에 따른 탁도 수치 비율에 있어서 가장 큰 폭의 차이를 나타내었는데 이는 염색시 초음파에 의한 효과가 가장 탁월하게 잘 나타난 결과로 볼 수 있으며 또한 염료의 사용량이 적당할 때 초음파의 효과는 더 크게 작용하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 환경에 큰 영향을 미치는 BOD, COD의 환경 영향 수치에서도 초음파를 사용하였을 경우 COD는 크게 감소하지는 않았지만 BOD는 절반 이하의 수치로 측정되어 오탁도가 심한 피혁의 염색공정에서 초음파를 사용함으로써 더욱 더 환경 친화적인 피혁의 생산이 가능할 것으로 측정되었다.

4-4. 물성 분석

Table 1. Color fastness of leather after dyeing process with and without ultrasound wave 40KHz

(unit : grade)

Test		Color fastness						Methods
		1.5%		3%		6%		
		I	II	III	IV	V	VI	
Heat fastness		5	4-5	5	4-5	5	4-5	NIKE SPEC (120℃, 120min)
Light fastness		4	3-4	4	4	4	3-4	ASTM D 1148 (300W×10inch×25hrs)
Rub fastness	Dry	4	4-5	4	4	4	3	KS M 6890
	Wet	3	4	3	3	2-3	2-3	
Rub fastness	Acetate	5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	ASTM D 2096 Water temp. 40±1 Time 30min, Water 100㎖ Ball 10ea, Soap 5g/ℓ
	Cotton	5	4-5	4-5	4-5	4	4	
	Nylon	5	4-5	4-5	5	4-5	4	
	Polyester	5	4-5	4-5	5	4-5	4-5	
	Acryl	5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	
	Wool	5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	

※ Ⅰ,Ⅲ,Ⅴ :With US, Ⅱ,Ⅳ,Ⅵ : Without US

초음파의 사용 유·무에 따른 염색 처리된 가죽의 견뢰도를 확인해 본 결과, 동일 염료를 사용하고 초음파에 의해 염색 처리된 가죽과 일반적인 염색 처리된 가죽, 즉 염료를 1.5% 사용한 I, II 3% 사용한 III, IV 및 6% 사용한 V, VI을 각각 비교해 보았을 때 초음파를 사용하여 염색 공정을 거친 I,Ⅲ,Ⅴ가 염색견뢰도에서 거의 대부분 0.5 등급 정도 개선되었음을 확인 할 수 있었다.

5. 결 론

초음파를 이용한 염색공정은 피혁 폐수의 BOD, COD 및 탁도(Turbidity) 등을 획기적으로 감소시킬 수 있는 청정 제혁 공정일 뿐만 아니라 가죽의 품질적인 측면에서도 기존의 물성에 비해 염색견뢰도에서 0.5등급 정도 상승시킬 수 있는 우수한 장점을 가지고 있었다. 또한 경제적인 측면에서도 염료의 관통(Through dyeing)을 위해 실제 사용되는 양보다 많은 양의 염료를 사용하는 기존의 염색공정에 비해 염료의 사용량을 30% 이상 감소시키고도 염료의 침투는 원활하게 이루어져 생산성 향상에도 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

친환경적인 제혁공정으로 Clean technology 기술 위주의 공정 개발이 절실히 요구되고 있는 이 시점에 초음파를 이용한 염색공정 기술의 중요성은 한층 더 주목받을 수 있을 것으로 판단된다.

경적인 피혁의 염색공정으로서 그 중요성은 한층 더 주목받을 수 있을 것으로 기대된다.

6. 감사의 글

본 연구는 청정생산기술사업 연구비 지원에 의하여 수행된 과제이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] 한선주, 김명웅, 한광동, 피혁공업화학, 선진문화사

[2] J.-P. Xie, J.-F. Ding, T. J. Mason and G. E. Attenburrow; "Influence of Power Ultrasound on Leather Processing. Part I:Dyeing" JALCA, VOL. XCIV, NO.4, 146~157(1999)

[3] J.-P. Xie, J.-F. Ding, T. J. Mason and G. E. Attenburrow; "Influence of Power Ultrasound on Leather Processing. Part II : Fatliquoring" JALCA, VOL. XCV, NO.3, 85~91 (2000)

[4] N. J. Cory, I. D. Gaffron, and P. B. Britten; "Quality and Clean Technology through

Advanced Manufacturing Part I : Dye Uptake Monitoring" JALCA, VOL. LXXXIX, NO.9 275~282 (1994)

[5] Gaffron, I. D; BLC Laboratory Report LR-205, Monitoring of Dye Uptake by Photosensor (Revised Version), 1993

[6] D, Muralidharan; Joural of the Society of Leather Technologists and Chemicals, Vol. 81 p. 14

[7] M Fakhrul Alam; "Pollution control and tannery relocation", Leather international November (2002)

[8] 오세환 ; 초음파 콘텍트렌즈 세척기의 렌즈세척 효과에 관한 연구, 경기대학교, 2002

[9] 박종수 ; 초음파와 브러쉬를 이용한 고추세척기 개발, 충북대학교, 1998