



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월20일
 (11) 등록번호 10-0988462
 (24) 등록일자 2010년10월12일

(51) Int. Cl.
C01G 49/00 (2006.01) *C01G 53/00* (2006.01)
B01J 38/60 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-0092414
 (22) 출원일자 2008년09월19일
 심사청구일자 2008년09월19일
 (65) 공개번호 10-2009-0031321
 (43) 공개일자 2009년03월25일
 (30) 우선권주장
 1020070096915 2007년09월21일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100545393 B1
 KR100406367 B1
 JP2000099018 A
 JP2001172021 A

(73) 특허권자
재단법인 포항산업과학연구원
 경북 포항시 남구 효자동 산-32번지
 (72) 발명자
이재영
 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 6동
 1304호
 (74) 대리인
특허법인 씨엔에스·로고스

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 이성렬

(54) 석유화학 탈황 촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료 및 코발트 함유 원료의 제조방법 및 철 니켈 함유 원료를 이용한 스텐레스 원료의 제조방법 및 페로니켈의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 석유 화학 탈황 촉매를 재활용하는 과정에서 발생하는 잔사에서 니켈, 철, 코발트 성분을 효과적으로 회수하고, 이를 재활용하는 방법에 관한 것으로서, 석유 화학 탈황 폐촉매에서 V 및 Mo를 회수하고 남은 Ni 및 Fe 함유 잔사 또는 Fe 및 Co 함유 잔사로부터 Ni 및 Fe 및 Co를 회수하여 철 니켈 함유 원료 및 코발트 화합물을 제조하는 방법 및 상기 철 니켈 함유 원료를 이용한 스텐레스 원료의 제조방법 및 페로니켈의 제조방법을 제공하고자 하는데, 그 목적이 있다.

본 발명은 석유화학 탈황 폐 촉매에서 V,Mo를 회수하고 남은 Ni 및 Fe 함유 잔사 또는 Fe 및 Co 함유 잔사를 산으로 처리하여 잔사 중의 알칼리 원소를 제거한 후, 열처리하여 Ni 및 Fe 또는 Fe 및 Co를 금속으로 환원처리하고, 환원 산물을 산으로 침출하여 Ni 및 Fe 또는 Fe 및 Co를 선택적으로 용해 및 여과한 다음, Ni 및 Fe함유 용액을 알칼리로 중화하여 Fe,Ni 수산화물로 만든 후, 여과 및 건조하여 Ni 및 Fe 함유원료를 얻거나, 또는 이를 이용하여 스텐레스 원료를 제조하거나 또는 페로니켈을 제조하거나, 또는 Fe 및 Co 함유용액을 처리하여 코발트 화합물을 제조하는 방법을 그 요지로 한다.

본 발명은 탈황 폐촉매 잔사로부터 Ni 및 Co를 가장 효과적으로 회수할 수 있어 Ni 및 Co 함유 부산물의 자원화 분야에 적절하게 적용될 수 있는 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

석유화학 탈황 폐 촉매에서 V, Mo를 회수하고 남은 Ni 및 Fe 함유 잔사를 산으로 처리하여 잔사 중의 알칼리 원소를 제거하는 단계;

상기와 같이 알칼리 원소가 제거된 잔사를 건조한 후 환원성 분위기에서 600-1300°C의 온도범위에서 열처리하여 잔사 내에 산화물 형태로 존재하던 Ni과 Fe를 금속으로 환원처리하는 단계;

상기 단계에서 얻어진 환원 산물을 산으로 침출하여 Ni과 Fe를 선택적으로 용해하는 단계;

상기 용액을 여과하여 침출된 Ni과 Fe 이온 함유 용액을 얻는 단계;

상기한 Ni과 Fe 이온 함유 용액을 알칼리로 중화하여 Fe, Ni 수산화물로 만드는 단계; 및

상기 단계에서 얻어진 산물을 여과한 후 건조하여 Ni 및 Fe 함유원료를 얻는 단계를 포함하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료의 제조방법

청구항 2

제1항에 있어서, 잔사 중의 알칼리 원소를 제거하기 위한 산이 염산, 황산, 질산 및 불산으로 이루어진 산 그룹 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이고, 그리고 산처리 반응 pH가 0.25-7.5 사이에 놓이도록 하여 잔사 내의 Na+Ca 성분의 함량이 4%이하가 되도록 알칼리 원소를 제거하는 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료의 제조방법

청구항 3

제1항에 있어서, 환원성 분위기가 수소 및 일산화탄소의 단일 가스 또는 이들의 혼합 가스로 이루어진 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료의 제조방법

청구항 4

제3항에 있어서, 일산화탄소와 수소의 혼합가스가 LNG 또는 LPG 변성 가스인 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료의 제조방법

청구항 5

제1항에 있어서, 철과 니켈을 용해하기 위한 산침출 시 사용되는 침출산이 염산, 황산, 질산 및 불산으로 이루어진 산 그룹 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료의 제조방법

청구항 6

제1항에 있어서, 철과 니켈을 용해하기 위한 산침출 시 사용되는 침출산이 니켈을 함유하고 있는 스테인레스 산세 폐산인 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료의 제조방법

청구항 7

제1항에 있어서, 철과 니켈을 용해하기 위한 산침출 시 침출 pH가 0-4 인 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료의 제조방법

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 Ni과 Fe 이온 함유 용액으로부터 Fe, Ni 수산화물을 만들기 위한 중화제가 NaOH, KOH, Ca(OH)₂, 및 NH₄OH 로 이루어진 중화제 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2 종 이상인 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료의 제조방법

청구항 9

제1항에 있어서, 중화제의 종류 및 침출산의 종류는 철 및 니켈 이온은 수산화물로 침전시키고 알칼리 금속이온은 수용성 염으로 만들어지는 조합으로 선택하는 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료의 제조방법

청구항 10

제1항에서 제9항 중의 어느 한 항에 기재된 방법에 의하여 제조된 철 니켈 함유 원료에 세멘트를 바인더로 첨가한 후 물을 첨가하여 성형하는 단계; 및 상기 세멘트가 양생이 되도록 건조하는 단계를 포함하는 스텐레스 원료의 제조방법

청구항 11

제1항에서 제9항 중의 어느 한 항에 기재된 방법에 의하여 제조된 철 니켈 함유 원료를 환원성 분위기에서 600-1300°C의 온도범위에서 열처리하여 페로 니켈을 제조하는 것을 특징으로 하는 페로 니켈의 제조방법

청구항 12

석유화학 탈황 폐 촉매에서 V,Mo를 회수하고 남은 Fe 및 Co 함유 잔사를 산으로 처리하여 잔사 중의 알칼리 원소를 제거하는 단계;

상기와 같이 알칼리 원소가 제거된 잔사를 건조한 후 환원성 분위기에서 600-1300°C의 온도범위에서 열처리하여 잔사 내에 산화물 형태로 존재하던 Fe 및 Co를 금속으로 환원처리하는 단계;

상기 단계에서 얻어진 환원 산물을 산으로 침출하여 Fe 및 Co를 선택적으로 용해하는 단계;

상기 용액을 여과하여 침출된 Fe 및 Co 함유 용액을 얻는 단계; 및

상기한 Fe 및 Co 함유 용액에 산화성 기체를 불어 넣거나 또는 과산화수소를 투여하여 철이온을 3가 이온으로 만들고 pH = 2.5-4.5로 반응시켜 철수산화물을 생성시키고 이 철수산화물을 여과하여 철을 제거한 다음, 알칼리 성분을 가하여 코발트 화합물을 얻는 단계를 포함하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 코발트 함유 원료의 제조방법

청구항 13

제12항에 있어서, 잔사 중의 알칼리 원소를 제거하기 위한 산이 염산, 황산, 질산 및 불산으로 이루어진 산 그룹 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이고, 그리고 산처리 반응 pH가 0.25-7.5 사이에 놓이도록 하여 잔사 내의 Na+Ca 성분의 함량이 4%이하가 되도록 알칼리 원소를 제거하는 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 코발트 함유 원료의 제조방법

청구항 14

제12항에 있어서, 환원성 분위기가 수소 및 일산화탄소의 단일 가스 또는 이들의 혼합 가스로 이루어진 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 코발트 함유 원료의 제조방법

청구항 15

제14항에 있어서, 일산화탄소와 수소의 혼합가스가 LNG 또는 LPG 변성 가스인 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 코발트 함유 원료의 제조방법

청구항 16

제12항에 있어서, 철과 니켈을 용해하기 위한 산침출 시 사용되는 침출산이 염산, 황산, 질산 및 불산으로 이루어진 산 그룹 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 코발트 함유 원료의 제조방법

청구항 17

제12항에 있어서, 코발트 화합물이 탄산코발트 및 수산화코발트 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 코발트 함유 원료의 제조방법

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 석유 화학 탈황 촉매를 재활용하는 과정에서 발생하는 잔사에서 니켈(Ni), 철(Fe), 및 코발트(Co)성분을 효과적으로 회수하고, 이를 재활용하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 Fe 및 Ni 또는 Fe 및 Co를 함유한 석유화학 탈황 잔사에서 철 및 니켈 함유원료 및 코발트 함유원료를 제조하는 방법 및 이 철 니켈 함유원료를 이용하여 스텐레스 원료를 제조하는 방법 및 페로니켈을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 석유 화학 탈황 폐촉매 내에는 V 및 Mo이 다량 함유되어 이를 회수하기 위한 설비가 국내외적으로 가동되고 있다.
- [0003] 통상, 탈황 폐촉매를 탄산나트륨과 혼합한 후 로터리 킬른에서 고온 배소하여 탈황을 하고 이를 물로 수침출하여 V 및 Mo성분을 수용액상으로 침출하여 V 및 Mo을 회수하고 있다.
- [0004] 상기 석유화학 탈황 폐촉매내에는 V 및 Mo성분 외에 Ni, Fe 및 Co성분 등도 포함되어 있는데 고온 배소과정에서 NiOAl₂O₃, FeOAl₂O₃, CoOAl₂O₃라는 스핀넬 상이
- [0005] 만들어져 수 침출 시 침출이 되지 않고 잔사가 발생한다.
- [0006] 정유회사에서 촉매로서 Ni을 함유한 촉매를 사용하는 경우에는 Ni,Fe가 함유된 폐촉매 잔사가 발생되고, 코발트를 함유한 촉매를 사용하는 경우에는 Co,Fe가 함유된 폐촉매 잔사가 발생된다.
- [0007] 상기 폐촉매 잔사 내의 Ni, Fe 및 Co 성분은 화학적으로 안정한 스핀넬 상이어서 그동안 회수되지 못하고 매립 처리 되었다.
- [0008] 상기 화학 탈황 폐촉매 내의 니켈을 회수하는 방법에는 저온 배소 후 니켈을 NiSO₄로 회수하는 방법이 제시되어 있다. (한국 특허 출원 제1998-21919호)
- [0009] 상기 니켈 회수방법은 석유 탈황 폐촉매로부터 니켈 성분을 산화배소하고, 황산암모늄 침출을 행한 다음, 용매 추출하고 이를 결정화 공정을 통해서 NiSO₄ 형태로 분리, 회수하는 방법이다.
- [0010] 그러나, 이 방법은 2회의 배소와 값비싼 침출제, 및 용매 추출제를 사용하여야 하고, 철을 분리제거하는데 많은 비용이 들어 그 적용에 한계가 있다.
- [0011] 또한, 알칼리로 촉매를 처리하여 NiO형태로 니켈을 처리하고 후속 습식처리하여 촉매 내의 V 및 Mo를 회수하는 공정이 제시되어 있다.(한국 특허출원 제2007-0025283호)
- [0012] 그러나, 이 방법은 Ni 회수율이 극히 저조할(회수율: 57%)뿐만 아니라, 침출제로 값비싼 알칼리제인 가성소다를 다량 사용하여야 하므로 처리에 경제성이 크게 문제가 된다.
- [0013] 따라서, 현재까지 대부분의 상기 석유화학 탈황 폐촉매에서 V 및 Mo를 회수하고 남은 잔사는 전량 매립되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하고자하는 과제

[0014] 본 발명은 상기한 문제점을 감안하여 이루어진 것으로서, 석유화학 탈황 폐촉매에서 V 및 Mo를 회수하고 남은 Ni 및 Fe 함유 잔사로부터 Ni 및 Fe를 회수하여 철 및 니켈 함유 원료를 제조하는 방법을 제공하고자 하는데, 그 목적이 있다.

- [0015] 본 발명의 다른 목적은 석유화학 탈황 폐촉매에서 V 및 Mo를 회수하고 남은 Ni 및 Fe 함유 잔사로부터 Ni 및 Fe를 회수하여 제조된 철 및 니켈 함유 원료를 이용하여 스테레스 원료를 제조하는 방법을 제공하고자 하는데, 그 목적이 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 목적은 석유화학 탈황 폐촉매에서 V 및 Mo를 회수하고 남은 Ni 및 Fe 함유 잔사로부터 Ni 및 Fe를 회수하여 제조된 철 니켈 함유 원료를 이용하여 페로니켈을 제조하는 방법을 제공하고자 하는데, 그 목적이 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 목적은 석유화학 탈황 폐촉매에서 V 및 Mo를 회수하고 남은 Fe 및 Co함유 잔사로부터 Co를 회수하여 코발트 함유원료를 제조하는 방법을 제공하고자 하는데, 그 목적이 있다.

과제 해결수단

- [0018] 이하, 본 발명에 대하여 설명한다.
- [0019] 본 발명은 석유화학 탈황 폐 촉매에서 V,Mo를 회수하고 남은 Ni 및 Fe 함유 잔사 또는 Fe 및 Co함유 잔사를 산으로 처리하여 잔사 중의 알칼리 원소를 제거하는 단계;
- [0020] 상기와 같이 알칼리 원소가 제거된 잔사를 건조한 후 환원성 분위기에서 600-1300°C의 온도범위에서 열처리하여 잔사 내에 산화물 형태로 존재하던 Ni 및 Fe 또는 Fe 및 Co를 금속으로 환원처리하는 단계;
- [0021] 상기 단계에서 얻어진 환원 산물을 산으로 침출하여 Ni 및 Fe 또는 Fe 및 Co를 선택적으로 용해하는 단계;
- [0022] 상기 용액을 여과하여 침출된 Ni 및 Fe 이온 함유 용액 또는 Fe 및 Co 이온 함유 용액을 얻는 단계; 및
- [0023] 상기한 Ni 및 Fe 이온 함유 용액을 알칼리로 중화하여 Fe,Ni 수산화물로 만든 다음, 이 Fe,Ni 수산화물을 여과한 후 건조하여 Ni 및 Fe 함유원료를 얻거나 또는 상기한 Fe 및 Co 이온 함유 용액에 산화성 기체를 불어 넣거나 또는 과산화수소를 투여하여 철이온을 3가 이온으로 만들고 pH = 2.5-4.5로 반응시켜 철수산화물을 생성시키고 이 철수산화물을 여과하여 철을 제거한 다음, 알칼리 성분을 가하여 코발트 화합물을 얻는 단계를 포함하는 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료 또는 코발트 함유 원료의 제조방법에 관한 것이다.
- [0024] 또한, 본 발명은 상기한 본 발명의 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료의 제조방법에 의하여 제조된 철 니켈 함유 원료에 세멘트를 바인더로 첨가한 후 물을 첨가하여 성형하는 단계; 및 상기 세멘트가 양생이 되도록 건조하는 단계를 포함하는 스테레스 원료의 제조방법에 관한 것이다.
- [0025] 또한, 본 발명은 상기한 본 발명의 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료의 제조방법에 의하여 제조된 철 니켈 함유 원료를 환원성 분위기에서 600-1300°C의 온도범위에서 열처리하여 페로 니켈을 제조하는 페로 니켈의 제조방법에 관한 것이다.

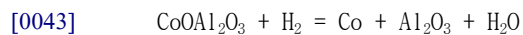
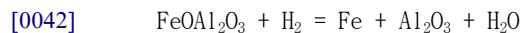
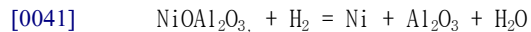
효 과

- [0026] 상술한 바와 같이, 본 발명은 탈황 폐촉매 잔사로부터 Ni, Co를 가장 효과적으로 회수할 수 있어 Ni 및 Co함유 부산물의 자원화 분야에 적절하게 적용될 수 있는 효과가 있는 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0028] 먼저, 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터 철 니켈 함유 원료 또는 철 코발트함유 원료를 제조하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0029] 본 발명에 따라 석유화학 탈황 폐촉매 재활용 잔사로부터의 철 니켈 함유 원료 또는 철 코발트 함유 원료를 제조하기 위해서는 우선 석유화학 탈황 폐 촉매에서 V,Mo를 회수하고 남은 Ni 및 Fe 성분 함유 잔사 또는 Fe 및 Co 성분 함유 잔사를 산으로 처리하여 잔사 중의 알칼리 원소를 제거하는 것이 필요하다.
- [0030] 본 발명자들은 잔사의 성분에 따라 최종 산물의 순도에 큰 영향을 받는다는 사실을 알게 되었다.
- [0031] 따라서, 폐촉매 잔사의 성분에 상관없이 본 발명의 목적을 달성하기 위해서는 본 처리에 앞서 폐촉매 잔사의 사전 불순물처리가 필요하다.
- [0032] 폐촉매 잔사내에는 공정 중에 혼입된 탄산나트륨으로 인한 Na 불순물과 폐촉매 불순물인 Ca이 존재한다.
- [0033] 잔사내의 나트륨과 칼슘 불순물은 Na_2OSiO_2 , CaOAl_2O_3 형태로 존재한다.
- [0034] 따라서, Na,Ca 불순물이 많은 잔사를 본 발명에 따라 환원한 후, 산 침출할 경우 Na,Ca성분이 산에 용해하면서 Si,Al 성분이 다량 혼입되어 침출 후 중화한 FeNi 수산화물내에 Si,Al,Ca 불순물이 다량 혼입되어 Fe,Ni,Co의 순도를 크게 저하시킨다.
- [0035] 따라서, 사전에 잔사내에 Na_2OSiO_2 , CaOAl_2O_3 형태로 존재하는 불순물을 산으로 처리하여 Na,Ca,Al,Si 등을 용해하여 제거하여야 한다.
- [0036] 상기 잔사 중의 알칼리 원소를 제거하기 위한 산으로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 염산, 황산, 질산 및 불산으로 이루어진 산 그룹 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 바람직하다.
- [0037] 또한, 상기 산처리 시 반응 pH를 0.25-7.5 사이에 놓이도록 하여 잔사 내의 Na+Ca 성분의 함량이 4%이하가 되도록 알칼리 원소를 제거하는 것이 보다 바람직하며, 이렇게 하는 경우에는 최종 제품의 Ni 농도 또는 Co농도가 보다 높게 된다.
- [0038] 다음에, 상기와 같이 알칼리 원소가 제거된 잔사를 건조한 후 환원성 분위기에서 $600\text{--}1300^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 열처리하여 잔사 내에 산화물 형태로 존재하던 Ni 및 Fe 또는 Fe 및 Co를 금속으로 환원처리한다.
- [0039] 상기 잔사 내의 Ni,Fe 및 Co성분은 화학적으로 안정한 스핀넬(NiOAl_2O_3 , FeOAl_2O_3 , CoOAl_2O_3)상으로 존재하기 때문에 일반 습식 침출로는 용해가 거의 이루어지지 않으며 고농도 특수 침출제를 사용하더라도 Ni, Fe 및 Co 성분외에 Al 성분이 다량 용해되므로 회수되는 Ni, Fe 및 Co 성분의 순도가 저하될 수밖에 없다.
- [0040] 그러나, 상기 Ni 및 Fe 성분 함유 잔사 또는 Fe 및 Co 성분 함유 잔사를 수소 등의 환원제가 충전된 환원성 분위기에서 열처리하면 하기 반응식(1)과 같이 환원 반응이 일어나 Ni, Fe 및 Co는 각각 금속으로 환원된다.

반응식 1



[0044] 상기와 같이 환원된 철, 니켈 및 코발트는 염산, 황산, 질산 등의 산과 반응하여 쉽게 용해되지만 Al_2O_3 는 산 저항성이 커서 산용해가 쉽지 않다.

[0045] 따라서, 환원산물을 산에 용해시키면 환원된 금속 Ni, Fe 및 Co성분이 선택적으로 용해되어 이온화할 수 있다.

[0046] 상기 환원 열처리시 열처리 온도가 600°C 미만인 경우에는 Ni, Fe 및 Co의 환원이 충분히 일어나지 않아 이를 후공정에서 산 침출하여도 선택적 산 용해가 거의 일어나지 않는다.

- [0047] 반면에, 열처리 온도가 1300°C 를 초과하는 경우에는 환원된 Ni, Fe 및 Co의 급격한 용융 소결 반응으로 환원용 기 및 설비에 고착이 일어나므로 바람직하지 않다.
- [0048] 상기 반응식(1)은 수소를 환원제로 사용하여 환원한 결과를 나타내지만, 본 발명에서는 이에 한정되는 것은 아니고, 철, 니켈 및 코발트를 환원하기 위한 환원제로는 수소 및 일산화탄소의 단일 가스 또는 이들의 혼합 가스 등을 들 수 있고, 상기 혼합 가스로는 LNG 및 LPG 변성 가스(수소 + CO)를 들 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 Ni 및 Fe 성분 함유 전사 또는 Fe 및 Co 성분 함유 전사에 카본 성분을 넣고 고상 환원을 할 수도 있다.
- [0050] 다음에, 상기와 같이 환원하여 얻어진 환원 산물을 산으로 침출하여 Ni, Fe 및 Co를 선택적으로 용해한다.
- [0051] 상기 산으로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 염산, 황산, 질산 및 불산으로 이루어진 산 그룹 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 바람직하다.
- [0052] 특히, 상기 환원 산물이 Ni함유환원 산물인 경우에는 산중에서도 Ni성분을 함유한 폐산을 사용하여 침출하면 폐촉매 잔사에서의 Ni 성분 뿐만 아니라 폐산 내의 존재하는 Ni 이온을 추가로 회수할 수 있어 Ni 함유 폐산을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0053] 이와 같은 Ni 함유 폐산으로는 스텐레스 산세 공정에서 발생하는 폐산을 들 수 있으며, 이 폐산으로는 폐황산(20%황산, Ni=0.25%) 및 폐 혼산(질산+불산 혼합용액, Ni=0.5%) 등을 들 수 있으며, 이 폐산을 사용하면 Ni 회수량을 크게 늘릴 수 있다.
- [0054] 상기 산 침출 시 침출 pH는 0~4 로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0055] 다음에, 상기와 같이 산 침출하여 얻어진 용액을 여과하여 침출된 Ni 및 Fe 이온 함유 용액 또는 Fe 및 Co 이온 함유 용액을 제조한다.
- [0056] 다음에, 상기와 같이, 여과하여 얻어진 Ni과 Fe 이온 함유 용액을 알칼리로 중화하여 Fe,Ni 수산화물로 만든 다음, 여과한 후 건조하여 Ni 및 Fe 함유원료를 얻는다.
- [0057] 즉, 여과하여 얻어진 Ni과 Fe 이온 함유 용액에 중화제를 투입하여 철과 니켈을 하기 반응식(2)와 같이 수산화물 [(Ni,Fe)(OH)₂]형태로 침전시킨다.

반응식 2

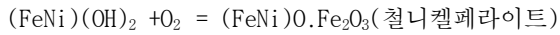
- [0058] $(Fe,Ni)SO_4 + 2NaOH = (FeNi)(OH)_2 + Na_2SO_4$ (수용성)
- [0059] $(Fe,Ni)Cl_2 + Ca(OH)_2 = (FeNi)(OH)_2 + CaCl_2$ (수용성)
- [0060] 상기 Fe,Ni 수산화물을 얻기 위한 중화제로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, 및 NH₄OH 로 이루어진 중화제 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2 종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0061] 한편, 상기 중화제의 종류와 침출 산의 종류는 철 및 니켈 이온은 수산화물로 침전되고 알카리 금속이온은 수용성 염으로 만들어지는 조합을 선택하여야만 한다.
- [0062] 만일, 하기 반응식 (3)과 같이, 침출 산을 황산을 사용하여 침출하여 제조된 황산철니켈염용액에 중화제로서 소석회를 가하는 경우에는 중화염인 CaSO₄ 도 침전이 일어나 FeNi 수산화물과 여과 분리할 수 없어 Fe,Ni 수산화물의 순도가 저하하기 때문에 사용할 수 없다.

반응식 3

- [0063] $(Fe,Ni)SO_4 + Ca(OH)_2 = (FeNi)(OH)_2 + CaSO_4$ (침전성)
- [0064] 한편, 상기 Fe,Ni 침전물에 공기 또는 산소를 불어 넣어 반응시키면 하기 반응식 (4)와 같이 니켈 철 페라이트가 되어 검은색의 침전물이 생성된다. 본 발명에서의 철 니켈 함유 원료는 철니켈 수산화물 또는 철니켈 페라

이트 형태로 존재 할 수 있다.

반응식 4



[0066] 이하, 상기와 같이 제조된 철 니켈 함유원료를 이용하여 스텐레스 원료를 제조하는 방법 및 페로 니켈을 제조하는 방법에 대하여 설명한다.

[0067] 스텐레스 용해 원료로 사용하기 위해서는 용해원료를 노내에 투입할 경우 분진으로 배출되므로 피상화 하는 것이 필요하다.

[0068] 즉, 상기 혼합물에 세멘트를 바인더로 첨가한 후 물을 첨가하여 성형하고 상기 세멘트가 양생이 되도록 건조하여 피상화된 스텐레스 용해용 Ni, Fe 함유 원료를 제조할 수 있다.

[0069] 더욱이, 상기 성형체내에는 환원이 잘 되도록 탄소, 알루미늄 등의 환원제를 혼합시킬 수도 있다.

[0070] 또한, Ni, Fe 함유원료[(FeNi)(OH)₂ 또는 (FeNi)O·Fe₂O₃]는 수소 분위기 또는 환원제를 혼합한 상태에서 600-1300°C에서 열처리하여 금속 Fe, Ni 합금 즉 페로니켈로 제조할 수도 있다.

[0071] 한편, 정유회사에서 발생하는 대부분의 폐촉매 잔사에는 Ni, Fe가 함유되는데 이는 정유회사에서 Ni을 함유한 촉매를 사용하기 때문이다.

[0072] 그러나, 정유회사에서 코발트를 함유한 촉매도 사용하고 있는데, 이 경우에는 Co, Fe를 함유하는 폐촉매 잔사가 발생된다.

[0073] 상기 폐촉매 잔사에 함유되는 철 성분은 원유중에 포함된 성분이 폐촉매에 침적하여 혼입된 것이다.

[0074] 상기 코발트 함유 폐촉매 잔사도 불순물처리, 환원열처리, 산침출을 통하여 Co, Fe 성분을 용액상으로 용해해 낼 수 있다.

[0075] 코발트 화합물에서 철을 분리 제거하는 것이 바람직하므로, 이 용액에 산화성 기체를 불어 넣거나 과산화 수소수를 투여 하여 철 이온을 3가 이온으로 만들고 pH=2.5-4.5로 반응시키면, 철이 제거되므로 코발트 단독 이온을 얻을 수 있다.

[0076] 상기와 같이 철이 제거된 용액에 알칼리 성분을 가하여 코발트 화합물을 얻는다.

[0077] 상기 알칼리 성분으로는 Na₂CO₃(탄산나트륨) 이나 NaOH(수산화나트륨)등을 사용할 수 있으며, 알칼리 성분으로 Na₂CO₃를 사용하는 경우에는 코발트 화합물로서 탄산코발트가 얻어지고, 알칼리 성분으로 NaOH(수산화나트륨)등과 같은 수산기를 포함하는 것을 사용하는 경우에는 코발트 화합물로서 수산화 코발트가 얻어진다.

[0078] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0079] (실시예 1)

[0080] 정유회사 탈황 폐촉매에서 V 및 Mo를 회수하고 남은 잔사는 처리하는 정유사와 폐촉매 및 V, Mo 회수 공정에 따라 성분은 차이가 있지만, 통상적인 평균 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0081]

성분	Fe	Ni	V	Al	Si	Na	Ca
함량(중량%)	5.19	2.55	1.68	25.49	4.05	7.68	0.80

[0082] 상기 폐촉매 잔사의 사전 불순물처리를 목적으로 탈황 폐촉매 잔사 100g을 수용액 500ml에 풀은 후 산의 종류

(염산과 황산), 산처리 pH를 달리하여 산처리한 후 이를 여과 건조하여 무게를 평량하고 습식분석을 하여 Ni 손실율[Ni 손실율={ (산 처리전 잔사내 Ni량-산처리후 잔사내 Ni 량) / 산 처리 전 잔사내 Ni량 } * 100]을 구하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0083] 또한, 산처리에 따른 Na, Ca, Al, Si 농도를 측정하여 제거효과를 분석하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

시편 No.	불순물처리 (산 종류)	산처리 (pH)	Ni 손실율(%)	산처리 후 잔사의 성분분석(중량%)			
				Si	Al	Na	Ca
1	-	9.6	0%	4.0	25.4	7.2	0.7
2	염산	7.9	0.11%	3.3	24.5	4.5	0.6
3	염산	6.7	0.12%	2.9	23.3	3.4	0.6
4	염산	4.0	0.13%	2.8	24.1	2.8	0.4
5	염산	2.5	0.48%	2.4	23.8	1.1	0.3
6	염산	0.5	0.92%	2.5	24.1	0.5	0.2
7	염산	0.2	5.6%	1.0	24.3	0.4	0.2
8	황산	4.0	0.21%	0.3	24.3	2.7	0.5
9	질산	4.0	0.25%	2.0	24.2	2.5	0.4
10	불산+질산	4.0	0.15%	0.5	23.5	3.6	0.6

[0085] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 물로 수세 처리(시편 1) 하거나 산처리 pH가 7.5를 초과하는 경우(시편 2)에는 Na,Ca 제거가 원료 대비 극히 미미하며 후속 처리 시 불순물로 인한 Fe-Ni 제품의 순도에 크게 악영향을 미친다.

[0086] 반면에, pH = 0.25-7.5 범위가 되도록 산처리 하면 Na,Ca이 제거 효과가 뚜렷함을 알 수 있다.(시편 3-6 및 8-10)

[0087] 시편 7과 같이, 산 처리 시 pH가 0.25보다 낮으면, 스핀넬 형태로된 Ni도 일부 용해되어 Ni 손실이 일어난다.

[0088] 또한, 산처리 pH가 과도하게 낮으면 Si,Al용해량이 과다하여 산처리 폐액을 처리하기 위한 2차 스톱 발생이 크게 증가하므로 바람직하지 않다.

[0089] 시편 8-10에도 나타난 바와 같이, 산처리 시, 염산이외에, 질산, 황산, 불산 중 1종이상의 산으로 처리하여도 그 효과는 거의 유사함을 알 수 있다.

[0090] (실시예 2)

[0091] 실시예 1의 불순물 처리 단계를 거쳐 얻어진 잔사를 건조한 후 환원성 수소 분위기에서 550-1350°C에서 열처리 하거나 시료에 탄소 환원제(코크스)를 배합하여 950-1350°C에서 열처리함으로써 잔사내에 산화물 형태로 존재하던 Ni과 Fe성분을 금속으로 환원처리 하여 각각의 시료를 제조하였다.

[0092] 그 후, 상기 단계에서 얻어진 환원 산물을 염산, 황산 및 Ni 함유 폐산으로 1-3시간 침출하면 자유산(free acid)이 소멸하면서 철과 니켈은 이온상으로 선택적으로 용해하며 pH가 증가된다.

[0093] 종료 pH는 반응률에도 상관성이 있지만 염산의 투여량에 따라서도 달라진다.

[0094] 염산투여량을 달리하여 침출종료 pH를 달리하여 각각의 용액을 준비하였다.

[0095] 이와 같이 침출된 철과 니켈이온 함유 용액에 Ca(OH)₂, NaOH 등의 중화제 종류를 달리하여 pH=10.0 즉, 중화 당량점까지 중화되도록 투여하여 철 니켈 수산화물로 만들었다.

[0096] 이 철 니켈 수산화물을 여과 세척하였다.

[0097] 그 후, 건조하여 회수된 무게를 측정하고, 철, 니켈 성분을 EDX(Energy Dispersive Spectroscopy)로 분석하여 Ni+Fe 함량을 조사하였다.

[0098] 또한, Ni 함량 분석과 회수 시료 무게분석을 통하여 잔사에서 얻어지는 Ni의 회수율[Ni의 회수율 = (FeNi 수산 화물시료내 Ni량/환원처리 시료내 Ni량)*100]을 조사하였다.

[0099] 하기 표 3에 실험조건에 따른 Ni 회수율 등의 결과와 문제점을 요약 정리하여 나타내었다.

표 3

시편 No.	환원제/ 환원온도	침출산 종류	침출종료 pH	중화제 종류	Ni 회수율	Ni+Fe 함량 (%)	비고
11	수소/550°C	염산	-0.3	NaOH	15%	35	미환원, 미침출
12	수소/750°C	염산	0.4	NaOH	85%	46	-
13	수소/950°C	염산	0.8	NaOH	93%	48	-
14	수소/1150°C	염산	0.9	NaOH	94%	49	-
15	수소/1350°C	염산	0.8	NaOH	-	-	용융소결
16	탄소/ 950°C	염산	0.6	NaOH	88%	52	-
17	탄소/1150°C	염산	0.9	NaOH	95%	51	-
18	탄소/1350°C	염산	1.1	NaOH	-	-	용융소결
19	수소/ 850°C	황산	1.1	NaOH	96%	51	-
20	수소/ 850°C	황산	1.2	Ca(OH) ₂	97%	33	석고생성
21	수소/ 850°C	염산	1.2	Ca(OH) ₂	96%	52	-
22	수소/ 850°C	스텐레스 산세페황산	0.6	NaOH	105%	49	-
23	수소/ 850°C	스텐레스 산세 페 혼산	0.9	NaOH	111%	46	-
24	수소/ 850°C	염산	-0.2	NaOH	97%	39	염소가스 발생, 다량의 중화제 투입
25	수소/ 850°C	염산	2.8	NaOH	91%	46	-
26	수소/ 850°C	염산	5.7	NaOH	64%	47	Ni 손실 발생, 긴 침출시간(10시간)

[0101] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 철과 니켈을 환원하기 위한 환원제로는 수소 및 탄소 모두 이용이 가능함을 알 수 있다.

[0102] 환원온도 600°C 이하에서는 환원 반응이 제대로 일어나지 못하여 철과 니켈이 금속으로 존재하지 못하므로 침출 시 침출반응이 거의 일어나지 못하여 침출용액의 pH가 0 이상으로 증가하지 못하였으며 최종 산물인 FeNi 수산 화물의 회수량도 적어 Ni 회수율은 극히 불량하다.(시편11)

[0103] 반면에, Fe, Ni 금속으로 환원이 되면 후속 침출 반응이 용이 해지고, 이에 따라 Ni 회수율은 최소 85%가 확보되며 100%에 가까운 Ni 회수율을 나타낸다.(시편12-14, 16, 17, 19, 21-23, 25)

[0104] 환원온도가 너무 높으면 환원된 FeNi이 용융되면서 급속한 소결이 일어나며 환원시료를 담기 위한 용기(스텐레스, 알루미늄 재질)와 융착이 되어 시료 취출이 불가능하였다.(시편 15, 18) 이에 따라 Ni 회수율을 구할 수 없었다.

[0105] 이와 같이 용융 반응이 일어나면 후속 습식 처리 공정이 어려워지므로 환원온도는 1300°C 이하로 하는 것이 바람직하다.

- [0106] 한편, 환원된 산물을 염산, 황산, 질산, 불산 중의 1종 이상의 산으로 침출하면 Ni과 Fe 성분을 선택적으로 침출시킬 수 있다.
- [0107] 특히, 산중에서도 Ni성분을 함유한 폐산을 사용하여 침출하면 폐촉매 잔사에서의 Ni 성분 뿐만 아니라 폐산 내의 존재하는 Ni 이온을 추가로 회수할 수 있어 Ni 함유 폐산을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0108] 상기 Ni 함유 폐산으로는 스테레스 산세 공정에서 발생하는 폐황산(20%황산, Ni=0.25%) 및 폐 혼산(질산+불산 혼합용액, Ni=0.5%) 등이 있으며 Ni 폐산을 사용하여 침출하면 Ni 회수량을 크게 늘릴 수 있어 100% 이상의 회수율이 이론적으로도 가능하다. (시편 22, 23)
- [0109] 환원 산물을 염산, 황산 및 Ni 함유 폐산으로 1-3시간 침출하면 자유산(free acid)이 소멸하면서 철과 니켈을 이온상으로 선택적으로 용해하며 pH가 증가된다. (시편 11, 12, 13) 종료 pH는 반응률에도 상관이 있지만 염산의 투여량에 따라서도 달라진다.
- [0110] 염산투여량을 이론 필요량 보다 많게 하여 침출하면 반응 후에도 다량의 잔류산이 남게되고 이로 인하여 후속 중화제 투입량이 늘고 제품내 염소, 황산 등 침출산 성분의 혼입도 일어나 유독 가스 발생을 일으키므로 침출 pH는 0-4 범위가 적합하다. 침출 pH가 너무 낮으면(시편 24) 잔류산이 낮게 되고 너무 높으면(시편 26) 반응시간이 오래 걸릴 뿐 아니라 Ni이 침전되어 Ni 회수율을 해치므로 바람직하지 않다.
- [0111] (실시예 3)
- [0112] 실시예 2를 통해 제조된 철니켈 수산화물을 건조한 후 세멘트계 바인더와 코크스를 혼합하여 펠렛타이징, 브리케팅 등으로 성형(괴상화)하면 스테레스 용해용 페로니켈 원료를 제조할 수 있다.
- [0113] 또한, 상기 세멘트 바인더와 코크스가 혼합된 FeNi 함유 펠렛 및 브리케트를 실시예 2에서 확인한 환원온도인 600-1300°C에서 환원 열처리하면 금속 페로니켈 펠렛 및 브리케트를 얻을 수 있다.
- [0114] 또한, 실시예 2를 통해 제조된 철 니켈 수산화물을 수소분위기에서 열처리하면 철니켈 합금 분말을 얻을 수도 있다.
- [0115] (실시예 4)
- [0116] 정유회사 탈황 폐촉매에서 V과 Mo를 회수하고 남은 코발트, 철 함유 잔사의 경우 처리하는 정유사와 폐촉매에 및 V,Mo 회수 공정에 따라 성분은 차이가 있지만 통상적인 평균 조성을 표 4에 나타내었다.

표 4

[0117]

성분	Fe	Co	V	Al	Si	Na	Ca
함량(중량%)	1.19	1.35	1.48	30.4	5.05	3.68	0.80

- [0118] 상기 폐촉매 잔사 100g을 염산으로 pH=3.5가 될때까지 산처리 한 후 여과 세척한 결과 철과 코발트 성분은 거의 변화가 없었으며 나트륨, 칼슘과 미량의 P 성분이 대폭 감소하였다.
- [0119] 산세척된 잔사를 850°C에서 수소 환원한 결과 코발트, 철 성분이 금속으로 환원이 되었으며, 이를 염산으로 산처리하여 코발트와 철을 수용액으로 용해시켰다.
- [0120] 코발트와 철이 함유된 수용액에 과산화수소를 투입하여 철이온을 3가 이온으로 만들고, pH=2.5-4.5로 반응시켜 철을 수산화물로 만든 후, 철수산화물을 여과하여 철 성분을 제거하였다.
- [0121] 상기와 같이 철 성분이 제거된 코발트 수용액에 탄산나트륨과 수산화 나트륨을 첨가한 결과 푸른색의 침전물이 생성되었으며 이를 여과 건조하여 XRD로 확인한 결과, 탄산코발트와 수산화코발트임을 확인할 수 있었다.