

## 國內 石油化學 廉觸媒로부터 貴金屬의 回收 研究

金俊秀 · 朴馨圭 · 이후인 · 金聖敦 · 김철주

한국자원연구소 소재개발연구부

### Recovery of Precious Metals from Spent Catalyst Generated in Domestic Petrochemical Industry

Joonsoo Kim, Hyungkyu Park, Hoojin Lee, Sungdon Kim and Chuljoo Kim

Korea Institute of Geology, Mining and Materials

#### 要　　約

석유화학산업에서 발생된 폐촉매에는 귀금속계 금속이나 희유금속들이 잔존해 있는데, 이를 유가금속을 회수하는 것은 환경보존과 자원재활용 측면에서 매우 중요하다. 본 연구에서는 백금계 폐촉매로부터 귀금속을 회수하는 연구를 수행하였다. 폐촉매 시료로는 Naphtha로부터 에틸렌을 제조시에 사용했던 알루미나 담체 0.3% Pd 폐촉매와, 원유 정제 후 벤젠, 톨루엔, 크릴렌 등을 제조시에 사용한 알루미나 담체 0.3% Pt/Re 폐촉매를 사용하였다. 시료들은 배소과정을 거쳐서 탄소와 황 등 원유로부터 유입된 가연성 물질들을 제거하고, 분쇄한 다음 6N 염산 및 왕수로 침출하였다. Pd는 Fe분밀을 사용한 석출법에 의하여 침출액 중에서 금속 Pd로 회수하였다. Pt/Re 폐촉매 경우에는 염산 및 왕수로 침출 후 Fe 분말을 사용하여 Pt를 먼저 회수한 다음, 여액에 황화나트륨을 첨가하여 Re 황화물로 침전시켜서 Re를 회수하였다. 본 연구에서는 폐촉매 침출시 6N 염산을 침출액으로 사용하여 왕수를 사용한 것과 비슷한 정도의 침출효과를 얻을 수 있었는데, 이것은 침출시 소요비용을 줄이고 폐산처리시에 왕수보다 쉽게 처리할 수 있다는 점에서 공정상 효과적이다.

#### ABSTRACT

Recovery of precious metal values from petrochemical spent catalyst is important from the viewpoint of environmental protection and resource recycling. Two types of spent catalysts were used in this study. One used in the manufacture of ethylene contains 0.3% Pd in the alumina substrate. The other used in oil refining contains 0.3% Pt and 0.3% Re. Both spent catalysts are roasted to remove volatile matters as carbon and sulfur. Then, metallic Pd powder from Pd spent catalyst is obtained in the course of grinding, hydrochloric acid or aqua regia leaching and cementation with iron. For the recovery of Pt and Re from Pt-Re spent catalyst, Pt and Re are leached with either HCl or aqua regia, first. Metallic Pt powder is recovered from the leach solution by cementation with Fe powder. Re in sulfide form is precipitated by the addition of sodium sulfide to the solution obtained after Pt recovery. It is found that 6N HCl can be successfully used as leaching agent for both types of spent catalyst. 6N HCl is considered to be better than aqua regia in consideration of reagent and equipment cost.

#### 1. 서　　론

폐촉매는 화학공업의 발달 및 자동차 보급화대로 인한 배기ガ스 정화용 촉매 사용이 증가하면서 그 발생량이 증가하고 있다. 우리나라 화학공업에서 사용되는 촉매는 거의 전량을 수입에 의존하고 있는데, 그간 정유 및 석

유화학 산업 생산량이 미국, 일본 등에 비해 상대적으로 적어서 촉매 사용량이 적었다. 그런데, 최근 들어 국내 기업들이 석유화학 분야에 많은 투자를 한 결과 연간 촉매 사용량이 1991년에는 9천만달러에 육박하였고<sup>1)</sup>, 그 결과 국내에서도 촉매개발 및 폐촉매의 처리방법에 대한 관심이 높아지고 있다. 더욱이 1991년부터 대산 석유화

\*본 연구는 1992년도 과학기술처 특정연구사업에 의해 수행된 것임.

**Table 1.** Chemical compositions of the spent catalyst samples.

Catalyst Name	Pd	Pt	Re	Composition (wt%)				
				Ni	Ti	Fe	C	S
Engelhard PGC-3	0.3	—	—	0.005	—	0.2	0.02	0.015
E-603HD	—	0.3	0.3	0.001	0.07	0.05	0.02	0.02

학단지를 비롯하여 기투자된 국내 석유화학단지가 가동이 되었으므로 폐촉매의 발생량도 증가될 전망이다. 또한, 최근 들어 각국이 환경문제와 자원재생에 대하여 높은 관심들을 나타내면서 폐촉매의 재활용 방안에 대하여 많은 연구와 노력을 집중하고 있다.

국내 석유화학업체에서 발생되는 폐촉매는 산업폐기물로 분류되고 있으며, 처리방법은 크게 폐기물 위탁처리, 자체처리, 생산자 반송 등으로 대별된다. 이를 처리방법들 중 폐기물이 재활용될 수 있는 것은 생산자 반송의 경우이고, 자체처리나 폐기물 위탁처리의 경우에는 귀금속류 폐촉매들은 따로 모아두었다가 수요자가 나타날 경우 매각하는 경우가 있지만 대부분 매립이 주된 처리방법이라고 추정된다. 실제로 1991년에 발표된 국내의 촉매관련 연구보고서에서도 국내의 폐촉매 처리는 폐기물 위탁처리 방법이 가장 많은 것으로 보고되고 있다<sup>1)</sup>. 이와같이 국내의 산업 폐기물 처리업체의 기반이 아직 미비하기 때문에 현재까지는 국내에서 폐촉매로부터 유가금속을 회수하는 것이 국히 일부를 제외하고는 실용화되지 않고 있는 실정이다. 백금계 폐촉매의 처리방법으로는 왕수를 사용하여 백금 또는 함유된 귀금속을 침출시키고 침출액 중에서 세멘테이션이나 다른 침진반응에 의해 귀금속을 회수하는 방법<sup>2)</sup>이 널리 이용되고 있다. 이 외에도 황산을 사용하여 침출시킨 후 Al 스크램과 TeO<sub>2</sub>를 사용하여 세멘테이션법에 의해 귀금속을 환원석출시키는 방법<sup>3)</sup>과 과산화수소 용액을 사용하여 폐촉매를 침출시키는 방법<sup>4)</sup>도 보고되었다. 또 Duometal Process라는 방법에서는 화제하지 않은 백금계 폐촉매를 이온교환 컬럼에 충진시키고 AlCl<sub>3</sub>를 함유한 왕수용액을 저속으로 컬럼에 통액시켜 귀금속 성분을 97%까지 침출한 결과를 발표하였다<sup>5)</sup>.

그간 국내에서는 폐촉매 발생량이 적어서 폐촉매 재활용에 대하여 관심을 가진 연구자는 있었지만 아직까지 산업에 이용될 수 있을 만한 연구결과는 발표되지 않고 있다. 폐촉매에는 백금(Pt)과 같은 귀금속 또는 코발트(Co), 폴리브텐(Mo), 바나듐(V)과 같은 희유금속들이 상당량 잔존하고 있으므로 자원빈국인 우리나라에서 폐촉매로부터 유가금속을 회수하는 것은 환경보존의 측면

뿐만 아니라 발생된 폐자원을 재생자원으로 이용한다는 점에서 대단히 중요한 일이다. 따라서 본 연구에서는 국내 정유공업을 포함한 석유화학공업에서 발생된 귀금속계 폐촉매 중에서 팔라디움(Pd) 계와 백금계 폐촉매를 습식처리하여 이를 폐촉매 중의 귀금속을 효과적으로 회수하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료

시료로 사용한 Pd계 촉매명은 Engelhard PGC-3로서, 대림산업(주)에서 에틸렌 제조시에 수소처리공정에서 사용했던 폐촉매이며 매년 약 5.4톤 발생되고 있다. 촉매는 γ-알루미나 담체에 Pd가 0.3 wt% 함침이 된 것이며, 시료 모양은 외경 3.2 mm, 높이 3.6 mm로 연한 갈색의 원통형이다. Pt계 폐촉매는 γ-알루미나 담체에 Pt와 레늄(Re)이 각각 약 0.3 wt% 함유된 것으로서 (이하 Pt/Re 촉매라고 함) 촉매명은 E-603HD 이다. 이것은 경인에너지(주)에서 벤젠, 틀루엔, 크릴렌 등을 제조시에 원유가공 공정에서 사용하고 난 폐촉매이며 매년 약 1.3톤 발생된다. 시료 모양은 외경 1.42 mm, 길이 3~10 mm 정도인 백색의 봉 형태이다. 시료 폐촉매들의 성분 분석결과는 다음 Table 1과 같다.

### 2.2. 실험방법

석유화학 공장에서 발생된 폐촉매에는 탄소와 황 등 원유로부터 유입된 자연성 물질들이 표면에 다양 존재하고, 촉매담체 속에도 침투해 있으므로 폐촉매의 처리시 첫번째로 배소과정을 거쳐야 한다. 폐촉매는 공장에서 스팀과 공기 혼합가스를 사용하여 500°C 이상에서 배소를 하여 폐촉매에 붙어 있는 탄소와 황 등 자연성 물질들을 제거시켰고, 본 연구에서는 폐촉매의 분쇄부터 Pd 금속 회수까지 일련의 실험을 통하여 연구하였다. 폐촉매 시료들은 불밀에서 세라믹 불을 사용하여 분쇄하였다. 분쇄 후 입도별 중량분포는 표준망체로 70/140 mesh 크기가 가장 많았다. Pt/Re 촉매의 경우에 입자 크기별로 침출실험을 행한 결과 입자크기가 침출률에 큰

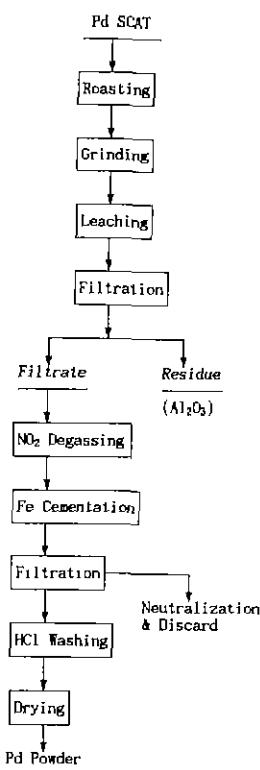


Fig. 1. Processing flowsheet of Pd spent catalyst.

영향을 미치지 않아서 분쇄시료를 입자크기별로 분급하지 않고 침출시료로 사용하였다. 그 이유는 원 폐촉매가 다공질인  $\gamma$ -알루미나에 금속성분을 함침시켜서 만들었기 때문에 침출액이 입자사이로 잘 침투해 들어가서 입자가 다소 크더라도 침출이 잘 되기 때문이다.

Pd 폐촉매 (spent catalyst: SCAT)의 처리공정을 요약하면 Fig. 1과 같다. 이 중 침출 (leaching) 공정과 세멘테이션 공정이 가장 핵심이 되는 공정이다. 침출시료 왕수와 염산 두 가지를 사용하였고, 세멘테이션 공정에서는 환원제로 Zn과 Fe 두 가지를 사용하였다. Fig. 1에서 NO<sub>2</sub> degassing 공정은 왕수를 사용하여 침출한 경우에 침출액내의 질산기를 제거시키기 위한 것으로서 염산으로 침출한 경우에는 필요없는 공정이다. 또, HCl washing 공정은 세멘테이션 후 침전된 귀금속에 묻어있는 Zn 또는 Fe를 제거하기 위하여 염산으로 세척하는 과정이다.

Pt/Re 폐촉매의 경우에는 우선 왕수를 사용하여 상온에서 침출 예비실험을 하였는데, 그 결과 상온 침출 시에 Re은 80%까지 침출되는 반면에 Pt는 15% 이내로 적게 침출이 된다는 것을 알 수 있었다. 따라서, 상온에서

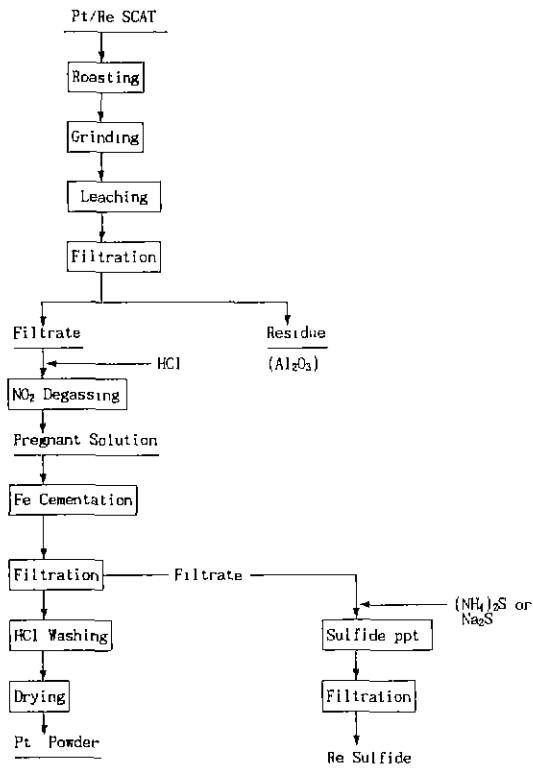


Fig. 2. Processing flowsheet of Pt/Re spent catalyst.

Re을 먼저 침출하고 나서 침출잔사를 90°C에서 침출하여 Pt를 침출시키는 방법과, 90°C에서 1회 침출로 Pt와 Re을 동시에 침출시킨 다음 침출액 중에서 Pt와 Re을 따로 따로 침전시켜 회수하는 방법 두 가지를 예비실험을 통하여 시도하여 보았다. 그 결과 1회의 침출 후 침출액 중에서 Pt와 Re을 따로 회수하는 방법으로도 2회 침출하는 방법과 목적성분인 Pt와 Re을 동일하게 얻을 수 있었기 때문에, 공정을 단축시킬 수 있다는 점에서 가온 1회 침출방법을 실험공정으로 채택하였다. 실험공정을 요약하면 Fig. 2와 같다. 침출시료는 왕수 또는 염산을 사용하였고, Pt를 회수하기 위한 세멘테이션 공정에서는 Zn과 Fe분말 두 가지를 환원제로 사용하였다. Pt를 회수하고 난 여액중의 Re을 회수하기 위해 황화나트륨 및 황화암모늄을 첨가하여 Re 황화물로 침전시켜서 회수하였다.

침출 후에는 잔사를 PIXE (Plasma Induced X-ray Emission) 방법으로 정량분석하고, 원시료에 존재하는 Pt와 Pt 및 Re 양에서 전사분석치를 빼 준 값을 침출이 된 양으로 간주하였다. 그리고, 이 침출량을 원시료의

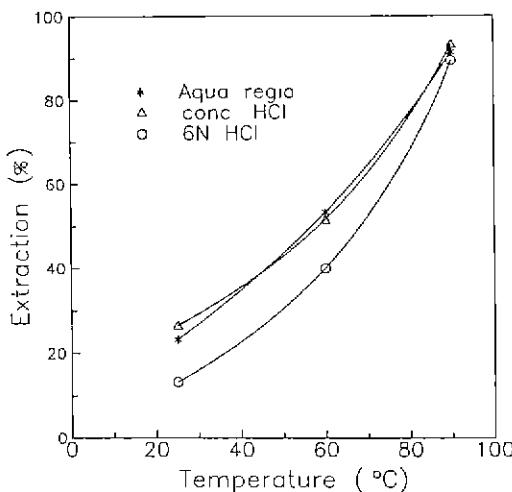


Fig. 3. Leaching behavior of Pd with variation of leaching temperature (pulp density: 200 gr/500 mL, leaching time: 2 hours).

해당 성분함량으로 나눠서 백분율로 환산한 것을 침출률로 정의하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. Pd 폐촉매의 침출

Pd 폐촉매의 침출실험에서는 침출제로 왕수, 진한 염산 및 6N 염산 세 가지를 사용하였으며, 침출 온도, 시간 및 광액농도 (pulp density: 본 연구에서는 시료양/침출액부피, gr/mL로 정의함)의 변화에 따라 침출이 되는 양상을 조사하였다. Fig. 3은 Pd 폐촉매를 3가지 침출제를 사용하여 상온, 60°C, 90°C에서 광액농도 200 gr/500 mL로 2시간 침출한 실험결과이다. 온도가 높을수록 침출이 잘 되는 것을 알 수 있고, 침출온도는 90°C 정도로 하는 것이 효과적이었다. 왕수와 진한 염산으로 침출한 결과는 침출률이 거의 비슷하였고, 6N 염산의 경우에는 침출속도가 약간 느렸지만 90°C에서는 침출률이 거의 비슷하였다. 또 왕수와 6N 염산의 경우에 광액농도를 50 gr/500 mL, 100 gr/500 mL로 변화시켜서 60°C에서 2시간 침출하였는데, 그 결과는 왕수나 6N 염산 모두 침출률 50% 정도로 유사하였다. 따라서 침출시 광액농도는 200 gr/500 mL 정도이면 침출액 교반에도 별 문제가 없으므로 적절하다고 생각된다.

Fig. 4는 왕수와 6N 염산의 경우에 광액농도 200 gr/500 mL로 90°C에서 시간에 따라 침출한 결과이다. 침출시간이 길수록 침출률은 당연히 증가하는데, 온도가 높기

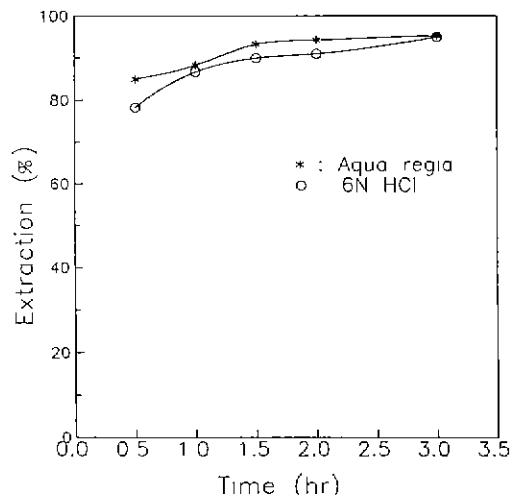


Fig. 4. Leaching behavior of Pd with variation of leaching time (pulp density: 200 gr/500 mL, leaching temperature: 90°C).

때문에 침출은 초기 1시간만에 80% 이상 침출이 되었다. 이 경우도 왕수가 6N 염산보다 침출률이 다소 높으나 큰 차이는 나타내지 않았고, 또 시간이 길수록 침출률이 거의 균형에 가는 것을 볼 수 있다. 왕수로 침출한 경우에는 침출액을 가열하여 침출액 중의 질산기를 제거해주는 공정이 필요하고, 진한 염산을 사용하는 경우에는 염소가스가 많이 발생하는 불리한 점이 있다. 반면에 6N 염산으로 침출한 경우에는 침출률은 다소 낮지만 앞의 단점을 극복할 수 있다. 이상의 침출실험을 통하여 Pd 폐촉매의 침출은 6N 염산을 사용하여 광액농도 200 gr/500 mL, 침출온도 90°C에서 1.5시간 정도 행하는 것이 적절한 것으로 판단된다.

#### 3.2. Pd 환원석출

Pd 폐촉매를 왕수, 진한 염산, 6N 염산을 사용하여 침출한 다음 각각의 침출액 중에서  $\text{Pd}^{+4}$  이온을  $\text{Zn}$ 과  $\text{Fe}$  분말 두 가지를 사용한 세멘테이션법에 의해 다음 반응식 (1), (2)와 같이 금속으로



환원석출시켰다. 침출액 중 Pd의 평균농도는 1.02 gr/l였으며, 1회 실험시 약 250 mL를 사용하였다. 침출액은 증류수로 4배 회석해서 용액의 산도를 pH 1 이하로 조절한 다음, 침출액에 존재하는 Pd 이온에 대한 아들 환원제의 첨가당량별로 실험하였다. 시료를 비아커에

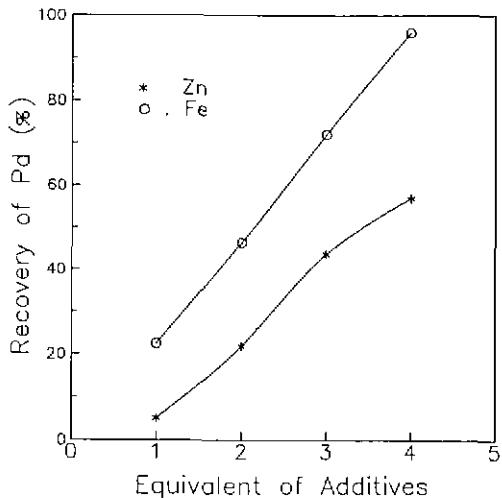


Fig. 5. Recovery of Pd with amount of reducing agents in cementation (6N HCl leachate).

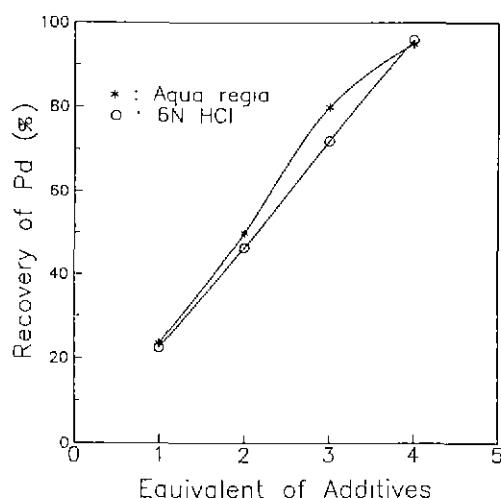


Fig. 6. Recovery of Pd along with amount of Fe in cementation.

담아서 교반시키면서 환원제를 가하였으며 교반시간은 1시간 정도였다. 또, 회수된 석출물은 세척, 건조 후 도가니에 넣어서 900°C에서 회화시키고 청량하여 세멘테이션시 금속회수율을 계산하였다. 침전물은 X선회절법으로 분석한 결과 Pd 금속으로 확인되었다.

Fig. 5는 Pd 침출액을 Zn과 Fe로 세멘테이션한 경우에 이를 환원제 첨가당량에 따른 Pd 회수율을 나타낸 것이다. 실험결과 Zn보다 Fe를 사용한 경우에 모든 첨가당량 범위에서 Pd 회수율이 높았다. Zn이나 Fe 모두 첨가량이 많을수록 회수율이 증가하는데, Fe 경우는 4 당량 정도를 접어 넣으면 Pd가 대부분 회수가 되는 반면, Zn 경우는 4당량을 첨가하여도 58% 정도만 회수되었다. 따라서, Pd 폐촉매 침출액을 세멘테이션 반응시킬 경우에 침전제로는 Zn 보다는 Fe가 효과적이라는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 왕수침출액과 6N 염산침출액에 Fe로 세멘테이션하여 Pd를 석출 회수한 결과이다. 왕수침출액의 경우가 Pd 회수율이 약간 높은 것으로 나타났지만 전체적으로 보면 비슷한 결과를 나타내고 있다. 이것으로 보아 Pd 석출시 Fe 분말을 사용하여 세멘테이션하면 왕수나 염산 어떤 것을 침출제로 사용하더라도 차이가 없다는 것을 알 수 있다.

### 3.3. Pt/Re 폐촉매의 침출

Pt/Re 폐촉매의 침출실험에서도 침출제로는 왕수, 진한 염산 및 염산 세 가지를 사용하였으며, 침출온도, 시간 및 침출액 중 광액농도의 변화에 따라 침출이 되는 양

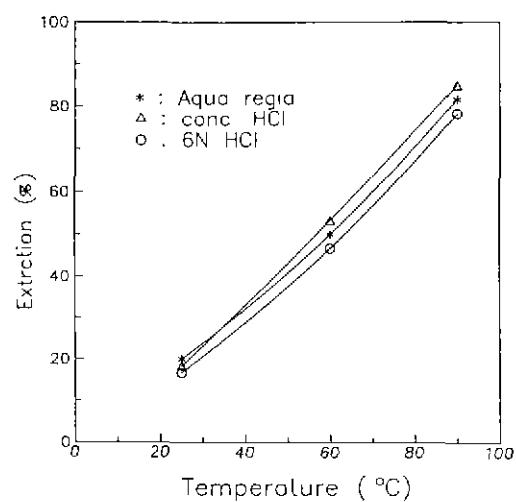


Fig. 7. Leaching behavior of Pt with variation of leaching temperature (pulp density: 200 gr/500 mL, leaching time: 2 hours).

상을 조사하였다. Pt/Re 폐촉매를 3가지 침출제를 사용하여 상온, 60°C, 90°C에서 광액농도 200 gr/500 mL로 2시간 침출한 실험결과를 Pt는 Fig. 7에, Re의 경우는 Fig. 8에 나타냈다. Pt와 Re 모두 온도가 높을수록 침출이 잘 되는데, Re은 낮은 온도에서도 침출이 잘 되지만 Pt 경우에는 침출온도를 90°C 정도로 하는 것이 효과적이다. 왕수와 진한 염산으로 침출한 결과는 침출률이 거의 비슷하고, 6N 염산의 경우에는 침출속도가 약간 느렸지

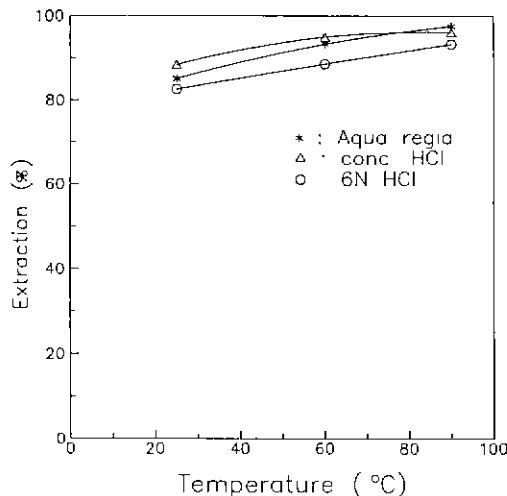


Fig. 8. Leaching behavior of Re with variation of leaching temperature (pulp density: 200 gr/500 ml, leaching time: 2 hours).

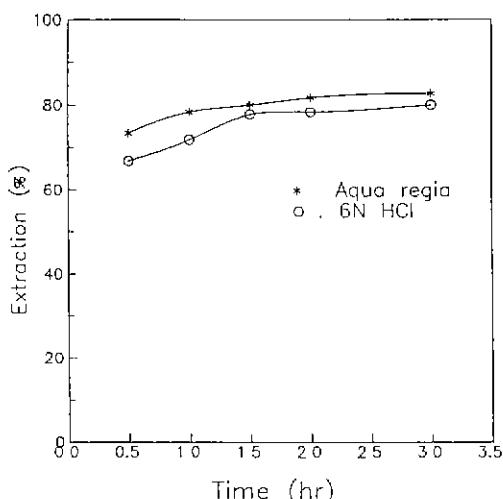


Fig. 9. Leaching behavior of Pt with variation of leaching time (pulp density: 200 gr/500 ml, leaching temperature: 90°C).

만 침출량이 크게 차이나지는 않았다. 따라서 Pt/Re 폐촉매의 침출시에도 왕수나 전한 염산 대신에 6N 염산을 침출제로 사용하여도 좋다고 판단된다. Pt의 경우에는 Re이나 Pd에 비해서 전량 침출은 어려웠지만, Re 경우에는 90°C에서 30분간만 침출하여도 95% 이상이 침출되었다.

그리고 Pt/Re 폐촉매도 왕수와 6N 염산의 경우에

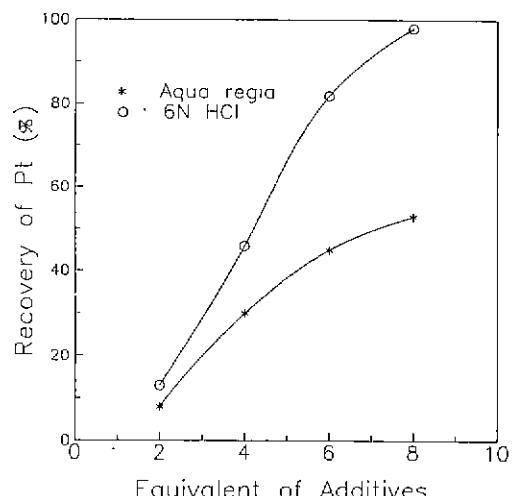


Fig. 10. Recovery of Pt along with amount of Fe in cementation

광액농도를 50 gr/500 ml, 100 gr/500 ml로 변화시켜서 60°C에서 2시간 침출하였는데, Pt나 Re 모두 광액농도에 따른 침출율이 큰 차이가 나지 않았으므로, 다른 침출 실험들에서 광액농도는 200 gr/500 ml로 하였다. Fig. 9는 Pt의 경우에 왕수와 6N 염산을 사용하여 광액농도 200 gr/500 ml로 90°C에서 시간에 따라 침출한 결과이다. 침출시간이 길수록 침출률은 당연히 증가하고 있는데, 온도가 높기 때문에 침출은 초기 1시간만에 70% 정도 침출이 되며 이후 침출속도가 점차 느려지는 것을 알 수 있다. 이때도 왕수가 6N 염산보다 침출률이 다소 높으나 큰 차이는 나타내지 않았으며, 침출시간이 길어 질수록 침출률이 거의 균접하였다.

#### 3.4. Pt 환원석출

Zn과 Fe를 환원제로 사용하여 Pt/Re 침출액 중에서 먼저 Pt를 선택적으로 환원석출시켰다. Pourbaix의 potential-pH diagram에 따르면 환원석출시 수용액의 pH가 1이하 영역에서는 Re이 금속으로 석출되기 어렵다<sup>6)</sup>. Pt 침전 회수실험 경우에도 폐촉매 침출액 중 Pt의 평균 농도는 1.02 gr/l를 기준하여 침출액 농도를 조절하였으며, 1회 실험시에 약 250 ml를 사용하였다. 예비실험을 한 결과 Pt 환원석출시에도 Fe를 사용한 경우가 Zn를 사용한 것보다 회수율이 높았다. Zn을 사용한 경우의 회수율이 낮은 이유는 촉매담체인 알루미나가 침출액 중으로 일부 용해하여 알루미늄 이온으로 상당량 존재하고 Al과 Zn은 같은 양쪽성 원소라서 Zn에 의한 치환

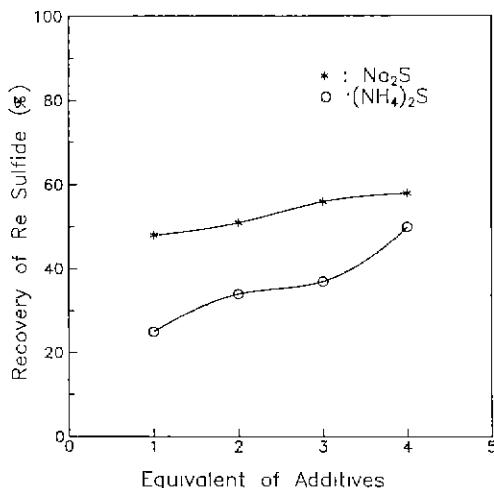


Fig. 11. Recovery of Re sulfide along with amount of sulfide additives.

반응을 억제시켰던 것으로 추정된다. 이에 대해서는 계속적인 연구를 통해서 정확한 원인규명이 필요하다. 이와같은 문제점 때문에 Pt 환원석출 실험에서는 환원재로 Fe 분말 한 가지를 주로 사용하였으며, 침출액 중의 Pt<sup>+4</sup> 이온에 대한 Fe의 첨가당량별 Pt 회수율을 조사하였다. 세멘테이션 반응은 식 (3)과 같다.



Fig. 10은 Pt/Re 폐촉매를 왕수와 6N 염산으로 침출한 침출액을 Fe로 세멘테이션할 때 Fe 첨가당량에 따른 Pt 회수율을 나타낸 것이다. Pt를 회수할 때는 Pd 경우보다 Fe 소요량이 더 많았으며, Fe 첨가량이 많을수록 회수율이 증가하였다. Pd 경우는 Fe를 4당량 정도 침여 넣으면 Pd가 대부분 회수가 되는 반면, Pt 경우는 8당량 정도 첨가하여야 Pt가 대부분 회수되었다. 침전반응시에 Pd 경우는 왕수나 6N 염산 침출액이나 회수율이 비슷하였지만, Pt 경우에는 6N 염산으로 침출한 경우에 침전 회수가 더 잘 되었다. 이 결과로 보아 Pt/Re 폐촉매의 침출시에도 왕수를 사용한 것과 비슷한 정도의 침출효과를 얻을 수 있었는데, 이것은 침출비용을 줄이고 폐산을 쉽게 처리할 수 있다는 점에서 왕수를 사용하는 것보다 공정상 매우 효과적이다.

### 3.5. Re 침전 회수

Pt/Re 폐촉매 침출액 중에서 Pt를 회수하고 난 여액으로부터 Re를 회수하는데, Re은 환원석출이 어렵기 때문에 Na<sub>2</sub>S 또는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S를 첨가하여 Re을 황화물로 침전, 회수하였다. Pt 환원석출 실험과 같이 침출액 종류

및 침출액 중에 존재하는 Re양에 대한 Na<sub>2</sub>S나 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 첨가당량 별로 침전 회수실험을 행한 결과 흑갈색의 Re 황화물 침전물을 얻을 수 있었다. 이 경우 세멘테이션을 선행하였으므로 용액 중에 존재하는 Fe는 침출액의 산도가 높아서 (pH 1 이하) Fe 황화물을 동시에 형성할 염려는 없다<sup>7)</sup>. 침출액 중의 Re을 황화물로 침전시키고, 여과 후에 100°C에서 건조 후 여과지에 남은 Re 황화물을 칭량하여 Re 회수율을 조사하였다. 침전회수실험시 침전제 및 첨가당량에 따른 Re 황화물 회수율은 Fig. 11과 같다. 그림에서 보면 침전제로는 Na<sub>2</sub>S가 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S보다 더 효과적임을 알 수 있다.

## 4. 결 론

국내 석유화학업체에서 사용했던 Pd계 폐촉매와 Pt/Re계 폐촉매 두 가지를 시료로 사용하여 함유된 Pd 및 Pt와 Re 을 회수하기 위한 실험연구를 수행한 결과 다음과 같은 결과들을 얻을 수 있었다.

1. Pd 폐촉매의 처리는 6N 염산으로 침출하고, Fe로 세멘테이션하여 Pd를 금속으로 회수할 수 있다.
2. Pt/Re 폐촉매 경우는 Pt와 Re을 따로따로 침출시키지 않고 공정을 줄이기 위하여 1회 침출로 Pt와 Re을 같이 침출시키고, 침출액 중에서 Pt는 Fe를 사용한 세멘테이션법에 의해 금속으로 환원석출시켜 회수하고, Pt 회수후 여액 중에서 Re을 황화물 형태로 침전 회수할 수 있다.
3. 본 연구에서는 폐촉매 침출시 6N 염산을 침출제로 사용하여도 왕수를 사용한 것과 비슷한 정도의 침출효과를 얻을 수 있었는데, 이것은 침출비용을 줄이고 폐산을 쉽게 처리할 수 있다는 점에서 왕수를 사용하는 것보다 공정상 매우 효과적이다.

## 참고문헌

1. 백행남 외 : “촉매관련 사전조사 연구”, 한국화학연구소 연구보고서, 61-66, (1991)
2. 中廣吉孝, 濱田善久 : “資源リサイクリング適用事例-貴金属触媒”, 資源リサイクリング, 日本資源素材學會資源リサイクリング部門委員會編, 61-78, 日刊工業新聞社, 東京, 日本, (1991).
3. J.E. Hoffmann : “Recovering Platinum-Group Metals from Auto Catalyst”, JOM, 43(6), 40-44, (1988).
4. 日本特許 : 昭 55-44562, (1980).
5. F.K. Letowski and P.A. Dinstin : “Platinum and Palladium Recovery from Spent Catalysts by Aluminum Chloride Leaching”, Proceedings of the International

- Symposium on Recycle and Secondary Recovery of Metals*, The Metallurgical Society of AIME, Fort Lauderdale/U.S.A., 1-4 Dec. 1985, 735-45, (1985).
6. Marcel Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria

- in Aqueous Solutions", 2nd English Ed., 306-21, National Association of Corrosion Engineers, (1974).
7. "Comprehensive Inorganic Chemistry", 1st Ed., p. 949, Pergamon Press, (1976).