

염색용수와 폐수관리

1. 염색가공 용수의 수질

가. 수원별 특성

수원은 편의상 천수, 지표수 및 지하수로 구분하고 있으나 천수가 지표수로 되고 지하수도 지표면으로 흘러나오는 경우가 많이 있기 때문에 이들 사이에 명확한 한계를 들 수는 없다.

1) 천수(우수)(meteoric water)

비 혹은 눈으로 내리는 물로서 증발되어 응축된 것이기 때문에 이론적으로는 증류수이며 천연수중에는 가장 순도가 높다. 그러나 지상에 떨어지면서 산소, CO_2 , N_2 , 세균, 먼지 등을 포함하여 방사성 물질도 검출되고 있다. 천수는 연수이기 때문에 세탁에도 유용하며 때때로 pH4가 될 정도로 pH는 상당히 낮은 편에 속한다.

2) 지표수(Surface water)

강물, 개울물, 저수지 및 호수의 물 등 지표면에 있는 물로서, 여기에는 천수와 지하수에 함유되어 있는 물질과 성분도 포함하고 있다. 지표수는 인위적인 폐기물, 암석이나 토괴 등의 지질에서 유래하는 무기물(K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} 등), 식물의 부패 분해에 의한 유기물과 함께 땅속에서의 지질에 관계되는 환원상태의 철, 망간과 유기물 분해로 생기는 CO_2 와 또 생물학적 작용에서 생긴 N_2 가스 등이 다량으로 용해되어 있을 수가 있으나 이의 수질은 류정, 류량, 지질 및 계절에 따라 매우 유동적이며 영향을 받게 된다.

3) 지하수(ground water)

지표수의 기원이 주로 지하수이기 때문에 주성분의 조성은 양자가 흡사하다고 볼 수 있으나 동일지역의 지표수에 비해 그 수질이 우수한 것이 보통이고 지하수의 특징은 수온의 계절적 변화가 거의 없고(약 2℃ 내외)부유물이 없는 것이다. 또 대기와 접하고 있지 않기 때문에 유기물 분해로 O₂가 소비되어도 보충이 되지 않고 생성된 CO₂ 가스는 계속 지하수중에 용해되기 때문에 CO₂의 함량이 많으며, 특히 심층 지하수에는 제1철이온이 많이 있다.

나. 수질의 분류와 측정단위

물은 모든 물질을 잘 용해시키는 성질이 있으므로 공급원에 따라서 불순물의 종류 및 함유량도 틀린다. 물의 良否는 이 종류 및 함유량에 따라 결정된다. 광물질을 많이 함유한 물을 센물(hard water), 그렇지 않은 물을 단물(soft water)이라 하고 센물의 원인을 만드는 금속염은 경화염류라고 부르고 경화염류가 중탄산염인 때는 끓이면 분해 침전되어 단물과 같이 된다.



이것을 일시적 경수(temporary hard water)라고 부르며 끓여도 단물이 되지 않는 무른 영구적 경수(permanent hard water)라 한다. 경도(hardness)는 용수중에 함유되어 있는 경화 염류량의 정도로 표시하며 그 단위는 각국마다 다르다.

1) 독일경도

물 100cc중 산화칼슘(CaCo) 1mg이 함유되어 있을 때의 경도를 1°라고 한다.

2) 프랑스 경도

물 100cc중에 탄산칼슘(CaCO_3) 1mg이 함유되어 있을 때의 경도를 1° 라고 한다.

3) 영국경도(Clark degree $1^\circ = 1^\circ$ Clark)

물 1gallon중에 탄산칼슘(CaCO_3) 12grain [물 70cc중에 탄산칼슘(CaCO_3)1mg] 함유되어 있을 때의 경도를 1° 라고 한다. 이들 경도 사이에는

(독) 경도 $1^\circ =$ (영) 경도 $1.25^\circ =$ (프) 경도 1.79°

경도는 또한 Ca^{++} , Mg^{++} ion의 양을 이에 대응하는 탄산칼슘(CaCO_3)의 ppm(part per million)으로 환산표시도 한다. 물의 경도의 정도에 따라 분류하면 다음과 같다.

<표 1> 경도의 분류

경 도		분류
CaCO_3ppm	$^\circ\text{dH}$	
< 15	< 0.8	아주 연한물
15 ~ 50	0.8 ~ 2.8	연한물
50 ~ 100	2.8 ~ 5.6	약간 센물
100 ~ 200	5.6 ~ 11.2	센 물
>200	>11.2	아주 센물

다. 수질의 허용기초

용수가 원료의 일부로 이용되는 경우 수질의 질이 제품 품질수준을 결정하며 소요수량이 대량인 염색공업은 수질관리 및 정화수를 사용할 수 있는

처리가 필요하며 사용가능 범위의 대체적인 기초는 다음 <표 2>와 같다.

<표 2> 염색용수의 수질허용 기준

項 目 \ 文獻名	1	2	3	4	5	6
色 度	2~25	3	4	5~20		
濁 度		3	3	5		
全 固 形 分 ppm	65~150		150			50~100
pH		6.7~7.4			6.5~7.4	6.8~7
M-Alkali度 ppm as CaCO ₃	35~60		70		30~35	30~50
珪 酸 ppm as Si		15~20	16		5~30	20
全 硬 度 ppm as CaCO ₃	0~25	30	30	20	18~53	20
칼슘 ppm as Ca		3	2~3.5		10~20	3
鐵 ppm as Fe	0.02~0.1	0.05	0.01~0.08	0.25	0.1	0.1
망간 ppm as Mn	0.02	0.2		1~2	0.1	Tr
마그네슘 ppm as Mg		0.5~1.0	1		1	
알루미늄 ppm as Al		0.5~1.0				
질산염 ppm as NO ₃			0.5		0.5	Tr
아질산염 ppm as NO ₂			0.05		0.05	0.05
황산염 ppm as SO ₄			3~5		25~30	3~5
암모니아 ppm as NH ₄			0.05		0.05	0.05
遊離鹽素 ppm as Cl ₂			4~8		9~25	10

- 文獻名: 1) Caline, Textile Chemical & Auxiliaries
 2) Nardill, "Water Treatment" Reinhold, New York
 3) 編集委員會編 "用水廢水便覽" 丸善
 4) Am, Water Works Association "Water Quality Treatment" 2nd Ed.
 5) 日本染色協會
 6) 日本毛整理協會理想水質

라. 수질의 영향

1) 전처리공정에서의 영향

침윤처리에 필요한 수질은 경도(hardness)가 가장 중요하지만 불순물의 비중이 큰 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 철(Fe) 고형적 유기물 등이 많이 포함된 물을 사용할 시 주의가 요망되며, 특히 경수는

가) 정련공정

약제의 낭비가 있을 뿐만 아니라 비누와 화합하여 금속비누로 되어 비누 자체의 효력을 저하시킨다. 예를 들면 (독)경도 10°의 물 10l는 비누 17g을 침전시켜 버린다. 이러한 비누의 침전물이 섬유에 재부착되어 정련열룩과 염색공정에서 염색열룩이 생기며 또한 여분의 순백물을 얻는 표백공정에서 광택과 촉감을 저하시키고 염색에서의 선명도를 떨어뜨리며 열의 전도성을 방해한다. 또한 Ca, Mg 등 염류의 존재는 약제를 침전시키므로 그 효력의 저하 등 전반적인 문제가 초래된다.

나) 표백공정

과산화수소(H_2O_2)로 처리하는 경우 철(Fe)이 존재하면 과산화수소(H_2O_2)의 분해를 촉진시켜 섬유를 상하게 하며 유기물이 다량 함유할 경우에는 취기를 주게 되므로 주의를 요한다.

2) 염색공정에서의 영향

가) 분산염료

(1) pH의 영향

Thermosol염색의 경우 Polyester 섬유에 분산염료가 승화하여 염착할 때 pH7.5이상으로 되면 충분한 염착이 이루어지지 않고 염면도 양호하다. 적당한 pH로는 5.0~6.0이 요구되나 실제 염색에서 전처리포의 알칼리잔존으로

pH가 상승한다든지 사용수에 의하여 알칼리쪽으로 변할 가능성이 있으므로 충분한 관리가 요망된다. pH5.0이하로 되면 알긴산소다 등의 migration 방지제의 용해성이 저하 또는 염료분산성이 떨어지기 쉽다. 또한 흡진염색의 경우에도 알칼리성하에서 염료의 가수분해와 이온화 또는 산성하에서 분산제의 성능 저하 등으로 염착, 농도, 색상 등에 영향을 준다.

(2) 금속이온의 영향

염욕중 금속이온은 염료와 착결합 염료의 환원분해 및 분산제와의 작용 등의 원인으로 색상변화와 염착도를 저하시키는 일이 있다. Mg^{++} 이온 100ppm 정도 함유할 때 분산제의 효과를 저하시켜 색상 및 농도변화를 일으키고 Ca^{++} 이온 100ppm정도에서는 알긴산소다응집에 의한 speck현상이 일어난다. 또 Fe^{++} , Mn^{++} , Cu^{++} , Cr^{++} 등의 이온이 단독으로 있을 때에는 퀴논계의 분산염료와 결합하여 착화합물을 생성하고 2개이상 동시에 있을 때는 환원촉매작용을 하여 아조계의 분산염료를 분해시키는 경우가 있다.

나) 반응성염료

Ca^{++} , Mg^{++} 이온의 영향은 적으나 Fe^{++} , Fe^{+++} , Cu^{++} 이온은 색상의 변색을 초래하며 Cl^{-} 이온은 반응성염료를 탈색시키므로 상수도를 주공급원으로 가공할 때 특별한 주의가 전망된다.

다) Vat 염료

배트염료나 물이나 알칼리에 불용성이므로 금속이온에 크게 영향을 받지 않으나 염료 류코염은 Ca^{++} , Mg^{++} 이온과 결합하여 불용성의 수산화물을 만들어 섬유에 대한 친화력을 저하시키며, 특히 이들 이온의 성분의 양이 과다하면 일부 청색계 염료들은 마찰견뢰도 저하현상이 나타난다.

라) Cation염료

염기성염료는 수용액에서 해리하여 색계 양이온이 되므로 pH 금속이온 등

여러가지 물질에 의하여 많은 영향을 받는다. 염기성염료는 초산, 알코올, 아세톤 등의 용매에 잘 용해되나 금속염, 탄닌산 등과는 결합하여 색소 레이크(lake)를 침전한다. 또 이들의 용액에 알칼리를 가하면 색소염기를 유리하여 무색으로 되지만 이것에 산을 가하면 복색된다. Ca^{++} , Mg^{++} 이온 등이 있을 때는 염료의 흡수율이 떨어져 염착도를 저하시키며, 특히, 정련 표백가공 전처리시 Ca^{++} , Mg^{++} 이온이 섬유에 잔존하지 않게끔 특별히 주의해야 된다. 전처리가공시 수세를 철저히 하여 충분히 탈락해 둘 필요가 있다. Fe^{++} , Fe^{+++} , Cl^- (상수도를 공급원수로 사용할 때 살균제용)이온은 색상 및 선명도에 큰 영향을 주게 된다. Fe^{++} , Fe^{+++} 이온은 황색계 염료는 적미색으로 적색계 염료는 황미색 ~ 황음미색으로 변색이 잘된다. 활성염소의 Cl^- 영향은 Fe^{++} , Fe^{+++} 이온보다 더 큰 영향을 준다. 1ppm 정도라도 일부염료는 변색시킨다. 특히 상수도를 공급원으로 사용하여 염색할 경우에는 살균작용을 위하여 염소를 사용하므로 사전에 탈염소시켜 사용해야 한다. NaClO (Sodium hypochlorite)등으로 탈염소시킬 경우 0.3ppm의 Cl^- 이온을 중화할 경우 NaClO 0.02g/l 정도 사용하여 중화시킬 수 있다. <표 3>에서는 Fe 이온과 Cl^- 이온이 농도와 색상에 미치는 영향을 보여주고 있다.

<표 3> Cation 염료에 대한 Fe^{++} , Fe^{+++} 및 활성염소의 영향

Sumiacryl	Fe^{++}		Fe^{+++}		Cl^-	
	5ppm	20ppm	5ppm	20ppm	1ppm	5ppm
Gold. Yellow N-GL	0,0-R	0,R	0,R	0,RR	0,0	-4
Red N-RL	0,0	0~-1,0~D	0~-1,0	0~-1,0	0,0	0~1,0
Blue N-3GL	0,Y	0,YYD	0,YD	-,YYDDDD	-2, YY	-4,YYY

마) 산성염료

산성염료는 수용액중에서 해리하여 색소음이온을 생성하나 금속염에 대해서는 그다지 큰 영향을 받지 않는다. 다만 Ca^{++} , Mg^{++} 이온 등이 다량 함유할 경우 염료의 용해도를 저하시키므로 염료 점이나 불균염의 원인이 되는 수가 있다.

바) 산성매염염료

산성매염염료는 일명 크롬염료라고도 한다. 염색후에 크롬염으로 후처리함으로 염료중에 있는 2개 이상의 수산기나 또는 수산기와 아미노기가 카복실기와 색소레이크를 형성하므로 이 염료는 크롬처리에 의하여 염착됨으로 크롬화되기 전에 다른 금속이온이 염액에 존재하면 그 금속이온과 결합하게 되므로 요구하는 색상을 얻을 수가 없다. 예를 들면 Al^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Cu^{++} 이온 등이 크롬화시키기 전에 이들 금속이온과 결합하여 그 자체의 색상을 나타내므로 color변색 및 얼룩의 원인이 된다. 또한 Cu^{++} 과 Mg^{++} 이온은 산성염료와 같이 다량 함유할 경우 염료의 용해도를 저하시키므로 염료 점이나 불균염의 원인이 되는 수가 있다.

사) 직접염료

직접염료의 수용액에 산을 가하면 염료가 불해리의 색소산으로 되기 때문에 변색이나 침전이 발생한다. 이는 알칼리를 가하면 원상으로 되돌아가 용해된다. 직접염료에서 가장 중요한 것은 Cu^{++} , Mg^{++} 이온이며, 이는 일반적으로 모든 직접염료와 결합하여 침전되므로 용해도를 저하시켜주며 염료 점 및 얼룩 발생의 원인이 되고 있다.

Na^{+} 이온은 염료의 용해도를 저하시켜주며 이들의 염이 적당량이 함유되어 있을 경우에는 보염제작용을 하는 수도 있다.

Fe^{++} , Fe^{+++} , Cu^{++} 이온이 함유되어 있을 경우에는 직접염료의 형태에 따라 변

색 또는 농도를 저하시킨다.

Cl⁻이온이 함유되어 있을 경우 직접염료가 활성염소에 의하여 탈색이 되므로 상수도를 공급원으로 사용할 경우 특히 유의하여 가공해야 된다.

아) 금속착염염료

금속착염염료는 금속원자와 염료분자가 착염의 형태로 결합되어, 이 금속이온에 의하여 염색이 이루어지므로 염욕중에 금속이온이 있어도 영향을 거의 받지 않는다.

자) 황화염료

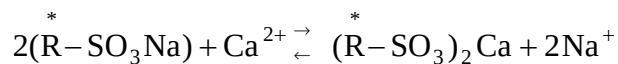
황화염료는 물에 불용이고 일반적으로 색상이 밝지 못하므로 불순물이 함유되어 있더라도 색상에 큰 영향을 미치지 못한다. Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ 이온 등은 황화염료를 침전시키므로 염료 점 및 얼룩 발생 요인이 될 수 있다. Cl⁻이온은 황화염료를 탈색시키므로 상수도를 공급원으로 사용할 경우 특히 유의하여 가공해야 된다.

2. 용수처리방법

용수의 수질은 염색가공의 품질에 영향을 미치는 중요한 요인의 하나이기 때문에 수질체크 뿐만 아니라 염색가공 허용기준에 적합한 수질로 개선되어야 하며 이의 처리방법에는 여러가지가 있으나 가장 경제적이고 널리 쓰여지고 있는 양이온 교환수지에 의한 용수처리방법에 대해 설명하기로 한다. 이 양이온수지는 폴리스티롤(polystrol)과 디비닐벤젠(Di-Vinylbenzen)의 공중합체의 합성수지를 모체(R)로 하여, 여기에 술폰기등을 도입시킨 불용성의 다공질로 된 것으로 장시간 경수를 처리하게 되면 그 기능을 상실하게 됨으로 이의 회복을 위한 재생처리가 필히 수반되어야 한다. Cation교환수지에 의한 연화방법에는 Na 사이클연화와 탈알칼리연화로 크게 분류할 수가 있다.

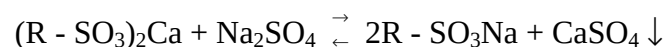
가. Na Cycle 연화(경수의 연화)

Na형의 강산성 양이온교환수지를 충전한 탭에 원수를 통과시켜 원수중의 칼슘, 마그네슘의 다가양이온을 교환수지의 Na이온과 교환하는 방법으로서 교환수지의 재생제로는 5~10% 식염수, 해수 및 2~6%의 망초수용액등을 사용한다. 강산성 양이온교환수지의 이온선택성은 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ 이므로 경수 연화반응은 다음과 같다.



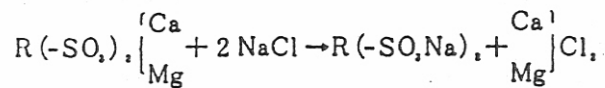
$\overset{*}{\text{R}}$ = 이온교환수지의 고분자기체

여기서 경수연화반응은 가역반응이므로 원수중에 Ca, Mg이온보다 Na이온이 많은 경우는 경화반응의 화학평형이 역으로 되어 경도의 누출이 많고 교환용량도 감소한다. 따라서 이런 경우에는 재생레벨을 높여서 운전해야 하며 재생제로서 황산나트륨(Na_2SO_4)을 사용할 때에는 다음의 반응식에서와 같이 황산칼슘(CaSO_4)이 석출하기 쉽기 때문에 재생제의 농도를 낮추어서 비교적 고유속으로 재생해야 한다.



일반적으로 연화장치의 통수방향은 하향유로 하고 원수중에 탁도성분이 10ppm이상이면 이 탁도성분이 수지를 오염시켜서 압손이 커지게 된다. 그뿐만 아니라 수지층에 귀열이 생겨서 채널링(channeling)을 일으켜 경도누출의 원인이 되기 때문에 연수로 단시간 역세하여 탁도성분을 제거해 주어야 한다.

경수연화의 처리와 재생원리를 화학식으로 도해하여 설명하면 <그림 1> 및 <그림 2>와 같다.



<그림 2> 경수연화와 재생의 경로

<표 4> 용수중의 불순물과 그 영향 및 처리방법

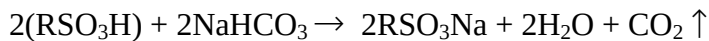
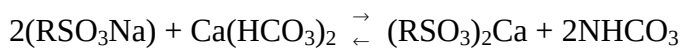
不純物 · 成分	染色加工에 미치는 影響	處 理 方 法
濁 度	Boiler, 裝置, 配管등에 沈積, 汚染, 光澤阻害	凝集, 沈澱, 濾過
色 度	汚 染	凝集, 沈澱, 濾過, 鹽素處理, 活性炭處理
硬度(Ca, Mg 鹽; Ca-CO ₃ 로 表示)	Boiler, 裝置, 配管등에 Scale 生成, 金屬비누形成등 Anion性 界面活性劑, 糊劑의 性能低下, 染色阻害, 觸感, 堅牢度の 低下등	Ion 交換法으로 軟化, 金屬 Ion 封鎖劑의 添加, 界面活性劑 添加
Alkali 度(OH ⁻ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ 其他弱酸鹽; CaCO ₃ 로 表示)	pH Control 阻害, 특히 重碳酸鹽, 炭酸鹽에 따라 M Alkali 度が 높을 때 毛損傷, 色調低害, 酸損失 增大	石灰法, 石灰 soda 軟化法, 酸處理, Ion 交換樹脂로 脫 Alkali, 脫鹽, H-zeolite 軟化
遊離鹽酸(HCl, H ₂ SO ₄ 등; CaCO ₃ 로 表示)	pH Control 阻害, 腐食	Ion 交換樹脂에 의한 脫酸, Alkali 로 中和
pH		酸, Alkali로 調節
黃酸鹽(SO ₄ ²⁻)	Ca ²⁺ 와 結合하여 CaSO ₄ Scale 生成, 固形分을 增加시킴	Ion 交換樹脂에 의한 脫鹽
鹽化物(Cl ⁻)	腐食, 물의 固形分을 增加시킴	上 同
硝酸鹽(NO ₃ ⁻)	固形分을 增加시킴	上 同
硅酸(SiO ₂)	Scale 形成	上 同
鐵(Fe ²⁺ , Fe ³⁺)	着色, 變色등 染色阻害, 其他硬度和 同一, 過酸化水素分解를 促進해서 纖維損傷등 精練漂白에 支障이 많음	氣暴, 凝集, 沈澱, 濾過, 石灰軟化法, Cation 交換法, 接觸濾過法, 金屬 Ion 封鎖劑의 添加
망간(Mn ²⁺)	變色, 黑色의 着色	上 同
銅(Cu ²⁺)	變 色	Ion 交換樹脂, 金屬 Ion 封鎖劑의 添加
Ammonia(NH ₃)	可溶成錯鹽生性에 따라 纖維脆化	Cation 交換法, 鹽素處理, 脫氣
黃化水素	變色, 腐色	氣暴, 鹽素處理
遊離鹽素(Cl ⁻)	酸化, 鹽素吸着에 의한 着色纖維脆化	氣暴, 脫氣, 還元劑 添加, Anion 交換樹脂에 의한 除去, 活性炭處理
洗劑(ABS 등)	Cation 染料 染色阻害	Ion 交換樹脂法, 活性炭處理
有機物質	濁度, 色度の 原因이 됨, BOD, COD 値를 높임, 着色, 곰팡이發生, 臭氣	凝集, 沈澱, 活性炭處理

나. 탈알칼리 연화(H cycle 탈알칼리)

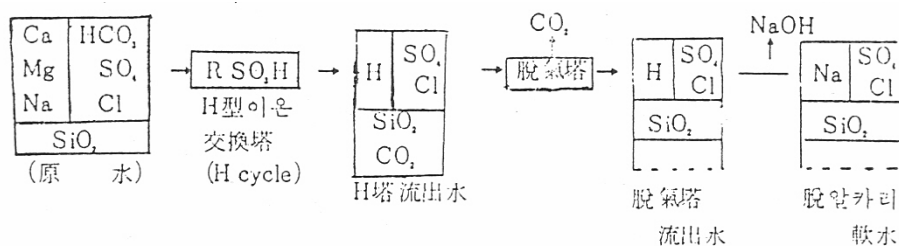
알칼리도가 높은 물은 부식성이 있기 때문에 이를 제거하는 것으로 특히 보일러 급수의 경우 연수의 알칼리도는 고온에 분해되어 관수의 pH를 상승시킬 뿐 아니라 CO₂의 발생은 배관 기타를 부식하는 위험성이 있다.

알칼리도를 형성하는 이온은 HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- 등이 있으나 이 중에서 HCO_3^- 가 특히 부식성이 크므로 H형 강산성 양이온교환수지의 충전층에 통과시키면 Cl^- , SO_4^{2-} 는 HCl , H_2SO_4 로 되고 HCO_3^- 는 H_2CO_3 로 되어 HCl 및 H_2SO_4 의 무기산에 의하여 H_2CO_3 는 H_2O 와 CO_2 로 분해된다. 이의 유출수를 탈기탑에 통하여 CO_2 를 제거하고 탈기탑 유출수는 HCl 및 H_2SO_4 의 강산을 포함하고 있기 때문에 이를 중화시켜 주기 위하여 NaOH 수용액을 연속적으로 첨가해 준다.

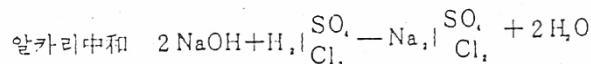
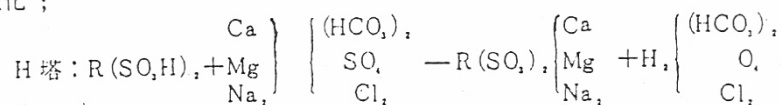
중화제로서는 NaOH 이외에 Na형 강산성 양이온 교환수지를 사용할 수 있으며 그 반응식은 다음과 같다.



또한 수지의 재생은 5~10% HCl 또는 0.5~6% H_2SO_4 를 수지층에 통하여 행한다. H 사이클 탈알칼리 연화의 원리를 도해하여 설명하면 <그림 3>과 같다.

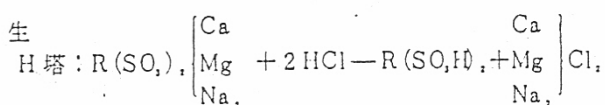


脱알칼리軟化 ;



再

生



<그림 3> H Cycle 알칼리중화 연화의 원리

3. 폐수처리

가. 염색가공 폐수의 특성

염색가공 폐수는 처리대상섬유의 종류와 또 동일 소재의 경우에도 염색방법과 색상 또는 가공내용에 따라 사용되는 염료와 조제 및 가공제가 전혀 다르기 때문에 그 성분조성은 일반적으로 매우 복잡하며 작업공정의 가동상황에 따라 수질 성상과 양의 일간 변동이 크고 다양함으로 동일공장에 있어서도 매일 이업종이라고 보일 정도로 폐수성상의 차이가 극심한 것이 특징이라고 말할 수 있다. 오탁성분으로는 염료, 약품이외에 섬유원료중에 내포된 납질과 펙틴질, 방직시에 부여된 유제와 호제, 공정 진행중 탈락된 섬유설등 여러가지가 있으나 이들 중 활성 슬러지등에 의한 생물분해가 쉬운 것은 일부에 지나지 않고 대부분은 분해성이 나쁘며 염료중에는 생물에 대한 독성내지는 조해성을 가지는 것도 있다. 또한 실질적인 오탁도는 염료를 포함하고 있기 때문에 불결감을 눈에 띄게 함으로서 공해성이 강하게 보여지고 있다. 폐수중 고형분에 대해서는 섬유질 본래의 고형분은 비교적 적으나 매우 많은 종류의 화합물이 존재하기 때문에 이들 화합물사이의 반응이나 pH변동에 의한 등전효과에 따라서 2차적으로 고형분이 형성되는 일도 적지 않다.

나. 공정별 폐수의 성질

특성에서 말한바와 같이 염색가공의 폐수는 섬유소재, 공정, 작업방법등에 따라서 각각 다르고 경시적 변동도 크기 때문에 염색가공공장의 폐수성상을 획일적으로 거론하는 것은 불가한 것이고, 여기서는 주요섬유에 관하여 각 공정에서의 일반적인 폐수의 배수기구, 폐수성상에 대하여 검토하기로 한다.

1) 전처리 공정

가) 발효

경사가호시 사용하는 호제의 종류에 따라 큰 차이가 있으나, 특히 전분의 경우엔 글루코스 때문에 전공정 BOD의 약 45%를 차지할 만큼 매우 높고 PVA, CMC등의 합성호제는 <표 6>에서와 같이 현저하게 낮다.

<표 6> 각종호제의 BOD

糊 劑	1,000 ppm 溶液의 BOD 値
methyl cellulose	1.6
Na-carboxy methyl cellulose(CMC)	9.0
polystyrene derivative(Stymer)	12.0
polyvinyl alcohol(PVA)	16.0
corn-starch, acid-modified	477.0
British gum	690.0

나) 정련

면, 마등 식물성 섬유에는 유지, 납질 펙틴 등의 불순물과 전공정중의 유질이 있고 이것들을 제거하기 위한 가성소다와 정련조제등으로, 이 공정에서의 폐수는 <표 5>에서와 같이 pH, BOD, 탁도등이 높고 배수량도 비교적 많다.

다) 표백

사용 표백제에 따라 pH가 다르다. 즉 차아염소산소다는 pH 4~5로 된다. 폐액은 섬유 잡물과 계면활성제등이 혼재 BOD의 원인이 되고 있으나 전공정의 약 3% 이내이다.

<표 5> 면정련 염색 각공정의 폐수성상 예

項目 廢液別		pH	色相	Alkali度 (ppm)	DO (ppm)	BOD (ppm)	懸濁物 (ppm)	浮遊物 (ppm)
拔糊廢液 (전분糊)		7.2	黃茶	202	0	5,130	23,000	1,260
精練 (Kier) 廢 液	加 壓	13.1	褐	20,240	0	1,840	26,740	144
	常壓第 1 Boil	10.1	"	10,000	0	3,750	19,642	-
	常壓第 2 Boil	9.8	"	7,400		2,280	16,064	-
	連續精練	13.1	"	20,400		5,750	39,605	210
	溫水洗淨	11.8	"	265		63	366	12
漂 白 廢 液	鹽素漂白	9.5		310	-	119	2,310	39
	過酸化水素	9.5		1,265	-	1,200	9,040	-
Mercerizing	廢 液	12.1		9,282	-	15	10,398	20
	水 洗	9.6		125	-	52	641	8
染 色 廢 液	Aniline Black	-	黑	38	0	840	831	196
	鹽基性染料	6.3	多樣	65	0	167	628	6
	顯色染料	6.9	"	-	0	200	8,140	-
	直接染料	7.5	"	81	0	337	9,400	269
	Indigo Alkali 還元液	11.9	黃茶	2,700	0	2,080	5,834	121
	Indigo 洗淨液	11.25	青	2,200	0	928	1,132	116
	Naphthol 染料	9.5	赤	1,310	0	108	8,475	-
	硫化染料	10.5	青~黑	4,200	0	3,000	36,980	3,340
	建染染料	9.6	多樣	714	0	129	1,770	18
捺染糊室廢液		9.0	灰	193	0	133	2,880	1,430
仕上 廢 液	高 度	8.8	青~灰	490	0	13,600	41,646	3,949
	低 度	7.1	"	37	2.2	680	2,050	38

라) Mercerizing

20~30° B'e의 강알칼리 처리를 하는 공정이기 때문에 이의 폐수의 특성은 높은 pH이다. 일반적으로 BOD는 낮고 전공정의 4% 정도이다.

2) 염색 공정

여러가지 염료와 조제 및 약품을 사용하기 때문에 폐수의 성상은 복잡하고 경시변화가 크기 때문에, 이의 실태를 파악하는 일은 곤란하나 미고착염료에 의한 착색이 크게 나타나는 일이고 염료자체에 의한 BOD는 나프톨염료의 일부를 제외하고는 매우 낮기 때문에 폐수에서의 영향은 적고 보통은 유기산, 유기용제, 황화소다, 아황산염 및 계면활성제등이 약품 조제에 의해 BOD가 올라간다. 일반적으로 직접염료, 반응성염료, Vat염료, 황화염료, 나프톨염료등은 알칼리성 폐수이고 산성염료, Cation 염료, 분산염료등은 산성폐수를 나타내는 일이 많다. 더 구체적인 염료별 폐수조성은 <표 7>에서 참고하기로 한다.

<표 7> 염료종류에 의한 폐수중의 성분

염료	성분
Aniline 염료	Aniline 鹽酸鹽, 黃酸銅, 黃血鹽, 鹽素酸소다
直接 염료	染料, 계면활성제, 망초, 탄산소다
염기성 염료	染料, tannin, 토주석, 초산
naphthol 염료	染料, 계면활성제, 가성소다, 염산, 초산소다, 아질산소다
황화 염료	染料, 황화소다, 망초, 탄산소다
Vat 염료	染料, 가성소다, hydrosulfite, 과산화수소
反應性 염료	染料, 가성소다, 탄산소다, 망초, 계면활성제
산성(합금속)염료	染料, 망초, 초산
산성매염 염료	染料, 초산, 중크롬산소다, 망초, 계면활성제
분산 염료	染料, 계면활성제, carrier, hydrosulfite
Cation 염료	染料, 유기산, 염료용해제

3) 날염공정

날염폐수중에는 염색공정에서의 염료 약품이외에 많은 수의 호제가 혼입되어 있기 때문에, 이의 종류에 따라서는 BOD가 많이 높게되며 에멀전

(emulsion)호 제조시 사용되는 오일성분이 있다. 또 방염, 발염을 주로 하는 공장에서는 COD가 높게 되는 경향이 있다.

4) 정리가공

수지가공, 발수가공, 방수가공 및 여러가지의 특수가공이 행해지고 있으나 이들 가공에 사용되는 약제들은 거의 대부분 섬유상에 고착되기 때문에 처리후 잔액이나 미사용 액을 방류하는 때 이외에는 폐액의 양이 매우 적고 소우핑 폐액중에 세제와 약간의 포르말린이 함유되어 있다.

다. 폐수처리방법

전항에서 설명한 바와 같이 염색가공공장 폐수는 처리섬유, 공정 및 작업 방법에 따라 틀리고 경시적 변동이 크고 성상이 항상 변하기 때문에 획일적인 처리방법은 없고 여러가지 방법을 단독 또는 조합하여 실시한다. 일반적으로 처리방법은 물리화학적 처리와 생산화적 처리로 크게 분류되고 이의 각각에 속하는 대표적인 단위처리법에 대해서 검토해 보기로 한다.

<표 8>은 수질오탁항목과 그의 발생원을 나타낸 것이다.

또 제거하는 오탁발생원의 종류에 따라서 처리방법의 분류를 <표 9>에서 나타내고 있다.

1) 물리화학적 처리방법

가) Screening법

폐수중의 섬유설등 비교적 큰 부유물을 제거하는 방법으로 이는 다음 처리의 부담을 작게 하고 처리효과를 높이는 목적으로 행한다. 스크리닝하여 제거하는 부유물은 일반적으로 100 μ 이상의 것이지만 아주 미세한 스크린을 사용하면 수 μ 의 것도 제거 가능하다.

<표 8> 수질오탁 발생원

項 目	發 生 源
pH	Alkali 性：精練，過酸化水素漂白，Vat 染料，黃化染料，反應染料등의 染色，머서化，還元洗淨，soaping 酸 性：酸性染料，크롬染料등의 染色，亞鹽素酸漂白，酸處理
浮遊物質(SS)	落毛，纖維屑，糊劑，加工劑
生物化學的酸素要求量(BOD)	糊劑，界面活性劑，纖維品에서 脫着한 油脂，납질，단백질 加工劑
化學的 酸素要求量(COD)	還元漂白劑，還元拔染劑，還元洗淨劑，澱粉，단백질，Aldehyde類，加工劑
크롬(6價)	크롬媒染，크롬染料의 後處理，直接染料의 固着，可溶性 Vat 染料，酸化染料등의 酸化發色
망간，亞鉛	特殊漂白，防染，拔染糊，Hydrosulfite
鐵	鐵媒染 植物染料 料色，可溶性 Vat 染料의 發色
銅	Fix 劑(含銅品)金屬錯鹽染料，直接染料後處理，防染劑，酸化染料，植物染料의 染色助劑
펜 늘 類	Carrier，捺染助劑
色	染料，顔料

나) 침전법

폐수중의 부유물을 부유입자의 자중으로 침강시키는 방법으로 가장 경제적인 처리방법이기 때문에 폐수처리에 널리 응용되고 있으나 염색가공 폐수

의 오탁 물질은 미립자로 침항효과가 떨어지기 때문에 주처리방법으로는 유효하지 않다고 할 수 있다.

다) 여과법

일반적으로 침전보다 비용이 많이 들지만 장치가 간단하고 조작도 신속하며 제거되는 고형물의 수분이 소량이기 때문에 활성탄흡착법등의 전처리로도 이용되고 있으나 대개는 처리후의 활성오니의 탈수에 많이 응용되고 있다.

라) 응집침전법

오탁물의 입자가 크고 비중이 큰 것은 여과법이나 단순침전법등으로 제거가 가능하다. 입자가 작고 침항하기 어려운 경우에는 응집제를 사용하여 입자를 크게하여 침전시키는 방법으로 응집제로서는 황산제1철과 제2철, 염화제2철 등 철염이 주체이고 그 외에 알루미늄, 망간, 아연 등의 염이 사용되며 석회는 pH 조정의 목적으로 첨가하는 일 외에 단독응집제 또는 응집조제로서 사용한다. 이 처리방법은 현탁질, 염료 및 착색물과 광화물, 중크롬산염, 활성염소화합물등 여러가지 오탁물 제거에 효과가 있고 탈색처리와 동시에 BOD를 감소하는 좋은 처리방법의 하나이다.

마) 부상법

유지류등 물보다 비중이 작은 부유물을 수면에 유상시켜 분리 제거하거나 또는 물보다 무거운 부유물의 경우에는 방법으로 기포를 부유물에 부착시키는 수단으로는 가압하에서 수중에 용존되어 있는 공기를 포화시켜 상압으로 내리는 방법이 일반적으로 많이 쓰여지고 있다. 정상법은 치전법에 비하여 분리시간이 짧아서 빠른경우는 2~3분 평균 30분 정도에서 분리가능하다.

바) 흡착법

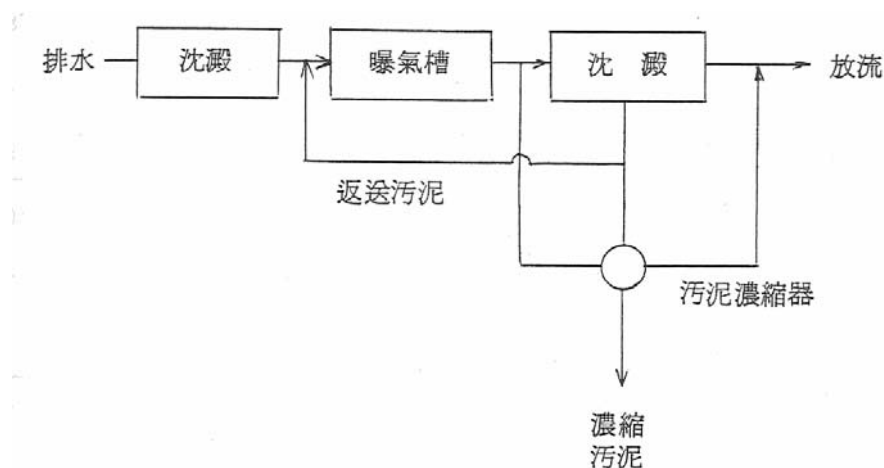
고형흡착제에 폐수를 접촉시켜 오탁물질을 흡착제의 표면흡착력에 의해서

흡착 제거하는 방법으로 탈색효과가 크며 흡착제로서는 활성탄 백토, 보오크 사이트, 점토, 골탄 및 활성실리카 등이 있다. 실제 흡착처리는 폐수의 성질에 따라 흡착제의 선정, 이의 양 및 접촉시간등을 결정해야 하고 일반적으로는 활성탄이 널리 이용되고 있으며 흡착제의 재생과 교환이 중요한 조작이라고 할 수 있다.

2) 생물학적 처리방법

가) 활성오니법

이 방법은 자연계에서의 부화작용의 주체인 미생물의 작용에 의해 폐수중의 유기물을 산화분해하여 BOD를 저하하는 방법(발효폐수에 많이 적용)으로 처리효율이 높고 관리비가 적은 반면 건설비가 높고 전문적 관리기술을 요한다. 활성오니의 폐수정화는 flock의 형성, 흡착, 미생물에 의한 산화의 3단계로 되며 폐수에 미생물을 투입하고 공기를 통입하면 교반, 혼합, 폭기에 의해 미생물과 부유물질이 응집하여 폐수처리에 유효한 활성오니가 형성된다. 이의 오키는 다수의 호기성 미생물의 응집물로 유기물의 산화력과 응집흡착력이 강하고 침전분리성이 좋은 제라틴상 슬러지로 된다.



<그림 4> 활성오니법의 기본처리공정

활성오탁법의 기본적 처리방법은 <그림 4>에서와 같이 호기성 미생물을 다량으로 함유하는 활성오니를 폐수에 첨가하고 폭기조에서 6~10시간 폭기한 후 침전조에서 슬러지를 침전시킨 후 상정수를 방류한다. 첨가된 활성오니는 일부를 반송하여 폐수처리에 재사용하고 나머지는 농축하여 폐기한다.

<표 10>은 염색폐수의 활성오니 처리효과를 나타낸 것이다.

廢 水		拔 糊		Vat 染料+下水			染色+	拔 糊
		A	B	A	B	C	漂 白	加 工
曝 氣 (時)		36	20	36	24	16	4	36
pH	處 理 前	6.2	5.3	9.4	8.2	9.2	6.2	5.1
	處 理 後	7.5	6.9	8.1	7.7	8.1	6.8	6.9
BOD (ppm)	處 理 前	1,800	2,100	380	370	400	440	780
	處 理 後	17	193	23	25	140	125	45
	除去率%	99	91	94	93	65	72	96
色 素 (ppm)	處 理 前	-	-	500	450	600	-	500
	處 理 後	-	-	120	140	240	-	120
	除去率%	-	-	76	69	60	-	76
浮遊物 (ppm)	處 理 前	236	368	140	132	128	132	132
	處 理 後	54	102	12	40	79	54	52
	除去率%	77	72	92	70	41	59	61

나) 산수려상법

쇄석등으로 된 려상에 폐수를 산포하여 려재표면에 발생부착한 미생물에 의하여 유기물을 산화분해하는 방법으로 이 처리는 활성오니법에 비하여 광대한 부지를 요하고 건설비가 많으며 처리효율도 떨어지나 수질, 수량의 변

동에 대하여 비교적 영향을 받은 정도가 적고 약제에 대하여 순감하며 유지 관리가 용이하기 때문에 정련염색폐수와 같이 많은 약제를 함유하고 산성 또는 강알칼리를 나타내는 폐수의 생물학적 처리방법으로서는 적당하다.

이 방법의 경우에도 적당한 전처리를 통하여 부유물등을 제거함으로써 려상의 폐쇄, 생물의 사멸등의 장애를 피해야 하고 특히 겨울철 미생물의 연사는 큰 문제점이 되고 있다.