

〈特〉청화 제1동 이온을 함유한 시안액의 처리방법



박 재 환 (특허청 · 심사관)

출원인 : 다이닛찌
 닛뽀덴센 (株)
 발명자 : 오푸가와
 미찌하데 (日本)
 출원번호 : 82-5253
 출원일자 : 82. 11. 22
 공고번호 : 88-1733
 공고일자 : 88. 9. 10

본 발명은 청화 제1동 이온을 함유한 시안액을 처리하는 방법에 관한 것이다.

청화 제1동 착이온을 함유한 공장폐기물을 배출할때는 청화 제1동 착이온의 CN기를 환경오염방지를 위해 폐기전에 철저히 분해시켜야 한다. 지금까지는 대체적으로 소위 알칼리-염소법으로 청화 제1동 착이온의 CN기를 분해해 왔다. 이 관례적 방법은 청화 제1동 착이온의 농도에 상당하는 양의 차아염소산나트륨을 처리할 액에 가하고 CN기를 탄산가스 및 질소로 분해하는 것으로 되어 있다. 이 방법은 2,000ppm이하 특히 1,000ppm이하의

CN농도를 갖는 시안액을 처리하는데 보통 사용 되었다.

시안액의 CN농도가 10,000ppm 이상으로 높을때는 처리시간이 훨씬 길어지고 사용하는 차아염소산염의 양이 과대해져서 단일 배치에서 청화 제1동 착염중의 CN기를 철저히 분해한다는 것은 사실상 불가능하였다. 따라서, CN농도가 10,000ppm 또는 그 이상의 높은 시안액을 상기 관례법으로 처리하여 분해율 90% 이상을 얻으려면, 시안액을 2,000ppm 이하로 희석하고 그 다음이 희석된 액을 여러 배치에 걸쳐 처리할 필요가 있었다. 자연히 이 조작성은 작업능률을 악화시킨

다.

관례법의 난점을 극복하기 위해, 황산 제1철, 염화 제1철, 질산 제1철, 아세트산 제1철, 황산 제1철 암모늄 및 요오드화 제1철로서 된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 제1철염을 청화 제1동 착이온을 함유하는 시안액에 가하고 이 액을 130℃ 이상으로 가열하는 것으로 되어 있는(일본 특허공보 제20036/1982호를 참조) 개량법이 제안되었다. 이 개량법에 의해서, 수 ppm 내지 100,000ppm의 CN농도를 가진 시안액을 액의 희석없이 단일 배치로 효과적으로 처리할 수 있다. 그러나, 상기 개량법은 청화 제1동 착이온의 CN기를 분해하기 위해서 제1철염을 필요로 하기 때문에, 처리액에는 동(銅)과 철을 함유하는 슬러지가 형성되고 이 슬러지 양이 증가되면 배출관에 퇴적하는 경향이 있어 액과 슬러지를 분리하는 것을 어렵고 번거롭게 만든다. 동의 회수가 어렵게 되는 것은 특히 불리한데 그 이유는 슬러지가 동에 추가하여 철을 함유하기 때문이다.

본 발명의 주목적인 청화 제1동 착이온 중의 CN기를 높은 분해율로 분해함에 의해 청화 제1동 착이온 함유시안액을 효과적으로 처리하는 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 슬러지가 소량밖에 생기지 않는 청화 제1동 착이온 함유시안액을 처리하는 방법을 제공하는 것이다. 이들 및 기타 목적들은 수용성 금속수산화물의 존재하에 200℃보다 낮지 않은 온도에서 시안액을 가열함에 의해 달성된다.

본 발명 방법에 의해 처리될 청

화 제1동 착이온 함유시안액에는, 주로 청화 제1동 착이온으로 되어 있는 폐(廢)청화동 도금용액과, 금, 은, 니켈 등 금속으로 도금된 구리제품으로부터 그들 금속을 추출해내기 위한, 청화나트륨, 청화칼륨 등 청화알칼리로 되어 있는 폐청화물 용액이 포함된다. 즉, 본 발명에 의하면, 디시안 동이온($\text{Cu}(\text{CN})_2^{2-}$), 트리시안 동이온($\text{Cu}(\text{CN})_3^{--}$) 및 테트라시안 동이온($\text{Cu}(\text{CN})_4^{---}$)과 같은 청화 제1동 착이온을 함유하는 폐액이 처리될 수 있다.

처리될 액중에 있는 청화 제1동 착이온이 CN농도는 통상수 내지 100,000ppm 바람직하기는 100 내지 80,000ppm이다. 것처럼 높은 CN농도를 가진 액체를, 본 발명에 의해서, 그대로 즉 회석을 함이 없이 처리할 수 있다.

수용성 수산화금속의 특징에는 알칼리금속 수산화물(예컨대 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨), 알칼리토금속 수산화물(예컨대 수산화바륨, 수산화칼륨, 수산화스트론튬)등이다. 그들 가운데서, 수산화나트륨과 수산화칼륨이 특히 좋다. 시안액 중에 이들 금속 수산화물이 존재하는 것은 청화 제1동 착이온의 CN기를 효과적으로 분해하는데 유효하다. 금속 수산화물의 양은 청화 제1동 착이온 1몰에 대하여 적어도 0.2몰, 바람직하기는 적어도 1몰이다. 고체 또는 수용액 형태로 이 금속 수산화물을 처리된 모두 한꺼번에 또는 처리중 분할하여 액에 가한다.

시안액을 200°C보다 낮지 않은 온도까지 가열한다. 온도가 200°C

보다 낮을때는 청화 제1동 착이온의 CN기는 철저히 분해되지 않는다. 바람직하기는 CN기의 완전분해를 완전히 보장하기 위해서 처리온도는 220°C 이상이다. 통상 본 발명이 공정은 보통의 탄소강, 스테인레스강등으로 만들어진 고압반응기내에서 행하며, 처리온도는 반응기의 강도 때문에 300°C 이상이 되지 않게 하면 좋다. 반응기에 내장된 히터에 의해서 또는 외부로부터 반응기를 가열함으로써 액을 가열시킨다. 또한, 고압수증기를 단독으로 또는 다른 가열수단과 병행하여 사용하면 수증기의 분출력에 의해 액체가 교반될 수 있기때문에 균일한 처리를 실현시키는데에 유리하다.

처리를 하는 동안에는, 암모니아가 발생하는데 청화 제1동 착이온의 분해를 가속화시키기 위해서 반응기에 부착된 배기구를 통해 이따금씩 발생암모니아를 반응기에서 배출 제거시킨다.

상술한 바와 같이 본 발명의 방법은 중금속을 전연 사용하지 않고 수용성 금속 수산화물을 사용한다. 따라서 처리액중에 형성되는 슬러

지는 종전 방법에서 처럼 많지 않다.

본 발명을 다음 실시예에서 보다 상세히 설명하겠다.

실시에 1 내지 6, 비교실시에 1 및 2

스테인레스강제 6리터 오오토클레이브에, 그 5,500ppm 중의 4,000ppm은 트리시안 제1동 착이온의 CN기임이 확인된(액체 시료를 질산과 황산의 혼합액에 용해시키고, 그 용액을 증발건조시키고, 그 잔사를 물에 녹이고, 원자흡수분광화학분석에 의해 동함량을 정량적으로 측정하고, 그 측정량으로부터 트리시안 동이온($\text{Cu}(\text{CN})_3^{--}$)의 양을 계산하고 그리고($\text{Cu}(\text{CN})_3^{--}$)의 양을 기준하여 CN농도를 계산함으로써 구함) 총 CN농도 5,500ppm(JIS K 0102(1971), 29.1.2 및 29.2)을 함유한 시안 수용액(4리터)을 넣고, 거기에 제1표에 표시된 것과 같은 수용성 금속수산화물의 수용액을 가하였다. 얻어진 혼합물을 제1표에 표시된 바와 같은 소정 조건하에서 가열하였다. 결과는 제1표에 표시되어 있다.

제1표에 나타난 결과로부터 명백

	금속수산화물 (ppm)		온도 (°C)	시간 (hr)	처리후의 CN농도 (ppm)	CN 분해율 (%)
	NaOH	KOH				
실시예 1	3000	-	200	6	480	91.3
실시예 2	3000	-	210	6	1120	97.8
실시예 3	3000	-	220	6	6.4	99.9
실시예 4	550	-	230	6	360	93.5
실시예 5	3000	-	230	6	0.60	99.99
실시예 6	-	4200	230	6	0.06	99.99
비교실시예 1	-	-	220	6	1920	65.1
비교실시예 2	3000	-	180	6	1800	67.3