

폐기물 처리 화학

—유해물질편 (6)—

김오식

(환경안전연구원 회장)

7.5 폐수중의 비소제거

수용액중에서 비소는 비산이온이나 아비산이온과 같은 상태로 존재하는 경우가 많으므로 일반적인 중금속처럼 단순히 pH를 조정해서는 불용성의 수산화물로 침전되지 않는다.

용해도가 낮은 비소화합물을 찾아보면 황산바륨이 특히 용해도가 낮은 것으로 인정되지만, 바륨염은 유해화학물질관리법에 의하여 유독물로 지정되어 있는 유해물질이므로 이를 사용하여 폐수를 처리하는 것은 바람직하지 않다.

표 7-1. 비소의 난용성화합물

| 화합물명 | 화학식 | 용해도적 |
|--------|-----------------|-----------------------|
| 비산칼슘 | $Ca_3(AsO_4)_2$ | 6.8×10^{-19} |
| 비산마그네슘 | $Mg_3(AsO_4)_2$ | 1.9×10^{-20} |
| 비산알루미늄 | $AlAsO_4$ | 1.6×10^{-16} |
| 비산철 | $FeAsO_4$ | 5.7×10^{-21} |
| 비산바륨 | $Ba_3(AsO_4)_2$ | 7.7×10^{-51} |

다. 비산이온에 제2철이온을 가하면 불용성의 비산철이 침전한다. 침전생성용의 약품으로는 염화제2철이나 황산제2철이 이용되고 있다.

비산철은 청록색 결정의 Scorodite($FeAsO_4 \cdot 1/2Fe(OH)_3$)이며 천연적으로 존재하고 있다. 비산이온을 함유한 폐액에 제2철이온을 가하여 침전시킨 비산철은 무정형이며 결정으로 되지 아니한다. 일반적으로 제2철염은 가수분해되기 쉽고, 비산철은 염기성 염으로 될 가능성도 있다. 제2철을 가하여 생성된 비산철은 무정형이므로 정확한 결정형을 나타내지 아니하므로, 비산이온이 수산화철에 단순히 흡착되어 침전된 것이다. 그리하여 제2철이온을 가하여 수산화철과 함께 비소화합물을 침전시키는 방법이 공침법이라고 불리어지고 있다.

비산이온을 완전히 침전시키기 위해서는 제2철이온을 이론량의 1.5배 정도로 첨가할 필요가 있다. 아비산이온의 경우에는 제2철이온을 이론량의 5배 가량 첨가하지 아니한다면 아비산이온을 완전히 침전시켜 제거하지 못한다. 이러한 조작으로 침전된 물질이 아비산철인가 아닌가는 확인되지 않고 있다. 어쩌면 제2철이온에 의하여 아비산이 비산으로 산화되어 비산철로 공침하게 될 가능성도 있다. 제2철이온은 아비산을 비산으로 산화하기 위하여서도 사용되고 있다. 이를 위해서는 제2철이온의 첨가량이 5배 정도 필요하다.

아비산을 물에 녹이면 다음과 같이 약한 산이 된다.

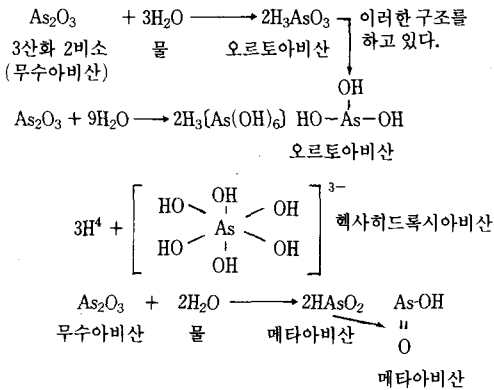
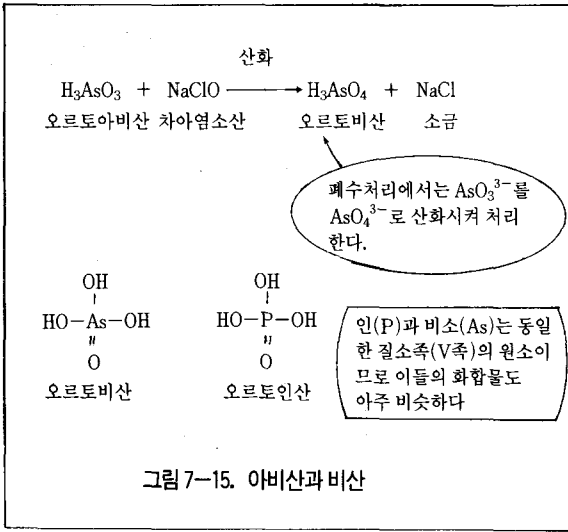
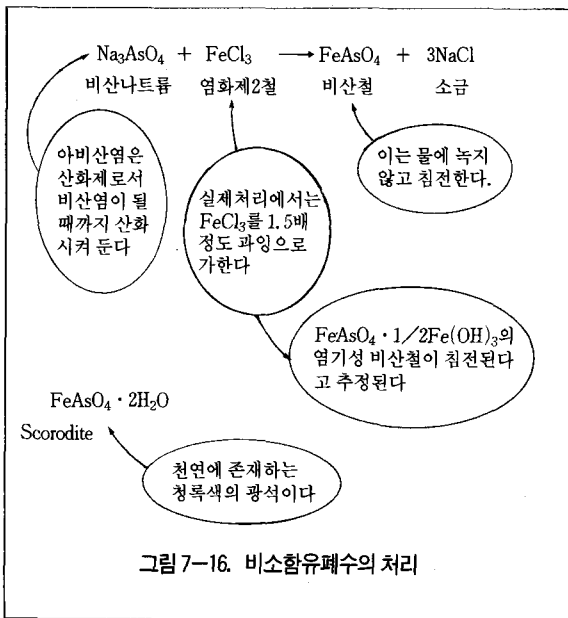


그림 7-14. 여러가지의 아비산

수용성 비소화합물의 불용화처리는 제2철염에 의한 방법이 일반적이다. 비산철은 아비산철염 보다 녹기 어려우므로 아비산이온의 형태로 존재하는 경우에는 산화제를 사용하여 미리 비산이온으로 산화시켜 둔



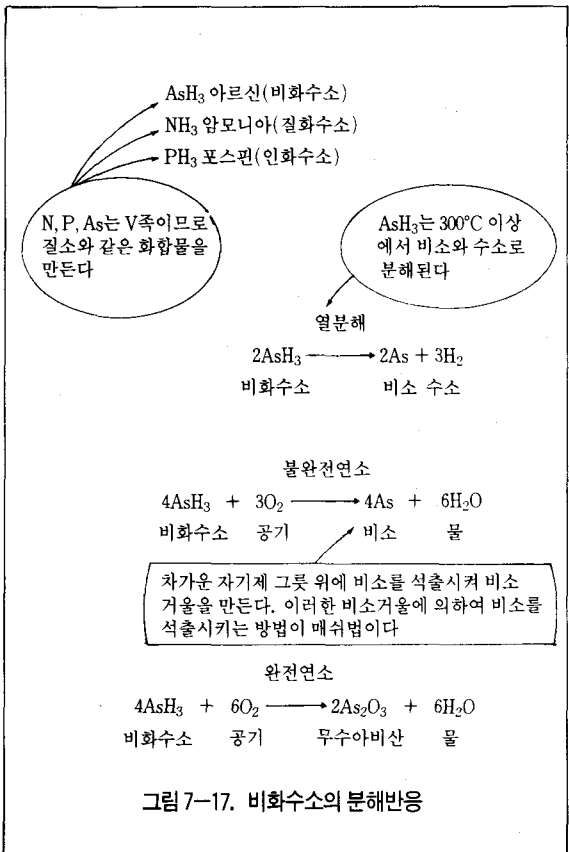
있다. 반도체제조공장에서는 도핑제로서 비화수소가스를 사용하고 있다. 따라서 폐가스속에는 비화수소가 함유되어져 있다. 이를 제거하기 위해서는 염화제2철을 주된 약품으로 하는 흡착처리제가 사용되고 있다. 원래 이러한 처리약품은 용해아세틸렌 공장에서 비정제된 아세틸렌의 청정제로 널리 사용되고 있던 것을 개량한 약품이었다. 이는 공기로써 산화시켜 재생하면 반복하여 사용할 수 있는 특징을 갖고 있다. 물론 염화제2철의 수용액을 사용하여 폐가스세정을 시행하여도 비화수소를 제거할 수 있는 것이다.



비소화합물을 황화물로 제거하는 방법도 고려되고 있으나, 폐수를 산성으로 하여 황화수소를 붙여넣는 방법이므로 경제적이지는 못하다. 또한 비소화합물을 음이온교환수지로 흡착시켜 제거하는 기법도 제시되고 있으나 아직 실용화되지는 못하고 있다.

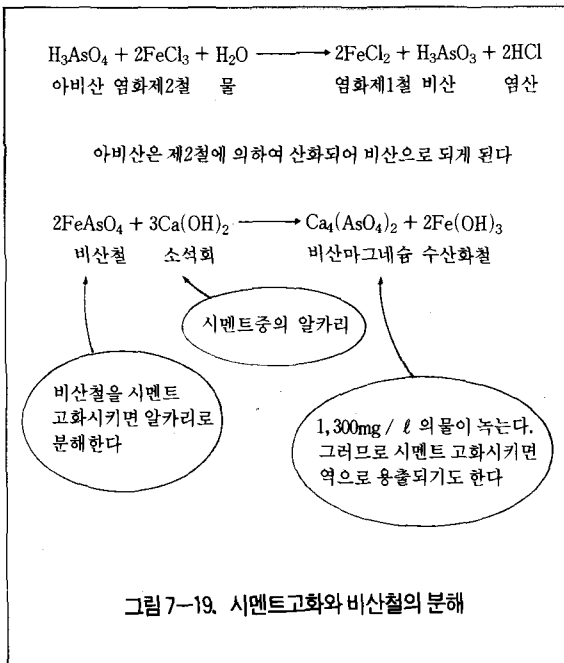
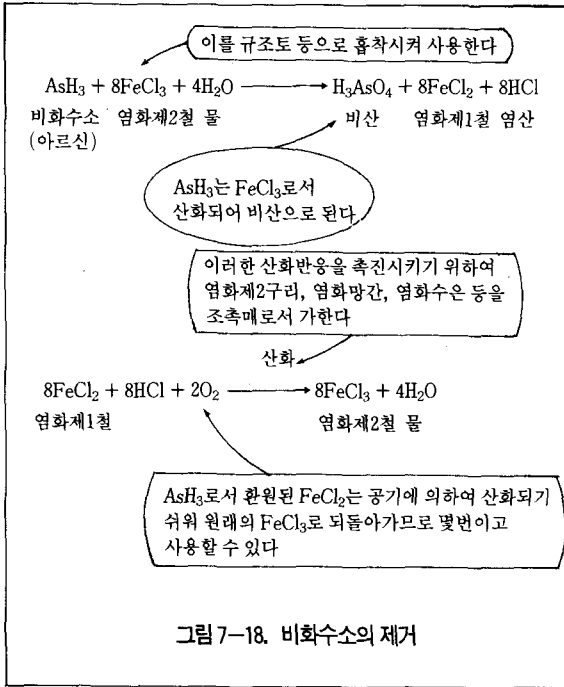
7.6 폐가스의 비소제거

무수아비산으로서 폐가스속에 혼입되어져 있는 경우에는 집진기나 폐가스 세정처리에 의하여 제거할 수



7.7 비소함유폐기물의 처분

반도체산업의 발전과 함께 비소를 함유하는 특정(산업)폐기물 및 일반(산업)폐기물의 발생량이 점차로 증가하고 있다. 비소를 함유한 특정(산업) 폐기물로서는 광재와 슬러지 등이 있고 폐수처리슬러지는 비산철의 상태로 되어 있는 경우가 많다.



비산철은 pH가 높아지면 가수분해되어 수용성의 비산염을 만들게 된다. 따라서 알카리를 다량으로 함유한 시멘트로서 비산철을 고화시키면, 거의 불용성이었던 비산철이 분해되어 수용성의 비산염으로 용출되

게 된다. 이와같이 비산염이 함유된 폐기물을 시멘트로 고화시키는 것은 바람직하지 않다고 할 수 있다.

비산철은 산성으로 하여도 분해되어 비산이 유리되게 된다. 비소화합물은 불용화처리하여 매립지에 투기하여도 미생물의 영향으로 유기비소화합물로 변화될 가능성도 있다. 그리하여 차단형 매립지로 격리하여 매립하고 있으나 아직은 이 기법이 가장 안전한 방법이라고 할 수 있다.

무수아비산은 승화온도가 낮으므로 세심하게 건조, 배소, 소결, 용융시키지 아니한다면 그 과정에서 승화되어 버리므로 고정화가 곤란하게 된다. 아직은 특정(산업)폐기물로부터 비소의 자원회수하는 이루어지지 않고 있다.

7.8 비소의 독성

대만의 서남 해안에 있는 어느 지역에서는 비소가 0.01~1.82ppm정도 함유된 우물물을 50년이상 음용한 실례가 있다. 그 지역에서는 약 10만여명의 주민이 살고 있었고, 발이 유리처럼 검게되는 환자들이 발생되고 있었다. 그때까지 풍토병으로 치부되었던 이러한 질병은 사실은 비소에 의한 만성중독이었던 것이다.

이 지역에서 발생한 비소의 만성중독증상을 들여보자면 다음과 같다.

- ① 피부암
- ② 각화증 : 손바닥과 발의 피부가 이상하게 각질화(껍질화)하는 증상
- ③ 색소침착증 : 비소흑피증
- ④ 혈관장애 : 팔의 탈저

비소화합물의 종류와 체내로의 침입경로 및 양 등에 의하여 만성중독이 되기도 하고 급성중독이 되기도 한다. 아연제련소에서 마늘냄새가 나는 비화수소(아르신)를 흡입하여 급성중독으로 사망하는 실례가 더러 있었다. 또한 미국에서는 톱밥과 밀기울과 당밀 및 무수아비산을 혼련시켜 만든 매뚜기 구충제를 매립지에 매립함으로써 주변의 우물물이 오염되어 비소에 의한 중독사고가 발생된 실례도 있다.

비소에 의한 만성중독의 증상으로는 피로감, 권태감, 현기증, 혈떡임, 메스꺼움, 복통, 구역질, 식욕부진 등이 있다. 비소에 의한 만성 중독증상이 진행되게 되면 신경염, 결막염, 빈혈, 간장종양, 간출혈, 피사,

미세손상증후군 등이 나타나게 된다. 또한 피부각화증에서부터 피부암으로 진행되었다는 보고도 있다.

8. 크롬

8.1 크롬의 발견

1797년 시베리아에서 생산되는 홍연광(크롬산납)이라고 하는 광물로부터 미지의 금속산화물이 발견되었다. 이러한 금속산화물은 여러가지의 색깔을 띠고 있었기 때문에 그리스어의 색이라고 하는 크로마라는 말로부터 크롬이라고 이름붙여지게 되었다. 1854년 본젠은 염화제일크롬을 전기 분해하게 됨으로써 최초로 금속크롬을 만들게 된 사람으로 기록되게 되었다.

8.2 크롬의 용도

크롬은 스텐레스강 등의 합금용으로 사용되는 양이 가장 많으나 우리들 주변에는 그 외의 크롬화합물도 많이 이용되고 있다. 그러므로 통상적으로 분류되는 크롬의 용도로서는 ㉠금속용 ㉡합금용 ㉢화합물용이다.

금속크롬은 그대로 사용되는 경우는 거의 없으나 장식용의 도금용으로 자동차 핸들의 플라스틱도금에 사용되기도 하고 부식방지용 도금으로서 수도꼭지를 도금하는 데 사용되기도 한다. 크롬금속은 경도가 좋으므로 경질크롬도금을 하여 마모성을 높이는 데 사용되기도 한다.

크롬합금은 스텐레스강으로서 칼, 포크, 스푼, 손목시계 등에 사용되고 있으며 주로 경도를 필요로 하는 특수강에 응용되고 있다. 금속크롬은 표면에 안정한 산화피막을 형성하여 내부에 까지 산화되는 것을 막아주므로 부식방지용의 표면금속으로 이용되기도 한다. 또한 크롬화합물로서는 산화제, 금속표면처리제, 냉각수부식방지제, 안료 등의 용도가 있다.

6가크롬과 납의 화합물인 크롬산납(크롬엘로우: 황색안료)은 노란색의 염화비닐테이블보자기, 노오란색의 크레인과 불도저 및 택시, 노오란 분필, 물감, 크레용, 인쇄용의 잉크 등으로 사용되고 있다.

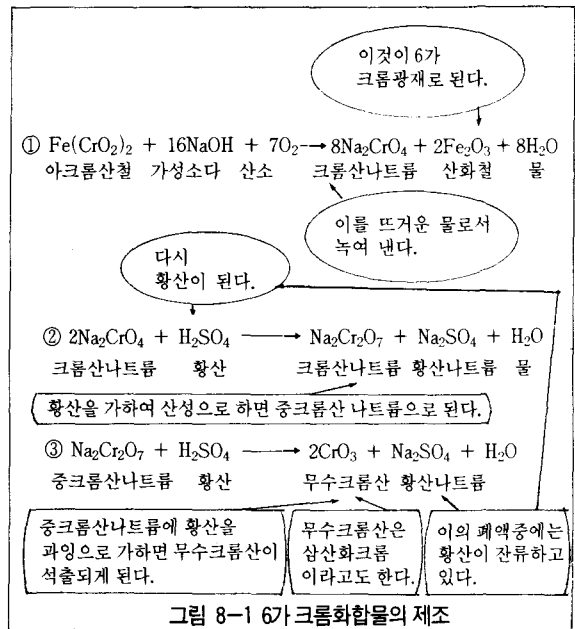
크롬산납과 감청(청색안료: 철의 시안화물)의 혼합물은 녹색안료(크롬그린)로서 페인트에 이용되고 있다. 일본에서는 크롬산납만 연간 약 1만톤 정도가 제조되고 있다. 이 외에 크롬화합물은 염색매염제로

서 양모의 염색용으로 사용되고 있다. 또한 3가의 산화크롬은 요업용의 안료로서 도기나 기와 등을 녹색으로 착색하는 데 사용되고 있으며, 촉매담체나 연마제로서도 사용되고 있다.

8.3 크롬화합물의 제조

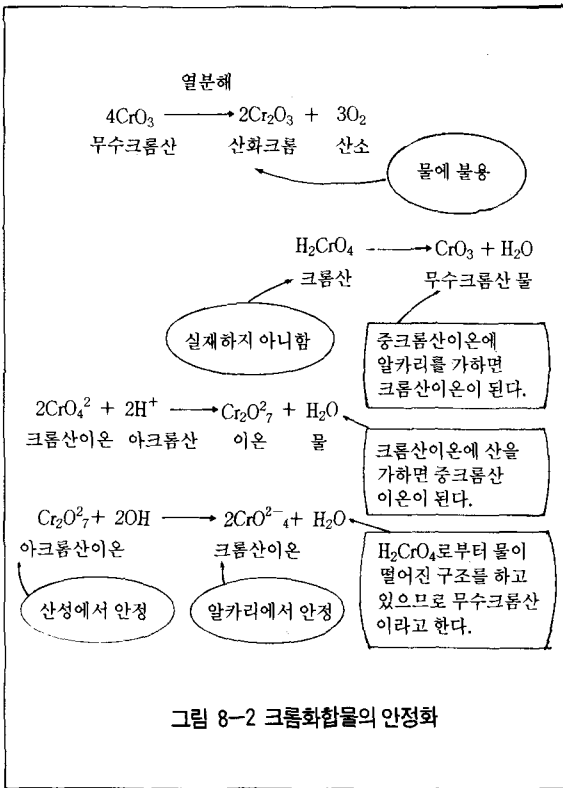
크롬화합물이나 크롬합금을 제조하기 위한 원료로 되는 광석은 아크롬산철인 크롬철광이다. 아크롬산철의 순수한 제품은 68%의 산화크롬과 32%의 산화철로 되어 있으나, 천연의 광석중에는 철의 일부분이 마그네슘으로 치환된 아크롬산마그네슘과 섞여 있다.

산화크롬을 50% 이상 함유하는 광석은 고품위광(크로마이트)이라고 하며 화학용 및 페로크롬용의 원료로 사용되고 있다. 산화크롬이 30% 내외로서 내화물용으로 사용되며 마그네시아, 알루미늄, 시리카 등의 불순물이 많은 것을 피코타이트라고 한다. 스텐레스와 같은 철크롬계 합금의 원료로 사용되는 페로크롬은 크로마이트에 환원제인 코크스를 가하고 전기로에서 가열환원시켜 만들고 있다.



다양한 크롬화합물의 원료로 되는 중크롬산나트륨은 크로마이트에 수산화나트륨이나 탄산나트륨을 가하여 산화배소시켜 만들고 있다. 이 때 시리카와 알루

미나의 용출을 방지하기 위하여서는 석회와 크롬산나트륨 추출잔사(광재)를 가하여야 한다. 크로마이트와 알카리의 배소물을 온수에서 추출하게 되면 크롬산나트륨이 얻어지게 된다. 이러한 크롬산나트륨의 추출잔사가 수질오염이나 토양오염으로 문제가 되고 있는 6가크롬 광재이다. 그러므로 6가크롬 광재중에는 불안전추출로 인하여 남아있는 크롬산나트륨 외에 미반응의 크로마이트, 시리카-알루미나의 칼슘염, 산화철 등이 함유되어져 있다.



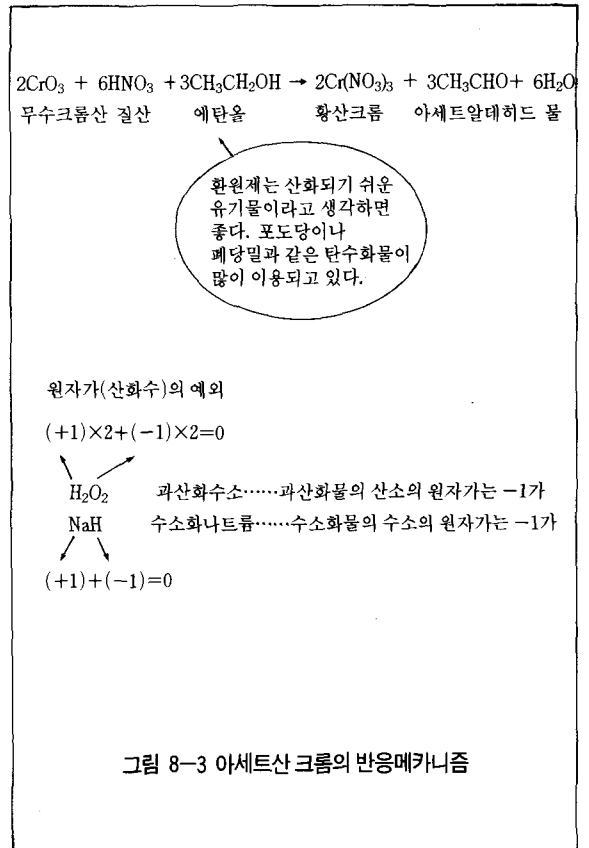
배소물로부터 추출한 크롬산나트륨에 황산을 가하여 중크롬산나트륨을 만든다. 이러한 중크롬산나트륨에 황산을 더 가하게 되면 무수크롬산이 생성되게 된다. 장식용의 크롬도금과 공업용의 경질 크롬도금에도 무수크롬산 용액을 사용하는 도금을 하고 있다. 또한 아연의 부식방지처리에 이용되고 있는 크로메이트 처리에도 무수크롬산이 사용되고 있다. 무수크롬산을 고온에서 열분해시키면 연마재나 오염용의 녹색안료로서 사용되는 산화크롬이 되게 된다. 이에 비하여 황

색안료의 크롬산납은 중크롬산나트륨과 질산납과 알카리를 반응시켜 제조하고 있다.

피혁무두질(크롬무두질)용으로 사용되고 있는 염기성황산크롬은 피혁무두질공장에서 중크롬산나트륨에 황산을 가하여 폐당밀로서 환원시켜 만들고 있다. 근래에는 피혁무두질용의 염기성황산크롬 마저 시판되고 있다.

크롬무두질에서는 3가크롬이 단백질과 결합하기 쉬운 성질을 이용하고 있다. 이의 반응메카니즘은 매우 복잡하여 정설적인 이론이 확립되어 있지는 않지만, 가죽의 단백질인 콜라겐중의 카르복실기나 여타의 극성기에 3가크롬이 결합하여 콜라겐 분자사이에서 가교결합을 이루고 있는 것으로 추정되고 있다. 일반적인 크롬무두질의 피혁중에는 3가의 크롬이 2~6% 정도 함유되어 있다.

3가 크롬은 계란의 흰자질이나 아교 등과 강력히 결합하여 단백질을 물에 불용성으로 만든다. 6가의 크롬



에는 이러한 작용이 없다. 크롬의 이러한 성질을 교묘하게 이용한 것이 사진제판이다. 6가의 크롬화합물과 계관원자질(단백질)과의 혼합물을 도포한 아연판에 원판을 소부(燒付)시키면, 빛이 닿는 부분의 6가크롬은 3가크롬으로 환원되어 단백질과 결합하여 불용성의 피막을 이루게 된다. 이를 수세하면 감광되지 아니한 6가크롬 부분은 용해되고 금속표면이 나타나게 된다. 이러한 판을 질산에 담그면 불용성의 피막부분에는 질산이 침투하지 아니하므로 나머지의 금속부분이 용해되어 불룩면을 형성하게 되는 것이다.

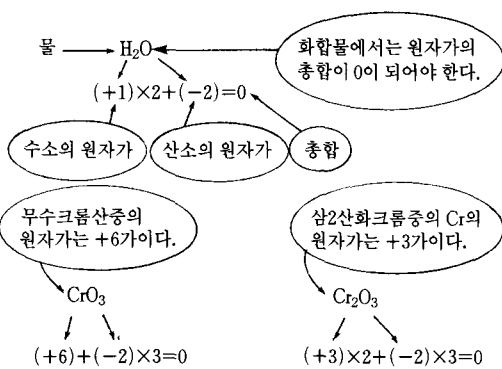
무수크롬산에 질산을 가하여 폐당밀로서 환원시키면 질산크롬이 만들어진다. 이와 마찬가지로 무수크롬산에 아세트산을 가하여 과산화수소로서 환원시키면 아세트산크롬이 만들어진다. 이들의 수용액은 염료를 섬유에 고착시키기 위한 매염제로서 사용되고 있다.

8.4 6가크롬과 3가크롬

원자가(산화수) : 원자는 이온과 혼동되지 아니하도록 로마숫자로 표시한다.

수소 H = +1가
산소 O = -2가
단일 원소는 0가

로 결정한다(단일체/단일원소는 H₂와 O₂ 등이다)



원자와 이온은 다른 것이며 6가크롬은 Cr(VI), 3가크롬은 Cr(III)과 같이 로마숫자로 표시한다. Cr⁶⁺은 6가의 양이온을 의미하고, 실제적으로는 존재하지 아니하므로 틀린 표시이다.

그림 8-4 산화환원반응의 메카니즘

6가크롬은 3가크롬에 비하여 유해성과 독성이 높지만 유용성도 상당히 높다. 6가크롬과 3가크롬(총 크롬으로서)은 주변수역으로 배출될 수 있는 기준이 수질 환경보전법에 규정되어 있다. 여기서 6가크롬이니 3가크롬이니 하는 것은 원자가의 개념이다. 원자가란 원자가 전자를 방출하기도 하고 얻기도 하는 숫자를 나타내는 것이지만, 원자가를 산화수(酸化數)라고도 한다. 수소와 산소를 비롯하여 모든 원자는 당해 원자에 특정하게 결정된 숫자의 전자를 갖고 있다. 전자는 마이너스(-)1가의 전하를 갖고 있으므로, 전자를 1개 잃은 원자는 플러스(+1)가의 원자로 된다. 이와 반대로 전자를 1개 얻은 원자는 -1가의 원자로 되게 되는 것이다. 원자의 종류에 따라서 이미 결정되어져 있는 전자가 방출되기도 하고 받아들이기도 하지만, 그 전자의 수를 사람이 제마음대로 변화시킬 수 있는 것은 아니다.

3가의 크롬이라고 하는 것은 정확하게 나타내자면 산화수가 +3가인 크롬이라고 하는 것이므로, 크롬원자가 3개의 전자를 방출한 상태를 일컫는 것이다. 또한 6가크롬이라고 하는 것은 당연히 크롬원자로부터 6개의 전자가 떨어진 상태의 크롬원자를 일컫는다.

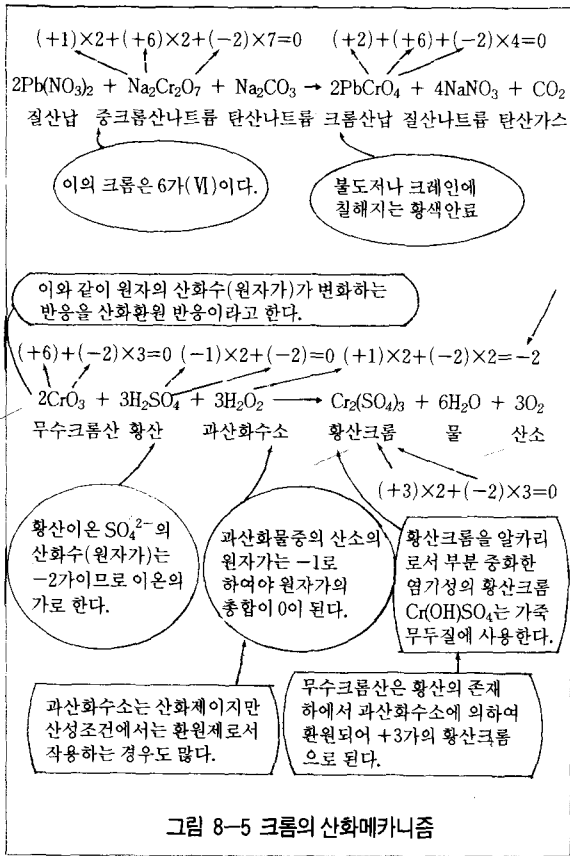
크롬원자로서는 전자가 3개 방출된 +3가의 크롬과 전자가 6개 방출된 +6가의 크롬이 안정한 형태이지만, +2가의 크롬과 +4가의 크롬도 있긴 있다.

원자가 전자를 1개 방출하게 되면 그 원자의 산화수는 1이 증가하게 된다. 원자의 산화수가 증가하게 되는 것을 원자가 산화된다고 한다. 원자가 전자를 1개 얻게 되면 산화수는 1이 감소하게 된다. 원자의 산화수가 감소하게 되는 현상을 그 원자가 환원된다고 하는 것이다.

6가크롬에 전자를 3개 주게 되면 3가크롬이 되며, 크롬은 +6가로 부터 +3가로 되어 산화수가 감소하게 된다. 산화수의 감소는 환원이므로 6가크롬이 3가크롬으로 환원되게 되는 것이다.

원자 사이에서 전자의 주고받음이 이루어지는 반응을 산화반응이라고 한다. 산화환원반응에서는 산화수의 증가(산화반응)와 산화수의 감소(환원반응)가 동일한 것이므로, 산화환원반응 자체로서는 산화수의 총합이 변화되지 아니하는 결과가 초래된다.

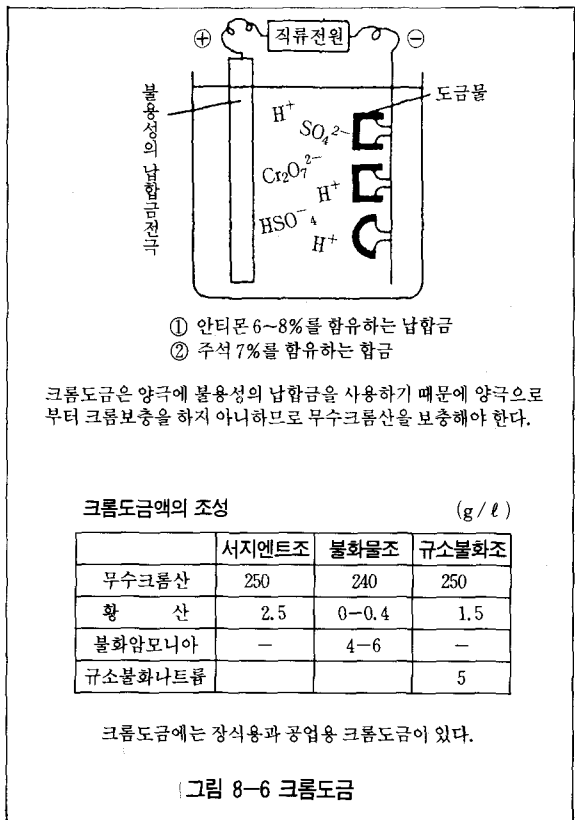
산화수는 원자에 대하여서는 0으로 하고, 화합물중의 수소에 대하여서는 +1가로 하며, 화합물중의 산소



에 대하여서는 -2가로 하고 있다. 그러므로 원자인 수소의 산화수는 0이며, 원자인 산소의 산화수도 0이다. 또한 화합물중의 각 원자의 산화수의 총합은 0으로 정해 두고 있기도 하다. 그러나 예외적으로 과산화물중의 산소는 -1가로 하며, 수소화물중의 수소는 -1가로 정해 두고 있다.

8.5 크롬 함유 폐기물의 발생원

크롬도금액액은 대표적인 크롬 함유 폐기물이다. 먼저 구리도금액의 경우를 살펴보자. 도금액조의 양극에 구리판을 매달고 음극에 도금물을 매달고서 구리도금액중에 직류전류를 흐르게 하면 구리가 도금물의 표면에 도금되게 된다. 도금물에 전착(전기도금)된 구리의 양만큼 양극의 구리가 용해되어 도금액중으로 보충되므로 도금액중의 구리농도는 변화하지 아니한다. 그러므로 구리화합물을 새로이 도금액에 보충할 필요는 없는 것이다. 이러한 현상은 구리도금액에 한하지 않고 아연도금액에서나 니켈도금액에서도 마찬가지이다.



그러나 크롬도금의 경우에는 양극에 납합금의 불용성전극을 사용하므로 크롬도금액중으로 크롬이 녹아 들지 아니한다. 그러므로 도금이 진행되고 있는 사이에 도금액중의 크롬농도는 점차로 저하하게 된다. 따라서 결국에는 도금이 되지 않게 되어버린다. 이 때문에 무수크롬산(6가크롬)을 도금액중으로 계속하여 보충하게 된다. 이것이 크롬도금액용의 약품으로써 무수크롬산이 대량으로 사용되고 있는 이유이다. 도금액은 장기간 계속적으로 사용되므로 점차로 불순물이 축적되어 도금의 질을 떨어뜨리게 되고 도금의 광택이 나빠지게 된다. 이러한 상태가 되면 도금액은 도금폐액이 되어버린다.

아연도금의 경우를 보면, 아연도금을 한 상태로 공기중에 방치해 두면 단시간내에 부식되어 하이얀 녹이 끼게 된다. 이러한 하이얀 녹을 방지할 수 있는 내식성을 상승시키려면 아연도금물을 무수크롬산 용액에 담그어 내식성의 크로메이트 피막을 생성시킨다. 이러한 작업을 크로메이트처리라고 한다. 그러므로 이와 같은 아연도금공장으로 부터는 크로메이트처리폐액

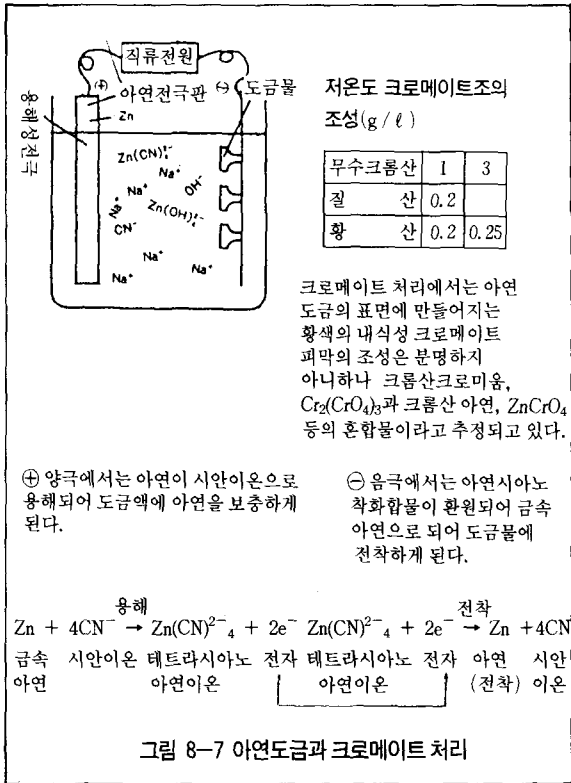


그림 8-7 아연도금과 크로메이트 처리

이 발생되게 된다.

황색안료로서 다량으로 사용되고 있는 크롬산납(황 납)은 질산납과 중크롬산나트륨과 알칼리를 반응시킨 후에 부산물로 생성되는 질산나트륨을 수세에 의하여 제거하여 만들고 있다. 이와같은 폐수처리과정에서 크롬산납이 함유된 슬러지가 발생되며, 이것이 크롬산납 폐슬러지이다.

산화크롬을 유지(油脂)로서 굳게 만든 청봉이라고 부르는 것이 금속연마재로서 많이 사용되고 있다. 이러한 금속연마재를 사용하는 공장에서 배출되는 연마 분진이나 연마슬러지중에는 3가의 크롬이 함유되어 있다. 이러한 폐슬러지가 크롬함유폐기물이 되고 있다.

크롬도금공장, 크로메이트처리공장, 크롬산납안료 제조공장, 사진제판공장, 그라비아 인쇄공장, 크롬산 화합물을 산화제로서 사용하는 유기합성공장, 피혁무두질공장, 염색공장 등에서 발생하는 폐수처리슬러지 중에는 3가의 크롬이 많이 함유되어 있는 것이다.

이 한권의 책

환경 · 산업환기기술

Green Round와 더불어 생산과정에서 발생하는 유해가스와 먼지 등은 대기오염 및 산업환기 측면에서 범국가적인 문제점으로 대두되고 있으며 따라서 환경 및 산업환기기술은 환경조건의 개선과 대기오염방지에 크게 기여하고 있다.

이미 미국에서는 1951년 이래 매 2년마다 Industrial Ventilation Manual을 수정 증보하여 발간하여 왔으며 이웃 일본에서도 이를 기초하여 재빨리 Metric System으로 보정한 국소배기장치후드설계 지침편을 발행해 오고 있는 실정이다.

그러나 우리나라에는 마땅한 지침서가 없어 환경 및 산업위생 기술인들은 우리와는 사정이 다른 원서를 들고 불편을 겪어야만 했다.

이에 저자는 이를 토대로 우리 실정에 맞고 실무에 응용하기 편하도록 환경 · 산업 환기기술을 집필하기에 이르렀다.

당분야에서 충분한 이론과 현장실무를 바탕으로 한 풍부한 예제풀이와 예리한 기술사의 눈으로 심도있게 파헤친 일본국소배기 기술을 가미한 생동감 있는 공정별 배출량 산정을 예시한 이책은 우리 환경 및 산업위생 기술인들에게는 필독의 교과서가 될 것이다.

- 우중수저
- 발행처 : 도서출판 성문기술
- 전 화 : (02)268-5747
- 정 가 : 15,000원