

폐기물 처리 화학

—유해물질편 <4>—

김오식

(환경인권연구회 회장)

6. 시안화합물

제2차세계대전의 패전으로 혼란하던 1948년 1월 26일의 일본 동경이었다. 그날 일본제국은행 추명정 지점에 동경시청의 위생공무원으로 분장한 한 사나이가 방역소독반이라고 쓰여진 완장을 차고 나타났었다. 그리고선 “이 근처에 이질이 발생되었으므로 미군 진주군이 소독하러 옵니다. 그 전에 이 약을 먹어야 합니다”고 외치면서 은행원들에게 그 약을 먹이었다. 그리하여 그 약을 먹은 16명의 은행원중 12명이 독살되었고, 그 사나이는 20만엔을 훔쳐 도망가 버렸다. 이 사건이 바로 동경의 청산가리 강도사건이다. 그 당시는 “이질”도 일본인에게 아주 무서운 질병이었고 20만엔도 매우 큰 돈이었다.

우리나라에서도 청산가리(시안화칼륨)와 청산소다(시안화나트륨)가 자살용이나 살인용으로 많이 이용되어 왔었다.

특히 청산소다는 “사인화”라는 이름으로 불리웠으며, 무지한 사람들의 고기잡이용으로 더러 이용되었고 겨울철의 산팽잡이용으로도 많이 이용되었다. 이로 인한 인간의 피해도 상당하였으나 정확하게 조사되거나 보고된 일은 없다. 그러나 시안화칼륨이나 시안화나트륨이 일반적인 조류나 어류의 살상용으로 많이 이용될 수 있었던 원인은 전기도금공장에 사용되었던 이들 화학물질이 공장에서 사용한다는 핑계로 화학약품상회에서 구입하여 일반사람들에게 사용토록 유출시켰기 때문이다.

6.1 시안화합물의 신비

가장 간단한 시안화합물은 시안화수소 즉 청산이다. 예전의 교과서를 찾아보면 “청산은 고편도(苦扁桃)나 썩은 과일의 핵과와 같은 맛이 난다. 이러한 맛

은 시안화수소 때문이다”라고 써어져 있다. 시안화합물은 자연계에도 존재하고 있으며, 매실이나 살구 및 복숭아 등의 앵도와 식물의 씨속에 아미그다린이라고 하는 시안화합물의 배당체가 함유되어 있다. 이 밖에도 코알라(Koala : 새끼를 업고 다니는 호주산의 곰)의 먹이가 되는 유카리 속에도 시안화합물의 배당체가 함유되어 있다. 시안배당체는 지금까지 23종 정도가 발견되어 있다. 여기서 배당체(配糖體)란 당류가 알코올 및 페놀류의 수산기와 결합한 화합물을 일컫는다.

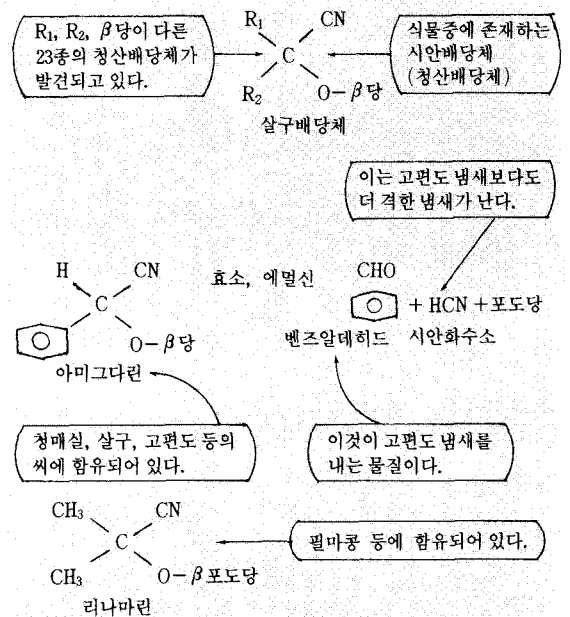


그림 6-1 자연계에 존재하는 시안배당체

시안화수소는 고편도 냄새를 풍긴다고 하는 사람들도 고편도가 어떠한 것인지 대부분이 모른다. 편도

는 장미과의 낙엽교목으로 중앙아시아가 원산지이며 각지에서 심고 있다. 편도의 씨에 쓴 것과 단 것이 있으며 쓴 것은 약용으로 사용하고 단 것은 식용으로 사용한다. 씨가 써서 먹을 수 없는 편도가 고편도이다. 이러한 고편도의 씨에서 채취한 담황색의 지방유가 편도유(Almond oil)이며, 약용과 비누 및 향유 등의 제조에 이용되고 있다.

편도유를 짜고난 고편도의 찌꺼기를 발효시켜서 수증기증류시키면 아미그다린 이 분해되어 생성되는 기름이 얻어진다. 이 기름은 벤즈알데히드를 주성분으로 하고 있다. 이러한 기름을 고편도유라고 부르며, 특이한 냄새가 난다. 그리하여 고편도유는 값싼 비누의 향료 등에 이용되고 있다.

시안의 배당체인 아미그다린은 에멀신(Emulsin)이라고 하는 효소의 작용으로 벤즈알데히드와 포도당으로 분해되므로, 벤즈알데히드의 냄새와 시안화수소의 냄새를 누군가가 착각함으로써 비롯된 냄새착오였다고 할 수 있다. 따라서 고편도 냄새라고 하는 것은 사실상 벤즈알데히드의 냄새인 것이다. 벤즈알데히드의 냄새와 시안화수소의 냄새는 비슷한 것 같지만 비슷한 것이 아니다. 일본제국은 행사건의 피해자들을 부검한 의사의 부검소견을 보면, 피해자들의 뇌에서 고편도 냄새가 났으므로 시안화합물에 의한 중독사망이라고 단정하고 있다. 이 부검의사는 우습게도 고편도취가 어떠한 것인지를 사실상 모르고 있었다고 할 수 있다.

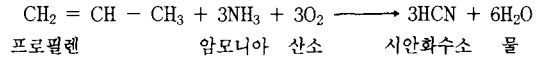
6.2 시안화합물의 제법과 용도

(가) 시안화나트륨

시안화나트륨은 시안화소다, 청산소다, 청화소다와 같이 여러가지의 이름으로 불리우고 있다. 예전에는 금속나트륨과 암모니아와 목탄을 고온으로 가열하여 시안화나트륨을 만들었다. 근래에는 프로필렌과 암모니아를 사용하여 암모노옥시데이션 반응에 의하여 아크릴로니트릴을 제조하는 공정에서 부산물로 생기는 시안화수소를 가성소다로서 중화시켜 시안화나트륨을 제조하고 있다. 또한 천연가스(메탄)와 암모니아의 암모노옥시데이션 반응을 이용하여 시안화나트륨을 제조하기도 한다.

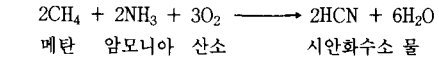
시안화나트륨은 물에 용해되기 쉬운 백색의 결정으로서 이의 수용액은 알칼리성을 띠고 있다. 시안화나트륨은 알칼리성이 강하여 매운맛과 쓴맛이 혼합된 특

소하이오법



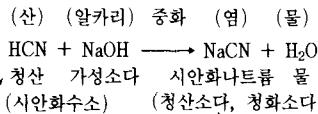
프로필렌으로부터 암모노옥시데이션 반응에 의하여 아릴로니트릴(카시미론, 폰넬 등의 아크릴 섬유 의 원료)을 만들 때, 위와같은 부반응이 일어나 시안화수소를 생성하게 된다.

안도릿소법



(천연가스)

천연가스의 암모노옥시데이션 반응에 의하여서도 HCN이 생성하게 된다.



청산을 가성소다로서 중화시키면 NaCN염이 생성된다.

호흡중단으로 사망한다고 하는 맹독성 가스이며, 나치가 아우슈비츠에서 유대인의 학살에 사용한 실재가 있다.

NaCN은 약산(HCN)의 강알칼리염이므로 수용액은 가수분해에 의하여 알칼리성이 강하게 되므로 0.2g 정도가 치사량인 맹독성 물질이다.

그림 6-2 시안화나트륨의 생성

이한 맛을 띠며, 자극성이 있고, 마시게 되면 식도가 타버리는 것과 같은 결과가 되게 된다. 그러므로 시안화수소가 맛이 없다는 것은 명백히 잘못된 사실이다.

시안화나트륨은 공기중에 존재하는 탄산가스의 작용으로 시안화수소가 유리되기 때문에 시안화수소 특유의 냄새인 비린내 비슷한 냄새가 난다. 시안화나트륨의 수용액은 시안화수소가 가수분해되어 생기는 암모니아 냄새가 나는 경우도 있다.

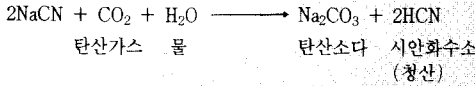
일본에서는 시안화나트륨이 1년에 약 2만5천톤이 생산되고 있으며, 안료(감청)의 원료와 도금용과 메티오닌 원료 및 금·은의 제련용 등에 이용되고 있다.

시안화나트륨을 마신 경우의 응급처치로서는 산화마그네슘(마그네시아) 5g과 황산제일철(7H₂O) 2g을 물에 녹인 것을 마시게 하면 효과가 있다고 한다. 이는 제1철이온과 시안이온을 반응시켜 시안화나트륨보다 독성이 낮은 시안철착화합물(페로시안이온)로 변화시키기 때문이다.

(나) 감청(프러시안 블루)



NaCN의 수용액은 공기산화에 의하여 중탄산소다와 암모니아로 분해된다.

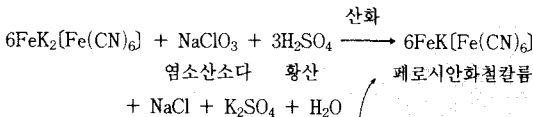
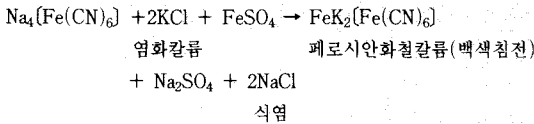
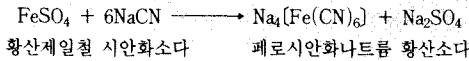


청산은 탄산보다 약산이므로, NaCN은 탄산가스로 치환되어 청산을 만들게 된다.

그림 6-3 시안화수소의 가수분해

감청은 도료, 인쇄잉크, 플라스틱, 종이, 물감, 크레용 등을 청색이나 녹색으로 착색하는 안료로서 이용되고 있다. 여기서 감청을 제조하는 프로세스에 관하여 간략하게 설명해 보자.

시안화나트륨에 황산제일철을 가하여 얻어지는 페로시안화소다에 다시 한번 황산제일철을 더 가하여 페로시안화철을 만든다. 이 때에 안료의 색조를 더 좋게 하기 위하여서는 적당량의 염화카리나 황산암모늄을 첨가한다. 여기서 생성된 백색침전물에 황산을 가하고 염소산소다로서 산화시키면 청색의 감청(紺靑)이 얻어지게 된다.



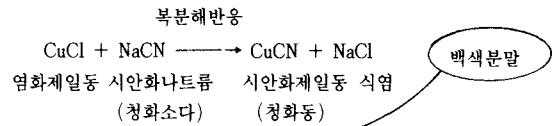
프러시안블루에 K가 들어있는 것을 카리靑이라 하고, NH₄가 들어있는 FeNH₄(Fe(CN)₆)를 소다靑이라 한다.

그림 6-4 감청의 제조프로세스

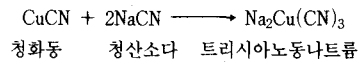
(다) 청화동(시안화구리)

예전에는 청화동을 청화소다(시안화나트륨)에 용해시킨 액체로써 구리도금을 하는 것이 일반적이었으나, 그러나 근래에 이르러 시안의 배출이 규제됨으로써 황산동이나 피로인산동의 도금조가 보급되고 있다.

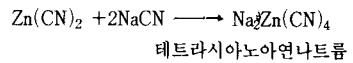
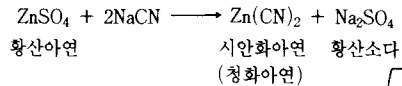
청화동은 염화제일구리에 청화소다를 반응시켜 만들고 있다. 식염용액중에서 금속구리와 염소를 반응시켜 염화구리소다를 만든다. 이것에다 시안화나트륨을 반응시켜 청화동을 만들기도 한다.



CuCl은 물에 녹지 않으며, CuCN도 물에 녹기 어려우므로 반응은 우측으로 진행되게 된다.



이러한 시아노구리 착화합물을 이용하여 구리도금을 시행하고 있다.



시아네아연도금조에는 이러한 시아노아연착화합물(착물)을 이용하고 있다.

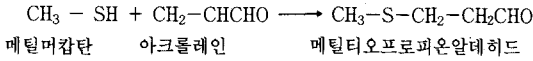
그림 6-5 시안계 도금액

(라) 청화아연(시아노아연)과 메티오닌

청화아연은 황산아연과 시안화나트륨을 반응시켜서 만들고 있다. 시판되는 청화아연에는 수산화아연도 더러 혼입되어져 있는 경우가 많다. 아연도금에는 청화아연을 시안화나트륨에 용해시킨 것을 이용하고 있다.

메티오닌(methionine)은 어박(魚粕)의 대용사료 및 간장약으로 생산되고 있다. 아크롤레인과 메틸머캅탄으로부터 메틸티오프로피온알데히드를 만들고, 여기에다 시안화나트륨과 중탄산암모니아를 반응시키고, 다시 수산화바륨으로 가수분해시키면 메티오닌이 얻어진다.

메티오닌의 원료는 석유이므로 메티오닌을 함유한 사료로서 사육한 가축의 고기는 석유가 변화되어 생성된 것이라고도 생각할 수 있다. 이렇게 보노라면 우리들은 모두 사실상 석유를 먹고 이용하고 있는 것이다.



이토록 무서운 것을 원료로 하여 가축의 사료를 만들었던 것이다. 그러나 맹독성화합물 일수록 완전분해되면 완벽한 무해물질이 되는 것이다.

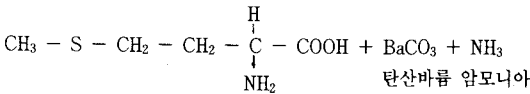
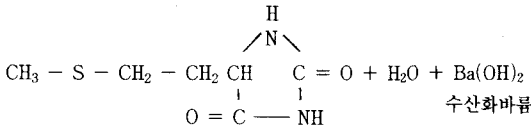
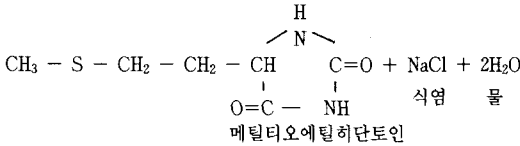
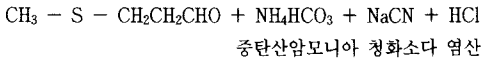


그림 6-6 메티오닌의 제조프로세스

6.3 시안화합물의 분해

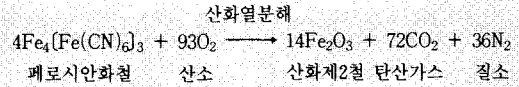
수은이나 카드뮴과 같이 유해한 물질은 원소이므로 분해에 의한 무해화는 원리적으로 불가능하다. 그러나 시안은 화합물이므로 무해한 물질로 분해시킬 수 있다. 그리하여 시안화합물의 분해처리기술로서는 몇 가지의 기법이 알려져 있다. 그러나 실제로 적용되고 있는 기술로서는 증발 건조열분해법과 열가수분해법 뿐이다. 일본에서도 산분해법에 의한 처리 프로세스는 그 플랜트가 건설되었으나 운전은 되지 않고 있는 실정이다.

(가) 증발건고열분해법

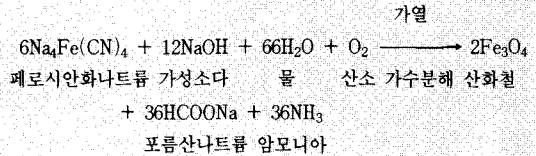
증발건고열분해법은 시안계 도금폐액과 같은 시안화합물을 진하게 함유하고 있는 폐액을 분해하여 무해

화시키는 프로세스이며, 이를 설명해 보자면 그림 6-7과 같다.

시안폐액을 감압농축시킨 후, 농축액을 드럼드라이어로써 증발시켜 건고(건조하여 고형화함) 시키고, 건고된 시안화합물을 고온에서 열분해시키는 프로세스이다.



중금속시아노착화합물은 600°C 이상으로 가열되면 탄산가스와 질소로 산화분해되지만 알칼리시안화합물(NaCN, KCN)은 600°C 정도에서는 충분히 산화분해되지 아니한다.



처리온도는 150°C 이상이면 좋으나, 11kg/cm² 정도의 증기를 얻을 수 있는 보일러가 있으면 좋다. 습식으로 분해될 수도 있으므로 진한 시안폐액의 분해법으로서서는 적절한 편이다.

그림 6-7 시안화합물의 증발건고열분해

시안화나트륨과 같은 시안의 알칼리 금속염의 수용액은 증발건고의 과정에서 일부가 가수분해되어 암모니아와 포름산으로 되게 된다. 여기서 생성된 암모니아는 소각로에서 소각되어 물과 질소로 분해되게 된다.

중금속의 시안 착화합물은 고온에서 불안정하므로 쉽게 열분해되게 된다. 시안의 알칼리 금속염은 건조 공기중에서는 안정하므로 순수한 시안화나트륨 제품은 370°C 이상으로 되지 않으면 열분해가 시작되지 아니하나 미량의 철이나 니켈이 존재하게 되면 급속하게 분해되게 된다.

시안화나트륨의 용융염은 환원성이 있고 구리, 아연, 주석 등의 산화물을 쉽게 환원시킨다. 또한 600°C에서 철에 의하여 환원되어 나트륨을 분리시키기도 한다. 더욱이 이러한 시안화나트륨의 용융염은 강산화제와 폭발적으로 반응하게 되는 것이다. 대부분의 시안화합물은 산소의 공급량이 증대하게 되면 1,100°C

이하에서도 완전히 분해되는 특징을 갖고 있다.

(나) 열가수분해법

열가수분해법은 시안화합물을 압력용기속에서 가열함으로써 시안을 암모니아와 포름산으로 가수분해시키는 프로세스이다. 중금속의 시안 착화합물은 알카리를 가하게 되면 가수분해될 수 있으나 알카리가 존재하지 아니하는 경우에는 가수분해가 불완전하게 되는 특징이 있다.

시안이 완전하게 분해되게 되면 시안착화합물을 구성하고 있는 중금속은 대부분이 분리되기 쉬운 산화물로 변화하게 된다. 이러한 분해반응에서는 포름산의 일부분이 더욱 산화되어 탄산염으로 되어버리는 경우도 있게 된다.

차아염소산염에 의한 산화분해가 곤란한 철시아노 착화합물도 알카리의 첨가량을 적절하게 조절하게 되면 시안을 1ppm 이하까지 분해할 수 있기도 하다.

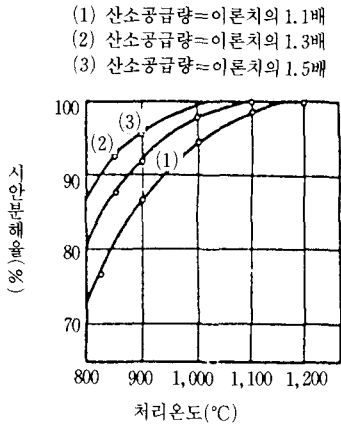


그림 6-8 페알카리처리잔재의 처리온도와 시안분해율의 상관관계

(다) 습식산화분해법

산화제인 차아염소산소다를 이용하여 습식으로 시아노 착화합물을 산화분해하는 프로세스가 습식산화분해법이지만, 철이나 니켈에 의한 시아노 착화합물은 안정하므로 습식산화프로세스에 의하여서는 분해되지 아니한다.

도금폐액의 처리에 대하여 습식산화프로세스를 적용할 수 있다고 하지만, 시안의 농도가 높은 폐액에 대

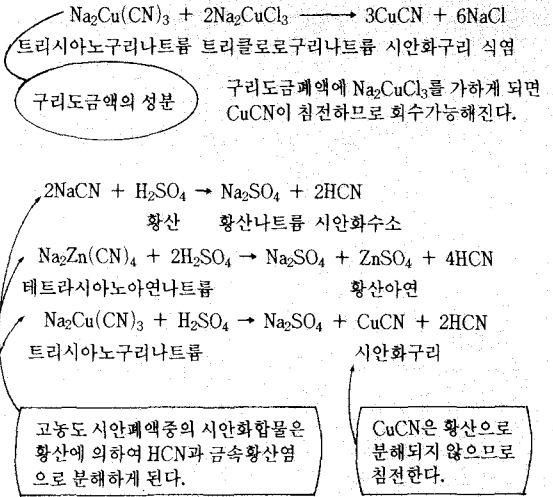
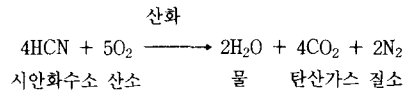


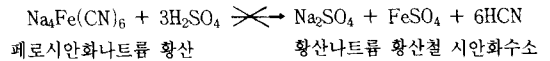
그림 6-9 시안화합물의 산분해프로세스

하여서는 산화제가 다량으로 소요되기 때문에 경제성이 맞지 않아 실제적으로 시행되고 있는 예는 없다.

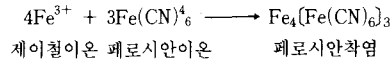


HCN이 유리된 고농도 시안폐액은 폭기에 의하여 HCN을 추출시킬 수 있고, 가스버너 중으로 통과시키면 산화분해시킬 수 있는 것이다.

이러한 반응은 일어나지 아니한다.



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 및 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 의 시아노착화합물은 안정하므로, 산을 첨가하여도 HCN이 발생되지 아니하는 것이다. 그러므로 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (페로시아이온)이나 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ (니켈시아이온) 등은 제2철이온(Fe^{3+})을 가하여 응집침전시켜 제거하여야 한다.



불용성 침전물로서 제거한다.

그림 6-10 시안화합물의 산분해

(라) 산분해법

산을 첨가하여 시안화합물을 분해시키는 프로세스

가 산분해법이다. 시안화합물에 대하여 산을 첨가하게 되면 맹독성인 시안화수소(가스)가 발생하게 된다. 어느 도금공장에서 시안계 도금액 속에 잘못하여 황산을 가하게 되어 발생한 시안화수소를 어쩔 수 없이 흡입하게 되어 작업자가 사망하게 된 사고가 실제로 있었다.

농도가 높은 시안폐액에 대하여 산을 가하게 되면 발생하는 시안화수소의 기체를 연소하여 분해시키는 프로세스가 있기도 하였으나 근래에는 모두 조업 중단되고 있다.

시안화수소는 탄소와 질소 및 수소로 구성되는 화합물이므로, 연소시키게 되면 무해한 탄산가스와 질소 가스 및 물로 분해되게 된다. 그러나 철과 구리 및 니켈의 시아노 착화합물은 상당히 안정한 화합물이므로 산을 가하는 것만으로써는 분해되지 아니한다.

6.4 시안화합물의 회수기술

(가) 시안화구리의 회수

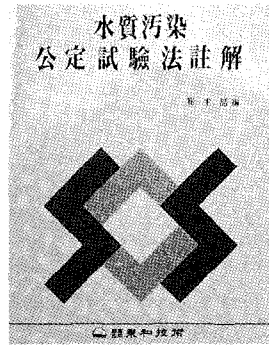
시안계의 구리도금 폐액에는 시안화구리나트륨이나 시안화나트륨이 함유되어져 있다. 이러한 시안계 구리도금 폐액에 대하여 염화제일구리가 이의 클로로 착화합물을 첨가하게 되면 시안화구리를 회수할 수 있는 것이다.

회수한 시안화구리는 시안계 구리도금액의 원료로서 재이용할 수 있다. 이러한 프로세스는 현재 일본에서 특허가 나있는 기술인 것이다.

(나) 시안화나트륨 회수

여기서 제시하는 시안화나트륨의 회수기술은 산침가법에 의한 시안화나트륨의 회수 프로세스이다. 시안화합물을 함유한 폐액에 대하여 황산을 첨가하게 되면 시안화수소가 유리되게 된다. 이렇게 발생하는 시안화수소를 시안화나트륨(가성소다)의 용액에 흡수시키면 시안화나트륨이 생성되게 되고, 이러한 시안화나트륨을 회수하는 것이다.

시안폐액중에는 탄산염이 함유되어 있으므로, 산성으로 만들어 주게 되면 탄산가스가 발생하게 되는 것이다. 이렇게 발생하는 탄산가스를 수산화나트륨 용액에 흡수시키게 되면 탄산나트륨이 생성되게 되는 것이다. 이러한 탄산나트륨은 시안화나트륨의 순도와 품질을 떨어뜨리게 된다. 그러므로 이러한 프로세스는 여지껏 실용화되어 있지 못한 것이다.



◀ 수질오염공정시험법 주해

- 최규철 편저
 - 4X6배판, 578쪽, 15,000원
 - 도서출판 동화기술
- [문의 : (02) 766-6671~5]

-공정시험법에서 난해한 내용이나 용어 및 시약등에 관하여 주해를 붙이고 시험시의 주의점 등을 부연, 수질, 토양, 해수 각 편마다 총칙, 일반시험방법, 기기분석방법, 항목별시험방법, 시약 및 용액, 완충액, 배지, 표준액, 규정액 등 5장으로 구성

▶ 폐기물자원화정보

- 한국자원재생공사
 - 4X6배판, 242쪽, 비매품.
- [문의 : (02) 786-0402]



-산업계에서 발생하는 재활용 가능 폐기물의 교환 이용을 유도하고 알선하는 폐기물 유통정보제도의 이용 안내를 비롯해 폐기물 수요·공급 교환 정보 및 자원화 사례정보, 기타 특정폐기물수집운반업, 환경마크취득업체 현황 등을 수록