

## 알루미늄 폐드로스로부터 수처리용집제용 염화알루미늄 제조<sup>†</sup>

<sup>‡</sup>朴馨圭 · 崔英允 · 嚴炯春\* · 裴東秀\*\*

韓國地質資源研究院, 科學技術聯合大學院大學校\*, (株)成進化學\*\*,

## Preparation of PAC for Water Treatment Chemicals Using Waste Aluminum Dross<sup>†</sup>

<sup>\*</sup>Hyungkyu Park, Youngyoon Choi, Hyoungchoon Eom\* and Dongsu Bae\*\*

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

University of Science and Technology\*, Sungjin Chemical Co.\*\*

### 요 약

국내 알루미늄 재생업체에서 알루미늄 용해시 발생되는 알루미늄 폐드로스를 사용하여 수처리용집제로 사용되는 폴리염화알루미늄(PAC: Poly Aluminium Chloride)를 제조하였다. 알루미늄 폐드로스를 염산과 반응시켜 폐드로스 중에 잔류하는 금속알루미늄을 PAC용액으로 제조함으로써 수산화알루미늄과 염산을 원료로 사용하여 PAC를 제조하는 종래의 방법에 비해 제품의 원료비를 줄일 수 있고, 알루미늄 폐드로스를 재활용함으로써 매립 등으로 폐기시켜야 할 폐드로스의 양을 줄이는 효과가 있다.

주제어 : 알루미늄 폐드로스, 염산, 폴리염화알루미늄(PAC), 수처리용집제, 재활용

### Abstract

Waste aluminum dross was leached with hydrochloric acid to prepare PAC, poly aluminium chloride, used as water treatment chemicals. Metallic aluminum remained in the waste aluminum dross was dissolved into the hydrochloric acid solution. The solution could be used as PAC after adjusting the required alumina concentration and the basicity. Comparing to the conventional method for preparation of PAC using aluminum hydroxide, material cost could be saved in this method. Also, there is an additional merit in view of recycling of the waste aluminum dross by reducing the amount of waste dross to be landfilled.

Key words: waste aluminum dross, hydrochloric acid, poly aluminium chloride (PAC), water treatment chemicals, recycling

### 1. 서 론

알루미늄은 산화가 잘 되는 금속이기 때문에 알루미늄을 용해하는 경우에는 많건 적건 간에 항상 알루미늄 드로스가 발생된다. 알루미늄 드로스는 용해할 때 용탕 표면에 형성되어 주조시에 용해로에서 걸어 내고, 일부는 알루미늄 용탕을 주형에 부을 때 용해로 또는 도가니에 남게 되며, 용탕을 주조하는 도중에도 용탕 유로(runner) 등에서 발생이 된다.

<sup>†</sup> 2006년 5월 4일 접수, 2006년 6월 9일 수리

\*E-mail: parkhk@kigam.re.kr

국내에서는 년간 약 6만톤의 알루미늄드로스가 발생되는데<sup>1)</sup>, 이제까지의 처리방법은 알루미늄 용해업체에서 알루미늄드로스를 가열하여 1차 또는 2차로 용해함으로써 드로스 중의 알루미늄 금속을 회수하고 폐기해야 할 드로스의 양을 줄여 왔으며, 이 때 발생된 폐드로스는 자체적으로 또는 위탁 처리하여 매립하는 것이 일반적이었다. 이와 같이 함으로써 알루미늄드로스 중에 잔존하는 알루미늄의 1/3 정도는 재생알루미늄 괴로 회수할 수 있다. 최종적으로 발생되는 폐드로스는 대부분이 알루미늄 산화물이며, 여기에 10-35%의 금속 알루미늄과 10% 이내의 염 및 원래 Al 스크랩에 존재했

던 Mg, Si, Fe 등의 불순물이 혼합되어 있다.

종래대로 알루미늄드로스를 처리할 경우에는 매립지 확보에 따른 비용이나 폐기물처리업자에게 위탁하는데 따른 폐드로스 처리비용이 소요된다. 이의 개선책으로 최근에는 알루미늄드로스를 캐스타블내화물, 수산화알루미늄, 다공체 세라믹 원료 등으로 재활용한 연구들이 발표되었다<sup>[1-3]</sup>. 이 외 알루미늄 폐드로스 재활용의 다른 방법으로서 알루미늄 폐드로스를 황산이나 염산과 반응시켜 수처리용집제로 사용되는 황산알루미늄이나 염화알루미늄을 제조할 수도 있다. 본 연구에서는 알루미늄 폐드로스를 염산과 반응시켜 폐드로스 중의 알루미늄 금속성분을 용액 중으로 침출, 분리시켜 수처리용집제용 폴리염화알루미늄(PAC: Poly Aluminium Chloride)으로 회수하는 재활용 방법을 현장 적용 사례를 통하여 소개하고자 한다.

수처리용집제용 염화알루미늄을 제조하는 종래의 방법은 수산화알루미늄( $\text{Al(OH)}_3$ )에 염산을 반응시켜서 제조하는 것이 일반적이다. 그러나, 본 연구에서는 알루미

늄드로스를 염산과 반응시켜 폴리염화알루미늄을 제조함으로써 원료비를 절감함은 물론, 폐드로스 중의 알루미늄 금속 성분을 회수함으로써 매립해야 할 폐기물의 양을 감소시켜 폐드로스 처리비용을 줄이고 환경보존에 기여할 수 있는 알루미늄 폐드로스의 재활용방법을 개발하고자 하였다.

## 2. 제조방법

본 연구에서 사용한 알루미늄 폐드로스 시료는 국내 알루미늄 재생지금 제조업체에서 발생된 것으로서, 본 연구에서는 주로 알루미늄드로스를 알루미늄 재생업체에서 일차 용해하여 금속 알루미늄을 회수하고 난 후 발생된 폐드로스를 시료로 사용하였다.

공정의 주요원리는 드로스를 파쇄하면, 입자가 큰 것에는 금속이 많이 함유되어 있고 입자가 작은 것에는 산화물이 많아지게 되므로 입자가 큰 것은 도가니로 등에서 재용해하여 Al 금속을 바로 회수하고, 입자가 작

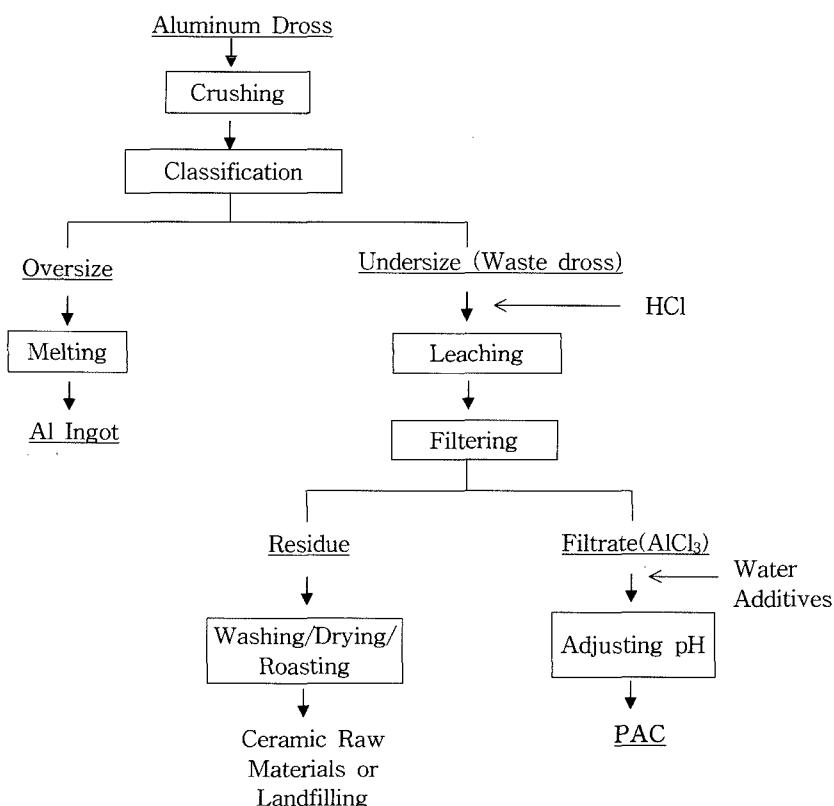


Fig. 1. Schematic process flow sheet for preparing PAC from aluminum dross.

은 것은 염산으로 침출하여 드로스 중의 알루미늄금속을 용액 중으로 분리해서 염화알루미늄을 제조하는 것이다. Fig. 1에 제조 공정도를 요약하여 나타내었다.

Fig. 1에서 시료 드로스를 파쇄하면 드로스 중에 금속 성분은 깨지는 대신 변형을 하여 입자가 커지는 반면 산화물들은 깨져서 입자가 작아지므로, 파쇄 후 분급을 하면 입자가 큰 것에는 금속이 많이 함유되어 있고 입자가 작은 것에는 산화물이 많아지게 된다. 따라서, 입자가 큰 것은 재용해를 통해서 Al 금속을 바로 회수할 수 있다.

파쇄는 ball mill을 사용하여 행하였으며, 분급시에는 18 mesh 짜리 Taylor 표준망체를 사용하여 체질하였다. 드로스 입자 크기가 18 mesh (1 mm 크기) 보다 작은 undersize인 경우에는 드로스를 가열하여 금속 알루미늄을 회수할 시에 알루미늄금속이 드로스 입자들 사이에 끼어서 용탕을 형성하지 못하고 주조가 잘 되지 않기 때문에 재용해를 하여 알루미늄을 회수하기가 어렵다. Fig. 1의 분급공정에서 알루미늄드로스를 크기별로 나누어서 알루미늄금속이 얻어지지 않는 18 mesh 이하를 폐드로스로 취급하여 재활용 시료로 사용하였다. 그리고, 18 mesh 이상 크기를 갖는 것들은 잔류 알루미늄을 회수하기 위해 재용해하는데, 분급하는 것은 드로스의 용해량을 줄임으로써 용해효율을 높이고 발생되는 폐드로스 양을 줄이기 위한 것이다. 용해 시에는 반사로 또는 도가니로를 사용한다.

Fig. 1에서와 같이 알루미늄드로스에 염산을 가하면 다음 식 (1)과 같이 드로스 중에 잔류하는 알루미늄이 염산과 반응하여 염화알루미늄( $\text{AlCl}_3$ )을 생성한다. 이 염화알루미늄은 폴리머 형태의 알루미늄착화합물로서 폴리염화알루미늄(PAC)이라고 한다.



식 (1)의 반응 생성물을 여과하면 최종적으로 폴리염화알루미늄용액(PAC)이 얻어지며, 이 용액에 물과 알민산소오다( $\text{NaAlO}_2$ ) 또는 규산소오다( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 용액을 첨가하여 제품 규격(KS규격 기준)에 따른 용액의 알루미니 당량과 염기도를 조절해서 PAC 제품으로 상품화한다. 여과시 발생된 폐드로스 잔사는 세척, 건조, 배수 등을 거쳐 무해화 처리 후에 재활용하거나 매립하도록 한다.

그리고, 종래와 같이 수산화알루미늄을 염산과 반응시켜 염화알루미늄을 제조하는 경우에는 다음 식 (2)와 같이 물이 발생되는데 비해,



본 발명에서와 같이 알루미늄드로스를 염산으로 침출할 경우에는 위 식 (1)과 같이 수소가스가 부산물로 발생되며 이 수소가스는 따로 포집하여 연료용 수소가스 또는 수소화합물 제조에 사용할 수 있다.

### 3. 실험결과

알루미늄 폐드로스 시료의 화학성분은 Jobin-Yvon제(모델명 JY38+) ICP 기기를 사용하여 원소별로 정량 분석하였으며 원소들의 성분분석 결과는 Table 1과 같다. 이 폐드로스에는 금속 알루미늄이 잔류하는데 드로스를 1차 용해하여 잔류 알루미늄을 회수할 때 금속 Al을 얼마나 회수하느냐에 따라 폐드로스 중에 잔류하는 금속 Al 함량이 달라진다. 본 실험 시료의 금속 Al 함량은 약 30wt%였다.

**Table 1.** Elemental composition of the sample dross.

성분	Mg	Mn	Fe	Zn	Ca	K	Na	Al
wt%	3.85	0.15	1.54	0.82	1.86	0.47	0.80	res.

침출은 반응탱크에 30% 염산(비중 1.15)과 알루미늄 폐드로스 시료를 장입하고 약 3시간 교반시키면서 폐드로스 중의 알루미늄을 용액 중으로 침출시켜서 염화알루미늄 용액을 제조하였으며 이를 필터프레스에서 여과하였다. 전 실험을 통하여 알루미늄 드로스 장입량을 18kg으로 고정시키고, KS에서 정한 염화알루미늄 제품 규격<sup>4)</sup>의 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 농도와 용액의 pH를 맞추기 위하여 염산과 물의 장입량을 조절하였다. 여과 후에 염화알루미늄의 염기도와 중합도를 조절하기 위하여 알민산소다 또는 규산소다를 첨가시키는데, 본 실험에서는 염화알루미늄 시료용액 100 ml에 대하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량 15%의 알민산소오다( $\text{NaAlO}_2$ ) 용액을 2-3.5 ml 추가하였다.

전술한 식 (1)을 기준으로 알루미늄 1당량에 대한 30% 염산 1당량의 무게는 다음 계산 식 (3)과 같다. 이 식에서  $W_{\text{Al}}$ 은 알루미늄폐드로스 중의 금속 Al 함량이며,  $W_{\text{HCl}}$ 은 장입한 30% 염산의 무게이고 M은 알루미늄과 염산의 분자량을 나타낸다. 시료 드로스 내의 Al 함량이 30%이므로 본 실험과 같이 Al 드로스 장입량이 18kg인 경우에 금속 알루미늄의 무게는 5.4kg이며, 30% 염산 1당량의 무게는 73kg에 해당된다.

Table 2. Experimental conditions and results of the prepared PAC samples.

Test No.	Charge of Al dross, kg	Equivalent of HCl/Al	Charge of 30%HCl, kg	Charge of water, kg	Grade of the samples		
					%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Basicity	pH
1	18	0.5	36.5	38	9.7	58	4.6
2	18	0.6	43.7	31	10.2	57	4.2
3	18	0.7	51.0	24	10.8	55	3.9
4	18	0.8	58.3	17	11.2	53	3.3

$$W_{\text{HCl}} = \{W_{\text{Al}} \times (3M_{\text{HCl}}/M_{\text{Al}})\}/0.3 \quad (3)$$

KS에서 규정한 염화알루미늄(PAC)의 주요 규격으로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도 10.0-11.0wt%, 용액의 pH 3.5-5.0 및 용액의 범위도 45-60 범위이다. 이 규격 범위의 염화알루미늄을 제조하기 위해서 알루미늄 1당량에 대하여 염산 0.5-0.8 당량 범위에서 염산과 물의 장입량을 채택하여 Table 2와 같이 4가지의 시험을 실시하였으며, 시험 제조한 염화알루미늄의 특성을 분석하고 그 결과를 Table 2에 함께 나타내었다.

이상의 결과로부터 HCl/Al 당량비가 0.6-0.7 범위에서는 %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pH 및 염기도 등의 물성이 KS에서 정하는 규격을 만족하였으며, 이 범위보다 적은 경우에는 %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 규격보다 작았고, 이 범위보다 큰 경우에는 용액의 pH가 규격에서 벗어났다. 이와 같은 실험을 통하여 폐드로스 중의 금속 Al에 대하여 HCl/Al 당량비 0.55-0.75 범위에서 KS 규격에 맞는 폴리염화알루미늄을 제조할 수 있었다.

#### 4. 맺음말

본 연구에서는 알루미늄의 용해시 발생되는 알루미늄 폐드로스를 처리하여 폐드로스 중에 함유되어 있는 금속알루미늄을 염산으로 침출시켜 수처리용집제로 사용되는 염화알루미늄을 제조하였다. 이 방법은 수산화알루미늄을 사용하여 염화알루미늄을 제조하는 종래의 방법에 비해 원재료비를 절감함으로써 해당 제품의 제조단가를 낮출 수 있는 효과가 있다. 또한 폐드로스 중에

함유된 알루미늄금속이 염산과 반응할 때 발생되는 수소가스를 부산물로서 회수할 수 있다는 잇점도 있다. 그리고, 알루미늄 폐드로스의 침출잔사를 수세, 건조, 배수시켜 알루미나질 캐스타블 원료등 요업원료로 재활용할 수 있도록 함으로써 매립 등으로 폐기시켜야 할 알루미늄 폐드로스의 발생량을 현저히 줄일 수 있었다. 본 적용기술을 알루미늄드로스의 효과적인 처리 방안의 하나로 제시하며 연구결과가 관련업계에 보급 활용되기를 기대한다.

#### 감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 자원기술개발사업과 21C 프론티어사업 자원재활용기술개발사업단의 연구비 지원에 많은 도움을 받아 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. 박형규, 이후인, 김준수, 2003: “알루미늄드로스를 재활용 한 캐스타블내화물 제조”, 한국자원리싸이클링학회지, 12(3), pp.46-53.
2. 박형규, 이후인, 김준수, 2001: “알루미늄드로스로부터 수산화알루미늄 제조”, 한국자원리싸이클링학회지, 10(5), pp.8-15.
3. 김기석, 박재현, 박재구, 2005: “알루미늄 폐드로스를 활용한 세라믹 다공체의 제조”, 한국자원리싸이클링학회지, 14(2), pp.19-27.
4. 한국산업규격 KS M1510, 2002: 한국표준협회.

**朴 鑫 圭**

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 본 학회지 10권 5호 참조

**崔 英 允**

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 본 학회지 14권 1호 참조

**嚴 炯 春**

- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 박사과정
- 본 학회지 14권 6호 참조

**裴 東 秀**

- 현재 (주)성진화학 이사

**學會誌 投稿 安內**

種類	內容
論說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技術報告	實際的인 試驗, 調查의 報告
技術, 行政情報	價值있는 技術, 行政情報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見聞記	國際會議의 報告, 國內外의 研究 幾關의 見學記 등
書評	
談話室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등
Group紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.