
염색가공시 사고원인 및 해결방안

한 태 성

한국생산기술연구원

발표 순서

I. 서론

II. 석유산업과 용수

III. 염색가공시 오일에 의한 사고 및 해결방안

IV. 결론

생산 현장 사고의 문제점

- ① 대부분의 자료는 이론적이다.
- ② 분석에 고급장비와 전문화된 인원이 필요하다.
- ③ 현장에서는 시간적으로 긴급을 요한다.
- ④ “Quick Check” 방법이 요구된다.

현장 사고의 해결방안

- ① 현장에서 사고를 낸 사람이 가장 잘 알고 있다.
(문제를 해결할 사람은 본인)
- ② 사고 현상을 정확히 파악하면 절반은 해결한 것이다.
- ③ 동일 사고 재발을 방지하여야 한다.
(현장 사고 사례 관리)
- ④ 사고를 숨기지 말고 적극적으로 해결한다.
- ⑤ 주위 정보 수집경로를 최대한 활용한다.

공정별 사고현상 및 대책

공정	사고현상	대책	
전처리공정	오일반	오일유화제	
	Pin-hole	산 처리 금속이온봉쇄제 사용	
염색공정	Water Spot	용수 전처리	
	색상변화	금속이온 봉쇄제 Buffer제(분산염료) pH Slide제(산성염료) 환원방지제(반응성염료)	
	올리고머	pH 조정	
	오일반	오일유화제 병용	
	불균염, Barriness	균염제, pH Slide제	
후가공 공정	고착제 얼룩	전처리 확인 pH 확인	
	유연제 사고	유연 효과 저하	pH 확인
		색상변화	유연제 선정

※ 대부분이 용수와 관계 있다.

염색용수의 수질기준

구분	단위	적용범위	구분	단위	적용범위
pH		6.7~7.4	질산이온	NO ₃ ⁻	ppm 0.5이하
탁도	도	0~1	아질산이온	NO ₂ ⁻	ppm 0.05이하
M-알칼리도(as CaCO ₃)	ppm	30~35	인산이온	PO ₄ ³⁻	ppm 0.01~0.5
증발 잔사	ppm	130~170	암모늄이온	NH ₄ ⁺	ppm 0.05이하
총경도(as CaCO ₃)	ppm	18~53	규산	SiO ₂	ppm 5~30
산소 소비량(as O ₂)	ppm	100이하	철	Fe ³⁺	ppm 0~0.1
염화물 Cl ⁻	ppm	9~25	망간	Mn ²⁺	ppm 0.1이하
			알루미늄	Al ³⁺	ppm 0.5이하
			니켈	Ni ²⁺	ppm 0.1이하
			구리	Cu ²⁺	ppm 0.1이하

수질에 대한 사고원인 및 결과

수질	원인	사고 유형
알칼리도	pH 경시변화	<ul style="list-style-type: none"> - 염색도중 pH 상승 - 제품의 경시 안정성 저하 - 고착제 및 유연제 효능저하
경도	금속염 형성	<ul style="list-style-type: none"> - 염색물의 색상변화 - 계면활성제의 용해성 저하 - 오염물질의 재부착 - 탈호불량
중금속	중금속염 형성	<ul style="list-style-type: none"> - 색상변화 - 염료 용해성 불량 - 탈호불량 - 표백물 핀홀 발생
부유물질	응집물 형성	<ul style="list-style-type: none"> - 백색물의 색상 변화(Water spot) - 고분자 제품의 경시변화
염	용존염	<ul style="list-style-type: none"> - 고분자 제품의 안정성 저하
산소소비량	환원성물질	<ul style="list-style-type: none"> - 색상변화
응집제	pH 변화	<ul style="list-style-type: none"> - 색상변화 - 염료 용해성 불량 - 탈호 불량(특히 날염)

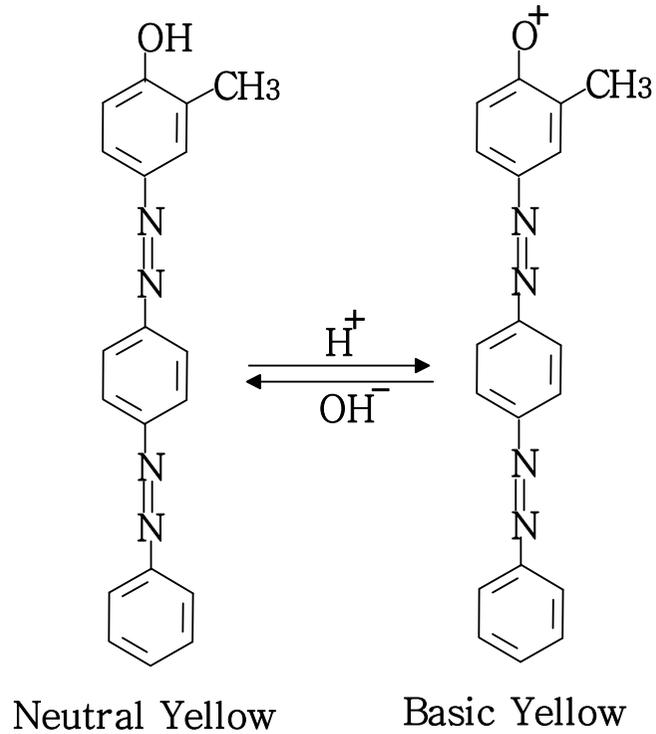
용수 처리법

수질	처리 방법
알칼리도	- 양.음이온 교환수지 처리 - Buffer제 사용
경도	- 양이온 교환수지 처리
중금속	- 킬레이트형 금속이온봉쇄제 사용
부유 물질	- 부직포 여과(염색용수) - 활성탄 처리(고분자 계면활성제)
염	- 양.음이온 교환수지 처리
산소소비량	- 환원방지제 사용
응집제	- 부직포여과(염색용수) - QC(pH 확인)

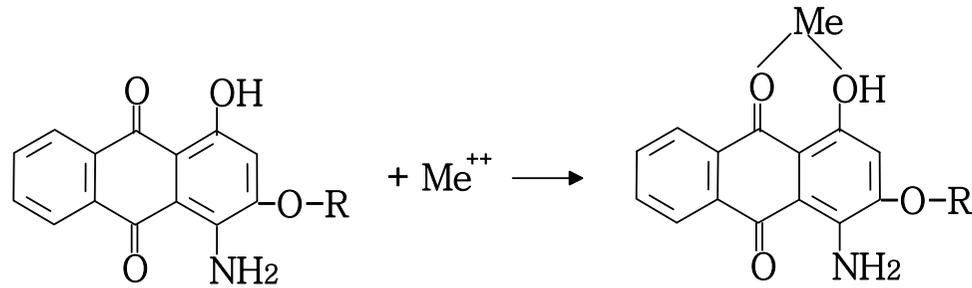
금속이온봉쇄제의 비교

	장 점	단 점
분산제	<ul style="list-style-type: none"> - 적은 양으로도 효과적이다. - 염료구조중의 금속과 결합하지 않기 때문에 색상 안정효과가 있다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 화학적인 결합이 약하다. - 표백욕에는 부적당하다.
킬레이트제	<ul style="list-style-type: none"> - 화학적으로 킬레이트 결합을 하기 때문에 표백 욕에 효과적이다. - 중금속 봉쇄에 효과적이다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 금속이온과 직접 결합하기 때문에 많은 양이 소요된다. - 염료구조중의 금속과 결합할 수 있기 때문에 과량 사용할 경우, 색상 변화를 야기 시킬 수 있다.

염료의 전위 이동

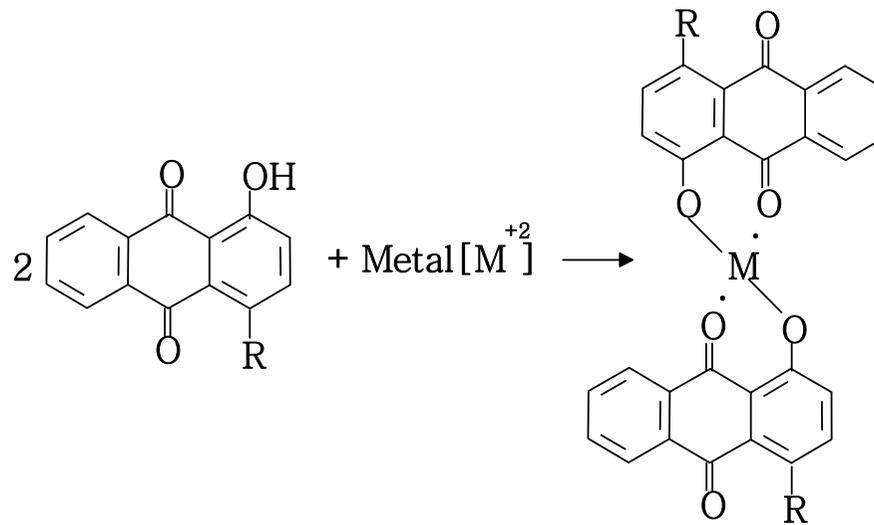


금속이온에 의한 염료의 착화합물 형성



(Lumacron Red FB와 유사한 구조)
(붉은색, 염색성 양호)

(푸른빛 자색, 염착성 불량)



이물질의 종류에 대한 여과 형태

이물질의 형태	여과지 잔존물	여과 시간
모래	大	小
땀	大	大
물	小	小

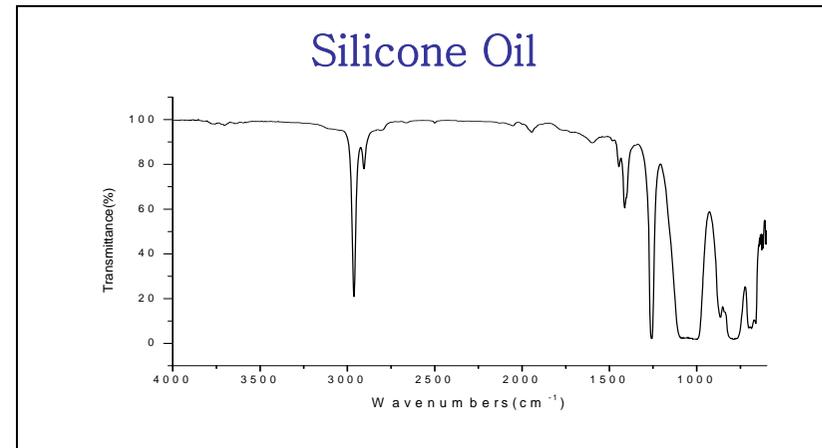
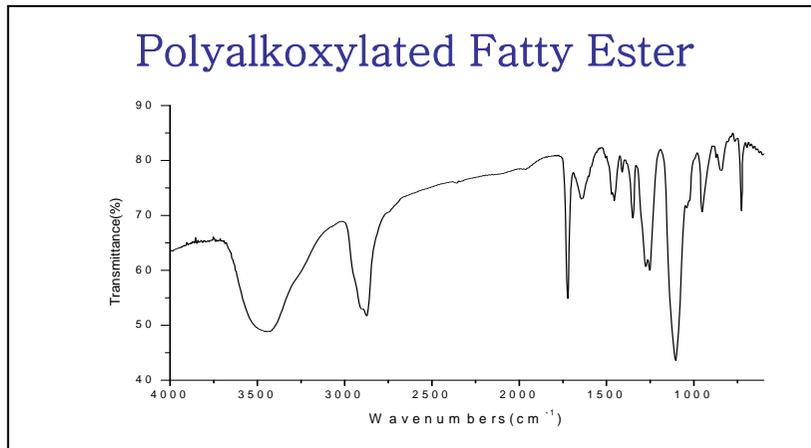
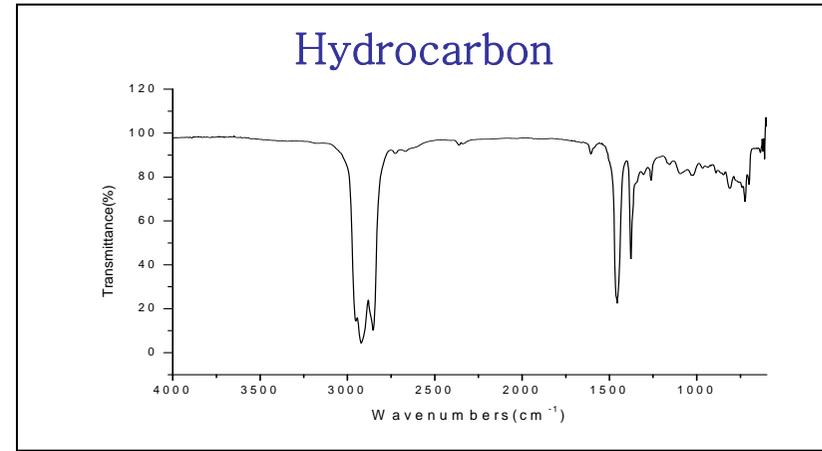
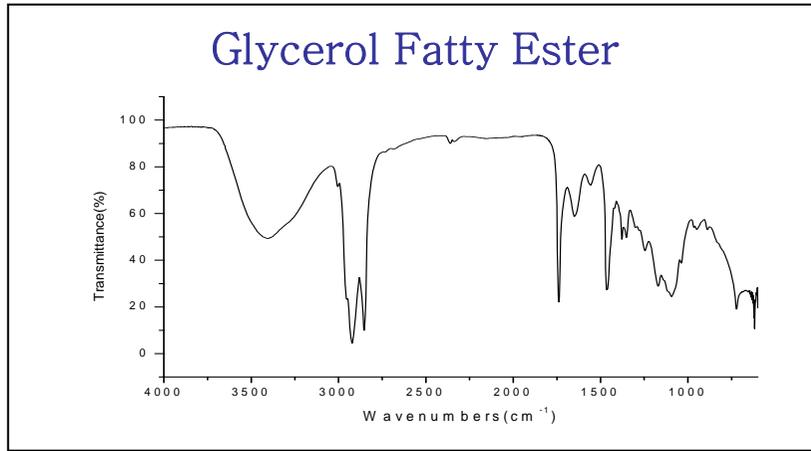
- ① 이물질이 엉겨서 나타나는 작은 모래 알갱이 모양으로 원형에 가까운 진한 얼룩 형태로 나타나는 경우.
- ② 이물질이 분산되어 불규칙한 모양으로 다소 연하면서 넓은 형태로 나타나는 경우.
- ③ 이물질이 가용화되어 여과지를 빠져나가 나타나지 않는 경우.

유제의 구성

- ① 대전방지제(계면활성제)
- ② 유화제(계면활성제)
- ③ **평활제**(탄화수소유, 기타 합성에스테르유)

※ 실리콘계 유제 병용

유제 IR 분석 결과



※ 에스테르계 유제는 친수성임/제거 용이

오일 및 염료얼룩에 의한 사고

① 오일 사고의 형태

- 희게 나타나는 **백염 현상**
- 진하게 나타나는 **염반 현상**
- 오일 자체에 의한 **심색 효과**

② 오일 사고의 확인이 어렵다.

- 전처리 공정에서는 확인되지 않는다.
- 염색 또는 열처리 시 제거되어 확인되지 않는다.

공정별 오일 사고 특성 및 형태

사고 발생 공정	사고 특성 및 형태
전처리	<ul style="list-style-type: none"> - 전처리시 발생한 사고는 전처리 공정에서 확인할 수 없다. - 전처리 공정에서 오일이 표면에 부유되어 있을 경우 사고 발생가능성을 유추할 수 있다. - 전처리 기계의 벽면에 오일이 부착되어 있을 경우 오일 사고 발생 가능성이 있다. - 전처리 사고는 수세 공정에서 냉수가 유입되는 과정에서 주로 발생한다. 고온에서는 오일이 분산되어 재부착 가능성이 적으나, 냉욕에서는 재부착 가능성이 매우 크다. - 연속전처리를 할 경우, 표면에 부유하는 오일로 인하여 연폭 부분에 많이 발생한다. - 전처리 사고에 의한 오일 사고는 백염의 형태로 발생한다.
염색	<ul style="list-style-type: none"> - 염색 도중 표면에 오일이 확인될 경우 사고 가능성이 있다. - 염색 도중 섬유 찌꺼기 발생 가능성이 있을 경우 오일 사고의 가능성은 더욱 증가한다. - 염색 도중 발생한 오일사고는 오일에 염료가 흡착되어 진하게 나타나며, 분산염료와 실리콘 오일의 경우 이 현상을 더욱 크게 나타낸다.

염색에 적용되는 인자의 소수성, 친수성 관계

	친수성		소수성
염료	산성염료	←————→	분산염료
섬유	면, 실크, 울	↔ 나일론 ↔	폴리에스테르
이물질	수용성 이물질	←————→	오일
계면활성제	정련제	←————→	유연제

※ 적절한 계면활성제 사용으로 오일 사고 방지

염료에 대한 친수성, 소수성 관계

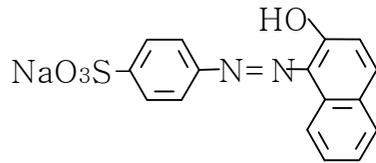
염료의 종류	구분	친수성	소수성
산성염료	Type	Levelling	Milling
	가용화기	많다	적다
	용해성	높다	낮다
	염료의 구조	구형	직선형
	수용액 상태	단분자	복합 분자
	용액상태	맑다	탁하다
	섬유 친화성	작다	크다
분산염료	Type	E	S
	승화 견뢰도	낮다	높다
	분산성	좋다	나쁘다
	염료의 구조	구형	직선형

※ 제품의 고급화를 위하여 고견뢰 염료 사용

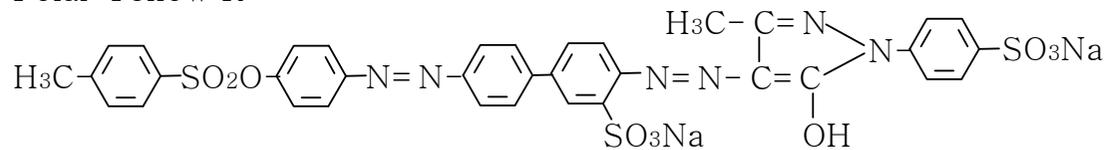
산성 및 분산염료의 구조

① 산성염료

Orange II(C.I. Acid Orange 7)

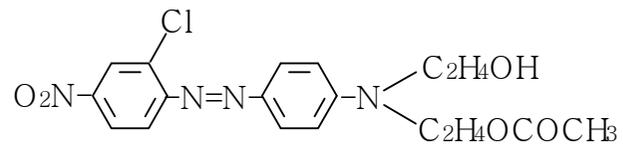


Polar Yellow R

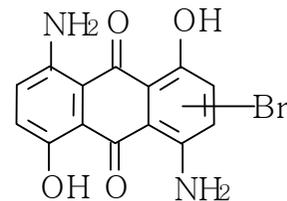


② 분산염료

Monoazo



Anthraquinone



나일론과 스판덱스의 특성 비교

- ① 염료에 따라 차이는 있으나 나일론과 스판덱스의 염색성은 유사하다.
- ② 스판덱스는 나일론에 비하여 염색 초기 흡착이 빠르다.
- ③ 나일론 염색의 경우 염착 이라고 하며, 스판덱스 염색의 경우 **오염**이라고 한다.
- ④ 일반 산성염료용 고착제로는 스판덱스에 대한 **견뢰도 증진 효과는 거의 없다.**
- ⑤ 스판덱스 직물의 경우, 실리콘 오일을 완전히 제거하면 **스판덱스에 대한 오염이 심하기 때문에 견뢰도 저하 요인이 된다.**

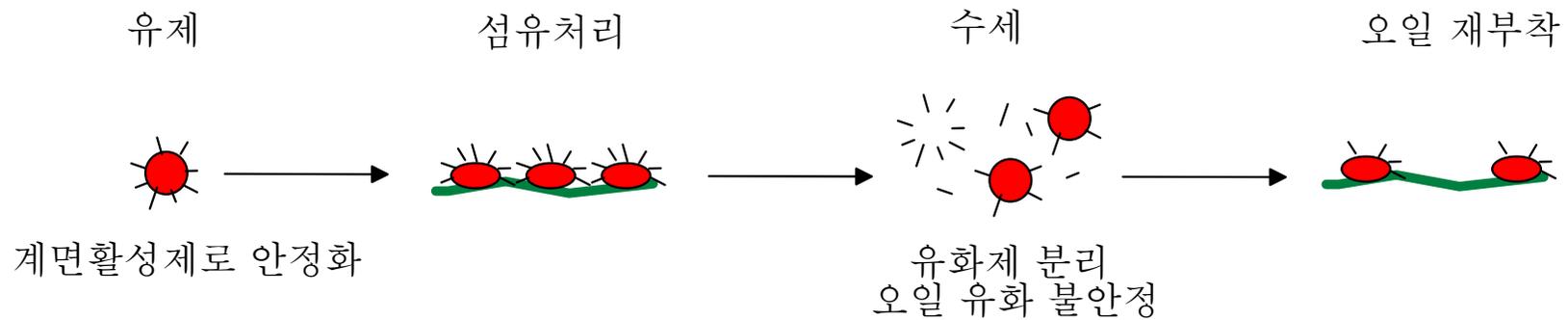
섬유별 오일 재부착 가능성 비교

	나일론	폴리에스테르
섬유	친수성	소수성
염료	친수성 산성염료	소수성 분산염료
염색조제	친수성 균염제	소수성 분산제
오일 제거	제거 용이	제거 어려움
오일 재부착	재부착 어려움	재부착 용이

※ 나일론에 대한 오일 재부착 사고가 많이 발생한다.

※ 섬유에 따라 오일 유화제의 조합이 다르다.

오일 재부착

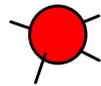


※ 수세시 유화제 분리에 의한 오일 재부착 발생

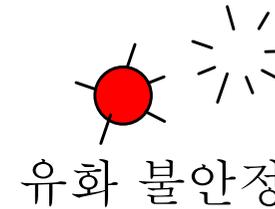
※ Relaxing 공정 및 냉수세 공정에서 특히 많이 발생

오일 유화제에 의한 유화

불안정한 유화물

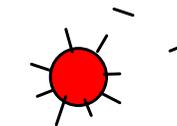


일반 정련제



유화 불안정

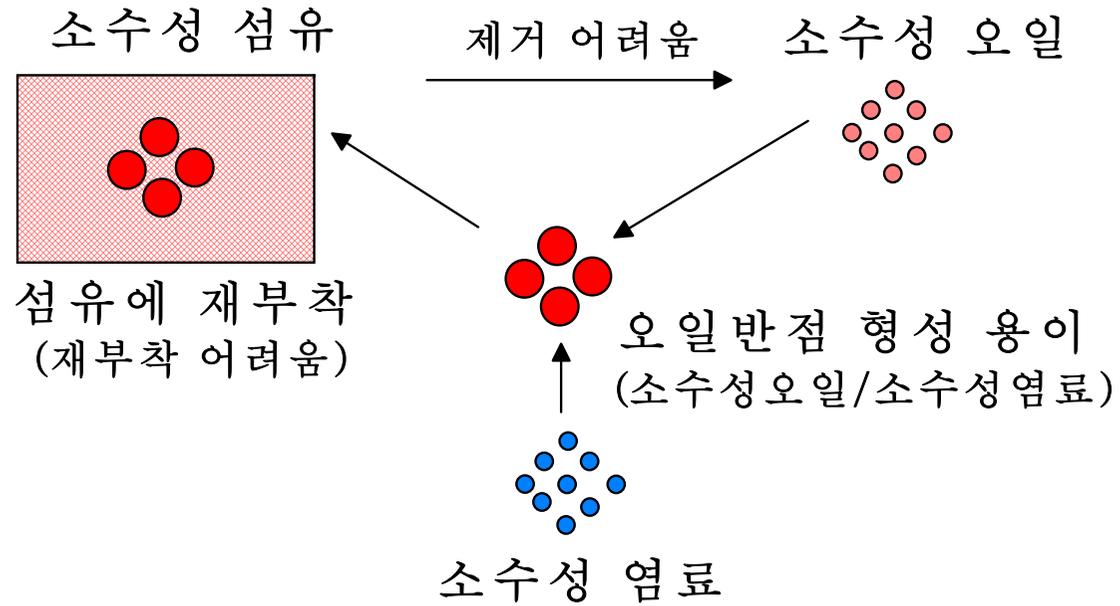
오일 유화제



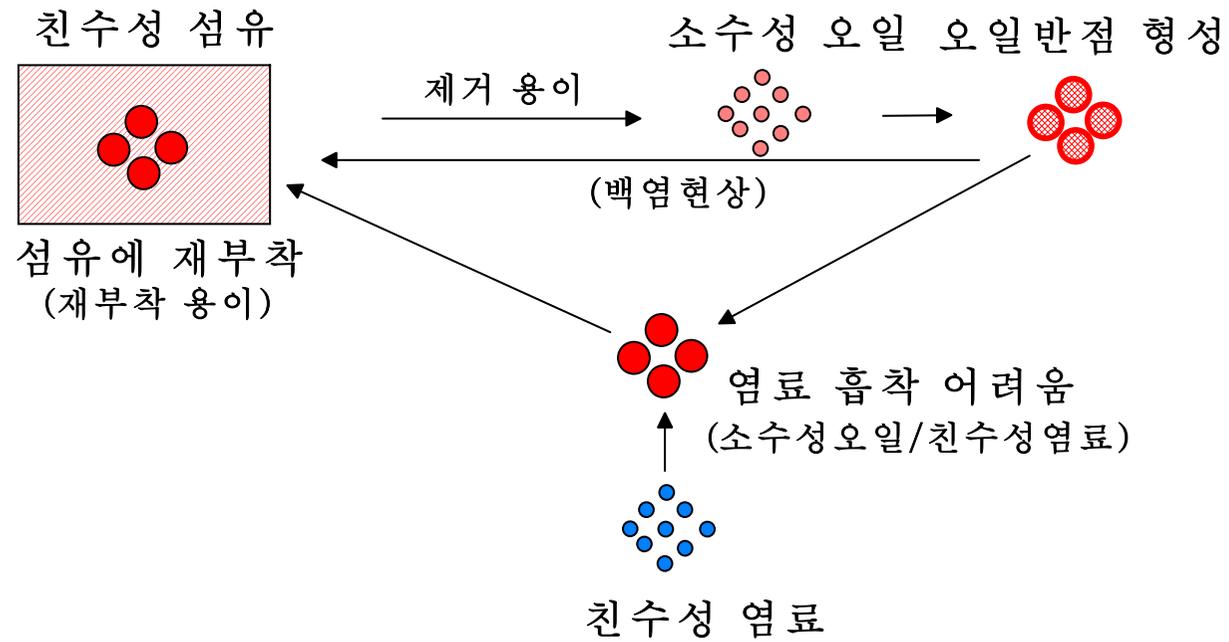
유화 안정

- ※ 오일과 결합할 수 있는 HLB가 낮은 유화제 사용
- ※ HLB가 낮을 경우 불안정 (HLB의 조정이 매우 중요)

폴리에스테르/분산염료에서의 오일반점 형성



나일론/산성염료에서의 오일반점 형성



油의 소요 HLB (O/W 형)

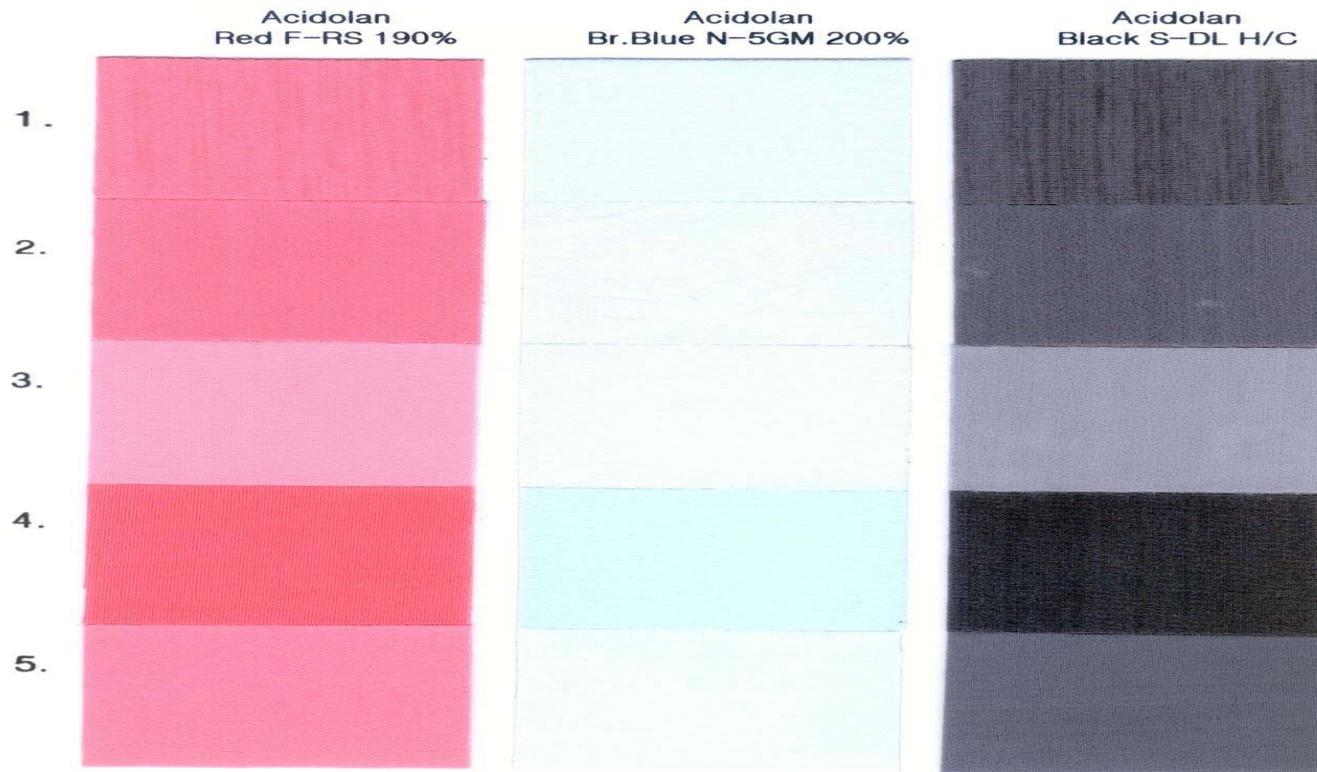
油	HLB 價	油	HLB 價
Paraffin	9	유동 Paraffin	12~14
광유(경질)	10	Spindle 油	12~14
광유(중질)	10.5	식물 유	7~9
광유(Seal)	10.5	우지	7~9
Vaseline	10~13	석유	10.5
고형 Paraffin	11~13	Kerosene	12.5
Machine 油	10~13	Trichlene	16~18

※ 일반적인 광물유 유화를 위한 소요 HLB는 9~14

오일 제거 정도에 따른 영향

오일 제거 정도		제조유	실리콘 오일
완전히 제거	솔벤트 정련	후공정에 대한 문제점이 전혀 없다.	스판덱스의 경우 견뢰도 저하의 요인이 된다.
Pre-scouring	계면활성제 정련	전처리 및 염색시 오일반점의 우려가 있다.	전처리 및 염색시 오일반점의 우려가 있다.
미제거	Pre-setting	염색시 오일반점의 우려가 크다.	실리콘 오일을 섬유에 유착시킨다.

Dyeingability on various Nylon/Spandex Pretreatment



※ 3 : Nylon 6.6.

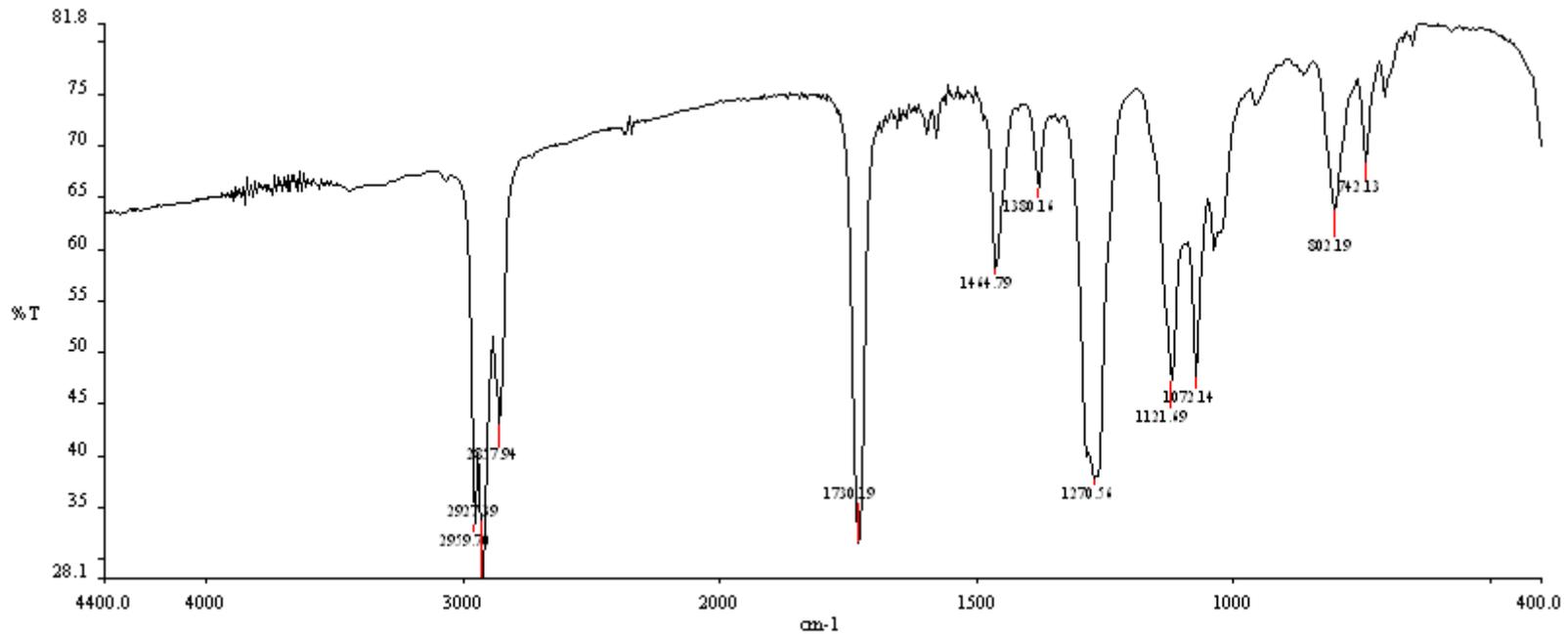
※ 4 : Solvent scoured Nylon 6

오일의 종류 및 재부착 형태

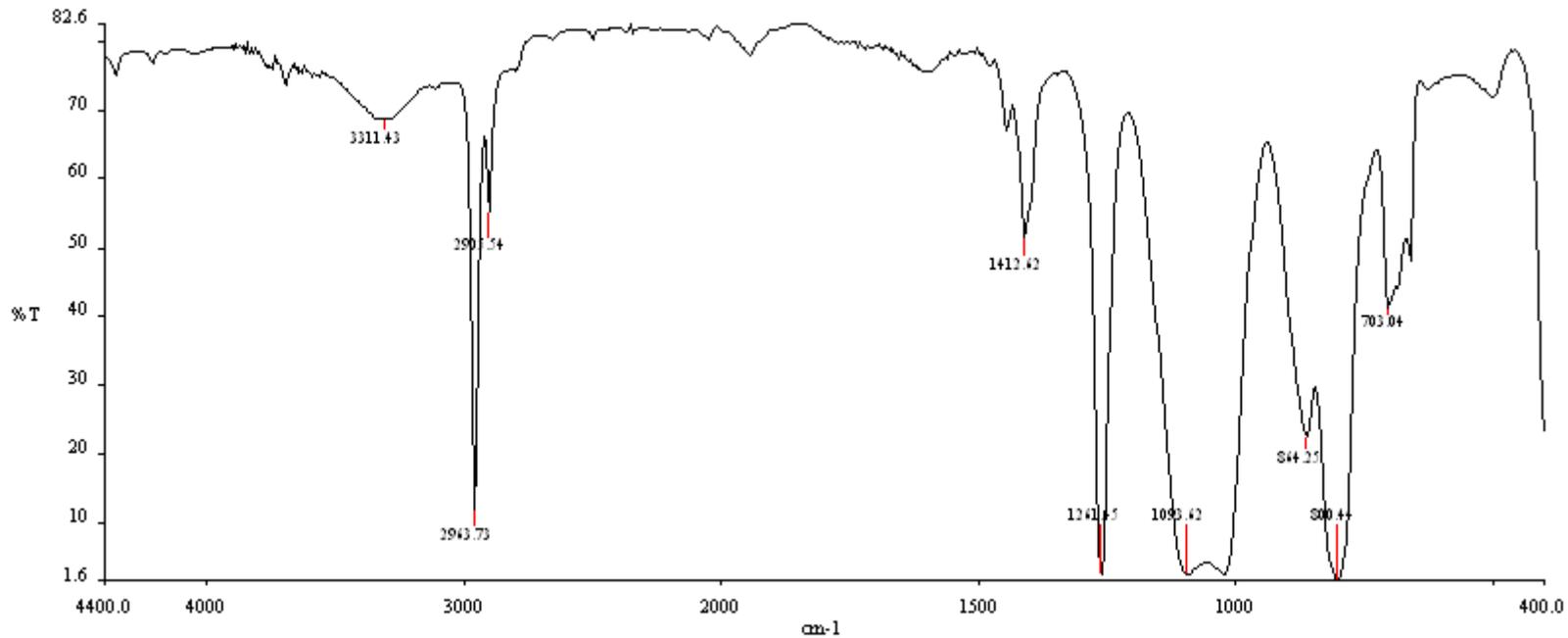
	제직유	실리콘 오일
오일 제거	오일 유화제로 제거용이	제거 어려움 일반적으로 열처리로 제거 및 유착
오일 재부착	유화가 용이하기 때문에 재부착 가능성은 적다	재부착용이

※ 제직유 + 실리콘 오일의 경우, 문제가 가장 크다.

섬유에 부착된 오염물질로부터 분리한 제직유



나일론 스판덱스 직물에서 분리한 실리콘 오일



오일 유화제로 사용할 수 있는 계면활성제의 특성

- ① 오일 재부착 방지능이 우수하여야 한다.
- ② 오일 제거효능이 우수하여야 한다.
- ③ 염욕에 병용할 수 있어야 한다.
- ④ 저기포성 제품이어야 한다.
- ⑤ 용제를 병용한 제품은 바람직하지 않다.
- ⑥ 알칼리 및 고온에서 안정하여야 한다.
- ⑦ 잔지율은 결정적인 요인이 되지 못함.
(섬유에 대한 흡착가능성 고려)
- ⑧ 섬유 및 유제의 종류에 따라 차별화.

오일 유화제용 계면활성제의 식물종류별 잔지율

상품명	잔지율			
	C/N	N/C	PNP	Polyester/Spandex
생지	1.27	0.86	1.61	1.36
1회 수세	1.24	0.77	1.50	1.00
1	0.51 ④	0.28 ⑦	0.09 ②	0.62 ⑧
2	0.47 ③	0.25 ⑥	0.15 ⑥	0.45 ②
3	0.71 ⑥	0.22 ③	0.15 ⑥	0.53 ③
4	0.46 ②	0.21 ②	0.06 ①	0.57 ⑤
5	0.75 ⑦	0.23 ④	0.11 ④	0.56 ④
6	0.76 ⑧	0.15 ①	0.22 ⑧	0.60 ⑥
7	0.45 ①	0.24 ⑤	0.11 ④	0.61 ⑦
8	0.60 ⑤	0.31 ⑧	0.09 ②	0.43 ①
제거오일	호제	←—————→		유제(실리콘)
오일유화제	친수성	←—————→		소수성

※ 면섬유는 비이온 계면활성제 흡착이 심하다.

※ 섬유 종류 및 오일에 따라 차별화

오일 종류별 유화 형태

사용 오일 종류 오일 유화제 사용량	에스테르계 방사유제 (200g/l)		Castor oil (200g/l)		Silicone oil (10g/l)	
	20g/l	40g/l	20g/l	40g/l	20g/l	40g/l
일반정련제 (친수성 계면활성제)						

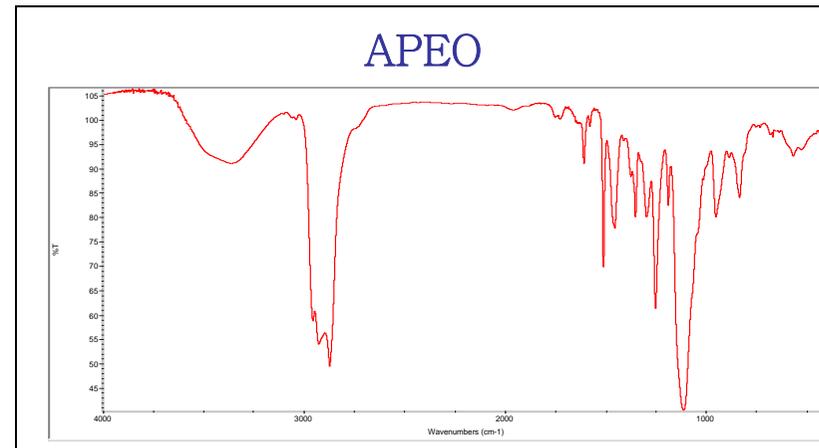
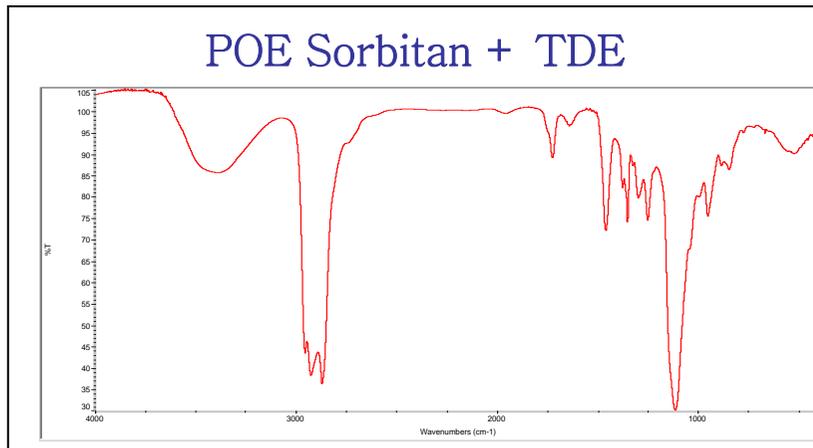
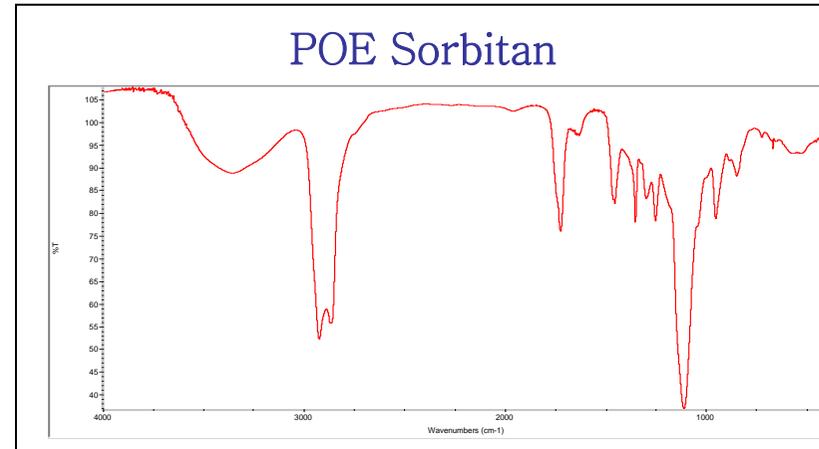
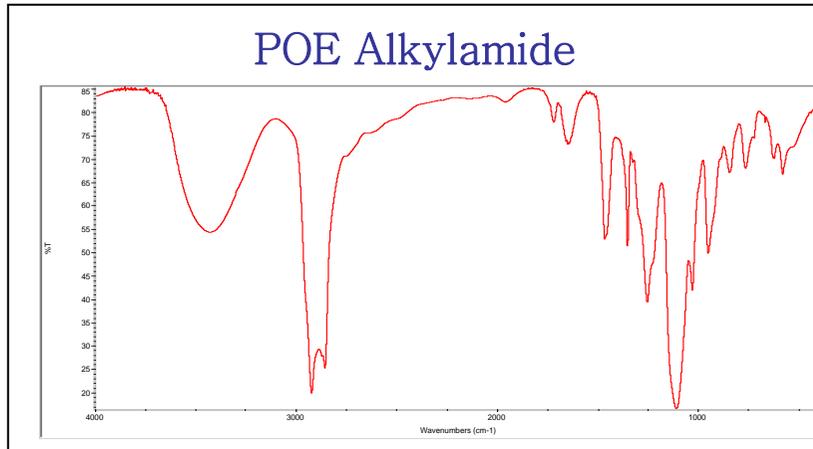
※ 교반 1시간 방치 후

오일 유화제 종류별 유화력 비교

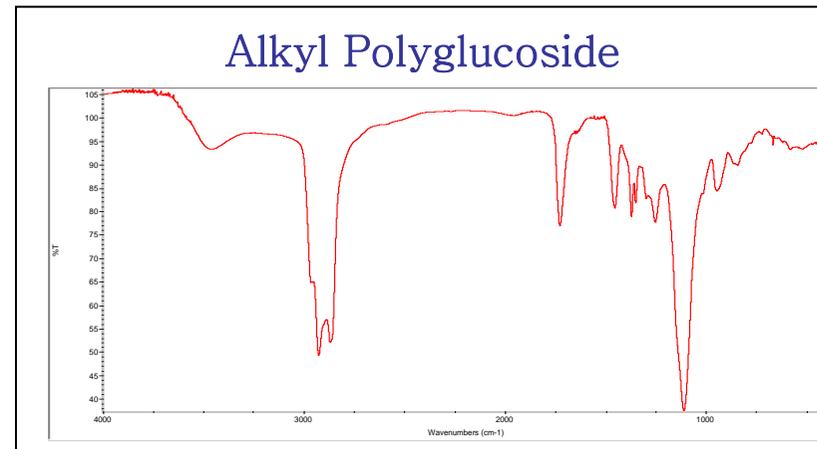
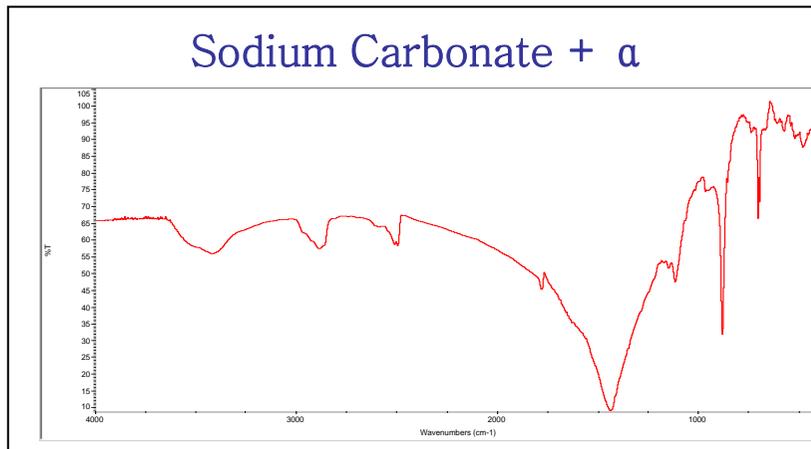
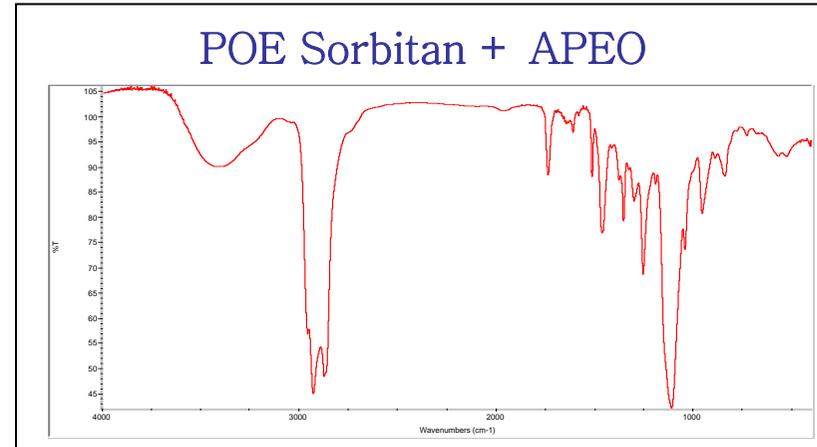
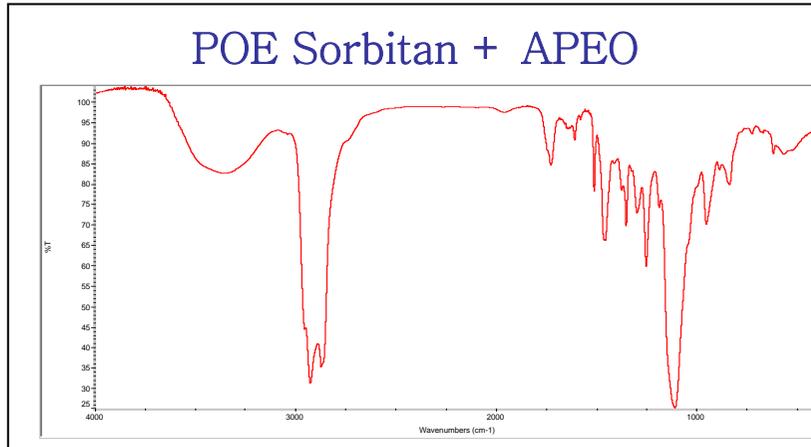
사용 오일 종류 오일 유화제 사용량	Castor oil (20g/l) 20g/l 40g/l		Silicone oil (10g/l) 20g/l 40g/l	
일반 정련제 (친수성 계면활성제)				
오일 유화제 A (Ester oil 용)				
오일 유화제 B (Silicone oil 용)				

※ 교반 24시간 방치 후

오일 유화제 IR 분석 결과



오일 유화제 IR 분석 결과



- ※ APEO 혼합물질 확인
- ※ 친수성기 크기로 유화능력 예상

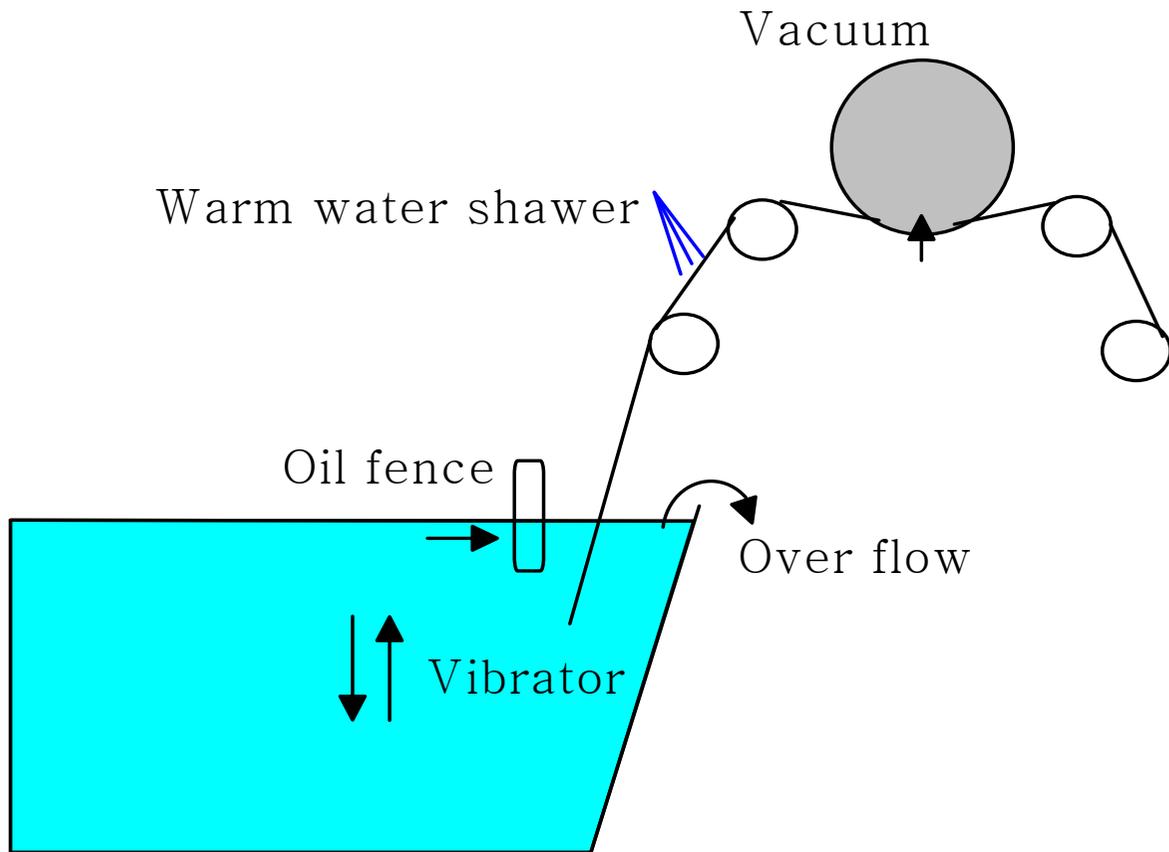
오일 사고의 방지 방안

- ① **Overflow**를 철저히 한다.
- ② 전처리를 2회 반복 처리한다.
- ③ 가능한 전처리를 비연속으로 처리한다.
- ④ **실리콘 오일**이 함유된 경우, 열처리를 먼저 한다.
- ⑤ **염색**중에 오일 유화제를 병용하여 염색한다.

기계적 측면에서 수면 부상 오일의 재부착방지 및 제거 방안

- ① Over flow(표면 부유물질 제거)
- ② 맹글 압착 →진공흡입(부착 오일 제거)
- ③ 액 유동(오일 재부착 방지, 유화력 증진)
- ④ 샤워/온수샤워(오일 재부착 방지)
- ⑤ 온수 수세(오일 재부착 방지)
- ⑥ Oil fence 설치(표면 부유물질 제거)
- ⑦ 용수 재활용시 여과장치 부착(오일 제거)

오일 재부착 방지를 위한 이상적인 수세방식



잔지울 측정 방법

- ① Soxhlet 추출기
- ② Morapex 시험기
- ③ 간이 측정법 개발요구
(클로로포름/메탄올)
- ④ 잔지울 보다는 오일의 종류가 중요

섬유에 처리된 유제 간이분석

- ① 일정량(약 20g)의 포지를 유리 용기에 넣고 100ml의 클로로포름 또는 사염화탄소로 10~20분간 흔든다.
- ② No. 4 거름종이를 이용하여 분리, 추출한 용매를 건조한다.
- ③ 건조된 용기에 메탄올을 가하고 가용분을 No. 4 거름종이를 이용하여 분리한다.
- ④ 메탄올 가용분과 메탄올 불용분을 건조한다.
- ⑤ 메탄올 가용분은 에스테르, 왁스 또는 미네랄 오일 및 유화제이다.
- ⑥ 메탄올 불용분은 실리콘 오일이다.
- ⑦ 메탄올 불용분에는 폴리에스테르 올리고머도 함유되어 있다.

결론 (용수)

- ① 공업용수의 총경도 관리
- ② 부직포 여과로 물 속의 부유물질 제거
- ③ 일반 금속보다는 중금속에서 문제가 되기 때문에, 배관의 노후상태 관리
- ④ 홍수와 갈수기 특별관리
- ⑤ 기타 화학적으로 문제가 야기될 수 있는 부분에 대해서도 확인

결 론 (오일)

- ① 사전에 섬유에 함유되어 있는 오일의 종류를 확인한다.
- ② 전처리시 **Overflow**를 철저히 한다.
- ③ 오일 제거가 불충분하다고 판단될 경우, 전처리를 반복 처리한다.
- ④ 가능한 전처리를 비연속으로 처리한다.
- ⑤ 기계에 오일이 부착되어 있는지를 수시로 확인한다.
- ⑥ 전처리가 불완전하다고 예상될 경우, **염색시 오일 유화제를 병용하여 염색한다.**
- ⑦ 실리콘 오일이 함유된 경우, **열처리를 먼저 한다.**
- ⑧ 오일 유화제가 적절한지 확인한다.
- ⑨ 오일사고는 완벽하게 해결할 수 없기 때문에 **사전에 방지하는 것이 가장 바람직한 방법이다.**

결론

- ① 현장에서 발생한 사고를 어떻게 정확하게 분석하느냐?
- ② 원인을 어떻게 밝혀 내느냐?
- ③ 해결책은 어떻게 세우느냐?
- ④ 앞으로 재발 방지를 위한 대책은 어떻게 세우느냐?