

특집 · 공해대책

< 實驗報文 >

# 도금액의 농축회수법에 의한 도금공정 Closed System화에 관한 연구 \*

朴 春 雄\*\*

## 1. 서 론

도금공정의 Closed 화에는 지금까지 여러 가지의 방법이 개발되어 도금공장에서 사용되고 있으나, 종래의 방법은 도금액을 단지 회수한다는 것뿐으로 금속회수를 행하여도 폐수를 배출하는 경우가 많았다.

향후의 Closed 화는 중소도금 전문공장에 적합한 불순물 제거와 금속의 완전회수를 고려한 총합적인 System 을 취하여야 하지만, 현재의 급변하는 경제 상태에서는 탈공해라고 말할 수는 있어도 경제성을 무시한 방법을 취할 수가 없다.

즉 Closed 화를 행할 경우, 어떻게 경제효과를 높이는가가 중요한 포인트이며, 그렇게 하기 위해서는 자원절약 에너지 절약의 면에 중점을 둘 필요가 있음은 말할 것도 없다. 그러나, 중소 도금 전문공장에 적합토록 하기 위해서는 관리가 쉬워 사람의 손이 요구되지 않아야 하며 싼 값의 간단한 것이어야 한다는 것이 중요하다.

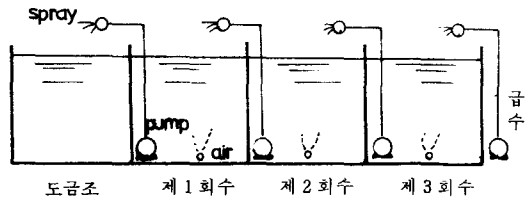
이 목표를 달성하기 위해 여러 가지의 방법을 행하였으나 대기중발 농축법에 격막 전해를 이용한 Closed 화가 가장 적합하다고 판단하고 실용화를 위한 시험을 실제 공장에서 실시하여 좋은 결과를 얻은 개요에 대하여 보고한다.

## 2. 장치 및 실험방법

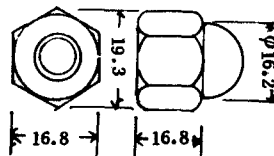
### 2 - 1 세정성 시험

경제성이 높은 Closed 화를 행하는 데에는 소량의 수세수로써 효율적인 세정을 행하는 것이 기본이 되므로, Spray 식 향류(向流)수세에 대하여 시험하였다.

시험 방법은 종래에 발표된 세정효과 시험결과보다 효과가 큰 공기 교반과 상하 요동을 넣은 100 ℓ 조를 사용하여 도 1 과 같은 Spray 식 향류수세조에 의해 시험하였다



도 1 : Spray 식 향류수세조



도 2 : 시험편 너트

도금 시험편으로써는 도 2 와 같은 그다지 세정성이 좋지 않은 너트를 사용하여 20 ml/Rack 의

\* 본 연구자료는 1977년도 静岡縣機械技術指導所

(株) 三進製作所

(有) 鷲津鍍金工業所

의 공동연구로 발표된 자료를 발췌한 것임

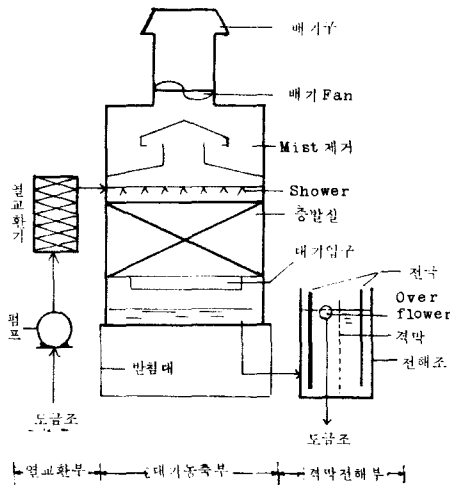
\*\* 한국 도금재료공업주식회사 공장장

지출량이 되도록 하고 도금액은 Watt Type의 니켈 도금액을 사용하였다.

2-2 증발 농축 시험

Closed화를 도모하기 위해서는 세정한 수세수를 전부 도금조로 되돌려야만 하고 되돌려진 액량만큼은 도금액에서 증발시켜야만 한다.

농축기의 능력이 30 l/Hr의 것은 소기업의 도금 공정에는 적당하나 도금전업 공장에는 능력이 부족하여 일반적인 공장의 공정에서는 완전한 Closed화는 곤란하므로 도3과 같은 100 l/Hr의 증발능력을 가진 대기농축형 장치를 만들어서 시험하였다.



도3. 도금액의 농축전해 회수장치

이 장치는 대기 농축부와 격막 전해부로 되어 있으며, 대기 농축부는 설치 면적 1.1 m<sup>2</sup>, 격막 전해부 0.3 m<sup>2</sup>로 접속부를 포함하여 약 1.5 m<sup>2</sup> 이 된다.

재질은 하부 액이 담기는 것과 전해조가 철판에 PVC 또는 고무 내장이며 상부 증발부 및 mist 제거부는 PVC 재료를 주체로 하여 도금액의 강한 부식에도 견딜수 있도록 하였다.

구동부는 고장이 적고 취급이 복잡치 않도록 하기 위해 본체는 120 l/min 송액펌프와 100 m<sup>3</sup>/min 배풍기만으로 하여 취급과 관리가 쉽도록 하였다. 설치 위치는 본 장치로부터 도금조에 액이 자연 흘러내리도록 도금액면보다 높게 설치한다.

증발열량이 부족할 경우는 도3에서와 같이 열

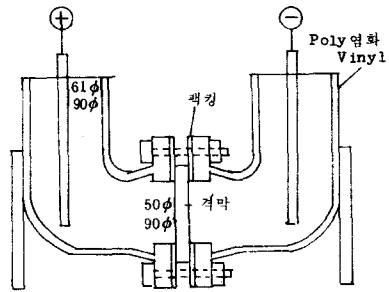
교환기를 취부하여 증발에 필요한 열량을 가한다.

본 장치로써의 증발시험은 광택니켈 도금액을 사용하고 실용화를 위해 시험공장에서 증발에 영향을 주는 조건을 변화하여 시험하였다.

2-3 전해 시험

농축회수로써 Closed화 하여도 증가하는 금속염이나 불순물의 문제를 해결하지 않는다면 어느 기간을 경과하면 도금액을 갱신하거나 여분의 금속분을 제거하지 않으면 안되므로 격막 전해를 사용하여 금속염의 금속분 회수와 불순물 제거시험을 하였다.

전해격막 실험장치는 도4와 같은 2l용과 800ml용 장치를 사용하고 전극재 시험은 2l 비-카를 사용하였다. 금속회수 시험은 광택니켈 도금액을 이용하고 격막으로써 테프론막을 사용하였다.



도4. 실험 장치

니켈도금의 금속회수에 대해서는 도금의 전류 효율과 금속회수에 의한 PH 변화 및 전극재의 도금액에 미치는 영향 시험을 Hull Cell에 의해 행하였다.

3 시험결과와 고찰

3-1 Spay식 향류수세의 효과

도금액을 되도록 문어 나가지 않게 하고 세정효과를 높여 수세수를 감소시키면 감소되는 만큼 회수에 필요한 경비는 적어지게 되므로 Closed화를 쉽게 하기 위해 여러 가지의 수세법이 고려되어 이용하고 있다.

종래에도 세정효과에 대해 시험하여, 세정성이 좋지 않은 부품에 상하요동을 시키면 효과가 있

다는 것이 판명되었으므로 도금 자동기에 많이 적용하여 효과를 올리고 있다.

그러나 세정성을 올리는 데에 향류수세 이론도 있다.

$$C_o = \frac{\left(\frac{W}{\theta}\right)^{n+1} - 1}{\left(\frac{W}{\theta'}\right) - 1}$$

C<sub>o</sub> = 도금농도

C<sub>n</sub> = n 수세조 째의 농도

W = 보급수

θ = 지출량(물어나가는 양)

의 식으로 이 이상의 효과는 향류수세에서는 얻어지지 않는다. 일반의 수세법에서는 제1 회 수조는 이론치와 일치하나 제2, 제3 회 수조와 농도가 낮게 되는 만큼 이용치와는 차이가 크게 된다.

이론치에 가깝게 하기 위해서는 초음파 세정장치 등의 세정성이 좋은 것을 각 회 수조에 설치하여 완전한 액의 균일화를 주는 이외에는 방법이 없으나 경제적인 면에서 아직까지 도금전업 공장에 적용은 무리가 있다. 그 때문에 향류수세로써 우수한 효과가 있는 세정법으로써 Spray 식 향류수세에 대해 시험하였다.

Spray 식 향류수세라는 것은 도1과 같고, 향류수세는 일정량의 수세수를 농도가 얇은 쪽에서 농도가 높은 쪽으로 순차적으로 유입시키는 것으로 이 방법은 도금물품이 수세조에서 나와 다음조에 옮길 때에 그 다음조의 수세수를 Spray에 의해 물품의 세정에 이용하면서 전조(前槽)에 송액하는 방법이다.

Spray 식 향류수세와 향류수세의 시험 결과는 표1과 같은 것으로 Spray 식 향류수세의 효과가 확실히 나타난다.

표1. Spray 식 향류수세와 향류수세의 효과비교

수 세 방 법	도금농도 (Ni) .	제 1 회 수조 농도	제 2 회 수조 농도	제 3 회 수조 농도
Spray 식 향류수세 (Spray 식 향류수세의 이론치)	60g/l	534 PPM (541 PPM)	9.8 PPM (4.9 PPM)	0.3 PPM (0.04 PPM)
향 류 수 세 (향류수세의이론치)	60 g/l	1280 PPM (1170 PPM)	51.6 PPM (23.5 PPM)	2.1 PPM (0.47 PPM)

도금액 : Watt Type 니켈도금액

· 물어 나가는 양 : 20 ml/Rack

· 향류수세량 : 1 l/Rack (Spray 수세량)

· Spray에서 씻겨 : 11 ml/Rack 떨어지는 양 이 실험은 공기교반과 세정효과가 좋은 상하요동을 행하였으나 도금물품은 닛트로써 세정성이나 Spray 효과가 비교적 나쁜 것이다.

판상(板狀) 등 Spray 효과가 큰 것은 前槽의 액을 거의 씻어 떨어뜨리므로 물어나가는 양이 대단히 적어 향류수세와는 비교가 되지 않을 만큼의 효과가 있다.

이처럼 효과가 있는 Spray 식 향류수세의 물어나가는 액량을 향류수세의 이론식에서 물어나가는 액량인 θ와 같으나 θ'의 물어나가는 액량 중에 함유된 그 조의 액량 즉 농도는 Spray에 의해 씻겨 떨어지므로 다르게 된다.

그 조에서 물어나가는 액량은 Spray 방법, 물품의 형상, Spray 수세량 등에 따라 다르게 된다.

물품이 단순해서 Spray 수세효과가 좋은 것은 2조의 물어나가는 액량을 씻어 떨어지므로 물어나가는 액량은 감소하나 반대로 수세효과가 나쁘면 2조에서 물어나가는 양은 많게 되어 거의 효과가 없을 때는 θ에 가깝다.

Spray 수세에서 물품에 대해 θ'의 물어나가는 액량에서 θ'의 액량이 씻겨 떨어진다고 하면 2조의 액이 물어나가는 양은 θ-θ'로 된다. 씻겨 떨어지는 액량을 θ의 비율 a로 하면 θ-aθ가 된다.

Spray된 다음조 액의 θ' 양은 물품과 함께 본래의 조에 옮겨지므로 그 수량만큼 보급수는 적게 되고 향류수세와 달리 W-θ', 또는 W-aθ로 된다.

그러므로 Spray 향류수세의 이론식은

$$C_o = \frac{\left(\frac{W-\theta'}{\theta-\theta'}\right)^{n+1} - 1}{\left(\frac{W-\theta'}{\theta-\theta'}\right) - 1} = \frac{\left(\frac{W-a\theta}{\theta-a\theta}\right)^{n+1} - 1}{\left(\frac{W-a\theta}{\theta-a\theta}\right) - 1}$$

C<sub>o</sub> : 도금농도

C<sub>n</sub> : n 수세조째의 농도

W : Spray 수세량

θ : 물어나가는 수량

θ' : 씻겨 떨어지는 수량

a : 씻겨 떨어지는 비율

이 된다.

Spray 수세량에 비하여 씻겨 떨어지는 액량

$\theta'$  가 대단히 적다.

$W \gg \theta'$ ,  $W \gg a\theta$  의 경우는

$$\frac{C_o}{C_n} = \frac{\left(\frac{W}{\theta - \theta'}\right)^{n+1} - 1}{\left(\frac{W}{\theta - \theta'}\right) - 1} = \frac{\left(\frac{W}{\theta - a\theta}\right)^{n+1} - 1}{\left(\frac{W}{\theta - a\theta}\right) - 1}$$

이 된다.

Spray 효과를 올려 물품에 부착된 액을 되도록 씻어 떨어뜨리는  $\theta'$  를 크게 하면 같은 Spray 수세량에는 각 수세조의 농도가 떨어진다.

$\theta'$  가  $\theta$  와 같게 되면 묻어나가는 양은 적게 되나  $\theta$  에 가능한 가깝게 되도록 Spray 수세를 고려하면 수세는 유리하게 된다.

표 1 에 Spray 식 향류수세의 이론치를 보여주고 있으나 이 때의 Spray 효과는  $\theta' = 11 ml$ ,  $a = 0.55$  로써 55%의 액량을 씻겨 떨어뜨리고 있다.

Spray 식 향류수세도 향류수세와 마찬가지로 제2, 제3 회수조의 농도가 낮게 되면 되는 만큼 이론치에서 크게 벗어난다.

Spray 식 향류수세의 제3 회수조에서 실측치는 이론치 보다 대단히 차이가 있으나 향류수세의 이론치 보다는 좋다. 이와 같이 수세효과를 좋게 하므로써 대부분의 도금공정이 100 l/Hr 의 수세량에서 충분한 세정이 될수 있으나 수세량이 100 l/Hr 필요치 않을 때는 증발량을 감소시키므로써 에너지 절약이 된다.

### 3-2 대기증발 농축장치의 성능

최근 도금전업 공장의 자동도금 장치는 대형화 되어 대부분의 공장에서 50 ml~100 ml/Rack 의 묻어나가는 양이 있으며 세정을 잘 행한 공정에서도 5 l/Hr 정도의 묻어나가는 양이 있는 경우가 많다.

수세수를 되도록 절감하기 위해서는 회수수세조를 많이 하면 좋으나 경제성이나 생산성을 고려하면 문제가 있으므로 대개의 공장은 4조 수세로 되어 있다.

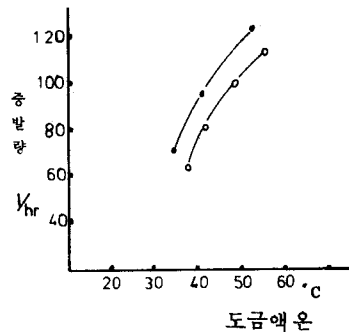
묻어나가는 양 5 l/Hr 의 4조 수세의 Closed 화를 행하는 데에 필요한 수량을 보면 약 100 l/Hr 이 된다.

그러므로 도금액의 증발량은 100 l/Hr 로 하였다. 도금액은 도3의 장치인 대기 농축부 상부로부터 가온되어 들어가고 증발부에서 대기와 접촉하여 도금액의 수분을 증발시킨 후 전해조를

통하여 도금조에 들어간다.

공기는 하부 측면으로부터 전해조에서 발생하는 가스나 미스트를 동시에 대기 증발 농축탑에 넣어 수분을 빼앗아 상부 미스트 제거부에서 미스트를 제거하여 옥외로 방출시키도록 되어 있다.

도5는 본 장치를 이용하여 도금액의 증발시험을 광택니켈 도금액으로 행한 결과이다. 이 결과에서 알수 있듯이 대기증발은 도금액온에 의한 차이가 가장 커서 도금액온이 높으면 높은 만큼 증발량은 많게 되어 50°C에서 약 100 l/Hr 의 증발이 얻어진다.



조건 : 도금액 순환량 : 100 l/min

풍 량 : 85 m³/min

—○— : 기온 26°C, 습도 58%

—●— : 기온 10°C, 습도 41%

도5. 도금액온과 증발량

기온이나 습도에 따라 증발량도 다르나 기온이 높으면 증발량은 감소하고 습도도 높은 만큼 증발량은 감소하게 되나 기온과의 차는 없다. 일반적인 경우, 도금액온을 일정하게 하여 사용하므로 증발은 기온에 의해 다르다고 볼 수 있다.

여름 고온시의 증발량이 Closed 화에 필요한 양이 나오면 년간을 통하여 Closed 화는 가능케 된다.

본 장치의 표준적인 사용방법은 도5의 조건과 거의 같은 도금액 순환량 110 l/min, 공기량 85 m³/min, 도금액온이 50°C이면 여름에도 약 100 l/Hr 의 증발을 행하는 것이 가능하다.

표2는 실험중에 방출하여 대기중에 함유되는 미스트의 양이며 표3은 실시공장 2개사의 크롬 도금 미스트 양이나 증발부나 전해부에서 발생하는 미스트를 미스트 제거부에서 제거하여 규제치보다 대단히 낮은 값으로 방출되고 있다.

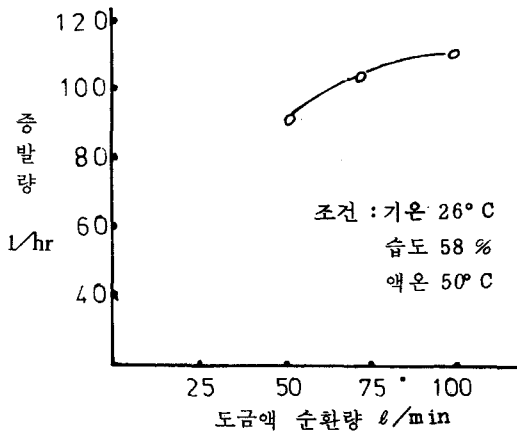
표 2 실험중의 미스트 측정

측정 장소	니켈 (mg/m <sup>2</sup> )
대기증발농축기 배기출구	0.0039
도금공장내 대기중	0.00063

표 3 배기중의 미스트

측정장소	크롬미스트량 (mg/m <sup>2</sup> )	측정시의 사용상황
A 사배기출구	0.0015	도금액농도 CrO <sub>3</sub> 230g/l, 액온 50°C, 순환액량 116 l/min, 풍량 85 m <sup>3</sup> /min, 기온 28°C
B 사배기출구	0.0012	도금액농도 CrO <sub>3</sub> 200g/l, 액온 40°C, 순환액량 100 l/min, 풍량 85 m <sup>3</sup> /min, 기온 29°C

도 6은 대기증발 농축부에 넣는 도금액 순환량과 증발량의 관계를 나타낸 것으로 순환액량 8 l/min까지는 증발량에 변화가 없으나 80 l/min 이하가 되면 순환량의 감소와 함께 증발량은 감소한다.



도 6. 순환액량과 증발량

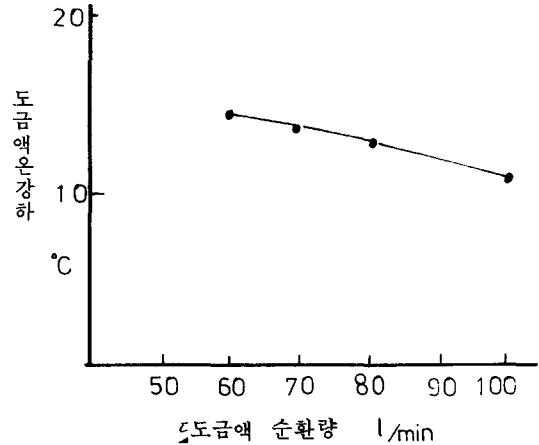
물어나가는 양이 적은 공정이나 겨울의 증발량이 증가하는 경우에서 최대능력의 증발량을 필요로 하지 않을 때에는 순환액량을 감소시키므로써 증발량을 조절할 수 있으므로 에너지의 소모가 없는 Closed 화가 가능하다.

온도 50°C의 도금액 1 l를 증발시키는 데에 필요한 에너지는 570 Kcal로써 100 l/Hr 를

증발시키는 데에는 57000 Kcal라는 다량의 에너지가 필요하다.

본 장치는 도금액의 열량을 소비하는 것에 의해 증발을 행하고 있고 도금액은 증발에 의해 열량을 빼앗겨 온도가 내려간다.

도 7은 도금액 순환량과 도금액온의 관계를 나타낸 것으로써 본 장치는 다량의 증발 에너지를 도금액으로부터 빼앗으므로 도금액을 냉각하는 일종의 강력한 냉각장치도 된다.



도 7. 도금액 순환량과 액온 강하

조건 : 기온 : 26°C, 습도 : 58%, 액온 : 52°C  
풍량 : 85 m<sup>3</sup>/min

여름의 표준적인 운전에서 액온은 11°C 강하하고 순환액량을 감소하면 도 6에서와 같이 증발량은 적어 소비되는 에너지도 감소하나 순환액의 온도는 낮게 되고 순환액의 단위당 열량소비는 크게 된다. 도금액은 일반적으로 전해열에 의해 도금중에는 온도가 상승하는 것으로 지금까지는 이 전해열에 의해 액온상승을 방지하기 위해 도금조를 보온치 않거나, 그래도 상승하여 도금에 적합한 온도를 넘을 경우는 냉각수 등으로써 냉각을 하였으므로 에너지 손실이 대단히 컸다.

본 장치는 도금액이 가진 에너지를 이용한 증발이므로 되도록이면 보온을 하여 에너지 손실을 적게 하고 도금의 전해에너지를 이용한다면 에너지 절약을 기할 수 있다. 전해에너지 만으로는 증발의 모든 효과를 얻을 수 없으므로 적어도 많은 증발량이 필요한 경우는, 본장치에 도금액을 넣기전에 가열하여 도금액온을 상승시키면 도 5에서와 같이 증발량이 많게 되므로 수세수의 지출량이 많은 경우등에 유리하다.

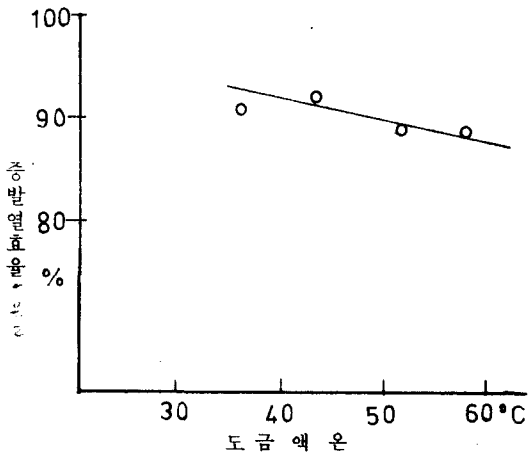
공업용 크롬도금이나 두꺼운 황산동 도금의 경우처럼 전해열이 큰 것은 전해열만으로 Closed

화가 가능하다.

도금액을 100 l 증발시키는 데에는 이론적으로 10,000 l액의 온도를 5.7°C 강화시키는 열량이 되고, 10 V, 10,000 A의 도금에서 그 70% 정도가 전히열로써 도금액에 가해진다고 생각했을 때의 전기 에너지이다.

실제로는 전도열등의 손실이 있고 이 이상의 에너지가 필요하다.

도 8은 본 장치에서 측정한 도금액온의 차이에 의한 증발의 열효율이나 열효율은 90%에 달하면 효율 좋은 증발농축이 된다. 이 같이 전히열을 유효하게 이용하여 효율 좋은 증발농축을 가능케 하는 것은 회수액의 농축법등에는 없는 잇점이 있다



조건 : 기온 26°C, 습도 58%, 도금순환량 100 li/min, 풍량 85 m³/min

도 8. 도금액온과 대기증발의 열효율

### 3-3 전해에 의한 금속회수

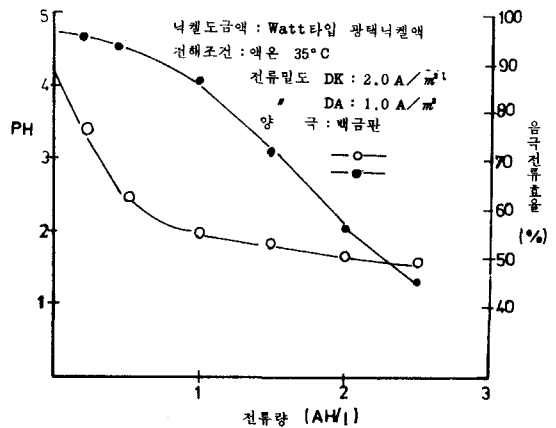
Closed 화의 방법으로서는 대기 농축법 이외에 가열증발 농축법이나 이온교환 수지법, 전기투석법, 역침투법 등 여러 가지의 방법이 있으나 이제까지의 방법은 어떠한 것도 세정수의 회수에만 있었으므로 회수에 의한 불순물의 증가나 금속염의 증가를 고려한 장치는 적었다. 따라 Closed 화에 하나의 문제점으로 남아 있었다. 그 때문에 도 3의 장치는 대기증발 농축과 격막 전해를 일체로 하여 이제까지의 결점을 보완하여 불순물 제거와 금속회수가 가능토록 하였다.

정상적인 도금에서 금속염이 증가하는 대표적인 도금액으로 Watt 타입의 니켈도금이 있다.

도 9는 광택니켈 도금액의 불용성 양극을 이용

하여 전해에 의한 PH변화와 금속 석출의 전류효율을 나타낸 것으로 전해와 함께 금속이 감소하고 유리황산이 증가하여 PH가 낮아진다

도금작업 조건의 PH에서는 도 9에서 볼 수 있듯이 음극 전류효율은 96% 정도이나 실제 도금 공장에서 금속 증가량을 조절하여 완전한 회수를 행하면 양극 금속소모량의 3~4% 정도의 금속염 증가를 보여 여기에 상당하는 황산을 첨가하게 된다.

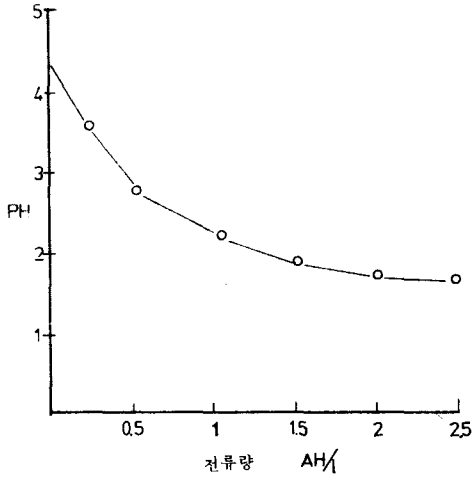


도 9 불용성 양극에 의한 니켈도금 전해의 PH변화와 전류효율

불용성 양극을 사용하면 도 10과 같이 음극에 석출하는 금속분의 금속염이 감소하고 PH가 낮아지므로, 도금에서 증가하는 금속분만 있는 전해를 하면 PH는 안정되고 금속염 농도는 일정하게 유지되어 도금 작업중에 황산 첨가어 의한 PH 조정은 행할 필요가 없다. 격막을 사용하지 않아도 불용성 양극의 전해로도 좋으나 실제로 적당한 양극재가 없다. 페라이트 전극은 100시간 사용하면 손상되는 것을 잘 알수 있게 되고 백금전극도 비싸며 천천히 손상된다. 납 전극은 납 불순물의 혼입이 염려된다.

그 때문에 값싸고 안전한 카본전극에 주목하게 되었으나 카본전극은 소모가 빠르고 미립자의 여과가 상당히 어려워 카본이 용액중에 혼입하므로 도금액의 관리에 문제점을 발생할 위험이 있기 때문에 전기저항이 적은 헤파를 통과하지 않는 격

막을 넣어 전해하는 방법을 검토하였다.



도 10. 니켈도금의 격막전해에 의한 PH 변화

전해조건 : 도 9와 동일

격 막 : 테프론 막(두께 0.4 mm, 전기저항 128  $\Omega$ cm)

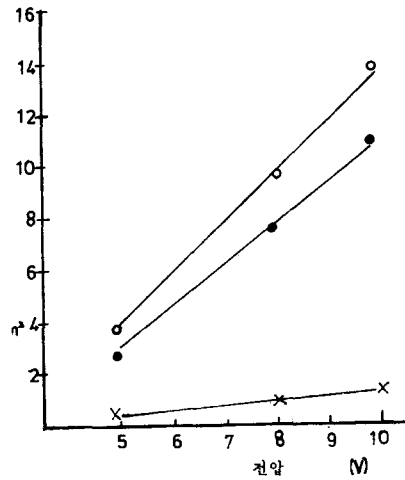
양 극 액 : 2% 황산

도 10은 카본 전극에서의 격막전해 결과로 PH의 변화가 도 9의 격막이 없을 때 보다 조금 늦으나 이것은 도금액중 음이온 일부가 격막을 통하여 양극으로 이동하기 때문이다. 격막에 의한 도금액중의 음이온이 양극실로 이행하는 것은 나쁘므로 도금액중의 유리산에는 거의 영향이 없이 양극으로부터 서서히 혼입하는 카본의 미립자가 격막에 의해 도금액중에 들어가는 것을 방지할 수 있어 좋게 되었다.

그러나 카본 전극은 소모가 심한 것 외와 경비가 든다는 것, 전극의 교체나 점검시키는 것이 불편하므로, 값이 싼 코크스와 도금용의 입상 활성탄에 대하여 비교 시험하였다.

그 결과가 도 11로, 코크스는 카본판보다 전기 저항이 조금 높고 전기 흐름은 10~20% 정도 나쁘다. 입상 활성탄은 격막에 채워서 사용했으나 접촉저항이 크고 코크스나 카본과 비교하여 문제가 안될 정도로 전기의 흐름이 나빠서 전극 용으로 사용은 되지 않았다

도 12는 코크스와 카본판의 전해소모 시험으로 코크스나 카본은 처음은 전류량당 소모는 적으나 서서히 많아져서 18AH 정도의 전류량에서부터 일정한 소모량이 된다. 코크스는 카본판보다 소모가 커서 중량으로는 2배 이상의 소모량

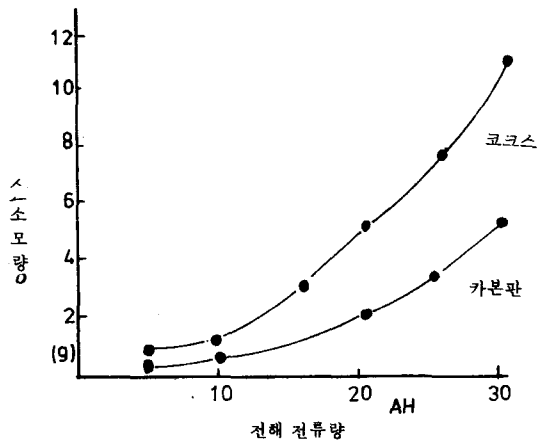


도 11. 탄소양극의 통전성

전해액 : 팽택니켈 도금액, 카본판 : 비중 1.98  
코크스 : 비중 1.23, 기공율 38%

이다.

이상의 결과로부터 카본판은 코크스보다 전기적으로나 내구성으로도 우수하나 코크스는 대단히 값싸므로 경제적이며 또 취급이 쉬워 관리가 어렵지 않는 등의 잇점이 있다.




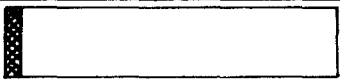




도 12. 전해에 의한 양극재의 소모량

격막 전해에서는 카본이나 코크스의 미립자가 도금액에 혼입은 없으나 카본이나 코크스의 도금에 대한 영향을 조사하기 위해 카본판과 코크스를 양극으로써 격막없이 전해한 후 니켈의 보충이나 PH의 조절을 하여 Hull Cell 시험을 행하였다.

도 13이 그 결과로 전해 후 도금액의 조정만으로는 노화가 심하고 고전류 밀도부의 더덕도금이

커지며 저전류 밀도부의 광택이 나오지 않는 구름상태로 되나 과산화수소 활성탄 처리를 행하면 더덕이나 구름이 원래의 광택범위로 된다. 광택니켈도금을 30AH/ℓ의 전해로써 전연 활성탄

처리를 하지 않고 도금하면 다소의 차이는 있어도 도 13과 같은 현상이 나오는 것으로 카본이나 코크스로부터 용출한 것의 영향으로 더덕이나 구름이 나온다고는 생각되지 않는다.

	카 본 판	코 크 스
1. 전 해 조		
2. 전해후 도금액의 조정만		
3. 전해후 과산화수소, 활성탄 처리로 도금액 조정		

도 13. 카본판 및 코크스 전극의 도금에 미치는 영향

Hull Cell조건 : 액온 50°C, PH 4.0, 전류 3 A, 무교반  
 과산화수소 처리 : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1ml/ℓ, 온도 60°C, PH 4.0, 30분 처리 후  
 활성탄 처리 : 활성탄 2g/ℓ, 30분 교반여과 후 광택제 첨가

과산화수소, 활성탄 처리를 잘한 것은 보통의 도금작업에서 만약 도금액에 혼입되었다 하여도 나쁜 영향은 주지 않는다고 생각된다. 본 법은 도금액에서 직접 금속회수하기 때문에 회수조의 금속을 회수하는 것과 다르며 전해조건이 가장 좋으므로 효율적으로 도금액의 PH나 농도 조정도 동시에 될수 있는 잇점을 갖고 있다.

4. 실 시 예

4-1 장식용 니켈-크롬도금

장식니켈-크롬도금에는 많이 이용되고 있으나 도 14는 전처리를 생략한 A사의 도금 공정으로 본 장치는 광택니켈 도금과 크롬도금에 설치되어

있고 열교환기를 통하여 광택니켈 도금액은 60°C로, 크롬도금액은 55°C로 가열해서 증발을 행하여 전자는 약 49°C, 후자는 45°C로써 도금조로 되돌리고 있다.

이 같이 함으로써 하기의 조건이 나쁜때에도 광택니켈 120ℓ/Hr, 크롬도금 110ℓ/Hr의 증발능력을 갖고 있다. 광택니켈도금은 별도로 자연증발이 20ℓ/Hr 정도이고 실제로는 140ℓ/Hr 이상의 증발이 행하여지고 있다. 반광택 니켈도금은 자연 증발량 20~25ℓ/Hr 만을 회수조에 의해 되돌리고 있다.

상기 A사의 도금장치와 도금작업 조건은 표 4와 같은 것으로 상승시 8초간 Spray수세를 행하고 광택니켈도금은 도금조상에서 2.2ℓ/Rack, 크롬도금은 도금조상과 제 1회수조상에서 1.8ℓ/Rack의 Spray 향류수세로 급수는 지하수를 자동적으로 보충하고 있다.

표 5는 각 회수조의 금속농도로 제 2회수조에서 니켈도금, 크롬도금 모두 거의 수세를 완료한 상태이며 제 3회수조에서는 1PPM 이하로 되고 제 4회수조에서는 금속분이 거의 검출되지 않는 정도로 수세효과는 대단히 좋다.



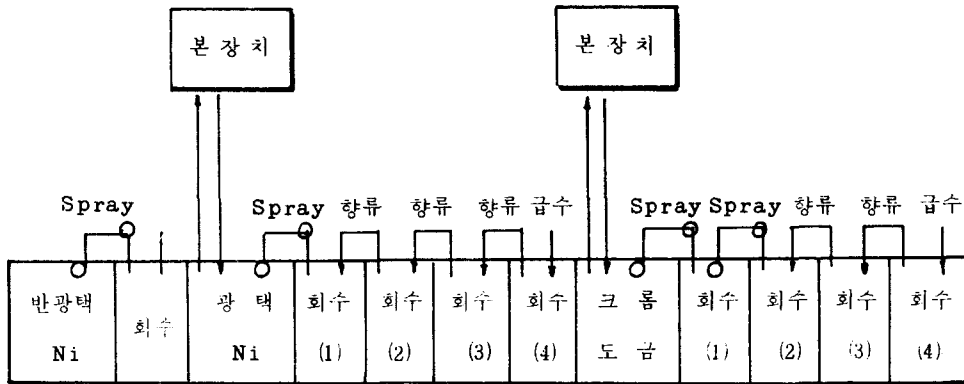


표 4 장식크롬 작업 조건과 도금 장치 (A사)

도금액	액량	Rack 수	도금총표면적	도금총전류	도금시간	액온	작업시간	도금의형식
반광택 니켈	10,000ℓ	15	675 dm <sup>2</sup>	2000A	15分	50°C	9Hr/day	Watt
광택 니켈	8,000ℓ	12	540 dm <sup>2</sup>	1600A	12分	50°C	"	Watt
크롬	2,300ℓ	3	135 dm <sup>2</sup>	2300A	3分	45°C	"	Sargent

도금장치 : Elevator식 자동도금장치 (64 Rack) 이동속도 60초, Spray 상승시 8초

표 5 회수조의 농도

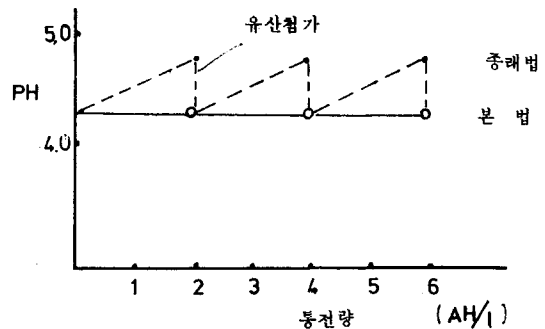
도금과 측정금속	도금조	제 1 회수조	제 2 회수조	제 3 회수조	제 4 회수조
광택니켈 도금액중의 니켈	60 g/ℓ	303 PPM	8.9 PPM	0.3 PPM	Trace
크롬 도금액중의 크롬	87 g/ℓ	552 PPM	15.0 PPM	0.45 PPM	Trace

니켈도금의 격막전해에 의한 금속회수는 100A의 전원을 사용하여 통전량 800 AH/day 도써 월 20kg의 니켈금속을 회수하였다. 회수된 니켈금속은 양극으로 사용한다. 광택니켈 도금의 금속 사용량은 월 360kg이므로 금속 회수율은 5.5%가 되나 1년만에 반광택니켈 광택니켈 모두 약 78ℓ의 금속이 증가되고 있다. 이것은 반광택 니켈액의 회수가 충분치 않고 광택니켈 도금에 들어가는 것과 반광택에서의 금속 전회회수가 행하여지고 있지 않으므로 생긴 것이다.

반광택니켈에도 회수를 충분히 하도록 전해를 넣어 광택니켈과 합한 월 약 30kg의 금속회수를 한다면 금속의 증가는 없게 된다.

격막 전해에 있어서 전류를 도금통전량에 맞

추어서 조정하면 도 15와 같이 PH의 변동은 없으며 종래법처럼 일정간격으로 유산 첨가를 행하는 관리가 필요없게 된다.



도 15 광택니켈의 통전량과 PH 변화

A사는 1년간 본 법을 이용하여 보충약품으로써 봉산만 약 2g/l 첨가하였을 뿐이다. 크롬도금은 크롬산의 보충량 월 20kg으로, 도금에 의한 전석(電析) 금속과 크롬산 양과는 거의 일치하므로 크롬산은 전부 도금에만 소비되고 있다는 것을 알 수 있다.

불순물의 증가는 보급수에 함유된 불순물과 전(前)공정에서 들어오는 것, 물품의 용해에 의한 것으로서, 보급수로부터 지입은 황산이 많으므로 월 1회 탄산바륨으로 제거하고 있다. 보급수는 이온교환 장치를 설치하여 순수를 사용하면 해결되나 당공장에서는 현재까지 사용하지 않고 있다. 금속 불순물은 전공정에서의 니켈과 물품인 철분의 용해에 의한 증가가 가장 크다. 불순물 지입이 많은 공장에서는 연간 10~15g/l의 금속이 증가하나 당공장에서는 비교적 금속증가가 적어 연간 5g/l 정도이다.

금속불순물은 완전히 제거치 않아도 10g/l 이하면 거의 도금에 나쁜 영향을 미치지 않는 것으로 이제까지 실험적으로는 금속 불순물을 2kg 정도 밖에 제거되지 않았다. 당공장의 경우는 전류 200A에서 제거하면 1개월에 3일 정도의 전해로써 지입된 금속 불순물은 제거되어 증가는 막을 수 있다

표 6은 B사의 다량으로 함유되어 있는 금속 불순물을 격막 전해장치로 제거한 결과로 상시 전해를 행하면 지입분만의 제거로 좋으며 불순물의 증가가 많은 경우에도 소형의 전원으로 충분하다.

격막 전해는 금속불순물 제거 이외에 3가 크롬조성에도 사용하여 최적 도금 조건으로 유지하

표 6 격막전해에 의한 크롬 도금액의 불순물 제거

불순물	처리전농도	처리후농도
니켈	8.6 g/l	3.6 g/l
동	12.3 g/l	4.0 g/l
아연	6.8 g/l	2.0 g/l
철	0.6 g/l	0.2 g/l

크롬산 농도 : 230g/l, 처리액량 : 300l  
전해 조건 : 50°C, 11V-50A, 처리 전류량 : 20,000AH

는 데에 이용되고 있다.

4-2. 공업용 크롬도금

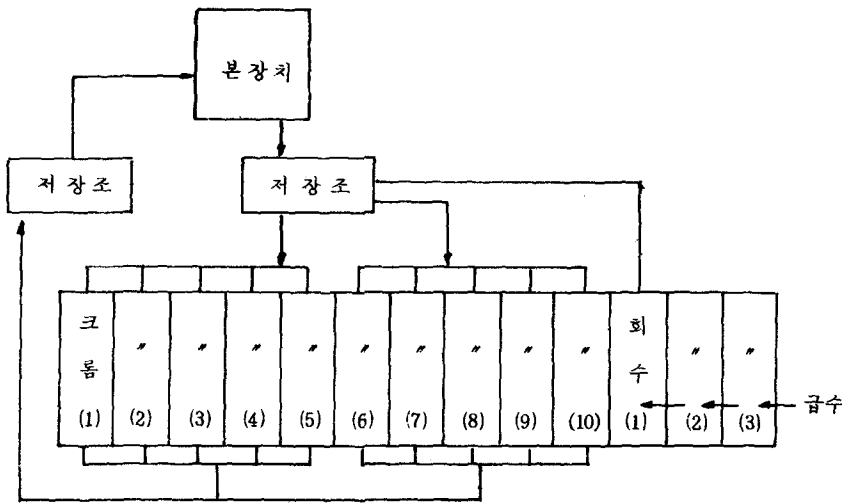
공업용 크롬도금은 전해열을 유용하게 이용할 수 있어 경제적인 Closed가 될수 있는 도금이 다.

표 7은 C사의 공업용 크롬도금 작업조건이며 본 장치와 도금라인의 Flow-Sheet가 도 16이다.

표 7. 공업용 크롬도금 작업조건과 도금장치

도금액량	도금조수	도금총표면적
18000l	10	500 dm <sup>2</sup>

도금총전류 18,000A    도금시간 70분    50°C    16시간/일  
도금장치 Hoist형 반자동, 향류수세



도 16. 공업용 크롬도금 공정

당 공장은 표 6 에서 알수 있듯이 도금 시간이 길고 장식 크롬도금과 같이 다량의 수세수를 필요로 하지 않기 때문에 증발보다도 냉각을 중시하게 되며 수세는 3 개조의 향류수세로써 Closed화 하고 있다. 도금은 상시 10V-18,000 A 로 전해를 하여 180 Kw의 전기를 소비하고 있으며 두개의 저장조에는 각각 3 Kw의 히타를 넣어 야간 도금액의 냉각을 방지하고 있다.

이 전해 에너지의 70%가 열에너지로 된다고 하면 180 ℓ/Hr의 증발이 가능하나 본 장치를 설치하기전, 냉각을 위해 도금조에 보온이 없었으므로 열 손실이 커서 본 장치는 운전 시간보다 정지 시간이 더 길다.

도금조의 보온을 하여 전해열을 유효하게 이용하면 증발량을 증가시킬 수 있으나 물품이 작은 현재의 상태에서도 Closed화가 되고 있으므로 그 필요성은 없다.

4-3 황산동 도금

황산동 도금액은 니켈이나 크롬도금보다 낮은 온도에서 사용하므로 니켈 크롬도금의 고온형 도금과 같은 증발은 될 수 없으나 전해열을 제거하는 냉각을 필요로 하므로 두꺼운 도금을 하는 공장에서는 전해열을 이용한 Closed화가 가능하다.

표 8. 유산동 도금 작업 조건(D사)

도금액량	도금조수	도금총면적	
12,000 ℓ	4	1000dm <sup>2</sup>	
도금총전류	도금시간	액 온	작업시간
8000 A	평균3.5Hr	35° C	8시간/일

8 표는 D사의 황산동 도금 작업조건이며 F1-ow-Sheet는 전술한 크롬도금과 같으나 단지 두꺼운 도금이므로, 도금조로 여과기를 통하여 되돌린다는 것과 수세가 200ℓ/day의 1회 샤워수세라는 것이 다르다.

증발량은 본 장치와 자연증발로써 300ℓ/day가 계절적으로 변동없이 거의 일정하게 얻어진다. 겨울은 야간 최고 16Kw의 히타로써 가온하고,도금중에도 본 장치의 운전 시간은 짧으나 자연증발량이 증가하므로 300 ℓ /day의 증발량이 얻어진다.

여름은 히타로 가온은 극히 한정되고 자연 증발량은 감소하나 본 장치의 운전 시간이 길어져 300ℓ/day의 증발량이 얻어져 Closed화가 행하여진다. 당사는 전술의 크롬도금 공장보다도 도금시간이 길고 물품도 적으므로 수세량이 극히 적다.

본 장치는 주로 냉각과 동금속의 회수 이용을 위해 설치한 것이다.

5. 결 론

이상과 같이 여러 가지 도금액의 Closed 화에 대하여 본 법이 효과가 많고 경제 효과도 크다. 경제 효과는 도금 종류나 규모에 따라 달라서 확실한 숫자로 나타내는 것은 어려우나 극단의 예로는 6 개월에 설비비가 생각된다고 말하는 공장도 있다.

본 법은 공해 대책이나 자원 절약, 에너지 절약의 관점에서, 현장적인 관리요소를 고려했다는 것으로 출발하여 Closed 화에 있어서 많은 문제점의 몇가지를 해결하였다고 생각된다.

그러나, 본법의 결점은 되도록 미스트를 방지하고 규제치를 크게 낮추도록 노력하여도 대기를 이용하고 있는 한, 미스트가 접촉되는 것과 기온, 습도에 따라 증발량이 다르게 되는 것,알칼리 도금이나 취기(臭氣)가 나오는 것에는 사용할 수 없는 것 등이다.

이 같은 결점을 극복하기 위해 본법을 더욱 발전시켜 같은 형의 대기를 방출하지 않는 폐쇄형의 것을 추진중으로 실험적으로는 좋은 결과를 얻고 있다. 실용화가 된다면 이제까지 곤란하였던 도금의 Closed화가 본법과 마찬가지로 가능하게 될과 동시에 전술한 결점을 조금은 보완 가능하다고 생각된다.