

아연도금공정에서의 청정생산기술의 적용 및 평가

이흥기, 구석본

우) 404-254 인천 서구 가좌4동 472 한국생산기술연구원

(접수일자 : 2003. 3. 31 / 채택일자 : 2003. 4. 30)

Application and Evaluation of Cleaner Production Technology in Zinc Plating Process

H. K. Lee, S. B. Koo

Korea Institute of Industrial Technology 472, Kajwa 4 Dong,
Seo Ku, Incheon, South-Korea (404-254)

요 약

도금산업은 제조 공정상 다량의 환경오염물질을 배출하는데 일반적으로 산·알칼리 폐수 뿐만아니라 크롬 화합물, 시안화합물, 중금속류, 부식성물질, 독성물질 등이 발생하여 환경오염을 초래한다. 본 연구에서는 도금 산업에서 가장 환경오염부하가 크고 많이 적용하는 아연도금공정의 공정진단 및 분석을 통해 아연도금공정의 청정생산 실행효과가 큰 우선순위별 단위공정에 최적기술을 적용하여 현 도금공장의 열악한 근무환경과 환경오염을 개선하고자 하였다.

Abstract : The metal finishing industry generates a variety of pollutants such as acidic or alkaline wastewater, chromic compounds, cyanide, heavy metals, and toxic materials. Especially, zinc plating process is one of the processes which cause serious environmental problems. In this study, we applied the proven optimum technology to important unit processes in terms of implement effects through the process diagnosis and analysis. This study aimed to improve the working environment and the environmental pollutions in zinc plating process.

Keywords : Cleaner Production, Zinc Plating Process, Rinse Water, Ion-Exchange, Ultra-Filtration

1. 서 론

습식표면처리산업은 금속, 세라믹, 플라스틱을 소재로 하는 각종 전자·통신 및 기계 부품소재 등의 표면에 내식성, 내마모성, 전기적 특성, 광택성,

장식적 효과 등 물리화학적 기능을 부가하여 제품의 최종 특성 및 상업성을 결정하는 마무리 단계에 속하는 생산기반기술을 대표하는 산업 중의 하나이다. 최근 도금 산업은 전자·통신 및 기계산업의 급진적 발달과 관련 부품·소재의 기능적 특성을 표면물성

제어에 의한 공정기술의 개발로 그 중요성이 더욱 강조되고 있는 상황이나 주요 공정에서는 산·알칼리, 시안화합물, 중금속류, 발암성물질, 부식성물질, 독성물질 등이 사용되어 작업환경 및 안정성 문제와 함께 생산공정 외부로의 각종 폐기물의 배출에 따르는 환경문제를 유발시켜 전형적인 공해산업의 하나로 인식되어져 왔다. 또한 생산원가의 5~10% 이상이 공정 폐수 및 오염물 처리에 소요되는 등 환경부하가 높은 업종이다. 이처럼 오염집약적 업종인 도금산업 등 표면처리업계의 영세 중소기업의 비중이 높고 그에 따른 수익의 한계성과 전문인력의 절대 부족으로 관련업체 대부분은 청정생산을 위한 기술개발 및 투자여력이 없어 종합적이고 체계적인 정부차원의 기술지원 및 연구개발과 설비투자에 대한 적극적인 지원 및 정책이 필요한 상황이다.

미국, 유럽 등 선진국과 대만 등 경쟁국에서는 80년대부터 정부주도사업으로 청정생산기술의 이전·확산사업을 추진하여 제조산업 전반에 걸쳐 업계 자발적인 청정생산방식이 정착단계에 도달한 반면 우리의 도금산업은 아직도 후진성을 면치 못하고 있는 실정이다. 이러한 우리도금업계의 국제적 상황인식의 결여와 무방비는 점차 국제경쟁력을 상실하게 될 것이다. 각종 무역규제수단으로 활용되는 국제환경규제, 특히 생산공정 및 방식에 대한 규제(PPMs, OECD/WTO), EU의 폐자동차처리지침(2003년 시행) 및 전자제품 폐기물지침(2004년 시행) 등의 발효시 환경오염물질 다발 국내 영세 중소기업의 수출 경쟁력 상실과 도금산업 등 영세업종 중심의 국내 제조산업의 공동화 초래가 예상된다.1~3)

국내 도금산업은 저부가가치 제품 위주의 생산과 기능의존형 생산구조로 인해 수익성이 낮고, 생산방식도 수작업에 의존하는 비율이 매우 높아 생산성은 물론 제품의 품질 재현성 확보에도 어려움이 많다. 또한 열악한 작업환경 및 수작업에 의존하는 생산형태로 인해 생산인력의 확보가 어렵고 작업자는 위험한 작업환경에 노출되어 있는 실정이다. 또한, 도금공정은 제조 공정 상 다량의 환경오염물질이 배출되는데 일반적으로는 산·알칼리 폐수뿐만 아니라 크롬화합물·시안화합물·중금속류, 부식성물질, 독성물질 등이 발생하여 환경오염을

발생시킨다. 또한 산·알칼리성물질에 의한 기계의 부식에 따른 이차적인 산업재해도 유발시킬 수 있다.

본 연구에서는 도금산업에서 가장 환경오염부하가 크고 많이 적용하는 아연도금공정의 공정진단 및 분석을 통해 대상기업 아연도금공정의 환경 및 원가개선 방안 도출 및 적용을 위해 청정생산 실행 효과가 큰 우선순위별 단위공정에 최적기술을 적용하였다.

2. 실험방법 및 결과

국내 도금업체는 정부정책 하에 대부분이 산업단지화 되어 있으며 전국에 약 25개 협동조합형태로 형성되어 있다. 본 연구에서 선정한 대상기업은 반월제일도금조합내 자동차부품 및 기계부품을 주 도금생산물로 하는 두 회사를 선택하였다.

대상사업장 A의 경우 자동차부품 및 기계부품을 전기아연도금후 크로메이트처리하는 회사로서 6가 크로메이트 처리하는 6단 수동바렐 아연도금공정, Rack 자동차아연도금공정, 10단 바자동 바렐 아연도금공정 3개 공정을 보유하고 있으며, 대상사업장 B는 수동 아연도금공정, 바렐니켈도금공정, 크롬도금공정, 이중크롬도금공정, 은도금공정, 베로아니켈도금공정, 진동바렐도금공정 등의 도금공정을 보유하고 있다. 조합내 각 업체에서 배출하는 도금 폐수는 조합내의 공동폐수처리장에서 종합적으로 일괄 처리하고 있다. 단지내 주 환경부하 오염물질은 자동차, 기계부품류 등의 금속가공 제품의 탈지 공정시 배출되는 다량의 오일등 지방성분, 크로메이트 공정에 의한 6가크롬 화합물 및 청화아연욕에 의한 시안화합물 등으로 주로 아연도금공정이 주요 발생 공정인 것으로 파악되었다.

각 업체에서 배출되는 도금폐수는 산·알칼리계, 크롬계, 시안계 등으로 분리되지 않고 배출되어 공동폐수처리장에서 종합 처리하고 있으며, 단지내 하루 평균 도금폐수 발생 총량은 약 150~180톤/일, 평균 폐수처리비용은 톤당 약 10,000~12,000원이 소요된다. 대상사업장의 경우 각각 약 15~20톤/일의 공업용수를 사용하였다.

2-1 탈지공정

소지표면에 다량 부착된 가공유 및 스크랩 미세 입자들은 전처리조의 오염을 가중시켜 처리용액의 수명 단축과 용수 및 원·부재료의 사용량을 증가시키며, 반출수에 의한 2차 오염으로 도금욕의 성능저하 및 도금품질의 불량 요인이 되고 있다. 이러한 침적탈지 용액의 청정화 및 장수명화를 위해 한외여과막 시스템을 적용함으로써 후단공정(산세, 수세, 중화)의 2차오염예방과 아연도금욕의 오염부하를 최소화 하고자 하였다. 아래그림 1과 2에 설비도식도 및 설비사진을 나타내었다.

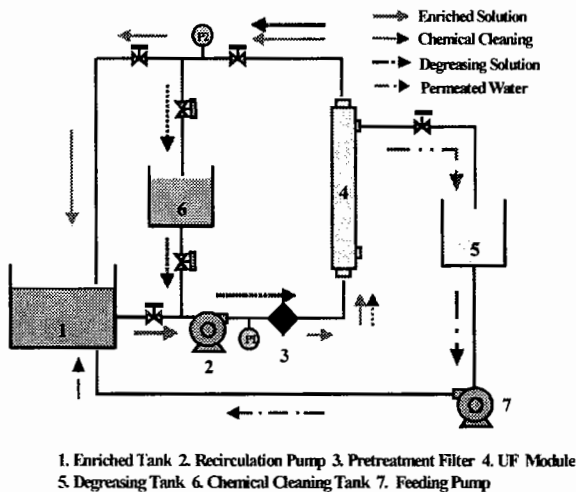


Fig. 1 : Process Flow Diagram of Ultrafiltration

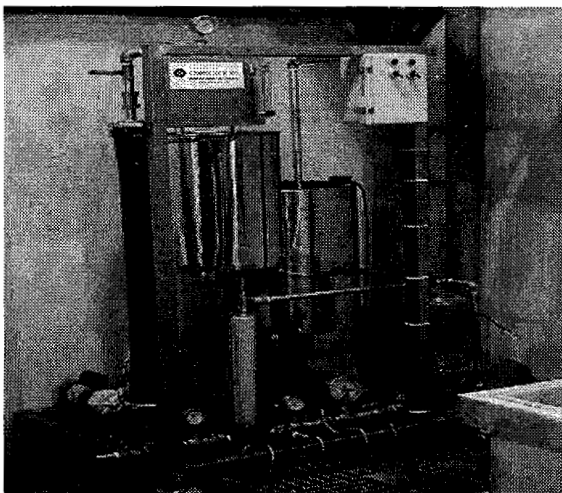


Fig. 2 : Apparatus of Ultrafiltration System

시스템의 처리용량은 1톤/일이며 hollow fiber 한외여과막 방식을 적용하였으며, 원수 수질에 함유되어 있는 부유 물질의 한외여과막 유입시 막 손상을 가져올 수 있는 모래, 미세 침 제거를 위하여 최소 50 μ m 이상 물질을 제거할 수 있는 전처리 필터를 설치하였다. 기타 처리 조건으로는 처리형식이 cross flower, 유입수 수온은 40~50 $^{\circ}$ C, 작동 압력은 0.5~1.5kg/cm 2 , pH 범위는 2~12로 설계하였다.

탈지조의 한외여과막 시스템 적용에 의한 경제성 평가결과에 따르면 폐수 및 원료절감에 의해 연간 약 900만원의 경제적 효과를 얻을 수 있었으며, 부가적으로 탈지조의 청정관리에 따른 품질향상, 탈지조의 유지관리의 용이성, 특히 반출수(drag-out)에 의한 오염물질 반입수(drag-in)저감에 수세수량의 저감을 기대할 수 있어 실질적 경제적 효과는 더욱 클 것으로 판단된다. 본 연구에서는 탈지공정에 적용된 한외여과막 시스템의 설비투자비 회수기간(pay-back period)은 약 1년으로 나타났다.

기존 탈지공정에서는 제품이 알칼리탈지 후 회분식 3단 수세를 거쳐 다음 공정에 이동하게 되어 있으나, 부품 제조사의 협력에 의해 도금제품의 오염도가 심하지 않은 상태로의 공급과 UF설비에 의한 탈지조의 청정관리가 가능해 짐에 따라 1단 회분식 수세공정으로 생략이 가능하게 되었다. 기존의 탈지공정에서는 200 ℓ 용적의 3개의 회분식 수세조, 총 600 ℓ 의 수세조를 하루 약 3회 정도 신수로 교체하였으

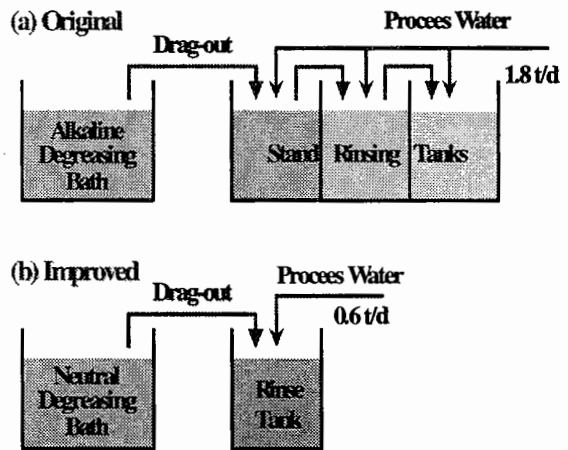


Fig. 3 Comparison between Original and Improved Degreasing Process

나, 현재는 1개의 회분식 200ℓ 수세조에 의해 탈지 제품의 수세작업을 수행할 수 있었다. 수세공정 개선에 따라 연간 300톤의 용수 절감효과가 있는 것으로 나타났다. 앞의 그림3에는 탈지공정 개선전·후의 도식도를 다시 나타내었다.

2.2 수세공정 개선 및 재이용

아연도금공정의 기존 수세방식은 회분식 3단 수세조는 도금제품의 이동경로와 수세수의 반출수 이동경로가 일치하여 효과적인 수세기능을 발휘할 수 없게 되어 수세방식을 향류식으로 전환하고 발생하는 폐수는 이온교환에 의한 재순환 시스템에서 재사용하는 방법으로 수세수의 품질과 수세수량의 절감을 얻을 수 있었다. 아래 표 1은 수세방법에 따른 수세수의 전기전도도 변화추이를 나타내었고, 그림4에 수세방식의 개선 전·후 도식도를 나타내었다. 아래 표 1에서 볼 수 있듯이 회분식과 비교하여 향류식의 경우 불순물에 의한 오염척도를 나타내는 수세수의 전기전도도 변화 폭이 훨씬 적게 나타났다. 1차수세조의 경우 회분식이 약 6.4배의 불순물에 의한 오염도가 더 높으며, 2차 및 3차의 경우 약 10배 이상의 차이가 있음을 알 수 있다. 향류 수세방식에 의한 아연도금 후 1차 수세조로 유입되는 도금용액의 반출수에 의한 오염폭도 큰 차이가 남을 알 수 있다.

아연도금공정의 발생폐수는 아연도금전의 전처리공정인 침적탈지, 산탈지, 수세, 중화공정에서 발생하는 AA계 폐수, 아연도금, 수세공정에서 발생하는

CN계 폐수 및 크로메이트, 수세공정에서 발생하는 Cr계 폐수로 각각 집수조로 혼입되어 단지내의 공동 폐수처리장으로 유입되어 처리되고 있다. 아연도금공정의 발생폐수는 수세공정이 대부분을 차지하며, 특히 아연도금 수세공정에서 발생하는 CN계 폐수와 Cr계 폐수가 주된 환경오염원이 되고 있다.

선진국의 도금업계에서 수세수 재이용에 적용하는 단위기술로는 증발회수법, 이온교환수지법, 분리막법 등을 들 수 있으며, 이외에도 전기투석, 결정화, 활성타 흡착 등이 사용되기도 한다. 일반적으로 아연도금은 가장 저부가가치의 산업일 뿐아니라 국내 아연도금업체의 대부분은 영세 업체이며, 폐수세수는 부유물질(SS) 및 환경부하가 큰 오염물질을 다량함유하고 있어 이러한 특성을 고려한 설비를 선택하여야 한다. 따라서 본연구에서는 폐수발생량이 가장 많은 침적탈지후 수세공정과 아연도금후 수세공정에 이온교환수지법을 적용하였다.4)

이온교환설비는 1일 10톤 재생용량으로 설계하였으며, 산성인 침적탈지후 수세와 알칼리인 아연도금후 수세수의 혼합시 발생하는 슬러지 처리를 위해 이온교환설비 전단계에 반응조와 침전조를 두어 발생슬러지를 침전제거하도록 하였다. 처리대상 수세수를 반응조로 유입시켜 황산과 가성소다로 pH 7로 조정하여 고분자 응집제를 이용 슬러지를 응집시켜 침전조에서 침전시켜 상등액만 처리하도록 하였다. 침전조를 거쳐 2차 집수조에 집수후 활성탄을 통과시켜 미세 부유물질을 제거하고 양이온교환수지와

Table 1. Conductivity Variation of Rinse Water

구분	회분식		향류식	
	전도도 (μS/cm)	감소율(%)	전도도 (μS/cm)	감소율(%)
1차 수세조	16,000	-	2,500	-
2차 수세조	7,000	129	650	285
3차 수세조	2,000	250	200	225
평균	8,333.33	190	1,117	255

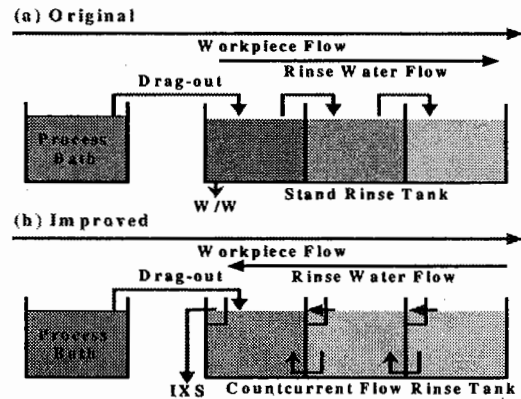


Fig. 4 Comparison between Original and Improved Rinsing Process

음이온교환수지를 거친후 각 수세조로 공급하도록 하였다.

아래 그림5와 6에 수세수 이온교환시스템의 물질 흐름 계통도와 설치된 설비의 사진을 각각 나타내었다. 이온교환설비를 통한 수세수 재생의 적정여부는 전도도 분석장치에 의해 제어되도록 하였으며, 일반 공정수로 공급되는 공업용수의 경우 전기전도도의 값이 약 150~300 μ S/cm의 범위에 있으며, 아연도금공정에 사용 가능한 수세수의 전도도값은 일반적으로 280 μ S/cm~1390 μ S/cm 인 것으로 보고되고 있다.)

이온교환시스템 운전 전·후의 도금작업시간에

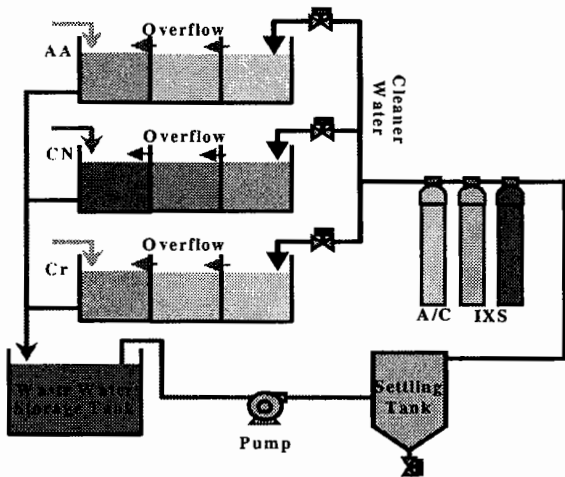


Fig. 5 : PFD of Ion Exchange System



Fig. 6 : Apparatus of Ion Exchange System

다른 전도도변화를 아래 그림7과 8에 나타내었다. 이온교환수지설비 적용전 전도도 변화를 살펴보면 작업시간 1~2시간후 각 수세수의 1,2,3차 수세수 모두 오염정도는 허용치를 벗어나고 지속적으로 증가하고 있는 것으로 분석되었으나, 이온교환설비를 적용하여 연속 재생하여 재순환 공급시 각 수세조의 1차 수세수를 제외한 2,3차 수세수의 경우 1,000 μ S/cm이하로 나타났으며, 시간이 지남에 따라 지속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 1차 수세수의 경우 작업정도에 따라 오염도의 변화가 심하지만, 전체적으로 봤을 경우 이온교환설비 적용전에 비해 양호한 수질의 상태를 유지하는 것으로 나타났다.

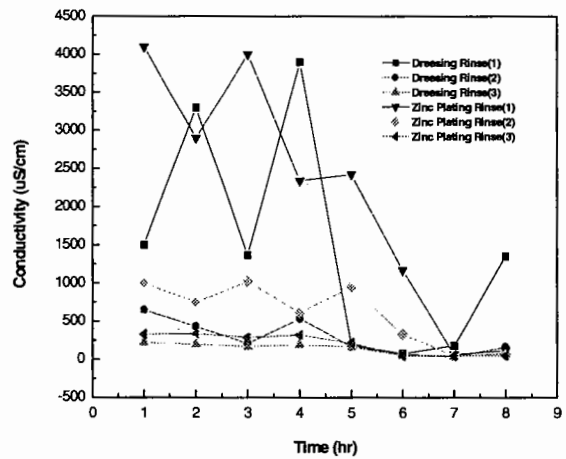


Fig. 7. Variation of Conductivity in Rinse Water before Application of IXS

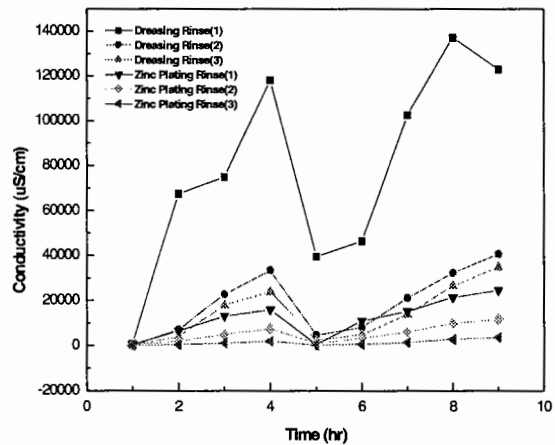


Fig. 8 : Variation of Conductivity in Rinse Water after Application of IXS

수세수 재이용을 통해 아연도금라인 전 수세공정에서는 연간 약 750톤, 크롬도금라인에서는 약 600톤의 수세수량의 절감 효과를 기대할 수 있었다. 또한 수세수의 청정화 관리에 의해 도금품질의 향상과 최종 폐수처리에서의 부하 저감과 폐수처리 약품 비용의 절감을 기대 할 수 있었다. 부수적으로는 작업자의 수세수 관리업무에 대한 부하를 경감시켜 생산 효율도 제고하였다. 수세수 이온교환 재순환 시스템의 투자회수 기간도 약 1년 6개월정도로서 환경적 효과와 더불어 경제적 효과를 얻을 수 있었다.

2-3 크로메이트처리 : 원료변경(Cr+6 →Cr+3)

6가크롬의 유해성에 대한 인식으로 세계 자동차 산업계는 전기아연도금 및 기타 방식코팅(다크로 등)에 대한 6가크롬 대체로 가장 경제적인 방식코팅인 전기아연도금 및 3가크로메이트 후처리 인 것으로 나타났다.

PSA(푸조, 시트로엥) 및 Renault(르노)는 이미 2000년 중순부터 3가 크로메이트를 승인하여 일부 차종에 양산 적용중이며 일부 자동차 부품 전문업체는 전기아연도금 중 시안 옥까지 규제하여 아연합금 도금 및 탐 코팅의 적용이 증가 추세에 있다. 미국 GM, Ford, 다임러-클라이슬러, 독일의 Benz, BMW, VW/Audi, 일본의 토요다 와 닛산 등도 아연도금 3가 크로메이트 규격 제정 및 업체에 따라 2002년부터 적용하여 6가크롬의 함량을 2003년 7월 1일 이전까지 대당 2g이하로 줄여나가는 준비에 박차를 가하

고 있다. 현재 일부 자동차 회사들은 이미 6가 크롬-free 차량부품을 요구하고 있는 실정이다. EU의 폐자동차 지침에 의해 2007. 1월 이후에는 6가크롬이 전혀 허용되지 않을 전망이다.6~8)

따라서 본 대상기업에 6가 크로메이트를 3가 크로메이트로 공정을 대체하여 적용하였다. 공정대체에 따른 경제성 평가 비교 결과 작업일수 300일 기준 연간 약 410만원, 하루 약 13,600원의 원가 상승을 초래하였다. 인건비 등 부대비용을 제외한 제조원가는 3가 크로메이트는 약 41.2원/dm², 6가크로메이트는 37.8원/dm²으로 약 8.5%의 제조원가 상승을 초래하였다. 환경적 측면을 제외하더라도 제조원가 측면에서 보면 크롬3가 크로메이트의 장수명에 의한 고가의 원료비 부분을 상쇄할 수 있을 것으로 판단되며, 사업장 및 작업자의 환경안전성과 건강, 회사 이미지 제고, 자연환경을 고려 할 때는 더욱 도입할 가치가 있는 것으로 판단된다.

현재 대상기업에 적용하여 생산하는 3가 크로메이트 제품은 전량 일본으로 수출되고 있으며, 가격당 가도 크롬 6가 크로메이트에 비해 1.5~2배로 책정되어 충분한 이익을 창출하고 있다.

6가 및 3가크로메이트 공정의 경제성 비교 자료를 아래 표2에 나타내었다.

3. 결 론

본 연구에서는 반월공단에 위치한 한 도금조합

Table 2 Economic Comparison of Chromate Process

(단위 : 원/년)

항목	3가크롬		6가크롬		비교	
원·부재료비	건축	1,680,000	20회/년	1,350,000	450 l /년	작업일수:300일/년
	보충	42,000,000	3kl/년	39,600,000	13.2kl/년	
	액온도	147,000	7kwh		R.T.	TL=50℃,ΔT=30K
	용수	4,800	4톤/년	36,000	30톤/년	
	소계	잘못된 계산식		잘못된 계산식		
수세비용	720,000	600톤/년	360,000	300톤/년	2톤/일(3가), 1톤/일(6가)	
폐수처리비	4,832,000	604톤/년	3,960,000	330톤/년		
합계	49,383,800		4,5306,000		Δ=4,0778,800원/년(↑) =13,593원/일(↑)	

내의 2개 표면처리기업을 선정하여 아연도금라인의 공정진단 및 분석을 수행하였다. 진단 및 분석결과를 토대로 우선순위에 따른 청정생산 최적기법 및 기술을 도출하고 도금라인별 단위공정에 적용하였다.

침적탈지 용액의 청정화 및 장수명화를 위해 한외여과막 시스템을 적용하였다. 한외여과막 시스템 적용으로 인해 도금품질의 향상, 반출수에 의한 후단공정의 오염부하저감에 따른 수세수량 절감효과가 있으며, 침적탈지액의 수명은 약 3개월 유지되며 수명연장과 재이용에 따른 경제적 효과는 연간 약 900만원을 얻을 수 있으며, 설비투자비 회수기간은 약 1년으로 나타났다.

수세공정은 회분식 수세공정에서 다단 향류식 수세공정으로 전환하였다. 수세공정의 개선전 회분식 수세공정에서 하루 약 1.5톤, 연간 450톤의 용수를 사용하였으나, 다단 향류식 수세공정으로 개선후 하루 약 500리터 연간 150톤의 수세수를 사용하게 되어 연간 300톤 약 2백7십만원의 절감 효과를 기대할 수 있었다.

대상기업의 수세수 재이용을 위해 이온교환수지법을 적용하였다. 대상기업 B의 경우 탈지후 수세수, 아연도금후 수세수 및 크롬도금라인의 크롬도금후 수세수를 대상으로 하여 연간 약 1,350톤의 수세수량 절감 효과를 기대할 수 있었으며, 설비투자회수기간은 약 1.57년으로 나타났다. 이온교환시스템 적용후 1차수세수를 제외한 2, 3차수세수의 경우 1,000µS/cm이하로 나타났으며, 시간이 지남에 따라 지속적으로 감소하여 탁월한 수세효과 및 작업성을 기대

할 수 있었다.

대상기업 A의 6가 크로메이트처리 대체 기술로 3가 크로메이트 처리를 적용하였다. 3가 크로메이트 적용시 연간 약 410만원, 하루 13,600원의 원가 상승으로 6가 크로메이트에 비해 약 8.5%의 제조원가 상승을 초래하였으나, 제조원가 측면에서 크롬3가 크로메이트의 장수명에 의한 원료비 절감, 환경적 측면의 사업장 및 작업자의 환경안전성과 건강, 회사 이미지 제고 등 경미한 원가 손실을 보상할 수 있는 부수적인 장점이 많이 있는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. T.W.Jelinek, Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, 1997.
2. T.W.Jelinek, Reinigen und Entfetten in der Metallindustrie, Eugen G. Leuze Verlag, 1999.
3. E.Lutter, Die Entfettung, Eugen G. Leuze Verlag, 1990.
4. 도금공정의 청정화기법 개발, 환경부, 1998
5. B. Czeska, Wirtschaftliche Produktion in der Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, 2001.
6. R.Jansen et al, Verschleppung, Surtec Technischer Brief, 2002.
7. R. Rituper, Beizen von Metallen, Eugen G. Leuze Verlag, 1993.
8. G.Cerbe et al, Einführung in die Warme Lehre, Carl Hanser Verlag, 1986.