



전 병준

(주)프라이텍인터내셔널

기술영업부장

# 효율적이고 안정 관리를 위한 산업폐수 처리기술<11>

<9월호에 이어 합섬·염색공장의 폐수처리가 이어집니다.>

## 목차

### 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)일반석유화학 공장의 폐수처리

### 3. 제지·펄프공장의 폐수처리

### 4. 합섬·염색공장의 폐수처리

### 5. 식품공장의 폐수처리

### 6. 제철·철강공장의 폐수처리

### 7. 이수·위생처리장의 폐수처리

### 8. 특정 오염물질의 처리기술

### 9. 폐수처리 신기술에 대한 이해

### 10. 폐수 재활용기술과 안정관리

## 2. 합섬 염색 및 색도 폐수의 기타 처리방법

합섬 염색의 폐수와 같이 색도가 문제되는 폐수는 직관적으로 오염도에 대한 문제야기가 가능하기 때문에 이와 유사한 염료 공업 폐수에서도 동일한 문제를 직면하는 것이 일반적이다. 따라서 색도 제거의 문제는 가장 우선적인 부분의 문제로 부각될 수 있으며, 염료의 종류가 수용성인가의 여부에 따라서 처리의 난이도가 달라지게 된다.

합섬염료는 섬유의 염색에 국한된 것이 아니고, 문화의 발전에 따라 건축재료, 종이를 비롯한 문방구, 화장품, 식품분야는 물론 컬러 필름용 소재에 이르기까지 다양하고 광범위한 분야에 사용되는 실정이다. 합섬염료는 염기성 염료를 개발한 영국의 Perkin(1856년)에 의해 개시되어 천연섬유용 산성염료, 황화염료, 직접염료 등이 개발되었고 이후 합섬섬유용 분산염료, 형광염료, 반응성 염료의 개발로 발전되고 있다. 따라서 이들 염료폐수의 효율적 처리를 위해서는 이와 관련한 기반기술과 관련 정보에 대한 숙지와 대응방안의 마련이 필요하다.

### 가. 염료의 특성

합섬염료의 특성은 《표. 4-9》에 언급하였다. 일반적으로 염색 폐수는 염료의 종류가 수용성인지 여부에 따라 처리방법과 난이도가 달라지게 된다.

이는 수용성 염료의 경우, 염료의 분리가 대단히 어렵기 때문

에 일반적인 응집처리로는 제거가 어렵고, 또한 수용성 염료의 원료 중간체 폐액 또한 탈색이 어려운 것이 일반적이기 때문이다. 염료로 사용되는 유기화합물들은 발색단과 조색단으로 구성되므로 가장 우선적인 염료 폐수의 문제점인 색도를 제거하기 위해서는 발색단과 조색단을 제거해야만 한다.

《 표 4-9. 염료의 종류와 사용분야의 분류 》

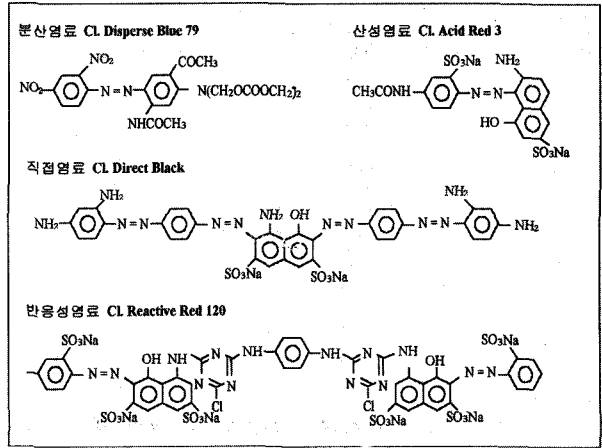
구분	염료구분	주요대상 섬유소재	화학구조 및 특징
비수용성	분산염료	Polyester	물에 녹음, 분산계로 염색
	분산형형광염료	Polyester	본자내 공액이중결합, 자외선영역에서 흡수
수용성	Cation염료	Acryl, COP	4급암모늄염 또는 카보늄기
	산성염료	Nylon, 견, 양모	술폰산기 포함
	금속 산성염료	Nylon, 양모	크롬·코발트 착염구조
	직접염료	면, 종이, 레이온	Polyzazo, 술폰산기 포함
	반응성염료	면, 레이온	반응기(-OH), 술폰산기 포함
	황화염료	면, 레이온	Na <sub>2</sub> S에 의한 환원, 용해염색
	수용성형광염료	면, 종이, 세제	스틸벤구조 중심, 공액이중구조

[주] CDP=Cationic Dyeable Polyester

《 표 4-10. 발색단과 조색단의 구조 》

구분	발 색 단	조 색 단
특 징	불포화 원자단	색을 깊게 함
구 조	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}=\text{N}- \\   \\ \text{N} \end{array} \text{C}=\text{O}$ Nitro기 Azo기 Carbonyl기	$\begin{array}{c} -\text{NH}_2 \\ -\text{OH} \end{array}$ Amino기 Hydroxyl기

【 그림 4-4 염료의 화학구조 예 】



### 나. 염료 생산공장의 폐수처리

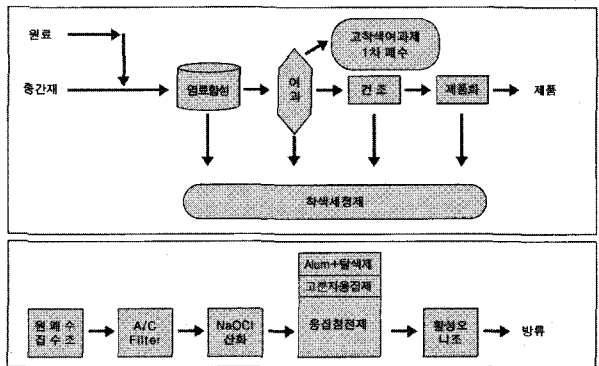
염료를 생산하는 공장의 폐수는 역시 높은 색도문제가 가장 큰 처리대상으로서 이를 위해서 활성탄 흡착법이나, 산화제의 적용, 탈색제의 적용 등 다양한 방법들이 적용되고 있는 것이 현재의 실정이다.

#### 1) 염료 생산공정과 폐수

염료제조공정을 나타낸 것이 하기(그림. 4-5)에 나타내었다.

염료 폐액은 고착색 여과액을 따로 여과한 폐액으로

【 그림 4-5 염료제조공정(상)과 폐수처리(Flow) 예 】





염료종속, 품목별로 조성이 크게 다른데 착색도가 높기 때문에 중요한 탈색 대상이다. 착색 세정수는 제조 품목을 전환할 경우 설비 세정에 사용한 후의 폐수로서 착색도가 낮은 특성이 있다.

### 2) 염료폐수의 처리

염료폐수의 탈색을 고려할 때 그 방법으로는 주로 ① 화학적 산화, 환원, 염소 ② 물리적 응집침전, 흡착처리 등 다양한 방법이 적용되고 있다.

#### ▶ 비 수용성 염료 폐액의 처리 공정 예

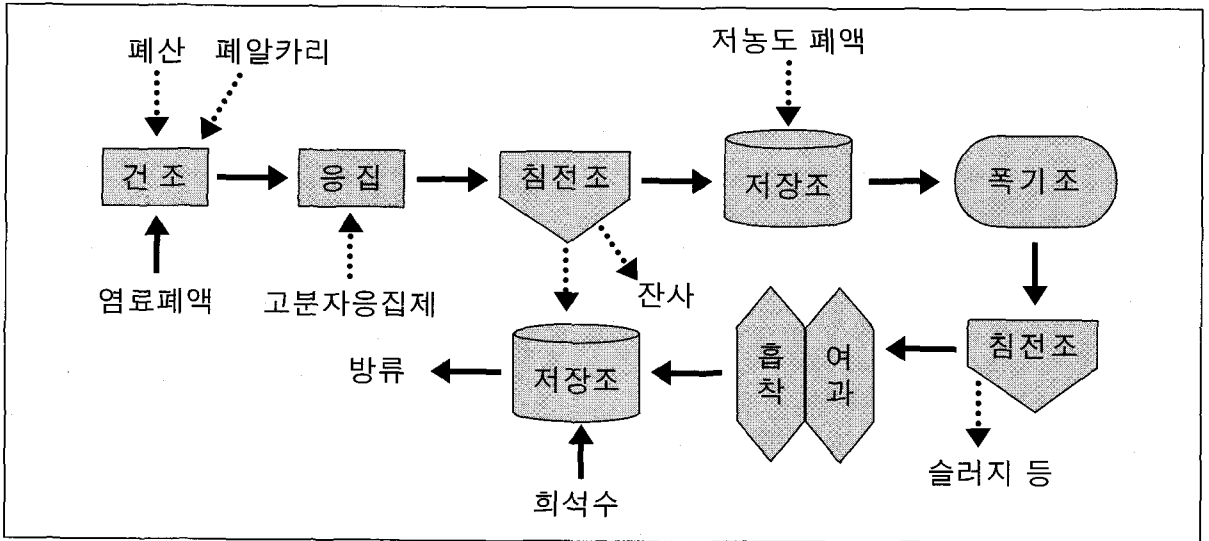
응집 보조제로서는 주로 고분자 응집제가 이용되고 있으며, 색도처리가 양호하기 때문에 배출에 특별한 문제점이 없을 정도이다.

또 중화제로 소석회, 수산화 마그네슘 등을 사용함으로써 침전을 더욱 촉진시킬 수 있다.

#### ▶ 수용성 염료제조 공정 폐액의 처리

이 공정에서 나오는 폐액은 일반적으로 응집침전에서 처리하기가 대단히 어렵기 때문에 화학적처리나 활성탄 흡착에 의한 탈색처리가 일반적이다. 대표적인 처리 방법들은 하기(그림. 4-7)와 같다.

【그림. 4-6 비수용성 염료 폐액의 처리공정 예】



염료 제조 공정상 폐액은 중화처리 공정을 거친 폐액과 함께 응집침전 처리한 다음 생물학적 처리, 활성탄 처리를 실시하는 것이 일반적이다.

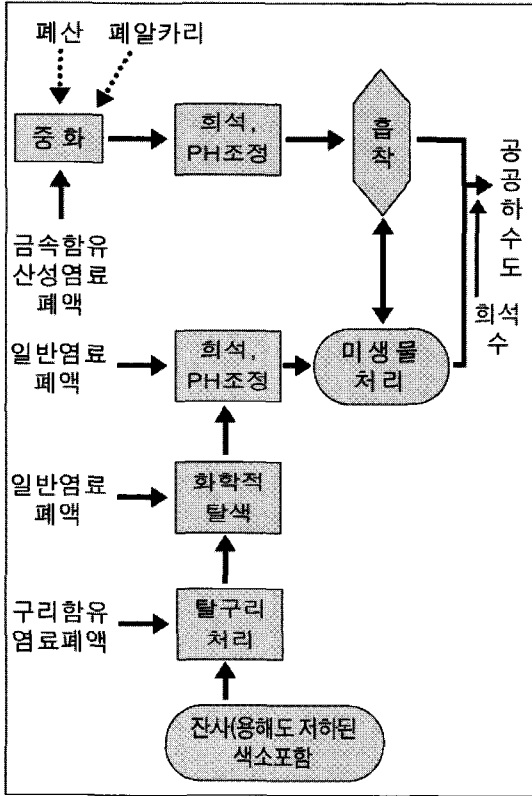
이는 비수용성 염료 여과액의 경우 응집침전 처리가 용이하다는 특징을 가지고 있으며 활성탄 처리와 함께 고도의 탈색처리가 가능하기 때문이다.

#### ① 산화제에 의한 탈색 처리

화학적 산화방식에 의한 탈색처리의 예로서 NaOCl 처리가 일반적이며 가장 경제적이다. 수용성 염료폐액인 경우 1차폐수는 용해 상태인 경우가 많고 또 아조, 퀴논염료가 주체가 되므로 발색단을 분해하는데 있어 NaOCl에 의한 산화 분해법이 자주 이용된다.



【그림. 4-7 수용성 염료 폐수의 탈색처리 예】



탈색할 때는 NaOCl의 효과적인 이용과 잔존 가능성을 방지하기 위해 COD 탈색율(각 파장에서 색도의 합)을 80~90% 정도로 사용하는 경우가 많다. 여기서 [그림. 4-7]의 예와 같이 방류기준에 의거하여 처리 후에도 활성슬러지 처리, 활성탄 흡착법을 병용해야 하는 경우도 자주 발생하고 있다. NaOCl을 사용한 산화분해법인 경우 크롬 함유 산성금속 함유 염료의 탈색은 6가 크롬 생성과 연결될 우려가 있기 때문에 별도 처리가 바람직하다.

② 구리 함유 수용성 염료 폐액의 철염에 의한 탈색

구리 함유 염료를 처리할 때는 철염에 의한 구리 제거 조작이 효과적인데 탈색된 색소는 용해도가 낮기 때문에 철염과 함께 침전시켜 여과 분리한다. 구리(銅) 제

거 및 색소의 탈색율에 대한 일례를 들어보면 하기 《표. 4-11》와 같다.

《표 4-11. 구리 함유 수용성 염료 폐액의 철염에 의한 탈색 처리 사례》

구 분	원폐액	처리후	제거율(%)
Cu농도 (ppm)	282	4	99
COD	369	9	98

철염을 대체하기 위해 철가루를 이용하는 경우도 있으나, 사용이 간편한 철염을 이용할 경우에는 용해도와 관련이 있는 처리온도, 처리시간, pH의 관리에도 주의해야 한다.

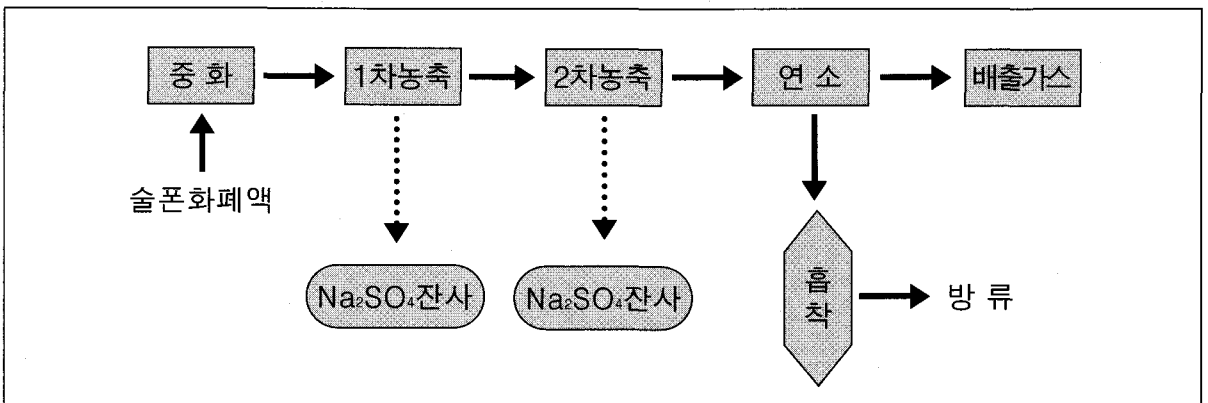
③ 수용성 염료 폐액의 탈색제에 의한 응집처리

일반적으로 수용성 염료 폐액은 친수성 콜로이드로서 물에 대한 친화력이 강하고 흡수된 다량의 물이 응집침전을 방해하고 있어 응집제를 단독으로 사용해서는 응집이 어렵다.

이 때문에 염료 폐수에 무기계 응집제(Al, Fe, Mg, Ca 등)와 고분자 응집제를 첨가함으로써 그 효과를 높이는 경우도 있으나 수용성 염료에 대한 처리효과는 미미한 상황이며, 이 경우 색도 제거용 탈색제를 이용하여 염료를 불용화시킨 후 일반응집제를 이용하여 응집하는 방법이 효과적으로 적용되기도 한다. 폐액을 처리할 때는 함유 색소의 특성에 주목해 처리하는 것이 필요하며 폐액의 기질에 따라 처리조건을 조정함으로써 수용성 염료 폐액을 처리해도 좋은 결과를 얻을 수 있게 된다. 탈색제의 사용농도는 통상 50~500ppm 수준이며 염료농도에 비례하는 것이 일반적이다. 하기에 처리 예를 나타냈다.

구 분	항 목	A 폐수	B 폐수	C 폐수	D 폐수
처리 전	색 도	576 PCU	Dark Normal (yellow) 356	Dark Conc. Black 1270	Normal Black 712
	COD <sub>Mn</sub>	303.6 ppm	272	430	330
	COD <sub>Mn</sub>	6.63	5.38	6.75	6.56
처리방법 (Chemical)	OC-250	3000~5000ppm	OC-250 500	1,500	700
	AP-611	15ppm	AP-611 12	15	12
처리 후	·처리수의 외상 ·색도 ( )는 제거율%	Clear -	Clear 44 (87)	Clear 89 (93)	Clear 70 (90)
	·COD <sub>Mn</sub> ·제거율	172~290 20~40%	·COD=182 -제거율33%	·COD=320 -제거율26%	·COD=246 -제거율25%
특 기			색도는 무난히 처리되나 COD제거율은 낮음		

【 그림. 4-8 연소법의 예 】



▶ 수용성 염료원료. 중간체 제조폐액의 탈색처리 예  
수용성염료 원료와 중간체는 그 자체가 색소로서 Color Value가 없기 때문에 탈색에 관해서는 관심을 두지 않는 물질인데 그 화학구조는 니트로기, 카르 보

닐기, 술폰산기 등을 가지고 있어 제조공정에서 나온 폐액은 착색도가 높은 경우가 많다.

탈색방법으로서 산화처리 방법이 있지만 탈색율에 한계가 있는 경우와 색이 복원되는 경우, 그리고 반대로



착색도가 높아지는 경우가 있기 때문에 사용시 주의를 기울여야 한다. 따라서 다른 물리적인 방법(흡착처리 등), 연소법 등과 병용하는 것이 효과적이다.

다음 [그림. 4-8]은 연소법에 대한 예를 나타낸 것이다.

## 다. 종이 · 펄프폐수

제지공정에서 착색의 원인중 대표적인 물질은 목질중의 리그닌(Lignin)과 Hemi-cellulose로 알려져 있다.

리그닌은 식물에 포함된 천연 Aromatic organic polymer의 일종으로 cellulose 또는 hemi-cellulose 등의 집합체로 구성되며, 식물의 섬유소의 주성분이 된다.

제지공정 중 수중에 해리 되어 황색 또는 갈색, 흑갈색의 착색 원인이 되는 것으로 알려져 있으며, BOD, COD등의 상승 원인이 되기도 하나 현재까지 리그닌만을 효과적으로 제거할 수 있는 효과적인 방법은 알려져 있지 않다.

한편 제지공정에서 색도는 종이의 품질 저하의 직접적 원인이 될 수 있으며, 폐수처리수를 재활용하는 최근의 제지공법과 맞물려 볼 때 색도 문제는 품질과 직결된 문제로 취급되어야 하는 경우가 증가하고 있다. 따라서 제지폐수의 화학적, 물리적 처리 및 고도처리를 통한 색도 제거의 효과를 정리해 본다.

### 1) 화학적 응집처리 방법

화학적 처리에서 주로 사용되는 물질은 알루미늄, 철염, 황산철계의 약품이 있으나 그 중에서도 알루미늄계와 황산철계(폴리 황산철)에 관한 것이 많다. 폴리 황산철은 첨가농도가 200ppm 이상인 경우에 황산알루미늄보다 COD 제거효과가 약간 우수하나 그 이하인 경우는 황산알루미늄이 더 우수한 것이 일반적이며, 색도 제거에는 pH 4~5가 가장 적당하다.

그리고 크래프트 펄프표백 폐수를 탈색하는데는  $FeCl_3$ 가 효과적이거나 색도의 완전 제거는 어려운 경우가 대부분이었다.

또한 고분자응집제를 병행하는 경우에 있어서도 Micro-Colloid에 의한 COD와 색도의 제거율이 낮은 것은  $FeCl_3$ 의 용해도에 의한 제거방법이기 때문으로 해석된다.

최근에 산성지나 중성지를 제조하는 공장에서 산성의 무기계 약품(황산반토, 철 등)을 사용하면 물을 재활용하는 경우 지질의 저하는 물론 설비의 부식 및 스케일 형성의 원인이 되므로 유기계 약품(Polyelectrolyte)를 사용하여 처리하는 경우가 많이 있으며, 방류수의 색도에도 무기계 약품에 비해 유기계 약품의 사용이 효과적인 것으로 알려져 있어 많은 연구가 진행되고 있다. 하기 표에 제지공장 폐수의 유기응결제 처리효과를 나타내었다.

다음호에 계속...