

강 염기성 음이온 교환수지의 셀룰로우스 섬유용 반응성 염료에 대한 흡착 특성

임경은^{*} · 정팔진 · 권지영

전북대학교 환경공학과

Adsorption Characteristics of Strong Basic Anion Exchanger to Cellulose Reactive Dye

Gyeong-Eun Lim^{*} · Paul-gene Chung · Ji-Young Kwon

Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University

(Received 13 July 2006, Accepted 4 December 2006)

Abstract

This study focused on estimating the feasibility of a strong basic anion exchanger (PA312OH) as a sorbent for the removal of residual reactive dye and saving chemicals and water. Cellulose reactive dye C.I.RB49 was tested because reactive dye is the largest single group of dyes and that dye needs larger amount of inorganic salts as dyeing agent but nearly 50% of reactive dyes may be lost to the effluent. The adsorption characteristics of PA312OH for C.I.RB49 were as follows. Ion-selectivity among the dye and inorganic salts was Dye > SO₄²⁻ > CO₃²⁻ > Cl⁻. C.I.RB49 was exchanged more than 3 times SO₄²⁻ and CO₃²⁻ and Cl⁻ was not exchanged absolutely. The exchanging velocity was increased exponentially with increasing temperature. This result is positive effect on treating the high temperature dyeing process wastewater. The exchanged dye percents to initial were 96.8% and 99% at flow rate 20.5 mL/min. and 3.7 mL/min.. The exchanging capacity of PA312OH for C.I.RB49 was 215.2 mg/g at conc.=369.2 mg/L, Temp.=25°C. 74% inorganic salts were recrystallized from real dark reactive color dyeing wastewater treated with PA312OH.

keywords : Anion exchanger, Dyeing wastewater, Reactive dye

1. 서론

천연 섬유를 선호하는 소비자들의 기호에 힘입어 오늘날 세계적으로 셀룰로오스 섬유의 소비가 증가하고 있고 이에 따라 셀룰로오스 섬유의 염색에 사용되는 염료 중 염색법이 비교적 간단하고 색상이 밝고 견뢰도가 우수하며 색상범위가 다양한 반응성 염료의 소비가 가속화되고 있다 (Grutze et al., 1995). 염료의 섬유에 대한 친화력에 의해 폐수문제를 야기하기도 하고 그렇지 않기도 하다. 염료에 따라서는 중성염색용 산성염료나 polyester용의 분산염료, poiyamid 및 wool용의 금속착염료와 같이 흡진율이 95-98%를 갖는 것도 있지만 반응성 염료의 경우 흡진율이 많이 떨어져 이 부류의 염료 중 세계적으로 알려진 주요제품의 경우도 흡진율이 90% 미만이고 대개의 경우 50-60% 근처라고 한다(Carr, 1995). 이러한 반응염료의 고착을 위해 알칼리를 사용해야하는데 셀룰로오스 섬유의 반응성염료에 의한 염색의 경우 적당한 직접성을 얻기 위하여 통상적으로 50 g/L 정도의 다량의 염이 투입된다. 반응성 염료로 Cellulose 섬유를 염색할 때 소요되는 무기염의 양은 담색, 중색, 농색 염색을 할 때 Table 1과 같다(조 등, 2000).

Table 1. Salts consumption according to dyeing type

	Bright color	Medium color	Dark color
Na ₂ SO ₄	10 g/L	20-30 g/L	50-80 g/L
Na ₂ CO ₃	5 g/L	10-15 g/L	25-40 g/L

염색에 사용되는 물의 양은 섬유량의 10-20배가 소요되기 때문에(이, 2005) 섬유 1 kg을 농색으로 염색할 때 사용되는 무기염의 양은 0.75-2.4 kg이나 된다. 다량의 무기염을 함유한 채로 방출되는 염색공정폐수는 높은 pH, 높은 전도도를 갖게 된다. 이와 같이 다량의 무기염을 축염제와 완충제로 사용하고도 반응성염료의 낮은 고착율로 인해 농색 염색의 경우 사용량의 50% 이상까지 폐수로 방출되는 미고착 염료를 제거하면 염색폐수가 갖는 색도 유발 문제, 생물난분해성(Pagga et al., 1986; Shaul et al., 1991), 높은 COD_{Cr} 유발문제를 해결하면서 순수한 무기염을 회수할 수 있는 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 국내외에서 염색폐수의 용수 재사용을 위한 방법으로 막을 이용한 처리가 제안되고 있다. 염색폐수에 함유된 염료와 무기염을 비롯한 거의 모든 화학물질을 분리할 수 있는 RO막은 고 에너지를 요구하고 막의 사용기한을 연장하기 위해서는 전 단계에서 농도를 낮춰주는 처리를 필요로 한다. 따라서 RO 막은 단독으로는 사용되지 못하고 생물학적 처리 또는 물

^{*} To whom correspondence should be addressed.
limge@hanmail.net

리화학적 처리와 연계하여 처리하는 방법이 제안되고 있지만 그럼에도 불구하고 용수를 제외한 무기염을 포함하는 모든 분리 물질이 염료와 더불어 한데 섞여있으므로 무기염을 회수하여 재사용할 수 없다는 문제가 있다. 한편 에너지를 적게 필요로 하는 Ultrafiltration으로는 염료의 분리가 완전하지 않은 문제가 있고 Nanofiltration으로는 염료와 2가 무기염은 분리가 되고 1가 무기염은 막을 투과하므로 (Akbari et al., 2001; Marucci et al., 2001)반응성염료 염색에 많이 사용되는 2가 무기염의 분리 회수에는 또한 적절하지 않다. 염색폐수를 처리하기 위해서 자외선을 사용하거나 전기분해, 환원제, 오존, 플라즈마 발생장치 등 이용한 연구가 많이 이루어지고 있는데 이러한 방법으로는 발색단은 제거되어 탈색은 되지만 불포화 결합이 제거된 염료분자, 즉 염료 분해 중간 입자가 잔존하기 때문에 COD_{Cr} 제거율도 높지 않고 이러한 처리 수에서 무기염을 회수하여 재사용하여 염색을 하게 되면 염료분해물이 불순물로 작용하여 균일한 염색을 어렵게 할 것으로 판단된다. 따라서 용수와 무기염을 회수하기 위해서는 흡착제를 사용하여 잔류미고착 염료를 제거해야 할 것으로 판단된다. 반응성 염료는 분자 내에 물에 잘 녹는 가용성기를 갖고 있고 물에 녹았을 때 음이온이 되는 반응기를 한 개 이상 갖고 있는 염료이고 면섬유 염색공정폐수는 pH 11 근처로 배출되는 폐수이다. 화학적으로 안정하며 전영역의 pH에서 적용가능한 강염기성 음이온 교환수지의 반응성 염료에 대한 흡착제로서의 가능성을 검토해 보았다. 음이온교환수지의 반응성 염료에의 흡착 특성을 공존 음이온, 온도, 유량을 변수로 하여 면섬유 염색에 쓰이는 반응성 염료 C.I Reactive blue49를 선정하여 실험하고 파과점을 측정 한 후 염색공정 실험수에 적용해 보았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용한 이온교환수지는 (주)삼양사에서 제조한 강염기성 음이온 교환수지(PA312OH)였고 반응성염료는 셀룰로루스 섬유 염색에 쓰이는 C.I Reactive blue49였다. Table 2와 Table 3에 음이온교환수지와 C.I Reactive blue49의 특성을 나타냈다.

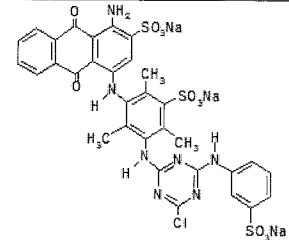
Table 2. Characteristics of exchange resin, DIAION PA312OH

Parameter	Characteristics
Matrix	Polystyrene + DVB
Functional group	Trimethylammonium
Ionic form	OH
Density (g/mL)	1.05 g/mL
Shipping weight (g/L)	650 g/L
Moisture retention (%)	60-68%
Total capacity (meq/mL)	0.75 meq/mL
Uniformity coefficient	≤1.6
Effective size (mm)	≥0.40
Particle Size (mm)	0.3-1.2
Operating pH range	0-14

Table 3. Characteristics of C.I. RB.49

C.I. No.	Anchor	Chromophore	Molar mass
Reactive Blue 49	MCT	Anthra Quinone	882.2

Structure formula



2.2. 실험장치 및 방법

염색공정 합성폐수와 실험수를 음이온교환수지를 이용하여 행한 실험의 모식도는 Fig. 1과 같다. 실험에 사용한 모든 수지는 동일한 방법으로 전처리를 행하였다. 4% NaOH 용액에 2시간 동안 수지를 침지시켜 떠오르는 수지는 분리해 내고 수지량의 3배의 deionized water를 통과시켰다.

이온교환수지의 흡착능을 구하기 위해 수행한 실험에 사용된 염색공정 합성폐수는 실제 염색 공정과 유사하게 하기 위해 Na₂SO₄ 20,000 mg, Na₂CO₃ 10,000 mg과 C.I. Relative Blue 49, 369.2 mg을 1000 mL의 deionized water에 녹인 후 핫플레이트로 80°C에서 20분 동안 가열한 후 시료를 상온에 방치했다가 수지를 통과시켰다.

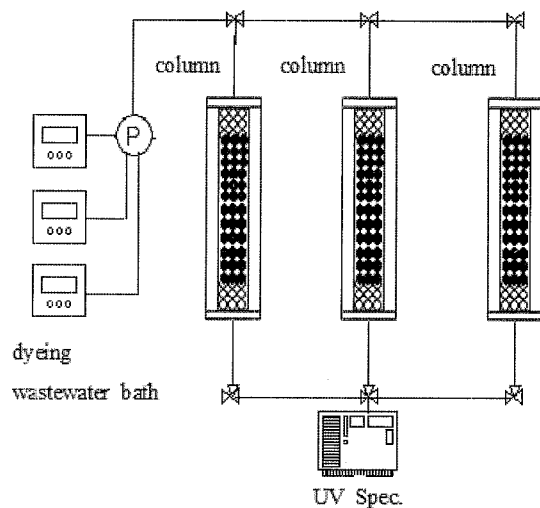


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus using anion exchange resin.

일정한 유량으로 수지를 통과시켜 나오는 처리수를 UV-spectrophotometer로 흡광도를 scanning하여 최고값을 나타내는 파장인 588 nm에서의 흡광도(abs)를 측정하여 다음 식으로 수지에 흡착된 후의 시료의 잔류농도를 구했다.

$$C = \frac{a}{a_0} \times C_0$$

C : residual conc. for treated water (mg/L)

C_o : initial conc. for untreated water (mg/L)
 a : absorbance for treated water 588 nm
 a_o : absorbance for untreated water 588 nm

잔류 농도를 아래 식에 대입해서 수지에 교환된 염료량을 구했다.

$$M_a = (C_o - C) \times V$$

M_a : exchanged dye mass (mg)
 C_o : initial conc. for untreated water (mg/L)
 C : residual conc. for treated water (mg/L)
 V : volume of treated water (mL)

음이온교환수지의 반응성염료 흡착특성을 알아보기 위한 각 실험에 따라 적절하게 재료와 방법을 구성하였으므로 각 실험에 따른 실험재료와 방법은 결과 및 고찰에서 언급하기로 하겠다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경쟁 이온에 의한 영향(SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^-)

염색과정에서 반응성 염료의 염착효과를 높이기 위해 축염제와 완염제로 사용되어 염료와 공존하는 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 와 염료와의 경쟁 관계를 확인해 보기 위해 1 g의 이온교환수지에 교환되는 염료의 양으로 이온 선택성을 확인해 보았다. 준비한 시료 60 mL에 전처리한 1 g의 이온교환수지를 넣어 드라이 오븐 속에 온도를 82.5°C로 2시간 방치했다가 이온교환수지를 거른 후 UV-spectrophotometer로 흡광도를 측정했다. 시료는 588 nm에서 최고흡광도를 나타냈고 Table 4에 시료의 조성을 나타냈다. S2와 S3의 무기염의 농도는 무기염이 이온교환수지의 교환기와 1:1로 교환되는 점을 고려하여 동일 당량(0.04 eq/L)으로 제조하였고 S4는 실제 염색공정에서 두 무기염이 2:1의 비율로 사용되는 점을 고려하여 제조하였다.

Table 4. Composition of the samples

Sample	Composition of sample
S1.	RB.49 40.3 mg/L
S2.	RB.49 40.3 mg + Na_2CO_3 4,240 mg/L
S3.	RB.49 40.3 mg + Na_2SO_4 5,680 mg/L
S4.	RB.49 40.3 mg + Na_2SO_4 8,000 mg + Na_2CO_3 4,000 mg/L

염료만 있는 S1에서의 염료교환량과 S2, S3, S4에서 무기염이 공존함으로써 해서 S1에서의 염료교환량과의 차이를 무기염의 교환량으로 평가하여 염료와 무기염의 상대적인 교환량을 염료량으로 환산한 값(Exchanged salt converted to dye mg/%)을 Table 5에 나타냈다.

Table 5. Exchanged dye and salt mass /60 mL samples

	Residual conc. (mg/L)	Exchanged dye (mg/60 mL)	Exchanged salt converted to dye (mg) / (%)
S1	4.000434	2.177974	0 / 0
S2	12.20980	1.685412	0.492562 / 20.4
S3	12.71052	1.655369	0.522605 / 21.6
S4	13.91122	1.583327	0.594647 / 24.6

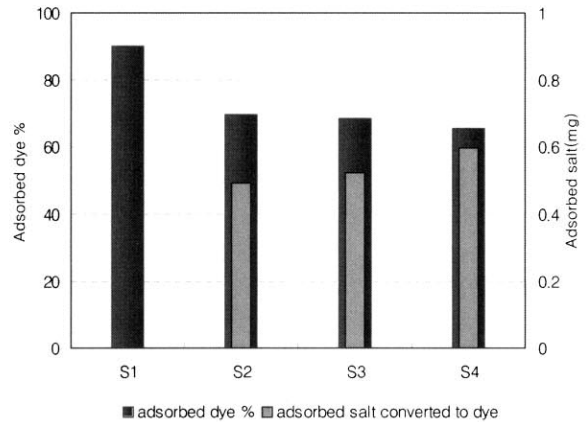


Fig. 2. Relative exchanged dye percents to salts.

Fig. 2는 경쟁이온이 공존하는 경우와 염료가 단독으로 존재하는 경우의 염료교환율과 교환된 경쟁이온의 양을 염료량으로 환산한 그래프이다. 경쟁이온의 영향은 단독으로 있을 때(S2,S3)와 같이 있을 때(S4) 큰 차이가 없었다. 이온교환수지에 대한 이온 선택성은 염료 > SO_4^{2-} > CO_3^{2-} 순이었다. 염료의 이온교환수지에 대한 선택성은 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 의 3배 이상이었다. 이러한 결과는 Silke 등(2001)의 실험에서 공존하는 무기염이 이온교환수지에 교환되는 반응성염료의 양에 거의 영향을 미치지 않는다는 결과와도 일치한다. Mitsubishi Chemical 社에서 발행한 매뉴얼에 의하면 음이온 교환수지에 교환되는 음이온의 서열은 benzenesulfonate > citrate > Γ^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > CrO_4^{2-} > Br^- > SCN^- > Cl^- > $HCOO^-$ > CH_3COO^- 된다. 무기이온의 교환 서열은 젤라틴 수용액에 대한 여러 가지 염의 염착효과 세기의 순서인 lyotropic series(이액서열)이 있지만 이 서열도 음이온 교환 수지에서는 일치하지는 않는다는 연구 결과가 있고(Hunter, 1993; Oki et al., 1989) 유기이온에 대한 정보는 제한적이다(Nobuhiro et al., 2004). 염색공정에서 축염제로 황산나트륨 대신 염화나트륨이 쓰이기도 한다. 따라서 Cl^- 의 선택성을 알아보기 위해 NaCl 48.33 mg, Na_2SO_4 118.32 mg을 1 L의 증류수에 녹인 후 100 mL를 취해 전처리한 수지 1 g을 침지시켜 24시간 동안 50°C의 드라이 오븐에 방치했다 수지를 거른 다음 Ion-Chromatography로 분석하였다. 그 결과를 Table 6에 나타냈다.

Cl^- 은 전혀 교환되지 않는 결과를 보여줬다. 이러한 결과는 염색공정에서 축염제를 황산나트륨대신 염화나트륨을 사용하면 이온교환수지로 염료를 흡착시키는 경우 전량의 염화나트륨이 회수되고 염료를 더 많은 양으로 교환시킬

Table 6. Concentrations of SO₄²⁻, Cl⁻ before and after treated with exchange resin

	Untreated (ppm)	Treated (ppm)
SO ₄ ²⁻	80.6	46.8
Cl ⁻	29.1	30.1

수 있을 것임을 보여준다.

3.2. 이온교환수지의 교환능과 온도

이온교환수지의 교환능에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위해 22.5°C, 32.5°C, 60.5°C, 82.5°C 에서의 염료의 교환량을 위와 같은 방법으로 알아보았다. 시료는 RB.49를 40.3 mg/L으로 제조했다. 65 mL의 시료에 전처리 한 1 g의 수지를 침지시켜 18시간 동안 드라이 오븐에서 각각의 온도를 유지시킨 다음 수지를 거른 후 UV-spectrophotometer로 scanning하여 588 nm의 흡광도를 측정했다. 그 결과를 Table 7과 Fig. 3에 나타냈다.

Table 7. Influence of temperature on adsorption velocity

Temp.(°C)	Residual conc. relative to initial (C/C ₀)	Exchanged dye ratio to initial
22.5	0.679476	0.3
32.5	0.615147	0.4
60.5	0.449271	0.6
82.5	0.099266	0.9

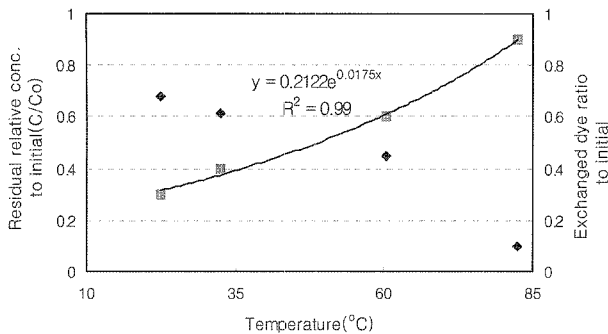


Fig. 3. Adsorption velocity vs temperature.

온도가 올라감에 따라 염료 교환율이 증가했고 그 관계는 다음과 같다.

$$Y = 0.2122e^{0.0175x} \quad (r^2 = 0.99)$$

Y = exchanged dye ratio to initial

x = temperature (°C)

이러한 결과는 80°C 근처의 고온에서 배출되는 염색폐수를 음이온 교환수지를 이용해서 처리할 때 긍정적인 효과를 갖는 것이다.

3.3. 파과점 측정

전처리 한 수지 2 g을 Ø=5.93 mm인 column에 충전시키고 30 mL/h의 유량으로 합성 폐수를 통과시켜 음이온교환수지의 파과점을 찾았다. Na₂SO₄ 20,000 mg, Na₂CO₃

10,000 mg과 C.I. Reactive Blue 49, 369.2 mg을 1000 mL의 deionized water에 녹인 후 핫플레이트로 80°C에서 20분 동안 가열한 후 상온에 방치했다가 수지를 통과시켰다. 처리수를 UV-spectrophotometer로 scanning하여 588 nm에서의 흡광도(abs)를 이용해서 시료의 농도(C)를 구했다. 초기 시료 농도에 대한 처리수의 상대적인 농도(C/C₀)를 처리 시간에 대하여 구한 결과를 Fig. 4에 나타냈다.

폐수처리에 흡착공정을 적용할 경우 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 고정상으로 충전된 흡착제 내의 mass transfer zone(MTZ)이 처리시간이 경과함에 따라 점차 아래로 이동하다가 더 이상의 흡착이 일어나지 않게 되면 흡착제의 성능이 다한 것으로 재생을 필요로 한다. breakthrough point에 이를 때까지 흡착제에 흡착된 오염물질의 양은 Fig. 5의 빗금친 부분으로

$$Q = \int_0^{t_e} C_0(1 - C/C_0) dt$$

Q : adsorbed quantity

C : concentration of effluent water

C₀ : concentration of influent water

t_e : exhausted time

으로 구해지고 유입수의 농도 C₀가 일정하고 유출수의 농도가 C_e부터 C₀까지 직선적으로 증가한다는 가정 하에서 유출수의 농도가 유입수의 1/2이 되는데까지 걸리는 시간을 t_s라 하면

$$C_0vt_s = qw$$

C₀ : concentration of influent water

v : flow rate

t_s : half concentration time of influent conc.

q : adsorption capacity of adsorbant

w : mass of adsorbant

의 관계가 성립하고 이 식에서 흡착제의 흡착능 adsorption capacity(q)은

$$q = \frac{C_0vt_s}{w}$$

로 구할 수 있다.

PA312OH 흡착능은 다음과 같이 계산되었다.

실험에 사용된 수지의 질량은 2 g이었고 PA312OH의 수분함량이 60~68%로 평균값인 64%을 취했을 때 순수한 수지량(w)은 0.76 g, 유량(v)은 0.5 mL/min., 유입수의 농도(C₀)는 369.2 mg/L, 유출수의 농도가 유입수 농도의 1/2이 되는 시간(t_s)은 Fig. 4에서 886 min으로 이 값들을 대입해서 구한 PA312OH의 reactive dye RB.49 (369.2 mg/L, 25°C)의 교환능은 215.2 mg/g이었다.

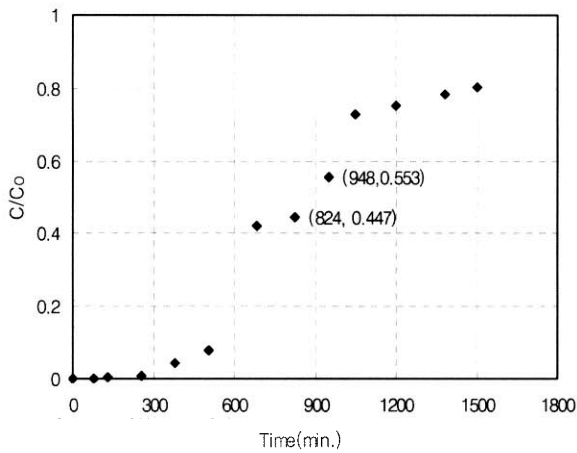


Fig. 4. Residual relative conc. (C/C_0) vs treated time.

3.4. 유량에 따른 교환능 비교

수지 70 mL를 직경이 $\varnothing=24$ mm인 column에 채우고 실험 폐수 450 mL를 통과 유량을 각각 20.5 mL/min., 3.7 mL/min.로 하여 처리한 결과를 Table 8에 나타냈다.

Table 8. Results of abs measurements at wavelength 400 nm

	20.5 mL/min	3.7 mL/min	Raw water
Abs of 400 nm	0.01992	0.006149	0.6270
Adsorbed ratio(%)	96.8	99.0	

흡광도가 400 nm에서 최고값을 나타냈다.

$$\text{교환율(\%)} = (1 - \text{처리수의 흡광도} / \text{원수의 흡광도}) \times 100$$

을 써서 구한 교환율이 유량 20.5 mL/min와 3.7 mL/min에서 각각 96.8%, 99%로 처리유량이 5.5배 증가했을 때 교

환율은 3% 이내로 감소하는 결과를 얻었다. 단위 시간당 처리유량과 효율을 고려해서 적절한 통과유량을 산정할 필요가 있겠다.

3.5. 무기염의 회수

흡착제로서 강염기성음이온교환수지를 사용하여 염색공정 실험폐수에서 잔류 미고착 염료를 제거한 처리수에서 재결정 방법으로 무기염을 회수해 보았다. 검은색 반응성 염료로 Na_2SO_4 (81.3 g/L), Na_2CO_3 (5.2 g/L), NaOH (0.74 g/L)을 사용하여 먼섬유를 염색한 공정에서 발생한 실험 폐수를 채수하여 전처리한 이온교환수지 100 mL를 $\varnothing=10.76$ mm인 column에 충전시킨 후 폐수를 통과시켜 700 mL의 무색 처리수를 얻었다. 처리수를 72시간 refrigerator보관했다가 꺼낸 시료의 온도는 6.5°C 였고 거름종이를 써서 재결정된 무기염을 걸렀다. 회수한 무기염은 거름종이와 같이 실온과 테시케이터에서 각각 24시간씩 건조시킨 후 정량하였다. 채수한 시료의 염색 recipe에 의하면 시료에서 용해되어 있는 염의 양은 61,068 mg이었고 6.5°C 에서 실제 회수된 양은 44,995 mg으로 처음 사용량의 74%였다. 두 무기염의 용해도 Na_2SO_4 (0°C 에서 4.76, 20°C 에서 19.4), Na_2CO_3 (0°C 에서 7.1, 25°C 에서 29.4)를 고려하면 처리수에 포함되어 있는 무기염의 양은 처음 사용량의 74% 이상인 것으로 판단되고 두 무기염을 분리해서 회수하는 연구가 수행되어야 하겠다.

4. 결론

다량의 무기염과 잔류 미고착 염료를 포함하는 염색공정 폐수 내의 염료를 제거함으로써 무기염과 용수를 재사용하고 염색폐수가 갖는 문제점인 높은 색도, pH, 전도도와 생

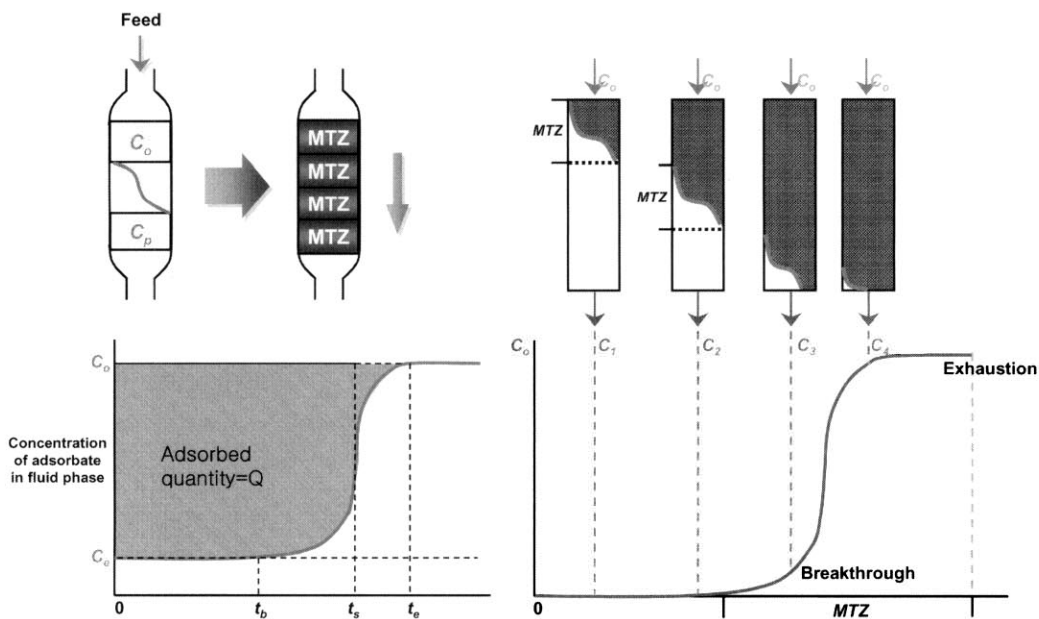


Fig. 5. Concentration profile, mass transfer and breakthrough curve in packed bed adsorption.

물난분해성의 문제를 해결할 수 있는 방법으로 강염기성 음이온교환수지(PA312OH)의 적용가능성을 검토하고자 Cellulose 섬유용 반응성 염료인 C.I. RB49를 이용하여 흡착 특성을 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 강염기성 음이온교환수지(PA312OH)의 염료에 대한 이온 선택성은 공존하는 경쟁이온인 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 의 3배 이상 이었고 Cl⁻은 전혀 교환되지 않는 것을 확인 했다.
- 2) 온도에 대해서는 이온교환수지의 교환능이 지수 함수적으로 증가하는 결과를 나타내 고온으로 배출되는 염색 공정폐수의 처리에 이온교환수지의 적용이 긍정적인 것으로 판단되었다.
- 3) PA312OH의 C.I. RB49에 대한 교환능은 (369.2 mg/L, 25°C) 215.2 mg/g이었다
- 4) 염색공정실폐수를 PA312OH로 잔류 미고착 염료를 흡착시킨 처리수를 6.5°C에서 재결정시킨 결과 처음 사용량의 74% 이상의 무기염이 재결정으로 얻어지는 것을 확인했다.

사 사

본 연구는 전북대학교 도시 및 환경 연구소의 지원으로 수행되었고 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 이승용, 염색 가공의 기초 지식, 한국염색기술연구소, 대구, p. 196 (2005).
- 조인술, 장두상, 서보영, 박상주, 조귀민, 심유봉, 실용 염색학, 형설출판사, 서울, p. 282 (2000).
- Akbari, A., Desclaux, S., Remigy, J. C. and Aptel, P., Treatment

of Textile Dye Effluents using a New Photografted Nanofiltration Membrane, *Desalination*, **149**, pp. 101-107 (2001).

- Carr, K., *Reactive Dyes. especially Bi-Reactive Molecule: Structure and Synthesis*, Modern Colourants: Synthesis and Structure. Bakie Academic and Professional, London, pp. 87-122 (1995).
- Grutze, J., Hoffmann, F., Sewekow, U. and Westerkamp, A., Exotoxicologic Requirments for Dye Product Ranges-Parameter for Direct and Reactive Dyes, *Melliand Textilber*, **10**, pp. 875-883 (1995).
- Hunter, J. R., *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Univ. Press, New York, p. 289 (1993).
- Marucci, M., Nosenzo, G., Capanelli, G., Ciabatti, I., Corrieri, D. and Ciardelli, G., Treatment and Reuse of Textile Effluents Based on New Ultrafiltration and other Membrane Technologies, *Desalination*, **138**, pp. 75-82 (2001).
- Nobuhiro, K., Kohei, U., Naohiro, K. and Yoshikuni, U., Exchange Charateristics of Monocarboxylic Acids and Monosulfonic Acids onto Anion-Exchange Resins, *Journal of Colloid and Interface Sciene*, **271**, pp. 20-27 (2004).
- Oki, M., Osawa, T., Tanaka, M. and Chihara, H., *Chemistry Universal Dictionary*, Kagakudaijiten, Tokyo Kangaku Dojin, Tokyo, p. 2548 (1989).
- Pagga, U. and Brown, D., The Degradation of Dyestuffs Part II: Behavior of Dyestuffs in Aerobic Biodegradation Tests, *Chemosphere*, **15**, pp. 479-491 (1986).
- Shaul, G. M., Holdsworth, T. J., Dempsey, C. R. and Dostal, K. A., Fate of Water Soluble Azo Dyes in the Activated Sludge Process, *Chemosphere*, **22**, pp. 107-119 (1991).
- Silke, K., Anja, K. and Martin, J., Screening of Commercial Sorbents for the Removal of Reactive Dyes, *Dyes and Pigments*, **51**, pp. 111-125 (2001).