

폐기물 처리 화학

—유해물질편〈2〉—

김오식

〈환경인권연구회 회장〉

2. 카드미움

아야아야 병을 일으키는 공포의 화학물질로 알려져 있는 카드미움(Cadmium)은 1817년 독일의 화학자 슈트로마이에르에 의하여 발견되었다. 그는 탄산아연을 가열하여 얻은 산화아연(즉 아연화)이 백색으로 되지 않고 황갈색으로 되는 원인을 조사하는 과정에서 카드미움을 발견하게 되었다고 한다. 사실 산화아연은 백색을 띠고 있고 산화카드미움은 다갈색을 띠고 있다.

3천년 이상의 역사를 가진 금, 구리, 수은, 철 등과 비교하여 카드미움은 발견된지 2백년도 되지 않는 새로운 금속이다. 그렇지만 카드미움의 급성독성과 만성독성에 대하여서는 비교적 일찍부터 알려져 있는 편이다.

테트론의 원료로 되는 테레프탈산을 제조하는 데 있어서는 촉매로서 다량의 탄산카드미움을 이용하고 있다. 이러한 테레프탈산 제조법을 헨켈법이라고 부른다. 이러한 반응과정에서 탄산카드미움은 금속카드미움으로 변화하여 반응기의 내부에 부착되게 된다.

1970년 10월 반응기의 수리를 위하여 반응기 안으로 들어갔던 용접기사가 산소아세틸렌 버너로써 카드미움이 부착된 파이프를 절단했을 때, 산화카드미움의 흄(fume : 미세한 분진증기)이 발생하게 되었던 것이다. 이러한 흄을 흡입하게 되었던 용접기사와 보조원들중에서 1명이 사망하고 2명이 중증의 카드미움 중독증이 된 실례가 일본의 북규수에서 발생하였다.

이와같이 카드미움 화합물은 급성중독이 강하므로 유해물질로 분류되고 있다. 카드미움은 아연과 그 특성이 상당히 비슷한 금속이며 아연광석중에 미량으로 함유되어 존재하고 있다. 그러므로 카드미움은 아연제련시의 부산물로서 얹어지고 있다. 또한 카드미움은 담배연기속에도 극미량으로 존재하는 것처럼 우리

들의 주변에 의외로 많이 사용되거나 존재하는 유해물질이다.

2.1 카드미움의 용도

1899년 스웨덴의 융나가 발견한 니켈카드미움 전지는 충전하여 여러번 사용할 수 있는 것으로 비디오카메라의 전원이나 충전식면도기 등에 이용되어 왔으며, 호텔이나 빌딩의 비상용 전원이나 광부용 머리램프, 열차용 전원, 컴퓨터의 배터리용 전원 등에도 사용되고 있으므로 니켈카드미움의 이용도는 매년 증가되고 있다.

카드미움 황화물은 선명한 황색이고 색이 바래지 아니하는 안정된 것이므로 화가들이 황색물감으로 1871년경부터 사용해 오고 있다. 이러한 황화카드미움 앤료를 카드미움 엘로우라고 하며, 황산카드미움과 황산아연의 혼합용액에 황화소다를 첨가하여 제조하고

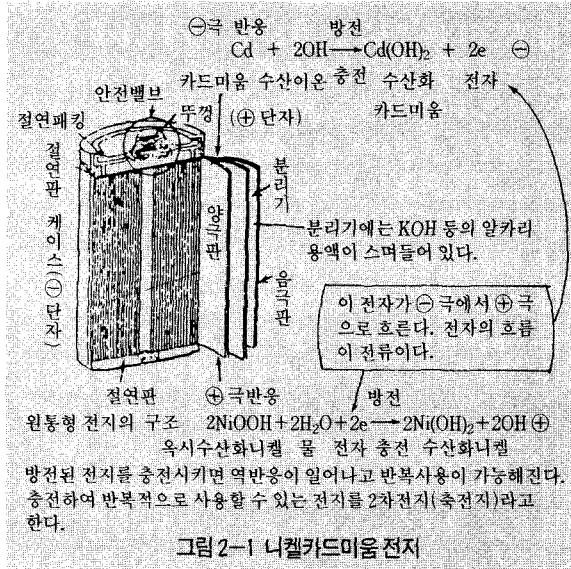


그림 2-1 니켈카드미움 전지

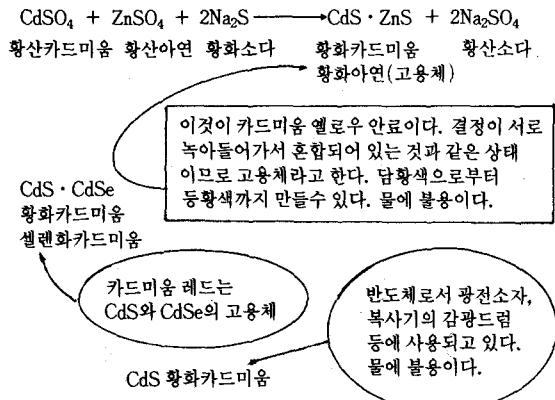


그림 2-2 카드미움 안료의 제조

있다. 따라서 Cadmium yellow는 황화카드미움과 황화아연의 고용체이고 황화아연을 고용화시킴으로써 안정화하고 있다.

1919년 황화카드미움과 셀렌화카드미움의 고용체인 카드미움 적색안료 즉 Cadmium red가 발명되었고, 이 안료는 색상이 선명하고 안정된 것으로 널리 이용되고 있다.

맥주나 청량음료를 담아나르는 프라스틱용기, 적색전화, 인쇄한 것 같은 컵, 법랑(에나멜)으로 칠해진 컵, 인쇄잉크, 물감 등으로 황색이나 적색이 선명한 물건의 착색안료로 사용되고 있다.

황화카드미움(CdS)은 복사기의 감광드럼이나 텔레비전의 자동회도조절기에도 사용되고 있다. 스테아린산카드미움 등의 카드미움 유기산염은 유상물질(油狀物質)과 융합되기 쉬우므로 안정제로써 염화비닐수지에 이겨넣고 있다. 특히 내열성과 내광성(耐光性)이 요구되는 농업용 염화비닐필름 등에 사용되고 있다.

카드미움은 합금으로서도 널리 쓰이고 있다. 방재용(재해방지용)의 전원 등에 사용되는 온도휴즈는 카드미움이 함유된 저융점합금이다. 또한 내마모성이 합금으로서 릴레이의 전기접점 등에도 이용되고 있다.

전동차의 상부전선은 Pantograph(pantograph : 접전기, 팬터그라프)로서 문질러지므로 마모가 심하여 구리에 카드미움을 1.2% 정도첨가한 카드미움 합금이 이용되고 있다.

이 이에도 내마모성의 축수합금이나 고온용 맵납으로서 은·카드미움 합금과 아연·주석·카드미움 합금이 사용되고 있다. 수소취성이 적다는 이유로 1960년 대까지는 카드미움 도금이 널리 이용되어 왔으나 카드미움 공해가 문제로 등장하고 부터는 항공기부품의 도금 정도에만 이용되고 있다.

2.2 카드미움의 환경중 동태

제품중에 함유되어져 있는 카드미움은 어떻게 어느 곳으로 움직이게 될까를 생각해 보자.

카드미움 안료로서 인쇄잉크나 프라스틱에 사용된 것이나 염화비닐의 안정제 등에 사용된 것은 일반폐기물로서 도시쓰레기 소각장으로 모여 소각되는 경우가 많다.

본래 물에 불용성인 카드미움 화합물은 소각처리에 의하여 열분해되면 수용성의 염화카드미움이나 산화카드미움으로 변화하게 된다. 이것이 도시쓰레기의 소각재 및 집진분진중에 카드미움이 함유되어져 있는 원인이다.

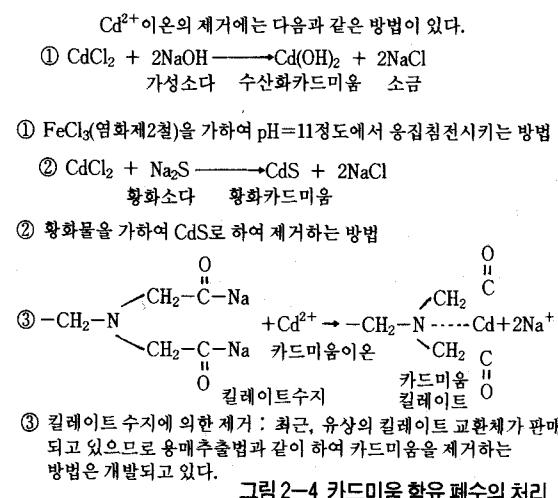
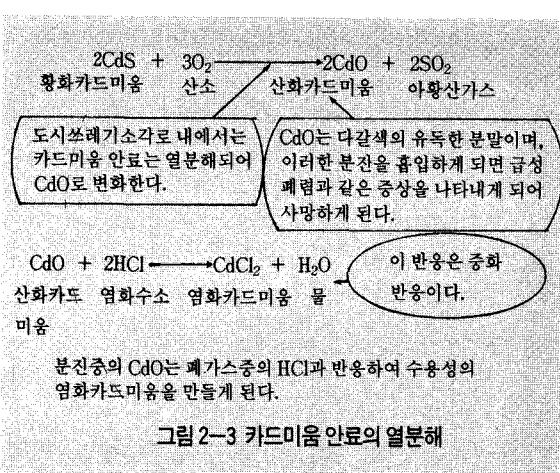
폐가스처리를 위하여 소각로가스를 세정하고 있는 소각장에서는 카드미움이 함유된 폐수가 발생되고 있다. 카드미움을 함유한 폐수의 처리는 상당히 어려운 일이고, 제2철염을 가해서 응집침전시키는 응집침전법과 황화소다에 의한 황화물 침전법 및 퀄레이트수지에 의한 흡착법 등이 있다.

이와같이 도시쓰레기 소각로에서 발생되는 소각재, 집진분진, 폐수처리슬러지 등은 쓰레기 매립지로 보내어 매립한다. 카드미움이 함유된 제품을 만드는 공장에서는 카드미움이 함유된 산업폐기물이 발생되지만, 이러한 폐기물의 발생량은 제품생산량에 비하면 굉장히 적은 량이다. 왜냐하면 제품으로 판매되는 것을 일부러 폐기물로 처리하는 공장은 없기 때문이다. 카드미움이 함유된 산업 폐기물은 대부분이 자원화되거나 회수되지 못하고 있는 실정이다.

빌딩의 방재용 전원으로 사용되고 있는 산업용의 니켈카드미움 전지는 내용년수가 지나게 되면 빌딩 관리회사가 신품으로 교환하고 있다. 니켈도 카드미움도 값비싼 금속이므로 니켈카드미움 폐전지는 회수업자가 수집하여 니켈과 카드미움으로 회수하고 있다.

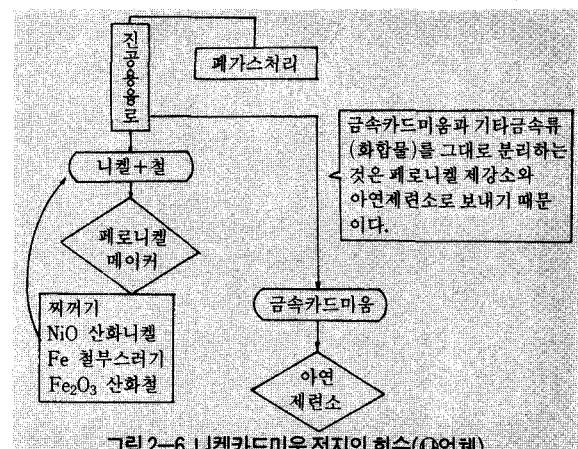
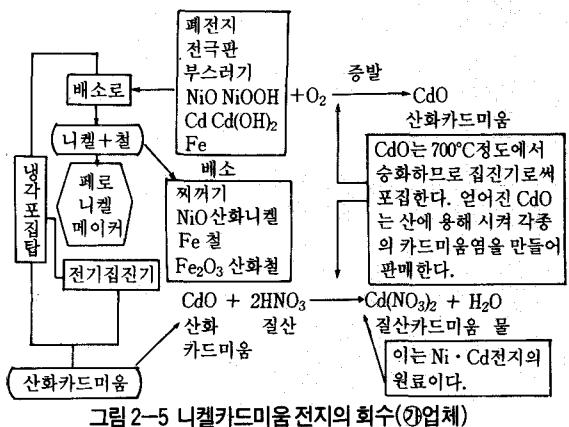
근년의 일본에서는 니켈카드미움 폐전지로부터 금속을 회수하는 회사가 3곳이나 있다. 니켈카드미움 폐

전지와 같이 주성분이 값나가는 금속인 경우에는 수집하여 자원화하고 있다. 이러한 회수공장에서는 니켈카드미움 전지의 제조 공장에서 발생되는 산업폐기물로부터도 유가물질을 회수하고 있다. 그러나 일반용으로 이용된 폐전지는 수집되지 아니하므로 유가물의 회수도 당연히 이루어지지 아니한다.



2.3 카드미움 회수기술

니켈카드미움 전지는 마이너스 전극에 금속카드미움, 플러스 전극에 옥시수산화니켈, 전해액에는 가성카리와 수산화리튬의 혼합용액을 사용하는 전지이다. 이 전지의 케이스 재료로서는 니켈도금의 철을 사용하고 있다.



니켈카드미움 폐전지로 부터 니켈과 카드미움을 회수하는 일이 그렇게 어려운 것은 아니다. 회수업체에서는 각 업체 나름대로 니켈카드미움 폐전지로 부터 니켈과 카드미움을 회수하고 있다.

그림 2-5에서와 같이 ①의 회수업체에서는 폐전지를 900°C 이상에서 배수하여 카드미움을 산화카드미움으로 승화시켜 니켈과 분리한다. 산화카드미움은 700°C에서 기체로 된다. 회수된 산화카드미움은 절산 카드미움이나 염화카드미움 등의 카드미움 화합물로 가공하여 판매하고 있다.

그림 2-6에서와 같이 ②의 회수업체에서는 진공용융로를 이용하여 금속카드미움을 용융·증류시키고 니켈과 분리하는 기법을 채용하고 있다. 금속카드미움의 끓는점은 767°C이므로 그다지 높지 않은 온도에서도 니켈을 분리할 수 있다. 이러한 프로세스는 카드미움을 금속으로서 회수하는 특징을 갖고 있다. 회수

된 금속카드미움을 아연제련소로 보내어 제련하게 되면 금속카드미움이 얻어지게 된다.

그림 2-7에서와 같이 ④업체에서는 ⑦업체와 같은 프로세스를 채용하고 있다. 여기서는 전지제조업체로부터 발생되는 산화카드미움이나 산화니켈로 이루어지는 산업폐기물을 황산으로 용해한 후, 카드미움을 황화물로서 침전시켜 황산니켈과 분리하여 회수한다.

니켈로부터 분리된 카드미움 화합물은 아연제련소에서 제련되어 금속카드미움으로 되게 된다. 카드미움이 제거된 나머지의 니켈과 철로 이루어지는 찌꺼기는 폐로니켈제련소로 보내어 스텐레스 스틸의 원료인 폐로니켈로 이용하게 된다.

이와같이 값비싼 금속류가 고농도로 함유되어 있는 폐기물은 모두 회수되어 자원화되고 있다. 유해폐기물의 회수 및 자원화가 가능한 조건들을 들어보자면 다음과 같다 :

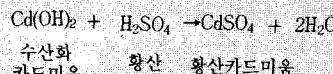
① 폐기물의 발생량이 많아야 하고 값비싼 금속류가 함유되어 있어야 한다.

② 수집이 용이하여야 한다.

이와 반대되는 현상으로 폐기물의 발생원이 넓게 분산되어져 있고, 수집운반의 코스트가 많이 먹히며, 각 기의 발생원에서의 발생량이 비교적 적거나, 유기물의 함유량이 낮거나, 여러가지의 다양한 성분들이 혼합되어 있거나 하는 경우에는 회수하여 자원화하기가



산화카드미움



Ni와 Cd의 분리 :
 황산니켈과 황산카드미움의 혼합용액을 산성으로 유지하고, 황화수소를 통과시키면 황화카드미움의 침전이 생기고 황화니켈은 산성에서는 성상되지 아니한다. 이 반응으로 Ni와 Cd를 분리할 수 있다.

근래에는 용매추출법이라고 하는 효율이 좋은 분리법이 보급되고 있다.

그림 2-8 니켈과 카드뮴의 분리(△업체)

어려운 것이다

3. 날

기원전 1500년경에 이미 페니키아 사람들은 이베리아 반도에서 납을 제련하고 있었다. 금, 은, 구리, 주석, 수은과 함께 유사이전부터 사용되어 왔던 금속 납은 가공하기가 쉽고 부식되지 아니하는 특성이 있기 때문에 오늘날에도 널리 이용되고 있다.

납화합물도 기원전 3000년경에 이미 이집트나 메소포타미아 등에서 도자기나 타일의 유약으로서 이용되어 왔다. 기원전 480년경 건축된 페르시아의 다레이오스 왕궁전에는 납계통의 유약을 사용한 타일이 있다.

의학의 아버지라고 불리우는 그리스의 의학자 히포크라테스(BC 460~377년경)는 납제련공의 격렬한 복통(연산통)에 관하여 기록해 두고 있다. 아폴로 신전의 세습사제인 시인 니칸더(BC 200년경)는 납이 변비, 안면창백, 복통, 마비를 일으키는 일이 있다고 기록하고 있다.

로마제국은 납으로 멸망했다는 이야기도 있다. 당시의 로마에서는 그리스로부터 받아들인 습관으로 포도주의 감미료 및 방부제로 납을 첨가하고 있었다. 또한 납으로 만들어진 남비로 포도액을 가열하거나 시럽을 만들기도 하였다. 더욱이 납이 들어간 육료를 많이

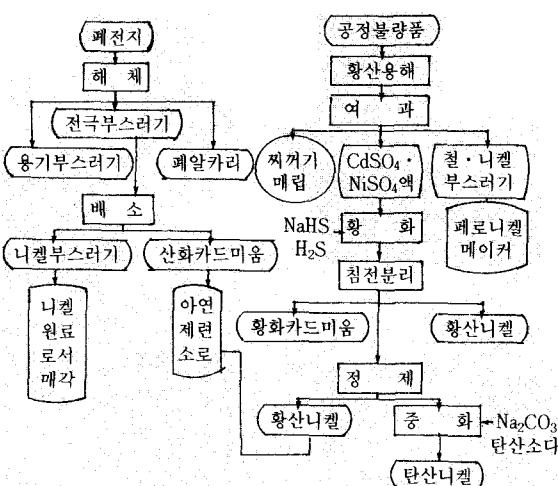


그림 2-7 니켈카드미움 저지의 회수(단업체)

마시기도 하였으므로, 로마제국의 지배계급들은 납중독이 되어 멸망하게 되었다는 것이다.

포트와인이라고 하면 감미로운 포도주로 유명하지만, 단맛부여와 부패방지 및 발효촉진 등을 위하여 납을 첨가하는 습관이 있었다. 이로 인하여 그와같이 달그스름한 포도주를 즐겼던 사람들은 자기도 모르게 납중독에 걸리었다. 이러한 중독현상을 포트의 배앓이라고 불렀다. 그러나 현재에는 포도주에 납을 넣는 일이 없으니 걱정하지 않아도 된다.

일본에서는 에도시대(17세기)부터 연백(鉛白)을 이용한 백분(白粉)에 의하여 기생들이 납중독에 걸리었었다. 젖먹이 아이들에게 많이 발생되는 뇌막염이 그 아이의 어머니가 발랐던 백분에 기인된다는 것을 일본 교토대학의 히라이 교수가 발견한 때는 1920년대 이었다. 그러나 연백이 함유된 백분의 제조가 일본에서 금지된 때는 1933년이었고 판매가 금지된 때는 1935년이었다.

1930년 독일의 라이프니치에 있는 신설주택단지에서는 250여명의 납중독 환자가 발생되었다. 이의 원인은 수돗물이 산성이었기 때문에 수도관의 납성분이 용해 및 용출되었던 것이다. 1930년대에는 영국과 스페인 등에서도 납중독 환자가 많이 발생되었다.

1952년부터 1958년에 걸쳐서 미국의 오하이오주 클리블랜드의 흑인빈민촌에서는 많은 어린이들이 납중독으로 사망하였다. 납화합물은 일반적으로 단맛이 있으므로 아세트산납을 연당(鉛糖)이라고 부르기도 한다. 그래서 납안료가 함유된 페인트가 빈민촌의 벽 등에서 벗겨져 떨어지므로, 이것이 단맛을 나타내는 관계로 배가 고픈 아이들이 사탕 과자 대신에 이를 주워 먹었기 때문이었다.

일본이나 한국 등의 동양에서는 수은 만큼 납이 두렵지는 아니하지만, 미국이나 유럽에서는 납에 의한 중독환자가 자주 발생되고 있으므로, 납에 대한 규제가 동양 보다 훨씬 엄격한 설정이다.

3.1 납의 용도

일본의 납 사용량은 연간 27만톤 정도이지만 이의 60%정도는 자동차용의 납바테리(납축전지)에 이용되고 있다. 납축전지의 절반 정도는 회수되고 있으나, 일본에서 연간 7만톤 정도로 사용되는 무기약품용의 납은 전연 회수되지 않고 있다. 이와같이 비회수된 납

이 환경중으로 들어가 축적되어간다고 할 수 있다.

무기약품용의 주된 용도는 페인트, 인쇄잉크, 프라스틱의 착색 등에 이용되는 황색 또는 적색안료 및 염화비닐 안정제이다. 황납(크롬옐로우)이라고 부르는 크롬산납은 6가크롬과 납의 화합물이며 일본에서는 연간 1만톤 정도 생산되고 있다. 이러한 납안료는 노란색의 텍시나 불도저 및 크레인 등의 철에 이용되고 있다.

반짝반짝 빛난다고 하는 크리스탈유리나 텔레비전 브라운관에 사용되는 전기유리 등과 같은 납유리는 연단(鉛丹)이라고 하는 적색의 납화합물을 원료로 이용하고 있다.

표 3-1 납유리의 대표적 조성

	PbO	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
광학용, 공예용	58	35	7.2	—	—	—	—
전기유리	21	63	6.0	0.3	0.2	0.2	0.6

또한 산뜻한 색상의 고급도자기용의 유약으로써 납화합물도 많이 이용되고 있다. 납이 들어간 유약은 연화점(軟化点)이 낮으므로 산뜻한 안료의 열분해를 막아주는 역할을 하고 있다. 식료품을 담는 용기로서는 납이 용출될 위험성이 있으므로, 4% 식초산으로 용출시험을 실시하여 규제치 이상으로 납이 용출되는 용기는 식품용기로써 판매해서는 아니된다.

3.2 납의 환경증 동태

일본에서 매년 7만톤 정도의 금속납이 안료나 염화비닐안정제 및 납유리 등에 사용되어 생활환경중으로 들어가고 있다. 이중의 반은 회수되지도 않으며, 그의 환경증 동태도 알려져 있지 않다.

안료로서 사용된 크롬산납은 벳물에 씻겨 하수도로 들어가거나 하천으로 유출된다. 각지의 하천의 바닥 침전물(저질)에서는 상당히 높은 납농도가 측정되고 있다. 이는 안료로써 사용하였지만 회수하지 않고 아무데나 무의식중에 흐르게 한 당연한 결과인 것이다.

땀납을 사용한 전기제품, 인쇄물, 페인트칠한 제품, 염화비닐제품 등과 같이 납이 함유된 제품은 우리들의 주변에 널려 있다. 이러한 제품들이 폐기물로 되는 경우에는 함유된 납은 어떻게 될까, 생각하면 염려스럽다.

납을 함유한 폐기물이 도시쓰레기 소각로에서 소각되면 납화합물의 대부분은 산화물로 변화된다. 소각로의 내부에서는 염화물이 다량으로 존재하므로 염화비닐은 열분해되고, 이의 안정제로 사용된 납은 산화납으로 된다. 이러한 산화납이 소각로내의 염화물과 반응하여 염화납으로 되게 된다. 염화납은 끓는점이 950°C이므로 소각로의 고온부에서 증발하여 안개상의 분진 즉 흄으로 되는 것은 전기집진기에서 제거되게 된다.

염화납은 수용성이므로 집진회의 용출시험을 시행해 보면 납이 용출되고 있다. 그러므로 집진회(재)를 매립하게 되면 당연히 납이 용출되게 되는 것이다. 염화납으로 변화되지 아니한 납은 산화납 또는 납유리의 형태로서 소각재중에 남아있게 된다.

이와같이 소각재나 집진재를 매립지에 매립하게 되면 매립지의 토양중에는 납이 축적되게 되는 것이다. 납으로 오염된 논에서 수확한 벼의 쌀중에는 납이 축적되어져 있는 경우가 많다. 또한 쓰레기 매립장에서

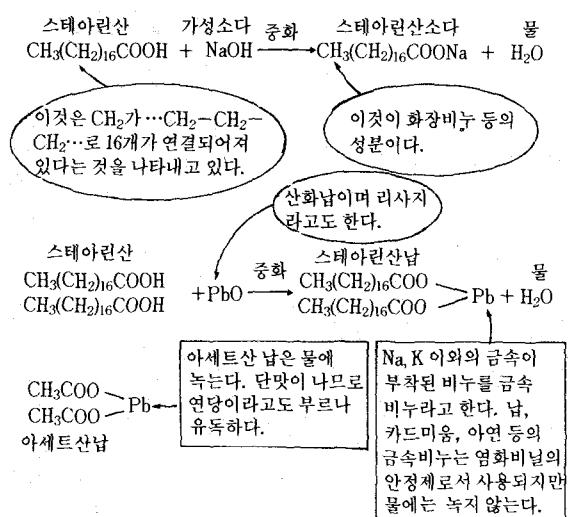


그림 3-2 스테아린산납의 생성매카니즘

스테아린산납, PbSn (吩咐, 주석합금), Pb_3O_4 , 연단, 기타 납을 함유한 폐기물이 소각되면 산화납(PbO) 등의 납산화물이 생기고, 이러한 납산화물은 소각로중의 HCl 과 반응하여 염화납으로 되어 증발한다.



PbCl_2 는 비점이 950°C이므로 소각로내에서 증발하고, 분진중으로 흔입니다.

그림 3-3 염화납의 생성매카니즘

$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 연백(히드록시 탄산 납), 백분, 페인트의 백색 안료로써 예전에는 사용되었다. 그러나 현재에는 염화비닐의 안정제로서만 사용되고 있다.

Pb_3O_4 4산화3납은 적색이므로 연단 또는 광명단이라 부르고, 적색의 녹방지 도료와 납유리 및 유약용의 원료로 쓰이고 있다.

일산화납(리사지) 질산 질산납 물



질산납 크롬산나트리움 크롬산납 질산나트리움



$\text{FeK}(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ 감청(블루시안 블루)

감청과 황납을 섞어 녹색안료인 크롬그린을 만들고, 페인트와 크레용 및 잉크, 플라스틱의 착색 등에 이용한다.

황납 또는 크롬옐로우라 하며 황색안료로서 잉크, 크롬그린, 페인트 등에 이용한다.

그림 3-1 무기약품으로서의 납성분 이용

자라나는 식물에도 납이 축적되어져 있는 경우가 많다.

3.3 납의 회수기술

납은 녹는점이 낮고 비교적 환원성이 강한 금속이다. 옛날부터 납파이프나 납판의 부스러기, 폐납축전지 등은 폐기물 수거업자에 의하여 수집되어 납재생업자에게 보내어져 재생되어왔다. 재생된 납은 재생납으로서 시판되어진다. 납만을 재생하는 사업자는 규모의 차이가 있긴하지만 일본에서는 40여개 정도이다.

수집된 폐납축전지에 대하여는 먼저 황산을 제거하고 용기의 프라스틱을 뜯어낸다. 그리고서 나머지의 프라스틱을 전극판과 전극기둥 등의 납으로부터 분리한다. 분리된 프라스틱류는 씻어내어 파쇄하면 재생프라스틱의 원료로 사용할 수 있으므로 팔 수도 있다.

수집한 납을 재련하는 방법으로서는 수직평로에 의한 방법과 반사로에 의한 방법 및 전기로에 의한 방법 등 3가지가 있다.

먼저 수직평로를 사용하는 재련법의 운전조작을 간략히 설명해 보자 :

원료로 되는 폐납축전지의 납부스러기에 철부스러기 5~10%와 코크스 8~15%를 가하고, 석회와 소다회 등의 슬러그 조성제를 섞는다. 이러한 혼합물을 수

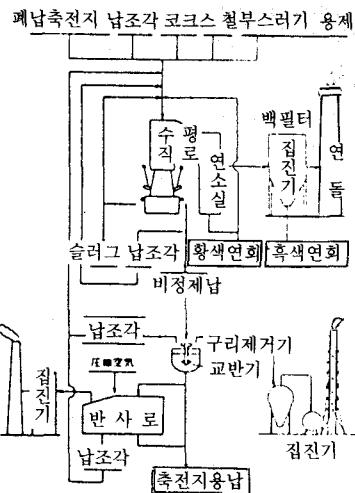


그림 3-4 수직평로에 의한 납제련의 개요도

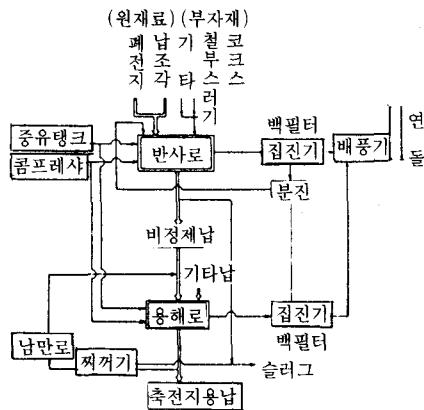


그림 3-5 반사로에 의한 납제련의 개요도

직평로의 상부투입구로 투입한 후, 1000~1300°C에서 납을 용융하여 환원시킨다. 그러면 비정제 납이 얻어지게 된다. 여기서 얻어진 비정제 납은 별도의 정제로에 넣어서 재용해시키고 구리와 주석 및 비스무스 등의 불순물을 제거하면 재생납이 얻어지는 것이다.

다음으로 반사로를 사용하는 제련법의 운전조작을 간략히 설명해 보자 :

폐납축전지, 납부스러기, 납조각, 집진기에서의 회수납이 함유된 분진 등에다 3~5%의 철부스러기와 2~3%의 코크스를 가하여 혼합한다. 이러한 혼합액을 원료로 사용한다. 반사로내에 원료를 투입하고, 중유를 사용하여 가열하면서 용융시켜 환원시킨다. 반사로에서 환원되어 나오는 비정제 납을 별도의 정제로에

넣어 재용해시키어 불순물을 분리하여 제거시킨다. 정제로에서 나온 납은 축전지용의 납으로 다시 사용할 수 있다. 폐납축전지로 부터 재생된 축전지용 납에는 1~3%의 안티몬이 함유되어 있다. 이 정도의 안티몬은 납축전지의 주원료로 사용하는 데 문제가 되지 아니한다. 또한 순도가 더 높은 납을 구하고 싶은 경우에는 반사로에서 용융된 납에다 압축공기를 불어넣어 비소와 안티몬 및 주석 등을 산화시켜 제거하면 된다.

한편 납을 500°C로 가열하여 용융시킨 후에 수산화나트리움을 가하고 공기를 불어 넣어 비소와 안티몬과 주석 등을 소다염으로하여 제거하는 Harris process라고 하는 불순물의 정제방법도 있다.

칼라브라운관의 판넬부분은 납유리로 되어 있다. 이러한 전기유리를 지붕기와의 유약으로 이용하는 경우도 있다. 납이 들어있는 유약은 연화점이 낮으므로 기와를 구울 때는 상당한 에너지가 절약되기 때문에 지붕기와의 유약으로 이용하는 것이다.

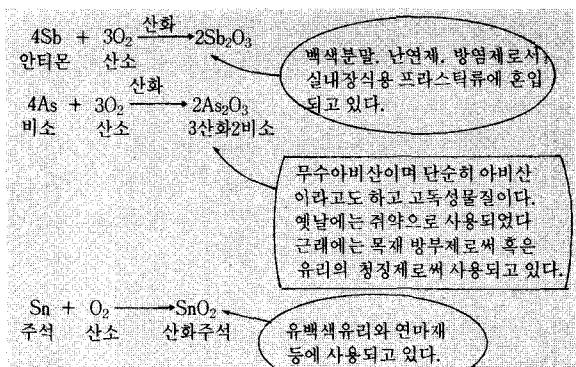
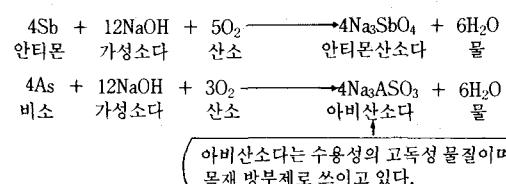


그림 3-6 비정제납에서의 불순물제거



아비산소다는 수용성의 고독성 물질이며, 목재 방부제로 쓰이고 있다.

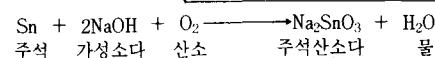


그림 3-7 Harris process에 의한 불순물제거
주석산소다는 주석도료에 이용한다.