

# 폐기물 처리화학

## -폐산·폐알카리 편(2)-

김오식

환경인권연구회 회장

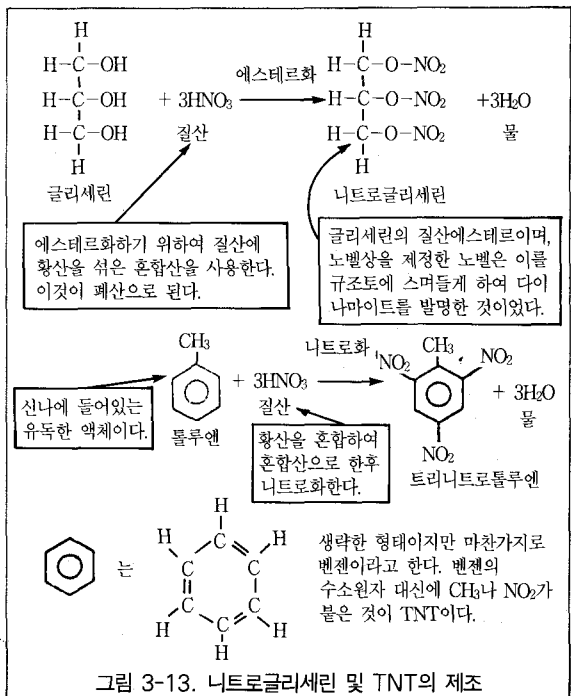
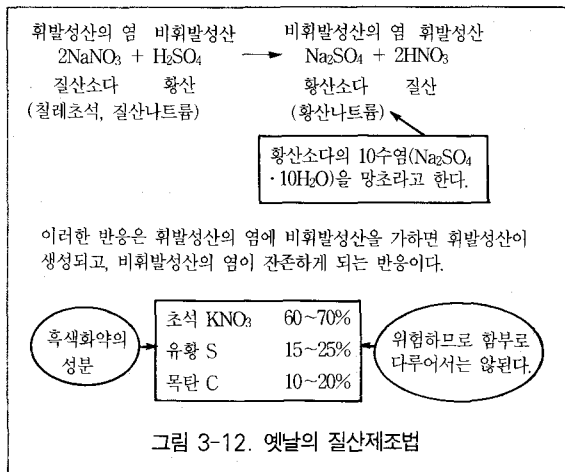
### 3.2. 질산

질산을 인류가 사용하기 시작한 것은 산업혁명 이후이지만, 그 이전에도 질산칼륨(KNO<sub>3</sub>: 초석)은 흑색화약의 원료로서 사용되어 왔었다. 흑색화약은 지금으로부터 천여년 전의 중국에서 인류최초로 발명된 화약이었다. 그후 흑색화약은 실크로드를 통하여 유럽으로 전해졌고, 다시 포르투갈인에 의하여 16세기 중반(1548년)에 일본, 조선 등의 동양으로 전해졌던 것이다. 일본인들은 이러한 흑색화약으로 화승총을 만들어서 춘추 전국시대 처럼 소규모의 나라들이 난무하던 일본열도를 규합하여 하나의 통일국가를 형성하였던 것이다. 여기서 힘을 길러 약 50년 후인 16세기 후반(1592년)에 공자왈 맹자왈로 지새우던 이씨조선을 침략하여 임진왜란의 피비린내 나는 전쟁을 일으키고, 영원한 적대의 식의 한일관계를 만들기 시작하였던 것이다.

흑색화약의 산화제로서 사용된 초석 즉 질산칼륨은 물에 녹아서 없어지므로 예전에는 소석이라고도 불렀던 것이다. 흑색화약의 원료인 초석이 담배에 사용되고 있다면 놀라지빠질 사람도 더러 있을 것이다. 초석이 함유되어 있지 않는 담배는 불을 붙인 채 그대로 두면 불

이 꺼져 버리게 된다. 이러한 현상을 방지하기 위하여 담배잎에 소량의 질산칼륨액을 묻혀두는 것이다. 이리하여 담배불은 그대로 두어도 꺼지지 않고 계속하여 타 들어가게 되므로 산불 등의 화재원인이 되고 있다고 할 수 있다.

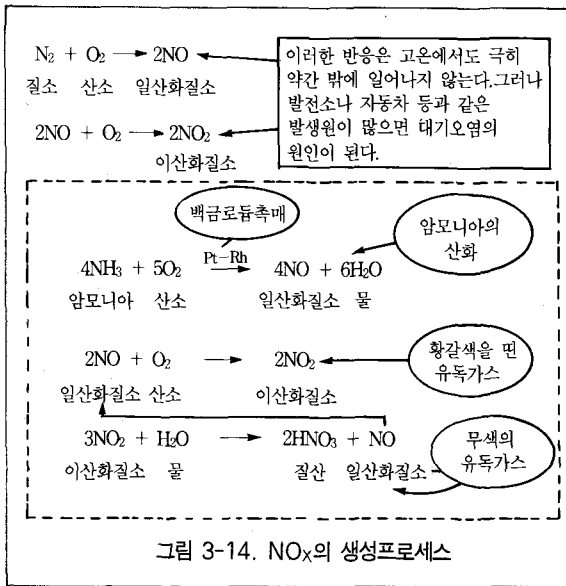
예전의 초창기에는 초석에 황산을 가하여 질산을 제조하였다. 1832년에는 칠레에서 칠레초석(질산나트륨)이 발견되어 질산을 대량으로 제조하는 일이 가능해졌던 것이다. 19세기 후반에 이르러서는 흑색화약보다 더 고성능의 화약이 발명되었고, 이러한 고성능의 화약도 질산을 제조원료로 하였으므로 질산은 중요한 전략물자가 되었던 것이었다. 이후에 개발된 니트로셀룰로스, 니트로글리세린(다이나마이트 원료), 피크린산, TNT(트리니트로톨루엔) 등등의 화약류들이 모두 질산으로 만



들어지고 있다.

독일의 화학자 하버는 공기중의 질소와 물에서 얻은 수소를 반응시켜 암모니아를 합성하는 데 성공하여 암모니아 합성공장을 만들기도 하였다. 백금과 로듐의 합금촉매를 사용하여 암모니아를 공기에 산화시키게 되면 질산이 되는 것이다. 당시의 독일은 질산을 칠레초석으로부터 만들었으나, 하버에 의한 공중질소 고정법의 발명에 따라 화약의 원료를 자급자족할 수 있게 되었던 것이다.

제1차 세계대전은 질산의 자급이 가능하게 되었던 독일이 일으킨 것도 그러한 연유라고 할 수 있다.



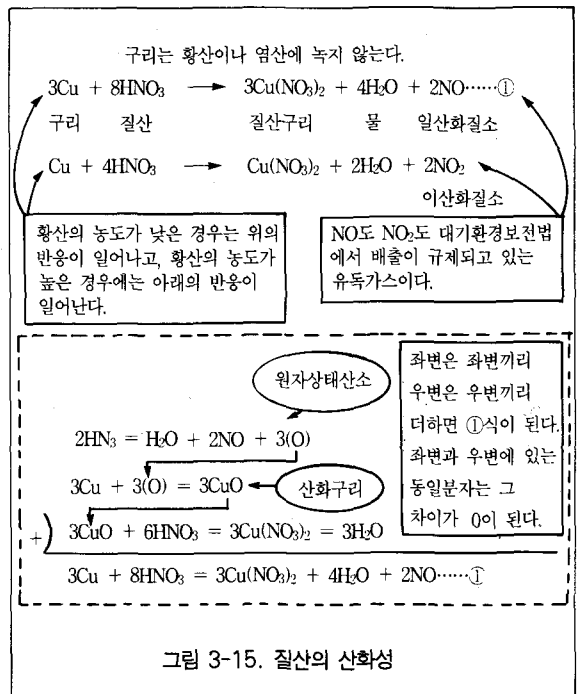
공기는 78Vol.%의 질소가스(N<sub>2</sub>), 21Vol.%의 산소가스(O<sub>2</sub>), 0.9Vol.%의 아르곤가스(Ar) 및 탄산가스 등으로 구성되어 있다. 공기중의 질소는 안정하므로 간단하게는 산화물로 되지 않는다. 그러나 자동차의 엔진속에서나 고온에서 연소되고 있는 반응로 내부에서는 극히 일부이긴 하지만 질소가스가 산화되어 일산화질소(NO)가 되고 있다. 이러한 질소산화물들(NO<sub>x</sub>)은 독성이 크므로 대기환경보전법에서 그 배출이 규제되고 있다. 이와같이 공기중의 질소는 고온으로 되면 약간만 산화하게 되므로 그 산화율은 아주 낮은 셈이다. 그러므로 공기중에서 질소를 직접적으로 고온산화시켜서는 질산을 만들 수 없는 것이다. 다시 담배로 돌아와서 보면, 담배연기중에는 질산의 분해에 의하여 생성되는 산

화질소가 일부나마 함유되어 있다는 사실을 잊지 말아야 한다.

### 3.2.1. 질산의 용도

질산은 질산암모늄(질소비료, 폭약)의 제조용, 우레탄포음의 원료인 톨루엔디이소시아네이트의 제조용, 염료 중간체의 합성용, 화약합성용, 나일론 원료인 아디핀산의 제조용, 카시미론 방사용, 금속의 산세정용 등과 같이 아주 광범위하게 쓰여지고 있다. 이웃 일본의 경우를 보면 질산의 연간 생산량이 98% 질산으로 환산되어 70만톤 정도에 이르고 있다.

폐질산은 비교적 회수하기가 쉬우므로 다량사용공장의 대부분은 질산을 회수하여 재사용하고 있으며, 폐질산으로서 인광석을 분해시켜 화학비료를 만들기도 한다. 폐질산 등의 폐산처리는 소량으로 사용하는 중소기업에서 늘상 문제화되고 있다. 유기물의 니트로화에 사용한 폐산중에는 황산이나 유기물이 함유되어져 있다.



그러므로 이러한 폐산은 중화처리만으로는 이중의 유기물이 처리되지 아니한다. 따라서 이러한 폐산을 처리 곤란한 폐산이라고 한다.

질산은 산화제로 사용될 정도로 산화력이 강한 산이다. 이산화 경향이 수소보다도 적은 구리와 같은 금속이

나 이온화 경향이 수소 보다 약간 큰 니켈과 납같은 금속은 산화력이 없는 염산과 같은 강산에는 녹지 않는다. 그러므로 이러한 산을 녹일 때에는 질산을 사용하여야 하는 것이다. 금속의 질산염은 모두 물에 잘 녹는다. 이러한 질산의 성질은 금속의 표면을 용해시켜 연마하는 작업에도 이용되고 있다.

납, 니켈, 카드뮴과 같이 수소보다 이온화경향이 큰 금속도 질산에 용해하게 되면 수소는 발생되지 않고 황갈색을 띤 NO<sub>2</sub> 가스가 발생한다.

$$3\text{Ni} + 8\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$$

니켈 질산                      질산니켈                      물                      일산화질소

그러나 이러한 금속은 수소보다 이온화경향이 크므로 수소가 발생하는 것이다. 발생기의 수소는 NO를 환원시키고 암모니아를 형성하면서 소비되어지는 것이다.

$$\text{Ni} + 2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2(\text{H})$$

원자상태 수소 발생기 수소

$$2\text{NO} + 10(\text{H}) \longrightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$

일산화질소 발생기 수소                      암모니아                      물

$$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$$

질산암모늄

생성된 암모니아는 질산과 반응하여 질산암모늄이 된다.

그림 3-16. 질산암모늄의 생성

화학약품을 이용하여 금속의 표면을 번쩍번쩍 윤이 나게 하는 방법을 일반적으로 화학연마라고 한다. 화학연마액은 질산에 인산, 불소산, 황산, 염산 등등의 산류를 섞어서 사용하는 경우가 많지만, 연마하는 금속의 종류에 따라서 그 조성이 달라지게 되는 것이다.

$$2\text{Al} + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$$

알루미늄                      염산                      염화알루미늄                      수소

알루미늄은 수소보다 이온화경향이 훨씬 크기 때문에 황산이나 염산에서는 수소를 발생하면서 간단히 용해되어 버리지만, 강한 질산속으로 들어가게 되면 표면에 안정한 산화피막을 형성하여 질산에 녹지 않게 되는 것이다.

$$2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + (\text{O})$$

질산                      물                      이산화질소                      원자상태 산소 (발생기 산소)

이러한 산소가 여러가지의 것들을 산화시키는 것이다.

$$2\text{Al} + 3(\text{O}) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$$

알루미늄                      산화알루미늄

금속표면에 산화되어 안정한 산화알루미늄을 생성하기 때문에 질산에는 용해되지 않게 된다.

스텐레스의 경우에는 금속표면에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(산화크롬)의 안정한 피막을 형성하기 때문에 질산에는 녹지 않는다.

그림 3-17. 질산의 금속 용해성

스텐레스의 화학연마나 도금된 금속의 표면가공을 하고 있는 작업장은 중소기업이나 영세기업인 경우가 많으므로 작업장 마다 발생되는 폐산의 양도 스스로 회수하여 처리할 만큼 많지도 않다. 이러한 폐연마액은 여러가지 산의 혼합물이고 연마중에 떨어진 금속이 염으로 되어 녹아 있기도 하다. 그러므로 이러한 폐액의 처리는 어디서나 문제가 되고 있는 실정이다.

알루미늄이나 스텐레스의 화학연마에는 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피막을 녹일 수 있는 인산이나 불소산을 질산과 혼합하여 사용하고 있다.

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow 2\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$

산화알루미늄                      인산                      인산수소알루미늄                      물

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{HF} \longrightarrow 2\text{HAlF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$$

산화알루미늄                      불소산                      테트라플루오로알루미늄산                      물

이러한 경우에는 수소가 발생되지 않는다.

금속의 화학연마제 실례

	황산	인산	불소산	황산	염산	기타
알루미늄	2~40%	45~85%	-	-	-	황산 0~40% 아세트산 0~15%
구리/구리합금	5~20%	30~80	-	-	-	아세트산 10~50%
철	30부피	-	70부피	-	-	-
스텐레스강	47g	-	NaHF 2g	30g	80g	Propargyl alcohol

그림 3-18. 화학연마액

$$2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + (\text{O})$$

질산                      물                      이산화질소                      발생기의 산소

질산은 유기물의 습식산화에도 사용된다. 수질분석시 중금속류를 분석하는 경우, 유기물을 황산과 질산의 혼합산으로 가열산화시키는 경우가 있다. 위에 나타낸 반응에 의하여 원자상태의 산소를 발생시키고, 이러한 산소가 유기물을 산화분해시킨다. 이와같은 산화반응은 수용액중에서 일어나기 때문에 습식산화라고 한다.

$$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} + (\text{O}) \xrightarrow{\text{습식산화}} 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

옥살산                      발생기의 산소                      탄산가스                      물

$$\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{NOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$$

질산                      염산                      염소                      염화니트로실                      물

발생기의 염소도 NOCl도 강력한 산화제이므로 금이나 백금 등의 귀금속도 용해시킨다. 왕수는 질산과 염산을 1:3의 비율로 혼합하여 만드는 혼합산이다.

그림 3-19. 질산에 의한 유기물의 습식산화

금이나 백금과 같은 귀금속은 질산이나 염산에도 녹지 않으나 질산과 염산을 섞어 왕수로 만들면 금은 녹일 수 있게 된다. 불에 구워도 산에 담구어도 변화하지

않고 안정한 금 조차 녹이게 되는 아주 강력한 산이므로 예전의 연금술사들은 이러한 혼합산을 산중의 산 즉 왕수로 표현하였던 것이다.

폐기물이나 폐수 중의 중금속 분석에서도 그 속에 섞여있는 유기물을 분해해 버리기 위하여 질산의 산화력을 이용한 황산과 질산에 의한 습식산화분해법이 자주 이용되고 있다. 이른바 시료의 전처리방법으로서 폐기물공정시험방법상의 ① 질산에 의한 유기물 분해, ② 질산-염산에 의한 유기물 분해, ③ 질산-황산에 의한 유기물 분해, ④ 질산-과염소산에 의한 유기물 분해, ⑤ 질산-과염소산-불화수소산에 의한 유기물 분해 등이 그것이다.

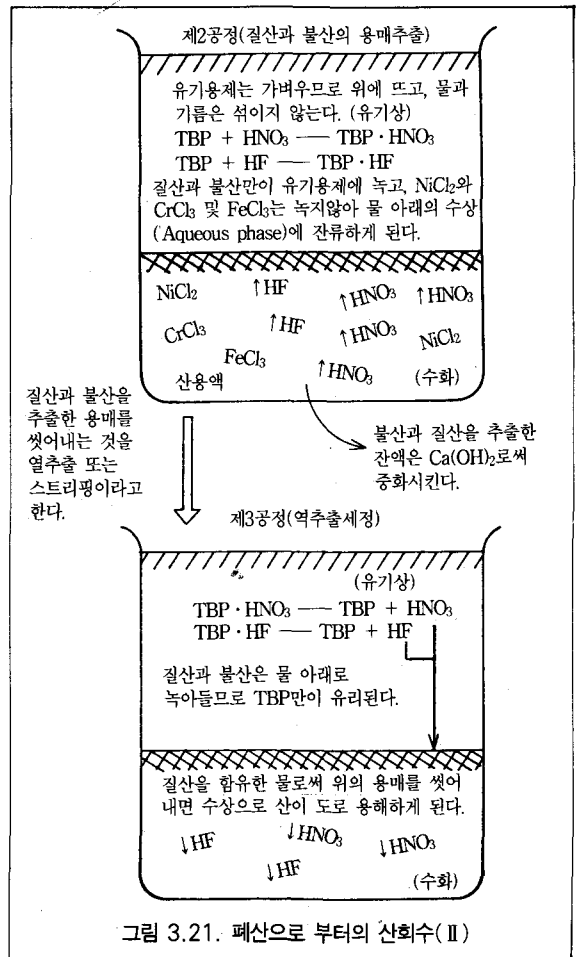
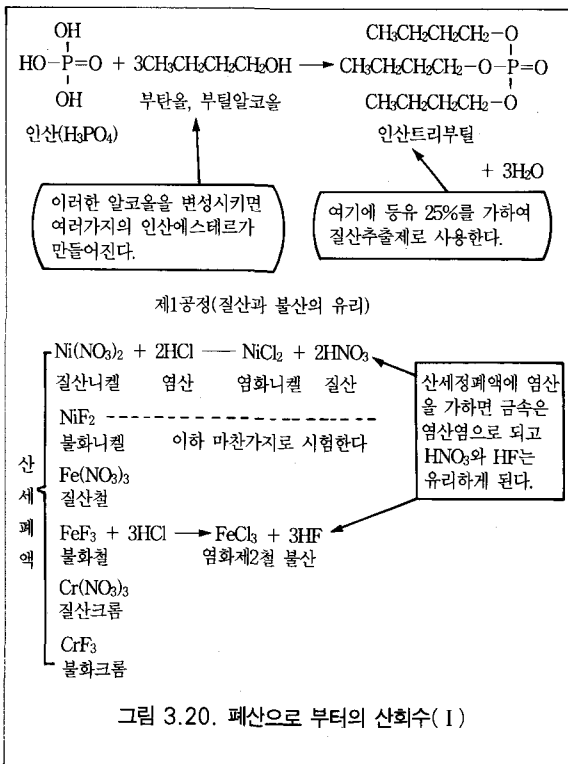
### 3.2.2. 질산의 회수

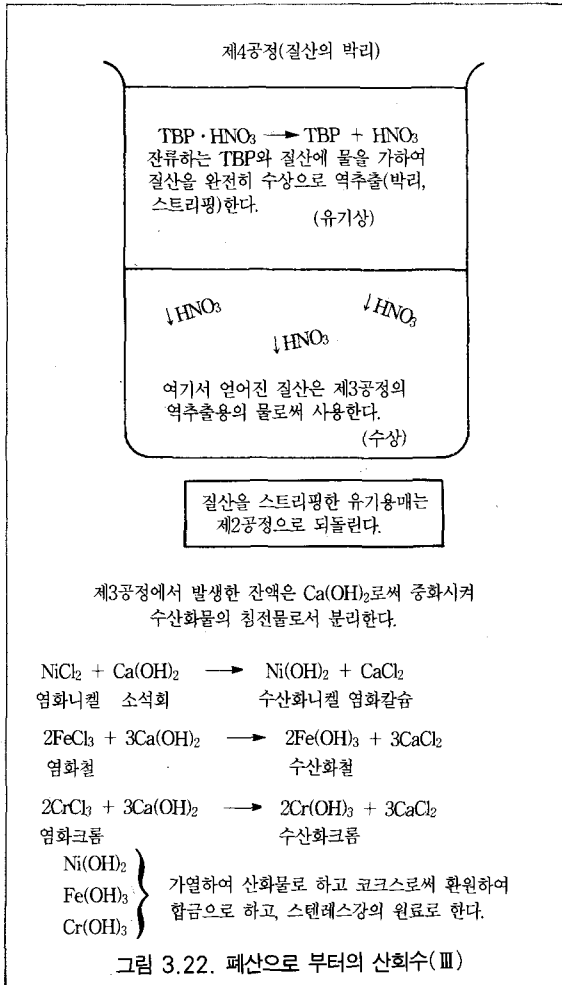
스텐레스 등의 강판제조과정에서 강판의 표면에 생성되는 금속산화피막(일종의 녹·스케일)을 제거하기 위하여 질산과 불산을 혼합한 혼합물 즉 혼합산이 사용되고 있다. 이와같이 산으로 녹이나 스케일을 제거하고 씻어내는 공정을 산세정공정 또는 산세공정이라고 한다.

산세정공정에서는 산에 의하여 금속표면이 녹게 되

므로 이러한 산세정액중에는 크롬과 니켈 등의 금속류가 이온으로 혼합되어져 있다. 금속이온의 농도가 높아지게 되면 산세정액(산세액이라고도 함)의 스케일 제거능력이 저하하게 되어 결국에는 사용할 수 없게 된다. 이렇게 사용할 수 없게 되는 산세정액이 스텐레스 공장 등에서 발생하는 폐산이다. 근래에도 폐산의 발생량이 적은 공장에서는 이러한 폐산을 회수하여 폐수처리장으로 보내고 거기서 중화시켜 침전되는 금속성분은 슬러지로서 제거하며, 나머지의 수분은 폐수처리공정에서 생물학적으로 처리하여 방류하고 있다.

이러한 폐산으로 부터도 질산과 불산(불소산)을 회수하는 기술이 개발되어 있다. 질산과 불산은 비점(끓는점)이 비교적 낮은 휘발성 산이므로 증류에 의하여 회수하기도 하지만, 증류에는 다량의 에너지가 필요하고 복잡한 장치들도 필요하므로 증류법은 거의 보급되





어 있지 못한 실정이다.

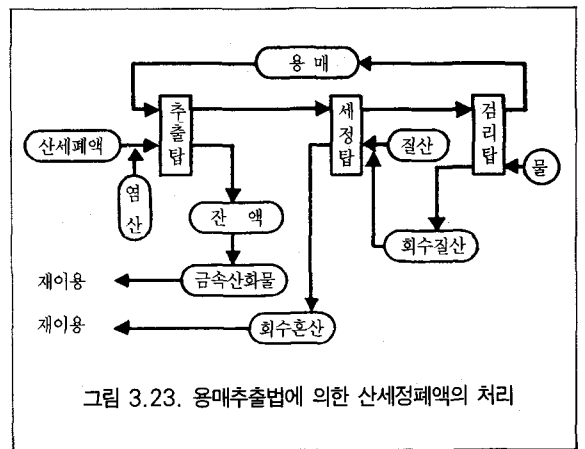
그러하여 새로이 개발된 회수기술로서는 물에 녹지 않는 유기용제로써 질산이나 불산을 폐산으로부터 분리하는 기법이며 용매추출법이라고 부르고 있다. 이러한 기법은 인산트리부틸(TBP)이라고 하는 중성의 인산에스테르 75%와 케로센(석유) 25%로 이루어지는 유기용제를 사용하여 금속이온과 혼합산을 분리하고 금속과 혼합산을 각각 회수하여 재이용하는 기술이다. 실제로 일본에서 가동되고 있는 설비는 추출탑, 세정탑, 박리탑으로 되어 있다. 각각의 탑의 높이는 15m 정도이고, 하루의 폐산처리능력은 30톤 정도이다.

이러한 회수공정을 기술해 보자면, 폐산에 먼저 염산을 첨가하여 금속이온이 용매에 의하여 추출되지 않도록 금속염화물로 만든다. 이러한 폐산을 추출탑으로 보

내어 유기용제로써 질산과 불산을 추출한다. 그러면 금속성분은 염화물로서 잔류액(잔액)중에 남게 되는 것이다. 이러한 잔류액은 소석회로 중화시켜 금속성분을 수산화물로써 침전시켜 분리하고, 전기로로써 환원시켜 스텐레스강의 원료로 사용하게 되는 것이다.

질산과 불산을 추출한 유기용제는 그 다음의 세정탑에서 질산으로 세정하여 혼합산(또는 혼산)을 회수한다. 이 단계에서는 유기용제중에 질산이 남게 되므로 이 다음단계의 박리탑에서 물로 완전히 질산을 분리하여 회수하게 된다. 이렇게 회수한 질산은 이전의 세정탑으로 보내어 다시 유기용제의 세정에 사용하게 되는 것이다.

회수된 혼합산은 산세정액으로 재이용할 수 있다. 또한 유기용제는 반복하여 장치내를 순환하게 되므로 저공해의 폐쇄회로 형태의 연속운전장치가 되는 것이다. 산의 회수율은 질산이 90% 이상이고 불산이 70% 이상이다. 이러한 혼합산 회수기법은 장기간의 연속운전에서도 좋은 실적을 쌓고 있다.



### 3.2.3. 질산이온의 분해

질소에 의한 환경수역의 부영양화를 방지하기 위하여서는 질산이온을 회수하여야 하고 회수가 불가능한 경우에는 질산을 분해제거하여야 한다. 질산이온을 분해하는 방법에는 미생물을 이용하는 생물학적 분해법이 있고 화학반응을 이용하는 화학적 분해법이 있다. 생물학적 분해법으로 질산이온을 제거하는 기법을 생물학적 탈질법이라고도 하며, 화학적 분해법으로 질산이온을 제거하는 기법을 화학적 탈질법이라고도 한다.

#### (1) 생물학적 탈질법

질산이온이나 아질산이온을 질소가스로 까지 분해시

켜 제거하는 것을 탈질이라고 한다. 자연계에는 질산이온의 산소와 아질산이온의 산소를 이용하여 생활하는 미생물이 존재하고 있다. 이러한 미생물을 탈질세균이라고 부른다. 산소가 존재하는 상태를 호기성 상태라 하고, 산소가 거의 없는 상태를 혐기성 상태라 한다. 이러한 혐기성 상태에서 탈질세균을 배양하고, 그러한 배양액에 질산이온이 함유된 폐액을 통과시키게 되면, 질산이온은 환원되어 질소가스로 변화되어 버리게 된다. 분

뇨처리장에서는 이미 이러한 탈질방법이 실용화되어 있기도 하지만, 미생물의 먹이가 되는 유기물이 함유되어 있지 아니하는 고농도 질산이온의 폐질산도 이러한 방법으로 처리할 수 있는지는 확인되지 않고 있다.

(2) 화학적 탈질법

질산이온은 설파민산(즉 황산아미드)과 반응하여 아산화질소로 분해하게 된다. 화학분석에서는 이러한 반응을 예전부터 이용하여 왔다. 그러나 이러한 반응을 실제적으로 이용하여 질산을 분해시키고자 한다면 해결하지 않으면 아니되는 문제점들이 상당히 존재한다. 그 중의 하나가 말하자면 설파민산 자신도 질소를 함유하고 있으므로 과잉으로 가하게 되면 질산의 질소는 제거되어도 설파민산의 질소는 잔존하게 되는 것이다. 이러한 설파민산 질소의 잔존을 어떻게 제어하느냐 하는 것이 관건이 되고 있다. 현재까지도 질산의 처리는 큰 문제점으로 등장하고 있다.

미생물산화

$$2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$$

암모늄이온 산소                      아질산이온 물      수소이온

암모니아의 질소는 아질산균(Nitrosomonas)에 의하여 아질산이온으로 산화된다.

미생물산화

$$2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_3^-$$

아질산 산소                      질산이온

아질산의 질소는 질산균(Nitrobacter)에 의하여 질산이온으로 산화된다.

$$2\text{NO}_2^- + 6\text{H} \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$$

아질산이온 (수소)                      질소 물      수산이온

$$2\text{NO}_3^- + 10\text{H} \longrightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$$

질산이온 (수소)                      질소 물      수산이온

탈질소세균은 혐기성 상태에서 질소산화물 이온을 환원하여 질소가스로 만든다. 탈질소세균을 배양하기 위하여서는 유기영양원으로서 메탄을 등이 필요하고, 무기영양원으로서 인산 등이 필요하다. 농도가 높은 폐질산을 미생물로서 처리하고자 하면 삼투압관계 등으로 상당히 곤란하게 된다.

그림 3.24. 질소화합물의 생물학적 처리

설파민산에 의한 질산, 아질산 이온의 분해

$$\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{SO}_3\text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$$

질산      설파민산                      황산      물      아산화질소

황산아미드

$$\text{HNO}_2 + \text{NH}_4\text{SO}_3\text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$$

아질산      설파민                      황산      물      질소가스

분해후에 설파민산이 잔류하지 않도록 하지 않으면 질소의 완전제거는 이루어지지 아니한다.

질산이온이나 아질산이온은 설파민산에 의하여 N<sub>2</sub>O와 N<sub>2</sub>로 분해하게 된다.

그림 3.25. 질산 및 아질산 이온의 설파민산 분해

**오염물질 10% 줄이는 환경관리인의 지혜**

◆ 수질분야

- 제조공정상 오염물질을 극소화 할 수 있는 용수 절약형 공정(건식 또는 반건식) 개발 강구
- 용수사용 SYSTEM의 자동화 대책 강구
- 냉각수는 100% 재사용하고 폐수 또는 방류수를 중수도로 재사용하여 직·간접 냉각수, 세척수로 활용하는 등 용수 사용량 감소 방안 강구
- 자체 방류수 오염도를 10% 감소 시킬 목표 기준치 설정, 관리
- 자체 자동 환경감시체계를 구축하여 수시 또는 정기적인 평가 SYSTEM 강구

- 폐수처리시설의 운전관리 지침 표준화 작업
- 유해원료를 무해 또는 소량 사용 가능한 원료로 대체 사용
- 오염원(생산시설 사용약품)의 특성, 성질, 오염도 등을 사전 검토하여 그에 대응하는 처리방안 강구
- 공정별 흐름을 파악하여 생산라인과 공조체제를 구축하고 원료 투입, 용수사용량을 일일 점검
- 배출되는 오염량(농도), 배출량을 계속 기록 유지, 환경오염의 흐름을 파악하여 폐수처리 기조 확보
- 환경관리인의 기술습득을 위한 외부 위탁교육 실시
- 전종업원에 대한 환경의식 교육 실시