

< 번역 논문 >

完全 크로즈드 - 시스템에 의한 알루미늄
 陽極酸化 廢黃酸의 回收 및 再利用*

Recovery and Re-used Process for Waste Sulfuric Acid
 of Anodizing Aluminium by the Perfect-Closed-System

三 上 八州家 · 森 田 博 也** 白 英 男*** 역

초 록

黃酸法으로 만든 뜨거운 飽和黃酸알루미늄 溶液으로부터 알루미늄을 두터운 六角板狀結晶으로 結晶化하는 새로운 방법이 研究되었다. 이 방법은 溫度만을 조절함으로써 結晶特性을 改良하거나 六角板狀結晶을 純化하는 結晶化방법으로서 그 工程은 4 단계 이다. 첫 단계에서는 飽和黃酸알루미늄溶液을 黃酸으로 냉각시켜 黃酸알루미늄으로 結晶化 시키고, 둘째 단계에서는 結晶화된 黃酸 알루미늄을 함유한 流動체를 가열하여 結晶의 일부만이 溶液속으로 溶解하는 溫度로 최소한 1 시간 유지한다.

세째, 단계에서는 流動체를 時間당 10℃의 速度 이내로 冷却시켜서 黃酸 알루미늄 結晶을 성장시키고 최종단계에서 이 結晶을 流動체로부터 分離시킨다. 필자는 이 方法을 알루미늄陽極酸化의 廢黃酸의 處理에 適用하여 完全 크로즈드-시스템 (Closed-System)에 의해 黃酸알루미늄과 黃酸의 回收 및 再利用에 성공하였다.

複合制御단계에 의해 生成된 高純度の 六角板狀알루미늄을 攪集劑로 사용하여 回收한 黃酸을 알루미늄陽極酸化에 再利用할 수 있다.

黃酸알루미늄은 黃酸法에 의한 알루미늄제조의 中間物質로서 또는 上·下水道用的 攪集劑로서 옛부터 알려져 있었으나 結晶性이 나빠서 母液과의 分離에 문제가 있기 때문에 高純度화가 곤란하다. 이것을 해결하기 위해서 結晶化의 研究가 여러 사람에게 의해 행하여 졌으나 만족한 것이 못 되었다. 筆者는 晶析時의 諸條件, 특히 遊離黃酸의 濃度和 溫度조작을 중심으로 검토하여 六角板狀의 黃酸알루미늄結晶을 얻는 새로운 晶析法을 개발하고, 나아가서 이 結晶을 種晶으로 사용함으로써 경제적으로도 충분히 公업화할 수 있음을 알았다.

이 晶析技術과 이미 鉄鋼에서의 酸洗廢黃酸의 濃縮處理에 실적이 있는 減壓濃縮法을 조합하여 알루미늄陽極酸化 廢黃酸의 처리에의 적용을 검토하여, 완전 크로즈드시스템에 의한 알루미늄陽極酸化 廢黃酸의 회수 및 재이용 프로세스 (Process)를 완성하였다.

本報에서는 이 프로세스의 기본이 된 晶析法에 관해서 두터운 六角板狀의 黃酸알루미늄結晶이 어떻게 하여 얻어지는가를 중심으로 필자의 생각을 記術하고 다음에 이 프로세스의 검토 결과를 보고한다.

1. 서 론

2. 이 론

* 1978年度 日本金屬表面技術協會 技術賞 受賞 論文

** 日本鋁業(株) 技術開發部

*** 慶熙大學校 水原大學

筆者의 晶析法을 記術하기 전에 종래의 연구 내용 살펴보면 다음과 같다.

J. Bock는 가만히 攪拌하면서 黃酸알루미늄 溶液을 선택적으로 증발시키는 方法을 Gries-

hein-Elektron社は遊離黃酸을 존재시킴으로써 母液중의 膠狀黃酸알루미늄의 나쁜 영향을 없애는 방법을, P. S. Roller는 메틸알코올, 에틸알코올과 같은 물에 可溶性이고 反應에 관계하지 않는 有機希釈劑를 첨가하여 母液중의 膠狀黃酸알루미늄의 粘稠性을 저하시키는 나쁜 영향을 없애는 방법을, H. Kretschmer는 黃酸알루미늄의 結晶이 섞여 있는 溶液중에 加熱된 물은 原液을 周期的으로 注入하여 溶液의 粘稠度를 制御하는 斷統真空結晶法을 특히 W. C. Seaman는 黃酸알루미늄結晶의 커다란塊을 만드는 특수한 晶析장치 및 高純度の 黃酸알루미늄結晶을 粘土鈹物로부터 抽出하여 제조하는一連의 프로세스를 提案하였다.

筆者는 上記의 방법을 참고하여 많은 實驗을 행하고 이것을 기초로 다음과 같은 說을 제안하였다.

黃酸알루미늄溶液은, 飽和溶液 또는 그에 가까운 상태에서는 알루미늄의 高配位結合 때문에 粘稠하지만 遊離黃酸을 共存시키면 結合수가 끊어져 粘稠度가 감소한다. 이것은 溶液의 物性 특히 電氣傳導度를 측정해 보면 證明이 된다고 생각된다.

Fig 1은 遊離黃酸을 model比가 3~40이 되도록 하며, Al濃도가 10g/l~40g/l이 黃酸알루미늄溶液으로부터 두터운 六角板狀의 高純度黃酸알루미늄結晶을 晶析시킬 때의 操作線圖를 나타낸다. 點線은 飽和溫度를 나타낸다.

1의 冷却工程에서는 良質의 微細結晶과 塊狀의 惡質의 結晶을 혼합하여 晶析한다. 2의 溫度上昇工程에서는 惡質의 結晶을 溶解함과

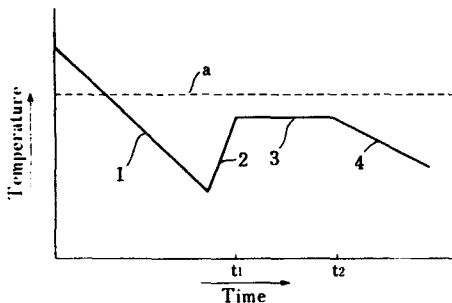


Fig. 1 Operational diagram.

올려 良質의 結晶의 各軸方向의 結晶成長速度와 溶解速度의 差異를 이용하여 (結晶의 成長

速度가 큰 것은 溶解速度도 크지만 各軸方向의 비율은 일정하지 않다.), 結晶의 改良이 이루어진다. 3의 溫度保持工程 ($t_1 \sim t_2$)에서는 結晶의 再編成이 이루어진다. 이것은 半導. 体 등에서 常用되는 時効와 같은 것으로서 Fe 등의 不純物이 結晶外로 排出 된다. 그 외에 2, 3의 工程에서 2次核의 發生量이 制御되어 良質의 結晶만이 種晶으로서 남는다. 4의 工程에서는 良質의 結晶을 種晶으로 하여 이것에 유도된 良質의 結晶이 晶析된다.

Table 1은 3의 保持時間을 변화시켰을 때의 결과를 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 5시간 이상은 일정하다. 이것은 不純物인 다른 元素가 結晶外로 排出되는 데에 필요한 시간이다. 結晶의 骨造가 再編成되는 데에 필요한 시간이기도 하다. 또 4의 냉각공정

Table 1 Effect of time on orientation

Time for Orientation hrs (t_1-t_2)	Crystallized Aluminum Sulfate (mg/g)				
	Fe	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe/Al ₂ O ₃	SO ₃ /Al ₂ O ₃
1	1.61	107.7	311.0	0.01494	2.89
2	1.49	109.5	307.9	0.01361	2.81
3	1.32	119.1	327.8	0.01108	2.75
4	1.19	124.3	340.4	0.00957	2.73
5	0.86	135.2	355.9	0.00630	2.63
6	0.84	140.7	374.1	0.00597	2.66

에서 결정의 성장에 관계하는 微細한 結晶 (Cluster)의 生成에 필요한 시간이기도 하고 Induction Period와 같은 시간이다. (별도의 측정으로 확인한바 있지만 다음 기회에 報告한

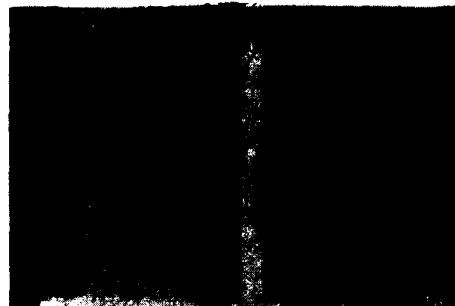


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the crystals by the oscillation method.

다.) 上記의 Cluster에 의한 結晶成長은 Fig. 2의 Oscillation 방법에 의한 X-線回折의 결과로부터 알 수 있다. 黑점이 조금씩 쳐져 있는데 이것은 數Å 으로 Slice 하여도 같다.

이것은 두께 방향의 軸은 조금씩 쳐져서 완전한 單結晶이 아님을 증명하고 있는 것이다. 즉 Cluster (雲母와 같은 얇은 것)가 겹쳐서 成長하기 때문이다.

Table 2에서는 이들의 工程을 반복했을때의 不純物 (Fe)의 混入의 양상을 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 3회 이상의 반복에서는 일정하게 된다. (結晶이 良好한 것과 Fe의 混入量이 상관이 있음을 현미경사진

Table 2 Effect of orientation times

Times of Orientation	Crystallized Aluminum Sulfate (mg/g)				
	Fe	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe/Al ₂ O ₃	SO ₃ /Al ₂ O ₃
1	0.856	135.2	355.9	0.0063	2.63
2	0.818	137.6	369.2	0.0059	2.68
3	0.684	140.5	357.6	0.0049	2.55
4	0.751	139.7	356.9	0.0054	2.55
5	0.742	141.0	370.3	0.0053	2.63

에서 확인되고 있다.) 이 操作을 黑砂糖의 溶液으로부터 砂糖結晶의 晶析, 塩基性 黃酸알루

미 結晶 (化學反應과 晶析이 동시에 행하여져서 바로 溶解度가 온도에 대해 감소된다.)의 晶析에 적용하여 같은 효과를 얻고 있다.

이 操作에 의해 얻어진 두터운 六角板狀의 黃酸알루미늄結晶의 현미경사진이 Fig 3이다. 이 사실에서 알 수 있는 바와 같이 結晶은 두터운 六角板狀의 것으로서 종래의 針狀 또는 微

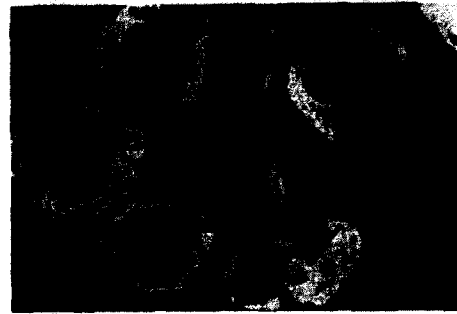


Fig. 3 Optical micrograph of Al₂(SO₄)₃·16.5 H₂O crystals.

結晶의 덩어리와는 확실히 다르다. 크기는 하나가 500μm이다. 또한 Table 3과 Table 4에 本方法의 結晶과 従來品과의 結晶水의 差異를 측정했을때의 比較 data를 나타내었다. 이 結晶에서 알 수 있는 바와 같이 本方法의 結晶과 従來品の 結晶水는 16.3~16.5로 비슷하지만 초기에는 17.7 H₂O와 19.8 H₂O로 크게 差異가 있는데 이것은 單結晶과 덩어리의 差異에 있다.

Table 3 Al₂(SO₄)₃ Crystal produced by our method.

Item	Time (hr)	Analytical data			X-ray Diffraction (Powder Method)	Water of Crystallization
		Al	SO ₄	H ₂ O		
After Centrifuge		8.19	43.62	48.19	Alunogen	17.7 H ₂ O
Leave in the Room (Temp. 25 ~ 30 °C)	48	8.41	44.75	46.84	Alunogen	16.7 H ₂ O
	222	8.47	45.33	46.20	Alunogen	16.3 H ₂ O
	246	8.48	45.25	46.27	Alunogen	16.4 H ₂ O
30°C Keep Dried With Silicagel	48	8.46	45.37	46.17	Alunogen	16.3 H ₂ O
	192	8.50	45.28	46.22	Alunogen	16.3 H ₂ O
	240	8.51	45.33	46.16	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14H ₂ O Appear	16.3 H ₂ O
	480	9.03	48.28	42.69	About Al ₂ (SO ₄) · 14 H ₂ O	14.2 H ₂ O

30°C Keep 79% Humidity	720	8.42	44.96	46.62	Alunogen	16.7 H ₂ O
40°C Keep Dried	120	9.06	48.89	42.05	About Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14 H ₂ O	13.8 H ₂ O
60°C Keep Dried	240	9.10	48.44	42.46	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14H ₂ O Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12H ₂ O	14.0 H ₂ O
100°C Keep Dried	240	12.17	65.18	22.65	Amorphous	5.6 H ₂ O

Table 4 Al₂(SO₄)₃ Crystal produced by A company.

Item	Time (hr)	Analytical data			X-ray Diffraction (Powder Method)	Water of Crystallization
		Al	SO ₄	H ₂ O		
Out set		7.75	41.20	51.05	Alunogen	19.8H ₂ O
30°C keep Dried with Silicagel	48	8.15	43.36	48.49	Alunogen	17.9H ₂ O
	192	8.53	45.06	46.41	Alunogen	16.5H ₂ O
	240	8.54	45.52	45.94	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14H ₂ O Appear	16.2H ₂ O
	480	9.03	48.12	42.85	About Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14 H ₂ O	14.2H ₂ O
30°C Keep 79% Humidity	720	8.44	44.86	46.70	Alunogen	16.7H ₂ O
40°C Keep Dried	120	9.09	48.51	42.40	About Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14 H ₂ O	14.0H ₂ O
60°C Keep Dried	240	9.15	48.75	42.10	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14H ₂ O Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12H ₂ O	13.8H ₂ O
100°C Keep Dried	240	12.23	65.58	22.19	Amorphous	5.4H ₂ O

이들의 결과로부터 알 수 있듯이 본 방법은 結晶모양을 변경하는 것이다. 이 때문에 母液과의 分離가 좋게 되고 結晶의 크기도 500 μm~2,000 μm로 되는 것으로서, 각종의 物性測定이 가능하게 된 것이다.

이상 筆者의 晶析法의 概略과 그 확증 data의 일부 및 晶析에 대한 考察 方法을 記術했으나 完全 크로즈드-시스템에 대한 알루미늄 陽極酸化 廢黃酸의 回收 및 再利用에는 두터운 六角板狀의 結晶을 種晶으로 하여 晶析하는 方法을 개발하고 溫度操作은 하지 않도록 하였다.

3. 방 법

Fig 4는 完全 크로즈드-시스템에 의한 알루미늄 陽極酸化 廢黃酸의 回收 및 再利用의 工程圖를 나타내었다. 廢黃酸은 50~60°C 飽和溶液까지 濃縮하여 晶析槽에 옮겨서 種晶을 첨가함과 동시에 冷却시킨다. 晶析후 分離機에서 分離하여 副生 黃酸알루미늄結晶은 凝集劑로서 이용한다. 母液은 黃酸濃度를 조절하여 陽極酸化에 재이용 한다.

이 工程圖에 따라 각 工程마다 검토를 행하여 操作의 範圍, 材質등의 諸條件을 決定하고 실제의 廢液을 가지고 운전을 하였다.

分析에 있어서는 Al은 EDTA法(Zn의 逆滴), Fe은 Orthophenanthroline에 의한 比

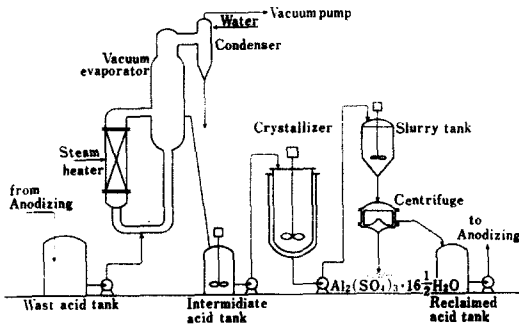


Fig. 4 Flow diagram of the recovery system for waste sulfuric acid. From anodizing aluminum.

色法, 황산기는 바륨에 의한 重量法을 썼다. 기타는 通常의 化学分析法에 따랐다.

4. 결 과

4-1 濃 縮

廢黃酸은 通常 Al 이 15~20g/l, Free-H₂SO₄ 이 150~180g/l 가 主組成이므로 이것을 약 1/2의 液量까지 濃縮할 필요가 있다.

濃縮法으로서는 이미 鉄鋼관계의 廢酸回收에서 실적이 있는 減圧濃縮을 검토하였다. 減圧은 水 ejetor 를 사용하여 700 mmHg 가 얻어지는것을 확인하였다. 眞空펌프는 이와 같은 減壓에는 무리임을 알았다. 材質로서는 加熱부분

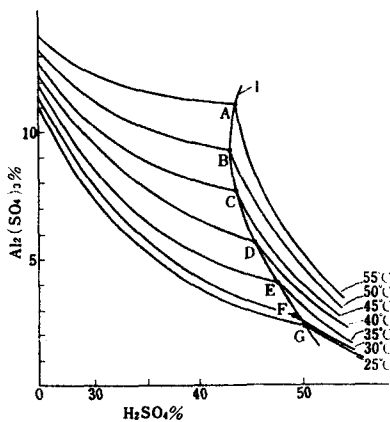


Fig. 5 Relation between H₂SO₄ concentration and solubility of Al₂(SO₄)₃.

은 Carbon 을 사용하고 타부분은 고무라이닝을 사용하는 것이 가장 좋은 것을 알았다.

4-2 黃酸濃度

Fig. 5 에 黃酸濃도와 黃酸알루미늄의 溶解度와의 관계를 나타내었다. Fig. 5 중의 A,B,C,D,E,F,G는 두터운 六角板狀의 結晶이 晶析하는 變曲點으로서, 實線 1은 變曲點들을 연결한 곡선이다. 이 左側이 晶析에 利用되는 範圍이다. 右側에 나타낸 溫度는 飽和溫度이다.

4-3 種 晶

種晶으로서는 前述한 方法에서 얻어진 두터운 六角板狀의 結晶을 사용하여 첨가량의 영향을 검토하였다. 最適添加量은 5~15%이었다.

또 添加量은 冷却速度的 函數가 된다는 것도 알았다.

4-4 實 例

4-4-1 黃酸法の 경우

Table 5는 알루미늄陽極酸化 廢黃酸을 사용했을때의 分析結果의 一例를 나타낸다. 이들의 결과로부터 알 수 있듯이 얻어진 결정에의 Fe의 分配은 1/20 이하이며 Al 함량은 8.04% (Al₂O₃로서는 14.8%)이다. 이것은 JIS 규격으로 水道用으로 2種에 합격하는 것으로

Table 5 A typical example of operational data

Section Contents	Waste Acid	Concentrated Liquid	Product Crystal	Reclaimed Acid
Al	19.54(g/l)	46.34(g/l)	8.04%	34.59(g/l)
T-H ₂ SO ₄	173.0 (g/l)	399.4 (g/l)	—	363.1 (g/l)
F-H ₂ SO ₄	68.1 (g/l)	156.8 (g/l)	—	201.5 (g/l)
Fe	0.058(g/l)	0.28(g/l)	0.002%	0.31(g/l)

서 回收率은 一回操作으로 Al 은 약 70%, 黃酸은 98% 이상이다. Utility로서는 증기가 가장 크고 濃縮의 費用이 크다는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 回收裝置의 写真을 나타낸다.

4-4-2 蔞酸-黃酸法

Fig. 7와 Table 7에 蔞酸-黃酸法の 實液에의 結果를 나타내었다. Fig 7에서 알 수



Fig. 6 Photograph of recovery equipment.

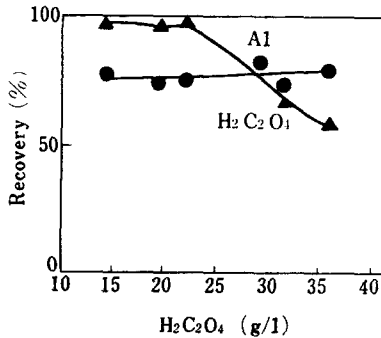


Fig. 7 Relation between Al, H₂C₂O₄ recovery and H₂C₂O₄ in original solution.

있는 바와 같이 濃縮液中の H₂C₂O₄ 濃도가 25g/l 이하 일때는 H₂C₂O₄ 는 96 % 이상이 回收된다. H₂C₂O₄ 의 濃도가 높게 되면 回收率이 저하한다. 한편 Al 은 일정한 回收率을 나타낸다. Table 7 에서 알 수 있듯이 結晶의 Al 함량은 H₂C₂O₄ 의 回收率이 좋은 쪽이 높

Table 7 Waste acid of Al₂(SO₄)₃-C₂H₂O₄

No	Concentrated liquid (g/l)			Product Crystal (%)			Al Rate of Recovery	C ₂ H ₂ O ₄ Rate of Recovery	Remarks
	Al	T-SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄	Al	T-SO ₄	C ₂ H ₂ O ₄			
1	38.1	445.4	35.4	7.51		2.24	87.8	62.8	
2	34.6	483.6	20.2	7.83	4.21	0.22	72.9	96.0	

다.

4-4-3 Mg 를 함유한 경우

알루미늄에 Mg 이 함유되어 있을때 MgSO₄ 를 함유한 黄酸溶液에서 陽極酸化을 행했을 경우의 廢黄酸에는 Mg 의 영향이 문제로 되어 있다. Fig. 8 은 黄酸濃도와 Al, Mg 의 溶解度の 관계를 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 Mg 은 H₂SO₄ 의 濃도가 30 % 정도에서 特異點이 있으므로 이것을 이용하여 分別 晶析이 가능하다.

기타의 경우에 관하여서도 여러가지를 검토하여 回收 및 再利用의 시스템을 조합하고 있으나 이들에 관해서는 별도로 보고한다.

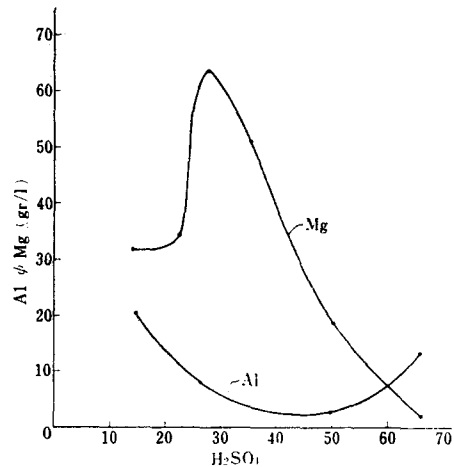


Fig. 8 Relation between Al, Mg concentration and H₂SO₄ concentration.

5. 考 察

黄酸으로부터 黄酸알루미늄 結晶을 晶析하기 위해서는 Fig. 5 의 實線 1 보다도 左側의 범위에서 미리 過飽和溶液으로 할 필요가 있다.

이 방법으로는 1. 濃縮하는 방법, 2. 黄酸을 添加하는 방법, 3. 1과 2를 조합하는 방법등이 생각된다. 濃縮방법은 減壓濃縮을 생각하여 검토하였다. 그 이유는 濃縮시에 溫度가 상승하면 材質에 문제가 생기기 때문이다. 또 減壓을 水 ejector 를 이용한 것은 증발한 물이 재이용된다는 것과 眞空펌프일때는 기름의 교환이 필요하고 Utility가 크게되기 때문이다.

Table 6 Unit Operation

(Condition Plan)

Disposal Material	1,600 T/M
Desolubed Al	0.3 %
Area of Material	500 m ² /T
Take out of Acid Solution	50 ml/m ²
Working Time	* 672 h/M * 24 h × 28D

(Material & Product)

Disposal Waste Sulphuric acid	500 kg/h
Composition H ₂ SO ₄	12.5 %
Al ₂ (SO ₄) ₃	7.9 %
Temperatures	Normal
Specific Gravity (at 20°C)	1.2
Reclaimed Sulfuric acid	250 kg/h
Composition H ₂ SO ₄	about 30 %
Al ₂ (SO ₄) ₃	about 7.4 %
Temperatures	25 °C
Recovery Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O	about 73 kg/h

(Working Utility)

Steam (2 kg/cm ² G Saturated) Crystallization Process	about 200 kg/h
Evaporation Process	about 610 kg/h
Power (400 V, 60 Hz, 3φ)	about 60k WH
Cooling Water (atm. 2.0 kg/cm ² G)	
Crystallization Process (Out set 10°C)	about 2.5 m ³ /h
Evaporation Process (out set 30°C) Circulation Water	about 60 m ³ /h
Supply Water	about 6 m ³ /h
Industry Air (atm. 5.0 kg/cm ² G)	about 150 m ³ /min

황산을 첨가한 경우에는 황산알루미늄 결정으로 제거되는 양과 양극산화공정에서의 손실을 고려하여 균형을 맞출 필요가 있다. 이것이 맞지 않으면 크로즈드시스템은 성립할 수 없게 된다. 황산농도에 관해서는 거의다 폐황산의組成에 의해 정해진다. 종결의 첨가에 관해서는

그 時期, 方法, 活性化등의 문제가 있으나 별도로 報告한다.

Table 5, Table 6의 廢黃酸의 결과로 알 수 있듯이 濃縮은 1/2 이하의 液量까지 행할 필요가 있다. 母液중에는 Al이 殘存하지만 陽極酸化에는 Al의 존재는 오히려 좋아서 재이용의 利點으로 되어 있다. 또 濃縮에는 증기를 사용하는 것이 가장 값이 싸다.

Fig. 7과 Table 7로부터 알 수 있는 바와 같이 H₂C₂O₄는 용액중에 殘存하여 재이용된다. H₂C₂O₄의 함유량이 많을 경우 (25 g/l 이상)에 관해서는 별도의 Process를 갖고 있다.

Mg에 관해서는 Fig. 8로부터 알 수 있듯이 分別晶析을 행하여 황산알루미늄 황산마그네슘으로 그 각각의 結晶으로 回收하여 재이용할 수 있다.

6. 맺는 말

이상 筆者의 새로운 晶析法 및 그것에 관한 考察方法과 그 晶析法을 이용한 完結 크로즈드 시스템에 의한 알루미늄양극산화 廢黃酸의 回收 및 再利用에 관해서 보고하였다. 알루미늄양극산화 廢黃酸의 처리로서는 다른 여러가지 방법이 있으나 回收를 생각해서는 어떠한 방법이든 알루미늄을 제거할 필요가 있다.

본 방법은 아주 간단하여 누구나 생각할 수 있는 방법이었으나 황산알루미늄의 結晶化가 곤란하기 때문에 완성되지 않았던 것인데 筆者는 이것을 独自の 晶析法을 이용함으로써 完結한 것이다.

文 獻

- 1) J.L. Henry ; J.A.C.S., 11, p.1142~1149 (1949)
- 2) W.C. Saeman ; "Aluminum Sulfate" in Encyclopedia of Chemical Technology(2nd Edition)Vol. 2, p. 58~65
- 3) W.C. Saeman ; U.S. Patent No. 2856270 (1958)
- 4) W.C. Saeman ; U.S. Patent No. 3143392 (1964)
- 5) R.Broisman and dinden ; U.S. Patent, No.3141733 (1964)
- 6) 城塚正, 豊倉賢 ; 케미칼엔지니어링, 9, [3], 1~10 (1964)