

# Mo 함유 탈황폐촉매로부터 습식법에 의한 MoO<sub>3</sub> 제조

박경호<sup>a</sup>, B Ramachandra Reddy<sup>a,b</sup>, D. Mohapatra<sup>a</sup>, 박진태<sup>a</sup>

## Recovery of molybdenum trioxide from spent catalyst by hydrometallurgical processing

Kyung-Ho Park, B Ramachandra Reddy, D. Mohapatra, Jin-Tae Park

<sup>a</sup> Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division

<sup>b</sup> Inorganic Chemistry Division, Indian Institute of Chemical Technology

### 1. 서론

몰리브덴은 주로 특수강에 사용되며 용융점이 높기 때문에 진공관재료, 고온노재의 저항제, 노즐 등에 많이 사용된다. 또한 몰리브덴산염은 요업, 고무, 피혁공업의 착색제 등으로, 무수염은 유기화학 촉매 등으로 널리 이용된다. 몰리브덴의 주광석은 휘수연광(molybdenite, MoS<sub>2</sub>)이며 황연광(wulfenite, PbMoO<sub>3</sub>)과 수연화(molybdite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3MoO<sub>8</sub> · 8H<sub>2</sub>O)에서도 일부 산출된다.

한편 정유공장의 탈황공정에서 몰리브덴계 촉매가 널리 이용되고 있으며 사용함에 따라 유험과 다른 불순금속들이 촉매에 흡착됨에 따라 활성이 저하되어 1-3년 단위로 폐기된다. 이 폐촉매에는 4-12% Mo, 15-30% Al, 1-5% Ni, 0-4% Co, 5-10% S 등이 함유되어 있으며 주로 Mo를 회수하는 공정이 상용화되어 있다. 이 방법은 가성소다 또는 탄산나트륨을 첨가하여 산화조건 하에서 염배소를 행한 후 수침출을 행하여 Mo를 침출, 회수하는 공정이다. 그러나 이 방법은 고온의 배소에 의한 에너지가 많이 필요하고 이 때 배출되는 아황산가스를 환경적으로 처리하여야 하는 문제점을 안고 있다.

이러한 문제점들을 해결하기 위하여 본 연구에서는 Mo함유 탈황 폐촉매를 습식법으로 처리하는 방법에 대하여 검토하였다. 즉 탄산나트륨 용액중에서 과산화수소를 산화제로 사용하여 Mo를 침출하고 침전법에 의한 MoO<sub>3</sub>를 회수하는 방법을 연구하였다.

### 2. 실험재료 및 방법

#### 가. 시료

본 실험에서 사용된 폐촉매는 GS Caltex에서 배출된 것으로 직경 2 mm, 높이 4 mm의 원통형 모양을 갖고 있다. 이 시료는 증류수에서 세척한 후 오븐에서 85°C에서 24시간 건조한 후 -100 mesh로 분쇄 후 실험에 사용하였다. 시료의 화학조성을 표 1과 같이 13% Mo, 2.5% 그리고 27.4% Al이며 Al의 함량이 높은 것은 담체가 알루미늄이기 때문이다.

Table 1. Chemical composition of the spent catalyst

element	Mo	Ni	S	Al	Co	C	moisture
content(%)	13.1	2.5	9.9	27.4	0.008	2.5	6

나. 실험방법

실험방법은 500 mL 원통형 글라스 반응기에 일정농도의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액 200 mL에서 일정량의 폐촉매 40g을 첨가하여 침출실험을 행하였다. 산화제로서의 과산화수소는 방울 방울로 가능한 한 천천히 첨가하였다. 용액의 교반은 magnetic stirrer를 사용하여 300 rpm으로 25℃, 1시간동안 하였다. 반응이 완료되면 용액의 pH를 측정하고 여과를 행한 후 Mo, Ni 그리고 Al의 농도를 ICP-AES로 측정하여 이들의 침출율을 구하였다. 한편, 침출용액으로부터 ammonium molybdate와 MoO<sub>3</sub> 제조한 암모니아와 염산 등은 1급 시약이었다.

3. 실험결과 및 고찰

가. 침출실험

그림1은 산화제를 첨가하지 않은 경우 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도변화에 따른 Mo, Ni 그리고 Al의 침출율이 조사한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 60g/L까지는 농도가 증가함에 따라 Mo의 추출율도 증가하나 그 이상에서는 약 45%의 일정한 침출율을 보이고 있다. 한편 Ni의 경우는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도가 20g/L인 경우 약 25% 침출되나 그 이상에서는 거의 침출되지 않는다. 이는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도가 높아지면 침출액의 pH가 높아져 Ni이 수산화물로 침전되기 때문이다.

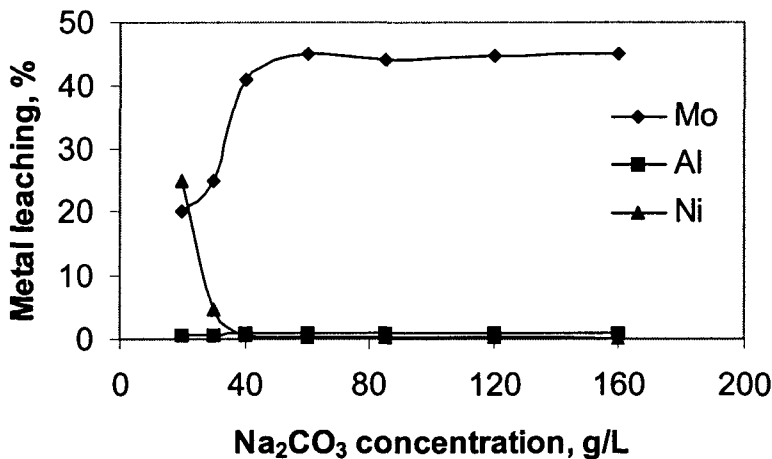


Fig. 1. Effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on metal leaching

그림 2는 과산화수소만을 첨가하였을 때 함유금속들의 침출율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Mo와 Ni은 과산화수소의 첨가량이 증가함에 따라 침출율이 증가하고 Al은 거의 일정한 값을 보이고 있다. 이는 Mo과 Ni은 황과 결합되어 있어 분해에 필요한 산화제가 필요하나 Al은 산화물상태로 존재하기 때문이다.

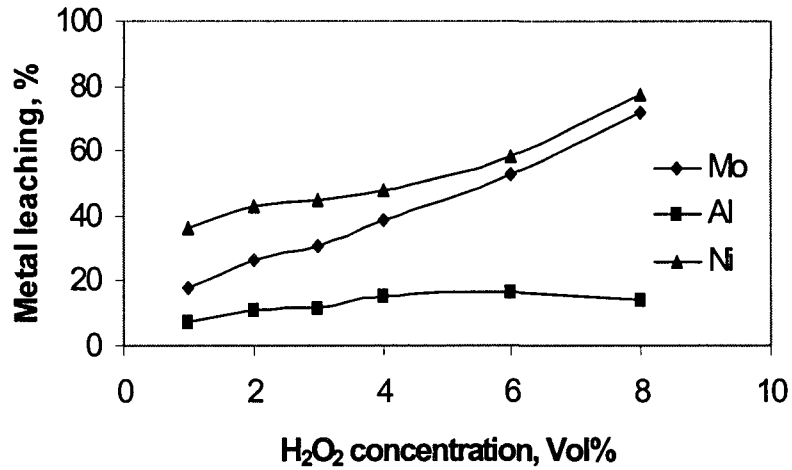


Fig. 2. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on metal leaching

그림 3은 6% v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 경우 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 첨가량에 따른 함유금속들의 침출율은 조사한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Mo은 40g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가한 경우 약 85%의 최대 침출율을 보이다가 그 이상에는 감소하고 있다. 이는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 첨가량이 과다한 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 반응하여 Na<sub>2</sub>O가 생성되기 때문이다.

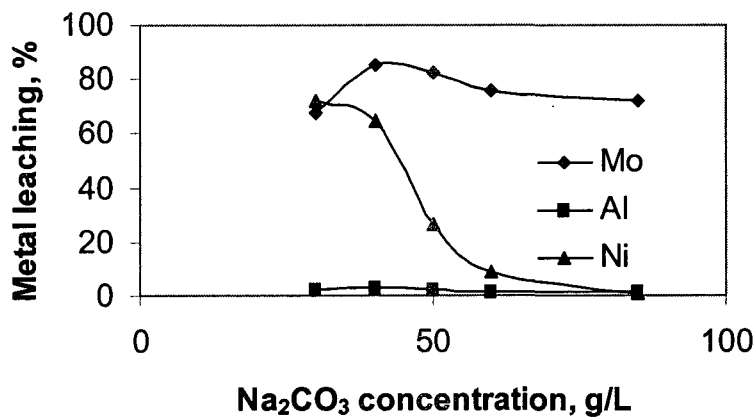


Fig. 3. Effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on metal leaching with adding 6% v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

그림 4는 40 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가한 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가량에 따른 함유금속들의 침출율은 조사한 것이다. Mo은 6% v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 경우 85%의 최대침출율을 보이며 그 이상 첨가시 도리어 감소하고 있다. 한편 Ni의 침출율은 계속 증가하는데 이는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 침출액의 pH가 낮아지기 때문이다.

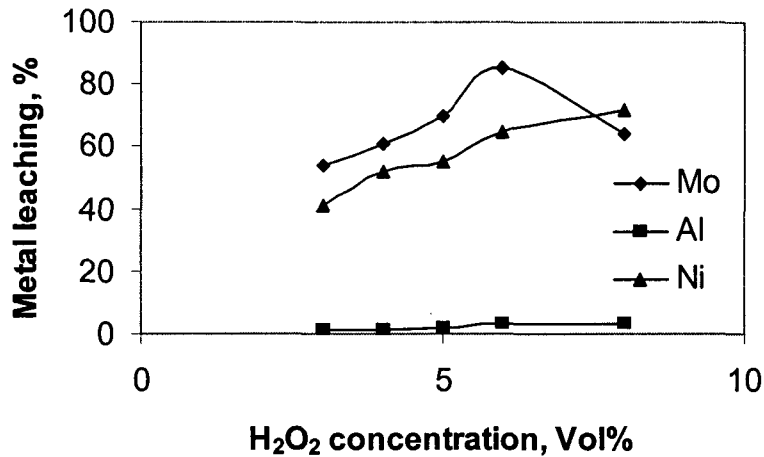


Fig. 4. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on metal leaching with adding 40 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

#### 나. 침출액으로부터 Mo의 회수

지금까지 알려진 방법은 침출용액에 CaCl<sub>2</sub>를 첨가한 후 중화제를 첨가하여 pH 3.5 부근에서 sulphate이온을 CaSO<sub>4</sub>로 침전시킨 후 다시 pH를 6으로 높여 Mo을 CaMoO<sub>4</sub>로 회수하였다. 여기에 HCl를 가하여 H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>을 얻은 후 하소하여 MoO<sub>3</sub>를 얻었다. 그러나 이 방법은 H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 용해도 때문에 Mo의 회수율이 낮으며 Al 등의 불순물이 함유될 가능성이 많다. 따라서 본 연구에서는 Mo 침출용액으로부터 중간생성물인 ammonium molybdate를 제조한 후 이를 하소하여 고순도의 MoO<sub>3</sub>를 제조하는 방법을 검토하였으며 자세한 공정도는 결론에 나타내었다.

#### 4. 결론

본 실험으로부터 제안된 Mo 함유 폐촉매로부터 MoO<sub>3</sub> 제조 공정도는 아래와 같다.

