

〈기술해설〉

COPS에 대하여

이 회 응 *

도금공장에서 나오는 폐수를 그대로 폐기 하지 말고 재생하여 사용하라는 것은 말하기는 쉬우나 실지로 실시하기에는 매우 어려운 일이다.

폐액을 재생한다는 문제는 공해 뿐만아니라 생산비의 절감이라는 면에서도 무척 바람직한 일로서 현재 개개의 공정에서 용액을 재생할 수 있는 기술이 개발되고 있으며 그 기술이 소개되고 있고 몇가지는 실용단계에까지 이르고 있다. 이러한 새로운 기술을 실제의 공정에 적용시킨다는 것은 사실상 하나의 모험이라고 할 수도 있는 일이기 에 선불리 실제 공정에 적용시키기는 어려운 일이다.

여기에서는 미국에서 개발되어 현재 몇 공장에서 실용되고 있는 COPS 방법(Chromium Oxidation/Purification System)을 소개한다.

COPS방법은 크롬산을 이용한 산세, 박리용액의 재생과 정화를 한번에 실시할 수 있는 방법으로 약 5년전 미국 내무성 광산국에서 처음으로 이 방법에 대한 자료를 출판하였다.

4년전에 공업적인 규모로 재생장치가 만들어 졌으며 중서부 지방에 있는 여러공장에서 시험 가동되었다. 현재까지 실용되고 있는 것은 두 개의 장치가 있으며 두 개의 서로다른 종류의 도금욕을 재생하고 정화시키는 데 사용되고 있다.

아래에 제시된 것은 이 두 장치에서 얻어진 작업 결과에 따른 자료이다.

1. 제1장치

최초의 공업적인 규모의 산화 환원 장치를 광산

* 弘益 工大 金屬科 助教授

국에서 간이 장치를 설치하여 3주동안 시험하여 성공적인 결과를 얻은 후에 일리노이주 나일 지방의 Gould밸브 및 부품공장(현재 Imperial Clevery 사)에 설치한 것이다.

이 공장에서는 유압밸브, 이음쇠, 관재 및 이에 관련된 여러 공구들을 제작하는 곳이다. 밸브와 이음쇠는 황동을 단조하여 만드는데 흑연이형제를 제거하기 위하여 산세과정을 거쳐야 한다. 최종적인 산세 용액은 중크롬산 소다 60g/l 와 용량비로 2%의 황산이 포함된 용액을 사용하고 있다. 산세를 하는 동안 구리와 아연의 양은 증가되고 6가 크롬의 농도는 낮아지기 때문에 이 용액을 처리하는 것이 회사의 기본적인 일과였었다. 그러나 이 재생장치를 설치한 후에는 18개월 동안이나 용액을 처리하지 않고도 작업을 계속할 수 있었다.

이 공장에서는 COPS를 사용함으로 중크롬산 소다의 소비는 77% 감소하였고 폐기물 생성은 89%의 감소량을 나타내었으며 이것을 생산비로 계산하면 일주일 동안 \$421의 절약 효과를 보았다고 할 수 있다. 재생장치의 사용도 비교적 간단하여 정류기와 펌프를 아침에 켜고 저녁에 끄는 것으로 되어 있으며 6개월 마다 음극 전해액을 바꾸어 주고 석출된 구리를 제거하는 것이 작업의 전부이며 이렇게 하여 1년 6개월 간이나 문제없이 작업을 계속할 수 있었다고 한다. 또한 오염물질의 생성량이 적어졌기 때문에 산세과정 자체가 작업공정 중에서 줄어들게 되었고 따라서 COPS의 이용도까지 낮아지게 되어 이 공장에서는 다른 산세 과정에 그 장치를 이용할 계획까지도 수립하고 있다고 한다.

Table 1. COPS 장치에 의한 작업자료 (Gould valve 사)

Operational parameter	Prior to COPS	Using COPS	Monthly savings	Monthly savings, \$
lb/mo chromic acid	600	57	543 lb	684.00
lb/mo sulfuric acid	60	107	(-77)lb	(-9.00)
lb/mo sodium metabisulfite*	1,500	283	1,217 lb	559.00
Sludge hauled(gal/mo)	2,700	1,833	867 lb	234.00
Filter cartridges used	-	9	(-9) cart.	(-18.00)
Copper recovered(lb)	-	83	83 lb	25.00
Electricity(kw-hr)	-	1,900	(-1,900)	(-133.00)
			Net savings	
			per month	\$ 1,342.00
			payback	26 months

* Used to treat spent stripper and other chromic wastes

표 1에 이 공장에서의 COPS 장치에 대한 몇가지 작업자료가 나타나 있다.

2. 제 2 장치

1981년 여름 일리노이주의 Downers Grove 의 Rexnord베아링 공장의 Rudolph Fuys 박사는 앞서의 COPS 장치를 보고 자기 공장에서 그 장치가 매우 필요하다고 여기고 6개월 후 재생장치를 설치하였다.

이 공장에서는 항공기 베어링을 만드는데 침탄을 방지하기 위해 일부 구리도금층을 한 후, 침탄을 하며 침탄후에 구리도금층을 크롬산과 황산의 농축용액으로 박리한다.

이 공장에서 COPS 장치를 설치한 후 가장 먼저 나타난 것은 크롬산의 소비가 현저히 감소되었다는 것과 10일이나 2주일마다 폐기물을 처리하기 위해 실시하던 작업이 필요없게 되었다는 것이다. 연속적으로 재생이 되었으므로 재생장치가 없었던때 필요한 물량의 1/3밖에 되지 않는 양인 120g/l의 크롬산과 36g/l의 황산에서도 충분히 박리가 일어났다. 또한 박리후의 제품의 표면은 전보다 더 깨끗하고 광택이 나며 박리율 역시 향상되었다. 아직까지는 박리를 일으키는데 영향을 미치는 여러가지 작업변수에 대해 연구하고 있는 중이며 이제까지 재생장치에 쌍극 현상이 생길 정도로 구리금속이 가득찬 경우가 2번 있었는데 이

때에는 장입된 제품들을 박리액이 오염시켰기 때문에 지금은 이것을 피하기 위해 이 공장에서는 2달마다 장치를 청소하고 있다.

이 공장에서 COPS 장치를 설치함으로써 절약되는 비용은 다음과 같다.

크롬산, 황산의 소비량 90% 감소, 폐기물 처리 화학약품의 감소83%, 폐기물 처리비용 43% 감소 이것을 장치의 설비비와 비교해 보면 26달이 지나면 설치비용을 보상 받을 수 있다는 결론을 얻을 수 있다.

이러한 계획하에 이 공장에서는 앞으로 2차, 3차, 박리조에 재생장치를 설치하여 응용함으로써 2배의 효과를 얻으려 하고 있으며 부가적인 절약도 있으리라고 확신된다.

3. COPS의 작동원리

그림 1은 정화 및 재생공정을 나타내고 있다. 장치의 주요 부분은 양이온 선택막인데, 특별로 되어있다. 이 막은 6가 및 3가 크롬을 반발하고 이온 교환장치의 수지위에 있는 1가와 2가 양이온을 끌어 당긴다. 전류가 흐르면 1가 2가이온은 수지위에서 떨어져 음극전해액으로 들어가며 음극전해액에서 금속이온은 축적되거나 농축(Zn, 철)되거나 음극(Cu) 위에 순금속으로 석출된다.

음극효율은 음극전해액에서 구리를 처리하기에 충분할 정도로 높으며(그림 2) 따라서 석출물은

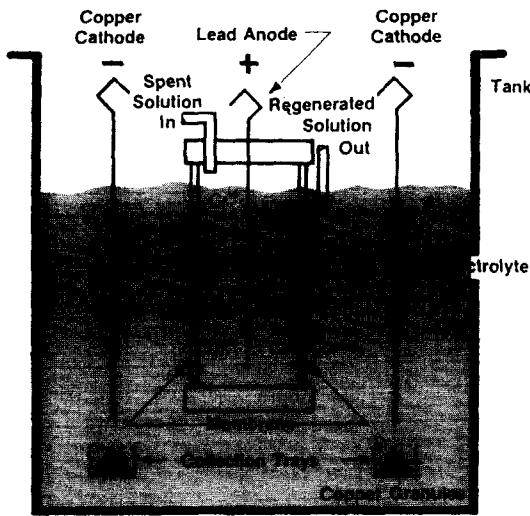


Fig. 1. 오염된 Cr액은 격막 cell안으로 펌프에 의해 보내진다. 금속불순물들은 격막을 통과하지만 Cr은 통과하지 못하고 3가크롬은 6가 크롬으로 산화된다. 정화된 Cr액은 작업조로 되돌아간다. 구리는 음극에 석출한다.

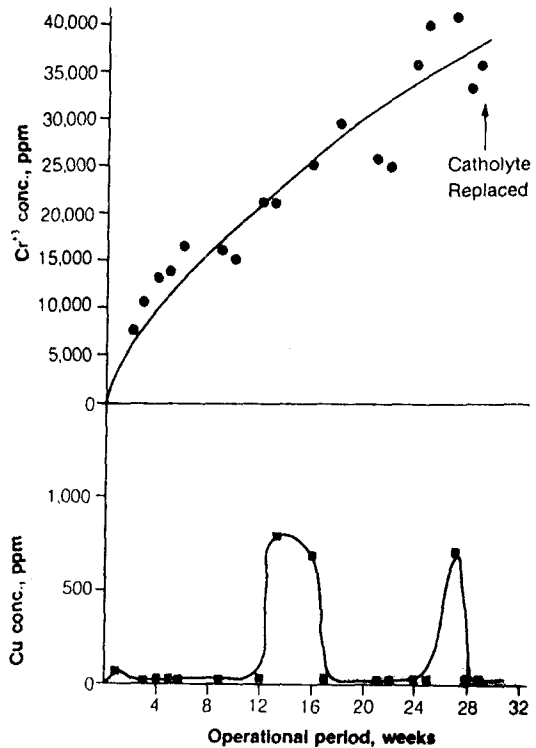


Fig. 2. 음극전해액내의 금속의 농도 변화

막을 통해 이동하는 구리의 이동율에 따라 조절된다.

양전해액 내에서는 납 합금을 양극으로 사용하고 크롬도금의 경우와 같이 3가크롬이 6가크롬으로 산화된다.

양전해액은 오염금속이 막을 통해 나감에 따라 정화되고 재생이 일어난다. 즉 3가 크롬이 6가로 산화한다. 이 공정은 크롬산 용액을 여과하여 격막재생장치로 넣어주고 중력에 의해 재생된 액이 작업탱크로 돌아오도록 구성되어 있다.

음극위에 석출되는 구리는 해면상태로 밀착력이 없으며 순도는 99% 이상이다 (표 2). 해면 상태의 구리는 음극에서 떨어져서 수집상자로 들어 가게 되며 주기적으로 이 상자를 비우면 된다.

수집상자에는 석출되는 구리의 70% 정도 만이 모여지며 남은 구리는 재생장치의 바닥에 모이게 되므로 생산량에 따라서 2 - 3개월 마다 재생장치에서 이것을 검사하여 제거해 주어야 한다. 음극전해액은 이때 교환하고 장치바닥의 구리는 수

동으로 제거한다.

4. 유지 및 작동

COPS 장치의 유지 및 작동은 다음과 같다.

Table 2. COPS 장치에서 석출한 전해 구리의 분석 (Rexnord사)

Parameter	Concentration, %
Cadmium	0.025
Zinc	0.002
Iron	0.015
Nickel	0.002
Lead	0.009
Chromium	0.201
Copper	Balance(99.7%)

1. 용액량, 회수율, 정류전류는 매일 검사한다.
2. 수집상자의 세정, 양극, 음극 전해액 분석, 여과카트리지의 교체는 주마다 실시한다.

3. 재생장치 및 음극은 2개월마다 제거, 세척 및 검사한다.
4. 전기접속부의 검사, 음극액의 제거 및 재생 중에 축적된 구리의 제거 등도 2개월마다 실시해야 한다.

양극액과 음극액은 원자흡광 분석장치가 있다면 쉽게 검사할 수 있으며 3가, 6가크롬, 구리 (다른 금속이 있을 경우 해당금속) 및 산에 대해 분석해야 한다. 용액의 농도가 제한이 되어 있는 경우에는 주마다 분석을 실시하는 것이 바람직하다. 예를 들어 Rexnord와 같이 각각의 박리설비에서 많은 경비가 드는 경우에는 주별 분석이 필요하다. 용액의 농도에 제한이 없다면 자주 분석을 하지 않아도 무방한데 Gould valve의 경우에는 수개월에 한 번 분석할 정도다.

5. 분석 자료

Rexnord에서의 분석자료가 표 2와 그림 2, 3, 4에 나타나 있다.

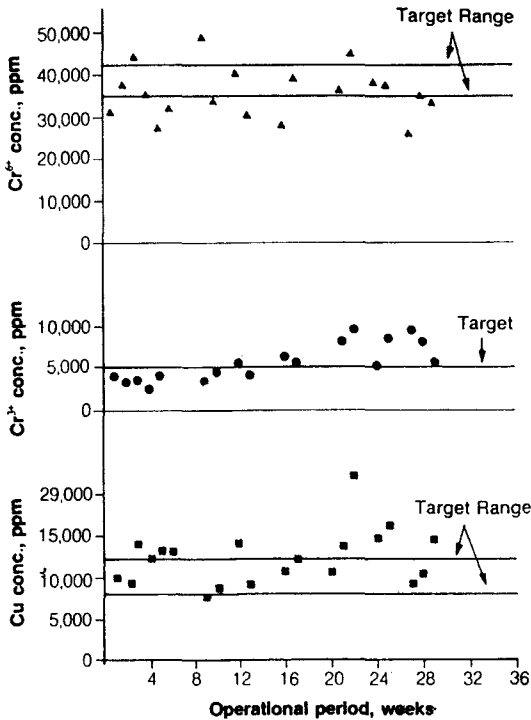


Fig. 3. 양극전해액내의 금속의 농도변화

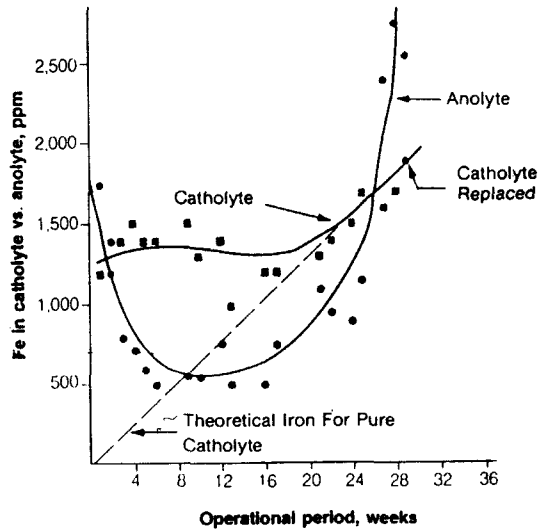


Fig. 4. COPS 장치 사용에 따른 양극전해액 및 음극 전해액내의 철 농도의 변화

양극 전해액(박리용액)에 관해서는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 구리의 농도는 6개월 동안 평균 12,000ppm을 유지하였고 음극접촉면의 세정을 제대로 하지 않거나 작동 전류가 적당하게 유지되지 못하였을 경우에 농도가 증가되었다. 구리 농도가 20,000ppm이 도달했을 때에는 박리율이 낮아졌으며 25,000ppm 이상이 되면 박리가 멈추었다. 약간의 농도의 증가에는 박리율은 별 차이를 나타내지 않는다.
2. 3가크롬은 평균 5,000ppm으로 유지되었는데 양극과 음극 접촉면의 세정이 불완전할 경우에 전류밀도를 낮게 나타내면서 농도가 변화 되었다. 3가크롬농도는 10,000ppm까지는 별다른 해가 없었으며 박리를 진행하는데 별 영향을 미치지 않았다.
3. 6가크롬의 농도는 6개월 평균 35,000ppm이었으며 조업을 너무 오래 계속하거나 정류기의 전류가 낮을때 또는 접촉면이 오염되거나 전극접촉이 깨끗하지 않을때 농도의 변화가 발생되었다. 조업시작 후 12주와 27주의 두 경우에 6가크롬의 농도가 너무 낮아 강소재가 부식되는 일이 발생되었는데 이것은 구리 분말이 회수 탱크 바닥에 너무

많이 쌓여서 음극이 두께가 된 것처럼 되어 부분적인 음극 분해를 일으키고 양극전해액을 오염시켰기 때문에 생겼던 일이었다. 이 경우 재생장치를 세척함으로써 이 작업계통은 정상적으로 움직이게 되었다. 다른 모든 변화는 박리수행에 영향을 미치지 않았다.

음극액 분석결과는 아래와 같다.

1. 음극 전해액에서 구리농도는 정상적일 경우 20ppm 이하이며 이때 음극 전류 효율은 적절한 값을 유지한다. 위에 언급된 쌍극현상이 있을 경우 구리농도는 70 ppm까지 증가하였고 음극은 제거능을 나타내지 못하였다 (Fig2).
2. 음극전해액내의 크롬은 양극전해액에서 미세한 양이 격막을 통해 새어 들어온 것으로 3가크롬이 대부분이다 (6가크롬은 0.1ppm

이하). 6개월 작동후 음극전해액은 새로운 황산용액으로 교체되었다.

3. 6개월 정도의 작업 후 철 함량은 2,000 ppm 정도가 되었고 제품을 오염시켰다. 이 경우 음극전해액은 폐기하였다.

6. 종합

미국 광산국에서 개발된, 크롬을 사용하는 작업용액을 재생하고 정화시키는 기술은 현재 두가지의 경우에 가치가 있음이 입증되었는데 그 하나는 부동성의 황동을 처리하는 중크롬산 욕이며 또 한가지는 구리 박리용 크롬산 용액에서 그 기술을 이용함으로써 많은 절약효과를 보았다. 이 기술은 다른 분야에서도 응용이 될 수가 있을 것으로 생각된다.

질 의 응 답

문) 카드뮴이나 아연도금 물품을 염수분무 시험하지 않고도 비슷한 결과를 얻을 수 있는 화학적 시험법이 있는가?

답) 도금물품을 황산구리 용액에 담겼다 뺀다 하는 것을 반복하면서 아연 피막이 용해 제거되는 것을 관찰하는 방법이 있다. 그러나 정확하다고 할 수 없으며 오히려 도금 두께 측정이 더 바람직 하다. 또 아연이나 카드뮴도금 후에 크로메이트 처리를 한 것은 크로메이트 피막의 성질을 알기 위해서 염수분무 시험을 하는 것이 좋다. 크로메이트 처리가 되었던 가를 알기 위해서는 아세트산염 (lead acetate) 시험이나 디페닐카바자이드 (diphenylcarbazide) 시험을 하면 된다.

문) 연강 프레임을 만들 때 나중에 조립을 하기 위해 구멍을 뚫고 나사를 낸다. 이 구멍 뚫린 부분이 쉽게 녹슬게 되는데 적절한 대책이 없는가?

답) 간단한 방법은 구멍을 뚫은 후 그곳에 페인트 칠을 하는 것이다. 단지 외관상 보기에 좋지 않을 수도 있는데 이때는 브러쉬 (brush) 도금과 같

은 방법을 써서 국부도금을 하면 된다. 또는 구멍 부분만 인산염처리를 한 후 방청유를 바르는 것도 경제적인 방법이 될 것이다.

문) 은으로 만든 목걸이에 금도금을 하는데 시일이 지나면 자주색내지 구리색으로 변한다. 이것이 무엇인가?

답) 우선 보관중에 변색이 되는 것은 금도금층 표면에 수분의 음축이 일어나 그 막이 형성되기 때문일 수도 있다. 또 소지금속인 은이 표면으로 확산해 나올 수도 있으나 이때는 변색이 균일하게 진행되지 않고 점상으로 된다. 은 소지 위에 니켈을 1 μ m 정도 도금을 해주면 은의 확산이 방지된다.

문) 구경 2.5cm인 강관에 15 μ m의 니켈도금을 한 제품의 90° 굽힘시험 (bend test) 에서 도금층이 떨어져 나간다. 이것은 물품이 파이프이기 때문이며 동일한 처리를 한 판재라면 180°로 굽혀도 떨어지지 않는다고 하는데 사실인가?

답) 굽힘시험의 결과는 제품이 관재든 관재든 상관없이 같은 결과를 나타내며 니켈도금층에 균열(crsck)은 생기더라도 도금층이 떨어져 나가지는 않아야 한다.

도금층이 떨어져 나가는 것은 다음 몇가지 이유들 때문일 것이다.

- ① 탈지가 불충분 했을 때
- ② 산세, 탈청 시에 소지 표면에 찌꺼기가 남았을 때
- ③ 이중도금을 할 때 표면이 황산화되지 않아 니켈 도금중간의 접착력이 좋지 않을 때
- ④ 도금액에 구리, 납, 철 또는 유기물 등 불순물이 많아 니켈 석출층이 취약해 졌을 때

문) 6262알루미늄 재료를 양극산화처리한다. 처리후 중성 염수분무시험에서 240시간을 견디어야 하는데 핏팅부식이 일어나고 있다. 원인이 무엇인가?

답) 이 재료는 양극산화처리 하기에 적합한 재료로서 15% 황산액에서 두께 $10\mu\text{m}$ 이상 산화피막을 입히면 중성염수분무시험에서 1000시간을 견디며 핏팅도 일어나지 않는 것으로 알려져 있다. 그러므로 양극산화처리의 작업조건, 알루미늄 재료의 성분검사, 산화피막의 두께, 봉공처리 작업의 조건 및 염수분무 시험 방법들을 잘 검토해 보아야 할 것이다

피막 두께를 잴 때는 75%인산(30~40g/l) 크롬산(20~25g/l) 혼합액을 88°C로 가열하여 8~15분간 담궈 산화피막을 녹여내고 무게 변화를 측정하여 알 수 있다. 알카리 용액을 쓰면 알루미늄 소지까지 용해되므로 주의해야 한다. 봉공처리를 할 때에 처리수에 염화물, 인산이온등 해로운 불순물이 첨가되지 않고 또 처리 탱크나 제품이 전기적으로 연결되지 않도록 해야 한다. 연결이 되면 갈바니 부식이 일어날 수 있다. 봉공처리가 완전한 지를 알기 위해서는 표면에 잉크를 한 방울 떨어뜨려 1분 정도 놓아 둔다. 이 잉크를 물로 씻어 낸후 잉크가 피막에 흡수되지 않아야 봉공처리가 완전한 것이다.

문) 구리의 표면이 변색된 것을 제거하기 위해

시안화물 용액에 담궈 두는데 다른 방법도 있겠는가?

답) 5% 황산과 16g/l 중크롬산칼리 혼합용액에서도 변색을 제거할 수 있다. 단지 이때는 크롬산염 피막이 형성되어 구리가 부동태로 되므로 그 위에 다시 도금을 하려고 하면 문제가 된다.

문) 부식이 심하지 않은 조건에서 사용하는 알루미늄 부품에 양극산화처리를 하지 않고 값싼 처리를 할 수 있는가?

답) 크로메이트 처리를 하면 바닷가나 수분이 많은 조건에서도 내식성이 좋다. 크로메이트 피막을 3.2~11mg/dm² 정도 입히면 황색내지 갈색으로 되며 피막이 얇아지면 색깔도 얼어, 진다. 탈지, 세척 등 전처리 작업은 역시 필요하지만 전류를 통하지 않아도 되므로 처리 비용이 절약된다. 도장하지용으로도 좋다.

문) 문의 성첩을 아연도금하는데 잘 파괴된다. 이것이 스프링 자체의 결함인가 또는 도금때문에 생기는 문제인가?

답) 우선 도금시에 스프링의 수소취성을 생각할 수 있다. 강도가 큰 재료에는 수소가 침입해 들어가 응력이 큰 부분을 만들어 파괴되기가 쉽다. 수소가 재료로 들어가는 것은 탈지, 산세, 및 도금공정에서 모두 가능하다.

재료 중의 수소를 제거하기 위해서는 150~200°C에서 3~4시간 가열해 주면된다. 도금두께가 두꺼울 때는 4 μm 정도로 도금한 다음 수소를 제거하고 나서 다시 도금을 계속한다. 산성아연 도금을 하게되면 전류효율이 거의 100%로 되면서 수소의 침입을 억제할 수도 있다.