알루미늄 블랙 드로스로부터 산화 환원반응을 이용한 고순도 알파 알루미나의 제조

신의섭 · 안응모* · 이수정* · 오오츠키 치카라 · 김윤종** · 조성백*[†]

나고야대학대학원 공학연구과 결정재료공학전공, *한국지질자원연구원 광물자원연구본부, **㈜미네월드

Preparation of High Purity α -Alumina from Aluminum Black Dross by Redox Reaction

Euisup Shin, Eung Mo An*, Sujeong Lee*,
Chikara Ohtsuki, Yun Jong Kim** and Sung Baek Cho*[†]

Graduate School of Engineering, Nagoya University

*Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(KIGAM), **Mineworld Co. Ltd.

(2012년 6월 19일 접수 : 2012년 7월 19일 최종수정 : 2012년 7월 28일 채택)

Abstract We investigate the effects of redox reaction on preparation of high purity α -alumina from selectively ground aluminum dross. Preparation procedure of the α -alumina from the aluminum dross has four steps: i) selective crushing and grinding, ii) leaching process, iii) redox reaction, and iv) precipitation reaction under controlled pH. Aluminum dross supplied from a smelter was ground to separate metallic aluminum. After the separation, the recovered particles were treated with hydrochloric acid(HCl) to leach aluminum as aluminum chloride solution. Then, the aluminum chloride solution was applied to a redox reaction with hydrogen peroxide(H_2O_2). The pH value of the solution was controlled by addition of ammonia to obtain aluminum hydroxide and to remove other impurities. Then, the obtained aluminum hydroxide was dried at 60°C and heat-treated at 1300°C to form α -alumina. Aluminum dross was found to contain a complex mixture of aluminum metal, aluminum oxide, aluminum nitride, and spinel compounds. Regardless of introduction of the redox reaction, both of the sintered products are composed mainly of α -alumina. There were fewer impurities in the solution subject to the redox reaction than there were in the solution that was not subject to the redox reaction. The impurities were precipitated by pH control with ammonia solution, and then removed. We can obtain aluminum hydroxide with high purity through control of pH after the redox reaction. Thus, pH control brings a synthesis of α -alumina with fewer impurities after the redox reaction. Consequently, high purity α -alumina from aluminum dross can be fabricated through the process by redox reaction.

Key words α -alumina, aluminum dross, redox reaction, high purification, selective crushing and grinding.

1. 서 론

알루미늄 금속 또는 스크랩을 용해시키면 용해된 알루미늄 용탕 표면에 산화물층이 형성 되며, 이것을 알루미늄 드로스(aluminum dross)라고 한다. 알루미늄 금속은 산화가 잘되는 금속이기 때문에 알루미늄을 용해하는 경우 항상 알루미늄 드로스가 발생하게 된다. 알루미늄 드로스는 알루미늄을 용해하여 알루미늄 지금으로 주조할 때의 용해로, 일부는 알루미늄 용탕을 주형에 부을 때 용해로 또는 도가니, 알루미늄 용탕을 주조하는 도중의 용탕 유로(runner)등에서 발생하게 된다. 알루미늄이 함

유된 드로스는 발생조건에 따라 다시 화이트 드로스(white dross) 및 블랙 드로스(black dross), 솔트케익(salt cake)으로 구분된다. 화이트 드로스는 알루미늄 금속의 함량이 많아 제조업체에서 대부분 재용해하여 재활용되고 있다. 블랙 드로스의 경우 용해시 알루미늄이 공기와 접촉하여 산화되는 것을 방지하고 불순물과의 분리를 향상시키기 위하여 용제(flux)를 첨가한 경우 발생한다. 이 블랙 드로스에는 회수 가능한 금속 알루미늄이 약 12~18% 함유되어 있다고 보고되고 있다.¹⁾

최근, 알루미늄 드로스를 재활용하려는 움직임이 조금씩 일어나고 있다. 고순도 세올라이트, 캐스타블 내화물 원료, 알루미나질 내화벽돌, 무연탄을 혼합하여 연탄제조, 폴리알루미늄염화물, 수산화 알루미늄 등으로 재활용하려는 연구가 진행되고 있으나 아직은 거의 모든 알루미늄 드

[†]Corresponding author

E-Mail : sbcho@kigam.re.kr (S. B. Cho)

로스가 매립되어지고 있는 실정이다. 이는 유효자원의 손실로 여겨지지만, 드로스의 재활용은 쉽지 않다는 점에서 재활용 측면에 여러가지 어려움이 있다. 그 이유는 대부분의 드로스가 미립의 금속입자와 산화물들, 알루미늄 합금 성분의 금속조각, 큰 덩어리로 된 불균질한 혼합물로 이루어져 있기 때문이다.²⁾ 블랙 드로스를 재활용하기 위하여 드로스 자체의 물리적, 화학적 특성을 파악하기 위한 기초적인 연구들이 진행되고 왔다.³⁾ 또한, 블랙 드로스는 알루미늄 금속의 함량이 상대적으로 낮기 때문에 대부분 세라믹 원료로 재활용하기 위해 분리선별하는 기술들이 개발되어졌다.^{4,8)} 최근 국내에서는 알루미늄 드로스로부터 알루미늄 알콕사이드(aluminum alkoxide)와 보에마이트(boehmite) 같은 알루미늄 전구체(precursor)를 제조하고, 흡착제용 알루미늄을 제조하기 위한 연구가 수행된 바 있다. 또한, 알칼리 용출로 금속 알루미늄을 용출시키거나⁹⁾ BaCl₂-NaCl-NaF 혼합염을 사용해서 밀도차이를 이용, 알루미늄 합금과 알루미늄 산화물을 분리한 후 전기분해로 알루미늄 금속을 회수하는 방법이 제안되기도 하였다.¹⁰⁾ 블랙 드로스의 입도에 따라 알루미늄 금속 함량이 다르기 때문에 화학적 처리 뿐 아니라 물리적 회수공정이 선행되어야 한다는 견해도 있다. 하지만 알루미늄 드로스에 포함된 알루미늄 금속의 회수에 대한 구체적인 재활용 방법에 대해서는 제안되어 지고 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄 블랙 드로스로부터 물리적 회수공정에 의해 유가 자원인 알루미늄 금속을 회수하고 화학적인 방법에 의해 알루미늄 전구체를 제조, 최종적으로 고순도 알파 알루미늄을 제조하는 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 (주) KC에서 발생되는 드로스중 알루미늄 블랙 드로스를 사용하였다. 알루미늄 금속을 회수하기 위한 방법으로는 롤 크러셔(roll crusher) 및 진동 밀(vibration mill)을 사용하여 파·분쇄, 후 입도분리하여 알루미늄 금속을 회수하였다. 롤 크러셔로 1차 분쇄 후 입도분리 후 각 입자크기에 따라 물과 물사이의 간격을 조절하여 2차 분쇄하였다. 1 mm미만의 미분은 진동밀을 사용하여 분쇄 후 입도분리를 하여 알루미늄 금속을 회수하였다. 입도분리는 체가름 법 및 공기분급기를 사용하였다.

회수한 알루미늄 금속을 사용하여 알루미늄 전구체(precursor)를 제조하였다. 알루미늄 금속을 염산(HCl, 35%, DC Chemical Co. Ltd)에 용해시켜 알루미늄을 제조하기 위한 전구체를 제조하였다. 전구체에 포함되어 있는 이온들의 용해도적을 계산하여 pH를 조절, Al³⁺이온을

Al(OH)₃로 석출 시켰다. pH조절은 암모니아수(NH₃ aq., 28%, Nacalai Tesque, Inc.)를 사용하여 조절하였다. 또한 알루미늄의 회수율을 증가시키기 위하여 산화·환원 반응을 이용하였다. 산화·환원 반응에는 과산화수소(H₂O₂, 35%, Junsei Chemical Co. Ltd)를 사용하였다. 석출된 물질을 1300°C로 열처리하여 최종적으로 알파 알루미늄을 제조하였다.

시료의 성분분석을 위하여 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer, XRD: X-Pert MPD, Philips) 및 유도결합 플라즈마 원자방출분광기(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES: Jobin-Yvon Model JY-38 plus, Jobin-Yvon Equipment Co., Division d' Instruments S. A. France)를 사용하였다. 또한 제조한 알파 알루미늄과 ALDRICH社의 순도 99% AlCl₃·6H₂O와 비교 분석을 위하여 열중량-시차열분석기(Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis, TG-DTA model: DTG-60H, Shimadzu)를 사용하였다. 제조한 알파 알루미늄의 표면 관찰 및 성분 분석은 전계방사형-주사전자 현미경/에너지 분산형 X-선 분광기(Field Emission-Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive Spectroscopy, FE-SEM/EDS: JSM-6380LA, JEOL)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알루미늄 블랙 드로스의 특성 및 성분 분석

원료 물질인 알루미늄 블랙 드로스의 성분은 XRD를 이용하여 분석하였고, 그 결과 알루미늄 금속외에 알루미늄 산화물(aluminum oxide)과 알루미늄 질화물(aluminum nitride), 스피넬 화합물(spinel compound)이 혼재되어 있음을 알 수 있었다(Fig. 1). 입도분리 후 각 입자크기별 산물들을 실제 현미경을 통하여 관찰해 본 결과 알루미

Fig. 1. XRD pattern of aluminum black dross.

Table 1. Chemical composition of aluminum black dross with various size.

(unit : ppm)

	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Ti	Si	K	Zn
+5 mm	72800	25.1	9200	294	506	13	153	48.7	16
-5/+1 mm	56400	69.6	500	426	421	8.9	24	89.8	18
-1/+0.3 mm	34500	327	610	793	357	29	46	242	9
-0.3 mm	26100	403	520	1630	368	45	36	306	10

늄 금속은 연성의 성질로 인하여 입자 크기가 커진 것을 관찰하였다. 이에 반해, 알루미늄 산화물 및 알루미늄 질화물, 스피넬 화합물들은 취성의 성질로 입자 크기가 작아졌음을 관찰하였다. 각각의 입자크기에 따른 시료의 성분을 XRD로 분석한 결과, 입자가 클수록 알루미늄 금속의 함량이 많았고, 입자가 작을수록 알루미늄 산화물 및 알루미늄 질화물, 스피넬 화합물들의 함량이 많음을 확인하였다. 알루미늄 블랙 드로스의 ICP-AES 정성정량 분석 결과, Table 1과 같이 알루미늄(Al) 및 칼슘(Ca), 철(Fe), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 실리콘(Si), 칼륨(K), 아연(Zn) 성분이 존재하며 입자크기에 따라 함량이 다른 것을 확인할 수 있었다. 따라서 금속의 연성과 나머지 세라믹 산물들의 취성을 이용한 선택적 과·분쇄가 효과적으로 이루어져 물리적인 방법에 의한 알루미늄 금속의 회수가 가능함을 확인하였다.

3.2 알루미늄 전구체 제조

선택적 과·분쇄를 통하여 알루미늄 드로스로부터 알루미늄 금속만을 회수한 시료로 알루미늄 전구체를 제조하여 XRD로 성분을 분석한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 그 결과, 제조된 전구체는 염화 알루미늄(chloaluminate, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)으로 존재하고 있음을 확인하였다. 입자크기별 ICP-AES결과에서는 Al이외의 다른 금속 물질들도 관찰되었지만 XRD 성분분석결과에서는 다른 peak가 관찰

되지 않는 염화 알루미늄 단일 상으로 존재하였다. 반응이 끝난 후 여과하여 회수한 잔류물에 대한 XRD분석결과 알루미늄 금속은 모두 용출되어 peak가 관찰되지 않았고, 용출되지 않은 알루미늄 산화물과 질화물, 스피넬 화합물만 관찰되었다. 이로써 알루미늄을 제조하기 위한 전구체인 염화 알루미늄 수용액의 제조가 가능하였다. 염화 알루미늄 수용액을 건조하여 얻어진 분말을 TG-DTA를 사용하여 1300°C 까지 ALDRICH社의 순도 99% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 비교 분석하였다. TG-DTA분석결과, 제조한 시료는 80.05%의 중량감소가 나타났고, 시약의 경우에는 81.71%의 중량감소를 나타냈으며, 중량감소 peak도 서로 일치하는 것을 확인하였다. DTA의 발열 peak도 제조한 시료와 시약의 경우 모두 830°C 부근에서 관찰되었으며, 그래프도 서로 일치하는 것이 관찰되었다. 이로써 제조한 시료는 ALDRICH社의 시약과 동일한 결과값을 갖는 염화 알루미늄임을 확인하였다.

3.3 염화 알루미늄 수용액의 불순물 제거

XRD에서는 관찰되지 않았지만, ICP-AES결과에서 Al 이온 이외의 불순물인 Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, Si, K, Zn가 존재하므로 불순물을 제거하기 위하여 용해도 상수 값으로 그래프를 그려 이용하였다. 각각의 용해도적 값은 Table 2에 나타냈다. 먼저 각각의 시료에 대한 ICP-AES 정량분석결과를 가지고 log C 값을 계산하였다. log C 값의 계산은 각각의 원자량을 구하고 Cl화합물 상태의 분자량을 구한다음 금속의 이온농도를 구하여 계산하였다.

Table 2. Solubility product contents.¹¹⁾

Compound	Formula	$\text{p}K_{\text{sp}}$	K_{sp}
Aluminum hydroxide	$\text{Al}(\text{OH})_3$	32.89	1.3×10^{-33}
Calcium hydroxide	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5.26	5.5×10^{-6}
Iron(II) hydroxide	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	16.31	4.87×10^{-17}
Iron(III) hydroxide	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	38.55	2.79×10^{-39}
Magnesium hydroxide	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	11.25	5.61×10^{-12}
Manganese hydroxide	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	13.72	1.9×10^{-13}
Titanium hydroxide	$\text{Ti}(\text{OH})_3$	40	1×10^{-40}
Zinc hydroxide	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	16.5	3×10^{-17}

Fig. 2. XRD patterns of aluminum precursor (a) and residue (b) by leaching process with HCl of aluminum black dross after filtration.

Fig. 3. Solubility product graphs of metal ions in aluminum precursor.

이렇게 계산하여 얻어진 $\log C$ 값을 이용하여 용해도적 그래프에 대입하여 알루미늄을 회수하기 위하여 사용하였다(Fig. 3). 용해도적 그래프에 각 이온별 $\log C$ 값을 대입한 결과 암모니아 수로 pH를 조절하여 Fe^{3+} 이온과 Ti^{3+} 이온을 $Fe(OH)_3$ 와 $Ti(OH)_3$ 상태로 석출하여 제거가 가능함을 알 수 있었다. 또한 Fe^{3+} 이온과 Ti^{3+} 이온을 제거한 후 다시 암모니아 수를 사용하여 pH를 조절하면 $Al(OH)_3$ 상태로 Al^{3+} 이온만의 석출이 가능함을 알 수 있었다.

3.4 산화환원반응에 의한 알파 알루미늄의 회수율 향상

암모니아로 pH를 조절하여 수산화 알루미늄을 석출 시킬 경우, Fe^{3+} 이온과 Ti^{3+} 이온을 제거할 때 Al^{3+} 이온도 같이 석출됨으로 최종적으로 얻는 알루미늄의 회수율이 감소하게 된다. 따라서 과산화수소를 사용하여 다음과 같은 반응식으로부터 Fe^{3+} 이온을 Fe^{2+} 이온으로 치환시켜 회수율을 향상시키고, Fe^{3+} 이온의 석출은 억제하였다.

산화환원반응에 의해 Fe^{3+} 이온이 Fe^{2+} 이온으로 치환된 수용액에서 Al^{3+} 이온을 $Al(OH)_3$ 상태로 얻기 위하여 암모니아 수를 첨가, pH 6.5로 조절하여 수산화 알루미늄($Al(OH)_3$)과 염화 암모늄(NH_4Cl)을 얻었다. 건조한 수산화 알루미늄과 염화 암모늄을 TG-DTA로 분석하여 연화 암모늄의 승화점 및 수산화 알루미늄에서 알파 알루미늄

Fig. 4. XRD patterns of α -alumina reagent (a) and non-pH control product (b), pH controlled at pH 6.5 with NH_3 aqueous.

Fig. 5. FE-SEM photograph and EDX spectrum of prepared α -alumina.

로 상전이하는 온도를 조사하였다. TG-DTA결과, $180^\circ C$ 전에 수분이 모두 증발되고 $180\sim 400^\circ C$ 까지 결정수의 탈수 및 염화 암모늄이 승화하는 것을 알 수 있었다. 또한 $836^\circ C$ 부근에서 수산화 알루미늄에서 알루미늄으로 상전이가 일어나고 $1183^\circ C$ 부근에서 최종적으로 알파 알루미늄으로 상전이 되는 것을 확인하였다. TG-DTA의 결과로부터, 안정한 알파 알루미늄을 제조하기 위하여 $1300^\circ C$ 까지 열처리 후 XRD 분석 결과, Fig. 4와 같이 알파 알루미늄만 존재함으로써 염화 암모늄은 모두 승화하고 안정한 알파 알루미늄으로 상전이 하였음을 확인하였다.

제조한 알파 알루미늄의 형상을 관찰한 결과, hexagonal 형태의 산호모양을 갖는 다공성 알파 알루미늄으로 확인되었다(Fig. 5). 하지만 Mg와 Mn이온이 불순물로 아직 존재하고 있어 부분적으로 Mg와 Mn의 화합물이 존재하는 것을 확인하였다(Fig. 6). 이는 알루미늄 용액에 포함되어 있는 Mg와 Mn이온이 암모니아수를 첨가, pH가 증가되어 Al^{3+} 이온이 핵을 형성하고 $Al(OH)_3$ 상태로 석출할 때, 용액중에 존재하는 Mg와 Mn이온을 같이 포함하여 석출된 것으로 판단된다.

Fig. 6. FE-SEM photograph and EDX spectrum of impurity in prepared α -alumina.

Table 3. Chemical composition of impurities of prepared α -alumina. (unit : ppm)

	Ca	Fe	Mg	Mn	Ti	SiO ₂	K	Zn
α -alumina	37	2100	62	250	83	<100	110	97

제조한 알파 알루미나 분말의 순도를 조사하기 위하여 불순물을 ICP-AES로 분석한 결과 Ca 37ppm, Fe 2100 ppm, Mg 62ppm, Mn 250ppm, Ti 83ppm, SiO₂ <100 ppm, K 110ppm, Zn 97ppm의 불순물이 존재함을 알 수 있었다. 그 결과 제조한 알파 알루미나의 순도는 99.72%임을 확인 할 수 있었다(Table 3). ICP-AES를 이용한 불순물 분석결과와 FE-SEM/EDX 관찰 결과를 비교해 보면, 가장 많은 양이 불순물로 존재하는 Fe의 경우에는 EDX결과에서는 관찰되지 않음을 확인하였다. 하지만, 미량의 Mn과 Mg가 화합물로 존재하고 있음을 확인하였다.

4. 결 론

폐기되고 있는 알루미늄 블랙 드로스로부터 선택적 파·분쇄, 공정 및 용·복합 공정을 거쳐 고순도 알파 알루미나의 제조가 가능하였다. 알루미늄 드로스로부터 선택적 파·분쇄 공정을 거쳐 알루미늄 금속만의 회수가

가능하였다. 회수한 알루미늄 금속으로부터 알루미늄 전구체를 제조하였다. 알루미늄 전구체에 포함된 불순물들은 용해도적을 이용한 제거가 가능하였고, 산화환원반응에 의한 알파 알루미나의 회수율 향상도 가능하였다. 최종적으로 순도 99.72%의 산화형태를 갖는 다공성 알파 알루미나를 제조하였다. 이로써, 폐기되고 있는 알루미늄 드로스로부터 고부가 가치성 원료인 알파 알루미나를 제조하는데 성공하였고, 자원재활용 및 자원원료화 측면에 대한 방향성을 제시하였다고 사료된다.

참 고 문 헌

1. G. J. Kulic and J. C. Daley, in Proceeding of the Second International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials (Williamsburg, VA, October 1990), p. 427.
2. O. Manfredi, W. Wuth and I. Bohlinger, J. Miner. Met. Mater. Soc., **49**(11), 48 (1997).
3. B. J. Jody, E. J. Daniels, P. V. Bonsignore and D. E. Karvelas, J. Resource Manage. Tech., **20**(1), 38 (1992).
4. M. N. I. Castro, J. M. A. Robles, D. A. C. Hernández, J. C. E. Bocardo and J. T. Torres, Ceram. Int., **35**, 921 (2009).
5. S. J. Yoo, D. H. Kwak, S. I. Lee, J. W. Lee, U. Y. Hwang, J. G. Kim, H. J. Jung, H. S. Yoon and H. D. Jang, Kor. J. Chem. Eng., **26**, 281 (2009).
6. H. N. Yoshimura, A. P. Abreu, A. L. Molisani, A. C. de Camargo, J. C. S. Portela and N. E. Narita, Ceram. Int., **34**, 581 (2008).
7. N. Murayama, N. Okajima, S. Yamaoka, H. Yamamoto and J. Shibata, J. Eur. Ceram. Soc., **26**, 459 (2006).
8. B. Dash, B. R. Das, B. C. Tripathy, I. N. Bhattacharya and S. C. Das, Hydrometallurgy, **92**, 48 (2008).
9. B. Lucheva, Ts. Tsonev and R. Petkov, J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy, **40**(4), 335 (2005).
10. M. Ueda, S. Tsukamoto, S. Konda and T. Ohtsuka, J. Appl. Electrochem., **35**, 925 (2005).
11. J. G. Speight, Lang's Handbook of Chemistry, 16th ed., p.1331, McGraw-Hill, NY, USA (2005).