

출원번호통지서

출원일자 2026.05.13
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(P26DS0014)
출원번호 10-2026-0086417 (접수번호 1-1-2026-0579816-53)
(DAS접근코드71AA)
출원인명칭 한양대학교 산학협력단(2-2004-011427-6)
대리인성명 특허법인 도담(9-2018-100162-9)
발명자성명 김현중 강희원 이다경 김정우 이재훈
발명의명칭 금속 이온-함유 산성 용액의 산 농도를 측정하는 방법

지식재산처장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허출
홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가
까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하
여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 지식재산처 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-808
0)에 문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : <https://www.moip.go.kr>-지식재산제도

<< 초고속심사 안내 >>

1. 지식재산처는 2025년 10월 15일부터 초고속심사 제도를 운영하고 있습니다.
2. 초고속심사를 신청하면 1달 내 1차 심사 결과를 받아볼 수 있습니다.
3. 초고속심사 대상은 ①수출촉진과 관련되거나, ②첨단기술 우선심사 대상에 해당하면서 조약우선권기초출
원에 해당하는 경우, 또는 창업기업 등의 출원이 ③첨단기술 우선심사 중 AI 분야에 해당하거나, ④바이오 분
야에 해당하면 신청할 수 있습니다.
4. 자세한 내용은 지식재산처 홈페이지(<http://moip.go.kr>) - 고시·공시를 참조해 주시기 바랍니다.
5. 신속한 특허권 확보가 필요한 출원인의 많은 이용 바랍니다.

[초고속심사 유형]

구분	초고속심사 대상	규모제한	시행
해외진출	수출촉진 관련 출원	연간 2,000건	'25.10.15.
	첨단기술(AI, 바이오,반도체 등) + 조약우선권시초출원	연간 2,000건	
창업	첨단기술 AI + 창업기업, 벤처기업, 이노비즈기업	연간 2,000건	'26.2.23.
	첨단기술 바이오 + 창업기업, 벤처기업, 이노비즈기업	연간 2,000건	

【서지사항】**【서류명】** 특허출원서**【참조번호】** P26DS0014**【출원구분】** 특허출원**【출원인】****【명칭】** 한양대학교 산학협력단**【특허고객번호】** 2-2004-011427-6**【대리인】****【명칭】** 특허법인 도담**【대리인번호】** 9-2018-100162-9**【지정된변리사】** 노철호, 최재승**【포괄위임등록번호】** 2018-040555-8**【발명의 국문명칭】** 금속 이온-함유 산성 용액의 산 농도를 측정하는 방법**【발명의 영문명칭】** Method for Measuring Acid Concentration of Metal Ion-containing Acidic Solution**【발명자】****【성명】** 김현중**【성명의 영문표기】** KIM, HyunJung**【국적】** KR**【주민등록번호】** 770320-1XXXXXX**【우편번호】** 05536**【주소】** 서울특별시 송파구 토성로 38-6 , 103동 701호 (풍납동, 한강극동아파트)

【거주국】 KR

【공보의 주소공개】 전체공개

【발명자】

【성명】 강희원

【성명의 영문표기】 KANG, Hee Won

【국적】 KR

【주민등록번호】 990401-2XXXXXX

【우편번호】 04764

【주소】 서울특별시 성동구 살곶이8길 16-15 (행당동)

【거주국】 KR

【공보의 주소공개】 전체공개

【발명자】

【성명】 이다경

【성명의 영문표기】 LEE, Da Gyeong

【국적】 KR

【주민등록번호】 020801-4XXXXXX

【우편번호】 04758

【주소】 서울특별시 성동구 마조로 64, 305호 (마장동)

【거주국】 KR

【공보의 주소공개】 전체공개

【발명자】

【성명】 김정우

【성명의 영문표기】 KIM, Jeong Woo

【국적】 KR

【주민등록번호】 000202-3XXXXXX

【우편번호】 06321

【주소】 서울특별시 강남구 개포로 310, 159동 701호 (개포동, 디에
이치퍼스티어아이파크)

【거주국】 KR

【공보의 주소공개】 전체공개

【발명자】

【성명】 이재훈

【성명의 영문표기】 LEE, Jae Hoon

【국적】 KR

【주민등록번호】 960304-1XXXXXX

【우편번호】 05046

【주소】 서울특별시 광진구 광나루로52길 64-6, 302호 (구의동, 선
우빌)

【거주국】 KR

【공보의 주소공개】 전체공개

【출원언어】 국어

【심사청구】 청구

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 2410012333

【과제번호】 02634555

【부처명】 산업통상자원부

【과제관리(전문)기관명】 한국에너지기술평가원

【연구사업명】 산업기술혁신사업 / 에너지기술개발사업 / 저품위산화광대
상니켈원료제조공정기술개발(R&D)

【연구과제명】 저품위 니켈광물 정제 및 소재화 공정 폐기물 무해화 및 자
원화 기술개발

【과제수행기관명】 (주)대웅

【연구기간】 2025.04.01 ~ 2025.12.31

【취지】 위와 같이 지식재산처장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 도담

(서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】 0 면 46,000 원

【가산출원료】 41 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 17 항 1,033,000 원

【합계】 1,079,000원

【감면사유】 전담조직(50%감면)[1]

【감면후 수수료】 539,500 원

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

금속 이온-함유 산성 용액의 산 농도를 측정하는 방법{Method for Measuring Acid Concentration of Metal Ion-containing Acidic Solution}

【기술분야】

【0001】 본 개시 내용은 금속 이온-함유 산성 용액의 산 농도를 측정하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 착염 적정법에 의하여 각종 산업 분야(예를 들면, 습식 야금, 철강 및 금속 가공, 폐자원 처리 등)에서 발생하는 금속 이온-함유 산성 용액 내 산 농도를 측정하되, 주 착화제 및 보조 착화제를 병용하여 산 농도의 측정 정확도를 개선하는 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 최근 산업의 발달과 함께 금속 자원의 수요가 급증함에 따라, 자연 광석으로부터 유용 광물을 회수하는 습식 야금 공정, 폐배터리(예를 들면, 리튬인산철(LFP) 배터리 등)를 비롯한 각종 산업 폐기물로부터 유용 금속을 추출하는 폐자원 처리 기술에 대한 관심이 증가하고 있다. 이러한 처리 공정에서는 금속 성분을 용출시키기 위하여 황산, 질산, 염산 등의 강산을 다량으로 사용하는 산 침출 과정이 수반된다.

【0003】 산 침출 공정으로부터 발생하는 침출액(또는 산성 폐수)에는 고농도의 잔류 산과 함께, 침출된 철(Fe)과 같은 금속 이온이 고농도로 용해되어 있으며,

이러한 산성 용액의 처리는 전체 공정의 경제성과 직결된다. 따라서, 후속 공정에 필요한 산의 투입량을 최적화하거나, 또는 중화 처리에 필요한 알칼리의량을 정밀하게 산정하기 위하여 산성 용액 내 산 농도를 정확히 측정하는 방법, 즉 금속 이온이 공존하는 액상 매질 내 수소 이온의 농도를 정확하고 신속하게 정량화할 수 있는 방안이 요구된다.

【0004】일반적으로 수소 이온 농도를 정량하는 가장 기본적인 방법은 알칼리 표준 용액(예를 들면, 수산화나트륨)을 이용한 산-염기 중화 적정법이다. 산-염기 적정은 수소 이온(H^+)과 수산화 이온(OH^-)이 반응하여 물(H_2O)을 생성하는 원리를 기반으로 하며, 적정에 소모된 알칼리 용액의 체적을 측정하여 산 농도를 역산하는 방식으로 수행된다. 그러나, 분석 대상인 산성 용액 내에 금속 이온, 특히 3가 철 이온(Fe^{3+})과 같은 이온이 존재할 경우, 간섭 효과를 유발하여 적정 오차를 발생시킨다.

【0005】예를 들면, 산성 용액 내 철 이온은 중화 적정 과정에서 $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ 의 반응식에 따라 수산화 이온과 반응하여 수산화철의 형태로 침전물(복합 착물)을 형성한다. 그 결과, 알칼리 성분이 수소 이온의 중화가 아닌 금속 이온의 침전 반응에 소모되고, 측정된 산 농도는 실제 존재하는 산의 농도에 비하여 과대 평가될 수 있다.

【0006】더 나아가, 금속 양이온이 다량 존재하는 경우, 이온 간의 강한 전기적 상호작용 및 산화-환원 반응(예를 들면, Fe^{3+} 이 Fe^{2+} 로 환원됨)으로 인하여 적정 시약의 환원능이 변화하여 정확한 적정 종말점을 파악하기 곤란할 수 있다.

【0007】 상술한 금속 이온의 간섭 문제를 해결하기 위하여, 종래에는 불산(HF) 또는 불화물(KF, NaF) 등을 첨가하여 금속 이온을 마스킹하거나 침전시키는 방식이 제안되었다(예를 들면, 국내특허공개번호 제2003-0096019호 등).

【0008】 그러나, 불산, 불화물 등의 시약은 인체에 치명적인 독성을 나타내는 성분일 뿐만 아니라, 환경오염을 유발하고, 취급이 곤란하다. 더욱이, 금속 이온의 농도가 소정 레벨 이상의 고농도 조건에서는 여전히 높은 적정 오차가 발생하는 경향을 나타낸다.

【0009】 다른 방안으로, 금속 이온과 안정적인 착체를 형성하는 킬레이트제, 예를 들면 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)을 사용하여 금속 이온의 침전을 억제하는 착염 적정 방법이 고려될 수 있다. EDTA는 금속 이온과 1 : 1의 비로 강하게 결합하여 알칼리 적정 시 금속 이온이 수산화물로 반응하는 것을 방지할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 실제 산업 폐산 내 철 이온 등이 다량 함유되어 있는 조건에서는 적정 정확도가 낮아지는데, 이는 고농도 금속 이온의 간섭에 따른 영향을 효과적으로 억제하지 못하기 때문이다.

【0010】 이처럼, 금속 이온이 고농도로 함유되어 있는 배터리 침출액, 광물 폐산 등의 산업 폐액에 대하여 유해 물질인 불산, 불화물 등을 사용하지 않으면서 산 농도(또는 수소 이온 농도)를 간편하면서도 정확하게 측정할 수 있는 친환경 측정 방안이 요구되고 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0011】 본 개시 내용의 일 구체예에서는 불산, 불화물 등의 사용 없이도 철 이온과 같은 금속 이온을 함유하는 산성 용액(또는 산성 폐액) 내 금속 이온에 의한 간섭 효과를 억제함으로써 친환경 방식으로 산성 용액의 산 농도를 측정할 수 있는 방안을 제공하고자 한다.

【0012】 본 개시 내용의 다른 구체예에서는 고농도 산성 용액이나 고농도의 금속 이온 환경에서 문제시되는 적정의 한계를 극복하면서 높은 정확도로 산성 용액의 산 농도를 측정하기 위한 신뢰성 있는 방안을 제공하고자 한다.

【과제의 해결 수단】

【0013】 본 개시 내용의 제1 면에 따르면,

【0014】 금속 이온-함유 산성 용액의 산 농도를 측정하는 방법으로서,

【0015】 a) 상기 산성 용액에 아미노카르복시산계 화합물을 포함하는 제1 착화제를 첨가하여 상기 산성 용액 내 금속 이온을 1차적으로 착화시키는 단계;

【0016】 b) 상기 제1 착화제가 첨가된 산성 용액에 디하이드록시 구조의 화합물을 포함하는 제2 착화제를 추가적으로 첨가하여 상기 산성 용액 내 금속 이온의 자유 농도를 조절하는 단계; 및

【0017】 c) 상기 제1 착화제 및 제2 착화제가 각각 첨가된 산성 용액을 알칼리로 적정하고, 이에 근거하여 상기 산성 용액의 잔류 수소 이온 농도를 산출하는 단계;

【0018】를 포함하는 방법이 제공된다.

【0019】예시적 구체예에 따르면, 상기 단계 c)는,

【0020】알칼리로 적정 시 종말점에서의 알칼리 소비량을 측정하는 단계; 및

【0021】상기 측정된 알칼리 소비량을 이용하여 상기 산성 용액의 잔류 수소 이온 농도를 산출하는 단계를 포함할 수 있다.

【0022】예시적 구체예에 따르면, 상기 산성 용액 내 산은, 황산, 질산, 염산, 인산, 메탄설폰산, 옥살산, 아세트산, 시트르산, 아스코르브산, 불산, 과염소산, 및 브롬화수소산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

【0023】예시적 구체예에 따르면, 상기 금속 이온은 3가 철 이온(Fe^{3+})을 포함할 수 있다.

【0024】예시적 구체예에 따르면, 상기 금속 이온-함유 산성 용액 내 금속 이온의 농도는 적어도 10 g/L일 수 있다.

【0025】예시적 구체예에 따르면, 상기 알칼리는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화바륨, 수산화리튬 및 암모니아수로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

【0026】예시적 구체예에 따르면, 상기 단계 c)에서 잔류 수소 이온 농도는 알칼리 용액을 사용하여 측정되며, 하기 수학식 1에 의하여 산출될 수 있다:

【0027】[수학식 1]

【0028】 $M_a = ([N][v])/([t][\text{산의 당량수}])$

【0029】 상기 식에서, M_a 는 산성 용액의 몰 농도이고,

【0030】 N 은 적정에 사용된 알칼리 용액의 노르말 농도이고,

【0031】 v 는 적정에 투입된 알칼리 용액의 양(체적)으로, 적정 시 측정되는 값이며, 그리고

【0032】 t 는 적정에 사용된 산성 용액의 양(체적)이다.

【0033】 예시적 구체예에 따르면, 상기 알칼리 용액의 농도는 0.01 내지 3 N의 범위에서 조절된 것일 수 있다.

【0034】 예시적 구체예에 따르면, 상기 아미노카르복시산계 화합물은 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 트랜스-1,2-시클로헥산디아민테트라아세트산(DCTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(DTPA), 니트릴로트리아세트산(NTA), 및 이의 금속염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

【0035】 예시적 구체예에 따르면, 상기 디하이드록시 구조의 화합물은 방향족 디하이드록시기 구조의 화합물일 수 있다.

【0036】 예시적 구체예에 따르면, 상기 디하이드록시 구조의 화합물은 티론(Tiron)일 수 있다.

【0037】 예시적 구체예에 따르면, 상기 단계 a) 중 제1 착화제는 산성 용액 내 금속 이온의 몰 수보다 과량으로 첨가될 수 있다.

【0038】 예시적 구체예에 따르면, 제1 착화제에 대한 금속 이온의 몰 비(Metal/제1 착화제)는 0.05 내지 0.25의 범위에서 조절될 수 있다.

【0039】 예시적 구체예에 따르면, 상기 제2 착화제는 제1 착화제 대비 0.05 내지 0.3의 몰 비 범위로 첨가될 수 있다.

【0040】 예시적 구체예에 따르면, 상기 제2 착화제는 제1 착화제 대비 0.1 내지 0.2의 몰 비 범위로 첨가될 수 있다.

【0041】 예시적 구체예에 따르면, 상기 산성 용액은 배터리 침출 공정, 금속 침출 공정, 및/또는 폐자원 처리 공정에서 발생하는 다성분계 침출액 또는 폐산일 수 있다.

【발명의 효과】

【0042】 본 개시 내용의 구체예에 따른 금속 이온-함유 산성 용액의 산 농도 측정 방법은 환경오염 및 인체 유해 물질인 불산, 불화물 등을 사용하지 않으면서 산 농도를 측정할 수 있기 때문에 친환경적일 뿐만 아니라, 2종의 착화제의 병용에 따른 상승 효과를 통하여 금속 이온, 특히 3가 철 이온에 의한 간섭 영향을 억제함으로써 보다 정확하면서 신뢰성 있는 산 농도 측정 결과를 도출할 수 있다. 특히, 다양한 산업 분야에서 발생하는 고농도 산성 용액이나 고농도 금속 이온 환경에서 문제시되었던 적정 방식의 산 농도 측정법의 기술적 한계를 효과적으로 극복하면서 간편한 방식으로 구현할 수 있는 등, 상용화 측면에서도 유리한 장점을 제공한다.

【도면의 간단한 설명】

【0043】 도 1은 본 개시 내용의 일 구체예에 따른 금속 이온-함유 산성 용액의 산 농도 측정 방법을 개략적으로 도시하는 순서도이고;

도 2는 실시예에 따른 산 농도 측정 방법의 순서도이고;

도 3은 황산 용액 내 보조 착화제(Aux.)/EDTA 몰 비에 따른 적정의 정확도를 나타낸 그래프이고;

도 4는 3 M의 질산 용액에서 보조 착화제(Aux.)/EDTA 몰 비에 따른 적정의 정확도를 나타낸 그래프이고; 그리고

도 5는 모사 LFP 침출액 내 보조 착화제(Aux.)/EDTA 몰 비에 따른 적정의 정확도를 나타낸 그래프이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0044】 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 개별 구성에 관한 세부 사항은 후술하는 관련 기재의 구체적 취지에 의하여 적절히 이해될 수 있다.

【0045】 본 명세서에서 사용되는 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

【0046】 "착화제"는 비공유 전자쌍을 갖는 원자를 통하여 금속 이온의 빈 오비탈에 배위 결합을 형성함으로써 안정한 착체를 생성할 수 있는 화합물을 의미할 수 있다.

【0047】 "자유 금속 이온"은 착화제와 결합하지 못하고 여전히 액상 매질(구체적으로 수계 매질) 내에 잔류하는 이온을 의미하는 한편, "결합된 이온"은 착화

제 분자에 의하여 포획된 이온을 의미하며, 이때 결합된 이온은 안정화되어 다른 화학 반응에 대한 반응성은 낮을 수 있다.

【0048】 "자유 농도"는 착화제나 다른 리간드 분자와 결합하지 않고 액상 매질(구체적으로 수계 매질) 내에서 독립적인 이온 상태로 자유롭게 존재하는 자유 금속 이온의 농도를 의미할 수 있다.

【0049】 "착염 적정"은 금속 이온을 함유하는 산성 용액에서 착화제(킬레이트제)를 이용하여 금속 이온의 자유 농도를 사전에 제어(마스킹)함으로써 금속 이온에 의한 적정 간섭을 배제한 다음, 알칼리 용액(예를 들면, 알칼리 표준 용액)을 이용하여 산성 용액 내 수소 이온(H^+)을 선택적으로 적정하여 산 농도를 정량하는 테크닉을 의미할 수 있다. 이는 착화제가 분석 대상인 금속 이온의 정량에 사용되는 통상의 착염 적정과 달리, 착화제가 금속 이온의 간섭 차단을 위한 전처리 수단으로 사용된다는 점에서 개념적으로 구별될 수 있다.

【0050】 "방향족 디하이드록시 구조"는 단일의 벤젠 고리에 2개의 히드록시기($-OH$)가 부착된 구조, 예를 들면 방향족 고리에 2개의 히드록시기가 오르소-(ortho-) 위치에 부착되어 있는 구조를 의미할 수 있다.

【0051】 "아미노카르복실산계 화합물"은 단일의 분자 내에 아미노기($-NH_2$ 또는 $-NR_2$) 및 카르복실기($-COOH$)를 동시에 갖는 화합물을 의미할 수 있으며, 구체적으로 아미노기 및 카르복실기를 구성하는 질소(N) 및 산소(O) 원자를 통하여 금속 이온에 다중 배위 결합하여 안정한 킬레이트 착체를 형성할 수 있는 화합물을 의미할 수 있으며, 특히 아미노기의 질소 원자 및 카르복실기의 산소 원자가 함께 배위

결합에 참여한 결과, 예를 들면 5원 또는 6원 고리형 킬레이트 구조를 형성할 수 있다. 이러한 아미노카르복실산계 화합물의 예는 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 트랜스-1,2-시클로헥산디아민테트라아세트산(DCTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(DTPA), 니트릴로트리아세트산(NTA), 이들의 금속염(예를 들면, Ca-EDTA 등)을 포함할 수 있다.

【0052】 본 명세서에서 수치 범위가 하한값 및/또는 상한값으로 특정된 경우, 해당 수치 범위 내에 임의의 서브 조합도 개시된 것으로 이해될 수 있다. 예를 들면, "1 내지 5"로 기재된 경우, 1, 2, 3, 4 및 5는 물론, 이들 간의 임의의 서브-조합도 포함할 수 있다.

【0053】 본 명세서에서 임의의 구성 요소 또는 부재가 다른 구성 요소 또는 부재와 "연결된다"고 기재되어 있는 경우, 달리 언급되지 않는 한, 상기 다른 구성 요소 또는 부재와 직접 연결되어 있는 경우뿐만 아니라, 다른 구성 요소 또는 부재의 개재 하에서 연결되어 있는 경우도 포함되는 것으로 이해될 수 있다.

【0054】 이와 유사하게, "접촉한다"는 용어 역시 반드시 직접적으로 접촉하는 경우뿐만 아니라, 다른 구성 요소 또는 부재의 개재 하에서 접촉하는 경우도 포함될 수 있는 것으로 이해될 수 있다.

【0055】 어떠한 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 별도의 언급이 없는 한, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

【0056】 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 아미노카르복실산계 화합물을 포함하는 제1 착화제 및 디하이드록시 구조의 화합물을 포함하는 제2 착화제를 순

차적으로 병용함으로써, 산성 용액 내 자유 금속 이온(구체적으로 철 이온, 보다 구체적으로 3가의 철 이온)의 농도를 제어한 후, 알칼리로 잔류 수소 이온을 선택적으로 적정함으로써 산성 용액 내 산 농도(또는 수소 이온 농도)를 높은 정확도 및 신뢰도로 측정하는 방법을 제공한다.

【0057】 일반적으로 산성 용액 내에 금속 이온이 다량으로 함유될 경우, 다양한 형태의 착체(chelates)가 형성되어 적정 과정에서 금속 이온과 적정 시약 간의 반응을 방해(간섭)하기 때문에 정확한 종말점을 찾기 곤란하다. 또한, 산성 용액 내에 다가 양이온이 상당량 존재하는 경우, 이온 간의 전기적 상호작용이 강해짐에 따라 적정의 정확도가 저하되는 경향을 나타낸다. 특히, 3가 철 이온(Fe^{3+})은 자연적으로 수소 이온과 반응하여 Fe^{2+} 로 환원될 수 있다. 이러한 화학적 반응은 적정 과정에서 산화-환원 반응을 유발하여 적정 시약의 환원능을 변화시킬 수 있다. 이 때문에 금속 이온 중 Fe^{3+} 이온이 적정을 방해하는 주된 요인으로 작용한다.

【0058】 더욱이, Fe^{3+} 이온은 제1 착화제(특히, EDTA)와의 높은 형성 계수로 인하여 강한 착체 형성 경향을 갖기 때문에, 본 구체예에서는 먼저 제1 착화제를 첨가하여 산성 용액 내에 존재하는 금속 이온을 착화시킨 후, 제2 착화제를 병용하여 적정 반응에 미치는 영향을 최소화시킬 수 있다. 특히, 리튬인산철(LFP) 블랙 파우더 침출액과 같은 다성분계 복합 매질에서도 우수한 적정 정확도를 안정적으로 달성할 수 있다. 이때, 주목할 점은 종래 기술에서 사용하는 불산, 불화물 등의 유해 시약을 사용하지 않기 때문에 친환경적이고, 또한 금속 이온 농도의 변동에

대하여도 안정적이면서 높은 신뢰도로 산 농도를 측정할 수 있다는 것이다.

【0059】 일 구체예에 따른 금속 이온-함유 산성 용액의 산 농도 측정 방법의 순서도는 도 1에 도시된 바와 같다.

【0060】 금속 이온-함유 산성 용액의 제공

【0061】 상기 도면을 참조하면, 먼저 산 농도의 측정 대상인 금속 이온-함유 산성 용액이 제공된다. 일 예로서, 금속 이온-함유 산성 용액(예를 들면, 액상 매질 또는 용매는 수계 매질 또는 수용액일 수 있음) 내 산은, 예를 들면 황산, 질산, 염산, 인산, 메탄설폰산, 옥살산, 아세트산, 시트르산, 아스코르브산, 불산, 과염소산, 브롬화수소산 등으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 산은 황산, 질산 또는 이의 혼합산을 포함할 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 산성 용액 내 산 농도는, 예를 들면 적어도 약 0.1 M, 구체적으로 약 0.5 내지 5 M, 보다 구체적으로 약 0.8 내지 3 M의 범위일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 산성 용액의 소스에 따라 변경 가능하다.

【0062】 예시적 구체예에 따르면, 금속 이온은 자유 금속 이온으로 존재하여 중화 적정 방식의 산성 용액 내 산 농도 측정 시 투입된 알칼리와 반응하여 알칼리를 소모시키는 방식으로 간섭 효과를 유발하여 산 농도 측정의 정확도에 영향을 미치는 금속 이온일 수 있다. 이러한 금속 이온은, 전형적으로 전이 금속 이온일 수 있으며, 예를 들면 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} 등으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

【0063】 예시적 구체예에 따르면, 금속 이온-함유 산성 용액은, 예를 들면

습식 야금, 배터리 재활용, 철강 산세 및 폐자원 처리 공정 등으로부터 발생하는 각종 산성 용액(또는 폐산)일 수 있다. 또한, 산성 용액은 비교적 조성이 간단한 산성 용액(예를 들면, 단일 금속 침출액 및 산세액)뿐만 아니라, 리튬인산철(LFP) 블랙 파우더 침출액과 같은 다성분계 산성 용액을 포함할 수 있다. 이러한 다성분계 산성 용액은 금속 이온 및 산 성분 이외에도 다양한 기타 성분, 예를 들면 알칼리 금속(예를 들면, 리튬, 칼륨 등), 인(P), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 불소(F), 마그네슘(Mg) 등으로부터 선택되는 적어도 하나를 추가적으로 함유할 수 있다. 이와 관련하여, 산성 용액 내 기타 성분의 전체 농도는, 예를 들면 약 5 g/L 이하, 구체적으로 약 3 g/L 이하, 보다 구체적으로 약 1 g/L 이하일 수 있다.

【0064】 특정 구체예에 따르면, 금속 이온-함유 산성 용액은 3가 철 이온(Fe^{3+})을 함유할 수 있는 바, 이러한 3가의 철 이온은 다른 금속 이온에 비하여 낮은 pH 조건에서도 알칼리와 반응하여 침전물(예를 들면, 수산화물 침전물)을 형성하는 경향을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 알칼리 또는 알칼리 용액을 투입하여 pH가 서서히 증가함에 따라 산성 용액 내에 존재하는 자유 철 이온(Fe^{3+})이 알칼리, 예를 들면 알칼리의 수산화 이온(OH^-)과 신속하게 반응하여 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_3$) 침전물을 형성하는 경향을 나타내는 등, 이로 인한 간섭 효과가 크기 때문에 산 농도 측정의 정확도 확보에 장애 요인으로 작용한다.

【0065】 예시적 구체예에 따르면, 금속 이온-함유 산성 용액 내 금속 이온의 농도는, 예를 들면 적어도 약 10 g/L, 구체적으로 약 30 내지 200 g/L, 보다 구체적으로 약 40 내지 150 g/L의 범위일 수 있으나, 이는 예시적 취지로 이해될 수 있

다. 특정 구체예에 따르면, 산성 용액 내 금속 이온 중 3가 철 이온(Fe^{3+})의 농도는, 예를 들면 적어도 약 40 g/L일 수 있으며, 구체적으로 적어도 약 50 g/L, 보다 구체적으로 60 g/L 내지 150 g/L의 범위일 수 있다. 다만, 금속 이온 농도는 이에 한정되는 것은 아니며, 본 구체예에 따라 2종의 착화제의 병용이 특히 유효하게 작용하는 범위로 이해될 수 있다. 따라서, 금속 이온 농도가 소정 수준 미만인 경우에도 본 구체예에 따른 착염 적정 방법이 적용 가능하다.

【0066】 제1 착화제의 첨가(투입)

【0067】 도 1을 다시 참조하면, 금속 이온-함유 산성 용액에 제1 착화제(또는 킬레이트제)를 첨가한다. 이때, 제1 착화제는 산성 용액 내 금속 이온과 안정한 착체, 예를 들면 적어도 1 : 1 착체를 형성할 수 있는 착화제일 수 있다.

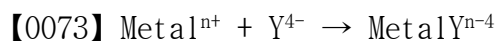
【0068】 이때, 제1 착화제는 아미노카르복실산계 착화제일 수 있는 바, 예를 들면 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 트랜스-1,2-시클로헥산디아민테트라아세트산(DCTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(DTPA), 니트릴로트리아세트산(NTA), 이의 금속염 등으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 이때, 금속염을 구성하는 금속으로 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨 등을 예시할 수 있다.

【0069】 예시적 구체예에 따르면, 제1 착화제는 EDTA 또는 이의 금속염일 수 있는 바, EDTA는 다른 제1 착화제 성분에 비하여 금속 이온, 구체적으로 3가의 철 이온에 대하여 높은 결합능을 나타내기 때문에 복잡한 다성분계 매질에서도 3가의 철 이온에 대하여 우선적으로 착체를 형성할 수 있고, 또한 금속 전하량과 무관하게 1 : 1의 안정한 착체를 형성하는 특성을 갖고 있어 유리할 수 있다.

【0070】 예시적 구체예에 따르면, 제1 착화제는 전형적으로 산성 용액 내 금속 이온의 몰 수보다 과량으로 첨가될 수 있다. 만약, 제1 착화제가 금속 이온의 몰 수보다 적은 양으로 첨가되는 경우, 산성 용액 내의 금속 이온 전부가 착화되지 않아 금속 이온이 후속 산-염기 적정에 의하여 측정된 산 농도의 정확도를 저하시키게 된다. 이와 관련하여, 제1 착화제에 대한 금속 이온의 몰 비(Metal/제1 착화제)는, 예를 들면 약 0.05 내지 0.25, 구체적으로 약 0.07 내지 0.21, 보다 구체적으로 약 0.14 내지 0.2의 범위에서 조절될 수 있으나, 이는 예시적 취지로 이해될 수 있다.

【0071】 이와 같이 제1 착화제가 첨가됨에 따라 산성 용액 내 금속 이온은 제1 착화제와 반응하여 착체를 형성하는 바, 이때 수반되는 예시적 반응(제1 착화제로서 EDTA를 사용하는 경우)은 하기 반응식 1과 같이 표현할 수 있다.

【0072】 [반응식 1]



【0074】 상기 식에서, Metal은 산성 용액 내 금속 이온이고, Y는 EDTA이며, 그리고 MetalY는 금속(Metal)과 EDTA의 착체이다.

【0075】 상술한 바와 같이, 금속 이온(Metal)과 제1 착화제(EDTA) 간 반응에 의하여 형성된 착체(MetalY)는 상호 강하게 착화된 결과, 후속 적정 과정에서 알칼리와의 반응성이 낮다. 예를 들면, EDTA가 Fe^{3+} 과 반응하는 경우, FeY^{-1} 형태의 착체(착 화합물)를 형성하여 산 농도 측정 시 간섭 효과를 유발하는 금속 이온이 제거될 수 있다.

【0076】 예시적 구체예에 따르면, 제1 착화제는 그대로 첨가될 수도 있고, 용매에 첨가한 용액 형태로 첨가될 수도 있다.

【0077】 또한, 제1 착화제 첨가에 따른 착체 형성 반응 조건은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면 약 10 내지 40 ℃, 구체적으로 약 15 내지 30 ℃, 보다 구체적으로 상온일 수 있다. 또한, 제1 착화제의 첨가와 함께, 또는 첨가 후에 교반을 수행할 수도 있다. 이러한 착체 형성 조건은 예시적 취지로 이해될 수 있다.

【0078】 다만, 제1 착화제를 금속 이온 대비 과량으로 첨가하는 경우에도 산성 용액 내 다량의 수소 이온이 제1 착화제와 경쟁적으로 결합하여 유효 착화제의 농도를 감소시키기 때문에, 산성 용액 내 금속 이온 전량이 제1 착화제와의 반응을 통하여 착체를 형성하기 곤란하다. 이러한 현상으로 인하여 여전히 산성 용액 내에 자유 금속 이온이 착체를 형성하지 못한 채로 존재할 수 있다. 더 나아가, 고농도 강산 환경에서는 황산 염(SO_4^{2-})와 같은 다량의 음이온이 철 이온 등과 복합 이온을 형성하여 착화제의 접근을 방해하기 때문에, 금속 이온과 제1 착화제 간의 착체 형성에 의하여 금속 이온을 전량 제거하기 어렵고 여전히 상당량의 자유 금속 이온을 함유할 수 있다.

【0079】 예시적 구체예에 따르면, 제1 착화제 첨가에 의한 착화 반응을 통하여 초기 산성 용액 내 금속 이온(구체적으로 금속 자유 이온) 중 적어도 약 80 중량%, 구체적으로 약 80 내지 95 중량.%, 보다 구체적으로 약 85 내지 90 중량%가 제1 착화제에 의하여 착화될 수 있으나, 본 개시 내용이 이에 한정되는 것은 아니

다.

【0080】 제2 착화제의 첨가(투입)

【0081】 도시된 구체예에 따르면, 제1 착화제 첨가에 따른 금속 이온과의 착체 형성 후에는 제2 착화제를 첨가한다. 이와 관련하여, 제2 착화제는 산성 용액 내에 잔류하는 자유 금속 이온, 특히 3가의 철 이온과 추가적으로 안정한 착체를 형성함으로써 자유 금속 이온의 영향을 완화하는 보조 착화제의 기능을 제공한다.

【0082】 이와 관련하여, 제2 착화제는 디하이드록시 구조의 화합물을 포함할 수 있으며, 구체적으로 방향족 디하이드록시기 구조의 화합물일 수 있다. 이러한 제2 착화제는 제1 착화제와는 구별되는 배위 메커니즘에 기반하여 금속 이온과 결합될 수 있고, 제2 착화제와 금속 이온 간의 착체 안정도가 제1 착화제에 의한 착체 안정도보다 상대적으로 낮게 형성되기 때문에 제1 착화제와 경쟁하거나 기형성된 착체에 영향을 미치지 않으면서 제1 착화제에 의하여 여전히 포획하지 못한 자유 금속 이온을 추가적으로 마스킹하여 금속 이온에 의한 간섭 효과를 한층 억제할 수 있다.

【0083】 예시적 구체예에 따르면, 방향족 디하이드록시 구조의 화합물의 경우, 벤젠 고리와 같은 방향족 고리에 2개의 히드록시기가 결합된 것(예를 들면, 카테콜 또는 이의 유사 구조)일 수 있으며, 이러한 2개의 히드록시기 내 산소(O) 원자가 금속 이온과 배위 결합하여 안정한 착체를 형성할 수 있다.

【0084】 일 예로서, 금속 이온이 3가의 철 이온인 경우, 제2 착화제와 반응하여 착체를 형성하는 예시적 반응은 하기 반응식 2와 같이 표현할 수 있다.

【0085】 [반응식 2]

【0086】 $\text{Fe}^{3+} + \text{X} \rightleftharpoons (\text{FeX})^-$

【0087】 상기 식에서, X는 제2 착화제(보조 착화제)이고, 그리고

【0088】 FeX 는 Fe(III) 와 착화된 화합물이다.

【0089】 상기 반응식에 따르면, Fe^{3+} 이온과 보조 착화제(X) 간 착화 평형을 나타내는 바, 이를 통하여 자유 철 이온의 유효 농도를 감소시키게 된다.

【0090】 예시적 구체예에 따르면, 방향족 디하이드록시 구조의 화합물은, 예를 들면 티론(Tiron, 4,5-디하이드록시-1,3-벤젠디설포산 다이나트륨염), 카테콜(Catechol, 1,2-디하이드록시벤젠), 이의 유도체 등으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 구체적으로는 티론 또는 이의 유도체일 수 있다. 이와 관련하여, 티론은 방향족 고리의 4번 및 5번 위치에 부착(결합)된 2개의 히드록시기가 강한 전자 공여체로 작용하여 금속 이온, 특히 3가의 철 이온과 강하게 배위 결합하여 안정한 착체를 형성할 수 있다. 더 나아가, 티론 내 2개의 설포산기로 인하여 강산성 수용액 상태에서도 우수한 용해도를 나타내기 때문에 제2 착화제로 유리할 수 있다.

【0091】 예시적 구체예에 따르면, 앞선 단계에서의 제1 착화제의 첨가량을 고려하여 제2 착화제의 첨가량을 조절하는 것이 유리할 수 있는 바, 이는 제1 착화제의 투입량에 따라 미반응 상태로 잔류하는 자유 금속 이온의 농도가 달라지며, 제2 착화제가 과량으로 투입될 경우 미반응 제2 착화제에 의하여 후속 알칼리 적정 과정에서 완충 작용 등의 산-염기 부반응이 유발되어 측정 오차가 발생할 수 있기

때문이다. 특히, 전술한 반응식 2에서와 같이, 제2 착화제와의 반응에 의하여 금속 이온의 농도가 감소함에 따라 제1 착화제와의 평형 반응이 안정화될 수 있다.

【0092】 제1 착화제 대비 제2 착화제의 첨가량이 소정 수준에 미달하는 경우, 잔류 금속 이온을 전량 마스킹하지 못하여 금속 이온 간섭에 의한 오차가 발생하고, 첨가량이 소정 수준을 초과할 경우에는 미반응 제2 착화제가 후속 알칼리 적정 과정에서 산-염기 부반응을 유도하여 산 농도 측정의 정확도를 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다. 이를 고려하여, 제2 착화제는 제1 착화제 대비, 예를 들면 약 0.05 내지 0.3, 구체적으로 약 0.08 내지 0.25, 보다 구체적으로 0.1 내지 0.2의 몰 비 범위로 첨가될 수 있다.

【0093】 이와 같이, 2 단계에서 걸친 착화제 첨가(제1 및 2 착화제 첨가)를 거친 산성 용액 내 금속 이온(또는 금속 자유 이온)의 농도는 현저히 감소될 수 있다. 일 예로서, 산성 용액 내 금속 이온의 농도, 특히 3가 철 이온의 농도는, 예를 들면 약 0.1 g/L 이하, 구체적으로 약 0.01 g/L 이하, 보다 구체적으로 약 0.005 g/L 이하의 수준일 수 있다. 특정 구체예에 따르면, 2 단계 착화 처리를 거친 산성 용액 내 금속 이온, 특히 3가의 철 이온은 실질적으로 함유되지 않을 수 있다.

【0094】 중화(산-염기) 적정

【0095】 도 1을 다시 참조하면, 2단계 착화(착체 형성) 단계를 수행한 후에는 산-염기 적정, 구체적으로 알칼리(염기)를 이용한 중화 적정을 통하여 산성 용액의 산 농도를 측정할 수 있다. 이때, 2단계 착화에 의하여 자유 금속 이온의 농

도가 제어되므로 적정 과정에서 금속 침전과 같은 부반응이 방지되고, 수소 이온 (H^+) 농도만을 정확하게 적정할 수 있다. 이하에서는 금속 이온의 착화 및 산-염기 적정을 조합하여 산 농도를 측정하는 방식을 "착염 적정"으로 일컫기로 한다.

【0096】 이러한 산-염기 적정은 H^+ 와 OH^- 의 중화 반응에 의하여 H_2O 를 형성하는 원리를 이용하여 산 용액을 염기로 적정할 시 소모되는 알칼리(염기)의 양을 측정하여 산의 농도를 산출하는 방식이다. 이때, 효과적인 산-염기 반응을 위하여 알칼리(염기)는 용액(구체적으로 수용액) 형태로 첨가될 수 있다.

【0097】 일 예로서, 산성 용액 내 산이 황산 및 질산 각각이고, 알칼리로 수산화나트륨을 사용하는 경우에는 하기 예시되는 반응식 3 및 4에 의하여 중화 적정이 수행된다.

【0098】 [반응식 3]



【0100】 [반응식 4]



【0102】 이와 관련하여, 통상의 산-염기 적정 반응에 있어서, 적정을 방해하는 금속 이온이 부존재하는 경우, 하기 수학적 식 1에 의하여 산출될 수 있다:

【0103】 [수학적 식 1]

【0104】 $M_a = ([N][v])/([t][\text{산의 당량수}])$

【0105】 상기 식에서, M_a 는 산성 용액의 몰 농도이고,

【0106】 N은 적정에 사용된 알칼리 용액의 노르말 농도이고,

【0107】 v는 적정에 투입된 알칼리 용액의 양(체적)으로, 적정 시 측정되는 값이며, 그리고

【0108】 t는 적정에 사용된 산성 용액의 양(체적)이다.

【0109】 상기 식에서, t 및 N을 알고 있고, v는 알칼리 적정을 통하여 측정되는 값이므로 해당 값들을 대입하여 분석 대상인 산성 용액의 산 농도 M을 산출할 수 있다.

【0110】 예시적 구체예에 따르면, 산-염기 적정에 사용 가능한 알칼리는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화바륨, 수산화리튬, 암모니아수 등으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 특정 구체예에 있어서, 알칼리는 수산화나트륨 및/또는 수산화칼륨일 수 있다.

【0111】 또한, 산-염기 적정 시, 알칼리는 용액의 농도는, 예를 들면 약 0.01 내지 3 N, 구체적으로 0.05. 내지 2 N, 보다 구체적으로 0.1 내지 1 N의 범위에서 조절될 수 있다.

【0112】 본 구체예에 따르면, 상술한 수학식 1을 기반으로 하여 당업계에 공지된 장치를 이용하여 자동화 방식으로 산 농도를 측정할 수 있는 바, 이에 대한 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

【0113】 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는

것은 아니다.

【0114】 실시예

【0115】 본 실시예에서 사용된 물질은 하기 표 1과 같다.

【0116】 【표 1】

물질명	입수원
황산(98%)	Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Korea
질산(60%)	Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Korea
Ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)	Sigma-Aldrich, USA
티론(Tiron)	Sigma-Aldrich, USA
수산화나트륨 용액(0.1N, 1N)	Sigma-Aldrich, USA

【0117】 본 실시예에서 산성 용액의 제조 및 시료 용해를 위하여 사용된 황산(H_2SO_4 , 98% purity) 및 질산(HNO_3 , 60% purity)은 대정화금(Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Korea)으로부터 구입하였다.

【0118】 또한, 산성 용액 내 금속 이온을 마스킹하기 위한 제1 착화제인 EDTA 및 제2 착화제인 티론(Tiron)은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich, USA) 제품을 사용하였다. 후속적으로 자유 산 농도를 적정하기 위하여 사용된 수산화나트륨(NaOH) 1 N 및 0.1 N 표준 용액 역시 시그마-알드리치 제품을 사용하였으며, 모든 수용액의 제조 및 희석에는 초순수(Deionized water)를 사용하였다.

【0119】 실시예 1 및 비교예 1

【0120】 습식 야금 공정의 자원 회수 및 폐자원 처리에서 발생된 산성 용액 내 금속 이온 중 철 이온(Fe^{3+})이 높은 비중을 차지하며, 이때 철 이온의 농도는 대

략 20 내지 40 g/L 수준이다.

【0121】 고농도의 금속 이온이 존재하는 조건에서 제1 착화제(EDTA) 단독 사용 시(비교예 1) 산 농도 측정 한계를 확인하고, 제2 착화제(보조 착화제 (auxiliary complexing agent); 티론) 병용을 거쳐 산-염기 적정 방식(실시예 1; 도 2 참조)으로 산 농도를 측정하였고, 이를 바탕으로 적정 정확도를 평가하였다.

【0122】 구체적으로, 적정 효과를 검증하기 위하여, 0.3 내지 1 M 범위의 황산(98%, 시약급)을 제조하였으며, 각각의 황산 용액에 일정 농도의 3가 철 이온(Fe^{3+})을 첨가하여 모사 용액을 제조하였다.

【0123】 Fe^{3+} 의 농도는 제1 착화제에 대한 철의 몰 비(Fe/EDTA)가 약 0.07 내지 0.21 범위가 되도록 조절하였다. 이러한 몰 비는 상용 공정에서 발생 가능한 금속 이온 농도를 반영한 것이다.

【0124】 한편, 실시예 1(병용 착화 조건)의 경우, 제1 착화제를 첨가한 후 제2 착화제를 첨가하는 방식으로 자유 철 이온의 간섭을 제어하였다. 이때, 제2 착화제는 제1 착화제 대비 몰 비 범위로 구간을 나눠서 첨가하여 최적 몰 비 범위를 결정하였다.

【0125】 이후 필요에 따라 시료를 희석하였고(x150), 소정 농도의 알칼리(NaOH) 용액을 적정 용액으로 사용하였다. 분석 대상인 산성 용액의 농도에 따라 적정 용액의 농도는 0.1 N 또는 1 N로 조절하여 사용하였다. 적정은 Metrohm 905 titrando 장비를 이용하여 수행하였고, 알칼리 적정에 앞서 충분한 착화를 위하여, 약 30초 동안 마그네틱 바를 이용하여 교반을 진행하였다.

【0126】 3가 철 이온(Fe^{3+})이 산성 용액에서 수산화철로 침전되는 pH는 대략 3 내지 4이며, pH 6에서는 대부분의 3가 철 이온이 수산화철로 완전히 침전된다. 제1 착화제로 EDTA를 사용하는 경우, EDTA가 Fe^{3+} 와 강하게 결합하여 이온이 침전되지 않고 안정한 착체를 형성하는 특성을 고려하여, SET pH 모드를 이용하여 pH 6.25에서 반응이 종결되도록 하였다.

【0127】 최종 산 농도는 앞선 수학적 식 1에서 사용된 알칼리 용액의 노르말 농도, 적정에 사용된 모사 용액의 양, 그리고 적정에 사용된 알칼리 용액의 양을 각각 대입하여 산출하였다.

【0128】 산 농도의 측정 정확도 평가

【0129】 앞서 산출된 값을 바탕으로, 하기 수학적 식 2에 따라 실제 산성 용액의 산 농도 대비 측정된 산 농도의 적정 정확도(Titration Accuracy, %)를 구하였다.

【0130】 [수학적 식 2]

【0131】 적정 정확도(Titration accuracy (%)) = $100 - \{(|[M_m] - [M_a]|) / [M_a] \times 100\}$

【0132】 상기 식에서, M_m 은 실시예(또는 비교예)에 따라 측정되어 산출된 모사 용액의 적정 몰농도이고, 그리고

【0133】 M_a 는 금속 이온 투입 전 황산 용액의 몰 농도이다.

【0134】 먼저, 비교예(단일 착화 조건)에 따라 측정된 산 농도를 바탕으로,

실제 산성 용액의 산 농도와 대비한 적정 정확도를 하기 표 2에 나타내었다.

【0135】 【표 2】

Fe ³⁺ /EDTA (mol ratio)	적정 정확도 (%)			
	0.3 M	0.4 M	0.8 M	1.0 M
0.07	100	97.5	96.3	-
0.14	96.7	92.5	88.8	88
0.21	93.3	87.5	82.5	83

【0136】 상기 표를 참조하면, 단일 착화제를 사용한 비교예의 경우, 비교적 산 농도가 낮은 0.3 내지 0.4 M 구간에서는 양호한 적정이 가능하였다. 그러나, 실제 산업 폐산 수준인 0.8 내지 1 M의 고농도 조건에서는, 철 이온 농도가 증가함에 따라 적정 정확도가 83%까지 하락하는 등 한계가 관찰되었다.

【0137】 상술한 결과는 황산 용액에서 EDTA 착염 적정이 철 이온의 함량 및 특정 몰 농도 범위에서는 효과적으로 작용하지 않음을 지시한다(고농도 Fe³⁺ 조건에서 금속 이온 간섭이 완전히 제어되지 않음). EDTA의 특성과 관련하여 설명하면, EDTA는 산성 환경에서 수소 이온과 경쟁적으로 반응할 수 있다. 특히, pH가 낮은 용액에서는 수소 이온과의 반응이 더욱 빈번하게 일어남에 따라 적정 과정에서 EDTA와 금속 이온 간의 착체 형성을 방해할 수 있다.

【0138】 한편, 제1 착화제(EDTA) 및 제2 착화제(티론)를 병용한 실시예에서 측정된 산 농도를 바탕으로, 실제 산성 용액의 산 농도와 대비한 적정 정확도를 하기 표 3 및 도 3((a) Fe³⁺/EDTA = 0.14, (b) Fe³⁺/EDTA = 0.21)에 나타내었다.

【0139】 【표 3】

Fe ³⁺ /EDTA (mol ratio)	Aux./EDTA (mol ratio)	Titration accuracy (%) (0.8 M)	Titration accuracy (%) (1.0 M)
0.14	0	88.8	88
	0 초과 0.1 이하	90	88
	0.1 내지 0.2	97.5	97
	0.2 내지 0.3	-	90
0.21	0	82.5	83
	0 초과 0.1 이하	85	83
	0.1 내지 0.2	96.3	97
	0.2 내지 0.3	-	70

【0140】 상기 표 및 도면은 앞선 비교예에서 낮은 정확도가 지적된 0.8 내지 1.0 M의 구간에서 적정을 수행한 결과를 나타낸다(이때, 약어 Aux.는 보조 착화제 (auxiliary complexing agent)를 지시함). 이때, Aux./EDTA 몰 비가 0인 경우는 제1 착화제만을 단독 사용한 조건임을 나타낸다.

【0141】 상기 표 및 도면에 따르면, 제1 착화제 대비 제2 착화제 몰 비가 0.1 내지 0.2인 구간에서 가장 높은 정확도를 나타내었다. 이는 해당 구간에서 반응식 2에 따른 보조 착화제와의 반응을 통하여 자유 Fe³⁺ 이온의 유효 농도가 가장 효과적으로 조절되어, Fe³⁺의 가수분해 및 부반응이 억제되었기 때문으로 판단된다. 통상적으로, 유용자원 회수 및 폐자원 처리에서 발생하는 산성 용액은 대부분 고농도의 산 및 철 이온이 공존하는 점을 감안할 때, 실시예에서와 같은 제1 착화제 및 제2 착화제의 병용을 이용한 적정법이 산업 현장에서 높은 신뢰성을 제공함을 뒷받침한다.

【0142】 실시예 2 및 비교예 2

【0143】 본 실시예 및 비교예에서는 황산뿐만 아니라, 질산 환경에서의 적용 가능성, 그리고 공정 변동(예를 들면, 금속 이온 농도의 급증 현상)에 대한 안정성을 평가하였다.

【0144】 Fe^{3+} 이온이 황산에 존재하는 경우, 반응식 $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 에 따라 황산염 이온이 Fe^{3+} 이온과 결합하여 황산철(Ⅲ)과 같은 복합 이온을 형성할 수 있고, 이는 EDTA와 Fe^{3+} 이온 사이의 결합을 방해한다. 반면, 질산은 강한 산화제이기는 하나, 황산과 달리 Fe^{3+} 이온과 강한 복합 이온을 형성하지 않기 때문에 질산 용액에서는 Fe^{3+} 이온이 EDTA 또는 보조 착화제와 결합하여 안정한 복합체를 형성하는데 보다 유리할 수 있다.

【0145】 이를 고려하여, 황산보다 더 높은 농도의 질산 용액을 제조하여 2단계 착화(착체 형성)에 따른 효과를 평가하였다. 구체적으로, 3 M의 질산 용액을 제조하고, Fe/EDTA 몰 비 범위가 약 0.07 내지 0.21의 범위에서 조절되도록 설정하였다.

【0146】 비교예 2에서는 제1 착화제 단독 조건을 적용하는 반면 (Aux./EDTA=0), 실시예 2에서는 앞선 실시예 1에서 확인된 최적 몰 비 구간을 반영하여 Aux/EDTA의 몰 비가 0.1 내지 0.2의 범위 내에서 조절되도록 첨가하였다. 이때, 적정은 실시예 1과 동일한 방법 및 장비 조건에서 수행하였다. 그 결과를 하기 표 4 및 도 4에 나타내었다.

【0147】 【표 4】

Fe ³⁺ /EDTA (mol ratio)	Aux./EDTA (mol ratio)	Titration accuracy (%) (3 M)
0.07	0	98
	0.1 내지 0.2	98.7
0.14	0	94.7
	0.1 내지 0.2	97.3
0.21	0	86.7
	0.1 내지 0.2	93

【0148】 상기 표 및 도면을 참조하면, 비교적 낮은 철 이온 농도 구간(0.07 내지 0.14)에서는 제1 착화제를 단독 사용함에도 불구하고 약 95 내지 98%의 양호한 정확도를 나타내었다. 그러나, 철 이온 농도가 증가함에 따라 간섭 제어가 감소하여 적정 정확도가 급락하는 현상이 관찰되었다.

【0149】 반면, 실시예 2에 따라 제1 착화제 및 제2 착화제를 병용하는 경우, 철 이온 농도와 관계없이 93% 이상의 정확도를 안정적으로 확보할 수 있음을 확인하였다. 이는 산업 현장에서 폐산과 같이 철 이온 농도를 예측할 수 없는 환경에서, 적정 실패를 미연에 방지하고 전 구간에 걸쳐 균일한 신뢰성을 보장할 수 있음을 의미한다.

【0150】 실시예 3 및 비교예 3

【0151】 실제 산업 현장에서 발생하는 산 침출액은 철 이온 뿐만 아니라 다양한 방해 이온이 고농도로 혼합되어 있는 다성분계 복합 매질이다. 본 실시예에서는 이러한 다성분계 환경에서 제1 착화제 단독 사용 시의 한계를 확인하고, 제1 착화제와 제2 착화제의 병용 착염 적정법의 사용 가능성을 검증하였다.

【0152】 리튬인산철(LFP) 배터리 제조/배터리 해체 공정 등으로부터 배출된 블랙 파우더 시료에 대하여 황산 침출을 수행하여 침출액을 얻고, 이의 금속 이온 농도를 분석하였다. 분석 결과를 기반으로 현장의 공정 변동성을 고려하여 해당 분석 값보다 과량의 금속 이온이 존재하도록 LFP 모사 용액을 제조하였다. 이에 따라 Fe/EDTA 몰 비 범위는 0.14 이상으로 고정하였으며, 불순물로 Li(0.1 g/L), P(0.1 g/L), 및 K(0.25 g/L)를 추가적으로 투입하였다. 침출에 사용된 황산의 몰 농도는 1.5 M이었던 바, 침출 후 소모된 산을 고려하여 0.4 내지 1.6 M의 범위로 황산 용액을 제조하여 상술한 철 및 그 외의 불순물 이온을 투입하였다.

【0153】 LFP 모사 용액에 대하여 적정을 수행한 결과를 하기 표 5 및 도 5에 나타내었다.

【0154】 【표 5】

Fe ³⁺ /EDTA (mol ratio)	Aux./EDTA (mol ratio)	0.4 M	0.8 M	1.2 M	1.6 M
0.14	0	65.1	72	59.6	80.7
	0 초과 0.1 이하	80.6	81.5	77.9	80.6
	0.1 내지 0.2	88.4	96.7	96.8	97.6
	0.2 내지 0.3	31	75.9	89.1	98.6
0.21	0	60	63.3	61.4	74.7
	0 초과 0.1 이하	90.7	81.4	73.5	78.2
	0.1 내지 0.2	70.2	98.3	95.8	99.6
	0.2 내지 0.3	33.7	62.4	82.5	91.6

【0155】 상기 표 및 도면을 참조하면, 비교예와 같이 제1 착화제를 단독 사용하는 조건에서는 철 이온 외에도 다량 존재하는 여러 간섭 이온들의 복합적인 방해 기작으로 인하여 적정 정확도가 크게 저하되었다.

【0156】 반면, 실시예에 따라 제1 착화제에 제2 착화제를 병용 투입한 경우, 다성분계의 복잡한 환경 속에서도 방해 이온들이 효과적으로 마스킹되어 전반적인 정확도가 크게 향상되었다. 특히, 제1 착화제 대비 제2 착화제를 0.1 내지 0.2의 몰 비(Aux./EDTA) 범위로 투입한 경우, 대부분의 농도 조건에서 95% 이상의 측정 정확도를 달성하였다. 또한, 최적 구간을 벗어난 일부 농도 조건에서도 제2 착화제를 병용하는 것이 단독 사용 조건 대비 오차를 뚜렷하게 감소시켰음을 확인하였다.

【0157】 더 나아가, 상술한 LFP 모사 용액에서 확인된 최적의 병용 착화 조건을 실제 LFP 블랙파우더 침출액에 직접 적용하여 산 농도 적정을 수행하였다. 그 결과, 침출액의 잔류 산 농도가 약 1 M 수준임을 산출하였다. 이와 같이, 성분이 복잡하고 변동성이 큰 실제 습식 제련 침출액의 산 농도를 정확히 측정함으로써, 침출 공정의 잔여 산을 정밀하게 파악할 수 있다. 이는 후속 공정에서 불필요한 시약 낭비를 방지하고 투입량을 적절히 조절할 수 있는 등, 보다 경제적이고 효율적인 공정 운영이 가능한 장점을 제공한다.

【0158】 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로, 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부한 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

【청구범위】

【청구항 1】

금속 이온-함유 산성 용액의 산 농도를 측정하는 방법으로서,

a) 상기 산성 용액에 아미노카르복시산계 화합물을 포함하는 제1 착화제를 첨가하여 상기 산성 용액 내 금속 이온을 1차적으로 착화시키는 단계;

b) 상기 제1 착화제가 첨가된 산성 용액에 디하이드록시 구조의 화합물을 포함하는 제2 착화제를 추가적으로 첨가하여 상기 산성 용액 내 금속 이온의 자유 농도를 조절하는 단계; 및

c) 상기 제1 착화제 및 제2 착화제가 각각 첨가된 산성 용액을 알칼리로 적정하고, 이에 근거하여 상기 산성 용액의 잔류 수소 이온 농도를 산출하는 단계;

를 포함하는 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 단계 c)는,

알칼리로 적정 시 종말점에서의 알칼리 소비량을 측정하는 단계; 및

상기 측정된 알칼리 소비량을 이용하여 상기 산성 용액의 잔류 수소 이온 농도를 산출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 산성 용액 내 산은, 황산, 질산, 염산, 인산, 메탄설폰산, 옥살산, 아세트산, 불산, 과염소산, 및 브롬화수소산으로 이루어지는 군으로

부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 금속 이온은 3가 철 이온(Fe^{3+})을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 5】

제3항에 있어서, 상기 금속 이온-함유 산성 용액 내 금속 이온의 농도는 적어도 10 g/L인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 알칼리는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화바륨, 수산화리튬 및 암모니아수로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 단계 c)에서 잔류 수소 이온 농도는 알칼리 용액을 사용하여 측정되며, 하기 수학적 식 1에 의하여 산출되는 것을 특징으로 하는 방법:

[수학적 식 1]

$$M_a = ([N][v])/([t][\text{산의 당량수}])$$

상기 식에서, M_a 는 산성 용액의 몰 농도이고,

N 은 적정에 사용된 알칼리 용액의 노르말 농도이고,

v 는 적정에 투입된 알칼리 용액의 양(체적)으로, 적정 시 측정되는 값이며,

그리고

t는 적정에 사용된 산성 용액의 양(체적)임.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 알칼리 용액의 농도는 0.01 내지 3 N의 범위에서 조절된 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 아미노카르복시산계 화합물은 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 트랜스-1,2-시클로헥산디아민테트라아세트산(DCTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(DTPA), 니트릴로트리아세트산(NTA), 및 이의 금속염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 디하이드록시 구조의 화합물은 방향족 디하이드록시기 구조의 화합물인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 디하이드록시 구조의 화합물은 티론(Tiron)인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 단계 a) 중 제1 착화제는 산성 용액 내 금속 이온의 몰 수보다 과량으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 13】

제12항에 있어서, 제1 착화제에 대한 금속 이온의 몰 비(Metal/제1 착화제)는 0.05 내지 0.25의 범위에서 조절되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 14】

제1항에 있어서, 상기 제2 착화제는 제1 착화제 대비 0.05 내지 0.3의 몰 비 범위로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 15】

제14항에 있어서, 상기 제2 착화제는 제1 착화제 대비 0.1 내지 0.2의 몰 비 범위로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 16】

제1항에 있어서, 상기 산성 용액은 배터리 침출 공정, 금속 침출 공정, 및/또는 폐자원 처리 공정에서 발생하는 다성분계 침출액 또는 폐산인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 17】

제16항에 있어서, 상기 산성 용액의 산 농도는 적어도 0.1 M인 것을 특징으로 하는 방법.

【요약서】**【요약】**

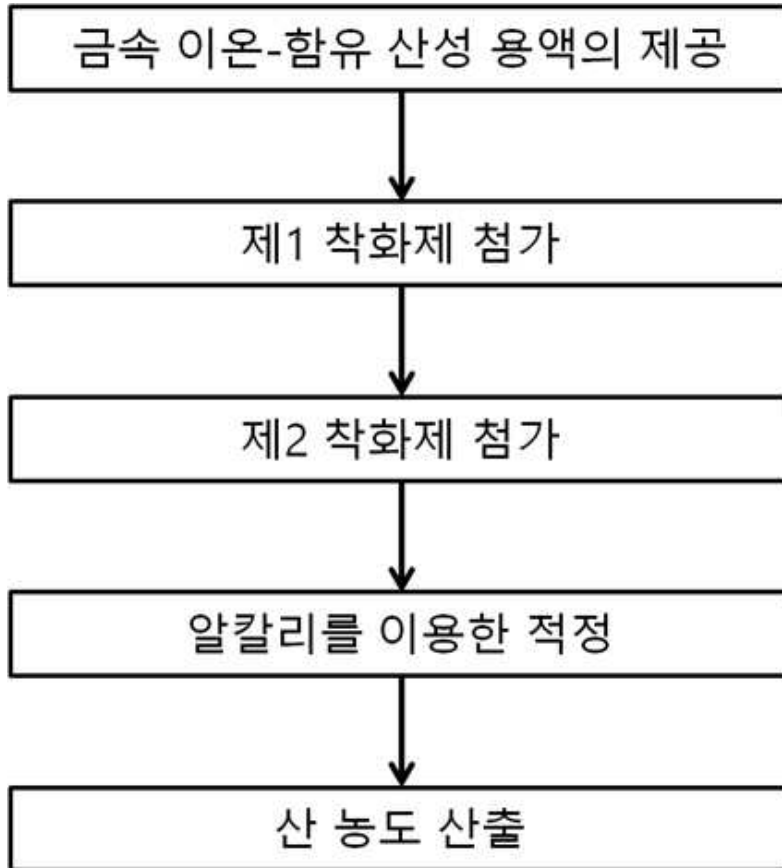
본 개시 내용에서는 착염 적정법에 의하여 각종 산업 분야(예를 들면, 습식 야금, 철강 및 금속 가공, 폐자원 처리 등)에서 발생하는 금속 이온-함유 산성 용액 내 산 농도를 측정하되, 주 착화제 및 보조 착화제를 병용하여 산 농도의 측정 정확도를 개선하는 방법이 기재된다.

【대표도】

도 1

【도면】

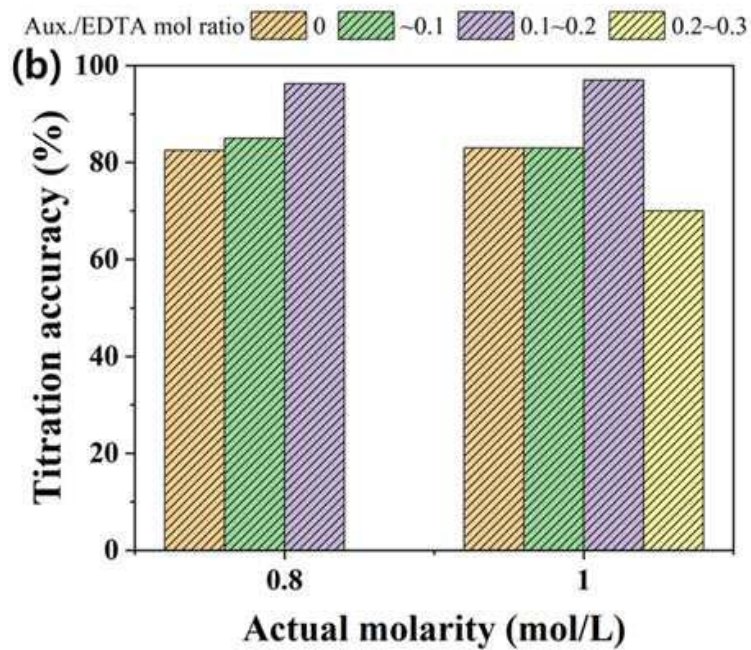
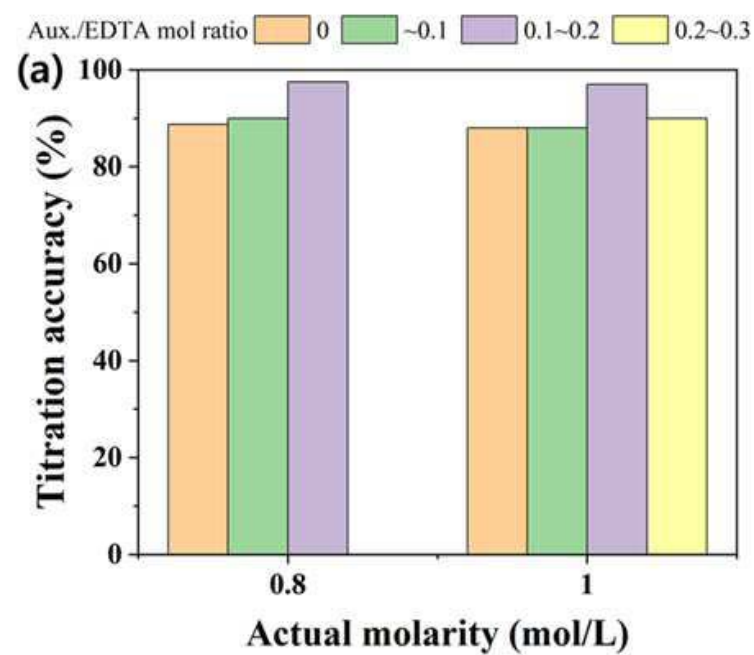
【도 1】



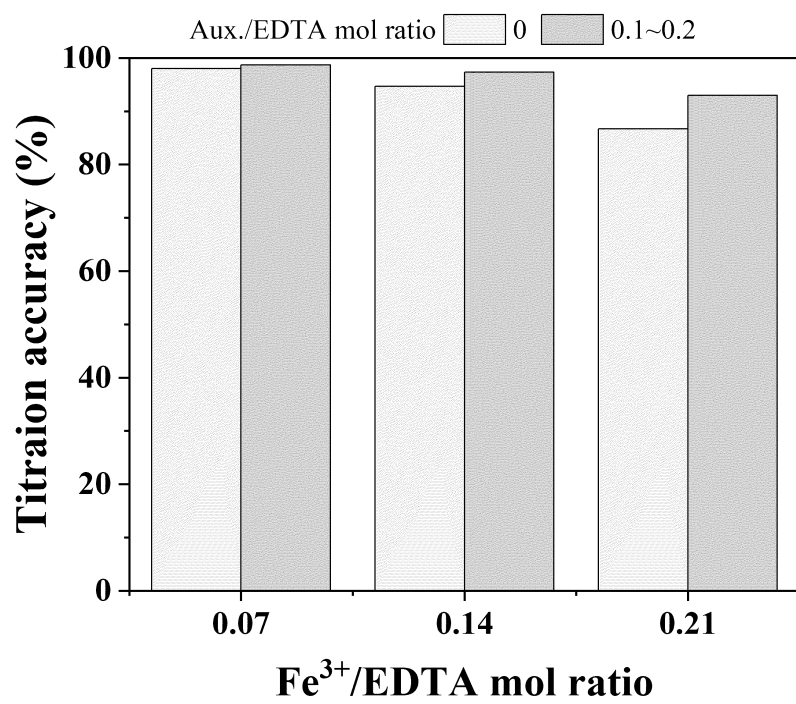
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

