

염색가공산업 폐수처리 (첫번째)



신 항 식

(한국과학기술원·토목공학과(환경분야) 부교수)

목 차

- I. 머리말
- II. 방직공정
- III. 폐수의 배출원 및 특성
- IV. 처리목표 및 방류수 수질기준
- V. 폐수의 감량화 기법
- VI. 폐수처리방법
- VII. 결 론
- 참 고

I. 머리말

우리나라 섬유산업 폐수 발생량은 하루에 281,505톤으로 전체 산업 폐수 발생량의 약 4.9%정도를 차지하고 있으며, BOD, 색도, pH등의 오염원을 다량 함유 하고 있으므로 중요한 점오염원으로 대두되고 있다.

최근들어 배출기준의 강화등으로 처리시설의 개선이 필요하게 되었는데 그이유는 대체로 다음과 같다.

환경관리인. 1990. 2

- 적절한 처리시설운영 및 관리의 부재(Lack of proper plant operation & control)
- 부적절한 처리시설의 설계(Inadequate plant design)
- 폐수의 양과 질의 변동(Change in wastewater flow or characteristics)
- 처리기준의 강화(Change in treatment requirement)

섬유산업에서 발생하는 오염원에는 폐수 이외에도 염료, 생산공정에 쓰이는 화학약품등의 휘발성 성분으로 인한 탄화수소등이 대기 오염문제를 유발하기도 한다.

본고에서는 섬유산업중 면직물, 면/폴리에스터 혼방의 제조 공정에서 발생하는 오염문제를 그 오염원과 발생량의 감량화, 그리고 효과적인 처리방법에 대해서 살펴보기로 한다.

II. 방직공정

방직산업에서는 그 제품의 원료

에 따라 면, 모, 합성섬유 그리고 그들의 혼방으로 나누어 진다. 면직물과 그 혼방의 소비는 최근들어 합성섬유에 뒤지고 있지만 혼방의 발전으로 앞으로도 계속 소비가 막대하리라 생각된다.

면섬유 제품을 제조하기 위한 일반적인 공정도는 그림. 1과 같다. 공정중 수처리와 관련된 첫번째 공정이 Slashing인데, 경사(Warp yarn)가 직조과정(weaving operation)중에 가해지는 압력에 견디도록 인장강도를 주기위해 호제로 피복되어진다. 이때 호제로는 전분(Starch)이 많이 사용되며 polyvinyl alcohol(PVA) carboxymethyl cellulose(CMC), gelatin glue, gum등이 사용되기도 한다.

이 공정에서 오염원은 Slasher(Box, roll등)를 청소할때 발생하는 폐수로서 유량은 적으나 높은 BOD를 가진다. [1,2]

II-1. 호발공정(Desizing)

Slashing 공정에서 실(yarn)에 가

해진 가수분해(hydrolyzing)등으로 용해시키는 공정으로 면직물, 면/폴리에스터 혼방의 경우 직조를 용이하게하고, 실을 매끄럽게 하게 만들기 위해서 행하여지게 된다. 탈호방법은 사용된 호제에 따라 다르게 되며 전분(starch)의 경우 다음 두 가지가 많이 사용된다.

(1) Acid desizing : 묽은 H_2SO_4 용액으로 전분(starch)를 가수분해시킨다.

(2) Enzyme desizing : 식물성 또는 동물성 효소로 호제를 분해시킨다.

CMC 또는 PVA의 경우는 단지 수세(water washing)만으로 호발이 가능하다. 그리고 호발된 직물(fabric)은 행구어 잔존하는 호제 및 약품을 제거한다.

이 공정에서 발생하는 BOD 부하는 전체 면직물가공 공정에서 발생되는 BOD부하의 약 35%를 차지한다. [Masselli and Burford, 1969]

II-2. 정련(Scouring)

호발공정 다음에 오는 공정으로 면섬유가 함유하고 있는 왁스(wax), 비섬유소(non-cellulosic) 성분을 뜨거운 알카리세제 또는 비누용액으로 제거 하는 단계이다. 그러나 대부분의 현대식 공장에서는 호발과 정련을 동시에 수행하고 있다. 일반적으로 비셀룰로즈 성분은 비누(soap), 합성세제(synthetic detergent), 무기시약(inorganic reagent)등과 함께 가성소다, 소다회(soda ash)를 사용하여 제거한다.

이때 반응조의 조건은 pH 10-13, 100-120°C, 10-20psig, 12hour이며 이때 발생하는 폐수는 약 0.3% 정도의 알칼리용액이다. 이 공정의 BOD부하 기여도는 면직물 가공공정(cotton finishing process)에서 약 31% 정도를 차지한다. [1]

II-3. 표백(Bleaching)

면섬유 원료가 가지는 황색

(natural yellowish color)를 제거하는 공정인데 일반적으로 차아염소산, 과산화수소, 아염소산 나트륨 등의 약품이 사용된다.

차아염소산 표백의 경우 상온에서 pH 9-11정도의 조건에서 직물(fabric)을 먼저 물로 행구(rinse)고 묽은 황산이나 염산용액으로 침지시킨 뒤 다시 행구어 약 24시간동안 차아염소산을 통과 시킨다. 아염소산나트륨(sodium chlorite)법에서는 높은 온도(82.2°C-85°C), pH3.5-5.5의 조건을 사용하면 초산 대신에 염산 또는 황산을 사용할 수 있다. 과산화수소의 경우는 연속식 표백에 많이 사용되고 있다. [1]

II-4. Mercerizing

Mercerizing은 면직물의 염색, 날염공정의 앞에 오는 공정으로 대단히 중요하다. Mercerizing 기구는 섬유사슬을 구성하는 셀룰로즈성 고분자의 결정, 무정형의 이온적성질, 수소결합 등과 관련되리라 생각된다. 이 공정은 먼저 직물에 장력을 준 뒤 진한 NaOH용액에 침지시켜 알카리처리 하여 다음의 효과를 얻고자 한다.

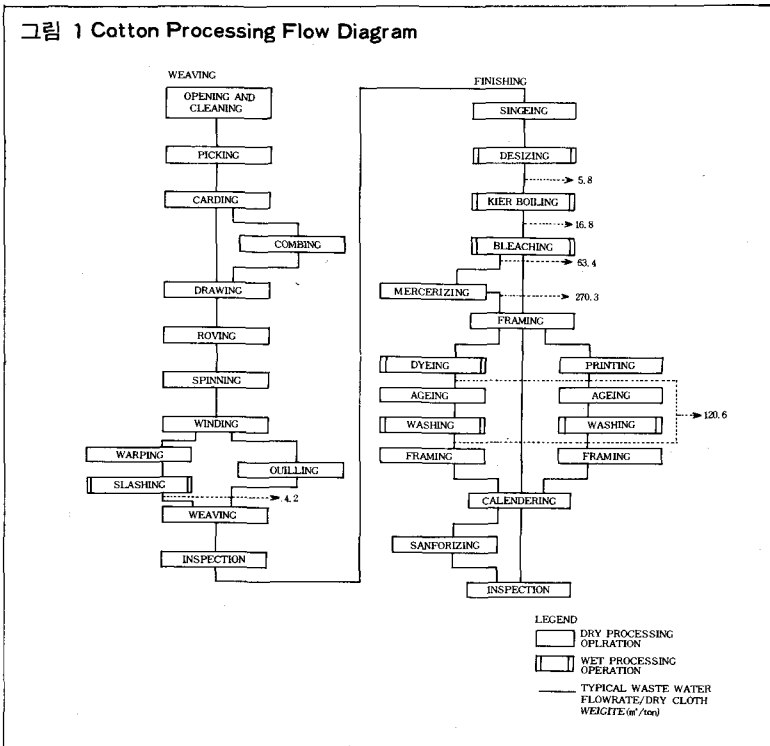
- 섬유의 장력증대
- 표면광택증대
- 잔류수축성 감소
- 염료의 친화력증대

이 공정에서 배출되는 폐수는 약 5%의 NaOH용액인데 증발시켜 약 25-45%의 용액으로 농축시켜 재사용될 수 있다. 현재 면/폴리에스터 혼방의 증가로 면직물의 mercerize 비율은 낮아지고 있다. 이 공정에서 유출되는 폐수의 알카리농도와 용존물질의 농도는 높지만 BOD 값은 낮다. [1, 2, 4]

II-5. 염색공정

Mercerizing 다음에 오는 공정으로 면직물에 염료를 묻혀 로울러로 짚된 물리적 혹은 화학적인 방법

그림 1 Cotton Processing Flow Diagram



로 염료를 직물에 고착시키고 비교 착 염료는 수세하여 제거하게 된다. 면직물의 염색에 사용되는 염료는 일반적으로 6개 그룹으로 나눌 수 있으며 표. 1에서 보여주고 있다.

날염(printing)은 로올러에 의해서 행해지는데, 이 공정에서 사용되는 날염약품 혼합물은 염료, 흡습제(hygroscopic substance), 염료 보조제, 물 등으로 구성된다. 이 공정에서 오염원은 직물에서 미고착 염료나 기계세척에서 나오는데 BOD부하는 크지 않지만 색도의 주범으로서 중요히 다루어진다.

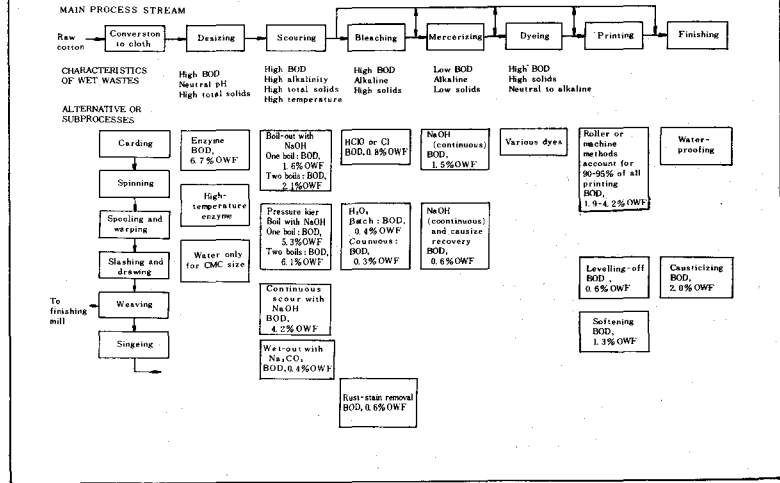
염색이나 날염된 폐수는 용도에 알맞게 수지등으로 가공처리 한뒤 방축가공하여 제품으로 출하한다.

그림. 2에서는 면직물 제조공정에서 폐수발생과 관련된 공정조작을 보여주고 있다. [1]

III. 폐수의 발생원과 특성

섬유산업폐수의 일반적인 특성을 살펴보면 색도와 알카리도, BOD,

그림 2 Cotton Textile Finishing Process Flow Chart



온도등이 높으며 부유물질의 농도는 낮다. 그리고 오염원의 대부분이 원료에서 추출되어지는 불순물과 생산공정에서 사용되는 화학약품들이다. 이러한 오염물은 slashing, scouring, desizing, bleaching 등의 전처리공정 (preparation process)과 염색, 날염

등의 염색공정 및 화학약품을 사용하는 마무리공정등의 습식공정(wet process)에서 배출되어 지는데, 생산되는 섬유의 형태가 계절, 유행, 소비자의 욕구 등의 변화에 따라 바뀌므로 생산공정도 변화 시켜야 하기 때문에 발생폐수의 양과 그 특성을 일반화 하기는 어렵다. 그러므로 면/폴리에스터 혼방의 경우는 그 양상이 더욱더 복잡해 진다고 할 수 있다. 이와 같은 폐수의 특성을 발생원별로 살펴보면 아래 표. 2와 같다. [1]

표. 3은 여러가지 면직물 제조공정에서 나오는 오염원 부하의 변화 범위를 나타내고 있다. 이 표에서 보면 Mercerizing과 염색공정에서 가장 많은 양의 폐수가 배출되고 있으며 염색공정의 경우 사용되는 염료에 따라서 오염물 강도의 변화가 크게 변함을 알 수 있다. [4] 표. 4는 생산되는 섬유의 건조질량을 기준으로하여 각 공정에서 발생하는 BOD부하를 백분율로 나타낸 것이다. 이 표에서 보면 탈회공정과 표백공정에서 발생하는 BOD 부하가 전체 BOD 부하의 45%와 32%로 가장 많고 Mercerizing 공정은

표. 1 Chemicals Present in Cotton Dyebaths

Dye Type	Chemicals
Aniline Black	Aniline hydrochloride, sodium ferrocyanide, sodium chlorite, pigment, soap.
Developed	Dye, penetrant, sodium chloride, sodium nitrate, hydrochloric acid or sulfuric acid, developer (beta-naphthol), soap or sulfated soap or fatty alcohol.
Direct	Dye, sodium carbonate, sodium chloride, and wetting agent or soluble oil or sodium sulfate.
Naphthol	Dye, caustic soda, soluble oil, alcohol, soap, soda ash, sodium chloride, base, sodium nitrate, sodium nitrite, sodium acetate.
Sulfur	Dye, sodium sulfide, sodium carbonate, sodium chloride.
Vat	Dye, caustic soda, sodium hydrosulfite, soluble oil, gelatine, perborate or hydrogen peroxide.

표 1-1

항목/지역	청 정	가	나	다	특 례
pH	5.8-8.6	5.8-8.6	5.8-8.6	5.8-8.6	5.0-9.0
COD(ppm)	50이하	100이하	150이하	200이하	300이하
BOD(ppm)	50이하	100이하	150이하	200이하	300이하
색도(도)	100이하	300이하	400이하	500이하	600이하

표. 2 Characteristics of Cotton Processing Wet Wastes

Process	Significant Pollutants
Desizing	High BOD, neutral pH, high total solids.
Scouring	High BOD, high alkalinity, high total solids, high temperature.
Bleaching	High BOD, alkaline pH, high solids.
Mercerizing	Low BOD, alkaline pH, low solids.
Dyeing and Printing	High BOD, high solids, neutral to alkaline pH

Source: FWPCA Ind. Waste Profile No. 4(1967)

표. 3 Pollution Effect of Cotton Processing Waste

Process	pH	Wastes(ppm)		Gallons waste per 1,000 pounds goods	Pounds BOD per 1,000 pounds goods	Pounds total solids per 1,000 pounds goods
		BOD	Total solids			
Slashing, sizing yarn	7.0-9.5	620-2,500	8,500-22,600	60-940	0.5-5.0	47-67
Desizing	-	1,700-5,200	16,000-32,000	300-1,100	14.8-16.1	66-70
Kiering	10-13	680-2,900	7,600-17,400	310-1,700	1.5-17.5	19-47
Scouring	-	50-110	-	2,300-5,100	1.36-3.02	-
Bleaching(range)	8.5-9.6	90-1,700	2,300-14,400	300-14,900	5.0-14.8	38-290
Mercerizing	5.5-9.5	45-65	600-1,900	27,900-36,950	10.5-13.5	185-450
Dyeing:						
Aniline black	-	40-55	600-1,200	15,000-23,000	5-10	100-200
Basic	6.0-7.5	100-200	500-800	18,000-36,000	15-50	150-250
Developed colors	5-10	75-200	2,900-8,200	8,900-25,000	15-20	325-650
Direct	6.5-7.6	220-600	2,200-14,000	1,700-6,400	1.3-11.7	25-250
Naphthol	5-10	15-675	4,500-10,700	2,300-16,800	2-5	200-650
Sulfur	8-10	11-1,800	4,200-14,100	2,900-25,600	2-250	300-1,200
Vats	5-10	125-1,500	1,700-7,400	1,000-20,000	12-30	150-250

Cloth-weaving-mill waste (composite of all waste connected with each process).

표. 4 BOD Contribution of Cotton Processes

Process	BOD potential % OWF†	BOD contribution ‡ %	BOD sources
Desizing	Avg 0.7	45	Glucose from starch hydrolysis Natural waxes, pectins, alcohols, etc. (80%), Penetrants and assistants (20%)
Scouring:			
Pressure Kier, first boil	5.3		
Pressure Kier, second boil	(0.8)		
Open Kiering	(0.4)		
Continuous scour	4.2		
	Avg 4.7	31	
Bleaching:			Penetrants
Continuous, hypochlorite	0.8		
Continuous, hydrogen peroxide	0.3		
Open kier, hydrogen peroxide	0.4		
	Avg 0.5	3	
Mercerizing	Avg 0.6	4	Penetrants
Clothing:			Sodium sulfide, sulfite, acetic acid, etc. starch mainly, plus glycerol, reducing agents, detergents, soap.
Dyeing	0.5-3.2		
Printing (including color shop wastes and wash after printing)	1.9-4.2		
	Avg 2.5	17	
Grand total (based on averages)	15.0	100	

폐수의 양은 많지만 BOD 부하는 크지 않음을 알 수 있다. [2]

IV. 처리목표 및 방류수 수질 기준

모든 산업체에서는 환경보전법상에서 정하는 폐수배출 허용기준에 맞도록 폐수를 처리하여 배출하여야 한다. 환경보전법에는 유출수 방류기준이 청정지역, "가"지역, "나"지역, "다"지역, 특례지역의 5개지역으로 분류되어 있는데 최근에 더욱더 강화 될 조짐을 보이고 있다. 앞에서 언급한 바와같이 섬유폐수의 주요 오염원은 BOD, pH, 색도 등이므로 그에대한 기준의 유출수 기준을 살펴보면 아래 표와 같다.

이외에도 염료에 함유되어 있을 수도 있는 크롬의 허용기준은 공장지역이라고 생각되는 "나"지역에서 1ppm정도이다. [표 1-1] 참조

V. 발생폐기물의 감량화 기법

폐기물의 감량화(Waste Minimization)는 발생원의 감량화, 재순환 및 처리로 크게 분류해 볼 수 있는데 이중 가장 중요한 것은 발생원의 감량화로서 생산품을 오염물이 크게 발생하지 않는 제품으로 바꾸는 방법과 제조공정상의 여러가지 오염물 발생공정들을 변화시키는 발생원 조절로 나누어서 생각해 볼 수 있다. 본고에서는 감량화 방법을 능률적 운전(Good housekeeping), 저오염화학약품의 사용, 공정변환 및 재사용으로 나누어서 살펴보기로 한다.

V-1. 능률적운전

생산공정에 사용되는 용수의 양을 줄이면 발생하는 폐수의 양도 적어진다. 따라서 능률적운전으로 발생하는 오염물의 부하와 제품의

표. 5 Cotton Finishing Processing Chemicals Consumption and BOD

Chemical	Amount used, lb / 1,000 lb goods	BOD, % ^b	BOD lb / 1,000 lb goods
B-2 gum	22	61	13.4
Wheat starch	16	55	8.8
Pearl comstarch	14	50	7.0
Brytux gum No. 745	4	61	2.4
KD gum	4	57	2.3
Slashing starch	96 ^c	...	53.0
Total	150	...	82.9
Carboxymethyl cellulose	3	
Hydroxyethyl cellulose	3	
Tallow soap	20-100	55 ^d	11-55
Nacconal NR	1	4	0.04
Ultrawet 35 KX	0	0
Acetic acid, 80%	27	52	14.0
Mixture of 18 dyes	37	7	2.6
Cream softener, 25%	20	39	7.8
Formaldehyde-bisulfite condensate	14	27	3.8
Glycerin	3	64	1.9
Soldium hydrosulfite	11	22	2.4
Urea	13	9	1.2
Finish T. S	8	39	3.1
Kierpine extra	5	61	3.1
Merpol B	4	44	1.8
Glucose	71	
Gelatin	91	
Caustic, 76%	118	.	.
Soda ash	42	.	.
Ammonia	7	.	.
Potassium carbonate	3	.	.
Trisodium phosphate	2	.	.
Sodium perborate	3	.	.
Sodium silicate	6	.	.
Liquid soda bleach	4	.	.
Hydrogen peroxide	5	.	.
Sodium chloride	7	.	.
Sodium dichromate	6	.	.
Sulfuric acid	10	.	.
Hydrochloric acid	6	.	.

a From Masselli, Masselli, and Burford, "A Simplification of Textile Waste Survey and Treatment," New England Interstate Water Pollution Control Commission.
 b Based on weight of chemical; for example, 1 lb of B-2 gum (61 percent BOD) would require 0.61 lb of oxygen for stabilization.
 c Calculated from analytical survey.
 d Apparently contained high water content; dry soaps averaged 130 to 150 percent BOD
 e Negligible BOD assumed.

●오염을 부하 감량화가 가능한 화학 약품 [1,3]

Process	Polluting Chemicals	Substitution Chemicals
Sizing	Starch	CMC, CMC & Starch mixture, PVA
Dyeing	Acetic Acid	Formic Acid, Sulfuric Acid
Bleaching	Hypochloride	Hydrogen Peroxide
Water washing	Soap	Detergent

(내용중 [] 표시는 참고문헌 참고표시임)

생산단가를 상당히 감소시킬 수 있다. 예를들어 물을 공급하는 관 (hose) 끝에 자동개폐식 밸브를 사용하여 꼭 필요한만큼의 물만 공급한다든지 호재, 염료용액등 공정에 사용되는 화학약품의 사고로 인한 누출을 방지하는 방법등이 있다. 실질적으로 능률적인 운전으로 부하량을 5-10%정도 감소시킬 수 있다. 이와 같은 방법들은 투자비용이 적기 때문에 중소기업의 공장에서 오염물 감량화에 상당히 효과적인 방법이라고 할 수 있다. [3,4,7]

V-2. 화학약품 대체

이 기술은 공정에 사용되는 화학 약품을 쉽게 처리되거나, 회수가 쉽고 재사용할수 있는 물질로, 다시 말해서 BOD가 낮거나 물리화학 적처리로 효과적으로 제거되는 화학약품으로 바꾸는 방법이다. 면직물 가공공정에 사용되는 화학약품의 사용량과 BOD부하를 표. 5에서 보여주고 있다. 이 표를 살펴보면, 많은 양의 전분(starch)이 가공공정에 사용되고 있으며, 비누(Soap)는 큰 오염원이므로 오염원 부하가 낮은 세제로의 대체가 필요하고, 사용량이 많은 산의 경우 초산은 BOD부하가 크므로 개미산등으로 바꿀 필요가 있다. 이렇게 높은 BOD부하를 가진 화학약품 (starch, soap, Acetic acid등)등을 교체하면, 50-75%정도의 BOD부하 감량화를 얻을 수 있음을 알 수 있다. [1,4,7,8]

이밖에도 황화염료는 섬유에 염료를 결합시키기 위해 중크롬산나트륨(Sodium dichromate)를 산화제로 사용하는데, 독성이 강하고 처리상 어려움이 있으므로 과산화수소등으로 대체시킬 수 있다. 그러나 BOD부하가 적은 물질로 대체시 단점은 가격이 비싸며, 하류처리시설에서 그들의 영향이 잘 알려지지 않았다는 점이다. [3]

<다음호에 계속>