

## 석유 廢觸媒로부터 白金 回收를 위한 擔體의 黃酸溶解

\*李在天 · 鄭鎮己 · 金炳洙 · 金珉奭 · 趙永洙\*

한국지질자원연구원, 자원활용소재연구부, \*한국자원재생공사

### Sulfuric Acid Dissolution of Carriers for Recovering Platinum from the Spent Petroleum Catalysts

\*Jae-chun Lee, Jinki Jeong, Byung-su Kim, Min Seuk Kim and Young Soo Cho\*

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon, Korea 305-350

\*Korea Resources Recovery & Reutilization Coporation, Incheon, Korea

#### 요 약

백금을 함유하고 있는 폐촉매가 정유공장과 화학공장에서 발생하고 있다. 백금은 고가일 뿐만 아니라 희귀하고 뛰어난 물성으로 인하여 오래 전부터 회수대상이 되어 왔다. 본 연구에서는 알루미늄이나 구성된 폐촉매의 담체를 황산으로 용해하여 불용성 백금을 농축하는 방법으로 석유 폐촉매로부터 백금을 회수하고자 하였다. 황산에 일부 용해된 백금은 알루미늄을 환원제로 사용하는 세멘테이션법으로 회수되었다. 온도, 시간, 황산농도, 광액농도 등이 담체의 용해에 미치는 영향을 조사하였다. 담체가  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 구성된 폐촉매를 6.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액으로 100°C에서 2시간 동안 용해하였을 때 알루미늄의 용해율은 약 95% 정도이었다. 담체가  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 혼합물로 구성되어 있는 경우, 4시간 용해하였을 때 약 92%의 알루미늄이 용해하였다. 담체를 황산으로 용해 한 다음 백금을 회수하는 방법을 이용하여 석유 폐촉매로부터 99% 이상의 백금을 회수할 수 있었으며 동시에 황산알루미늄을 부산물로 얻었다.

**주제어:** 석유 폐촉매, 백금, 알루미늄, 회수, 황산용해

#### Abstract

Spent catalysts containing platinum were generated in petroleum refinery and other chemical industries. The reclamation of platinum metals from such wastes has long been attempted in view of their rare, expensive and indispensable nature. In this study, the recovery of platinum from petroleum catalysts was attempted by a method consisting mainly of dissolving alumina carrier with sulfuric acid thereby concentrating insoluble platinum. Also, platinum dissolved partially in sulfuric acid was recovered by a cementation method using aluminum metal as a reductive agent. The effect of temperature, time, concentration of sulfuric acid, and pulp density on the dissolution of carrier was investigated. When the carrier of platinum catalyst was  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  about 95% alumina was dissolved in 6.0 M sulfuric acid at 100°C for 2 hours. When the carrier was the mixture of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  about 92% was dissolved after 4 hours. As a result, more than 99% of platinum could be recovered by this method and aluminum sulfate was also obtained as byproduct.

**Key words:** Spent petroleum catalysts, Platinum, Alumina, Recovery, Sulfuric acid dissolution

#### 1. 서 론

물리적 특성이 우수할 뿐만 아니라 화학적 안정성이 뛰어나서 다양한 용도로 사용되고 있는 백금(Pt)은 정

유공장의 개질공정에서 촉매로도 사용되고 있다.<sup>1-3)</sup> 특히 백금 촉매가 디젤 연료의 탈방향족화와 같은 새로운 정제공정의 촉매로 채택됨으로서 백금의 수요는 계속적으로 증가할 것으로 기대된다.<sup>3)</sup> 백금을 함유하고 있는 석유 촉매는 촉매로서의 기능이 약화되면 폐기되는데, 촉매에는 소량의 백금이 부피가 큰 알루미늄 담체에 미

\*2003년 9월 8일 접수, 2003년 11월 1일 수리

\*E-mail: jclee@kigam.re.kr

세한 입자로 분산되어 있다.

폐촉매에 함유되어 있는 백금은 고가일 뿐만 아니라 세계적으로 매장지가 제한되어 있는 귀금속이어서 부가가치가 높다. 따라서 선진국에서는 이미 오래 전에 석유 폐촉매로부터 백금을 회수하는 기술을 개발하여 전세계로부터 수집한 폐촉매들을 처리하여 막대한 이익을 취하고 있을 뿐만 아니라 백금이 부가가치가 높으며 귀중한 자원이라 기술진수를 기피하고 있다.

석유 폐촉매로부터 백금을 회수하는 방법에는 크게 습식회수법, 고온회수법, 기상휘발회수법 등이 있다. 습식회수법은 30톤/월 정도의 폐촉매를 처리하는 소규모 플랜트에 유리한 반면에 고온회수법은 100톤/월 이상의 대규모 플랜트에 적합한 것으로 알려져 있다.<sup>4,14)</sup> 선진국에서는 100톤/월 이상의 대용량의 처리에 적합한 smelter를 이용하는 고온회수법으로 폐촉매를 대량으로 처리하고 있다. 그러나 고온회수법의 경우 대형 smelter 건설 등 초기 투자비가 과다하며, 부피가 큰 슬래그의 발생 및 귀금속의 손실이 있으며, 대기오염을 무시할 수 없다는 단점이 있다. 반면에 습식회수법은 공정 설치가 적고, 슬래그의 발생이 없으며, 담체를 활용할 수 있다는 장점이 있다.

습식회수법을 이용하여 폐촉매로부터 백금을 회수하는 방법은 백금의 추출방법과 사용하는 침출제의 선택에 따라 약간씩 달라진다. 백금은 i) 침출제를 사용하여 담체로부터 직접 추출하거나, ii) 먼저 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 또는 가성소다(NaOH)를 사용하여 담체를 용해한 뒤 잔사로부터 추출할 수 있다. i)의 백금을 직접 추출하는 방법은 질산(HNO<sub>3</sub>), 염소산나트륨(NaClO<sub>3</sub>), 하이포아염소산나트륨(NaOCl) 그리고 염소(Cl<sub>2</sub>) 가스 등과 같은 산화제의 존재 하에 염산(HCl)으로 침출하는 것이다. 최근 한 등<sup>7)</sup>은 산화제로 할로겐 염을 사용하여 백금족 금속들을 가압침출하는 신공정을 개발하였다. 그러나 폐촉매로부터 백금을 직접 추출하는 경우 부피가 큰 유독한 침출제의 사용에 따른 공정상의 어려움과 폐수의 대량 발생 등과 같은 많은 문제점들이 있을 뿐만 아니라 담체의 미세한 기공에

잔류하는 침출액으로 인하여 백금의 손실을 피할 수 없다. 그리고 기공에 잔류하는 침출액을 회수하기 위하여 세척하는 경우 과다한 세척수의 주입으로 말미암아 공정전체의 물질수지에 악 영향을 주는 어려움이 뒤따른다. ii)의 방법은 백금의 손실이 거의 없어 회수율이 높으며 수처리제로 활용되는 황산알루미늄(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)을 부산물로 회수할 수 있다는 장점이 있다. 또한 담체의 용해잔사를 침출하여 백금을 회수하므로 백금 추출에 요구되는 침출제의 양이 i)의 방법에서 사용되는 것의 2~5%에 불과하므로 배출되는 폐수도 거의 없는 환경친화 공정이다.

본 연구에서는 석유 폐촉매의 담체를 황산에 용해함으로써 불용성 백금을 농축하여 회수하는 연구를 수행하였다. 담체의 황산용해 시 함께 용해된 일부 백금은 알루미늄(Al) 분말을 환원제로 사용하는 세멘테이션법으로 회수하였다. 용해온도와 시간, 황산농도, 광액농도 등 실험변수가 담체의 황산용해에 미치는 영향을 조사하였으며 담체가 용해하는 동안 일어나는 백금의 용해 거동도 함께 조사하였다. 또한 담체의 황산용해액으로부터 백금을 회수하는 실험도 행하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

### 2.1. 시료

본 연구에 사용한 시료는 국내 정유회사의 개질공정에서 발생한 백금계 석유 폐촉매(상품명; AR-405 및 R-134)이다. 600°C에서 30분 동안 하소한 석유 폐촉매의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. AR-405와 R-134는 각각 Procatalyse사(프랑스)와 UOP사(미국)의 제품으로서 담체의 직경이 2.03 mm와 1.64 mm인 球형의 백금촉매이다. 폐촉매의 담체는 X-선 회절실험 결과 주로 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 구성되어 있음이 확인되었다. 담체의 황산용해액으로부터 백금을 회수하기 위한 세멘테이션 실험에서는 입자크기가 150~270 mesh인 알루미늄 분말을 환원제로 사용하였다. 기타 모든 실험에 1급 시약을 사용하였다.

**Table 1.** Chemical compositions of the spent petroleum catalysts generated in Korean petroleum refineries (unit: wt%)

Commercial name \ Elements	Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C	S
AR-405 (Procatalyse)	0.46	91.21	4.70	0.19	0.16	0.23	0.14	0.02	0.03
R-134 (UOP)	0.24	96.44	3.14	0.14	27 ppm	-	0.13	0.04	0.03

## 2.2. 실험방법

폐촉매를 시료로 사용하기 위하여 rod mill을 사용하여  $-500\ \mu\text{m}$ 로 분쇄하였다. 분쇄한 후 폐촉매에 침적, 오염되어 있는 탄소 등의 유기물질을 제거하기 위하여 머플로(Muffle furnace)를 이용하여 일정온도에서 약 30분간 하소하였다.

폐촉매의 황산용해를 위하여 2L 4구 pyrex 반응조를 항온조에 설치하여 사용하였다. 반응조에 농도가 조절된 황산용액을 주입하고 황산용액의 온도를 목적온도로 조절하였다.  $600^\circ\text{C}$ 에서 30분간 하소하여 유기성분을 제거한 폐촉매를 황산용액에 장입하고 용해실험을 행하였다. 일정시간 마다 5 ml의 용액시료를 채취하고 알루미늄을 분석하여 용해율을 계산하였다. 이 때 광액농도가 높은 경우에 용액시료의 분석에 의한 용해율의 계산은 오차가 심하였으므로 용해실험을 종료한 뒤 여과하여 얻어진 용액과 잔사를 동시에 분석하여 용해율을 계산하였다. 용해실험 조건은  $\text{H}_2\text{SO}_4$  농도: 1~10 M, 반응 온도:  $25\sim 120^\circ\text{C}$ , 반응시간: 10분~24시간, 광액농도: 10~300 g/l 이었다.

황산용해액으로부터 백금을 회수하기 위하여 환원제로 알루미늄을 사용하는 세멘테이션 실험을 행하였다. 600 ml pyrex 반응조에 폐촉매 담체의 황산용해 실험에서 얻어진 용액 250 ml를 주입하고 온도를 조절한 뒤 일정량의 알루미늄 분말을 투입하였으며 일정시간 후 용액을 분석하여 환원율을 계산하였다.

폐촉매의 물성을 조사하기 위하여 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD)과 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA) 실험을 행하였다. X-선 회절실험에는 Rigaku사의 X-선 회절기(RTP 300)를 사용하였으며 타겟트는  $\text{CuK}\alpha$ ,  $10^\circ/\text{min}$ 로 행하였다. 열중량 분석(Thermogravimetric analysis)에는 Du Pont Instruments의 951 Thermogravimetric analyzer를 사용하였으며 공기 분위기에서 승온온도를  $20^\circ\text{C}$ 로 하여  $800^\circ\text{C}$ 까지 행하였다. 폐촉매의 비표면적은 BET 측정기를 사용하여 측정하였다. 그리고 석유 폐촉매 중의 백금 분석은 Fire assay 방법과 ICPS(Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer)를 이용한 습식분석 방법을 동시에 사용하였으며 기타 용액 분석은 ICPS를 이용하여 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 탄소와 황의 제거

정유공장에서 배출되는 석유 폐촉매는 탄소 및 황 성

분을 함유한 유기물로 오염되어 있다. 폐촉매의 표면에 존재하는 유기물은 담체의 용해반응을 지연시킬 뿐만 아니라 용액을 오염시켜 백금의 정제공정에 악 영향을 끼치므로 미리 제거하는 것이 유리하다. 석유 폐촉매로부터 유기물의 제거를 위한 최적의 하소온도를 조사하기 위하여 열중량 분석 실험을 행하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 하소온도를 높임에 따라 폐촉매의 중량감소가 시작되었으며 약  $400\sim 500^\circ\text{C}$  사이에서 급격한 중량감소가 일어났다.  $500^\circ\text{C}$  이상의 하소온도에서 중량감소는 거의 없었으며 AR-405 폐촉매의 경우 약 6%, R-134 폐촉매는 약 7%의 중량감소가 일어났다.

폐촉매의 중량감소가  $500^\circ\text{C}$  이상의 하소온도에서 완료됨을 보여줌에 따라 폐촉매를 공기 중에서  $600^\circ\text{C}$ 로

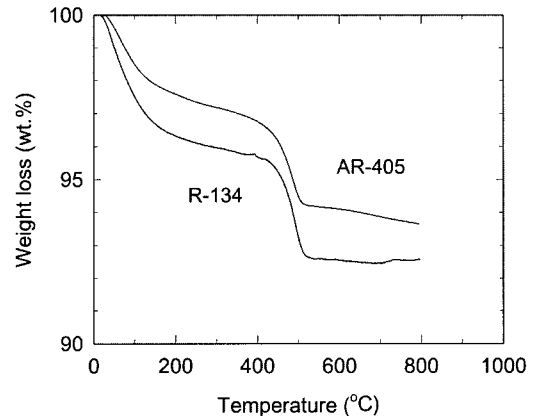


Fig. 1. TGA curves of the spent petroleum catalysts(AR-405 and R-134) generated in Korean petroleum refineries(Heating rate:  $20^\circ/\text{min}$ ).

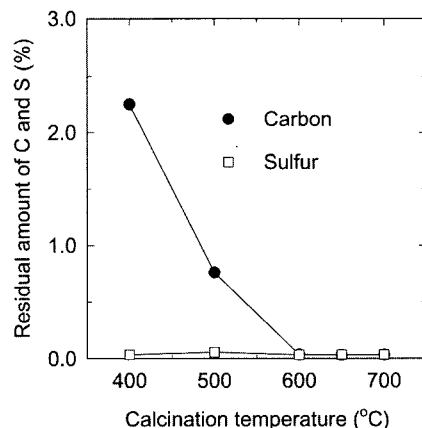


Fig. 2. Effect of calcination temperature on the residual amount of carbon and sulfur in the spent petroleum catalyst (Catalyst: AR-405, Calcination time: 30 min.).

30분간 하소하여 탄소와 황 성분을 제거하는 실험을 행하였다. Fig. 2는 폐촉매로부터 탄소와 황 성분의 제거에 대한 하소온도의 영향을 나타낸 것이다. 황 성분은 400°C 이상의 하소온도에서 대부분 제거되었다. 탄소 성분은 400°C에서도 약 2.3% 정도가 잔류하고 있었으나 하소온도가 증가함에 따라 제거율이 급격히 증가하였으며 600°C에서 완료되었다. 하소온도가 높을수록 탄소와 황 성분의 제거속도 및 제거율이 좋아지지만 온도가 높아질수록 백금표면에 산화물이 형성되어 뒤이은 침출공정에 나쁜 영향을 미칠 가능성이 있다. 따라서 본 연구에서는 폐촉매를 600°C에서 30분간 하소하여 탄소와 황 성분을 제거한 뒤 용해실험에 사용하였다.

3.2. 담체의 황산용해

폐촉매의 알루미늄 담체를 황산에 용해함으로써 백금은 불용성 잔사로 회수된다. Table 2는 폐촉매의 입자크기에 따른 용해실험 결과를 나타낸 것이다. R-134 폐촉매의 용해율이 AR-405 보다 높았다. 폐촉매의 입자크기가 용해율에 미치는 영향이 크지 않았지만, 입자들이 210 μm 이하일 때 입자크기가 작아짐에 따라 용해율이 약간 감소하였다. 알루미늄 담체가 황산에 용해됨에 따라 용액의 비중이 증가되고 결과적으로 미립자들은 용액 중에 부유하게 된다. 이와 같이 비중이 큰 용액에 현탁되어 있는 미립자들은 용액의 교반 시 용액 흐름과 같이 따라서 회전하기 때문에 확산층이 형성된다. 이 확산층은 폐촉매 입자들과 황산용액의 접촉을 어렵게 만들기 때문에 용해율이 감소하는 것으로 생각된다.

AR-405 폐촉매의 용해율이 R-134의 것보다 낮은 원인을 규명하기 위하여 AR-405 폐촉매의 용해잔사에 대한 X선 회절 실험을 행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. X선 회절 실험결과로부터 AR-405 폐촉매의 담체는  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 와  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 의 혼합물로 구성되어 있

음을 알 수 있었다. Fig. 3(A)와 (B)는 담체를 각각 4시간, 2시간 용해시킨 후 얻어진 미용해 잔사의 X선 회절 피크를 나타낸 것이다. 그림에서 보느냐와 같이 황산용해공정에서 얻어진 잔사의 경우 담체의 구성성분 중에서  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 의 피크만 관찰되는데 이것은 담체의  $\gamma$ - $Al_2O_3$  성분이 완전히 용해된 반면에 난용성인  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 는 용해되지 않고 남아있기 때문이다. 따라서 담체가  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 와  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 의 혼합물로 구성된 AR-405 폐촉매의 경우 황산에 잘 용해되는  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 로만 구성된 R-134 폐촉매에 비하여 황산에 대한 용해율이 낮다. 그리고 Fig. 3(A)와 (B)로부터 알 수 있듯이 2시간 용해에서 얻어진 조대한 잔사의 X선 회절에서는 백금 피크가 나타나지 않았지만 4시간 용해한 뒤 얻어진 미립 잔사의 X선 회절에서는 백금 피크가 나타났으며 이것은 알루미늄 담체의 용해가 진행됨에 따라 불용성 백금이 농축되었기 때문이다.

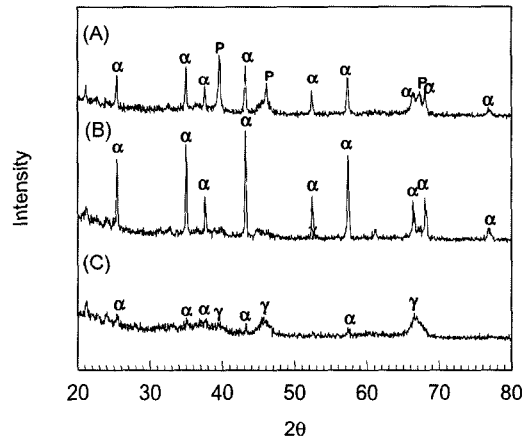
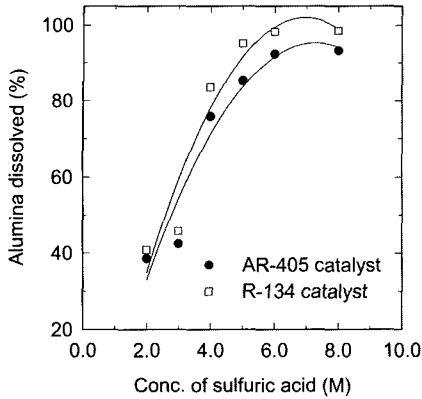


Fig. 3. XRD patterns of (A) fine and (B) coarse residues generated in the dissolution of spent catalyst with sulfuric acid solution and (C) raw spent catalyst (AR-405) ( $\gamma$ :  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $\alpha$ :  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , P: Pt).

Table 2. Dissolution of the catalysts by 6.0 M sulfuric acid solution at 100°C for 4 hrs (pulp density; 220 g/l).

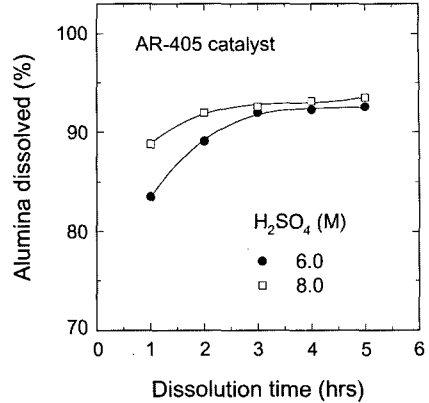
Particle size(μm)	R-134 Catalyst	AR-405 Catalyst	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
	Dissolution (%)	Dissolution (%)	
-45	95.2	86.3	151.1
45~106	95.5	89.2	148.3
106~210	97.5	89.2	140.3
210~300	98.3	92.3	137.4
300~420	98.2	89.9	130.3
420~500	98.1	83.5	120.7



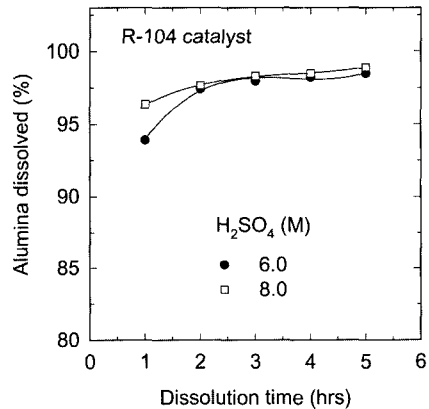
**Fig. 4.** Effect of acid concentration on the dissolution of spent catalysts in sulfuric acid solution at 100°C for 4 hrs (Pulp density; 220 g/l, particle size; 210~300 μm).

Fig. 4는 AR-405와 R-134 폐촉매의 용해에 대한 황산농도의 영향을 나타낸 것이다. AR-405와 R-134 폐촉매의 용해거동에 대한 황산농도의 영향은 유사하였다. 6.0 M 까지 황산농도의 증가에 따라 폐촉매의 용해율은 급격히 증가하였으나, 6.0 M 이상에서는 황산농도에 따른 용해율 증가는 없었다. 6.0 M의 황산농도에서 AR-405와 R-134 폐촉매의 용해율은 각각 92~93%, 98% 이었다. 그러나 2.0~3.0M의 낮은 황산농도에서는 용해율이 40% 정도로 극히 미미하였다. 앞에서 설명한바와 같이  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  만으로 구성된 R-134 촉매의 용해율이  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 혼재된 AR-405의 용해율보다 높았으며 이것은  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 산에 대한 용해성이 나쁘기 때문이다. 따라서 AR-405 폐촉매의 담체를 완전히 용해하기 위해서는 용해잔사를 다시 진한황산에 용해하는 공정을 거쳐야 한다.

황산농도에 따른 용해실험의 결과로부터 석유 폐촉매를 용해하기 위한 대략적인 최적 황산농도는 6.0~8.0 M임을 알 수 있었다. 따라서 6.0~8.0 M 황산용액으로 AR-405와 R-134 폐촉매의 용해시 최적 용해시간을 도출하는 실험을 행하여 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5는 AR-405 폐촉매의 용해에 대한 용해시간의 영향을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는바와 같이 AR-405 폐촉매의 경우 용해시간이 증가함에 따라 용해율이 증가하다가 3시간 이후에는 더 이상의 용해가 일어나지 않았다. 그리고 8.0 M 황산용액에서 용해율이 약간 높았지만 용해시간이 3시간 이상으로 길어짐에 따라 용해율은 6.0 M에서와 거의 비슷하였다. 6.0 M과 8.0 M 황산용액으로 3시간 동안 용해하였을 때 용해율은 각각



**Fig. 5.** Effect of time on the dissolution of AR-405 spent catalyst in sulfuric acid solution at 100°C (Pulp density; 220 g/l, particle size; 210~300 μm).

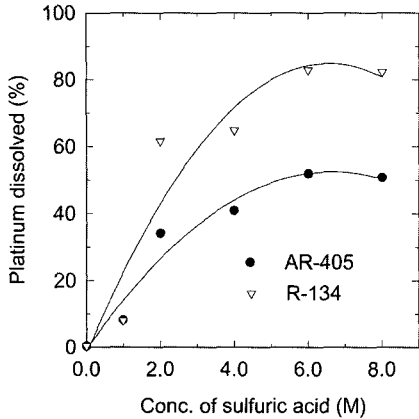


**Fig. 6.** Effect of time on the dissolution of R-134 spent catalyst in sulfuric acid solution at 100°C (Pulp density; 220 g/l, particle size; 210~300 μm).

92~93% 정도이었다. Fig. 6은 Fig. 5에서와 같은 실험 조건에서 R-134 폐촉매의 용해실험을 행하여 그 결과를 나타낸 것이다. R-134 폐촉매의 경우에도 용해시간이 증가함에 따라 용해율이 증가하다가 3시간 이후에는 더 이상의 용해가 일어나지 않았다. 그리고 8.0 M에서 용해율이 약간 높았지만 용해시간이 2시간 이상으로 길어짐에 따라 용해율은 6.0 M에서와 거의 비슷하였다. 6.0 M과 8.0 M 황산용액으로 3시간 동안 용해하였을 때 용해율은 각각 98% 정도이었다.

### 3.3. 백금의 용해 및 세멘테이션

폐촉매의 황산용해 과정에서 담체에 담지된 백금입자들이 용해되는 현상이 발견되었다. 황산에 불용성인 백

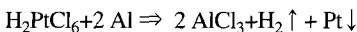


**Fig. 7.** Effect of acid concentration on the dissolution of platinum from spent catalyst in sulfuric acid solution at 100°C for 4 hrs (Pulp density; 220 g/l, particle size; 210-300 μm).

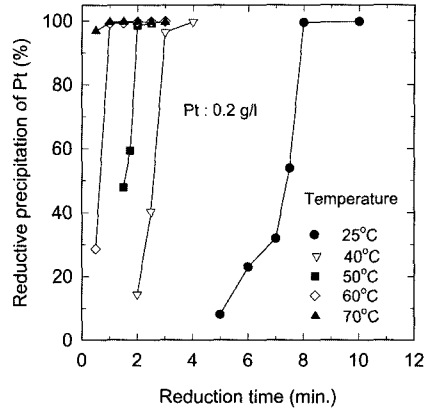
금이 용해되는 이유는 분명하지 않지만 촉매의 제조공정에서 첨가된 염소성분이 제거되지 않고 존재하기 때문으로 추측된다. 본 실험에 사용된 폐촉매 시료의 화학분석을 통하여 약 1.17%의 염소가 존재함이 확인되었으며, 백금은 이 염소와 반응하여 PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>로 용해되는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 백금의 용해에 대한 황산농도의 영향을 보여준다. 백금의 용해율은 황산농도에 따라 급격히 증가하였으며 6.0 M 이상의 황산농도에서 용해율은 더 이상 증가하지 않았다. 이러한 현상은 Fig. 4에서 보여지는 알루미늄 담체의 용해거동과 매우 유사하였으며 이것은 황산용액에서 백금의 용해가 담체의 용해와 매우 밀접한 관련이 있음을 시사하는 것이다. 폐촉매에서 용해된 백금의 양은 AR-405가 320~520 mg, R-134가 320~440 mg 이었으며 폐촉매 중 백금의 함량을 고려할 때 담체의 용해율이 높은 R-134 폐촉매로부터 백금의 용해율이 AR-405 보다 높았다.

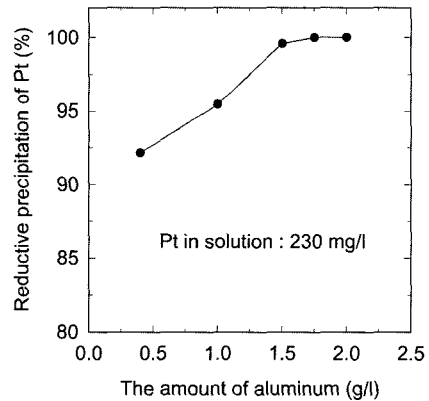
황산에 의한 폐촉매 담체의 용해과정에서 함께 용해된 백금은 알루미늄을 환원제로 사용하는 세멘테이션에 의하여 회수될 수 있다. 세멘테이션에 의한 백금의 환원석출반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



세멘테이션 실험은 0.2 g/l의 백금을 함유하고 있는 1.0 M 황산용액을 사용하여 수행하였다. Fig. 8은 백금의 환원석출에 대한 반응온도 및 시간의 영향을 나타낸 그림이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 상온에서 세멘



**Fig. 8.** Effect of temperature and time on the reductive precipitation of platinum from 1.0M sulfuric acid solution (Pt; 0.2 g/l, addition of Al powder; 5.0 g/l).



**Fig. 9.** Effect of the amount of aluminum on reducing platinum from aluminum sulfate solution by cementation using aluminum powder as a reductant at 60°C for 10 min.

테이션 반응은 느리게 진행되었다. 25°C에서 환원석출은 약 5분 후에 관찰되었으며 이 때 백금의 환원율은 약 8%이었다. 그리고 환원반응은 8분 후에 100%에 도달하였다. 온도가 높아짐에 따라 환원반응은 빨리 진행되었으며 60°C 이상에서 1분 안에 반응이 종료되었다.

최적조건에서 AR-405 폐촉매를 용해하여 얻어진 용액으로부터 백금을 회수하는 세멘테이션 실험을 행하여 Fig. 9에 나타내었다. 최적용해조건은 황산농도; 6.0 M, 용해온도; 100°C, 용해시간; 4시간, 광액농도; 220 g/l 이었다. 최적조건에서 용해된 백금의 양은 514 mg 이었으나 용해액으로부터 황산알루미늄이 석출되는 것을 방지하기 위하여 물을 첨가하므로 최종적으로 세멘테이션

실험에 사용된 용액의 백금 농도는 230 mg/l 이었으며 황산농도는 1 M 이었다. 백금의 환원에 요구되는 알루미늄( $W_{Al}$ )의 화학양론적 양은 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$W_{Al} = (\text{알루미늄의 분자량} \times \text{용액 중 백금의 양} / \text{백금의 분자량}) \times 2$$

위의 식으로부터 폐촉매의 황산용해액에 존재하는 230 mg/l의 백금을 환원하기 위하여 요구되는 알루미늄의 양은 63.6 mg/l 이었다. Fig. 9에서 보는바와 같이 알루미늄을 0.5 g/l 첨가하고 60°C에서 10분간 환원하였을 때 백금의 환원율은 92%이었다. 1.0 g/l의 알루미늄을 첨가하였을 때 95%의 백금이 환원되었으며 백금을 완전히 환원시키기 위하여 27당량인 1.75 g/l의 알루미늄이 요구되었다. 이와 같이 백금을 완전히 회수하기 위하여 과량의 환원제가 투입되는 것은 담체 용해 후 남아있는 황산의 중화에 알루미늄이 소모되기 때문이다.

#### 4. 결 론

정유공장에서 배출되는 백금계 석유 폐촉매의 알루미늄 담체를 황산에 용해하고 불용성 백금은 잔사로 농축, 회수하는 황산 용해법을 이용하여 백금을 회수하는 연구가 수행되었다. 또한 백금의 용해거동과 황산용해액으로부터 백금의 환원에 대한 연구도 수행하였다. AR-405 폐촉매의 담체는  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 와  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 으로 구성되어 있으며 R-134 폐촉매의 담체성분은  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 이었다. 폐촉매는 400~600°C에서 열분해가 완료되었으며 공기 중에서 400~600°C로 30분간 하소하여 탄소와 황 성분을 제거할 수 있었다. AR-405 및 R-134 폐촉매의 최적용해조건은  $H_2SO_4$  농도; 6.0 M, 용해온도; 100°C, 용해시간; 2~4시간, 광액농도; 220 g/l 이었다. 이 때 AR-405와 R-134 폐촉매의 용해율은 각각 92%, 98%이었다. 백금의 세멘테이션 온도는 40°C 이상이 적절하였으며 본 실험조건에서 백금은 27 당량의 알루미늄을 첨가함으로써 100% 회수할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Hori, Sigenori et al., 1991: *Precious metals; science and technology*, ed. by Benner, L.S. et al., International Precious Metals Institute, PA, USA.

2. Andryushchenko, I.A. et al., 1989: *Handbook of precious metals*, ed. by Savitskii, E.M., Hemisphere publishing corporation, NY, USA.
3. Cowley, R., 2002: *Platinum 2002*, Johnson Matthey Public Limited Company, London, UK.
4. Dhara, S.C., 1988: *The recovery of platinum group metals by high pressure reaction method*, Precious Metals '89, ed. by Jha, M.C. et al., pp. 503-519, TMS, PA, USA.
5. Mishra, R.K., 1987: *PGM recoveries by atmospheric and autoclave leaching of alumina bead catalysts*, Precious Metals 1987, ed. by Vermeylen, G. and Verbeeck, R., pp. 177-195, IPMI, Az, USA.
6. Bonnucci, J.A. and Parker, P.D., 1984: *Recovery of PGM from automobile catalytic converters*, Precious Metals: Mining, Extraction, and Processing, ed. by Kudryk, V., Corrigan, D.A. and Liang, W.W., pp. 463-481, AIME, PA, USA.
7. Han, K.N. and Meng, X., 1994: *Extraction of Precious Metals from Ores and Other Precious Metals Containing Using Halogen Salts*. US Patent No. 5,323,669.
8. Musco, S.P., 1978. *Platinum group metals automotive and petrochemical catalyst handling and processing procedures*. Proceeding of the 2nd IPMI Conference. N.Y. N.Y.
9. Hockstra, J. and Michalco, E., 1960: *Recovery of platinum from deactivated catalyst composites*, U.S. Patent No. 2,950,965
10. Saville, J., 1985: *Recovery of PGMs by plasma arc Smelting(First commercial plant)*, Precious Metals 1985, ed. by Zysk, E.D. and Bonucci, J.A., IPMI, NY, USA.
11. 김준수 등, 1994: “국내 석유화학 폐촉매로부터 귀금속의 회수 연구”, *자원리사이클링*, 3(1), pp.17-24.
12. 이재천, 2002: “백금족 금속 제련 및 재활용 기술 현황”, 2002년도 비철금속자원 활용 및 리사이클링 Workshop, 한국자원공학회/한국자원리사이클링학회, pp. 1-18, 서울, 한국과학기술회관, 3월 15일, 2002년.
13. 정진기, 이재천, 윤인주 등, 1997: “석유화학 폐촉매로부터 백금의 회수”, 한국공업화학회, 춘계학술발표회, 부산, 부경대학교, 1997년 5월.
14. Lee, J.-C. et al., 2001: “Recovery of platinum from spent petroleum catalysts by substrate dissolution in sulfuric acid”, Proceedings of the 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, pp. 472-477, Gyeongju, Korea, October 23-25, 2001.

李 在 天

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 부장
- 본 학회지 제10권 6호 참조

鄭 鎮 己

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수 연구실 실장
- 본 학회지 제10권 6호 참조

金 炳 洙

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실

金 珉 爽

- 연세대학교 금속공학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실

趙 永 洙

- 한국자원재생공사 자원순환기술연구처 기술관리팀 팀장

《광 고》 本 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- \* EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원  
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- \* 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- \* 학회지 합본집 I, II, III, IV 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)  
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호)
- \* 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- \* 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- \* 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- \* 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- \* 리사이클링백서(자원재활용백서) 440쪽 價格 : 15,000원 "