



## 염산과 황산용액에서 팔라듐과 아연 금속혼합물의 침출

송시정 · Viet Nhan Hoa Nguyen · 이만승\*

목포대학교 신소재공학과

### Leaching of a Mixture of Palladium and Zinc Metal Using Hydrochloric and Sulfuric Acid Solutions

Si Jeong Song, Viet Nhan Hoa Nguyen and Man Seung Lee\*

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Institute of Rare Metal, Mokpo National University, Chonnam 58554, Republic of Korea

**Abstract:** Spent electroplating solutions contain small amounts of Pd(II). Cementation of Pd(II) with zinc metal powder is practiced to concentrate the Pd. Dissolution of the cemented Pd metal is necessary to recover pure Pd metal or compounds. In this work, the leaching behavior of Pd metal in inorganic acid solutions (hydrochloric and sulfuric acid) in the presence of an oxidizing agent such as  $H_2O_2$ ,  $NaClO_3$ , or  $NaClO$  was investigated. To determine the optimum conditions for Pd leaching, experiments were conducted by adjusting the concentration of the acids and oxidizing agents, reaction temperature and time, and pulp density. Complete leaching of Pd was possible using a hydrochloric acid solution with 3 kinds of oxidizing agents, whereas only  $NaClO$  was effective in the leaching with sulfuric acid solution. The chloride ions of HCl and  $NaClO_3/NaClO$  play an important role in enhancing the leaching of Pd, due to the formation of Pd chloro-complexes and by decreasing the reduction potential of Pd(II). Compared to  $H_2O_2$ ,  $NaClO_3$  and  $NaClO$  showed some merits as oxidizing agents in terms of reaction time, temperature and low acid concentration. Based on the optimum leaching conditions of single Pd metal, the conditions for the complete leaching of Pd and Zn from the metallic mixtures were obtained.

(Received March 24, 2021; Accepted April 26, 2021)

**Keywords:** leaching, inorganic acid, oxidizing agent, palladium, zinc

## 1. 서 론

팔라듐은 금, 은, 백금과 더불어 4대 귀금속으로 불리며 팔라듐의 가격은 금과 비슷하거나 오히려 비싼 수준이다 [1]. 팔라듐은 우수한 촉매능력으로 인해 주로 불포화 탄화수소의 수소화 반응 및 자동차 배기가스 촉매로 사용된다 [2]. 자동차 배기가스에 대한 환경규제가 강화됨에 따라 팔라듐의 수요가 급증했으나 공급이 수요에 미치지 못해 최근 10년간 가격이 4~5배 가까이 상승했다 [3]. 팔라듐은 지각에 0.001 ppm 농도로 매우 희귀하게 존재하므로 팔라듐을 안정적으로 공급하기 위해서는 2차자원에 함유된 팔

라듐을 회수해야 한다.

폐촉매에서 팔라듐을 회수하기 위한 연구는 꾸준히 수행되고 있으나, 도금폐액과 같이 팔라듐이 미량 함유된 2차 자원의 경우 회수에 관한 연구가 아직 부족한 실정이다 [4-6]. 일반적으로 도금폐액에서 유기금속을 회수하기 위한 방법에는 화학 침전, 이온교환, 전기투석 등이 있다. 화학 침전의 경우 긴 침전시간과 부피가 큰 슬러지를 생성한다는 단점이 있고, 이온교환 및 전기투석은 비싼 공정비용 및 장비로 인해 미량의 금속을 처리하는데 적합하지 않다 [7]. 따라서 도금폐액과 같이 목적 금속성분이 미량인 경우에는 목적금속의 효율적인 농축과정이 필요하다. 팔라듐이 함유된 도금폐액에 철, 알루미늄 또는 아연금속분말을 첨가하면 두 금속의 이온화경향 차이에 의해 팔라듐이온이 금속으로 환원된다 [8-10]. 그러나 용매추출과 같은 후속공정에서 철은 백금족을 선택적으로 추출하는 것으로 알려진

- 송시정·Viet Nhan Hoa Nguyen: 박사과정, 이만승: 교수  
\*Corresponding Author: Man Seung Lee  
[Tel: +82-61-450-2492, E-mail: mslee@mokpo.ac.kr]  
Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Cyanex 301에 함께 추출될 가능성이 있으며, 또한 탈거가 어려우므로 금속의 분리를 위해 아연금속을 치환제로 사용하는 것이 유리하다 [11-13]. 그리고 팔라듐이온은 아연과 비교해 높은 표준환원전위를 가지므로 팔라듐 금속을 침출하기 위해서는 반드시 산화제가 필요하다.

본 논문에서는 도금폐액을 아연으로 치환한 팔라듐의 회수를 위한 기초 연구로 팔라듐 단일 금속 및 팔라듐과 아연 금속혼합물의 침출거동을 조사했다. 이러한 목적을 위해 염산과 황산용액을 침출액으로 사용했고, 산화제로  $H_2O_2$ ,  $NaClO_3$ ,  $NaClO$ 를 첨가했다. 침출액과 산화제의 종류와 농도를 변화시키며 반응온도, 반응시간 및 광액농도에 따른 팔라듐의 침출거동을 조사했다. 또한 팔라듐 단일 금속의 침출에서 얻은 최적 침출조건에서 팔라듐과 아연금속의 혼합물을 모두 침출시킬 수 있는 조건을 구했다. 염산용액에서는  $H_2O_2$ ,  $NaClO_3$ ,  $NaClO$ 가 팔라듐 침출에 효과적인 반면, 황산에서는  $NaClO$ 만이 침출에 효과가 있었다. 또한 팔라듐과 아연 금속의 혼합물에서 팔라듐을 99% 이상 침출할 수 있는 조건을 구했다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 실험재료

침출실험에는 팔라듐(size -60 mesh, Alfa Aesar, 99.9%) 및 아연(size 100~200 mesh, Daejung Chemical. Co., >99.0%) 금속분말을 사용했다. 침출용액으로 염산(Daejung Co., 35%)과 황산용액(Daejung Co., 98%)을 사용했고, 2차 증류수로 침출용액의 농도를 조절했다. 산화제로 과산화수소( $H_2O_2$ , Daejung Chemical & Metals Co., >30%), 염소산나트륨( $NaClO_3$ , Chemical. Co., >98%), 차아염소산나트륨( $NaClO$ , Sigma-Aldrich with available chlorine 10-15%)을 사용했으며, 모든 시약은 분석급으로 별도로 정제하지 않고 사용했다.

### 2.2 실험방법

침출실험은 가열교반기(WiseStir MSH-20D, Daihan Scientific Co., Korea) 위에 침출용액이 담긴 250 mL 내용적의 3구 비이커형 진탕 반응조를 올려놓고, 온도를 조절한 다음 300 rpm 속도로 교반해 수행했다. 가열교반기에서 침출용액이 반응온도에 도달하면 금속 분말, 산화제의 순서로 첨가해 반응시간동안 침출했다. 산화제의 농도는 액체인 경우 %로, 고체 염소산나트륨은 g/L로 나타냈다. 침출이 끝난 뒤 침출용액을 여과지로 여과해 잔사와 분리했다. 침출용액에 녹아있는 금속의 농도는 ICP-OES (Arcos,

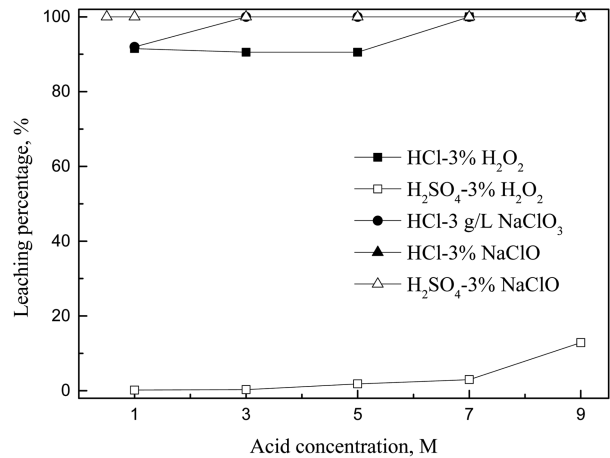


Fig. 1. Effect of acid concentration and the nature of oxidizing agents on the leaching of Pd metal. (60 °C; 1 h; Pulp density = 1 g/L Pd).

Spectro, Germany)로 측정했으며, 각 금속의 침출률은 다음 식으로 구했다.

$$\text{Leaching percentage (\%)} = \frac{m_e}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

상기 식에서  $m_i$ 와  $m_e$ 는 각각 금속의 초기 질량과 침출 용액에 용해된 금속의 질량을 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 산 농도의 영향

팔라듐 침출을 위해 염산 및 황산용액에 3가지 산화제( $H_2O_2$ ,  $NaClO$ ,  $NaClO_3$ )를 첨가해 침출률을 비교했다. 먼저 산농도가 팔라듐의 침출에 미치는 영향을 조사하기 위해 산농도를 0.5에서 9 M까지 변화시켰고, 실험결과를 그림 1에 나타냈다. 본 실험에서 광액농도는 1 g/L로 고정했으며,  $H_2O_2$ 와  $NaClO$ 의 농도는 3%로,  $NaClO_3$ 는 3 g/L로 고정했다. 7 M 황산에 산화제로 3 g/L  $NaClO_3$ 를 첨가했을 때 팔라듐의 침출률이 1.2%로 매우 낮기 때문에 추가실험을 수행하지 않았고, 실험결과를 나타내지 않았다.  $NaClO_3$ 을 산화제로 사용하여 팔라듐을 침출시키는 경우에는 팔라듐의 염화착물을 형성하기 위해 염소이온이 필요하므로 황산에  $NaCl$  등을 첨가해 염소 이온을 공급하는 것이 필요하다 [14].

25 °C에서 팔라듐, 아연 및 산화제의 표준환원전위를 표 1에 나타냈다 [15]. 표 1에 의하면 Pd(II)의 표준환원전위는 0.951 V이나  $PdCl_4^{2-}$ 의 표준환원전위는 0.591 V이다

**Table 1.** Standard reduction potentials of palladium and oxidant agents at 25 °C [13].

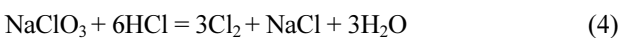
Reaction	E° (V)
Zn <sup>2+</sup> + 2e = Zn	-0.7618
Pd <sup>2+</sup> + 2e = Pd	0.951
PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e = Pd + 4Cl <sup>-</sup>	0.591
PdCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e = PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2Cl <sup>-</sup>	1.288
Cl <sub>2(aq)</sub> + 2e = 2Cl <sup>-</sup> (aq)	1.396
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 6e = Cl <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	1.451
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 5e = 1/2Cl <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O	1.47
HClO + H <sup>+</sup> + 2e = Cl <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	1.482
HClO + H <sup>+</sup> + e = 1/2 Cl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1.611
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e = 2H <sub>2</sub> O	1.776

[16]. 따라서 염산용액에서 Pd(II)가 염소이온과 착물을 형성하면 Pd(II)보다 더 쉽게 환원될 수 있다. HCl-3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액에서 산농도가 증가함에 따라 팔라듐의 침출률이 증가하는 것은 용액 내 염소이온 농도의 증가와 관련이 있다. 염산에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 HClO와 Cl<sub>2</sub>을 형성할 수 있으며, 반응식을 식 (2)와 (3)에 나타냈다 [17].



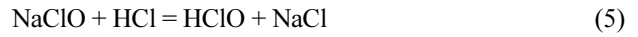
상기 식처럼 염산에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 HClO와 Cl<sub>2</sub>와 같은 강력한 산화제를 형성할 수 있고, 팔라듐이 염화착물 형태로 용해되므로 침출률이 높았다. 그러나 황산용액에서 산화제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 조건에서 팔라듐은 거의 침출되지 않았다. 이는 염소이온이 존재하지 않는 순수한 황산용액에서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해 HClO 및 Cl<sub>2</sub> 같은 강력한 산화제를 형성하기 어려울 뿐만 아니라 염화팔라듐착물을 형성하지 않기 때문이다. 따라서 황산용액에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 조건에 대해 추가실험을 수행하지 않았다.

다음으로 NaClO<sub>3</sub> 역시 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 마찬가지로 염산에서 Cl<sub>2</sub>를 형성할 수 있어 이를 통해 염산에서 팔라듐이 효과적으로 침출되었으나, 염소이온이 존재하지 않는 황산에서는 침출률이 낮았다. 식 (4)에 NaClO<sub>3</sub>와 염산의 반응식을 나타냈다.



마지막으로 NaClO를 첨가한 0.5 M의 낮은 염산 및 황산용액에서 팔라듐이 99%이상 침출됐으며, 이때 염산과 황

산의 농도는 팔라듐의 침출률에 큰 영향을 미치지 않았다. 식 (5)와 (6)에 염산 및 황산용액에서 NaClO의 반응을 나타냈다.

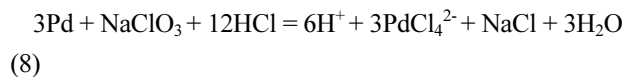


위 반응식처럼 NaClO는 염산과 황산용액에서 수소이온과 반응해 HClO를 형성할 수 있다. 실제 황산농도가 높은 경우 황산의 1차 해리만 유효하므로 NaClO와 황산이 당량비 1:1로 반응한다.

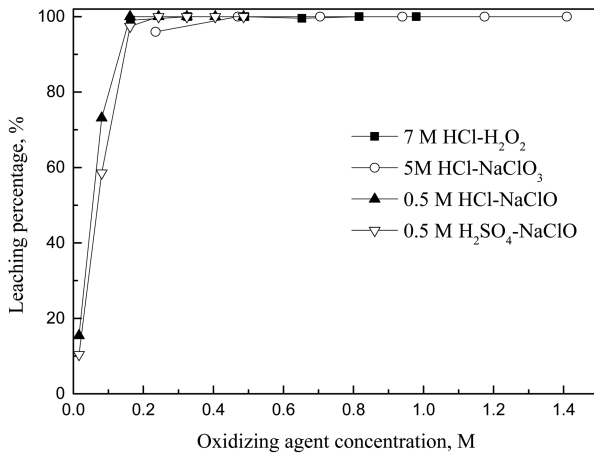
본 논문의 실험조건에서 팔라듐 침출시 산화제를 첨가한 모든 침출용액에서 용액이 붉게 변하므로 PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 존재하는 것을 알 수 있다 [18]. 표 1을 보면 PdCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>의 환원전위는 1.288 V이고, Cl<sub>2</sub> 및 HClO의 환원전위가 이보다 크므로 전기화학적인 관점에서 강력한 산화제의 존재하에 PdCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>가 형성될 수 있다. 그러나 PdCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>는 PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 비교해 불안정하므로 침출용액에서 PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 주화학종일 것으로 생각된다 [19,20]. 산화제 농도를 고정했을 때 팔라듐 침출을 위한 최적의 염산 농도는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO<sub>3</sub> 및 NaClO 첨가시 각각 7, 3, 0.5 M 이었고, 이때 팔라듐의 침출률은 99% 이상이었다.

### 3.2 산화제 농도의 영향

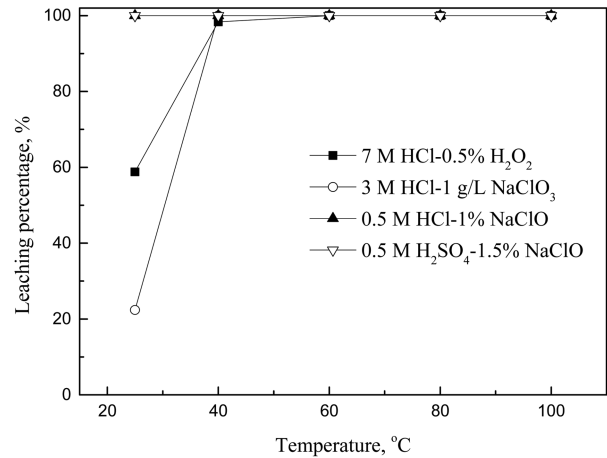
각각의 침출용액에 대해 팔라듐 침출을 위한 최적의 산 농도에서 산화제 농도의 영향을 조사하기 위해 산화제 농도를 0.01에서 3%(고체인 경우 g/L)까지 변화시켰다. 이때 산 농도는 3.1절에서 얻은 최적농도로 고정했고, 산화제 농도를 몰농도(M)로 변환해 그림 2에 나타냈다. 또한 식 (7)-(9)에 염산용액에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO<sub>3</sub> 및 NaClO에 의한 팔라듐의 침출반응을 나타냈다.



실험결과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 NaClO는 약 0.16 M의 비슷한 농도 범위에서 팔라듐의 침출률이 97% 이상인 반면, NaClO<sub>3</sub>는 0.23 M에서 팔라듐의 침출률이 96% 미만이었다. 그러나



**Fig. 2.** Effect of the concentration of the oxidizing agents on the leaching of Pd metal. (60 °C; 1 h; Pulp density = 1 g/L Pd).



**Fig. 3.** Effect of temperature on the leaching of Pd metal. (25-100 °C; 1 h; Pulp density = 1 g/L Pd).

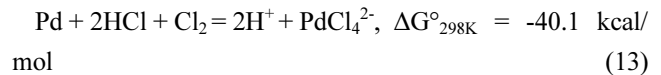
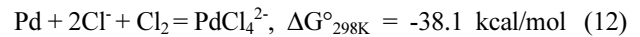
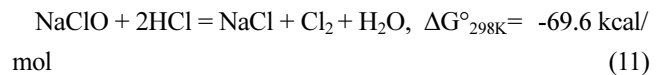
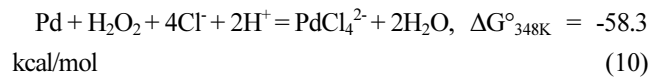
**Table 2.** Effect of NaClO concentration on the leaching of Pd from HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions at 25 °C.

NaClO (%)	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
0.5 M HCl	15.42	73.14	100	100	100	100	100
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10.41	58.54	97.39	100	100	100	100

전반적으로 비슷한 산화제 농도에서 산화제 종류에 따른 침출률 차이는 크지 않았다. 각 침출용액에서 99% 이상 팔라듐의 침출률을 얻기 위해서 7 M 염산에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 0.5%만 첨가해도 충분하고, NaClO<sub>3</sub>는 5 M 염산에서 1 g/L가 필요했다. 동일한 농도의 염산 및 황산에서 NaClO 농도에 따른 팔라듐의 침출률을 표 2에 나타냈다. 동일한 NaClO 농도에 대해 황산에서 더 많은 산화제가 필요한 것은 염산에서는 염소이온이 팔라듐이온과 착물을 형성해 비교적 침출이 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.3 반응온도 및 반응시간의 영향

반응온도 및 반응시간이 팔라듐의 침출에 미치는 영향을 조사했다. 반응온도는 25에서 100 °C까지 변화시켰고, 반응시간은 10에서 60분까지 변화시켜 실험을 수행했다. 온도에 따른 팔라듐의 침출률 변화를 그림 3에 나타냈고, 산화제에 따른 팔라듐의 침출반응과 자유에너지변화를 식 (10)-(13)에 나타냈다 [21]. 염산에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 NaClO<sub>3</sub>는 각각 60 °C와 40 °C에서 팔라듐이 99% 이상 침출되었으나, NaClO의 경우 염산 및 황산 모두에서 온도에 무관하게 팔라듐이 99% 이상 침출됐다. 따라서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 NaClO<sub>3</sub>에 의한 팔라듐의 침출반응은 NaClO보다 고온이 요구되므로 활성화에너지가 높다고 생각된다.



반응시간에 따른 팔라듐의 침출률 변화를 그림 4에 나타냈다. 촉매가 없는 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해반응은 매우 느리게 일어나므로 99% 이상 팔라듐을 침출하기까지 최소 60분 이상이 소요됐다 [22]. NaClO<sub>3</sub>는 반응시간 10분에서는 팔라듐(II)의 침출률이 13.5%로 낮았으나, 반응시간이 증가함에 따라 침출률이 급격히 증가해 30분 이후에는 팔라듐이 대부분 침출됐고, NaClO는 이보다 빠른 20분만에 팔라듐 침출률이 99%에 도달했다. NaClO<sub>3</sub>의 반응시간이 NaClO보다 긴 것은 고체인 NaClO<sub>3</sub>가 완전히 용해되기까지 시간이 필요하기 때문이다.

### 3.4 광액농도의 영향

광액농도가 팔라듐의 침출에 미치는 영향을 조사하기 위해 광액농도를 1에서 10 g/L까지 변화시켰다. 이때 산 농도, 산화제 농도 및 반응온도는 실험을 통해 얻은 최적조건을 적용했고, 충분한 반응을 위해 반응시간은 1시간으로

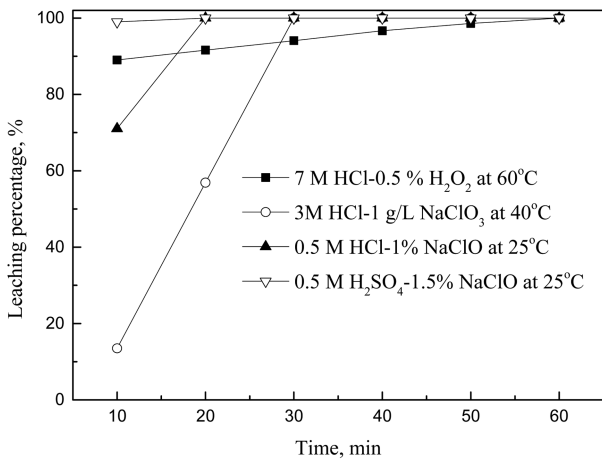


Fig. 4. Effect of reaction time on the leaching of Pd metal. (10-60 min; Pulp density = 1 g/L Pd).

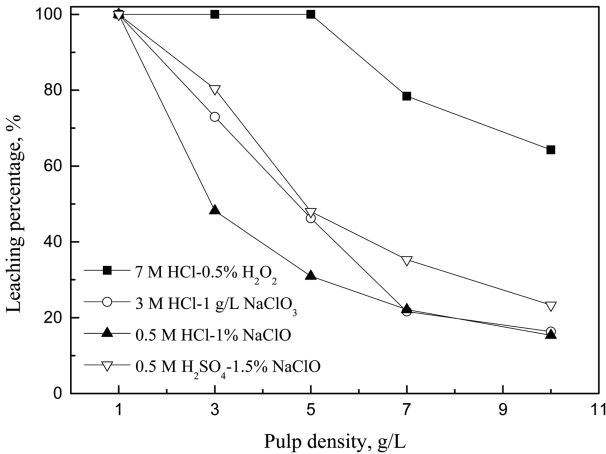


Fig. 5. Effect of pulp density on the leaching of Pd metal. (temperature = ■:60 °C, ○:40 °C, ▲, ▽ :25 °C; Time = 60 min; Pulp density = 1-10 g/L Pd).

고정했으며, 실험결과를 그림 5에 나타냈다. 광액농도가 증가함에 따라 팔라듐의 침출률이 감소했는데, 이는 팔라듐 침출에 필요한 산과 산화제의 양이 충분하지 않기 때문이다. 7 M의 염산에 산화제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하는 경우 광액농도 5 g/L까지는 팔라듐이 모두 침출되었으나, 그 이후에는 감소하기 시작했다. 이에 반해 염산의 농도가 3 M과 0.5 M, 황산농도가 0.5 M로 산의 농도가 비교적 낮은 조건에서는 광액농도가 1에서 10 g/L로 증가함에 따라 팔라듐의 침출률이 급격히 감소했다. 이는 진한 산이 팔라듐과 착물을 형성하는데 충분한 염소이온을 제공해 환원전위를 감소시켜 팔라듐의 침출률이 증가한 것으로 판단된다. 따라서 광액농도가 팔라듐의 침출에 미치는 영향을 둔화시키기 위

해서는 7 M정도의 진한 염산용액을 침출용액으로 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 3 M HCl-1 g/L NaClO<sub>3</sub> 용액보다 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1.5% NaClO 용액에서 산 농도가 낮음에도 불구하고 팔라듐의 침출률이 높은 것은 팔라듐 침출에 NaClO가 NaClO<sub>3</sub>보다 강력한 산화제로 작용한다는 것을 의미한다.

### 3.5 팔라듐과 아연 금속혼합물의 침출거동

백금족을 함유한 용액에 아연금속분말을 첨가해 치환시키는 경우 치환물에서 백금족 금속의 함량은 55 wt% 미만이다 [23]. 따라서 팔라듐 금속의 침출을 위한 최적조건에서 팔라듐과 아연금속을 1:1비율로 혼합한 금속혼합물을 준비해 침출거동을 조사했다. 산 농도, 산화제 농도, 반응온도는 팔라듐 단독금속 침출을 위한 최적조건과 동일하게 유지했다. 즉 염산을 침출용액으로 사용하는 경우 산화제의 최적농도는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:0.5%, NaClO<sub>3</sub>:1 g/L, NaClO:1% 이었다. 이러한 산화제의 농도를 몰농도로 환산하면 각각 0.16, 0.47, 0.16 M로 NaClO<sub>3</sub>를 제외하면 산화제의 농도에는 큰 차이가 없다. 따라서 최적의 산화제 농도에서 염산의 농도를 변화시켜 팔라듐과 아연 금속의 혼합물에서 두 금속의 침출률을 조사했다. 한편 황산을 침출용액으로 사용하는 경우 NaClO만이 산화제로 팔라듐 침출에 효과가 있었다. 따라서 황산용액의 경우 1.5% NaClO(0.24 M)를 첨가해 황산농도를 변화시켜 금속혼합물의 침출실험을 수행했다. 이때 충분한 반응을 위해 반응시간은 1시간, 금속혼합물의 광액농도는 2 g/L로 고정했다.

각각의 최적조건에서 산 농도가 금속혼합물의 침출에 미치는 영향을 그림 6, 7, 8, 9에 나타냈다. 모든 침출용액

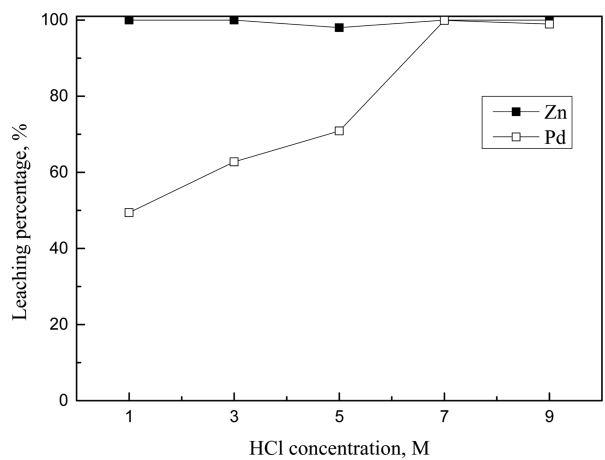
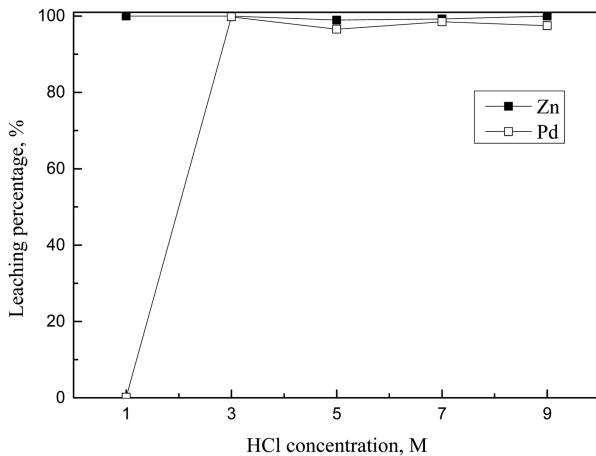
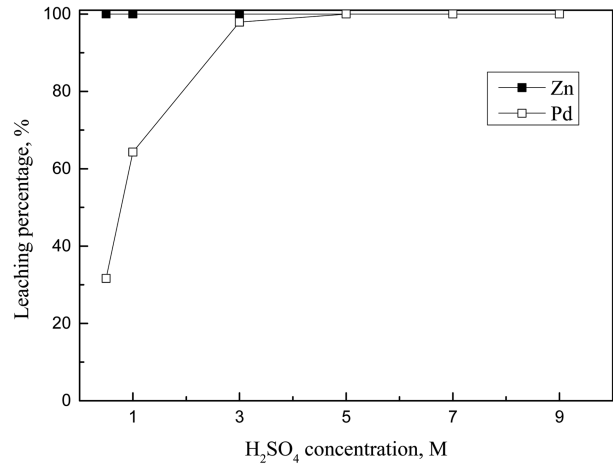


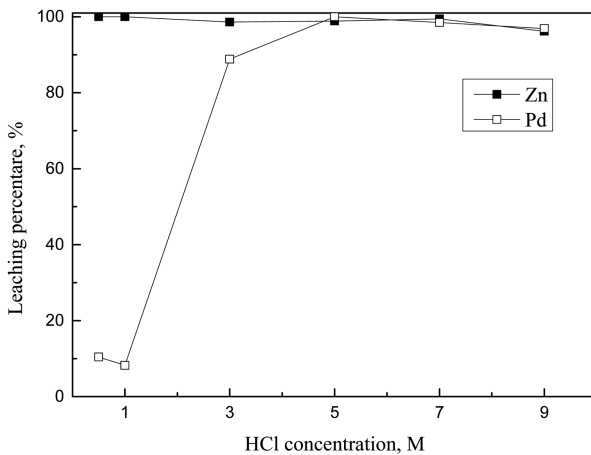
Fig. 6. Effect of acids concentration on the leaching of Pd and Zn from the metallic mixture by HCl solution containing 0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution. (Pulp density = 2 g/L mixture of Pd and Zn).



**Fig. 7.** Effect of acids concentration on the leaching of Pd and Zn from the metallic mixture by HCl solution containing 1 g/L NaClO<sub>3</sub> solution. (Pulp density = 2 g/L mixture of Pd and Zn).



**Fig. 9.** Effect of acids concentration on the leaching of Pd and Zn from the metallic mixture by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing 1.5% NaClO solution. (Pulp density = 2 g/L mixture of Pd and Zn).



**Fig. 8.** Effect of acids concentration on the leaching of Pd and Zn from the metallic mixture by HCl solution containing 1% NaClO solution. (Pulp density = 2 g/L mixture of Pd and Zn).

에서 산 농도가 낮으면 아연이 팔라듐보다 선택적으로 침출됐다. HCl-0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 HCl-1 g/L NaClO<sub>3</sub> 용액은 팔라듐 침출의 최적조건과 동일한 조건에서 혼합물을 완전히 침출한 반면, NaClO는 혼합물을 완전히 침출하기 위해 염산과 황산 모두에서 최적조건보다 높은 5 M 이상의 산농도가 요구됐다. 이는 팔라듐 금속의 최적 침출조건인 1 g/L보다 높은 광액농도에서 99% 이상 침출시키기 위해 더 많은 산이 필요한 것으로 생각된다. 팔라듐 금속의 단일침출과 금속혼합물의 침출거동은 대체적으로 유사했으나, 금속혼합물 침출시 산농도가 7 M 이상이면 팔라듐과 아연의 침출률이 약간 감소했다.

## 4. 결 론

도금 폐액에서 아연금속분말로 치환한 팔라듐의 회수 공정을 개발하기 위해 염산과 황산에서 팔라듐 단일 금속 및 팔라듐과 아연 금속혼합물의 침출거동을 조사했다. 산화제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO<sub>3</sub>, NaClO를 첨가했으며, 산과 산화제 농도, 반응온도, 반응시간 및 광액농도를 변화시켜 침출거동을 조사했다. 본 연구에서 염산용액에서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO<sub>3</sub>, NaClO가 팔라듐 침출에 효과적이었으나, 황산용액에서는 NaClO만 효과가 있었다. 또한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 NaClO<sub>3</sub>를 첨가한 경우 60 °C 이상의 반응온도가 필요했다. 반면 NaClO는 상온의 염산 및 황산 용액에서 팔라듐의 침출이 가능했다. 본 연구를 통해 얻은 염산과 황산용액에서 팔라듐 침출을 위한 최적조건은 다음과 같다. 7 M HCl-0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 반응시간 60분, 반응온도 60 °C, 3 M HCl-1 g/L NaClO<sub>3</sub>: 반응시간 30분, 반응온도 40 °C, 0.5 M HCl-1%NaClO: 반응시간 20분, 반응온도 25 °C, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1.5%NaClO: 반응시간 20분, 반응온도 25 °C.

염산용액에서 팔라듐과 아연 금속의 혼합물을 침출시 산화제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 NaClO<sub>3</sub>를 사용하는 경우 팔라듐을 모두 용해시키는 조건은 단일 금속의 조건과 동일하였다. 그러나 산화제로 NaClO를 사용하는 경우 단일 금속과 달리 염산과 황산농도를 5 M 이상으로 유지해야 팔라듐이 모두 용해되었다. 염산용액으로 금속혼합물 침출시 비교적 낮은 농도의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 팔라듐을 모두 침출하는 것이 가능하다. 그리고 황산과 염산용액에서 NaClO는 상온에서 짧은 시간

안에 팔라듐을 모두 침출시키는 것이 가능했다.

### 감사의 글

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구결과(과제번호 20013071)이며, 이에 감사 드립니다.

### REFERENCES

1. A. A. Salisu, U. B. Ndako, and T. F. Oloko, *Resour. Policy*, **62**, 357 (2019).
2. L. Cerveny, *Chem. Eng. Comm.* **83**, 31 (1989).
3. L. Bloxham, S. Brown, L. Cole, A. Cowley, M. Fujita, N. Girardot, J. Jiang, R. Raithatha, M. Ryan, E. Shao, and F. Xiaoyan, *Pgm Market Report: February 2020*, p.1, Johnson Matthey, London (2020).
4. Y. E. Kim, M. Y. Byun, J. H. Baek, K.-Y. Lee, and M. S. Lee, *Clean Technol.* **26**, 270 (2020).
5. Y. Ding, H. Zheng, S. Zhang, B. Liu, B. Wu, and Z. Jian, *Resour. Conserv. Recy.* **155**, 104644 (2020).
6. S. Taşci, R. C. Özden, and M. Anik, *Met. Mater. Int.* **25**, 268 (2019).
7. A. Dib and L. Makhoulfi, *Chem. Eng. Process.* **43**, 1265 (2004).
8. H. Umeda, A. Sasaki, K. Takahashi, K. Haga, Y. Takasaki, and A. Shibayama, *Mater. Trans.* **52**, 1462 (2011).
9. J. Liu, H. Xu, L. Zhang, and C. T. Liu, *Waste Manag.* **111**, 41 (2020).
10. C. N. Mpinga, S. M. Bradshaw, G. Akdogan, C. A. Snyders, and J. J. Eksteen, *Hydrometallurgy* **142**, 36 (2014).
11. R. K. Biswas, M. R. Ali, M. A. Habib, S. M. A. Salam, A. K. Karmakar, and M. H. Ullah, *J. Sci. Res.* **3**, 97 (2011).
12. A. Uheida, Y. Zhang, and M. Muhammed, *Solvent Extr. Ion Exch.* **20**, 717 (2002).
13. T. T. Tran, M. Iqbal, and M. S. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 787 (2019).
14. Y. Ding, S. Zhang, B. Liu, and B. Li, *J. Clean. Prod.* **165**, 48 (2017).
15. M. S. Antelman, F. J. Harris, M. S. Antelman, and F. J. Harris, *Encycl. Chem. Electrode Potentials*, pp. 1-81, Springer US, New York (1982).
16. G. V. K. Puvvada, R. Sridhar, and V. I. Lakshmanan, *Jom* **55**, 38 (2003).
17. V. I. Skudaev, A. B. Solomonov, A. I. Morozovskii, and N. A. Isakov, *Russ. J. Appl. Chem.* **81**, 14 (2008).
18. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2<sup>nd</sup> ed., pp.343-383, NACE International, Houston (1974).
19. F. Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy*, pp.1269-1326, Wiley-VCH, Weinheim (1997).
20. P. Sehnal, R. J. K. Taylor, and L. J. S. Fairlamb, *Chem. Rev.* **110**, 824 (2010).
21. A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E. Y. Yazici, and H. Deveci, *Miner. Eng.* **25**, 28 (2012).
22. C. Marzacco, *Chem 13 News*, November, 12 (2008).
23. M. S. Kim, B. S. Kim, E. Y. Kim, S. K. Kim, and J. C. Lee, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **20**, 36 (2011).