

섬유폐수 처리시설 운영관리

I 개요

섬유제조공정은 생사, 모사, 면사, 화학사 등 원료사를 만드는 공정과 각 원료사로부터 견직물, 모직물, 날염 등 마무리 가공처리를 하는 공정으로 나눌 수 있다.

그리고, 국내의 폐수배출과 관련한 섬유제조업의 업소수는 953(94년 자료)개소인데 반하여 생산되는 제품의 종류는 약 260여종으로서 다른 업종에 비해 상당히 많은 것이라 할 수 있다.

섬유제조업의 업소수는 전체폐수 발생업소의 약 5%에 불과하지만, 하루 약 40만톤에 가까운 방류량을 배출함으로써 식품제조업 다음으로 많은 폐수를 방류함으로써 수계에 미치는 영향이 대단히 크다고 보고하고 있으며, 폐수 처리에 있어서도 피혁, 도금업과 더불어 처리에 상당한 어려움을 겪고 있는데, 이는 폐수농도가 그다지 높지 않

으나 사용약품의 다양성에 의한 수질이 복잡하기 때문이라고 한다.

II 섬유폐수의 발생원과 특성

섬유의 원사에 따라 개략적인 폐수발생원과 특성을 살펴보면 견직물인 경우 하적공정과 준비과정 중 해사공정, 가공정에서는 불순물을 제거하는 정련공정에서 폐수가 발생하고 만일 생견직물을 생산하는 시설에서는 염색공정에서 폐수가 발생하기도 한다.

발생되는 폐수가운데 가장 오염도가 낮은 폐수가 발생하는 공정은 정련과 염색공정이며 전체폐수 발생량이 대부분을 차지한다고 하며, 모직물의 주 폐수발생원은 정련, 염색공정으로서 오염물질이 많이 배출되는 공정은 원료인 양털을 정련하는 시설이며 정련된 양털을 원료로 하는 시설보다 농도가 높고 폐수량도 많다.

면직물 제조시 폐수발생원인은 전분, 전분유도체, polyvinyl alcohol, carboxyl methyl cellulose, 젤라틴 등의 호부제의 제거를 위한 호발공정, 표백공정, 머어서공정, 염색 날염공정 등에서 배출되고 특히 호부 및 호발공정에서 오염물질이 가장 많이 함유되어 있다.

화학섬유제조공정에서 주 폐수발생원인은 정련, 감량, 염색 탈수공정이며 특히 감량공정에서는 매우 고농도의 폐수가 발생되고, 감량공정은 polyester 섬유가 가성소다 등의 알칼리 수용액에 용해되는 성질을 이용하여 표면의 촉감을 부드럽게 하는 공정으로 고온에서 수행됨으로써 배출폐수는 고온이며, pH가 13~14이고, polyester의 분해

<표.1> 국내 업종별 폐수발생량과 방류량

구분	업소수	%	발생량	%	방류량	%
계	20,241	100.0	6,412	100.0	2,093	100.0
산업화학	420	2.1	244	3.8	241	11.5
기타화학	552	2.7	48	0.7	47	2.2
고무플라스틱	559	1.1	14	0.2	9	0.4
제1차금속	408	2.0	3,749	58.5	161	7.7
가공금속	1,954	9.7	406	6.3	179	8.6
석유정제	69	0.3	43	0.7	42	2.0
피혁	196	1.0	52	0.8	48	2.3
섬유	953	4.7	404	6.3	387	18.5
제지	258	1.3	673	10.5	345	16.5
비금속광물	1,858	9.2	255	4.0	140	6.7
세탁업	124	0.6	7	0.1	6	0.3
석탄광업	14	0.1	28	0.4	28	1.3
금속광업	17	0.1	10	0.2	9	0.4
기타	165	0.8	16	0.3	10	0.4

산물인 TPA(Terephthalic acid)와 EC(Ethylene Glycol)가 다량 포함되어 있다.

국내 연구기관에서 조사한 각 직물제조시설에 대한 통합 폐수의 성상은 <표2>와 같고 섬유폐수내에 함유하는 대표적인 오염물질은

- 가. 반응성 및 보상성의 염료가 주체가 된 항생성분
- 나. 섬유질, 유지류, 등으로 된 현탁물질
- 다. 정련, 염색조제로서 계면활성제에 의한 발포성분
- 라. 유연상제, 기계유, 등에 의한 유분
- 마. NaCl, Na₂SiO₃, uREA, NaHCO₃ 등의 용해성 염료
- 바. 유지류, 호부제, 염색조제 등에 의한 BOD, COD성분
- 사. 산, 알카리 사용에 의한 pH
- 아. NaCl₂, ClO₂ 등 염소계 표백제 사용에 의한 잔류염소 또는 H₂O₂를 사용할 때 발생기산소에 의한 살균성분

등과 같으며, 이들 물질은 단독으로 존재하는 것이 아니고 혼합되어 배출되는 것이 일반적인 현상이라 할 수 있다.

<표.2> 각 직물제조시설의 폐수의 성상 (단위:mg/ℓ)

직물구분	항목	BOD ₅			COD			SS		
		최고	최저	평균	최고	최저	평균	최고	최저	평균
견직물		1,000	664	824	1,200	567	823	400	120	253
모직물	정련포함	2,204	756	1,424	1,630	349	928	1,707	777	1,234
	정련원원료	435	160	267	293	100	202	338	61	172
면직물		326	260	298	297	210	261	237	112	191
화학 섬유	감량포함	1,485	569	935	970	437	676	510	171	280
	감량불포함	398	110	251	406	100	240	470	50	177

III 섬유제조시설의 생산공정

섬유제조시설의 제품 생산공정도는 일반적으로 그림(그림 1)에 나타난 바와 같다.

개요에서 전술한 바와같이 원료사 제조에서부터 직물을 마무리 가공하는 공정까지 일괄처리하는 업소는 드물며, 대체로 공정별로 나누어지거나, 수요에 맞게 공정을 중복

하는 등 공정을 일률적으로 구분하기는 어렵다.

<그림 1>에서 견직, 모직, 면직, 그리고 화학섬유공정은 원료사 제조공정을 생략하고 마무리공정까지 나타낸 것으로 명주나 비단 등으로 불리어지는 견직물(Silk fabrics)은 생사를 직조한 후 정련, 염색과정을 거치는 생견직물(숙주)과 생사 자체를 정련, 염색한 숙사로 직조판

<그림 1> 섬유제조시설 생산공정도

- 견사** → 하적 → 준비 → 제적 → 가공 → 제품
- 모사** → 정경 → 제직 → 정련 → 크래밍 → 염색 → 건조 → 기모 → 전모 → 로타리프레스 → 포리샤 → 브러쉬 → 증용 → 제품
- 면사** → 혼타 → 소면 → 방적 → 호부 → 제직 → 호말 → 표백 → 머어서 → 염색(날염) → 정련 → 제품
- 원단** → 정련 → pre-set → 감량 → 염색 → 건조 → 제품

숙견직물(숙견직물)로 나눌 수 있으며, <그림 1>에 제시한 견직물 생산공정은 후자인 숙견직물의 경우이다.

모직물(woolen fabrics) 역시 원료인 모사(양털)를 제직한 후 정련염색하는 경우와 정련된 모사(scoured wool)를 사용하여 제품을 만드는 공정 두가지로 나눌 수 있으며 제시된 공정도는 전자의 경우이다.

면직물(cotton fabrics)은 혼타, 소면 등의 공정에 의해 실의 형태로 방적하고 호부(풀먹이기) 공정을 거치고 난 뒤 제직하며 호부제를 제거하기 위한 호발공정과 표백, 염색 등으로서 제품을 만든다.

화학섬유 직물(synthetic fabrics)은 (Acetate, Nylon, Dacron, Rayon, Polyester 등 섬유공업의 발달에 따라 새로운 첨단소재의 화학섬유가 개발되고 있으며, 최근의 경향은 Polyester가 주종을 이루고 있으며 Polyester 제조업소의 공정은 감량공정을 포함하는 시설과 감량공정을 포함하지 않는 시설로 크게 구분할 수 있다.

그리고 화학섬유제조시설은 섬유산업의 기초 소재를 생산 공급하는 기간산업으로서 타 섬유산업과는 달리 기술 및 지식 집약적이며 대규모의 일관 생산설비를 갖추어야

하는 자본집약적인 장치산업의 성격도 가지고 있다.

또한 이 산업은 석유화학공업과 방직, 제직 및 염색가공 공업과도 깊이 연계되어 있으며, 화학섬유제조시설 중 에너지 소비량이 많고 공해산업으로 알려진 비스코스레이온, 아세테이트 등 재생섬유제조시설은 감소하는 경향이 있으며 오늘 발표하고자 하는 주제는 섬유폐수 중 비스코스레이온(Viscose Rayon)제품을 생산하는 업체인 원진레이온(주)의 폐수처리공정을 소개하고자 한다.

IV 원진레이온(Rayon)(주) 섬유폐수 조사

1. 인건사(Rayon filament) 제조공정 개요

침지(Steeping)
 펄프를 17.5% NaOH 용액에 침지시켜 Alkali cellulose로 만든다.
 $C_6H_9O_4OH + NaOH \rightarrow C_6H_9O_4ONa + H_2O$
 이때 펄프중의 Hemi cellulose는 17.5% NaOH 용액에 용해된다.

압착(Press)
 슬러리 상태의 Alkali cellulose를 압착시켜 여분의 NaOH를 제거한다. 이때 용해된 Hemi cellulose는 여분의 NaOH와 함께 분리되어 Dialyzer에서 제거되며 NaOH용액은 용액소다로 재사용 된다.

분쇄(Shredding)
 압착된 Alkali cellulose를 분쇄하여 bulky한 상태로 만들어줌으로써 다음공정에서의 반응을 균일하게 하고 시간을 단축시킬 수 있도록 한다.(분쇄된 Alkali cellulose를 crumb이라 한다.)

노성(Ageing)
 분쇄된 크람을 산소에 의해 cellulose chain을 절단시킴으로써 cellulose의 평균 중합도를 400정도로 낮춘다.

황화(Xanthation)
 노성이 완료된 크람을 밀폐기에 넣어 CS₂를 투입하여 반응시킴으로써 sodium cellulose xanthate로 만든다.

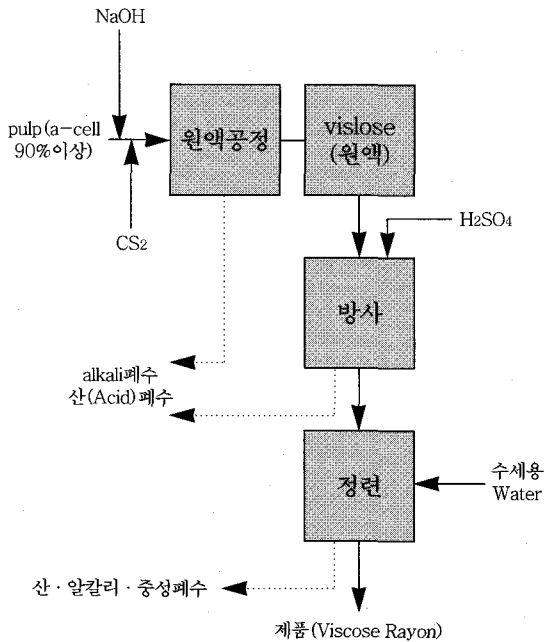
용해(Dissolving)
 sodium cellulose xanthate에 약 3%의 NaOH를 가하여 용해시킨다.(이 물질을 비스코스라 한다.)
 이때 Na₂SO₃를 첨가하여 방사시 H₂S 가스 발생량을 감소시킨다.

숙성(Ripening)
 최초 제조된 비스코스는 매우 불안정한 물질로서 이를 일정온도에서 일정시간 유지시켜 비스코스에 물리적, 화학적 변화를 주어 점도를 저하시키고 방사시 비스코스 분해가 신속히 이루어질 수 있도록 한다. 이 과정에서 비스코스의 미용해섬유소는 여과되어 제거되고 기포는 탈포기에서 제거됨

방사(Spinning)
 숙성이 완료된 비스코스를 노즐을 통해 방사욕에 통과시켜 cellulose로 재생하여 실을 제조한다.

후처리(After treatment)
 재생된 실에는 방사액과 많은 유황분을 함유하고 있으므로 수세, 탈황, 표백, 탈염소한 후 유제처리, 탈수, 건조하여 제품화한다.
 탈황: 유황분 제거
 표백: 실의 백도 향상
 탈염소: 실에 존재하는 차아염소산 및 Fe, Zn 등을 제거

2. 폐수배출 흐름도(flow sheet)



나. SS

주원료인 Pulp로부터 발생되며 Pulp의 성분중 90이상 을 차지하는 a-cellulose는 제품으로 전환되고 나머지 Hemi-cellulose는 폐수에 섞여 배출되어 SS농도를 상승 시킴

※ 참고) 잉여 원단위 1.1.1-a-cellulose=0.1

→부유물질형태로 배출

평균생산량 (30ton/day)당 배출량:30×

0.1=3t/d

다. COD(BOD)

Plup에 함유된 Hemi-cellulose와 정련 및 H2S처리 시스

원인물질	☞ Hemi-cellulose : Plup로 부터
	☞ Na2S : 정련 및 H2O 처리 시스템으로 부터
	☞ Na2SO4 : H2S 처리 시스템으로 부터 ...

템에서 발생된 Na2SO3가 주된 COD 물질이다.

라. Zn

인견사의 강도증강을 위하여 투입되는 약품으로 고체분 말인 ZnO상태로 공정에 투입되며 ZnO는 공정에 투입된 즉시 황산과 반응하여 ZnSO4형태로 배출된다.

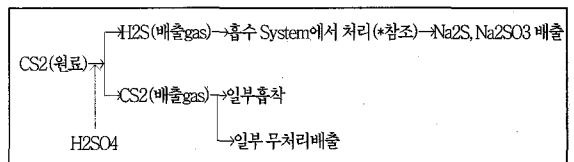
마. Na2S / Na2SO4

· 인견사 주원료 중 하나인 이황화탄소(CS2)는 제조공 정 중에서 일부는 H2S로 전환되고 나머지는 원래의 이 황화탄소로 배출

· 배출되는 가스는 Duct를 통해 포집되어 H2S처리 시스 템 및 CS2 흡착시설로 이송

· 대기방지시설에서 배가스처리공정에 Na2S/Na2SO3 생성후 미처리 또는 누출에 의한 배출

· 흐름도



3. 오염물질량(원단위) 및 발생 mechanism

3.1 제품 1Ton당 원료투입량의 비율

속성(Ripening)	원단위(T/T)
Pulp	1.1
NaOH	0.7
CS2	0.3
	1.2

3.2 발생 mechanism

가. pH

방사공정에서 NaOH의 중화용으로 투입되는 H2SO4에 의해 강하

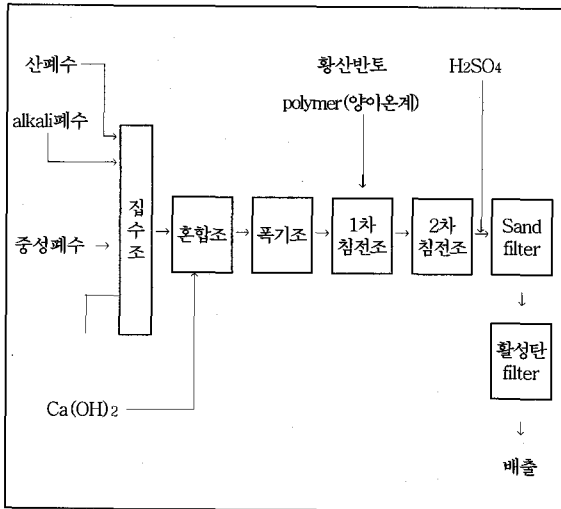
	H2SO4	NaOH
M.W	98	80
원단위(T/T)	1.1	0.7

4. 폐수처리 공정

4.1 폐수처리 현황

항목	원수	방류수	약품사용량		
			Ca(OH) ₂	황산반토	polymer
유량(ton/day)	10,000	10,000	5~6	5~10	2~5
pH	2~3	6~8			
COD	150~200	50~70			
SS	60~80	50~70			
Zn	5~6	1~2			

4.2 폐수처리 공정도



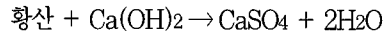
- 공정에서 발생한 폐수는 산(acid), 알카리, 중성의 3개 배수로를 통해 성상 별로 구분되어 배출
- 각각의 배수로는 폐수처리장 집수조에서 합쳐지며, 충분한 용량의 집수조는 이들 3가지 성분의 폐수를 적절히 균등화 시킨후 (pH 2~3, COD 150~200, SS 60~80) 다음 공정으로 이송
- 집수조에서 일정량씩 혼합조로 보내지는 폐수는 여기서 Ca(OH)₂와 혼합되어 폭기조로 이송
- 강력한 Air 공급을 통해 Ca(OH)₂는 폐수에 충분히 혼합되어 반응을 일으킨 후 침전조로 이송
- 침전조에서 침전을 촉진시키기 위해 황산반토와 양이온계폴리머가 투입되며 침전이 완료된 처리수는 황산

으로 최종 pH조정을 마친후 모래 및 활성탄을 걸쳐 배출

5. 폐수처리 mechanism

5.1 pH

황산에 의한 pH 강화 → Ca(OH)₂로 중화



5.2. 유기성 SS 및 COD(BOD)

- Hemi-cellulose
- Ca(OH)₂와 황산반토, Polymer에 의한 응집 침전
- Sand-filter 및 활성탄에서 여과, 흡착

5.3 Zn

- pH가 낮은 폐수속에서 ZnSO₄형태로 배출
- $\text{ZnSO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Zn(OH)}_2 \downarrow$

5.4 Na₂S / Na₂SO₃

- 화학반응 [Ca(OH)₂]으로 처리 불가
- 활성탄 여과지에 일부 흡착

6. 개선사례

1. 난분해성 물질(Na₂S 및 Na₂SO₃) 처리

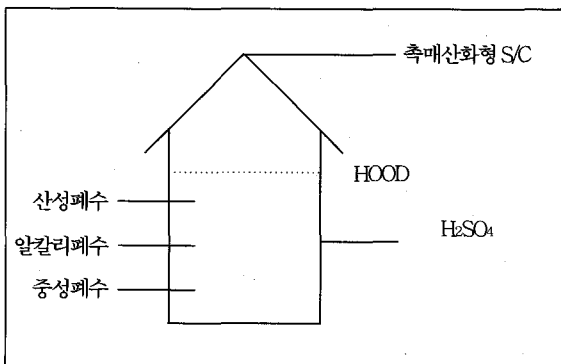
가. 문제점

- Ca(OH)₂와의 중화반응이 주반응인 당 처리장에서는 알칼리성 물질인 Na₂S와 Na₂SO₃는 화학반응에 의해서 거의 제거되지 않음
- Na₂S와 Na₂SO₃에 의한 COD부하의 평균값은 높지 않으나 간헐적으로 대량으로 유입되어 방류수의 COD 값을 높임
- Na₂S와 Na₂SO₃가 집중배출되면 폐수의 pH가 4이상으로 상승하여 Ca(OH)₂의 투입량을 감소시켜 응집·침전반응에 의한 SS제거가 제대로 이루어지지 않음

나. 개선

- 집수조에 황산혼합조를 설치하여 Na₂S, Na₂SO₃가 유입될때는 H₂SO₄를 투입하여

- pH를 항상 2~2.5선으로 유지시킴
- 이 경우 pH 하락폭 만큼의 (pH 4 → pH 2) NaS 및 NaSO₃가 제거
- $Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow H_2S \uparrow + Na_2SO_4$
- $Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 \uparrow + Na_2SO_4 + H_2O$
- Na₂S와 Na₂SO₃는 위 식에서 보는 바와 같이 H₂S와 SO₂로 전환되어 폐수중에 용존되거나 대기중으로 배출되므로 혼합조 및 집주조에 배기 HOOD 및 촉매산화형 scrubber를 설치하여 대기오염 방지



다. 효과 : 처리효율이 대폭 상승하여 COD, SS 각 성분 모두 안정적으로 처리됨

2. 폐수의 재이용

가. 개선전

생산공정에 투입되는 10,000T/D의 용수 이외에 열사용기기의 냉각수로 사용되는 용수량이 10,000T/D에 이르렀을 바, 이는 별다른 오염물질의 영향없이 하수관로로 배출됨 (*용수 process 참조)

나. 문제점

- 10,000T/D라는 막대한 양의 물이 단순히 기기냉각만을 위하여 사용된 후 하수관로로 배출되어 폐기되므로 상당한 원가상 부담을 주어왔음
- 10,000T/D(원가부담액) × 200원/D(취수비용 및 하수도사용료) = 2,000,000원/D

다. 대책 및 효과

- 폐수처리장에서 방류되는 폐수가 최종적으로 통과하는 filter를 Anthracite 계에서 Active Carbon 계로 바꾸어 처리효율을 상승시킨 후
- 열사용기기의 냉각수로 공급함으로써
- 결과적으로 취수량을 ½로 감소시킴
- 따라서 2,000,000원/D의 원가절감효과를 얻음

