

린산염처리과정에 나오는 침전물의 재생리용

리정혁, 윤명

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 사회주의경제발전의 요구에 맞게 인민경제 모든 부문의 생산기술공정과 생산방법, 경영활동을 새로운 과학적토대위에 올려세우는데서 나서는 과학기술적문제를 전망성있게 풀어나가야 하겠습니까.》(《김정일선집》 증보판 제11권 138페이지)

린산염처리는 금속표면에 치밀한 린산염피막을 형성시킴으로써 내부식성을 높여주고 도장막과의 부착성을 개선하며 랭간가공에서 윤활성을 높여주는것으로 하여 세계적으로 광범하게 리용되고있다.[1-3]

린산염처리에서는 공정운영과정에 반드시 침전물이 형성되는데 이 침전물량은 피막형성에 참가하는 린산염의 량에 거의 맞먹는것으로 하여 원단위소비기준을 높이는 중요한 인자로 된다. 세계적으로 린산염침전물량을 줄이기 위한 여러가지 연구가 진행되고있지만 린산염처리과정에 형성되는 침전물량을 전부 없앨수 없다. 더우기 린산염처리과정에 나오는 침전물을 그대로 버리는 경우 환경오염을 일으키게 된다.

우리는 린산염처리과정에 나오는 침전물을 재생리용하기 위한 연구를 하였다.

1. 린산염화성처리과정에 나오는 침전물의 조성과 린산용해특성

침전물의 조성 7공장에서 아연-칼시움계린산염처리과정에 나오는 침전물의 화학조성은 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 린산염처리과정에 나오는 침전물의 주성분은 FePO_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 이라는것을 알수 있다. 즉 침전물은 대체로 린산염형태로 존재한다.

이로부터 린산염을 재용해시켜 린산염처리제로 다시 리용할수 있다. 린산염침전물을 린산에 용해시키면 90%이상이 용해되며 따라서 이것을 린산염처리액으로 재생리용할수 있다.

표 1. 침전물의 화학조성

원소	함량/질량%	함량/원자%
O	46.72	71.23
Al	0.41	0.37
P	16.81	13.24
Ca	0.14	0.09
Fe	26.29	11.48
Cu	0.54	0.21
Zn	9.09	3.39

린산염침전물의 XRD도형은 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이 린산염침전물의 주요결정상은 린산아연결정수화물(호페이트상)과 린산철결정수화물이다.

린산염침전물의 린산용해특성 린산염침전물과 린산과의 반응은 다음과 같이 진행된다.

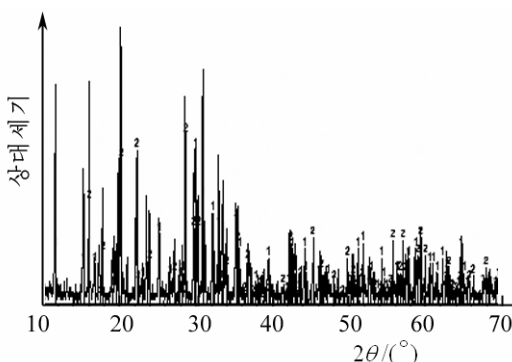


그림. 린산염 침전물의 XRD도형



반응에 의하여 불용성 침전물은 가용성이수소린산염으로 넘어간다.

린산염 침전물 10g을 저울질하여 린산으로 용해시켰다. 방온도(25℃)에서 1~2h동안 교반하고 일정한 시간 방치시켰다가 흡인려과하여 려액과 찌끼를 분리하였다. 찌끼를 건조시키고 저울질하여 침전물의 린산용해률을 평가하였다.(표 2)

표 2. 침전물의 린산용해률변화

No.	원료배합비			용해률/%
	침전물/g	린산(85%)/mL	물/mL	
1	10.01	5.0	20.0	54
2	10.03	10.0	15.0	76
3	10.02	15.0	10.0	92
4	10.00	20.0	10.0	94

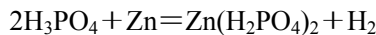
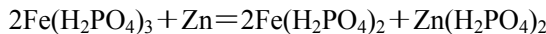
표 2에서 보는바와 같이 린산용해률은 중온아연—칼시움계 린산염처리공정에서 나오는 침전물인 경우 고액비가 1:2일 때 94%이다. 따라서 린산용해에 의하여 침전물의 90~95%정도가 재생될수 있다는것을 알수 있다.

2. Fe^{3+} 의 환원 및 산도조절

린산염 침전물을 린산으로 용해시킨 용액에는 유리린산과 함께 Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} 등이 포함되게 된다. 여기서 Fe^{3+} 은 산도조절과정에 쉽게 린산철(FePO_4)형태로 침전되므로 반드시 제거하든가 Fe^{2+} 으로 환원시켜야 한다.

Fe^{3+} 을 Fe^{2+} 으로 환원시키며 과잉의 유리산도를 낮추기 위하여 산용해액속에 금속아연 절삭밥을 침전물량의 30% 되게 저울질하여 첨가하였다. 이때 유리린산이 Zn과 반응하여 이수소린산아연이 형성되며 Fe^{3+} 이 Fe^{2+} 으로 환원된다. 반응시간은 12h정도로 하였다.

반응식은 다음과 같다.



종점pH는 1.0~1.5이다. 얻어진 린산염용액은 연한 푸른색을 띠는데 이것은 용액속에 들어있는 Fe^{2+} 에 의한것이다.

Zn—Ca계 린산염처리과정에 나오는 침전물을 재생처리하여 얻은 린산염용액의 특성은 표 3과 같다. 재생된 린산염용액은 저온 및 중온 린산염처리를 위한 농축물로 다시 리용할수 있다.

표 3. 재생처리된 린산염용액의 특성

No.	항목	특성값	No.	항목	특성값
1	총산도/점	800~950	4	Fe^{2+} 함량/(g·L ⁻¹)	30~40
2	유리산도/점	80~100	5	Ca^{2+} 함량/(g·L ⁻¹)	3~5
3	Zn^{2+} 함량/(g·L ⁻¹)	120~140	6	pH	1~1.5

3. 재생한 린산염용액을 리용한 강철제품의 린산염처리특성

재생한 린산염농축물과 질산칼시움을 기본시약으로 하여 총산도 35~40점, 유리산도 4~5점으로 맞추고 중온(50~70℃)에서 강철제품에 대하여 린산염표면처리(처리시간 30min)를 진행하였다.

전통적으로 리용하던 아연-칼시움계 린산염용액과 재생한 린산염용액으로 각각 처리한 강철제품에 대하여 점부식시험을 통하여 내부식성을 비교하였다.

점부식시약의 조성은 0.4mol/L CuSO_4 40mL, 0.1mol/L HCl 0.8mL, 10% NaCl 20mL이다.

점부식시약을 강철린산염처리피막우에 1방울 떨어뜨리고 그 순간부터 피막색깔이 붉은색으로 완전히 변할 때까지 걸리는 시간을 측정한 시험결과는 표 4와 같다.

표 4에서 보는바와 같이 재생한 린산염용액을 리용하여 린산염처리한 강철린산염피막의 내부식성이 종전의 방법으로 린산염처리한 강철린산염피막보다 크게 떨어지지 않았다. 이로부터 침전물을 재생처리하여 얻은 린산염용액을 얼마든지 린산염처리에 재리용할수 있다는 것을 알수 있다.

표 4. 린산염처리피막의 점부식시험결과

린산염처리의 종류		점부식시간/s
종전에 리용하던 Zn-Ca계 린산염처리		179
재생한 린산염용액을 리용한 린산염처리		171

맺 는 말

린산염침전물의 재생처리과정은 린산용해단계, 러과분리단계, 금속Zn에 의한 환원 및 산도조절단계로 이루어져있다. 재생된 린산염용액은 강철제품의 린산염화성처리에 재리용할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] Nguyen Van Phuong et al.; Corrosion Science, 74, 314, 2013.
- [2] 唐春华; 金属表面磷化技术, 化学工业出版社, 130~170, 2009.
- [3] 陈琳; 表面技术, 37, 5, 52, 2008.

주체107(2018)년 4월 5일 원고접수

Regeneration of Sludge during Phosphating Process and Its Use

Ri Jong Hyok, Yun Myong

The principal components of sludge during phosphating process of steel surface are FePO_4 and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. The regeneration process of phosphating sludge consists of phosphoric acid dissolution, filtering separation, reduction by Zn metal and adjusting stage of acidity. It is found that in case of treating the steel product with the phosphate solution regenerated from phosphating sludge, no influence on its corrosion resistance is through the pitting corrosion test.

Key words: phosphating, sludge, corrosion resistance