

반응염료염액에서의 키틴의 염료흡착성능

Dye Adsorption Ability of Chitin in Reactive Dyebath

서원대학교 의류작물학과, *한국교원대학교 가정교육과, **전북대학교 의류학과
유혜자·이혜자*·이전숙**·김정희

Dept. of Clothing and Textiles, Seowon University

*Dept. Education of Home Economics, Korean National University of Education

**Dept. of Clothing and Textiles, Chonbuk National University

Hye-Ja Yoo · Hye Ja Lee* · Jeonsook Rhie · Jung Hee Kim**

(2001. 10. 5 접수)

Abstract

In order to decolorize the reactive dye wastewater, we investigated the dye-adsorption ability of chitin, which was natural polymer obtained from shrimp shell. Chitin particle(less than 250 μ m) was prepared from shrimp shells in the processes of decalcification in aqueous hydrochloric acid solution and deproteinization in aqueous sodium hydroxide solution. The particle size of chitin was controlled to less than 250 μ m. Three types of the reactive dyes-C.I. Reactive Red 120, C.I. Reactive red 241 and C.I. Reactive Black 5-were used.

Dye adsorption ability of chitin was investigated by dipping the particle in the dyebaths of concentration of 0.01%, 0.03% and 0.05% for various periods of time(1, 3, 5, 10, 20, 40, 80, 160minutes). The influence of addition of salt(Na_2SO_4) and alkali to the dyebaths on dye-absorption was also investigated.

We obtained the following results for the dye-absorption ability of chitin in the dyebaths of three types of reactive dyes.

- 1) The amount of dye uptake by chitin was increased by addition of salt to the dyebaths.
- 2) As the concentration of alkali became higher than 3g/l, the amount of dye uptake by chitin was increased. Chitin showed good dye-adsorption ability, when the alkali concentration was high.
- 3) Chitin showed equal dye uptake in the three types of dyebaths when the dye concentration was 0.01%. Over 90% of dyestuffs was adsorbed from the dyebaths in ten minutes. When the dye concentration was higher, better adsorption ability was showed in a dye bath of Reactive black 5 than in the others. When the dye concentration was 0.03%, 90% of Reactive red 120 and Reactive red 241 was adsorbed in 40 minutes and the same of Reactive black 5 in 10 minutes. When the dye concentration was 0.05%, 90% of Reactive red 120 was adsorbed in 80 minutes, and Reactive black 5 in 10 minutes.

Key words: chitin, reactive dye, salt, alkali, dye uptake; 키틴, 반응염료, 중성염, 알칼리, 염료흡착량

I. 서 론

섬유산업에서 사용되고 있는 염료들의 견뢰도는 날

로 향상되어 일광이나 산화제 등에 대해서도 더욱 안정해지고 있기 때문에 염색 후 폐수의 처리가 점점 어려워지고 있다. 고착이나 유연처리 등을 위한 염액의 첨가제도 다양해지고 있으며 견뢰도 향상을 위해 사

용하는 후처리제들 중에는 중금속 화합물을 포함하는 경우도 다수 있어 염색폐수의 처리를 더욱 어렵게 하고 있다.¹⁻⁴⁾ 최근에는 무기 또는 유기물을 이용한 흡착 시스템⁵⁻⁹⁾이나 전기화학적 방법^{10, 11)}, 오존처리법^{12, 13)}, 미생물학적 방법^{14, 15)} 등 다양한 방법이 개발되고 있다. 이를 방법 중에서 흡착제를 이용하는 방법이 가장 일반화되어 있으며 흡착제로는 lignite, bentonite⁶⁾, peat⁷⁾, 활성탄^{8, 9)} 등이 쓰이고 있다.

키틴은 게나 새우의 껍질에서 얻어지는 아미노 당이며 키틴을 탈아세틸화반응을 시켜서 50% 이상 탈아세틸화가 이루어진 것을 키토산으로 부른다. 90% 이상 탈아세틸화된 순수한 키토산은 매우 얻기 힘들며 의료용으로 쓰이는 키토산은 특히 높은 순도가 요구된다. 키틴과 키토산은 현재 인류가 당면한 자원 고갈과 환경 오염의 문제를 해결하는데 있어서 매우 중요한 천연자원으로 인정받고 있다. 화학구조는 셀룰로오즈와 매우 비슷하면서도 우수한 양이온 기능기인 아민기를 지니고 있는 키틴과 키토산은 생분해성과 항균력을 지닌 친연 고분자 화합물로서 의약, 식품, 섬유분야 등에 이용될 수 있어 그 활용범위가 넓은 무한한 잠재력을 지닌 자원이다.

키틴은 이미 19세기 중반부터 공장폐수의 구리나 크롬 등의 중금속을 처리하기 위한 흡착물질로서 연구되어 왔으며^{16, 17)} 염색 폐수로부터 색소제거 효과에 대한 연구도 진행되고 있다.¹⁸⁻²⁰⁾

키틴과 키토산이 둘다 우수한 흡착능을 갖고 있으나 본 연구에서는 폐자원인 새우껍질로부터 간단한 처리를 통해 제조할 수 있는 키틴이 키토산보다 경제적으로 유리한 실용성이 있다고 판단하여 키틴의 염료흡착능을 검토하였다. 키틴을 다양한 조건의 반응 염료염액에 침지하여 흡착효과를 살펴봄으로써 반응 염료 폐액으로부터 색소제거를 위한 흡착효과를 고찰하였다.

II. 실험

1. 키틴의 제조

건조된 새우껍질로부터 무기염류를 제거하기 위해 새우껍질 60g을 2N HCl 1l에 넣고 교반하면서 실온에

서 6시간 처리하고 새로운 2N HCl 용액으로 바꿔서 다시 2시간 처리한 다음 중성이 될 때까지 여러번 수세하고 건조시킨다. 새우껍질로부터 단백질을 제거하기 위해 염산 처리 후 건조시킨 새우껍질 60g을 냉각장치가 있는 플라스크에 넣고 1N NaOH 수용액 1l를 넣은 후 교반하면서 12시간 동안 100°C로 가열 처리하였다.¹⁸⁾ 중성이 될 때까지 여러 번 수세한 후 마지막에는 탈이온수로 수세하고 건조시킨다. 분쇄기로 키틴 입자를 작게 분쇄한 후 채로 쳐서 250μm 보다 작은 크기의 입자들을 사용하였다.

2. 염액의 준비

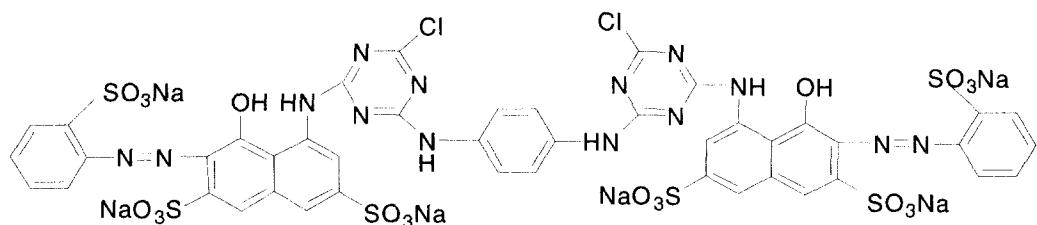
세 종류의 반응염료인 치환형의 C.I. Reactive red 120(Apollocion Red H-E3B, MW:1289), 첨가형의 C.I. Reactive black 5(Rifazol Black B, MW:756)와 혼합형의 C.I. Reactive red 241(Apollofix Red SF-3B, MW:1116.5)를 사용하였다.

3. 염료흡착시험

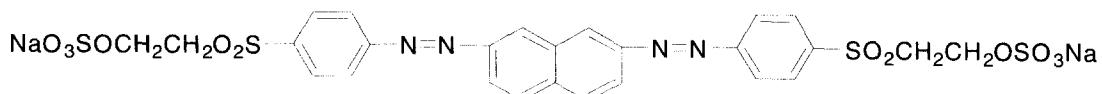
선정된 염료 각각에 대해, 초기 염액의 농도가 0.01%, 0.03%, 0.05%(volume %)인 염액 20ml에 키틴을 각각 0.2g씩 넣고 실온에서 1분, 3분, 5분, 10분, 20분, 40분, 80분, 160분 동안 150rpm으로 교반해준다. 또한 염액에 중성염인 Na₂SO₄와 알칼리제인 Na₂CO₃를 첨가하여 교반함으로써 중성염과 알칼리의 첨가가 키틴의 색소 흡착성에 미치는 영향을 검토하였다. 반응염료는 대부분 섬유소섬유의 염색에 사용되고 있으며 양모섬유나 견섬유는 반응염료로 염색을 하지 않는데. 이는 반응염료와 섬유와의 공유결합은 알칼리 하에서만 이루어지고 산성 하에서는 산성염료의 경우와 마찬가지로 이온결합이 이루어지기 때문이다. 따라서 염액에 알칼리를 첨가하여 실험하였다.

소정의 시간 동안 각 염액에 키틴을 침지시킨 후 염료가 흡착된 키틴을 여과해서 분리시키고 나서 여액의 흡광도를 UV-VIS 분광광도계(Spectronic 601, Milton Roy, USA)로 측정하였다. 검량선에 의해 여액의 농도를 구한 후 키틴의 염료흡착률(%)과 키틴 1g이 흡착한 염료의 양(g)을 산출하였다.

C.I. Reactive red 120



C.I. Reactive black 5



C.I. Reactive red 241

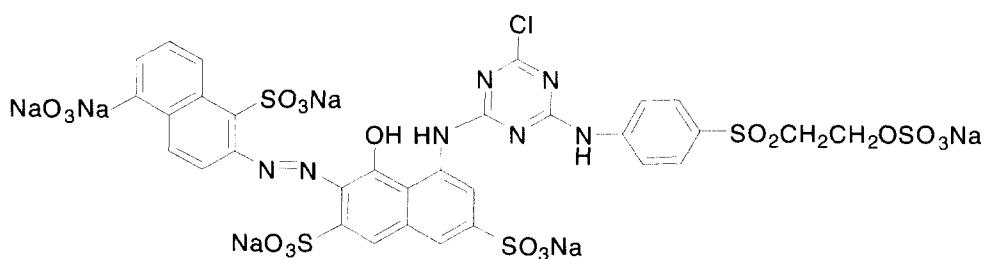


Fig. 1. The Chemical Structure of the Reactive Dyes used

III. 결과 및 고찰

반응염료의 농도와 침지 시간, 그리고 염액에 중성염과 알칼리의 첨가에 따른 키친의 염료 흡착의 변화를 살펴보았다. Fig. 2는 pH7의 농도 0.03% 염액에 키친을 넣고 실온에서 교반하면서 Na_2SO_4 를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우를 각각 1분~160분동안 침지시킨 결과를 나타낸 그림이다. dye uptake의 단위는 키친 1g이 염액 100ml에 침지했을 때의 흡착한 염료의 양을 mg으로 나타낸 것이며 0.03%의 염액 100ml에 함유된 염료의 양은 30mg이다. 모든 염료의 염액에 중성염을 첨가함에 의해 키친의 염료 흡착량은 증가되었으며 특히 1~10분 내의 단시간 흡착에는 10배에 가까운 증가현상을 나타내기도 하였다. Red 120과 Red 241은 중성염을 넣지 않았을 때는 흡착량이 매우 낮았으나 중성염 첨가로 크게 증가되어 세 종류의 염액에

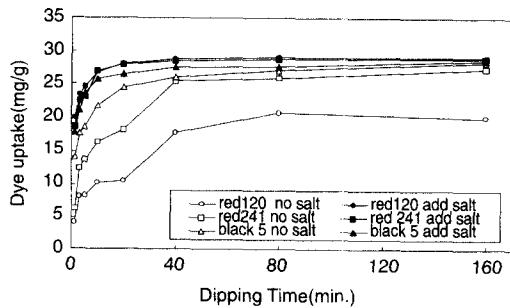


Fig. 2. The effect of addition of salt to dyebath on dye uptake of chitin(pH 7, 0.03% of dye concentration)

서 거의 비슷한 흡착효과를 보여주었다. 즉, Red 120과 Red 241은 black 5에 비해 중성염의 첨가에 의해 염료흡착량 증가가 크게 나타났다. 이와 같은 증가는 단시간 흡착시에 더욱 두드러지게 나타났다. Red 120의 경우는 침지시간 1분일때 4.09mg이 중성염 첨가로 19.8mg

으로, 3분일 때 7.89mg° 23.32mg으로, 5분일 때 8.08mg이 24.58mg으로 증가되어 각각 4.8배, 2.96배, 3.04배가 향상되었다. Red 241의 경우는 1분일 때는 6.08mg이 18.58mg으로, 3분일 때는 12.16mg이 22.47mg으로, 5분일 때는 13.38mg이 23.06mg으로 증가되어 각각 3.06배, 1.85배, 1.76배가 향상되었다. 반면 Black 5의 경우는 1분일 때는 13.81g $^\circ$ 17.67mg으로, 3분일 때는 17.5mg이 20.94mg으로, 5분일 때는 18.53mg이 23.56mg으로 각각 1.28배, 1.20배, 1.27배가 향상되어 중성염 첨가에 따른 염료 흡착의 증가효과가 Red 120이나 Red 241에 비해 적게 나타났다. 1분 흡착시, Red 120은 4.8배가, Red 241은 3.06배가, Black 5는 1.28배가 향상되었다. 이는 중성염 첨가로 흡착 속도가 빨라져서 단시간 침지했을 때 흡착효과를 높일 수 있음을 보여주고 있다.

Table 1은 각 염료의 0.03%의 염액에 키틴을 침지했을 때의 중성염 첨가에 의한 흡착효과를 검토하기 위해 침지시간별 염료 흡착률을 나타낸 표이다. 중성염 첨가에 의해 염색의 초기에 염료의 흡착량이 많이 증가되었는데, Red 120과 Red 241은 10분만에 90%정도가 흡착되었으며 Black 5는 20~40분에 90% 흡착이 이루어지고 있다. Red 120은 중성염을 첨가하지 않으면 흡착률이 극히 저조하게 나타났는데, 이는 분자량이 1289로 매우 큰편이며 수용성기가 많아 용해도는 좋으나 음이온기를 6개나 지니고 있어 반발력이 커서 염료가 섬유로의 접근과 확산이 쉽지 않기 때문이다. 그러나 중성염의 첨가는 염료와 섬유간의 반발력을 없애 주므로 염료흡착률과 흡착속도를 많이 향상시켜준다. Red 241은 분자량이 1116.5이며 수용성 음이온기는 5

개를 포함하고 있어 Red 120에 비해 분자량이 적고 음이온기도 적어 중성염이 첨가되지 않았을 때는 흡착률이 높은 편이나 중성염이 첨가되면 두 염료는 매우 비슷한 흡착속도와 흡착률을 보여주고 있다. Black 5는 분자량(756)이 작고 2개의 수용성 음이온기를 지니고 있어 중성염 첨가에 의한 효과는 나타나지 않았으며 중성염을 첨가한 Red 120과 Red 241 염액의 경우보다 흡착속도가 다소 떨어지나 침지시간이 경과되면서 서서히 흡착이 이루어져 160분이 경과된 후에는 다른 염료의 흡착률과 비슷하게 나타났다.

이와 같이 염료의 분자량과 수용성 음이온기에 따라 중성염의 효과나 흡착속도가 영향을 받고 있음을 보여주고 있으며 이는 섬유소 섬유와 반응염료에서 나타나는 효과와 같다. 따라서 섬유소섬유를 반응염료로 염색했을 때의 폐수처리시 키틴을 사용하는 것은 매우 유리하다고 판단된다.

반응염료는 섬유소섬유와 공유결합을 할 수 있는 반응기를 지니고 있어 반응염료로 염색한 염색물은 견뢰도가 높다. 그러나 공유결합을 하려면 염색 중에 알칼리를 첨가해 주어야 한다. 알칼리 액 중에서, 키틴의 수산기가 트리아진기는 Cl와의 치환반응으로, 에틸술폰기와는 부가반응으로 결합되며 혼합형은 반응성이 높은 에틸술폰기의 부가반응이 먼저 진행되고 트리아진기의 반응이 이어진다. Fig. 3은 염액에 알칼리를 첨가해서 염액의 pH를 변화시켜 키틴의 염료흡착률을 측정한 결과이다.

중성염액에 침지했을 때의 염료 흡착량보다 pH 7.5인 염액에 침지했을 때의 흡착량이 더 적었으며 pH가

Table 1. Dye Adsorption Ratio(%) of chitin according to addition of salt

Dyebath Time(min.)	Red 120		Red 241		Black 5	
	no salt	add salt	no salt	add salt	no salt	add salt
1	13.63	66.17	20.26	61.92	46.04	58.90
5	26.93	81.94	44.62	76.86	61.78	78.52
10	33.20	89.32	54.02	89.64	72.54	85.87
20	34.37	93.54	60.06	92.90	81.59	88.03
40	58.78	95.97	84.91	95.21	86.97	91.82
80	68.98	96.84	86.27	95.80	90.04	92.08
160	66.75	97.14	91.06	96.39	95.23	95.23

* pH 7, 0.03% of dye concentration

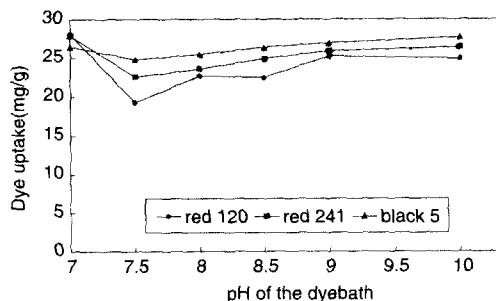


Fig. 3. The effect of pH of dyebath on dye uptake of chitin for 20 minutes dipping (concentration of dye: 0.03%)

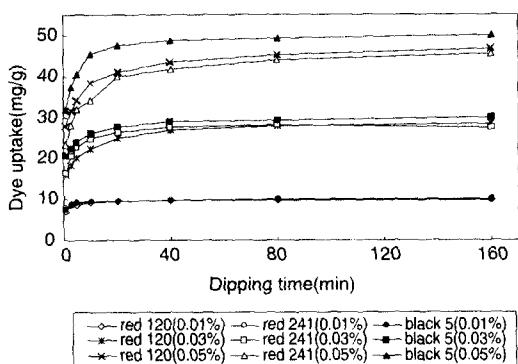


Fig. 4. Dye uptake of chitin according to dye concentration (condition of dyebath: pH 10, 0.05% of salt added)

높아질수록 점차로 염료흡착량은 증가되었다. 반응염료는 섬유염색시와 마찬가지로 알칼리액에서 카틴과 물과의 반응이 증가되므로 알칼리반응염액에 카틴을 침지하면 염료와 카틴과의 결합이 증가하는 것과 동시에 부작용으로 염료와 물의 반응도 일어난다.^{24,25)} 물과 반응해서 한번 가수분해된 염료는 더 이상 카틴과 결합할 수 없다. pH가 7.5일 때는 pH 7일 때보다 염료의 가수분해가 증가되어 카틴의 염료흡착량이 낮아졌으나 알칼리성이 증가될수록 염료흡착량이 점차 증가하는 것으로 나타났다. 이는 알칼리성이 증가함에 따라 카틴의 염료흡착은 지속적으로 늘어나나 염료의 가수분해는 약 알칼리에서에서는 빠르게 일어나며 일정 pH 이상에서는 일정 속도를 유지하므로 염료를 흡착

하는 속도가 염료가 가수분해되는 속도보다 빠르기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4는 염액의 농도에 따라 침지시간별로 카틴의 염료 흡착량을 나타낸 그림이다. 염액의 농도가 높아 질수록 염액 내의 염료가 많으므로 흡착량이 증가되고 있다. 그러나 흡착속도는 염액의 농도가 높을수록 떨어지는 것으로 나타났다. 0.01% 농도에서는 카틴이 세가지 염액에서 모두 10분 내에 90% 이상의 높은 흡착율을 나타냈다. 0.03% 농도에서는 red 120과 red 241 염액에서는 40분 만에 90% 이상을, black 5 염액에서는 10분 만에 90% 이상을 흡착하였다. black 5는 0.05% 농도의 염액에서도 10분 내에 90% 이상을 흡착했는데, 이는 black 5 염료가 분자량이 작을 뿐 아니라 반응성 좋은 부가형 염료이기 때문인 것으로 생각된다. red 120 염료의 0.05% 염액에서는 90%의 염료를 흡착하는데 80분이 소요되었다. 염료 농도가 높을수록 카틴의 염료 흡착량은 많았으며 농도가 낮을수록 평형에 도달하는 시간이 빠르게 나타났다.

IV. 결 론

1. 반응염료의 염액에 중성염을 첨가함으로써 카틴의 염료 흡착량은 증가되었으며 특히 1~10분 내의 단시간 흡착에는 10배에 가까운 증가현상을 나타내기도 하였다. Red 120과 Red 241은 중성염을 넣지 않았을 때는 흡착량이 매우 낮았으나 중성염 첨가로 크게 증가되어 세 종류의 염액에서 거의 비슷한 흡착효과를 보여주었다. 즉, Red 120과 Red 241은 black 5에 비해 중성염의 첨가에 의해 염료흡착량 증가가 크게 나타났다. 이와 같은 증가는 단시간 흡착시에 더욱 두드러지게 나타났다.

2. 염액의 pH가 7.5일 때는 pH 7일 때보다 염료의 가수분해가 증가되어 카틴의 염료흡착량이 낮아졌으나 알칼리성이 증가될수록 염료흡착량이 점차 증가하는 것으로 나타났다.

3. 염액의 농도가 높아질수록 염액 내의 염료가 많으므로 흡착량이 증가되고 있다. 그러나 흡착속도는 염액의 농도가 높을수록 떨어지는 것으로 나타났다. 0.01% 농도에서는 카틴이 세가지 염액에서 모두 10분

내에 90% 이상의 높은 흡착율을 나타냈다. 0.03% 농도의 red 120과 red 241 염액에서는 40분만에 염료의 90% 이상이 흡착되었다. 분자량이 작고 반응성 좋은 부가형 염료인 black 5는 red 120과 red 241보다 더 잘 흡착되었는데, pH 10의 0.01~0.05% 농도의 염액에서 모두 10분만에 90% 이상이 흡착되었다.

참 고 문 헌

1. Glover, B. and Hill, L., "Waste Minimization in the Dyehouse", *Textile Chemist & Colourist*, 25(6), 15~20, 1993
2. Cooper, P., "Removing Colour from Dyehouse Waste Waters—a Critical Review of technology Available", *J. of Society of Dyers and Colourists*, 109(3), 97~100, 1993
3. Davis, J., "Improving Dye Waste Water Treatment", *American Dyestuff Reporter*, 80(3), 19~24, 1991
4. 桑原 澄, "染色廢液の再利用システム", 日本織維學會誌, 41(11), 485~495, 1985
5. Poots, V. J., Mckay, G. and Healy, J., "The Removal of Acid Dye from Effluent using Natural Adsorbents—1", *Water Research*, 10, 1061~1066, 1976
6. Rathi, A. K. and Puranik, S. A., "Treatment of wastewater Pollutants From Direct Dyes", *American Dyestuff Reporter*, 88, July/August, 42~50, 1999
7. Ramakrishna, K. R. and Viraraghavan, T., "Dye Removal Using Peat", *American Dyestuff Reporter*, 85(10), 28~33, 1996
8. 활성탄소 흡착기술, (주)동양탄소산업, 27~28
9. Kadirvelu, K., Palanival, M., Kalpana, R. and Rajeswari, S., "Activated Carbon from an Agricultural by-product, for the Treatment of dyeing industry Wastewater", *Bioresource Technology*, 74(3), 263~265, 2000
10. Mcclung, S. and Lemly, A., "Electrochemical Treatment and HPLC Analysis of Wastewater Containing Acid Dyes", *Textile Chemist & Colourist*, 26(8), 17~22, 1994
11. Furr, B. W., "The Use of an Electrochemical Cell to Decolorize Dye Wastewater", *AATCC Book of Papers*, 38~41, 1992
12. Keqiang, C., Perkins, W. and Reed, I., "Dyeing of Cotton Fabric with Reactive Dyes using Ozonated, Spent Dye bath Water", *Textile Chemist & Colourist*, 26(4), 25~28, 1994
13. Strickland, A. and Perkins, W., "Decoloration of Continuous Dyeing Wasewater by Ozonation", *Textile Chemist & Colourist*, 27(5), 11~15, 1995
14. Laszlo, J. A., "Removing Acid Dyes from Textile Wastewater Using Biomass for Decolorization", *American Dyestuff Reporter*, 83(8), 17~21, 1994
15. Chang, J. S. and Kuo, T. S. "Kinetics of Bacterial Decolorization of Azo dye with Escherichia coli", *Bioresource Technology*, 75(2), 107~111, 2000
16. Eiden, C., Jewell, C. A. and Wightman, J. P., "Interaction of Lead and Chromium with Chitin and Chitosan", *J. of Appl. Polym. Sci.*, 25, 1585~1599, 1980
17. Kurita, K., Sannan, T. and Iwakura, Y., "Studies on Chitin IV—Binding of Metal Cations", *J. of Applied Polymer Science*, 23, 511~515, 1979
18. 유혜자 · 이혜자 · 이전숙, "키틴의 염료 흡착에 의한 염액의 색소제거에 관한 연구", 한국의류학회지, 24(3), 385~392, 2000
19. Smith, B., Koonce, T. and Hudson, S., "Decolorizing Dye Wastewater Using Chitosan", *American Dyestuff Reporter*, 82(10), 18~34, 1993
20. Mckay, G., Blair, H. S. and Gardner, J. R., "Adsorption of Dyestuffs onto Chitin in Fixed Bed Columns and Batch Adsorbents", *J. of Applied Polymer Science*, 29, 1499~1514, 1984
21. 박윤철 · 상자현 · 김진우, "반응염료의 가수분해(1)", 한국섬유공학회지, 31(5), 401~408, 1994
22. Trotman, E. R., *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers*(6th Ed.), Charles Griffin & Company, 447~469, 1984