

도금공장의 폐수처리(Ⅱ)

한국기계연구소
기술사 노병호

4. 도금폐수의 성분과 배출원

중소 영세 도금업체의 대부분은 각사에서 도금욕의 관리가 불가능하여 약품 공급업체 등에 도금욕의 관리, 분석을 맡기는 경우가 많다. 따라서 자체내에서 사용하고 있는 약품에 대해서 정확한 지식을 갖고 있는 경우가 극히 드물다. 또 전처리용 탈지제, 광택제 등은 영업정책상 제조업자나 수입판매 업자가 그 성분이나 조성을 비밀로 하는 수가 많기 때문에 폐수처리시 방법결정에 큰 어려움이 된다.

현재 폐수처리 기술은 물에 용해되어 있는 것을 물에 불용성인 화합물로 변화시키고 다시 이것을 물로부터 분리시키는 방법이 주가 되고 있다.

예로서 시안이온은 물속에서 무해한 물질로 분해시키는 방법을 채용한다.

이와같이 분해하는 것도 불가능하고 물에 불용성의 화합물로 만드는 것도 불가능한 물질은 아주 특수한 경우를 제외하고는 폐수와 더불어 공공수역에 방출시키는 것이 사실이며, 이들 물질 중에는 환경오염상 문제가 되는 독성물질이 상당히 포함되어 있다.

〈표-5〉에 대략적인 폐수의 분류를 나타내었다.

도금 process를 크게 나누면,

- 전처리공정
- 도금공정
- 후처리공정

으로 나눌 수가 있고, 이들 각 공정별로 간단히 살펴본다.

가. 전처리공정

폐수처리 기술면에서 보아 전처리공정은 처리 곤란한 물질이나 성분불명의 물질이 많이 배출되어 폐수의 재이용, Closed화가 가장 어려운 공정이다.

특히 알카리탈지, 유화(Emulsion)탈지, 전해탈지 등에서 나오는 폐수중에는 계면활성제에 의해 유화된 기름류가 혼입되어 폐수처리를 곤란하게 하며, 또 성분상 User가 모르는 NaCH EDTA, 글루콘산소다, 아민류, Hydroxy 초산소다 등 유기산과 Chelate제가 대량 함유되어 중금속의 침전형성을 방해하는 수가 많다. 따라서 전처리약품의 구입시에는 성능 뿐만 아니라 폐수처리의 성질까지도 고려해야 한다. 폐수는 산제, 알칼리계로 구분된다.

나. 도금공정

일반적으로 공업용 크롬도금과 철소지상의 아연도금을 제외하고는 2중 또는 3중도금이 되고 있다.

도금공정에서 나오는 폐수에는 크게 시안계, 크롬계폐수가 있고 그밖에 고가금속의 회수 및 불화물계통이 지배적이다. 시안계폐수 부류에는 Strike 도금, 구리도금, 아연도금, 황동도금, 청동도금 등이 포함되고, 크롬계 폐수로는 플라 스틱 에칭공정, 크롬도금 등이 보통이다.

< 표 - 5 > 금속표면처리 폐수의 분류

처 리 종 류	불 순 물	발 생 원	처 리 방 법
전처리 (탈지 및 세 정)	기름, grease 염소화물용제 탄화수소용제 알칼리 (탄산염, 규산염 인산염, 가성소다) 산(HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HF) Sludge	탈지 탈 grease 처리 탈지 탈지 산세 금속수산화물 금속입자, 연마찌끼류	grease 분리 기름분리 기름분리 중 화 중 화 침강, 여과
도금 및 양극산화	금속이온 (Ni, Cu, Zn, Cd, 귀금속) 시안화합물 크롬산염	도금 및 양극산화 도 금 도금 및 양극산화	침전, 이온교환 환원, 침전, 이온교환
후처리 (화성피막처 리 및 유기도장)	인산염, 알칼리류 크롬산염, 산류 용 제 기 름 Sludge	인산염처리 크로메이트처리 lacquer - 도장 도 장 안 료	중 화 환원, 이온교환 기름분리 기름분리 침 강

회수처리가 필요한 도금은 고가금속을 사용하는 금, 은, 니켈도금이 대표적이고, 불화물을 사용하는 도금은 구리, 주석, Solder 도금 등을 들 수 있다.

그러나 이들 도금은 폐수처리 및 공해문제와 관련하여 무공해화 및 저농도화가 진행되고 있다.

한편 무전해도금의 경우 환원제, 안정제, 촉진제 등으로 차아인산소다, 포르마린, 로셀염, 구연산, 유기아민류, 주석산, 히드라진, 글리콜산, EDTA 등 많은 첨가제가 포함되어 특수한 처리가 요구되며 이들에 의해 폐수의 COD, BOD가 높아지고, 금속이 알칼리성 착염을 형성하여 역시 침전에 방해를 한다.

다. 후처리공정

후처리공정에는 주로 크로메이트처리와 도금

박리공정이 포함되고, 여기서 나오는 폐수는 크로메이트처리의 경우 아연을 포함한 크롬계 폐수이고, 도금박리공정의 경우 박리될 금속의 다양함에 따라 산계, 크롬계, 시안계폐수 등이 배출되고, 이 또한 폐수처리에 문제가 된다.

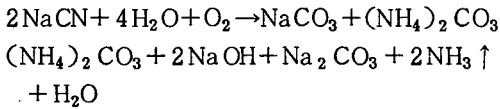
라. 도금액의 노화

도금폐수에는 비교적 높은 농도의 수세폐수와 도금액의 사용 수명이 다해 폐기되어야 하는 농후폐액이 있다.

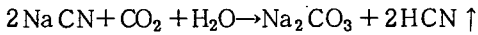
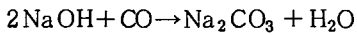
이 농후폐액의 발생원인이 되는 도금액의 노화는 당연 불순물의 축적에 의한 것으로 생각할 수 있다. 물론 그밖에 도금약품자체의 분해도 포함되며, 이는 피할 수 없다. 그 외에 도금액에 불순물이 축적되는 요인은, 수세불량에 의한 오물반입 및 피도금물의 육중 낙하와 침해시의 용해이며, 이는 엄밀한 작업관리에 의해 어느 정

도 막을 수가 있다.

우선 시안계도금욕의 경우 제일 먼저 생각나는 것이 탄산염의 축적이다. 즉 NaCN 자체가 온도가 높아지면 공기중의 산소에 의해 산화분해된다.



또 욕중의 NaOH나 NaCN이 공기중의 탄산가스를 흡수하여



의 식과 같이 변화된다.

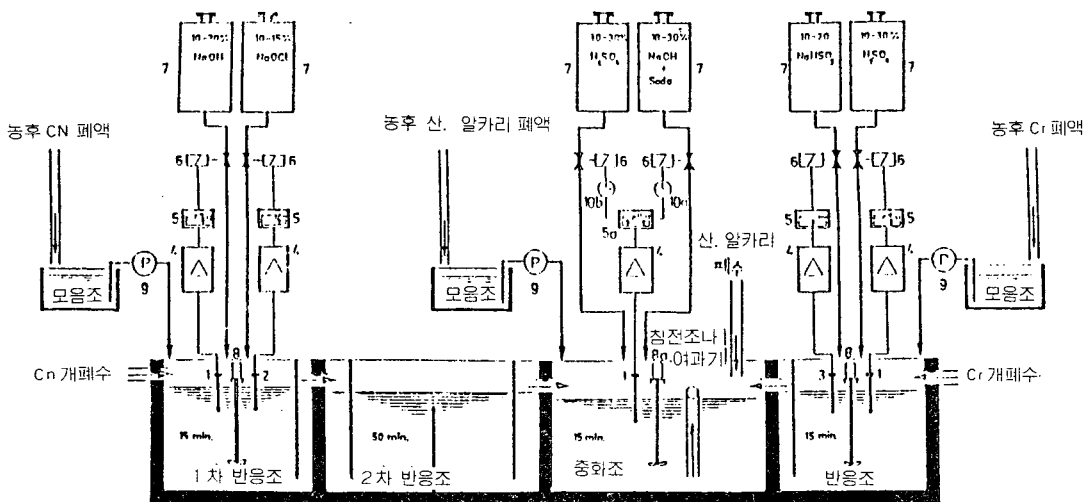
또한 철소지를 도금할 때 철이 용해하여 또는 교반 및 가열용 철과이프가 용해하여 Ferro 시안염 $[\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \leftarrow \text{Fe} + 6\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O}]$ 이 생성된다. 이들 중 특히 탄산염의 축적은 전류효율의 저하, 전도도의 저하, 광택범위 축소 등의 도금장애가 되며, 이를 제거하려면 소석회

$[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, 시안화바륨 $[\text{Ba}(\text{CN})_2]$, 시안화칼슘 $[\text{Ca}(\text{CN})_2]$, 냉각법 등으로 침전시켜 제거할 수 있다.

니켈도금욕의 노화는 광택제의 분해, 중금속인 Fe, Cu, Zn, Cr, Pb 등의 축적에 기인된다. 유기물은 활성탄에 흡착여과시키고, 철은 과산화수소로 산화, 크롬은 3가로 환원시킨뒤 탄산니켈로 반응시켜 수산화물로서 여과 제거하며, 기타 Cu, Zn, Pb 등은 $0.1 \sim 0.3 \text{ A/dm}^2$ 의 약전류 공전해서 제거하면 된다.

크롬도금욕의 경우는 3가크롬의 축적과 피도금물의 용해 또는 이들이 반입해온 Ni, Cu, Fe의 축적에 의해 노화된다. 이들의 제거는 양이온교환 수지를 사용하는 방법과 격막전해를 사용하는 방법이 있다.

이상 폐수처리에 기본이 되는 산·알칼리계, 시안계, 크롬계폐수에 대해 주로 설명하였고, 이들을 한 process로 처리할 경우(그림-5)와같은 Flow Sheet가 된다.

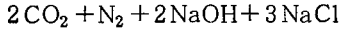
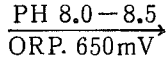
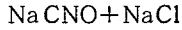
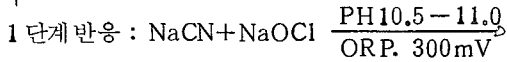


그림에 나타난 공정중 시안계와 크롬계 폐수 처리 반응을 부연하면 다음과 같다.

시안계 폐수의 처리 방법은 주로 산화분해법이 채택되며 기타 침전법, 활성오니법, 자외선

법, 이온교환법 등 여러가지가 있다. 이들 중 산화제로 차아염소산나트륨을 사용한 염소화물법은 시안산염을 거쳐 탄산가스와 질소로 최종 분해되는 아래와 같은 2단계 반응에 따른다.

즉



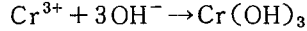
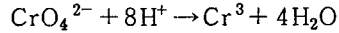
이다.

<표-6>에 시안화합물 1kg처리에 필요한 이론약품량을 나타내었다.

이 때 특히 중요한 것은 Fe, Ni 등의 중금속 시안착염의 존재이다. 이들은 시안처리 반응을 지연시키거나, 처리약품의 소비량을 증가 또는 전혀 반응하지 않고 그대로 방류되는 수도 있기 때문에 별도처리가 필요하다.

크롬계 폐수의 경우, 처리방법에는 환원법, 침전법, 이온교환법, 역삼투법, 전기투석법, 증발법 등이 있다.

이 중 환원처리법의 기본반응은,



이며, 3가크롬으로 환원시킨 뒤, 침전시키는 것이다.

이 때 사용되는 환원제는 <그림-5>에서와같은 NaHSO_3 외에 여러 가지가 있으며 이들 환원제 사용시 필요한 이론약품량을 <표-7>에 나타내었다.

위 식에서 반응조건은 pH3이하, ORP 250mV 이하이다.

<표-6> 시안화합물 1kg처리에 필요한 이론약품량 (kg)

구분 산화제 농도	1 단계 반응					2 단계 반응				
	치아염소산 나트륨 NaOCl		고순도표백분 CaOCl ₂		치아염소산칼슘 Ca (OCl) ₂	치아염소산 나트륨 NaOCl		고순도표백분 CaOCl ₂		치아염소산칼슘 Ca (OCl) ₂
	10 %	12 %	60 %	70 %	100 %	10 %	12 %	60 %	70 %	100 %
시안化合物										
CN	28.7	23.9	4.8	4.1	2.75	71.6	59.7	12.0	10.3	6.88
NaCN	15.2	12.7	2.6	2.2	-	38.0	31.7	6.4	5.5	-
KCN	11.4	9.5	1.9	1.7	-	28.6	23.8	4.8	4.1	-

<표-7> 크롬환원제의 이론약품 필요량

(Cr⁶⁺ 1kg 기준, 단위 : kg)

사용약품 (100%)	소요량	H ₂ SO ₄ (100%)	Ca(OH) ₂ (100%)	침성생성량		
				Cr(OH) ₃	CaSO ₄	Fe(OH) ₃
SO ₂	1.85	-	2.13	1.98	3.92	-
NaHSO ₃	3.0	1.41	2.13	1.98	3.92	-
FeSO ₄ · 7H ₂ O	16.1	5.65	8.53	1.98	15.7	6.23
Fe	1.08	5.65	4.27	1.98	7.85	2.06
Na ₂ S ₂ O ₄	1.67	1.87	2.13	1.98	3.92	-
Na ₂ S ₂ O ₅	2.74	1.41	2.13	1.98	3.92	-
Na ₂ SO ₃	3.63	2.83	2.13	1.98	3.92	-

5. 도금폐수처리장의 설계

가. 처리방법

도금폐수를 처리하고자 할 때에는 우선 공장 특성, 도금용수의 원가, 폐수농도, 폐수종류, 처리의 유효성 등을 면밀히 검토해야 한다.

가장 기본적인 처리 방식에는 아래의 3가지로 나눌 수 있다.

첫번째가 회분식 처리(Batch Treatment)로서 폐수량이 보통 $2m^3/hr$ 이하인 경우에 적합하며, 처리된 방류수의 수질이 높다는 장점을 갖는다. 단점으로는 탱크용량이 커지고 다수 필요하며, 이에 따른 장소고려 및 작업비용이 약간 비싸진다는 점이다.

두번째는 연속처리 방법(Continuous Flow Treatment)인데, 저농도 대량 폐수에 적합한 방법이다. 처리 탱크의 크기는 단위시간당 폐수량과 반응시간에 의존하며, 자동,반자동화가 쉬워서 노동력은 줄일 수 있으나 각종 폐수의 계통별 분리수거 및 최적 pH 유지가 중요하다.

세번째는 혼합방식(Integrated Treatment)으로 앞의 두 방법을 혼용하는 것이다. 즉 회석수세 폐수는 연속처리 및 회수 그리고 순환재이용하고 농후 폐액은 회분식으로 처리하는 등 경제적인 측면을 크게 고려한 것으로 도금공업단지의 종합폐수 처리장에 널리 채용되고 있다.

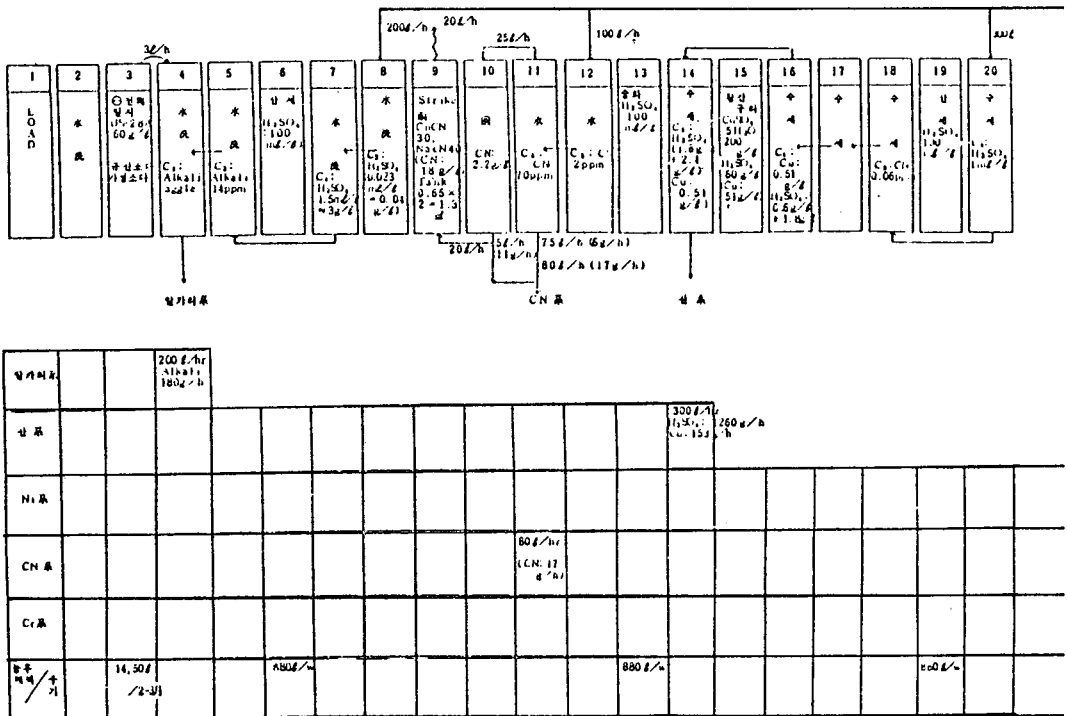
나. 기본설계의 예

본 설계에 사용된 Process는 철강류에 구리, 니켈도금을 한뒤 크롬도금, 흑색니켈도금, 황동도금을 하는 세 종류의 3중도금을 예로 들었으며, <그림-6,7>에 각각 서로 다른 방법에 의해 계산한 것을 나타내었다.

특히 그림 6은 화학약품처리를 주로 하고 니켈도금 폐수만을 이온교환법을 사용 회수하는 처리법의 경우이고 <그림-7>은 전체를 이온교환법을 사용 처리하는 것을 목표로 하여 얻은 결과이다.

설계의 기본 순서는,

①도금제품과 생산량, 이에 따른 도금공정,도



금조, 육량, 액조성, 온도, 수세방법 및 속도, 보충 약품량, 보충주기, 육폐기 및 주기, 반출량 등을 검토 확정하고,

② 각 공정 및 공장의 연간 폐수량 및 필요한 화학약품량의 계산,

③ 도금단지의 경우, 전체 공단의 연간 폐수량 및 소요 화학약품량의 계산,

④ 이온교환법 채택시 Data의 계산과 Filter Press 설비의 계산,

⑤ 여러가지 가능한 처리 방법의 선택 및 공장 Schedule의 설계

등이 포함되어야 할 것이다.

본 설계에 있어 참고했던 기본적인 생각은 우선 수세기 이상적으로 완전한 혼합을 가정하여 최종 수세조의 농도까지 계산할 수 있었으며, 반출량은 Rack도금이기에 1.0~1.5cc/dm²를 기준으로 하였다.

또한 양극이 용해하는 전기도금의 경우, 육의

폐기는 없고 단지 보충하는 것으로 하였다.

일반적으로 장식 크롬도금의 경우 약 10% 정도만이 도금으로 석출되고 나머지는 반출 및 증발, 누설 등으로 소비되므로 이들을 모두 고려해야 한다.

6. 결론

이웃 일본의 경우 도금업계는 각사 총매출액의 3~7%를 폐수처리에 쓰고 있다고 한다. 도금공장의 폐수처리에 관한한 되도록이면 적은 비용으로 유효하게 처리하는 것이 가장 좋은 방법일 것이다. 이를 위해서 새로운 폐수처리 기술의 개발보다는 현재 사용중인 방법을 고효율로 싸게 처리하는 것이 해결책이 될 수 있다. 고로 현재 가동중인 시설은 다시 한번 점검하고 또 새로이 건설하는 공장은 표면처리를 잘 아는 전문가와 함께 설계한 뒤 용역업자에게 건설을 맡겨 시행착오를 줄여야 할 것이다.

