

## 엠틱용 염화철폐액의 처리에서 미반응철의 재생방법

박 찬 우 · 정 우 원 · 이 만 호

경북대학교 공과대학 공업화학과  
(1997년 2월 28일 접수, 1997년 7월 23일 채택)

### Regeneration Methods for Iron Powders in the Treatment of the Waste $\text{FeCl}_3$ Etching Solution

Chan-Woo Park, Woo-Won Jeung, and Man-Ho Lee

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received February 28 1997, Accepted July 23, 1997)

**요 약 :** 철 환원법에 의한 엠틱용 염화철 폐액의 처리에서 니켈이 부착된 미반응 철분을 재생하기 위해서 볼밀 및 초음파 처리를 사용하였다. 철분을 2회 재생하였을 때 니켈 제거 효율은 볼밀을 2시간 처리한 경우와 초음파를 4시간 처리한 경우 각각 94.0%와 82.1%이었다. 재생 처리하지 않고 철분을 3회 사용하였을 때 니켈 제거 효율은 40.0%이었다. 처리시간이 증가함에 따라 볼밀처리에서는 철분의 크기가 감소하였으나, 초음파 처리에서는 철분의 크기 변화가 거의 없었다.

**Abstract :** The regeneration of the iron powders in the treatment of  $\text{FeCl}_3$  etching solution containing nickel by ball-mill and ultrasonic treatments has been studied. When the unreacted iron powders were treated twice, the removal efficiency of nickel was 94.0% for the ball-mill treatment and 82.1% for the ultrasonic treatment. But the removal efficiency of nickel was 40.0% for the untreated iron powders. As the treatment time was increased, the particle size of iron powders was decreased for ball-mill treatment and almost not changed for ultrasonic treatment.

### 1. 서 론

염화제2철 수용액은 철, 철-니켈합금, 구리합금 등에 대한 etchant로 많이 사용되고 있다. 이들 합금을 엠틱할 경우 염화제2철은 염화제1철로 환원이 이루어짐과 동시에 니켈 등의 중금속들이 용해되어 나온다. 엠틱폐액을 회수하여 재사용하기 위해서는 생성된 염화제1철을  $\text{Cl}_2$  또는  $\text{H}_2\text{O}_2$  등으로 산화하여 원래의 염화제2철로 만들어야 된다. 그러나 엠틱폐액을 반복사용하게 되면 용액내에 니켈이 축적되어 엠틱효율이 감소하게 된다. 엠틱폐액을 재사용하기 위해서는 축적된 니켈과 같은 중금속을 제거할 필요가 있다. 니켈을 제거하는 방법으로는 여러 가지 방법들[1-18]이 보고되어 있으나 이들 중에서 철환원법[3-15]이 가장 경제적이기 때문에 널리 사용되고 있다.

앞의 연구[19]에서는 철환원법을 이용하여 여러 가지 다른 실험조건 즉, 철의 양, 철의 종류, 반응온도, 반응시간, pH 등을 변화시켜 폐염화철 용액으로부터 최적의 니켈 제거 조건을 구하였다. 그러나 엠틱폐액내에 함유된 니켈을 제거하기 위해

서는 과량의 철분을 투입할 필요가 있다. 따라서 과량의 철분을 투입하게 되면 니켈제거 후 미반응철의 표면에 니켈이 부착되어 새로운 엠틱폐액에 대해 연속적으로 니켈을 제거해야 할 경우 제거효율이 현저히 저하된다. 따라서 연속적으로 니켈 제거실험을 행하기 위해서 새로운 전철철분을 투입해야 하고 그에 따른 경제적 손실 및 니켈이 함유된 염화철폐액을 폐기하는데 따른 심각한 환경공해문제가 발생하게 된다. 그러므로 니켈제거반응에서 사용하고 남은 미반응철분을 재생하는 과정에 대한 연구는 매우 중요하다. 지금까지 철분 표면에 부착된 니켈의 분리에 대한 효과적이고 체계적인 연구는 거의 보고되어 있지 않으므로, 이에 대한 기초적인 연구가 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 철환원법에 의한 엠틱폐액의 재생에 있어서 생성되는 미반응 철분을 볼밀과 초음파를 이용하여 처리해서 엠틱폐액중의 니켈제거반응에 연속적으로 사용하는데 필요한 실험조건을 구하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

FeCl<sub>2</sub> 용액은 앞의 연구[19]에 따라 �칭폐액(조성: FeCl<sub>3</sub> 34%, FeCl<sub>2</sub> 9%)을 침괴로 환원시켜 제조하였다. 용액중의 니켈농도를 조절하기 위해 NiCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(日本 純正化學 特級試藥)을 사용하였다. 니켈제거반응에 사용한 철의 종류는 전해철분말(日本 純正化學 特級試藥 150~200 mesh)이었다. 염화제2철의 환원율은 백금전극(Orion MODEL 97-78-00)과 Ag/AgCl reference 전극을 사용하여 전위를 측정하였으며, Fig. 1과 같이 측정된 전위로부터 Fe<sup>3+</sup>의 환원률을 구하였다. 니켈분석에는 ICP Spectrometer(Jobinyvon, 38 PLUS) 및 Atomic Absorption Spectrophotometer(Shimadzu, AA-680)를 사용하였다. 니켈이 부착된 철분을 재생시키기 위해 볼밀(Jisico, C-BM1)과 Ultrasonic Laboratory Cleaner(Branson, Model 3210, 최대용량 130W)를 사용하였다. SEM(Hitachi, S-4100)을 사용하여 재생처리 후의 철분의 크기를 측정하였다.

### 2.2. 니켈제거

철분말에 의한 염화제2철 용액중의 니켈제거반응은 앞의 연구[19]에서 구한 최적 조건에서 Fig. 2와 같이 실험하였다. 즉, 염화제1철용액(FeCl<sub>2</sub> 30~32%) 1L에 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 첨가하여 니켈의 초기농도를 10000 ppm으로 맞춘 후 교반기가 부착된 2L의 3구 round flask에 투입하였다. 이 용액을 60°C로 유지하고 교반하면서 전해철분을 용액중의 Ni<sup>2+</sup>의 이론양에 대해 9몰배(118.9g)를 가하여 6시간 반응시킨 후 미반응 철분과 환원된

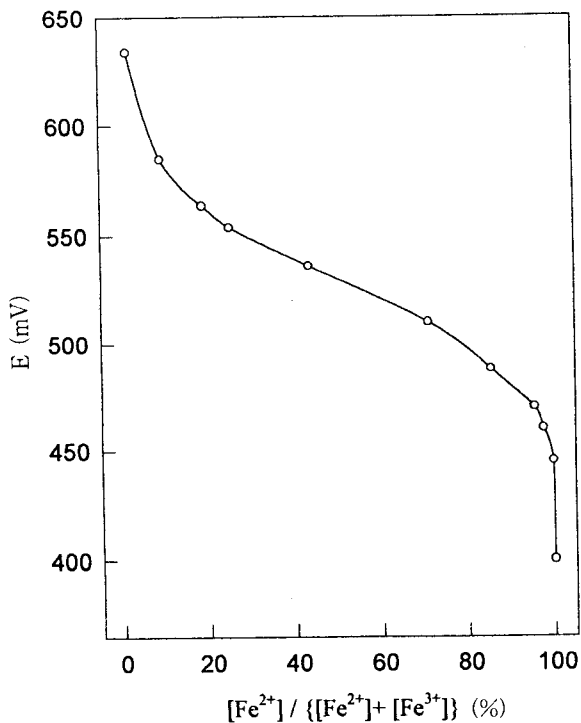


Fig. 1. Dependence of cell potential of Pt(s) and Ag(s)-AgCl(s) on the ratio of [Fe<sup>2+</sup>]/{[Fe<sup>2+</sup>]+[Fe<sup>3+</sup>]}.

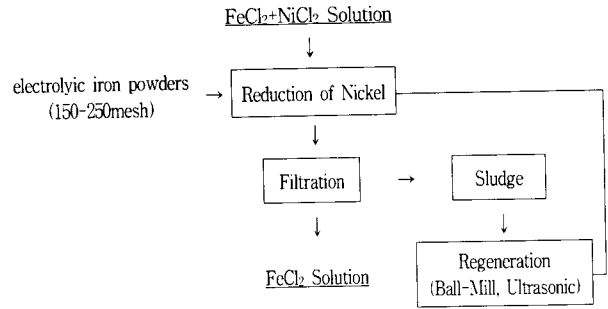


Fig. 2. Flow chart for the removal of nickel and the regeneration of iron powders.

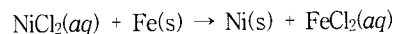
니켈을 여과 제거하였다. 반응기의 교반속도는 270 rpm으로 고정하였다.

### 2.3. 철분의 재생

니켈 제거반응 후 남은 미반응 전해철분의 재생공정에는 볼 밀과 초음파처리를 이용하였다. 볼밀처리공정은 시료의 상태가 슬러지임을 감안하여 습식법으로 실시하였으며, 볼:시료:물을 부피비 1:1:1로 조절하였다. jar와 ball의 재질은 알루미늄이었으며, jar의 부피는 600 ml, 회전속도는 60~70 rpm, 그리고 분쇄시간은 1~4시간이었다. 초음파처리는 Ultrasonic Laboratory Cleaner(약 65 W)를 사용하여 간접방식으로 실시하였고 매질은 물이었다. 이때 처리시간은 1~6시간이었다.

## 3. 결과 및 고찰

철분말에 의한 염화제1철 용액중의 니켈 제거단계에서 일어나는 반응식은 다음과 같다.



Lee 등[19]의 연구에서 환원철 분말, 환원철 flake, 전해철 분말, 전해철 flake 등의 다양한 종류의 철분을 사용하여 염화철 용액중의 니켈 제거실험을 실시한 바 있다. 그 중에서 전해철 분말을 사용했을 때 99% 이상의 니켈제거율을 보였으며 특히 반응온도 60°C, 용액중의 니켈함유량 대비 9몰배의 철분을 사용할 경우와 80°C, 6몰배의 철분을 사용할 경우가 가장 효과적인 결과를 보인 바 있다.

본 니켈 제거실험에서는 반응온도가 비교적 낮은 60°C와 철분사용량 9몰배의 반응조건을 선택하였다. 먼저, 염화제1철 용액중의 니켈제거반응 후 남은 미반응 철분을 재생처리하지 않고 그대로 2회 연속 순환해서 용액중의 니켈 제거반응에 다시 사용하여 얻은 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 미반응철분의 재생처리없이 연속으로 사용한 제거실험에서 6시간 반응시켰을 때 니켈제거율은 1차 제거반응시에 99.3%, 2차 제거반응시에 51.4%, 3차 제거반응시에 40.0%로써 철분 사용회수가 증가함에 따라 급격하게 감소하였다. 이것은 니켈제거반응중에 용액중의 니켈이 석출하여 미반응 전해철분의 표면에 부착되는 것으로 추정된다. 따라서 니켈 제거반응이 진행될수록 표면

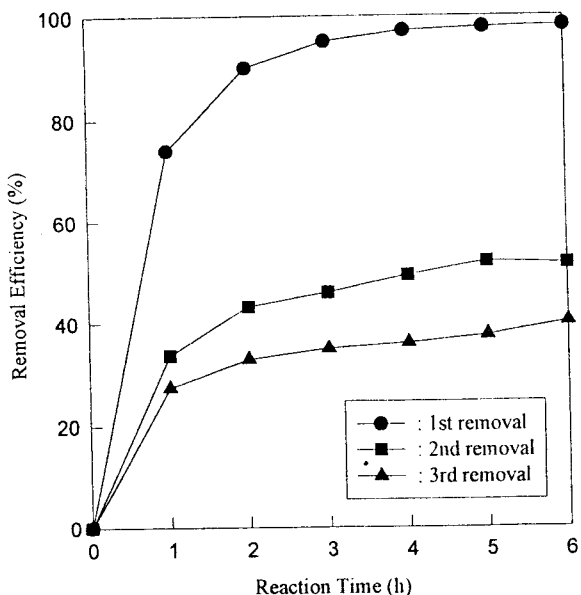


Fig. 3. Dependence of the removal efficiency of Ni<sup>2-</sup> on the reaction time when Fe powders are untreated.

에 니켈이 많이 부착됨으로써 미반응 철분의 표면활성이 저하되어 니켈 제거율이 감소하는 것으로 추정된다. 이러한 철분표면을 재생하기 위하여 불밀과 초음파를 사용하였다.

### 3.1. 불밀처리에 의한 철분재생

먼저 습식불밀에 의한 철분 재생 실험을 위해 본 실험에서는 1차 제거실험이 종결된 상태에서 반응 후 남은 미반응 철분을 용액과 분리하였다. 분리된 미반응 철분을 불밀에서 2시간 분쇄하였다. 이 분쇄된 철분을 다시 수거하여 1차 니켈 제거실험과 동일한 조건으로 2차 및 3차 니켈 제거반응을 실시한 결과 Fig. 4~7과 같이 높은 니켈 제거효율을 보였다. 철분의 재생 처리시간과 반복 처리회수에 따른 제거효율을 상세히 알기 위해서 불밀의 분쇄시간을 1, 2, 3, 4시간으로 세분화하고 불밀의 처리회수를 1회 및 2회로 하여 실험을 실시하였다. Fig. 3의 재생 처리없이 연속적으로 니켈을 제거한 결과와 비교해보면 불밀을 사용하여 재생한 철분으로 2차 및 3차 니켈 제거반응을 시행한 결과는 매우 높은 니켈 제거율을 보여주고 있다. 재생처리하지 않은 경우 2차제거시 51.4%, 3차제거시 40.0%의 니켈제거율을 보여주고 있는데 비해서 불밀처리한 경우 2차제거(1차재생처리)시 95~98%, 3차제거(2차재생처리)시에서는 88~96%로 니켈제거율이 아주 높게 나타났다. 불밀처리시간에 따른 니켈제거율을 비교해보면 불밀의 경우는 1시간 처리해도 상당히 우수한 니켈제거율을 보여주는 특징을 가진다. 또 2시간 이상 처리한 결과들은 2시간 처리한 니켈제거율보다 그다지 높은 결과를 나타내고 있지 않는다.

결론적으로 불밀 처리시간이 2시간 이상, 그리고 불밀의 반복횟수가 3회 이후에는 철분의 분쇄효과만 상승시켜 철분의 크기만 미세하게 할 뿐 니켈 제거효율은 거의 변화가 없으므로 2시간 이상 불밀을 가동할 필요는 없는 것으로 추정된다.

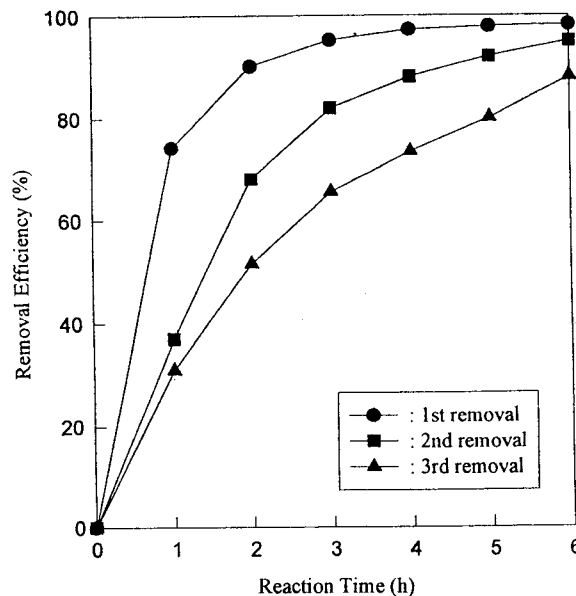


Fig. 4. Dependence of the removal efficiency of Ni<sup>2-</sup> on the reaction time when Fe powders are treated for 1 h with ball-mill.

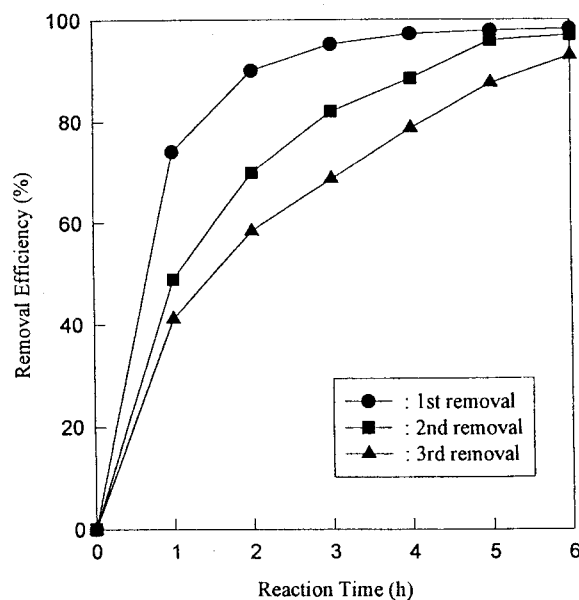


Fig. 5. Dependence of the removal efficiency of Ni<sup>2-</sup> on the reaction time when Fe powders are treated for 2 h with ball-mill.

### 3.2. 초음파 처리에 의한 철분재생

니켈이 표면에 부착된 철분으로부터 니켈을 분리하기 위해 초음파의 감쇠계수가 가장 낮고 음의 전달속도가 공기 중에서 속도의 4배 이상 되는 수중에서 진행하였다[20, 21]. 초음파 처리과정에서 철분을 초음파로 처리할 때 초음파의 조사로 인해 반응용기 내에서 철분의 교반과 진동현상이 관찰되었으며 이로 인해 표면에 부착된 니켈이 분리되는 것으로 추측되어 진

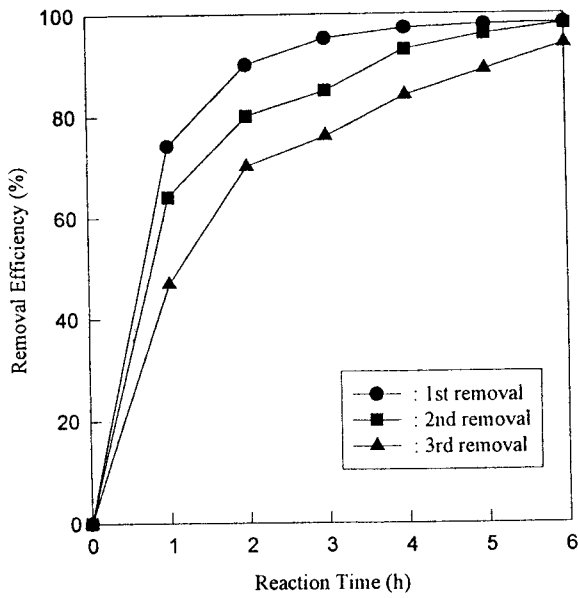


Fig. 6. Dependence of the removal efficiency of Ni<sup>2+</sup> on the reaction time when Fe powders are treated for 3 h with ball-mill.

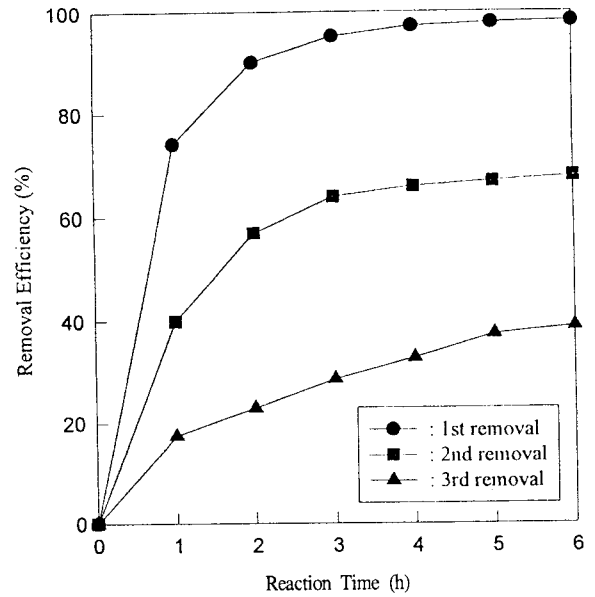


Fig. 8. Dependence of the removal efficiency of Ni<sup>2+</sup> on the reaction time when Fe powders are treated for 1 h with ultrasonic.

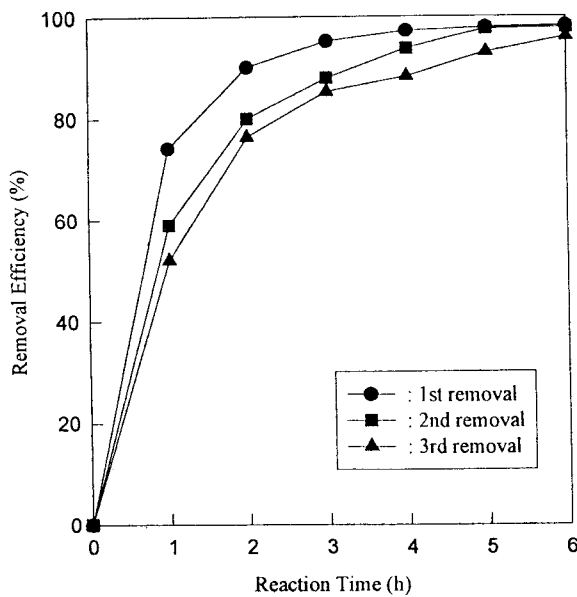


Fig. 7. Dependence of the removal efficiency of Ni<sup>2+</sup> on the reaction time when Fe powders are treated for 4 h with ball-mill.

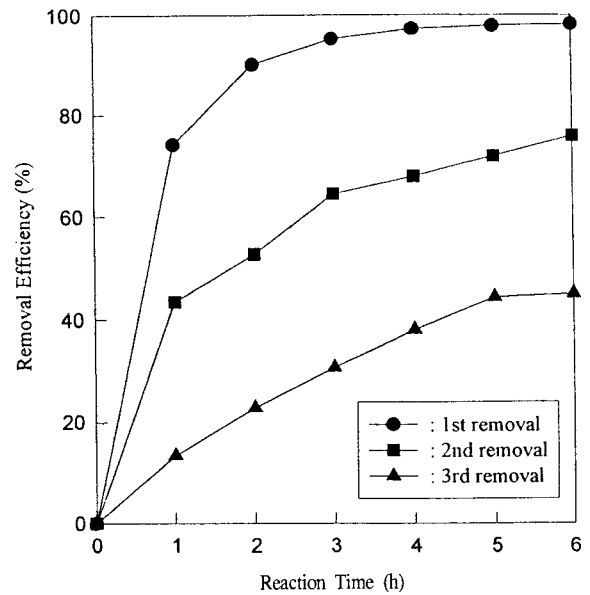


Fig. 9. Dependence of the removal efficiency of Ni<sup>2+</sup> on the reaction time when Fe powders are treated for 2 h with ultrasonic.

다. 온도는 실온에서 시작하여 초음파처리중에 조금씩 상승하여 40℃까지 상승하였다. 초음파처리중의 온도 상승은 외부가 열이나 내부 발열반응에 의한 것이 아니라 초음파 처리에 따른 cavitation현상에 따른 것이며 철분에 부착된 니켈의 분리에 영향을 끼치는 것으로 보인다. Fig. 8~11에서 각각 1시간, 2시간, 4시간, 6시간의 초음파처리에 따른 전해철분의 니켈 제거효율을 나타냈었다. 재생처리하지 않은 Fig. 3의 니켈제거율

과 비교해보면 전반적으로 높은 니켈제거율을 보여주고 있다. 불밀과 마찬가지로 초음파 처리시간이 증가할수록 철분의 재생효율이 높아지는 것을 알 수 있었다. 초음파 처리시간에 따라서 상세히 비교해보면 초음파처리 2시간 미만의 경우(Fig. 8 및 Fig. 9)에는 니켈 2차제거의 경우 어느 정도 니켈제거율이 증가하나, 3차제거의 경우는 니켈제거율이 그다지 높아지는 경향이 보이지 않는다. 초음파 처리 4시간이상의 경우(Fig. 10

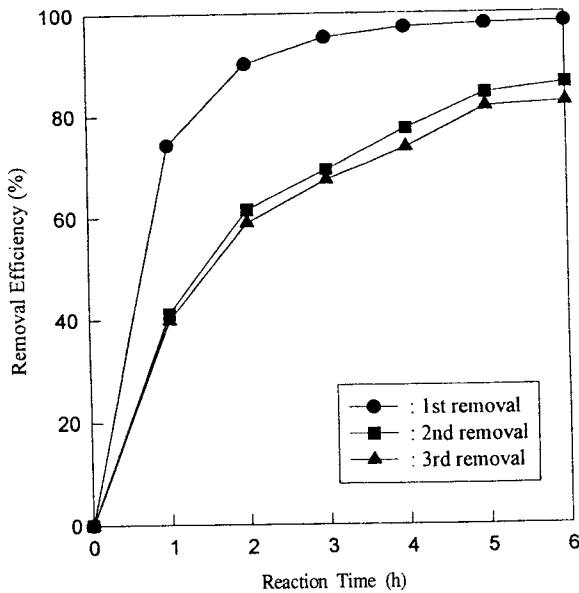


Fig. 10. Dependence of the removal efficiency of Ni<sup>2-</sup> on the reaction time when Fe powders are treated for 4 h with ultrasonic.

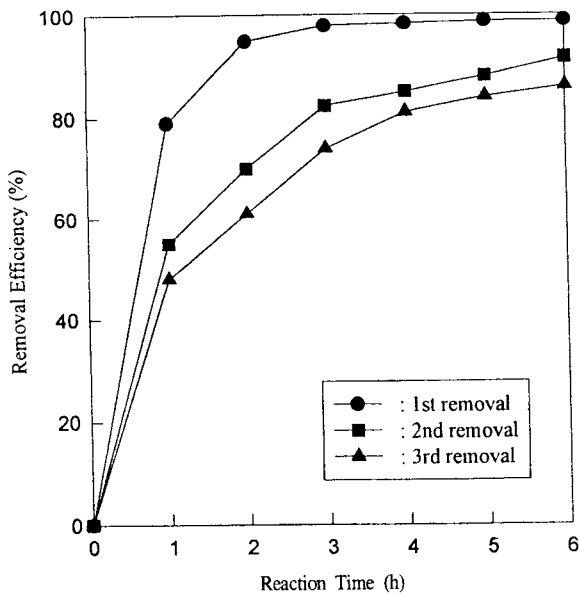


Fig. 11. Dependence of the removal efficiency of Ni<sup>2-</sup> on the reaction time when Fe powders are treated for 6 h with ultrasonic.

및 Fig. 11)에서는 니켈 3차제거의 경우 현저한 증가를 보여주고 있다. 초음파처리의 경우는 2시간 미만의 경우는 전반적으로 재생효율이 우수하지 않았다. 그러나 처리시간이 4시간 이상 그리고 반복회수 3회 이후부터는 처리시간의 증가에 비해 용액속의 니켈제거율은 큰 차이를 보이지 않았다.

Table 1. Nickel Removal Efficiency (%) for the Regeneration of Iron Powders

	Number of Treatment		
	0	1	2
Nonregeneration	99.3	51.4	40.0
<sup>a</sup> Ball-Mill	99.3	97.0	94.0
<sup>b</sup> Ultrasonic	99.3	86.1	82.1

<sup>a</sup> The treatment time is 2 h.

<sup>b</sup> The treatment time is 4 h.

Table 2. Dependence of Diameter (μm) of the Iron Powders on the Regeneration Method

	Number of Treatment		
	0	1	2
<sup>a</sup> Ball-Mill	89	78	69
<sup>b</sup> Ultrasonic	89	82	78

<sup>a</sup> The treatment time is 2 h.

<sup>b</sup> The treatment time is 4 h.

### 3.3. 볼밀과 초음파재생처리의 비교

재생 처리시간이 볼밀은 2시간, 초음파는 4시간의 최적조건에서 미반응철분을 재생처리한 후 니켈제거실험을 행한 결과 니켈제거율을 비교해보면 볼밀로 처리한 경우가 초음파처리한 경우보다 니켈제거율이 전반적으로 높게 나타나고 있다. 즉, 2차 재생처리(3차 니켈제거)의 경우를 보면 10%, 3차 재생처리 후에는 12% 이상 볼밀이 초음파보다 우수한 결과를 보였다. 볼밀의 경우는 1시간의 경우에도 상당히 우수한 재생효율을 보여주고 있으나 초음파의 경우는 4시간 이상의 경우에 한해서 우수한 재생효율을 보이고 있다. 재생처리하지 않은 경우의 니켈제거율과 볼밀, 초음파처리한 경우의 니켈제거율 반응시간을 비교하여 Table 1에 나타내었다. 볼밀처리한 경우 분쇄시간이 길수록 분쇄회수가 증가할수록 철분이 미세하게 분쇄되어 용액중에서 분리가 어려웠고 재생처리 후 세척과정에서 미세한 철분이 소실되었다. 실제적으로 3회 이상 볼밀을 이용해서 분쇄를 하게 될 경우 거의 분쇄가 불가능한 슬러리상태에 이르게 되어서 더 이상 분쇄가 불가능하였다.

볼밀처리의 재생 처리회수에 따른 철분의 크기변화를 SEM으로 측정하여 그 결과를 Fig. 12와 Table 2에 나타내었다. 볼밀처리에서 재생 처리회수에 따른 철분의 크기가 감소하는 현상이 뚜렷이 나타나고 있다. 볼밀의 경우 재생 처리회수에 따른 철분의 직경은 미처리시 89μm에 비해, 1차 처리(2시간)시 78μm, 2차처리(2시간)시 69μm로 감소하였다.

초음파를 이용한 철분의 재생효율은 볼밀을 이용한 철분의 재생효율보다 낮게 나타났다. 초음파의 재생처리횟수에 따른 철분의 크기 변화를 SEM으로 측정하여 Fig. 13과 Table 2에 나타내었는데 볼밀과는 달리 초음파의 경우는 철분의 크기 변화가 그다지 크지 않았다는 것을 알 수 있다. 초음파의 경우 재생횟수에 따른 철분의 직경은 미처리시 89μm에 비해 1차처리(4시간)시 82μm, 2차처리(4시간)시 78μm로 나타났다. 초음파에 의한 재생처리는 볼밀에 비해 니켈제거율은 약간 낮으나,



(a)



(b)



(c)

Fig. 12. SEM photograph of the iron powders treated for 2h with ball-mill. : (a) 1st removal (b) 2nd removal and (c) 3rd removal.

철분의 크기가 거의 감소되지 않음으로써 여러번 재생해서 사용할 수가 있다.

재생시간에 따른 입자 크기변화를 고찰하기 위해서 볼밀과 초음파 재생처리시간을 각각 1시간에서 6시간까지 세분화하여



(a)



(b)



(c)

Fig. 13. SEM photograph of the iron powders treated for 4h with ultrasonic : (a) 1st removal (b) 2nd removal and (c) 3rd removal.

실시하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 입자 크기가 초음파의 경우는 처리시간이 증가함에 따라 약간 감소하고 있는데 비해 볼밀은 상당히 큰 감소를 보여주고 있다. 볼밀의 경우는 초음파에 비해 철분의 파쇄효과는 큰것으로 보여진다.

Table 3. Dependence of Diameter ( $\mu\text{m}$ ) of the Iron Powders on the Regeneration Time

	Regeneration Time (hr)				
	1	2	3	4	6
Ball-Mill	85	78	75	69	63
Ultrasonic	86	85	84	82	80

결론적으로 볼밀은 재생시간이 짧고 재생효율이 우수하나 입자크기 감소현상이 커서 미반응 철분을 2회 이상 재생해서 사용하지 못하나, 초음파는 볼밀에 비해 재생시간이 길고 재생효율이 약간 나쁘나 입자크기 감소현상이 작아서 미반응 철분을 여러번 재생해서 사용할 수 있다.

#### 4. 결 론

철분의 재생처리 없이 연속적으로 엣칭페액중의 니켈제거에 재사용한 결과는 2차 니켈제거율이 51.4%, 3차 니켈제거율이 40.0%로 나타났다. 볼밀을 이용한 철분의 니켈제거효율은 볼밀 처리시간 2시간에서 2차 니켈제거율이 97.0%, 3차 니켈제거율이 94.0%의 높은 니켈제거율을 보였다. 초음파를 이용한 철분의 니켈제거효율은 4시간 처리에서 2차 니켈제거율이 86.1%, 3차 니켈제거율이 82.1%의 니켈제거율을 보였다. 처리시간과 제거효율면에서 볼밀을 이용한 철분의 재생효율이 더 우수하였다.

하지만 볼밀의 경우는 약 3회 이상 반복처리할 경우에 더 이상 분쇄가 불가능한 상태가 됨으로써 실제적으로 재사용할 수 있는 횟수는 2~3회에 불과하다. 반면에 초음파처리의 경우는 니켈 제거효율면에서는 볼밀보다 약간 나쁘나 철분의 크기 변화가 없으므로 여러번 재생이 가능한 장점이 있다.

#### 감 사

이 연구를 재정적으로 지원하여 주신 한국과학재단(산학협력 연구 과제번호 : 95-1-03-02-01-2)에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 日本特許公報 昭 59-31868.
2. 日本特許公報 昭 59-190367.
3. 井下 力 등, 日本特許公報 平 6-127946(1994).
4. Keiichi Tachibana, US Patent No. 584505(1993).
5. 光山 文夫, 日本特許公報 昭 5-263273(1992).
6. 光山 文夫, 日本特許公報 昭 62-192588(1993).
7. 光山 文夫, 日本特許公報 平 5-255869(1993).
8. 山本 範壽, 日本特許公報 平 5-116948(1993).
9. 山下 光一, 日本特許公報 平 1-167235(1989).
10. 日本特許公報 昭 52-45665(1986).
11. 光山 文夫 등, 日本特許公報 平 5-71528(1993).
12. 光山 文夫 등, 日本特許公報 昭 62-191428(1987).
13. 光山 文夫 등, 日本特許公報 平 3-253584(1991).
14. 北澤 忠雄 등, 日本特許公報 平 4-11989(1992).
15. 立花 良 등, 日本特許公報 平 5-140667(1993).
16. 見立 和夫 등, 日本特許公報 平 4-2792(1992).
17. 大竹 康久 등, 日本特許公報 平 4-27300(1992).
18. Hirashi Tanaka, US Patent No. 4472236(1984).
19. Y. I. Doh, W. W. Jeung, and M. H. Lee, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemisty*, **7**, 614(1996).
20. B. E. Noltingk, E. Noltingk, and E. A. Nippiras, *Proc. Phys. Soc.* **6313**, 674(1950).
21. C. Sehgal, R. P. Steer, G. S. Sutherl, and R. E. Verrall, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2242(1979).