

폐촉매의 재활용 현황 및 전망

1. 귀금속 폐촉매 재활용

가. 귀금속 폐촉매 발생현황

국내에서 발생하는 귀금속을 함유하고 있는 폐촉매로는 정유공장에서 발생하는 석유화학 폐촉매와 자동차 배기가스 정화용 폐촉매 등이 있다. 석유화학 폐촉매로는 백금 폐촉매와 팔라듐 폐촉매가 있는데 백금족 금속의 함유량과 배출량은 매우 다양하다. 이 중에서 주요 백금 폐촉매로는 R-62(Pt 0.22%), PR-8(1% > PtO), R-134(Pt 0.29%), I-100(Pt 0.21%), AR-405(Pt 0.5%) 촉매 등이 있으며 팔라듐 폐촉매로는 C-31-1A(1% > Pd), HD-11, 20(1% > Pd), PF(1% > Pd), LD-265(Pd 0.3%), LD-271 촉매 등이 있다. 촉매 수명은 대략 3~4년 정도로서 주기별로 일부 분씩 교체하는데 각 촉매의 사용량은 국내 석유회사가 보유하고 있는 설비 용량으로부터 추정하여 산출할 수 있으며 표 1. 과 같다.

표 1. 귀금속계 석유화학 폐촉매의 현황(1998년)

구분	백금계		팔라듐계	
촉매명	R-134	AR-405	LD-265	HD-11
함량(wt%)	0.29	0.5	0.3	0.13
제조원	UOP사	IFP사	Procatalyse	Basf사
사용처	reforming	reforming	LPG제조 수첨	acetylene 수첨
발생주기(년)	3	4	3	3
사용량(톤)	540	200	442	80

자동차 폐촉매의 종류는 팔라듐, 백금-로듐, 팔라듐-로듐, 백금-팔라듐-로듐 등으로서 담체는 Mg-cordierite($2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$)로 구성된 honeycomb 구조를 갖고 있다. 촉매에 함유되어 있는 백금족 금속의 종류 및 함량은 자동차 회사에 따라 다르며, 백금-로듐 촉매의 경우 함유된 귀금속 양이 0.9~1.0g/L로서 함량비는 10:1 또는 5:1 정도이며 백금-팔라듐-로듐 촉매의 함량비는 2:7:1로서 2.0g/L 정도가 들어 있다.

나. 재활용 기술

귀금속 폐촉매로부터 백금족 금속들을 회수하는 기술은 크게 건식제련법과 습식제련법으로 대별되는데, 건식법은 100톤/월 이상의 대용량의 처리에 적합하고 습식법은 30톤/월 정도의 폐촉매를 처리하는데 적합하다고 알려져 있다. 일본과 영국 등 선진국에서는 100톤/월 이상의 대용량의 처리에 적합한 smelter를 이용하는 건식법으로 폐촉매를 대량으로 처리하고 있다. 그러나 건식법의 경우 대형 smelter 건설 등 초기 투자비가 과다하며, 부피가 큰 slag의 발생 및 귀금속의 손실이 있으며, 대기오염을 무시할 수 없다는 단점이 있다. 반면에 습식법은 공정 설치비가 적고, slag 발생이 없고, 담체의 주성분인 알루미늄을 alum으로 회수할 수 있다는 장점이 있다.

백금족금속을 건식법으로 분리, 회수하는 공정은 미세하게 분산된 백금족 금속을 함유하는 폐촉매를 용제와 함께 용융시켜 백금족 금속을 함유하는 슬래그를 얻은 후 백금족 금속이 용해되어 집적될 수 있는 용융금속과 접촉시켜 농축시키는 것이다. 백금족 금속이 농축되는 금속상을 일반적으로 Collector Metal이라고 칭하며 이는 액상에서 백금족 금속의 혼합도, 용융온도, 슬래그로의 금속의 손실을 고려하여 선택한다. 일반적으로 사용되는 Collector Metal은 Fe, Cu, Ni, Pb 및 Cu와 Ni matte이며 자동차 촉매로부터 백금족 금속을 분리, 회수하는 데는 Cu 또는 Ni smelter가 많은 장점을 가지고 있다고 알려져 있다.

Cu 및 Ni smelter에 의한 폐촉매로부터 백금족 금속의 회수는 플랜트를 위한 설비 투자가 필요 없으며 시약비용이 적고 손쉽게 폐기가 가능한 슬래그를 배출할 뿐만 아니라 회수율이 가장 높다는 많은 장점을 갖고 있기 때문에 관심의 대상이 되어 왔다. 우리나라의 경우 폐촉매의 발생량이 적기 때문에 smelter를 이용하는 건식법보다 습식법이 유리하다. 습식법의 경우 전술한 장점이 있으나 고가인 백금족 금속의 회수율 향상과 분리정제기술의 개발이 관건이다.

습식법에는 ① 왕수 또는 HCl/산화제(NaClO_3 , NaOCl , Cl_2 가스)에 의한 백금족 금속의 직접 침출, ② autoclave를 이용하는 NaCN 또는 I_2 에 의한 직접 침출, ③ 폐촉매의 알루미늄 담체를 H_2SO_4 으로 용해하여 불용성 백금족 금속을 농축, 회수하는 방법 등의 있다. 이 중에서 ①과 ②의 방법은 다공성 담체에 분산되어 있는 백금족 금속의 효과적인 침출을 위하여 담체를 미세하게 분쇄하여야 하고 미세하게 분쇄된 담체는 침출 후 고/액 분리공정에서 에너지의 효율을 저하시킨다. 또한 침출 후 잔사로 남는 다공성 알루미늄 잔사에 백금족 금속 침출액이 흡수되어 손실되는 단점이 있다. 이와 같은 손실량은 침출액의 약 1~2%로 비교적 작은 양이지만 백금족 금속이 고가임을 고려할 때 상당한 손실이다. 따라서 석유화학 폐촉매의 경우 알루미늄 담체가 H_2SO_4 에 용해하는 반면 담지된 백금족 금속들은 용해되지 않는 특성을 이용하는 그림 1.의 방법이 회수율 향상과 담체의 활용도 측면에서 보다 경제적인 공정이라 판단된다.

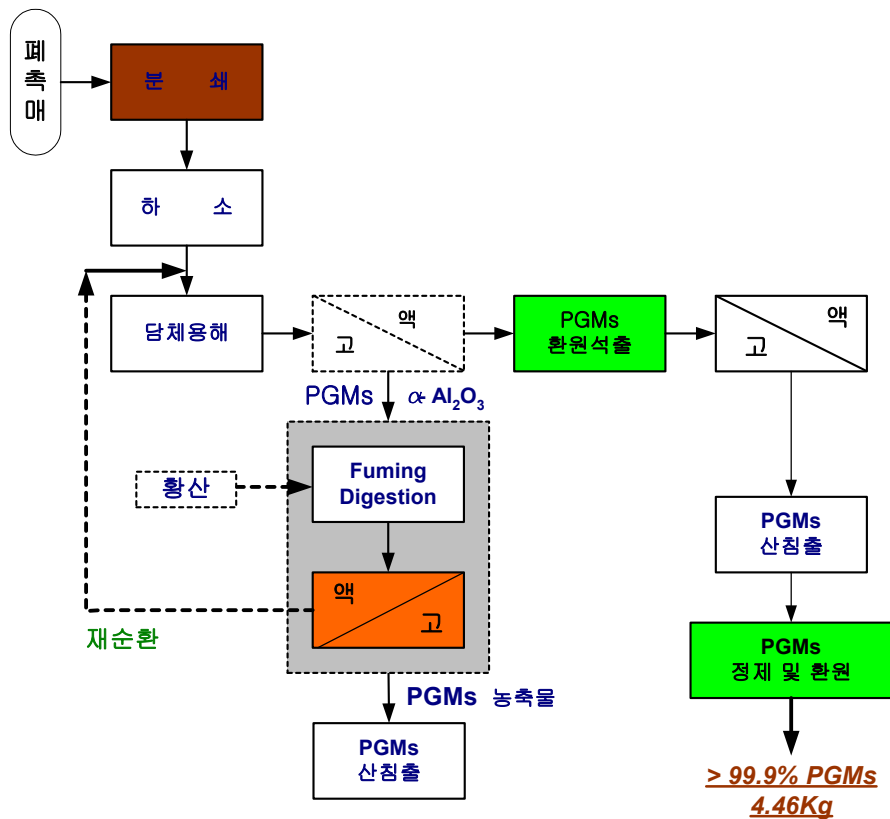


그림 1. 담체의 황산용해에 의한 석유화학 폐촉매로부터 백금의 회수 공정도

다. 국내 현황

석유화학 산업에서 발생하는 폐촉매는 산업폐기물로서 발생업체에서 보관, 처리하거나 폐기물 처리업체에 위탁하여 처리한다. 그러나 아직도 백금족의 제련에 대한 국내기술 수준이 낮아서 폐촉매의 효과적인 재활용이 이루어지지 않고 있다.

자동차 폐촉매는 자동차배급의 증가에 의한 심각한 대기 오염으로 인하여 미국과 일본에서 처음 사용되기 시작하였는데 1975년부터 자동차 배기가스의 규제를 실시하여 가솔린 자동차에 대해 배기가스중의 CO를 CO₂로, H/C(Hydrocarbons)를 CO₂와 H₂O로 산화시키는 자동차 배기가스 정화 촉매 전환기(Automotive Exhaust Catalytic Converters)를 부착하게 되었다. 현재 세계적으로는 자동차 촉매로 소비되는 Pt와 Pd의 15~20%를 재활용 하고 있는데 재활용되는 양의 95% 이상이 미국과 일본에서 이루어지고 있다.

한편 1987년부터 배기가스 정화용 촉매 전환기의 장착을 의무화한 우리나라에서는 아직 자동차 폐촉매의 대량 발생이 없기 때문에 자동차 폐촉매로부터 백금족 금속을 회수하는 재활용을 하고 있지 못하다. 백금족 금속 자원이 전혀 없는 우리나라로서는 앞에서 서술한 자동차 배기가스 정화용 폐촉매 및 석유화학 산업에서 발생하는 폐촉매는 함량이 천연적으로 산출되는 광물보다 높은 것으로 알려져 매우 귀중한 백금족 금속의 자원이라 아니 할 수 없다.

선진국에서는 이미 기술을 개발하여 상업적으로 폐촉매로부터 Pt, Pd, Rh를 추출, 회수하고 있지만 우리나라의 경우 백금족을 추출, 회수하는 기술을 보유하고 있지 못하여, 고가의 귀금속을 함유하고 있는 폐촉매를 그대로 일본 등지에 헐값으로 수출하고 다시 고가의 고순도 백금족을 수입하는 악순환을 거듭하고 있다. 따라서 국내에서 발생하는 백금족 자원인 폐촉매로부터 고가의 백금족 금속을 추출, 회수하여 첨단산업의 소재원료로 재활용하는 것이 절실한 실정이다.

2. 일반 금속 폐촉매 재활용

가. 폐촉매 현황

폐촉매는 석유화학공업 분야에서 대부분 배출되었는데, 근년에는 자동차의 대량보급으로 자동차 배기가스 정화용 폐촉매도 상당량 발생되고 있다. 석유화학공업에서 사용되는 촉매는 불균일계 비소모성 촉매가 주종을 이루며 대부분 알루미늄나 담체에 금속성분이 분산되어 있는 형태로서, 조성면에서는 V, Mo, Co, Ni 등 희유금속을 함유한 촉매와 Pt, Pd, Rh 등 귀금속을 함유한 촉매로 크게 나눌 수 있다. 자동차 배기가스 정화용 촉매에는 소량의 백금족 원소들이 알루미늄나 담체에 담지되어 있다. 본 고에서는 이들 폐촉매 중에서 발생량이 가장 많은 석유탈황공정 폐촉매의 발생량과 처리현황을 기술하고자 한다.

석유정제공정의 폐촉매는 촉매 자체성분 금속(Ni, Mo, Co, W)외에도 원유에 포함되어있는 V, Ni 및 Fe 등이 침적되어 상당량의 중금속을 함유하고 있다. 표 2. 에 직접탈황 및 간접탈황 폐촉매의 평균적인 성분조성 예를 나타내었다. 이와 같이 수소화탈황공정에서 발생하는 폐촉매에는 상당량의 유가금속이 존재하므로 이들 금속을 회수하여 유가금속을 재활용할 수 있다. 또한, 이러한 폐촉매를 처리하지 않고 매립할 경우 이들 중금속이 용출되어 지하수 등을 오염시키는 문제를 야기할 수 있다. 폐촉매는 바젤국제협약에 따라 국가간의 이동이 금지되어 국내에서 환경친화적으로 처리되어야 한다.

표 2. 탈황(직접 및 간접 탈황) 폐촉매의 성분 조성(단위: wt%)

종류	Mo	V	Ni	Co	Fe	P	S	Al	수분+유분
직탈촉매	3~6	0.5~12	2~3	0.5~1	0.5~1	0.1이하	8~12	bal.	5~20
간탈촉매	6~9	0.5이하	0.5~1	1.5~3	1~2	0.5~3	3~8	bal.	3~15

나. 국내 석유화학 폐촉매의 발생 현황

청정연료 등의 사용에 관한 고시에 의하면 중질유에 포함될 수 있는 황의 함량이 점차 줄어들고 있으며, 저유황 중유의 사용지역이 점차 확대되고 있다. 이에 따라 벙커C유와 같은 중질유는 높은 유황함량으로 인해 소비가 급속히 감소되고 경질유 제품의 소비가 크게 증가되었다. 국내 정유사들 대부분은 이와 같은 석유 수급 구조의 경질화 및 석유제품의 저유황화 추세에 대처하기 위해 중질유 분해 및 탈황설비를 도입하여 가동 중에 있다. 중질유경질화의 주공정은 상압잔사유 수소화탈황공정(AR-HDS), 감압잔사유 수소화탈황공정(VR-HDS), 잔사유 유동접촉분해공정(R-FCC), 등·경유 수소화분해공정(VGO-HC) 등이 있다.

국내 4개 정유사의 중질유 경질화 설비규모를 살펴보면 SK(주)에서 VR-HDS와 VGO-HC 공정이 1993년부터 가동하였고, AR-HDS와 R-FCC는 1996년부터 가동 중이다. SK의 경우 진공증류탑, VR-HDS, VGO-HC, AR-HDS 및 R-FCC와 같은 모든 설비를 보유하여 최첨단의 전천후 원유정제 체제를 완비하고 있다. S-Oil에서는 1997년 초부터 FCC 공정을 가동하였으며 VR-HDS 공정도 가동하고 있다. 현대오일뱅크는 국내 최초로 중질유 경질화 공정을 가동하였으며, LG 정유에서는 1996년부터 저유황원유를 도입하여 AR-HDS 공정이 생략된 R-FCC공정으로 휘발유를 생산하고 있다. 인천정유는 LG정유와 유사한 중질유 경질화공정을 채택하였으나 사정에 의해 설치를 연기하였다. 각 정유사의 중질유경질화공정으로부터 매년 6,500톤의 HDS 폐촉매, 2만톤의 FCC 폐촉매 및 1,000톤의 HC 폐촉매가 발생되고 있다. 표 3. 에 중질유 경질화공정에서 발생하는 폐촉매의 양을 연도 별로 요약, 정리하였다.

표 3. 중질유경질화공정에서 발생하는 폐촉매의 양(단위: 톤)

년도 공정	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
VR-HDS	1,300	1,300	1,300	1,300	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500	3,500
AR-HDS	0	0	0	0	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
R-FCC	0	0	2,000	10,000	16,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000

다. 폐촉매 재활용 기술

폐촉매의 인수 및 취급은 석유정제업자가 정해진 시기에 행하며, 탈황 폐촉매의 함유성분은 중유의 종류, 사용시간 등에 의하여 좌우된다. 탈황탑(반응기)으로부터 빼낸 폐촉매는 발열하는 경우가 있기 때문에 반응기에서 배출과 동시에 컨테이너 백에 넣고 밀봉하여 공기와의 접촉을 차단함으로써 발열을 방지한다. 집하된 촉매는 계량하고 샘플링을 통하여 발생원별로 분류, 실내에 저장한다.

중유의 탈황용으로 주로 사용하는 VRHDS(Vacuum Residue Hydro-Desulfurization)촉매에는 탈황시 원유로부터 바나듐(V)이 10% 이상 촉매로 유입되고, 가연성 물질인 탄소가 5% 이상, 황이 10% 이상 유입된다. 따라서 VRHDS 폐촉매를 처리하는 경우에는 가연성 물질인 황, 탄소의 제거와 유가금속 중에서 가장 함량이 많은 V의 처리를 우선적으로 고려하고 다음에 Mo, Ni 등을 회수하는 것이 일반적이다.

VRHDS 폐촉매의 처리시 가장 널리 사용되는 방법으로서 소다배소(Soda Roasting)후 수침출(Water Leaching)에 의한 유가금속 회수에 대한 지속적인 연구개발결과가 발표되고 있으며, 실제로 외국의 기업에서 적용되고 있다. 이 방법에서는 폐촉매를 배소하여 S, C 등을 제거한 다음, 폐촉매 중의 V과 Mo를 수용액상으로 분리 침출시킨다. 배소를 거친 폐촉매에서 V와 Mo은 V_2O_5 , MoO_3 와 같은 산화물 상태로 존재하는데, 소다배소에 의한 침출법은 폐촉매를 Na_2CO_3 또는 Na_2SO_4 , NaOH와 같은 소다염들과 혼합시킨 다음 가열하여 폐촉매 중의 V과 Mo을 물에 잘 녹는 화합물로 만들어서 수용액상에서 분리 회수하는 방법이다.

미국의 AMAX사, 대만의 Full-Yield Industry사, 일본의 태양광공 등에서는 소다배소 후 수침출법을 사용하여 석유화학 폐촉매로부터 유가금속을 회수하는 상업화 공장을 가동 중에 있다. 적용공정은 전체적으로 유사하나, 목적성분을 어떠한 물질 형태로 회수할 것인가와 파쇄, 배소, 침출,

침전반응 등 각 단위공정 상에서 채택하는 조업방법에 따라 조금씩의 차이점이 있다.

현재 사용되는 촉매의 대부분이 미국, 독일, 일본 등 몇 개국에서 개발한 촉매이고, 국내에서는 석유화학 생산시설을 들여올 때 이들 촉매도 필수품으로 같이 수입해서 사용하기 때문에 사용 촉매에 대한 사용상의 성능만 확인할 수 있고 그 성분이나 제조법 등은 잘 모르는 실정이다. 따라서 국내에서 석유화학 폐촉매의 재활용을 위한 연구도 이들 촉매 생산국들에 비해서 불리한 여건에 있는 것이 사실이다. 그러나 그간 국내에서도 관련 산업의 꾸준한 발달과 학계에서의 연구 노력으로 폐촉매 처리에 있어서 기초기술인 선광, 제련 및 용매추출, 이온교환법 등에 관한 연구발표가 지속되어 왔으며, 특히 한국지질자원연구원에서는 그간의 연구결과를 토대로 탈황 폐촉매로부터 유가금속을 회수하는 공정을 확립하여 발표한 바가 있다. 이 방법도 소다배소 후 수침출하는 것은 기본적으로 국외의 공정과 유사하나, 재활용 제품으로서 암모늄바나데이트와 칼슘몰리브데이트 등을 제조하는 과정에서 차이가 있다.

3. 향후 전망

일반 공업용 폐촉매의 경우에는 소비자가 대부분 생산업체이고 제품 자체를 수입해서 사용하는 경우가 대부분이기 때문에 아직 생산자책임재활용제도(EPR)의 적용을 받지 않고 있다. 그러나 환경보존과 재활용의 중요성은 날로 중요한 문제로 대두되기 때문에 친환경적인 폐촉매 처리 대책은 국내적으로도 마련해 두어야 할 것이다.

국내 석유화학폐촉매의 처리현황을 살펴보면 폐촉매 발생업체인 정유회사에서는 별도의 폐촉매 처리시설을 보유하고 있지 않으며 전량 외부로 위탁 처리하고 있는 실정이다. 이러한 석유화학 폐촉매 중 개질용 전이금속 촉매는 국내처리업체를 통해 금속회수 등이 이루어지고 있으나 수량은 미미하며 금속 회수 후 매립하고 있는 것으로 알려져 있다. 또한 유가금속 함량이 높고 발생량도 많은 탈황폐촉매의 경우, 전량 위탁 처리되고 있으며 금속함량이 낮은 유동접촉분해촉매(FCC)의 경우는 국내 매립되고 있는 실정이다. 그러나 매립지에서 중금속 용출 등의 문제가 발생되면 그로 인한 환경의 복원에 막대한 재원이 미래에 소요될 것이라 예상되며, 그 발생량이 막대하여 매립지의 부족을 가속시킬 것이다. 따라서 폐촉매의 발생을 최소화하는 촉매제조 기술개발은 물론, 발생하는 폐촉매로부터 유가금속을 회수하고 잔류물을 효과적으로 처리하기 위한 재활용 기술 개발이 필요하다.

------(출처: 리사이클링백서 한국지질자원연구원 이재천박사)