

VRDS 폐촉매로부터 유가금속 회수 연구

장희동* · 이희선 · 박형규 · 이후인 · 김준수

한국자원연구소, 자원활용·소재연구부

A Study on the Recovery of the Valuable Metals from VRDS Spent Catalyst

Hee Dong Jang*, Hi Sun Lee, Hyung Kyu Park, Hoo In Lee and Joon Soo Kim

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Division of Minerals Utilization and Materials

요 약

重油 탈황공정에서 발생되는 VRDS(Vacuum Residue Desulfurization) 폐촉매로부터 유가금속(Vanadium, Molybdenum)의 회수 연구를 수행하였다. 실험은 폐촉매 중의 S와 C성분을 제거하기 위한 通氣焙燒, Vanadium와 Molybdenum의 추출을 위한 소다焙燒와 浸出 및 浸出濾液으로부터 Vanadium와 Molybdenum를 각각 회수하기 위한 선별침전으로 구성하였다. 통기배소시 배소온도 및 시간 변화, 소다배소시 Na_2CO_3 의 농도변화, 침출시 광액농도, 온도 및 시간변화에 대하여 실험을 수행하였고, 이때 Vanadium와 Molybdenum의 수율이 85%이상인 최적조건을 구하였다. 침출여액으로부터 Vanadium와 Molybdenum을 침전 회수하기 위해 pH 및 첨가제의 농도변화 실험을 통해 각각 98%이상의 회수율을 얻었다.

ABSTRACT

A Study on the recovery of the valuable metals(Vanadium, Molybdenum) was carried out using spent catalysts originated from desulfurizing process of oil refinery. Experiments consisted of pre-roasting for Sulfur and Carbon removal, soda roasting and leaching for the extraction of valuable metals, and selective precipitation of Vanadium and Molybdenum. Effects of temperature and time in roasting for Sulfur removal, of Na_2CO_3 concentrations in soda roasting, and of pulp density, temperature and time in leaching were investigated for the recovery of Vanadium and Molybdenum. A optimum condition having over 85% in yield of Vanadium and Molybdenum was found. In the selective precipitation, more than 98% of Vanadium and Molybdenum were obtained by the variation of pH and concentration of additives.

1. 서 론

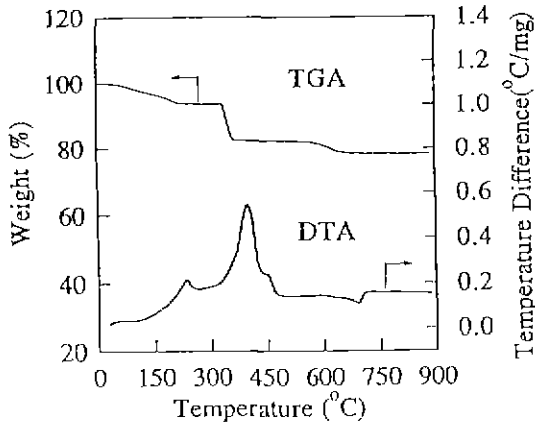
최근들어 환경문제에 대하여 높은 관심들을 나타내면서 폐기물의 재활용 방안에 대하여 많은 연구와 노력을 집중하고 있다. 폐촉매도 자원재생과 환경오염 방지의 관점에서 산업화된 국가들에서 금속계 폐기물의 재활용을 위한 연구개발이 진행되고 있고 확립된 기술은 실제로 응용되고 있다.^{1,2)}

우리나라 화학공업에서 사용되는 촉매는 거의 전량을 수입에 의존하고 있고 최근들어 국내기업들이 석유화학 분야에 많은 투자를 한 결과 사용된 폐촉매의 발생량도 증가될 전망이다. 국내에서도 최근에 환경보존과 자원재활용에 대

하여 사회적으로 널리 인식되고 있으나 국내 폐기물 처리업체들은 그 수가 많지 않고 규모가 영세하여 현재까지는 효과적인 기술축적이 이루어지지 않고 있는 실정이다. 국내에서 이 분야에 대한 연구는 최근 몇년전부터 활발히 추진되고 있으나 현재까지 구체적인 연구성과가 발표되지 않고 있다. 그러나, 최근에는 환경보존 문제와 자원재활용에 대한 연구 필요성에 따라 국가연구사업으로서 환경분야연구도 사업분야로 선정되었고 그 중 자원재활용 연구중 하나의 과제로서 폐촉매중에서 유가금속 또는 귀금속을 회수하기 위한 연구가 국내의 연구기관 및 학계에서 시도되었다.^{3,4)} 이와같은 연구 필요성에 따라 본 연구에서는 국내 정유공업회

Table 1. Chemical Compositions of VRDS Spent Catalyst (wt%)

Component	V	Mo	Ni	Fe	S	C	Al
Composition	18.6	1.36	4.74	0.88	14.1	5.0	25.4

**Fig. 1.** Thermal analysis of spent catalyst.

사에서 발생된 VRDS폐촉매의 재활용 방안의 하나로서 폐촉매에 존재하는 유가금속(V, Mo)들을 회수하는 방법을 개발하고자 하였다

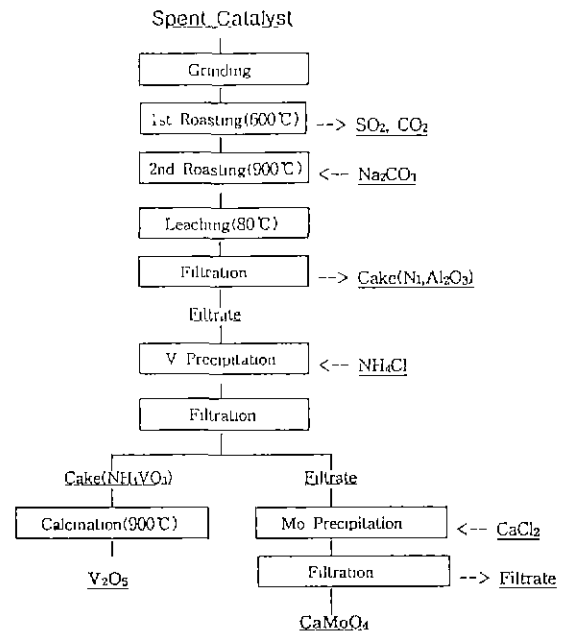
2. 실험

2.1. 시료

본 연구에 사용된 시료는 정유회사의 탈황공정에서 사용된 VRDS폐촉매로서 Table 1에 그 조성을 나타내었다. VRDS폐촉매는 입자형태가 구형이고 평균입자크기는 직경 3 mm 정도 인데 본 실험에서는 이를 분쇄하여 입자크기 200 mesh 이하 분말을 시료로 사용하였다. Fig. 1에는 시료의 열중량분석 및 시차 열분석 결과를 나타내었다. Fig. 1에서 보면 400°C 부근에서 Sulfur 성분이 산화되면서 발열반응이 이루어지고 700°C 부근에서 Carbon 성분이 산화되는 것으로 생각되었다.

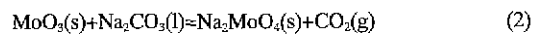
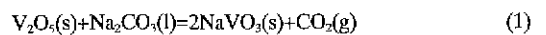
2.2. 실험

VRDS폐촉매 중에 존재하는 유가금속을 회수하는 전체 공정은 황(S) 및 탄소(C)성분을 제거를 위한 통기배소, 유가금속(V, Mo) 추출을 위한 소다배소와 침출 및 V와 Mo의 분리회수를 위한 선별침전 공정으로 구성되었다. Fig. 2에는 본 연구에서 사용한 폐촉매로부터 유가금속 회수 공정

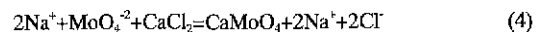
**Fig. 2.** Process flow diagram on the recovery of V and Mo from spent catalyst.

도를 나타내었다.

통기배소 공정에서는 튜브형 전기로에 시료를 장입한 후 공기를 주입하면서 온도를 증가시켜 폐촉매 중의 S 및 C성분을 제거하였다. 소다배소 공정에서는 Na_2CO_3 를 사용하여 폐촉매 중의 유가금속을 물에 용해하기 쉬운 화합물로 전환시켰고 그때의 반응식은 다음과 같다.⁵⁰⁾



소다배소후 생성된 NaVO_3 와 Na_2MoO_4 는 증류수 및 산을 사용하여 추출하였다. 침출후 V은 식(3)과 같이 NH_4Cl 과 반응하여 NH_4VO_3 침전으로 석출시켰고 V을 회수한 여액에는 CaCl_2 를 첨가하여 용액중의 Mo을 식(4)의 반응에 의하여 CaMoO_4 침전으로 회수하였다.⁵⁰⁾



3. 결과 및 고찰

3.1. 통기배소 시험

VRDS폐촉매 중에 존재하는 S성분은 배소시에 완전히 제거되지 않으면 침출용액내에서 SO_4^{2-} 이온으로 존재하게

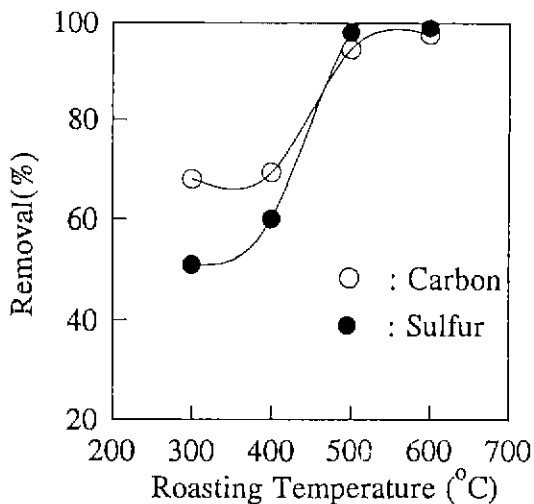


Fig. 3. Effect of roasting temperature on the removal of C and S

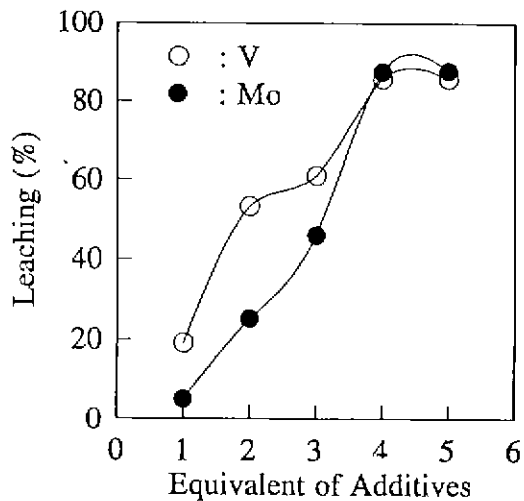


Fig. 5. Effect of equivalent of additives(Na_2CO_3) on the leaching rate of V and Mo.

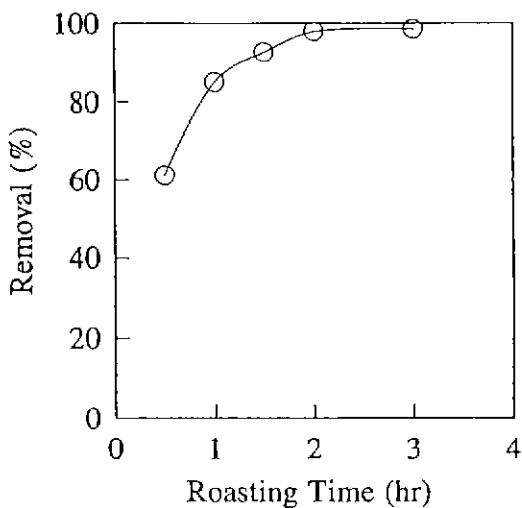


Fig. 4. Effect of roasting time on the removal of C and S.

되는데, 이 용액에 CaCl_2 를 가하여 Mo를 CaMoO_4 로 침전회수할 때 CaSO_4 도 함께 침전이 된다 이와 같이 생성된 CaSO_4 의 침전은 CaMoO_4 의 순도를 떨어뜨리는 원인이 된다. 그러므로 효과적으로 Mo를 회수하기 위해서는 먼저 폐촉매 중의 S 성분을 제거한 다음, 폐촉매에 Na_2CO_3 를 혼합 가열함으로써 소다염으로 만들어 처리하는 것이 바람직 하다. 이에 본 연구에서는 소다배소전 통기배소(공기 1.5 l/min)실험을 하여 미리 S성분을 침출시험 전에 미리 제거하고자 하였다. 통기배소실험은 Fig. 1의 분석결과를 참조하여

300°C에서 600°C까지 온도를 변화하여 실험하였다. Fig. 3과 4는 통기배소시 배소온도 및 시간 변화에따른 S 및 C의 배소결과를 나타내었는데, 600°C에서 S가 효율적으로 제거되었고 S와 C의 제거를 위해서는 600°C에서 2시간 정도 배소하는 것이 효율적임을 알 수 있었다

3.2. 소다배소 및 침출 시험

3.2.1. 소다배소 시험

통기배소 후 S성분이 제거된 폐촉매를 Na_2CO_3 를 사용하여 첨가량의 변화에 대하여 배소 실험을 하였다. 실험은 식 (1)과 (2)에 나타난 반응식과 같이 고-액 반응이 진행되도록 배소온도를 Na_2CO_3 의 용점보다 높은 온도인 900°C을 선택하였고 배소시간 2시간에서 Na_2CO_3 혼합당량을 변화시켜 배소실험을 수행하였다 배소 후 잔사를 광액농도 100 g/l, 침출온도 80°C, 침출시간 1시간의 조건에서 수침출 실험을 수행하여 V와 Mo의 회수율의 변화를 살펴보았다(Fig 5) Fig. 5에서보면 Na_2CO_3 첨가량이 증가할수록 V와 Mo의 추출율이 증가하다가 최고 85%에서 더이상 증가하지 않았다. 이는 소다배소시 Na_2CO_3 가 과량 첨가되어도 식(1), (2)의 반응이 완전하게 진행되지 않음을 알 수 있었다. 이로부터 배소온도 900°C, 배소시간 2시간에서는 Na_2CO_3 4당량을 혼합시켜 배소하는 것이 가장 효율적 이었다.

3.2.2. 침출시험

소다배소 시험을 통해 제조한 시료를 사용하여 광액농도, 반응온도 및 반응시간 변화에 대하여 V와 Mo의 수침출시

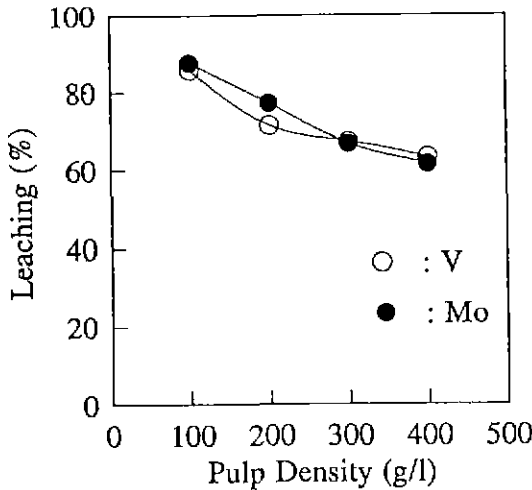


Fig. 6. Effect of pulp density on the leaching rate of V and Mo.

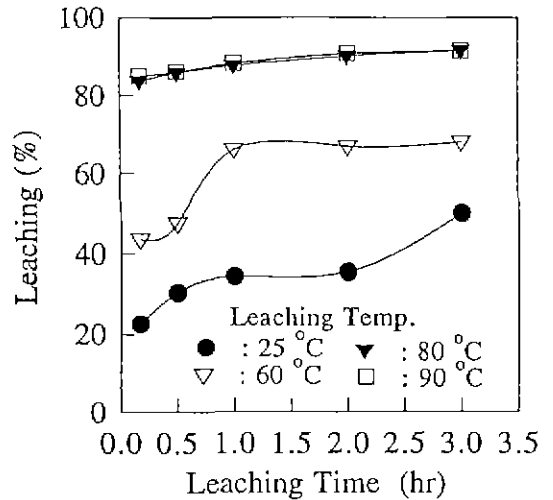


Fig. 8. Effect of leaching time and temperature on the leaching rate of Mo.

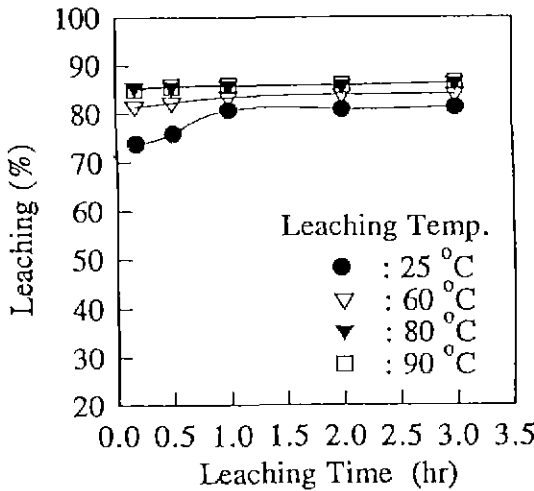


Fig. 7. Effect of leaching time and temperature on the leaching rate of V.

험을 수행하였다.

Na₂CO₃ 4당량을 혼합시켜 배소한 시료의 광액농도를 100, 200, 300, 400 g/l로 변화시키면서 80°C 증류수로 1시간 침출시 V와 Mo의 침출율은 Fig. 6과 같다. 광액농도가 커질수록 침출율이 낮아지는 결과를 나타내었는데, 광액농도는 100 g/l가 적절하다고 판단되었다. Fig. 7과 8에는 소다배소한 시료를 광액농도 100 g/l에서 증류수로 침출시 침출온도 및 시간에 따른 V와 Mo의 침출율을 나타내었다. V 경우에

는 상온에서도 85% 이상 침출이 되지만 Mo 경우에는 80°C 정도에서 85% 이상이 침출되었다. V와 Mo 모두 침출온도가 높을수록 침출이 잘 이루어지는 데, 침출온도 80°C에서 V와 Mo 모두 침출이 가장 잘되는 것을 알 수 있었다. 또한, 침출속도가 매우 빨라서 30분 정도면 V와 Mo이 85% 이상 침출이 되었다. 수침출시 V와 Mo 모두 완전히 추출이 안된 이유는 소다배소시 폐촉매 중의 V와 Mo가 완전히 NaVO₃와 Na₂MoO₄로 전환되지 않았기 때문이라고 생각되었다. 이상의 결과로 미루어보아, 소다혼합광은 시료내 V와 Mo양의 4당량, 광액농도 100 g/l로 80°C에서 30분 정도 침출시키는 것이 가장 효율적이라고 판단되었다.

소다배소한 시료를 황산, 염산 및 질산 1 Mole 용액으로 상온에서 침출하면서 V와 Mo의 침출거동을 수침출 결과와 비교 검토하였다. 실험결과 상온에서 침출하는 경우에 황산이 염산, 질산보다는 효과적이었지만 V와 Mo은 물로 80°C에서 침출하는 것에 비해 오히려 침출율이 떨어지는 결과를 나타냈다. 황산용액을 사용하여 80°C에서 수침출시와 동일한 광액농도로 침출시험결과 V와 Mo의 침출율은 수침출의 결과와 비슷하였다. 이로부터 소다배소 시료로부터 V, Mo를 회수를 위해서는 산침출 보다 수침출공정이 보다 경제적임을 알 수 있었다.

3.3. 선별 침전 시험

3.3.1 Vanadium (V) 회수

용액 중의 V은 식(3)과 같이 암모니아와 반응하여 물에

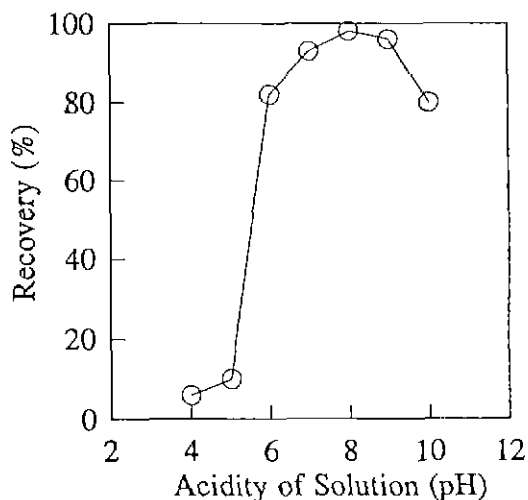


Fig. 9. Effect of acidity of solution on the recovery of V.

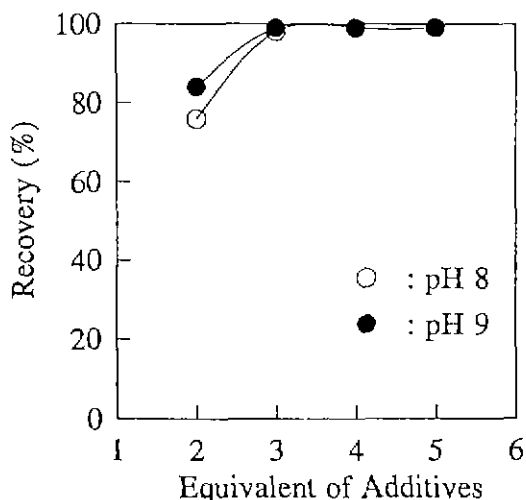


Fig. 10. Effect of equivalent of additives(NH₄Cl) on the recovery of V.

잘 녹지 않는 ammonium metavanadate(NH₄VO₃)를 형성하므로, VRDS 폐촉매를 소다배소후 수침출하여 VO₃⁻ 이온과 MoO₃²⁻ 이온 형태로 존재하는 용액에서 V를 먼저 회수하였다. V 회수시에는 침출적정 조건인 소다혼합 4당량, 팜액농도 100 g/l로 80°C에서 1시간 침출시킨 것을 시료용액으로 사용하였고, 침전 반응제로는 NH₄Cl을 사용하였다. 수침출 여액의 V과 Mo 함량은 V이 16,300 ppm이고 Mo이 1,200 ppm 이었다. 침전반응시에는 용액의 pH와 NH₄Cl 첨가당량에 따른 침전 회수율을 조사하였다. 회수된 NH₄VO₃ 침전물은 약간 노란색을 띤 백색 침전물인데, 이것을 건조시키면 밝은 갈색으로 변하였다. 회수된 침전물을 XRD로 분석한 결과 순수한 NH₄VO₃임을 확인 할수 있었다. 또한 NH₄VO₃을 하소시켜서 산화물인 V₂O₅를 얻을 수 있었다

수침출여액의 pH를 1에서부터 12까지 조절하고 NH₄Cl을 3당량 첨가하면서 NH₄VO₃ 침전이 형성되는 것을 조사하였는데, 용액의 초기 pH에 따른 침전회수율은 Fig. 9와 같다. Fig. 9에서 보면 pH 3이하에서는 침전반응이 형성되지 않았으며 pH 6부터 급격히 형성되다가 pH가 10이상에서는 침전 형성이 급격히 감소하였다. 용액의 초기 pH를 8~9 범위로 조절하여 침전을 시키는 경우에 NH₄VO₃ 침전이 잘 형성되었으며, 침출액중의 V를 98%까지 회수할 수 있었다. 이와 같은 사실은 E-pH diagram으로부터 잘 알 수 있었고⁷⁾, 또한 기존 연구자들의 NH₄Cl 용액의 첨가에 의한 V 침전실험 결과와도 일치함을 알 수 있었다.^{8,9,10,11)}

소다침출액의 초기 pH를 8과 9로 조절한 두가지 경우에 NH₄Cl 양을 각각 2, 3, 4, 5당량 첨가하면서 침전이 형성되

는 것을 조사하였는데, NH₄Cl 첨가량에 따른 V 회수율은 Fig. 10과 같다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 NH₄Cl의 첨가량이 증가 할수록 V의 회수율은 증대되었는데, pH 8~9 범위에서는 NH₄Cl을 3당량 첨가하면 침출액 중의 대부분의 V이 회수되며, 회수율은 99% 까지 높힐 수 있었다. 따라서, 소다침출액 중의 V를 회수하기 위해서는 용액의 초기 pH를 8로 조절하고, NH₄Cl을 3당량 첨가하는 것이 적절하였다.

3.3.2. Molybdenum (Mo) 회수

수침출여액으로부터 V를 회수하고 난 용액으로부터 Mo 회수를 위해 식 (4)와 같이 CaCl₂와 반응시켜 CaMoO₄ 화합물 형태로 침전시켜 회수하였다. V이 회수된 수침출여액의 pH를 6으로 조절하여 CaCl₂를 첨가하면 백색의 CaMoO₄ 침전물이 형성되었고, 이것을 XRD 분석한 결과 CaMoO₄ 침전임을 확인할 수 있었다. 비교를 위해 통기배소 하지 않고 소다배소 처리만 한 시료에 대한 Mo 침전실험을 행하였는데, 용액의 pH를 6으로 조절하고 CaCl₂를 첨가하여 생성된 Mo 침전물을 XRD 분석하였더니 CaSO₄가 공침한 것을 알 수 있었다. 이로부터 통기배소에 의해 S를 미리 제거해야 순수한 Mo 침전을 회수할 수 있음을 알 수 있었다.

Mo 회수시, 용액의 pH가 Mo의 회수율에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 보면 Mo 회수율은 용액의 pH가 증가 할수록 증대되었는데 pH 6에서 90%의 회수율을 나타내었다. 문헌에 의하면 CaMoO₄ 침전 생성은 일반적으로 pH 5정도가 적절한 것으로 기술되어

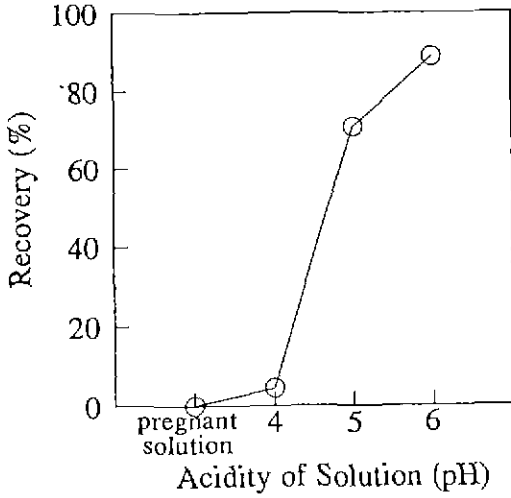


Fig. 11. Effect of acidity of solution on the recovery of Mo.

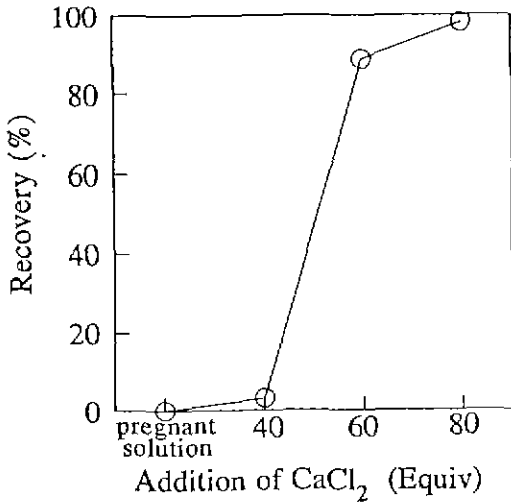


Fig. 12. Effect of equivalent of additives(CaCl₂) on the recovery of Mo.

있는데⁶⁾ 이는 본 실험의 결과와 약간의 차이를 보이고 있다. 이와 같은 이유는 Mo의 농도가 낮은 데 기인한 것으로 생각된다.

Figure 12에는 pH 6에서 CaCl₂ 첨가량의 변화시 Mo 회수율의 변화를 나타내었다. CaCl₂ 첨가량이 증가 할수록 Mo 회수율은 증대되었는데 80당량 첨가시 98% 이상이 침전 회수되는 결과를 나타내었다. 과도한 CaCl₂ 첨가에 의해 CaMoO₄ 침전이 생성되는 원인도 역시 Mo의 농도가 낮은 데서 기인한 것으로 생각되었다. 이로부터 침전법에 의한

Mo회수 전에 용액 중의 Mo의 농도를 증가시키기 위한 공정도 고려되어야 할것으로 생각되었다.

4. 결 론

1. 폐촉매 중에 함유된 S 및 C성분의 제거는 600°C에서 통기배소시 제거율이 97% 이상을 나타내는 것으로 보아 매우 효과적이었다

2. 소다배소시 수용성 금속 소다염의 산물을 얻기위한 최적조건은 Na₂CO₃ 첨가량 4당량, 배소온도 900°C 이었다. 소다배소하여 얻은 폐촉매로부터 V와 Mo의 수침출시 침출의 최적조건은 침출온도 80°C, 광액농도 100 g/l, 침출시간 30분 이었고, 침출율은 85% 이상을 나타내었다. 소다배소한 잔사를 산침출하여 V와 Mo의 회수율을 비교하였는데 수침출시보다 회수율이 낮아 수침출이 효율적이었음을 알 수 있었다

3. 수침출여액으로부터 NH₄VO₃ 형태로 V 침전회수시의 최적 조건은 pH 8, NH₄Cl 첨가량이 3당량 이었다. 이때 회수율은 99% 이상으로 거의 전량 회수가 가능하였다 V가 침전 회수된 용액으로부터 CaMoO₄ 형태로 Mo 침전 회수시의 최적 조건은 pH 6, CaCl₂ 첨가량 80당량 이었고 회수율은 98% 이상이었다.

후 기

본 연구는 과학기술처의 연구비 지원과 (주)유공의 VRDS 폐촉매 제공에 의해 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 日本資源素材學會 資源リサイクル部門委員會: "資源リサイクル", 日刊工業新聞社, pp. 61-78, 1991.
2. 六川暢了: 日本公害資源研究所彙報, Vol. 17, No. 3, pp. 7-12, 1988
3. 백행남: "촉매관련 사전조사 연구", 연구보고서, 한국화학연구소, pp. 61-66, 1991.
4. 김준수, 박형규, 이후인: "국내 석유화학 폐촉매로부터 유가금속의 회수" 연구보고서, 한국자원연구소, 1993.
5. J.W. Mellor: "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. IX, pp. 757-766, 1952.
6. J.W. Mellor: "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. XI, pp. 551-580, 1952.
7. M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aquous Solutions", NACE, pp. 234-245, 1974.

8. 六川暢了: 日本鑛業會誌, Vol. 99, No. 1145, pp. 589-592, 1983.
9. 戸田正作: 日本資源素材學會誌, Vol. 105, No. 3, pp. 261-264, 1983.
10. 中廣吉孝: 日本鑛業會誌, Vol. 98, No. 1128, pp. 145-146, 1982.
11. B.W. Jong and R.E. Siemens: *ibid.*, pp. 477-88

學會誌 投稿 案内

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技術報告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見聞記	國際會議의 報告, 國內外的 研究 機關의 見學記 등
書 評	
談話室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 階梯等
Group 紹介	企業, 研究機關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 과 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.