

Ni-Mo계 폐 탈황촉매로부터 니켈의 선택적 회수에 관한 연구

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

A study on the selective recovery of Ni from the spent Ni-Mo based catalysts

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

서론

석유 탈황의 공정의 발달로 인해 많은 양의 금속 촉매가 사용되고 있으며, 또한 폐촉매의 양도 증가하고 있는 추세다. 폐촉매와 같은 산업폐기물은 많은 유해 중금속을 함유하고 있어 매립이나 해양 투기로 이를 처리할 경우 2차 공해의 문제를 야기 시킨다. 폐촉매 중에는 유가 금속도 상당량 포함되어 있으며, 이들 유가금속들은 전 량 외국에 의존하고 있다. 따라서 석유 탈황 폐촉매로부터 V, Ni, Mo 등과 같은 유가금속을 분리하여 회수하기 위한 공정의 개발은 자원 빈국인 우리나라에서는 환경보존의 측면뿐만 아니라 발생된 폐자원을 재생자원으로 이용한다는 점에서 대단히 중요한 일이다. 현재 이를 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

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 수용액간에 이온의 가역적 교환을 시켜주는 방법이다. 분별 침전법은 수용액내에서 대상 성분을 반응시키거나, 수용액의 산도와 같은 특성을 조절하여 다성분 함유 수용액중 특정 성분만을 침전시키는 방법이다. 대부분의 촉매담체는 비표면적을 크게 하기 위하여 γ -알루미나로 되어있기 때문에 폐촉매의 용출 도중에 γ -알루미나 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. 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 무엇이나에 따라 결정된다.

본 연구에서는 국내 정유사 (SK, S-Oil, 현대오일뱅크)의 탈금속/탈황공정에서 사용된 후 폐기되는 Ni-Mo계 탈황촉매 중 Ni 성분의 선택적 회수에 관해 조사하였으며, 효과적인 Ni 회수 공정 조건을 찾고자 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 위한 전처리 과정으로 폐촉매를 400 °C에서 3 h, Air 분위기에서 소성시켰다.

폐촉매로부터 좀 더 쉬운 금속성분의 침출을 위하여 소성된 폐촉매에 대해 수소 5%로 3 h 환원 처리하였다. 금속성분을 용출시키기 위한 침출실험은 다음과 같이 수행되었다. 침출제로는 HNO₃ 수용액을 이용하였으며, 유리 반응조에 넣고 기름중탕을 이용하여 침출제의 온도가 70 °C로 유지시킨 후 폐촉매를 투입하였다. HNO₃ 수용액의 손실을 막기 위하여 환유 냉각시켰으며, 금속성분의 원활한 용출을 위해 교반 하에 3시간동안 반응시켰다. 이 때 사용된 침출제의 농도는 1M이었고, 사용된 침출제와 폐촉매의 양은 각각 125 mL와 10 g이었다. 침출과정 후 여과를 통해 잔사와 금속성분이 용출된 여과액으로 분리하였다. 추출실험은 침출 후 얻어진 여과액을 사용하였으며, 침출여액과 옥살산 수용액을 혼합함으로써 이루어졌다. 옥살산 수용액은 1M, 125mL을 사용하였으며, 40 °C에서 1.5 h 동안 실험이 이루어졌다.

구성성분 침출여부를 확인하기 위해 소성된 폐촉매와 환원된 폐촉매 그리고 침출실험 후 얻은 잔사를 X-ray diffractometer (XRD) 분석하였다. 추출과정 후 얻어진 화합물의 성분과 구조를 알아보기 위하여 EDS (HORIBA/EX-250) 분석과 IR(FT-Infrared Spectrophotometer)를 이용하였다.

결과 및 고찰

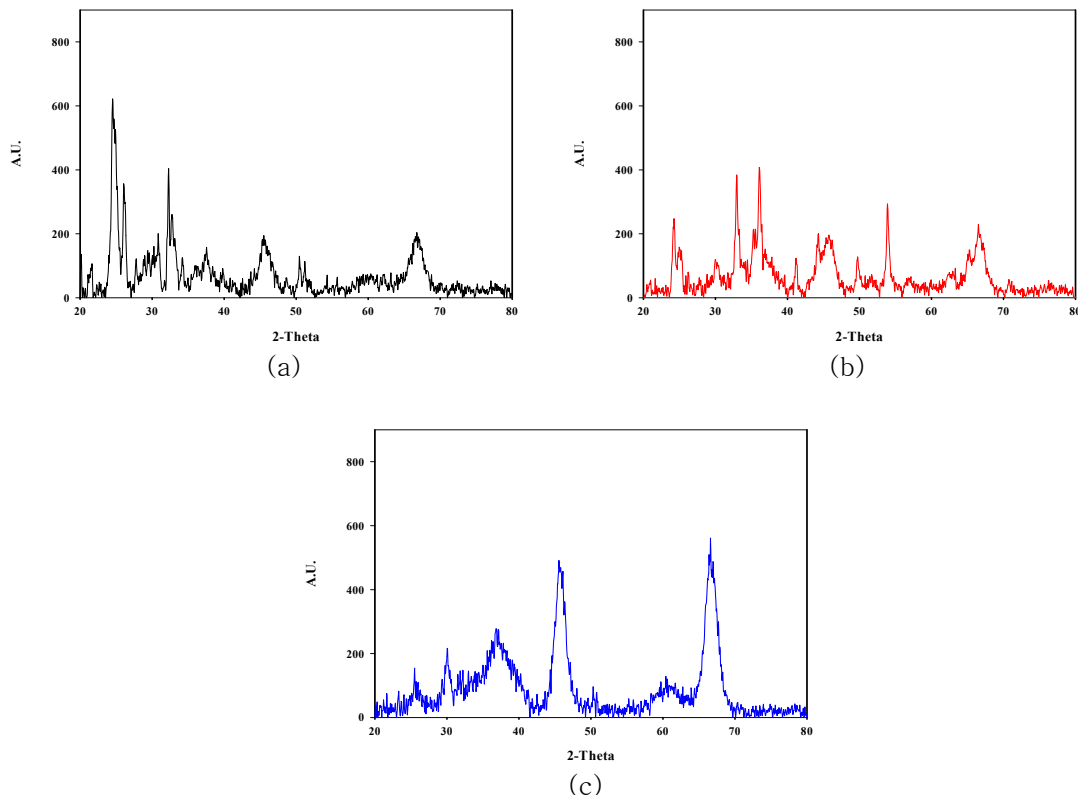


그림 1. 폐촉매의 소성, 환원, 침출실험 후 잔사의 XRD 분석 ((a)소성 후 (b)환원 후 (c) 침출 실험후 잔사

그림 1은 침출과정 전의 소성된 폐촉매와 환원된 폐촉매에 대한 XRD 분석 결과, 그리고 침출실험 후 잔사의 XRD 분석 결과이다. 소성시킨 폐촉매는 Mo, Ni, V, Al과 같은 금속성분들이 산화물 형태의 피크들을 보였다. 소성 후 환원을 거친 폐촉매의 분석결과에서는 Al과 몇몇 금속들은 여전히 금속산화물 형태를 보였으며, Ni과 같은 금속성분들은 metal상태로 존재함을 알 수 있다. 소성과 환원을 거친 폐촉매를 이용한 침출과정 후 여과를 통해 얻어진 잔사의 XRD 분석결과에서는 환원을 통해 metal 상태로 돌아간 금속성분들이 모두 용출됨을 알게 되었고, 금속산화물 상태로 있는 금속성분들은 여전히 잔사 속에 남아 있음을 확인되었다. 이로부터 폐촉매의 전처리 과정으로 환원을 함으로서 보다 쉬운 Ni의 용출이 일어남을 알게 되었다. 침출과정 후 여과를 통해 얻어진 여액과 옥살산 수용액을 이용한 추출실험 후 침전된 화합물은 푸른색을 띄었으며, 용액 색 또한 녹색에서 푸른색으로 변화하였다.

표 1. 추출실험 후 얻어진 침전물에 대한 EDS 분석 결과

Element	Atomic %		
	Ni	100	100

표 1은 침출실험 후 얻은 여액과 옥살산 수용액을 이용한 추출 실험 결과 침전된 화합물의 EDS 분석을 나타내었다. 세 번의 분석결과 모두 침전물 중 금속성분이 모두 Ni 성분으로 되어 있음을 확인하였다. 이로써 폐촉매로부터 Ni 성분만을 선택적으로 회수되었음을 확인하였다. EDS 분석에 의해 Ni 성분이 과량으로 함유된 화합물에 대한 구조를 조사하기 위해 IR 분석을 수행하였다. 그림 2는 위에서 얻어진 생성물에 대한 IR 분석 결과이다. 그 결과, 3400 cm^{-1} 파장 영역의 -OH 기와 1600 cm^{-1} 파장 영역의 COO^- 기가 관찰되었으며, NO_3^- 기도 포함되어 있었다. 이러한 결과들을 reference와 비교하였을 때 침전된 화합물이 Nickel oxalate dihydrate 구조로 되어 있음을 확인할 수 있었다. 침전된 화합물의 XRD 분석 결과에서도 역시 화합물이 Nickel oxalate dihydrate임을 알 수 있었으며, XRD 분석결과는 그림 3에 나타내었다. 이로써 폐촉매로부터 Ni 성분이 Nickel oxalate dihydrate 형태로 회수 됨을 알 수 있었다. 이때 회수율은 80% 정도였다.

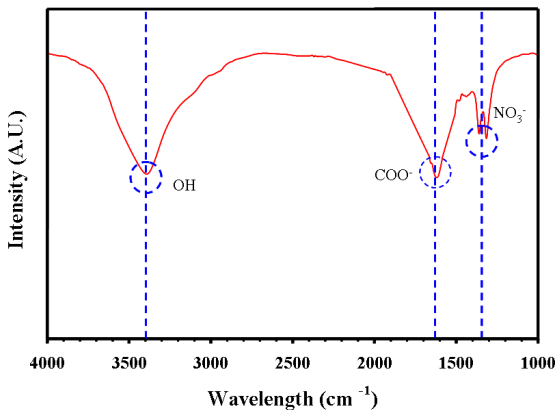


그림 2. 회수된 Nickel 화합물의 IR 분석

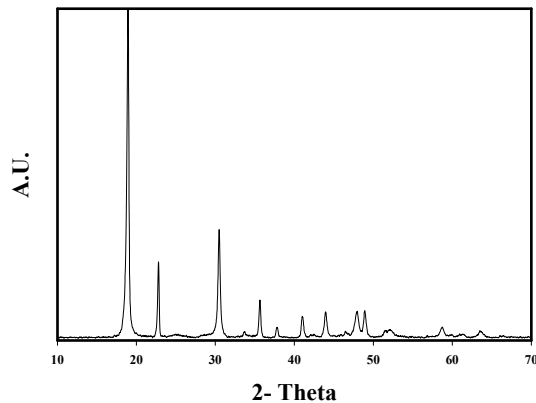


그림 3. 회수된 Nickel 화합물의 IR 분석

결론

본 연구에서는 Ni-Mo계 폐 탈황촉매로부터 Ni 성분의 선택적 회수에 관해 조사되었다. 전처리과정으로 소성을 시킨 후 환원을 시킴으로서 Ni과 같은 몇몇 금속성분들이 metal 상태로 됨에 따라 보다 쉽게 용출됨을 알 수 있었다. 침출제로 HNO₃ 수용액을 이용하여 Ni 성분을 용액 내로 용출시킨 후 옥살산을 이용한 추출과정으로 폐촉매로부터 Ni 성분만으로 이루어진 Nickel oxalate dihydrate로 회수됨을 확인하였다. 이로부터 전처리과정으로 소성과 환원, 침출제로 HNO₃, 추출제로는 옥살산 수용액을 이용함으로써 폐촉매로부터 고순도의 Ni 성분만이 선택적으로 회수가 가능함을 알 수 있었다.

감사

본 연구는 (주)코캣의 위탁연구로 수행되었기에 지면을 빌어 감사드립니다.

참고문헌

N.M Al-Mansi, N.M. Abdel Monem "Recovery of nickel oxide from spent catalyst" Waste Management 22 (2002) 85-90

Kyung-Ho Park, Jeong-Soo Sohn, Jong-Seok Kim, Sulfuric Acid Leaching 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)

한국자원연구소 연구보고서, "국내 석유화학 폐촉매로부터 유가금속의 회수"(1994)