

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 1월 30일 (30.01.2020) **WIPO | PCT**

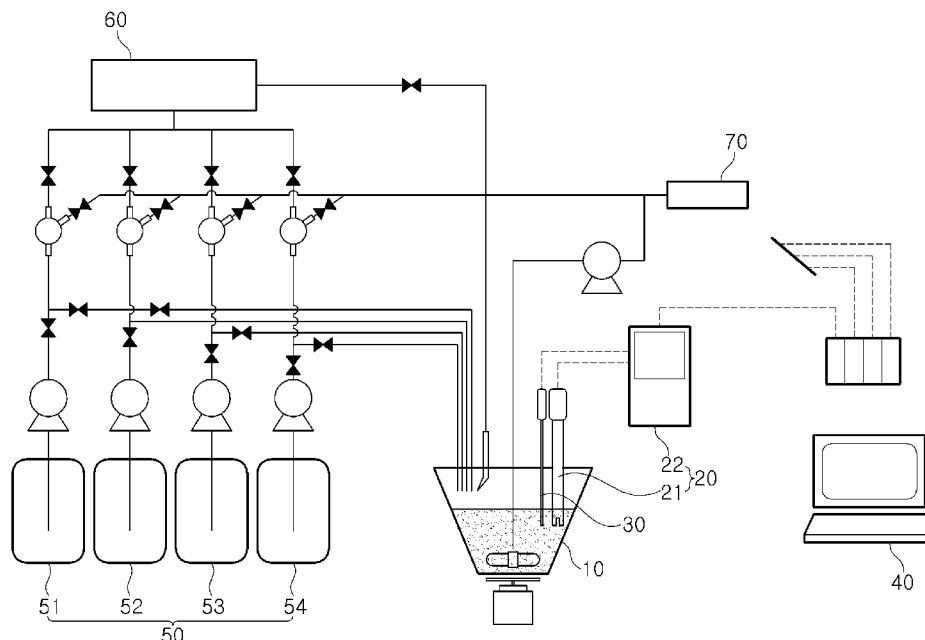


(10) 국제공개번호
WO 2020/022595 A1

- (51) 국제특허분류: *G01N 27/06* (2006.01) *C23G 1/08* (2006.01)
C23G 1/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/000553
- (22) 국제출원일: 2019년 1월 14일 (14.01.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0086605 2018년 7월 25일 (25.07.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR). 재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 김지훈 (KIM, Ji-Hun); 37836 경상북도 포항시 남구 효성로30번길 18-5, 105호, Gyeongsangbuk-do (KR). 최상교 (CHOI, Sang-Kyo); 38004 경상북도 경주시 강동면 유금강정길 79-36, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로30길 13, 대림아크로텔 7층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: APPARATUS FOR MEASURING CONCENTRATIONS OF COMPONENTS IN METAL-PICKLING MIXED ACID SOLUTION

(54) 발명의 명칭: 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치



(57) Abstract: The present invention relates to an apparatus for measuring the concentrations of strong acids, free hydrofluoric acid and metal ions contained in a metal-pickling mixed acid solution. The apparatus for measuring the concentrations of components in a metal-pickling mixed acid solution, of the present invention, enables the concentrations of strong acids, free hydrofluoric acid and metal ions to be readily and efficiently measured.

(57) 요약서: 본 발명은 금속 산세용 혼산 용액에 포함된 강산, 자유 불산, 금속 이온의 농도를 측정하기 위한 장치에 관한 것이다. 본 발명의 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치를 이용하면, 강산, 자유 불산, 금속 이온의 농도를 용이하고 효율적으로 측정할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2020/022595 A1



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치 기술분야

- [1] 본 발명은 금속 산세용 혼산 산세용액의 황산, 질산, 염산 등의 강산(Strong acid), 자유 불산(Free-hydrofluoric acid), 금속 이온 농도를 간편하고 정확하게 측정하기 위한 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 스테인리스 및 타이타늄은 일반 탄소강 대비 높은 내식성을 나타내는데, 제조과정에서 압연 후에 균일한 조직을 얻기 위해 열처리를 수행하며, 이 과정에서 강표면에 다량의 산화스케일을 형성하게 된다. 이러한 산화스케일을 화학적으로 제거하는 과정이 산세과정이다. 스테인리스 및 타이타늄의 산화스케일은 일반적인 단일 산 용액으로는 제거할 수 없어 주로 불산과 질산 혹은 불산과 황산 및 과산화수소와 같은 혼합산(이하, '산세용액'이라 한다)을 사용하여 제거하게 된다. 이러한 산세용액의 농도에 따라서 산세 후의 제품 품질이 다양하게 변하므로, 그 농도를 정확하게 측정 및 관리하는 것이 매우 중요하다.
- [3] 동시에 산화스케일 및 모재 일부는 산세과정에서 하기 식 (1)~(2)와 같이 불산과 반응하여 금속 이온, 불소 이온과의 착이온 혹은 중성상태의 착염으로 존재하게 된다($TiF_n^{(n-4)-}$, $n=1\sim4$, $FeF_k^{(k-3)-}$, $k=1\sim3$). 이중 착염을 제외한 금속 이온 및 금속-불소 착이온 농도는 산세 후의 제품품질에 영향을 주고, 산세 용액의 교체시기를 결정하게 되므로, 금속 농도가 정확하게 측정되어야 한다.
- [4]
$$Ti^{4+} + nHF \rightarrow TiF_n^{(n-4)-} + nH^+ \quad n = 1\sim4 \quad \text{식 (1)}$$
- [5]
$$Fe^{3+} + kHF \rightarrow FeF_k^{(k-3)-} + kH^+ \quad k = 1\sim3 \quad \text{식 (2)}$$
- [6] 식 (1)~(2)와 같이 산화스케일 및 모재 등에서 용해된 금속 이온은 Ti의 경우 Ti^{3+} , Ti^{4+} , TiF^{3+} , TiF_2^{2+} , TiF_3^+ , TiF_4 , TiF_5^- , TiF_6^{2-} 등과 같이 Ti 이온, Ti-불소 착이온 및 착염 등으로, Fe의 경우 Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeF^{2+} , FeF_2^+ , FeF_3 등의 Fe 이온, Fe-불소 착이온 및 착염 등 다양한 상태로 존재한다. 이때 금속 이온과 금속-불소 착이온의 존재비는 평형상태에 따라 결정되며, 평형상태 방정식의 수가 너무 많아 정확한 비율은 슈퍼컴퓨터 등을 이용하여야 예측할 수 있다. 또한, 화학종이 너무 많고 복잡하며, 분석과정에서 다른 상으로 평형이동이 이루어져, 화학종별로 정확한 농도를 측정하기는 불가능하다.
- [7] 따라서, 일반적으로 산세 용액 중의 금속 농도를 측정하기 위해서는 금속-불소 착이온을 분해하여 모두 금속 이온으로 전환한 다음 이온크로마토그래피로 분석하거나, ICP로 전체 금속농도를 분석하여 조업에 활용한다. 이 경우 분석과정에 시간이 소요되므로 실시간으로 산세 조업에 대응하기는 어렵다는 단점이 있다.

- [8] 따라서, 종래에는 첫째, 불소선택적 전극과 수소선택적 전극을 이용하여 산세 용액 중의 총 산과 불산을 분리 분석하는 방법(미국특허 제4,060,717호)이 있는데, 이 방법은 총 산의 농도를 구하고 여기에서 불소이온 농도를 구한 값을 제거하여 각각의 농도를 환산하는 방법이다. 이때 금속 이온 및 불소 이온과 금속 이온의 착이온 농도는 비중계를 사용하여 계산한다. 이 방법은 상호 간섭이 크고 장비가 고가이며, 이온 선택적 전극의 수명이 길지 않아 유지관리에 많은 비용이 소비된다. 또한, Ti 금속 이온의 경우, 오차가 커서 분석법으로 적절하지 않다.
- [9] 둘째, 가성소다에 의해 중화적정을 하면서 용액의 온도와 전기전도도를 동시에 모니터링하여 불산과 혼합산 및 금속의 농도를 결정하는 방법(미국특허 제 5,518,933호)이 있으나, 적정 시에 상당한 시간이 소요되어 한 시료를 측정하는데, 많은 시간이 걸리는 단점이 있다.
- [10] 셋째, J.P. McKaveney 가 흡광도 분석방법(*Analytical Chemistry*, Vol. 40, No. 8, 1968, "Spectrophotometric Method for Hydrofluoric Acid in Stainless Steel Pickling Baths")을 발표하여 이 방법을 자동화시킨 사례 (Masahiko ITO et al., *ISIJ*, Vol 37., No. 1, pp. 47-54, 1997, "Development of an Automatic Analyzer for a Mixed Nitric Acid, Hydrofluoric Acid, and Iron Ion in the Pickling Process")가 있으나, 자동화한 과정이 복잡하고 고가의 분석장비를 필요로 한다. 또한, 시간에 따라 흡광도가 변하고 여러 가지 이온 물질에 의해 영향을 받는 등 실효성이 떨어지는 방법이다.
- [11] 그 외에도 다양한 시도가 있었으나, 대부분 실용적이지 못한 방법이며 실제로 사용되는 경우는 상기의 세 종류의 응용 정도가 전부이다.
- [12] 상기 분석법들의 단점을 극복하기 위해, 혼합산을 희석하고, 희석된 혼합산에 Fe 3가가 포함된 첨가제를 첨가하고, 희석 전후의 전기전도도 차를 이용하여 혼합산의 농도를 측정하는 방법(대한민국 특허 제10-1046218호)이 제시되었다. 전기전도도를 측정하는 방법은 기존 분석법들에 비하여 상대적으로 신속하고 간편하며 저렴하게 측정하는 방법이나, 금속 이온 농도를 측정할 수 없다는 단점이 있었다.
- [13] [선행기술문헌]
- [14] [특허문헌]
- [15] (특허문헌 1) 미국특허 제4,060,717호
- [16] (특허문헌 2) 미국특허 제 5,518,933호
- [17] (특허문헌 3) 대한민국 특허 제10-1046218호
- [18] [비특허문헌]
- [19] (비특허문헌 1) *Analytical Chemistry*, Vol. 40, No. 8, 1968, "Spectrophotometric Method for Hydrofluoric Acid in Stainless Steel Pickling Baths"
- [20] (비특허문헌 2) Masahiko ITO et al., *ISIJ*, Vol 37., No. 1, pp. 47-54, 1997, "Development of an Automatic Analyzer for a Mixed Nitric Acid, Hydrofluoric Acid,

and Iron Ion in the Pickling Process"

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [21] 본 발명의 목적은 금속 산세용 혼산 용액의 강산, 자유 불산, 금속 이온의 농도를 용이하고 효율적으로 측정하기 위한 장치를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [22] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 분석 포트(pot); 전기전도도 측정부; 측정온도가 측정되는 온도계; 및 전기전도도 및 측정온도가 입력되는 연산 장치를 포함하고, 상기 전기전도도 측정부는 혼산 용액의 제 1 전기전도도 및 혼산 용액과 Fe 용액이 혼합된 제 1 혼합 용액의 제 2 전기전도도를 측정하고, 상기 연산 장치는 하기 (a)-(d) 단계를 포함하는 계산을 수행하는 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치를 제공한다.
- [23] (a) 상기 측정온도에서의 상기 제 1 전기전도도를 기준온도에서의 전기전도도로 보상한 제 3 전기전도도를 계산하는 단계;
- [24] (b) 상기 측정온도에서의 상기 제 2 전기전도도를 기준온도에서의 전기전도도로 보상한 제 4 전기전도도를 계산하는 단계;
- [25] (c) 강산의 농도를 $[A \times (\text{제 3 전기전도도}) + B]$ 에 의해 계산하되, 상기 A 및 B는 각각, 상기 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도와 농도의 검량선의 기울기 및 y절편값으로 결정하는 단계; 및
- [26] (d) 불산의 농도를 $[C \times (\text{제 4 전기전도도} - \text{제 3 전기전도도}) + D]$ 에 의해 계산하되, 상기 C 및 D는 각각 상기 혼산 용액의 불산에 대한 전기전도도와 상기 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도의 차이와 농도의 검량선의 기울기 및 y절편값으로 결정하는 단계.
- [27] 혼산 용액은 20 내지 100배로 희석된 것일 수 있다.
- [28] Fe 용액은 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [29] Fe 용액의 농도는 Fe 기준으로 50g/L 내지 200g/L일 수 있다.
- [30] 연산 장치는, (a) 단계에서, 제 3 전기전도도를 $[\alpha \times (\text{제 1 전기전도도})]$ 에 의해 계산하되, 상기 α 는 상기 혼산 용액에 대한, 온도차이와 전도도 변화율의 검량선의 기울기로 결정하며, 상기 온도차이는 (측정온도 - 기준온도)이며, (b) 단계에서, 제 4 전기전도도를 $[\beta \times (\text{제 2 전기전도도})]$ 에 의해 계산하되, 상기 β 는 상기 제 1 혼합 용액에 대한, 온도차이와 전도도 변화율의 검량선의 기울기로 결정하며, 상기 온도차이는 (측정온도 - 기준온도)인 것일 수 있다.
- [31] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 분석 포트(pot); 전기전도도 측정부; 측정온도가 측정되는 온도계; 및 전기전도도 및 측정온도가 입력되는 연산 장치를 포함하고, 상기 전기전도도 측정부는 혼산 용액의 제 1 전기전도도 및 혼산 용액과 불산 용액이 혼합된 제 2 혼합 용액의 제 5 전기전도도를 측정하고, 상기 연산 장치는 하기 (e)-(h) 단계를 포함하는 계산을 수행하는 금속 산세용

혼산 용액의 성분 농도 측정 장치를 제공한다.

[32] (e) 상기 측정온도에서의 제 1 전기전도도를 기준온도에서의 전기전도도로 보상한 제 3 전기전도도를 계산하는 단계;

[33] (f) 상기 측정온도에서의 상기 제 5 전기전도도를 기준온도에서의 전기전도도로 보상한 제 6 전기전도도를 계산하는 단계;

[34] (g) 강산의 농도를 $[A \times (\text{제 3 전기전도도}) + B]$ 에 의해 계산하되, 상기 A 및 B는 각각, 상기 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도와 농도의 검량선의 기울기 및 y절편값으로 결정하는 단계; 및

[35] (h) 금속 이온의 농도를 $[E \times (\text{제 6 전기전도도} - \text{제 3 전기전도도}) + G]$ 에 의해 계산하되, 상기 E 및 G는 각각 상기 혼산 용액의 금속 이온에 대한 전기전도도와 상기 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도의 차이와 농도의 검량선의 기울기 및 y절편값으로 결정하는 단계.

[36] 금속 이온은 Fe, Ti, Cr, Ni, Mo, Al 및 Mg을 포함하는 군에서 선택되는 최소 일종일 수 있다.

[37] 혼산 용액은 20 내지 100배로 희석된 것일 수 있다.

[38] 불산 용액은, 불산 용액과 혼합 전 혼산 용액에 존재하는 금속 이온 당량의 3 내지 50배의 불산을 포함할 수 있다.

[39] 연산 장치는, (e) 단계에서, 제 3 전기전도도를 $[\alpha \times (\text{제 1 전기전도도})]$ 에 의해 계산하되, 상기 α 는 상기 혼산 용액에 대한, 온도차이와 전도도 변화율의 검량선의 기울기로 결정하며, 상기 온도차이는 (측정온도 - 기준온도)이며, (f) 단계에서, 제 6 전기전도도를 $[\gamma \times (\text{제 5 전기전도도})]$ 에 의해 계산하되, 상기 γ 는 상기 제 2 혼합 용액에 대한, 온도차이와 전도도 변화율의 검량선의 기울기로 결정하며, 상기 온도차이는 (측정온도 - 기준온도)인 것일 수 있다.

발명의 효과

[40] 종래의 산세 용액 중의 강산, 불산 및 금속 이온의 농도 측정 장치는 고가의 분석 장비와 숙련된 분석자를 통해 분석해야 하므로, 측정 시간이 많이 소요되고 시료 분석을 위해 특정 장소로 이송해야 하는 불편함이 있어 공정에서 직접 활용이 곤란하였으며, 유지관리 비용도 많이 소요되는 단점이 존재하였다.

[41] 본 발명에 의한 장치를 활용하면, 산세 용액 중의 강산, 불산의 농도뿐만 아니라, 금속 이온 농도를 용이하게 측정할 수 있게 되어, 산세 용액의 정밀한 관리가 가능하며, 비숙련자에 의한 분석도 가능하여 업무 효율을 향상시킬 수 있는 효과가 있고, 유지관리 비용이 거의 소요되지 않아 매우 경제적이고 효과적인 방법이다. 본 발명에 의한 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치는 특히, 스테인리스강 및/또는 타이타늄(Ti) 강의 산세 용액의 경우에 적합하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[42] 도 1은 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치이다.

- [43] 도 2는 질산-불산 혼산 용액의 질산 농도와 25°C에서의 전기전도도의 검량선을 나타낸 것이다.
- [44] 도 3은 질산-불산 혼산 용액의 불산 농도와 25°C에서의 전기전도도의 검량선을 나타낸 것이다.
- [45] 도 4는 질산-불산 혼산 용액을 이용한 산세 과정에서 혼입된 금속 이온 농도와 25°C에서의 전기전도도의 검량선을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [46] 일반적으로, 불산과 다른 강산이 혼합되면 불산은 약산으로 작용하여 그 해리도가 크지 않다. 그러나, 강산인 황산 또는 질산은 그 해리도가 커서 불산과 강산이 혼합된 용액의 전기전도도를 측정하면, 그 값은 주로 강산의 농도에 의하여 크게 변하고 불산의 농도에 의해서는 그 변화가 미미하다. 이러한 관계는 하기 화학식을 통해 알 수 있다.
- [47] $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (또는 HNO_3) + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 불산 (다량) + H^+ + F^- (소량) + SO_4^{2-} (또는 NO_3^-) (대량) 식 (3)
- [48] $\text{HF} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeF}_3 + \text{H}^+ + 3(\text{NO}_3^-)$ (HF에 비례하여 전도도는 상승됨) 식 (4)
- [49] 본 발명은 분석 포트(pot), 전기 전도도 측정부, 온도계 및 연산 장치를 포함하는 산세 용액 중의 강산, 불산 및 금속 이온 농도 측정 장치에 관한 것이다.
- [50] 본 발명의 분석 포트는 펌프 및 배관을 통해, 강산 및 불산이 혼합된 혼산 용액이 존재하는 제 1 탱크, 증류수가 존재하는 제 2 탱크, Fe 용액이 존재하는 제 3 탱크, 불산 용액이 존재하는 제 4 탱크와 각각 연결된다. 상기 혼산 용액, 증류수, Fe 용액 또는 불산 용액은 배관을 통해 분석 포트에 이송될 수 있다.
- [51] 상기 배관은 공기 압축기 및 드레인(drain)과 각각 연결되어 있으며, 분석에 사용하고 남은 배관에 잔류하는 용액을 압축 공기를 이용하여 드레인으로 배제할 수 있다.
- [52] 상기 공기 압축기는 공기 배출구(air outlet)를 포함한다. 상기 공기 배출구는 분석 포트와 연결되어 있으며, 배관 말단에 잔류하는 증류수 또는 용액을 분석 포트에 흐르도록 한다.
- [53] 본 발명에서 혼산 용액에 포함된 강산은 질산, 황산 및 염산으로 구성되는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 혼합물일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [54] 한편, 상기 혼산 용액은 분석 포트에서 증류수에 의해 희석된다. 상기 혼산 용액의 희석 비율이 지나치게 낮으면, 높은 전기전도도를 나타내게 되어 전기전도도 측정부의 전극 수명을 단축시키고, Fe 용액의 첨가량이 많아져 실용적이지 못하다. 혼산 용액의 희석 비율이 지나치게 높으면, 전기 전도도 측정 감도가 떨어져 정확도를 확보하기 어려운 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서는 혼산 용액을 20 내지 100배까지 희석할 수 있으며, 바람직하게는 50

내지 100배로 희석할 수 있다.

- [55] 본 발명에서 Fe 용액은 Fe 3가를 포함하며, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 등을 포함하는 군에서 선택된 1 또는 2 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 산세 용액과 상호 간섭이 적고, 용해도가 큰 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한다.
- [56] 상기 Fe 용액의 농도는 Fe를 기준으로 50g/L 내지 200g/L 일 수 있다. Fe 용액의 농도가 50g/L 미만이면 많은 양의 Fe 용액을 투입해야 하므로 혼산 용액이 희석되어 상관관계가 깨어지며, 200g/L를 초과하면 혼합 용액의 제조가 어렵고, 전기전도도의 변화가 너무 커서 정확도가 저하된다.
- [57] 본 발명의 전기전도도 측정부는 분석 포트와 연결되어 있으며, 전기전도도 미터와 전기전도도 전극을 포함한다. 상기 전기전도도 전극의 범위가 지나치게 낮은 경우 혼산 용액의 전도도 범위를 초과하거나 지나치게 많은 희석을 해야 하므로 불리하며, 너무 높은 범위의 전도도 전극을 사용하면 감도가 떨어져 정확도가 감소하므로 전극의 범위는 0 mS/cm 내지 200 mS/cm인 것이 바람직하다.
- [58] 상기 전기전도도 측정부를 이용하여, 증류수에 의해 희석된 혼산 용액의 전기전도도를 측정한다. 이때의 전기전도도를 제 1 전기전도도라 한다.
- [59] 이후, Fe 용액을 분석 포트에 첨가하고, 전기전도도 측정부를 이용하여 희석된 혼산 용액과 Fe 용액이 혼합된 제 1 혼합 용액의 전기전도도를 측정한다. 이때의 전기전도도를 제 2 전기전도도라 한다.
- [60] 불산의 경우에, Fe 3가 이온과 결합하여 FeF_3 혼합물을 형성하므로, Fe 3가가 포함된 용액을 불산이 포함된 용액에 첨가하게 되면, 불산으로 존재하던 불산 중의 F성분이 Fe와 결합하면서 H^+ 이온을 유리시키고, Fe 용액에 포함되어 있던 음이온(NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} 등)도 유리되어 불산의 농도에 비례하여 전기전도도가 큰 폭으로 상승하게 된다.
- [61] 따라서, 제 2 전기전도도 측정값은 제 1 전기전도도 측정값보다 크며, 상기 제 2 전기전도도에서 제 1 전기전도도를 빼면, 순수하게 불산의 존재에 의해서만 증가된 전기전도도의 증가분을 알 수 있다. 이 증가분은 불산의 농도에 비례하게 되므로, 이러한 원리를 응용하여, 혼합산 용액의 각각의 유리산의 농도를 신속하고 정확하게 계산할 수 있다.
- [62] 한편, 본 발명의 온도계는, 분석 포트와 연결되어 있으며, 전기전도도 측정부가 상기 제 1 전도도 및 제 2 전도도를 측정할 당시의 분석 포트에 존재하는 용액의 온도를 측정한다. 이를 측정온도라 한다.
- [63] 전기전도도 측정부에서 측정된 제 1 전기전도도 및 제 2 전기전도도, 온도계에서 측정된 측정온도는 연산 장치에 전송된다. 연산 장치에서는 전송된 측정값들을 이용하여 혼산 용액중의 강산, 자유 불산의 농도를 계산하여 사용자에게 상기 농도 정보를 제공한다.
- [64] 상기 연산 장치는 (a) 상기 측정온도에서의 제 1 전기전도도를 기준온도에서의

전기전도도로 보상한 제 3 전기전도도를 계산하는 단계; (b) 상기 측정온도에서의 상기 제 2 전기전도도를 기준온도에서의 전기전도도로 보상한 제 4 전기전도도를 계산하는 단계; (c) 강산의 농도를 $[A \times (\text{제 3 전기전도도}) + B]$ 에 의해 계산하되, 상기 A 및 B는 각각, 상기 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도와 농도의 검량선의 기울기 및 y절편값으로 결정하는 단계; (d) 불산의 농도를 $[C \times (\text{제 4 전기전도도} - \text{제 3 전기전도도}) + D]$ 에 의해 계산하되, 상기 C 및 D는 각각 상기 혼산 용액의 불산에 대한 전기전도도와 상기 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도의 차이와 농도의 검량선의 기울기 및 y절편값으로 결정하는 단계를 거쳐 혼산 용액중의 강산, 자유 불산의 농도를 계산한다.

- [65] 상기 제 3 전기전도도는 혼산 용액의 온도 보상 값이고, 제 4 전기전도도는 혼산 용액과 Fe 용액이 혼합된 제 1 혼합 용액의 온도 보상 값이며, 각각 하기 식에 의해 계산된다.
- [66] [혼산 용액의 온도 보상]
- [67] 제 3 전기전도도 = $\alpha \times \text{제 1 전기전도도}$
- [68] [혼산 용액 및 Fe 용액이 혼합된 제 1 혼합 용액의 온도 보상]
- [69] 제 4 전기전도도 = $\beta \times \text{제 2 전기전도도}$
- [70] 상기 식에서 온도변화상수 α, β 는 제 1 전기전도도 및 제 2 전기전도도가 측정된 온도인 측정온도에서 얻어진 전기전도도를 25°C(기준온도)에서의 전기전도도로 변환하기 위한 상수이다.
- [71] 상기 온도변화상수 α, β 는, x축을 온도차이(측정온도 - 기준온도)(°C)로 하고 y축을 전도도 변화율(%)로 하는 검량선을, Fe 용액 투입 전의 혼산 용액 및 Fe 용액 투입 후의 혼산 용액에 대해 각각 작성하고, 이들 곡선의 기울기를 각각 취하여 결정한다.
- [72] 이하에서는, 강산과 불산의 농도를 계산하는 방법을 설명한다. 혼산 용액의 강산과 불산의 농도는 하기의 식을 이용하여 계산된다.
- [73] [강산의 농도 계산]
- [74] 강산 농도 = $A \times \text{제 3 전기전도도} + B$
- [75] [불산의 농도 계산]
- [76] 불산 농도 = $C \times (\text{제 4 전기전도도} - \text{제 3 전기전도도}) + D$
- [77] 여기서, A, B는 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도와 농도의 검량선에서 계산된 상수이며, C, D는 혼산 용액의 불산에 대한 전기전도도와 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도의 차이와 농도의 검량선에서 계산된 상수이다.
- [78] 상기 상수 A, B, C, D를 계산하기 위하여, 혼산 용액의 강산에 대하여 x축을 제 3 전기전도도로 하고, y축을 강산 농도로 하는 검량선을 작성하고, 이 곡선의 기울기 및 y절편을 A 및 B로 각각 결정한다. 또한, 혼산 용액의 불산에 대하여 x축을 첨가제 투입에 의한 전기 전도도 차이(즉, 제 4 전기전도도 - 제 3 전기전도도)로 하고, y축을 불산 농도로 하는 검량선을 작성하고, 이 곡선의

기울기 및 y절편을 C 및 D로 각각 결정한다.

- [79] 이러한 방식에 의해 구해진 상수 A, B, C, D 및 온도 보상된 제 3 전기전도도와 제 4 전기전도도를 이용하면, 강산과 불산의 농도를 쉽고 빠르게 구할 수 있다.
- [80] 한편, 본 발명의 성분 농도 측정 장치에 의해, 혼산 용액에 포함된 금속 이온 농도를 측정할 수 있다.
- [81] 금속 산세 용액은 강산 및 불산을 포함하는 혼산 용액이므로, 산세 과정에서 혼입된 금속 성분을 포함할 수 있다. 상기 금속은 Fe, Ti, Cr, Ni, Mo, Al 및 Mg 중 적어도 일 종일 수 있으며, 단독으로 존재하거나, 둘 이상의 종류의 금속이 혼합되어 존재할 수 있다.
- [82] 상기 산세 용액은 강산, 금속 이온, 금속-불소 착이온 등이 서로 평형을 이루고 있다. 이러한 산세 용액에 불산 용액을 첨가하면, 하기 식과 같이 불산의 일부가 해리되어 불소 이온이 금속 이온 및 금속-불소 착이온과 결합하게 되면서 평형상태가 변화하므로, 금속 이온 및 금속-불소 착이온에 결합하는 불소 이온이 증가하고, 불산에서 분리된 H⁺ 또한 증가한다.
- [83]
$$Ti^{4+} + nHF \rightarrow TiF_n^{(n-4)-} + nH^+ \quad n = 1 \sim 4 \quad \text{식 (1)}$$
- [84]
$$Fe^{3+} + kHF \rightarrow FeF_k^{(k-3)-} + kH^+ \quad k = 1 \sim 3 \quad \text{식 (2)}$$
- [85] 즉, 금속 이온 및 금속-불소 착이온을 포함하는 산세 용액에 불산 용액을 추가로 첨가하면, 불소와 결합 가능한 금속 이온 및 금속-불소 착이온(예를 들어, $TiF_n^{(n-4)-}$, $FeF_k^{(k-3)-}$, $n=0 \sim 3$, $k=0 \sim 2$)과 불소가 결합한 양만큼 H⁺ 이온에 의해 전기전도도가 증가하게 된다. 따라서, 충분한 양의 불산 용액이 첨가되면 대부분의 금속 이온 및 금속-불소 착이온에 불소가 모두 결합하여, 금속-불소 착염(TiF_4 , FeF_3 등)으로 전환되어 침전되고, 이후에는 불산 용액을 추가하여도 전기전도도는 약간씩만 증가하게 된다.
- [86] 혼산 용액에 포함된 금속 이온 농도를 측정하기 위해서는, 전술한 바와 같이, 제 1 탱크에 존재하는 혼산 용액 및 제 2 탱크에 존재하는 증류수를 분석 포트로 이송한 후, 이송된 혼산 용액을 증류수로 희석한다. 전기전도도 측정부를 이용하여 희석된 혼산 용액의 전기전도도를 측정하고, 이때의 전기전도도를 제 1 전기전도도라 한다.
- [87] 상기 혼산 용액의 희석 비율은 20 내지 100배이고, 바람직하게는 30 내지 70배이다. 희석 비율이 너무 낮으면 높은 전도도를 나타내게 되어 전극의 수명이 단축되어 실용적이지 않다. 반면, 희석 비율이 너무 높으면 측정 감도가 떨어져서 정확도를 확보하기 어려운 문제가 있다. 따라서 상기 혼산 용액을 20 내지 100배의 비율로 희석하여 전기전도도를 측정한다.
- [88] 이후 상기 분석 포트에 제 4 탱크에 존재하는 불산 용액을 첨가하여, 희석된 혼산 용액과 불산 용액이 혼합된 제 2 혼합 용액을 제조한다. 전기전도도 측정부를 이용하여 상기 제 2 혼합용액의 전기전도도를 측정하고, 이때의 전기전도도를 제 5 전기전도도라 한다.

- [89] 상기 불산 용액은, 불산 용액과 혼합 전 혼산 용액에 존재하는 금속 이온 당량의 3 내지 50배의 불산을 포함하도록 첨가된다. 첨가되는 불산의 양이 금속 이온 당량의 3배에 이르지 못하면, 불산과 금속 이온의 결합이 충분하지 않으므로 전기전도도 증가가 이루어지지 않아 분석 오차가 증가한다. 반면, 첨가되는 불산의 양이 금속 이온 당량의 50배를 초과하면 과다하게 잔류하는 불산에 의해 분석 오차가 증가하므로 바람직하지 않다.
- [90] 한편, 분석 포트와 연결된 온도계를 통해, 제 1 전기전도도 및 제 5 전기전도도 측정 당시의 분석 포트에 존재하는 용액의 온도를 측정하고, 이를 측정온도라 한다.
- [91] 상기 제 1 전기전도도, 제 5 전기전도도 및 측정온도는 연산 장치에 전송되고, 연산 장치에서는 전송된 측정값들을 이용하여 혼산 용액중의 금속 이온, 금속-불소 착이온의 농도를 계산하여 사용자에게 상기 농도 정보를 제공한다.
- [92] 상기 연산 장치는 (e) 상기 측정온도에서의 제 1 전기전도도를 기준온도에서의 전기전도도로 보상한 제 3 전기전도도를 계산하는 단계; (f) 상기 측정온도에서의 상기 제 5 전기전도도를 기준온도에서의 전기전도도로 보상한 제 6 전기전도도를 계산하는 단계; (g) 강산의 농도를 $[A \times (\text{제 3 전기전도도}) + B]$ 에 의해 계산하되, 상기 A 및 B는 각각, 상기 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도와 농도의 검량선의 기울기 및 y절편값으로 결정하는 단계; (h) 금속 이온의 농도를 $[E \times (\text{제 6 전기전도도} - \text{제 3 전기전도도}) + G]$ 에 의해 계산하되, 상기 E 및 G는 각각 상기 혼산 용액의 금속 이온에 대한 전기전도도와 상기 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도의 차이와 농도의 검량선의 기울기 및 y절편값으로 결정하는 단계를 거쳐 혼산 용액중의 강산 및 금속 이온의 농도를 계산한다.
- [93] 상기 제 3 전기전도도는 혼산 용액의 온도 보상 값이고, 제 6 전기전도도는 혼산 용액과 불산 용액이 혼합된 제 2 혼합 용액의 온도 보상 값이며, 각각 하기 식에 의해 계산된다.
- [94] [혼산 용액의 온도 보상]
- [95] 제 3 전기전도도 = $\alpha \times \text{제 1 전기전도도}$
- [96] [혼산 용액 및 불산 용액이 혼합된 제 2 혼합 용액의 온도 보상]
- [97] 제 6 전기전도도 = $\gamma \times \text{제 5 전기전도도}$
- [98] 상기 식에서 온도변화상수 α, γ 는 제 1 전기전도도 및 제 5 전기전도도가 측정된 온도인 측정온도에서 얻어진 전기전도도를 25°C(기준온도)에서의 전기전도도로 변환하기 위한 상수이다.
- [99] 상기 온도변화상수 α, γ 는, x축을 온도차이(측정온도 - 기준온도)(°C)로 하고 y축을 전도도 변화율(%)로 하는 검량선을, 불산 용액 투입 전의 혼산 용액 및 불산 용액 투입 후의 혼산 용액에 대해 각각 작성하고, 이들 곡선의 기울기를 각각 취하여 결정한다.
- [100] 이하에서는, 강산과 금속 이온의 농도를 계산하는 방법을 설명한다. 혼산

용액의 강산과 금속 이온의 농도는 하기의 식을 이용하여 계산된다.

[101] [강산의 농도 계산]

[102] 강산 농도 = $A \times \text{제 3 전기전도도} + B$

[103] [금속 이온의 농도 계산]

[104] 금속 이온 농도 = $E \times (\text{제 6 전기전도도} - \text{제 3 전기전도도}) + G$

[105] 여기서, A, B는 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도와 농도의 검량선에서 계산된 상수이며, E, G는 혼산 용액의 금속 이온에 대한 전기전도도와 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도의 차이와 농도의 검량선에서 계산된 상수이다.

[106] 상기 상수 A, B, E, G를 계산하기 위하여, 혼산 용액의 강산에 대하여 x축을 제 3 전기전도도로 하고, y축을 강산 농도로 하는 검량선을 작성하고, 이 곡선의 기울기 및 y절편을 A 및 B로 각각 결정한다. 또한, 혼산 용액의 금속 이온에 대하여 x축을 첨가제 투입에 의한 전기 전도도 차이(즉, 제 6 전기전도도 - 제 3 전기전도도)로 하고, y축을 불산 농도로 하는 검량선을 작성하고, 이 곡선의 기울기 및 y절편을 E 및 G로 각각 결정한다.

[107] 이러한 방식에 의해 구해진 상수 A, B, E, G 및 온도 보상된 제 3 전기전도도와 제 6 전기전도도를 이용하면, 강산과 금속 이온의 농도를 쉽고 빠르게 구할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[108] 실시예

[109] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 위한 것일 뿐, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[110] 1. 실시예 1

[111] 본 발명의 혼산 용액 중의 불산 및 강산의 농도를 구하는 방법을 설명한다. 도 2는 질산-불산으로 이루어진 혼산 용액에서, 25°C에서의 질산의 전기전도도와 농도의 검량선을 도시한 것이고, 도 3은 상기 혼산 용액에서 25°C에서의 불산의 전기전도도와 농도의 검량선을 도시한 것이다.

[112] 도 2 및 도 3에서 검량선의 기울기 및 y절편값을 이용하여 질산의 농도 및 불산의 농도를 계산할 수 있다.

[113] 질산의 농도 = $[A \times (\text{제 3 전기전도도}) + B]$ 식 (5)

[114] 불산의 농도 = $[C \times (\text{제 4 전기전도도} - \text{제 3 전기전도도}) + D]$ 식 (6)

[115] 도 2, 도 3 및 식 (1) 내지 (2)에서 $A=4.026$, $B=-10.041$, $C=2.352$, $D=-54.270$ 으로 결정된다. 상기 상수 A, B, C, D 및 온도가 보상된 제 3 전기전도도와 제 4 전기전도도를 이용하여 불산과 강산의 농도를 측정한다.

[116] 본 발명에 의한 측정 장치를 이용하여, 혼산 표준용액을 분석한 결과를 표 1에 나타내었으며, 본 장치를 이용한 결과, 오차율이 최대 2.3% 이내에서 정확한 측정이 가능하였다.

[117] [표 1] 표준용액 제조에 의한 질산/불산 농도 측정 결과

[118]

표준용액 (g/L)		측정결과 (g/L)		오차율 (%)	
질산	불산	질산	불산	질산	불산
90	10	91.1	10.2	1.20	2.29
90	20	90.8	19.6	0.85	2.22
90	30	90.8	30.0	0.90	0.06
90	40	91.0	40.8	1.14	2.07
90	50	90.9	50.7	0.95	1.34
30	30	29.9	29.9	0.31	0.25
60	30	59.2	29.7	1.30	1.16
90	30	90.8	30.0	0.90	0.06
120	30	121.6	29.7	1.31	0.88
150	30	148.6	30.2	0.93	0.55

[119] 2. 실시예 2

[120] 본 발명의 혼산 용액 중의 강산 및 금속 이온의 농도를 구하는 방법을 설명한다.

[121] 스테인리스 제조 공정에서 채취한 혼산 용액 (질산 85g/L, 불산 15.6g/L, Fe 이온 27.8 g/L)에 동일한 질산-불산 농도의 표준용액(Fe 0g/L)을 여러 비율로 표 2의 표준용액을 제조하였다. 이때 도 4는 질산-불산으로 이루어진 혼산 용액에서, 25°C에서의 제 3 전기전도도와 제 6 전기전도도의 차와 Fe 이온 농도의 검량선을 도시한 것이다.

[122] 도 2 및 도 4에서 검량선의 기울기 및 y절편값을 이용하여 질산의 농도 및 Fe 이온의 농도를 계산할 수 있다.

[123] Fe 이온의 농도 = $[E \times (\text{제 6 전기전도도} - \text{제 3 전기전도도}) + G]$ 식 (7)

[124] 도 4 및 식 (7)에서, $E=82.165$, $G=-0.045$ 로 결정된다. 실시예 1에서 구한 상수 A, B 및 제 3 전기전도도를 이용하여 질산과 Fe 이온의 농도를 측정한다.

[125] 본 발명에 의한 측정 장치를 이용하여 금속 이온 농도별 표준용액을 분석한 결과를 표 2에 나타내었으며, 본 장치를 이용한 결과 금속 이온의 오차율이 최대 4.3% 이내에서 정확한 측정이 가능하였다.

[126] [표 2] 표준용액 제조에 의한 질산/Fe 이온 농도 측정 결과

[127]

표준용액 (g/L)		측정결과 (g/L)		오차율(%)	
질산	Fe 이온	질산	Fe 이온	질산	Fe 이온
85	5.00	85.1	4.83	0.12	3.35
85	11.60	84.5	11.34	0.59	2.22
85	16.18	85.2	16.35	0.24	1.05
85	18.60	84.8	18.85	0.24	1.36
85	22.37	85.6	22.50	0.71	0.60
85	27.84	84.9	29.03	0.12	4.29

[128] [부호의 설명]

[129] 10 분석 포트

[130] 20 전기전도도 측정부

- [131] 21 전기전도도 센서
- [132] 22 전기전도도 미터
- [133] 30 온도계
- [134] 40 연산 장치
- [135] 50 용액 포트
- [136] 51 제 1 탱크
- [137] 52 제 2 탱크
- [138] 53 제 3 탱크
- [139] 54 제 4 탱크
- [140] 60 공기 압축기
- [141] 70 드레인

청구범위

- [청구항 1] 분석 포트(pot);
전기전도도 측정부;
측정온도가 측정되는 온도계; 및
전기전도도 및 측정온도가 입력되는 연산 장치를 포함하고,
상기 전기전도도 측정부는 혼산 용액의 제 1 전기전도도 및 혼산 용액과 Fe 용액이 혼합된 제 1 혼합 용액의 제 2 전기전도도를 측정하고,
상기 연산 장치는 하기 (a)-(d) 단계를 포함하는 계산을 수행하는 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치.
(a) 상기 측정온도에서의 상기 제 1 전기전도도를 기준온도에서의 전기전도도로 보상한 제 3 전기전도도를 계산하는 단계;
(b) 상기 측정온도에서의 상기 제 2 전기전도도를 기준온도에서의 전기전도도로 보상한 제 4 전기전도도를 계산하는 단계;
(c) 강산의 농도를 $[A \times (\text{제 3 전기전도도}) + B]$ 에 의해 계산하되, 상기 A 및 B는 각각, 상기 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도와 농도의 검량선의 기울기 및 y절편값으로 결정하는 단계; 및
(d) 불산의 농도를 $[C \times (\text{제 4 전기전도도} - \text{제 3 전기전도도}) + D]$ 에 의해 계산하되, 상기 C 및 D는 각각 상기 혼산 용액의 불산에 대한 전기전도도와 상기 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도의 차이와 농도의 검량선의 기울기 및 y절편값으로 결정하는 단계.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 혼산 용액은 20 내지 100배로 희석된 것인 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 Fe 용액은 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 또는 이들의 혼합물인 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 Fe 용액의 농도는 Fe 기준으로 50g/L 내지 200g/L인 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 연산 장치는,
(a) 단계에서, 제 3 전기전도도를 $[\alpha \times (\text{제 1 전기전도도})]$ 에 의해 계산하되, 상기 α 는 상기 혼산 용액에 대한, 온도차이와 전도도 변화율의 검량선의 기울기로 결정하며,
상기 온도차이는 (측정온도 - 기준온도)이며,
(b) 단계에서, 제 4 전기전도도를 $[\beta \times (\text{제 2 전기전도도})]$ 에 의해 계산하되, 상기 β 는 상기 제 1 혼합 용액에 대한, 온도차이와 전도도 변화율의

검량선의 기울기로 결정하며,
상기 온도차이는 (측정온도 - 기준온도)인 것을 특징으로 하는, 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치.

[청구항 6] 분석 포트(pot);
전기전도도 측정부;
측정온도가 측정되는 온도계; 및
전기전도도 및 측정온도가 입력되는 연산 장치를 포함하고,
상기 전기전도도 측정부는 혼산 용액의 제 1 전기전도도 및 혼산 용액과 불산 용액이 혼합된 제 2 혼합 용액의 제 5 전기전도도를 측정하고,
상기 연산 장치는 하기 (e)-(h) 단계를 포함하는 계산을 수행하는 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치.

(e) 상기 측정온도에서의 제 1 전기전도도를 기준온도에서의 전기전도도로 보상한 제 3 전기전도도를 계산하는 단계;

(f) 상기 측정온도에서의 상기 제 5 전기전도도를 기준온도에서의 전기전도도로 보상한 제 6 전기전도도를 계산하는 단계;

(g) 강산의 농도를 $[A \times (\text{제 3 전기전도도}) + B]$ 에 의해 계산하되, 상기 A 및 B는 각각, 상기 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도와 농도의 검량선의 기울기 및 y절편값으로 결정하는 단계; 및

(h) 금속 이온의 농도를 $[E \times (\text{제 6 전기전도도} - \text{제 3 전기전도도}) + G]$ 에 의해 계산하되, 상기 E 및 G는 각각 상기 혼산 용액의 금속 이온에 대한 전기전도도와 상기 혼산 용액의 강산에 대한 전기전도도의 차이와 농도의 검량선의 기울기 및 y절편값으로 결정하는 단계

[청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 금속이온은 Fe, Ti, Cr, Ni, Mo, Al 및 Mg을 포함하는 군에서 선택되는 최소 일종인 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치.

[청구항 8] 제 6항에 있어서,
상기 혼산 용액은 20 내지 100배로 희석된 것인 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치.

[청구항 9] 제 6항에 있어서,
상기 불산 용액은, 불산 용액과 혼합 전 혼산 용액에 존재하는 금속 이온 당량의 3 내지 50배의 불산을 포함하는 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치.

[청구항 10] 제 6항에 있어서,
상기 혼산 용액은 20 내지 100배로 희석된 것인 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치.

[청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 연산 장치는,
(e) 단계에서, 제 3 전기전도도를 $[\alpha \times (\text{제 1 전기전도도})]$ 에 의해 계산하되,

상기 α 는 상기 혼산 용액에 대한, 온도차이와 전도도 변화율의 검량선의 기울기로 결정하며,

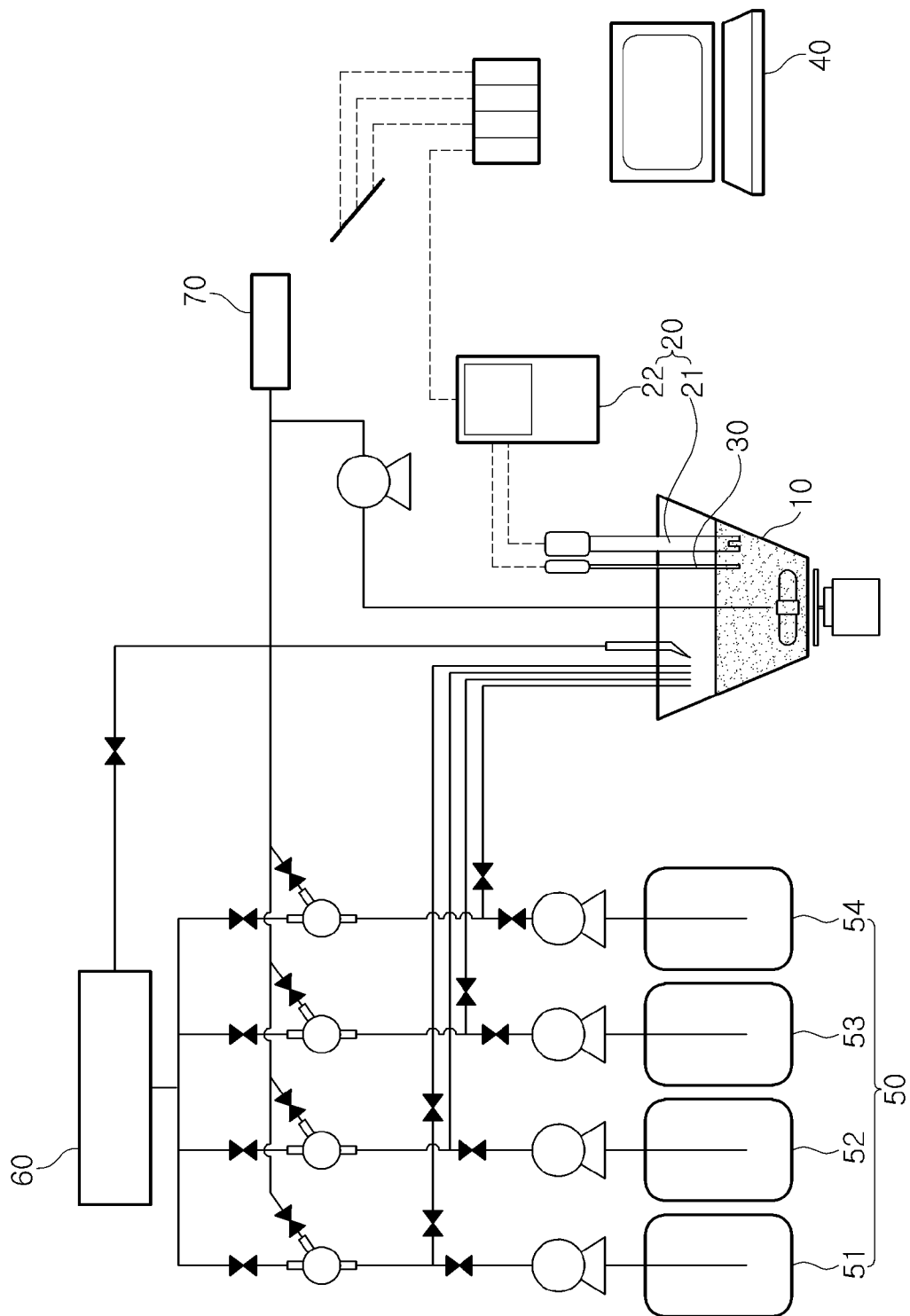
상기 온도차이는 (측정온도 - 기준온도)이며,

(f) 단계에서, 제 6 전기전도도를 [$\gamma \times$ (제 5 전기전도도)]에 의해 계산하되,

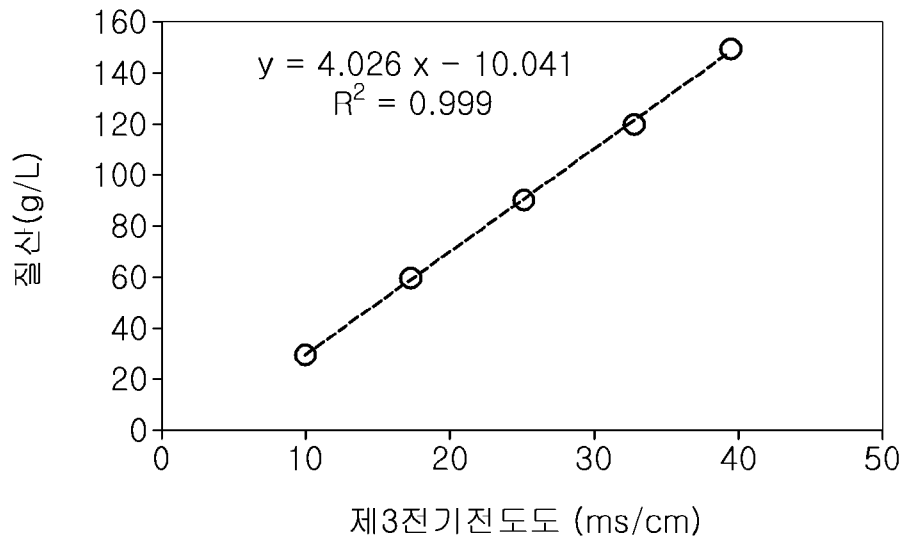
상기 γ 는 상기 제 2 혼합 용액에 대한, 온도차이와 전도도 변화율의 검량선의 기울기로 결정하며,

상기 온도차이는 (측정온도 - 기준온도)인 것을 특징으로 하는, 금속 산세용 혼산 용액의 성분 농도 측정 장치.

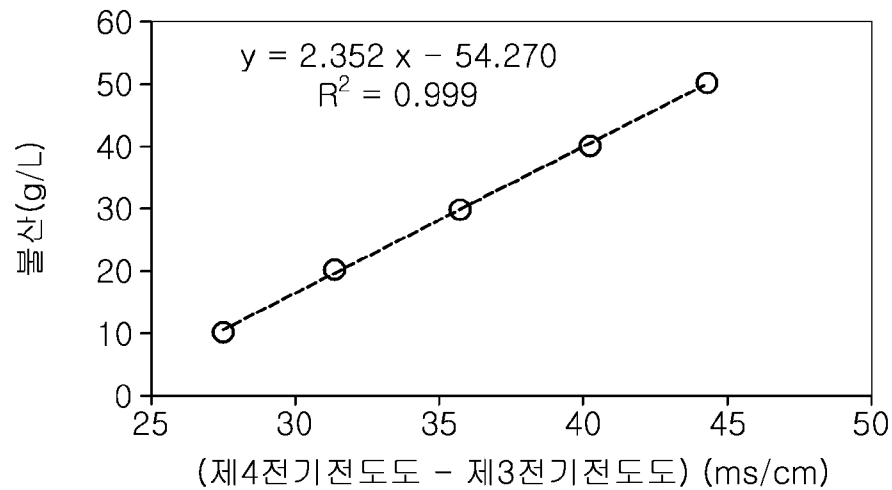
[도 1]



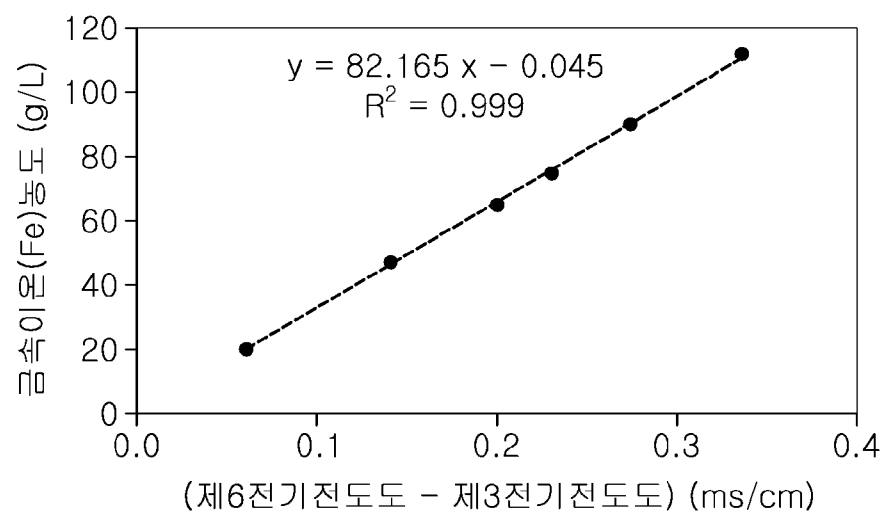
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/000553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/06(2006.01)i, C23G 1/02(2006.01)i, C23G 1/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 27/06; C23G 1/08; G01N 21/00; G01N 27/00; G01N 27/27; G01N 29/024; G01N 31/20; C23G 1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: pickling solution, concentration, electrical conductivity, thermometer, calculation apparatus, hydrofluoric acid, calibration curve

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2010-0076829 A (POSCO) 06 July 2010 See paragraph [0031] and figure 1.	1-5
A		6-11
Y	KR 10-2010-0071260 A (POSCO et al.) 29 June 2010 See paragraphs [0014]-[0044], claims 1-5 and figure 1.	1-5
A	JP 2001-081587 A (PARKER CORP.) 27 March 2001 See claims 1-4.	1-11
A	KR 10-0923860 B1 (POSCO et al.) 28 October 2009 See paragraphs [0023]-[0030] and figure 1.	1-11
A	JP 2004-526967 A (AK PROPERTIES, INC.) 02 September 2004 See claims 1-5 and figures 1-3.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 APRIL 2019 (23.04.2019)

Date of mailing of the international search report

24 APRIL 2019 (24.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/000553

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0076829 A	06/07/2010	KR 10-1060815 B1	30/08/2011
KR 10-2010-0071260 A	29/06/2010	KR 10-1046218 B1	04/07/2011
JP 2001-081587 A	27/03/2001	JP 4470075 B2	02/06/2010
KR 10-0923860 B1	28/10/2009	KR 10-2009-0067862 A	25/06/2009
JP 2004-526967 A	02/09/2004	BR 0208750 A	22/06/2004
		CA 2443763 A1	17/10/2002
		CN 1518610 A	04/08/2004
		EP 1386021 A1	04/02/2004
		KR 10-2003-0094327 A	11/12/2003
		MX PA03009174 A	22/11/2004
		US 2002-0146348 A1	10/10/2002
		WO 02-081778 A1	17/10/2002
		ZA 200307741 B	04/10/2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01N 27/06(2006.01)i, C23G 1/02(2006.01)i, C23G 1/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G01N 27/06; C23G 1/08; G01N 21/00; G01N 27/00; G01N 27/27; G01N 29/024; G01N 31/20; C23G 1/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 산세 용액, 농도, 전기 전도도, 온도계, 연산 장치, 불산, 검량선

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2010-0076829 A (주식회사 포스코) 2010.07.06	1-5
A	단락 [0031] 및 도면 1 참조.	6-11
Y	KR 10-2010-0071260 A (주식회사 포스코 등) 2010.06.29	1-5
	단락 [0014]-[0044], 청구항 1-5 및 도면 1 참조.	
A	JP 2001-081587 A (PARKER CORP.) 2001.03.27	1-11
	청구항 1-4 참조.	
A	KR 10-0923860 B1 (주식회사 포스코 등) 2009.10.28	1-11
	단락 [0023]-[0030] 및 도면 1 참조.	
A	JP 2004-526967 A (AK PROPERTIES, INC.) 2004.09.02	1-11
	청구항 1-5 및 도면 1-3 참조.	

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 04월 23일 (23.04.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 04월 24일 (24.04.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이현길

전화번호 +82-42-481-8525



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0076829 A	2010/07/06	KR 10-1060815 B1	2011/08/30
KR 10-2010-0071260 A	2010/06/29	KR 10-1046218 B1	2011/07/04
JP 2001-081587 A	2001/03/27	JP 4470075 B2	2010/06/02
KR 10-0923860 B1	2009/10/28	KR 10-2009-0067862 A	2009/06/25
JP 2004-526967 A	2004/09/02	BR 0208750 A	2004/06/22
		CA 2443763 A1	2002/10/17
		CN 1518610 A	2004/08/04
		EP 1386021 A1	2004/02/04
		KR 10-2003-0094327 A	2003/12/11
		MX PA03009174 A	2004/11/22
		US 2002-0146348 A1	2002/10/10
		WO 02-081778 A1	2002/10/17
		ZA 200307741 B	2004/10/04