

에칭용 염화제2철 폐액중의 니켈제거

도 용 일 · 정 우 원 · 이 만 호

경북대학교 공과대학 공업화학과
(1995년 12월 7일 접수, 1996년 6월 29일 채택)

Removal of Nickel from the Etching Waste Solution of Ferric Chloride

Yong-II Doh, Woo-Won Jeung, and Man-Ho Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received December 7, 1995, Accepted June 29, 1996)

요 약 : 에칭용 염화제2철 용액중의 효과적인 니켈제거에 관해 연구하였다. 전해철피 또는 폐새도우마스크 철판을 사용하여 염화제2철을 염화제1철로 환원시킨후 용액중의 Ni^{2+} 를 전해철 분말로 환원 석출시켰다. 최적의 실험조건하에서 초기 니켈의 농도가 1.0%일 때 니켈제거율은 99%이었고 초기 니켈의 농도가 0.1%일 때 니켈제거율은 98%이었다. 염화제2철의 환원반응 중에 생성된 수산화철의 종류 및 입자크기를 XRD와 SEM으로 분석하였다.

Abstract: Efficient removal of nickel from the ferric chloride etching solution has been studied. At first, Fe^{3+} was reduced to Fe^{2+} by the electrolytic iron flake or the waste shadow mask iron plate. And then, Ni^{2+} was removed from the solution by electrolytic iron powder. Under the optimum conditions the reduced rates of nickel were 99% and 98%, respectively at the initial Ni^{2+} concentrations of 1.0% and 0.1%. Sludge formed during reduction of Fe^{3+} in the solution were analyzed by XRD and SEM.

1. 서 론

다음 세대의 TV로 최근 선진국에서 개발에 착수한 HDTV(High Definition Television, 고화질 텔레비전)는 세계시장 규모가 2000년에 약 300억불에 달하며, HDTV Display 신호처리기술, HDTV 응용기술 등 관련산업을 고려할 때 HDTV는 가히 전자산업에 있어서 혁명이라고도 불리고 있다. 또한 최근 몇년사이 기존의 소형TV 생산체재로부터 25인치 이상 대형TV로의 전환이 급격히 이루어지고 있는 추세이며, 반도체용 리드프레임의 생산량 역시 해마다 급격히 증가하고 있다. HDTV 또는 대형TV의 브라운관에 사용되는 새도우마스크는 철판을 사용하는 기존의 브

라운관 새도우마스크와는 달리 정밀도를 높이기위해 열팽창계수가 매우 작은 철-니켈 합금(Invar 합금 또는 Alloy42)이 주로 사용되고 있다. 또한 반도체용 리드프레임에도 철-니켈 합금이 사용되고 있다.

이러한 철-니켈 합금을 에칭하기 위해서는 주로 염화제2철 용액이 사용된다. 염화제2철 수용액은 구리 합금, 철 합금, 니켈 합금 등에 대한 etchant로 많이 사용되어진다. 그 이유로는 다른 etchant에 비해 저가격이고, 강산화제로써 에칭력이 뛰어나기 때문이다. 철-니켈 합금의 새도우마스크 에칭시에 염화제2철 용액은 염화제1철 용액으로 부분적인 환원이 이루어지고 동시에 니켈 등의 중금속들이 용해되어 나온다. 다시 에칭폐액을 회수하여 사용하기 위해서는

생성된 염화제1철 용액을 Cl₂ 또는 H₂O₂ 등으로 산화하여 염화제2철 용액으로 만들어야 된다. 그러나 에칭액을 반복사용하게 되면 용액내에 니켈이 축적되고, 따라서 에칭효과를 떨어뜨리게 되어 에칭액이 사용불능상태에 이르게 된다. 에칭액을 순환사용하기 위해서는 축적된 니켈을 제거할 필요가 있다. 니켈 및 중금속 등의 제거는 폐수처리분야에서도 많이 연구되고 있다.

Mayenkar[1] 등은 폐수로부터 칼레이트화된 니켈의 제거 및 회수에 관한 연구를 하였다. 일반적으로 용액으로부터 니켈을 제거하는 방법으로는 전해 석출법[2], 착물생성 침전법[3], 환원 석출법[4-12], 결정 석출법[13-15] 등이 알려져 있다. 그러나 지금까지 니켈제거에 대한 효과적이고 체계적인 연구가 매우 부족한 실정이다. 본 실험에서는 환원 석출법을 이용하여 에칭용 염화제2철 폐액으로부터 니켈을 제거하고자 한다. 철에 의한 환원 석출법으로 염화제2철 폐액내의 니켈을 제거할 때 반응은 두 단계로 이루어진다. 즉 첫번째 단계가 염화제2철 용액의 환원이고, 두번째 단계가 니켈의 제거이다. 이때 일어나는 반응은 표준환원전위차에 의한 것이다[16, 17]. Fe³⁺가 Fe²⁺로 환원되는 표준환원전위는 0.770 V이고[18], Ni²⁺가 Ni로 환원되는 표준환원전위는 -0.231V이다[19]. Fe²⁺가 Fe로 환원되는 표준환원전위는 -0.440V이다. 그러므로 Ni²⁺ 이온이 포함된 염화제2철 수용액에 금속철을 넣으면 Fe³⁺가 Ni²⁺보다 먼저 환원된다. 본 연구에서는 이런 반응이론을 바탕으로 여러 가지 다른 실험조건 즉, 철의 양, 철의 종류, 온도, 반응시간과 pH 등을 변화시켜 가장 효과적인 니켈제거방법을 구하고자 한다. 또한 반응의 진행에 따라 철산화물의 생성과정을 연구하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 실험에 시료로 사용한 모델폐액은 (주)승내사에서 생산중인 염화철용액으로써 그 조성은 FeCl₃ 34%, FeCl₂ 9%, HCl 0.2%이었다. 용액중의 니켈농도를 조절하기 위해 염화니켈(NiCl₂·6H₂O, 日本 純正化學 特級試藥)을 사용하였다. 염화제2철의 환원율은 과망간산(KMnO₄) 적정법[20, 21]으로 측정하였다. 사용한 철은 전해철피(日本 昭和電工, 1.5×1.5×1.5 cm), 전해철 분말(日本 純正化學 特級試藥, 250

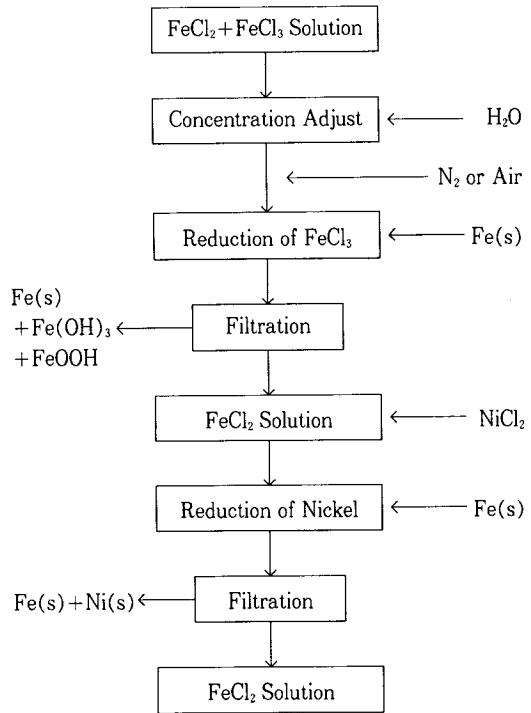


Fig. 1. Flowchart for the removal of nickel in the etching waste solution of ferric chloride.

mesh)과 폐쇄도우마스크 철판이었다. 폐쇄도우마스크 철판은 LG 마이크로닉스에서 생산되는 것으로서 원통형(1.5×1.5×0.01cm)으로 절단한 것이다. FeCl₃의 환원실험에서는 용액을 순환시키기 위해 FMI CKC-W fluid pump를 사용하였고, 용액의 가온에는 Hana계 heating tape을 사용하였다. pH는 Beckman 3500 digital pH meter와 동우메디칼시스템 digital pH/ION meter DP-215로 측정하였다. 용액중의 니켈 정량에는 JY 38 PLUS ICP emission spectrometer와 Shimadzu AA-680 atomic absorption spectrophotometer를, 그리고 철산화물의 분석에는 PHILIPS X'PERT X-ray diffractometer와 HITACHI S-570 scanning electron microscope를 사용하였다.

2.2. 염화제2철의 환원 및 니켈제거

모델폐액으로부터 염화제2철의 환원 및 니켈 제거 공정은 Fig. 1과 같다. 먼저 염화제2철과 염화제1철의 혼합용액을 농도조정후 전해철피 또는 폐쇄도우마스크 철판을 채운 깔럼을 통과시켜 염화제1철로

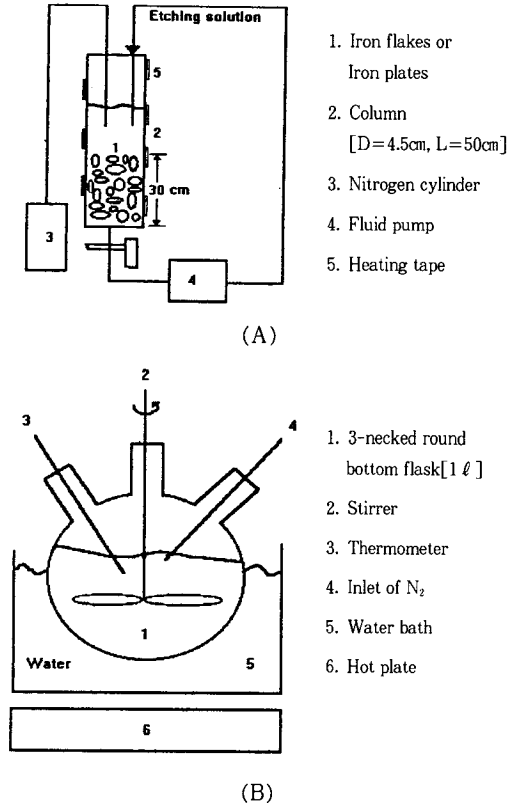


Fig. 2. Experimental apparatus for (A) the reduction of FeCl₃ and (B) the removal of nickel.

환원하였다. 그리고 생성된 수산화철을 여과 제거하였다. 환원된 염화제1철 용액에 니켈을 1.0% 또는 0.1%의 농도가 되도록 첨가하여 모델 에칭폐액을 만든 후 전해철분을 투입하여 니켈을 제거하였다.

2. 2. 1. 염화제2철의 환원

폐액 중의 염화제2철을 염화제1철로 환원하기 위해 Fig. 2(A)와 같은 연속형 반응장치를 사용하였다. 직경 4.5cm, 길이 50cm의 유리칼럼에 전해철괴 또는 폐쇄도우마스 크 철편을 30cm 채운 후 염화철 용액 1ℓ와 증류수 400ml을 혼합한 용액을 fluid pump를 사용하여 유속 125ml/min로 순환시켰다. 이때 필요에 따라 질소 기체를 통과시켜 용액과 공기와의 접촉을 차단시켰고, 반응온도는 20℃, 40℃ 또는 60℃ 이었다. 온도는 heating tape를 유리칼럼에 감아서 조절하였다.

2. 2. 2. 니켈 제거

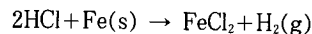
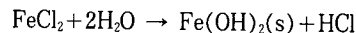
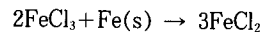
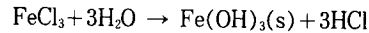
니켈제거에 사용한 반응장치는 Fig. 2(B)와 같은 벤티형 이다. 염화제2철 용액의 환원공정에서 얻은 염화제1철 수용액 1ℓ에 1.0% 또는 0.1% 농도의 Ni²⁺에 해당하는 NiCl₂·6H₂O를 첨가하여 모델폐액을 만든 후 교반기가 부착된 2ℓ의 3구 round flask 반응기에 투입하였다. 이 용액을 일정한 온도로 유지하여 교반하면서 전해철분을 가하여 일정시간 반응시킨 후 미반응 철분과 환원된 니켈을 여과 제거하였다. 제거반응에서의 교반속도는 270rpm으로 고정하였다. 반응온도는 40℃, 60℃ 또는 80℃ 이었으며, 철의 양은 용액 중의 Ni²⁺ 양에 대해 3배, 6배 및 9배의 몰량으로 조절하였다. 이때 질소 기체(순도 99% 이상) 또는 공기 중에서 반응시켰다.

3. 결과 및 고찰

에칭용 염화제2철 폐액 중의 니켈제거 실험에서 반응을 2단계, 즉 염화제2철의 환원단계와 니켈제거 단계로 나누어 실험하였다. 그 이유는 환원단계에서 소비되는 철을 고가의 전해철 분말이 아닌 저가의 전해철괴나 폐쇄도우마스 크 철편을 사용할 수 있고, 발열반응에 의한 반응온도의 조절을 쉽게하므로써 수산화철의 생성을 제어시킬 수 있기 때문이다. 니켈제거 단계에서는 전해철괴를 사용하면 니켈의 효과적인 제거가 이루어지지 않았기 때문에 본 실험에서는 표면적이 큰 전해철 분말을 사용하였다. 또한 염화제1철의 환원반응에 연속형 칼럼을 사용함으로써 벤티형 반응기에 비해 온도 및 환원반응 속도의 조절이 쉬웠다.

3. 1. 염화제2철의 환원

연속형 반응기내에서 전해철괴 또는 폐쇄도우마스 크 철편에 의한 염화제2철 용액의 환원단계에서 일어나는 주요 반응식들은 다음과 같다.



이들 반응 외에도 여러 가지 부반응들이 일어날 수 있다. 이들 반응은 전체적으로 발열반응이며, 염화제2철의 환원과 동시에 철과 유리염산의 반응으로 수소

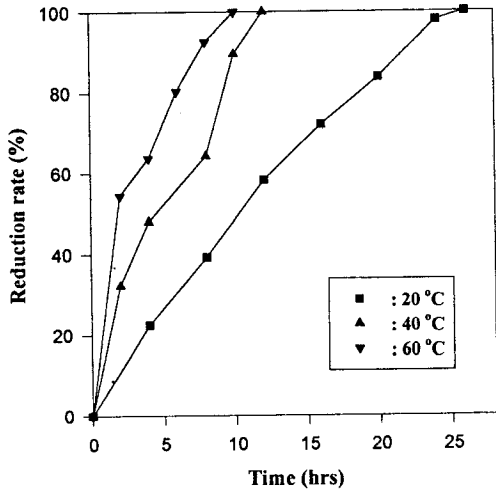


Fig. 3. Reduction rate of Fe³⁺ by the electrolytic iron flake under air atmosphere at various temperature.

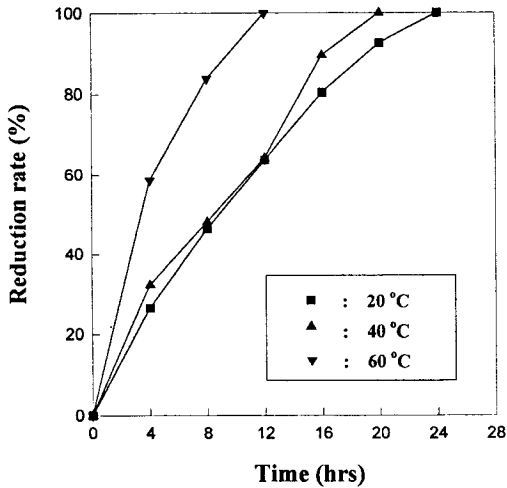


Fig. 4. Reduction rate of Fe³⁺ by the electrolytic iron flake under N₂ atmosphere at various temperature.

기체가 발생한다. 유리염산은 염화철의 가수분해 반응으로 생성되거나 처음부터 엠틱용액에 소량 존재한다.

먼저 공기 중에서 전해철피에 의한 염화제2철의 환원반응 결과는 Fig. 3과 같다. 즉 반응온도가 증가할수록 Fe³⁺ 환원율은 증가하였으며, 반응온도 60°C에서는 반응 10시간 이내에 환원율이 거의 100%에

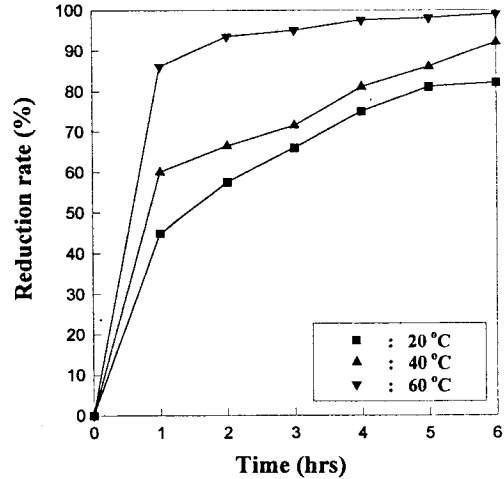


Fig. 5. Reduction rate of Fe³⁺ by the waste shadow mask iron plate under air atmosphere at various temperature.

도달하였다. 그러나 20°C 및 40°C에서는 환원율이 약 100%에 도달하는데 각각 26시간 및 12시간이 걸렸다. 이들 결과를 보면 염화제2철의 환원율은 반응온도에 크게 의존함을 알 수 있다. 또한 반응온도가 증가하면 수산화철의 생성도 증가하였다. 질소 분위기에서 전해철피를 사용한 염화제2철의 환원반응 결과는 Fig. 4와 같이 반응온도 60°C에서 Fe³⁺ 환원율이 거의 100%에 도달하는데 12시간이 소모되었다. 따라서 질소 기체분위기에서 반응시키면 공기 중에서도 환원되는 속도가 약간 늦어지는 것을 알 수 있다. 반응 중 생성된 수산화철은 미세하므로 수산화철이 다량 생성되면 여과에 어려움이 따른다. 폐쇄도우마스크 철판을 사용하여 공기 및 질소분위기에서 반응시켰을 때의 Fe³⁺ 환원율 결과는 각각 Fig. 5 및 6과 같다. 즉 반응온도 60°C, 공기 중에서 6시간 반응시켰을 때 95% 이상이 되었으며, 질소분위기에서 반응시켰을 때는 환원율이 약간 감소함을 알 수 있다. 전해철피를 사용했을 때보다 폐쇄도우마스크 철판을 사용했을 때 Fe³⁺ 환원 반응속도가 매우 빨라짐을 알 수 있다. 폐쇄도우마스크 철판을 사용했을 때 전해철피보다 반응속도가 빠른 것은 폐쇄도우마스크 철판의 표면적이 전해철피보다 훨씬 크기 때문인 것으로 추정된다. Fe³⁺ 환원반응이 진행됨에 따라 용액의 pH는 초기의 -0.5로부터 최종 1~2 정도까지 증가한

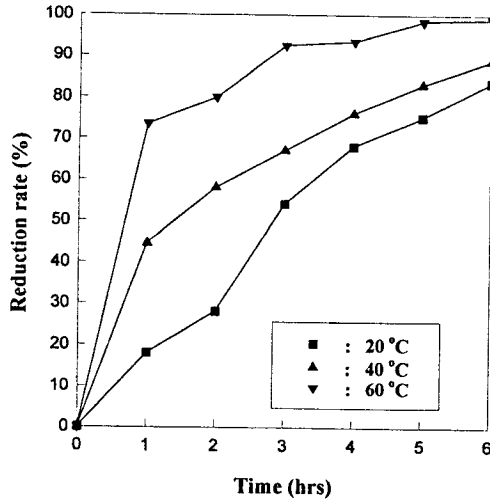


Fig. 6. Reduction rate of Fe³⁺ by the waste shadow mask iron plate under N₂ atmosphere at various temperature.

다. 용액의 pH가 약 0.5 이상이 되면 수산화철이 생성되며, 미세한 수산화철의 여과에 어려움이 따르게 된다. 수산화철이 포함된 염화제1철 용액을 실온에서 24시간 방치하면 수산화철의 침전으로 용액을 분리하기가 쉬워진다. 반응 진행 중에 염산을 가하여 pH를 약 0.5 이하로 조절함으로써 수산화철 생성을 억제하고자 하였으나, 염산과 철의 직접반응에 의하여 철의 소모량이 크게 증가하였다. 따라서 반응 진행 중에 pH를 조절하기 위해 염산을 투입하는 방법은 적절하지 못한 방법으로 추정된다. 수산화철의 생성을 억제하기 위해서는 반응온도나 분위기의 조절방법이 보다 효과적인 것으로 추정된다. 전해철기는 폐쇄도우마스크 철판보다는 환원 시간이 많이 소요되지만 실온에서 반응을 시킬 때 반응온도가 거의 일정하게 유지되며 수산화철의 생성이 적었다. 또한 질소를 투입했을 때 공기 중에서의 환원반응보다 수산화철의 생성이 감소하였으며, 상온에서보다 온도를 높일 때 수산화철 생성이 많아져 환원반응 종결후에 여과하는데 상당한 어려움이 있었다. Fe³⁺ 환원반응에서는 전해철기와 폐쇄도우마스크 철판을 혼합 사용함으로써 반응속도를 조절할 수 있으며, 또한 경비를 감소시킬 수 있다.

3.2. 니켈제거

벤티형 반응기에서 전해철 분말에 의한 니켈제거단

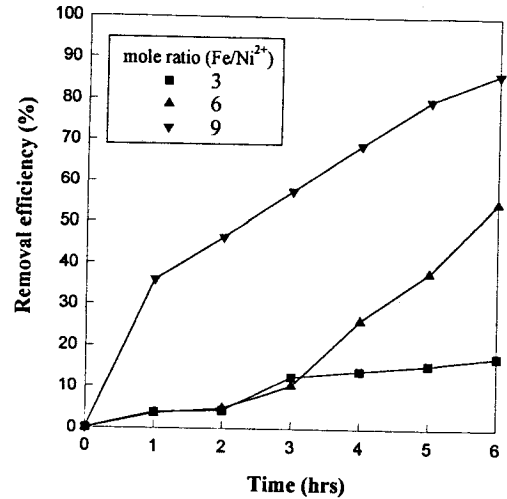
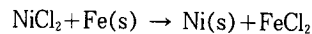


Fig. 7. Removal efficiency of Ni²⁺ by the electrolytic iron powder at various mole ratio of Fe/Ni²⁺ and 40°C. The initial concentration of Ni²⁺ is 1.0%.

계에서 일어나는 반응식은 다음과 같다.



이 반응은 흡열이나 발열없이 거의 일정한 온도에서 진행되었으며, 수산화철의 생성은 소량 일어났다. 초기 Ni²⁺의 농도 1.0%(고농도)와 0.1%(저농도)에 대해 니켈제거실험을 하였다.

공기 중에서 니켈 1.0%를 함유한 염화제1철 용액으로부터 반응온도 40°C, 60°C 및 80°C에서 니켈의 제거실험결과는 각각 Fig. 7, 8 및 9와 같다. 이때 사용한 철은 전해철 분말로서 니켈함량에 비해 3배, 6배 또는 9배의 몰량이었다. 그 결과 사용한 전해철의 양이 증가함에 따라 Ni²⁺의 제거효율이 증가하였다. 또 다른 중요한 실험 인자인 반응온도가 증가할수록 Ni²⁺ 제거효율이 증가하였다. 즉, 동일한 철 사용량에서 40°C와 80°C의 반응결과 그 제거효율은 Fig. 7 및 9에서와 같이 큰 차이를 보였다. 반응온도 40°C, 사용철량 9배의 몰량의 경우 Ni²⁺ 제거효율이 6시간 반응 후 약 90%로 나타났다. 반응온도 60°C, 사용철량 9배의 몰량의 경우 Ni²⁺ 제거효율이 5시간 반응 후 90% 이상이었으며, 반응초기의 제거효율이 높아서 실제 공정에서 상당히 적합한 조건이다. 반응온도 80°C에서 사용철량 6배 및 9배의 몰량을 투입했을 경

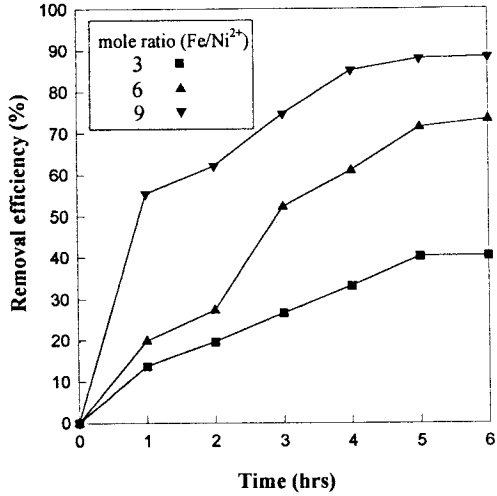


Fig. 8. Removal efficiency of Ni²⁺ by the electrolytic iron powder at various mole ratio of Fe/Ni²⁺ and 60°C. The initial concentration of Ni²⁺ is 1.0%.

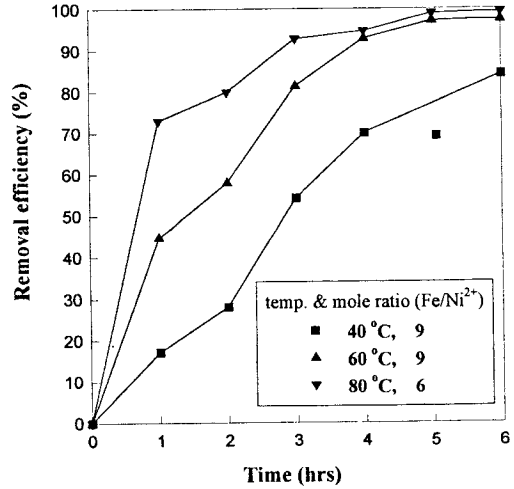


Fig. 10. Removal efficiency of Ni²⁺ by the electrolytic iron powder at various temperature and mole ratio of Fe/Ni²⁺. The initial concentration of Ni²⁺ is 0.1%.

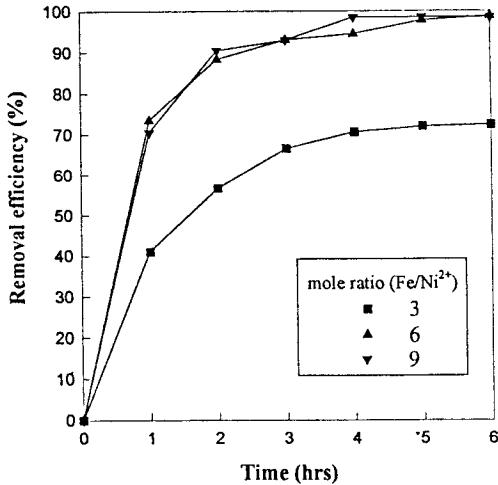


Fig. 9. Removal efficiency of Ni²⁺ by the electrolytic iron powder at various mole ratio of Fe/Ni²⁺ and 80°C. The initial concentration of Ni²⁺ is 1.0%.

우 비슷한 경향을 보였으며, Ni²⁺의 제거율이 3시간 만에 90% 이상으로 가장 높았다. 그리고 실험의 결과로 보아서 반응온도 80°C에서 투입되는 철의 양이 6배의 몰량의 경우와 9배의 몰량의 경우 거의 같은 제거율을 보였다. 따라서 반응온도 80°C, 6배의 몰농

도비의 경우보다 그 제거효율이 약간 높지만 그 차이가 매우 작으므로 6배의 몰량 이상으로 철분을 사용할 필요는 없다고 보여진다.

보다 낮은 농도인 0.1%의 Ni²⁺을 함유한 염화제1 철용액 중의 니켈제거실험의 경우 앞의 제거실험에서 제거효율이 비교적 높은조건인 반응온도 40°C, 사용철량 9배의 몰량, 반응온도 60°C, 사용철량 9배의 몰량 및 반응온도 80°C, 사용철량 6배의 몰량의 반응조건에서 실시하였다. 그 실험결과는 Fig. 10과 같이 앞의 1.0%의 Ni²⁺을 함유한 용액의 제거실험결과와 비슷하게 나타났다. 실험결과 반응온도 60°C, 사용철량 9배의 몰량과 반응온도 80°C, 사용철량 6배의 몰량을 사용했을 경우 6시간 반응 후 용액 중의 Ni²⁺ 함량이 50ppm 이하(제거율 95%)로 되었다. 반응온도 40°C, 사용철량 9배의 몰량의 경우 그 제거효율이 약 84%로 상당히 낮았다.

결과를 요약하면 염화제1철 수용액 중의 Ni²⁺의 제거실험에서 1.0%와 0.1%의 초기니켈농도에서 반응온도 60°C, 사용철량 9배의 몰량의 경우 99%, 그리고 반응온도 80°C, 사용철량 6배의 몰량의 경우 거의 100%의 니켈 제거효율을 보였다. 질소를 투입한 경우와 그렇지 않은 경우를 비교하면 Ni²⁺의 제거효율에 있어서는 큰 차이가 없었다.

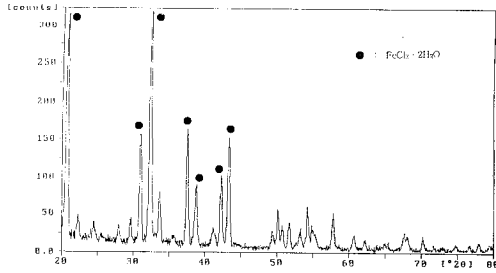


Fig. 11. XRD pattern of the sludge obtained during the initial period of FeCl_3 reduction process.

반응 중의 용액상태는 공기 중에서의 반응의 경우 반응초기에 대량 생성된 수산화철로 인하여 상당히 현탁되어 황갈색을 보이며 반응 직후에는 검정색을 보이고 반응이 종결된 직후에서는 짙은 회색을 보인다. 반응이 종결된 직후에 짙은 회색을 보이는 이유는 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)과 미반응철이 섞여 있기 때문이다. 이어서 공기 중에서 장시간 방치후 수산화철이 거의 대부분 응집 침전된 이후에는 용액 중에 떠도는 극히 미세한 미량의 검은색 부유물과 역시 미량 존재하는 미세한 수산화철을 제외하면 염화제1철 수용액의 색인 연한 초록색을 보이며 용액은 상당히 맑은 상태를 보인다. 반응후 여액에 떠도는 미량의 검은색 부유물은 원소분석결과 투입된 철에 함유되어 있는 탄소성분으로 나타났다.

3. 3. 반응 중의 수산화철 분석

염화제2철의 환원과 니켈제거 공정에서 생성되는 수산화철은 실제공정에서 불순물로 존재하여 여과나 제거에 있어서 상당한 어려움이 있다. 이런 수산화철의 종류 및 반응기구에 대해서는 아직 명확히 규명된 바가 없다. 그러므로 반응 중의 수산화철의 변화과정을 분석함으로써 용액내의 불순물로 존재하는 수산화철의 제거방법을 제시할 수 있을 것으로 생각된다. 수산화철은 FeCl_3 의 환원과정에서 주로 생성되었으며 니켈제거과정에서도 소량 생성되었다. 수산화철은 pH 0.5 이상에서 생성되기 시작한다.

FeCl_3 환원반응 중의 수산화철 분석은 반응초기, 반응중기, 반응말기의 슬러지를 채취하여 XRD 분석을 행하였다. 반응 초기의 XRD 결과는 Fig. 11에서와 같이 2θ (d, Å)값이 20.82° (4.26), 30.96° (2.89), 32.29° (2.77), 37.59° (2.39)와 43.42° (2.09) 등에서

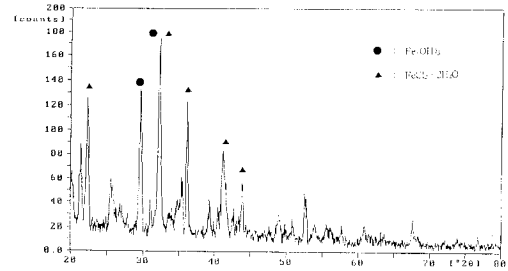


Fig. 12. XRD pattern of the sludge obtained during the intermediate period of FeCl_3 reduction process.

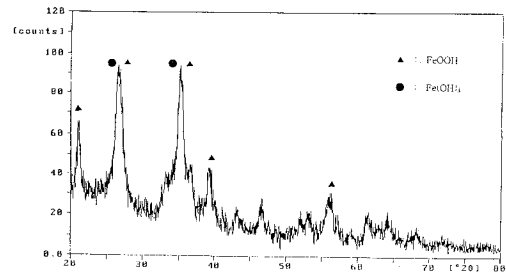


Fig. 13. XRD pattern of the sludge obtained during the final period of FeCl_3 reduction process.

피크들이 나타났다. 이 값들은 monoclinic 결정 구조를 가진 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 2θ 값들과 잘 일치하므로[22] 반응초기에는 수산화철이 생성되지 않고 염화제2철의 환원이 이루어진다는 것을 알 수 있다. 반응중기의 XRD 결과(Fig. 12)를 볼 때 2θ (d, Å)값이 21.47° (4.14), 29.74° (3.00), 32.34° (2.77), 35.57° (2.52), 36.17° (2.48)와 41.16° (2.19) 등에서 피크들이 나타난다. 이 값들은 monoclinic 결정구조인 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 cubic 결정 구조를 가진 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 들이 혼합되어 있다는 것을 알 수 있었다[22, 23]. 그리고 반응 말기의 XRD 결과(Fig. 13)를 보면 2θ (d, Å)값이 21.15° (4.20), 26.54° (3.36), 35.09° (2.56), 39.13° (2.30)와 56.17° (1.64) 등에서 피크들이 나타나므로 cubic 결정 구조인 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 와 orthorhombic 결정 구조인 FeOOH 가 혼합되어 있다는 것을 알 수 있다[23, 24]. 이 결과들을 종합해보면 반응 초기에는 수산화철이 생성되지 않고 반응이 진행하면서 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 가 생성되고 반응 말기로 갈수록 FeOOH 가 생성되는 것으로 나타났다.

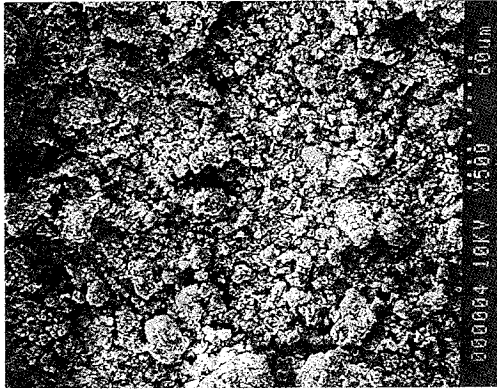


Fig. 14. SEM photograph of the sludge during the reduction of FeCl₃.

그리고 염화제2철의 환원반응 중에 생성된 수산화철을 SEM으로 측정된 결과 Fig. 14에서와 같이 입자크기는 5~20 μm 이었다. 반응 중 생성된 수산화철의 크기가 크게 차이나는 이유는 반응조건에 따라서 생성된 수산화철의 크기가 변화하기 때문이다. SEM으로 분석된 수산화철의 입자크기를 비교하여 여과의 효과적인 방법을 검토해 볼 수 있다. 반응 중에 생성되는 수산화철은 온도가 높을수록 많이 생성되고, 질소 분위기에서의 반응보다 공기 중의 반응에서 더 많이 생성된다는 것을 알 수 있다. 전해철피보다 표면적이 큰 폐쇄도우마스크를 사용했을 때 수산화철의 생성도 많다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

엠틈용 염화제2철 폐액 중의 니켈제거 실험에서 반응을 2단계, 즉 환원 단계와 제거 단계로 나누어 실험하였다. 연속형 반응기를 사용한 Fe²⁺ 환원반응에서 전해철피를 사용했을 때 반응온도 60 $^{\circ}\text{C}$, 공기 중에서 반응 10시간 이내에 환원율이 거의 100%에 도달하였다. 그리고 폐쇄도우마스크 철판을 사용하였을 때는 반응온도 60 $^{\circ}\text{C}$, 공기 중에서 6시간 반응에 환원율이 95% 이상되었다. 질소분위기에서 반응시켰을 때는 공기 중에서 보다 환원율이 약간 감소하나 수산화철의 생성이 감소함을 알 수 있었다.

벋치형 반응기를 사용한 염화제1철용액 중의 니켈 제거반응에서 용액 중의 니켈량에 대해 전해질분 6배 또는 9배의 물량을 투입하여 반응온도 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서

6시간 반응시켰을 때 니켈제거율은 95% 이상이였다. 반응 중에 수산화철의 생성은 반응후 용액의 여과성과 관계가 있다. 반응온도가 높아질수록 수산화철의 생성이 증가하며, 질소분위기에서는 공기 중에서 반응보다 수산화철의 생성이 감소하였다. 그리고 반응후에 남은 미반응철의 재생 및 재사용에 대해서는 앞으로 연구할 과제이다. 또 FeCl₃의 환원반응 중에 생성되는 수산화철은 X-선 회절 실험결과 Fe(OH)₃와 FeOOH인 것으로 추정되었다.

감 사

이 연구를 재정적으로 지원하여 주신 산학협동재단(1994년도) 및 한국과학재단(산학협력연구 과제번호 : 95-1-03-02-01-2)에 감사드립니다.

참고 문헌

1. K. V. Mayenkar and A. L. Lagavankar, "Removal of chelated Nickel from wastewaters", Proc. of the 38th Purdue Industrial Waste Conference, Published by Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor(1983).
2. 日本特許公報 昭 59-31868(1983).
3. 日本特許公報 昭 59-190367(1984).
4. 井下 力, 日本特許公報 平 6-127946(1994).
5. K. Tachibana, US Patent No. 584505(1993).
6. 高多 龍徳, 日本特許公報 平 1-167235(1989).
7. 光山 文夫, 日本特許公報 昭 62-192588(1993).
8. 光山 文夫, 日本特許公報 平 5-255869(1993).
9. 山本 範壽, 日本特許公報 平 5-116948(1993).
10. 山下 光一, 日本特許公報 平 1-167235(1989).
11. 光山 文夫, 日本特許公報 平 5-71528(1993).
12. 立花 良一, 日本特許公報 平 5-140667(1993).
13. 見立 和夫, 日本特許公報 平 4-2792(1992).
14. 大竹 康久, 日本特許公報 平 4-27300(1992).
15. H. Tanaka, US Patent No. 4472236(1984).
16. A. J. Bard, Ed., "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol. I ~ VIII, Merceel Dekker, New York(1973~1978).
17. 電氣化學協會編, "電氣化學便覽", 丸善(日本)(1985).
18. W. C. Schumb, M. S. Sherril, and S. B.

- Sweetser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2360(1937).
19. M. M. Haring and E. G. van den Bosche, *J. Phys. Chem.*, **33**, 161(1929).
 20. 한국공업표준협회, 한국 공업 규격 KSM 1118 (1981).
 21. 일본무기약품협회, 일본 공업 규격 JIS 1447 (1972).
 22. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, **33**, 646(1992).
 23. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, **22**, 346(1992).
 24. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, **26**, 792(1992).