

구리 폐촉매 재처리

이광호, 이승곤, 신승호, 송윤섭
엘지니코 동제련 생산기술팀

요 약

동제련 공정중 Smelting에서 SiO₂가 없으면 산화에 의한 생성물은 Molten Cu-Fe-O 'Oxysulphide' 와 Solid Magnetite가 된다. 이 생성물은 Cu-rich Liquid와 Cu-dilute Liquid로 분리가 불가능하다. Smelting의 목적이 Cu가 높은 Matte와 산화된 불순물의 효과적인 분리에 있으므로 이와 같은 분리가 불가능한 혼합상태를 분리해 주어야 한다. 이때 SiO₂가 첨가되면 Cu-rich 상인 Matte가 FeO-rich상인 Slag로의 분리가 가능해진다. 이러한 의미에서 동제련에 있어서 규사의 성분은 매우 중요하며 현재 재생사를 규사로 대체 사용하고 있다.

한편 실리콘 모노머 합성 공정인 금속 규소와 접촉 물질(Contact Mass, 구리촉매와 조촉매)을 반응시켜(Si+CH₃Cl -> (CH₃)₂SiCl₃) 실리콘 모노머를 생산하는 공정중 반응이 끝난 접촉물질인 구리 폐촉매가 발생되는데 주요성분이 Cu 12%, Si80%로 재생사와 유사하여 동제련에 투입 가능 여부를 판단하기 위하여 각 공정에서의 용융실험을 통하여 결론을 도출하였고, 실 조업 Test를 거쳐 처리하게 되므로 구리 회수 및 폐기물로써의 매립을 중지 할 수 있었다.

1. 서 론

실리콘 모노머 합성에 있어 사용되는 금속 규소와 촉매 및 조촉매들의 혼합체를 가리켜 접촉물질(Contact Mass, 이하 CM)라 부른다. 이 CM을 유동층 반응기(Fluidized Bed Reactor, 이하 FBR)에서 염화메탄(Methyl Chloride,이하 MC)과 반응시켜 실리콘 모노머를 합성한다. 이 과정에서 입자 사이즈가 일정 크기 이하로 줄어든 CM의 경우 선풍회전 집진기(Cyclone)에 포집되어 주기적으로 제거되며, 이를 Cyclone Exhausted Contact Mass(이하 dust CM)라 부른다. 또한, 반응기에서도 일정 주기를 갖고 CM을 제거하며 이를 Reactor Exhausted Contact Mass(이하 reactor CM)라 부른다. 일반적으로 ECM이라 함은 dust CM과 reactor CM의 혼합물을 말하며, 이를 제련공정에 투입하여 Si가 SiO₂로 반응하는가를 확인하고, 구리 폐촉매 투입시 유가금속의 회수를 실험하여 제련 공정의 S로에 실조업 Test를 하였다.

2. 실험

2.1 구리 폐촉매

- 발생량 : 연간 약 1000 ton
- 성상 : 100 micro 이하의 powder
- 성분 (K 사)

| Cu | Cl | Fe | Al | Zn | P | Si |
|--------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 10 wt% | 2 wt% | 0.8 wt% | 0.4 wt% | 0.4 wt% | 0.2 wt% | Balance |

Table 1. The analysis data of Reactor Exhausted Contact Mass

2.2 구리 폐촉매 용융 실험

(1) 목적

- 제련 공정에서 구리 폐촉매 중 Si가 SiO_2 로 반응하는가를 확인
- 구리 폐촉매 투입시 유가금속의 회수 확인

(2) 실험 방법

- 실험은 각 Sample을 도가니에 장입후 1300℃로 승온 후 3시간 유지한후 서냉하여 분석하였다.

- Sample

| No. | Sample | 비고 |
|-----|--|-------------------|
| ① | Matte (50%)+Slag (30%)+구리 폐촉매 (20%) = 400g | 유가금속 회수율 및 반응성 확인 |
| ② | Slag (80%) + 구리 폐촉매 (20%) = 400 g | |
| ③ | 구리 폐촉매 (100%) = 100 g | Si 반응 확인 |

Table 2. The classification of samples

- 실험 조건 : 1300℃에서 3시간 유지 후 서냉
- 분석 : XRD 및 성분 분석

2.3. 각 Sample의 성분 분석 결과

(1) 성분 분석 결과

(단위:%)

| Sample | | 분석 Data | | | | | | | |
|----------|-------------------------------------|---------|--------|------------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|-----|
| | | Cu (%) | Fe (%) | Fe ₃ O ₄ (%) | SiO ₂ (%) | Cl (%) | Al (%) | Zn (%) | |
| 사용 시료 | Matte | 61.8 | 14.5* | | | | | | |
| | Slag | 1.2 | 42.9* | 11.8* | 31.5* | | | | |
| | 구리 폐촉매#1 | 20.9 | 1.7 | | | 1.9 | 0.9 | 0.7 | |
| | 구리 폐촉매#2 | 23.4 | 2.9 | < 0.1 | 11.9 (Si) | 2.3 | 10.5 | 7.4 | |
| Sample 1 | Matte(50%) + Slag(30%) + 구리폐촉매(20%) | Matte | 62.3 | 13.5 | 3.7 | 1.4 | 0.05 | 9.5 | 7.1 |
| | Slag | 31.4 | 17.5 | 29.0 | 30.6 | 0.03 | 11.7 | 7.9 | |
| Sample 2 | Slag(80%) + 구리폐촉매(20%) | Matte | 1.1 | 27.4 | 5.1 | 49.8 | 0.01 | 13.3 | 7.3 |
| | | Slag | 6.6 | 23.1 | 40.4 | 50.1 | 0.22 | 12.2 | 7.3 |
| Sample 3 | Melting 구리폐촉매 | 23.6 | 2.8 | < 0.1 | 51.4 | 0.04 | 10.1 | 7.0 | |

*는 참조용으로 시료분석결과가 아닌 2003년 1-6월까지의 조업 데이터 평균

Table 3. The analysis data of each samples

- Sample 1의 matte층에서 Cu 함량은 원시료 보다 다소 증가하는 경향을 보이고 있으며 이는 구리 폐촉매의 Cu가 Matte로 이동함을 나타내고 있다,
- Sample 2의 경우 Slag의 Cu 함량이 높는데, 이는 실험 후 matte층과 slag층의 분리가 정확히 이루어지지 않은 것으로 판단된다.
- SiO₂ 함량은 구리 폐촉매의 Si로 인해 원시료 보다 증가하는 경향을 보이며,
- Cl은 용융과정을 거치는 동안 가스상이 된 것으로 예상된다.

(2) Cu 회수율

$$\text{Cu 회수율}(\%) = \left(\frac{\text{Cu in Matte}}{\text{Input Cu}} \right) \times 100$$

- Matte와 Slag의 무게비를 1:1이라 가정하면,
- Sample 1의 Cu 회수율 : 87.2 %
- Sample 채취 시 matte층과 slag층 분리가 정확히 이루어지지 않아, 정확한 Cu 회수율 계산의 어려움이 있었다.

2.4. Sample의 XRD 분석 결과

(1) 구리 폐촉매, Sample 3의 XRD 분석 결과 비교

- Sample 3은 구리 폐촉매를 Box Furnace에서 1300°C로 용융 시킨 다음 서냉한 것으로, 구리 폐촉매와 달리 Si가 검출되지 않고 SiO₂로 검출되며.
- 공정내 Oxygen-rich 분위기에서 구리 폐촉매내의 Si는 SiO₂로 반응.
- 구리 폐촉매내의 Cu는 CuCl, CuCl₂ 등의 형태로 존재하는데, Sample 3에서는 Cu는 Cu 형태로 존재 → Cl은 용융 과정을 거치며 기화된 것으로 판단된다.
- 검출된 SiC는 구리 폐촉매내에 포함되어 있는 C와 반응한 것으로 예상된다.
(구리 촉매가 사용되는 실리콘 모노머 제조 공정에서 C가 포함될 수 있음.)

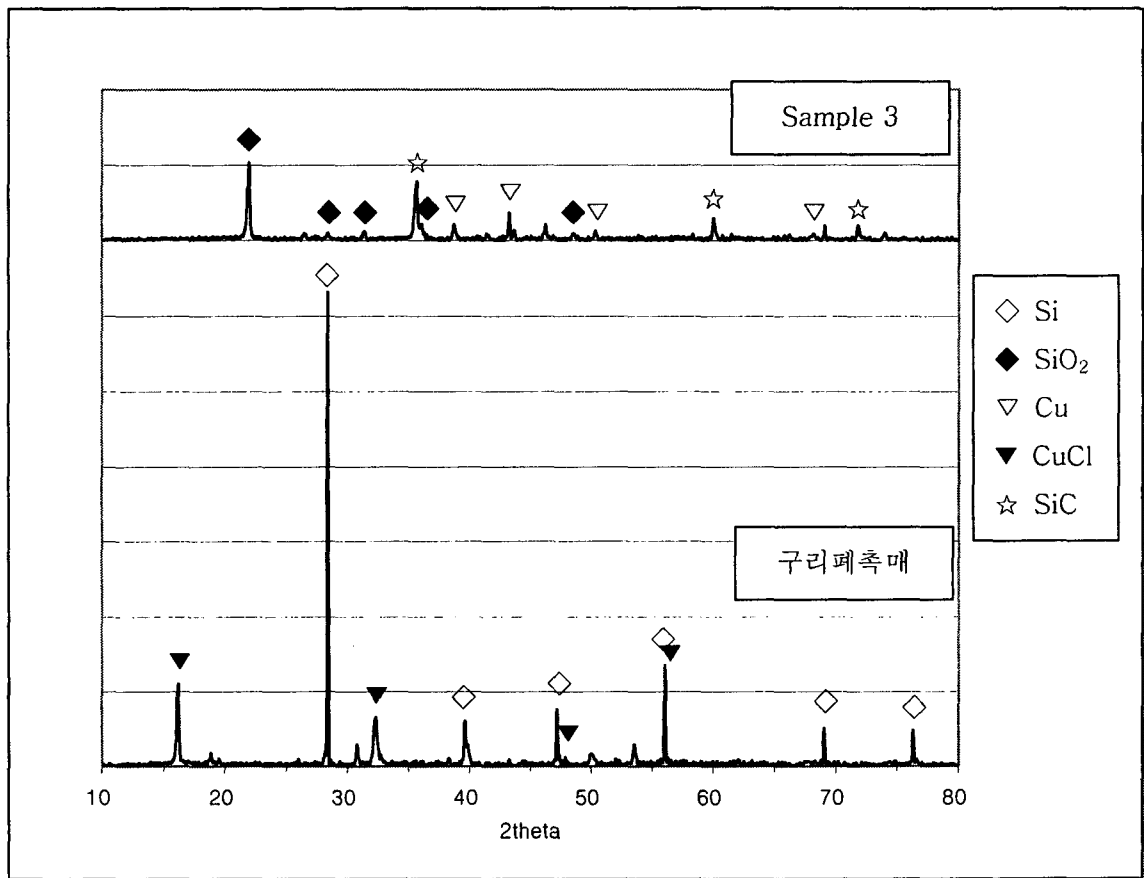


Fig 1. The analysis of XRD

2.5. 구리 폐촉매의 자용로 공정 투입시 예상 반응

(1) Si 관련 예상 반응

- ① $\text{Si} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SiO}_2$
- ② $\text{Si} + \text{C} \leftrightarrow \text{SiC}$
- ③ $\text{Si} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{SiO}_2 + \text{FeO}$
- ④ $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$
- ⑤ $\text{SiO}_2 + \text{C} \leftrightarrow \text{SiC} + \text{O}_2$
- ⑥ $\text{SiO}_2 + \text{C} \leftrightarrow \text{Si} + \text{CO}_2$

(2) 각 반응에 대한 Gibbs Free Energy

- Gibbs Free Energy 자료에 따르면 공정 투입 시 일어나는 주반응은 ①의 Si 산화 반응으로 예상
- 구리 폐촉매 내의 미반응 Si는 ③번 반응에 의해 magnetite를 환원시켜 그 양이 감소될 것이라 예상.
- 구리 폐촉매 내의 Si는 산화반응(①)을 거쳐 직접 SiO_2 가 되거나, magnetite 환원 반응(③)에 의해 SiO_2 로 반응.
- 따라서 공정 내에서 Si는 SiO_2 로 반응하기 때문에, SiO_2 flux 대체 효과가 있을 것이라 예상됨.

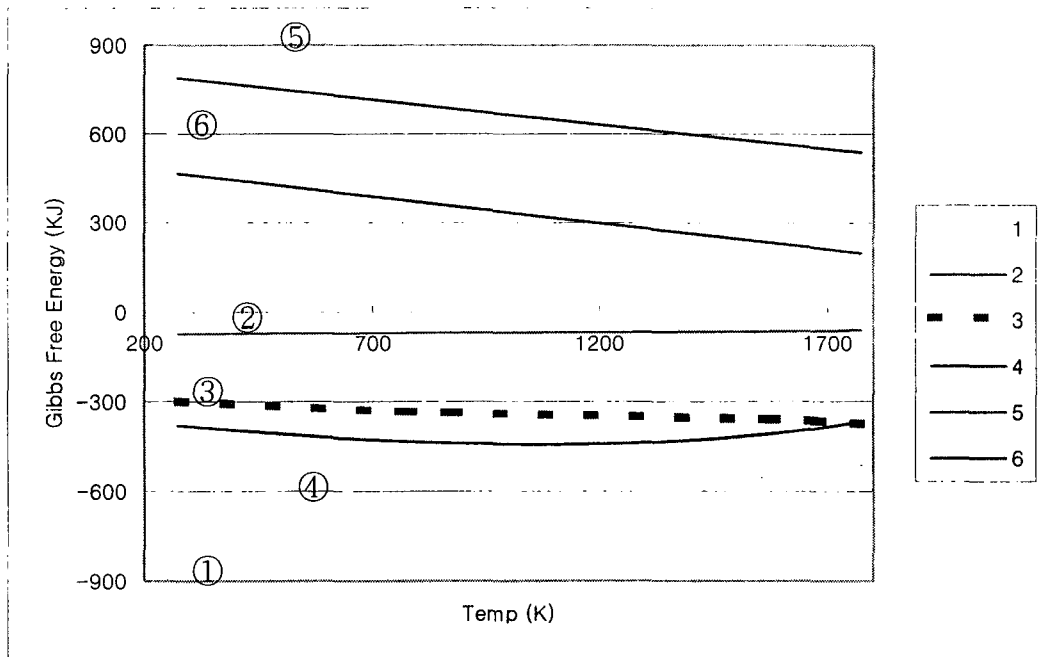


Fig 2. The Gibbs free energy of Si

2.6. 구리 폐촉매의 전기로 공정 투입시 예상 반응

(1) 구리 폐촉매의 전기로 투입 시 Si의 예상 반응 경로

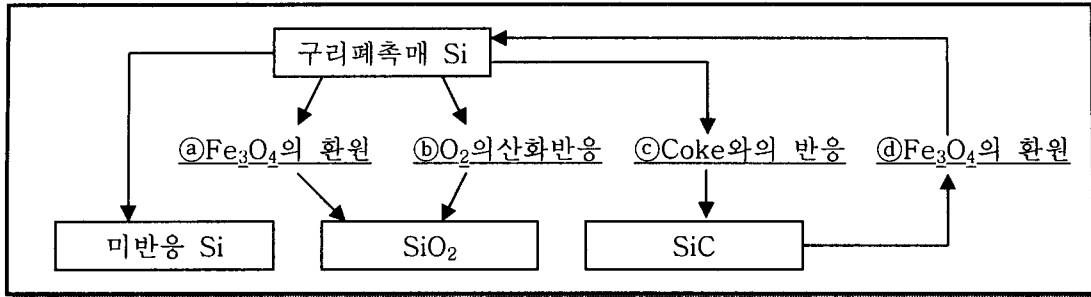


Fig 3. The reactions of Si in the Furnace

(2) 구리 폐촉매의 주요 예상 반응

- ㉠ $\text{Si} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{SiO}_2 + 6\text{FeO}$
- ㉡ $\text{Si} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SiO}_2$
- ㉢ $\text{Si} + \text{C} \leftrightarrow \text{SiC}$
- ㉣ $\text{SiC} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Si} + 3\text{FeO} + \text{CO}$
- ㉤ $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} \leftrightarrow 6\text{FeO} + \text{CO}_2$

(3) 각 반응에 대한 Gibbs Free Energy

- ㉠와 ㉡ 반응이 주요 반응으로 Si가 SiO_2 로 반응.
- 현재 전기로에 사용되고 있는 Coke의 반응(㉢)보다 Si의 반응(㉠)이 우세.
- 이론적으로 magnetite의 환원에 있어 Coke보다 Si가 더 효과적이지만, 환원력에 대한 보강 실험이 필요.

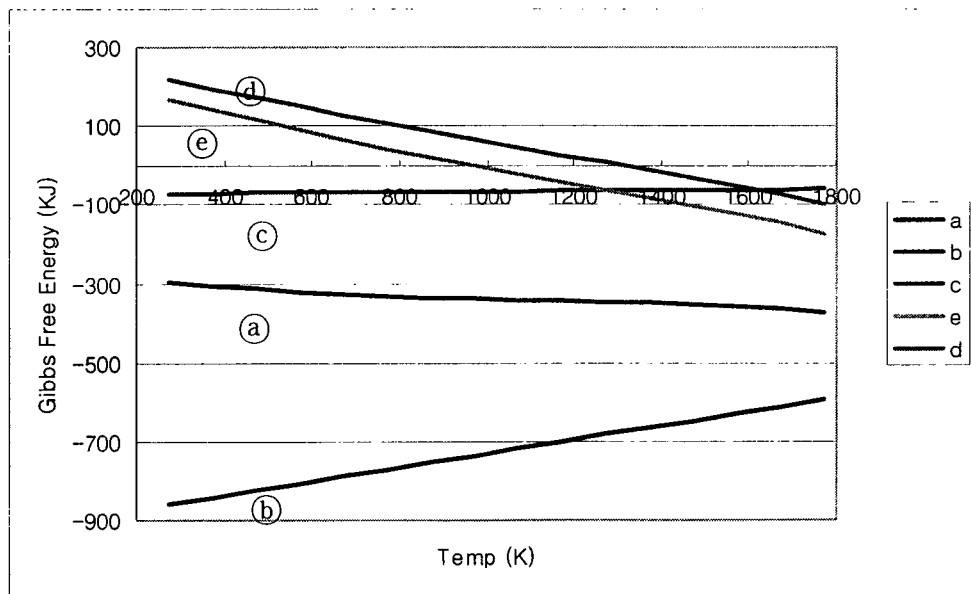


Fig 4. The Gibbs free energy of Si to SiO_2

3. 실험 결과 종합

- Box Furnace의 용융실험 후 XRD분석 결과 구리 폐촉매 내의 Si는 SiO₂로 반응하는 것을 확인 할 수 있었다.
- 실험 후 Sample 함량 분석 결과 matte와 slag의 무게비를 1:1로 가정할 경우 Cu 회수율이 87%로 나타남을 알 수 있었다.

4. 결론 및 향후

- (1) 공정중 Oxygen-rich 분위기의 반응 조건에서 Si는 SiO₂로 반응하여 SiO₂ flux 대체 효과가 있을 것으로 예상 된다.
- (2) 전기로에서 구리 폐촉매의 Si 성분은 Gibbs Free Energy가 가장 낮은 magnetite 환원 반응이 일어날 것으로 예상 된다.
- (2) 실험 결과로 Cu 회수율이 약 87%정도를 보였는데, 실제 반응 조건에서 matte와 slag의 층 분리가 정확히 이루어진다면 그 이상의 Cu 회수율을 보일 것이라 예상 된다.
- (4) 이러한 실험을 바탕으로 MI 공정중 S로 투입Test를 하였고, 허가 완료 이후 2004년 6월경 지속 투입 예정 이다.