

<技術解説>

大氣濃縮을 應用한 鍍金用 크로오즈드시스템(下)

—有害가스의 스투지를 내지않는 EVACONC—

河 二 永\*

4. 水洗槽水の 減少

水洗理論의 項에서 말한바와 같이 水洗槽의 數를 增加시키므로서 最終水洗槽의 金屬濃度を 減少시킬 수 있으나 最終水洗槽의 水質을 卽 有害物質含有量은 顯하는 數值로 늘어려면 比較的 많은 水洗槽가 必要하다. 이것에 對한 對策으로서 Fig. 4에서 볼 수 있듯이

- 1) 電氣透折+이온交換樹脂
- 2) 蒸發濃縮+이온交換樹脂
- 3) 蒸發濃縮+逆浸透膜
- 4) 蒸發濃縮+化學浸漬 (Chemical Rinse)

等의 方法이 생각되는데 이 시스템의 共用으로서 水洗槽의 數는 減少시킬 수 있다.

그러나 어느 方法에나 各各 長短點이 있고 어느것을

擇할 것인가는 技術的으로 잘 檢討할 必要가 있다.

Fig. 5는 水洗槽水를 減少시키는 한 特異한 方法이다. 먼저 表面處理槽에서 나온 處理部分은 水洗槽의 第一槽가 되는 포그스프레이 (Fog Spray)槽에 들어간다. 이 槽에서는 槽底에 內外室로 兩區分하는 칸막이가 있고, 스프레이에 依해 洗滌된 濃度가 짙은 것 (部分에 맞아 떨어지는 것)은 內室에, 스프레이에 依해 噴霧되었으나 部品에 맞지 않고 떨어지는 것은 外室에 떨어져 모이게된다.

內室의 것은 循環槽로 自然流下되고 外室의 것은 第2水洗槽에서의 오마후로분과 합쳐져 스프레이水로 再 利用한다. 當然한 것이지만 스프레이槽 外室을 비지않게 하기 爲해서는 內室에서 循環槽로 나가는 水量보다 2第水洗槽에서 第1槽로 들어오는 水量을 많게하여 常時 外室에서 內室로 오마후로되게 調節해 두는 것이 가장 좋다.

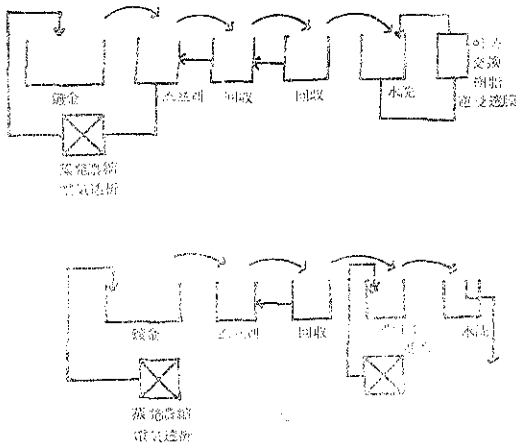


Fig. 4 水洗槽數의 減少方法

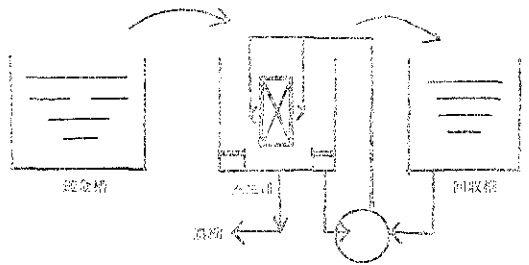


Fig. 5 特殊 스프레이槽

이와같은 構造의 스프레이槽를 用으로서 第1槽의 處理部分은 恒常 第2槽의 水洗水로 洗滌되는 것이 되므로 한槽로 2槽分의 效果를 얻우게 되는 셈이다.

### 5. 不純物の蓄積과 그 影響

表面處理液을 그 工程內에서 完全 크로오즈를 計 濻할 때 그 表面處理液 그 自體를 熟知하고 있어야 한다. 一般의인 電氣鍍金操作이면 電氣鍍金浴의 大半은 묻어나가는 量이 크므로 特殊한 境遇를 除外하고는 不純物의 蓄積은 적으므로 鍍金浴의 組成만 잘 管理하면 되었다. 卽 不純物이라고 해도 前工程에서 들어오는 Drag in의 主要成分과 處理部品이 槽底로 떨어져서 생기는 溶解成分만 注意하면 比較의 問題는 없었다. 그 理由는 묻어나가는 量이 相當히 많은 故로 不純物도 이에 따라 묻어나가 주고 있으므로 그 蓄積은 적고 또 新液의 補充量도 比較의 多量으로 稀釋되고 있다.

2000 l의 탱크에서 묻어나가는 量이 10 l/H일때 하루 10時間 作業하면 20日로 탱크는 1回 새로 鬪는 結果가 된다.

그러나 에바공시스템과 같이 多段回收法을 쓰면 水洗槽에 묻어나갔는 鍍金液은 給水된 水洗水와 같이 最終的으로 表面處理槽에 되돌아 오게 되므로 모두 濃縮된다. Joseph B. Kushner의 平衡濃度式에 따르면 그 平衡濃度는 다음과 같다.

$$C_e = C_{im} (A^{n+1} - 1) / (A - 1)$$

여기서  $C_e$ 는 浴中의 不純物의 平衡濃度,  $A$ 는 묻어나가는 量과 給水量의 比,  $C_{im}$ 은 水道水의 不純物濃度,  $n$ 는 水洗槽의 數이다.

또 不純物은 그 種類에 따라 表面處理浴에 對해서 量의으로 그 影響度가 다르다. 例로서 鹽素이온은 크롬浴에 對해서는 比較의 敏感하나 니켈浴에 對해서는 鈍感하다. 이와 같이 不純物의 蓄積과 그 影響은 表面處理浴마다 따로따로 調査해야 한다.

一般으로 表面處理浴에 不純物이 들어가는 經路를 大別하면 다음과 같다.

- ① 鍍金液에 直接 들어가는것
- ② 處理部分이 槽에 떨어져 녹아나오는것
- ③ 랙(Rack)의 溶解
- ④ 水洗水中의 溶解鹽類
- ⑤ 陽極中の 不純物
- ⑥ 添加劑(光澤劑)의 分解物
- ⑦ 空氣攪拌에 따른 大氣成分의 溶解
- ⑧ 無機藥品中の 不純物

이들 不純物의 除去對策으로서는 混入된것을 어떻게 除去할 것이냐가 아니라 어떻게 하면 混入를 豫防할 수 있는나의 對策을 먼저 세워야 한다. 卽 混入이 豫想되는 物質中에서 모든 이온 또는 非이온系의 因子를 씻어내고 表面處理浴의 管理를 充分히 行하므로써 防止되는 것은 이렇게 하도록 하고, 처음부터 混入이 안되도록 極力 努力해도 할 수 없이 들어가는 것만 그 防止策 또는 除去法을 生覺해야 한다.

한 例로서 裝飾크롬浴에서의 不純物을 調査해 보자. 裝飾크롬은 工業用크롬에 比해서 膜厚는 0.2~0.3 $\mu$ 으로 매우 얇다. 그러나 크롬은 外觀이 좋고 녹이 잘 안생기며 단 金屬에 比해 耐摩性 耐衝擊性이 큰 때문에 金屬의 鍍金部分에서 넓게 使用되고 있는 것은 周知의 事實이다. 이 液組成은  $CrO_3$  250 g/l 黃酸 2.5 g/l인 所謂 사켄트浴이 그 基本으로 되어있고 電着에는 1~7 g/l의 3個크롬이 維持되어야 한다. 이 浴中에 前述한 各各의 經路에 따라 不純物이 들어오게 되는데 그 主된 物質의 許容量의 한 例를 Table 6에 실는다.

이 以外에도 크롬鍍金浴의 不純物의 影響으로 調査된 것으로서 珪弗化浴에서의 니켈이온의 許容量 10g/l, 이 以上에서는 被覆力이 低下된다. 또 鹽酸으로 計算하여 鹽酸이온은 0.5 g/l로 被覆力低下 燻酸이온 4g/l 以上에서 電流效果의 低下等이 있다. 그런데 여기서 注意해야 할 것은 이들 許容量의 限界는 그 不純物이 單獨으로 있을때의 것이고 단것과 複合的으로 存在할

Table 6. 크롬鍍金 (Sergent 浴)에 미치는 不純物의 影響

不純物의 種類	電流 效率	外觀의 變化	均一電着性
鐵	40g/l 變化없음	20g/l 光澤低下	23g/l 變化없음
銅	40g/l 變化없음	37.3g/l 變化없음	37.3g/l 變化없음
亞鉛	50g/l 變化없음	48g/l 變化없음	48g/l 變化없음
鹽素이온 (NaCl 로)	10g/l 5%低下	4g/l 無光澤	1g/l 激減
窒酸이온 (NaNO <sub>3</sub> 로)	10g/l 12%低下	2g/l 黑灰色	1g/l 限界
磷酸이온 (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 로)	10g/l 7%低下	光澤範圍좁아짐	나빠진다
硼酸	變化없음	變化없음	變化없음

때는 그 影響은 더욱 複雜해지고 簡單히는 解明되지 않는다는 것이다.

또 上記한것 외에도  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $CoCO_3$  등의 蓄積이 生覺된다. 一般的으로 金屬이온은 몇 g/l 로 그 影響이 나타나는데 陰이온은 比較的 許容量이 적은것 같다.

그러나 表面處理浴의 容量으로 볼때 混入防止의 初步的管理로 그다지 問題는 되지 않는다.

예로서 크롬浴에서 微量의 混入으로서 그 影響이 큰 鹽素이온을 들면 가장 一般의인 中型的 自動機에서 크롬浴 3000 l 混어나오는 量 10 l/H 強制蒸發量 100 l/H 일때 蒸發에 相當하는 100 l/H 의 水洗水가 供給되는데 이 속에 鹽素이온이 5 ppm 包含되어 있다면 鹽素이온의 濃縮量은 0.5 g/H 이다. 하루 10時間運轉으로 一年에 300日 稼動이라면 크롬浴中の 鹽素이온의 量은

$$\frac{0.5 \times 10 \times 300}{3000} = 0.5 \text{ g/l}$$

이니 1年이 經過해서 바로 許容限界值에 到達한다. 이 때 이것을 除去하던지 처음부터 鹽素이온이 5 ppm 以下の 良質의 水道水나 凝縮水 또는 脫이온水를 使用하면 더욱 長期間 不純物의 影響을 生覺하지 않고 使用할 수 있다.

### 6. 不純物의 除去法

電氣鍍金浴中の 一般의인 方法으로 늘 使用해오고 있는 方法은

- ① 連結汙濁 : 不溶性固形物의 除去
- ② 弱電解 : 金屬不純物의 除去
- ③ 活性炭處理 : 有機不純物의 除去
- ④ 酸化劑處理 : 有機物의 酸化分解 및 鐵의 酸化除去

이다. 이들의 處理는 連結의 또는 그때 그때 必要에 따라 電氣鍍金浴의 管理에 使用되고 있지만 前述한 바와 같이 表面處理浴에 따라 影響을 주는 不純物이 變化하므로 各浴別로 對策을 세워야 한다. 例로서 크롬鍍金浴의 境況 金屬不純物의 增加는 電氣抵抗의 增大로 浴電壓의 上昇, 光澤의 低下 光澤範圍의 減小, 被覆力의 低下 등이 생기게 되는데 이들의 除去에는 다음과 같은 電解法이 利用되는 것이다.

- ① 藥劑回筒
- ② 이온 交換膜
- ③ 膜투론 隔膜

또 3價크롬은 크롬浴中에 適量이 必要한데 電解中의 電極作用으로 陰極에서는 6價에서 3價로 還元이 陽極에서는 3價에서 6價로 酸化가 일어나고 있으나

이것은 極板의 面積만 管理해 주면 問題가 없다.

크롬浴中の 陰이온의 增加는 니켈鍍金後의 水洗槽에서 묻어 들어오는 鹽素이온, 硼酸, 水洗水에 들어 있는 各種 陰이온, 無水크롬酸中の 窒酸根 등이 있다. 鹽素이온은 酸化銀으로 化學處理하든가, 電解法으로 窒酸이온은 電解로 암모니아로 還元시킨다. 그러나 이러한 除去法은 어디까지나 하는 수 없을때 最後手段으로 쓰는 것이고 어디까지나 混入을 豫防하는것이 가장 經濟的이고 또한 最善의 方法이다.

### 7. 應用例

1973年 10月 日本 埼玉縣大宮市에 있는 大成工業株式會社에서 에바콩크시스템을 設置하였다. 이 工場은 自動車部品の 表面處理專門工場인데 處理部分의 素材는 主로 亞鉛다이캐스트이다. 에바콩크시스템을 採用한 라인은 銅, 니켈, 크롬의 全自動鍍金裝置이고 이 中銅과 크롬에 먼저 裝置하였다. 工程과 浴液時限은 다음과 같다.

- ① Load & Unload (1分 6秒) ② 溶渣脫脂 (1分 6秒)
- ③ 化學研摩 (1分 6秒) ④ 水洗스프레이 (21秒)
- ⑤ 酸浸漬 (21秒) ⑥ 水洗스프레이 (21秒) ⑦ 銅스프레이크 (2分 36秒)
- ⑧ 프로그스프레이 (21秒) ⑨ 回收 (21秒)
- ⑩ 回收 (21秒) ⑪ 酸浸漬 (21秒) ⑫ 水洗스프레이 (21秒)
- ⑬ 酸性銅 (16分 6秒) ⑭ 샤워 (21秒)
- ⑮ 水洗스프레이 (21秒) ⑯ 酸浸漬 (21秒) ⑰ 水洗스프레이 (21秒)
- ⑱ 半光澤니켈 (11分 36秒) ⑲ 光澤니켈 (7分 6秒)
- ⑳ 줄니켈 (1分 6秒) ㉑ 回收 (21秒) ㉒ 回收 (21秒)
- ㉓ 水洗스프레이 (21秒) ㉔ 크롬 (2分 36秒) ㉕ 프로그스프레이 (21秒) ㉖ 回收 (21秒)
- ㉗ 回收 (21秒) ㉘ 回收 (21秒) ㉙ 回收 (21秒)

또 生産量은 80 Rack/時間이고 사이클 타임은 45秒, Rack 크기는 300mm×900mm 槽의 깊이 1,300mm Rack의 表面積은 40 dm<sup>2</sup> 水洗槽容량은 420 l 이다.

크롬浴에 適用한 에바콩크시스템의 實驗諸데이터 (Data)를 Table. 7에 실는다. 이 Table. 中最終回收槽의 크롬濃度가 2-7 ppm 로 比較的 낮은 것은 實驗을 할 때에 보이라 容量不足으로 給水量(蒸發量)이 設計值보다 30% 不足했고 또한 製藥이 比較的 問題가 甚해서 小孔에 들어 갔는 液이 槽內의 濃度勾配가 增加함에 따라 徐徐히 回收槽에 녹아 나오기 때문이라 生覺된다. 이의 對策으로서 稼動하기 前의 實驗結果도 超音波裝置가 매우 有效하다는 것을 알았지만 이 實驗時에는 아직 設置되어 있지 않았다(勿論現在는 超音波裝置를 달아 놓고 있다). 또한 크롬光澤劑 크로모라이

Table. 7 實 測 值

番號	項 目	單位	1	2	3	4	5	6	7	
1.	測定時間		10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	
2.	外 氣	DRY	°C	11	18	14	14		13	11.5
		WET	°C	7	10	7	6		7	6
3.	EVACONC入口	DRY	°C	17.5	17.5	18	19		20.5	20.7
		WET	°C	13.0	10.5	12.5	13.5		13.5	13.5
4.	EVACONC出口	DRY	°C	21.9	25.1	25.6	25.2		24.2	25.2
		WET	°C	20.2	23.4	24.5	24		23.1	24.1
5.	鍍金溫度	°C	47	47	48	48		48	48	
6.	샤워槽溫度	°C	19	22	22			24	23	
7.	EVACONC 液入口溫度	°C	21	24.5	24	25		27.5	25.5	
8.	" 出口溫度	°C	19	22	22	23		24	23	
9.	熱交換器壓	kg/cm <sup>2</sup>	0.23	0.23	0.3	0.34		0.6	0.48	
10.	蒸氣量	L/M	32.0	61.1	59.6	53.7		52.6	58.7	
11.	크롬溶濃度	g/l	138.4						142.3	
12.	回收 1 (샤워)									
13.	回收 2	ppm	413	609	757	930	1052	921	1009	
14.	回收 3	ppm	36.9	43.1	55.4	62.3	65.4	60	110	
15.	回收 4	ppm	8.4	10.8	16.1	18.5	20.0	17.7	20	
16.	回收 5	ppm	2.27	3.86	5.63	7.22	7.22	6.14	7	

트 K-50 을 사용하고 있었는데 分解生成物이 적게 나오도록 K-50 도 크로즈드專용으로 改良하였다. 또 濃縮機器內的 散水溫度和 蒸發器 出口가스溫度, 循環液溫度的 實測値는 Fig. 6 과 같다.

8. 經濟計算

에바콘시스템의 經濟的利益은 特徵의 項에서 設明한 바와 같이 여러가지 利得이 있다. 이것과 Fig.1(前號)에서 設明한 바와 같은 水槽에서의 排水를 藥品處理했을 때와 運轉費를 比較하면 Table. 8 과 같다. 但 生産量 60 RACH/時間, RACK 表面積 50 dm<sup>2</sup>/R, 溶漬時間 1.5分, 效率 15%, 液量 1800 l, 크롬酸濃度 250 g/l, 묻어나오는量 10 l/時間, 回收槽濃度 70 g/l(CrO<sub>3</sub>로서) 1日 10時間 液表面積 1.2 m<sup>2</sup>, 排氣量 70m<sup>3</sup>/分을 討論의 基礎로 했다. 卽 에바콘고使用時는 크롬酸의 使用量은 電着量뿐이기 때문에 그 使用量은 極히 低고 同時에 廢水處理藥品代 및 스텔라處分費가 없으므로 全體의 運轉費는 20% 以下로 된다.

끝으로 이 에바콘고시스템으로 크로즈드化할 때

- 1) 可能的 限 묻어나가는 量이 적겠음 鍍金탱크위에 暫時동안 걸어두고
- 2) 槽와 槽사이에 카바를 두어 液방울 등이 땅에 떨어지지 않도록 留意하고
- 3) 各回收槽의 濃度管理를 完全히 把握된 때까지 徹底히 定量化하고
- 3) 不純物이 繼續蓄積된 것이니 處理部品이 槽內에 떨어지지 않도록 細心한 注意를 기울려

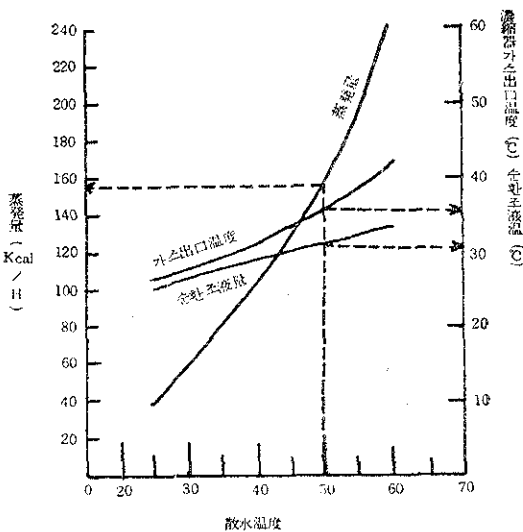


Fig. 6 散水溫度和 蒸發量(크롬溶)

Table. 8 運轉費의 比較(日當) 1973年 10月現在

	藥品處理		에바롱크	
	單價	使用量	價格	使用量
크롬酸使用量	400圓/kg	13.7kg	5,480圓	2.3kg
물使用量	50圓/m <sup>3</sup>	21m <sup>3</sup>	1,050圓	—
蒸氣使用量	2000圓/ton	—	—	1.4ton
藥品使用量				
NaHSO <sub>3</sub>	150圓/kg	50kg	7,500圓	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80圓/kg	28kg	2,240圓	
NaOH	60圓/kg	39kg	2,340圓	
動力費	5圓/KWH	50kw	250圓	30kw
스라지處分費	20,000圓/m <sup>3</sup>	190l	3,800圓	—
運轉費計			22,600圓	3,870圓

所期의 自的은 達成토록해야 한다. 이 에바롱크시스템은 모든 鍍金槽뿐만 아니라 아르마이트處理槽, 크로메이트 處理槽 等에도 그 應用分野는 매우 넓다. 資源을 아끼고 原價를 節約하고 河川을 깨끗이 하고

後孫에 물려줄 國土汚染을 防止하는 것도 우리의 義務이다. 各 工場에 도움이 되기 바란다.

(지자소개는 금속표면처리 제 7 권 제 2 호 (1974)를 참조)