

<技術講演>

금속 도금공장에 새로운 폐수처리 방법

New waste treatment technology in the metal finishing industry*

金 義 東**

본문은 미국환경보호국(U.S. Environmental Protection Agency) 국장 J. Clancle⁽¹⁾ 이 공해 전반에 걸쳐 새로운 폐수처리 기술을 발표할 것을 위주로 하고 내용중 중요한 부분들은 다 연구자료들로부터 보충 설명하였다. 그리고 일반 도금공장에서 공해 감소를 위해 필요한 폐수처리 방법과 유용물질의 회수 및 재생방법에 대하여 설명하였다.

서 론

공해 방지 규제가 점차로 엄격하여 감에 따라서 많은 중·소 도금공장에서는 가장 저렴한 가격으로 공해 감소를 위해 알맞은 폐수처리의 기술·도입에 적면하게 되었다. 공장에 알맞는 폐수처리 기술과 거기에 연관된 공정작업은 매우 어렵다. 예로서 화학약품 처리 방법(Chemicals Method)은 취급하기에 유해한 많은 부피의 sludge를 내고, Closed-loop system⁽²⁾을 control 하는데 일정하게 모든 조건들을 유지하기에 힘이 든다. 그래서 미국환경보호국(U.S. Environmental Protection Agency)에서 발표한 금속도금 폐수처리방법, 공장에서 공해감소를 위해 필요한 효과적인 Closed-loop type의 취급기술과 현재 연구 개발중인 여러방법들을 설명하고자 한다. 공해감소를 위해서는 첫번째로 폐수로서 나가는 오염 물질 중 유용 성분을 감소시키기 위해 폐수에 포함되어 있는 물질, 즉 폐수의 성질, 부피, 각각의 장입물, 거기에 연관된 오염도 등을 알아야 하며, 두번째, 폐수처리 시설 변화는 공장주가 공해문제 로 야기된 유용물의 소비와 폐수처리 방법 등을 기술적인 면과 경제적인 면으로 검토해야 될 문제이다. 시설변화 작업을 완전하게 검토한 후, 조절할 수 있는 기계와 폐수의 오염도 등을 생각할 수 있다. 금속도금 폐수처리 기술에는 여러 종류가 있으나 일반적으로, 시안나이드의 산화, metal은 hydroxide로써 침전분리, sludge의 처리 등이 있고 다른 방법으로는 ion excha-

nge 방법으로서 rinse water 중 화학물질과 유효 성분의 재생방법이 있다. 현재 사용중이거나 개발중인 도금액의 폐수처리 방법은 Table 1에 적혀있는 바와 같다.

Table 1

- 금속도금 폐수의 처리방법
1. 화학약품 처리 (Chemicals treatment)
 - ① 시안나이드의 산화법
 - ② 크롬의 환원
 - ③ 금속을 수산화물로 침전
 2. 이온 교환법 (Ion exchange).
 3. 증발재생법 (Evaporation).
 4. Integrated Chemical Rinsing.
 5. 6가 크롬의 침전 (Precipitation of Hexavalent Chromium)
 6. 전해법 (Electrolytic)
 7. Reverse Osmosis
 8. 전기역적 분해법 (Electrodialysis)
 9. 시안나이드 산화법 (Kastone process hydroperoxide)
 10. 오존으로 시안나이드 파괴법 (Ozone destruction of cyanide)
 1. Carbon bed catalytic destruction of cyanide
 12. Carbon Absorption
 13. Ion Flotation
 14. Waste plus waste

*1975년 5월 30일 춘계학술 강연회에서 강연
**고려대학교 대학원 금속공학과

1. 화학약품 처리방법 (chemical treatment)
 - 1) 시안나이드의 산화법

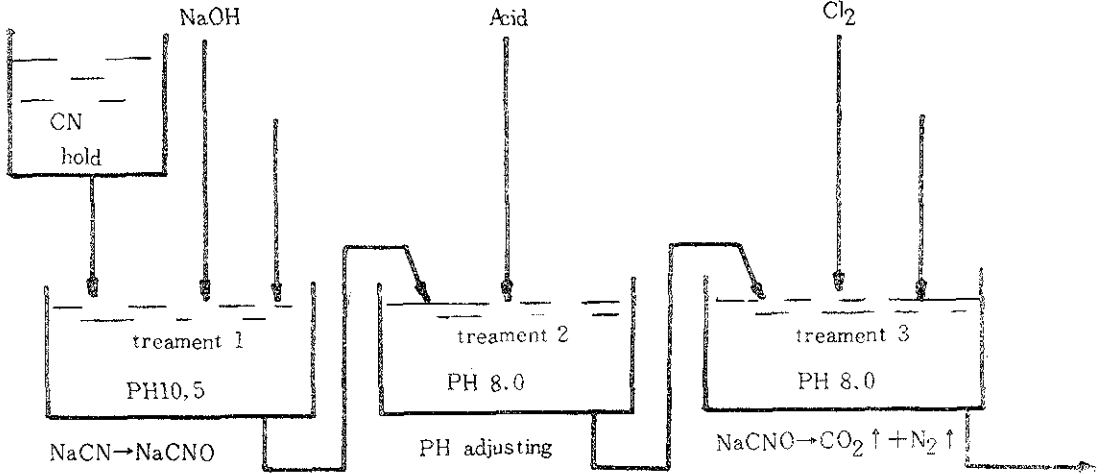


Fig. 1 Continuous cyanide waste treatment

Fig. 1에 나타난 바와 같이 폐수용액 중에 있는 시안나이드(cyanide)를 alkaline chlorination으로 파괴하여 시안나이드 보다 1/1000 유독한 시안네이트로 만들거나 질소가스와 이산화탄소를 만드는 방법으로서 도금폐수에 염소가스와 알카리 화합물을 넣어서 산화시키는 방법이며, 산화제는 NaCl, Ca(OCl)₂, Ca(ClO)₂·4H₂O 등을 사용한다.

2. 크롬의 환원

6가의 크롬을 3가지의 크롬수산화물로 환원시켜 침전시키는 방법으로서 Fig. 2에서의 같이 환원은 pH 2~3에서 하며, 환원제로서는 sulfur dioxide, sodium bisulfate, metallic sulfate 나 ferrous sulfate 를 사용함

다. 크롬의 환원과 시안나이드의 산화 후 도금폐수 중 모든 금속은 PH 8~8.5에서 금속산화물들로 침전된다.

이렇게 침전된 sludge에서 metal hydroxide 침전이나, 유용성분의 회수방법으로서는 pressure filter, centrifugation, drying 이나 incineration 등의 방법들⁽³⁾이 쓰이며 최근에는 Bettelle columbus가 폐수 용액 상고체에서 유용금속을 회수하는 방법⁽⁴⁾은 연구 발표하였다.

sludge에서 유용성분을 회수하는 일반적인 방법은 ① ammonium carbonate와 황산을 사용하여 leaching에 의하여 선택적인 침전을 형성하고 액체 ion exchange

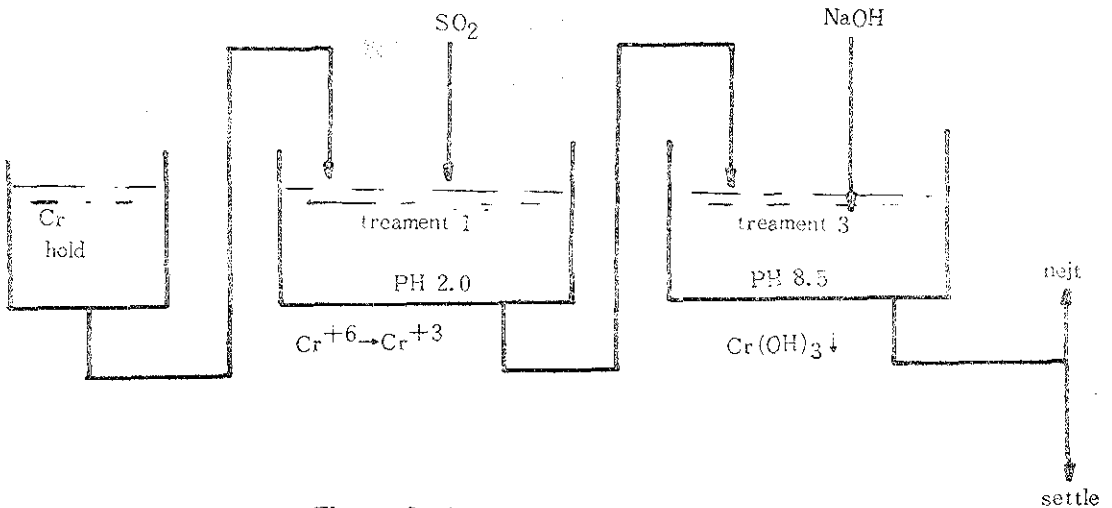


Fig. 2 Continuous chromium waste treatment

로서 금속을 회수하는 방법이 있고 시험중인 방법으로는 ② bench-scale에서 segregation에 의하여 금속을 침전시키는 방법, ③ 낮은 용해도를 갖고 있는 유화물 침전을 만드는 방법 등이 있다.

2. 이온 교환법 (Ion exchange)

이온 교환법은 폐수 중 어떤 특정 금속을 취급하는데 사용하며 금속도금 공업에서는 사용에 제한을 받고 있다. 도금폐수처리에는 이온 교환법의 사용은 일반적으로 두 가지 형태가 쓰이는데, 반응도에서 오염된 중금속과 화학약품 회수와 도금공정의 폐수를 재생시키는 방법이다. 이온 교환법은 크롬산 용액이나 타용액과 혼합된 rinse water에서 크롬을 추출하는데 사용하며 hydrogen cation exchange의 용액에 통과 시킴으로써 크롬을 회수할 수 있다. 크롬용액이 진한 산인 경우 회색시켜 산화성 분위기에 잘 견디는 hydrogen ion exchange인 crosslinked macroreticular resin을 사용해야 한다. rinse water 속에 시안나이드가 어떤 수준 이상으로 혼합되어 있는 용액에서는 흡착에 의해 ion exchange anion이 유독해지므로 3 columns를 사용하여 시안나이드를 제거한다.⁽⁵⁾

- ① a strongly acidic ion exchange
- ② a weakly basic ion exchange
- ③ a strongly basic ion exchange resin에 차례로 통과 시킨다.

3. 증발법 (Evaporation)

도금 폐수중에 용해되어 있는 화학물질이나 폐수의

재생을 위해 증발법이 사용되고 있다. 그러나 이 증발법은 사용에 제한을 받고 있으며 특히 경제적인 면을 고려할 때, countercurrent ringing에 의해 나오는 상당히 농축된 rinse water를 증발하는데 적용시켜야 한다. 증발법은 dragout되는 양이 많은 곳에 유효 적절하며 회수할 화학물질의 가격에 의하여 상당히 영향을 받는다. rinse water에 포함되어 있는 불순물을 제거하기 위하여 침전법과 ion exchange와 같은 기술을 병행해야 한다. closed-loop operation에 있어서 (Fig. 3) system은 크롬도금후 rinse water 속에 있는 유용성분 및 화학물질을 회수하도록 고안되었다.

이 작업에 있어서 bath 아래에 있는 single rinse tank로부터 나온 물은 다시 evaporator로 순화한다. 첫째, rinse tank에서 세척된 후 매우 적은 양의 화학물질이 들때, rinse tank에 들어간다. 이 들때 rinse tank로부터 나온 폐수는 화학적으로나 다른 방법으로 하수구에 들어가기 전에 처리된다. 최근에 rinsing-film vacuum evaporator가 몇몇 공장에 설치되었으며 현재는 chromium과 nickel plating rinse water에 대한 적용, 시험이 수행 중이다. 이러한 evaporator의 중요한 특성은 작업이 간단하고 상당히 유지비가 싸며 큰 규모나 적은 규모에 대해서 광범위 하게 활용할 수 있다.

4. Integrated treatment

Integrated system이 최근에 도금폐수에서 나온 용액을 취급하는데 널리 사용되고 있다. 이 방법은 rinsing water에 화학 세척장치를 통합한 것이다. Integ-

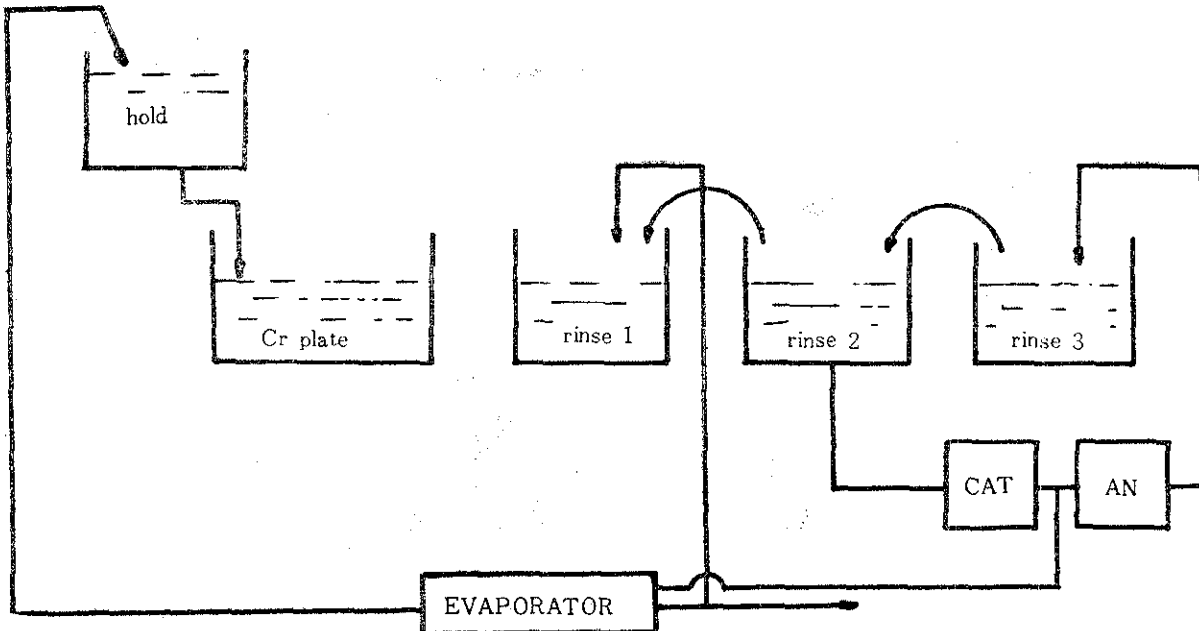


Fig. 3 Closed loop chromium plating

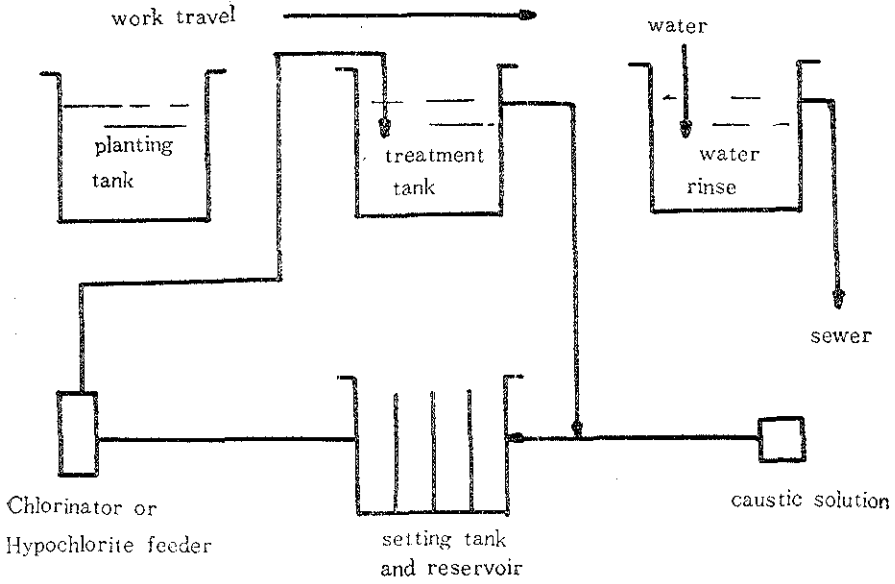


Fig. 4 Integrated waste treatment system for cyanide plating effluents

rated system 에 있어서 (Fig. 4) chemical rinse solution 은 세척 탱크와 작업 중, 반응으로 부터 형성된 금속침전 이 있는 보관탱크를 연속적으로 순회 를 계속 하며, 이 용액은 NaCl 및 sulfate 와 같은 해롭지 않은 반응 산화물을 만들기 때문에 제거가 가능하다.

Integrated treatment 의 사용은 처리 화학약품의 직접적인 첨가물과 세척 화학용액 탱크로 부터 흘러나온 것이 희석용액이고, 독성물질을 함유하지 않기 때문에 세척용액의 재생 역할을 부수하고 있다. Integrated system 의 다른 중요한 특징은 높은 밀도의 sludge 를 회수하는데 용이하다는 것이다. 재생물질은 저장 탱크에서 회수한 높은 밀도의 sludge 를 용액속에 다시 용해시켜서 전기 분해에 의해서 금속을 회수한다.

5. 전해법 (Electrolytic treatment)
전기분해 방법은 도금용액 중 시안나이드의 농도가 높은 용액 속에서 cyanide 를 파괴하는데 경제적으로 적절하다. 이 방법은 rinse water 와 같이 묽은 금속도금 폐액에서는 폐수가 낮은 전기전도도를 갖기 때문에 적절하지 못하다. 그러나 이러한 묽은 금속도금 폐수

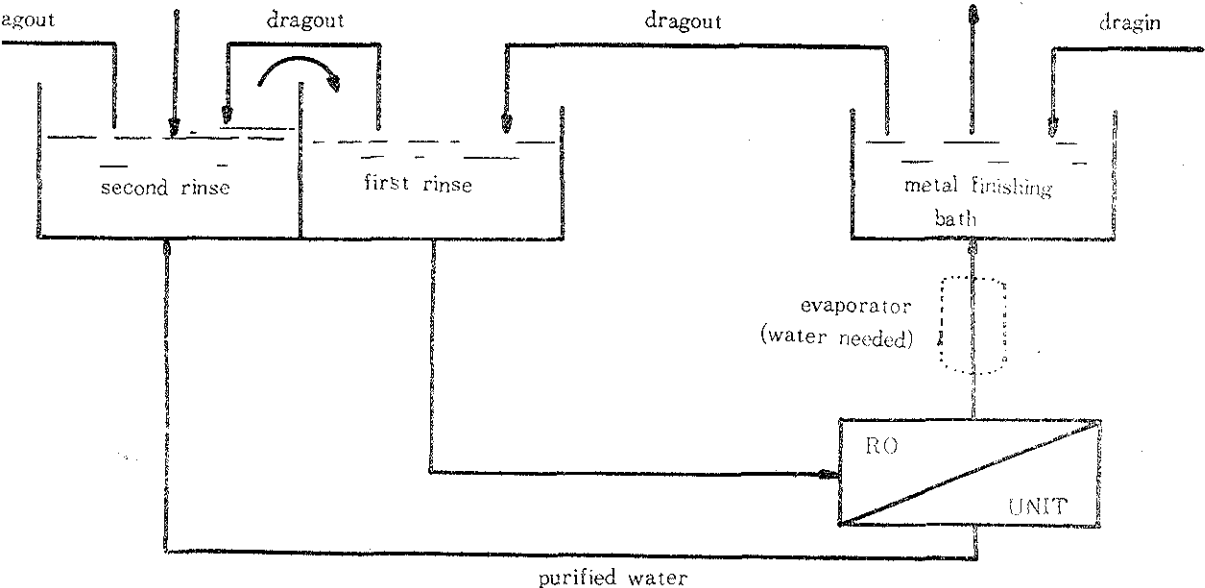


Fig. 5. Reverse osmosis recovery system

를 취급하는 새로운 전해법이 개발중이며 적용단계에 이른 것도 있다. 묽은 rinse water 의 높은 저항을 극복시킬 수 있는 탄소물질의 층을 전극사이에서 사용한 새로운 전해법이 현재 미국의 경우 시아나이드, 크롬, 다른 금속을 함유한 rinse water 을 취급하는 공장에서가동중이고 묽은 금속도금 폐수를 효과적으로 취급하기 위한 방법으로는 액체로된 전도성이나 비전도성 층을 사용하거나 여러개의 전극을 밀접하게 배열하여 만든 electrolytic system 이 개발중이다.⁽⁷⁾

6. Reverse Osmosis

Reverse Osmosis 방법은 금속을 세척할 rinse water 에서 유용성분을 회수하는 closed-loop control 을 완성시키는 기술의 개발에 촉진제가 되었다.^(8,9) 이 기술은 막(membrane)을 통하여 순수한 물은 빠져 나가도록 압력을 가하는 한편, 화학물질들은 rinse water 에 집전하게 한다. reverse osmosis 설치는 plate-and-frame, tabular, spiral wound 그리고 hollow fiber type 가 사용된다. reverse osmosis 는 원래 니켈의 도금 rinse water 를 다루는데 사용된 것으로 구리, 아연, 그리고 시안나이드 용액에서 나온 세척물에 포함된 금속에 대해서도 상업적으로 사용된다.⁽⁸⁾ 금속도금 세척물을 취급하는데 있어서의 reverse osmosis 의 사용법은 Fig. 5 에서 보여준다.

미국환경보호국과 미국전기야금협회⁽¹¹⁾ 지원으로 발표된 최근의 논문에서는 pilot plant 시험의 근거로 reverse osmosis 는 공장의 전폐수량에 달하는 nickel nickel sulfamate, copper sulfate, copper pyrophosphate, zinc chloride, copper, zinc 그리고, 카드뮴-시

아나이드 baths 등으로부터 나오는 rinse water 를 취급하는데 있어 매우 적절한 것이라고 나타났다. 그러나 이러한 기술도 크롬의 농도와 pH가 매우 높거나 낮은 폐수에 대해서는 적합하지 않다는 것이 발견되었고 이러한 것은 다른 새로운 막(membrane)의 개발이 필요하다는 것을 나타낸다. Hollow fiber polyamide membrane 는 PH 범위가 4~11에 대해서는 긴 작업 수명(3년)을 가졌고 cellulose acetate spiral wound 와 tabular membrane 은 PH 2.5~7 에서 오래 사용할 수 있다. 즉 polyamid hollow fiber 는 염기성 시아나이드 와 non-cyanide rinse water 에 알맞고 높은 PH 수준의 농도의 용액을 제외하고는 대부분이 염기성 용액에 대하여서는 가능하다. 한편 cellulose acetate membrane 은 산성액조에 대해서 적합하며, 낮은 PH 나 산화성 산성용액을 제외한 rinse water 를 취급하는데도 부수적으로 사용된다.

7. 전기 격막분리법(electrodialysis)

Electrodialysis 는 최근 몇몇 시험연구에서 rinse water 를 재생하는 동안 화학약품을 회수하는 방법으로 Fig. 6 에 나타난 바와 같이 rinse water 가 anion 과 cation 막(membrane)을 통과할 때 유용물질을 회수하는 방법이다.

이 방법은 니켈, 구리, 시안나이드와 brasse 등의 높은 농도의 산염기 도금용액에 가능하며 vaporation 없이 화학약품을 회수할 수 있는 장점이 있다.

8. Hydrogen peroxide destruction of cyanide

최근에 개발된 kastone process⁽¹²⁾는 특별히 만든 종류의 과산화수소를 사용하여 rinse water 중 시안나이드

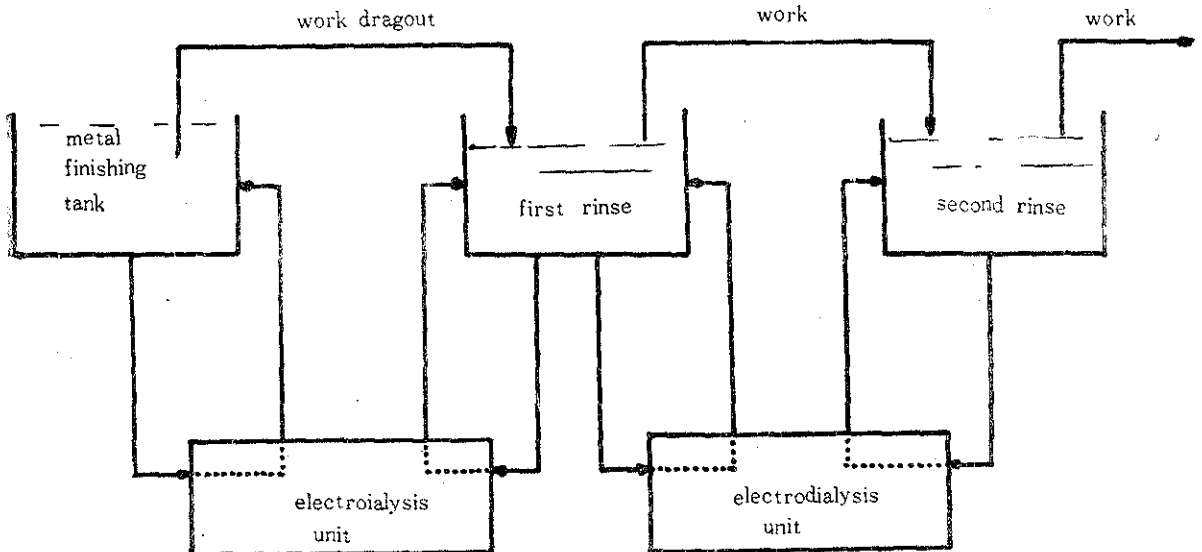


Fig. 6 Electrodiolysis recovery system

드를 산화시안화물 또는 시안나이드염으로 만드는데 쓰인다. 이 방법은 아연 카드늄 시안화물을 세척하는 데 광범하게 이용되고 폐수들은 30°~58°C에서 과산화 화합물과 포름알데히드로 시안화물을 파괴시키고 중금속을 석출시킨다. 처리 후에 세척수의 대부분의 조성은 시안화염 이온, 알도니아와 glycolic acid amide이다. kastone 법은 구리를 함유하는 혼합 세척수를 처리하는 데도 쓰인다. 이때는 염이나 포름알데히드를 필요로 하지 않지만 고순도의 과산화수소를 필요로 한다. 실험실 연구와 이 분야의 실험으로 카드늄 혹은 아연 석출은 kaston 방법으로 도금조에서 회수 가능하다.

9. Ozone destruction of cyanide

오존은 시안화물을 파괴하는 효과적인 산화물로서 많은 실험실 연구와 몇개의 시범공장의 전면장치에서 보여 주고 있다. (13) 오존화 과정에서 몇개의 중요한 현상은 자극제나 독물질을 처리할 폐수저장소나 위험한 화학처리가 필요없다는 것이다. 오존은 상업적으로 생산되며, chamber의 저부와 칸막이 상자 혹은 원주관 통해 오존은 분산함으로써 시안나이드를 파괴할 수 있다. 수년 전에는 오존가격이 비싸기 때문에 이 방법이 이용되지 않았지만 시안나이드의 산화는 이 방법이 효과적이다.

10. Carbon Adsorption

최근 실험실과 시범연구에서 크로메이트(chromate)와 시안나이드가 든 rinse water에서 크로메이트(chromate)와 시안나이드를 제거하기 위하여 carbon bed adsorption process를 사용했다. (14,15) 이 방법은 rinse water로부터 효과적으로 오염의 제거가 가능하다, 여러번 carbon bed를 통과시켜야 하는 단점이 있다.

romate)와 시안나이드를 제거하기 위하여 carbon bed adsorption process를 사용했다. (14,15) 이 방법은 rinse water로부터 효과적으로 오염의 제거가 가능하다, 여러번 carbon bed를 통과시켜야 하는 단점이 있다.

11. Carbon Catalytic Destruction of Cyanide

최근 실험실과 시범연구(16)로 cyanide를 파괴하기 위하여 activated carbon을 촉매로 사용하는 방법으로 이 방법은 cyanide를 연속적으로 산화시켜 이산화탄소가 질소가스를 만들게 설계되었으며 구리이온이 있으면 cupric cyanide complex가 형성되어 흡착의 용량이 커지고 유속을 높일 수 있다. 구리는 시안나이드의 산화를 도와주며 cyanate hydrolysis를 가속시켜 copper carbonate, hydroxide와 amine compound가 bed속에 남는다. 반응후 activated carbon을 재치환시키고 구리 침전물은 산으로 용해시켜야 한다.

12. Foam separation

물은 금속도금용액을 취급하기 위한 foam separation 과정의 사용이 개발된 단계에 있다. 이 방법은 표면의 활성(surface active property)을 가진 유기적 collector와 수용액 중에 이온화된 무기물의 group을 사용하여 chromate와 complex metal cyanide와 같은 오염물질의 이온들을 표면에 거품을 형성하는 조그마한 collector의 기포작용에 의해 폐수로부터 오염물질을 제거하는 방법이다.

13. Waste plus waste

금속도금 폐수로부터 무거운 금속과 cyanide를 제거

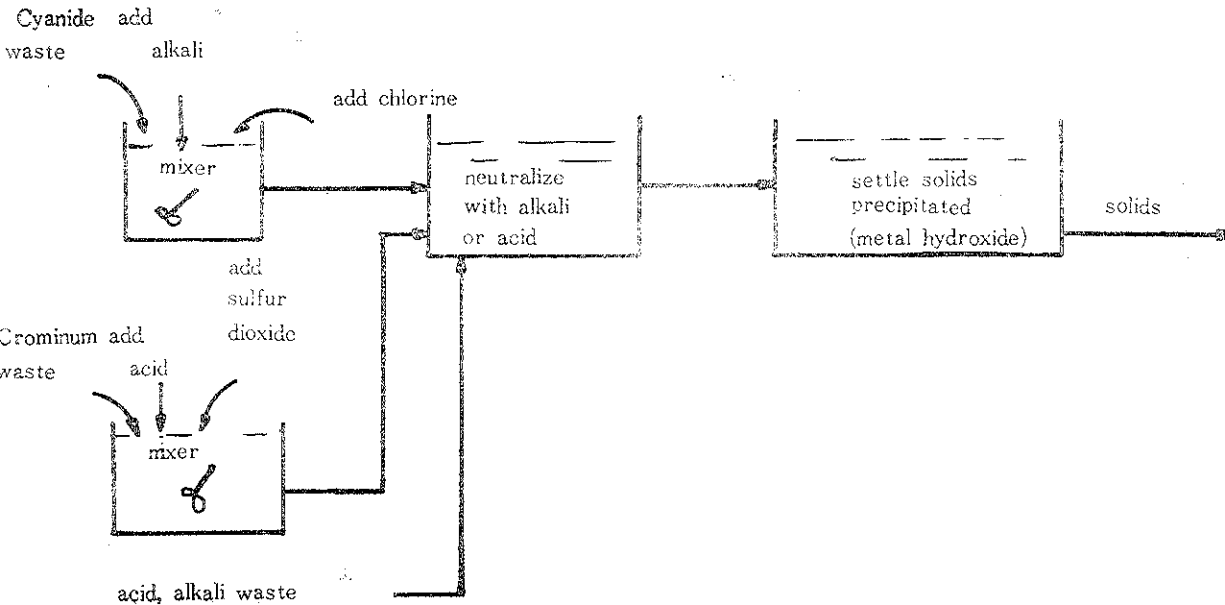


Fig. 7 Segregation waste water simplifies pollution treatment and the recovery of metal

하기 위한 방법으로 미조리주 Roll⁽¹⁷⁾에 있는 미국 광산국에 의해 시범연구에서 최근에 개발되었다. Fig. 7에 나타났듯이 이 방법은 산성폐수와 염기성 cyanide 폐수를 혼합하면 PH 7에 가까이 될 때 중금속과 cyanide 용액으로부터 여과 되기쉬운 침전물을 형성하는 방법이다.

공기와 접촉하고 있는 금속 시안화물을 가열하면 안정한 금속산화물을 생성한다. 이 기술의 적용성은 공장에서 생산되는 산성폐수와 염기성 시아나이드의 양에 달려있다.

REFERENCES

1. J. Ciancle: *Plating*, **61**, (1973) 1037.
2. U.S. Environmental Protection Agency, *Environmental Protection Tech. Ser.*, EPA-R2-72-120, Dec., (1972).
3. *Ibid.*, Grant Project 12010 FXD to Metal Finishers Foundation (Draft of Final Report).
4. J.R. Conner: *Plant Eng.*, **88** Oct., (1972).
5. R. Kunin: *Prod. Finishing (Cincinnati)*, **33**, (1969) 66.
6. *Chem. Eng.*, **79**, (1972) 60.
7. *Environmental Science Tech.*, **4**, (1970) 201.
8. A. Golomb: *Planting*, **57**, (1970) 1001.
9. D.D. Spatz: *Prod. Finishing (Cincinnati)*, **36**, (1972) 79.
10. "Investigation of Treating Electroplaters Cyanide Waste by Electrodialysis." U.S. Environmental Protection Agency Grant Project 12010 DFS to RAI Corporation (Draft of Final Report).
11. "Membrane Processes for Treating Metal Finishing Wastes." U.S. Environmental Protection Agency Project 12010 HQJ to the American Electroplaters Society (Progress Reports).
12. "Kastone Peroxygen Compound." Technical Information Bulletin, Wilmington, Delaware, E.I. du pont de Nemours & Co., Inc., (1970) 20
13. N.E. Sondak and B.F. Dodge: *Plating*, **48**, 173, (1961) and **48**, (1961) 280.
14. U.S. Environmental Protection Agency: *Water Pollution Control Res. Ser.*, 12010 EIE, Mar. (1971).
15. *Ibid*, 12010 EIE, Nov., (1971).
16. F.E. Bernardin, Jr.: *Water pollution Control Federation*, **45**, (1973) 221.
17. L.C. George and A.A. Cochran: *Bur. of Min. Tech. Prog. Report*, No. 27, Aug., (1970).

강연자 소개



강연자는 1975년 2월 고려대학교 이공대학 금속공학 과를 졸업하고 현재 연세대학교 대학원 금속공학과에 재학중.