소다배소 처리된 탈질 폐촉매로부터 황산침출과 가수분해 침전반응에 의한 TiO₂의 회수

김승현 · 친박하 · §이재령

강원대학교 에너지자원공학과

Titanium Dioxide Recovery from Soda-roasted Spent SCR Catalysts through Sulphuric Acid Leaching and Hydrolysis Precipitation

Seunghyun Kim, Ha Bich Trinh and §Jaeryeong Lee

Dept. of Energy & Resources Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon-do 24341, Korea

요 약

소다배소 처리한 탈질폐촉매의 수침출 잔사로부터 TiO₂ 회수를 위하여 황산침출과 가수분해 반응을 실시하였다. Ti 성분의 황산침출은 70 °C, 3 시간, 교반속도 500 rpm, 슬러리 농도 100 g/L로 고정하여 실시하였고, 황산농도는 4~8 M로 변화시키며 진행하였다. 침출액으로부터 Ti 성분의 침전회수는 가수분해반응을 이용하였으며, 실험조건은 100 °C, 반응시간 2 시간으로 고정하였고, Ti 성분의 침전율은 침출액과 증류수의 혼합비와 침전반응 Seed 혼입유무에 따라 비교하였다. Ti의 침출율은 6 M에서 최대 95.2 %까지 도달 후 점차 감소하는 경향을 나타내었고, Si의 침출율은 황산농도 증가에 반비례하여 급격히 감소하여 91.7 %에서 8 M 조건에서는 3.0 %까지 억제되었다. 침출액을 이용한 가수분해는 부성분인 Si의 함량이 가장 낮은 8 M 침출액을 이용하여 진행하였다. 침출액의 혼합비에 의한 Ti의 침전회수율은 반응시간에 비례하였고 혼합비에 반비례하였다. 또한, 침전반응의 가속화를 위해 TiO₂(#325~#400 mesh, 0.2 g) seed를 첨가하였을 경우에 모든 혼합조건에서 침전회수율이 상승하였으며, 혼합비(침출액:증류수) 1:9~3:7 구간에서 98.8~99.8 %의 침전율이 달성되었다. 회수된 TiO₂의 순도는 침출액 혼합비 1:9~3:7 구간에서 혼합비가 낮을수록 증가하여 최대 99.46 %까지 상승함을 확인하였다.

주제어 : 탈질폐촉매, 소다용융, 이산화티타늄, 황산침출, 가수분해 침전

Abstract

Sulphuric acid (H₂SO₄) leaching and hydrolysis were experimented for the recovery of titanium dioxide (TiO₂) from the water-leached residue followed by soda-roasting spent SCR catalysts. Sulphuric acid leaching of Ti was carried out with leachate concentration (4~8 M) and the others were fixed (temp.: 70 °C, leaching time: 3 hrs, slurry density: 100 g/L, stirring speed: 500 rpm). For recovering of Ti from the leaching solution, hydrolysis precipitation was conducted at 100 °C for 2 hours in various mixing ratio (leached solution:distilled water) of 1:9 to 5:5. The maximum leachability was reached to 95.2 % in 6 M H₂SO₄ leachate. on the other hand, the leachability of Si decreased dramatically 91.7 to 3.0 % with an increase of H₂SO₄ concentration. Hydrolysis precipitation of Ti was proceeded with leaching solution of 8 M H₂SO₄ with the lowest content of Si. The yield of precipitation increased proportionally with a dilution ratio of leaching solution. Moreover, it increased generally by

· Received : August 25, 2020 · Revised : September 24, 2020 · Accepted : September 29, 2020

§ Corresponding Author : Jaeryeong Lee (E-mail : jr-lee@kangwon.ac.kr)

Department of Energy & Resources Engineering, Kangwon National University, 1 Gangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwon-do 24341, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

adding 0.2 g TiO_2 as a precipitation seed to the diluted leaching solution. Ultimately, 99.8 % of TiO_2 can be recovered with the purity of 99.46 % from the 1:9 diluted solution.

Key words : Spent SCR catalyst, soda-roasted, titanium dioxide, sulphuric acid leaching, hydrolysis precipitation

1. 서 론

SCR(Selective Catalytic Reduction) 성능의 탈질촉매는 화력발전소, 소각장 등에서 발생하는 배출가스 중 대기오염물질인 NO_x 를 환원제인 암모니아, 요소와 반응시켜 인체와 환경에 무해한 N_2 , H_2O 로 변환시키는데 사용되는 촉매로써, 조성이 TiO_2 70~80 %, WO_3 5~12 %, V_2O_5 1~5 %인 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 type 촉매가 주로 사용되고 있다¹⁾. 이러한 탈질촉매는 현장에 설치된 후, 사용시간이 경과함에 따라 효율이 점차 감소되기 때문에 일반적으로 20,000 시간을 주기로 재생하거나 새로운 촉매로 교체하여야 한다. 교체된 사용 후 폐촉매는 조성에 따라 일반 또는 지정폐기물로 분류되어 매립처리 되고 있으며 2014년 기준 연간 11,000 톤의 폐촉매가 발생되었고, 이 중 9,600 톤이 매립되고, 1,400 톤만이 재활용되었다²⁾.

탈질 폐촉매의 재활용에 관한 연구는 탈질 촉매 원료가 격 중 50 % 이상을 차지하는 텅스텐, 바나듐의 회수에 관한 연구가 주로 진행되었다. 대표적인 재활용연구로는 탈질 폐촉매를 황산으로 침출 후, 침출액으로부터 용매추출법을 이용한 바나듐을 회수하는 연구, 탈질 폐촉매를 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 이용하여 배소처리 후, 수침출에 의한 텅스텐과 바나듐을 회수하는 연구, 탈질 폐촉매를 수산화나트륨(NaOH)과 혼합 후, 가압침출하여 텅스텐(Tungsten, W)과 바나듐(Vanadium, V)을 회수하는 연구 등이 실행되었다. 이렇듯 탈질촉매의 재활용 연구는 대부분 W과 V 회수연구에 집중되어 진행되었다³⁻⁵⁾.

탈질촉매의 70 % 이상을 차지하는 TiO_2 는 대표적 백색 안료로써 백색도, 굴절율, 은폐력, 착색력이 우수하며, 열적, 화학적으로도 안정하여 플라스틱, 도료, 고무, 제지 산업에서 특성향상 첨가제로 널리 이용되고 있다⁶⁾. 또한, 탈질 폐촉매에서 텅스텐, 바나듐 회수를 위해서도 처리 후 발생하는 대량의 잔사(residue)에 대해 환경적으로 적절한 TiO_2 의 회수공정 개발이 요구되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 탈질 폐촉매로부터 W, V 회수를 위해 소다배소(Na_2CO_3) 후 수침출을 실시한 잔사로부터,

TiO_2 를 회수하기 위해 황산을 이용한 산침출과 침출액의 가수분해 침전반응을 실시하여 TiO_2 성분의 회수율과 회수된 TiO_2 에 대한 순도 및 형상을 평가하였다.

2. 실험원료 및 방법

본 연구에서 사용한 실험원료는 탈질폐촉매로부터 W, V를 회수하기 위해 소다배소처리 후, 수침출을 진행한 수침출 잔사를 이용하였다. 구체적으로는 삼천포발전소에서 발생한 폐촉매를 대상으로 탄산나트륨(Na_2CO_3 , Junsei Chemicals, 99 %, Japan)과 폐촉매를 질량비로 2:1로 혼합 후 1000 °C, 1 시간 배소처리 하였고, 소다배소된 폐촉매를 Rod mill을 이용하여 분쇄 후 sieving을 통해 325 mesh를 통과한 분말을 준비하였다. 준비된 시료에 대한 수침출은 온도 70 °C, 교반속도 500 rpm, 고액비 100 g/L의 조건으로 1 시간 수침출 후, 고액 분리하였다. 분리된 잔사는 흡착성분의 제거를 위하여 3차 증류수를 이용하여 3회 세척한 후, 105 °C, 24 시간 건조하였으며 건조된 시료를 본 연구의 실험원료로 사용하였다.

수침출 잔사로부터 Ti 성분의 침출은 황산을 이용하여 온도 70 °C, 교반속도 500 rpm, 침출시간 3 시간, 슬러리 농도 100 g/L 조건으로 황산 농도를 4~8 M 구간에서 변화시키면서 진행하였다. 침출액으로부터 Ti 성분의 회수를 위하여 가수분해 침전반응을 진행하였다. 가수분해 침전반응은 침출액과 증류수를 부피비로 1:9~5:5로 변화시키면서 혼합액 100 ml를 준비한 후, 100 °C, 교반속도 300 rpm 조건으로 침전반응을 유도하였다. 또한 동일한 실험 조건에서 TiO_2 결정생성 촉진을 위한 Seed (Titanium(IV) oxide, Anatase 98%, DAEJUNG) 첨가 유무에 따른 Ti의 침전을 변화를 확인하였다. 가수분해 실험 후 필터(aspirator, Qualitative filter paper, Whatman)를 사용하여 고액 분리를 실시하였다. 분리된 고상의 침전물은 증류수로 3회 반복하여 세척한 후, 105 °C, 24 시간 건조 후 전기로(Electric furnace, Kanathal Super, Korea Furnace Development Co. Ltd., Korea)에서 650, 850 °C, 1 시간 열처리하

Fig. 1. The flow chart of this study.

여 결정성을 향상시켰다. 본 연구에서의 출발원료 준비과정과 TiO_2 회수를 위한 전체 공정을 Fig. 1로 정리하였다.

액 중 원소 농도분석은 유도결합플라즈마 분광기(ICP, Inductively Coupled Plasma Spectrometer, OPTIMA 7300 DV, Perkinelmer, USA)을 이용하여 분석하였으며, 침출율은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$L_M(\%) = \frac{W_A}{W_A + W_B} \times 100 \quad (1)$$

여기서 L_M 은 원소의 침출율을, W_A 는 고액 분리 후 여과액의 원소 함량, W_B 는 고액 분리 후 침출잔사의 원소 함량을 나타낸다. 잔사의 원소함량은 chemical digestion method를 이용하여 완전용해 후 분석하였다. 고상의 성상은 고분해능 X-선 회절기(HR-XRD, High Resolution X-ray Diffractometer, X'pert-Pro MPD, PANalytical,

Netherlands)을 이용하여 분석하였고, 조성은 X선 형광분석기(XRF, X-ray Fluorescence, S2 ranger, Bruker, USA)를 이용하여 분석하였다. 또한 가수분해 침전법으로 회수한 TiO_2 의 형상학적 분석은 고분해능 주사전자현미경(UHR-SEM, Ultra High Resolution Scanning Electron Microscope, Hitachi, Japan)으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

탈질 폐촉매와 W, V를 회수한 수침출 잔사에 대한 조성을 XRF를 이용하여 분석하였다(Table 1). 수침출에 의해 W, V 성분의 대부분이 제거되었으며, Na_2O 성분의 증가로 인해 TiO_2 성분이 상대적으로 감소하였다. 이러한 Na_2O 의 증가와 TiO_2 성분의 상대적 감소는 TiO_2 성분의 $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ 로의 변화에 의한 결과로 해석되었다(Fig. 2).

Table 1. XRF result of Spent SCR catalyst and its water-leaching residue after soda roasting treatment

Element	Content (wt%)		Element	Content (wt%)	
	Spent SCR catalyst	Water-leaching residue		Spent SCR catalyst	Water-leaching residue
TiO ₂	74.3	52.5	Al ₂ O ₃	2.32	1.55
Na ₂ O	-	38.0	CaO	2.24	1.07
WO ₃	8.66	0.11	Fe ₂ O ₃	0.55	0.586
SiO ₂	7.52	2.65	SO ₃	0.55	0.32
V ₂ O ₅	2.50	0.02	MgO	0.51	-

Fig. 2. XRD patterns of (1) Spent SCR catalyst, (2) the soda roasting spent SCR catalyst and (3) its water-leaching residue.

3.1. 황산침출

침출 실험은 수침출잔사에 대해 슬러리 농도(100 g/L), 침출온도(70 °C), 침출시간(3 hrs), 교반속도(500 rpm)를 고정하였으며, 황산 농도의 변화에 따른 Ti, Si의 침출율을 관찰하기 위해 농도를 4, 5, 6, 7, 8 M로 변화시키면서 실험을 진행하였다(Fig. 3).

Fig. 3에서 보이는 바와 같이 Ti의 침출율은 전구간에 서 약 80 % 이상을 나타내었다. 황산농도 6 M까지는 산 농도 증가에 비례하여 다소 증가하지만(6 M, Ti 침출율 95.2 %), 이 후 감소하는 경향을 확인하였다. 이는 황산농도 증가에 따른 고-액 계면에서의 침출액의 확산이 감소된 결과로 판단된다. 반면에 Si의 침출율은 황산농도 증가에 반비례하여 급속하게 감소하였다. 4 M에서는 91.7 %의 침출율이 8 M 조건에서는 3.0 %까지 감소되었다. 이러한 현상은 수침출 잔사에 존재하는 Si가 Na 화합물인

Fig. 3. Effect of H₂SO₄ concentration on the leachability of Si, Ti from water-leaching residue.

규산나트륨(Na₂SiO₃)으로 존재하고, 이것이 황산과 반응하여 이온상태가 아닌 액 중 콜로이드상의 SiO₂ 미립자로 전환됨에 따라 액 중 Si의 농도가 감소한 것으로 해석되며, 이와 관련된 반응을 식 (2)로 표시하였다⁷⁾.

Ti 회수를 위한 침출액은, 침출율이 최대인 황산 6 M의 경우 액 중 다량의 Si 성분이 존재하고 이는 가수분해 침전반응에 의해 Ti 성분과 공침이 일어날 가능성이 높아 서 회수된 TiO₂의 순도를 저감시킬 가능성이 높기 때문에 침출율은 다소 낮지만 액 중 Si 성분이 극히 낮게 존재하는 황산 8 M 침출액을 사용하였다.

3.2. 가수분해 침전반응

황산침출액으로부터 Ti 성분의 가수분해 침전반응을

위해 8 M 침출액과 증류수를 부피비로 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5의 비율로 혼합하여 각각 100 ml를 각각 준비하였다. 준비된 혼합용액을 100 °C에서 교반속도 300 rpm조건에서 0~2 시간까지 반응을 진행한 후, 고-액 분리하여 액 중 잔류 Ti 성분을 정량분석하여 가수분해 침전회수율을 측정하였다(Fig. 4). 액 중 Ti 농도가 낮을수록 회수율 상승 속도가 빠르게 나타났으며, 혼합비 4:6, 5:5에서는 2 시간 까지 회수율이 최대 20 % 정도로 낮게 측정되었다. 침출 용액에서 Ti 성분의 가수분해 침전반응은, 황산침출 시 생성된 $TiSO_4$ 성분이 물과 반응하여 수화 TiO_2 와 황산이 생성되고, 연속적으로 재용해반응이 반복적으로 일어난 결과로 판단된다⁸⁻¹⁰).

식 (3)에 나타난 반응은, 액 중 $TiOSO_4$ 의 농도가 높을 경우 Ti 성분은 $Ti^{2+} - O - Ti^{2+}$ 의 결합구조로 존재하고, 이러한 결합구조의 생성물은 용해도가 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 $TiOSO_4$ 의 농도가 낮으면 Ti 성분은 단량체 형태로 존재하게 되며 가수분해 조건 하에서 $Ti(OH)_2 - O - Ti(OH)_2$ 의 결합구조를 가진 침전물을 형성하게 되고, 그 결과 생성된 화합물은 고농도 $TiOSO_4$ 상에서 생성된 화합물보다 용해도가 낮으며 용액 내 과포화상태의 $3TiO_2 \cdot 4H_2O$ 로 침전된 결과로 판단된다¹¹).

Fig. 4. Effect of mixing ratio in (Leaching Solution:Water) on precipitation of Ti (Temp.: 100 °C, Stirring speed: 300 rpm).

또한, Ti 농도가 높을수록 침전회수율이 낮게 나타난 이유는 침전반응 시 단량체의 핵생성에 많은 양의 활성화 에너지가 요구되기 때문이라고 해석된다. 따라서 고농도 Ti 함유 용액의 침전회수율을 향상시키기 위해 Ti seed를 첨가하여 침전반응을 진행하였다. 사용한 seed는 고순도 TiO_2 분말을 #325~#400 입도로 사분(sieving)하여 각각의 100 ml 혼합용액에 0.2 g 첨가하여 가수분해 침전반응을 진행하였다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 모든 혼합조건에서 TiO_2 침전율이 향상되었다. 특히 1:9~3:7 혼합용액에서는 2 시간 이내에 침전반응이 완료되어 98.8~99.8 %의 회수율을 달성하였고, 4:6, 5:5의 혼합조건에서는 2 시간 반응에 각각 81.2 %, 72.5 %의 침전율로 다소 낮게 나타났지만 회수율 변화경향을 보면 가수분해 침전반응이 아직 진행 중에는 있는 것으로 판단되며, 이는 침전반응을 2 시간 이상으로 진행할 경우 침전회수율 향상을 기대할 수 있다고 판단된다.

침전 회수된 TiO_2 는 결정수의 제거와 결정성 향상을 위해 650, 850 °C로 각각 1 시간 열처리하여 성상을 조사하였다. 침전물의 XRD 분석 결과(Fig. 6), 열처리 전 침전물은 회절피크의 강도가 낮고, broad하여 결정립의 크기가 작고 결정성이 다소 낮은 성상으로 분석되었다. 반면에 열처리를 통해 결정성 향상과 상변화를 확인할 수 있었다. 650 °C, 1 hr의 열처리 결과 Anatase 결정의 TiO_2 로 존재함이 확인되었다. 한편, 850 °C, 1 hr 열처리한 경우

Fig. 5. Effect of the TiO_2 addition as a seed for the hydrolysis precipitation of Ti on the mixing solution (TiO_2 size: #325~#400 mesh, 0.2 g for 100 ml, Temp.: 100 °C, stirring speed: 300 rpm).

Fig. 6. XRD patterns of the precipitated TiO₂ (1) and the treated thermally at 650 °C (2), and 850 °C (3) for 1 hour, respectively.

일부 TiO₂가 Rutile 결정으로 전이되는 것이 확인되었다.

생성된 TiO₂ 분말의 형상을 SEM으로 분석한 결과 (Fig. 7), TiO₂ 입자크기는 열처리 온도에 상관없이 0.5 μm 정도로 거의 균일하였고, 응집상태로 존재하였다. 열처리 온도에 따라 응집체 표면의 toughness가 변화하였고 이는 열처리 온도가 높을수록 소결체로 변화한 결과라고 판단된다¹¹⁾. 또한, 850 °C로 열처리한 분말에 존재하는 Rutile 결정의 TiO₂는 형상분석만으로는 구분할 수 없었다.

4. 결 론

탈질폐촉매로부터 W, V 성분을 회수한 수침출 잔사로부터 Ti 성분을 회수하기 위하여 황산침출과 침출액의 가수분해 침전반응을 진행하였다.

Ti의 침출율은 황산 농도 6 M까지는 산농도 증가에 비례하여 다소 증가하지만 그 이상의 조건에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 반면에 Si의 침출율의 경우는 산농도에 반비례하여 급속히 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 침출액 농도 증가에 따른 반응계면에서의 침출액의 확산속도 감소와 액 중 콜로이드상의 SiO₂ 미립자 생성의 결과로 판단된다. 침출액으로부터 TiO₂의 가수분해 침전반응은 황산 침출 시 생성된 TiSO₄ 성분의 수화 TiO₂로의 전환과 황산에 의한 반복적 재용해반응의 결과로 해석된다. 침전반응에 의한 Ti 성분의 회수율은 액 중 Ti 농도에 반비례하였고, 회수율 향상을 위한 seed 첨가효과로 1:9~3:7 혼합용액에서는 2 시간 이내에 99 % 이상의 TiO₂ 회수가 가능하였다.

침전회수된 TiO₂는 결정립 크기가 작고 결정성이 낮은 성상으로 존재하였으며, 650 °C 열처리를 통해 Anatase 결정의 TiO₂로 전환되었다. 또한 850 °C 조건에서는 일부 Rutile 결정의 TiO₂가 공존하였으며, 두 조건 모두 입자의 크기가 0.5 μm 정도로 균일하였으며 열처리 온도에 따라 응집체의 표면소결상태가 다소 변화됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 7. SEM images of TiO₂ recovered by hydrolysis and thermal treatment at 650 °C (1), 850 °C (2) for 1 hour.

감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 유용 자원재활용 기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호:2019002220002).

References

1. Kim, J. W., Ye, B., Lee, M., et al., 2019 : Adsorption / Desorption Performance and NOx Removal Efficiency of BaO Loaded V₂O₅-WO₃/TiO₂ Selective Catalytic Reduction Catalyst, Korean Journal of Metals and Materials, 57(4), pp.270-277.
2. Choi, I. H., Cho, Y. C., Moon, G., et al., 2020 : Recent Developments in the Recycling of Spent Selective Catalytic Reduction Catalyst in South Korea, Catalyst, 10(2), p.182.
3. Ahn, J. G., Ahn, J. W., 2008 : The Optimum Condition Analysis of Vanadium Solvent Extraction by Alamine336 from the Synthetic Vanadium Sulfate Solution., Korean Journal of Metals and Materials, 46(12), pp.823-829.
4. Kim, H. R., Lee, J. Y., & Kim, J. S., 2012 : Leaching of Vanadium and Tungsten from spent SCR catalysts for De-NOx by Soda Reasting And Water Leaching Method, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 21(6), pp.65-73.
5. Choi, I. H., Moon, G., Lee, J. Y., et al., 2018 : Extraction of tungsten and vanadium from spent selective catalytic reduction catalyst for stationary application by pressure leaching process, Journal of Cleaner Production, 197, pp.163-169.
6. Choi, S. O., Cho, J. H., Lim, S. H., et al., 2012 : Synthesis and Characterization of Rutile TiO₂ Powder by the Sulfuric Acid Method, Korean Journal of Metals and Materials, 50(7), pp.523-530.
7. Faizul, C. P., Abdullah, C., & Fazlul, B., 2013 : Review of Extraction of Silica from Agricultural Wastes using Acid Leaching Treatment., Advanced Materials Research, 626, pp.997-1000.
8. Reck, E., Richards, M., 1999 : TiO₂ manufacture and life cycle analysis, Pigment & Resin Technology, 28(3), pp. 149-157.
9. Grzmil, B. U., Grela, D., & Kic, B., 2008 : Hydrolysis of titanium sulphate compounds. Chemical Papers, 62(1), pp. 18-25.
10. Nguyen, T. H., Lee, M. S., 2019 : A review on the recovery of titanium dioxide from ilmenite ores by direct leaching technologies., Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 40(4), pp.231-247.
11. Bavykin, D. V., Dubovitskaya, V. P., Vorontsov, A. V., et al., 2007 : Effect of TiO₅O₄ hydrothermal hydrolysis conditions on TiO₂ morphology and gas-phase oxidative activity, Research on Chemical Intermediates, 33(3-5), pp.449-464.

김 승 현

- 강원대학교 에너지자원공학과 공학사
- 현재 강원대학교 자원에너지시스템 공학과 석사과정

친 빅 하

- Hanoi University(Vietnam) 교육학사
- Northumbria University(UK) 이학 석사
- University of Science and Technology (Korea) 공학박사
- 현재 강원대학교 지구자원연구소 박사후 연구원

이 재 령

- 한양대학교 자원공학과 공학사
- 한양대학교 자원공학과 공학석사
- 일본 동북대학 재료공학과 공학박사
- 현재 강원대학교 에너지자원·산업 공학부 교수