

# 염색폐수 처리시설 운영관리 및 색도처리기술<상>

## 목 차

### 제1장 서론

### 제2장 염색폐수의 생성 및 제조 공정

- 2-1 염료의 구분
- 2-2 염색 가공 공정 및 염색폐수의 특성

### 제3장 염색폐수의 처리

- 3-1 전처리
- 3-2 물리·화학적 처리
- 3-3 생물학적 처리
- 3-4 고차처리
- 3-5 염색폐수의 처리 모델

### 제4장 염색폐수의 색도 제거 기술

- 4-1 탈색기술의 종류
- 4-2 화학적 방법(산화법)
- 4-3 물리적 방법
- 4-4 물리·화학적 방법
- 4-5 생물학적 방법
- 4-6 기타

### 제5장 향후 기대되는 부분

### 제6장 전기분해

- 6-1 서론
- 6-2 전기분해의 이론
- 6-3 실험 방법
- 6-4 결과 및 고찰

### 제7장 맺음말

## 1. 서론

환경보존에 대한 인식이 환경당국의 규제, 기업체의 자발적 참여 등으로 인해 변화되어 산업폐수의 처리 실태는 과거에 비해 현저히 개선되었으나 폐수 배출량의 증가, 기존 처리 시설의 한계 등으로 인하여 맑은 물 유치를 위해서는 아직도 많은 노력이 필요하다.

폐수 발생량 및 폐수 특성면에서 우리나라의 대표적인 오염 산업으로 분류되는 염색공업 관련업체는 총 폐수 배출업체 중 약 6%를 차지하고 있고, 폐수배출량은 약 4.5%를 차지하고 있으나 오염부하량(처리전 BOD농도)은 전체의 약 24%를 차지하고 있어 공공수역에 미치는 영향은 매우 크다고 할 수 있다.

염색폐수는 취급하는 포지가 천연섬유질인가 합성섬유질인가에 따라 염색법도 다르고 또한 같은 섬유질이라도 염색법 및 염색의 색조에 따라서 사용하는 염료나 매염제 등의 종류가 전혀 다르기 때문에 그 성분 조성도 일반적으로 매우 복잡하며, 작업공정의 가동상황에 따라 수질의 일간변동이 매우 큰 것이 특징이다.

또 폐수 중의 오염성분으로는 전술한 염료, 매염제 등 이외에 포지에 사용되고 있는 PVA(Poly Vinyl Alcohol)나 전분 등의 호제 및 호제제거에 사용되는 세제류 등이 다량 포함되어 있으나, 이중 생물처리가 쉬운 물질은 전분과 응집제로 사용되는 초산 및 일부 세제류등에 국한되어 있고 나머지 성분은 일반적으로 분해성이 나쁘며 염료에는 생물

〈그림 1〉 대표적인 염색가공 공정

에 대한 독성과 저해성을 가지는 성분이 많다.

염색폐수는 성분 조성이 복잡하고 수질 변동이 크기 때문에 여러 가지 처리법과 그에 대한 조합이 검토되어 왔으나 아직도 정확한 폐수처리 시스템이 정착되지 않고 있는 실정이다.

기존의 처리 시설이 안고 있는 문제점은 첫째로 적절한 처리시설 운영 및 관리의 부재, 둘째로 부적절한 처리 시설의 설계, 셋째로 폐수의 양과 질의 변동 등으로 개선이 절실히 필요하게 되었다. 더구나 배출기준의 강화로 인해 수질기준을 만족시키는 것 외에 염색폐수가 안고있는 가장 큰 문제점인 폐수의 색도제거가 최근 큰 관심을 끌고 있다.

또한 우리나라의 염색폐수 관련 폐수처리장에서 용해성 염료의 경우 약품에 의한 응집처리만으로는 색도의 완전한 제거가 곤란하다는 일반적인 문제점을 안고 있다. 따라서 보다 근본적인 색도 문제를 해결하기 위해서는 물리적 방법이나 화학적인 방법 즉, 산화 및 환원 공정에 의해 발색단을 파괴하든지, 활성탄 흡착 또는 미생물에 의한 염색 폐수의 색도제거방법이 연구·검토되고 있다.

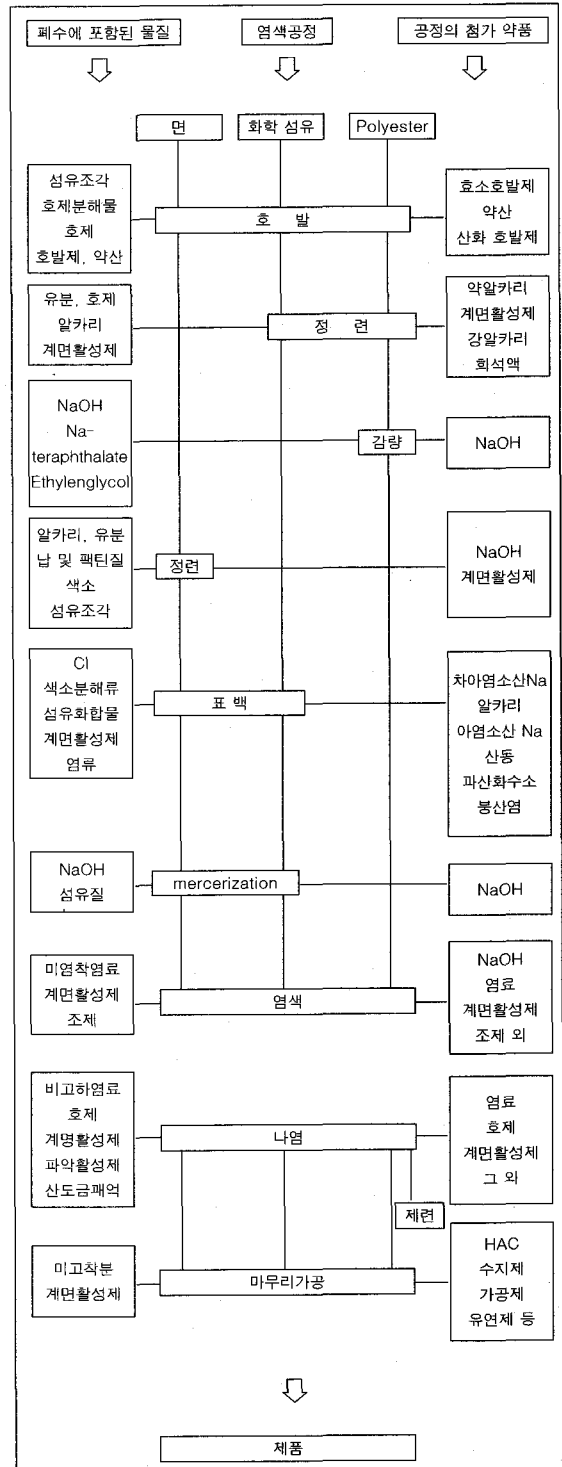
## 2. 염색폐수의 성상 및 제조 공정

### 2.1 염료의 구분

염색공정에서 사용되는 염료의 구분은 일반적으로 응용 방법(염법)과 화학적 구조에 의한 구분으로 나눌 수 있다. 표1에 염료의 염법에 의한 구분을 나타내었다.

〈표 1〉 염법에 의한 염료의 구분

염법	염료
직접염법	직접염료, 산성염료, 염기성염료
매염염법	매염염료, 산성염료
환원염법	환원염료, 황화염료
발색염법	불용성 이조염료, 산화염료
분산염법	분산성염료
반응염법	반응성염료
기타염법	형광백중염료, 유용성염료, 식용염료, 안료수지염료



2.2 염색 가공 공정

2.2.1 염색가공 공정

염색가공 공장에서는 어느 종류의 섬유라 할지라도 공장에 반입된 실이나 직물을 염색할 때 전처리 공정을 실시한 후 염색공정, 마무리 공정 등을 거쳐 제품으로 생산된다. 이때 전처리는 섬유의 특성에 따라 여러 가지 방법으로 실시되며 깨끗하게 전처리가 진행되지 않을 경우 양호한 염색을 실행하기가 어렵다. 목면이나 마의 원단을 직포를 할 경우 호제를 사용하고 호제를 부착한 상태에서 반입되므로 염색공장에서는 이에 대한 제거가 필요하게 된다.

호제는 아밀라아제라고 하는 효소제나 산화제를 이용하

여 제거하며, 그 다음에는 섬유에 포함되어 있는 기름이나 왁스등의 불순물을 계면활성제나 소석회를 이용하여 제거(정련공정)하고, 천연의 색소등을 차아염소산나트륨, 과산화수소 등의 산화제를 이용하여 제거(표백공정)하게 된다.

목면에서는 실로 잡아 당긴 상태에서 수산화나트륨 용액 중에 담그고(침적공정), 써머라이징 가공이나 실케트 가공을 하는 경우가 많으며 이에 따라 표면이 비단과 같은 광택을 가지게 되면서 염색성도 좋아진다. 대표적인 염색 가공 공정을 그림 1에 나타내었다.

호제가 많이 부착되어 있으면 호제를 제거하는 과정에서 폐수의 BOD와 COD가 매우 높아지므로 가능하면 호제의 사용량을 적게 해야 하며 PVA 가공 전분 등의 호제는 생물학적으로 난분해성 물질로 알려져 있어 이에 대한 폐수처리과정에서 많은 어려움을 초래하게 된다.

〈표 3〉 염색공정과 공해·발생원

오염물질	발생원인	생산공정	장해
색	원료의 천연색소 염료	세모, 정련, 염색가공	외관불량, 수중생물의 대사방해
pH	산 및 알칼리	실케트가공, 써머라이징	pH상승, 생물성장 저해, 발포
BOD	호제(전분), 단백질, 유기산, 염색	호제제거공정, 염색가공	공공수역의 부패, 생물저해
COD	유기산, 유기염류, 기름, 용제, 호제, 염료, 계면활성제, 수지, 알데히드	염색가공, 유연, 염료용해, 마무리가공	용존산소소비, 생물성장저해, 공공수역의 부패
질소, 인	암모니아, 아민, 인간계 염색조제	탈색, 중화, 정련, 염색가공	수역의 부영양화
유해물질	중크롬산염, 페놀, 아미노산, 염료, 계면활성제	산화발색, 매염, 마무리가공, 수지가공, 염색가공	독성(직접작용), 폐수처리 방해, 발포

〈표 4〉 면직물 제조 공정의 폐수 특성

Process	pH	Concentration(mg/l)	
		BOD	Total Solids
Slashing, Sizing Yam	7.0~9.5	620~2,500	8,500~22,600
Desizing	-	1,700~5,200	16,000~32,000
Kiering	10~13	680~2,900	7,600~17,400
Scouring	-	50~110	-
Bleaching(Range)	8.5~9.6	90~1,700	2,300~14,000
Mercerizing	5.5~9.5	45~65	600~1,900
Dyeing:Aniline Black	-	40~55	600~1,200
Basic	6.0~7.5	100~200	500~800
Developed Colors	5~10	75~200	2,900~8,200
Direct	6.5~7.6	220~600	2,200~14,000
Naphthol	5~10	15~675	4,500~10,700
Sulfur	8~10	11~1,800	4,200~14,100
Vats	5~10	125~1,500	1,700~7,400

2.2.2 염색폐수의 특성

염색폐수의 일반적인 특성은 색도와 알칼리도, BOD, 온도 등이 매우 높으며, 이에 반해 상대적으로 SS농도는 낮은 편이다. 오염원의 대부분은 원료에서 추출되는 불순물과 생산공정에서 사용되는 화학약품이 주를 이루고 있다. 이러한 오염원은 생산되는 섬유의 형태가 계절, 유행, 소비자 욕구 등의 변화에 따라 바뀌므로 생산공정도 이에

따라 변화시켜야 하기 때문에 발생폐수의 양과 그 특성을 표준화하기는 매우 어렵다.

일반적인 염색공정에서 발생하는 대표적인 오염원의 발생원인 및 발생공정, 그리고 이에 대한 장해를 표3에 나타내었다.

표4에는 여러 가지 면직물 제조공정에서 배출되는 오염원 부하와 변화범위를 나타내었다. Slashing과 Desizing에서 가장 고농도의 폐수가 배출되는 것을 알 수 있으며, 염색공정의 경우 사용되는 염료에 따라서 오염물의 강도의 변화가 크게 변하는 것을 알 수 있다.

### 3. 염색폐수의 처리

일반적으로 폐수처리는 폐수에 용해되어 있거나 분산상태에 있는 각종 오염물질을 폐수와 분리하거나 분해하는 방법 등을 통하여 오염물질을 줄이는 공정이다. 이 때문에 폐수처리를 검토하는 경우에 그 공장에서 배출되는 오염물질의 종류와 성상, 그리고 형태를 파악하는 것이 매우 중요한 일이다.

〈표 5〉 각종 폐수처리법과 효과

구분	SS	BOD	COD	색도	유분
응집침전법(침전)	○	○	○	△	△
응집침전법(부상)	◎	○	○	△	○
활성슬러지법	△	◎	△		
이온흡착법		△	△	○	
산화처리		△	△	◎	
중화처리					
활성탄처리		△	○	◎	
여과처리	△				
고도 여과처리	○	○	○	○	

\*참고 : △ 효과적음, ○ 효과 우수, ◎ 효과 매우 우수

또 폐수 중의 오염물질은 부유성 물질·콜로이드성 물질·용해성 물질의 3가지 형태로 나눌 수 있다.

폐수에서 이들 입자의 크기와 형태는 폐수처리 과정에

폐수 중의 오염물질은 부유성 물질·콜로이드성 물질·용해성 물질의 3가지 형태로 나눌 수 있다.

폐수에서 이들 입자의 크기와 형태는 폐수처리 과정에서 큰 영향을 미치며 비교적 입자가 큰 부유물질은 처리하기 쉬우나, 콜로이드성 물질이나 용해성 물질은 처리가 어렵기 때문에 한가지 방법만으로는 완전한 제거가 불가능하다. 따라서 대부분의 폐수처리에서는 이러한 오염물질을 여러 가지 방법에 의해 반응시킨 후 농축시켜 물과 분리시킨다.

서 큰 영향을 미치며 비교적 입자가 큰 부유물질은 처리하기 쉬우나, 콜로이드성 물질이나 용해성 물질은 처리가 어렵기 때문에 한가지 방법만으로는 완전한 제거가 불가능하다. 따라서 대부분의 폐수처리에서는 이러한 오염물질을 여러 가지 방법에 의해 반응시킨 후 농축시켜 물과 분리시킨다.

표5에 일반적인 폐수처리 방법에 의해 기대되는 처리효과를 나타내었다. 각 처리법에 따라서 그 효과 및 제거대상 물질이 다르기 때문에 보통 여러 가지 처리 방법을 조합하여 폐수처리장치를 설치한다.

#### 3.1 전처리

각 공정에서 발생하는 폐수는 먼저 균등조에서 특정폐수를 일정하게 균일화시키는데 이는 후처리 시설의 충격부하의 감소역제효과를 가져온다. 균등조 내의 DO고갈을 방지하고, 황화수소로 인한 냄새와 부식을 방지하기 위해 과산화수소를 주입하기도 한다. 염색폐수는 강알카리성 폐수이므로 중화조를 설치하는 것이 효과적이며, 미세스크린으로 협잡물을 제거시킨 후 2차 처리시설로 이송된다.

#### 3.2 물리·화학적 처리

염색폐수의 화학적 응집·침전은 생물학적 처리에 앞서

미생물에 독성이 있는 중금속, 염료 등을 제거하고 유기물 부하를 줄여 생물학적 처리 유출수의 수질개선을 위해 행해진다. 응집·침전에서는 이온층의 압축, 흡착과 전하의 중화, Sweep응집, 입자간의 가교 결합 등의 물리·화학적 반응이 발생한다.

일반적으로 많이 사용되는 응집제는 Lime, Alum, Ferric Chloride, Ferrous Sulfate, Calcium Chloride, Polymer 등이며, 주로 불용성이나 폐수 속에 확산되어 있는 물질의 제거에 효과적이다.

염색폐수의 색도제거에도 화학적 처리가 많이 이용되는데 이때 주입되는 응집제의 종류 및 양은 폐수의 pH와 폐수에 포함되어 있는 염료의 종류, 색도 등에 의해 결정된다. 또한 색도제거를 주 목적으로 할 때에는 연속식 전해 부상법으로 전기분해를 이용하여 염료의 발색단을 산화 또는 환원시켜 처리하는 방법도 사용되고 있다.

한편, 알카리도가 높은 폐수는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등이 함유되어 있는 굴뚝연기를 뿜어 중화시키면 중화시에 소요되는 약품사용량을 줄일 수 있다.

### 3.3 생물학적 처리

염색폐수의 생물학적 처리는 일반적으로 활성화된 호기성 미생물에 의해 유기물을 흡착·분해시키는 활성슬러지 공정이 가장 많이 이용되고 있으나, 슬러지 발생량이 많고 침전조에서 고액분리가 잘 되지 않는 단점도 가지고 있어 장기폭기법이나 호기성 또는 혐의성 라군이 이용되기도 한다.

폐수 내에 크롬이 56~166mg/l 정도로 존재하면 생물학적 처리에 영향을 미치게 되므로 이에 대한 전처리가 필요하지만 페놀, 이황산 등은 순화된 미생물에 쉽게 분해되기 때문에 크게 문제되지는 않는다. 또 포기탱크에 분말활성탄을 주입하여 운전하면 충격부하에 견디는 능력이 향상되고 색도 및 기타 분해하기 어려운 물질을 제거할 수 있으며, 거품의 발생 억제와 함께 탈수슬러지의 함수율도 저하시킬 수 있는 장점도 가지고 있다.

미생물에 필요한 영양분의 경우 BOD : N : P=100 :

5 : 1로 유지시켜 주어야 하는데 염색 폐수의 경우 질소성분이 부족하기 때문에 질소성분을 보충하거나 가정하수와 혼합하여 처리하면 좋은 효과를 얻을 수 있다.

염색폐수 내의 염료는 대부분이 생물학적으로 분해하기 어려운 물질로 구성되어 있으며 분해가 되더라도 독성 물질을 생성할 수 있기 때문에 처리효율에 영향을 미치게 된다.

미생물에 의해서 제거되는 염료는 생물학적 흡착(Bioadsorption)에 기인한다는 것이 지금까지 알려진 일반적인 설명이며, 백금-코발트법으로 40Unit 이상일 때 미생물에 독성이 있는 것으로 알려져 있다.

### 3.4 고차처리

화학적 응집침전, 혼합여재여과, 활성탄 흡착, 염소처리, 오존 처리 등에 의하여 보다 양호한 수질을 얻기 위해 고차처리를 실시한다.

화학적 응집 침전은 기존에 사용되는 응집제를 이용하는 경우와 Fenton법을 이용하는 방법, 그리고 차아염소산나트륨 등의 약품을 이용하는 방법으로 나눌 수 있으며, 이는 기존시설과의 연계처리 가능여부, 발생되는 슬러지의 처분 등 여러 인자를 고려해서 사용해야 한다.

활성탄 흡착은 용액에서 활성탄 표면으로 오염물의 분산, 공극내로 오염물의 분산과 흡착 등을 통해 진행되는데 용해성 색도의 제거에는 우수한 효율을 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 탄소층내의 수두손실을 막기 위해서는 유입수의 SS를 5mg/l 이하로 낮춰주어야 한다. 따라서 전처리로서 모래여과와 병행해서 실시되어야 하며 소모된 탄소를 재생시키는 장치를 설치하면 경제성이 우수한 것으로 조사된 바 있다.

오존은 강력한 산화제로서 유기물 뿐만 아니라 염료의 발색단을 산화시키기 때문에 색도 제거에 있어서도 효과적으로 사용할 수 있다. 오존의 주입량과 접촉시간이 적을 경우에는 오히려 BOD를 증가시킬 가능성이 있다. 또한 아직까지 국내에서 대규모 염색폐수처리에 적용된 예는 그리 많지 않으며 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있

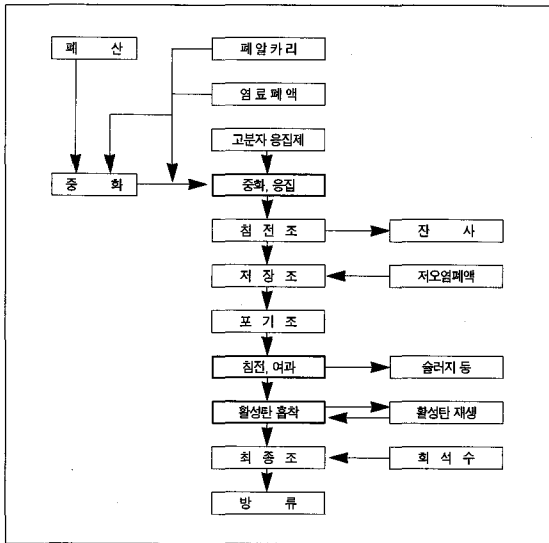
다. 외국의 사례를 보면 대규모 공장에서는 활성탄보다 오존을 사용하는 것이 더 경제적이라고 보고되어 있다.

### 3.5 염색폐수의 처리 모델

#### 3.5.1 비수용성 염료폐액 처리 모델

염료 제조상 폐액은 중화처리 공정을 거친 폐액과 함께 응집침전 처리한 다음 생물학적 처리, 활성탄 처리를 실시한다. 비수용성 염료 여과액의 경우 응집 침전 처리가 용이하다는 특징을 가지고 있으며 활성탄 처리와 함께 고도의 탈색처리가 가능하다. COD도 0.5 이하의 처리수를 얻을 수 있어 해역으로 배출할 수 있다. 응집보조제로서는 주로 고분자 응집제가 이용되고 있다. 또 중화제로 카바이드, 수산화 나트륨, 석회를 사용함으로써 침전을 더욱 촉진시킬 수 있다.

(그림 2) 비수용성 염료폐액 처리 모델



#### 3.5.2 수용성 염료제조 공정을 중심으로 한 폐수 탈색공정 예

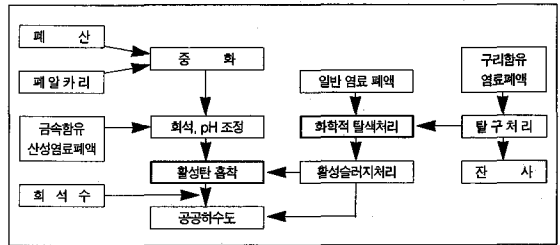
이 공정에서 나오는 폐액은 일반적으로 응집침전에서 처리하기 어려워 화학적인 탈색이나 활성탄 흡착법을 채용하는 경우가 많다. 대표적인 처리방법에 대해 자세히 설명하기로 한다.

#### (1) NaOCl 탈색

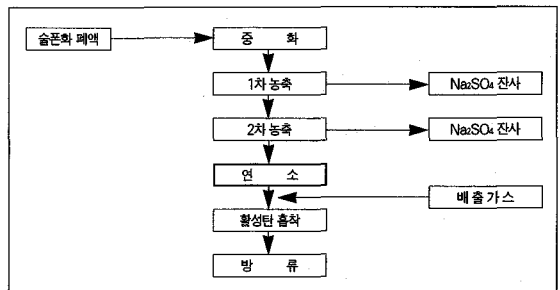
화학적 탈색처리의 예로서 NaOCl 처리에 대해 기술한다. 수용성 염료폐액인 경우 1차폐수는 용해 상태인 경우가 많고 또 아조, 퀴논염료가 주체가 되므로 발색단을 분해하는데 있어 NaOCl에 의한 산화분해법이 자주 이용된다. 탈색할 때는 NaOCl의 효과적인 이용과 잔존 가능성을 방지하기 위해 COD 탈색율을 80~90% 정도로 사용하는 경우가 많다.

여기서 그림 2의 예와 같이 방류기준에 의해 처리 후 활성슬러지 처리, 활성탄 흡착법을 병용해야 하는 경우도 자주 발생하고 있다.

(그림 3) 수용성 염료폐액 탈색처리 예



(그림 4) 수용성 염료원료, 중간체 제조폐액의 탈색처리 예



NaOCl을 사용한 산화분해법인 경우 크롬함유 산성 금속함유 염료의 탈색은 6가크롬 생성과 연결될 우려가 있기 때문에 별도 처리가 바람직하다.

자료제공 : 청림환경 C&C  
문의 : (0343)469-7665