J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 13, No. 2, 2004, 47-53
≫ 研究論文 ≪

알루미늄 폐드로스로부터 수산화알루미늄 생산 試運轉 結果

†李厚仁 · 朴馨圭 · 金俊秀

韓國地質資源研究院

Test Run for the Production of Aluminum Hydroxide by Recycling of Waste Aluminum Dross

†Hooin Lee, Hyungkyu Park and Joonsoo Kim

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Yusong-gu, Daejon 305-350, KOREA

요 약

알루미늄 폐드로스는 알루미늄 용해업체에서 발생되는 주요 폐기물 중 하나인데, 폐드로스에는 상당량의 금속 알루미늄이 잔류한다. 본 연구에서는 알루미늄 폐드로스 내에 잔류하는 금속 알루미늄을 회수하고자 폐드로스를 수산화나트륨 용액으로 침출하여 폐드로스 중의 잔류 알루미늄을 용액 상으로 침출, 분리시킨 다음, 침출용액 중에서 알루미늄 성분을 수산화알루미늄으로 제조하는 연구를 수행하였으며, 연구결과의 상용화를 위하여 시범생산라인을 건설하여 시운전하였다. 시범생산라인은 년간 1,000톤의 폐드로스를 처리하여 500톤의 수산화알루미늄을 생산할 수 있는 규모이다. 생산라인의 시운전 결과 연구개발한 기술의 상용화 가능성을 확인할 수 있었으며, 시험생산한 수산화알루미늄은 수처리 응집제용으로 사용 가능하다고 판단된다.

주제어: 알루미늄 폐드로스, 잔류알루미늄, 수산화알루미늄, 시범생산라인, 시운전

Abstract

Waste aluminum dross is a major waste in the aluminum scrap smelters, and some metallic aluminum remains in the waste dross. In the previous study, waste aluminum dross was leached with sodium hydroxide solution to extract the remained aluminum into the solution, and aluminum hydroxide precipitate was recovered from the leached solution. A pilot plant was constructed and tested to demonstrate the developed technology. One thousand tons of waste aluminum dross could be processed, and about five hundred tons of aluminum hydroxide could be produced in the pilot plant. From the test run of the pilot plant, it was confirmed that the developed technology could be employed as a commercial scale and the produced aluminum hydroxide could be used for water treatment agent.

Key words: waste aluminum dross, remained aluminum, aluminum hydroxide, pilot plant, test run

1. 서 론

알루미늄을 용해하면 용탕표면에 산화물 층이 형성되는 데 이것을 알루미늄드로스라고 한다. 알루미늄드로스에는 상당량의 알루미늄이 존재하므로 알루미늄 스크랩 처리업체에서는 이 드로스를 도가니로나 회전로 등에서 재용해하여 알루미늄을 회수하고 있다.[1-3] 이와 같이 알루미늄드로스를 재용해하여 잔류하는 알루미늄 금속을 회수하고 발생되는 것이 폐드로스(waste dross)로서, 이것을 재(ash)라고도 한다.

국내에서는 년간 약 6만 톤의 알루미늄드로스가 발생되는 것으로 추정된다. 국내 대부분의 알루미늄 재생업체에서는 드로스 중의 잔류 알루미늄을 회수하는데 중점을 두고 있다. 처리방법으로는 드로스를 도가니로에서 1차 또는 2차로 재용해하여 드로스 중의 잔류 알루미늄을 회수함으로써 폐드로스의 양을 줄이고 있다. 폐드로스의 발생량은 년간 4만톤 정도 발생된다. 폐드로스는

†2004년 4월 1일 접수, 2004년 4월 13일 수리
†E-mail: hilee@kigam.re.kr

일반폐기물로 취급되어 주로 매립 처리하였는데, 환경보전과 매립비용 상승으로 인하여 폐드로스의 감량화 및 재활용을 위한 대책 마련이 필요하다.

알루미늄 폐드로스에도 일반적으로 15% 이상의 금속 알루미늄이 잔류한다. 저자는 알루미늄 폐드로스를 수산화나트륨 용액으로 침출하여 폐드로스에 잔류하는 알루미늄 성분을 용액 중으로 추출하여 수산화알루미늄으로 회수하는 연구를 기 발표하였으며,[4] 이 연구결과를 상용화하기 위한 시범생산라인을 건설, 시운전하였다.

수산화알루미늄은 황산알루미늄이나 염화알루미늄과 같은 수처리 응집제 제조의 기본 원료이며, 난연 첨가제 및 제지, 정밀화학 분야의 기초 소재로 널리 활용되고 있다. 본 고에서는 시범생산라인의 주요 설비 및 시운전 결과를 발표함으로써 개발기술을 보급, 활용하고자 한다.

2. 시운전

2.1. 생산라인 설치

적용 공정은 Fig. 1 공정도와 같다. 폐드로스로부터 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 폐드로스 중의 알루미늄 성분을 용액중으로 분리, 추출해서 수산화알루미늄으로 석출시켜 회수한다.

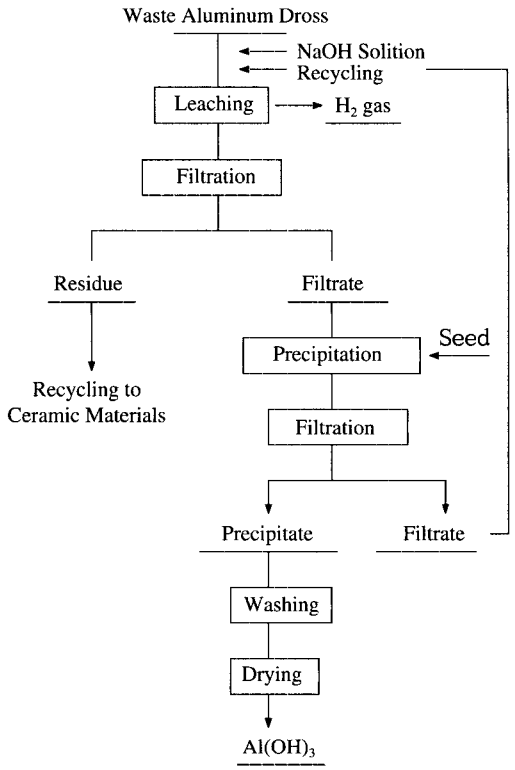

Fig. 1. Flow sheet for the production of aluminum hydroxide from waste aluminum dross.

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

No.	Equipment	Qty.	Capacity	Unit Process
1	Charging Equip.	1	1 ton	Leaching(LH)
2	Filter Press	2	5 ton/hr	Filtration-LH/PT
3	Micro Filter	1	3 ton/hr	Filtration-LH
4	Washing Tank	1	5 ton	Residue Washing
5	Leaching Tank	2	15,000 L	LH
6	Leachate Tank	1	5,000 L	Holding
7	Precipitation Tank	3	20,000 L	Precipitation(PT)
8	ppt. Holding Tank	1	20,000 L	Holding
9	ALOHA Washing Tank	1	10,000 L	$Al(OH)_3$ Washing
10	NaOH Tank	1	15,000 L	LH
11	NaOH Measuring Tank	1	7,000 L	LH
12	Water Tank	1	15,000 L	LH, Washing
13	Pump & Piping	4	Slurry	Transfering
14	Container	3	3,000 L	$Al(OH)_3$ Holding
15	Scrubber	1	100 M3	Gas Purifying

폐드로스를 수산화나트륨으로 침출시 반응은 식 (1)과 같고, 침출용액 중에서의 석출반응은 식 (2)와 같다.

$$2\,Al_{(in\ dross)}+2\,NaOH+2\,H_2O \rightarrow 2\,NaAlO_2+3\,H_2\uparrow \quad (1)$$

$$NaAlO_2+2\,H_2O \xrightarrow{Al(OH)_3\ seed\ \&\ stirring} Al(OH)_3\downarrow+NaOH \quad (2)$$

<Fig. 1. Flow sheet for the production of aluminum hydroxide from waste aluminum dross.>

또한, 잔류 알루미늄을 회수하고 발생된 폐드로스 잔사는 알루미나와 케스타블 내화물과 같은 세라믹 원료로 재활용함으로써, 발생되는 폐기물의 양을 감소시켜 폐드로스 처리비용을 줄이고 환경보존에 기여하고자 하였다.

시험 생산라인은 충남 금산군 추부면 추정리 454 번지 (주)알로하테크에 설치하였으며, 설치규모는 1일 20시간 기준해서 년간 1,000톤의 드로스를 처리하여 500톤의 수산화알루미늄을 생산할 수 있는 규모로 장치를 제작, 시운전하였다.[5] 또한, Fig. 1에 표시한 단위공정들에서 사용한 주요 장비들 및 용량을 각 공정별로 기술하면 Table 1과 같다. Table 1에서 침출(leaching)

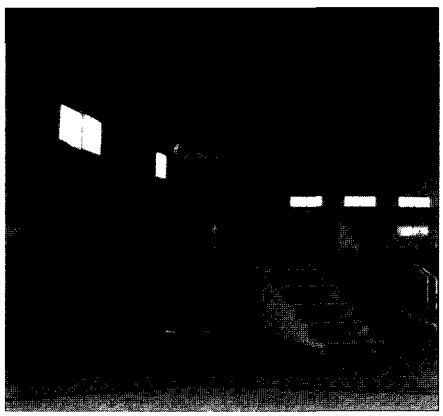

Photo 1. Dross charging Equip.

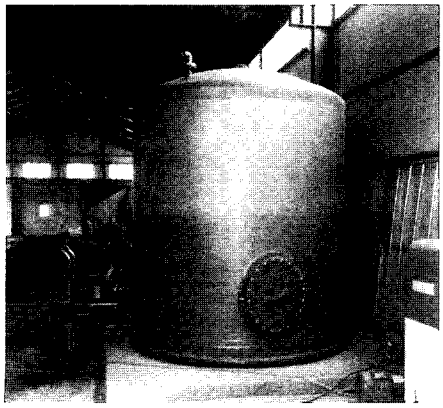

Photo 2. NaOH Tank.

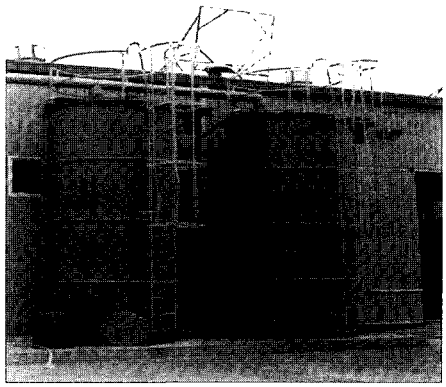

Photo 3. Leaching tanks.

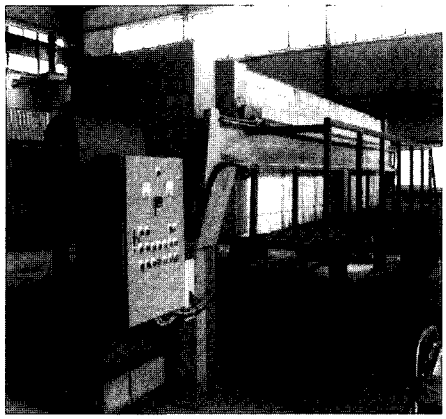

Photo 4. Filter Press.

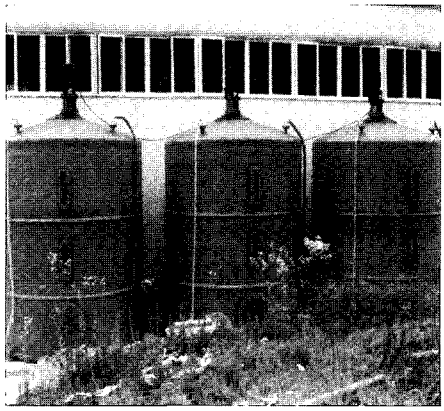

Photo 5. Precipitation Tanks.

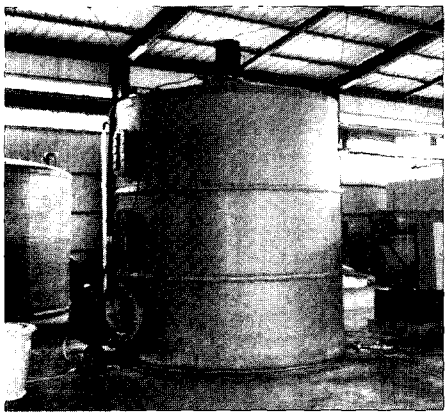

Photo 6. Precipitate Washing Tank.

공정은 'LH'로, 석출(precipitation) 공정은 'PT'로 약칭하였다.

주요 공정별로 제작, 설치한 장비들의 모습은 사진 1-6과 같다. 각 단위공정 간의 용액과 슬러리 이송은 펌프를 사용, 관을 통하여 이송시키고, 잔사와 수산화알루미늄 등 고체의 이송은 콘베이어 또는 이송용 콘테이너에 담아 크레인으로 이송하였다.

2.2. 시운전방법

시운전 시료는 (주)알로하테크에서 알루미늄 스크랩을 용해해서 재생 알루미늄 잉곳트를 제조하는 과정에서 발생한 드로스이다. 사용한 폐드로스 시료의 성분분석결과는 Table 2와 같고, 시료중의 잔류 알루미늄 함량은 평균치로 약 35%였다. 수산화나트륨은 (주)동양제철화학에서 생산한 50% NaOH(비중 : 1.53)를 사용하였으며, 원료 NaOH의 함량은 Table 3과 같다.

먼저, 수산화나트륨 용액의 농도를 10%로 조절한 후, 일정량을 펌핑하여 침출조에 장입시키고 침출조의 교반기를 가동시킨다. 다음, 백에 담긴 드로스 시료를 Photo 1과 같이 드로스 장입호퍼에 담은 다음, vibrating feeder를 사용하여 일정량씩 내보내고 장입호퍼 밑에 설치한 air blower를 가동시켜 관을 통하여 침출조로 장입하였다. 드로스 시료 장입속도는 약 3 kg/분이었다.

이와 같이 침출 반응을 시켜 폐드로스 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.

3. 시운전 결과

3.1. 회수율

폐드로스 시료 약 4톤을 사용하여 시운전을 행하였다. 11회 침출을 하고, 7회 석출 시험을 하였다. 초기 시험에서는 침출회수별로 석출을 시켰으나, 5회 침출시험부터는 2회 및 3회 침출시료를 모아서 석출을 시켰다. 전술한 시운전 방법에 따라 1회 침출시 드로스 장입량 360 kg, 10% NaOH 용액 2,100 liter를 기준하고, 용액의 광액밀도(pulp density) 14%, 용액 중 Al과 Na 성분의 비(A/C ratio)는 0.55 범위에서 석출까지의 전 공정을 시험하였다.

시운전시 실험 조건과 수산화알루미늄 시제품 생산결과를 정리하여 나타내면 Table 4와 같다. 이 표에서 회수율은 폐드로스에 함유된 35%의 Al 성분이 전량 침

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

Chem. Comp.	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn	Al
Average	1.86	1.54	0.47	3.85	0.15	0.80	0.82	bal.

Table 3. Chemical composition of the used sodium hydroxide, wt%.

Chem. Comp.	Na_2CO_3	NaCl	Fe_2O_3 (ppm)	Na_2SO_4	NaOH
Average	0.07	0.99	6.91	0.013	50.08

Table 4. 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

Table 5. Properties of $Al(OH)_3$ in the test run compared with several commercial products (sample No.1-4: commercial ones, No.5: the prepared sample)

Sample	Chem. Composition, %							Particl Size, μm		Whiteness (Average)
	Moisture	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	$X_{10\text{-}90}$	Average	
1	0.2	0.0046	0.01	0.75	0.12	0.0021	0.014	24.21-93.18	50.89	81
2	0.3	0.0056	0.01	0.77	0.12	0.002	0.012	45.50-111.14	71.33	89.1
3	0.5	0.0053	0.01	0.82	0.10	0.0016	0.025	4.63-72.03	25.99	92.9
4	0.2	0.0027	0.01	0.84	0.10	0.0017	0.026	3.5-66.25	23.29	94.7
5*	0.5	0.022	0.01	2.95	0.09	0.0028	0.016	2.04-28.02	11.22	94.7

출 및 $Al(OH)_3$로 석출된 것을 100%로 기준하여 실제 회수된 수산화알루미늄 양을 비교한 값이다.

3,888 kg의 폐드로스를 투입하여 2,485 kg의 수산화알루미늄을 회수하였다. 폐드로스 중의 알루미늄이 전량 석출된 경우에 비해 약 63.2%의 회수율을 달성하였다. Loss 발생의 주요 원인은 침출 후 여과 케익에 함유되어 나가는 침출액($NaAlO_2$) 손실이다. 이외에 석출 공정에서도 일부 석출이 안 된 것이 있을 수 있으나, 침출 후 여과 케익의 함수율이 약 30%인 점을 감안하면 석출 공정에서는 침출액 중의 $NaAlO_2$가 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 세척수와 희석하고 세척수를 공정으로 재순환시킴으로써 여과 케익 침출액 손실을 줄이는 방안을 적용할 필요가 있다고 사료된다. 이는 본 연구결과를 양산에 적용시 보완해야 할 사항이다.

3.2. 시험품의 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. 시험결과들을 정리해서 나타내면 Table 5와 같다. 표에서 시료번호 1은 국내산 시약, 2는 국내산 수처리응집제용 $Al(OH)_3$ wet품, 3은 일본산 $Al(OH)_3$ 시약, 4는 미국산 $Al(OH)_3$ 시약이고, 5는 본 시험에서 생산한 시제품이다.

화학성분 분석결과에서 수분 측정은 자연 건조한 $Al(OH)_3$ 시료들을 오븐에서 110°C로 2시간 건조한 후의 무게 감량을 측정한 것이다. 시제품의 경우 수분 함량이나 다른 성분들은 시약이나 시판용 제품과 별 차이가 없으나, Fe와 Na 성분이 높게 나왔다. 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 Table 2에 나타낸 바와 같이 시운전시 사용한 폐드로스 시료에 Fe 성분이 1.54%나 되는 많은 양이 함유되었던 것에 기인한다고 사료된다. 향후 양산적용시에는 제품내 Fe 성분의 제거에 유의하여 조업을 행해야 할 것이다. 시제품의 순도는 Al_2O_3 함량으로 97% 정도였다.

시험품의 입도는 Malvern사 모델명 Mastersizer 2000을 사용하여 측정하였다. 분석결과 시험품인 시료 번호 5의 입도 분포가 제일 균일하고, 평균 입자 크기도 11.2 μm로서 가장 미세하다. 이 결과로부터 시험품의 입도 특성은 우수하다고 판단된다. 그리고, 수산화알루미늄을 난연제나 플라스틱 등 화학제품의 충진제로 사용하는 경우에는 백색도가 제품의 주요 요구사항이 된다. 백색도는 KETT Electric Lab. 분석기를 사용하여 측정하였다. 분석결과 시험품의 백색도가 가장 우수하였다.

이상의 물성분석 결과로부터 폐드로스로부터 제조한 $Al(OH)_3$ 시제품은 물성이 양호한 것으로 판단된다. 입도나 백색도 특성을 고려하면 시제품을 수처리응집제보다 고가인 난연제나 플라스틱 충진제로 사용하여도 될 것으로 생각된다. 그러나, 화학 성분중 Na 성분이 많고, 불순물로서 Fe가 다른 제품에 비해 많은 점은 향후 개선해야 할 사항이다.

4. 결 론

본 연구에서는 알루미늄폐드로스의 재활용을 위하여 기 수행한 연구개발결과를 상용화하기 위한 전 단계로서 년간 1,000톤의 알루미늄 폐드로스를 처리하여 500톤의 수산화알루미늄을 제조할 수 있는 시험 생산라인을 건설, 시운전하였다. 시운전 결과 3,888 kg의 알루미늄 폐드로스를 투입하여 2,485 kg의 수산화알루미늄 시제품을 생산하였으며, 적용기술의 재현성도 확인되었다.

시제품은 순도가 97% 이었고, 분말 입도는 평균 11.22 μm, 백색도 94.7로서 입도와 백색도는 시판용 제품보다 우수하였다. 시제품 수산화알루미늄 분말은 황산알루미늄, 염화알루미늄 등 수처리응집제 제조 원료로 사용될 수 있을 것으로 판단되며, 또한 보다 부가가치가 높은 용도를 위해서 향후 순도 향상을 개선하는 연구가 필요하다고 생각된다. 본 연구에서의 적용기술을 알루미늄드로스의 효율적인 처리 방안의 하나로 제시하며, 연구결과가 관련업계에 보급, 활용되기를 기대한다.

감사의 글

이 연구는 에너지관리공단 및 21세기 프론티어사업 폐기물재활용기술개발사업단의 연구비 지원에 의하여 수행된 것이며, 지면을 빌어 그간의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kulic, G. J., and Daley, J. C., 1990: Aluminum Dross Processing in the 90's, Proceeding of Second International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, ed. by J.H.L. van Linden et al., pp. 427-437, TMS, USA.
2. Lavoie, S., Dube, C., and Dube, G., 1990: The Alcan Plasma Dross Treatment Process, A New Salt Free Dross Processing Technology, ibid., pp. 451-462.
3. Okazaki, H., et al., 1999: Effect of Atmosphere on Metal Recovery from Aluminum Dross, Proceedings of the "Rewas'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology", pp. 975-983, San Sebastian, Spain, 5-9 Sep. 1999, TMS & INASMET, Printed in Spain.
4. 박형규, 이후인, 김준수, 2001: 알루미늄드로스로부터 수산화알루미늄 제조, 한국자원리싸이클링학회지, 10(5), pp. 8-15.
5. 박형규 외6인. 2002: 알루미늄드로스로부터 수산화알루미늄 제조사업, 산업자원부 연구보고서 1998-E-ID06-P-03, 한국에너지관리공단.

李 厚 仁

• 현재 한국지질자원연구원 연구원
• 본 학회지 제10권 5호 참조

朴 馨 圭

• 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
• 본 학회지 제10권5호 참조

金 俊 秀

• 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
• 본 학회지 제11권2호 참조

신간 안내

• 제 목 : **오재현의 자동차리싸이클링기행**
• 저 자 : 吳 在 賢
• 발행처 : MJ 미디어
• 4*6 배판, 312P
• 정 가 : 20,000원

경제학에 있어서는 생산을 대금의 회수로서 one cycle 완료했다고 한다. 그러나 사회적으로는 생산은 리싸이클을 실행함으로써 one cycle 완료했다고 해야 할 것이다. 이러한 관점에서 이 책에서는 사용이 다 끝난 자동차(ELV, End of Life Vehicle)가 어떻게 처리되는가를 그 기본적인 방법과 과정을 쉽게 기술하였다. 그리고 처리현장을 탐방하여 많은 것을 기록하였다. 이것은 흥미와 이해를 돕기도 하지만 생생한 우 리의 폐차처리 역사를 후세에 남기고 싶고 한편 어떻게 처리하는 것이 가장 바람직 한 것인가를 다 같이 생각하게 함이다.

제1장 「자연과 환경과 리싸이클링」,
제2장 「자동차의 수명과 리싸이클링」,
제3장 「자동차의 리싸이클링 시스템」,
제4장 「자동차 해체의 실제」,
제5장 「자동차 슈레딩 처리기술」,
제6장 「자동차 리싸이클링의 국제동향」,
제7장 「自動車 리싸이클링의 꿈」