



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월03일

(11) 등록번호 10-1497012

(24) 등록일자 2015년02월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 9/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2014-0059163

(22) 출원일자 2014년05월16일

심사청구일자 2014년05월16일

(56) 선행기술조사문헌

KR100625521 B1*

KR1020030046950 A*

KR101128880 B1

JP2013256443 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이중현

대전 유성구 엑스포로123번길 65-38, 202동 703호
(도룡동, 스마트시티주상복합아파트)

하이크 벨쉴안

대전 유성구 온천북로33번길 22-8, 101호 (봉명동, 그랜드빌라)

이태혁

대전 서구 계룡로615번길 36, 205호 (탄방동, 베네스트빌라)

(74) 대리인

이동희

전체 청구항 수 : 총 11 항

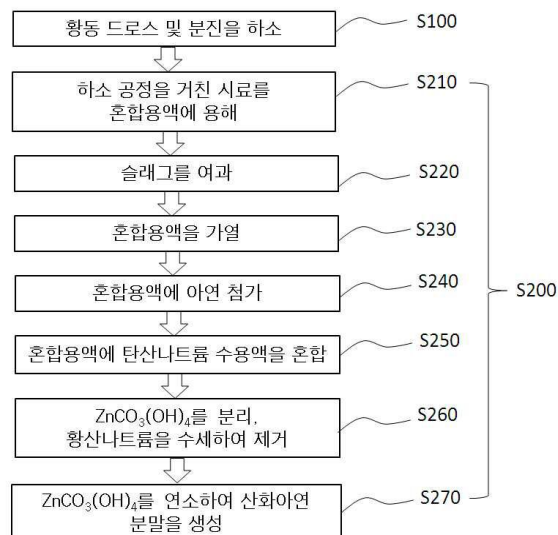
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법 및 이에 의해 제조된 고순도 산화아연 나노 분말

(57) 요약

고순도 산화아연 나노 분말 제조방법 및 이에 의해 제조된 고순도 산화아연 나노 분말이 개시된다. 본 발명의 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법은, 고순도 산화아연 나노 분말을 제조하는 방법으로서, (a) 황동 스크랩 처리 과정에서 발생하는 부산물을 전처리하는 과정으로서 고온에서 열처리 시간 동안 하소(calcination)하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계를 거친 시료를 후처리하여 산화아연 분말을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 황동 스크랩 재활용 과정에서 발생하는 부산물, 예를 들면 황동 드로스 및 분진을 전처리 과정으로서 하소 처리함으로써 순도 99.5% 이상의 종래에 비해 작은 입자 크기를 갖는 산화아연 나노 분말을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

고순도 산화아연 나노 분말을 제조하는 방법으로서,

(a) 황동 드로스(dross) 및 황동 분진을 하소(calcination)하는 단계; 및

(b) 상기 (a)단계를 거친 시료로부터 산화아연 분말을 제조하는 단계를 포함하며,

상기 (b)단계는,

(b1) 상기 (a)단계를 거친 시료를 혼합용액에 용해시키는 단계;

(b2) 상기 (b1)단계에서 생성된 슬래그를 여과하는 단계;

(b3) 상기 (b2)단계를 거친 혼합용액에 아연을 첨가하는 단계;

(b4) 상기 (b3)단계를 거친 혼합용액에 탄산나트륨 수용액을 혼합하는 단계;

(b5) 상기 (b4)단계를 통해 생성된 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 를 분리하고 상기 (b4)단계에서 생성된 황산나트륨을 수세하여 제거하는 단계; 및

(b6) 상기 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 를 연소하여 산화아연 분말을 생성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b4)단계에서 상기 탄산나트륨 수용액과 더불어 물에 분산제를 용해한 용액을 더 혼합하는 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 분산제는 폴리비닐알코올(PolyVinyl Alcohol), 폴리비닐피롤리돈(PolyVinyl Pyrrolidone), 구아검(Guar Gum), 키토산(Chitosan) 중 선택된 하나로 적용되는 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b1)단계에서의 혼합용액은, 산성용액과 물이 혼합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (a)단계에서는 아연보다 이온화 경향이 높은 금속 불순물을 불용성 스피넬 화합물로 전환하며,

상기 (b2)단계에서는 상기 (b1)단계에서 생성된 슬래그를 여과하여 상기 불용성 스피넬 화합물을 제거하는 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (b3)단계는 상기 아연보다 이온화 경향이 낮은 금속 불순물을 여과하여 제거하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (b2)단계와 (b3)단계 사이에는, 상기 (b2)단계를 거친 혼합용액을 설정 온도로 가열하는 단계가 마련되는 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (b4)단계를 통해 생성된 $ZnCO_3(OH)_4$ 는 백색의 젤 형태인 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (b6)단계에서 상기 $ZnCO_3(OH)_4$ 의 연소 과정은 400 내지 1,000℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 (a)단계는 600 내지 1,000℃의 온도에서 1시간 내지 4시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 산화아연 분말은 99.5% 이상의 순도와 18 내지 100nm의 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법.

청구항 13

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은, 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 황동 스크랩 재활용 과정에서 발생하는 부산물, 예를 들면 황동 드로스 및 분진을 전처리 과정으로서 하소 처리함으로써 순도 99.5% 이상의 18 내지 100nm의 입자 크기를 갖는 산화아연 나노 분말을 제조할 수 있는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

일반적으로 산화아연은 고무의 가황촉진제, 합성수지 및 고무의 보강재, 촉매, 전기·전자부품재료, 도료, 안료, 화장품, 의약품 등의 재료로써 용도가 매우 넓은 물질이다.

[0003]

한편, 황동 드로스 및 분진은 황동 스크랩을 재활용 하는 공정에서 발생하며 일반적으로 황동 스크랩을 용융하는 과정에서 발생하는 분진과 용융 후 슬래그의 불밀 분쇄과정에서 발생하는 드로스로 분리 되며, 그 양은 연간 수만 톤 이상 발생하고 있지만, 현재 경제적인 재활용 기술을 보유한 기업이 거의 없어 폐기물로 매립되거나 해

외로 자원이 유출되고 있다.

- [0004] 이와 같은 황동 드로스 및 분진은 아연의 품위가 60 내지 90wt%로 높으나 난용해성 원재료인 산화물, 세라믹, 탄화물, 기타 이물질 등이 포함되어 있어 고순도의 산화아연 및 금속아연으로서 재사용이 어렵다.
- [0005] 산화아연의 제조방법으로는 건식법과 습식법으로 크게 대별되고, 건식법은 간접법과 직접법으로 구분된다. 간접법은 아연 피를 가열하여 아연증기를 발생시키고 이 증기를 외부에서 약 1,100 내지 1,400℃로 간접 가열시키고 공기를 주입시켜 산화아연 분말을 제조하는 방법이다. 직접법은 주로 아연광석 또는 아연 슬래그에 코크스, 석탄 등의 환원제를 첨가하여 가열, 환원하여 아연을 증기 화하고, 이 아연증기를 공기 중에서 산화 반응시켜 산화아연을 얻는 방법이다. 직접법으로 제조된 산화아연의 경우, Pb, Cd, Al 등의 불순물을 포함하고 있어 고순도 산화아연 제조가 어려운 문제점이 있다. 간접법의 경우, 고순도 산화아연의 제조가 가능하나 원재료인 아연 피의 비용이 비싸기 때문에 경제적인 문제점을 가지고 있다.
- [0006] 습식법의 경우, 주로 각종 공정에서 얻어지는 아연 부산물에 황산 등의 용매를 주입하여 아연용액을 만들고 이들 용액에 첨가된 불순물을 침전제를 통해 침전, 분리 후 건조, 배소를 통해 산화 아연 분말을 제조하는 방법이다. 이러한 습식법을 이용하여 아연 부산물에서 산화아연을 제조하는 사례는 아연 도금 공정에서 발생하는 부산물을 이용한 산화아연 제조 방법이 KR1020050053490에 보고된 바 있는데, 제조된 산화아연 분말의 순도는 95%이며 분말 크기는 0.1 내지 1 μ m이다. 이 경우 아연 부산물의 불순물을 분리하는 침전제는 주로 아연 분말이 사용된다. 아연 분말을 이용한 불순물의 제거는 아연에 비해 상대적으로 이온화 경향도가 낮은 금속인 Cu, Fe, Cr, Ni, Pb, Cd, Co와의 치환 반응을 통한 침출이 가능하지만, 아연보다 이온화 경향도가 높은 금속인 Al, Mg, Si, Mn 등의 금속의 침출을 통한 제거는 불가능하기에 높은 순도의 산화 아연 분말을 제조하는 것이 불가능하다.
- [0007] 따라서 이들 이온화 경향이 높은 금속의 제거를 위하여 염화암모늄(NH₄Cl)을 이용한 산화아연 제조 방법이 보고되고 있다. 염화암모늄에 용해되지 않는 Al, Mg, Ca 등의 여과를 통한 제거가 가능하지만, 공정 중 수소(H₂)가 발생하고, 아연의 침출률이 낮다는 문제점이 있어 공정 중 발생하는 수소 처리 비용과 회수율 측면에서 경제성이 떨어진다.
- [0008] 이에, 본 출원인은 습식 침출법을 이용하여 상기에 언급한 황동 드로스 및 분진에서 순도 99.5% 이상, 100nm 이하의 크기를 가지는 산화아연 나노 분말을 제조하는 기술을 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-0625521호 (2006. 09. 12 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은, 황동 스크랩 재활용 과정에서 발생하는 부산물, 예를 들면 황동 드로스 및 분진을 전처리 과정으로서 하소 처리함으로써 순도 99.5% 이상의 18 내지 100nm의 입자 크기를 갖는 산화아연 나노 분말을 제조할 수 있는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법을 제공하는 것이다.

- [0011] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어 질 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 측면에 따르면, 고순도 산화아연 나노 분말을 제조하는 방법으로서, (a) 황동 스크랩 처리과정에서 발생하는 부산물을 전처리하는 과정으로서 고온에서 열처리 시간 동안 하소(calcination)하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계를 거친 시료를 후처리하여 산화아연 분말을 제조하는 단계를 포함하는 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법이 제공될 수 있다.

- [0013] 상기 (b) 단계는, (b1) 상기 (a) 단계를 거친 시료를 혼합용액에 용해시키는 단계; (b2) 상기 (b1) 단계에서 생성된 슬래그를 여과하는 단계; (b3) 상기 (b2) 단계를 거친 혼합용액에 아연을 첨가하는 단계; (b4) 상기 (b3) 단계

를 거친 혼합용액에 탄산나트륨 수용액을 혼합하는 단계; (b5) 상기 (b4)단계를 통해 생성된 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 를 분리하고 상기 (b4)단계에서 생성된 황산나트륨을 수세하여 제거하는 단계; 및 (b6) 상기 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 를 연소하여 산화아연 분말을 생성하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0014] 상기 (b4)단계에서 상기 탄산나트륨 수용액과 더불어 물에 분산제를 용해한 용액을 더 혼합할 수 있다.
- [0015] 상기 분산제는 폴리비닐알코올(PolyVinyl Alcohol), 폴리비닐피롤리돈(PolyVinyl Pyrrolidone), 구아검(Guar Gum), 키토산(Chitosan) 중 선택된 하나로 적용될 수 있다.
- [0016] 상기 (b1)단계에서의 혼합용액은, 산성용액과 물이 혼합되어 이루어질 수 있다.
- [0017] 상기 (a)단계에서는 아연보다 이온화 경향이 높은 금속 불순물을 불용성 스피넬 화합물로 전환하며, 상기 (b2)단계에서는 상기 (b1)단계에서 생성된 슬래그를 여과하여 상기 불용성 스피넬 화합물을 제거할 수 있다.
- [0018] 상기 (b3)단계는 상기 아연보다 이온화 경향이 낮은 금속 불순물을 여과하여 제거하는 과정을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 (b2)단계와 (b3)단계 사이에는, 상기 (b2)단계를 거친 혼합용액을 설정 온도로 가열하는 단계가 마련될 수 있다.
- [0020] 상기 (b4)단계를 통해 생성된 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 는 백색의 젤 형태일 수 있다.
- [0021] 상기 (b6)단계에서 상기 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 의 연소 과정은 400 내지 1,000℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0022] 상기 (a)단계는 600 내지 1,000℃의 온도에서 1시간 내지 4시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0023] 상기 산화아연 분말은 99.5% 이상의 순도와 18 내지 100nm의 입자 크기를 가질 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따르면, 황동 스크랩 재활용 과정에서 발생하는 부산물, 예를 들면 황동 드로스 및 분진을 전처리 과정으로서 하소 처리함으로써 순도 99.5% 이상의 산화아연 나노 분말을 제조할 수 있다.
- [0025] 또한, 18 내지 100nm의 입자 크기를 갖는 산화아연 나노 분말을 제조 가능하며, 분산제를 추가함으로써 입자 크기를 더욱 감소시킬 수 있다.
- [0026] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해되어 질 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법을 제조하는 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법을 제조하는 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법에서 여과를 통해 제거된 불용성 스피넬 화합물의 XRD 분석 결과와 EDS 분석 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법에서 중간 생성물인 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 의 XRD 분석 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법을 통해 제조된 산화아연의 XRD 분석결과이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법을 통해 제조된 산화아연을 SEM 분석하여 산화아연 분말의 크기를 측정한 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법에서 분산제 첨가량에 따른 산화아연 분말의 크기를 비교한 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다.
- [0029] 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법(이하, '제조방법'이라 함)은, 황동 스크랩을 재활용하는 공정에서 발생하는 황동 드로스(dross) 및 분진을 습식 침출법을 적용하여 순도 99.5%이상의 18 내지 100nm의 크기를 갖는 고순도 산화아연 나노 분말을 제조하기 위한 것이다. 부연하자면, 본 발명의 실시 예는, 아연보다 이온화 경향이 높은 금속 물질(Al, Mg, Si, Mn, Ca 등)을 침출을 통해 제거 가능하면서도 종래에 비해 경제성을 월등히 향상시킬 수 있다.
- [0030] 이하, 다양한 실시예를 참조하여 본 발명을 설명한다.
- [0031] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 제1 실시예에 따른 제조방법은, 황동 스크랩 처리과정에서 발생하는 부산물을 전처리하는 공정으로서 고온에서 설정시간 동안 하소(calcination)하는 단계(S100)와, S100단계를 거친 시료(즉, 하소공정을 거친 황동 드로스 및 분진)를 후처리하여 산화아연 분말을 제조하는 단계(S200)를 포함한다.
- [0032] 먼저, 전처리 공정으로서, 황동 스크랩 처리과정에서 발생하는 시료(부산물)를 고온에서 설정시간 동안 하소(calcination)한다(S100). 구체적으로, 황동 스크랩 처리과정에서 발생하는 황동 드로스 및 분진을 고온에서 하소시키며, 이러한 고온에서의 하소 공정을 통해 금속 아연보다 이온화 경향이 높은 불순물, 예를 들면 금속 물질($X=Al, Mg, Si, Mn, Ca$)을 불용성 스피넬 화합물로 전환시키게 된다. 이러한 불용성 스피넬 화합물은 후술하는 습식 침출을 통해 제거 가능하다. 또한, 하소 공정을 통해 시료 내에 존재하는 탄소의 제거가 가능하게 되며, 전술한 금속물질들을 포함하여 하소 반응과 관련된 화학식은 아래와 같다.
- [0033] 한편, 본 실시예에서, 황동 드로스 및 분진의 아연 함유량은 50wt% 이상인 것이 바람직하다.
- [0034] [화학식 1]
- [0035] $Al_2O_3 + ZnO \rightarrow ZnAl_2O_4$
- [0036] $2MgO + SiO_2 \rightarrow Mg_2SiO_4$
- [0037] $MnO + Al_2O_3 \rightarrow MnAl_2O_4$
- [0038] $3CaO + 2SiO_2 \rightarrow Ca_3Si_2O_7$
- [0039] $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- [0040] 본 실시예에서 하소 공정은 600 내지 1,000℃의 온도에서 1시간 내지 4시간 동안 이루어지는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 700 내지 800℃의 온도에서 2시간 내지 3시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0041] 예를 들어, 하소 온도가 600℃보다 낮은 경우, 시료 내 존재하는 탄소의 완벽한 연소가 발생하지 않아 산화아연의 순도를 낮추는 원인이 되며, 또한 하소 공정을 통해 불용성 스피넬 화합물 형성을 위한 불순물 제거가 이루어져야 하나 온도가 낮을 경우 불용성 스피넬 화합물 형성이 어렵게 된다.
- [0042] 또한, 하소 온도가 1000℃를 초과하는 경우, 원시료 분말끼리의 응집현상이 발생하게 된다. 이렇게 시료가 응집되게 되면, 침출 공정에서 산성 수용액을 이용하여 침전 공정을 진행함에 있어 용해 시간이 오래 걸리게 되는 단점이 발생하게 된다.
- [0043] 또한, 하소 시간을 4시간 이상으로 진행하였을 경우에도 하소 온도를 1000℃를 초과하여 실시하는 경우와 같은 문제점이 발생한다. 또한, 하소 시간을 1시간 미만으로 하였을 경우, 하소 공정을 통한 불용성 스피넬 화합물이 충분히 형성되지 않기 때문에 시료 내에 이온화 경향이 높은 금속 불순물이 존재하게 되어 제조되는 산화아연의 순도를 떨어트리는 원인이 된다.
- [0044] 정리하자면, 본 실시예에서는, 시료(황동 드로스 및 분진)에서 산화아연을 제조하도록 습식 침전법을 적용하기 전에, 시료 내에 존재하는 아연보다 이온화 경향이 높은 금속을 침출액에 불용성을 지니는 화합물로 전환한 후 침출시 용해되지 않고 후술하는 습식 침전공정을 통해 침전시켜 제거할 수 있게 된다. 따라서, 본 실시예는, 대략 99.5% 이상의 고순도를 갖는 산화아연 분말을 종래에 비해 경제성이 우수한 상태로 제조 가능하게 된다. 부

연하자면, 본 실시예는, 종래 염화암모늄(NH_4Cl)을 이용한 산화아연 제조법에 비해 별도로 수소를 처리할 필요가 없으므로 수소 처리 비용이 추가되지 않는 경제적 이점을 갖게 된다.

[0045] 다음, 후처리 공정으로서, S100단계를 거친 시료(황동 드로스 및 분진)를 습식 침출하여 산화아연 분말을 제조한다(S200).

[0046] 도 1에 도시한 바와 같이, S200단계는, S100단계의 하소 공정을 거친 시료를 혼합용액에 용해시키는 단계(S210)와, S210단계에서 생성된 슬래그를 여과하는 단계(S220)와, S220단계를 거친 혼합용액을 설정 온도로 가열하는 단계(S230)와, S230단계를 거친 혼합용액에 아연을 첨가하는 단계(S240)와, S240단계를 거친 혼합용액에 탄산나트륨 수용액을 혼합하는 단계(S250)와, S250단계를 통해 생성된 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 를 분리하고 S250단계에서 생성된 황산나트륨을 수세하여 제거하는 단계(S260)와, $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 를 연소하여 산화아연 분말을 생성하는 단계(S270)를 포함한다.

[0047] 먼저, 하소 공정을 거친 시료를 일 예로 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 염산(HCl) 중 하나와 물의 혼합용액인 산성 수용액에 투입하여 용해시킨다(S210). S210단계에서는 시료를 황산수용액에 투입하여 용해시킬 수 있으며 이때 반응에 의해 황산 아연(ZnSO_4), 금속화합물($(\text{Me})\text{SO}_4$)이 형성되며 이와 관련된 화학식은 아래와 같다.

[0048] [화학식 2]

[0049] $\text{시료} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + (\text{Me})\text{SO}_4 + \text{slag}(\text{ZnAl}_2\text{O}_4, \text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{MnAl}_2\text{O}_4, \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, \text{CO}_2 \text{ 등})$

[0050] 여기서, $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Co}$ 등

[0051] 한편, 본 실시예에서는, 후술하는 S220단계에서 불용성 스피넬 화합물을 용이하게 습식 침출하기 위해 S210단계에서 산성 수용액을 사용하며 이러한 이유는 다음과 같다. 황동 드로스 및 분진에는 아연을 제외한 다양한 금속 불순물들이 포함되어 있으며 이 중 아연만 선택적으로 분리하기 위해서는 산성 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 산성 수용액에 용해되지 않는 불순물의 제거 또한 가능하게 된다. 물론 염기성 수용액을 사용하여 습식 침전 공정을 진행하는 방법도 있지만, 염기성 수용액을 사용하는 경우 수소가 발생하여 경제성에 문제가 발생하며, 상대적으로 산성 수용액의 반응속도가 빠르고 침출률도 높기 때문에 산성 수용액을 사용하는 것이 바람직하다

[0052] 다음, S210단계에서 생성된 슬래그(slag)를 여과한다(S220). 즉, S220단계에서는 반응을 통해 침전된 상태의 슬래그를 여과하여 S100단계의 하소 공정을 통해 생성된 불용성 스피넬 화합물(ZnAl_2O_4 , Mg_2SiO_4 , MnAl_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, CO_2 등)을 제거하게 된다. 이에 따라, 전술한 바와 같이, 순도 99.5%이상의 고순도를 갖는 산화아연 분말을 제조할 수 있게 된다.

[0053] 이어서, S220단계를 거친 혼합용액, 즉 불용성 스피넬 화합물이 제거된 혼합용액을 설정 온도로 가열한다(S230). 부연하자면, 전술한 혼합용액이 수용된 반응용기를 별도의 히팅장치를 통해 설정온도까지 가열하고 이러한 온도가 후술하는 S240단계를 시행하는 순간에서도 하락하지 않도록 가열된 온도를 일정하게 유지하도록 하는 것이 바람직하다.

[0054] 이와 같이, 혼합용액을 가열함으로써, 후술하는 S240단계를 통해 첨가되는 아연(분말 또는 바(bar) 상태)과 아연에 비해 상대적으로 이온화 경향이 낮은 금속(예를 들면, $\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Co}$)간의 치환 반응속도를 증대시킬 수 있게 된다.

[0055] 본 실시예에서, 이러한 가열온도는 대략 40 내지 50℃인 것이 바람직하다.

[0056] 예를 들어, S230단계에서 혼합용액을 40℃ 미만으로 가열하는 경우, 아연과 아연에 비해 상대적으로 이온화 경향이 낮은 금속간의 치환 반응속도 증가 효과가 미미하게 되며, 반대로 50℃를 초과하여 가열하는 경우, 가열에 의한 혼합용액의 증발이 발생하는 문제가 발생하게 된다.

[0057] 덧붙이자면, 산성 수용액의 경우 베이스가 되는 물질은 물(H_2O)이다. 이러한 산성 수용액을 가열하게 되면 100℃에서 베이스가 되는 물이 증발하게 된다. 이와 같이 수용액의 베이스가 되는 물이 증발하게 되면 전체적인 수용액의 용해도가 감소하게 되는 문제점이 발생하게 된다.

- [0058] 다음, S230단계를 통해 설정온도로 가열되거나 가열된 상태를 유지하는 혼합용액에 아연을 첨가한다(S240). 이때 아연은 분말, 봉(rod), 바(bar) 등 다양한 형태로 적용 가능하다.
- [0059] S240단계와 관련된 화학식은 아래와 같으며, 아래의 화학식과 같은 반응을 통해 아연보다 이온화 경향이 낮은 금속은 아연과의 치환 반응을 통해 바닥으로 침전하게 된다. 한편, 침전된 금속 불순물, 즉 아연보다 이온화 경향이 낮은 금속 불순물은 여과지 등을 통해 분리하여 제거할 수 있다.
- [0060] [화학식 3]
- [0061]
$$\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + (\text{Me})\text{SO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Me} + \text{H}_2\text{O}$$
- [0062] 여기서, Me = Cu, Fe, Cr, Ni, Pb, Cd, Co 등
- [0063] 다음, S240단계를 거친 혼합용액에 탄산나트륨 수용액을 혼합한다(S250). 부연하자면, S240단계를 통해 아연보다 이온화 경향이 낮은 금속 불순물이 제거된 혼합용액을 탄산나트륨(Na_2CO_3) 수용액과 혼합하며, 관련된 화학식은 아래와 같다. 이때, 아래의 화학식 반응을 통해 백색의 젤(gel) 형태의 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 가 형성된다.
- [0064] [화학식 4]
- [0065]
$$\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{ZnCO}_3(\text{OH})_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$$
- [0066] 다음, S250단계를 통해 생성된 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 를 분리하고 마찬가지로 S250단계에서 생성된 황산나트륨(Na_2SO_4)을 수세하여 제거한다(S260).
- [0067] 구체적으로, S260단계에서는 백색의 젤 형태의 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 를 비중차를 이용하여 용액과 분리하고, 수세(water washing)과정을 수차례 거친 후 여과지를 이용하여 황산나트륨(Na_2SO_4)을 분리 제거한다. 분리된 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 는 후속 작업을 위해 설정 시간 동안 건조시키는 것이 바람직하다.
- [0068] 다음, S260단계에서 분리된 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 를 연소하여 산화아연 분말을 생성한다(S270).
- [0069] 구체적으로, 백색 젤 형태의 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 를 일정 이상 분쇄한 후 일정 시간 가열하여 연소시킴으로써 고순도 산화아연 분말을 제조한다. 이와 관련된 화학식은 아래와 같다.
- [0070] [화학식 5]
- [0071]
$$2\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$$
- [0072] 덧붙이자면, S270단계에서는 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 를 일정 온도 이상으로 가열하여 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 를 연소시킴으로써 ZnO, CO_2 , H_2O 로 분해하여 산화아연을 회수할 수 있게 된다. 가열온도범위는 400 내지 1,000℃가 바람직하며 가장 바람직하게는 450 내지 600℃가 가장 바람직하다.
- [0073] 일 예로, 가열온도가 400℃ 미만인 경우 미분해된 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 가 존재하게 되는 문제가 발생하고, 가열온도가 1,000℃를 초과하는 경우 생성된 산화아연 분말의 입자 크기가 증가하게 되는 단점이 발생한다.
- [0074] 또한, 가열시간은 1 내지 3시간이 적당하다. 가열시간이 1시간 미만인 경우 미분해된 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 가 존재하게 되며, 반대로 가열시간이 3시간을 초과할 경우 산화아연 분말의 입자 크기가 증가하게 되는 단점이 발생한다.
- [0075] 다음, 다른 실시예로서, 본 발명의 제2 실시예에 따른 제조방법은, 제1 실시예에 따른 제조방법을 통해 제조된 산화아연 분말보다 더욱 작은 입자 크기를 갖는 산화아연 나노분말을 제조하기 위한 것이다.
- [0076] 본 발명의 제2 실시예에 따른 제조방법은, 제1 실시예의 S100단계, S210단계, S220단계, S230단계, S240단계를

동일하게 포함하고, 이하 중복되는 구성에 대한 반복 설명은 생략한다.

- [0077] 다만, 도 2에 도시한 바와 같이, 본 발명의 제2 실시예에서, S240단계를 거친 혼합용액에 탄산나트륨 수용액과 분산제를 용해한 용액을 더 혼합하며(S250), 이 후의 과정은 제1 실시예와 동일하게 진행된다.
- [0078] 이러한 분산제는 폴리비닐알코올(PolyVinyl Alcohol), 폴리비닐피롤리돈(PolyVinyl Pyrrolidone), 구아검(Guar Gum), 키토산(Chitosan) 중 선택된 하나로 적용되는 것이 바람직하다.
- [0079] 한편, 분산제를 첨가하지 않는 경우, S270단계에서 $ZnCO_3(OH)_4$ 의 연소를 통해 생성된 산화아연 나노 분말이 시간이 진행함에 따라 분말 간의 결합에 의해 보다 더 큰 입자 크기의 산화아연 분말로 회수되는 단점이 발생하게 된다.
- [0080] 그러나, 본 발명의 제2 실시예와 같이 분산제를 더 첨가하는 경우, S270단계에서 생성된 산화아연 나노 분말에 분산제가 코팅제 역할을 하게 되어 연소 공정이 진행되더라도 분말 간의 결합에 의한 분말 크기 증가를 방지할 수 있게 된다.
- [0081] 본 실시예에서, 분산제의 첨가량은 물 1L에 분산제 1 내지 10g(0.1 내지 1 wt%)의 범위가 적당하며, 가장 최적의 조건은 물 1L에 분산제 1 내지 5g(0.1 내지 0.5 wt%)의 범위인 것이 바람직하다.
- [0082] 일 예로, 분산제의 첨가량 범위가 물에 대해 0.1wt% 미만인 경우 분산제의 역할이 나타나지 않아 산화아연 분말의 입자 크기가 연소 과정이 진행되는 동안 증가할 수 있으며, 반대로 분산제의 첨가량 범위가 물에 대해 1 wt%를 초과하는 경우 산화아연 나노분말의 입자 크기가 더욱 작아지는 것은 아니므로 분산제 함량 추가에 따른 경제적 단점이 발생한다. 즉, 분산제는 연소 과정동안 산화아연 나노 분말 입자의 응집 발생을 방지하여 산화아연 분말의 입자 크기가 증가하는 것을 방지하는 역할을 한다.
- [0083] 정리하자면, 본 발명의 실시예에 따른 고순도 산화아연 나노 분말 제조방법은, 고순도 산화아연을 얻는데 문제가 되는 아연보다 이온화 경향도가 높은 금속(Al, Mg, Si, Mn, Ca) 불순물을 제거하기 위해 습식 침전 법을 이용한다. 그리고, 습식 침전 공정 이전에 황동 드로즈 및 분진을 대략 600 내지 1,000℃의 온도에서 1시간 내지 4시간 동안 하소(Calcination)하여 시료(황동 드로즈 및 분진) 내에 존재하는 아연보다 이온화 경향도가 높은 금속을 침출액에 불용성을 지니는 화합물로 전환시킨다. 그리고, 습식 침출 시 용해되지 않고, 침전시켜 제거함을 통해 99.5%이상의 순도를 가지며, 30 내지 100nm 입자 크기를 갖는 고순도 산화아연 나노 분말의 제조가 가능하고, 분산제의 추가 사용을 통해 산화아연 분말의 입자 크기를 약 18nm까지 제어 가능하게 된다.
- [0084] 이하 실시예 및 시험예에 의거 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0085] 실시예 1 : 하소 공정을 거친 시료를 습식 침출하여 산화아연 나노 분말을 제조
- [0086] 황동 스크랩 처리 업체에서 황동 드로즈 및 분진을 포집하여 실험을 진행하였다. 포집된 황동 드로즈 및 분진의 성분 분석은 ICP-AES, 자동 원소 분석기를 이용하여 분석하였다.
- [0087] 하기의 표 1은 황동 드로즈 및 분진의 ICP 분석과 자동원소 분석을 통한 탄소 분석 결과이다. 황동 드로즈의 경우, 56.75wt%의 아연(Zn)을 함유하고 있으며, 불순물로는 13.13wt%의 구리(Cu), 5.7wt%의 알루미늄(Al), 4.43wt%의 실리콘(Si)과 기타 Pb, Fe, Sn, Ni, Sb, Mn, Ca, P, F의 불순물이 확인되었다. 황동 분진은 72.9wt%의 아연(Zn)을 함유하고 있으며 불순물로는 4.49wt%의 알루미늄(Al), 2.13wt%의 실리콘(Si)과 기타 Cu, Pb, Fe, Sn, Ni, Sb, Mn, F의 불순물이 확인되었다.

표 1

- [0088] 황동 드로즈 및 분진의 성분 분석

구분	화학 조성(wt%)										
	C	Cu	Pb	Fe	Sn	Al	Ni	Zn	Sb	Si	Mn
분진	2.2	1.03	0.44	0.09	0.01	4.49	0.01	72.9	0.001	2.13	0.14
드로즈	0.32	13.13	0.9	0.49	0.11	5.7	0.04	56.75	0.01	4.43	0.15

- [0089] 전술한 습식 침전 공정(실험)에 앞서, 아연보다 이온화 경향도가 높은 금속 불순물 제거를 위해 황동 드로스 및 분진 200g을 700℃에서 2시간 하소 처리하였다. 하소 공정을 통해 아연보다 이온화 경향이 높은 금속 불순물을 불용성 스피넬 화합물로 형성하였다. 또한, 하소 공정을 통해 시료 내에 존재하는 탄소도 제거하였다.
- [0090] 고온에서 하소 반응시킨 시료는 98% 황산(H_2SO_4) 200g과 물(H_2O) 500ml 혼합용액에 투입하여 용해시킨 후 황산 아연($ZnSO_4$)을 형성시키고 슬래그는 여과하여 불용성 스피넬 화합물을 제거하였다.
- [0091] 불용성 스피넬 화합물이 제거된 혼합 용액을 50℃까지 가열한 후, 직경 10 내지 15cm의 아연 봉을 30분간 담가 두었다. 이에 따라, 아연보다 이온화 경향도가 낮은 금속이 아연과의 치환 반응을 통해 침전하게 된다.
- [0092] 침전된 금속 불순물은 여과지를 통해 분리하여 제거하였다. 불순물이 제거된 혼합 용액을 물 1L에 탄산나트륨(Na_2CO_3) 150g을 첨가한 용액과 혼합하여 백색의 젤 형태의 $ZnCO_3(OH)_4$ 를 형성하였다.
- [0093] $ZnCO_3(OH)_4$ 를 비중차를 이용하여 혼합용액으로부터 분리하였고 수세(water washing)를 수차례 거쳐 여과지를 이용하여 황산나트륨(Na_2SO_4)을 분리 제거하였다. 이후, 분리된 젤 형태의 $ZnCO_3(OH)_4$ 를 100℃에서 하루 동안 건조시켰다.
- [0094] 이후, 건조된 $ZnCO_3(OH)_4$ 를 막자사발을 이용하여 분쇄한 후 500℃에서 3시간 가열하여 산화아연 분말을 제조하였다.
- [0095] 실시에 2 : 하소 공정을 거친 시료를 습식 침출하여 산화아연 나노 분말을 제조하고 중간 과정에 입자 크기의 감소를 위해 분산제를 추가 투입
- [0096] 산화아연 나노 분말의 입자 미세화를 위해 분산제를 첨가하였다. 첨가된 분산제는 폴리비닐피롤리돈(Poly Vinyl Pirrolidone)을 사용하였으며, 산화 아연 제조 공정에 있어 금속 불순물이 제거된 황산아연($ZnSO_4$)에 분산제를 첨가하여 실험을 진행하였다.
- [0097] 물(H_2O) 800ml에 탄산나트륨(Na_2CO_3) 48g을 녹인 용액과 물(H_2O) 1.6L에 분산제 폴리비닐피롤리돈을 용해한 용액을 혼합한 뒤 황산아연($ZnSO_4$)을 장입하였다. 분산제의 첨가량은 각각 0g, 1.6g, 3.2g, 4.8g, 6.4g으로 실험을 진행하였다. 반응이 진행된 후 생성된 $ZnCO_3(OH)_4$ 는 비중차를 이용하여 용액과 분리한 이후 수세(water washing)후 건조를 하였다.
- [0098] 건조한 시료는 500℃에서 2시간 연소 공정을 통해 산화아연 나노분말을 제조하였다.
- [0099] 비교예 : 하소 공정을 거치지 않은 시료를 습식 침출하여 산화아연 나노 분말을 제조
- [0100] 시료를 하소 처리하지 않는 것 이외의 나머지 공정은 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0101] 불용성 스피넬 화합물의 제거 확인
- [0102] 도 3은 여과를 통해 제거된 불용성 스피넬 화합물의 XRD 분석 결과와 EDS 분석 결과이다. 도 3(a)와 같이 여과를 통해 제거된 불순물의 주성분은 아연스피넬($ZnAl_2O_4$)이며, 도 3(b)와 같이 미량의 Al-Si 화합물도 확인할 수 있었다.
- [0103] 즉, XRD 분석 결과를 통해 Al_2O_3 와 ZnO의 반응을 통해 $ZnAl_2O_4$ 가 형성된 것을 확인할 수 있으며, EDS 분석결과 Al_2O_3 이외에도 미량의 Si가 본 하소 공정을 통해 제거됨을 확인할 수 있었다.
- [0104] $ZnCO_3(OH)_4$ 의 형성 확인
- [0105] 도 4는 중간 생성물인 $ZnCO_3(OH)_4$ 의 XRD 분석 결과이며, XRD 분석 결과 $ZnSO_4$ 와 Na_2CO_3 의 반응에 의해 일반적으

로 알려진 ZnCO_3 가 아닌 $\text{ZnCO}_3(\text{OH})_4$ 가 형성됨을 확인할 수 있었다.

ZnO의 생성확인

도 5는 제조된 산화아연의 XRD 분석결과이다. 도 5를 통해 최종 생성물이 ZnO임을 확인할 수 있으며, 산화아연을 제외한 다른 불순물은 확인할 수 없었다.

산화아연 나노 분말의 입자 크기 확인

도 6은 SEM 분석을 통해 산화아연 분말의 크기를 측정한 결과이다. 도 6을 통해 100nm 이하의 크기를 가지는 산화아연 나노 분말이 제조되었음을 확인하였다.

하소 공정정을 포함한 습식 침출 공법(실시에 1, 실시에 2)을 이용하여 제조된 산화아연 나노 분말의 순도와 하소 공정정을 포함하지 않는 습식 침출 공법(비교예)을 이용하여 제조된 산화아연 나노 분말의 순도 비교

표 2는 산화아연 분말의 ICP-AES 분석 결과를 실시예 1, 실시예 2와 기존 공정(하소 공정이 생략된 습식 침전 공정)을 통해 제조된 산화아연 결과와 비교한 것이다. 하소 반응 공정을 거치지 않은 산화아연의 경우 95.4%의 순도를 보이지만, 하소 공정을 통해 이온화 경향이 큰 금속 불순물을 제거한 경우 순도 99.8%를 나타내었다.

[표 2] 산화아연 분말의 ICP-AES 분석 결과

성분	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	PbO	Fe ₂ O ₃	Cl	CdO	SO ₄	CoO	Cr ₂ O ₃	CuO	NiO	ZnO	SUM
단위	ppm																%
비교예	353	98	340	13	989	10,030	210	155	455	26	21,280	6	17.0	12,015	2	95.45	100
실제예1	23	53	4.9	62	117	344	13	116	—	0.6	965	9.1	0.6	44	2.3	99.82	100

분산제 첨가를 통한 특성 평가

도 7은 분산제 첨가량에 따른 산화아연 분말의 크기를 비교한 SEM 사진이다. 도 7(a)는 분산제를 첨가하지 않았을 때의 결과이며, 도 7(b)는 분산제 1.6g을 첨가하였을 때의 결과이며, 도 7(c)는 분산제 3.2g을 첨가하였을 때 산화아연 분말 크기를 측정한 결과이고, 도 7(d)는 분산제 4.8g을 첨가하였을 때 산화아연 분말 크기를 측정 한 결과이며, 도 7(e)는 분산제 6.4g을 첨가하였을 때 산화아연 분말 크기를 측정한 결과이다.

도 7, 구체적으로 도 7(e)에서 알 수 있듯이 분산제의 첨가량이 증가함에 따라 제조된 산화아연 분말 크기가 약 40nm에서 약 17.9nm까지 감소한 것을 확인할 수 있다.

본 발명을 첨부 도면과 기술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

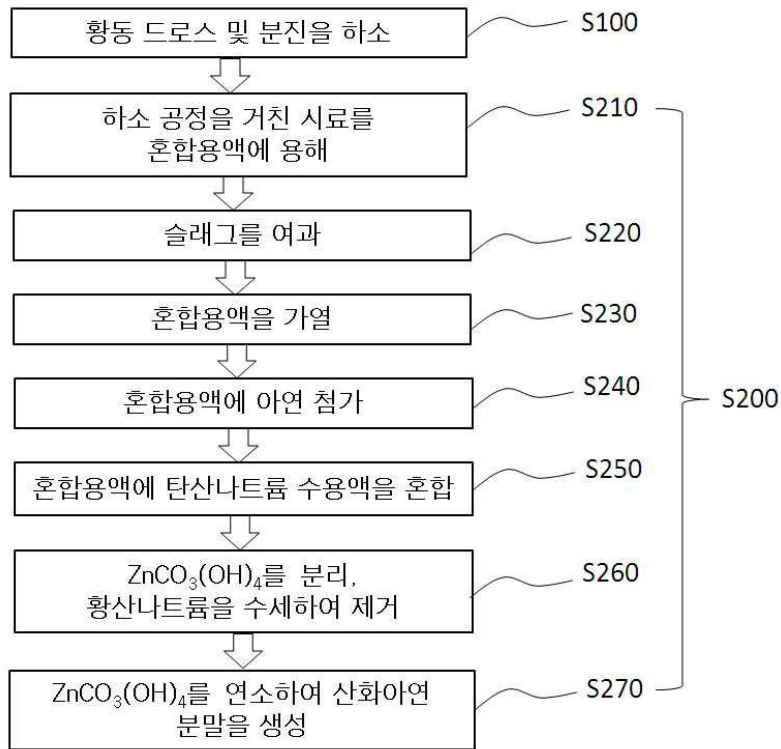
부호의 설명

S100: 하소 단계

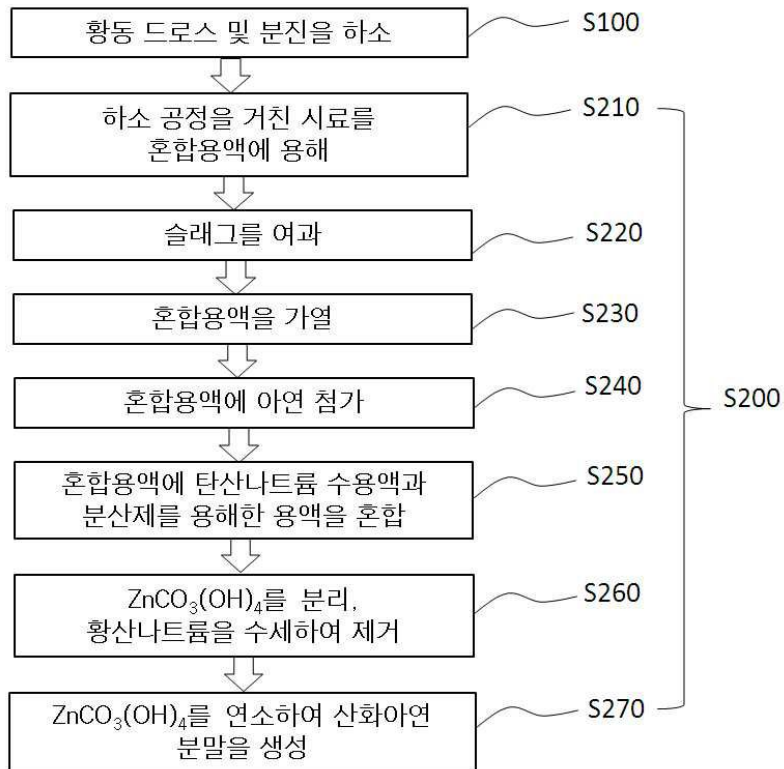
S200: 산화아연 나노분말 제조단계

도면

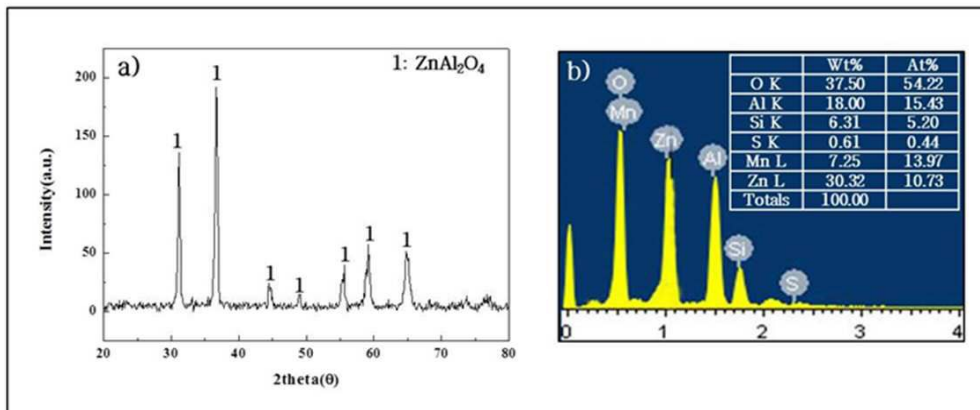
도면1



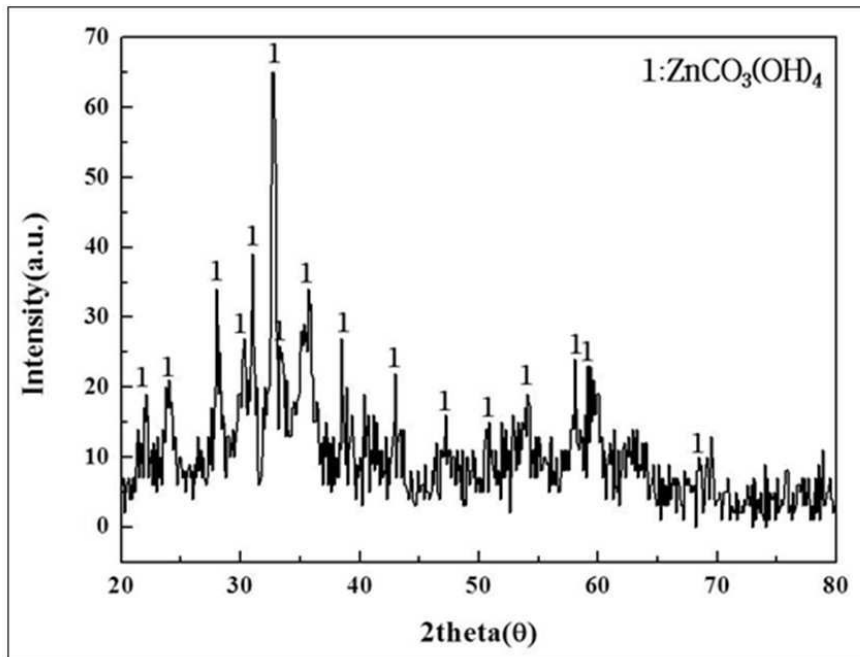
도면2



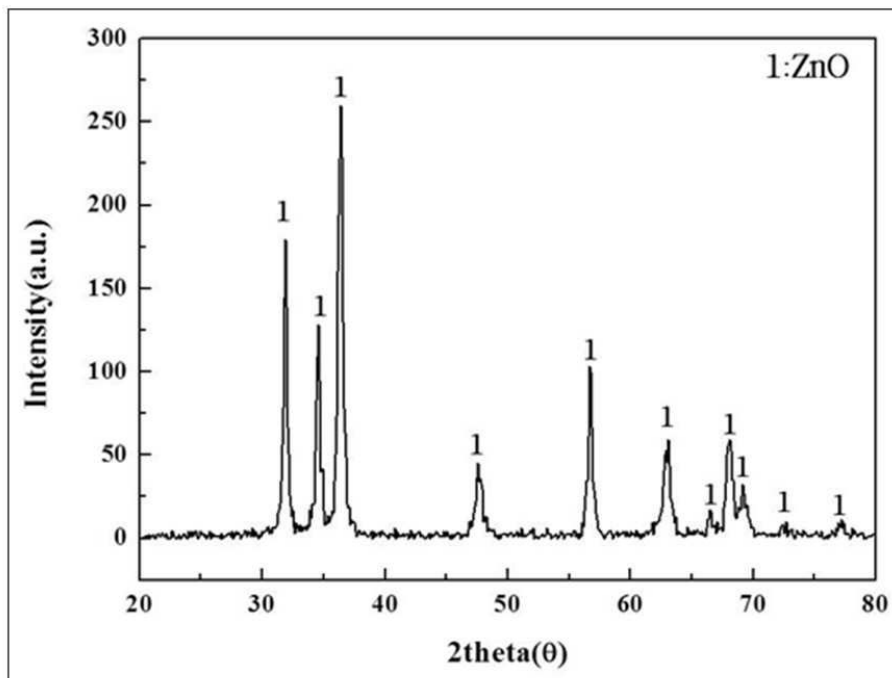
도면3



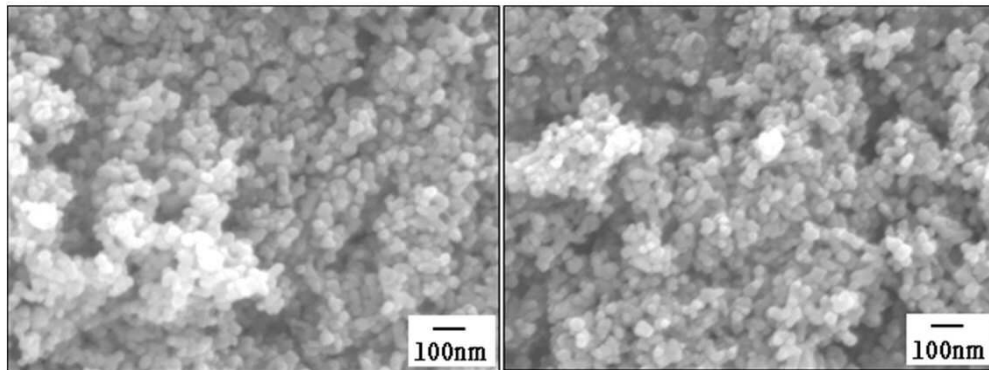
도면4



도면5



도면6



도면7

