

<技術解説>

### 化學的 酸化處理法에 의한 크로메이트液의 再生

- 편 집 부 -

(實務表面技術 77-10 p. 485에 記載된  
高木: 中山의 報文을 번역한 것임)

老化 크로메이트液中的의 3價 크롬을 6價 크롬으로 酸化處理하여 크롬의 完全한 有効活用을 圖謀한 化學的 酸化處理方式에 의한 크로메이트의 再生시스템에 關하여 기술하고자 한다.

#### 1. 머리 말

今後 점점 엄격하게 되어가는 排水規制에 對해서 最終적으로는 Closed System에 의하지 않고서는 그 對應策이 없을 것이라고 생각된다.

그리하여 보다 效率的인 Closed System을 導入하기 위해서도 發生源으로서의 藥品의 使用量을 極力 減縮하는 對策, 말하자면 發生源 對策을 確立하는 일이 必要하게 된다.

크롬系 排水의 커다란 發生源의 하나인 크로메이트에 關해서는 이미 ion 交換法, 隔膜電解法 등의 再生處理方法이 開發되어 日本에서는 많은 工場에서 採用되고 있다. 그러나 이들의 方法이 資源節約面, 脫公害面, 作業環境改善面 및 作業性 (maintenance) 의 면에서 머우기 모든 크로메이트工程에서 滿足한 結果를 나타내고 있느냐하면 반드시 그렇지 않은 경우도 있다.

그러므로 本稿에서는 再生處理方法의 하나로 化學的 酸化處理方法에 關하여 記述하고자 한다.

#### 2. 化學的 酸化處理方法에 의한 再生 System

本法은 老化 크로메이트液中的의  $Cr^{3+}$  을  $Cr^{6+}$  로 酸化處理하여 完全한 再活用을 圖謀한 方法이며 크롬의 有効活用面, 資源節約面, 脫公害面에서 커다란 價値를 갖는 方法에 하나이다. 그 內容을 說明하면 다음과 같다.

##### 2-1. 再生 System의 概要

化學的 酸化處理方法에 의한 再生 System의 系統圖를 그림 1에 나타낸다.

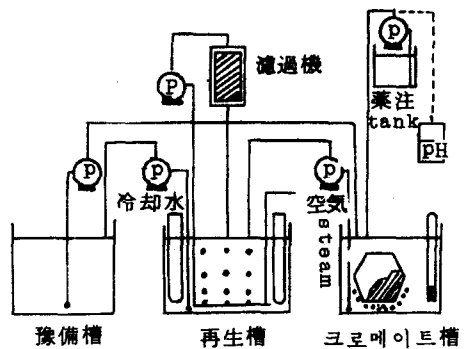


그림 1. 酸化處理法의 系統圖

그림에서 보듯이와 같이 우선 老化한 크로메이트液을 크로메이트槽로 부터 再生槽에 퍼올리고 여기서  $Cr^{3+}$ 을  $Cr^{6+}$ 으로 酸化處理한다. 豫備槽에는 사전에 酸化處理한 크로메이트液을 貯藏해 두고 크로메이트槽가 비워지면 바로 퍼올릴 수 있도록하여서 作業이 中斷되지 않도록 한다. 크로메이트槽에는 PH미터를 설치하여서 補給液 注入用 펌프와 連動시켜 항상 PH를 一定한 範圍로 制御한다. 이때 補給液의 注入口는 PH미터와 適當한 間隔을 維持토록 하고 크로메이트液은 常時 空氣攪拌을 하는것이 좋다.

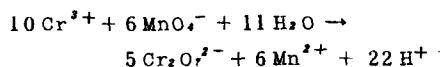
그리고 補給液의 組成에 관해서는 크로메이트液이 水洗槽中으로 들어나간 量, 被處理 部品形狀등에 의해 變化하고 그때그때의 對象工程에 따라서 組成을 決定할 必要가 있다. 이것에 관해서는 2-4項에서 자세히 설명하겠다.

이와같이 매우 간단한 System이므로 作業性 (maintenance)의 면에서도 커다란 價値가 있다.

## 2-2. 酸化處理方法

老化한 크로메이트液을 再生槽에 퍼올린後 液溫을  $60 \sim 65^{\circ}C$ 로 加溫하여 共存하는  $Cr^{3+}$  量과 同量의  $KMnO_4$  量 ( $Mn^{2+}$ 으로 써는 約  $1/3$  量)을 添加하고 空氣攪拌을 行하면서  $15 \sim 20$ 分間 反應시킨다. 이 操作에 의해  $Cr^{3+}$ 의 約 90%는  $Cr^{6+}$ 로 酸化處理된다.

이때의 反應은 다음식에 의하는 것으로 생각된다.



지금  $KMnO_4$ 를 必要量 以上 添加하면  $MnO_2$ 의 沈澱을 生成시킴으로 再生後에 濾過할 必要가 있다. 따라서 再生時에 老化液中の  $Cr^{3+}$  濃度를 測定하여 所定の  $KMnO_4$  量을 添加해야 한다.  $Cr^{3+}$ 의 迅速한 測定法은  $580nm$ 의 波長을 利用하는 吸光光度法이 便利하다.

## 2-3. 共存하는 金屬 ion의 影響

酸化處理方法에 의한 再生 System을 採用하면 크로메이트液中에 金屬分으로서  $Zn^{2+}$  以外에  $Mn^{2+}$ 도 共存하게 된다. 一般的으로 이들이 크로메이트被膜의 特性에 影響을 미치는는  $Zn^{2+}$   $Mn^{2+}$  다같이 約  $10,000$  ppm을 超過할 경우이다.

보통 바렐鍍金工程에서는 處理하는 部品形狀, 크로메이트液이 水洗槽中으로 들어나오는 量에 의해서도 다르지만  $Zn^{2+}$ 일 경우 대체로  $1,000 \sim 5,000$  ppm이 最大 共存量이 된다. 또한 절어서 行하는 鍍金에서도  $Zn^{2+}$ 의 最大共存量이  $10,000$  ppm 以下일 경우가 왕왕 있다.

$Mn^{2+}$ 에 관해서는 本方法에 使用하는 量만이 發生源이라고 하면  $200$  ppm을 超過하는 일은 거의 없다.

따라서 이들의 共存하는 金屬 ion의 影響에 관해서는 再生處理를 할때 無視하여도 좋을 경우가 많다. 2-1項에 나타낸 再生System에 있어서도 共存하는 金屬 ion의 處理는 行하고 있지 않다.

## 2-4. 補給液組成의 決定

일단 建浴한 크로메이트液을 長期間 連續使用할 경우 液組成을 一定한 範圍로

管理할 必要가 있다. 一般的으로  $Cr^{6+}$  濃度,  $SO_4^{2-}$  濃度, PH 値에 主眼을 두고 管理하는 것으로 그 目的을 充分히 達하게 된다.

여기에서 注意하지 않으면 안되는 것은 本方法이  $Cr^{3+}$ 을  $Cr^{6+}$ 로 完全히 再生 處理하는 方法이기 때문에 從來의 補給液 組成으로는  $Cr^{6+}$ 이 增大하여 管理範圍를 넘어버리는 일이 있다. 이 補給液組成에는 対象工程에 있어서 묻어나가는 量, 再生頻度 등이 크게 影響을 미치나 通常  $Cr^{6+}$  濃度を 約 2 割 減縮한 組成이 適當하다. 最終的으로는 2~3 回의 再生 處理를 하는 동안에 크로메이트液 組成의 變化를 調査하여 最適值를 求해줄 必要가 있다.

### 2-5. 本方法의 特徵

本方法의 利點과 欠點을 보면 利點은 :

① 老化한 크로메이트液中の  $Cr^{3+}$ 을 選 拔除去하는 方法이 아니고  $Cr^{6+}$ 로 再生하여 完全히 再使用을 圖謀하는 方法으로서 크롬의 有效活用面, 公害防止面에서 매우 優秀하다는 點이다.

② 対象工程에 適合한 專用補給液의 採用에 의해 長期間 安定한 浴組成이 確保될수 있어 크롬使用量의 大幅 節減이 期待된다는 點이다.

③ 再生 處理에 對한 必要最少限의 工程이기 때문에 System의 導入經費가 安佈일뿐 만 아니라 操作, 維持管理 및 作業性의 面에서도 커다란 價値가 있다는 點이다.

欠點은 :

酸化劑로서  $KMnO_4$ 를 使用하기 때문에  $Cr^{3+}$  量보다는 훨씬 적은 量이지만  $Mn^{2+}$ 가 共存하게 된다는 點이다.

今後 새로이 毒性이 적은 酸化劑의 開發이 必要하다 하겠다.

### 3. 化學的 酸化 處理方法의 應用例

本方法을 全自動 바렐 亜鉛鍍金 處理工程에 應用한 例에 關하여 說明하겠다.

対象工程의 크로메이트液量은 1,000 l 이며 從來 1日 8時間稼動으로 3日程度 (約 600 Lots 處理)로 液의 更新을 行하였다.

本方法의 導入前의 크로메이트液의 組成變化를 그림 2 에 나타내고 導入後의 組成變化를 그림 3 에 나타낸다.

이에 의하면 導入前은 連續的으로 老化方向으로 進行되며 또한  $Cr^{6+}$ ,  $Cr^{3+}$ , 모두 增大되어 總體的으로 크롬이 묻어나가는 量이 점차 增加되는 것을 나타낸다. 이에반해 導入後는 再生함에 의해 浴組成이 새로운 狀態로 돌아감에 따라 常時 크롬의 量은 거의 一定量을 維持하게되고 크롬이 묻어나가는 量에 있어서도 減縮되고 있음을 알 수 있다.

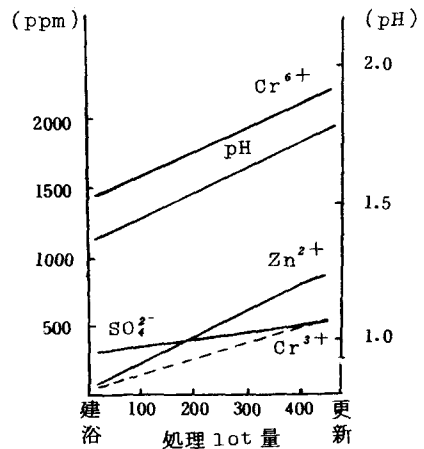


그림 2 再生裝置 導入前의 크로메이트 浴 組成變化

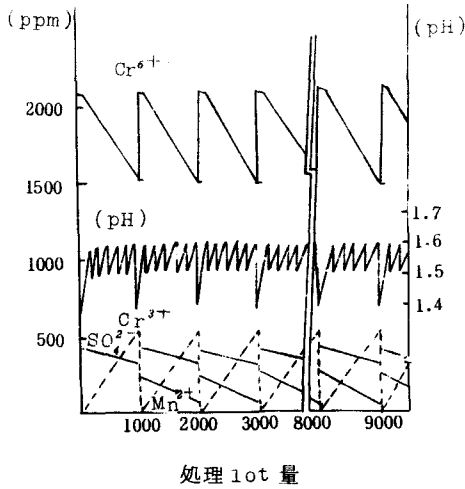


그림 3 再生裝置 導入後의 크로메이트浴 組成變化

当初 液寿命의 目標을 6個月로 設定하였으나 그를 超過하여 1年6個月을 連続使用中에 있다고 한다.

液管理를 充分히 行함으로써 더욱 長期間의 连续使用이 可能하다고 생각된다. 本方法의 導入에 의한 效果를 總括해 보면 다음과 같은 點을 들수 있다.

① 크롬酸 使用量의 大幅 節減 <表1參照>

<表1> 再生裝置 導入前後의 크롬酸 使用量의 變化

		導入前	導入後
크롬酸 使用量	更新	28 kg/月	0 kg/月
	補給	32 "	20 "
	合計	60 "	20 "

② 크로메이트工程의 自動管理에 의한 作業의 安全性向上과 品質向上

( 크로메이트槽 10방에서와 크로메이트槽 更新作業 및 補給作業이 사라짐과 同時에 크로메이트液組成이 安定됨에 따라 檢驗의 色調가 安定되었다 )

③ 크롬系 排水의 Closed化에 의한 公害防止의 信賴性 向上,

( 크롬酸 排出量의 大幅 減縮에 의해 크롬系 排水의 廢水處理에 걸리는 負荷가 輕減되어 效率인 Closed System의 導入에 크게 寄与하였다 )

4. 맺는 말

이상 工程이 簡單하고도 效果가 좋은 化學的 酸化處理方法에 의한 再生處理에 관해서 說明하였으나 머리에 記述한바와 같이 이 以外에도 많은 再生方法이 實用化되어 있다.

어느것을 採用해야 하는가는 무엇보다도 對象으로 하는 工程에 適合한지 아닌지에 基準을 두고 決定해야 할 것이다. 그러므로 對象으로 하는 工程에서의 크로메이트液의 老化機構를 正確하게 把握하는 일이 必要하다.

그리고 長期間의 连续使用을 目標로 하기 때문에 各各의 再生System 및 對象으로 하는 工程에 適合한 補給液의 組成을 決定하는 일도 重要 要點이 된다고 생각한다.