

자율적 환경관리를 위한 환경경영기술 (5)



서울시 수도기술연구소 기술개발부장 이규성 박사

5. 임계수에 관한 시안분해공법

5.1. 개요

국내의 시안폐액 발생업종은 화학공업시설, 피혁공업시설, 금속공업시설, 사진제판시설, 필름현상시설, 연구소 및 실험실 등이다. 시안폐액의 처리방법은 일반적으로 알칼리성상태에서 염소, 차이염소산나트륨 등의 산화제로 산화시켜 분해시키는 방법이 사용되어왔다.

시안농도 약 50mg/L 이상의 폐수일 경우, 원하는 농도까지 낮추기에는 경제적으로 비효율적이기 때문에 전해 산화법이나 오존산화법으로 전처리한 다음 다시 염소 산화시켜야 하며, 또한 철, 니켈 등의 금속과 착이온법, 습식 가열분해법, 증발 고온연소법, 난용성 착화물침전법, 흡착법, 포기법을 이용한 처리 방법 등이 있다.

이와같은 시안폐액 처리법은 일반적으로 분해시간이 길고 반응시 염소, 염화수소, 염소산시안 등의 유독성 가스가 발생되기 때문에 2차 공해처리 시설을 추가로 설치하여야 할

문제점도 있다.

이를 보완하기 위한 방법으로 Chin 등은 농축된 시안화나트륨폐액을 전해 산화법으로 5분정도의 반응시간으로 처리했다는 보고가 있으며, Tan은 처리온도를 366K로 유지시켜 시안을 가수분해 시키면 반응시간 5분 정도에서 formate와 분해되었다고 보고한 바 있다. Chin과 Tan 등은 시안수용액을 가수분해하여 시안을 분해시킬 수 있음을 발표한 바 있었으나 처리 효율이 높으며, 축소화 처리기술인 임계수내에서의 시안의 가수분해법에 대한 연구는 지금까지 미흡한 실정이다.

5.2. 시안 화합물(Cyanides)의 분해방법

시안화합물 NaCN, Ca(CN)₂, KCN과 같은 이온결합성 화합물과 CuCN, AgCN, Cd(CN)₂와 같은 공유결합성 화합물 및 NaAg(CN)₂, Na₄Fe(CN)₆, Na₃Co(CN)₆ 와 같은 착화합물이 있다. 이들 중 수용액에서 유리 시안화합물 이온을 생성하는 화합물이 유독하다.

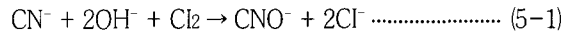
특히 맹독성을 띠게 되며, 공유결합성 화합물은 화합물은 물에는 난용성이지만 무기산으로 분해되면 유독하다.

유리시안은 알칼리성에서 산화제에 의해 잘 산화되지만, 시안 착화합물 중에는 수중에서 안정된 화합물이 많다. 특히 중심원소가 전이원소일 경우에는 강력한 킬레이트 화합물로 되며 이들 중 $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 및 $[Co(CN)_6]^{-}$ 등은 아주 안정하여 강산을 적용시켜도 유리시안을 생성하지 않는다. 따라서 시안폐액처리는 폐수의 조서이나 시안 화합물의 형태에 따라 확실하게 처리할 수 있는 방법이 선택되어야만 한다. 시안화합물은 매우 유독하여서 사람의 평균 체중인 60kg 기준으로 1인당 시안이온으로 나타낸 치사량은 60mg에서 120mg 정도이며 현재 우리나라 환경 정책기본법의 수질환경기준에 따르면 모든 수중에서 검출되어서는 아니되는 물질로 되어 있다. 그러나 각 사업장별 수질 환경보전법의 배출허용기준치는 0.2mg/L이하로 규정되어 있다. 이 수질환경보전법의 배출허용기준을 만족시키는 경우라할지라도 공단 지역에서는 수질의 악화를 초래할 가능성이 충분히 있다. 그리고 사업장의 예기되지 않은 상태로 인하여 농도가 높은 폐액이 폐수처리장에 유입되면 처리저건이 크게 달라져 해당 지역의 수질을 크게 악화시킬 수도 있다.

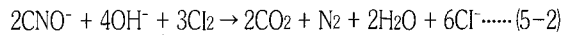
염소산화법은 1946년 이후 시안화물 처리방안으로 많이 이용되고 있다.

이 방법은 시안화물 폐액을 알칼리성으로 유지한 다음 차아염소산나트륨, 염소 등으로 산화시켜 시안산염을 형성시켜서 독성을 줄인 후 탄산가스(CO₂), 질소(N₂) 등의 무해한 물질로 전환시키는 방법이다. 개발 초기의 실험에서는 염소처리에 의해 시안이온이 분해될 가능성은 인정되었지만 산성 수용액중에서 시행하였기 때문에 성공하지 못했다. 시안 수용액을 산성에서 염소 처리하면 아주 유독한 염화시안(CNCl)가스가 발생하여 위험하지만, 알칼리성에서 염소처리하면 전환하므로 이 방법이 현장에서 널리 사용되고 있다. 시안화물중 중금속과 결합해서 착시안화물을 형성하는 것을 제외한 시안화물은 시안수용액의 pH를 8.5이상으

로 하여 충분히 알칼리성으로 유지한 다음 염소를 가하면 아래 반응식(5-1)과 같이 시안화합물은 급속히 시안산염으로 산화된다.



산화시안이온은 중간 생성물이지만 알칼리성에서 가스로 방출되는 일은 없다. 이론적인 염소요구량은 CN 1kg당 2.73kg정도이지만 실제로는 이보다 약간 많은 약 3kg의 염소량이 적당하다. 이 반응에서 생긴 산화시안을 다시 염소 처리하면 아래 반응식(5-2)와 같이 탄산가스와 질소로 완전히 분해된다.



상기 반응식(5-2)의 시안산염의 산화는 반응속도가 느리며 완전히 탄산가스와 질소가스로 산화되는데 약 30분에서 60분을 필요로한다. 염소 산화법은 염소 주입방식을 회분식이나 연속식으로 처리할 수가 있지만 연속 처리법은 잔류 시안산염 때문에 회분식 처리방법으로 운전하는 것이 바람직하다. 왜냐하면 시안산염 유리라디칼은 시안화물의 1/1000 정도인 독성밖에 없다고 할지라도 하천 중에서 시안산염이 시안이온으로 환원될 위험성은 충분히 있다고 보기 때문이다.

이미 1920년경 미시간주 본토에 있는 포드자동차회사에서는 시안폐수를 알칼리성 염소 처리법에 대해 발표했다. 이 시설은 0.3mg/L에서 4.8mg/L사이의 시안이온을 함유하고 있는 도금폐액을 1.7mg/min 정도로 처리했다. 실제로 1mg/L의 시안에 대해서 약 20mg/L 염소가 필요하며 이것은 이론적인 수량의 약 3배에 해당한다. 염소가 이처럼 많이 소요되는 것은 폐액중에 중금속이나 기타 부유고형물질이 존재하고 있기 때문이다. 이들 부유물을 제거한 후의 염소 소비량은 이론값보다 조금 초과한 것으로 알려져 염소처리 이전에 침전조를 설치하여 이들의 부유물을 제거하는 공정

이 필요하다.

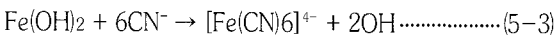
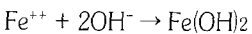
이렇게 처리한 폐수처리장 방류구의 하천수에서 시안화합물은 검출되지 않았다는 보고도 있다. Milne은 제너럴자동차회사에서 염소 처리법과 세라믹 분말법을 비교 실험한 결과 세라믹 분말법은 액체 염소처럼 시안화물을 분해하는 외에 산화 촉진효과를 갖고 있으나 대량의 슬러지가 형성된다는 결점이 있다고 보고하였다.

① 착화합물

영국을 비롯한 소규모 사업장의 도금 폐액을 방류시켜 하천 오염이 가속되었기 때문에 이들의 적정 처리를 위한 기술 개발로서 시안화물 이온의 착화합물법이 개발되었다. 이 방법은 시안화물 폐액에 황산제1철과 석회수를 넣어서 처리한다. 지금까지 알려진 것은 각종 가용성 및 불용성인 페로시안화물과 폐시안화물을 생성시켜 시안폐액의 독성이 줄어든다는 것이다.

최근 착화합물법은 그 처리효율 및 안정성에 의문점이 제기되고 대량의 슬러지가 발생하며, 이 슬러지의 영향으로 방류수가 짙은 적색을 띄므로 수질오염방지시설로서 사용되지 않고 있다. 페로시안화물인 슬러지로부터 청색 안료를 만드는 일이 시도되고 있지만 실제로 회수시킨다는 것은 아주 힘들다.

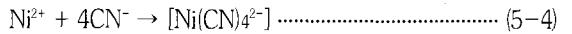
Milne은 이 과정을 나타낸 반응으로서 다음 두가지 반응식을 들었다.



Milne은 이 방법의 결점으로서 제이철이온이 부분 산화를 받아서 짙은 푸른 색을 띤 Prussian blue가 생기는 것을 지적하고 있다.

Milne은 시안화물 폐액의 착화제로서 니켈을 사용하는 것을 제시했다. 액체로부터 유리시안화물을 제거하는 데는 아주 안전한 방법이라고 보고했다. 즉, 1몰의 니켈과 4몰의

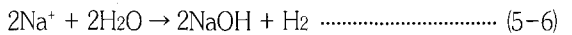
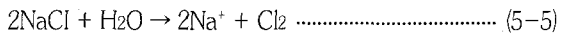
시안화물이 반응하면 아래 식(5-4)과 같은 착니켈시안화물이 생성되는 것이다.



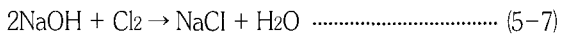
상기식(5-4)의 착화합물에 다시 니켈이온을 가하면 시안화니켈염이 침전된다.

② 전해법

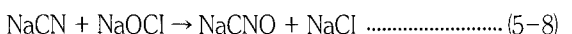
식염전해법은 식염수를 전해하면 아래 식(5-5)와 (5-6)처럼 염소와 가성소다가 생성한다.



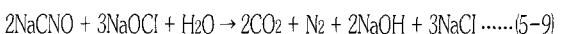
상기식은(5-6)에서 생성된 가성소다는 아래반응식(5-7)과 같이 염소와 다시 반응하여 차아염소산을 형성한다.



상기식(5-7)에서 생성된 차아염소산을 시안폐액에 주입하면 시안은 산화되어 아래식(5-8)처럼 시안산염을 생성한다.

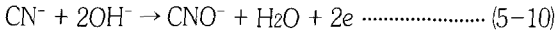


시안산염은 상기식(5-8)과 같이 반응이 계속되어 탄산가스과 질소가스로 분해된다.

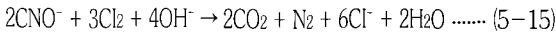
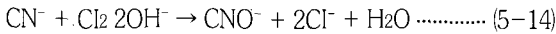
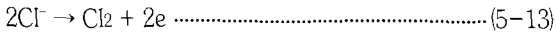


전해산화법은 수중에 직류 전류를 통해 전기분해를 일으켜서 발생하는 수산이온(OH-)을 이용해서 오염물질을 산화시켜 처리하는 방법이다. 시안수용액의 전기분해는 아래

반응식(5-10)에서 (5-12)와 같다.



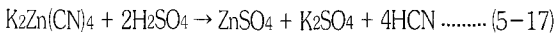
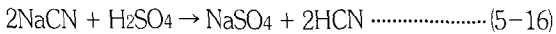
이 방법은 353°K에서 363°K사이의 시안 수용액에 직류로 전류 밀도를 162 A/m²에서 486A/m²으로 유지하고 음극 : 양극의 면적 비율 4:1에서 5:1로 하는 산화법이다. 강한 공기 교반을 함께 하여주면 전해의 극반응을 촉진하는 효과를 나타내며 식염을 첨가하면 전해 효율이 상승하여 분해를 촉진하는 효과가 있다. 이는 다음 반응식(5-13)에서 (5-15)과 같이 양극에서 발생하는 염소가스가 시안이온을 산화하기 때문이다.



이 방법의 결점은 반응시 시안가스가 발생하는 것과 반응 시간이 60분 정도로 비교적 긴 것이다.

③ 포기법

포기법은 폐수의 pH를 3이하인 산성으로 하여 많은 공기를 주입시켜 다음 반응식 (5-16)와 (5-17)같이 시안산(HCN)가스를 대기중으로 확산 방출시키는 방법이다.



포기시간은 보통 6시간에서 16시간 사이가 소요되며 처리후의 시안농도는 1mg-CN/L 정도까지 감소된다.

5-3 임계수에서의 시안분해결과

시안은 상승된 온도에서는 물과 가수분해반응을 일으키는 것이 기존의 연구 결과에서 알려져 있다. 따라서 임계수내에서 시안이 분해되는 주요 경로의 하나로서 가수분해반응이 일어날 것으로 예측되었다. 이러한 예측하에 본 실험에서는 산소가 더해지지 않은 상태에서 먼저 시안의 가수분해반응속도를 실험적으로 결정하여 시안분해에 기여하는 비율 조사하고자 하였으며, 가수분해반응의 생성물을 확인하였다. 반응에 중요한 변수로서, 반응온도와 압력, 물밀도, pH, 시안의 농도 등을 선정하였으며 이들이 가수분해반응 속도에 미치는 영향을 살펴보았다.

① 시안농도의 영향

일반적으로 반응물의 농도는 반응속도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 반응이 단일반응(elementry reaction)인 경우, 반응속도도 반응물농도의 반응계수차수(power)에 비례하지만 단일반응이 아닌 경우에는 농도의 영향은 실험을 통하여 결정되어야 하며, 이런 경우에 관찰되는 농도의 영향은 사실상 전체반응에서 진행되는 많은 단일반응들에 참여하는 반응물 농도의 복합적 효과를 반영하는 것으로서 이에 대한 이론적 설명은 전체반응에 대한 반응기구가 정확히 알려져 있는 경우에만 가능하다.

본 시안가수분해의 경우 반응물이 시안과 물인데 물의 농도는 본 실험의 온도 및 압력의 변화에 따라 아주 조금밖에 변하지 않으며 기본적으로 시안에 비해서 충분히 과량으로 존재하므로 반응이 진행되는 동안 거의 일정한 값을 가지는 것으로 보아도 좋을 것이다. 또한, 반응조건에서는 물이 액상으로 존재하게 되므로 물의 밀도를 충분히 변화시키기에는 사실상 불가능하였다. 따라서 반응물의 농도가 분해속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응물중 나머지만 하나인 시안의 초기농도를 40mg/L에서 2000mg/L사이까지 변화시키면서 시안의 전환율을 관찰하였다. Fig. 1은 액상에서 시안의 가수분해반응시 시안초기농도가 분해율에 미치는 영향을 알아보기 위해 나타낸 그림이다. 분해율은 시안의 최종 농도를 Cout로, 그리고 시안의 초기농도를

Cin로 표시하였을 때 $1 - (C_{out}/C_{in})$ 로 나타내었다. 실험조건은 반응온도 423K, 압력 102 atm과 반응시간 70sec에서 초기 시안농도를 40mg/L, 100mg/L, 200mg/L, 500mg/L, 1000mg/L 및 2000로 변화시켰다. Fig-1에서 알수 있듯이 분해율은 0.15에서 0.23사이에서 거의 직선을 보여 대략적으로 시안의 초기농도의 변화는 반응속도에 특별한 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

② 압력의 영향

통상적으로 액상에서 일어나는 반응 속도는 압력에 큰 영향을 받지 않는다. 압력의 변화는 두가지 측면에서 반응속도에 영향을 줄 수 있는 것으로 알려져 있다. 그 첫째는 압력의 변화에 따른 물의 밀도의 변화인데, 물의 밀도변화

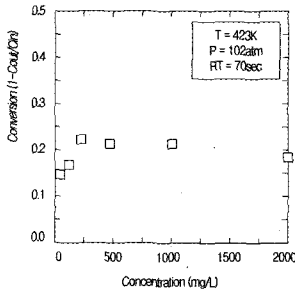


Figure 1. Effect of initial concentration on the cyanide destruction

는 곧 물의 변화를 의미하고 가수분해반응에서 처럼 물이 반응물로서 작용하는 경우, 반응물의 농도변화를 의미하며, 반응속도에 영향을 줄 수 있다. 둘째로는 전이상태 이론에서 예측되듯이 반응물이 activated complex를 형성하는데 있어서 molar volume의 차이에 따라 압력의 변화는 반응속도에 직접적으로 영향을 미칠 수 있다.

본 실험에서는 압력의 영향을 알아보기 위하여 압력에 따른 가수분해반응 속도상수의 변화를 관찰하였다. Fig -2는 반응온도를 423K로 일정하게 하고 반응압력을 20기압에서 273기압으로 변화시켰을 때의 반응속도상수 K에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 반응속도 상수 K 값은 뒤에서 논

의되는 바와 같이 온도에 따른 시안분해율을 Arrhenius plot하여 얻어진 결과, 반응속도식이 시안농도의 1차에 비례하므로 이 식을 토대로 구했다.

그리고 Fig -2에서 보는 바와 같이 반응속도상수 K는 뚜렷한 변화를 보이지 않는 것으로 나타났다. 이는 통상적인

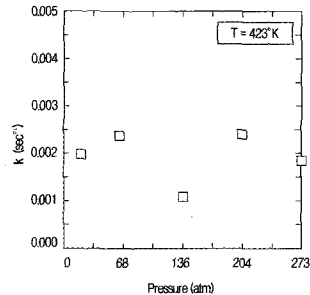


Figure 2. Effect of Pressure on the cyanide hydrolysis rate.

액상반응에서 Activated complex의 형성에 따른 molar volume change 값이 $-50 \text{ cm}^3/\text{mole}$ 에서 $+20 \text{ cm}^3/\text{mole}$ 정도의 값을 가지기 때문에 속도상수를 2배 이상 변화시키기 위한 압력의 변화는 대략 1000기압 이상이 되어야 한다는 기존의 연구결과와 일치한다. Fig-3은 액상에서 시안의 가수분해시 물의 밀도 $[H_2O]$ 에 대한 반응속도상수 K와의 관계를 나타낸 것이다.

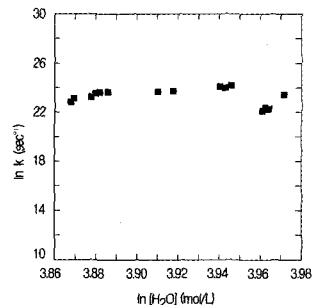


Figure 3. Effect of water density on the cyanide hydrolysis rate

다음호에 계속...