

염색단지 종합폐수처리의 현황과 전망

임재호[†] · 이정연[‡]

1. 서 론

최근 들어 환경오염의 문제는 국내외적으로 광범위하게 문제가 야기되고 있으며, 국내에서도 급속한 산업발전과 함께 환경오염에 대한 관심이 고조되면서 염색폐수의 처리문제가 현안으로 대두되고 있다.

염색과 관련된 국내 섬유산업의 업체수는 1995년 기준으로 약 1,300개소로 전국 26,700여개소의 폐수배출업소의 4.9%에 불과하나, 폐수배출량은 474,000 m³/day로 전국에서 배출되는 폐수배출량 7,259,000 m³/day의 6.5%에 해당하고 있으며 이것을 BOD 부하량으로 환산해 보면 27,731 kg/day로 식품가공업 다음으로 다량 배출되어 전 산업체에서 발생하는 양의 28.5%를 점유하고 있다[1].

그런데 유기성폐수를 배출하는 일반 산업과 달리 염색폐수 중에는 각종 염료성분과 PVA 등의 호제 및 계면활성제 등 난분해성 물질들이 함유되어 있으며, 시대별 유행에 따라 염색공정별로 폐수배출량이나 성상이 다르고, 높은 견뢰도를 갖는 반응성염료의 끊임없는 개발과 사용으로 인하여 배출되는 폐수의 처리에 어려움이 가중되고 있다.

일반적인 염색폐수의 처리방법으로는 물리·화학적 또는 생물학적으로 처리하고 있으며 색도를 제거하기 위하여 활성탄, 이온교환수지 등의 흡착제나 염소, 과산화수소 및 표백제 등의 산화제에 의한 방법등이 개발되어 왔으나 최근에

는 전기분해법[2], 오존산화법[3], 펜톤산화법[4, 5], UV/TiO₂법[6], E-beam(전자빔)[7] 등의 고급산화공법(AOTs; Advanced Oxidation Technologies)이 개발되고 있다.

이에 염색폐수의 일반적인 특성과 가공공정을 살펴보고, 반월염색단지의 운영현황 및 폐수처리 공정에 대한 조사를 토대로 향후 염색공단의 폐수처리 및 제도적 개선방향을 제안하고자 한다.

2. 염색폐수의 특성 및 일반적인 염색폐수 처리기술

2.1. 염색폐수의 특성

염색가공산업은 공정상 섬유에 부착되어 있는 호제와 불순물 등을 제거한 후 각종 염료와 조제를 첨가하고 가공공정에서 많은 물을 사용하게 됨에 따라 폐수량이 많이 발생하는 전형적인 용수 다소비 업종이며, 임가공산업으로서 피가공물인 섬유의 종류 및 소비자가 요구하는 가공형태에 따라 사용약품과 가공공정이 달라 피염물의 종류, 가공방법, 염료의 종류, 가공제조의 종류등에 따라 다양한 특성의 폐수가 배출된다[8].

또한 염색가공시 염료 및 조제로 유기합성 화공약품이 다량으로 사용되고 있으나, 피가공물인 섬유에 전량 결합되지 않고 상당량이 물에 혼합, 배출되므로 폐수처리에 어려움을 야기시키고 있으며, 특히 잔존되는 color(색도)로 인해 타인에게 혐오감을 유발시키고 있다. 마지막으로 염색 폐수는 계절별로 폐수의 수질(COD, BOD, color,

Present Situation and Prospects of Wastewater Treatment in Dyeing Industrial Complex / Jae Ho Lim[†] and Jeong Yeon Lee

[†]반월염색사업협동조합 상무이사, (425-080) 경기도 안산시 초지동 657-2, Phone: 0345)491-9721-5, Fax: 0345)491-9726

[‡]한양대학교 경상대학 경영학부

*이 논문은 1999년도 한양대학교 교내연구비에 의해 연구된 것임

온도, 유량)변화 폭이 크다는 점을 들 수 있다.

제조공정별 폐수의 특성 : 염색가공산업은 전술한 바와 같이 피가공물의 종류 및 가공종류에 따라 다양한 공정을 채택하고 있으며, 제조공정 중 오염물을 가장 많이 배출하는 공정은 호발공정, 정련·표백공정 및 염색공정이 대표적이다.

1. 호발공정(desizing)

경사에 사용되는 대표적인 호료로는 천연호료인 전분류와 합성호료인 PVA(polyvinyl alcohol)와 CMC(carboxymethyl cellulose)로서 염색을 원활하게 하기 위해서는 상기의 호료들을 제거해야 하는데 이 공정을 호발공정이라 한다.

이 공정에서는 효소제를 사용하거나 알칼리액, 산액 또는 산화제 등으로 호료를 제거하거나 온탕에서 침지하여 제거하는데, 전분류 등은 생물학적으로 분해가능하지만 매우 높은 BOD(500,000~600,000 mg/l)를 유발하며 PVA, CMC 등은 BOD 농도(10,000~30,000 mg/l)는 낮으나 난분해성 물질로 알려져 있다[9,10].

2. 정련 및 표백공정(scouring and bleaching)

정련공정은 섬유소의 오일이나 왁스, 여타 불순물을 제거하는 공정으로서 무기 정련제 및 유기 정련제가 사용된다. 무기 정련제는 NaOH(가성소다), Na₂CO₃(소다회) 및 sodium silicate(규산 나트륨) 등이 있으며, 유기 정련제로는 비누류, 세제류 및 유기용제가 사용되는데 대표적인 유기용제로는 휘발류, 벤젠, TCE(trichloro ethylene) 및 perchloroethylene 등이 있다.

정련공정에서 발생되는 오염물은 천연왁스, 지방질, 광물질, 유지류등과 미반응의 잉여세제 및

용제들로서 pH, BOD 및 COD가 높다. 한편, 표백공정은 색소를 제거하는 공정으로 과산화물, 염소계 및 아황산계 표백제들이 사용되며, 표백제의 잔류 및 높은 pH, SS 및 BOD 등이 문제가 된다.

3. 폴리에스테르 감량가공공정

폴리에스테르섬유의 촉감을 개선하여 silk-like 화하기 위한 공정이다. 일반적으로 100 °C 이상의 고온에서 NaOH를 이용하여 반응시키면 폴리에스테르 섬유 표면층이 terephthalic acid(TPA)와 ethylene glycol(EG)로 가수분해된다. 폴리에스테르섬유의 감량율은 20~30% 정도이며, 이때 배출되는 폐수는 평균적으로 pH 13, CODMn 20,000 mg/l, BOD 100,000 mg/l 정도로 고농도의 알칼리성 유기폐수가 배출된다.

4. 염색공정(dyeing)

섬유소재를 착색하는 공정으로 소재 섬유와 염색목적(염착율 및 발색성등)에 따라 연속식 염색과 배치식 염색으로 나눌 수 있으며, 염색공정에는 다양한 염료(산성염료, 염기성염료, 반응성염료, 분산염료, 배트염료 등)와 계면활성제 등이 보조제로 사용된다.

이 공정에서는 미염착 염료로 인하여 착색도가 높은 폐수가 배출된다. 또한 사용된 보조제가 염색공정에서 그 양이 줄지 않고 폐수로 배출됨으로 인하여 COD, BOD가 높고 SS와 pH 등이 문제가 된다.

5. 날염공정(printing)

염료, 호제 및 약품을 배합한 다음 무색 또는 유색 포지(布地)상에 여러가지 모양을 인쇄하는

Table 1. 염색폐수의 특성[11]

Process	pH	BOD (mg/l)	CODMn (mg/l)
Cotton desizing	7~8	4,000	-
Cotton scouring	12~13	10,000~15,000	-
Raw stock scouring	9~10	10,000~20,000	-
Sodium hypochlorite bleaching	9~10	50~100	-
Cotton dyeing	8~12	200~500	-
Wool dyeing	5~8	100~4,000	-
Nylon dyeing	7~10	200~500	-
Cotton printing (machine printing)	-	200~750	100~240
Silk printing (hand printing)	-	51,000	1,000
Polyester weight loss treatment	12 이상	52,780~154,800	7,259~425,520

공정으로 날염방법, 소재섬유의 종류, 소재의 형상에 따라 사용약품이 다양하고 호제를 사용하기 때문에 일반적으로 날염폐수는 COD보다 BOD가 높으며, 소재섬유 및 공정에 따라 폐수성상에 차이가 많이 난다.

6. 가공공정(finishing)

표면처리, 수축방지, 방파, 형체고정 등 각종 성능을 부여하는 공정으로서 메라민수지, 요소수지 등의 가공제와 계면활성제 등 사용하는 약품이 다양하다.

공정상 수세가 필요없기 때문에 다량의 물은 배출되지 않으나 기계세척시 이들 약품이 배출되어 COD, BOD가 매우 높은 폐수가 배출된다.

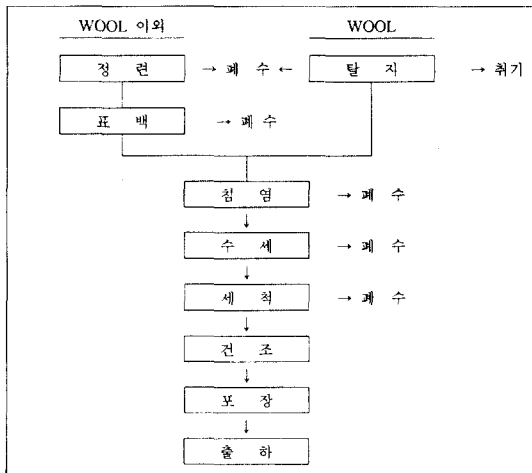
모, 면, 합성섬유, 폴리에스테르 등 대표적인 섬유소재의 공정별 폐수수질의 성상을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 염색가공 공정

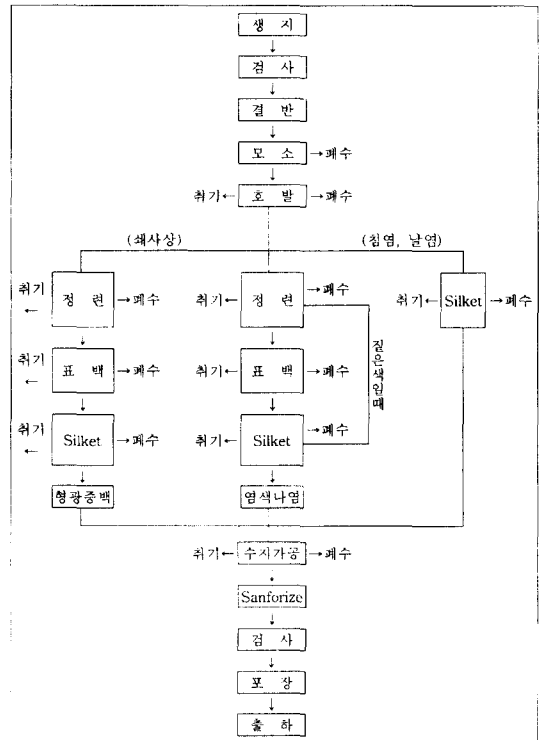
염색가공 공정은 호발, 정련, 탈지 등에 의한 피염물의 불순물을 제거하는 전처리와 염색, 나염 및 가공공정 등의 후처리로 나눌수 있으며 피염물의 종류 및 요구하는 가공에 따라 사용약품과 가공내용이 다르고 가공공정별 배출되는 폐수의 종류도 다양하다.

또한, 폐수의 성상에 일괄성이 없으며 색도와 용존 화학약품을 다량 함유하고 있음이 특징이며 염색가공의 대표적인 공정은 아래와 같다[11].

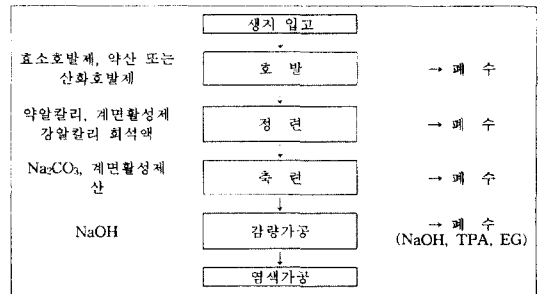
1. 사염 가공공정의 예



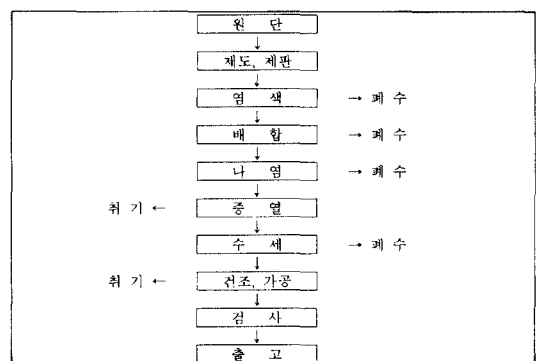
2. 면직물의 대표적 가공공정 예



3. 폴리에스테르 감량가공 공정 예



4. 날염 공정의 예



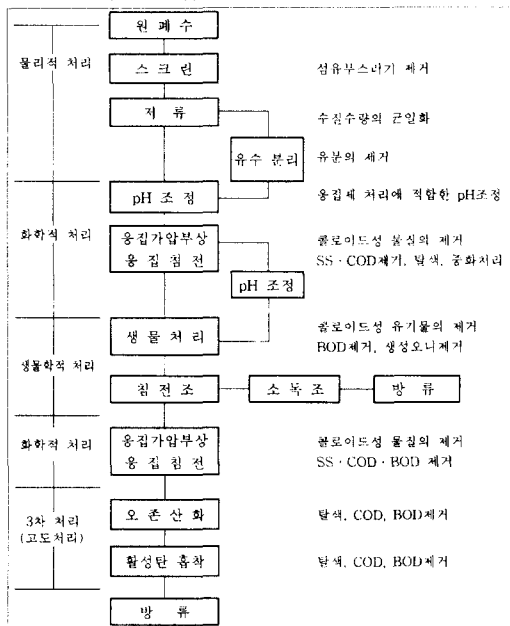
2.3. 염색폐수의 일반적인 처리기술

1. 처리 공정 결정 검토사항

폐수처리장의 공정 결정시 검토사항들을 Table 2에 정리하였다.

염색폐수의 경우 업종별로 가공공정이 다양하고 배출오염농도와 수량의 편차가 심하므로 유입폐수량 및 오염도 예측시 실측을 통한 조사가 선행되어야 하며, 색도제거 등을 위한 새로운 기술적용시 pilot-test를 실시하고, 국내·외의 적용사례를 검토하며 최종적으로 자문교수들의 기술자문을 득하도록 하여 시행오차를 최소화하도록 한다.

2. 일반적인 종합폐수 처리공정도



3. 폐수처리시설 및 주요기기의 처리기능

폐수처리시설의 단위시설 및 주요기기의 처리기능은 다음과 같다.

(1) 수처리시설

① 전처리시설(물리적 처리)

염색폐수의 전처리시설로는 모래등 비중이 큰 고형물을 제거하기 위한 침 사지와 형짚, 비닐 등의 혐잡물을 제거하기 위한 스크린 그리고 유입되는 폐 수량과 부하를 균일하게 유지시키기 위한 유량조정조로 이루어진다.

② 1차 처리시설(화학적 처리)

Table 2. 공정 결정시 검토사항

- 유입폐수량 및 오염도 예측
- 폐수배출허용기준
- 처리수질 목표치 설정
- 폐수의 생분해성 정도 및 생물학적처리 적용여부
- 폐수처리시설의 각 공정성능과 처리효율
- 시설투자비 및 운영관리비의 경제성
- 부지확보 가능성 및 가능면적
- 오 폐수 병합처리 여부
- 외국의 신기술 및 국내 외 염색폐수처리 적용사례 검토여부
- pilot test
- 운전관리 난이도 및 처리장 가동시간
- 자문교수들의 기술자문

염색폐수중에 현탁되어 있는 콜로이드성 입자를 응집 및 flocculation 시켜 중력침강 또는 가압부상에 의해 물과 고형물을 분리시킴으로써 폐수를 정화 시키는 시설

③ 2차 처리시설(생물학적 처리)

가. 폭기조

염색폐수중에 함유된 유기물질을 호기성 미생물에 의해 섭취, 분해하여 제거하기 위한 시설로서 폭기조내의 용존산소, MLSS(Mixed Liquor Suspended Solid), F/M(Food to Microorganism) 비 등을 호기성 미생물이 활동하기 적합한 조건으로 유지시켜야 하며, 그 처리방식에는 표준활성오니법, 장기폭기법, 점감폭기법, 순산소폭기법 등이 있다.

나. 2차 침전조(활성오니 침전조)

폭기조에서 호기성 미생물에 의해 제거된 유기물질 및 잔존 부유고형 물을 중력침강에 의해 물과 분리시킴으로써 염색폐수를 정화시키는 시설이다.

다. 소독조

생물학적 처리공정으로 처리된 처리수에는 미생물, 세균등이 잔존하게 되어 방류수역의 오염등을 초래할 수 있으므로 처리수에 소독약품을 투입 하여 대장균등 세균을 살균하는 시설

(2) 슬러지 처리시설

① 농축조

1차 침전조 및 2차 침전조에서 침전, 분리되어 이송된 슬러지를 중력침강에 의해 함수율을 98% 이하로 낮추므로 다음 단계(슬러지 탈수설

비 등)의 슬러지 처리시설의 부하를 감소시키고 처리효율을 증대시키기 위한 시설

② 탈수설비

농축된 슬러지를 자연 건조 또는 기계적으로 압착 탈수시킴으로써 슬러지의 함수율을 80% 이하로 낮추어 폐기처분될 슬러지(케이크)의 량을 감소시키고 취급을 용이하게 하기 위한 탈수 시설은 건조상, 벨트프레스, 휠터프레스 등이 사용된다.

3. 반월염색단지 공동폐수처리장 현황

3.1. 일반 현황

반월염색단지는 1979년 산업합리화촉진법에 의거 상공부로부터 반월공업단지 입주지정을 받아 입주를 시작한 이래 국내 전문염색단지로 발돋움하여 현재 총 178천평의 부지에 6개 업종 61개사가 조업중에 있으며, 일반적인 단지 현황은 다음과 같다.

1. 업종 구성현황

반월염색단지의 입주업체 업종구성을 Table 3, Figure 1에 정리하였다.

표에 의하면 직염부분의 화섬직물이 12개사로 19.7%, 면직물이 8개사로 13.1%, 견직물이 6개사로 9.8%, 닛트가 12개사로 19.7%를 점하고 있으며, 사염이 13개사로 21.3%, 나염이 10개사로 16.4%를 점하고 있다.

2. 업종별 오염물질 배출현황

반월염색단지에서 배출되는 대표적인 오염물질인 COD_{Mn}, BOD, SS, T-N, T-P를 Table 4에 정리하였다.

반월염색단지의 오염물질 총배출량은 Table

Table 3. 반월염색단지 업종별 구성현황

업종 구분		업체수 (%)
직염	화섬직물	12(19.7)
	면 직 물	8(13.1)
	견 직 물	6(9.8)
	닛 트	12(19.7)
사 염		13(21.3)
날 염		16(16.4)
계		61(100.0)

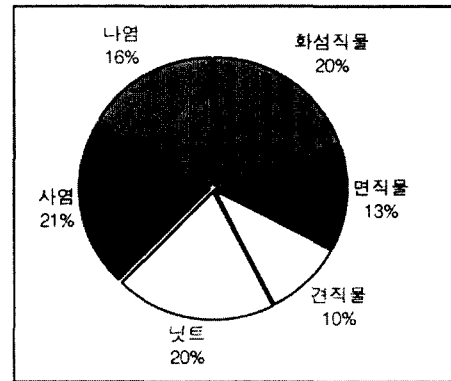


Figure 1. 업종별 구성현황.

4에서 71,281.9 kg/day로 나타났으며 각 항목의 배출량을 총폐수발생량으로 나누어 농도로 환산해 보면 평균 COD_{Mn}가 405.0 mg/l, BOD 344.3 mg/l, SS 90.7 mg/l, T-N 46.0 mg/l, T-P 5.0 mg/l의 값을 보였으며, 각각의 업종별 오염물질 배출량을 살펴보면 견직물의 경우 오염물질을 16,762.6 kg/day를 배출하여 오염물질 총배출량의 23.5%를 차지하였으며, 폐수배출량은 전체 폐수배출량의 9.2%를 차지하여 폐수 m³당 오염물질 배출량(단위 오염배출량; kg/m³)이 2.283으로 가장 높은 것을 알 수 있으며, 다른 업종과 달리 BOD의 배출비중이 총오염물질 배출량의 55.9%로 가장 크다는 점이다.

다음으로 면직물은 13,080.5 kg/day의 오염물질을 배출하여 오염물질 부하율이 18.4%를 차지하였으며, 폐수부하율은 14.0%를 차지하여 단위 오염배출량이 1.170으로 높게 나타났다.

날염의 오염물질 배출량은 12,312.2 kg/day로 오염물질 부하율은 17.3%로 나타났으며, 폐수부하율은 8.4%로 단위 오염배출량이 1.841로 높게 나타나 날염폐수의 오염도가 높음을 알 수 있었으며, 특히 SS의 배출비중이 31.6%를 차지하고 있었다.

닛트의 경우 오염물질 배출량은 12,040.2 kg/day로 오염물질 배출부하율은 16.9%, 폐수부하율은 24.8%로 나타나 단위 오염배출량이 0.608로 낮게 나타났으며, 사염은 오염물질 배출량이 11,958.3 kg/day로 오염물질 부하율은 16.7%, 폐수부하

Table 4. "B 염색단지"의 업종별 오염물질 배출현황

구분	화섬직물	면직물	견직물	ニット	사염	나염	계
CODMn	2,681.5	6,727.4	5,914.4	5,581.2	6,697.7	4,797.9	32,400.1
BOD	2,063.4	5,389.0	9,367.6	3,700.2	4,346.5	2,678.2	27,544.9
SS	202.1	239.4	140.6	2,412.6	367.1	3,895.6	7,257.4
T-N	164.1	579.2	1,301.5	295.6	526.0	813.0	3,679.4
T-P	17.0	145.5	38.5	50.6	21.0	127.5	400.1
계	5,128.1	13,080.5	16,762.6	12,040.2	11,958.3	12,312.2	71,281.9
오염물질 부하율(%)	7.2	18.4	23.5	16.9	16.7	17.3	100
폐수배출량(m ³ /day)	16,758	11,179	7,342	19,814	18,221	6,686	80,000
폐수부하율(%)	20.8	14.0	9.2	24.8	22.8	8.4	100
단위오염 배출량(kg/m ³)	0.306	1.170	2.283	0.608	0.656	1.841	0.891

(주: 오염물질의 단위는 kg/day이며 총폐수배출량은 80,000 m³/day임.)

율은 22.8%로 단위 오염배출량이 0.656으로 낮게 나타나 닷트와 사염업체들이 용수 다소비 업종을 알 수 있었다.

마지막으로 화섬직물의 오염물질 배출량은 5,128.1 kg/day로 가장 낮아 오염물질 부하율이 7.2%이었으며, 폐수부하율은 20.8%로 상대적으로 높아 단위 오염배출량이 0.306으로 가장 낮은 것으로 나타났다.

3.2. 폐수처리 현황

1. 폐수발생 현황

'92년부터 '98년까지의 공업용수 공급량과 폐수발생량을 Table 5, Figure 2 에 도시하였다.

Table 5에 의하면 경제가 호황이던 '94년도에 공업용수 공급량은 13.3%, 폐수발생량은 10.2%로 크게 증가되었고 그 이후에는 완만한 증가추세를 보이고 있다. 특히 IMF로 어려운 시기인 '98년도에도 공업용수는 전년 대비 3.5% 감소, 폐수발생량은 0.5% 감소에 그쳤는데 이는 염색 가공산업이 대부분 임가공산업으로써 수출의 비중이 높았던데 그 이유가 있는 듯 하다. 또한 공

업용수 대비 폐수발생량을 살펴보면 '96년 이후부터 폐수발생량은 평균 5% 정도 감소 발생되고 있는데 이는 염색시설의 개체가 저욕비 system으로 꾸준히 이루어지고 있고 일부 수세공정수의 재활용에 따른 것으로 사료된다.

2. 폐수처리 공정도

반월염색단지 공동폐수처리장의 폐수처리 공정도를 Figure 3에 나타내었으며, 주요공정으로 순산소폭기조처리 및 Fenton 처리 공정이 있다.

(1) 상향류식 순산소 폭기조(Upper Flow O₂ Aeration)

상향류식 순산소 폭기조의 모식도를 Figure

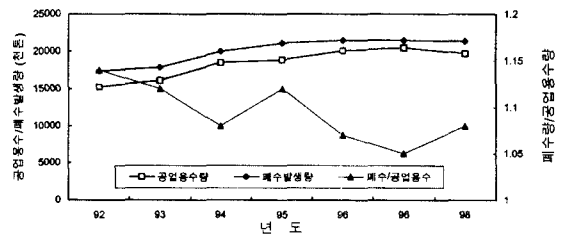


Figure 2. 년도별 공업용수 및 폐수발생량 현황.

Table 5. 년도별 공업용수 공급량 및 폐수발생량 현황

(단위: 천톤)

구분	년도	92	93	94	95	96	97	98
공업용수공급량		15,291	16,069	18,538	18,849	20,146	20,500	19,796
폐수발생량		17,416	17,925	19,971	21,101	21,498	21,440	21,341
폐수발생량/공업용수공급량		1.14	1.12	1.08	1.12	1.07	1.05	1.08

*공업용수 공급량에 비해 폐수발생량이 많은 것은 열병합발전소의 응축수임.

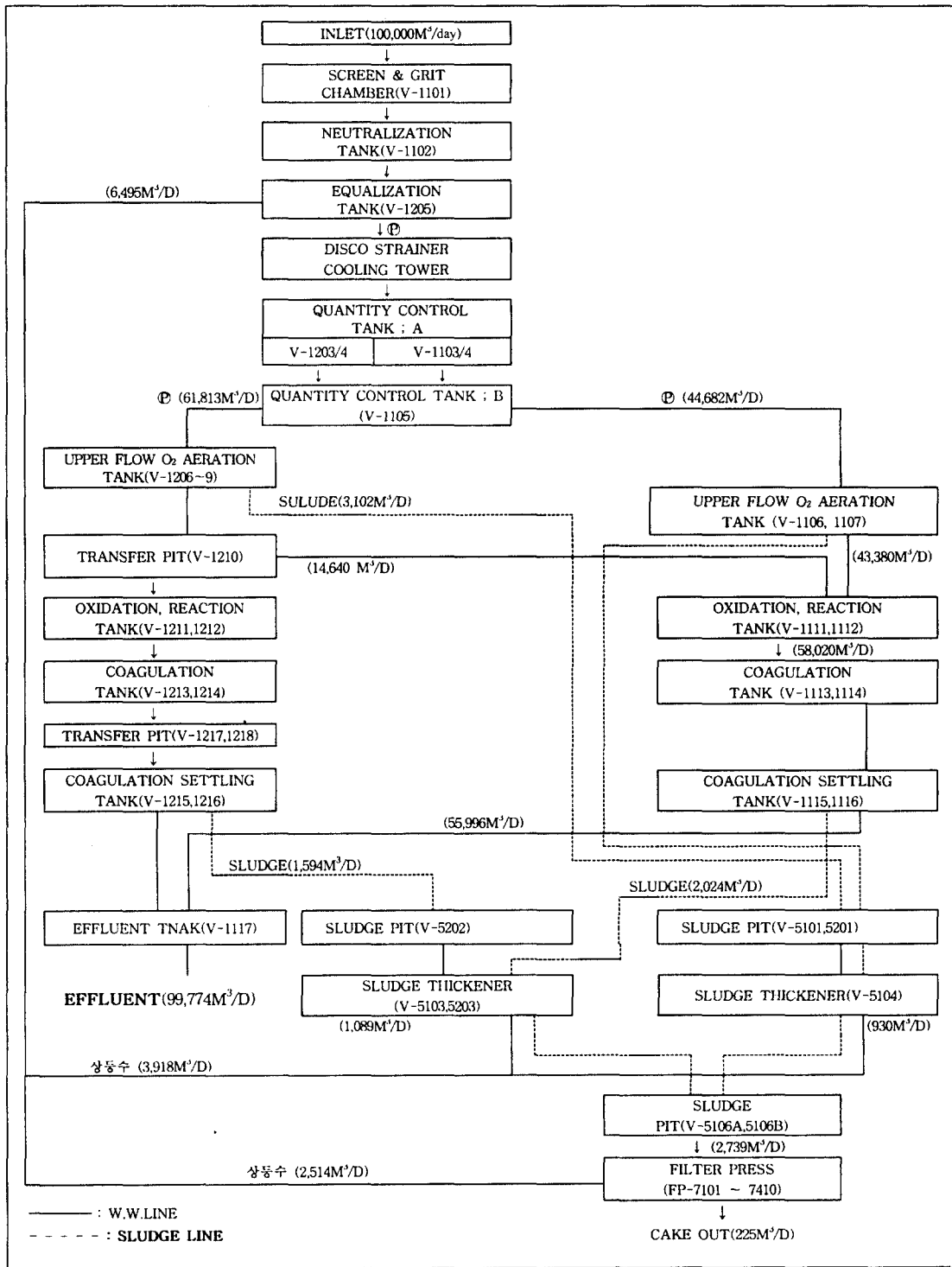


Figure 3. 반월염색단지 공동폐수처리장 공정도.

4에 도시하였다.

그림에서와 같이 O₂-PSA(Pressure Swing Adsorption)에서 제조되는 93%의 산소를 원폐수와 함께 bubbler 내부에 공급하면 활성슬러지와 혼합되어 bubbler 내부를 통과하여 settler 저부로 유출된다. 이때 고농도의 용존산소가 공급되고 유기물의 대부분이 미생물에 의해 분해된다. settler 저부를 나온 혼합 활성슬러지는 서서히 상승하면서 고·액분리가 일어나 상등수는 over flow되어 다음 처리공정으로 배출되고 슬러지는 상기의 과정을 반복, 순환하게 된다.

상향류식 순산소 폭기조의 잇점으로는 표준활성오니법 보다 부하율을 높일 수 있고 잉여슬러지의 발생량이 적으며, 조내에서 폭기와 침전이 동시에 이루어지므로 별도의 활성슬러지 침전조가 필요치 않다.

(2) Fenton 공정

처리장의 Fenton 공정 모식도를 Figure 5에 도시하였다.

Fenton 반응은 #1 산화반응조에 철염(FeCl₂)을 1,400~1,500 mg/l을 주입하고 황산을 주입하여 반응pH를 5.8~6.0으로 조정 한 후, #2 산화반응조에 총 H₂O₂ 소요량 350 mg/l중 30%를 주입하여 반응pH를 4.0~4.5로 유지하고 #3 산화반응조에 나머지 70%를 주입하면 반응 pH는 3.5~3.7을 유지하게 되며, 이때 산화반응조의 ORP는 390~410 mV를 유지하게 된다. 즉 본 처리장 Fenton 반응조의 FeCl₂/H₂O₂ 비는 4.0~4.2, 반

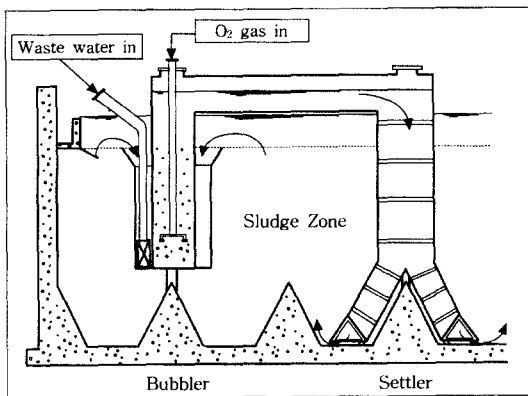


Figure 4. 상향류식 순산소 폭기조의 모식도.

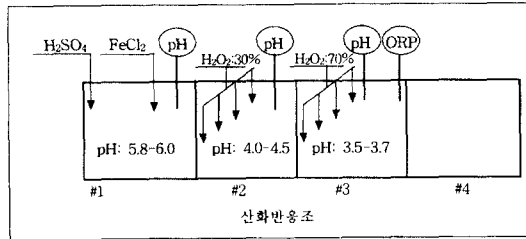


Figure 5. Fenton 공정 모식도.

응 pH 3.5~3.7, 체류시간 40분에 H₂O₂를 2분할 주입하고 있는데, 이는 Fenton 산화반응조에서 발생한 OH라디칼이 다량의 폐수와 반응을 일으키는데 있어 1단 반응보다 2단으로 분할 주입하는 것이 보다 완전반응을 유도하여 제거효율이 상승되는 결과를 가져왔다[12].

4. 향후 개선방향

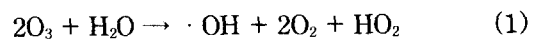
4.1. 폐수처리 기술개발

최근 국내외에서 각종 산업폐수중에 함유된 난분해성 및 독성 유기물질을 정화하기 위한 고급산화공법(AOTs; Advanced Oxidation Technologies)에 대한 연구가 활발히 진행중에 있으며, 난분해성물질을 다량 함유하고 있는 염색폐수처리에도 많은 기대가 되고 있다.

1. 고급산화공법

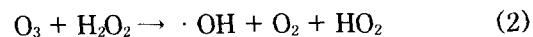
(1) 강알칼리성 오존처리(Ozone at high pH)

오존에 의한 OH 라디칼 생성은 비교적 높은 pH(강알칼리성)영역에서 얻어진다. 그러나 OH 라디칼 생성률이 비교적 낮아 비경제적이며 일부 유기물과 선택적으로 반응하는 결점이 있다.



(2) Ozone/H₂O₂ 혼합법(Peroxone 법)

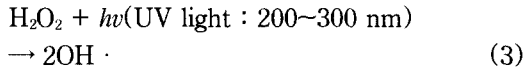
오존 단독처리법을 개선시킨 공법으로 독성 및 난분해성 유기물질 제거에 비교적 효과적이다.



(3) UV/H₂O₂(광분해 산화시스템)

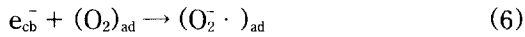
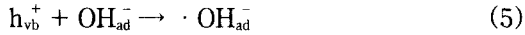
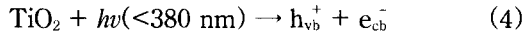
UV/Oxidation 시스템이라고 부르며 Ozone/H₂O₂ 혼합법보다 OH 라디칼 생성률이 높고 반

응속도가 빠른 것이 장점이다.



(4) UV/TiO₂(광촉매 산화시스템)

UV와 반도체 성질의 TiO₂(anatase) 광촉매를 이용한 불균일계 AOT 시스템으로서 그 반응 mechanism은 아래와 같다.



여기서, *hν*: UV light

vb: valence band

cb: conduction band

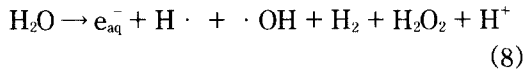
ad: adsorbed

h_{vb}⁺: mobile hole in the valence band

e_{cb}⁻: mobile electron in the conduction band

(5) 고에너지 전자빔(E-beam; High energy Electron-Beam)

고전압 전자가속기(high voltage electron accelerator)에 의해 만들어 지는 전자빔을 유기 오염물질수용액에 조사시키면 물분자들은 다음과 같이 여러가지 반응성 radical(·OH 등)과 수화된 전자(hydrated electron) 및 수소 원자로 분해되며 이들 라디칼이 유기 오염물질과 반응하여 이들을 산화 분해시킨다.

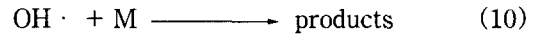
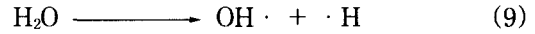


2. 반월염색단지 공동폐수처리장 최적화 방안

(1) 초음파를 적용한 Fenton 공정 개발

초음파를 조사하면 열분해와 라디칼반응이 동시에 일어나는데, 열분해과정에서 생성되는 OH 라디칼이 화학반응에 관여하게 되고, 라디칼은 물분자가 기포 붕괴시 발생하는 고온조건에서 H 라디칼과 OH 라디칼로 쪼개진다. 이때 생성된 OH 라디칼은 아래의 식에서와 같이 유기물과

반응하는 동시에 라디칼끼리 재결합하여 H₂O₂를 생성하기도 한다[13,14].

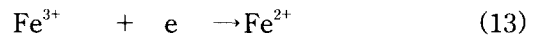
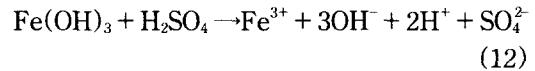


그러므로 염색폐수의 Fenton 처리시 초음파기술을 접목시킬 경우, Fenton 약품비용의 40% 이상을 차지하는 과산화수소의 비용을 절감할 수 있으며, 또한 cavitation에 의한 반응성의 향상으로 철염의 사용량이 절감되어 슬러지 발생량이 줄어들 것으로 기대된다.

(2) 철염 무기슬러지의 재활용 기술개발

Fenton 산화반응 처리 후에 생성되는 슬러지는 주로 그 성분이 Fe(OH)₃으로 이들은 최종 매립처분되고 있다. 그러나 슬러지 속에는 약 14% 이상의 Fe가 존재하고 있어 이를 회수하여 폐수 처리 약품으로 재사용하고자 한다.

슬러지 속에 함유되어 있는 철을 회수하기 위하여는 먼저 슬러지를 재용해시키고, 용해된 3가 철이온을 2가 철이온으로 환원시켜 회수 재사용하게 되는 데 일반적인 이론방정식은 다음과 같다[15].



현재 본 처리장에서는 일간 700 m³(슬러지 함유율: 97.5%) 용량의 무기슬러지 재활용시설을 가동중에 있으며, 향후 이를 보완하여 발생슬러

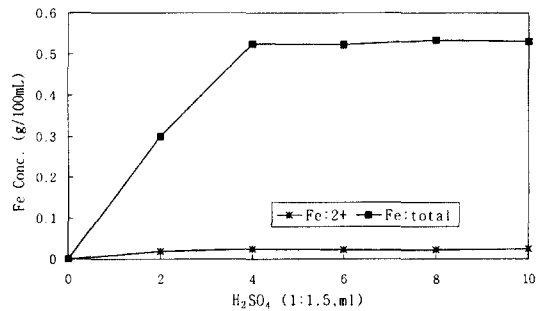


Figure 6. 황산 주입별 철이온의 농도변화.

지 전망을 회수, 재사용코자 계획중에 있다.

(3) 슬러지의 효율적인 처리방안 연구

발생슬러지의 감량화 및 재활용하는 데에도 한계가 있는 바 슬러지의 특성을 조사하여 건조 및 소각으로 분철을 생산하여 건축자재 강도보강용 등으로 유가화 할수 있는 방안을 모색중에 있으며 본 처리장 소각슬러지의 조성을 Table 6에 정리하였다.

4.2. 제도적 개선방향

염색가공산업은 용수다소비, 폐수공해 유발업종으로 분류되어 환경규제의 강화속에 다수의 기관으로부터 수시점검을 받음으로써 생산활동이 위축되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 염색업체의 집단화가 추진되고 있는데 집단화란 염색전문공단 또는 염색협동화단지를 조성하여 공동폐수처리장을 건설한 후, 중소기업체를 집단화시켜 공동으로 폐수처리를 하는 것으로서, 집단화의 잇점으로는 첫째, 업체들이 공동으로 폐수처리시설을 설치·운영함으로써 개별업체 처리시 보다 시설설치비, 부지비, 운영비 등을 절감할 수 있다. 둘째, 환경관리전문가가 폐수처리를 전담함으로써 보다 합리적으로 처리할 수 있다. 셋째, 정부의 환경관리도 개별업체의 경우보다 수월하다. 넷째, 업체들은 생산활동에만 전념할 수 있다.

Table 6. Sludge 상태별 성분 구성비 (단위 : %)

구 분	탈수 슬러지	건조 슬러지	소 각 잔 재	
			650 °C	900 °C
산화철 (T-Fe)	-	-	86.12	92.13
(M-Fe)	10.50	21.39	(0.08)	(0.09)
(FeO-Fe)			(0.55)	(0.59)
(Fe ₂ O ₃ -Fe)			(59.57)	(63.72)
산화알미늄	-	-	-	1.93
산화칼슘	-	-	-	0.91
기 타	6.60	14.70	8.36	2.23
유기물	17.90	25.91	2.72	trace
함수율(%)	65	36	2.8	2.8
계	100	100	100	100
발열량(kcal/kg)	2,610		-	-

이러한 집단화의 잇점으로 염색가공부분의 협동화사업이 적극 추진되고 있으나 다음의 집단화에 따른 몇가지 제도적인 문제점의 개선이 선행되어야 하겠다.

1. 집단화 조성시 문제점

- ① 지원기관간의 협조가 잘 이루어지지 못한다.
- ② 염색가공업이 용수다소비, 폐수공해업종으로 기존 또는 신설공단에서 염 색가공단지의 입주를 기피하고 있음.
- ③ 전문공단 또는 협동화공단 조성시 공단조성자금의 확보가 어렵다.
- ④ 전문공단으로 공장이전시 상당한 자금이 소요되나 이에 대한 중소기업체의 융자제도가 미흡하다.
- ⑤ 기존 협동화단지의 경우 입주업체들의 공장증설제한, 용수제한 등의 불편 함이 존재하고 있다.

2. 전문공단의 배출허용기준치 적용의 불이익 문제점

전문공단에 입주하여 공동폐수처리장을 이용하게 되면 전문공단내 개별업체의 배출량을 전부 합산한 폐수배출량을 기준으로 배출허용기준을 적용받게 되므로 배출규모상 1종에 해당되어 한층 강화된 배출허용기준을 적용받게 된다. 전문공단에 입주하는 중요한 이유중의 하나가 개별업체 처리시 보다 시설설치비, 폐수처리비 등을 절감할 수 있다는 것인데 배출허용기준이 강화됨으로써 방지시설 설치비, 운영비 등이 보다 많이 소요됨으로써 협동화사업의 인센티브가 절감되고 있다.

3. 배출규제제도 및 배출부과금제도 문제점과 섬유산업에만 제한적으로 적용되는 색도기준의 불합리성

이와 같은 여러 문제로 인하여 어려운 상황에 봉착하고 있는 염색가공산업이 환경보전 요구에 부응하면서 지속적으로 발전할 수 있도록 몇가지 제도적 방안을 제시하면[8] 첫째, 환경시설투자 및 운영에 소요되는 자금에 대한 세제혜택의 확대가 요구된다. 현재 정부는 환경방지시설투자에 대하여는 다양한 형태의 자금원을 통한 금융 지원을 실시하고 세제혜택을 주고 있으나 그 지

원효과는 낮은 수준이다.

둘째, 배출허용기준 설정시 해당 산업계의 기술적·재정적 능력을 감안하여 실현 가능한 기준치를 설정하고, 단계적으로 선진국 수준으로 강화하는 방향으로 운용되어야 한다. 셋째, 폐수 처리기술과 염색가공기술 등 오염질감관련 기술의 개발은 정부가 중심이 되어 지속적으로 시행되어야 한다. 넷째, 염색가공·협동화단지가 원활하게 조성될 수 있는 대책이 필요하다. 집단화의 필요성은 정부에서도 인정하면서 지원기관간의 협조, 기존 또는 신설공단의 염색가공단지 입주기피, 공단조성·공동시설 자금확보의 어려움, 공장이전 자금확보의 어려움 및 기존 협동화 단지의 운영상 문제점 등으로 집단화 조성에 어려움을 겪고 있으므로 정부의 적극적인 유도방안이 마련되어야 한다. 다섯째, 환경정책은 규제일변도 정책에서 업체들이 능동적으로 환경개선을 기할 수 있도록 경제적 동기를 부여하는 시장유인 제공적 정책으로 전환되어야 하며 여섯째, 환경부분에 대한 공공투자가 대폭 확대되어야 한다. 배출허용기준의 강화에 따른 부담은 현재 환경방지시설 투자의 대부분을 담당하고 있는 산업체에 귀착될 수 밖에 없으며, 업계의 경쟁력은 더욱 저하될 것이다. 그러므로 환경기반시설에 대한 공공투자는 기업의 경쟁력 강화와 환경개선의 문제를 동시에 처리하는 정책이 될 것이다. 마지막으로 국제환경규제에 대한 정보를 업계에 제공할 수 있는 창구를 마련하여야 한다. ISO 14,000의 적용, 그린라운드(GR)의 영향 및 환경마크제도의 도입 등 국제적인 환경규제에 대응하기 위하여는 관련정보들이 업계에 즉각적으로 제공되도록 관련창구의 설치가 필요하다 하겠다.

5. 결 론

염색폐수는 피가공물의 종류 및 가공공정에 따라 다양한 특성의 폐수가 배출되므로 특히 염색종합폐수처리장을 건설하고자 할 때에는 유입

폐수량 및 오염도, 생분해정도, 폐수배출허용기준, 시설투자비와 운영비 등 최적화 system을 검토하여야 할 것이다. 그리고 타업종에 비하여 외화가득율이 높은 염색산업을 육성 발전시키기 위해서는 염색전문단지화와 염색종합폐수처리장의 적극적인 정부의 지원이 필요하며, 염색가공업계의 기술적·재정적 능력을 감안하여 합목적인 폐수배출허용기준의 설정과 정부중심의 청정기술개발이 지속적으로 시행되어야 할 것이다.

참고문헌

1. "환경백서", 환경처, 1995.
2. S. H. Lin and Chi F. Peng, *Wat. Res.*, **28**, 277 (1994).
3. 김삼수, 허만우, 한명호, 윤종호, 조 환, 김동권, *한국염색가공학회지*, **8**(1), 43(1996).
4. 오동규, 윤태일, *대한환경공학회지*, **13**(2), 123 (1991).
5. W. G. Kuo, *Wat. Res.*, **26**(7), 881(1992).
6. 임무창 譯, *자원환경대책지*, **33**(3), 33(1997).
7. 한도홍, 양해영, 권기목, *대한환경공학회지*, **16**(7), 885(1994).
8. 이상한, "환경보전과 산업발전", 한국경제연구원, 1995.
9. "The Study on Industrial Wastewater Treatment and Recycling Project in the Republic of Korea", Japan International Cooperation Agency, 1993.
10. "염색공정 개선기술지도서(I): 오염물질 감소 및 재순환, 제사용, 회수기술", 반월염색사업협동조합 경희대학교 환경공학과, 1995.
11. 임재호, "한국화학공학회, SICHEM '92 국제기술 심포지엄", 1992.
12. 이영호, 이기정, 심인식, 원병현, 임재호, 대한환경공학회 '99춘계학술대회초록집, pp. 63-64, 1999.
13. 超音波研究會 編, "쉬운 超音波의 應用", 機電研究社, 1992.
14. K. S. Suslick, "Ultrasonics: its Chemical, Physical and Biological Effects", VCH, New York, 1988.
15. Kirk-Orthmer, "Encyc. of Chem. Tech.", 3rd Ed., Vol. 8, pp.881-901, Wiley-Interscience, 1980.