

<技術解説>

大氣濃縮을 廣用한 鍍金用 크로오즈드시스템(上)

— 有害廢水와 슬라지를 내지 않는 EVACONC —

河 二 永*

表面處理工場 特別電氣鍍金工場에서는 他藥種과는 달리 靑化分 크롬 重金屬 등의 有害成分을 取扱하는 故로 廢水中에 이물질이 많이 包含된다. 公害防止法에 規制되는 이 物質들은 自然에서 自然히 無害物質로 分解되는 것과는 달라 그대로 永久히 남아 있게되니 事實上 그 排出最少許容量을 定하기는 매우 어려운 것으로 이들 物質의 排出은 점점 더 그 規制가 強化될 것이다. 따라서 使用水의 再循環利用과 아울러 이들 物質을 全혀 放出하지 않는 所謂 完全 크로오즈드 시스템이 要求될 날도 멀지 않을 것이다.

美國이나 西歐에서는 日本에 比해 上水道 또는 下水道 使用料가 매우 비싸므로 鍍金工場에서는 물을 回收 使用하고 있고 新水의 使用量 即 排出水量을 最大限으로 줄이는 施設이 많이 利用되고 있다. 廢水의 規制는 日本 것과 같다 하더라도 實際工場에서 排出되는 有害成分의 絶對量은 매우 적고 이들을 回收 再利用하고 있는 것이다. 이 回收方法에는 藥品處理 또는 離子交換 樹脂等이 있으나 鍍金工場에서 使用하는 藥品을 그대로 回收하여 100% 再活用하는 것이 더욱 經濟的이라 는 自명한 事이다. 이 目的에 適合토록 考察된 것이 大氣濃縮을 應用한 에바공크(evaconc)이다. 이것의 또 하나의 特徵은 슬라지(sludge)도 내지 않는다는데 있다. 여기에 에바공크의 概要를 說明한다.

1. 水洗理論

鍍金은 酸 알칼리 등의 前處理工程을 거쳐 銅 닉켈 크롬 亞鉛 등의 鍍金을 順次로 行하는데 이들 工程 사이에는 1~3 槽의 水洗工程을 必要로 한다. 從來이 水洗槽에서 各槽마다 수도물 또는 이에 準하는 良質의 물을 그나마 大量使用하고 表面處理槽에서 나오는 製品을 씻는다. 過去에는 우리나라의 물값은 쌔고 排水도 아무런 規制없이 버릴 수 있었다. 그러나 지금은 이러한 時代는 아니다.

水洗란 一面으로 생각하면 希釋이고 첫째 水洗槽에서 두번째 水洗槽로 順次希釋해가서 最終적으로 許容되는 濃도에 達하는 段階에서 水洗가 完了된다. 製品 表面의 鍍金液被膜이 될 수 있는 限 水洗槽內에서 攪散하고 槽內에서 完全混合을 促進시키기 위하여 空氣 攪拌 強制對流 超音波洗滌 스프레이水洗 등의 物理的 操作을 加할 때가 있다.

이들에 關한 理論的 研究는 많은 文獻에서 發表되고 있지만 이들의 理論的 導入式은 各文獻을 參照해주시기 바라고 여기서는 그 文獻中에 가장 簡明한 水洗의 理論式으로 Joseph B. Kushner의 式을 紹介한다.

$$1. \text{ 並列水洗 } R=(1+A)^n$$

$$2. \text{ 直列水洗 } R=(A^{n+1}-1)/(A-1) \\ =1+A+A^2+A^3+\dots+A^n$$

$$R: \text{ 洗淨效率 }=(C_0/C_n)$$

$$C_0: \text{ 鍍金浴藥品濃度 } g/l$$

$$C_n: n \text{ 째 槽의 水洗槽內의 藥品濃度 } g/l$$

$$n: \text{ 水洗槽의 數}$$

$$A: \text{ 希釋比 } E/\theta$$

$$E: \text{ 水洗水量 } l/H$$

$$\theta: \text{ 물이 나가는量 } l/H$$

여기서 並列水洗란 各槽別로 따로따로 給水한다는 것이고 直列水洗는 最終槽에만 給水하고 水洗水와 製品은 反對方向으로 흐르고 (이것을 counter flow 라고한다) 첫째 水洗槽에서 오라후로오 시킨다.

例로서 直列水洗로 $C_0=300g/l$, $E=100l/H$, $\theta=10l/H$ 라고 하고 $n=2, 3, 4$ 및 5로 變化시키면 C_n 는 각각 $27.3g/l(n=1)$, $2.7g/l(n=2)$, $0.27g/l(n=3)$, $0.027g/l(n=4)$, $0.0027g/l(n=5)$ 로 된다. 即 5째 槽에서 2.77ppm이 된다. 이 값을 Table 1에서 보는 바와 같이 表面處理作業에서의 最終水洗槽濃도에 比해 充分히 許容되는 것이다. 現在 일반적으로 行하여지고 있는 크롬浴에서는 回收 水洗 水洗 湯洗의 4 工程을 두며 水洗槽는 並列式으로 各各 $E=1, 000l/H$ 湯洗槽는 單獨으로 $E=100l/H$ 程度使用하고 있는 그림 1과 같은 경우가 많다. 이때 回收槽濃도는 $70g/l(Cr_2O_3)$ 로써 물이 나

* 대원통상대표이사

가는 물을 10l/H 로하고 위의 計算을 하면

水洗槽 n=1	水洗槽 n=2	湯洗槽 n=3
0.7g/l	0.007g/l	0.0007g/l

即 湯洗槽에서 0.7ppm 으로 되고 排水全量은 2,100/H, 그 水質은 Cr⁺⁶로서 約 170ppm 程度가 된다. 위 에서 알 수 있는 바와 같이 理論的으로는 水洗槽의 數

Table 1. 最終水洗槽의 金屬濃度

項 目	濃 度
Zn	5.5~22ppm
Cu	3.5~7.0ppm
Ni	0.9~9.0ppm
Cr	5.2~52ppm

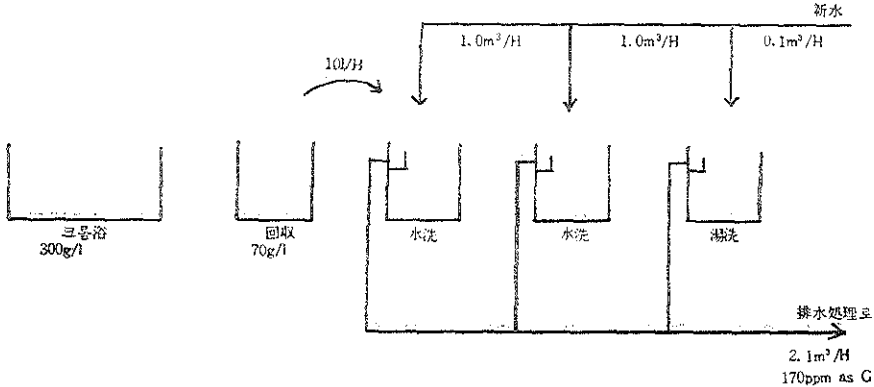


Fig. 1 크롬排水의 發生源

를 增加시킴으로써 水洗水量을 적게할 수 있다. 또 水洗水量或은 蒸發量을 減少시키기 爲해서는 물이 나오는 量을 減少시키는 것이 가장 效果的이라는 것도 式에서 알 수 있다.

2. 에바콩크의 原理

一般으로 蒸發濃縮操作에는 食鹽의 結晶化等에 쓰이는 多重効用缶에서 볼 수 있는 減壓濃縮操作과 化學工學의 調濕操作에 쓰이는 大氣濃縮의 두 가지 方法이 있다. 減壓濃縮은 蒸發缶 內部를 減壓하여 그 眞空度에 따른 끓는 點으로 蒸發操作하는 것이고 電氣鍍金業界에서는 絕對壓力 0.2kg/cm² 前後, 끓는 點은 60°C 前後로 使用하고 있다.

에바콩크 시스템에서 使用되는 에바콩크의 蒸발농축은 이 中의 大氣濃縮에 屬하고 이 濃縮器와 水洗理論을 應用하여 表面處理槽에 따르는 一聯의 水洗槽를 모두 回收槽로 바꾸어 水洗水量을 最大限 줄여서 水洗水量과 같은 量의 水質을 에바콩크에서 蒸발농축시켜

는 方案이다. 그 課程은 Fig. 2와 같다.

最終水洗槽에 給水된 水洗水는 各各의 水洗槽가 順次 表面處理槽쪽으로 液面이 낮아져 있으므로 表面處理部品の 흐름과 逆方向 即 向流式(counter flow system)으로 오바후트(overflow)관을 통하여 全量이 순환조로 들어가게 된다. 한편 순환조 中의 液은 순환펌프에 吸引되어 熱交換器에서 증발에 必要한 溫度로 加溫된 後 에바콩크 上部에서 內部로 向하여 噴霧되어 에바콩크 內部의 充填層內에서 氣液의 效果의 接觸으로 순환液의 一部分은 蒸發되고 濃縮된 液은 下部의 貯槽에 모여 自然流下로서 순환조에 들어온다. 蒸發에 必要한 氣流는 直接 大氣를 利用하든지 또는 有密미스트를 除去하기 爲한 局所排氣를 利用할 수도 있다. 即 에바콩크의 下部에서 불어넣은 氣流는 充填層內에서 前述한 순환液과 接觸한 後 Evaconc 上部의 미스트分離層을 通過하면서 飛沫同伴된 미스트 또는 有密미스트를 分離하고 蒸氣와 같이 깨끗한 氣流로서 排氣팬(fan)에 吸引되어 大氣中에 放出되는 것이다.

일반적으로 大氣濃縮裝置는 가량 순환液의 溫度나 순

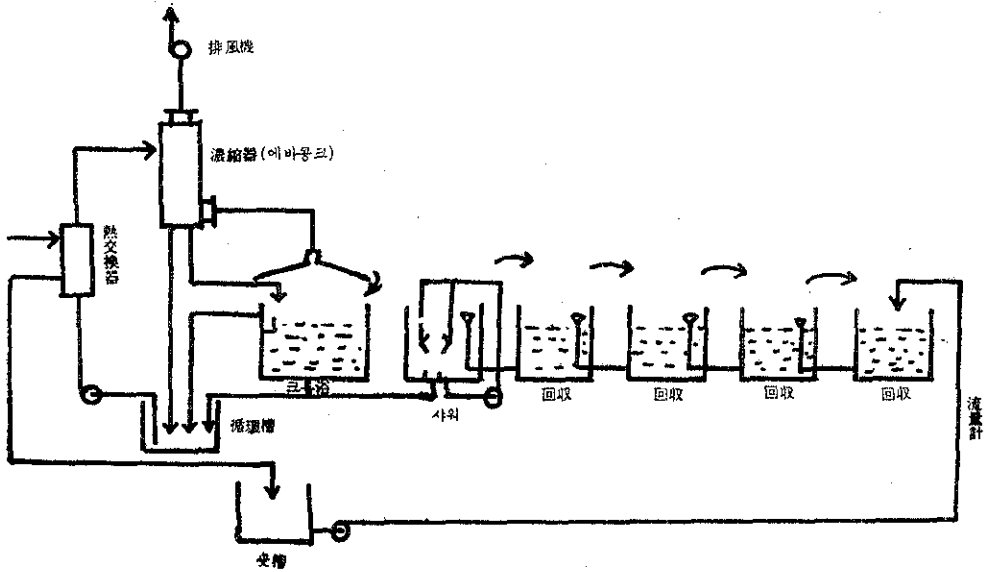


Fig. 2 Evaconc System

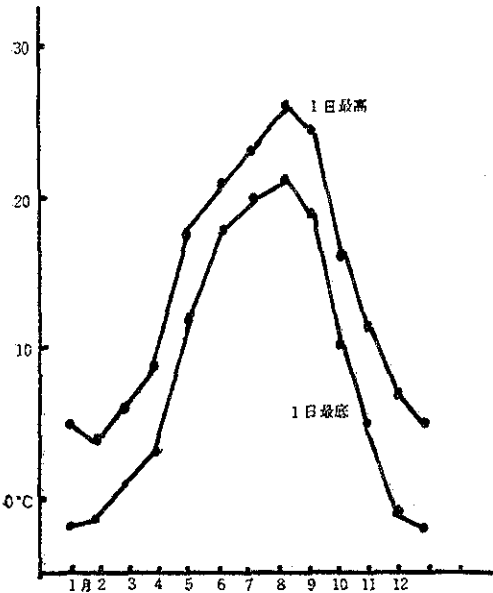


Fig. 3 年間外氣濕球溫度

환량량 氣流量等이 一定하더라도 氣流로 大氣를 利用 하였을 때 그 濕球溫度가 變化하는 가닥으로 蒸發量은 變動하기 쉽다. 年間的 濕球溫度는 Fig. 3과 같다. 한

편 生産量이 一定하면 들어 나오는 量은 一定하니 表面處理部品の 水洗效果를 均一하게 하기 爲해서는 水洗水量이 一定하게 되어야 한다. 이 兩者의 條件을 充足시킬 수 있는 循環槽의 液面의 높이를 定하고 熱交換器에 들어가는 蒸氣管의 電磁瓣을 制御하여 循環液의 溫度를 조절함으로써 에바콘크의 蒸發量을 管理하고 있다. 또한 循環液과 에바콘크 間의 蒸發操作을 계속하는 동안 이 系內의 循環液농도가 커져서 表面處理液의 濃度 보다도 높아지는데 이것을 하루에 한번 또는 週期를 定하여 表面處理液과 循環液을 바꾸기도 하고 또는 에바콘크에서 循環槽에 돌아가는 液의 一部를 表面處理槽로 보내기도 한다. 이때 表面處理槽의 液面이 恒常 一定하게 되는 同時에 兩槽의 溶液濃度는 均一化할 수 있다.

또한 이 方法의 利點으로는 表面處理操作을 하는 데는 一定한 液溫을 維持해야 하는데 이 溫度維持操作과 에바콘크의 蒸發操作을 따로따로 行할 수 있다는 것이다. 例로서 表面處理의 種類에 따라서는 亞鉛鍍金 酸性銅鍍金 아루마이트와 같이 20°C에 가까운 比較的 낮은 溫度로 操作할 때가 있다. 此러할 때 蒸發조작은 液溫과 無關하게 循環液을 加溫하여 蒸發시킬 수 있는 것이다. 一般으로 에바콘크의 循環液은 夏季는 50~7

0°C 冬季에는 20~40°C 이다.

3. 에바공크의 特徵

1) 表面處理藥品은 거의 100% 有効하게 利用할 수 있다.

一般的으로 表面處理作業에서의 藥品의 消耗은 電着에 有効하게 利用되는 藥品과 들어 나간으로써 水洗槽에 들어가는 藥品과 電解로서 發生되는 가스에 依해飛沫同伴現象으로 미스트(mist)로서 날라가는 藥品의 3種類로 大別된다. 이 中 水洗槽에 들어가는 藥品은 大量의 水洗水와 섞여 排水處理의 對象이 되고 많은 施設費가 所要되는 排水處理施設에서 또다시 많은 藥品을 使用하여 스라지로서 排出된다. 또한 表面處理槽에서 發生한 미스트는 有害미스트로서 大氣汚染防止法에 依한 規制値以下로 除去해야 한다.

裝飾크롬에 있어 이 들의 消耗藥品의 比率을 一定한 條件 밑에서 計算하면 Table 2와 같다.

Table 2 크롬酸의 損耗率例

項 目	比 率(%)
電 着 量	6.8
排 氣 損 失 量	19.7
물 어 나 오 는 損 失 量	73.5
合 計(全補給量)	100

※回收槽가 없을 때의 值

에바공크에서는 이 들 藥品을 100% 活用되니 經濟的이다.

2) 排水裝置와 排水處理用藥品이 必要 없다.

에바공크시스템에서는 水洗槽로 들어나가는 藥品은 蒸發量과 각 極은 小量의 水洗水와 섞여 最終적으로 蒸發濃縮된 後 全量이 表面處理槽로 되돌아오게 된다. 따라서 外部로 流出되지 않는 까닭에 排水處理裝置가 必要없고 當然한 이야기이지만 排水處理를 하기 爲한 藥品 運轉費用도 들지 않는다. 最終 水洗槽에서 水洗 效果를 充分히 하고 最終水洗槽에서 水質을 限度 以下로 늘려만 주면 되는 것이다. 最終 水洗槽의 對象이온 濃度는 들어 나오는 量 水洗槽의 數 水洗水量(蒸發量) 表面處理液의 濃度로 쉽게 決定된다.

3) 스라지가 나오지 않는다

電氣鍍金에서 發生하는 스라지의 大部分은 金屬水酸化物이다 이 스라지의 發生을 막기 爲해서는 그發生源

인 水洗槽로 들어가는 물이 나오는 量을 줄여야 한다 各金屬 1kg의 스라지의 量은 Table 3과 같다.

Table 3 金屬 1kg 當 스라지量

名 稱	合 水 率		
	0%	85%	96%
	乾燥固形物	眞空濾過機	濃 縮 槽
亞 鉛	1.52kg	10.1'	38.0
銅	1.53kg	10.2'	38.3
닉	15.8kg	10.5'	39.5
크	1.98kg	13.2'	49.5

※中和劑에 NaOH를 使用 脫水機에 助劑未使用時의 值

이 스라지의 沒 處理도 連續廢水施設을 갖고 있는 鍍金工場의 頭痛의 하나이다. 에바공크시스템에서는 물이 나오는 量이 全量히 水洗水와 같이 모든 表面處理槽에 뒤 돌아오는 까닭에 스라지도 나오지 않는 것은 두말 할 것도 없다.

4) 有害미스트의 除去도 可能하다

電氣鍍金에서 크롬鍍金 靑化銅鍍金에서 作業中 電極에서 發生하는 가스와 同伴하여 나오는 미스트는 工場內의 環境濃度를 維持키 爲하여 局所排氣해야 하고 또 이 排氣의 洗淨塔도 必要하다.

日本의 有害物質排氣基準은 Table 4와 같다.

에바공크시스템에서는 表面處理液의 濃縮뿐 만 아니라 有害 미스트를 含有하는 排氣를 에바공크 속으로 吸引하게 함으로써 有害 미스트를 表面處理液으로 轉換하고 再利用할 수 있게 된다.

크롬鍍金에 에바공크를 使用했을 때 大氣에 나가는 排氣 막트라의 크롬酸濃度는 東京都의 規制値인 1mg/m³를 充分히 滿足시킨다.

5) 冷却管이 必要없다

裝飾크롬은 電解効率が 낮고 電流密度가 높아 電解用 整流器의 出力의 殆半은 熱로 變하는 까닭에 槽內에 冷却管이 必要하다. 例로서 電解効率 15%, 電流密度 20A/dm², 生産量 3,000dm²/H, 電壓 8V, 그리고 槽外로 熱이 放出되지 않는다. 假定하면 約 350,000kcal/H을 熱量을 빼내는 冷却管과 冷却水가 必要하다 에바공크 시스템에서는 蒸發濃縮시키기 爲한 氣化熱이 必要하여 에바공크에서 나오는 液은 槽溫보다 낮게되므로 에바공크에서 순화槽로 되 돌아오는 循環液의 一部를 表面處理槽로 보내줌으로서 表面處理液의 溫度를 조절할 수 있게 되어 冷却管이 一切 必要 없다.

Table 4 有害物質排出基準

1973. 10. 1 기준

有害가스種類	政令/Nm ³	東京都/Nm ³	神奈川県/Nm ³
카드미움 및 化合物	1.0mg	1.0mg	Cd로서 0.5mg
鹽素	30mg	10ppm	1ppm
鹽化水素	80mg	25ppm	5ppm
弗素, 弗化水素 및 弗素化合物	1.0-2.0mg	10ppm	F로서 2.5mg
鉛 및 그 化合物	10-30mg	10-20mg	Pb로서 10mg
顔料가主인粉진	—	75mg	—
鹽化안몬이主인粉진	—	40-80mg	—
黃化水素	—	10ppm	10ppm
窒素, 酸化物	—	200ppm	250ppm
크롬	—	1mg	—
암모니아	—	50ppm	50ppm
포름알데히드	—	50ppm	5ppm
시안화수소 및 化合物	—	HCN로서 10ppm	CN로서 11.6mg
二酸化硫黃	—	—	5ppm
二酸化窒素	—	—	100ppm
벤젠	—	50ppm	25ppm
톨루엔	—	200ppm	100ppm
키실렌	—	200ppm	150ppm
트리크로에틸렌	—	100ppm	100ppm
페놀	—	—	5ppm
에르칸탄 化合物	—	—	10ppm
부름 및 부름 化合物	—	10ppm	—
黃	—	1ppm	—

Table 5 水質分析例

項	目	水道水基準	地下水	보이라수		水道水
				A	B	
水	溫度	—	32	32	22	18
外	濁	—	無色透明	無色透明	淡黃透明	無色透明
濁	色	2度以下	0.5度以下	0.5度以下	0.1度	0.1度以下
	PH	5度以下	10度	2-3度	0.4度	0.2度以下
	PH	5.8-8.6	7.85	10.15	6.62	7.0
導電率	度	—	250	397	7.64	195
M알카리	CaCO ₃	—	135ppm	—	3.96ppm	45.8ppm
鹽素	Cl	200ppm以下	3.5ppm	26.3ppm	6.2ppm	15.9ppm
黃酸	SO ₄	—	5ppm	9.6ppm	0ppm	20.0ppm
溶性	SiO ₂	—	49ppm	64ppm	0.8ppm	25.4ppm
磷酸	PO ₄	—	2.3ppm	1ppm	0.05ppm	0.1ppm
窒室	窒素	10ppm以下	Trace	Trace	—	—
總硬	CaCO ₃	—	104ppm	1以下	1以下	—
Ca	硬	300ppm以下	63ppm	1以下	1以下	74.46ppm
Mg	硬	300ppm以下	41ppm	1以下	1以下	44.88ppm
總鐵	Fe	0.3ppm以下	0.3ppm	檢出없음	1以下	29.58ppm
망가	Mn	0.3ppm以下	0.19ppm	0.025	—	—
過	가	10ppm以下	6.4ppm	2.2	—	—
蒸	發	500ppm以下	—	—	—	—

6) 水洗水の節約

處理部分의 洗滌에 必要한 水洗水量은 水洗理論에서 算한 바와 같이 물이 나오는 量과 水洗槽數에 依해 거 의 決定된다. 普通 크롬鍍金뒤의 工程은 回收——水洗 ——水洗——湯洗로 적어도 4 工程이 必要하고 水洗水量은 1~2m³/H 必要하다. 에바콩크시스템을 利用했을 경우의 가장 所望되는 水量은 前述한 에바콩크의 原理 에서 顯示된 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 交換器에서 나오는 물(凝縮水)로 使用한다. 엄밀히는 이 凝縮水와 給水量은 一致하지 않지만 이 方法을 擇하면 新水

使用을 極力抑制할 수 있다. 但 凝縮水가 반드시 純水와 같지 아니하므로 보일러의 管理를 잘 行한다든가 水質分析을 한 뒤에 使用해야할 것이다.

Table 5에 水道물의 水質과 凝縮水의 一例를 든다.

水洗水量은 凝縮에네르기를 줄이기 爲해서 될 수 있는 限 적은 것이 좋을 것이나 줄이던 反對로 水洗槽가 많아지게 된다. 水洗水量은 大略 물이 나오는 量의 10 倍 程度가 가장 效果의이다.

(다음號에 繼續)

(저자소개는 금속표면처리 제 7권 제 2호(1974)를 참조)