

## 〈翻譯論文〉

## 도금공장에서 폐수처리기술과 금속 재회수기술 현황에 대한 개요 +

〈제 1 부〉

R. Kammei\*

H. - W. Lieber\*\*

역자 변 수 일\*\*\*

### 개요

1. 서 론
2. 도금공장에서 폐수
3. 도금공장의 slurry 문제
4. 세척기술
5. 진해액의 유실
6. 유실되는 진해액의 재회수
7. 물 증발에 의한 농축
8. 물 기화에 의한 농축
9. Membrane 반투막여과에 의한 농축
10. 액체 - 액체 침출법에 의한 개개의 유가물질의 농축
11. 고상이온 교환기의 응용분야
12. 인공수지이온교환기
13. 주로 이용되는 이온 교환 수지

14. 이온 교환 수지의 중요한 성질
15. 이온 교환에 대한 반응속도론
16. 실비적 해결 방법

### 1. 서 론

도금공장에서 폐수문제는 지금까지 대수롭지 않게 생각하였다. 도금기술에서 세척과정이 중요함에도 불구하고 세척수에 대한 수요도 폐수성질도 중요한 요인이 되지 못하였다. 이와 같은 상황은 지난 25년동안 완전히 달라졌다. 도금기술의 사용확대, 공업용수의 수요증대, 유해물질로 인한 하천수의 오염증대, 수도물, 폐수처리, 금속 및 도금약품의 가격상등, 환경에 대한 새로운 인식과 법적인 조치가 다음과 같은 결과를 낳게 하였다:도금시 물사용, 도금시 발생하는 폐수와 찌꺼기의 제거가 도금업자의 생사에 연관되는 문제가 되었다.

물값이 비싸게 되는 데 대한 해결책은 무엇 보다도 이온교환기에 의한 세척수를 순환하는 폐시장을 찾을 수 있다. 도금공장에서 해독이 되고 깨끗해진 폐수를 일부 재회수함으로써 물사용을 절감할 수 있다. 혼합폐수를 종래의 방법으로 처리하던지 또는 이온교환기를 재생할 때 수 많은 유가물질을 포함하는 slurry가 생기게 되며, 특수처리장에서 slurry 저장하는데 여러가지 문제가 생기며 가격도 또한 비싸게 들게 된다. 따라서 도금 slurry의 퇴적은 임시변통책이라 볼 수 있다. 그와 같은 slurry로부터 유가물질의 재회수는 종래의 아급한

†“Überblick über den heutigen Stand und die Möglichkeit der Abwasser- and Rückgewinnungstechnik in Galvanischen Betrieben”, Galvanotechnik, 68(1)(2)(5)(8)(9)(10) (1977), 69(4)(7)(8) (1978) 에 게재된 것을 번역한 것임. 이 번역은 저자와 출판사의 허락에 의하여 이루어졌음을 밝힙니다.

\* Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Berlin 공대, 금속공학과 비철야금 및 전기야금 전공.

\*\* Prof. Dr.-Ing. Berlin 공업전문대학 금속과

\*\*\* 공학박사, 한국과학기술원, 재료공학과, 부교수

적 방법으로는 특수한 경우에만 기술적 - 경제적으로 가능하다. 왜냐하면 제련소에서는 원자재의 금속함량이 여러가지 선광법에 의하여 분리되어 농축되고, 원자재의 조성이 거의 일정하고, 원자재 속에 미지의 수반원소가 들어있지 않는 그러한 원자재의 가공만이 가능하기 때문이다. 제련소에 쓰이는 원자재에 반하여 도금 slurry에는 가끔 여러가지 금속이 서로 다른 화학결합 형태로 들어있고, 또한 금속의 농도 역시 비교적 낮은 편이다.

도금 slurry 조성 성분의 모양과 양, 수분함량이 아주 다르고, 가끔 광석이나 보통 정련하기전 원자재에 들어있지 않은 원소가 들어있는 경우가 있다.

이 문제해결은 이와 같은 slurry 처리에 적합한 공정을 개발하는 데 있는 것이 아니라, 이와 같은 형태의 slurry가 생기지 않도록 하여야 한다.

Slurry를 피할 수 있는 최대의 전제조건은 폐수의 양과 성질을 결정할 수 있는 잘 손질된 세척기술에 있다. 세척 폐수 중에 들어있는 물질들을 그 성질에 따라 일부 또는 전부를 도금욕으로 들어가게 한 다음 액상 또는 고상으로 회수시킬 수 있다.

폐수 중에 추가적으로 염화되는 것을 방지하기 위하여 폐수처리를 위한 전해법이 화학약품에 의한 침전법 또는 산화와 환원법에 비해서 장점을 지니고 있다. 서독 연방 정부 과학기술처 수탁에 의하여 "원자재의 공급안전을 위한 연구와 개발"이라는 과제를 준비하기 위하여 1975년 12월에 제출된 "전기화학적 공정" 연구에서 폐수정화라는 제목 아래 "모든 연구와 개발과제는 폐기물 없는 도금을 궁극적인 목표로 정해야 한다. 환원하면 폐수처리기술은 도금공장에서 생기는 폐기물(폐수와 concentrate)를 처리하는 것에 그치지 않고 이와 같은 폐기물이 발생하는 것을 피하도록 막는 것을 목표로 정하고 있다. 적절한 세척방법과 전해질의 유수를 감소시킴으로서 세척수의 사용을 아주 절감시킬 수 있다." 더욱이 "바람직한 것은 폐수 중의 금속을 재생하는 데 전기화학적 폐수처리방법을 도입하는 것이다."

본 연구논문에서는 수산화 slurry가 생기게 하지 않고 어떻게 폐수문제가 해결되는지 여러가지 가능성을 소개하려고 한다. 이것을 위하여 우선은

유가물질을 액상으로 재회수하는 것을 살펴보고자 한다. 그러나 완전히 도금욕조의 화학약품을 완전히 재회수하면 다른 여러가지 문제가 생기기 때문에 그 다음에 유가물질을 고상으로 재회수하는 방법도 고찰해 보고자 한다. 이때 전해방법이 중점이 된다. 이를 위하여 여러가지 전지 형태가 폐수처리에 적합한 것인지 또는 구조에 있어서 어떻게 서로 다른지 설명할 것이다. 실제적인 예를 들어 Cd, Ni, Ag, Zn 등 금속을 폐수로부터 순전히 전해방법에 의하여 어떻게 재회수 할 수 있는지를 설명하겠다. 마지막으로 그러한 작업방법이 환경기술적으로 매우 어려운 slurry 문제를 해결할 뿐만 아니라 경제적으로 보아 한 개의 alternative를 나타내는 이유를 설명할 것이다. 그렇게 함으로써 동시에 도금 slurry 발생을 방지할 수 있는 추가적인 매력에 될 것이다.

## 2. 도금공장에서서의 폐수

도금공장에서부터 나오는 폐수가 하천이나 공공 폐수장으로 흘러가는 조건은 예전에 여러가지 형태로 나타내었다.<sup>(1)</sup> 현재 서독에서 폐수가 수로를 통하여 간접으로 하천으로 흘러가는지 또는 직접 하천으로 흘러가는 지에 따라 차이가 있기는 하지만<sup>(2)</sup> 대체로 "정상치"를 나타내고 있다. 하천이 폐수에 의하여 오염되고 있으므로<sup>(3)</sup>, 폐수의 통로에 대한 개발은 자연히 제약을 받게 될 것이다. 앞으로 폐수처리<sup>(4,5)</sup>에 대한 재정적 부담이 커짐에 따라 서독에서는 수많은 도금공장이 폐수의 양과 유해물질 함량을 줄이지 않을 수 없게 되었다. 폐수가 공공폐수장을 경유하여 간접적으로 하천으로 들어갈 때에는 부담이 더욱 가중하게 될 것이다.<sup>(4)</sup>

폐수에 들어있는 유해물질은 서로 다르게 평가될 때가 있다.<sup>(4)</sup> 폐수에 함유되는 물질을 평가하는 데 가장 중요한 기준이 되는 것은 어느 정도 산화될 수 있는지(즉 화학적 산소수요가 어느 정도 되는지)와 또한 어느 정도 독성이 있는 지가 된다. 그에 따라 주로 무기와 유기물질로서 침전시킬 수 있는 성분물질은 매우 다르게 평가된다. 특히 Hg와 Cd은 독성이 있는 원소로 알려져 있다.

유럽공동체 -폐수보호 -규정 ENV131 (1976.5.4)에 2 가지 유해물질 목록이 들어있다.<sup>(6)</sup> 유럽공동

체 회원국가들이 목록 1에 들어있는 물질로 인한 하천의 오염을 방지하고자 하였으며, 목록 2에 들어 있는 물질로 인한 오염을 피도록이면 줄이려고 하였다. 목록 1에는 Hg, Cd, 그의 화합물이 들어 있다. 목록 2에는 cyanide, fluoride, 암모니아와 nitrite 이의 20 가지 원소와 그의 화합물이 얻겨 되어 있는데 그 중에는 도금기술에 이용되는 금속 즉, Cu, Ni, Cr, Zn, Pb, Sn, Ag와 B가 들어 있다.

폐수처리규정이 기술적으로 실현될 수 있을 때, 유럽공동체 -폐수보호-규정에 제시된 목록은 비로서 현실화 될 수 있다. 이와 같은 관계에서 보면 "일반적으로 인정된 공업규격"과 "기술현황"이라는 개념을 구별하는 것이 중요한 것이다.<sup>(7)</sup>

왜냐하면 첫번째 개념은 앞으로 개발될 공정에 대한 척도가 될 수 없기 때문이다. 금전관계를 고려한 긴지에서 살펴 보면 폐수의 상태를 일종의 화물로서 평가할 수도 있다. 이렇게 하여 지역적 불경재라는 주어인 여건을 순전히 농도치 표시하 나보다 더 많이 고려하게 된다.<sup>(8,9)</sup>

폐수 관리법적 상황이 스위스에서 역시 그 동안 많이 달라졌다. 즉, 1966년 9월 1일자 폐수징징에 대한 규정과 비교하여 1976년 1월 1일부터 시행하도록 되어있는 폐수 유통에 대한 스위스 연방 규정은 어떠한 충고적인 후점이 아니라 구속력이 있는 법규정이다. 이 규정에는 하천으로의 폐수투포와 공공폐수 처리장에 대하여 취급되어 있다.<sup>(10)</sup>

이와 같은 규정은 동시에 폐수의 배수조건이 엄격해졌음을 의미한다. 물론 여기서 유해물질의 수중이라는 관점을 고려할 것이다.

미국 연방정부 환경보호부가 1975년 4월 규정하여 1977년 7월 1일부터 실행한 한세농도<sup>(11)</sup>는 참고분원 2) 에서 인용할 규정농도보다 훨씬 낮은 값을 나타내고 있다. 따라서 미국에서는 유럽국가에 비해서 규정을 지키기 위하여 훨씬 더 노력해야 될 것이다. 1983년에 실현가능성이 있는 "무공해" 즉 도금공장에서 폐쇄된 물질순환에 의하여 서달 가능할 오염없는 경영방식이 경제적으로, 기술적으로 많은 문제점을 제기하고 있다.

도금공장으로부터 폐수처리에 대한 공정을 선택하는 데 여러가지 기준이 있다. 즉 폐수의 양과 유해물질의 함량, 공장 자체의 성질, 폐수로의 오염

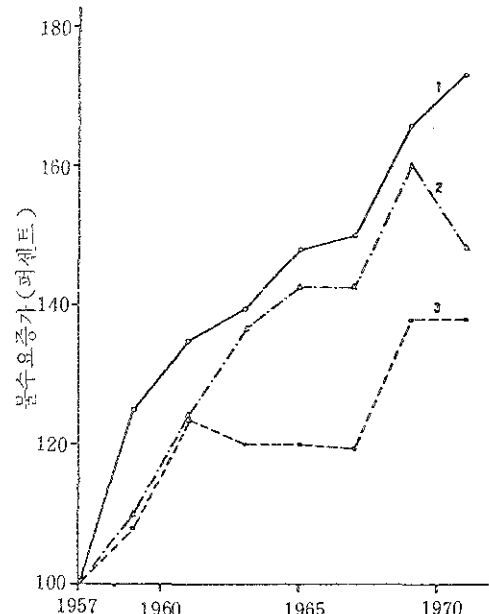


Fig. 1 : 서독에서 전체 공업분야, 금속 가공분야에서 물수요 증가에 대한 추세 및 금속 가공분야에서 물생산량 증가에 대한 추세. 금속가공분야에서 물수요가 전체공업분야에 비해서 뒤떨어진 것은 냉각수 순환과 세척수 순환에 의하여 여러번 이용되기 때문이다.(Hartinger에 의함)

Curve 1 : 서독 전체 공업분야에서 물수요증가, 1957년 77.27억  $m^3$ 에서 1971년 133.73억  $m^3$ 로 증가  
Curve 2 : 금속가공분야에서 물생산량증가, 1957년 1.05억  $m^3$ 에서 1971년 1.55억  $m^3$ 로 증가, 1969년 이래 감소는 세척 순환에 의한것임.  
Curve 3 : 금속가공분야에서 물수요 증가, 1957년 4.64억  $m^3$ 에서 1971년 6.27억  $m^3$ 로 증가, 전체 공업분야에 비해서 낮은 증가율을 나타내는 것은 물순환 특히 냉각수의 경우에 의한것임.

도와 맑은 물가격 및 폐수처리 가격 등이 있다.

폐수처리에서 지금까지 대부분 일부문제만이 해결되었을 뿐이다. 즉 물의 정화문제는 해결되었고, slurry 제거문제는 특수한 경우 어느 정도 해결되었을 뿐이다.

### 3. 도금공장의 slurry 문제

폐수를 중화할 때 생기는 slurry, 소위 수산화 slurry는 오늘날 거의 퇴적장으로 내보내어진다. 그와 같은 slurry가 혼합폐수에서 생겨났다

면 반드시 중금속화합물을 함유하고 있을 것이며 흔히 독성이 있는 화합물의 잔유량을 보유하고 된다. (12)

도금공장의 slurry는 위험한 폐기물로 간주할 수 있다. (12, 13) 1977년 1월 1일부터 실행되고 있는 폐기물 제거에 대한 개정법에 의하면 (14) 특별한 경우에 폐기물 종류를 목록별로 열거하고 있다. (12) 화학적 변화에 의한 생성물과 인공합성체의 주요집단 중에 도금공장 slurry가 제일 상위권을 차지하고 있다. 폐기물에 관한 공장경영대리인은 장차 폐기물 제거시 모든 규정 (1974년 7월 29일자 폐기물 증명에 대한 규정 및 폐기물 수송에 관한 규정)을 유의하여야 할 것이다.

금속을 함유하고 있는 도금공장 slurry 제거에 많은 문제점이 있다. 법적 측면 뿐만 아니라 무엇보다 재정적 관점이 중요한 역할을 하고 있다. 왜냐하면 중금속 함유 slurry를 폐기물 퇴적장까지 많은 경비가 들기 때문이다. 즉 금속성분이 흘러내려갈 위험이 있기 때문에 화학약품을 첨가하여 폐수로부터 침전시켜야 하고 slurry는 폐수로부터 분리시키고 탈수시켜야 한다. 그 slurry는 퇴적장까지 수송시켜야 하고 거기서 비용을 내야하며 화학분석표를 붙여서 잘 정리하여 보관되어야 할 것이다.

그와 같은 규정은 최종적 해결책이 아니라 임시변통에 불과한 것이다. 도금공장 slurry는 오늘날 어쩔 수 없이 폐수처리 결과로 나타나게 된다.

만약 도금공장에서 물이 지금까지와는 달리 이용될 수 있고, 그로 인하여 폐수 처리에 대한 다른 기술이 개발될 수 있다면 폐수를 흘려버리기 전에 중화시킴으로써 slurry를 생기계 하지 않고 금속을 빼낼 수 있을 것이다. 그래서 slurry문제는 조직적인 조치 (취합, 수송, 퇴적)를 통하여 개선되는 slurry처리법으로 해결되는 게 아니라 순전히 금속을 함유하는 slurry를 막는 폐수 처리기술에 의하여 해결될 수 있다.

환경오염을 막는 이외에 이렇게 하여 유가원자재를 회수할 수 있고 비용을 절감할 수 있다. 따라서 slurry 없는 폐수처리기술이 어떠한 법적인 재제를 받을 필요가 없을 것이다. 왜냐하면 경제적으로 유리하므로, 자연히 상업적으로 장점을 나타내게 되기 때문이다. 이러한 추세로 보면 도금

공장 slurry 처리의 성공적 실패리는 장기적인 안목으로 보아 변함이 없을 것이다.

#### 4. 세척기술

도금공장의 폐수는 무엇보다도 모든 처리 후에 시행되는 세척과정에서 생긴다. 그 외에도 가끔 농축된 용액이 흘러 들어올 수 있다. 따라서 농축액, 반농축액과 세척폐수를 가끔 구별해야 한다.

이러한 등급으로 보면 세척과정에서의 폐수란 퇴적시킨 것으로 볼 수 있다. 그러나 세척폐수는 회석될 필요가 없다. 왜냐하면 세척과정의 품질을 결정하는 것은 물의 양이 아니라 세척기술이기 때문이다.

도금공장에서 세척의 의미에 대하여 이미 가끔 언급되어 있다. (1, 15) 세척방법과 도금제품을 여러 단계 세척해야 할 필요성에 대하여 수 많은 저자들이 보고한 바 있다. (16-23) 이들 논문에서는 폐수문제와 세척기술이 얼마나 밀접하게 관련이 되었는지를 명확하게 보여 주고 있다. 따라서 폐수정화와 특수폐기물 제거에 관련된 문제는 먼저 폐수처리 기술에 의하여 결정되는 게 아니라 주로 도금공장에서 사용되는 세척기술에 의하여 결정된다는 것을 알 수 있을 것이다. 이와 같은 내용이 지금까지 대부분의 경우 실비기술적으로 충분하고 러되지 않았기 때문에, 도금공장에서 물을 사용할 때 폐수상황을 개선하는 조치가 취해져야 한다.

역류 중에서 여러단계로 세척을 하면, 세척수 사용량이 대단히 감소될 수 있으므로 많은 도금공장에서는 도금욕조 뒤에 전 세척욕조 또는 절약세척욕조, 그 다음 계단식 세척욕조를 설치하고 있다. 흔히 욕조에는 새로운 물을 연속적으로 주지 않고, 전기전도도를 측정하면서 주게 된다. 물이 마지막 세척욕조에서 분무 기록계에 의하여 분산될 수 있다면, 더욱 효과적인 세척을 할 수 있게 된다.

세척수는 다음과 같은 방법에 의하여 더욱 효과적으로 이용될 수 있다.

1. 공작물을 세척하는 동안에 여러번 물에 담갔다 꺼냈다 한다.
2. 도금욕조 뒤에 달려있는 계단식 세척욕조로부터 나오는 물을 똑같은 도금욕조 전에 공작물을 세척하는 데 사용한다. (25)
3. 분무하기 위하여 분사노즐을 설치한다.

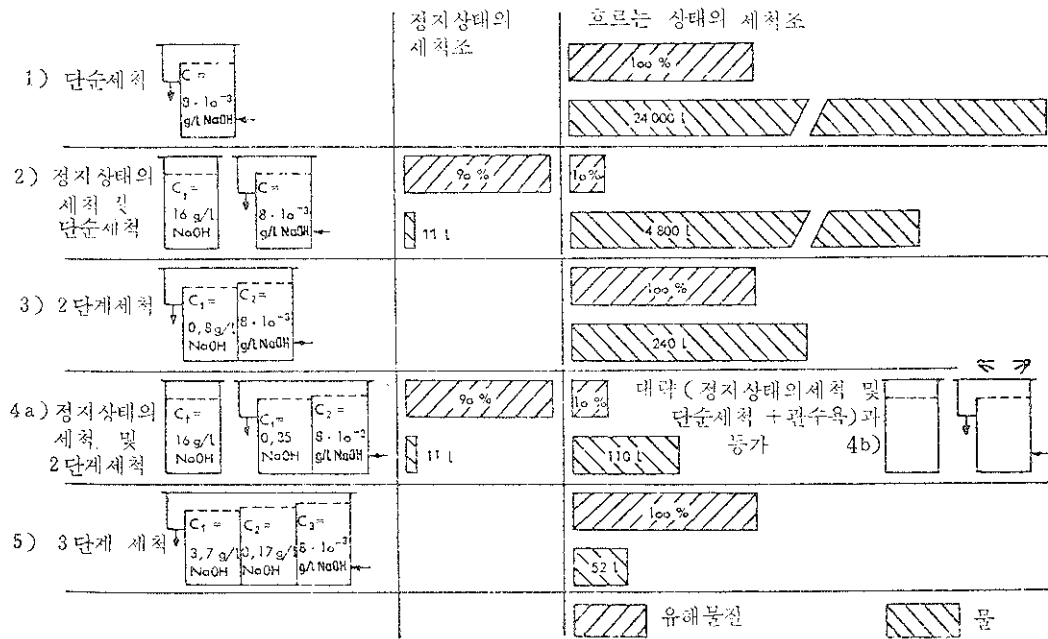


Fig. 2 : 세척 기준치  $R=10000$  이고  $80 \text{ g/l}$  NaOH 용액의 cyanide 용액에서 도금한 후 시간당  $10 \text{ m}^2$  제品的 표면적을 세척하는데 필요한 물의 양과 유해물질의 분포상황. 액체의 유실량 =  $240 \text{ ml/m}^2$ , 용조의 부피 =  $435 \text{ l}$ , 고정세척용조의 농도  $C_t = 0.2 \text{ Co}$ , W.Gruhl에 의한 data<sup>(20)</sup>임.

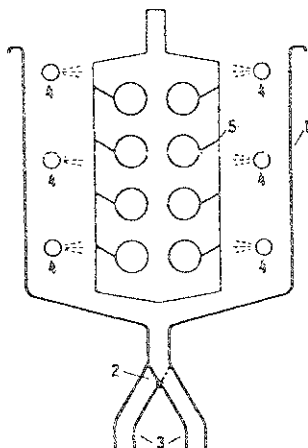


Fig. 3 : 역류를 이용한 분사식 세척 용조 (1=빈 용조, 2=흘러나가는 곳, 세척수를 받는 여러개의 용조에 대한 개폐기, 3 = 따로 분리되어 흘러나가는 곳, 4 = 분사기, 5 =도금 공작물 받침대).

4. 담가서 세척한 때 압축공기를 세척수에 넣어 넣어서 세척수를 회전시킨다.

각각의 세척방법 중에서 어떤 것을 골라서 서로 조합을 시키느냐 하는 것은 공장의 주어진 조건에 따라 최적의 것을 취하면 된다.

실비, 용조와 차지하는 면적이 많은 비용이 들기 때문에 흔히 세척기술상 필요한 수의 세척단계를 포기하고, 그 대신 여러번에 걸친 많은 양의 물 수요를 감수해야 한다. 공작물이 세척수에 들어갈 수 없고, 용조에서 증기 또는 액체로써 세척되고 분사되는 경우<sup>(21,24,27)</sup>, 위와 같은 설비에서 여러 단계의 세척과정을 거쳐야 한다. 모든 분사과정 뒤에 흘러나오는 물은 따로 받아서 다시 역류로 사용된다.

### 5. 전해액의 유실

폐수로 들어가는 유해물질의 양은 도금처리 용액 중에서 어느 정도 도금공작물에 붙어 나가느냐와

어느 정도의 농도가 유출되어 나가느냐에 달려있다.

탈지, 은도금, 니켈도금 또는 크롬도금에서 두개의 도금처리 욕조 사이에 세척을 포기하면 이와 같은 최적의 가능성을 필연적으로 이용해야 할 것이다. 담는 용기의 도금에서 전해액 유실이 가장 크기 때문에 특히 이 경우에는 정교한 세척기술이 필요하다. 유실은 우선 처리용액의 성질에 의존한다. 욕조에서 금속함량이 감소함에 따라 폐수 오염도가 훨씬 감소한다 (Table 1) 농축된 욕조가 보다 높은 전성을 나타내므로 금속함량이 증가함에 따라 추가로 유실량이 많아진다.<sup>(26)</sup> 도금욕조의 표면장력은 습윤제 (wetting agent)를 첨가함으로써 낮추게 할 수 있으면 유실량이 작게 된다.<sup>(27-28)</sup>

되도록이면 공작물의 일부분과 모서리를 도금받침대에 충분히 수평으로 기울어지게 배열해 두면 유실량이 현격하게 낮아진다. 도금되는 면이 욕조 위로 향하게 되면, 개개의 세척과정 사이에 역시 유리한 것이다.

유실되는 욕조의 부피는 공작물을 도금처리 욕조로부터 떼어내는 속도와 전해액이 공작물로부터 떨어지는 조건에 의존한다.<sup>(26)</sup> 표면적 A와 수직 길이  $l$ 를 갖는 공작물을 욕조로부터 떼어내는 데

Table. 1 몇개의 도금 욕조에서 평균 금속함량

욕 조 형 태	금속함량 (g/l)
광택 크롬 욕조	150
Watts 형 니켈 욕조	80
아연욕조 (약한산성)	40
아연욕조 (알카리성 - 靑 化合物이 없는 상태)	8
금욕조 (약한 靑化合物)	1

드는 시간  $t$ 가 많으면 많을수록, 전해액의 밀도  $\rho$ 가 크면 클수록, 동점성계수  $\eta$ 가 낮으면 낮을수록, 그에 따라 공작물에 묻어 나오는 도금처리 용액의 양  $V$ 이 적어진다.<sup>(26)</sup>

이 관계를 정량적 근사식으로 표시하면 다음과 같다.

$$V = 0.02 A \sqrt{\frac{l \eta}{t \rho}}$$

전해액의 밀도와 점성도가 주어지기 때문에 되도록이면 용액으로부터 꺼내는 시간을 길게 하고, 일단 꺼낸 후 끌어올리는 시간을 빨리 잡으면 유

Table. 2 공작물의 종류와 배열이 전해액 유실에 미치는 영향<sup>(15)</sup>

공작물의 종류와 배열	전해액이 떨어지는 모양	전해액 유실
수직으로 걸려있는 부분	잘 떨어진다	적어도 15 ml/m <sup>2</sup>
수직으로 걸려있는 부분	나쁘게 떨어진다	80 ml/m <sup>2</sup>
수직으로 걸려있는 부분	매우 나쁘게 떨어진다	160 ml/m <sup>2</sup>
수평으로 걸려있는 부분	잘 떨어진다	30 ml/m <sup>2</sup>
수평으로 걸려있는 부분	매우 나쁘게 떨어진다	420 ml/m <sup>2</sup>
술잔모양 부분	매우 나쁘게 떨어진다	330 ~ 1000 ml/m <sup>2</sup>

리하게 된다.

묻어 나온 용액이 똑똑 떨어지는데 충분히 오랜 시간이 걸리면, 욕조형태에 따라 유실량을 1/3 이하로 낮출 수 있다.<sup>(15,16,28)</sup> 다음과 같은 경우에 직접 욕조로 떨어지는 용액의 몫이 증대하게 된다: 1) 공작물의 면이 되도록이면 수직으로 배열되고, 짧은 면이 밑으로 향하게 되는 경우, 2) 받침대가 수평으로 되는 부분을 갖지 않

은 경우와 서로 격려된 경우, 3) 용액이 자유롭 게 떨어질 수 있고, 공작물의 모서리에 흐르면서 아직 붙어있는 방울을 받침대가 이동하기 전에 두들겨 주는 경우, 4) 받침대가 용액이 떨어지는 동안 비스듬히 기울어지는 경우, 그렇게 함으로써 공작물의 모든 부분면이 기울어져 있게 되고, 도금 되는 면이 비어지게 된다. 이때 유의할 것은 잔여용액이 공작물 표면에 묻어 건조되지 않도록 하

여야 한다.

다량도금을 할 때 상황이 더 나빠진다. 왜냐하면 공작물을 보관할 때 대부분 수평으로 놓여지고 개개의 공작물 사이에 도세관 현상에 의하여 도

금용액의 대부분이 달라붙어 있기 때문이다. 도금액의 유실을 최소한으로 유지하기 위하여 공작물을 보관하는 통을 가끔 돌리고 떨어지는 시간을 되도록이면 길게 잡는 것이 유리하다.<sup>(27)</sup> 그럼에

**Table. 3** 자동차 헤드라이트 부품 도금을 예로 들어 떨어지는 시간, 받침대 격리와 습윤제 (wetting agent) 첨가가 여러가지 도금욕조로부터 전해액 유실에 미치는 영향. H.Hefele<sup>(28)</sup>에 의한 data임.

욕조형태	표면	습윤제	떨어지는시간 (초)				작업온도 (°C)	밀도 (g/ml)		점성 (mPas)		표면장력 (dyn/cm)	
			3	4	6	10		20°C 에서	20°C 에서	20°C 에서	20°C 에서		
크롬욕조	부품	무	144	128	100	87	48	1,245	1,145	1,14	0,92	68,2	63,8
		유	113	97	78	56		1,245	1,145	1,13	0,87	37,7	28,3
	걸이	무	70	61	52	45							
		유	58	51	46	37							
고광택 니켈욕조 (산성)	부품	무	106	102	92	78	50	1,215	1,20	2,42	1,32	36,2	34,6
		유	83	77	64	48		1,215	1,20	2,32	1,15	34,6	28,7
	걸이	무	69	60	50	40							
		유	53	42	35	27							
고능률 동욕조 (靑化物함 유) 물	부품	무	108	95	81	73	75	1,225	1,195	2,17	0,98	68,4	61,6
		유	85	79	70	60		1,225	1,195	2,45	1,03	65,6	57,6
	걸이	무	81	69	56	47							
		유	65	58	48	40							
	부품및 걸이	무	62	60	52	40	20	0,998	0,998	1,005	1,005	72,75	72,75

도 불구하고 한번 도금할때마다 1 - 2 %의 전해액을 유실하는 것은 드문 경우가 아니다.<sup>(29)</sup> 물이나 간 전해액을 가장 효과적으로 재회수하는 방법은 돌아가는 북모양의 부분을 내부관을 통하여서든지 위로부터 때때로 세척수로 분무해 주는 것이다.<sup>(21)</sup> 여기서 종합적으로 생각하여야 할 것은 도금기술에서 최소의 경비로서 최대의 이익을 올릴 수 있는 부분 즉 폐수와 slurry 문제를 해결하는 데 도움이 될 수 있는 현장에서의 모든 경험을 집결하는 것이다.

물을 절약하고, 여러단계의 세척기술을 이용하던지 세척수를 다시 순환시킴으로써 금속함유의 slurry를 회수할 수 있다. 물을 순환시킬 때 세척하는데 정수해야할 물 보다 훨씬 물이 많이 준비되어야 한다. 세척하는 데 여러번 물을 사용하면(역

류방법) 비교적 물이 적게 있어도 된다.

### 6. 유실되는 전해액의 재회수

비교적 적은 부피의 용액에 들어있는 유기물질은 도금처리 용액이 들어있는 욕조로 직접 다시 보내던지 또는 예를 들면 물리적 또는 화학적 방법을 이용하여 재회수될 수 있다. 적정 욕조로의 재반환은 우선 간단할 것이고 유기물질의 이용이란 관점에서 당연한 일이다. 대부분의 경우 그런 작업방법이 적합할 것이다. 경우에 따라 이로 인하여 문제가 생길 수 있다. 왜냐하면 세척수에 또한 전해액과 함께 물이나 다른 종류의 물질, 예를 들면 유기첨가제를 파괴하는 물질, 다른 금속과 그들의 가수분해로 인한 생성물 등이 들어있기 때문이다. 유실된 전해액만큼 새로운 용액을 갈아 넣

어주면 육조가 항상 새롭게 필터이니 이중 물질의 농도가 어떤 한계치 이상을 초과할 수 없을 것이다. 그렇게 함으로써 이 작업방법이 이중 물질에 의하여 영향을 받지 않게 될 것이다. 이에 반하여 세척육조에 들어있는 모든 물질을 그에 해당하는 도금 육조로 재반환하려면 부수적으로 다른 재생조치를 취해야 한다. 따라서 어떤 작업방법이 보다 더 적합한지 조심스레 조사해야 할 것이다.

7. 물증발에 의한 농축

유기물질을 포함하고 있는 세척수가 직접 육조로 되돌아가게 되면, 증발과 유실에 의한 육조 부피의 감소 또는 전해액의 일부를 빼어내는 양과 금속을 함유한 용액의 첨가에 의한 육조부피의 증가가 서로 잘 맞아야 한다. 높은 온도에서 작업되는 도금육조로부터 많은 양의 물이 증발하게 된다.

육조온도가 예를 들어 50°에서 70°C로 높아지면 증발하는 양이 3배가 되며 이것은 1시간에 5 l/m<sup>3</sup>의 양 이상이 될 것이다.<sup>(16)</sup> 따라서 고온에서 작업하는 육조는 항상 금속을 함유하는 물을 채워주어야 한다.

육조표면에서의 물증발이 문어나간 화학품의 재반환에 비해서 충분하지 못하면, 육조 밖에서 증발 또는 기화를 통하여 육조 부피를 제한할 수 있다.<sup>(25)</sup> 증발과 기화할 때 에너지(열)가 소모하게 된다. 증발할 때 에너지가 밖으로부터 가열함으로써 공급되는 게 아니라, 대부분 용액 자체로부터 공급된다. 그러나 용액 자신은 냉각되므로 외부로부터 어느 정도 에너지를 공급해 주어야 한다. 개방된 용기에서 물이 빠져 나가는 증발현상과는 달리 물을 기화시키는 때는 닫혀있는 용기를 사용하게 된다. 기화된 수증기는 잃어버리는 게 아니라 다시 액체되어 세척하는 데 사용된다.

상경계면에 있는 공기가 수분을 흡수할 능력이 있을 때 비로써 물이 증발하게 된다. Dalton 에 의하면 근사식<sup>(30)</sup> 으로서  $\frac{dm}{dt} = k(P_{F\ell} - P_L)$

를 쓸 수 있다. 여기서  $\frac{dm}{dt}$  는 단위시간당 증발되는 물의 양, k는 공정상수,  $P_{F\ell}$  는 용액/공기의 상경계면에서 수증기 압력,  $P_L$  는 공기중에서 수증기 압력을 각각 나타낸다.  $P_{F\ell}$  이 클

수록 즉 용액의 온도가 높을수록,  $P_L$  이 낮을수록 즉 공기중의 수증기가 낮게 포함할수록 그에 따라 물의 증발이 많아지게 된다. 증발할 때 열과 물질이 동시에 용액상에서 기체상으로 전달되기 때문에 용액 표면에 3개의 경계층이 생기게 된다: 공기 온도가 액체표면 근처에 낮아지게 되고 또한 유속과 수증기 함량이 증가하게 된다. 경계층의 두께가 작을수록, 액체 표면적이 클수록, 그에 따라 공정상수 값이 커진다. 따라서 가능하면 많은 공기를 충분히 오랫동안, 강렬하게 액체표면에 불어 넣어주어야 한다.

물을 증발시키는데 도금공장에서는 여러가지 형의 기구를 사용하고 있다. 충전재가 들어있는 용기를 사용할때 용액이 위에서부터 주어지고 밑으로부터 공기를 불어 넣어준다.(Fig. 4) 온 내지 아연을 포함하는 세척수를 낮은 온도에서 작동하는 육조로 되돌려 보낼 수 있게 하기 위하여 계단식 세척기로부터 흘러나는 물과 함께 충분한 양의 전해액을 증발기에 준다.<sup>(25)</sup>

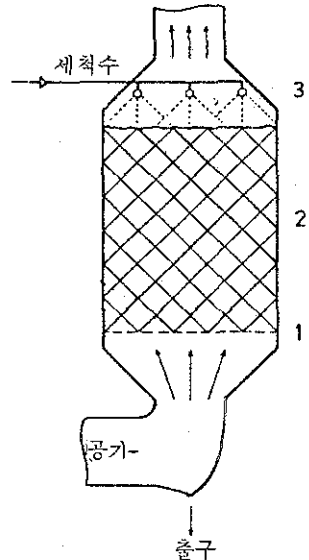


Fig. 4: 금속을 함유하는 용액을 증발하는데 사용되는 충전재에 대한 개략도 (1=체로 되어있는 지반, 2=충전재, 3=분사 노즐).



크롬산을 포함하는 세척수를 증발시키기 위하여 여러가지 모양의 폐기세척장치가 사용되는데 여기서 액체를 분무시키게 된다.(Fig. 5) 세척기에는 크롬 욕조 위부분으로부터 빨아들인 폐기가 아주 느린 속도로 흘러가게 된다. 이렇게 하여 크롬산 증기를 재회수할 수 있다. 세척대 뒤에 증기분리기가 장치되어 있으며 이것은 액체방울이 폐기에 흘러가는 것을 막아주고 있다.(31,32) 물 증발에 따른 냉각을 막기 위하여 크롬산 전해액과 세척수를 함께 증발기에 보충해 준다. 이렇게 함으로써 크롬 욕조의 온도를 일정하게 해줄 수 있다.(25)

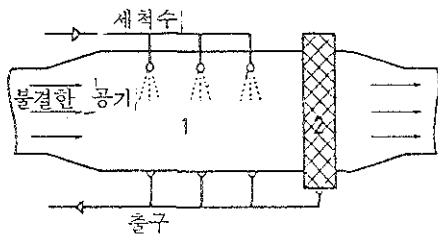


Fig. 5: 크롬산 증기를 분리시키고 크롬산 세척수를 증발시키기 위한 불결한 공기세척 장치(문헌 31)에 의한 개략도임. (1=세척대, 2=크롬산 방울 분리기).

8. 물기화에 의한 농축

금속 함유 용액을 단열진 용기에서 기화시킬 때 파대압력과 과소압력이 이용된다. 이렇게 함으로써 비등점 온도를 여러가지로 바꿀 수 있다. 일단계 증류기를 사용할때 1ℓ의 물을 기화시키기 위하여 약 1.2kg의 수증기가 필요하다. 다단계 증류 공정, 즉 여러단계로 감소된 압력을 주고, 먼저 단계에서 항상 비등할 터이니 이때의 액화열을 이용하는 방법을 쓰면 대부분의 에너지를 절감할 수 있다. 3단계 증류장치는 예를 들면 1ℓ 물을 기화시키는데 약 0.5kg의 수증기가 필요하다. 1단계 증류에서 생겨나는 에너지가 사용될 필요가 없을 때에만 다단계 장치에 대한 투자를 할 만한 가치가 있다. 증류장치는 이미 몇해전부터 실제로 금속염을 함유하는 세척수를 농축하는데 이용되고 있다.(11,27,33-37) 크롬산을 함유하는 용액을 기화하는데 밖에 가열기록계가 달린 회전식 증류장

치가 적합한 것으로 알려져 있다. 이것은 대부분 특수한 유리로 선비되어 있으며 흔히 100mbar의 과소압력에서 작동되며, 가열기록계는 부식에 안

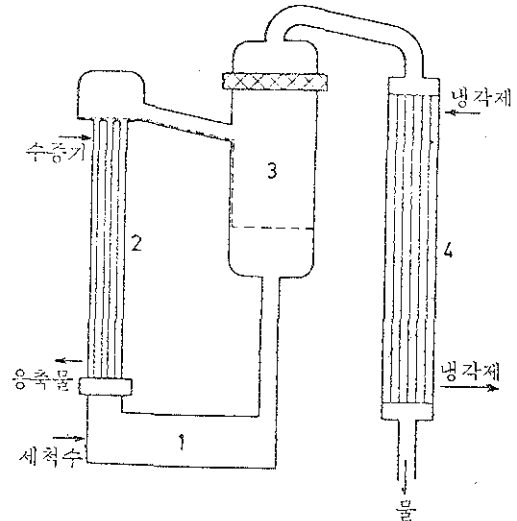


Fig. 6: 세척수로부터 Cr 과 Ni 염의 재회수를 위한 증류장치 개략도(문헌 37)에 의한 것임. (1=증류기의 용기, 2=진공 흡수막 증류장치, 3=증기 분리기, 4=응축기).

정한 금속, 즉 Ta로 되어있다.

도금욕조에는 고온에서 분해될 수 있고 쉽게 침전되거나 거품이 될 수 있는 물질이 들어있기 때문에 모든 형의 증류장치가 이런 용액을 농축시키는데 적합하지 않을 것이다. 오늘날 실제현장에서 흔히 사용되는 산성의 Cu, Ni, Cr 욕조(37)를 기화시키는데 진공흡수막 증류장치가 사용되고 있는데 약 400 mbar의 기압에서 작동된다.(Fig. 6). 액화된 액체는 다시 세척하는데 사용되고 농축된 금속염 용액은 경우에 따라 깨끗하게 한 후 다시 도금욕조로 되돌려 보낸다.

9. Membrane 반투막 여과에 의한 농축

Diaphragm 반투막을 사용하는 압력여과 방법은 금속함유 용액을 농축하는데 역시 고려가 된다. 이 방법은 기계적 에너지가 필요할 뿐 사실상

화학약품을 사용하지 않아도 된다. 폐수에 염 함량이 증가하는 추세에 비추어 보면 이 membrane을 이용한 여과방법에 대한 기대가 크나 지금까지 부분적으로만 사용되고 있다. 압력여과에서는 여러가지의 membrane막이 사용되는데(Fig. 7) 아주 작은 기공을 포함하는 membrane 막을 통하여 예를 들면 고분자 용해물질과 colloid 물질을, 염을 포함하는 수용액으로부터 분리시킬 수 있다. 이 방법이 약 10 bar의 압력까지 사용될 수 있으므로 초특급 여과라고 불려진다.

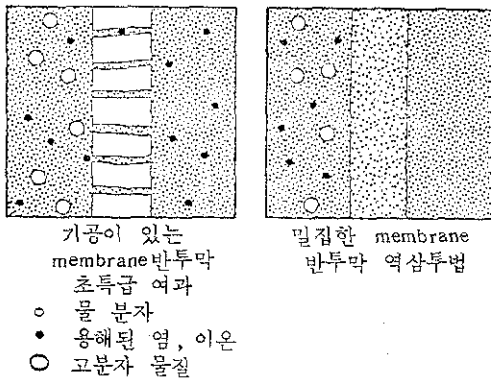


Fig. 7: Membrane 반투막 여과방법 (문헌 39) 에 의한 개략도 임.

되도록이면 기공이 적은 밀집한 membrane 막을 이용하면 금속이온과 산의 나머지 음이온 까지도 물로부터 분리시킬 수 있다. 이와 같이 삼투현상의 반대가 되는 것을 이용한 공정은 100 bar의 압력차이에 견딜 수 있는 membrane 막을 필요로 하고 있다. (11, 38-45) 이와 같은 역삼투법에서 폐수가 외부압력의 영향을 받아 membrane 막에 의하여 압력을 받게 된다. Membrane 막으로부터 염이 부족한 용액은 밖으로 나가고 염이 많이 들어있는 농축된 용액은 그대로 남아있게 된다. 여기서 membrane 막은 심하게 부담을 받게 된다. 도금공정으로부터 생긴 세척수는 산화제, 환원제, 유기화합물, 부유물질 등을 포함하고 있고 강한 산성 또는 알칼리성으로 작용한다. Membrane 막의 재료선정에서 이와 같은 관점을 고려해야 한다. (11, 42, 45) Membrane 막의 두께가 몹시 얇기 때문에 물리적으로 심한 부담을 받을 수 있으므로 mem-

brane 막이 유효적절하게 잘 받쳐져야 한다.

역삼투법에서 투과양  $m$ 과 공정 data 사이에 다음과 같은 식이 만족된다.

$$m = k \cdot A \frac{\Delta P - \Delta \pi}{d}$$

여기서  $k$ 는 공정상수,  $A$ 는 membrane 막의 표면적,  $\Delta P$ 는 membrane 막 양쪽에서의 수압의 차이,  $\Delta \pi$ 는 membrane 막 양쪽에서의 삼투압의 차이,  $d$ 는 membrane 막의 두께를 각각 표시한다. 이 관계식으로부터 알 수 있듯이 되도록이면 높은 수압과 얇은 membrane을 사용하는 것이 서로 어떤 절충해야 할 필요가 있다는 것이다. 더욱이 membrane 막의 표면적이 큰 것을 목표로 해야 하며 투과능률이 농도차가 커짐에 따라 저하된다. 왜냐하면 그에 따라  $\Delta \pi$ 의 값이 커지기 때문이다.

최근에 개발되고 있는 절대치 형태로 표시되는 방식은 단위부피당 차지할 수 있는 membrane 막의 표면적에 의하여 구별되고 있다. (40, 41) 여기에는 판형태, 파이프 묶음형태, 나선형 모양으로 같은 형태와 동공섬유형태로 나눌 수 있다. 그 중에서도 후자는 매우 간단하고 쉽게 세척할 수 있게끔 설계되어 있으므로 소위 membrane 막 불결을 방지할 수 있다.

유기물질을 재회수하는데 역삼투법이 사용되는데 실제 현장에서 여러가지 가능성이 있다. Ni 함유의 세척수 (11, 41, 45)를 농축하는 문제를 여러번 시험을 했고 실제로 시행하였다. Cyanide, Cu, Zn 및 chromate을 포함하는 용액의 성질에 대하여서도 연구가 되었다. (41, 44) 세척폐수로부터 금속 착염을 분리하는 것도 가능하다. (46) 투과액의 부피가 세척수 부피의 약 80%밖에 되지 않고, 잔여 금속이온의 함량이 그렇게 많이 떨어지지 않아서 폐수통로에 "정상치"에 해당될 수 있으므로, 역삼투법에 의하여 도달할 수 있는 금속 농축이 세척기술방법으로도 역시 가능할 것이다. 이를 위하여 장소가 부족하면 역삼투법이 매우 유용하게 된다.

역삼투법이 유기물질 회수를 위한 다른 공정과 함께 어떤 화학약품을 쓰지 않고 농축을 가능하게 할 수 있을 때 일반적으로 유효하게 사용된다. (41) 유기물질 첨가가 membrane 막의 조업상태에 미치는 영향에 대한 오랫동안의 경험이 생

가고, 절대치 형태에 대한 개발이 큰 진전을 나타내어 설비비용이<sup>(40,41)</sup> 훨씬 절감하게 될 때, 역상투법이 실제 현장에서 중요한 의미가 있게 된다.

**10. 액체-액체 침출법에 의한 개개의 유기 물질의 농축**

증발 또는 기화법에 의하여 폐수를 농축할 때 모든 용해되어 있는 물질이 똑같은 정도로 농축된다. 단 이때 그들이 기체상태로 빠져나가자 않고 또한 침전되지 않는다고 생각한다. Membrane 막 여과방법에 의하여도 역시 마찬가지로 똑같은 농도의 폐수성분으로 농축된다. 단 이때 특수한 membrane 막의 투과선택성을 고려하지 않는다고 생각한다. 이에 대하여 침출법에 의하여 폐수의 개개의 성분을 선택적으로 농축시킬 수 있고, 따라서 다른 물질로부터 분리시킬 수도 있다. 액상의 침출제는 금속이온의 농축을 위하여 습식야금학에서 중요한 의미를 갖는다.<sup>(47-49)</sup>

폐수에 들어있는 어떤 물질을 침출법에 의하여 분리시키기 위하여 액상의 용해제가 선택적 상으로 작용하는데, 실제로 폐수에 불용성이고 물과 반응하지도 않고 또한 유탁액(emulsion)이 되지도 않아야 한다. 용해제가 폐수와 충분히 잘 접촉이 되면 분포 평형이 이루어진다. 온도가 일정하고 농

도가 그리 높지 않으면 Nernst의 분포법칙이 성립된다.

$$\alpha = \frac{[C_{Me}]_{org.}}{[C_{Me}]_{aq.}}$$

여기서  $\alpha$ 은 분포계수,  $[C_{Me}]_{org.}$ 은 유기화합물상에서의 금속 농도,  $[C_{Me}]_{aq.}$ 은 수용액상에서의 금속농도를 각각 나타낸다. 침출제는 되도록이면 적재용량이 높아야 한다. 즉 환원하면 유기 물질에 흡수되는 금속양의 침출제 양에 대한 비율이 되도록이면 커야 한다는 뜻이다. 금속을 폐수로부터 선택적으로 분리시키기 위하여 분리인자  $\beta$ 가 되도록 된 것이 유리하다.

분리인자  $\beta$ 는 제 1금속의 분포계수  $\alpha_1$ 과 제 2금속의 분포계수  $\alpha_2$ 의 비율로 정한다.<sup>(49)</sup> 침출하기 위하여 여러개의 과정이 필요하다.(Fig.8) 폐수는 우선 유기 침출제와 잘 접촉이 되도록 충분히 혼합되는데 이때 침출되는 금속이 완전하게 침출제에 흡수하도록 한다. 이렇게 금속이온으로 충전된 유기물질을 폐수로부터 분리시킨 후, 이를 들뜬 산과 접촉시켜서 금속이온이 수용액으로 들어가게 한다. 이 수용액으로부터 금속이온이 분리되고 산이 다시 환원된다. 금속이온을 방전할 유기물질은 다시 침출제로 쓰이게 된다. 침출제와 산이 항상

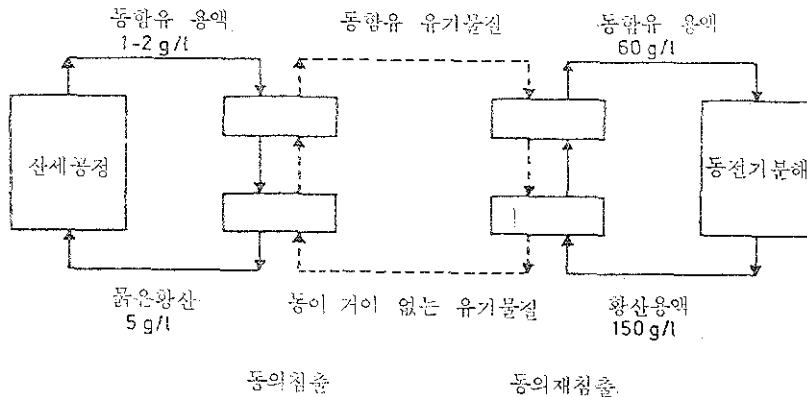


Fig. 8: 산성의 세척수로부터 Cu의 침출과 재회수에 대한 개략도.

재생되기 때문에 그들이 손실된 만큼 보충해 주는 정도의 낭비가 있을 뿐이다.

계단식 세척에 의한 세척수의 보다 효과적인 이용과 역류에서 다단계의 침출 사이에는 유사성이 있다 : 적은 부피의 물에서의 다단계의 세척은 큰 부피의 물에서의 1단계 세척보다 더 우수한 세척 효과를 나타낸다. 역류에서 적은 양의 침출제로서 시행되는 다단계 침출법에서 용해제는 1단계 침출법에서보다 더 우수한 금속 적재용량을 나타낸다.<sup>(50)</sup>

따라서 금속을 침출(충진)할 때와 환원(방전)

할 때 다단계 설비가 사용되는데 Fig.9에 표시된 것과 같이 역류에서 계단식 결속장치로써 조업하고 있다. 흔히 혼합용기와 분리용기를 함께 사용하게 되는데, 다른 장치(원심력 침출장치)도 사용될 수 있다.<sup>(51)</sup>

액상의 유기물질을 이용하여 희석된 용액으로부터 금속이온을 침출하는 것은 보통 액상-액상침출법(또는 용매-침출법)이라 불리어진다. 이 방법은 적합한 침출제가 알려져 주어진 이래 공업적으로 대단히 중요한 의미를 갖는다. 여기서 문제가 되는 것은 불활성 유기용해제에 녹을 수 있고

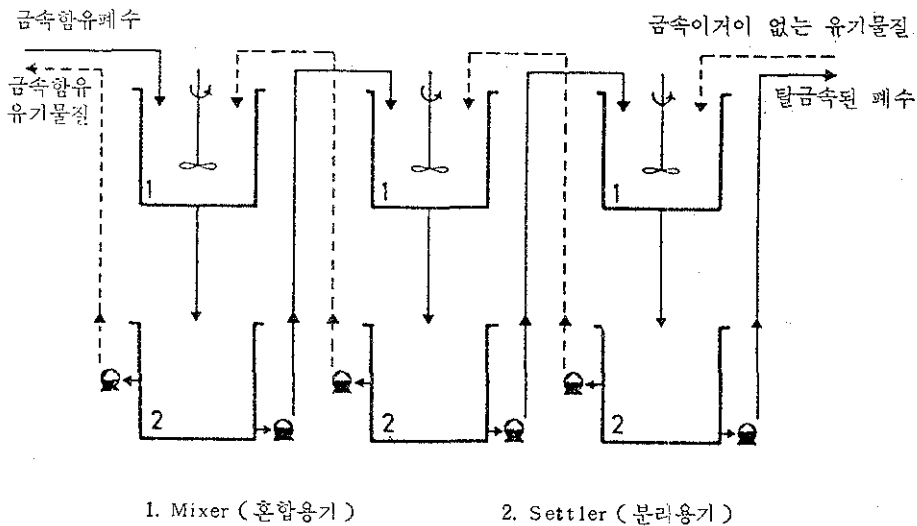


Fig. 9 : 3단계 계단식 침출장치에 대한 개략도.

이온교환성질을 지닌 특수한 유기물질이다.<sup>(47)</sup>

이와같은 종류의 침출제는 개개의 이온에 대하여 높은 선택성을 나타내고, 충전용량이 충분히 크고, 거의 물에 녹지 않으며, 거의 맹독성이 없으며, 거의 인화성이 없고, 화학적으로 안정하며 쉽게 재생될 수 있다. 산성용액으로부터 Cu이온의 침출에 대한 예 내지 chelat를 형성하는 침출제 LIX형을 사용하여 산과 재침출과정으로서 가역교환반응<sup>(49)</sup>을 Fig. 10에 나타내었다. 이와 같은 종류의 침출시약은 약 10% 석유용액을 사용한다. 다른 이외에도 침출제가 주어지는데 공업분야에서 널리 사용될 가능

성이 많다.<sup>(52)</sup>

여러개의 사용되는 예로부터 Ni-양극액의 탈동과정과 Cu의 재침출과정을 자세히 관찰하였다.<sup>(53)</sup> 유기물질로써 10 vol. %의 LIX 64N 석유용액을 사용하였다. 무기/유기 물질의 비율이 침출할 때 3.9 : 1이고 재침출때는 1 : 15가 된다. 탈동하려는 용액에는 PH가 1.8이 되고, 58.5 g/l Ni 이온, 0.52 g/l Cu 이온, 44.5 g/l Na 이온, 125.7 g/l sulfate 이온, 49.3 g/l Cl 이온과 12.7 g/l 붕산이 들어있다. 침출할때 유기물질상 중의 Cu 함량이 0.2 g/l에서 2.12 g/l로 증가되는데 비해 수용액중의 Cu 함량은 520

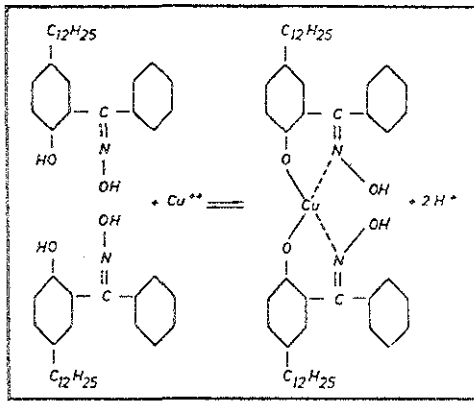


Fig. 10: 산성용액에서 2 Hydroxi-5 dodecylbenzophenoxim (LIX)을 사용한 Cu의 재 침출과정 및 chelat 형성

mg/l 에서 10 mg/l로 감소한다. 그 다음 계속되는 산성용액과의 재침출과정에서 수용액 중의 Cu

함량은 48 g/l을 나타내고 유기물질 속의 나머지 Cu 함량이 2.12 g/l에서 0.2 g/l로 감소된다.

재침출과정에서 쓰여진 산성용액은 200 g/l 황산과 20 g/l Cu를 포함하고 있다. 20 g/l의 Cu 함량까지 침해법에 의하여 Cu를 석출시킴으로서 자유황산양이 다시 200 g/l 까지 올라간다. 이 결과는 50 °C에서 가능하였다. 이와 같은 침출제의 높은 선택성은 1.5의 PH에서 20% 용액으로서 3.04 g/l의 Cu(II) 이온을 흡수하나 Ni(II)이온의 경우 4 mg/l 만큼 흡수하는 것으로 충분히 알 수 있다.<sup>(49)</sup> 앞에서 서술한 바와 같은 침출과 재침출에 대한 data로부터 Fig.11과 12에 표시된 McCabe-Thiele 도표를 그릴 수 있으며 그림표는 실제현장에서 침출과 재침출하는데 몇단계 필요할지를 확인하는데 사용된다.<sup>(50)</sup>

침출제의 손실은 배수 1m당 유기물질 50 ml 정도 된다.<sup>(52)</sup> 10% 용액으로 침출제를 쓰면 배수 속에 약 5 ppm이 발견된다. 용해제는 아마도 많이 증발한 것이다. 이와 같이 작은 양의 잔

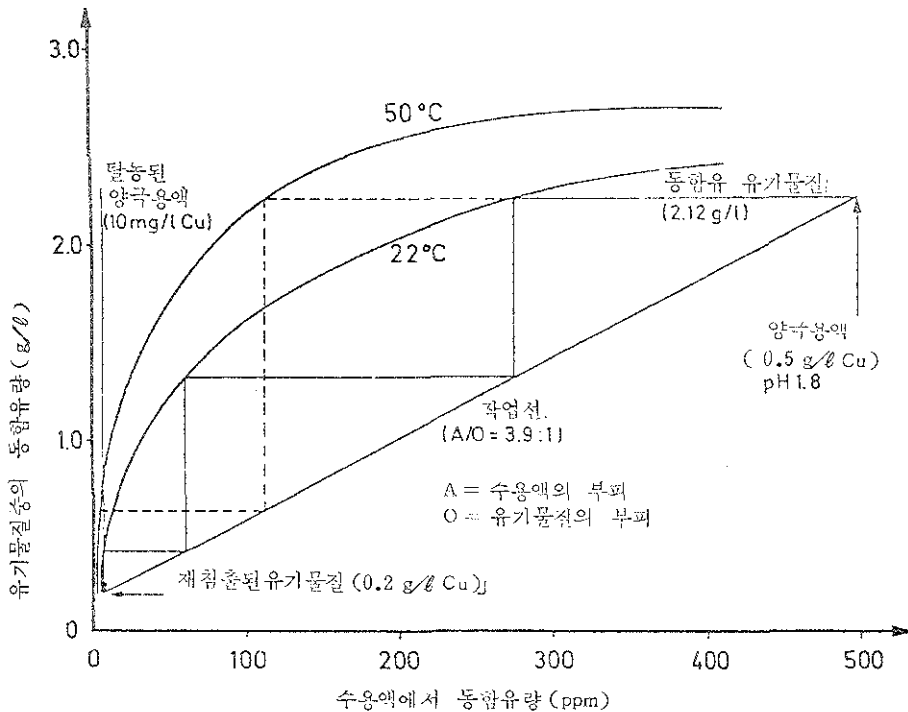


Fig. 11: 침출제로 사용한 LIX 64 N과 양극액으로부터 Cu의 침출에 대한 McCabe-Thiele 그림표<sup>(53)</sup>

여분이 방해가 된다면 흡착법에 의하여 분리시킬 수 있다. 신선한 침출제는 예를 들면 Ni 석출할 때<sup>(53)</sup> 어느 정도 내부 응력을 증가시키는데 비해 Cu 나 다른 금속의 전해 결정화에 미치는 침출제의 영향에 대하여 아직 완전히 밝혀지지 않고 있다.

액체 액체 침출법은 근래 여러 분야에서 응용되고 있다. 전해에 의한 금속 석출방법과 함께 이

침출법을 쓰면 금속함량이 적은 용액, 예를 들면 Cu 광석 침출을 경제적으로 만들 수 있다.<sup>(49)</sup>

0.2g/l Zn 을 포함하는 용액 역시 이 방법을 쓰면 완전히 금속을 제거시킬 수 있다.<sup>(48)</sup>

Chrome 산의 재회수 역시 이렇게 하여 가능할 수 있다.<sup>(54)</sup> 다른 금속, 예를 들면 Co, Ni, V, Mo, W, U, Zr, Hf, Nb, Ta 및 희토류 금속<sup>(47)</sup> 들도 이 방법에 의하여 회수된 용액으로부터 분

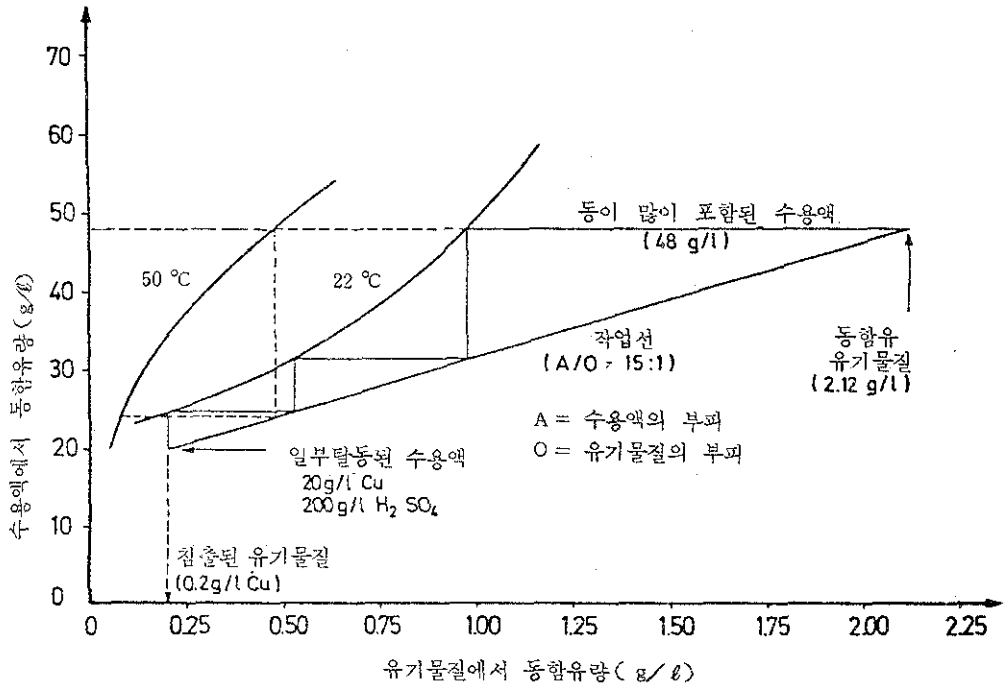


Fig. 12: 황산과 유기물질 (LIX64N) 으로부터 Cu 의 재침출에 대한 McCabe -Thiele 그림표.

리시키고 농축시킬 수 있다.

도금 slurry로부터 금속을 재회수하기 위하여 역시 액상-액상 침출법이 사용된다.<sup>(55,56)</sup> slurry 가 산화되는 분위기에서 황산에 침출 녹여지고 (leaching) 이 용액으로부터 미리 chromate 를 분리시킨 후, Cu, Zn와 Ni을 개별적으로 유출시킬 수 있다.

금속이온이 회수된 용액으로부터 선택적으로 분리되어야 하고 농축되어야 할 때 액상-액상 침출법이 고려될 수 있다. 이 방법이 공업적으로 다량 생산할 때 결정적인 역할을 하는 장점으로

서 치환이 빠르고, 매우 간단한 역류장치를 쓰는 점, 부유물질에 대하여 구애되지 않고, 시약 수요가 많지 않은 점을 들 수 있다. 다른 한편으로는 emulsion을 형성하는 물질 때문에 침출제의 손실이 많이 발생될 수 있다. 이외에도 오늘날 모든 경우에 적합한 침출제가 주어지지 않은 경우도 있으나 이 분야에서 개발이 매우 빨리 진전되고 있다. 침출된 폐수와 재침출과정을 통하여 얻어진 농축액 속에는 약간의 침출제가 들어있으며 그 작용이 어떤 것인지 하나하나 조사해 보아야 한다는게 확실히 이 방법의 단점이라고 할 수 있다.

### 11. 고상 이온 교환기의 응용분야

이온 교환 방법은 이미 오래전부터 대단위 공업적으로 여러 분야에서 이용되고 있다. 고전적인 응용분야로서 연수, 일부 또는 전부 탈염된 물을 얻기 위한 물의 정화를 들 수 있다. 예를 들면 석유품 공업분야, 수증기 생산을 위하여, 원자력 공업분야, 원자재를 가공하는 여러 분야의 공업 및 화학공업에서 다량으로 또는 여러가지의 품질의 물이 필요한 때 물을 정화해야 한다. 물을 정화하기 위하여 보통 비교적 일정한 조성의 물이 주어진다. (57-59)

여러가지 조성과 대부분 굉장히 변화되는 조성의 세척수를 정화할 때 지난 20년 동안 이온교환방법을 사용하였는데 이 방법이 처음에는 천천히 그러다가 물의 값이 오름에 따라 대단히 빠르게 공업적, 경제적 의미를 가지게 되었다. 왜냐하면 이 방법을 쓰면 다량의 세척수를 순환장치에 돌릴 수 있고, 신선한 물 수요와 폐수량을 아주 제한시킬 수 있기 때문이다. (Fig. 1 참조) (29, 33, 59)

유기물질을 재회수할 때 이온 교환방법을 사용하면 특수한 의미를 갖게 된다. 이것은 유기물질이 아주 희석된 용액으로부터 경제성 있게 분리되고 이것이 진한 용액으로 농축될 수 있기 때문이다.

유기물질을 이 공정에 이러한 형태로 다시 들어가게 하든지 또는 용액으로부터 석출시킬 수 있다. 이온교환 방법이 진한 용액으로부터 방해되는 물질을 분리하는데 적합하다. 이렇게 하여 이온교환기가 재생되고 다시 이용될 수 있다. (58-60)

### 12. 인공 수지 이온교환기

이온 교환제는 용액으로부터 이온을 받아들이고 같은 양량의 같은 부호를 갖는 다른 이온을 내어 놓는다. 이 과정이 거꾸로 실행될 수 있다. 그렇게 함으로서 이온교환제가 이온흡수력이 없어질 때 역 이온을 내어놓음으로서 재생될 수 있다. 즉 원상태로 돌아갈 수 있다. (38, 57, 58, 61, 62)

유기물질을 재회수할 때 현재 수준의 기술로서 인공수지 이온교환 방법만이 고려될 수 있다. 이것은 많은 적던 간에 기공이 있고 공간적 사슬모양의 탄화수소망으로 구성되어 있다. 이 탄화수소망은 소위 닻 뿌리기(莖)를 포함하고 있고, 입상

또는 작은 둥근입자로 되어 있다. (38, 57, 58)

이온교환제가 강한 화학적 crossbond, 거시적 미시적 기공도와 특수한 이온의 종류와 농도를 각각 다르게 나타내므로 여러 종류의 인공수지 이온교환제가 있을 수 있다. 그에 따라 이들 이온교환제는 물리적, 화학적 성질이 다르게 나타난다.

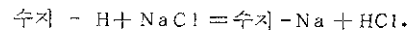
### 13. 주로 이용되는 이온 교환수지

강한 산성을 나타내는 양이온 교환제는 대부분  $SO_3H$ -닻뿌리근(根)을 포함하고 있으며 유효용량은 1.5 당량/ℓ 수지까지 올라갈 수 있다. 그리고 PH가 0-14의 모든 영역에서 사용될 수 있다. 약한 산성을 나타내는 양이온 교환제는 대부분 COOH 닻뿌리기(莖)로 이루어져 있고, 유효용량이 약 3 당량/ℓ 수지이고 사용범위는 PH=4-14가 된다. (58) 폐수로부터 중금속을 선택적으로 분리시킨다는 전지에서 보면 chelat 수지, 예를 들면  $N(CH_2COOH)_2$  닻뿌리기를 갖는 iminodiacetate 수지가 대단히 중요한 역할을 한다. 이 형태 수지의 유효용량은 탄산수지보다 떨어지나, 사용해 본 결과 PH가 2-9 영역에서 유효하다. (62, 63)

강한 알칼리성을 나타내는 음이온교환제는 대부분  $N-(CH_3)_3OH$  내지  $N-(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)OH$  닻뿌리기를 포함하고 있고 PH가 0-14 영역에서 쓸 수 있으며 유효용량은 약 0.5 내지 0.7 당량/ℓ 수지에 해당한다. 여기에 대하여 약한 알칼리성을 나타내는 음이온 교환제는 유효용량이 약 1.2 당량/ℓ 수지를 나타내나, PH가 0-10에서 사용될 수 있다. 닻뿌리기로써 제 3 amino 군( $NR_2$ )이 사용된다. (57, 58)

### 14. 이온 교환수지의 중요한 성질

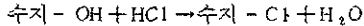
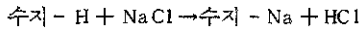
양이온 교환의 원칙은 간단하게 다음과 같이 표시될 수 있다 :



음이온 교환은 다음과 같이 표시된다.



H형을 갖는 양이온 교환제와 OH형을 갖는 음이온 교환제를 적절로 연결하고 식염수에 넣으면, 탈염된 물이 나오게 된다.



강한 산성을 나타내는 양이온 교환수지가 양으로 하전된 금속이온에 대한 친화력은 원자번호와 산화수가 커짐에 따라 강해진다. 따라서 이런 형의 수지는 산성의 폐수로부터 탈금속하는데 그리고 산성의 욕조로부터 방해되는 금속이온을 분리하는데 적합하다. 수소이온에 대한 친화력이 약하기 때문에 강한 산성을 나타내는 양이온 교환수지를 재생할 때 화학양론수에 비해서 아주 초과되는 산의 양을 필요로 한다. (38, 58)

약한 산성을 나타내는 탄산수지는 수소이온에 대한 상당히 높은 선택성을 갖고 있으므로 재생할 때 거의 화학양론수에 해당하는 양의 산이 필요하게 된다. 산을 이용하여 재생한 후 수지에 다 회석된 NaOH를 넣어 주므로써 수지가 Na 형으로 존재하게 된다. 이렇게 수지가 중금속이온과 Ca, Mg 이온에 대한 높은 용량을 나타내게 한다. (38, 58, 62) 중금속 이온을, 경수성분을 포함하는 용액으로부터 분리시키자면 chelat 수지가 사용된다. 왜냐하면 Ca과 Mg 이온에 대한 그의 친화력이 중금속이온에 대한 친화력보다 약하기 때문이다. 이 수지의 재생에 필요한 산은 강한 산성을 나타내는 양이온 교환 수지에 비해서 역시 적게 들고 chelat 수지 역시 재생한 후 대부분 단(單) Na 형으로 변화된다. Iminodiacetate 수지는 예를 들면 Cu(II)이온과 실제로 완전하게 1:1 착염 (63)을 형성하므로 수지에 Cu 이온흡수가 이온교환 용량을 결정하게 된다.

강한 알카리성을 나타내는 음이온 교환수지는 모든 음이온, 약한 산의 음이온까지도 붙잡을 능력을 갖고 있고, 그러나 재생할 때에는 높은 여분의 침투능력을 필요로 한다. 이런 형의 수지 속에는 cyano 착염과 금속 chelat 사이의 결합이 강하게 되어 있으므로 NaOH와 용리 (elution, 溶離)가 불가능하다. (38)

그에 비해서 약한 알카리성을 나타내는 음이온 교환수지는 OH 이온에 대한 친화력이 강하기 때문에 재생할 때 여분의 침투능력이 적어도 된다. 이 수지는 강산의 음이온, cyano 착염과 금속 chelat와 결합할 수 있으나, 약산의 음이온과 자유롭게 된 cyanide와 결합할 수 없다. 약한 알

카리성을 나타내는 음이온 교환수지는 충분히 산화에 안정하므로 Cr 산을 재회수할 때에도 사용될 수 있다. (33, 38, 61)

### 15. 이온교환에 의 대한 반응 속도론

이온교환 반응이 충분히 완전히 일어나게 하기 위하여 유동식 작업방법을 취한다. 즉 액체를 수지퇴적층을 통과하여 흘러가게끔 한다. 수지망의 기공 내에서와 수지입자의 경계면에서 이온교환에 따른 물질전달이 일어나는데 이것이 일어나는데 시간이 필요하다. 따라서 이온교환이 어떤 반응면에서 일어나는게 아니라 어떤 반응대 내에서 일어나게 된다. 이 반응대는 수지적층이 이온을 충전함에 따라 퇴적층을 통하여 흐르는 방향쪽으로 느리게 이동하여 간다. 이 반응대의 넓이는 여러가지 인자에 따라 달라진다. 이온교환수지와 강한 친화력을 갖는 이온에 대하여 그의 넓이는 적고, 약한 친화력을 갖고 원자가가 낮으면 불필요하게 커지기 때문에 미리 이런 이온은 떨어져 나가게 된다. 이 반응대가 역시 수지적층의 입도, 유속과 온도가 높아짐에 따라 각각 넓어진다. (38, 57, 58)

### 16. 설비적 해결방법

최적의 유속을 유지하기 위하여 액체양과 수지적층의 단면적이 서로 잘 맞추어져야 한다. 수지적층의 높이가 반응대의 넓이의 여러배로 크게 되어야 한다. 그렇게 함으로서 이온 교환수지의 용량이 최적으로 이용되고 또한 재생되는 시간 간격이 너무 짧지 않게 되기 때문에 수지적층의 높이가 중요한 변수가 된다. 수지적층의 높이와 단면적으로부터 수지의 총부피를 알 수 있고, 이것 역시 액체양과 중요한 관계를 갖는다. (38, 58)

이온 교환기로서 원동형의 용기가 사용되는데, 이는 일부수지로 채워지고 액체가 수직으로 통과하여 흐르게 되어있다. 반응대의 넓이를 좁게 하기 위하여 액체를 피도록이면 수지적층의 종단면적에 고루고루 분포되도록 하여야 한다. 이온교환수지가 적재해 있는 동안에 액체의 흐르는 방향에 따라 상향류(上向流) 및 하향류(下向流)설비로써 구별된다. 용기의 높이가 이렇게 잘 조절되어 있으므로 수지의 부피변화를 적재할 때와 재생할 때 고려하게 된다.



이온 교환기를 불연속적으로 조업하므로서 이와 같은 설비의 조업을 어떻게 거의 손질하지 않고 수행할 수 있는지를 생각하게 되었다. 여기서 2 가지 조업기술이 개발되었다. 즉 한 가지 방법은 개별적인 용기를 이용하여 지금까지의 불연속적인 조업을 고수하는 것인데 이온 교환수지를 재생시키고 바꿀 때에는 자동조절하게 되어있

다. 특히 재생과정은 전기전도도 측정으로 완전히 자동화 되어있다. 다른 조업방법에서는 매우 단단한 이온 교환수지를 수압장치로써 이온교환장치로 올리고, 거기에서 적재된 후 세척되고 재생기로 보내어 재생시킨 후 다시 이온교환장치로 되돌아 오게 한다.<sup>(58, 59)</sup>

## 参 考 文 献

- [1] Lieber, H.-W.: Zur Wasserwirtschaft galvanischer Anlagen. Metall 18 (1964) Nr. 6, S. 611.
- [2] Merkblatt zur Frage der Abwässer aus Galvanisierbetrieben, herausgegeben vom FV 24 Galvanotechnik des ZVE unter Mitwirkung des IWL und der DG. 4. Auflage, Mai 1976.
- [3] Hartinger, L.: Wirtschaftliche Aspekte der Abwasserbehandlung. Jahrbuch Oberflächentechnik, Bd. 32, 1976, S. 373-382.
- [4] Hasler, J.: Aktuelles zur Abwasserabgabe. Galvanotechnik 67 (1976) Nr. 3, S. 191-194.
- [5] Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer. Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 118, 1976, S. 2721-2726.
- [6] Möbs, H.: Die EG-Gewässerschutz-Richtlinie. Umwelt 1976, Nr. 4, S. 268-272.
- [7] Riegel, R.: Wie Technik in die Gesetze kommt. Umwelt 1975, Nr. 5, S. 46-48.
- [8] Broecker, B.: Wie kann die Wasserqualität verbessert werden? Umwelt 1976, Nr. 2, S. 112-117.
- [9] Malle K.-G.: Nur wirksame und praktikable Normen. Umwelt 1976, Nr. 4, S. 276-277.
- [10] Link, P.: Die Eidg. Verordnung über Abwassereinfaltungen vom 8. Dezember 1975. Oberfläche-Surface 17 (1976) Nr. 9, S. 194-196.
- [11] Browning, M. E.: Abwasserbehandlung in den USA. Galvanotechnik 67 (1976) Nr. 6, S. 465-468.
- [12] Beyer, K.: Klassifizierung von Galvanik-Schlämmen. Galvanotechnik 67 (1976) Nr. 5, S. 384-385.
- [13] Fritz, M.: Studien über gefährliche Abfälle. Umwelt 1975, Nr. 6, S. 14-15.
- [14] Gesetz zur Änderung des Abfallbeseitigungsgesetzes. Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr. 72, 1976, S. 1601-1606.
- [15] Dettner, H. W.: Spülen. Handbuch der Galvanotechnik, Carl Hanser Verlag, München 1964, Bd. 1, Teil 2, S. 1011-1023.
- [16] Ochotta, G., und H. Hefele: Spülmethode in der Galvanotechnik. Galvanotechnik und Oberflächenschutz 3 (1962) Nr. 2, S. 19-54.
- [17] Nohse, W.: Nicht entgiften - sondern wiederverwenden. Galvanotechnik 53 (1962) Nr. 5, S. 220-228.
- [18] Nohse, W., und D. Wystrach: Spültechnik und Spülwasserkreislauf im Galvanisierbetrieb. Galvanotechnik 58 (1967), Nr. 7, S. 481-491.
- [19] Nohse, W.: Was hat eigentlich Spülen mit Entgiften zu tun? Galvanotechnik 65 (1974) Nr. 7, S. 556-580.
- [20] Gruhl, W.: Praktische Erfahrungen bei der Abwasserzubereitung nach verschiedenen Verfahren. Vortrag, ref. in Galvanotechnik 60 (1969) Nr. 3, S. 217-219.
- [21] Bradke, H.-J.: Einfluß von Spülen und Spültechnik auf Galvanik und Abwasserbehandlung. Vortrag »Haus der Technik«, Essen, 27. 3. 1974.
- [22] Schene, H.: Umweltbeeinträchtigung durch Abfallstoffe. Galvanotechnik morgen. Bericht über die 10. Jahrestagung der DG 1972. S. 141-146.
- [23] Schene, H., und K. Boger: Einsparungen und Rückgewinnung durch richtige Spültechnik. Galvanotechnik 67 (1976) Nr. 5, S. 377-381.
- [24] Mäurer, H.: Neue Spültechnik nach dem FWN-Verfahren. Galvanotechnik 61 (1970) Nr. 7, S. 613-614.
- [25] Hartmann, M.-W.: Wassereinsparung und Elektrolytrückgewinnung in der Galvanotechnik. Vortrag an der T.A. Wuppertal am 26. Februar 1976.
- [26] Pinkerton, L.: Rinsing. In A. K. Graham: Electroplating Engineering Handbook. Reinhold Publ. Corp., New York, 2. Aufl., 1962, S. 705-715.
- [27] Hefele, H.: Erprobte Spül- und Rückgewinnungsmethoden senken die Unkosten und erleichtern die Abwasserfrage. Galvanotechnik 55 (1964) Nr. 10, S. 589-611.
- [28] Hefele, H.: Spülwasser und Abwasser in der Oberflächentechnik. Jahrbuch Oberflächentechnik 19 (1963), S. 142-158.
- [29] Götzelmann, W.: Planung und Beurteilung von Abwasseranlagen. Galvanotechnik 64 (1973) Nr. 12, S. 1091-1107.
- [30] Bošnjaković, F.: Technische Thermodynamik. Verlag Th. Steinkopf, Leipzig 1951, Bd. 12, Teil II, S. 43.
- [31] Meißner, K.: Abluft-Reinigungsanlagen und Chrom-Rückgewinnung. Galvanotechnik 66 (1975) Nr. 12, S. 983-985.
- [32] Reportage: Rückgewinnung statt Aufsalzung. Galvanotechnik 66 (1975) Nr. 12, S. 986-990.
- [33] Furrer, F.: Die Verwendung von Ionenaustauschern in der Galvanotechnik. Galvanotechnik 48 (1957) Nr. 2, S. 72-81.
- [34] Wiedmann, H.: Chrombad-Regeneration durch Ionenaustausch zur Entlastung galvanischer Abwässer. Metalloberfläche 14 (1960) S. B 165-169.
- [35] Götzelmann, W., H. J. Schuster, u. P. Winkel: Verfahren zur wirtschaftlichen Lösung des Abwasserproblems bei Metallbeizen. Metall 21 (1967) Nr. 6, S. 627-633.
- [36] Buß, G.: Die Galvanik im Werk Sindelfingen von Mercedes-Benz. Galvanotechnik 62 (1971) Nr. 2, S. 99-124.
- [37] Druckschrift: »Plating Chemicals Recovery Units«, PCR 100/7-75, der Fa. Corning Glass Works, New York.
- [38] Hartinger, L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Bd. 1, Chemie. Carl Hanser Verlag, München, 1976.
- [39] Binder, H., R. Eggersdorfer, H.-J. Hampel, A. Köhling, D. Müller-Schulte, und R. Reiner: Druckfiltration mit Membranen und Elektrodialyse - Technische Membranprozesse zur Entsalzung und Konzentrierung wäßriger Lösungen. Information 23, Battelle-Institut e.V., Frankfurt, März 1976, S. 2-12.
- [40] Matzko, K.: Umgekehrte-Osmose-Anlage für die Wassereinsparung, Entmineralisierung und Konzentrierung von wässrigen Lösungen. Berichtsband Interfinish 1972, S. 438-441.
- [41] Götzelmann, W.: Die Umkehr-Osmose in der Galvano-

technik. Galvanotechnik 64 (1973) Nr. 7, S. 588-600.

[42] Strathmann, H.: Die Membranfiltration, ein einfaches Verfahren zur Trennung, Konzentrierung und Fraktionierung von molekularen Lösungen. Galvanotechnik 64 (1973) Nr. 8, S. 664-671.

[43] Marquardt, K.: Umgekehrte Osmose und Ultrafiltration. Vortrag am 27. 9. 1973 in Lindau, ref. in Galvanotechnik 64 (1973) Nr. 11, S. 969-970.

[44] Pusch, W.: Separation mit synthetischen Membranen durch Ultra- und Hyperfiltration. Galvanotechnik 67 (1976) Nr. 12, S. 975-981.

[45] Dobias, J.: Die Möglichkeiten der Metallrückgewinnung aus dem Abwasser. Oberfläche-Surface 17 (1976) Nr. 12, S. 268-271.

[46] Götzelmann, W.: Metallkomplexhaltige Abwässer, ihre Toxikologie und die Möglichkeiten ihrer Behandlung. Galvanotechnik 67 (1976) Nr. 5, S. 351-357.

[47] Ziegenbalg, S.: Anwendung von Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren in der Hydrometallurgie. Neue Hütte 20 (1975) Nr. 3, S. 181-189.

[48] Mühl, P. und K. Glöbe: Lösungsmittel-Extraktion - Einheitsverfahren der Hydrometallurgie. Neue Hütte 21 (1976) Nr. 9, S. 546-551.

[49] Barthel, G., und R. F. Heinisch: Erzeugung von Kupfer durch Solventextraktion und Elektrowinnung. Techn. Mitt. Krupp, Werksberichte 32 (1974) Nr. 1, S. 29-41.

[50] Schwabe, K.: Physikalische Chemie. Akademie-Verlag, Berlin, 1975. Bd. 1, S. 352.

[51] Adolph, G., u. H. V. Adolph: Grundzüge der Verfahrenstechnik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1970. S. 195-197.

[52] Agers, D. W., und E. R. De Ment: The Evaluation of New LIX - Reagents for the Extraction of Copper and Suggestions for the Design of Commercial Mixer-Settler Plants. TMS Paper Selection, Paper No. A 72-87.

[53] Itzkovitch, I. J., V. A. Etal, und A. S. Gendron: Copper Removal from Thompson Nickel Anolyte by Solvent Extraction. 4. Vortrag, 3. Jahrestagung der Sektion Hydrometallurgie des CIMM, 1.-2. 10. 1973, Edmonton.

[54] Comité sur les Défis à la Société Moderne: Traitement de Déchets Dangereux, No. 52: Le Cycle du Chrome, Sept. 1976, S. 96.

[55] Müller, W.: Recyclingmöglichkeiten von Galvanikschlamm. Galvanotechnik 67 (1976) Nr. 5, S. 381-383.

[56] Müller, W.: Wertstoffrückgewinnung aus Galvanikschlamm. Vortrag am 14. 10. 1976 an der TA Wuppertal.

[57] Griebach, R.: Austauschadsorption in Theorie und Praxis, Berlin, Akademie-Verlag, 1957.

[58] Dorfner, K.: Ionenaustauscher. Berlin, Walter de Gruyter & Co., 2. Aufl., 1964.

[59] Weiner, R.: Die Abwässer der Galvanotechnik und Metallindustrie. Saulgau, Eugen G. Leuze Verlag, 4. Aufl., 1973.

[60] Lieber, H.-W.: Ionenaustauscher in der Galvanotechnik, in Dettner-Elze: Handbuch der Galvanotechnik. München, Carl Hanser-Verlag, Bd. 3, 1969, S. 564-576.

[61] Hartinger, L.: Rückgewinnung von Wertstoffen in flüssiger Form. Vortrag, Haus der Technik, Essen, 3. 2. 1977.

[62] Kauczor, H.-W.: Anreicherung von Metallen aus wässriger Lösung mit Hilfe fester Ionenaustauscher. Erzmetall 22 (1969) Beiheft, S. B 19-22.

[63] Hering, R.: Chelatbildende Ionenaustauscher. Berlin, Akademie-Verlag, 1967.

## \* 질의 응답 \*

☐ 저농도의 시안옥을 사용해서 강제의 통 내면에 아연도금을 하기 위해 보조양극을 쓰고싶은데 재료는 아연과 철중 어느것이 좋은가?

☐ 결론적으로는 순아연을 쓰는것이 좋다고 본다. 철과 비교하면 아연은 고가이며 복잡한 가공이 어렵고 고전류에 의한 산화막이 표면에 생겨 이것이 탈락하여 도금에 끼칠음의 결함이 생긴다. 그리고 용해가 빠르기때문에 양극이 오래가지 못하고 내면의 도금이 꺼슬리기(타기)가 쉽다. 이러한 결점이 있으나 두꺼운 도금을 할 수 있으므로 이런 결점을 방지하는 연구를 하여 아연을 사용하는것이 결국은 이득이 된다.

이에 비해 철은 상기와 같은 결점은 있으나 두꺼운 도금을 할 수 없고 도금액에 철시안 착염을 만든다. 그리고 보관중에 양극이 녹이 스는 등의 결점이 있어 부적합하다. 그러나 철양극을 사용하여 두꺼운 아연도금을 하여 성공하고 있는 예가 많이 있다.

☐ 어느 순은의 장식품에 니켈 - 은도금한 부품과 니켈도금한 부품과를 서로 납땜한후 황산액에서 산세하고 있다. 은은 산세후 깨끗하게되나 니켈부분은 가열에 의해 생긴 스케일이 제거가 되지

않고 흑색으로 된다. 이 변색을 어떻게 하면 깨끗이 없앨수 있는지 알고싶다.

☐ 니켈스케일은 강고해서 잘 제거가 안된다. 황산침지를 하기전에

과망간산칼륨 90 g/l

수산화나트륨 90 g/l

의 열액중에 침지해서 니켈스케일을 불린후, 광택연마를 하는것이 좋다. 또한 염산 1(용적) 물 2(용적)의 열용액중에 침지하여도 소재를 침식시키지 않고 제거할수 있다.

☐ 작은 황동제의 구두근 구멍테를 산성용에서 주석도금을 하고있다. 이끈구멍테를 소둔하여 장기간 보존해두면 내목의 스케일이 제거되지를 않는다. 알칼리탈지하여 5%황산으로 산세를 하고있는데 어떻게 하는것이 좋은가?

☐ 흑색의 산화피막 CuO는 얇은 황산으로 제거되지만 적색의 아산화구리피막 Cu<sub>2</sub>O나 두가지가 혼재하여 있는것은 제거되지 않는다. 적당한 산세액은 황산 125 ml/l 중크롬산나트륨 또는 중크롬산칼륨 15~30 g/l 이 좋다. 이것을 실온이나 조금 가열하여 사용하는것이 좋다.