



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월19일
 (11) 등록번호 10-1395566
 (24) 등록일자 2014년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01F 7/02 (2006.01) B01D 21/02 (2006.01)
 B09B 3/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0133318
 (22) 출원일자 2011년12월13일
 심사청구일자 2011년12월13일
 (65) 공개번호 10-2013-0066717
 (43) 공개일자 2013년06월21일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100383313 B1*
 EP2017225 A2
 JP2003292820 A
 JP05070121 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국세라믹기술원
 서울특별시 금천구 디지털로10길 77 (가산동)
 (72) 발명자
 황광택
 서울 강동구 고덕로 210, 507동 1303호 (명일동, 삼익그린맨션)
 김진호
 서울특별시 강동구 천중로40길 46 (길동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 오길수

전체 청구항 수 : 총 2 항

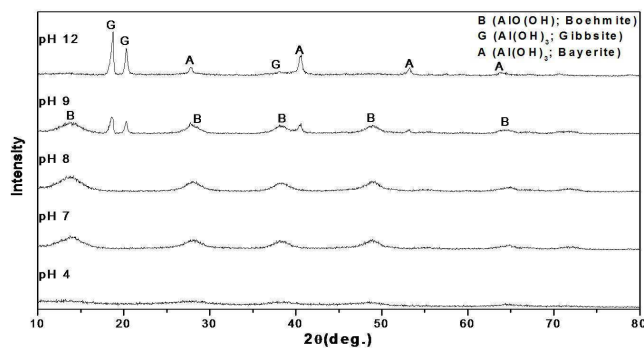
심사관 : 이승주

(54) 발명의 명칭 **알루미늄 폐액을 재활용한 알루미나 제조방법**

(57) 요약

본 발명은, 알루미늄 폐액을 필터로 여과하여 기름 성분과 불순물을 걸러내는 단계와, 알루미늄 폐액과 반응하여 염(salt)을 형성하지 않는 무기산을 함유하는 무기산 용액과 상기 여과가 이루어진 알루미늄 폐액을 반응조에 투입하여 pH가 6.0 이상 내지 7.0 미만이 되도록 조절하는 단계와, 상기 무기산 용액과 상기 알루미늄 폐액을 반응시키기 위해 상기 반응조 내를 교반하면서 산처리하는 단계와, 상기 산처리에 의해 베마이트($AlO(OH)$) 결정상을 갖는 침전물이 형성되는 단계와, 상기 베마이트 ($AlO(OH)$) 결정상을 갖는 침전물을 선택적으로 분리해 내는 단계와, 선택적으로 분리해낸 베마이트($AlO(OH)$) 결정상을 갖는 상기 침전물을 세정 및 건조하는 단계 및 건조된 베마이트($AlO(OH)$) 결정상을 갖는 상기 침전물을 산화 분위기에서 열처리하여 알루미나를 수득하는 단계를 포함하는 알루미늄 폐액을 재활용한 알루미나 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 환경 오염을 유발하는 특정 폐기물에 해당하는 유독성 알루미늄 폐액에서 친환경적으로 베마이트(boehmite)를 추출하고 추출한 베마이트($AlO(OH)$)로부터 순도가 높은 알루미나를 제조할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

변명섭

경남 김해시 인제로 167-1, 204동 1504호 (어방동,
화인아파트)

조우석

서울특별시 광진구 독성로 486 (자양동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GT-SWS-11-01-004-0

부처명 환경부

연구사업명 차세대 에코이노베이션사업

연구과제명 차세대 정수용 분리막 및 모듈 개발

기 여 율 1/1

주관기관 계명대학교

연구기간 2011.08.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

알루미늄 폐액을 필터로 여과하여 기름 성분과 불순물을 걸러내는 단계;
 알루미늄 폐액과 반응하여 염(salt)을 형성하지 않는 무기산인 질산을 함유하는 무기산 용액과 상기 여과가 이루어진 알루미늄 폐액을 반응조에 투입하여 pH가 6.0 이상 내지 7.0 미만이 되도록 조절하는 단계;
 상기 무기산 용액과 상기 알루미늄 폐액을 반응시키기 위해 상기 반응조 내를 교반하면서 산처리하는 단계;
 상기 산처리에 의해 베마이트($Al(OH)_3$) 결정상을 갖는 침전물이 형성되는 단계;
 상기 베마이트 ($Al(OH)_3$) 결정상을 갖는 침전물을 선택적으로 분리해 내는 단계;
 선택적으로 분리해낸 베마이트($Al(OH)_3$) 결정상을 갖는 침전물을 세정 및 건조하는 단계; 및
 건조된 베마이트($Al(OH)_3$) 결정상을 갖는 침전물을 산화 분위기에서 열처리하여 알루미늄을 수득하는 단계를 포함하며,
 건조된 베마이트($Al(OH)_3$) 결정상을 갖는 침전물을 미분화하고 균일한 입도를 갖게 하면서 상기 세정 공정에서 미처 제거되지 않은 나트륨(Na)이나 질산나트륨($NaNO_3$) 성분을 제거하기 위하여 상기 열처리 전에 습식 분쇄하는 단계를 더 포함하고,
 상기 알루미늄 폐액과 상기 무기산 용액은 부피비로 1:0.001~1:0.5 범위가 되게 혼합하며,
 깁사이트(gibbsite)($Al(OH)_3$) 결정상을 갖는 침전물이 생성되는 것을 억제하기 위해 상기 산처리는 60~100℃의 온도에서 수행하고,
 상기 산처리 동안에 증발되는 증발량 만큼 증류수를 공급하여 상기 알루미늄 폐액과 상기 무기산 용액의 전체 함량이 일정하게 유지되게 하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 폐액을 재활용한 알루미늄 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 열처리는 500~1400℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 폐액을 재활용한 알루미늄 제조방법.

청구항 7

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 알루미늄 폐액을 재활용한 알루미늄 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폐기되는 알루미늄 폐액에서 베마이트(boehmite)를 추출하고 추출한 베마이트($AlO(OH)$)로부터 알루미늄을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 알루미늄(Al_2O_3)는 여러 가지 세라믹스 원료 중에서 내열성, 내식성이 우수하고 고강도의 물리적 성질 등을 가지고 있기 때문에, 내마모제, 스파크 플러그, 절연애자, 연마제, 세라믹 타일, 절삭공구, 생체재료, 촉매담체 등 광범위한 용도로 쓰이고 있다.

[0003] 알루미늄 분말은 소성온도가 높아짐에 따라 γ -알루미늄, δ -알루미늄, θ -알루미늄, α -알루미늄으로 상전이가 일어나며, α -알루미늄은 높은 강도를 요하는 구조세라믹 소재로 적합하다.

[0004] α -알루미늄은 용도에 따라 나노 분말, 미립형 분말(마이크로 입경), 조립형 분말(매크로(밀리미터) 입경) 등 다양한 입경의 분말이 필요하며, 최근에는 특수용도로 많이 쓰이는 나노 분말, 미립형 분말에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다.

[0005] 반면에, α -알루미늄 조립형 분말은 연마제, 절삭공구 등의 분야에서 많이 사용되고 있음에도 불구하고, 국내에서 제조기술에 대한 연구가 거의 이루어지지 않았으며, 따라서 전량 수입에 의존하는 실정이다.

[0006] 특히 침상(needle-like) 형상에 밀리미터(mm) 입경을 갖는 조립형 α -알루미늄은 특정 업체가 독점을 하며, 제한적 물량 공급을 하고 있기 때문에 제조기술 개발이 시급한 실정이다.

[0007] 조립형 α -알루미늄 분말은 조대한 형태의 벌크 제조 및 침상 형태로의 분쇄(파쇄) 기술에 대한 어려움으로 인해 업체들의 접근이 어려운 실정이며, 따라서 이러한 제조공정에 대한 분석 및 기술개발 확보가 중요하다.

[0008] 한편, 알루미늄은 도로용이나 교량용의 가이드레일(guardrail), 건축이나 토목용 현장 발판, 건축이나 토목용 울타리, 담장 판넬, 거푸집, 건물의 샷시(sash), 빌딩용 커튼월(curtain wall), 데코레이션 도어(decoration door), 자동차 부품 등과 같이 각종 산업용 자재로서 많이 이용되고 있다.

[0009] 산업용 자재로 이용되는 알루미늄은 주로 압출 방법을 통해 제품화되고 있다. 사용 수명이 다한 알루미늄은 재용해 등의 방법을 이용하여 재활용되고 있다.

[0010] 그러나, 압출 방법을 통해 제품화된 알루미늄의 표면에는 기름 성분이 묻어 있게 되고, 표면 산화를 방지하기 위해 표면을 코팅하기도 하며, 사용되는 과정에서 여러 가지 불순물이나 기름 성분이 표면에 침착되게 되므로 재활용을 위해 표면 에칭을 수행하게 된다. 알루미늄 표면의 에칭은 고농도의 알칼리(예컨대, $NaOH$) 용액을 사용하며, 표면 에칭 과정에서 생성되는 알루미늄 폐액은 유독성이고 환경 오염을 유발하는 특정 폐기물에 해당하므로 전문 처리업체에 위탁하여 알루미늄 폐액을 폐기하고 있는 실정이다.

[0011] 알루미늄 폐액은 특정 폐기물에 해당하여 알루미늄 폐액의 처리에 경제적 비용이 많이 발생하게 되고, 알루미늄 폐액의 처리에 많은 작업자가 유해한 환경에 노출되게 된다.

[0012] 본 발명은 이러한 문제점들을 감안하여 폐기되는 알루미늄 폐액을 재활용하기 위하여 알루미늄 폐액에서 베마이트(boehmite)를 추출하고 추출한 베마이트($AlO(OH)$)로부터 알루미늄을 제조하는 방법을 제시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 환경 오염을 유발하는 특정 폐기물에 해당하는 유독성 알루미늄 폐액에서 친환경적으로 베마이트(boehmite)를 추출하고 추출한 베마이트($AlO(OH)$)로부터 순도가 높은 알루미늄을 제조하는

방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은, 알루미늄 폐액을 필터로 여과하여 기름 성분과 불순물을 걸러내는 단계와, 알루미늄 폐액과 반응하여 염(salt)을 형성하지 않는 무기산을 함유하는 무기산 용액과 상기 여과가 이루어진 알루미늄 폐액을 반응조에 투입하여 pH가 6.0 이상 내지 7.0 미만인 되도록 조절하는 단계와, 상기 무기산 용액과 상기 알루미늄 폐액을 반응시키기 위해 상기 반응조 내를 교반하면서 산처리하는 단계와, 상기 산처리에 의해 베마이트($AlO(OH)$) 결정상을 갖는 침전물이 형성되는 단계와, 상기 베마이트 ($AlO(OH)$) 결정상을 갖는 침전물을 선택적으로 분리해내는 단계와, 선택적으로 분리해낸 베마이트($AlO(OH)$) 결정상을 갖는 침전물을 세정 및 건조하는 단계 및 건조된 베마이트($AlO(OH)$) 결정상을 갖는 침전물을 산화 분위기에서 열처리하여 알루미나를 수득하는 단계를 포함하는 알루미늄 폐액을 재활용한 알루미나 제조방법을 제공한다.
- [0015] 상기 무기산은 질산(HNO_3)인 것이 바람직하고, 상기 무기산 용액의 농도는 20~80%인 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 알루미늄 폐액과 상기 무기산 용액은 부피비로 1:0.001~1:0.5 범위가 되게 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0017] 깁사이트(gibbsite)($Al(OH)_3$) 결정상을 갖는 침전물이 생성되는 것을 억제하기 위해 상기 산처리는 60~100℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 산처리 동안에 증발되는 증발량 만큼 증류수를 공급하여 상기 알루미늄 폐액과 상기 무기산 용액의 전체 함량이 일정하게 유지되게 하는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 열처리는 500~1400℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 알루미늄 폐액을 재활용한 알루미나 제조방법은, 건조된 베마이트($AlO(OH)$) 결정상을 갖는 침전물을 미분화하고 균일한 입도를 갖게 하면서 상기 세정 공정에서 미처 제거되지 않은 나트륨(Na)이나 질산나트륨($NaNO_3$) 성분을 제거하기 위하여 상기 열처리 전에 습식 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 의하면, 환경 오염을 유발하는 특정 폐기물에 해당하는 유독성 알루미늄 폐액에서 친환경적으로 베마이트(boehmite)를 추출하고 추출한 베마이트($AlO(OH)$)로부터 순도가 높은 알루미나를 제조할 수 있다.
- [0022] 알루미늄 폐액을 효율적으로 자원 재활용함으로써 알루미늄 폐액의 처리에 소요되는 막대한 비용을 절감할 수 있고, 알루미늄 폐액의 처리에 많은 작업자가 유해한 환경에 노출되는 문제를 억제할 수 있으며, 자원을 효율적으로 재활용할 수 있는 장점이 있다.
- [0023] 또한, 알루미늄 폐액으로부터 베마이트를 추출하는 과정에서 발생하는 폐액은 중성이거나 중성에 가까운 pH를 가지므로 안전할 뿐만 아니라 유독성을 띠지 않는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 실험예 1에 따라 얻어진 침전물에 대한 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 2는 실험예 2에 따라 얻어진 침전물에 대한 X-선 회절(XRD) 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 3은 실험예 3에 따라 얻어진 침전물에 대한 X-선 회절(XRD) 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 4는 실험예 5에 따라 선택적으로 분리한 세정전의 침전물에 대한 X-선회절 패턴과, 실험예 5에 따라 선택적으로 분리한 후 에탄올로 2회 세정하고 건조 오븐에서 80℃의 온도로 24시간 동안 건조 공정을 수행하여 얻은 침전물에 대한 X-선회절 패턴을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실험예 5에 따라 선택적으로 분리하고 세정과 건조 공정을 거친 베마이트 침전물에 대한 입경(particle diameter) 분포 특성을 3회 측정된 PSA(particle size analyser) 분석 그래프이다.

도 6 내지 도 8은 실험에 5에 따라 선택적으로 분리하고 세정과 건조 공정을 거친 베마이트 침전물을 보여주는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진들이다.

도 9는 실험에 6에 따라 수득한 알루미늄의 X-선 회절 패턴을 보여주는 그래프이다.

도 10은 실험에 7에 따라 수득한 알루미늄의 X-선 회절 패턴을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0026] 이하에서 알루미늄 폐액이라 함은 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 알칼리 용액으로 에칭한 후 버려지는 폐액으로서, 알루미늄 이온(Al^{3+}) 성분과 수산화이온(OH^-) 성분을 포함하는 용액을 의미하는 것으로 사용한다.
- [0027] 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 알칼리 용액으로 에칭한 후 발생하는 알루미늄 폐액은 자연 상태에서 방치하면 깁사이트(gibbsite)($Al(OH)_3$)로 일부 변화되게 된다.
- [0028] 알루미늄 폐액을 재활용하기 위하여 먼저 종이, 세라믹과 같은 필터로 여과하여 기름 성분, 철(Fe) 성분과 같은 불순물 등을 걸러낸다.
- [0029] 여과가 이루어진 알루미늄 폐액을 산처리하여 베마이트(boehmite)($AlO(OH)$) 결정상을 갖는 침전물(이하에서 '베마이트 침전물'이라 함)을 선택적으로 얻는다.
- [0030] 상기 산처리 공정을 구체적으로 설명하면, 알루미늄 폐액과 반응하여 염(salt)을 형성하지 않는 무기산을 함유하는 무기산 용액과 알루미늄 폐액을 반응조에 투입한 후 교반한다.
- [0031] 상기 무기산 용액은 산성 용액으로서 강한 산성을 띠는 무기산을 사용할 수 있다. 무기산으로 염산(HCl)을 사용하는 경우에는 산처리 공정 후에 염소(Cl) 성분을 다시 제거해야 하는 문제점이 있을 수 있고, 무기산으로 황산(H_2SO_4)을 사용하는 경우에는 황산나트륨(Na_2SO_4 ; sodium sulfate)이나 세나다이트(Na_2SO_4 ; thenardite)가 생성될 수 있으며, 무기산으로 인산(H_3PO_4)을 사용하는 경우에는 인(P) 성분으로 인해 원하지 않는 2차상이 생성될 수 있으므로, 알루미늄 폐액과 반응하여 염(salt)을 형성하지 않는 질산(HNO_3)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 무기산 용액의 농도는 20~80% 정도인 것이 바람직하다. 상기 무기산 용액의 농도가 20% 미만일 경우에는 산처리를 위해 많은 양의 산성 용액이 필요할 뿐만 아니라 산처리 후에 생성되는 폐액의 양이 많아질 수 있으며, 상기 무기산 용액의 농도가 80%를 초과하게 되면 산도가 너무 높아 위험할 수 있다.
- [0033] 교반 속도는 알루미늄 폐액 내에 혼재하는 알루미늄 이온(Al^{3+}), 수산화이온(OH^-), 잔류하는 깁사이트(gibbsite)($Al(OH)_3$) 성분이 충분히 분산되어 반응할 수 있도록 10~1000rpm 정도인 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 산처리의 pH는 6.0 이상 내지 7.0 미만 범위이다. 무기산 용액의 첨가에 의해 조절된 pH가 6.0 미만일 경우에는 상기 산처리에 의해 베마이트(boehmite) 침전물이 생성되지 않을 수 있고 산성에 의해 후속 작업의 안정성이 저하될 수 있다.
- [0035] 상기 무기산 용액을 이용한 산처리 공정은 60~100℃ 정도의 온도에서 1~72시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 알루미늄 폐액과 무기산 용액은 부피비로 1:0.001~1:0.5(알루미늄 폐액:무기산 용액) 정도가 되게 혼합하는 것이 바람직하다. 무기산의 함량이 너무 작은 경우에는 알루미늄의 이온화가 충분히 이루어지지 않을 수 있고, 무기산의 함량이 너무 많은 경우에는 알루미늄을 이온화시키는 효과를 더 이상 기대하기 어려울 수 있고 원료의 낭비로서 경제적이지 못하다. 이때, 산처리 공정 동안에 증발되는 증발량 만큼 증류수를 지속적으로 공급하여 알루미늄 폐액과 무기산 용액의 전체 함량을 일정하게 유지시키는 것이 바람직하다. 상기 산처리의 온도가 60℃ 미만일 경우에는 베마이트 침전물 생성에 어려움이 있고, 100℃를 초과하는 경우에는 증발되는 증발량 만큼 많은 양의 증류수를 공급해 주어야 하므로 작업에 어려움이 있고 경제적이지 못하다. 상기 산처리 시간이 1시간 미만일 경우에는 베마이트 결정상을 갖는 침전물 뿐만 아니라 깁사이트 결정상을 갖는 침전물이 생성될 가능성이 높으며, 72시간을 초과하는 경우에는 베마이트 결정상만을 갖는 침전물을 얻을 수 있으나 시간이 오래 걸려 경제적이지 못하다.

- [0036] 상기와 같은 산처리에 의해 베마이트($\text{AlO}(\text{OH})$) 침전물이 생성되게 된다. 상기 산처리에 의해 생성된 베마이트($\text{AlO}(\text{OH})$)는 비중이 커서 무겁기 때문에 반응조 하부로 가라앉는다.
- [0037] 산처리 공정을 수행한 후에 베마이트($\text{AlO}(\text{OH})$) 침전물을 선택적으로 분리해 낸다. 베마이트($\text{AlO}(\text{OH})$) 침전물을 선택적으로 분리해 내는 방법으로는 필터를 이용하여 여과하거나 원심분리법과 같은 방법을 이용할 수도 있다.
- [0038] 베마이트($\text{AlO}(\text{OH})$) 침전물이 선택적으로 분리된 후 남은 폐액은 중성이거나 중성에 가까운 pH를 가지므로 안전하며 유독성을 띠지 않는 장점이 있다.
- [0039] 선택적으로 분리한 베마이트($\text{AlO}(\text{OH})$) 침전물을 물(H_2O), 에탄올 등과 같은 용매로 적어도 1회 이상 세정한다. 상기 세정 공정에 의해 베마이트($\text{AlO}(\text{OH})$) 침전물 표면에 잔류하는 나트륨(Na) 성분이나 산(acid) 성분이 제거되게 된다.
- [0040] 세정 후에는 건조 공정을 수행한다. 상기 건조 공정은 열풍 건조, 진공 건조, 분무 건조 등의 일반적인 건조 공정을 통해 이루어질 수 있다.
- [0041] 건조 공정을 수행한 후에 베마이트 침전물을 미분화하고 균일한 입도를 갖게 하기 위하여 볼 밀링(ball milling), 제트밀(Jet mill)과 같은 분쇄 공정을 수행하여 목표하는 크기의 입자를 갖게 할 수도 있다. 상기 분쇄는 건식 분쇄 공정을 이용할 수 있으나, 베마이트 침전물 표면에 묻어있으면서 미처 세정되지 않은 나트륨(Na)이나 질산나트륨(NaNO_3) 성분 등을 제거할 수 있는 습식 분쇄(예컨대, 습식 볼 밀링) 공정을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0042] 습식 볼 밀링 공정을 예로 들어 설명하면, 베마이트 침전물을 균일하게 분쇄하기 위하여 볼밀링기(ball milling machine)에 장입하여 물, 알코올과 같은 용매와 함께 습식 혼합한다. 볼 밀링기를 이용하여 일정 속도로 회전시켜 베마이트 침전물을 기계적으로 분쇄하면서 균일하게 혼합한다. 볼 밀링에 사용되는 볼은 알루미늄, 지르코니아와 같은 세라믹으로 이루어진 볼을 사용할 수 있으며, 볼은 모두 같은 크기의 것일 수도 있고 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 함께 사용할 수도 있다. 볼의 크기, 밀링 시간, 볼 밀링기의 분당 회전속도 등을 조절하여 목표하는 입자의 크기로 분쇄한다. 예를 들면, 입자의 크기를 고려하여 볼의 크기는 1mm~10mm 정도의 범위로 설정하고, 볼 밀링기의 회전속도는 50~500rpm 정도의 범위로 설정할 수 있다. 볼 밀링은 목표하는 입자의 크기 등을 고려하여 1~48 시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 볼 밀링에 의해 베마이트 침전물은 미세한 크기의 입자로 분쇄되고, 균일한 입자 크기 분포를 갖게 되며, 균일하게 혼합되게 된다. 습식 볼밀링 공정을 이용한 경우, 분쇄된 베마이트 침전물을 건조한다. 상기 건조는 60~120℃의 온도에서 30분~12시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 습식 볼 밀링 과정에서 베마이트 침전물 표면에 묻어있는 나트륨(Na)이나 질산나트륨(NaNO_3) 성분 등이 제거될 수 있고 후속의 열처리 공정에서 순도가 높은 알루미늄을 얻을 수 있는 장점이 있다.
- [0043] 상기 베마이트 침전물을 산화 분위기에서 열처리하여 알루미늄을 수득한다. 상기 열처리 공정은 다음과 같은 방식으로 이루어질 수 있다.
- [0044] 베마이트 침전물을 전기로와 같은 퍼니스(furnace)에 장입하고, 목표하는 열처리 온도로 상승시킨다. 이때 퍼니스의 승온 속도는 2~50℃/min 정도인 것이 바람직한데, 퍼니스의 승온 속도가 너무 느린 경우에는 시간이 오래 걸려 생산성이 떨어지고 퍼니스의 승온 속도가 너무 빠른 경우에는 급격한 온도 상승에 의해 베마이트 침전물에 열적 스트레스(thermal stress)가 가해질 수 있으므로 상기 범위의 승온 속도로 퍼니스의 온도를 올리는 것이 바람직하다. 이때 퍼니스 내의 압력은 상압을 유지하는 것이 바람직하다.
- [0045] 퍼니스의 온도가 목표하는 열처리 온도로 상승하면, 일정 시간(예컨대, 10분~12시간)을 유지한다. 상기 열처리는 산소(O_2), 공기(air)와 같은 산화 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다. 열처리 온도에서 일정 시간을 유지시키게 되면 베마이트 침전물이 산화되어 알루미늄(Al_2O_3)을 얻을 수가 있다.
- [0046] 상기 열처리 온도는 500~1400℃ 정도인 것이 바람직한데, 열처리 온도가 너무 높은 경우에는 입자 성장이 일어나서 기계적 물성이 저하될 수 있고, 열처리 온도가 너무 낮은 경우에는 알루미늄이 미처 생성되지 않을 수 있으므로 상기 범위의 열처리 온도에서 열처리하는 것이 바람직하다.
- [0047] 열처리 공정을 수행한 후, 상기 퍼니스 온도를 하강시켜 알루미늄(Al_2O_3) 분말을 언로딩한다. 상기 퍼니스 냉각은 퍼니스 전원을 차단하여 자연적인 상태로 냉각되게 하거나, 임의적으로 온도 하강률(예컨대, 10℃/min)을 설정하여 냉각되게 할 수도 있다. 퍼니스 온도를 하강시키는 동안에도 퍼니스 내부의 압력은 일정하게 유지하는

것이 바람직하다.

- [0048] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예들을 더욱 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예들에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0049] <실험예 1>
- [0050] 알루미늄 폐액을 기공 크기 1 μ m, 두께 0.22mm인 종이 필터(일본 어드밴테크사의 제품명 5C)로 여과하여 기름 성분, 불순물 등을 걸러내었다.
- [0051] 여과가 이루어진 알루미늄 폐액을 산처리하여 침전물을 선택적으로 얻었다.
- [0052] 상기 산처리는 반응조에 알루미늄 폐액 250ml와 에탄올 아세테이트(ethanol acetate) 용액 18ml를 투입한 후 60~110 $^{\circ}$ C 범위의 온도에서 교반하면서 8시간 동안 실시하였다.
- [0053] 상기 에탄올 아세테이트(ethanol acetate) 용액은 농도가 99.5% 정도인 것을 사용하였으며, 교반 속도는 알루미늄 폐액 내에 혼재하는 알루미늄 이온(Al^{3+}), 수산화이온(OH^{-}), 잔류하는 깁사이트(gibbsite)($Al(OH)_3$) 성분이 충분히 분산되어 반응할 수 있도록 300rpm 정도가 되게 하였으며, 상기 산처리의 pH는 12 정도 였다. 상기 산처리 공정 동안에 증발되는 증발량 만큼 증류수를 지속적으로 공급하여 알루미늄 폐액과 무기산 용액의 전체 함량이 일정하게 유지되게 하였다.
- [0054] 상기와 같은 산처리 공정에 의해 얻어진 침전물을 선택적으로 분리해 내었다. 상기 침전물은 종이 필터를 이용하여 여과하는 방법으로 선택적으로 분리해 내었다.
- [0055] 선택적으로 분리한 침전물을 에탄올로 2회 세정하였다. 상기 세정은 300ml의 에탄올에 침전물을 담그고 300rpm의 교반 속도로 1분 동안 교반하는 과정으로 이루어졌다.
- [0056] 세정 후에는 건조 오븐에서 80 $^{\circ}$ C의 온도로 24시간 동안 건조 공정을 수행하였다.
- [0057] 상기 실험예 1에 따라 얻어진 침전물에 대한 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0058] 도 1을 참조하면, 산처리 온도에 관계없이 깁사이트($Al(OH)_3$; Gibbsite) 결정상과 알루미늄 수화물($Al(OH)_3$; Aluminium Hydroxide)이 존재하는 것을 확인할 수 있다.
- [0059] <실험예 2>
- [0060] 알루미늄 폐액을 기공 크기 1 μ m, 두께 0.22mm인 종이 필터(일본 어드밴테크사의 제품명 5C)로 여과하여 기름 성분, 불순물 등을 걸러내었다.
- [0061] 여과가 이루어진 알루미늄 폐액을 산처리하여 침전물을 선택적으로 얻었다.
- [0062] 상기 산처리는 반응조에 알루미늄 폐액 250ml를 투입하고 질산(HNO_3) 용액의 함량을 조절하여 pH를 조절해 가면서 투입한 후 80 $^{\circ}$ C 정도의 온도에서 교반하면서 8시간 동안 실시하였다.
- [0063] 상기 질산(HNO_3) 용액은 농도가 60% 정도인 것을 사용하였으며, 교반 속도는 알루미늄 폐액 내에 혼재하는 알루미늄 이온(Al^{3+}), 수산화이온(OH^{-}), 잔류하는 깁사이트(gibbsite)($Al(OH)_3$) 성분이 충분히 분산되어 반응할 수 있도록 300rpm 정도가 되게 하였으며, 상기 산처리의 pH는 4~12 정도 였다. 상기 산처리 공정 동안에 증발되는 증발량 만큼 증류수를 지속적으로 공급하여 알루미늄 폐액과 무기산 용액의 전체 함량이 일정하게 유지되게 하였다.
- [0064] 상기와 같은 산처리 공정에 의해 침전물이 생성되었으며, 산처리 공정을 수행한 후에 침전물을 선택적으로 분리해 내었다. 침전물은 종이 필터를 이용하여 여과하는 방법으로 선택적으로 분리해 내었다.
- [0065] 선택적으로 분리한 침전물을 에탄올로 2회 세정하였다. 상기 세정은 300ml의 에탄올에 침전물을 담그고 300rpm의 교반 속도로 1분 동안 교반하는 과정으로 이루어졌다.
- [0066] 세정 후에는 건조 오븐에서 80 $^{\circ}$ C의 온도로 24시간 동안 건조 공정을 수행하였다.

- [0067] 상기 실험에 2에 따라 얻어진 침전물에 대한 X-선 회절(XRD) 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0068] 도 2를 참조하면, pH가 12인 경우에 깁사이트($\text{Al}(\text{OH})_3$; Gibbsite) 결정상과 바이어라이트($\text{Al}(\text{OH})_3$; Bayerite) 결정상이 존재하는 것을 확인할 수 있다. pH가 9인 경우에는 깁사이트($\text{Al}(\text{OH})_3$; Gibbsite) 결정상과 베마이트($\text{AlO}(\text{OH})$; Boehmite) 결정상이 함께 존재하는 것을 확인할 수 있다. pH가 8 및 7인 경우에는 깁사이트($\text{Al}(\text{OH})_3$; Gibbsite) 결정상과 바이어라이트($\text{Al}(\text{OH})_3$; Bayerite) 결정상이 존재하지 않고 베마이트($\text{AlO}(\text{OH})$; Boehmite) 결정상만이 존재하는 것을 확인할 수 있다. pH가 4인 경우에는 어떠한 결정상도 존재하지 않는 것을 확인할 수 있다.
- [0069] <실험예 3>
- [0070] 알루미늄 폐액을 기공 크기 $1\mu\text{m}$, 두께 0.22mm인 종이 필터(일본 어드밴테크사의 제품명 5C)로 여과하여 기름 성분, 불순물 등을 걸러내었다.
- [0071] 여과가 이루어진 알루미늄 폐액을 산처리하여 침전물을 선택적으로 얻었다.
- [0072] 상기 산처리는 반응조에 알루미늄 폐액 250ml를 투입하고 질산(HNO_3) 용액 18ml, 황산(H_2SO_4) 용액 18ml를 각각 투입한 후 80°C 정도의 온도에서 교반하면서 8시간 동안 실시하여 질산 용액과 황산 용액 각각을 사용한 경우들에 대한 침전물 형태를 관찰하였다.
- [0073] 상기 질산(HNO_3) 용액과 상기 황산(H_2SO_4) 용액은 농도가 60% 정도인 것을 사용하였으며, 교반 속도는 알루미늄 폐액 내에 혼재하는 알루미늄 이온(Al^{3+}), 수산화이온(OH^-), 잔류하는 깁사이트(gibbsite)($\text{Al}(\text{OH})_3$) 성분이 충분히 분산되어 반응할 수 있도록 300rpm 정도가 되게 하였으며, 상기 산처리의 pH는 8 정도 였다. 상기 산처리 공정 동안에 증발되는 증발량 만큼 증류수를 지속적으로 공급하여 알루미늄 폐액과 무기산 용액의 전체 함량이 일정하게 유지되게 하였다.
- [0074] 상기와 같은 산처리 공정에 의해 침전물이 생성되었으며, 산처리 공정을 수행한 후에 침전물을 선택적으로 분리해 내었다. 침전물은 종이 필터를 이용하여 여과하는 방법으로 선택적으로 분리해 내었다.
- [0075] 선택적으로 분리한 침전물을 에탄올로 2회 세정하였다. 상기 세정은 300ml의 에탄올에 침전물을 담그고 300rpm의 교반 속도로 1분 동안 교반하는 과정으로 이루어졌다.
- [0076] 세정 후에는 건조 오븐에서 80°C 의 온도로 24시간 동안 건조 공정을 수행하였다.
- [0077] 상기 실험에 3에 따라 얻어진 침전물에 대한 X-선 회절(XRD) 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0078] 도 3을 참조하면, 황산(H_2SO_4) 용액으로 산처리한 경우에는 황산나트륨(Na_2SO_4 ; Sodium Sulfate)과 세나다이트(Na_2SO_4 ; Thenardite) 결정상이 생성되는 것을 확인할 수 있다. 반면에 질산(HNO_3) 용액으로 산처리한 경우에는 베마이트($\text{AlO}(\text{OH})$; Boehmite) 결정상이 생성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0079] <실험예 4>
- [0080] 알루미늄 폐액을 기공 크기 $1\mu\text{m}$, 두께 0.22mm인 종이 필터(일본 어드밴테크사의 제품명 5C)로 여과하여 기름 성분, 불순물 등을 걸러내었다.
- [0081] 여과가 이루어진 알루미늄 폐액을 산처리하여 침전물을 선택적으로 얻었다.
- [0082] 상기 산처리는 반응조에 알루미늄 폐액 250ml를 투입하고 질산(HNO_3) 용액 18ml를 투입한 후 80°C 정도의 온도에서 교반하면서 1~8시간 동안 실시하였다.
- [0083] 상기 질산(HNO_3) 용액은 농도가 60% 정도인 것을 사용하였으며, 교반 속도는 알루미늄 폐액 내에 혼재하는 알루미늄 이온(Al^{3+}), 수산화이온(OH^-), 잔류하는 깁사이트(gibbsite)($\text{Al}(\text{OH})_3$) 성분이 충분히 분산되어 반응할 수 있도록 300rpm 정도가 되게 하였으며, 상기 산처리의 pH는 8 정도 였다. 상기 산처리 공정 동안에 증발되는 증

발량 만큼 증류수를 지속적으로 공급하여 알루미늄 폐액과 무기산 용액의 전체 함량이 일정하게 유지되게 하였다.

- [0084] 상기와 같은 산처리 공정에 의해 침전물이 생성되었으며, 산처리 공정을 수행한 후에 침전물을 선택적으로 분리해 내었다. 침전물은 종이 필터를 이용하여 여과하는 방법으로 선택적으로 분리해 내었다.
- [0085] 선택적으로 분리한 침전물을 에탄올로 2회 세정하였다. 상기 세정은 300ml의 에탄올에 침전물을 담그고 300rpm의 교반 속도로 1분 동안 교반하는 과정으로 이루어졌다.
- [0086] 세정 후에는 건조 오븐에서 80℃의 온도로 24시간 동안 건조 공정을 수행하였다.
- [0087] 상기 실험예 4에 따라 얻어진 침전물에 대하여 교반 시간에 따른 침전물의 양과 X-선회절을 통한 결정상을 관찰하여 아래의 표 1에 나타내었다.

표 1

교반 시간(hr)	침전물의 양(precipitation amount)(g)	결정상
1	4.78	베마이트+깁사이트
2	4.09	베마이트
4	4.17	베마이트
8	4.22	베마이트

[0089] 표 1을 참조하면, 1시간 동안 교반한 경우에 침전물의 양이 제일 많았으나 원하지 않는 깁사이트 결정상이 존재하므로 바람직하지 않으며, 2시간 이상 동안 교반한 경우에는 베마이트 결정상만이 존재하는 것으로 관찰되었다.

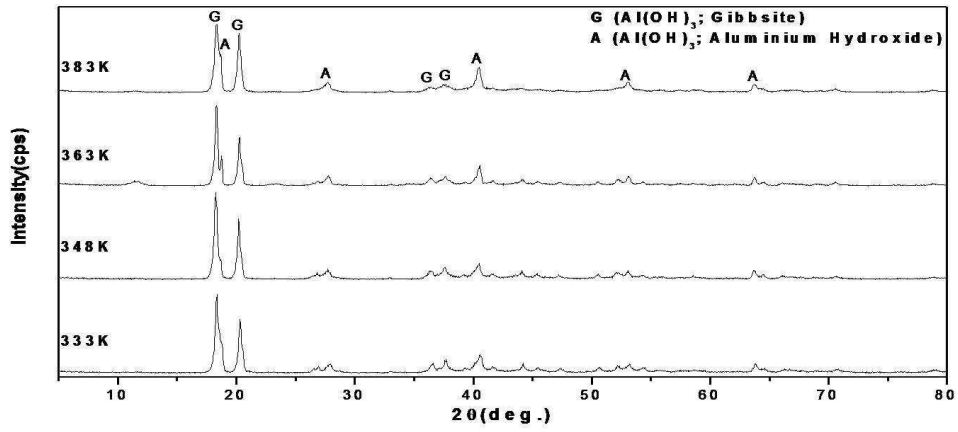
[0090] <실험예 5>

- [0091] 알루미늄 폐액을 기공 크기 1 μ m, 두께 0.22mm인 종이 필터(일본 어드밴테크사의 제품명 5C)로 여과하여 기름 성분, 불순물 등을 걸러내었다.
- [0092] 여과가 이루어진 알루미늄 폐액을 산처리하여 침전물을 선택적으로 얻었다.
- [0093] 상기 산처리는 반응조에 알루미늄 폐액 250ml를 투입하고 질산(HNO₃) 용액 18ml를 투입한 후 80℃ 정도의 온도에서 교반하면서 8시간 동안 실시하였다.
- [0094] 상기 질산(HNO₃) 용액은 농도가 60% 정도인 것을 사용하였으며, 교반 속도는 알루미늄 폐액 내에 혼재하는 알루미늄 이온(Al³⁺), 수산화이온(OH⁻), 잔류하는 깁사이트(gibbsite)(Al(OH)₃) 성분이 충분히 분산되어 반응할 수 있도록 300rpm 정도가 되게 하였으며, 상기 산처리의 pH는 8 정도 였다. 상기 산처리 공정 동안에 증발되는 증발량 만큼 증류수를 지속적으로 공급하여 알루미늄 폐액과 무기산 용액의 전체 함량이 일정하게 유지되게 하였다.
- [0095] 상기와 같은 산처리 공정에 의해 침전물이 생성되었으며, 산처리 공정을 수행한 후에 침전물을 선택적으로 분리해 내었다. 침전물은 종이 필터를 이용하여 여과하는 방법으로 선택적으로 분리해 내었다.
- [0096] 실험예 5에 따라 선택적으로 분리한 세정전의 침전물에 대한 X-선회절 패턴(도 4에서 Before washing에 해당)을 도 4에 나타내었으며, 실험예 5에 따라 선택적으로 분리한 후 에탄올로 2회 세정하고 건조 오븐에서 80℃의 온도로 24시간 동안 건조 공정을 수행하여 얻은 침전물에 대한 X-선회절 패턴(도 4에서 After washing에 해당)을 도 4에 나타내었다. 상기 세정은 300ml의 에탄올에 침전물을 담그고 300rpm의 교반 속도로 1분 동안 교반하는 과정으로 이루어졌다.
- [0097] 도 4를 참조하면, 선택적으로 분리한 세정전의 침전물의 경우에 베마이트(AlO(OH); Boehmite)와 질산나트륨(NaNO₃; Sodium Nitride) 결정상이 존재하는 것을 확인할 수 있고, 선택적으로 분리하여 세정과 건조 공정을 거친 침전물의 경우에는 베마이트(AlO(OH); Boehmite) 결정상만이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

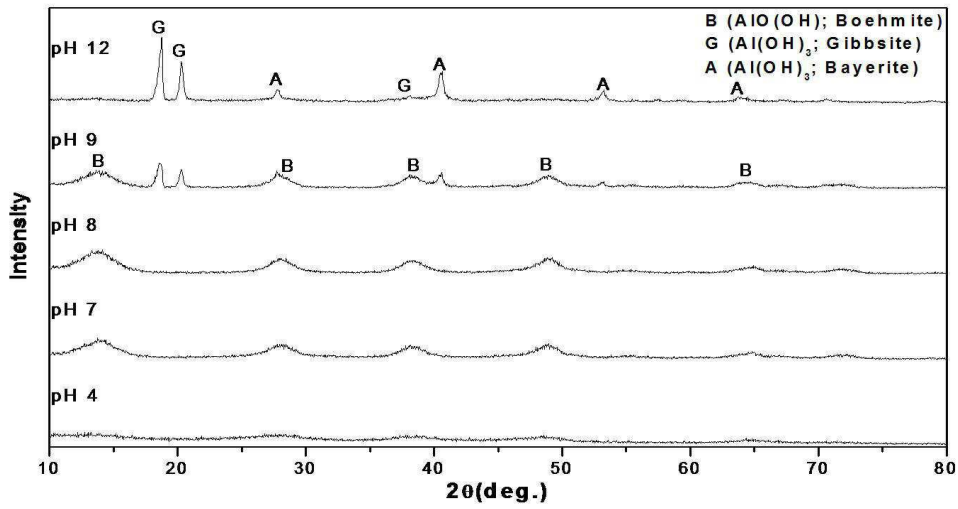
- [0098] 도 5는 실험예 5에 따라 선택적으로 분리하고 세정과 건조 공정을 거친 베마이트 침전물에 대한 입경(particle diameter) 분포 특성을 3회 측정된 PSA(particle size analyser) 분석 그래프이다.
- [0099] 도 5를 참조하면, 베마이트 침전물은 1~100 μ m 크기 범위에 주로 존재하고 있으며 3회 측정시 평균입경 10~20 μ m 범위에 존재하였다.
- [0100] 도 6 내지 도 8은 실험예 5에 따라 선택적으로 분리하고 세정과 건조 공정을 거친 베마이트 침전물을 보여주는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진들이다.
- [0101] 도 6 내지 도 8을 참조하면, 1~200 μ m 범위의 입경을 갖는 결정들이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.
- [0102] <실험예 6>
- [0103] 실험예 5에 따라 선택적으로 분리하고 세정과 건조 공정을 거친 베마이트 침전물을 전기로에 장입하고, 5 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 1100~1300 $^{\circ}$ C의 온도까지 승온한 후 1시간 동안 열처리하여 알루미나를 수득하였다.
- [0104] 도 9는 실험예 6에 따라 수득한 알루미나의 X-선 회절 패턴을 보여주는 그래프이다.
- [0105] 도 9를 참조하면, 1100 $^{\circ}$ C에서 열처리한 경우에는 γ -알루미나 결정상이 관찰되었고, 1200 $^{\circ}$ C에서 열처리한 경우에는 δ -알루미나 결정상과 소듐알루미늄옥사이드($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3$; Sodium Aluminum Oxide) 결정상이 관찰되었으며, 1300 $^{\circ}$ C에서 열처리한 경우에는 소듐알루미늄옥사이드($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3$; Sodium Aluminum Oxide) 결정상과 α -알루미나 결정상이 관찰되었다.
- [0106] <실험예 7>
- [0107] 실험예 5에 따라 선택적으로 분리하고 세정과 건조 공정을 거친 베마이트 침전물을 전기로에 장입하고, 5 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 1200 $^{\circ}$ C의 온도까지 승온한 후 1~2시간 동안 열처리하여 알루미나를 수득하였다.
- [0108] 도 10은 실험예 7에 따라 수득한 알루미나의 X-선 회절 패턴을 보여주는 그래프이다.
- [0109] 도 10을 참조하면, 1시간 동안 열처리한 경우와 2시간 동안 열처리한 경우 모두에서 δ -알루미나 결정상, 소듐알루미늄옥사이드($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3$; Sodium Aluminum Oxide) 결정상 및 α -알루미나 결정상이 관찰되었다.
- [0110] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범위내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

도면

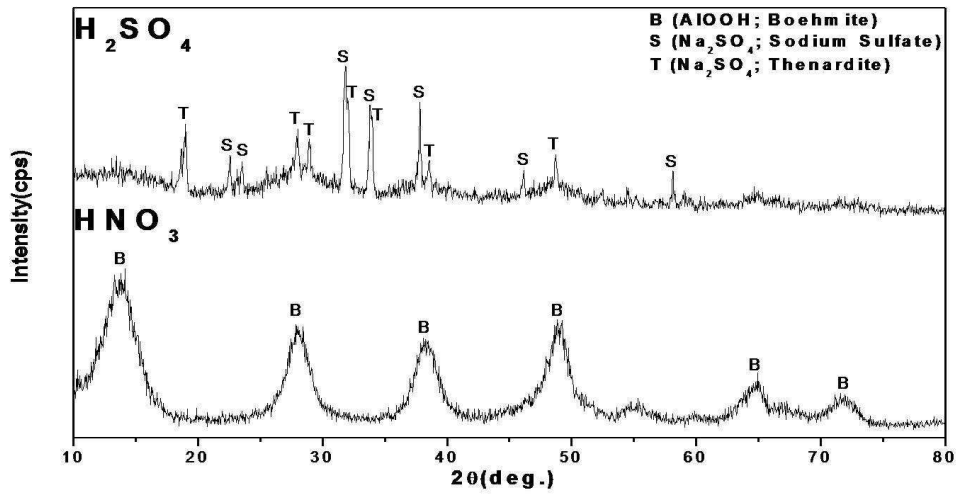
도면1



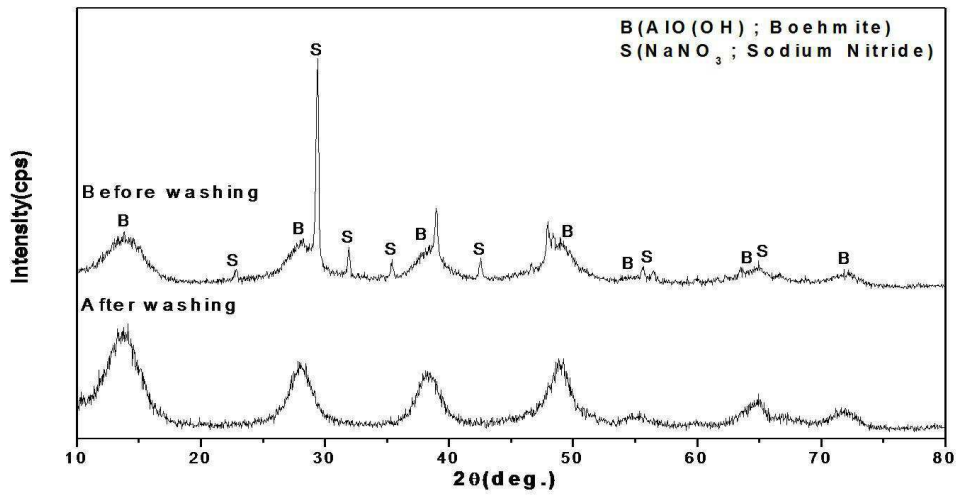
도면2



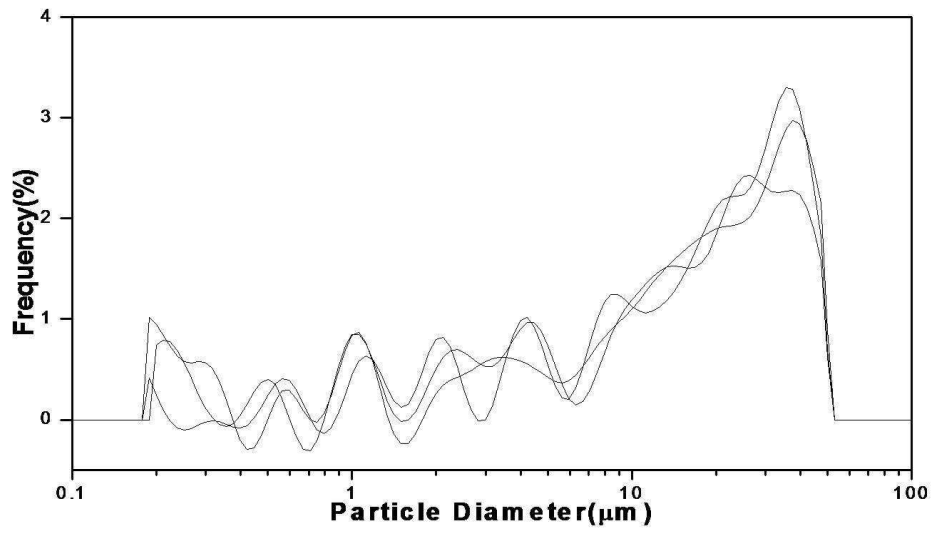
도면3



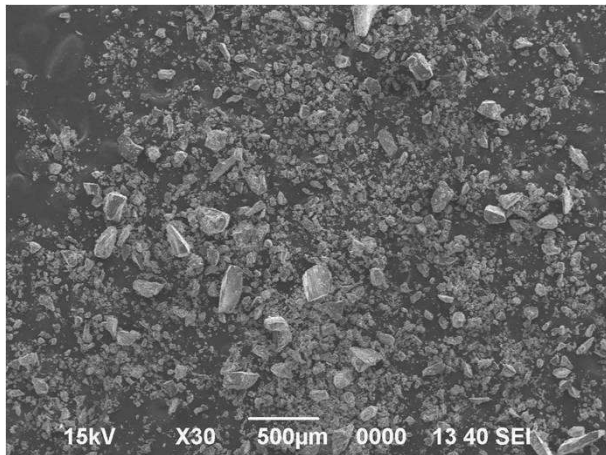
도면4



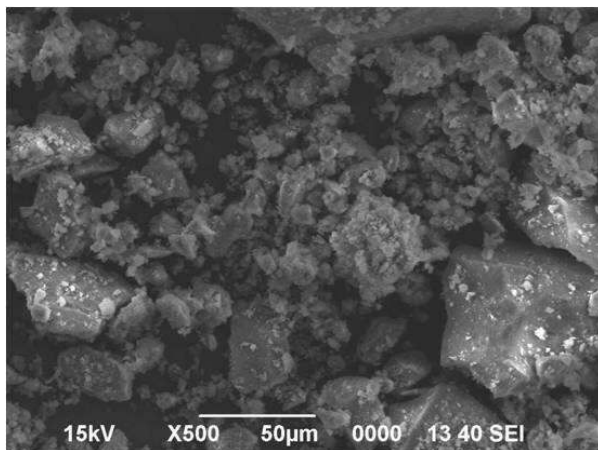
도면5



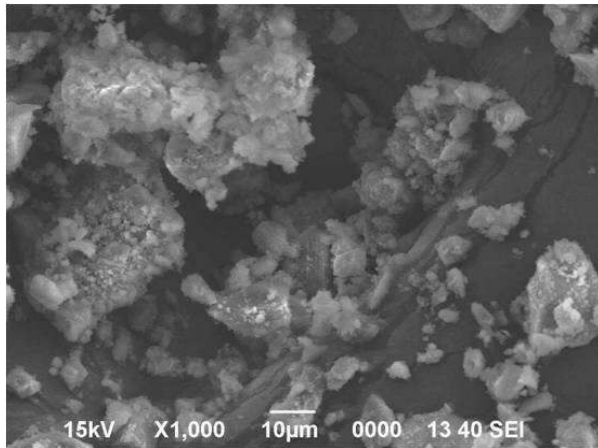
도면6



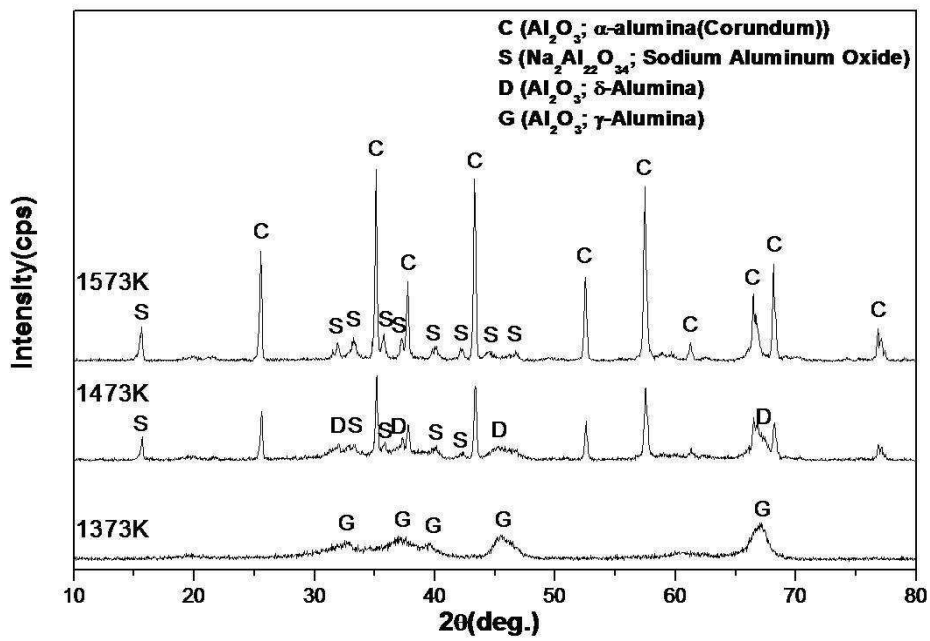
도면7



도면8



도면9



도면10

