

〈研究論文(學術)〉

각종 염색조제의 생분해성에 관한 연구

류원률 · 이호경 · 이영호 · 신현철* · 최장승* · 이기풍* · 조무환

영남대학교 공과대학 화학공학 및 공업화학부

*한국염색기술연구소

(1998년 10월 12일 접수)

A Study on Biodegradability of Various Dyeing Auxiliaries

W. R. Ryu, H. K. Lee, Y. H. Lee, H. C. Shin*, J. S. Choi*, K. P. Lee*, M. H. Cho

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

**Korea Dyeing Technology Center, Taegu 703-010, Korea*

(Received October 12, 1998)

Abstract—For the effective operation of complex dyeing wastewater treatment plant, the biodegradability of various dyeing agents were investigated. For experiments in biodegradability, activated sludge from aeration tank of wastewater treatment plant was used. Biodegradability of dyeing agents were compared by measuring the BOD₅/COD_{Cr} ratios and BOD₅ removal efficiency. COD_{Cr} removal efficiency of dyeing agents was less than 80%, while BOD₅ removal efficiency was less than 60% after of days. Therefore, biodegradation by activated sludge were found very difficult. Judging from this, it is necessary to isolate strains biodegrading dyeing agents in order to operate activated sludge process safely.

1. 서 론

오늘날 가장 문제시되고 있는 폐수에는 염색폐수, 피혁폐수, 도금폐수 등이 있으며 특히 염색폐수에는 염색가공기술의 양상변화로 호제인 PVA(polyvinyl alcohol)³⁻⁶⁾, 염료⁷⁾, 보조약품과 계면활성제⁸⁾를 비롯한 여러 가지 난분해성 물질이 포함되어 있으며, 더욱이 단위 염색물당 용수의 사용이 적은 욕비에서 염색 가공하는 추세이어서 난분해성물질의 농도가 높아져 폐수의 수질은 더욱 악화되고 있는 실정이다¹²⁾.

특히 염색가공공정에서는 많은 화학조제를 사용할

뿐만 아니라 물을 다량으로 사용하므로 타산업에 비하여 환경적인 압력을 크게 받고 있다. 섬유염색가공 공정은 전처리 공정, 염색공정, 가공공정으로 대별될 수 있으며 피염물의 종류 및 요구하는 가공에 따라 사용약품과 가공내용이 다르고 가공공정별 배출되는 폐수의 종류도 다양한 편이다. 일반적으로 전처리 공정은 염색시 균일하고 목적하는 색상을 얻기 위하여 염색전에 섬유자체의 불순물 및 제사시의 유제, 제직시의 호제를 제거하고 경우에 따라서는 제직시 늘어났던 직물조직을 축소하는 공정이다. 사용하는 조제들은 섬유에 불 및 약제의 침투를 도와주는 침투제, 오염물질을 제거하는 광

범위의 정련제 및 세정제, 제직시의 호제를 제거하는 호발제, 방사유제를 제거하는 탈지·탈유제, 표백시의 표백조제 및 과산화수소 안정제 등이 사용되며 작업중 거품생성을 방지하는 소포제도 사용된다. 다음 단계인 염색공정은 정련한 실 또는 직물을 목적인 색상으로 염색하는 공정으로 균일한 염색물을 얻기 위하여 균염제 및 완염제를 사용하며 분산염료 염색의 경우 분산제, 날염 또는 연속염의 경우 고농도의 염료용액이 필요하므로 염료에 따라 염료용해제, 반응성염료 염색의 경우 고착제, 방발염의 경우 방염제 또는 방염제, 배트염료 염색을 위한 환원제 등이 필요하며 염색농도를 높이기 위한 농염제, 견뢰도 향상을 위한 견뢰도 증진제 등도 필요에 따라 사용한다. 이외에도 염색불량을 줄이고 목적인 바의 염색물을 얻기 위하여 침전방지제, 오염방지제, 팽윤제, 금속이온봉쇄제, 환원방지제, 유화제 등이 사용되고, 염색한 후 표면염착염료를 제거하기 위한 환원제 및 soaping제 등이 사용된다. 또한 마무리 공정은 염색한 직물이나, 사염 후 제직한 직물을 소정의 물성 및 기능을 부여하기 위하여 각종 약제로 처리하는 공정으로 섬유유연성을 부여하기 위한 유연제, 방축성을 부여하기 위한 수지가공제, 평활성을 부여하기 위한 평활제, 필요에 따라 발수성을 부여하기 위한 발수제, 정전기의 발생을 방지하기 위한 대전방지제, 방염성을 부여하기 위한 방염제, 내광성향상을 위한 내광향상제 등이 사용된다. 이외에도 각종 기능을 부여하기 위한 수지가공제 및 위생가공을 위한 항균방취제, 섬유보호제 등 다양한 조제들이 사용된다. 위와 같이 현재 우리나라에서 사용되고 있는 염색가공조제는 여러 회사의 제품이며 그 종류 또한 수백종에 이르며 제조회사도 다르고 제품명도 다르지만 성분이 같은 것이 많고 같은 성분이라도 농도가 다르거나 약간의 첨가 성분이 다를 뿐 성능의 차이가 없는 것이 많아 이들의 표준화가 시급하다.

그리고, 지금까지는 사용하는 조제의 성능 향상에만 관심을 가졌지만 앞으로 각 공정에서 사용되는 조제에 대한 인체 및 환경에 미치는 영향, 조제의 생분해도, 최종제품이 인체에 미치는 영향 등이 충분히 고려되어야 한다⁹⁾. 특히 T도시 염색공단에 유입되는 종합폐수에는 각종 호세뿐만 아니라 polyester섬유의 감량공정시 발생하는 terephthalate

(TPA) 및 ethylene glycol(EG) 등과 각종 염료, 정련제, 표백제, 가공제 및 조제 등이 포함되어 유입됨으로써 폐수의 성상에 일관성이 없으며 용존 화학물질을 다량 함유하고 있어 이로 인해 활성오니조의 성능 저하 및 처리수의 수질이 악화되고 있는 실정이다. 그러나 지금까지의 연구결과를 보면 호발폐수, 감량폐수 및 염색폐수가 혼합된 종합염색폐수가 공단 종합폐수 처리장으로 유입되고 있기 때문에 종합폐수에 관한 연구^{10~12)}가 대부분이고 염료의 색도 제거^{13~17)}, polyester감량폐수^{18~20)}의 처리에 대한 연구가 행하여졌을 뿐 각종 염색조제의 제거나 생분해에 관한 연구는 거의 이루어지지 않은 편이다.

따라서 본 연구에서는 기존의 염색공단 종합폐수 처리장 시설의 이용시 좀더 효율적인 폭기조의 운용을 위한 각종 염색조제에 대한 생분해도²¹⁾를 조사하여 앞으로의 처리방안 및 폭기조의 관리에 도움이 되고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 염색조제의 특성

본 실험에 사용한 염색조제는 T지역 염색가공업체에서 가장 많이 사용하고 있는 K(주)의 5가지의 염색조제로서 유화제, 염료 고착제 및 정련제 등이며, Table 1은 각 염색조제의 용도 및 구조식을 나타낸 것으로 실험에는 각각 0.1%로 희석하여 사용하였다.

2.2 시료의 조성 및 실험방법

모든 실험은 초순수 증류수에 각각의 염색조제를 0.1% 녹여 합성폐수를 만들어 실험을 행하였다. 먼저 합성폐수의 BOD를 측정하여 BOD : N : P의 비를 100 : 5 : 1로 조절하였다. 질소(N)원과 인(P)원으로 Urea와 H₃PO₄를 사용하였으며 모든 실험에는 T도시 염색공단 종합염색폐수처리장 폭기조의 활성오니를 사용하였다.

염색조제의 생분해도를 조사하기 위하여 250ml 삼각 플라스크에 합성폐수 90ml와 활성오니 10ml를 접종하여 사용하였으며 shaking incubator의 조건을 실제 활성오니조와 유사하게 온도 35°C, pH 7, 교

Table 1. Characteristics of various dyeing auxiliaries

Item	Chemical structure	Concentration	Ion	Purpose
A-1	$C_{12}H_{25}O(EO)_{50}H$	100 %	nonion	emulsion
A-2	$C_{12}H_{25}O(EO)_{12}H$	100 %	nonion	emulsion
A-3	$C_{12}H_{25}O(EO)_3H$	100 %	nonion	emulsion
B-1	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	60 %	cation	dye fixing
C-1	$ \begin{array}{c} SO_3Na \\ \\ C_{18}H_{35}N^+ \begin{array}{l} \diagup (EO)_{10}H \\ \diagdown (EO)_{10}H \end{array} \end{array} $	30 %	cation	spandex scouring

*EO : Ethylene oxide(CH_2CH_2O)

반속도 180rpm으로 고정하여 실험하였다. 또한 검사시료의 생물학적 처리의 가능성 여부나 타당성 여부를 판단하기 위하여 원수와 처리수의 BOD/ CO_2 - D_{Cr} 비의 상관관계를 조사하여 위의 실험과 비교, 검토하여 보았다.

2.3 분석방법

모든 시료는 원심분리기로 3,000rpm에서 15분간 원심분리 후 그 상등액을 분석용 시료로 사용하여 측정하였다. COD_{Mn} 의 측정만으로는 모든 고분자 물질을 산화시킬 수 없으므로 COD_{Cr} 법을 병행하여 실시하였으며, 분석항목은 COD_{Cr} , COD_{Mn} , BOD_5 등이며 환경오염공정시험법²²⁾ 및 Standard Method²³⁾에 준하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성폐수의 정량분석

0.1%로 희석한 염색조제의 분석 결과는 Table 2와 같다. 유제로 사용되는 A-1의 경우의 값이 860mg/L로 가장 높았고, A-2는 COD_{Cr} 의 값이 1,868mg/L로 가장 높은 편이었다. 또한 A-3의 경우는 COD_{Mn} 은 290mg/L로 낮은 값이었지만, COD_{Cr} 은 1,168mg/L로 높은 값을 나타내었다. 또한, EO의 부가물 수가 증가할수록 COD_{Mn} 및 BOD가 높게 측정되는 것으로 보아 비례적인 관계에 있다는 것을 알 수 있었다. 그리고 COD_{Mn} 및 COD_{Cr} 의 분석결과 COD_{Mn} 보다 COD_{Cr} 이 약 2~4배로서 매우 높게 나타났다. 이는 염색공정에 사용되는 화학조제가 고분자,

Table 2. Analysis of dyeing auxiliaries

Dyeing agents(0.1%) \ Item	Item				
	COD_{Mn} (mg/L)	COD_{Cr} (mg/L)	BOD_5 (mg/L)	pH	BOD_5/COD_{Cr}
A-1	860	1638	880	6.0	0.54
A-2	600	1868	600	6.2	0.32
A-3	290	1168	280	5.8	0.24
B-1	275	626	250	5.5	0.40
C-1	310	628	280	4.0	0.45

저분자, monomer 등으로 되어있어 저분자 및 monomer는 COD_{Mn}으로 산화되지만 고분자의 경우는 산화되지 않고 COD_{Cr} 측정방법으로만 산화되는 것을 알 수 있다. 더욱이 BOD₅는 COD_{Cr}의 값과는 상당한 차이가 있는 것으로 보아 염색조제는 대체적으로 고분자물질로 구성되어 생물학적 분해가 용이하지 않다는 것을 알 수 있었다.

3.2 각 염색조제의 생분해도

비이온 계면활성제의 거의 대부분은 EO(ethylene oxide)의 분자단이 여러개 연결된 polyethylene oxide[R-O-(CH₂CH₂O)_n-H]이다. 이 EO(ethylene oxide)의 분자는 일반적으로 물분자와 수소결합하여 EO분자가 많을수록 물분자가 많이 모여서 물에 쉽게 용해된다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 EO쇄의 생분해는 먼저 가수분해된 후 점차 산화하여 최종적으로 CO₂와 H₂O로 된다.

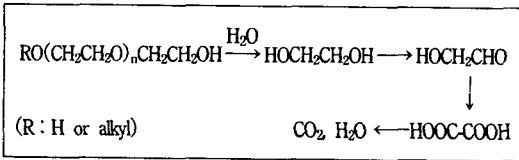


Fig. 1 Biodegradation mechanism of polyethylene oxide

A-1의 시간에 따른 분해정도는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 높은 농도의 COD 값을 가졌으나 배양 1일후 COD_{Cr}의 값이 크게 감소하는 것으로 보아 일부분의 고분자물질을 저분자로 산화시킨 것으로 판단된다. 또한 활성슬러지가 2일 경과후부터 비교적 잘 적응하여 BOD₅의 값이 크게 감소하는 것으로 보아 실험한 염색조제중 가장 양호한 분해율을 보였다. 그러나 활성슬러지의 순응 기간이 지나도 BOD₅의 분해가 더 이상 진행되지 않는 것으로 보아 기존의 활성슬러지만으로는 고분자물질을 다량 함유하고 있는 A-1을 완전히 분해하기가 어렵다는 것을 알 수 있다.

A-2의 염색조제는 COD_{Mn} 값에 비하여 COD_{Cr}의 값이 비교적 높은 편으로 분해가 저조할 것으로 예

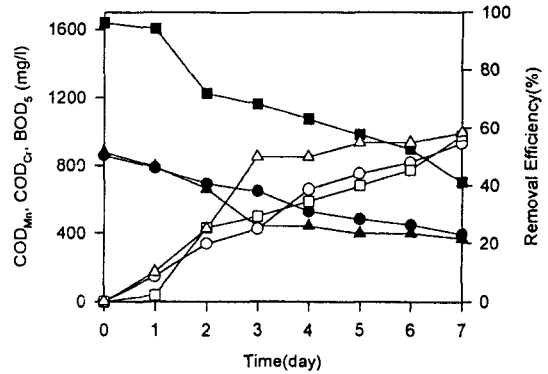


Fig. 2 Variation of COD, BOD concentrations with time for A-1(Initial pH 7, Temp. 35°C, 180rpm) ; ●COD_{Mn} conc., ○COD_{Mn} removal efficiency, ■COD_{Cr} conc., □COD_{Cr} removal efficiency, ▲BOD conc., △BOD removal efficiency

상되었으나 배양 1일후부터 COD_{Cr}의 값이 계속적으로 크게 감소하는 것으로 보아 거의 대부분의 고분자물질을 저분자로 산화시킨 것으로 판단된다. 그러나 BOD₅는 배양 4일 이후에는 거의 분해를 하지 못하는 것으로 보아 생물학적으로는 더이상 분해가 이루어지지 않는 것으로 판단된다. 따라서 A-2를 완전 분해하기 위해서는 또 다른 공정을 추가시키거나 A-2만을 완전히 분해할 수 있는 균주의 개발이 필요하다고 판단된다.

A-3의 시간에 따른 분해정도는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 배양 1일후 COD_{Cr}의 값이 크게 감소하였으나 2일후부터는 더 이상 고분자물질을 저분자로 산화시키지 못하였다. 또한 BOD₅의 값이 4일 이후부터 감소하는 것으로 보아 활성슬러지가 순응하는 데에는 상당한 시간이 필요하다는 것을 알 수 있다. 이는 활성오니의 균주가 A-3염색조제의 고분자 등에는 잘 적응하지 못하고 저분자나 monomer 등에는 아주 잘 순응한 결과라고 생각되며 A-3의 고분자를 잘 분해하기 위해서는 전 단계에서 고분자물질을 오존이나 UV 등을 이용하여 저분자로 분해시킬 필요가 있다고 판단된다.

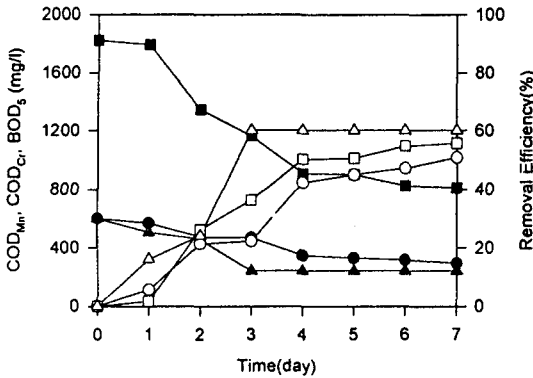


Fig. 3 Variations of COD and BOD concentrations with time for A-2(Initial pH 7, Temp. 35°C, 180rpm) ;
 ●COD_{Mn} conc., ○COD_{Mn} removal efficiency, ■COD_{Cr} conc., □COD_{Cr} removal efficiency, ▲BOD conc., △BOD removal efficiency

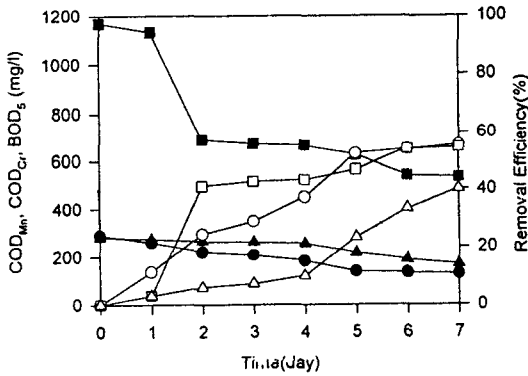


Fig. 4 Variations of COD and BOD concentrations with time for A-3(Initial pH 7, Temp. 35°C, 180rpm) ;
 ●COD_{Mn} conc., ○COD_{Mn} removal efficiency, ■COD_{Cr} conc., □COD_{Cr} removal efficiency, ▲BOD conc., △BOD removal efficiency

B-1의 시간에 따른 분해정도는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 전반적으로 COD_{Cr}의 분해가 계속 진행되나 COD_{Mn}, COD_{Cr} 모두 50% 이하의 분해율을 보

이고 있으며 BOD₅ 또한 36%로 생분해가 잘 되지 않았다. 이는 약간의 고분자의 물질이 저분자나 monomer 등으로 산화되기는 하나 생물학적으로는 분해가 어려운 것으로 추정된다. 이것으로 보아 B-1과 같은 염색조제가 염색공단의 활성슬러지조를 안정화되지 못하게 하여 자주 bulking 등을 일으키는 주요 원인 물질로 추정된다. 이는 일반적인 활성슬러지조만으로는 완전한 분해가 어렵고 B-1만을 완전히 분해할 수 있는 균주의 개발이 필요하다는 것을 보여주고 있다.

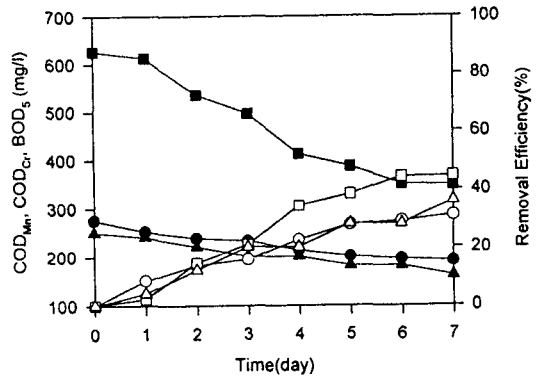


Fig. 5 Variations of COD and BOD concentrations with time for B-1(Initial pH 7, Temp. 35°C, 180rpm) ;
 ●COD_{Mn} conc., ○COD_{Mn} removal efficiency, ■COD_{Cr} conc., □COD_{Cr} removal efficiency, ▲BOD conc., △BOD removal efficiency

시간의 변화에 따른 C-1의 생분해도의 결과는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 C-1은 시간이 경과함에 있어서 잘 순응하여 시간이 지날수록 아주 우수한 분해를 보였으며 6가지 염색조제중 COD_{Mn}의 제거율이 가장 우수하였다. 그러나 COD_{Cr}의 제거율이 50% 정도밖에 되지 않고 특히 BOD₅의 제거는 4일 간의 적응 시간이 필요했으며 위의 5가지 염색조제중에 가장 저조한 20% 정도 제거되었다. 이는 기존의 고분자물질이 저분자나 monomer 등으로 산화되기는 하나 기존 활성오니를 이용하여서는 분해가 아주 어렵다는 것을 보여주고 있다. 따라서 완전한 분해를

하기 위해서는 C-1만을 완전히 분해할 수 있는 균주를 개발하여 폭기조에 투입함으로써 폭기조의 안정화를 기대할 수 있다.

기존의 설비만을 이용하여 처리하기 위해서는 각 염색조제를 완전히 분해·자화할 수 있는 균주를 개발하여 활성오니공정에 투입하면 그 처리효율을 증가시킬 수 있다고 판단된다.

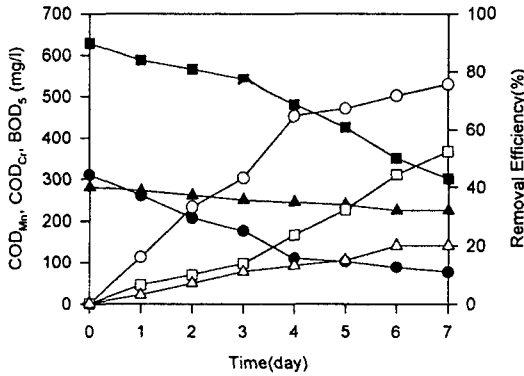


Fig. 6 Variations of COD and BOD concentrations with time for C-1 (Initial pH 7, Temp. 35°C, 180rpm) :

● COD_{Mn} conc., ○ COD_{Mn} removal efficiency, ■ COD_{Cr} conc., □ COD_{Cr} removal efficiency, ▲ BOD conc., △ BOD removal efficiency

난분해성 유기물질은 오존이나 UV, 또는 습식 산화처리 등을 통하여 생물학적으로 분해가능한 중간물질을 거친 후 완전 산화되어 최종산물인 CO₂ 및 H₂O로 분해된다. 생물학적 분해가능성은 BOD/COD_{Cr}비로 간접적인 가능성을 확인할 수 있으며, BOD/COD_{Cr}비가 0.6이상일 경우 생물학적으로 처리하는 것이 좋으며, BOD/COD_{Cr}비 값이 0.6이하일 경우에는 생물학적인 처리보다는 물리 화학적인 방법으로 폐수를 처리한다²⁴⁾. 따라서 비율이 높은 것은 생물학적 처리에 적합하지만 낮은 것은 생물학적 처리를 해도 정화가 충분히 되지 않는다⁶⁾.

각 염색조제의 BOD/COD_{Cr}비는 Table 2에 보는 바와 같이 모두 0.6 이하인 것으로 보아 생물학적 처리가 어렵다는 것을 알 수 있다. 따라서 각 염색조제를 구성하는 고분자를 잘 분해하기 위해서는 전 단계에서 고분자물질을 오존이나 UV 등을 이용하여 저분자로 분해시킬 필요가 있다고 판단된다. 그러나 설비비용이나 부지 등 여러 가지 제반사항으로 인해

4. 결 론

염색가공공정에 실제로 사용되는 5가지의 염색조제에 대해 종합염색폐수처리장의 활성오니로 생분해도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

5가지 염색조제를 0.1%로 희석하여 COD를 측정 한 결과 모두 COD_{Mn}에 비해 COD_{Cr}이 현저히 높게 나왔으며 이는 염색 조제는 다량의 고분자로 이루어져 있는 것과 일치하였다.

또한 염색조제의 BOD/COD_{Cr}비는 0.24~0.54로 나타났으며 일반적으로 생분해가 어려운 폐수의 BOD/COD_{Cr}비가 0.6 이하인 것과 비교해 보면 생물학적 분해가 쉽지 않다는 것을 알 수 있고 실제로 BOD의 분해가 모두 60%이하로 나타났다.

특히 C-1은 COD 분해가 60% 미만, BOD₅의 분해는 20% 미만으로 가장 분해가 어려웠다. 이는 일반적으로 결가지가 있는 분자구조의 경우가 직쇄 분자구조에 비하여 생분해가 어려운 사실과 일치하는 결과이다. 따라서, 활성오니조의 안전한 운전을 위해서는 전 단계에서 고분자물질을 오존이나 UV 등을 이용하여 저분자로 분해시키거나 각 염색조제를 완전히 분해·자화할 수 있는 균주의 개발이 필요하다

감사의 말씀

본 연구는 1997년도 한국과학재단 지원 영남대 지역협력센터(RRC)의 연구비 및 한국염색기술연구소에 의해 공동 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. K. Dart and R. J. Stretton, "Microbial Degradation of Xenobiotic and Recalcitrant Compound", Academic press, London(1981).
2. R. R. Colwell and G. S. Sayer, "Microbial

- Degradation of Industrials in water Pollution Microbiology*", Vol. 2, A Wiley Interscience Publication, New York(1987).
3. 中西 弘, "上下水の酸化處理に關する2,3の研究", 東京大學學位論文(日本)(1996).
 4. 左合正雄, 山口傳子, 下水道協會誌(日本), 2, 20-33(1965).
 5. Yamamoto Inagaki and Osumi Trans, "1962 Annual Meeting, Agricultural Chemical Society in Japan", p.133(1962).
 6. 김재훈, 김정목, 조무환, 한국생물공학회지, 10(3), 241(1995).
 7. X. Huang, Y. Zhang, Tso, W. W., and H. Jian, "Proc. 5th Eur. Congress Biotechnol", 2, p.651(1990).
 8. 한국염색기술연구소, 환경 친화적 염색조제 사용의 표준화, "97 염색기술 세미나", 대구, p.3-55(1997).
 9. 박영규, 첨단환경기술, 12, 2(1993).
 10. Yung Kyu Park, Chul Heui Lee, Jong Dal Rhee, Moo Kang Lee, and Byeung Rak Cho, *J. Environmental Research Institute*, 1(1), 24(1983).
 11. Yung Kyu Park, Chul Heui Lee and Moo Kang Lee, *J. Environmental Research Institute*, 2(1), 25(1982).
 12. Yung Kyu Park and Jae Hyang Kang *J. Environmental Research Institute*, 2(1), 33(1982).
 13. Escribano. B. and Crespi. M., *Rev. Quim. Text (Span)*, 90, 88(1988).
 14. Kermer, W. D. *Wastewater from Textile Processing*, 69, 586(1988).
 15. Bhatt, S. R., and Parikh, B. S., "29th Technological Conference", 177(1988).
 16. Richardson, M., *J. Soc. Dyers and Colourists*, 104, 54(1988).
 17. Dosen-Sver, D., and Besenski, S., *Tekstil (Serbo-Croatian)*, 37, 193(1988).
 18. 이영길, "Polyester직물 알칼리 폐기물로부터 고순도 테레프탈산 회수에 관한 연구", 한국 화학 연구소 (1989).
 19. 양용운, 계명연구논총, 7, 281(1989).
 20. 김정목, 조무환, 대한환경공학회지, 15(6), 746(1993).
 21. 平正直, 첨단환경기술, 10, 34(1993).
 22. 김남천, "환경오염공정시험법(수질편)", 동화기술, 동화기술 편집위원회, 서울, p.222(1988).
 23. AWWA, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 15(1971).
 24. 박태주, 환경관리인, 10(12), 22(1995).