

# 염료에서 폐수로 발생하는 AOX 평가

이명희, 김치일, 최은경

한국생산기술연구원 섬유환경분석실

## 1. 서 론

섬유제품의 환경규제는 인체에 대한 유해 안전성으로부터 시작하여 생산공정의 환경성까지 고려하게 되었으며, 이 때 염료로부터 기인하는 항목들의 비중이 매우 크므로 섬유제품의 환경규제를 극복하려면 자연스럽게 염료의 선택이 중요하게 된다. 따라서, 섬유제품의 환경규제가 강하게 요구될수록 염료에 대한 규제도 따라서 상승하여 실제로 국내 염료회사들은 각기의 해외 거래처들로부터 예전에 없었던 염료의 환경성 자료를 제시하도록 요구받고 있다. 섬유제품의 유해 안전성을 평가하는 항목들 중에서 환경성 평가시 고려되는 폐수 평가 항목인 TOC(Total Organic Carbon), COD(Chemical Oxygen Demand) 및 AOX(Adsorbable Organic halogen)등이 염료에서 고려될 수 있는 간접적인 항목들이 된다. 이 중에서 독성이 큰 할로겐화 유기물질의 양을 측정하는 AOX는 그 값이 클수록 생분해성이 느리며, 높은 환경부하를 나타낸다.

Oeko-Tex 100의 경우에는 섬유제품에 함유된 유해물질들만을 고려하므로 AOX 성분에 대한 기준값이나 규제가 항목으로 들어가 있지 않지만, 생산공정을 평가하여 회사 자체에 인증을 주는 Oeko-Tex 1000의 경우에는 공정중 배출되는 폐수의 규제항목으로 AOX가 들어가 있으며 따라서, Oeko-Tex 1000 인증을 받고자하는 기업은 AOX의 주 근원이 될 수 있는 염료를 신중히 선택해야만 한다. 즉, AOX 항목은 현재 섬유제품에 대하여 직접적으로 규제대상이지는 않지만, 규제 추세가 제품 자체는 물론 생산 공정으로도 확장되어 나가므로 염료 생산회사에서 관심을 갖고 대비해야 할 항목으로 여겨진다.

따라서 본 연구실에서는 염색회사에서 사용하고 있는 각 염료제품들에 대하여 AOX 값을 측정하였으며, 이를 Oeko-Tex 1000의 규제치에 대하여 비교해 봄으로써 실제로 염색공정 폐수의 AOX 값에 영향을 미치는 염료제품들을 알고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 기기 및 시약

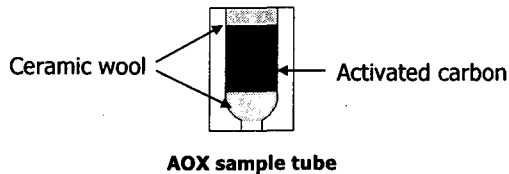
본 연구에서는 analytik jena사의 Multi X 2000을 사용하여 AOX를 측정하였으며, 유기할로겐의 흡착이 끝난 sample tube를 furnace에 주입하기 위하여 autosampler를 사용하였다. 그리

고 액체시료의 경우 시료내의 유기할로젠이 일정한 속도로 활성탄에 흡착되도록 하기 위하여 특별히 고안된 시료전처리 장치를 사용하였다.

본 연구에서는 실제 염료회사에서 사용되고 있는 염료 20종에 대하여 AOX를 측정하였으며, AOX 측정시 표준물질로는 p-chlorophenol을 사용하였다.

## 2.2 AOX의 측정

시료를 활성탄에 흡착시키기 위하여 아래 그림에서와 같이 AOX sample tube에 ceramic wool을 넣고 그 사이에 활성탄 50 mg을 채운다. 실제 하나의 시료용액이 두개의 sample tube를 연속적으로 통과하도록 하여 시료용액 중 대부분의 유기할로젠이 활성탄에 흡착되도록 하였다. 각 염료는 100 ppm의 농도가 되도록 증류수에 녹였으며, 시료전처리 장치를 이용하여 각 염료용액이 3ml/min의 일정한 속도로 AOX sample tube를 통과하도록 하였다.



시료를 활성탄에 흡착시킨 후 각 sample tube는 온도가 950℃인 furnace에 주입하여 연소시키며, 이 때 유기할로젠물질은 할로젠화수소의 형태로 전환된다. 발생된 가스는 수분을 제거하기 위하여 진한 황산을 통과한 후 coulometric cell에 주입되어 전해용액 중에 녹아들면서 할로젠화 이온(X<sup>-</sup>)을 생성한다. 이 할로젠화 이온은 coulometric cell에서 전기적으로 발생한 은 이온(Ag<sup>+</sup>)과 다음 식과 같이 반응하며, 이 때 소모되는 Ag<sup>+</sup>의 양으로부터 용액중의 X<sup>-</sup>의 양을 알게 된다.



## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 실제 염색공정에서 방출폐수의 AOX에 크게 영향을 미치는 염료들을 찾고자 하였으며, 이를 위하여 몇가지 염료들의 AOX를 측정하였다.

다음 표에 Oeko-Tex standard 1000에서 규제하고 있는 AOX 값을 나타내었다.

표. Oeko-Tex standard 1000에서의 AOX 규제치 (단위:mg/L)

Grade	-3	-2	-1	0	+1
Effluents to waters	5.0	2.0	1.0	0.4	0.1
Effluents to a public sewage treatment plant	5.0	2.0	1.0	0.4	0.1

표에서 등급이 가장 낮은 폐수(-3 grade)의 AOX 규제치가 5.0 mg/L이며, 염료의 고착률이 80%라고 가정할 경우 이 농도는 염색후 섬유에 고착되지 않고 용액중에 남아있는 염료에 의한 것이다. 따라서 이 경우 염색전 염료용액의 AOX 농도는 25.0 mg/L이다. 한편, 염료를 액비 1:10, 4% owf의 농색으로 염색하는 경우 염료용액의 농도는 4 g/L가 되며, 이 농도에서 염료용액의 AOX 농도가 25.0 mg/L 보다 작기 위해서는 염료자체의 AOX 값이 6250 mg/kg(ppm) 보다 작아야 한다. 즉, 염료의 고착률이 80%, 액비 1:10, 4% owf의 조건으로 염색되는 경우에는 염료의 AOX 값이 6250 ppm을 넘지 말아야 -3 grade의 규제치를 만족할 수 있게 된다. 그리고, 가장 높은 등급의 폐수(+1 grade)인 경우에는 같은 조건에서 염료의 AOX 값이 125 ppm을 넘어서는 안된다.

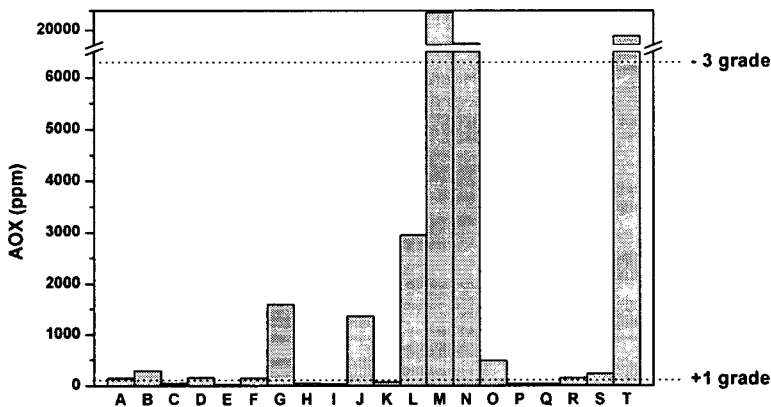


그림. 사용된 염료들의 AOX 측정 결과와 규제범위 (액비 1:10, 4% owf, 고착률 80%)

그림은 본 실험에 사용된 염료들의 AOX 결과와 위에서 언급한 염료의 AOX 규제치 범위를 나타낸 것이다. 그림에서 +1 grade를 만족하는 염료는 7종이며, +1 grade와 -3 grade의 사이에 10종의 염료가 있으며, -3 grade의 규제치를 초과하는 염료도 3종이나 있음을 볼 수 있었다. 즉, +1 grade를 만족하는 염료들의 경우에는 염색공정 폐수의 AOX 값에 영향을 미치지 않으나, +1 grade와 -3 grade의 사이에 있는 염료들은 경우에 따라서 염색공정 폐수의 AOX 값에 영향을 미칠 수도 있다. 그리고 -3 grade를 초과하는 염료들은 염색공정 폐수의 AOX 값에 큰 영향을 미치므로, 이들 염료를 염색공정에 사용하는 경우 과량이 사용되지 않도록 그 사용량에 더 주의를 기울여야 할 것이다.

#### 4. 요약

염색회사에서 실제 사용되고 있는 20여종 염료들에 대하여 각각 AOX를 측정하여 보았으며, 이 염료들의 AOX 값과 규제치로부터 환산한 값을 비교하여 봄으로써 염색공정 폐수의 AOX에 크게 영향을 미치는 염료제품들을 구분할 수 있었다.

## 참고문헌

1. Stevens, B. J.; Sell, L. O.; Easty, D. B. *Tappi Journal* 1989, *July*, 181.
2. Sullivan J.; Dou다 M. *Tappi Journal* 1996, *79(8)*, 145.
3. 최은경, 김상용, 박영환 *섬유기술과 산업* 2001, *5(3/4)*, 150.
4. Papić, S.; Koprivanac, N.; Božić, A. L.; Meteš, A. *Dyes and Pigments* 2004, *62*, 291
5. Golob, V.; Vinder, A.; Simonič, M. *Dyes and Pigments* 2005, *67*, 93.