

〈技術資料〉

# 電氣鍍金工場에 있어서의 리사이클(Recycle)化(Ⅳ)

南 宮 憲\* 譯

## 3. 鍍金工程 · 導入實施例

### 3-5 크롬鍍金

#### 3-5-1 리사이클化的의 要點

Cr 鍍金工程에 있어서의 리사이클化는 普通 그림 3-28(a,b)에 表示한 工程圖에 따라 이루어진다. 그림에서 最終水洗槽의 물은 ion 交換 樹脂塔을 사용하여 流込되는 少量의 鍍金液과 補給水道水를 脫鹽, 純水化시키고 있으므로 Cr 鍍金液의 濃度を

Co (g/l), n-1 番째 水洗槽의 濃度を  $C_{n-1}$  (g/l), drag out 量을  $\theta$  (l/日), 水道水補充量을  $W$  (l/日) (= 自然蒸發量 + 強制蒸發量) 이라 할때 이 工程系의 物質收支는 다음 式으로 表示된다.

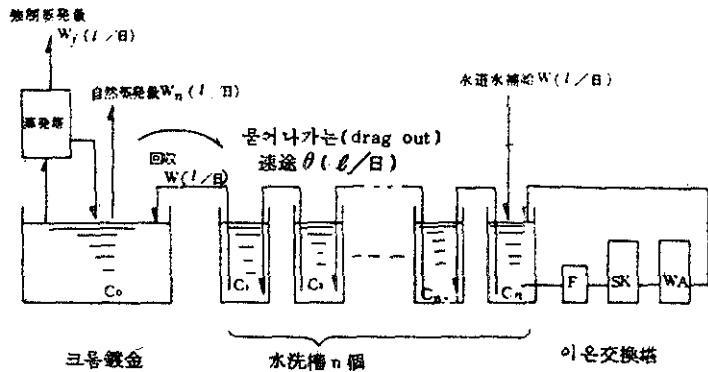
$$\left(\frac{W}{\theta} = \frac{C_o}{C_{n-1}}\right)$$

따라서 水洗水量  $W$  은 ;

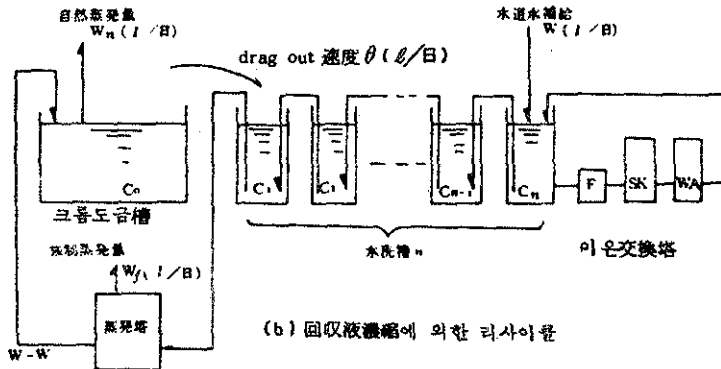
$$W = \theta \cdot \frac{C_o}{C_{n-1}} \dots\dots\dots(1)$$

(1)式으로 얻어지는  $W$ 의 값은 近似值이며 實際로 recycle 化를 施行할때는 다음과 같은 點에 留意하

\* 延世大學校 環境公害研究所 客員敎授



(a) 原液蒸發에 의한 리사이클



(b) 回收液濃縮에 의한 리사이클

그림 3-28 크롬鍍金 工程에 있어서 리사이클化的의 例

여야 한다.

(1) Cr鍍金工程을 無排水化 하고 鍍金液中の 不純物의 蓄積을 없애기 爲하여서는, 最終 水洗水는 純水이어야 하므로 따라서 ion交換裝置는 給水型을 使用하여야 한다.

即, ion交換樹脂에 對한 負荷는 drag out된 Cr鍍金液뿐만 아니라 補充水道水中의 ion도 考慮하여야 한다.

(2) 最終水洗槽(제 n 째) :  $C_n$ 가 아니고 한槽 앞선槽(제 n-1 째) :  $C_{n-1}$ 에서 回收되는 것이 純水이어야 하므로, ion交換樹脂의 量은 充分히 많게 잡아, 時間當, 有效水洗槽 容積의 1~2倍 以上의 循環量이 確保되도록 하여야 한다.

即, 樹脂量( $Q$ ) × 液盤基準부피速度(S.V.)  
 $= (1 \sim 2) \times$  有效水洗槽容積( $Q$ )..... (2)

ion에 交換樹脂에 對한 負荷量이 클 경우 다시 말하자면 drag out 量  $\theta$  ( $g/日$ )이 클 경우에는 이 값을 더욱 크게 잡을 必要가 있다.

(3) Recycle化는 그림 3-28(a)(b)에 나타낸 바와 같이 鍍金液을 直接 蒸發시키는 "原液蒸發"의 경우나, 가장 濃厚한 回收液( $C_1$ )을 濃縮시키는 "回收液濃縮"의 경우, 어느 경우나 目的은 達成되나, Cr鍍金浴과 같이 電流效率이 낮고 joule熱에 依한 發熱을 同伴하는 浴槽에 對해서는 前者가 보다 經濟的이며, 一般的으로 約 切半의 外部加熱로 充分히 目的이 達成된다.

또, 原液蒸發은 回收液濃縮에 比하여, 液의 濃

度를 높이고 維持하기 爲한 自動濃度調節計, 熱交換器, 加熱器 等の 設備費用도 1/2이면 足하다.

(4) 意外的인 盲點의 하나로서 水洗槽의 水位를 들 수가 있다. 池의 上部에 약간의 不沈積部分만 있어도 各水洗槽의 濃度는 理論值와 一致되지 않게 된다.

各水洗槽의 水位는 鍍金槽水位보다 75~100mm 높아야 된다. 鍍金浴의 池의 沈積部 以外에 mist가 附着하므로, 되도록이면 各槽 上部에 spray를 設置하든가, 水位차를 充分히 크게 할 必要가 있다.

(5) 水洗槽間의 回收量(W)은 되도록 少量씩, 自動的으로 送水할 必要가 있다. 그러하기 爲해서는 蒸發塔貯槽의 水位制御電極의 ON-OFF, 水位間隔을 되도록 작게 잡고, 水洗槽間에는 Siphon 官式連結이 效果的이다.

### 3-5-2 純水型 ion 交換裝置에 關하여

Cr鍍金工程의 리사이클화에 있어서 脫鹽은 그림 3-28에 表示하는 바와 같이, 前濾過→強酸性 cation 交換樹脂→強鹽基性 anion 交換樹脂의 順으로 進行되는 것이 一般的이다.

이 경우, ion 交換樹脂의 貫流容량은 強酸性 cation 交換樹脂는 1.3~1.5( $eg/l$ (수지)), 弱鹽基性 anion 交換樹脂는 1.0~1.1( $eg/l$ (수지)) 程度의 粗孔性型(macro porous type)의 것이 現在 많이 使用되고 있다.

ion 交換樹脂의 貫流點에 到達하기 까지의 負荷

表 3-4 水道水 水質의 一例

項 目	濃 度	eq/m	備 考
pH	6.7		← 2.15 eq/m로 算定됨.
導電率 (25°C, $v/cm$ )	21.5		
M알칼리度 (CaCO <sub>3</sub> ppm)	17.0		
Ca <sup>2+</sup> (ppm)	20.8	1.04	이것분으로 陽이온 1.82 eq/m
Mg <sup>2+</sup> (ppm)	4.4	0.36	
Na <sup>+</sup> (ppm)	9.2	0.40	
餘Fe (ppm)	0.30	0.02	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	20.7	0.339	吸着하지 않음.
Cl <sup>-</sup> (ppm)	21.6	0.608	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	37.5	0.781	이것분으로 陰이온 1.95 eq/m
NO <sub>3</sub> (ppm)	4.5	0.073	
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	19.5	0.488	

을 보면 cation 交換樹脂 (K로 表示), anion 交換樹脂 (A로 表示)에서 各各 다음과 같이 주어진다.

$$K \cdot C_{n-1} (\text{eg}/\ell) \times \theta (\ell/\text{日}) \\ \times \text{再生週期} (\text{日}/\text{週期}) \\ = 1.3 \sim 1.5 (\text{eg})$$

및

$$A \cdot C_{n-1} (\text{eg}/\ell) \times \theta (\ell/\text{日}) \\ \times \text{再生週期} (\text{日}/\text{週期}) \\ = 1.0 \sim 1.1 (\text{eg})$$

Cr 鍍金浴中の cation 은 不純物 以外에는 3價 Cr 이며, 그 量은 anion 에 比하여 極히 적으므로 cation 交換樹脂의 負荷는 거의 다 水道水에 依한 것으로 생각해도 된다. 表 3-4에 水道水의 水質의 1例을 表示한다.

anion 交換樹脂에 對한 負荷는, 鍍金浴中の 크롬酸 ion 과 水道水中的의 anion 을 考慮하여야 한다. 純水型으로 使用하는 경우에는 anion 에 交換樹脂에 對한 負荷는 水道水中的의 anion 과 크롬酸 ion 이므로 cation 交換樹脂에 比하여 훨씬 کم을 알 수가 있다.

例로서 水道水中的의 anion 의 濃度를  $AC_w (\text{eg}/\ell)$  水道水 供給量을  $W (\ell/\text{日})$  이라 하면, anion 交換樹脂의 貫流容量에 對한 物質收支는 다음 式으로 表示된다.

$$\frac{AC_{n-1} (\text{eg}/\ell) \times \theta (\ell/\text{日})}{\text{(크롬鍍金液 負荷)}} \\ + \frac{AC_w (\text{eg}/\ell) \times W (\ell/\text{日})}{\text{(水道水 負荷)}} \\ = 1.0 \sim 1.1 (\text{eg}) \dots \dots \dots (3)$$

이것을 變形하여

$$W (\ell/\text{日}) = \frac{1.0 - AC_{n-1} \times \theta}{AC_w} \dots \dots \dots (4)$$

$$AC_{n-1} (\text{eg}/\ell) = \frac{1.0 - AC_w \times W}{\theta} \dots \dots \dots (5)$$

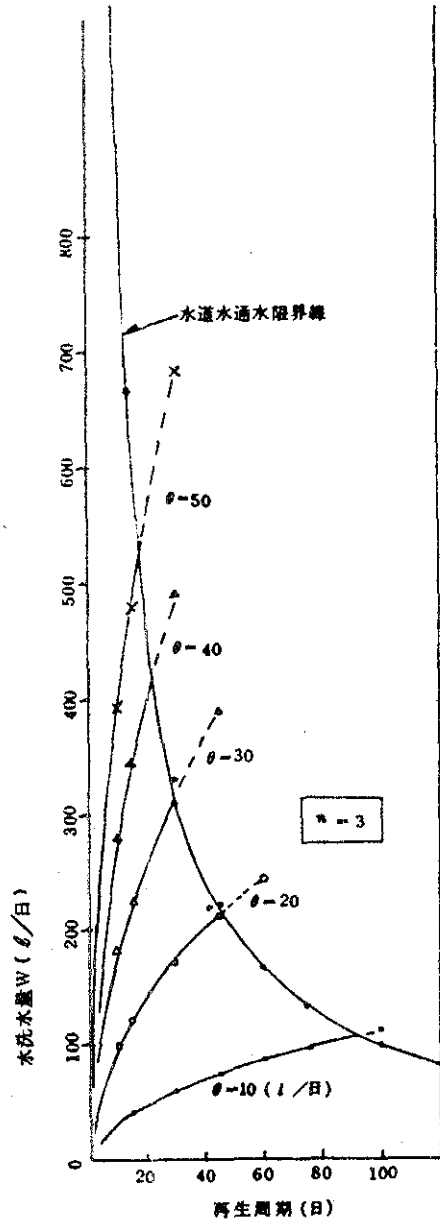
와 같은 關係式에 따라, 水道水 通水限界量 (W), 脫鹽水洗槽의 바로 앞의 水洗槽濃度 ( $AC_{n-1}$ )를 求할 수가 있다.

但, 水道水의 水質은 地域의 으로나, 季節의 으로나 다르므로, 水道水中的의 anion 의 濃度  $AC_w$ 는 2.5  $\text{eg}/\text{ml}$  = 0.0025  $\text{eg}/\ell$  程度로 잡아줄 必要가 있다.

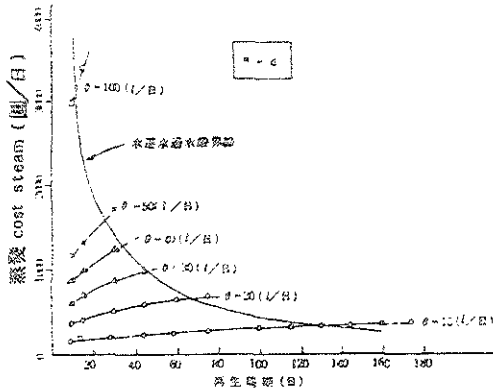
3-5-3 리사클화에 必要한 強制蒸發量

1. 再生週期の 決定

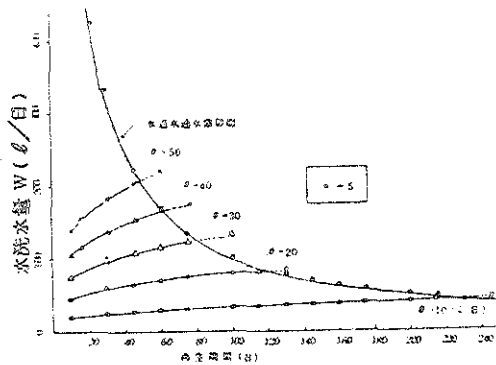
Recycle 化에 必要한 水洗水量  $W (\ell/\text{日})$ 은 (1) 式에 依하여 求할 수가 있으나 이것을 算出하는 데



(a)



(b)



(c)

그림 3-29 再生週期和 水洗水量 이온交換塔  
는  $C_{n-1}$  을 決定하여야 한다. 常識的으로는  $C_{n-1}$   
의 濃度가 낮을수록 이온 交換塔의 再生週期는 크

게 작을 수가 있으나, 前述한 水道水中의 anion 吸  
着量이 커지므로 限界가 있음을 알 수 있다.

따라서, anion 交換塔의 貫流點에 있어서의 크롬  
酸 吸着量을  $40 \text{ g}/\ell$  (樹脂) 即,  $0.4 \text{ eq}/\ell$  (樹  
脂), 充換樹脂量을  $50 \ell$  로 할 경우, 貫流點에서  
의 크롬酸 吸着量은,

$$40(\text{g}/\ell) \times 50 \ell = 2,000(\text{g as CrO}_3)$$

이 되며, 各 水洗槽數, 各 再生週期當의 水洗水量  
 $W(\ell/\text{日})$  을 算出하여 圖表化 해 두면 그림 3-29  
a~c 와 같다.

한편, 水道水 通水量을 求하기 爲해서는, 水道水  
中の anion 의 濃度  $2.5 \text{ eq}/\text{m}^3$ , anion 交換樹脂塔  
의 貫流點에 있어서의 크롬酸 以外的 anion 吸着量  
을  $0.5 \text{ eq}/\ell$  (樹脂) 로 하면 樹脂量이  $50 \ell$  (樹  
脂) 일때, anion 吸着量은;

$$0.5(\text{eq}/\ell) \times 50 \ell = 25(\text{eq}/50 \ell - R)$$

이 되므로, 1 週期當의 水道水 通水限界量은  
 $25(\text{eq})/2.5(\text{eq}/\text{m}^3) = 10(\text{m}^3/\text{週期})$

가 된다. 即, 水道水 通水限界線과 再生週期와의 關  
係도 다음과 같이 表示됨을 알 수 있다.

$$\text{水道水 通水量 } (\ell/\text{日}) = \frac{10,000(\ell)}{\text{再生週期}} \dots\dots(6)$$

各 再生週期에 對하여 위 값을 計算해 보면 그  
結果는 表 3-5 와 같이 되며, 이들을 上記한 水  
洗水量的 圖表와 함께 圖示하면 그림 3-29 (a, b  
및 c) 와 같다.

그림에 따르면, 任意의 drag out 速度  $\theta(\ell/\text{日})$   
에 對한 水洗水量  $W(\ell/\text{日})$  는 再生週期 (日/週期)  
가 클수록 커지나, 水道水 通水限界線과의 交叉點  
이 限界이며, 그 以上으로 再生週期를 길게 할려해

表 3-5 再生週期 (日)와 水道水通水限界量 (ℓ/日)

再生週期 (日)	通水限界量 (ℓ/日)	再生週期 (日)	通水限界量 (ℓ/日)	備 考
5	2000	130	77	水道水中의 음이온 $2.5 \text{ eq}/\text{m}^3$ 弱鹽基性 음이온 交換樹脂의 크롬酸 以外的 음이온의 吸着量 $0.5 \text{ eq}/\ell - R$ $0.5 \text{ eq}/\ell - R \times 50 \ell - R = 25 \text{ eq}/50 \ell - R$ 따라서 1 사이클일때의 水道水 通水限界量 $25 \text{ eq}/2.5 \text{ eq} = 10 \text{ m}^3/\text{사이클}$ 通水限界量 (ℓ/日) = $\frac{10,000(\ell)}{\text{再生週期(日)}}$
10	1000	145	69	
15	667	160	63	
30	333	175	57	
45	222	200	50	
60	167	215	47	
75	133	230	43	
100	100	245	41	
115	87			

도 이온交換槽의 流出水는 anion의 漏洩(初期 leak는 C1)로 말미암아 使用 不可能함을 나타내고 있다. 實際 結果를 그림 3-30에 表示한다.

따라서 實用的으로는 再生週期(日)를 drag out 速度曲線과 水道水 通水限界 曲線과의 交點에 依하여 決定하면 된다.

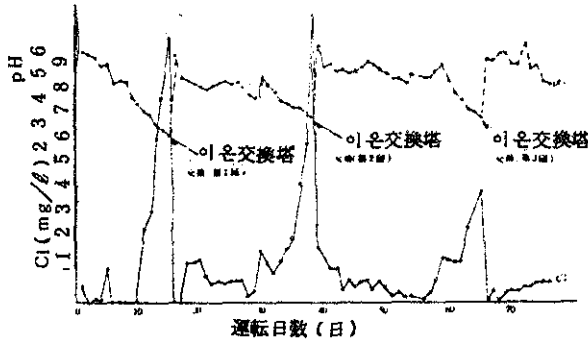


그림 3-30 이온交換塔出口의 水質變化

2. C<sub>n-1</sub>의 決定

AC<sub>n-1</sub>의 決定은 式(5)에 따라 算出할 수도 있으나 現場의으로는 다음과 같은 順序로 行하면 된다.

(1) 크롬酸 吸着量 ACrO<sub>3</sub> (g/週期) A塔(弱鹽基性 anion. 交換塔)의 實流點에 있어서의 크롬酸 吸着量을 40 g/l (樹脂), 充填樹脂量 50 l 일 경우 每週期當 ;

$$ACrO_3 = 40(g/l) \times 50 = 2,000 (g \text{ as } CrO_3)$$

이 된다.

(2) drag out 速度 θ (l/日)의 測定

크롬鍍金浴과 거의 溫度가 같은 alkali脫脂槽 (作業라인의 最初工程이므로 物質이 젖어 있지 않아 指込量이 없다고 볼 수 있음)에서 다음을 測定한다.

浴溫을 所定值로 維持하고 作業時間 t 時間後의 液의 減少量 Lt(l), 同一溫度 條件下에서 t 時間동안 作業을 하지 않았을 경우의 液의 減少量 Lo(l)의 두값을 測定하여

S(m<sup>2</sup>): 脫脂槽 液面의 表面積

S'(m<sup>2</sup>): Cr 鍍金槽 液面의 表面積

S(hr): 通常의 作業時間

이 주어졌을때, 自然蒸發量 W<sub>n</sub>와 drag out 速度 θ는 다음과 같이 주어진다.

自然蒸發量 W<sub>n</sub> (l/日)

$$= \frac{L_0(l) \times S'(m^2) \times T(hr)}{t'(hr) \times S(m^2)}$$

drag out 速度 θ (l/日)

$$= \frac{[L_f(l) - \frac{t}{T} \times L_0(l)] S'(m^2) \times T(hr)}{t(hr) \times S(m^2)}$$

(3) 再生週期の 決定

drag out 速度 θ와 水洗槽數 n이 決定되면 그림 3-29를 使用하여 最大 再生週期 RT(日)를 求할수 있게 된다.

(4) C<sub>n-1</sub>의 決定

(1)~(3)의 結果를 利用하면 (n-1)番째 水洗槽의 濃度 C<sub>n-1</sub>은 다음式에 依하여 決定할 수 있다.

$$C_{n-1}(g/l) = \frac{\text{크롬酸吸着量 } ACrO_3 (g/\text{週期})}{RT(\text{日}/\text{週期}) \times \text{drag out 速度 } \theta (l/\text{日})}$$

3. 強制蒸發量의 計算

以上으로 부터 (1)式에 依하여 recycle化에 必要한 水洗水量 W(l/日)을 求할수 있으므로 強制蒸發量 W<sub>f</sub>(l/日)는 다음 式으로 算出할 수가 있다.

$$W_f(\text{強制蒸發量}: l/\text{日}) = W(\text{水洗水供給量}: l/\text{日}) - W_n(\text{自然蒸發量}: l/\text{日})$$

그러나 自然蒸發量 W<sub>n</sub>은 尙所의인 排氣操作의 強弱, mist 防止劑의 使用與否等 現場마다 同一致하지 아니 하므로 實測할 必要가 있다.

W<sub>n</sub>은 通常, mist 防止劑 使用의 경우, 1.5 l/m<sup>2</sup>, hr. 使用하지 않을 경우 3~4 l/m<sup>2</sup>, hr. 程度이다.

3-5-4 大氣蒸發塔에 關하여

一般的으로 強制蒸發量 W<sub>f</sub>가 적을 경우 (普通 50 l/hr 以上임)에는 大氣蒸發塔을 使用하는 것이 經濟的이다. 그러나 그 設計에 있어서는 大氣蒸發의 原理를 잘 理解할 必要가 있으며 特히 大氣의 影響을 考慮하여 諸條件을 設定하여야 한다.

1. 大氣蒸發의 原理

大氣蒸發塔의 原理는 그림 3-31에 表示된 바와 같이, 空氣가 塔 底部로 부터 導入되어 充填材를 거쳐 塔頂部로 부터 排出된다. 한편 蒸發시키고자 하는 液體는 塔頂으로 부터 散布하여 塔內 充填材層에서 氣流接觸을 通하여 液體가 部分的으로 蒸發되면서 塔底로 落下하게 된다.

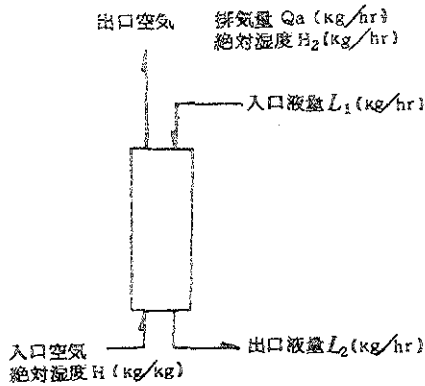


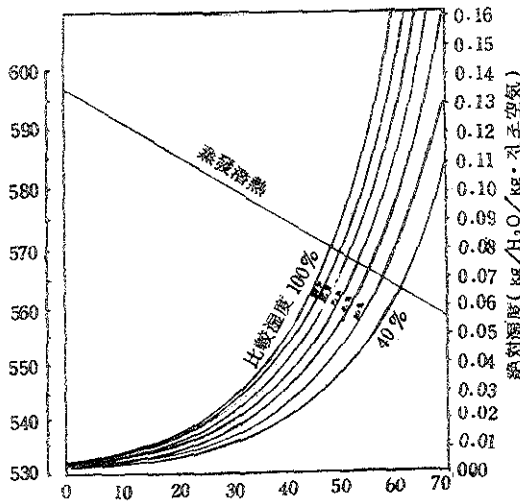
그림 3-31 大氣蒸發의 水收支

여기서 蒸發塔을 通過하는 乾燥空氣量을  $Q$  ( $kg/hr$ ), 入口 및 出口에 있어서의 空氣의 絕對濕度를 각각  $H_1, H_2$  ( $kg/kg$  (乾燥空氣)) 塔을 循環하는 液體의 入口, 出口에 있어서의 流量을  $L_1, L_2$  ( $kg/hr$ )라 할때 그림 3-31의 system의 水收支에 對한 式은 다음과 같다.

$$L_1 - L_2 = Q(H_2 - H_1)$$

即, 鍍金液으로부터 蒸發한 水分은 大氣蒸發塔을 通過하는 空氣의 濕度增加를 가져오기 때문이다.

위의 收支式으로부터 蒸發量을 增加시키기 爲해서  $Q$ 와  $H_2$ 를 크게 잡으면 될것이 自明하다.



$Q$ 는 排風機의 容量(能力)에 比例하나  $H_2$ 에 是 制限이 있다. 다시 말하면 水蒸氣는 空氣와 任意比率로 共存할 수 있는 것이 아니고, 溫度에 따라 變化하나 平衡狀態에 達하면 蒸發速度는 zero가 되어 그 以上 蒸發할 수 없다는 것이다. 그 狀態의 空氣를 飽和空氣라 하며 空氣와 共存할 수 있는 水分의 量은 溫度에 따라 大幅的으로 變動하며 이와 같은 現象을 圖示한 것이 그림 3-32이다.

2. 大氣蒸發의 水收支

例를 들어 大氣蒸發에 미치는 大氣의 溫度와 濕度의 影響을 檢討하면 다음과 같다.

(1) 入口空氣의 溫度 24°C, 相對濕度 50%의 경우;

이 경우의 大氣蒸發塔 出口 空氣의 溫度를 40°C, 相對濕度를 90%로 하여 排出시키기로 하자 相對濕度는 乾球溫度計, 毛髮溫度計 등으로 測定할 수 있다.

入口空氣는, 出口空氣의 絕對濕度 ( $kg$ 水分/ $kg$ ·乾燥空氣) 即 1  $kg$ 의 乾燥空氣中에 水分을 몇  $kg$  含有하고 있는지를 알아 보는데는 그림 3-33을 利用하면 된다.

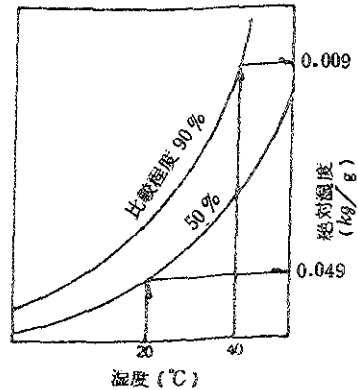


그림 3-33 空氣의 濕度圖로부터 絕對濕度を 하는 方法

例로서 強制蒸發量 ( $L_1 - L_2$ )의 값을 30  $kg/hr$ 로 하여 前述의 水收支方式으로부터 排氣量  $Q$  ( $kg/hr$ )를 求하면

$$Q = \frac{L_1 - L_2}{H_2 - H_1} = \frac{30}{0.049 - 0.009} = 750 (kg/hr) = 10 (m^3/min)$$

즉 排風機의 容量은 10  $m^3/min$ 이면 된다.

(2) 入口空氣의 溫度 30°C, 相對濕度 90%의 경우;

이 경우에도 塔出口空氣의 溫度를 前例와 같이 40℃로 하되 相對濕度를 90%로 하여 排出시킨다면, 30 (ℓ/hr)를 強制蒸發시키는 데는 17 m/hr의 排氣速度가 必要함을 알 수 있다.

$$Q = \frac{30}{0.049 - 0.025} = 1.250 (kg/hr)$$

$$= 17 (m/min)$$

이와같이 大氣蒸發塔에 依한 蒸發은 大氣의 影響을 強하게 받으므로 夏季와 같이 條件이 不利한 季節을 標準으로 하여 機種의 選擇을 할 必要가 있는 것이다.

3. 大氣蒸發의 熱收支

그림 3-34에 表示하는 바와 같이 大氣蒸發塔을 通過한 鍍金液의 入口 및 出口의 液溫을  $t_1, t_2$  (℃) 液流量을  $L_1, L_2$  (kg/hr), 鍍金液의 循環量을  $Q_w$  (kg/hr), 물의 蒸發潛熱을  $\lambda_w$  (kg/hr)라 할 때, 熱收支式은 다음과 같다.

$$(L_1 - L_2) \lambda_w = (t_1 - t_2) \cdot Q_w$$

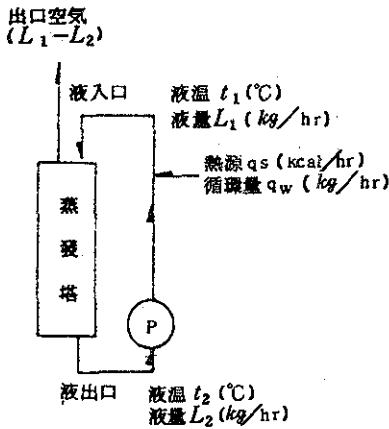


그림 3-34 大氣蒸發의 熱收支

各 溫度에 있어서의 물의 蒸發潛熱은 그림 3-32에 圖示하였으나 實際로 工場에서 塔, 鍍金槽 및 配管系로 부터도 傳熱에 依하여 熱의 損失이 있으므로 經驗의으로는 大略 600 (k cal/ℓ)의 熱 energy를 必要로 한다.

例로서 強制蒸發을 30 (ℓ/hr), 鍍金液의 入口 濕度  $t_1$ 을 50℃, 그 出口濕度  $t_2$ 를 40℃로 하기 爲한 鍍金液 循環量  $Q_w$ 은 다음 式으로 計算할 수 있다.

$$Q_w = \frac{(L_1 - L_2) \lambda_w}{t_1 - t_2}$$

$$= \frac{30 \times 600}{50 - 40} = 1,800 (ℓ/hr)$$

이와 달리, 強制蒸發量 30 (ℓ/hr), 鍍金液의 入口 濕度  $t_1$ 을 50℃, 鍍金液의 循環量 1,000 (ℓ/hr) 일때의 鍍金液 出口濕度  $t_2$ 는 다음 式으로 求해진다.

$$t_2 = t_1 - \left\{ \frac{(L_1 - L_2) \lambda_w}{Q_w} \right\}$$

$$= 50 - \left\{ \frac{30 \times 60}{1,000} \right\} = 32℃$$

이때, 必要한 熱 energy  $q_s$ 는

$$q_s = (L_1 - L_2) \lambda_w$$

$$= 30 \times 600 = 18,000 (k cal/hr)$$

gauge 壓 2.0 (kg/cm<sup>2</sup>)의 蒸氣量은;

$$18,000 / 520 = 34.6 (kg steam/hr)$$

電熱의 경우

$$18,000 / 860 = 20.9 (K-Watt)$$

必要하다.

4. 크롬욕의 發熱

Cr 鍍金의 陰極電流動效率은, 浴液의 種類, 浴溫, 陰極電流密度 등에 따라 다르다. 裝飾鍍金에 있어서는 大體로 15%以下로 알려져 있으며, 나머지 85%의 電力은 電解熱로 쓰여 浴溫의 上昇을 일으킨다.

從來는 이 熱量을 液面과 槽壁을 通하여 外部로 放熱시키거나, 高電流密度 (A/ℓ) 作業의 경우에는 強制的으로 水冷시켜 浴溫을 調節했던 것이다.

Cr 鍍金工程의 리사이클화를 爲해서는 熱에너지 自體로 리사이클시켜야 하며 槽壁의 保溫을 充分히 하여 熱損失을 防止하여서 鍍金液의 蒸發用으로 使用하여야 한다.

例로서 Cr 鍍金浴의 電壓을 8 V, 電流를 1,500 A, 陰極電流效率을 15%로 보고, 連結의 作業을 할 경우, 그 發熱量  $q_b$  (k cal/hr)는

$$q_b = \frac{8 \times 1,500}{1,000} \times (1.0 - 0.15) \times 860$$

$$= 8,772 (k cal/hr)$$

이것은,

$$\frac{8,772}{520} = 16.9 (kg\text{-물}의\ 蒸發潛熱/hr)$$

水蒸氣에 該當한다.

따라서 前例와 같이 30 (ℓ/hr)의 強制蒸發에 必要한 水蒸氣量을 34.6 (kg/hr)로부터 17.7

(kg/hr)로節減시킬 수 있으며 結果적으로 必要한 水蒸氣 使用量은 約 1/2로 節減된다.

$$34.6 - 16.9 = 17.7 \text{ (kg/hr)}$$

$$\frac{17.7}{34.6} \times 100 = 50 \%$$

電熱加熱의 경우에도

$$\frac{8,772}{860} = 10.2 \text{ (Kw)}$$

의 節約으로

$$20.9 - 10.2 = 10.7 \text{ Kw}$$

만큼으로 目的이 達成되어 經濟的이다.

이와 같은 事實은 만약 高電流濃度로 drag out 量이 적은 作業을 行하면 外部로부터 熱源을 使用하지 않고도 原液의 蒸發이 安價로 이루어질 수 있다는 것을 意味하며 工業用 크롬鍍金의 경우, 이와 같은 경우를 흔히 볼 수가 있다.

### 3-5-5 Recycle Cost

Cr 鍍金工程의 리사이클化的 cost로서는, 蒸發 cost, 이온交換塔 再生 cost, 設備償却費, 動力費, 修繕費, 用水費等を 考慮해야 할 것이다.

#### 1. 蒸發 cost

回收液 濃縮 (그림 3-28 b)에 있어서 蒸發 cost는 強制蒸發量에 比例하나 原液蒸發 (그림 3-28 a)에 있어서의 蒸發 cost는 前述한 바와 같이 電解熱의 分量만큼 節減된 可能性이 있다.

Cr 鍍金液中の 물 1ℓ의 蒸發에는 約 600 (k cal)

를 必要로 하므로, 水蒸氣換算으로 1.2 kg, 電熱加熱器로서는 0.8 KWH의 熱에너지를 必要로 한다.

但, 이것은 大氣蒸發塔을 鍍金槽에 아주 가까이 設置할 경우에 成立되며, 遠距離에 設置하거나 屋外에 設置할 경우에는 傳熱에 依한 熱損失이 意外로 커져서 成立되지 않는다.

蒸氣單價를 5 (圓/kg), 電力單價를 13 (圓/KWH)로 할 경우의 蒸發單價는 各各 6 (圓/ℓ) 10.4 (圓/ℓ)가 된다.

回收液濃縮을 蒸氣로 行할 경우의 蒸發 cost를 그림 3-35 (a, b, c)에 表示한다.

그림中, 水道水 通水限界線과 交叉하기 까지의 實際表示된 部分이 使用可能한 領域이다.

#### 2. 이온交換塔의 再生 cost

Cr 鍍金工程에 使用한 純水型 이온交換樹脂는 R-H, R-OH型이므로 再生에는 酸과 알칼리를 必要로 한다. 酸으로서는 黃酸내지 鹽酸을, 알칼리로서는 苛性소오다를 使用한다.

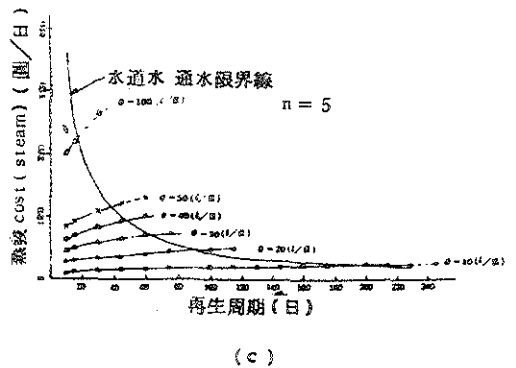
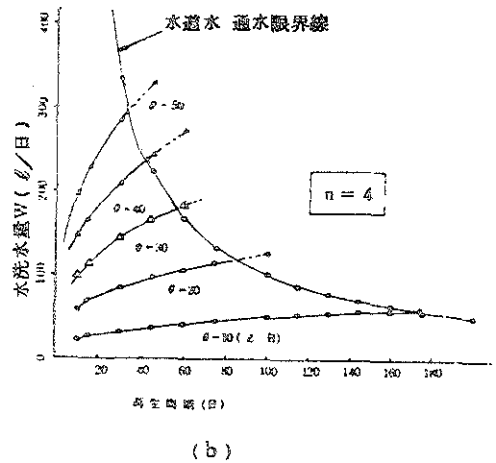
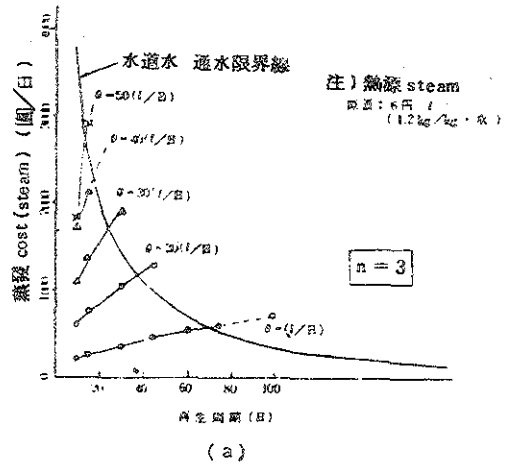


그림 3-35 蒸發 cost (圓/日)



再生作業은 逆水洗→再生→押出→水洗의 順序로 行해진다.

再生期의 長은 再生程度를 어느 程度로 하느냐에 따라 달라지겠으나, 大體로 1~5 eg/l(樹脂) 이다.

即, cation 交換樹脂에서 黃酸을 使用할 경우 200~250 g/l(樹脂), anion 交換樹脂에서 苛性소오다 200 g/l(樹脂) 程度를 必要로 한다.

또 再生作業에 必要한 用水量은 樹脂容量의 15~20 倍이다.

이온 交換樹脂의 再生에 있어서, 이와 같은 直接 資材만을 생각하면 極히 廉價이나 再生作業의 結果 發生하는 溶離液의 無害化處理, sludge 處理費, 設備保全費, 價却費, 人件費等 間接的 費用까지 考慮할때 相當한 費用을 要하게 된다.

여기서는 따라서, 再生을 maker 에 위탁하는(依託再生)에 對해서 檢討하기로 한다.

이온交換樹脂를 Cr 鍍金工程의 脫鹽에 使用할 경우, anion 負荷가 cation 負荷에 比해서 크므로 a-nion 交換樹脂가 먼저 漏洩하게 된다는 點에 關係서는 前述한 바 있다.

實施例에서는 anion 交換樹脂塔 飽和時에 cation 交換樹脂塔은 그 樹脂量의 1/3~1/4 밖에는 吸着이 이루어지지 않고 있음을 알 수가 있었다.

따라서 再生할때 K塔, A塔의 樹脂容量이 同一할때는 同時에 再生시킬 必要는 없고, A塔 1회 에 對하여 K塔은 0.25~0.4 回の 再生이면 充分하며, A塔과 K塔의 再生比率를 1:0.4로 잡아 再生 cost 들 求하여 表示한 것이 表 3-6 및 그림 3-36이다.

表 3-6 이온交換塔의 再生 cost

再生 周期 (日)	再生 cost (圓/日)	再生 周期 (日)	再生 cost (圓/日)	備 考
5	4200	130	162	I 回の 再生 A塔 (50ℓ-R) 1本/回 B塔 (50ℓ-R) 0.4本/回 再生費用 15,000圓/本×1.4本/回=21,000圓/回
10	2100	145	145	
15	1400	160	131	
30	700	175	120	
45	467	200	105	
60	350	215	98	
75	280	230	91	
100	210	245	86	
115	183			

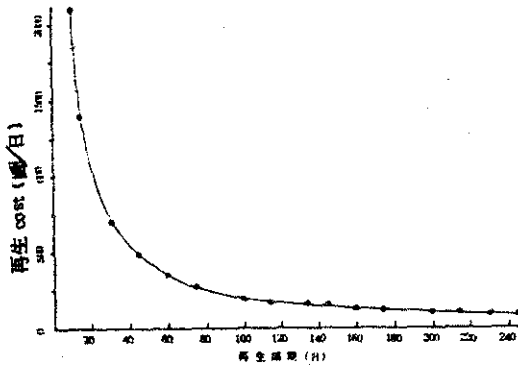


그림 3-36 이온交換塔의 再生 cost(圓/日)

當然한 일이나, 再生週期가 길어질수록 再生 cost 는 低廉해지는 것이다.

### 3. 蒸發 cost + 再生 cost

서로 相反되는 cost 要因인 蒸發 cost 와 再生 cost 를 合計하면 그림 3-37 (a, b, c)에 表示하는 바와 같이, cost 의 總計에 最小價가 依存함을 알 수가 있다.

그 값은 水洗槽의 數가 많아질수록, 그리고 drag out 速度가 적을수록 낮아진다. 그림中 實線으로 表示한 部分이 水道水 通水限界內이며, 各 曲線의 實線의 終點이 가장 經濟性이 있는 再生週期라고 볼 수 있다.

結果를 比較하면 實은 그림 3-29에 表示한 水洗 水量과 水道水 通水限界線에서 求한 再生週期와 거의 一致된다.

또 一般적으로 Cr 鍍金의 電流效率은 極히 낮으  
므로 約 85%의 電力이 Joule熱이 되어 發熱  
부족 되는 것에 對해서는 이미 記述하였거니와 原  
液 蒸發의 있어서는 이 熱量이 蒸發에 使用된다.

이 熱이 어느程度 發生하는 것이며, 蒸發에 어느  
程度 參與하고 있는지는 作業方式이나 直流電氣量  
의 大小 現場마다 다르므로, 概括할 수는 없다.

總括的 裝飾Cr 鍍金工程에 있어서 強制蒸發에 必  
要한 熱 에너지의 約 50%程度 參與하고 있다고  
볼수 있다.

이와같은 點을 考慮한 蒸發 cost + 再生 cost 를  
그림 3-38(a, b)에 表示한다.

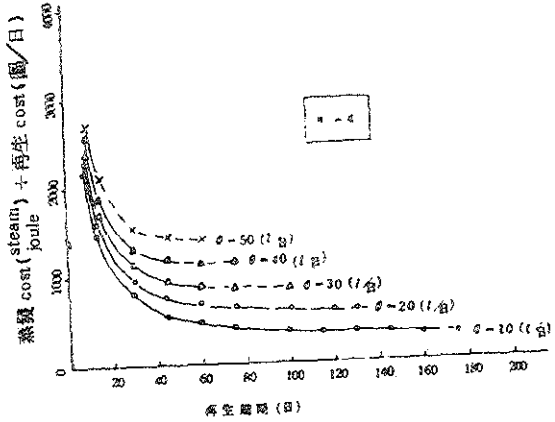
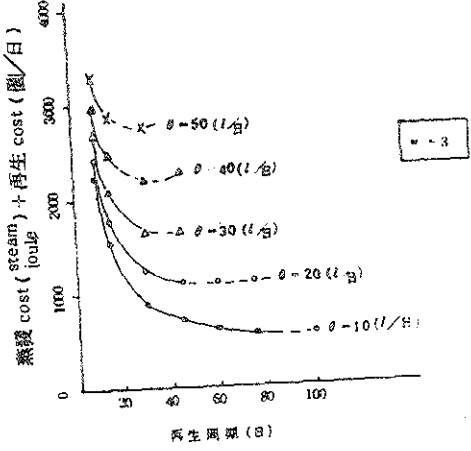
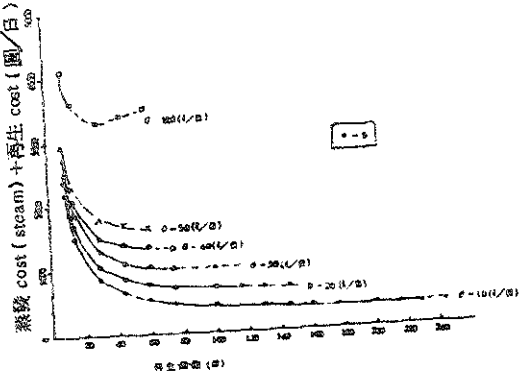
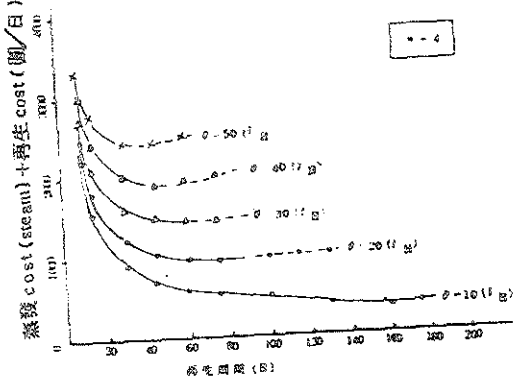
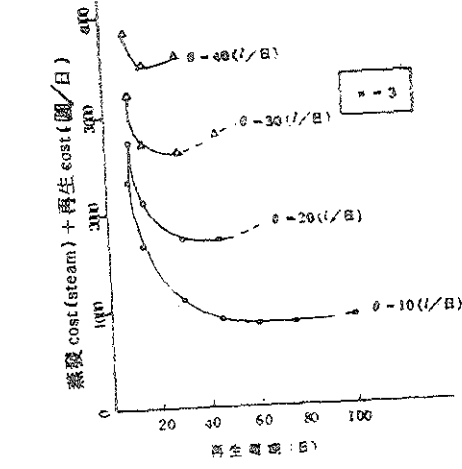


그림 3-37 蒸發 cost + 再生 cost (圓/日)

그림 3-38 joule熱을 考慮한 cost (圓/日)

各 曲線의 傾向은 그림 3-37과 一致하나, cost 는 約 1/2로 低下되고 있다.

Cr 鍍金工程에 있어서의 recycle 化는 原液蒸發에서 實施되어야 하며 回收液 濃縮에서 recycle 化할 경우에 比하여 約 1/2의 蒸發 cost 임을 理解할 수가 있다.

4. 其他 cost

(1) 設備償却費

調査한 리사이클화 實施工場의 平均的인 設備費는 表 3-7과 같다.

이것을 償却期限 7年 年間稼働日數 300日로 算아 償却費를 算出하면 다음과 같다.

表 3-7 平均的設備費 (蒸發量 30 ℓ/hr)

品 名	金額(萬圓)
이온交換裝置(前濾過機包含)	120
豫備이온交換塔(K, A塔 50ℓ-R)	80
原液蒸發塔(設置工事包含)	120
回收펌프, 電氣工事 其他	80
合 計	400

$$\frac{4,000,000(\text{圓})}{7(\text{年}) \times 300(\text{日})} = 1,905(\text{圓/日})$$

(2) 電力費

上記設備에 要하는 所要電力은 表 3-8과 같으며 1日當의 電力費는 다음과 같다.

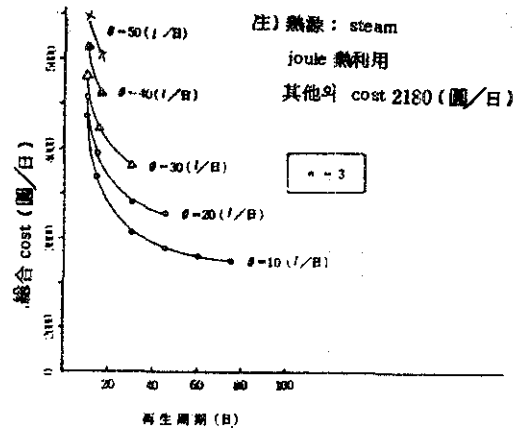
$$1.2(\text{Kw}) \times 8(\text{hr/日}) \times 13(\text{圓/KWH}) = 125(\text{圓/日})$$

表 3-8 平均的所要電力(蒸發量 30 ℓ/hr)

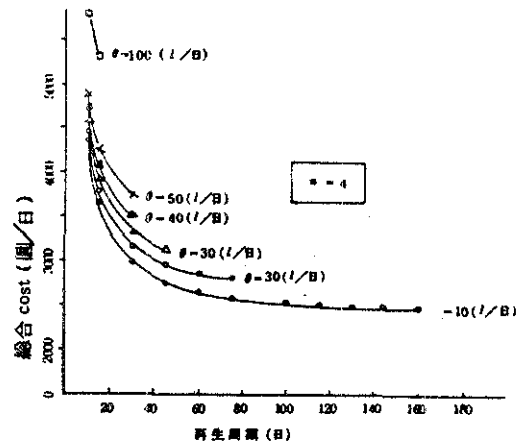
品 名	電力(KW)
이온交換裝置濾過機	0.4
蒸發塔循環펌프	0.4
蒸發塔排氣機	0.2
回收液送液濾過機	0.2
合 計	1.2

(3) 其他

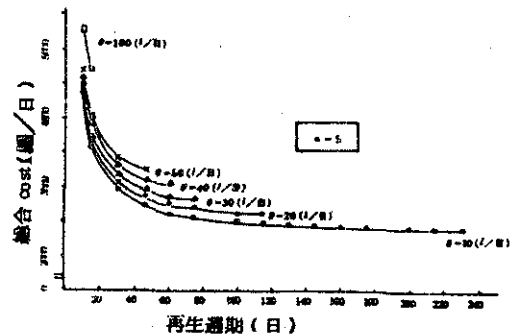
修繕費, 消耗品費(濾劑, 濾過助劑, packing 등) 등은 150(圓/日) 程度 必要한 것으로 하고 用水費는 recycle 化의 條件에 따라 다르므로 cost 計算에서 除外하기로 한다. 以上の cost 들을 總計하면 其他 cost 로서는



(a)



(b)



(c)

그림 3-39 總合 cost (圓/日)

設備償却費	1,905 (圓/日)
電力費	125 "
其他	150 "
合計	2,180 (圓/日)

이다.

5. Recycle 化의 總 cost

Cr 鍍金工程의 리사이클화에 必要로 하는 總 cost를 水洗槽數,  $n$ 와 drag out 速度  $\theta$ 를 parameter로 하여 整理한 것이 그림 3-39(a, b, c)이다.

drag out 速度와 最低 總 cost 의의 關係를 나타낸 것이 그림 3-40이다.

3-5-6 從來法과의 比較

sluge를 發生시키는 從來의 方法과 排水를 排出시키지 않는 recycle 化의 경우를 比較하면 表 3-9에 表示하는 바와 같다.

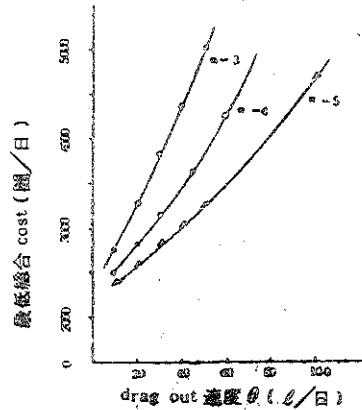


그림 3-40 不同의 drag out 速度와 最低 總 cost

表 3-9 從來法과 리사이클化의 cost 比較

區分 項 目	從 來 法 (千圓)				리사이클化 (千圓)			
	用 水	CrO <sub>3</sub>	排水處理	合 計	用 水	CrO <sub>3</sub>	리사이클 費	合 計
經 過 年 數	2 m/日 100 圓/m 300 日/年	75 kg/月 600 圓/kg	194,200 圓/月		21 圓/日 300 日/年	5 kg/圓 600 圓/kg	3283 圓/日 300 日/年	
1 年	60	540	2,330	2,930	6.3	36	985	1,027
2 年	120	1,080	4,660	5,860	12.6	72	1,970	2,054
3 年	180	1,620	6,990	8,790	18.9	108	2,955	3,081
4 年	240	2,160	9,320	11,720	25.2	144	3,940	4,108
5 年	300	2,700	11,650	14,650	31.5	180	4,925	5,135
6 年	360	3,240	13,980	17,580	37.8	216	5,910	6,162
7 年	420	3,780	16,310	20,510	44.1	252	6,895	7,189
備 考	排水處理의 內譯 藥品費 40,500 電力料(3.1KW) 8,100 슬라지處分 8,000 消耗品 18,600 償却費 119,000 } 194,200 (圓/月)				리사이클化 費用의 內譯 蒸發用 steam 636 再生費用 467 電力料(1.2KW) 125 消耗品 150 償却費 1,905 } 3,283 (圓/日)			

表의 內容은 其 工場의 實績例이며 從來法의 排水處理費는 綜合處理를 하고 있으므로 Cr系 排水의 濃度: 水量으로 부터 配分換算하였다.

recycle 化의 利點은 從來法에 比하여 用水量이

1/10, Cr 酸 使用量이 1/15, 排水處理費에 該當하는 recycle 化用 cost 가 1/2.4 이 되며, 總 cost 에서는 1/2.85 이 되었다.

金額으로는, 年間 利益으로서

$$2,930(\text{千圓}) - 1,027(\text{千圓}) = 1,903(\text{千圓})$$

이 保障되어 recycle 化 用으로 投資된 設備費 400 萬圓은 約 2年으로 償却되는 結果이다. 그림 3-41 에 그 結果를 表示한다.

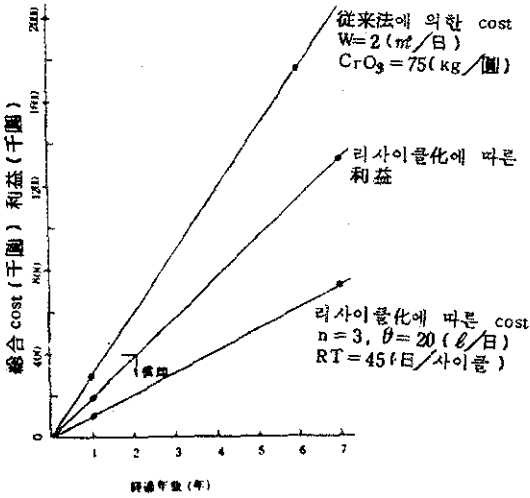


그림 3-41 리사이클에 따른 이익

### 3-6 京浜島中央鍍金 工業團地

리사이클·시스템의 工業團地에의 通用例로서 1977年에 完成된 京濱島 中央鍍金 工業團地의 例

를 紹介한다.

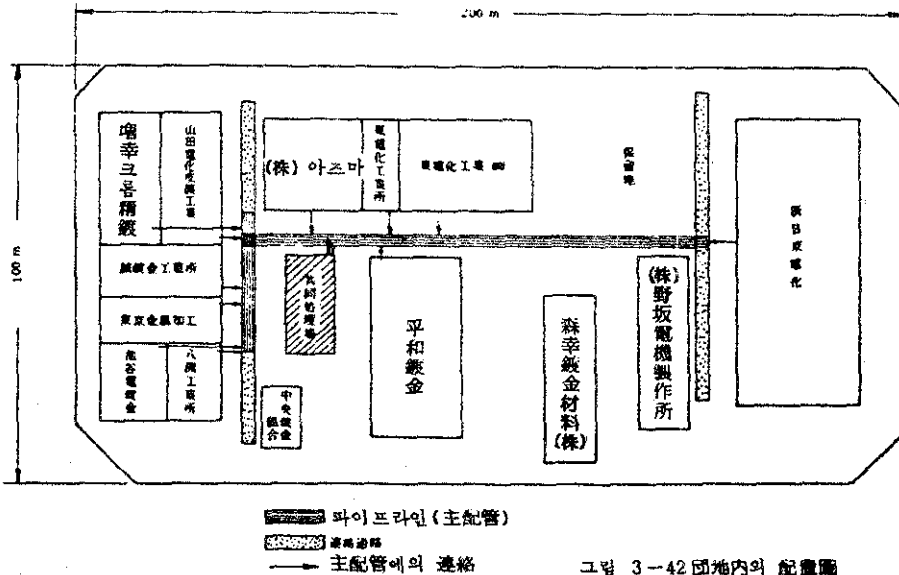
鍍金工場에 使用되는 金屬 또는 藥品類를 工程內에서 recycle 시키는 方法에 對해서는 여러가지 方法이 提案되어 왔으나 그것들이 모두다 單獨工場에 適用 可能하고 經濟性이 保障되는 것은 아니다.

오히려 回收機器에 따라서는 小規模 單一工場에서는 經濟性이 없으나 工業團地에서 集團化한 多數工場이 共有함으로써 비로서 經濟性이 確保되는 경우가 적지않는 것이다.

또한 集團化의 目的中의 하나는 公害對策이다. 工業團地에서 採用하고 있는 公害防止 system은 集團化의 利點을 最小限으로 發揮할 수 있는 것이어야 하는 것이다.

여기에 紹介하는 京濱島中央鍍金工業團地의 경우는 後述하는 바와 같이 東京都로 부터는 團地進出의 條件으로서 極히 嚴한 使用水 制限을 받게 되었을 뿐만 아니라, 本格的인 設計가 始作된 것은 1973年의 石油 危機以後의 일이었으므로, 必然的으로 本團地의 公害防止 system은 徹底한 節水·省資源·省에너지의 基本思想下에 設計되어야 하였다.

本團地는, 中小企業振興事業團의 高度化 資金에 依한 工場 集團化 作業의 하나였으며 Haneda 空港에 隣接한 人工島인 京濱島(通稱「京濱六區」, 區式으로는 東京都大田區京濱島)에 1976年 11月起工되어 다음해인 1977年 7월에 完成, 8월부터稼動開始하여 오늘날에 이르렀다.



먼저 團地全體의 規模에 對해서 紹介하기로 하면, 總敷地 6,000坪, 總投資額 約 37 億圓, 團地內總人員 約 350 名이다.

이곳에 進出한 企業은 모두 舊所在地가 東京都內 城南地區(大田區, 品川區, 目 區, 供區)였던 企業들로서 單獨進出의 專業者 11(그中 Alumite 專業者 1), 業組合 1(11社協業體), 그外에 關連業種으로서 材料 1, 鍍金設備 maker 1이다.

그後 1978 年中에 鍍金專業 1 社가 追加進出하게 되어 있으므로, 鍍金·Alumite 專業者만 하더라도 23 個社의 工場이 이곳에 專用化한 셈이다.

本團地內의 配置圖를 그림 3-42에, 또 進出各企業의 概要를 表 3-10에 表示한다.

表 3-10에서 알수있는 바와 같이, 本團地內의 工場에서 行해지는 鍍金作業 또는 關連되는 表面處理作業의 種類는 極히 多樣하다.

表 3-10 中央鍍金工業協同組合 組合員概要

會社名	代表者名	人員(推定)	業務內容
대아즈마	大 一 正	41	프린트配線板 through hole 鍍金 貴金屬端子 鍍金
東電化工業(株)	若 泉 德 治	46	IC半導體關係貴金屬鍍金
(株)東電化工業所	崎 辰 彦	20	플라스틱鍍金
平和鍍金工業(株)	內 藤 雅 文	30	自動車部品, 家電部品 裝飾 크롬鍍金, 플라스틱鍍金
(有)誠鍍金工業所	入內島 正 芳	15	照明器具關係貴金屬鍍金, 着色鍍金
(合)池谷電鍍金工場	池 谷 純 一	15	銅, 니켈, 주석, 貴金屬 巴발鍍金
東京金屬加工(株)	重 松 政 篤	15	재봉틀, 醫療器關係裝飾 크롬鍍金
增幸크롬精鍍(株)	增 澤 幸 男	34	通信機, 精密部品關係銅, 니켈, 크롬鍍金, 硬質鍍金
(株)公州工業所	竹 村 健 一	9	通信機關係 貴金屬鍍金, 朱鍍, 납땜鍍金
山田電化皮膜(株)	山 田 弘	25	에노다이징 一般, 電解發色, 硬質에노다이징
愛工電化工業(株)	飛 田 康 則	30	化學機械部品關係 크롬鍍金, 黑크롬鍍金 플라스틱鍍金
新日東電化(株)	田 邊 行 正	65	貴金屬鍍金, 납땜鍍金, 裝飾크롬鍍金, 亞鉛鍍金, 電着塗裝
(株)野坂電機製作所	野 坂 佐 市	15	鍍金裝置, 公害防止機器製造
森幸鍍金材料(株)	倉 田 安 次 郎	30	非鐵金屬, 工業藥品, 鍍金藥品, 研磨劑等販賣

### 3-5-1 本團地의 立地條件과 公害防止 System의 特徵

本團地는 東京都의 行政下에 있어, 工場建設에 앞서 京濱六區工場 施設建設費綱 및 京濱島工業 團地의 環境保全에 關한 協定書가 있어, 騒音, 振功, 排氣, 排水, 臭氣 産業廢棄物등에 依한 公害發生의 危險가 없도록 充分한 防除措置를 行함과 同時에

東京都 公害防止條例 및 其他의 工場建設에 關한 모든 規定을 滿足시킬 義務가 있다.

특히 工場排水에 關해서는 되도록 closed system化, 共同處理, 集中處理, 産業廢棄物의 資源化에 努力하는 等の 行政指導가 이루어진다.

그中 用水量에 關한 制限은 엄하여 工場建設費綱 11條에 따르면 "工場敷地 面積 100 m<sup>2</sup>當 1日間의 水道水 使用量이 0.89 m<sup>3</sup>로 運營될것"이라고 規定

되어 있다.

그 이유는 京濱島 全體의 排水는 pump에 依하여 對岸에 位置한 모리가사끼 (森崎) 終末 下水道處理場으로 送水되나 그 下水道管의 口徑에 制限이 있기 때문이다.

100 m<sup>2</sup>當 0.89 m<sup>3</sup>/日이라는 制限水量을 園地全體의 正確한 敷地面積 (19,801.5 m<sup>2</sup>)에 適用하면 176.22 m<sup>3</sup>/日이 된다.

이 水量을 人數當으로 나누어 보면 (總人員 350名으로 보면) 約 0.5 m<sup>3</sup>/人·日이 된다.

全鍍連의 調整에 따르면 鍍金工場의 1人當물 使用量의 全國 平均値는 3 m<sup>3</sup>/日이라 한다.

물론 使用水量에 飲料水, 浴室, 便所用等の 生活用水를 包含시켜야 하며 工場內의 加熱工程에서 蒸氣로서 排出되는 水分도 있으므로 排水量이 使用水量에 比하여 적은 것은 當然하다.

이와같은 根據로부터 本園地의 公害防止施設의 設計基準으로서 園地全體의 排水量 120 m<sup>3</sup>/日을 計劃排水量으로 삼고 모든 設計를 進行토록 되었다.

園地全體의 規模로 부터 判斷하여, 그 數值가 그 일이나 적은 것인지는, 例로서 水質汚染防止法 施行令에서 1部 適用除外를 받는 小規模工場의 排水量이 50 m<sup>3</sup>/日以下인 點과 또한 本園地 進出企業의 舊所在地에서의 過去의 排水量의 單純集計는 計劃値의 10倍가 되는 1,200 m<sup>3</sup>/日을 훨씬 超過하였던 事實로 부터도 알 수 있는 일이었다.

말하자면 本園地의 排水處理計劃은 從來의 所謂 連續集中處理方式에 比하여 10分의 1의 排水量을 前提로 하여 計劃된 것이다.

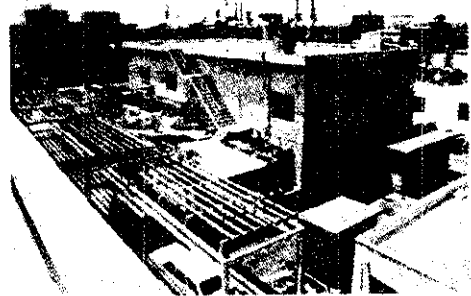
同時에 工程內에서 資源回收을 爲한 手法이나 機器가 最大限으로 採用되었다. 그것들은 企業內의 鍍金系統으로 부터 共同處理場에 이르는 全系統이 連結되어 있는 것이므로 이른바, "省資源, 省에너지 및 節水型 排水處理 system"이라 할 수 있는 것이어야 한다.

이 system의 最大의 特徵은 排水處理를 各企業內 處理場 (共同處理場과의 關係上 "前進基地"라 부르고 있다)과 共同處理場의 두곳에서 2重의 行하며, 兩者間을 寫眞 3-1에 表示하는 것같이 內徑 100 mmφ의 7個의 分別 主配管 系統으로 連結되어 있는데 있다.

이 連結用 主配管路를 介하여 各企業內 前進基地와 共同處理場의 關係를 알기 쉽게 說明한 것이 寫眞 3-2이다.



寫眞 3-1 連結用 主配管 (主配管의 밑은 連絡通路로 되어있음)



寫眞 3-2 共同處理場埋場

한편, 共同處理場과 各工場 그리고 兩者間의 連結用 配管의 實際의 配置關係에 對해서는 그림 3-42에 明示되어 있다. 當該 排水處理 system의 特徵을 列擧하면 다음과 같다.

(1) 排水處理는 企業內 處理場 (前進基地)과 共同處理場에서 나누어서 行한다. 企業內에서는 工程內 recycle, 水道水의 循環兩使用 (이른 交換裝置에 依함), 第 1次 資源回收 (例컨대, 貴金屬, 銅의 電解回收) 내지 1次處理 (例컨대 電解酸化에 依한 시안화물分解)를 行한다.

이와 같이 1次處理를 마친 排水 그리고 企業內에서는 資源화하기 어려운 分別排水 (例컨대 N<sub>v</sub>系

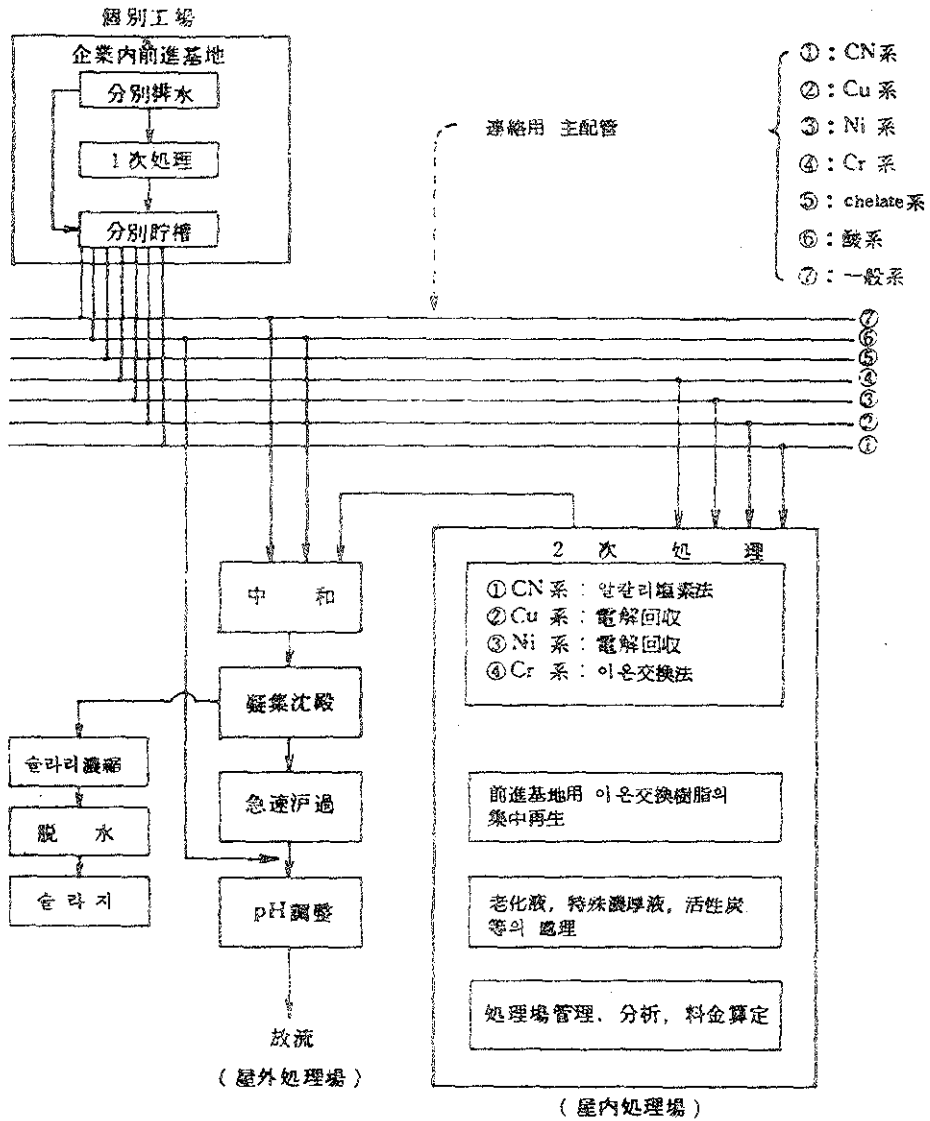


그림 3-43 共同處理場과 企業內 前進基地의 說明圖

나 Cr 系排水)는 그림 3-43에 表示한 바와 같이 企業內 分別貯槽로부터 펌프로 各各 連結用 主配管系를 通하여 共同處理場으로 보내진다.

共同處理場에서는 各企業으로부터 보내진 分別排水에 對하여 2次處理 또는 集中的 資源回收을 하

며 最終的으로는 中和-沈降分離-pH調整 등의 綜合處理을 한다음 放流한다.

(2) 各 企業內의 作業場은 原則的으로 2層 또는 高架式의 一層으로 하였다. 그 目的 鍍金工場排水의 分別을 容易하게 하는 것이다.



即 作業床은 그림 3-44에 表示하는 것과 같이 콘크리트 隔壁에 依하여 區分하여 各系의 排水는 分別管内를 自然 流下하여 1層에 있는 pit 内に 設置된 分別貯槽에 보내진다.

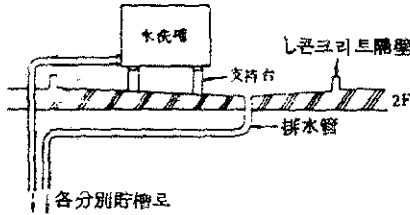


그림 3-44 排水의 分別

(3) 鍍金後의 水洗工程은 原則적으로 모두 回分式 多段向流水洗方式으로 하였다.

即, 되도록 多數의 水洗槽를 두고, 總 排水는 回分式으로 行한다.

前處理用 水洗工程도 回分式으로 하여 水道 콤크를 開放하여 連續給水, 排水는 禁한다.

단 그림 3-45에 表示하는 바와 같이 鍍金後의 最終水洗水는 이온交換裝置를 通하여 再循環시키고 있으므로 언제나 淸淨하다.

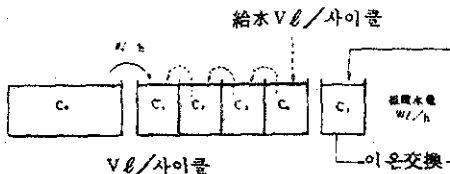


그림 3-45 回分式 多段水洗와 이온交換機의 組合

(4) 企業內의 前進其地에 있어서의 1次 處理는, 比較的 濃厚한 第 1次 水洗水의 電解處理가 主體이며 電解處理의 必要性이 없는것과 企業內處理가 困難한 것은 分別하여 共同處理場으로 보낸다.

(5) 企業內의 分別貯槽內의 排水는 回分式 操作에 依하여 系通別 主配管系를 通하여 共同處理場으로 加壓送水한다. 단 pump의 ON-OFF 調節操作은 共同處理場의 職員이 行하며 每番 送水量을 記錄하

는 同時에 排水를 採取하여 各 企業의 鍍金算定 配分の 資料로 한다.

(6) 企業內 前進基地와 共同處理場을 連繫하는 主配管系는 內徑 100 mm  $\phi$ 의 PVC 管이며 다음의 7 系統이다.

- ① Cyan 系
- ② 銅系
- ③ Ni 系
- ④ Cr 系
- ⑤ chelate 系
- ⑥ 酸系
- ⑦ 一般系

그림 3-43에도 表示한 바와 같이, 其中 ①~④의 4系統은 共同處理場에서 2次處理 또는 回收處理를 받는다.

⑥, ⑦은 主로 鐵, Al 等 素材金屬 ion을 包含한 酸·알칼리이므로 그림 3-43과 같이 屋外 共同處理場에서 中和-沈降處理를 거치게 된다.

이를 過黃酸암모늄, 焦性磷酸, 無電解鍍金液等의 chelate 劑, 還元劑를 包含한 排水가 混入할 경우 分明히 沈澱의 生成을 妨害하므로 이들 排水는 各 企業責任下에 重金屬을 除去한 後, 最終放流 直前의 pH 調整槽로 보내진다.

(7) 各企業內 鍍金系列에서 그림 3-45와 같이 最終 水洗工程에서 거치게 되는 이온交換樹脂塔은 樹脂量 5 ℓ, 또는 50 ℓ의 cartridge 型 이온交換筒이다. 連續的인 使用으로 樹脂가 飽和될 경우 이온交換筒을 빼내어 共同處理場까지 運搬하여 再生處理를 依賴한다. 共同處理場內에는 이온交換筒을 集中 再生處理하는 裝置가 있어 溶液液中的 金屬의 回收와 시안處理도 이루어진다.

(8) 各 企業으로 부터 排出되는 濃厚老化廢液, 活性化産, 特殊廢液은 合成樹脂容器로 共同處理場까지 運搬하고, 各各 適切한 處理를 한다.

이 경우의 費用은 實費 特別料金으로 한다.

### 3-6-2 企業內 前進其地에서 採用되는 基本的手法

그림 3-43에 表示하는 바와 같이 本團地의 排水處理 system에서는 우선 企業內 前進基地에서 排水의 分別과 1次處理를 行하고, 1次處理된 分別排水가 共同處理場으로 移送되어 2次處理를 받게 되는 말하자면 2段式 處理system인 것이다.

여기서는, 企業內 前進基地에서는 어떠한 方法으로 處理되는 가를 具體的인 例로 說明하고자 한다.

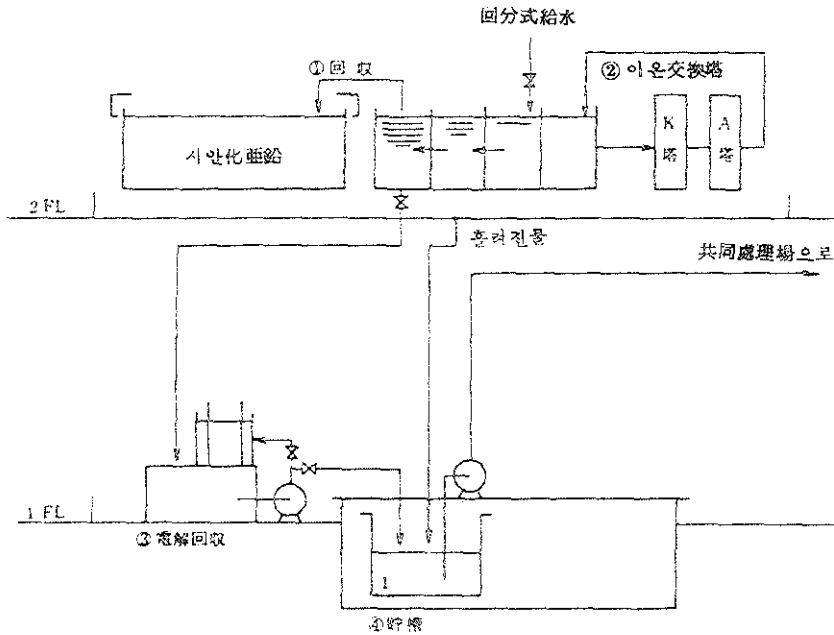


그림 3-46 시안화亜鉛鍍金 工程의 排水處理 system

그림 3-46은 본 園地內的 시안화 亞鉛鍍金工程에 適用되는 標準的 工程說明圖이다. 이 System에서는 前進基地內에서 必要로 하는 세가지 sub system을 모두 包含하고 있다. 그것은

- ① 回分式 多段水洗
  - ② 이온交換塔
  - ③ 電解回收槽
- 이다.

지금 그림 3-46에서의 作業을 생각해 보기로 하자.

이 경우, 亞鉛鍍金後의 水洗는 回分式 4段水洗이며, 最終 水洗水는 cation 交換樹脂塔과 anion 交換樹脂筒을 連結한 이온交換塔에서 循環되고 있으므로, 第4槽의 물은 無色透明하며 거의 中性의 pH를 나타낸다. 이 다음 工程은 大體로 窒酸浸漬 → chromate 處理에 連結되나 여기서는 考慮치 않기로 한다.

回分式 給水이므로 圖示된 바닥 部分에서 常時排水되는 것은 少한 量의 떨어진물 程度 밖에는 없

다.

水洗槽의 크기와 作業量 (drag out 量)에 따라 第1水洗水가 濃厚해 지므로 週期를 짧게 잡아 作業을 마친 다음, 하루에 1回, 또는 週期를 길게 잡을 때는 1週日에 1回式, 第1水洗水는 1層의 前進基地에 設置된 電解回收槽에 移送한다.

이때 第1水洗槽를 비우면, 다음에 第2水洗槽의 물을 第1水洗槽로 옮기고 그와 같이 第3水洗水를 第2水洗槽로 옮긴다.

비워진 第3水洗槽에 水道水를 補給한다. 이것이 回分式給水의 方式이다.

電解回收槽에 移送된 第1水洗水는 꽤 濃厚한 시안 排水이므로 電解의 目的은 시안의 電解酸化이다. 본 園地에서 採用하고 있는 前進基地用 電解裝置는 그림 3-47에 表示한 바와 같은 간단한 構造의 것이며, 取扱이 容易하다.

電解에 依한 시안分解는 다음과 같은 陽極酸化反應이다.



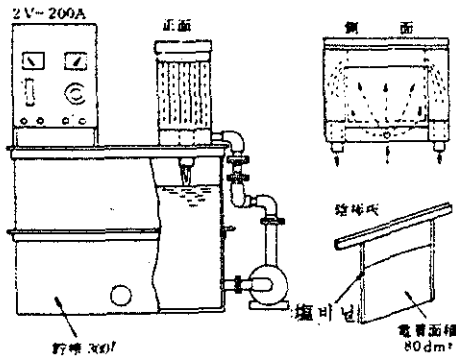


그림 3-47 電解裝置의 略圖

이 反應으로 生成된  $CNO^-$ 는  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  등으로 分解되는 것으로 생각되나 위 式으로 부터  $CN^-$ 의  $CNO^-$ 로의 電解酸化의 電氣化學當量은  $CN\ 0.49g/Ah$ 이다.

即, 1kg의  $CN$ 의 電解酸化에 必要한 電氣量은 約 2 KAh이다.

이때 電解電壓이 5V이면 必要電力은 10KWh 이므로 電力單價를 15圓으로 잡으면 300圓이다. 勿論 電流效率을 100%로 假定할때 이야기다.

이에 對해서 1kg의  $CN$ 을 알칼리鹽素 處理하는데 必要한 次亞鹽素酸소오다 (10%  $Cl_2$ )의 理論的 所要量은 68kg이므로 kg當의 單價를 40圓으로 할때 大略 480圓이다. 勿論, 電解法의 經濟問題의 計算上에는 電流效率 以外에도 直流電源 變換效率이나 pump 등의 動力用 電力, 그리고 電極消耗費를 加算하여야 되나 電解法을 잘 運用하면 藥品處理에 比하여 훨씬 經濟的인은 위의 試算으로 볼때 分明하다.

한편, 여기서는 陽極에서 시안이 分解되고 陰極에서는 金屬亞鉛이 析出되나, 亞鉛을 金屬으로 回收하는 것은 經濟的 利點이 적은 것이다.

그러므로 시안화亞鉛, 시안화銅鍍金後의 第1水洗水는 問題의 電解裝置로 보내어, 第1次 시안分解로 하는 同時에 金屬은 陰極 (stainless steel)에 析出시킨다.

시안濃度가 極히 稀薄해지면 電流效率이 低下되므로  $CN\ 100\ ppm$  前後를 電解終點으로 한다.

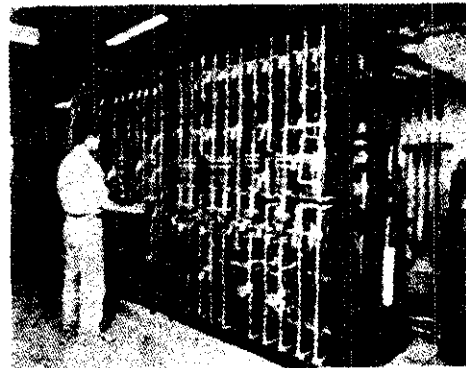
시안化銀의 경우에는, 勿論 銀의 電解回收의 利點이 큰 경우이다.

그외에 企業內 前進基地에서 第1水洗水로부터 金屬銅을 電解回收하면 殘液은 數 ppm의  $Cu$ 와 鐵素地上的 銅鍍金의 경우와 같이 多量의  $Fe$ 를 包含한 黃酸이므로, 電解後의 排水는 酸排水로서 取扱된다.

다음에 各系列의 最終水洗水의 循環再使用에 쓰이는 이온交換塔인데, 本團地에서 採用된 前進基地用 이온交換裝置의 設計方針은 아래와 같다.

(1) 이온交換筒의 크기는 樹脂容重을 5ℓ型和 50ℓ型的 두가지로 하고, 各鍍金系列의 作業量, 水洗水槽의 數 및 水洗槽의 容量에 따라 選定한다.

(2) 모두 交換筒의 交替가 容易한 cartridge式으로 하여 이온交換樹脂가 交換이온으로 飽和되었을 경우, 各企業에서 交替한 後 共同 處理場까지 運搬하여 再生處理를 依頼한다. 寫眞 3-3은 集中再生 處理場이다.



寫眞 3-3 共同處理場의 이온交換樹脂의 集中再生

(3) 이온交換塔에 依한 循環水의 水質은 반듯이 理想的인 純粹水를 目的으로 하는 것은 아니며 오히려 水洗水로서 品質에 惡影響은 미치지 않고 排水處理 system全體에 惡影響을 주지 않으면 되므로 그와 같은 限庭內에서 必要로 하는 筒의 數, 耐久性, cost 그리고 溶離性을 勸索하여 最適한 樹脂를 選定하고 있다. 따라서 對象이 되는 工程의 種類에 따라 이온交換樹脂의 種類와 組合은 各各 다르다.

(4) 그림 3-46과 같이 이온交換筒을 使用할 때는 이온交換筒의 再生의 週期를 豫測하여 品種을 選定하여야 한다.

이 경우 허용되는 再生週期는 最低 1個月로 잡았다. 即 아무리 頻繁히 再生하는 경우라도 1個月에 1회로 한 것이다.

反面, 再生週期가 길고, 6個月 以上이 될 경우에는 流量低下나 樹脂의 劣化를 防止하기 爲하여 樹脂의 飽和狀態와는 關係없이 逆洗-再生處理를 行할이 바람직하다.

그림 3-46의 예는 鍍金工程의 例였으나 脫脂 酸洗 등의 前處理工程에 對해서도 原則적으로 같은 水洗方式을 適用하고 給水는 回分式給水方式을 採한다.

위와 같은 手法의 適用의 結果로서 얻어진 節水效果는 豫想以上の 것이었다. 園地內 各企業의 操業이 거의 正常이 이루어지게 된 1977年 10月 부터 1978年 4月에 이르는 6個月間의 平均 實績值을 表 3-11에 表示했다. 이 表에 따르면 1日當의 排水量이 計劃值(割當된 排水量)가 總 111 m<sup>3</sup>였는데 對하여 實績排水量이 共同處理場의 것까지 包含하여 71.5 m<sup>3</sup>/日에 不過하다.

表 3-11 排水量計劃值 實績值  
(昭和 52.10月~53.4月 平均値)

企 業 名	割當排水量 m <sup>3</sup> /日	實績排水量 m <sup>3</sup> /日
(株) 아즈미	8.3	9.0
東電化工業(株)	10.0	5.0
(株) 東電化工業所	4.7	5.0
(合) 池谷電鍍金	5.5	4.0
東京金屬加工(株)	6.1	1.5
(株) 八州工業所	4.8	3.5
(有) 誠鍍金工業所	6.3	1.0
山田電化工業(株)	7.3	6.5
增幸크롬鍍(株)	7.8	2.0
平和鍍金工業(株)	9.3	5.0
新日東電化(獨)	23.4	12.0
森幸鍍金材料(株)	9.7	2.0
共同處理場	7.8	5.0
合 計	111.0	71.5

本園地內에서 最大規模인 企業은 新日本, 電化協業組合으로서 從業員數 65名, 銅-Ni-Cr 鍍金自動機 1式, 鍍이식 및 바렐식 亞鉛鍍金自動機 各 1式, 自動電着塗裝機 1式, 其他 납땜 鍍金裝置, 貴金屬鍍金裝置등을 保有하며 月當 加工賣上高가 約 5千萬圓 程度에 達하는 生産能力을 갖고 있

나 表 3-11에 表示하는 바와 같이 實績排水量은 12 m<sup>3</sup>/日이다.

이 경우에는 工場規模로부터 判斷하여 從來의 排水處理方式을 適用할 경우, 그 10倍에 該當하는 120 m<sup>3</sup>/日의 排水量일지라도 놀랍지 않은 것이다.

### 3-5-5 共同處場에 있어서의 2次處理 및 回收 System

그림 3-43에 表示한 바와 같이 各企業內 前進基地內 貯槽의 ①시안系 ②銅系 ③Ni系 ④Cr系의 分別排水는 各各 連結用 主配管系統에 따라 屋內共同處理場으로 보내진다.

여기서 2次處理 또는 回收處理를 받는다. 各系統別 工程圖를 그림 3-48~그림 3-49에 表示했다.

다음에 各處理의 內容을 說明한다.

#### ① 시안系 排水의 2次處理

共同處理場에 送水된 시안系排水는 이미 各企業內 前進基地에서 1次處理(電解酸化)를 받은 것이며 引受條件으로서 CN 200 ppm以下이다.

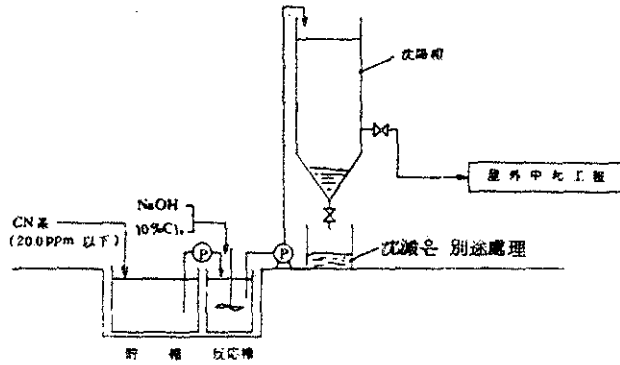
먼저, 시안系排水는 共同處理場內의 6 m<sup>3</sup>貯槽(實際은 3 m<sup>3</sup>貯槽×2)에 貯水되며, 回分式으로 3 m<sup>3</sup>反應槽에서 알칼리 鹽素處理된다. 反應槽는 攪拌機外에 pH計 ORP計가 設置되어 있으며 反應開始와 同時에 Timer 操作에 依하여 自動적으로 1次反應(40分), 2次反應(35分)을 일으키게 된다.

反應後의 排水는 沈殿槽에 移送되어 上澄液은 屋外 排水處理場의 中和沈殿 工程으로 送水된다. 이 경우에 沈殿槽에서 生成되는 沈殿物은 主로 Cu 또는 Zn의 不溶性 酸化物이므로, 이것은 分 된 다음 適切한 方法에 依하여 金屬을 回收할 수가 있다. 現在까지, 正常作業에서 共同處理場에 輸送된 시안系排水는 平均 5 m<sup>3</sup>/日이며 하루 2回程의 回分處理로 充分하였다.

한편 次亞鹽素酸(12% Cl<sub>2</sub>)의 月間 使用量은 平均 3 ton/日로서 園地內의 全 시안浴(시안化銅, 시안化鐵, 시안化亞鉛 및 습시안前處理浴)의 總計가 約 60 m<sup>3</sup>이므로 이 數字로 보아 各企業內의 鍍金系列 또는 前進基地에 있어서의 工程內 recycle 또는 1次處理(電解法)가 얼마나 철저히 이루어지고 있는가를 말해주는 것이다.

#### ② 銅系排水

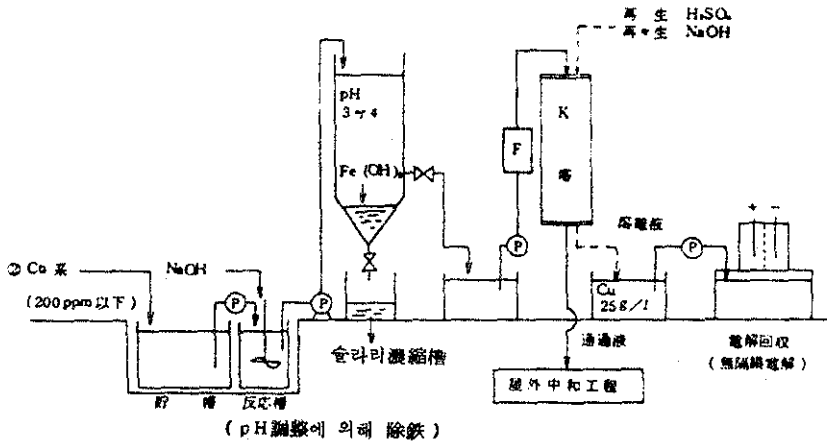
이 系의 排水로서 共同處理場에 送水되어 오는



(回分式 알칼리염소處理)

시안系 排水의 二次處理 系統圖

그림 3-48 시안系排水의 二次處理 系統圖



(pH調整에 의해 除鉄)

그림 3-49 Cu系 排水로부터 金屬銅 回收 系統圖

것은 주로 銅合金素材의 前處理(光澤浸漬等 化學 研磨, 酸浸漬)工程으로 부터의 排水로서, 特히 작은 形狀의 銅合金部品の 바렐鍍金工程을 가진 工場으로 부터의 排水가 殆半이다.

이 系의 排水의 引受條件은 200 ppm 以下로 되어 있으나 實際로는 1g/l을 넘는 경우도 있다.

그러나 濃度의 問題는 料金計算에 있어서 排出企業에 되돌아 가므로 問題가 안되며, 오히려 問題는 銅과 共存하는 他金屬이온과 chelate劑의 混入이다.

現實의으로는 이 銅系 排水에는 Cu 以外에 Fe, Ni

Zn가 混入되어 있으며, 陰이온으로서는 가장 一般의  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  以外에 正體不明의 錯化劑 chelate劑의 混入이 있을 수 있다.

計劃自體는 銅系 排水는 反應槽에서 pH 6~7로 하고 水酸化銅의 沈澱을 分離하여 이것을 黃酸으로 再溶解하여 電解하고 金屬銅으로 回收할 豫定이었던으나 이 process는 失敗했다.

原因은 水酸化銅의 沈澱이 잘 안생기는것, 最終의 으로 Cu 2~4 g/l 程度의 稀薄한 溶液밖에 얻어 지지 않고, 또 電解液中的 S.S. 成分(固形浮遊物質)이 많아서 電着銅의 粒狀이 不良하다는 등이 었다.

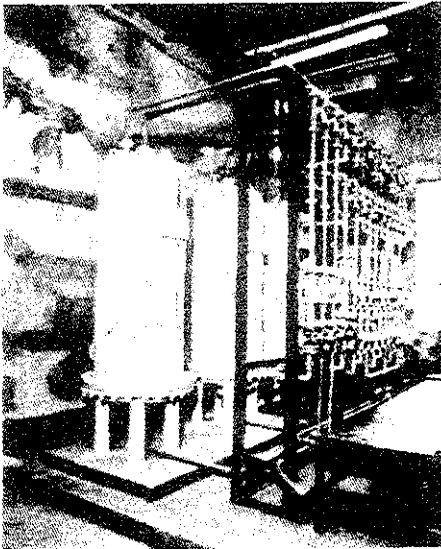
最終적으로는 그림 3-49와 같은 이온交換 濃縮法에 따라 順調롭게 處理되고 있다.

다음에 이 處理法을 工程圖에 따라 說明하면 다음과 같다.

우선, 銅系 分別排水(例外없이 酸性이다)는反應槽에서 pH3~4로 調整된다. 이로서 排水中の 鐵分은 水酸化鐵이 되어 沈澱한다. 이것은 沈澱槽에서 沈澱分離된다.

그 上澄液(Cu 100~1,000 ppm)은 濾過機를 거쳐 cation 交換塔(樹脂量 200 ℓ×2基)에 通液된다. 이경우 이온交換塔의 目的은 稀薄溶液의 濃縮이므로 樹脂는 弱酸性 Na型으로 해준다.

寫眞 3-4는 共同處理場內 cation 交換塔을 나타낸다. 吸着銅 ion을 黃酸으로 溶離하면 Cu25/ℓ程

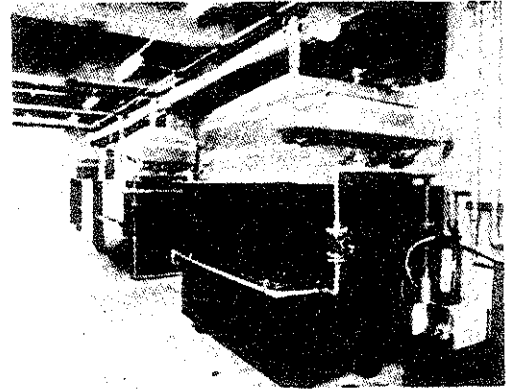


寫眞 3-4 共同處理場內 陽이온 交換塔

의 比較的 濃厚한 黃酸性 銅溶液이 얻어진다. 그와 같이 하여 溶離液이 2m<sup>3</sup>이 되면 電解回收裝置에서 金屬銅을 stainless steel 陰極上에 析出し킴으로서 電解回收한다.

寫眞 3-5는 共同處理場의 電解回收裝置이다. 電流密度 1~2A/dm<sup>2</sup>에서 電解할때 Cu의 初期濃度 28g/ℓ로부터 1g/ℓ까지 거의 90~100%의 電流效率이 얻어진다. 이以下の 濃度가 되면 電流密度를 낮추어 電解를 계속 함으로써 Cu 100~300 ppm까지 電解한다.

電解後의 殘液은 다시 맨 처음 工程으로 되돌려 준다.



寫眞 3-5 共同處理場內 電解回收機

電解完了後에는 stainless板으로 부터 버겨낸 두께 2~4mm의 銅板은 食安化 銅의 경우에 陽極으로서 再利用하고자 하는 것이다. 지금까지는 倉庫에 貯藏中에 있다.

### ③ Ni系 排水

Ni系 排水의 排水源은 Ni鍍金液의 水洗工程이다. 그러나 Ni鍍金浴은 50~60°C 加熱하여 쓰이며, 鍍金時間이 相當히 길기때문에 一般적으로 液面積이 크며, 따라서 液面으로부터의 蒸發이 많다.

結局 水洗工程으로의 回收에 依한 所謂 自然 re cycle化가 容易하다.

특히 本園地의 경우, 鍍金系列을 모두 新設할 때 多段水洗할 것을 前提로 하고 있었으므로 Ni系 排水는 濾過機의 洗淨用水의 흘려진 물이나 鍍金治具 剝離工程에서 發生하는 것이 많다.

그림 3-50에 表示한 바와 같이 Ni系 排水의 處理는 上述한 銅系排水와 비슷한 工程으로 이루어진다.

여기서도 이온交換塔의 目的은 稀釋溶液은 濃縮하는 것이다. 銅系排水의 경우와 같이 吸着이온으로 飽和된 弱酸性 Na型 cation 交換樹脂를 黃酸으로 溶離하여, 遊離黃酸이 낮은 部分을 採取하면 Ni 30~40g/ℓ, pH 2~3의 黃酸Ni의 溶液이 얻어진다.

이때 排出源이 鍍金後의 水洗工程뿐이며 Ni以外의 不純物 金屬이온의 混入이 없을 경우에는 이 溶離液으로부터 黃酸Ni 結晶을 얻을 수도 있다.

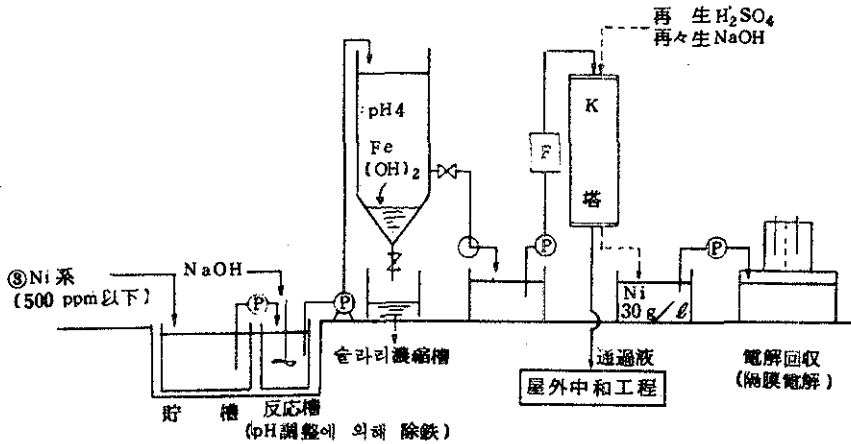


그림 3-50 Ni系 排水로부터 金屬나팔回收 系統圖

그러나, 본團地의 경우와 같이 Ni를 포함한 雜排水에서는 얻어진 溶離液에 Cu, Zn, Fe 등이 相當量 包含된다.

그림 3-50의 回收 system에서는 이온 交換塔으로 부터의 Ni 溶離液에 隔膜電解法을 適用하여 Ni 金屬으로서 回收하게 되어 있다. Ni의 電解回收에 隔膜法을 採用한 理由는 電着室(陰極室)에서의 pH變動을 줄이는 것이 目的이기 때문이다.

隔膜에는 陰이온 交換膜 또는 礫製膜을 使用한다.

pH安定化의 目的에는 前者가 適當하나 耐久性이 떨어지는 缺點이 있다. 電解操作은 2段階로 하

며 最初에 低電流密度 電解(0.1~0.3 A/dm<sup>2</sup>)로 不純物 除去를 한다음 本電解에 들어간다. stainless陰極上에 析出한 Ni은 電解終了後 빼어내서 現在로서는 銅板과 같이 金屬板으로서 倉庫에 貯藏되고 있다.

④ Cr系排水

Cr系排水의 排出源은 主로 Cr鍍金工程和 亞鉛鍍金의 chromate 處理工程和 樹脂鍍金의 etching 工程이다.

그림 3-51에 Cr系排水에 關한 集中處理工程圖를 表示한다. 이 團地에서 採用한 方式은, Cr系排

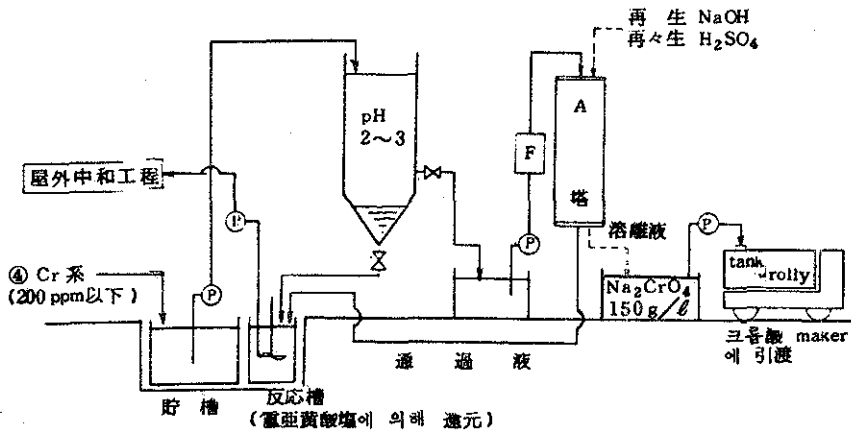


그림 3-51 Cr系 排水로부터 크롬酸소오다 回收 系統圖

수에 포함된 6價Cr은 그대로 음이온으로 anion 교환탑에 흡착시켜 용離液으로서 얻어지는 比較的濃厚하고 純粹한 크롬酸소오다 溶液을 크롬酸 製造作業에 還元해 주는 方式이다.

그림 3-51에서 共同處理場內 Cr系 排水貯槽에 들어간 排水는 回分式으로 沈降槽로 옮겨져 沈降物이 分離된다. 또한 Cr系排水는 共同處理場에 옮겨지기 前에 前進基地 貯槽에서 pH 2~3로 調整된 것이다.

沈降槽의 上澄液은 一旦, 中間槽에 貯藏된 다음 펌프로 濾過機를 通하여 anion 交換塔(200  $\ell$  × 3 基)로 送水된다.

이온交換樹脂는 耐酸性 SO<sub>4</sub>型 anion 交換樹脂이다.

施和된 anion 交換樹脂를 苛性소오다로 溶離함으로써 比較的 高濃度의 크롬酸소오다溶液(Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 150 g/ $\ell$ )이 얻어진다.

이온交換樹脂는 SO<sub>4</sub>型 anion 交換樹脂이므로 이 溶離液中에 重金屬이온은 包含되지 않고 또한 陰ion으로서의 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 混入도 적다.

現在까지는 이와같이 하여 얻어진 크롬酸 소오다溶液은 Tank Rolly로 크롬酸 製造業體에 引渡되나, 將來에 있어서는 chromate 處理液으로서의 再利用이나 無水크롬酸으로서의 回收의 可能性이 남겨져 있다.

#### 3-6-4 其他의 共同處理場의 役割

園地內 企業의 前進基地로 부터 送水된 分別排水의 2次處理 또는 回收處理方法에 對해서는 이미 記述한 바이다. 共同處理場에 있어서는 그 以外에

## □ 질 의 응 답 □

① 니켈도금에 잘 입혀지지 않을 경우가 가끔 있는데 그 원인이 어디에 있는가?

② 대부분의 제품에 도금이 잘 입혀지고 있으나 어느 일부분의 것에 도금이 입혀지지 않는 경우가 있으면 결이의 접촉물량에 의한 것이므로 결이를 조사하면 된다. 그러나 대부분의 물품에 도금이 잘 입혀지지 않거나 전제품에 도금이 입혀지지 않을 경우는 부스바, 정류기 등 다른 부분의 전기계통에 고장이 있거나 도금욕에 크롬산, 질산 등이 혼입되었기 때문이다.

크롬산의 제거는

PH를 낮추어 전해 해석 6가크롬을 거의 무해한 3가크롬으로 환원하여 제거하거나 중아황산나

다음과 같은 內容의 業務를 擔當하고 있다. 共同處理場의 要員數는 男子 4名임을 付記한다.

(1) 各 企業의 이온交換筒의 集中再生; 共同處理場의 運搬은 各 企業의 責任이며, 再生處理는 有料이고, 얻어진 利益金은 共同處理場의 修理改善에 쓰인다.

(2) 活性炭의 無害化處理: 各 企業에서 使用된 廢活性炭은 共同處理場으로 持込되어 無害化處理된 다음 sludge와 함께 處分된다.

(3) 老化液의 再生: 不純物 cation의 蓄積에 依하여 老化된 Cr 鍍金液은 隔膜電解法으로 再生된다.

(4) 料金策定: 採水 data에 따라 每月 1回 企業別로 處理料金を 算定한다.

#### 參考 文獻(3-5)

東京都 鍍金工業組合: 電氣めっき工場におけるクロム・クロズ드化のための操業規模實驗結果報告書

東京都 鍍金工業組合: 電氣めっき工場におけるクロム系排水의 크로즈드化와 크로ムの再資源化のための操業規模實驗結果報告書

愛知県工業指導所: 隔膜電解法によるクロレート處理液의 리이클화

めっき排水處理工業會: 크로즈드化へのアプローチ

#### 參考 文獻(3-6)

中村經營研究所: めっき工業における 크로즈드 시스템의 理論と應用

트롬 또는 아황산나트롬을 가해 3가크롬으로 환원해야 한다. 또 다른 방법으로는 염화납 또는 탄산납을 가해 크롬산납으로 전질시켜 여과 제거시키는 것이다. 이 방법은 파임으로 침가한 납이 욕중에 남게 됨으로 납을 0.2 A/dm<sup>2</sup>의 저전류밀도로 전해하여 제거해야 한다.

질산의 제거는

욕의 PH를 1이하로 저하시켜 약 1A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도로 환원하여 제거해야 한다.

그리고 도금이 잘 입혀지지 않는 원인중의 또 하나는 물품의 표면에 산화피막이나 기름이 묻어 있어도 이 부분에는 도금이 잘 입혀지지 않으므로 전처리를 잘 해야 한다.