

섬유산업의 수처리기술 현황

- 염색가공폐수처리기술 중심 -

손은중, 신현철¹, 신동훈¹ · 부천대학 섬유비즈니스과, ¹한국염색기술연구소 환경기술센터

1. 서론

섬유산업의 습식공정이 환경오염, 특히 수질오염에 미치는 영향은 Figure 1에서 보듯이 많은 용수의 소비량이 요구되어 다른 산업에서 보다 상당히 크게 나타난다. 수질오염의 근원은 염색가공업에 집중되어 있는 것으로, 염색가공업은 섬유산업 전체에 환경문제를 일으키는 주요인이 되고 있다.

본 고에서는 염색가공폐수의 특성파악에 따른 기존 염색가공폐수의 처리기술검토와 현재까지 개발되어 현장적용이 가능한 기술검토와 더불어 현재 실용화되어 성공적으로 가동 중인 사례를 기술하고자 한다.

2. 염색가공폐수의 특성

염색폐수는 취급하는 품목에 따라 염색법이 달라지고 또한 염색의 색조에 따라 사용되는 염료나 매염제 등의 종류가 전

혀 다르기 때문에 그 조성 성분이 일반적으로 매우 복잡하고, 작업공정의 가동상황에 따라 수질의 변화가 심한 것이 특징으로, 각 공정에서 배출되는 염료, 보조 화학물질, PVA(polyvinyl alcohol), CMC, 전분, wax 등이 포함되어 있으며 pH가 높고, 높은 색도로 인해 하천에 방류될 경우 확산성이 높아 미생물에 의한 자정작용을 방해하여 하천의 수중생태계를 파괴할 우려가 있다. 그로 인해 염색 폐수에 대한 여러 가지 처리법과 처리 공정이 검토되어 왔으나 아직도 명확한 처리 시스템이 정착되지 못하고 있는 실정이다.

염색가공공정은 섬유 제조공정 중 폐수배출량이 가장 많은데 오염물질의 농도도 높은 편에 속한다. 염색가공공정은 호발공정, 정련표백공정, 염색공정으로 나누어진다. 이들 공정들로부터 발생된 폐수 중에는 염료 등의 착색성분과 섬유찌꺼기, 유지류 등에 의한 현탁 부유물질, 계면활성제 등의 포말성분, 유연제 혹은 기계유 등의 유분, 염색조에서 발생된 용해염류, 표백제로 인한 잔류염소 등에 기인하여 BOD5, COD, SS, n-Hexane 추출물질이 함유된 고온 알칼리성 폐수가 발생한다.

즉, 염색가공 폐수에는 호제, 염료, 계면활성제 등 각종 오염물질이 함유되어 있으며, 특히 호발공정에서 배출되는 호제(PVA : polyvinyl alcohol, CMC : carboxy methyl cellulose)와 감람가공 공정에서 배출되는 terephthalate(TP2Na) 등은 생물학적 난분해성 물질로 알려져 있다. 또한, 염색폐수는 하절기의 원폐수의 수온이 40 °C 이상의 고온 산소 전달율이 낮아져 기존의 미생물을 이용한 폐수처리 시스템의 폭기조내에 미생물의 생존이 어려워지기 때문에 폐수처리효율이 극히 저조한 실정이며, 높은 색도로 인해 가시적 심리적 영향이 강하여 하천에 방류될 경우 확산성이 매우 높아 일광을 흡수하고, 미생물에 의한 자정작용을 방해하여 하천의 오염도를 증가시킬 우려가 있다. 각 제조공정별 오염원에서 발생하는 오염물질의 성상을 Figure 2에 나타내었다.

2.1. 호발공정(Desizing)

호발공정에 사용되는 대표적인 호제로는 천연 호제인 전분

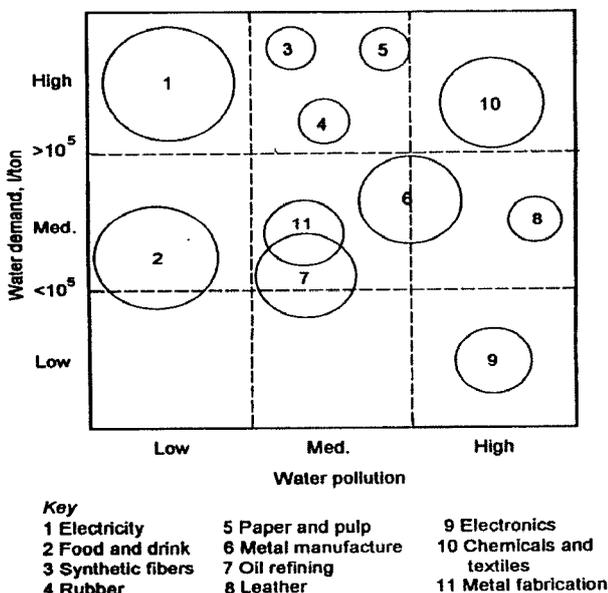


Figure 1. 영국의 산업별 공업용수 사용량과 오염정도(원뿔이해당산업부문의 크기를 나타냄).

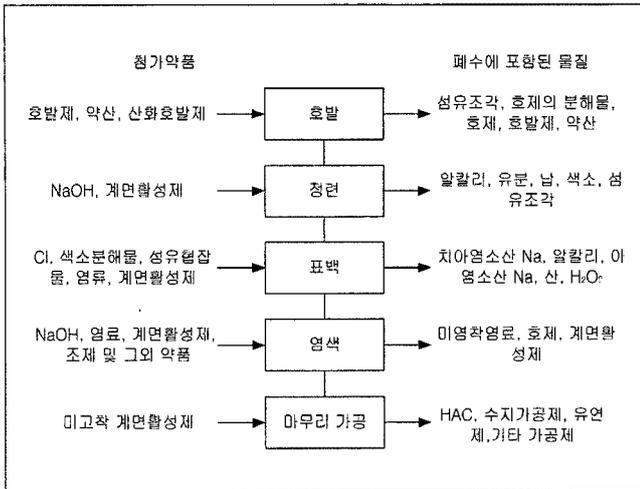


Figure 2. 염색가공 폐수의 특성.

류(starches)와 합성호제인 CMC와 PVA 등이 있다. 염색을 잘 되게 하기 위하여 위의 호제들을 제거해야 하는데 이 공정을 호발공정이라 한다. 이 공정에서는 호소제, 알칼리액, 산액 또는 산화제 등으로 호제를 제거하거나 온탕에서 침적하여 호제들을 제거한다. 이때에 호제들이 오염물질로 발생되는데 이들은 대부분 생물학적 분해가 어려운 물질들이다.

2.2. 정련 및 표백공정(Scouring and Bleaching)

정련공정은 섬유소의 불순물을 제거하는 공정으로 무기정련제 및 유기정련제가 사용된다. 무기정련제로는 비누류 세제류, 유기용제로는 휘발류, benzene, TCE, perchloroethylene(PCE) 등이 사용되고 있다. 정련공정에서 발생하는 오염물은 천연 wax, 지방류, 광물류, 유지류, 세제 등이다. 한편 표백공정은 색소를 제거하는 공정으로 과산화물 표백제, 염소계 표백제 및 아황산계 표백제들이 사용되며 이들 표백제들이 오염물로 배출된다.

2.3. 염색공정(Dyeing)

염색공정은 다양한 염료를 사용하므로 일반적으로 수량이 많고 짙게 착색되어 있으며 때때로 유독성을 지닌다. 또한 성상은 시간에 따라 변화가 심한 특성을 가지고 있다. 염색공정에서 발생할 수 있는 오염물질은 염료에 의한 것인데 염료는 난분해성물질들로 생물학적으로 처리가 어렵다.

3. 공동폐수 시설을 이용한 염색가공폐수처리 기술적 검토

Table 1. 소재별 염색가공공정중 발생하는 오염물질농도 범위

항목	pH	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	SS (mg/L)	투시도 (cm)	온도 (°C)
면섬유	6.0-11.5	500-2,800	250-1,200	100-700	0-6	30-68
양모섬유	6.1-7.7	333-630	120-258	9-180	2-9	29-45
합성섬유	5.0-10.5	310-4,530	65-1,600	40-350	1-8	34-60
혼방섬유	6.0-10.5	350-1,650	138-850	75-350	1-7	30-50

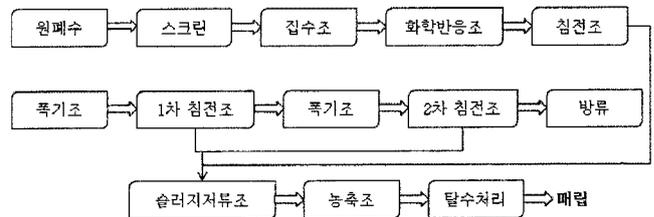


Figure 3. 대구 비산염색공단의 공동염색폐수처리 공정도.

현재 우리나라에서는 일부 소규모 공장을 제외하고는 대부분 단지내 공장들로부터 염색폐수를 한 곳에 모아 처리하는 공동폐수처리 시스템을 운영하고 있다. 공동처리장에서 처리하는 종합염색폐수에는 다양한 염색공정으로부터 배출되는 호제, 염료, 계면활성제, terephthalate(TP2Na) 등 다양한 난분해성의 고농도 물질이 포함되어 있으며, 이와 같은 복합적인 폐수의 처리를 위하여 물리/화학적 또는 생물학적으로 처리하고, 색도제거를 위한 산화제의 사용을 병행하기도 한다. 그러나 염색가공공정의 특성상 폐수의 구성성분이 다양하고 배출수의 농도, 유량의 변화에 따른 처리기술의 취약성 등으로 인해 처리수의 목표수질에 미달하는 실정이다. Figure 3에 대구비산염색공단의 공동염색폐수처리 공정도를 나타내었다.

4. 염색가공폐수의 처리기준

국내에서는 아래 Table 2과 같이 2004년 8월 현재 1일 폐수발생량 2,000 m³이상의 산업폐수를 처리하고 있는 처리장에서 처리수를 “나”지역으로 배출하는 경우 BOD : 80 mg/L, COD : 90 mg/L, SS : 80 mg/L, Color : 400도 이하로 처리하도록 배출허용기준을 설정하고 있다. 그러나 정부의 유역별 물관리 정책에 따라 2002년 1월에 제정된 ‘낙동강 물 관리 및 주민지원 등에 관한 법률’에 의해 대구·경북권의 오염물질 배출허용 기준 적용지역이 기존의 ‘나 지역’에서 ‘청정 지역’으로 강화될 예정이며, BOD : 30 mg/L, COD : 40 mg/L, SS : 40 mg/L, Color : 200도 이하, 기타 T-N : 30 mg/L, T-P : 4mg/L 이하 등 총 28개 항목으로 규정하고 있다.

Table 2. 국내 오염물질 배출허용기준

지역 구분	대상규모	1일 폐수배출량 2,000m ³ 이상				1일 폐수배출량 2,000m ³ 미만			
		항목	BOD(mg/L)	COD(mg/L)	SS(mg/L)	Color(도)	BOD(mg/L)	COD(mg/L)	SS(mg/L)
청정지역		30이하	40이하	30이하	200이하	40이하	50이하	40이하	200이하
가 지역		60이하	70이하	60이하	300이하	80이하	90이하	80이하	300이하
나 지역		80이하	90이하	80이하	400이하	120이하	130이하	120이하	400이하
특례지역		30이하	40이하	30이하	400-500이하	30이하	40이하	30이하	400-500이하

* 청정지역 : 환경수질기준 1등급정도의 수질보전 지역 (환경부장관 고시), “가”지역 : 환경수질기준 2등급정도의 수질보전 지역 (환경부장관 고시), “나”지역 : 환경수질기준 3,4,5등급정도의 수질보전 지역 (환경부장관 고시), 특례지역 : 환경부장관이공단폐수 종말처리구역으로 지정하는 지역 (시장, 군수지정)

5. 염색폐수처리 기술 검토

염색폐수는 물리/화학적, 생물학적 공정을 이용하여 처리하고 있다. 물리학적 처리공정에서는 여과, 침전, 흡착공정 등이 있고, 화학적 처리공정은 중화·화학적 산화, 응집공정 등이 있다. 일반적인 생물학적 처리공정은 활성슬러지 공정, 호기성소화와 살수여상 등이 있다. 물리/화학적 처리만으로는 많은 비용과 투자에도 불구하고 배출허용기준에 부합되는 처리수를 얻기 어렵다. 응집과 같은 화학적 처리공정 역시 잉여 슬러지 발생량이 많아 슬러지를 폐기하는데 많은 비용이 소요된다. 반면 생물학적 처리공정은 경제적인 공정으로 미생물을 이용하여 유기물질을 제거하며 물리/화학적 처리공정에 비해 슬러지 발생량이 적고 화학약품비를 절감할 수 있다.

기존의 국내에서 발생되는 염색폐수는 주로 응집공정으로 전처리한 후 활성슬러지 공정이나 순산소 활성슬러지 공정 등을 이용하여 처리하고 있다. 그러나 이러한 공법은 슬러지 발생량이 많고 침전조에서 고액분리가 잘 되지 않는 단점을 가지고 있고, 처리율 또한 저조하여 배출허용기준을 크게 초과하고 있으며, 색도제거에도 한계성을 가지고 있다.

최근에 많은 연구자들에 의해 혐기-호기공정을 이용하여 염색폐수를 처리하는 방법에 관하여 연구가 되었는데, 혐기성 공정은 아조(azo)결합을 파괴하여 색도를 제거하지만 발암성 물질인 방향족아민(aromatic amine)을 생성시키는데, 이 물질은 혐기성 조건에서 잘 분해가 되지 않고, 호기성 조건에서 분해가 잘 되는 것으로 나타났다. 혐기-호기성 공법으로 제안된 기술들은 혐기-호기 유동상 공법, 제올라이트를 담체로 한 BAF(biological aerated filter)공정, UASB, 활성슬러지 공정등이 있다. 활성슬러지 공정은 색도발생 물질(염료)를 제거율이 현저히 낮았다. 반면 혐기-호기 공정을 이용한 UASB(혐기성 소화조)와 활성슬러지 공정으로 처리한 경우 혐기조에서 색도와 COD 제거에 큰 역할을 하였으며, 호기조에서

는 폐수의 생물학적 분해를 증가시켰으나 색도의 경우 흡착에 의한 소량의 제거만이 이루어졌다고 보고되었다.

담체를 이용한 생물막 공정은 활성슬러지 공정에 비해 반응조내 미생물 농도가 높고, 슬러지 발생량이 적으며, 수온, pH 및 유기물 부하변동에 강하며, 슬러지 팽화, 부상 등의 문제점이 발생하지 않는 장점이 있다. 호기성 생물막은 호기성 상태에서 혐기영역과 호기영역이 동시에 존재하여 공정에서 오염물질의 제거율이 높고, 비교적 성장이 느린 미생물도 안정적으로 성장할 수 있는 환경을 제공한다고 보고되었다.

5.1. 생물학적 폐수처리

생물학적 폐수처리는 잉여슬러지 생산량의 감소, 폐수내 유기물의 빠른 분해, 폐수처리 방류수 수질의 향상 등을 목적으로 한다. 생물학적 폐수처리는 크게 2가지가 있는데 폐수의 처리에 산소를 필요로 하는 호기성처리법과 산소가 존재하지 않는 조건에서 생육하는 혐기성 미생물을 이용하여 폐수를 처리하는 혐기성 처리법이다. 생물학적 폐수처리 분류를 Table 3에 나타내었다.

5.1.1. 활성슬러지 공정

활성슬러지 공정은 현재 가장 많이 활용되고 있는 생물학

Table 3. 생물학적 염색폐수처리 방법

생물학적 폐수처리	호기성처리	활성슬러지법 (activated sludge process)	표준활성슬러지법, 접촉안정화법, 심층폭기법, 장시간폭기법, 순산소활성슬러지법
		생물막법 (biofilm process)	살수여상법, 회전원판법, 접촉폭기법
혐기성처리	산화지법 (oxidation pond)	호기성 산화지법, 통성 산화지법	
		혐기성 소화법, 혐기성 생물막법, 혐기성 활성슬러지법, 혐기성 라군법	
자연생태계 이용처리		토양처리, 수로(水路) 등	

Table 4. 물리/화학적 폐수 처리 방법

물리화학적 폐수처리	응집법 (coagulation technology)	응집침전법 응집부상법
	활성탄흡착법 (activated carbon technology)	교반조흡착법, 고정층흡착법, 이동층흡착법
	고급산화법 (high-oxidation technology)	오존처리법(ejector 법, 산기관법), 펜톤시약법, 광촉매산화법
	막분리법 (membrane technology)	역삼투막법(RO : reverse osmosis) 한외여과막법(UF : ultrafiltration), 정밀여과막법(MF : microfiltration), 기체분리막법(GS : gaseparation), 전기투석막법(ED), 이온교환막법

혐기성 미생물을 이용한 아조염료의 분해는 염색폐수처리에 있어 가장 경제적이고 효과적인 처리방법이다. 최근의 많은 연구들에서 혐기성 미생물들에 의해 반응성 염료의 아조(azo)연결고리가 깨어지고 감소되는 것이 확인되었다. 염료의 변환과 파괴과정에서 생성되는 대사산물들은 혐기성 조건에서 충분히 안정화 되어졌으나, 대부분의 방향족(aromatic) 물질들은 혐기성 조건에서 잘 분해가 되지 않는 것으로 관찰되었다.

Table 5. 염색가공폐수 처리를 위한 물리/화학적 처리기술의 장단점

Methods	Advantages	Disadvantages
Oxidation	빠른 처리공정	부산물 형성 고비용, 고에너지소비
Adsorption	대부분의 염료의 높은 제거	흡착제의 재이용과 폐기
Membrane Technology	모든 종류의 염료처리가능	농축슬러지 발생
Coagulation	경제적	다량의 슬러지 발생

5.1.2.2 호기성 생분해(Aerobic Biodegradation Treatment)

전통적인 활성슬러지 공정은 폐수 중 유기오염물질제거에 있어 가장 경제적이고 효과적인 공정이다. 많은 연구자들이 염색폐수 처리에 활성슬러지 이용에 관하여 다양한 연구를 수행 하였다. 그러나 염색폐수의 호기성 처리는 다수의 경우에서 비효율적임이 증명되었지만 오늘날에도 폐수처리를 위해 가장 많이 사용되는 방법이다. 호기성 미생물은 azo linkage를 제거할 수 없기 때문에 염료의 chromogens를 파괴할 수 있는 능력이 혐기성 미생물에 비해 현저히 저조하다. 그러나 호기성 활성슬러지는 염료의 metabolite 안정화에 아주 효과적인 것으로 알려져 있다.

적 처리공정으로 활성슬러지와 유기성 폐수를 혼합·폭기시켜 폐수 중에 함유된 유기물을 산화·분해하여 활성슬러지 혼합액을 폭기조에서 침전조로 자연 유하식으로 유입시켜서 침강 분리해 상등수는 방류하고 슬러지는 농축 후 탈수기에 의하여 처리하는 공정이다.

5.2. 물리화학적 폐수처리

염색가공 폐수에는 염색공정에 사용하는 약품 중 호제, 조제, 염료 등 생물학적으로 분해가 잘 되지 않는 많은 유기오염물질이 포함되어 있어 이들을 전문적으로 분해하기 위해 물리화학적 폐수처리법이 사용되고 있다.

이 공정은 폭기조 내부에 충분한 산소를 공급시켜 높은 농도의 유기물을 호기성 및 혐기성 박테리아에 의해 산화시킨다. 높은 농도의 유기물이 폭기조 내부로 유입되면 이들 분해시키는데 용존산소(DO)가 많이 소모되므로 산소공급이 필수적이며 일정한 수준으로 DO를 유지시켜 주어야 하며, 유기물을 에너지원으로 섭취한 미생물들이 고밀도로 유지된다. 이때 MLSS는 2,000-4,000 mg/L 이상이 유지된다.

6. 멤브레인 기술을 활용한 염색가공폐수처리 사례

이 공정은 일반적으로 전처리 공정에서 유기물질을 응집·침전시켜 제거한 다음 F/M비를 0.3-0.5로 정도로 설계하여 유기물을 처리하는 공정으로 섬유원단가공 및 봉제품의 섬유제조시설에 적용이 가능하며, 면직물 등 폭넓게 섬유제조시설에 적용되나 정련시설이 있는 경우는 생산 공정에서 발생하는 PVA, CMC 등의 난분해성 유기물질이 폐수에 유입되지 않도록 분리하여야 적용이 가능하다.

6.1. 국외사례

섬유산업 염색공장에서는 UF와 NF(nanofiltration)를 이용하여 폐수 처리와 아울러 유효물질을 회수하는 기술이 실용화된 사례가 있다. 특히, 분자량 분리능력이 UF 막과 RO 막 사이에 위치하여 물과 염을 선택적으로 투과시키는 NF 막은 두 가지 기존의 막에 비하여 여러 가지 장점을 가지면서 섬유산업에 특수하게 응용되어 오고 있다[1-4]. 염료함성 폐수처리 및 염료의 탈염[5-11](Ciba Geigy의 독일 Grenzach 공장) 등을 비롯하여, 반응성 염료 폐수 처리와 NaCl의 회수(Ciba Geigy의 독일 Grenzach 공장 및 이스라엘 및 인도의 염색공장), 머어서 공정에서의 알카리/물의 회수(이스라엘의

5.1.2. 혐기-호기성 처리기술

5.1.2.1 혐기성 생분해(Anaerobic Biodegradation Treatment)

제거)한 후, 2차 처리로 R/O(역삼투막) 시스템을 가동하여 방류하는 시스템으로 설계, 제작하여 현재 성공적으로 가동 중에 있음.

8. 결론

지금까지 섬유산업공정에서 환경문제의 주원인인 염색가공 공정을 중심으로 폐수의 특성, 공동폐수처리시설을 사용한 처리공정도, 염색가공폐수처리기술의 고찰을 통하여 실제 현장에서 사용가능한 기술을 중심으로 검토하여 보았다. 또한 물리/화학적 처리기술과 멤브레인 기술의 복합에 의한 케이스 사례를 발굴하여 성공적으로 가동 중인 시스템도 소개하였다.

최근의 섬유산업의 급격한 대내·외 환경변화로 염색폐수 처리시스템도 저비용고효율의 관점에서 다시금 수정·보완되어야 함은 물론 이를 통한 섬유산업의 생산비용의 절감 및 효율화를 통해 부가가치창출에 일조할 수 시스템의 도입 및 관련 개발이 선행되어야 선진국형 섬유산업구조로의 전환에 한발 더 다가 설 수 있을 것으로 사료된다.

특히 섬유산업에서 발생하는 폐수의 단순처리가 아닌 필요한 유가자원은 회수하여 재이용하는 시스템 개발에 대한 연구도 상당히 진척되어 생산비 및 원가절감측면에서 기여하고 있다.

참고문헌

1. Bian R., Yamamoto K. and Watanabe Y, The effects of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling. *Desalination*. 131, pp.225-236, 2000.
2. Brandon C. A. and Gaddis J. L, Full scale demonstration for closed-cycle textile dyeing facility. *Desalination*. 23, pp.9-28, 1977.
3. Brandon C. A., Johnson J. S. and Poter J. J, Complete reuse of textile dyeing wastes processed with dynamic membrane hyperfiltration. *Desalination*. 5, pp.134-137, 1973.
4. Ericson B., Hsllberg M. and Wachenfeldt J, Nanofiltration of highly colored raw water for drinking water production. *Desalination*. 108, pp.129-141, 1996.
5. Lu X., Bian X. and Shi L, Preparation and characterization of NF composite membrane. *Membrane Journal*. 210, pp.3-11, 2002.
6. Rasanen E., Nystrom M., Sahlstein J. and Tossavainen O, Purification and regeneration of diluted caustic and acidic washing solutions by membrane filtration. *Desalination*. 149, pp.185-190, 2002.
7. Markus Forstmeier, Bernd Goers and Gunter Wozny, UF/NF treatment of rinsing waters in a liquid detergent production plant. *Desalination*. 149, pp.175-177, 2002.
8. Manttari M., Pihlaimaki A., Kaipainen E. and Nystrom M, Effect of temperature and membrane pretreatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membrane. *Desalination*. 145, pp.81-86, 2002.
9. Schafer A. I., Fane A. G. and Waite T. D, Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters. *Desalination*. 131, pp.215-224, 2000.
10. Vander Gruggen B., Braeken L. and Vandecasteele C, Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic Compounds. *Separation and Purification Technology*. 29, pp.23-31, 2002.
11. Bian R., Yamamoto K. and Watanabe Y, The effects of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling. *Desalination*. 131, pp.225-236, 2000.

● 손 은 종 -----

- 1990. 한양대학교 섬유공학과 졸업
- 1992. 한양대학교 섬유공학과(석사)
- 1999. 한양대학교 섬유공학과(박사)
- 1992-2000. 한국생산기술연구원 섬유센터
- 2000-현재. 부천대학 섬유비즈니스과 부교수

● 신 현 철 -----

- 1996. 아주대학교 환경공학과 졸업
- 2000. 경북대학교 염색공학과(석사)
- 1996-현재. 한국염색기술연구소 환경기술센터 선임연구원

● 신 동 훈 -----

- 2005. 금오공과대학교 환경공학과(석사)
- 2005-2006. 경북대학교 환경기술연구소
- 2006-현재. 한국염색기술연구소 환경기술센터 연구원