

# 폐기물처리 화학

## —유해물질편 (9)—

김오식  
환경인권연구회 회장

### 10.2 불화물의 용도

공업적으로 이용되는 불화물의 대부분은 형석에 황산을 작용시켜 만드는 불화수소를 원료로 하고 있다. 불화수소의 주된 용도는 cooler나 냉장고에 사용되는 냉매인 프레온가스제조용과 알루미늄 제련에 사용되는 불화알루미늄제련에 사용되는 불화알루미늄 제조용이다. 탄화수소의 불소화합물들을 통털어서 프레온이라고 한다. 불소화탄화수소는 화학적으로 상당히 안정하고 내열성이 크므로, 전기냉장고나 쿨러의 냉매, 용제, 에어졸용분사제, 우레탄 foam의 발포제, 불소수지의 원료 등에 사용되고 있다.

불소화탄화수소는 촉매의 존재하에서 염소화탄화수소와 불화수소를 기체상 또는 액체상에서 반응시켜 제조한다. 불소수지의 원료로 되는 불포화 불화탄화수소에는 프레온의 열분해 또는 금속에 의하여 탈염소, 탈염산시켜 제조한다. 불소화탄화수소에는 탄소수 1개로 되는 플루오로메탄계, 탄소수 2개로 되는 플루오로에탄계, 불포화결합의 플루오로올레핀계 등이 있다. 불포화된 플루오로올레핀을 중합시키면 불소수지(상품명/테프론)가 만들어진다. 불소수지는 열에 강하고 여타물질이 부착되지 아니하므로 기름이 들지 않는 프라이팬 등에도 사용되고 있다.

알루미늄은 보크사이트로부터 제조되는 알루미늄을 빙정석(플루오로알루미늄산나트륨)과 불화알루미늄의 용융염에 용해시켜 전기분해하여 얻고 있다. 불화알루미늄은 알루미늄제련용으로 다량 생산되고 있다. 예전에는 알루미늄 수산화물을 불산(불소산)에 용해시켜 생성되는 불화알루미늄의 3수염(물분자 3개가 붙은 염)을 가열탈수시켜 불화알루미늄을 제조하였다. 근래에는 인광석으로부터 인산비료를 제조할 때 부산물로 발생하는 불산으로부터 불화알루미늄을 제조하는 경우에만 그러한 제법을 이용하고 있는 정도이

가열

$$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$$

불화칼슘    황산    황산칼슘    불화수소

무색의 자극성가스를 물에 녹이면 불화수소산(불소산·불산)이 얻어진다.

형석에 황을 가하면 불화수소(HF)가 발생한다. 이러한 반응은 휘발성산의 염(형석)에 불휘발성산(황산)을 가하게 되면 휘발성산(HF)이 휘발하게 되는 반응이다.

**그림 10.4 불화수소의 제조프로세스**

SbCl<sub>5</sub>

$$\text{CCl}_4 + 3\text{HF} \rightarrow \text{CClF}_3 + 3\text{HCl}$$

4염화탄소   불화수소   모노클로로 염화수소    트리플루오로 메탄(프레온 11)

프레온가스는 4염화탄소 또는 클로로포름을 원료로 하여 5염화안티몬을 촉매로 하여 제조하고 있다.

$$\text{CCl}_4 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}_2 + 2\text{HCl}$$

디클로로디 플루오로메탄(프레온 12)

$$\text{CHCl}_3 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CHClF}_2 + 2\text{HCl}$$

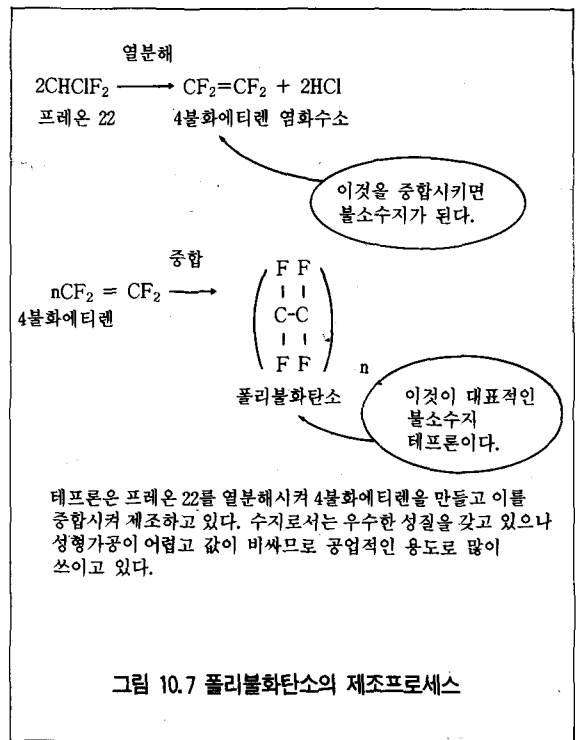
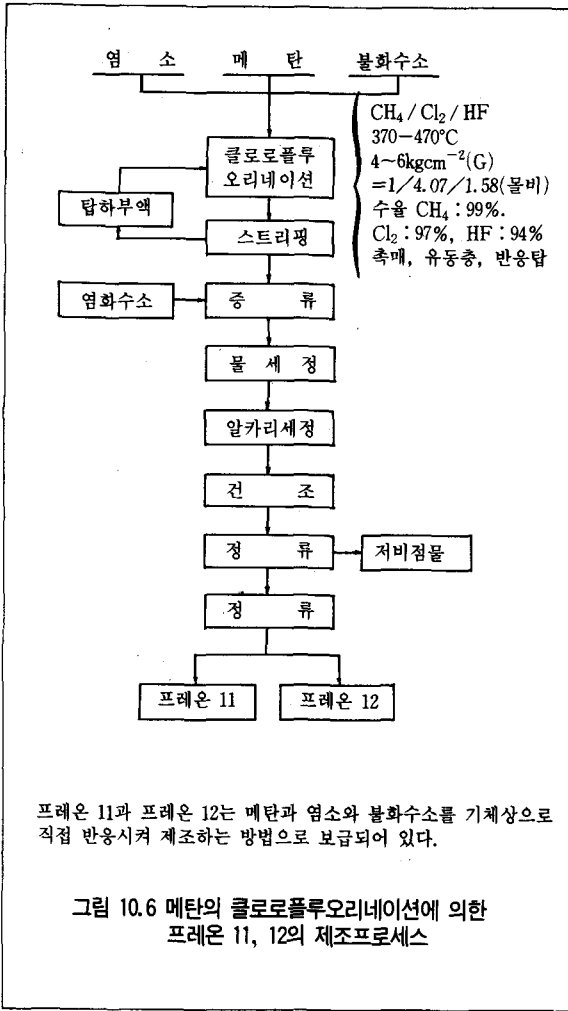
클로로포름    모노클로로디 플루오로메탄(프레온 22)

CCl<sub>2</sub>F-CClF<sub>2</sub>  
프레온 113  
CClF<sub>2</sub>-CClF<sub>2</sub>  
프레온 114

$$\text{CH}_4 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{HF} \rightarrow \text{CHF}_3 + 6\text{HCl}$$

메탄   염소    트리플루오로메탄 (프레온 23)

**그림 10.5 프레온의 제조프로세스**



다. 근래의 대부분의 불화알루미늄 제조법은 건식법으로 수산화물 알루미늄을 기체상의 불화수소와 400~600°C에서 직접 반응시켜 만들고 있다.

그린란드에서 산출되는 천연의 빙정석은 거의 고갈되어, 근래에는 인광석으로부터 인산이나 인산비료를 제조하는 과정에서 부산물로 발생하는 불화물을 이용하여 인조빙정석을 만들고 있다. 형석(불화칼슘)이나 불화나트륨은 슬러그의 유동성을 좋게 하므로 제련용의 슬러그 첨가제로서 이용되고 있다. 플럭스(flux)란 플로우(flow)로부터 파생된 말이며 유동한다거나 용융한다는 의미를 갖고 있다. 알루미늄의 전해제련 공정에서 사용되는 빙정석이나 불화알루미늄도 용점이 높은 알루미늄을 용융시키기 위한 플럭스라고 부르고 있다. 유리나 법랑에서는 용점을 저하시키기 위한

불화물을 플럭스라고 하기도 한다. 아크용접에서도 아크의 안정화, 슬러그의 생성촉진, 유동성의 향상, 슬러그박리의 개선 등을 위하여 용접봉의 표면은 형석과 같은 불화물계의 플럭스로서 피복하고 있다. 용융염 공정에서도 단결정을 성장시키기 위하여 여러가지의 불화물을 플럭스로서 이용하고 있다.

10.3 폐가스중의 불화물제거

알루미늄의 전해제련공정에서는 빙정석이나 불화알루미늄이 분해된 가스나 분진이 발생된다. 이의 생성량은 알루미늄 1톤당 불소가 25~35kg이다. 예전에는 이러한 가스가 알루미늄 제련공장의 부근으로 비산하여 부근에 있는 뽕밭을 덮어 뽕잎이 불화물로 오염되게 되었고, 이러한 뽕잎을 먹은 누에가 사멸되었던 오염사고도 발생하였다.

인광석과 황산을 반응시켜 과린산석회나 인산을 제조하는 공정에서는 4불화규소나 불화수소가 함유된 증기가 발생된다. 근래에는 이러한 가스를 회수하여 규소불화나트륨이나 빙정석을 제조하고 있다. 스텐레스의 산세정이나 유리의 화학적 연마 및 여타 인산비료공장이나 알루미늄제련소 등으로 부터 발생하는 불

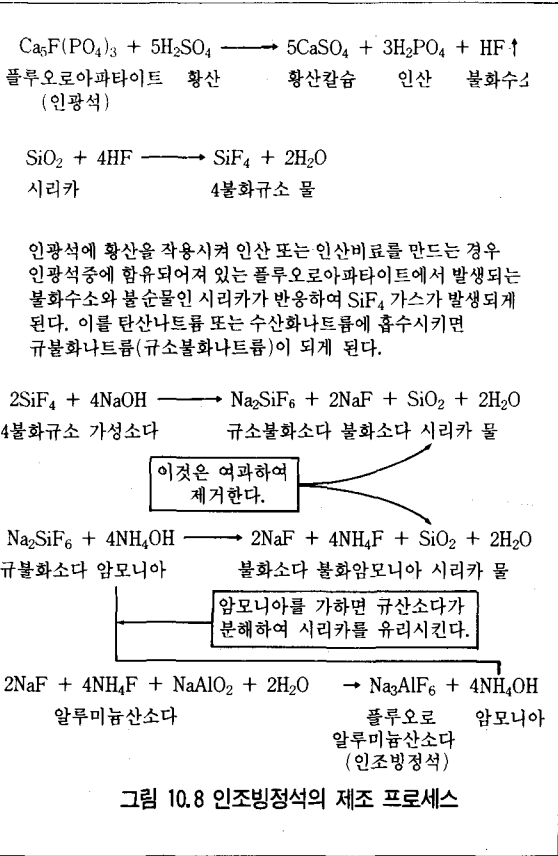


그림 10.8 인조빙정석의 제조 프로세스

화물 함유가스나 분진은 회수하거나 폐가스처리시설에서 처리하고 있다. 불화수소의 회수방법에는 크게 건식법과 습식법이 있다.

1) 건식법

알루미늄(산화알루미늄)에 불화수소를 흡착반응시켜 불화알루미늄으로서 회수하는 방법이 건식법이다. 회수한 불화알루미늄과 반응하지 아니한 알루미늄과의 혼합물은 그대로 전해로로 되돌려 보낸다. 폐가스중에 타르성분이 함유되어 있는 경우에는 소각하여 제거할 필요가 있다.

2) 습식법

수산화나트륨이나 탄산나트륨과 같은 알칼리 수용액을 이용하여 불화수소를 흡수시키고 여기에 알루미늄산나트륨을 가하여 빙정석으로서 회수하는 방법이 습식법이다. 습식법에는 물을 사용하기 때문에 침강이나 여과와 같은 고액분리기법, 소각기법, 폐수처리기법 등을 적용할 필요가 생긴다. 그러므로 습식법은 건식법 보다도 복잡한 것이다. 그러나 습식법은 불소

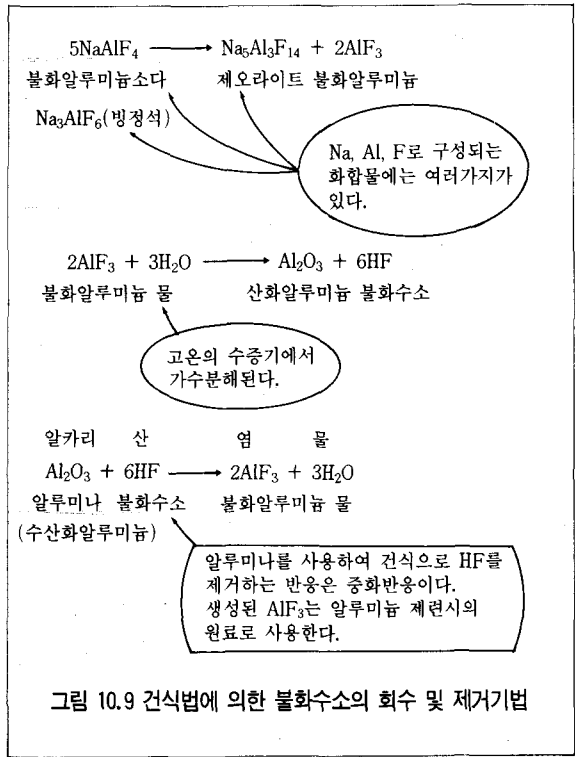


그림 10.9 건식법에 의한 불화수소의 회수 및 제거기법

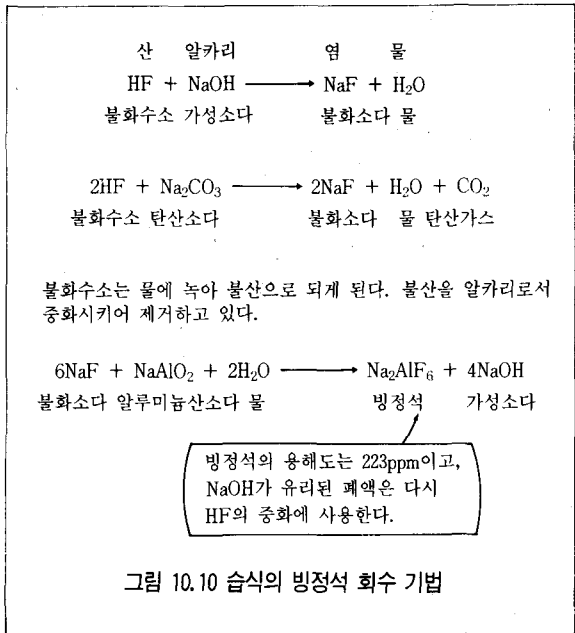
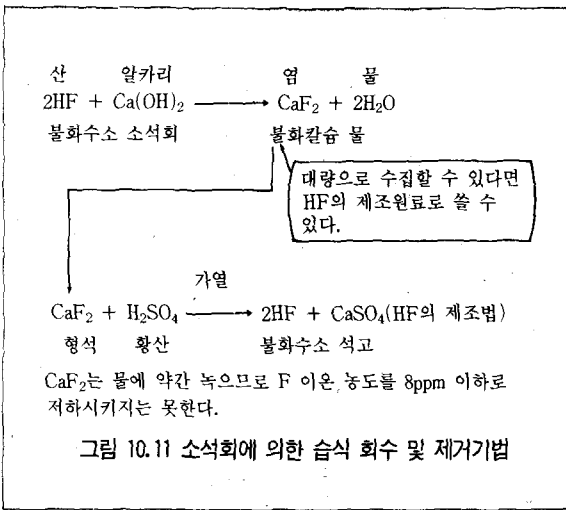


그림 10.10 습식의 빙정석 회수 기법

에 대한 제거효율이 높기 때문에 오히려 많이 이용되고 있는 실정이다.

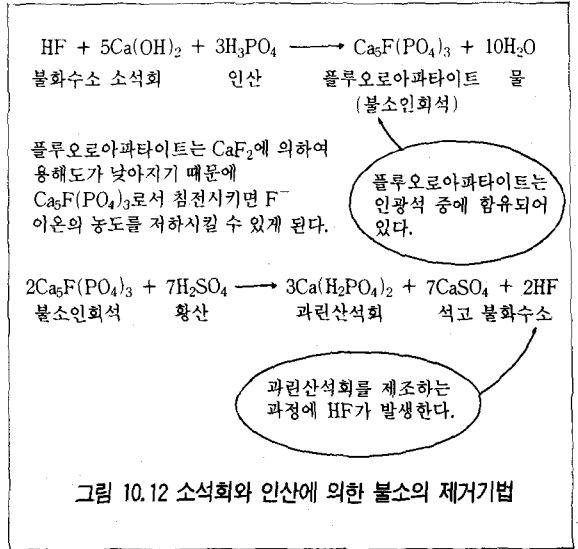
3) 불화칼슘 회수법

불화칼슘 회수법은 습식법의 일종이지만, 불소함유 가스를 물로서 세정하여 불소산을 흡수시키고, 소석회로서 중화시켜 불화칼슘으로 회수하는 기법이다. 이 기법은 불화물 함유폐수의 폐수처리에서도 실용화되어 있으나 불화칼슘의 결정생성속도가 늦고 어느 정도 물에 녹기 때문에 폐수중의 불소이온농도를 8ppm 이하로 저하시키지는 못한다. 불화수소는 형석(불화칼슘)에 황산을 반응시켜 제조하고 있으므로, 불화칼슘으로 구성되는 슬러지는 대량으로 수집할 수만 있다면 불화수소 제조용의 원료로 이용할 수 있다.



### 10.4 폐수중의 불화물제거

반도체제조업, 알루미늄제련업, 알루미늄주조업, 인산제조업, 인산비료제조업, 유리연마시설, 스텐레스화학연마시설에서는 불화물이 함유된 폐수가 발생된다. 이러한 폐수에 대하여서는 소석회를 가하여 불소를 불화칼슘으로 침강시켜 제거하는 방법이 일반적으로 적용되고 있다. 그러나 불화칼슘의 용해도가 비교적 높기 때문에 불소이온을 저농도로 까지 저하시켜야 하는 경우에는 이러한 방법을 이용하지 못한다. 인광석중에 함유되어 있는 Fluoroapatite는 용해도가 낮으므로, 불화물이 함유된 폐수중에 인산과 칼슘이온을 가하여 인공적으로 플루오로아파타이트를 생성시켜 불화물을 제거하는 폐수처리방법도 일부에서는 시행되고 있다. 그러나 인함유 폐수에 대한 규제가 엄격한 특정지역에서는 이러한 기법의 적용도 세심하게 검토하지 않으면 아니된다.



### 10.5 불화물의 독성

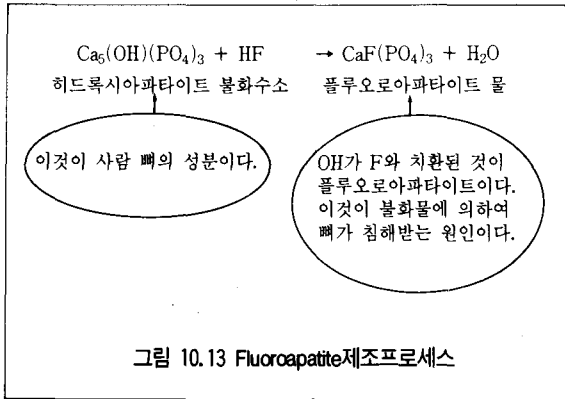
반도체공업, 유리가공, 금속세정에 이용되는 불소산은 피부나 점막을 극심하게 부식시키는 성질이 있다. 불화수소가스를 흡입하게 되면 상기도에 출혈성의 궤양이나 폐수종이 발생되게 된다. 50ppm 이상에서는 단시간의 폭로에서도 위험하게 된다. 불소산이나 불화물을 잘못 알고 마시게 되면 구토, 치통, 복통, 설사, 경련, 진신탈진, 호흡곤란의 증상이 발생되고 색각이상과 같은 뇌신경장해도 일어나게 된다. 또한 신장과 같은 순환기장해도 일으키게 된다.

불소산이 피부에 묻게 되면, 흡수되어 전신으로 퍼지므로 전신장해를 일으키며, 불소산이 묻은 피부의 부분은 화상을 입은 상태처럼 되게 된다. 피부에 부착된 불소산은 강한 침투작용으로 인하여 뼈나 골막과 같은 심부조직을 상하게 하므로, 손가락을 자르게 된 실례도 보고되어 있다.

### 10.6 천연의 불화물 영향

불소는 지구상에 널리 존재하고 있으며, 17번째로 많은 원소이다. 클라크 수는 300ppm 정도이다. 형석으로서 각 지역에 존재하는 경우가 대부분이다. 어패류 중에는 0.05~19ppm 정도가 존재하고, 육류나 곡물 중에는 0.15~3ppm 정도가 존재하며, 과일에는 0.07~0.17ppm 정도가 함유되어 있다.

불소이온의 농도가 높은 물을 음료수로 상용하고 있는 지역의 어린이들의 치아에는 반상치라고 하는 흰줄



무늬 모양 혹은 갈색의 반점이 발생하는 것으로 1931년경부터 알려져 있다. 치아의 형성기인 8세 이전에 2ppm 이상의 불소가 함유된 음료수를 계속하여 마시게 되면 반상치가 생긴다고 한다. 1958년경 일본의 후쿠시마현에 있는 어느 온천지구 국민학교 학생 967명 중 117명이 반상치를 갖고 있는 경우도 보고되어 있다. 이 지역의 우물물에는 불소이온이 최고 2.4ppm이었고, 온천수에는 불소이온이 7ppm이나 함유되어 있었다. 또한 일본의 아이지현에서는 간이상수도의 물에 불소이온이 5ppm 이상이나 함유되어 있어, 이를 음용하는 학생들에게 많은 수의 반상치가 발견되기도 하였다.

불소이온의 농도가 높아지면 치아의 표면이 이지러져서 요철이 생기기도 하고, 갈색 내지 흑갈색으로 변색되기도 한다. 불소이온의 농도가 0.28~1.0ppm의 범위이면 치아가 강해지고 충치가 되지 않는다고도 한다. 한 때는 수도물에 불화물을 주입하여 충치예방을 하고자 하는 움직임도 있었으나, 충치예방의 불소이온농도가 장애발생의 불소이온농도와 비슷한 범위이므로 사고발생의 우려가 높아 지금은 실시하지 않고 있는 실정이다.

충치예방을 위하여 산성의 불소인산용액(불화나트륨과 불소산과 인산의 혼합용액)을 1.6세의 어린이 치아에 6개월 마다 4회에 걸쳐 도포하게 되면 충치의 발생율을 1/3로 저하시킬 수 있다고도 한다. 오히려 일본의 동경에서는 치과의사가 이러한 혼합액을 잘못알고 불소산으로 도포하여 어린이를 사망케 한 사건도 있었다.

음식물이나 음료수에 8ppm이상의 불소이온을 10시간 이상 지속시키게 되면 반상치뿐만이 아니라 뼈의

병변이나 골경화증을 일으키기도 하고, 뼈에 결합되어져 있는 근육이나 인대에 칼슘이 침착되어 석회화를 일으키기도 한다. 석회화가 심해지게 되면 지체부자유성의 불소중독증이라는 통증과 운동장애가 동반되는 질병으로 진행되게 된다.

동물실험에서는 불소이온의 장기섭취에 의하여 갑상선 종양이 발생되기도 하고, 생식기능이 저하되기도 하며, 발육장애와 체중저하가 일어나기도 한다. 그러나 사람에 대하여서는 어떠한 장애발생도 확실히 증명되어 있지 못한 실정이다. 또한 난용성의 형석이나 빙정석의 분진을 계속하여 흡입한 사람에게는 진폐증이 발생된다는 보고도 있다.

### 10.7 사육동물에 미치는 영향

구라파에서는 공장주변에 목장이 많이들 위치하고 있으므로 가축에게 불소장애가 발생하는 경우도 있다. 특히 우유는 불소에 민감하므로 피해도 크다. 불화물이 부착된 목초를 뜯어먹은 소는 치아장애와 체중증가정지와 생식기능감퇴의 증상을 보이게 된다. 일본에서는 불화물이 부착된 빵을 먹은 누에가 죽은 사고가 발생하였다. 30ppm이상의 불소가 함유된 빵을 먹이게 되면 누에가 발육불량에 걸리게 된다고 한다.

### 10.8 식물에 미치는 영향

불화물은 독성이 강하기 때문에 미량이라도 식물에 대하여 장애를 일으키게 된다. 불화물이 식물체로 침입하는 경로는 대기를 경유하여 주로 잎사귀로부터 흡수되는 경로가 있고, 토양을 매개로 하여 뿌리로부터 흡수되는 경로가 있다. 토양으로부터의 흡수는 비교적 적다고 할 수 있다. 특히 불화수소는 잎면의 기공(Stoma: 공기구멍)이나 수공(Water pore: 물 구멍) 및 큐트쿨라층으로부터도 침투하므로 큰 피해를 미치게 된다. 벼와 같은 규산식물체내로 침투한 불화수소는 졸(Sol) 상태의 규산과 반응하여 규소불화물을 형성하게 된다. 또한 유채나 대두(콩)와 같은 석회식물에서는 불화칼슘으로 되어 국소적으로 축적되게 된다. 이 외에도 식물의 효소나 엽록소에 장애를 미치기도 한다.