

청정공정 설계에 의한 보급형 도금폐액 처리기술 개발

연구기관:한국화학연구소, 참여기업:(주)동천산업

김태경, 오세화, 이금용

기술개발요약

본 연구의 목적은 기존 혼합도금폐수 처리공정의 문제점(현재 도금폐수 처리시 사용되고 있는 알칼리 염소법은 작업장내의 기기 부식, 작업환경 열악, 배출수 내의 활성염소 잔류 및 폐수처리 공정의 적정화 미흡)을 해결하고 폐수처리 공정에서 유해 물질을 즉시 분석할 수 있는 정량제를 국산화하여 국내의 도금폐수 처리공정에 보급하는 것이다. 개발한 기술은 기존 도금폐수 처리공정에서 사용하고 있는 과다한 차아염소산소다 사용법을 대체한 기술로 처리공정의 적용법이 간단하고 비용이 저렴하며, 최종 처리수를 분석한 결과 시안이온 불검출, 구리아이온 0.5 ppm, 6가 크롬 불검출, 아연이온 불검출 등 기존 처리수의 조성(시안이온 1ppm, 구리아이온 3 ppm, 6가 크롬 0.5ppm, 아연이온 5ppm) 보다 월등히 우수하여 현재 참여기업 공장에서 사용하고 있다. 또한 공정 중에 사용되는 처리제 및 분석시약을 개발하여 공장에 기술이전 하였으며, 현재 기술료 계약추진 중이다.

1. 서 론

1.1 목적

도금은 공업용 금속부품, 장식구 등 기타 금속 장식물의 제조시 최종단계에 속하는 공정으로서 제품의 외양 및 내성을 좋게 하여 제품의 가치를 높여줌으로 산업적으로 중요성이 큰 반면, 업체들이 영세하고 사용하는 물질의 독성(표1 참조)과 작업환경 불량 때문에 대표적인 3D업종 중의 하나로 분류된다. 도금폐수에는 시안이온, 크롬이온 등 유해 물질이 혼합되어 단지 내 폐수 처리 공장으로 보내어 공동 처리한다. 도금폐수처리 공장에서는 도금폐수처리기술 및 폐수처리제를 자체적으로 개발하거나 외국으로부터 수입하여 현장에 적용하고 있으나, 기술이 불완전하여 개선할 필요가 있다. 특히 폐수 처리시 시안이온을 분해

하기 위해 산화제로 차아염소산소다를 과다하게 사용하여 작업환경이 열악하고 처리수내의 잔류 활성염소가 100ppm정도 남게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 환원법을 이용한 도금폐수 처리의 무공해화 기술을 개발하여 크롬, 니켈, 구리, 아연과 같은 중금속의 재활용도를 높이고, 특히 시안이온은 기준치 1~1.5ppm보다 더 낮은 0.1ppm까지 감소시키는 것을 목표로 하고 앞으로 방출허용기준치가 더 내려갈 경우의 처리수 배출에 대비하고자 한다. 또한 실험실적으로 중금속이온과 시안이온의 정량 분석법을 개발하여 폐수처리공장에서 바로 확인할 수 있게 되면 문제 발생시 조기에 처리 할 수 있어 환경오염을 그만큼 줄일 수 있다.

본 연구는 상수원 보호와 도금산업의 건전한 육성을 위해 정부 차원의 도금폐수 처리기술의 개발과 보급

이 절실히 필요한 연구이다.

표 1. 도금폐수의 유해물질과 발생원

유해물질	발생원
시안화물	시안화도금액 전해탈지액 방청액
6가크롬	크롬도금액 크로메이트액 에칭액 연마액
중금속	각도금액
산, 알칼리	세정액 에칭액
유기물	탈지액

1.2 국내외 연구개발동향

국내에서는 인천, 안산, 대구 부산 등지에 총 1,500개의 도금업체(1986년부터 7~30업체가 모여 협동화단지 조성함)가 있으며, 하루에 2~3만 톤의 도금폐수가 방출되고 있고 방출되는 폐수 중 약 20%는 혼합되어 적당한 지역 폐수처리공장으로 보내진다. 폐수처리공장에서는 폐수를 pH 조절과 산화법으로 침전시킨 후 배출허용기준을 통과한 상등수 만을 방출한다. 도금액의 조액과 도금기술 및 폐수처리제 등을 기회에 따라 산발적으로 외국으로부터 수입하여 시행착오를 거쳐 현장에 적용하고 있다.

금속침전물은 재활용되지 못하고 매립되며, 상등수도 허용기준만 통과했을 뿐 시안이온, 구리이온 기타 부유물질 등이 아직도 남아 있어 도금폐수의 무공해화가 이루어지지 않고 있다. 앞으로 수질오염 문제가 심각해지면서 방출허용기준치가 더욱 내려가면 폐수처리기술도 발달되어야 하나 폐수처리공장은 소기업형이고 현재 처리비용도 저렴하여(톤당 12,000원) 자체적인 처리기술의 개발을 기대하기 어려우므로 이에 대한 정부차원의 기술적 재정적 지원이 필요한 분야이다.

선진국에서는 무전해 도금액 및 중성 생분해성 탈지제 사용, 시안과 크롬을 사용하지 않는 도금기술 사용 등 저오염 도금법에 대한 연구가 이루어져 있으며, 특히 일본에서는 공공의 Clean Center에서 폐기물 전문업체에 대한 공개 기술지도 및 지원을 하고 있어 도금액의 재활용 및 도금폐수의 무공해화에 관한 기술이 많이 발달되어 있다.

2. 연구방법

2.1 국외 도금공정 및 폐수처리공정 자료 분석

- 도금공정과 폐수처리공정에서의 중금속 재활용법에 관한 자료 분석
- 폐수처리공정에서의 규제농도에 관한 자료 수집
- 폐수처리법을 효율성 및 경제성 중심으로 평가
- 폐수분석시약 및 폐수처리제의 종류와 합성법에 관한 자료 수집

2.2 기존 도금공정 및 폐수처리 공정의 분석

- 국내 도금공정과 폐수처리공정에서의 중금속 재활용도에 관한 자료 수집
- 국내 폐수처리공장의 현장 답사 및 애로사항에 관한 정보수집

2.3 기존 폐수처리 공정과 정량 분석법의 실험 및 평가

- 기존 폐수처리공정으로 실험 및 평가
- 기존 정량 분석법으로 폐수의 농도 분석 및 평가

2.4 무공해 폐수처리법의 고안과 실험

- 환원법을 이용한 폐수처리법의 실험 및 결과 분석
- 참여기업인 (주)동천산업에 현장적용 실험

2.5 폐수처리제 선별 및 합성

- 환원공정 후 응집을 보조해주는 우수한 처리제를

선정하여 합성함

3. 연구개발결과

3.1 국내외 도금공정 및 폐수처리공정 자료 분석

3.1.1 도금금속의 처리 및 회수

- 현재 국내외 도금공장의 경우 순수한 귀금속을 제외한 다양한 금속들을 포함하는 도금폐수 처리 슬러지는 거의 가치가 없는 것으로 평가되어 아직 까지 재활용 및 재사용은 별로 이루어지지 않음
- 각 도금공장의 단위공정별로 세정액의 금속을 증류법을 이용하여 용액을 농축시켜 사용하고 있음

3.1.2 중금속이온 처리

- 중금속이온은 산성 조건에서 Ferrous dithionite를 이용 하거나, 알칼리에서 Sodium sulfide, Poly sulfide로 환원하여 침전시킨 후 회수하는 방법을 택하고 있음
- 특히 6가 크롬을 침전시킬 경우 Sodium thiosulfate, Ferrous sulfate, 아황산가스 등의 환원제로 pH 3.0 - 3.5에서 반응시킨다.

3.1.3 시안 이온 처리

- 시안 처리법으로는 전기분해 산화법, 알칼리 염소화법, 증류법, 산분해 증기법, 가수분해법, 황산제일철법, 이온교환 수지법, 습식 산화법등이 알려져 있음 (표2 참조)
- 국내에서는 대부분 폐수 처리시 알칼리 염소법을 도입하여 차아염소산소다로 처리하고 있으나, 차아염소산소 다로 인한 작업장내의 기기부식 및 작업환경 열악

3.1.4 정량분석법

- 시안 이온 정량법 : Pyridine-pyrazolone 흡광광도법, Picric acid 흡광광도법
- 구리 이온 정량법 : Diethyl dithio carbamate 흡광광도법
- 크롬 이온 정량법 : Diphenyl carbazide 흡광광도법

표 2. 기존시안화물 제거법의 비교

방 법	특 정	비 교
염소 (Cl2, OC1-)	기계부식, 염소이온의 불요염 VOC발생, CNCl발생	시약이 고가임
과산화물(H2O2, 과황산염)		시약이 고가임
오존(O3)	청정하고 효율성이 높음	초기 투자 비용이 높음
고압산소(O2)	나켈, 활성탄소를 촉매로 사용	반응속도가 느리고 고가의 고압용기 사용
전기산화	반응속도가 빠름	사용법이 어렵고 초기 투자비용이 높음
이온교환수지	금속과 시안이온이 재생이 가능 수지내에 금속이 침전 수지 재생시 HCN발생함	수지가 고가임
산성증류·재증화(AVR)	HCN의 발생으로 위험함	에너지가 많이 소요됨
활성슬러지	미생물을 이용함 처리속도가 느림	고비용

3.2 개발된 도금폐수 처리 공정법

국내에서는 대부분 폐수 처리시 산화제로 차아염소산소다를 사용하여 기기부식 및 작업환경을 열악하게 하고 잔류 염소가 100ppm정도 존재하나, 개발한 폐수처리법은 환원제를 사용하여 금속이온을 침전시키고, 시안이온을 빠른 시간내에 가수분해시킨다. (그림 1) 개발하여 국산화시킨 고체응집제는 방류수의 색상 제거와 탁도에 우수한 효과를 보인다. 다음은 개발한 도금폐수 처리공정법이다.

3.2.1 공정단계

- 1차 반응조에서 원폐수의 산도를 pH 9로 조절하고 Sodium sulfite 2g/L을 넣어 1시간 동안 교반하면서 aeration 한다.
- 1차 반응조의 상등수를 2차 반응조에 투입하여 pH 10.5로 조절하고 차아염소산소다 12g/L을 넣어 유기물을 산화시킨다.
- 2차 반응조의 상등수를 3차 반응조에 투입하여 pH 8.5로 조절하고 고체응집제 0.2g/L을 넣어 처리수 내의 잔류 중금속을 침전시킨다.
- 3차 반응조의 상등수를 4차 반응조에 투입하여 pH 8-8.5에서 Sodium sulfite 0.3g/L을 넣어 잔류염소를 분해하고 방류한다.

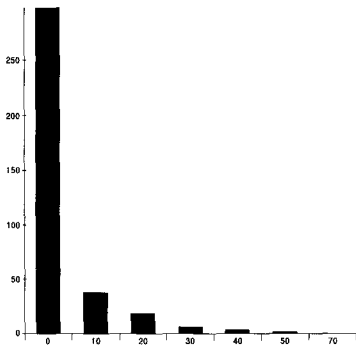


그림 1. 환원제와 반응시간에 따른 처리수내의 시안이온농도

표 3. 개발한 도금폐수처리공정표

처리공정	반응조 용량	반응시간	약품투입량	처리농도(ppm)
원수	120톤/일 유입			pH <2 COD 300-500 CN 300, Cu 250 67g Cr 300
1차반응조	18톤×2set	1시간	pH 9 아황산소다 2g/L	
2차반응조	15톤×3set	1시간	pH 10.5 차아염소산소다 12g/L	COD 감소 기존공정에서는 차아염소산소다를 3배 이상 사용함
3차반응조	20톤×2set	1시간	pH 8.5 고체응집제 0.2g/L	
4차반응조	20톤×2set	1시간	pH 8 아황산소다 0.3g/L	
방류				pH 7-7.5 COD 30-60 CN 불검출, Cu 0.5 67g Cr 불검출

3.3 도금폐수 처리제와 시안정량분석시약

수입에 의존하고 있는 대부분의 물성이 우수한 도금 폐수 처리제로 고체응집제와 시안정량분석시약을 국산화함

4. 기술개발효과 및 적용 분야

4.1 기술개발효과

○ 공정개발 - 기존 도금폐수 처리공정에서 사용되는 있는 과도한 차아염소산소다 사용법대체

개선점 : 염소가스 발생하지 않아 작업환경 개선사
용약품비를 40%이상으로 절감

○ 약품개발 - 폐수처리 단계에서 사용하는 시안이 온 정량 시약을 국산화하여 저렴한 가격으로 분석가능 및 공정 모니터 (년소비량: 6kg, 수입가: 32만원/100g, 년절감액: 1,500만원)

고체응집제 (년소비량: 24톤, 수입가: 3천원/1kg, 년절감액: 5,000만원)

4.2 적용 분야

본 연구는 도금폐수 뿐 아니라 다른 산업에서 유출되는 유해 중금속의 처리 기술에도 사용할 수 있다. 본 연구의 또 다른 성과는 폐수처리제와 정량분석시약을 국산화함으로써 폐수처리의 효율제고에 기여할 수 있을 것이다.

5. 결론 및 향후 전망

개발된 기술은 기존 혼합 도금폐수에서 금속제거 후, 다량으로 사용되고 있는 차아염소산소다를 사용하지 않고 도금 시안폐액을 처리하는 기술로, 현재 참여기업

G-7 환경기술

에서 채택하여 사용 중에 있고, 폐수처리약품 및 시안 이온 분석시약은 참여기업에서 향후 보급할 예정이다.

현재 국내외 도금폐수 처리공장에는 고가의 귀금속은 분리회수 재사용 하지만 그 외의 금속들을 포함하는 혼합 도금폐수 처리 슬러지는 경제적 가치가 없는 것으로 평가되어 아직까지 재활용 및 재사용은 거의 이루어지지 않고 있다. 슬러지의 가치는 농도와 순도가 커짐에 따라 증가하므로, 배출되는 도금폐수를 혼합시키지 않고 금속별로 도금폐수를 분리 수집하여야 재활용이 가능하다.

최근에 수질오염문제가 더욱 심각해지면서 정부에서는 한강수계 상수원 보호를 위해 공해물질 배출시설 설치 제한 대상지역 및 시설 지정 고시를 개정하여 도

금공장 같은 공해물질 배출 공장의 설립을 금지하고 도금폐수의 방출허용기준치도 더 내릴 것이 예상되며, 환경산업의 중국 등으로의 이전으로 국내 도금산업의 경기가 저조하다. 그러나 도금산업은 신제품 디자인과 연계되면 수준 높은 지식산업으로의 발전가능성도 매우 크므로 정부차원의 건전한 육성시 시급하다.

참여기업 소개

기업명	(주)동천산업	대표자	김 선 광
주소	경기도 남양주 별내 덕송 13-3	연락처	031-527-5195
설립년월일	1998. 11. 6	주원업종	도금폐수처리
기술보유현황		주요생산제품	
도금폐수처리기술		도금폐수 처리	
홈페이지			



‘환경기술정보총람 3’ 발간 예정

본연합회에서는 전국의 환경관리인 및 환경인들에게 기술정보 제공을 통해 업무에 도움을 주고자 국내 환경산업 현황을 총망라한 환경관리인의 지침서 ‘환경기술정보총람3’을 발간할 예정입니다.

- ◆ 발간예정일 : 2001년 7월경
- ◆ 거제내용 : 업체별환경기술정보, 환경기술자료, 환경정보자료, 환경관련 업체현황, 환경관리인 주소록 외 회원들이 반드시 알아야 할 환경상식
- ◆ 발행예정부수 : 3만부
- ◆ 판매가 : 50,000원
- ◆ 원고마감 : 2001년 6월 10일

구입문의

전화 (02)852-2291(代) 팩스 (02)852-2294
<http://www.kemf.or.kr> E-mail : kemf@kemf.or.kr

[사]전국환경관리인연합회