

도금공장의 폐수처리^①

노병호/한국기계연구소

‘폐수를 버리지 맙시다’ - 요즘 매스컴을 통해 벌이고 있는 캠페인의 표제이다. 이는 환경보전 즉 오염이 되지 않은 자연환경을 바라는 현대인의 새로운 도전이라 생각한다.

각종 상품의 부가가치 향상에 큰 영향을 미치는 도금공업은 우리들의 문명화 요구에 발맞추어 제품의 대량생산 제조의 단계로 발전을 거듭해 왔고 또 여러 산업분야에도 생산기반기술로서 큰 기여를 해 왔음에도 불구하고, 우리나라에서는 불행하게도 공해산업 및 기술낙후산업의 대명사처럼 되어 온 것이 사실이다.

이것은 도금업이 전형적인 중소기업의 범주에 속한다는 특징과, 많은 유해약품을 취급하는 데서 기인된 것 같다.

본고에서는 도금공장에서의 용수, 폐수처리의 기본 개념을 전반적으로 다루고 마지막으로 도금 폐수처리 공장의 기본 설계 예를 소개하기로 한다.

1. 서 언

현재 인류가 당면한 최대문제는 환경문제, 인구문제, 자원문제의 3가지이다. 우리나라는 모두 5차에 걸친 경제개발 5개년계획으로 어느 정도의 산업발달 즉 공업화에 의한 물량적인 고도성장은

달성할 수 있었으나 지속적인 경제성장에 치우친 나머지 인구의 급증, 도시의 고밀도화, 각종 공장 및 공업단지의 범람 등의 부작용으로 인한 대량 폐기물 방출의 공해문제가 회복이 어려울 정도로 심각한 사태에 이르러, 인간계와 자연계와의 균형관계를 악화시킴은 물론 전생태계의 생존까지 위협하고 있으며 이는 앞으로 더욱 무서운 공해를 예고하는 것이다.

‘인간환경의 보호와 개선은 인간의 복지와 경제 발전에 영향을 미치는 주요문제이므로 전세계 인간의 절박한 염원이자 모든 정부의 책무이다’ 라고 한 유엔 인간환경회의에서 채택된 결의문의 한 구절처럼 이제 공해방지는 우리의 책임이요 사명인 것이다.

일반적으로 공해라 하면 대기오염, 수질오염, 소음과 진동을 협의의 3대공해로 구분할 수 있지만, 오늘날에는 그밖에도 식품공해, 약품공해, 매스컴공해, 전자공해, 정보공해, 폐기물공해, 방사성공해, 악취 등 그 대상이 수없이 많아졌으며 결국 생활 및 자연환경 전반에 걸친 환경파괴 및 환경오염 모두가 포함된다.

이들 중 수질오염은 주로 도시하수, 비료 및 농약에 의한 농경하수, 공장폐수로 일컬어지는 산업폐수에서 비롯된다. 도금공장에서 나오는 주요 오

염원은 도금폐수, 배기가스, 고형물질 등이며 이들은 각각 계통별로 구별하여 특수하게 처리를 해주지 않으면, 그대로 방출되어 자연환경을 파괴시킨다.

특히 도금폐수에는 많은 유독한 화학약품이 포함되어 있다. 물론 이들은 도금욕에 사용되는 것이며 도금욕의 농도는 도금될 재료와 도금층의 종류에 따라 다르고 또 수세수에 소용되는 수량에 따라 다르게 된다.

도금폐수의 주성분은 시안화물 크롬산염, 산, 알칼리, 유기화합물 그리고 중금속염이며 공정마다 계통별로 모아 처리해 주어야 한다.

2. 도금용수

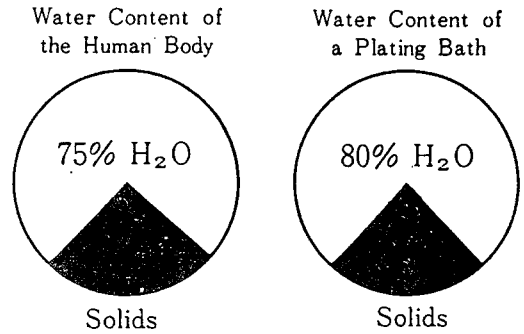
물은 인간활동을 영위하는데 없어서는 안될 필요 불가결한 것이다. 공업화된 현대 인간문명에 의해 오염된 지하수·지표수 등의 수질은 자연적으로는 물론, 인위적인 방법에 의해서도 정화차원을 넘어 드디어는 생활급수에 마저 위협을 주게끔 되었다.

또한 우리나라 공업용수의 총수요량만 보아도 알 수 있듯이, 1968년에는 하천유량의 13%이었던 것이 1981년에는 28%로 급증하였으며 이는 경제개발에 따른 각종 산업의 증가 추세에 의한 것으로 결국 산업폐수의 증가를 의미하는 것이다.

도금에 사용되는 물의 근원은 크게 지표수(Surface Waters)와 지하수(Ground Waters)로 나뉘며, 지표수에는 개울물, 강물, 호수물, 바닷물, 저수지물이 지하수에는 샘이나 우물이 포함된다.

이들 물에는 용해된 상태로 그리고 불용성의 불순물과 고형물, 즉 용해염류(Dissolved mineral Salts), 현탁고형물(오물, 무기질 Colloid, 녹), 침전생성물(중화침전 및 금속수산화물), 용존기체(CO₂, O₂, N₂, Cl₂), 미생물(곰팡이, 박테리아, 효모), 기타 Macro organisms(해충, 곤충, fish) 등이 극소량에서 수 천 ppm까지 포함되어 있다. 또한 수도물에도 철, 납, 아연 등의 금속불순물과 살균용 염소 등이 포함되어 산성을 띠는가 하면, 급수·배관의 이력에 따라 여러가지 물질이 포함된다.

도금공장에서는 그림 1에 나타난 바와 같이 인해



<그림 1> 수분함량의 비교

의 수분 함량 75% 보다 더 많은 80% 수분함량의 도금욕을 사용하고 있으며 폐수처리의 주요 대상이 되는 각각의 처리단계마다의 수세공정에서 엄청난 수요량의 물이 사용된다.

수세(Rinsing)의 목적은 표면처리 종류나 방법에 관계없이 제품표면에 묻어있는 용해되거나 부유상태의 유해한 물질을 제품표면으로부터 제거하여 표면을 깨끗하게 하는 것이기 때문이다. 특히 도금인에게 물은 처리전이나 처리후 모두 비용이 들고 또한 수질로 인해 도금품질에 영향을 주며, 한번 사용한 물은 반드시 폐수처리가 필요하다는 문제가 있다.

수질에 따른 도금욕이나 도금품질에 Trouble 이 되는 예는, 산성수질로 인한 도금욕의 pH 관리문제,

<표-1> 도금에 미치는 도금용수중의 불순물의 영향

불순물 도금욕	Ca	Mg	Na	Fe	중탄산염	염화물	유기물
시안화카드뮴	침전	침전		흐림			
크롬		균일전착성 감소	균일전착성 감소	균일전착성 감소			Cr ⁶⁺ 감소
산성구리				조잡		구상석출	
시안화구리	침전	침전		침전			피트
황산니켈	침전		깨짐	*1	깨짐		*2
시안화은	침전	침전		오염		변색	조잡, 줄무늬
알칼리성주석	침전	침전					
산성주석						결정석출	
시안화아연	침전	조잡	침전				
황산아연				전착효율 감소			

* 1 : 조잡, 줄무늬, 피트발생, 깨지기 쉬움.

* 2 : 흐림, 줄무늬, 피트발생

Colloid 및 부유물질로 인한 거칠음 발생, 전류밀도의 최대허용치 감소(Ni도금에서Chromates), S-tress 증가, 부식촉진, 무광택, 화합물의 침전 등 수없이 많다.

표 1 에는 도금용수에 포함된 불순물이 도금욕에 미치는 영향이 나타나 있다.

도금용수의 전처리로서는 수질에 따라 그리고 용도에 맞추어, 일단 저장조에 모아서 여과 등을 행하고 필요시 금속이온 봉쇄제나 중류장치 또는 이온교환법 등을 이용하여 처리하는 것이 좋다.

3. 폐수량의 감소대책

폐수처리의 기본 원칙은 직접, 간접으로 자연이나 인간·동물에 악영향을 미칠 위험한 오염물질을 제거하여, 다시 반복 사용하거나 배출시키는 경우 자연계에서 채취한 것과 같은 상태로 자연계에 되

<표-2> 방류수 수질기준 (단위: mg/l)

구 분	방류수질농도	구 분	방류수질농도
BOD	30	시안함유량	1 이하
COD	30	크롬함유량	2 이하
유유물질량	70	6가크롬	0.5 이하
pH	5~9	철	10 이하
온 도	40℃ 이하	아 연	5 이하
N-Hexane추출물 질함유량 (광유류 동식물 유지류)	5 이하	구 리	3 이하
	30 이하	카드뮴	0.1 이하
페놀류함유량	5 이하	수 은	0.005 이하
용해성Mn	10 이하	비 소	0.5 이하
알킬수은	검출되어서는안됨	납	1 이하
유기인	1 이하	불 소	15 이하

<표-3> 주요환경 오염물질의 중독증상 및 치사량

구분	Cr	CN	Cu	Zn	Cd
용 도	합금및 도금용 재료	gas 제조업 화학공업, 도금공업.	배관, 도금공업. 전기, 통신공업	합금및전극재료 건전지공업 도금 공업.	합금및 전극재료 비행기, TV부품, 안료공업, 도금공업

돌려 주는 것이다.

이에 관련 각국에서는 환경배출기준을 설정해 두고 있으며 갈수록 규제값을 강화시키고 있다.

표 2 에는 1981년 1월 7일에 개정된 환경보전법 제25조 방류수 수질기준을 나타내었다.

표 3 은 환경보전법상의 유해물질류의 중독증상 및 치사량에 관한 도표이다.

현재의 도금은 거의 전부가 중금속을 사용하고 있기 때문에 여기서 발생하는 폐수는 모두 규제대상이 된다. 따라서 도금폐수는 완전히 처리하여 규제값 이하의 농도로 배출해야 됨은 물론이지만, 폐수처리에 드는 비용을 줄이고 유효하게 처리하기 위해서는 다음과 같은 폐수배출 감소대책이 필요하다.

가. 생산공정개선 및 설비의 합리화

공해를 적게한다함은 도금폐수의 농도와 양을 줄이는 것이 되며, 이를 위해서는 유해한 약품을 사용하지 않거나, 가능한 농도를 낮추는 것이다.

최근 무공해도금으로 불리우는 전식도금의 등장이라든가, 시안욕의 Non-Cyan 화(Zn, Cd, Cu, Au, Ag, 박리액 등), Cr 욕의 3가 크롬도금 또는 크롬대용도금(Sn-Co 합금도금, Ni-P, Ni-B 등), Zn의 Mechanical Plating(Peen Plating) 탈지욕의 용제탈지 사용 등과 저농도화(Cu, Ni, Cr, Zn, Au, Ag, Strike, Chromate, Etching 용 등)가 그 대표적인 예라 하겠다.

이러한 처리욕의 연구와 함께 처리공정, 조작 방법, 회수 및 수선공정을 개선함으로써 자원절약 및 오염물질을 크게 감소시킬 수 있을 뿐 아니라 폐수처리 설비비와 운전비도 절감시킬 수 있다.

용해성	염산, 황산에 가용	물, 알콜, 에테르에 가용	묽은 질산, 가열된 황산에 신속용해	질산에 용해	할로젠화물, 질산염, 황산염, 초산염은 물에 가용.
정 량	원자흡광법 디페닐카르바시드법	비색법	원자흡광법. 디에칠 디티오칼바민산법	원자흡광법 던콘법	비색법 원자흡광법
치사량 및 중독량	염화Cr(Ⅲ) 経口 - rat LD ₅₀ 1870mg/kg 腹腔 - mouse LD ₅₀ 140mg/kg 산화Cr(Ⅵ) 皮下 - Dog LDLo 330mg/kg 埋没 - rat TDL ₀ 125mg/kg Cr 산카리 皮下 - Dog LDLo 19 mg/kg 근육 - rabbit LD ₅₀ 11mg/kg	経口 - 사람 LDLo 0.57mg/kg 吸入 - 사람 LCLo 180ppm. 10분 흡입 - rat LC ₅₀ 544ppm 5분 흡입 - mouse LC ₅₀ 69ppm. 30분	황산구리(무수물) 경구 - rat LD ₅₀ 300mg/kg 腹腔 - mouse LD ₅₀ 7mg/kg 황산구리(5H ₂ O) 경구 - rat LD ₅₀ 960mg/kg 腹腔 - mouse LD ₅₀ 33mg/kg	초산아연 경구 - rat LD ₅₀ 2460mg/kg 황산아연 腹腔 - rat LD ₅₀ 40mg/kg 腹腔 - mouse LD ₅₀ 29mg/kg 산화아연 흡입 - rat TCLo 400mg/m ³ ·3시간 흡입 - marmat TCLo 2500mg/m ³ ·3시간 염화아연 흡입 - 사람 TCLo 4800mg/m ³ ·30분	근육 - rat TDL ₀ 70mg/kg
증 상	금속Cr의 장애보다 Cr 화합물의 장애가 크다. 흡입: 호흡곤란, 구토, 복통, 호흡기, 기관지염증, 폐암 접촉: 피부, 점막손상, 피부염 전신증상: 간및신장장애, 尿酸증, 사망	저농도: 현기증, 구토, 두통 고농도: 호흡정지 혼수상태 전신증상: 폐나피부로 신속흡수되어 생체조직의 호흡억제.	급성: 구토, 빈혈 모세혈관손상 간, 신장, 중추신경장애. 만성: 호흡기장애 금속염.	구토, 접촉성피부염, 소화기점막손상 아연염 사망.	급성: 구토, 복통, 호흡곤란, 발한고열, 심폐기능손상, 사망. 만성: 만성기관지염 폐기종 예) 이따이이따이병

*PCB : Polychlorinated biphenyls.

経口: 경구투여, 皮下: 피하주사에 의한 투여, 정맥: 정맥내 주사에 의한 투여,

腹腔: 복강내 주사에 의한 투여, 피부 - 피부를 통한 투여.

LD (Lethal Dose): 사람 또는 동물을 치사시키는 흡입이외의 경로에 의한 투여량.

LDLo (Lowest published LD): 보고된 최소치사량.

Pb	Hg	AlkylHg	As	F	N-Hexane	PCB*
전국및 도금재료 납축전지, 전선제 조 화학용기 내 장재 안료.	전국및 도금재료	화학약품공업.	반도체, 유리공업 합금첨가원소	도금, 유리가공업 화학공업	세정제 혼합용제.	절연유, 용제

질산, 가열 진한황산용해 초산납, 질산납, 염화납, 크롬산납물에 가용	질산에 용해	Ether, ethanol 에 용해	물에 용해	액체산소 질소와 혼합가능	에타놀, 에테르에 가용.	汕류, 벤젠, 아세톤에 가용
원자흡광법 디터존법.	원자흡광법	비색법, Gaschromatography	비색법 원자흡광법	원자흡광법 불소전극법	Gaschromatography	Gaschromatography
Pb powder (325 mesh) 腹腔 - rat LD : >1000mg/kg 腹腔 - marmot LD ₅₀ : 100mg/kg·4회 산화납(II) 腹腔 - rat LD ₅₀ : 450mg/kg 질산납 경구 - rat LD ₅₀ : 100mg/kg 경구 - rabbit LD ₅₀ : 125mg/kg	흡입 - rabbit LCLo 29mg/m ³ 30시간 흡입 - rabbit TC 4mg/m ³ ·6시간/日·4日/주	Diethyl 수은 흡입 - 사람 LDLo 1040μg/m ³ ·14주 Diphehyl 수은 경구 - rat LDLo: 500mg/kg	근육 - rat LDLo. 25mg/kg 피하 - rabbit LDLo 300mg/kg 腹腔 - marmot LDLo 10mg/kg 피하 - marmot LDLo 300mg/kg	흡입 - 사람 TcLo 25ppm. 5분 흡입 - rat LC ₅₀ 185ppm·1시간 흡입 - mouse LC ₅₀ ·150ppm·1시간 흡입 - rabbit LC ₅₀ 270ppm, 30분 흡입 - marmot LC ₅₀ 170ppm·1시간	흡입 - mouse LC: 34000~43000 ppm: 2 시간.	(21% 염소) 경구 - rat. LD ₅₀ 3980 mg/kg (32% 염소) 경구 - rat. LD ₅₀ 4470 mg/kg (42% 염소) 흡입 - 사람 TCLo 10mg/m ³ 피부 - rabbit LDLo 794mg/kg (54% 염소) 경구 - rat LD ₅₀ 1295mg/kg 腹腔 - mouse LD ₅₀ 2840mg/kg
만성: 빈혈, 변비 위장장애, 중추신경 장애(경련, 혼수상태)	급성: 화학성폐렴, 신장장애, 정신신경증상	초기: 두통, 불면 언어장애 청력장애 지각이상 보행불가 피부, 점막 염증. 중증: 사망.	구토, 복통, 혈뇨, Shock, 마비 (혈관계, 신경계)	눈, 호흡기 점막 부식 반상치원인, 上皮組織의 炭化.	급성: 눈, 코, 목의 점막자극, 마취작용. 만성: 지각장애 보행 장애 다발성신경 장애.	급성: 눈, 코, 목에 자극. 피부흡수중독 만성: (체내잔류) 피부장애 간장애 성장지연 월경장애 성욕감퇴 내분비 장애 말초신경장애

LD₅₀: 흡입이외의 투여로 그 시험에 사용된 일련의 실험동물의 50%를 치사시킨다는 추정투여량.
LD₁₀₀: 흡입이외의 투여로 그 시험에 사용된 일련의 실험동물의 100%를 치사시킨다는 추정투여량.
TD (Toxic Dose): 사람 또는 동물에 중독 증상을 일으키는 흡입이외의 경로에 의한 투여량.
TDLo (Toxic dose lowest): 최소중독량.
MLD (Minimum Lethal Dose): 수회의 실험중 얻어진 최소 LD 값. < 다음호에 계속 >

**환경의식 드높일 때
나라힘도 강해진다**