

우리나라 重金屬 함유 汚泥의 發生과 處理

吳在賢 · 金美星 · 申熙德**

延世大學校 名譽教授, *에너지관리공단, **한국과학기술정보연구원

On the Generation and Processing of the Sludge Containing Heavy Metals in Korea

Jae-Hyun Oh, Mi-Sung Kim and Hee-Duck Shin**

Professor Emeritus of Yonsei University,

**Korea Energy Management Corp.*

***Korea Institute of Science and Tech. Information*

요 약

2002년도 지정폐기물 중 오니의 발생량은 190천톤으로 이 중에 중금속 함유 오니(주로 도금폐수처리오니)가 포함되어 있고, 대부분 매립 처리하고 있다. 즉 매년 190천톤의 중금속 오니가 토양과 지하수를 오염시키지 않을까 우려스럽다. 본고에서는 먼저 폐수 및 오니처리에 관련되는 법규를 정리하고, 다음에는 1차적으로 중금속 함유오니의 발생과 처리현황을 조사 검토하였다. 또한 필자 주위의 연구자 중에서, 이와 관련되어서 행한 대형 연구를 간략하게 소개하였다. 이러한 조사내용이 우리나라 중금속 함유 폐수 및 오니의 발생과 처리실태를 파악하고, 리사이클링과 같이 더욱 앞선 처리대책을 강구하는데 도움이 되었으면 한다.

주제어: 중금속함유오니, 도금폐수, 발생, 처리, 리사이클링기술

Abstract

There are over 190,000 tons per year of the sludge containing heavy metals (SHM) generated from industries in Korea. The SHM is so hazardous waste, it needs proper intermediate treatment before final disposal. At present, the common intermediate treatment and final disposal technologies of SHM are solidification and landfill. However, the future treatment and disposal technologies of SHM will be carry out to fulfill in both the environmental aspect and resource recycling. Thus, how to reduce the generation of SHM and recycle the valuable metal from SHM become the major subjects in the global world. In this article, in order to prospect the effective processing of SHM, the generation and processing of the sludge from plating wastewater, the research and development of valuable metal recycling technology and problems were summarized.

Key words: Sludge containing heavy metals, electroplating waste, generation, processing, recycling technology

1. 머리말

환경부 통계¹⁾에 의하면 2002년도 인체에 유해한 지정폐기물의 발생량이 2,915천톤이고, 이중 분진(粉塵)이 396천톤, 오니(汚泥)가 190천톤으로 집계되어 있다. 이

분진과 오니는 중금속이 함유된 지정폐기물로 토양과 지하수를 오염시키는 주범이 될 수 있다. 그렇기 때문에 완벽한 처리가 요구된다. 그래서 이 중금속 함유 폐기물이 어디서 얼마나 발생하고, 어떻게 처리되는가, 그리고 이와 관련되는 문제점 특히 법과 제도는 시정해야할 점이 없는가 등을 위시하여 이 폐기물의 행방을 추적, 점검해 보는 것을 결코 소홀해서는 안 된다.

* 2004년 9월 1일 접수, 2004년 10월 5일 수리

* E-mail: kirr@kirr.or.kr

Table 1. 폐기물 발생량 추이

(單位: 1,000 ton/日)

區分	'93	'94	'95	'96	'97	'98	'99	2000	2001	2002	2002 (1,000ton/年)
計	141.4	147.1	148.1	180.8	194.7	188.6	219.2	234.1	260.4	277.5	101,288
生活廢棄物	62.9	58.2	47.8	49.9	47.9	44.6	45.6	46.4	48.4	49.9	18,214
事業場 廢棄物	小計	78.5	88.9	100.3	130.9	146.8	144.0	187.9	212	227.6	83,074
	一般	56.0	85.2	95.8	125.4	141.3	138.7	180.2	204.4	219.6	80,154
	指定	23.4	3.7	4.5	5.5	6.1	5.3	7.5	7.6	8.0	2,920

Table 2. 사업장 일반폐기물 종류, 발생량(2002년도)

(單位: 1,000 ton)

區分	2002年度	
	發生量	比率(%)
Slag	9,571	11.9
燒却灰, 粉塵	6,703	8.4
金屬, Glass	1,143	1.4
建設廢棄物	43,851	54.7
廢紙, 廢木材	550	0.7
污泥	10,261	12.8
廢石灰, 廢石膏	1,756	2.2
廢合成, 高分子化合物	1,705	2.1
廢砂	1,337	1.7
動物, 植物 廢殘骸物	783	1.0
其他	2,512	3.1
合計	80,172	100.0

Table 3. 지정폐기물 종류, 발생량(2002년도)

(單位: 1,000 ton)

구분	발생량	비율(%)
폐산	752	25.8
폐alkali	155	5.3
폐유	563	19.3
폐유기용제	573	19.7
폐합성고분자화합물	55	1.9
분진	396	13.6
오니	190	6.5
기타	231	7.9
합계	2,915	100.0

중에서, 이와 관련되어서 행한 대형 연구를 간략하게 소개하였다. 이러한 조사내용이 우리나라 중금속 함유 폐수 및 오니의 발생과 처리 실태를 파악하고, 더욱 앞선 처리 대책을 강구하는데 도움이 되었으면 한다.

2. 폐수 및 오니 처리에 관련된 법규

Table 4¹⁾ 및 Table 5⁴⁾는 폐기물관리법에서 제정한 폐수 배출 허용기준과 지정폐기물(오니류) 함유 유해물질기준을 표시한 것이다.

Table 4는 도금공장에서, 제련소에서, 그리고 관리형 매립시설에서 배출되는 폐수의 처리수준을 규정하고 있다. 즉 Table 4의 허용 기준치 이하가 되게끔 처리해야 한다는 것이다. Table 5는 배출 최종 폐기물에 대한 기준으로서, 한 항목이라도 이 표에서 규정한 기준치보다 유해물질이 많을 경우 지정폐기물로 구분되어 관리형 매립지에 매립해야 한다. 바꿔 말하면 Table 5에서 정한 기준치보다 모든 항목에서 유해물질이 적은 경우에는 일반폐기물로 구분되어 일반 매립지에 매립하게 된다.

Table 5에서 표시한 유해물질기준은 폐기물의 화학조

Table 1²⁾은 근년 우리나라 폐기물 발생량의 추이를 표시하였고, Table 2²⁾는 2002년도 사업장 일반폐기물의 종류와 발생량을 Table 3¹⁾은 동년 지정폐기물의 종류와 발생량을 표시하였다. 2002년도 사업장 일반폐기물중 오니의 발생량은 10,261천톤으로 사업장 일반폐기물의 12.8%를 차지하고 있다. 그리고 많은 양의 오니를 해양 투기하고 있어,³⁾ 앞으로의 처리 대책이 걱정스럽다.

한편, 2002년도 지정폐기물 중 오니의 발생량은 전술한바와 같이 190천톤으로 이중에 중금속 함유 오니가 포함되어 있고, 대부분 매립 처리하고 있다. 즉 매년 190천톤의 중금속 함유 오니가 토양과 지하수를 오염시키지 않을까 우려스럽다.

본고에서는 먼저 폐수 및 오니처리에 관련되는 법규를 정리하고, 다음에는 1차적으로 중금속 함유오니의 발생과 처리현황을 조사 검토하였다. 끝으로 필자 주위의 연구자

(폐기물관리법 2002. 8)

Table 4. 폐수배출허용기준

(單位 : ml/l)

地域區分 項目		清淨地域 (上水道保護)	A	B	地域區分 項目	清淨地域 (上水道保護)	A	B
BOD	2,000 m ³ /日以上	30	80	80	Hg	ND	0.005	0.005
	2,000 m ³ /日以下	30	120	120	As	0.1	0.5	0.5
COD	2,000 m ³ /日以上	40	90	90	Pb	0.2	1	1
	2,000 m ³ /日以下	40	130	130	Cr ⁺⁶	0.1	0.5	0.5
SS	2,000 m ³ /日以上	30	80	80	溶解性 Fe	2	10	10
	2,000 m ³ /日以下	30	120	120	Zn	1	5	5
PH		5.8~8.6	5.8~8.6	5.8~8.6	PCB	Nd	0.003	0.003
CN		0.2	1	1	PCE	0.02	0.1	0.1
Cu		0.5	3	3	TCE	0.06	0.3	0.3
Cd		0.02	0.1	0.1	PCB : Polychlorinated Biphenyl PCE : Tetrachloro Ethylene TCE : Trichloro Ethylene			

A : 農業用地 等, B : 工業用地 等

Table 5. 지정폐기물(오니류) 함유 유해물질규준

物質	規準值(p.p.m)
Cd	0.3
Cu	3
As	1.5
Hg	0.005
Pb	1.5
Cr ⁺⁶	3
CN	1
有機磷	1
油類	5%(重量比)
TCE	0.3
PCE	0.1

성을 의미하는 것이 아니고, Table 6⁵⁾의 용출시험법에 의해서 용출한 용액의 화학성분을 뜻한다.

Table 6에서 필자가 우려하는 몇 가지 항목이 있다. 먼저, 추출시간을 6시간으로 한다는 것은 현실과 맞지 않다. 10년, 20년, 긴 앞을 내다 볼 때 어떤 물질이 든 물에 녹게 마련이다. 필자는 단단한 결정의 대표적인 석영(SiO₂)을 미분말로 만들어, 물에 오랫동안 침출시킨 결과 규산(Silicic acid)의 용출을 검지한 일이었다.

폐기물에 따라서는 분말로 발생할 수도 있고, 산성우를 생각할 때는 추출액 pH도 고려대상이 된다. 그러므

Table 6. 용출시험법

實驗條件	KS	TCLP
最大粒徑(mm)	5.0	9.5
攪拌機構	Reciprocal shaking (stroke:4-5 cm, speed: 200 rpm)	End-over-end fashion (30±2rpm)
抽出時間(h)	6	18
抽出液	鹽酸	蓆酸緩衝液
抽出液 PH	5.8~6.3	Fluid#1 : 4.93±0.05* Fluid#2 : 2.28±0.05**
液狀/固狀	10 : 1	20 : 1
溫度(°C)	常溫	22±3
Filter粒徑	1 µm	0.6~0.8 µm
抽出容器	2L, Erlenmeyer Flask	2L, Teflon or PE (Zero Headspace)
水分計算***	行	不行

*이 용액은 1N NaOH 64.3 mL와 5.7 mL glacial HOAc로 이온성제수에 1L로 희석한다(pH가 5일 경우에)

**이 용액은 증류수로서 희석 glacial HOAc 5.7 mL를 1 L에 정량한다.

***수분함량이 85%이상일 때 추출농도X15/(100-수분함량) 수분함량이 85% 미만일 때 보정하지 않음.

로, 일반폐기물도 화학조성에 따라서는 안심할 수 없는 조건을 지니고 있음을 상기하게 한다.

Table 7⁶⁾은 토양환경보전법에 의한 토양오염 우려규준과 토양오염 대책규준을 표시한 것이다. 현재 우리나

Table 7. 土壤汚染憂慮規準(*), 土壤汚染對策規準(**)

(單位 : mg/kg)

物質	*		**		物質	*		**	
	A	B	A	B		A	B	A	B
Cd	1.5	12	4	30	有機磷化合物	10	30	-	-
Cu	50	200	125	500	PCB	-	12	-	30
As	6	20	15	50	CN	2	120	5	300
Hg	4	16	10	40	Phenol	4	20	10	50
Pb	100	400	300	1,000	油類(動植物除外)				
Cr ⁺⁶	4	12	10	30	- Benzen, Toluene, ethyl Benzen, (BTEX)	-	80	-	200
Zn	300	800	700	2,000	- 石油系總炭化水素(TPH)	-	2,000	-	5,000
Ni	40	160	100	400	TCE	8	40	20	100
F	400	800	800	2,000	PCE	4	24	10	60

라는 카드뮴, 구리, 비소, 수은, 유류, 유기용제 등 토양 오염의 원인이 되는 16개 물질을 규제대상 토양오염물질로 규정하고 있으며, 각각의 물질에 대하여 사람의 건강 및 재산, 동·식물의 생육에 지장을 초래할 우려가 있는 정도의 토양 오염도인 토양오염우려기준과 우려기준을 초과하여 사람의 건강 및 재산, 동·식물의 생육에 지장을 주어서 토양오염에 대한 대책을 필요로 하는 토양오염대책기준을 정하고 있다.

아울러 토양오염기준은 전국의 토지를 지적법에 의한 '토지용도별'로 구분하여 설정하고 있다. 즉, 전·답·임야 등 상대적으로 오염가능성이 적은 지역을 A지역으로, 공장용지·도로·철도용지 등 비교적 오염가능성이 큰 지역을 B지역으로 구분하여, A지역에 대해서는 엄격한 기준을 설정하여 관리하고 있다.

3. 중금속 함유 오니의 발생

3.1. 도금공장⁷⁾

우리나라 도금공장에 있어서 폐수처리 방법에 따라 몇 가지 유형으로 분류할 수 있다.

3.1.1. 협동화사업단지

22개 협동화사업도금단지가 형성되어 있고, 공동으로 폐수를 처리하고 있다. 도금공장 수는 422개로, 1개의 협동화사업단지에는 평균 20개의 도금공장(회사)이 속해 있다. 폐수발생량, 오니발생량 등의 자료 입수는 이 협동화사업단지에서만 가능하다.

3.1.2. 개별사업단지

39개 개별사업단지가 조성되어 있고, 304개의 도금공장이 속해 있다. 협동화사업단지와 마찬가지로 공동으로 폐수를 처리하고 있다.

다만, 협동화사업단지는 중소기업협동조합을 통해서 국책은행으로부터 저리 용자에 의해서 건설되었고, 개별사업단지는 일반 시중은행의 용자에 의해서 건설된 것이다.

3.1.3. 개별공장

단독으로 폐수를 처리하고 있는 도금공장으로서, 664개의 도금공장이 있다.

3.1.4. 기타

57개의 PCB공장과, 55개의 AI표면처리공장이 있다.

이상의 도금공장은 한국도금공업협동조합이 집계한 공장수로서 총 합계는 1,502개로 되어있다. 그러나 실제로는, 이 집계에서 누락된 다수의 영세공장이 있을 것으로 추측하고 있다.

Table 8은 협동화사업단지별로 평균 폐수처리량(m³/일), 오니발생량(톤/일) 및 단지별 소속공장수를 표시한 것이다. Table 8을 약간 보완해서 전국의 협동화사업단지에 발생하는 폐수량과 오니량을 산출해 보았다. 그 결과 폐수량은 2,000천m³/년이고, 오니는 21,000톤/년이 된다. 이러한 자료를 근간으로 해서 산출한 전국의 도금공장(1,502개) 배출폐수량은 7,265천m³/년, 오니는 76

Table 8. 협동회사업단지별 폐수처리(2000년도)

鍍金團地名	廢水處理容量 (m ³ /日)	平均處理量 (m ³ /日)	汚泥發生量 (Ton/日)	工場數
半月鍍金協同組合	600	350	7.0(乾燥前), 3.5(後)	61
京仁鍍金工業(協)	300	250	1	24
半月中央鍍金工團	533	450	2.5	6
半月第一鍍金工團	-	-	-	24
馬山鍍金工團(協)	190	100	0.5	6
現代鍍金事業(協)	300	230	2.5	7
嶺南鍍金事業(協)	300	60	20(月)	5
新羅鍍金事業(協)	180	50	0.8	4
長林鍍金事業 組合	1000	550	5	50
南洞第一鍍金工團	800	400	3	12
半月貴金屬鍍金工團	-	-	-	8
安山鍍金團地	300	290	1.5	13
始華서울鍍金工業(株)	250	130	3	6
始華鍍金團地(株)	250	-	-	6
始華韓一鍍金工業事業	-	200	-	6
南洞特殊鍍金團地	-	-	-	34
南洞西海鍍金(株)	500	200	4	35
日進(株)	800	500	9	45
同上企業(株)	-	-	-	9
南洞綜合鍍金(株)	300	90	2	10
三和環境(株)	-	-	-	27
綠山鍍金事業(協)	-	-	-	24

Table 9. 지정폐기물 중 오니 종류별 발생량, 처리현황(2002년도)

(單位 : ton/年)

種類別	發生量	自家處理量	依託處理量						前年度移越量	保管量
			再生處理	中間處理	埋立	海洋投棄	公共處理	其他		
工程汚泥	59,832	15,052	8,395	2,162	30,513	-	3,491	239	353.2	334
廢水處理汚泥	130,009	7,106	6,247	3,549	107,559	-	4,867	14.5	2,235	2,901
計	189,841	22,158	14,642	5,711	138,072	-	8,358	253.5	2,588.2	3,235

천톤/년이 된다.

Table 9¹⁾는 2002년도 오니 종류별 발생량과 처리방법별 처리현황을 표시한 것이다. Table 9에 의하면 2002년도 지정폐기물로 폐수처리오니가 130,009톤/년 발생한 것으로 집계되어 있다. 이 발생량은 대부분 도금공장에서 발생한 것으로 생각해도 무방할 것이다. 다시

말하면 연간 54,009톤(즉, 130,009~76,000톤)여의 오니가 도금공업협동조합의 조합원 외의 도금공장 폐수처리장에서 발생하고 있음을 짐작케 한다. 그리고 이 표에 의하면 재생처리, 중간처리, 공공처리도 하고 있으며 그 양도 기록되어 있으나 필자의 답사에서는 매립이외는 듣지 못하였다.

Table 10. 오니 화학조성

(wt%)

工場	元素													
	Fe	Ni	Cu	Zn	Cr	Al	Si	Na	Sn	Ca	P	CN	S	Water Content
始華鍍金園地(株)	2.48	7.86	7.61	2.35	11.5	2.10	2.45	2.00	0.72	1.88	4.04	0.06	2.4	78.5
半月中央鍍金工場	1.19	8.00	3.83	3.00	14.3	2.49	0.40	1.17	0.89	4.97	1.36	0.12	5.4	72.9
安山鍍金園地	10.3	2.96	2.19	0.90	2.08	4.52	1.11	1.39	0.43	9.79	3.33	0.04	1.9	76.1
半月鍍金協同組合	6.00	10.8	17.2	0.85	0.46	0.23	0.64	4.51	0.04	4.07	5.03	0.04	1.1	75.4
始華서울鍍金工業(株)	3.11	3.86	4.31	3.46	2.76	0.52	0.84	2.52	0.08	12.4	5.08	0.37	4.9	74.2
京仁鍍金工業(協)	13.1	3.70	3.81	1.47	1.14	0.94	1.20	0.84	0.25	15.6	0.58	0.40	1.9	67.5
京水鍍金工業(協)	4.05	4.01	3.01	7.28	5.51	1.48	1.16	0.52	0.06	8.22	4.27	1.87	6.9	68.6

Table 11. POSCO 廢棄物發生量, Recycling(2002年度)

(單位 : ton)

	發生量	Recycling			Recycling率	埋立	燒却	
		社內	社外	計				
高爐 slag	水冷	6,429,000	-	6,429,000	6,429,000	100	-	-
	空冷	1,740,000	-	1,740,000	1,740,000	100	-	-
製鋼slag	4,534,000	1,548,000	2,986,000	4,534,000	100	0	-	
粉塵	1,306,000	1,119,000	148,000	1,267,000	97	39,000	-	
汚泥	1,158,000	521,000	520,000	1,041,000	93	85,000	32,000	
廢油	16,000	-	2,000	2,000	13	-	14,000	
酸化鐵	54,000	1,000	53,000	54,000	100	-	-	
Scale	537,000	537,000	0	537,000	100	-	-	
廢煉瓦	231,000	21,000	106,000	127,000	55	104,000	-	
其他	951,000	109,000	793,000	902,000	95	36,000	13,000	
計	16,956,000	3,856,000	12,777,000	16,633,000	98	264,000	59,000	

Table 10⁸⁾은 오종기박사가 분석한 것으로, 7개 협동단지 폐수처리장에서 발생한 오니의 화학조성을 표시하였다. 어느 오니에서나 다량의 중금속성분이 함유되어 있음을 보여주고 있다. 한편, 수분함량은 67.5~78.5% 범위로 하수오니 및 염색폐수오니에 비해서는 그 함량이 적다. 반월도금협동조합의 경우는 Rotary kiln에서 전량 건조하여 수분을 약 30%로 조절하여 매립지로 보내고 있다.

3.2. 제철소

Table 11⁹⁾은 2002년도 POSCO 폐기물발생량을 표시한 것이다. 오니 발생량은 1,158천톤으로 폐기물 전체 발생량 16,956천톤의 6.8%를 차지하고 있고, 전체 발생량의 98%를 리사이클링하고 있다. POSCO에서 지칭하는 오니는 슬래그 미분말 혹은 분진을 습식처리 한 것

이 대부분으로 폐수처리 시 발생하는 오니와는 그 성격이 다르다. 그러나 Table 16에서 제시한바와 같이 스테인레스(STS) 공장에서 발생하는 슬래그 및 오니는 중금속을 다량 함유하고 있어 특별한 관심을 갖게 한다.

Table 12⁹⁾는, 2003년도 POSCO 오니 발생 및 재활용현황을 표시하였다. 총 발생량 1,247천톤중, STS발생 오니는 172천톤으로 약 14%를 차지하고, 85%의 자원 회율을 보이고 있다.

STS 제조공정은 전기로 → 정련로 → 연주 → 소둔 산세 → 냉연 순으로 간략하게 적을 수 있다. 이때 전기로와 정련로에서는 슬래그 및 오니가 발생하고, 소둔 산세 시의 폐수처리에서 중화케이크가 발생한다. 이 중화케이크 25천톤은 전량매립하고, 슬래그 및 오니는 재활용하고 있다.

Table 12. POSCO汚泥發生, 再活用 現況(2003年度)

(單位 : 1,000 ton)

	發生量	資源化量	社內再活用	社外再活用	資源化率(%)	埋立	燒却
製鉄	637	623	367	256	98	9	5
製鋼	300	297	178	120	99	3	0
壓延	107	57	26	31	53	27	23
STS	172	147	1	146	85	25	0
其他	30	9	2	7	30	20	1
光陽製鐵所	526	510	369	141	97	11	5
浦項製鐵所	720	623	204	419	86	73	25
合計	1,247	1,133	573	560	91	84	30

3.3. 동제련소

Fig. 1¹⁰⁾은 LG-Nikko동제련소의 폐산처리를 도시한 것이다. 제련과정에서 발생하는 가스는 황산공장에서 황산으로 회수된다. 이 때 가스중의 더스트 등이 폐황산으로 처리된다. 종전에는 이 폐황산을 소석회로 중화 처리하여 pH조절 후 방류하였다. 그리고 침전물(석고)은

매립하였다. 현재는 먼저 NaSH를 첨가하여 폐산중의 금속을 유화물로 회수하여 자용료에 재투입한다. 그 다음에 CaCO₃로 1차 중화하여 석고를 만들어 판매하고 있으며, 그 후 Ca(OH)₂로 2차 중화하여 2차 상정액을 폐수 처리한다. 이때 발생하는 석고는 일반폐기물로서 매립한다.

Table 13¹¹⁾은 Fig. 1의 물질수지를 표시한 것이다. 이 표에서 Cu 15%, As 15% 등이 함유된 유화케이크를 15 m³/일, 제품석고를 100 m³/일 회수하고 있음을 알 수 있다.

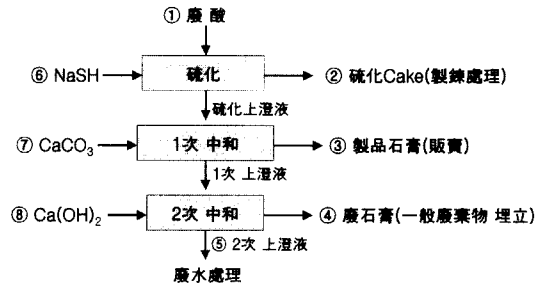


Fig. 1. 동제련소 폐산처리

3.4. 동기공공장

Table 14¹²⁾는 풍산금속, 온산공장에서 발생하는 폐기물 종류와 발생량을 표시한 것이다. 약 5,000톤/년의 폐기물이 발생하며, 어느 폐기물이나 금속함유량이 높다. 폐수오니와 폐산오니는 위탁처리하고 있으며, 나머지 폐

Table 13. 동제련소 廢酸처리 물질수지

(單位 : g/l)

區分	物量(m ³ /D)	Cu	As	Fe	Zn	Pb	H ₂ SO ₄
① 廢酸	600	1	1	0.5	0.3	0.5	100
⑤ 2次上澄液	900	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-

(單位 : %)

區分	物量(m ³ /D)	Cu	As	Fe	Zn	Pb	H ₂ SO ₄	水分
② 硫化Cake	15	15	15	0.5	0.5	0.5	0.5	60
③ 製品石膏	100	0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	23	20
④ 廢石膏	15	0.5	0.5	5	3	0.1	19	60

- ⑥ NaSH (30% 溶液) : 10T/D 使用
- ⑦ CaCO₃ (工業用) : 70T/D 使用
- ⑧ Ca(OH)₂ (工業用) : 5T/D 使用

Table 14. 풍산금속 : 온산공장 폐기물발생량, 조성(2003. 8.)

區 分	發 生 量 ton/year	化 學 成 分 (%)		
		Cu	Zn	Ni
發水sludge	2,400	4.37	2.9	0.055
電氣處 dust	600	2.4	68.34	0.03
酸化 scale	150	66.26	7.68	3.82
黃銅 Dross(下宰)	1,700	16.73	47.9	0.04
黃銅 Dross(微粉)		28.15	24.04	0.04
Chip粉塵 (集塵器排出物)	50	48.87	26.46	0.43
sludge	40	13.08	8.97	0.02
計	4,940			

기물은 업자와의 거래가 이루어지고 있다. 이외 전자회로기관(PCB)의 에칭(etching)용액으로부터도 침전동 오니가 발생하며, 제련소에서 원료로 구매하고 있다.

4. 중금속 함유 폐수의 처리현황

4.1. 일반적인 폐수처리 방법

Fig. 2는 부산의 B도금사업협동조합의 폐수처리계통도¹³⁾를 도시한 것이다. 산·알카리계는 중화, Cr계는 환원·중화, CN계는 산화·환원·중화를 거쳐 응집 → 농축 → 탈수 → 오니 → 매립의 공정을 거치게 된다. 그리고 응집·농축 시의 상징액과 탈수시의 수분은 합쳐져 pH 조절 후 하수종말처리장으로 방류된다. 그리고

《H.M.S 處理現況》
一般方法

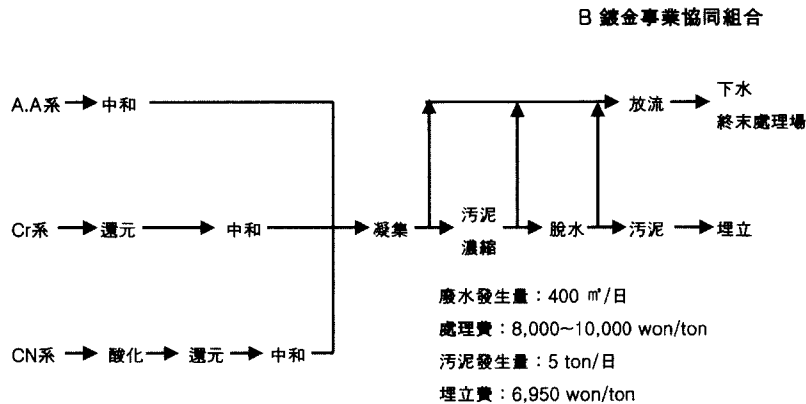


Fig. 2. 부산 B도금사업협동조합 폐수처리계통도

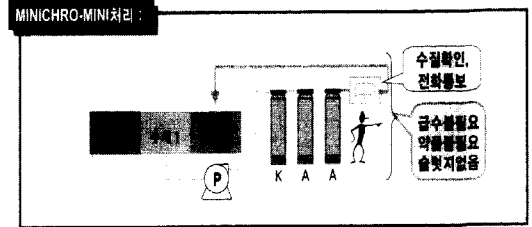


Fig. 3. 무방류 시스템 © ND Recycling Co.,

필자가 방문한 2003. 10. 1의 집계는 다음과 같다.

폐수발생량 : 400 m³/일, 오니발생량 : 5톤/일, 오니매립비 : 6,950원/톤,

매립비를 포함한 폐수 처리비 : 8,000~10,000원/톤

이 B도금단지의 폐수처리방법은 우리나라 도금단지 폐수처리의 일반적인 방법으로, 후술하는 몇 군데의 무방류시스템을 제외하고는 모두 이 방법에 준해서 폐수처리를 하고 있다. 그리고 오니는 전량 매립하고 있다.

4.2. 무방류시스템

Fig. 3은 엔디리싸이클루스회사(사장: 노병호, 평택시 소재)에서 개발하고 있는 Cr 회수시스템이다. 도금 수세액은 미니휠터를 거쳐 이온교환장치를 통과하게 된다. 이때 Cr이온은 수지에 흡착되고 통과수는 정제되어 최종 수세조로 보낸다. Cr이온 흡착으로 포화된 수지는 당 회사로 운반되어 수지가 재생된 후 다시 도금폐수처리장으로 보낸다. 이때 용리된 Cr농축액은 日本電工(株)으로 보내 Cr 제품이 된다.

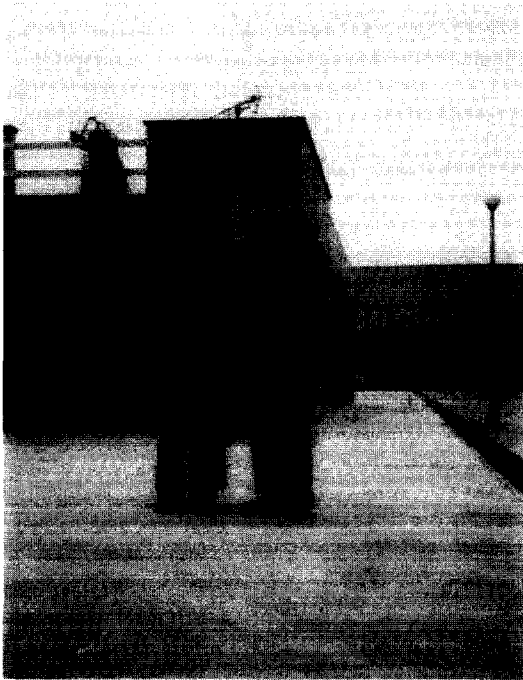


Photo 1. ND Recycling Co., 에서 노병호 사장과 함께

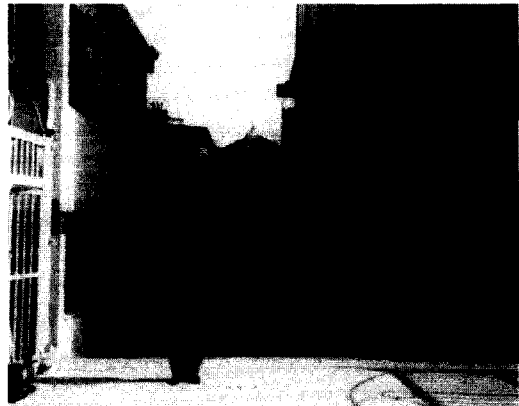


Photo 2. 삼원금속공업(주) 앞에서 박태명 연구소 소장

Ni 도금은 역삼투법으로, 각기 농축된 금속용액은 각 도금조로 보내고, 정제된 물은 수세수로 이용된다. 그리고 Cr도금에서 발생한 폐수(수세수)는 이온 교환시스템에 의해서 처리되고 있다(Fig. 3). 이 공장은 폐수 무방류 시스템을 조건으로 부천시에서 건설허가를 받았으며 당사 기술연구소 박태명 소장의 노력과 개발의 산물이다.

엔디리씨이클(주), 삼원금속(주) 무방류시스템이 설립 혹은 준공된 지 1년 밖에 되지 않았다. 이 두 회사가 우리나라 무방류시스템의 당위성과 가능성을 시사하고, 열악한 도금폐수 처리방법의 새 장을 열게 할 것이 분명하다.

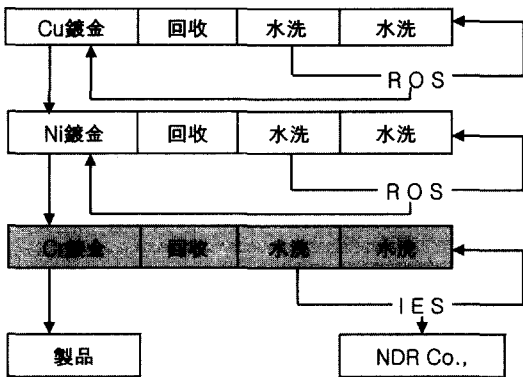


Fig. 4. 삼원금속공업(주) 도금 및 수세공정도

현재 우리나라에서 이 시스템을 운영하고 있는 회사는 10개 정도로, 50개 회사로 늘어났으면 하는 노병호 사장의 희망이었다(2004. 3. 10).¹⁴⁾

Fig. 4¹⁵⁾는 삼원금속주식회사(부천시 소재)의 무방류 폐수처리 계통도를 간략하게 도시한 것이다. 이 회사는 세면소 및 욕실 등에서 사용하고 있는 금속부품을 제조·도금하는 회사로 종업원 120명, 매출고 300억원/년이며, 최근에 공장을 부천으로 이전 준공시켰다.

Cu → Ni → Cr 도금으로 제품을 마무리하며, Cu과

5. 연구동향

필자 주위의 연구자 중에서 도금폐수 및 오폐수에 관련한 대형연구과제, 즉 파이롯트플랜트를 포함한 산업화연구를 행한 과제를 간략하게 소개한다.

5.1. 도금폐수로부터 유가금속의 회수

Recovery of Valuable Metal Ions from Plating Wastewater¹⁶⁾

연구기관 : 한국지질자원연구원

연구기간 : 1993. 1. ~ 1996. 1.

주 연구자는 이효숙박사이고, 연구결과는 Fig. 5와 같이 요약된다.

5.2. 용매추출법을 주 공정으로 한 도금폐수의 무배출 공정 기술개발¹⁷⁾

Development of zero-discharge process for treatment

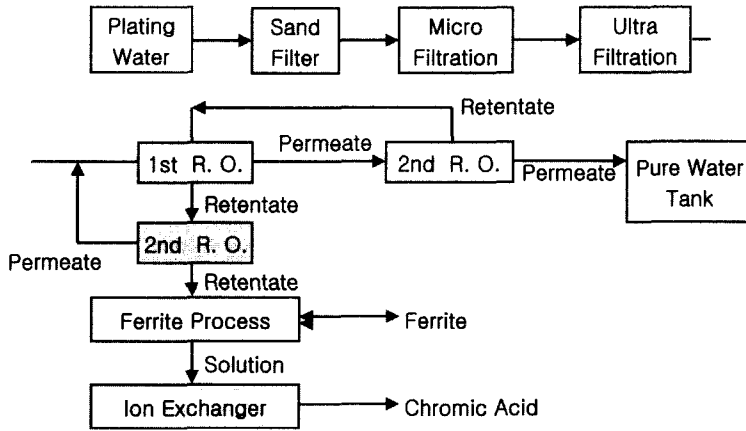


Fig. 5. Hybrid Process의 계통도

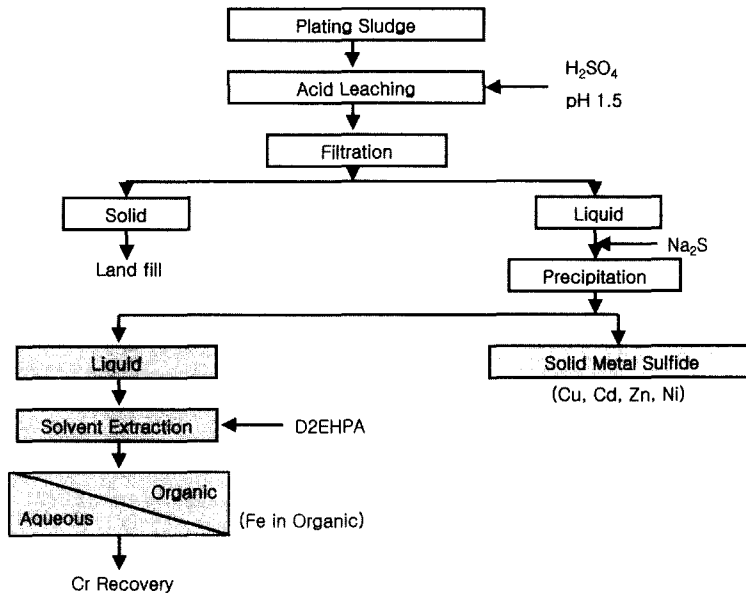


Fig. 6. 용매추출법에 의한 Cr 회수 계통도

of plating waste water by solvent extraction as main process

연구기관 : 한국과학기술연구원

연구기간 : 1997. 09. 01 ~ 2001. 08. 31

주 연구자는 오종기박사이고, 연구결과는 Fig. 6과 같이 요약된다.

5.3. 도금폐수중의 유기성분 재활용 기술개발¹⁸⁾

A development of the recycling technology of valuable components in the electroplating waste water

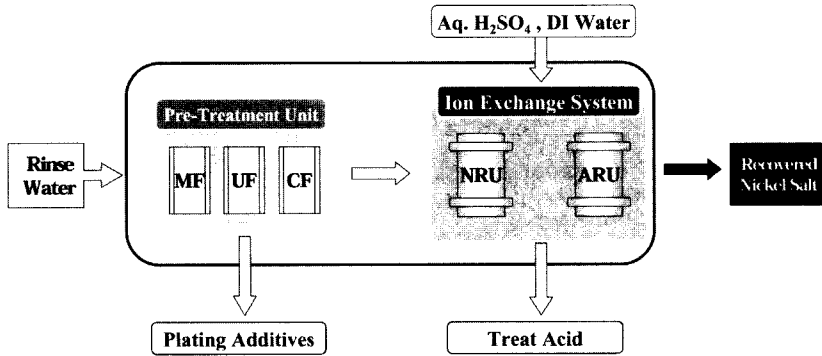
(Ion Exchange System & Membrane Process for Nickel from Plating Waste Water)

연구기관 : 공주대학교, 연구기간 : 1998~진행중

주 연구자는 이철호교수이고, 연구결과는 Fig. 7과 같이 요약된다. Ni 이온이 주 대상이고 최근에는 nanofilter를 이용해서 폐산(Treat Acid) 처리연구가 진행 중이다.

5.4. 비철제련 세정폐수 Sludge의 감량 및 재활용 기술개발¹⁰⁾

Development of Reducing & Recycling Technology



The Basic Concept of Ion Exchange System Process

Fig. 7. IXS Proess

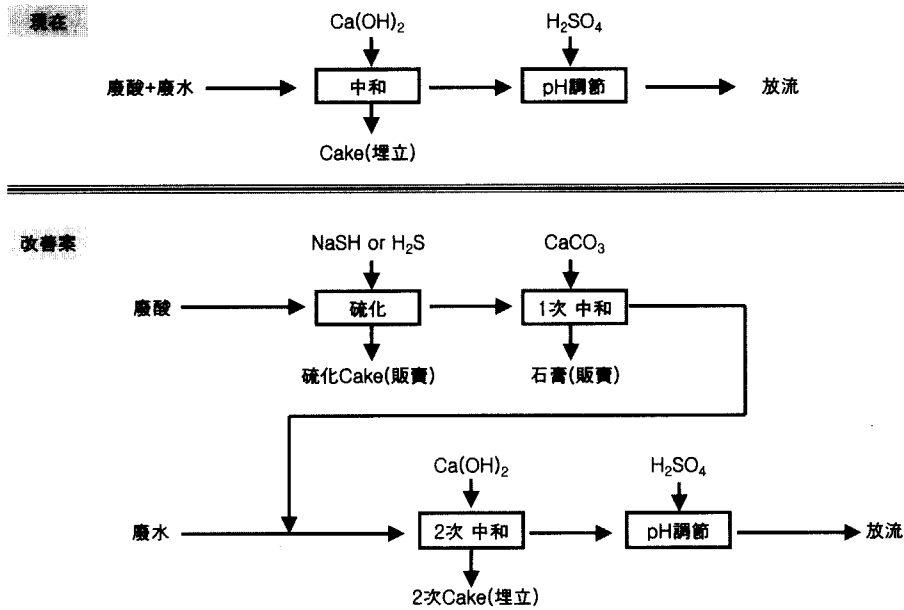


Fig. 8. 풍산 온산공장 폐수·폐산 처리 개선안

for Waste Sludge from Non-ferrous Metal Process

연구기관 : LG-Nikko동제련(주), 연구기간 : 1997. 08. 01~2001. 11. 30.

본 연구결과는 Fig. 1과 같이 요약되며 이미 현장에 적용하여 성과를 거두고 있다. 본 유화cake 중에 Cu는 물론 As를 포함시킴으로서 최종폐기물(폐석고)을 일반 폐기물로서 매립하게끔 하였다. 이러한 연구결과와 현장의 성과를 바탕으로 풍산금속 온산공장의 폐수·폐산 처리개선안을 Fig. 8과 같이 제시하고 있다.

5.5. 철강산업 Sludge의 복합처리에 의한 실용화 기술개발¹⁹⁾

Development of the Practical Use Technology of the Steel Industrial Sludges by the Complex Treatment

연구기관 : 한국지질자원연구원

연구기간 : 2000. 09. 01 ~ 2003. 06. 30.

주 연구자는 안지환 박사이다. 본 연구는 POSCO에서 발생하는 오니(sludge)를 대상으로, 즉 제선, 제강, 압연, STS 및 기타에서 발생한 광범위한 오니의 실용

Table 15. POSCO STS 폐기물 화학성분

試料名	化學量成分(%)									Sum
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	lg-loss	
STS Sludge	27.0	3.6	1.8	48.2	5.9	0.09	0.12	0.27	10.4	97.4
STS Slag	26.9	9.0	9.8	41.5	5.6	0.29	0.33	0.36	0.0	93.8
STS 中化Cake	6.0	0.9	43.7	29.8	1.1	0.32	1.39	3.72	10.6	97.5

Table 16. POSCO STS 중금속,미량성분 화학조성

試料名	微量成分(%)				重金屬(ppm)					
	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Cl(ppm)	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb
STS Sludge	0.29	0.52	0	332	19,190	120	129	71	-	-
STS Slag	0.49	1.81	0	99	80,211	210	89	47	-	2
STS 中和Cake	0.11	0.72	0.08	144	41,831	1,812	485	101	8	795

Table 17. STS 용출시험결과 (單位 : ppm)

試料名	Cr ⁶⁺	Cu	Zn	As	Cd	Pb
STS Sludge	0.2	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
STS Slag	0.4	0.02	0.14	Tr	Tr	Tr
STS 中和Cake	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.79

화 기술을 개발한 것이다. 본 고에서는 중금속이 포함되어 있는 STS폐기물(오니)만이 대상이 된다. STS slag는 전기로에서 발생하고, STS sludge는 용련로의 슬래그 분말을 습식처리 한 산물이므로, STS 중화cake만이 폐수처리에서 발생한 오니로 분류된다.

본 연구결과를 요약하면 Table 15, 16, 17 및 18과 같다. Table 15에서, STS sludge와 STS slag는 주성분이 CaO·SiO₂이며, 일반 제선 슬래그와 비슷하다. 그

러나 STS 중화케이크는 주성분이 CaO·Fe₂O₃로서 산 세폐수의 중화처리 산물임을 나타내고 있다.

Table 16은 이들 중의 미량성분 및 중금속성분의 분석치이다. 어느 산물이나 중금속이 다량 포함되어 있음을 알 수 있다. Table 17은 이들의 용출시험결과를 표시한 것이다. 모두 지정폐기물 함유 유해물질 기준치 이하로, 일반폐기물에 속함을 알 수 있다. 현재 POSCO에서는, STS sludge 및 STS slag는 재활용하고, STS 중화cake는 진량매립하고 있다.

Table 18은 이들 폐기물을 X-선 분석으로 구성광물을 조사한 결과이며, STS중화cake의 주 광물이 Hematite로 나타나 흥미롭다.

6. 물질의 화학성분과 용출시험

Table 16, 17 및 18을 음미검토하면서 필자에게 많

Table 18. 구성광물 분석결과

試料	構成鑛物		備考
	主鑛物	微量鑛物	
STS Sludge	Shannonite	Rankinite, Gehlenite	Shannonite : 2CaO · SiO ₂ Rankinite : 3CaO · 2SiO ₂ Gehlenite : 2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂
STS Slag	Akermanite, Alite	Eskolaite, α-Quartz	Akermanite : 2CaO · MgO ₂ · SiO ₂ Eskolaite : Cr ₂ O ₃ Quartz : SiO ₂
STS 中和Cake	Hematite	Calcite, Quartz, Sylvite	Sylvite : KCl

은 것을 생각하게 한다. 즉, STS sludge, STS slag, STS중화cake가 많은 량의 중금속을 함유하고 있으나 프로세스 과정에서 광물로 결정화하여 용출시험에서는 중금속이 트레이스 혹은 트레이스에 가깝게 나타난다. 이 메커니즘을 밝힌 것은 안지환박사의 업적이라고 말할 수 있다.

최근에 신문기사 혹은 TV뉴스에서 폐광(廢鑛) 굴속에서, 광미(鑛尾) 퇴적장에서 중금속 성분이 용출된다는 화제가 심심치않게 방송된다. 지난 2004년 6월 7일자 의 조선일보 사설 "固城郡 괴질 정확히 밝혀내라"와 이와 관련된 이튿날 아침의 KBS뉴스가 떠오른다. 사설의 몇 군데만을 인용하면 다음과 같다.

『경남 고성군에서 발생한 괴질은 60년대에 일본사회를 공포로 몰아넣은 공해병 '이타이이타이'일 가능성이 높다고 한다. 이타이이타이병은 중금속인 카드뮴 성분이 인체로 흡수되면서 뼈속칼슘이 빠져나가는 바람에 생기는 일종의 골다공(骨多孔) 현상으로, 기침만 해도 뼈가 부러진다는 무서운 병이다.……경남 합천에서도 폐광 인근 농경지에서 카드뮴에 오염된 쌀이 산출돼 소각 처분해야 했다고 한다.』

본 사설에서 언급된 사실의 진의여부는 덮어두고 중금속 카드뮴은 폐광 속에 매장되어 있는 카드뮴 함유 광물에서 오랜 세월을 거쳐 용출된 것은 확실하다. 이와 같이 환경과 조건을 달리하면 필자가 주장한 바와 같이 어떤 물질이든, 광물이든, 용출하게 마련이다. 이러한 시각에서 필자는 KS용출시험법(Table 6 참조)이 즉, 6시간의 추출시간, 추출액 pH, 상온, 물질의 입도 등이 현실에 맞지 않는 방법임을 주장하고 있다.

이 용출시험에서 용출된 성분이 지정폐기물 함유 유해물질 기준치 이하라 하여 일반폐기물로 분류되어 일반매립지(차단매립지)에 매립될 때 50년, 100년후 사설에서 기술한 중금속의 용출은 막을 수 없다. 그래서 필자는 지정폐기물의 기준치를 그 물질이 갖고 있는 화학성분의 함량에 의해서 정하는 것이 옳다고 생각한다. 耨灣은 이미 이와 같은 규정으로 시행하고 있고, 이점 우리보다 한발 앞서 있다.

중금속 함유 폐기물 매립지의 철저한 관리, 적절한 리사이클링기술의 개발은 중요하지 않은 것이 없다. 폐기물 중의 중금속을 회수하여 자원으로 활용하는 것이 우리가 지향하는 자원순환형 사회이다. 그러나 그전에 중금속이 토양과 지하수를 오염시키는 일이 없도록 해야 한다. 그러기 위해서는 지정폐기물을 규정하는 법부터 현실에 맞도록 시정해야 한다.

21세기는 환경의 세기라고 한다. 중금속 함유 폐기물의 행방을 추적하고, 점검해서 우리가 또 우리 자신들이 마실 지하수를, 곡식을 심을 토양을 결코 오염시키는 일을 범해서는 안 된다.

후 기

본 원고를 만드느라 지난 1년간 창원, 부산, 온산, 포항 등의 남쪽에서부터 중부, 수도권에 이르기까지 많은 곳을 답사하고 또 여러분을 괴롭혔다. 너무 많은 분의 도움을 받았기에 일일이 거명하여 사의를 표할 수 없어 죄송하게 생각한다. 그리고 본 조사에 있어서, 에너지관리공단의 지원을 받았다. 아울러 사의를 표한다.

참고문헌

1. 환경부, 2002 : 지정폐기물 발생 및 처리현황.
2. 환경부, 2002 : 전국폐기물 발생 및 처리현황.
3. 김필호, 2004 : 하수슬러지 해양배출 규제동향, ECO Vision21, pp. 100-107, 에코비전21.
4. 환경부, 2002 : 폐기물관리법시행규칙 별표(지정폐기물에 함유된 유해물질, 2002. 8. 7. 개정).
5. 산업자원부 : KS 제5항 용출시험방법.
6. 환경부, 2002 : 토양환경보전법.
7. 한국도금공업협동조합, 2000 : 도금조합 20년사.
8. 오종기 외, 1998 : 도금산업슬러지의 리사이클링기술현황 및 전망, 슬러지리사이클링 기술현황 및 전망 특별심포지움, pp. 60-69, 한국자원리사이클링학회, 한국과학기술회관, 1998. 10. 28.
9. POSCO 내부자료.
10. LG-Nikko동계련(주), 2002 : 비철제련 세정 폐수 슬러지의 감량 및 재활용 기술개발, 산업자원부 최종보고서.
11. LG-Nikko동계련(주)의 내부자료.
12. 필자가 탐방, 청취하여 작성, 2003. 10. 1.
13. 필자가 탐방, 청취하여 작성, 2003. 8. 28.
14. 필자가 탐방, 청취하여 작성, 2004. 3. 10.
15. 필자가 탐방, 청취하여 작성, 2004. 3. 12.
16. 이효숙 외, 1996 : 도금폐수로부터 유기금속의 회수, 산업자원부 최종보고서, 한국지질자원연구원.
17. 오종기 외, 2001 : 용매추출법을 주 공정으로 한 도금폐수의 무배출공정기술개발, 산업자원부 최종보고서, KIST.
18. 이철호 외, 2003 : 도금폐수중의 유기성분 재활용 기술개발, 2003년도 추계정기총회 및 국제심포지움, pp 61-65, 한국자원리사이클링학회, 2003년 10월.
19. 안지환 외, 2003 : 철강산업 슬러지의 복합처리에 의한 실용화기술개발, 과학기술부·환경부 최종보고서, 한국지질자원연구원.

吳 在 賢

- 현재 연세대학교 명예교수
- 현재 한국자원리사이클링학회 명예회장
- 당 학회지 제10권5호 참조

金 美 星

- 현재 에너지관리공단 연구개발관리실 자원부 부장

申 熙 德

- 현재 한국과학기술정보연구원 전문연구위원
- 당 학회지 제12권3호 참조

【 회 원 소 식 】

◎ 정진기 박사(한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실장) ◎

- 당 학회 회원이신 정진기 박사님께서는 지난 4월 28일 한국과학기술단체총연합회에서 주관한 '제14회 과학기술 우수논문상'을 수상하였다.
- 이번에 선정된 우수논문의 제목은 "Modeling on the Counteractive Facilitated Transport of Co in Co-Ni Mixtures by Hollow-Fiber Supported Liquid Membrane"이며, 이재천 책임연구원과 김원백 책임연구원이 공동저자로 참여하였다.

【 주 소 변 경 】

◎ 한국자원재생활용협회 ◎

- 서울시 양천구 목동 923-14 현대드림타워 1405호 (우 158-718)
- Tel : (02) 2649-9060 Fax : (02) 2649-9062