

석유화학 폐촉매로부터 코발트의 분리 및 회수

김종화, 양석진*, 문석민
창원대학교 공과대학 화공시스템공학과, (주)제이테크

Recovery of Cobalt from the wasted petrochemistry catalyst

Jong-Hwa Kim, Suk-Jin Yang and Suk-Min Moon
Dept. Chem. Eng., Changwon Natl. Univ., Jaytech Co., LTD.

1. 서론

원유를 전량 수입에 의존하고 있는 국내의 석유화학공업이지만 유화제품 및 중간체의 생산량은 세계 상위수준을 유지하고 있다. 하지만 석유정제 및 유화 공정 플랜트의 해외 의존도가 높으며, 다양하게 사용되는 촉매 또한 수입 사용 후 반납 또는 폐기라는 안타까운 상황에 놓여있는 것이 현실이다.

근년 석유화학공업에 사용되는 폐촉매 중의 유가금속을 회수하기 위한 다양한 연구가 시도되고 있으나 아직 상업적으로 만족할만한 공정이 개발되지 못하고 있어 자원이 빈곤한 국내의 실정을 감안할 때 안타까운 일이 아닐 수 없다. 최근 국내 기업들이 석유화학 산업에 많은 투자를 하면서 촉매의 사용량이 급격히 증가하여 이에 대한 적극적인 연구가 필요하다고 판단된다.

본 연구에서는 p-크실렌으로부터 합성되어 화학섬유의 원료로 사용되는 테레프탈산의 제조공정에 사용되는 망간-코발트, 브롬계 화합물로 이루어진 폐촉매를 대상으로 선정하여, 코발트를 효율적으로 분리, 회수하고자 하였다.

2. 실험

서론에서 언급한 폐촉매의 시료를 배소하여 유기물을 제거한 후 -200mesh로 파쇄하여 사용하였고, 시료 중의 원소별 화학조성을 확인하기 위하여 X-선 회절, EDX 분석을 통하여 확인하였다. 또한 최적의 배소온도를 결정하기 위하여 TG-DTA 분석을 행하였다.

폐촉매로부터 코발트를 회수하는 방법으로 습식법 처리공정을 적용하였으며, 우선 강산에 의한 함유성분의 침출을 시도하였으며, 아울러 코발트의 선택적 분리를 위하여 아민착체 형성에 의한 침출법을 중심으로 비교하였다. 이에 따라 침출제로 시약급 염산, 암모니아수, 황산암모늄을 단독 또는 혼합하여 침출제로 사용하였다.

침출실험은 시료와 침출액의 고액비를 1:10, 상온에서 교반한 후, 여과하여 여액 중에 용해된 금속이온의 농도를 원자흡광분광도계로서 분석하였다. 이 때 침출액의 농도는 염산 4N을 사용하였으며, 암모니아수, 황산암모늄은 다양하게 농도를 변화시켜가며, 또한 황산암모늄과 암모니아수의 혼합에 의한 침출 향상효과를 살펴보았다.

한편, 각종 침출액으로부터 코발트를 회수하기 위하여 용매추출을 실시하였다. 사용된 추출제는 LIX84 및 PC-88A를 kerosene에 희석하여 농도를 조절하였으며, 코발트 함유용액은 아민착체를 형성하고 있는 침출액을 바로 사용하여 추출율을 살펴보았다.

3. 결 과

본 실험에 사용된 시료는 유기화합물이 표면에 부착되어 침출제와의 효율적인 접촉이 어렵기 때문에 함유된 유기화합물을 배소에 의하여 제거 후 침출시료로 이용하였다. 이 때 배소온도는 TG-DTA의 결과 구하여진 분해온도인 495~525℃ 이상의 조건에서 결정할 수 있었으며, 실험에서는 600℃에서 배소한 것을 사용하였다. 함유된 금속으로는 코발트와 망간이 거의 전량을 차지하며, 미량불순물로서 구리, 철 등이 공존되어 있었기 때문에, 아민착체의 형성에 의한 선택적 침출 실험에서는 Co, Mn, Cu에 대해서만 그 결과를 구하였다.

1)산침출

산에 의한 폐촉매의 침출에 대해서는 유사 연구에서도 찾아볼 수 있듯이 함유된 성분원소의 전체가 침출제의 농도 증가와 더불어 향상됨을 알 수 있었다. 여기서는 그 결과를 생략한다.

2)암모니아수에 의한 침출

시료와 침출제의 고액비 10g/L, 25℃, 200rpm의 조건에서 침출제로서 암모니아수를 이용, 그 농도를 변화시켜 침출하였다. 침출액 중에 용해된 각종 원소의 농도를 Fig. 1에 나타내었다. 아래에서 볼 수 있듯이 코발트의 농도는 침출제의 농도와 더불어 증가하는 경향을 나타내고 있지만, 망간의 침출은 거의 억제되었음을 알 수 있었다. 하지만 전반적인 침출율이 낮아 효과적인 침출의 방법으로 적용시키기에는 부적당하였다.

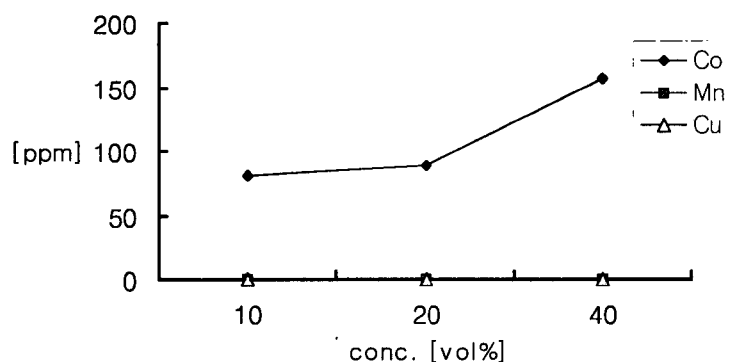


Fig.1 침출에 미치는 암모니아수의 농도변화

3) 황산암모늄에 의한 침출

암모늄염에 의한 침출을 암모니아수의 결과와 비교하기 위하여 황산암모늄을 선택하고 위의 방법과 같은 조건으로 침출제의 농도를 변화시켜가며 조사하였다. 그 결과를 Fig.2에 나타내었다. 침출액 중의 코발트 농도는, 다음의 분리정제 공정인 용매추출에 적용하기에 유리한 수천 ppm의 농도를 나타내었으며, 망간의 침출은 억제되었다. 이들의 결과를 비교하면 두 금속을 선택적으로 침출하기 위해서 황산암모늄을 침출제로 사용하는 것이 침출율의 증가와 더불어 두 금속 간의 선택적 침출 또한 효율적임을 알 수 있었다.

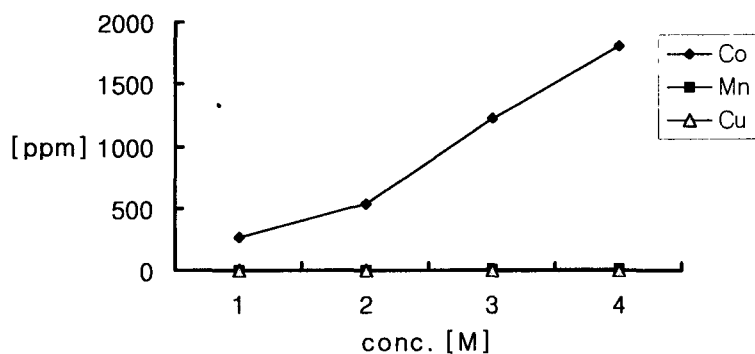


Fig.2 침출에 미치는 황산암모늄의 농도변화

4) 황산암모늄과 암모니아수 혼합액에 의한 침출

황산암모늄의 농도를 2M로 고정하고 암모니아수의 첨가농도를 달리하여 혼합액을 침출액으로 사용하였다. Fig. 3에서 보여주듯이 암모니아를 적당량 첨가한 조건에서는 침출율의 증가가 두드러지나, 일정량 이상에서는 암모니아가 코발트의 침출에 미치는 영향이 크지 않으며, 오히려 망간의 침출이 향상되어 바람직하지 않음을 알았다. 따라서 암모니아의 첨가는 상승효과를 줄 수 있는 10%이하의 조건이 바람직하다고 사료되었다.

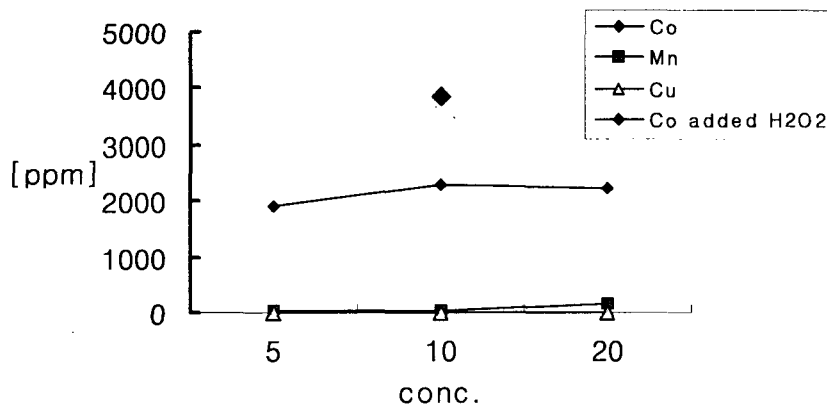


Fig.3 황산암모늄과 암모니아수의 혼합침출액에 의한 침출변화

한편 과산화수소수를 1-2ml 첨가하여 비교하였다. 이 경우 코발트의 침출이 약 1.7배 향상되어 적극적인 침출방법으로 적용가능함을 알 수 있었다.

5) 침출액 중의 코발트 추출

침출액 중의 고농도로 함유된 코발트를 분리 정제에 용매추출법을 적용하였으며, LIX 84, PC-88A의 두 추출제를 사용하였다. Kerosene에 희석하여 농도를 조절한 후 유기상으로 사용하였으며, 2M-황산암모늄 침출액 및 황산암모늄에 암모니아수를 혼합한 계의 침출액을 수용상으로 하여 추출제와 접촉시켰다. 그 결과, 킬레이트 추출제인 LIX 84는 아민착체로 형성된 코발트이온을 약 96-98%의 추출율을 보였으며, 산성추출제인 PC-88A는 약알칼리영역의 두 종류의 침출액과 접촉함으로써 약 94-96%의 추출율을 나타내어 둘다 유리한 추출제로 평가되었다. 따라서 암모늄 염에 암모니아수를 첨가한 계의 침출액은 PC-88A가 효율적이며, 황산암모늄의 침출액으로부터 코발트를 추출하기 위해서는 LIX84가 유리하다고 판단되었다.

4. 결론

석유화학 폐촉매 중의 코발트를 습식공정으로 회수하기 위하여 암모니아수, 황산암모늄을 침출제로 하고, 추출제로 PC-88A 및 LIX84를 이용, 추출분리하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 폐촉매를 배소하는 조건으로는 TG-DTA의 결과로부터 600℃가 적당하였다.
2. 침출제로는 암모니아수, 및 황산암모늄을 사용하였으며, 황산암모늄의 계가 암모니아수와 비교하여 높은 침출율을 보였다. 한편, 두 액을 혼합한 침출제의 혼합조건에서도 효율적인 침출이 가능함을 확인하였다. 또한 소량의 과산화수소수의 첨가에 의하여 침출율이 급격히 상승할 수 있었다.
3. 고액비 1:10의 조건에서 얻은 각종 침출액 중에는 망간의 침출이 억제되고 코발트의 선택적 침출이 가능하며, 이후의 분리공정에 유리하게 적용할 수 있음을 알 수 있었다.
4. 아민착체로 형성된 코발트의 침출액으로부터 코발트를 추출하기 위하여 산성추출제인 PC-88A 및 킬레이트추출제인 LIX84를 사용하였다. 침출액을 조절하지 않은 조건에서 두 추출제 모두 95% 이상의 추출율을 보여 효율적인 침출이 가능함을 알았다.