

자동차용 폐 삼원촉매로부터의 희귀금속 회수공정 기술 동향

홍연기^{*1)}

충주대학교 화공생물공학과¹⁾

Recovery of Rare Earth Metal from Used Automotive Three-Way Catalyst

Yeon Ki Hong¹⁾

1)Department of Chemical and Biological Engineering, Chungju National University, 50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 380-701, Korea

(2011. 04. 07 Received / 2011. 05. 07 Accepted)

Abstract : The car industry is one of the technological applications which more rare earth metals employes as three-way catalysts. Therefore, the recovery of rare earth metals from the used automotive three-way catalysts could be important source to obtain these metals. This work presents the analysis of market and demand for rare earth metal in automotive three-way catalyst and introduces the dry and the wet processes for the recovery of rare earth metals from used three-way catalyst. Finally, the alternative methods to conventional wet processes was simply suggested based on the economic and ecological point of view

Key words : Rare earth metal(희귀금속), Three-way catalyst(삼원촉매), Dry processes(건식제련), Wet processes(습식제련), Extractants(추출제)

1. 서론

20세기 이래로 자동차 생산량은 지속적으로 증가하였으며 2010년에는 약 7천7백만 대를 생산하였는데 이는 전년대비 23.4%증가한 수치이다. 또한 현재 운행 중인 자동차는 전 세계 기준 약 8억대이며 2020년에는 10억대를 넘어설 전망이다. 자동차 생산 및 보급률의 증가는 자동차 배기가스에 의한 오염 역시 증가시키고 있으며 이들 오염원의 주된 성분은 일산화탄소(CO), 부분연소에 의한 탄화수소(HC), 질소산화물(NOx) 그리고 디젤기관에 의한 입자상 물질(PM) 등이다.

1970년대부터 자동차 배기가스에 대한 규제는 이

미 시작되었고 배기가스를 줄이기 위한 다양한 노력들이 이루어져왔다. 이 중에서 촉매에 의한 배기가스 정화는 지금까지도 가장 효과적인 방법으로 알려져 있으며 대표적인 촉매가 바로 차량용 삼원촉매(Automotive three-way catalyst, TWC)이다.

TWC는 1979년에 앵겔하드에 의해 최초로 개발된 촉매로서 NOx 환원성능이 우수한 Rh와 산화성능에 우수한 Pt 및 Pd와 같은 귀금속이 담체의 모놀리스 벽에 얇게 담지된 형태를 가지고 있다. 또한 TWC에는 공연비 변동을 흡수하기 위해 산소흡수 저장능력이 있는 물질인 CeO₂가 첨가된다. 이들 금속들은 고온 및 산화 안정성 및 내마모성이 뛰어나 현재까지 다른 금속물질로 대체되고 있지 않으며 차종별로 다소의 차이는 있으나 1.42~1.76 g/dm³의 함량으로 촉매에 포함되어 있다.¹⁾ 현재 TWC에 사

^{*} Corresponding author. E-mail: hongyk@cjnu.ac.kr

용되는 Pd, Pt, 그리고 Rh는 수요에 비해 공급이 턱없이 부족한 상황이다. 2001년 대비 Pt의 경우 3.5배, Rh는 5배의 가격상승이 이루어진 결과 2008년 기준 해당 금속의 가격은 Pd가 \$14.39/kg, Pt가 \$61.47/kg, Rh가 \$272.03/kg이 이른다. 특히 Rh는 2001년 대비 80%이상의 수요가 증가하여 심각한 수급 불균형이 예상되는 희귀금속이다. Table 1과 2에서는 2001~2007년까지 Pd, Pt, Rh의 생산량과 가격변화를 보여주고 있다.²⁾

TWC와 같은 자동차용 촉매가 전체 촉매 시장에서 차지하는 비중은 약 15%이며 시장규모는 2007년 42억 4,400만 달러 규모에서 2010년에는 약 75억 달러 규모로 추정하고 있다. 중장기적으로 봤을 때 가솔린 차량 뿐 아니라 디젤자동차를 중심으로 하는 배기가스 규제강화 및 가솔린, 경유의 저유황화가 지속적으로 진전되고 있어 TWC를 비롯한 자동차용 촉매 시장 규모는 지속적으로 증가할 것으로 예상된다.

Table 1. Demand for palladium, platinum and rhodium and the value of recycled them from automotive TWC²⁾

Year	Demand/Mg	Recycled Pd, Pt, Rh***	
	*	**	
Palladium			
2001	210.3	158.3	8.7
2002	150.5	94.9	11.5
2003	168.9	107.3	12.8
2004	204.0	117.9	16.5
2005	228.8	120.2	19.4
2006	201.2	125.7	24.9
2007	205.4	136.2	29.4
Platinum			
2001	193.8	78.4	16.5
2002	201.2	80.6	17.6
2003	203.1	101.7	20.1
2004	203.4	108.6	21.5
2005	208.2	118.0	23.9
2006	209.3	128.8	26.6
2007	215.4	131.7	27.5
Rhodium			
2001	18.0	17.6	2.7
2002	18.4	18.6	3.1
2003	19.3	20.5	3.9
2004	22.7	23.6	4.4
2005	25.7	25.8	4.3
2006	26.2	27.0	5.3
2007	25.1	26.8	5.6

- * Amount of metals acquired by the industries
- ** Amount of metals for auto catalytic converters
- *** Amount of metals recovered from the used TWC

Table 2 Primary production of palladium, platinum, and rhodium in the years 2001-2007²⁾

	Primary production/Mg		
	Pd	Pt	Rh
2001	227.7	182.3	18.8
2002	163.3	185.7	19.1
2003	200.6	192.8	22.5
2004	265.9	201.9	22.4
2005	261.4	206.5	23.5
2006	250.7	211.3	25.6
2007	258.8	207.1	25.0

그러므로 TWC에 사용되는 희귀금속의 가격상승 및 수급 불안정이 예상되는 상황에서 폐 TWC로부터 희귀금속을 회수하는 것은 TWC의 경제적인 재활용과 더불어 폐촉매 내의 희귀금속에 의한 환경오염도 방지할 수 있는 고부가가치 기술이라 할 수 있다. 현재 TWC로부터 희귀금속의 회수의 대부분은 미국과 일본을 중심으로 이루어지고 있으며 전체 TWC용 희귀금속 수요의 약 20%가량이 회수 희귀금속으로 대체되고 있다.

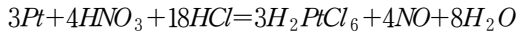
우리나라의 경우 전국적으로 430여 개의 폐차장에서 자동차를 수거하고 있으며 전체 반입폐차 중 재활용 의무대상 폐 자동차의 재활용율은 75.6%에 이르고 있으나 대부분이 부품 또는 고철이며 TWC에 포함된 희귀금속의 회수와 재활용은 전무한 실정이다. 일본의 경우 Pt가 함유된 폐 TWC를 수입하여 고순도의 Pt를 추출하여 수입가 대비 3~5배의 고가로 역수출하고 있는 상황이다.³⁾

본 논문에서는 TWC로부터 희귀금속을 회수할 수 있는 기존 제련공정 기술을 소개하고 해당 기술의 문제점을 통해 향후 기술개발 방향을 제시하고자 한다.

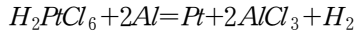
2. 폐 촉매의 재활용을 위한 재련공정

촉매변환기 (Catalytic converters) 내에 있는 폐 TWC로부터 Pt, Pd, Rh를 회수하는 기술은 크게 두 가지 영역 즉, 전처리 과정과 고순도 금속을 얻기 위

한 정제단계로 나눌 수 있다. 상업적으로 사용되고 있는 공정은 건식제련(dry process)와 습식제련(wet process)로 구분할 수 있다. 습식제련에서는 폐 촉매상의 희귀금속을 염화물, 과염소산, 염소, 과산화수소, 질산, 왕수(aqua regia)등의 수용액과 접촉시켜 염화 복합체(chloro-complex) MCl_2^{6-} 의 형태로 용해시킨다.⁴⁾



이렇게 얻은 용액 내 희귀금속의 농도는 낮은 편이어서 이들을 농축시키기 위한 추가적인 공정이 필요하며 부차적으로 희귀금속이온에 Al, Fe, Zn등을 첨가하여 이들을 이온상태가 아닌 산화수 0인 상태로 얻을 수 있어야 한다. 히드라진과 같은 환원제는 다음과 같이 반응한다.



건식공정에서 촉매는 담체에 담지 되어 있는 희귀금속을 온도를 상승시켜 용융시키고 용융 상에서의 희귀금속을 높은 비중력을 가지는 Fe나 Cu, 이온교환수지, 킬레이팅제, 직접 용매 추출공정을 통해 분리해내는 것을 말한다.⁵⁾

Table 3 Main precious metals recovery processes from spent automotive catalyst in the catalytic converters⁵⁾

No	Process	Wet or Dry	Company
1	CN extraction	Wet	US Bureau of Mining
2	Aqua regia	Wet	
3	Chlorination	Dry	Tanaka Kikinzoku
4	Segregation		N,E, ChemCat
5	Melting method-1	Dry	
6	Rose method	Dry	Nippon P.G.M.

Table 3에서는 현재 상업 운전 중인 TWC 희귀금속 제련 공정을 보여주고 있다. 건식제련은 비교적 공정이 간단함에도 불구하고 에너지가 과다하게 소요된다는 단점이 있다. 이 후에 살펴보겠지만 습식제련은 에너지가 적게 소요된다는 장점이 있지만 제련에 사용되는 용매가 대부분 강산인 경우가 많아서 용매의 친환경성에 문제가 있다.

건식 및 습식 제련의 대표적인 예로서 왕수에 의

한 공정과 염화법을 들 수 있다.

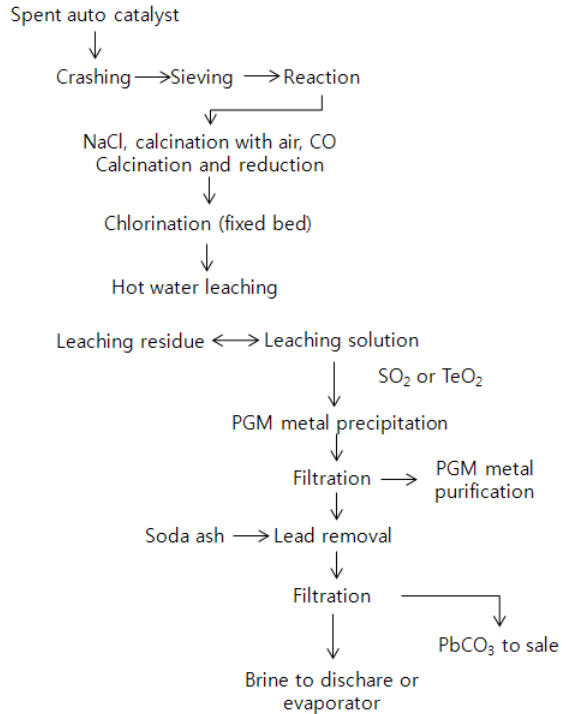


Fig. 1 Process flow of chlorination method.⁵⁾

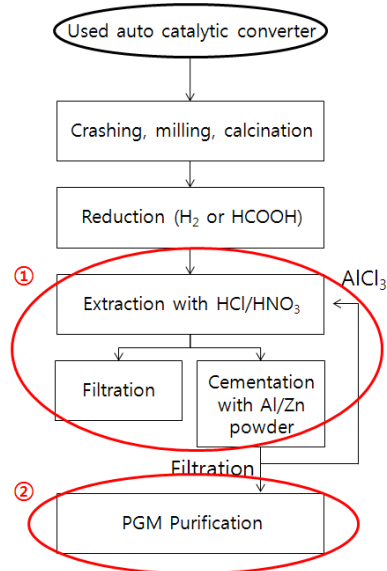


Fig. 2 Process flow of aqua regia method²⁾

염화법에서는 TWC상의 희귀금속을 온도를 증가 시켜가면서 염소와 반응시킨다. 이들 금속을 기화시키기 위해서는 1200°C 이상의 고온이 필요하게 된다. 여기에 추가로 NaCl이 투입되어야 하는데 이는 Rh의 염화물인 RhCl₃가 산에 불용성을 가지기 때문이다.⁶⁾

Fig. 2에서 제시한 습식공정에서 왕수법에 의한 희귀금속 회수율은 Pt와 Pd가 각각 95.0%, 92.7%로 알려져 있다. 1000 ppm의 Pt, 200 ppm의 Pd, 그리고 300 ppm의 Rh가 Al₂O₃에 담지된 폐 TWC를 5시간 동안 왕수에 넣고 가열, 여과하여 여액을 염산으로 산성화된 물로 세척하는 일련의 공정을 거칠 경우 회수율은 Pt가 99.5%, Pd가 100%, Rh가 86.7%인 것으로 알려져 있다.⁵⁾

제시된 습식공정 상의 ①번 공정의 경우 왕수를 사용하는 것 이외에도 alkali leaching이나 열충격(thermal shock)을 가하는 방법이 있으나 자동차용 TWC와 같이 촉매층과 담체 matrix간의 결합이 강한 경우에는 효과가 없는 것으로 알려져 있다. 그러나 사용된 왕수의 재사용 및 후처리가 환경적으로 쉽지 않은 문제가 있어 이 단계를 대체할 수 있는 공정 개발이 필요한 상황이다.

②번 공정으로 사용될 수 있는 공정은 이온교환, 가수분해, 산화환원공정, 침전법, 용매 추출 등이 있으나 비용적인 측면과 회수율을 고려했을 때 추출공정이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나 ②번 공정은 여전히 복잡하며 용매의 추출능이 크지 못하고 추출평형에 이르는 속도가 늦어 오랜 작업시간 및 지속적인 반복 추출이 동반되어야 한다는 단점을 가지고 있다.

3. TWC상의 희귀금속 회수기술 전망

자동차 보급의 지속적인 확대와 이에 따른 환경문제로 인해 TWC를 대체할 특별한 기술이 제시되지 않는 한 TWC에 대한 수요는 증가할 것으로 예상된다. TWC의 수명이 제한적이므로 이를 재생하기 위한 기술은 필수적임에도 불구하고 국내에서 TWC를 재생하는 사례는 전무한 실정이며 관련 기술 역시 확보되지 않아 국외 업체에서 재활용을 전담하고 있는 실정이다.

비용적인 측면을 고려했을 때 향후 국내에서의 공정개발은 주로 습식제련에 집중되어야 할 것이며 이때 공정의 친환경성이 중요한 이슈로 제기될 것이다. 이를 위해서는 희귀금속 정제단계에서 고효율 친환경 추출제 개발 및 조업조건 수립이 우선되어야 한다. 과거 폐수로부터 폐 금속 오염물을 제거하기 위해 사용되어 왔던 아민계 및 phosphorus계 용매는 정제단계에서 효과적으로 적용될 수 있을 것이다. 아울러 최근 친환경 용매로 주목받고 있는 이온성 액체(Ionic liquid)가 모사 중금속 수용액에 일부 성공적으로 적용된 사례는 이를 TWC에 적용할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.⁷⁾ 특별히 이온성 액체는 낮은 증기압으로 인해 회수가 쉬울 뿐만 아니라 희귀금속의 침전을 유도할 수 있다는 점에서 장점을 가지고 있다. 아울러 폐 촉매에서 희귀금속을 처음으로 분리해내는 과정에서 왕수를 대체할 수 있는 공정이 모색되어야 할 것이며 이용 가능한 용매의 형태는 초임계 근처의 How water 등이 있다.

정부에서는 폐 금속 재활용률을 2020년 까지 75%까지 향상시킬 예정으로 재활용기술과 관련 산업의 활성화를 위한 시스템을 정책적으로 구축하고 있다. TWC로부터 희귀금속을 경제성 있는 친환경 용매로 습식제련이 가능할 경우 국내 자동차 산업의 경쟁력은 물론 국가적인 폐 금속 활용률 향상에 기여할 수 있을 것이다.

References

1. 정광원, 자동차 배기가스 정화 시스템의 촉매 역할과 전망, 한국과학기술정보연구원, 2006.
2. Fornalczyk, A., Sateernus, M., Removal of Platinum Group Metals from the Used Auto Catalytic Converter, Metalurgija, Vol. 48. No. 2, 2009, 133.
3. 이선희, 조영민, 폐금속자원 재활용의 국가정책 및 국내현실에 관한 고찰, 공업화학 전망, Vol. 13, No. 1., 2010. 2.
4. Fujiwara, K., Precious Group Metals (PGM) Recycling from Auto Spent Catalyst, Shokubai, Vol. 37, No. 4., 1995, 21.
5. Yoo, J. S., Metal Recovery and Rejuvenation of Metal-loaded Spent Catalyst, Catalysis, Vol. 44, 1998, 27.

6. Yoo, J. S., Karch, J. A., Burk Jr, E. H., Fluid Catalytic Cracking Catalyst Demetalation by Converting Metal Poisons to Washable Sulfur Containing Compounds, Ind. & Eng. Chem. Prod. Res. Dec., Vol. 25, No. 4, 1986, 549.
7. Cieszyńska, A., Wisniewski, M., Extration of Palladium(II) from Chloride Solutions with Cyphos IL 101/Toluene Mixtures as Novel Extractant, Sep. Purif. Technol., Vol. 73., 2010, 202.