

Ni-Mo계 폐 탈황촉매로부터 선택적 니켈회수를 위한 침출조건의 영향 조사

이태교, 한기보, 윤석훈, 박노국, 이대진*, 장원철¹
 영남대학교 디스플레이화학공학부, ¹KOCAT Inc.
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

Effect of leaching factor on the selective recovery of Ni from the spent Ni-Mo -based catalysts

Tae Kyo Lee, Gi Bo Han, Suk Hoon Yoon, No-Kuk Park, Tae Jin Lee*, Won Chul Chang¹
 School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, ¹KOCAT Inc.
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

서론

폐촉매와 같은 산업폐기물은 많은 유해 중금속을 함유하고 있어 매립이나 해양 투기로 이를 처리할 경우 2차 공해의 문제를 야기 시킨다. 석유 탈황공정의 발달로 인해 많은 양의 금속 촉매가 사용되고 있으며, 또한 폐촉매의 양도 증가하고 있는 추세다. 폐촉매 중에는 유가 금속도 상당량 포함되어 있으며, 국내에서 생산되지 않는 금속도 함유되어 있다. 따라서 석유 탈황 폐촉매로부터 V, Ni, Mo 등과 같은 유가금속을 분리하여 회수하기 위한 공정의 개발은 자원 빈국인 우리나라에서는 환경보존의 측면뿐만 아니라 발생된 폐자원을再生资源으로 이용한다는 점에서 대단히 중요한 일이다. 현재 이를 위한 많은 연구가 진행되고 있다.[1]

폐촉매로부터 유가금속을 회수하는 방법으로는 건식법과 습식법이 있으며, 일반적으로 습식법이 사용된다. 습식법은 회수하고자 하는 유가금속을 용액내로 침출시켜 회수하는 방법이다. 침출용액으로부터 유가금속을 회수하는 방법으로는 용매 추출법, 이온교환법, 분별 침전법 등을 들 수 있다. 용매추출법은 특정한 유기용매를 수용액과 접촉시켜서 수용액 중의 목적 금속 성분을 유기상으로 추출시킨 후 다시 산용액과 같은 수용액을 유기상과 접촉시켜서 유기상내의 목적성분을 수용액상으로 역 추출하여 회수하는 방법이다. 이온교환법은 주로 고분자 기지구조에 어떤 이온이 기능적 형태로 치환되어 있는 합성수지를 사용하여 수지와 수용액 간에 이온의 가역적 교환을 시켜주는 방법이다. 분별 침전법은 수용액내에서 대상 성분을 반응시키거나, 수용액의 산도와 같은 특성을 조절하여 다성분 함유 수용액 중 특정 성분만을 침전시키는 방법이다. 대부분의 촉매담체는 비표면적을 크게 하기 위하여 γ -알루미나로 되어있기 때문에 폐촉매의 용출 도중에 γ -Al₂O₃ 담체가 강산에 용출될 수 있고, 담체가 용출이 될 경우에 금속성분과 어떻게 분리할 것인가 하는 문제와 침출 시 담체가 용출되지 않도록 침출 조건을 결정하는 문제 등이 습식법에서 중요한 점이다.[2] 침출공정은 크게 염산, 황산, 질산 또는 혼합산 용액을 사용한 산 침출법과 가성 소다등을 사용한 알칼리 침출법으로 나눌 수 있는데 그 적용은 대상이 되는 촉매의 종류와 회수하고자 하는 목적 물질이 무엇이냐에 따라 결정된다.

본 연구에서는 국내 정유사 (SK, S-Oil, 현대오일뱅크)의 탈금속/탈황공정에서 사용된 후 폐기되는 Ni-Mo계 탈황촉매 중 니켈성분의 선택적 회수에 관해 조사하였으며, 효과적인 니켈 회수 공정을 위해 침출조건의 변화에 따른 니켈 침출 경향을 알아보고자 하였다.

실험

본 연구는 국내 정유사의 탈금속/탈황 공정에서 사용된 후 폐기되는 Ni-Mo계 탈황 촉매로 실험을 하였다. 폐촉매 속에 포함되어 있는 유분과 탄소 및 황을 제거하기 위해 폐촉매를 400 °C에서 3 h, Air 분위기에서 소성시켰으며, 좀 더 쉬운 니켈성분의 침출을 위해 소성된 폐촉매를 전처리 하였다. 니켈성분을 용출시키기 위한 침출실험은 다음과 같이 수행되었다. 침출제로는 질산수용액을 이용하였으며 농도, 시간, 온도를 변수로 하여 침출경향을 살펴보았다. 유리 반응조에 질산수용액을 넣고 기름중탕을 이용하여 침출제의 온도를 유지시킨 후 폐촉매를 투입하였다. 질산 수용액의 손실을 막기 위하여 환류 냉각시켰으며, 금속성분의 원활한 용출을 위해 교반하였다. 질산 수용액의 농도는 5-50 vol.% 으로, 온도는 상온에서 100 °C의 범위에서, 침출시간은 1 h-5 h까지 변화시키며 폐촉매로부터 니켈을 회수하였다. 이 때 사용된 폐촉매의 양은 10 g이었다. 침출과정 후 여과를 통해 잔사와 금속성분이 용출된 여과액으로 분리하였다. 추출실험은 침출 후 얻어진 여과액을 사용하였으며, 침출액과 옥살산 수용액을 혼합함으로써 이루어졌다. 옥살산 수용액은 1 M, 125 mL 를 사용하였으며, 40 °C 에서 1.5 h 동안 실험이 이루어졌다. 침출실험 후 니켈과 기타금속의 성분변화를 알아보기 위하여 침출실험 후 얻은 잔사를 EDX (HORIBA/EX-250) 분석하였다. 추출과정 후 얻어진 니켈화합물을 알아보기 위하여 X-ray diffractometer (XRD) 분석 하였다.

결과 및 고찰

표 1은 폐촉매 10 g 을 질산 수용액 1M을 침출제로 사용하여 3 h 동안 온도를 변화하여 침출 실험 한 후 각각의 잔사에 대한 EDX 분석 결과이다. 침출온도를 증가시킴에 따라 회수율이 증가함을 보이다 90 °C 이후에서는 감소하는 경향을 보였다. 상온에서 70 °C 범위에서는 알루미늄 성분이 잔사 속에 남으며 금속침출이 일어남을 알 수 있고 90 °C 이상의 침출온도에서는 바나듐 성분이 잔사 속에 대량 남음을 확인하였다. 침출실험 후 여과된 침출액의 색은 상온에서 70 °C 범위에서는 녹색을 나타내었으며, 90 °C 이상에서는 노란색을 보였다. 이로써 침출온도에 따라 침출되는 금속이 틀려짐을 알 수 있었다.

표 2는 폐촉매 10 g 을 질산 수용액 1M 을 침출제로 사용하여 90 °C 에서 시간을 변화하여 침출 실험 한 후 각각의 잔사에 대한 EDX 분석 결과이다. 3 h 동안의 침출실험에서 회수율이 90% 정도임을 알 수 있었으며, 다른 침출시간에서는 회수율이 80% 정도로 확인되었다. 모든 침출시간에서 바나듐 침출이 억제되었고 이는 온도의 영향이라 판단되며 바나듐의 침출 억제가 높을수록 높은 니켈회수율을 가졌다.

침출제의 농도 변화 실험은 질산수용액 5-50 vol.% 범위에서 90 °C, 3 h 이루어졌다. 침출과정에서 질산수용액 30 vol.% 이상 농도가 사용되었을 경우 추출과정 후 니켈침전을 관찰 할 수 없었으며 10 vol.% 이하의 농도를 가진 질산 수용액을 사용하였을 경우 농도가 감소할수록 회수율이 높아지다 5 vol.% 이하 농도부터는 다시 감소하였다. 가장 높은 회수율을 가진 침출제의 농도는 6.25 vol.%이었으며 이때 회수율은 약 90%으로 확인되었다. 이로써 고농도의 질산 수용액을 침출제로 사용하였을 경우 침출과정 후 얻어진 니켈침출액이 추출과정에서 옥살산수용액과 반응하지 않음을 알 수 있었으며, 낮은 농도에서는 니켈의 침출이 완전히 일어나지 않음을 확인하였다. 또한 폐촉매로부터 니켈 침출이 완벽히 이루어졌을 경우 침출제로 사용한 질산수용액의 농도가 낮을수록 추출과정에서 옥살산 수용액과의 반응이 유리함을 알 수 있었다.

표 3은 침출실험 후 니켈침출액과 옥살산 수용액을 이용한 추출 실험 결과 침전된 푸른색 화합물의 EDX 분석을 나타내었다. 세 번의 분석결과 모두 침전물 중 금속성분이 모두 니켈 성분으로 되어 있음을 확인하였다. 이로써 폐촉매로부터 니켈 성분만을 선택적으로 회수되었음을 확인하였다. 침전된 니켈화합물에 대한 구조를 조사하기 위해 XRD 분석을 수행하였다. 분석된 니켈 화합물의 XRD 분석 패턴을 reference와 비교하였을 때 침전된 화합물이 니켈 옥살레이트 구조로 되어 있음을 확인할 수 있었으며, XRD 분석

피크를 그림 1에 나타내었다. 이로써 폐촉매로부터 니켈 성분이 니켈옥살레이트 형태로 회수됨을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서는 Ni-Mo계 폐 탈황촉매로부터 선택적 니켈회수에 미치는 침출조건의 영향을 알아보았다. 침출과정에서 질산 수용액의 농도, 반응시간, 반응온도를 변화시키며 폐촉매로부터 니켈성분을 용액내로 침출시킨 후 옥살산을 이용한 추출과정으로 니켈 성분을 침전시켜 각각의 회수율을 살펴보았다. 질산 수용액의 농도는 6.25 vol%, 반응시간은 3 h, 온도는 90 °C에서 가장 높은 회수율을 보였다. 이때 회수율은 약 90% 였으며 회수된 화합물의 순도는 99% 이상이었다. 이로부터 적절한 침출반응 조건에서 침출제로 질산수용액, 추출제로는 옥살산 수용액을 이용하여 폐촉매로부터 고순도의 니켈을 선택적으로 회수가 가능함을 알 수 있었다.

감사

본 논문은 산업자원부의 재원으로 한국생산기술연구원의 청정생산기술개발사업으로 수행된 연구로 수행되었기에 지면을 빌어 감사드립니다.

참고문헌

1. Jong-Hwa Kim, Jong-Gyo Yang, Sung-Sik Lee "Recovery of Valuable Metals from the Desulfurizing Spent Catalyst Used in Domestic Petrochemical Industry" J. of Lorean Inst. of Resources Recycling
2. 한국자원연구소 연구보고서, "국내 석유화학 폐촉매로부터 유가금속의 회수"(1994)
3. Kyung-Ho Park, Jeong-Soo Sohn, Jong-Seok Kim, Sulfuric Acid Lesching of Valuable Metals from Spent Petrochemical Catalyst using Hydrogen Peroxide as a Reducing Agent. J. of Korean Inst. of Resources Recycling. Vol. 10, No.2(2001)

표 1. 반응온도에 따른 침출실험 후 잔사에 대한 EDX 분석 결과와 니켈회수율

	반응 전	상온	50 °C	70 °C	90 °C	104 °C
Na	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al	44.6	57.0	58.8	50.7	26.0	30.5
Mo	7.4	10.1	15.8	20.1	4.7	2.3
V	30.2	25.7	25.4	29.2	69.3	67.2
Fe	3.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	10.6	7.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Ni 회수율(%)	-	11.9	11.2	58.2	87.5	77.7

표 2. 반응시간에 따른 침출실험 후 잔사에 대한 EDX 분석 결과와 니켈회수율

	반응 전	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
Na	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al	44.6	35.2	39.3	26.0	37.6	43.1
Mo	7.4	7.0	9.0	4.7	12.7	7.1
V	30.2	57.8	51.6	69.3	49.7	49.8
Fe	3.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	10.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Ni 회수율(%)	-	78.6	83.6	87.5	83.6	79.3

표 3. 추출실험 후 얻어진 침전물에 대한 EDX 분석 결과

Element	Atomic %		
Ni	100	100	100

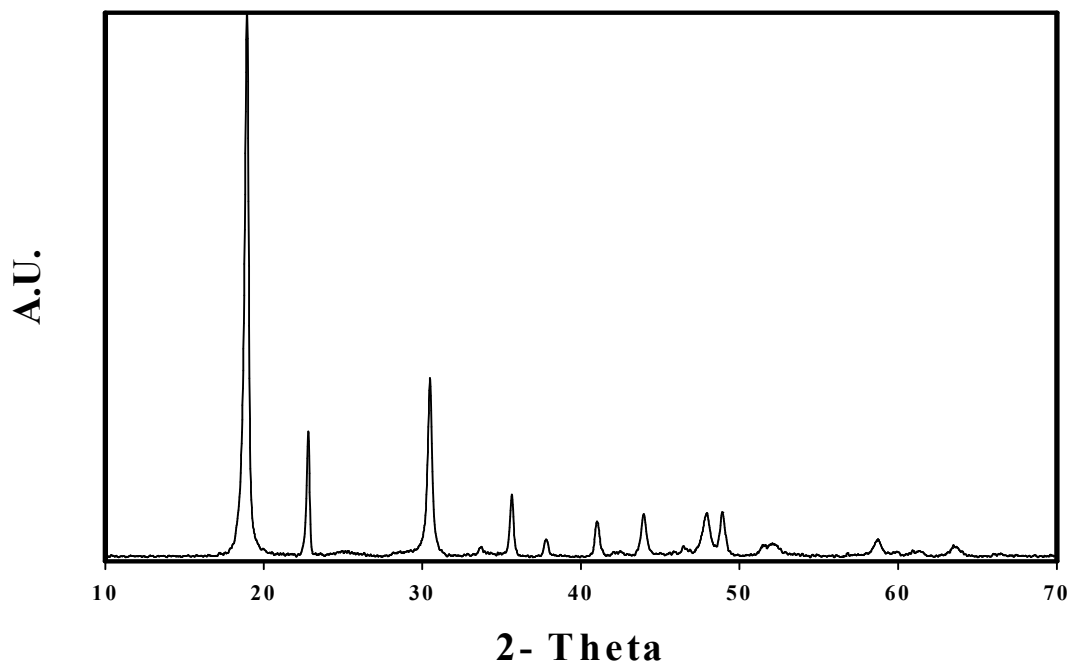


그림 1. 회수된 니켈 화합물의 XRD peak