

폐촉매로부터 열환원공정에 의한 Ferro-alloy 회수

고은용, 이정목, 박은덕, 서경원*, 이상우¹, 이강인²

아주대학교 화공신소재공학부

¹금오공과대학교 신소재시스템공학부

²한국지질자원연구원 자원재활용사업단

(kwseo@ajou.ac.kr*)

Ferro-alloy Recovery by Thermit Process from Waste Catalysts

E. Y. Ko, J. M. Lee, E. D. Park, K. W. Seo*, S. W. Lee¹, and K. I. Rhee²

Division of Chemical Eng. & Materials Eng., Ajou University

¹School of Materials & System Eng., Kumoh National Institute of Technology

²Recycling Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

(kwseo@ajou.ac.kr*)

1. 서론

바나듐(V)은 주로 90%정도가 제강에서 FeV(페로바나듐)의 형태로 첨가되어 강력한 탈산제 및 탄화물 안정제로서 사용되며, 철강재의 인장강도와 내열성을 향상시킨다. 최근 들어 바나듐원광의 가격이 인상됨에 따라 V를 함유하고 있는 중유회[1], sludge[2] 등을 이용하여 V₂O₅를 제조하거나, 이들을 이용하여 직접적인 방법으로 FeV과 같은 합금을 제조하는 V 광석 대체제의 개발이 이루어지고 있다[3]. 국내에서는 필요한 바나듐 source 는 수입에 의존하고 있으며 그중 FeV가 30%정도 차지한다. 따라서 철강수요가 있는 한 FeV의 필요성은 지속될 것이므로 바나듐 회수에 대한 국내기술개발은 수입대체 효과 및 국내기술의 향상을 유발하는 기술적인 파급 효과를 가져 올 것이며, 나아가 연 3만톤 가량 배출되는 석유화학 폐촉매를 국내에서 처리할 수 있는 계기가 될 것이다.

석유화학 촉매는 V를 함유하고 있지 않으나 유분내의 황을 탈리시키는 과정에서 원유에 함유되었던 성분이 촉매에 물리적 또는 화학적으로 흡착되어 많게는 촉매 무게 대비 최고 40%가량 포함된다. 특히 탈황촉매에는 기본함유물인 Fe, Ni 또는 Mo 등의 원소가 포함되어 있다. 그러므로 석유화학 폐촉매에 포함되어 있는 유가금속 성분들을 한꺼번에 회수하기 위해서는 고온열환원법을 이용하여 페로합금(Ferroalloy)을 제조하는 것이 가장 경제적이다.

본 연구에서 이용하는 Al 열환원법은 이미 널리 알려진 공정이나 다양한 성분을 갖는 폐촉매와 같은 물질을 포함할 경우 고순도의 FeV를 얻기 어려우며 상세한 공정조건은 know-how로 묶여 있는 현실이다. 본 연구에서는 고온열환원법을 이용하여 회분식 공정에 의해 V(~35%), Ni(~3.5%), Mo(~5.0%) 등을 함유하고 있는 석유화학 폐촉매로부터 고품위의 FeV를 제조하는 파일럿 공정개발에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 원료 특성

본 연구에서는 98%이상의 V₂O₅를 함유하는 정광을 사용하였으며, 합금제로 5mm 크기(두께: 0.5mm)의 Fe 철판을 사용하였다. 탈산제 및 열원으로 사용된 Al은 99%의 순도를 가지고 있으며, 대략 1~2cm 정도 크기의 철사모양의 것과 1mm 직경을 갖는 bead

를 사용하였다. 슬래그 형성제로 사용한 CaO는 5~10 mm정도 크기로 분쇄하여 사용하였다. 폐촉매는 국내 정유사의 석유화학 공정에서 발생하는 Fe-Ni-Mo 가 Si-Al₂O₃ 담체에 담지된 폐촉매가 사용되었으며, 공기 중에서 650°C에서 4 시간 배소한 후 습식 용해하여 ICPA로 분석한 화학성분을 Table 1에 나타내었다. 분석 결과 폐촉매에 소량의 S가 잔류하는 것은 S가 다른 화합물의 형태를 취하기 때문으로 생각되며, 이는 이후 고온의 열환원공정에서 유황(elemental sulfur)으로 제거된다.

Table 1. S-Oil 사 폐촉매의 화학조성.

Element(wt%)	Al	Mo	Ni	V	Fe	Si	S	C
배소 후	16.4	3.9	3.5	32.3	2.0	2.0	0.15	<0.1

2. 2 Al 열환원 공정 실험

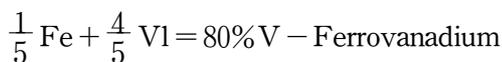
회분식 열환원 반응공정의 개략도는 Fig. 1에 보인 바와 같다. 이중 뚜껑을 갖는 회분식 반응로를 투입하는 V₂O₅의 양을 기준으로 50kg급으로 제작하여 실험을 하였다. 반응기를 이중 뚜껑으로 한 이유는 반응시의 주변 대기로부터 산소의 유입을 최소화시키고 열손실을 줄이기 위함으로 실험 결과 특별한 보조 열원이 없어도 기대하는 바의 반응이 일어남을 확인 하였다. 참고로 30kg급 반응로의 내용적은 대략 0.3m³ 이다.

반응로에 투입한 V₂O₅의 양은 50kg 이내에서 일정하게 유지하였으며, Al, Fe 및 CaO의 양을 당량비 전후로 각각 변화시키면서 실험하였다. 혼합기에 의해 균일하게 혼합된 시료는 반응로 내에 투입한 후 중심부에 착화심지를 반응로 중간높이 정도까지 넣어 중심부에서부터 환원반응이 시작하도록 하였다. 폐촉매를 사용하지 않는 V₂O₅ 정광만을 이용한 열환원반응 실험으로부터 얻은 기초자료로부터 조업 조건을 추정하고 폐촉매의 첨가량과 각종 반응제의 양을 변화시키면서 최적조건을 도출하였다. 반응 후 얻어진 FeV 및 슬래그내의 금속 함량은 시료를 분쇄하고 습식용해한 후 ICPA와 XRF를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1 알루미늄 열환원 반응

Al 열환원법에 의하여 FeV을 제조하는 반응은 아래의 식에 보인 바와 같다[4]. 착화 시기에는 착화 부근에서부터 강렬한 불꽃이 일다가 반응물의 중심부에서부터 반응이 격렬하게 시작되어 전체로 확산되어 환원반응이 일어나고 대략 2분에서 4분 후에 반응이 완료된다. 식에 보인 바와 같이 V₂O₅-Al의 연소에 의한 반응열로 V는 환원하고 반응과 함께 Fe와 용융되어 반응로 하부로 이동하게 된다. 이때 비중이 작은 슬래그(주성분 Al₂O₃-CaO)는 상부에 부유하게 된다.



3. 2 실험결과

열환원 반응에서 Al 첨가량은 반응온도 및 V의 환원정도를 결정하는 중요한 변수이며, CaO는 슬래그의 유동성을 좌우한다. 각종 공정 변수에 따른 FeV 내의 Al 함량, V 회수율, 최종 품위의 변화 등에 관한 실험결과를 Fig.s 2-5에 도시하였다.

그림에 보인 실험결과를 정리하면 다음과 같다. Al의 양이 증가하면 환원반응에 의한 발열량이 증가하여 V의 회수율이 증가하나 적정선을 넘으면 ferro-alloy 내의 알루미늄 함량도 아울러 증가한다. 합금제인 Fe의 양을 증가시키면 V의 회수율은 증가하나, Fe의 과량 첨가로 인하여 FeV의 품위는 감소하였다. 반면에 Fe를 감소시키면 FeV의 품위는 증가하나 V의 회수율은 감소하였다. 그리고 슬래그의 유동성에 영향을 미치는 CaO는 첨가량에 따라 FeV의 품위 및 V 회수율에 커다란 영향을 미치며, 폐촉매의 사용량이 증가할수록 그 첨가량을 줄여야 함이 확인되었다. 즉 폐촉매에 함유되어 있는 알루미늄, 산화철 및 실리카 성분에 의한 영향 때문에 사용되는 Al, CaO, Fe 및 V₂O₅ 이 변해야 하며 폐촉매의 특성이 바뀌면 새로운 최적조건을 찾아야 함을 의미한다.

4. 결론

1. 석유화학 폐촉매에 함유되어 있는 유가금속(V, Ni, Mo 등)을 회수하기 위하여 알루미늄을 탈산제로, 철을 합금제로 사용하는 열환원법에 의하여 고품위의 페로합금을 제조하는 공정을 개발하였다.
2. V 함유 석유화학 폐촉매를 20~35% 정도 V₂O₅ 정광과 혼합하고 Al을 이론 당량 대비 약 10~15% 초과 투입하고, Ca를 약 8~12% 적게 투입하였을 때, V 함량 72~80% 정도의 고품위 FeV를 제조할 수 있었으며 이때, 전체적인 V의 회수율은 94% 이상이었다.

참고문헌

- [1] Vitolo, S., Seggiani, M. Filippi, S. and Brocchini, C., 2000, "Recovery of vanadium from heavy oil and Orimulsion fly ashes," Hydrometallurgy, 57, pp.141-149.
- [2] Cinar, F., Sesigur, H., Yucel, O., Addemir, O., and Tekin, A., 1992, "Production of ferrovanadium from vanadium sludge," International Conference on The Recycling of Metals, European Council of ASM International, May 13-15, 1992, pp.209-217.
- [3] Goldfarb, V. M. and Woodroffe, J., 1997, "Gas-fired smelting apparatus and process," US Patent 5,685,244.
- [4] Kubaschewski, O. and Alcock, C. B., 1979, "Metallurgical Thermochemistry," 5th ed., Pergamon Press, London-New York.

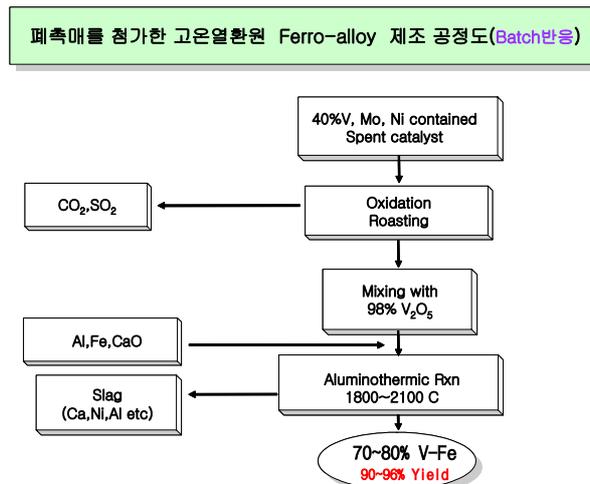


Fig1 폐촉매를 첨가한 고온열환원에 의한 Ferro-alloy 제조 공정도

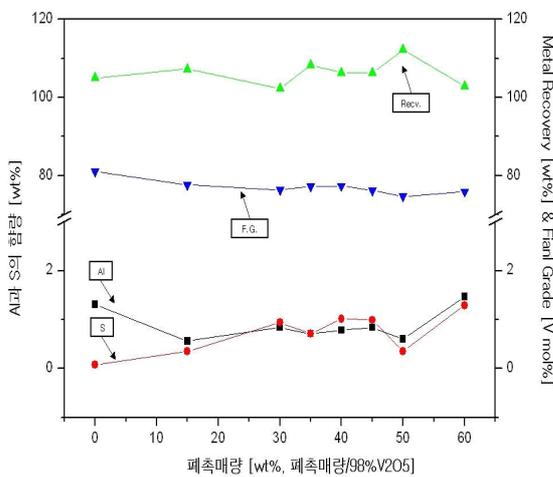


Fig.2 Al 15% excess, CaO 12.5% less 일 때, 폐촉매 첨가량에 따른 Fe-V내 Al과 S의 함량, 회수율(Recv.) 및 최종품위(F.G: Final Grade)의 변화

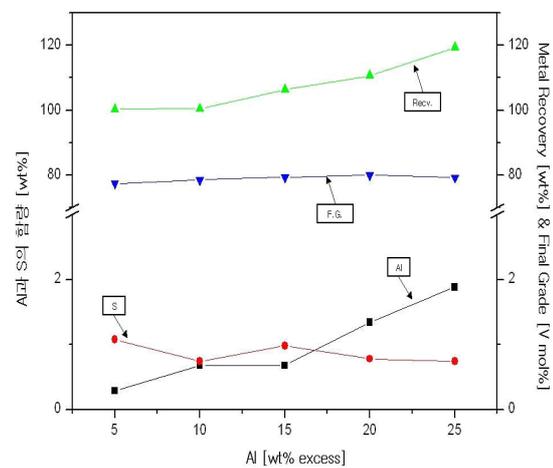


Fig.3 폐촉매 35.7% 사용시, Al 변화에 따른 Fe-V내 Al과 S의 함량, 회수율(Recv.) 및 최종품위(F.G: Final Grade)의 변화

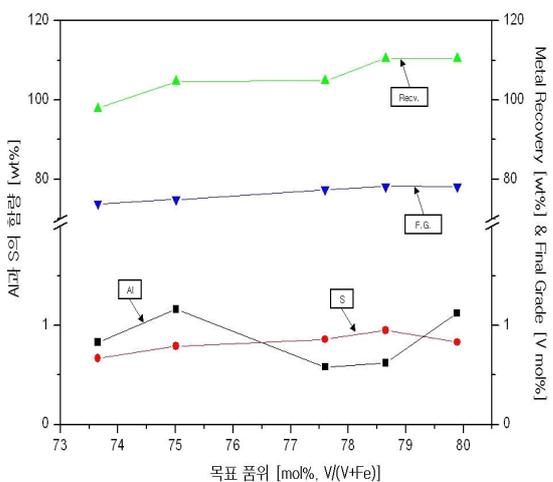


Fig.4 폐촉매 35.7% 사용시, 목표 품위에 따른 Fe-V내 Al과 S의 함량, 회수율(Recv.) 및 최종품위(F.G: Final Grade)의 변화

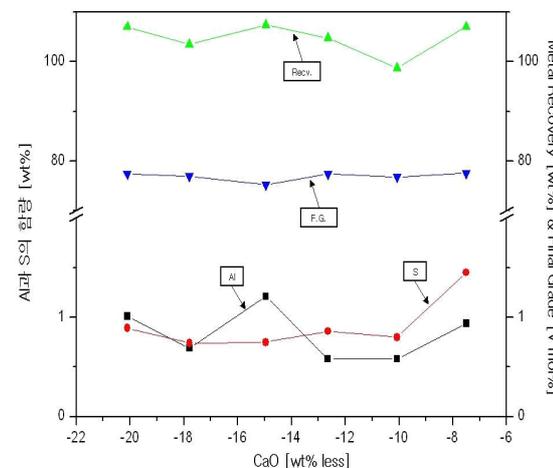


Fig.5 폐촉매 35.7% 사용시, CaO 변화에 따른 Fe-V내 Al과 S의 함량, 회수율(Recv.) 및 최종품위(F.G: Final Grade)의 변화