

石油化學 廢觸媒로부터 過酸化水素를 還元劑로 이용한 有價金屬의 黃酸浸出

朴庚鎬* · 孫廷秀** · 金鍾錫***

韓國地質資源研究院 資源活用研究部

Sulfuric Acid Leaching of Valuable Metals from Spent Petrochemical Catalyst using Hydrogen Peroxide as a Reducing Agent

Kyung-Ho Park*, Jeong-Soo Sohn** and Jong-Seok Kim***

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division

要　　約

석유화학 폐촉매의 유가금속을 회수하기 위하여 과산화수소를 환원제로 사용하여 코발트, 망간, 철의 황산침출거동을 조사하였다. 유가금속의 침출은 반응시작 30분 이내에 모두 이루어졌으며, 고액농도 10 g/L, 0.5N H₂SO₄, 25°C, 30분 300 rpm에서 과산화수소를 0.027 mol/L 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우에 비해 망간, 코발트, 철의 침출율이 24.9%, 20.6%, 30.1%에서 93.0%, 87.0%, 100%로 각각 향상되었다. 황산농도가 0.5N H₂SO₄까지 증가함에 따라 각 금속들의 침출율은 증가하였으며, 그 이상의 농도에서는 일정한 침출율을 나타내었다. 한편, 반응온도가 증가할수록 망간, 코발트, 철의 침출율이 감소하는 경향을 보였다.

주제어: 석유화학 폐촉매, 과산화수소, 환원제, 황산침출, Mn, Co

ABSTRACT

Sulfuric acid leaching of Mn, Co and Fe from spent petrochemical catalyst was performed using hydrogen peroxide as a reducing agent. Low extraction of Mn, Co and Fe was obtained by only sulfuric acid. When hydrogen peroxide were added as a reducing agent, the high extraction of these metals could be obtained. Different from ordinary leaching, the extraction percentages of metal components decreased with elevating leaching temperature in this process. Under the optimum condition, the extraction percentages of Mn, Co and Fe were 93.0%, 87.0% and 100% respectively.

Key words: Spent petrochemical catalyst, Hydrogen peroxide, Reducing agent, Sulfuric acid leaching, Cobalt, Manganese

1. 서　　론

최근 국내기업들이 석유화학산업에 많은 투자를 하면서 석유화학 제품생산에 쓰이는 촉매의 사용량이 급격히 증가하고 있으며, 1991년을 기준으로 1억 달러에 육박하고 있다. 석유화학공업에서 발생하는 폐촉매에는 귀금속과 희유금속을 포함하고 있어 이를로부터 백금, 팔

라듐, 몰리브덴 등의 유가금속을 회수하는 연구가 진행되어 왔다.^{1,2)} 그러나 석유화학공업 폐촉매 중 Mn-Co 계 석유화학 폐촉매의 재활용에 대한 연구는 체계적으로 진행된 바가 없으므로 본 연구에서는 폴리에스터 원료인 TPA(Terephthalic acid)를 p-xylene의 액상산화로 합성시킬 때 사용되는 촉매를 대상으로 Mn, Co를 회수하기 위한 실험을 수행하였다. 공기산화법으로 테레프탈산을 제조할 때 사용되는 촉매는 CMB(Cobalt Manganese Bromide)라고 불리며 Co 3%, Mn 6%, Br 15.3%를 포함하고 있는 초산망간, 초산코발트, 브롬화

* 2001년 1월 16일 접수, 2001년 3월 13일 수리

† E-mail: *khpark@kigam.re.kr, **jss@kigam.re.kr,
***kjs0923@netian.com

Table 1. Chemical compositions of spent petrochemical catalyst

Element	Mn	Co	Na	Fe	Al	K	Mg	Zn	Ni	Cu
wt. (%)	27.86	16.12	4.21	3.54	3.19	0.45	0.44	0.13	0.11	0.058

메틸 혼합물로 국내 CMB 폐촉매의 연간 사용량은 발표된 통계는 없으나 12,000~15,000톤에 이를 것으로 추정된다.

이러한 CMB 폐촉매는 안정화를 위하여 배소후 폐기되며 이때의 주 구성성분은 화학적으로 안정한 망간산화물이기 때문에 일반적인 산침출로서는 유기금속의 침출율이 매우 낮아 이에 대한 개선방안이 필요하다. 한편 망간산화물로 이루어진 망간단괴 및 코발트-rich 클러스터의 산침출시 환원제의 첨가가 침출율 향상에 많은 영향을 미친다는 사실이 연구자들에 의해 보고된 바 있다.³⁻⁵⁾ 이 경우 망간이 이산화망간으로 되어있어 환원제에 의해 이산화망간이 환원 파괴되어 침출이 이루어지는 것으로, 사용된 환원제로는 Fe^{2+} , 아황산이온, 과산화수소 그리고 활성탄 등이 있다.

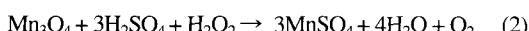
본 연구에서는 망간산화물이 주성분인 Mn-Co계 폐촉매로부터 망간 및 코발트를 회수하기 위한 기초연구로서 과산화수소를 환원제로 사용하여 황산용액 중에서 망간, 코발트, 철의 침출거동을 조사하였다.

2. 이론적 배경

일반적으로 과산화수소는 산화제로 널리 알려져 있다. 그러나 망간산화물과 같은 강산화물과 공존할 경우 과산화수소는 산화제가 아닌 환원제로 작용을 하는 양쪽 성 물질이다.

다음의 반응식 (1)과 (2)는 망간산화물에 대하여 과산화수소가 환원제로 작용하여 침출되는 것을 나타내고 있다. 반응식 (1)에서 보는 바와 같이 +4가의 망간이 과산화수소에 의해 황산에 침출이 잘되는 +2가로 환원되는 과정을 나타내었으며, 마찬가지로 반응식 (2)도 망간이 과산화수소에 의해 황산에 침출이 잘되는 +2가로 환원되는 과정을 나타내었다.^{3,4)}

반응식 (1)과 (2)의 경우 이론적인 과산화수소의 필요량은 각각 0.018 mol H_2O_2 /1 g Mn, 0.006 mol H_2O_2 /1 g Mn임을 알 수 있다.



3. 시료 및 실험방법

3.1. 시료

본 연구의 시료는 석유화학공정에서 사용한 폐촉매를 배소한 후 -200 mesh로 과쇄하여 사용하였고, 시료의 원소별 화학조성은 Table 1 과 같다. Table 1에서 보는 바와 같이 시료인 폐촉매는 Mn과 Co가 금속 성분 대부분을 차지하고 있고, 이외에 Na, Fe 그리고 Al 등의 금속을 포함하고 있다.

Fig. 1은 폐촉매 시료의 XRD(MPD, Philips Co.) 패턴을 분석한 결과로 그림에서 보는 바와 같이 환원시키고자 하는 폐촉매의 주성분인 망간이 Mn_3O_4 형태 산화물로 존재하고 있음을 알 수 있다.

3.2. 실험장치

폐촉매로부터 유기금속의 침출실험은 5구 1 L 용량의 pyrex 반응조에서 수행하였다. 온도는 자동온도조절장치에 의하여 일정하게 유지하였고, 가열멘틀을 이용하여 반응조를 가열하였다. 침출액 교반은 교반기에 반달모양의 테프론 패들(직경 60 mm)을 장착하여 사용하였고, 고온반응시 침출용액의 증발을 방지하기 위하여 환류응축기(reflux condenser)를 반응조에 설치하였다. 일정시간 간격으로 시료 채취시 입자들이 용액과 함께 채취되므로 채취후 여과지(Whatman 2종)를 이용하여 고액 분

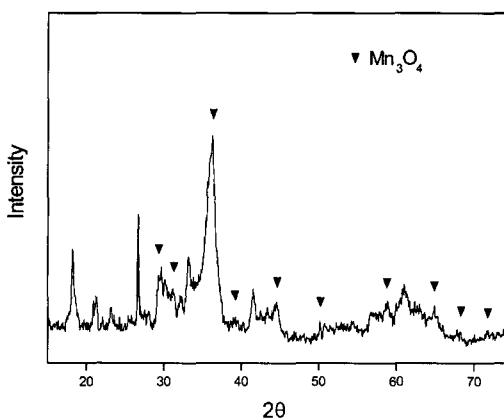


Fig. 1. XRD pattern of spent petrochemical catalyst.

리하였다.

3.3 실험방법 및 분석

폐촉매의 유가금속 침출실험은 침출시작후 일정시간 간격으로 샘플을 채취하였고, 침출제로 사용한 황산의 농도를 0.5, 1, 1.5 그리고 2N로 변화시켰으며, 금속 침출시 환원제의 영향을 알아보기 위하여 투여하는 환원제로 과산화수소(H_2O_2)의 양을 변화시켜 침출실험을 수행하였다. 또한 침출온도의 영향을 알아보기 위해 25, 40, 50, 60 그리고 70°C로 침출온도를 변화시켰고, 침출시 교반기의 회전은 300 rpm으로 고정하여 침출실험을 수행하였다. 채취한 샘플은 고액분리후 ICP(JY38 plus, Jobin-Yvon Co., UV 25, Labtest Co.)와 AAS(AA_400, Varian Co.)를 이용하여 침출용액중 망간, 코발트 그리고 철의 양을 분석하였다.

금속의 침출율은 폐촉매 배소산물의 성분별 화학분석 한 결과와 침출액중 성분별 침출농도로부터 다음과 같이 백분율로 계산하였다.

$$\text{침출율}(\%) = \frac{\text{침출된 금속량(g)}}{\text{폐촉매 배소산물중에 포함되어 있는 금속량(g)}} \times 100$$

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 침출제 영향

Fig. 2(a) 에는 환원제를 첨가하지 않은 조건에서 고액농도 10 g/L, 25°C에서 H_2SO_4 의 농도를 변화시켜 망간, 코발트 그리고 철의 침출율을 나타내었다. 망간의 침출율은 H_2SO_4 농도 0.5, 1.0, 1.5 그리고 2.0N에서 21.0, 20.8, 21.3 그리고 22.2%로 H_2SO_4 농도변화에 관계없이 일정한 침출율이 나타났다. 코발트의 경우도 마찬가지로 H_2SO_4 농도 0.5, 1.0, 1.5 그리고 2.0N에서 20.4, 20.5, 20.5 그리고 21.1%로 H_2SO_4 농도 변화에 관계없이 일정한 침출율이 나타났다. 철의 경우는 H_2SO_4 농도 0.5, 1.0, 1.5 그리고 2.0N에서 침출율이 42.9, 68.9, 72.1 그리고 74.3%로 H_2SO_4 농도가 증가함에 따라 침출율도 함께 증가되는 것으로 나타났다.

Fig. 2(b) 에는 고액농도 10 g/L, 25°C에서 HCl의 농도를 변화시켜 망간, 코발트 그리고 철의 침출율을 나타내었다. 망간과 코발트는 황산과 달리 염산 농도가 증가함에 따라 침출율도 함께 증가하는 것으로 나타났고, 철의 경우도 황산과 마찬가지로 염산 농도가 증가함에

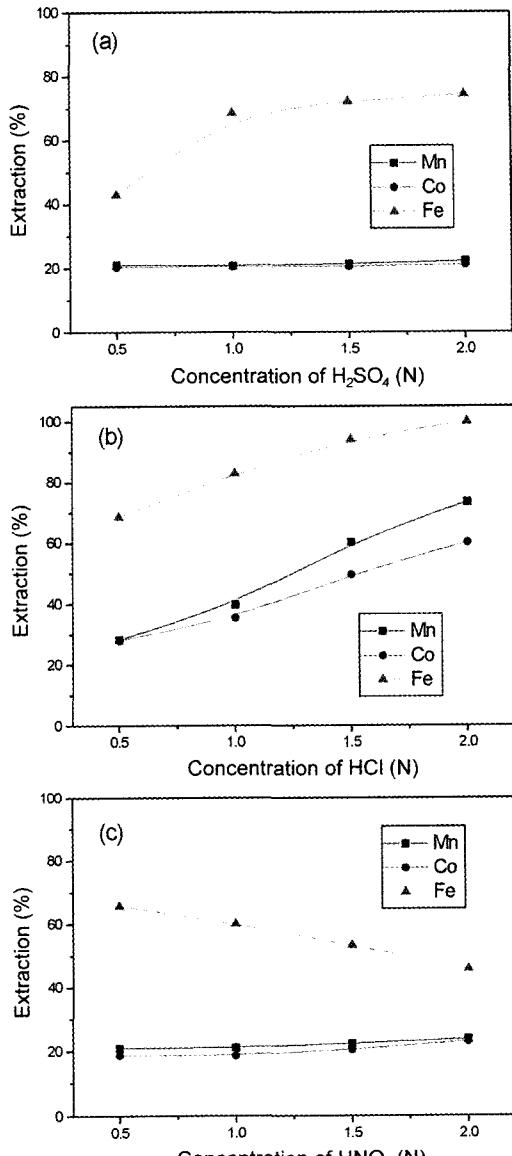


Fig. 2. (a); Effect of H_2SO_4 concentrations on extraction of valuable metals without reducing agent, (b); Effect of HCl concentrations on extraction of valuable metals without reducing agent, (c). Effect of HNO_3 concentrations on extraction of valuable metals without reducing agent.

따라 침출율도 함께 증가하였으며, 최고 100%의 침출율이 나타났다.

Fig. 2(c) 에는 고액농도 10 g/L, 25°C에서 HNO_3 의 농도를 변화시켜 망간, 코발트 그리고 철의 침출율을 나

타내었다. 망간과 코발트는 황산과 마찬가지로 질산 농도가 증가함에 침출율이 서서히 증가하지만 거의 일정한 침출율이 나타났고, 철의 경우는 질산 농도가 증가함에 침출율이 서서히 감소하는 것으로 나타났다.

이상과 같은 결과로 폐촉매에서 유가금속을 침출할 경우 HCl에서 가장 높은 침출율이 나타났다. 하지만 사용하기에 위험 부담이 적고, 가격도 저렴하며, 침출율을 황산염 형태로 제조하기 위하여 침출제로 H_2SO_4 을 선택하여 추후 실험을 수행하였다.

4.2. 반응시간의 영향

Fig. 3(a)는 황산농도 0.5N, 25°C 그리고 고액농도 10 g/L에서 환원제를 사용하지 않은 상태에서 반응시간 변화에 따른 망간, 코발트 그리고 철의 침출율을 나타낸 것이다. 망간의 침출율은 반응시간 15분에서 20.4%,

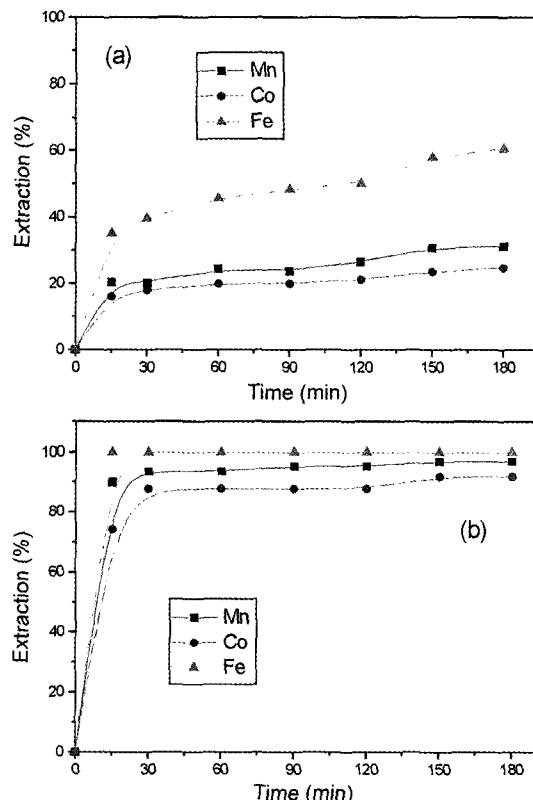


Fig. 3. (a); Effects of reaction time on valuable metals without reducing agent (10 g/L S/L, 0.5N H_2SO_4 , 25°C, 300 rpm), (b); Effects of reaction time on valuable metals without reducing agent (10 g/L S/L, 0.5N H_2SO_4 , 0.36 mol/L H_2O_2 , 25°C, 300 rpm).

30분에서 20.1%로 나타났고, 이후 180분까지 30분과 거의 일정한 침출율이 나타났다. 코발트의 경우 반응시간 15분에서 16.1%, 30분에서 18.0%로 나타났고, 망간의 경우와 마찬가지로 이후 반응시간 모두에서 침출율이 소폭의 증기를 보이기는 하지만 반응시간 30분과 동일한 침출율이 나타났다. 철의 침출율은 반응시간 15분에서 35.2%, 30분에서도 39.7%로 나타났고, 이후 반응시간 180분까지 완만한 침출율 증가가 나타났다.

Fig. 3(b)은 황산농도 0.5N, 25°C, 고액농도 10 g/L에서 환원제로 과산화수소 0.036 mol/L를 투입하였을 경우 반응시간 변화에 따른 망간, 코발트 그리고 철의 침출율을 나타낸 것이다. 망간의 침출율은 반응시간 15분에서 89.8%, 30분에서 93.4%로 나타났고, 이후 반응시간 180분까지의 침출율이 30분과 거의 동일하게 나타났다. 이 결과로 보아 반응시작 30분 이내에 대부분의 침출반응이 이루어 진 것으로 생각된다. 코발트의 침출율은 반응시간 15분에서 74.2%, 30분에서 87.7%로 나타났다. 코발트 침출도 망간의 경우와 마찬가지로 30분 이후의 반응시간에서도 동일한 침출율이 나타났다. 철의 침출율은 반응시작 15분이 경과한 후 100%, 30분에서 100%로 나타났고, 이후 반응시간에서도 100%의 침출율을 나타냈다. 이상과 같은 결과를 Fig. 3(a)와 비교해 보면 과산화수소의 투입으로 모든 유가금속의 침출율이 크게 향상되었고, 반응시작 30분 이내에 대부분의 침출반응이 이루어짐을 알 수 있었다.

4.3. 과산화수소양의 영향

Fig. 4에는 고액농도 10 g/L, 0.5N H_2SO_4 , 25°C,

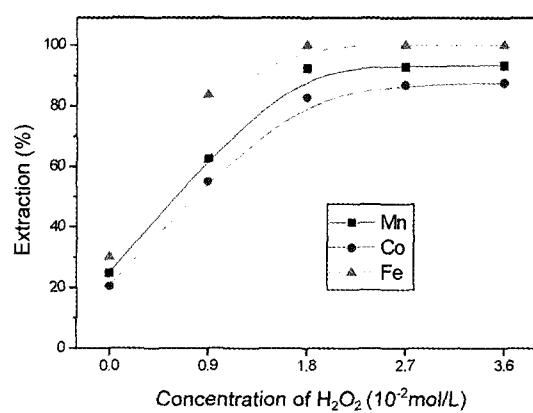


Fig. 4. Effects of H_2O_2 concentration on valuable metals (10 g/L, 0.5N H_2SO_4 , 25°C, 300 rpm).

300 rpm에서 과산화수소의 양을 변화시켜 망간, 코발트 그리고 철의 침출율을 나타내었다. 망간의 침출율은 과산화수소의 양이 0, 0.009 그리고 0.018 mol/L까지 증가하면서 침출율이 24.9, 62.7 그리고 92.5%로 점차적인 증가가 나타난 이후 과산화수소가 0.027, 0.036 mol/L까지 증가하면서 침출율이 각각 93.0, 93.4%로 일정하게 나타났다. 코발트의 경우도 마찬가지로 과산화수소 양이 0.018 mol/L까지 증가하면서 82.8%까지 점차적으로 침출율이 증가하였고, 과산화수소가 0.027, 0.036 mol/L까지 증가하면서 망간과 마찬가지로 약 87.0, 87.7%의 일정한 침출율을 보여 주었다. 철의 경우는 과산화수소 투입량 0, 0.009 mol/L에서 30.1, 83.7%의 침출율이 나타난 후 과산화수소 투입량 0.018, 0.027 그리고 0.036 mol/L에서 모두 100%의 침출율이 나타났다. 이상과 같은 결과로부터 과산화수소의 양이 0.027 mol/L 정도이면, 0.5N H₂SO₄, 반응시간 30분의 조건에서 폐촉매의 유기금속 침출이 효과적으로 이루어짐을 알 수 있었다.

폐촉매의 망간형태가 Mn₃O₄로 되어있어 과산화수소를 투입하므로서 +2가로 환원되어 황산침출이 원활이 이루어졌다. 환원제의 양을 식 (2)에 나타난 바와 같이 이론적 필요량은 0.017 mol/L이고, 실험을 통해 확인된 과산화수소 양은 0.018 mol/L이상에서 망간, 코발트 그리고 철의 침출율이 일정하게 나타난 것으로 보아 폐촉매에서 금속의 침출반응이 완전히 일어난 것으로 판단된다.

4.4. 황산농도의 영향

Fig. 5 에는 고액농도 10 g/L, 0.027 mol/L H₂O₂, 25°C,

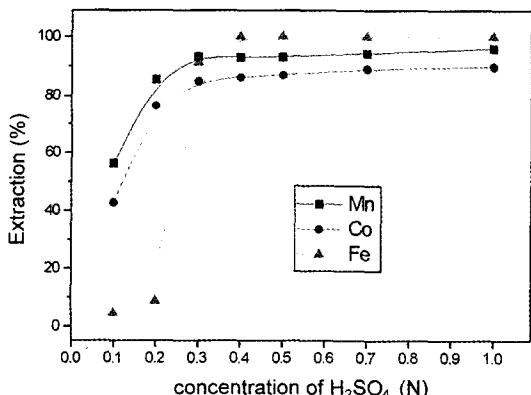


Fig. 5. Effects of H₂SO₄ concentration on valuable metals (10 g/L S/L, 0.027 mol/L H₂O₂, 25°C, 30 min, 300 rpm).

반응시간 30분에서 황산농도 변화에 대한 망간, 코발트 그리고 철의 침출율을 나타내었다. 망간의 황산농도 변화에 대한 침출율을 보면 황산농도가 0.3N까지 증가하면서 침출율도 56.4%에서 93.3%까지 증가하다가 이후 황산농도가 0.4N에서 1N까지 증가하면서 침출율이 약 95%로 일정하게 나타났다. 코발트의 경우도 마찬가지로 황산농도가 0.3N로 증가하면서 침출율도 42.8%에서 84.8%로 함께 증가하다가 이후 황산농도가 0.4, 0.5, 0.7, 1N로 증가하면서 침출율이 86.3, 87.0, 89.1, 89.8%로 거의 일정하게 나타났다. 철의 경우 황산농도가 0.1, 0.2 그리고 0.3N로 증가하면서 침출율도 4.4, 8.7 그리고 91.3%로 함께 증가하다가 황산농도가 0.4N에서 100%의 침출율이 나타난 이후 1N까지 100%의 침출율이 계속 유지되어 나타났다. 0.3N H₂SO₄이하의 낮은 황산농도에서 철의 침출율이 망간과 코발트에 비해 다소 떨어지는 것은 과산화수소에 의해 산화된 철의 일부가 Fe(OH)₃로 침전하였기 때문이다. 이와 같은 결과에서 황산농도가 0.5N이면, 고액농도 10 g/L, 0.027 mol/L H₂O₂, 25°C, 반응시간 30분의 조건에서 폐촉매의 유기금속 침출이 매우 효과적일 것으로 판단된다.

4.5. 반응온도의 영향

Fig. 6 에는 고액농도 10 g/L, 0.5N H₂SO₄, 0.027 mol/L H₂O₂에서 30분 동안 반응온도를 25, 40, 50, 60°C 그리고 70°C로 변화하여 반응온도에 대한 망간, 코발트 그리고 철의 침출율을 나타내었다. 망간의 경우 25°C에서 침출율이 93.0%였고, 반응온도가 70°C까지 증가하면서 침출율이 86.9%까지 감소하였다. 코발트의 경우도 25°C에서 침출율이 87.0%였고, 망간과 마찬가지

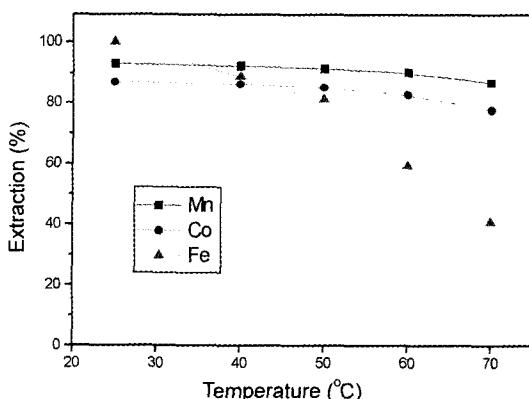


Fig. 6. Effects of temperature on valuable metals (10 g/L S/L, 0.5N H₂SO₄, 0.027 mol/L H₂O₂, 300 rpm).

로 반응온도가 70°C로 증가하면서 침출율은 77.6%로 감소하였다. 철 침출율도 망간과 코발트와 마찬가지로 25°C에서 100%로 나타난 후 반응온도가 70°C까지 증가하면서 침출율이 감소하여 40.7%로 나타났다. 이와 같이 온도가 증가하면서 침출율이 감소하는 것은 Kawahara와 Mitsuo 등이 환원제로 과산화수소를 첨가하여 망간단괴에서 유기금속을 황산침출한 실험에서 반응온도가 증가함에 따라 금속 침출율이 감소한다고 보고한 바와 일치하는 것으로 온도의 증가에 따라 환원제로 첨가한 과산화수소가 파괴되어 유기금속의 침출율이 감소한 것으로 사료된다.^{3,4)}

4.6. 고액농도 증가에 따른 침출율 변화

일정부피의 침출용액내에 침출되는 금속의 양을 증가시키기 위해 고액농도, 황산농도 및 과산화수소의 양을 증가시켜 폐촉매로부터 망간, 코발트 및 철을 침출하였다. Fig. 7(a)에는 고액농도 100 g/L, 1.5N H₂SO₄, 25°C, 반응시간 30분에서 과산화수소 양을 고액농도에 비례하게 변화시켜 망간, 코발트 및 철의 침출율을 나타내었다. 망간과 코발트의 경우 과산화수소의 양 0.18 mol/L 까지 침출율이 증가하다가 이후로 과산화수소의 양은 계속 증가하지만 침출율은 약 70%로 일정하게 나타났다. 그리고 철의 경우 0.09 mol/L까지 과산화수소의 양이 증가하면서 침출율도 함께 증가하다가 이후로 과산화수소의 양이 증가하였지만 오히려 침출율이 감소하게 나타났다. 이것은 과산화수소의 양이 0.18 mol/L에서부터 침출용액의 pH가 3 이상으로 증가하면서 침출된 철 성분이 수산화물 형태의 화합물을 형성하여 침전되므로 침출율이 감소한 것으로 사료된다.

Fig. 7(b)에는 고액농도 100 g/L, 2.0N H₂SO₄, 25°C, 반응시간 30분에서 과산화수소 양을 고액농도에 비례하게 변화시켜 망간, 코발트 및 철의 침출율을 나타내었다. 망간과 코발트의 경우 Fig. 7(a)와 유사한 경향이 나타났다. 과산화수소의 양 0.18 mol/L까지 망간, 코발트의 침출율이 증가하다가 이후 과산화수소의 양이 증가하면서 두 금속 모두 약 87%의 침출율로 일정하게 나타났다. 철의 경우도 마찬가지로 과산화수소 양 0.18 mol/L 까지 침출율이 증가하다가 과산화수소 양이 계속 증가하는 동안 침출율은 약 60%로 일정하게 나타났다.

Fig. 7(c)에는 고액농도 100 g/L, 2.5N H₂SO₄, 25°C, 반응시간 30분에서 과산화수소 양을 고액농도에 비례하게 변화시켜 망간, 코발트 및 철의 침출율을 나타내었다. 망간, 코발트 그리고 철의 경우 모두 Fig. 7(a)와 유

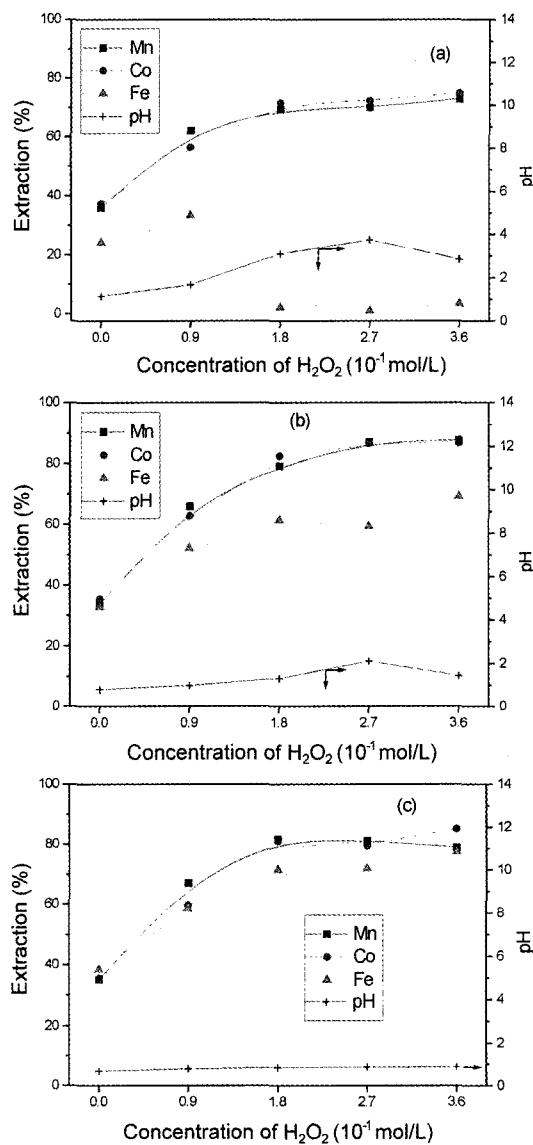


Fig. 7. (a); Effect of hydrogen peroxide on extraction of valuable metals (1.5N H₂SO₄, 100 g/L S/L, 25°C, 30 min), (b); Effect of hydrogen peroxide on extraction of valuable metals (2.0N H₂SO₄, 100 g/L S/L, 25°C, 30 min), (c); Effect of hydrogen peroxide on extraction of valuable metals (2.5N H₂SO₄, 100 g/L S/L, 25°C, 30 min).

사한 경향이 나타났다. 과산화수소의 양 0.18 mol/L까지 망간, 코발트와 철의 침출율이 모두 증가하다가 이후 과산화수소의 양이 증가하면서 망간과 코발트는 침출율이 약 80%로, 철은 약 75% 침출율로 일정하게 나타났다.

이와 같은 결과에서 침출농도를 증가시키기 위해 고 액농도 100 g/L, 2.0N H₂SO₄, 25°C, 반응시간 30분에서 과산화수소 양 0.27 mol/L를 첨가할 경우 망간, 코발트 및 철이 각각 87%, 87%, 70%의 침출율이 나타난 것으로 보아 이 조건에서 침출농도가 크게 향상될 것으로 생각된다.

5. 결 론

석유화학 폐촉매로부터 과산화수소를 환원제로 첨가하여 유기금속을 황산침출한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폐촉매의 구성성분은 망간과 코발트, 철이 각각 27.9%, 16.1%, 3.5% 이었으며, 망간은 Mn₃O₄ 형태로 존재하였다.
2. 과산화수소를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우에 비해 망간, 코발트, 철의 침출율이 크게 향상되었다.
3. 침출반응시작 30분이내에 망간, 코발트, 철의 침출이 대부분 이루어졌으며, 일반적인 침출과 달리 반응온도가 증가함에 따라 망간, 코발트, 철의 침출율이 감소하였다.
4. 침출 최적조건은 고액농도 10 g/L, 0.5N H₂SO₄, 0.027 mol/L H₂O₂, 25°C, 300 rpm, 30분이며, 망간, 코발트, 철의 침출율은 각각 93.0%, 87.0%, 100% 이었다.



朴 庚 鎬

- 1976년 연세대학교 금속공학과 학사
- 1979년 연세대학교 금속공학과 석사
- 1987년 호주 Monash Univ. 화학공학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원재활용사업단 책임연구원

참고문헌

1. “폐촉매로부터 백금족 금속의 회수 기술 개발”, 한국자원 연구소 연구보고서 (1995).
2. F. K. Letowski & P. A. Distin : “Platinum and Palladium Recovery from Spent Catalysts by Aluminum Chloride Leaching”, International Symposium on Recycle and Secondary Recovery of metals, TMS, 735-745 (1985).
3. 河原正泰, 満尾利晴 : “過酸化水素を用いたマンガンノジュールの還元希硫酸浸出”, 資源?素材學會誌, 108(5), 396-401 (1992).
4. 芝田隼次, 巨 高志, 新苗正和 : “還元剤として亞硫酸ナトリウムおよび過酸化水素を用いたコバルトトリッキクスト의 硫酸浸出”, 資源處理技術, 45(2), 59-63 (1998).
5. 芝田隼次, 巨 高志, 新苗正和 : “還元剤として過酸化水素および亞硫酸ナトリウムを用いたコバルトトリッキクスト의 鹽酸浸出”, 資源と素材, 115(1), 29-34 (1999).



孫 廷 秀

- 1985년 서울대학교 자원공학과 학사
- 1987년 서울대학교 자원공학과 석사
- 1992년 서울대학교 자원공학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원재활용사업단 선임연구원



金 鍾 锡

- 1997년 충남대학교 천문우주과학과 이학사
- 2000년 청주대학교 환경공학과 공학석사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부 인턴연구원