

# 1. 염색오니의 재활용

## 가. 염색오니의 발생 및 처리현황

염색가공업은 업체당 연 매출이 30억원 수준인 전형적인 중소기업형 임가공에 의존하여 표 1 에서 보듯이 평균생산 단가도 섬유 kg당 2,000원 정도에 불과하여 기술개발, 설비투자 등에 어려움이 있다. 광공업 통계에 의하면 국내의 염색가공업체수는 약 1,700개사에 이르고 종업원 수는 약 59,000 명에 달한다.

표 1. 염색가공업 현황(2000 기준)

자료출처 : 광공업통계

업체수	종업원	업체당 매출액	업체당 부가 가치 생산액	평균생산단가	1인당 생산액
1,697 개사	58,924명	3,065백만원	1,590백만원	2,028원/kg	88.3백만원

표 2. 염색가공업 협동조합 중앙회원사 현황(2002 기준)

업종별		지역별			
		서울·중부	대구·경북	부산·경북	계
섬유 염색	섬유 및 화섬사	12	2	17	31
	면 및 합섬사	14	9	7	30
직물염 색	면 및 합섬직물	17	36	8	61
	화섬직물	29	87	16	132
	Knit직물	23	2	5	30
	모직물	1	2	14	17
	견직물	4	1	3	8
	벨벳직물	4	2	2	8
	기타직물	3	17	3	23
날염	직물날염	16	15	4	35
기타	사업조합	4	-	1	5
합계		127	173	80	380

한편 표2 는 염색가공업 협동조합 중앙회에서 집계한 회원사의 2002년 실적으로서 조합 회원사수는 380개사로 국내 업체수의 22.4%에 이르지만 회원사 종업원이 27,000명으로 총매출이 2조5,836억원에 이르러 종업원 1인당 평균 9,550만원의 매출을 기록한 실적과 표 1 의 내용을 비교하면 국내 염색가공업 규모의 약 50%를 점하고 있음을 알 수 있다. 표3 은 염색 대상 소재에 따른 염색폐수부하를 나타낸 것으로서 염색제품 톤당 78톤의 폐수가 발생하는 것을 알 수 있다.

표 3. 염색가공공정의 폐수배출량

대상소재	생산량 (천톤/년)	폐수	
		원단위 (m <sup>3</sup> /톤)	발생량 (1,000 m <sup>3</sup> /년)
면	229	251	57,479
훈방	111	44	4,884
폴리에스텔(비감량)	1,102	50	55,100
폴리에스텔(감량)	276	100	27,600
나일론	173	13	2,249
합계	1,891		147,312

이러한 폐수를 처리하는 과정에서 발생하는 염색오니의 발생량은 원폐수 발생량 대비 0.41%의 오니발생율을 기준으로 추정하면 약 604,000톤/년의 염색오니가 발생한다.

## 나. 염색오니의 처리기술과 재활용 동향

염색가공공정에서는 표 4 에 보듯이 다양한 약제가 사용되어 생물학적 처리만으로는 방류수질을 만족시키기 어려우므로 펜톤처리 등 고도산화처리를 병행하게 되고 이에 따르는 수처리 약품의 과다사용과 이로 인해 발생하는 화학오니 및 생물오니의 처분에 따르는 비용이 과다하게 소요된다. 염색폐수의 처리과정에서 발생하는 염색오니는 특별히 환경계에 유해한 물질을 함유하지는 않으나 재활용하기 위한 적절한 용도를 찾기가 곤란하여 매립이나 해역배출에 의해 처리하는 상황이었으나 2003년 7월부터 오니류의 직매립이 금지되어 당분간은 해역배출 혹은 소각에 의존하게 되어 에너지 회수 등 소극적 재활용에 그칠 전망이다.

표 4. 염색가공용 약제의 환경특성

약제	처리난이도	공해정도
알칼리, 무기산, 염류, 산화제	유해성이 적음	아주 낮음
전분호제, 유제, 유기산, 환원제	OD가 높음, 생분해가 비교적 용이함	낮음
염료, 아크릴 호제, 실리콘유제, 고분자 가공제	염료, 고분자 등은 생분해가 곤란함	보통
PVA호제, 전분유도체, 광유물, 계면활성제	생분해가 어려움	높음
반응성 가공제, 케리어, 양이온활성제, 살균살충제, 중금속염	BOD가 낮으며 기존처리에 부적합함	아주 높음

이런 문제점들을 해결하기 위하여 촉매 산화수 공정을 개발하는 연구가 진행되었다. 개발된 촉매 산화수 공정에 활성 슬러지 공정을 연계함으로써 화학오니가 발생하지 않는 폐수

처리 공정을 확보할 수 있었다. 촉매산화수공정이 새로운 폐수처리 공정이지만, 촉매가 고가인 관계로 개발된 폐수처리 시스템의 보급에 제약이 있으므로 촉매의 국산화를 통한 시스템의 경제성 확보를 위하여 부수적인 연구개발이 필요할 것으로 사료된다.

## 2. 도금오니의 재활용

### 가. 도금오니의 발생 및 처리현황

도금산업은 중금속이온과 유기물질을 함유한 도금 용액을 주로 사용하는 습식도금이 주류를 이루고 있어 국제 환경협약의 발효에 따라 가장 많은 규제 영향을 받는 산업이라 할 수 있다. 아직까지는 새로운 대체기술이 확립되지 못하여 수출품에 대한 환경규제가 다가오고 있다. 이에 따라 도금산업의 구조가 바뀔 것으로 전망되며, 일례로 유럽에서는 수입제품인 경우 폐수 무방류 공정에서 제조한 도금제품이나 환경친화적 도금제품에 대해서만 수입하려는 움직임이 있어 이에 대한 대책을 시급히 추진하지 않으면 도금 산업 및 이와 관련된 산업에 막대한 타격이 올 것으로 예상된다.

국내 도금업계는 연간 매출액 4,300억원의 시장을 형성하고 있으며 도금재료 및 첨가제 등 약 650 억원의 재료를 소비하고 있으므로 상당한 부가가치를 가지고 있으나 연 매출액의 10% 내지 15%를 환경처리비용으로 지출하여 환경부담이 큰 업종의 하나이다.

도금의 각 단위 공정에서는 유기용매, 산, 알칼리, 중금속염, 시안화물, 크롬산 등 각종 부식성 및 독성 물질 등을 사용한다. 이러한 약품들을 취급하는 방법은 매우 다양하며, 이 과정에서 관리 미숙으로 배출되는 물질들과 폐수처리에 대한 무관심으로 인하여 배출되는 각종 유해 물질들은 환경오염의 주 요인으로서 환경부하를 가속화시키고 있다.

환경부의 조사에 의하면 전국에 분포하고 있는 전문 도금업체의 수는 1,405개소로 28,274 톤/일의 폐수가 발생한다. 이 중에서 상당수는 10 - 20 개의 업체씩 전국에 20여개 협동화 단지로 운영되고 있는데, 환경부에서 공동으로 폐수배출 및 방지시설에 대한 허가를 취득하여 폐수처리장을 설치 운영하고 있다. 이들은 대부분 80년대 초반부터 시작된 정부의 적극적인 협동화시책에 의해 공동 폐수 처리장을 설치 운영하고 있는 업체이지만, 부주의 및 노후화에 따라서 혼합 폐수가 발생하는 경우가 많으며, 대부분 기본적인 수준의 약품처리 방식에만 의존하여 기술적으로는 낙후되어 있는 실정이다.

도금업체에서 발생하는 폐수에는 중금속을 포함한 유해물질이 다량 포함되어 있기 때문에 이의 처리는 중요한 환경문제 중의 하나이다.

표5 는 도금재료의 종류를 나타내고 있으나 국내에서는 경질크롬도금 및 장식크롬도금으로 이루어지는 크롬도금이 30.6% 로 가장 많이 사용되며 아연도금, 귀금속도금의 순으로 많이 사용된다. 특히 귀금속 도금은 반도체 산업과 밀접한 관계가 있으므로 국내의 반도체 산

업의 경영상태에 민감하게 영향을 받는다.

표5. 국내 도금업계에서 실시되는 도금종류

종류 항목	귀금속	니켈	황동	경질 크롬	장식 크롬	주석	플라 스틱	무전해	화성	아연	합계
업체수	81	39	24	62	96	36	22	7	39	88	297
구성비, %	16.7	8.1	5.0	12.8	17.8	7.4	4.5	1.4	8.1	18.2	100

각 업체의 비용구조를 구분하여 보면 인건비가 평균 47.2%로서 절반 가량이며 원부자재 구입비 35.2%, 생산비 12.0%, 개발비 1.7%, 일반관리비 3.9%의 비율로서 높은 인건비 부담을 지고 있다. 주요 경쟁국과의 가격경쟁력을 비교하여 보면 미국과 대만에 대하여는 가격경쟁력이 전혀 없으며 일본에 대하여는 상당한 가격 경쟁력이 있는 것을 알 수 있다. 흥미로운 사실은 우리에게 가격 경쟁력이 뒤지는 일본의 경우 환경오염에 대한 규제나 사회적 인식이 강하고 우리보다 가격 경쟁력이 있는 미국과 대만의 경우는 환경오염에 대한 부담이 상대적으로 적은 점으로 보아 도금산업의 경제성과 환경부담과는 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있다.

도금공정에 사용되는 유해화학물질은 전처리에 사용되는 화학물질과 도금욕을 구성하는 재료로 구분할 수 있다. 이들 중 가장 많이 사용되는 것을 대상으로 하여 그 사용량을 조사하여 아래의 표6에 소개한다. 이들 유해화학물질 중 양극재와 무수크롬산에 함유된 크롬이온의 일부가 소지에 도금되어 제품으로 반출되는 것을 제외하고는 전량이 어떤 형태로건 오염물질로서 환경계로 전이된다고 볼 수 있다.

표6. 국내의 주요 도금용 약제 소비량

물질명	사용량(톤/년)	폐기량(톤/년)
무수크롬산	1,800	540
니켈양극재	2,000	200
청화동	5,400	5,400
유산	1,000	1,000
염산	1,000	1,000
가성소다	1,800	1,800
청화소다	5,400	5,400
합계	18,400	15,340

상기의 표로부터 니켈양극재의 가격을 12,400원/kg으로 가정할 경우 연간 폐기되는 니켈양극재의 수입가격은 25억원에 이르며 염화물 혹은 황화물의 형태로 배출되는 점을

고려하면 연간 약 100억원 어치의 니켈염이 폐기된다.

국내의 도금업계에서 발생하는 폐수는 약 900만톤/년으로 추정되며 이의 처리과정에서 6.5만톤/년 가량의 유가금속 수산화물을 폐기하며 오히려 환산할 경우 12만톤/년의 도금오니를 환경계에 배출하고 있다.

도금공정에서 발생되어 폐수처리를 거치게 되는 도금폐수에는 시안, 크롬, 구리, 니켈, 아연, 기타 중금속 등 많은 유해물질이 함유되어 있으므로 처리대상별로 폐수를 구분하여 처리하여야 할 필요가 있다. 크롬폐수는 크롬도금조나 크로메이트 처리조에서 발생하는 것으로 일반적으로 산성하에 3가 크롬으로 환원한 후 약알카리 분위기로 중화하여 수산화크롬 슬러리로 응집처리하는 방법이 주로 사용된다. 그러나 환원제를 과량 투입하여 환원시의 적정처리 범위를 벗어나면 수산화크롬의 생성이 억제되어 도리어 처리가 장시간 소요되는 어려움이 있으며 수처리제에 의한 수질오염도 발생한다. 또한 매립처리된 도금오니 중의 크롬이 공기 중에서 산화하여 6가 크롬이 되어서 다시 용출하는 2차 오염문제도 발생한다. 시안은 구리, 아연 등의 시안 도금욕이나 탈지 후 수세수에 많이 포함되어 있다. 시안의 처리에는 전해법, 오존 산화법, 알카리 염소산화법 등이 사용되지만 작업의 편의성 때문에 알카리 염소산화법이 주로 사용된다. 시안계 폐수에는 알카리 탈지 및 수세수 등에서 나오는 오일, 계면활성제, 광택제 등의 유기물이 혼입되는 것이 일반적이다.

도금폐수는 일반적으로 시안계, 크롬계, 산알칼리계로 구분하여 처리하며 처리과정에 소요되는 시간은 대략 시안산화 2시간, 크롬환원 1시간, 응집침전 13시간, 탈수 및 기타 6시간 등 총 22시간으로서 전체 소요시간 중 60%가량이 금속수산화물의 생성 및 분리에 소요되어 현재의 화학침전법이라는 처리기술이 효율이 낮고 2차적인 환경문제도 내포하고 있음을 알 수 있다. 폐수처리 최종 부산물은 각종 중금속의 수산화물 오히려 전국의 지정된 업체가 수거 처리하도록 되어 있다. 오히려 양 및 함유율을 줄이는 방안 등 1차적으로 도금업체에서 직접 해결해야 할 문제가 많지만, 수거업체의 수거 및 운반 방법, 무해화 처리기술, 매립기술종별 특성별로 분류 수거도 전문화되어야 한다. 일본, 미국 등 선진국에서도 위에서 설명된 화학처리법이 주종이기는 하나 그 외에서 전해법, 이온교환수지법, 역삼투법, 증발에 의한 농축법 등을 부분적 또는 전체적으로 사용하는 폐수처리 공정도 다양하게 사용되고 있다.

## 나. 도금오니의 처리기술과 재활용 동향

아래 표7 에 나타낸 바와 같이 도금오니는 다양한 중금속이 혼재되어 있으므로 특수한 경우가 아니고는 성분금속을 회수하기가 쉽지 않다. 일본에서는 화학적 처리를 거쳐 페라이트로 가공하는 기술이 실용화된 사례가 있으며 경제성을 무시하고 환경성만을 위하여 유리화 등을 통한 안정화를 거쳐 저가의 건축재로 재활용하는 방안이 강구되고 있으나 도금오니로 만들기 이전에 폐수처리 공정을 개선하는 것이 현실적으로 보인다.

표7. 도금오니의 성분 분석례(ppm)

구분	함수율(%)	CN	Cr	Cu	Zn	Fe	Ni	Pb	Cd
Cu계	74.0	500	141	65,100	24,500	7,730	1,530	72	210
Zn계	69.0	1,420	449	123	85,400	32,100	545	61	36
Ni계	76.6	112	11	1360	680	457	46,000	39	16
Cr계	72.1	65	21,300	1,510	42,000	12,200	6,830	187	34

예를 들면 일본 테크노사에서 개발한 고속 연속 시안-크롬함유폐수 처리장치는 폐액을 여과나 전기분해하는 것에 의해 크롬오니 등의 불순물을 제거하여 도금액으로 재이용하는 도금폐액 리사이클 시스템으로서 폐액을 약품 처리할 필요가 없어 원가절감에도 기여한다.

바이오 기술을 활용하여 사용 후의 폐기 제판필름에서 PET와 은을 분별회수 및 재이용하는 기술은 현재 소각 및 매립으로 처분되고 있는 제판필름의 재이용과 환경개선에 기여할 것으로 기대되고 있다. 기본기술은 오사카 부립산업기술 연구소 및 오사카 부립대학을 핵으로 한 공동연구 그룹이 NEDO로부터의 위탁연구로서 확립하였다. 제판필름은 0.1mm두께의 PET상에 감광재인 은을 포함하는 유제층과 보호층을 제라틴 단백질로 고화한 구조이며, 개발기술은 이 2가지의 층을 신개발한 단백질 분해효소로 분해하여 반응용액으로부터 은을 회수하고, 남은 PET필름도 하도층을 완전히 제거하여 순도가 높은 PET수지로 재생한다. 제판필름용에 연간 2만톤의 PET와 250톤의 은이 사용되고 있으나, 유효한 회수기술이 없었기 때문에 일반 산업 폐기물로서 매립하거나 은을 회수한 후 소각처분되고 있어 재활용은 제로였으나 제판필름은 배출사업소가 한정되고, 배출량도 비교적 안정할 뿐 아니라 은의 회수가 가능하므로 재활용에 유리할 것이다.

프린트 기판 공장에서 기판의 세정공정에서 생기는 동을 포함하는 오니를 회수하여 재자원화 하는 프로세스로서, 독자의 처리기술로 재활용의 경제성을 실현하였다. 기판세정 후의 폐수를 수처리제인 제라닉을 사용하여 응집 침전시키고, 독자의 반응 프로세스로 고농도의 동을 포함하는 오니로서 회수한다. 공장폐수로부터 금속류를 재자원화 하는 경우 건조오니 중의 금속 함유율이 10%이상이면 채산성이 있지만, 금번 프로세스는 지금까지의 실증시험으로 오니 중의 동의 함유율이 50%가 넘는 것을 확인하였다.