

染色廢水の處理技術

李 燦 柱*

1. 머 리 말

環境汚染問題를 다루는 데 있어서 工場廢水에 의한 河川의 汚濁이 차지하는 比重이 큰 명백한 사실이며, 급증하는 産業活動에 비례하여 그 汚濁의 정도는 近年에 와서 더욱 현저하여졌다. 이러한 사실은 신문이나 방송을 통하여 종종 발표·보도되는 국내 河川의 汚染狀況으로 쉽게 알 수 있을 것이다.

水質汚濁의 원인이 되는 工場廢水는 모든 분야의 공업에 관련된 문제지만, 도시나 都市周邊에 立地하고 있는 中小規模의 工場중 특히 食品工業·調味料工業·纖維 및 加工工業·油脂工業·皮革工業·化學藥品工業·金屬鍍金工業 등이 많은 영향을 미치고 있다.

이들 工業 중 用水型工業으로 발달해 온 纖維加工工業의 染色工程으로 부터 배출되는 폐수는 비록 그 농도가 희박하다고 해도 視覺의이나 心理的으로 강한 영향을 주는 染料를 함유하고 있으므로, 오래 전 (약 20년 전)부터 이러한 폐수에 의한 汚濁의 防止를 위한 각종 處理技術이 개발되어 왔으나, 최근 染色工業廢水가 公害防止法에 의해 규제 대상이 될과 동시에, 사회적 관심이 高潮되어 간에 따라 이와같은 폐수를 배출하는 업체는 公害發生要因의 제지를 위한 충분한 대책과 기술적인 조치를 취하는 것이 긴급한 과제로 대두되어 있다.

2. 染色工業廢水の 일반적 성질

染色加工工業에서 排出되는 폐수는 他工業에서 배출되는 것과는 그 성질이 판이하여 아주 복잡하고 다양한 汚濁性分을 포함하고 있으며, 그들중 대부분은 精練漂白工程·染色工程으로부터 배출되는 洗淨廢水인 것이다. 또 이것은 취급되는 纖維製品의 素地, 染色方法,

季節 및 각 加工工場에 따라 약간의 차이가 있으나 대체로 같은 내용의 水質로 볼 수 있다.

染色工場의 폐수중에서 문제가 되는 성분은 pH, BOD, COD, SS, *n*-Hexane抽出物質, Phenol, 重金屬類(Cu, Cr 등)로 대체로 외국에서는 규제의 대상이 되어 있는 성분이나, 이러한 有害性分외에도 폐수자체의 色도가 문제시 되어 있다.

着色된 폐수는 외관상으로도 汚染이 심한 인상을 주게 될 뿐만아니라 BOD를 증가시키는 각종 助劑·糊劑와 重金屬類 등도 포함하고 있어 내용적으로도 바람직하지 못하며, 이 외에도 하천의 自淨作用을 현저하게 저해한다. 또한 染色廢水는 가끔 독특한 악취를 수반하는 경우가 많아서 근처 주민들의 불평의 대상이 되기도 한다.

여기에 染色整理工程別로 좀더 자세한 설명을 한다.

① 洗淨工程: 이것은 다음의 4가지 工程으로 구분하여 설명된다.

1) 糊洗工程에서는 精練工程을 거치기 전에 織布의 至糸에 처리를 한 糊劑를 빼는 것이 보통인데 이 糊劑는 콜로이드質의 膠着性을 이용하는 것으로 녹말類·야고 등의 천연물, 최근에는 알긴酸소오다, CMC, PVA 등 合成有機化合物이 많이 사용된다.

천연물인 경우에는 酵素나 酸등으로 加水分解하여 水溶性으로 하고, 合成有機化合物인 경우는 水洗하여 제거한다. 이 공정에서 배출되는 폐수는 汚染度는 아주 높으나 量은 비교적 적다.

2) 精練工程: 漂白, 染色의 가공을 용이하게 하기 위하여 纖維類의 불순물이나 機械的인 오염을 제거하는 工程으로서 精練劑로서는 섬유에 따라 다르나 加성소오다(綿織)·탄산소오다·中性洗劑(羊毛)·비누類·珪酸소오다·中性洗劑(絹, 人絹, 合織)가 쓰이며, 이 공정의 폐수는 強 또는 弱알칼리性を 나타낸다.

* 한국과학기술연구소·환경계획연구실장

溶解性분은 천연동식물유지·wax·가성소오다·소오다灰·규산염 등으로 폐수량은 비교적 많고 汚染度도 높은 편이다.

ㄷ) 漂白工程: 섬유 중의着色된 물질을 표백하는 것으로 漂白劑로서는, ④次亞鹽素酸鹽, ⑤過酸化水素, ⑥亞鹽素酸소오다 등이며, 이 공정의 폐수는 섬유에서 제거된 불순물을 많이 함유하고 있고 廢液은, ④에서는 중성, ⑤에서 弱알카리성, ⑥에서는 산성이 된다.

ㄹ) 마세라이스工程(실킬): 綿 또는 麻를 가성소오다 溶液에 浸漬하여 짜서 張力을 주며 水洗하는 공정으로 洗淨水를 再使用 하나 强알칼리성의 폐수를 낸다.

② 染色工程: 이 공정에서는 여러 종류의 染料 및 助劑를 쓰므로 일반적으로 폐수의 양이 많고 길게着色되어 있으며 有毒한 경우도 있다. 또 폐수의 성분이 시간에따라 변화하므로 그 성질을 정확히 파악하기가 어렵다.

일반적으로 綿染色의 경우는 直接染料·硫化染料·vat染料·나프톨染料가 쓰이므로 그 폐수는 알칼리성이다.

화학적염색의 염색에는 分散染料·酸性媒染染料·含金屬染料 등이 쓰이며 산성폐수를 배출하는 경우가 많다. 염색폐수에서 가장 문제가 되는 것은 硫化染料를 함유하는 것인데, 염색시에 다량의 硫化소오다가 사용되므로 많은 硫化物을 함유한 염색폐수가 下水 또는 하천에 방류되면 硫黃還元菌의 작용에 의해 硫化水素가 발생되어 악취를 발생하며, 生物相에도 해를 끼치게 되는 것이다.

기타 染色助劑로써 Hydrosulfate·重크롬酸소오다·分散染料의 carrier를 쓰는 경우에는 농도에 따라 독성이 변하므로 주의를 요한다.

③ 끝손질工程: 각종 끝손질 방법이 있으나 보통은 澱粉, 끝손질油劑, 合成樹脂加工 등이다. 최근에는 특히 防縮·防주름, 樹脂加工이 발달하여 脫絨樹脂·멜라민樹脂·尿素포르마린樹脂 등이 널리 이용되고 있고 또 助劑로서는 각종 界面活性劑, 綿 또는 化纖에는 실리콘樹脂, 피리딘系防水劑 등이 사용된다. 이 공정으로부터의 폐수는 容器나 기계를 洗淨하거나 용액을 유출하기 전에는 그리 오염되지 않는다. 폐수 중에 樹脂類나 活性劑가 혼입되면 BOD가 높아져 浮遊物이나 懸濁物이 많아진다.

따라서 이와 같은 染色, 精練 등 공정에서 배출되는 폐수는 각 공장의 설비나 원료의 종류에 의해 그 양이

나 質이 크게 변동하나 綿布加工工場의 예를 들면 1m² 當 使用水量은 染色整理一貫工場에서 0.06m³, 精練漂白專門工場에서 0.036m³, 染色專門工場에서 0.027m³로 되어 있으며 사용된 水量의 90~95%는 폐수로 배출된다.

다음에 각종 공정의 폐수분석 결과(표 1)와 染料의 종류별 폐수의 성분(표 2), 糊劑 및 界面活性劑의 BOD值(표 3)를 표시했다.

표 1 各種工程의 廢水分析值

	漂白廢水	染色廢水 (酸性染料)	染色廢水 (硫化染料)	整理工場 廢水
外 觀	微黃色·濁	桃色·濁	濃靑綠色	灰色코로이드·濁
濁 度	70	80	—	—
色 度	16	200	20000	—
pH	6.7	5.8	11.4	8.0~11
M알카리度	174	18	980	300~900
蒸發殘渣	1100	3717	3126	1000~1600
浮遊物	170	—	—	30~50
灼熱殘渣	440	1085	2710	—
COD	—	400	820	—
BOD	—	—	—	200~600
크 름	—	—	—	1~3

주: 단위는 특히 注記하는 것 외에는 ppm으로 한다.

표 2 染料의 種類에 따른 廢水中의 成分

染 料	廢 水 中 의 成 分
直 接 染 料	染料, 活性劑, 芒硝, 染料固着劑
鹽 基 性 染 料	染料, 탄닌, 吐酒石, 酢酸
나 프 톨 染 料	染料, 活性劑, 가성소오다, 鹽酸, 酢酸소오다, 亞硝酸소오다
硫 化 染 料	染料, 硫化소오다, 芒硝, 소오다灰
Vat 染 料	染料, 가성소오다, 하이드로설파이트, 過酸化水素, 糊劑
酸性(含金屬)染料	染料, 芒硝, 酢酸
酸 性 媒 染 染料	染料, 酢酸, 重크롬酸소오다
分 散 染 料	染料, 活性劑, Carrier, 하이드로설파이트

표 3 糊劑 및 界面活性劑의 BOD

糊劑 및 界面活性劑		BOD值 (ppm)
糊劑	澱粉	477
	CMC	9.0
	폴리스티렌	12.0
	P. V. Alc.	16.0
	메칠 세루로즈	1.6
	British Gum	690
界面活性劑	Duponol C	1,250
	Duponol D paste	450
	에토미드 HT 160	90
	Igepon T	280
	비누類	1,550
	트리톤 X-100	1.5

자료: 染色工業 Vol. 21, No. 5, pp. 274.

3. 廢水處理技術

전술한 바와 같이 폐수의 수질은 각 事業場(加工工場)에 따라 서로 많은 차이가 있다. 이러한 것은 染色加工工程에서만 보더라도 染料·酸·알칼리·界面活性劑·酸化劑·還元劑·糊劑·鹽類·각종 藥劑를 취급하는 외에 염색방식·처리조건, 섬유의 종류·형터 등에 따라 서로 여러 종류의 助劑類를 필요로 하며 염료에서 만도 Anion의 것, Cation의 것, 또는 중성의 것이 있고 또한 콜로이드로 되기 쉬운 것, 水溶性이나 不溶性의 것, 分解하기 용이한 것과 그렇지 않은 것 등 변화가 다양할 뿐 아니라, 다른 藥劑의 경우에도 정도의 차는 있으나 모두 이러한 가능성이 있는 데다가, 이러한 것들이 전부 汚濁成分이 되어 폐수 중에 배출될 수 있다는 데서 미루어 짐작할 수 있는 사실이다. 따라서 이러한 여러 종류의 성분을 특정한 한가지의 처리방법만으로 완전하게 처리할 수는 없는 것이므로 染色加工廢水는 몇개의 방법을 병용하여 처리하는 것이 보통이다.

일반적으로 染色工業廢水の 처리에 이용되는 방법(물론 他工業廢水の 처리에도 적용됨)을 들어 보면 아래와 같다.

위의 각종 방법 중 染色加工廢水處理에 현재 많이 이용되거나 또는 앞으로 그 개발이 기대되는 중요한 것을 설명하면 다음과 같다.

1) 凝集沈澱法

凝集浮上法과 같이 널리 보급되어 있는 방법으로 콜

로이드粒子도 제거할 수 있으므로 色度·濁度, BOD, COD(非이온性 BOD 및 COD는 제외)의 제거등 여러 면에서 그 효과가 크다. pH 조절 후 凝集劑를 첨가, 凝集沈澱을 시켜 sludge와 處理水로 분리하나, 處理水中에 flocc이 유출되거나, sludge량이 많아 그 처분이 가끔 문제가 된다. 凝集劑로서는 오래전부터 硫酸알미·硫酸鐵·명반·石灰 등의 무기화합물 외에 低分子有機化合物, 界面活性劑, 천연 혹은 합성의 高分子化合物 등 많은 藥劑가 이용되고 있다. 최근에는 polyamide系의 高分子凝集劑의 개발이 특히 눈에 띄인다.

2) 凝集浮上法

凝集沈澱法과 같은 방법으로 flocc를 氣泡에 의해 浮上시켜 분리한다. 분리방식에는 加壓式과 減壓式이 있으나 어느 쪽의 경우도 분리속도가 沈澱法에 비하여 크며 장치의 床面積이 적고 sludge량이 적은 것도 특색이라고 할 수 있으나, 반면 原水의 수질변동에 맞추어서 처리 조건을 조절해야 하는 등 운전관리가 좀 어려운 점이 있다.

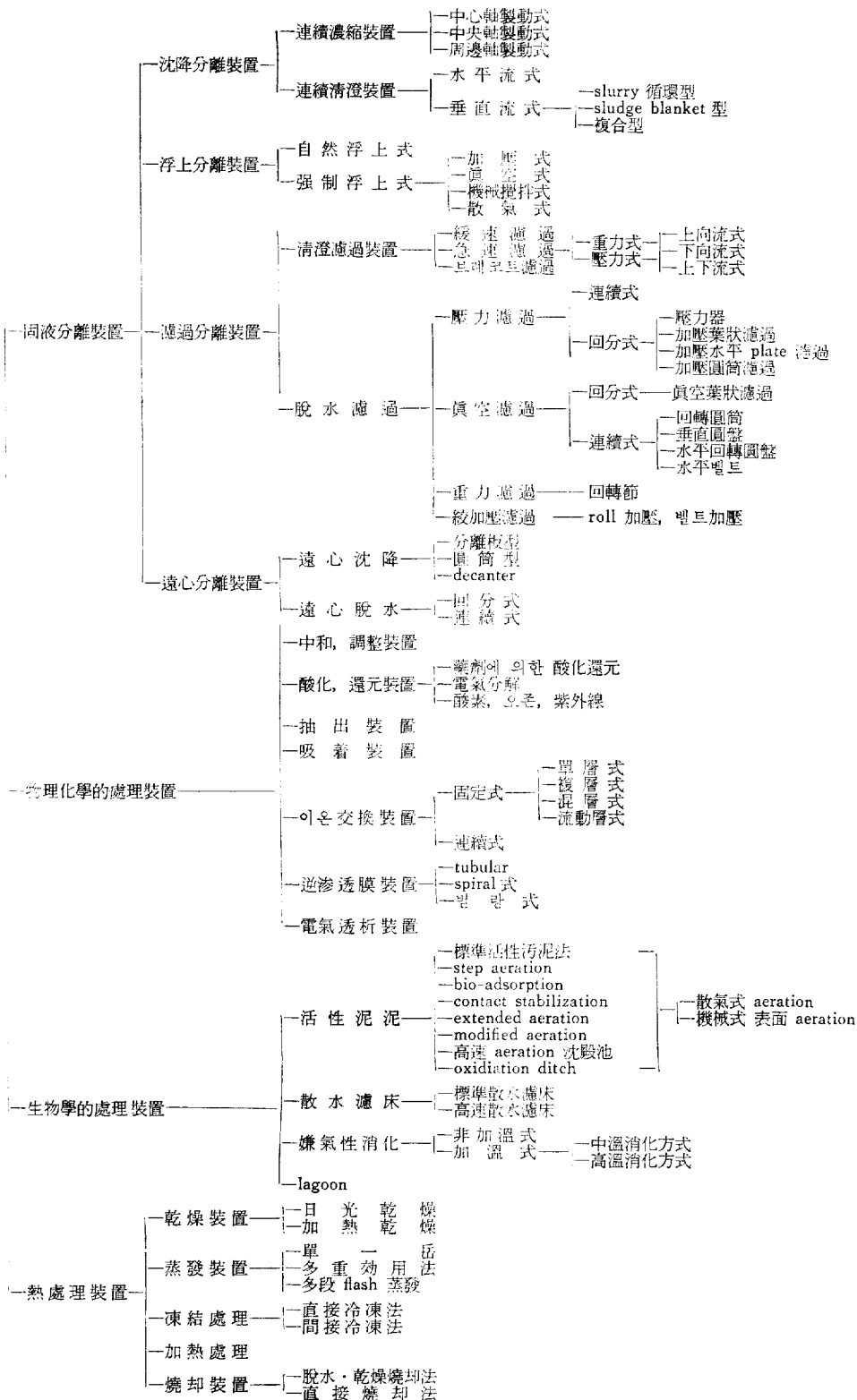
3) 散布濾床法

有機性廢水의 高級處理法으로서 널리 이용되고 있다. 濾床에 폐수를 散布하면 공기의 공급이 잘 되고, 營養源이 충분한 경우 미생물이 번식하여 이것이 폐수 중의 유기물을 酸化·分解한다.

수질변동에 대한 順應性이 크고 前處理가 불필요하며 운전비, 剩餘汚泥 등의 면에서 장점이 있으나 汚濁의 제거율이 그리 높지 않고, 건설비가 비교적 높다는 결점이 있다. 이외에도 넓은 설비면적을 필요로 할뿐 아니라, 여름철에 파리의 발생이나 臭氣의 발생 등 문제가 있어 단독기업체에서의 설치, 특히 시가지에서의 설치에는 적합치 않다.

4) 活性汚泥法

有機性廢水에 적당한 조건으로 공기를 吹込하면 好氣性微生物의 번식에 의해 汚泥가 흡착성이 큰 flocc를 형성하여 이것이 水中의 有機物을 흡착하는 현상을 이용하는 것으로 原理, 繁殖條件, BOD 低下 등의 효과는 散布濾床法과 유사하나 수질변동에 대한 順應性이 적으며 운전비는 높고 다량의 sludge가 배출되는 결점이 있다. 한편 건설비, 설치면적 등이 적고 파리와 臭氣 등의 발생 염려가 없다는 것은 散布濾床法에 비해 이점이 될 수 있다.



4. 染色廢水處理에 있어 考慮하여야할 요소

工場廢水의 대부분은 각 공장에서의 水洗作業에서 생기는 물이 대부분으로서 이러한 물을 유효하게 사용, 관리하면 用水量을 많이 감소시킬 수 있어 廢水處理 시설의 규모는 水質보다는 水量에 많이 좌우된다. 排水量에 따라 설비의 크기, 初期投資가 결정되고 또 水質에 의하여 運轉費가 결정된다고 보아도 된다. 앞으로의 廢水處理도 sludge의 처리를 생각하여야 하며 sludge가 가능한 한 적은 처리법 또 脫水→乾燥→燒却 등이 용이한 것을 선택하지 않으면 안된다.

廢水處理計劃을 할 때 기본적으로 검토해야 할 요소를 열거하면 다음과 같다.

i) 排水量 : 이것이 의외에도 잘 파악되어 있는 경우가 적는데 日間排水量, 排水量의 時間的인 변동, 작업과의 관련성, 작업시간과의 관계, 계절적인 관계등으로 排水量의 실태를 파악해야 한다.

ii) 排水(廢水)의 水質 : 자기 공장에서 방출하는 물의 성분은 어떠한가? 排水의 온도, 時間的인 변동, 작업과의 관련성, 계절적인 관계, 糊劑 및 잔류糊劑의 廢棄의 상황, 着色度(透視度) 등의 排水에 관한 분석관리를 행하여야 한다.

iii) 廢水(排水)의 구분 : 기본적으로는 排水는 단독처리하는 것이 바람직하다. 그러기 위해서는 가능한 한 종류별로 分離하여 개개에 적합한 처리를 하는 것이 이상적이다. 적어도 처리를 요하는 廢水와 필요치 않은 냉각수 등의 排水와는 명확히 分離하여야 하며 처리를 요하는 排水는 일반 세척排水와 濃厚廢液으로 種類別·濃度別로 구분하는 게 좋다. 이와같은 廢水의 分離는 pipe에 의해 해야하며 pit에 의해 하는 것은 피해야한다.

iv) 殘留糊劑의 廢棄 : 捺染의 경우 殘留하는 糊劑를 一般排水中에 廢棄하는 때가 많다. 또 틀에 붙어 있는 과잉糊劑도 같이 취급되고 있으나 이것은 폐수 중의 BOD 만을 높이는 원인이 된다. 또 染料를 함유하는 排水는 着色되고 不溶解 糊劑는 排水路에서 침전되어 腐敗酸酵하여 악취의 원인이 된다. 따라서 이들은 꼭 별도의 처리를 해야 한다.

v) 回收 : 마세라이징工程 등에서 쓰는 수산화나트륨을 회수하여 재이용하여야 할 것이다. 또 濃厚廢液을 Boiler 등의 剩餘熱을 이용하여 濃縮處理하는 것도 이득이 될 수 있다.

vi) 排水量의 減少等 : 水洗設備 등의 改良, 作業

工程水洗方法 등의 개선에 의하여 用水量을 감소시키도록 하여야하며 가능하면 closed system으로 하여 水の 순환이용을 도모하여야 한다.

이외에도 비용을 들여서 처리한 물은 최대한으로 이용하도록 하고 原材料使用濃度の 재검토로 無公害染色法の 개발(실제로 외국에서 연구가 진행중임)등을 적극적으로 하며 技能員들에 대한 철저한 教育訓練이 뒤따라야 한다. 이외에도 放流場所 등의 조사와 처리목표를 명확히 파악하여 낭비가 없도록 하여야 한다.

5. 染色廢水處理의 實例

染色加工廢水處理 工程은 그 처리할 廢水性質이나 내용에 따라 여러 각도로 검토 설계되나 여기에 染色廢水의 처리목적으로 실제 시설이 이용되고 있는 工程의 예를 설명하고, 아울러 그 간단한 시설비 및 운전비도 표시하였다.

工程例 1 : 凝集沈澱方式

이 工程 染色加工工場에서 排出되는 染色 廢液 등에 적용되며 그 특징으로는, ① 重力沈澱에 의하여 固液分離를 이용하며, S.S.의 제거에 효과적이다. ② 이 공정은 廢水의 水質 변동에 불구하고 안정된 운전을 할 수 있다. ③ 전력비·약품비 등의 운전비가 적다.

染色操作에서 排出되는 廢水는 각종 纖維에 따라 또 각종 染色方法에 따라 내용에 차이가 많으며 모두 Batch式이다. 그 作業時間도 工程에 따라 1~5시간 이상 차이가 있어 排水를 평균화 시키기 위해서 저장조에 24시간 이상 체류시킨 후 우선 BOD를 낮추기 위해 曝氣를 하고 중화조에서 산·알칼리를 가해 脫色 및 脫BOD 등을 充分히 할 수 있도록 floc을 생기게 한다. 그 floc를 함유한 廢水를 熟成槽에 보내고 高分子凝集劑 2~3 ppm를 가해 floc를 巨大化시킨 후 clarifier에 보내면 floc은 沈澱하고 上澄液은 中和槽에서 pH를 조절한후 放流한다. 沈澱한 floc을 thickener에서 더 농축시켜 헤드로화시킨다. 이 헤드로에 高分子凝集劑를 5~10 ppm 더 가해 脫水機로 水分率 70~80%로 脫水한다. 이때 생긴 sludge는 주기적으로 폐기한다. 이 공정의 設備費는 처리량 30t/h 및 2.5t/h인 경우 각각 아래와 같다.

30t/h : 약 28,000,000 圓(단, 土建工事費 제외)

2.5t/h : 약 3,500,000 〃(同上, S/L 分離器 대신 風乾床을 사용)

運轉費는

30t/h 인 경우 約 15 圓/廢水 t

2.5t/h 인 경우 約 8 圓/廢水 t
이 된다.

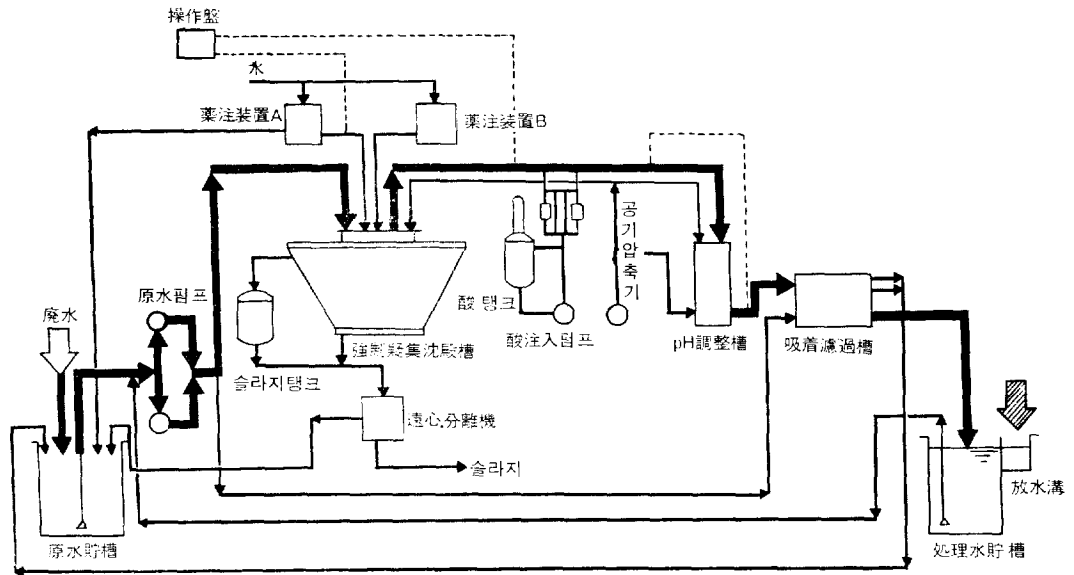


그림 2. 凝集沈澱方式染色廢水處理 工程(例 1)

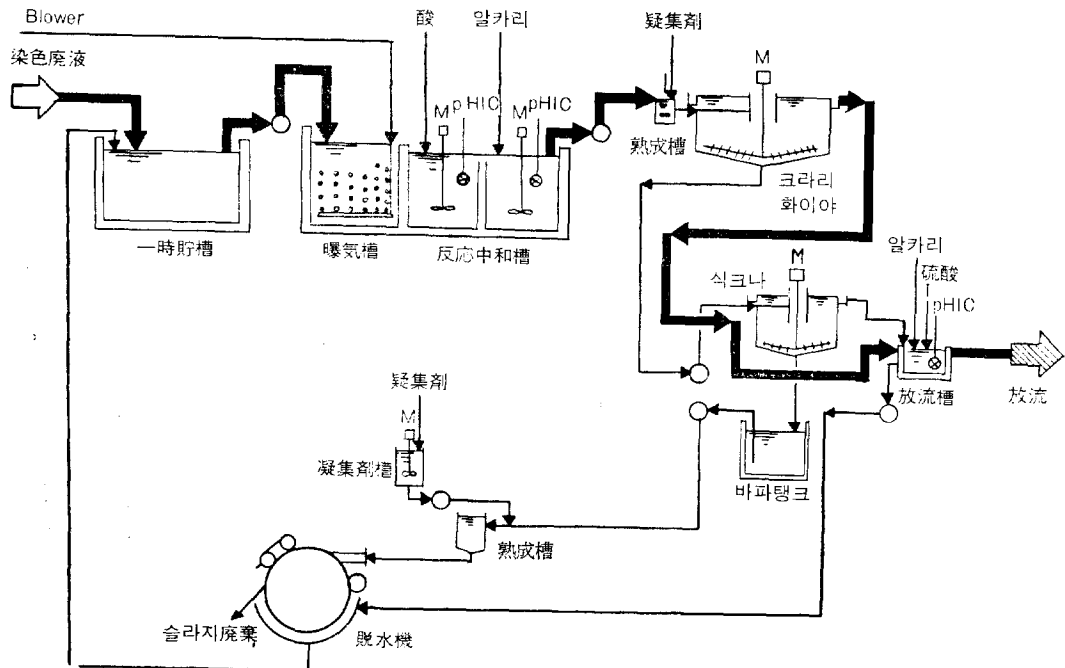


그림 3. 活性炭吸着濾過法 染色廢水處理 工程(例 2)

工程例 2: 活性炭吸着濾過法

이 工程은 各種 染色工場으로 부터 排出되는 S. S, 油脂分, 色素, 臭氣를 가진 BOD 및 COD가 높은 着色廢水로부터 pH가 조절된 무색 투명하고 無臭한 물에 얻는데 有効한 處理工程이다. 이 工程에서는 吸着의 前處理로써 응집침전 및 凝集浮上, 오존산화, 활성오니처리 등을 하여 活性炭의 多孔性低下 防止, 負荷減少에 의한 吸着力 向上과 수명연장 및 재생의 간단화에 의한 운전비를 절감하게 된다. 이 工程은 廢水を 原水槽에 받아 pH조정, 濃度均一化를 위해 2~3시간 저장한 후 펌프로 응집분리조에 보내어 적당한 pH로 맞추어 응집반응을 시켜 flocc 형성 후 上澄水を 다음 pH調整槽에 보낸다. 여기서는 上澄水가 산이나 알칼리에 치우쳐 있으면 排出基準値 pH 5.8~8.6의 範圍內에서 吸着에 最良한 pH로 調整후 放出한다.

한편 응집분리조 및 調整槽에서 생긴 sludge는 tank에 저장 후 風乾床·휠터프레스·眞空脫水機·원심분리기 등으로 50~80% 含水 sludge로 만든 후 燒却 또는 埋立한다. 活性炭은 보통 1일 1회 脫着逆洗를 하여 재생시킨다. 汚濁물질들을 포함한 脫着水는 原水槽에 다시 보내 다음 단계에 통과하는 凝集分離槽에서 sludge pool에 吸着濾過시켜 sludge와 같이 系外에 드러낸다. 이 工程은 全自動操作으로 放流量은 自動記錄計에 표시된다.

施設費는

A (80m³/h): 약 23,000,000 圓 (土木基礎工事費 제외)

B (20m³/h): 약 11,000,000 圓 (")

運轉費는

A: 約 9 圓/m³

B: 約 13圓/m³

정도가 된다.

6. 맺 음 말

生産業體에서는 근래의 급격한 산업발전과 사회적인 요청에 따라 公害問題를 보다 깊이 생각해야만 하게 되고 公害에 대한 기술적인 해결능력이 점차 필요하게 될 것으로 본다.

물론 産業公害防止는 반드시 公害防止設備나 시설을 해야만 해결되는 것은 아니라고 본다. 생산설비의 정비·점검·조정 및 개량, 作業工程의 연구, 原料의 선정, 適正濃度管理, 用水量 감소를 위한 개선, 종업원에 대한 公害防止教育등을 생각하지 않으면 안될 요소가 꼭 많다. 그리고 이들을 發生源에서 부터 미연에 방지하도록 노력하여야 할 것이다. 그러나 현재 우리나라 大企業이나 中小企業에서 이러한 일을 성의껏 해결하고자 하는 사업체가 얼마나 있겠는지는 의문스럽다.

이와 같은 노력은 고사하고 설비가 高價이거나 좋은 處理設備가 없다든지, 운전비가 높고 기술자가 없다는 등의 여러가지 이유만 내세울게 아니라 우선 문제해결을 위해 연구소와 같은 産業技術에 직결된 研究機關에 협조를 요청하든지 하는 계기를 마련함으로써 문제해결을 위한 실마리가 풀릴 수 있다고 생각한다.

參 考 文 獻

- (1) Lund, H. F.: "Industrial Pollution Control Handbook" (1971) McGraw-Hill
- (2) 日本化學工業社; 公害防止設備工程圖集, p. 61 (1972)
- (3) 日本染色工業研究會; 染色工業, No. 236, p. 274 (1973)
- (4) 日本纖維研究社; 纖維加工, 24 (4) p. 233 (1972)