

# 폐촉매에서 추출한 바나듐 레독스 흐름전지용 바나듐의 특성 연구

강웅일  
호남대학교 소방행정학과

## The study of characterization of extracted vanadium in waste catalyst for vanadium redox flow battery

Ung Il Kang

Department of fire Service Administration, Honam University

**요약** 석유정제공장에서 사용된 폐촉매의 특성을 조사하여 바나듐 레독스 흐름전지용 소재인 전해액의 제조에 대하여 연구하였다. 석유정제공장에서 사용된 폐촉매의 총공극 부피, 비표면적 및 평균 기공크기는 BET법과 BJH법으로 계산하여 각각 3.96cc/g, 13.81m<sup>2</sup>/g, 1.15A 구하여 폐촉매에서 바나듐을 회수하여 전해액으로 제조 할 수 있음을 확인하였다. 폐촉매를 TG-DTA분석결과, 25℃부터 700℃ 범위에서 중량손실이 약 23wt%였다. 폐촉매의 성분을 ICP 장비를 분석하여 황, 바나듐, 니켈, 알루미늄, 망간 철 구리 등의 원소를 확인하였다. 또한 TEM 장비로 측정된 결과 바나듐 외 다른 원소들이 결정성 클러스터가 밝은 점으로 명백하게 드러남을 알 수 있었다. 액액 추출법을 사용하여 폐촉매로 부터 바나듐을 99.25%로 분리하여 추출한 바나듐용액의 전기화학적 특성분석을 위해 CV(cyclic voltammetry)측정한 결과, 산화/환원피크가 나타남으로서 전해질 용액으로서의 가능성을 보여주고 있다. 또한 폐촉매로 부터 추출된 바나듐 용액의 순도를 더욱 높여 전해질 용액을 제조하면 기존 상용화된 전해질 성능과 같은 것을 제조 할 것으로 사료된다.

**Abstract** This study examined the characteristics of the waste catalyst used in the petroleum refinery operations. The total pore volume, specific surface area, and average pore size of the spent catalyst used in the petroleum refinery operations were 3.96cc/g, 13.81m<sup>2</sup>/g, and 1.15A, respectively. The weight loss observed in the range from 25°C - 700°C for the spent catalysts using TG and DTA was approximately 23 wt. %. EDS analysis of the waste catalyst sample showed that the five major components were vanadium, nickel, manganese, iron, and copper. The extraction system is attractive for liquid-liquid extraction. In this study, Cynex 272 was used to extract vanadium from waste catalyst. The electrochemical characteristics of the extracted vanadium solution were measured by cyclic voltammetry (CV). As a result, an oxidation / reduction peak appeared, indicating the potential of an electrolytic solution.

**Keywords** : VRFB, Waste catalyst, Vanadium, Solvent extraction, EDS, TG-DTA

### 1. 서론

폐촉매는 석유화학공업 분야에서 대부분 배출되는데 사용되는 촉매는 불균일계 비소모성 촉매가 주종을 이루며 대부분 알루미늄 담체에 금속성분이 분산되어 있는

형태로서 조성면에서 V, MO, Co, Ni 등 희유금속을 함유한 촉매와 Pt, Pd, Rh 등 귀금속을 함유한 촉매로 크게 나눌 수 있다[1]. 그중에서 바나듐은 원유속에서 니켈이나 철 등이 침적되어 상당량의 중금속을 함유하고 있다.

본 논문은 2015년도 호남대학교 교내공모과제로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

\*Corresponding Author : Ung Il Kang(Honam Univ.)

Tel: +82-62-940-5536 email: uikang@honam.ac.kr

Received August 7, 2018

Revised September 10, 2018

Accepted October 5, 2018

Published October 31, 2018

석유정제과정에서 이용되는 다양한 촉매들은 공정의 효율을 향상시키기 위해 사용된다. 촉매에는 화학물질을 포함하고 있는데 예를 들면 금속, 금속산화물, 금속 황화물, 무기물 지지체등이 있다. 촉매는 선택성이 높은 탄화수소로 전환을 용이하게 하고 정제기를 통해 깨끗한 수송연료와 석유제품 및 잔여물이 원하는 사양으로 화학물질로 생산하도록 도와주는 역할을 한다. 정제과정에서 사용되는 촉매는 구조변화, 중독 또는 코크스 및 금속과 같은 외부물질의 침적으로 시간이 흐르면서 불활성화 된다 [2, 3].

탈황촉매 등의 석유화학 촉매를 고온소다 배소하여 수침출한 용액에서 바나듐 성분만을 용매추출, 및 농축을 통하여 침전시키는 과정을 거쳐서  $V_2O_5$  로 분리회수하는 방법이 연구되었다[3,4].

바나듐은 자연계에서 V(2가)에서 V(4가) 까지 다양한 산화수로 존재하여 바나듐 레독스 흐름전지에서 전해액 제조로 사용되고 있다. 또한 주로 전해액 제조에 사용되는  $VOSO_4$ 의 경우에는 고가로 거래되고 있어 상용화의 걸림돌이 되고 있다.

본 연구는 폐촉매로부터 액액추출법을 이용하여 바나듐원소만 추출 후 소성을 통해 저가인  $V_2O_5$ 을 생산하고 이것을 이용하여 바나듐 레독스 흐름전지용 전해액을 제조하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 실험물질

실험에 이용된 폐촉매는 GS caltex Company에서 공급받았으며 침출효율을 향상시키기 위해 샘플을 미립자로 분쇄하고 건조하였고 성분을 분석하기 위해 ICP장비로 원소를 확인하였다. 사용된 황산 및 수산화나트륨은 시약용 등급을 사용하였다. 상업용 추출제인 Cyanex (BASF, USA)는 정제없이 사용하였고 등유는 (Samchun Pure Chem Co. Korea)를 희석제로 사용하였다.

### 2.2 실험방법

폐촉매용액은 15%황산(Samchun Pure Chem Co. Korea)에 용해시켜 제조하였다. 침출시험은 환류용측기가 부착된 1000m<sup>3</sup> 삼구플라스크에서 수행하였다. 반응 혼합물은 가열 맨틀 (373K)에서 1 시간 동안 가열하고

(초기 평형에서 1 시간 내에 추출 평형에 도달), 마그네틱 교반기로 교반 하였다. 반응 후, 슬러리를 여과하여 나머지 미 반응 고체를 침출 용액으로부터 분리 하였다. shaking 후, 분리 깔때기를 사용하여 유기 및 수성 상을 분리 하였다. 수성 상에서의 금속 이온의 농도는 ICP (UV 1800, Shimadzu, Japan)에 의해 결정되었다. 침적된 유기상의 금속 이온 농도는 물질 수지에 의해 계산되었다. 추출된 바나듐 용액의 전기화학적 특성 분석은 CV(cyclic voltammetry)를 이용하였다. CV (BioLogic Science Instrument) SP-150측정시 스캔 속도는 20 mV/s로 측정하였다. 측정 에 이용된 상대전극은 백금전극(BAS Inc., Cat No. 002233)을 사용하였고, 작동전극은 Graphite 전극(AT Frontier Part No C120)을 사용하였으며, 표준전극은 Ag/AgCl 전극(BAS Inc., Cat No. 013503)을 사용하였다. 백금전극의 길이는 5 cm, 작동전극의 직경은 2 mm를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

폐촉매의 비 표면적 및 기공 크기 분포는 흡착기 (Autosorb-1, Quatachrome, USA)를 사용하여 77 K에서  $N_2$ 의 흡착으로부터 얻었다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 법과 Barrett-Joyner-Hallender 법 (BJH)으로 각각 비 표면적 과 기공 크기 및 부피 분포를 계산 하였다[5].

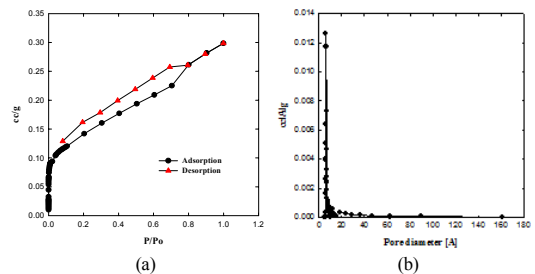


Fig. 1. Adsorption and desorption isotherm of  $N_2$  and pore size distribution on waste catalyst

폐촉매를 질소의 흡착 및 탈착 등온선에도 따라 조사하여 그림 1(a)에 나타내었다. 등온선은 IV 형이며 흡착 히스테리시스 곡선이라 한다. 히스테리시스 곡선분류에 따르면, 바나듐 및 폐 촉매의 루프는 슬릿 형 모세공극과 관련된 B형 단면을 나타낸다. 이것은 흡착 과정에서 미세 기공의 흡착 가능성이 중요한 역할을 한다는 것

을 의미한다. 그림 1(b)에서 보여준 것처럼 폐촉매의 세공 크기 분포는 주로 0.5~10 Å의 범위에서 분포한다.

또한 표 Table 1에서는 전체 세공 용적, 비표면적 및 샘플의 평균 세공 크기를 나타내었다.

**Table 1.** Characterization of the waste catalyst used in this study

Spec.	Total pore volume [cc/g]×10 <sup>3</sup>	Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	Average pore size [Å]
Spent catalyst	3.96	13.81	1.15

그리고 표 2에서는 구입한 폐촉매의 성분을 분석하기 위해 ICP 분석한 결과를 나타내었다. 폐촉매에는 황, 바나듐, 나트륨, 알루미늄, 망간 철 구소 등의 원소가 있음을 확인하였고 바나듐원소 함량이 6.5%정도 존재하였다.

**Table 2.** ICP analysis for the waste catalyst

Element	Ni	Al	Cu	S	V	Mn	Fe	total
Wt(%)	2.3	21.8	0.97	63.33	6.5	1.2	3.9	100

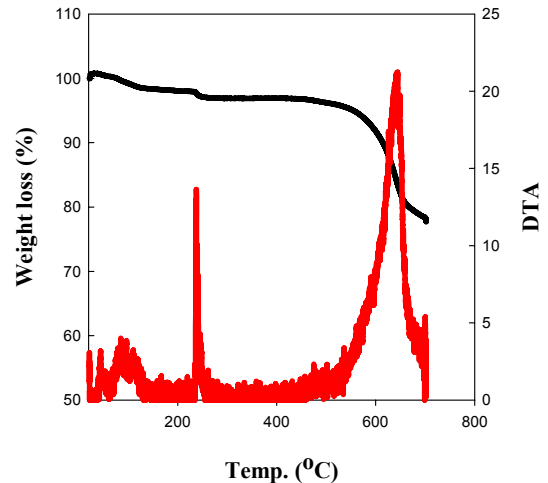
황산수용액에 폐촉매를 넣고 용융시킨 침출용액으로부터 30 % cyanex 272를 사용하여 추출하였으며 바나듐을 분리하는 유기상과 수성 상비는 1 : 2 이었다. 표 3에서는 스트리핑 용액의 화학적 분석 결과를 나타냈는데 바나듐 추출의 양은 99.25%이었으며 Ni Mn, Fe Cu의 양은 각각 0.04, 0.04 0.66 및 0.001 %였다.

**Table 3.** Chemical composition of stripping solution

V	Ni	Mn	Fe	Cu
99.25%	0.04%	0.04%	0.66%	0.001%

산업현장에서 촉매가 석유정제로 사용될 때 촉매는 알칸, 나프텐계 탄화수소 및 방향족 탄화수소를 필연적으로 흡착한다. 산소가 없기 때문에 폐촉매는 여러 온도 범위에서 다른 종을 분해하고 방출한다. 그림 2는 촉매의 열분해를 He 분위기에서 TG와 DTG 곡선으로 나타내었다. 폐촉매에 대한 중량 손실은 25 °C 에서700 °C

범위에서 약 23 중량 %이었다. 그것은 수분, 잔류 탄화수소, 코크스, 황 및 질소 등으로 인한 것으로 여겨진다.



**Fig. 2.** TG and DTG curve of the waste catalyst

100 °C에서300 °C의 범위에서 중량손실은 폐촉매의 중질화합물의 알킬 측쇄가 떨어져 낮은 비등 휘발성 물질 (알칸 및 알켄 그룹)이 방출되기 때문에 일어날 수 있다[6, 7]. 또한 300 °C부터 600 °C 범위에서 중량손실은 코크스, 황 및 질소화합물의 연소로 인한 것으로 추정할 수 있다.

그림 3은 EDS 검출기와 고해상도를 갖는 TEM장비로 폐촉매를 관찰하였다. 폐촉매(a)와 6가지 성분(b~g), 즉 바나듐, 칼륨, 니켈, 망간, 철 및 구리 등은 결정성 클러스터로 밝은 점으로 존재함을 알 수 있었다.

추출한 99.25% 바나듐 용액을 농축하여 전기화학적 특성 분석을 CV 측정하여 그림 4에 순수 VOSO<sub>4</sub>로부터 제조된 전해액과 폐촉매로부터 추출된 전해액을 나타내었다. 순수 VOSO<sub>4</sub>로부터 제조된 전해액의 산화/환원피크는 분명하게 나타났는데 추출한 전해액은 낮은 피크를 보였다. 이는 분리된 용액의 농도가 낮아 전기적 특성이 낮게 나타난 결과로 보여진다. 그러나 추출된 용액은 전해액으로의 가능성을 보여주고 있다. 폐촉매로부터 추출된 바나듐용액을 더욱 농축하여 분말상태로 제조한 후 황산용액에 녹여 전해질 용액을 제조하면 기존 상용화된 바나듐 전해액을 제조 할 수 있을 거라 사료된다.

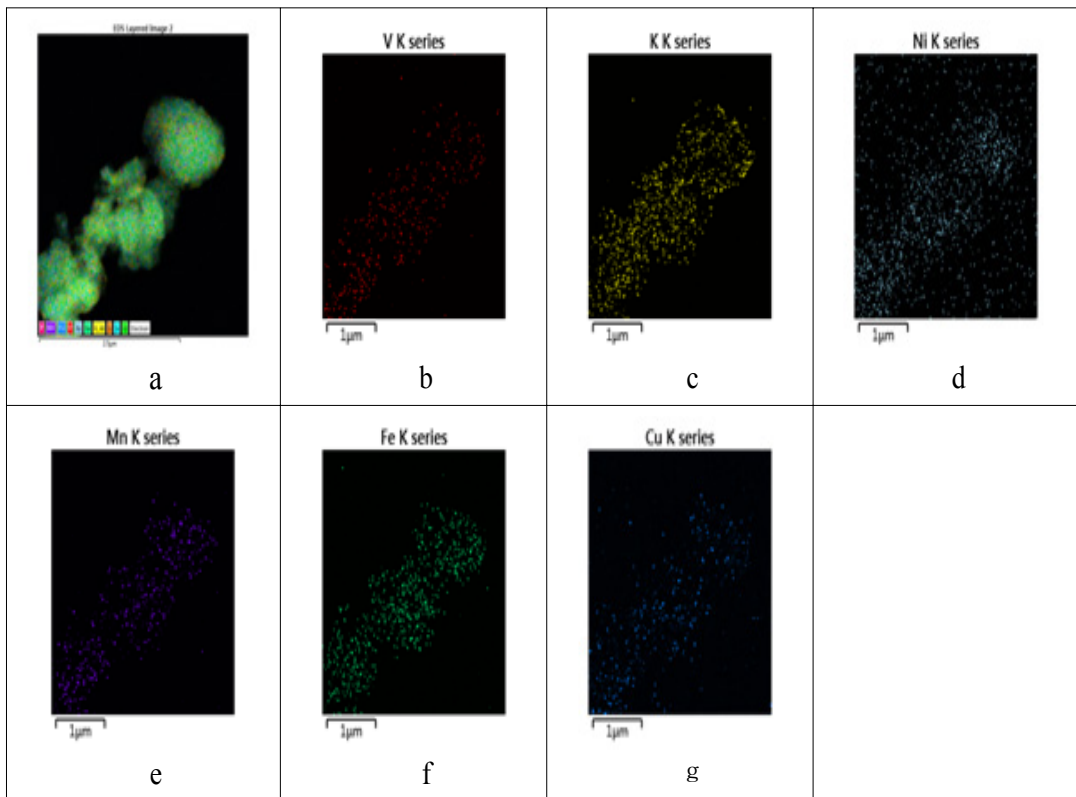


Fig. 3. overlaid EDS elements mapping (a) and distribution of individual elements indicated (b~g)

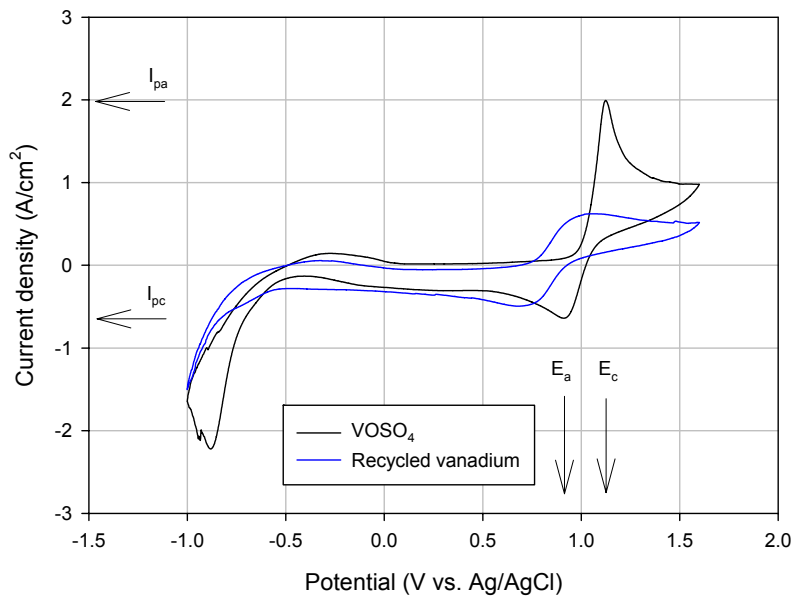


Fig. 4. CV of VOSO<sub>4</sub> electrolyte solution and recycled electrolyte solution from waste catalyst.

#### 4. 결론

본 연구에서는 폐촉매를 가지고 바나듐 레독스 흐름 전지용 소재인 전해액의 제조에 대한 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폐촉매의 총공극 부피, 비표면적 및 평균 기공크기는 각각 3.96cc/g, 13.81m<sup>2</sup>/g, 1.15A 나타내어 폐촉매에서 바나듐을 회수하여 전해액으로 제조할 수 있을 것으로 확인하였다.
2. 폐촉매를 TG와 DTA 분석결과, 25℃~700℃ 범위에서 중량손실이 약 23wt%였다
3. TEM 장비로 측정된 결과 바나듐 외 다른 원소들이 결정성 클러스터가 밝은 점으로 명백하게 드러남을 알 수 있었다.
4. 액액 추출법을 사용하여 폐촉매로 부터 바나듐을 99.25%로 분리하여 추출한 바나듐용액의 전기화학적 특성분석을 위해 CV측정한 결과, 산화/환원 피크가 나타남으로서 전해질 용액으로서의 가능성을 보여주고 있다. 또한 폐촉매로 부터 추출된 바나듐 용액의 순도를 더욱 높여 전해질 용액을 제조하면 기존 상용화된 전해질 성능과 같은 것을 제조할 것으로 사료된다.

and Paper Sludge in an Internally Circulating Fluidized Bed Combustor“ Journal of the Air & Waste Management Association Vo 55 1269-1276 2005.

- [7] C. L. Miyazaki, I. S. Medeiros, L. E. R. Filho, “Thermal characterization of dental composites by TG/DTG and DSC”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.102, No.1, pp.361-367, 2010.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1007/s10973-010-0739-3>

강 응 일(Kang Ung Il)

[정회원]



- 1991년 2월 : 전남대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 1993년 2월 : 전남대학교 대학원 화학공학과 (공학석사)
- 2001년 2월 : 전남대학교 대학원 화학공학과 (공학박사)
- 2014년 2월 ~ 현재 : 셀텍 (벤처기업) 대표
- 2015년 3월 ~ 현재 : 호남대학교 소방행정학과 교수

<관심분야>

신재생에너지, 연료전지, 재난안전, 소방방재

#### References

- [1] J.C. Lee, "Recycling white paper“ Korea institute of Geoscience and mineral Resources, 2001.
- [2] Chiranjeevi T, Pragya R, Gupta S, Gokak DT, Bhargava S Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries *Procedia Environmental Sciences* 35 610 - 617, 2016.
- [3] B.W. Jong, S.C. Rhoads, A.M. Stubbs, T.R. Recovery of principal metal values from waste hydroprocessing catalysts. US Bureau of Mines. US department of interior, p31, 1989.
- [4] J.H. Park, Separation and recovery of high purity V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MoO<sub>3</sub> from petrochemical waste catalysts containing V and Mo, Patent 10-2008-0026448, 2008.
- [5] N Vijya Ganesh, Alexei Demchenko, Keith J Stine, Surface area and pore size characteristics of nanoporous gold subjected to thermal, mechanical, or surface modification studied using gas adsorption isotherms, cyclic voltammetry, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy, *J. Master. Chem* 22(14), 6733-6745, 2012.
- [6] Seon Ah Roh, Dae Sung Jung, Sang Done Kim & Christophe Combustion Characteristics of Spent Catalyst