

# 폐기물 처리화학

## -폐산·폐알카리 편(6)-

김오식

환경인권연구회 회장

### 5.3. 폐알카리의 발생원

대표적인 알카리 가성소다는 일본에서만도 연간 3백만톤 정도 생산되고 있다. 이토록 많이 생산되는 가성소다는 도대체 어디에 사용되는 것일까? 이것의 용도는 펄프, 레이온(인견), 셀로판, 세제, 비누, 알루미늄의 표면처리, 알루미늄의 제조, 무기약품(규산소다, 폴리삼인산소다, 차아염소산소다, 중크롬산소다 등)의 제조, 금속표면처리, 폐가스처리, 폐수처리, 산의 중화, 이온교환수지의 재생 등 이루 헤아릴 수 없을 정도로 여러분야에서 이용되고 있다. 그러므로 폐가성소다의 발생원도 일일이 열거하지 못할 정도로 많다.

중이펄프는 다양한 제조방법들에 의하여 만들어지고

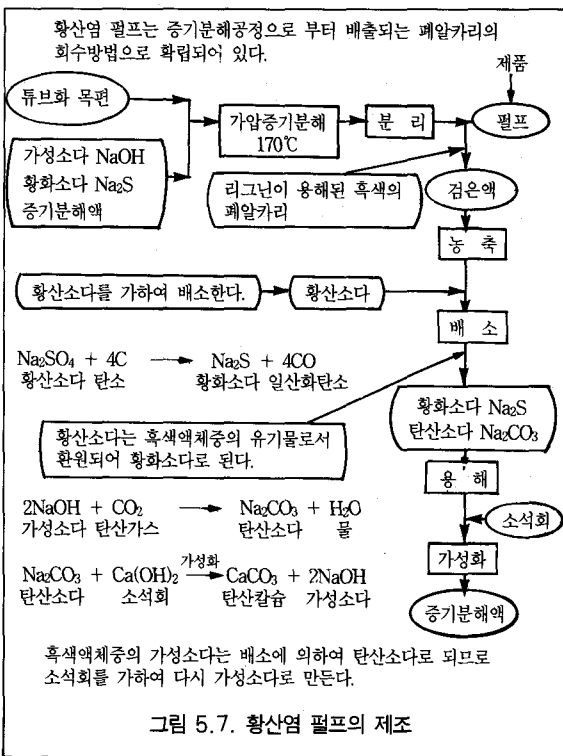
있다. 그 중에서도 가장 일반적인 방법은 황산염 펄프 제조법이다. 이 방법은 자그마한 튜브모양의 나무조각(목편)에 가성소다와 황화소다를 가하여 고온고압으로 처리하여 펄프를 제조하는 것이므로 강한 펄프가 얻어지게 된다. 이를 크라프트펄프법이라고 부르고 있다.

펄프가 분리된 잔류 폐액중에는 폐알카리가 함유되어 있고 악취도 발산하게 된다. 그러므로 이를 증발농축시킨 후에 황산소다(황산나트륨)를 가하여 배소시키면 알카리를 회수하여 재이용할 수 있다. 황산소다를 사용하기 때문에 이러한 방법으로 제조한 펄프를 황산염 펄프라고 한다.

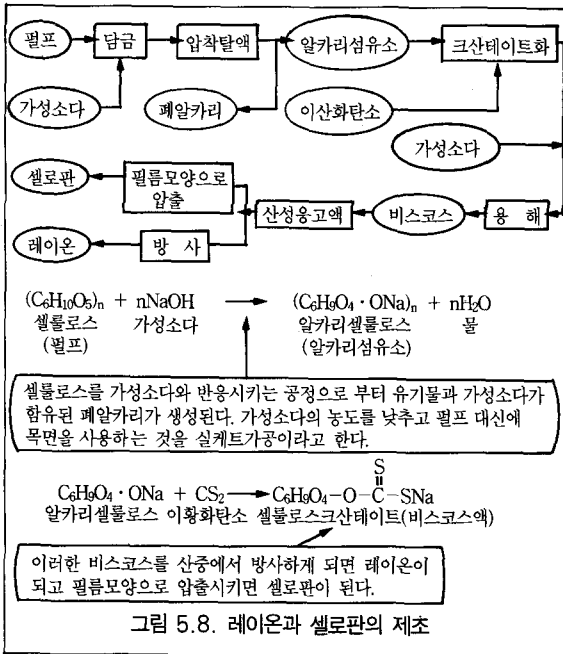
예전에는 인견(즉 인조견사)이라고 하면 목면이나 비단의 대용품이었으므로 질이 별로 좋지 않았다. 근래에는 인견이라는 명칭 마저 레이온이라는 이름으로 바뀌었지만, 예전의 인견 보다 그 질이 비교할 수 없을 정도로 높아졌다. 그리하여 시골에서도 뽕나무를 기르고 누에를 치는 농가가 거의 사라지고 말았다. 이러한 현상은 우리나라만이 아니라 가히 세계적인이다.

레이온은 목재펄프를 원료로 하는 셀룰로스 섬유이므로 화학적 조성으로 보면 목면이나 마 등과 다르지 않다. 레이온은 펄프를 가성소다와 반응시킨 것을 2황화탄소에 녹이고, 여기서 생성된 셀룰로스 크산테이트를 산(Acid) 증으로 불어내어 응고시켜 만드는 것이다.

셀룰로스과 가성소다의 반응공정으로 부터 폐알카리가 발생된다. 이러한 폐알카리중에는 당류와 단백질이 함유되어 있기 때문에 단순히 중화시키는 것만으로는 폐기처분할 수 있는 것이 아니다. 레이온 제조공정에서 사용하는 2황화탄소(CS<sub>2</sub>)의 증독으로 인하여 오래전 국내에서도 2황화탄소 증독에 의한 직업병환자가 백여명 이상이나 발생되었다. 그 중 심한 환자는 완전히 회복불능의 중환자로서 엄청난 고통을 아직도 받고 있으며 일부는 그로 인하여 심신이 파괴된 채 죽어갔다. 불행히도 그러한 원진 레이온 공장이 1990년대초 경기도



의 구리시를 떠나 중국대륙의 어느 지역으로 팔려가고 말았다.



셀로판은 레이온으로 되는 원료를 필름모양으로 한 것이므로 셀로판의 제조과정으로부터도 폐가성소다가 발생되고 있다.

근래의 건축에서는 창에 알루미늄 사시를 많이 이용하고 있다. 알루미늄이라는 금속은 부식되기 쉬우므로 표면에 알루미나 처리를 하고 있다. 알루미나 처리라고 하는 것은 알루미늄의 표면에 전해로서 안정한 산화피막을 형성시키는 기법이다.

알루미늄은 양성금속이므로 산에도 용해되고 알칼리에도 용해된다. 알루미늄 사시에 알루미나 처리를 하는 경우에는 금속알루미늄의 표면에 약간 생성되는 산화피막을 가성소다로서 용해하여 제거시킨다. 이로 인하여 알루미나 가공공장으로 부터는 농후한 가성소다가 함유된 폐알칼리가 발생하게 되는 것이다.

섬유공업에서는 목면의 광택을 좋게 하기 위하여 목면을 진한 가성소다의 용액에 담구는 가공공정이 있다. 이러한 처리를 한 목면은 비단과 같은 광택을 내므로, 이러한 가공처리를 실크가공이라고 한다. 실크가공을 시행하고 있는 공장으로부터는 당류가 함유된 폐알칼리가 발생하게 된다.

$Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$   
 산화알루미늄 + 가성소다 → 알루미나산소다 + 물  
 (알루미나, 보크사이트)

보크사이트(산화철 등의 불순물을 함유한 알루미나)를 가성소다에 용해시키면, 알루미나는 알루미나산소다로 되어 용해하지만, 철 등의 불순물은 가성소다에 용해되지 아니하므로 슬러지로 남는다. 이러한 슬러지는 적갈색을 띠므로 적색 슬러지라고도 부른다.

$2NaAlO_2 + 4H_2O \xrightarrow{Al(OH)_3 \text{ 결정 씨앗}} 2NaOH + 2Al(OH)_3$   
 알루미나산소다 + 물 → 가수분해 → 가성소다 + 수산화알루미늄

알루미나산소다에  $Al(OH)_3$  결정을 종자로서 넣어 서서히 냉각시키면  $Al(OH)_3$ 의 결정이 석출되고 폐가성소다액이 잔류하게 된다. 이러한 폐알칼리는 농축시켜 재사용한다. 이와 같은  $Al(OH)_3$ 의 제조공정들을 바이아법이라고 한다.

$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$   
 수산화알루미늄 → 산화알루미늄 (알루미나)

알루미나는 알루미늄 제련이나 세라믹 제조의 원료로 된다.

그림 5.9. 알루미나의 제조법

화학공업에서는 산의 중화나 약품제조용으로 가성소다를 다량으로 사용하고 있다. 석유화학이나 유기합성 공업에서도 가성소다는 널리 이용되고 있다. 석유정제 공업에서도 나프타 세정프로세스 등에서 가성소다를 사용하고 있다.

화력발전소나 원자력발전소에서도 폐알칼리가 발생된다고 하면 기이한 느낌을 갖는 사람들도 많겠지만, 발전소의 증기발생기에는 염류가 함유되지 아니한 탈염수 및 탈이온수를 공급하여야 하므로 이온교환수처리장치가 대규모로 존재하여야 한다. 물론 이러한 수처리 플랜트는 순수를 필요로 하는 웬만한 화학공업에서는 모두 존재하고 있다. 이러한 수처리 플랜트에서는 순수를 생산하기 때문에 이온교환수지를 다량으로 사용하고 있다. 이온교환수지는 이온을 흡착시키는 작용을 하므로 흡착포화 되면 재생시켜 사용하게 된다. 이온교환수지중 음이온교환수지는 가성소다로서 재생시켜야 한다. 이러한 과정에서 폐가성소다가 다량으로 발생되게 하는 것이다.

근래에는 전자산업이 눈부시게 발전하고 있다. 특히 LSI를 중심으로 하는 반도체공업은 우리나라도 선진대열에 합류되어 있다. 이러한 반도체공업에서 필수적인 것중의 하나가 초고순도의 초순수이다. 이러한 순수는 역삼투막 공정과 이온교환수지 공정을 거치게 하여 만

들고 있다. 그러므로 여기에서도 이온교환수지를 재생 한 후에 폐알카리가 발생되고 있다. 이밖에 반도체 공정

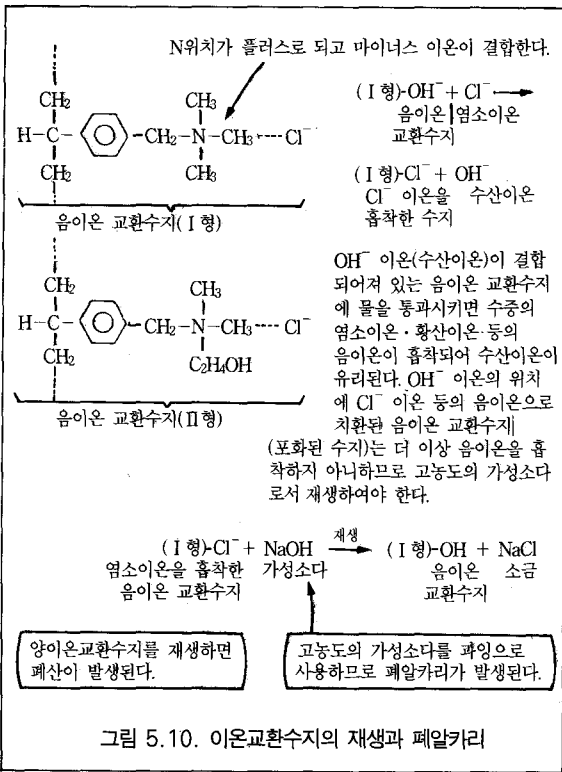


그림 5.10. 이온교환수지의 재생과 폐알카리

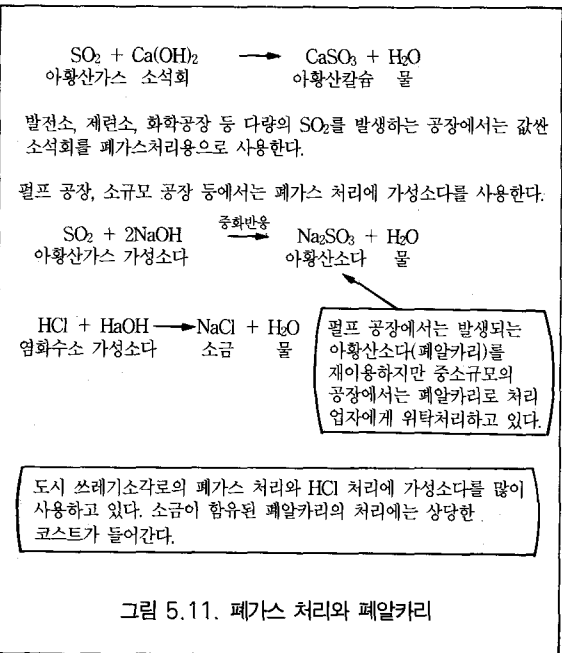


그림 5.11. 폐가스 처리와 폐알카리

에서도 폐알카리가 더러 발생되고 있다.

아황산가스나 염화수소가스와 같은 산성의 폐가스를 제거하기 위해서도 가성소다를 이용하고 있다. 폐가스의 양이 많은 화력발전소와 제철소 및 화학공장 등에서는 값싼 알카리인 소석회를 사용하는 경우가 많으나, 종이나 펄프공업에서와 같이 생성되는 아황산소다를 다시 이용할 수 있는 곳에서는 값비싼 가성소다를 이용하고 있다.

근래에 건설되는 도시폐기물 소각로에서는 염소계 폐기물의 연소로 인하여 염화수소가 함유된 폐가스가 발생하고 있다. 이러한 폐가스에 의한 대기오염을 방지하고자 가성소다로서 중화처리하는 경우가 많다.

사진은 알카리성 수용액의 탄산소다나 아황산염이 들어있는 현상액으로 현상하여 만들고 있다. 그러므로 사진의 현상액에도 알카리성이다. 본래 약산의 염이 용해된 폐액은 알카리성을 띠고 있어도 알카리가 함유되어 있지 아니하므로 폐알카리로 보기에 는 문제가 있다.

현상액은 알카리성이지만 정착액은 산성이다. 정착액속에는 은이 녹아 있으므로 은 회수업자가 이러한 은을 회수하고 있다.

현상액 처방사례

조성	감광재료	네가티브 필름(MQ)	네가티브 필름(PQ)	인화지	마이크로 필름	X선 필름	리스 필름
물(50℃ 이하 500~700ml)							
캐토르(g)		2		3	1	4	
페니톤(g)			0.2				
무수아황산나트륨(g)		100	100	45	75	60	
포름알데히드비셀파이드(g)							60
히드록신(g)		5	5	12	9	10	18
탄산나트륨·수염(g)				80	27	53	85
붕사(g)		2	2				
붕산(g)			1				8
브롬화칼륨(g)			1	2	5	25	25
물을 가한 전체량		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
사용액		원액	원액	원액+물1	원액	원액	원액
현상시간(min·20℃)		6~10	7~11	1~2	4~6	4~5	2~3

무수아황산나트륨 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>  
탄산나트륨·수염 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O  
붕사 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O

이들은 모두 약산의 강알카리염이므로 수용액은 알카리성을 띠게 된다.

현상액은 알카리성이므로 폐알카리로 통상 취급한다.

그림 5.12. 폐현상액과 폐알카리



러한 알루미늄을 전해분해시켜 만드는 것이다.

#### 5.4.1. 가성화에 의한 가성소다 회수

사탕수수로 부터 사탕을 추출하고 남은 찌꺼기를 바가스(Bagasse)라고 하지만, 이러한 바가스를 가성소다와 함께 굽게 되면 펄프를 만들 수 있다. 이러한 제조과정으로 부터도 가성소다가 함유된 폐알카리가 발생하게 되는 것이다.

나일론 원료인 시클로헥산을 만드는 공정이나 여타의 유기합성공업으로 부터도 가성소다가 함유된 폐액이 발생되고 있다. 이러한 폐알카리중에는 유기물이 다량으로 함유되어져 있기 때문에 가성소다의 회수는 아주 곤란하다. 그러므로 이러한 폐액으로 부터 가성소다를 회수하기 위해서는 먼저 폐액을 농축한 후에 소각하여 유기물을 산화분해시켜 버리는 것이다.

이러한 산화분해처리에 의하여 유기물은 제거할 수 있으나, 이와 동시에 발생하는 탄산가스에 의하여 그 폐액에 함유된 가성소다는 탄산소다로 변화되어 버린다. 여기서는 탄산소다를 다시 가성소다로 되돌릴 필요가 생겨나게 된다. 탄산소다를 가성소다로 되돌리는 반응을 가성화라고 한다. 예전에는 암모니아·소다법에 의

하여 제조되는 탄산소다를 가성화하여 다량의 가성소다를 제조하였던 것이다.

이러한 가성화반응을 이용하여 폐알카리의 소각재로 부터 가성소다를 만들기도 한다. 탄산소다가 함유된 소각재에 소석회를 가하게 되면 소석회는 탄산칼슘으로 변화되고 탄산소다는 가성소다로 변화된다. 이렇게 생성된 탄산칼슘의 침전물이 다시 고온으로 구워지게 되면 생석회로 된다. 이러한 생석회에 물을 가하여 소석회로 만들게 되면 재이용할 수 있는 것이다.

#### 5.4.2. 아철산소다법에 의한 가성소다의 회수

유기물이 함유된 폐알카리를 소각할 때에 산화제2철을 가하게 되면, 생성되는 탄산소다가 산화제2철과 고온에서 반응하여 아철산소다(즉 나트륨페라이트)가 만들어지게 된다. 이러한 아철산소다는 불안정하여 물분자를 만나게 되면 곧바로 산화제2철과 가성소다로 가수분해되어 버리게 된다. 이렇게 생성되는 가성소다는 회수하여 재이용하고 산화제2철은 다시 폐알카리중으로 되돌려 사용하고 있다 이와 같은 아철산소다법에 의하면 가성소다가 1단계에서 만들어지므로, 소석회를 이용하여 가성소다를 만드는 방법보다도 훨씬 경제적이고 할 수 있다.

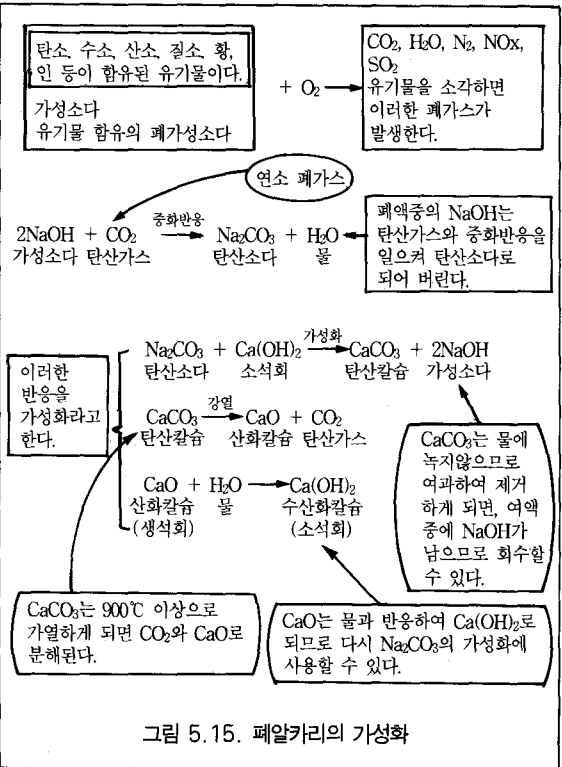


그림 5.15. 폐알카리의 가성화

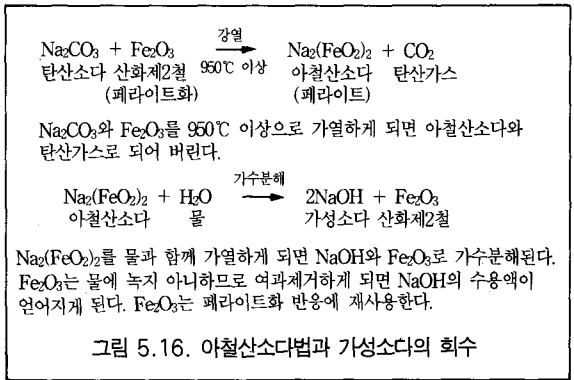
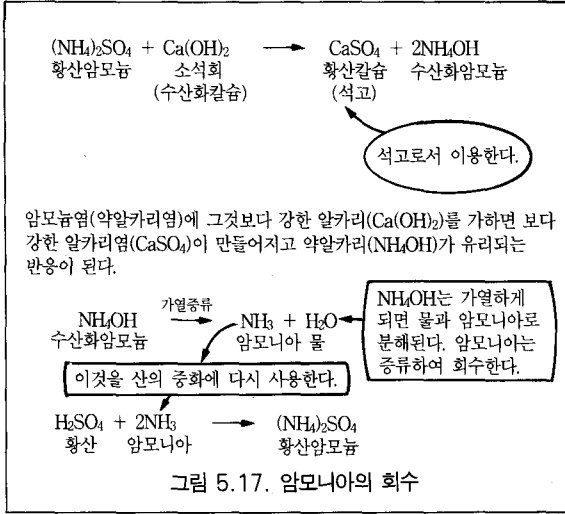


그림 5.16. 아철산소다법과 가성소다의 회수

#### 5.4.3. 암모니아의 회수

암모니아는 상온에서 기체이지만, 물에 녹으면 암모니아수를 만들게 되므로 화학적으로는 알카리이다. 공업적으로는 암모니아를 산의 중화용으로 많이 사용하고 있다. 그러므로 황산암모늄이나 염화암모늄이 함유된 폐액이 발생하는 것이다. 이러한 폐액으로 부터도 암모니아를 회수할 수 있다.

수산화암모늄은 약알카리이지만 휘발성이므로, 소석



회와 같은 알칼리를 가하여 가열하게 되면 암모니아 증기가 발생하게 된다. 이러한 증기를 냉각시키면 암모니아수가 얻어지게 된다. 암모니아수라고 하는 것은 암모니아 수용액으로 그 성분은 수산화암모늄과 암모니아의 혼합물이다.

암모니아는 증류하여 몇번이고 사용할 수 있는 알칼리이므로 공업적으로 널리 이용되고 있다. 또한 암모니아의 염류는 물에 잘 용해되므로 중화제로서도 많이 사용되고 있다. 더욱이 가격도 비교적 저렴한 알칼리이다.

소석회로서 폐액을 직접 중화시키면 침전물이 생성된다. 생성상태가 좋지않은 경우에는 암모니아로서 먼저 중화시킨 후, 그 폐액에 소석회를 가하고 암모니아를 증류하여 회수한다. 이러한 반복사용법은 암모니아를 매개로 하여 소석회로서 중화시키는 기법이라고 할 수 있다.

## 6. 중화반응과 염의 성질

산과 알칼리를 반응시켜 염과 물을 생성시키는 화학 반응을 중화반응이라고 한다. 중화반응에는 크게 4종류가 있다.

첫째는 강산과 강알칼리의 반응이고, 둘째는 강산과 약알칼리의 반응이고, 셋째는 약산과 강알칼리의 반응이며, 넷째는 약산과 약알칼리의 반응이다.

강산인 염산과 강알칼리인 가성소다를 중화반응시켜 생성시킬 때의 염(강산의 강알칼리염 예로써 소금)의 수용액은 중성이다. 그러나 강산과 약알칼리를 중화반

(산)	(알칼리)	(염의 수용액)	실례	
강산	+ 강알칼리	→ 중성	NaCl	소금
강산	+ 약알칼리	→ 산성	NH <sub>4</sub> Cl	염화암모늄
약산	+ 강알칼리	→ 알칼리성	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	탄산소다
약산	+ 약알칼리	→ 산·알칼리의 강도에 따라 달라진다.	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	아세트산암모늄

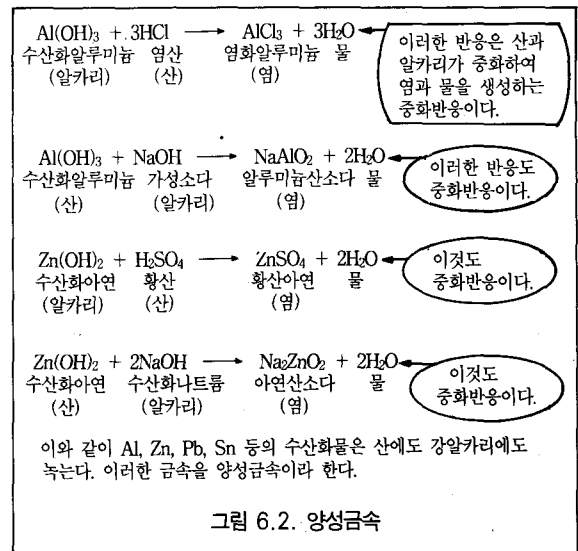
그림 6.1. 산·알칼리의 강약과 생성염의 종류

응시켜 생성시킬 때의 염(강산의 약알칼리염)의 수용액은 산성을 띠게 된다. 마찬가지로 약산과 강알칼리를 중화반응시켜 생성될 때의 염(약간의 강알칼리염)의 수용액은 알칼리성을 띠게 된다.

그러나 약산과 약알칼리를 중화반응시켜 생성시킬 때의 염(약산의 약알칼리염의 수용액)은 산의 강도와 알칼리의 강도 차이에 의하여 산성을 띠기도 하고 알칼리성을 띠기도 한다.

그렇지만 약산과 약알칼리의 중화반응에 의하여 생성되는 염의 수용액은 중성에 가까운 산성이거나 알칼리성이므로 강산성이나 강알칼리성을 띠게 되는 경우는 없다.

알루미늄, 아연, 납과 같은 금속의 수산화물은 산과 중화반응을 일으켜 염을 생성하는 알칼리로서의 역할도 수행하지만, 동시에 알칼리와 중화반응을 일으켜 염을 생성하는 산으로서의 역할도 수행한다. 이와같이 알칼리로서도 작용하고 산으로서도 작용하는 성질의 금속을 양성금속이라고 한다.



산의 중화반응에 알칼리로서 자주 이용되고 있는 탄산소다(탄산나트륨)나 탄산칼슘은 탄산이라고 하는 약산과 알칼리가 중화반응하여 생성되는 염이므로, 화학적으로는 알칼리가 아닌 것이다. 우리 주변의 세탁작업에서도 탄산소다는 공업적으로 많이 이용되고 있을 정도이다.

실제로써 내의류는 인체에서 분비되는 지방이나 이의 분해생성물인 지방산으로 오염되고 있다. 이러한 내의류에 탄산소다나 탄산카리와 같은 약산의 강알칼리염을 가하게 되면, 지방산의 나트륨염이나 칼륨염(비누의 주성분)이 생성되므로 비누를 사용하여 세탁하는 것과 같은 효과가 얻어지는 것이다.

그러면 약산의 강알칼리염의 수용액은 알칼리성을 띠고, 강산의 약알칼리염의 수용액은 산성을 띠게 되는 것인가? 일반적으로 수용액의 염이 물에 녹으면 수중에서 플러스이온과 마이너스이온으로 나뉘어져서 흩어지게 된다. 이러한 현상을 화학적으로는 전리 또는 해리라고 한다.

탄산소다와 같이 강알칼리의 약산염도 수용액중에서는 플러스이온인 나트륨이온과 마이너스이온인 탄산이

온으로 전리하게 된다. 그러나 탄산은 약산이므로 탄산의 농도가 어느 한계치 이상으로 많아지게 되면, 그 한계치 이상으로는 탄산이온이 존재하지 않게 되고 분자형태의 탄산으로 존재하게 되는 것이다.

여기서 여분의 탄산이온은 물분자가 해리하여 수용액중에서 존재하는 수소이온과 결합하게 되어 탄산분자의 형태로 존재하는 것이다. 이러한 탄산은 분자상태로 녹아있는 것이지, 이온형태로 녹아있는 것은 아니다.

한편으로는 물분자가 해리된다고 하더라도 수소이온과 수산이온이 동일한 양으로 존재하게 되므로 이 중의 수소이온만이 탄산이온과 결합하여 탄산분자가 되어버리기 때문에 수산이온이 남아있게 되는 것이다. 이렇게 잔존하는 수산이온이 그 수용액으로 하여금 알칼리성을 띠게 하는 요인이 된다.

강산의 약알칼리염의 수용액이 산성을 띠게 되는 이유도 마찬가지로 설명할 수 있는 것이다. 이러한 현상을 염의 가수분해라고도 한다.

알칼리의 강도(세기)는 pH로 나타내고 있다. pH가 7보다 커질수록 알칼리(수산이온)의 농도는 높아진다.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$   
탄산나트륨 나트륨이온 탄산이온 (탄산소다)

탄산소다를 물에 녹이면  $\text{Na}^+$  이온과  $\text{CO}_3^{2-}$  이온으로 해리한다.

$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$   
탄산 수소이온 탄산이온

탄산은 약산이므로  $\text{H}^+$  이온과  $\text{CO}_3^{2-}$  이온의 농도는 그렇게 높지 않다.

수용액중의 탄산이온이 증가하면 수용액중의  $\text{CO}_3^{2-}$  이온은 어느 한계치 이상으로 존재하지 못하므로, 여분의  $\text{CO}_3^{2-}$  이온은 물분자의 수소이온과 반응하여 전리하지 않는 분자상태의 탄산으로 되고 수산이온만이 유리하게 된다. 이러한 수산이온이 탄산소다의 수용액으로 하여금 알칼리성을 띠게 하는 것이다.

$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCO}_3^- + 2\text{OH}^-$   
탄산이온 물 탄산 수산이온

이러한 반응은 물분자와 반응하는 것이므로 가수분해 반응이라고 한다.

$\text{OH}^-$  이온이 알칼리의 근원이다.

약산의 강알칼리염은 수용액중에서 가수분해 반응을 하므로 알칼리성을 띠게 되는 것이다.

그림 6.3. 염의 가수분해

$\text{NaOH} \longleftarrow$  가성소다의 분자량

1 ← 수소 H의 원자량

16 ← 산소 O의 원자량

23 ← 나트륨의 원자량

40 ← 합계이다.

가성소다의 분자량은 40이므로 NaOH 1몰은 40g이다.

40g의 NaOH를 물에 녹여 1ℓ의 수용액으로 한 것을 NaOH의 1몰 용액이라고 한다.

이러한 화학식에 의하여 NaOH 1몰을 물에 녹이면 1몰의  $\text{Na}^+$  이온과 1몰의  $\text{OH}^-$  이온이 생성되는 것을 알 수 있게 된다.

$\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$   
가성소다 나트륨이온 수산이온

$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$   
물의 해리상수  $k_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

수소이온의 몰농도 ↑ 수산이온의 몰농도

NaOH 1mole/ℓ 중의  $\text{OH}^-$  이온의 농도는 1mole/ℓ 즉  $10^0$ mole/ℓ이다.

NaOH 1mole/ℓ 중의 수소이온농도는 다음과 같다.

$k_w = [\text{H}^+][10^0] = 10^{-14}$   $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[10^0]} = 10^{-14}$

$[\text{H}^+] = 10^{-14}$  ← 이것이 수소이온농도지수 즉 pH이다.

그림 6.4. 가성소다의 수소이온농도

