

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0111828 (43) 공개일자 2014년09월22일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C23F 1/46 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동) 중원전기 주식회사 경기도 안산시 단원구 산단로163번길 23 (원시동)	
(21) 출원번호 10-2013-0026222 (22) 출원일자 2013년03월12일 심사청구일자 2013년03월12일	(72) 발명자 탁용석 서울 서초구 잠원로12길 5, 336동 906호 (잠원동, 신반포한신아파트) 이호연 인천 남동구 성말로32번길 5, E-편안한세상 4층 (구월동) (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인 특허법인태백	

전체 청구항 수 : 총 4 항

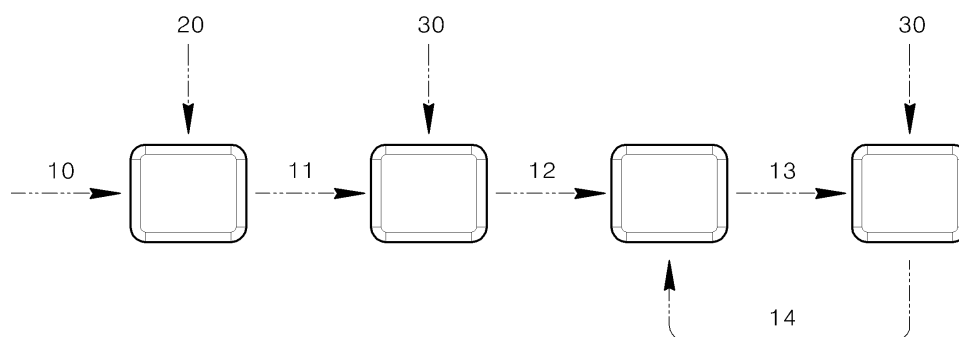
(54) 발명의 명칭 **폐 염화철 에칭액의 재생방법**

(57) 요약

본 발명은 염화제1철과 염화제2철이 혼합된 폐 염화철 에칭액의 재생방법에 있어서, 상기 폐 염화철 에칭액과 상기 폐 염화철 에칭액 100 부피부 대비 1 내지 3 부피부의 염산을 혼합하는 단계(a단계); 및 상기 a단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액에 상기 a단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액 100 부피부 대비 0.1 내지 0.8 부피부의 과산화수소를 혼합하여 폐 염화철 에칭액을 재생하는 단계(b단계)를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐 염화철 에칭액의 재생방법을 제공한다.

본 발명에 따른 폐 염화철 에칭액의 재생방법은 재생을 위한 첨가제인 염산을 한번만 투입하고, 재생 시 필요한 과산화수소의 양을 소량으로 최적화시켰다. 또한 연속적인 재생 후에도 균일한 에칭이 가능하므로 효과적이며 경제적인 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박창현

경기 동두천시 하봉암로 130-82, (하봉암동)

안은샘

인천 남구 경원대로 717, 114동 1901호 (관교동,
인천관교한신휴플러스아파트)

서원호

경기 광명시 철산로 57, 1308동 506호 (철산동, 주
공아파트)

김길중

경기 안산시 단원구 광덕2로 216, 711동 1401호 (고잔동, 주공아파트)

김정현

경기 부천시 소사구 범안로96번길 23, 407동 1907호 (범박동, 부천범박힐스테이트4단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 43647-1

부처명 산학협동재단

연구관리전문기관 산학협동재단

연구사업명 학술(기술)연구용역사업

연구과제명 FeCl3 에칭액 재생공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 산학협동재단

연구기간 2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

염화제1철과 염화제2철이 혼합된 폐 염화철 에칭액의 재생방법에 있어서,

상기 폐 염화철 에칭액과 상기 폐 염화철 에칭액 100 부피부 대비 1 내지 3 부피부의 염산을 혼합하는 단계(a단계); 및

상기 a단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액에 상기 a단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액 100 부피부 대비 0.1 내지 0.8 부피부의 과산화수소를 혼합하여 폐 염화철 에칭액을 재생하는 단계(b단계)를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐 염화철 에칭액의 재생방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 b단계 이후,

상기 b단계로 생성된 재생용액으로 금속을 에칭하는 단계(c단계) 및 상기 c단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 상기 c단계로 생성된 폐 염화철 에칭액 100 부피부 대비 0.1 내지 0.8 부피부의 과산화수소를 혼합하여 폐 염화철 에칭액을 재생하는 단계(d단계)를 더 포함하는 폐 염화철 에칭액의 재생방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 c단계 및 d단계를 연속적으로 반복하는 것을 특징으로 하는 폐 염화철 에칭액의 재생방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

c단계 및 d단계를 반복 시 c단계의 금속 에칭 시간을 일정하게 유지하는 것을 특징으로 하는 폐 염화철 에칭액의 재생방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속을 에칭한 후 생성된 폐 염화철 에칭액의 재생방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 철, 구리, 알루미늄 등과 같은 금속의 에칭액으로는 염화제2철(FeCl_2)을 원료로 하는 염화철 에칭액이 사용된다. 염화제2철은 철, 구리, 알루미늄 등을 포함한 다양한 금속들을 에칭하는데 상업적으로 널리 사용되는 물질이다.

[0003] 염화제2철을 이용한 에칭반응은
$$\text{Fe} + 2\text{FeCl}_3 \rightarrow 3\text{FeCl}_2$$
로서 에칭능력이 있는 제2철이온(Fe^{3+})이 제1철이온(Fe^{2+})으로 환원되면서 에칭능력이 감소하게 되며, 에칭능력의 저하로 발생하는 폐 염화철 에칭액은 폐기 전에 적절한 처리가 이루어져야 한다. 폐 염화철 에칭액은 금속 에칭 시 나오는 다양한 중금속 이온 때문에 환경오염 물질로 분류되며, 이를 처리하는데 많은 경제적 비용이 들어가게 된다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 지금까지 폐 염화철 에칭액을 재생하기 위한 많은 화학적 방법들이 제시되어 왔다. 염소산나트륨(NaClO_3)을 이용하여 재생하거나, 염소가스(Cl_2)를 주입하여 재생하는 방법, 전기 분해를 통해 산화시켜 재생하는 방식이 알려져 있으며, 산화력이 강한 오존(O_3)을 첨가하여 산화시키는 방식이 알려져 있다. 그러나 기존의 재생방법들은 염소산나트륨, 오존, 염소가스와 같이 높은 반응성 및 유해성을 가진 화합물을 사용하기 때문에

안정성 및 환경적인 문제로 이들 사용량을 최소화할 필요가 있다. 이외에도 산소(O_2)를 사용하여 폐 염화철 에칭액을 재생하는 방법도 제시되었지만, 재생 속도가 매우 느리기 때문에 많은 양을 처리하는데 적합하지 않다. 그리고 전기화학적 폐 염화철 에칭액의 재생방법은 효율성과 경제성이 떨어지며, 재생과정에서 많은 양의 염소가 애노드에서 발생하는 문제점을 안고 있다.

[0004] 대한민국 등록특허공보 제10-0451052호는 새도우 마스크 제조의 제조 공정 중 에칭액의 재생 공정이 개시되어 있다.

[0005] 종래의 폐 염화철 재생방법은, 염화제1철의 농도가 5~15%, 염화제2철의 농도가 25~50%로 혼합된 혼합액을 40~100℃로 유지한 상태에서 상기 혼합액을 반응조로 이동시키는 단계와, 상기 반응조내에 산화제 저장조 내에 저장된 산화제를 상기 반응조로 투입시킨 후 교반기를 통해 교반함과 동시에 순환펌프를 이용하여 자체 순환시켜 상기 혼합액과 상기 산화제를 완전히 산화 반응시켜 염화제1철중 일부를 염화제2철로 산화시키는 단계와, 상기 단계에서 산화 반응된 혼합액을 새도우 마스크 제조의 에칭 공정을 거친 염화제1철과 염화제2철의 혼합액이 저장된 저장조에 투입하여 이들을 혼합하는 단계와, 이들 혼합액의 혼합비를 확인하여 새도우 마스크 제조의 에칭 공정에 맞는 부식력을 가지게 되면 분사 펌프를 이용하여 새도우 마스크용 금속 시트재를 에칭하는 단계와, 에칭에 사용된 에칭액을 회수하여 혼합액이 저장된 저장조에 저장하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0006] 그런데 종래의 폐 염화철 에칭액의 재생방법은 재생 효율이 떨어지는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 금속 에칭 시 에칭능력의 저하로 인하여 버려지고 있는 폐 염화철 에칭액을 화학적으로 재생함으로써 에칭액의 저감을 통한 효과적이며 경제적인 공정 개발 및 폐수 발생을 최소화할 수 있는 폐 염화철 에칭액의 재생방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 염화제1철과 염화제2철이 혼합된 폐 염화철 에칭액의 재생방법에 있어서, 상기 폐 염화철 에칭액과 상기 폐 염화철 에칭액 100 부피부 대비 1 내지 3 부피부의 염산을 혼합하는 단계(a단계); 및 상기 a단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액에 상기 a단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액 100 부피부 대비 0.1 내지 0.8 부피부의 과산화수소를 혼합하여 폐 염화철 에칭액을 재생하는 단계(b단계)를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐 염화철 에칭액의 재생방법 을 제공한다.

[0009] 또한 상기 b단계 이후, 상기 b단계로 생성된 재생용액으로 금속을 에칭하는 단계(c단계) 및 상기 c단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 상기 c단계로 생성된 폐 염화철 에칭액 100 부피부 대비 0.1 내지 0.8 부피부의 과산화수소를 혼합하여 폐 염화철 에칭액을 재생하는 단계(d단계)를 더 포함할 수 있고, 상기 c단계 및 d단계를 연속적으로 반복하는 것을 특징으로 할 수 있다

[0010] 바람직하게는 c단계 및 d단계를 반복 시 c단계의 금속 에칭 시간을 일정하게 유지하는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 폐 염화철 에칭액의 재생방법은 재생을 위한 첨가제인 염산을 한번만 투입하고, 재생 시 필요한 과산화수소의 양을 소량으로 최적화시켰다. 또한 연속적인 재생 후에도 균일한 에칭이 가능하므로 효과적이며 경제적인 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 폐 염화철 에칭액의 재생방법에 대한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액의 염산의 양에 따른 산화-환원 전위의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액에 산소를 20 l/min 유속으로 통과시키면서 측정한 시간에 따른 산화-환원 전위의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액에 산소를 20 l/min 유속으로 통과시킨 용액과 본 발명의 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액에 과산화수소를 혼합할 때 과산화수소수의 양에 따른 산화-환원 전위를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 b단계에서 생성된 재생용액의 산화-환원 전위 상승 후 공기 중에서 산화-환원 전위의 변화를 나타낸 그래프로,

(a)는 재생 후 하루 동안 시간에 따른 산화-환원 전위를 측정한 그래프이고,

(b)는 재생 후 일주일 동안 시간에 따른 산화-환원 전위를 측정한 그래프이다.

도 6은 신 염화철 에칭액, 폐 염화철 에칭액 및 b단계로 생성된 재생용액의 비중과 탄소강판의 무게를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 폐 염화철 에칭액의 재생방법에서 에칭 시간을 기준으로 에칭과 재생을 계속적으로 반복하는 공정 시 염산 첨가량 대비 과산화수소의 양에 따른 산화-환원 전위의 변화를 나타낸 그래프로,

(a)는 폐 염화철 에칭액과 폐 염화철 에칭액 대비 2 vol%의 염산을 혼합한 용액

(b)는 폐 염화철 에칭액과 폐 염화철 에칭액 대비 5 vol%의 염산을 혼합한 용액이다.

도 8은 본 발명의 폐 염화철 에칭액의 재생방법에서 산화-환원 전위를 기준으로 c단계와 d단계를 반복할 때 에칭시간과 에칭과정에서의 탄소강판의 무게 감소를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 폐 염화철 에칭액의 재생방법에서 c단계의 금속 에칭 시간을 기준으로 c단계와 d단계를 반복할 때 에칭시간과 에칭과정에서의 탄소강판의 무게 감소를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명은 염화제1철과 염화제2철이 혼합된 폐 염화철 에칭액의 재생방법에 있어서, 상기 폐 염화철 에칭액과 상기 폐 염화철 에칭액 100 부피부 대비 1 내지 3 부피부의 염산을 혼합하는 단계(a단계); 및 상기 a단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액에 상기 a단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액 100 부피부 대비 0.1 내지 0.8 부피부의 과산화수소를 혼합하여 폐 염화철 에칭액을 재생하는 단계(b단계)를 포함하는 것을 특징으로 하는 폐 염화철 에칭액의 재생방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 한 구체예에서, 상기 a단계의 염산은 폐 염화철 에칭액 100 부피부 대비 1 내지 3 부피부, 폐 염화철 에칭액 100 부피부 대비 1.5 내지 2.5 부피부, 폐 염화철 에칭액 100 부피부 대비 1.5 내지 2 부피부 또는 폐 염화철 에칭액 100 부피부 대비 2 내지 2.5 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0015] 폐 염화철 에칭액을 재생할 때 상기 양의 염산을 혼합하는 경우, 과산화수소의 사용량을 감소시킬 수 있다.
- [0016] 본 발명의 한 구체예에서, 상기 b단계의 과산화수소는 a단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액 100 부피부 대비 0.1 내지 0.8 부피부, a단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액 100 부피부 대비 0.1 내지 0.6 부피부 또는 a단계로 생성된 폐 염화철 에칭액과 염산의 혼합용액 100 부피부 대비 0.1 내지 0.5 부피부 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 또한 폐 염화철 에칭액의 재생방법에서 과산화수소를 혼합할 때 온도는 15 내지 60℃, 20 내지 60℃, 40 내지 55℃ 또는 45 내지 55℃ 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 이상과 같은 본 발명의 제조방법에 따르면, 재생을 위한 첨가제인 염산을 한번만 투입하고, 재생 시 필요한 과산화수소가 소량이고, 연속적인 재생 후에도 균일한 에칭이 가능하다. 따라서 그 제조과정이 경제적이고 손쉬울 뿐만 아니라 에칭 능력이 좋은 폐 염화철 에칭액을 얻을 수 있다.
- [0019] 도 1은 본 발명의 폐 염화철 에칭액의 재생방법을 모식도로 나타낸 것이다.
- [0020] 도 1을 참조하여 폐 염화철 에칭액의 재생방법을 살펴보면,
- [0021] 상기 폐 염화철 에칭액의 재생방법은 신 염화철 에칭액으로 금속을 에칭하여 생성된 폐 염화철 에칭액(10)을 상기 폐 염화철 에칭액(10)과 폐 염화철 에칭액 100 부피부 대비 1 내지 3 부피부 염산(20)을 혼합한다. 상기 과정으로 폐 염화철 에칭액(10)과 염산(20)의 혼합용액(11)을 생성한다(a단계).
- [0022] 상기 폐 염화철 에칭액(10)과 염산(20)의 혼합용액(11)과 상기 폐 염화철 에칭액(10)과 염산(20)의 혼합용액

(11) 100 부피부 대비 0.1 내지 0.8 부피부의 과산화수소(30)를 혼합한다(b단계).

[0023] 상기 b단계로 생성된 재생용액(12)으로 금속을 에칭한다(c단계). 이때 15 내지 60℃ 의 온도를 유지한다.

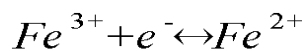
[0024] 상기 c단계로 생성된 폐 염화철 에칭액(13)과 상기 c단계로 생성된 폐 염화철 에칭액(13) 100 부피부 대비 0.1 내지 0.8 부피부의 과산화수소(30)를 혼합하는 단계(d단계)로 이루어져 있고, 상기 c단계와 d단계를 연속적으로 반복할 수 있다.

[0025] 바람직하게는 c단계에서 에칭 시간은 신 염화철 에칭액으로 금속을 에칭할 때의 시간과 동일하게 유지할 수 있다.

[0026] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0027] <실시예 1> 산화제 첨가에 따른 산화-환원 전위(ORP) 변화 검토

[0028] 폐 염화철 에칭액의 제1철이온(Fe^{2+})이 에칭 능력이 있는 제2철이온(Fe^{3+})으로 재생되었는지 확인하기 위해 용액의 산화-환원 전위를 산화-환원 전위 측정기(ORP-200, HM Digital)를 이용하여 측정한다. 용액 내 제1철이온과 제2철이온의 농도 변화에 따른 산화-환원 전위를 나타내는 네른스트식은 다음과 같으며, 에칭이 진행되면서 제1철이온의 양이 증가함에 따라 산화-환원 전위는 감소하고 역으로 재생과정에서 산화-환원 전위는 증가하게 된다.

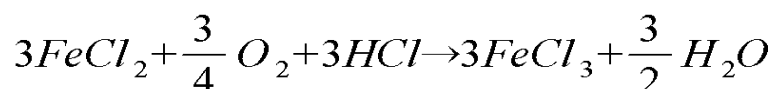


$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$$

[0031] 폐 염화철 에칭액 재생에 앞서 가수분해 반응에 따른 수산화제2철($Fe(OH)_3$), 수산화제1철($Fe(OH)_2$)의 침전을 억제하기 위하여 염산(HCl)을 첨가하고, 이 과정에서 산화-환원 전위의 변화를 측정하였다. 그리고 산소(O_2 ; 99.99%)와의 접촉에 따른 산화-환원 전위 변화를 알아보기 위해 염산을 첨가 후 밀폐가 가능한 삼각 플라스크에서 20 l/min 의 속도로 산소를 유입시킨 후 측정하였다. 그리고 과산화수소(H_2O_2) 첨가 시 펜톤 반응에 의한 산화-환원 전위 변화를 알아보기 위해 상온에서 염산을 넣은 후, 마이크로 피펫을 이용하여 과산화수소를 소량(0.1ml) 첨가하면서 산화-환원 전위를 연속적으로 측정하였다. 신 염화철 에칭액과 재생된 폐 염화철 에칭액의 특성을 조사하기 위해 에칭 전과 에칭 후의 탄소강판(C: 0.1~0.3%)의 무게 감소량을 비교하였다.

[0032] 상기 산화-환원 전위 변화와 폐 염화철 에칭액의 특성을 구체적으로 하기 도 2에서 도 5에 나타내었다.

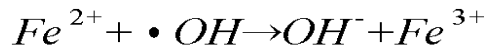
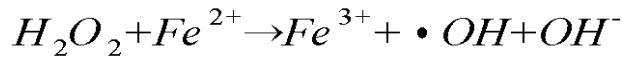
[0033] 폐 염화철 에칭액에 포함된 제1철이온은 에칭능력이 없으므로 폐 염화철 에칭액을 재사용하기 위하여 제1철이온을 제2철이온으로 산화시키는 과정이 필요하다. 산소를 산화제로 사용 시



반응에 의한 재생과정이 알려져 있지만, 도 2를 살펴보면, 염산을 첨가한 후 산소를 20 l/min 유속으로 통과시키면서 측정한 산화-환원 전위의 변화는 위 반응이 매우 느리게 진행되는 것을 보여주고 있다. 30분 경과 후 나타나는 산화-환원 전위의 감소는 제2철이온이 가수분해 반응에 의하여 수산화제2철로 침전되는 속도가 산소에 의해 산화되는 속도보다 빠르게 일어나기 때문으로 것으로 추측된다.

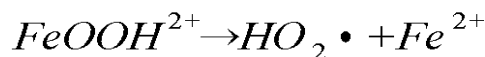
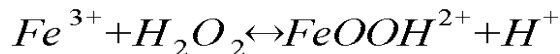
[0034] 과산화수소는 강력한 산화제 중 하나로서 제1철이온과 반응하여 제2철이온과 수산화 라디칼을 형성하며, 수산화 라디칼은 강한 산화력을 바탕으로 제1철이온을 연쇄적으로 제2철이온으로 산화시키는, 하기 반응식과 같은 펜톤

반응을 일으킨다.



도 3은 폐 염화철 에칭액에 염산 첨가 후 산소를 20 l/min 유속으로 일정하게 통과시키면서 과산화수소를 소량 첨가하며 과산화수소의 양에 따른 산화-환원 전위를 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 3의 산화-환원 전위의 변화는 과산화수소의 첨가량(각 0.1ml)이 증가함에 따라 큰 폭으로 증가하고 있음을 보여주고 있다. 이는 펜톤 반응에 의해 제2철이온의 농도가 급격히 증가하였기 때문이라 할 수 있다. 과산화수소(1ml) 첨가 후 산화-환원 전위는 938mV로 신 염화철 에칭액의 산화-환원 전위(640mV)에 비해 300mV 상승하였으며, 이는 에칭 후 재생된 용액의 제2철이온의 농도가 상대적으로 신 에칭액의 제2철이온의 농도에 비해 높다는 것을 의미하며, 용액의 에칭 능력이 회복되거나 오히려 증가하였음을 나타내고 있다. 그러나 산소를 첨가했을 때와 첨가하지 않았을 때의 산화-환원 전위의 차이는 미미하였으며 이는 펜톤 반응에 의한 산화 속도에 비해 산소의 산화 속도가 현저하게 느리기 때문으로 판단된다.

도 4는 산화-환원 전위 상승 후 공기 중에서 산화-환원 전위의 변화를 나타낸 것으로 시간에 따라 얼마나 안정하게 유지되는지 나타낸 그래프이다. 도 4의 (a)는 재생 후 하루 동안, 도 4의 (b)는 재생 후 일주일 동안 시간에 따른 산화-환원 전위를 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 4에서 알 수 있듯이 실험 후 시간에 따라 산화-환원 전위는 감소하며 시간이 경과할수록 산화-환원 전위는 느리게 감소함을 알 수 있다. 또한 반응 후 일주일의 지난 후에도 신 염화철 에칭액보다 높은 산화-환원 전위를 나타내는 것을 알 수 있다. 산화-환원 전위가 감소하는 이유는 펜톤 반응에 의해 산화된 제2철이온이 시간이 지남에 따라 하기 반응식과 같이 유사 펜톤 반응(Fenton-like Reaction)이 일어났기 때문으로 추측할 수 있다.



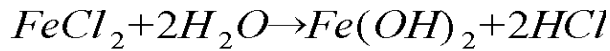
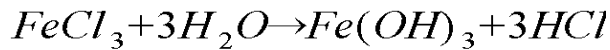
그리고 네른스트 식에 의한 온도 상승이 산화-환원 전위에 미치는 효과는 1mV/℃으로 매우 작으므로 과산화수소에 의한 재생과정에서 측정한 산화-환원 전위의 증가는 펜톤 반응에 의한 것으로 판단된다.

도 5는 신 염화철 에칭액(New etchant), 폐 염화철 에칭액(Spent etchant), b단계로 생성된 재생용액(Regenerated etchant)의 비중 및 탄소강판(C:0.1~0.3%)의 무게를 나타낸 그래프로, 각 용액의 에칭 능력을 보여주고 있다. 폐 염화철 에칭액의 비중이 신 염화철 에칭액과 비교하여 상승한 것은 에칭과정에서 용출된 제1철이온에 의해 용액 내 철이온의 농도가 전체적으로 증가하였기 때문이라 추측된다. 반면에 재생용액의 경우 염산 첨가에 의한 부피 증가로 인하여 재생용액의 비중은 폐 염화철 에칭액보다 감소한 것으로 보여진다. 또한 위 에칭액들을 사용하여 탄소강판을 동일시간(5min) 에칭 시 무게감량을 측정한 도 5의 그래프는 재생용액의 에칭능력이 폐 염화철 에칭액과 비교하여 상승하였음을 보여주고 있다.

<실시예 2> 효율적인 폐 염화철 에칭액 연속 재생공정 개발

재생공정을 최적화하기 위하여 산화-환원 전위 변화(30mV)와 에칭 시간(1차 에칭 시간)을 기준으로 에칭 및 재생을 반복하는 실험을 진행하였다. 에칭 및 재생은 실제 운영조건인 50℃에서 과산화수소를 주입하면서 진행하였으며, 이 과정에서 용액의 pH 변화를 알아보기 위해 에칭과 재생 실험 후 pH(pHTestr 30)를 측정하였다. 그리고 용액내의 제1철이온, 제2철이온, 유리산의 농도는 적정 표준법(한국시험연구원, KMS1118)을 이용하여 측정하였다.

폐 염화철 에칭액 속의 염화제1철, 염화제2철은 하기 반응식에 나타난 가수분해반응으로 인하여 수산화물 형태로 침전되며, 용액 중 제1철이온과 제2철이온의 농도는 시간이 경과하면서 점차 감소하게 된다. 따라서 폐 염화철 에칭액을 재생하기 전에 침전에 의한 염화철 에칭액의 감소를 최소화하기 위하여 염산을 첨가하게 된다.



염산의 첨가는 르샤틀리에의 원리에 의해 상기 반응식의 수산화제2철, 수산화제1철을 각각 염화제2철, 염화제1철로 변화시키며, 도 6은 이 과정에서 시간에 따른 산화-환원 전위의 변화를 그래프로 나타내었다. 폐 염화철 에칭액의 산화-환원 전위는 염산을 첨가함에 따라 감소하였으며, 염산의 양이 증가함에 따라 산화-환원 전위의

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$$

감소폭이 증가하였다. 산화-환원 전위가 로 표현되므로 염산 첨가 시 제2철 이온보다 제1철이온이 더 빠르게 증가하는 것으로 추측된다.

상기 재생공정 최적화 과정을 구체적으로 하기 도 7에서 도 9에 나타내었다.

도 7은 에칭 시간을 기준으로 에칭과 재생을 계속적으로 반복하는 공정 시 염산 첨가량 대비 과산화수소 첨가에 따른 산화-환원 전위의 변화를 나타내고 있다. 도 7의 (a)는 폐 염화철 에칭액에 폐 염화철 에칭액 대비 2 vol%의 염산을 혼합한 용액이며 (b)는 폐 염화철 에칭액에 폐 염화철 에칭액 대비 5 vol%의 염산을 혼합한 용액으로 1차 에칭 시간을 기준으로 에칭 후 30mV 재생을 각각 3회씩 반복하였다. 도 7의 (a)와 (b)에 따르면 재생 횟수가 증가할수록 30mV 상승하는데 소요되는 과산화수소의 양이 증가하였으며, 이는 재생과정이 반복되면서 남아 있는 제1철이온의 양이 증가하기 때문으로 판단된다. 또한 과산화수소첨가량 대비 산화-환원 전위의 상승률이 2 vol%의 염산일때 5 vol%의 염산의 비해 크므로 재생과정에서 과산화수소 사용량을 감소시킬 수 있음을 보이고 있다.

표 1은 신 에칭액과 d단계로 생성된 재생용액(c단계와 d단계 2번 반복) 내의 제2철이온, 제1철이온, 유리산 농도를 측정한 결과이다.

표 1

Etchant	Fe ³⁺ (%)	Fe ²⁺ (%)	Free Acid(%)
New Etchant	43.3	0.20	0.45
Regenerated Etchant (total amount of HCl : 2 vol% of etchant)	44.98	0.48	0.42
Regenerated Etchant (total amount of HCl : 5 vol% of etchant)	41.63	0.41	0.94

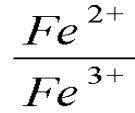
전체 에칭액의 2 vol% 염산(35%)를 첨가했을 때 제2철이온의 농도가 신 염화철 에칭액보다 증가하였지만, 염산의 첨가량을 5 vol%로 증가시키면 제2철이온의 농도는 감소하였으며 제1철이온의 농도는 염산의 첨가량에 관계없이 d단계로 생성된 재생용액 내에서 모두 증가하였다. 이는 1~3차 철 에칭 시 생성된 제1철이온이 재생과정에서 계속 남아있기 때문으로 추측된다. 유리산 농도의 경우 염산의 첨가량이 많을수록 증가하는 것으로 나타났으며, 5 vol% 염산을 넣었을 때 신 염화철 에칭액보다 고농도의 유리산이 검출되었다. 유리산의 농도가 증가하면 pH의 감소로 인해 에칭액이 불안정해져서 불균일한 에칭이 발생하는 단점이 있기 때문에 에칭 시 2 vol% 염산을 넣고 재생을 하는 것이 에칭 능력과 안정성 측면에서 더욱 적합한 것으로 판단된다.

재생용액을 사용한 에칭 및 재생을 연속적으로 진행하는 공정은 용액의 산화-환원 전위 또는 에칭 시간을 기준으로 구분될 수 있다.

도 8은 산화-환원 전위를 기준으로 에칭과 재생을 반복할 때 에칭시간(Δt)과 에칭과정에서의 무게 감소(Δm)를

나타내고 있다. 신 염화철 에칭액에 산화-환원 전위가 30mV만큼 감소할 때까지 탄소강판을 에칭한 후, 다시 과산화수소를 투입하여 30mV를 회복시키는 재생과정을 반복적으로 수행하였다. 단, 1차 에칭후 재생하기 전에 염산을 2 vol% 첨가하였다. 각 공정마다 산화-환원 전위가 30mV 떨어질 때 탄소강판의 무게 감소량(Δm)과 에칭 시간(Δt)을 측정한 결과 재생횟수가 증가함에 따라 에칭시간(Δt) 대비 탄소강판의 무게 감소량(Δm)이 신에칭액 대비 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 이는 30mV의 산화-환원 전위감소 과정에서 재생용액의 에칭능력이 재생횟수가 증가함에 따라 현저하게 감소하고 있음을 보여준다.

[0056] 에칭과정에서 용액내의 제1철이온은 증가하고, 재생과정에서 제1철이온의 일부가 제2철이온으로 변화하기 때문에 용액 내 전체 철이온의 총 무게 및 제1철이온과 제2철이온의 비는 에칭-재생의 한 사이클이 지나갈 때마다



바뀌게 된다. 따라서 네른스트 식을 고려해 보았을 때 $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ 의 비가 변한 상태에서 신 염화철 에칭액의 산화-환원 전위를 기준으로 한 30mV감소를 에칭을 위한 기준값으로 정하는 것은 적절하지 않은 것으로 판단된다.

[0057] 도 9는 에칭 시간을 기준으로 에칭과 재생을 계속적으로 반복하는 공정으로 도 7의 첫번째 에칭-재생 사이클과 같이 산화-환원 전위가 30mV만큼 감소할 때까지 에칭 시킨 후 과산화수소를 투입하여 재생하였다. 단, 2차 에칭부터는 에칭 시간을 1차 에칭 시간(Δt_1)을 기준으로 에칭 시간을 일정하게 하였다. 실험 결과 에칭 및 재생 공정을 거치면서 전체적으로 산화-환원 전위는 감소하고 있지만 탄소강판의 무게 감소량(Δm)이 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 즉, 재생용액의 에칭속도가 b단계로 생성된 재생용액과 거의 동일하며, 따라서 에칭 시간을 기준으로 하는 공정이 신 에칭액의 산화-환원 전위를 기준으로 하는 공정보다 에칭공정을 진행하는데 효과적인 것으로 판단된다.

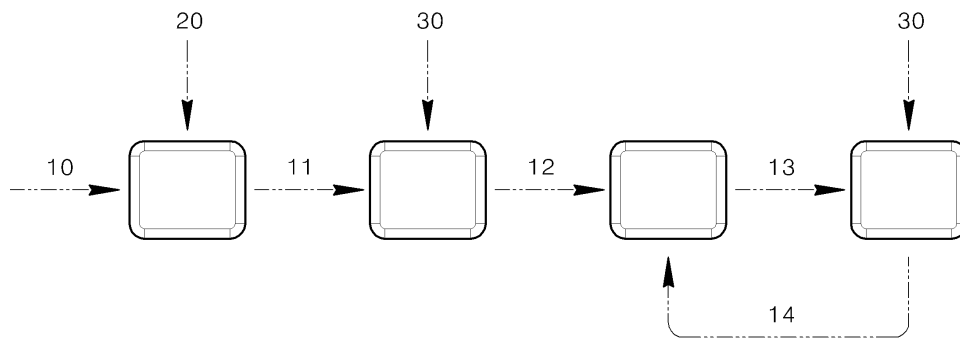
[0058] 본 발명은 금속에칭 시 사용되는 염화철 에칭액을 반복적으로 재사용하기 위하여 염산과 과산화수소를 이용한 폐 염화철 에칭액의 재생방법이다. 폐 염화철 에칭액에 염산을 첨가 시 가수분해 반응이 억제되면서 제1철이온과 제2철이온이 안정화 되지만, 염산의 양이 많을 경우 불균일한 에칭을 일으키는 문제점을 지니고 있다. 과산화수소를 미량 첨가 시 제1철이온이 제2철이온으로 펜톤 산화 반응이 빠르게 진행되면서 산화-환원 전위가 상승하였으며, 폐 염화철 에칭액 대비 2 vol% 염산과 과산화수소를 이용하여 재생된 에칭용액은 장시간 경과 후에도 안정하였으며, 탄소강판 에칭 시 우수한 에칭 능력을 나타내었다.

[0059] 그리고 폐 염화철 에칭액을 연속적으로 재생할 때 에칭 시간을 기준으로 에칭과 재생을 반복하는 공정이 산화-환원 전위감소를 기준으로 하는 공정보다 균일한 에칭을 진행하는데 효율적으로 판단된다.

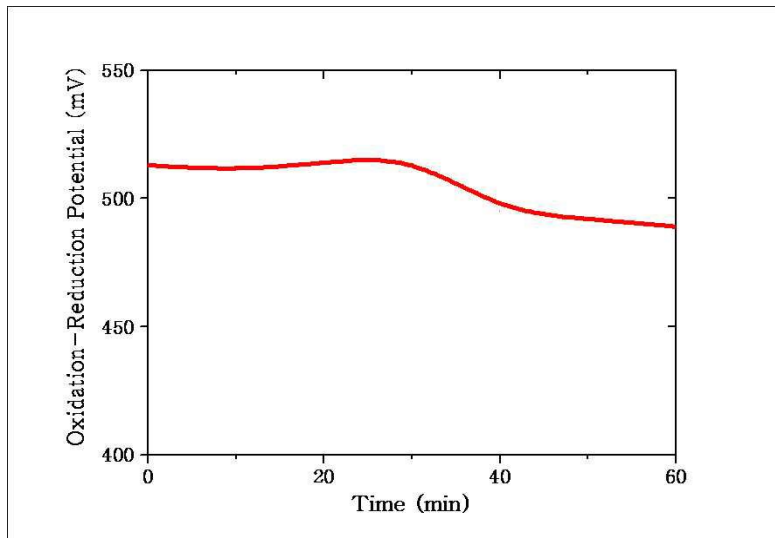
[0060] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

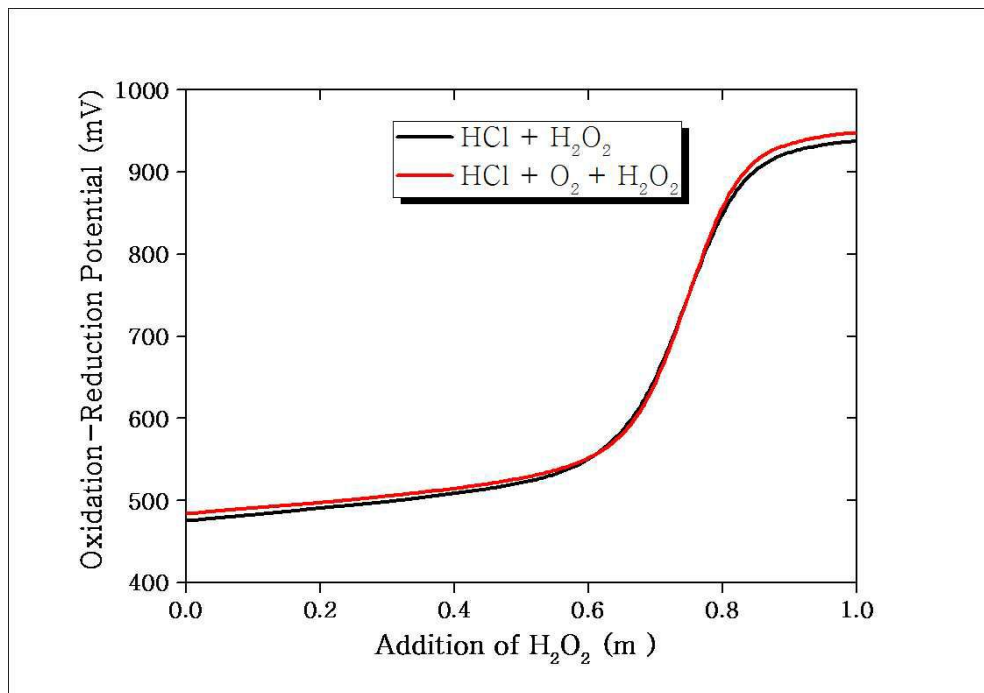
도면1



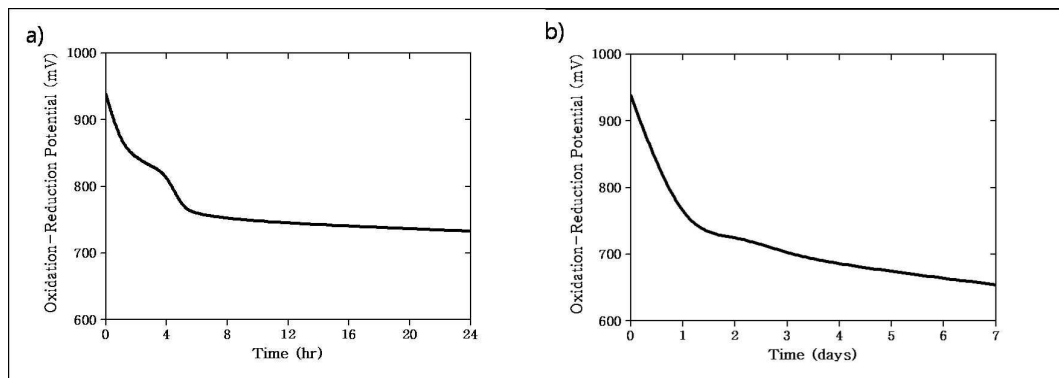
도면2



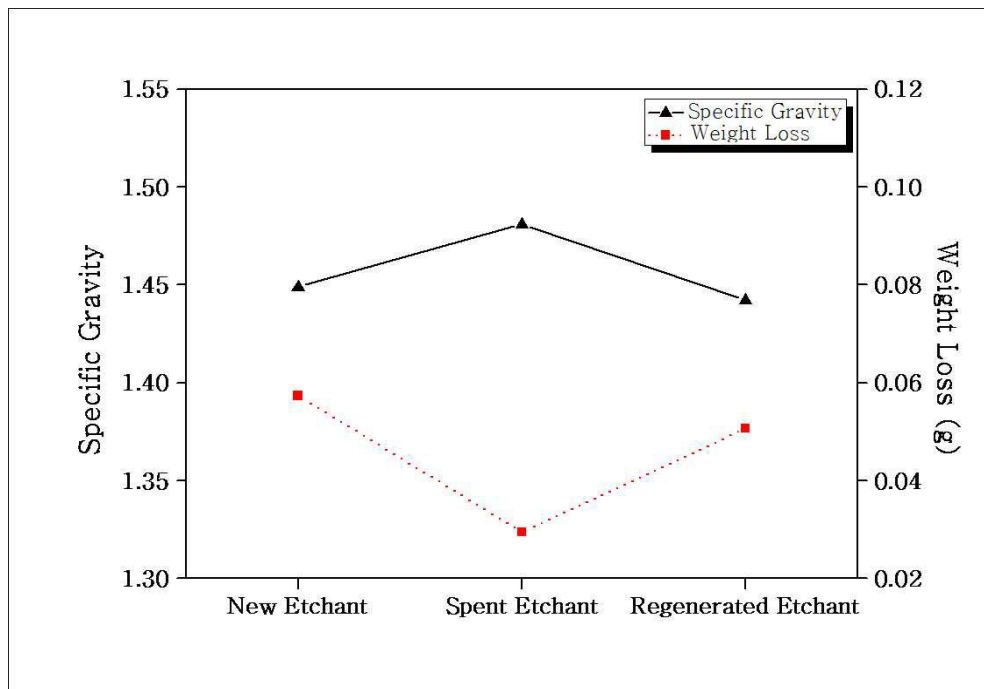
도면3



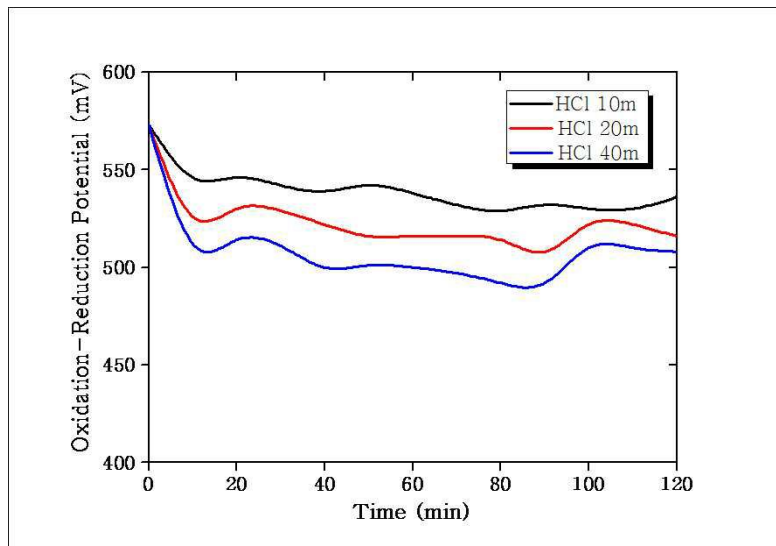
도면4



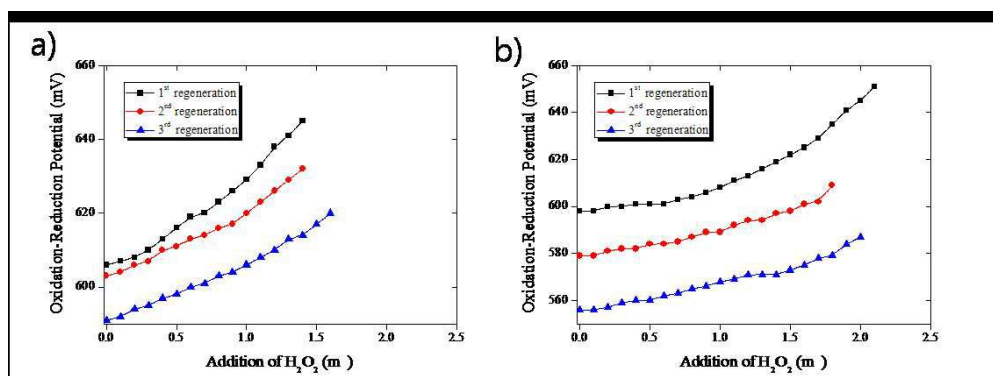
도면5



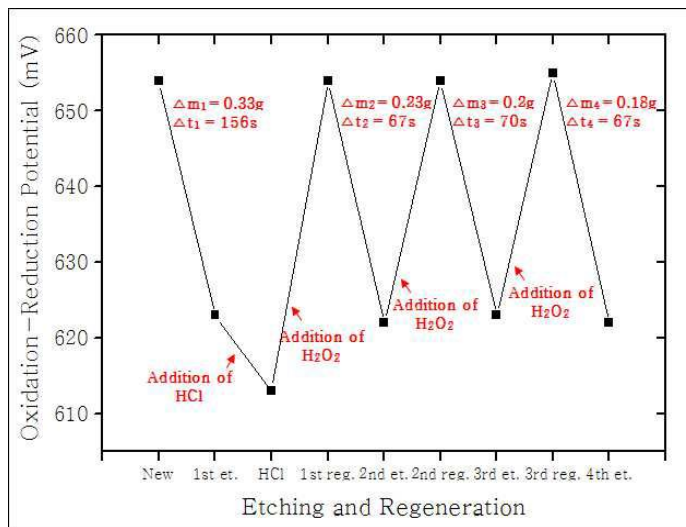
도면6



도면7



도면8



도면9

