

自動車 廢觸媒의 浸出液으로부터 시멘테이션에 의한 白金族 金屬의 回收†

金珉奭* · 金炳洙* · 金銀暎* · 金洙慶* · 柳在旭** · †李在天*

*韓國地質資源研究院, 鑛物資源研究本部

**韓國金屬材料研究組合, 知識經濟部 金屬材料 R&D支援團

Recovery of Platinum Group Metals from the Leach Solution of Spent Automotive Catalysts by Cementation†

Min Seuk Kim*, Byung-su Kim*, Eun-young Kim*, Soo-Kyung Kim*, Jae-Wook Ryu** and Jae-chun Lee*

*Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM), Daejeon 305-350, Korea

**MKE metal R&D Support Platform, Korea Metal Material Research Association, Posteel Tower 735-3, Seoul 135-923, Korea

요 약

금속분말을 환원제로 사용하는 시멘테이션에 의하여 자동차 폐촉매의 침출액과 침출잔사의 세척액으로부터 백금족 금속을 환원 석출시켜 회수하는 연구를 수행하였다. 환원제로 사용한 알루미늄, 마그네슘 그리고 아연이 백금족 금속의 시멘테이션에 미치는 영향을 조사하였으며 알루미늄을 최적 환원제로 선정하였다. 침출액에 19.3 당량의 알루미늄을 첨가하고 50~60°C에서 10분간 시멘테이션을 행하였을 때 백금, 팔라듐, 로듐의 환원석출율은 각각 99.3%, 99.4%, 90.2% 정도 이었다. 또한 세척액에 알루미늄을 45 당량 투입한 후 시멘테이션 반응을 통해 백금, 팔라듐, 로듐을 각각 97%, 97%, 90% 회수할 수 있었다. 그리고 회수한 환원석출물의 금속불순물들을 질산침출로 제거함으로써 백금족 금속의 품위를 약 10% 정도 향상시킬 수 있었다.

주제어 : 자동차 폐촉매, 백금족 금속, 시멘테이션, 백금, 팔라듐, 로듐

Abstract

The recovery of platinum group metals (PGMs) from the leach solution of spent auto-catalyst and the wash solution of the leach residue was investigated in the laboratory scale experiments by the cementation process using metal powders as the reductant. In this study, the effect of Al, Mg and Zn powders on the cementation process was particularly examined. Aluminum powder was selected as the most suitable reductant for the cementation of PGMs. At the cementation time of 10 minute under the aluminium stoichiometric amount of 19.3 and the reaction temperature of 50~60°C, the recovery of platinum group metals from the leach solution of the spent auto-catalyst was found to be 99.3%, 99.4%, 90.2% for Pt, Pd and Rh, respectively. Under the same conditions with the aluminium stoichiometric amount of 45, the recovery of platinum group metals from the wash solution of the leach residue of spent catalyst was observed to be 97%, 97% and 90% for Pt, Pd and Rh, respectively. In addition, it was possible to upgrade the platinum group metals in the precipitates obtained from the cementation process by about 10% through the removal of metal impurities by the nitric acid leaching at ambient temperature.

Key words : Spent autocatalyst, Platinum group metals, Cementation, Platinum, Palladium, Rhodium

† 2011년 3월 28일 접수, 2011년 5월 20일 1차수정

2011년 6월 21일 2차수정, 2011년 7월 18일 수리

*E-mail: jcleee@kigam.re.kr

1. 서 론

자동차 배기가스 촉매변환기(automotive exhaust catalytic converters)는 1973년도에 앵겔하드에 의하여 처음으로 상업적인 생산이 이루어졌다.¹⁾ 그리고 미국이 1975년도에 전 세계 처음으로 가솔린 승용차에 대한 촉매변환기의 장착을 의무화하였으며 일본이 1976년에 그 뒤를 이었다. 한국에서는 1987년도부터 자동차 배기가스 촉매변환기의 장착을 의무화하였다.²⁾ 촉매변환기에는 엔진의 연소 시 발생하는 배기가스에 함유되어 있는 CO, HC 그리고 NO_x 등과 같은 유해성분을 무해화하기 위한 촉매가 탑재되어 있다. 자동차 촉매는 다공성의 γ -Al₂O₃가 워시코트(washcoat)되어 있는 세라믹 또는 스테인리스강 포일(foil) 허니콤(honeycomb) 담체로 구성되어 있는데, 넓은 표면적을 제공하는 γ -Al₂O₃에 백금족 금속 미립자들이 분산되어 있다.³⁻⁵⁾

자동차 촉매로 사용되고 있는 백금족 금속들은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 등이다. 초기에는 백금 촉매를 사용하여 배기가스의 CO와 HC를 산화시켜 무해화하는 이원(two-way)촉매변환기를 사용하였다. 그 후 NO_x에 대한 규제가 강화되면서 NO_x를 O₂와 N₂로 환원시켜 무해화하는 삼원(three-way)촉매변환기가 사용되어 왔는데 효율적인 환원촉매로서 로듐이 첨가된 Pt-Rh 촉매가 주로 개발되었다.⁴⁾ 현재 삼원촉매로는 Pt-Rh, Pd-Rh, Pt-Pd-Rh, Pd 등이 사용되고 있으며, 백금족 금속의 종류, 함량, 혼합비는 자동차 제조사, 차종, 국가, 년도 등에 따라 달라진다. 삼원촉매변환기에서 백금과 로듐의 함량 비는 5 : 1이고 팔라듐과 로듐의 비는 7 : 1 정도이다. 백금족 금속의 함량은 아주 작은 경차의 경우 1g/대, 대형 승용차의 경우 15g/대 혹은 그 이상으로 알려져 있으나, 일반적으로 평균함량은 약 4-5g/대 정도이다.^{6,7)} 앞으로 선진국뿐만 아니라 개발도상국에서도 자동차 배기가스에 대한 환경규제가 점차 강화됨에 따라 자동차 촉매에서 백금족 금속의 함량은 점차 증가할 것으로 예측된다.

자동차 촉매용으로서 백금족 금속의 세계 수요는 2007년도에 약 300톤에 달하였으며 이것은 전체 수요량의 약 50%에 해당하는 규모이다. 그 후 세계경제의 침체로 인하여 2009년도에는 약 215톤 정도로 감소하였으나 앞으로 경기가 회복됨에 따라 지속적으로 증가할 것으로 예측된다. 한편 자동차 폐촉매로부터 백금족 금속의 순환활용은 꾸준히 증가하고 있으나 아직 자동차 촉매로 사용된 백금족 금속의 약 30% 정도만이 순

환활용되고 있다.⁸⁾

자동차 폐촉매로부터 백금족 금속의 순환활용을 위한 상용공정에서는 대부분 건식제련법을 이용하고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 그러나 자동차 폐촉매의 발생량이 적은 경우 설비투자비가 높은 고온용융로를 사용하는 건식제련법의 적용이 매우 어렵기 때문에 상대적으로 설비투자비가 작고 소규모 플랜트에 효율적인 습식제련법이 적합하다. 지금까지 침출제로 염산(HCl)⁹⁾, 청화소다(NaCN)^{12,13)}, 요오드(I)¹⁴⁾ 화합물을 사용하는 습식제련법에 대한 연구들이 수행되어져 왔으나 아직, 상용화된 공정은 없는 실정이다. 본 연구실에서는 국내에서 발생하고 있는 자동차 폐촉매로부터 백금, 팔라듐, 로듐을 회수하는 연구를 수행하고 있다.^{15,16)} 하이포아염소산나트륨(NaOCl) 또는 질산(HNO₃)과 같은 산화제의 존재 하에 염산을 사용하여 자동차 폐촉매로부터 백금족 금속들을 침출한 다음, 용매추출법으로 분리하였다. 이 때 자동차 폐촉매의 침출액에 존재하는 백금족 금속의 농도가 매우 낮기 때문에 용매추출에 의한 백금족 금속의 분리는 비효율적이었다. 따라서 용매추출을 이용하여 자동차 폐촉매의 침출액으로부터 백금족 금속을 분리하기 전에 이들의 농축이 선행되는 것이 바람직하다.

이와 같은 이유로 본 연구에서는 자동차 폐촉매의 침출액으로부터 백금족 금속의 농축을 위한 시멘테이션(cementation)실험을 수행하였다. 환원제로 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 아연(Zn)을 사용하였으며 환원제의 종류, 반응온도와 시간 등이 백금족 금속의 시멘테이션에 미치는 영향을 조사하고 최적조건을 구하였다. 그리고 환원석출된 백금족 금속의 농축물에 혼합된 금속 불순물들은 백금족 금속의 용매추출 공정 부하를 크게 높이므로 산 침출법으로 미리 제거하고자 하였다. 금속불순물의 침출제로 질산을 사용하였으며 질산농도, 침출온도, 침출시간 등이 금속불순물의 제거에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시료

백금족 금속의 시멘테이션 실험을 위하여 자동차 폐촉매의 침출액과 침출잔사의 세척액을 시료로 사용하였으며 그 조성은 Table 1과 같다. 자동차 폐촉매의 침출액은 산화제로 하이포아염소산나트륨(NaOCl)을 주입하면서 6M 염산용액으로 자동차 폐촉매를 침출하여 준비하였다. 그리고 침출잔사에 존재하는 백금족 금속을 완전

히 회수하기 위하여 증류수를 사용하여 3회(100 ml/회) 세척하였으며 이 과정에서 얻어진 세척액을 시료로 사용하였다.¹⁵⁾ 침출액 중 백금, 팔라듐 그리고 로듐의 농도는 각각 349, 172, 그리고 51 ppm 이었다. 그리고 초기 침출액과 세척액의 산도는 각각 1.13 M H⁺와 0.29 M H⁺ 이었다. 환원제로는 입자크기가 150~270 mesh인 시약급 알루미늄, 마그네슘, 아연 분말을 사용하였다. 기타 모든 실험에 1급 시약을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 백금족 금속의 시멘테이션

자동차 폐촉매의 침출액으로부터 백금족 금속의 시멘테이션 실험은 항온조에 설치한 500 ml 3구 pyrex 반응조를 사용하여 행하였다. 먼저 침출액 250 ml를 반응조에 주입한 후 일정량의 환원제를 투입하고 교반하면서 10분 동안 시멘테이션 실험을 진행하였다. 용액온도는 50~60°C로 조절하였다. 이 때 금속 환원제의 투입에 의한 온도상승을 고려하여 용액의 온도를 조절하였다. 교반속도는 300 rpm으로 고정하였다. 일정시간 간격으로 용액 시료를 채취, 분석하여 백금족 금속의 환원율을 계산하였다. 시멘테이션 실험이 종료된 후 고액분리를 행하여 환원석출된 백금족 금속 농축물을 회수하였다.

2.2.2. 백금족 금속 농축물로부터 금속 불순물의 침출

환원석출된 백금족 금속 농축물을 회수하여 100°C에서 건조한 뒤 산 침출실험에 사용하였다. 금속 불순물의 산 침출실험은 200 ml 유리 반응조에서 행하였다. 먼저 농도가 조절된 100 ml의 질산 또는 염산 용액을 반응조에 주입하고 미리 설정한 온도로 가열한 다음 백금족 금속 농축물 5 g을 투입하여 산 침출실험을 행하

였다. 일정시간이 경과한 후 고액분리를 행하였으며, 여과액의 화학분석을 행하여 금속 불순물의 침출율을 계산하였다. 그리고 침출잔사를 왕수에 용해한 다음 화학분석을 행하여 금속 불순물이 제거된 백금족 금속의 순도를 계산하였다.

금속원소의 분석은 유도결합플라즈마방출분석기(Inductively Coupled Plasma Spectrometer, Jobin-Yvon Equipment Co., JY-38 plus)를 사용하여 행하였다. 시멘테이션 실험에서 얻어진 백금족 금속 농축물의 특성분석은 주사전자현미경(Scanning electron microscope, JSM-6380LA, JEOL Ltd.) 및 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, D-max-2500PC, Rigaku)를 이용하여 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 백금족 금속의 시멘테이션

자동차 폐촉매의 침출액으로부터 백금, 팔라듐, 로듐 등 백금족 금속의 시멘테이션을 위하여 알루미늄, 마그네슘 그리고 아연 분말을 환원제로 사용하였다. 본 연구에서 시료로 사용한 자동차 폐촉매의 침출액에는 349 ppm Pt, 172 ppm Pd, 51 ppm Rh의 백금족 금속이 함유되어 있었으며 산도는 1.13 M H⁺이었다. 그리고 백금족 금속의 지배적인 이온 종은 PtCl₆²⁻, PdCl₄²⁻, RhCl₆³⁻ 등이다.¹⁵⁾

알루미늄, 마그네슘 그리고 아연에 의한 백금족 금속의 시멘테이션 반응과 표준전압은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

침출액으로부터 백금족 금속의 환원석출을 위한 시멘테이션 반응은 금속분말의 투입 시 생성되는 반응열에 의하여 효과적으로 진행될 수 있다. Fig. 1은 환원제로

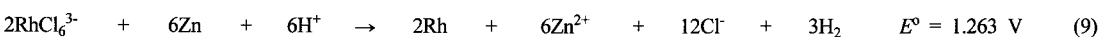
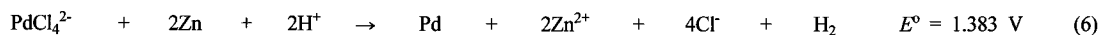
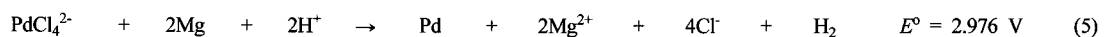
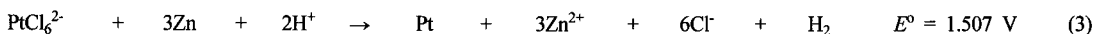
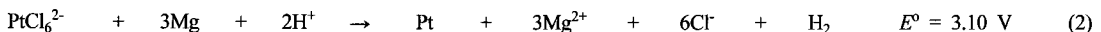


Table 1. Composition of leach liquor of spent automotive catalyst used for the study (ppm)

Elements	Pt	Pd	Rh	Mg	Al	Fe	Ce	Pb
Leach liquor	349	172	51	1,704	11,700	520	5,400	1,220
Wash solution	61	34	10	381	2,650	101	769	333

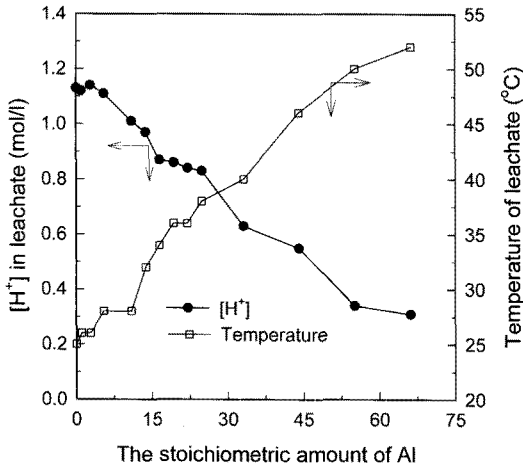


Fig. 1. Variation of the acidity and temperature of the leachate of the spent autocatalyst with the addition of Al powder. (Volume of leachate, 250 ml; 347 ppm Pt, 172 ppm Pd, 51 ppm Rh)

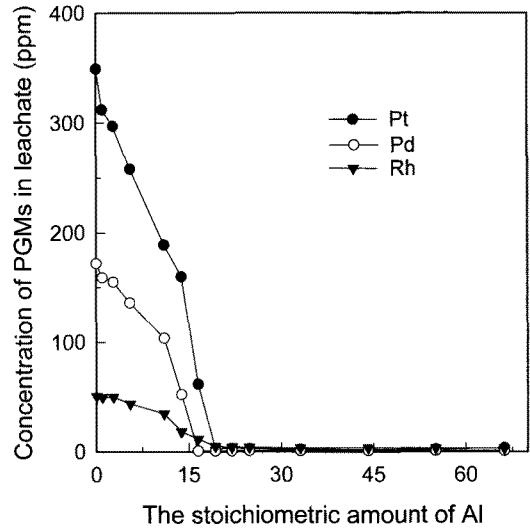


Fig. 2. Effect of the stoichiometric amount of aluminum on the cementation of PGMs from the leachate of the spent autocatalyst at 50~60°C for 10 min. (Volume of leachate, 250 ml; 347 ppm Pt, 172 ppm Pd, 51 ppm Rh)

사용한 알루미늄의 투입량에 따른 침출액의 산도와 온도의 변화를 나타낸 그림이다. 250 ml의 침출액에 알루미늄을 투입함에 따라 침출액의 산도가 감소하였으며 온도는 급격히 증가하였다. 따라서 앞으로의 시멘테이션 실험에서는 반응열에 의한 온도상승을 고려하여 침출액의 온도를 조절하였다.

Fig. 2는 알루미늄 분말을 사용하여 자동차 폐촉매의 침출액으로부터 백금족 금속의 시멘테이션을 행한 결과를 나타낸 것이다. 시멘테이션 실험에 사용한 자동차 폐촉매의 침출액에는 349 ppm Pt, 172 ppm Pd, 51 ppm Rh의 백금족 금속이 함유되어 있다. 시멘테이션 반응은 50~60°C에서 10분간 행하였다. 알루미늄을 첨가함에 따라 백금족 금속의 시멘테이션 반응이 급격히 진행되었다. 250 ml의 침출액에 16.5 당량의 알루미늄을 첨가하였을 때 시멘테이션 후 침출액에 존재하는 백금, 팔라듐 그리고 로듐의 농도는 각각 62 ppm, 1 ppm 그리고 11.8 ppm으로서 이들의 환원석출율은 약 82%, 99.4%, 76.9% 이었다. 이 때 첨가된 알루미늄의 양은 침출액으로부터 모든 백금족 금속의 환원석출을 위하여 요구되는 당량의 16.5배 이었다. 알루미늄의 첨

가량을 19.3 당량으로 증가함에 따라 백금과 팔라듐의 환원석출율은 각각 99.3%, 99.4%로 거의 모두 회수 되었으나, 로듐의 환원석출율은 90.2% 정도에 머물렀다. 알루미늄의 첨가량을 더 증가시키어도 불구하고 백금과 팔라듐의 환원석출율은 더 이상 증가하지 않았으며, 로듐의 환원석출율은 약간 증가하였다. 반응식 (1)과 (4)에서 보논바와 같이 백금의 환원석출반응이 팔라듐의 환원석출 보다 표준전압이 높아 쉽게 일어날 것으로 예상되지만 실험결과에서는 백금의 시멘테이션이 팔라듐에 비하여 비효율적이었다. 이것은 Pt(IV)의 산화상태를 갖는 $PtCl_6^{2-}$ 가 상당히 불활성일 뿐만 아니라 배위 기하구조의 변화를 수반하는 Pt(IV) → Pt(II)의 환원이 매우 느린 반응속도를 나타내기 때문이다.¹⁷⁾

마그네슘 분말을 사용하여 자동차 폐촉매의 침출액으로부터 백금족 금속의 시멘테이션을 행하였다. 시멘테이션 반응은 50~60°C에서 10분간 행하였다. Fig. 3에서 보논바와 같이 마그네슘에 의한 백금족 금속의 시멘

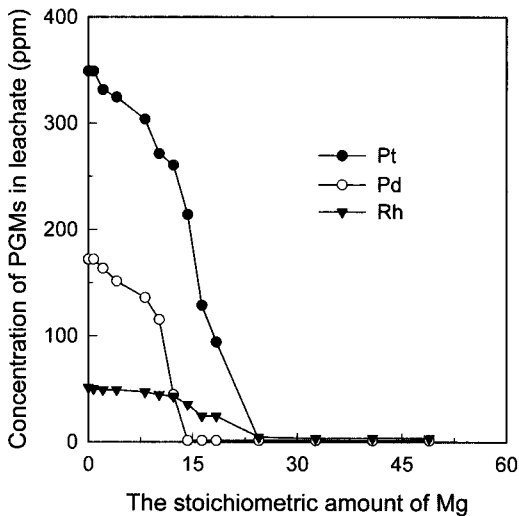


Fig. 3. Effect of the stoichiometric amount of magnesium on the cementation of PGMs from the leachate of the spent autocatalyst at 50~60°C for 10 min. (Volume of leachate, 250 ml; 347 ppm Pt, 172 ppm Pd, 51 ppm Rh)

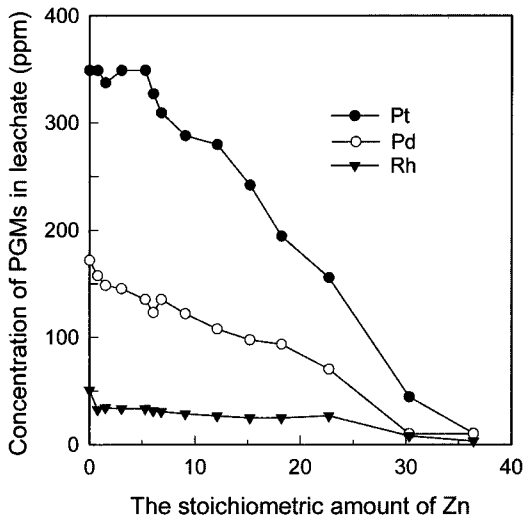


Fig. 4. Effect of the stoichiometric amount of zinc on the cementation of PGMs from the leachate of the spent autocatalyst at 50~60°C for 10 min. (Volume of leachate, 250 ml; 347 ppm Pt, 172 ppm Pd, 51 ppm Rh)

테이션은 알루미늄을 사용한 결과와 매우 유사하였다. 약 14.3 당량의 마그네슘을 첨가하여 10분 동안 시멘테이션을 행하였을 때 침출액 중 백금, 팔라듐 그리고 로듐의 농도는 각각 214 ppm, 1.4 ppm 그리고 35.2 ppm으로서 이들의 환원석출율은 약 39%, 99.2%, 31% 이었다. 24.5 당량의 마그네슘을 첨가하였을 때 백금과 팔라듐의 환원석출율은 각각 99.5%, 99.2%이었으나 로듐의 환원석출율은 91.1% 이었다. 따라서 로듐의 회수율을 향상시키기 위하여 마그네슘의 첨가량을 증가하였으나 그 효과는 미미하였다.

Fig. 4는 아연에 의한 자동차 폐촉매의 침출액으로부터 백금족 금속의 시멘테이션 결과를 나타낸 그림이다. 알루미늄과 마그네슘을 사용하여 얻은 실험결과와 유사한 시멘테이션 결과를 나타내었다. 250 ml의 침출액에 15.2 당량의 아연을 첨가하여 시멘테이션을 행한 후 침출액 중 백금, 팔라듐, 로듐의 농도는 각각 242 ppm, 98 ppm, 25 ppm으로서 환원석출율은 30~50% 정도이었다. 30.3 당량의 아연을 투입한 경우 백금족 금속의 환원석출율은 백금이 87.3%, 팔라듐이 94.1%, 로듐이 84.2% 이었다.

Fig. 5는 Figs. 2~4에서 알루미늄, 마그네슘, 아연을 사용하여 행한 시멘테이션에 의하여 자동차 폐촉매의 침출액으로부터 회수한 환원석출물의 X선 회절 피크

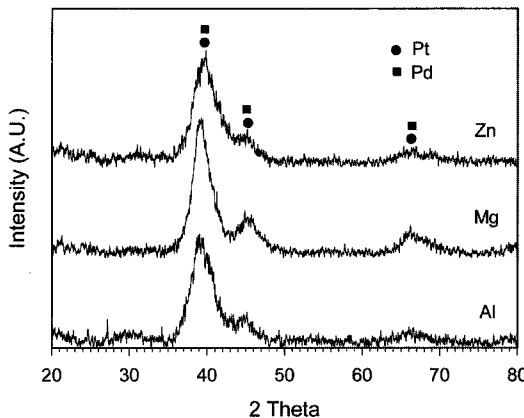


Fig. 5. XRD patterns of PGMs precipitates recovered from the leachate of the spent autocatalyst by the cementation using Al, Mg and Zn powder at 50~60°C for 10 min. (Volume of leachate, 250 ml; 347 ppm Pt, 172 ppm Pd, 51 ppm Rh)

를 나타낸 것이다. 그림에서 보논바와 같이 이온화 경향이 높은 금속분말을 사용하는 시멘테이션에 의하여 백금과 팔라듐이 환원석출 되었음을 알 수 있다. 환원석출물의 화학분석을 행하여 Table 2에 나타내었다. 환원석출물 중 백금족 금속의 함량은 약 54.2~57.6 wt.%이었으며 마그네슘을 환원제로 사용하였을 때 가장 높

Table 2. Impurities in the PGMs precipitates recovered from the leachate of the spent autocatalyst by the cementation using Al, Mg and Zn powder (wt.%)

Reductants \ Elements	Pt	Pd	Rh	Al	Mg	Fe	Ni	Ce	Pb
Al	33.54	16.53	4.45	5.14	0.01	0.13	0.52	86 ppm	35.67
Mg	35.42	17.4	4.80	0.13	2.34	1.26	0.55	23 ppm	23.82
Zn	32.38	17.27	4.57	0.16	0.01	0.06	0.26	80 ppm	26.12

았으나 큰 의미는 없는 것으로 판단된다. 백금족 금속의 환원석출물에 존재하는 주요 금속불순물들은 환원제로 투입된 금속원소와 납으로 나타났다. 납의 경우 약 26~30 wt.% 정도로 상당량이 함유되어 있었는데 이것은 알루미늄, 마그네슘, 아연 보다 환원전위가 높은 납이 침출액(Table 1)에 상당량 존재하기 때문이다. 최근 많은 관심을 모으고 있는 희토류 원소인 세륨은 미량으로 함유되어 있었다.

이상과 같은 시멘테이션 실험에서 동일한 조건하에서 환원제의 종류에 따른 백금족 금속의 시멘테이션 효율은 마그네슘, 알루미늄, 아연 순으로 나타났으며 이것은 반응식 (1)~(9)에 나타난 각 시멘테이션반응의 표준전압 순서와 잘 일치한다. 그리고 마그네슘과 알루미늄에 의한 백금족 금속의 환원석출물의 차이는 아주 미미하였다. 따라서 시멘테이션용 스크랩을 대량으로 손쉽게 입수할 수 있는 알루미늄을 환원제로 선정하였다.

다음은 자동차 폐촉매 침출잔사의 세척액으로부터 백금족 금속의 시멘테이션을 행하였다. 침출잔사의 세척액에는 백금 61 ppm, 팔라듐 34 ppm, 로듐 10 ppm이 함유되어 있었으며, 세척액의 산도는 0.29 M H⁺ 이었다. 백금족 금속의 시멘테이션은 알루미늄을 환원제로 사용하여 50~60°C에서 10분간 행하였다. Fig. 6에서 보는바와 같이 알루미늄의 투입량이 증가함에 따라 세척액 중 백금과 팔라듐의 농도는 급격히 감소하였으며 로듐은 서서히 감소하였다. 이것은 침출액으로부터 백금족 금속의 시멘테이션과 매우 유사한 경향을 나타낸 것이다. 세척액 250 ml에 20 당량의 알루미늄을 투입하였을 때 약 97%의 팔라듐이 환원석출된 반면에 백금은 약 81%만 환원석출 되었다. 알루미늄의 투입량을 45 당량으로 증가시킴에 따라 백금의 환원석출율은 약 97%에 달하였으며 로듐은 90% 정도 이었다. 팔라듐의 경우 알루미늄의 투입량을 증가함에도 불구하고 최대 환원석출율은 97% 정도 이었다.

이상과 같이 자동차 폐촉매의 침출액과 침출잔사의 세척액으로부터 백금족 금속의 회수를 위한 시멘테이션

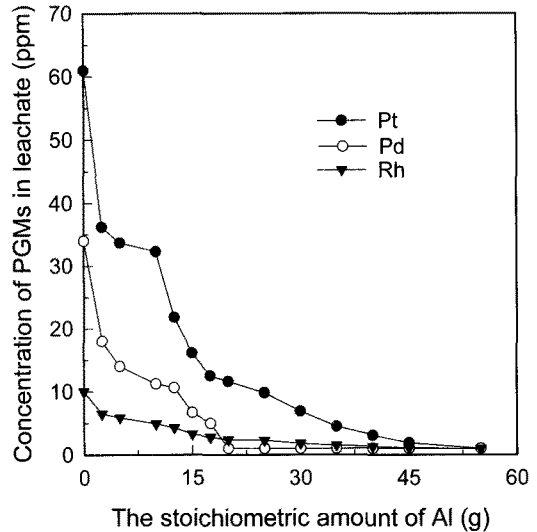


Fig. 6. Effect of the stoichiometric amount of aluminum on the cementation of PGMs from the wash water of the leaching residue of spent autocatalyst at 50~60°C for 10 min. (Volume of wash water, 250 ml; 61 ppm Pt, 34 ppm Pd, 10 ppm Rh)

실험을 행하여 최적조건; 환원제 알루미늄, 반응 온도 50~60°C, 반응시간 10분, 알루미늄 투입량 19.3 당량/L-침출액, 알루미늄 투입량 45 당량/L-세척액을 확립하였다.

3.2. 백금족 금속 농축물로부터 금속 불순물의 침출

알루미늄 금속분말을 환원제로 사용하는 시멘테이션 방법으로 자동차 폐촉매의 침출액으로부터 회수한 환원석출물에 존재하는 백금족 금속의 품위는 약 54.2~57.6 wt.% 정도로서 부가적인 분리정제가 요구된다. 백금족 금속의 분리정제는 화학침전 및 결정화법, 용매추출 및 이온교환법, 전해정련법 등에 의하여 이루어진다.¹⁷⁻²⁰⁾ 이 때 주로 백금족 금속간의 분리가 이루어지므로 금속 불순물의 혼입을 최대한 억제하기 위하여 환원석출물에 존재하는 금속 불순물들을 사전에 제거하는 것이 중요

하다. Table 2에서 보는바와 같이 알루미늄 분말을 사용하는 시멘테이션법으로 회수한 백금족 금속의 환원석출물에는 납, 알루미늄, 철, 니켈 등과 같은 금속불순물들이 함유되어 있다. 납의 함량이 매우 높은 것은 본 연구에서 사용된 자동차 폐촉매가 유연회발유를 사용하였던 자동차에 장착되었던 것이기 때문으로 생각된다. 본 연구에서는 질산 또는 염산을 사용하여 백금족 금속의 환원석출물중에 함유된 금속불순물들을 침출, 제거하고자 하였다.

Fig. 7은 질산농도에 따른 금속불순물 및 백금족 금속의 침출율을 나타낸 것이다. 실험조건은 질산농도; 0.5~2.0 M, 반응온도; 50°C, 반응시간; 30분이었으며 광액농도는 5 g/100 ml 이었다. 그림에서 보는바와 같이 질산농도가 증가함에 따라 환원석출물로부터 Pb, Al, Ni 등 금속불순물들의 침출이 증가하였다. 환원석출물에 가장 많이 존재하는 금속불순물인 납(35.6 wt.%)의 경우 1.0 M 질산용액으로 50°C에서 30분간 처리하였을 때 약 34%가 침출되었으며 2.0 M 질산용액을 사용하였을 때 침출율은 47%로 증가하였다. 환원석출제로 사용한 알루미늄(5.14 wt.%)의 경우 질산농도에 따라 침출이 증가하였으나 큰 효과는 없었다. 그리고 2.0 M 질산용액을 사용하였을 때 환원석출물로부터 알루미늄, 철 그리고 니켈의 침출량은 16%, 48% 그리고 33%이었다. 이와 같이 질산용액을 사용하여 환원석출물로부터 금속불순물들을 용해, 제거하는 것이 가능하였으나 백금족 금속들의 용해도 일어났다. 2.0 M 질산용액에 의한 백금의 경우 침출율은 1% 미만으로 미미하였지만 팔라듐과 로듐은 각각 약 15%, 10% 정도로 상당량이 침출되었다.

1.0 M 질산용액으로 50°C에서 환원석출물로부터 금속불순물들의 침출 시 반응시간에 따른 금속불순물의 침출율을 조사하였다. 광액농도는 50 g/L 이었다. Fig. 8에서 보는바와 같이 침출시간이 증가함에 따라 금속불순물들의 침출율이 약간씩 증가하였다. 백금족 금속의 경우 침출시간이 30분에서 90분으로 길어짐에 따라 백금과 로듐의 침출율의 증가는 미미하였으나 팔라듐의 침출율은 약 6%에서 21%로 상당히 증가하였다.

Fig. 9는 동일한 침출조건에서 질산과 염산의 침출효율을 비교한 것이다. 산 농도는 1.0 M 이었으며 50에서 30분간 금속불순물들의 침출을 행하였다. 광액농도는 50 g/L 이었다. 염산을 사용하여 금속불순물들을 침출하였을 때 질산보다 침출율이 높았으며 이것은 금속불순물들의 제거효과가 높다는 것을 의미한다. 그러

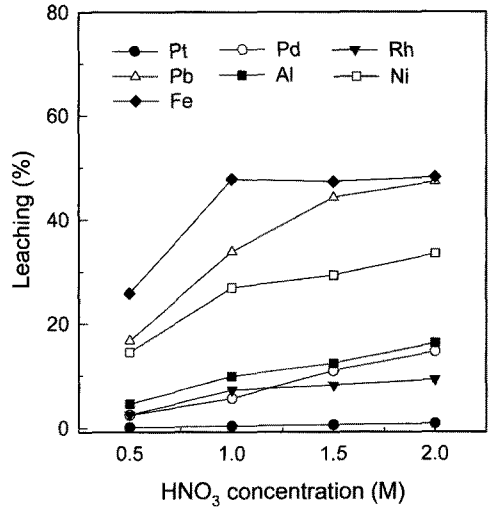


Fig. 7. Leaching of metals from PGMs precipitates by HNO₃ at 50°C for 30 min. (Pulp density; 5 g/100 ml)

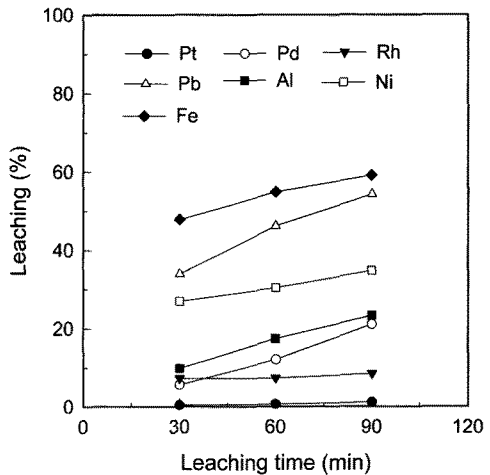


Fig. 8. Effect of time on the leaching of metals from PGMs precipitates by 1.0 M HNO₃ at 50°C. (Pulp density; 5 g/100 ml)

나 염산을 사용하는 경우 백금족 금속의 침출율도 질산보다 높았으며 이것은 백금족 금속의 손실로 이어진다. 따라서 금속불순물들의 침출을 증가시켜 제거율을 높이면서 동시에 백금족 금속의 침출은 제어하여 손실을 억제하여야 한다.

Table 3은 여러 침출조건에서 백금족 금속의 환원석출물로부터 금속불순물들을 침출, 제거하였을 때 백금족 금속의 품위와 손실율을 나타낸 것이다. Table 3에서 보는 바와 같이 환원석출물중의 금속불순물들을 산

Table 3. Grade and loss of PGMs after the leaching of precipitates with acids

Leaching conditions			Grade of PGMs after leaching (%)	Loss of PGMs after leaching (%)
Acid	Temperature (°C)	Time (min)		
0.5 M HNO ₃	75	30	65.59	3.25
1.0 M HNO ₃	50	30	65.57	2.53
1.0 M HNO ₃	50	60	68.68	4.68
1.0 M HNO ₃	75	30	65.38	9.59
2.0 M HNO ₃	50	30	62.59	5.65
1.0 M HCl	50	30	66.23	16.54

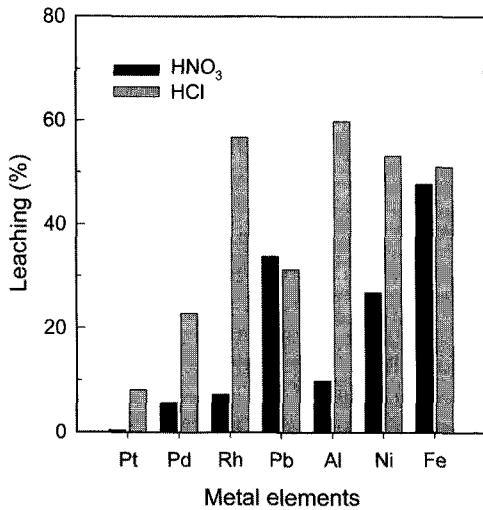


Fig. 9. Leaching of metals from PGMs precipitates by 1.0 M HNO₃ and 1.0 M HCl at 50°C for 30 min. (Pulp density; 5 g/100 ml)

침출하여 제거한 후 백금족 금속의 품위는 54.5% (Table 2)에서 62.6~68.7%로 향상되었다. 특히 염산을 침출제로 사용하는 경우 백금족 금속의 품위는 향상되었지만 침출에 의한 손실은 16.5%에 달하였다. 따라서 백금족 금속의 환원석출물로부터 금속불순물들의 산 침출은 백금족 금속의 품위향상, 백금족 금속의 손실, 그리고 뒤이은 정제공정에서 불순물 제거의 용이성 등을 종합적으로 고려하여 결정하여야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

자동차 폐촉매의 침출액(349 ppm Pt, 172 ppm Pd, 51 ppm Rh)과 세척액(61 ppm Pt, 34 ppm Pd, 10 ppm Rh)으로부터 백금족 금속들을 회수하기 위하여 시멘테

이션(cementation)실험을 수행하였다. 아울러 회수한 백금족 금속 농축물의 품위향상을 위하여 환원석출물로부터 금속불순물들을 산 침출으로 제거하는 연구를 행하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 자동차 폐촉매의 침출액에 19.3 당량의 알루미늄을 첨가하고 50~60°C 에서 10분간 시멘테이션을 행하였을 때 백금과 팔라듐의 환원석출율은 각각 99.3%, 99.4%로 거의 모두 회수되었으나, 로듐의 환원석출율은 90.2% 정도에 머물렀다.

2) 동일한 시멘테이션 조건하에서 24.5 당량의 마그네슘을 첨가하였을 때 백금, 팔라듐 그리고 로듐의 환원석출율은 각각 99.5%, 99.2%, 91.1% 이었다. 그리고 30.3 당량의 아연을 투입한 경우 백금족 금속의 환원석출율은 백금이 87.3%, 팔라듐이 94.1%, 로듐이 84.2%이었다.

3) 자동차 폐촉매 침출잔사의 세척액에 알루미늄을 45 당량 투입하였을 때 백금, 팔라듐, 로듐의 환원석출율은 각각 97%, 97%, 90% 정도 이었다.

4) 백금 시멘테이션 반응의 표준전압이 팔라듐의 것보다 높음에도 불구하고 백금의 시멘테이션이 팔라듐에 비하여 느렸다. 이것은 Pt(IV)의 산화상태를 갖는 PtCl₆²⁻가 상당히 불활성일 뿐만 아니라 배위 기하구조의 변화를 수반하는 Pt(IV) → Pt(II)의 환원이 매우 느린 반응속도를 나타내기 때문으로 생각된다.

4) 금속불순물들의 산 침출에 의한 제거는 백금족 금속의 품위향상, 백금족 금속의 손실, 그리고 뒤이은 정제공정에서 불순물 제거의 용이성 등을 종합적으로 고려하여 결정하여야 할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국지질자원연구원의 기본사업으로 수행

하고 있는 ‘도시광석의 유용자원 순환자원화 연구’ 과제로부터 얻은 연구결과의 일부입니다.

참고문헌

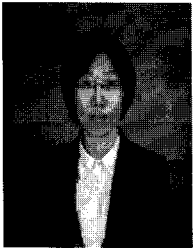
- Engelhard Corporation, *Reference for Business, Encyclopedia of Business*, 2nd ed., <http://www.referenceforbusiness.com/history/En-Ge/Equistar-Chemicals-LP.html>, 2010-12-16.
- Platinum Today, *Autocatalyst*, Johnson Matthey, <http://www.platinum.matthey.com/applications/autocatalyst>, 2010-12-16
- Robson, G. G and Smith, F.J., 1988: *PLATINUM 1988*, pp. 64, Johnson Matthey, London, UK.
- Heck, R. M. and Farrauto, R. J., 2001: *Automobile exhaust catalysts*, Applied Catalysis A: General, **221**, pp. 443-457.
- Jang, B. H., et al., 2001: *Effect of Alkaline Earth/Rare earth Addition on the Heat Resistance of Pt : Rh Three Wat Catalysts*, HWAHAK KONGHAK, **39**(2), pp. 131-137.
- van Gelder, J.W. and Kammeraat, K., 2008: *Platinum from AngloPlatinum in catalysts of European car manufacturers*, Profundo economic research, 26 March 2008, Castricum, Netherlands.
- Fornalczyk, A. and Saternus, M., 2009: *Removal of Platinum Group Metals from the Used Auto Catalytic Converter*, Metalurgija, **48**(2), pp. 133-136.
- Jollie, D., 2010: *PLATINUM 2010*, 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.
- Hagelucken, C., 2007: *Closing the loop-Recycling of automotive catalysts*, METALL, **61** (1-2), pp. 24-39.
- Suzuki, S., Ogino, M., and Matsumoto, T., 2007: *Recovery of Platinum Group Metals at Nippon PGM Co., Ltd.*, Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, **123**(12), pp. 734-736.
- 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, PGH, PA, USA.
- Chen, J. and Huang, K., 2006: *A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation*, Hydrometallurgy, **82**, pp. 164-171.
- Meng, X. and Han, K.N., 1995: *Recovery of platinum and palladium from spent automobile catalytic converters by leaching with solutions containing halogen salts, ammonium and oxidants*, Proceedings 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.
- 이재천, 정진기, 김민석, 김병수, 김치권, 2004: *자동차 폐촉매로부터 염산침출에 의한 백금족 금속의 회수*, 자원리사이클링, **13**(5), pp. 28-36.
- 김미애, 이재천, 김치권, 김민석, 김병수, 유경근, 2006: *자동차 폐촉매의 침출액으로부터 백금족 금속의 용매추출*, 자원리사이클링, **15**(5), 3-10.
- Edwards, R.I., 1976: *Refining of the platinum-group metals*, JOM, **28**(7), pp. 4-9.
- Hunt, L.B. and Lever, F.M., 1969: *Availability of the Platinum Metals*, Platinum Metals Rev., **13**(4), 126-138.
- Benner, L.S., et al., 1991: *Recovery and Refining of Precious Metals*, Precious Metals Science and Technology, International Precious Metals Institute, pp. 375-399, Allentown, PA, USA.
- Cramer, L.A., 2001: *The Extractive Metallurgy of South Africa's Platinum Ores*, JOM, **53**(10), 14-18.

金 珉 奭

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제13권 5호 참조
-

金 炳 洙

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제13권 1호 참조
-

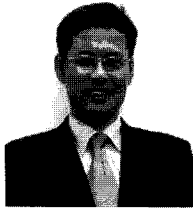


金 銀 映

- 1999년 경상대학교 지질학과 이학사
- 2001년 경상대학교 지구환경과학과 이학석사
- 2009년 UST 자원순환공학과 공학박사
- 2010-현재 Pennsylvania state university(PSU) 재료공학과 Post-Doc.

金 洙 慶

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
- 당 학회지 제19권 4호 참조



柳 在 旭

- 1987 전남대학교 금속공학과
- 1990 전남대학교 대학원 공학석사
- 2011 전남대학교 대학원 박사과정수료
- 현재 한국금속재료연구조합 지원단장

李 在 天

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제10권 6호 참조

학회지 광고게재 안내

격월로 연간 6회 발간되는 한국자원리사이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※Film을 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.