(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C01G 49/10

(45) 공고일자 1996년09월12일
(11) 공고번호 특1996-0012112

(21) 출원번호	특1992-0026494	(65) 공개번호	특1994-0014163
(22) 출원일자	1992년12월30일	(43) 공개일자	1994년07월16일

(73) 특허권자 포항종합제철 주식회사 박득표
경상북도 포항시 괴동동 1번지재단법인산업과학기술연구소 백덕현
경상북도 포항시 효자동 산32번지
(72) 발명자 박성국
경상북도 포항시 효자동 산 32번지 재단법인산업과학기술연구소내
안덕수
경상북도 포항시 효자동 산 32번지 재단법인산업과학기술연구소내
김명수
경상북도 포항시 효자동 산 32번지 재단법인산업과학기술연구소내
김영봉
경상북도 포항시 효자동 산 32번지 재단법인산업과학기술연구소내
(74) 대리인 전준항

심사관 : 임창수 (책자공보 제4628호)

(54) 염화제일철 도금원액의 제조방법

요약

내용없음

명세서

[발명의 명칭]

염화제일철 도금원액의 제조방법.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 산세공장의 폐염산 및/또는 산화수공장의 산화철을 주원료로 하여 Fe계 전기도금에 사용되는 염화제일철($FeCl_2$) 도금원액을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 폐자원인 산화철 및/또는 폐염산성분의 특성을 이용하여 Fe계 전기도금에 적합한 $FeCl_2$ 도금원액을 제조하는 방법에 관한 것이다.

$FeCl_2$ 도금원액은 Fe계 전기도금강판 제조에 필수적인 원료이나, 하기 표 1와 같은 순도가 요구되기 때문에 불순물 정제기술의 미흡 또는 경제성 결여 등으로 인해 국내에서는 생산되지 못하고 수입에 의존하고 있다.

[표1]

단위	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mn	Cd	Cr	Cu	Pb	Si	HCl	유기물
wt%	14	0.1	0.1	Total 0.01				0.1	2.5	0
g/l	192	1.4	1.4	Total 0.14				1.4	34.2	0

$FeCl_2$ 도금원액의 제조방법으로는 주원료로서 순도 99.9% 이상의 순철을 사용하며, 이것을 농염산수용액에 용해시켜 불순물 농도를 약 0.3% 이하로, 염산을 2.5% 이하로 억제하여 농축시키는 방법이 알려져 있다.

그러나, 상기한 제조공정은 다음과 같은 문제점이 있다.

즉, 철괴, 철편 혹은 철분말을 사용할 경우에는 용해과정에서 수소가스의 발생이 극심하여 고가의 가스처리 장치가 별도로 필요하며, 수소가스의 누출로 인한 위험성이 높고 환경공해의 원인이 된다.

또한, 고순도의 원료를 사용하여야 하기 때문에 경제성이 없다.

그리고, 전기도금용액을 제조할 경우에는 해당 전기도금계에 알맞는 pH가 요구되나, 상기 방법으로는 염산의 함량이 높게 나와 적정 pH 조절이 어려운 문제점이 있다.

이에, 본 발명은 폐자원을 재활용하여 경제성을 도모하고, 산화철 및/또는 폐염산을 사용함으로서 수소가스 발생에 의한 악영향의 제거 및 pH 상승효과를 도모하며, 별도의 불순물 정제시약을 사용하지 않고 산화물의 용해 및 석출속도의 차이를 이용한 불순물 정제기술을 적용함으로서 고순도의 적정한 $FeCl_2$ 도금원액을 제조하는 방법을 제공하고자 하는데 그 목적이 있다.

이하, 본 발명에 대하여 설명한다.

본 발명은 1-5wt%의 염산수용액에 산화철을 투입하여 상온에서 적정시간 유지시켜 산화철중에 함유되어 있는 불순물을 용해시킨후 여과하고 순수로 세척하는 단계 ; 상기와 같이 세척된 산화철을 염산/산화철의 중량비가 1.4-2.0의 범위가 되도록 10-30wt% 염산수용액에 투입한후 60-80℃로 가열하여 산화철을 용해시키고, 미용해 산화철이 5-10% 잔류되는 시점에서 여과하는 단계 ; 상기와 같이 여과된 산화철 함유 수용액에 환원제로서 철 또는 아연을 투입하여 Fe^{3+} 이온을 Fe^{2+} 이온으로 환원시키는 단계 ; 및 상기와 같이 환원시키는 도중에 용액이 주황색에서 녹색으로 변화하면 여과하고 여액의 성분별 농도 측정을 행하여 적정용액으로 농축하는 단계를 포함하여 구성되는 염화제일철 도금원액의 제조방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 폐염산중의 염산 농도를 1-5wt%로 희석시키는 단계 ; 상기와 같이 희석된 폐염산에 산화철을 투입하여 상온에서 적정시간 유지시켜 산화철중에 잔류하는 불순물을 용해시킨후 여과하고 순수로 세척하는 단계 ; 상기와 같이 세척된 산화철을 염산/산화철의 중량비가 1.4-2.0의 범위가 되도록 10-30wt%을 함유한 폐염산에 투입한후, 60-80℃로 가열하여 산화철을 용해시키고, 미용해 산화철이 5-10% 잔류되는 시점에서 여과하는 단계 ; 상기와 같이 여과된 산화철 함유 수용액에 환원제로서 철 또는 아연을 투입하여 Fe^{3+} 이온을 Fe^{2+} 이온으로 환원시키는 단계 ; 및 상기와 같이 환원시키는 도중에 용액이 주황색에서 녹색으로 변화하면 여과하고 여액의 성분별 농도측정을 행하여 적정용액으로 농축하는 단계를 포함하여 구성되는 염화제일철 도금원액의 제조방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 폐염산을 가열, 농축하여 폐염산중의 총 Fe 농도가 적정농도로 농축된 Fe 용해수용액을 제조한 다음, 이를 여과하는 단계 ; 상기와 같이 여과된 산화철 용해 수용액에 환원제로서 철 또는 아연을 투입하여 Fe^{3+} 이온을 Fe^{2+} 이온으로 환원시키는 단계 ; 및 상기와 같이 환원시킬때 용액이 주황색에서 녹색으로 변화하면 여과하고 여액의 성분별 농도측정을 행하여 적정용액으로 농축하는 단계를 포함하여 구성되는 염화제일철 도금원액의 제조방법에 관한 것이다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

산화철의 성분분석결과의 일례를 나타내는 하기 표 2에서도 알 수 있는 바와 같이, 산화철은 산화철보다 희산에서 용해되기 쉬운 CaO, MgO, MnO 등 및 산화철보다 용해되기 어려운 SiO_2, Al_2O_3 등을 미량 함유하고 있는데 희산에 대한 산화물의 용해속도를 이용하여 상기한 산화물(불순물)들을 정제할 수 있다.

[표 2]

Fe*	SiO_2	MnO	CaO	Al_2O_3	MgO	Cl
68~70	0.02~0.16	0.11~0.23	0.30~0.45	0.01~0.05	Tr	0.32~0.49

본 발명에 적용될 수 있는 바람직한 산화철로는 산회수공장의 산화철 등을 들 수 있다.

따라서, 본 발명에서는 산화철에 불순물로 함유되어 있는 산화물중 산화물보다 희산에서 용해되기 쉬운 CaO, MgO, MnO 등을 용해하여 제거할 수 있다. 즉, 본 발명에서는 1-5wt%의 염산수용액에 산화철을 산세함으로써 산화철은 용해하지 않고 CaO, MgO, MnO 등을 먼저 용해하여 제거시킨다. 이때, 산화철의 종류에 따라 용해속도가 다르게 나타나지만, 염산수용액의 농도가 5wt%를 초과하는 경우에는 산화철의 용해속도는 일반적으로 가속되고 1wt% 이하에서는 CaO, MgO, MnO의 용해속도가 너무 느리기 때문에 산화철의 불순물 정제를 위한 염산수용액의 농도는 1-5wt%로 제한하는 것이 바람직하다.

본 발명에서는 상기한 염산수용액 대신에 폐염산을 사용할 수 있는데, 폐염산을 사용하는 경우에는 폐염산을 가열하여 폐염산중의 염산농도가 1-5wt%가 되도록 하여야 하며, 농도의 상, 하한값은 상기한 염산수용액의 농도에서와 같은 이유에 의해 설정된다.

폐염산 성분의 일례가 하기 표 3에 나타나 있다.

[표 3]

(단위 : g/ℓ)

Fe^{2+}	Fe^{3+}	HCl	SiO_2	Na	Ca	Al	Mn
90~120	10.0~12.5	60~120	0.005~0.01	0.02~0.04	0.004~0.01	0.03~0.04	0.24~0.31

다음에, 본 발명에서는 상기와 같이 산화철보다 희산에 용해하기 쉬운 불순물들을 제거한 다음, 적절한 농도의 염산수용액에서 적절한 온도로 가열하여 산화철을 용해하고, 미용해된 SiO_2 및 Al_2O_3 등의 불순물들을 여과에 의해 제거하게 된다.

산화철의 용해반응은 일반적으로 하기 반응식(1) 및 (2)와 같으며, 산도 및 온도가 높을수록 빠르다.

$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2Fe^{3+} + 6Cl^- + 3H_2O$ (1)

$Fe(OH)_3 + 3HCl \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^- + 3H_2O$ (2)

그러나, 염산은 휘발성 물질이기 때문에 고농도, 고온에서 휘발량이 많아서 경제적이지 못할 뿐만 아니라 반응이 심하게 일어나 수소발생량이 증대하여 별도의 가스처리장치가 필요하게 된다.

따라서, 본 발명에서는 산화철의 종류에 따라 온도를 60-80℃의 범위에서 조절하고 염산농도는 10-30wt%의 범위로 설정하는 것이 바람직하다.

상기 염산농도가 30wt%를 초과하게 되면 염산이 산화철 용해에 다량 소요된다고 하더라도 도금원액으로서의 염산농도 제한치인 2.5wt%를 초과하게 되고, 염산농도가 10wt% 이하인 경우에는 산화철의 용해가 느리기 때문에, 상기 염산농도는 10-30wt%로 설정하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에서는 상기 여과단계에서 상기한 염산수용액 대신에 폐염산을 사용할 수 있는데, 이때 폐염산중의 염산농도의 상, 하한값은 상기한 염산 수용액의 농도에서와 같은 이유에 의해 설정된다.

또한, 상기 반응온도가 80℃ 이상이 되면 염산 및 물의 증발량이 매우 증대하여 반응의 조절이 어렵게 된다.

상기와 같이 미용해된 SiO_2 및 Al_2O_3 등의 불순물 등을 여과에 의해 제거할시 약 5-10%의 미용해 산화철이 잔류하는 시점에서 여과하는 것이 바람직한데, 그 이유는 SiO_2, Al_2O_3 등의 불용성 혹은 난용성 불순물을 보다 완전하게 제거하기 위함이다.

다음에, 상기와 같이 여과된 용해산화철 함유 여액에서 산화철은 Fe^{3+} 이온으로 존재하는데, 이를 Fe^{2+}이온으로 환원하기 위하여 철 및 아연의 분말 또는 판을 환원제로 사용하는 것이 바람직하다.

상기 환원제들은 Fe^{2+} 이온농도를 높여주고, Zn-Fe 및 Fe-Zn 합금전기도금에서는 아연이 불순물이 되지 않고 오히려 유효원소이기 때문이다.

상기와 같이 환원하는 경우 그 반응식은 하기 반응식(3), (4) 및 (5)와 같다.

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (3)

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (4)

$2Fe^{3+} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}$ (5)

한편, 폐염산을 주원료로 사용하는 경우 염화제일철($FeCl_2$) 도금원액을 제조하는 방법은 다음과 같다. 본 발명에서 주원료로 사용하는 폐염산으로는 제철소의 산세공장에서 발생되는 폐염산을 들 수 있는데, 그 대표적인 조성은 상기 표 3에 예시된 바와 같다. 상기 표 3에서도 나타난 바와 같이, 폐염산중에는 염산에 의한 산세로 인하여 철의 산화 피막이 용해되어 다량의 Fe 성분 및 Cl 성분이 함유되어 있으며 또한 Mn을 제외하고는 거의 불순물 농도 제한치 이내이므로 가열에 의한 농축, 여과를 하게 되면 상기와 같이 산화철을 염산에 용해한 용액과 동일한 용액이 될 수 있다.

이때, Mn은 상당히 비한 금속(표준 전위 : -1.07V)이기 때문에 도금층에 석출되기 어려우므로, 약간의 제한치 이상으로 잔류한다고 하더라도 문제시되지 않는다.

폐염산을 가열하여 농축하는 경우 폐염산중의 Fe의 농도는 150-250g/ℓ가 바람직하고, 보다 바람직하게는, 190g/ℓ정도이며, 가열온도는 90-100℃가 바람직하다. 도금용액의 온도는 통상 60℃ 정도에서 사용되므로 농축된 폐염산중의 Fe의 농도가 250g/ℓ이상이면 염화제일철의 석출이 발생되어 바람직하지 않다. 또한, 농축된 폐염산중의 Fe의 농도가 150g/ℓ이하로 되면 도금작업에 적절한 전체 도금욕의 농도제어가 곤란하여 바람직하지 못하다.

상기 여과된 Fe 용해 수용액중에는 다량의 Fe^{3+} 이온이 존재하므로 Fe^{3+} 이온을 Fe^{2+} 이온으로 환원시키는 것이 필요한데, 이러한 환원공정은 상기와 같이 산화철을 염산에 용해한 용액의 환원공정과 동일하다. 즉, 환원제로서 철편(제철 scrap) 또는 아연편(폐아연 양극)을 사용하여 환원시키면 된다. 이때, Fe^{3+} 이온이 다량 함유된 용액은 주황색을 띄나 Fe^{2+} 이온으로 환원되면 녹색으로 변색된다.

환원정도를 판단할 때에 이러한 변색정도로서 판단할 수 있으며 보다 정확하게 하기 위해서는 산화환원전위(ORP)를 측정함으로써 쉽게 판별가능하다.

상기와 같이, 환원제를 투입하여 환원할시 용액이 주황색에서 녹색으로 변화하면 여과하고 여액의 성분별 농도측정을 행하여 적정용액으로 농축하므로서, 염화제일철 도금원액이 제조된다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

(실시예)

하기 표 4와 같은 주 원료(산화철의 성분은 상기 표 2와 동일하고, 폐염산은 상기 표 3과 동일한 것임), 산화철 산세조건, 산화철 용해조건, 용해온도조건 및 환원제조건을 변화시켜 염화제일철 ($FeCl_2$) 도금원액을 제조한 다음, 성분분석을 행하여 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[표 4]

실시예 No.		주원료	산화철 산세시 염산농도(wt%)	산화철 용해시 염산농도(wt%)	용해온도 (℃)	환원제종류
	1	산화철	1, 3, 5	10, 20, 30	60, 70, 80	철편
	2	〃	1, 3, 5	10, 20, 30	60, 70, 80	아연편
	3	폐염산	농축시 체적감소 : 25%, 농축된 폐산중의 Fe 농도 : 190g/ℓ			철편
발명예	4	〃	〃	〃		아연편
	5	산화철+폐염산	1, 3, 5	10, 20, 30	60, 70, 80	철편
	6	〃	1, 3, 5	10, 20, 30	60, 70, 80	아연편

[표 5]

(단위 : g/ℓ)

실시예 No.		Fe^{2+}	Fe^{3+}	Si	Mn	Ca	Al	HCl	Zn^{2+}
발명예	1	180~200	0.5~1.2	0.4~0.8	0.6~0.9	1.3~2.6	0.2~0.4	30~35	–
	2	130~170	0.2~0.8	0.4~0.9	0.7~1.0	1.1~2.2	0.2~0.6	20~32	75~90
	3	190~210	0.4~1.4	0.005~0.008	0.01~0.03	0.004~0.007	0.02~0.04	25~33	–
	4	185~200	0.5~0.9	0.008~0.01	0.05~0.1	0.009~0.06	0.1~0.7	25~38	105~120
	5	180~220	0.4~1.4	0.4~0.8	0.6~1.0	1.4~2.5	0.2~0.5	22~35	–
	6	150~195	0.2~0.8	0.4~0.9	0.7~1.1	1.5~2.8	0.3~0.7	24~39	85~105

상기 표 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 부합되는 발명예(1-6)는 모두 불순물 농도 제한치 이내로 거의 만족하고 있으며, 도금원액으로 충분히 사용가능함을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

1-5wt%의 염산수용액에 산화철을 투입하여 상온에서 적정시간 유지시켜 산화철중에 함유되어 있는 불순물을 용해시킨 후 여과하고 순수로 세척하는 단계 ; 상기와 같이 세척된 산화물을 염산/산화철의 중량비가 1.4-2.0의 범위가 되도록 10-30wt% 염산수용액에 투입한 후, 60-80로℃ 가열하여 산화철을 용해시키고, 미용해 산화철이 5-10% 잔류되는 시점에서 여과하는 단계 ; 상기와 같이 여과된 산화철 함유 수용액에 환원제로서 철 또는 아연을 투입하여 Fe^{3+} 이온을 Fe^{2+} 이온으로 환원시키는 단계 ; 및 상기와 같이 환원시키는 도중에 용액이 주황색에서 녹색으로 변화하면 여과하고 여액의 성분별 농도측정을 행하여 적정용액으로 농축하는 단계를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 염화제일철 도금원액의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 세척단계에서 염산수용액 대신에 염산농도가 1-5wt% 함유된 희석된 폐염산을 사용하고 ; 상기 여과 단계에서 염산수용액 대신에 염산농도가 10-30wt% 함유된 폐염산을 사용하는 것을 특징으로 하는 염화제일철 도금원액의 제조방법.