

## 국내 석유공장의 탈황 폐촉매로부터 유가금속의 회수에 관한 연구

김종화\* · 양종규 · 이성식

\*장원대학교 공업화학과, 동아대학교 화학공학과

### Recovery of Valuable Metals from the Desulfurizing Spent Catalyst Used in Domestic Petrochemical Industry

Jong-Hwa Kim\*, Jong-Gyu Yang and Sung-Sik Lee

\*Chem.Tech.,Chang-Won Natl Univ., Chem.Eng.,Dong-A Univ.

#### 요 약

탈황 폐촉매 중에 함유되어 있는 Ni, V 및 Mo을 배소, 암모니아 침출 및 용매추출법을 이용하여 분리·회수하는 프로세스에 대하여 연구하였다. 폐촉매를 400°C로 3시간 동안 배소한 후, 20mesh 이하로 분쇄하여, 고액비 50 g/dm<sup>3</sup>의 조건에서 100 g/dm<sup>3</sup>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 침출제로 하여 80°C에서 침출한 결과 Ni, V 및 Mo의 침출율은 각각 81.2%, 65%, 87.5%이었다. 이 침출액을 방냉하면 침출액 중의 74%의 V이 바나듐산 나트륨염의 형태로 침전되어 순도 95.7%의 V을 회수할 수 있었다. 1차 침출 후의 잔사에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 가하여 1000°C에서 재차 배소한 후, 온수에 침출하여 잔존된 Mo과 V을 95% 이상 침출되었다. 1차 침출액 중의 Ni, V 및 Mo을 용매추출법으로 분리·정제하였다. 용액 중의 Ni는 MSP-8, V은 TOMAC을 추출제로 하여 추출·분리하고 Mo은 raffinate로 분리하였다. Batch 추출에 의하여 Ni은 95%, V은 98%가 유기상에 추출되었으며, 역추출액에 환원제를 첨가하여 순도 99%이상의 V을 회수하였다.

#### ABSTRACT

The recovery and separation process of nickel, vanadium and molybdenum from spent desulfurizing catalyst of petrochemical industries was studied. This process was carried out wet process which is consist of roasting, ammonia leaching and solvent extraction techniques. The metal ions of Ni, V and Mo as valuable components were treated by roasting them at low temperature, 400°C in first step, and then dissolved out at 80°C with ammonium carbonate solution. After cooling them at room tempertaure, vanadium was recovered from mother liqour in the form of precipitate, sodium vanadates The Second step, roasting the catalyst which is added sodium carbonate at 1000°C, was employed. Leaching with distilled water gave a two phase resultant, solution contaning Ni, V and Mo and solid residue containing silica, aluminium and iron. A solvent extraction technique using various extractants, MSP-8, TOMAC, LIX64N was effective for the extraction and separation of three metals from the ammonical liqou.

#### 1. 서 론

산업폐기물은 많은 유해 중금속을 함유하고 있어 매립이나 해양투기로 이를 처리할 경우 2차 공해의 문제를 야기시킨다. 이들 중금속 중에는 침탄산업의 원료가 되는 희유금속도 상당량 포함되어 있으며, 우리나라에서 생산되지 않는 금속도 함유되어 있다.

따라서, 산업폐기물 중에 함유된 희유금속 등 유가금속

을 분리하고 회수하기 위한 공정의 개발은 환경보전 뿐만 아니라, 자원 재활용의 관점에서 대단히 중요한 과제이며, 현재 이를 위한 많은 연구가 진행 중이다<sup>1-4)</sup>.

본 연구는 대기오염의 방지를 위하여 석유 중에 함유된 황성분을 제거하기 위한 탈황공정에 사용되는 촉매가 촉매독으로 인하여 활성을 잃고 폐기되는 폐촉매를 대상으로 하여, 그 속에 함유되어 있는 희유금속을 회수하고자 하였다. 일반적으로 석유탈황공정에 사용되는 촉매는 Co(Ni)-

Mo(W)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가장 많다. 즉, 석유의 탈황촉매는 알루미늄을 담체로 하고, 촉매성분인 몰리브덴, 텅스텐, 니켈, 코발트 등이 담지된 형태로 이루어져 있기 때문에, 많은 유가금속이 함유되어 있다. 석유정제 산업이 활발해 짐에 따라 폐기량도 증가하고 있어서 석유탈황 폐촉매로부터 유가금속의 분리에 관한 많은 연구가 필요하다. 폐촉매로부터 바나듐 및 몰리브덴의 분리·회수, 그리고, 재자원화에 관하여 알려진 연구로는, 폐촉매를 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 배소하여 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 및 NaVO<sub>3</sub>로 변화시킨 후, 물로 침출하고 여기에 암모늄염을 가하여 바나듐을 NH<sub>2</sub>VO<sub>3</sub>의 염으로 석출한 후, 가소하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 형태로 바나듐을 회수하고, 추잔액에 염산을 가하여 몰리브덴을 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>로 회수하는 침전회수법<sup>12)</sup>이 있으나, 이 방법은 니켈의 분리가 곤란하다. 또한, 비교적 저온에서 배소한 후, 탄산나트륨 또는 수산화나트륨으로 몰리브덴, 바나듐을 침출하는 저온 배소법이 있으나, 침출공정에 가압이 필요한 단점이 있다.

Komasawa 등은 적절한 배소법, 침출법 및 용매추출법을 이용하여 순도 높은 몰리브덴, 바나듐 및 니켈의 회수법을 제안하였다<sup>9)</sup>. 그러나, 이 방법도 배소 및 침출의 조건, pH, 공존이온 및 조성의 변화에 따른 추출제의 선정 및 추출 조건의 확립 등의 문제점을 안고 있다.

본 연구에서는 배소, 침출 및 용매추출법에 의하여 탈황 폐촉매로부터 고순도의 Ni, V 및 Mo을 분리·회수하고자 실험을 통하여 최적조건을 결정하고, 이를 위한 프로세스를 개발하였다.

## 2. 실험 및 실험방법

### 2.1. 시료 및 시약

석유탈황 폐촉매는 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계로 직접탈황 공정에 사용된 폐촉매를 시료로 사용하였다. 배소공정에서 첨가제로는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을, 침출공정에서 침출제로는 NaOH 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 사용하였다. 추출평형 등의 실험에서 사용된 합성액을 조제하기 위하여 금속무기염인 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 및 NaVO<sub>3</sub>는 모두 일본 Wako Pure Chemical 제의 특급시약을 사용하였으며, 추출제로는 중성유기인산계의 TBP (tri-n-butyl phosphate)와 산성계의 MSP-8 (di(2-ethylhexyl) monothiophosphoric acid)는 일본 Daihachi 화학(주)의 공업용의 추출제를, 4급 암모늄염계의 KEX-L-84; TOMAC (tri-n-octylmethylammonium chloride)은 일본 Koei화학(주)의 공업용을, 킬레이트 추출제인 LIX64N (2-hydroxy-5-dodecylbenzophenone)은 Henkel Hokusui제의 공업용 추출제를 각각 이용하였다. 한편, 이들 추출제의 유기상 농도를 조절하기 위

하여 kerosene을 희석제로 사용하였다.

### 2.2. 배소 실험

탈황 폐촉매를 배소하기 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 이용하였다. 석영제 반응관에 촉매를 83 g 충전하고 수직형 튜브식 전기로 (Toyo Seisakusyo Electric Furnace, Type CB-105)에 장착한 후, 하부에서 공기를 공급하면서 1.5 dm<sup>3</sup>/min의 통기량으로 3시간 배소하였다. 이 때, 염을 첨가하지 않은 계, 탄산나트륨 및 탄산암모늄을 각각 첨가한 계로 나누어 배소하였다. 물이 채워진 트랩에서 유분을 회수하고, 황산의 트랩에서는 황분을 회수하였다. 배소한 촉매는 대기 중에 방냉한 후, ball mill로 분쇄하고 20 mesh 이하의 것을 침출실험의 시료로 사용하였다.

### 2.3. 침출 실험

배소된 촉매의 침출제로는 탈이온수, 수산화나트륨, 탄산암모늄의 수용액을 이용하였으며, 시료와 침출제의 고액비를 변화시켜 500 cm<sup>3</sup>의 나선형 플라스크에 넣고 oil bath 내에서 환류조건 하에서 침출하였다. 유조 내의 온도를 80°C로 하고, 수도수로 환류 냉각하면서 3시간 반응시킨 후, 여과하여 얻은 용액을 침출액으로 사용하였다

### 2.4. 추출 실험

침출액 중에 용해된 각종 금속을 용매추출법으로 분리하기 위하여 Kerosene으로 희석하여 농도를 조절된 추출제와 침출액, 혹은 금속이온이 용해된 합성액의 O/A비율 1 : 1로 하여 삼각 플라스크에 넣고 밀폐한 후, 25±0.1°C의 항온진

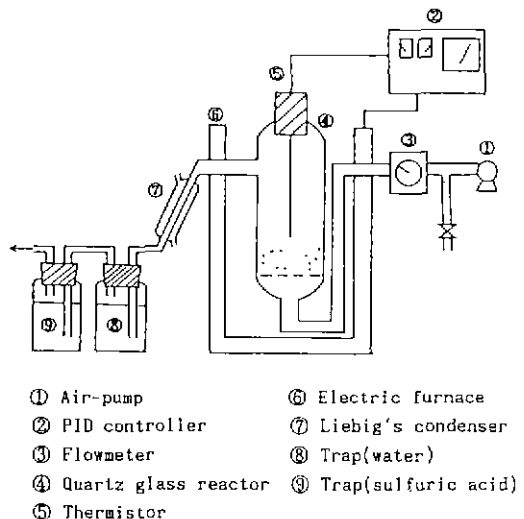


Fig. 1. Schematic diagram of roasting experiment

탕조에서 3시간 진탕시켜 평형에 도달시킨 후, 상분리가 완전히 이루어질 때까지 정치하여 유기상과 수용상으로 분리하였다. 그 후, 피펫으로 수용상을 채취하여 잔존금속 농도와 평형 pH를 측정하였다. 한편, 금속이 추출된 유기상은 역추출제를 이용하여 금속을 역추출한 후, 물질수지에 의하여 추출된 양을 확인하였다.

### 2.5. 분석 방법

배소에 의한 촉매의 화학 조성변화는 X선 회절분석장치(Rigaku, model O/MAX-3C)로 조사하였으며, 배소공정에서 촉매로부터 탈리되는 황의 농도 변화, 그리고 침출액 및 추출조작 전후의 각종 수용액 중의 금속이온농도는 ICP발광분석장치(Nippon Jarrel Ash, model ICAP-575) 및 원자흡광분광광도계(Nippon Jarrel Ash, model AA-880 mark II)에 의하여 정량하였으며, 탄소분은 TG의 변화량으로 측정하였다. 침출액의 pH와 추출 후 추출액의 평형 pH는 25±0.1°C의 조건에서 pH meter(Orion Research 제. model 611)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전량 분석

폐촉매 중의 함유 원소는 다음과 같은 Sato<sup>6)</sup>의 방법에 의

하여 분석하였다. 촉매시료 0.2 g을 테프론 용기가 내장된 스테인레스제 분해용기(Uniscal Decomposition Vessels사제, 길이 105 mm, 내경 56 mm)에서 질산(13.5 N) 및 블루오르화 수소산(46%함량)을 각각 2 cm<sup>3</sup>을 가하여 용기를 밀봉하였다. 약 30분간 대기 중에 방치 후 열풍건조기 중에서 110°C, 1시간 가열하였다. 2시간 정도 방냉한 후, 불소이온의 마스킹을 위하여 4wt% 붕산 수용액을 25 cm<sup>3</sup> 첨가하여 다시 100°C에서 1시간 가열하였다. 방냉 후, 원심분리(3000 rpm, 10 min)하여 미용해 잔사와 용액을 분리하고, 용액을 회석하여 용존된 각 금속농도를 측정하였다. 이를 정량분석한 결과를 Table 1에 나타내었다

폐촉매 중에는 Al, Ni, Mo, Na, Si 및 V 등이 다량 함유되어 있으며, 그외에도 다양한 금속이 존재함을 알 수 있었다. 여기서 목적성분인 Ni, V 및 Mo에 대한 Al의 함유율이 훨씬 높기 때문에, 침출단계에서 Al등의 다량성분의 침출 억제제가 다음의 분리공정에 유리하다.

### 3.2. 유분 및 황의 제거

폐촉매에 함유된 금속을 효과적으로 침출하기 위하여 촉매 표면에 부착되어 있는 잔존유분인 탄소 및 황을 제거하여야 한다<sup>7,8)</sup>. 따라서, 폐촉매의 표면 상에 부착된 탄소 및 황을 2-2절과 같은 배소법 또는 아세톤과 리그로린으로 직접 폐촉매를 세척하여 제거한 후, 침출실험한 결과를

Table 1. Metal compositions of desulfurizing spent catalyst

|            |         | [mg/g-solid] |         |            |         |
|------------|---------|--------------|---------|------------|---------|
| Components | Content | Components   | Content | Components | Content |
| Al         | 276     | Mg           | 0.3     | Si         | 683     |
| Ca         | 2.2     | Mn           | 0.4     | V          | 128     |
| Co         | 0.9     | Mo           | 40      | W          | 5.1     |
| Cu         | <0.1    | Na           | 84.1    | Zn         | 0.7     |
| Fe         | 23.2    | Ni           | 64      |            |         |
| K          | 29      | Pb           | 0.1     |            |         |

Table 2. Leaching results after roasting and washing of spent catalyst

(Leaching time : 3 hr, S/L : 50 g/dm<sup>3</sup>, Temp. : 80°C, Leachant : 100 g/dm<sup>3</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

| Condition<br>Metal<br>Components | Roasting                               |                     | Ligron                                 |                     | Aceton                                 |                     |
|----------------------------------|--|---------------------|--|---------------------|--|---------------------|
|                                  | Leached Metal<br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | Leached Rate<br>[%] | Leached Metal<br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | Leached Rate<br>[%] | Leached Metal<br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | Leached Rate<br>[%] |
| Ni                               | 1355                                   | 56                  | 810                                    | 34                  | 1181                                   | 49                  |
| V                                | 3094                                   | 60                  | 1493                                   | 29                  | 2158                                   | 42                  |
| Mo                               | 1123                                   | 82                  | 132                                    | 9                   | 181                                    | 13                  |
| Al                               | 90                                     | 2                   | 28                                     | 0.6                 | 37                                     | 0.8                 |

Table 2에 나타내었다.

이 결과, 유기용매에 의한 세척법보다는 배소에 의한 유분 및 황의 제거가 침출에 더욱 효과적임을 알 수 있었다. 중에 함유된 유분 및 황의 잔량을 분석한 결과는 Fig. 2와 같다. 400의 조건에서 유분과 황은 촉매로부터 전부 제거됨을 알 수 있었다.

**3.3. 침출반응**

폐촉매를 400°C에서 배소하여 유분을 완전히 제거한 후, 여러가지 침출제를 이용하여 고액비 1: 10 Kg/dm<sup>3</sup>로 침출 실험을 행하여 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다.

이 결과로부터 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 Ni, V 및 Mo의 침출에 가장 효과적임을 알 수 있었다. 이는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 Mo, V과는 옥

소착이온, Ni과는 아민착이온을 형성하기 때문으로 알려져 있다<sup>9)</sup>. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 이용하여 배소된 폐촉매를 침출할 경우, 최적의 고액비를 조사하기 위하여 100 g/dm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액에 폐촉매의 양을 변화시켜 가며 침출을 행한 결과는 Table 3과 같다. 복적금속인 Ni, V 및 Mo의 침출효과가 우수하고, Al이 억제되는 고액비 50 g/dm<sup>3</sup>의 조건에서 촉매에 함유되어 있는 Ni, V 및 Mo의 침출율은 각각 8 1, 87, 65%로 나타났다.

이 침출액을 상온에서 24시간 방냉하면 백색 결정의 침전이 형성된다. 이 침전물을 3N-HCl로 재용해하여 침전석출물 중의 성분을 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다 V 이 96.6%의 순도로 함유되어 있으며, Ni 1.7, Mo 1.4, Si 0.35, Al이 0.1%이하로 각각 함유되어 있었다. 또한, 침전

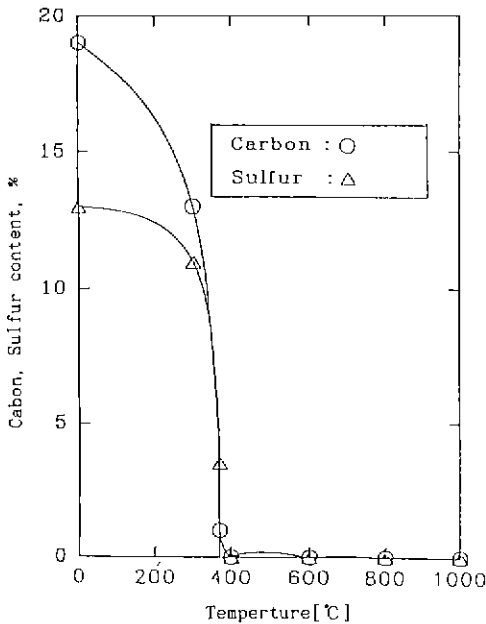


Fig. 2. Effect of roasting temperature on carbon and sulfur removal(Aeration rate : 1.5 dm<sup>3</sup>/min).

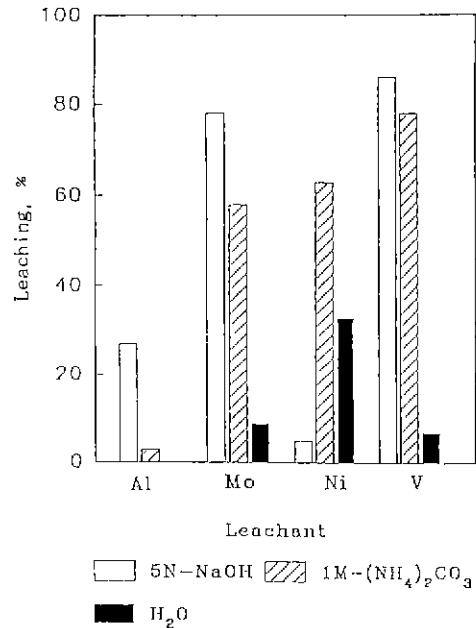


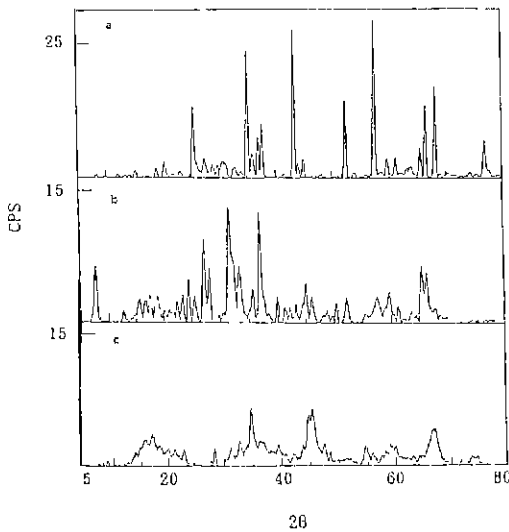
Fig. 3. Determination of leachant on metal dissolution from the roasted catalyst (without salt, at 400°C)

Table 3. Effect of pulp density on leaching of spent catalyst (Leachant : 100 g/dm<sup>3</sup>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Time : 3 hr, Temp.:80°C)

| Meal | pulp density [g/dm <sup>3</sup> ] |             |             |             |
|------|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|
|      | 10                                | 50          | 100         | 200         |
| Al   | 44(1.6)                           | 140 (1.0)   | 200 (0.7)   | 75 (0.1)    |
| V    | 1100(85.9)                        | 5600 (87.5) | 9300 (72.2) | 2700 (10.5) |
| Mo   | 360(90.0)                         | 1300 (65.0) | 2300 (57.5) | 4000 (50.0) |
| Ni   | 490 (76.5)                        | 2600 (81.2) | 4200 (65.6) | 4600 (35.9) |

**Table 4.** Chemical compositions of precipitate obtained by cooling and storing of leach liquor at room temperature [mg/g]

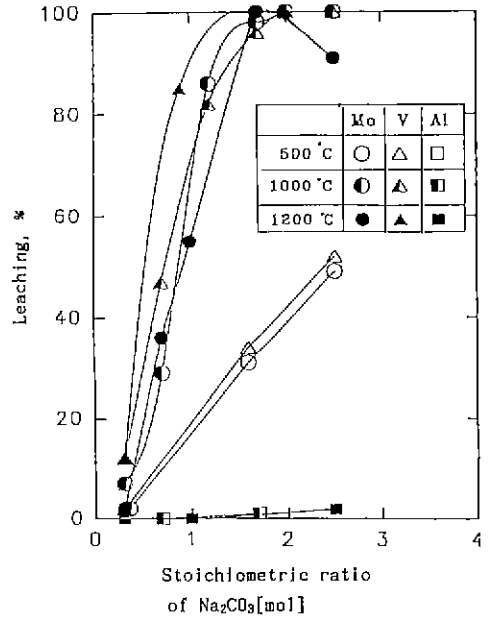
| Metal components | Content [mg/g-solid] |
|------------------|----------------------|
| Al               | 0.54                 |
| Ca               | 0.44                 |
| Fe               | 0.98                 |
| Mg               | 0.12                 |
| Mn               | 0.20                 |
| Mo               | 8.0                  |
| Ni               | 10                   |
| Si               | 1.9                  |
| V                | 560                  |
| W                | 0.92                 |
| Zn               | 0.24                 |



**Fig. 4.** X-ray pattern of roasted spent catalyst (a) no additive (b) with sodium carbonate (c) with ammonium carbonate.

중의 V의 형태를 X선 회절로 조사한 결과, 이 결정은  $NH_4VO_3$ ,  $(NH_4)_4V_2O_{11}$ ,  $(NH_4)_2V_3O_8$  등의 비나뎀산암모늄으로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 이 침전석출에 의한 분리조작은 V의 회수방법의 일부로서 채택할 수 있으며, 침출액 중에 함유된 V의 74%를 회수할 수 있었다. 이 침전을 NaOH 수용액으로 용해한 후 재결정 처리하여 고순도화할 수 있다.

한편, 촉매를 배소할 때 첨가되는 염의 효과를 조사하기



**Fig. 5.** Effect of roasting temperature and addition of sodium carbonate on leaching from spent catalyst.

위하여  $Na_2CO_3$  또는  $(NH_4)_2CO_3$ 을 중량비 1 : 1로 첨가하여, 1000°C에서 3시간 배소한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 촉매 단독으로 배소한 계를 (a)에,  $Na_2CO_3$ 의 첨가 계는 (b)로서,  $(NH_4)_2CO_3$ 의 경우는 (c)로 각각 pattern을 나타내었다.

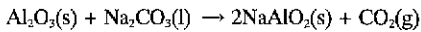
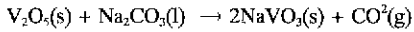
촉매 단독으로 배소한 경우, 각종 함유금속이 산화물의 강력한 피크를 나타내고 있으나, 염류를 혼합하였을 때는 다른 화학종으로 변화되어 있음을 보여준다. 특히,  $Na_2CO_3$ 를 첨가한 경우는 금속류가 나트륨염의 형태로 변화되어 있어, 침출 공정에서 효과적임을 알 수 있다.

따라서,  $Na_2CO_3$ 의 첨가량을 변화시켜 여러 온도에서 배소시킨 후, 온수로 침출한 결과는 Fig 5와 같다.

$Na_2CO_3$ 를 Mo과 V의 몰 당량비의 2배 상당량 ( $Na_2CO_3$ /mol of  $MoO_3+V_2O_5$ )으로 첨가하여 1000°C에서 배소하면 95%이상의 Mo와 V이 침출됨을 알 수 있었다. 배소온도 1200°C에서는 Mo의 침출율이 오히려 감소되었으며, 이것은 일부의 Mo이 승화되어 제거된 것으로 추정할 수 있다. Al의 경우는 모든 조건에서 3% 이하로 침출되었으며, 이들 이외의 다른 금속들은 거의 검출되지 않았다. 이들 세 금속이 온수에 의하여 침출이 가능한 것은 배소공정에서 다음 식과 같이  $Na_2CO_3$ 과 고온에서 반응하여 나트륨염이 형성되기 때문이다.

**Table 5.** Metal extraction from leach liquor with various extractants (organic phase : 25-vol. % extractant. acidity of feed liquor . pH 9.1) [extraction %]

| Extractants | Ni   | Mo   | V    |
|-------------|------|------|------|
| TBP         | 8.1  | 10   | 4.8  |
| LIX64N      | 99.5 | 16.7 | 12.3 |
| MSP-8       | 82.2 | 3.3  | 0    |
| KEX-L-84    | 99   | 26.7 | 18   |



이것은 Fig. 4(b)의 X선 분석 결과와 일치한다.

이상의 결과로부터, 폐촉매를 100 g/dm<sup>3</sup>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 침출액에 1단계 침출하고, 여과하여 Ni, V 및 Mo의 침출액을 얻은 다음, 잔사를 채취하여 여기에 Mo와 V의 양론비 2배의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 가하여 1000°C에서 재차 배소하고, 잔존의 Mo과 V를 온수침출에 의하여 회수하는 2단계의 침출공정을 이용하면 폐촉매 중의 Mo, V은 98%이상, Ni은 81%를 회수할 수 있었다.

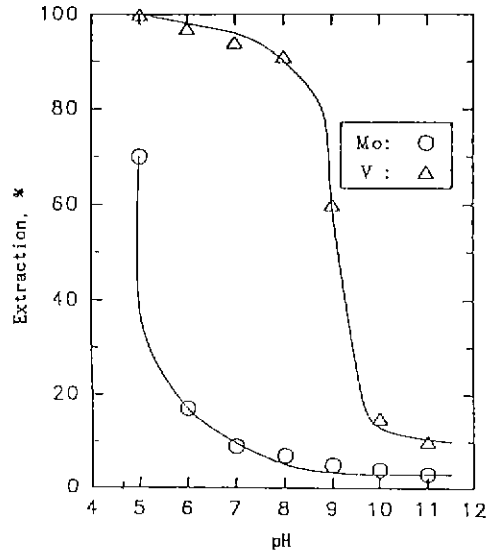
### 3.4. 용매추출법에 의한 분리정제

폐촉매 중의 Ni, V 및 Mo의 분리정제에는 용매추출법이 효과적이라고 알려져 있다<sup>10)</sup>. 폐촉매를 400로 배소하고, 고액비 50 g/dm<sup>3</sup>의 조건에서 1N-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 침출하여 Ni, V 및 Mo가 각각 81, 87 및 65%가 함유되어 있는 pH 9.5인 침출액을 얻었다. 이 침출액으로부터 Ni, V 및 Mo를 추출 분리하기 위하여 사용된 추출제는 TBP, LIX64N, MSP-8, TOMAC 등이며, 이들 추출시약은 25 vol%의 농도로 kerosene으로 희석하였다. 추출제와 침출액의 O/A 비율 1 : 1로 하고 3시간 동안 항온조에서 진탕하여 평형에 도달하게 한 후, 각 금속의 추출율을 구하였다. 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

공급액의 pH를 조절하지 않고 그대로 추출에 도입한 조건에서 Ni만이 LIX64N<sup>10)</sup>, TOMAC에 의하여 잘 추출됨을 알 수 있다.

한편, 각 금속의 추출제에 대한 특성을 조사하기 위하여 합성 수용액과 이들 추출제를 이용하여 추출을 행하였다. Table 5에서 보여 주듯이 여과액을 그대로 추출에 도입하여 사용할 경우, Ni만이 추출분리 효과가 뛰어났기 때문에 Mo과 V의 계에 대하여 검토하였다.

TOMAC을 추출제로 이용하여 Mo, V을 추출한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.



**Fig. 6.** Effect of pH on V and Mo extraction with TOMAC (25 vol.% TOMAC, [Mn<sup>+</sup>]=1.0 g/dm<sup>3</sup>, O/A=1).

pH가 5 이하의 영역에서는 두 금속이 효율적으로 추출이 가능하나 pH 7~8 부근에서는 V만이 선택적으로 추출이 가능함을 알 수 있었다 TOMAC의 분자구조에는 염소기를 함유하고 있기 때문에 염산을 이용하여 V이 주로 추출된 유기상과 접촉시켜 역추출을 행한 결과, Mo은 100% 역추출이 가능하였으나, V의 경우 추출과 역추출에 의한 수용상의 농도치가 양론적으로 일치하지 않고 유기상 중에 상당량의 V이 잔존하였다. 이것은 유기상에 추출된 V이 5가의 산화상태<sup>11)</sup>를 보이고 있기 때문으로 유기상의 추출종 중의 V에 환원제가 첨가된 역추출제를 사용함으로써 효율적인 분리가 될 것으로 기대하여 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 아스콜빈산의 환원제를 첨가하기로 하였다. 그 결과, Table 6에 나타난 것과 같이 환원제를 첨가함으로써 Mo의 역추출율은 억제되었으며, V은 증가하는 결과를 얻었다.

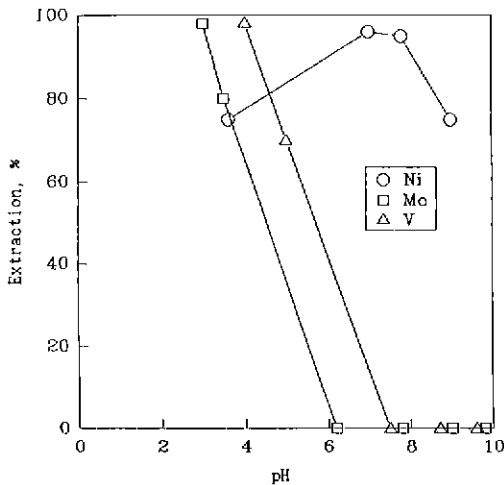
한편, Komasa와 TBP에 의한 이 두 금속의 추출은 염산이온의 농도가 극히 높은 영역 (약 10M-HCl)의 수용액 조건에서 V이 1, Mo이 2의 분배비(D)를 나타냄)에서 추출이 이루어지므로 침출 여과액, 혹은 Ni 추출 후의 raffinate로부터 이들 금속을 추출하는 것은 적당하지 않다는 결론을 얻었다<sup>12)</sup>.

이들 금속이 함유된 탄산암모늄 수용액으로부터 MSP-8에 의한 금속의 추출에 미치는 pH 의존성을 Fig. 7에 나타내었다.

Ni은 pH7 이상의 영역에서, Mo은 pH 6 이하, V은 pH 3

Table 6. Stripping results with various acidic solutions

| Stripping solution  | Stripping percentage |       | Mole ratio of [V]/[Mo] |
|---|----------------------|-------|------------------------|
|   | V                    | Mo    |                        |
| 1M-HCl  | 75.6                 | 100   | 17.9                   |
| 1M-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 76.7                 | 37.5  | 46.9                   |
| 1M-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1M-Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub><br>(pH 1.3) | 80.0                 | 1.83  | 1.06×10 <sup>3</sup>   |
| 1M-Ascorbic acid<br>(pH 2.1)  | 81.9                 | 0.407 | 4.44×10 <sup>3</sup>   |
| 0.01M-HCl+ 1M-Ascorbic acid<br>(pH 1.8)   | 96.3                 | 0.310 | 7.45×10 <sup>3</sup>   |

Fig. 7. Effect of pH on metal extraction with MSP-8 (25 vol.% MSP-8, [Mn<sup>2+</sup>]=1.0 g/dm<sup>3</sup>, O/A=1).

이하의 영역에서 거의 완전히 추출이 가능하였으나, Mo과 V의 추출에 대한 선택성이 결여되어 사용하기 어려운 것으로 사료되었다.

MSP-8에 대한 금속의 추출반응은 양이온 교환에 의하여 진행된다고 생각할 수 있으며, pH 5 이상의 영역에서 Mo, V의 추출이 급격히 감소되는 현상은 수용액 중의 이들 금속이온이 H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>VO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, V<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>3-</sup> 등의 음이온종으로 거동하기 때문이라 예상된다. 따라서, LIX64N에 의한 추출제에 있어서도 이 두금속에 대한 선택성을 기대하기 어려웠다.

이상의 결과로부터 침전의 형태로 떠나뒀을 회수한 침출 여과액 (pH = 9.1)을 전처리하지 않고 그대로 MSP-8의 추출제로 Ni를 추출 분리하였다. 이 때, 추출액의 평형 pH는 7.9이었다 따라서, Ni의 추출 후의 추출상을 그대로 TOMAC에 추출할 경우, V은 유기상에 추출되며 Mo은 추출

상으로 각각 분리가 가능함을 알 수 있었다.

### 3.5. 분리·회수 프로세스

이상의 실험 결과로부터 탈황 폐촉매로부터 배소, 침출, 정제의 3단계를 기본 구조로하여, Ni, V 및 Mo을 분리 회수하는 프로세스를 Fig. 8에 나타내었다. 폐촉매를 400°C에서 3시간 배소한 후, 분쇄하여 20 mesh 이하의 것을 사용하였다. 100 g/dm<sup>3</sup>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 침출제로 하여 80°C에서 침출하여 Ni, V 및 Mo을 주성분으로 하는 1차 침출액을 얻었다 이 침출액을 실온으로 냉각하면 V을 주성분으로 하는 침전이 석출되는데, 이는 침출액 중의 74%에 상당하는 V이 회수되었으며, 그 순도는 95.7%를 나타내었다. 1차 침출 후의 잔사를 재차 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 혼합하여 1000°C에서 배소하고 온수에 의하여 침출하면 잔존의 Mo, V이 효율적으로 용출이 가능하였다.

1차 침출액으로부터 V이 석출되고 남은 여과액 (pH=9.1)을 MSP-8/Kerosene (25vol%)의 추출제로 Ni를 추출한 후, 3N-HCl로서 역추출하면 batch 추출조작으로 순도 95%의 Ni를 얻을 수 있었다. 그 후 Mo, V이 함유된 추출상을 그대로 TOMAC과 접촉시켜 V을 추출하고 환원제가 함유된 역추출제로 고순도의 V을 분리할 수 있었다. 한편, Mo은 추출액으로 회수하였다.

## 4. 결 론

석유탈황 폐촉매로부터 Ni, V 및 Mo의 분리·회수를 위하여 배소, 침출, 용매추출법으로 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 탈황 폐촉매의 배소조건으로는 침출실험을 통하여 배소온도 400°C, 통기량 1.5 dm<sup>3</sup>/min, 배소시간 3 시간의

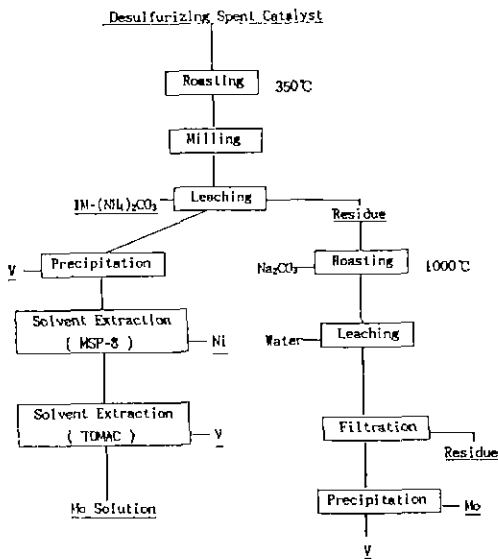


Fig. 8. Process for recovery of Mo, V and Ni from desulfurizing spent catalyst

최적조건을 구하였고, 배소 후 촉매의 침출제로서  $(NH_4)_2CO_3$ 가 Ni, V 및 Mo의 침출에 효율적이었다.

- $(NH_4)_2CO_3$  용액을 침출제로 할 때, 침출 반응온도 80°, 침출제의 농도 100 g- $(NH_4)_2CO_3/dm^3-H_2O$ , 고액비 50 g-sample/ $dm^3$ -leachant, 침출시간 3시간으로 침출액 중의 Ni, V 및 Mo의 농도는 각각 2.6, 5.6, 1.3 g/ $dm^3$ , 촉매로부터의 침출율은 각각 81, 87, 65%로 나타났다. 한편, 이 침출액을 방냉하면 침출액 중의 74%의 V이 바나듐산 암모늄의 형태로서 침전으로 회수되고, 이 침전 중의 V의 순도는 95.7% 이었다.
- 1차 침출 후의 잔사에  $Na_2CO_3$ 를 가하여 1000°C에서 재차 배소하여 온수에 침출하면 잔존된 Mo, V이 95% 이상의 침출율을 보이고, 이것을 침전석출법에 의하여 회수하였다.
- 1차 침출액의 여과액 중의 Ni, V 및 Mo을 용매추출법으로 분리정제하였다. 용액 중의 Ni은 MSP-8, V은 TOMAC을 추출제로 하여 추출분리하고 Mo은 raffinate로 분리하였다. Batch 추출에 의하여 Ni은 95%, V은 98%의 상태로 유기상에 추출되었으며, 역추출액

에 환원제를 첨가하면 V은 99% 이상의 순도로서 회수 가능하였다.

### 감 사

본 연구는 과학기술처 연구과제 [KR-93(T)-15]의 위탁연구로 수행되었기에, 지면을 빌어 감사드립니다.

### 참고문헌

- Y. Mizutani, Y. Hirashima, Y. Makiyama, and T. Shirahase: "Recovery of Mo and V from Spent Desulfurizing Catalyst", Kagaku Kogaku Symp. Series, 31, 36(1992).
- S. Toda: "Recovery of Molybdenum and Vanadium from Spent Desulfurizing Catalyst", Shigen Sozai Gakkaishi, 105,265(1989).
- 舉田榮一, 金鍾和: "廢棄物からレアメタルズを回收するプロセス", 케미칼엔지니어링, 39, 3, 33(1994), 駒澤勳 "廢燻媒からの金屬有價物の回收プロセス" ibid., 39, 3, 19(1994).
- A. J. Chaudhary, J. D. Donaldson, S. C. Boddington and S. M. Grimes: "Heavy Metals in Nickel value from a Spent Catalyst", Hydrometallurgy, 34, 137(1993).
- I. Tsuboi, T. Hashimoto, E. Kunugita and I. Komasaawa: "Recovery of Rare Metals from Spent Desulfurizing Catalyst", Kagaku Kogaku, 19, 722(1993).
- K. Sato: "Simultaneous Multielemental Analysis of Coal Fly Ash", Energy and Environment Laboratory Report, No.283051(1984).
- 岡本康昭: "高分散型脫硫燻媒の開発", 日本化學工學會, 1, 87(1994).
- Y. Akai and Y. Okamoto: "Preparation of Hydrodesulfurization Catalysts with High Activity", Catalyst(in Japanese), 34, 236(1992).
- 黒川伸洋: "劣化脫硫燻媒からの溶媒抽出による有價金屬の分離回收プロセス, M. Sc Thesis, 大阪大學 (1984).
- G. M. Ratcey and A.W. Ashbrook: "Solvent Extraction", Part II, P 342, Elsevier, Amsterdam (1979).
- 乗松穂高: "逆抽出過程に還元反應を組みこんだ第四級アンモニウム鹽によるMoとVの高度分離", B. Sc Thesis, 大阪大學 (1989).
- I. Komasaawa and J. H. Kim Private Communication.