

알루미늄 드로스로부터 알루미늄의 회收到 關한 研究

金洪進 · 金用炫 · 李秉雨* · 李廣學

蔚山大學校 金屬工學科, *釜慶大學校 生産加工工學科

A Study on the Recovery of Aluminum from Aluminum dross

Hong-Jin Kim, Yong-Hyun Kim, Byung-Woo Lee* and Kwang-Hak Lee

University of Ulsan, Dept. of Metallurgical Eng.,

*Pukyong National Univ., Dept. of Production & Welding Eng.

요 약

알루미늄 드로스로부터 알루미늄 회수에 관한 연구를 행하였다. 알루미늄 드로스의 발생량이 가장 많은 중립(1.0~12.0 mm)의 드로스를 시료로 하여 850°C의 용해온도와 용해 2시간에서 염화나트륨과 염화칼륨의 첨가 영향은 40% 첨가시 약 76.9%로 최대 회수율을 얻었으며, 그 이상 첨가는 점성의 증가로 회수율에 별 영향을 미치지 않았다. 한편, 40%의 기본염용제에 NaF, CaF₂, AlF₃ 및 Na₃AlF₆ 첨가시 5%에서 최대 회수율을 나타내었으며, 특히 5%의 병정석 첨가시 약 83.5%의 최대 회수율을 얻을 수 있었다. 그러나 불화물을 5% 이상 첨가시에는 점성이 증가하여 알루미늄 회수율에 큰 영향을 미치지 않았다.

ABSTRACT

The aluminum was recovered from the middle size (Φ1.0~12.0 mm) aluminum drosses using NaCl and KCl mixture as a basic salt flux. The maximum aluminum recovery was about 76.9% when 40% basic salt flux was added to aluminum dross at 850°C for two hours. Also, aluminum recovery increased with increasing fluoride (1%→5%) addition to basic salt flux. But, there was no considerable effect due to the increasing of viscosity when the fluorides were added over 5%, respectively. Especially, the most aluminum recovery was about 83.5% when 5% cryolite was added to 40% basic salt flux.

1. 서 론

산업 및 경제발전으로 생활수준이 향상됨에 따라 소비가 증가하여 많은 양의 생활 및 산업 폐기물이 발생하고 있으며 이에 따른 폐기물 처리 및 환경문제가 심각하게 대두되고 있다. 폐기물은 양도 증가하였지만 그 종류 또한 다양하므로 기존의 기술로서는 처리가 곤란한 폐기물 발생과 처리비용이 급증하는 등 폐기물 처리에 응용되는 기술 및 장치에 관한 문제가 전문가들로부터 지적되어 왔으며^{1,2)}, 산업 폐기물의 처리기술은 제련종사자들에게 큰 관심사가 되어 왔다.^{3,9)}

알루미늄 드로스 중 black 드로스는 염용제를 이용하여 알루미늄을 회수한 후 이의 잔재는 매립처리되고 있는데,

최근에 와서는 매립비용 상승과 매립지 선정의 어려움으로 인해 폐기해야 하는 드로스의 양을 최대한 줄이기 위하여 드로스의 재활용 기술개발에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 알루미늄 드로스 및 스크랩 그리고 UBC(used beverage container) 등으로부터 알루미늄 회수에 대한 연구로 Peterson⁶⁾은 염화나트륨과 염화칼륨을 기본염용제로 하고 각종 불화물을 첨가하여 이들이 UBC로부터 알루미늄 회수율에 미치는 영향을 연구하였으며, Johnston⁷⁾은 NaCl/KCl에 병정석(Na₃AlF₆)을 소량 첨가했을 때 불순물인 Mg가 알루미늄 회수율에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. 또한, Soto와 Toguri⁸⁾ 등은 알루미늄 분말을 부유시키는 부유선광법으로부터 알루미늄 회수에 관한 연구를 행하였으며, 알루미늄 스크랩으로부터 염화아연(ZnCl₂)를 사용하여 아연-알

루미늄 합금을 만든 후 이를 진공 증류하여 아연과 알루미늄을 분리시키는 연구를 하였다. 알루미늄에 대한 알루미늄 제련 드로스 처리의 대부분은 공정온도를 낮추고 쉽게 용체를 만들어 주는 염화물을 기본용제로 하여 산화물을 제거함과 동시에 불순물을 제어하는 방법으로 행하여져 왔으며, 대부분의 경우 NaCl/KCl을 기본용제로 사용하여 전기로에서 알루미늄을 회수하고 있는 실정이다.⁹⁾

따라서 본 실험에서는 NaCl/KCl의 혼합비 1:1을 기본용제로 사용하여 알루미늄 드로스과 용융제의 첨가 비율, 용해온도와 용해시간에 따른 알루미늄의 회수율을 조사함과 동시에 기본용융제에 할로겐화물 중 불화물을 적당한 비율로 각각 첨가하였을 때 드로스로부터 알루미늄의 회수율에 미치는 영향을 조사하고 이에 따른 최대 회수조건을 찾고자 하는데 본 연구의 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 첨가제

Table 1은 현재 대한알루미늄공업(주)의 주조공장에서 월간 발생하는 알루미늄드로스 양을 large size(대립), middle size(중립), small size(소립), 칩, CFF (ceramic foam filter) 및 glass cloth 별로 나타낸 것으로 알루미늄 드로스중 중립(Φ 1.0~12.0 mm)을 본 실험의 시료로 사용하였으며, 시료의 화학적 조성을 Table 2에 나타내었다. 용해조제로는 공정온도를 낮추고 용해성을 향상시키는 염화물 중 염화나트륨과 염화칼륨(NaCl/KCl, 1:1)을 용융제(salt flux)로 사용하였으며 용탕에서 슬래그로의 불순물 분리와 유동성을 향상시키기 위하여 약간의 불화물(xF)을 첨가하였다.

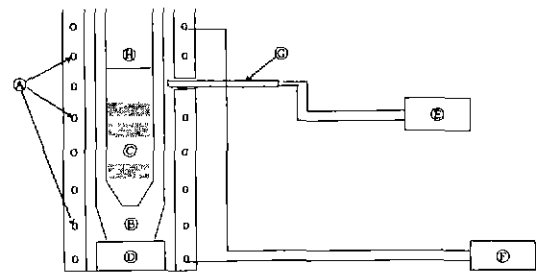
2.2. 실험 및 분석방법

본 실험에 사용된 장치는 Fig 1과 같으며 중립의 알루미늄 드로스를 잘 혼합시킨 다음 500 g을 칭량하여 1회 시료를 사용하였다. 로의 발열체는 kanthal wire를 사용하였고,

로내 온도 측정은 CA열전대를 사용하였으며 내경 115 mm, 외경 135 mm, 높이 170 mm의 흑연 도가니를 사용하였다.

먼저, 염화나트륨과 염화칼륨(NaCl/KCl)을 1:1의 비율로 혼합하여 흑연 도가니에 장입한 후 로의 온도를 분당 5°C씩 가열하여 850°C까지 승온하였으며, 염화나트륨과 염화칼륨의 용융제가 완전히 용융상태에 이르렀을 때 중립의 알루미늄 드로스를 흑연 도가니에 장입하고 850°C의 용해온도에 도달했을 때 흑연 막대기를 이용하여 30분 간격으로 교반하였다. 용해시간은 시료를 장입한 후 용해온도에 도달했을 때부터 용해 시작시간으로 하였고 용해 시간은 1시간, 1.5시간, 2시간 및 3시간으로 행하였으며, 용해종료 후 약 2시간 정도 공냉시켰다.

용고후 슬래그와 금속을 분리시킨 다음 무게를 측정하여 처음 알루미늄 드로스(금속 Al과 Al_2O_3 가 혼합된 상태)에 함유된 금속 알루미늄의 양과 실험 종료후 분리된 금속내에 함유된 금속 알루미늄의 함량으로부터 회수율(%)을 계산하였다. 한편, 시료분석은 ICP와 AA를 이용하여 정량분석을 하였으며, 실험 종료후 슬래그와 금속을 분리시킨 후 슬래그와 분리된 금속부를 ICP와 spark emission spec-



A Furnace winding B Graphite crucible C Pre-mixed flux and aluminum dross
D Insulation E Thermometer F Automatic temp controller
G Thermocouple H Atmosphere

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus. NaCl/KCl (1:1) wt.

Table 1. Average quantity of aluminum dross for a month

(kg/month)

Classification	Large	Middle	Small	Chip	C · F · F	Glass
Quantity	30,472.6	80,040.8	198,153.8	15,396	6,052.6	4,117.2

Table 2. Chemical composition of the tested aluminum dross

(wt.%)

Element	Al	Mg	K	Si	Fe	Ca	Cr
Content	64.22	6.001	1.44	0.502	0.406	0.135	0.133
Element	Mn	Pb	Ti	Zn	Cu	Ni	Cd
Content	0.026	0.043	0.061	0.047	0.036	0.005	0.004

trometer로 성분을 각각 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 염용제(NaCl/KCl) 첨가량의 영향

용해온도와 용해시간을 각각 850°C와 2시간으로 일정하게 한 후 알루미늄드로스와 염용제 전체 장입량에 대한 염화나트륨과 염화칼륨(NaCl/KCl)의 합량을 30, 32.5, 35, 37.5, 40, 45 및 50%의 7단계로 변화시켰을 때 알루미늄드로스로부터 알루미늄의 회수율에 대한 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 염용제의 합량을 30, 32.5, 35, 37.5 및 40%까지 증가시키에 따라 알루미늄의 회수율은 약 57.0, 63.0, 73.5 및 76.6, 76.9%로 각각 증가하였다. 이는 시료인 알루미늄 드로스내의 염기성 산화물이 산성 산화물보다 상대적으로 많아(Table 2 참조) 점성이 높기 때문에 염용제의 합량을 35%까지 증가시켜도 시료를 완전히 용해시키지 못하였으며 37.5% 첨가시에는 부분적으로 용체를 형성하지만 전체적으로 완전한 용체를 형성하기에는 불충분했던 것으로 사료된다. 그러나 40%이상일 때는 염용제가 알루미늄 드로스를 완전한 용체로 만들 수 있었으며, 30분 간격으로 흑연봉으로 교반을 시키므로써 반응성이 더욱더 향상되어 드로스내 흩어져 있는 알루미늄을 용융알루미늄으로 용합시키기에 충분하였던 것으로 생각된다 그러나, 45% 이상 첨가시켰을 때는 40%첨가시켰을 때의 회수율과 거의 유사하였으며 따라서 더이상의 첨가는 회수율에 영향을 미치지 않았다. 따라서 본 실험에서

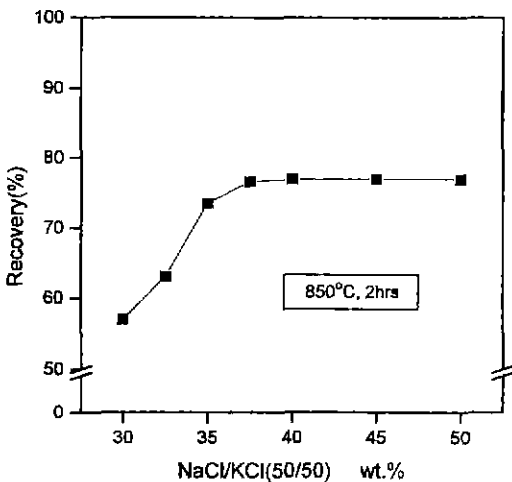


Fig. 2. Recovery of aluminum as with variation of salt flux (NaCl/KCl, 50/50) content.

는 알루미늄 드로스와 염용제의 비율을 3:2로 했을 때 최대의 회수율을 얻을 수 있었으며 이를 최적의 조건으로 정하였다.

3.2. 반응온도와 시간의 영향

알루미늄 드로스와 염용제의 비율을 3:2로 일정하게 하고 용해온도를 800, 850 및 900°C로 그리고 용해시간을 1, 1.5, 2, 3 및 4시간으로 증가시켰을 때 알루미늄 회수율에 대한 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 1시간 반응에서 용해온도가 800, 850 및 900°C로 증가함에 따라 회수율은 각각 약 65.1, 68.4 및 71.1%로 증가하였으며, 2시간 반응에서는 각각 약 73.0, 76.9 및 77.1%까지 증가하였다. 이는 용해온도와 용해시간이 증가함에 따라 반응성이 향상된 것으로 생각되며 850°C에서 2시간 유지후 최대의 회수율을 얻을 수 있었다. 또한, 용해온도 850°C 및 용해 2시간 이상에서는 충분한 유동성이 공급되어 안정한 액체상태에 도달했기 때문에 단지 연료비용만 증대시킬 뿐 반응성 향상과 회수율에 크게 기여하지 못하였다.

한편, 알루미늄 드로스에 40%의 염용제를 첨가하였을 때 슬래그와 용금의 화학적 조성을 ICP로 분석한 결과 850°C, 2시간에서 회수율이 약 76.9%이므로 원시료중 23.1%에 해당하는 알루미늄량이 슬래그에 잔존해야하나 슬래그를 분석한 결과 10.9%임을 확인하였다. 이는 나트륨과 칼륨의 끓는점을 고려해볼 때 다음과 같은 반응에 의해 일부의 알루미늄, 나트륨 및 칼륨이 증발한 것으로 생각된다.

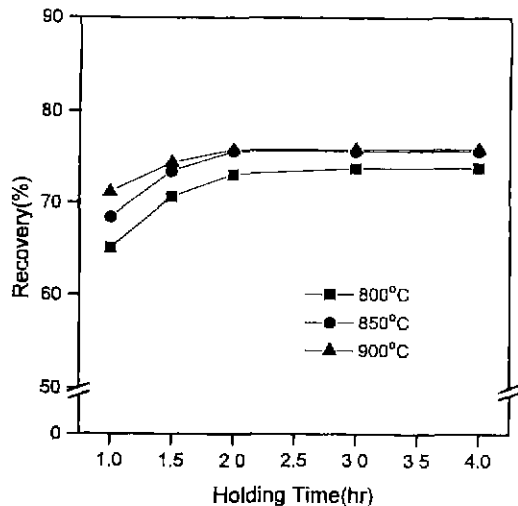
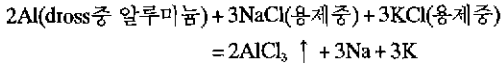


Fig. 3. Recovery of aluminum as a function of reduction temperature at 40% salt flux (NaCl/KCl, 1:1) addition to aluminum dross.



또한 상기 반응과 함께 염용제는 슬래그로 염화마그네슘을 제어하며 저융점의 금속 즉, 카드뮴과 아연 등도 염용제와 일부 반응하거나 증발했음을 ICP분석을 통하여 확인할 수 있었다.

따라서 용해온도와 용해시간은 각각 850°C, 2시간에서 알루미늄 드로스와 염용제를 3:2로 반응을 시켰을 때 염용제는 완전하게 알루미늄 드로스를 용해시켜 유동성이 좋은 용체를 만들 수 있었고, 또한 최대의 회수율을 얻을 수 있었다.

3.3. 염용제(NaCl/KCl, 50/50)에 불화물 첨가의 영향

3.3.1. NaF(sodium fluoride) 첨가의 영향

알루미늄 드로스와 염용제의 비율을 3:2로 일정하게 하고 기본염용제에 불화나트륨(NaF)을 각각 1, 3, 5, 7 및 9%를 첨가하여 850°C의 용해온도에서 용해시간에 따른 회수율의 영향을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 용해 1시간에서 불화나트륨의 첨가량이 1, 3 및 5%까지 증가함에 따라 약 75.6, 76.1 및 77.0%까지 회수율이 각각 증가하였으며, 반응 2시간에서는 각각 약 77.8, 78.7 및 80.0%까지 증가함을 알 수 있었다. 2시간 이후에는 회수량에 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었는데, 이는 불화나트륨의 첨가량이 1, 3, 및 5%로 증가할수록 metal drop으로의 응집력이 커지고 알루미늄 드로스와와의 반응

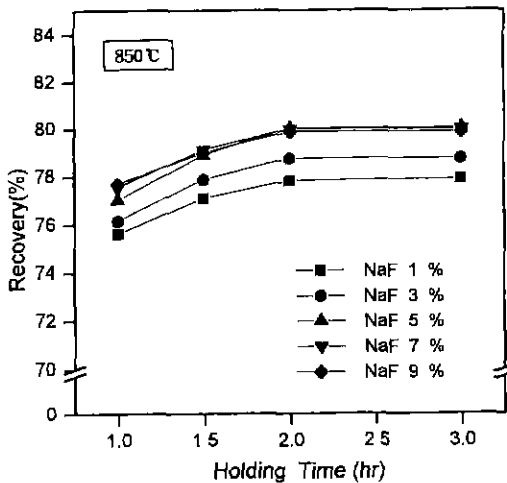


Fig. 4. Effect of holding time on the recovery of aluminum as a function of NaF addition to 40% salt flux (NaCl/KCl, 1:1) in the aluminum dross.

이 약간의 불꽃반응과 함께 활발하게 일어나 이로 인하여 회수율이 증가한 것으로 생각된다.

그러나 7% 이상의 불화나트륨 첨가시는 회수율이 5% 첨가하였을 때와 거의 비슷하거나 약간 떨어지는 경향을 나타내었는데, 이는 불화나트륨이 다소 많이 첨가되면 오히려 기본염용제의 점성의 증가로 인하여 유동성이 저하하여 알루미늄의 회수율에 영향을 미치지 못하는 것으로 사료된다. 따라서, 본 조건하에서는 5% NaF를 첨가했을 때 최대의 회수율을 얻을 수 있었다.

3.3.2. CaF₂(calcium fluoride) 첨가의 영향

용해온도 850°C에서 기본염용제에 불화칼슘(CaF₂)을 1, 3, 5, 7 및 9%씩 각각 첨가하여 회수율에 대한 용해시간의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 용해 1시간에서 1, 3 및 5%까지 불화칼슘량이 증가함에 따라 회수율은 약 76.2, 76.9 및 78.0%로 각각 증가하였으며, 용해 2시간에서는 각각 약 78.4, 79.9 및 81.3%로 증가함을 알 수 있었다. 한편, 불화칼슘의 첨가량 영향도 불화나트륨과 마찬가지로 7%이상 첨가시는 기본염용제의 점성의 증가로 인하여 Al₂O₃의 용해도가 떨어져 더 이상의 알루미늄 회수율에는 별 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다.

따라서, 기본염용제에 불화칼슘 첨가에 의한 영향은 용해 2시간에서 5%의 불화칼슘을 첨가하였을 때 약 81.3%로 최대의 회수율을 얻을 수 있었다.

3.3.3. AlF₃(aluminum fluoride) 첨가의 영향

용해온도 850°C에서 기본염용제에 불화알루미늄(AlF₃)을 1, 3, 5, 7 및 9%를 각각 첨가하여 용해시간에 따른 알루미늄

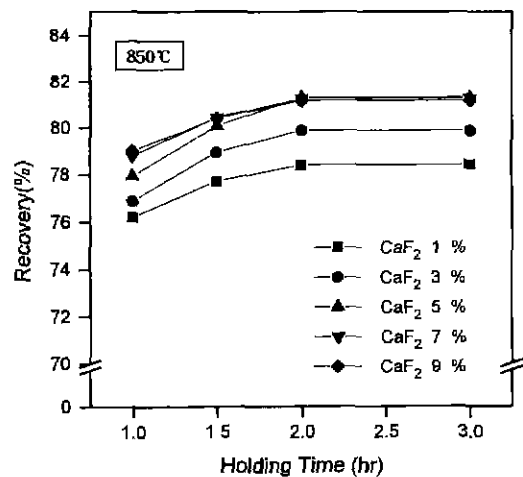


Fig. 5. Effect of holding time on the recovery of aluminum as a function of CaF₂ addition to 40% salt flux (NaCl/KCl, 1:1) in the aluminum dross.

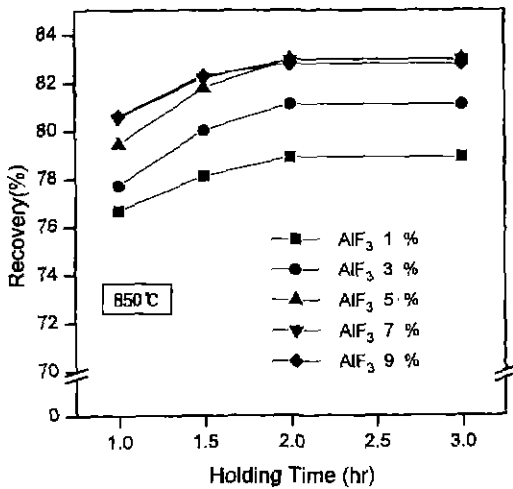


Fig. 6. Effect of holding time on the recovery of aluminum as a function of AlF₃ addition to 40% salt flux (NaCl/KCl, 1:1) in the aluminum dross.

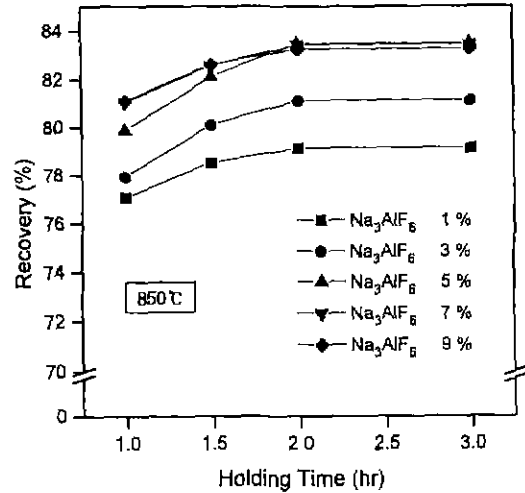


Fig. 7. Effect of holding time on the recovery of aluminum as a function of Na₃AlF₆ addition to 40% salt flux (NaCl/KCl, 1:1) in the aluminum dross.

늄의 회수율에 미치는 영향을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 용해 1시간에서 불화알루미늄의 첨가량을 각각 1, 3 및 5%첨가시켰을 때 회수율은 약 76.7, 77.7 및 79.4%로 각각 증가하였으며, 2시간에서는 회수율이 각각 약 78.8, 81.1 및 83.0%로 증가하였음을 알 수 있었다. 용해 3시간에서는 각각 약 78.9, 81.1 및 83.0%의 회수율로 용해 2시간에서의 회수율과 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

7%이상의 불화알루미늄 첨가시 회수율에 큰 영향을 미치지 못한 것은 앞의 NaF 및 CaF₂첨가에서와 같이, 불화알루미늄의 첨가량이 증가할수록 점성증가에 의한 유동성 저하로 알루미늄의 회수율에 그 이상의 효과는 없었던 것으로 사료된다. 따라서, 기본 염용제에 불화알루미늄의 첨가량은 5%, 용해시간은 2시간이 가장 적절함을 알 수 있었다.

3.3.4. Na₃AlF₆(cryolite) 첨가의 영향

앞의 실험 조건과 같은 방법으로 빙정석(Na₃AlF₆)을 각각 1, 3, 5, 7 및 9%로 각각 첨가하였을 경우 용해시간에 따른 알루미늄 회수율을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 용해 1시간에서 빙정석의 첨가량이 1, 3 및 5%로 증가함에 따라 회수율은 약 77.1, 78.0 및 79.9%로 각각 증가하였으며, 용해 2시간에서는 각각 약 79.1, 81.1 및 83.5%로 다소 증가함을 알 수 있었다. 7%이상의 빙정석 첨가시 5%를 첨가하였을 때와 거의 유사한 회수율을 보였다. 이는 불화물이 7%이상 첨가하게 되면 실제적인

염화나트륨과 염화칼륨의 함량은 대략 37.2% 수준이므로 기본염용제(NaCl/KCl)의 점성 증가로 인한 용체의 유동성 저하에 기인한 것으로 생각된다. 상기의 실험 결과로부터 기본염용제에 빙정석 첨가의 영향은 반응 2시간에서 5%의 빙정석을 첨가하였을 때 약 83.5%로 최대의 회수율을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

현재 대한알루미늄(주) 주조공장에서 발생되고 있는 알루미늄 드로스 중 black 드로스에 함유되어 있는 알루미늄을 회수하기 위하여 기본 염용제에 불화물을 첨가하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 850°C의 용해온도와 용해 2시간에서 염화나트륨과 염화칼륨의 첨가 영향은 40% 첨가시 약 76.9%로 최대 알루미늄 회수율을 얻을 수 있었으며, 그 이상 첨가는 점성의 증가로 인하여 회수율에 별 영향을 미치지 않았다.
- 용해온도 850°C, 용해 2시간에서 기본염용제에 불화나트륨과 불화칼륨을 각각 5%씩 첨가하였을 때 각각 약 80.0%와 81.3%의 최대 회수율을 얻을 수 있었다.
- 상기와 같은 조건에서 불화알루미늄과 빙정석을 각각 5%씩 첨가하였을 때 용융알루미늄으로 환원될 수 있는 aluminum-fluoroxo 화합물의 생성으로 인하여 각각 약 83.0%와 83.5%의 회수율을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. M.J. Andrews and A.M. Biddion : Pat. No. US5192359, USA, Mar. 9, (1993).
2. K. Mah, J.M. Toguri and H.W. Smith : Conservation & Recycling, 9 (4), 325-334, (1986)
3. R.P. Roberts : American Foundrymen's Society, 9110-72-0460, 281-284, (1990)
4. Michael Lewis : Pat. No. US5196200, USA, Mar. 30, (1993).
5. N.M. Stubina and J.M. Toguri : Conservation & Recycling, 10 (4), 299-307, (1987).
6. Ray D Peterson : TMS-TIME Second International Symposium Recycling of Metal and Engineered Materials, 427-437, (1990).
7. Thomas J. Johnston and Ray D. Peterson : The Minerals, Metals & Materials Society, 417-426, (1990).
8. H.Soto and J.M. Toguri : Conservation & Recycling, 9 (1), 45-54, (1986).
9. Wayne Langel : Pat. No. US5211922, USA, May. 18, (1993).

International Symposium on Global Environment and Iron and Steel Industry (ISES '98)

April 14-16, 1998 Beijing, China

Scope

1. Assessment on Global Environmental Situation
2. Global Environment Protection Strategy
3. Iron & Steel Industry Environment Protection Policy
4. Iron & Steel Industry Environment Protection Technology :
 - 4-1 Ironmaking and steelmaking technology of energy saving and friendly environment
 - 4-2 New processes and technology of non-pollution and moderate pollution
 - 4-3 Control and treatment of air, water, solid waste and scrap
 - 4-4 Recycling of secondary resources in iron and steel industry

Schedule

Deadline for abstracts	June 30, 1997
Paper acceptance	July 31, 1997
Camera-ready manuscript	September 30, 1997
Final Circular	November 30, 1997

본 국제 심포지움에 관심있으신 분은 본 학회 사무국으로 연락바랍니다.