

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C02F 1/58

(45) 공고일자 1997년04월28일
(11) 공고번호 특1997-0006498

| | | | |
|-------------|------------------|-------------|---------------|
| (21) 출원번호 | 특1994-0702484 | (65) 공개번호 | 특1994-0703784 |
| (22) 출원일자 | 1994년07월20일 | (43) 공개일자 | 1994년12월12일 |
| (86) 국제출원번호 | PCT/US 92/005064 | (87) 국제공개번호 | WO 93/014033 |
| (86) 국제출원일자 | 1992년06월17일 | (87) 국제공개일자 | 1993년07월22일 |

| | | | |
|------------|---|-------------|--------|
| (30) 우선권주장 | 823,400 | 1992년01월21일 | 미국(US) |
| (73) 특허권자 | 에프엠씨 코포레이션 찰스 씨. 펠로우스 미합중국 펜실바니아 19103 필라델피아 마켓트 스트리트 1735 | | |
| (72) 발명자 | 미합중국 펜실바니아 19103 필라델피아 마켓트 스트리트 1735 해리 마커스 캐스트러터스 미합중국 펜실바니아 18940 뉴타운 로렐 서클 134 마이클 알. 페이건 | | |
| (74) 대리인 | 김창세, 김영, 장성구 | | |

심사관 : 최차희 (책자공보 제4976호)

(54) 수성 시아나이드 용액의 해독방법

요약

내용없음.

명세서

[발명의 명칭]

수성 시아나이드 용액의 해독방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 시아나이드 및 금속을 포함하는 수용액을 퍼옥시젠으로 해독하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 시안화 금속 착물 용액의 해독방법에 관한 것이다.

폐수의 정제는 환경 보호를 위해 매우 중요하다. 전기도금, 강-경화(steel-hardening) 및 채굴 작업을 포함하는 많은 산업 유출물은 종종 유독성 금속과 함께 다양한 형태의 시아나이드를 포함한다. 환경에의 심각한 피해 및 공공건강 및 안전상의 악영향을 피하기 위해 상기 폐수가 방출되기 전에 폐수를 해독시키는 것이 가장 중요하다.

지난 수년동안 이러한 유출물을 처리하기 위한 수많은 방법이 개발되어 왔다. 공지된 방법중 가장 우수한 것의 하나는 폐수중에 포함된 시안화물을 구리 또는 은을 촉매로 하여 과산화수소로 산화시키는 것에 관한 것이다. 미합중국 특허 제3,617,567호에 개시된 이 방법은 유리 시아나이드 이온을 포함하는 용액 또는 수용액중에서 해리되어 유리 시아나이드 이온을 형성하는 시아나이드 착물로 국한된다. 상기 방법은 폐수에 바람직하지 않은 염을 가하는 단점을 갖는, 염소와 관련된 이전의 방법을 대체하였다. 과산화수소를 사용하면 염 형성 및 폐수에 상기 염이 유입되는 방법과 관련된 단점을 극복한다.

미합중국 특허 제4,070,281호는 유기 폐기물중의 유리 시아나이드 이온이 특정 구리 및 암모늄 염의 존재하에서 산화될 수 있음을 개시한다. 차아염소산 나트륨은 가장 효과적인 산화제이고, 그 다음은 과황산 칼륨 및 오존이었다. 가장 효과적이지 않은 산화제는 과산화수소로 알려졌다. 유독성 구리는 방출되기 전에 유출물로부터 제거되어야 한다. 또한 상기 공정은 170 내지 300°C의 온도 및 20 내지 150kg/cm²의 압력에서 유기 폐기물을 산화시켜야 하는데, 이는 대량 설비에서는 비실용적이다.

미합중국 특허 제4,417,987호는 9.5 이하의 안정도 상수를 갖는 아미노카복실산 착화제(EDTA 또는 NTA)를 용액으로 유입시키는 경우, 시안화 니켈 착물은 구리를 촉매로 하여 과산화수소로 산화될 수 있음을 개시한다. 상기 공정은 환경적으로 바람직하지 않은데, 이는 유출물이 금속을 쉽게 생분해되지 않는 금속착물로서 함유하고 있기 때문이다. 미합중국 특허 제4,419,246호의 방법은 마그네슘 이온 및 수산화칼슘의 존재하에서 킬레이트제를 과산화수소로 산화시켜 중금속을 침전시킴으로써 킬레이트된 중금속 이온이 폐기물 스트림으로부터 환경으로 유출되는 것을 극복하는데 필요할 것이다.

미합중국 특허 제4,851,129호는 쓰레기, 펄프 또는 슬러리로부터 자성 금속을 제거하면 여기에 포함된 시안화물을 분해하는데 사용되는 과산화수소의 너무 이른 분해를 방지할 수 있음을 기술한다. 반면, 미합중국 특허 제4,822,496호는 종종 산화시키기에 어려운 한가지 화합물은 테트라시아노니켈레이트 이온임을 개시한다. 상기 특허는 유리 시아나이드 이온을 파괴하기 위해 과산화수소로 처리하기 전에, 시아나이드 착물로부터 금속(Cu, Ni 및 Fe)을 침전시키기 위해 트리머캅트트리아진을 사용함을 교시한다.

그러나, 미합중국 특허 제4,96,715호에 따르면, 상기 종래의 기술 공정은 과산화수소를 너무 많이 소모한다고 기술한다. 대신 상기 특허는 종래 공정의 어려움을 극복하기 위해 과산화수소와 인산을 혼합할 것을 개시한다. 그러나, 상기 방법은 유출물을 방출하기 전에, 첨가한 포스페이트 이온과 제(II)철을 침전화시키는 추가의 단계를 필요로 한다. 본 기술분야의 숙련인은 유출물중에 과량의 포스페이트 이온 또는 제(II)철이 존재하는 것을 피하기 위해 포스페이트와 제(II)철의 침전화를 정확하고 연속적으로 조절해야 한다는 것을 쉽게 이해할 것이다. 이러한 정밀한 조절로 인해 상기 고정은 연속적인 적용에 적합하지 않다.

종래 기술에서 관찰된 시아나이드 착물 산화의 어려움 이외에도, 시안화 금속 착물의 알칼리 용액이 과산화수소에 대한 분해 착물을 포함함을 알았다.

본 발명은 금속의 약산 분해가능한(WAD) 시아나이드 착물을 포함하는 수용액을 해독하는 오랜 숙원의 방법을 제공함으로써 종래 기술의 문제점을 극복하며, 상기 방법은 상기 수용액에 과산화수소 및 구연산 또는 그의 가용성 염을 혼합하고, 포함된 시아나이드의 적어도 일부를 산화시키기에 충분한 시간동안 상기 수용액의 pH를 8 내지 12사이로 유지시키는 것을 포함하고, 상기 과산화수소는 상기 수용액 1ℓ당 1mM 이상의 농도를 유지하기에 충분한 양으로 공급되고, 구연산은 WAD 시아나이드 착물중의 실질적으로 모든 금속을 착물화시키는 양으로 공급된다.

생분해성 구연산 칼레이트제는 고체 구연산, 그의 수화물 또는 구연산 용액과 같은 임의의 편리한 형태로 용액으로 혼합될 수 있다. 반면, 상기 구연산은 용액 또는 고체 염으로서의 구연산의 적합한 염으로서 공급될 수 있다. 상기 염중의 양이온은 나트륨, 칼륨과 같은 알칼리 금속염 또는 마그네슘 또는 칼슘 염과 같은 알칼리 토금속 염일 수 있다.

첨가되는 과산화수소의 양은 파괴될 시아나이드의 양 및 용액중의 과산화수소의 분해 속도에 따라 달라질 것이다. 과산화수소의 잔류 농도를 1ℓ당 1mM 이상으로 유지하기 위하여 과산화수소를 연속적으로 가하는 것이 일반적으로 바람직하다.

용액중의 착물화된 금속 이온 1몰당 약 1 내지 2몰 이상의 시트레이트 이온을 가해야 한다. 착물화된 금속 이온 1몰당 2몰 이상의 시트레이트 이온의 첨가는 가중된 비용을 총당할 만큼 충분한 추가의 이익을 제공하지는 않는다. 약 1몰의 시트레이트 이온을 사용하는 것이 경제적으로 바람직하다.

pH가 8 내지 12 사이의 넓은 범위로 변할 수 있지만, pH를 약 9 내지 10 사이, 바람직하게는 약 9.5로 유지하는 것이 적절하다.

온도는 중요하지 않으며, 일반적으로 주변 온도가 충분하다. 그러나, 반응 속도는 온도 감소와 함께 감소되는 반면 과산화수소의 분해 속도는 온도 감소와 함께 증가한다. 본 기술분야의 숙련인은 처리되는 특정 WAD 시아나이드 용액에 대한 최적 온도를 쉽게 결정할 수 있다. 일반적으로 약 10 내지 약 40℃의 온도를 이용한다.

본 발명은 하기의 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[실시예]

용액중의 시아나이드의 함량은 표준 피크린산 방법을 사용하여 분광학적으로 측정하였다. 유리 시아나이드 및 약산 분해가능한 시아나이드는 피크린산과 반응하여 520nm에서 분광학적으로 측정가능하거나 또는 육안으로 판별가능한 오렌지 색을 나타낸다. 비교하기 위하여 표준을 제조하였다. 검출의 하한계는 0.26mg/ℓ 시아나이드이다.

[실시예 1]

약 125mg/ℓ의 용해된 구리, 200mg/ℓ의 WAD 시아나이드 및 pH 8.5 내지 9.0을 포함하는 부스러기 광물의 물 샘플을 250ml 용량의 비이커에 넣었다. 구연산(410mg/ℓ) 또는 대조하기 위한 기타 칼레이트제를 상기 용액에 용해시키고, 용해시키는 동안 pH를 2M의 NaOH를 사용하여 약 9.5(+/-1)로 유지시켰다.

이어서 상기 용액에 과산화수소(50% w/w)를 가하고 혼합하여 약 2:1의 H₂O₂ : WAD CN(~430mg/ℓ H₂O₂) 중량비가 되도록 하였다. 주기적으로 교반하면서 반응이 개시되도록 하였다. H₂O₂, pH 및 WAD 시아나이드 이온(WAD CN)은 반응 과정에 걸쳐 측정하였다. 초기의 H₂O₂가 고갈되었을 때나 또는 약 30분의 간격으로, 105mg/ℓ의 분취량을 가하고, 전체 H₂O₂가 640mg/ℓ (H₂O₂ : WAD CN 중량비가 ~3 : 1)가 넘지 않도록 했다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[대조 실시예]

25℃에서 칼레이트제로서 NTA를 사용하거나 사용하지 않고, 미합중국 특허 제3,617,567호의 방법을 미합중국 특허 제4,417,987호의 방법과 비교하였다. 150mg/ℓ의 시아나이드, 125mg/ℓ의 구리, 430mg/ℓ의 과산화수소를 포함하는 용액을 제조하였다. 500mg/ℓ의 NTA(pH 10.2-9.9)를 포함하는 샘플 용액의 시아나이드 농도를 30분 내에 0 내지 10mg/ℓ로 감소시켰다. NTA(pH 11.6-11.4)가 없는 샘플중의 시아나이드 농도를 30분내에 70mg/ℓ로, 60분 내에 65 내지 70mg/ℓ로, 210분 내에 25mg/ℓ로 감소시켰다.

[표 1]

H₂O₂에 대한 WAD 및 시아나이드 분해 속도에 대한 킬레이트제의 영향

| 이름 | 킬레이트제 | | 시간(분) 경과후 잔류하는 WAD 시아나이드의 농도(mg/l) | | | | |
|------|-------|---------|------------------------------------|----|----|------|-------|
| | g | 몰비 | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 |
| NTA | 500 | 1.2 : 1 | 200 | 60 | 40 | 0-5* | 0-5 |
| EDTA | 920 | 1.2 : 1 | 200 | 90 | 75 | 50* | 50 |
| 구연산 | 410 | 1.0 : 1 | 200 | 50 | 50 | 30 | 5-10* |

조건 : 640mg/ℓ H₂O₂를 첨가(전체)

0시간에는 430mg/ℓ

30분 후 및 60분 후에는 105mg/ℓ

초기 WAD 시아나이드 농도 = ~200ppm

구리 농도=~125ppm

NaOH로 용액의 pH를 9.5(+/-1)로 유지

온도 ~25℃

*전체 H₂O₂가 고갈됨

(57) 청구의 범위

청구항 1

금속의 약산 분해가능한 시아나이드 착물을 함유하는 수용액에 과산화수소 및 구연산 또는 그의 가용성 염을 혼입하고, 시아나이드의 적어도 일부를 산화시키기에 충분한 시간동안 상기 수용액의 pH를 8 내지 12로 유지시키는 것을 포함하고, 상기 과산화수소는 상기 수용액 1ℓ 당 1mM 이상의 농도를 유지하기에 충분한 양으로 공급되고, 구연산은 시아나이드 착물중의 실질적으로 모든 금속을 착물화시키는 양으로 공급되는 것을 특징으로 하는 상기 금속의 약산 분해가능한 시아나이드 착물을 함유하는 수용액을 해독하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 착물화된 금속 이온 1몰당 1 내지 2몰의 구연산을 상기 용액중에 혼입하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수용액을 pH 9 내지 pH 10으로 유지시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 수용액을 pH 9 내지 pH 10으로 유지시키는 것을 특징으로 하는 방법.

도면