

過酸化水素에 의한 시안의 分解特性

†李珍榮 · 尹虎成 · 金聖敦 · 金哲主 · 金俊秀 · 韓 椿* · 吳鍾基**

韓國地質資源研究院 資源活用研究部, *光云大學校 化學工學科,
**韓國科學技術研究院 金屬工程研究센터

Characteristics of Cyanide Decomposition by Hydrogen Peroxide Reduction

†Jin-Young Lee, Ho-Sung Yoon, Chul-Joo Kim, Sung-Don Kim,
Joon-Soo Kim, Choon Han* and Jong-Kee Oh**

Minerals & Materials Processing Division, KIGAM,

**Dept. of Chemical Engineering, Kwangwoon Univ.*

***Metal Processing Research Center, KIST*

요 약

본 연구에서는 시안 성분을 제거함에 있어 처리수의 재활용이 가능한 과산화수소에 의한 시안분해 특성을 규명하기 위한 실험을 수행하였다. 수용액중의 과산화수소의 자가분해반응은 pH와 금속촉매(Cu) 유무에 크게 좌우된다. pH 10 이하에서는 자가분해반응은 미미하여 90%이상의 과산화수소가 잔류하지만 pH 12에서는 90분 경과시 잔류 과산화수소가 9%이하로 낮아졌다. 금속촉매 첨가(5 g Cu/L)한 경우 pH 12에서도 40분 경과후 대부분의 과산화수소가 분해되었다. 유리시안의 휘발성은 용액의 pH에 크게 좌우된다. 동일한 240분 경과시 pH 8이하에서 대부분의 시안이 휘발하는데 반하여 pH 10 이상에서는 10% 미만이 휘발하였다. 비촉매반응에 의한 과산화수소의 시안분해 실험에서는 H₂O₂/CN 몰비 4 까지 과다하게 증가하여도 8%가량의 시안이 잔류하였다. 그러나 구리촉매반응에 의한 과산화수소의 시안분해 실험에서는 과산화수소 및 구리 첨가량이 증가함에 따라 분해속도가 증가하였다. 그러나 일정량 이상 첨가시 과산화수소의 자체분해 반응에 의해 H₂O₂의 시안분해 효율이 감소하며 과산화수소와 구리의 적정투입량은 H₂O₂/CN 몰비 2, Cu 몰비 0.05로서 이때의 분해속도는 22 mM/min, H₂O₂ 효율은 57%이었다. 또한 이러한 적정조건에서 70분 반응시 완전제거가 가능하였다.

주제어: 도금폐수, 재활용, 시안, 과산화수소, 분해

ABSTRACT

The characteristics of cyanide decomposition in aqueous phase by hydrogen peroxide have been explored in an effort to develop a process to recycle waste water. The self-decomposition of H₂O₂ at pH 10 or below was minimal even in 90 min., with keeping about 90% of H₂O₂ undissociated. On the contrary, at pH 12 only 9% of it remained during the same time. In the presence of copper catalyst at 5 g Cu/L, complete decomposition of H₂O₂ was accomplished at pH 12 even in a shorter time of 40 min. The volatility of free cyanide was decisively dependent on the solution pH: the majority of free cyanide was volatilized at pH 8 or below, however, only 10% of it was volatilized at pH 10 or above. In non-catalytic cyanide decomposition, the free cyanide removal was incomplete in 300 min. even in an excessive addition of H₂O₂ at a H₂O₂/CN molar ratio of 4, with leaving behind about 8% of free cyanide. On the other hand, in the presence of copper catalyst at a Cu/CN molar ratio of 0.2, the free cyanide was mostly decomposed in only 16 min. at a reduced H₂O₂/CN molar ratio of 2. The efficiency of H₂O₂ in cyanide decomposition decreased with increasing addition of H₂O₂ since the self-decomposition rate of H₂O₂ increased. At the optimum H₂O₂/molar ratio 0.2 of and Cu/CN molar ratio of 0.05, the free cyanide could be completely decomposed in 70 min., having a self-decomposition rate of 22 mM/min and a H₂O₂ efficiency of 57%.

Key words: Plating wastewater, recycling, cyanide, hydrogen peroxide, decomposition

† 2001년 11월 16일 접수, 2002년 3월 11일 수리

* E-mail: jinlee@kigam.re.kr

1. 서 론

성장 우선 주의에 의한 급속한 산업화로 절대 빈곤에서의 탈피에는 성공하였으나 그 과정에서 발생한 공해 문제는 부지불식간에 사회 전반에 심각한 위협으로 다가오고 있으며, 특히 수질오염은 수중생태계 뿐 아니라 인체에 직접적이고 심각한 영향을 미친다는 것은 이미 잘 알려져 있는 사실이다.

주요 오염원중 생물체에 강한 독성을 나타내는 시안화합물은 도금공정, 원유정제공정, 석유화학공정, 자동차 산업 및 금 또는 은의 추출공정에서 대량으로 발생하고 있으며,¹⁾ 특히 도금 공정에서 배출되는 시안 함유 폐수는 도금 공정이 제품생산의 최종단계라는 특성상, 세척수와 함께 혼합되어 대량으로 배출되고 있다. 현재 국내에는 공식적으로 19개 도금협동단지에서 약 200여 업체가 조업을 하는 것으로 전국도금협회가 보고하고 있으나 실제로는 약 3,000여 군소업체가 조업중이고 이들 업체로부터 연간 약 200만톤 이상의 폐수가 발생되는 것으로 추정되며 그 중에서 시안계 폐수도 상당량 발생되는 것으로 추정된다.

시안함유 폐수에는 시안화 수소(HCN) 또는 시안염(NaCN, KCN 등)에서 해리된 시안이온(CN⁻)과 같은 유리시안(free cyanide)으로 존재하거나 중금속과 결합하여 안정한 착화물로 존재하는데 어떤 형태이건 생체 내 독성은 매우 강한 것으로 알려져 있다.

따라서 폐수중 시안의 배출 허용기준은 1 ppm 이하(수질환경보호법 (나)지역 기준)²⁾이며, 향후 더욱 배출기준이 강화될 것으로 전망되어 도금폐수중 시안 제거는 업계에서 시급히 해결해야 할 현안으로 인식되고 있다.

현재까지 개발된 시안화합물의 처리공정은 각종 산화제에 의한 산화 처리법,³⁾ 활성탄 흡착법,⁴⁾ 생물학적 처리법,⁵⁾ 알카리 염소주입법⁶⁾ 등이 있으며 이중 가장 보편적으로 실용화된 방법은 알카리 상태에서 차아염소산을 주입하여 산화처리하는 염소화 처리법이다. 이 경우 시안 이온이 완전 산화하기 위해 필요한 차아염소산의 화학량론의 이론량은 시안 이온 1몰당 2.5몰이 소요되며 특히 도금폐수에 함유된 시안이온을 제거하기 위해서는 이론량의 4배에 해당하는 10몰의 차아염소산 나트륨이 소요되는 것으로 보고되어 있다. 이와 같은 차아염소산의 과다한 사용은 시안성분이 모두 분해되었다고 하여도 다량의 염성분이 처리수에 잔존하게 되므로 강한 이온강도에 의해 또 다른 오염원의 가능성이 있으며 처리수의 재활용에 많은 문제점이 제기되고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 처리수를 세척수로의 재활용 측면을 함께 고려한 대안으로 처리후 약품에 의한 오염부하가 매우 적은 과산화수소에 의한 시안 산화법이 관심을 끌고 있다.

따라서, 본 연구에서는 강한 독성으로 생태계에 치명적인 영향을 미치는 시안성분을 제거함에 있어 처리수의 재활용에 염의 부하가 작은 과산화수소 산화에 의한 시안분해 특성을 규명하고자 하였다.

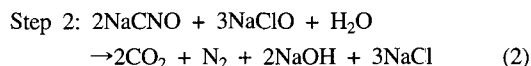
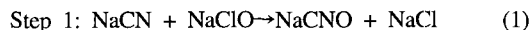
2. 시안폐수 처리공정

대부분의 시안 함유 폐수에는 유리시안과 금속시안 착화물이 동시에 함유되어 있으며 대부분의 처리공정이 두가지 형태의 시안성분을 동시에 제거하는 것을 목적으로 개발되었다. 현재까지 개발된 시안 폐수의 처리공정 중 화학적 산화, 활성탄 흡착 및 중화 침강법 등이 대용량 처리에 효과적이며, 역삼투압, 이온교환, 환외여과 및 전기영동법이 소규모의 특수한 상황에서 적용이 가능한 것으로 알려져 있으나 이들 대부분의 시안 제거공정은 염소화 처리법을 제외하고 실험실 규모 또는 pilot-plant 규모를 벗어나지 못하고 있는 실정이다.

2.1. 염소화 처리법

염소(chlorine) 또는 차아염소산(hypochlorite)을 산화제로 사용하는 공정으로서 가장 오래전에 개발되었으며 현재 가장 널리 이용되고 있는 공정이다.

차아염소산에 의한 시안의 산화처리는 염소에 의한 처리법과 마찬가지로 반응식 (1), (2)과 같이 2단계로 반응이 진행된다.⁷⁾ 1단계 반응은 CN⁻의 산화단계로서 pH 10.5 이상에서 조업해야하며 pH 10.5이하인 경우 반응식 (3)에 의해 시안이온이 산화제인 차아염소산과 반응하여 자극성이 강한 유독 gas인 염화시안(cyanogen chloride)이 발생하며 CNO가 무해한 CO₂와 N₂로 분해되는 2단계는 충분한 반응속도를 얻기 위해서는 pH 8.5 이하로 조절해야하는 단점이 있다.



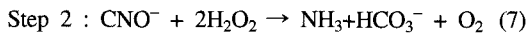
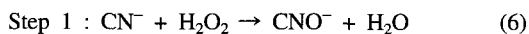
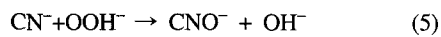
금속시안 착화물의 경우 차아염소산만으로 산화하기가 어려우므로 2~3종의 산화제를 혼합하여 처리하거나

처리공정을 조합하여 시안성분을 분해한다.⁸⁾ 그러나 산화제를 혼합하여 사용하는 경우 할로젠 유기화합물(halogenated organic compounds)이 발생할 가능성이 있으므로 예비 실험을 선행하여야 한다.⁹⁾

2.2. 과산화수소 산화법

과산화수소는 효과적이면서도 처리후 오염부하가 적은 산화제로서 organohalogen 화합물의 발생과 같은 차아염소산의 단점을 극복할 수 있는 대체 산화제로 주목을 받고 있다.¹⁰⁾

과산화수소에 의한 시안산화는 반응식 (6)과 (7)에 나타난 바와 같이 2단계로 진행되며 반응속도를 증가시키기 위해 금속 이온을 첨가하기도 하지만, 금속이온은 과산화수소의 자체 분해속도를 촉진하여 이론당량비 보다 많은 양의 과산화수소를 첨가해야하는 단점이 있다.¹¹⁾



과산화 수소에 의한 시안산화시 금속촉매 이외에 포름알데히드를 혼합하면 반응속도가 현격하게 증가된다는 보고가 있으며, 이러한 현상은 높은 pH에서 포름알데히드와 과산화수소가 급격히 반응하여 과산화수소에 활성을 부여하는 것으로 알려져 있다.^{12,13)} 또한 기존에 많이 이용되던 산화제인 차아염소산과도 병용하여 도금액중 시안성분을 산화하면 상승효과가 발생하는 것으로 보고되어 있다.

3. 실험

3.1. 시약

본 연구에서 사용한 시안 함유 모의폐수는 시안화 칼륨(KCN, AR grade J.T. Baker Inc.)을 건조하여 5.02 g을 취한 후 증류수로 1L를 만들어 CN⁻의 농도가 약 2,000 mg/L가 되도록 하였으며, 이를 모액으로 하여 필요에 따라 희석하여 사용하였다. 이때 모액의 pH는 12로 유지하여 HCN으로의 휘발을 방지하였다.

3.2. 실험장치

시안산화장치는 아크릴판재로 약 400 ml(7080×70 mm) 용량의 정방형 반응기를 제작하여 사용하였다. 반응물

의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 0.1°C까지 조절 가능한 항온장치(HAKKE, Model; HAKKE B) 및 중탕 장치를 제작하여 사용하였으며 자석교반기(Corning, Model; PC520)로 반응기내의 반응물을 교반하였다.

3.3. 실험방법 및 분석

3.3.1. 실험방법

시안 모액으로부터 소정농도로 희석한 용액에 2N NaOH 용액을 적당량 첨가하여 pH 12 이상으로 유지하며 정해진 농도의 구리촉매를 4N 황산구리(CuSO₄) 수용액 상태로 첨가한 후 일정온도에 도달할 때까지 교반하였다.

일정온도에 도달 후 소정 농도의 과산화수소를 투입하여 산화반응을 진행하였으며, 일정한 반응시간마다 시료를 채취하여 고액분리후 시안분석 및 구리이온 농도를 분석하였다.

3.3.2. 시안분석

유리시안분석

정량범위인 0.001~0.01 mg의 유리시안이 함유된 시료 20 ml를 정확히 취하여 50 ml 삼각플라스크에 넣고 pH 6.8인 인산염 완충액 10 ml, 클로라민 T 용액(1 W/V%) 0.25 ml를 넣은 후 마개를 막고 손으로 천천히 교반한다.

여기에 피리딘-피라졸론 혼합액 15 ml를 넣고 25°C 수조에서 30분간 방치한 다음 증류수를 표선까지 채운 후, 이 용액을 증장 10 mm 셀에 옮겨 검액으로 하여 발색된 청색을 UV-VIS spectrophotometer(Varian, Model; DMS 200)를 이용하여 620 nm 파장에서 흡광도를 측정하였다.

총 시안 함량분석

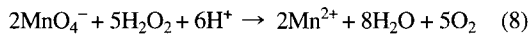
앞서 언급한 피리딘-피라졸론법은 용액중 유리시안만을 측정할 수 있으며, 금속-시안 착화물이 포함된 경우 전체 시안농도를 분석하기 위해서는 전처리가 필요하다.

전처리방법은 시안 0.005~0.05 mg에 해당하는 시료 적당량을 취하여 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 하여 0.5N 황산용액 또는 0.5N 수산화 나트륨 용액으로 중화한 다음 증류장치에 옮기고 증류수를 가하여 500 ml가 되도록 조절한다. 여기에 10% EDTA-Na 10 ml 및 인산 10 ml를 넣고 증류 플라스크를 장착하여 증류한다. 증류장치에서 발생한 증기를 냉각기로 냉각하여 2% 수산화 나트륨 20 ml가 채워진 메스실린더 최하부에서 받아내며, 메스실린더의 액량이 90 ml가 되었을 때 증류를 끝내고 냉각기를 떼어낸다. 냉각기 안팎을 소량의

물로 씻어주고 50% 초산으로 중성이 되도록 조절한 후 전체 액량이 100 ml가 되도록 조절한다. 상기와 같이 전처리된 용액을 피리딘-피리졸론법으로 시안농도를 측정한다.

3.3.3. 과산화수소 분석

반응 용액 중 과산화수소의 농도는 반응식 (8)에 나타난 바와 같이 산성영역에서 과산화수소가 과망간산칼륨(KMnO₄)을 환원시키는 성질을 이용하여 측정하였다.



적정방법은 반응용액 중 1 ml를 정확히 취하여 10% 황산용액 10 ml가 담겨진 비이커에 넣은 후 0.05N 과망간산 칼륨용액으로 적정하였으며 분석오차를 줄이기 위하여 시료 채취 후 5분 이내에 적정하였다.

3.3.4. 과산화수소 효율

과산화수소의 H₂O₂효율은 일정반응시간 간격으로 측정된 CN 및 과산화수소 잔류량으로부터 식 (6)에 의해 식 (9)로 과산화수소 효율을 계산한 후 이를 산술평균하여 산출하였다.

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ efficiency} = \left(\frac{[\text{CN}] - [\text{CN}]_{t+\Delta t}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_t - [\text{H}_2\text{O}_2]_{t+\Delta t}} \right) \left(\frac{M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{M_{\text{CN}}} \right) \quad (9)$$

where [H₂O₂]_t, [H₂O₂]_{t+Δt} : H₂O₂ conc. at time t and t+Δt, respectively [g/L]

[CN]_t, [CN]_{t+Δt} : CN⁻ conc. at time t and t+Δt, respectively [g/L]

M_{H₂O₂}, M_{CN} : Molecular weight of H₂O₂ and CN, respectively (g/mole)

4. 결과 및 고찰

4.1. 과산화수소의 자가분해 특성

과산화수소는 용액의 pH에 따라 반응성이 변하며 금속성분이 존재하는 경우에는 반응성이 증가하는 특성을 나타내고 있다. 따라서 과산화수소의 자가분해반응 특성을 조사하기 위하여 반응온도 25°C, 과산화수소 농도 500 mg/L의 조건에서 전해 동(Cu)을 첨가 또는 첨가하지 않고 용액의 pH를 8, 10, 12로 변화시키면서 잔류 과산화수소를 분석하여 Fig. 1에 그 결과를 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 전해 동을 첨가하지 않은 경우 pH 10에서는 반응시간 90분 경과후에도 90% 이상의 과산화수소가 잔류함으로써 10 이하의 pH에서도 자가분해반응이 미미할 것으로 판단된다. pH 12의 경우

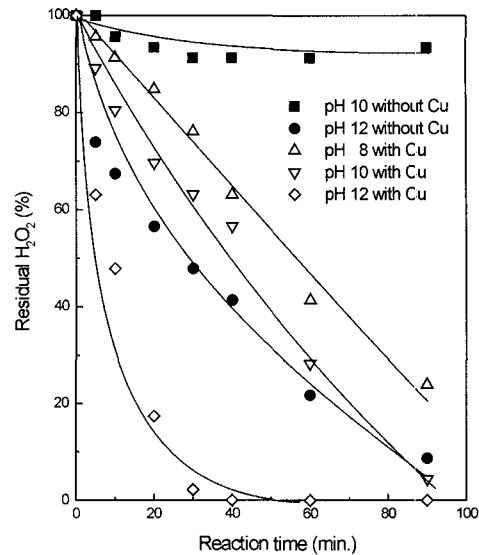
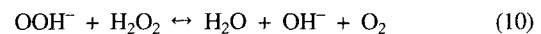


Fig. 1. Effect of pH on self-decomposition of hydrogen peroxide.

에는 반응시간 경과에 따라 잔류 과산화수소 농도가 감소하여 90분 경과시 잔류 과산화수소가 9% 이하로 낮아졌다. 이러한 현상은 반응식(4)에서 알 수 있듯이 pH가 상승하면 OOH⁻(perhydroxyl ion)이 생성되는 정반응 속도가 증가하게 되고 생성된 OOH⁻는 반응성이 매우 크므로 반응식(10)에 의해 빠른 속도로 과산화수소와 반응하여 자가 분해반응이 진행되는 것으로 설명할 수 있다.



또한 전해 동이 5 g Cu/L가량 첨가된 경우에는 pH 8의 경우에도 과산화수소 자가분해 반응이 진행되어 90분 경과후 잔류 과산화수소가 24%까지 감소하였으며, pH가 증가함에 따라 자가분해 반응속도가 증가하여 pH 12의 경우 반응시간 40분 경과후 대부분의 과산화수소가 분해되었다. 따라서 금속성분에 의해 과산화수소의 자가분해반응 속도가 촉진되는 것을 확인할 수 있었다.

반응온도가 과산화수소 자가분해반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 전해 동 5 g/L, 과산화수소 500 mg/L, pH 8의 조건에서 반응온도를 15, 25, 40°C로 변화시키면서 과산화수소의 자가 분해반응 실험을 하여 Fig. 2에 그 결과를 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이, 반응온도가 10°C인 경우 반

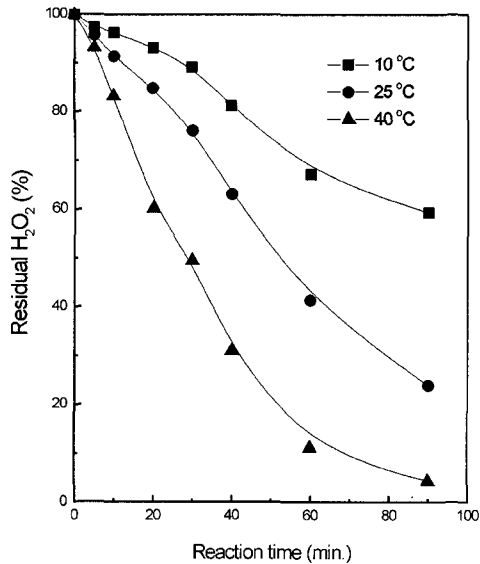


Fig. 2. Effect of temperature on self-decomposition of hydrogen peroxide.

용시간이 90분 경과 후에도 40%가량의 과산화수소가 자가분해 하였으나 반응온도를 증가시킴에 따라 자가분해 반응속도가 증가하여 반응온도 40°C인 경우 반응시간 90분 경과 후 잔류 과산화수소는 4%로 매우 낮았다. 따라서 반응온도가 과산화수소의 자가분해반응을 촉진하는 것을 확인 할 수 있었다.

4.2. 유리시안의 휘발 및 과산화수소의 비촉매 산화 반응에 의한 분해

수용액 중 유리시안은 pH에 따라 시안화 수소 형태로 대기중에 휘발되거나 시안이온 형태로 수용액중에 안정하게 존재할 수 있다. 본 실험에서는 pH가 유리시안이 시안화 수소로의 변환에 의한 휘발 속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 시안농도 500 mg/L, 반응온도 25°C의 조건에서 시안용액의 pH를 2, 8, 9, 10, 12로 변화시키면서 잔류시안을 분석하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 pH 8 이하에서는 반응시간 60분 경과시 50% 가량의 유리시안이 시안화 수소의 형태로 휘발되었으며, 240분 경과 후 대부분의 시안이 휘발한 것을 알 수 있었다. 반면에 pH 10이상에서는 240분 경과 후 휘발 시안량이 10% 미만이었으며, pH 9의 경우 60%가량의 시안이 휘발하였다. 이러한 현상은 반응식(11)에서 알 수 있듯이 pH가 감소하면 유리시안이 시안화수소로 변환되는 정반응이 촉진되는 것으로 설명할 수 있으며, 따라서 이후 유리시안이 함유된 수용액을 이용한 실험에서 수용액의 pH는 12이상으로 유지하였다.

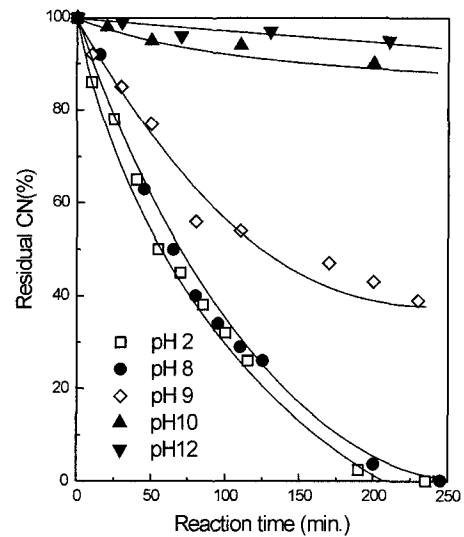
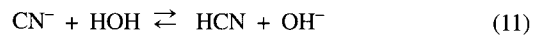


Fig. 3. Effect of pH on volatilization of free cyanide.



여타 산화제에 비해 환경적 안정성이 크며 처리 후 폐수 중 오염부하가 전혀 없는 과산화수소의 비촉매 산

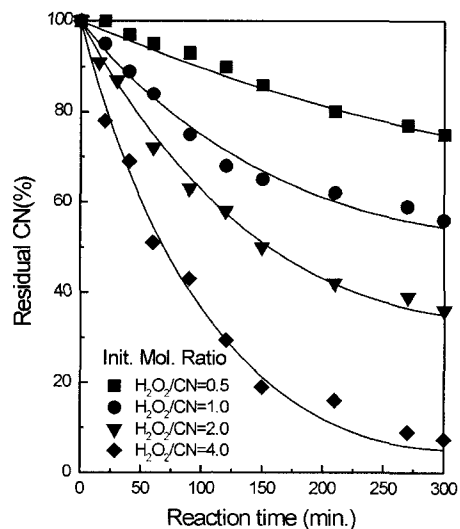


Fig. 4. Effect of H₂O₂ on the non-catalytic decomposition of free cyanide.

화 반응에 의한 유리시안의 분해현상을 조사하기 위하여 pH 12, 시안농도 500 mg/L, 반응온도 25°C의 조건에서 H₂O₂/CN 몰비를 0.5, 1, 2, 4로 변화시키면서 실험하였으며, Fig. 4 에 그 결과를 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 과산화수소 첨가량이 증가함에 따라 시안의 초기 분해속도가 증가함을 알 수 있다. 그러나 H₂O₂/CN 몰비 1이상을 첨가하여도 시안이 완전분해가 이루어지지 않으며 300분 경과시 몰비 1인 경우 60%, 몰비 2인 경우 35%, 몰비 4인 경우도 8%가량의 시안이 잔류하였다.

이는 촉매가 첨가되지 않은 유리시안 수용액의 반응은 반응식 (4)에 의해 생성된 OOH⁻(perhydroxyl ion)이 반응식 (5)에 의해 시안이온을 산화시키는 과정으로 진행되는데, 촉매부재시 반응식 (4)의 반응속도가 느리며, 한편으로 반응식 (10)에 의해 과산화수소의 자가 분해반응이 발생하여 전반적으로 분해효율이 낮은 것으로 판단된다.

4.3. 과산화수소의 촉매반응에 의한 시안 분해

앞서 고찰한 바와 같이, 촉매가 존재하지 않는 경우 과산화수소에 의한 시안분해속도는 매우 작으므로 실제 공정에 적용하기에는 곤란하다. 따라서 분해 속도를 촉진하기 위해 금속이온을 촉매로 첨가하는데 이때 이용가능한 금속들은 은, 텅스텐, 바나듐, 구리 등이다. 따라서 본 연구에서는 경제성 및 작업성을 고려하여 구리를 촉매로 선정하였다.

구리촉매 첨가시, 유리시안과의 반응 특성을 고찰하기 위하여 구리첨가량 변화에 따른 유리시안 및 총시안 변화를 조사하고 과산화수소에 의한 시안분해특성을 조사하기 위하여 구리 및 과산화수소의 첨가량, 반응온도, 초기 시안농도를 변화시키면서 실험하였다. 실험결과는 용액 중 잔류 시안 및 과산화수소의 농도를 분석하여 시안 분해 속도 및 H₂O₂의 시안분해 효율을 검토하였다.

4.3.1. 제이구리 이온 첨가량에 따른 시안분해

촉매로 첨가되는 구리는 황산구리(CuSO₄) 수용액으로 제이구리이온(Cu²⁺)의 형태로 공급되는데, 산화제가 존재하지 않는 상황에서 제이구리이온에 의한 시안의 분해특성을 확인하기 위하여 구리첨가량을 Cu/CN 몰비 0.05, 0.1, 0.2로 변화시키면서 실험하였으며, 유리시안 및 전체시안농도, pH변화를 Fig. 5 에 나타내었다.

Fig. 5 에서와 같이 구리첨가량이 증가함에 따라 유리시안의 농도는 급격히 감소하였으며 전체시안농도는 상대적으로 완만한 감소를 나타내고 있다. 이러한 현상은

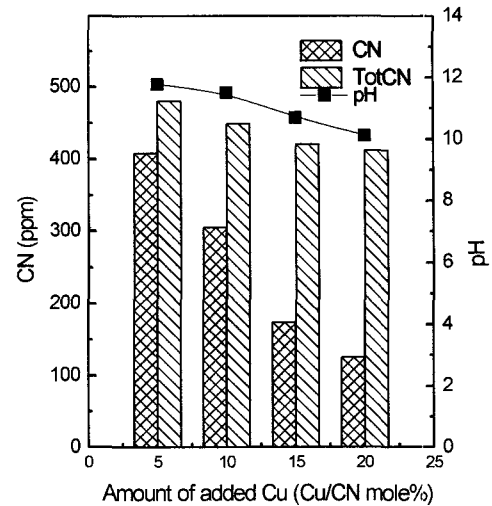
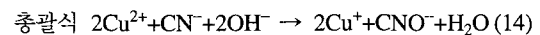
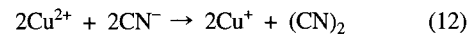
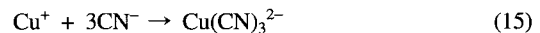


Fig. 5. Effect of copper(II) dosage on free cyanide decomposition.

반응식 (12)에 의하여 제이구리이온이 유리시안을 cyanogen[(CN)₂]으로 산화시키며 제일구리이온(Cu⁺)이 되며 이때 생성된 (CN)₂는 반응식 (13)에서 수산기에 의해 산화되어 Cyanate(CNO⁻)이온과 유리시안으로 분해되기 때문이다.¹⁴⁾



한편 제일구리이온은 유리시안이 존재하는 경우 반응식 (15)에 의해 착화합물을 생성하므로 유리시안의 농도는 구리 첨가에 따른 분해에 의한 감소와 더불어 착화합물을 생성하므로 급격히 감소하는 것으로 판단된다.



또한 반응 전 pH 12에서 구리첨가량이 증가함에 따라 반응 후 pH가 감소하는 현상을 볼 수 있으며, 이는 반응식 (13)에서 알 수 있듯이 시안이 수산화 이온에 의해 시안산 이온과 유리시안으로 분해되는데, 이때 수산화이온이 소모되는 것을 알 수 있다.

4.3.2. 구리 촉매의 영향

과산화 수소의 구리 촉매반응에 의한 유리시안의 분해에 구리 첨가량이 미치는 영향을 고찰하기 위하여 초기 유리시안농도 500 mg/L, pH 12, 반응온도 25°C, H₂O₂/CN 몰비 2의 조건에서 Cu/CN 몰비를 0, 0.05,

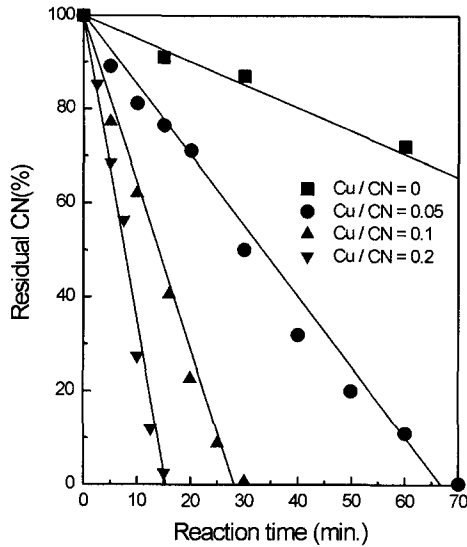
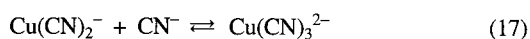
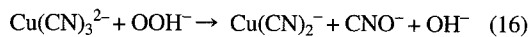


Fig. 6. Effect of copper ion dosage as a catalyst on free cyanide decomposition.

0.1, 0.2로 변화시키며 실험하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이때 첨가되는 구리가 제이 구리이온(Cu²⁺)의 형태이므로 식 (15)에서와 같은 구리-시안 착화물의 생성과정을 고려하여 초기 유리시안농도가 일정하도록 조제하였다.

그림에서 알 수 있듯이, 구리 첨가량이 증가함에 따라 반응속도가 증가하여, 유리시안이 완전분해되는 반응시간이 Cu/CN 몰비가 0.05일 때 70분, 0.1일 때 34분, 0.2일 때 16분이었으며 구리촉매를 첨가하지 않은 경우에는 120분이 경과하여도 잔류 시안이 40% 이상이었다.

이러한 현상은 첨가된 구리이온이 반응식(16)에 의해 유리시안과 반응하여 삼시안구리착화물(tricyanocupate)을 형성하고, 이 착화물은 반응식(16)과 (17)과 같이 이시안구리착화물(dicyanocupate)로 순환 반응하는데 이때의 반응속도가 과산화수소가 유리시안을 분해하는 반응속도보다 빠른 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾



또한 과산화수소는 낮은 산화상태의 금속이온이 존재할 때 자유 라디칼을 생성시키는 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 따라서 구리이온 농도가 증가하면 과산

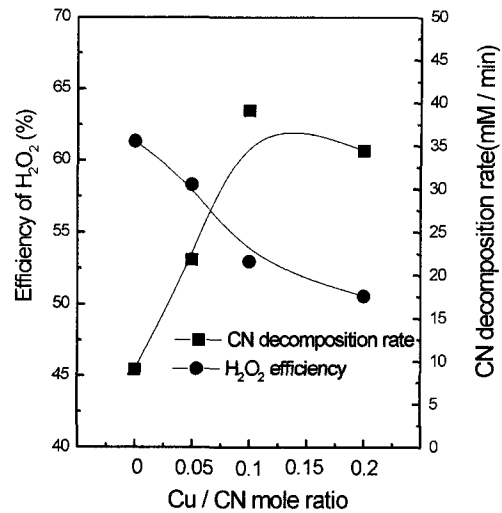


Fig. 7. H₂O₂ efficiency and cyanide decomposition rate at various copper dosages.

화수소에서 OOH⁻ 발생 반응속도가 촉진되어 OOH⁻ 농도가 증가하여 반응식(17) 반응속도도 촉진하여 시안분해속도가 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 첨가된 구리농도 변화에 대해 시안의 분해 속도 및 과산화 수소의 효율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Cu/CN 몰비 0에서 0.1로 증가함에 따라 시안분해속도 8.3 mM/min에서 38 mM/min으로 증가하였으나 Cu/CN 몰비 0.2로 증가 함에 따라 34 mM/min 감소하였으며 과산화수소 효율은 63%에서 50%로 감소하였다.

이러한 현상은 용액 중 구리농도가 증가함에 따라 반응식(16)의 반응속도가 촉진되어 시안분해속도가 증가하였으나 일정농도 이상의 경우에는 반응식(4)에 의한 OOH⁻의 생성속도가 반응식(16)에 의한 OOH⁻ 소비 속도보다 빨라서 반응식(10)에 의한 자가분해 반응이 빠르게 진행되는 것으로 판단되어진다.

4.3.3. 과산화수소의 영향

유리시안의 분해에 산화제인 과산화 수소 첨가량이 미치는 영향을 조사하기 위하여 구리촉매 첨가량 변화 실험과 동일조건에서 구리촉매량을 Cu/CN 몰비 0.05로 고정하고 과산화 수소 첨가량을 H₂O₂/CN 몰비 1, 2, 4로 변화시키면서 실험하였으며, 그 결과를 Fig. 8, 9에 나타내었다.

Fig. 8에서 알 수 있듯이, H₂O₂/CN 몰비가 1인 경우는 반응시간 140분 경과 후에도 시안이 완전분해되

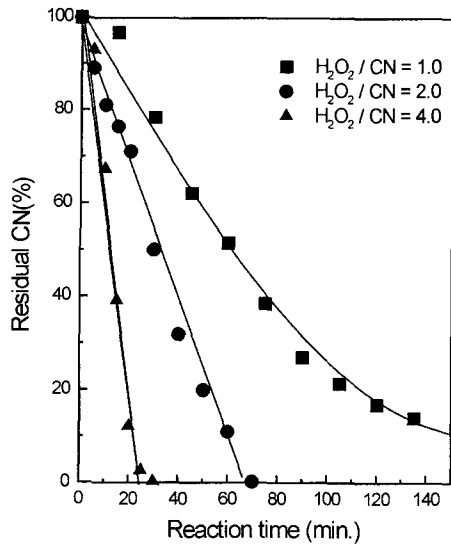


Fig. 8. Effect of H₂O₂ on the catalytic decomposition of free cyanide.

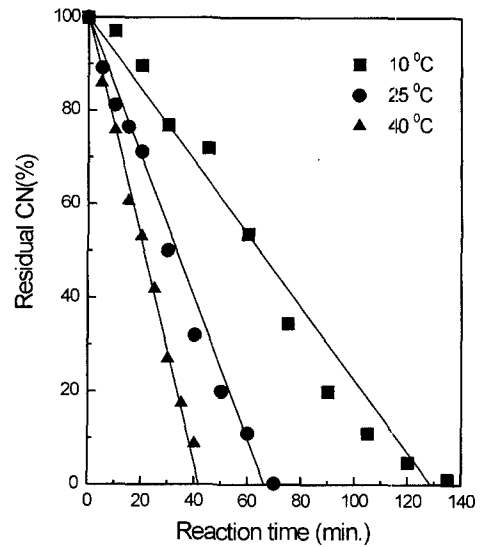


Fig. 10. Effect of temp. on free cyanide decomposition.

지 못하였으나 몰비 2 첨가시 72분, 몰비 4 첨가시 31분 후에 유리시안의 대부분이 분해되었다. 이러한 현상은 과산화 수소농도의 증가로 OOH⁻ 농도가 커져서 반응식 (4)의 정반응속도가 증가하므로 전반적으로 반응속도가 빨라진 것이다.

Fig. 9 에서도 마찬가지로 같은 결과를 알 수 있는데

과산화수소 첨가량이 H₂O₂/CN 몰비 1에서 4로 증가함에 따라 반응속도가 10 mM/min에서 45 mM/min으로 선형적으로 증가하였으며, H₂O₂ 효율은 95%에서 20%로 급감하였다. 이러한 현상은 Fig. 8 의 경우와 동일하게 알칼리용액에서 과산화수소가 반응식 (4)에 의해 OOH⁻로 전환된 농도가 커지기 때문이며, 이로 인하여 과산화수소의 자가분해반응이 빨라지기 때문이다.

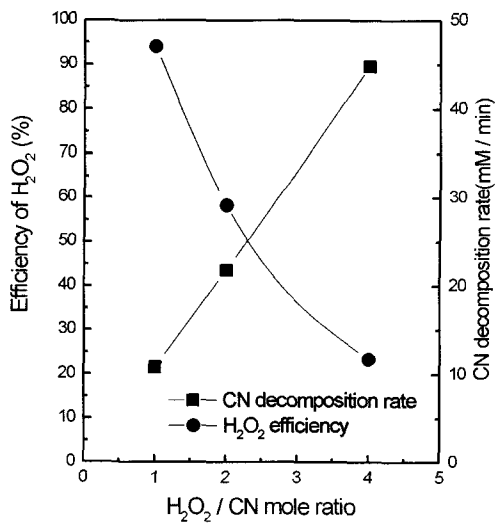


Fig. 9. H₂O₂ efficiency and cyanide decomposition rate at various H₂O₂ dosages.

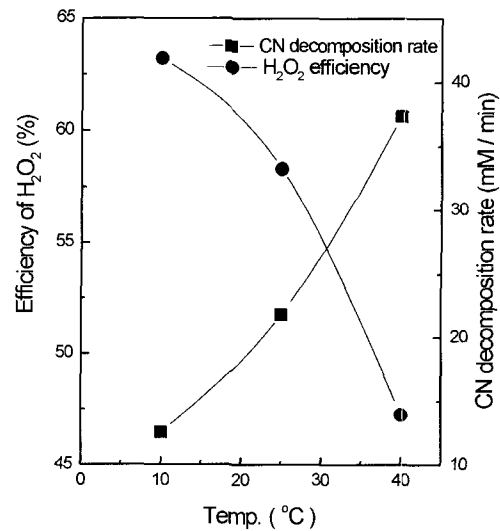


Fig. 11. H₂O₂ efficiency and cyanide decomposition rate at various temperatures.

4.3.4. 반응온도의 영향

반응온도가 유리시안 분해에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 초기 시안농도 500 mg/L, H₂O₂/CN 몰비 2, Cu/CN 몰비 0.05의 조건에서 반응온도를 10, 25, 40°C로 변화시키며 실험하였으며 Fig. 10, 11 에 결과를 나타내었다.

실험결과, 반응온도가 10°C에서 40°C로 증가함에 따라 시안분해속도는 12 mM/min에서 37 mM/min으로 상승하였으며, 과산화수소 효율은 63%에서 44%로 감소하였다. 이 또한 반응온도가 과산화 수소가 OOH⁻로 전환되는 반응식 (4)의 반응속도를 촉진하는 것을 반증하는 것으로 OOH⁻ 발생속도가 증가하여 온도 상승시 과산화 수소의 활성중가로 시안분해속도가 증가하고 자가 분해반응도 증가하여 H₂O₂ 효율은 감소하는 것으로 나타났다.

4.3.5. 초기 유리시안 농도의 영향

초기 시안농도가 유리시안 분해에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 H₂O₂/CN 몰비 2, Cu/CN 몰비 0.05, 반응온도 25°C의 조건에서 초기 유리시안 농도를 200, 500, 1,000 mg/L로 변화시키며 실험하였으며 Fig. 12, 13 에 결과를 나타내었다.

실험결과, 시안농도가 증가함에 따라 반응시간에 대한 잔류시안의 비율(Fig. 12)은 더 빠르게 감소하고 분해속도(Fig. 13)는 10 mM/min에서 37 mM/min으로 크게 상승하였으며, H₂O₂ 효율도 50%에서 61%로 상

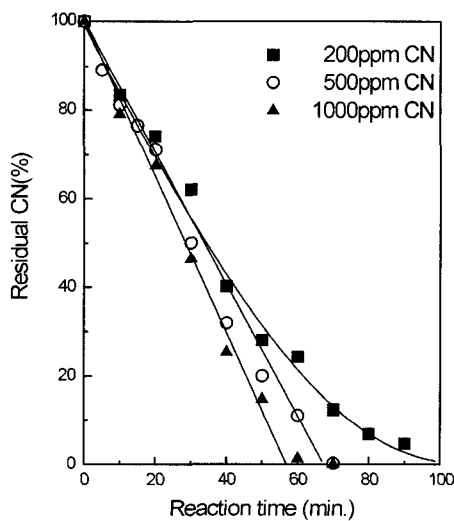


Fig. 12. Effect of initial CN concentration on free cyanide decomposition.

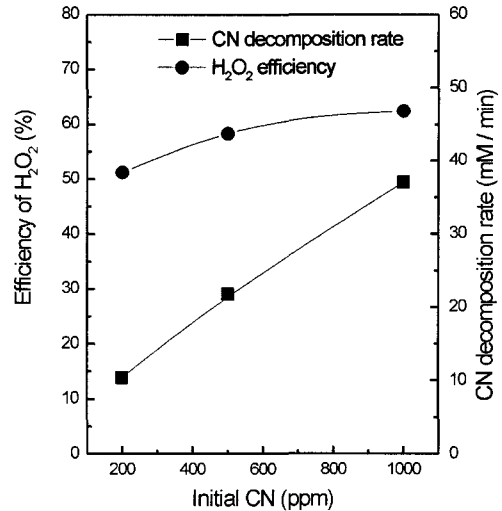


Fig. 13. H₂O₂ efficiency and cyanide decomposition rate at various initial CN concentration.

승하였다. 따라서 과산화 수소의 촉매반응에서는 시안의 농도가 높을수록 시안분해 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

수생태계 뿐 아니라 인체에도 치명적인 영향을 미치는 시안 성분을 제거하기 위한 기존 화학적 산화법이 과다한 약품 사용으로 처리비의 상승의 문제와 잔류 약품에 의한 처리수의 재활용이 어렵고, 2차 오염원으로 작용할 수도 있다. 이러한 기존공정의 대안으로, 환경적으로 안전한 과산화수소에 의한 시안 분해특성을 규명하기 위한 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수용액중 유리시안은 pH가 낮아짐에 따라 시안화 수소 형태로 휘발되는 특성을 나타내어 pH 8이하에서 240분 경과후 90% 이상 휘발하였으며 pH 12이상에서 휘발량이 10%이하로 안정하였다. 과산화수소의 비촉매반응에 의한 시안분해실험 결과, 과산화수소 투입량이 H₂O₂/CN 몰비 4 까지 증가하여도 300분 반응 후 8% 이상의 시안이 잔류하여 현장적용에는 문제가 있는 것으로 판단되었다.
2. 과산화수소의 구리촉매반응에 의한 유리시안분해 실험결과, 과산화 수소 및 구리 첨가량이 증가함에 따라 분해속도가 증가하여 H₂O₂/CN 몰비 2와 Cu/CN 몰비 0.2에서 16분만에 유리시안이 완전

- 분해되었다. 그러나 과산화수소의 자가분해 반응에 의해 H_2O_2 /효율이 감소하였다. 그러므로 과산화수소와 구리의 적정투입량은 H_2O_2/CN 몰비 2, Cu/CN 몰비 0.05로서 이때의 분해속도는 22 mM/min, H_2O_2 효율은 57%이었다. 또한 이러한 적정 조건에서 72분 반응시 완전제거가 가능하였다.
3. 초기 유리시안 농도변화 실험결과, 시안농도 증가에 따라 분해속도 및 H_2O_2 효율이 증가하므로 과산화수소의 구리촉매반응에 의한 시안분해는 고농도 시안일수록 적절한 것으로 판단된다.

참고문헌

- V. Padiyar & V. S. Mishra : "Cyanide detoxification a review", Trans I Chem E, Vol. 73, Part B, Feb. (1995).
- 국제환경문제연구소편 : "환경관계법규", 동화기술, 서울, 3-82 (1996).
- Zeevalkink, J. A. et al.: "Mechanism and kinetics of cyanide ozonation in water", Water Res., Vol. 14, 1375-385 (1979).
- Frederick, E. B.: "Cyanide detoxification using adsorption and catalytic oxidation on granular activated carbon", Jour. of WPCF, 45(2), 221-231 (1973).
- Murphy, R. S. and Nesbitt, J. B. : "Biological Treatment of Cyanide Wastes", Engineering Research Bull B-88, The Renn. State Univ. (1964).
- 佐藤完二 : "シアン 含有 廢水의 處理 方法", 公開特許公報 51-67672 (1976).
- Muller, K. R. et al : "Chemical waste handling and treatment", 231-241 (1986).
- Bhakta D., Shukla S. S., Chandrashekharaiiah m. S. and Margrave J. L. : "Detoxification of cyanide wastes", Environ Sci Technol, 26(3), 625-626 (1992).
- Kolb M. and Schulz W.: "Halogenated organic compounds in solutions of sodium hypochlorite for the detoxification of cyanide", Korresp Abwasser, 37(1), 67-68 (1990).
- Schwarzer H., and Nakagawa S. : "Prevention of organohalogen containing wastewater and liquid wastes by replacing hypochlorite by hydrogen peroxide in cyanide detoxification", Stullg Ber Abfallwirtsch, 39, 173-189 (1979).
- Bakes M. and Daude L. M. C.: "Elimination of cyanides in wastewater by a hydrogen peroxide-sodium hypochlorite system", Rev Alum, 463, 293-296 (1978).
- Laws B. C., Fournier L. B. and Mathre O. B. : "A peroxygen system for destroying cyanide in zinc and cadmium electroplating wastewaters", Plating, 60 (1973).
- Knorre H. and Fisher H. : "Detoxification of hydrocyanic acid containing exhaust gases from blast furnaces and other high temperature processes", Fachber Huettenprax Metallweiterverab, 26(10), 937-938, 940-941 (1988).
- Baxendale J. H., Westcott D. T. : "Kinetics and Equilibria in Copper(II)-cyanide Solution", J. Chem. Soc., B 2347, (1989).
- James K. Beattie, G. A. Blyblank : "Copper-Catylised oxidation of cyanide by peroxide in alkaline aqueous solution", Aust. J. Chem., 48 (1995).
- 오동규 : "펜턴 시약을 이용한 폐수중 유기물의 산화처리", 박사논문, 인하대 (1993).

尹 虎 成



- 1983년 서강대학교 화학공학과 공학사
- 1985년 서강대학교 화학공학과 공학석사
- 1993년 서강대학교 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질연구원 자원활용연구부 선임연구원
(E-mail; hsyoon@kigam.re.kr)

李 珍 榮



- 1992년 광운대학교 화학공학과 공학사
- 1994년 광운대학교 화학공학과 공학석사
- 1999년 광운대학교 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부 선임연구원
(E-mail; jinlee@kigam.re.kr)

金 聖 敦



- 2000년 광운대학교 화학공학과 공학박사
- 현재 한국지질연구원 자원활용연구부 선임연구원
(E-mail; sdkim@kigam.re.kr)



金 哲 圭

- 1992년 한밭대학교 공학사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부 연구원



金 俊 秀

- 1976년 연세대학교 금속공학과 공학사
- 1978년 연세대학교 금속공학과 공학석사
- 1983년 연세대학교 금속공학과 공학박사
- 현재 한국지질연구원 자원활용연구부 부장(E-mail; jskim@kigam.re.kr)



韓 楮

- 1975년 서울대학교 화학공학과 공학사
- 1978년 Auburn 대학교 화학공학과 공학석사
- 1983년 Iowa 주립대학교 화학공학과 공학박사
- 현재 광운대학교 화학공학과 교수 (E-mail; chan@daisy.kwangwoon.ac.kr)



吳 鍾 基

- 현재 한국과학기술연구원 금속공정연구센터 책임연구원
- 本 學會志 第10卷 4號 參照

《광 고》 本 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호)
- * 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서) 440쪽 價格 : 15,000원 "