

폐 자동차촉매에 함유된 유가물질 회수기술

글 _ 최준철
한양대학교 자원환경공학과

1. 서론

백금족 금속(Platinum Group Metals, PGMs)은 백금(Platinum, Pt), 팔라듐(Palladium, Pd), 로듐(Rhodium), 루테튬(Ruthenium), 오스뮴(Osmium), 이리듐(Iridium) 등 6개 원소의 총칭이며 주로 Cu-Ni, Ni-S, Cu, Pb 광 등에서 제련공정의 부산물로 얻어진다. 오래전부터 보석장식용으로 주로 사용되어 왔으나 뛰어난 내열성, 내식성, 높은 촉매 특성 및 특이한 자기 특성으로 인해 근년 화학 촉매, 자동차 배기가스 정화 촉매, 유리 제조용 로제, 전자 재료, 자기 기록 재료, 전기, 치과용 등 폭 넓은 분야에서 사용되고 있다. 특히 자동차산업의 급속한 성장과 환경규제가 강화됨에 따라 자동차의 배기가스 정화용 촉매로 백금, 팔라듐 및 로듐 등이 주요 소재로 사용되고 있으며 연료전지나 하드 디스크용 등 수요증가가 전망되고 있으나 백금족 금속의 뛰어난 특성을 대체하는 대체재의 부재와 신기술개발의 부진으로 인해 백금족 금속의 수요가 매년 증가할 것으로 예상된다.¹⁾ 또한 자원적으로 희소하고 고가이며 주 산출국이 남아프리카 공화국, 러시아 등 특정 지역에 편재되어 있어 생산량도 매우 한정된 희소성 높은 금속 자원이기 때문에 자원의 안정적 공급이 침해될 소지가 많고 국가 간 전략자원으로 무기화되는 추세에 있으므로 선진국에서는 일찍부터 2차 자원(사용 후 폐제품 또는 제조공정에서 발생하는 스크랩)의 리사이클링 연구에 집중하여 현재 상용화 공정을 개발하여 미국과 일본에서는 자국 소비량의 30~40%를 재생하여 공급

하고 있다^{2,3)}. 한편 미국은 1975년 기술된 승용차에 자동차배기가스정화 촉매전환기(automotive exhaust catalytic converters)의 부착을 의무화하는 법이 시행되었으며 이후 일본 및 유럽 및 한국에서 촉매전환기 장착을 의무화함에 따라 폐촉매 발생량도 급속히 증가하고 있다^{4,5)}. 우리나라의 경우 백금족 금속을 전량 수입에 의존하고 있으므로 경제적인 면이나 자원수급의 측면에서 2차 자원으로 부터 백금족 금속의 재활용이 반드시 필요하며 경제적이고 환경 조화형 리사이클링 기술의 개발이 요구된다. 이에 본 고에서는 자동차 폐촉매의 발생현황, 특성, 처리공정에 대해 논하고자 한다.

2. 백금족 금속의 자원과 수요

백금족 금속 광물은 i) 천연 플라티노이드(platinoid)와 이들의 합금 형태, ii) 백금족 금속과 다른 금속(Sn, Pb, Bi, Sb, Te)과의 금속간화합물 형태 iii) 플라티노이드의 황화물, 비화물(arsenides) 그리고 sulfarsenides 등으로 지각에 존재한다. 백금족 금속의 전 세계 부존량은 약 71,000~80,000 톤으로 추정되고 있으며, 이 중 88%가 남아프리카공화국에 부존되어 있으며 그 외 러시아(<8.5%), 미국(1.3~2.5%), 캐나다, 짐바브웨, 콜롬비아 등이 있으며 최근 중국에도 상당량이 부존되어 있는 것으로 알려지고 있다⁶⁾. Table 1은 비교적 규모가 큰 광장에서 백금족 금속의 매장량 및 원소별 분포비율을 나타낸 것이다^{7,8)}. 광석에서 백금족 금속의 원소별 분포비율은 광상과 나라에

따라 달라진다. 백금족 금속들은 지구상에 약 30 ppm 정도 존재하며 철(Fe)과 결합하기 쉬운(siderophile) 화학적 성질로 인하여 지구 내부에 편중되어 있다. 따라서 실제 지각에는 0.05~0.5 ppm 정도 함유되어 있는 것으로 평가되는데 이론적으로 백금, 팔라듐, 루테튬, 오스뮴이 각각 20% 그리고 로듐과 이리듐이 각각 6% 비율로 함유되어 있는 것으로 추정된다. 남아프리카공화국의 Bushveld Complex는 동서가 480 km, 남북이 250 km에 이르는 가장 큰 광산으로서 거의 모든 백금족 금속원소들이 함유되어 있으며 조성이 일정할 뿐만 아니라 추출이 용이하기 때문에 경제적으로 중요한 광물로 평가되고 있다. 가장 중요한 광산은 Merensky Reef으로 알려져 있으며 최근 로듐 함량이 높은 UG2 Reef도 그 중요성이 증대되고 있다. 미국 몬태나 주에 위치하고 있는 Stillwater 광산은 기원과 구조에 있어서 Bushveld 광산과 유사하다. 팔라듐과 로듐의 비율이 높은 이 광산은 Merensky Reef 보다 백금족 금속의 함유량이 높다. 캐나다 Ontario 지역 Sudbury의 황화니켈 광산은 백금과 팔라듐의 주요한 자원일 뿐만 아니라 금 함량이 타 광산보다 높다. 러시아의 Noril'sk에 있는 대규모의 광산은 팔라듐의 함량이 매우 높은 것으로 알려져 있으며 러시아 생산량의 95%를 차지하고 있다.

백금족 금속의 주요 용도를 살펴보면 자동차 촉매, 석유화학 촉매, 유리산업, 장식용 보석, 치과재료, 전기전자 부품 등이며 전체 수요의 약 60%가 자동차 촉매로 사용되고 있다¹⁰⁾. 최근 들어 연료전지의 상용화가 가시화됨에 따라 백금의 수요가 급증할 것으로 예상되며 이에 따라 중요한 2차 자원으로 부각되고 있다. 자동차용 촉매 및

전기전자 분야에는 백금, 팔라듐, 로듐 등이 사용되고 화학공업 및 유리 제조 분야에는 백금과 로듐 등이 널리 쓰인다. 대부분의 응용 분야에서 백금이 주된 백금족 성분이지만 함께 사용되는 기타 백금족 금속의 종류나 함량은 일정하지 않고 다양하다. 최근 들어 백금족 금속 수요의 절반을 차지하고 있는 자동차 촉매의 경우 1980년대 초반부터 리사이클링이 이루어지기 시작하였다. Fig. 1에서 보는바와 같이 1985년도에는 자동차 촉매용으로 소비된 백금족 금속의 7.5%인 3,100 kg이 리사이클링 되었으며 1990년도에는 수요량의 16%인 9,600 kg이 리사이클링 되었다. 1990년대에 들어서면서 자동차 폐촉매로부터 회수되는 백금족 금속의 양은 증가하였지만 리사이클링 비율은 1990년 16%, 1995년 12%, 2000년 10%로 오히려 감소하였다. 이것은 자동차 촉매로 사용되는 백금족 금속의 양이 급격히 증가하는 것에 비하여 리사이클링이 원활하게 이루어지지 않았기 때문이며 또한 자동차의 수명과도 연관이 있다. 2000년 이후 자동차 폐촉매로부터 백금족 금속의 리사이클링은 계속적으로 증가하고 있으며 2006년도에는 수요의 25%인 약 57,000 kg이 회수되었다¹⁰⁾. 미국의 경우 1996년도에 자동차 폐촉매로부터 14,600 kg의 백금족 금속을 리사이클링 하였으며 2005년도에는 약 27,000 kg으로 2배 정도 증가하였다¹¹⁾. 독일의 경우 2001년도에 국내 수요의 45%인 17,100kg을 리사이클링으로 회수하여 충당하였다. 최근에는 방사능 폐기물로부터 백금족 금속의 회수가 주목을 받고 있는데 원자력 발전소에서 배출되는 핵연료 잔사에는 팔라듐이 1.2 kg/ton, 로듐이 0.5 kg/ton, 루테튬이 2.3 kg/ton 들어 있지만 지금까지 회수의 상용화는 허락되지

Table 1. Relative Proportions and Estimated Reserves of PGMs in the Larger Deposits (unit : %)

	Bushveld Igneous Complex South Africa			Sudbury Canada	Noril'sk, Russia	Colombia	Stillwater USA	Ave.
	Merensky Reef	UG2 Reef	Plat Reef					
Ruthenium	8	12	4	2.9	1		4.0	5
Rhodium	3	8	3	3.3	3	2	7.6	4
Palladium	25	35	46	40	71	1	66.5	30
Osmium	0.8		0.6	1.2		1		<1
Iridium	1	2.3	0.8	1.2		3	2.4	1
Platinum	59	42	42	38	25	93	19	45
Gold	3.2	0.7	3.4	13.5			0.5	
Reserves(ton)	17,570	32,380	11,820	280	6,220		1,090	
Grade(g/l)	8.1	8.71	7.27	0.9	3.8		22.3	

않고 있다. 현재 전 세계적으로 원자력 발전소에서 배출된 방사성 폐기물로부터 약 1톤의 로듐을 회수되었으며 중간단계 및 최종 처분장에 보관되어 있다. Fig. 2는 1985년부터 2006년도까지 백금, 팔라듐 그리고 로듐 등 백금족 금속의 수요 추이를 나타낸 그림이다. 1985년도에 백금족 금속의 수요는 약 182,000 kg 이었으나 1995년도에는 약 2배인 356,000 kg로 증가하였다. 2000년도에는 480,000 kg이 소요되었으며 그 후 약간 감소하여 2006년도의 수요는 430,000 kg 이었다. 원소별 수요를 살펴보면 1990년도까지는 백금의 수요가 다소 많았으나 1990년대 초반 이후부터 팔라듐의 수요가 백금을 앞지르기 시작하여 2000년도에는 수요비율이 백금 : 팔라듐 = 37 : 58에 달하였다. 2000년 이후부터는 비슷한 수요량을 나타내고 있다. 1990년대 초반부터 2000년도까지 팔라듐의 수요가 급증한 것은 유럽의 자동차 제조사들이 가솔린 자동차용으로 팔라듐의 함량이 높은 촉매를 사용하였으며 또한 적층 세라믹 커패시터(Multi-layer ceramic capacitor, MLCC) 소재분야의 수요가 증가하였기 때문이다. 로듐의 수요는 전체 수요량의 4~6%로 일정한 수요추세를 보이고 있는데 이것은 비록 로듐이 뛰어난 특성을 지니고 있으나 다른 백금족 원소에 비하여 고가이어서 사용을 억제하기 때문으로 생각된다. 오늘날 백금족 금속의 가장 큰 수요처는 자동차 촉매로서 1985년도에 전체 수요량의 23%에 불과하였으나, 2000년 이후부터 거의 50% 점하고 있다. 앞으로도 자동차 배기가스에 대한 환경규제가 더 엄격하여짐에 따라 자동차 촉매

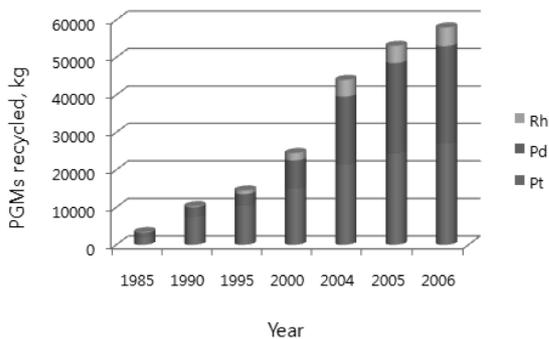


Fig. 1. The amount of platinum, palladium and rhodium recycled from the spent auto-catalysts by year.

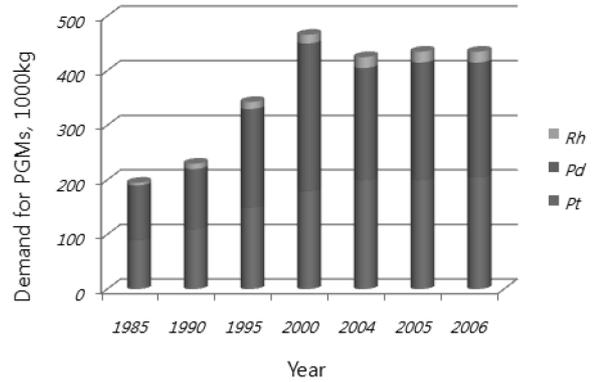


Fig. 2. World demand for platinum, palladium, and rhodium by year.

용 수요는 꾸준히 증가할 것으로 예상된다²⁾.

3. 자동차 촉매의 특성

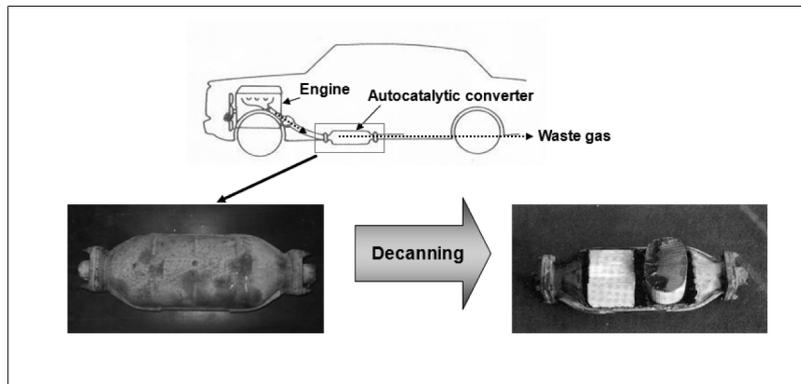
자동차 엔진으로부터 발생하는 연소가스에는 NO_x, SO_x 등 유해가스가 함유되어 있으며 이를 무해화하기 위해 엔진과 소음기 사이에 자동차배기가스 촉매전환기가 부착되어 있다. Fig. 3에서 보는바와 같이 이 촉매전환기 내에 세라믹 재질의 담체(Substrate)에 촉매 역할을 하는 미립의 백금족 금속이 담지 되어 있으며 촉매를 담지하고 있는 담체의 형상에 따라 구슬형과 하니컴(monolith honeycomb)형으로 구분하고 있다. 구슬형 자동차 촉매는 다공질 α-Al₂O₃ 내에 Pt 및 Pd가 미세한 입자로 다공 내부에 담지되어 있으며 하니컴형 자동차 촉매는 벌집 모양의 코디어라이트(2MgO · Al₂O₃ · 5SiO₂, 또는 2FeO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂)재질의 담체표면에 다공성 γ-Al₂O₃가 얇게 코팅되어 있고 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 등이 γ-Al₂O₃층에 미립자로 담지되어 있다. 자동차촉매전환기의 장착이 의무화되던 초창기에는 Pt-Pd가 담지된 2원 촉매(2-way catalyst)가 주로 사용되었으나 NO_x에 대한 규제가 강화되면서 환원제 역할을 하는 Rh이 첨가되게 되었으며 Pt-Rh, Pd-Rh 및 Pt-Pd-Rh의 3원 촉매(3 way catalyst)가 주류를 이루게 되었다. 한편 촉매전환기 장착이 의무화된 초창기에는 구슬형이 사용되었으나 현재는 대부분 하니컴형(monolith honeycomb) 사용되고 있으며 사

용 후 폐기되는 대부분의 자동차 촉매는 하니컴형이므로 백금족 금속 리사이클링 기술개발이 하니컴형에 초점이 맞추어져 있다¹³⁻¹⁵⁾.

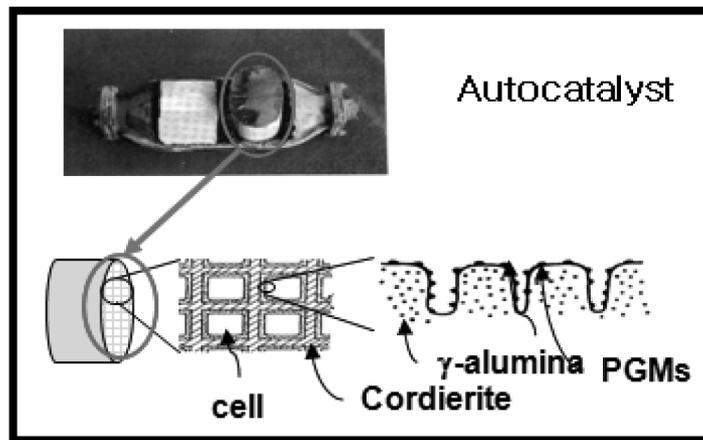
국내에서 발생하는 자동차 폐촉매에는 팔라듐, 백금, 로듐, 팔라듐-로듐, 백금-팔라듐-로듐 등이 함유되어 있으며 촉매에 함유된 백금족 금속의 종류 및 함유량은 자동차 회사에 따라 다르며 평균 백금이 900ppm, 팔라듐 450ppm, 로듐 200ppm 정도 함유되어 있다. 국내에서 발생하는 자동차 폐촉매의 양은 폐자동차 발생량으로부터 추정할 수 있으며 2001~2007년도에 발생한 평균 폐차대수는 50만 대/년이며 자동차 수리 시 발생하는 폐촉매를 고려하면 국내 자동차 폐촉매 발생량은 약 60만 개/년으로 추정된다⁶⁾.

4. 2차 자원으로부터 백금족 금속의 회수기술

자동차 폐촉매에 함유된 백금족 금속의 리사이클링 방법으로는 i)습식야금법, ii) 건식야금법, iii)기상휘발법 등으로 분류할 수 있다. 광물 자원과 2차 자원으로부터 백금족 금속을 회수하는 제련공정은 백금족 금속의 농축, 추출, 분리·정제 그리고 회수공정으로 이루어져 있다. 백금족 금속을 함유한 2차 자원은 비철제련소에서 구리 또는 납 정광과 함께 제련공정 중에 투입되어 광물 자원과 거의 같은 공정으로 백금족 금속이 회수된다⁷⁾. 구리 제련공정에서 2차 자원을 정광, 용제 등과 함께 반사로 또는 자용료에 장입하고 용련(smelting) 공정을 거쳐 조동(crude copper)을 만든 후 조동의 전해정련공정에서 백금족 금속이 금, 은과 함께 슬라임(slime)으로 분리된



(a) The spent auto-catalytic converter



(b) The structure of monolith honeycomb

Fig. 3. The structure of monolith honeycomb and spent auto-catalytic converter.

다. 셀레늄과 텔루륨의 함량이 높은 경우 배소와 침출 공정을 거쳐 제거한 후 Doré에서 은괴(Ingot)를 제조한다. 은괴를 사용하여 은 전해정련을 행하여 금과 백금족 금속이 농축된 은 양극전물을 얻은 후 양극전물을 타 백금족 금속 스크랩들과 함께 분리·정제하여 금 및 백금족 금속을 회수한다. 납 제련 공정에서의 백금족 금속을 함유한 2차 자원 회수의 예로 벨기에 유미코어사(2001년까지 Metallurgie Hoboken Overpelt)에서의 회수공정을 대표적인 예로 들 수 있다¹⁸⁾. 2차 자원을 납 정광, 용제(flux) 등과 함께 고로에 투입시켜 용련에 의해 백금족 금속을 스파이스(speiss)에 농축시킨 후 이 스파이스로부터 백금족 금속을 분리 회수하고 있다. 한편 영국의 Sheffield Secondary Smelters는 규모가 작은 납 용련로를 사용하여 2차 자원으로부터 백금족 금속을 회수하고 있다. 2차 자원을 산화납, 황, 탄소 성분과 혼합한 후 전기로에서 용융을 하면 슬래그, 구리 매트 그리고 백금족 금속을 함유하는 Pb-Ag 피가 생성된다. Pb-Ag 피를 회분법(Cupellation)으로 처리하여 산화납은 용융공정에서 재사용하고 은괴는 전해정련 공정으로 보내져 은의 전해정련 공정에서 백금족 금속이 농축된 양극 전물을 회수한다. 최근 발생량이 증가하고 부가가치가 높아짐에 따라 이들을 단독으로 처리하여 백금족 금속을 회수하는 공정이 개발되고 있다. 새로운 회수 방법으로는 용융건식법과 습식처리법으로 대별되며 용융건식법에서는 전기로, 아크로 및 플라즈마 아크로를 사용하여 구리, 철, 주석, 납, 구리 또는 니켈 등의 포집금속에 백금족 금속을 용융시켜 농축시킨 후 습식처리에 의해 백금족을 회수한다¹⁹⁾. 일본 PGM에서는 건식법인 Rose 공법을 이용하여 백금족 함유 폐촉매로부터 백금족 금속을 회수하는 공장을 가동하고 있으며 폐촉매, 용제, 포집제 및 환원제 등을 혼합하여 전기로에 장입한 뒤 용융하여 백금족 금속을 포집 금속에 농축하여 포집 금속으로부터 백금족 금속을 국내에서는 회성피엠텍에서 플라즈마 아크로를 설치하여 자동차 폐촉매 뿐만 아니라 석유·화학 폐촉매를 처리하고 있다. 이외에도 기상휘발법이 개발되었으나 현재까지 상용 플랜트에 대한 보고는 없는 실정이다. 습식법에 의한 농축기술은 2차 자원이 대규모로 발생하지 않는

우리나라 실정에 적합하여 최근에 활발히 연구되고 있으나 아직 상용화 되고 있지 않다.

5. 백금족 금속의 제련기술²⁰⁾

백금족 금속은 화학적 특성이 다르기 때문에 각 원소의 분리·정제도 다양한 방법으로 이루어지고 있으며 분리·정제에 널리 사용되고 있는 방법으로는 화학침전 및 결정화법, 용매추출 및 이온교환법, 산화증류법, 전해정련법 등이 있다²⁰⁾. 초기에는 화학침전 및 결정화법 등의 화학반응을 이용한 기술을 사용하여 백금족 금속을 회수하였으며 백금족 금속의 전통적인 분리·회수 공정을 Fig. 4에 나타내었다^{21,22)}. 전통적 방법인 화학침전 및 결정화법은 공정 각각의 금속 화합물의 침전 시 항상 다른 금속이 불순물로서 따라 다니기 때문에 화학침전을 이용하여 각 원소들을 효과적으로 분리하는 것은 매우 어려우며 작업의 복잡성으로 인해 효율성이 낮다. 최근 백금족을 선택적으로 분리할 수 있는 용매 및 이온교환수지의 개발로 인해 전통적 백금족 금속 제련공정에 용매추출법과 이온교환수지법이 사용되어 분리정제효율 및 공정의 복잡성을 줄였다. 한편 종래 사용되었던 방법들이 아직도 분리·정제공정에 있어서 중요한 위치를 점하고 있으며 출발용액의 조성, 최종산물의 순도 및 형태에 따라 제련회사마다 다른 공정을 채택하고 있으며 각 정련회사들은 know-how의 공개를 극히 꺼리고 있는 실정이다.

5.1. 화학침전법에 의한 분리·정제

Fig. 4에 전통적인 백금족 금속의 분리·정제 공정을 나타내었다. 백금족 금속의 농축물을 염산/산화제 또는 왕수로 침출한 후 침출용액에 염화암모늄(NH_4Cl)을 첨가하여 백금을 염화백금산암모늄($(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$)으로 침전시킨 후 고/액 분리에 의해 용액으로부터 분리·회수한다. 백금의 순도를 높이기 위하여 환원된 백금을 다시 왕수에 용해 한 후 위의 침전 공정을 반복하여 실시하여 99.9% 백금을 생산한다²³⁾. 백금의 분리 후 여액에 암모니아를 가하여 용액의 pH를 8로 조절하여 팔라듐 아민($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)을 형성시킨 후 저온에서 염산을 첨가하여

이염화디아민팔라듐(Dichlorodiammine palladium(II), Pd(NH₃)₂Cl₂) 침전을 형성시켜 분리하며 원하는 순도의 팔라듐이 얻어질 때까지 위의 공정을 반복한다²⁴). Fig. 4에서 왕수로 백금족 금속 농축물을 용해하는 경우 백금과 팔라듐을 제외한 백금족 원소들은 용해되지 않고 잔사로 남는다. 잔사를 황산수소나트륨과 용융하면 물에 가용성인 황산로듐이 생성되는데, 이를 물에 용해한 다음 수산화나트륨을 가하여 수산화물 침전으로 분리할 수 있다²⁵). INCO사는 염화로듐용액에 아질산나트륨(NaNO₂)를 가하여 RhCl₆⁻³를 로듐헥사아질산염(Rhodium(III) hexanitrite, Rh(NO₂)₆⁻³)로 변환시킨 다음, 염화암모늄으로 Na(NH₄)₂Rh(NO₂)₆ 침전을 형성시켜 로듐을 정제하는 공정을 채택하고 있다. 루테튬과 오스mium의 분리는 산화물(RuO₄, OsO₄)의 형성 및 휘발성에 기초하고 있다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 로듐의 분리 후 잔사를 수산화칼륨(KOH)-질산칼륨(KNO₃)과 용융하면 루테튬과 오스mium은 각각 물에 가용성인 루테튬산칼륨(Potassium ruthenate, K₂RuO₄)과 오스mium산칼륨(Potassium osmate, K₂OsO₄)로 변환되고 이리듐은 잔사로 남는다. 휘발성 산화물로 존재하는 루테튬과 오스mium은 증류하여 분리한다. 이 때 휘발성 루테튬산화물은 묽은 염산으로 흡수하고 오스mium은 수산화칼륨으로 흡수하여 회수한다. 이리듐 잔사는 수산화나트륨-산화나트륨과 용융하면 산화이리듐(Iridium oxide, IrO₂)로 변환된다. 이 산화물은 물에 불용성이므로 왕수를 사용하여 용해한 다음 염화암모늄을 첨가하면 염화이리듐산암모늄((NH₄)₂[IrCl₆]) 침전시킨 후 여과하여 분리한다²⁶). 로듐을 분리시킨 후 잔사를 수산화나트륨-산화나트륨과 혼합하여 용융시켜 루테튬과 오스mium은 물에 가용성인 루테튬산 나트륨(Sodium ruthenate, Na₂RuO₄)과 Sodium tetraoxodihydroxoosmate (Na₂[OsO₄(OH)₂]) 염으로 변환시키고 이리듐은 왕수에 용해되는 산화물로 변환시켜서 분리하는 공정도 있다. 이리듐의 후 공정은 앞에서 서술한 정제방법과 동일하다. 루테튬과 오스mium의 용융물을 용해한 다음 알코올로 처리하면 루테튬은 불용성인 산화물(RuO₄)로 환원되고 오스mium은 가용성염인 Sodium tetraoxodihydroxo-osmate으로 된다. 이를 여과하여 분리한 다음 여과액에 질산을 첨가

하고 가열하면 오스mium은 휘발성이 큰 산화오스mium(Osmium oxide, OsO₄)로 산화되며 이를 증류하여 분리한다. 휘발되는 산화오스mium은 수산화나트륨/메탄올에 흡수시킨 다음 포름산 또는 수소가스로 환원하여 금속으로 회수한다²⁷). Fig. 4(b)에서 보는바와 같이 백금족 금속 농축물을 염산염소계 산화제로 용해하는 경우 대부분의 희소 백금족 원소들도 용해되므로 화학침전법으로 분리하며 루테튬은 마지막에 증류법으로 분리·회수한다.

5.2. 용매추출에 의한 분리·정제

백금족 금속 이온종의 용매추출은 일반적으로 세 가지의 반응기구, 즉 화합물 형성(compound formation), 이온쌍 형성(ion-pair formation), 그리고 용매화(solvation)를 통하여 일어나며, 추출제의 종류로는 alkyl sulfides, phosphine sulfide, hydroxyoximes, secondary and tertiary amines, ammonium salt, TBP 등이 있다^{28,31}). Fig. 5^{34,37})는 백금족 금속 제련업체인 Inco' Acton refinery (Acton, 영국), Matthey Rustenburg refiners(MRR, Royston, 영국)에서 가동하고 있는 정련공정을 나타낸 것이다³²). 이외에도 벨기에 MHO, 독일 Degussa, 미국 Engelhard, 소련 Nachezbdinck, 일본 다나카 귀금속공업, 스미토모금속광산 등에서도 전통적인 정련법과 더불어 용매추출을 채용하고 있는 것으로 알려지고 있다³³). Inco사와 MRR사는 각각 화합물 형성추출제인 di-n-octylsulfide(DOS)와 hydroxyoxime을 사용하여 팔라듐을 선택적으로 추출하여 분리한다. Hydroxyoxime 추출제는 추출속도가 늦을 뿐만 아니라 장진능도 낮으므로 MRR사에서는 아민을 추출 촉진제를 첨가하여 사용하고 있는 것으로 알려져 있다. 팔라듐을 추출하여 분리한 다음 백금의 용매추출에는 용매화 추출제인 tri-n-butyl phosphate(TBP, Inco사) 또는 이온쌍 형성 추출제인 tri-n-octyl amine(MRR사)를 사용한다. Ir(IV)도 동시에 추출되므로 백금을 추출하기 전에 이리듐의 환원, Ir(IV)→Ir(III)이 선행되어야 한다. Tri-n-butyl phosphate은 약 염기성 추출제이므로 5~6M의 염산용액에서 용매추출을 행한다. PdCl₄²⁻, PtCl₆²⁻, IrCl₆²⁻ 등과 같이 동일한 산화상태를 갖는 백금족 금속들을 염기성 추출제로 분리하는 것은 불가능하므로 먼저

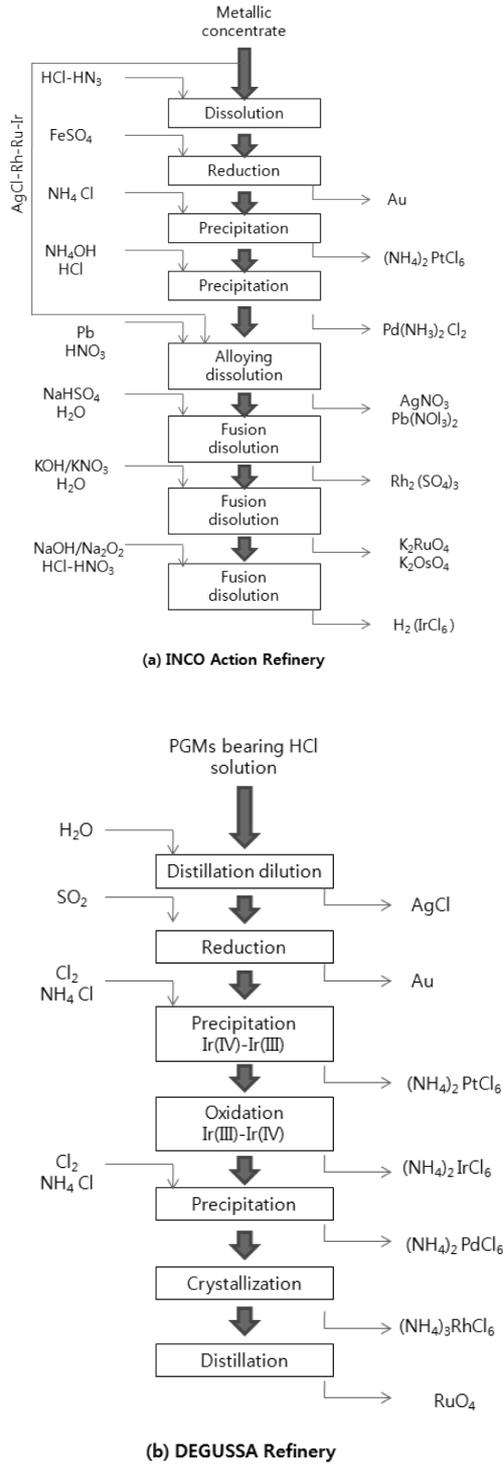


Fig. 4. The classical separation process of the platinum group metals.

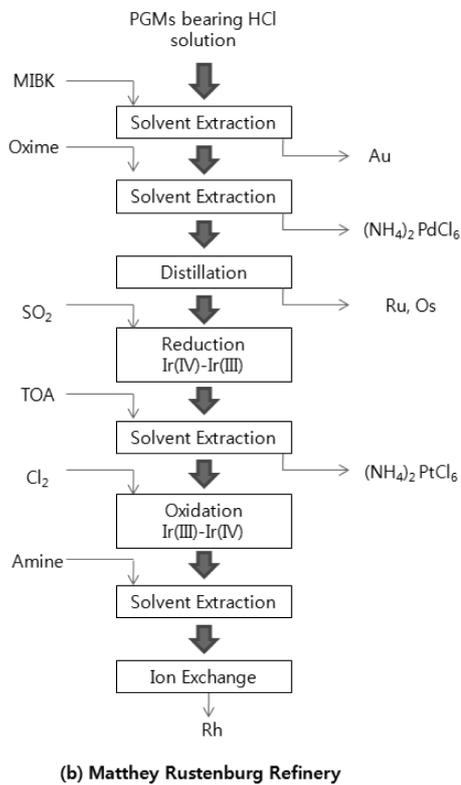
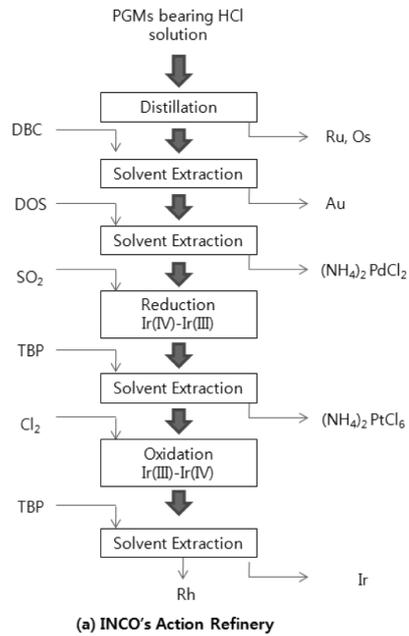


Fig. 5. The refining process of the platinum group metals using solvent extraction.



팔라듐을 추출하여 분리하고 이리듐은 Ir(IV)에서 Ir(III)으로 환원한 다음 백금의 용매추출을 행한다. Di-hexyl sulfide을 사용하여 역추출액으로부터 팔라듐을 추출함으로써 백금과 팔라듐을 최종적으로 분리한다. 루테튬, 로듐, 오스뮴, 이리듐 등과 같은 희소 백금족 원소들의 분리는 휘발증류법, 화학침전법, 용매추출법, 이온교환법 등을 병용하여 사용하고 있다. Inco사(Fig. 5)에서는 용매추출공정을 효율적으로 운영하기 위하여 정제공정 초기에 루테튬과 오스뮴을 휘발증류법으로 분리하고 있으며, MRR사에서는 금과 팔라듐의 용매추출 이후에 Inco사와 동일한 방법으로 루테튬과 오스뮴을 분리한다. 최종적으로 남아있는 로듐과 이리듐의 분리는 용매추출과 이온교환법을 이용하여 행한다. Inco사는 이리듐의 추출제로 tri-n-butyl phosphate를 사용하며 MRR사는 alkyl amine을 사용한다. 백금의 용매추출을 위하여 Ir(III)로 환원시켰던 이리듐은 다시 Ir(IV)로 산화되어야 한다. 그러나 용액에 존재하는 이리듐의 halo-species는 추출되지 않으므로 정량적인 회수가 어려울 수도 있다. Inco사에서는 이리듐을 용매추출하여 분리한 다음 화학침전법을 이용하여 로듐의 정제를 행한다. MRR사에서는 용매추출에 의한 이리듐/로듐의 분리 후 이온교환법으로 로듐을 정제하고 있으며 백금족 금속의 용매추출 순서는 팔라듐, 백금, 이리듐이며 각각 di-alkyl sulfide(상품명 S201), Alamine336(상품명 N235), tri-octylphosphine oxide/tri-n-butyl phosphate를 추출제로 사용한다. 백금을 분리한 후에 di-2-ethylhexylphosphoric acid(D2EHPA, 상품명

P204)을 사용하여 누적된 일반금속을 추출, 제거하는 공정을 채택하고 있다³⁸⁾.

5.3. 새로운 분리·정제기술

백금족 금속의 분리·정제는 종래의 화학침전법을 용매추출법으로 대체함으로써 생산성, 및 조업 환경 측면에서 많은 진보가 이루어졌으나 환경규제 및 작업조건의 인체 위해성에 대한 규제가 엄격하여짐에 따라 보다 친환경적인 조업을 보장할 수 있는 새로운 분리기술의 개발이 절실해지고 있다³⁹⁾. 이에 IBC Advanced Technologies에서 개발된 분자인식기술(Molecular Recognition Technology)이 백금족 금속의 분리·정제에 활용되고 있는 것으로 알려지고 있다^{40,41)}. 실리카 겔 또는 고분자와 같은 고체 지지층에 유기 리간드를 접착시킨 Superlig을 사용하여 백금족 금속을 추출하는 고상추출(solid-phase extraction)법이다. 최근 크로마토그래피를 이용한 백금족 금속의 분리 연구에 대한 소개를 하였다⁴²⁾. 산성 용액에서 용이하게 양성자화(protonated)하는 강염기성과 아주 약한 염기성으로서 산성용액에서 양성자화하지 않는 크로마토그래피 분리들이 있다. 정지상(stationary phase)과 음이온 사이의 결합이 비교적 약하기 때문에, 모든 백금족 금속의 용리는 비교적 짧은 시간에 이루어지며, 크로마토그래피에 의한 분리공정을 간단하고 효율적으로 만드는 등 용매 용리(isocratic elution)만이 요구된다.

국내에서는 염산용액에서 백금족 금속들의 전기화학

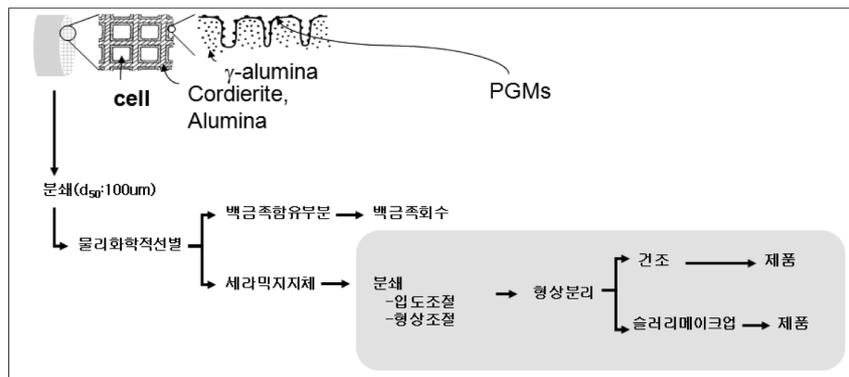


Fig. 6. The recovery of the ceramic and PGMs from spent auto-catalyst.

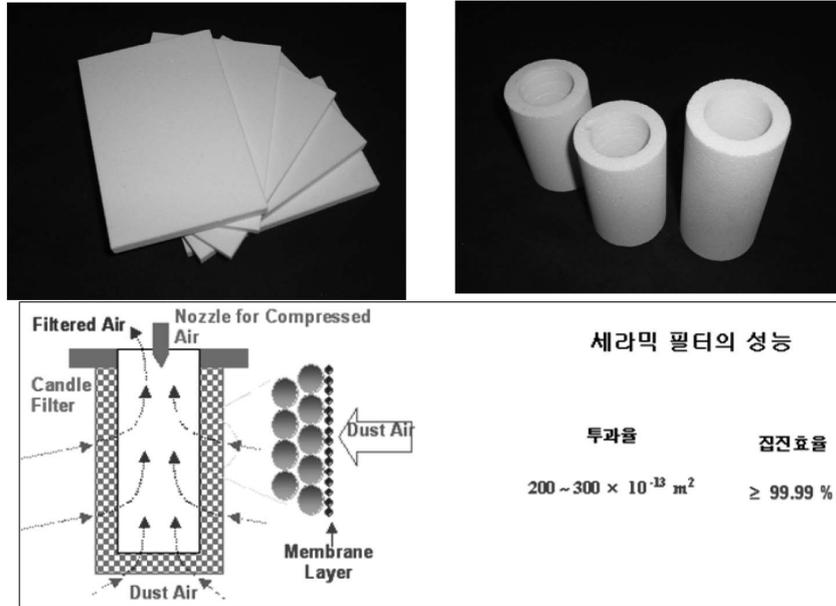


Fig. 7. The application of ceramic materials recycled from spent auto-catalyst.

적 성질이 유사하여 전해정련에 의한 분리가 쉽지 않지만 희박용액에서 백금과 팔라듐의 전해채취에 대한 연구가 보고된 바 있다⁴³⁾.

지금까지 대부분의 연구가 백금족 금속의 회수에 초점이 맞추어져 있다. 그러나 자동차 폐촉매와 석유·화학 폐촉매 구성 성분으로 세라믹(cordierite 및 alumina) 원료가 80% 이상 사용되고 있으며 이를 회수하기 위한 연구가 활발히 진행되지 않았다. 최근 물리적 선별 후 습식처리에 의해 금속을 분리한 후 잔재로부터 세라믹 성분을 회수한 후 회수한 세라믹 성분을 사용하여 필터 등 세라믹 제품 제조 연구가 진행되었다. Fig. 6에 처리공정을 Fig. 7에 필터 제품의 사진을 보여주고 있으며 회수된 세라믹 성분의 활용가능성을 보였다.

6. 국내 현황과 전망

LS-Nikko동제련(주)에서는 구리 정광 및 폐전자제품에 함유된 금, 은, 백금, 팔라듐을 구리 제련공정에서 분리·정제 및 회수하고 있으나 폐촉매 중의 백금족 금속은 회수하지 못하고 있다⁴⁴⁾. 최근 희성피엠텍주식회사⁴⁵⁾

는 백금족 금속을 회수하기 위해 플라즈마 용융로를 설치하여 국내에서 발생하는 자동차 폐촉매와 석유·화학 폐촉매를 처리하고 있다. 또한 토리컴에서는 제조 공정에서 발생하는 백금족 금속 스크랩으로부터 백금족 금속의 분리·정제기술 개발에 심혈을 기울이고 있으며 일부 중소규모의 재활용 업체에서 석유·화학 촉매를 소량 처리하고 있으나 회수율에 대해서는 알려지지 않았다.

국내 재활용 업체에서 고가인 백금족 금속의 재활용에 많은 관심을 가지고 있으나 국내 백금족 금속 회수 및 제련기술의 낙후와 외국의 선진 기술 KNOW-HOW 습득이 어려운 현실이므로 백금족 함유 폐촉매의 국내 처리량 보다 해외로 수출되는 양일 더 많은 실정이다. 이에 국내 부존자원이 전무하며 전량 수입에 의존하고 있는 백금족 금속의 국내 재활용을 위해서는 백금족 금속 및 세라믹 성분을 동시에 회수할 수 있는 친환경·에너지 절약형 제련기술 개발이 반드시 필요하다.

참고문헌

1. Frank R. Hartley, : "Chemistry of the Platinum Group Metals, pp. 9-12, 1991.

2. Coombes J. S., : Platinum 1993, John Matthey, pp. 10, 1993.
3. George, M.W., " Recycling-Metals," in Minerals Yearbook: Volume 1, Metals and Minerals, U.S. Geological Survey, U.S. Department of the Interior, Washington D.C., USA. pp. 61.10, 2004.
4. Hoffman, J.E., : "Recovering platinum group metals from autocatalyst", Journal of metals, 40, pp. 40-44, 1988.
5. Atkinson, G.B. et al., : "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.
6. George, M.W., "Platinum-Group Metals," in Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, U.S. Department of the Interior, Washington D.C., USA. pp.123, 2007.
7. Renner, Hermann, " Platinum Group Metals," in Handbook of Extractive Metallurgy, Edited by Habashi, Fathi, WILEY-VCH, Germany, pp. 1275-1284, 1997.
8. Seymour, R.J. and O' arrelly, J.I., "Platinum-Group Metals," in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 19, Fifth edition, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, pp. 596-603, 2006.
9. Jollie, David, Platinum 2006, Interim Review, Johnson Matthey, Hertfordshire, England, pp. 24-28, 2006b.
10. Johnson Matthey, <http://www.platinum.matthey.com/publications/117888424715283.html> Jollie, David, 2006a, Platinum 2006, Interim Review, Johnson Matthey, Hertfordshire, England, pp. 8-10, 2006.
11. George, M.W., "Platinum-Group Metals," in Minerals Yearbook: Volume 1, Metals and Minerals, U.S. Geological Survey, U.S. Department of the Interior, Washington D.C., USA. pp. 57.1.-57.12, 2005.
12. Hagelüken, ..Christian, "Recycling of Electronic Scrap at Umicore' Integrated Metals Smelter and Refinery," ERZMETALL, Vol. 59(3), pp. 152-161, 2006.
13. Lee, J.C., "Technical review on recovering platinum group metals from spent automotive catalysts," *Bull. Kore Insti. Metal & Materials*, 6[4]384-392, (1993).
14. 최준철, 이원해, "요오드 용액에서 팔라듐의 용해속도론," *대한금속학회지*, Vol. 33(10), pp. 1368-1373, 1995a.
15. 이재천, 정진기, 김민석, 김병수, 김치권, "자동차 폐 촉매로부터 염산침출에 의한 백금족 금속의 회수", *자원리사이클링*, Vol. 13(5), pp. 28-36, 2004.
16. 한국자동차폐차업협회, www.kasa.or.kr 정보마당 /2010년 폐차통계.
17. Edwards, R.I., te Riele, W.A.M., and Bernfield, G.J., "Review on the Recovery of the Platinum-Group Metals," in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Platinum(Technology of the Platinum-Group Metals)*, Supp. Vol. A1, Ed. by Acres, G.J.K., Springer, Berlin, 1986, pp. 1-23, 1986.
18. Umicore, "Material Flow of Platinum Group Metals," GFMS, Oko-Institut, June 2006, London, pp. 1-8, 2006.
19. Mishra, R.K., "Recovery of platinum group metals from automobile catalytic converters - A review," in *Precious Metals '89*, ed. by Jha, M.C. and Hill, S.D., TMS-AIME, Warrendale, PA, USA, pp. 483-501, 1989.
20. Edwards, R.I. and te Riele, W.A.M., "Commercial Processes for Precious Metals," in *Handbook of Solvent Extraction*, Edited by Lo, T., Baird, M.H.I. and Hanson, C., Wiley-Interscience, New York, pp. 725-732, 1983.
21. Hunt, L.B. and Lever, F.M., "Availability of the Platinum Metals," *Platinum Metals Rev.*, Vol. 13(4), pp. 126-138, 1969.
22. Cramer, L.A., "The Extractive Metallurgy of South Africa' Platinum Ores," *JOM*, Vol. 53(10), pp. 14-18, 2001.
23. Gilchrist, R., "The Platinum Metals," *Chemical Review*, Vol. 32, pp. 277-372, 1943.
24. Clements, F. S., "Twenty Five Years' Progress in Platinum Metals Refining," *The Industrial Chemist*, Vol. 28, July, pp. 345-354, 1962.
25. Vermaak, C.F., *The Platinum-Group Metals, A Global Perspective*, MINKEK, Randburg, South Africa, pp. 87-90, 1995.
26. Savitskii, E.M., *Handbook of Precious Metals*, Hemisphere Publishing Corporation, New York, pp. 20, 1989.
27. Demopoulos, G.P., "efining of platinum-group metals," *1 CIM Bulletin*, Vol. 82(923), pp. 165-171, 1989.
28. Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W., *Solvent Extraction: Principles and Application to Process Metallurgy*, Elsevier, New York, N.Y., 1984, pp. 4-37, 1984.
29. 이재천 등, "염산용액에서 Di-n-hexyl sulfide에 의한 팔라듐의 용매추출," *한국자원공학회지*, Vol. 37(3), pp.166-172, 2000.
30. Dhara, S.C., "Solvent Extraction of Precious Metals

- with Organic Amines," in Precious Metals: Mining, Extraction and Processing, Edited by Kudryk, V., Corrigan, and D.A., Liang, W.W., TMS-AIME, pp. 199-226, 1984.
31. 김진현, 이재천, 이원해, "염산용액에서 TBP에 의한 팔라듐의 용매추출," 한국자원공학회지, Vol. 33(1), pp. 33-39, 1996.
 32. Flett, D.S., "Solvent Extraction in Hydrometallurgy," 2 in Hydrometallurgy: Research, Development and Plant Practice, Edited by Osseo-Asare, K. and Miller, J.D., TMS-AIME, pp. 39-64, 1983.
 33. Cox, M., "Solvent Extraction in Hydrometallurgy," V in Solvent Extraction Principles and Practices, Edited by Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., and Choppin, G.R., Marcel Dekker, Inc., New York, USA, pp. 480-493, 2004.
 34. Reavell, L.R.P. and Charlesworth, P., 1980, "The Application of Solvent Extraction to Platinum Group Metals Refining," Paper No. 80-93 in Vol. 3, Proc. Int. Solvent Extraction Conf. ISEC 80, Liege, Belgium.
 35. Warshawsky, A., "Integrated Ion exchange and Liquid-Liquid Extraction Process for the Separation of Platinum Group Metals (PGM)," in Hydrometallurgy: Research, Development and Plant Practice, Edited by Osseo-Asare, K. and Miller, J.D., TMS-AIME, pp. 517-527, 1982.
 36. Anonym, "Refining precious metals," Chem. Eng., Vol. 83(13), pp. 90-91, 1979.
 37. Shibata, J., "Solvent Extraction of Precious Metals," The journal of the Metal Finishing Society, Vol 53(10), pp. 641-646, 2002.
 38. Kim, M.S., Yoo, K.K. Kim, B.SU., Yoo, J.M., Jeong, J.K., Lee, J.C., "백금족 금속의 분리 및 회수기술의 현황", 한국지구시스템공학회지, Vol. 44(4), pp. 324-331, 2007.
 39. 최준철, 이원해, "요오드 용액에서 백금의 용해속도론," 한국자원공학회지, Vol. 32(5), pp. 357-362, 1995b.
 40. Izatt, R.M., Bradshaw, J.S., Bruening, R.L., Izatt, N.E., and Krakowiak, K.E., "Selective Removal of Precious Metal Cations and Anions of Metallurgical Interest using Molecular Recognition Technology," In Metal Separation Technologies Beyond 2000; Integrating Novel Chemistry with Processing, Edited by Liddell, K.C. and Chaiko, D.J., TMS, Warrendale, PA, USA, pp. 357-370, 1999.
 41. Ichiishi, S., Izatt, S.R., Bruening, R. L., Izatt, N.E., and Dale, J.B., 2000, "Commercial MRT Process for the Recovery and Purification of Rhodium from a Refinery Feedstream Containing Platinum Group Metals (PGMs) and Base Metal Contaminants," Presented at IPMI Conference, June, 2000, Williamsburg, VA, USA.
 42. Bernardis, F., Grant, R.A., and Sherrington, D.C., "Review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes," Reactive & Functional Polymers, Vol. 65, pp. 205-217, 2005.
 43. 김수경, 김치권, 정진기, 이재천, "사이클론 전해조를 이용한 백금의 전해채취 거동," 한국지구시스템공학회지, Vol. 42(1), pp. 35-44, 2005.
 44. LS-Nikko 동제련(주), 2007, http://www.lsnikko.com/product/product_palla.aspx
 45. 희성피엠텍주식회사, 2007, <http://www.hspmtech.com/business/business.asp>

◎◎ 최준철



- 1996년 한양대학교 금속공학과 박사
- 1997년 NEDO 제안공모연구원
- 2001년 한국컴퓨터리사이틀링(주) 연구소장
- 2002년 (주)유엔디 기술이사
- 2007년 (주)리싸이텍코리아 기술이사
- 2010년 (주)리싸이텍 연구소장
- 2011년 한양대학교 자원환경공학과 연구교수