



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

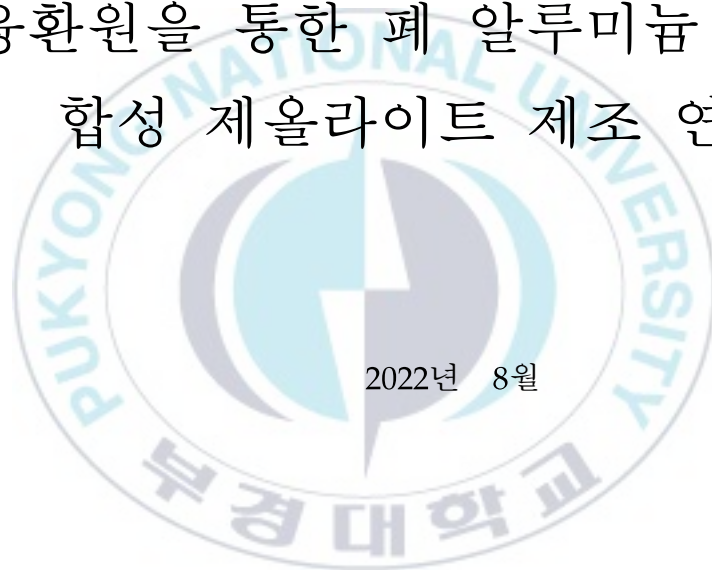
저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

건식 용융환원을 통한 폐 알루미늄 분진으로부터
합성 제올라이트 제조 연구



2022년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

마 린 융 합 디 자 인 공 학 과

고 민 석

공 학 석 사 학 위 논 문

건식 용융환원을 통한 폐 알루미늄 분진으로부터
합성 제올라이트 제조 연구

지도교수 왕 제 필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2022년 8월


마 린 융 합 디 자 인 공 학 과

금 속 공 학 과

고 민 석

고민석의 공학석사 학위논문을 인준함.

2022년 08월 26일



위원장	공학박사	이정훈	(인)
위원	공학박사	김권후	(인)
위원	공학박사	왕제필	(인)

목 차

Abstract	iii
I. 서론	1
1.1 연구 배경 및 목적	1
1.2 연구의 필요성	4
II. 이론적 배경	6
2.1 알루미늄 분진의 개요	6
2.1.1 알루미늄 분진의 정의	6
2.1.2 알루미늄 분진의 처리	6
2.1.3 알루미늄 분진의 위험성	7
2.2 알루미늄 분진의 리사이클링 기술	8
2.2.1 제강 Flux로의 활용	9
2.2.2 시멘트 원료로의 활용	10
2.2.3 알루미늄 분진 리사이클링 기술 관련 동향	11
2.3 제올라이트의 개요	12
2.3.1 제올라이트의 정의	12
2.3.2 흡착 특성	13
2.3.3 촉매 특성	14
2.3.4 탈수 및 재흡수 특성	15
2.3.5 이온 교환 특성	15

III. 실험 재료 및 방법	17
3.1 실험 재료 및 장비	17
3.1.1 성분분석	17
3.1.2 실험 장비	19
3.2 실험 방법	22
3.2.1 실험 목적	22
3.2.2 열역학적 메커니즘 분석	24
3.2.3 용융환원반응	26
3.2.4 슬래그 분리	27
3.2.5 제올라이트 합성	28
3.2.6 수세 및 여과	29
3.2.7 건조	29
3.2.8 중금속 제거 실험	30
IV. 실험 결과 및 고찰	31
4.1 용융환원실험	31
4.1.1 SiO ₂ 첨가에 따른 슬래그의 용융	31
4.1.2 Carbon 첨가에 따른 슬래그 내 금속산화물의 변화	35
4.1.3 알루미늄 분진 용융환원 최적 조건 산출	38
4.2 제올라이트 합성	40
4.2.1 제올라이트 합성에 미치는 합성 온도의 영향	40
4.2.2 제올라이트 합성에 미치는 시간의 영향	43
4.3 중금속 제거율 비교	46

V. 결론 50

VI. 참고문헌 52



A Study on the Manufacture of Synthetic Zeolite from Waste Aluminum Dust
by Dry Melting Reduction

Min-Seok Go

Department of Marine design Convergence Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

This study conducted a study on the production of synthetic zeolite from waste aluminum dust through dry melt reduction. The sample used in the study used dust generated by domestic aluminum processing companies. 100g of aluminum dust, 70g of SiO₂ and 5g of carbon were added with flux to melt-reduce at 1,600°C, and a graphite crucible was used as the crucible. Melting reduction was performed while Ar 300cc/min was injected. The reduced metal was recovered in the form of metal, and SiO₂ and Al₂O₃ as zeolite synthesis raw materials were recovered with molten slag. The specific gravity difference between the reduced metal and the molten slag was used to separate the metal. A zeolite synthesis process using a NaOH solution was carried out from the reduction slag, and the synthesis reaction was carried out by mixing 10 g of the reduction slag and 50 wt.% NaOH solution with 50 ml. As a result of XRD analysis, Na-A type zeolite synthesis was confirmed under the conditions of reaction temperature of 90°C, reaction time of 24 hours, and 300 rpm. An experiment was conducted to remove four heavy metal solutions (Pb, Cd, Cr⁶⁺, Hg) using Zeolite LTA of the same phase as the produced aluminum dust zeolite. 50 ml of a 100 ppm heavy metal solution and 2g of synthetic zeolite were mixed and stirred at a speed of 300rpm for 10, 30, 60, 90, and 120 minutes. The concentration of the solution before and after stirring was analyzed by ICP-OES. Similar removal rates were confirmed for both zeolite, and it was confirmed that a raw material for zeolite recovered from waste aluminum dust could be used as a synthetic zeolite raw material.

I . 서 론

1.1 연구 배경 및 목적

알루미늄은 은백색을 띠는 비중이 매우 낮은 금속으로 대부분의 알루미늄 화합물은 높은 융점을 나타내는 고체이다. 알루미늄은 다양한 용도 활용과 다양한 형태로 가공이 가능한 특성 때문에 철에 이어 제 2금속으로 불릴 정도로 많이 활용되고 있다. [1]

현재 알루미늄 관련 산업은 매년 꾸준히 증가하고 있으며 현재 연간 4,000만 톤 이상이 사용되고 있는 것으로 예상되고 있으며 그 양은 더욱 증가하고 있는 추세이다. 알루미늄 재질의 제품은 제조, 가공의 연마, 절단 등의 작업과정에서 필연적으로 분진이 발생한다.[2] 알루미늄의 경우 특유의 반응성과 위험성으로 인하여 현재 알루미늄 분말은 위험물로 취급되어 관리되고 있다. 알루미늄 분진 또한 분말과 동일하게 폭발 특성에 대한 연구와 보고가 지속적으로 이루어지고 있다.[3, 4] 하지만 그에 따른 처리기술 개발이나 활용 연구는 미비한 수준이다. 알루미늄 분진은 알루미늄 관련 산업의 성장과 함께 매년 발생량이 증가하고 있으며 이에 따른 기술 개발 및 연구도 수행되어야 한다.

알루미늄 분진은 발생하는 공정에 따라 조성은 상이하나 대체로 70-80 % Al_2O_3 와 5-10 % 수준의 SiO_2 , 이외의 금속산화물들과 중금속으로 구성되어 있다. 이에 따라서 적절한 안정적인 처리기술의 개발과 더불어 처리 후 분진의 활용 기술 개발이 필요로 하다. 많은 연구자들이 분진 내 Al_2O_3 의 환원을 통한 Al 금속 회수에 관한 연구를 수행하고 있으나 잔류한 잔

사들에 대한 연구는 따로 없다. 특히 알루미늄 분진은 풍부한 Al_2O_3 와 SiO_2 , MgO 를 함유하고 있어 이 원료들을 활용하는 연구가 필요하다.

현재 알루미늄 분진과 유사한 제강분진은 다양한 분야에 활용하는 연구가 수행되고 있다. 제강분진을 재활용하여 산화아연, 조산화아연, 철 성분 회수, 이차 활용연구 등[5-8] 다양한 분야의 연구가 수행되고 있다. 또한 제강슬래그를 활용하여 합성제올라이트 제조나 흡착제 활용연구도 진행되었다.[9, 10]

알루미늄 분진 또한 성분들의 함량차이가 있으나 구성 물질은 제강 분진이나 슬래그와 유사하며 충분히 제올라이트 합성 원료로 활용이 가능하다. 제올라이트는 Al_2O_3 와 SiO_2 를 기본 물질로 양이온들과 산소를 공유하며 구조를 이루는 물질이다. 매우 다양한 종류의 제올라이트가 있으나 기본적으로 SiO_2 , Al_2O_3 를 기반으로 합성이 되고 있으며, 그 성분 또한 알루미늄 분진과 매우 유사한 점이 있다.

제올라이트는 견고한 삼차원 구조로 된 결정성수산화 알루미늄규산염 (crystalline hydratedaluminosilicate)으로 정의된다. 순수한 의미의 제올라이트는 2.0~2.3 정도의 비중과 1.44-1.52 정도의 굴절률을 가지며 3~20 Å 정도 크기의 균일한 세공을 지니고 있는데, 50여종의 천연 제올라이트와 산업용 촉매나 합성세제 증진물 등과 같은 특수한 산업응용을 위한 150여종의 합성 제올라이트까지 합쳐 현재 약 200 여종의 다양한 세공구조를 지닌 제올라이트가 알려져 있다. [11-14]

모든 제올라이트의 기본적인 구조는 각각의 산소를 두개의 사면체 (tetrahedra)가 공유하고, 상대적으로 큰 양이온과 물분자들로 점유되며 서로 연결된 공동(cavity; surface pore)으로 둘러싸인 (Si, AlO_4) 골격구조를

가진다. AlO_4 단위의 음이온 충전은 교환성을 가진 양이온들의 존재에 의해 균형을 이룬다. 이러한 이온들은 쉽게 다른 물질들, 예를 들어 중금속이나 암모늄 이온들로 치환될 수 있다. 이 현상을 양이온치환(cation exchange)이라고 하며, 주로 나트륨, 칼륨, 칼슘 등의 양이온 및 마그네슘, 바륨, 스트론튬, 철 등의 일부 부수적인 양이온과 물이 구조 내에서 자유로운 활동 상태를 보임으로써 제올라이트에 양이온 치환성과 가역 탈수성(reversible-dehydration property) 등의 특성을 가질 수 있도록 해준다. 즉, 제올라이트의 다공성 골격구조는 분자화합물의 크기와 형상에 따른 분자 혼합물 분리를 위한 분자체(molecular sieve) 반응을 가능하게 해준다. 상대적으로 매우 높은 양이온 치환능력을 가지는 제올라이트의 일종인 클리놉틸로라이트(clinoptilolite)는 이러한 특성을 활용한 황화수소(H_2S)나 이산화황(SO_2)과 같은 유독성가스의 강력한 흡착제로도 잘 알려져 있다.[15-20]

본 연구에서는 알루미늄 제련, 가공공정에서 발생하는 알루미늄 분진을 건식용융환원을 통해 합성 제올라이트 제조 원료 활용가능성에 관한 연구를 수행하였다. Flux로 SiO_2 와 Carbon을 첨가하여 Ar분위기에서 용융환원을 진행하여 용융 슬래그 형태로 제올라이트 원료를 회수하였으며, 건식용융환원을 통해 불순물이 제거된 슬래그 형태의 제올라이트 합성원료와 NaOH 용액 혼합 합성반응을 통해 Na-A형 제올라이트를 합성하였다. 알루미늄 분진으로부터 제조한 합성 제올라이트는 상용 Zeolite LTA와 중금속 흡착 성능 비교를 통해 성능 평가를 진행하였다.

1.2 연구의 필요성

알루미늄 분진은 현재 금속성분만을 제거 후 발생하는 잔사는 매립으로 대부분 처리하고 있다. 알루미늄 분진 자체의 폭발 및 화재 특성으로 인하여 일차적인 수처리를 통해 Cl 등의 가스성분을 제거한 후 금속성분을 용해 또는 자력선별을 통해 회수하여 처리하고 있다. 해당 과정은 알루미늄 분진에 잔존하는 소량의 Al과 같은 금속 성분만을 회수하는 공정으로 이외의 유용자원들은 매립으로 처리되고 있다. 하지만 해당 잔사에는 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO 등의 다양한 자원들이 존재하고 있으나 활용기술의 부재로 버려지는 실정이다.

알루미늄 분진과 유사한 제강분진의 경우 그 유용한 성분들이 이미 연구자들에게 관심을 받고 활용 연구가 진행중이다. 금속 성분을 추출하는 연구 이외에도 남은 잔사를 기반으로 제올라이트 등의 광물 자원 합성 연구가 수행되었다.

제올라이트는 Si와 Al, O 등이 결합되어 구성된 알루미늄규산염광물로 정의된다. 합성 제올라이트 제조는 Al_2O_3 , SiO_2 및 제올라이트 구조 유도체 등을 혼합하여 소성하여 합성하는 공정으로 제조되고 있다. 현재 알루미늄 분진에는 해당 성분들이 풍부하게 존재하고 있으며, 합성에 영향을 주는 금속산화물 및 중금속 성분들을 제거한 후 유용한 제올라이트 합성원료로 활용이 가능하다.

본 연구는 이러한 알루미늄 분진 내 풍부한 Al_2O_3 및 SiO_2 를 제올라이트 합성 원료로 활용하는 연구를 수행하였다. 우선 건식 용융환원 공정을 통하여 알루미늄 분진 내 포함된 금속산화물들과 중금속을 제거하는 공정

을 진행하였다. 환원된 금속들은 고온의 용융과정을 통해 용융되고 슬래그 또한 적절한 Flux 첨가에 의해 완전 용융되어 서로의 비중차이에 의해 분리되게 된다. Al_2O_3 와 SiO_2 는 환원되지 않아 대부분 용융 슬래그층으로 떠올라 분리되게 되고 이 환원슬래그를 활용하여 제올라이트 합성 연구를 수행하였다. 제올라이트 합성 과정에서 제올라이트 구조 유도체로 NaOH 용액을 활용하였으며, 합성된 제올라이트는 동일한 상의 상용제품과 성능비교를 진행하여 평가하였다.



II. 이론적 배경

2.1 알루미늄 분진의 개요

2.1.1 알루미늄 분진의 정의

알루미늄의 제련, 주조, 제강, 제품 가공 공정에서 발생하는 알루미늄을 함유하는 미세한 크기의 고체입자이다.[21]. 알루미늄 분진은 알루미늄 특유의 반응성과 산화성에 의해서 알루미늄 분말과 유사하게 위험물로 취급하고 있다. 이에 따른 안전사고 및 관련 근로자의 분진으로 인한 인체 유해성을 대비하기 위해 국소 배기시설 및 집진장치를 도입하여 포집하여 처리하고 있다.

2.1.2 알루미늄 분진의 처리

현재 알루미늄 분진은 대부분 처리업체에 의뢰하여 매립으로 처리하고 있다. 또한 그 비용 또한 매년 증가하고 있는 추세이다. 현재는 분진 내 메탈성분을 추출한 후 메탈성분을 활용하고 남은 잔사들은 매립하고 있는 경향이 높다.

유용 자원이 풍부한 잔사 또한 활용하는 기술들이 도입되어 활용되고 있으나 그 비율은 높지 않다. 현재 잔사는 주로 철강용, 시멘트, 내화물 등에 활용되고 있다.

2.1.2 알루미늄 분진의 위험성

알루미늄은 비중이 2.7로 철이나 동에 비하여 매우 작은 특징을 지니고 있으며 분진이 공기 중 부유할 가능성 또한 상대적으로 높은 편으로 분진 폭발이나 관련 사고의 빈도가 다른 금속 분진에 비해서 높다.

알루미늄 분진이 폭발하면 공기 중의 산소와 반응하여 산화알루미늄이 생성된다. 수분이 존재하는 환경에서 알루미늄이 열과 접촉하여 화재가 발생하면 물이 분해되며 발생하는 수소 가스가 연소 속도를 급격히 증가시켜 폭발피해가 확대·확산 되는 특징을 지닌다.



알루미늄은 고온 분위기에서 산화반응이 일어나는데 약 530℃ 열분해가 시작되며 660℃ 온도 근방에서 용융이 발생한다. 알루미늄 분진의 폭발 위험성은 산화반응 진행이 적은 530℃ 이하의 저온 분위기에서 높으며 660℃ 이상의 고온 분위기에서는 폭발 위험성이 크게 감소한다.[21]

2.2 알루미늄 분진의 리사이클링 기술

현재 폐 알루미늄 캔, 박막 등의 경우에는 EPR 대상품목으로 지정되어 있어 한국환경공단에서 정확한 리사이클링 관련 통계를 알 수 있다.[22] 또한 해당 관련 리사이클링 기술 및 처리량, 방법 등에 대해서도 조사와 수치화가 이루어져 활발히 리사이클링 되고 있다. 하지만 알루미늄 스크랩이나 드로스의 경우에는 재생 알루미늄 업체들에게 맡겨 처리하고 있으며, 기업들의 규모 또한 크지 않아 정확한 처리 기술 및 처리량을 통계화하기 어려운 점이 있다.

알루미늄 드로스나 스크랩, 분진 등은 매년 발생량이 증가하고 있는 추세이나 관련 규정, 법제화가 이루어지지 않아 해외 환경 선진국에 비해 뒤쳐져 있다. 현재 국내 알루미늄 분말 드로스 및 집집재의 폐기처리가 원활하지 않고 처리비용도 급상승하고 있으며 관련업체 또한 정체되어 있다. 현재는 알루미늄 제련이나 주조 공정에서 발생하는 드로스 위주의 연구와 활용들이 진행되어 있으며, 알루미늄 분진에 관한 연구는 크게 진행되지 않고 드로스와 유사하게 취급 처리되고 있는 실정이다. 알루미늄 분진 또한 스크랩과 동일하게 중소 업체들에서 활용되고 있어 정확한 처리기술과 처리량에 대한 파악이 어렵다. 게다가 알루미늄 분진의 리사이클링에 대한 법제화가 이루어지지 않아 기업들이 관련 기술 개발도 미진한 상태이다. 국내 처리방법은 대부분 재용해를 통해 금속성 알루미늄 성분만을 추출한 후 분진의 무게를 줄여서 토양에 매립하여 처리하고 있다.

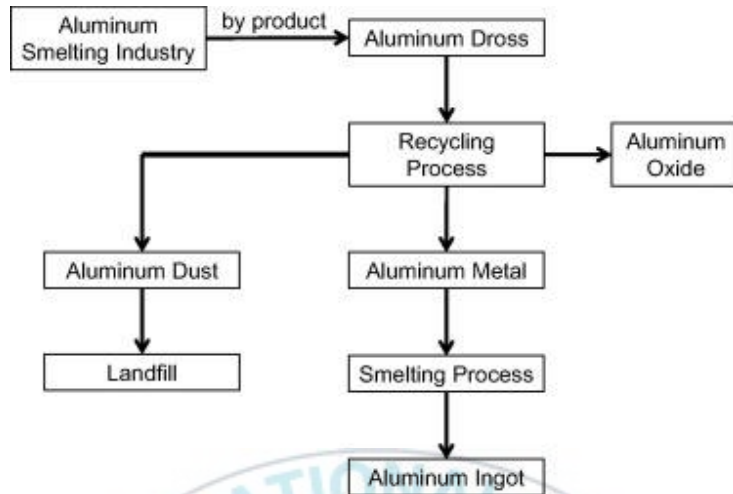


Fig 2.1 Aluminum Dross Recycling Process

해외의 경우에는 알루미늄 분진을 활용하기 위하여 관련 전처리 기술 및 1차 수처리의 영향[23], 알루미늄 등의 금속의 환원 회수, 남은 잔사의 활용 등 다양한 분야에 대한 연구가 이루어지고 있다. 현재 전 세계적으로 활용중인 알루미늄 분진의 대표적인 활용 방법은 제강 공정의 첨가제인 Flux로의 활용, 시멘트 첨가 및 원료로 활용, 분진 내 금속성분 회수 등이 있다.

2.2.1 제강 Flux로의 활용

폐 알루미늄 분진의 최대 유효 이용 산업은 철강 산업이며, 재활용 용도의 대부분을 차지하고 있다. 제강 공정에서 알루미나와 금속성 Al을 함유

폐분진을 첨가하여 슬래그 중의 산화철을 환원시키고 그 반응열로 인한 에너지 사용량을 감소시킨다. 하지만 철강 공정에 사용하기 위해서는 폐 알루미늄 분진 내 금속성 Al 성분이 20-50 % 수준이 필요하다. 또한 취급시 폭발 위험성에 대한 주의와 조립 및 선별 등 추가적인 공정을 필요로 한다.

게다가 금속성 Al 성분 이외에 다량 포함되어 있는 Al_2O_3 , SiO_2 등의 성분에 의해 철강제품의 품질 저해를 발생시키고 있어 탈산제로의 직접적인 적용은 어려운 점이 있다. 폐 알루미늄 재활용 기술이 매우 발달한 일본과 비교해보았을 때 현재 국내 활용 기술 수준은 매우 미흡하다.

2.2.2 시멘트 원료로의 활용

폐 알루미늄 분진의 금속성 알루미늄을 회수한 후 남은 잔사를 활용하여 시멘트 원료로 사용하는 연구가 진행되었다. 하지만 국내에서 완전히 상용화되어 활용되는 기술은 아니면 연구 개발 단계 수준이다. 일부 알루미늄 분진은 해외 재활용 업체에 저가에 수출하여 복토재나 시멘트 혼합 원료로 활용하고 있다.

국내에서는 알루미늄 집진 분진으로부터 시멘트 대체 원료를 제조하는 특허(10-1702418)가 출원되어 있으며, 분진의 매립처리 대신 슬러리와 혼합하여 시멘트 대체원료로 제조하는 기술이 개발되었다.[24]

해외에서는 이미 폐 알루미늄 분진을 발포제로 활용하여 콘크리트에 혼합하는 연구가 수행되었으며, 값비싼 알루미늄 분말을 대체하는 연구를 진

행하였다. 고압 증기 멸균 콘크리트(AAC) 제조에 발포제로 사용되는 고가의 알루미늄 분말 대신 알루미늄 분진을 적용하여 기존의 매우 낮은 밀도의 AAC보다는 높은 밀도를 지닌 AAC를 제조하는 기술이 개발되었다.[25]

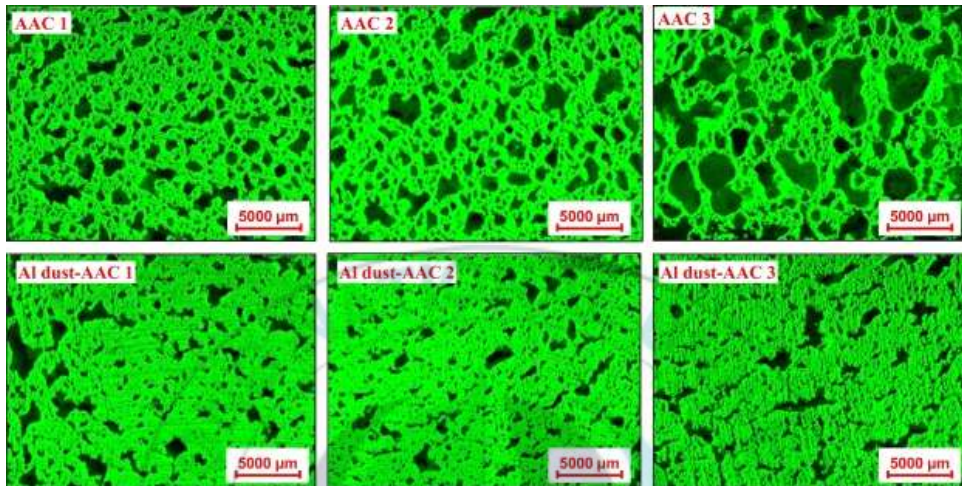


Fig. 2.2 Void structure of AAC and Al dust AAC

2.2.3 알루미늄 분진 리사이클링 기술 관련 동향

전 세계적으로 알루미늄 분진의 리사이클링 기술이 가장 발달한 나라는 일본이다. 철강용 폐 알루미늄 드로스 및 분진에 관하여 이미 JIS(Japanese Industrial Standards)로 규격화하여 관리하고 있다. 통상 일본에서 폐 알루미늄 드로스는 90%이상의 재활용율을 보여주고 있으며, 남은 10%은 적정 처리 후 산업폐기물로 관리되고 남은 잔여물 또한 수질 정화용, 안정 고형물 등으로 철저하게 관리 활용하고 있다.

중국은 급격한 산업성장과 함께 알루미늄 관련 산업이 성장하였다. 이에 따라 발생하는 폐 알루미늄 드로스, 슬래그, 분진 등을 활용하는 연구가 진행되고 있다. 분진이나 드로스 등을 자력 선별 등을 통해 일차적인 금속성 물질을 선별한 후 고온 용융을 통해서 잔존 금속 물질을 회수하고 남은 잔사 또한 내화재료의 형성에 활용하는 연구가 진행되었다.

국내의 경우는 폐 알루미늄 스크랩이나 드로스에 관한 리사이클링 위주로 산업이 형성되어 있다. 알루미늄 분진 자체의 취급에 대해서는 관련 규정화되어 있는 것이 없고, 관련 기술 동향 또한 시멘트 혼화재, 콘크리트 적용, 제강용 탈산제 활용 등에 관한 연구들이 진행되고 있다.

2.3 제올라이트의 개요

현재까지 연구된 합성제올라이트 200가지 이상으로 수많은 종류가 존재한다. 제올라이트는 주된 양이온 물질, Si/Al 비율, 공극 크기 등에 따라서 그 특성이 다르고 그에 따라서 명칭이 다르다. 현재도 지속적으로 다양한 제올라이트들이 합성, 연구, 개발되고 있으며, 그에 따른 명칭도 지속적으로 늘어나고 있다.

2.3.1 제올라이트의 정의

제올라이트는 알루미늄 (Al), 규소 (Si)와 산소 (O)로 이루어진 알루미늄규산염 (aluminosilicate) 광물들을 부르는 총칭 일반적으로 제올라이트라고 명한다. 제올라이트는 천연 제올라이트와 합성 제올라이트로 분류하고

있으며, 그 특유의 구조적인 성질로 인해 흡착제, 촉매제, 탈수제 등 다양한 산업 분야에 활용중이다.

제올라이트는 SiO_4 와 AlO_4 사면체의 기본 구조가 산소 원자를 중심으로 3차원적으로 연결되어 있는 구조를 가진다. 제올라이트의 기본 구조는 소달라이트라는 단위(sodalite unit)구조로 이루어지며, 이 구조는 금속 양이온과 물 분자로 채워져 있는 기공을 가지고 있다.[26] 제올라이트 내부의 금속 양이온 원소는 유동성이 있어 다른 금속 양이온과 쉽게 치환되는 성질을 지닌다. 이러한 특성들로 인해 제올라이트는 흡착제로서의 성능을 나타내게 된다.

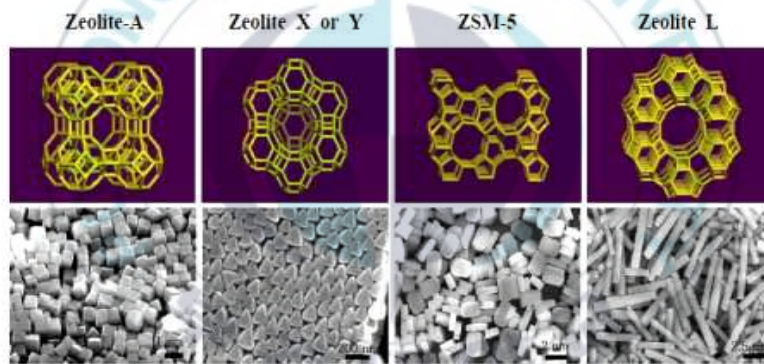


Fig. 2.3 Zeolite Structure

2.3.2 흡착 특성

제올라이트의 공동 내에는 많은 양의 물 (10~15wt%)이 함유되어 있다. 이 물의 경우 건조과정을 거쳐서 쉽게 제거가 가능하다. 수분이 제거된 제올라이트는 적합한 크기와 형태의 무기 및 유기 분자들을 선택적으로 흡착이 가능하다. 이러한 성질을 통하여 서로 섞여 있는 다른 분자들을 분리

할 수 있는 뛰어난 분자체 (molecular sieve)의 특성을 띤다.

제올라이트의 이러한 흡착특성은 제올라이트 공동의 크기, 구조, 형태에 따라서 원소마다 다른 선택성을 보인다. 또한 동일한 제올라이트일지라도 공동 내에 위치한 양이온에 따라서 성질이 달라진다.

선택적 흡착 능력과 성향으로 합성과정에서의 세공 구조적인 특성뿐만 아니라 흡착되는 물질의 종류, 크기, 극성 등에 차이를 나타낸다. 제올라이트의 선택적 흡착능력 및 분자체의 특성에 의해서 다양한 분야에 응용되고 있다. 각종 유해가스 처리나 가스 촉매, 탈수제, 파라핀류의 탄화수소 추출 공정, 특정 가스의 흡착에 의한 정화필터 등 다양한 산업분야 및 생활에 활용되고 있다.

2.3.3 촉매 특성

제올라이트는 다른 분자나 원소들을 흡착할 수 있을 만큼의 공동이 결정 내부에 규칙적으로 존재하고 있기에 매우 높은 공간 체적율(void volume)을 보유하고 있다. 다공성 구조로 인해 제올라이트는 우수한 계면활성제로 활용될 수 있다. 이러한 계면활성 성질과 구조적 특징으로 제올라이트는 우수한 촉매제로 사용가능하다.

촉매 특성은 제올라이트의 구조, 양이온의 종류, 구조상의 위치, Si/Al의 함량비율, 활성 금속 원소들의 존재 여부 등이 있다. 석유의 접촉 분해 공정과 관련된 석유 정제 및 석유 화학 분야, MTG (methanol to gasoline) 가솔린 합성 공정 등에서 제올라이트 촉매가 많이 응용되고 있다.

2.3.4 탈수 및 재흡수 특성

제올라이트는 그 결정 구조상의 특성 때문에 소위 제올라이트 수 (Zeolite Water)를 광물 내에 많이 함유하고 있다. 제올라이트에서 물의 함유량은 제올라이트마다 다르고 구성 물질을 종류, 양이온의 종류와 성질, 주위 환경, 습도 및 온도 등에 따라 매우 급격히 변화한다. 특히 제올라이트는 가열하게 되면 쉽게 물이 제거가 되며 경우에 따라서는 결정상의 변화와 같은 구조변화도 유발된다. 일반적인 규산질의 제올라이트들은 700-800℃의 고온까지도 높은 열적 안정성을 보이며, 냉각 시 주변의 수분을 다시 빠르게 빨아드린다.

이러한 성질로 인해서 가열을 통해 수분이 제거된 제올라이트의 경우는 우수한 건조제로서의 역할을 한다. 제올라이트가 지닌 탈수 및 재흡수 특성과 관련해서는 아직 특별히 활용된 분야는 없으나 각종 수분 제거제, 촉매 효능 활성 등에 응용되고 있다.

2.3.5 이온 교환 특성

제올라이트의 양이온 교환 특성은 제올라이트의 공동에 존재한 양이온이 다른 양이온 용액으로 단순 교반 정도의 공정만으로도 쉽게 교환될 수 있는 성질을 의미한다. 일반적으로 제올라이트의 양이온 교환 능력은 100g 당 200~400 meq 정도로 알려져 있다.

제올라이트의 기본적인 골격구조는 Al-O-Si의 결합을 중심으로 이루어져 있다. 즉 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 와 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 로 구성된 정사면체의 기본 구조가 산소 원

자를 통해 연결되어 있다. 이 때 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 의 규소 원자는 +4의 산화수를 갖는데 반하여 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 의 알루미늄 원자는 +3의 산화수 밖에 갖지 못하므로 알루미늄 원자가 있는 곳마다 음전하를 한 개씩 수용하고 있고, 이 때 전하 상쇄를 위하여 해당 위치에 다른 양이온들이 존재하게 된다. 양이온들은 세공 내부에 존재하고 나머지 공간들은 물 분자들로 채워지게 되는데 이 물 분자들을 제올라이트 수 (zeolitic water)라고 부른다. 제올라이트의 세공 내부에 존재하는 양이온들은 비교적 큰 이동도(mobility)를 보유하여 다른 양이온들과의 교환이 쉽게 일어난다. 따라서 제올라이트는 탁월한 이온 교환 능력을 지닌 무기 이온교환제라고 할 수 있다.

제올라이트는 종류에 따라서 각각 다른 양이온들을 선택적으로 교환하는 특성을 보인다. 이는 이온 교환 수지와 같은 곳에서는 보기 힘든 제올라이트만의 특성이다. 제올라이트의 이온 교환 특성은 오수 및 폐수처리, 방사성 폐기물 처리 등에 사용되고 있다. Figure 2.4는 제올라이트의 이온 교환 과정을 나타내었다.

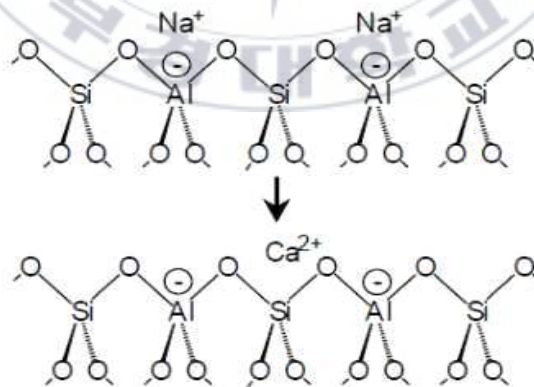


Fig 2.4 Ion Exchange Process Schematic

Ⅲ . 실험재료 및 방법

3.1 실험 재료 및 장비

본 실험은 알루미늄 분진을 활용하여 건식 용융환원 반응을 통한 제올라이트 합성 원료와 불순물의 제거하여 회수된 환원 슬래그로 제올라이트를 합성하였다. 합성된 Na형 제올라이트는 상용 합성 제올라이트 제품인 Zeolite LTA와 중금속 제거율 비교실험을 진행하여 회수한 제올라이트 합성 원료를 통해 제조한 제올라이트의 성능을 평가하였다.

본 실험에 사용된 실험 재료는 국내 알루미늄 가공 업체로부터 제공받은 알루미늄 분진을 사용하였다. 알루미늄 분진은 알루미늄 제품의 접합, 절삭, 압출 등의 가공 공정에서 발생한 분진을 사용하였다.

3.1.1 성분분석

알루미늄 분진의 성분분석은 X-선 형광분석법(X-Ray Fluorescence Analysis)과 X-선 회절분석법(X-Ray Diffraction)을 사용하였다. 또한 실험을 통해 회수한 환원 후 슬래그의 성분분석 또한 X-선 형광분석법(X-Ray Fluorescence Analysis)과 X-선 회절분석법(X-Ray Diffraction)을 사용하였다. 중금속 제거율 실험 결과는 ICP-OES 분석기(Shimadzu, ICPS-1000IV)를 이용하여 중금속 제거 실험 전 후 중금속 용액 농도를 측정하였다.

알루미늄 분진의 화학적 조성 및 성분 분석에 대한 결과는 다음 Table 3.1과 Figure 3.1에 나타내었다. Table 3.1은 XRF를 이용하여 분진의 성분 함량들을 조사하였다. Figure 3.1은 XRD을 이용해 분진 성분을 분석한 결과이다. 각 성분 분석은 3회 반복하여 얻은 결과의 평균값을 나타내었다.

Table 3.1의 분석결과 본 실험에서 활용된 알루미늄의 화학적 조성은 Al_2O_3 가 70wt.%, MgO 6wt.%, SiO_2 6wt.%가 주성분으로 구성되어 있었다. 또한 CaO 2wt.%, Na_2O , Cl , Fe_2O_3 가 1wt.% 포함되어 있으며 이외에 물질들은 0.5wt.%이하로 측정되었다. 알루미늄 분진은 회색을 띠는 미분이었으며, Figure 3.1에 알루미늄 분진의 X선 회절(X-ray Diffraction) 분석 결과를 나타내었다.

Table 3.1. Chemical composition of the Al dust in this study (XRF)

Element(Wt.%)			
Al_2O_3	77.03	SO_3	0.34
MgO	6.47	TiO_2	0.32
SiO_2	6.40	ZnO	0.22
CaO	2.42	P_2O_5	0.18
Na_2O	1.90	MnO	0.16
Cl	1.81	Cr_2O_3	0.16
Fe_2O_3	1.03	BaO	0.12
K_2O	0.95	SrO	0.05
CuO	0.45		

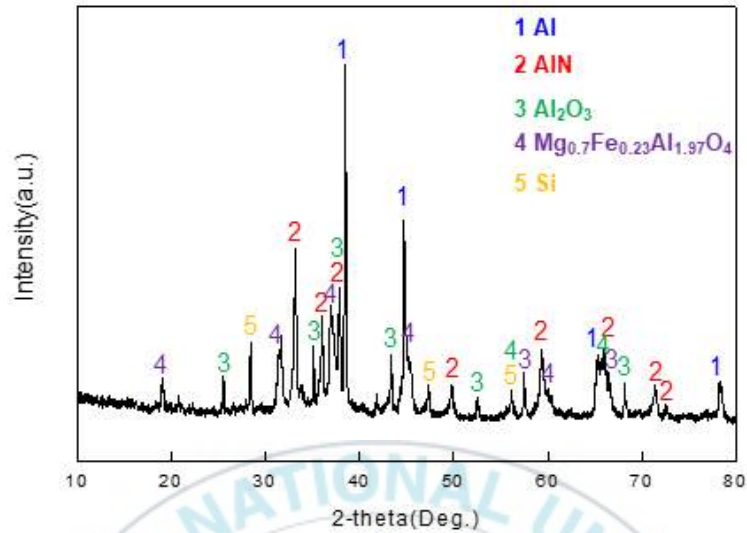


Fig. 3.1 XRD patterns of the particle of the Waste Aluminum Dust

3.1.2 실험장비

Figure.3.2는 알루미늄 분진 건식 용융환원반응을 수행하는 환원로 장비의 개략도를 나타내었다. 환원로는 Vertical Tube Furnace를 사용하였다. (a)는 전기를 공급받아 저항열에 의해 가열되는 SiC 발열체를 이용하는 전기로를 이용하였으며, 내부는 SUS 310 재질의 Reactor를 장착하였다. Reactor 내부는 불활성분위기를 유지하기 위하여 Ar gas 300cc/min속도로 주입하였다. (b)는 전기를 공급받아 저항열을 발생시키는 SiC 발열체이며, (c)는 Graphite Crucible과 실험에 사용된 알루미늄 분진 및 Flux 시료들이며 도가니의 Carbon 성분이 반응성을 활성화하기 위해 Graphite Crucible을 사용하였다. (d)는 컨테이너로 Reactor 외부 공기 유입을 차단하기 위한 역할로 중간에 O-ring을 추가적으로 설치하여 외부 공기 유입을 차단하였다. (e)는 컨테이너 내부로 냉각수가 흐를 수 있게 하여 Reactor 내부의 열로 인

해 전기로의 상단 부분의 고온 손상이나 변형 등을 막았다. (f)는 Thermocouple로 Reactor 내부의 온도를 읽어 설정한 승온속도와 유지온도를 유지하도록 하였다.

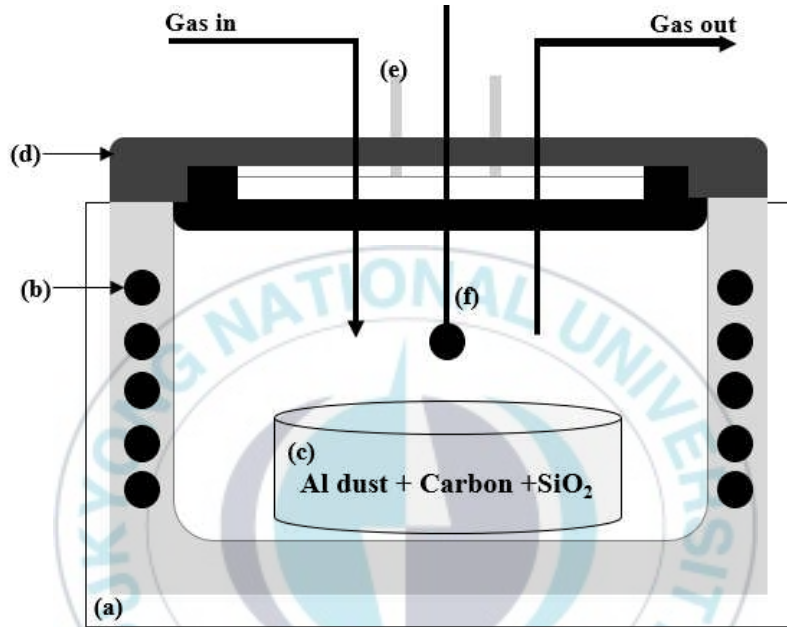


Fig. 3.2 A Schematic diagram of reduction experimental equipment

Figure.3.3은 알루미늄 분진 건식 용융환원반응 후 회수한 환원슬래그를 활용하여 제올라이트 합성에 사용된 Stirring Heating Mantle 장치의 개략도이다. (a)는 발열판에 의해 가열되고 주변 내화물들에 의해 내부 온도가 유지되는 히팅멘틀을 사용하였다. (b)는 장치의 하단부에 발열체로 설정한 온도를 유지하기 위해 가열되는 발열판이다. (c)는 외부와 내부의 온도를 차단하기 위한 내화물이며, (d)는 히팅멘틀안에 시료와 용액을 넣고 합성 실험을 진행하는 플라스크이다. (e)는 내부의 온도를 읽는 온도센서로 설정한 온도를 지속적으로 유지할 수 있는 역할을 하였다. (f)는 외부의 오염물

질과 열을 이동을 막기 위하여 내열고무로 된 캡으로 내부와 외부를 차단하여 제올라이트 합성 실험을 진행하였다.

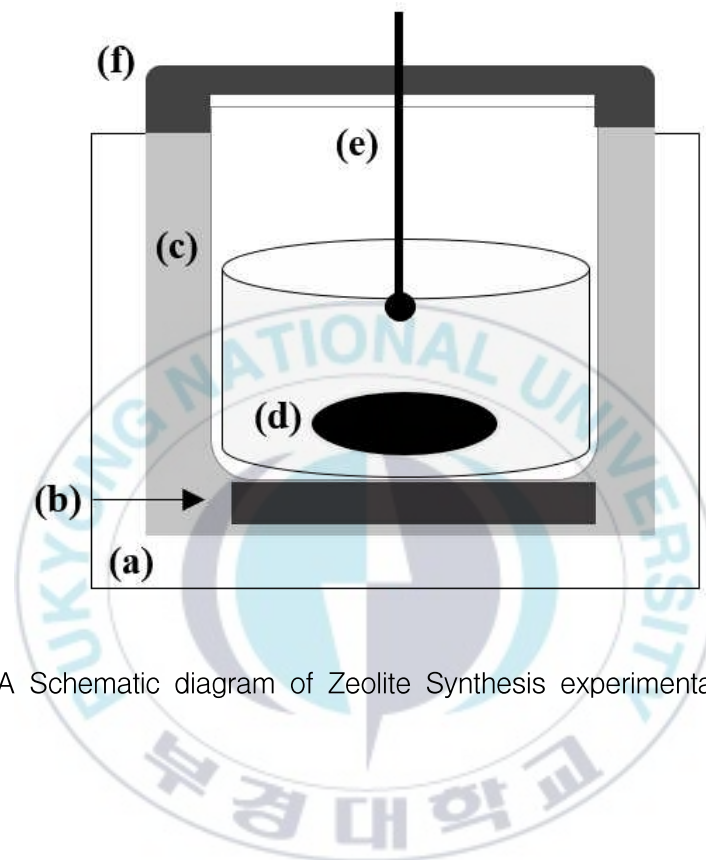


Fig. 3.3 A Schematic diagram of Zeolite Synthesis experimental equipment

3.2 실험 방법

3.2.1 실험 목적

본 연구는 건식용융환원을 통해 폐 알루미늄 분진 내 제올라이트 원료를 회수하여 합성 제올라이트를 제조하는 연구를 목적으로 한다. 전체적인 공정은 아래 Figure 3.4에 나타내었다.

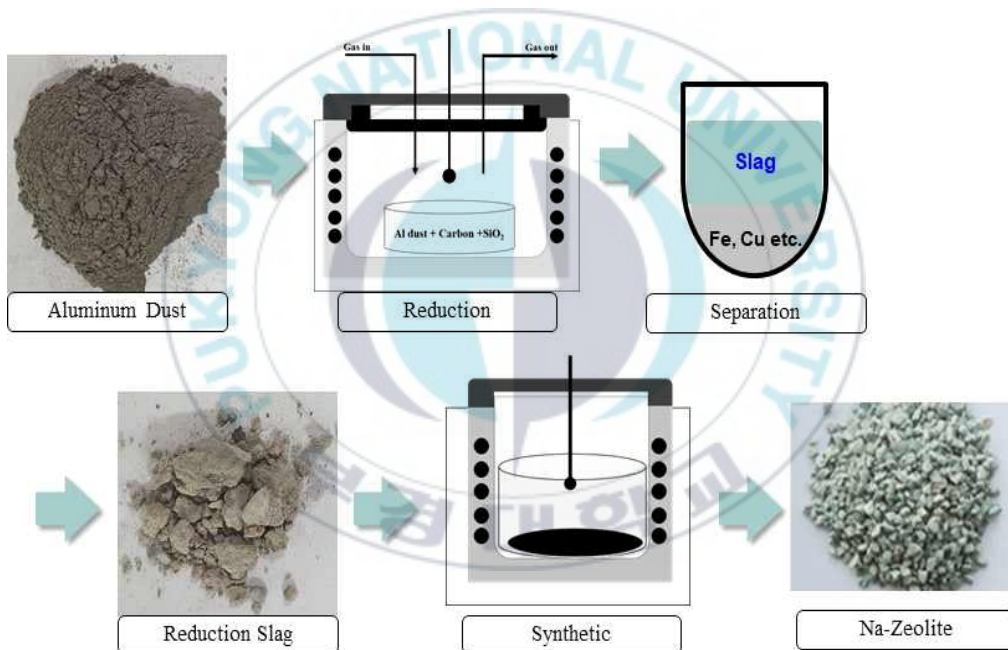


Fig. 3.4 Schematic diagram of Experimental process

우선 알루미늄 분진에 Flux로 SiO₂ 및 Carbon을 첨가하여 용융환원 반응을 통해서 제올라이트 합성에 사용될 원료를 슬래그 형태로 회수하였다. 알루미늄 분진 내에는 제올라이트 합성 원료 이외에 Cl이나 다양한 금속산

화물 및 중금속들이 함유되어 있으며, 해당 물질들과 합성 원료를 분리하는 공정단계이다.

그 후 회수된 환원 슬래그를 NaOH 용액과 혼합하여 합성반응을 진행하였다. 제올라이트 합성을 위하여 제올라이트 구조 유도물질로 NaOH를 50wt.%로 녹인 용액을 사용하여 합성을 진행하였다. 합성 공정은 교반이 가능한 히팅멘틀 내에서 수행되었으며, 외부의 오염물질 및 열 방출을 방지하기 위하여 내열 고무 캡을 씌워 진행되었다.

합성된 제올라이트는 잔존 NaOH 등을 제거하기 위하여 수차례 증류수로 수세하는 공정이 수행되었다. 해당 공정에서 남은 NaOH 및 기타 불순물들을 제거하였다.

수세 후 제올라이트는 건조로 내부에서 90℃이상의 고온에서 건조과정을 진행하였다. 최소 24시간 이상 건조로 내부에서 수분을 제거하였다. 잔존 수분이 남아있을 경우 추후 중금속 제거 실험에서 중금속 원소 대신 수분이 이미 함유되어 있어 중금속 제거율에 영향을 미치기에 잔존 수분이 모두 제거가 가능하도록 충분한 시간 건조과정을 진행하였다.

건조과정이 완료된 제올라이트는 중금속 4종 용액을 활용하여 중금속 제거 실험을 진행하였다. 제조된 제올라이트와 동일한 상의 Na형 제올라이트 제거 성능 비교를 통하여 알루미늄 분진으로부터 제조한 제올라이트가 상용 제품과 동일한 성능을 띄는지 확인하였다.

3.2.2 열역학적 메커니즘 분석

알루미늄 분진 내 금속산화물들의 환원을 통한 비중분리를 위하여 HSC Chemistry Program을 활용하여 열역학적 분석을 수행하였다. 알루미늄 분진 내 Carbon과 산화물들의 환원 반응식을 아래에 나타내었다.

위의 반응식들을 활용하여 열역학적 메커니즘을 분석하였으며, 불순물인 Fe, Cu, Zn 산화물들과 환원제인 Carbon과의 반응 결과는 아래의 Table 3.3에 나타내었다.

Table 3.3 Analysis of HSC Chemistry Program of Aluminum Dust

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.5\text{C} = 2\text{Fe} + 1.5\text{CO}_2(\text{g})$				$2\text{CuO} + \text{C} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2(\text{g})$				$\text{MnO}_2 + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO}_2(\text{g})$			
T	deltaH	deltaS	deltaG	T	deltaH	deltaS	deltaG	T	deltaH	deltaS	deltaG
C	kcal	cal/K	kcal	C	kcal	cal/K	kcal	C	kcal	cal/K	kcal
0	55.677	66.906	37.402	0	-19.541	45.258	-31.903	0	30.228	44.699	18.018
100	55.337	65.873	30.756	100	-19.752	44.614	-36.4	100	30.203	44.637	13.547
200	54.774	64.544	24.235	200	-20.089	43.817	-40.821	200	30.061	44.301	9.099
300	54.111	63.274	17.845	300	-20.494	43.043	-45.164	300	29.869	43.936	4.688
400	53.404	62.138	11.576	400	-20.936	42.332	-49.432	400	29.668	43.611	0.311
500	52.685	61.141	5.413	500	-21.401	41.689	-53.633	500	29.471	43.339	-4.036
600	51.957	60.257	-0.656	600	-21.876	41.111	-57.772	600	29.289	43.117	-8.359
700	51.28	59.518	-6.64	700	-22.355	40.592	-61.857	700	29.124	42.938	-12.661
800	51.585	59.816	-12.607	800	-22.829	40.128	-65.892	800	29.5	43.328	-16.998
900	51.542	59.779	-18.588	900	-23.289	39.718	-69.884	900	29.338	43.184	-21.323
1000	51.539	59.791	-24.583	1000	-23.726	39.361	-73.838	1000	29.169	43.046	-25.635
1100	51.041	59.414	-30.543	1100	-17.798	43.718	-77.83	1100	29.512	43.294	-29.937
1200	50.573	59.085	-36.468	1200	-18.272	43.385	-82.185	1200	29.902	43.57	-34.284
1300	50.132	58.795	-42.361	1300	-42.468	27.263	-85.358	1300	32.941	45.571	-38.749
1400	50.135	58.782	-48.216	1400	-43.341	26.726	-88.057	1400	32.877	45.532	-43.304
1500	49.854	58.619	-54.086	1500	-44.208	26.222	-90.704	1500	32.795	45.484	-47.855
1600	56.055	62.045	-60.165	1600	-45.073	25.748	-93.302	1600	32.695	45.429	-52.401
1700	55.572	61.794	-66.356	1700	-45.933	25.3	-95.854	1700	32.574	45.367	-56.941
1800	55.092	61.556	-72.524	1800	-46.792	24.876	-98.363	1800	32.434	45.298	-61.474
1900	54.616	61.332	-78.668	1900	-47.648	24.472	-100.83	1900	32.275	45.222	-66
2000	54.142	61.119	-84.791	2000	-48.502	24.088	-103.258	2000	32.095	45.141	-70.518

$2ZnO + C = 2Zn + CO_2(g)$				$SiO_2 + 2C = Si + 2CO(g)$				$Al_2O_3 + 1.5C = 2Al + 1.5CO_2(g)$			
T	deltaH	deltaS	deltaG	T	deltaH	deltaS	deltaG	T	deltaH	deltaS	deltaG
C	kcal	cal/K	kcal	C	kcal	cal/K	kcal	C	kcal	cal/K	kcal
0	73.494	48.992	60.112	0	164.748	85.934	141.275	0	259.33	75.587	238.684
100	73.42	48.775	55.22	100	165.062	86.942	132.619	100	259.596	76.44	231.072
200	73.231	48.33	50.364	200	165.092	87.024	123.916	200	259.581	76.416	223.425
300	73.011	47.907	45.553	300	164.914	86.69	115.228	300	259.361	75.999	215.802
400	72.822	47.602	40.779	400	164.572	86.142	106.585	400	259.043	75.489	208.228
500	76.177	52.454	35.623	500	164.088	85.474	98.004	500	258.742	75.071	200.701
600	76.021	52.264	30.387	600	163.361	84.594	89.498	600	258.507	74.784	193.209
700	75.838	52.066	25.17	700	162.914	84.11	81.063	700	263.4	80.025	185.524
800	75.63	51.862	19.974	800	162.445	83.651	72.675	800	263.103	79.735	177.536
900	75.395	51.653	14.798	900	161.464	82.76	64.374	900	262.778	79.446	169.577
1000	75.131	51.437	9.643	1000	160.949	82.339	56.119	1000	262.429	79.16	161.646
1100	74.836	51.215	4.511	1100	160.431	81.947	47.905	1100	262.059	78.88	153.744
1200	74.51	50.986	-0.599	1200	159.91	81.581	39.729	1200	261.667	78.605	145.87
1300	74.151	50.75	-5.686	1300	159.389	81.238	31.588	1300	261.257	78.336	138.023
1400	73.757	50.507	-10.749	1400	158.868	80.918	23.481	1400	260.828	78.072	130.203
1500	73.326	50.257	-15.787	1500	170.303	87.712	14.777	1500	260.383	77.813	122.409
1600	72.857	50	-20.8	1600	169.725	87.395	6.022	1600	259.923	77.561	114.64
1700	72.349	49.736	-25.787	1700	169.14	87.09	-2.702	1700	259.447	77.313	106.896
1800	71.8	49.464	-30.747	1800	166.051	85.548	-11.303	1800	258.958	77.071	99.177
1900	71.208	49.186	-35.68	1900	165.182	85.139	-19.837	1900	258.455	76.835	91.482
2000	37.065	34.008	-40.24	2000	164.311	84.747	-28.331	2000	257.94	76.603	83.81

위의 반응식들에서 산출된 깃스 자유에너지 결과값을 토대로 열역학적 반응의 자발성을 판단하는 근거로 활용하였다. G값은 깃스 자유에너지 값으로 다음과 같이 반응의 여부를 나타낸다.

$\Delta G > 0$ 이면, 정반응이 비자발적 반응, 역반응이 자발적 반응

$\Delta G = 0$ 정반응과 역반응이 평형인 상태

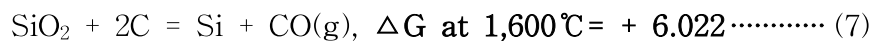
$\Delta G < 0$ 이면, 정반응이 자발적 반응

Zn 산화물은 1,200°C, Fe 산화물은 600°C, CuO는 0°C, MnO₂는 500°C 온도부터 환원이 가능하였다. SiO₂는 1,700°C 이상, Al₂O₃는 2,000°C 이상의 온도에서 Carbon에 의해 환원이 가능하였다. 따라서 열역학적 데이터를 바탕으로 용융환원 실험의 실험 온도는 1,600°C로 결정하였다.

3.2.3 용융 환원 반응

알루미늄 분진으로부터 제올라이트 합성 원료를 슬래그 형태로 분리하기 위해 환원제로 Carbon과 슬래그의 완전 용융을 위하여 SiO₂를 Flux로 첨가하였다.

알루미늄 분진은 환원제인 Carbon에 의해 분진 내 산화물들이 환원되어 용융되게 된다. 제올라이트 합성원료인 SiO₂와 Al₂O₃는 1,600℃에서 Carbon과 환원반응이 일어나지 않아 슬래그 쪽으로 떠오르게 된다. 1,600℃ 온도에서 환원된 금속들은 용융되게 된다. 슬래그의 완전 용융을 위하여 Flux로 SiO₂를 첨가하였다. 완전 용융된 슬래그는 환원된 금속들과의 비중차이에 의하여 분리되게 된다. 이 후 불활성분위기에서 냉각과정을 거치면서 분리된 슬래그 층과 메탈은 그대로 응고되게 되고 상온으로 냉각 후 분리 과정을 거쳐 제올라이트 합성 원료를 회수하였다.



앞의 HSC Chemistry Program을 통해 1600℃를 반응온도로 설정하여 환원실험을 진행하였다.

첫 번째로 첨가하는 Flux인 SiO₂ 투입량을 변수로 실험을 진행하였으며, 미첨가, 35 g, 70 g 첨가 세 가지 조건에서 실험을 진행하여 물질 거동을 비교 분석하였다. 슬래그가 완전 용융되는 Flux 첨가 조건을 도출하였다.

도출된 Flux 첨가조건에서 환원제인 Carbon 첨가에 따른 산화물들의 함량 변화 조건 실험을 진행하였다. 투입하는 알루미늄 분진 중량의 3%, 5% 조건의 실험을 진행하였으며, 환원제 첨가량에 따른 변화를 비교하였다. 반응로는 수직형 튜브 전기로를 사용하였으며, 반응 분위기는 Ar 가스 분위기에서 300cc/min 환원실험을 진행하였다.

3.2.4 슬래그 분리

상온으로 냉각된 흑연 도가니를 회수하여 제올라이트 합성원료와 환원된 메탈상과의 분리를 진행하였다. 각각의 용융환원 실험 결과 분석을 위하여 회수된 슬래그 상들의 X-선 회절분석(X-Ray Diffraction)과 X-선 형광분석(X-Ray Fluorescence Analysis)을 사용하였다.

분석 결과를 바탕으로 회수된 환원 슬래그 내에 포함된 Fe, Cu, Mn, Zn 산화물들의 함량을 통해서 최적 Flux 첨가 용융 조건을 도출하였다. 제올라이트 합성의 주원료는 SiO₂, Al₂O₃이며, MgO, CaO의 산화물과 Na, K 등의 양이온은 큰 영향을 주지 않는다. 또한 TiO₂의 경우 제올라이트 합성 과정에서 영향성이 없어 제거할 물질로 보지 않았다.

3.2.5 제올라이트 합성

회수한 환원슬래그를 활용하여 제올라이트 합성 공정을 진행하였다. 제올라이트 합성 공정은 상용합성 공정의 공정 순서와 조건을 활용하여 수행하였다. 상용 제올라이트 합성 공정은 Figure 3.5에 나타내었다.

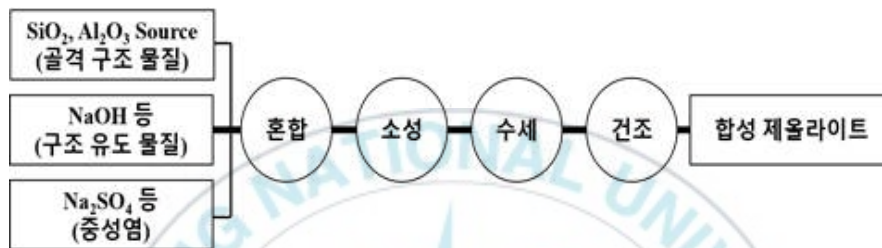


Fig. 3.5 Commercial Zeolite Synthesis Process

회수한 환원슬래그와 제올라이트 구조 유도 물질로 NaOH를 활용하였으며, 슬래그 10 g과 50 wt.% NaOH 용액 50 ml를 혼합하였다. 제올라이트 구조를 합성하기 위하여 Stirring Heating Mantle을 사용하여 합성 실험을 진행하였다. 환원슬래그와 NaOH 용액은 300 rpm 속도로 지속적으로 교반되었으며, 일정온도로 가열하여 온도를 유지하여 합성하였다.

합성 반응의 온도와 시간에 따른 합성 제올라이트의 상을 확인하기 위하여 실험 변수로 두고 실험을 진행하였다. 합성 반응온도는 80℃, 90℃ 조건 두 가지에서 수행하였으며, 합성 반응 시간은 12 시간과 24 시간으로 진행하였다.

3.2.6 수세 및 여과

합성반응이 종료된 제올라이트의 잔류 NaOH 및 기타 불순물들을 제거하기 위하여 수세 및 여과를 진행하였다. 순수 제조 장치를 통해 제조한 증류수 500 ml와 회수한 제올라이트를 300 rpm 속도로 30분간 교반하여 여과하였다. pH 미터기를 통해 pH를 측정하여 잔류 NaOH의 유무를 확인하였다. pH가 8이상으로 측정된 경우 추가로 동일한 수세 공정을 반복하여 진행하였으며, 최소 3회 이상 수세 공정을 반복하였다.

3.2.7 건조

제올라이트의 성능 평가를 위하여 상용 합성 제올라이트 제품과의 중금속 제거율 비교실험을 수행할 계획이며, 중금속 원소 대신 제올라이트에 수분이 흡착될 경우 결과 값에 영향을 줄 우려가 있어 수분을 모두 제거하기 위한 건조 공정을 수행하였다. 수세가 완료된 알루미늄 분진 제올라이트는 제올라이트 내부의 수분을 모두 제거하기 위하여 건조로를 사용하여 건조하였다. 95℃로 설정된 건조로에 제올라이트 시료를 유리 플레이트에 담아 건조하였으며, 건조시간은 24 시간 이상 유지하여 시료의 수분을 모두 제거하였다.

3.2.8 중금속 제거 실험

알루미늄 분진으로부터 제조한 제올라이트의 성능 비교를 위해 동일한 상을 지닌 상용 제품인 Zeolite LTA와의 중금속 제거율 비교 실험을 수행하였다. Pb, Cd, Cr⁶⁺, Hg 네 가지 중금속 용액을 제조하여 중금속 제거 실험을 진행하였다.

중금속 원소들의 흡착 특성을 조사하기 위하여 사용한 검정곡선 작성용 표준용액은 KANTO사제 계량 표준시약 1,000 ppm Pb, Cd, Cr⁶⁺, Hg 표준용액을 사용하였다. 농도 조절을 위해 순수 제조 장치로 제조한 증류수를 사용하였다.

100 ppm 농도의 중금속 용액 50 ml와 합성 제올라이트를 2 g 혼합하여 300 rpm 속도로 상온에서 교반하여 중금속 제거율을 측정하였다. 교반시간은 10 분, 30 분, 60 분, 90 분, 120 분으로 진행하였으며, 중금속 제거율의 신뢰를 위해 3 회 측정한 결과를 평균으로 산출하여 사용하였다. 교반 전 후 용액의 농도를 ICP-OES를 통해 측정하여 제거율을 산출하였다. 중금속 제거율 산출식은 아래에 나타내었다.

$$\text{중금속 제거율} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100(\%) \dots\dots\dots (9)$$

IV. 실험 결과 및 고찰

4.1 용융환원실험

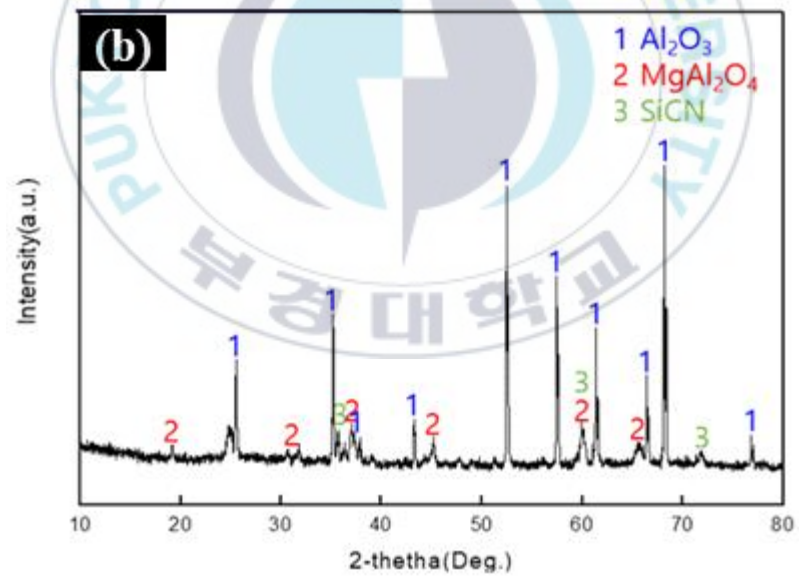
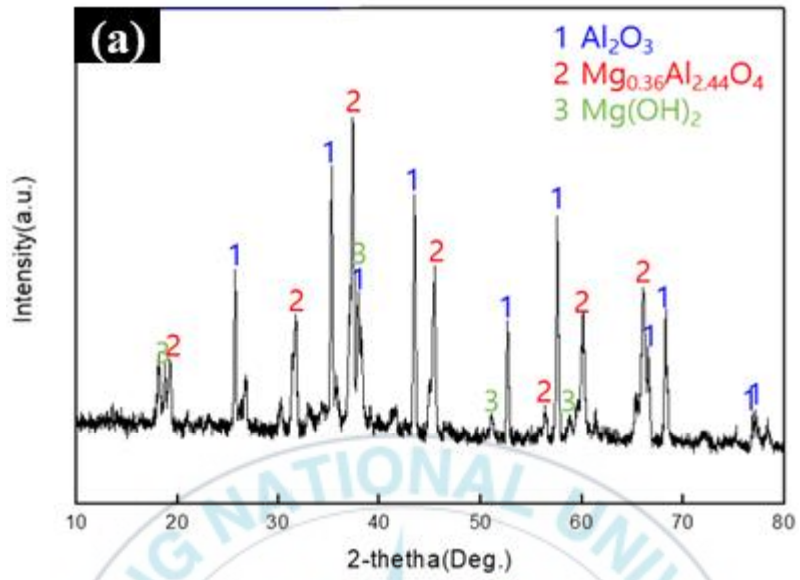
4.1.1 SiO₂ 첨가에 따른 슬래그의 용융

SiO₂ 첨가량에 따른 슬래그의 완전 용융이 일어나는 최적 SiO₂ 첨가량을 도출하기 위하여 실험을 진행하였다. 실험의 변수로는 SiO₂ 첨가량을 두었으며, 자세한 실험 조건은 아래의 Table 4.1에 나타내었다.

Table 4.1 Melting reduction experimental conditions

변수조건	
SiO ₂ 첨가량	0g, 35g, 70g
고정 조건	
사용장비	Vertical Tube Furnace
도가니	Graphite
분위기	Ar 300cc/min
반응온도	1,600°C
유지시간	1 Hour
시료량	Al Dust 100g

실험 결과는 반응 후 슬래그를 XRD, XRF 분석을 통해서 알루미늄 분진과의 상변화와 산화물들의 함량 변화를 조사하였다. SiO₂ 첨가량에 따른 상변화 XRD 분석결과는 Figure 4.1에 나타내었다. 또한 Table 4.2에 SiO₂ 첨가량에 따른 XRF 분석결과를 나타내었다.



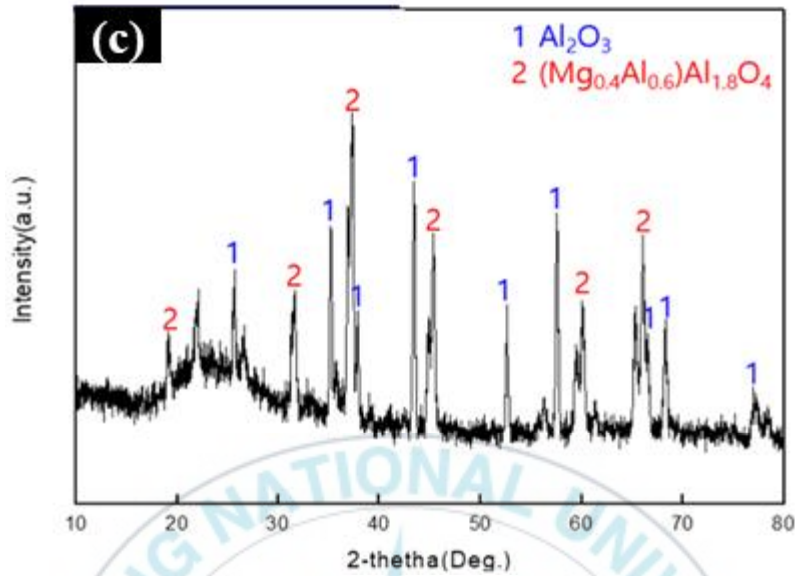


Fig 4.1 Results of Reduction Experiment by Amount of SiO_2 Added(XRD)

(a) Al Dust 100g - SiO_2 0g / (b) Al Dust 100g - SiO_2 35g /

(c) Al Dust 100g - SiO_2 70g

Table 4.2 Results of Reduction Experiment by Amount of SiO_2 Added(XRF)

SiO_2 0g		SiO_2 35g		SiO_2 70g	
Element	Wt.%	Element	Wt.%	Element	Wt.%
Al_2O_3	77.03	SiO_2	44.78	SiO_2	49.35
MgO	6.47	Al_2O_3	40.09	Al_2O_3	37.88
SiO_2	6.40	MgO	8.88	MgO	7.17
CaO	2.42	CaO	2.82	CaO	1.75
Fe_2O_3	1.48	Fe_2O_3	0.80	Fe_2O_3	0.92
TiO_2	1.05	Na_2O	0.77	Na_2O	0.83
SO_3	0.26	TiO_2	0.72	K_2O	0.68
CuO	0.21	K_2O	0.49	TiO_2	0.54
P_2O_5	0.15	SO_3	0.27	CuO	0.21
Cr_2O_3	0.11	CuO	0.22	Cr_2O_3	0.06
MnO	0.07	Cr_2O_3	0.11		

실험결과 원시료인 알루미늄 분진의 XRD, XRF 분석결과와 비교하였을 때, Mg화합물의 상변화가 확인되었으며, Na₂O, Cl, K₂O, ZnO, MnO, BaO, SrO 함량이 감소함을 확인하였다. ZnO, MnO의 경우 따로 환원제를 첨가하지 않았음에도 함량의 변화가 확인되었는데 Graphite 도가니의 Carbon에 의해 분진 내 미량 함유된 금속들이 환원되어 제거된 것으로 사료된다.

SiO₂를 첨가하지 않은 시료의 실험결과 기존의 알루미늄 분진에 비해 색이 약간 밝아진 분진 그 자체로 회수가 되었으며 슬래그의 용융은 따로 관찰되지 않았다. SiO₂ 35 g 또한 일부 슬래그가 용융되었다 응고된 물질들이 회수되었으나 전체적인 용융이 발생하기에는 조성이 맞지 않은 점이 있었다. SiO₂ 70 g 첨가 조건에서는 회수된 슬래그가 완전히 용융되었다 굳은 결정형태로 분리되어 회수되었다. 슬래그가 완전 용융이 되지 않을 경우에는 환원된 용융 메탈과의 비중분리가 원활히 일어나지 않을 가능성이 있다. 즉, 제올라이트 합성 원료로 활용이 되어야 할 SiO₂나 Al₂O₃가 메탈상에 혼합되는 문제나 분진의 형태로 회수되어 불순물이 제거가 되지 않아 제올라이트 합성 공정에 사용이 어려운 점이 있다. 이러한 점들을 고려할 때 현재 사용하는 알루미늄 분진 시료의 경우 슬래그의 완전 용융을 위한 최소한의 SiO₂ 첨가량은 70g으로 결정하였다.

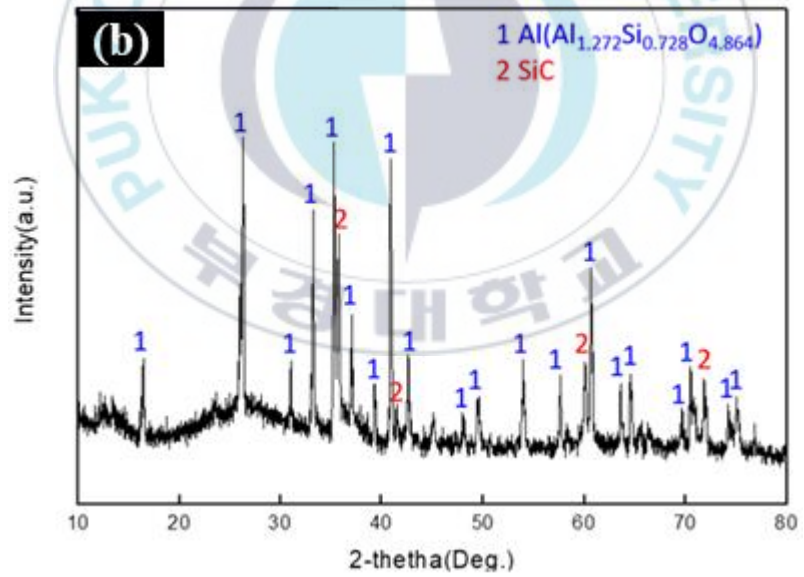
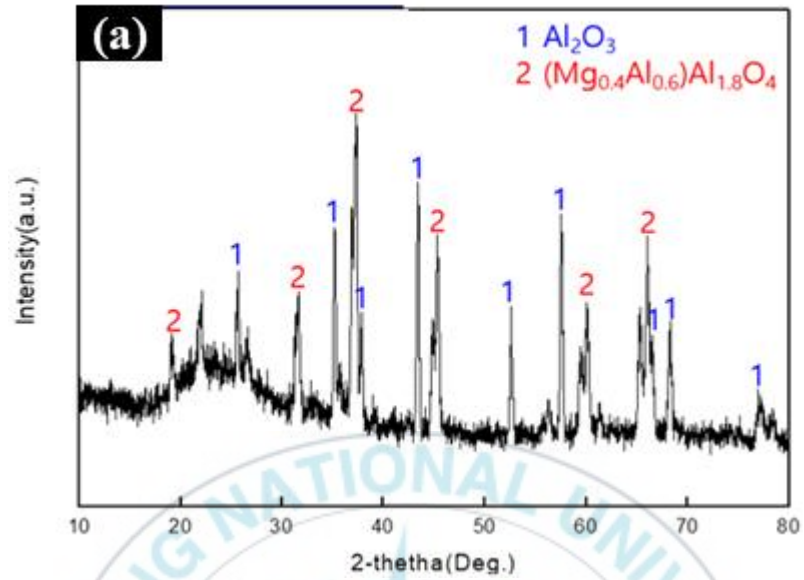
4.1.2 Carbon첨가에 따른 슬래그 내 금속산화물의 변화

이전 실험에서 도출한 최적 SiO₂ 첨가량 조건인 70 g 조건을 바탕으로 환원제로 Carbon을 첨가하여 용융환원 실험을 진행하여 회수된 환원 슬래그 내 금속 산화물 및 기타 불순물들의 함량 변화를 확인하였다. Carbon 첨가량을 실험 변수조건으로 설정하여 실험을 진행하였으며, 상세한 조건은 아래의 Table 4.3에 나타내었다.

Table 4.3 Experimental Conditions for Carbon Effects on Reduction

변수조건	
환원제 비율(무게비)	Al dust : Carbon Powder = 100:0, 100:3, 100:5
고정 조건	
사용장비	Vertical Tube Furnace
도가니	Graphite
분위기	Ar 300cc/min
반응온도	1,600℃
유지시간	1Hour
시료량	Al Dust 100g / SiO ₂ 70g

실험 결과 회수된 환원슬래그를 XRD, XRF 분석을 통해서 환원슬래그의 상변화 및 산화물들의 함량 변화를 조사하였다. Carbon 첨가량에 따른 상변화 XRD 분석결과는 Figure 4.2에 나타내었으며, Table 4.4에 XRF 분석결과를 나타내었다.



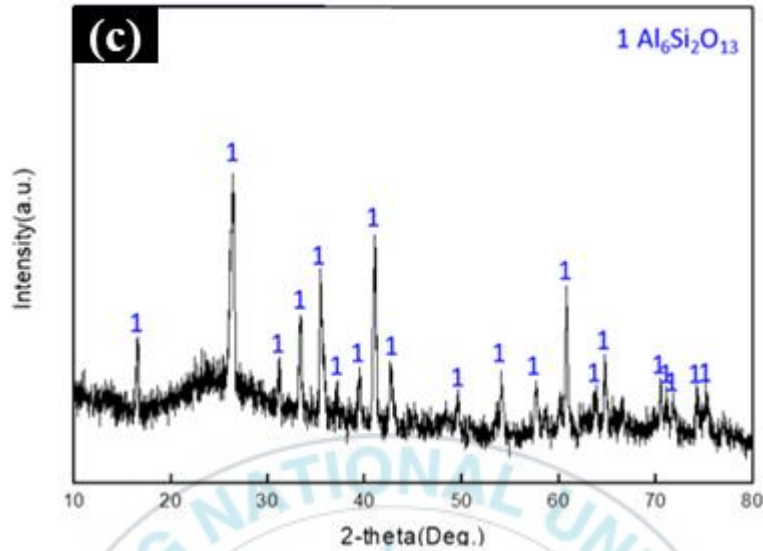


Fig. 4.2 Results of Reduction Experiment by Amount of Carbon Added(XRD)

(a) Al Dust 100g - SiO₂ 70g - Carbon 0g / (b) Al Dust 100g - SiO₂ 35g - Carbon 3g / (c) Al Dust 100g - SiO₂ 70g - Carbon 5g

Table 4.4 Results of Reduction Experiment by Amount of Carbon Added(XRF)

Carbon 0g		Carbon 3g		Carbon 5g	
Element	Wt.%	Element	Wt.%	Element	Wt.%
SiO ₂	49.35	SiO ₂	51.45	SiO ₂	51.80
Al ₂ O ₃	37.88	Al ₂ O ₃	38.16	Al ₂ O ₃	38.48
MgO	7.17	MgO	5.82	MgO	5.80
CaO	1.75	CaO	1.60	CaO	1.84
Fe ₂ O ₃	0.92	Na ₂ O	1.13	Na ₂ O	0.97
Na ₂ O	0.83	K ₂ O	0.93	K ₂ O	0.72
K ₂ O	0.68	TiO ₂	0.76	TiO ₂	0.39
TiO ₂	0.54	Cr ₂ O ₃	0.08		
CuO	0.21	Fe ₂ O ₃	0.07		
Cr ₂ O ₃	0.06				

환원제로 Carbon 5 g 첨가 실험 결과에서 가장 낮은 불순물 함량이 측정되었다. 특히 기존의 SiO₂ 70g - Carbon 0g 조건 대비 Fe₂O₃와 CuO, Cr₂O₃가 모두 제거됨을 확인하였다. TiO₂의 경우 제올라이트 합성과정에서 따로 반응성이 확인되지 않아 제거 대상으로 보지 않았다. 또한 소량 포함된 MgO와 CaO의 경우에도 제올라이트 합성에 영향을 주지 않아 제거하지 않았다. 단, MgO의 경우에는 제올라이트 합성 과정에서 반응시간이 적은 경우 Mg(OH)₂나 다른 Mg계 화합물을 형성하여 잔존하는 경우가 있어 적절 반응시간을 결정하는 것이 필요함을 확인하였다.

4.1.3 알루미늄 분진 용융환원 최적 조건 산출

알루미늄 분진 용융환원에 미치는 SiO₂ 및 Carbon 영향에 관한 실험을 진행하였다. 해당 실험 결과 SiO₂ 첨가량 70g 조건에서부터 회수되는 환원 슬래그의 완전 용융에 의해서 결정상의 슬래그가 회수되었다. 또한 Carbon 첨가량 알루미늄 분진 중량 5% 조건 실험 결과 Fe₂O₃, CuO, ZnO, MnO, Cr 등의 금속들이 환원되어 메탈상으로 제거됨을 확인하였다.

해당 첨가 조건에 대한 실험 결과 정리는 Figure 4.3에 조건별 슬래그 내 금속산화물 함량 변화를 나타내었다. Al₂O₃, MgO, SiO₂, CaO의 경우 다른 산화물 대비 함량이 크며 슬래그 내 불순물로 작용하지 않기에 금속산화물들과 불순물들에 대한 함량 변화 데이터만을 추려서 정리하였다. 또한 TiO₂는 제올라이트 합성과정에서 구조 유도물질이나 SiO₂, Al₂O₃ 등의 산화물들과 다른 반응을 일으키지 않으며 제올라이트 합성에 영향을 주지 않아 따로 표기하지 않았다.

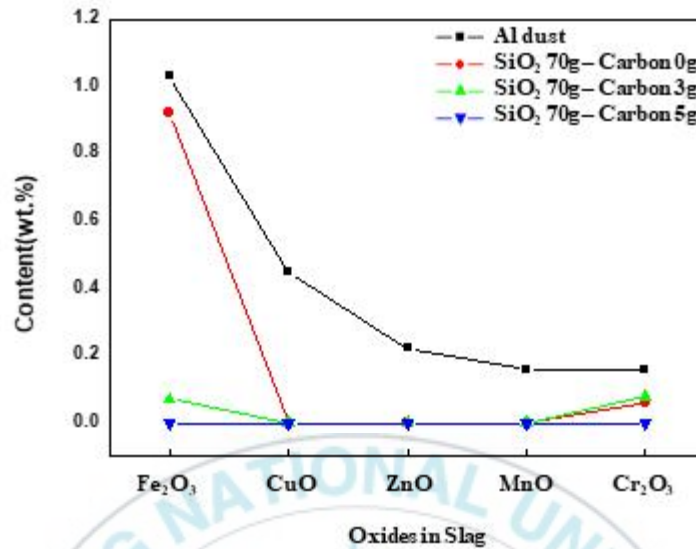


Fig. 4.3 Changes in Metal Oxide Content in Slag By Flux

Figure 4.3의 그래프를 보면 Carbon을 환원제로 첨가하지 않았을 때는 Fe₂O₃가 환원 슬래그에 여전히 잔류하였다. 또한 환원제를 사용하지 않은 경우 Cu, Zn, Mn이 슬래그에 포함되어 회수되는 경향이 관찰되었다. Carbon 0g을 첨가한 용융 환원 실험에서도 CuO, ZnO, MnO가 원시료 대비 감소함이 확인되었으나 이 금속산화물들은 알루미늄 분진 내 2wt.% 이하의 미량이 함유되어 있으며, 도가니로 사용한 Graphite 도가니와 반응하여 환원되었을 가능성이 있다.

해당 실험 결과들을 종합하여 Carbon 투입량은 알루미늄 분진 중량 5% 수준이 적절한 것으로 판단되었다. 환원된 메탈은 Fe 1,538°C, Cu 1,085°C, Mn 1,246°C의 용점을 지니며, Zn 907°C에서 휘발되며, Cr은 용점이 1,907°C로 용융되지 않는으나 자체 비중이 매우 커 용융금속쪽으로 모이게 되었다. 1,600°C 유지시간 동안 환원된 금속들은 슬래그에서 제거가 됨을 확인하였다.

4.2 제올라이트 합성

4.2.1 제올라이트 합성에 미치는 합성 온도의 영향

환원 슬래그로부터 합성 제올라이트를 제조하기 위하여 NaOH 용액과 혼합하여 합성 열반응을 진행하였다. 제올라이트를 합성하는 합성 온도에 따른 제올라이트 상 형성 유무를 확인하기 위하여 합성 온도 조건을 변수로 실험을 진행하였다. 실험 조건은 아래의 Table 4.5에 나타내었다.

Table 4.5 Experimental Conditions for Zeolite Synthesis

변수조건	
합성 온도	80℃, 90℃
고정 조건	
사용장비	Stirring Heating Mantle
rpm	300
유지시간	12 hours
시료량	환원슬래그 10g, NaOH 50wt.% 50ml

제조한 제올라이트는 증류수 500 ml와 혼합하여 잔류 NaOH 및 불순물들을 제거하기 위한 수세 공정을 진행하였다. 혼합한 용액은 300 rpm 속도로 30분간 교반하여 감압여과기를 통해 제올라이트를 분리하였다. 수세 후 용액의 pH를 pH 측정기를 통해 측정하여 pH 8이상 측정된 경우 해당 수세 공정을 반복하였으며, 해당 결과 최소 3회 반복 시 평균 pH 7.6로 측정되어 잔류 NaOH가 모두 제거됨을 확인하였다. 아래 Figure 4.4에는 수세 공정 회수에 따른 pH 변화를 나타내었으며, 해당 pH는 3회 이상 측정된 결과를 평균값으로 표기하였다.

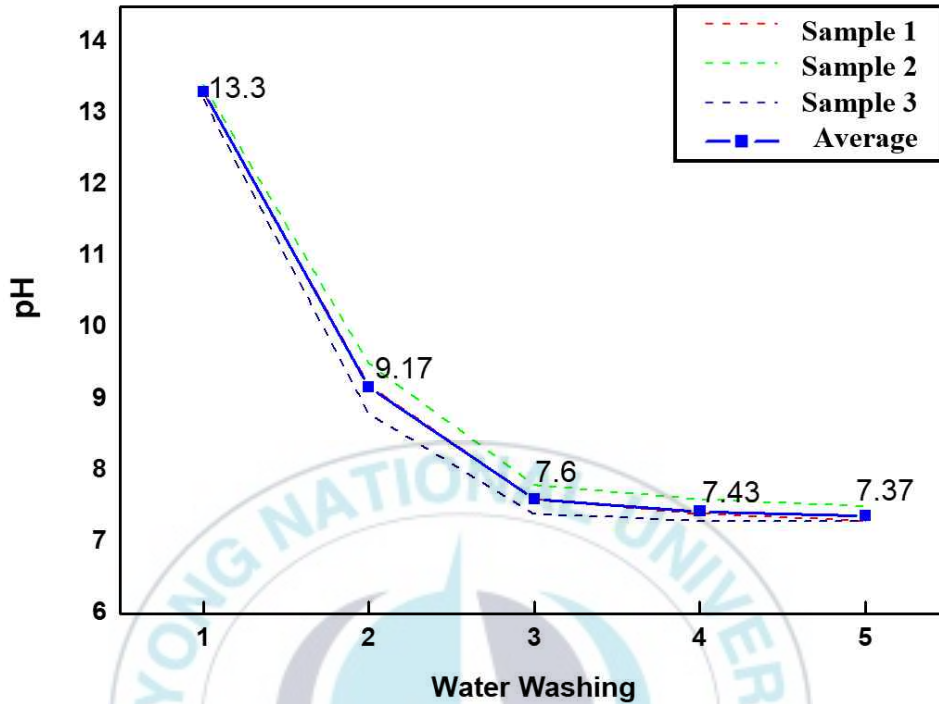


Fig 4.4 pH of Zeolite due to Repeated Water Washing Process

제조한 제올라이트의 분석 및 중금속 제거를 실험을 위하여 건조로에서 제올라이트를 건조하는 과정을 진행하였다. 95℃로 설정된 건조오븐에서 24시간이상 건조하여 수분을 모두 제거하여 분석이나 중금속 제거 실험에 수분의 영향성을 모두 제거하였다. 건조 과정을 거친 제올라이트는 제올라이트 상 합성을 확인하기 위하여 XRD 분석을 진행하였으며, 그 결과는 Figure 4.5에 나타내었다.

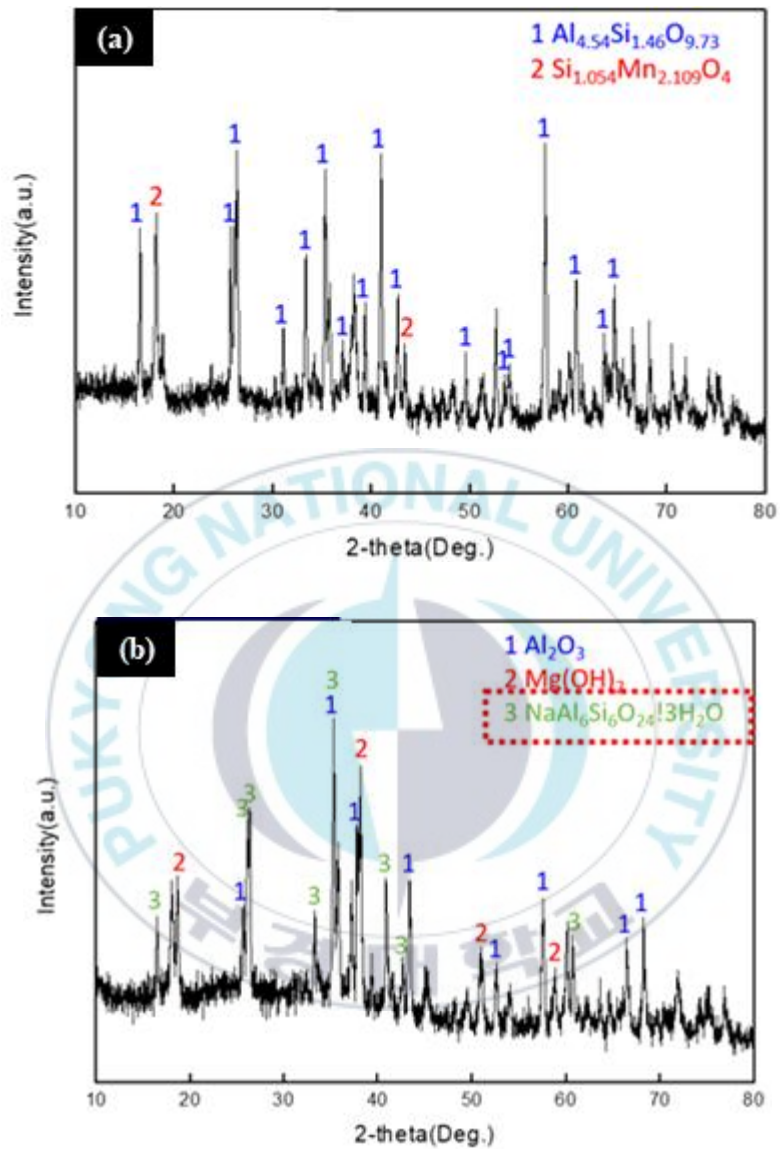


Fig 4.5 Results of Zeolite Synthesis Experiments maintained for 12 hours

(a) Synthesis Temperature 80°C / (b) Synthesis Temperature 90°C

Figure 4.5에 나타낸 XRD 분석결과 90°C, 12시간 합성 반응 조건에서 Na-A형 제올라이트가 합성됨을 확인하였다. 하지만 XRD 분석결과에서 Mg(OH)₂가 형성되어 제올라이트 내 잔류되어 있는 것이 확인되어 합성반응이 완전히 일어나지 않은 것으로 보인다. Na-A형 제올라이트 합성이 일어난 것으로 보아 온도조건보다 반응 시간이 부족하여 Mg(OH)₂가 형성되어 관찰된 것으로 사료된다. 동일한 온도조건에서 합성 반응 시간을 24시간 증가시켜 추가적인 실험을 진행하였다.

4.2.2 제올라이트 합성에 미치는 시간의 영향

이전에 진행한 환원 슬래그로부터 합성 제올라이트를 제조에 미치는 온도 영향 실험 결과를 바탕으로 추가실험을 진행하였다. 기존 온도에서 반응 시간을 증가시켜 추가적인 합성 실험을 진행하여 정확한 공정 시간을 결정하였다. 제올라이트 합성 온도와 합성 시간을 변수로 하여 기존의 결과와 비교 분석을 진행하였다. 실험 조건은 아래의 Table 4.6에 나타내었다.

Table 4.6 Experimental Conditions for Zeolite Synthesis

변수조건	
합성 온도	80°C, 90°C
유지시간	24 hours
고정 조건	
사용장비	Stirring Heating Mantle
rpm	300
시료량	환원슬래그 10g, NaOH 50wt.% 50ml

제조한 제올라이트는 증류수 500 ml와 혼합하여 잔류 NaOH 및 불순물들을 제거하기 위한 수세 공정을 진행하였다. 증류수와 제올라이트를 혼합한 용액은 300 rpm 속도로 30분간 교반하여 감압여과기를 통해 제올라이트를 분리하였다. 수세 공정은 이전의 실험과 동일하게 3회 반복하였으며, 95°C로 설정된 건조오븐 내에서 건조 과정을 거쳐 수분을 모두 제거하였다. 건조 과정을 거친 제올라이트는 제올라이트 상 합성을 확인하기 위하여 XRD 분석을 진행하였으며, 그 결과는 Figure 4.6에 나타내었다.

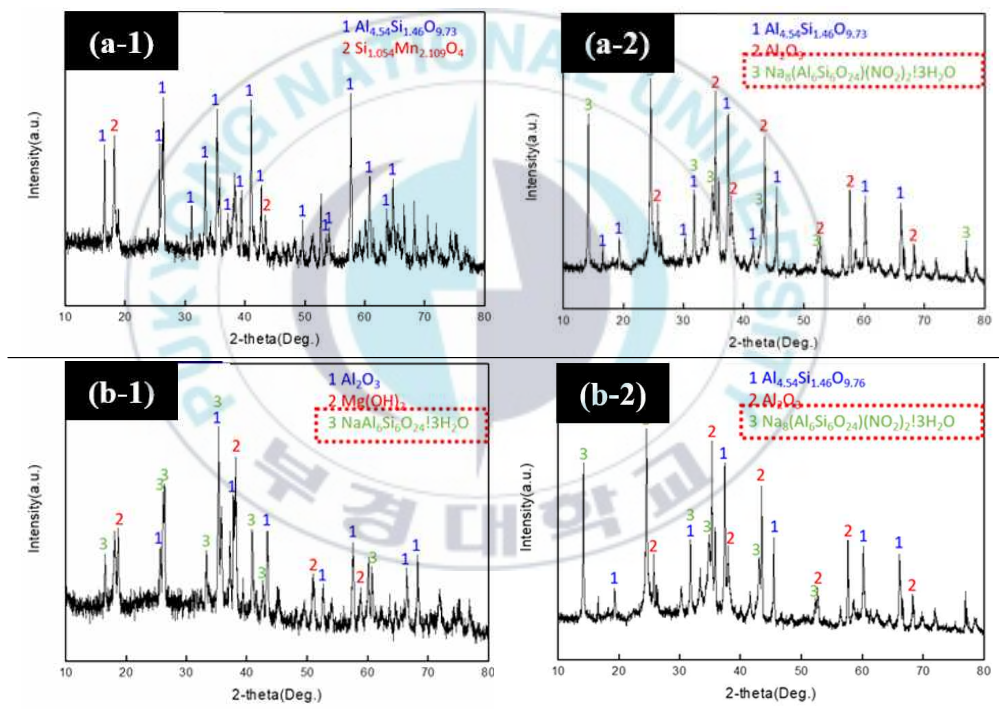


Fig. 4.6 Zeolite Synthesis Using Aluminum Dust Slag

(a-1) 80°C, 12hours / (a-2) 80°C, 24hours

(b-1) 90°C, 12hours / (b-2) 90°C, 24hours

Figure 4.6에 나타낸 XRD 분석결과 80°C 온도 제올라이트 합성 실험 결과 12시간 유지 조건에서는 제올라이트 상의 합성이 관찰되지 않았으나 24시간 유지 조건에서는 Na-A형 제올라이트 상의 합성이 관찰되었다.

90°C 온도 조건에서는 모든 시간에서 Na-A형 제올라이트 합성이 확인되었으나, 12시간 결과는 Mg(OH)₂의 잔류가 확인되었다. 위의 실험결과들을 바탕으로 Na-A형 제올라이트가 모든 시간 조건에서 합성되는 90°C를 최적 제올라이트 합성 반응 온도로 결정하였다. 또한 XRD 분석결과 측정된 상이 알루미늄산화물, Al₂O₃, Na-A형 제올라이트 24시간 조건을 최적 반응 시간으로 결정하였다.

알루미늄 분진 환원 슬래그를 활용한 Na형 합성 제올라이트 제조 최적 공정 조건은 환원 슬래그 10g, NaOH 50wt.% 50 ml, 300 rpm, 90°C, 24시간 유지 조건을 최적 조건으로 도출하였다.

4.3 중금속 제거율 비교

알루미늄 분진으로부터 제조한 제올라이트는 XRD 분석결과 Na-A형 제올라이트로 확인되었다. 알루미늄 분진으로부터 제조한 제올라이트의 성능 비교를 위해 동일한 상을 지닌 상용 제품인 Zeolite LTA와의 중금속 제거율 비교 실험을 수행하였다. Zeolite LTA에 대한 XRD 분석결과는 Figure 4.7에 나타내었다.

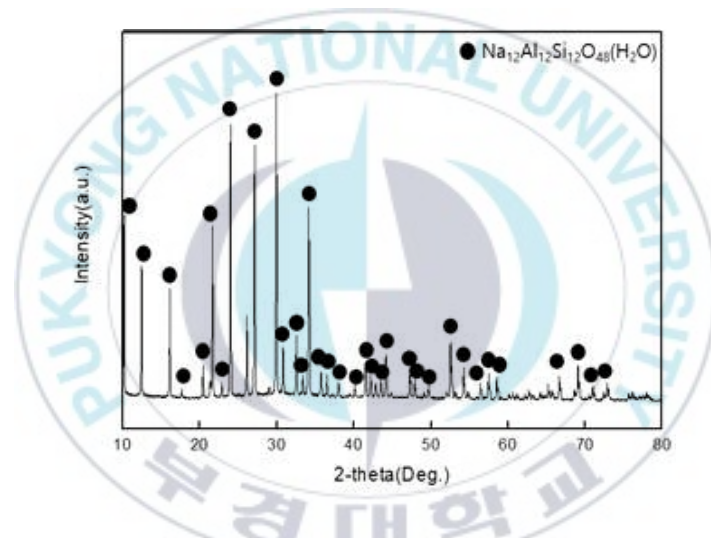


Fig. 4.7 Zeolite LTA XRD Analysis Result

제조한 제올라이트와 Zeolite LTA는 XRD 분석결과 동일한 Na-A형 제올라이트로 확인되었다. 중금속 제거율 비교를 위하여 1,000 ppm 농도의 Pb, Cd, Cr⁶⁺, Hg 표준용액을 활용하여 중금속 제거 실험을 진행하였다. 중금속 용액은 표준용액을 활용하여 증류수와 혼합하여 100 ppm 농도의 중금속 용액을 사용하였다. 중금속 제거 실험 조건은 Table 4.7에 나타내었다.

Table 4.7 Heavy Metal Removal Experimental Condition

변수조건	
교반시간	10분, 30분, 60분, 90분, 120분
고정 조건	
사용장비	Magnetic Stirrer
rpm	300
온도	상온
중금속 용액	Pb, Cd, Cr ⁶⁺ , Hg 100ppm 50ml
시료	합성 제올라이트 2g

교반 전 후 중금속 용액 농도를 ICP-OES 분석을 통해 측정하였으며, 3회 측정된 결과 값을 평균내어 산출하였다. 중금속 제거율은 아래 식을 통해 계산하였으며, Table 4.7과 Figure 4.8에 그 결과를 나타내었다.

$$\text{중금속 제거율} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100(\%) \dots\dots\dots (9)$$

Table 4.7 Heavy Metal Removal Experiment Results by Na-Zeolite

Zeolite LTA					알루미늄 분진 제올라이트				
Time (min)	Removal Rate(%)				Time (min)	Removal Rate(%)			
	Pb	Cd	Cr ⁶⁺	Hg		Pb	Cd	Cr ⁶⁺	Hg
10	99.6	93.6	10	43	10	99.6	96.6	11	43
30	99.7	95	13	44	30	99.7	98	13	45
60	99.7	97.4	12	43	60	99.8	98.4	12	48
90	99.8	99.2	13	47	90	99.8	99.2	13	46
120	99.8	99.6	13	47	120	99.8	99.4	13	46

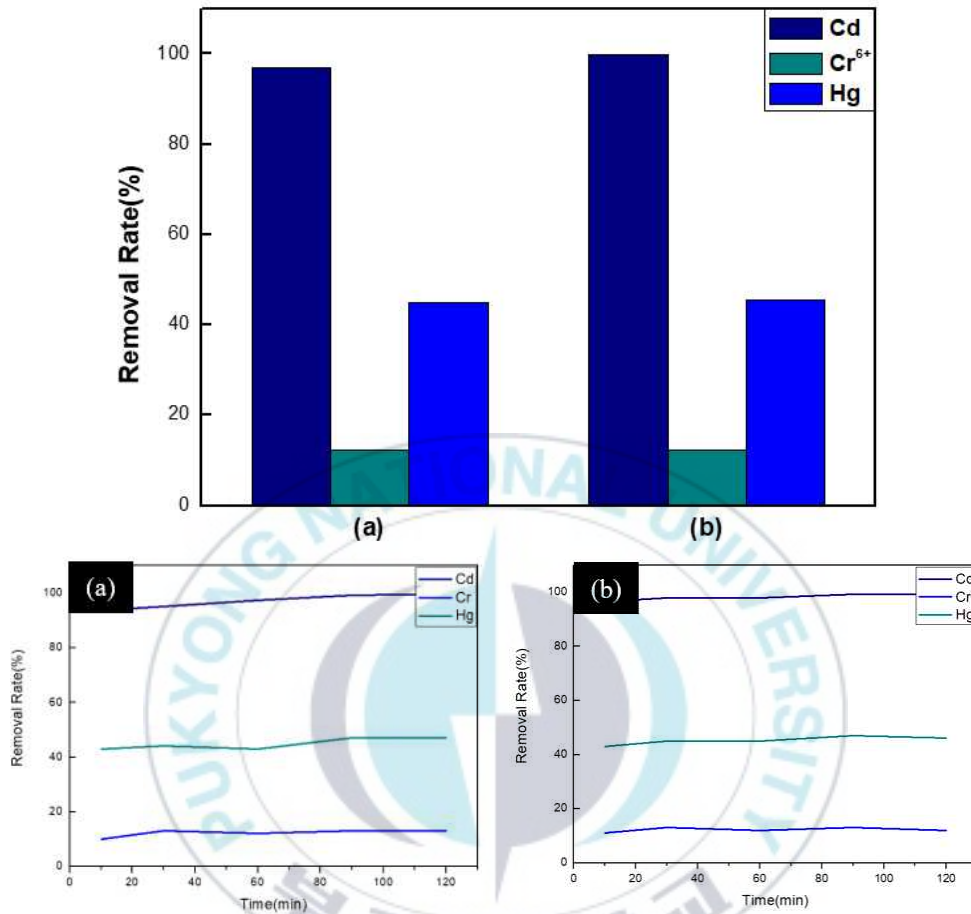


Fig. 4.8 Heavy Metal Removal Rate Comparison Result

(a) Zeolite LTA (b)알루미늄 분진 제올라이트

Table 4.7에 나타내었듯이 Pb에 대한 제거율은 두 제올라이트 모두 99%이상으로 측정되었다. Pb 제거율은 비교하는 의미가 크게 없어 Pb를 제외한 Cd, Cr⁶⁺, Hg 세 가지 원소의 제거율에 대한 비교결과를 Figure 4.8에 나타내었다. 비교 결과 두 제올라이트 모두 유사한 중금속 제거율 결과값을 얻었으며 이를 통해 알루미늄 분진으로부터 회수한 제올라이트 원

료를 충분히 제올라이트 합성에 활용이 가능함을 확인하였다.



V. 결론

본 연구는 건식 용융 환원을 통해 알루미늄 분진 내 금속산화물들과 제올라이트 합성원료를 분리하여 합성 제올라이트원료를 슬래그의 형태로 회수하였으며, 환원 슬래그를 활용하여 NaOH용액과 혼합 열반응을 통해 Na형 제올라이트를 제조하는 연구를 진행하였다.

본 연구는 알루미늄 분진에 Flux로 SiO₂와 Carbon을 첨가하여 분진 내 금속산화물들을 환원하였으며 환원된 메탈과 슬래그 조성제어를 통해 완전 용융된 용융슬래그간의 비중분리를 통해 제올라이트 합성 원료를 슬래그의 형태로 분리하였다. 회수한 환원슬래그를 활용해 NaOH 용액을 제올라이트 구조 유도 물질로 사용하여 제올라이트 합성 공정을 통해 Na-A형 제올라이트를 합성하였다.

1) SiO₂ 첨가에 의해 알루미늄 분진 내 Al₂O₃ - SiO₂의 용점변화로 인하여 제올라이트 합성 원료의 비중분리가 원활히 일어남을 확인하였다.

2) 환원제인 Carbon 첨가량이 3g일 때는 CuO, ZnO, MnO가 가장 먼저 환원되어 메탈상으로 제거되었으며, 첨가량 5g부터 Fe₂O₃가 모두 제거됨을 확인하였으며, 이를 통해 분진 중량의 5%의 Carbon 첨가가 필요함을 확인하였다.

3) 알루미늄 분진 환원 슬래그 활용 제올라이트 합성 결과 90℃ 24시간 조건에서 수산화마그네슘 잔류가 확인되지 않았으며, Na-A형 제올라이트의 형성이 확인되었다.

4) 동일한 상의 Zeolite LTA와 중금속 제거율 비교 실험 결과 유사한

중금속 제거율을 확인하였다.

본 연구를 통하여 폐 알루미늄 분진으로부터 회수한 제올라이트 원료를 합성 공정에 적용하여 Na형 제올라이트를 합성하였으며, 상용 제올라이트와 비교를 통하여 충분히 제올라이트 합성 원료로 사용이 가능함을 확인하였다.



VI . 참 고 문 헌

- [1] 김용순 (2017). 화학물질 관리에 대한 이해 75 - 알루미늄 금속의 건강 유해성 정보와 안정성 연구의 필요성, 월간산업보건, No.354, 22-25
- [2] Kwok, Q. S. M., Fouchard, R. C., Turcotte, A., Lightfoot, P. D., Bowes, R., & Jones, D. E. G. (2002). *Characterization of aluminum nano-powder compositions*, 27(4), 229-240
- [3] NFPA (1998). *Standard for the Machining and Finishing of Aluminum and the Production and Handling of Aluminum Powders*, Massachusetts ; National Fire Protection Association, Inc.
- [4] 정창봉 (2011). 가연성금속분진의 폭발에 대한 리스크 분석에 관한연구. 광운대학교 박사학위논문.
- [5] 윤치현 (2014). 전기로 제강분진으로부터 조산화아연 회수를 위한 환원 공정기술 연구. 창원대학교 석사학위논문.
- [6] 권영진 (2002). 제강분진을 재활용한 인공경량골재의 발포특성에 관한 연구. 경기대학교 석사학위논문.
- [7] 윤기병(2001). RHF 법을 이용한 전기로 제강분진의 환원연구, 14(3), 83-89
- [8] 문대헌 (2015). 습식산화법을 이용한 제강분진 내 아연회수의 최적조건 도출에 관한 연구. 경기대학교 석사학위논문.

- [9] 이혜진 (2016). 제강전로슬래그 소재 다공성 세라믹을 이용한 도금폐수 내 중금속의 고효율 처리. 경성대학교 국내석사학위논문.
- [10] 김용우, 오명학, 박준범, 권오순 (2014). 제올라이트와 제강슬래그에 의한 중금속과 영양염류 복합오염물질의 제거 효과, 15(11), 13-19
- [11] 정정권 (2013). 미나리가 식재된 인공습지를 이용한 전자산업폐수의 유기물질 및 중금속 제거, 14(4), 249-255
- [12] 권상우, 최병윤, 박우민, 전관수 (2012). 전기적 환원공정을 이용한 정보산업 폐수로부터의 구리회수 최적조건에 관한 연구, 29, 662-672
- [13] 임정욱, 박소영, 최병순 (2010). 역학조사를 통해 직업성 폐암으로 판단된 사례분석, 22, 230-239
- [14] S. K. Gunatilake (2015). *Methods of removing heavy metals from industrial wastewater*, 1, 12-18
- [15] M. Bhagat, J. E. Burgess, A. Paula, C. G. Whiteley, J. R. Duncan (2004). *Precipitation of mixed metal residues from wastewater utilising biogenic sulphide*, 17, 925-932
- [16] A. Stajcic, A. Nastasovic, J. Stajic-Trosic, J. Markovic (2015). *Novel membrane-supported hydrogel for removal of heavy metals*, 3, 453-461
- [17] S. Lakard, C. Magnenet, M. A. Mokhter, M. Euvrard, C. C. Buron, B. Lakard (2015). *Retention of Cu(II) and Ni(II) ions by filtration through polymer-modified membranes*, 149, 1-8

- [18] N. Hilal, M. Al-Abri, A. Moran, H. Al-Hinai (2008). *Effects of heavy metals and polyelectrolytes in humic substance coagulation under saline conditions*, 220, 85-95.
- [19] Y. J. Liang, L. Y. Chai, X. B. Min, C. J. Tang, H. J. Zhang, Y. Ke, X. D. Xie (2012). *Hydrothermal sulfidation and floatation treatment of heavy-metal-containing sludge for recovery and stabilization*, 217-218, 307-314
- [20] G. J. Rincon, E. J. L. Motta (2014). *Simultaneous removal of oil and grease, and heavy metals from artificial bilge water using electro coagulation/flotation*, 144, 42-50
- [21] 한우섭 (2012). 알루미늄 분진의 폭발방지에 관한 기술지침, 7월 18일, 한국; 한국산업안전보건공단
- [22] EPR 생산자책임재활용제도 (2017). 재활용 의무이행에 관한 업무처리 지침생산자책임재활용제도. <https://www.iepr.or.kr/ctm/ebbs/board/eprBoardArticleDetail.do>
- [23] López, F. A., Medina, J., Tayibi, H., Peña, C., & López-Delgado, A. (2004). *Treatment of aluminium dust by aqueous dissolution*, 40(5), 389 - 394
- [24] 김대기, 김창우, 송용주 (2016). 알루미늄 폐집진 더스트로부터 시멘트 대체원료를 제조하기 위한 제조방법과 그에 의해 제조된 시멘트 대체원료, 10-2016-0075560, 16.06.17, 10-1702418, 17.01.26
- [25] Yiquan Liu, Bo Siang Leong, Zhong-Ting Hu, En-Hua Yang

(2017). *Autoclaved aerated concrete incorporating waste aluminum dust as foaming agent*, 148, 140-147

[26] Zhan, Z., Ma, N., Yan, H., Peng, Y., Wang, Z., Yan, Y. (2015). *Heat treatment for improving performance of inner-side zeolite NaA membranes on composite hollow fibers*, 485, 94-102

