

퍼지를 이용한 산성염료/Nylon 염색에서의 pH와 염료흡착의 실시간 제어

황지상, 조현태
송실대학교 섬유공학과

Real Time Control of pH and Dye Adsorption in Acid Dye/Nylon System Using Fuzzy Logic

Jee Sang Hwang and Hyun Tae Cho

Department of Textile Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea

1. 서 론

현재 염색산업에서 공정의 자동화는 컴퓨터의 적용으로 더욱 발전이 이루어지고 있으며 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 아직 염색시스템의 정확한 모니터링을 기반으로 실시간 자동제어가 이루어지는 염색시스템은 실용화되고 있지 않다. 이러한 시스템이 이루어지기 위해서는 무엇보다도 선행되어야 할 것이 염색에 영향을 미치는 각 인자들에 대한 정확한 모니터링이 있어야 하며, 각 인자들간의 관계를 고려하고 염색결과에 대한 예측이 가능한 시스템이 개발되어야 한다. 그러나 이러한 염색 인자들의 거동은 예측이 가능한 선형적 거동이 아닌 비선형적인 거동이고 상호영향을 미치는 거동을 보이므로 이러한 인자들의 거동에 대해 수학적인 모델을 세우기가 어려울 뿐만 아니라 현장과 동떨어진 결과를 보일 때가 많다. 이러한 이유로 경험과 지식을 기반으로 하는 퍼지이론이 염색에 적용될 필요가 있는 것이다.¹ 따라서 본 연구에서는 산성염료/나일론 섬유 염색계에서 염색공정을 제어함에 있어 중요한 인자 중 하나인 pH를 실시간으로 pH 제어 프로파일에 의해 최적으로 제어하고, pH 제어로부터 얻은 흡착거동을 바탕으로 퍼지시스템을 적용하여 제어 프로파일에 의한 염착속도를 예상할 수 있도록 모델링을 하였으며, 이를 위해서 자동 조액 투입 장치, pH 측정 장치, 소프트웨어로 이루어진 제어시스템을 고안 하였다.

2. 실험

최적의 pH 제어를 통한 염색결과의 예측을 위하여 본 연구에서 개발한 pH 제어 프로그램과 염액측정, 분석 및 예측 프로그램을 연계하여 이용하였다. 산성염료/Nylon 염색계의 pH 특성에 맞추어 pH제어 프로파일을 세가지 타입(gaussian, exponential, linear)으로 설정하여 제어를 하였으며 최적의 pH 제어 결과를 보기 위하여 산 및 알칼리의 농도, 염액의 순환 속도, pump rate, pH 제어 간격등의 영향을 고찰하였고, 제

어 결과에 따른 염색결과를 통해 염착거동의 예측이 가능하도록 퍼지시스템을 모델링 하였다. 피염물은 정련 표백된 100% 나일론 6 직물을 사용하였고, pH 조절제로 산은 아세트산을 알칼리로는 무수 탄산나트륨을 모두 1 급 시약으로 사용하였다. 염료는 C.I. Acid Red 361을 사용하였다

3. 결과 및 고찰

pH 제어 결과를 평가하기 위하여 실시간으로 염액의 pH 변화를 온라인으로 측정 및 제어가 가능하도록 pH 제어 시스템을 구성하였고 염액 측정 및 분석시스템과 연계하여 pH 제어 결과에 따른 흡착거동을 보았으며 Vickerstaff²의 경험적 흡착식과 퍼지이론^{3,4}을 이용하여 예측이 가능하였다.

3.1. pH 제어 프로파일

일반적으로 산성 염료/나일론 섬유 염색계에서는 70℃ 정도에서 빨리 염착이 개시되며, 초기 pH를 균염성 염료의 경우 3~4, 불균염성 염료의 경우 6~7로 설정 후 균염제를 통하여 염색속도를 조절한다. 한편, Sharmy⁵등은 반응염료/면 섬유 염색계에서 산 투입에 따른 pH의 급격한 증가에 의한 불균염을 방지하기 위하여 약알칼리와 약산, pH 제어 프로파일에 의한 pH를 제어하는 연구를 하였는데, 본 연구에서는 pH 제어 프로파일을 가우스형, 지수형, 선형의 세가지 타입으로 설정, 고안하여 염액의 pH를 조절하였으며 아래와 같은 식에 의하여 pH제어 프로파일을 구성하였다. 여기서 pH_t 는 시간에 따른 설정 pH, pH_0 는 염액의 초기 pH, pH_f 는 염색 종료시의 최종 pH이고 A는 각 제어 프로파일의 pH 하강속도를 결정하는 계수이며 퍼지 시스템의 입력 변수이다. 또한 A는 소프트웨어 내에서 염색공정의 단계별로 입력된 설정 pH 값을 기반으로 최소자승법에 의해 산출된다.

$$\text{Gaussian : } pH_t = (pH_f - pH_0) \cdot \text{Exp}(-A \cdot t^3) + pH_f \quad (1)$$

$$\text{Exponential : } pH_t = (pH_f - pH_0) \cdot \text{Exp}(-A \cdot t) + pH_f \quad (2)$$

$$\text{Linear : } pH_t = pH_0 - A \cdot t \quad (3)$$

3.2. pH 제어 인자

pH 제어 프로파일에 따른 최적의 pH 제어를 하기 위하여 산 및 알칼리 농도, 염액순환, pump rate, pH 제어 간격 등의 영향을 고찰하였으며, 산 및 알칼리 농도의 경우 산 1.2%, 알칼리 0.15%로 희석한 농도의 경우 pH 제어 프로파일에 가장 근사하는 제어 결과를 보였고, 염액순환의 경우에는 투입된 조액이 버퍼로 작용을 하는 경우를 고려하여 0.9g/l의 속도로 실험한 경우가 적합하였다. 본 연구에서는 조액의 투여량을 정량펌프와 솔레노이드 밸브를 연결하여 조절하였는데 정량 펌프의 회전 속도를 0.5ml/sec., 솔레노이드 밸브의 개폐시간을 0.1초로 하였을 때 pH 제어 프로파일과 가장 근사한 결과를 보였다. 이 때 0.1초당 투여량은 0.05ml로 실험 후 조액의 투여량을 보면 산 2.2ml, 알칼리 1.3ml로 액비에 대해 0.583%의 비중을 차지하고 있다. 이는

오차범위 이내로 액비에 큰 영향을 미치지 않는다고 판단된다. 또한 pH 제어 간격의 경우 염착평형이 되기 전에는 15초, 염착 평형 후 부터는 30초의 간격으로 제어를 하였다. 이는 산이나 알칼리 투입의 영향을 많이 받는 설정 pH 7~6 구간에서는 pH 제어 간격을 짧게, pH 변화가 크지 않은 염착평형 단계에서는 다소 길게 하였을 때 좋은 pH 제어 결과를 보이는 것이다.

3.3. pH 제어프로파일에 따른 흡착거동 분석

산성염료는 pH의 영향을 많이 받으므로 산성염료 염색에서 무엇보다 중요한 것이 pH의 제어이다. 본 연구에서는 산성염료/나일론 섬유 염색계에서 염색공정을 제어함에 있어 중요한 인자 중 하나인 pH를 실시간으로 pH 제어 프로파일에 의해 제어를 하며 각 제어 프로파일에 의한 영향을 흡착거동을 통하여 알아보았다.

Fig. 1은 가우스형의 pH 제어프로파일에 따른 흡진곡선으로 pH 제어 프로파일의 계수 A를 2.0×10^{-6} , 3.1×10^{-6} , 4.9×10^{-6} 로 달리하여 실험한 결과이다. A 값의 변화에 따른 흡착거동을 보면 승온단계에서 70°C, 즉 40분까지는 유사한 거동을 보이고 있으나 그 이후부터 흡착평형 전 단계까지는 pH 제어프로파일의 pH 하강속도에 따라 다른 거동을 보이고 있다. 즉, 40분을 전후로 하여 40분 이후의 거동에서 pH 제어프로파일의 계수가 2.0×10^{-6} 일 때에는 65분, 즉, 95°C까지는 흡착이 더 진행되고 있지 않으나 그 이후부터 재 흡착이 이루어지고 있음을 보이고 있다. 그러나, 계수가 3.1×10^{-6} , 4.9×10^{-6} 의 경우에는 80분까지 계속해서 흡착이 진행되고 있으며 4.9×10^{-6} 의 경우가 더 높은 흡착을 보이고 있다. 이는 염욕의 pH 차에 기인한 것으로 70°C 에서의 pH는 계수 2.0×10^{-6} 의 경우 6.6, 계수 3.1×10^{-6} 의 경우 6.4, 계수 4.9×10^{-6} 의 경우 6.2 이고 95°C 에서는 계수 2.0×10^{-6} 의 경우 5.7 계수 3.1×10^{-6} 의 경우 5.1, 계수 4.9×10^{-6} 의 경우 4.9이다. 따라서 pH 제어 프로파일의 하강속도에 따라 흡착거동이 달라지고 있음을 Fig. 1을 통해 알 수 있다. 또한 최종 흡진률과 염색속도상수를 비교하였을 때 계수 2.0×10^{-6} 의 경우 최종흡진률 97.9%, 속도상수 0.03076이고, 3.1×10^{-6} 의 경우 98.7%, 0.0355이며, 4.9×10^{-6} 의 경우에는 99.4%, 0.03968로 pH 제어프로파일의 계수 A의 증가에 따라 최종 흡진률 및 염색속도상수가 모두 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 2.0×10^{-6} 에 의한 흡착거동의 경우 전반적으로 pH의 하강속도가 느림으로 인하여 염욕의 pH가 3.1×10^{-6} , 4.9×10^{-6} 의 경우에 비해 높기 때문이라고 볼 수 있다. 그러나 지수형과 선형의 경우에는 pH 제어프로파일의 계수가 0.0258, 0.0231로 가우스형의 가장 높은 계수인 4.9×10^{-6} 와 비교하여 염욕내에서의 pH 하강속도가 가우스형에 비해 빠름으로 인해 흡착속도가 더욱 빨라짐을 Fig. 2에서 보이고 있으며, 가우스형의 경우에는 흡착평형 단계 이전인 염색개시 후 40분을 기준으로 80% 정도의 흡진률을 보이고 있으나 지수형과 선형의 경우에는 95% 이상의 높은 흡진률을 보이고 있기에 불균 염의 소지가 있다고 판단된다. 또한, 가우스형과는 달리 흡착평형이 시작된 이후에도 지수형과 선형간에는 유사한 흡착거동을 보인다. 그러나, 지수형의 pH 하강속도가 선형의 경우보다 빠름으로 인해 같은 단계에서의 흡착량은 지수형이 선형보다 많은 흡착량을 보이고 있다.

3.4. 퍼지모델에 의한 흡진 예측

본 연구에서는 pH제어 프로파일에 의한 pH제어 결과에 따른 흡착거동을 Vickerstaff의 경험적 흡착식을 이용하여 염색속도 상수를 구한 후 경험적 흡착식에 의한 흡진거동을 플롯하였으며 이를 토대로 C.I Acid Red 361 염료의 흡진 거동을 예측할 수 있도록 퍼지이론을 적용하여 모델링을 하였다. 입력변수로는 pH 제어 프로파일의 계수 A를 사용하였고, 출력변수로는 염색속도 상수 K_d 를 사용하였으며, 퍼지 추론은 단순화된 퍼지 추론 방법(simplified reasoning)⁴에 의한 퍼지시스템의 최종 출력을 얻어내도록 하였으며, 시스템의 최적화를 이루기 위하여 경사하강(gradient descent) 알고리즘⁴을 사용하였다.

Fig. 3~Fig. 5는 입력변수인 가우스형 pH 제어 프로파일의 계수 A를 변화시켰을 때 실제 흡진거동과 퍼지 시스템에 의해 예측된 흡진거동을 나타내고 있고, Fig. 6은 퍼지 시스템에 의해 예측된 흡진거동 만을 모은 것이다. Fig. 3~Fig. 5를 통해 퍼지 시스템을 통해 예측된 염색속도 상수의 흡착곡선이 실제 흡착곡선에 근사함을 확인하였으며 Fig. 3~Fig. 6을 통해 본 연구에서 적용된 퍼지 시스템을 이용하면 pH제어에 의한 산성염료의 흡진거동과 최종 흡진률 및 염색속도 상수의 근사적 예측이 가능하다고 판단된다.

4. 결론

산성염료/나일론 섬유 염색에서 염료흡착의 실시간 제어를 위해 pH 제어 프로파일을 세가지 타입으로 설정하였다. pH 제어 프로파일을 가우스형으로 했을 때가 지수형이나 선형보다 Vickerstaff의 경험적 흡착식을 적용하는 데 있어서 용이하였다. 또한, 실험을 통하여 얻은 제어 조건으로 pH 제어를 통한 산성염료 흡진 및 염색속도 상수의 조절이 가능하였으며 염착속도의 제어를 할 수 있었다.

본 연구에서 제안된 퍼지 모델을 통하여 pH 제어 프로파일에 따른 최종흡진을 및 염색속도 상수의 예측이 오차범위 이내에서 가능하였다. 또한 산성염료 염색에서 무엇보다 중요한 초기염착속도의 예측과 제어가 가능하여 보다 더 안정되고 재현성이 있는 염색 결과를 얻을 수 있었다.

5. 참고문헌

1. C. C. Huang and W. H. Yu, *Textile Res. J.*, **69**(12), 914(1999).
2. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", Oliver and Boyd, London, 1954.
3. G. J. Klir and B. Yuan, "Fuzzy Sets and Fuzzy Logic Theory and Applications", Prentice Hall Inc., 1995.
4. R. R. Yarger and D. P. Filey, "Essentials of Fuzzy Modeling and Control", John Wiley & Sons Inc., 1994.
5. M. R. Sharmy and J. H. Nobbs, *Text. Chem. Color.*, **31**(3), 21(1999).

퍼지를 이용한 산성염료/Nylon 염색에서의 pH와 염료흡착의 실시간 제어

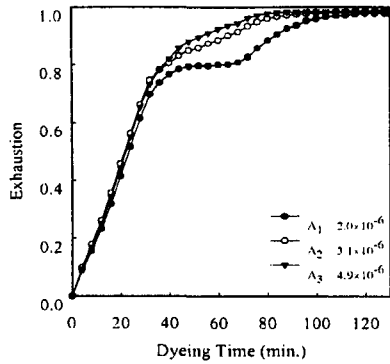


Fig. 1. The exhaustion curves obtained by gaussian type pH control.

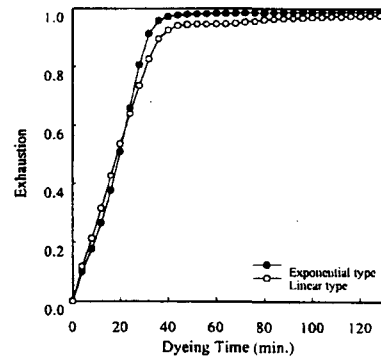


Fig. 2. The exhaustion curves obtained by exponential and linear type pH control.

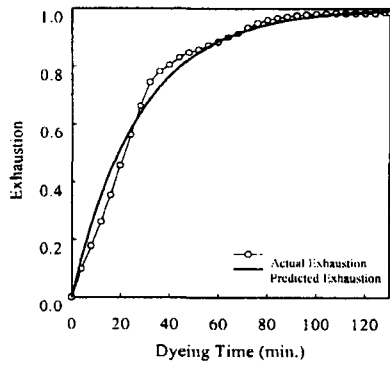


Fig. 3. Comparison between actual and predicted exhaustion curve. pH control profile's constant; $A : 2.0 \times 10^{-6}$

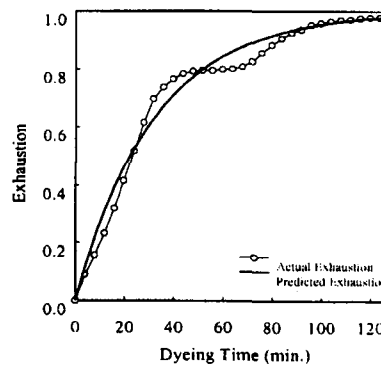


Fig. 4. Comparison between actual and predicted exhaustion curve. pH control profile's constant; $A : 3.1 \times 10^{-6}$

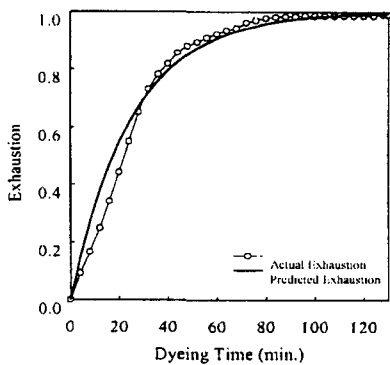


Fig. 5. Comparison between actual and predicted exhaustion curve. pH control profile's constant; $A : 4.9 \times 10^{-6}$

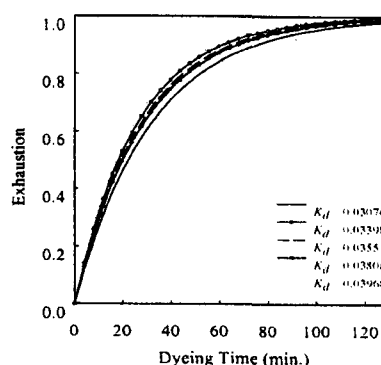


Fig. 6. The predicted exhaustion curve at various dyeing rate constant(k_d)

