

〈技術資料〉

電氣鍍金工場에 있어서의 리사이클 (Recycle) 化 (Ⅲ)

南 宮 寔* 譯

3. 鍍金工程 · 導入實施例

3-1 裝飾鍍金

銅·Ni-Cr 鍍金系列의 工程內 recycle에 對해서는, 必要로 한 closed 化나 回收을 爲한 機器. 또는 system에 關하여 여러가지로 研究 · 檢討가 거듭되어 이미 實用化되어 實際의인 效果를 올리고 있는 例가 許多하다.

그 理由로서는 이 工程이 다른 鍍金에 比해서 多様な 反面에 改善可能한 面이 많고, 回收로 말미암은 利點이 뚜렷하며, 導入하기 쉬운 要素를 技術的으로 많이 갖고 있기 때문인 것으로 들어된다.

그러나 生産系列의 特性이나 工場配置 및 設備變更의 時期를 언제로 하느냐는 等의 問題로 採用했음에도 不拘하고 바라던 效果를 거두지 못하거나 逆으로 애써 設置해 두고서도 利用하지 않고 放置되어있는 例도 없지 않는 것으로 알려져 있다.

그것들은 回收 · 再循環에 關한 個別的인 技術的基礎問題는 모른바가 없고, 實驗結果도 이것을 立證하고 남음이 있음에도 不拘하고, 實施面에 있어서의 應用技術의 追求不足, 既存系列을 살려둔채 無理하게 導入한데 따른 不便, 維持保守에 必要한 工數의 增大, 새로운 運轉技術의 必要性등이 複合的社會的 原因이 되어 工程上의 flow에 對한 새로운 認識等에, 있을수 있는 若干의 不足으로 말미암아 생기는 現象에 不過하다.

이미 累次 指摘한바 있으나 再循環에 있어서는 最小單位로서는 處理浴槽 → 水洗槽間의 경우로 부터 工程全體를 한 單位로 하는 경우라든가 나아가서는 工場全體를 한 構成單位로 하는 경우까지 있으며, 窮極의으로는 回收한 物質의 形態가 原材料의 狀態

가 되도록 還元시키고, 副生物質이나 派生物質도 再使用可能한데 까지 處理하는 等 綜合的으로 展開된 경우에 이르기까지 여러가지 類型이 있다.

극히 簡單한 類型의 것을 完成시켜 한겨름씩 쌓아나가는 일이 가장 重要한 일을 잊어서도 안된다.

回收物質이나 捕集物質이 그대로 工場內에서 使用할 수 있을 것이라든가, 또는 原材料로서 어디서든지 利用할 수 있는 것이면 좋겠으나, 그렇지 못할 경우, 回收해 두어도 處置困難하여 對策을 講求하여야 할 경우가 있다. 部分的인 回收을 計劃할때에도 그 物質에 過不足이 안생기면 좋으나 그렇지 못하면 無理가 생겨 不規則的인 作業이 發生되어 生産工程系列에 있어서의 工數配分이 어려워지므로 結果的으로는 省略되는 危險性이 있는 것이다.

이와 같은 일들이 優秀한 機器나 方式을 導入해 놓고서도 效果를 거두지 못한 原因이 되어 있는 것이다.

現今 再循環을 實際化하는데 있어서의 目標値로서는 다음 세가지 點을 생각할 수 있다.

- 1. 有害物質을 排出시키지 않는다.
..... (公害對策)
- 2. 回收에 따른 原材料의 消費節減
..... (省資源 · 原價節減)
- 3. 洗淨用水의 節約
..... (廢水處理負擔의 輕減)

以上の 各 項目을 滿足시키기 爲해서는 工程의 再編成이나 工程順序라든가 水洗方法을 再 評價하여 되도록 工程自體의 改善으로 解決짓는 것이 바람직하나, 一般的으로는 有害物質이 有用化되어 再利 사용되는 것이 再循環의 基本原則이므로 아무래도 大幅의인 設備改善等이나 從來工程에 付隨된 副工程

* 延世大學校 環境公害研究所 客員教授

系列로서 새로운 裝置을 導入하는 方式을 檢討하는 사이에 問題가 어려워지는 것이다.

導入의 時期나 機會가 問題되는 것도, 現存設備의 老朽化更新(scrap down)이라든가 工程順序나 工法自體의 改新的 機會를 利用하는 것인데 그러한 機會는 자주 있는 것도 아니며, 새로운 技術에 魅惑되어 새로운 機器나 裝置에 關心이 置重되어 實用性에 對한 檢討를 疎忽히 하는 수가 있는 것이다.

그밖에도 用水節減을 強力히 推進한 나머지 水處理系統에 까지 改良할 點이 생겼단든가, 再循環의 흐름이 고루지 못하여 經費를 上昇시켜 안하니만큼 못하다는 性急한 結論이 내려져 모처럼의 좋은 方案이나 方法이 坐折되어 拋棄되는 경우도 있는 듯하다.

當社에서 특히 回收나 再循環用 裝置 또는 作業方法을 改善하고자 할 때 많은 경우에 在來式 作業이나 生産의 흐름에 對해서 逆流나 停滯가 일어나므로서 異常作業이 자주 일어나게 되고 管理周期마저 不定期化되어, 管理幅이 좁아짐에 따른 管理方法上의 精度를 높여야 되는 形便上, 全體의 由어 쉽게 하는 수가 종종 있으므로 全體의 由 흐름을 把握하고 그속에서 作業性을 中心으로 한 再評價의 展開가 가장 必要한 것이다.

3-1-1 再循環化實施의 展開法

工程內再循環의 實施에 있어서 最初로 當面하게 되는 問題는 設備投資額이 크고 生産性에 對한 直接的인 容與度가 없으므로 投資效率上의 問題가 있다는 것이다.

合理化의 見地에서 보느냐, 또는 單純한 公害防止施設로 보느냐 또는 生産設備中의 必要한 一部分으로 보느냐에 따라서 若干의 見解差는 있을 수 있으나 아무튼 生産系列의 原價輕減에 作用하는 要素를 갖춘 것이어야 하기 때문에 다음과 같은 順序에 따라 導入이 展開되어야 한다.

1. 工程現象의 追究, 完全한 再評價.
2. 設備更新의 機會를 捕着한다.
3. 目標值의 追究과 技術上 問題를 合致시킨다.
4. 工場全體의 機能에 適合한 配置를 한다.

以上과 같은 4大項目에 集約되나 그 項目마다 充分한 檢討를 徹底히 함에 成功의 秘訣이 있는 것이다.

1. 工程現狀의 追究과 再評價

處理浴의 組成이 各自 工程에 가장 適合한 것인지, 水洗工程의 改善는 餘地가 없는지, 水洗水量은 定常의 由 一定值로 維持할 수 있는지, 水洗方法은 가장 效果의 由인지, dragout 와 drag in의 量은

最少化되어 있는지, rack의 治具에 不良品은 없는지 알아볼 必要가 있다.

鍍金工程은 被鍍金物의 洗淨系列이 大半의 比重을 차지하고, 從來에는 大量의 물을 使用하여 水洗하는 것으로 잔주되어 왔다. 그런데 그물의 使用量을 줄이자는 것이므로, 品質의 維持나 浴組成의 管理面에서 綜合的으로 檢討되어야 한다.

특히 鍍金浴의 液成分이 묻어 나가는 것을 없애는 것이 再循環의 基本目標이나 完全히 없앨 수는 없는 것이다.

若干 묻혀 나가는 것을 回收하는데 方法的으로도 어렵고 回收裝置가 複雜해지고 따라서 高價하게 하고 있는 原因인 것이다.

묻어 나가는 分量을 完全히 되돌아 오게 하는 것이 理想이므로 不可避하게 濃縮하지 않으면 안된다. 單純히 回收槽를 設置하고 물을 充分히 ړ기우고 數段의 向流式水洗方式을 導入할 만으로도 回收率을 90~95%로 할 수 있음이 分明하므로 濃縮回收의 cost는 나머지 5~10%을 爲하여 걸리는 것으로 볼 수도 있다.

簡單한 方法이나 考案으로 洗淨水を 많이 쓰지 않도록 하면 된다.

但, 여기서 흔히 水量을 줄인단든가 多段向流洗淨하는 것만을 생각하고 鍍金槽나 水洗槽의 構造를 나름대로 適合하게 만들어 놓지 않으면 安定한 使用이 不可能하다. 따라서 恒久性이 있고, 自動的으로 運轉되는 循環系로서 施設되어야 한다.

여기서 看過해서는 아니될 點이 回收系의 再評價에 있어서 指摘될 것이 있는데 그것은 導入期로부터 安定期에 걸쳐 回收의 內容이 變化한다는 事實이다.

(1) 導入期(2~3個月以內)

- i) 回收槽에 이미 들어있는 成分도 回收되므로 外見上 回收率이 높다.
- ii) 回收分이 浴槽에 還送되므로 浴成分의 補充이 徐徐히 必要없게 된다.
- iii) 裝置運轉上의 問題, 不便한 點등이 다 나타나게 되어 改良, 修正의 必要性이 認識된다.
- iv) 回收槽와 水洗槽의 汚染이 問題되기 始作한다.

(2) 安定稼働初期(1年以內)

- i) 回收分만큼 材料使用量이 減少되고, 收支上의 安定이 이룩된다.
- ii) 濃度의 上昇으로 말미암아 回收分을 浴槽

에 돌려보낼 수 없게 된다.

iii) 浴液組成이나 添加劑의 補充方法의 再檢討를 要하게 된다. (浴液成分 濃도가 品質에 影響을 미치지 때문이다)

iv) 濃縮費用이 높아진다. 水洗水를 줄이는 것이 closed 化 裝置의 負擔을 增加시키게 된다. (예컨대 ion 交換樹脂를 使用하는 경우, 再生頻도가 높아지므로 逆洗水의 使用量이 增加하게 된다.

(3) 安定期 (1年經過後)

i) 回收와 더불어 始作된 不純成分의 裝置內 蓄積量이 그 限界值를 超過하게 되어 品質에 影響을 미치게 된다. (특히 Cr 鍍金에 있어서 電解條件의 範圍를 좁히는 結果가 된다.)

ii) 回收物質의 處理問題가 생긴다. 鹽類로 하여 回收, 金屬으로 回收, 水酸化物(sludge)로서 回收 等等의 形態가 用途와 回收方法을 連結시켜 再檢討할 必要가 있게 된다.

iii) 回收能力의 不足(初期計劃量과의 差跌)이 나타나게 된다. 汰用 治具의 管理, 被鍍 金物體의 形狀, 周邊設備의 維持에 따른 여러가지 變動에 따라 묻어 나오는 量도 變하게 된다.

iv) 回收裝置의 保安全管理에 必要한 工數가 增大하여 作業者의 專任化가 必要하게 된다.

大體로 以上과 같은 여러點에 注意하면서 現狀의 工程을 再評價해 볼 것과, 若干 餘裕있는 設計를 할 것이 重要한 일이다.

2. 設備更新의 時期에 맞춘다.

再循環化의 實施는 簡單한 것부터 隨時로 되도록 빨리 導入하는 일이 바람직 하기는 하나, 既存設備의 改善作業에 있어서 二重의 投資를 免할수 없을 경우라든가, 重複改善의 경우등 改善에 따른 不便이 發生하는 수가 많다.

따라서 導入時期 如何가 效果를 크게 左右하게 되는 것이다.

同一한 方式을 實施하여도 關連設備의 機能을 100% 살릴수 있는 경우와 그렇지 못하는 경우, 導入의 制約條件을 極히 縮少시킬 수 있는 경우와 그렇지 못하는 경우가 있다.

더욱이 最近의 鍍金工程은 搬送機構가 自動化되어 있는 경우가 많아, 工程系列의 改造나 設備更新

에 어려움이 있는 것이다.

따라서 如何한 變更에 對해서도 必히 機會를 適切히 하여 檢討時間을 充分히 取하여 工程系列에의 導入을 計劃하여야 한다. 實際로는 設備의 變更自體는 計劃적으로 慎重히 이루어지고 있으며 어느 경우에도 그 時期의 決定은 하기 어려운 일은 아닐 것이다.

(A) 既存設備의 改善變更(一般的으로는 年中 많은 機會):

合理化를 위한 경우

維持保守를 위한 경우

(B) 設備의 老朽化에 따른 更新(7~10年의 週期的 機會):

生産能力의 增強을 위한 경우

耐用年限이 찰을 경우

(C) 技術革新을 爲한 變更(普通, 자주있다):

鍍金方法上의 變更에 따른 경우

加工品의 仕様變更에 따른 경우

大別하면 以上과 같이 意外에도 利用할 수 있는 機會는 많으나, 普通(B)의 경우를 補着하여 單番에 잘 할 計劃으로 또 投資費用을 最少化하자는 생각으로 그 機會를 놓치는 수가 많다.

實際로는 (A)의 改善等을 쌓아 나가는 것이 上策인데, 機會가 자주있는 탓인지, 導入에 關한 理論的 뒷받침이나 準備不足으로 因한 試行錯誤를 되풀이하고 있는 것을 많이 보게 된다.

따라서 (A) (B) (C)中 適切한 機會를 物色하여 準備할 것이다.

3. 目標의 追究와 技術上의 問題點

效果의 基準으로서 是最終의 是 얼마만큼 生産原價를 引下시킬 수 있느냐를 問題삼게 되며, 工程能力으로서 是 維持管理上의 技術力이 問題가 된다.

即 recycle closed 化의 設定目標值가 그 工程系列의 技術能力과 完全히 符合되고 있는지 與否가 效果를 左右하는 것이며, 自己會社의 能力에 맞추어 回收의 精度 또는 程度를 決定하여 주면 各 時點에서 cost 面에서의 最適化를 期할 수 있을 것이다. 例컨데, 回收率은 95%로 하고 나머지 5%는 終來대로의 廢水處理를 하기로 한다. 代身, 管理는 完全하고 安定化되게 할 것이다. 無理하게 高度化된 技術을 導入하여 계대로 못쓰는 경우도 있고, 새로운 裝置는 自動運轉方式과 같이 보이나, 安全制御가 되어 있을 뿐으로 결국 全自動으로 되

어 있는 것은 아니다. 그러므로 操作上的 잘못이 있으면 形便없게 된다.

技術的인 檢討를 하는 段階에서 잊어서 안될 點들을 列舉하면 다음과 같다.

- (A) 再循環系列은 公害防止裝置가 아니다.
- (B) 鍍金工程系列의 水質, 水量等의 負荷 變動은 安定되어 있든가, 그렇지 못할 경우 確實히 把握되어 있을 것.
- (C) 能力은 可及的 餘裕가 있을것 (回收率이 높아질수록 濃縮을 많이 해야하고 이는 물의 蒸發을 많이 해야한다).
- (D) 物質收支를 確實히 하여 回收된 物質의 處理 技術을 確立해 둔다.
- (E) 2次的 公害의 發生問題에 對備한다. (送風機의 騒音, 排風機의 臭氣, mist의 飛散에 다른 大氣汚染등)

再循環裝置의 機器의 導入은 公害를 그 發生源에서 抑制하기 爲한 것이므로 廢水處理施設에서 處理費用을 줄이는 일이라든가 安全性을 높여 주는일은 있어도 處理裝置나 技術이 必要없게 되는것은 아니다.

現狀대로의 取扱을 前提하더라도 作業方法이나 條件의 變動은 있으며, 또한 closed化의 技術은 管理上 本來의 生産系列의 技術보다 高度化되는 것이므로, 難點도 많아지고 2次 公害의 發生要因도 되므로 綜合的인 事前檢討를 거치지 않을 경우, 複合的인 問題의 派生을 免치 못한다.

4. 工場內配置問題에 對한 充分한 檢討

再循環에 있어서 몇가지 새로운 裝置가 工程系列이나 周邊에 設置되므로 結局, 配置上의 適否問題를 다루어야 한다. 이때 鍍金系列을 中心으로 한 두가지 方策이 있을수 있다.

現存系列에 配置를 맞추어 水洗方式이나 再循環型으로 하는 것과 또 하나는 再循環 爲主로 水洗方式을 맞추고 또한 鍍金系列도 그 配置를 다시하는 型의 두가지이다.

導入狀況에 따라 어느 쪽을 擇하든간에 留意해야 할 點으로서는 다음과 같은 것이 있다.

- (A) 鍍金系列에 붙일 수 있는 것은 多段向流方式과 搬送의 效率化 밖에 없다. 即,
 - (A-1) 槽를 多段化하여 少量의 물로 水洗 效率를 높이고 回收率을 높인다.
 - (A-2) 移送方式을 變更하여 水洗槽를 2회3회式 使用하든가 물떨치는 時間을 充分하게 取한다.

(A-3) 鍍金槽의 構造, 水洗水의 流入方式, 回收液의 自動返送이 容易하도록 한다.

(B) 再循環化 裝置의 編成은 周邊機器로서 設置空間과 아울러 作業空間을 充分히 確保하도록 한다.

(C) 主된 tank는 元來 付隨된 設備도 많으므로 重疊을 免하기 爲하여 集中化하게 되나, 系統別로 어느 程度는 隔離되어 있지 않을 確保作業上 再循環이 어렵고 다른 系統의 液이 混入되는 경우가 있다.

(D) 排水路의 系統化와 아울러 바닥面의 系統化가 必要하다. (裝置의 清掃, 整備上 물을 올리게 될 경우가 많기 때문이다.)

以上이 最少限의 留意點이며, 實際는 再循環을 實施하는데 있어서 必要한 것은 裝置나 鍍金系列이 언제나 定常的으로 同一한 狀態에서 運轉될 것, 清掃과 點檢整備가 容易하게 되어있어야 한다는 點이다.

단지, 水洗槽나 水洗系統만을 본다 하더라도 물이 汚染되어가고, 流水量이 줄어드는 경우 水洗槽內는 汚濁水의 고인 場所가 되어 腐敗가 일어나고 槽壁이나 配管內에 異物質의 發生, 蓄積이 進行됨에 따라, 裝置表面에 付着되어 不良品의 發生要因이 된다.

따라서 앞서 말한 作業들이 完全하게 이루어지고 또한 定期的으로 行해 질수 있도록 必要한 配置나 空間의 確保를 해두지 않으면 円滑한 作業이 不可能한 나머지 언젠가는 回收, 再循環을 中止하지 않을수 없게 된다.

如何한 裝置나 生産工程도 配置의 良否가 모든것을 決定짓는다고도 한다.

再循環이나 closed化의 경우에도 配置計劃上의 잘못이 異常作業이나 異常結果의 直接的原因으로 指摘되고 있다. 配置를 잘 보고 他部門과의 關係라든가 回收後의 行方; 處理後의 形態등을 모두 綜合的으로 判斷하여 計劃되어야 한다.

3-1-2 前處理工程의 再循環化의 實例

여기서 말하는 前處理工程은 一般的으로 버프研摩後의 脫脂工程으로 부터 鍍金前의 水洗까지를 말하는 것으로 한다.

普通, 이 工程에서는 外部로부터 묻어들어 오는 油脂分이라든가, 녹, 때, 찌꺼기 등을 씻어 淸淨케하고 表面을 活性化하여 鍍金槽에 送入市키는 直前까지를 말한다.

여기서 不完全하게 處理하면 品質에 큰 影響을 주고 再循環에 問題되는 不純物의 混入이 일어나므로

徹底한 水洗作業이 取해진다.

한편, 處理藥品の 單價가 다른 處理浴에 比해 廉價이며, 浴液의 汚濁이 빨리 일어나고, 浴液의 汚染度와 製品 品質間의 相關關係의 究明도 不明하기 때문에 安全上 早期의 更新이나 排出을 자주하고 汚濁物質을 係外로 排出시키는 方法을 取하고 있어 이 工程에 있어서의 再循環化의 經濟的 利點은 特記할 만하지 못하다.

그러나 實際로는 이 工程으로부터 相當量의 不純物이 鍍金工程으로 流入되었던 經緯가 밝혀짐에 따라 鍍金浴의 closed化를 高度化 할수록 前處理 工程의 再循環化의 重要性이 增大하기 마련이다. 다

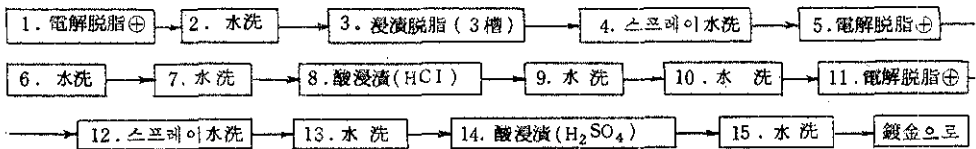
음에 그 一例을 紹介한다.

1. 前處理工程과 回收系의 研究檢討

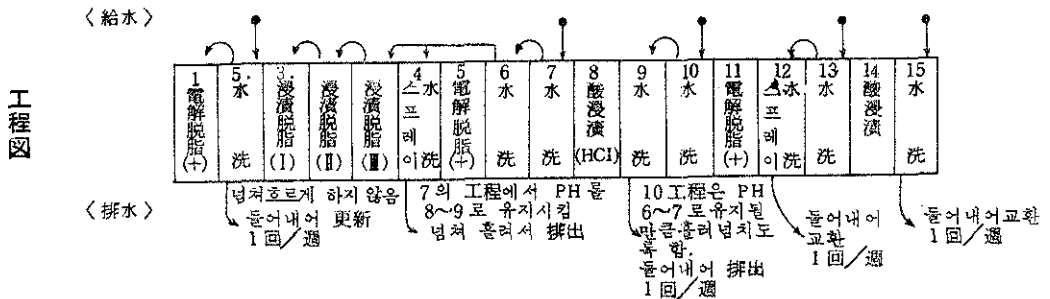
再循環化나 回收을 考慮하면 工程數는 되도록 적은 것이 좋으나 處理時間이나 移送時間等의 關係로 一般的으로는 많아진다. 여기서는 工程數를 充分히 取한 경우의 例을 보기로 하자.

註) 前處理工程이 길면, 절이에 거는 時間을 길게 잡을수가 있어서 連續作業(2直 또는 3直制) 일 경우에는 支障이 없으나 非連續作業의 경우 生産時間을 그만큼 줄이는 結果, 效率를 낮추게 된다. 生産의 高速化에 支障이 있어 今後로는 前處理 工程度의 短縮化가 바람직하다.

〈前處理工程〉



2. 水洗方式과 關係工程의 研究檢討



工程 1, 2 電解脫脂—水洗

(策定目標와 着眼點)

- (1) 脫脂浴의 無更新連續使用, 水洗水의 連續的인 溢流排出을 省고 無排出化, 週1回 全更新으로 한다.
- (2) 浮上物, 油分과 固形汚濁物을 常時除去할 수 있다면 更新廢藥의 必要性은 없어진다.
- (3) 工程 1.에서는 물이 들어오는 汚濁物質은 大部分이 떨어지므로 여기서 完全한 分離除去가 可能하면, 다음 工程의 浴液의 使用時間은 길어진다.

(編成方式)

- ① 浮上汚濁物質을 除去하기 爲하여 그림 3-1과 같이 溢流口과 油分吸引口을 둔다.

- ② 固形汚濁物質의 除去를 爲하여 分離機를 設定한다. 沈降槽 또는 限外濾過裝置를 그림 3-1

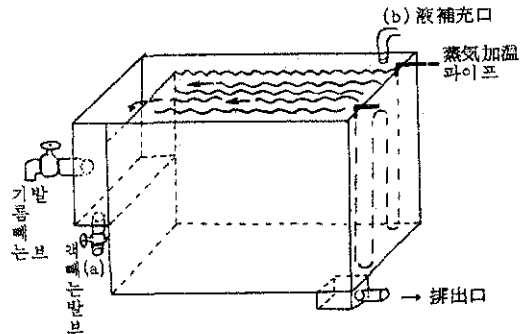


그림 3-1 脫脂槽構造圖

의 (a)와 (b)사이 에 묻는다.

- ③ 水洗槽의 溢流口로 부터 묻어 들어온 浮遊物 質이 흘러나가지도록 하여 再附着을 防止한다.
- ④ 水洗槽의 물의 補充은 脫脂槽의 蒸發損失分에 맞춘다.

(實施後의 問題點)

- i. 浮遊物 質과 固形物 質外에 溶存不純物의 增加의 問題가 있다.(靛크 治具에 依해 CrO_3 이 묻어 들어온다.)
- ii. 固形汚物 質이 加熱되었을때는 分離가 힘든다.
- iii. 沈澱이 增加함에 따라 脫脂性能이 低下된다. (그림 3-2)

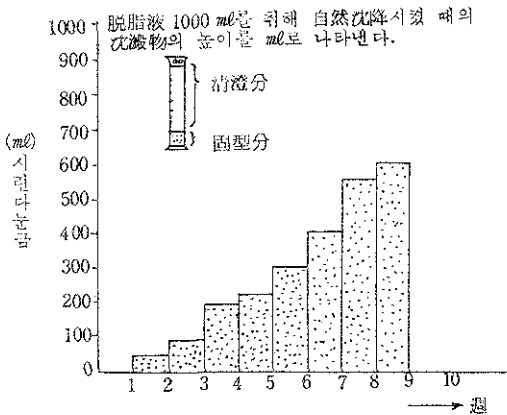


그림 3-2 脫脂浴中沈澱物의 增加狀況

iv. 水洗水를 1 週日동안 排出시키지 않아도 脫脂槽에서 묻어나가는 것은 10~15%이므로 回收分이 2~3%일때 1 個月間, 處理液의 50%가 묻어나가는 結果가 되나, 不純物의 增加, 汚濁物 質의 蓄積과 아울러 有用成分이 그것들에 包含되어 除去되므로 油分이나 沈降物 質의 除去만으로는 溶液을 維持하기가 어렵다.

특히 Cr 때문에 도 (그림 3-3) 3 個月程度가 限界가 된다.

工程 3, 4, 5. 浸漬脫脂-噴霧水洗-電解脫脂

(策定目標와 着眼點)

(1) 앞 工程에서 큰 오물은 씻겨졌음으로 脫脂浴의 使用時間은 길어질 것이며, 三重槽로 하여 浸漬時間을 延長시키는 것과 前送更新으로 補充管理를 많이 한다.

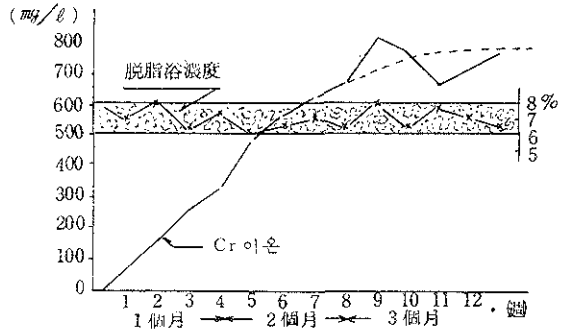


그림 3-3 脫脂浴中不純物濃度의 變化

(2) 高壓噴霧方式에 依하여 水量을 節減하면서 效率을 높인다.

(3) 電解脫脂와 浸漬脫脂는 모두 同一系의 溶液組成으로 하고 鐵分에 對한 chelate 力을 갖도록 하여 更新은 恒常 4 槽中의 1 槽式으로 한다.

① 浸漬 脫脂浴의 때가 다음 工程에 옮겨지지 않는 것과 上下動作의 回數가 늘어 남으로 物理的인 洗淨效果를 增進시킨다.

② 脫脂槽는 counter flow로 하여 液節減分은 前向시켜 順次的으로 보내지며 補充은 (ii) 槽만으로 限定한다.

③ 噴霧水洗는 工程 7.6의 溢流水를 使用하며, 循環噴霧方式으로 한다.

④ 噴霧槽의 構造는 그림 3-4에 表示하는 바와 같이 貯槽를 緩衝用으로 하여 浮遊分을 溢流시켜 排出시키고, 固形分은 槽바닥에 沈澱시킨다.

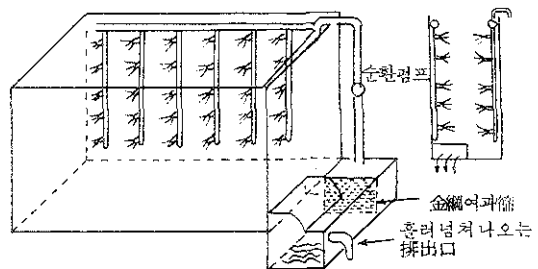


그림 3-4 스프레이水洗槽構造圖

⑤ 工程 7. 水洗는 恒常 活性炭濃過를 시켜 使用水量을 節減하여 그림 3-5와 같이 한다.

⑥ 水洗效果는 固形不純物이 휩쓸려 들어오지

않는 限 長時間 使用할 수 있을 것이므로 그 點을 確認하기 위하여 濾過機의 出口例의 壓力으로 알아볼수 있도록 하였다.

(實施後의 問題點)

i. 浸漬脫脂浴의 管理上 濃度의 變化는 前方부 터 떨어져서 1週日間에 10%程度 떨어져서

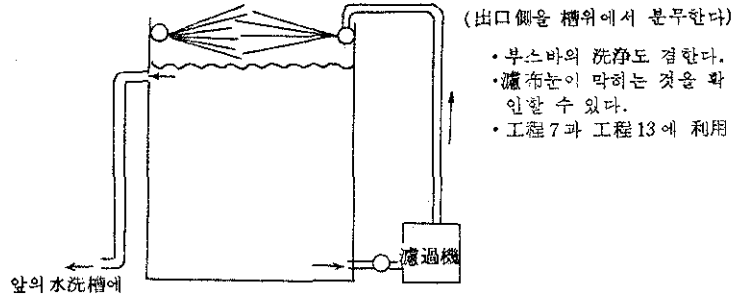


그림 3-5 水洗槽의 構造

補充은 汚濁이 甚한 前槽가 가장 冼고 1個月後에는 세槽가 모두 비슷한 濃度가 되고 만다.

- ii. 活性 alkali의 減少率에 對해서는 濃度의 變化와 비슷하며 거의 25%程度로 一定해지므로 管理上의 指標로서 利用할 수 없게 된다.
- iii. 溶存鐵이온의 濃度로서 汚濁度를 알아 보았으나 400 mg/l程度가 最高值이며, 그後에는 濃度가 떨어져서 始作한다.

即 chelate力이 下落하기 始作한 탓이며, 4~5個月 지나면 限界에 到達한 것으로 보인다.(그림 3-6)

서 限界點에 到達하여 그後는 Fe分이 減少하고 있다. 2個月後에는 250 mg/l가 된다. 따라서 浴液의 更新의 基準을 다음과 같이 設定하였다.

- (가) (I)의 浴液을 廢棄한다. 그리고 (II)의 浴液을 移送하고 (III)의 槽는 新浴液으로 한다.
- (나) (II)의 浴液을 廢棄한다. 그리고 (III)의 浴液을 移送하고 (I)의 槽는 新浴液으로 한다.
- (다) 順次的인 移送은 할 수 없고, (I)과 (II)를 서로 바꾸어 補充은 (I)과 (II)에 限定한다.
- iv. 噴霧水洗의 工程에서 샤워壓이 높고 物品이 나오는 時點에서 飛沫이 逸散되므로 前後槽에 떨어져, 濃度를 낮추고 液量을 增加시키는 問題點이 있어, 밖으로 투기치 않도록 하는 考案이 必要하다.

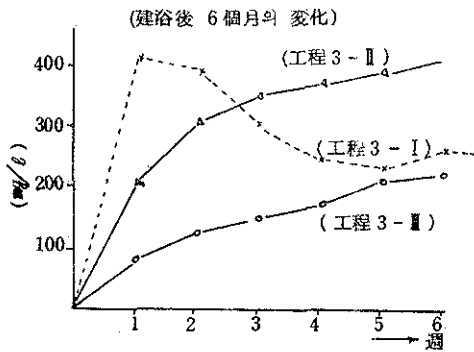


그림 3-6 浸漬脫脂浴中の Fe 이온의 變化

(工程 3-I)에서는 chelate力이 完全히 없어지며 洗淨力은 補充分에 依存하고 있어 (工程 3-III)에

工程 6~15

水洗-酸浸漬-水洗-電解脫脂-水洗-噴霧水洗-酸浸漬(H₂SO₄)-水洗

(策定目標와 着眼點)

1. 各 酸浴은 前後의 水洗를 完全하게 하여 無更新補充 添加調整 爲主로 한다.
2. 工程 10, 13. 의 水洗는 常時濾過 方式으로 하여 槽上噴霧 또는 bus bar 洗淨이 可能하도록 한다.
3. 水洗槽는 全 工程을 通하여 counter flow (向流式)으로 하여 거의 無排出化 하여 1日 1回 替換 更新시킨다.
4. 工程 11. 의 浴液組成과 工程 1. 의 浴液組成을 같게하여 工程 1. 의 更新時 새 浴液으로

한다.

5. 工程 8. 의 鹽酸浸漬는 壼슬러 들어오는 Cr 分의 封鎖를 目標로 한 것이다.

(實施後의 問題點)

- i. 鹽酸浸漬工程에서는 鐵分의 溶解가 많아지므로, 連續使用이 어렵다.
- ii. 酸工程前後의 水洗에서 그대로 使用할 수는 있으나 pH의 差로 壼의 内容에 따라 表面에 固形水酸化物이 發生하게 되는 狀況에서는 使用할 수 없다. 따라서 水洗槽의 pH는 酸과 接觸되기 前에 pH 9.0까지, 電解脫脂前의 水洗에서는 pH 6.0까지를 限界로 하면 水洗水量을 調節하는 것이 有利하다.
- iii 水洗水의 1日1回式의 排出는 實際적으로 어렵고 週1回씩의 更新으로 하였으나, 水洗效果上의 問題는 惹起되지 않았으며 排水水

의 濃度가 높아져서 廢水處理上 流量管理에 特別한 注意를 하지 않으면 COD處理等に 難點을 가져온다.

- iv. Cr 酸의 持込에 對해서는 rack의 管理問題와도 關連되나, 電解脫脂工程에서 새로 생기는 것도 있으므로, 限度를 設定하여 更新할 必要가 있다. Cr 이온의 變化는 그림3-7에 表示된 대로이며 第1段의 電解浴에 相當量이 持込되나, 다음 水洗工程에서 週1回의 更新으로서 浸漬脫脂에서 約 200 mg/ℓ 程度로 떨어져진다. 最終 浸漬浴에서 100 mg/ℓ 程度로 抑制된 것이 다음 電解脫脂浴에서 다시 140 mg/ℓ로 增加되는 것은 電解에 따라 治具中에서 나오는 分이 있기 때문인 것으로 推定된다. 또 鹽酸浸漬에서 거의 다 除去된 것으로 되어 있으나, 工程 11의 電解脫脂에서

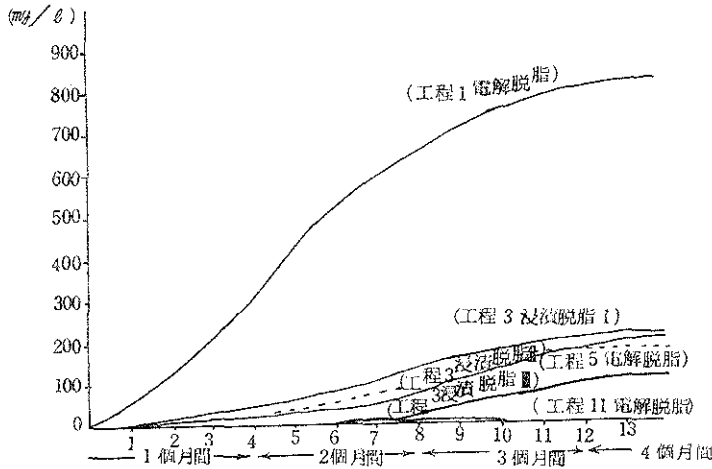


그림 3-7 各浴中 크롬이온의 變化

또다시 Cr이 1~2mg/ℓ 程度 나타나는 것은 rack 浴具로 부터 새로 나온 것으로서 다음 水洗을 통하여 附着分은 水洗 週1回의 更新으로 充分히 除去된다.

以上으로부터 前處理工程을 통하여 말할 수 있는 것은 消耗가 drag out (물어나옴)가 主된 것이며, 回收上 그다지 有利하지는 않으나, 全量更新의 回數를 줄이게 되는 것은 大端한 利點이다. 또 水量의 節減은 얼마든지 試圖할수 있는 것이나 그때 排水水의 水質의 汚染物濃度가 높아지는 點을 잊지 않

도록 하여야 한다. 不純物의 持込問題로서는 表面 附着分은 意外로 잘 除去되므로, 따라서 浴具의 管理를 비롯하여 形狀의으로 洗淨이 어려운 物品에 對하여 研究檢討하는 것이 前處理藥品의 使用量을 減少시키고 水洗水量을 減少시켜 效果를 높이는데 重要한 秘訣이 된다.

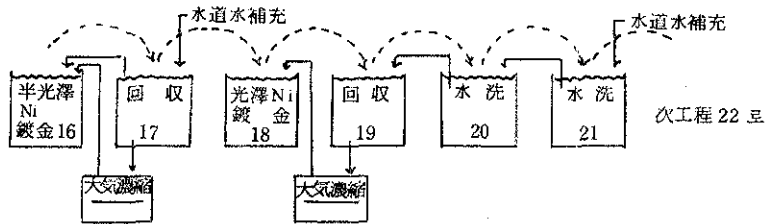
3-1-3 鍍金工程의 再循環化의 实例

工程의 種類는 銅鍍金, Ni鍍金 및 Cr鍍金이 나 어느 것이나 同一한 樣式이 取해지므로, 여기서는 2重 Ni-Cr의 實例을 들기로 한다.

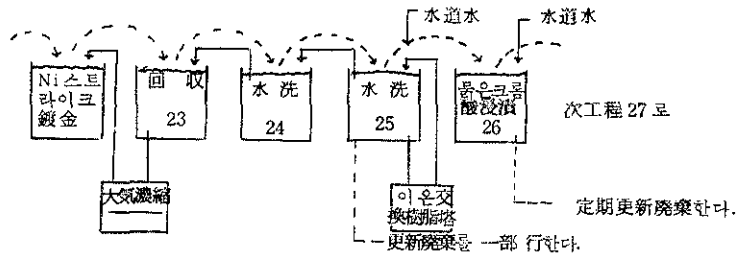
1. 鍍金工程과 回收를 爲한 研究檢討

Ni 鍍金은, 一般的으로는 半光澤—光澤의 2重 鍍金法이 主宗이며 다음에 Cr 鍍金으로서 micro porous 아니면 micro crack 의 어느 하나를 하게 된다.

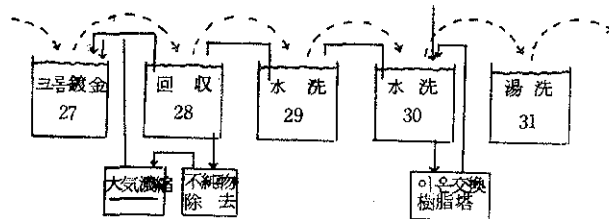
其他의 Ni 鍍金에서는, 鍍金時間이 길어서 鍍金 槽를 單槽型으로 하든가 多槽型으로 하는가에 따라서 drag out 量이나 液減少量에 變化가 있어 搬送 方式이나 周邊機器의 編成에도 各各 特徵을 살리도록 하여야 한다.



Ni 鍍金工程圖



Ni 後處理工程圖



크롬鍍金工程圖

(I) 工程上의 考案

工程內에서 回收를 效果의 爲하기 爲해서는 工程의 編成이나 配置法, 外에도 各槽의 構造 等에도 여러가지 配慮가 必要하며, 特히 回收系路가 複雜 해지지 않도록 할 必要가 있다.

鍍金槽에 必要한 機能으로서는 固形不純物이 隨時로 除去될것, 液面이 언제나 一定히 維持될것, 回

收液이 特定槽에 偏重되지 않게 언제나 一定하게 回送될 것 等, 세가지를 들을수가 있다.

따라서 그림 3-8 과 같이하여 各槽에 溢流槽를 불려 濾過機의 suction 側으로 連結하여 浮遊物이 必히 걸리도록 하며, 溢流槽內에서 液面制御를 하여 各槽에 均一하게 回收液이 返送되도록 하였다.

다음에 留意하여야 할 點은 工程內에서 全量을

회수하는 것이 반듯이 有利한 것은 아니기 때문에
 例컨대, Cr 鍍金前의 稀釋 Cr 酸液은 月 1 回 更
 新廢棄를 하여, Ni 系 不純物의 持込을 줄이도록
 하고 있다.

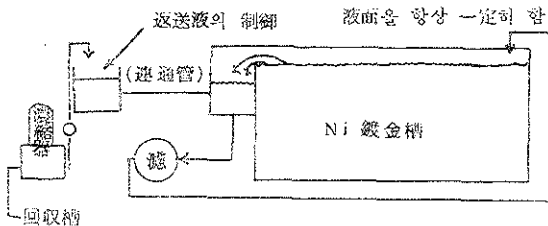


그림 3-8 鍍金槽回收返送系統圖

(2) 回收方法의 考案

A. 半光澤Ni — 回收槽 — 光澤Ni — 回收 — 水洗

1) 回收槽로부터 光澤浴으로 안가게 할 것.

回收槽를 設置하는 것은 光澤浴에 들어간 것
 은 半光澤浴으로 되돌릴 수 없기 때문이다.

단, 密着不良等의 問題를 일으키기 쉽기 때
 문에 回收浴槽의 管理를 疎忽히 해서는 안된
 다.

pH는 鍍金浴液보다 낮게 할 것.

언제나 活性炭濾過를 한다. (返送 pump 兼
 用으로 한다)

2) 返送液量을 크게 잡는다.

鍍金槽數를 늘리고 回收槽는 작게 한다.

液溫은 可能한 限 높게 할 수 있는 條件을 擇
 한다.

3) 濃縮의 容量을 크게 하여 返送液의 濃度를 높
 인다.

回收槽의 總液量이 1 日に 1 回 바뀌도록 한
 다. 其中 2/3 가량이 返送되고 1/3 가량을
 大氣蒸發되는 量으로 하면 回收槽 濃度가 平
 均 2~3 g/l에서 平衡狀態를 維持할 수 있게
 된다. 97~98% 回收되며 그 나머지가 光
 澤浴에 혼터 들어가게 된다.

(光澤浴中の 濃度上昇原因의 하나임)

4) 光澤浴의 後水洗는 ion 交換樹脂로 吸着한다.
 回收槽에서 거의 全量이 還元되나 水洗後의 吸
 着物은 溶離하여 水酸物로서 除去된다.

이와 같은 狀態에서도 光澤浴의 液의 濃
 度는 上昇傾向이 있다. 增加率은 月間 5%

의 比率이다.

5) 系外의 液도 回收한다.

灑布의 洗淨이나 其他의 漏水를 集合하여 豫
 備槽에 모으기로 하였다. 단 鍍金浴槽로서는
 濃度上昇이 해로우므로 部分的인 分離回收가
 必要한 것이다.

B. Cr 鍍金 — 回收 — 水洗 — 水洗 — 熱水洗

1) Cr 鍍金浴槽에의 不純物蓄積을 防止한다.

鍍金槽에 앞서 稀釋 Cr 酸浴을 두고 Ni 系의
 持込防止와 活性化를 期한다.

Cr 鍍金槽浴中の 不純物除去를 爲하여 ion
 交換樹脂로 吸着除去한다.

2) 鍍金浴液의 回收는 大氣濃縮과 ion 交換으로
 한다.

Cr 鍍金에 對해서는 濃縮能力은 一般의 概念
 으로 取扱하면 되나, 水洗效率은 좋지 않으
 므로 되도록 多段向流方式으로 하여 最終의
 水洗에 있어서의 ion 交換樹脂의 再生洗淨水
 는 系外로 排出시키도록 한다.

3) 大氣蒸發式의 濃縮은 濃縮自身보다 mist. 의
 發生防止와 그 維持管理에 重點을 둔다.

排出口에는 洗淨塔을 設置連結한다. pump
 類의 漏水, 排氣 duct 內의 凝縮液의 返送등
 이 容易하도록 한다.

Cr 酸의 回收分을 系外로 나가지 못하도록
 한다.

水洗方法을 改良함으로써 持込分을 減少시
 키고, 捕集分의 再生까지 考慮하지 않는 것이
 보다 現實에 맞는다.

(3) Closed化의 考案

Ni 및 Cr에 對해서는 closed化 하는 것이 가
 장 바람직하나 實際적으로 closed化는 cost-up
 을 가져오는 수가 많다.

例를 들으면, Cr 鍍金에서, 槽間의 移送에서 飛
 散내지 逸散되는 것, 水洗工程의 것이, 다 回收되지
 는 못한다. 또 ion 交換樹脂의 再生作業에 意外에
 도 多量의 물이 必要하다.

濃縮回收에서 相當量이 되돌려진다. 不純物 ion
 의 除去를 해두면 作業이 安定化된다.

그러므로, 濃縮回收와 不純物除去를 결드려, 先
 工程의 持込防止用水나 濃度가 낮은 水洗槽등은 定
 期的으로 更新하는 것이 보다 有利하다.

그 밖에도 ion 交換後의 多段向流水洗에서는 水
 量이 적고 滯溜水이기 때문에 浴의 腐敗가 일어나,
 定期的으로 水洗槽를 清掃하여야 한다.

經濟性을 勘案하면 반듯이 closed 化(閉回路化) 하는 것이 最善策이 못되는 경우가 있을수 있다.

(有機物, 먼지, 쓰레기의 防止策도 必要하며) 工程內的 回收는 作業의 安定性을 爲主로 限界를 設定하여야 할 것이다.

Ni 이나 銅鍍金 등의 工程에서는 陽極의 溶解問題가 있어 單純히 drag out의 回收만 하고 있으면 濃度의 上昇을 招來하게 된다. 따라서 濃縮回收된 것은 鹽類로 하든가 金屬으로 하여 固定시킬 必要가 있다.

또 이와 같은 副產品의 利用이 確定되지 않고서는 回收의 利點이 無로 돌아가고 만다.

例를 들으면 Ni 鍍金에서는 回收에 따른 濃度上昇은 陽極의 溶解量이 많기 때문이므로, 그 對策을 미리 講究하였다.

- (가) 溶解性이 낮은 陽極의 選定
 - (나) 不溶性陽極을 1部 組合시킨다.
 - (다) 溶液組成의 再檢討
-
- slime 發生率의 問題
 - pH가 떨어진다.
 - 鹽化物의 比率과 光澤劑等

다음에 濃縮에서 追加된 分에 對해서는 黃酸Ni의 結晶으로서 걸어 내든가, 電解析出시켜서 金屬으로서 거두어야 한다.

電解析出시킬 경우, 不溶性陽極의 問題로 現狀에서는 그것을 陽極으로 使用할 수 없든가, 鹽素 gas의 發生으로 作業性에 問題가 있다하여 現場에서는 아직 應用範圍가 좁은 것 같다.

그러나 實際의 으로는 Ni 系의 液을 水酸化物로 하여 分離한 다음 黃酸으로 溶解시켜 精製工程을 거쳐, 黃酸Ni의 電解液으로 하고 있는데도 析出金屬은 陽極으로 부터의 不純物이 걱정되는 點이라든가, 回收工程이 連續工程이 아니기 때문에 安定된 作業이 못되는 것으로 알려져 있다.

要件데, 今後, Ni 系 回收方法으로서는 回收만이 아니고 蒸發濃縮과의 組合이라든가, 不溶性陽極을 1部 使用하며, pH의 調整用으로서는 回收系에서 얻어진 水酸化Ni을 精製한 것을 利用하는 등 여러가지로 檢討되어야 할 것이다.

2. 回收에 따른 問題點

工程內的 recycle, closed 化의 難點으로서 다음과 같은 것들을 들을수가 있다.

- ① 回收作業이 生産工程과 併行되지 못하기 때문에 定常化되어 있지 않다.
- ② closed 化의 對象이 되는 것이 5% 以下의 것

이므로 比較的 費用과 管理上의 工數를 要한다.

- ③ 回收가 先行되면 浴液이나 鹽類로서 되돌릴 수가 없게된다.
- ④ 不純物의 混入을 問題삼으면서, 그 除去나 精製를 考慮치 않는다.
- ⑤ 回收製品이 自家消費에 限定되기 때문에 剩餘分은 廢棄物로 取扱된다.
- ⑥ closed 化를 部分的으로 할 때는 工場全體로서는 各 排出物質의 處理를 考慮하여야 하므로 廢水處理의 負擔이 그다지 줄지 않는다.
- ⑦ 節水型的 回收 recycle에서는 稀釋型的 水處理를 適用할 수 없다. 廢水의 排出이 連續的이 아니다. 有機物, 中性鹽의 增加나 COD의 一時的 增加가 問題된다.

以上을 考慮하여 工程內的 改善으로 되도록 되돌리는 方式을 取하되 最終排出分인 數%에 對해서는 化學處理하여 精製工程을 거쳐 鹽類나 金屬으로 하든가 共同處理하도록 한다.

그러하기 爲한 最小限의 分別處理 내지 共同處理場에의 持込基準, 品位設定에 關해서는 標準化가 要望된다.

工場內的 濃縮이나 回收는 어느 程度로 하고 最終的인 水處理工程에 있어서의 recycle 即 再生脫鹽하여 排水를 再使用可能하는데 까지 精製하도록 한다.

그와 같은 形態로, 여러가지 回收, 濃縮 其他의 機器를 計劃的으로 그리고 組織的으로 使用하는 것이 바람직하다.

그 까닭은, 工程內的 closed 化를 進行시키는데 있어서 가장 큰 問題는 系外에 排出된 것이 되돌아 오지 않는 點과, 먼지나 汚濁物質이 混入되는 경우 closed 化된 前處理와 後處理가 順調를 지 못하게 되기 때문이다.

以上과 같은 理由로서 金屬의 回收나 closed 化에 關한 限 되도록 recycle system을 크게 잡아야 한다 할 것이다.

3-2 防蝕鍍金

3-2-1 시안화亞鉛鍍金의 Recycle

本 實施例는 小築鍍金工業所(大宮市)의 低濃度 시안화亞鉛 回轉鍍金系列의 再循環化의 경우를 紹介한다.

recycle 化를 實施한 것은 1975年 2月이며 그

lay out 를 그림 3-9에 表示한다.

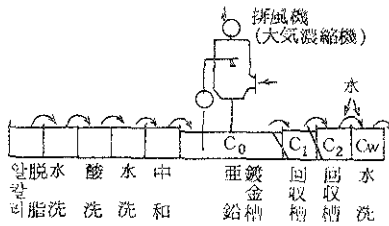


그림 3-9 亜鉛鍍金系の 리사이클

本系列은 全自動 바렌鍍金으로, 工場敷地의 形便上 回收槽은 그槽밖에 設置할 수 없었으나, 豫想보다 좋은 回收效果가 얻어졌다.

蒸發은 亜鉛鍍金槽의 溶液을 直接의으로 大氣蒸縮機로 循環시켰다.

回收槽은 向流方式으로 作業終了時에는 第2回收槽에 물을 補充하여 鍍金槽에 再循環시키는 方式을 取했다.

膏化亞鉛鍍金은 低溫에서 使用하기 때문에 蒸發用으로 加熱하려는 鍍金槽의 溫度가 上昇하기 때문에 鍍金反應에서 發生하는 熱energy 만을 利用하여 蒸發시키도록 하였다.

1. 蒸發 및 冷却效果

鍍金液의 強制蒸發量은 加熱하지 않아도 冬季에 大氣가 乾燥할때는 15 l/hr였다.

그러나 夏季에 大氣의 溫度가 높은 때는 10 l/hr 로 減少한다.

蒸發이 일어난때의 energy는 電解로 發生하는 熱energy로 供給된다.

電解條件은 10V, 2000 A이나 鍍金에 必要한 分解電壓은 2.5 V면 足하고, 나머지 7.5 V는 配線, 接觸抵抗과, 鍍金液 抵抗에 依한 電壓損失이다.

여기서 鍍金液의 抵抗에 따른 것은 7V로 잡으면
 $7 V \times 2,000 A = 14,000 W = 14 kw$

即 14 kw의 電熱로 液을 加熱하고 있는 것과 같다.

그런데 當該裝置는 이만한 熱energy를 利用하여 蒸發시키므로 recycle用으로서는 別途의 energy를 要하지 않는다. 同時에 이만한 energy가 蒸發에 消費되므로 鍍金液의 溫度는 上昇하지 않는다. 따라서, 亞鉛鍍金에 從來必要로 했던 冷却水나 冷却機에 依한 冷却을 必要로 하지 않게 된다.

2. 回收再利用의 効果

本裝置를 利用함으로써, 排水處理裝置에서 次亞鹽素酸을 使用하지 않고 最終排水口의 시안濃度를 0.3 ppm程度로 維持할 수 있음이 分析에 依하여 確認되었다.

이 結果를 kushner의 計算式으로 計算해보면

$$C_n = \frac{C_0}{1 + A + (A)^2 + \dots + (A)^n}$$

$$= \frac{C_0}{1 + \frac{W}{\theta} + (\frac{W}{\theta})^2 + \dots + (\frac{W}{\theta})^n}$$

- drag out量 θ (l/hr)
- 蒸發量(給水量) W (l/hr)
- 鍍金槽濃度 C_0 (g/l)
- 回收槽濃度 C_n (g/l)
- 回收槽出口의 濃度 C_w (g/l)

drag out의 量을 減少시키기 爲하여 各工程마다 바렌을 槽上에서 1分間 停止시킨 다음 回轉시켜 물을 뿌렸다. 그 結果 θ 는 實測值로서 3l/hr로 減少시킬 수가 있었다. 蒸發量 W 는 夏季에는 10 l/hr를 使用하고, 이때 鍍金液은 低濃度의 경우이며 金屬亞鉛 9 g/l, 膏化소오다 13 g/l, 苛性소오다 65 g/l를 使用하였다.

第2回收槽의 膏化소오다의 濃度는

$$C_2 = \frac{13}{1 + \frac{10}{3} + (\frac{10}{3})^2} = \frac{13}{15.44} = 0.824 g/l$$

最終流水水洗槽(給水量 750 l/hr) 濃度는

$$C_w = \frac{C_2 \times \theta}{給水量} = \frac{842 mg \times 3 l}{750 l} = 3.4 mg/l$$

排水口의 시안濃度(排)는

$$C(排) = \frac{C_2 \times \theta}{給水量} = \frac{8.42 mg \times 3 l}{8,000 l} = 0.3 ppm$$

(當工場의 排水量 8 t/hr)

이며 各各 分析值의 差 一致하였다.

本 鍍金系列에서 操業6個月 經過한 時點에서 製品의 光澤이 나빠지기 始作하였다. 分析結果, 炭酸鹽이 96 g/l나 되어 光澤에 惡影響을 주고 있음을 알아낼 수가 있었다.

시안물을 大氣濃縮시키는데 있어서, 炭酸鹽의 增加防止가 가장 큰 問題가 되므로 그 解決과 本系列의 排水口에 있어서의 시안濃度를 더욱 낮게하기 爲한 裝置의 改良을 試圖하였다.

3. 炭酸鹽의 除去

炭酸鹽의 除去는 理論的으로는 Ca 이나 Ba 鹽으로 하여 除去할 수 있으나 實際로 作業現場에서 하기에 人力과 場所를 要하는 것이므로 實行하기가 어렵다.

또 文獻에 따르면 冷凍機를 使用하여, 鍍金液을 冷却하여 除去하는 方法도 있다. 하나 裝置費가 비싸고 餘分의 energy를 必要로 하는 點이 있다.

따라서 大氣濃縮機의 大氣取入口앞에 簡單한 炭酸gas 吸收塔의 試作實驗을 行하여 그 裝置에 alkali 溶液을 循環시키고 充分한 氣液接觸을 시킨 結果 空氣中の 炭酸gas를 成功的으로 吸收除去시킬 수가 있었다.

이와 같이 炭酸根의 增加는 防止할 수 있었다.本槽內에 蓄積된 炭酸根은 1976年의 正初休暇를 利用하여 鍍金溶液을 屋外에서 冷却시킨 다음 槽底에 結晶化되어 있는 炭酸소오더를 除去하고 分析해 본 結果, 68.5 g/l로 減少하였으나, 2年4個月 操業後의 分析值도 63 g/l로서 炭酸根의 增加는 거의 없음을 알 수 있었다. 그後 鍍金의 光澤에 變化도 없으며 正常的인 操業을 繼續中에 있다.

4. 回收率의 改善

回收率의 改善을 이룩하기 爲하여는 回收槽를 1槽 더 增設하면 되나 工場內의 場所關係로 不可能한 形便이라 鍍金槽의 前工程의 中和槽를 第1回收槽와 pump를 連結하여 이것을 第1回收槽를 兼하도록 해 놓고 試驗해 보았다.

이槽에서는 前工程으로 부터의 水洗水의 送入과 第1回收槽의 鍍金槽에의 再送入에 따른 濃度의 低下를 期待했던 것이다.

改良의 配置圖를 그림 3-10에 나타낸다.

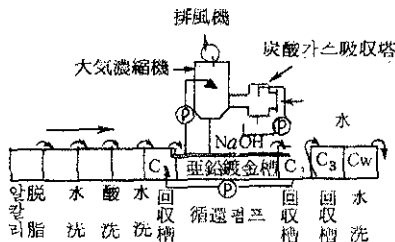


그림 3-10 鍍金系의 리사이클 (改良)

5. 改良의 効果와 經濟計算

第2回收槽가 第3回收槽役割을 하게 되기 때문에 濃度의 計算을 하면

$$C_3 = \frac{C_0}{1 + \left(\frac{W}{\theta}\right) + \left(\frac{W}{\theta}\right)^2 + \left(\frac{W}{\theta}\right)^3}$$

$$= \frac{13}{52.7} = 0.25 \text{ g/l}$$

$$C_w = \frac{250 \text{ mg} \times 3 \text{ l}}{750 \text{ l}} = 1 \text{ mg/l} = 1 \text{ ppm}$$

$$\text{排水口濃度 } C(\text{排}) = \frac{250 \text{ mg} \times 3 \text{ l}}{8,000 \text{ l}} = 0.094 \text{ ppm}$$

똑 같이, 金屬亞鉛은,

$$C_3 = \frac{9}{52.7} = 0.171 \text{ g/l}$$

$$C_w = \frac{171 \text{ mg} \times 3 \text{ l}}{750 \text{ l}} = 0.68 \text{ ppm}$$

排水口濃度

$$= \frac{171 \text{ mg} \times 3 \text{ l}}{8,000 \text{ l}} = 0.064 \text{ ppm}$$

改良後에도 當工場의 排水의 分析은 每月 行하고 있으나, 그 시안分析値는 언체나 0.08 ppm 이상이며 計算値보다도 좋은 結果를 나타내고 있다. 이것은 第1回收液을 鍍金前工程에 循環시킨 것이 回收槽를 1槽增加시키는 것 보다 效果가 크다는 것을 나타내고 있는 것이다.

以上の 結果로부터 排水處理槽에 鍍金系列의 水洗水는 凝지 않고 酸洗後의 水洗水 및 鍍金의 剝離液만을 中和시켜, 그 工程에서 나오는 鐵이나 亞鉛만을 沈澱分離시키도록 하였다.

亞鉛鍍金系列의 再循環에 必要한 經費는 再循環設備의 償却이 그 全部이다. 그리고 設備에 必要한 費用은 150萬엔이며, 이것을 5年間에 償却한다면 月 2.5萬엔, 其外에 運轉用動力費 (2 kw) 5,000엔/月, 脫炭酸 gas用 苛性소오더 (5 kg/月) 270엔 × 5 = 1,500엔/月, 約 3萬엔/月이다.

또 다음과 같이

- ① 鍍金用 藥品의 節減 (1/10로 減少됨)
- ② 次亞塩素酸을 쓰지 않음.
- ③ 汚泥發生量의 減少
- ④ 排水處理管理의 簡素化 및 確實性.

等의 利點을 생각하면, 約 10萬엔/月の 經

費節減이 되는 것이다.

3-2-2 亞鉛 chromate 浴의 再循環

亞鉛鍍金後의 chromate 處理는 普通 常溫에서 行해진다. 때문에 處理液의 蒸發은 거의없고 再循環化가 至難한 경우의 하나이다.

다른 問題點은 鍍金作業과는 달리, chromate 處理는 鍍金된 亞鉛金屬을 溶解시키면서 chromate 皮膜이 形成되는 까닭에, 處理浴은 金屬亞鉛과 3價의 Cr 分이 增加하여 pH 가 높아지는 所謂 老化가 進行되어 使用不能이 되면 그 液의 廢棄가 問題가 된다.

第2 問題點이 되는 老化液의 再生法은 ion 交換樹脂에 依한 亞鉛, 3價Cr의 除去法, 隔膜電解法 등도 提唱되어 있으나 現場技術로서는 完備한 것으로 간주되고 있지 않다.

筆者는 「特殊陰極(14 권1호 p 43 참조)에 依한 直接電解除去法」에서 記述한 바와 같이 實驗의 1例로서 老化亞鉛 chromate 浴을 直接電解하여 金屬亞鉛과 이와 거의 當量의 3價Cr 化合物을 陰極에 黑色의 混合物로서 分離하여 不溶性 anode 에 依하여 pH도 낮게하며, chromate 浴을 再生시킬 수 있음을 實驗의으로 確認하였다. 現在, 工業化計劃에 있다.

小築鍍金槽의 경우에는 常時, 排水中에 6價Cr과 總Cr의 量을 規制值 以內로 維持하기 爲하여 chromate 液槽 다음에 빈 槽를 두고, 5槽의 回收槽를 向流式으로 設置하여 1日의 作業終了日등에 最終回收槽에 그 槽內의 6價Cr 濃도가 5 ppm이 되도록 물을 加하여 빈 槽로 向流시키는 方式을 取하고 있다.

이 빈槽에 고인 濃도가 높은 chromate 의 排出液은 3일에 1回式 回分式으로 藥品處理하고, 있으며, 綜合排水處理에서는 pH의 調節과 酸洗水와 亞鉛鍍金剝離液으로 부터의 金屬亞鉛의 中和沈殿處理를 行하고 있을 뿐이다.

3-3 貴金屬鍍金

金, 銀등의 貴金屬鍍金을 實施하고 있는 工場은 從來, 鍍金의 品質의 維持와 向上을 爲하여 純水를 多量 使用하고 있는 경우가 많다. 特히 最近은 半導體, 接點 其他의 電子部門의 鍍金加工에 있어서 水洗·乾燥工程에서 發生하는 僅小한 表面의 흠이나 얼룩까지도 問題가 되며, 機能低下의 原因으로 간주되고 있

기 때문에 그 미치는 影響도 크다. 水質의 純度는 慎重히 다루어져야 하는 것이다. 따라서 오래前부터 ion 交換樹脂를 工程에 導入하고 있는 例가 많다. 그러한 結果 貴金屬鍍金의 再循環化는 거의 ion 交換法의 採用이라 볼 수 있다. 더욱이 處理를 가령, 比較的 經費가 많이 드는 本法일지라도, 回收되는 金屬 역시 高價이기 때문에 다른 鍍金에 비해 보다 더 經濟的 利點이 있으므로 이 方法을 쓰는 傾向이 있다할 수 있다.

3-3-1 再循環計劃

當社는 電氣部品の 金, 銀鍍金이 主宗이며 그 외에도 銅, Ni을 下地鍍金으로 하고 있다. 鍍金加工裝置는 바렐이 主이며, rack는 10% 程度이다.

再循環化計劃은 相當히 오래前부터 있었으며 1971年에 排水處理施設의 增設時 이미 金工程의 再循環化를 計劃하고 있다.

그러나 當時에는 銀用 ion 交換樹脂의 溶離再生의 豫備檢討實驗에서 많은 問題가 있어 中止하였던 것이다.

이에 앞서 金, 銀의 回收槽로부터의 金屬回收는 1967年부터 亞鉛末置換法으로 實施하고 있었으나 水洗水의 金屬의 回收는 못한채 一般的 處理法에 依據하여 왔다.

1974年 金屬과 물의 回收를 目的으로 하여 金鍍金系列에 ion 交換樹脂塔을 設置, 이어 1976年에 銀鍍金系列의 1部에 溶離再生 可能한 ion 交換樹脂塔 및 電解回收機를 設置하였고, 1978年 銀, 銅, Ni을 包含한 全系列의 再循環化에 成功하였던 것이다.

3-3-2 金鍍金工程의 再循環

金鍍金은 現在, 有機酸과 그 鹽에 依한 酸性金鍍金液을 使用하여 常溫이나 若干加溫한 程度의 液溫에서 作業하고 있기 때문에 蒸發量은 僅少하며 回收液을 鍍金槽에 返送하기가 어렵다. 또 그 液의 組成때문에, 回收液은 2日쯤 經過하면 液面에 曇팡이 같은 膜이 形成되고 惡臭을 내게 되어 이 點으로 부터도 回收가 困難視 되었었다.

以前에는 實驗의으로 金溶離 不能한, ion 交換樹脂를 回收槽에 導入하여 물을 循環시키고 金의 排出量 減少시키려고 했으나 前述한 金

광이의 발생과 金濃度가 높아져서 交換樹脂能 이 떨어져 分離된 再生週期까지 견디지 못한 까닭에 計劃을 中止했다. 또 같은 目的으로 回收槽內에서의 電解와 아울러 回收槽의 다음의 水洗槽에의 ion 交換樹脂의 導入도 考慮했으나 回收液의 汚濁이 甚하고, 물의 交替를 잊었을때 鍍金의 마무리에 影響을 끼치고, 드디어는 交換不能現象까지 發生하여 이 方法도 中止할 수 밖에 없었다.

結局 1974年까지는 回收水中의 金은 亞鉛未置換으로 回收하고 水洗中の 金은 一般處理後, 放流하는 수 밖에 없었다.

1974年 5月, 물의 循環과 金의 回收를 目的으로 하여 그림 3-11과 같은 形式으로 ion 交換樹脂塔을 設置하였다.

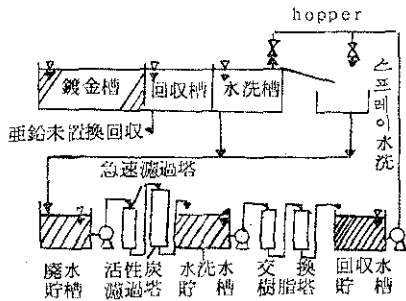


그림 3-11 金鍍金工程의 再循環

이 ion 交換樹脂塔은 水洗水의 最大流量이 3.5 ton/時이며 強酸性 陽ion 交換樹脂 140ℓ가 2塔, 強塩基性 陰ion 交換樹脂 140ℓ가 2塔, 各各 並列로 配置되어 있으며, 處理水의 水質은 pH 및 電導度를 20 μS/cm 以下로 制御함으로써 管理하고 있다.

前處理로서는 急速濾過塔과 活性炭濾過塔을 交換樹脂塔의 앞에 넣었으나 이 活性炭이 金의 거의 全量을 吸着하여 交換樹脂塔은 ion 交換水(純水) 製造器로서 稼動하고 있는 狀態이다. 지금, 活性炭通過前에서 金濃度 0.5~1.5 ppm, 通過後에는 未檢出이다. 水洗水는 各 ion 交換樹脂塔을 通過하고 있으므로 純水로서 相當한 純度を 갖고 있어야 할 것인데, ion 化되지 않는 成分도 있는 듯 하다, 水洗水는 時間과 더불어 白濁되며 특히 夏季에는 甚하다.

따라서 現在는 粉末活性炭과 珪藻土에 의한 連續濾過를 併用하고 있다. 白濁生成의 原因은 前述한 鍍金液의 有機物의 分解로 糞광이

狀으로 生成된 것에 依한 것인데, 대로는 이것이 配管中에 코일수가 있다. 그러나 現在는 給水蛇口의 直前에 cartridge filter를 놓아 防止하고 있으며 filter는 1個月에 1~2回 洗滌하여 對處하고 있다. 逆으로 이 白濁 觀察은 水洗水 交換時期의 指標가 되고 있다.

回收槽中の 金은 以前과 같이 亞鉛未置換法으로 回收를 繼續하고 있다.

3-3-3 銀의 回收와 銀鍍金工程의 再循環

다음에 銀의 回收를 ion 交換樹脂로 試圖한 것은 1976年이다. 銀鍍金系列에 그림 3-12와

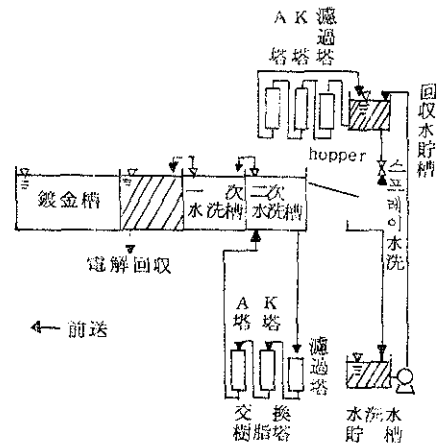


그림 3-12 銀鍍金工程의 再循環

같이 銀의 溶離가 可能한 交換樹脂와 電解回收槽를 導入했던 것이다. 그 段階에서는 最終水洗槽에서는 交換樹脂에 依한 銀의 回收 및 물의 循環을 行하며 1定時間마다 물을 前送시켰다.

또 噴霧用 水洗水는 地中에 設置된 貯槽에 모으고 pump로 地上 約 3m에 位置하는 回收水貯槽로 揚水하여 여기서 交換樹脂에 依한 銀의 回收 및 물의 循環을 行하였다. 噴霧水洗는 그 回收貯槽로부터 自然落下에 依한 水壓으로 行하였으며 通過水量 1.5 ton/hr 로서 ion 交換樹脂의 量은 50ℓ의 것을 使用하였다.

回收槽의 銀의 濃度는 電解回收에 對備하여 되도록 高濃度가 되도록 하였으며, 前送週期는 2日로 하였다. 한편 ion 交換樹脂塔의 再生週期는 銀濃度分析, pH 및 電導度

($50 \mu\text{O}/\text{cm}$)로 관리하고 있다.

再生週期는 陽 ion 交換樹脂는 使用後 約1個月에서 6~10日 程度이며, 陰 ion 交換樹脂의 경우에는 20~30日 程度였으므로 이 再生週

期의 延長을 爲하여 水洗方式의 檢討를 하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

表 3-1에는 試爾한 3段水洗과 4段水洗에 依한 再生週期의 變化를 表示한다.

表 3-1 多段水洗에 있어서 水洗槽濃度와 이온交換樹脂의 再生週期

三段水洗 (16時間後)

回收槽	一次水洗槽	二次水洗槽	A塔再生週期	K塔再生週期
8.6 g/l	1.5 g/l	2.0 ppm	42日	5日

四段水洗 (16時間後)

回收槽	一次水洗槽	二次水洗槽	三次水洗槽	A塔再生時間	K塔再生時間
8.6 g/l	1.5 g/l	0.2 g/l	0.25 ppm	300日	40日

들어 나오는 量: 4 l/hr. 水洗槽容量: 220 l

水洗方式의 變化外에도 樹脂量을 從前에 비해 2倍로 하는 것도 實驗하였으나 水洗槽를 1槽 늘려서 4段水洗로 하는것의 影響이 가장 컸었다.

그 結果로부터 水洗槽를 1槽 增加시키고 第4槽를 ion 交換樹脂에 依한 循環으로 하였다. 但, 回收槽가 1段 增加되면, 水洗時間이 5.2秒 늘어나 鍍金稼動率이 低下되므로 바렐 上昇時間(切水時間)을 35秒로부터 20秒로, 回轉水洗時間(바렐을 水洗槽에 담구는 時間)을 7秒로부터 4秒로 變更시켰다.

電解度計에 依한 水洗水의 電解度의 變動(水洗水의 汚濁狀況)은 바렐이 水洗槽에 담겼을때와, 바렐이 水洗槽 밖으로 나와 바렐 中の 물이 水洗水槽에 떨어질때 上昇하게 된다. 即 바렐을 水洗槽中에서 回轉시키고 있어도 水洗 効果는 그다지 期待할 수 없는 까닭에 回轉 水洗時間을 줄인 것이다.

그 結果, 陽 ion 交換樹脂塔의 再生週期는 6~10日로부터 20日까지 延長시킬 수가 있었으나, 豫定된 時間의 切半 밖에는 안됐다. 이것은 바렐 上昇時間을 短縮하였기 때문에 drag out가 增加된 것으로 풀이된다.

1978년에는 從來의 再循環比를 下地鍍金の 銅, Ni의 鍍金工程과 나머지 銀鍍金工程에도 導入하였다. 銅鍍金工程에 있어서의 回收 flow sheet는 그림 3-13과 같다.

또 이 工程에서의 使用樹脂는 弱酸性 陽 ion 交換樹脂, 強酸性 陽 ion 交換樹脂 弱塩基性 陰 ion 交換樹脂, 強塩基性 陰 ion 交換樹脂이다.

銅, 銀鍍金工程의 水洗方式은 從來法과는 달리, 2連의 回分式 水洗槽를 設置하고, 向流多段水洗, 噴霧水洗로 하였다. 銅 銀 水洗水는 一旦 貯槽에 넣고 ion 交換塔에 移送된다. 前淨過塔, 弱酸性 陽 ion 交換塔, 弱塩基性 ion 交換塔을 通하여 中間槽에 들어가 前處理水洗水와 混合되며, 總合 水循環樹脂塔에서 處理된다. 弱酸性 陽 ion 交換塔에서는 $\text{K}^+ \text{Na}^+$ 을 吸着시키는 同時에, 다음의 弱塩基性 陰 ion 交換塔에서 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ 의 錯ion을 吸着시키기 위하여 언제나 pH가 6以下가 되도록 調整된다.

弱酸性 陽 ion 交換樹脂의 再生劑는 75% 黃酸으로, 弱塩基性 陰 ion 交換樹脂의 경우에는 2% NaCN, 4% 苛性소오다 混合液으로 溶離시킨다.

弱酸性 陽 ion 交換樹脂의 溶離液은 處理槽로

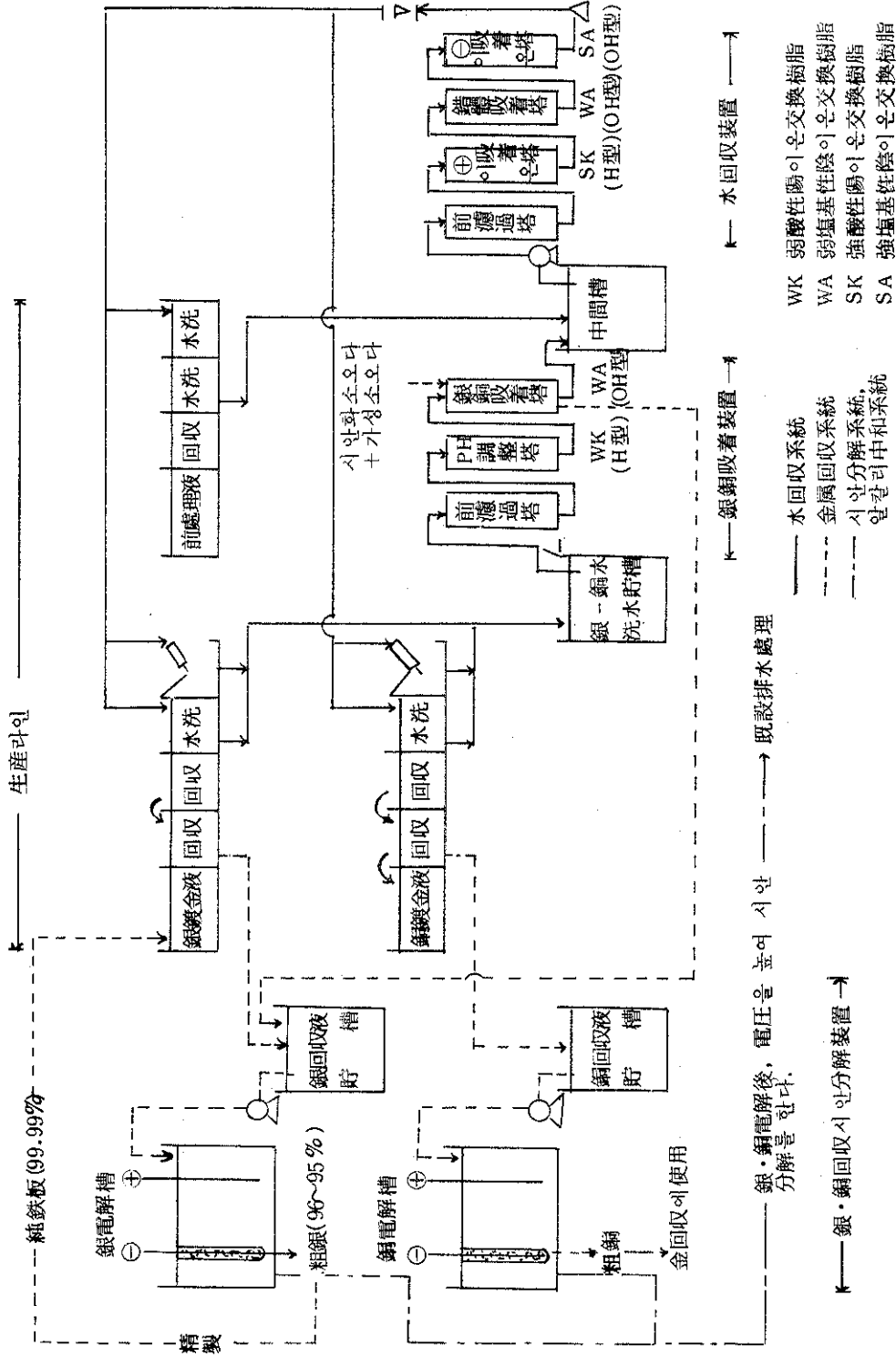


그림 3-13 銀・銅鍍金工程의 再循環

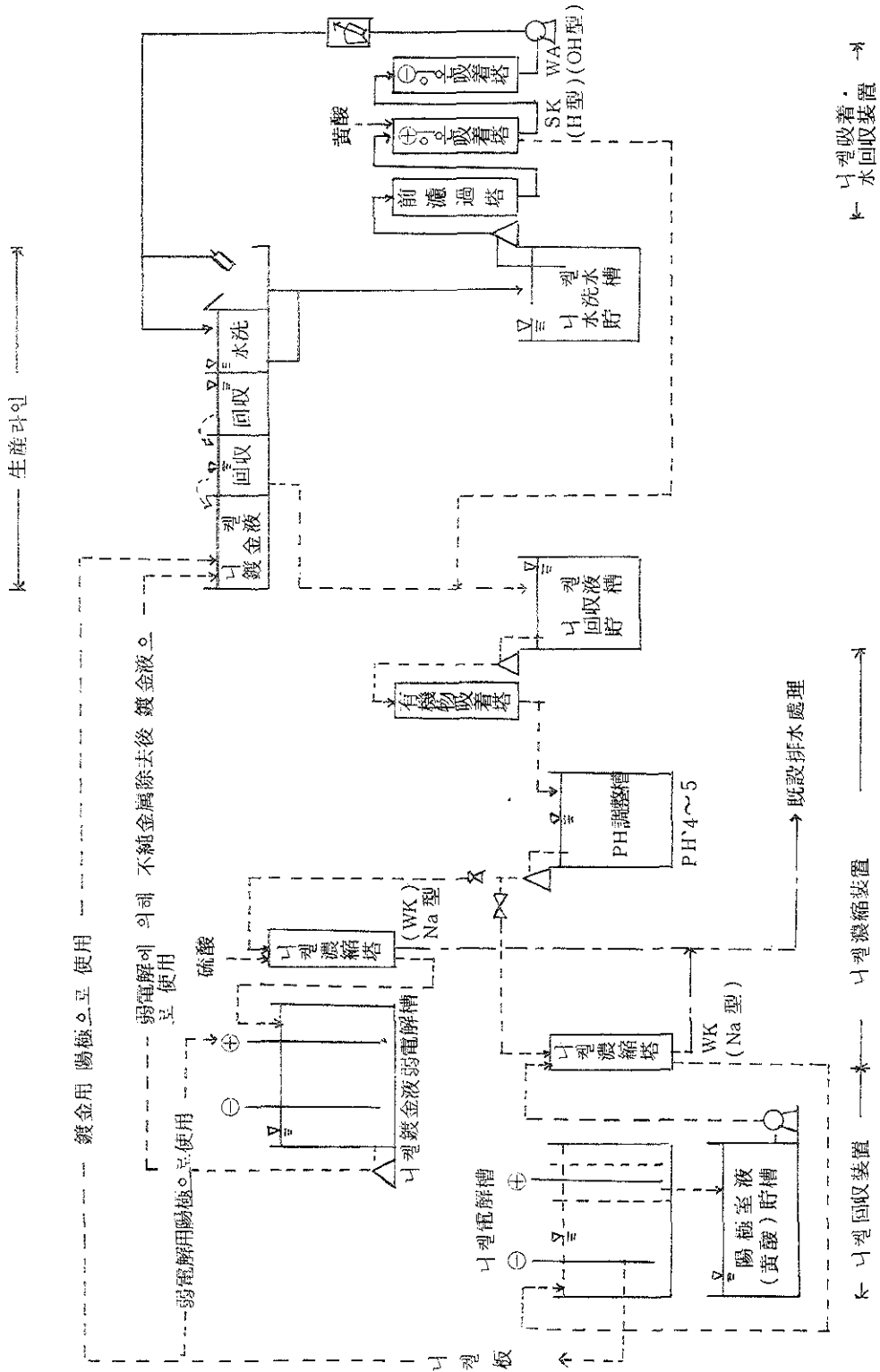


그림 3-14 니켈鍍金工程의 再循環

弱塩基性 陰 ion 交換樹脂의 溶離液은 銀電解槽에서 銀回收과 시안分解를 行한 다음 回分處理한다. 最終적으로는 既存시안 處理施設에서 시안 處理하고 있다.

中間槽에 貯藏된 溶液은 脫 ion, 脫塩을 爲하여, 强酸性 陽 ion 交換樹脂塔, 弱塩基性 ion 交換樹脂塔, 强塩基性 陰 ion 交換樹脂塔을 經由하여 再生水로서 水洗系列에 供給된다.

Ni 鍍金工程의 回收 flow sheet 는 그림 3-14 와 같다. 그 工程에서 일단 水洗水貯槽에 貯藏된 水洗水는 前戶過塔 强酸性 陽 ion 交換塔, 弱塩基性 陰 ion 交換樹脂塔을 지나, 또 다시 水洗水로서 利用된다.

弱塩基性 陰 ion 交換塔에서는 Cl^- , SO_3^{2-} 等の 陰 ion 과, 光澤劑도 若干量 附着된다. 强酸性 陽 ion 交換塔으로부터 溶離한 Ni 含有溶離液은, Ni 回收液貯槽로부터 나오는 液과 混合된다. 그 液은 Ni 回收系로 回送된다.

3-3-5 再循環化的 成果와 問題點

以上の 再循環化的 運轉成果는 다음과 같이 要約된다.

(1) 工場全體의 水道水의 使用量이 再循環以前의 使用量 7,200 m^3 /月이 本工程導入에 따라 3,300 m^3 /月이 되어 3,900 m^3 /月の 減少가 되고, 特히 銅, Ni 鍍金系列만을 볼 경우 從來에 比하여, 使用水量의 90 % 가 減少됐다.

(2) 金屬의 回收再利用에 關해서는 Ni의 경우, 黃酸 Ni 로서는 446 kg /月, 金屬板으로서 16 kg /月 回收하고 있다. 따라서 材料費는 75 % 節減된 셈이다.

(3) 銅, 銀의 金屬回收는 金屬銀으로서 33 kg /月이 回收됐다. 또 銅, 銀電解中은 金屬의 析出과 아울러 시안의 分解도 同時에 일어나므로, 시안이 500 ppm 前後까지 減少하기 때문에, 從來의 排水處理負擔이 輕減되어 시안處理에 使用되는 次亞塩素酸소 오다가 5,000 kg /月이나 減少되고, 處理費가 大幅的으로 減少되었다.

그러나 今後의 問題點도 없지 않으며, 이것들을 列舉하면 다음과 같다.

(1) 現在, ion 交換塔의 再生週期는 表 3-2 에 表示하는 것과 같으나 그 週期를 如何히

表 3-2 이온交換塔 再生週期

1) 總合水循環(循環水 23 m^3 /H 循環)

樹脂	使用水량	再生劑	再生週期
强酸性 陽이온交換樹脂	3.4 m^3	75 % H_2SO_4 - 100 l	5 日
弱塩基性陰이온交換樹脂	3.5 m^3	20 % NaOH - 110 l	3 日
强塩基性陰이온交換樹脂	4 m^3	20 % NaOH - 175 l	3 日

2) 銅·銀吸着塔(循環水 8 m^3 /H 循環)

樹脂	使用水량	再生劑	再生週期
弱酸性 陽이온交換樹脂	2 m^3	75 % H_2SO_4 - 30 l	6 日
强塩基性陰이온交換樹脂	1.5 m^3	2%NaCN + 4%NaOH-1000 l	1 回/月

3) 니켈水循環(循環水 7 m^3 /H 循環)

樹脂	使用水량	再生劑	再生週期
强酸性 陽이온交換樹脂	2 m^3	75 % H_2SO_4 - 30 l	3 日
弱塩基性陰이온交換樹脂	3 m^3	20 % NaOH - 55 l	3 日

4) 니켈吸着塔

樹脂	使用水량	再生劑	再生週期
弱酸性 陽이온交換樹脂	2 m^3	98 %精製 H_2SO_4 - 20 l 20 % NaOH - 110 l	10 回/月

延長시키느냐가懸案이다. 干先은, 回收槽等의 交換時期와 水洗槽에의 藥品의 持込이 最少限이 되도록 再檢討할 必要가 남아있다.

(2) Ni 系統의 循環水中에의 不純物混入을 極力 抑制해야 한다. 이것은 黃酸Ni로서 回收하였을 경우, 弱電解工程이 省略되는 것과 電解回收의 Ni 板의 純度를 더욱 높일 수가 있기 때문인 것이다.

(3) 綜合水循環工程에 前處理排水를 導入하면 含有되어 있는 chelate 劑가 弱塩基性 陰ion 交換樹脂에 吸着되어, 溶離液에 濃縮되어 나오므로, 最終의 排水處理를 困難하게 하며 處理時間을 길게 만든다.

또 界面活性劑는 水中에 蓄積되어서 물의 交換周期를 줄이는 結果가 된다. 前處理關係에 있어서의 이와같은 妨害要因이 되는 藥品을 어디까지 減少시킬 수 있는지에 對해서 檢討하는 것이 重要한 일이다.

(4) 循環수에, 銀鍍金한 物品을 30分以上 浸漬해두면, 若干 變色하여 品質을 低下시킬 경우가 있다. 또, 鍍金素材인 銅合金도 長時間의 浸漬로 腐蝕될 수가 있다. 그 對策을 講求해야 한다.

(註 1) 1日 10時間 稼働할때의 再生周期計算

2) Ni 吸着塔의 98% 黃酸Ni로서 溶離시키기 爲한것으로서, 溶離後, 弱酸性 陽ion 交換樹脂를 Na^+ 型으로 하는데 20% 黃性소오다를 使用한다. 樹脂를 Na^+ 型으로 하는 데는 Ni^{2+} 를 吸着시키기 爲하여 中性 내지 aKali 性으로 한다.

3) 再生周期の 決定法: 綜合水循環塔의 強酸性 陽ion 交換樹脂는 強塩基性 陰ion 交換樹脂의 電導度計로 $20\mu\Omega/cm$ 以上으로서 飽和點으로 한다. 強塩基性 陰ion 交換樹脂는 P 值 (Phenolphthalein)에 依하여 判斷한다. 弱塩基性 陰ion 交換樹脂, 電導度計로 $50\mu\Omega/cm$ 以上에서 飽和點으로 한다. 銅, 銀 吸着塔은 弱酸性 陽ion 交換樹脂, 強塩基性 陰ion 交換樹脂 共히 $20\mu\Omega/cm$ 以上에서 飽和點으로 한다. Ni 水循環塔은 強酸性 陽ion 交換樹脂, 弱塩基性 陰ion 交換樹脂 共히 $100\mu\Omega/cm$ 以上에서 飽和點으로 한다. Ni 吸着塔은 Ni의

빛갈로 飽和點으로 判斷한다.

(4塔 直列이기 때문에, 다음 塔이 Ni 빛갈이 呈色될 때)

3-4 Chromate 處理

亞鉛鍍金後의 chromate 處理工程에 있어서는 Cr 鍍金工程과 같이, drag out 된 chromate 液과 물의 再循環化는 無理하다.

그 理由로서는 다음과 같은 것을 들 수 있다.

(1) chromate 液은 物品의 浸漬에 依해서 化學的으로 亞鉛이 溶解되고, Cr 酸의 還元이 일어나기 때문에, 單純히 回收液을 濃縮하여 chromate 槽에 返送하여도 오히려 液의 老화를 促進할 뿐이다.

(2) 生成된 皮膜이 濃厚한 回收液에 溶解되므로, Cr 鍍金 工程과 같이 向流多段水洗方式이 適用되지 못한點.

(3) 水洗中の 陰ion 濃度는 Cr 酸 以外에 黃酸ion, 空酸ion이 Cr 鍍金의 경우에 비해 엄청나게 높다는 點.

따라서, chromate 工程 再循環化의 方式으로서는 다음과 같은 것을 생각하게 된다.

(1) chromate의 低濃度를 企圖하며 低濃度로 維持하기 爲하여 不純物로서 溶存하고 있는 亞鉛, 3價Cr을 除去하는 作業을 連續的으로 行하여, 液의 老화를 防止한다.

(2) chromate 液의 低濃度化에 따라, drag out 液中の ion 量을 減少시키는 同時에, 水洗水中의 6價Cr을 選擇的으로 吸着하여 6價Cr을 包含하지 않는 排水로하여, 無害化處理費를 低減시킨다. 되도록이면 吸着된 Cr은 溶離液의 有効利用에 依해서 Cr 酸으로 再資源化하고 싶다.

이와같은 試圖를 實驗한 結果를 中心으로 記述하고자 한다.

3-4-1 Chromate 液의 不純物 除去

1. chromate 液의 老화

亞鉛鍍金된 物品의 chromate 處理를 하면 作業의 進行에 따라 chromate 液은 그림 3-15에 表示하는 바와 같이 變化한다.

即, 亞鉛의 溶解에 따라, 6價Cr은 3價Cr으로 還元된다. 亞鉛, 3價Cr 濃度와 pH는 上

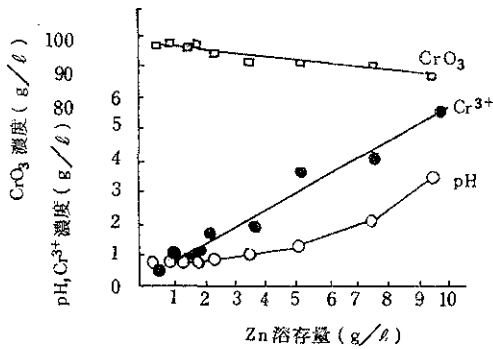


그림 3-15 Zn의 용해에 의한有色 Chromate 液의 변화

변한다.

有色 chromate 液 組成의 實態를 알아보기 爲 하여 行해진 東京都内の 亞鉛鍍金工場の 調整 結果를 表 3-3에 나타낸다.

表로부터 有色 chromate 液의 pH, Cr 酸濃度, 亞鉛濃度の 分布를 알아보면 그림 3-16 과 같다.

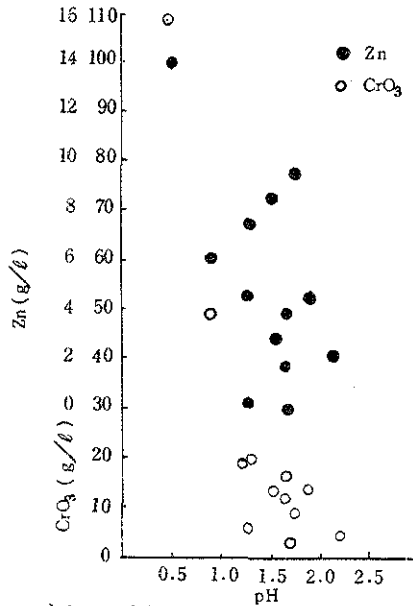


그림 3-16 有色 Chromate 浴의 pH와 CrO₃, Zn 濃度の 分布

表 3-3 有色 chromate 浴 組成

企業 No	pH	CrO ₃ ⁺ (g/l)	Cr ³⁺ (g/l)	Zn (g/l)	SO ₄ (g/l)	NO ₃ (g/l)	Na (mg/l)	調合藥品
1	1.89	13.4	1.12	4.31	1.2	5.2	11	고사쿠 KOM 307
2	1.62	4.70	0.62	2.43	0.5	8.3	34	*
3	1.65	11.5	0.92	1.83	1.2	6.5	660	자스쿠 # 62
4	2.20	4.09	0.62	2.14	0.5	1.3	330	다이호 Z 421
5	1.55	13.3	2.37	8.64	8.8	8.4	57	*
6	0.51	110	6.94	13.8	9.2	0.64	194	*
7	1.32	19.8	1.69	7.61	1.8	0.57	650	로렘프 CZ 10
8	1.73	8.37	1.80	9.82	3.7	0.54	634	*
9	1.70	17.4	1.54	4.03	2.7	7.7	1680	다이호 Z 421
10	0.89	48.8	2.52	6.08	3.1	8.2	102	*
11	1.27	18.6	2.23	4.59	12.1	6.7	1192	*
12	1.30	6.09	0.02	0.24	1.5	7.6	177	*
13	1.70	2.99	Tr	Tr	0.3	9.5	15	자스쿠 # 62

註) *印은 無水크롬·重크롬·소오다에 의한 自家調整

Cr 酸濃度는 20 (g/l) 以下가 大部分이나 亞鉛은 相當한 高濃度이며 pH는 1.3 ~ 1.9 의 範圍이다.

이것들은 最初부터 高濃度浴으로 建浴하는데 도 간혹 있으나 거의가 다 低濃度浴으로 建浴하였으나 不純物의 蓄積에 따라 Cr 酸의 補充을 계속한 結果, 濃度가 上昇한 것으로 보인다.

이와같이 Cr 酸濃度가 上昇하면 drag out 되는 Cr 酸의 量이 늘어나, 따라서 水洗水量도 增加하게 되므로 排水處理의 負荷가 增大하게 된다.

이와 같은 것을 防止하기 爲해서는, chromate 液의 不純物 除去法으로서 強酸性 陽 ion 交換樹脂吸着法, 選擇性 隔膜電解法, 非選擇性 隔膜電解法등이 使用되게 되어왔다.

2. 陽이온 交換樹脂에 依한 Chromate 液의 不純物 除去

(1) 運轉工程

Cr 酸이 強한 酸化力에 견딜 수 있는 強酸性 陽 ion 交換樹脂를 使用한 chromate 液의 不純物 除去法은 그림 3-17 에 表示한 工程에 依하여 行해진다.

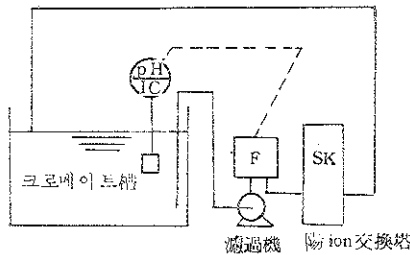


그림 3-17 陽이온交換樹脂에 의한 크로메이트液의 不純物除去

chromate 液은 濾過機를 거쳐, 陽 ion 交換塔에서 亞鉛과 3價Cr 이 吸着된다. ion 交換樹脂는 이들 金屬의 吸着에 依하여 水素 ion 을 放出하므로 이와같은 操作을 繼續하면, chromate 液의 pH는 漸次 低下하여, 設定 pH 值에 到達하면 濾過機의 運轉이 停止되도록 pH를 parameter로 하는 自動運轉이 行해진다.

(2) 陽이온 吸着量

chromate 液의 不純物除去에 使用되는 強酸性 陽 ion 交換樹脂의 總交換容量은 1.5~2.2 (eq/liter resin) 程度의 것이 使用되나, (chromate 液의 pH가 2 以下이어서 大端히 낮기 때문에 實際 吸着量은 떨어진다.

그 1 例를 그림 3-18 에 表示한다. 그림으로

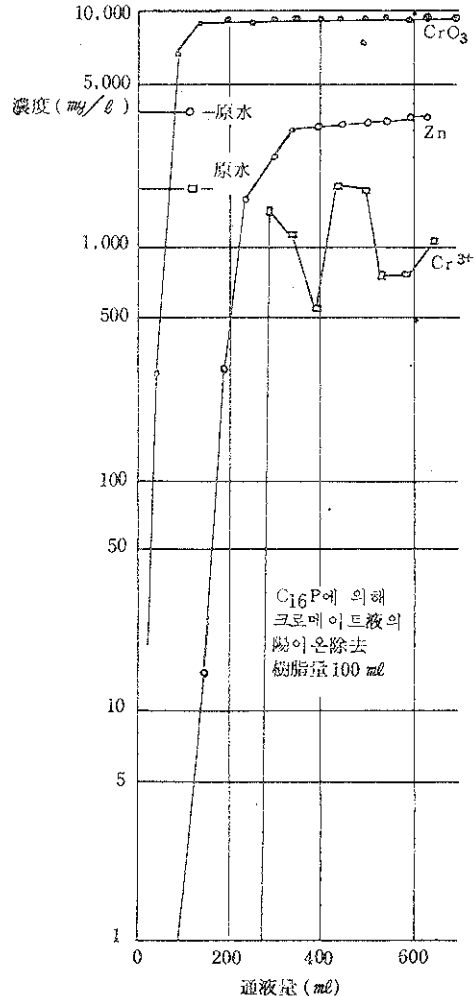


그림 3-18 強酸性陽이온 交換樹脂에 의해 크로메이트液의 不純物除去

부터 알 수 있는 바와 같이, 亞鉛, 3價Cr 濃度는 樹脂量의 約 3 倍의 通液으로 原液濃度에 達하고 만다. 陽 ion 吸着量을 溶離量으로부터 調査해 보면, 樹脂의 種類에도 다르나 大體로

0.4 ~ 0.6 (eq/liter resin)이다.

(3) 經濟性

陽 ion 交換樹脂에 依한 chromate 液의 不純物除去는 陽 ion 吸着量 및 再生費用으로 보아 賢明한 除去法이라 할 수는 없다. 逆洗時에 排出되는 塔內 chromate 液의 量도 적지 않고 再生 level도 約 10 (eq/liter resin) 程度를 必要로 하므로, 黃酸使用時 500 (g / liter resin)이 되고한다. 이와같은 溶離液의 還元劑, 中和用 alkali, sludge處理費用을 考慮하면 極히 特殊한 경우를 除外하고는 經濟的 採算이 안맞는 것으로 보인다.

3. 陽 ion 交換 電解透析에 依한 chromate 液의 不純物 除去

(1) Cation 交換膜 電解透析의 原理

chromate 液의 陽 ion 交換膜을 使用한 隔膜電解透析의 原理를 그림 3-19에 나타낸다.

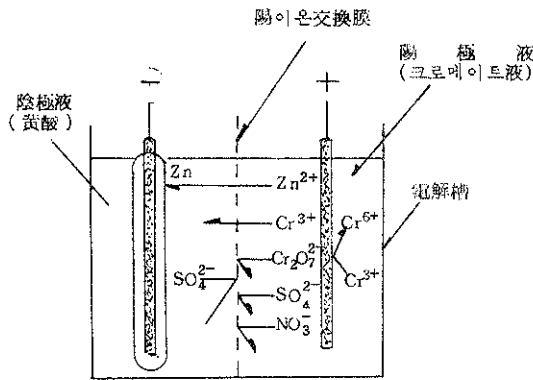


그림 3-19 크로메이트 交換膜電解透析의 原理

電解槽는 chromate 液에 對한 耐性이 있는 陽 ion 交換膜에 依하여 隔壁室과 陰極室으로 區分된다. 陽極室에는 chromate 液을, 陰極室에는 0.5 ~ 1 N의 黃酸水溶液을 넣어 電解하면, chromate 液中の 亞鉛과 3價 Cr은 陽 ion 交換膜을 통하여 陰極室로 移動한다.

陰極液中の 亞鉛濃度가 어느 濃度에 達하면 陰極板에 金屬亞鉛으로서 電析하기 始作한다. 또 適當한 陽極板을 利用함으로써 陽極室 chromate 液中的 3價 Cr의 1部는 陽極酸化되어, 6價 Cr이 된다.

陽極液中的 陰 ion인 重 Cr acid ion, 黃酸 ion 窒酸 ion은 陰極室로 移動하지 않으며 陰極液

中の 黃酸 ion도 陽 ion 交換膜에 阻止되어 陽極室로 移動하지는 못한다.

이와같이 하여 陽 ion을 透析시키는 陽 ion 交換膜을 使用하여 回分式으로 實驗한 結果를 그림 3-20에 表示한다.

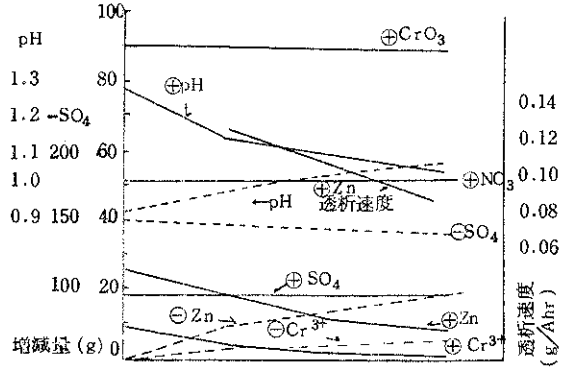


그림 3-20 陽 ion 交換膜電解透析에 依한 有色 크로메이트 液의 不純物除去

그림에서 알 수 있는 바와같이, 電解時間의 經過에 따라 陽極液중에 亞鉛과 3價 Cr 量은 減少되며, pH도 低下한다.

이와같은 樣相은 外觀上으로도 茶褐色의 chromate 液이 朱紅色의 맑은 빛깔로 變化하는 것으로서도 理解할 수 있다. 그러나 pH의 低下에 따라 電解電力이 水素 ion의 透析에 使用되므로, 亞鉛과 3價 Cr의 透析速度는 低下된다.

따라서, 回分式 電解透析은 老化한 chromate 液의 不純物除去에는 適當한 것이나, 不純物의 蓄積이 적은 chromate 液에는 pH가 낮아서 不適當하다. 系列內에 있는 chromate 液의 不純物除去에는 連續式 循環酸이 適當한 것으로 보인다.

(2) 連續式 循環再生

回分式 電解再生의 電流效率의 低下를 防止하기 爲하여, 또 pH를 parameter로 하여 chromate 液의 品質安定化를 目的으로 하여 그림 3-21에 表示한 바와같은 工程으로 連續式 循環再生을 行하였다.

chromate 液은 濾過機를 거쳐 陽極液貯槽로 送入되고 陽極液 pump에 依하여 1部는 電解槽 陽極室에 導入되어 電解되며, 1部는

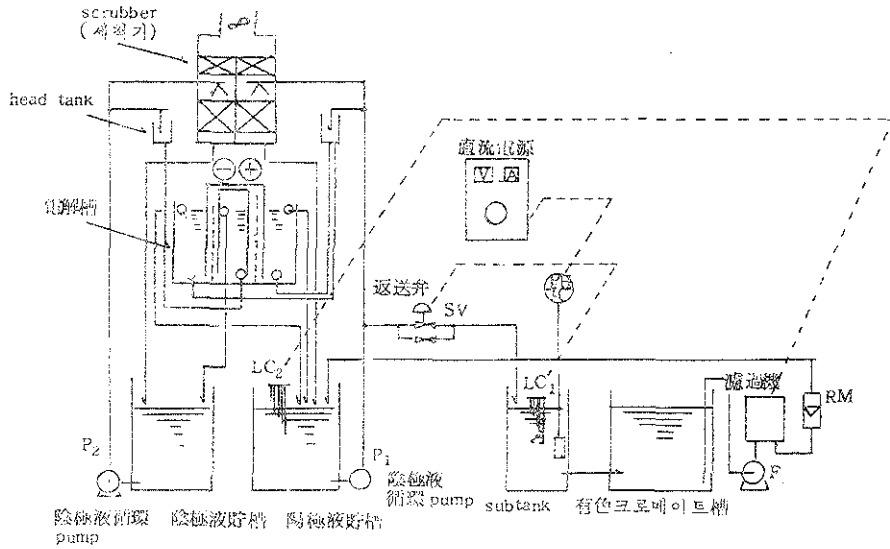


그림 3-21 陽이온交換膜電解法에 의한 有色 크로메이트液의 循環再生系統圖

chromate 槽 subtank 에 返送된다.

電解의 進行에 따라 pH가 低下하면, sub-tank의 pH電極이 이것을 檢出하여 直流電源을 끊게 되어 있다.

chromate 處理에 依하여 亞鉛이 溶解하면 pH가 上昇하게 되므로, 또다시 直流電源이 斷裂 電解가 일어난다.

이와같은 裝置를 使用하여 行한 操業規模의 實驗結果를 그림 3-22 및 그림 3-23에 表示한다. chromate 液中の 亞鉛은 電氣量에 比例하여 除去되며, 亞鉛의 透析速度는 0.13 (g/

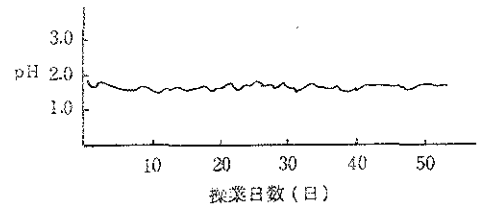


그림 3-23 有色 크로메이트液의 陽이온交換膜電解法에 의한 pH의 推移

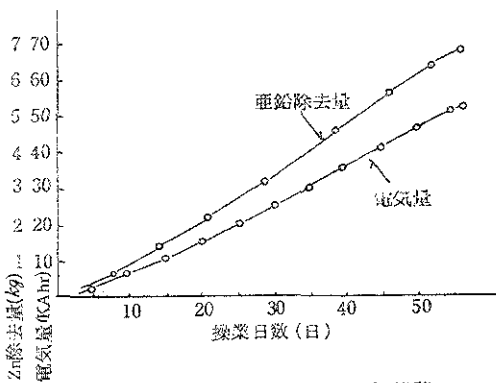


그림 3-22 有色 크로메이트液 循環再生의 推移

Ampere, hr)이었다. pH도 當工場의 管理値 1.5 ~ 1.8로 維持됐다.

本法에서의 膜電流密度는 3 ~ 6 (A/dm²) 이었으나 이것을 1 (A/dm²) 以下로 하여 亞鉛의 透析速度를 1.0 (g/Amp. hr)로 한 報告도 있기는 하나 陽 ion 交換膜의 攪定, 設備費 增大等의 問題등이 남아 있다.

4. 非選擇性 電解에 依한 chromate 液의 不純物 除去

예컨대, 素蓆板과 같이 陽 ion도 陰 ion도 通過시키는 隔膜을 使用하여 chromate 液의 電解를 行하는 方法으로서, 隔膜에는 素蓆筒보다 電氣抵抗이 적은 塩化비닐, 폴리프로피렌, 弗化炭素重合體 등의 有機膜이 使用된다.

本法의 特徵은 chromate 液中の 陽 ion을 電

解에 의하여 金屬水酸化物로 하여 sludge化 하여 除去하는 것이다. 그림 3-24 에 그 原理를 나타낸다.

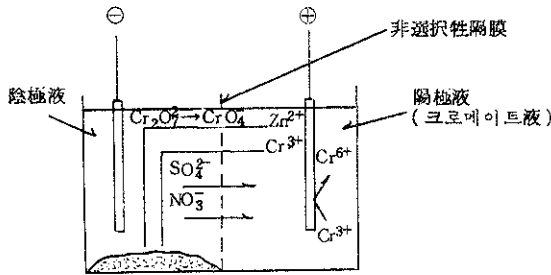


그림 3-24 非選択性隔膜電解에 의한 크로메이트液 不純物除去의 原理

最初로 陽陰 兩極室에 chromate液을 넣어 電解를 行하면, 陽極室에서는 3價Cr이 6價Cr으로 酸化되며, 陰極室로부터는 黃酸 ion, 窒酸 ion이 移動한다.

陰極室에서는 陽極室로 부터 亞鉛 ion, 1部의 3價 ion의 移動이 일어나며 pH도 8.5~9.0으로 上昇하므로, 이들 陽 ion은 水酸化物이 되어 沈澱하게 된다.

이것을 汙別하여 陽極室로 돌려준다. 陽極液에는 陰極室에서 生成된 alkali와 當量의 酸이 生成하고 있으므로, chromate液의 均衡은 維持된다. 本法에 따른 循環再生의 그 結果를 그림 3-25 에 나타낸다.

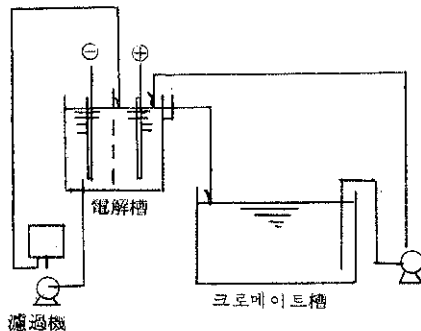


그림 3-25 非選択性隔膜電解에 의한 크로메이트液의 循環再生系統圖

3-4-2 Chromate 水洗水의 6價 Cr 撰擇吸着

chromate 水洗水는 Cr 酸 以外에도 黃酸 ion 窒酸 ion 등의 濃度가 높아, Cr 鍍金 工程에 있어서와 같이 물의 再循環化을 試圖하여도 금세 漏洩되어 經濟的으로는 成立되지 못한다.

그래서, 排水中の 有害物質인 6價Cr을 撰擇的으로 吸着하여, chromate 工場의 6價Cr 無害化 對策費를 節減시키는 同時에, 吸着된 6價Cr을 精製하여 重Cr 酸으로 하면 또다시 chromate 液으로 使用할 수 있게 된다.

단, 飽和한 ion 交換塔의 再生, 溶離液의 精製 再資源化工程은 個別的으로 各企業에서 行함으로써는 經濟性이 없으므로, 共同化하여 行하든가 特定maker에 依託하는 方法이 取해지고 있다.

1. 6價Cr 撰擇吸着의 工程圖

chromate 排水의 6價Cr 撰擇吸着의 flow sheet를 그림 3-26에 表示한다.

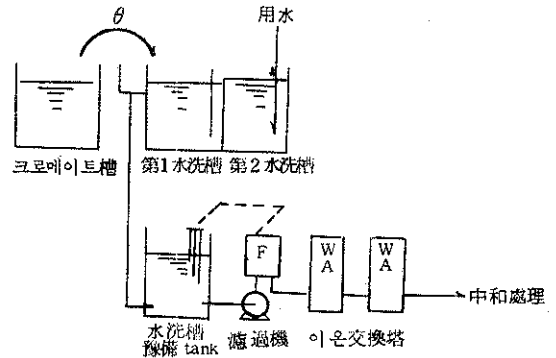


그림 3-26 크로메이트水洗水의 六價크롬 選択吸着의 系統圖

第1水洗槽로 부터 流出한 水洗水는 sub-tank 또는 Cr 酸系 排水貯槽로 誘導되어, 汙過機를 거쳐 弱塩基性 陰ion 交換樹脂를 通過하여 6價Cr이 吸着 除去된다.

弱塩基性 陰ion 交換樹脂는 耐酸化性이며, 交換容量이 큰것으로서 撰擇吸着性을 높이기爲하여 R-Cl, R-SO₄ 型으로 하여 使用하는것이 普通이다. 總 交換容量은 2.5 (eq/liter: 樹脂) 程度이며, 純水型으로 使用하는 樹脂에 比하여 大端히 크다.

ion 交換塔은 2個 直列로 連絡하여 塔의 上

下 또는 中央部에 窓을 設置하여 塔内部의 樹脂의 色相을 觀察할 수 있도록 되어있다.

따라서 運轉上으로는 特別한 計裝은 不必要하다. 또한 第2塔의 中央部까지 變色하면, 第1塔을 再生시키고 第2塔에는 再生된 豫備塔을 連結하여 運轉을 繼續하면 된다.

2. 運轉結果

이 方法에 依한 ion 交換樹脂 通過前後의 水質變化는 그림 3-27에 나타내는 바와같다.

50 (mg/l) 前後의 6價Cr 濃度가 塔出口에서는 0.25 (mg/l) 程度까지 低下하고 있다. 樹脂에 吸着하는 Cr 酸의 量은 樹脂의 種類를 適切히 揀擇하여 排水의 pH를 管理하면 2.2 ~ 2.5 (ca/l-R)은 可能하다.

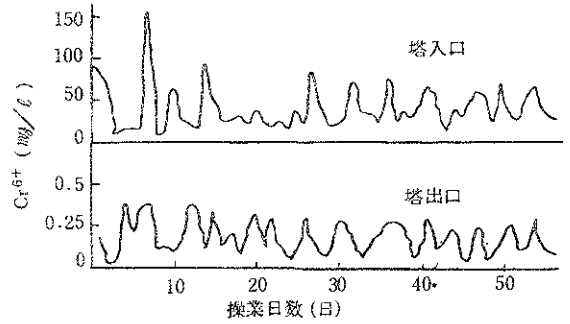


그림 3-27 六價크롬選吸着塔 入口出口의 Cr⁶⁺濃度

即 50 l-R의 樹脂量으로는, 無水Cr 酸으로 시 11 ~ 12.5 kg은 吸着시킬 수 있다.

질 의 응 답

問 보통 시안화구리 도금액이 가끔 푸른 색이 날때가 있습니까만 도금에 지장이 없는지요?

답 시안화구리욕이 푸르게 되는것은 2가의 구리이온이 생성하기 때문입니다. 유리 시안화 나트륨이 부족하여 양극의 용해가 중지않을때 일어나는 것으로서 각욕에 적당한 유리시안화 나트륨(중농도욕에서는 5 ~ 10 g/l)이 늘 욕중에 들어있도록 해야됩니다. 못셀염을 첨가해 두면 양극용해가 잘되기 때문에 그와 같은일은 일어나지 않게됩니다.

問 시안화구리도금에서 전압을 높이면 역으로 전류가 떨어져 버립니다. 무슨 이유입니까?

답 구리양극의 표면에 전기가 통하기 어려운 산화제 1구리, 산화제 2구리의 피막이 형성되기 때문입니다. 이막은 색이 옥갈색으로서 양극의 용해도 나쁘게 합니다. 양극에 흐르는 전류가 너무 크거나 유리시안화 나트륨이 부족할때에 이 현상이 일어납니다. 따라서 우선 양극을 꺼내어 산으로 표면을 닦아서 산화피막을 떼어버리고 다음에 화학분석을 하여 유리시안화나트륨이 부족할 경우에는 시안화나트

륨을 보충하면 되고 유리시안화 나트륨이 적당량 있으면 양극에 전류를 너무 많이 흘리고 있기 때문임으로 전류를 낮추도록하면 됩니다. 그러나 이때문에 물품에 흐르는 전류가 부족해 되면 양극의 표면적이 부족되는 것이므로 양극의 매수를 늘려주어야 합니다.

이외에 양극에 썩은 양극 주머니가 너무 작아, 양극표면에 둘러붙어서 일어나기도 합니다. 이때에는 양극 주머니속의 액의 유리시안이 부족된 반면 구리의 농도가 매우 높아져서 전기가 통하기 어렵게 되었기 때문입니다. 그러므로 양극 주머니를 충분히 크게 하여 주십시오.

問 시안화구리욕에 염산이나 염화나트륨과 같은 염화물이 묻어들어 갔을때 영향이 있습니까?

답 전처리액등으로 부터 조금씩 묻어들어가는 염산이라면 PH, 기타 다른것에도 거의 영향이 없습니다. 그러나 염화물이 증가하면 더덕부착도금이 되기 쉽습니다. 염화물을 제거하기는 거의 불가능하므로 도금에 악영향이 없는 황산을 전처리액으로 쓰는것이 좋습니다.