



환경독성물질인 화학물질의 중금속 자원회수



박재주 / 본협회 사무총장

제 2 장 카드뮴

이따이 이따이병을 일으킨 물질로 알려져 있는 카드뮴은 1817년 독일화학자 슈트로마이엘에 의해 발견되었다. 그는 탄산아연을 가열하여 얻은 산화아연이 백색으로 되지 않고 황갈색으로 된 원인을 조사하면서 카드뮴을 발견한 것이다. 산화아연은 백색을 띠고 산화카드뮴은 다갈색을 띤다. 카드뮴이란 이름의 유래는 그리스어의 카드메이아로부터 된 설과 슈트로마이엘이 연구한 규산아

연광의 라틴어명(카드미아페리스)과 아연제련의 과정에서 연돌에 모인 다갈색의 산화아연의 라틴어(카드미아펠나시움)으로부터 된 설이 있다.

3천년 이상의 역사를 갖는 금, 동, 수은, 철등에 비해 카드뮴은 발견된 것이 2백년 밖에 되지 않았다. 카드뮴의 급성중독에 대해서는 옛날부터 알고 있었다. 테드론의 원료인 테레프탈산을 제조하는데 촉매로 탄산카드뮴이 대량으로 사용된 것이다. 헨켈법이라 부르는 이 테레프탈산 제조법은 반응의 과정에서 탄산카드뮴이 금속카드뮴을 변화하여 반응기의 내부에 부착한다.

어떤 공장에서 수리를 위해 반응기내에 들어간 용접공이 산소아세틸렌 바나로 카드뮴이 부착된 파이프를 절단하는 중 산화카드뮴의 흡이 발생하여 이것을 흡입한 1명이 사망하고 2명이 중증의 카드뮴 중독에 걸린 사고가 일어났다. 이와같이 카드뮴의 화합물은 급성중독도 강하다. 카드뮴은 아연과 성질이 유사한 금속으로 아연광석 중에 미량 함유되어 있다. 현재 카드뮴은 아연제련의 부산물로 얻는다. 또 카드뮴은 우리주변에서도 사용한다.

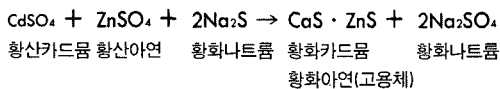
2.1 카드뮴의 용도

1899년 스웨덴의 콘그나가 발명한 니켈카드뮴 전지는 충전시켜 여러번 사용하므로 비디오카메라의 전원이나 충전식 면도기등에 사용하고 호텔이나 건물의 비상용 전원, 광산용 캡램프, 열차용 전원, 컴퓨터의 백업 전원등에 사용하므로 매년 생산량은 증가한다. 1871년 카드뮴 황화물은 선명한 황색을 띠어 화가가 황색 회화도구로 사용하기 시작했다. 이 유화카드뮴 안료를 카드뮴황이라 하고 황산카드뮴과 황산아연의 혼합 용액에 황화소다를 가해 만든다. 따라서 카드뮴황은 황화카드뮴과 황화아연의 고용체이고 황화아연을 고용시키는 것에 의해 안정하게 된다. 1919년 황화카드뮴과 세렌화 카드뮴의 고용체로 부터 된 적색안료가 발명되었으며 선명한 색과 안정하기 때문에 광범위하게 사용한다. 맥주나 청량음료를 운반하는 플라스틱 콘테이나, 자동차의 라이트카바, 망투의 덮개, 인쇄잉크, 회화도구등 선명한 황색이나 적색을 한 이러한 물품에 착색안료로 사용한다.

황화카드뮴(CdS)은 또 반도체로써 복사기의 감광드럼, EE카메라, 텔레비전의 자동 휘도 조절 등에도 사용한다.

스티아인산 카드뮴등의 카드뮴 유기염산(카드뮴 금속비누)은 유상물질과 친숙하기 쉬우므로 염화비닐수지에 넣어 안정제로 사용한다. 특히 내광성이나 내열성을 요구하는 농업용 염화비닐 필름등에 사용한다. 카드뮴은 합금으로도 광범위한 용도가 있다. 빌딩의 화재 방지용에 사용하고 있는 온도 퓨즈는 카드뮴을 함유한 저융점 합금이다. 또 내마모성의 합금으로써 계전기의 전기 접점등에도 사용한다. 전차의 가선은 집전기에서 마모가 심하므로 등에 카드뮴을 1.2%정도 첨가한 동합금이 사용된다.

이 외에도 내마모성의 축수합금이나 고온용집 전기로써 은, 카드뮴합금이나 아연, 주석, 카드뮴합금이 사용된다. 수소취성이 적은 이유로 1960년대까지는 카드뮴 도금이 널리 행해졌지만 카드뮴 공해가 문제로 되면서 부터는 항공기 부품의 도금 외에는 사용하지 않는다.



CdS · CdSe

카드뮴황은 cds과 cdse의 고용체

CdS
 황화카드뮴

반도체 광전소자, 복사기의 감광드럼등에 사용되며 물에 불용.

< 카드뮴 안료의 제조 >

2.2 카드뮴의 행방

현재 카드뮴은 연간 수백톤 사용한다. 제품중에 함유되어 있는 카드뮴은 어떻게 될까. 카드뮴 안료로써 인쇄잉크나 플라스틱에 사용된 것이나 염화비닐의 안정제등에 사용된 것은 일반폐기물로써 일반폐기물 소각로에 모여 소각하는 경우가 많다.

본래 물에 불용성인 카드뮴 화합물은 소각처리에 의해 열분해 되어 수용성의 염화카드뮴이나 산화카드뮴 등으로 변화한다. 이것이 일반폐기물의 소각재나 집진재 중에 카드뮴이 함유된 원인이다.

폐가스 처리를 위해 세련을 하는 소각 공장에서는 카드뮴을 함유한 폐수가 발생한다. 카드뮴을 함유한 폐수의 처리는 상당히 곤란하고 제2철염을 가해 응집침전시키는 방법, 황화소다에 의한 황화물 침전법, 킬레이트 수지에 의한 흡착법 등에 의해 많은 처리비가 든다. 이와같이 일반폐기물 소각로에서 발생하는 소각재, 집진재, 폐수처리오니 등은 쓰레기 매립지에서 매립처분한다. 카드뮴을 함유한 제품을 제조하는 공장에서는 카드뮴을 함유한 산업폐기물이 발생하지만 이 양은 제품에 비해 적다. 왜냐하면 제품으로써 판매된 것을 합부로 폐기물로 하는 공장은 없기 때문이다.

카드뮴을 함유한 산업폐기물은 일부의 것을 제외하고 대부분은 자원화되지 않는다. 건물 등의 방재용 전원으로써 사용되고 있는 산업용의 니켈 카드뮴 전지에서 내용연수가 지난 것은 빌딩 관리 회사에 의해 신품과 교환한다. 니켈도 카드뮴도 고가의 금속이므로 폐니켈 카드뮴 전지는 금속 조각으로써 회수업자에 매각하여 니켈과 카드뮴의 회수가 이루어진다. 폐니켈 카드뮴 전지와 같이 그 주성분이 니켈과 카드뮴으로 된 것은 수집되면 자원화가 가능하다. 이러한 회수공장에서는 니켈 카드뮴 전지 제작사에서 발생하는 산업폐기물에서도 금속 회수를 한다. 그러나 일반적으로 판매된 충전식 면도기나 비디오 카메라의 니켈 카드뮴 전지는 수집되고 있지 않으므로 회수가 어렵다.

2.3 카드뮴의 회수기술

니켈 카드뮴 전지는 마이너스극 활성 물질에서 금속카드뮴, 플러스극 활성물질에서 옥시수산화 니켈, 전해액에는 가성칼륨과 수산화리튬의 혼합 용액을 이용한 전지이다. 케이스 등에는 니켈 도금을 한 철이 사용된다.

$$2\text{CdS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CdO} + 2\text{SO}_2$$

황화카드뮴 산소 황산화카드뮴 아황산가스

도시쓰레기 소각로내 카드뮴계 안료가 산화분해되어 CdO로 변화한다.

CdO는 다갈색의 유독인 분말. 이 분진을 흡입하면 급성 폐염양의 증상도 생기며 심하면 사망할 수도 있다.

$$\text{CdO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

산화카드뮴 염화수소 염화카드뮴 물

↪

이 반응은 중화반응이다.

분진중의 CdO는 폐가스 중의 HCl과 반응하여 수용성의 염화카드뮴을 생성한다.

〈 카드뮴 안료의 열분해 〉

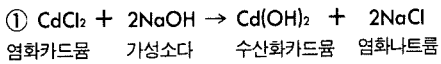
폐니켈 카드뮴전지에서 니켈과 카드뮴을 회수하는 것은 그다지 곤란하지는 않다. 회수하는 기업을 보면 각사마다 다른방법으로 폐니켈 카드뮴 전지에서 니켈과 카드뮴을 분리한다.

A사에서는 폐전지를 900℃ 이상에서 연소하여 카드뮴을 산화카드뮴으로 승화시켜 니켈과 분리한다. 산화카드뮴은 700℃에서 기체로 된다. 회수한 산화카드뮴은 질산카드뮴, 염화카드뮴등의 카드뮴화합물로 가공하여 판매한다.

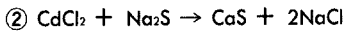
B사에서는 진공 용융로를 이용하여 금속카드뮴을 용융, 증류하여 니켈과 분리하는 방법을 이용하고 있다. 금속카드뮴의 비점은 767℃이므로 별로 고온으로 하지 않고도 니켈로부터 분리하는 것

이 가능하다. 이 프로세스는 카드뮴을 금속으로 회수하는 특징이 있다. 회수한 금속카드뮴은 아연 제련소에 보내 제련하여 금속 카드뮴으로 된다.

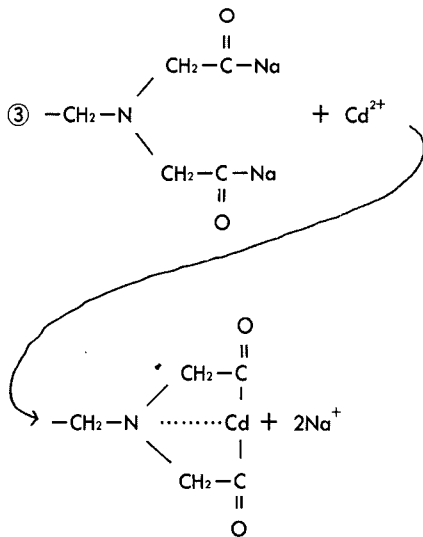
Cd²⁺ 제거방법



① FeCl₃(염화제2철)등을 첨가하여 pH=11정도에서 응집침전을 시키는 방법



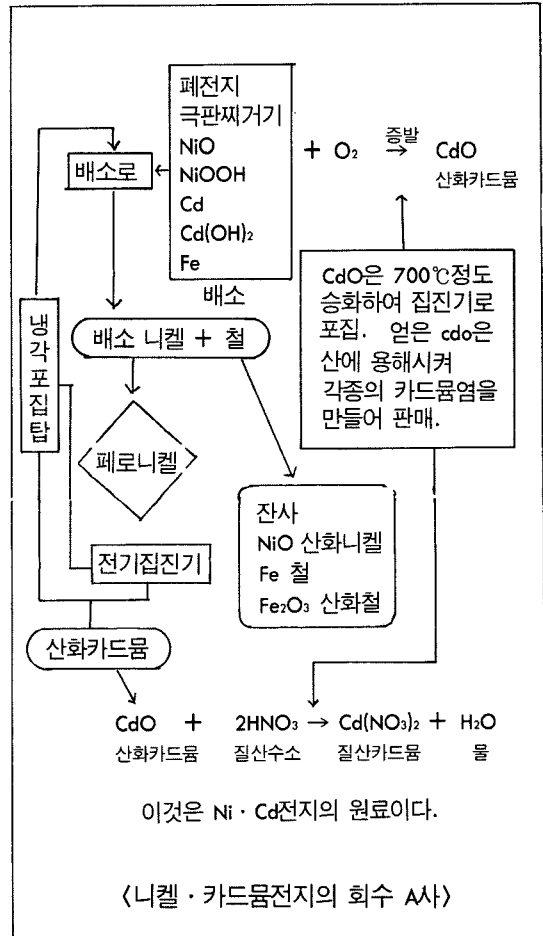
② 황화물을 넣어 CdS로 하여 제거시키는 방법

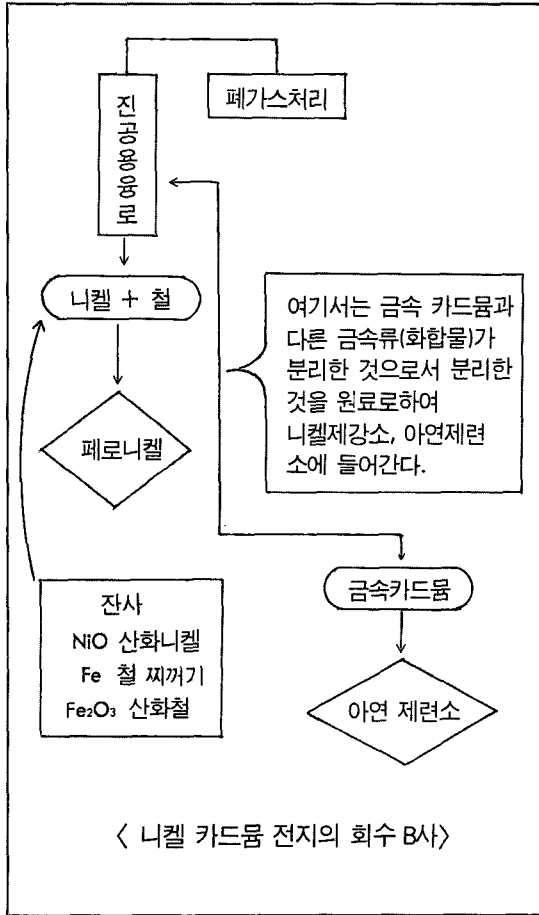


③ 키렛수지에 의한 제거
 최근, 유상의 키렛 교환체가 발매되어 용매유출법과 같이 하여 카드뮴을 제거하는 방법도 개발되었다.

< 카드뮴 함유폐수의 처리 >

C사는 A사와 거의 같은 프로세스를 택하고 있다. 여기에서는 전지 제작사에서 발생하는 산화카드뮴이나 산화 니켈로 되는 산업폐기물을 황산으로 용해한 후 카드뮴을 황화물로 침전시켜 황산니켈로 분리하여 회수한다. 니켈로부터 분리한 카드뮴화합물은 아연정련소에서 정제하여 금속카드뮴으로 된다. 카드뮴을 제거한 니켈과 철로되는 잔사는 페로니켈 제련소에 보내 스텐레스 스틸 원료의 페로니켈로 된다. 이와같이 고가인 금속류가 고농도로 함유되어 있는 폐기물은 자원화 회수가





개개의 발생원에서의 발생량이 비교적 적거나 함유량이 낮거나 여러성분이 혼합되어 있는 것은 자원화 회수가 곤란하다.

$$\text{Ni(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{CdO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Cd(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NiS}$$

$$\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS} + \text{H}_2\text{SO}_4$$

최근에 용매유출법에 효율적인 분리법이 보급되고 있다.

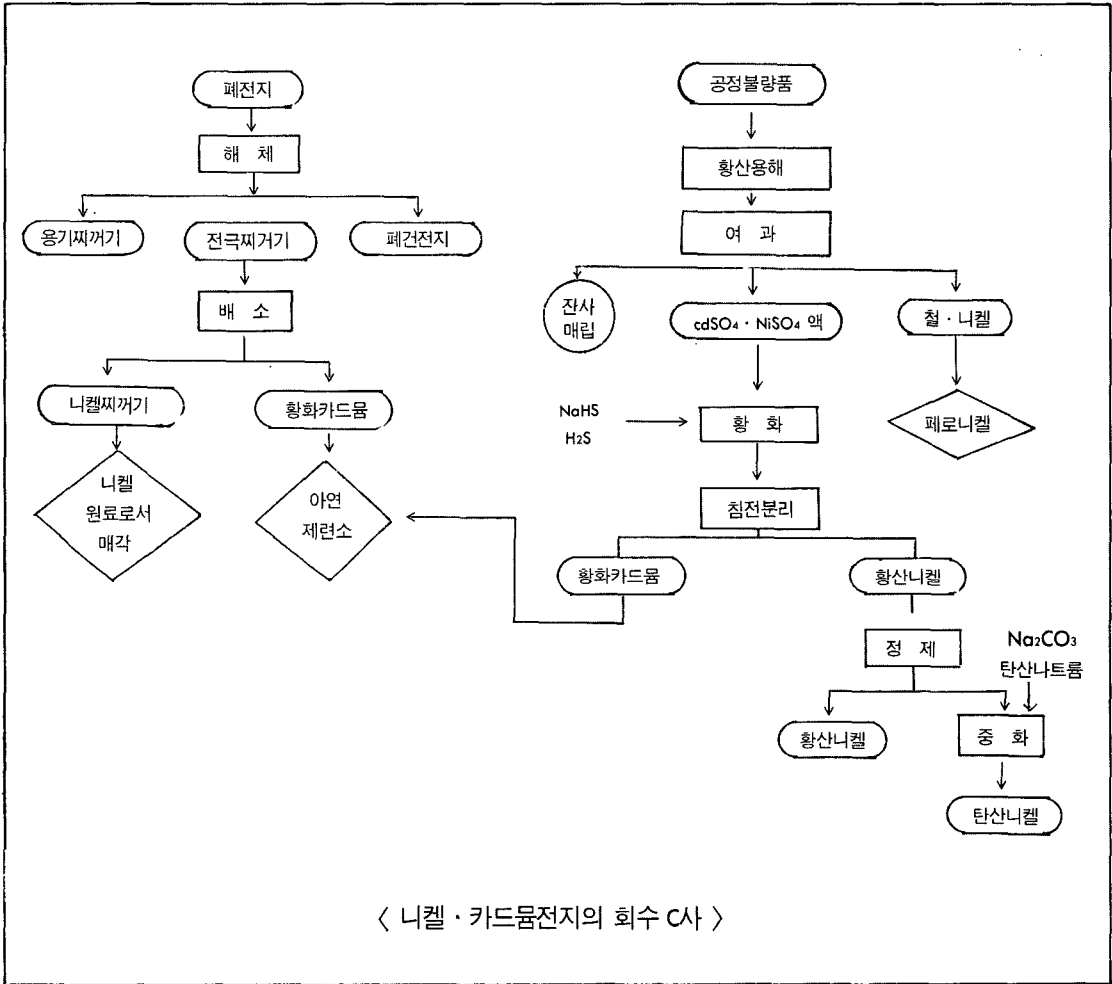
니켈과 카드뮴의 분리

황산화 니켈과 황산카드뮴의 혼합용액을 산성으로 유지하고 유화수소를 통과시켜 유화카드뮴의 침전물이 생겨 유화니켈은 산성이된다. 이 반응에서 니켈과 카드뮴을 분리시킬 수 있다.

< 니켈과 카드뮴의 분리 C사 >

이루어지고 있다. 유해폐기물의 자원화 회수가 가능한 조건으로는 다음과 같은 것이 거론 될 수 있다.

- 폐기물의 발생량이 많은가 또 고가의 금속류가 함유되어 있는가
- 수집이 용이한가 이와 반대로 발생원이 광범위하게 분산되어 있어 수집 운반의 비용이 들거나 납, 아연등이 혼합되어 있는 폐기물에서 이러한 금속류를 분리회수 할 수 있는 프로세스가 앞으로 검토되어야 한다.



〈 니켈·카드뮴전지의 회수 C사 〉

〈 계속 〉