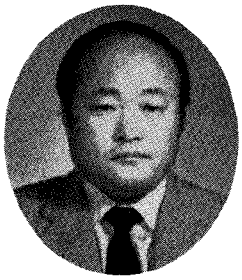
강좌 II

도금폐수의 처리와 관리

(일곱번째)

차 례

Ⅰ. 도금폐수 처리 설비와 운전관리
Ⅱ. 도금폐수 처리상의 유의점
1. 복합성분에 의한 영향
2. 부하변동
3. 처리약품
4. 휴일대책
5. 신기술의 검토
6. 유입과 유출관리
Ⅲ. 처리 불안전과 기 개선대책
1. 개 요
2. 공장의 설비배치와 바닥 정리
3. 배수의 분별방법과 처리수준
4. 전처리, 도금 후처리의 방법과 그 재료의 재검토
5. 절수(節水) 와 조수(造水) 와 그 관리
6. 폐수처리의 불안전
Ⅳ. 도금 공정의 개선대책
Ⅴ. 도금폐수 처리 기술



민 성 기

(㈜백산기공 대표, 기술사)

5. 신기술의 검토

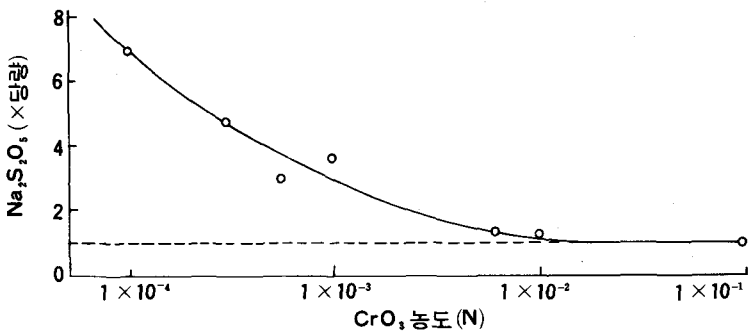
5 - 1 효율화

상하수도 요금이 점차 상승되고 기준이 날로 엄격해짐에 따라 최근에는 물을 회수하는 기업이 증가하고 있다. 물을 회수한다는 것은 다음과 같은 효율화가 예상된다.

(1)물을 회수하기 위하여 처리할 경우에는 방류수 수질보다 처리대상 유해물 농도가 다소 높아도 되기 때문에 처리약품이 절감된다.

특히 6가크롬의 환원에 사용되는 메타중아류산소 - 다는그 좋은 예이다.

그림 - 13 CrO_3 농도와 필요 $Na_2S_2O_5$당량



(2)방류량이 1/20~1/30 정도로 되기 때문에 중금속 킬레이트 수지량, 시안킬레이트 수지량이 절감됨과 동시에 재생제 사용량도 절감된다.

(3)장치 전체가 작아지고, 전력소비량, 보수비 등이 절감된다.

물을 회수하는데는 유지비·물회수율 등의 관점에서 이온교환수지장치가 많이 사용 되어진다. 이온교환장치도 최근에는 효율이 향류재생방식(종래 방식의 반대방향으로 재생 조작) 혹은 연속재생방식이 개발되어 종래법의 1/2에 해당하는 유지비로서 대단히 좋은 회수 수질을 얻을 수 있다. 표-2에 그 비교를 나타내었다.

향류재생방식은 대단히 유지관리가 용이한 방법이며 재생제의 흐르는 방향과 통수 방향이 상호 다른 반대방향의 방식이며 병류재생방식이라고 하는 종래방법은 탑상부에서 통수하고 또 탑 상부에서 재생제를 흘려 보내는 다시 말하면 통수방향과 재생제액방향이 같은 방향의 흐름을 말하는 것이다.

5-2 운전의 안정화

항상 수세계와 갱신계를 분리하여 항상 수세계에 갱신액을 소량씩 공급하여 처리하게 되면 운전의 안정화 역할을 갖게 된다.

전술한 바와 같이 수세계의 물을 회수함으로서 방류계에는 양적으로는 적게 되어 다소 반응조와 여유를 갖는다 해도 용량적으로는 근소한 관계로 커다란 부담은 되지 않는다.

표-2 향류재생방식과 병류재생방식의 비교

방식 구분	HCl용량	NaOH사용량	처리수질
향류재생방식	40~50 g/ℓ -R	35~50 g/ℓ -R	0.2 ~2 μs/cm
병류재생방식	80~100g/ℓ -R	80~100g/ℓ -R	10~20μs/cm

물을 회수하는 경우의 안정화 조건으로서는 유입수세수의 농도관리를 하게 되면 물회수계는 2계열로 해서 1계열은 예비로 갖는 것 등이 필요하다.

유입수세수의 농도관리로서 일반적으로 사용되고 있는 방법은 전도율계에 의해 설정치 이상의 수세수가 유출할 경우 이것을 물회수계에 유입시키지 않고 처리하여 방류하는 계통으로 유입시켜 안정된 재생싸이클을 확보할 수가 있다.

방류계에 있어서는 응집침전후 상등수의 수질이 다소 이상이 발생하여도 중금속킬레이트나 시안킬레이트 수지탑 6가크롬흡착탑 등을 설치함으로서 방류수질의 안정화가 가능하다.

Free CN에 대해서는 시안메타를 최종 중화조에 설치하여 이상시 재처리가 가능한 배려를 하면 좋다.

이상의 안전책을 강구하여도 제조라인의 밀접한 연락이 필요하다. 이상농도의 폐액 유실시에 적당한 대응조치를 할 수 있도록 하는 상태는 필요하게 되는 것이기 때문이다.

5-3 경제화

종래에는 폐수처리장치에만 경제화를 주력하여 왔으나 근래에는 주로 막분리, 전해장치의 진보에 따라 제조라인측에서 오염부하를 감소시키는 방향으로 검토가 되고 있다.

또 최근에 주목되고 있는 기능도금은 종래의 이상으로 유기물이 많이 사용되어 COD, BOD 처리의 필요성이 높아지고 있다.

도금폐수의 COD, BOD에 관해서는 활성탄처리가 일반적으로 사용되어 왔으나 부하가 점차 높아지고 또한 활성탄이 COD, BOD의 제거량이 적은 관계로 유지비 차원에서 활성오니처리를 채택하는 경우도 있다.

활성오니 처리후의 COD는 비교적 활성탄의 제거량 보다 효율이 좋다고는 볼 수는 없다.

역삼투막에 의한 유기물의 회수는 막의 발전에 많은 기여를 하여 왔다.

종래의 착산셀루로즈 막으로는 pH의 범위가 5~6 정도로 대단히 좁았었으나 최근의 복합막은 pH 2~12까지 광범위하게 적응이 가능하게 되어 유산동도금, 청화동도금 등의 회수 수세를 농축해서 도금조의 액으로 재사용하는데 까지 와 있다. 이것은 회수의 이점도 있으나 동시에 폐수처리약품사용량 저감화에 기여하게 되어 1석2조라고 할 수 있다.

프린트 기판제조에 사용되고 있는 $H_2SO_4+H_2O_2$ 엣칭조에는

다량의 동을 함유하여 전해 회수의 좋은 대상이 되고 있다.

동회수후의 액은 H_2O_2를 재첨가하여 제조라인의 엣찡조에서 재사용 되어진다.

종래에 본액은 중화시 다량의 석회유를 필요로 하였으며 또한 유산농도가 높기 때문에(약10%) 다량의 석고가 발생하게 되었다.

따라서 이러한 문제도 해결이 되는 이점도 크다. 이상과 같이 제조라인까지 다방면으로 검토를 폐수처리장치 설치이전에 조사하여 결정하여 세밀한 대책을 수립하는 것이 경제화 하는 길이다.

5 - 4 제조라인과의 유기적 결합

전항에서 설명하였듯이 폐수처리는 제조라인에 맞추어서 입안을 하여야 할 것이다.

특히 처리하기 어려운 물질을 포함한 수세방법에 있어서는 충분한 검토가 필요하게 된다.

일례를 들어보면 프린트기판제조에 사용되는 붕불산(BF_4^-)의 문제이다. 붕불산중의 불소는 유해물로서 최근에는 엄격하게 규제하고 있는데 붕불산 그 상태 그대로는 일반 불소와는 달라서 칼슘과는 불용성염을 만들지 못한다.

따라서 미리 붕불산을 분해후 칼슘의 불용성염을 만들어 처리해야 한다.

이 분해과정은 장시간이 소요되며 가열이 필요하다. 이 때문에 농도는 여하튼 적은 액량일수록 좋을 것이다. 그러므로 수세수조를 다단의 향류수세로 하여 액량을 줄이게 되면 전술한 가열처리를 할 때의 어려운 문제는 간단히 해결이 될 것이다.

이와같이 예를 통해 보더라도 수세의 방법과 폐수처리는 유기적으로 결합시켜 검토할 필요가 있다. 또 폐수처리에 특히 문제로 될 수 있는 물질은 폐수처리와 동시에 고려하여 경우에 따라 변경을 검토하는 것도 처리의 안정성과 유지비에 관련되기도 한다.

6. 유입과 유출 관리

6 - 1 유입관리

방류수에 시안이 검출되는 경우 본래 혼입되어서는 않될 산계통에 시안이 존재하고 있는 것이 원인이 되는 경우를 자주보게 된다.

유입관리에 가장 중요한 것은 계통을 명확히 구분해서 다른 계통의 폐수가 혼입되지 않도록 배려하는 것이다. 계통 구분은 간단하게 시안계와 6가크롬계와의 구별하는 것만이 아니고 처리방법을 잘 검토한 다음에 구분하여야 한다.

사용약품이 복잡하게 되면 그 자체의 계열이 많아지게 되는것은 피할 수가 없는 것이다. 기타 수세수량 갱신액량 농도 등도 관리하여 배출지침서를 작성하는 것은 처리의 안정화 뿐만 아니라 처리비용의 저감대책도 된다.

또 토목수조는 지수(止水)가 어렵기 때문에 초기단계의 누수시험을 잘 하여 지수를 확인한다 하더라도 장기간 사용에는 불안감이 남기 때문에 적시에 누수 확인을 하여야 한다.

바람직 하기는 토목조안에 별도로 전용탱크를 설치하는 것이 좋을 것이다.

6 - 2 유출관리

처리수의 정기분석을 하면서 반응조의 pH, ORP의 전위, 전도율, 방류수량 등 기록계로 기록하여 일지에 첨부 보관하는 것은 대단히 중요한 일이다. 또 간단한 분석은 일상업무의 하나로서 그 기록을 파악하고 있으면 문제가 발생하였을 때의 대책을 신속·정확하게 하는데 도움이 될 것이다.

Ⅲ. 도금폐수 불안전처리와 그 개선대책

1. 개 요

일본에서도 지금으로부터 20여년 전 도금폐수에 자동처리 설비가 도입될 무렵 도금의 전처리 공정에서 배출하는 세정수의 pH는 대단히 낮은 것이 보통이었다. 통상 pH 2 이하 공장에 따라서는 pH 0 이하도 있었다는 것이 그렇게 이상할 것이 아닐 정도였다고 한다. 철제품의 흑피를 제거하여 적청을 없애지 않으면 도금이 안되는 경우가 많았다. 그래서 고농도의 황산과 염산을 빈번하게 갱

신하면서 산세를 하며 신동품(伸銅品)과 황동재는 혼산(황산+초산)으로 산 침적을 하여 다음 공정으로 운반되어지는 경우는 적지 않았다. 이러한데 사용하는 산세수는 탈지할 때에 흘러나오는 규산나트륨, 탄산나트륨의 세정수의 알카리 만으로서는 도저히 중화가 되지 않을 정도이다.

그렇다면 작금의 전처리는 어떠할까? 거의 알카리 전해 세정만으로 도금공정으로 보내어지는 공장도 있고, 혼산의 사용을 중지하고 pH 2 전후의 과산화수소계의 엣찡액으로 사용하는 공장도 있다. 또한 도금소재가 개발되어 피막을 한차례 완전히 제거하지 않으면 도금이 안되는 도금소재는 점차 적어지게 되고 표면처리가 잘된 도금소재도 많이 개발되었으며 항공기 재료와같이 산처리를 금지하는데 사용되는 재료도 개발이 되었다. 따라서 이러한 폐수는 pH도 상승되어 산세액이 중성에 가깝거나 경우에 따라서는 알카리측의 경우도 있다고 한다.

폐수를 분별처리하는 경우에는 일반적으로 산, 알카리계를 한 계통으로 모아서 처리하지만 옛날에는 산·알카리계의 폐수처리 설비에는 알카리에 의한 중화만의 설계가 많았다. 그리고 중성 또는 알카리쪽에서 안정하게 착화되어 있는 중금속은 산으로 pH를 일단 낮추지 않는 한 알카리쪽으로 해도 수산화물을 형성하지 않으므로 침강분리가 되지 않고 방류되게 된다.

여기서 설명하고저 하는 것은 산·알카리폐수의 전형적인 처리 불안전의 일례이기는 하지만 도금액과 화학도금액의 성분은 20여년 전과는 비교 않될 정도로 약품이 복잡 다양하기 때문에 옛날의 재래식 설계로서는 완전한 처리가 되지 않는 것이 당연하다. 작업내용이 변화하고 이에 반하여 폐수가 변하며 규제의 대상, 방법 및 질적으로 크게 변화하고 있기 때문에 전에는 처리가 잘되던 것이 현재는 처리가 불안전하게 되고 또 전에 적합한 대책 수립이 현재는 반대로 우리를 고통스럽게 하는 경우도 있다.

처음부터 이러한 변화를 예측해서 설계된 설비가 아닌 이상 옛날의 기존시설의 처리방법으로는 아무리 처리에 주의를 한다 하더라도 배출기준을 만족시키기에는 어려움이 많을 것으로 예상된다. 미리 변화에 대응하면서적절한 처리기술을 확립하고 자체적으로 처리에 세심한 관리를 하는 공장만이 어려운 여건에서도 존재하게 될 것이다.

따라서 한마디로 이 어려운 문제에 관한 대책을 제시하기는 어려우나 현실적으로 환경관리인들을 고민스럽게 하는 전형적인 처리 불안전한 사례를 소개하고 그 시행착오의 결과를 설명하여 다소나마 유지관리에 참고되었으면 하는 마음이다.

〈다음호에 계속〉

(가칭·환경씨 관리양) 자원봉사자를 찾읍니다.

본 회보 편집실에서는 만화 혹은 만평을 회보에 싣기 원합니다.

본회보의 발전을 원하시고 그림에 약간의 소질을 갖추신 회원 여러분께서는 고유한 주인공(가칭·환경씨 관리양)이 있는 그림을 본인의 주소와 성명을 기재해서 편집실로 보내주시길 바랍니다.

전국에 칠천의 애독자 가운데 재능있는 분이 꼭 있으실줄 믿습니다. 보내주신 분들께는 감사의 예를 갖추겠읍니다.

많은 지원바랍니다.