

폐촉매 및 재활용 중간생성물의 물리화학적 특성 평가

박준석 · 전병도* · 김정대**†

강원대학교 환경공학과, *서울과학기술대학교 에너지환경공학과, **한림성심대학 보건환경과

Physicochemical Characteristics of Waste Catalyst and Their In-Process Products from Recycling

Joon-Seok Park, Byung-Do Jeun*, and Joung-Dae Kim**†

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do, Korea

*Department of Energy & Environmental Engineering, Industry Graduate,
Seoul National University of Science and Technology, Seoul, Korea

**Department of Health and Environment, Hallym College, Gangwon-do, Korea

ABSTRACT

This research was conducted to estimate the physicochemical characteristics of waste catalyst and its in-process product from recycling and to suggest fundamental data for religious systems such as quality standards. Mo and V contents were increased from the waste catalyst to calcinated material and oxidized material. In the results of a heavy metals leaching test, Pb was not detected in any catalyst, calcinated and oxidized materials. Cu was not detected in the catalyst. However, it was detected in ≤ 1.16 mg/l for calcinated material and in 1.34~13.73 mg/l for MoO₃ oxidized material. Concentrations in recycling in-process products (calcinated and oxidized materials) were higher than those of waste catalyst. Oil content of catalyst waste ranged from 0.01-14.03 wt%. Oil contents of calcinated and oxidized materials were greatly decreased compared to the catalyst waste. Carbon and sulfur contents as chemical poisoning material of catalyst waste ranged from 0.33-76.08 wt% and 5.00-22.00 wt%, respectively. The carbon contents of calcinated and oxidized materials showed below 20 wt%. The sulfur content showed below 8wt% for calcinated material and below 0.22 wt% for oxidized material.

Key words: Waste catalyst, Calcinated material, Oxidized material, Recycling in-process product

I. 서 론

촉매란 반응물과 접촉하여 자신은 화학반응에 참여하지 않고, 화학반응을 활발하게 일어나도록 매개하여 반응속도를 촉진시키거나 지연시키는 물질이다.^{1,2)} 촉매는 석유화학공업, 석유정제산업, 식품 및 제약회사, 고분자중합, 자동차촉매변환기, 무기화학 등에서 다양하게 사용되며,³⁾ 고온에서 수소, 탄화수소, 일산화탄소 등이 흡착되고, 사용 연한이 경과됨에 따라 촉매층과 담체의 산화알루미늄, 납층 등이 녹아 촉매의 유효면적이 감소하면서 기능이 떨어지

거나 수명이 다 되어서 촉매로서 기능을 발휘하지 못하게 되면 폐촉매로 발생된다. 보통 촉매는 균일계 촉매와 불균일계 촉매로 분류된다.⁴⁾ 균일계 촉매는 촉매의 분포가 반응물에 균일한 것으로 대부분 사용 후 회수가 불가능한 소모성 촉매이며, 불균일계 촉매는 촉매의 분포가 균일하지 않는 촉매로, 비소모성이 대부분이다. 비소모성 불균일계 촉매가 전체 촉매의 60%를 차지한다. 비소모성 불균일계 촉매의 대부분은 촉매독에 의해 폐촉매가 된 이후에도 재활용 처리를 통하여 회수가 가능하다.

폐촉매는 유가성의 희귀금속 및 여러 종류의 금속

†Corresponding author: Department of Health and Environment, Hallym College, Gangwon-do 200-711, Korea, Tel: +82-33-240-9204, Fax: +82-33-240-9201, E-mail: kimjd@hsc.ac.kr

Received: 17 February 2011, Revised: 9 March 2011, Accepted: 22 March 2011

들로 이루어져 있어 다시 본래 용도인 촉매로 재사용하거나 촉매 제조를 위한 원료 또는 기타 제품의 원료로 재활용이 가능하지만, 국내에서의 폐촉매 재활용 비율은 높지 않은 실정이다. 폐기물 통계자료에 의하면, 폐촉매의 처리방법으로 기타 방법이 가장 높은 비율로 나타났는데, 이는 기타 방법 중 대부분의 폐촉매가 해외로 수출되는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 폐촉매의 해외수출 비중이 높은 이유는 국내의 유가금속 회수기술 수준과 재활용 시설이 선진국에 비해 뒤떨어지기 때문에 국내에서의 재활용 비율이 낮고, 국내 폐촉매 발생량의 상당부분은 해외로 수출되어 외국의 수준 높은 기술에 의해 다시 재활용 되어진 후 국내로 수입되기 때문이다. 그러나, 현재 국내에서의 폐촉매 재활용 비율이 점차 증가추세에 있고, 정부에서도 정책적으로 재활용을 활성화시키고 있어서 제도적인 문제점과 기술적인 문제점들을 개선할 필요가 있다. 특히, 국내 재활용 기술의 낙후로 선진국으로부터 재활용 기술의 도입이 증가하고 있고 이에 따른 높은 기술사용료를 지불함으로써 재활용의 경제성을 떨어뜨리는 문제점이 발생되고 있어 이에 대한 개선이 필요한 실정이다.

폐촉매는 유해 중금속이 함유된 경우가 많아 바젤협약에서 규정하고 있는 통제대상물질이며, 또한 첨단산업에 필수적인 유가금속을 함유하고 있기 때문에 재활용가치가 높다. 바젤협약에서는 폐촉매에 포함된 유가금속 등 재생가능성이 있는 물질은 재생하여 사용하고, 재생 후의 폐촉매는 그 유해성에 따라 적절히 처분되도록 하고 있다. 유럽촉매제조협에서는 폐촉매 관리방안으로 재생사용을 우선적으로 고려하고, 원래목적으로 재생이 불가능할 경우에는 폐촉매에 포함된 금속성분을 회수하거나 다른 화학공정의 원료물질로 이용되도록 한다. 이 모든 방안을 강구하고 난 후 처리가 불가능해 질 경우에는 매립으로 최종 처분한다. 폐촉매는 재활용과정에서 폐촉매류를 이용한 재생제품이나 재생원료 생산 이전 단계에서 재생제품 및 재생원료 생산을 목적으로 만들어지는 중간생성물이 발생되는데, 이 물질이 재활용가치가 높다. 그러나 이 중간생성물은 폐기물관리법상 폐기물의 범위에 속하지만, 소각이나 매립하지 않고 재활용을 목적으로 이용되고 있다는 점에서 폐기물과 재활용의 중간단계에 있어 재활용 활성화에 저해요소가 되고 있다. 이들 폐촉매는 국가 자원안보

의 측면에서 전략자원 물질로 관리될 수 있는 중요 자원 물질로 다루어지고 있다. 즉, 국내에서 자원순환체계를 구축할 필요성이 있는 폐자원물질인 것이다. 폐촉매는 유해성(有害性)과 유가성(有價性)의 2가지 측면을 동시에 가지고 있기 때문에 자원순환촉진과 동시에 유해물질의 관리를 엄격하게 할 필요가 있어 이를 위한 제도정비가 필요하다. 그러나, 현재 국내 폐기물관련 법률에서는 폐촉매 및 중간생성물에 대한 명확한 정의나 구분 기준, 폐촉매 재활용 관련 기준 등이 미흡하여 폐촉매의 안전관리와 자원순환의 활성화를 위한 관련 법적 근거가 미흡한 실정이다. 따라서, 폐촉매의 재활용 단계별 과정을 검토하고, 재활용 중간과정에서 생성되는 물질(중간생성물)의 관리 및 재활용 활성화를 위한 세부적인 기준 마련이 필요하다.

이에 본 연구는 폐촉매가 안전하게 재활용 될 수 있도록 폐촉매와 이의 재활용 과정에서 생성되는 중간생성물의 특성을 분석하여 향후 적정 품질기준안 마련 등의 정책적 제도마련을 위한 기초자료를 제시하고자 수행되었다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

환경부 자료에 의하면 2007년 현재 전국의 폐촉매류 재활용 처리업체는 허가업체 15개소와 신고업체 10개소 등 총 25개소가 있는 것으로 나타났으나, 현장조사 결과 폐업 및 전업으로 인하여 2009년 현재 가동 중인 곳은 20개소이었다. 본 연구에서는 이들 중에서 경기, 충청, 호남, 영남권에 소재한 총 8개의 업체를 선정하여 조사를 수행하였으며, 분석대상으로 재활용 공정에 투입되는 폐촉매 11개, 중간생성물인 배소물 6개와 산화물(V_2O_5 및 MoO_3) 5개의 시료를 채취하였다. 시료는 업체 특성에 따라 발생하는 폐촉매의 종류가 달라 업체 구분 없이 종류에 따른 시료 명을 부여하였으며, 유동층촉매접촉분해공정폐촉매(FCC 폐촉매, 시료명 A~C), 중질유분해공정폐촉매(ICO 폐촉매, 시료명 D~G), Ni 폐촉매(시료명 H~J), 그리고 Pd 폐촉매(시료명 K)로 구분하여 채취하였다. 재활용 중간생성물(IM) 중 배소물의 시료명은 (A)~(F)로 명명하였으며, V_2O_5 산화물은 (G)~(I), MoO_3 산화물은 (J)와 (K)로 명명하였다.

본 연구를 명확히 진행하기 위하여 폐촉매가 재활용되는 중간과정에서 생성될 수 있는 물질에 대해서 검토할 필요가 있다. 폐촉매 재활용 중간생성물이라 함은 최종제품이 아닌 물질로서 다른 제품의 원료 또는 원래의 용도 등으로 사용처가 명확한 재활용 중간생성물을 말한다. 즉, 최종생성물에 이르기 전단계의 생성물로 재생제품 혹은 원료로 유통되기 위해서는 추가적인 처리공정이 필요한 물질을 말한다. 배소물은 폐촉매의 재활용과정 중 소성로에서 배소과정을 거쳐 불순물을 제거하고 유기금속의 순도 향상과 더불어 촉매 등으로서 재생이 가능한 재활용 중간생성물을 말하며, 산화물은 일차적으로 배소공정을 거친 배소물이 산화공정을 거쳐 촉매원료 등으로서 재활용이 가능한 재활용 중간생성물을 말한다. 소듐바나데이트(Na_2VO_3)와 소듐몰리브데이트(Na_2MoO_4)는 배소물에 해당하며, 오산화바나듐(V_2O_5)

과 삼산화몰리브덴(MoO_3)은 산화물에 해당된다. 폐촉매의 재활용 방법 중 시멘트 보강재나 콘크리트 혼화제로 사용되는 경우를 제외하면 폐촉매 소성로에서 배소단계를 공통적으로 거치며, 배소물→산화물→페로물의 과정을 거쳐 최종적으로 페로물 형태의 유기금속을 회수하거나 중간단계에서 배소물 형태인 촉매로 재생하거나 산화물 형태에서 촉매원료로 사용하기도 한다.

2. 분석 항목 및 방법

채취한 각 시료는 유기성, 환경위해성, 그리고 기타 항목에 대하여 분석을 실시하였다. 유기성 항목은 회수대상이 되는 유기금속의 함량으로 몰리브덴, 바나듐, 백금, 팔라듐, 로듐 등을 선정하였으며, EPA 3051A(1998)에 따라 전처리하여 ICP/AES(ULTIMA2 HoribaJobinYvon, JAPAN)로 분석하였다⁶⁾. 환경위해

Table 1. Valuable metals composition of waste catalyst and in-processing material (Unit : wt%)

Item	Sample	Al	Co	Ni	Mo	V	Pd	Rd	Pt	
FCC [‡]	A	12.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	B	11.30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	C	12.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
WC [*]	D	ND	1.040	ND	4.04	1.45	ND	ND	ND	
	ICO [§]	E	ND	0.007	ND	1.19	4.37	ND	ND	ND
		F	ND	0.003	ND	8.61	0.81	ND	ND	ND
		G	ND	0.003	ND	6.04	ND	ND	ND	ND
Ni-catalyst	H	3.77	ND	22.10	ND	ND	ND	ND	ND	
	I	4.11	ND	19.03	ND	ND	ND	ND	ND	
	J	9.77	ND	11.53	ND	ND	ND	ND	ND	
Pd-catalyst	K	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
IM [†]	(A)	ND	ND	ND	ND	1.20	ND	ND	ND	
	(B)	ND	ND	ND	2.94	4.83	ND	ND	ND	
	Calcinated material	(C)	ND	ND	ND	2.64	6.40	ND	ND	ND
		(D)	8.41	ND	0.41	ND	ND	ND	ND	ND
		(E)	23.00	ND	1.91	ND	ND	ND	ND	ND
	Oxidized V_2O_5	(F)	34.60	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	ND
		(G)	ND	ND	ND	ND	16.90	ND	ND	ND
		(H)	ND	ND	ND	ND	5.81	ND	ND	ND
	Oxidized MoO_3	(I)	ND	ND	ND	ND	7.26	ND	ND	ND
		(J)	ND	ND	ND	30.97	ND	ND	ND	ND
		(K)	ND	ND	ND	33.77	ND	ND	ND	ND

^{*}Waste catalyst, [†]In-process product, [‡]Catalyst from fluidized catalytic cracking process, [§]Catalyst from intermediate crude oil decoposition process, ^{||}Not detected.

성 항목으로는 폐기물관리법의 지정폐기물 판단의 기준이 되는 주요 물질 중 총 8개 항목은 폐기물공정시험방법(2008)에 따라 용출량 및 함량을 분석하였으며⁷⁾ 납, 구리, 6가크롬, 카드뮴, 비소는 AAS(Avanta, GBC)로, 수은은 수은분석기(cetec, Germany)로, 시안은 UV(UV-2550, shimadzu, Japan)로 분석하였다. 그 외 마그네슘, 칼슘, 철, 나트륨, 칼륨은 ICP/AES(ULTIMA2 HoribaJobinYvon, Japan)로, 탄소와 황은 CS분석기(leco)로 분석하였다. 특히, 황과 탄소는 촉매의 효율 및 품질을 저하시키는 주요 물질이기 때문에 분석대상으로 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 유가금속 함량

Table 1에는 폐촉매와 중간생성물을 대상으로 유가금속의 분석결과를 나타내었다. 폴리브덴(Mo)은 중질유분해공정에서 발생하는 폐촉매(ICO)에서 1.19~8.61 wt%의 함량을 나타내었을 뿐 유동층 접촉분해(FCC)공정 폐촉매, Ni-폐촉매, Pd-폐촉매에서는 모두 검출되지 않았다. 바나듐(V)도 ICO에서 불검출~4.37 wt%의 함량을 나타내었으며, 나머지 폐촉매에서는 모두 검출되지 않았다. 김 등(1993)¹⁾은 수소처리용 니켈-텅스텐 폐촉매의 재생을 위한 연구에서 새촉매, 폐촉매, 그리고 재생촉매의 성분을 분석한 결과 본 연구의 중간생성물 연구와는 다소 다른 면이 있으나 바나듐은 새촉매에서 검출되지 않았고 폐촉매에서는 2.5 wt%, 재생촉매에서는 0.1 wt%의 함량을 보인 것으로 보고한 바 있다. 주요 유가금속인 팔라듐(Pd), 로듐(Rd), 백금(Pt)은 전 폐촉매에서 검출되지 않았다. 알루미늄(Al)은 폴리브덴이나 바나듐과 달리 중질유분해공정 폐촉매에서 검출되지 않았으며, 유동층 접촉분해공정 폐촉매에서는 약 12 wt%, Ni-폐촉매에서는 약 4~10 wt%를 나타내었다. 석유정제공정 폐촉매는 촉매 자체성분 금속(Ni, Mo, Co, W) 외에도 원유에 포함되어 있는 V, Ni 및 Fe 등이 침적되어 상당량의 중금속을 함유하고 있다.⁸⁾ 직접탈황 폐촉매의 경우 평균적으로 Mo는 3~6 wt%, V 0.5~12 wt%, Ni 2~3 wt%, Co 0.5~1 wt%의 함량을 나타내며, 간접탈황 폐촉매는 Mo는 6~9 wt%, V ≤ 0.5 wt%, Ni 0.5~1 wt%, Co 1.5~

3 wt%의 범위를 갖는다.⁸⁾

앞에서 언급하였듯이 재활용 중간생성물은 크게 배소물과 산화물로 나뉘며, 산화물은 다시 V₂O₅, 산화물과 MoO₃ 산화물로 구분하였다. 폴리브덴의 경우 배소물 중 일부 시료에서 약 3 wt%의 함량을 나타내었으며, V₂O₅ 산화물에서는 검출되지 않았고, MoO₃ 산화물에서는 약 31~34 wt%의 함량을 나타내었다. 바나듐의 경우 배소물 중 일부 시료에서 약 1~6 wt%의 함량을 나타내었으며, V₂O₅ 산화물에서는 약 6~17 wt%의 함량을 나타내었다. MoO₃ 산화물에서는 바나듐이 전혀 검출되지 않았다. 모든 중간생성물에서 팔라듐, 로듐, 백금이 검출되지 않았는데 이는 처음부터 폐촉매 자체에 함유되어 있지 않았기 때문으로 판단된다.

2. 환경적 유해성

환경적 유해성 항목인 7개 중금속 항목과 유분을 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 재활용 공정에 투입되는 원료물질인 폐촉매는 중금속 용출시험 결과 종류에 관계없이 모두 폐기물관리법 상 지정폐기물 판정기준치를 만족시키고 있었다. 그러나, 유분의 경우 중질유분해공정 폐촉매에서는 4개의 시료 모두 기준치인 5 wt%를 초과하였다. 이는 중질유분해공정에서 사용되는 폐촉매의 발생원 특성 때문인 것으로 판단된다.

중간생성물의 중금속 용출시험 결과 납은 배소물과 산화물에서 모두 검출되지 않았으며, 구리는 MoO₃ 산화물(J)에서 13.73 mg/로 기준치인 3.0 mg/를 크게 초과한 것을 제외하면 모두 기준치를 만족시키고 있었다. 비소는 배소물(D)와 (E)에서 16.77 mg/와 2.15 mg/로 기준치를 초과하였으며, MoO₃ 산화물(K)에서도 2.66 mg/로 기준치인 1.5 mg/를 초과하였다. 이밖에도 수은은 일부 배소물과 MoO₃ 산화물에서 기준치(0.005 mg/l)를 초과하였다. 카드뮴은 MoO₃ 산화물(J)에서 1.17 mg/로 기준치(0.3 mg/l)를 초과하였을 뿐 나머지 시료에서는 모두 검출되지 않았다. 이 밖에 6가크롬과 시안은 모든 시료에서 기준치 이내로 검출되었다. 유분은 중간생성물 전 시료에서 0.2 wt% 미만을 나타내었는데 이는 배소과정을 거치면서 유기물인 유분이 열에 의해 제거되었기 때문으로 판단된다.

Table 2. Leaching concentration of heavy metals and oil for waste catalyst and in-processing material (Unit : mg/l except wt% in case of Oil)

Item	Sample	Pb	Cu	As	Hg	Cr ⁶⁺	Cd	CN ⁻	Oil	
WC*	FCC [‡]	A	ND	ND	0.02	0.001	ND	ND	ND	0.02
		B	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	0.01
		C	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	0.03
	ICO [§]	D	0.01	ND	ND	0.002	ND	ND	ND	6.74
		E	ND	ND	ND	0.001	ND	ND	ND	14.03
		F	0.03	ND	0.83	ND	ND	ND	ND	10.17
		G	0.05	ND	0.03	ND	ND	ND	ND	12.50
	Ni-catalyst	H	ND	ND	0.02	0.001	ND	ND	ND	0.49
		I	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.05
		J	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.24
	Pd-catalyst	K	ND	ND	ND	0.013	ND	ND	ND	6.01
	IM [†]	Calcinated material	(A)	ND	0.34	ND	0.006	0.03	0.23	ND
(B)			ND	ND	ND	0.082	0.09	0.13	ND	0.02
(C)			ND	0.17	ND	ND	1.24	0.42	ND	0.02
(D)			ND	ND	16.77	1.187	0.06	0.07	ND	0.10
(E)			ND	1.16	2.15	0.007	ND	0.06	ND	0.05
(F)			ND	ND	0.86	0.003	ND	0.08	ND	0.04
Oxidized V ₂ O ₅		(G)	ND	ND	0.13	ND	ND	0.00	ND	0.18
		(H)	ND	ND	0.03	ND	ND	0.00	ND	0.02
		(I)	ND	ND	0.02	0.003	ND	0.00	ND	0.03
Oxidized MoO ₃		(J)	ND	13.73	ND	0.018	ND	1.17	ND	0.02
		(K)	ND	1.34	2.66	0.125	ND	0.13	ND	0.03
Permission Standard		3	3	1.5	0.005	1.5	0.3	1	5%	

*Waste catalyst, [†]In-process product, [‡]Catalyst from fluidized catalytic cracking process, [§]Catalyst from intermediate crude oil decoposition process, ^{||}Not detected.

3. 기타 미량물질 분석

Table 3에는 피독물질로서 작용하는 기타 미량물질인 탄소, 황, 나트륨, 마그네슘 등의 분석결과를 제시하였다. 이들 원소는 촉매의 용도에 따라 피독물질로서 작용되며 특히 탄소와 황은 대표적인 피독물질로 알려져 있다. 피독물질은 촉매반응이 진행됨에 따라 촉매표면에 쌓여서 촉매의 고유활성을 잃게 한다.⁹⁾

탄소는 중질유분해공정 폐촉매에서 76.08 wt%로 가장 높게 나타났으며, Pd-폐촉매도 35.49 wt%를 나타내었다. 배소물의 탄소는 시료 (C)가 14.89 wt%로 가장 높았고, V₂O₅ 산화물 시료는 1.79 wt% 이하를 나타내었으나 MoO₃ 산화물 시료는 이보다 높은 12.42~18.36 wt%를 나타내었다. 이와 같이 배소과

정을 거칠수록 탄소함량이 감소되는 경향을 보이는데 이는 피독물질인 유기물 즉 탄소성분이 감소되면서 순도가 높은 재생원료나 제품으로서의 가치가 높다는 것을 의미한다. 김 등(1993)의 연구결과에 의하면 2종류의 촉매를 대상으로 피독물질 중의 탄소함량이 새촉매, 폐촉매, 그리고 재생촉매에서 각각 0.37 wt%, 10.32 wt%, 1.87 wt%와 0.75 wt%, 15.57 wt%, 2.27 wt%이었다고 제시하였다.

황은 중질유분해공정 폐촉매에서만 5.00~22.00 wt%를 나타내었을 뿐 나머지 유동층 접촉분해공정 폐촉매, Ni 및 Pd 폐촉매에서는 검출되지 않았다. 배소물의 황 함량은 반 수는 약 7~8 wt%이었으며, 나머지는 거의 불검출이거나 0.3 wt%로 미미하였다. 이는 폐촉매의 황 함량 결과에서 볼 수 있듯이 발생

Table 3. Chemical poisoning microelement contents for waste catalyst and in-processing material (Unit : wt%)

Item	Sample	C	Na	Mg	Fe	S	Ca	K		
WC*	FCC‡	A	21.91	0.24	ND	0.12	ND	ND	ND	
		B	8.81	0.14	0.25	0.62	ND	ND	ND	
		C	9.04	ND	ND	0.65	ND	ND	ND	
	ICO§	D	61.47	0.16	ND	3.91	5.00	0.19	ND	
		E	76.08	0.19	ND	3.45	8.08	0.29	ND	
		F	20.50	ND	ND	3.97	22.00	ND	ND	
		G	48.01	ND	ND	0.34	6.19	0.09	ND	
	Ni-catalyst	H	13.09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
		I	9.37	ND	ND	0.46	ND	0.92	ND	
		J	0.33	ND	6.77	4.49	ND	8.42	1.31	
	Pd-catalyst	K	35.49	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	IM†	Calcinated material	(A)	12.88	14.36	ND	ND	7.88	ND	ND
(B)			10.64	13.46	ND	0.77	7.55	ND	ND	
(C)			14.89	16.67	ND	0.66	0.29	ND	ND	
(D)			2.98	13.05	ND	0.44	6.88	1.10	ND	
(E)			12.32	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
(F)			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Oxidized V ₂ O ₅		(G)	1.79	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
		(H)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
		(I)	ND	ND	ND	ND	0.22	ND	ND	
		Oxidized MoO ₃	(J)	12.42	3.12	ND	ND	ND	ND	ND
			(K)	18.36	ND	ND	ND	ND	ND	ND

*Waste catalyst, †In-process product, ‡Catalyst from fluidized catalytic cracking process, §Catalyst from intermediate crude oil decoposition process, || Not detected.

공정에 따라 폐촉매의 초기 황함량의 농도 차이로 분석결과가 다양한 값을 보인 것으로 판단되며 산화물에서는 황성분이 대부분 불검출로 나타났다. 황성분도 탄소성분과 마찬가지로 피독물질로 배소과정을 거치면서 황성분이 감소되는 특성이 있다. 황은 유분과 더불어 폐촉매에서 유기금속을 효과적으로 침출하기 위해서는 사전에 이를 제거하는 것이 필수적이다.¹⁰⁾ 김 등(1993)의 연구에서 새촉매, 폐촉매, 그리고 재생촉매의 황 함량은 각각 0.07 wt%, 14.10 wt%, 1.23 wt%와 0.03 wt%, 8.10 wt%, 0.50 wt%를 보였다고 제시하였다.

나트륨은 배소과정에서 불순물의 효과적인 제거 위해 첨가물로서 사용되어지고, 산화과정에서 제품의 품질을 높이기 위해서 제거된다. 이러한 특성에 따라 본 결과에서도 배소과정을 거친 후의 중간생성물에서 나트륨함량이 ND~16.67 wt%의 범위 값을

보였고, 산화물에서는 ND~3.12 wt%로 거의 검출되지 않았다.

4. 재활용 공정에 따른 특성 변화

앞의 Table 1~3가지에는 폐촉매와 중간생성물(배소물 및 산화물)의 유기금속, 환경유해성, 그리고 피독물질 및 미량물질의 분석 결과를 각각 나타내었지만 재활용 공정에 따른 전체적인 특성의 변화 경향을 파악하기에는 다소 어려움이 있다. 따라서 폐촉매에서부터 배소물, 그리고 산화물에 이르기까지 재활용 공정에 따른 유기금속 항목, 환경유해성 항목, 그리고 피독물질 및 미량물질의 분석 값을 범위로 Table 4에 제시하였다. 본 논문에 제시된 결과는 한 업체에서 투입된 폐촉매가 배소물 그리고 산화물에 이르기까지를 거치면서 변화된 시료를 채취한 것이 아니라 한 시점에서 각 공정별로 채취한 시료분석

Table 4. Characteristics variation of waste catalyst and in-processing material with recycling process

Item	Waste catalyst	→	Calcinated material	→	Oxidized material		
					V ₂ O ₅	MoO ₃	
Valuable metals composition (wt%)	Mo	1.19-8.61	→	2.64-2.94	→	ND	30.97-33.77
	V	ND*-4.37		1.20-6.40		5.81-16.90	ND
	Al	3.77-12.53		8.41-34.60		ND	ND
	Ni	1.53-22.10	↔	0.01-1.91	↔	ND	ND
	Co	0.003-1.040		ND		ND	ND
	Pt	ND		ND		ND	ND
	Pd	ND		ND		ND	ND
	Rd	ND		ND		ND	ND
Leaching concentration (mg/l except wt% in case of oil)	Pb	ND-0.05		ND		ND	ND
	Cu	ND		ND-1.16		ND	1.34-13.73
	As	ND-0.83		ND-16.77		0.02-0.13	ND-2.66
	Hg	ND-0.013	↔	ND-1.187	↔	ND-0.003	0.018-0.125
	Cr ⁶⁺	ND		ND-1.24		ND	ND
	Cd	ND		0.06-0.42		ND	0.13-1.17
	CN-	ND		ND		ND	ND
	Oil	0.01-14.03		ND-0.10		0.02-0.18	0.02-0.03
EDX analysis (wt%)	C	0.33-76.08		2.98-14.89		ND-1.79	12.42-18.36
	S	ND-22.00		ND-7.88		ND-0.22	ND
	Mg	ND-6.77		ND		ND	ND
	Ca	ND-8.42	↔	ND-1.10	↔	ND	ND
	Fe	ND-4.49		ND-0.77		ND	ND
	Na	ND-0.24		ND-16.67		ND	ND-3.12
	K	ND-1.31		ND		ND	ND

*Not detected

값으로 전체 재활용과정에서의 특성 변화를 파악한 것이다. 따라서, 시료채취 여건상 한 시료가 재활용 공정을 거치면서 변화되는 특성을 정확히 나타낼 수는 없으나 여러 업체의 시료를 분석하여 범위 값으로 제시한 결과이므로 이들 결과로부터 변화 경향을 파악하는 데는 큰 무리가 없을 것으로 판단된다.

유가금속 항목 중 몰리브덴 함량은 제품의 순도 및 기능성을 좌우하는 피독물질인 탄소와 황성분과는 달리 폐촉매(1.19~8.61 wt%)에서 배소물(2.64~2.94 wt%)로, 배소물에서 MoO₃ 산화물(30.97~33.77 wt%)로 재활용 과정을 거치면서 증가하였고, 바나듐 함량도 폐촉매(불검출~4.37 wt%)에서 배소물(1.20~6.40 wt%), 그리고 V₂O₅ 산화물(5.81~16.90 wt%)로 재활용 과정을 거치면서 증가됨을 볼 수 있다(Table 4).

중금속 항목 중 Pb는 대부분의 시료에서 검출되

지 않았으며, Cu는 폐촉매(모두 불검출), 배소물(불검출~1.16 mg/l), 그리고 MoO₃ 산화물(1.34~13.73 mg/l)로 재활용 과정을 거치면서 증가하였다. 비소도 폐촉매(불검출~0.83 mg/l) 보다 배소물(불검출~16.77 mg/l)과 산화물(0.02~0.13 mg/l, 불검출~2.66 mg/l)에서 더 높게 검출되었다. 반면에, 유분은 폐촉매에서 0.01~14.03 wt%를 나타내었으나 배소물에서 0.1 wt% 이하, 산화물에서 0.18 wt% 이하로 재활용이나 배소과정을 거치면서 크게 감소하였다(Table 4).

피독물질 및 미량물질 항목 중 탄소는 폐촉매의 경우 0.33~76.08 wt%를 나타내었는데 특히 중질유 분해공정 폐촉매가 상대적으로 높게 나타났으며, 배소물과 산화물에서는 폐촉매보다 감소된 20 wt% 미만을 나타내었다. 대표적인 피독물질인 황은 중질유 분해공정 폐촉매에서 5.00~22.00 wt%를 나타내었으

며, 배소물에서는 8 wt% 미만으로 줄었다가, 산화물에서는 0.22 wt% 이하로 더욱 감소하였다(Table 4).

5. 관리방안 제언

국내적으로나 국제적으로 폐촉매 자원거래 시장에서는 거래가 활성화되어 있으나 폐기물관리법 상 재활용을 위한 관련 법적근거가 없어 재활용이 불법으로 취급되고 있는 현실적인 상황에서 폐촉매의 재활용 활성화를 위한 제도적 관리방안으로 최종생성물과 중간생성물의 관리기준 마련이 필요할 것으로 사료된다. 최종생성물 중 시멘트 제품 및 콘크리트 레미콘 원료의 경우에는 환경마크나 GR기준 등의 관련 법적기준에 근거하여 관리되고 있어 별도의 관리기준 마련이 필요하지 않을 것으로 판단된다. 시멘트 제품의 경우 폐촉매류 외에도 기타 다른 폐기물이 원료로 반입되고 있기 때문에 시멘트 원료로 반입되는 폐기물의 반입기준에 따라 관리되는 것이 필요하다. 또한, 유기금속 제품의 경우에도 제품으로서 수요와 공급에 의해 거래가 이루어지므로 별도의 관리기준 마련이 필요하지 않을 것으로 판단된다. 즉, 유기금속 순도기준의 경우 시장에서 유기금속 순도에 따라 가격차등화가 이루어지고 있으며, 철저하게 시장논리에 의해 수요자 요구조건에 따라 제품이 공급되고 있어 별도의 기준설정은 불필요하기 때문이다.

폐촉매를 이용하여 재생촉매제품을 생산하는 경우에도 수요자가 한정되어 있기 때문에 별도의 관리기준이 설정되지 않는다 하더라도 현재로서는 큰 문제가 없을 것으로 판단된다. 다만, 향후 재생촉매제품 생산이 활성화되고 다수의 수요자를 대상으로 제품으로 유통된다고 할 경우 재생촉매제품에 대한 기준설정이 추가적으로 필요할 것으로 판단된다. 그렇지만 현재 재생촉매제품에 대한 환경마크 및 GR 기준 등이 설정되어 있지 않다. 이는 재생촉매제품에 대한 수요가 없으며, 재생촉매제품 생산자와 한정된 수요자 사이에서 상호 요구조건을 충족시키면서 거래가 되고 있기 때문이다. 유기금속제품 및 촉매제품, 화학제품의 원료가 되는 산화물의 경우에도 이미 시장에서 유가로 거래되는 원료물질이기 때문에 별도의 기준설정은 필요 없을 것으로 판단된다.

그러나, 재활용 중간생성물로 여길 수 있는 배소물의 경우에 한하여 별도의 기준설정이 필요할 것으로 판단된다. 촉매재생제품 및 재생원료의 기준과 관

련하여 분말형태의 재활용생성물의 경우에는 운반 및 보관과정에서 비산의 문제가 발생하기 때문에 밀봉포장의 조건설정이 필요하다. 분말 및 액상형태의 폐촉매가 재활용업체로 반입될 경우에도 재활용업체의 보관조건에서 비산방지 등의 기준에 대한 강조가 필요하다. 본 연구결과에 의하면 증질유 분해공정에서 사용된 폐촉매는 5% 이상의 유분을 함유하고 있었다. 폐기물관리법 시행령 별표1에 의하면, 유분을 5% 이상 함유할 경우 폐식용유, 폐흡수제 및 폐흡착제를 제외하고는 폐유로 분류하도록 하고 있다. 그러므로 증질유분해공정에서 사용된 폐촉매는 폐기물관리법의 분류상 폐유로 분류되어 폐유의 재활용기준을 적용받아야 하는 문제가 발생한다. 따라서 폐유로 분류되지 않는 폐기물 항목에 폐촉매도 포함되도록 할 필요가 있다.

V. 결 론

본 연구는 폐촉매가 안전하게 재활용 될 수 있도록 폐촉매와 이의 재활용 과정에서 생성되는 중간생성물의 특성을 분석하여 향후 적정 품질기준안 마련 등의 정책적 제도마련을 위한 기초자료로 제시하고자 수행되었으며, 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 유기금속 항목 중 몰리브덴 함량은 폐촉매(1.19~8.61wt%)에서 배소물(2.64~2.94 wt%), 그리고 MoO₃ 산화물(30.97~33.77 wt%)로 재활용 과정을 거치면서 증가하였다. 바나듐 함량도 폐촉매(불검출~4.37 wt%)에서 배소물(1.20~6.40 wt%), 그리고 V₂O₅ 산화물(5.81~16.90 wt%)로 재활용 과정을 거치면서 증가하였다.

2. 중금속 용출시험 결과 Pb는 대부분의 시료에서 검출되지 않았으며, Cu는 폐촉매(모두 불검출), 배소물(불검출~1.16 mg/l), 그리고 MoO₃ 산화물(1.34~13.73 mg/l)로 재활용 과정을 거치면서 증가하였다. 비소도 폐촉매(불검출~0.83 mg/l) 보다 배소물(불검출~16.77 mg/l)과 산화물(0.02~0.13 mg/l, 불검출~2.66 mg/l)에서 더 높게 검출되었다.

3. 유분은 폐촉매에서 0.01~14.03 wt%를 나타내었으나 배소물에서 0.1 wt% 이하, 산화물에서 0.18 wt% 이하로 크게 감소하였다.

4. 피독물질인 탄소는 폐촉매의 경우 0.33~76.08 wt%를 나타내었으며, 배소물과 산화물에서는 폐촉매 보

다 감소된 20 wt% 미만을 나타내었다. 또 다른 피독물질인 황은 중질유분해공정 폐촉매에서 5.00~22.00 wt%를 나타내었으며, 배소물에서는 8 wt% 미만으로 감소하였다가, 산화물에서는 0.22 wt% 이하로 더욱 감소하였다.

5. 폐촉매의 재활용 활성화를 위한 적절한 관리방안으로 재활용 중간생성물에 관한 품질기준을 마련할 필요가 있으며, 이에 본 연구결과는 품질기준 제정을 위한 유용한 기초자료로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Kim IS, Han JH, Moon SH. Regeneration of nickel-tungsten hydrotreating catalysts. *Hwahak Konghak*. 1993; 31(4): 483-491.
2. Kim DS, Park YS. Color removal of rhodamine B by photoelectrocatalytic process using immobilized TiO₂. *J Env Hlth Sci*. 2008; 34(3): 226-232.
3. Jeon SK, Yang JG, Kim JH, Lee SS. Separation and recovery of Ce, Nd and V from spent FCC catalyst. *J of Kor Ind & Eng Chem*. 1997; 8(4): 679-684.
4. Lee HY, Kim JS. Recycling status of waste catalyst from petrochemical industry. *Mater Madang*. 2002; 15(6): 17-24.
5. Ministry of Env. : Generation and Treatment Status of Solid Waste in Nationwide; 2002-2007.
6. EPA : Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. Method 3051A; 1998.
7. Ministry of Env. : Solid Waste Standard Methods; 2008.
8. Industrial Waste Recycling Agency · Korean Institute of Resources Recycling: 2004 Recycling White Book; 2004.
9. Jeon JK, Park YK, Kim JS. Regeneration of spent nickel hydrogenation. *Kor Inst Resources Recycling*. 2004; 13(3): 27-36.
10. Kim JH, Yang JG, Lee SS. Recovery of valuable metals from the desulfurising spent catalyst used in domestic petrochemical industry. *Kor Inst Resources Recycling*. 1995; 4(3): 2-9.