

Ni-Mo계 폐 탈황촉매로부터 니켈의 선택적 회수를 위한 습식법에서 침출제의 영향

이태교, 한기보, 윤석훈, 박노국, 류시옥, 이태진*
 영남대학교 디스플레이화학공학부, 국가지정 연구실
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

Effect of the various leachants for the selective recovery of Ni from the spent Ni-Mo based catalysts

Tae Kyo Lee, Gi Bo Han, Suk Hoon Yoon, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

서론

석유 탈황 공정에 사용되는 촉매는 일반적으로 V, Mo, Ni, Al, Fe, Na 성분 등이 알루미늄이나 담체에 분산되어 있는 형태로 사용되고 있다. 석유정제 산업이 활발해짐에 따라 이용되는 금속 촉매의 사용량의 증가와 함께 폐촉매의 양도 증가하고 있는 추세다. 특히 원유가가 상승하면서 정유사는 잔사유를 부가가치가 높은 연료유로 변환시키기 위하여 HOU 공정 [HDS/(R)FCC]을 증설하거나 계획 중에 있다. 연료유 중 황 규제치가 심화되는 가운데 신 탈황공정이 필요하게 됨으로써 기존 탈황공정의 운전조건이 가혹하게 되어 폐촉매의 발생량은 증가되고 있는 추세다. 따라서 석유 탈황 폐촉매로부터 V, Ni, Mo 등과 같은 유가금속을 분리하여 회수하기 위한 공정의 개발은 자원 빈국인 우리나라에서는 환경보존의 측면 뿐만 아니라 발생된 폐자원을 재생자원으로 이용한다는 점에서 대단히 중요한 일이다. 또, 향후에는 국내에서도 폐기물처리 산업이 활성화 될 것으로 기대된다. 이 경우 폐촉매들의 효과적인 처리방법 확립은 국가적으로도 중요한 과제라고 생각되며, 현재 이를 위한 많은 연구가 진행 중이다.

폐촉매로부터 Mo, Ni, V 등의 유가금속에 대한 회수법으로 습식법이 일반적으로 사용된다. 일반적으로 알려진 습식법은 폐촉매에 함유된 황과 탄소 성분을 제거시킨 후 산이나 알칼리 수용액 등으로 침출시켜 회수하고자 하는 유가금속을 폐촉매로부터 수용액 내로 용출시켜 유가금속을 선택적으로 회수하는 방법이다. 일반적인 폐 탈황촉매에서 이용되는 담체는 주로 알루미늄으로 되어 있기 때문에 폐촉매의 침출과정에서 원하는 유가금속과 함께 Al 성분이 침출될 경우, 이로부터 원하는 유가금속을 선택적으로 재분리시켜야 하는 문제가 있다. 따라서 침출시 담체가 함께 용출되지 않도록 침출조건을 결정하는 문제들이 습식법에서 중요한 인자로 여겨진다. 또한 침출법에서 산 수용액과 알칼리 수용액의 적용은 대상이 되는 촉매의 종류와 회수하고자 하는 유가금속의 종류에 따라 결정된다.

본 연구에서는 석유탈황공정에 사용된 Ni-Mo계 폐촉매에 함유된 Ni 성분의 선택적 회수를 목적으로 다양한 산과 알칼리 수용액에 대한 침출제의 영향을 조사하였으며 효과적인 Ni 회수를 위한 조건을 찾고자 하였다.

실험

본 연구의 실험에 사용된 폐촉매는 국내 정유사 (SK, S-Oil, 현대오일뱅크)의 탈금속/탈황 공정에서 사용된 후 폐기되는 Ni-Mo계 탈황촉매이다. 폐촉매 속에 포함되어 있는 유분, 탄소 및 황 성분을 제거하기 위한 전처리 과정으로 배소공정에서 폐촉매를 Air 분위기, 400 °C에서 3 h 동안 소성시켰다.

원하는 금속성분을 용출시키기 위한 침출과정은 다음과 같이 수행되었다. 침출제로 이용된 산, 알칼리 수용액을 유리 반응조에 넣고 기름중탕을 이용하여 침출제의 온도가 70 °C로 유지시킨 후 폐촉매를 투입하였다. 산·알칼리 수용액의 손실을 막기 위해 환류 냉각시켰으며, 금속성분의 원활한 용출을 위해 교반 하에 3시간동안 숙성시켰다. 침출제로 사용된 산·알칼리 수용액은 HNO₃, (NH₄)₂CO₃, Na₂CO₃ 등이 증류수와 섞인 혼합액이었으며, 이 때 농도는 1 M로 고정시켰다. 기본적으로 사용된 침출제와 폐촉매의 양은 각각 250 ml와 10 g이었다.

유가금속을 용출시킨 후 잔사에 대한 정량분석을 위해 침출과정 후 여과하여 얻어진 잔사를 110 °C에서 12 h 동안 건조시킨 후 ICP (IntegraXL) 분석과 EDS (HORIBA/EX-250) 분석에 이용하였다. ICP정량분석을 위한 샘플의 전처리과정에서는 샘플에 혼합산을 가한 다음 고온·고압 조건에서 산 분해를 위해 Microwave (ETHOS Touch Control)가 이용되었다.

결과 및 고찰

Table 1은 1 M (NH₄)₂CO₃ 수용액이 사용된 침출과정 전·후의 폐촉매에 대한 EDS 분석결과이다. HNO₃, Na₂CO₃, (NH₄)₂CO₃ 등이 증류수와 혼합된 수용액이 침출제로 사용된 가운데 조성이 다른 두 가지 폐촉매를 이용하여 침출실험을 수행하였다. 이 결과에서 이용된 침출제 가운데 Na₂CO₃ 수용액의 경우에는 Fe와 V 성분이 용출됨으로써 Na와 Al 성분이 상대적으로 증가됨을 알 수 있다. 이때 Ni 성분의 조성에는 거의 변화가 없었다. (NH₄)₂CO₃ 수용액의 경우에는 Ni와 Al 성분을 제외한 기타 성분들이 다량 용출됨을 알 수 있으며 이를 통해 잔사에 남아 있는 Ni와 Al 성분과 수용액 상에 용출된 기타 성분들의 분리가 가능함을 알 수 있다. 특히 Sample 1의 경우에는 Ni와 Al 성분을 제외한 금속성분이 모두 용출된 결과를 얻었다.

Table 1. EDS analysis of the fresh and used catalysts [Unit: Atomic %]

		V	Ni	Al	Fe	Na
Sample 1	Fresh	4.18	11.9	72.4	3.4	5.2
	(NH ₄) ₂ CO ₃	—	15.3	84.7	—	—
Sample 2	Fresh	34.1	8.2	44.7	7.1	5.9
	Na ₂ CO ₃	8.1	9.2	54.4	3.1	52.2
	(NH ₄) ₂ CO ₃	12.1	5.4	79.5	3.0	0

Table 2는 침출과정 전·후의 폐촉매에 대한 ICP 분석결과이다. 침출과정 전의 폐촉매의 성분분석결과, V, Mo, Ni, Al 등의 다양한 금속성분들이 포함되어 있음을 알 수 있다. 침출과정은 70 °C에서 3 h 동안 수행되었다. 이와 같은 폐촉매가 Na₂CO₃ 수용액을 이용한 침출과정을 거친 후에는 V, Mo 성분이 주로 용출되었음을 알 수 있다. (NH₄)₂CO₃ 수용액을 이용한 침출과정을 거친 후에는 V, Mo, Na 성분들이 주로 용출되어 상대적으로 Al 성분에

대한 함량이 높아졌음을 알 수 있다. HNO₃ 수용액의 경우에는 V, Ni, Fe, Na 성분이 다량 용출되었으며 상대적으로 Al 성분에 대한 함량 수치가 높아졌음을 알 수 있다. 특히 HNO₃ 수용액에 의한 Ni 성분의 용출이 기타 침출제가 이용된 경우보다 용이하게 이루어졌음을 알 수 있다.

따라서 위의 결과들을 종합해 볼 때 Ni-Mo계 폐촉매에서 Ni 성분을 선택적으로 회수하는 과정에서는 다음과 같이 두 단계 공정이 필요함을 알 수 있다. 우선 첫 번째 단계에서 (NH₄)₂CO₃ 수용액을 이용한 침출과정에서 Ni 및 Al 성분과 기타 성분들을 분리시킨 후 두 번째 단계에서 HNO₃ 수용액을 이용한 침출과정에서 Ni 성분과 Al 성분의 분리시키는 것이다.

Table 2. ICP analysis of the fresh and used catalysts [Unit: %]

	Fresh	Na ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	HNO ₃
V	50.2	30.4	31.6	32.2
Mo	5.3	1.8	1.9	5.0
Ni	12.1	13.6	11.3	2.6
Al	24.6	21.6	51.1	58.7
Fe	2.9	3.5	3.7	0.8
Na	4.9	29.1	0.5	0.7

결론

본 연구에서는 Ni-Mo계 폐 탈황촉매에서 Ni 성분의 선택적 회수를 위해 다양한 산·알칼리 수용액을 침출제로 이용하여 그 영향이 조사되었다. 대표적으로 선정된 침출제로서 HNO₃, Na₂CO₃, (NH₄)₂CO₃ 수용액을 이용한 결과, 그 종류에 따라 용출되는 금속성분의 종류가 다름을 알 수 있다. 또한 이러한 다양한 침출제에 대한 영향을 조사해본 결과 다음과 같은 특성으로 Ni 성분의 선택적 회수가 가능할 것을 사료된다. (NH₄)₂CO₃ 수용액을 침출제로 이용하여 Ni 및 Al 성분과 기타 금속성분들을 분리시킨 후 농축된 Ni 성분이 포함된 잔사에서 HNO₃ 수용액을 이용한 2차 침출과정을 통해 Ni 성분을 선택적으로 Al 성분과 분리 용출시킴으로써 Ni-Mo계 폐 탈황촉매로부터 Ni 성분의 선택적 회수가 효율적으로 이루어질 것이다.

감사

본 논문은 산업자원부의 재원으로 한국생산기술연구원의 청정생산기술개발사업으로 수행된 연구임.

참고문헌

1. 김준규, 박형규, 이희선, 김성돈, “국내 석유화학 폐촉매로부터 유가금속의 회수” 한국자원연구소 연구 보고서(1994)
2. 김종화, 양종규, 이성식 “국내 석유공장의 탈황 폐촉매로부터 유가금속의 회수에 관한 연구” J. of Korean Inst. of Resources Recycling Vol. 5, No.3 (1995)
3. 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)