

재자원화기술

## 염산 침출용액을 이용한 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 고순도 팔라듐 회수

김예은<sup>1,2</sup>, 변미연<sup>1,3</sup>, 백재호<sup>1</sup>, 이관영<sup>2</sup>, 이만식<sup>1,4,\*</sup>

<sup>1</sup>한국생산기술연구원 울산본부  
44413 울산광역시 중구 중가로 55

<sup>2</sup>고려대학교 화공생명공학과  
02841 서울특별시 성북구 안암로 145

<sup>3</sup>부산대학교 화공생명공학부  
46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2

<sup>4</sup>과학기술연합대학원대학교 청정공정 및 시스템공학  
44413 울산광역시 중구 중가로 55

(2020년 11월 5일 접수; 2020년 11월 19일 수정본 접수; 2020년 11월 19일 채택)

## Recovery of Metallic Pd with High Purity from Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst by Hydrometallurgy in HCl

Ye Eun Kim<sup>1,2</sup>, Mi Yeon Byun<sup>1,3</sup>, Jae Ho Baek<sup>1</sup>, Kwan-Young Lee<sup>2</sup>, and Man Sig Lee<sup>1,4,\*</sup>

<sup>1</sup>Ulsan Division, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)  
55, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44413, South Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University  
145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02841

<sup>3</sup>Department of Polymer Science and Chemical Engineering, Pusan National University  
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, South Korea

<sup>4</sup>Department of Green Process and System Engineering, University of Science and Technology (UST)  
55, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44413, South Korea

(Received for review November 5, 2020; Revision received November 19, 2020; Accepted November 19, 2020)

### 요 약

팔라듐(Pd)은 희소금속임에도 불구하고 보석, 촉매 및 치과 소재와 같은 다양한 산업 응용 분야에 널리 사용되고 있다. 이러한 가운데 폐자원으로부터 고순도 Pd를 회수하는 기술들이 주목받고 있다. 본 연구에서는 염산 용액에서 팔라듐 침출 및 회수를 위한 최적 조건을 조사하였다. 염산 농도, 침출온도, 침출시간, 산화제 농도 및 광액 농도 등 다양한 실험조건에서 팔라듐 침출 실험을 수행하였다. 염산농도 3 M, 산화제 3 vol%, 침출온도 80 °C, 침출시간 60분에서 약 97.2%의 침출율을 나타내었다. 과산화수소/차아염소산나트륨의 비율은 침출용액 내 염소 이온 농도를 증가시켜 팔라듐 침출을 용이하게 하는 역할을 하는 것으로 확인하였다. 또한 pH 7에서 포름산을 첨가하여 80 °C에서 30분 간 교반할 시 99.6% 순도를 가지는 팔라듐 분말을 회수할 수 있었다. 이는 포름산이 80 °C에서 수소 가스와 이산화탄소로 분해되어 환원제 역할을 하였기 때문이라고 사료된다. 따라서 회수 되어진 고순도 팔라듐 분말은 회로, 촉매 전구체 및 수술기구에 사용될 것으로 기대되어진다.

주제어 : 용해, 침출, 팔라듐, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매, 회수

**Abstract :** Palladium (Pd) has been widely used in various industrial applications such as jewelry, catalyst, and dental materials despite its limited resources. It has been gaining attention to recover Pd with high purity from the spent materials. This study investigated the optimum conditions for the leaching and recovery of metallic Pd. The leaching parameters are HCl concentration, temperature, time, concentration of oxidants, and pulp density. 97.2% of Pd leaching efficiency was obtained in 3 M HCl with 3 vol% oxidants at 80 °C for 60 min. The ratio of hydrogen peroxide to sodium hypochlorite played a critical role in the leaching efficiency due to the supply of Cl<sup>-</sup> ions in the leachate. Moreover, the complete recovery of Pd in the leachate was achieved at

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: lms5440@kitech.re.kr; Tel: +82-52-980-6630; Fax: +82-52-980-6639

doi: 10.7464/ksct.2020.26.4.270 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

80 °C with 0.3 formic acid/leachate after adjusting the pH value of 7. This situation was ascribed to the decomposition of formic acid into hydrogen gas and carbon dioxide at 80 °C. ICP-AES and XRD characterized the recovered Pd powder, and the purity of the recovered powder was found to be 99.6%. Consequently, the recovered Pd powder with high purity could be used in circuits, catalyst precursors, and surgical instruments.

**Keywords :** Dissolution, Leaching, Palladium, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, Recovery

## 1. 서론

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 높은 열적 안정성과 넓은 비표면적을 가지고 있어 선택적 수소화반응, 메탄 산화반응, 일산화탄소 산화반응 등에 사용된다[1-3]. 일반적으로 반응에 사용된 촉매는 극소량의 다른 물질이 들어가서 촉매에 강하게 흡착 또는 결합을 하여 촉매의 활성을 저하시키는 피독 현상이 일어나게 된다. 또한 반복 사용을 통해 금속표면이나 기공에 누적되어 촉매의 활성을 저하시키는 Fouling 현상이 일어나 생산성이 저하된다. 팔라듐은 한정적인 자원으로 매장량이 적을 뿐 아니라 아프리카, 러시아, 중국 등으로부터 수입에 의존하고 있다. 따라서 국내 산업에서 팔라듐은 약 90% 정도 자동차와 석유 화학 산업에서 사용되어지고 있기 때문에 안정적으로 고순도 팔라듐을 공급할 수 있는 방법이 요구되어진다[4].

폐자원으로부터 귀금속을 회수하는 방법으로는 크게 건식제련과 습식제련으로 구분할 수 있다. 건식제련법은 파쇄-회분-과립-제련-분리정제 등의 공정을 거쳐 팔라듐을 회수하는 방법이다. Koliopoulos et al. [5]는 백금족 금속을 포함하는 폐촉매로부터 건식제련을 이용하여 백금, 팔라듐, 로듐을 회수하기 위해 1500 °C 이상의 고온에서 30분 제련 시 팔라듐을 66% 회수하였다고 보고하였다. 이처럼 건식제련법은 대량 처리가 가능하지만 금속을 분리하기 위해 고온에서 용융하는 방법을 사용하여 에너지 소모가 많고 초기 투자비용이 높은 단점이 있다.

반면 습식제련법은 건식제련법에 비해 용매의 비등점보다 크게 넘지 않는 훨씬 낮은 온도 범위에서 회수할 금속을 용매에 침출하여 환원 혹은 용매추출법을 통해 금속을 얻는 방법이다[6-8]. 금속의 직접 침출법과 담체를 용해하여 금속을 농축시키는 방법이 흔히 사용된다. 담체를 용해하여 재사용할 경우 과량의 침출용액이 필요하지만 금속을 직접 회수할 경우 소량의 침출용액으로 고순도 팔라듐을 회수할 수 있다. Behnamfard et al. [9]와 Harjanto et al. [10]은 폐자원으로부터 팔라듐을 고효율로 회수하기 위해 염소 기반의 침출용액에 산화제로 과산화수소나 차아염소산나트륨을 사용하는 것이 효과적이라고 보고하였다. 차아염소산나트륨을 사용할 시 염산보다 낮은 산도에서 반응하여 안정적으로 아쿠아 착물을 형성할 수 있다는 특징이 있다[11]. 따라서 염소 이온을 추가로 공급해주며 팔라듐 전극 전위를 낮출 수 있는 차아염소산나트륨을 첨가할 시 침출율이 크게 증가할 것으로 예상된다. 염소 기반의 용액에 침출된 팔라듐은 주로 PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 존재하며 치환법(cementation) 혹은 침전과정을 거쳐 팔라듐 분말로 회수되어진다.

치환법은 침전법의 한 종류로 철, 알루미늄, 마그네슘과 같은 분말 환원제를 첨가 후 이온화 경향차를 통해 침출된 금속

을 환원, 침전 및 분리시키는 방법이다. 치환에 사용되는 환원제는 이와 같은 금속 분말을 사용하여 추가적인 분리공정이 필요하기 때문에 환원제의 양을 최소화하여야 한다는 단점이 있다. 최근에는 금속을 직접 환원, 회수하는 방법들이 선호되어지며, 환원제로는 수산화붕소나트륨(NaBH<sub>4</sub>), 포름산(HCOOH), 하이드라진(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 등이 사용되어진다[12-15]. 이 방법은 팔라듐 나노입자 형성 및 회수와 동시에 불순물을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 말레산 수소화반응공정에 사용되었던 폐 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매로부터 염산 침출용액을 사용하여 팔라듐을 효율적으로 침출하여 회수하는 방법에 대해 연구하였다. 산화제로는 염산과 반응하여 하이포아염소산(HClO), 염소(Cl<sub>2</sub>)와 같은 활성원소를 생성할 수 있는 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)와 차아염소산나트륨(NaClO)을 사용하였다. 팔라듐의 침출거동을 확인하기 위하여 염산의 몰농도, 온도, 시간, 산화제 첨가량, 광액농도에 대해 고찰하였다. 이를 통해 최적 침출 조건을 선정하고, 이때 생성된 침출액의 pH와 회수공정에서 온도가 팔라듐 회수율에 미치는 영향에 대해 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시약 및 재료

폐촉매는 말레산 액상 수소화반응에 사용된 5 wt% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였다[16]. 본 실험에서 사용한 시약은 염산(hydrochloric acid, Daejung, 37%), 과산화수소(hydrogen peroxide, Daejung, 30%), 차아염소산나트륨 용액(sodium hypochlorite, Sigma-Aldrich, 5%), 수산화나트륨(sodium hydroxide, Sigma-Aldrich, 97%), 포름산(formic acid, Sigma-Aldrich, > 95%), 3차 초순수 증류수를 사용하였다. 모든 시약은 일급 또는 특급을 사용하였다.

### 2.2. 팔라듐 침출

Figure 1은 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매로부터 팔라듐을 선택적으로 침출하여 회수하는 공정의 순서도를 보여준다. 본 실험에서는 말레산 수소화반응에 사용된 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매(5 wt% Pd)를 사용하였으며 컨테서를 설치한 3구 환저 플라스크 250 mL을 사용하여 히팅맨틀에서 진행하였다. 먼저 침출공정동안 교반을 용이하게 하기 위해 촉매를 분쇄하여 분말로 사용하였다. 분쇄된 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 1 g은 100 °C에서 12시간 동안 건조 후 20 mL의 5 M 염산, 과산화수소, 차아염소산나트륨 산화제가 포함된 수용액에 투입하였다. 80 °C로 가열 후 60분 동안 400 rpm으로 교반하였다. 침출된 용액은 상온으로 식힌 후 감압여과되었고

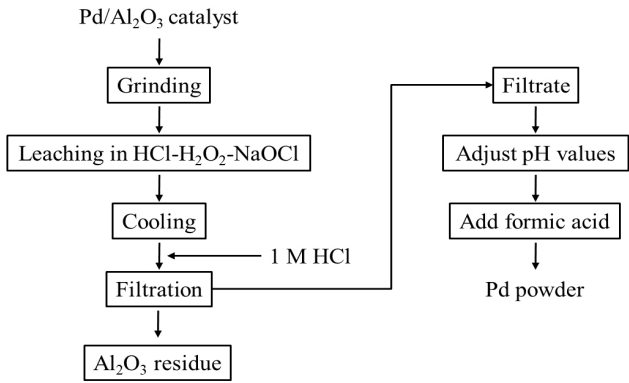


Figure 1. The flowchart of leaching and recovery of palladium from Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

용액의 산성 분위기 유지 및 잔사물에 남아있는 팔라듐을 제거하기 위해 1 M HCl 4 mL로 세척하였다. 이후 변수인 시간, 온도, 산화제 첨가량, 광액농도를 조절하여 실험을 진행하였다.

얻어진 여과액 2 mL는 팔라듐 침출율(leaching efficiency)을 계산하기 위하여 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES) 분석을 진행하였으며 침출율은 다음의 Equation (1)을 이용하여 계산하였다. 침출율은 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 함유된 팔라듐 함량 중 침출공정이 끝난 후 침출용액 내 존재하는 팔라듐의 함량을 계산하여 구할 수 있다.

$$\text{Leaching efficiency}(\%) = \frac{C_1}{C_0} \times 100 \quad (1)[17]$$

여기서 C<sub>1</sub>는 침출공정 후 용액 중의 팔라듐 농도(ppm), C<sub>0</sub>는 촉매 내 함유되어 있는 팔라듐 농도(ppm)를 나타낸다.

### 2.3. 팔라듐 회수

침전잔사물을 제거한 여과액 22 mL에 1 M 수산화나트륨을 첨가해 pH를 7로 조절하였다. 환원제로 포름산 7.2 mL을 첨가한 후 80 °C로 가열하여 1시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후 침전된 팔라듐 분말은 필터를 통해 회수되었으며, 증류수로 여러 번 세척하였다. 회수된 팔라듐 분말은 105 °C에서 12시간 동안 건조 후 순도와 회수율을 계산하기 위해 ICP-AES 분석을 실시하였으며 회수율(recovery efficiency)은 침출용액 내 존재하는 팔라듐 함량 중 회수공정을 거친 여과액 내 팔라듐 함량을 계산하여 구할 수 있다.

$$\text{Recovery efficiency}(\%) = \frac{(C_2 \times V_2)}{(C_1 \times V_1)} \times 100 \quad (2)$$

여기서 C<sub>2</sub>는 회수공정 후 용액 중의 팔라듐 농도(ppm), V<sub>2</sub>는 회수공정 후 용액의 부피(mL), V<sub>1</sub>은 침출공정 후 용액의 부피(mL)를 나타낸다.

### 2.4. 특성 분석

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 회수되어진 팔라듐의 결정 구조 및 결정 크

기를 확인하기 위해 X-선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD) (X-ray diffraction, D-max-2500PC, Rigaku Co., Japan) 분석을 이용하였다. 시험 조건은 CuKα 40 kV의 광원을 사용하여 2θ = 10 ~ 80°에서 4° min<sup>-1</sup>의 스캔속도로 측정하였다. 침출용액의 pH는 pH 미터(pH meter, Metrohm 780, Metrohm Ltd., Switzerland)로 측정하였다. 촉매와 침출용액 내 존재하는 팔라듐의 함량 및 순도를 알아보기 위하여 ICP-AES (inductively Coupled plasma atomic emission spectrometer, Ultima 2, HORIBA Jobin Yvon, Japan)로 분석을 진행하였다. 또한 UV-Vis spectrometer (ultraviolet-Visible spectrometer, DR5000, Hach, U.S.A.)로 200 ~ 700 nm의 파장 영역에서 침출용액 내 존재하는 팔라듐의 화학종을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 침출공정

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매로부터 팔라듐을 선택적으로 추출하기 위하여 염산을 침출제로 선정하였다. Figure 2(a), (b)는 염산 농도에 따른 팔라듐과 알루미늄 침출 영향을 보여준다. 침출공정은 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 1 g을 염산 20 mL에 넣고 반응 온도를 80 °C로 고정하여 60분간 반응하였다. 침출용액인 염산의 농도를 1 M에서 5 M로 증가시켰으며 팔라듐 침출율은 55%에서 67%로

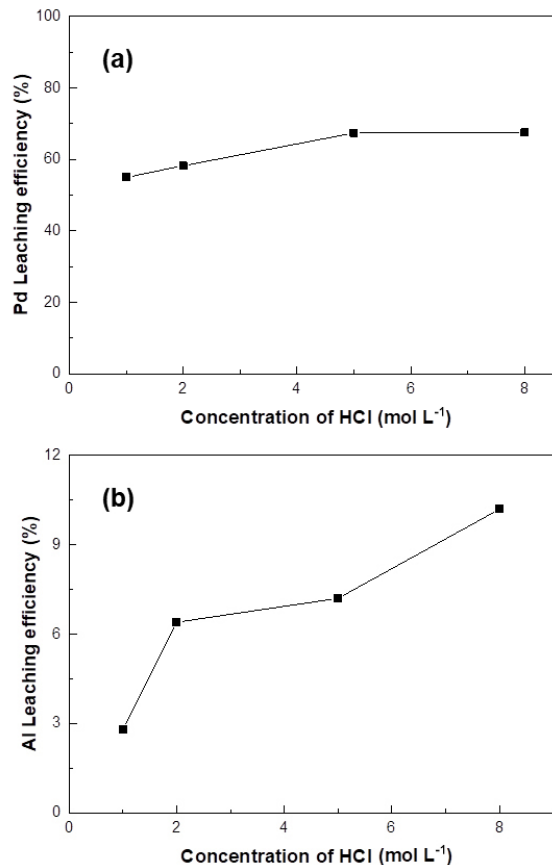


Figure 2. Effect of concentration of HCl on (a) Pd leaching efficiency and (b) Al leaching efficiency at 80 °C for 30 min.

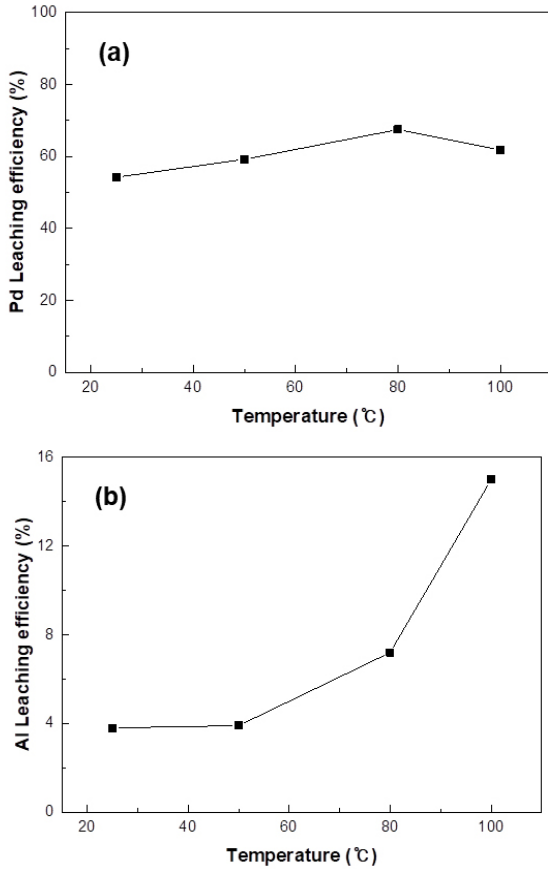
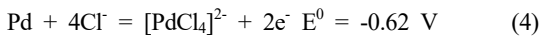
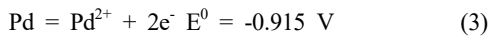


Figure 3. Effect of temperature on Pd leaching efficiency on (a) Pd leaching efficiency and (b) Al leaching efficiency.

증가하였다. 적절한 산화제 존재 하 팔라듐이 산화되기 위한 표준산화전위 값은 -0.915 V이나 염소 이온이 있으면 표준산화전위 -0.62 V로 산화될 수 있으며 반응식은 아래의 Equation (3), (4)와 같다[18].



팔라듐의 표준산화전위는 -0.951 V이나 염소 이온이 존재함으로써 팔라듐의 전위는 -0.62 V로 급격히 증가하며 염산의 농도가 증가할수록 팔라듐과 반응할 수 있는 염소 이온의 농도가 증가하여 나타난 결과이다. 염산 농도 5 M에서 8 M로 증가 시, 팔라듐 침출율은 67%로 더 이상 증가하지 않았다. 특정 농도 이상에서 금속의 침출량이 감소된다고 보고된 바 있으며 이는 Figure 2(b)에서 볼 수 있듯이 염산 농도가 증가할수록 알루미늄 침출량이 동시에 증가하여 감소된 것으로 보여진다[17,18]. 따라서 용해된 Al<sup>3+</sup> 이온이 염산의 H<sup>+</sup> 이온의 확산을 저해하여 추가적으로 팔라듐 침출이 일어나지 않은 것으로 사료된다.

침출과정에서 반응 온도가 팔라듐 침출에 영향을 미치는지 알아보기 위해 5 M 염산용액을 사용하여 반응 온도를 25 °C에서 100 °C로 증가시키면서 60분으로 고정하였다. Figure 3(a)는

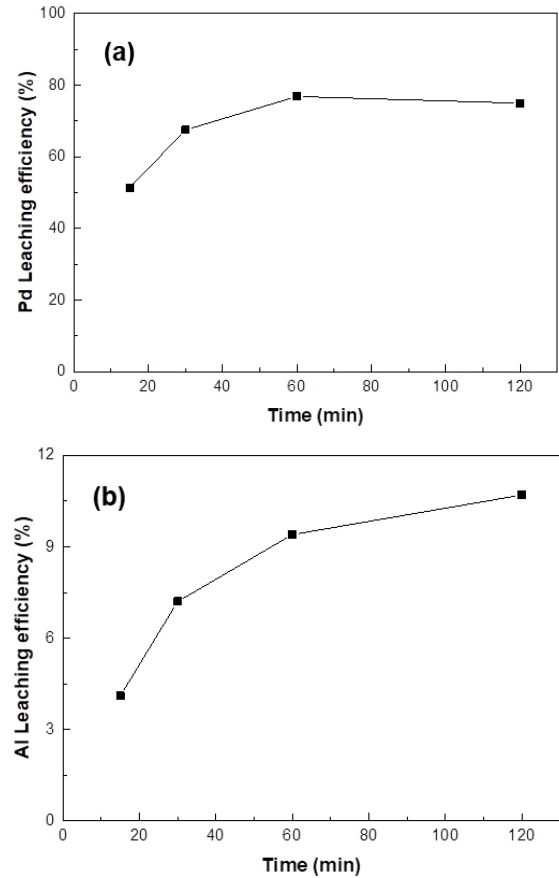


Figure 4. Effect of time on Pd leaching efficiency (conditions: 5 M HCl, 60 min, 400 rpm).

반응 온도 상승에 따른 침출율 변화를 나타낸다. 온도가 25 °C에서 80 °C로 증가 시 팔라듐 침출율이 51%에서 67%로 증가하였으며, 이는 팔라듐 침출과정과 사염화팔라듐 이온(PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 생성 반응이 흡열반응임을 보여준다[19]. 그러나 온도를 100 °C로 증가 시 팔라듐 침출율이 다소 감소되는 현상이 관찰되었다. 이는 지지체로 사용된 알루미늄이 80 °C 이상에서 염산과 반응하여 염화알루미늄(AlCl<sub>3</sub>)과 수소 가스를 생성하였기 때문이다[20]. 따라서 염소 이온과 반응하여 PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 생성될 뿐만 아니라 동시에 염화알루미늄이 형성되기 때문에 침출용액 내 염소 이온의 감소로 인하여 침출율이 감소하였다고 보여진다.

Figure 4는 침출시간이 팔라듐과 알루미늄 침출율에 미치는 영향에 대해 보여준다. 침출용액으로 5 M 염산을 사용하였고 반응 온도를 80 °C로 고정하고 15~120분간 반응하였다. 침출 시간이 길어질수록 팔라듐 침출율이 지속적으로 증가하였으며 60분일 때 가장 높은 침출율인 77%를 나타내었다. 이는 용액 내 촉매와 반응시간이 길어질수록 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 염산 용액의 표면 접촉 시간을 증가시켜 염화 팔라듐 이온의 농도가 증가하며 확산에 의해 화학반응이 조절되었기 때문이다[21,22]. 그러나, 60분 이상 교반할 시 팔라듐 침출율이 다소 낮아졌는데 이는 고온에서 장시간 반응하면서 알루미늄이 일부 침출되었기 때문이라고 사료된다[23].

염산용액에서 산화제로 과산화수소수를 첨가했을 때 산화제

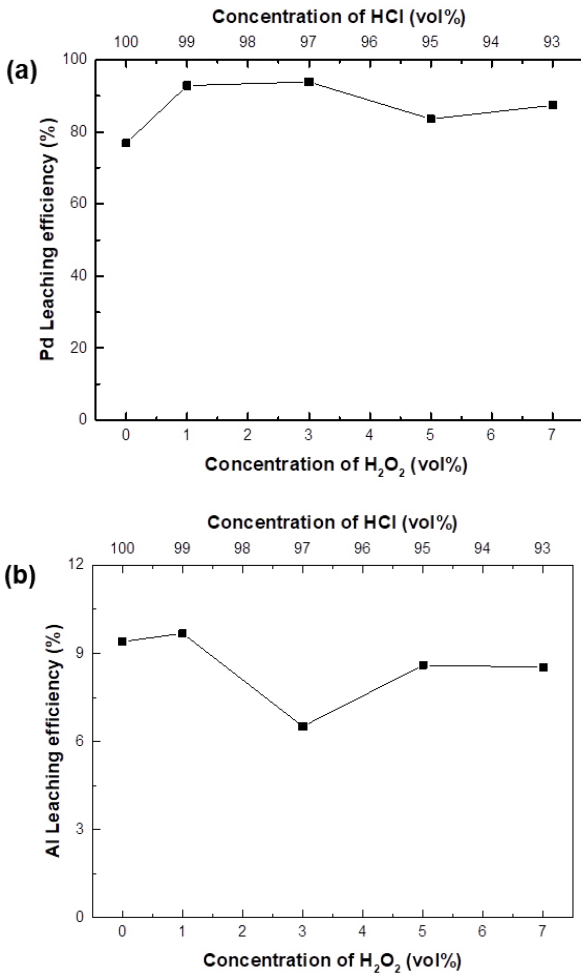
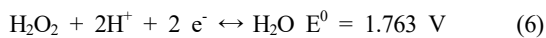
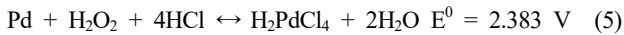
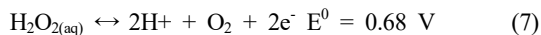


Figure 5. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition in HCl on Pd leaching efficiency (conditions: 5 M HCl, 80 °C, 60 min, 400 rpm).

첨가량에 따른 팔라듐 침출영향을 알아보았으며 그 결과를 Figure 5(a)에 나타내었다. 과산화수소를 3 vol% 첨가하였을 때 팔라듐 침출율은 다소 증가하는 경향을 보였으며 93.9%로 가장 높았다[24]. 그러나 5 vol% 이상 조건에서 과산화수소 첨가가 팔라듐 침출율 향상에 많은 영향을 미치지 않았다. 표준환원전위에 따르면 팔라듐이 염산과 과산화수소에 의해 일어나는 반응은 다음과 같다. 수용액 내 과산화수소는 산소 방출 반응으로 수용액 내에서 분해되어지는 부반응이 일어나게 되고 그 결과 팔라듐 침출율이 감소하는 것으로 판단된다.



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 존재하에 일어날 수 있는 부반응으로는 다음과 같다.



산화 촉진제로 보고된 바 있는 차아염소산나트륨을 첨가하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaClO 산화제 비율에 따른 팔라듐 침출율을 Figure 6에 나타내었다. 산화제의 첨가량은 앞서 가장 높은 효율을 나

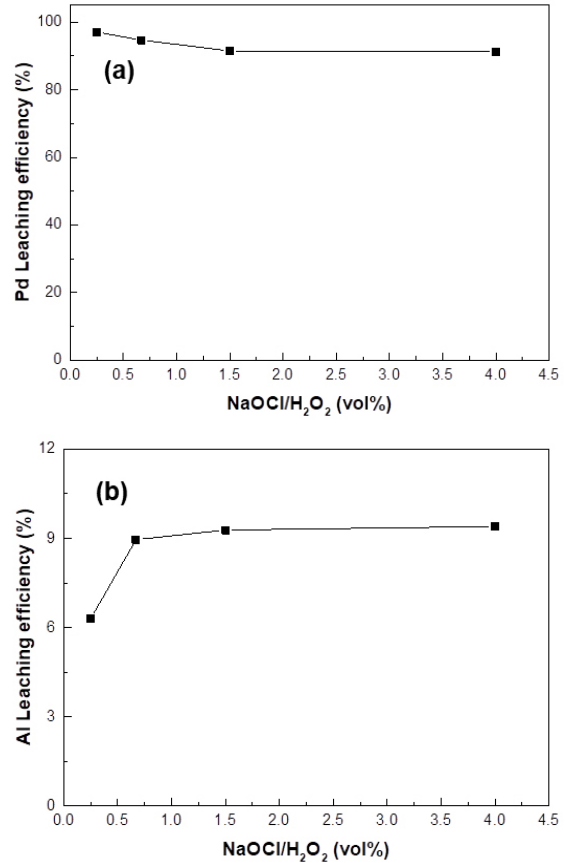
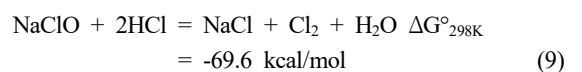
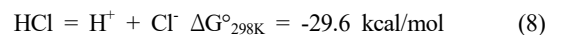
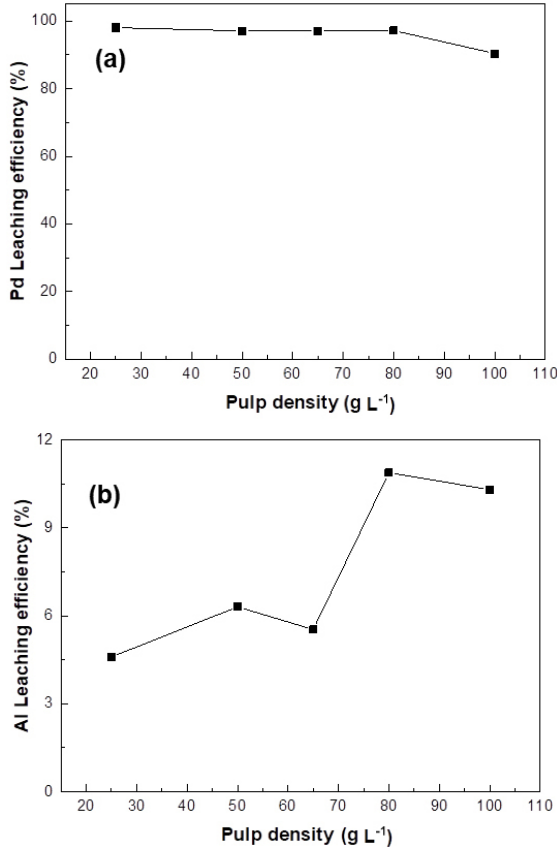


Figure 6. Effect of NaOCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> volumetric ratio on Pd leaching efficiency (conditions: 5 M HCl, oxidants 3 vol%, 80 °C, 60 min, 400 rpm).

타낸 3 vol%만큼 첨가하였으며 과산화수소, 차아염소산나트륨 두 종류의 산화제 비율을 조절하여 팔라듐 침출거동을 확인하였다. 산화제로 과산화수소를 단독으로 첨가한 조건과 비교하면, 산화 촉진제로써 차아염소산나트륨을 과산화수소/차아염소산 = 0.25 비율로 첨가하였을 때 안정적으로 PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 형성되어 팔라듐 침출율이 97%까지 증가하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOCl 비율이 0.25에서 4로 증가할수록 팔라듐 침출율은 97%에서 90%로 감소하는 경향을 보였다. 차아염소산나트륨을 소량 첨가 시 산화를 촉진시키는 역할을 하였지만 과량으로 첨가 시 더 이상 촉진제 역할이 아닌 산화제로써 작용하였기 때문이다. 이는 Cao et al. [25]의 연구에 따르면, 염소 용액에서 팔라듐을 침출시키기 위한 활성화에너지가 과산화수소만 산화제로 첨가하였을 때 49.5 kJ mol<sup>-1</sup>, 차아염소산나트륨과 과산화수소를 첨가하였을 때 63.5 kJ mol<sup>-1</sup>의 에너지를 필요로 한다고 보고된 바 있다. 따라서 과량의 차아염소산나트륨 첨가 시 팔라듐 산화 반응에 더 많은 에너지를 필요로 하기 때문에 감소하였다고 판단된다.



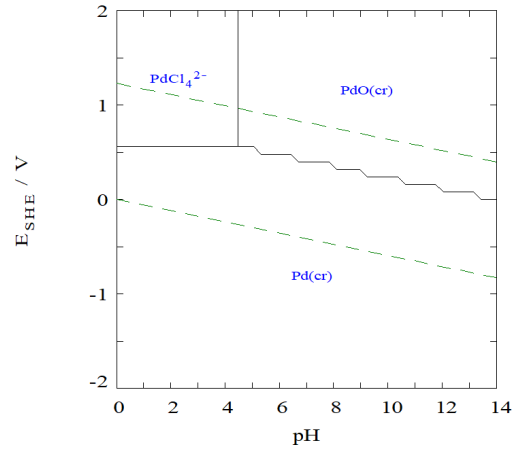


**Figure 7.** Effect of pulp density on Pd leaching efficiency (conditions: leaching solution 20 mL, 80 °C, 60 min, 400 rpm).



또한 알루미나 역시 강산화성 분위기에서 일부 용해된다고 알려진 바 있다[26,27]. 촉매 담체로 사용된  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 용액의 pH가 감소하고 수용액 내 교반시간이 길어짐에 따라 히드록실화(hydroxylation)을 통해 용해되어진다. 차아염소산나트륨(pKa 7.52)은 과산화수소(pKa 11.75)에 비해 산도가 높기 때문에 차아염소산나트륨/과산화수소 비율이 증가함에 따라 pH가 감소하게 되어 알루미나의 침출을 역시 증가하였다고 사료된다.

광액농도(pulp density)의 변화에 따른 팔라듐 침출거동을 고찰하기 위해 광액농도를 25 g L<sup>-1</sup>에서 100 g L<sup>-1</sup>으로 변화시켰으며 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 침출액 5 M 염산 19.4 mL에 과산화수소/차아염소산 = 0.25 (총 산화제 양 3 vol%)를 첨가하여 사용하였다. 반응 온도 80 °C, 반응 시간 1시간, 교반 속도 400 rpm에서 실험을 진행하였다. Figure 7에서 보는 바와 같이 팔라듐 침출율은 광액농도가 25 g L<sup>-1</sup>에서 80 g L<sup>-1</sup>으로 높이는 경우에 침출율 97% 부근에서 거의 일정한 침출율을 보였으나 100 g L<sup>-1</sup>으로 증가하였을 때 90%까지 침출율이 약간 감소하였다. 이는 용액 내 과량의 촉매를 첨가함으로써 교반 효율이 저하되었을 뿐 아니라 촉매의 팔라듐 입자 크기가 나노미터 단위로 매우 작아 담체의 기공 내 담지되어 완벽하게 침출되지 않았다고 사료된다. 또한 침출용액 내 존재하는 과량

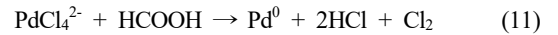


**Figure 8.** Eh-Ph diagram of Pd-Cl-H<sub>2</sub>O system at the Pd concentration of 10<sup>-6</sup> M, Cl concentration of 10<sup>-2</sup> M and temperature at 25 °C.

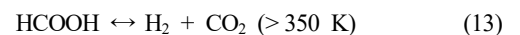
의 촉매를 첨가함으로써 촉매 대비 염소 이온의 농도가 낮아졌기 때문에 광액농도를 증가시킬수록 침출율이 감소한 것으로 판단된다.

### 3.2. 회수공정

Figure 8은 Hydra-Medusa 프로그램을 이용하여 25 °C에서 Pd-Cl-H<sub>2</sub>O계의 Eh-pH도를 나타낸 것이다[28]. 산화전위가 높은 영역에서 PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 안정하게 존재하며 용액의 pH가 증가함에 따라 PdO로 변환된다. 용액의 산화환원전위가 0.56~2 V 일 때 PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 안정한 상으로 존재하지만 pH 4.5 이상에서 가수분해가 일어나기 시작하여 PdO가 형성된다. 따라서 강산화성 분위기에서 환원시킬 시 Equation (11)과 같이 염산과 염소 가스를 형성하기 때문에 pH 4.5 이상에서 환원제로 포름산을 첨가하여 팔라듐을 환원시키는 공정을 실시하였다.



침출공정에서 발생된 침전물을 제거한 여과액의 pH를 7로 조절한 후 포름산을 첨가하였을 때 온도가 팔라듐 환원에 영향을 미치는지 알아보기 위해 40~100 °C로 조절하면서 300 rpm에서 회수실험을 실시한 결과를 Figure 9에 나타내었다. 40 °C에서 교반하였을 때 팔라듐이 거의 회수되지 않았고, 40 °C에서 80 °C로 증가시켰을 때 침출된 팔라듐이 모두 회수되었음을 확인하였다. 환원제로 사용된 포름산은 양성자(H<sup>+</sup>)와 HCOO<sup>-</sup> 중간체로 분해되고, 350 K 부근에서 수소(H<sub>2</sub>)와 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)로 분해된다고 알려져 있다[29,30]. 이때 80 °C 이상에서 분해되어 생성된 수소 가스는 침출된 팔라듐(II)을 팔라듐 분말로 환원시키는 환원제로써 작용하여 침출된 팔라듐 이온을 모두 환원시켜 회수되었다고 사료된다.





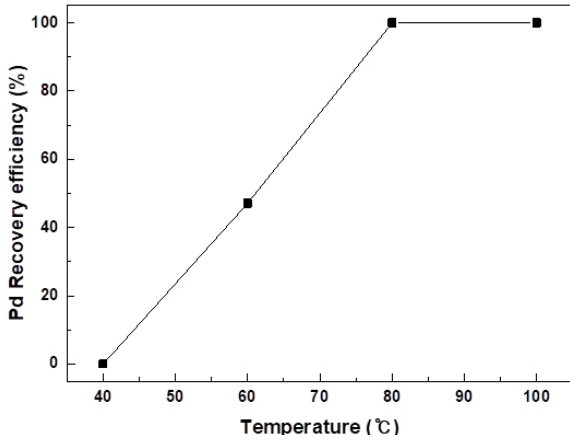


Figure 9. Effect of temperature on Pd recovery efficiency (conditions: pH 7, 30 min, 400 rpm).

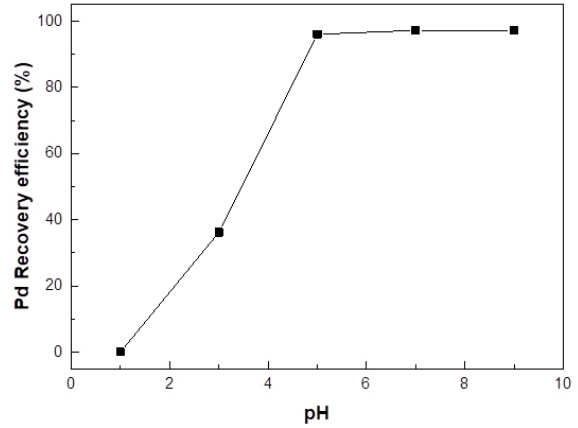


Figure 11. Effect of pH values on Pd recovery efficiency (conditions: 80 °C, 30 min, 400 rpm).

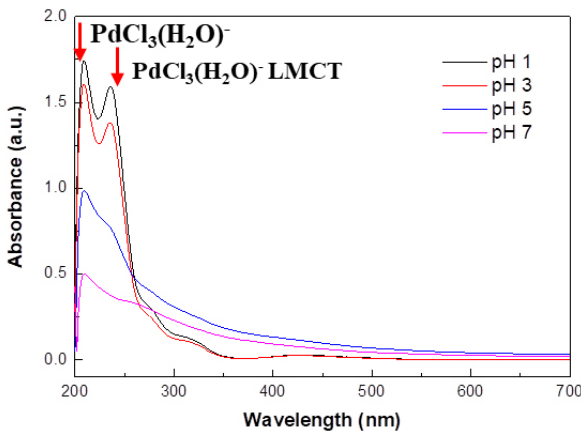


Figure 10. UV-vis spectra of the leachate depending on pH values (conditions: 80 °C, 30 min, 400 rpm).

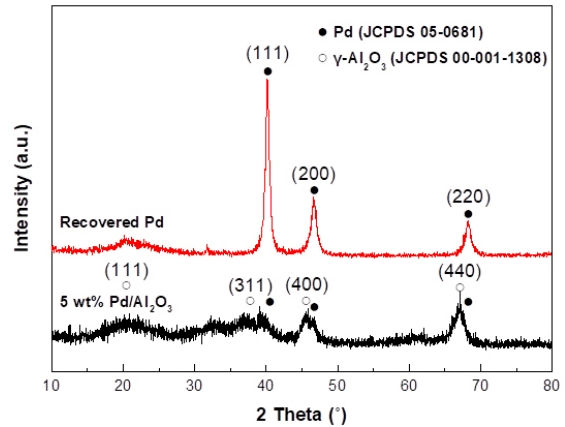
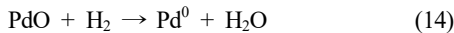


Figure 12. XRD pattern of the 5 wt% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and the recovered Pd powder.



침출액의 pH 변화에 따른 팔라듐 화학종 확인과 이들이 팔라듐 회수율에 미치는 영향에 알아보기 위해 자외선 가시광선 분석(UV-Vis spectrophotometry, UV-Vis 분석)을 실시하였다. Figure 10는 침출액에 1 M 탄산나트륨 용액을 첨가하여 pH를 1에서 9까지 조절하였을 때 팔라듐의 화학종의 변화에 대해 나타난 UV-Vis 결과이다. pH 1에서 PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 주로 존재하였으며 침전된 팔라듐이 확인되지 않았다. pH 3에서 5로 증가할수록 PdCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)를 나타내는 222 nm 피크의 세기가 전반적으로 감소하였으며 pH 7에서 흡광세기가 가장 낮았다. 이는 용액 내 팔라듐 이온이 탄산나트륨과 가수분해 혹은 리간드 치환 반응이 일어나 다핵성종인 PdCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O), Pd(OH)<sub>2</sub> 형태로 침전이 일어났기 때문이라고 사료된다[31].

여과액의 pH가 팔라듐의 환원 및 회수에 미치는 영향을 조사하여 Figure 11에 나타내었다. 여과액의 pH를 1에서 9로 조절한 후 포름산을 넣고 80 °C에서 30분간 회수공정을 수행하였다. 침출액의 pH가 증가할수록 팔라듐 회수율이 증가하였으며 pH 7에서 침출된 팔라듐이 모두 회수되었음을 확인하였다. Lee et al.에 따르면[32], 팔라듐(II) 화합물은 포름산염과

리간드 교환반응을 통해 팔라듐으로 환원되어지며 포름산의 분해반응을 통한 이산화탄소와 수소의 발생으로 회수되었기 때문이다. Harjanto et al.[10]가 제안한 Pd-Cl-H<sub>2</sub>O의 Eh-pH도에 따르면 pH 7 부근에서 용액 내 팔라듐 화합물은 Pd(OH)<sub>4</sub>로 우세하게 존재한다고 밝혔으며, 화합물이 팔라듐 침전 및 회수에 영향을 미쳤을 것으로 보여진다. 따라서 팔라듐 회수율은 팔라듐 다핵성종 형성 정도에 기인하는 것으로 판단된다.

폐촉매와 앞서 최적화된 조건에서 회수된 팔라듐 분말과 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과는 Figure 12에 나타내었다. XRD 분석 결과, 담지 촉매와 회수된 팔라듐 분말에서 2θ = 40.1, 46.4, 67.8°에서 팔라듐의 (111), (200), (220)면을 나타내는 면심입방체의 회절패턴(JCPDS card no. 05-0681) 구조를 보였다[33]. 다음으로 회수된 팔라듐 분말의 결정 크기를 구하기 위해 Scherrer's equation (Equation (15))을 사용하였다[34].

$$d(nm) = \frac{K\lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (15)$$

이때 d는 평균 결정 크기, K는 상수, λ는 X-ray 파장(Cu K<sub>α</sub> = 0.15406 nm), β는 반치전폭, θ는 팔라듐(111)의 피크 위치를

**Table 1.** Composition of the recovered Pd powder by ICP-AES

	Al (ppm)	Pd (ppm)	Pd purity (%)	Pd recovery (%)
Residue	2417	592900	99.6	97.2

나타낸다. (111)면의 측정된 반치전폭은 0.76619으로 Scherrer 식을 통해 회수된 팔라듐의 평균 결정 크기는 13.6 nm로 계산되었다. 또한 (111)과 (200)면에 해당하는 회절피크의 상대강도 값을 측정한 결과 3.81로 이전에 보고된 2.04보다 높은 값을 나타내었다[35]. 이를 통해 회수된 팔라듐은 (111)면을 우세하기 가짐을 확인하였다.

회수된 분말의 팔라듐 함량을 확인하기 위하여 ICP-AES 분석을 실시하였다. Table 1은 회수된 분말의 팔라듐과 알루미늄 함량 및 순도와 회수율을 보여준다. 침출공정 후 분석한 용액의 ICP 결과 알루미늄은 거의 침출되지 않은 것을 확인하였다. 팔라듐의 순도는 99.6%였고 팔라듐 회수율은 97.2%였다. XRD와 ICP 결과를 보았을 때, 회수되어진 팔라듐은 다른 금속의 오염이 고순도로 회수되어졌음을 확인하였고 회수되어진 고순도 팔라듐은 촉매의 전구체, 전자재료, 치과재료 등으로 재사용될 것으로 기대되어진다.

#### 4. 결론

본 연구는 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매로부터 염산 용액을 침출제로 이용한 습식제련공정으로 팔라듐을 선택적으로 침출 및 회수하는 방법을 최적화하였다. 침출율은 염산의 몰농도, 시간, 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 염산 농도 5 M, 과산화수소/차아염소산나트륨 부피비 0.25, 온도 80 °C, 시간 60분, 팽액농도 80 g L<sup>-1</sup>의 침출조건에서 97.2%의 팔라듐 침출율을 보였다. 산화제로 과산화수소와 산화 촉진제로 차아염소산나트륨을 첨가한 습식제련법을 이용하여 환원 전위를 낮춰보다 용이하게 팔라듐을 선택적으로 침출할 수 있었다. 뿐만 아니라 침출용액 내 존재하는 염소 이온의 농도가 팔라듐 침출율에 큰 영향을 미쳤음을 확인하였다. 회수공정에서 환원제로 포름산을 첨가하여 고순도 팔라듐 금속을 회수하였다. pH 7에서 포름산을 첨가하여 80 °C에서 30분 간 교반할 시 99.6% 순도를 가지는 팔라듐 분말을 회수할 수 있었다. 회수공정에서 팔라듐 환원율은 포름산이 수소와 이산화탄소로 분해되는 속도에 의존함을 확인하였다.

#### 감 사

본 연구는 산업통상자원부의 청정생산기반 산업공생 기술개발사업(20003770), 한국생산기술연구원 기관주요사업(KITECH EO-20-0140), 울산광역시(KITECH IZ-20-0540)의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다.

#### References

1. Dai, C., Li, Y., Ning, C., Zhang, W., Wang, X., and Zhang,

C., "The Influence of Alumina Phases on the Performance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Selective Hydrogenation of Benzonitrile to Benzylamine", *Appl. Catal. A: Gen.*, **545**(5), 97-103 (2017).

2. Lott, P., Dolcet, P., Casapu, M., Grunwaldt, J.-D., and Deutschmann, O., "The Effect of Prereduction on the Performance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub> Catalysts during Methane Oxidation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**(28), 12561-12570 (2019).

3. Ivanova, A. S., Slavinskaya, E. M., Gulyaev, R. V., Zaikovskii, V. I., Stonkus, O. A., Danilova, I. G., Plyasova, L. M., Polukhina, I. A., and Boronin, A. I., "Metal-Support Interactions in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for CO Oxidation", *Appl. Catal. B: Environ.*, **97**(1-2), 57-71 (2010).

4. Kim, J. G., "Material Flow and Industrial Demand for Palladium in Korea," *Resour. Conserv. Recycl.*, **77**, 22-28 (2013).

5. Kolliopoulos, G., Balomenos, E., Giannopoulou, I., Yakoumis, I., and Panias, D., "Behavior of Platinum Group Metals during Their Pyrometallurgical Recovery from Spent Automotive Catalysts," *OALib*, **1**, 1-9 (2014).

6. Panda, R., Dinkar, O. S., Jha, M. K., and Pathak, D. D., "Recycling of Gold from Waste Electronic Components of Devices," *Korean J. Chem. Eng.*, **37**(1), 111-119 (2020).

7. Nguyen, T. H., Kumar, B. N., and Lee, M. S., "Selective Recovery of Fe(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III) and Ce(III) from Simulated Leach Liquors of Spent Automobile Catalyst by Solvent Extraction and Cementation," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(9), 2684-2690 (2016).

8. Kim, J. S., Kwon, J. S., Baek, J. H., and Lee, M. S., "Recovery of Palladium (Pd) from Spent Catalyst by Dry and Wet Method and Re-preparation of Pd/C Catalyst from Recovered Pd," *Appl. Chem. Eng.*, **29**(4), 376-381 (2018).

9. Behnamfard, A., Salarirad, M. M., and Veglio, F., "Process Development for Recovery of Copper and Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards with Emphasize on Palladium and Gold Leaching and Precipitation," *Waste Manag.*, **33**(11), 2354-2363 (2013).

10. Harjanto, S., Cao, Y., Shibayama, A., Naitoh, I., Nanami, T., Kasahara, K., Okumura, Y., Liu, K., and Fujita, T., "Leaching of Pt, Pd and Rh from Automotive Catalyst Residue in Various Chloride Based Solutions," *Mater. Trans.*, **47**(1), 129-135 (2006).

11. Angelidis, T. N., "Development of a Laboratory Scale Hydrometallurgical Procedure for the Recovery of Pt and Rh from Spent Automotive Catalysts," *Top. Catal.*, **16**(1-4), 419-423 (2001).



12. Palliyarayil, A., Jayakumar, K. K., Sil, S., and Kumar, N. S., "A Facile Green Tea Assisted Synthesis of Palladium Nanoparticles Using Recovered Palladium from Spent Palladium Impregnated Carbon," *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **62**(1), 60-73 (2018).
13. Lu, J., Dreisinger, D. B., and Cooper, W. C., "Cobalt Precipitation by Reduction with Sodium Borohydride," *Hydrometallurgy*, **45**(3), 305-322 (1997).
14. Trinh, H. B., Lee, J. C., Srivastava, R. R., Kim, S., and Ilyas, S., "Eco-Threat Minimization in HCl Leaching of PGMs from Spent Automobile Catalysts by Formic Acid Prereduction," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**(8), 7302-7309 (2017).
15. Chen, J. P., and Lim, L. L., "Key Factors in Chemical Reduction by Hydrazine for Recovery of Precious Metals," *Chemosphere*, **49**(4), 363-370 (2002).
16. Byun, M. Y., Kim, J. S., Baek, J. H., Park, D. W., and Lee, M. S., "Liquid-Phase Hydrogenation of Maleic Acid over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared via Deposition-Precipitation Method," *Energies*, **12**(2), 284 (2019).
17. So, H. I., Lee, J. E., Cho, Y. C., Ahn, J. W., and Ryu, H. J., "Leaching of Silver (Ag) from Electronic Scrap by Thiourea," *Korean J. Met. Mater.*, **56**(7), 511-517 (2018).
18. Izatt, R. M., Eatough, D., and Christensen, J. J., "A study of Pd<sup>2+</sup>(aq) Hydrolysis. Hydrolysis Constants and the Standard Potential for the Pd, Pd<sup>2+</sup> couple," *J. Chem. Soc. A*, 1301-1304 (1967).
19. Ding, Y., Zheng, H., Li, J., Zhang, S., Liu, B., and Ekberg, C., "An Efficient Leaching of Palladium from Spent Catalysts through Oxidation with Fe(III)," *Materials*, **12**(8), 1205 (2019).
20. Awadalla, F. T., Molnar, R. E., and Riteey, G. M., "Recovery of Platinum Group Metals (PGM) from Acidic Solutions by Reduction Precipitation with Sodium Borohydride," U.S. Patent No. 5,304,233 (1994).
21. Salinas-Rodríguez, E., Hernández-Ávila, J., Rivera-Landero, I., Cerecedo-Sáenz, E., IsabelReyes-Valderrama, M. I., Correa-Cruz, M., and Rubio-Mihi, D., "Leaching of Silver Contained in Mining Tailings, Using Sodium Thiosulfate: A Kinetic Study," *Hydrometallurgy*, **160**, 6-11 (2016).
22. Xie, H., Zhang, L., Li, H., Koppala, S., Yin, S., Li, S., Yang, K., and Zhu, F., "Efficient Recycling of Pb from Zinc Leaching Residues by Using the Hydrometallurgical Method," *Mater. Res. Express*, **6**(7), 075505 (2019).
23. Paiva, A. P., Ortet, O., Carvalho, G. I., and Nogueira, C. A., "Recovery of Palladium from a Spent Industrial Catalyst through Leaching and Solvent Extraction," *Hydrometallurgy*, **171**, 394-401 (2017).
24. Wu, J., Ahn, J., and Lee, J., "Comparative Leaching Study on Conichalcite and Chalcopyrite under Different Leaching Systems," *Korean J. Met. Mater.*, **57**(4), 245-250 (2019).
25. Cao, Y., Harijanto, S., Shibayama, A., Naitoh, I., Nanami, T., Kasahara, K., Okumura, Y., and Fujita, T., "Kinetic Study on the Leaching of Pt, Pd and Rh from Automotive Catalyst Residue by Using Chloride Solutions," *Mater. Trans.*, **47**(8), 2015-2024 (2006).
26. Lefèvre, G., Duc, M., Lepeut, P., Caplain, R., and Fédoroff, M., "Hydration of  $\gamma$ -Alumina in Water and Its Effects on Surface Reactivity," *Langmuir*, **18**(20), 7530-7537 (2002).
27. Dash, B., Das, B. R., Tripathy, B. C., Bhattacharya, I. N., and Das, S. C., "Acid Dissolution of Alumina from Waste Aluminium Dross," *Hydrometallurgy*, **92**(1-2), 48-53 (2008).
28. Puigdomenech, I., <https://www.kth.se/che/medusa/downloads-1.386254> (accessed Nov. 2020)
29. Ojeda M., and Iglesia, E., "Formic Acid Dehydrogenation on Au-Based Catalysts at Near-Ambient Temperatures," *Angew. Chem.*, **121**(26), 4894-4897.
30. Gopinath, R., Babu, N. S., Kumar, J. V., Lingaiah, N., and Prasad, P. S. S., "Influence of Pd Precursor and Method of Preparation on Hydrodechlorination Activity of Alumina Supported Palladium Catalysts," *Catal. Lett.*, **120**(3-4), 312-319 (2008).
31. Balint, I., Miyazaki, A., and Aika, K., "Alumina Dissolution during Impregnation with PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the Acid pH Range," *Chem. Mater.*, **13**(3), 932-938 (2001).
32. Lee, W. J., Hwang, Y. J., Kim, J., Jeong, H., and Yoon, C. W., "Pd<sup>2+</sup>-Initiated Formic Acid Decomposition: Plausible Pathways for C-H Activation of Formate," *ChemPhysChem*, **20**(10), 1382-1391 (2019).
33. Xu, L., Wu, X. C., and Zhu, J. J., "Green Preparation and Catalytic Application of Pd Nanoparticles," *Nanotechnology*, **19**(30), 305603 (2008).
34. Debye, P., "Zerstreung von Röntgenstrahlen," *Ann. Phys.*, **351**(6), 809-823 (1915).
35. Centomo, P., Canton, P., Burato, C., Meneghini, C., and Zecca, M., "Resonant-XRD Characterization of Nanoalloyed Au-Pd catalysts for the Direct Synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Quantitative Analysis of Size Dependent Composition of the Nanoparticles," *Appl. Sci.*, **9**(15), 2959 (2019).