

도금공장에서 폐수처리기술과 금속 재회수기술 현황에 대한 개요 †

〈제 2 부〉

R. Kammel*
H. - W. Lieber**
역자 변 수 일***

차 례

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> 17. 재생기술 18. 유기물질 재회수 19. 약한 산성을 나타내는 양이온 교환수지의 응용 20. 강한 산성을 나타내는 양이온 교환수지의 응용 21. 약한 알칼리성을 나타내는 음이온 교환수지의 응용 22. 강한 알칼리성을 나타내는 음이온 교환수지의 응용 23. 이온 교환수지의 기타 응용가능성 | <ul style="list-style-type: none"> 24. 침전방법 25. 침전에 대한 반응속도론 26. 산화수 변화에 의한 침전 27. 용해도 강하에 의한 침전 28. 냉각에 의한 결정화 29. 가열에 의한 결정화 30. 동일한 이온 첨가에 의한 결정화 31. 용매 제거에 의한 결정화 32. 화학적 침전 방법 33. 기체상의 침전제 34. 용해되는 침전제 35. 고상의 침전제 36. 침전법 37. 침전에 대한 반응속도론 38. 침전에 의한 용액의 재생과정 39. 침전에 의한 금속의 재회수 40. Cu의 침전방법 41. 귀금속의 침전방법 42. 기타 다른 금속의 침전방법 43. 전기투석법 44. 투과선택적인 membrane 막 45. 한개의 투과선택적인 membrane 막에 의한 전지 46. 두개의 투과선택적인 membrane 막에 의한 전지 |
|---|---|

†“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

- 47. 여러개의 투과선택적인 membrane 막에 의한 진지
- 48. 전기분해법에 의한 금속의 석출
- 49. 금속함유 용액의 농축

17. 재생기술

강한 산성을 나타내는 양이온 교환수지의 부피는 수소형태에서 염형태로 바뀌어질 때 비교적 바뀌어지지 않은 반면에 약한 산성을 나타내는 수지의 부피는 이때 50% 이상 증가하게 된다. 강한 알칼리성을 나타내는 음이온 교환수지의 부피는 OH 형태에서 염형태로 바뀌어질때 비교적 바뀌어지지 않으나 약한 알칼리성을 나타내는 수지는 30%까지 부피팽창이 일어난다. (38, 57)

재생제의 낭비는 이온 교환수지의 이온적재 정도에 거의 무관하기 때문에 수지를 재생하기 전에 되도록이면 충분히 이온을 충전하도록 한다. 이와 같은 일을 효과적으로 이룩하기 위하여 2개의 같은 종류의 이온교환기를 직렬로 연결하고 첫번째 용기에 과중하게 적재시켜 그의 용량을 완전히 채워준다.

재생한 후 첫번째 용기와 제 2용기에 연결시켜 똑같이 처리한다. 강한 산성을 나타내는 양이온 교환수지를 재생할 때 충전방향과 반대방향으로(역류재생법) 산을 내어놓으므로 산을 절약하게 할 수 있다. 재생시 약품을 보다 효과적으로 이용하기 위하여 먼저 재생과정에서 빼어낸, 우선 부분적으로 약화된 산을 도로 사용하는 것이고 액체를 공기로 누르는 것, 적정량의 산과 배제된 물을 조절하는 것이다. 음이온 교환수지를 재생할 때에도 마찬가지로 적용된다. (29, 38)

18. 유기물질 재회수

이온 교환기를 이용하여 유기물질을 재회수하기 위하여 여러가지 가능성이 있는데 본고에서 약간의 예를 들어 설명하고자 한다.

19. 약한 산성을 나타내는 양이온 교환수지의 응용

Cd를 재회수할때 실제로 약한 산성을 나타내는 양이온 교환기를 이용한다. Cd 이온으로 농축된 용

- 50. 농축된 용액의 전기분해
- 51. 전기분해 전지에서의 물질전달
- 52. 전해전지의 형태

액을 전해방법으로 탈 Cd 시키고난 후 잔여의 Cd 이온은 약산 양이온 교환기를 이용하여 용액으로부터 분리될 수 있다.(Fig.13) 이를 위하여 2개의 약산 양이온 교환기를 직렬로 연결하게 되는데 PH가 5.4가 되는 용액을 약 15 용적용액부피/h의 속도로 흘리게 한다. 이 과정은 매우 짧은 시간 동안에 일어난다. (64, 68)

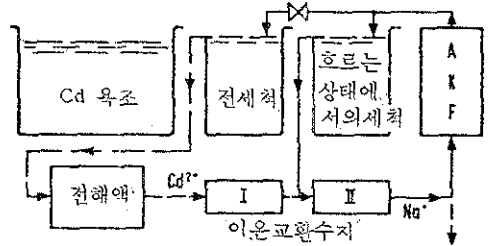


Fig. 13 Cd 재회수과정.
는 불연속적으로 흐르는 물;
 —————는 연속적으로 흐르는 물;
 FKA는 여과기, 양이온 교환수지와 음이온 교환수지로 이루어지는 이온교환수지 순환장치를 각각 표시한다.

전체적욕조로부터 Cd 함유의 용액이 본 세척욕조에 도달하기 때문에 세척수 역시 약산 양이온 교환기로서 탈 Cd 되어지고난 후 폐수처리장치로 들어간다. 이렇게 하여 폐수중하서 Cd 함유 slurry가 생기는 것을 방지할 수 있다. (65)

두개의 약산 양이온 교환기 중 첫번째가 Cd 이온을 적재하고 있으면, 약 10% 황산으로 재생시킬 수 있다. 재생처리된 용액은 전해욕조로 보내어지고, 양이온 교환기는 4% NaOH로 처리됨으로서 Na 형태로 바뀌어지고 다른 교환기에 연결된다.

20. 강한 산성을 나타내는 양이온 교환수지의 응용

계단식 세척수와 chrome 욕조로부터 chrome 산의 재회수와 정화하는데 이온교환 방법과 증류방법을 이용하게 되는데 이 형태의 이온 교환 수지를 이용하는 예가 된다.(Fig. 14) Chrome 욕조에서는 양극적으로 산화될 수 있는 Cr(III) 이온 이외에 Fe, Cu, Ni 과 Zn 이온이 농축될 수 있으므로, 다단계 물질약형 세척기술을 사용할때 계단식 세척기로부터 흘러나오는 chrome 산이 농축

된 폐수를 모아서, 수소형태로 되어있는 강산 양이온 교환수지에 주어서 어떤 용기로 내어 보내는게 바람직한 것이다. Chrome 욕조에 혼합한 후 용액은 여러번에 걸쳐 증류기에 보내어진다. 농축된 용액은 중간용기를 거쳐 다시 chrome 욕조로 되돌려지고, 액화된 용액은 역시 중간용기로 보내어 다시 세척수로 사용된다. 양이온 교환수지를 재생시킬 때 약 15%의 황산이 이용된다. 재생되어진 용액은 버리게 된다. (33, 34, 36, 38, 45, 53, 60, 66, 67, 69, 70)

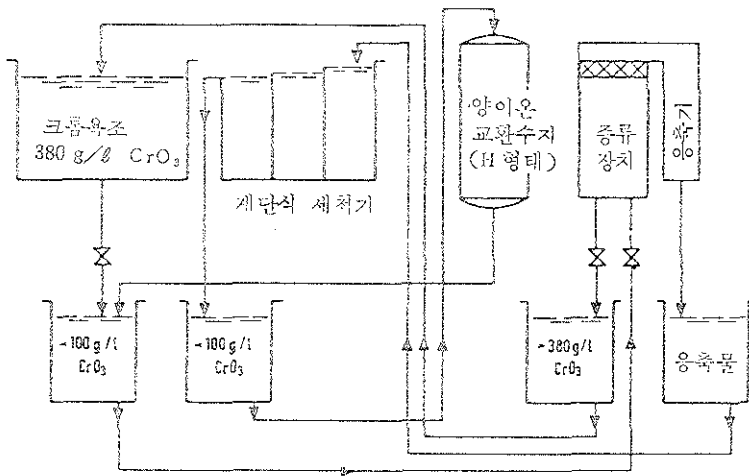


Fig. 14 계단식 세척기에 흐르는 폐수로부터 chrome 산 재회수 처리방법

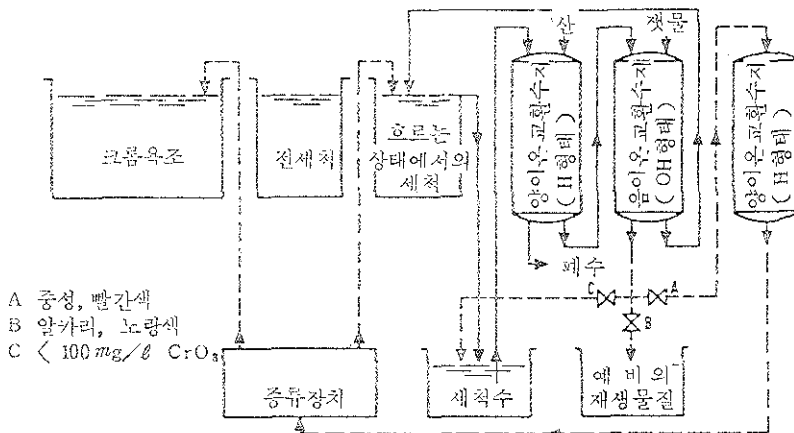


Fig. 15 흐르는 세척수로부터 chrome 산 재회수 처리방법

21. 약한 알칼리성을 나타내는 음이온 교환 수지의 응용

이것을 응용하는 예는 역시 chrome 산을 재회수하고 정화시키는 경우이다. 특히 세척수가 많이 필요한 경우에 이용된다.(Fig. 15) 여기에 흐르는 세척수가 우선 중간 용기에 도달하게 되는데, 거기서 다시 수소형태의 강산 양이온 교환수지에, 그 다음 OH 형태의 약한 알칼리 음이온 교환수지에 주어진다. 양이온 교환수지는 모든 금속 오염을 흡수하고 음이온 교환수지는 chrome 산을 받아 들인다. 탈염된 물은 다시 세척수로 사용된다. (35, 66, 70)

양이온 교환수지가 전부 소모하게 되면 황산으로 다시 재생시킬 수 있고, 재생한 후의 용액은 버리게 된다. 약한 알칼리 음이온 교환수지는 5%의 NaOH로 재생될 수 있다. 거기서 우선 빨간색의 중성의 약 80 g/l $Na_2Cr_2O_7$ 을 포함하는 용액을 얻게 되는데 이 용액을 다시 수소형태의 강산 양이온 교환 수지에 주어지므로써, 순수한 chrome 산 용액을 얻게 된다. 이것을 필요에 따라 기화시키고 다시 chrome 욕조로 되돌려 보내어진다. 이때 액화된 수증기는 세척조로 돌아가게 된다. 약한 알칼리 음이온 교환수지의 용리된 물질(eluate, 溶離物)이 노랑고 알칼리성을 나타내게 되면, 저장용기로 보내어지고, chromate 함유의 NaOH는 다음 재생을 위하여 이온교환기에 다시 주어진다. 약한 chromate 함유의 세척수는 마지막으로 중간 용기에 chrome 산 함유의 세척수를 위하여 돌려 보내어진다. (70)

22. 강한 알칼리성을 나타내는 음이온 교환 수지의 응용

대부분의 금도금 욕조에는 금이 dicyanoaurate 착염 $[Au(CN)_2]^-$ 형태로 존재하는데 OH 형태의 강한 알칼리성 음이온 교환수지와 아주 강하게 결합될 것이다. 많은 금도금 공장에서 우선 금도금 하려는 공작물을 고정세척 욕조에서 전세척을 한 후에 2개의 직렬로 연결된 강한 알칼리 음이온 교환수지로 보내어진다.(Fig.16) 이렇게 함으로서 유실된 금을 거의 완벽하게 재회수시킬 수 있다. (38, 45, 60, 67, 70, 71)

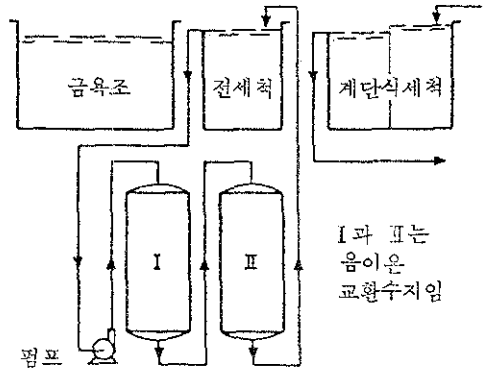


Fig. 16 음이온교환수지를 이용한 전 세척 욕조에서 금 재회수방법

수지의 재생은 매우 불완전하게 이루어진다. 1 l 수지당 최대한 100 g의 Au과 결합되고 있으므로 금함유의 수지를 분리설비에 보내어지고 신선한 수지가 들어있는 교환장치를 채운다. 이 장치는 이미 부분적으로 충전된 이온교환수지 기둥에 연결되어 있다.

23. 이온교환수지의 기타 응용 가능성

Ag, Ni 과 Cu를 회석용액으로부터 재회수하기 위하여 이온교환수지를 역시 이용할 수 있다. 마찬가지로 욕조를 재생시키기 위하여 방해되는 이온을 제거할 때에도 이용된다. (38, 67, 68, 70, 72)

이온 교환수지가 이용될 수 있는 가능성은 높은 선택성과 가능한 높은 결합이온 농도를 갖는 새로운 형태의 수지가 개발되므로써 항상 넓어지고 있다. 이와 같이 하여 유가물질을 함유하는 용액을 분리할때 보다 더 분리가 잘되기 때문에 이온 교환 방법에 의하여 조업비용이 절감하게 된다. 여러가지 이온교환기술을 개선하기 위하여 용액을 이온 교환수지에 주기 전에 산화 환원과정, PH조정과 착염형성제 추가 등으로 잘 맞추어야 한다. 수지가 용리될 때에도 마찬가지로 적용된다. (68)

유가물질이 회석용액으로부터 재회수될 때 또는 방해되는 물질이 용액으로부터 분리되어야 하고 이

용액이 다시 이용되어야할 경우에 이온교환 방법이 중요한 자리를 차지하게 된다.

24. 침전방법

침전이란 어떤 용액으로부터 새로운 형성된 고상의 물질의 분리를 의미한다. 이 과정은 여러가지 원인에 의하여 생겨난다. 어떤 용액에 들어있는 이온이 예를 들면 그의 산화상태를 바꿈으로서 침전될 수 있다. 이에 대한 예로서 Sn(II) 이온의 산화 또는 Cu(II) 이온이 Cu(I) 이온으로 또는 Cu 금속으로 환원될때 침전이 생긴다. 용해된 물질의 침전은 그 물질의 활동도 (activity)가 바뀌어짐으로서 생긴다. 이와 같이 생긴 침전을 대부분 결정화라고 불려진다. 결정화는 용액을 가열 또는 냉각할 때, 용매를 빼어낼 때, 또는 같은 이온의 물질을 첨가할 때 또는 여러가지 이런 조처를 조합시켜 취할때 생긴다. 기체상, 액상 또는 고상의 침전제를 용액에 넣으면 용해되어있는 물질이 용액으로부터 분리되는데 이런 과정을 화학적 침전이라 하여준다.

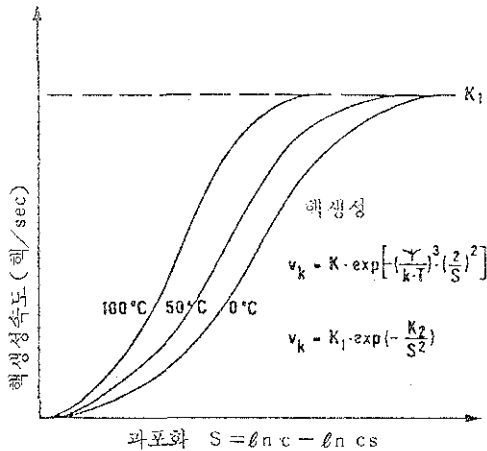


Fig. 17 용액의 과포화와 온도의 함수로 표시된 3차원 해생성 속도 (Junghans에 의한) (v_k 는 해생성속도, K, K_1, K_2 는 상수, ψ 는 각 입자의 격자에너지, k 는 Boltzmann상수, T 는 절대온도, c 는 유효농도, c_s 는 포화농도, S 는 과포화를 각각 나타낸다).

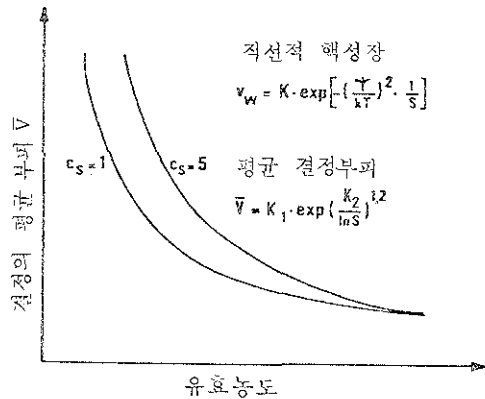


Fig. 18 농도의 함수로 표시된 결정의 평균부피 (v_W 는 결정성장속도, \bar{V} 는 평균결정부피를 각각 나타낸다).

25. 침전에 대한 반응속도론

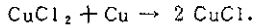
이미 서술한 조처를 통하여 우선 과포화 용액을 만들어낼 수 있다. 고상의 물질이 용액으로부터 분리되는 것에 의하여 얼마나 빨리 과포화가 없어지는지, 그 속도는 핵생성과 결정성장이 일어나는 조건에 따라 달라진다.⁽⁷³⁻⁷⁵⁾ 핵생성 속도는 Fig. 17에 표시된 것처럼 온도와 과포화가 증가함에 따라 지수 (exponential) 함수로 증가한다. 결정성장이 확산율속 단계에 의하여 일어난다면 결정크기를 용해도와 과포화의 함수로 Fig. 18에 역시 지수 (exponential) 함수로 표시하였다. 침전된 유기물질이 용액으로부터 재회수할 목적으로 분리되어야 하므로 침전조건을 다음과 같이 하는게 합리적일 것이다: 결정성장 속도가 핵생성 속도를 증가해야 한다. 그리 빠르지 않은 침전속도에 의하여 얻어진 고상물질은 일반적으로 잘 침전될 수 있고 여과될 수 있다.

26. 산화수 변화에 의한 침전

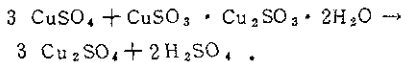
금속의 여러가지 산화수를 갖는 염의 여러가지 용해도에 대하여 잘 알려진 예로서 Sn, Fe, Cu 화합물을 들 수 있다. Sn과 Fe(III) 염은 쉽게 가수분해될 수 있고 침전될 수 있다.

Cu(II) 이온이 Cu(I) 이온 또는 금속 Cu로 환원됨에 따라 희석한 용액으로부터 Cu가 침전하게 된다. 이것은 공업적으로 대단히 중요한 의미를 갖는다.^(75,76) Cu(II) 염화물이 Cu와 결합

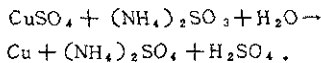
하면



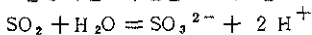
잘 녹지않은 Cu(I) 염화물이 된다. Cu(I)이온의 수산화물이 존재할 수 없으므로 소석회를 집어 넣으므로써 $2 \text{CuCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Cu(I) 산화물이 생긴다. Cu(I) 염은 산소산에 쉽게 불균화(不均化, disproportionation) 되므로 침전물이 황산과 반응하여 $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Cu 분말과 CuSO_4 가 형성된다. 최근의 연구에 의하면 여러가지의 Cu sulfite 화합물, 특히 chevrels염, $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 을 Cu 수용액으로부터 황산을 포함하고 또한 녹을 수 있는 염, 예를 들면 Na-hydrogen sulfite 또는 ammonium sulfite 를 첨가함으로써 침전시킬 수 있다. (77) Chevrels 염의 용해도가 SO_2 가 포화된 25°C의 수용액에서는 너무 적어서 Cu 함량이 2 g/l 보다 적지만, 용액이 238 g/l acetonitril이 포함되면 Cu 함량이 80 g/l로 증가한다. 이와 같이 적어도 1 mole Cu (I) 이온당 3 mole acetonitril을 포함하는 용액으로부터 상온에서 Cu sulfate 용액을 첨가함으로써



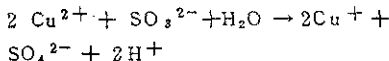
산성의 Cu (I) sulfate 용액을 얻게 된다. 이 용액을 가열하면 acetonitril이 증발하게 되고 Cu (I) sulfate가 불균화되어 Cu분말과 Cu (II) sulfate로 된다. Cu(II) sulfate의 환원은 150°C의 압력기 (autoclave)에서 ammonium sulfite을 첨가함으로써 이루어진다. (77)



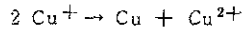
환원이 높은 압력에서 시행되면 기체상태의 환원제, 예를 들면 수소, CO, SO_2 도 사용될 수 있다. SO_2 를 사용하면 Cu 함유 용액의 산도가 환원과정에서 결정적인 역할을 하게 된다. 왜냐하면



에 의하여 PH 값의 감소는 역시 sulfite 이온 농도의 감소를 일어나게 하기 때문이다. 그러나 Cu (II) 이온의 환원속도가 Cu(I) 단계를 거쳐



용액중의 SO_3^{2-} 의 함량에 관계되고, 이 반응이 불균화 반응에 의하여



느리게 일어나기 때문에 Fig. 19에서 알 수 있듯이 용액의 PH 값이 아주 중요한 의미를 갖는다. (78) 수소를 환원제로 사용하면 환원속도가 몹시 높아진다. 그러나 여기서 용액의 PH 값이 몹시 낮기 때문에 반응을 몹시 느리게 한다. CO의 환원효과는 산성 용액에서 몹시 낮게 나타난다. (78) Cu 이외에도 Ag 및 암모니아를 포함하는 Ni 염이 수소로 환원될 수 있다. (80)

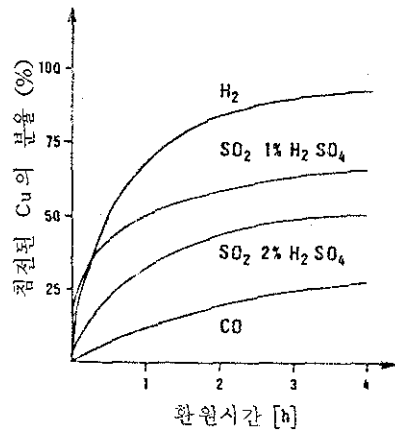


Fig. 19 환원시간의 함수로 표시한 침전된 Cu의 비율.

(온도 140°C, 초기농도 6-8 g/l Cu(II) 이온, SO_2 의 분압 = 5 bar, 산함량 = 1-2 wt.% H_2 또는 CO_2 와 환원할때 중성 용액).

27. 용해도 강하에 의한 침전법

용해되어 있는 고상의 물질은 용해도를 낮춤으로써 용액으로부터 분리시킬 수 있다. 즉 물질이 고상으로 침전하게 된다. 어떤 용질의 포화활동도는 온도와 압력이 일정할 때 일정한 값을 가진다. (81) 포화활동도는 용액의 온도의 지수(exponential) 함수로 표시된다. 어떤 용질의 용해열 *이 + 이면 포화활동도는 온도의 증가에 따라 증가하고, 그렇지 않으면 온도에 따라 하강하게 된다. 아래와 같이 실제 예에서 보듯이 금속염의 용해도는 용액을 가열 또는 냉각함에 따라 낮아지게 된다.

* 여기서 어떤 용질의 용해열이란 이미 포화된 용액에 이 용질을 첨가할때 생기는 혼합열을 의미한다.

농도 c 와 활동도 a 사이의 관계는 활동도계수 f_2 를 매개로 하여 $a = f_2 \cdot c$ 에 의하여 표시되거 때문에 어떤 용질의 용해도는 어떤 중성염 전해질의 첨가로 증가할 수 있다. 단 이 중성염이 상

호이온작용에 의하여 용질원소의 활동도 계수를 감소시킨다고 생각한다. 첨가물질이 침전될 물질과 같은 이온이던 용해도가 감소하게 된다.(Fig.20)⁽⁸²⁾

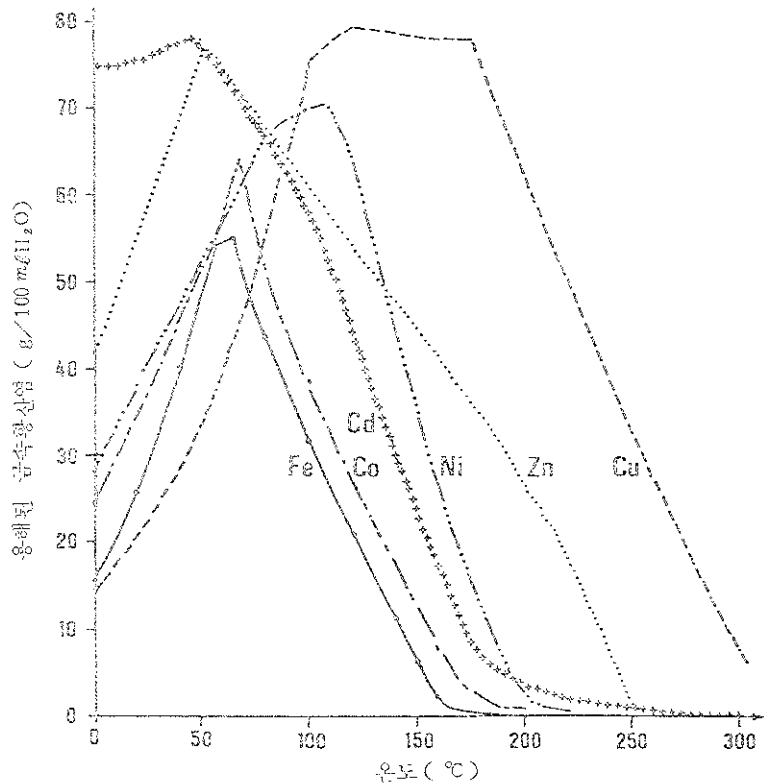


Fig. 20 온도의 함수로써 표시된 수용액에서 여러가지 금속 sulfate 염의 용해도 곡선

온도가 개개의 물질의 용해도에 미치는 영향은 다양하다. 예를 들면 KNO_3 의 용해도가 0° 와 $80^\circ C$ 사이에 1000% 증가하는데 비해서 $NaCl$ 은 약 10% 밖에 증가하지 않는다.⁽⁷³⁾ 따라서 따뜻하고 포화된 KNO_3 용액이 냉각됨에 따라 결정화되거나 침전되는데 비해서 $NaCl$ 용액은 그렇지 못하다. $NaCl$ 염은 용액을 아주 농축시킴으로써 완전하게 침전시킬 수 있다. 제 2 침전방법은 불활성 유기물질을 용매에 첨가함으로써 용해능력을 향상시키는 것이다.

결정화에 의한 고상물질의 분리에 대한 중요한 가능성을 실제 예를 들어 설명하겠다.

28. 냉각에 의한 결정화

용액이 냉각되면 용액의 열이 보통 압력 내지 커소 압력 아래서 물의 증발을 통하여 또는 냉각 부위에서 열의 전도와 대류에 의하여 밖으로 빼앗긴다. 열이 빼앗기는 속도는 과포화 정도를 결정하고, 입도분포와 결정모양은 얼마나 강렬하게 용액이 움직이느냐에 달려있다.

냉각 결정화 장치를 이용하여 Cu 와 Ni 염을 습식 야금법에서 마지막 전해질로부터 그리고 황산 세척용액으로부터 Fe sulfate 염을 분리시킬 수 있다.⁽⁸³⁾ 가장 간단한 경우로서 한개의 결정화 용기에 냉각장치를 넣고, 거기서 Fe sulfate를 he-

ptahydrate 형태로 침전시키는 것이다. 용액을 냉각하는 동안에 휘저으면 현탁액 (suspension)이 생기고, 결정은 원심분리기를 이용하여 연속적으로 산성용액으로부터 분리된다.

철 함유의 산을 위로부터 결정화 용기에 넣으므로서 냉각시킬 수 있다.⁽⁸³⁾ 이때 밑으로부터 공기를 불어 넣어준다. 결정화된 heptahydrate는 쉽게 제거될 수 있다.

산성용액을 진공증발법에 의하여 효과적으로 냉각시킬 수 있다. 왜냐하면 이때 기화열이 용액으로부터 빼앗기기 때문이다.^(59,83,84) 이와같이 산성용액을 냉각시키고, 여러 단계의 결정화 장치에서 과소압력이 내려감에 따라 계속해서 냉각시키면 가장 유리한 결정화조건이 될 것이며 현탁액이 생겨서 그것으로부터 heptahydrate를 잘 분리시킬 수 있다.

29. 가열에 의한 결정화

철 함유의 황산용액을 56.6 °C로 가열하면 Fe sulfate는 heptahydrate로 결정화되는게 아니라, tetrahydrate로 결정화된다. 64.4 °C 이상에서는 monohydrate를 형성한다.⁽⁵⁹⁾ 금속 sulfate의 용해도에 관한 대부분의 연구는 100 °C 이하에서 시행되었다. 보다 높은 온도에서 시행된 최근의 연구^(85,86)에 의하면 Fe, Cu, Ni, Co, Zn와 Cd의 sulfate의 용해도는 온도가 증가함에 따라 증가하다가 어느 정도 이상 가열하면 매우 낮은 값으로 하강하게 된다.(Fig.20) Cd sulfate는 결정수 없이 침전되지만, 나머지 금속 sulfate는 고온에서 monohydrate로 침전 결정화된다.

고온에서 이미 상순한 금속염의 용해도가 낮은 것을 이용하여 autoclave에서 결정화시킬 수 있다. 이렇게 되면 냉각에 의한 종래의 결정화법에 비해서 보다 낮은 잔여농도로 낮추게 할 수 있다. 가열에너지로서 여러가지 공장에서 버린 폐열을 이용할 수 있다.

30. 동일한 이온 첨가에 의한 결정화

Cu sulfate의 용해도가 황산의 함량이 커짐에 따라 감소하듯이 (Fig. 21) 금속염 용액에다 염의 음이온에 해당하는 산을 첨가하면 용액 중의 금속 함량이 작아진다. 용해도적에 근거를 둔 이

현상을 이용하여 철이 농축된 황산 산성용액을 재생할때 우선 황산을 첨가한 다음 용액을 냉각시킨다.⁽⁸³⁾

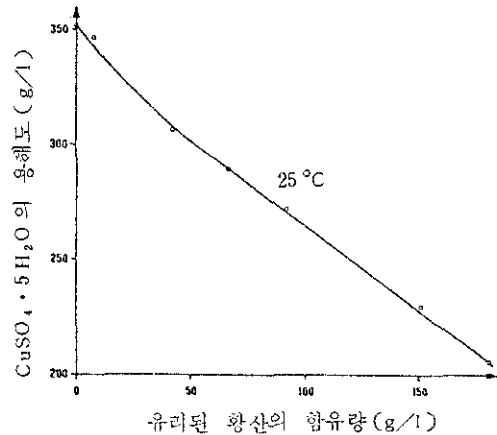


Fig. 21 황산농도의 함수로서 표시된 25 °C에서 Cu sulfate pentahydrate의 용해도 곡선

31. 용매제거에 의한 결정화

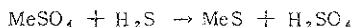
염함유의 용액을 우선 증발시켜 용매, 대부분 물을 제거시키면 결정화에 유리한 조건이 된다. 산성의 산성용액에다 결정수가 부족한 금속염을 첨가하여 결정수가 많은 염을 침전시키므로서⁽⁸³⁾ 산성용액으로부터 물을 제거시킬 수 있다. 염이 두 종류의 서로 녹은 용매에 각각 다른 용해도로서 녹는다면, 결정의 침전을 다음과 같이 성취하게 할 수 있다. 즉 용액에다 용해도를 낮추는 용매를 첨가하면 침전이 생기게 된다. 한 예로서 이미 사용된 산성용액에다 acetone을 첨가하므로서⁽⁸³⁾ 95%의 Fe sulfate의 침전을 얻을 수 있다.

32. 화학적 침전 방법

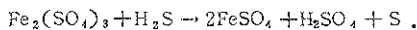
불순물을 분리시키거나 유가물질을 재회수시키기 위하여 난용성의 화합물을 이루는 음이온이나 양이온을 공정 용액에다 첨가한다. 이 외에도 가수분해에 의하여 침전을 일으키게 할 수 있다. 여기서 염은 다시 산과 염기로 분해된다. 그러나 여기서 수산화물이 생기기 때문에 이 과정을 다음 고찰에서 제외하기로 하자.

33. 기체상의 침전제

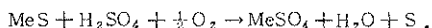
고려 대상이 되는 기체, 즉 암모니아, CO_2 , SO_2 와 H_2S 중에서 제일 후자만이 여기서 논술 하려는 관세에 의미가 있다. 금속 황화물의 용해 도적이 여러가지 값을 갖고 침전이 PH 값에 대단히 영향을 받기 때문에 개개의 금속이온이 용액으로부터 분리될 수 있거나 실제로 금속이 완전하게 침전될 수 있다.⁽⁸⁷⁾ 침전조건이 잘 지켜지면 황화물이 여과에 의하여 용액으로부터 잘 분리될 수 있으며, 또한 황화물이 산화성 분위기에서 압력 침출법에 의하여 그에 해당하는 sulfate 로 바꾸어진다. 2가 양이온 즉 Cu, Ni, Zn 에서



에 의하여 같은 당량의 산이 생겨난다. Cu의 침전은 약 $\text{PH} > 1.5$ 이상에서, Ni의 침전은 $\text{PH} > 2.5$ 이상에서, Zn의 침전은 $\text{PH} > 4$ 이상에서 최적으로 시행될 수 있기 때문에⁽⁸⁷⁾, 침전하는 동안에 PH 값을 규제해야 할 것이다. 산화수가 +3 으로 존재하는 철의 경우 H_2S 로서 침전될 수 없으며 Fe(II) 이온으로 환원된다.



황화물의 산화성 침출법에 의하여



진한 금속 sulfate 용액이 생겨난다. 거기서 금속을 예를 들면 전해법에 의하여 재회수 시킬 수 있다.

34. 용해되는 침전제

Cu의 침전에는 sulfide 화합물 이외에 carbonate 용액이 고려될 수 있다. 더욱이 환원제로서 hydrazin⁽⁸⁸⁾ 을 사용한다. Cu의 환원과 Cu(I) 염화물로의 침전에 대하여 이미 언급하였다. Cu(I) 이온이 cyanide 용액에 착염으로 존재하면 산성화 시킴으로서 Cu cyanide 로 침전하게 된다.⁽⁸⁹⁾ 이때 자유롭게 된 청산(HCN)은 알칼리 용액에 흡수하게 된다.

비슷한 방법에 의하여 역시 Ag의 cyanide 용액을 처리할 수 있다. 산을 첨가하여 cyano-온산착염을 분해시켜 Agcyanide 으로 침전시킨다. 이때 생기는 청산을 NaOH에 흡수시킨다.⁽⁹⁰⁾

세척수로부터 Ni의 재회수에서는 carbonate 로

의 침전이 의미를 갖는다. 침전물을 산으로 씻어내고 결정화 또는 전기분해에 의하여 금속상태로 얻어진다.⁽⁹¹⁾

Ba chromate 와 Pb chromate 가 난용성이라 하더라도 chromate를 폐수로부터 이렇게 침전시키는 가능성은 거의 의미가 없다.

금속함유의 산과 cyanide 함유의 금속염 용액을 가공하기 위하여 개발된 새로운 공정에 의하면 산성용액을 조심스러이 알칼리성 cyanide 함유용액과 섞어서 금속 이온을 난용성의 cyanide 로 침전시킨다. 이 침전물을 여과시키고 난 후 우선 열적 방법으로, 그 다음 습식야금법에 의하여 작업이 된다.⁽⁹²⁾

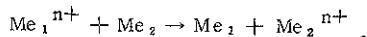
35. 고상의 침전제

소석회 hydrate 나 Cu(I) 염화물을 현탁액으로 사용하면 화학반응 이전에 우선 용해과정이 선행되는데 고상의 침전제를 주었음에도 불구하고 이온반응이 일어난다. 고상의 침전제는 넓은 의미에서 역시 이온교환 수지라 할 수 있다. 왜냐하면 화학적으로 반응하는 맞무리 이온이 수지모체에 굳게 결합이 되어 있기 때문이다. 마지막으로 휴착제 예를 들면 황산화탄소, 규소산 gel 또는 특수한 hydroxide 등을 고상의 침전제라 볼 수 있다. 물론 이들 물질이 다른 이온을 화학양론법에 의하여 결합하지는 않지만 위와 같이 이야기할 수 있다.

36. 침전법

침전(cementation)이란 금속 Me_1 의 이온이 산화수 변화에 의하여 침전되는 현상을 의미한다.

즉 Me_1 이온이 금속상태로 환원되고, 다른 금속 Me_2 가 동시에 전자를 내어놓게 된다. 즉 환원하면 Me_2 이온으로 산화하게 된다. 침전에서는 양극 부분반응이 일어난다. 즉 $\text{Me}_2 \rightarrow \text{Me}_2^{n+} + n \ominus$. n 전자는 \ominus , 음극부분반응은 $\text{Me}_1^{n+} + n \ominus \rightarrow \text{Me}_1$. 환원반응에 해당한다. 두개의 부분반응이 금속 Me_2 표면의 여러 군데에서 동시에 일어나게 된다. 침전의 전체과정은 두부분 반응의 함으로 이루어진다:



이와 같은 산화 환원과정은 다음과 같은 조건이 있어야만 일어날 수 있다 :

용액 중의 금속 Me_1 과 Me_2 의 전위차가 존재하고 금속 Me_1 이 Me_2 보다 양(+)의 전위를 가져야 한다. 어떤 금속의 전위 e_{Me} 는 Nernst 방정식

$$e_{Me} = e_{Me}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

(여기서 e_{Me}° 는 금속의 표준전위, R는 일반 기체상수, T는 절대온도, F는 Faraday 상수, $a_{Me^{n+}}$ 는 금속이온의 활동도)에 의하여 금속의 기전력 열의 위치와 용액 중의 금속이온의 활동도에 관계가 된다.

금속이온의 활동도가 예를 들면 착염 형성으로 인하여 매우 영향을 받기 때문에 침전을 가속시킬 수도 있고 감속시킬 수도 있다 : 황산 용액 중의 Cu가 질화에 침전되는 반면에, 알칼리 용액에서는 Cu 이온이 착염으로 존재하기 때문에 이 산화 환원 과정이 일어나지 않는다.

37. 침전에 대한 반응속도론

전위차 ($e_{Me_1} - e_{Me_2}$) 가 클수록, 침전이 일어날 가능성이 높아지나 (열역학적 개념) 침전 속도와는 무관하다고 볼 수 있다. 전체의 산화 환원과정이 여러개의 부분과정으로 일어나기 때문에 (금속 Me_1 이온이 금속 Me_2 표면으로의 수송, 전자를 내어놓음, 금속이온의 환원과 금속 Me_1 원자가 격자로의 이식, 금속 Me_2 이온 형성, 이 이온의 표면으로부터 분리, 용액 내부로의 수송), 전체 침전속도는 이들 중에 어느 부분과정이 가장 느리게 진행되느냐에 달려있다.⁽⁹⁴⁾

금속 Me_1 이 금속 Me_2 표면에 침전되기 시작하면 천천히 혼합전위가 형성된다. 금속 Me_2 표면이 금속 Me_1 으로 완전히 덮히게 되면, Me_1 의 평형전위에 도달하게 되어 침전은 실제로 끝나게 된다.

침전에서 큰 표면을 얻기 위하여 금속 Me_2 를 딱딱한 모양으로 주지 않고, 작은 조각 또는 분말 형태로 넣어준다. 금속 Me_1 이 금속 Me_2 표면에 아주 치밀하고 단단하게 침전되면 침전물의 두께가 $1\mu m$ 의 몇분의 일 밖에 되지 않을 것

이다. 매우 높은 전위차에서 생겨난 해면질의 침전은 아주 두꺼운 침전물을 이루게 된다. 왜냐하면 양극 용해과정이 여기서 그렇게 빨리 저지되지 않기 때문이다.

부차 반응 예를 들면 산성 용액 중에 발생하는 수소에 의한 금속 Me_1 이온의 환원은 금속 Me_1 의 침전형태를 결정하는 한, 용액의 성분과 마찬가지로 침전과정에 영향을 미친다.

38. 침전에 의한 용액의 재생과정

다른 종류의 금속이온에 의하여 오염된 Zn 욕조를 Zn 가루를 첨가함으로써 아주 효과적으로 정화시킬 수 있다. Cyanide 를 포함하는 Zn 욕조로부터 이와 같이 Cu 이온을 역시 분리시킬 수 있으며 chromate 이온을 Cr (III) 이온으로 환원시킬 수 있다.⁽⁹⁵⁾ 산성의 Zn 욕조에 첨가된 Zn 가루는 여러개의 전기적으로 +인 금속 즉, Cu, Pb 와 Cd 의 이온을 침전시킬 수 있다.⁽⁹⁶⁾ 이와 유사하게 Cd 욕조로부터 Cd 분말을 첨가함으로써 이종의 금속이온을 분리시킬 수 있다.

Ni 전기 분해 중에서 양극액에 포함되는 상당한 양의 Cu 이온을 Ni 분말로 침전시킬 수 있다. 이렇게 되면 Cu 함량이 3 g/l 에서 3 mg/l 로 하강하게 된다.⁽⁹⁷⁾

39. 침전에 의한 금속의 재회수

침전에 의하여 금속을 분리시킬 때 똑같은 당량의 양극으로 작용하는 금속이 용액으로 녹아난다. 욕조를 재생하는 경우 이 금속 용해 반응이 단점을 가져 오지는 않는다. 금속이온이 페수로부터 분리된다면, 금속 Me_1 이온이 다른 금속 Me_2 와 교환되기 때문에 문제가 우선 옮겨질 뿐이다. 금속 Me_1 이 침전에 의하여 단순히 용액으로부터 분리될 수 있고, 금속 Me_2 이온이 용액으로부터 쉽게 분리될 수 있다면 또는 금속 Me_2 이온이 이미 용액에 포함되어 있으면 위에서 이미 설명한 Me_1 이온과 Me_2 의 교환과정이 잠정을 나타낼 것이다.

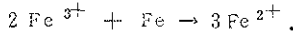
40. Cu 의 침전방법

산성용액으로부터 Cu 의 침전은 양적으로 보아 세계적으로 중요한 의미를 갖는다.⁽⁷⁶⁾ 환원제로서

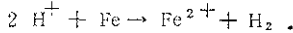
무엇보다도 해면철, 탈주석의 함석판 조각, 고철, 선철 알맹이, punching 한 후 조각 등을 사용한다. 원래의 침전반응은



이외에도 Fe(III) 이온이 생겨나기 때문에 부수적인 철소비가 일어난다. Fe(III) 이온이 Fe에 의하여 환원된다.



또는 Fe 이 산에 의하여 부식되기 때문에 철소비가 일어난다.⁽⁹⁸⁾



침전은 도탕, 침전상자, 원통형 용기, 원추형 깔때기, 또는 최근의 연구에 의하면 진동 윤기에서 시행된다. 조업조건에 따라 침전할 때 철 소비량이 수백%의 차이가 생긴다.

진동윤기에서는 60 °C 에서 종래의 방법보다 100

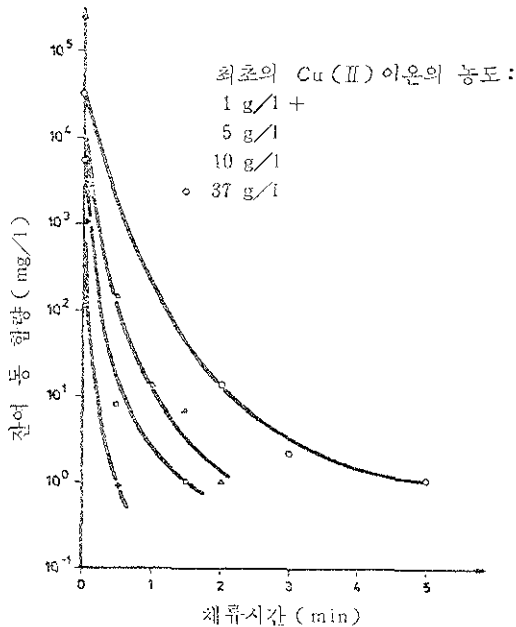
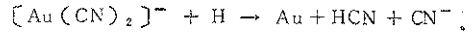
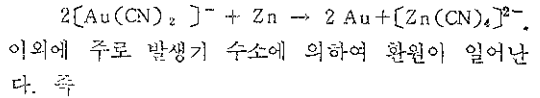


Fig. 22 PH=4 이고 진동윤기에서 Cu sulfate 용액으로부터 선철알맹이에 침전되는 시간에 따른 Cu의 양(문헌 98)에 의한 data 임).

배 이상의 침전속도를 나타내고 초기 농도에 따라 상온에서도 2-3 분 후에 1mg/l 의 Cu 함량을 나타낸다. (Fig.22) 여기서 철 소모량은 거의 화학량론에 해당하는 양이 될 것이다.⁽⁹⁸⁾

41. 귀금속의 침전방법

Cyanide 침출법(浸出法)이 금을 얻는 가장 중요한 공정을 나타내고 용액으로부터 침전에 의하여 금이 분리되기 때문에 이 작업방법을 역시 잠깐 설명하고자 한다. 25 mg/l 의 금을 cyano 금산 착염 형태로 존재하는 공기가 차단된 cyanide 용액으로부터 Zn 분말로써 금을 0,015 mg/l 까지 침전시킬 수 있다.⁽⁹⁹⁾ 다음과 같은 반응

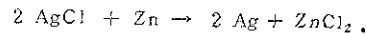


발생기 수소는 여러가지 부차 반응에 의하여 다음과 같이 생길 수 있다.

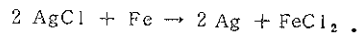


$\text{Zn} + 4\text{CN}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$. 적은양의 Pb 또는 Cu 이온을 첨가하면 금이 cyanide 용액으로 보다 빠른 속도로 환원되는 것으로 미루어 보아 위의 사실을 설명할 수 있다. 왜냐하면 Zn 표면에 극부전지를 형성하여 수소 발생을 쉽게 하기 때문이다.

금속 형태의 Zn를 이용하여 cyanide 용액으로부터 은을 침전시킬 때에도 유사한 방법으로 설명될 수 있다. 염화은이 Zn에 의하여



역시 은으로 침전된다. Zn 대신 Fe를 환원제를 쓸 수 있다.



이 반응은 염화은이 물에 녹은 용해도가 아주 적음에도 불구하고 실제로 완전히 오른쪽으로 진행된다.⁽¹⁰⁰⁾

넬모양의 강을 은의 침전에 이용할 수 있다.⁽¹⁰¹⁾ 이때 은 욕조에는 잘 녹는 부염 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Na}_2$

S₂O₃를 포함하고 있다.

42. 기타 다른 금속의 침전방법

Ni이 침전에 의하여 Fe 표면에 석출되는 것은 이미 오래전부터 시행되어 왔다.⁽¹⁰²⁾ 이 반응 속도는 가열된 용액에서만 충분히 높아서, 이 조업방법이 폐수처리에서 거의 고려될 수 없다.⁽⁹⁴⁾

Pb는 chloride 용액에서 역시 Fe에 의하여 침전되는데 이 반응 역시 높은 온도에서만 빨리 일어난다. 침전에서 Fe 대신에 Zn을 이용하면 Pb가 이미 낮은 온도에서 빨리 석출될 수 있다.⁽¹⁰⁰⁾

42 43. 전기투석법

Membrane 반투막에 의한 여과법에서는 물의 투과가 membrane 막의 양측면의 수압차이에 의하여 일어난다. 이 membrane 막 여과법과는 반대로 전기투석법에서는 membrane 막을 통한 물질 전달이 전장의 영향에 의하여 일어난다. 이것으로서 이 공정방법의 분리작용은 무엇보다도 해리된 물질에 한정된다. Membrane 막 여과법과 근본적으로 다른 점은 전기투석법에서는 투과 선택적인 membrane 막을 사용한다는 것이다. 이 membrane 막은 제조모양에 따라서 전부 또는 일부 이온교환수지로 되어있고, 닳무리기의 모양에 따라 membrane 막이 양이온만 또는 음이온만을 통과할 수 있는지를 결정한다.⁽¹⁰³⁾

이온교환수지를 갖는 전기투석법은 기둥 모양의 이온교환수지와 다음과 같은 점에서 구별된다 : 이온의 충전과 재생을 번갈아 하지 않는다. 왜냐하면 순전히 전장에 의하여서만 이온의 분리가 이루어지기 때문에 membrane 막이 재생시약을 필요로 하지 않는다. 이것으로서 이 조업방법은 membrane 막 여과법과 마찬가지로 물리적분리방법에 속한다고 볼 수 있다. 이 물리적 방법은 화학적 공정방법에 대하여 다음과 같은 점으로 구별된다 : 이 물리적 방법에서는 용액의 염화도, 다른 종류의 이온에 의한 용액의 오염도, 일어나지 않는다.⁽¹⁰⁴⁾

44. 투과선택적인 membrane 막

전기투석법을 이용하여 처리하고자 하는 용액

이 다른 조성을 가지기 때문에 어떤 경우에도 양극과 음극재료를 조심스러이 선택해야 한다. 마찬가지로 중요한 것은 가장 적합한 투과선택적인 membrane 막을 사용하는 것이다. 이 membrane 막의 성질에 일부 서로 상반되는 요구조건을 내걸고 있다.^(58, 103, 105, 106) 이것에 대한 예로서 시약품에 대한 고도의 안정도, 높은 기계적 강도, 양호한 형태 안정도, 낮은 전기저항, 자유롭게 움직일 수 있는 염의 낮은 확산속도, 삼투압에 의한 낮은 투과성, 이온에 대한 고도의 선택성과 membrane 막 가격의 유리한 상황 : 수명 등을 들 수 있다. 이 외에도 membrane 막의 양쪽에서 강렬한 액체 교환에 의한 농도 분극을 피도록이면 적게 유지하는 것이 필요하다. Membrane 막 사이 간격을 줄일 때 이 요구조건을 최대한도로 수 mm 까지 설계상 가까스로 실현시킬 수 있다. 그렇게 함으로써 동시에 membrane 막에서의 전류밀도를 제한시킬 수 있다. Membrane 막을 통한 이온투과에 대한 방해는 membrane 막 표면에서의 물질의 침전, 예를 들면 PH가 증가할 때 생기는 금속수산화물 또는 과포화할 때 염의 침전에 의하여 야기된다. 보다 큰 하전된 입자, 예를 들면 유기 첨가제가 membrane 막에 도달하면, 교환용량이 막혀 버릴 수 있다. Fouling 이라고 불리는 이 과정에 의하여 투과 선택적인 membrane 막을 통한 물질전달이 현격하게 절감하게 된다. 따라서 그와 같은 물질을 포함하고 있는 용액을 여과 또는 흡착으로 정화하는게 합리적일 것이다.

투과선택적인 membrane 막의 개발은 상당히 발전되었으며 따라서 전기투석법을 이용할 수 있는 전제조건이 항상 유리하게 되고 있는 것을 기대할 수 있다. 이미 설명한 단점 중의 몇개는 전기투석법을 교온에서 시행함으로써 극복될 수 있다.^(103, 105) 이 조업방법 역시 반공업적으로 시험단계에 있다.

전기투석법의 기초가 이미 오래전부터 알려져 있고, 이 방법이 이미 몇년전부터 여러가지 영역에서 공업적으로 성공적으로 이용되어⁽¹⁰³⁾ 공업적으로 경제적으로 흥미있는 분리법 내지 농축방법이라 확신되고 있음에도 불구하고, 이 조업방법이 금속표면처리를 위한 욕조액을 가공하는데 아직까지 시행될 수 없었다.⁽¹¹⁾ 따라서 다음에 이

미 반공업적으로 시험되고 있는 몇개의 응용방법을 설명하고자 한다.

45. 한개의 투과선택적인 membrane 막에 의한 전지

전기분해 전지를 membrane 막 하나로 음극구역과 양극구역으로 나누고, membrane 막이 양이온만 또는 음이온만을 통과할 수 있을때 여러가지 응용가능성이 나올 수 있다. 몇개에 대하여 이미 근본적으로 그들의 응용성을 조사하였다.

양이온교환 membrane 막을 사용하면 (Fig. 23), 예를 들면, 철강을 산세하는데 사용되는 황산액을 재생시킬 가능성이 생기게 된다.⁽¹⁰⁷⁾ 철이 많이 들어있는 산을 양극구역에 주고, 철이온이 음극구역으로 이동하고 같은 양량의 산은 그대로 회수될 수 있다. 철이 부족한 전해질 산용액은 다시 산세척에 이용될 수 있다. 양극구역에 중성의 Na sulfate 용액이 들어있으면, 투과선택적인 membrane 막을 통과한 Fe 이온이 hydroxide 로 침전되고 여과될 수 있다.

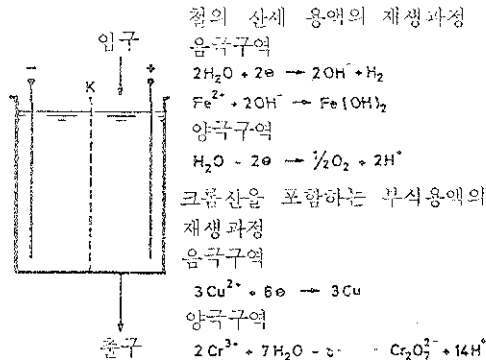


Fig. 23 전기부식용 전지 (개략도)
K는 양이온 교환 membrane 막을 의미함.

같은 종류의 전지에 역시 chrome 산 부식용액을 재생시킬 수 있다.^(108, 109) 예를 들면 Cu 이온으로 농축된 chromate 용액 즉 같은 양량의 Cr(III) 이온을 포함하고 있는 용액을 양극구역으로 보내어진다. Cr(III)이온이 양극에서 chromate 로 재산화되는데 대하여, Cu (II) 이온은 음극구역으로 이동하게 된다. 거기서 Cu

(II)은 황산용액에서 음극적으로 석출하게 된다.(Fig. 23)

경질 chrome 욕조로부터 철을 분리하는데 전기분해 전지가 유리하게 이용될 수 있다. 이 전지는 음이온 교환 membrane 막으로 나누어져 있다.^(107, 110, 111) 철이 풍부한 Cr 전해액이 음극구역으로 보내어지고 거기서 chromate 일부가 환원되어 Cr-chromate 가 생기게 된다. 이때 PH 값이 올라가서 녹아있는 철의 대부분이 Fe(III) 수산화물로 침전되고 여과될 수 있게 한다. 이 용액을 양극구역으로 보내어 거기서 Cr-chromate 를 양극적으로 Cr 산으로 재산화시킨다.(Fig. 24)

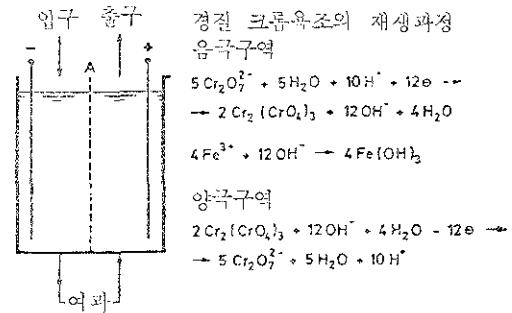


Fig. 24 전기부식용 전지 (개략도)
A는 음이온 교환 membrane 막을 의미함.

똑같은 전지형으로서 전세욕조 또는 chromating 용액으로부터 Cr 산을 재회수할 수 있다. 이 용액을 음극구역에 주어진다면 chromate 이온이 양극구역으로 이동되고 양이온은 음극구역에 머물러 거기서 전기부식이 이루어지는 동안 PH 값의 증가로 인하여 침전하게 된다.

46. 2개의 투과선택적 membrane 막에 의한 전지

전기분해전지는 2개의 같은 종류의 또는 2개의 서로 다른 종류의 투과선택적인 membrane 막으로 나누어진다. 예를 들면 질산부식용액을 전기부식법으로 재생시키려면 nitrate 의 양극분해가 방해된다. 따라서 금속으로 농축된 산을 membrane 사이 중간구역으로 보낸다. 이 중간구역은 2

개의 양이온교환 membrane 으로 형성된다.⁽¹⁰⁸⁾ 양극구역과 음극구역에는 황산이 들어있다. 양극구역으로부터 수소이온이 membrane 막 사이의 중간구역으로 도달하게 되고, 금속이온은 음극구역으로 들어가서 거기서 석출하게 된다. 이렇게 하여 membrane 막 사이의 중간구역에 들어있는 부식용액이 충분히 재생된다.(Fig.25)

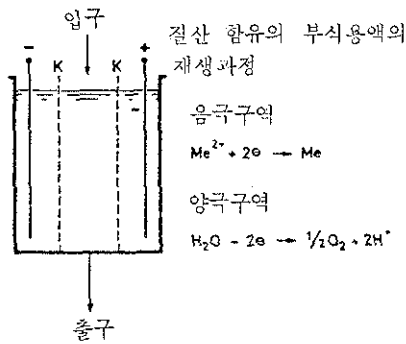


Fig. 25 전기투석용 전지 (개략도)
K는 양이온 교환 membrane 막을 의미함.

전기투석법에 의하여 용액을 탈염하기 위하여 가장 간단한 경우로 양이온교환 membrane 막과 음이온교환 membrane 막으로 3개의 구역으로 나누어진 전지를 사용한다.(Fig. 26) 염을 포함한 용액을 중간구역으로 들어가게 한다. 전기투석법에 의하여 양이온이 음극구역으로, 음이온이 양극구역으로 수송된다. 이렇게 하여 중간구역에 들어있는 용액의 염의 농도가 감소하게 된다. 004·106-109)

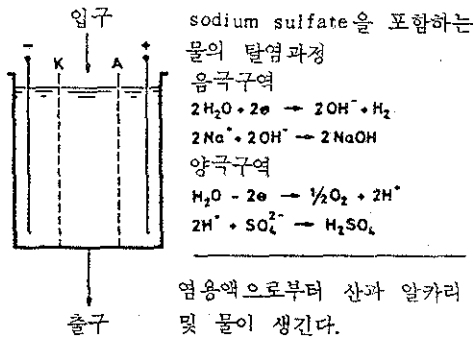


Fig. 26 전기투석용 전지 (개략도)
K는 양이온 교환 membrane 막, A는 음이온 교환 membrane 막을 각각 의미함.

47. 여러개의 투과선택적인 membrane 막에 의한 전지

용액을 탈염 내지 농축할 때 전극에서의 산화 환원과정이 중점이 되지 않고, 오히려 이 과정이 투과선택적 membrane 막에 전장을 걸어주는 데에만 사용된다. 이러한 경우에 대부분 여러개의 양이온 및 음이온 교환 membrane 막을 쌍으로 사용하여 여러개의 구역을 갖는 전기투석용 전지를 함께 이어 놓음으로써 번갈아 탈염과 농축되는 구역이 생기게 하는 것이 장점이 된다.^(104·106·107) 설비적 구성은 한개의 구역 여과압력기의 구성과 비슷하다. (Fig. 27)

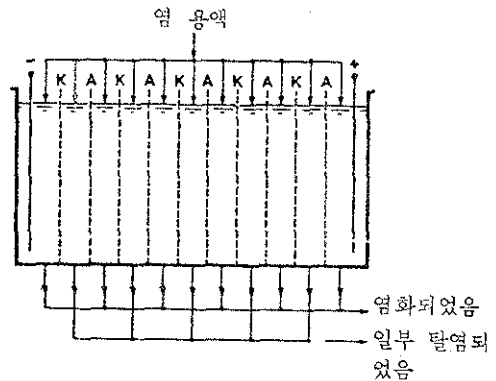


Fig. 27 여러개 구역의 전기투석용 전지 (개략도). K는 양이온 교환 membrane 막, A는 음이온 교환 membrane 막을 각각 의미함.

거의 완전히 탈염할 때 탈염구역에 있는 용액의 전기전도도가 대단히 감소하게 되어 분극과 에너지 수요가 아주 급증하게 된다.⁽¹⁰⁶⁾ 따라서 나머지 탈염에는 이온교환수지 기둥을 사용하는게 유리하다. 왜냐하면 이것은 바로 아주 희석된 용액을 가공할때 아주 경제적이기 때문이다.

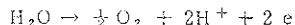
몇가지 응용되는 예로서 알 수 있듯이 전기투석방법으로 직접 화학약품을 소비하지 않고 욕조 위 조성을 일정하게 유지할 수 있다. 이것으로서 이 공정방법이 바로 slurry를 방지하는 관점에서 주의받을만 하다.

48. 전기분해법에 의한 금속의 석출

전해방법을 이용하여 도금공장의 폐수로부터 금속을 재회수할 때 도금할 때와 똑같은 전기화학적 법칙이 적용된다. 2개의 +로 하전된 금속이온이 예를 들면 음극에서 $Me^{2+} + 2e \rightarrow Me$ 금속으로 환원된다. 동시에 일어나는 중요한 부차반응은



에 의하여 수소의 발생이 된다. 양극적으로 금속이 용액으로 들어가지 않아야 되므로 불용성의 양극을 사용해야 한다. 이 양극은 전기분해되는 동안에 가능하면 거의 침식이 되지 않아야 한다. 수용액 중에서 양극적으로



산소가 발생한다. 달 다른물질 예를 들면 chloride나 cyanide 이온이 양극에서 산화가 되지 않는다고 생각한다. 그러한 과정이 도리어 흔히 발생할 수 있다.

전기분해용 전지로서 한개의 통이 사용되며 이 속에는 판자모양의 전극이 평행으로 연결되어 있다. 전극 간의 간격이 작으면 전기에너지 소비가 적을 것이며 주어진 용기에 큰 전극면을 갖다 놓을 수 있다. 습식야금적 방법으로 금속 재회수할 때 이와 같은 전지에서 연간 수백만 l의 금속을 음극적으로 석출시킬 수 있다.

49. 금속함유 용액의 농축

일반적으로 도금할 때 전해액의 금속함량이 10 g/l 이상 들어있고 대부분 용해되는 금속 양극을 사용함으로써 금속함량이 일정하게 유지되는데 비해서 금속회수 전기분해에서는 약 70%의 용해된 금속이 음극적으로 석출되는 것이 허용된다. 일부 탈금속된 전해액을 농축단계에 되돌려 보낸다.⁽¹¹²⁾

판자모양의 전극을 이용하여 전기분해에 의하여 소위 농축된 액과 반농축된 액을 가광할때 Ni 함량은 약 8 g/l로, Cu와 Zn 함량은 약 1 g/l로 절감할 수 있다. 그 이상의 탈금속은 어려움을 겪게 된다. 왜냐 하면 금속이 그 이상 단단하게 석출되지 않고, 음극전류 효율이 아주 떨어지기 때문이다.⁽¹¹³⁾

아주 희석된 용액으로부터 전기분해에 의하여 판자모양의 전극에로의 금속의 석출은 아주 어려움을 겪게 되므로, 오래전부터 농축된 전해액을 사용하는게 보통이다.⁽¹¹⁴⁾

도금공장에서 가장 간단한 경우로서 농축단계는 한개의 세척 설비로 되어있다. 이 세척설비는 처리욕조와 용액이 흐르는 세척단계 사이에 설치되어 있다.⁽¹¹⁵⁾ 거기서 담그는 욕조 또는 뿌리는 욕조가 사용되는지, 그리고 얼마 동안에 금속으로 농축된 용액의 일부 또는 전부가 신선한 물로 대체되는지는 무엇보다도 세척기술, 기대하는 금속함량에 달려있지, 도금하려는 금속의 종류에 관계하지 않는다.

전해법에 의해서 세척수를 탈금속하는데 전제조건을, 물의 일부를 용액으로부터 빼냄으로서 개선할 수 있다. 이것을 위하여 증발 및 증류기가 고려된다. 전기분해 하기 전에 용액을 농축하기 위하여 역삼투법을 이용할 수 있다.⁽¹¹⁶⁾

지금까지 언급한 공정방법으로 용액의 금속함량을 높일 수 있다. 동시에 욕조의 다른 성분의 농도도 역시 증가하게 된다. 이에 대하여 액체-액체 침출법⁽¹¹⁷⁾을 사용하거나 또는 이온교환수지⁽¹¹⁸⁾를 사용하면, 용리액에서 금속의 농축 이외에, 재생제를 잘 선택함으로써 그 다음 단계의 전기분해에서 방해가 될 수 있는 욕조의 개개 성분을 역시 분리하는데 가능하다. 예로서 황산을 이용하여 양이온 교환수지를 재생시키므로써 형성되는 chloride 이온과 nitrate 이온의 분리를 할 수 있다.

마지막으로 희석된 용액으로부터 전해법에 의하여 금속을 회수하기 전에 금속을 침전시킬 수 있다.⁽¹¹⁹⁾ 또한 산이나 알칼리를 첨가하여 작은 부피에서 다시 녹일 수 있다. 물리적 방법에 의하여 금속함유의 용액을 농축하면 에너지 내지 설비적 가구의 파대한 낭비가 생기게 된다. 다른 한편 이온교환방법 내지 침전방법에서는 화학약품을 사용해야 하고, 마지막으로 중성의 염을 남겨 하여 폐수를 오염시키는 단점을 지니고 있다. 전해법에 의한 재생제의 재회수는 오직 개개의 경우에만 가능하다.

이와 같이 추가적인 소비에도 불구하고 농축과정 후에 전해법에 의한 금속의 재회수는 습식야

금에서 뿐만 아니라 도금공장의 폐수의 처리에서도 공업적으로 중요한 의미를 지닌다.

50. 농축된 용액의 전기분해

농축한 후(전체적 육조), 그것을 금속의 재회수 전기분해로 사용하는 것은 오랫동안 예사였으며 특히 Au, Ag, Cu와 Cd를 전해법으로 석출시킬 때 사용된다.⁽¹²⁰⁻¹²³⁾ 전해법에 의한 금속석출로 인하여 처음 육조단계에서 금속함량이 내려가고 똑같은 정도로 그 다음 육조로 끌려가는 금속 함량도 감소될 것이다.

고온에서 전해법에 의하여 금속을 석출하려면 열에너지에 의한 용액의 농축이 고려되어야 한다. 역삼투법 역시 회석된 용액을 농축시키는데 이용될 수 있다.

액체-액체 침출법이 전해법에 의한 Cu와 Zn의 석출과 관련하여 장차 농축방법으로서 공업적 의미를 갖게 된다.⁽¹²⁴⁾ 이외에도 산화성 분위기에서 금속함유의 slurry를 황산 침출할 때 생기는 용액에서 개개의 금속을 분리시키고 농축한 다음 결국 전해법에 의하여 금속을 석출시키는데⁽¹²⁵⁾ 액체-액체 침출법이 적합하다. 이와 관련되는 공정방법에 있어서의 문제점은 다른 논문에서 이미 지적되고 있다.

전해법에 의하여 석출시키기 전에 증금속을 농축시키는데 고상의 이온교환수지를 사용할 것을 여러 차례 제안하였다.^(126,127) 개개의 경우 전기분해에 의하여 재생제를 도로 회수시킬 수 있다. 탈금속된 용액을 중성화시키고 밖으로 내보내면, 추가적으로 물의 염화가 일어날 것이다.

똑같은 것이 화학적 침전에 의하여 금속을 농축시킬 때에도 적용된다. 왜냐하면 여기서 우선 해독소 화학약품과 중성화 약품을 이용해야 하기 때문이다.⁽¹²⁸⁾ 예를 들면 황산으로 금속침전물을 녹임으로서 비교적 농축된 금속염 용액을 얻을 수 있는데, 이 용액으로부터 Ni, Cu 또는 Zn와 같은 금속을 전해법에 의하여 석출시킬 수 있다.⁽¹²⁹⁾

이미 서술한 모든 농축공정방법에서 전해법에 의한 금속 석출을 위하여 판자모양의 수직하고 평행하게 설계된 전극이 있는 간단한 전기분해 전지를 이용할 수 있다. 그러나 여기서 유의할 것은 개개의 금속의 전기화학적 성질에 따라서 용액의

탈금속이 약 1-8 g/l까지의 금속농도 범위에서만 경제적이라는 점이다. 용액을 전해처리한 후에 다시 공정으로 투입할 수 있는한, 되도록 완전한 탈금속은 역시 필요가 없게 된다. 용액이 밖으로 내버려져야 한다면, 나머지 금속이온을 제거하는 후 처리를 피해서는 안될 것이다.

51. 전기분해 전지에서 물질전달

육조 용기에 수직으로 절려있는 평행의 판자모양의 전극을 이용하여 치밀한 금속석출물을 얻으려면 정지상태의 전해질에서 충분히 높은 전류 효율에서만 가능하다. 이 경우에 비교적 낮은 전류 밀도를 적용하고 전해질에 충분히 많은 금속이온이 내포되어야 한다. 따라서 이와 같은 조건 하에서 고도의 전지의 공간-시간-효율을 얻을 수 없으며 탈금속 정도가 매우 적게 된다.⁽¹³⁰⁾

높은 전류밀도를 유지하고 또한 전해질의 낮은 금속함량에서도 높은 전류효율을 얻기 위하여 전해질의 물질전달과 전하수송을 위한 조건을 개선하는게 필요하다.

금속이온은 전해질의 운동(대류), 전극으로의 전장의 영향에 의한 이동 또는 농도차에 의한 이동(확산)에 의하여 수송된다. 대류의 영향은 전극표면 바로 근처에는 효과가 나타나지 않는다. 전해법에 의하여 석출되는 금속이온의 농도가 다른 이온의 농도에 비해서 작으면, 이동에 의한 물질 전달 역시 그 의미를 잃게 된다.⁽¹³¹⁾ 따라서 전극 표면에서 물질교환과 전하교환을 위한 확산이 중요한 역할을 한다.

문제를 간단하게 하기 위하여 농도구배를 직선적이라 가정하면 확산에 의한 물질전달에 대하여 다음 식이 만족된다.

$$\frac{dm}{dt} = Dq \cdot \frac{c_0 - c_e}{\delta_N}$$

여기서 $\frac{dm}{dt}$ 는 단위시간당 수송되는 물질의 양, D는 확산계수, q는 전극표면적, c_0 는 전해질 내부에서의 물질의 농도, c_e 는 전극표면 바로 근처에서의 물질의 농도, δ_N 는 Nernst 확산층의 두께를 각각 의미한다. 확산층의 두께 δ_N 에 대한 농도차 $\Delta c = c_0 - c_e$ 는 농도구배 즉 확산에 의한 물질전달의 구동력이 된다. 농도구배의 원인

은 전극표면 근처 전해질에서의 석출될 수 있는 이온의 부족이 된다.

전기분해에서 물질전달할 때 Faraday 법칙이 다음과 같이 적용된다 :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\ddot{A}}{F} \cdot I \cdot \eta.$$

여기서 \ddot{A} 는 석출되는 물질의 당량수, F는 Faraday 상수, I는 전기분해 전류, η 는 전류효율을 각각 의미한다. 패수 전기분해에서 물질전달은 확산속도단계이므로, 위의 두 관계식을 같이 놓고 전류 I에 대하여 풀면 :

$$I = \frac{DF}{\ddot{A}} \frac{1}{\eta} q \cdot \frac{c_0 - c_e}{\delta_N}$$

전기분해되는 동안 정상상태에 도달하면, 몇개의 양을 한군데로 모아 정리하면 :

$$I = k \cdot q \cdot \frac{\Delta c}{\delta_N}$$

k는 공정상수를 의미한다. 패수 전기분해에서 전극의 표면적이 크고 그리고/또는 확산층에서 농도구배가 크게 되면 높은 전류를 흐르게 하여야 한다. 전해법에 의한 금속의 석출은 가능한한 낮은 금속농도까지 이루어지므로 농도차이 Δc 가 작게 되고 따라서 확산층의 두께 δ_N 역시 가능한한 작게 되어야 한다.

자연적이나 외부에서 억지로 강제적인 대류에 의하여 신선한 전해액 성분이 전극표면에 들어오지 않으면, 확산층의 두께 δ_N 은 항상 증가하게 된다. 자연적인 대류는 밀도차이에 의하여 일어나고, 강제적인 대류는 전극에서의 기체 발생, 욕조 회전, 전극운동, 기계적 보조대책 또는 초음파⁽¹³²⁾에 의하여 일어난다.

52. 전해전지의 형태

전해질 공정이 이용됨에 따라 전기분해 전지에 대한 항상 새로운 개발이 되어 오늘날 여러 형태의 전지형이 알려지고 있다. 이러한 설비들이 대부분 공통적인 설계지 특징을 보이는데 특정한 기준에 따라 서로 일렬로 배열할 수 있다. 흔히 쓰이는 전기분해 설비에 대하여 총괄적으로 개요하는 것

이 어려운 일인 줄 알지만 이 분야에 흥미있는 개발에 대하여 가능한대로 아래 총괄적으로 서술해 보고자 한다.

전류가 전극 표면적에 비례하기 때문에 많은 개발이 전극표면적/전지부피의 비율이 유리한 전지를 만드는 데 주력하였다. 전극을 굳게 접촉된 채 내지 굳게 접촉되지 않은 채 사용할 수 있다.

전기분해 전류는 전극과 전해질 사이의 심한 상대적 운동에 의하여 높힐 수 있다. 왜냐하면 그로 인하여 확산층의 두께가 감소되고 전극에서 농도구배가 커지기 때문이다. 이러한 효과를 얻기 위하여 전극과 욕조 용액을 함께 움직이게 한다. 확산층의 두께는 자연적 대류와 수직인 전극에서 수백 μm 인데 전해질을 강력하게 움직임으로서 수 μm 까지 내려가게 할 수 있다.⁽¹³³⁾

물질전달을 위한 특히 유리한 조건은 여러개의 대책 효과가 건설적으로 서로 결합될 때 생겨난다. 큰 표면적을 갖는 음극이 강력하게 기계적으로 움직이고 전해용액이 아주 강하게 흐르는 전해전지에서는 아주 높은 전류를 흐르게 할 수 있고 따라서 전지부피에 대하여 아주 큰 석출율을 성취할 수 있다.

여러개의 전해전지를 규정하는데 다른 기준은 membrane 막의 선택과 배치가 된다. 이 membrane 막을 이용하여 전지를 음극구역과 양극구역으로 나누게 된다. 만약에 투과선택적인 membrane 막을 이용한다면, 전기분해법이 방법적으로 보아 전기투석법과 비슷하게 된다. 전기투석법에서는 음극에서 금속이 석출되지 않고, 전장에 의한 분리 효과가 증점이 된다.

(다음호에 계속)

参 考 文 献

- [64] Lieber, H.-W.: Rückgewinnung von Wertstoffen in fester Form, außer als Hydroxidschlamm. Vortrag, Haus der Technik, Essen, 3. 2. 1977.
 [65] Spanier, G.: Restmetall-Entfernung durch Ionenaustausch nach der Elektrolyse. Vortrag, Haus der Technik, Essen, 3. 2. 1977.
 [66] Krug, J.: Ionenaustauscher in der Galvanotechnik. Galvanotechnik 54 (1963) Nr. 8, S. 423-431.
 [67] Götzelmann, W.: Metallrückgewinnung. Galvanotechnik 61 (1970) Nr. 7, S. 548-553.

- [68] Kauczor, H.-W.: Reinigung und Konzentration von Metallsalzlösungen durch Ionenaustausch. 6. Metallurgisches Seminar der GDMB, 1977.
- [69] Spanier, G.: Wertstoffhaltung bei der Oberflächenbehandlung, in IWL-Forum 73/IV-VI: Nutzung industrieller Abfälle, S. 113-135.
- [70] Götzelmann, W.: Recycling mit Hilfe von Ionenaustauschern. Wasser, Luft und Betrieb 20 (1976) Nr. 9, S. 473-478.
- [71] Jäkle, H., und J. Schobert: Die Wiedergewinnung von Edelmetallen aus Lösungen. Galvanotechnik 66 (1975) Nr. 11, S. 895-896.
- [72] Boil, H.: Rentable Rückgewinnung von Kupfer aus Abwasser. Galvanotechnik 60 (1969) Nr. 3, S. 198-200.
- [73] Matz, G.: Kristallisation, in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 2, S. 672-682. Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin.
- [74] Gerlach, J.: Kinetik. 6. Metallurgisches Seminar der GDMB, 1977.
- [75] Junghanß, H.: Chemische Fällprozesse. Erzmetall 22 (1969) Beiheft, S. B 14-B 18.
- [76] Schackmann, H.: Entwicklungstendenzen in der Hydrometallurgie unter Normaldruck. Erzmetall 22 (1969) Beiheft, S. B 5-B 13.
- [77] Parker, J., und D. M. Muir: Copper from Copper Concentrates via Solutions of Cuprous Sulfate in Acetonitrile - Water Solutions, in: Extractive Metallurgy of Copper, Bd. 2, S. 963-973. The Metallurgical Society of AIME, New York, 1976.
- [78] Rahmel, W.: Beiträge zur Metallgewinnung durch Druckreduktion mit Schwefeldioxid. Dissertation, TU Berlin, 1959.
- [79] Knacke, O., F. Pawlek, und W. Rahmel: Druckreduktion von Kupfersulfat mit Schwefeldioxid in wäbriger Lösung. Erzmetall 13 (1960) Nr. 9, S. 424-429.
- [80] Gerlach, J.: Grundlagen der Metallherstellung durch Druckaufschluß und Druckreduktion. Habilitationsschrift, TU Berlin, 1962.
- [81] Schwabe, K.: Physikalische Chemie. Bd. 1, S. 347-350. Akademie-Verlag, Berlin, 1975.
- [82] Isakov, V. T.: The Electrolytic Refining of Copper. S. 61. Technicopy Ltd., Stonehouse, Glos., 1973.
- [83] Sierp, F.: Die gewerblichen und industriellen Abwässer. 2. Aufl., S. 522-535.
- [84] Jedlicka, H.: Rückgewinnung von Beizsäuren, in: L. Hartinger, Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Bd. 2, S. 288-290. Carl Hanser Verlag, München, 1977.
- [85] Bruhn, G.: Untersuchungen über die Löslichkeiten von Salzen und Gasen in Wasser und wässrigen Lösungen bei Temperaturen oberhalb 100°C. Dissertation, TU Berlin, 1964.
- [86] Eguchi, M., und A. Yazawa: The Solubilities of Some Metal Sulfates in Water at High Temperatures. Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai, Japan
- [87] Tuominen, T., und P. O. Grönqvist: Schwefelwasserstoff als Fällungsmittel in der Hydrometallurgie. Erzmetall 22 (1969), Beiheft, S. B 81-B 86.
- [88] Lancy, L. E.: Anlagen zur Direktentgiftung, in L. Hartinger, Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Bd. 2, S. 117. Carl Hanser Verlag, München, 1977.
- [89] Habashi, F.: Ionic Precipitation, in: Principles of Extractive Metallurgy, Bd. 2, S. 204. Verlag Gordon & Breach, New York, 1970.
- [90] Hartinger, L.: Fällungsverfahren, in: Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Bd. 2, S. 310. Carl Hanser Verlag, München, 1977.
- [91] Crowle, V.: Water Conservation and Nickel Recovery. Metal Finishing Journal, 1972.
- [92] Cochran, A. A., und L. C. George: The Waste - Plus-Waste Process for Recovering Metals from Electroplating and Other Wastes. Plating and Surface Finishing 1976, Nr. 7, S. 38-43.
- [93] Tafel, V.: Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 2. Aufl., Bd. 1, S. 536. S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1951.
- [94] Sareyed-Dim, N. A., und F. Lawson: Cementation of Nickel onto iron. Trans. AIME 260 (1976) Sept., S. 274-281.
- [95] Dettner, H. W.: Zink, in: Dettner-Elze: Handbuch der Galvanotechnik, Bd. 2, S. 301. Carl Hanser Verlag, München, 1966.
- [96] Tafel, V.: Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 2. Aufl., Bd. 2, S. 566. S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1953.
- [97] Tafel, v.: Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 2. Aufl., Bd. 3, S. 109. S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1954.
- [98] Esna-Ashari, M., E. Kausel, R. Nissen und P. Paschen: Schwingmühle als Hochleistungsreaktor für Kupferzementation. Erzmetall 30 (1977) Nr. 6, S. 262-266.
- [99] Tafel, V.: Lehrbuch der Metallhüttenkunde, 2. Aufl., Bd. 1, S. 40-46. S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1951.
- [100] Habashi, F.: Precipitation by Metals, in: Principles of Extractive Metallurgy, Bd. 2: Hydrometallurgy, S. 230-238. Verlag Gordon & Breach, New York, 1970.
- [101] Die Silberückgewinnung in der Fotografie. Druckschrift E 0475/96377 der Kodak AG, Stuttgart.
- [102] Immel, W.: Austausch-Vernicklungsverfahren. Galvanotechnik 61 (1970) Nr. 3, S. 215-217.
- [103] Programmstudie „Chemische Technik“, Bd. 5: Membranverfahren, S. 47-58. Dechema, Frankfurt, 1976.
- [104] Hartinger, L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Bd. 1, S. 54-57. München, Carl Hanser Verlag, 1976.
- [105] siehe [103].
- [106] Weiner, R.: Die Abwässer der Galvanotechnik und Metallindustrie, 4. Aufl., S. 301-305. Saugau, Eugen G. Leuze Verlag, 1973.
- [107] Nohse, F.: Elektrodialyse, in L. Hartinger: Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Bd. 2, S. 165-175. München, Carl Hanser Verlag, 1977.
- [108] Lancy, L. E.: The Use of Electrodialysis for Metal Finishing Process Solution Recovery and Regeneration. Berichtsband Interfinish 1972. Basel, S. 435-437.
- [109] Spanier, G.: Wertstoffhaltung bei der Metalloberflächenbehandlung. IWL-Forum 73/IV-VI, S. 133.
- [110] Mechler, R.: Einsatzmöglichkeiten der Elektrodialyse mit Ionenaustauscher - Membranen zur Regenerierung erschöpfter Chrombäder. Ref. in Galvanotechnik 67 (1976) Nr. 3, S. 184-185.
- [111] Mechler, R.: Regenerierung von Chrombädern durch Elektrodialyse. Galvanotechnik 67 (1976) Nr. 12, S. 996-997.
- [112] Tafel, V.: Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 2, S. 570. Leipzig, S. Hirzel Verlag, 1953.
- [113] Wystrach, D.: Wiedergewinnung von Metallen. Galvanotechnik 67 (1976) Nr. 5, S. 374-376.
- [114] Vorträge während der 3. Jahrestagung der Sektion Hydrometallurgie des CJMM am 1. u. 2. 10. 1973 in Edmonton.
- [115] Winkel, P.: Spülprozesse und ihre abwassertechnische Bedeutung. Vortrag am 8. 2. 1977 an der T. A. Esslingen.
- [116] Götzelmann, W.: Die Umkehrosmose in der Galvanotechnik. Galvanotechnik 64 (1973) Nr. 7, S. 588-600.
- [117] DeMent, E. R. u. C. R. Merigold: LiX-64N-A Process Report on the Liquid Ion Exchange of Copper. Vortrag, 99. Tagung des AJME, Denver, 1970.
- [118] Hartinger, L.: Rückgewinnung von Wertstoffen in flüssiger Form. Vortrag am 8. 2. 1977 an der T. A. Esslingen.
- [119] siehe Weiner, R. [106], S. 310-311.
- [120] DT-OS 25 43 600.
- [121] Lopez-Cacicedo, C. L.: The Recovery of Metals from Rinse Water in „Chemelec“ Electrolytic Cells. Trans. Inst. Met. Fin. 53 (1975) S. 74-77.
- [122] Burmeister, J. u. U. v. Essen: Reserven für den Umweltschutz. Umwelt 1976, Nr. 3, S. 200-202.
- [123] Götzelmann, W., H. J. Schuster u. P. Winkel: Verfahren zur wirtschaftlichen Lösung des Abwasserproblems für Metallbeizen. Metall 21 (1967) Nr. 6, S. 627-633.

- [124] Ziegenbalg, S.: Anwendung von Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren in der Hydrometallurgie. Neue Hütte 20 (1975) Nr. 3, S. 181-189.
 [125] Müller, W.: Recyclingmöglichkeiten von Galvanikschlamm. Galvanotechnik 67 (1976) Nr. 5, S. 381-383.
 [126] DT-OS 26 23 277.
 [127] DT-PS 22 54 649.
 [128] Weiner, R.: Die Abwässer der Galvanotechnik und Metallindustrie, 4. Aufl., S. 141-165. Saulgau, Eugen G. Leuze Verlag, 1973.
 [129] Weiner, R.: Problematik und Entwicklungstendenzen

- auf dem Abwassergebiet. Vortrag. Interfinish 1972. Basel.
 [130] Ibl, N.: Die Diffusionsschicht bei der Elektrolyse und deren Bedeutung für die Struktur elektrolytischer Metallniederschläge. Galvanotechnik und Oberflächenschutz 4 (1963) Nr. 12, S. 265-279.
 [131] Fischer, H.: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, S. 88. Berlin, Springer-Verlag, 1954.
 [132] Ibl, N.: Die Rolle des elektrolytischen Stoff- und Ladungstransports in der Elektrometallurgie. Erzmetall 22 (1969) Beiheft, S. B. 87-B 98.
 [133] siehe [132], S. B 88.

* 질의 응답 *

○ 사용중의 시안화아연의 철분을 조사하였더니 1,000ppm이나 되었다. 시안용중의 철분은 어느정도까지 허용될 수 있는지? 그리고 제거법에 대해서도 알고싶다.

○ 고시안용이라면 그 정도의 철분함유로는 특별히 커다란 영향이 없다. 그러나 저시안용 일때는 아연의 함유량이 적으므로 도금의 광택 또는 내식성(염소분무시험)등에 다소 영향이 나타난다고 보고되어 있다.

철은 용중에서 시안과 아연과 결합하여 불용성의 케로시안화아연의 착화합물을 만드는 성질을 갖고있어 도금에는 석출되지않기 때문에 보통 해독시 없다고 알려져있다. 실제로 중시안용에서 3g/l 이상의 분석치가 나왔을 경우에도 특히 문제가 없었던 예가 있다.

단, 배수중에 철시안착염이 함유되어있으면 보통 알칼리염소법으로는 완전히 처리하는것이 어려움으로 제거해 주는것이 좋다, 철의 제거는 황산나트륨의 정정제를 가해 황화아연과 함께 침강시켜 여과함으로써 대부분의 철을 제거할 수 있다.

○ 아연의 흑색크로메이트는 염수분무나 항온조에 의해 내식시험을 하면 보통 유색크로메이트보다 아연의 부식이 빨리 나타나는데 그 대책이 없는지?

○ 크로메이트피막중에 은, 수은, 주석, 납, 구리 철등의 중금속이 존재하면 그 내식성은 떨어진다. 그러므로 은 등의 중금속이 가해질 흑색크

로메이트피막의 내식성은 보통 크로메이트피막보다 당연히 나쁘다.

내식성을 부여하기 위해 투명락커를 도장 하는 방법이 있으나 도전성을 필요로하는 전기 부품에는 부적합하다. 그리고 건조할때 묻어있는 물에 의한 탈색을 방지하기 위해 1~4g/l의 크롬산액에 재침지하는 처리도 내식성을 다소 개선하는 효과가 있다고는 하나 어느것이나 근본적인 대책은 아니다.

근본적으로는 내식성을 저하시키는 중금속을 함유하지않는 흑색피막을 만들어 주면 좋다. 그러기 위해서는 우선 중크롬산염에 염화물계의 촉매를 가하던가 하여 연마력이 적고 착색성이 좋은 두터운 유색크로메이트 피막을 만들어 이것을 흑색의 산성염료에 의해 염색하면 좋게된다.

○ 비교적 큰 전기기계부품을 수동으로 아연도금과 크로메이트처리를 하고있는데 수준의 관계상 같은 작업자가 도금조의 장입과 크로메이트처리, 양쪽을 모두 하고있다. 작업용 고무 장갑은 물품을 취급하고 잘 수세하고 있으나 도금 전의 소재에 미량의 6가크롬의 부착이 원인이라고 보여지는 도금의 부풀음이 자주 발견되고 있다. 효과적인 방지책은 없는지?

○ 크로메이트처리후 작업에 사용한 장갑을 염산 또는 중아황산나트륨의 산성용액 (PH3 이하)에 넣어 충분히 수세하고서 도금작업을 하게되면 해결이 된다.