



[2016-9-WE-012]

폐Co-Mn-Br(CMB)촉매 탄산화생성물의 건조특성 연구

한소영^{1)*} · 최상규¹⁾ · 김석준¹⁾ · 최연석¹⁾

Drying Characteristics Study of the Carbonation Product from the Waste Co-Mn-Br(CMB) Catalyst

Soyoung Han^{1)*} · Sang-Kyu Choi¹⁾ · Seock-Joon Kim¹⁾ · Yeon-Seock Choi¹⁾

Received 28 July 2016 Revised 8 August 2016 Accepted 8 August 2016

ABSTRACT The Co-Mn-Br(CMB) catalyst is used widely for the production of TPA (terephthalic acid) and is wasted as a slurry cake containing valuable cobalt. To recover the high-value cobalt, a drying process is needed before the main cobalt collection process. Therefore, in the present study, the fundamental properties of the slurry of waste CMB catalyst were investigated together with its drying characteristics and a pilot scale drying experiment with a 10 kg/hr capacity rotary-hot-air dryer. The drying characteristics were investigated by the moisture evaporation rate using a moisture analyzer balance at 100°C, 120°C, 140°C, 160°C, 180°C, and 200°C. The evaporation rate increased almost linearly with drying temperature. In rotary-hot-air drying, with increasing temperature of the heater from 350°C to 550°C, the average evaporation rates and drying efficiency of the waste CMB catalyst were decreased. In contrast, a decrease in the rotary drum's RPM from 1RPM to 0.2RPM resulted in an increase in the evaporation rate and drying efficiency.

Key words Waste CMB catalyst(폐CMB촉매), Rotary dryer(회전식건조기), Drying efficiency(건조효율)

1. 서론

코발트 촉매는 폴리에스테르 섬유, PET(Polyethylene Terephthalate)병, 필름, 도료, 타이어 코드의 원료가 되는 TPA(Terephthalic Acid)의 생산에 널리 이용되고 있다. TPA는 파라자일렌(Para-Xylene)을 Co-Mn-Br(CMB)계의 촉매 조건에서 산화 반응시켜 제조된다. TPA 제조시 이용되는 CMB 촉매는 사용 후 cake 형태로 배출되며, 국내 폐 CMB 촉매 내 Co는 약 132톤 함유되어 있어 이를 처리하면 고가의 코발트 자원을 지속적이고 안정적으로 확보

할 수 있다. 그러나 폐 CMB 촉매슬러리에서 코발트금속을 회수하기 위한 탄산화반응 생성물은 높은 수분을 함유하고 있어 이를 제거하기 위한 건조과정이 필수적이다.^[1,2]

대부분 형식의 건조설비 중에서 건조물에 적합한 기종을 선정하는 것은 상당히 중요한 일이다. 잘못된 건조기 선정은 원하는 결과 제품을 얻을 수 없을 뿐 아니라, 운전 조작에도 상당한 어려움이 따른다. 국내에 설치되어 있는 산업용 건조기 중에서 대류전열 건조방식인 통기건조기(상자식, 컨베이어 밴드식, 터널식, 통기드럼식 등)는 약 70% 정도를 점유하고 있으며, 입자건조장치(기류식, 분무식, 유동층, 회전식 등)도 열풍을 이용하므로 열풍을 이용하는 건조기의 비중이 약 90%를 차지하고 있다.^[3]

1) Korea Institute of Machinery & Materials
E-mail: syhan@kimm.re.kr
Tel: +82-42-868-7363

일반적으로 회전건조기는 적당한 경사를 지닌 원통드럼에 회전을 이용하여 향류식 또는 병류식의 열풍을 공급시켜 드럼내 피건조물이 위로 올려졌다가 자유낙하하며 열풍과 접촉을 반복하면서 건조가 이루어지는 대류전열방식의 건조기이다. 이는 구조가 간단하고 조작이 연속적이며 대용량처리가 용이한 장점이 있으며, 피건조물의 성상 및 처리량의 변화에 적응성이 크므로 대부분의 입자 건조에 사용되고 있다.^[4]

본 연구에서는 폐CMB촉매의 기초 건조특성을 측정 및 분석하고, 회전열풍식 건조기를 이용하여 건조함으로써 폐CMB촉매 건조의 효과적인 운전 조건 등을 도출해 보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 폐CMB촉매의 기초 물성분석

본 연구에 이용한 시료는 폐CMB촉매 슬러리 탄산화반응 생성물(이하 폐CMB촉매)이며 최종적으로 코발트를 회수하고자 하는 대상원료물질로 Fig. 1과 같이 A와 B 두 종류로 (주)새빛켄 으로부터 공급받았다. 같은 종류의 시료이지만 수분과 유기원소 함량에 있어 큰 차이를 보였다. 시료 A는 소량으로 기초 수분증발속도 측정에 이용하였고, 시료 B는 회전 열풍 건조로를 이용한 건조실험에 이용하였다.

2.1.1 공업분석 및 원소분석

폐CMB촉매의 공업분석은 TGA(Thermal Gravimetric Analyzer, LECO 701)로 측정 분석하였으며, ASTM D5142

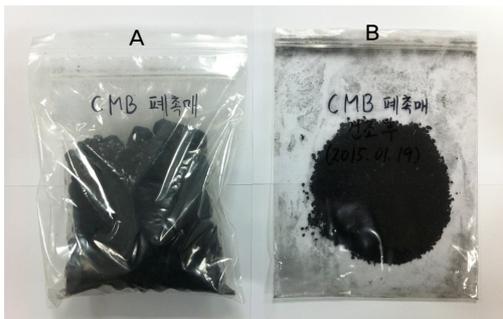


Fig. 1. Waste CMB Catalysts as experimental materials

법을 준용하여 진행하였다. 시료를 세라믹 시료 용기에 약 5g 이하로 투입 한 후 질소 분위기에서 상온에서 약 5~10°C/min의 승온 속도로 950°C까지 승온 시키면서 휘발분의 양을 측정하며 다시 산소분위기 650°C하에서 완전 연소시킨 뒤 회분을 측정하였다. 원소분석은 Thermo EA1112를 이용하여 ASTM D3176방법으로 측정하였다. 950°C의 반응기 내에서 유기성분을 산화시켜 분석하며 산소는 계산값으로 도출되었다. Table 1은 각각 시료 A, B의 수분, 휘발분, 회분 값을 나타내고 있다.

Table 2는 폐CMB촉매 A와 B의 원소분석결과 값을 보여주고 있다.

2.1.2 수분증발속도 측정

폐CMB촉매의 수분증발을 측정을 위해서 시료 A를 이용하였으며, Fig. 2와 같은 수분분석계(AND ML-50)를 이용하여 측정하였다. 이는 일정시간 동안 시료를 가열 후 수분이 증발되고 남은 시료의 무게를 측정하여 시간에 따른 시료의 무게 감소를 측정함으로써 시료의 수분 증발속도를

Table 1. Approximate analysis of waste CMB catalyst (Wet Basis)

구분	수분	휘발분	회분	고정 탄소	단위
A	65.88	6.76	28.41	0	wt. %
B	24.68	38.75	44.11	0	

Table 2. Ultimate analysis of waste CMB catalyst (Dry Basis)

구분	탄소	수소	질소	산소 ^{a)}	황	단위
A	8.66	0.82	0	9.75	0	wt. %
B	11.21	1.71	1.11	25.01	7.73	

^{a)}: by difference



Fig. 2. Moisture analyzer (AND ML-50)

측정하는 방법이다.^[5] 시료가 가열됨에 따라 시료의 무게 감소가 점점 증가하게 되고 결국에는 특정한 값으로 수렴하게 되어 수분함유량이 결정되어지는 것이다. 수분 분석계는 가열 열원으로써의 할로겐램프와 가열 전 후의 시료의 무게를 측정 할 수 있는 전자저울이 함께 내장되어 있다.

온도별 수분증발속도를 측정하기 위해 각각 100℃, 120℃, 140℃, 180℃, 200℃의 조건으로 실험하였다.

2.2 폐CMB축매의 건조실험

2.2.1 회전열풍식 건조기 제작

폐CMB축매의 건조실험을 위해서 건조용량 10kg/hr의 회전 열풍식 건조기를 제작하였다. Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 건조기의 전체적인 구성은 크게 회전건조드럼, 에어히터, 유인송풍기로 나뉘어진다.

시료는 시료투입구를 통해 들어가 건조드럼을 거쳐 아래

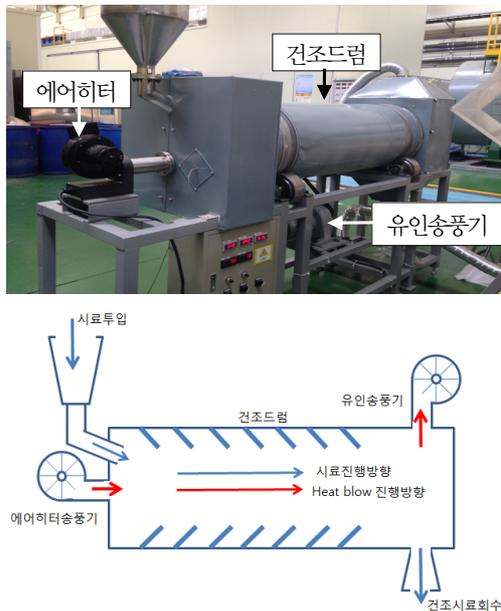


Fig. 3. Rotary Dryer (10 kg/hr) and the basic schematic diagram



Fig. 4. Air blow Heater and inner part of the drum

로 회수되며, 열풍은 에어히터로부터 발생되어 건조드럼을 거쳐 위쪽의 유인 송풍기로 배출되는 구조이다.

Fig. 4는 건조기 열원인 에어히터와 건조드럼의 내부를 나타내고 있다.

회전건조드럼은 SUS재질의 원통드럼을 도입하여 열전달이 잘 될 수 있도록 하였으며, 내부에 사선형 격벽을 설치하여 드럼이 회전함에 따라 시료가 배출될 수 있는 구조로 제작하였다. 건조드럼의 회전은 인버터를 설치하여 회전수를 제어 할 수 있도록 하였다.

시료를 건조하기 위한 열원은 송풍기와 PID온도 제어가 장착된 에어히터를 사용하여 최대 550℃까지 승온하여 열풍을 발생하도록 하였다. 건조기 후단에 유인 송풍기를 설치하여 건조에 사용된 공기가 원활히 배기 될 수 있도록 하였다.

2.2.2 폐CMB축매의 건조실험

폐CMB축매의 건조실험은 건조드럼의 회전수와 에어히터의 온도를 변화시키면서 실험하였다. 건조드럼의 회전수를 각각 0.2rpm, 0.5rpm, 1rpm으로 설정하여 건조실험을 하였으며, 건조열원인 에어히터의 온도를 각각 350℃, 450℃, 550℃로 조정하여 실험 하였다. 시료는 모든 실험 조건에서 건조기의 용량에 맞추어 시간당 10kg 투입조건으로 10분 간격으로 폐CMB 축매 1.67kg을 직접 투입하는 방식으로 이루어 졌다. 건조실험은 모든 경우에서 건조기 후단의 배가스 온도를 120℃에 도달 할 때까지 예열 후 시작되었다.

건조효율을 구하기 위해 전류측정기(Fluke 325 Clamp Meter)를 이용하여 건조기 도입부의 전류를 측정하였으며, 수분측정기를 이용하여 폐CMB축매의 건조 전·후의 함수율을 측정하였다.

3. 실험결과

3.1 폐CMB축매의 수분증발 속도

수분 증발율은 초기시료무게에 대하여 증발된 수분의 무게 비율이며, 다음과 같이 나타 낼 수 있다.

$$\text{증발율}(\%) = \frac{m_{init} - m_t}{m_{init}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 m_{init} 는 시료의 초기 질량으로 본 실험에서는 각 온도별 조건마다 5g의 일정량의 폐CMB축매를 사용하였다. m_t 는 증발이 일어나는 과정 중 시료의 질량을 나타낸다. 시간이 지남에 따라 m_t 의 값이 감소하고 증발율(%)이 증가함을 나타내며, 최종적으로는 시료의 수분함량에 도달하게 된다. 각각의 건조온도에 대한 수분증발속도를 Fig. 5에서 나타내고 있다. 100°C에서 200°C까지 각각 다른 온도에서의 최종 수분증발율은 평균 65.9wt.%로 Table 1에서 보여준 폐CMB축매 A의 수분함유량과 일치하고 있음을 알 수 있다. 하지만 수분증발속도는 각각 다른 건조온도에서 다르게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 건조온도가 높을수록 수분증발이 더 빠르게 일어남을 알 수 있다. 시간에 따른 수분증발율을 양적으로 비교하기 위하여 다음과 같이 평균 수분증발속도를 계산 할 수 있다.

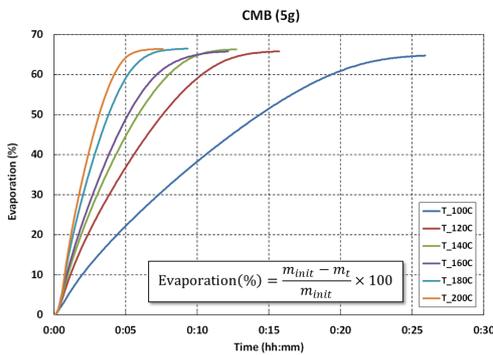


Fig. 5. Moisture evaporation according to time at each different temp

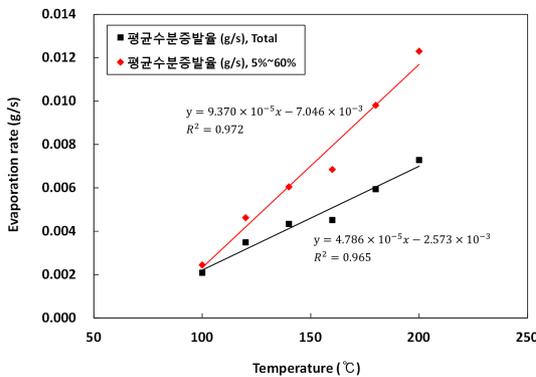


Fig. 6. Moisture evaporation rate according to the drying temperature

$$\text{평균수분증발속도}(g/s) = \frac{\text{증발된 수분질량}(g)}{\text{총 수분증발 시간}(s)} \quad (2)$$

Fig. 5에서 보여주는 바와 같이 각 건조온도별로 초기 수분 증발되는 속도는 빠르나 최종 수분증발율 65.9wt.%에 근접하게 되면 최종 값에 수렴하는 형태를 보여주므로 수분증발속도를 초기 증발이 빠르게 일어나는 구간인 수분증발율 5wt.%에서 60wt.%구간과 전체 수분증발구간과 구별하여 Fig. 6에서 비교하여 보았다. 그 결과 평균 수분증발속도는 건조온도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 건조 온도를 높이면 건조시간을 빠르게 단축 할 수 있음을 보여준다.

3.2 폐CMB축매의 건조실험

폐CMB축매의 실제 건조실험을 위해서 10kg/hr용량의 회전열풍식 건조로를 이용하여 실험하였으며, 열풍온도를 달리하고, 회전 수를 변화시키면서 각각의 건조효율과 수분증발속도를 측정 및 계산하였다. Fig. 7은 건조기 열원인 에어히터를 각각 350°C, 450°C, 550°C설정하였을 때 회전열풍식 건조로의 입구측 온도와 건조배가스의 출구 측 온도를 측정하여 나타내었다. 입구측 온도는 에어히터의 설정온도에 따라 다르지만 출구 측 배가스 온도는 120°C정도로 예열 후 실험을 하였다.

Table 3은 폐CMB축매의 건조실험을 진행하는 동안 측정된 값들을 나타내었다. 전류계로 건조기에 인입되는 전류량을 측정하여 사용된 전력을 계산하였으며, 폐CMB축매의 건조 전·후의 수분 함유량을 측정하여 시료 투입량에 대

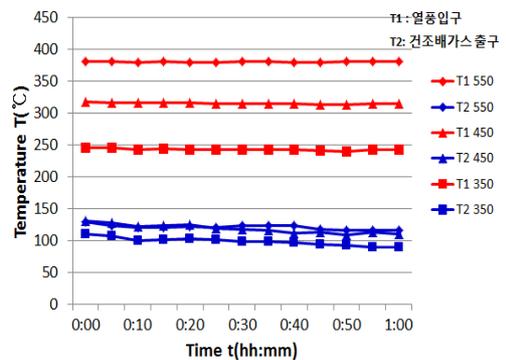


Fig. 7. Dryer inlet temp. and outlet temp. during the drying process at each setting temperature of air heater

Table 3. Drying experimental data

온도 (°C)	회전수 (RPM)	측정 전류 (A)	측정 전력 (kW)	수분 제거량 (kg)
350	1	14.79	3.253	1.78
450	1	17.09	3.760	1.76
550	1	18.46	4.060	1.74
450	0.2	16.89	3.715	2.26
450	0.5	17.09	3.760	1.96
450	1	17.09	3.760	1.76

*시료투입량 : 10kg/hr, 전압 : 220V

Table 4. Drying efficiency and moisture evaporation rate of waste CMB according to the heating temperature and drum's RPM

온도(°C)	회전수(RPM)	건조효율(%)	수분증발 속도(kg/hr)
350	1	39.28	1.776
450	1	33.59	1.755
550	1	30.85	1.741
450	0.2	43.84	2.264
450	0.5	37.44	1.957
450	1	33.59	1.755

비한 총 수분 제거량의 값을 기록하였다.

Table 4에는 건조 실험의 조건에 따른 건조효율과 수분 증발속도를 나타내고 있다. Table 3의 측정값들을 바탕으로 수분증발속도는 식 (2)를 이용하여 건조 전 후의 시료의 질량차이를 수분제거량으로 보고 총 건조 시간으로 나눈 값이며, 건조효율은 아래와 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{건조효율}(\%) = \frac{\text{총수분 증발에너지}(kcal)}{\text{건조기투입에너지}(kcal)} \quad (3)$$

여기서,

총수분 증발에너지(kcal)

$$= \text{건조수분량}(kg) \times \text{증발잠열}(619kcal/kg)$$

건조기투입에너지(kcal)

$$= \text{건조기투입전력}(kW) \times 860.42(kcal/kW)$$

Fig. 8과 Fig. 9는 Table 3의 내용을 그래프로 도시한 것이다.

건조온도가 증가 할수록 건조효율은 350°C일 때 39.3%에서 450°C일 때 33.6wt.%, 550°C일 때 30.9% 까지 감소

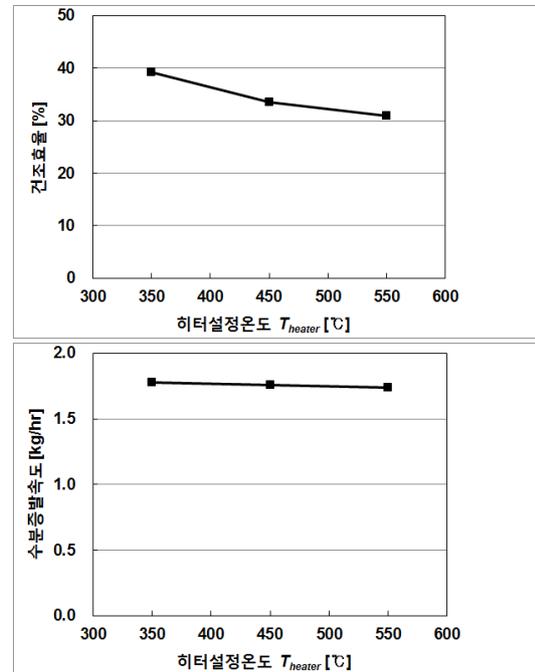


Fig. 8. Drying efficiency and moisture evaporation rate of waste CMB according to the heating temperature

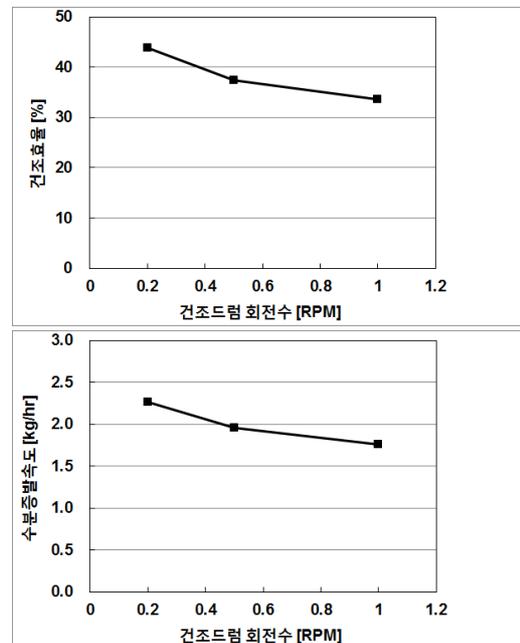


Fig. 9. Drying efficiency and moisture evaporation rate of waste CMB according to the drum's RPM

하는 경향을 보이고, 수분증발속도는 각각 약 1.776kg/hr, 1.755kg/hr, 1.741kg/hr로 온도가 증가함에 따라 근소하게 줄어들거나 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 이와 같은 경향을 Fig. 8의 그래프에서도 잘 나타내고 있다.

다음은 Fig. 9에서 건조온도 450℃에서 건조드럼 회전수의 증가에 따른 건조효율은 각각 0.2RPM일 때 43.8%에서 0.5RPM 일때 37.4%, 1RPM 일 때 33.6%로 감소하고 있음을 알 수 있다. 마찬가지로 회전수를 증가시키에 따라서 수분 증발속도도 0.2RPM 일 때 2.26kg/hr에서 1RPM 일 때 1.76kg/hr으로 감소하였다. 이는 폐CMB촉매의 건조는 건조로 내 온도상승의 효과 보다는 체류시간에 더 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

TPA(Terephthalic acid)제조시 사용되는 CMB촉매는 탄산화반응생성물의 폐CMB촉매 슬러리 형태로 배출되며, 이의 적절한 건조가 폐CMB촉매에서 유가자원인 코발트를 회수 하기 위한 필수 조건이다. 따라서 이번 연구에서는 폐CMB촉매의 기본적인 물성 분석과 건조특성, 실제 회전열풍식 건조기를 도입한 건조적용 실험을 통해 폐CMB촉매의 효율적인 건조조건을 도출 해 보았다.

초기 수분 함유량 65.88wt.%를 갖는 폐CMB촉매로 수분측정기(AND ML50)를 이용하여 온도증가에 따른 시간에 따른 수분 증발율과 수분증발속도를 측정할 결과 건조온도 100℃에서 200℃까지 20℃씩 온도가 증가함에 최종 수분 증발율은 시간이 지남에 따라 초기 수분함유량 65.88wt.%에 모두 수렴하였고, 수분증발속도는 온도가 증가함에 따라 뚜렷하게 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 건조온도를 높이면 빠른 시간 내에 건조를 달성할 수 있음을 보여주고 있으나, 상대적으로 건조온도 상승으로 인한 많은 양의 건조에너지가 투입되어야 함을 알 수 있다.

실제 10kg/hr 용량의 회전열풍식 건조기를 제작하여 폐CMB촉매를 건조로 내 열풍온도와 회전수를 변화시키면서 건조시켜보았다. 이 때 각각 폐CMB촉매의 건조효율과, 수분증발속도를 측정하여 비교하였다.

앞서 200℃까지 온도상승에 따른 평균수분증발 속도는 선형적으로 증가하는 경향을 보였으나 회전열풍식 건조기에서 열풍온도를 350℃에서 550℃까지 증가시키에 따라 평균 수분증발속도는 거의 변함이 없고, 건조효율은 감소

하는 경향을 보였다. 이는 건조되는 수분증발속도는 큰 차이가 없는데 열풍온도의 상승을 위한 투입 전력이 많아져 상대적으로 열풍온도를 올릴수록 건조효율이 낮아졌다. 반면에 드럼 회전수를 0.2RPM에서 1RPM까지 증가시키에 따라 평균 수분증발속도와 건조기효율이 함께 감소하는 경향을 보였다. 이는 투입되는 전력은 비슷하나 드럼의 회전수가 낮아짐으로써 길어지는 체류시간으로 수분증발속도가 높아져 건조효율이 높아지는 결과를 보였다. 이로써 폐CMB촉매를 건조함에 있어서 온도보다는 드럼 회전수 즉, 체류시간이 건조효율에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 환경부 연구과제 “폐CMB 촉매슬러리 탄산화반응 생성물의 건조기술 개발”지원으로 이뤄졌습니다.

References

- [1] Joo, S.-H. and Shin, S.M., 2015, “Extraction of cobalt from spent CMB catalyst using supercritical CO₂”, Archives of Metallurgy and Materials, 60, 2, 1535-1537.
- [2] Zhu, Z., Zhang, W., Pranolo, Y., and Cheng, C.Y., 2012, “Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction”, Hydrometallurgy, 127-128, 1-7.
- [3] 한국에너지공단 “건조시스템기술정보집tips.energy.or.kr/.../download.aspx?...commonSystem%2F575%2F 건조.. 건조+시스.
- [4] 전원표 외, 2004, “회전건조기에서 슬러지 입자의 열전달 특성 연구”, 한국에너지공학회 추계학술발표회, 63-69.
- [5] Bradley, R.L., 2003, “Moisture and total solids analysis”, in Nielsen, S.S. (Ed.), Food analysis, 81-102.
- [6] 최연석 외, 2014, “다단 회전식 건조장치에의한 돈분뇨 탈수케이크의 건조실증실험에 관한연구”, 한국신재생에너지학회 추계학술발표회, 135.
- [7] 한소영 외, 2016, “회전열풍식건조기에서폐CMB촉매 슬러리 탄산화반응 생성물의 건조특성”, 한국신재생에너지학회 춘계학술발표회, 243.