

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C23F 1/16

(45) 공고일자 1991년05월09일
(11) 공고번호 특1991-0002896

(21) 출원번호	특1985-0002917	(65) 공개번호	특1985-0008505
(22) 출원일자	1985년04월30일	(43) 공개일자	1985년12월18일
(30) 우선권 주장	84-07174 1984년05월04일 프랑스(FR)		
(71) 출원인	소시에떼 아도상 미셸 로셰		
	프랑스공화국 꾸르베브와 알레 데 보스쥬 12-16(우편번호 92400)		
(72) 발명자	그리스띠앙 프랄루		
	프랑스공화국 썸 씨르 오 몽 도르 뤼 데 가세 3(우편번호 69540)		
(74) 대리인	이준구, 백락신		

심사관 : 서병령 (책자공보 제2286호)

(54) 과산화수소 및 금속이온을 함유하는 안정화된 산성수용액 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

과산화수소 및 금속이온을 함유하는 안정화된 산성수용액 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 금속이온을 함유하는 산성수용액 조성물중에서 과산화수소의 안정화에 관한 것이다. 이러한 조성물중에 존재하는 산 또는 산들은 부분적으로 염의 형태일 수 있다.

이러한 용액물은 스테인레스강 또는 구리의 세척, 연마 및 화학적 공격과 같은 금속의 표면처리 또는 수화된 과산화우라늄의 제조에 특히 유용하다.

이러한 용액들은 과산화수소의 분해를 촉진하는 함유된 금속이온과 더불어 사용하는 동안 및 저장기간동안에 불안정하다.

상기와 같은 형태의 용액중에서 과산화수소가 분해되는 속도를 감소시키기 위해 여러가지 개량방법이 제안되었으나, 완전히 성공하지 못하였다.

예를 들면, 영국 특허 제1,164,347호는 구리 및 구리합금의 화학적인 연마를 위해 사용되는 불화수소산을 함유하는 과산화수소의 수용액에 하나 또는 그 이상의 포화된 지방족 알코올을 가하는 것을 제안하였다.

미합중국 특허 제3,537,926호는 철합금의 연마를 위해 사용되는 과산화수소(H₂O₂) 및 산성불화암모늄(HF, NH₄F)을 함유하는 산성수용액에 벤조산과 같은 카르복실 또는 디카르복실 방향족산을 가하는 것을 제안하였다.

일본 특허공개 공고 제73 52638호는 철 또는 강철의 연마를 위해 사용되는 불화수소산 또는 그의 염을 함유하는 과산화수소의 수용액에 요소 및 무기산을 가하는 것을 제안하였다.

프랑스공화국 특허출원 제81 17757호(공고번호 2,513,258)는 금속이온 및 필요하다면 황산 및 연산과 같은 하나 또는 그 이상의 산을 함유하는 과산화수소의 수용액을 안정화하기 위해 3-아미노-1,2,4-트리아졸을 사용하는 것을 제안하였다.

즉 이러한 용액의 안정성을 개선하기 위해 제안된 상기 개량방법들은 아직도 효율이 좋지 않거나 및/또는 결과적으로 환경에 해를 미치는 결점을 갖고 있다.

본 발명은 이러한 결점을 경감시키고, 과산화수소의 분해에 대해 현저하게 안정된 조성물을 제공한다.

요약하면, 본 발명은 과산화수소, 금속이온 및 3-아미노-1,2,4-트리아진으로 구성되는 안정화된 산성수용액 조성물에 관한 것으로서, 상기 트리아진은 상기 과산화물의 분해에 대한 상기 조성물의 안정성을 증가시키기기에 충분한 양으로 존재한다.

또한, 본 발명은 하기에 더 상세히 설명하는 것처럼 상기 용액속에 용해된 우라늄을 함유하는 용액으로부터 수화된 과산화우라늄을 침전시키는 방법 및 금속표면 처리방법에 관한 것이다.

본 발명의 조성물은 철, 철합금, 여러가지 강철, 구리, 구리합금 등과 같은 금속표면 처리를 위해 사용되는 산성수용액이다. 본 발명에서 사용하는 "처리"란 용어는 이러한 금속표면의 세척, 연마, 또는 화학적 공격을 의미한다.

본 발명에 사용되는 수용액중의 과산화수소 및 산, 산들 또는 산염의 각 농도는 금속의 표면처리 또는 수화된 과산화우라늄의 제조를 위해 이용되는 이러한 형태의 용액에 통상 사용되는 농도이다. 일반적으로, 이러한 용액중에 과산화수소의 농도는 150g/l 이고, 일반적으로 산 또는 산들의 농도는 300g/l 을 초과하지 않는다. 금속이온에 관하여, 사용되는 것들은 철, 크롬, 망간, 니켈, 구리 및 이들의 혼합물과 같이 상기 목적을 위해 그리고 유용한 비율로 통상 사용되는 것들이다. 본 발명에 따른 용액중에 가장 자주 과산화수소를 수반하는 산은 황산, 인산 및 불화수소산 및 이들에 녹는 염과 같은 무기산이다.

사용된 안정화 화합물은 3-아미노-1,2,4-트리아진이며, 과산화수소의 분해에 대한 용액의 안정성을 증진시키기에 충분한 양으로 사용된다. 이러한 양은 용액중의 과산화물 및 금속이온의 농도에 의존하여 크게 변할 수 있으나, 약 2g/l 이하의 양 및 종종 약 1g/l 이하의 양은 원하는 안정성을 얻기에 충분하다. 어떤 주어진 용액의 최적 농도는 하기 실시예 1에 제시한 것처럼 용액중의 샘플에 트리아진의 양을 변화시키면서 가하고, 과산화수소의 평균분해속도를 측정하여 결정할 수 있다.

또한 본 발명의 조성물은 수화된 과산화우라늄을 용액중에 우라늄을 함유하는 용액으로부터 거의 정량으로 침전시키기에 효과적이다. 다시 사용된 트리아진의 양은 약 2g/l 이하이다.

금속표면의 처리 또는 우라늄의 침전은 어떤 온도에서도 수행할 수 있으나, 바람직하게는 약 40°C 이다. 처리시간은 원하는 양의 과산화우라늄이 침전되었을때 또는 세척, 연마등의 원하는 정도에 따라 폭넓게 변할 수 있다.

[실시예 1]

과산화수소 1중량%, 전체불소 38.7g/l 에 해당하는 불화수소산, 전체철 5.1g/l, 전체크롬 1g/l, 전체망간 0.03g/l, 전체니켈 0.02g/l 및 전체구리 0.003g/l 를 함유하는 수용액에 대해 과산화수소의 평균분해속도는 1시간 간격으로 40°C에서 측정한 결과 분당 및 리터당 0.53밀리몰이고, 여기에 용액의 리터당 이화합물 1g을 갖도록 3-아미노-1,2,4-트리아진을 가한다. 상기처럼 측정한 과산화수소의 평균분해속도는 분당, 리터당 0.12밀리몰로서, 안정제를 가하지 않고 관찰할때 보다 약 4.5배 작다.

[실시예 2]

과산화수소 1중량%, 전체불소 45.2g/l 에 해당하는 불화수소산, 전체철 14.5g/l, 전체크롬 3.9g/l, 전체망간 0.07g/l, 전체니켈 0.04g/l 및 전체구리 0.007g/l 를 함유하는 수용액에 대해 과산화수소의 평균분해속도는 실시예 1과 같이 측정한 결과 분당, 리터당 0.93밀리몰이고, 여기에 용액의 리터당 이 화합물 0.1g을 갖도록 3-아미노-1,2,4-트리아진을 가한다.

실시예 1처럼 측정한 과산화수소의 평균분해속도는 분당, 리터당 0.34밀리몰이다. 즉, 안정제를 가하지 않고 관찰할때 보다 약 3배 작다.

[실시예 3]

1g/l 의 3-아미노-1,2,4-트리아진의 존재하에서 처리한 것을 제외하고는 실시예 2처럼 처리하여 실시예 1처럼 측정한 과산화수소의 평균분해속도는 용액의 분당, 리터당 0.14밀리몰이거나 또는 안정제없이 관찰할때 보다 6배 작다.

[실시예 4]

과산화수소 1중량%, 유리불화수소산 40.4g/l, 전체철 65.9g/l, 전체크롬 12.9g/l, 전체망간 0.67g/l, 전체니켈 0.2g/l 및 전체구리 0.04g/l 를 함유하는 수용액에 대해 실시예 1처럼 측정한 과산화수소의 평균분해속도는 분당, 리터당 2.6밀리몰이고, 여기에 용액의 리터당 이 화합물 1g을 갖도록 3-아미노-1,2,4-트리아진을 가한다.

실시예 1처럼 측정한 과산화수소의 평균분해속도는 분당, 리터당 0.58밀리몰이다 ; 즉, 안정제를 가하지 않고 관찰할때 보다 약 4.5배 작다.

비교하여 보면, 같은 조건하에서 3-아미노-1,2,4-트리아진을 사용하는 것은 본 발명에 따른 안정제를 가할때 보다 효과가 2배 작다.

[실시예 5]

26°C의 온도를 제외하고는 실시예 4처럼 처리하여, 과산화수소의 평균분해속도는 3-아미노-1,2,4-트리아진 1g의 존재하에서 분당, 리터당 0.09밀리몰이 되며, 이 온도에서는 안정제를 가하지 않을때 보다 8배 크다.

[실시예 6]

과산화수소 10중량%, 전체불소 43.7g/l 에 해당하는 불화수소산 및 전체구리 16.8g/l 을 함유하는 수용액에 용액의 리터당 이 화합물 1g을 갖도록 3-아미노-1,2,4-트리아진을 가한다. 이 용액의 초기 상태에 존재하는 67%의 과산화수소는 40°C에서 20시간 후에 분해되는 반면에 같은 조건하에서 분해의 상기 퍼센트는 안정제가 없을때는 6시간 후 도달한다.

[실시예 7]

과산화수소 10중량%, 황산 185g/l 및 연산 33.6g/l 을 함유하는 수용액에 대해 용액의 리터당 이 화합물 1g을 갖도록 3-아미노-1,2,4-트리아진을 가한다. 40°C에서 20시간 후에는 이 용액의 초기상

태에 존재하는 과산화수소 8.5%가 분해되는 반면에, 안정제가 없을 때는 2시간내에 같은 정도가 분해된다

[실시예 8]

산성매질수용액에 수화된 과산화물의 형태로 우라늄의 정량적인 침전을 실제적으로 보장하기 위해 과량의 과산화수소의 존재하에 과산화수소의 분해를 피하면서 처리할 필요가 있다.

이러한 반응과정동안 3-아미노-1,2,4-트리아진의 안정화 효과를 설명하기 위해, 염의 형태로 망간 53mg/l, 우라늄 16mg/l, 몰리브덴 4.5mg/l, 구리 2mg/l, 철 0.8mg/l, 및 크롬 0.1mg/l을 함유하고 pH 3.5의 매질수용액중에 2중량%의 농도로 존재하는 과산화수소의 분해는 40℃에서 이러한 매질의 리터당 안정제 1g의 존재하에 수행한다.

실시예 1처럼 측정된 과산화수소의 평균분해속도는 안정제가 없을 때는 분당, 리터당 0.9밀리몰 대신에, 용액의 분당, 리터당 단 0.1밀리몰이다.

비교하여 보면, 3-아미노-1,2,4-트리아진의 효과는 같은 양을 사용한 안정제 3-아미노-1,2,4-트리아진의 효과보다 2배 작다.

본 발명은 상기와 같이 바람직한 실시예로 설명하였으나, 이것으로 본 발명의 범위는 제한되지 않으며, 다음 특허청구의 범위로 한정된 것처럼 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않는 다양한 선택, 수정 및 동일성의 범위를 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

과산화수소, 금속이온 및 3-아미노-1,2,4-트리아진으로 구성된 안정화된 산성수용액 조성물로서, 상기 트리아진은 상기 과산화수소의 분해에 대한 상기 조성물의 안정성을 증가시키기에 충분한 양으로 존재함을 특징으로 하는 안정화된 산성수용액 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 조성물은 상기 트리아진이 조성물 리터당 2g 이하의 양으로 존재함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조성물은 상기 과산화수소가 조성물 리터당 130g 이하의 양으로 존재하고, 상기 조성물은 조성물 리터당 300g 이하의 양으로 존재하는 산을 함유함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 조성물의 상기 산은 황산, 인산 또는 불화수소산으로부터 선택된 무기산임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

효과적으로 처리하기 위해 충분한 시간 및 온도에서 충분한 양의 제1항, 2항, 3항 또는 4항의 조성물을 사용함을 특징으로 하는 금속표면 처리방법.