

알루미늄드로스 재활용 파일럿플랜트 시범운영 사례

朴鑾圭, 李厚仁, 朴在九*
韓國地質資源研究院, *漢陽大學校

Test Run of the Pilot Plant for Recycling of Aluminum Dross

Hyungkyu Park, Hoojin Lee and Jaikoo Park*
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Yusong-gu, Daejeon 305-350, KOREA
*Hanyang University, Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-701, KOREA
(Correspondent author e-mail: parkhk@kigam.re.kr)

요 약

본 연구에서는 국내 재생 알루미늄업체에서 발생된 알루미늄 페드로스를 수산화나트륨 용액으로 침출하여 페드로스 중의 잔류 알루미늄을 용액 상으로 침출, 분리시키고, 침출용액 중에서 알루미늄 성분을 수산화알루미늄으로 회수하였으며 침출이 안 된 페드로스 잔사는 수세, 건조, 배소 과정을 거쳐 알루미늄질 내화물 원료로 재활용하는 연구를 수행하였다. 그리고, 1일 4톤의 알루미늄 페드로스를 처리할 수 있는 규모의 파일럿 플랜트를 건설, 시운전함으로써 연구결과의 상용화 가능성을 제시하였다

1. 서론

알루미늄드로스를 재용해하여 잔류하는 알루미늄 금속을 회수하고 발생되는 것이 페드로스(waste dross)로서, 이것을 재(ash)라고도 한다. 국내에서는 연간 약 6만 톤의 알루미늄드로스가 발생되는 것으로 추정된다. 국내 대부분의 알루미늄 재생업체에서는 드로스 중의 잔류 알루미늄을 회수하는데 중점을 두고 있다. 처리방법으로는 드로스를 도가니로 등에서 1차 또는 2차로 재용해하여 드로스 중의 잔류 알루미늄을 회수하며 동시에 페드로스의 양을 줄이고 있다. 페드로스의 발생량은 연간 4만톤 정도 발생된다. 페드로스는 일반폐기물로 취급되어 주로 매립 처리하였는데, 환경보전과 매립비용 상승으로 인하여 페드로스의 감량화 및 재활용을 위한 대책 마련이 필요하다.

알루미늄 페드로스에도 일반적으로 15% 이상의 금속 알루미늄이 잔류한다. 본 연구에서는 알루미늄 페드로스의 잔류하는 알루미늄 성분을 수산화나트륨 용액 중으로 추출하여 수산화알루미늄으로 회수하는 방법과¹⁾, 침출단계에서 발생된 페드로스 침출잔사를 수세, 건조, 배소 과정을 거쳐 알루미늄질 내화물 원료로 재활용하는 연구를 기 수행하였으며²⁾, 연구결과를 상용화하기 위한 시범생산라인을 건설, 시운전하였다. 본 고에서는 시범생산라인의 시운전 결과를 발표함으로써 개발기술을 보급, 활용하고자 한다.

2. 시운전

2.1. 시험생산라인 설치

적용 공정은 그림 1 공정도와 같다. 페드로스로부터 수산화알루미늄을 제조하는 방법을

요약하면, 드로스를 파쇄, 분급 등을 거쳐 입자가 큰 것과 작은 것을 분류한 다음, 입자가 큰 것은 재용해를 통해서 Al 금속을 바로 회수하고, 입자가 작은 것은 NaOH 용액으로 침출하여 페드로스 중의 알루미늄금속을 분리해서 수산화알루미늄으로 회수하며, 침출 시에 발생된 잔사는 세척, 건조, 배소 등을 통해서 캐스타블내화물과 같은 알루미나질 세라믹 원료로 재활용하는 것이다.

시험 생산라인은 충남 금산군 추부면 추정리 454 번지 (주)알로하테크에 설치하였으며, 설치규모는 1일 20시간, 250일 조업을 기준해서 연간 1,000톤의 드로스를 처리하여 500톤의 수산화알루미늄과 700톤의 알루미나질 세라믹 원료를 생산할 수 있는 규모로 파일롯트 플랜트 장치를 제작, 시운전하였다^{3,4)}. 시험 생산라인은 수산화알루미늄 제조공정라인과 침출잔사 처리공정라인의 2개로 설치하여 시운전하였다. 두개의 생산라인을 그림 1 및 표 1에 'Al(OH)₃' 와 'Ceramic' Line으로 함께 표시하였으며, 각 라인의 단위공정들에서 사용한 주요 장비들을 표 1에 각 공정별로 기술하였다. 표 1에서 침출(leaching) 공정은 'LH', 석출(precipitation) 공정은 'PPT', 여과(filtration)공정은 'FT', 수세는 'WS'로 약칭하였다. 사진 1은 침출조의 모습이다.

2.2. 시운전방법

시운전 시료는 (주)알로하테크에서 알루미늄 스크랩을 용해해서 재생 알루미늄 잉곳트를 제조하는 과정에서 발생한 드로스이다. 사용한 페드로스 시료의 성분분석결과는 표 2와 같고, 시료중의 잔류 알루미늄 함량은 평균치로 약 35%였다. 수산화나트륨은 (주)동양제철화학에서 생산한 50% NaOH(비중: 1.53)를 사용하였다.

먼저, 수산화나트륨 용액의 농도를 10%로 조절한 후, 일정량을 펌핑하여 침출조에 장입시키고 침출조의 교반기를 가동시킨다. 다음, 백에 담긴 드로스 시료를 드로스 장입호퍼에 담은 다음, vibrating feeder를 사용하여 일정량씩 내보내고 장입호퍼 밑에 설치한 air blower를 가동시켜 판을 통하여 침출조로 장입하였다. 드로스 시료 장입속도는 약 3kg/분이었다.

이와 같이 침출 반응을 시켜 페드로스 중의 잔류 알루미늄 성분을 용액 중으로 분리 회수한다. 침출 공정에서는 침출조를 2대 사용하여 첫번째 침출조에서 침출을 행한 후 파이프를 통하여 여과기로 이송, 여과 및 배출하는 동안 두 번째 침출조에서 침출을 행한다. 시료 장입부터 배출 완료까지의 1회 조업에 약 4시간이 소요된다. 이 과정을 반복하면서 침출이 연속적으로 이루어진다. 필터프레스에서 여과한 액은 마이크로 필터를 거쳐 석출조로 이송한다. 1일 여과액은 모두 한 대의 석출조에 모으고 석출조에 Al(OH)₃ seed를 일정량 장입하여 72시간 동안 석출을 시킨다. 석출공정에서는 석출조를 3대 사용하였다. 석출 후 슬러리 상태의 시료를 여과하여 용액은 침출공정으로 재순환시키고, 석출물은 수세, 여과를 3번 행하여 최종 제품인 수산화알루미늄 분말을 회수하였다.

페드로스 침출잔사는 콘베이어를 통해서 세척탱크로 이송하며, 세척한 시료는 슬러리(slurry) 상태로서 파이프를 통해서 필터프레스로 이송한다. 최종 세척후 여과한 잔사는 cake 상태로서 콘베이어를 통해서 건조기로 이송시키며, 건조 후 screw feeder를 사용하여 로타리킬른으로 이송시켜 900°C로 배소하였다.

3. 시운전 결과

3.1. Al(OH)₃ 회수율

페드로스 시료 약 4톤을 사용하여 시운전을 행하였다. 11회 침출을 하고, 7회 석출 시험을

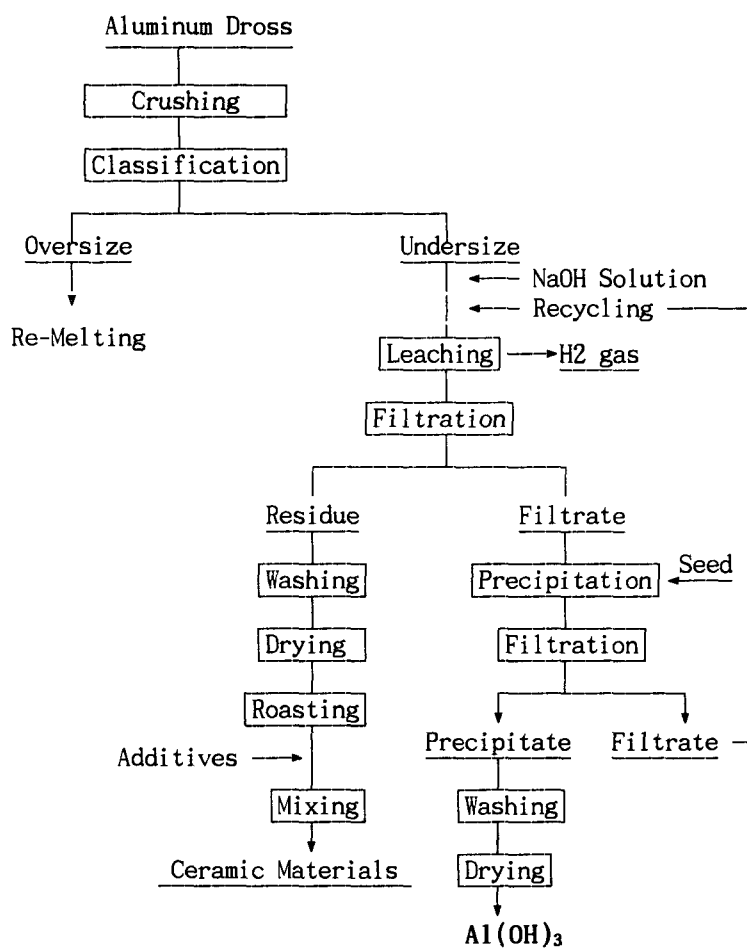


Fig. 1. Schematic diagram of the process for recycling of waste aluminum dross.

Table 1. Main equipments of unit processes at the pilot plant.

Al(OH) ₃ Line					Ceramic Line				
No.	Unit Process	Equipment	Capa.	Qty.	No.	Unit Process	Equipment	Capa.	Qty.
1	Leaching(LH)	Charging Equip.	1 ton	1	1	Crushing	Ball Mill	1.2 ton/hr	1
2	FT-LH/PPT	Filter Press	5 ton/hr	2	2	Screening	Sieve set	1,000 ton/yr	1
3	FT-LH	Micro Filter	3 ton/hr	1	3	Charging	Crain Balance	max. 3ton	1
4	Residue WS	Washing Tank	5 ton	1	4	Filtration	Filter Press	6 ton/hr	1
5	LH	Leaching Tank	15,000 L	2	5	"	Compressure	50 Hp	1
6	Holding	Leachate Tank	5,000 L	1	6	Washing	Water Tank	15 Lube	1
7	PPT	Ppt Tank	20,000 L	3	7	"	FRP Tank	6 L	1
8	Holding	Tank	20,000 L	1	8	Transferring	Conveyor	W800mm	1
9	Al(OH) ₃ WS	Washing Tank	10,000 L	1	9	"	Inclined Conv.	W800mm	1
10	LH	NaOH Tank	15,000 L	1	10	Drying	Rotary Drier	300 kg/hr	1
11	LH	Measuring Tank	7,000 L	1	11	Scrubbing	Rotary Impactor	300 kg/hr	1
12	WS-LH	Water Tank	15,000 L	1	12	Roasting	Rotary Kiln	300 kg/hr	1
13	Transferring	Pump & Piping	Slurry	4					
14	Al(OH) ₃ Hold	Container	3,000 L	3					
15	Gas Purifying	Scrubber	100 M ³	1					

Table 2. Chemical composition of the waste aluminum dross, wt%.

Chem. Comp.	Si	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn	Al
Average	5.99	1.86	0.54	0.47	3.85	0.15	0.80	0.82	res

하였다. 전술한 시운전 방법에 따라 1회 침출시 드로스 장입량 360kg, 10% NaOH 용액 2,100 liter를 기준하고, 용액의 광액밀도(pulp density) 14%, 용액 중 알루미늄과 소오다 성분의 비(A/C ratio)는 0.55 범위에서 석출까지의 전 공정을 시험하였다.

시운전시 실험 조건과 수산화알루미늄 시제품 생산결과를 정리하여 나타내면 표 3과 같다. 이 표에서 회수율은 페드로스에 함유된 35%의 Al 성분이 전량 침출 및 Al(OH)₃로 석출된 것을 100%로 기준하여 실제 회수된 수산화알루미늄 양을 비교한 값이다.

3,888kg의 페드로스를 투입하여 2,485kg의 수산화알루미늄을 회수하였다. 페드로스 중의 알루미늄이 전량 석출된 경우에 비해 약 63.2%의 회수율을 달성하였다. Loss 발생의 주요 원인은 침출 후 여과 케익에 함유되어 나가는 침출액(NaAlO₂) 손실이다. 이외에 석출 공정에서도 일부 석출이 안 된 것이 있을 수 있으나, 침출 후 여과 케익의 함유율이 약 30%인 점을 감안하면 석출 공정에서는 침출액 중의 NaAlO₂가 대부분 수산화알루미늄으로 석출되었다고 볼 수 있다.

침출 후 필터프레스로 시료를 여과했을 때 여과 케익으로 함유되어 나가는 침출용액의 손실은 피할 수 없다. 따라서, 여과 케익을 물로 세척할 때 여과 케익 중의 침출액을 세척수로 희석하고 세척수를 공정으로 재순환시켜 여과 케익에서의 침출액 손실을 줄였다.

Table 3. Recovery of Al(OH)₃ in the test run.

LH Test NO.	Amount of Dross,kg	Amount of 10% NaOH, ℓ	PT Test NO.	Amount of Al(OH) ₃ , kg	Recovery, %
1	368	2172	1	232	62.4
2	344	2060	2	207	59.5
3	350	2065	3	228	64.4
4	306	1800	4	216	69.8
5	360	2100	5	444	61.0
6	360	2100			
7	360	2100	6	468	64.3
8	360	2100			
9	360	2100	7	690	63.2
10	360	2100			
11	360	2100			
Sum	3,888	22,797		2,485	63.2

3.2. Al(OH)₃ 시제품의 물성

시험 생산한 석출물을 건조후 XRD 분석을 행한 결과 수산화알루미늄으로 확인되었다. 또한, 시제품을 샘플 채취하여 대기 중에서 자연 건조시킨 다음 화학성분과 입도 및 백색도를 분석하였다. 분석시에는 시약 및 시판용 수산화알루미늄 몇 가지를 같이 분석하여 시제품의 물성을 비교 검토하였다. 분석결과를 정리해서 나타내면 표 4와 같다.

화학성분 분석결과에서 수분 측정은 자연 건조한 Al(OH)₃ 시료들을 오븐에서 110°C로 2

시간 건조한 후의 무게 감량을 측정하는 것이다. 시제품의 경우 수분 함량이나 다른 성분들은 시약이나 시판용 제품과 별 차이가 없으나, Fe와 Na 성분이 다소 높았다. Na 경우에는 제품 세척이 충분히 안 되었기 때문인 것으로 생각된다. 이는 3차 세척시 충분한 양의 물을 사용하거나 세척을 1회 더 함으로써 해결할 수 있을 것으로 판단된다. Fe 경우에는 표 2에 나타낸 바와 같이 시운전시 사용한 페드로스 시료에 Fe 성분이 1.54%나 되는 많은 양이 함유되었던 것에 기인한다고 사료된다. 향후 양산적용 시에는 제품내 Fe 성분의 제거에 유의하여 조업을 행해야 할 것이다. 시제품의 순도는 Al₂O₃ 함량으로 97% 정도라고 할 수 있다.

시험품의 입도는 Malvern사 모델명 Mastersizer 2000을 사용하여 측정하였다. 분석결과 평균 입자크기가 12 μm로서 미세하였으며 입도 분포도 비교적 균일하였다. 그리고, 수산화알루미늄을 난연제나 플라스틱 등 화학제품의 충전제로 사용하는 경우에는 백색도가 제품의 중요 요구사항이 되는데, KETT Electric Lab. 분석기를 사용하여 측정한 결과 백색도도 시판용 제품 이상의 수준으로 양호한 결과를 나타내었다.

이상의 물성분석 결과로부터 페드로스로부터 제조한 Al(OH)₃ 시제품은 물성이 양호한 것으로 판단된다. 그러나, 화학 성분중 Na 성분이 많고, 불순물로서 Fe가 다른 제품에 비해 많은 점은 향후 개선해야 할 사항이다.

Table 4. Properties of Al(OH)₃ in the test run .

Chem. Composition, %							Particl Size, μm		Whiteness (Average)
Moisture	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	X ₁₀₋₉₀	Average	
0.5	0.022	0.01	2.95	0.09	0.0028	0.016	2.04-28.02	11.22	94.7

3.3. 알루미늄질 세라믹 원료 제조

페드로스 침출잔사를 3번의 수세척을 행한 후 회전형 건조로에서 건조시켰다. 건조한 시료는 screw feeder로 rotary kiln에 이송시켜 배소한다. 킬른 본체의 경사각은 0-5°, 회전속도는 0-60 rpm인데, 본 시운전 시에는 경사각 1.6°, 회전속도는 15rpm이 적절하였다. 배소온도는 예비실험을 통해서 900°C로 정하였다. 사진2는 배소용 로타리킬른의 모습이다.

배소한 침출잔사 시험품을 X선 회절법으로 분석한 결과 대부분 Al₂O₃와 MgAl₂O₄가 주로 관찰되었다. 또한, XRF를 이용하여 화학성분을 분석한 결과는 표 5와 같다. 원시료에서 Al 함량이 80% 이상이었지만 원시료 중의 알루미늄 금속 성분이 침출과정에서 제거되었기 때문에 침출잔사 처리품의 Al₂O₃ 함량은 평균 65% 정도였다. 그리고, Na₂O 성분이 평균 3.4% 정도로 높았다. 이것은 전처리 과정에서 NaOH 용액으로부터 오염된 것으로 3번의 세척을 하였지만 충분히 제거되지 않았기 때문이다. 향후 Na 성분을 줄이기 위한 연구가 필요하다고 사료된다. Si와 Ca, Mg는 드로스 원시료에 함유된 것이므로 이것들은 원시료 입고시 관리하여야 한다. 또한, Fe 성분이 평균 2.8%로 높아졌는데 이는 제작한 건조로나 배소로의 본체가 스테인레스 스틸이기 때문에 조업 중에 노벽의 철 스케일 등으로부터 유입된 것이다. 향후 양산 시에는 내부 세라믹 피막 등의 개선책이 필요하다고 판단된다.

Table 5. Chemical composition of the roasted residue.

Chemical Component (wt%)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig. loss
12.53	65.37	2.80	2.96	7.80	0.29	3.38	0.72	0.04	0.13	balance

알루미늄 페드로스 시료 1,000kg을 투입하여 수산화알루미늄을 제조하는 전처리 과정에서 약 500kg의 수산화알루미늄을 회수하고, 여기서 발생된 침출잔사를 처리하여 720kg의 세라믹 원료를 제조할 수 있었다.

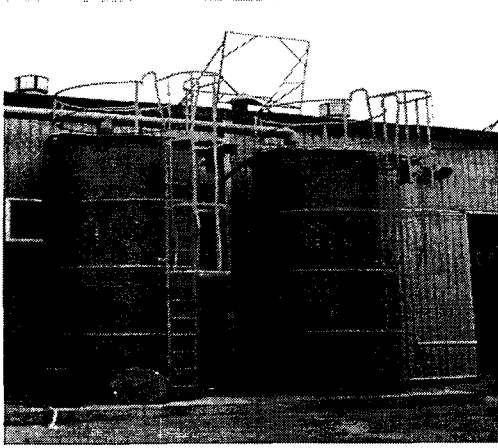


사진 1. Al(OH)₃ 제조용 침출조 모습.

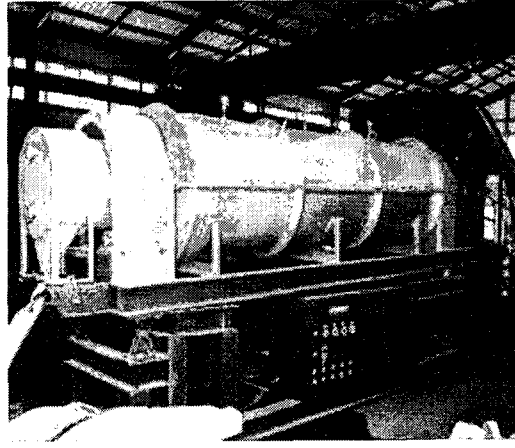


사진 2. 세라믹 원료 제조용 로타리 킬른.

4. 결론

본 연구에서는 알루미늄페드로스 재활용에 대하여 기 수행한 연구개발결과를 상용화하기 위한 전 단계로서 연간 1,000톤의 알루미늄 페드로스를 처리하여 500톤의 수산화알루미늄을 제조할 수 있는 시험 생산라인을 건설, 시운전하였다. 시운전 결과 3,888kg의 알루미늄 페드로스를 투입하여 2,485kg의 수산화알루미늄 시제품을 생산하였다. 수산화알루미늄 시제품은 순도가 97% 이었고, 분말 입도는 평균 11.22 μm , 백색도 94.7로서 입도와 백색도가 비교적 우수하였다. 또한, 수산화알루미늄 제조시에 발생된 침출잔사를 수세, 건조, 배소 처리함으로써 Al₂O₃ 함량 65% 정도의 알루미늄나질 세라믹 원료를 생산할 수 있었으며 적용기술의 재현성을 확인할 수 있었다. 본 연구에서의 적용기술을 알루미늄드로스의 효율적인 처리 방안의 하나로 제시하며 연구결과가 관련업계에 보급, 활용되기를 기대한다.

감사의 글

본 연구는 21C 프론티어사업, 자원재활용기술개발사업단의 연구비 지원에 많은 도움을 받았으며, 지면을 빌어 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 박형규, 이후인, 김준수: “알루미늄드로스로부터 수산화알루미늄 제조”, 한국자원리싸이클링학회지, 10(5), pp.8-15 (2001).
2. 박형규, 이후인, 김준수: “알루미늄드로스를 재활용한 캐스타블내화물 제조”, 한국자원리싸이클링학회지, 12(3), pp.46-53 (2003).
3. 박형규 외6인: 산업자원부 연구보고서 1998-E-ID06-P-03, “알루미늄드로스로부터 수산화알루미늄 제조사업” (2002).
4. 박형규 외6인: 21C프론티어사업 자원재활용기술개발사업단 연구보고서 D-B-1-1, “알루미늄드로스의 세라믹원료화 처리기술개발” (2003).