(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0019840
(43) 공개일자 2008년03월05일

(51) Int. Cl.
C01F 7/46 (2006.01) *C01F 7/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0082272
(22) 출원일자 2006년08월29일
심사청구일자 2006년08월29일

(71) 출원인
이창섭
대구 수성구 중동 542-8 다전주택아파트 306
계명대학교 산학협력단
대구 달서구 신당동 1000번지
(72) 발명자
이창섭
대구 수성구 중동 542-8 다전주택아파트 306
전재목
경북 포항시 북구 죽도2동 670-16
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김일환

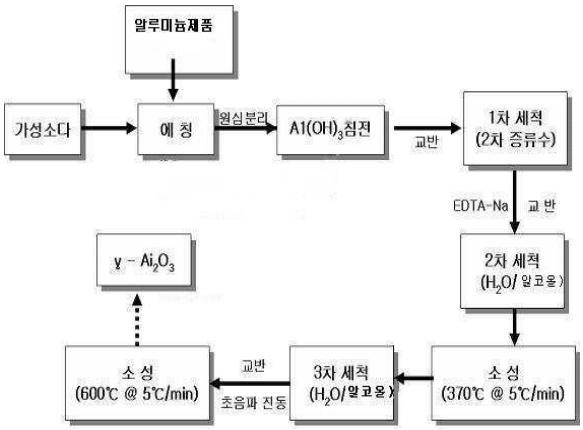
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 알루미늄 에칭부산물의 개선된 정제방법

(57) 요 약

본 발명은 에칭부산물의 정제 방법에 대한 것이다. 본 발명에 의한 에칭부산물의 정제 방법은 에칭부산물에서 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)을 포함하는 고형침전물을 수집하는 단계; 상기 수집된 고형침전물을 교반세척하는 단계; 및 상기 교반세척된 침전물을 일정한 온도에서 소성하는 단계;를 포함한다. 본 발명의 에칭부산물의 정제 방법에 따르면, 인체에 유해한 휘발성 유기화합물의 사용 없이 에칭 공정 이후의 부산물에서 환경친화적으로 수산화알루미늄을 효과적으로 정제하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정순분

대구 달서구 감삼동 166-29

이인선

대구 수성구 범어동 88-6 범어청구하이츠 105-1402

이형락

대구 수성구 범어1동 371 궁전맨션 2동 609

특허청구의 범위

청구항 1

에칭부산물에서 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)을 포함하는 고형침전물을 수집하는 단계;

상기 수집된 고형침전물을 교반세척하는 단계; 및

상기 교반세척된 침전물을 일정한 온도에서 소성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 에칭부산물의 정제방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 고형침전물을 수집하는 단계는 원심분리법을 이용하여 수집하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 에칭부산물의 정제방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 교반세척하는 단계는,

상기 고형침전물을 2차 증류수로 세척하는 1차 교반세척단계;

상기 침전물을 착화제를 첨가하여 알루미늄을 제외하는 무기물을 착화하는 단계; 및

상기 침전물을 물과 알코올을 포함하는 혼합용매로 세척하는 2차 교반세척단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 에칭 부산물의 정제방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 착화제는 EDTA-Na인 것을 특징으로 하는 알루미늄 에칭 부산물의 정제방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 2차 교반세척단계의 혼합용매는 물과 알코올을 부피비로 8:2로 혼합한 혼합용매인 것을 특징으로 하는 알루미늄 에칭 부산물의 정제방법.

청구항 6

제 3항 또는 제5항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 알루미늄 에칭 부산물의 정제방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 소성하는 단계는,

350℃ 내지 370℃의 범위 이내의 고온에서 소성하는 1차 소성하는 단계;

상기 1차 소성 후에 초음파 세척기를 이용하여 물과 알코올을 포함하는 혼합용매로 교반세척하는 3차 교반세척단계; 및

상기 3차 교반세척된 침전물을 600℃ 내지 900℃의 범위 이내의 고온에서 소성하는 2차 소성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 에칭 부산물의 정제방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 1차 소성하는 단계에서,

350℃부터 370℃에 이를 때까지 분당 5℃씩 상승시켜 상기 고형침전물을 소성하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 에칭 부산물의 정제방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 혼합용매는 물과 알코올을 부피비로 9:1로 혼합한 용매인 것을 특징으로 하는 알루미늄 에칭 부산물의 정제방법.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 알루미늄 에칭 부산물의 정제방법.

청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 2차 소성하는 단계에서,

600℃부터 900℃에 이를 때까지 분당 5℃씩 상승시켜 상기 고형침전물을 소성하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 에칭 부산물의 정제방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<2> 본 발명은 알루미늄 에칭부산물의 정제 방법에 대한 것이다. 더욱 상세하기로는, 알루미늄 제품의 표면처리과정 중 에칭조에서 발생하는 폐부산물을 효과적으로 정제하여 고순도의 수산화알루미늄을 수득하는 알루미늄 에칭부산물의 정제 방법에 대한 것이다.

<3> 일반적으로 알루미늄재료는 화학적인 내식성이 취약하므로 제품을 만들 때 화학적 내식성을 증대시키기 위하여 알루미늄제품 표면에 인공적으로 산화피막을 형성한다. 이러한 표면처리과정은 에칭과 전해 두 공정을 통해서 이루어지는데, 에칭공정에서는 산 또는 알칼리로써 알루미늄표면에 형성되어있는 오염물층을 제거하며, 전해공정은 전해조에서 아노다이징(anodizing)을 함으로써 이루어진다.

<4> 현재 대부분의 알루미늄공장에서 적용하는 알칼리 에칭공정에서는 약 3%에 해당하는 알루미늄이 에칭되어 다른 불순물과 함께 수산화물의 침전으로 폐액 및 폐부산물을 형성하고 있다. 그러나 이때 발생하는 부산물은 알미늄 자체에 포함된 불순물 이외에 여러 가지 유,무기 화합물의 첨가제 및 처리제가 포함되어 있어서 순도가 매우 낮아 폐기물의 성격에 가깝다. 그래서, 종래 알루미늄 업체에서 발생되는 다량의 폐부산물은 순도가 낮아 상품가치가 없기 때문에 지금까지는 야적장에 쌓아놓거나 폐기물 처리업체에 처리비용을 지불하면서 처리해왔다.

<5> 따라서, 알루미늄 제조업에서는 이 부산물의 가공문제에 대하여 끊임없는 연구가 이루어져 왔다.

<6> 또한, 종래 에칭부산물의 정제공정에서는 벤젠과 같은 휘발성유기화합물을 함유하는 유기용매를 사용하여 세척하는 공정을 포함하는 것이 일반적이었는데, 휘발성유기화합물은 인체에 유해하며 환경을 훼손할 염려가 있어 그 사용을 제한할 필요가 있다. 따라서, 종래 에칭부산물의 정제공정에서 사용하던 인체에 유해한 휘발성유기화합물을 함유하지 않는 유기용매를 개발하여 사용할 필요성이 있었다.

<7> 또한 기존의 알루미나 제조방법으로는 보오크사이트 원괴를 가열, 가압상태에서 고농도의 가성소다용액에 녹여 얻어진 알루미늄산소다를 가수분해하고, 석출된 물질을 하소하는 베이어(Bayer)법, 암모늄명반을 하소시키는 열분해법, 알루미늄 알콕사이드를 가수분해하여 생성된 수산화알루미늄을 하소하는 가수분해법, 무기알루미늄의 중화법, 고순도 알루미늄 금속의 불꽃방전법등이 있다. 그러나 베이어법은 현재까지 많이 사용되는 방법이기는 하나, 보오크사이트 원괴를 가성소다에 녹여서 제조하기 때문에 나트륨을 비롯한 다른 금속의 불순물을 상당량 포함하므로 고순도의 알루미나를 얻기가 어려운 문제점이 있으며, 암모늄 명반의 열분해법은 생산단가가 높고 부산물로서 발생하는 암모니아와 아황산가스를 제거해야하는 단점이 있고, 가수분해법은 가수분해시 얻어지는 수산화알루미늄 침전이 응집체를 형성하므로 분쇄를 해야 원하는 크기를 얻을 수 있으며 입자의 형상도 구형이 아닌 단점이 있다. 중화법도 입자가 큰 문제점이 있으며, 불꽃방전법은 고순도의 제품을 얻기가 어려우며, 입자의 크기가 불균일한 단점이 있다. 따라서, 이러한 문제점들을 해결하면서 고순도의 알루미나를 얻기 위한 방법이 꾸준히 개발되어 오고 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<8> 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 알루미늄제품의 표면처리 에칭 공정에서 발생하는 부산물 중에 포함된 불순물을 환경친화적으로 제거하면서 고순도의 알루미나의 수득률를 최대한 높임으로써, 에칭조의 폐부산물 처리비용을 절감하며, 순도가 낮아 상품가치가 없었던 저순도의 수산화알루미늄을 가공하여 부가가치가 높은 고순도의 정밀화학재료인 알루미나를 생산할 수 있는 개선된 에칭부산물의 정제방법을 제공하고자 하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<9> 상술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 알루미늄 에칭부산물의 정제방법은 에칭부산물에서 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)을 포함하는 고형침전물을 수집하는 단계; 상기 수집된 고형침전물을 교반세척하는 단계; 및 상기 교반세척된 침전물을 일정한 온도에서 소성하는 단계; 를 포함한다.

<10> 상기 고형침전물을 수집하는 단계는 원심분리법을 이용하여 수집하는 것이 바람직하다.

<11> 상기 교반세척하는 단계는, 상기 고형침전물을 2차 증류수로 세척하는 1차 교반세척단계; 상기 침전물을 착화제를 첨가하여 알루미늄을 제외하는 무기물을 착화하는 단계; 및 상기 침전물을 물과 알코올을 포함하는 혼합용매로 세척하는 2차 교반세척단계;를 포함하는 것이 바람직하다.

<12> 상기 착화제는 EDTA-Na인 것이 바람직하다.

<13> 상기 2차 교반세척단계의 혼합용매는 물과 알코올을 부피비로 8:2로 혼합한 혼합용매인 것이 바람직하다.

<14> 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<15> 상기 소성하는 단계는, 350℃ 내지 370℃의 범위 이내의 고온에서 소성하는 1차 소성하는 단계; 상기 1차 소성 후에 초음파 세척기를 이용하여 물과 알코올을 포함하는 혼합용매로 교반세척하는 3차 교반세척단계; 및 상기 3차 교반세척된 침전물을 600℃ 내지 900℃의 범위 이내의 고온에서 소성하는 2차 소성하는 단계;를 포함하는 것이 바람직하다.

<16> 상기 1차 소성하는 단계에서, 350℃부터 370℃에 이를 때까지 분당 5℃씩 상승시켜 상기 고형침전물을 소성하는 것이 바람직하다.

<17> 상기 3차 교반세척단계에 사용되는 혼합용매는 물과 알코올을 부피비로 9:1로 혼합한 용매인 것이 바람직하다.

<18> 상기 3차 교반세척단계의 혼합용매에서 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<19> 상기 2차 소성하는 단계에서, 600℃부터 900℃에 이를 때까지 분당 5℃씩 상승시켜 상기 고형침전물을 소성하는 것이 바람직하다.

<20> 이하, 본 발명에 따른 알루미늄 에칭부산물의 정제방법을 첨부한 도면 및 실시예에 따라 상술한다. 다만, 하기의 실시예가 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

<21> 도 1은 본 발명에 의한 알루미늄 에칭부산물의 정제방법을 나타내는 공정도이다.

<22> 알루미늄 에칭탱크에서 회수되는 부산물은 주성분은 수산화 알루미늄과 알루미늄 원괴인 보오크사이트 외에도 알루미늄 제품의 생산까지 각종 처리공정에서 포함되는 나트륨, 실리콘, 칼슘, 마그네슘, 철, 구리 등의 무기계와 다크유 등 유기계의 불순물을 포함하고 있다.

<23> 도 1의 공정도에서처럼, 증류수와 혼합용매를 이용하여 수용성 및 유기계 불순물을 제거한 후, 착화제를 이용하여 경수 성분과 금속성분을 분리하며, 2단계로 이루어진 소성공정에서는 주된 불순물인 나트륨을 비롯한 전이금속과 유기계 불순물들을 제거한다.

<24> 본 발명에 따른 정제방법에서는 먼저, 에칭부산물에서 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)을 포함하는 고형침전물을 수집한다.

<25> 일반적으로 행해지는 알루미늄 에칭부산물의 고형 침전물 내에는 수산화 알루미늄 이외에도, 수산화나트륨, 황산알루미늄 및 미량의 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화철, 수산화구리 등이 포함된다.

<26> 용액 중에 형성된 미세한 침전을 수집하는 방법으로는 원심분리법과 여과법을 이용할 수 있다.

<27> 여과법을 적용하기 위해서는 미세한 침전을 여과할 수 있는 세공을 가진 여과포를 사용해야 하며, 현재 사용되고 있는 기술 수준에서는 이 여과법이 여과하는데 시간이 너무 오래 걸리고 또한 에칭조의 구조상 침전을 수거하기에는 곤란한 점이 있다. 따라서, 생산성을 고려해야하는 알루미늄 표면처리공정에는 원심분리법을 이용하여 고형침전물을 수집하는 것이 바람직하다.

<28> 원심분리법은 시판되는 원심분리기라면 어느 것이라도 사용하여 분리할 수 있다.

<29> 그 다음, 수집된 침전물을 순수한 증류수로서 교반세척하여 수용성 불순물을 제거한다. 이때 제거되는 수용성 불순물로는 대체로 물에 대한 용해도가 큰 수산화나트륨이나 황산 알루미늄, 비교적 용해도가 작은 수산화칼륨과 같은 성분들이 있다. 또한, 방향족 유기물질인 알루미늄 인고트를 압출할 때 알루미늄과 압출 다이간의 마찰과 열을 줄이기 위해서 표면에 바르는 다크유의 경우, 비중이 가볍고 교반을 하면 물에 녹지는 않지만 물과 혼합해서 제거될 수 있어, 증류수에 의한 교반세척단계에서 포함된 상술한 성분들이 제거된다.

<30> 그 다음, 수용성 성분들이 제거된 침전물에 착화제를 첨가해서 알루미늄을 제외한 나머지 무기계 불순물을 수용성 착물로 형성한다.

<31> 사용하는 착화제는 알루미늄과는 착물을 형성하기 곤란하면서 다른 무기계 성분들과는 수용성 착물을 형성하기 용이한 것이 바람직하다.

<32> 본 발명에 따른 정제방법에서는 착화제로서 EDTA-Na(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, disodium salt)를 사용하는 것이 바람직하다.

<33> EDTA-Na의 사용량은 시료 1kg당 EDTA-Na 2.0g 내지 5.0g을 첨가하는 것이 바람직하다.

<34> 착화제를 첨가하여 알루미늄을 제외한 무기계 불순물을 착물화한 다음, 혼합용매를 사용해서 교반세척한다.

<35> 본 발명에서 사용할 수 있는 혼합 용매로는 물과 알코올을 부피비로 8:2로 혼합한 혼합용매가 바람직하다.

<36> 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<37> 상술한 혼합용매로서 교반세척하여 잔존하는 수용성불순물과 지방족계 및 분해된 유기물을 용매추출한다.

<38> 그 다음, 교반세척된 침전물을 일정한 온도에서 소성하는 공정을 행한다.

<39> 상기 소성공정은 고형침전물을 고온에서 소성하여 남아있는 휘발성물질을 휘발시키면서 수산화알루미늄 침전표면의 공동을 이완시키는 제1차 소성단계, 노출된 불순물을 초음파 세척기를 사용하여 교반과 함께 초음파진동을 가해주면서 혼합용매로 세척하여 세공속의 나트륨 및 기타이온들을 제거하는 제3차 교반세척단계, 및 1차 소성단계의 온도보다 고온에서 소성하여 일정순도의 알루미나를 얻는 제2차소성단계를 포함한다.

<40> 상기 제1차 소성단계는 고형침전물을 350℃~370℃의 온도에서 소성한다.

<41> 상기 온도범위내에서 분당 5℃씩 승온하여 370℃의 온도에서 소성하여 잔여하는 휘발성 물질을 휘발시키면서 수산화 알루미늄 침전 표면의 공동을 이완시킨다.

<42> 그 다음, 노출된 불순물을 초음파 진동을 가하면서, 물과 알코올을 부피비로 9:1로 혼합한 혼합 용매를 사용해서 세척한다. 이 세척과정을 통해서 세공 속의 나트륨 및 기타 이온들을 효과적으로 제거할 수 있다.

<43> 이 단계의 혼합 용매에서 사용할 수 있는 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 이소프로판올로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<44> 그 다음, 600℃ 내지 900℃의 온도에서 2차 소성 단계를 수행한다. 이 때, 600℃부터 900℃에 이를 때까지 분당 5℃씩 승온하여 소성하는 것이 바람직하다. 600℃ 내지 900℃의 온도에서 2시간 동안 소성시켜 얻은 알루미나의 경우 99.94%의 고순도 제품으로 γ-형의 알루미나가 생산된다.

<45> 이하, 본 발명에 따른 실시예를 참고하여 본 발명을 상술한다. 다만, 본 발명의 다음의 실시예에 의해서 제한적으로 해석되는 것은 아니다.

<46> {실시예}

<47> 알루미늄 제품을 가성소다를 이용하여 에칭공정을 거친 후에 생성된 폐액 중 침전된 고형의 에칭 부산물을 시료로써 사용하였다.

<48> 폐액을 원심 분리기를 이용하여 침전물을 수집하였다. 그 다음, 125g의 시료를 수집하여 5개의 용기에 각 25g씩 나누어서 담고, 시료 1, 시료 2, 시료 3, 시료 4, 시료 5의 택으로 구분하였다.

<49> 먼저, 시료 1 내지 시료 5의 5개의 시료를 모두 증류수로 교반세척하였다.

<50> 그 다음, 시료 1을 제외한 시료 2 내지 시료 5의 4개의 시료에 각 0.07g의 EDTA-Na의 착화제를 첨가하였다. 그리고, 물과 이소프로판올을 8:2로 혼합한 혼합용액을 사용하여 교반세척하였다.

<51> 그 다음, 시료 1과 2를 제외한 시료 3 내지 시료 5의 3개의 시료를 350℃ 에서 부터 분당 5℃ 씩 승온하여 370℃의 온도에서 소성시켰다.

<52> 그 다음, 시료 1 내지 시료 3을 제외한 시료 4와 시료 5의 2개의 시료를 물과 이소프로판올을 9:1의 부피비로 혼합한 혼합 용매를 사용해서 초음파기로 초음파진동을 가하면서 교반세척하였다.

<53> 그 다음, 시료 5를 600℃ 에서 부터 분당 5℃ 씩 승온하여 900℃의 온도에서 소성시켰다.

<54> 이렇게 하여 실시예의 각 공정에서 얻은 시료 1 내지 시료 5의 5개의 각 시료에 대해서 TGA(Thermogravimetric Analysis)분석을 수행하였으며, 상기 시료 3 내지 5의 1차 소성단계를 거친 시료들의 경우, 380℃부근의 소성온도 이후에 중량의 최대한의 감량이 일어났다.

<55> 또한, 시료 5를 승온속도를 분당 5℃씩 승온하여 600℃ 에서 2시간 동안 소성한 결과 평균 수율이 70.4%인 17.5g의 결과물을 얻었으며, 이 시료 5의 결과물을 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 한 결과, γ-Al_2O_3 의 뚜렷한 특징으로 보이는 회절 스펙트럼을 확인할 수 있었다.

<56> 또한, ICP(Inductively Coupled Plasma)로 각 공정별로 처리된 각 시료들의 처리된 결과물의 성분을 분석한 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

표 1

<57>

시료	처리조건	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Na	Si
1	1차교반세척	98.8182	0.0185	0.0237	0.0634	0.0744	0.5826	0.4188
2	2차교반세척	99.1053	0.0187	0.0113	0.0591	0.0722	0.3604	0.3649
3	1차소성	99.4109	0.0038	0.0097	0.0629	0.0626	0.0688	0.3810
4	3차교반세척	99.4553	0.0128	0.0103	0.0693	0.0462	0.1505	0.2554
5	2차소성	99.9435	0.0001	0.0011	0.0051	0.0052	0.0112	0.0337

<58> 상기 표에서 각 원소의 함량은 각 시료의 전체 함량에 대한 백분율(%)이다.

<59> 상기 표에서 알 수 있듯이, 시료 1 내지 시료 5에 있어서, 각 처리 단계를 모두 거친 시료 5의 경우, 99.94%이상의 알루미늄 함량을 나타내고 있어서 상당히 고순도의 알루미나을 회수할 수 있음을 보이고 있다. 즉, 본 발명에 따른 공정을 거치면서 알루미나의 순도가 단계적으로 증가하고, 최종적으로 2차 소성단계까지 완료한 시료의 결과물의 경우 매우 고순도의 알루미나 제품을 회수할 수 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

<60> 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명에 따르면, 에칭조에서 발생하는 부산물에 포함된 각종 유, 무기계 불순물을 환경친화적으로 효과적으로 제거할 수 있으므로, 폐기물 처리비용을 절감할 수 있고, 또한 수산화알루미늄을 부가가치가 높은 고순도의 알루미나로 가공하여 제공할 수 있는 효과가 있다.

<61> 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특정의 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형 실시 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형 실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어서는 안 될 것이다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명에 의한 알루미늄 에칭부산물의 개선된 정제방법을 나타내는 공정도이다.

도면

도면1

