

총 설

폐산의 재활용 현황 및 관리 방안

심연주 · 김의용†

서울시립대학교 화학공학과
130-743 서울시 동대문구 전농동 90
(2010년 1월 27일 접수, 2010년 3월 11일 채택)

Present Condition on the Recycling and Management for Waste Acids

Yeon Ju Sim and Eui Yong Kim†

Department of Chemical Engineering, The University of Seoul, 90 Jeonnon-dong, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea
(Received 27 January 2010; accepted 11 March 2010)

요 약

세계 각국은 폐기물의 발생 및 처리 문제를 극복하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 특히, 매년 발생량이 증가하고 있는 폐산은 처리보다는 재활용에 대한 관심이 크게 증가하고 있는 상황이지만, 국내외적으로 재활용 생성물의 품질규정이 불명확하고 관리체계 또한 미비한 실정이다. 따라서 폐산 생성물의 효율적 관리방안을 마련하기 위해 본 연구에서는 국내의 폐산 발생 및 재활용 관련 현황을 조사하였으며, 이를 통해 현재 국내에서 재활용되고 있는 폐산의 주요 생성물을 조사하였다. 그 결과 염화철, 황산철, 청화제1동, 산화동, 치환동이 주요 재활용 생성물인 것으로 나타났다. 장차 이들 생성물에 대한 체계적인 관리체제를 구축함으로써 폐산 자원화를 제고할 뿐 아니라 환경오염 방지와 같은 긍정적인 결과를 기대할 수 있을 것이다.

Abstract – Environmental issues on the waste emission and its treatment are of great interest in these days. In order to resolve the pollution problems, recycling the waste materials is generally recommended. Especially, emission of waste acids in designated sources is increasing every year. In this study, we focused on the effective recycling of the waste acids rather than treatments. Management systems of the waste acids are not systematically designed, and the quality of the waste regulation on the recycling product is unclear in domestic and foreign countries. We surveyed the present conditions on domestic waste emission and recycling of waste acids. For the final analysis of the recycling products, iron chloride, iron sulfate, copper cyanide, copper oxides, and cement copper are selected as candidates. We expect that this article would help establishing the systematic management system on treating the waste acid materials.

Key words: Waste Acids, Recycling Product, Management System

1. 서 론

지난 세기 경제성장 위주의 정책에 따른 대량 생산 및 소비의 사회 구조 속에서 각종 폐기물이 대량 발생되어 환경오염이 지속되어 왔다. 사용 후 버려지는 폐기물은 더 이상 유용자원이 될 수 없는 것으로 인식되어 단순매립이나 소각과 같은 처리 및 처분에 중점을 둔 폐기물정책이 과거 추진되어 왔다. 그 결과 이들에 의한 2차 오염이 야기되면서 폐기물의 발생 및 처리 문제를 극복하기 위한 대안으로 세계 각국은 효율적인 자원순환을 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 따라서 현재는 자원순환형의 폐기물 감량화, 자원화에 초점을 둔 폐기물 재활용 정책이 추진되어 국내에서는 1992년 ‘자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률’의 시행을 통해 자원 재활용에 대한 관심이 촉발되었다.

주로 사업장에서 발생하는 폐기물 중 사업장 일반폐기물과 건설 폐기물을 제외한 나머지폐기물은 지정폐기물로 분류되는데 이들은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 주로 폐유, 폐유기용제, 폐산 등으로 이루어져 있다. 그 중 폐산은 발생량이 많아 처리 및 재활용에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 국립환경과학원에 따르면 2007년도 국내 폐산 지정폐기물의 총 발생량은 677,246톤으로 전체 지정폐기물 발생량의 약 20%를 차지하고 있다[1]. 폐산은 폐기물관리법 제2조항에 의하여 pH 2.0 이하인 것으로, 사업장폐기물이며 부식성이 강하고 주변 환경을 오염시킬 수 있는 유해한 물질이므로 지정폐기물로 지정되어 매립 금지 등의 특별 관리 대상이 되고 있다[2]. 지정폐기물은 그 구성 성분이 다양하고 다량 배출되어 우리 생활주변에 투기될 시 토양오염, 수질오염, 악취발생 등의 환경오염을 야기하며, 나아가 먹이연쇄를 통하여 우리 인간의 건강에 악영향을 끼칠 우려가 있다. 폐산은 수은, 카드뮴, 비소 등의 유해한 중금속을 포함하고 있어 미나타병이나 이타이이타이병 등 인체 건강에 직접적으로 위해를 줄

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: eykim@uos.ac.kr

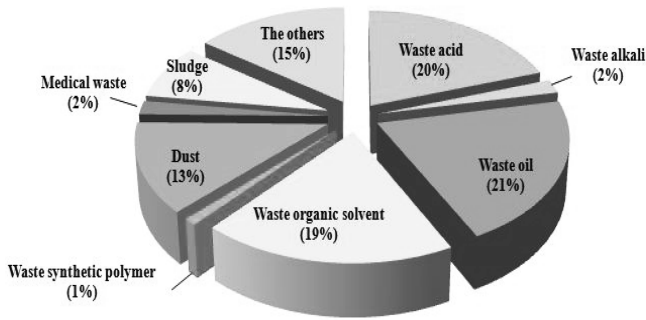


Fig. 1. Typical occurrence of designated wastes.

수 있으며 생태계에 미치는 영향도 크다. 이와 같이 폐산은 환경오염의 주요 요인 중 하나이지만 대부분의 폐산은 회수하여 분리 및 정제 처리과정을 거치면 재활용될 수 있다. 폐산은 주로 액체상태로 배출되기 때문에 폐산을 수집·운반할 때는 흘러나올 우려가 없는 전용의 탱크·용기·파이프와 같은 설비를 사용하고, 보관시설 및 보관용기는 부식성 없는 재질로 설비하여야 한다.

현재 국내에서 발생된 폐산의 많은 부분이 지정폐기물 재활용 처리업체를 통해 위탁 처리된 후 다양한 용도로 공정상에서 재사용되고 있다. 하지만 폐산의 유형별 발생량, 재활용량 및 재활용률에 대한 정리된 국내 자료 보고가 아직 미비한 상황일 뿐 아니라, 국내 폐기물관리법 상 폐산의 중간처리 후 나온 재활용 생성물에 대한 규정이 명확하지 않아 폐산 재활용생성물에 대한 관리체계 구축이 시급한 상황이다.

따라서 본 논문에서는 최근 5년간의 폐기물 발생 및 재활용 관련 자료를 분석하고 산업현장 방문면담을 통해 폐산의 종류별 발생과 재활용 현황에 대해 조사를 하였다. 또한 이를 바탕으로 체계적인 관리가 필요한 재활용 대상 주요 생성물을 선정하였다.

2. 발생 및 처리현황

2-1. 발생현황

2007년 기준으로 폐산은 677,246톤 발생되었는데, 이는 전체 지정폐기물 발생량의 20%에 달하는 양이다. 전체 지정폐기물 중 폐산의 구성 비율을 Table 1에 나타내었으며, 정확한 통계조사를 위해 국립환경과학원의 ‘지정폐기물 발생 및 처리현황’을 참고하였다[1,3-6].

최근 5년간 폐산은 평균 70만 톤/년 정도가 발생되었으며, 지역별로는 경상북도와 경기도에서 많이 발생하였다. 이는 경상북도의 구미·경산 지역과 경기도의 시화·남동·반월지역에 산세(etching) 관련 산업단지가 밀집되어 있기 때문으로 추정된다[7,8].

폐산은 금속의 산세, 전자제품·반도체 제조 등 다양한 산업공정으로부터 발생하며 주로 염산·황산·인산·질산·불산 등이 산세처리액으로 사용된다. 다양한 공정에서 폐산이 발생되기 때문에 폐산 내 함유 성분은 다양하고, 이에 따른 처리 방법도 다양하다.

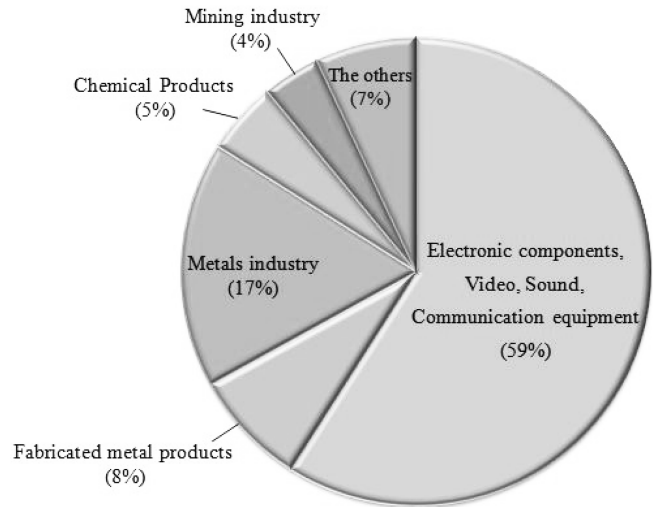


Fig. 2. Distribution of waste acid discharging industry.

국내 다양한 산업공정으로부터 발생되는 폐산의 현황을 Fig. 2에 나타내었다. 폐산을 가장 많이 발생시키고 있는 업종은 전자부품, 영상, 음향 및 통신장비 제조업으로 전체 발생의 59%를 차지하고 있다. 다음으로는 금속산업 17%, 조립금속산업 8%, 화학제품 제조업과 광업이 각각 5%와 4%로 조사되었다.

2-2. 처리현황

산업공정으로부터 발생되는 다양한 종류의 폐기물들은 소각, 매립, 보관, 재활용, 기타의 방법을 통해 처리된다. 폐산 또한 이와 같은 다양한 방법으로 처리되는데, 여기서 기타의 방법이란 폐산액을 중화하고 정화하여 방류하는 것과 그 밖의 처리를 의미한다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 폐산은 주로 재활용 처리하는데, 재활용률이 87%에 달하여 처리방법 중 가장 높은 비율을 나타내고 있다.

폐산의 재활용 공정은 배출된 폐산의 성분의 종류와 성상에 따라 다양한데, 주로 중화반응, 증발농축, 냉각결정화, 배소(焙燒) 법 등이

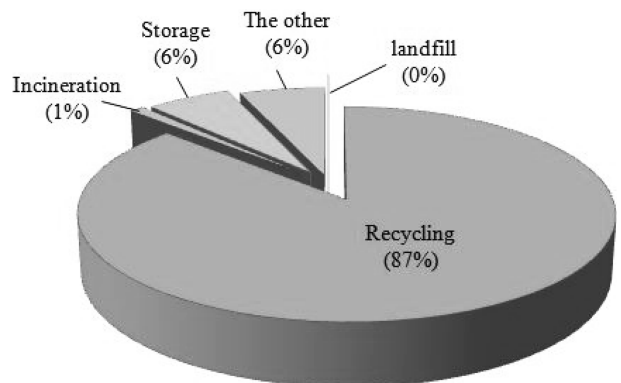


Fig. 3. Types of final treatment on waste acids.

Table 1. Amounts of waste acid emission and recycling (1,000 ton/year)

Type	2003		2004		2005		2006		2007	
	Emission	Recycling	Emission	Recycling	Emission	Recycling	Emission	Recycling	Emission	Recycling
Total designated wastes	2,913	1,695	2,976	1,818	3,152	1,925	3,660	2,007	3,471	1,873
Waste acids	766	673	814	740	750	685	793	697	677	595

있다. 중화반응법은 폐산에 소석회를 가하여 중화하는 석회중화법, 저렴한 암모니아를 이용하여 황산암모늄·황산마그네슘암모니아, 수산화철 등이 생성되는 암모니아 중화법, 폐산에 철 조각을 넣고 반응시켜 황산철로 만든 뒤 냉각해염(FeSO₄·7H₂O)을 분리하는 철 중화법 등이 있다. 증발농축법은 연소가스에 의해서 직접 또는 간접으로 가열·증발하는 방법과 수증기로 간접 가열하는 진공증발법 등이 있다. 냉각결정법은 폐산을 냉각해서 염을 분리하는 방법으로 원액은 재사용되거나 석회로 중화한 후 방류하는 경우도 있다. 배소법은 폐염산을 고온의 로 속으로 통과시켜 수분의 증발과 염화철의 분해를 통해 생성되는 염화수소를 염산으로 회수하는 방법이다. 이 때 발생하는 염화철은 제철 원료, 전자공업에서 사용되는 철산염 원료, 안료 등으로 재활용된다[9-12].

현재 국내에서는 재활용을 위해 주로 중화반응 후 여과·정제 등의 처리방법을 통하여 폐산을 처리하고 있으며, 재활용공정을 통한 대표적인 생성물로 염화철, 황산철, 청화제1동, 산화동, 치환동 등이 있다.

3. 재활용 주요 생성물의 선정

폐산의 재활용공정을 통해 다양한 종류의 생성물들이 회수되고 있다. 전자부품·영상·음향 및 통신장비 제조업으로부터 염산, 황산, 염화철, 황산알루미늄, 청화제1동, 염화동, 산화동 등이 회수 가능하며, 금속산업으로부터 염화철, 폴리염화알루미늄, 황산철, 황산동, 염화동, 산화동 등이, 조립금속산업의 경우 염화철, 황산동, 산화동, 염화동, 폴리염화알루미늄, 황산알루미늄, 화학제품 제조업과 광업으로부터 염산, 염화철, 황산알루미늄, 산화동 등이 회수 가능하다. 이들 중 일부 생성물은 산업적으로 매우 중요하게 활용되고 있으므로 이에 대한 체계적인 관리체계가 구축될 필요가 있

Table 2. Important recycling product list checked by waste acid recycling industry

Recycling products	A	B	C	D	E
Iron chloride	○	○	○	○	○
Hydrochloric acid					
Sulfuric acid					
Iron sulfate	○		○	○	
Cupric sulfate	○	○	○		○
Aluminum sulfate			○		
Copper nitrate					
Copper oxides	○	○			○
Copper chloride	○		○		
Poly aluminum chloride					
Nitric acid					
Hydrofluoric acid					
Copper cyanide	○	○	○		○
Cement copper	○	○	○	○	○

Table 4. Top five recycling products checked by emission, recycling, and recycling percent

Emission (ton/year)		Recycling (ton/year)		Recycling percent (%)	
Iron chloride	51,247	Iron chloride	45,097	Iron sulfate	93.6
Iron sulfate	46,943	Iron sulfate	43,939	Copper oxides	89.7
Copper chloride	5,558	Copper chloride	4,985	Cement copper	89.7
Cupric sulfate	5,091	Copper cyanide	3,208	Copper chloride	89.7
Copper cyanide	3,600	Copper oxides	1,698	Copper cyanide	89.1

Table 3. The data on the important recycling products

Recycling product	Emission (ton/year)	Recycling (ton/year)	Recycling percent (%)
Iron chloride	51,247	45,097	88.0
Iron sulfate	46,943	43,939	93.6
Cupric sulfate	5,091	1,200	23.6
Copper nitrate	355	316	89.1
Copper oxides	1,893	1,698	89.7
Copper chloride	5,558	4,985	89.7
Hydrofluoric acid	1,158	1,015	87.6
Copper cyanide	3,600	3,208	89.1
Cement copper	1,800	1,615	89.7

다. 따라서 재활용 대상이 되는 주요 생성물을 선정하기 위해 사용한 방법은 다음과 같았다.

첫째, 대상물질을 재활용하는 사업장을 방문하여 설문조사 및 자료를 통해 실질적인 주요 유통 현황을 파악하였는데 이를 Table 2에 나타내었다. 현재 폐산 관련 재활용 사업장은 약 70여 곳이 운영 중이나 15인 이하의 종업원의 수로 운영되는 영세한 사업장이 약 80%이다. 이를 제외한 15인 이상의 종업원 수의 사업장을 방문 대상 사업장으로 선정하여 5군데의 재활용 사업장을 방문하였다. 회수 가능한 총 14종의 생성물 중 염화철, 황산철, 황산동, 황산알루미늄, 산화동, 염화동, 청화제1동, 치환동의 총 8가지 생성물이 재활용되기 위해 사업장을 통해 회수되고 있는 주요 생성물인 것으로 조사되었다.

둘째, 환경부와 한국환경자원공사에서 발간된 통계자료와 문헌고고를 통해 폐산 재활용 주요물질에 대한 배출량, 재활용량과 재활용률을 추정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었는데, 이를 위해 업종별 및 물질별 화학물질 배출량 조사 자료가 검토되었다. 통계자료로부터 결과유추가 가능한 9종의 폐산 재활용 생성물인 염화철, 황산철, 황산동, 질산동, 산화동, 염화동, 불산, 청화제1동, 치환동에 대한 결과로서 배출량, 재활용량, 재활용률의 순위별로 정리하여 Table 4에 나타내었다. 결과적으로 2회 이상 순위 내 포함된 주요물질은 황산철, 염화동, 청화제1동, 염화철, 산화동 이었다. 산업현장에서 배출되는 폐산의 구성성분들 중 염산, 황산, 질산, 불산 등은 회수에 따른 비용 상 경제성이 없기 때문에 그 보다는 철이나 동과 같은 금속 성분의 회수가 활발히 이루어지고 있다. 한편, 염화동은 대체로 최종생성물인 산화동 회수를 위한 원료물질로 사용되고 있으며, 황산동은 23.6%로 재활용률이 낮은 편이다.

따라서 폐산의 재활용 사업장 및 통계자료를 통해 선정된 재활용 주요물질은 염화철, 황산철, 청화제1동, 산화동, 치환동이었다. 이들 중 염화철은 국내에서 가장 활발하게 유통되고 있는 물질로 염화제1철과 염화제2철이 있다. 염화제1철은 주로 폐수 중의 미소부유입자를 응집시키는 응집능력이 뛰어나고, 착색폐수의 탈색이 가능할 뿐 아니라 부유입자의 침강성이 우수하여 폐수의 화학응집처리에 널리 사용되고 있다. 염화제2철은 수용액으로 강력한산화력을 지니고 있

어 금속 부식능력이 강하여 주로 구리, 철, 스테인레스, 철-니켈계 동판 등의 산세액으로 뿐 아니라, 폐수처리 응집침전제로 폭넓게 사용되고 있다. 황산철은 황산제1철과 황산제2철이 있으며, 이들은 모두 폐수처리제로 사용되고 있는데, 황산제1철은 pH 9~11, 황산제2철은 pH 4~12정도의 응집 pH 범위를 가지고 있다. 청화제1동은 주로 도금할 때 사용하는 물질로 주로 알칼리도금에 사용되며, 황동도금, 촉매, 안료 등의 원료물질로도 활용되고 있다. 치환동은 일반적으로 전기, 전자 산업 및 금속 합금·무기화합물 등의 원료로 사용되고 있다. 산화동은 용해성이 뛰어나 도금, 무전해도금 등에 적합하며, 주로 PCB 업체의 동 도금 원료로 사용되고 있다[13], 재활용 청화제1동과 산화동은 국내의 재생처리 공정이 뛰어나 국외 수출이 활발히 이뤄지고 있다.

4. 결 론

세계 각국은 폐기물의 발생 및 처리 문제를 극복하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 이를 위해 자원순환형의 폐기물 감량화 및 자원화에 초점을 두고 폐기물의 재사용 및 재활용 활성화가 이뤄지고 있다. 특히, 매년 발생량이 증가하고 있는 폐산은 처리보다는 재활용에 대한 관심이 크게 증가하고 있는 상황이지만, 국내외적으로 재활용 생성물의 품질규정이 불명확하고 관리체계 또한 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내의 폐산 발생 및 재활용 관련 현황을 조사하였으며, 이를 통해 현재 국내에서 재활용되고 폐산의 주요 생성물을 조사하였다. 그 결과 염화철, 황산철, 청화제1동, 산화동, 치환동이 주요 물질인 것으로 나타났다. 이를 주요물질에 대한 체계적인 관리체제를 구축함으로써 폐산의 자원화를 제고할 뿐 아니라 환경오염 방지와 같은 긍정적인 결과를 기대할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. *Annual Report on the 2007 Designated Waste Occurrence and Treatment*, National Institute of Environmental Research(2008)
2. http://likms.assembly.go.kr/law/jsp/Law.jsp?WORK_TYPE=LAW_BON&LAW_ID=A1533&PROM_NO=09931&PROM_DT=20100113&HanChk=Y.
3. *Annual Report on the 2003 Designated Waste Occurrence and Treatment*, National Institute of Environmental Research(2004).
4. *Annual Report on the 2004 Designated Waste Occurrence and Treatment*, National Institute of Environmental Research(2005).
5. *Annual Report on the 2005 Designated Waste Occurrence and Treatment*, National Institute of Environmental Research(2006).
6. *Annual Report on the 2006 Designated Waste Occurrence and Treatment*, National Institute of Environmental Research(2007).
7. http://www.konetic.or.kr/?p_name=env_news&query=view&sub_page=TE&unique_num=95626.
8. Li, J., Lu, H., Gou, J., Xu, Z. and Zhou, Y., "Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(6), 1995-2000(2007).
9. *Recycling White Paper*, Cheong Moon Gak(2009).
10. Lee, N. H., *Waste Treatment and Recycling*, Dong Hwa Technology Publishing Company(1998).
11. Park, S. K., "Recycling of LCD Developing Waste Water," *RIST*, **19**(1), 15-20(2005).
12. Song, S. U., Park, S. K. and Chun, H. D., "Recycling of Etching Effluent Discharged from Electric and Electronic Industries," *RIST*, **17**(3), 299-305(2003).
13. Aleksandrov, E., Shishkin, R., Kulikova, K. and Kozlovskaya, G., "Copper Plating of SmCo5 Powder," *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **15**(1), 1-4(2004).