

## 溶液中 白金族 金屬의 化學的 特性 및 溶解技術†

‡李 晚 承

木浦大學校 工科大學 新素材工學科

### Chemical Properties and Dissolution Technology of Platinum Group Metals in Solutions†

‡Manseung Lee

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

#### 요 약

고순도 백금족 금속은 첨단 산업의 기초 소재로 향후 국내 산업의 지속적인 발전에 꼭 필요하다. 국내에는 백금족 금속을 함유한 광물이 전무하므로 백금족 금속을 함유한 여러 폐자원으로부터 백금족 금속을 고순도로 분리 정제할 수 있는 기술의 개발이 시급하다. 백금족 금속의 화학적 성질과 침출거동에 대한 자료를 문헌에서 조사하였다. 또한 향후 백금족 금속과 같은 난용금속의 침출에 이용이 증가할 것으로 예상되는 염소가스를 투입한 염산용액의 열역학적 해석 방법을 소개하였다. 백금족 금속간의 화학적 성질과 침출거동의 미세한 차이점을 이용하면 백금족 금속을 고순도로 회수할 수 있는 기술 개발이 가능하다.

주제어 : 백금족 금속, 화학적 특성, 용해 기술, 염소가스, 고순도

#### Abstract

Platinum group metals with high purity are important raw materials for high technology industry. Since there are no domestic ores containing PGMs, it is of importance to develop a separation process by which ultra pure PGMs can be recovered from diverse spent resources. Data on the chemical properties and dissolution behavior of PGMs were obtained from the literature. A method for the thermodynamic analysis of the HCl solution with chlorine gas was introduced. Utilizing the difference in the chemical properties and dissolution behavior of PGMs would lead to an efficient separation process to recover ultra pure PGMs.

Key words : PGMs, chemical properties, dissolution technology, chlorine gas, high purity

#### 1. 서 론

백금족 금속은 자동차와 화학공정 및 석유화학의 정제공정에서 촉매뿐만 아니라 장신구, 치과재료, 정밀유리 제조용 도가니와 같은 고전적인 소재로 사용되어 왔다.<sup>1)</sup> 또한 고밀도 자성재료, 마이크로 일렉트로닉스, 항공우주산업의 고내산화코팅, 고온형상소재, 연료전지용 전극촉매, 정밀센서, 제암제 원료와 같이 첨단 미래산업으로의 응용이 확대되고 있다.<sup>1)</sup> 특히 첨단산업용 백금

족 금속으로 사용되기 위해서는 5N(99.999%) 이상의 순도가 필요하다.<sup>1)</sup>

백금족 금속은 모두 6개의 금속으로 구성되어 있는데, 밀도에 따라 경백금족 금속(Ru, Rh, Pd)과 중백금족 금속(Os, Ir, Pt)으로 구분된다. 귀금속은 백금족 금속에 은과 금을 포함하는데, 백금족 금속의 원자번호와 원자량 및 산화상태를 Table 1에 나타냈다.<sup>1)</sup> 경백금족 금속과 은, 중백금족 금속과 금의 산화상태가 비슷하다.

백금족 금속을 함유한 광물자원은 매우 희귀하며 일부 국가에서만 산출되므로 남아프리카공화국이나 러시아같은 자원 보유국과 제련 선진국에서 정제기술을 독점하고 있다. 우리나라의 경우 백금을 함유한 자원이 전

† 2010년 8월 12일 접수, 2010년 9월 20일 1차수정

2010년 9월 27일 수리

‡ E-mail: mslee@mokpo.ac.kr

**Table 1.** Oxidation states and properties of platinum group metals

Element	A.N.	A.W.	Oxidation states										
Ru	44	101.07	-2		0		2	3	4	5	6	7	8
Rh	45	102.905		-1	0	1	2	3	4	5	6		
Pd	46	106.4			0		2	3	4				
Os	76	190.2	-2		0	1	2	3	4	5	6		8
Ir	77	192.2		-1	0	1	2	3	4	5	6		
Pt	78	195.09			0		2		4	5			

(A.N. : Atomic number, A.W. : Atomic weight)

무한 실정으로 국내 수요량의 대부분을 수입에 의존하고 있다. 따라서 국내에서 발생하는 백금족 금속을 함유한 폐자원으로부터 백금족 금속을 회수하는 것은 첨단산업의 발전에 필요한 소재를 확보하는 측면에서 매우 중요하다. 폐자원으로부터 고순도 백금족 금속을 회수하는데 있어 경제성을 좌우하는 것은 백금족 금속의 용해기술이다. 일반적으로 백금족 금속들은 높은 내산화성, 내열성, 내부식성의 특성을 지니므로 용해가 매우 어렵다. 백금족 금속을 용해하기 위해 무기산용액에 산화제를 첨가하는 습식방법과 용융염에 의한 건식법이 사용된다.<sup>1-3)</sup>

본 고에서는 백금족 금속의 화학적 특성과 무기산용액에서 백금족 금속의 용해거동을 조사하였다. 또한 염산용액에 염소가스를 취입하여 백금족 금속을 용해시키는 공정에 대해 용액의 특성을 해석할 수 있는 열역학적 방법을 소개하였다.

## 2. 백금족 금속의 용해

백금족 금속을 함유한 폐자원으로부터 고순도 백금족 금속을 회수하는 공정 개발에서 백금족 금속의 침출 비용은 전체 공정의 경제성에서 매우 중요하므로 출발물질에 적합한 침출용액을 선택하는 것이 중요하다. 첨단소재에서 백금족 금속은 합금 형태로 사용되므로 백금족 금속의 화학적 특성에 대한 지식은 공정 개발에서 매우 유용하다. 본 절에서는 백금족 금속의 화학적 특성 및 백금족 금속의 침출에 자주 사용되는 용액을 소개하였다.

### 2.1. 백금족 금속의 화학적 특성

여러 무기산 용액에서 백금족 금속의 화학적 내식성을 Table 2에<sup>1)</sup>, 수용액에서 백금족 금속의 표준 생성

자유에너지변화값을 Table 3<sup>4)</sup>에 나타냈다. Table 2를 보면 무기산 용액만을 사용하여 백금족 금속을 용해시키는 것이 어렵다는 것을 알 수 있다. 따라서 전통적으로 왕수를 사용하여 백금족 금속을 용해시켰다. 그러나 왕수를 사용하면 비교적 고가인 염산과 질산의 소비로 인한 경제적인 문제와 부식문제가 발생하고 또한 침출 과정에서 발생한 유해가스의 처리를 위한 세정시설의 설치가 필요하다. 다른 백금족 금속과 달리 로듐과 이리듐은 왕수에도 잘 녹지 않는 것을 Table 2에서 알 수 있다.

백금과 팔라듐은 촉매나 기타 소재에 많이 사용되고 있으므로 두 금속의 침출에 대해서는 많은 연구결과가 발표되었다.<sup>5-11)</sup> 따라서 본 절에서는 백금과 팔라듐을 제외한 다른 백금족 금속의 화학적 성질을 나타냈다.

로듐은 왕수를 포함한 무기산에 잘 용해되지 않으나 potassium bisulphate에는 녹는다.<sup>1)</sup> 미세한 로듐 분말을 300°C의 진한 황산에 첨가하면 로듐이 침출된다. 그러나 로듐 분말을 가열하여 저온의 황산에 첨가하면 로듐의 침출율이 매우 낮다. 또한 금속 형태의 로듐은 브롬산의 끓는점 근처에서 용해된다.

일반적으로 백금족 산화물의 침출 역시 매우 어렵다. 그러나 진한 브롬산을 침출용액으로 사용하면 PdO, PtO<sub>2</sub>, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 IrO<sub>2</sub>와 같은 백금족 금속의 산화물이 용해된다.<sup>1)</sup> 분말형태의 루테튬과 오스뮴은 알칼리용액인 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>용액에서 ruthenate와 osmate를 형성한다고 알려져 있다.<sup>1)</sup> 오스뮴 분말은 상온에서도 산화될 수 있으나, 벌크 상태의 오스뮴은 400°C 이하의 온도에서는 공기중에서 산화되지 않는다. 오스뮴은 염산, 황산이나 왕수에 잘 용해되지 않으나 용융염과 100°C에서 Cl<sub>2</sub>와 F<sub>2</sub>에 녹는다고 알려져 있다.

루테튬은 차세대 연료전지, 석유화학촉매 및 전기차 동차 연료촉매의 핵심소재로 사용되고 있으며, 향후 수

**Table 2.** Chemical resistance of the platinum group metals in various solutions

Reagent	Conditions	T(°C)	Pd	Pt	Rh	Ir	Ru	Os
HCl	36%	20	1	1	1	1	1	1
		100	2	1	1	1	1	3
HNO <sub>3</sub>	65%	20	4	1	1	1	1	3
		100	4	1	1	1	1	4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96%	20	1	1	1	1	1	1
		100	3	1	2	1	1	1
		300	-	2	3	-	-	-
HBr	60%	20	4	2	2	1	1	1
		100	4	-	3	1	1	3
HI	57%	20	4	1	1	1	1	2
		100	4	4	1	1	1	3
HF	40%	20	1	1	1	1	1	1
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		100	2	2	1	1	1	4
CH <sub>3</sub> COOH	99%	100	1	1	1	1	1	-
HCl/Cl <sub>2</sub>	20% / saturated	20	3	2	-	-	-	-
		80	4	4	-	-	-	-
		100	3	3	2	2	-	-
HCl/Br <sub>2</sub>		20	4	2	2	-	-	-
		100	4	2	-	-	-	-
Aqua regia		20	4	4	1	1	-	4
		100	4	4	1	1	-	4
		150	4	4	-	3	-	-
HCl/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		20	4	-	-	-	-	-
		100	4	-	-	-	-	-
HBr/Br <sub>2</sub>	60%	100	-	-	4	-	-	-
H <sub>2</sub> O/ Br <sub>2</sub>		20	2	1	1	1	1	1
NaClO		20	3	1	2	-	3	3
		100	4	1	2	2	3	3
NaCN		20	3	1	-	-	-	-
		100	4	3	-	-	-	-
CuCl <sub>2</sub>		100	-	1	-	-	-	-

- 1: mass loss < 0.01 mgcm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>; ideal as construction material
- 2: mass loss ca. 0.1 mgcm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>; limited use as construction material
- 3: mass loss ca. 1 mgcm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>; limited use for dissolution processes
- 4: mass loss ca. 10 mgcm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>; suitable for dissolution processes

요량이 지속적으로 증가할 것으로 예상된다.<sup>12)</sup> 그러나 루테튬은 난용금속으로 습식분리정제가 어려운 금속으

로 알려져 있다. 루테튬은 오스뮴보다는 내식성이 강하지만 이리듐과 로튬보다는 내식성이 약하다.<sup>1)</sup> Table 2

**Table 3.** Thermodynamic data on platinum group metals at standard state in aqueous solution

Metal	Formula	$\Delta G^\circ/\text{KJ mol}^{-1}$
Pt	$\text{Pt}^{2+}$	254.8
	$\text{PtCl}_3^-$	-221.7
	$\text{PtCl}_4^{2-}$	-361.4
	$\text{PtCl}_6^{2-}$	-482.7
Pd	$\text{Pd}^{2+}$	176.5
	$\text{PdCl}_4^{2-}$	-417.1
	$\text{PdCl}_6^{2-}$	-430.0
Rh	$\text{RhCl}_6^{3-}$	-848.5
Ir	$\text{IrCl}_6^{2-}$	-573
	$\text{IrCl}_6^{3-}$	-736
Ru	$\text{RuO}_4$	-147.2
	$\text{RuO}_4^-$	-245.5
	$\text{RuO}_4^{2-}$	-303.7
	$\text{Ru}(\text{OH})_2^{2+}$	-213
	$\text{RuCl}_5(\text{OH})^{2-}$	-705.7
Os	$\text{OsO}_4$	-301.85

를 보면 루테늄은  $\text{NaClO}$ 를 제외한 대부분의 산과 왕수에도 녹지 않으나, 왕수에 potassium chlorate를 첨가하면 격렬하게 반응하면서 용해된다. 오스뮴과 마찬가지로 루테늄도 알칼리 용융염에 용해되며 300°C 이상의 온도에서  $\text{Cl}_2$ 와  $\text{F}_2$ 에도 녹는다.

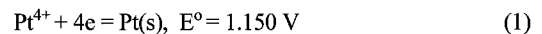
이리듐도 왕수를 포함한 여러 무기산에 잘 용해되지 않으며 알칼리 용융염에 약간 용해된다. 로듐과 이리듐 분말과 같은 난용금속을 제외한 백금족 금속의 대부분은 산화성 분위기의 산성용액에서 침출시키는 것이 가능하다. 한편 로듐과 이리듐의 경우에는 500°C에서 열소화처리를 한 다음 100-200°C에서 히드라진으로 환원시키면 침출율을 향상시킬 수 있다.<sup>1)</sup> 로듐의 경우는  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ 로 산화시킨 다음 환원시키면 침출된다.

## 2.2. 염산용액에서 용해

염산용액에서 백금의 용해현상은 전기화학반응으로 다음의 반쪽 전지반응과 백금과 염소의 착물형성을 이용하여 설명할 수 있다. 25°C에서 백금족 금속의 표준 환원전위를 Table 4에 나타냈으며<sup>4)</sup>, 백금의 표준환원전위는 다음과 같다.

**Table 4.** Standard electrode potential of platinum group metals at 25°C

Metal	Reaction	$E^\circ(\text{V})$
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}(\text{s})$	1.188
	$\text{Pt}^{4+} + 4e = \text{Pt}(\text{s})$	1.150
	$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e = \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-$	0.758
	$\text{PtCl}_6^{2-} + 4e = \text{Pt}(\text{s}) + 6\text{Cl}^-$	0.744
	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.726
Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}(\text{s})$	0.915
	$\text{PdCl}_4^{2-} + 2e = \text{Pd}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-$	0.62
	$\text{PdCl}_6^{2-} + 2e = \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1.47
Rh	$\text{Rh}^{3+} + 3e = \text{Rh}(\text{s})$	0.7
	$\text{RhCl}_6^{3-} + 3e = \text{Rh}(\text{s}) + 6\text{Cl}^-$	0.5
Ir	$\text{Ir}^{3+} + 3e = \text{Ir}(\text{s})$	1.156
	$\text{IrCl}_6^{3-} + 3e = \text{Ir}(\text{s}) + 6\text{Cl}^-$	0.86
	$\text{IrCl}_6^{2-} + e = \text{IrCl}_6^{3-}$	0.867
	$\text{IrCl}_6^{2-} + 4e = \text{Ir}(\text{s}) + 6\text{Cl}^-$	0.86
Ru	$\text{RuO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Ru}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.68
	$\text{RuO}_4(\text{aq}) + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Ru}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1.04
	$\text{RuO}_4(\text{aq}) + e = \text{RuO}_4^-$	0.99
	$\text{RuO}_4^- + e = \text{RuO}_4^{2-}$	0.593
	$\text{H}_2\text{RuO}_5(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4e = \text{RuO}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	1.4
	$\text{RuO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{RuO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.533
	$\text{RuO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{RuO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	2.005
Os	$\text{OsO}_4(\text{aq}) + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Os}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0.84
	$\text{OsO}_4(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4e = \text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	0.964
	$\text{OsCl}_6^{2-} + e = \text{OsCl}_6^{3-}$	0.85



백금을 산화시키기 위해서는 1.15 V 이상의 산화력을 지닌 용액을 사용해야 한다. 염산용액에서 백금은 염소 이온과 착물을 형성하려는 경향이 매우 강하며, 0.1M 이상의 염산용액에서 백금의 대부분은  $\text{PtCl}_6^{2-}$ 로 존재한다. 이러한 조건에서  $\text{Pt}^{4+}$ 와 염소이온의 착물 형성에 따른 환원전위의 변화는 Nernst식을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{[\text{Pt}^{4+}]} = 1.15 + \frac{RT}{4F} \ln [\text{Pt}^{4+}] \quad (2)$$

**Table 5.** Stability of platinum group metal chloro complexes

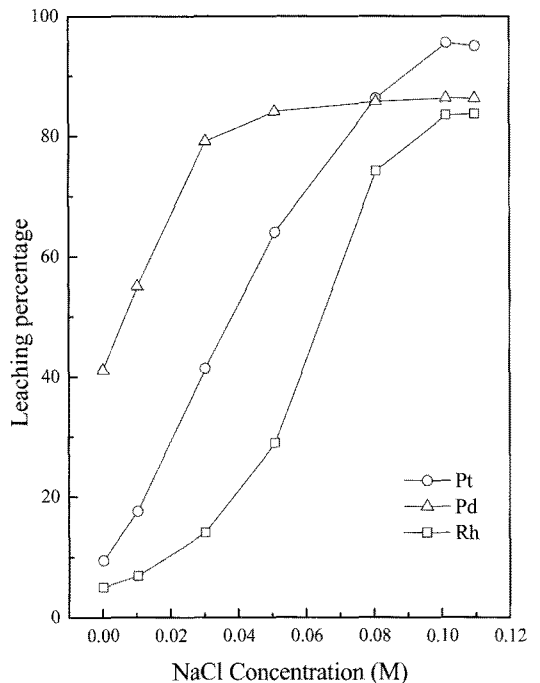
Metal	Oxidation state	complex	Redox stability	Kinetic stability	Thermal stability
Pt	IV	PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	stable	very stable	very stable
Pt	II	PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	unstable	unstable	-
Pd	IV	PdCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	unstable	stable	unstable
Pd	II	PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	stable	very stable	-
Ir	IV	IrCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	stable	stable	-
Ir	III	IrCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	stable	stable	-
Rh	III	RhCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	stable	stable	unstable
Ru	IV	RuCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	unstable	-	unstable

즉, Pt<sup>4+</sup>가 염소이온과 PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>를 형성하여 Pt<sup>4+</sup>의 농도가 매우 낮아지면서 백금 이온의 환원전위값이 급격히 감소하므로 산화력이 크지 않은 용액에서도 백금의 용해가 가능하다. 따라서 백금족 금속을 용해시키기 위해서는 침출용액의 산화포텐셜과 함께 백금족 금속이온과 착물을 형성하려는 경향이 강한 이온을 첨가하는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 할로젠원소가 백금족 금속과 착물을 형성하려는 경향이 강하다. 염소와 백금족 금속간에 형성된 착물의 안정성에 대한 자료를 Table 5에 나타냈다.<sup>1)</sup> Pt(II), Pd(IV), Ru(IV)는 산화-환원반응 측면에서 불안정한 것을 Table 5에서 알 수 있다.

Mahmoud는 질산 제조공정에서 사용된 Pt-Pd-Rh계 촉매로부터 백금족 금속을 침출하기 위해 황산에 NaCl을 첨가하여 실험을 수행했으며, 그가 발표한 실험결과를 Fig. 1에 나타냈다.<sup>10)</sup> 침출용액으로 60%의 황산용액에 NaCl을 0.12M까지 첨가시켰다. 황산용액에 첨가한 NaCl의 농도가 증가할수록 백금과 로듐의 침출율이 급격히 증가하는 것을 Fig. 1에서 알 수 있다. Table 3에 의하면 상온에서 96%의 황산용액에 백금족 금속이 거의 용해되지 않는다. 황산용액의 온도를 100°C까지 올리면 팔라듐과 로듐의 일부가 용해되나, 그 이외의 백금족 금속은 잘 용해되지 않는다. Mahmoud의 실험결과는 백금족 금속의 침출을 위해서는 침출용액의 산화력뿐만 아니라 백금족 금속의 착물 형성이 중요하다는 사실과 잘 일치한다. 특히 황산은 염산과 질산에 비해 저가이므로 황산용액에 적합한 백금족 금속용 착화제를 첨가하여 백금족 금속의 침출에 관한 포괄적인 실험자료의 확보가 요구된다.

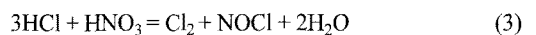
**2.3. 왕수에서 용해**

왕수란 염산과 질산이 혼합된 산을 지칭하며 다음 반



**Fig. 1.** Enhancement of the leaching percentage of PGMs from spent catalyst by adding NaCl to the sulfuric acid solution (Leaching condition : 60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2H, 135°C, pulp density = 1 g/100 ml).

응이 일어난다.



왕수에 백금을 넣으면 다음 반응에 의해 백금이 용해된다.

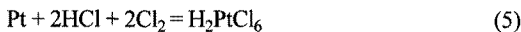


왕수의 끓는점부근에서 용해속도가 가장 높으며, 산의 농도 6에서 12M사이에서 백금족 금속의 용해속도는 산의 농도에 큰 영향을 받지 않는다.<sup>1)</sup> 백금이나 백금의 함량이 높은 합금의 경우 왕수가 침출액으로 적당하다. 왕수에서 백금족 금속을 용해시키는 경우 침출액의 비산과 연무의 형성으로 인해 용액이 손실되므로 밀봉용기에서 침출하는 것이 바람직하다. 침출 후 정제공정으로 넘어 가기 전에 용액에 함유된 질산을 제거하기 위해 염산을 첨가한다.

왕수에서 부반응을 억제하기 위해서는 왕수의 끓는점 근처에서 용해반응이 격렬하게 일어나는 것을 방지하는 것이 좋으며, 이러한 측면에서 산의 농도 합을 6M로 유지하는 것이 유리하다.<sup>1)</sup> 또한 먼저 염산을 끓는점까지 가열한 다음 질산을 천천히 첨가하는 방법도 격렬한 반응을 억제하는데 유리하다. 분말 형태의 시료를 침출시키는 경우 반응이 격렬하게 일어날 수 있다. 팔라듐을 함유한 합금을 침출시키는 경우에는 묽은 산을 사용하는 것이 효과적이다.

#### 2.4. 염산과 염소가스에서 용해

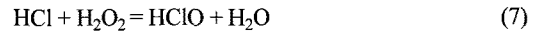
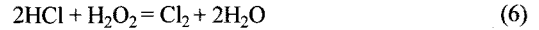
염산과 염소가스 혼합용액에서 백금과 백금이 풍부한 합금의 침출속도는 일반적으로 80-90°C의 범위에서 최대속도를 나타내며, 침출반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>1)</sup>



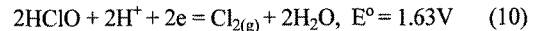
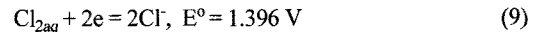
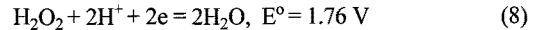
염산의 끓는점인 110°C까지 침출온도를 증가시키면 침출속도가 급격히 감소하다 증가한다. 염산과 염소가스 혼합용액에서 백금족 금속을 용해시키는 경우 적합한 염산농도는 6-8M이다.<sup>1)</sup> 염소가스의 이용율을 높이기 위해서는 염산용액에 염소가스를 주입하는 속도를 잘 조절할 필요가 있으며, 용액을 교반하지 않으면 침출속도가 감소한다. 따라서 염산과 염소가스 혼합용액에서 침출은 분말과 슬러리와 같이 교반을 하지 않아도 침출에 큰 영향을 받지 않는 성분에 적합하다.

염소가스대신 과산화수소를 첨가하여 백금족 금속을 침출시킬 수 있다. 그러나 과산화수소가 물과 산소로 분해되므로 침출에 적합한 농도를 유지하는 것이 어렵다. 염소와 과산화수소 혼합용액에서 백금족 금속의 침출속도는 염산과 염소가스의 혼합용액에서의 침출속도보다 느리다.<sup>7)</sup>

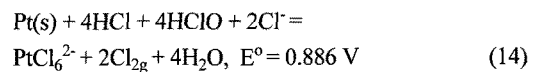
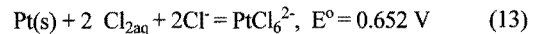
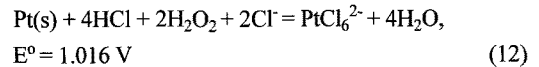
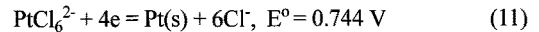
염산에 과산화수소를 첨가하면 다음의 반응이 일어난다.



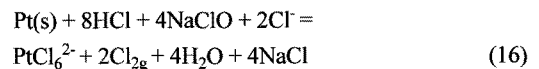
즉, 염산용액에 과산화수소를 첨가하여 생성된 염소가스나 차아염소산(Hypochlorous acid, HClO)의 산화작용에 의해 백금족 금속의 침출이 진행된다. 염산에 과산화수소를 첨가한 용액에서 일어날 수 있는 환원반응은 다음과 같다.



산화력이 강한 염산용액에서 백금은 4가로 산화되면서 침출되며, 표준전위와 침출반응을 다음에 나타냈다.



과산화수소대신 NaClO를 첨가한 용액에서 백금족 금속의 침출실험결과가 발표되었다.<sup>7)</sup> 먼저 염산용액에 NaClO를 첨가하면 다음 반응이 일어난다.



Harjanto등의 연구결과에 의하면 백금족 금속의 침출시 산화제로 과산화수소가 NaClO보다 효과적이다.<sup>7)</sup>

#### 2.5. 염산과 브롬가스에 용해

염산용액에서 브롬의 용해도는 염소보다 크다. 따라

서 브롬과 염소가스의 압력이 동일한 경우 백금족 금속을 침출시키는 사용되는 할로겐 이온의 농도가 높아지는 효과가 있다. 팔라듐의 경우에는 염산과 염소가스의 혼합용액보다 염산과 브롬 혼합용액에서 침출속도가 더 높다. 또한 침출용액의 온도를 브롬의 끓는점인 59°C 이하로 유지하면 배가스로의 손실을 억제할 수 있다. 백금 및 로듐, 이리듐과 백금의 합금은 염산과 브롬 혼합용액에서 침출속도가 염산과 염소의 혼합용액에서의 침출속도보다 낮다.<sup>1)</sup>

2.6. 용융염 용해

백금족 금속을 함유한 물질을 용해시키는데 있어 습식법과 함께 건식법이 사용된다. 특히 용융염에서 용해 반응은 습식용액에 비해 각 금속에 대해 선택성이 있으므로 백금족 금속의 고도 분리정제 측면에서는 더욱 효과적이다.<sup>1)</sup> 용융염에서 백금족 금속의 내식성을 Table 6에 나타냈다.<sup>1)</sup> 백금족 금속을 염소분위기에서 700°C까지 열처리를 행하면 백금과 팔라듐은 물에 용해되는 염화물을 형성한다. 이러한 조건에서 형성된 로듐, 이리듐

과 루테튬의 화합물은 물에 용해되지 않는다.<sup>1)</sup> 모든 백금족 금속은 염소가스 분위기에서 NaCl로 처리하면 물에 용해가 가능한 염화물로 전환된다. 또한 로듐을 potassium hydrogensulfate에 용해시키면 물에 용해가 가능한 형태로 전환된다. 그러나 이러한 용융염을 이용한 처리에서 백금, 이리듐과 루테튬의 반응성은 낮다.

3. 염소가스를 취입한 염산용액의 열역학적 해석

백금족 금속과 같은 난용성 금속의 용해시 염산용액의 산화력을 강화시키면서 염산농도를 저감하기 위한 방법으로 염소가스를 취입한다. 또한 최근에는 전해생성된 염소가스로 난용금속을 침출하려는 연구결과가 발표되었다.<sup>13-15)</sup> 전해생성된 염소가스의 직접적인 이용이나 염산용액에 염소가스를 취입하여 금속을 침출하는 공정을 상용화하기 위해서는 이러한 용액의 열역학적 거동을 설명할 수 있어야 한다.

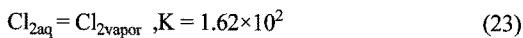
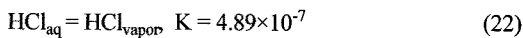
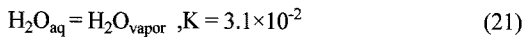
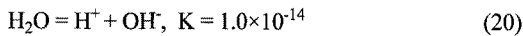
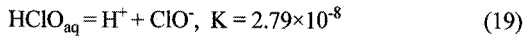
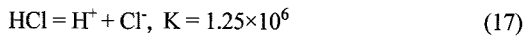
물에서 염소가스의 용해도는 염소가스와 물과의 화학 반응으로 인해 Henry법칙으로 구한 용해도보다 크다.

Table 6. Chemical resistance of the platinum group metals in various molten salts

Reagent	Conditions	T(°C)	Pd	Pt	Rh	Ir	Ru	Os
NaOH melt	air	500	2	2	2	-	4	4
KOH melt	air	500	2	3	2	-	4	4
NaOH melt	air	800	3	-	2	1	4	4
KOH melt	air	800	3	-	2	-	4	4
KHSO <sub>4</sub> melt	air	440	2	1	3	1	-	-
NaCN melt	air	700	3	3	4	3	3	-
KCN melt	air	700	4	4	3	3	3	-
NaCN/KCN melt (2:1)	air	550	3	3	4	3	3	-
Chlorine(g)	dry	20	3	2	1	1	1	1
	moist		4	2	1	1	1	3
Bromine(l)	dry	20	4	3	1	1	1	4
	moist		4	3	1	1	1	3
Iodine(s)	dry	20	1	1	1	1	1	2
	moist		2	1	2	1	1	1
Fluorine(g)		20	-	2	-	-	-	-
Hydrogen sulfide(g)	moist	20	1	1	1	1	1	1

1: mass loss < 0.01 mgcm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>; ideal as construction material  
 2: mass loss ca. 0.1 mgcm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>; limited use as construction material  
 3: mass loss ca. 1 mgcm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>; limited use for dissolution processes  
 4: mass loss ca. 10 mgcm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>; suitable for dissolution processes

염산용액에 염소가스를 취입하는 경우에는 염산에서 해리된 염소이온이 존재하므로 염소가스의 용해도에 영향을 미친다. 특정 온도와 압력에서 일정량의 물과 염산에 염소를 취입하는 경우 염소의 용해도와 용액의 평형 조성을 예측하기 위해서는 수용액에서 화학반응과 함께 전기적으로 중성인 화학종의 증발반응을 고려해야 한다. 식 (16)부터 (19)까지에는 염소가스를 취입한 염산용액에서 일어나는 화학반응과 25°C에서 반응의 평형상수를 나타냈다.<sup>12)</sup> 또한 식 (20)부터 (22)까지에는 염산용액에서 용해된 화학종의 증발반응과 평형상수를 나타냈다.<sup>16)</sup>



염소를 포함한 화학종의 열역학 자료를 Table 7에 나타냈다.<sup>12)</sup> Table 7에 나타낸 열역학 자료를 이용하여 염소가스의 Henry법칙을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_{\text{Cl}_2} = 9.0 \times 10^2 X_{\text{Cl}_2} \quad (24)$$

상기식에서 P와 X는 각각 분압과 몰분율을 나타낸다. 상압 조건에서 염산용액에 염소가스를 취입한 경우 액상에는 H<sub>2</sub>O, HCl, HClO, H<sup>+</sup>, Cl<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>가 존재한다. 한편 기상에는 H<sub>2</sub>O, HCl과 Cl<sub>2</sub>가 존재한다. 따라서 염소가스를 취입한 염산용액의 평형 조성을 알기 위해서는 상기 11개 화학종의 농도가 필요하므로 11개의 독립식이 필요하다. 이때 필요한 11개의 독립식은 상기 7개의 화학식 외에 H, Cl, O에 대한 물질 수지와 수상의 전기적 중성식으로부터 구할 수 있다. 먼저 식 (17)의 평형상수를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-} m_{\text{HClO}} \gamma_{\text{HClO}}}{a_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{Cl}_2} \gamma_{\text{Cl}_2}} \quad (25)$$

상기식에는 m은 화학종의 몰랄농도(molality)를, γ는 활동도계수를, a는 활동도를 각각 나타낸다. 또한 증발 반응에 대해서는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (26)$$

Table 7. Nomenclature and thermodynamic data for the chemical species containing chloride

		Oxidation state	μ <sup>o</sup> (cal)	Name, color
HCl	aqueous	-1	-31,372	
Cl <sup>-</sup>	aqueous	-1	-31,350	Chloride ion, colorless
Cl <sub>2</sub>	aqueous	0	1,650	Dissolved chloride
HClO	aqueous	+1	-19,110	Hypochlorous acid, colorless
ClO <sup>-</sup>	aqueous	+1	-8,900	Hypochlorite ion, colorless
HClO <sub>2</sub>	aqueous	+3	70	Chlorous acid, colorless
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	aqueous	+3	2,740	Chlorite ion, colorless
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	aqueous	+5	-620	Chlorate ion, colorless
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	aqueous	+7	-2,470	Perchlorate ion, colorless
HCl	gas	-1	-22,769	Hydrogen chloride, colorless
Cl <sub>2</sub>	gas	0	0	Chlorine, greenish-yellow
Cl <sub>2</sub> O	gas	+1	22,400	Chlorine monoxide, brownish
ClO <sub>2</sub>	gas	+4	29,500	Chlorine dioxide, orange-yellow



상기 식에서  $y$ 는 기상에서 물분율(mole fraction)을,  $f$ 는 fugacity coefficient를 각각 나타낸다. 기체상의 압력이 높지 않은 경우 기체상이 이상적으로 거동한다고 간주할 수 있으며, fugacity coefficient는 1이 된다. 기체상에서 물분율은 다음과 같이 정의된다.

$$y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{HCl} + n_{Cl_2}} \quad (27)$$

상기 식에서  $n_{H_2O}$ 는 물의 평형 몰수를 나타낸다. 한편 수소의 물질수지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} n_{H, total} &= 2n_{H_2O, input} + n_{HCl, input} \\ &= (2n_{H_2O} + n_{HCl} + n_{H^+} + n_{HClO} + n_{OH^-})_{aq} + (2n_{H_2O} + n_{HCl})_{vapor} \end{aligned} \quad (28)$$

몰랄농도의 정의로부터 수소의 농도를 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>12)</sup>

$$m_{H^+} = \frac{n_{H^+}}{n_{H_2O} \times \frac{18g}{mole} \times \frac{1kg}{1000g}} = 55.51 \frac{n_{H^+}}{n_{H_2O}} \quad (29)$$

식 (28)을 이용하면 수소의 물질수지를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} n_{H, total} &= 2n_{H_2O, aq} + \frac{n_{H_2O}}{55.51} (m_{HCl} + m_{H^+} + m_{HClO} + m_{OH^-}) \\ &+ (2y_{H_2O} + y_{HCl}) \times n_{vapor} \end{aligned} \quad (30)$$

같은 방법으로 염소와 산소의 물질수지를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} n_{Cl, total} &= n_{HCl, input} + 2n_{Cl_2, input} \\ &= \frac{n_{H_2O}}{55.51} (m_{HCl} + 2m_{Cl_2} + m_{Cl^-} + m_{HClO} + m_{ClO^-}) \\ &+ (2y_{Cl_2} + y_{HCl}) \times n_{vapor} \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} n_{O, total} &= n_{H_2O, input} = n_{H_2O} + \frac{n_{H_2O}}{55.51} (m_{OH^-} + m_{HClO} + m_{ClO^-}) \\ &+ y_{H_2O} n_{vapor} \end{aligned} \quad (32)$$

정의로부터 전기적 중성식은 다음과 같다.

$$m_{H^+} = m_{Cl^-} + m_{ClO^-} + m_{OH^-} \quad (33)$$

염산농도가 진한 경우에는 이온강도로 인해 용질들이

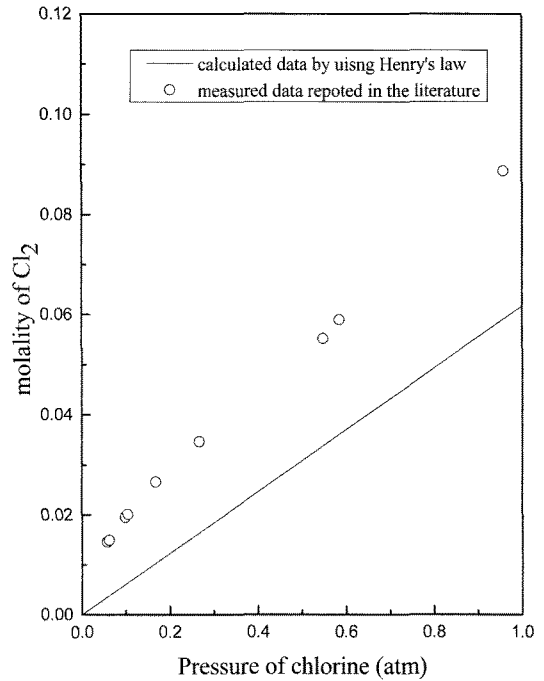


Fig. 2. Comparison of the solubility of chlorine to water at 25°C between measured and calculated by Henry's law.

비이상적으로 거동하므로 용질의 활동도계수를 고려해야 한다. 수용액에 존재하는 화학종의 활동도계수를 구할 수 있는 여러 식이 제안되었다. 이러한 식을 이용하여 화학종의 활동도계수를 구하는 경우 각 화학종의 매개변수(interaction parameter)가 필요하다.

물에 염소가스를 취입하는 경우 Henry법칙으로 계산한 염소가스의 용해도와 용해도 실험값을<sup>16)</sup> Fig. 2에 같이 나타냈다. 향후 염산용액에서 염산농도와 염소가스의 분압을 변화시키며 염소의 용해도를 측정하고 상기 방법을 적용하여 구한 용해도와 비교하면 염소의 용해도를 정확하게 예측할 수 있는 농도와 분압 범위를 알 수 있다.

#### 4. 맺음말

고순도 백금족 금속은 촉매, 장신구와 같은 전통적인 소재뿐만 아니라 첨단 산업의 기초 소재로 향후 국내 산업의 지속적인 발전을 위해 꼭 확보해야 한다. 국내에는 백금족 금속을 함유한 광물이 전무하고 현재 국내 수요량의 대부분을 전적으로 수입에 의존하고 있다. 따

라서 백금족 금속을 함유한 여러 폐자원으로부터 백금족 금속을 고순도로 분리 정제할 수 있는 기술의 개발이 백금족 금속의 확보에서 중요하다. 백금족 금속의 화학적 성질과 침출거동에 대한 기초자료는 고순도 백금족 금속을 효율적으로 회수할 수 있는 기술을 개발하는데 필요하므로 본 고에서는 이러한 자료를 조사하였다. 또한 향후 백금족 금속과 같은 난용금속의 침출에 이용이 증가할 것으로 예상되는 염소가스를 취입한 염산용액의 열역학적 해석 방법을 소개하였다. 기존 문헌에 발표된 백금족 금속의 회수공정과 함께 백금족 금속간의 미세한 화학적 특성 차이를 이용하면 국내 실정에 적합한 고유의 회수 공정을 개발하는 것이 가능하다.

### 감사의 글

본 논문은 환경부 “환경융합신기술개발사업”의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

### 참고문헌

- Habashi, F., 1997: Handbook of extractive metallurgy, Wiley-VCH, NY.
- 조만형, 1980: 백금족 금속의 제련에 관하여, 대한금속학회지, **18**(2), pp. 125-135.
- (사)대한금속재료학회 비철금속분과, 2009: 희유금속의 제조와 응용, 청문각.
- Bard, A.J., Parsons, R. and Jordan, J., 1985: Standard potentials in aqueous solution, IUPAC, Oxford, UK.
- Morteza, B., Homa, K.G. and Hamid, R.M., 2009: Kinetics of platinum extraction from spent reforming catalysts in aqua-regia solutions, Hydrometallurgy, **95**, pp. 247-253.
- Chen, J. and Huang, K., 2006: A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation, Hydrometallurgy **82**, pp. 164-171.
- Harjanto, S. et al., 2006: Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride solutions, Materials Transactions, **47**(1), pp. 129-135.
- Matjie, R.H., Scurrel, M.S., and Bunt, J., 2005: The selective dissolution of alumina, cobalt and platinum from a calcined spent catalyst using different lixivants, Minerals Engineering, **18**, pp. 801-810.
- Shams, K., Beiggy, M.R., and Shirazi, A.G., 2004: Platinum recovery from industrial dehydrogenation catalyst using cyanide leaching followed by ion exchange, Applied catalysis A., **258**, pp. 227-234.
- Mahmoud, M.H.H., 2003: Leaching platinum-group metals in a sulfuric acid/chloride solution, JOM, **April**, pp. 37-40.
- Angelidis, T.N., and Skouraki, E., 1996: Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst, Applied catalysis A., **142**, pp. 387-395.
- 안종관 등, 2010: 루테튬의 습식 정제기술과 산업촉매 응용, 재료마당, **23**(3), pp. 8-14.
- 김은영 등, 2008: 전해생성된 염소에 의한 폐인쇄회로기판으로부터 구리 침출-실험계획법 적용에 의한 침출영향 인자의 분석, 자원리싸이클링, **17**(6), pp. 24-33.
- 김은영 등, 2006: 전해생성된 염소에 의한 구리의 침출거동, 자원리싸이클링, **15**(6), pp. 33-40.
- 김민석 등, 2005: 전해생성된 염소에 의한 폐인쇄회로기판으로부터 동의 침출, 자원리싸이클링, **14**(5), pp. 45-53.
- Zemaitis, J.F., D.M., Rafal, C.M. and Scrivner, N.C. 1986: Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics, A publication of the Design Institute for Physical Property Data, NY, pp. 595-603.

---

李 晚 承

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
  - 당 학회지 제11권 1호 참조
-