



전 병준  
(주)프라이텍인터내쇼날  
기술영업부장

# 효율적이고 인정 관리를 위한 산업폐수 처리기술<9>

## 목 차

### 1. 산업폐수 처리를 위한 기초 개념

- (1)현탁 입자의 제거방법
- (2)슬러지의 침전 부상처리
- (3)용해성 물질의 제거방법
- (4)저농도 유기물의 제거방법
- (5)무기성 오염물의 제거방법

### 2. 석유화학 공장의 폐수처리

- (1)정유공장의 폐수처리
- (2)일반 석유화학 공장의 폐수처리

### 3. 제지·펄프공장의 폐수처리

### 4. 합섬·염색공장의 폐수처리

### 5. 식품공장의 폐수처리

### 6. 제철·철강공장의 폐수처리

### 7. 미수·위생처리장의 폐수처리

### 8. 특정 오염물질의 처리기술

### 9. 폐수처리 신기술에 대한 이해

### 10. 폐수 재활용기술과 인정관리

## IV. 합섬·염색공장의 폐수처리

### 1. 공정 및 폐수 특성

섬유·염색공장에서 발생하는 폐수의 가장 큰 특징은 색도의 발생이 높고 사용되는 원료에 의해 높은 유기물 농도가 나타날 수 있다는 것이다.

특히, 폐수 발생량 및 폐수 특성 면에서 대표적인 오염산업으로 분류되며 폐수의 배출량은 국내 전체 공장들의 약 4.5%로 비교적 낮으나 오염 부하량(처리전 BOD농도)은 전체의 약 24%를 차지하고 있어 폐수의 오염도는 매우 높다고 할 수 있다. 이러한 섬유·염색공장의 폐수는 발생 공정에 따라 산·알칼리 폐수가 발생하거나 BOD 또는 COD, 냄새 등이 문제가 될 수도 있으나 가장 큰 문제는 역시 공정 중 사용된 염료에 의한 색도의 문제다.

색도는 미관상의 문제 뿐 아니라 수중의 일광 투과를 차단하여 탄소동화작용을 방해하고, 또한 용해성 유기물이 다량 존재하는 경우가 많으며 공정에 따라 다양한 종류의 폐수가 발생하게 된다.

#### 가. 염색폐수의 특성

염색의 방법으로는 섬유를 「염료-조제-물」이 공존하는 혼합염욕에서 균일하게 염색하는 침염법과 일정한 모양을 섬유에 염색하는 날염법이 있다. 날염은 병염이라고도 하는데, 염료를 침염과 같이 용해시켜 사용하는 것이 아니라 염료를 호료와 같이 점도가 높은 Colloid에 혼합 확산하는 방법으로 염색용액을 Roller 등으로 섬유의 표면에 인쇄한 후 증기열을 기하는 등의 후처리로 염료를 섬유에 고착시켜 무늬모양을 염착시킨 후 물로 세척하여 나머지의 염색 여액을 제거하는 방법이다.

또한, 염색의 대상인 섬유의 재질이 천연섬유질인가 합성섬유질인가에 따라 염색법도 다르고 또한 같은 섬유질이라도 염색법 및 염색의 색조에 따라서 사용하는 염료나 매염제 등의 종류가 전혀 다르기 때문에 그 성분조성도 일반적으로 매우 복잡하며, 작업공정의 가동상황에 따라 수질의 일간변동이 매우 큰 것이 특징이다.

또 폐수중의 오염성분으로는 전술한 염료, 매염제를 제외하고도 섬유의 제조에 사용되고 있는PVA(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 세제류 등에 국한되어 있고, 나머지 성분은 일반적으로 분해성이 나빠 염료에는 미생물에 대한 독성과 저해성을 가지는 성분이 많다.

따라서 염색폐수는 염색방법이나 섬유·염료조제·염색장치 등의 종류나 성상에 따라 다양한 변화를 나타내고 처리도 어렵기 때문에 국내의 경우 염색공장들이 대부분 집중된 형태로 운영되고 있고 발생된 폐수는 통합 처리장들이 운영되고 있는 실정이다.

< 표 4-1. 염색폐수 1일간의 폐수분석 예 >

	7시	10시	13시	14.5시	16시	19시	혼합
수 온 (°C)	22.2	26.0	28.0	27.2	26.2	23.2	24.2
외 상	액탁	황갈색탁	황색탁	황색탁	달녹색탁	적색탁	담황색탁
pH	10.65	12.19	12.17	12.41	12.52	11.82	12.21
냄 세	염소취, 초산취	일카리취	약한염소취	약한염소취	석회취	염소취	염소취
탁 도 (도)	130	180	75	240	70	17	120
투시도	5.5	5.5	8.0	4.3	7.1	6.1	6.0
DO (ppm)	11.2	1.0	11.2	10.2	6.1	5.2	4.2
BOD (ppm)	69.3	196.7	59.0	361.6	50.3	50.2	47.8
COD (ppm)	166	330	138	535	171	93	230
부유물질 (ppm)	88.6	180.6	131.4	294.7	122.9	115.9	131.7
염소이온 (ppm)	171.0	123.9	132.9	111.0	182.1	724.0	211.0
중발견유물 (ppm)	1.101	2.153	1.705	2.474	3.300	3.396	2.017
경 도 (ppm)	50.3	41.4	46.4	48.5	49.3	68.5	39.2
Ether 가함율 (ppm)	18.0	59.8	12.5	22.0	17.6	14.1	20.1

< 표 4-2. 각종 염료의 염착율 >

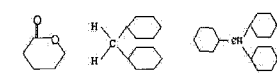
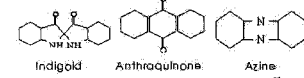
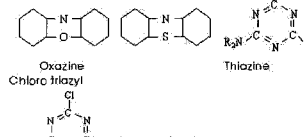
염료의 종류	염착율(%)	염료의 종류	염착율(%)
직접염료	20~90	유화염료	20~60
반응성염료	70~92	유화전염염료	30~70
산성염료	90~100	전염염료	60~90
매염, 산성매염염료	90~100	분산염료	90
CATION염료	90~100		

통상 색도가 문제시되는 염색폐수는 <표. 4-3>에 나타난 것과 같이 염료의 종류에 따라 착색 정도가 다르므로 폐수중의 농도도 상당폭 차이를 보일 수 있으며, 공정방법(연속식 또는 회분식)과 작업내용 등도 변수가 되어 사용 염료의 첨가물(염료조제)에 따라 변동되기도 한다. 염료조제인 첨가물중 황성오니 등 미생물에 영향인자가 될 수 있는 것은 유화소다·중크롬산소다·황산동·폐놀류 등이 있으며, pH는 높은 경우가 많다. 특히 유화염료와 전염료의 경우는 pH가 10이상을 나타낸다.

< 표 4-3. 염료의 종류에 따른 폐수중의 주요 화학성분 >

염료의 종류	폐수중의 주요 화학성분
직접염료	염료, 망초, 식염, 탄산소다, 계면활성제
반응성염료	염료, 가성소다, 인산소다, 중조, 망초, 요소, 계면활성제
산성염료	염료, 망초, 황산암모늄, 초산, 황산, 계면활성제
산성매염염료	염료, 초산, 망초, 중크롬산소다, 계면활성제
금속매염염료	염료, 황산 초산소다, 황산암모늄, 망초, 계면활성제
CATION염료	염료, 초산소다, 탄산소다, 초산암모늄, 망초, 계면활성제
황 하 염료	염료, 초산소다, 탄산소다, 망초
건 염 염료	염료, 가성소다, 하이드로 셀파이드, 망초
니프름 염료	염료, 가성소다, 염산, 아초산소다, 초산소다, 계면활성제
분 산 염 료	염료, 흑매(각종), 하이드로 셀파이드, 계면활성제
안 료	안료, 암모니아, 알칸산소다, 수지, 광물유

< 표 4-4. 주요 염료의 화학성분 >

염법에 의한 구분	화학적구조에 의한 구분
직접염법 직접염료, 산성염료, 염기성염료	Monoazo RN=NR Diaz RN=NR'-N=NR" Polyazo RN=NR'-N=NR" =NR"
매염염법 매염염료, 산성염료	
환원염법 환원염료, 황회염료	Lacton Diazenyl methane Triazyl methane
발색염법 물용성 아조염료, 산화염료	
분산염법 분산성염료	Indigoid Anthraquinone Azine
기타염법 황광중백염료, 유성 성염료, 식용염료, 안료수지염료	

한편, 염료자체의 BOD는 특별한 경우 이외에는 일반적으로 낮으며, 주로 유기산과 계면활성제가 BOD 유발원으로 작용한다. 아울러 염료의 BOD는 500ppm미만 정도가 대부분인 반면 COD는 현저히 높으며, SS는 일반적

으로 낮다.

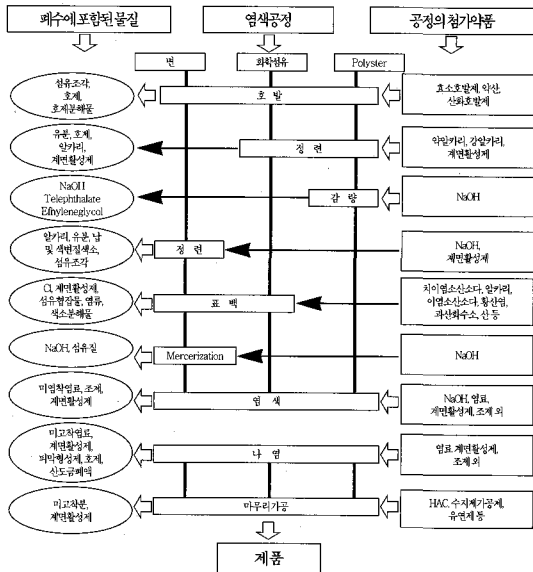
< 표 4-5. 염색공정과 공해 발생원 >

오염물질	발생원인	생산공정	장해
색	원료의 천연색소, 염료	세모, 정련, 염색가공	외관함오, 수중생물 대사방해
pH	산, 알칼리	실질가공, 매색러이징	pH, 발포, 생물성장 저해
BOD	혼제(전분), 단백질, 유기산, 염색	혼제제거, 염색가공	공공수역부패, 생물저해
COD	유기산, 유기염, 기름, 호제, 염료, 수지, 계면활성제, Aldehyde	염색가공, 유연, 염료용해, 마무리가공	용존산소소비, 생물성장 저해, 수역부패
질소·인	암모니아, 아민, 인산계 염색조제	탈색, 중화, 정련, 염색가공	부영양화
유해물질	중금속잔류, 페놀, 염료, 아미노산, 계면활성제	산화발색, 매염, 마무리가공, 수지가공, 염색가공	독성(적합성), 발포, 폐수처리장해

< 표 4-6. 면직물제조공정 발생폐수의 특징 >

Process	pH	Concentration(mg/l)	
		BOD	Total Solids
Slashing, Sizing Yarn	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	-
Scouring	-	50 ~ 110	-
Bleaching(Range)	8.5 ~ 9.6	90 ~ 1,700	2,300 ~ 14,400
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
Naphthal	5 ~ 10	15 ~ 675	4,500 ~ 10,700
Sulfur	8 ~ 10	11 ~ 1,800	4,200 ~ 14,100
Wals	5 ~ 10	125 ~ 1,500	1,700 ~ 7,400

< 그림 4-1. 염색 가공공정의 대표적 예 >



나. 섬유·염색폐수의 처리방법

섬유·염색폐수의 처리에 이용되는 처리법으로는 응집처리(침강·부상), 활성오니처리, 흡착처리, 산화처리 등 여러가지 방법이 있으나 단독으로는 충분한 처리가 곤란하여 대부분 복합처리 공정으로 처리되고 있다. 처리 방법들중 응집처리법에 의해서는 현탁성 입자나 소수성 물질의 제거는 가능하지만 수용성 물질이나 색도물질의 제거는 거의 불가능하다. 한편 미생물 처리로는 수용성 유기물의 제거는 가능하지만 염료나 계면활성제의 제거가 어렵고, 활성탄 처리는 많은 오염물질에 대해 흡착 제거 기능이 있지만 Collid성을 나타내는 건염계 염료는 처리가 어렵다.

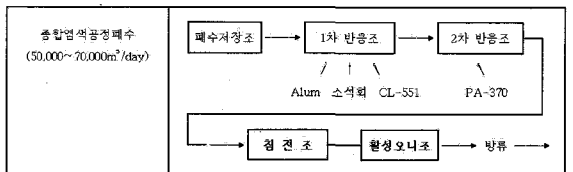
그러나, 소형공장이 많은 염색공장의 경우 일반적으로 응집침전처리와 활성오니 처리를 기본으로 하고 있으며, 2차 처리까지 실시하는 경우는 드문 것이 현실이다.

< 표 4-7. 염색폐수에 대한 각종 처리법과 일반적인 효과 >

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

◎:효과 매우 우수, ○:효과 우수, △:효과 적음

< 그림 4-2. 염색폐수 처리의 개략적 FLOW >



〈표 4-8. 응집침전에 의한 염색폐수 처리예〉

항목	약품첨가량 (ppm)				수질							제거율		
	Alum	소석회	CI-55 1	PA-37 0	외상	pH	도전율 ( $\mu\text{S/cm}$ )	탁도 (도)	색도 (도)	COD (ppm)	탁도 (%)	색도 (%)	COD (%)	
1	-	-	-	-	암석 석탕	9.2	2,350	230	1,200	130	-	-	-	
2	500	200		2.0	적색	6.6	2,650	54	700	90	77	42	31	
3	500	200	10	2.0		6.6	2,650	22	190	64	90	84	51	

한편 최근에는 활성탄과 오존발생기를 결합시킨 활성탄-오존산화처리방법이 적용되기도 하는데 이는 오존산화를 통하여 탈색을 실시하고, 활성탄에 유기물을 흡착시키는 방법으로서 대규모의 오존발생기를 설치하여야 하는 초기투자비와 Running Cost가 높은 것이 문제점이 될 수 있다. 한편, 염색폐수중에 무기 염료의 폐액이 혼합된 경우에는 중금속이 문제될 수 있으므로 이 경우에는 중금속을 선택적으로 제거하는 중금속 포집제를 별도로 사용하기도 하며, 폐수가 처리된 후에도 색도가 다량 잔존하는 경우에는 색도제거제를 무기응결제(Inorganic Coagulant)와 함께 병용하므로 색도 유발원인 염료물질을 제거하기도 한다.

색도 제거제는 통상 아미이드 및 알데하이드계 폴리머로 중합된 것이 사용되며, 단독 적용시로는 염료와 결합한 생성입자가 Colloid 정도로 극히 미세한 크기이기 때문에 침전 또는 부상분리가 어려워 Alum 등의 무기응결제와 병용하는 것이 일반적이다. 일반적인 사용농도는 20~500ppm 정도로서 색도의 정도에 따라 다소 차이가 있다.

한편, 무기 응결제로는 색도 제거가 어렵지만 현탁성 입자의 표면전하의 중화나 응집처리를 위한 Primary floc을 형성하는 역할을 한다.

최근에는 염색폐수의 신처리 공법으로 계면활성제를 이용한 방법도 러시아의 학자들을 주체로 제시되고 있지만, 경제적 비용의 증가나 용해성 유기물의 제거효과가 낮아 다량의 거품발생 등의 부수적 문제와 처리공법 자체를 부상처리 방법으로 전환하여야 하는 문제 등이 제기되어 현장 적용성은 없는 것으로 알려지고 있다.

최근에는 염색폐수의 일반적인 처리방법들도 기존의 응

집침전처리에서 폐수의 특성을 고려하여 부상처리로 전환하는 추세가 일반적이며, 2차 처리로서 활성탄을 이용한 흡착처리를 실시하는 경우도 늘고 있으나 일반적으로 활성탄의 흡착처리는 COD나 BOD의 농도가 높지 않은 경우에 실시하는 것이 바람직하고 선형 유속이 낮은(LV=40m/hr이하) 폐수의 발생량이 비교적 작은 공장에 적합하다.

또한 활성탄으로는 대세공(Macro-pore)이 발달한 갈탄계(석탄의 일종으로서 조개탄의 원료)의 활성탄이 효과적인 것으로 알려지고 있다.

일반적으로 활성탄을 이용한 흡착처리를 위해서는 다음과 같은 몇가지 주의점이 있다.

- ① 피처리수 중의 SS가 존재하면 반드시 SS를 제거한 후에 활성탄 흡착을 실시해야 한다. 따라서 대부분의 활성탄 흡착은 전처리로서 써 모래여과 등을 실시해서 사용하여야 한다.
- ② 피처리수 중에 용해성 유기물의 농도가 높을 때는 전처리에서 이를 제거한 다음 활성탄 흡착을 실시해야 한다. 일반적으로 BOD, COD 50mg/l 정도 이하에서 적용을 하는 것이 좋다.
- ③ 처리방식에는 다답직렬식(Merry-Go-Round) 방식이나 Pulse-Bed방식이 효과적인 활성탄의 이용 방식에 가장 적합하다.
- ④ 활성탄의 폐수처리 이용시 가장 큰 장점은 재생을 해서 다시 사용할 수 있다는 점이다. 따라서 재생공정을 포함해서 폐수처리 System 전체를 검토할 필요가 있다.

EQUIPMENTS

	CAP(m <sup>2</sup> )	DT. min/hr	LV	MLSS	LOADING
Equalization Tank	800	(16)	-	-	-
Primary Settling Tank	(12)	-	0.33	-	-
Coagulation Tank	3	5.5	-	-	-
Secondary Settling Tank	-	(3)	0.65	-	-
Aeration Tank	560	-	-	3,000	SPL 0.5, SLL 0.47
Settling Tank	(9)	-	0.34	-	-
Sludge Concentration	240	(12)	-	-	-
Sludge Coagulation	1.0	5.0	-	-	-
Filter	40	-	-	-	17kg/m <sup>2</sup> ·hr
FesO <sub>4</sub> Solution Tank	6	-	-	-	-
Ca(OH) <sub>2</sub> Solution Tank	6	4.5	-	-	-

MAIN FLOW LINES

	Q'TY	Q'TY	pH	BOD <sub>5</sub>	COD <sub>Cr</sub>	FATS	SS	T-N	T-P
A	400	50	8 ~ 9	8,000	55,000	10,000	28,000	500~700	30~60
B	901	37.6	-	3,574	16,810	4,470	12,655	-	-
C	787	32.6	-	3,219	4,150	4,025	5,085	-	-
D	797	33.2	-	"	"	"	6,222	-	-
E	579	24.1	-	483	2,600	100	200	-	-
F	406	16.9	7 ~ 9	40	5,200	40	50	400~600	20~50

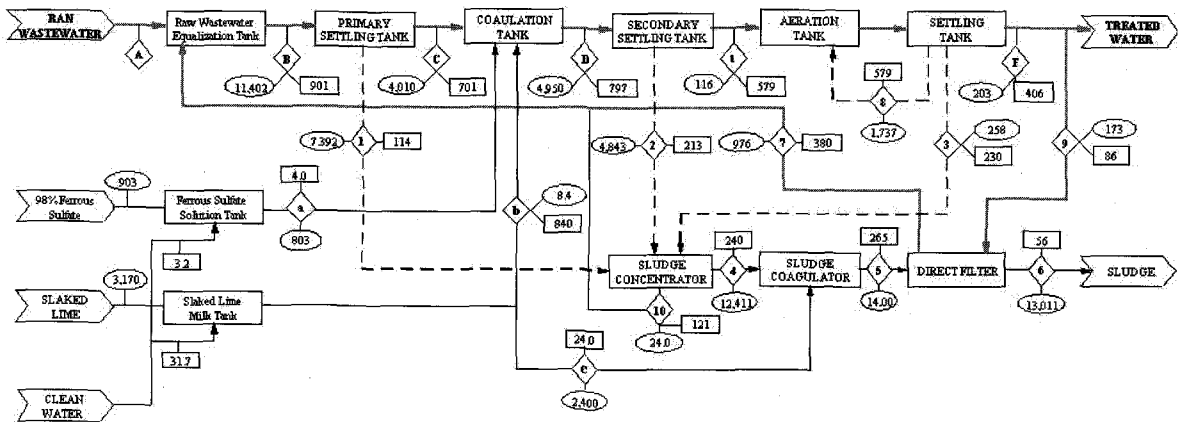
SLUDGE LINE

	Q'TY	Q'TY	CONC.
1	114	48	6.5
2	218	91	2.2
3	28.8	1.2	0.8
4	240	12.0	5.2
5	265	13.3	5.6
6	50	29	24
7	300	19.0	0.26
8	579	24.1	0.8

CHEMICALS LINE

	CHEMICALS	Feeding Q'TY	CONC.	Feeding Q'TY	Feeding Q'TY
a	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	503	20 %	4.0T on/day	167kg/hr
b	Ca(OH) <sub>2</sub>	640	10 %	6.4	267
c	Ca(OH) <sub>2</sub>	2,488	10 %	24.9	1,030

- \*1 ( ) Shows the value which have been observed by HS
- \*2 ( ) Shows the Q'TY as Fe(OH)<sub>3</sub>
- \*3 Filter shall be operated 20hrs a day
- \*4 Continuous dissolving system is applied



	Quantity Ton/day	---	Sludge (including Scum) Line
	Dry Solid kg/day	A	Main Flow Line Mark
	Main Flow Line	2	Line Number
	Water Line	a	Chemical Line Mark

< 그림 4-3. 염색단지 종합처리장의 P&ID 예 >

< 다음호에 계속 >