

## 니켈-몰리브데늄 성분계 폐촉매로부터 니켈의 선택적 회수

이태교 · 한기보 · 윤석훈 · 이태진<sup>†</sup> · 박노국\* · 장원철\*\*

영남대학교 디스플레이화학공학부, \*영남대학교 청정기술연구소, \*\*(주) 코캣  
(2008년 9월 26일 접수, 2008년 10월 30일 채택)

### Selective Ni Recovery from Spent Ni-Mo-Based Catalysts

Tae Kyo Lee, Gi Bo Han, Suk Hoon Yoon, Tae Jin Lee<sup>†</sup>, No-Kuk Park\*, and Won Chul Chang\*\*

National Research Laboratory, School of Display & Chemical Engineering, Yeungnam University, 721-749, Korea

\*Institute of Clean Technology, Yeungnam University, Gyeongbuk 721-749, Korea

\*\*KOCAT Inc., Seoul 153-801, Korea

(Received September 26, 2008; accepted October 30, 2008)

본 연구의 목적은 니켈-몰리브데늄 성분계 폐촉매로부터 니켈 성분의 선택적 회수를 위한 습식 침출 및 추출공정에서의 반응조건 최적화이다. 폐촉매로부터 니켈 성분의 선택적 회수를 위한 과정으로 침출제를 사용하여 폐촉매로부터 니켈 성분을 용액으로 용해시키는 침출공정과 니켈 성분을 포함한 다양한 금속 성분들의 용액으로부터 니켈 성분의 선택적 추출공정으로 이루어진 2단계 공정이다. 침출공정에서는 필요한 다양한 침출제로 질산(HNO<sub>3</sub>), 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 및 탄산암모늄((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 수용액 등이 사용되었으며, 추출제로 옥살산 수용액이 사용되었다. 침출공정에서 니켈성분을 효과적으로 용해시킬 수 있는 침출제는 질산 수용액이었으며, 최적화된 온도, 침출제농도, 반응시간 등은 각각 90 °C, 6.25 vol%, 3 h이었다. 이러한 최적화된 침출공정 및 추출공정으로부터 얻어진 니켈 화합물은 니켈 옥살레이트로 확인되었으며, 니켈 성분의 회수율 및 순도는 각각 88.7% 및 100%였다.

The objective of this study is to optimize the leaching conditions of sequential leaching and extracting processes for selective Ni recovery from spent Ni-Mo-based catalyst. The selective Ni recovery process consists of two processes of leaching and extracting process. In this 2-step process, Ni component is dissolved from solid spent Ni-Mo-based catalyst into leaching agent in leaching process and sequentially extracted to Ni complex with an extracting agent in the extracting process. The solutions of nitric acid (HNO<sub>3</sub>), ammonium carbonate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) and sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) were used as a leaching agent in leaching process and oxalic acid was used as an extracting agent in extracting process. HNO<sub>3</sub> solution is the most efficient leaching agent among the various leaching agent. Also, the optimized leaching conditions for the efficient and selective Ni recovery were the leaching temperature of 90 °C, HNO<sub>3</sub> concentration of 6.25 vol% and elapsed time of 3 h. As a result, Nickel oxalate having the highest yield of 88.7% and purity of 100% was obtained after sequentially leaching and extracting processes under the optimized leaching conditions.

**Keywords:** spent Ni-Mo-based catalysts, optimization of leaching condition, selective nickel recovery, wet recovery process

### 1. 서 론

석유 탈황 공정에서는 알루미늄 담체에 일반적으로 바나듐(V), 몰리브데늄(Mo), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 철(Fe), 나트륨(Na) 성분 등이 분산되어 있는 형태의 촉매들이 사용된다. 석유정제 산업이 발달됨에 따라 이용되는 금속 성분이 함유된 촉매의 사용량 증가와 동시에 발생하는 폐촉매의 양도 증가하는 추세다[1]. 특히, 원유가가 상승하면서 잔사유를 부가가치가 높은 연료유로 변환시키기 위하여 HOU (heavy oil upgrade) 공정에 속하는 HDS (hydrodesulfurization) 및 FCC (fluidized catalytic cracking) 공정을 증설하거나 계

획 중에 있다. 연료유 중 황 규제치가 심화되는 가운데 신 탈황공정이 필요하게 됨으로써 기존 탈황공정의 운전조건이 가혹하게 되어 폐촉매의 발생량은 증가되고 있다. 따라서 석유 탈황공정에서 사용된 폐촉매로부터 바나듐, 니켈, 몰리브데늄 등과 같은 유가금속을 분리 및 회수하기 위한 공정 개발은 자원 빈국인 우리나라에서는 환경보존 차원의 측면뿐만 아니라 발생된 폐자원을 재생자원으로 이용한다는 점에서 중요한 사업이다[2-5]. 향후에는 국내에서도 폐기물처리 산업이 활성화될 것으로 기대된다. 폐촉매에 포함되어 있는 유가금속 회수 공정은 크게 습식법과 건식법으로 구분되며 현재 실용화되고 있는 것은 습식법으로 폐촉매를 예비 처리하여 산이나 알칼리 용액에 침출시켜서 폐촉매 내의 유가금속을

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: tjlee@ynu.ac.kr)

**Table 1. Various Conditions for Leaching Process**

Parameters	Ranges
Concentration of HNO <sub>3</sub>	5~50 vol%
Elapsed time	1~5 h
Temperature	25~100 °C

용액 내로 용출시켜 분리한 후에 유가금속을 회수하는 방법이다 [6-8]. 그런데 대부분의 촉매담체는 비표면적을 높이기 위하여 감마 알루미늄으로 사용되어왔기 때문에 용출 과정이 진행됨과 동시에 알루미늄 담체가 용출될 수 있으며, 이 때 니켈 성분 및 다양한 금속성분이 포함된 용출용액으로부터 니켈의 선택적 회수 문제와 침출과정에서 니켈 성분의 선택적 침출 조건 최적화 문제 등이 습식 법에서 중요한 점이다[9].

본 연구에서는 폐촉매로부터 니켈 성분을 선택적으로 분리 및 회수하기 위한 습식공정의 침출공정에서 필요한 최적의 침출제와 반응조건이 선정되었다. 그리고 니켈 및 다양한 금속들이 용해되어 있는 수용액으로부터 니켈 성분을 선택적으로 회수하는 것이 목적이다.

## 2. 실험

### 2.1. 침출실험

폐촉매를 이용한 침출공정에서 니켈 성분을 용해시키기 위하여 탄산암모늄((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 질산(HNO<sub>3</sub>) 등의 산·염기성 수용액 등이 침출제로 사용되었다. 원하는 고액비에 해당하는 적당한 양의 침출제와 폐촉매를 동시에 반응기에 주입한 후, 오일중탕 하에서 가열하여 니켈 성분을 침출시켰다. 침출제의 양은 125 mL 였으며, 투입된 폐촉매의 양은 10 g 이었다. 다양한 침출제 중에서 니켈 성분의 효과적인 용해를 위한 최적의 침출제가 선정된 가운데 침출제 농도, 침출온도, 시간 등의 침출조건이 니켈 성분의 용해에 미치는 영향이 조사되었다. Table 1은 침출과정에서 제어된 침출제 농도, 온도 및 시간 등의 다양한 조건들이 나열된 것이다. 니켈 및 기타 금속성분들을 원하는 시간동안 용해시킨 후 고상의 잔사와 액상의 여액을 여과과정을 통해 분리시켜 여액은 추출공정에서 니켈 성분의 선택적 추출을 위하여 사용되었다. 또한, 고상의 잔사를 이용하여 니켈 및 기타 성분들에 대한 정성 및 정량 분석이 수행되었다.

### 2.2. 추출실험

추출공정에서는 옥살산을 증류수에 용해시켜 제조된 1 M 옥살산 수용액이 추출제로 사용되었다. 125 mL의 1 M 옥살산 수용액과 침출공정 후 얻어진 액상의 여액을 반응기에 주입하여 70 °C의 반응온도에서 1.5 h 동안 반응과 동시에 숙성공정이 진행됨으로써 추출공정이 수행되었다. 옥살산 농도(0.25~2 M), 온도(상온~100 °C), 시간(1~3 h) 등의 조건들이 추출공정에서 미치는 영향을 살펴본 결과, 농도, 온도 및 시간 등이 각각 1 M, 70 °C, 1.5 h일 경우, 가장 극대화된 니켈 회수율을 얻었으며, 이후 실험과정에서는 앞서 언급된 조건으로 동일하게 추출공정이 수행되었다.

### 2.3. 반응물 및 생성물에 대한 정량 정성 분석

침출공정에서 얻어진 고상의 잔사 및 액상의 여액에 대한 정성

**Table 2. ICP-AES Analysis Results of the Solid Products after and before Leaching Processes Using the Various Leaching Agent (Unit: %)**

Component	Fresh	After leaching		
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>
Ni	13.0	13.6	11.3	2.6
Mo	3.9	1.9	1.9	5.0
V	51.5	30.4	31.6	32.2
Al	26.1	21.5	51.0	58.7
Fe	3.4	3.5	3.7	0.8
Na	2.1	29.1	0.5	0.7
Total	100	100	100	100

및 정량분석을 위하여 전처리 과정으로 고상의 잔사는 110 °C에서 12 h 동안 건조 후에 ICP-AES (Integra XL) 및 EDX 분석이 수행되었다. ICP-AES 분석에서 필요한 고상 잔사샘플의 전처리 과정으로 고상의 분석대상에 혼합산 수용액을 가한 후 Microwave (ETHOS Touch Control)가 이용된 가운데 고온 및 고압 조건에서 산 분해과정이 수행되었다. 침출 및 추출과정 이후에 회수된 니켈 화합물에 대한 정성분석을 위하여 XRD (X-ray diffractometer, Rigaku Co., D/MAX-2500 model)와 FT-IR 스펙트럼 분석이 수행되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 침출 및 추출실험

침출제의 종류에 따른 침출과정에서의 금속 용해특성이 조사되었다. 반응조건으로는 침출 온도, 경과시간 및 침출제 농도는 각각 70 °C, 3 h 및 7.5 vol%였다. Table 2는 다양한 침출제를 이용한 침출과정 전과 후에 얻어진 폐촉매에 대한 ICP 분석결과이다. 탄산나트륨 수용액을 이용한 침출과정 후 얻어진 고상 잔사에서는 바나듐과 몰리브데늄의 함량이 각각 51.5%과 3.9%에서 30.4%와 1.9%로 감소된 것으로 보아 바나듐과 몰리브데늄 성분이 주로 용출되었음을 유추할 수 있다. 동시에 바나듐과 몰리브데늄 성분을 제외한 기타 금속성분들의 함량은 상대적으로 증가되었음을 알 수 있으며, 회수대상인 니켈의 회수율에는 효과적이지 못함을 알 수 있다. 탄산암모늄 수용액을 이용한 침출과정 후 얻어진 고상의 잔사에서는 바나듐, 몰리브데늄, 나트륨 성분들의 함량이 각각 51.5, 3.9, 2.1%에서 31.6, 1.9, 0.5%로 감소되어 이들 성분을 제외한 기타 금속성분들이 증가되었다. 이러한 결과로부터 탄산암모늄 수용액을 이용한 침출과정에서는 바나듐, 몰리브데늄 및 나트륨 성분이 용해되었음을 알 수 있으며, 회수대상인 니켈 성분은 효과적으로 용해되지 못한 것을 알 수 있다. 질산 수용액을 이용한 침출과정 후 얻어진 고상 잔사의 경우에는 바나듐, 니켈, 철, 나트륨 성분들의 함량이 각각 51.5, 13.0, 3.4, 2.1%에서 32.2, 2.6, 0.8, 0.7%로 감소됨과 동시에 기타 금속성분들의 함량은 오히려 증가되었다. 이로부터 니켈을 포함한 다양한 성분들이 다량으로 질산 수용액으로 용해되었음을 알 수 있으며, 회수대상인 니켈을 용해시키는 데 있어 질산 수용액이 효과적인 침출제로 적용될 수 있음을 알 수 있다. 따라서, 이후 수행된 침출과정에서는 질산 수용액이 침출제로 사용될 것이다.

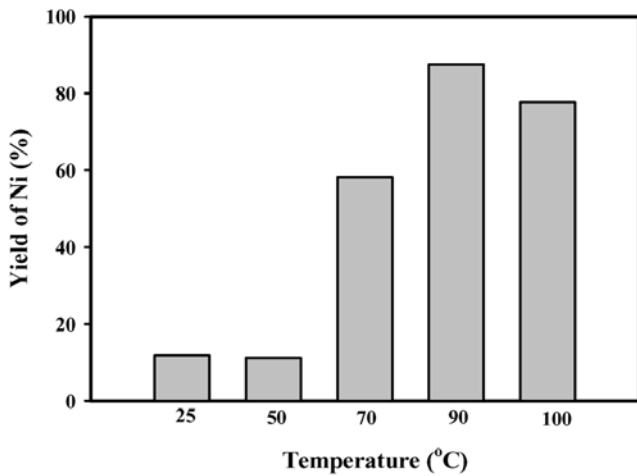
앞서 선정된 질산 수용액을 이용한 침출과정에서 침출온도가 미치는 영향이 조사되었다. 경과시간 및 침출제 농도가 3 h 및 7.5

**Table 3. EDX Analysis Results of the Solid Products after the Leaching Process with the Various Temperatures (Unit: %)**

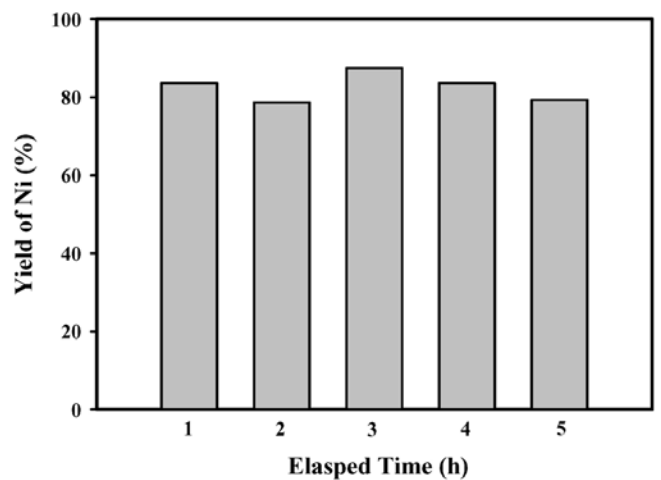
Component	Fresh	After leaching process				
		25 °C	50 °C	70 °C	90 °C	100 °C
Na	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al	44.6	57.0	58.8	50.7	26.0	30.5
Mo	7.4	10.1	15.8	20.1	4.7	2.3
V	30.2	25.7	25.4	29.2	69.3	67.2
Fe	3.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	10.6	7.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

**Table 4. EDX Analysis Results of the Solid Products after the Leaching Process with the Various Leaching Times (Unit: %)**

Component	Fresh	After leaching process				
		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	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0



**Figure 1. Yield of Ni obtained after extracting process with the various temperature of the leaching process.**



**Figure 2. Yield of Ni obtained after extracting process with the elapsed times of the leaching process.**

vol%로 유지된 가운데 침출온도는 상온 -100 °C의 범위에서 조절되었다. Table 3은 다양한 침출온도에 따라 수행된 침출공정 후 얻어진 고상 잔사의 EDX 결과를 나타낸 것이다. 25 °C에서 수행된 침출과정 후에 얻어진 고상 잔사에서는 나트륨과 철 성분들의 함량이 4.0%와 3.3%에서 모두 0%로 감소된 것으로 보아 질산 수용액으로 대부분 용해되었음을 알 수 있다. 그리고 회수대상인 니켈 및 바나듐 성분들 또한 10.6% 및 30.2%에서 7.2% 및 25.7%로 각각 감소되었으며, 이를 통해 25 °C에서는 소량의 니켈 성분이 질산 수용액으로 용해됨을 알 수 있다. 반면, 50 °C 이상의 온도 조건에서 수행된 침출과정 후 얻어진 고상 잔사에서는 니켈, 나트륨, 철 성분들의 함량이 모두 10.6, 4.0, 3.3%에서 0%로 감소된 것으로 보아 대부분의 니켈, 나트륨, 철 성분이 질산 수용액 상으로 용해되었음을 유추할 수 있다. 따라서 50 °C 이상의 온도조건에서는 질산 수용액을 이용한 침출과정에서 니켈 성분이 효과적으로 용해시킬 수 있음을 알 수 있다. 그러나 50 °C 이상의 온도조건에서 회수대상인 니켈 성분이 대부분 용해되었지만 본 연구에서 원하는 최적 조건은 침출과정에 이어 수행된 추출공정 후 니켈의 선택적 회수이다. 따라서 50 °C 이상의 온도조건에서 모두 니켈 성분이 효과적으로 용해되었다 하더라도 니켈을 제외한 기타 성분들의 용해도 차이에 따라 추출과정에서 회수되는 니켈 회수율이 달라질 수 있다고 판단되었다. 따라서 침출과정에서 변화된 온도에 따라 니켈성분을

제외한 기타 금속성분들의 용해특성이 조사되었다. 50 °C 이상의 온도조건에서 니켈 및 철과 나트륨 성분들을 제외한 기타 금속들에 대한 감소율을 살펴보면 다음과 같다. 50 °C에서 70 °C로 침출온도가 상승됨에 따라 알루미늄의 함량이 감소되었으나, 몰리브덴 및 바나듐의 함량이 증가되었다. 이를 통해 알루미늄이 기타 금속들에 비해 효과적으로 용해된 반면, 몰리브덴 및 바나듐은 거의 용해되지 않은 것으로 유추된다. 90 °C 이상의 온도범위에서 수행된 침출과정으로부터 얻어진 고상 잔사들에서는 알루미늄 및 몰리브덴의 함량이 감소되었으며, 바나듐 함량이 증가되었음을 알 수 있다. 따라서 90 °C 이상의 온도조건에서는 알루미늄과 몰리브덴이 부분적으로 침출되었으며, 바나듐의 침출이 억제된 것으로 유추된다. 이러한 니켈을 제외한 기타 금속성분들의 용해도 차이에 따라 이후 수행된 니켈의 선택적 추출실험에 영향을 미칠 것으로 판단되어 각 온도에 따라 수행된 침출과정에서 얻어진 여액을 이용하여 추출 실험을 수행한 후 니켈 회수율이 조사되었다. 경과 시간 및 침출제 농도가 3 h 및 7.5 vol%로 유지된 가운데, 침출온도가 상온 -100 °C 범위에서 조절되었다. Figure 1은 수행된 침출과정에서 얻어진 액상의 여액을 이용하여 얻어 수행된 각각의 추출과정으로부터 얻어진 니켈 회수율을 나타낸 그림이다. 그 결과, 침출온도가 상승됨에 따라 니켈 회수율도 증가되지만 90 °C까지 니켈회수율이 증가되었다가 100 °C에서는 오히려 니켈회수율이 감

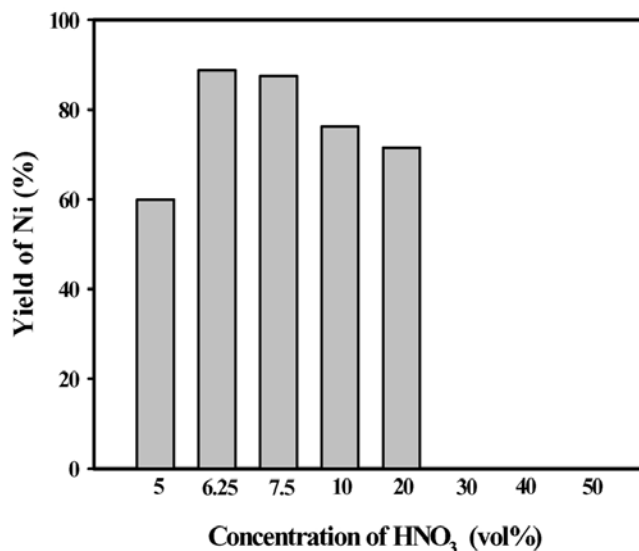
**Table 5. EDX Analysis Results of the Solid Products after the Leaching Process with the Various Concentrations of Leaching Agent (Unit: %)**

	Fresh	After leaching process							
		5 vol%	6.25 vol%	7.5 vol%	10 vol%	20 vol%	30 vol%	40 vol%	50 vol%
Na	4.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.3	1.0	1.9
Al	44.6	40.5	22.0	26	23.8	17.4	16.6	60.4	35.9
Mo	7.4	8.4	4.2	4.7	4.8	5.4	6.0	8.0	9.5
V	30.2	49.1	70.2	69.3	67.6	75.2	76.5	30.6	51.0
Fe	3.3	2.0	3.7	0.0	3.4	2.0	0.6	0.0	1.6
Ni	10.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100

소되었다. 따라서 질산 수용액을 이용하여 수행된 침출과정에서는 90 °C가 최적온도이며, 이후 수행된 추출과정에서 87.5%로 가장 높은 니켈 회수율을 얻었다.

침출과정에서 경과된 시간이 미치는 영향이 조사되었다. 침출제 농도와 온도가 각각 7.5%와 90 °C로 유지된 가운데 경과시간은 1~5 h의 범위에서 조절되었다. Table 4는 경과된 시간에 따라 수행된 침출과정에서 얻어진 각각의 고상 잔사에 대한 EDX 분석 결과를 나타낸 것이다. 침출과정에서의 경과시간이 1~5 h 범위에서 변화되었음에도 불구하고 얻어진 고상 잔사에서는 나트륨, 철, 니켈 등이 검출되지 않은 것으로 보아 질산 수용액 상으로 용해된 것으로 사료된다. 이는 니켈, 철, 나트륨 성분들을 질산 수용액 상으로 용해시킴에 있어 경과시간에 대한 영향이 침출공정에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 그러나 침출과정에 대한 온도의 영향을 조사한 경우와 동일하게 경과시간에 따라 니켈, 철, 나트륨을 제외한 기타 금속 성분들의 용해도 및 이후 수행된 추출과정에서 얻어진 니켈 회수율을 동시에 조사하였다. 침출제 농도와 온도는 각각 7.5%와 90 °C로 유지된 가운데, 경과시간이 1~5 h의 범위에서 변화되었다. Figure 2는 수행된 침출과정에서 얻어진 액상의 여액을 이용하여 얻어 수행된 각각의 추출과정으로부터 얻어진 니켈 회수율을 나타낸 그림이다. 침출과정에서 1 h 경과 후에는 알루미늄의 함량이 44.6%에서 35.2%로 감소된 것으로 보아 소량의 알루미늄이 침출된 것으로 판단된다. 반면, 바나듐의 함량은 30.2%에서 57.8%로 1.5~2.0배로 증가되었으며, 이는 다른 금속들의 대량 침출로 인해 상대적인 바나듐 함량이 증가되었음을 알 수 있다. 알루미늄 성분은 3 h 이하의 경과시간 범위에서는 용해가 용이하게 이루어지나 이후 경과시간 범위에서는 용해가 억제되었음을 알 수 있다. 바나듐 성분은 3 h 이하의 경과시간 범위에서는 용해가 억제되지만 이후 경과시간 범위에서는 소량의 바나듐이 용해된 것으로 판단된다. 이러한 결과를 얻은 침출과정 이후 수행된 추출과정에서 얻어진 니켈 회수율을 살펴보면 경과시간이 3 h 이하인 범위에서는 침출과정에서 소요된 시간이 길어짐에 따라 이어 수행된 추출과정 후 얻어진 니켈 회수율이 증가되었으나, 이후 4 h 이상의 경과시간의 범위에서는 시간이 길어짐에 따라 오히려 이후 추출과정에서 얻어진 니켈 회수율이 감소됨을 알 수 있다. 따라서, 침출과정에서 필요한 최적 경과시간은 3 h이며, 이후 수행된 추출과정에서 얻어진 니켈 회수율은 약 87.5%였다.

효과적인 침출제로 선정된 질산 수용액의 농도를 변화시킨 가운데 폐촉매로부터 질산 수용액으로 용해되는 금속성분들의 함량변화를 조사하였다. 이 때, 온도는 90 °C로 고정되었으며, 경과시간은 3 h이었다. Table 5는 침출제인 질산 수용액의 농도를 변화시킨 가

**Figure 3. Yield of Ni obtained after extracting process with the various HNO<sub>3</sub> concentrations of the leaching process.**

운데 수행된 침출과정 후 얻어진 폐촉매 잔사의 EDX 분석결과를 나열한 것이다. 질산 수용액의 농도에 무관하게 침출과정 후 얻어진 고상 잔사에서는 니켈 성분이 검출되지 않은 것으로 보아 대부분의 니켈 성분이 질산 수용액상으로 용해되었음을 알 수 있다. 그러나 질산 농도에 따라 용해되는 금속 성분들 중 니켈 성분을 제외한 기타 금속 성분들의 용해도는 달라짐을 알 수 있다. 따라서 이러한 질산 수용액의 농도에 따른 기타 금속 성분들의 용해도에 따라 이후 수행되는 추출과정에서 얻어지는 니켈 회수율에 달라질 것이라 사료되어 질산 수용액의 농도에 따른 침출과정에서의 기타 금속 성분들의 용해도와 이후 얻어 수행된 추출과정 후 니켈 회수율이 각각 조사되었다. 온도와 경과 시간이 90 °C, 3 h로 고정된 가운데, 질산수용액의 농도가 5~50 vol%의 범위에서 조절되었다. Figure 3은 수행된 침출과정에서 얻어진 액상의 여액을 이용하여 얻어 수행된 각각의 추출과정으로부터 얻어진 니켈 회수율을 나타낸 그림이다. 질산 수용액의 농도변화에 따라 수행된 침출과정에서 얻어진 액상의 여액을 이용하여 얻어 수행된 각각의 추출과정으로부터 얻어진 니켈 회수율을 나타낸 그림이다. 30 vol% 이하의 농도를 지니는 질산 수용액을 침출제로 사용한 경우에는 질산 수용액의 농도가 낮을수록 몰리브데늄의 함량이 감소되는 것으로 보아 농도가 낮을수록 용해가 용이하게 진행된 것으로 판단된

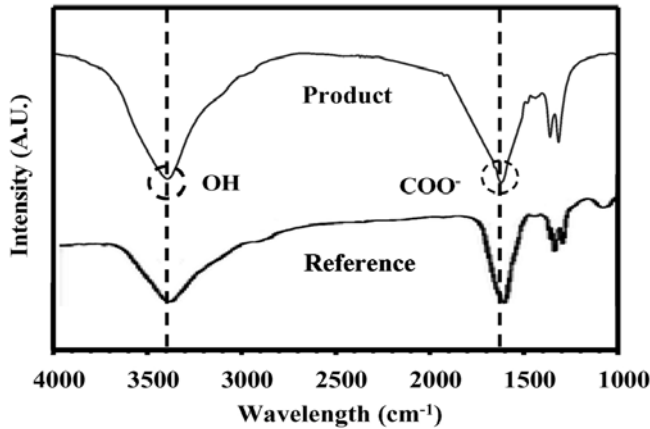


Figure 4. FT-IR spectra of solid product recovered after leaching and extracting processes.

다. 40 vol% 이상의 농도를 지니는 질산수용액을 사용한 침출과정에서는 몰리브데늄의 함량이 오히려 침출과정 전보다 증가된 것으로 보아 나머지 금속들의 용이한 용해로 인해 오히려 상대적으로 함량이 증가된 것으로 사료된다. 질산 수용액의 농도범위가 30 vol% 이하일 경우, 질산 수용액의 농도가 증가될수록 알루미늄 성분의 함량이 감소되는 것으로 보아 농도가 증가될수록 알루미늄 성분의 용해과정이 용이하게 진행됨을 알 수 있다. 40 vol% 이상의 농도범위에서는 오히려 낮은 농도범위에서 수행된 침출과정의 경우보다 높은 알루미늄 성분 함량을 확인할 수 있었으며, 이는 알루미늄 성분의 용해과정이 낮은 농도인 경우보다 쉽게 진행되지 않았음을 알 수 있다. 바나듐의 경우, 농도에 관계없이 침출과정 전보다 후에 바나듐의 함량이 월등히 증가된 것으로 보아 기타 금속 성분들이 침출용액으로 쉽게 용해됨과 동시에 상대적으로 농축된 것으로 판단된다. 이러한 니켈 성분을 제외한 기타 금속 성분들의 용해도에 따른 영향으로 침출과정 이후 연이어 수행된 추출과정에서 얻어진 니켈 회수율을 살펴본 결과, 질산 수용액의 농도가 6.25%와 7.5 vol%인 경우, 각각 88.7 또는 87.5%의 높은 니켈회수율을 얻을 수 있었다. 또한 이를 제외한 나머지 농도를 지니는 질산 수용액을 이용한 침출과정 그리고 이후 연이어 수행된 추출과정을 거친 후에는 질산 수용액의 농도가 낮을수록 혹은 높을수록 오히려 니켈 회수율을 감소됨을 알 수 있으며 30 vol% 이상의 질산 수용액을 이용한 침출과정 및 추출과정을 거친 후에는 니켈이 회수되지 않았다. 기존 연구결과에 따르면 추출과정에서 pH가 니켈회수율에 영향을 미치며, 극단적으로 낮은 또는 높은 pH의 조건일수록 니켈회수율이 낮아지는 것으로 보고된 바 있다[11,12]. 따라서 본 연구에서는 침출과정에서 30 vol% 이상의 질산 수용액이 사용될 경우, 옥살산 수용액을 이용한 추출과정에서의 pH가 극단적으로 낮아지므로 니켈회수율이 감소되는 것으로 추정된다.

### 3.2. 회수된 니켈 화합물 분석

질산 수용액을 침출제로 이용한 침출과정으로부터 얻어진 니켈 성분을 포함한 액상의 여액과 옥살산 수용액의 추출반응으로 생성된 침전물은 푸른색을 띠는 분말상태였다. 추출과정 후에 얻어진 니켈 화합물이라 추정되는 생성물에 대한 EDX 분석이 이루어졌다. 그 결과, 침출과정 후 얻어진 액상 여액과 옥살산 수용액 사이의 반응에서 생성된 화합물이 약 100%에 해당하는 니켈 순도를 지

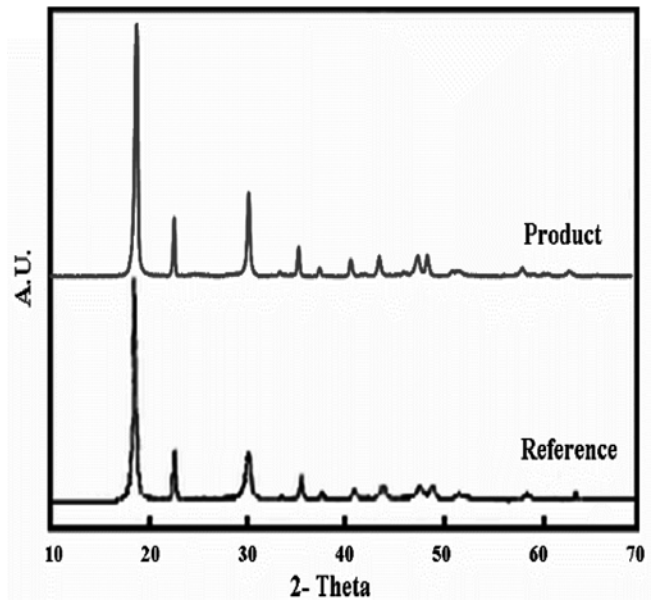


Figure 5. XRD pattern of solid product recovered after leaching and extracting processes.

니고 있는 니켈 옥살레이트임을 확인하였다. 이는 Fe, Mo, V, Al 등의 금속 성분들은 옥살산에 의해 oxalate 화합물로 추출되지 않았으며, 이러한 결과는 XRD 분석 결과에서도 확인할 수 있었다. 추출과정 후 얻어진 니켈 화합물에 대한 면밀한 조사를 위하여 FT-IR 분석이 수행되었다. Figure 4는 생성된 니켈 화합물에 대한 FT-IR 스펙트럼이다. 그 결과,  $3400\text{ cm}^{-1}$  파장 영역의 -OH기와  $1600\text{ cm}^{-1}$  파장 영역의 COO- 기가 관찰되었으며, 이러한 결과들을 종합해 볼 때, 생성된 니켈 화합물이 니켈옥살레이트(nickel oxalate) 구조로 되어 있음을 알 수 있다. 또한 Uekawa 등에 의해 보고된 연구 결과에서도 동일한 니켈옥살레이트임을 확인하였다[7]. Figure 5는 회수된 니켈 화합물의 XRD 분석결과이다. 앞서 언급된 FT-IR 분석결과와 일치하는 결과로서 회수된 생성된 니켈 화합물이 니켈옥살레이트임을 알 수 있으며, 이러한 결과는 Uekawa 등에 의해 보고된 연구결과에서 나타나 있는 분석결과와 일치하는 것으로 확인되었다[10].

## 4. 결 론

본 연구에서는 니켈-몰리브데늄 성분계 폐촉매로부터 니켈 성분의 선택적 회수를 위해 다양한 산·알칼리 수용액을 침출제로 이용한 가운데 온도, 시간, 농도 등의 침출조건의 영향이 조사되었다. 선정된 침출제로서 질산, 탄산나트륨, 탄산암모늄 수용액들을 사용한 결과, 니켈 성분의 침출과정에 있어서 가장 효과적인 침출제는 질산 수용액이었다. 침출과정에서 변화된 온도, 경과시간, 침출제 농도 등의 침출조건들이 이어 수행된 추출과정에서의 니켈 회수율에 영향을 미침을 확인하였다. 그 결과, 질산 수용액을 사용한 침출과정에서 최적화된 반응온도와 경과시간은 각각  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 3 h이었으며, 질산 수용액 농도는 6.25%였으며, 이 때 니켈 회수율은 88.7%였다. 이러한 침출과정에서 필요한 다양한 조건의 최적화 이후 수행된 옥살산 수용액을 이용한 추출과정을 통해 고순도의 니켈 성분이 포함된 니켈 옥살레이트 화합물을 얻음으로써 니켈 성

분의 선택적 회수가 효과적으로 수행되었다.

### 참 고 문 헌

1. S. K. Jeon, J. G. Yang, J. H. Kin, and S. S. Lee, *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 679 (1997).
2. J. H. Kim, J. G. Yang, and S. S. Lee, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **4**, 2 (1995).
3. Y. Mizutani, Y. Hirashima, Y. Makiyama, and T. Shirahase, *Kag. Kog. Symp. Ser.*, **31**, 36 (1992).
4. S. Toda, *Shigen Sozai Gakkaishi*, **105**, 265 (1989).
5. A. J. Chaudhary, J. D. Donaldson, S. C. Boddington, and S. M. Grimes, *Hydrometallurgy*, **34**, 137 (1993).
6. K. Inoue, Z. Pingwei, and H. Tsuyama, *Prepr. ACS Div. Pet. Chem.*, **38**, 77 (1993).
7. K. H. Park, D. Mohapatra, and B. R. Reddy, *Hazard. Mater.*, **138**, 311 (2006).
8. M. Marafi, Furimsky, *Erdol Erdgas Kohle*, **121**, 93 (2005).
9. 국내 석유화학 폐촉매로부터 유가금속의 회수, 한국자원연구소 연구보고서 (1994).
10. N. Uekawa, M. Endo, K. Kakegawa, and Y. Sasakia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5485 (2000).
11. T. J. Kim, I. S. Cha, H. C. Lee, and W. S. Ahn, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **5**, 925 (1994).
12. A. Shukla, P. N. Maheshwari, and A. K. Vasishta, *JAOCs*, **56**, 565 (1979).