



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월26일
(11) 등록번호 10-0779594
(24) 등록일자 2007년11월20일

(51) Int. Cl.
C25C 1/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2001-0069701
(22) 출원일자 2001년11월09일
심사청구일자 2006년11월02일
(65) 공개번호 10-2003-0038927
공개일자 2003년05월17일
(56) 선행기술조사문헌
JP54074224 A
KR1019970043313 A

(73) 특허권자
주식회사 포스코
경북 포항시 남구 괴동동 1번지
(72) 발명자
한현섭
전라남도광양시금호동광양제철소내
박국태
전라남도광양시금호동광양제철소내
(74) 대리인
홍성철

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 이성렬

(54) 아연도금층 화학연마용액에 함유된 아연을 고효율로 회수하는 방법

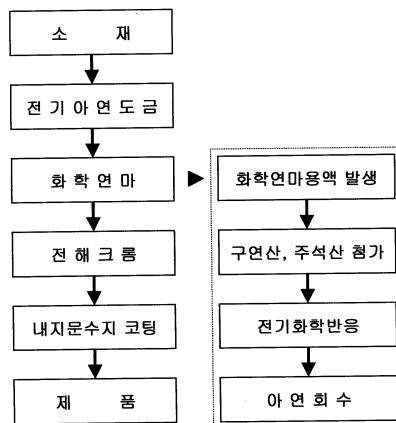
(57) 요약

본 발명은 광택이 높고 색상이 밝은 전기아연도금강판에서 내지문 제품의 백색도 향상을 위하여 크롬전해공정 전에 실시하는 화학연마공정의 용액 중에 함유된 아연을 고효율로 회수하는 방법에 관한 것이다.

이를 위하여, 전기아연도금층을 에칭한 용액의 온도를 40℃, 폐하(pH)를 3으로 유지하는 단계와, 상기 조건으로 유지된 에칭용액에 구연산(C₆H₈O₇)과 주석산(C₄H₆O₄)의 농도가 각각 0.2~0.4g/l 가 되도록 첨가하는 단계와, 상기 구연산 및 주석산이 첨가된 에칭용액을 50A/dm²의 전류밀도와 20분의 전해시간으로 전기화학 반응시켜 아연을 회수하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 아연도금층 화학연마용액에 함유된 아연을 고효율로 회수하는 방법을 제공한다.

이와 같이, 본 발명은 에칭용액중의 아연이온과 착염을 형성하여 안정화도가 높아짐으로 아연석출시 한계전류밀도가 높게 됨으로써 아연의 석출을 용이하게 하여 아연의 회수 효율을 약 40~90%이상으로 높일 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

전기아연도금층을 에칭한 용액중에 함유된 아연을 전기화학적 회수하는 방법에 있어서,

상기 에칭용액의 온도를 40℃, 폐하(pH)를 3으로 유지하는 단계와;

상기 조건으로 유지된 에칭용액에 구연산(C₆H₈O₇)과 주석산(C₄H₆O₄)의 농도가 각각 0.2~0.4g/ℓ 가 되도록 첨가하는 단계와;

상기 구연산 및 주석산이 첨가된 에칭용액을 50A/dm²의 전류밀도와 20분의 전해시간으로 전기화학 반응시켜 아연을 회수하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 아연도금층 화학연마용액에 함유된 아연을 고효율로 회수하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <2> 본 발명은 아연도금층 화학연마용액에 함유된 아연을 고효율로 회수하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 광택이 높고 색상이 밝은 전기아연도금강판에서 내지문 제품의 백색도 향상을 위하여 크롬전해공정 전에 실시하는 화학연마공정의 용액 중에 함유된 아연을 고효율로 회수하는 방법에 관한 것이다.
- <3> 일반적으로, 전기아연도금강판의 내지문 강판은 전기도금자체로 내지문성이 우수하여 가전제품(컴퓨터관련) 제조에 널리 사용되고 있다. 통상적으로 도장하지용 및 나관 상태로 전기아연도금 내지문 강판의 표면 미려성 및 백색도 향상을 위해서 인산염처리 및 크롬을 실시하는 것이 일반적이며, 특히 가전제품이나 컴퓨터 케이스로 내지문강판 자체를 사용하는 내지문 전기 아연도금강판은 거의 전해크롬 및 일반크롬처리를 실시하고 있다. 전기아연도금강판에 크롬처리하는 방법은 크게 반응형(도포형)과 전해크로메이트 처리법으로 나뉘어진다. 반응형(도포형) 크로메이트법의 경우 반응조 내에 용액을 채우고 그 내부로 강판을 통과시키거나, 용액을 강판에 직접 분사한 후 물과 물 사이를 통과하여 일정량의 크롬을 부착하는 방법이며, 전해형 크로메이트처리만의 경우 표면에 전해크롬만을 실시할 경우에는 부착량은 일정하나 전해크롬 한 후 내지문 수지를 코터(Coater)로 강판 양면에 약 1200mg/m²를 부착하였을 때 백색도는 약 68정도로 약간 황색의 어두운 색상을 가지는 단점을 가지게 된다.
- <4> 이를 개선하기 위하여 전해크롬하지 내지문 강판을 제조할 때 도금 후 도금층의 평활성을 확보하기 위하여 화학연마용액(황산, 질산, 과산화수소)의 배합비율이 약 0.2%인 산용액에 에칭시 아연 도금층의 아연이 이온상태로 용해하며, 그 다음 공정인 전해크롬을 실시함으로 백색도가 78정도의 우수한 내지문 강판제조가 가능하다.
- <5> 이때 화학연마 용액 중에는 아연도금층이 에칭에 의한 아연이 용해하여 아연농도가 15~20g/ℓ의 고농도 상태에서 배수되어 폐수처리공정으로 흘러가 유가금속인 아연금속이 유출되는 문제로 경제적 손실을 야기시키는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <6> 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 광택이 높고 색상이 밝은 전기아연도금강판을 제조하는 공정의 후처리공정인 전해크로메이트에 작업시 사용된 도금 에칭용액은 주성분이 황산, 질산, 과산화수소(혼합산 농도 0.5~20g/ℓ)로 구성되어 있으며, 이 용액 중에서 내지문 및 전해크롬 작업시 도금 후에 백색도 향상을 위하여 에칭을 실시하는데, 이 때의 화학연마 용액 중에는 아연도금층이 에칭되어 이온상태로 존재하는 고농도의 아연이온을 첨가제를 첨가하여 아연이온의 환원을 용이하게 하여 아연 금속을 고효율 회수하기 위한 아연도금층 화학연마용액에 함유된 아연을 고효율로 회수하는 방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

- <7> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 전기아연도금층을 에칭한 용액중에 함유된 아연을 전기화학적

을 회수하는 방법에 있어서, 상기 에칭용액의 온도를 40℃, 폐하(pH)를 3으로 유지하는 단계와, 상기 조건으로 유지된 에칭용액에 구연산(C₆H₈O₇)과 주석산(C₄H₆O₄)의 농도가 각각 0.2~0.4g/l 가 되도록 첨가하는 단계와, 상기 구연산 및 주석산이 첨가된 에칭용액을 50A/dm²의 전류밀도와 20분의 전해시간으로 전기화학 반응시켜 아연을 회수하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 아연도금층 화학연마용액에 함유된 아연을 고효율로 회수하는 방법을 제공하게 된다.

<8> 이하, 본 발명의 공정을 상세하게 설명한다.

<9> 도 1은 광택성이 우수한 전기아연도금강판의 제조공정을 나타내는 공정도이다.

<10> 도 1은 광택이 높고 색상이 밝은 전기아연도금강판 제조 시 적용되는 내지문 공정(화학연마)을 순차적으로 도시하고 있으며, 이러한 광택이 우수한 내지문 강판 제조시 통상적으로 전기아연도금강판 중 전해크롬강판 및 내지문 강판을 제조할 때, 백색도향상을 목적으로 화학연마용액구간에서 전기아연도금 실시 후 도금아연도금층을 에칭하는데 이 에칭용액 중에는 아연이온 농도가 약 15~20g/l 정도 포함되어 있다. 이때 화학연마 용액의 조성은 pH 1~2, 아연이온 농도 15~20g/l, 온도는 상온~30℃인 용액으로 전기화학적인 환원방법으로서는 아연이온 회수율이 낮다. 이것만으로는 아연 회수율이 낮기 때문에 회수율을 높이기 위하여 용액 중에 첨가제를 첨가함으로써 약 90%이상까지 높은 회수율을 갖는 것이다. 이러한 회수율을 높이기 위하여 아연이온과 착염을 형성하기 쉬운 7가지(고학산, 사과산, 구연산, 주석산, EDTA-Ethylenediaminetetraacetic Acid, 글리콜린산, 피로린산)의 첨가제중에서 첨가하였을 때 아연 회수효율에 가장 영향을 미치는 첨가제인 구연산(C₆H₈O₇)과 주석산(C₄H₆O₄)을 2가지를 선정하였다

<11> 이와 같은 화학연마 용액중의 아연 회수율을 높이기 위한 방법으로서 표 1에 실시예를 나타내었다.

표 1

구분	첨가제 농도 (g/l)		온도 (°C)	pH	Zn 회수율 (%)	비고	
	구연산	주석산					
실 시 예	1	0.1	-	40	3	53	
	2	0.2	-	40	3	58	
	3	0.3	-	40	3	62	
	4	0.4	-	40	3	59	
	5	0.5	-	40	3	56	
	6	-	0.1	40	3	55	
	7	-	0.2	40	3	63	
	8	-	0.3	40	3	64	
	9	-	0.4	40	3	62	
	10	-	0.5	40	3	54	
	11	0.1	0.1	40	3	83	
	12	0.2	0.2	40	3	93	아연 회수율 大
	13	0.3	0.3	40	3	95	"
	14	0.4	0.4	40	3	92	"
	15	0.5	0.5	40	3	88	
비 교 예	1	-	-	20	3	40	
	2	-	-	30	3	42	
	3	-	-	40	3	48	
	4	-	-	50	3	48	
	5	-	-	60	3	46	
	6	-	-	40	1	36	
	7	-	-	40	2	42	
	8	-	-	40	3	48	
	9	-	-	40	4	49	용액침전발생시작
	10	-	-	40	5	-	용액침전발생(불안정)

- 조건: 전해시간(20분), 전류밀도(50A/dm²)

- 첨가제 : 구연산(C₆H₈O₇), 주석산(C₄H₆O₄)

<12>

<13>

본 발명은 통상의 전기화학적(전기환원)인 방법으로 아연이온을 회수 할 수 있으나 회수율이 40%정도로 낮기 때문에 화학연마 용액중의 아연이온을 90%이상 회수하기란 어느 한계가 있을 뿐만 아니라 경제적으로도 가치가 없다. 따라서 이러한 화학연마 용액중의 아연농도(약15~20g/l)에서 아연이온을 안정적으로 회수율이 90%이상 아연이온을 회수하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

<14>

이하, 본 발명을 실시예에 따라 상세하게 설명한다.

<15>

본 발명은 아연도금 후 화학연마(황산, 질산, 과산화수소)의 배합비율이 약0.2%인 화학용액 중에는 아연 도금층이 용해되어 아연 이온상태로 존재(약 15~20g/l)하게 되며 이 때 화학연마 용액만으로 전해 환원시 전류밀도를 50A/dm², pH 1~2, 전해시간 20분에서 실시하였을 경우 Zn 회수율은 약 35% 정도로 별로 높은 회수율을 나타내지 못한다.

- <16> 여기서 전해 환원시 전류밀도와 전해시간을 한정한 이유는 전류밀도가 낮으면 아연이온의 석출속도가 늦어 석출량이 적어 효율이 낮아지며, 또한 시간도 짧으면 짧을수록 석출량이 적어 효율이 낮아진다. 이것은 페러데이 법칙에 의하여 석출량 즉 석출효율은 높아지지만, 전류밀도를 더욱더 높이거나 시간을 길게 하여도 아연 석출량은 증가하지 않음으로 회수 효율 약 35%로 증가되지 않는다. 이 때 전류밀도를 50A/dm² 한정한 이유는 전류밀도가 50A/dm² 이하일 때는 동일시간 전해시에 석출 효율이 떨어지고, 이상 일 때는 용액중의 아연이온의 석출 한계전류밀도를 넘어서기 때문에 아연이온 석출과 함께 수소가스가 발생하기 때문에 석출효율이 떨어지기 때문이다. 그리고 전해시간은 20분 정도가 적정하며 시간이 길거나 짧으면 아연이온의 석출량 즉 회수율이 경제적이지 못하기 때문에 최적의 경제성을 고려시 20분 정도가 좋은 조건이라 판단된다.
- <17> 그리고 화학연마 용액중의 온도를 한정한 이유는 온도가 높으면 높을수록 아연 회수효율은 높아지는 경향이 있으나 40℃가 넘으면 아연 회수효율은 크게 증가되지 않기 때문에 온도는 약 40℃로 제한하는 것이 바람직하다.
- <18> [실시예 1]
- <19> 전기아연도금 후 표면층의 광택을 확보하기 위하여 화학연마 용액에 침지(에칭)시켰을 때 에칭 용액은 강산을 나타내고 있기 때문에 음극 전해 방법을 통하면 일부 화학연마 용액중의 아연이온 석출은 가능하나 회수효율이 낮기 때문에 그다지 경제적 효과가 높지 않다. 따라서 이러한 용액중의 아연이온 회수율을 높이기 위하여 표1의 조건에서 음극 전해를 실시하였을 때 조건에 따라 다르지만 아연 회수효율은 약 36~40% 정도 수준으로 많은 편차를 가져온다. 따라서 아연 회수 효율을 높이기 위하여 아연이온과 착염을 생성하여 아연 석출을 용이하게 하는 7가지의 첨가제중에서 첨가하였을 때 아연회수효율에 가장 영향을 미치는 첨가제는 구연산(C₆H₈O₇)과 주석산(C₄H₆O₄)을 2가지를 선정하였다. 이 때 아연 회수율 계산은 전류밀도50A/dm², 전해시간 20분의 동일 조건에서 전해를 실시한 후 표 1의 용액조건에서 인가한 전류 및 시간에서 석출된 아연농도를 원자 흡광도 분석기(ICP)를 이용하여 분석한 결과 초기 아연 농도에서 전해후의 아연농도차이를 백분율(%)로 나타낸 값이다. 이 때의 전류밀도를 한정한 이유는 높은 전류밀도에서 전해(환원)를 실시할 때 빠른 시간 내에 회수할 수 있고, 또한 아연이온 석출효율이 가장 높은 전류밀도이기 때문에 동일한 조건에서 상대적으로 비교하기 위해서는 전류밀도를 50A/dm²에서 전해를 하는 것이 바람직하다. 또한 전해시간을 설정한 이유는 동일한 전류밀도인 50A/dm²에서 시간에 따라 아연석출효율이 증가하지만 20분 이상을 넘으면 석출효율이 최대가 됨으로 20분 경과하여도 석출효율에는 큰 영향을 미치지 않기 때문에 전해시간을 20분으로 설정하는 것이 바람직하다.
- <20> 본 발명의 실시예12 내지 14와 같이 아연도금 회수율이 90%이상 우수한 조건을 갖는 것은 첨가제의 농도가 구연산 농도 0.2~0.4g/l 과 주석산 농도 0.2~0.4g/l 의 혼합용액과 pH 3, 용액온도 40℃의 조건에서 전해시 화학연마 용액중의 아연 회수율이 90%을 넘는 가장 우수한 아연 회수율을 나타내었다. 이것은 동일 전해 조건인 전류밀도 50A/dm²와 전해시간 20분, 온도 40℃, pH 3에서 첨가제인 구연산과 주석산의 농도가 즉 혼합비율이 0.2~0.4g/l 일 때 용액중의 아연이온과 착염을 형성하여 안정화도가 높아짐으로 아연 석출시 한계전류밀도가 높게 됨으로서 아연의 석출을 용이하게 함으로서 아연의 회수 효율이 높아진다.
- <21> 그러나, 본 발명의 실시예 15의 경우에는 동일 전해조건에서 구연산 및 주석산의 첨가농도가 각각 0.5g/l 혼합용액에서는 아연의 회수 효율이 다소 떨어짐으로 아연의 최고 회수효율을 발휘하기 위해서는 첨가제인 구연산과 주석산의 농도를 각각 0.2~0.4g/l 혼합된 용액의 조성일 때 아연 회수 효율 및 경제적으로 이유 등을 고려하여 구연산과 주석산의 농도를 각각 0.2~0.4g/l 를 관리함이 바람직하다.
- <22> 한편, 구연산 및 주석산을 각각 0.1~0.5g/l 농도를 첨가했을 경우에는 첨가제를 첨가하지 않았을 경우보다는 아연 회수율은 높지만 50~60% 정도를 나타내었다.
- <23> 본 발명의 실시예1 내지 11의 경우와 같이 각각의 첨가제가 아연이온과 착염을 형성을 할 때 안정화도가 낮아 아연의 석출 전류밀도인 한계전류밀도가 그다지 높게 되지 않기 때문에 아연석출 회수율이 적게 되는 것이라고 사료된다.
- <24> 페하(pH) 관리는 본 발명의 비교(9~10)에서 나타낸 바와 같이 화학연마 용액에서 수산화나트륨(NaOH)을 넣어 pH를 4~5로 조정하면 pH가 4일 경우에는 경시 변화에 의해 약 2~3 시간 경과 후에는 수산화 아연의 침전물이 생기기 시작하며, 5일 경우에는 쉽게 수산화아연의 침전물이 생성되어 전해가 어렵기 때문에 아연의 석출이 불가능하게 된다.
- <25> 상술한 바와 같이 전기아연도금 후 화학연마 용액에 아연도금 층을 에칭한 용액 중에 고농도의

아연(15~20g/l)이 녹아 있는 화학연마 용액 중에 아연을 회수하는 전해조건으로는 전류밀도 50A/dm²와 전해시간 20분, 온도 40℃, pH 3에서 첨가제인 구연산과 주석산의 농도, 즉 혼합비율이 0.2~0.4g/l 일 때 용액중의 아연이온과 착염을 형성하여 안정화도가 높아짐으로 아연 석출시 한계전류밀도가 높게 됨으로서 아연의 석출을 용이하게 함으로서 아연의 회수 효율을 약 40%에서 90%이상 높일 수 있는 방법을 제시한다.

발명의 효과

<26> 상술한 바와 같이, 본 발명은 전기아연도금 후 강산의 화학연마 용액 중에 아연도금층이 에칭되어 이온상태로 존재할 때 황산 및 질산, 과산화수소의 농도를 조절하여 용액의 pH를 조절하고, 용액중의 아연이온 농도 및 용액의 온도를 적정조건으로 조절하고, 전해조건인 전류밀도, 전해시간을 조절하고, 첨가제인 구연산과 주석산의 농도를 조절함으로써 용액중의 아연이온과 착염을 형성하여 안정화도가 높아짐으로 아연석출시 한계전류밀도가 높게 됨으로서 아연의 석출을 용이하게 함으로서 아연의 회수 효율을 약40%에서 약90%이상으로 높일 수 있는 방법으로 폐수처리 경감 및 아연회수를 통한 경제적 이익을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 광택성이 우수한 전기아연도금강판의 제조공정을 나타내는 공정도이다.

도면

도면1

