

습식제련공정에 의한 석유화학 폐촉매로부터 니켈의 회수

김종화[†] · 송주영 · 양석진 · 전성균*

[†]창원대학교 공과대학 화공시스템공학과

*양산대학 소방안전관리과

(2010년 6월 7일 접수 ; 2010년 9월 24일 채택)

Recovery of Nickel from Spent Petroleum Catalyst by Hydrometallurgical Process

Jong-Hwa Kim[†] · Ju-Yeong Song · Seok-Jin Yang · Sung-Gyun Jeon

[†]Dept. of Chemical Eng., Changwon University

*Dept. of Fire Safety Management, Yangsan College

(Received June 7, 2010 ; Accepted September 24, 2010)

Abstract : Nickel recovery method was studied by the wet process from the catalyst used in hydrogenation process. Nickel content in waste catalyst was about 16%. At the waste catalyst leaching system by the alkaline solution, selective leaching of nickel was possible by amine complex formation reaction from ammonia water and ammonium chloride mixed leachate. The best leaching condition of nickel from mixed leachate was acquired at the condition of pH 8. LIX65N as chelating solvent extractant was used to recover nickel from alkaline leachate. The purity of recovered nickel was higher than 99.5%, and the whole quantity of nickel was recovered from amine complex.

Keywords : waste catalyst, nickel, hydrometallurgical process, leaching agent, solvent extraction

1. 서 론

폐기물의 재자원화를 위한 노력은 환경오염원의 근원적인 제거와 아울러 유가자원을 획득할 수 있다는 양면성을 가지고 있다. 고철, 폐지, 공병 등의 폐기물은 수집상을 통한 유통이 이루어져 왔으나 대부분의 폐기물은 도외시 되어 왔다. 최근, 철 및 비철금속 그리고 이들 원광석의 가격이 폭등하여 기술집약적 기반산업

의 성장을 크게 압박하고 있으며, 자원이 부족한 우리나라는 더욱 심각한 영향을 받고 있는 실정이다.

우리나라는 금속자원에 대한 수급대책 및 재활용 관련정책이 선진국에 비교하여 잘 마련되어 있지 않아 국가의 주력산업에 영향을 미칠 수 있는 자원에 대한 준비가 미흡하다. 우리나라와 같이 자원이 부족하며 산업이 잘 발달된 일본의 경우, 레어메탈로 분류되는 희유금속을 정하여 각종 금속자원의 공급과 수요를 미리 예측하고 자원을 확보하기 위한 노력이 체계적

[†]주저자 (E-mail : jongkim@changwon.ac.kr)

으로 이루어져 있다[1-2]. 새로운 물질 또는 제품의 개발단계에서 그 물질이 폐기되었을 때 재활용할 수 있는 기술을 함께 개발하는 노력을 기울이고 있다. 따라서 첨단산업의 중요한 소재가 되는 희유금속의 자원에 대한 확보와 아울러 국내에서 사용되어 폐기되거나 생산 공정에서 발생하는 스크랩을 이용하여 물질 재활용을 할 수 있는 기술을 마련해야 할 것이다. 이에 관련된 동향으로는 국내의 재활용 산업의 현황을 파악한 리사이클링 백서가 수차례 발간되기도 하였다[3-4].

최근 각종 원자재 가격의 급등에 따라 산업 활동에 의하여 발생하는 폐기물로부터 유가금속을 회수하기 위한 연구개발[5-7, 9-12]이 시작되었으며, 본연구도 이와 같은 목적으로 석유화학 공정에서 발생하는 니켈을 주성분으로 하는 폐기물로부터 유가금속인 니켈 및 니켈화합물을 회수하고자 한다.

폐기물로부터 니켈을 재활용하기 위한 공정이 갖추어야 할 조건으로는 광석으로부터 니켈을 생산하거나 외국으로부터 니켈을 수입하는 가격보다도 저렴한 때 그 공정은 성립될 수 있다. 이를 위하여 적정량 이상의 니켈이 함유되어 있는 폐기물을 탐색하고, 이 폐기물이 안정적이고 효율적인 유통망을 통하여 거래되어야 할 것이며, 적절한 전처리 방법과 회수 공정이 마련되어야 한다. 또한 2차적인 환경오염을 야기시키지 않는 공정을 선택하여야 하며, 에너지 측면에서도 유리하여 자원의 획득과 아울러 에너지의 절감 면에서도 효율적인 공정을 개발하여야 할 것이다.

본 연구는 폐기물로부터 분리 회수된 최종 생산물이 광석으로부터 니켈을 생산하는 제련 공정에 도입될 수 있는 형태로 재자원화의 가능성이 발현될 수 있도록 고찰하였으며, 건식제련에서 도입하기 어려운 저농도의 니켈원소를 보다 적극적으로 회수하기 위하여 반응성이 뛰어난 습식법 처리조작을 중심으로 연구를 진행하였다.

습식법에 의한 광물 또는 금속함유 폐기물의 처리란 광물을 산 또는 알칼리 등의 용액에 의하여 시료 중의 금속을 액상의 이온상태로 산화시키고, 이온교환, 용매추출, 침전석출 등의 분리기술을 도입하여 목적성분만을 분리한 후, 유용한 최종생산물의 형태로 변환시키는 방법이다[8]. 특히, 건식법에 비교하여 습식법의 처

리공정은 저농도의 원료를 채용할 수 있으며, 아울러 고순도의 물질을 생산할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 광석으로부터 소외되었던 저품위 광물의 적극적 활용 및 폐기물로부터의 자원 재활용을 위한 공정에 유리하다고 판단된다. 이를 위하여 습식법 처리를 위한 단위조작을 조합하여 가장 효율적인 공정으로 합성함으로써 2차적인 환경오염물 발생을 최소화하며, 경제성을 갖출 수 있는 실용적인 프로세스를 확립하는 것이 연구의 최종 목표이다.

2. 실험

2.1. 시료

촉매란 화학반응에 있어서 소량 첨가함으로써 반응속도를 크게 하거나 반응수율을 증대시키는 목적으로 사용된다. 화학반응이 진행되더라도 촉매 자신은 변하지 않는 물질이며 최종 생성물에 나타나지 않고 반응의 속도를 변화시키면서 열역학적인 값은 변화시키지 않는 물질이라고 정의한다. 이러한 촉매가 반응에 반복 사용됨에 따라서 촉매의 활성이 저하되는 현상이 나타나는데 이는 촉매의 독으로 작용되는 물질이 표면으로부터 침투하거나 결합되어 결국 촉매는 활성을 잃고 폐기물이 되며, 이러한 상태의 촉매를 여기서 폐촉매라 칭한다.

니켈을 함유한 촉매로는 석유화학에 있어서 수소화공정에서 사용되는 것이 가장 높은 농도로 함유되어 있으며, 석유정제를 위한 탈황공정에 사용되는 촉매 중에는 몰리브덴과 함께 비교적 낮은 농도로 함유되어 있다[9]. 이러한 성상의 폐촉매를 본연구의 시료로 사용하였다.

2.2. 실험방법

실험 목적물로 선정된 폐기물인 폐촉매를 입수하고 실험을 실시하였다. 획득한 폐촉매 시료에 대하여, 고체 시료상의 분석법으로 EDX 및 X선 형광분석을 실시하여 함유금속성분의 개략 및 그 형태를 파악하였으며, 이 결과를 근거로 전량을 산에 용해한 후 ICP에 의하여 전량분석을 실시하여 정성 및 정량분석을 통하여 회수 가능한 양 및 분리 가능한 기법을 선택하였다.

폐촉매 중에 함유된 니켈을 분리 회수하기 위하여 습식법 처리를 실시하였는데, 본 연구는 침출, 용매추출, 침전석출 등의 단위 분리조작

으로 진행하였다. 시료 중의 니켈을 침출하기 위하여 폐촉매와 다양한 침출제를 일정한 비율로 3구 플라스크에 넣고 oil bath의 온도를 70~80℃로 유지하면서 교반자로 일정시간 교반시킨 후, 침출이 진행된 고액혼합물을 종이여과지로 자연 여과하여 얻은 용액을 침출액으로 하였다.

이 때 실험변수로서는 침출제의 종류, 침출제의 농도, 고액비, 반응시간 등을 설정하였으며, 침출제로서 산성용액과 알칼리용액 계로 대별하여 실험을 행하였다. 얻어진 침출액 중에 함유된 성분을 분석하고 용액의 특성을 파악한 후, 목적금속인 니켈을 회수하기 위한 분리실험을 행하였다.

다량침출의 장점을 살린 산침출과 선택적 침출의 특성을 갖는 알칼리침출을 비교하여 공정을 비교하였으며, 보다 조업에 유리한 방법을 탐색하고자 하였다.

분리실험으로는 pH 조절에 의한 침전석출법 및 용매추출법을 실시하였는데, 이론적인 용해도적의 데이터를 근거로 침전석출법을 시도하였으며, 용매추출을 위한 추출제로서는 프로톤교환의 메카니즘으로 추출이 진행되는 공업용 산성추출제인 PC-88A 및 Cyanex272, 킬레이트추출제인 LIX65N, LIX84 등의 추출제를 사용, 케로센에 희석하여 농도를 20%로 조절한 후 용매추출을 실시하였다. 이 때 원활한 상분리를 위하여 TBP를 5~10% 첨가하였으며, 수용상과 유기상의 비를 1:1로 고정하였다.

용액 중의 니켈을 회수하기 위한 침전석출 방법은 가장 전통적이며 단순한 조작임에도 불구하고 최적의 침전조건을 구하기 위하여 노력하였다. 특히, 알칼리침출 후의 침전획득은 아민착체의 분해에 관련된 보완이 있어야 할 것으로 예상되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전량분석

석유화학공장에서 배출된 폐촉매를 폐기물 중간처리 및 유통업체의 하나인 김해소재의 K 메탈에서 700℃로 배소한 후 유분과 황을 제거한 후 파쇄하여 포장하여 판매하는 것을 1차 실험의 시료로 하였으며, 본 실험에 사용된 촉매는 경산의 폐촉매로부터 유가금속을 생산하

는 재활용 업체인 Y금속에서 배소 처리한 것을 무상으로 제공받아, 실험실에서 불밀로 분쇄하여 80/125mesh의 것을 실험의 시료로 채택하였는데, 전량분석의 결과 성분의 함량에 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

이를 이용하여 EDX에 의하여 표면분석을 실시하고 함유성분의 원소의 개략을 확인한 후, 전량 용해하여 ICP로 분석한 결과를 다음의 Table 1로 나타내었는데 잔여농도는 촉매의 담체로 사용된 알루미늄의 값으로 고려하였다.

Table 1. Result of total composition analysis (sample : K metal) (unit : %)

element	Ni	Ca	Co	Cu	Fe	Mo	C	S	etc.
content	16.66	0.03	0.006	0.002	0.03	0.07	1.38	0.029	

Table 1에서 보여주듯이 니켈이 16.7%, 다른 성분은 거의 미량으로 존재하며 나머지 성분은 촉매의 담체인 알루미늄으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 따라서 알루미늄 이외의 불순물은 거의 존재하고 있지 않으며, 일반적으로 화학공장에서 바로 배출된 폐촉매에는 석유류에 포함된 성분인 탄소 및 황이 수 % 이상 함유되어 젖은 상태로 배출[2,9]되고 있으나, 운반 및 포장의 유통과정에서 야기되는 불편을 해소하기 위하여 배소하여 유분을 제거한 후 판매하고 있었다.

3.2 산침출 실험

침출실험에 사용된 침출제로서 1~2M의 황산을 이용하고 고액비를 1~3/10(g/ml)로 변화시키면서, 반응온도 70~80℃, 교반속도 300rpm, 반응시간 30~120분의 조건으로 변화시켜가며 실험을 행하였다.

우선 황산의 농도가 1M에서 고액비를 1~3/10으로 변화시키고 반응시간을 달리하며 얻은 니켈의 침출 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 때 침출율은 전량분석에서 획득한 니켈의 농도와 침출액을 분석하여 얻은 니켈의 농도와 비를 기준으로 나타내었다.

고액비 1/10의 조건에서 반응시간 30분 전후에서 95% 이상의 니켈이 폐촉매로부터 침출되었으며 2시간에서 거의 전량 침출되는 것을 확인하였다. 한편, 고액비를 증가시킬수록 침출율

은 감소하였으며 이는 산의 농도를 2M로 증가시켜 실험한 아래의 조건에서도 동일한 결과가 얻어졌다.

Table 2. Effect of reaction time and ratio of solid/leachant as 1M-H₂SO₄ in the leaching test (unit : %)

reaction time (min.)	1M-sulfuric acid		
	S/L 1/10	2/10	3/10
30	95.7	71.5	71.9
60	97.5	73.7	74.0
90	97.8	75.8	73.4
120	99.3	76.5	74.8

침출제의 농도가 2M인 황산의 결과를 다음의 Table 3 나타내었다. 2/10의 고액비에서 침출시간에 관계없이 96% 전후의 침출율을 보여 실험 범위 내에서의 조건에서는 1시간 전후의 침출조건에서 니켈이 효율적으로 침출됨을 확인할 수 있었다.

Table 3. Effect of reaction time and ratio of solid/leachant as 2M-H₂SO₄ in the leaching test (unit : %)

reaction time (min.)	2M-sulfuric acid		
	S/L 1/10	2/10	3/10
30	96.5	96.8	75.3
60	102.0	95.7	77.1
90	101.3	96.2	80.7
120	100.7	96.7	78.6

고액비 2/10, 침출제의 농도를 2M-H₂SO₄으로 침출한 침출액 중에 공존하는 함유성분을 총괄적으로 분석하여 아래의 Table 4에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 폐촉매 중의 니켈은 알루미늄과 비교하여 우선적으로 침출반응이 진행되며, 침출액 중에 존재하는 니켈과 알루미늄

이온의 비(Ni/Al)가 약 4정도의 값을 나타내었다. 또한 알루미늄을 제외한 공존하는 칼슘, 철 등의 불순물의 농도는 극미량으로 니켈을 회수하기 위한 분리공정에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단되었다.

Table 4. Analytical result of acidic leaching solution (unit : mg/l)

element	Ni	Ca	Co	Cu	Fe	Mo	Al	etc.
content	25680	16	4.8	2.9	13	8	6488	

3.3. 알칼리침출 실험

침출제로서 NH₄OH, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂CO₃ 등의 암모늄염류를 선택하고, 고액비를 2/10(g/ml)로 하여 반응온도 70~80℃, 교반속도 300rpm, 침출시간을 2시간으로 고정하여 다양한 농도범위에서 예비 실험을 행하였다. 예비실험의 결과를 Fig. 1에 나타내었는데, NH₄OH 및 NH₄Cl이 침출제로서 가장 좋은 침출효율을 나타내었으며, 이를 선택하여 침출제의 농도가 2M의 조건에서 침출실험을 실시하였다.

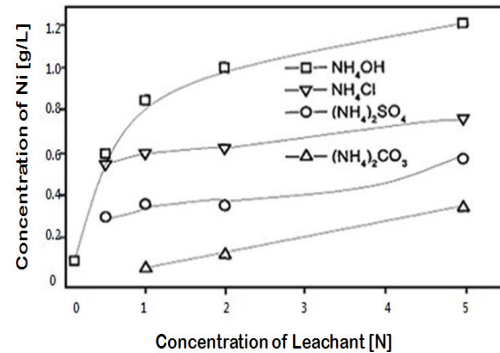
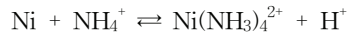


Fig.1. Nickel concentration in the leaching solution by several ammonium salts.

한편, PCB기판의 알칼리 에칭 공정에서는 NH₄OH와 NH₄Cl의 혼합용액을 이용하는 것을 착안, 두 용액의 농도비를 변화시켜 조절한 용액을 침출제로 하여 침출을 시행하였다.

암모늄이온 존재 하에서의 니켈의 알칼리 침출 메카니즘은 아래 식과 같이 아민착체의 형

성에 기인하는 것으로 알려져 있다.



혼합용액에 의한 침출결과는 Table 5에서 나타내었듯이, NH_4OH 및 NH_4Cl 를 단독으로 사용한 침출제의 경우와 비교하여 뛰어난 결과를 나타내었으며, pH를 8로 조절한 침출제에서의 침출율이 가장 높은 것으로 나타나, 혼합용액에 의한 상승효과를 확인할 수 있었다.

Table 5. Effects of Nickel Leaching by using alone or combined leachant

Mixing condition	Conc. of Ni [mg/l]
2M- NH_4OH	1,010
2M- NH_4Cl	620
2M- NH_4OH + 1M- NH_4Cl	950
2M- NH_4OH + 2M- NH_4Cl	1,150
1M- NH_4OH + 2M- NH_4Cl	1,210
2M- NH_4OH + NH_4Cl (pH 8)	1,640

위의 반응에 의하여 니켈이 혼합용액의 침출제에 의하여 침출이 진행될 때, 축매의 담체인 알루미늄의 용해는 무시될 만큼 침출액 중에 나타나지 않으며, 따라서 이 침출액을 이용하여 용매추출을 시도하면 고순도의 니켈용액을 얻을 수 있다. 이는 알루미늄이 암모늄이온과 착이온을 형성하지 않는 성질을 이용하여, 폐축매 중의 다량성분인 알루미늄을 침출단계에서 배제함으로써 분리공정이 간편해질 수 있는 특징을 가질 수 있다고 판단되었다.

3.4. 산침출 후의 용매추출 실험

위의 Table 4에서 나타난 침출액을 추출실험을 위한 수용상으로 이용하고 소량의 NaOH 의 첨가에 의하여 pH를 조절한 후 산성추출제인

PC-88A 및 Cyanex272를 추출제로 하여 추출실험을 행하였다. 이 때 유기상은 추출제 20vol%에 kerosene을 희석제로 사용하였으며, modifier로서 TBP를 5~10% 첨가하여 상분리를 원활하게 하였다. 예비실험을 통하여 TBP는 실험을 행한 수용액의 조건에서 니켈 및 알루미늄이온과의 추출반응에 관여하지 않음을 미리 확인하였으며, 추출제는 모두 공업용을 정제하지 않고 시판품을 그대로 사용하였다.

추출제인 유기상을 수용상과 같은 부피를 취하여 분액깔대기에 넣고 진탕기를 이용, 1시간 진탕 후, 1시간 이상 정지하여 수용상과 유기상을 분리한 다음, 수용액을 채취하여 반응평형 후의 평형pH를 pH meter로 측정하였으며, 수용액 중에 잔존한 금속이온의 농도를 원자흡광분광광도계로 분석하여 초기농도와와의 관계로부터 추출율을 계산하였다.

본실험에서 추출제로 사용된 PC-88A 및 Cyanex272에 의한 용매추출의 결과를 다음의 Table 6으로 나타내었다.

침출액에 NaOH 를 소량 첨가하여 pH를 조절한 후 추출을 실시하여 얻은 결과, Ni은 거의 추출되지 않았으며, PC-88A에는 Al의 추출율이 57.6%, Cyanex272에는 23.2%만이 추출 분리되었다. 따라서 PC-88A에 의한 Al의 추출이 효과적으로 진행됨을 알았으며, 이들 추출제가 산성추출제인 점을 착안, 평형 pH를 변화시켜 추출율의 변화를 살펴보았다.

이를 Table 7에 나타내었다. 평형 pH의 상승에 따라 Al의 추출율은 증가하였는데 pH 3전 후에서 50%의 추출율을 나타내는 $\text{pH}_{1/2}$ 가 얻어졌으며, pH 4이상의 범위에서는 Ni의 추출 분리가 시작되었다. 한편, PC-88A에 의한 알루미늄 및 니켈의 추출데이터를 평형 pH vs. 추출율로 Fig.2에 나타내었다.

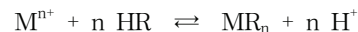


Table 6. Comparison of extraction effect PC-88A and Cyanex272

Extractant	before Extract Al (ppm)	after Extract All (ppm)	equilibrium pH	Extraction yield (%)
PC 88A	5600	2370	3.7	57.6
Cyanex272	5600	4300	3.7	23.2

Table 7. Relation of extraction effect and equilibrium pH by PC-88A

No	before Extract Al (ppm)	after Extract Al (ppm)	equilibrium pH	Extraction yeild (%)
1	5600	3600	2.5	35.7
2	5600	3160	2.9	43.6
3	5600	2690	3	51.9
4	5600	2370	3.7	57.6

이 때의 추출평형 반응식을 위 식과 같이 나타낼 수 있으며, pH 값이 커짐에 따라 추출율이 상승하는 이유를 밝힐 수 있다.

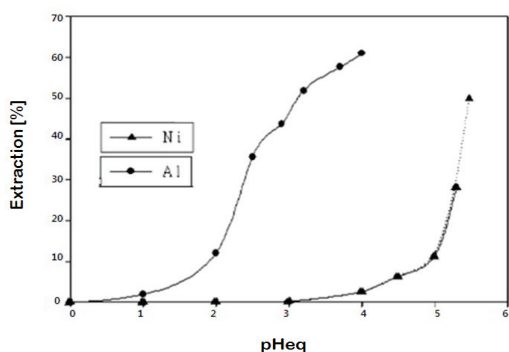


Fig. 2. Extraction vs. equilibrium pH by PC-88A.

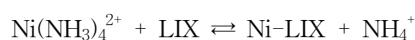
3.5. 알칼리침출 후의 용매추출 실험

알칼리침출에 의한 폐촉매의 침출액은 니켈 이온을 주성분으로 하며 소량의 불순물이 존재한다. 이 용액으로부터 니켈을 고순도로 분리 회수하기 위한 용매추출을 시도하였다.

추출을 위한 유기상으로는 LIX65N 또는 LIX84의 추출제를 20vol%로 하고 kerosene에 희석하여 농도를 조절하여 사용하였으며, modifier로서 TBP를 5% 첨가하여 상분리를 원활하게 하였다. 이 결과를 아래의 Fig. 3과 같이 나타내었다.

니켈이온은 산성조건에서도 LIX65N에 의하여 소량의 추출이 진행되나, 본 침출실험의 조건인 pH 8에서 착이온을 형성한 니켈의 아민착체로부터 니켈이 정량적으로 전량 추출이 가능하였다. 니켈의 아민착체($\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)은 킬레이트추출제인 LIX65N 및 LIX84에 효과적으로 추출이 진행되며, 추출반응 메카니즘은 아래 식으

로 나타낼 수 있다.



이와 같이 착이온으로 존재하는 니켈은 LIX65N 또는 LIX84의 추출제에 의하여 새로운 킬레이트를 형성하며 추출반응이 진행되며 암모늄이온을 용액 중에 잔류시킨다. 이러한 추출반응이 완전히 진행된 수용액은 다시 폐촉매를 침출하는 침출제로서 순환사용이 가능하여 침출제를 재활용할 수 있는 장점을 가진다.

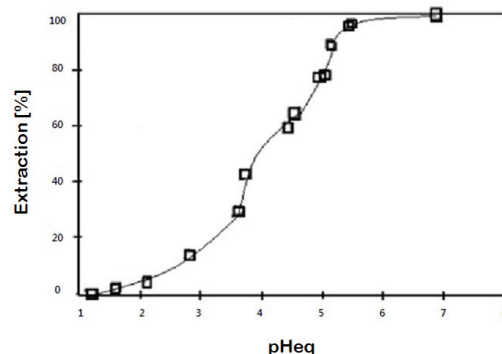
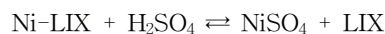


Fig. 3. Extraction vs. equilibrium pH by LIX65N.

한편, 니켈을 추출한 추출제는 산성용액에 의하여 역추출(스트리핑)이 진행되며, 목표로 하는 최종산물의 형태에 따라 달라질 수 있는데, 황산을 역추출제로 사용한 경우의 반응을 다음 식으로 나타내었다.



3.6. 침전회수 실험

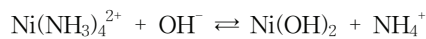
산성침출액을 이용하여 알루미늄이온을 용매추출에 의하여 2단 또는 3단의 연속추출실험을 통하여 얻은 추잔액을 수용액으로 하고, 가성소

다를 첨가함으로써 pH를 조절하여 수산화물의 침전을 얻는 침전회수 실험을 행하였다.

초기 침출액으로부터 알루미늄과 니켈의 수산화물의 용해도적의 차이를 이용한 분리를 시도하였으나, 황산에 의한 침출액 중의 높은 알루미늄의 농도로 인하여 pH가 상승함에 따라 alum(명반)이 생성되었는데, 이는 용액상의 거의 존재하지 않는 겔타입의 물질로 변화하여 니켈과 알루미늄의 분리가 불가능함을 예비실험을 통하여 알았다.

따라서 니켈이 약 25,000ppm, Al이 수십 ppm의 농도로 존재하는 추잔액에 NaOH를 첨가하여 pH가 약 8.5 정도로 조절하여 Ni(OH)₂의 침전을 생성시켰으며, 이를 No.5C의 여과지로 여과하여 수산화물의 침전을 정량적으로 얻을 수 있었다. 획득된 침전을 약 800℃의 조건에서 30분간 배소하여 산화니켈을 획득하였다.

한편, 알칼리 침출액으로부터 니켈을 침전법에 의하여 회수를 시도하여 보았다. pH 8의 수용액은 니켈이온이 존재할 때 수산화물 침전이 시작될 수 있는 영역이지만, 아민착체의 형성에 의하여 침전되지 않고 이를 분해하여야만 침전으로 회수가 가능하다. 이를 위하여 NaOH의 첨가가 필요하며 이의 반응식은 아래와 같이 나타낼 수 있다.



이 반응을 효율적으로 진행시키기 위하여, 회전 증발기를 사용하고 60℃에서 2시간 동안 증발시켜 용액의 부피를 약 1/2로 감용시켰을 때, 최대 60% 전후의 침전율을 나타내었다. 실험의 변수에 의한 결과를 Table 8로 나타내었다.

Table 8에서 나타난 결과를 살펴보면, pH 13의 범위 내에서도 니켈 아민착체의 분해가 원활하지 않아 수산화물에 의한 침전효율이 떨어지며, 분해된 암모니아는 기화되어 재활용되기 어렵다. 따라서 알칼리 침출 후의 침출액은 용

매추출에 의하여 니켈을 회수하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

3.7. 프로세스의 합성

폐촉매로부터 니켈을 회수하고자 예비실험의 단계에서 진행한 결과를 살펴보면 다음과 같이 정리할 수 있다.

획득한 시료 중에는 니켈의 함유량과 그 발생형태가 다양하였는데, 본 연구에 언급된 것 이외의 것으로 탈황 폐촉매 중의 함유량이 2~5% 전후의 니켈도 대상으로 선정될 수 있으나, 그 중 재활용공정의 개발이 가장 시급하게 요구된다고 판단된 수소화공정에서의 폐촉매를 대상으로 실험을 행하였다. 니켈의 함유량이 높아 경제성이 뛰어나며 복잡하지 않은 처리조작에 의하여 회수프로세스가 성립될 수 있는 방법을 모색하였다.

니켈의 회수를 위한 방법으로 습식법 공정을 채택하였는데 이는 비교적 저농도로 함유된 폐촉매로부터 니켈을 획득하기 유리한 공정으로 판단되었다.

공기 중에서 산화배소 후 분쇄하여 유통되는 촉매는 수용액과 잘 반응할 수 있는 상태이기 때문에 전처리 없이 바로 침출제와 반응시켰다. 촉매 중에 함유된 니켈을 최대한 침출하고 공존되어 있는 성분인 알루미늄을 최소화하기 위한 침출제의 농도 및 고액비를 적절히 조절함으로써 가능하였다.

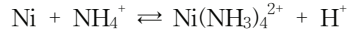
침출제로서는 산과 암모늄염을 대별하여 사용하였는데 여기서는 알칼리 침출의 경우를 프로세스로 나타내었다. 산침출의 실험으로 얻은 결과, 합성된 공정에서는 제거대상물질인 알루미늄을 추출 분리하고 회수대상물질인 니켈을 침전법으로 회수하여 순도가 낮은 니켈화합물을 획득하는 문제점을 안고 있다. 현재까지 알루미늄과 니켈이 공존하고 있는 수용액으로부터 니켈을 우선적으로 추출할 수 있는 용매추

Table 8. Precipitation yields of evaporation and added caustic soda

leaching solution			after evaporation		
conc.Ni ²⁺ [mg/l]	adjust pH	volume[ml]	conc.Ni ²⁺ [mg/l]	Ni(OH) ₂ [g]	volume[ml]
1,200	11.2	300	1,200	1.8	150
	12	300	1,200	2.0	160
	13	300	500	2.62	160

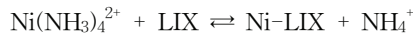
출제가 제품으로 개발되어 있지 않다.

이에 따라 알칼리를 이용하여 니켈만을 선택적으로 침출할 수 있는 방법을 도입하였다.



위에 기술한 반응식과 같이 암모니아 또는 암모늄염을 침출제로 이용하고 암모늄이온과 니켈이온이 결합한 아민착체를 형성함으로써 알루미늄의 침출을 억제하고 니켈의 선택적 침출을 시도하였다. 그 결과, 산침출에 비교하여 니켈의 침출율은 떨어지나 알루미늄이 동반되지 않은 침출액을 얻을 수 있어 니켈 회수를 위한 분리공정이 보다 단순해지며, 나아가 니켈을 용매추출법으로 정제 농축할 수 있어 고순도 니켈을 회수할 수 있다는 장점을 가진다.

니켈의 아민착체를 함유한 용액으로부터 니켈을 추출하기 위한 추출제로 LIX계 킬레이트추출제가 효율적이며, 추출평형에 관련된 반응식을 다음식으로 나타낼 수 있다.



LIX65N 또는 LIX84에 의한 니켈의 아민착체($\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)의 추출은 추출종(Ni-LIX)의 안정상수가 용액상의 착체 안정상수보다 크기 때문에 추출이 진행될 수 있으며, 니켈은 정량적으로 추출제에 추출되고, 최종생성물에 적당한 형태의 산성용액으로 역추출되어 회수가 가능하다.

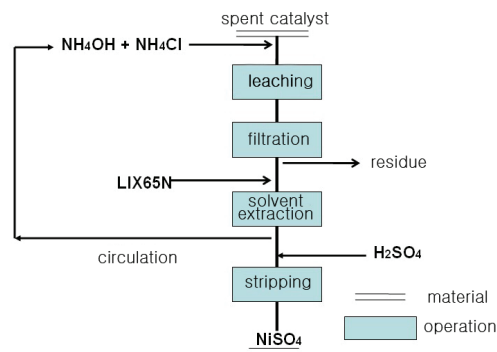


Fig. 4. Nickel recovery process from spent petroleum catalyst used hydrometallurgical method.

알칼리침출로부터 얻은 니켈의 분리 프로세스를 요약하면 Fig. 4와 같이 나타낼 수 있다.

4. 결론

첨단산업의 필수불가결한 소재의 하나인 니켈을 폐기물로부터 획득하기 위하여 본 연구를 시행하였다. 석유 화학공장의 수소화공정에서 필수적으로 사용되는 촉매에 함유된 주요성분인 니켈을 분리 회수하는 방법으로 습식법 처리공정을 도입하여 실험을 행하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 시료로 사용한 폐촉매는 석유화학의 수소화공정에서 사용되는 것으로 니켈의 함유량이 16% 전후로 니켈을 회수할 가치가 있는 원료로 판단되었다.
2. 니켈을 함유한 폐촉매를 산성용액으로 침출한 계에서 침출제로 2M-황산, 고액비 2/10의 조건에서 효율적인 침출이 이루어졌으며, 얻어진 침출액은 알루미늄과 니켈이 공존하며 알루미늄을 분리하는 조작이 필요하였다.
3. 한편, 알칼리 용액으로 폐촉매를 침출한 계에서는 암모니아수에 염화암모늄을 첨가한 혼합침출제로부터 아민착체 형성반응에 의하여 니켈만의 선택적 침출이 가능하였으며, 혼합침출제의 pH가 약 8의 조건에서 니켈의 침출율이 가장 뛰어났다.
4. 산성침출액으로부터 니켈을 회수하기 위하여는 전처리 조작으로 용매추출법에 의하여 알루미늄을 분리하고자 추출제로 PC-88A를 사용하였으며, 평형 pH 4 부근에서 3단의 추출조작으로 알루미늄을 분리할 수 있었다. 이 때 니켈의 동반추출량은 거의 없음을 확인하였으며, 니켈은 라피네이트로 분리하였다. 니켈 함유 수용액에 가성소다를 첨가하여 pH를 8.5이상의 영역으로 하면 수산화니켈의 침전을 획득하였으며, 이를 800°C에서 30분간 배소함으로써 산화니켈로서 회수가 가능하였다.
5. 알칼리침출액으로부터 니켈을 회수할 때 킬레이트추출제인 LIX65N을 이용하여 추출하였으며, 실험의 조건으로 설정한 범위에서 수용액 중의 니켈이 거의 정량적으로 추출이 가능하였다. 이 때 니켈은 99.5% 이상의 순도로 회수가 가능하였으며, 추출반응에 의하여 아민착체로부터 니켈이 전량 추출되고 암모늄이온은 라피네이트에 잔존하여, 이를 재차 침출제로서 반복사용이 가능하였다.

6. 알칼리 침출에 의하여 폐촉매를 침출하고 용매추출 및 침전석출법으로 니켈을 회수한 분리조작을 합성하여 폐촉매로부터 니켈을 분리 회수하기 위한 프로세스를 도출하였다.

감사의 글

본 연구는 2008년 창원대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Korean Institute of Resources Recycling, "Recycling Industry in Japan", Munjisa, Korea (1998).
2. S. K. Bae, J. Y. Song, "Ecotown Project in Japan", Kyungnam Region Environmental Technology Development Center, Hanbit, Korea (2004).
3. J. C. Lee, J. Y. Lee, "Annual Recycling Report" p.287-296, Resource Recycling R&D Center and Korean Institute of Resources Recycling, Chungoongak, Korea (2004).
4. J. H. Kim, "Recycling Report", p. 127-139, Korean Institute of Resources Recycling, Munjisa, Korea (1999).
5. J. H. Kim, "Introduction of EPR for Revitalization of Waste Batteries Recycle", A Forum for Revitalization of Waste Battery Recycle, Korea Environment Institute, 203 (2003).
6. J. H. Kim, "Recent Recycling of Waste Ni-Cd Battery", 5th Workshop for Solid Wastes Treatment and Resources and Recycling, KIGAM, 109 (2001).
7. J. H. Kim, K. Y. Nam, "Recovery and Separation of Nickel from the Spent Ni-Cd Batteries", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **9**(2), 11 (2000).
8. G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook, "Solvent Extraction Part I & II", Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, Netherlands (1979).
9. J. H. Kim, G. S. Myung, J. G. Yang, J. S. Kim, "Recovery of Molybdenum from the Desulfurizing Spent Catalyst", *J. of Korean Inst of Resources Recycling*, **7**(2), 9 (1998).
10. S. K. Jeon, J. G. Yang, J. H. Kim, S. S. Lee, "Separation and Recovery of Ce, Nd and V from Spent FCC Catalyst", *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**(4) 679 (1997).
11. M. S. Lee, "Regeneration of Waste Ferric Chloride Etching Solution contain Nickel", 7th Workshop for Solid Wastes Treatment and Resources and Recycling, KIGAM, 135 (2003).
12. K. H. Park, S. H. Jung, J. T. Park, C. W. Nam, H. I. Kim, "Precipitation of Cu as the sulphide from Sulphate solution containing Cu, Ni and Co" *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **14**(6), 16 (2005).