

폐기물 처리화학

-폐산·폐알카리 편<7>-

김오식

환경인권연구회 회장

7. 폐산과 폐알카리의 처리

폐산과 폐알카리의 처리는 단순히 중화시키는 것으로 충분하다고 여기는 사람들이 의외로 많다. 특히 화학적 지식이 부족한 산업폐기물 처리업자들이 함부로 폐산 및 폐알카리 처리를 하여 인명피해까지 초래하는 경우 마저 발생되고 있다.

또한 중화처리하면 비교적 안전한 폐산·폐알카리에 있어서도 중화처리한 폐액중에는 고농도의 유해물질이 잔존하는 경우가 많으므로 그대로 흘려버리게 되면 환경수역을 오염시킬 우려가 있는 것이다.

7.1. 중화처리 사고

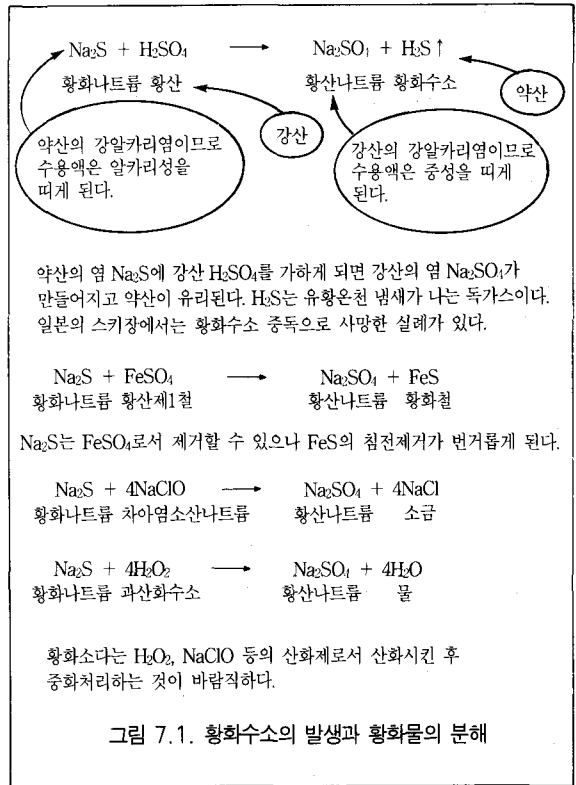
7.1.1. 황화수소에 의한 중독사고

석유정제시에는 원유중에 함유되어 있는 유황분을 수소로서 환원시켜 황화수소로 제거하고 있다. 생성된 황화수소의 대부분은 유황으로 회수하여 황산의 원료로 이용하고 있다. 그 외의 일부는 가성소다에 흡수시켜 황화소다로 이용하기도 한다. 황화소다는 황화염료의 제조원료, 염색보조제, 피혁의 탈모 등에 사용되고 있다. 따라서 석유탄황시의 탈황프로세스나 황화소다의 이용과정에서는 황화나트륨을 함유한 폐알카리가 발생되고 있다.

이러한 폐알카리를 산업폐기물 처리업자가 수집하여 아무도 모르게 폐산 등으로 중화처리함으로써 그에 따라 발생하는 황화수소에 중독되어 작업자가 사망하게 된 사건도 일본에서 여러 건 일어났었다.

황화수소는 계란 썩은 냄새가 난다고 한다. 웬만한 교과서나 교재에는 그렇게 적혀 있다. 그러나 썩은 계란 냄새를 아는 이가 얼마나 있으며, 계란을 썩힐 만큼 부유하지 않았던 옛날에 어찌 그 냄새를 알았겠는가! 사실은 황화수소의 냄새가 단단하게 폭숨은 계란냄새라고 함이 옳다. 실제로는 썩은 계란은 단백질이 부패한

아민냄새가 나는 것이다. 황화수소는 유황온천의 냄새라고 얘기해 주게 되면 아! 그 냄새인가 라고 수긍하는 사람이 많다.



황화수소는 고독성의 가스이므로 H_2S 400~700ppm 농도의 공기를 30~60분간 호흡하게 되면 급성중독으로 사망하게 된다. 황화수소의 농도가 700ppm 이상으로 되면 호흡중추가 마비되어 즉사하게 된다. 호흡기능이 마비되어 쓰러진 경우에는 제빨리 신선한 공기가 있는 곳으로 옮겨서 호흡자극이나 인공호흡을 시키지 않으면 사망하게 된다.

7.1.2. 시안화수소에 의한 중독사고

시안계의 도금폐액, 시안계의 박리폐액, 시안계의 탈지폐액 처럼 시안을 함유한 폐알카리는 산으로 중화처리하여서는 안되는 것이다. 시안함유의 폐알카리를 무심코 산으로 중화처리시키게 되면 맹독성의 시안화수소 가스가 발생하게 되어 작업자를 사망시키는 참사가 일어나기도 한다.

시안화나트륨은 공기중의 탄산가스와 같은 약산에서도 분해되어 시안화수소를 발생하게 된다.

$$2\text{NaCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCN}$$

시안화나트륨 탄산가스 물

$$2\text{NaCN} + 5\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{산화분해}} 2\text{NaHCO}_3 + 5\text{NaCl} + \text{N}_2$$

시안화나트륨 차아염소산소다 물 탄산수소나트륨 소금 질소 (중조)

시안을 함유한 폐알카리는 그대로 중화처리하게 되면 고독성의 HCN이 발생되므로 NaClO와 같은 산화제로서 산화분해시킨 후 중화처리하지 않으면 안된다. 약산의 강알카리염은 수용액중에서 가수분해되어 알카리성을 띠게 된다. 중화처리에 사용하는 산은 H₂SO₄에 한정되지 않으며 HCl 등에서도 마찬가지로의 반응을 일으키고 있다.

그림 7.2. 시안화수소의 발생과 시안화물의 분해

시안화수소는 냄새가 약하므로 그 냄새를 모르는 사람들은 시안화수소 가스의 발생에 무관심하게 된다. 통상적으로 시안화수소의 냄새까지 맡을 수 있는 사람은 없으므로 위험한 것이다. 시안화수소의 농도가 높아진 경우에는 몇번의 호흡만으로도 순간적으로 혼수상태에 빠지고 호흡작용은 정지하게 된다. 시안화수소가 저농도인 경우에는 현기증, 두통, 구토증이 나타나게 되고, 이윽고 호흡이 끊기게 된다.

7.1.3. 아황산가스에 의한 중독사고

배연탈황 등과 같이 아황산가스를 함유한 폐가스의 처리시설에서는 아황산나트륨이 함유된 폐알카리가 발생되고 있다. 또한 사진의 현상폐액과 같은 폐알카리중에도 아황산나트륨이 함유되어져 있다. 이러한 폐알카리를 제대로 파악하지 못한 채 중화처리하게 되면 독성 가스인 아황산가스(이산화황)가 발생하게 되는 것이다.

아황산가스는 맹독성이므로 400~500ppm의 농도에 서는 단시간에 위독상태로 빠져 들게 된다. 아황산가스의 농도가 6~12ppm인 경우에도 코와 목구멍을 자극하여 기침을 일으키게 된다. 이의 농도가 20ppm 정도로 되면 기침을 심하게 하며 결막염도 일으키게 된다.

$$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$$

아황산소다 황산 황산나트륨 물 아황산가스 (이산화황)

잘 알려져 있는 약산의 유리 반응이다.

$$2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{공기산화}} 2\text{Na}_2\text{SO}_4$$

아황산나트륨 산소 황산나트륨

Na₂SO₃는 공기산화에 의해서도 안전한 Na₂SO₄로 될 수 있으나 반응속도가 느리므로 시간이 걸린다.

$$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaClO} \longrightarrow \text{NaSO}_4 + \text{NaCl}$$

아황산소다 차아염소산소다 황산나트륨 소금

산화제인 NaClO로서 산화시키면 순간적으로 Na₂SO₄로 산화된다.

그림 7.3. 아황산가스의 발생과 산화

$$2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 \uparrow + \text{NO} \cdots \text{①}$$

아질산소다 황산 황산소다 물 아질산가스 산화질소 (이산화질소)

이러한 반응도 약산의 염에 강산을 작용시켜서 약산을 유리시키는 반응이다.

$$2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_2 \cdots \text{②}$$

(약산염) (강산) (강산염) 아질산 (약산)

①의 반응은 ②와 ③의 반응으로 구성되는 것이다.

$$2\text{HNO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \cdots \text{③}$$

아질산 이산화질소 일산화질소 물

생성된 아질산은 불안정하므로 곧 NO₂와 NO로 분해되어 버린다.

$$\text{NaNO}_2 + \text{NaClO} \longrightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$$

아질산소다 차아염소산소다 | 질산나트륨 소금

NaClO로서 산화시키면 안정한 질산나트륨으로 되어버린다.

그림 7.4. 이산화질소의 발생과 처리

7.1.4 이산화질소에 의한 중독사고

금속이 녹스는 것을 방지하기 위하여 부식방지제 (Inhibitor)로서 아질산나트륨을 많이 사용하고 있다. 이러한 용도 외에도 아질산나트륨은 열처리제, 아조염

료 합성용의 디아조화제, 염색매염제 등에 사용되고 있으므로 아질산나트륨이 함유된 폐알카리가 발생된다. 이러한 사항들을 충분히 파악하지 않은 채, 폐산 등으로 중화처리하게 되면 맹독성의 이산화질소가 발생하게 된다.

이산화질소는 적갈색의 기체로서 자극취가 있다. 이산화질소의 농도가 60~150ppm으로 되면 흉통이 생기게 되고 일시적으로 호전되는 것처럼 느껴지다가도 수 시간 내지 하루 뒤에 의식을 상실하여 사망하게 되는 경우도 있었다. 이산화질소의 농도가 100~150ppm으로 되면 30~60분 정도의 호흡에서도 사망하게 된다. 이산화질소의 농도가 이 보다 상당히 낮아도 코나 목구멍은 자극을 받고 기침도 계속된다.

7.1.5. 염소에 의한 중독사고

시간계 도금폐수의 처리시에는 차아염소산나트륨이 산화제로서 사용되고 있다. 이 외에도 섬유나 종이의 표백제, 가정용의 표백제, 목욕실 타일의 곰팡이 제거제 등으로 널리 사용되고 있다.

차아염소산나트륨이 함유된 폐알카리를 산으로서 중화시키면 맹독성의 염소가스가 발생하게 된다. 염소가스는 제1차 세계대전시 독일군이 독가스로서 맨처음 사용한 화학무기이기도 하다.

차아염소산나트륨의 저장탱크에 황산을 잘못 넣어 염소가스가 발생, 인근의 주민들이 피난하게 된 사고가 일본의 오사카에서 일어난 일이 있었다.

$2\text{NaClO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HClO}$
 차아염소산나트륨 황산 황산나트륨 차아염소산

이것은 보통의 약산염에 강산을 가하여 약산을 유리시키는 반응이다.

$4\text{HClO} \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \uparrow + (\text{O})$
 차아염소산 염산 물 염소 발생기 산소

차아염소산은 불안정하므로 위와 같이 분해된다.

발생기의 산소는 산화력이 강하여 염산을 산화시켜 염소를 발생시킨다.

$2\text{HCl} + (\text{O}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \uparrow$
 염산 발생기 산소 물 염소

$\text{NaClO} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \longrightarrow \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 차아염소산나트륨 황산나트륨 소금 황산나트륨

NaClO는 Na₂SO₄, Na₂S 등의 환원제에 의하여 안정한 NaCl로 분해된다.

그림 7.5. 차아염소산염으로부터의 염소발생

염소가스의 농도가 15ppm 정도가 되면 눈, 코, 목구멍이 통증을 느끼고 기침이 연속된다. 염소가스의 농도가 100ppm 정도가 되게 되면, 순간적인 호흡곤란을 느끼게 되고 치아노제를 일으킨다. 염소가스의 농도가 1,000ppm으로 되면 호흡 즉시 사망하게 된다.

이와같이 폐알카리를 중화처리할 때는 미리 유독가스의 발생여부를 염두에 두고서 그러한 유독가스를 발생시킬 수 있는 염류가 존재하는지 어떤지를 명확히 확인해 두어야 한다. 더욱이 유독가스를 발생시킬 우려가 있는 염류가 들어가 있다고 판정되는 경우에는 이러한 폐액을 중화처리하기 전에 먼저 그 속에 함유된 염류를 분해처리하여야 하는 것이다.

7.2. 중금속 함유 폐알카리의 중화처리

플라스틱에 도금하여 겉모양이 금속처럼 보이게 한 물건들이 많아지고 있다. 플라스틱은 전기가 통하지 않으므로 환원반응을 이용한 화학도금으로 플라스틱의 표면에 금속을 석출시킨 후 통상적인 방법으로 전기도금을 하고 있다.

이들 4개의 수소는 H⁺로 전리하게 된다.

$\begin{matrix} \text{HOOCCH}_2 & & \text{CH}_2\text{COOH} \\ | & & | \\ \text{HOOCCH}_2 & \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} & \text{CH}_2\text{COOH} \\ | & & | \\ \text{HOOCCH}_2 & & \text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$

Ethylene Diamine Tetra Acetic acid
에틸렌디아민테트라아세트산 명칭이 너무 길어 EDTA로 약칭하고 있다.

이러한 화학구조식은 쓰기 번거로우므로 EDTA-Cu로 쓰는 경우가 많다.

$\begin{matrix} \text{NaOOCCH}_2 & & \text{CH}_2\text{COONa} \\ | & & | \\ \text{OOCCH}_2 & \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} & \text{CH}_2\text{COO} \\ | & & | \\ \text{OOCCH}_2 & & \text{CH}_2\text{COO} \\ & & \text{Cu} \end{matrix}$

구리 대신 니켈 등의 중금속도 킬레이트 화합물(금속착물)을 만든다. EDTA의 금속착물은 안정하므로 알칼리성으로 하여도 금속의 수산화물이 침전되어 떨어져 나오지 않는다.

EDTA 착물
구리의 원자를 6개의 집게발처럼 잡고 있으므로 킬레이트 화합물이라고 한다.
킬레이트란 그리스어로서 6개의 집게발을 의미하는 말이다.

그림 7.6. 킬레이트 화합물

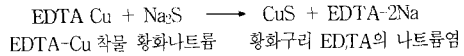
화학도금에서는 전기를 사용하지 않으므로 화학도금을 무전해도금이라고 한다. 플라스틱의 화학도금 방법에는 구리를 석출시키는 화학적 구리도금법이 있고 니켈을 도금하는 화학적 니켈도금법이 있다.

화학도금에서는 일반적으로 알칼리성의 용액을 사용하고 있지만, 구리이온과 니켈이온이 알칼리성으로 되면 불용성의 수산화물을 형성하여 침전하여 버리게 된다. 이를 방지하고자, 금속과 안정된 착화합물을 형성하여 알칼리성으로 만들어도 수산화물의 침전생성을 방해하게 하는 화학약품을 사용하는 것이다. 이렇게 작용하는 약품을 착화제 또는 킬레이트제라고 부른다.

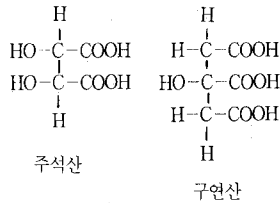
포르말린을 환원제로 사용하여 알칼리성에서 무전해 구리도금을 시행하는 방법은 예전부터 동경법으로 알려져 왔지만 용도가 별로 없어 널리 보급되지는 못하였다.

전기가 통하지 않는 플라스틱이나 프린트기판에 뚫어놓은 구멍속으로 도금을 실시하기 위하여 화학적 구리도금법을 적용하는 기술이 개발되었으므로 널리 보급되어지고 있다. 또한 알칼리성에서 구리이온이 침전되는 것을 방지하기 위한 킬레이트제로서는 주석산염

이나 EDTA가 사용되어지고 있다.



중금속과 안정된 착물을 형성하고 있는 페알카리로부터 중금속을 제거하기 위해서는 황화소다를 이용하고 있다. 중금속의 황화물은 물에 극히 녹기 어려운 경우가 많으므로 안정한 중금속 착물을 분해시켜 금속황화물로 침전하게 된다.



화학도금(무전해도금)의 폐액에는 페알카리와 폐산이 있다. 이러한 폐액은 단순히 중화시키는 것만으로 방류하지 못한다. 금속성분, 유기물(착화제), 질소성분, 인성분 등을 제거하지 않으면 안된다.

그림 7.8. 페도금액의 잔류유해물

$2[\text{Cu}^2 \cdot \text{Xn}] + \text{HCHO} + 5\text{OH}^- \xrightarrow{\text{환원}}$
 구리착물 포르말린 수산이온 (알칼리)

$\text{Cu}_2\text{O} + \text{HCOO}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{nX}^-$
 아산화구리 개미산 이온 물 착화제

알칼리성의 상태에서 구리이온은 포르말린으로 환원되어 아산화구리가 된다.

$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{불균화}}$
 아산화구리 물

$\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$
 구리 구리이온 수산이온

이러한 금속구리가 플라스틱의 표면에 석출되어 도금되는 것이다.

아산화구리는 물과 불균화 반응을 일으켜 금속구리와 제2구리이온, 수산이온으로 분해된다.

$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{환원}}$
 니켈이온 차아인산이온 물 니켈 인산이온 수소이온

$[\text{Ni}^2 \cdot \text{Xn}] + \text{H}_2\text{PO}_2 + 3\text{OH}^- \xrightarrow{\text{환원}}$
 니켈착물 차아인산이온 수산이온

$\text{Ni} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{nX}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
 니켈 인산이온 착화제 물

아인산은 산화제로서 산화되어 인산으로 된 후에 소석회, 제2철이온, 알루미늄이온 등으로 제거된다.

그림 7.7. 화학도금(무전해도금)

무전해 니켈도금의 용액에는 산성의 용액과 알칼리성의 용액이 있다. 환원제로서도 포르말린 보다는 강한 차아인산염, 수소화붕소화합물, 히드라진 등이 사용되고 있다. 무전해 구리도금에서와 마찬가지로 구연산염, 주석산염, EDTA 등이 킬레이트제로서 사용되고 있다.

이러한 화학도금시의 폐액중에는 포르말린이나 킬레이트제 등의 유기물 외에 가성소다나 탄산나트륨 같이 알칼리성을 띠는 물질도 함유되어져 있다. 또한 구리성분이 잔류되어 있는 경우도 있다. 따라서 단순히 산으로 중화시키는 것만으로 킬레이트제나 구리성분을 제거하지 못한다.

특히 킬레이트제가 존재하고 있는 폐액으로부터 구리 등의 중금속을 제거하는 일은 매우 어렵다. 원래 구리이온을 침전시키지 않게 하기 위하여 킬레이트제를 가하여 구리착화물로서 안정화시킨 것이기 때문이다. 이와같은 폐액으로 부터 구리성분을 제거하기 위해서는 킬레이트제를 산화분해시키든가, 불용성의 황화구리로 분리시키는 방법 밖에 없다.

차아인산염을 환원제로 사용한 무전해 도금폐액중에

는 인산염이 함유되어 있으므로 킬레이트제와 니켈의 제거외에도 인산염을 제거하지 않으면 안된다. 알카리로서 암모니아를 사용한 화학적 니켈도금시의 폐액 중에서는 암모니아도 제거할 필요가 있다.

전기도금에는 증금속을 함유한 알카리성의 용액이 많이 이용되고 있다. 시안계 구리도금, 피로인산구리도금, 시안계 아연도금 등이 여기에 해당되는 것이다.

황산제일철과 같은 강산의 약알카리염에 알카리를 중화처리할 수 있다. 이러한 화학반응은 산화반응이므로 제일철염이 함유된 폐산과 질산은 혼합되지 않는 중화반응은 아니고 강산의 약알카리염과 알카리를 반응시켜 강산의 강알카리염을 생성시켜 알카리를 유리시키는 반응인 것이다.

$2\text{NaOH} + \text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe(OH)}_2$
 가성소다 황산제일철 (강알카리) 강산의 약알카리염 황산나트륨 수산화제일철 (강산의 강알카리염) (약알카리)

폐알카리는 황산제일철과 같은 강산의 약 알카리염으로서도 중화할 수 있으나, 이러한 반응은 중화반응이 아니고 강알카리에 강산의 약알카리염을 가하면 약알카리가 유리되어 강산의 강알카리염(중성)을 생성한다고 하는 복분해 반응이다.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$
 황산암모늄 소석회 황산칼슘 물 암모니아

암모늄염을 함유한 폐액을 알카리로서 중화할 때, 알카리를 과량으로 넣으면 독성이 있는 암모니아가 발생된다. 폐액중의 암모니아를 제거하기 위하여 소석회를 가하여 알카리성으로 한 후 폭기시켜 암모니아를 기화시키는 암모니아스트리핑 방법도 있다.

그림 7.9. 폐산·폐알카리 처리시의 예기치 않은 독가스 발생

7.3. 폐산취급시의 주의사항

암모늄염이 함유된 폐산을 중화처리할 때 무심코 알카리를 잘못 집어넣어 암모니아 가스를 발생시킨 사례도 있다. 암모니아는 100ppm 정도의 농도에서 눈과 코 및 목구멍을 자극하고, 400ppm 이상의 농도에서는 기침, 구토, 호흡곤란 등의 증상을 나타낸다.

질산에 황산제일철과 같은 환원성의 물질을 가하게 되면 질산이 환원되어 맹독성의 산화질소가스가 발생한다. 따라서 제일철염이 함유된 폐산과 질산은 혼합되지 않도록 주의하지 않으면 안된다.

$\text{FeSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{산화}} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$
 황산제일철 황산 황산제일철 물 이산화질소

폐액에 철이 들어있는 철강의 산세정 폐액을 폐질산과 혼합시키면 NO₂가 발생한다.

$\text{FeSO}_4 + \text{NaClO}_3 \xrightarrow{\text{산화}} \text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2$
 황산제일철 염소산나트륨 (제초제) 소금 물 염소

폐염산은 질산이나 과산화수소 등의 산화제로서 산화시키면 고독성의 염소가스를 발생하게 된다.

그림 7.10. 고독성 가스의 발생

폐염산중으로 질산, 과산화수소, 과망간산카리 등의 산화제가 혼합되면, 염산이 산화되어 유독한 염소가스가 발생하게 된다. 제초제 등에 사용되고 있는 염소산나트륨도 산화제로 작용하므로 염산과 혼합되지 않도록 주의하지 않으면 안된다.

사무실 이전

경남협의회
 주소: 경남 창원시 신월동 68-20
 전화: (0551)64-4811
 전송: (0551)64-4811

대구·경북협의회
 주소: 대구광역시 달서구 본동 867-2 4층
 전화: (053)423-9986
 전송: (053)656-2108

서부공단협의회
 주소: 경기도 안산시 원시동 777-6 반월공단
 종합상가 206호
 전화: (0345)491-5293 전송: (0345)491-8357

고려소각로공업(주)
 주소: 인천광역시 남동구 고잔동 698-2
 남동수출산업공단 127B-3L
 전화: (032)817-5100 전송: (032)814-4134~5