

## 自動車 廢觸媒로부터 鹽酸浸出에 의한 白金族 金屬의 回收

\*李在天 · 鄭鎮己 · 金珉奭 · 金炳洙 · 金致權

韓國地質資源研究院, 資源活用素材研究部

### Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalysts by Hydrochloric Acid Leaching

\*Jae-chun Lee, Jin-ki Jeong, Min-Seuk Kim, Byung-su Kim and Chi-Kwon Kim

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM), Daejeon, Korea 305-350

#### 요 약

산화제로 질산 또는 하이포아염소산나트륨을 사용하는 염산침출에 의하여 자동차 폐촉매로부터 백금, 팔라듐 및 로듐 등의 백금족 금속을 추출하는 연구를 수행하였다. 산화제의 종류 및 주입량, 반응시간, 광액농도가 백금족 금속의 추출에 미치는 영향을 조사하였다. 침출액으로부터 백금족 금속은 알루미늄을 환원제로 사용하는 세멘테이션법으로 회수하였다. 하이포아염소산나트륨을 산화제로 사용하였을 때 백금족 금속의 추출율이 더 높았으며 최적침출조건은 염산농도 8 M, 하이포아염소산나트륨 첨가량 1.4 mole, 침출온도 90°C, 침출시간 180분, 광액농도 400 g/L 이었다. 이 조건에서 백금, 팔라듐 그리고 로듐의 추출은 각각 96.1%, 93.6%, 77.3%이었다. 백금족 금속의 28당량인 2.0 g의 알루미늄을 첨가하였을 때 백금, 팔라듐 그리고 로듐은 각각 98%, 98.8% 그리고 65.3%가 환원되었다.

**주제어:** 자동차 폐촉매, 백금족 금속, 염산침출, 회수

#### Abstract

The extraction of platinum group metals such as Pt, Pd and Rh from spent automobile catalyst has been investigated by leaching in HCl solutions using HNO<sub>3</sub> or NaOCl as a oxidant. The effect of type and amount of oxidant, reaction time and pulp density on the extraction of platinum group metals was examined. Platinum group metals were recovered by the cementation method using aluminum as a reducing agent. The extraction ratio was higher when NaOCl was used as a oxidant. The optimum leaching conditions were obtained to be: HCl 8 M, the amount of NaOCl 1.4 mole, leaching temperature 90°C, leaching time 180 minutes, pulp density 400 g/L. Under the optimum conditions obtained, the extraction of Pt, Pd and Rh were 96.1%, 93.6% and 77.3%, respectively. With the addition of 2.0 g of aluminum which corresponds to 28 equivalent the reduction were 98% for Pt, 98.8% for Pd and 65.3% for Rh, respectively.

**Key words :** spent automotive catalyst, platinum group metals, hydrochloric acid leaching, recovery

#### 1. 서 론

자동차보급의 증가에 의한 대기오염이 심각하여짐에 따라 자동차배기가스에 대한 규제가 시작되었으며 1975

년부터 미국과 일본에서 가솔린 승용차에 자동차배기가스정화 촉매전환기(automotive exhaust catalytic converters)를 부착하게 되었다.<sup>1,2)</sup> 한국의 경우 1987년부터 촉매전환기의 장착을 의무화하였다. 자동차배기가스가 촉매전환기를 통과하면서 CO와 HC는 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 산화되고 NO<sub>x</sub>는 N<sub>2</sub>로 환원됨으로서 배기가스에 의한 오염이 방지된다.<sup>3)</sup> 자동차배기가스정화촉매전환기에 내장되어

\*2004년 8월 5일 접수, 2004년 9월 24일 수리

\*E-mail: jcllee@kigam.re.kr

있는 촉매는 사용하는 담체의 형상에 따라서 구슬형과 monolith honeycomb형으로 구분되는데 현재는 대부분 monolith honeycomb형을 채택하고 있다.<sup>2)</sup> Monolith형 자동차 촉매는 Mg-cordierite( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) 또는 Fe-cordierite( $2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )로 구성된 honeycomb상의 세라믹스 구조체를 담체로 사용하는데 표면에 다공성의  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 겔 코팅(gel coat)이나 담지(wash coat)되어 있으며, 넓은 표면을 제공해 주는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 100~150  $\mu\text{m}$ 의 백금족 금속 미립자들이 분산되어 있다.<sup>4)</sup>

자동차 촉매로 사용되고 있는 백금족 금속들은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 등이며 촉매에 장전되는 백금족 금속의 함량과 혼합비는 자동차 제조사 및 차종에 따라 달라진다. 초기에는 Pt-Pd의 2원 촉매가 주로 사용되었으나  $\text{NO}_x$ 에 대한 규제가 강화되면서 로듐이 함유된 Pt-Rh, Pd-Rh 및 Pt-Pd-Rh의 3원 촉매를 사용하게 되었다. 그리고 점점 더 엄격하여지는 배기가스 규제에 인하여 촉매에 장전되는 백금족 금속의 함량이 증가하는 추세이다. 자동차 촉매를 위한 백금족 금속의 수요는 1994년도에 약 100톤이었으나 2003년도에는 240톤 정도로 10년 동안 약 2.4배의 증가율을 보였다.<sup>5)</sup>

이와 같이 자동차 촉매로서 백금족 금속의 수요가 계속적으로 증가하고 있지만 부존자원이 빈약하고 매장량이 고갈되어 감에 따라 고가인 백금족 금속의 리사이클링에 대한 관심이 높아지고 있다. 폐기되는 자동차로부터 수집한 자동차 폐촉매로부터 백금족 금속의 회수량은 1994년도에 13톤 정도이었으나 2003년도에는 약 37톤으로서 그 수요량의 약 15% 정도를 리사이클링하고 있다. 특히 미국의 경우 2003년도에 자동차 폐촉매로부터 13.4톤의 백금을 회수하였으며 이것은 자동차 촉매를 위한 백금 수요의 약 50%에 달하는 양이다.<sup>5)</sup> 그러나 우리나라의 경우 수집된 자동차 폐촉매의 대부분을 외국으로 반출하고 있는 실정이다.

자동차 폐촉매에 함유되어 있는 백금족 금속은 큰 표면적을 가진 난용성의  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 미립자로 분산되어 있기 때문에 추출하기 어렵다. 따라서 고도의 추출기술이 요구된다. 지금까지 개발된 방법은 i) 습식야금법, ii) 건식야금법, iii) 기상휘발법등 크게 3가지로 분류할 수 있다.<sup>1,4,6)</sup> 이 방법들 중에서 습식법은 20~60톤/월의 자동차 폐촉매를 처리하는 소규모 공정에 적합한 방법으로서 주로 염산(HCl)을 침출제로 사용하여 백금족 금속을 회수한다.<sup>7-10)</sup> 산에 난용성인 백금족 금속들은 질산( $\text{HNO}_3$ ), 염소산나트륨( $\text{NaClO}_3$ ), 하이포아염소산나트륨

(NaOCl) 그리고 염소가스( $\text{Cl}_2$ ) 등과 같은 산화제의 존재 하에 염산에 의하여 용해된다. 산화제로 질산을 사용하여 염산으로 자동차 폐촉매를 침출하는 경우 로듐의 침출율이 낮은 것이 단점이며 침출잔사로부터 로듐의 회수를 위한 추가 공정이 요구된다.<sup>6)</sup> 일반적으로 염산침출에 의한 백금족 금속의 회수율은 백금이 95%, 팔라듐이 91%, 로듐이 85~90% 정도로 알려져 있는데<sup>1)</sup> 고가인 백금족 금속의 회수율을 향상시키기 위한 연구들이 시도되고 있다.

미국 광무국에서는 청화소다(NaCN)를 침출제로 사용하여 고온가압하에서 자동차 폐촉매를 침출하는 기초연구를 하였으며 이를 바탕으로 과일롯플랜트 규모의 실험도 행하였다.<sup>11-12)</sup> 백금족 금속의 평균 추출율은 백금이 84%, 팔라듐이 82%, 로듐이 61%로서 염산침출법에 비하여 매우 낮은 결과를 보여 주었다. 또한 Han 등<sup>13)</sup>은 산화제의 존재 하에 요오드 화합물을 침출제로 사용하여 백금과 팔라듐을 95% 이상 추출하는 새로운 공정을 개발하였으나 아직 기존의 공정을 대체하여 상업화에 이르지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 국내에서 발생하고 있는 자동차 폐촉매로부터 백금, 팔라듐 그리고 로듐을 회수하는 공정을 개발하기 위한 기초실험을 수행하였다. 침출제로 염산을 선택하였으며 산화제로는 NaOCl과 질산을 사용하였다. 염산농도, 침출온도 및 시간, 산화제의 종류와 주입량, 광액농도 등이 백금족 금속의 추출율에 미치는 영향을 조사하였으며 알루미늄(Al) 분말을 환원제로 사용하는 세멘테이션법으로 침출액으로부터 백금족 금속을 회수하였다. 또한 자동차 폐촉매에 존재하는 백금족 금속의 fire assay에 대한 실험을 행하여 최적분석조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료

실험에 사용한 자동차 폐촉매 시료는 국내 자동차에 장착되었던 것으로서 photo 1에서 보는바와 같이 Mg-cordierite( $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )로 구성된 monolith honeycomb형 구조를 갖고 있다. 폐촉매는 물밀을 사용하여 -3.36 mm로 분쇄한 다음 fire assay와 침출실험에 사용하였다. 침출액으로부터 백금족 금속을 회수하기 위한 세멘테이션 실험에서는 입자크기가 150~270 mesh인 알루미늄 분말을 환원제로 사용하였다. 기타 모든 실험에 1급 시약을 사용하였다.

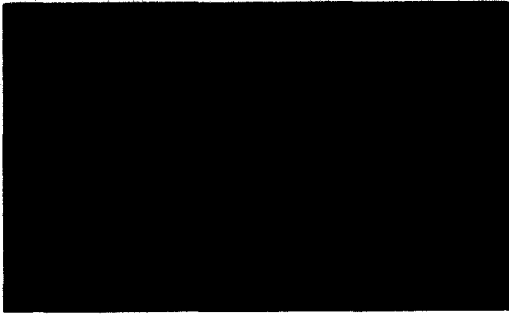


Photo 1. Typical monolithic catalyst used in automotive emission-control converters.

2.2. 실험방법

2.2.1. 백금족 금속의 분석

자동차 폐촉매에 함유되어 있는 백금족 금속의 분석은 fire assay법으로 행하였다.<sup>14)</sup> 본 실험에서는 -3.36 mm로 분쇄한 폐촉매로부터 -0.212 mm 입자들을 분급하여 분석시료로 사용하였다. Fire assay법으로 회수한 백금족 금속의 무게를 측정하여 자동차 폐촉매에 함유된 백금족 금속의 전체 양을 결정하였으며 이를 산에 용해한 다음 유도결합플라즈마분석기(ICP, Inductively coupled plasma)를 이용하여 백금족 금속의 원소별 함량을 측정하였다.

2.2.2. 자동차 폐촉매의 산 침출

자동차 폐촉매의 침출실험을 위하여 용축기가 부착된 2 L의 3구 pyrex 반응조를 항온조에 설치하여 사용하였다. 폐촉매 분쇄물로부터 -0.212 mm 입자들을 분급하여 침출실험에 사용하였다. 침출실험은 먼저 농도가 6.0~10.0 M로 조절된 염산용액을 반응조에 주입하고 온도를 90°C로 조절한 다음 일정량의 폐촉매를 투입하여 실시하였다. 산화제로는 하이포아염소산나트륨 또는 질산을 사용하였으며 시료의 투입과 동시에 일정한 속도로 주입하였다. 산화제의 주입속도는 0.1~2 ml/min이었으며 반응시간은 2~3시간으로 하였다. 일정시간 마다 용액시료를 채취하여 백금, 팔라듐 그리고 로듐의 분석을 행하고 이로부터 각각의 침출율을 계산하였으며 오차를 줄이기 위하여 침출잔사를 동시에 분석하였다.

2.2.3. 백금족 금속의 세멘테이션

폐촉매의 침출액으로부터 백금족 금속의 세멘테이션 실험은 항온조에 설치한 1 L 3구 pyrex 반응조를 사용하여 행하였다. 침출액 250 ml를 반응조에 주입하고 상온에서 알루미늄 분말을 투입하여 백금족 금속을 환원하였으며 일정시간 후 용액을 분석하여 환원율을 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 백금족 금속의 분석

폐기되는 국산 자동차로부터 수집한 자동차 폐촉매에 함유되어 있는 백금족 금속의 fire assay를 행하였다. 본 실험에서는 폐촉매에 존재하는 백금, 팔라듐 그리고 로듐 등 백금족 금속의 포집제로 산화납(PbO)을 사용하였으며 용제로는 탄산소다(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 붕사(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), 규사(SiO<sub>2</sub>) 그리고 소맥분을 첨가하였다.

Fig. 1은 자동차 폐촉매를 포집제, 용제와 혼합한 뒤 1150°C에서 20분간 용융하였을 때 포집제로 회수된 백금족 금속의 양을 나타낸 것이다. 포집제인 산화납과 용제의 장입량은 산화납 : 탄산소다 : 붕사 : 규사 : 소맥분 = 40 g : 40 g : 20 g : 20 g : 5 g 로 일정하게 하였으며 자동차 폐촉매의 장입량은 10~50 g 이었다. 자동차 폐촉매의 장입량이 증가함에 따라 산화납으로 포집되는 백금, 팔라듐, 로듐 등 백금족 금속의 전체 회수율은 증가하였지만 Fig. 1에서 보느냐와 같이 장입되는 자동차 폐촉매의 단위 양에 대하여 회수되는 백금족 금속의 양, 즉 회수율은 점차적으로 감소하였다. 자동차 폐촉매의 장입량이 20 g 이하일 때 폐촉매 1 g 당 회수되는 백금 양은 1.7996 mg으로서 일정하였으나 폐촉매의 장입량이 30 g일 때 백금의 회수율은 1.78 mg로서 회수율은 약

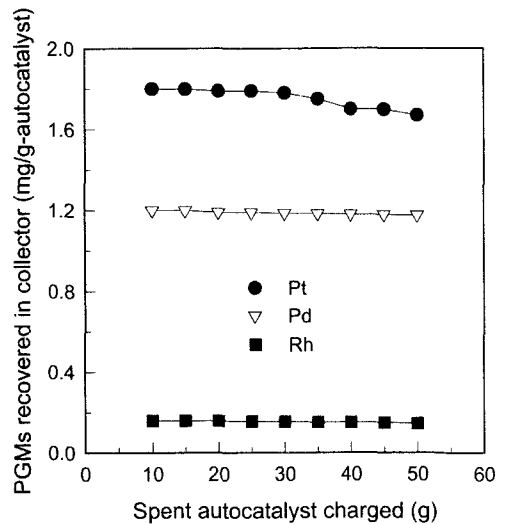


Fig. 1. Effect of the amount of spent autocatalyst on the recovery of PGMs in collector by fusion at 1150°C for 20 min. (Mixing ratio of the charge materials(g): PbO : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : SiO<sub>2</sub> : Flour = 40 : 40 : 20 : 20 : 5).

1% 정도 저하되었다. 그리고 50 g의 폐촉매를 장입하였을 때 회수되는 백금량은 1.67 mg으로서 장입량이 10 g 일 때와 비교하여 회수율이 약 7.2% 정도 저하되었으며 팔라듐과 로듐도 유사한 경향을 나타내었다.

Fig. 2는 폐촉매의 장입량을 10 g으로 고정하고 포집제와 용제의 장입량을 산화납 : 탄산소다 : 붕사 : 규사 : 소맥분 = 40 g : 40 g : 20 g : 20 g : 5 g 로 하였을 때 포집제에 회수되는 백금족 금속의 양에 대한 용융온도의 영향을 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 용융온도가 높아짐에 따라 자동차 폐촉매로부터 백금, 팔라듐, 로듐이 포집체인 산화납에 포집되는 양이 점차 증가하였다. 용융온도가 1150°C 이상으로 높아짐에 따라 백금

족 금속의 포집량은 더 이상 증가하지 않고 일정한 값을 유지하였다. 용융온도가 1150°C일 때 백금족 금속의 평균 포집량은 백금이 17.996 mg, 팔라듐이 11.994 mg 그리고 로듐이 1.594 mg이었다. Fig. 2의 (D)에서 보는 바와 같이 백금족 금속에 대한 평균 포집량의 상대표준편차는 용융온도가 높아짐에 따라 감소하였으며, 1150°C에서 포집량의 상대표준편차는 백금이 0.03, 팔라듐이 0.005, 로듐이 0.0055로서 정밀도가 좋았다. 이상과 같은 실험결과로부터 분쇄한 폐촉매로부터 분급하여 시료로 사용한 -0.212 mm 입자에 함유되어 있는 백금족 금속의 조성은 백금 0.18%, 팔라듐 0.12%, 로듐 0.016% 이었다.

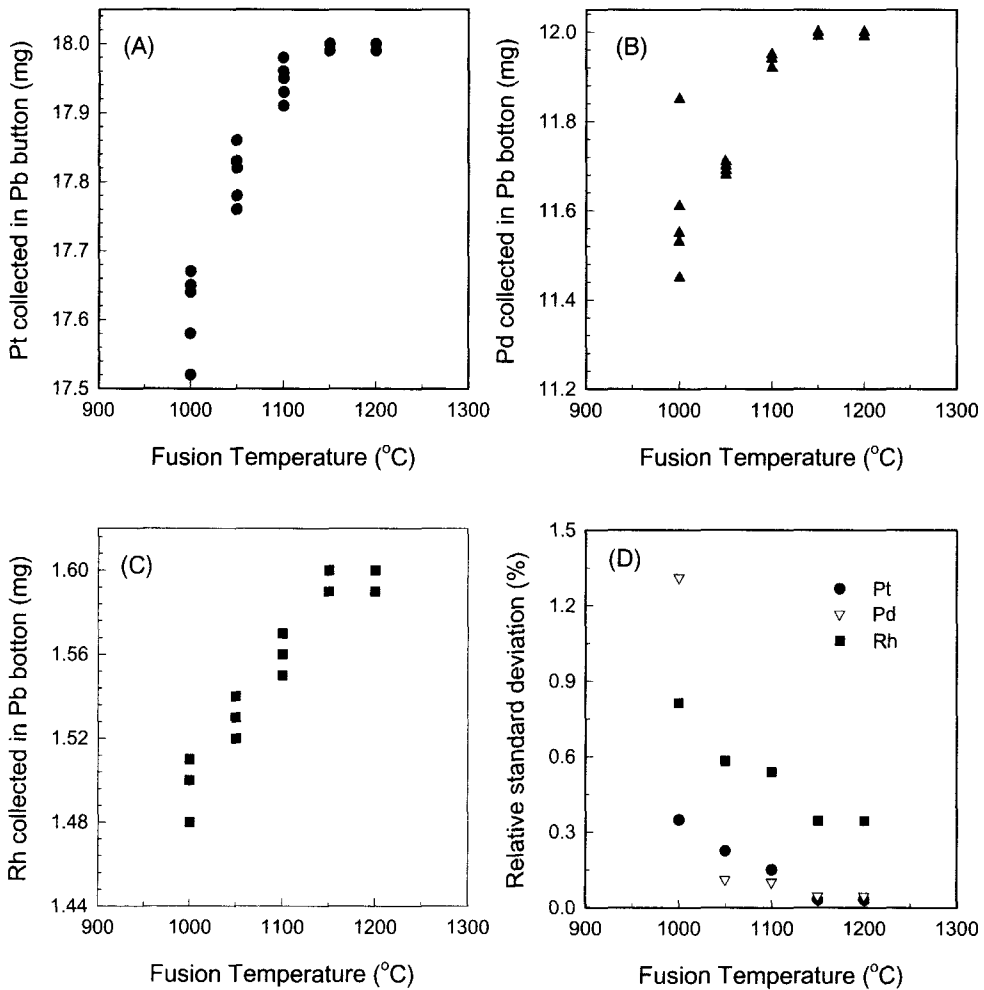


Fig. 2. The effect of fusion temperature on the recovery of Pt(A), Pd(B) and Rh(C) in collector by fusion for 20 min. (Mixing ratio of the charge materials(g); Spent catalyst : PbO : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : SiO<sub>2</sub> : Flour = 10 : 40 : 40 : 20 : 20 : 5)

### 3.2. 자동차 폐촉매의 염산침출

자동차 폐촉매에 함유되어 있는 백금, 팔라듐, 로듐 등 백금족 금속은 산에 매우 난용성으로서 산화제의 존재 하에 염산에 의하여 용해된다. 염산용액에 의하여 폐촉매로부터 백금, 팔라듐 그리고 로듐은 각각  $\text{PtCl}_6^{-2}$ ,  $\text{PdCl}_4^{-2}$  및  $\text{RhCl}_6^{-3}$ 로 용해되어지며 반응식은 다음과 같다.

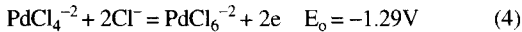
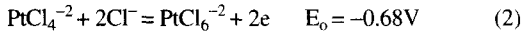


Fig. 3은 6 M 염산용액을 사용하여 자동차 폐촉매로부터 백금족 금속을 추출한 결과를 나타낸 것이다. 자동차 폐촉매에는 백금; 0.18%, 팔라듐; 0.12%, 로듐; 0.016%이 함유되어 있다. 침출시간이 경과함에 따라 백금족 금속의 추출율은 서서히 증가하였으며 150분 이후에는 거의 일정한 추출율을 나타내었다. 180분 동안 침출하였을 때 백금의 추출율이 74%로 가장 높았으며 팔라듐과 로듐은 각각 70.4%, 57%이었다. 염산용액 단독으로 자동차 폐촉매를 침출하는 경우 백금족 금속의 추출율이 낮은 것은 반응식 (1)~(5)에서 알 수 있듯이 백금, 팔라듐 그리고 로듐이 각각  $\text{PtCl}_6^{-2}$ ,  $\text{PdCl}_4^{-2}$

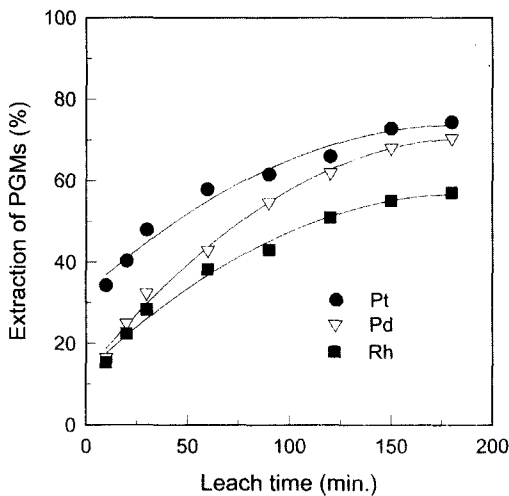


Fig. 3. Effect of time on the extraction of PGMs from spent autocatalyst with 6 M HCl solution at 90°C for 180 min. (Pulp density; 50 g/l)

및  $\text{RhCl}_6^{-3}$ 로 용해되기 위하여  $>0.73\text{V}$ 의 환원전위를 갖는 산화제가 요구되기 때문이다.<sup>4)</sup> 이러한 산화제로는 질산, 하이포아염소산나트륨, 염소산나트륨, 브롬산소다 ( $\text{NaBrO}_3$ ), 염소가스 및 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )가 있다.<sup>7)</sup>

Fig. 4는 산화제로 질산을 주입하면서 6 M 염산용액으로 자동차 폐촉매를 180분 동안 침출하였을 때 백금족 금속의 추출율을 나타낸 그림이다. 산화제로 사용된 질산의 농도는 14 M이었으며 침출반응 동안 0.1~2 ml/min의 일정한 속도로 주입하였다. 질산을 주입함에 따라 백금족 금속의 추출율이 증가하였다. 그러나 질산의 주입량이 10 mole 이상일 때 백금족 금속의 추출율은 더 이상 증가하지 않고 거의 일정하였다. Fig. 3, 4에서 보는바와 같이 산화제를 주입하지 않고 6 M 염산용액으로 자동차 폐촉매를 180분 동안 침출하였을 때 백금의 추출율은 74%이었으나 동일한 침출조건에서 10 mole의 질산을 주입하였을 때 추출율은 89%로 증가하였다. 그리고 팔라듐과 로듐의 추출율은 각각 70%에서 86%, 57%에서 72%로 증가하였다.

하이포아염소산나트륨을 산화제로 주입하면서 자동차 폐촉매의 침출실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 산화제로 사용된 하이포아염소산나트륨의 농도는 1.97 M이었으며 침출반응 동안 0.1~2 ml/min의 일정한 속도로 주입하였다. 백금족 금속의 추출율은 하이포아염소산나트륨을 산화제로 주입하였을 때가 질산을 사용하였을 때보다 높았다. 하이포아염소산나트륨을 1.4 mole 정도 주

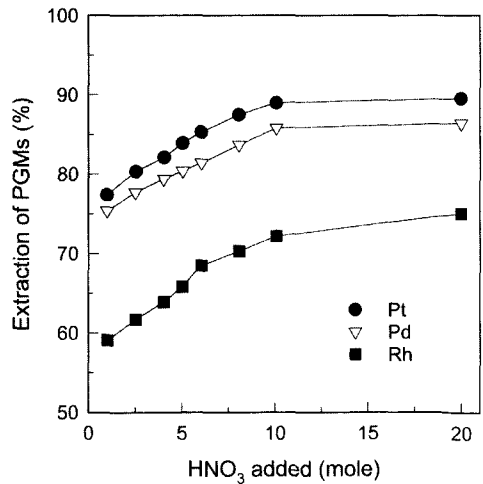


Fig. 4. Effect of the addition of  $\text{HNO}_3$  on the extraction of PGMs from spent autocatalyst with 6M HCl solution at 90°C for 180 mins. (Pulp density; 50 g/l)

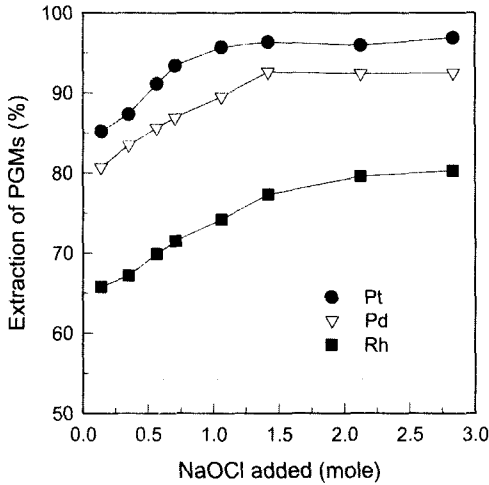


Fig. 5. Effect of the addition of NaOCl on the extraction of PGMs from spent autocatalyst with 6 M HCl solution at 90°C for 180 mins. (Pulp density; 50 g/l)

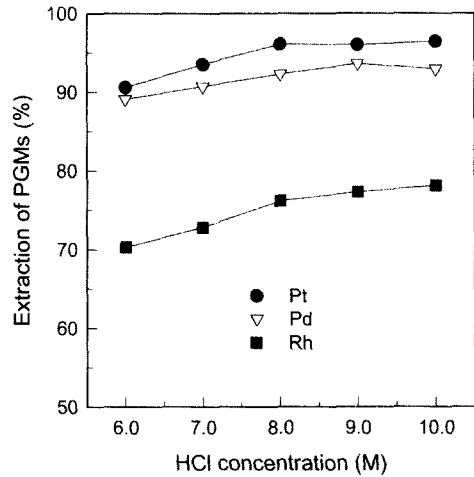


Fig. 7. Effect of the concentration of HCl on the extraction of PGMs from spent autocatalyst with at 90°C for 180 mins. (Pulp density; 400 g/L, NaOCl added; 1.4 mole)

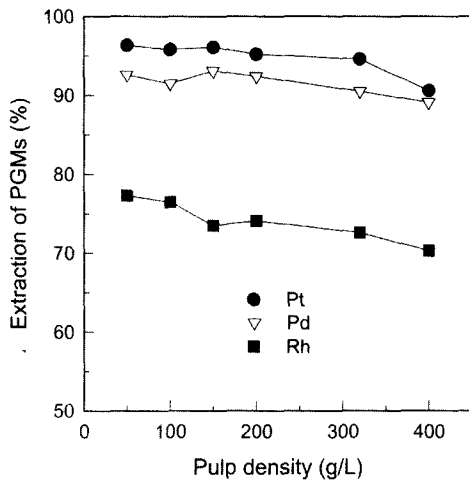


Fig. 6. Effect of the pulp density on the extraction of PGMs from spent autocatalyst with 6 M HCl solution at 90°C for 180 mins. (NaOCl added; 1.4 mole)

입하였을 때 백금과 팔라듐의 추출율은 각각 96.4%, 92.6% 이었으며 이 값은 Mishra 등이<sup>10)</sup> 파이롯 실험을 행하여 보고한 추출율과 비슷하였다. 동일한 침출조건에서 로튬의 추출율은 약 77% 정도로 낮았다. Fig. 4와 5에서 보듯과 같이 백금과 팔라듐에 비하여 로튬의 추출율이 많이 낮은 것은 로튬 산화물( $Rh_2O_3$ )이 산화성 분위기에서 산에 난용성이기 때문으로 알려져 있다.<sup>7)</sup> 따라서 자동차 폐촉매로부터 로튬의 회수율을 향상시키

기 위하여 산으로 침출하기 전에 먼저 로튬 산화물의 환원이 필요하다.

Fig. 6은 최적침출조건을 도출하기 위하여 광액농도에 따라 자동차 폐촉매의 침출실험결과를 나타낸 그림이다. 산화제로는 하이포아염소산나트륨을 사용하였으며 침출반응시간인 180분 동안 총 1.4 mole을 주입하였다. 광액농도가 50~200 g/L 일 때 백금과 팔라듐의 추출율은 각각 95~96%, 91~92%로 거의 일정하였으며 광액농도가 200 g/L 이상으로 높아짐에 따라 추출율은 약간 감소하였다. 이것은 광액농도가 증가함에 따라 침출제인 염산이 알루미늄과 같은 촉매담체의 용해에 소모되었기 때문으로 사료된다.

Fig. 7은 광액농도가 400 g/L 일 때 염산농도가 백금족 금속의 추출에 미치는 영향을 조사하여 나타낸 그림이다. 염산농도가 증가함에 따라 백금족 금속의 추출율이 약간씩 증가하였다. 6 M 염산용액으로 침출하였을 때 백금의 추출율은 약 91% 정도이었으나 8 M 염산용액으로 96%의 백금이 추출되었다. 그리고 팔라듐은 6 M 염산용액에서 89% 정도 추출되었으나 염산농도를 9 M으로 증가함에 따라 추출율도 93.6%로 증가하였다. 이와 같이 광액농도가 높아짐에 따라 염산농도를 증가시키면 백금족 금속의 추출율은 약간씩 증가하지만 산의 소모에 따른 추출효율을 고려하여 염산농도를 결정하여야 한다. 본 연구에서는 산화제인 하이포아염소산나트륨의 존재 하에 자동차 폐촉매의 염산침출실험을

행하여 백금족 금속의 최적추출조건은 염산농도 8 M, 침출온도 90°C, 침출시간 180분, 광액농도 400 g/L 임을 발견하였다. 이 조건에서 백금, 팔라듐 그리고 로듐의 추출율은 각각 96.1%, 93.6%, 77.3%이었다.

자동차 촉매에서는 다공성 세라믹스 구조체를 담체로 사용하는데 이 다공성 담체의 기공으로 침출액이 포집되거나 백금족 금속 이온들이 표면이 넓은 잔사에 흡착됨으로서 백금족 금속의 회수에 손실을 가져온다. 따라서 추출된 백금족 금속의 완전한 회수를 위하여 여과공정 후 침출잔사의 철저한 세척이 필요하다. Fig. 8은 염산용액으로 침출잔사를 세척하였을 때 염산농도, 온도 그리고 세척회수 등이 백금족 금속의 회수에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 염산농도 8 M, 침출온도 90°C, 침출시간 180분, 광액농도 400 g/L의 조건에서 침출을 행한 다음 여과하여 얻어진 침출잔사를 세척실험에 사용하였으며 세척용액의 양은 100 ml/1회 이었다. 그림에서 보느냐와 같이 물을 사용하여 침출잔사를 1~5회 세척하였을 때 회수된 백금, 팔라듐, 로듐의 양은 20~30 mg으로서 전체 추출량의 2~3%에 불과하였다. 염산용액을 세척용액으로 사용함에 따라 회수되는 백금족 금속의 양은 급격히 증가하였다. 0.1 M 염산용액으로 침출잔사를 세척하였을 때 1회 세척에서 약 60 mg의 백금족 금속이 회수되었다. 3회 세척에서는 98 mg이 회수되었으며 전체 추출량의 10.5%에 해당하는 양이다.

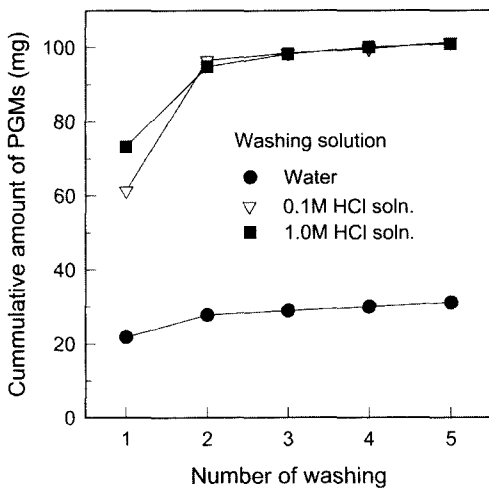


Fig. 8. Effect of the number of washing on the recovery of PGMs from the leaching residues. (Volume of washing soln.; 100 ml, Temperature of washing soln.; 25°C)

이것은 추출된 백금족 금속을 완전히 회수하기 위하여 침출잔사를 효율적으로 세척하는 것이 필요함을 나타내는 실험결과이다.

### 3.3. 백금족 금속의 세멘테이션

Fig. 9~10은 침출액으로부터 백금족 금속을 회수하기 위하여 세멘테이션 실험을 행한 결과를 나타낸 것이다.

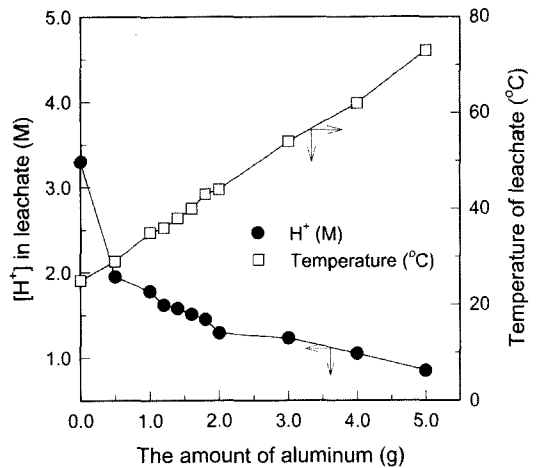


Fig. 9. Changes of [H<sup>+</sup>] and temperature in the leachate with adding aluminum powder. (Volume of leachate; 250 ml)

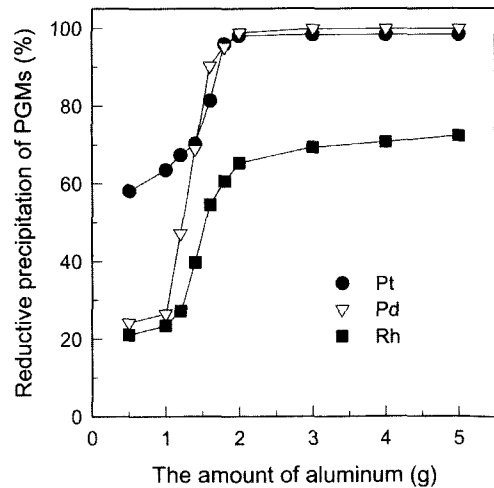


Fig. 10. Effect of the amount of aluminium on the reduction of PGMs from the leachate by cementation using aluminum powder as a reductant for 10 min. (Volume of leachate; 250 ml, Pt, Pd, and Rh in leachate; 545, 347, and 37 mg/l)

침출액 중 백금, 팔라듐 그리고 로듐의 함량은 각각 545, 347 그리고 37 mg/l 이었으며 [H<sup>+</sup>]의 농도는 3.4 M이었다. 세렐테이션 실험에 사용된 침출액의 부피는 250 ml 이었다. Fig. 9에서 보느냐와 같이 환원제로 알루미늄 분말을 투입함에 따라 침출액의 산도는 점점 감소하였으며 격렬한 중화반응에 의하여 온도는 높아졌다. 알루미늄과 침출액의 격렬한 중화반응은 3~5분 이내에 종료되었으며 백금족 금속의 환원반응은 10분 내에 완료되었다.

Fig. 10은 알루미늄의 첨가량에 따른 백금족 금속의 환원율을 나타낸 것이다. 250 ml의 침출액에 함유되어 있는 백금족 금속을 완전히 회수하기 위하여 요구되는 알루미늄의 화학양론적 첨가량은 0.071 g이다. 백금족을 완전히 회수하기 위한 화학당량의 17배인 1.2 g의 알루미늄을 첨가하였을 때 백금족 금속의 환원율은 백금 68%, 팔라듐 47% 그리고 로듐 27%로 낮았다. 이것은 Fig. 9에 나타낸바와 같이 상당량의 알루미늄이 침출액에 과잉으로 남아있는 [H<sup>+</sup>]이온과의 중화반응에 소모되었기 때문이다. 알루미늄의 첨가량을 증가함에 따라 백금족 금속의 환원도 증가하였으며, 2.0 g의 알루미늄을 첨가하였을 때 백금, 팔라듐 그리고 로듐의 환원율은 각각 98%, 98.8% 그리고 65.3% 이었다. 알루미늄의 첨가량을 2.0 g에서 3.0 g으로 증가함에 따라 로듐의 환원율은 65.3%에서 69.3%로 증가하였지만 백금과 팔라듐은 각각 98에서 98.3%, 98.8에서 99.8%로 미미한 증가율을 나타내었다. 그러나 이들은 고가의 귀금속이므로 알루미늄의 첨가량에 따른 환원의 경제성을 주의 깊게 검토하여야 한다. 특히 환원율이 낮은 로듐의 완전한 회수에 대한 추가적인 연구가 수행되어야 한다.

#### 4. 결 론

산화제로 질산 또는 하이포아염소산나트륨을 사용하는 염산침출에 의하여 자동차 폐촉매로부터 백금족 금속을 추출하여 회수하는 연구를 수행하였다. 본 연구에서 얻어진 실험결과들은 다음과 같다.

1) Fire assay법을 이용하여 자동차 폐촉매로부터 백금족 금속의 분석을 위한 최적조건은 장입비; 폐촉매 : 산화납 : 탄산소다 : 붕사 : 규사 : 소맥분 = 10 g : 40 g : 40 g : 20 g : 20 g : 5 g 용융온도; 1150°C, 용융시간; 20 분 이었으며 이 때 포집양의 상대표준편차는 백금이 0.03, 팔라듐이 0.005, 로듐이 0.0055로서 정밀도가 가

장 좋았다.

2) 자동차 폐촉매의 염산침출 시 산화제로 하이포아염소산나트륨을 사용하는 것이 질산보다 효과적이었다.

3) 자동차 폐촉매로부터 백금족 금속의 최적침출조건은 염산농도 8 M, 하이포아염소산나트륨 첨가량 1.4 mole, 침출온도 90°C, 침출시간 180분, 광액농도 400 g/L 임을 발견하였다. 이 조건에서 백금, 팔라듐 그리고 로듐의 추출율은 각각 96.1%, 93.6%, 77.3%이었다.

4) 침출잔사에 포집 또는 흡착되어 있는 백금족 금속의 회수를 위한 세척용액으로는 0.1 M 염산용액이 적절하였으며 최적세척회수는 3회이었다.

5) 침출액에 존재하는 백금족 금속의 28당량인 2.0 g의 알루미늄을 첨가하였을 때 백금, 팔라듐 그리고 로듐의 환원율은 각각 98%, 98.8% 그리고 65.3% 이었다.

#### 참고문헌

- Hoffman, J.E., 1988: *Recovering platinum group metals from autocatalyst*, Journal of metals, **40**, pp. 40-44.
- Atkinson, G.B. et al., 1989: *Recovery of PGM from virgin automotive catalysts by cyanide leaching*, Platinum Group Metals and the Quality of Life, ed. by Austin, A., Barnard, C.M., and Haslam, E., pp. 109-118, IPMI, Las Vegas, NV, USA, Jan. 29-31, 1989.
- Robson, G.G. and Smith, F.J., 1988: *Platinum 1988*, pp. 64, Johnson Matthey, London, UK.
- Mishra, R.K., 1989: *Recovery of platinum group metals from automobile catalytic converters-A review*, Precious Metals '89, ed. by Jha, M.C. and Hill, S.D., pp. 483-501, TMS-AIME, Warrendale, PA, USA.
- Kendall, T., 2003: *Platinum 2003*, Johnson Matthey, London, UK.
- Lee, J.C., 1993: *Technical review on recovering platinum-group metals from spent automotive catalysts*, Bull. of the Korean Institute of Metal & Materials, **6**(4), pp. 384-392.
- Bradford, C.W. and Baldwin, S.G., 1975: *Recovery of precious metals from exhaust catalysts*, Brit. Patent No. 1517270.
- Bonucci, J.A. and Parker, P.D., 1984: *Recovery of PGM from automobile catalytic converters*, Precious Metals: Mining, Extraction, and Processing, ed. by Kudryk, V., Corrigan, D.A. and Liang, W.W., pp. 463-482, Proc. of AIME/IPMI Precious Metals Symposium, Los Angeles, CA, USA.
- Tyson, D.R. and Bautista, R.G., 1987: *Leaching kinetics of platinum and palladium from spent automotive catalysts*, Separation Science and Technology, **22**(2&3), pp. 1149-



1167.

10. Mishra, R.K., 1993: *A review of platinum group metals recovery from automobile catalytic converters*, Precious Metals 1993, ed. by Mishra, R.K., pp. 449-474, Proc. of IPMI Conference, Newport, RI, USA. June 13-16, 1993.

11. Desmond, D.P. et al., 1991: *High-temperature cyanide leaching of platinum-group metals from automobile catalysts-Laboratory tests*, U.S. Bureau of Mines Report of Investigations 9384.

12. Kuczynski, R.J., Atkinson, G.B., and Dolinar, W.J., 1995: *High-temperature cyanide leaching of platinum-group metals from automobile catalysts-Pilot plant*, U.S. Bureau of Mines Report of Investigations 9543.

13. Meng, X. and Han, K.N., 1995: *Recovery of platinum and palladium from spent automobile catalyst converters by leaching with solutions containing halogen salts, ammonia and oxidants*, Prodeedings of Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, ed. by Queneau, P.B. and Peterson, R.D., pp. 501-513, TMS, Point Clear, Alabama, Nov 12-15, 1995.

14. Smith, E.A., 1987: *Assay of the platinum-group metals, The Sampling and Assay of the Precious Metals*, 2nd edition, pp. 408-459, Met-Chem Research, Inc., Boulder, Colorado, USA.

李 在 天

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 부장
- 본 학회지 제10권 6호 참조

鄭 鎮 己

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수 연구실 실장
- 본 학회지 제10권 6호 참조

金 珉 奭

- 연세대학교 금속공학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수 연구실

金 炳 洙

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수 연구실

金 致 權

- All-Russian Research Institute of Chemical Technology 박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부 금속회수연구실 책임연구원

《 廣 告 》 本 學 會 上 發 刊 的 資 料 均 有 關 於 本 學 會 事 務 實 務 之 研 究 與 發 展 。

- \* EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원  
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- \* 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- \* 학회지 합본집 I, II, III, IV 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)  
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호)
- \* 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- \* 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- \* 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- \* 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- \* 리사이클링백서(자원재활용백서) 440쪽 價格 : 15,000원 "