

# 자선에 의한 폐기 Fluidized Cracking Catalyst 재활용 방안에 관한 기초 연구

## A Basic Study for the Recycling of Spent Fluidized Cracking Catalyst by Magnetic Separation Method

이진숙 · 김동수 · 반봉찬\*

이화여자대학교 환경학과, \*순천대학교 재료·금속공학과

### 1. 서론

중질유를 경질유화하는 과정에서 사용되는 FCC(Fluidized Catalytic Cracking, 유동촉매분해)공정의 FCC폐촉매는 유류산업의 발달로 인해 그 발생량이 증가하는 추세에 있다.<sup>1)</sup> FCC 폐촉매는 중금속의 함유량이 상대적으로 낮아(약 3,000~8,000ppm) 중금속의 용출에 의한 환경오염 문제는 크게 문제가 되지 않지만, 매립지의 부족과 매립비용 상승으로 인하여 매립이 점차 곤란해지고 있어, FCC 폐촉매의 재활용 부분은 연구되어야 할 중요한 과제이다. FCC 폐촉매에 불순물로 함유되어 있는 Fe, Ni, V 등 금속의 부착 정도에 따른 분리와 신촉매의 회수에 가장 효과적이면서도 경제적이라고 판단되는 자력선별법을 사용하였다. 자성을 띤 금속 광물의 선광법은 현재 자력선광법에 의존하고 있는 실정으로서 이 방법에 사용되는 자력선별기는 설치 경비가 많이 든다는 단점이 있으나, 선별효율이 높고 생산성과 관리적인 측면에서 장점을 갖추고 있다.<sup>2-4)</sup> 자력 선별법은 영구자석을 이용하여 금속 함량이 높은 촉매와 낮은 촉매를 분리하여 재활용하는 원리로 수익성에 맞추어 자석의 힘을 조정하고 촉매를 선별하여 시스템 내로 재순환 시키면, 새로운 촉매 투입율을 낮출 수 있거나 시스템 내의 금속 함량을 낮출 수 있고 원하는 촉매 활성도나 선택도로 공정을 조절하는 등의 효과를 얻을 수 있다.<sup>5-6)</sup>

따라서 본 연구에서는 폐촉매에 부착된 Fe, Ni, V 등 금속의 물리화학적 성질에 따라 직접, 혹은 800°C로 산화 가열한 후, 자력 선별효과의 영향에 대해 고찰하고 불순물 분리기구에 대한 연구를 수행하였다.

### 2. 시료 및 실험방법

#### 2.1. 시료의 특성

실험에 사용한 폐FCC 촉매는 Rate earth가 0.8, Na<sub>2</sub>O는 0.25, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 33.5, 그리고 Y-zeolite가 65.4 wt%를 구성하고 있으며, 총면적은 280m<sup>2</sup>/g이고 평균 입경은 약 69 $\mu$ m인 물리적 특성을 가지고 있었다. 이러한 폐촉매를 800°C에서 1시간 산화시킨 시료와 비산화 시료로 구분하여 실험에 사용하였다.

#### 2.2. 자력선별실험방법

자력선별기는 Lab. scale의 볼륨 조절형 고구배 자력선별기로 자기장내에 설치된 매트릭스는 47W×200L 크기의 스크린 9장, 6.3 $\Phi$ 볼을 사용하였다. 시료의 투입 방식은 위에서 투입하는 고정 방식이다. 투입 속도는 10g/min로 하였으며, 스크린 매트릭스 실험에서는 각각 500g의 시료를 선별기 몸체에 채워 넣고 3A일 때 5000gauss, 6A일 때 8000gauss, 8A일 때 12000gauss에서 실시하였다. 볼형 매트릭스는 각각의 시료를 각각 200g을 준비하여 스크린 실험과 동일하게 실시하였다.

자력선별 후, Fe, V, Ni 분석에 있어서, Microwave digestion system(Milestone-1200, MEGA)을 이용하여 폐촉매를 염산에 전처리 하였으며, ICP(Model Elan 5000, Perkinelmer Inc.)를 이용하여 분석하였다. 스크린과 볼 매트릭스법을 사용하여 비산화 FCC 폐촉매, 산화된 FCC 폐촉매에 대하여 자력선별된 시료들의 EDX(Link Pentafet 5373, Oxford Group)를 측정하였다.

2차 자력선별실험에서 시료는 산화 폐촉매와 비산화 FCC 폐촉매를 각각 200g을 사용하였으며, 스크린과 볼 매트릭스를 이용하여 12000gauss인 8A로 고정시킨 후 선별하였다.

3차 자력선별실험에 사용된 자력선별기는 H-Type의 Nd-Magnetic 드럼분리기(HMDS-38420, 대보마그네틱)(Fig. 1)로 드럼의 크기는  $\Phi 380 \times 420L$ 이다. 시료의 처리량은  $28m^3/hr$ (비중 1.6기준)이며, 투입 부분에 진공피더를 설치하였다. 진동피더(F-11B)는 일체형으로 크기는  $200W \times 750L$ 이었으며, 시료의 처리량은  $4m^3/hr$ (비중 1.6기준)이었다. 자력선별기의 자장은 12000gauss이고, 투입 방식은 진동식 이송 방식을 적용하였다. 비산화 시료는 1회에 5000g씩 투입하였으며, 자력 선별기의 드럼 속도는 20~50rpm으로, 이동 속도는 40~70g/min으로 변화시키면서 실험하였다. 산화된 시료는 1회에 1000g씩 투입하였으며 기타 실험 절차는 비산화 시료의 자력선별 실험과 동일하게 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 1차 자력선별 실험결과

Fig. 1는 산화된 FCC 폐촉매와 비산화 FCC 폐촉매에 대하여 스크린과 볼 매트릭스로 하여 자장의 세기에 따라 자력 선별된 양을 나타낸 것으로 스크린보다 볼 매트릭스를 사용하였을 때가 자력선별이 많이 되었다. 이는 볼매트릭스법의 충진율이 더 높기 때문으로 사료된다. 또한, 산화된 FCC 폐촉매보다 비산화 FCC 폐촉매의 경우 자력 선별된 양이 많음을 알 수 있었다.

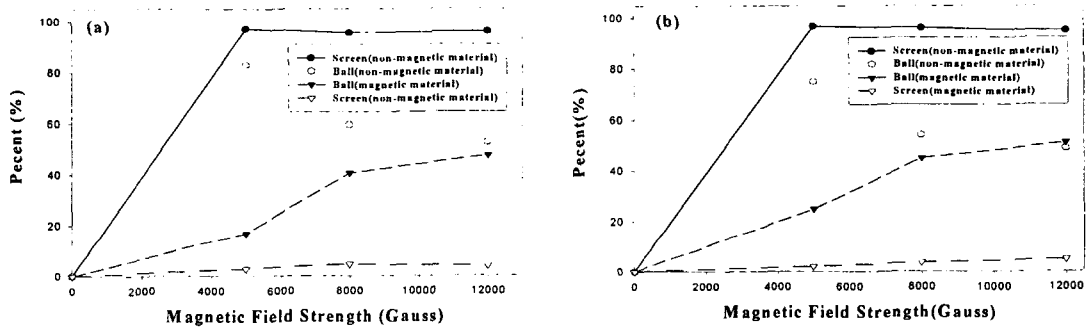


Fig. 1. Change in the magnetic separation efficiencies of oxidized FCC (a) and non-oxidized FCC catalysts (b) according to the magnetic field strength for different matrixes.

Table 1은 자력 선별 후 선별된 시료들을 시료, 매트릭스, 자력의 세기, 자성의 유무의 정도에 따라 전처리를 한 후 ICP로 분석한 결과를 표로 나타낸 것이다. FCC 폐촉매를 산화조건에서 스크린과 볼 매트릭스에서 V, Fe, Ni의 회수량을 조사한 결과, V와 Fe의 경우 스크린과 볼 매트릭스법 모두 감소하고, Ni의 경우 스크린과 볼 매트릭스법이 상반되게 나타나며 그 증가와 감소가 5000~8000gauss에서 급격히 일어나고 있다. 산화된 매트릭스 종류에 의한 V의 회수량을 관찰하면 스크린과 볼 매트릭스법 모두 감소하고 있다. 그리고 비산화 매트릭스 방법에 따른 V, Fe, Ni의 거동을 살펴보면 스크린에 의해 선별된 시료는 자장에 따라 크게 변화가 없었으며 볼에 의한 선별에서는 V, Fe, Ni 모두 증가하였다. 이는 FCC 폐촉매의 자력선별에 있어서 볼 매트릭스에 의한 회수가 잘 되고, 강자성체인 Fe, Ni에서 FCC 폐촉매에 함유된 원소가 Fe보다는 Ni이 많기 때문에 나타나는 현상이라고 볼 수 있었다. 가장 많이 함유된 V은 비자성체로서 자장의 증가에 큰 영향을 받지 않음을 보여주었다.

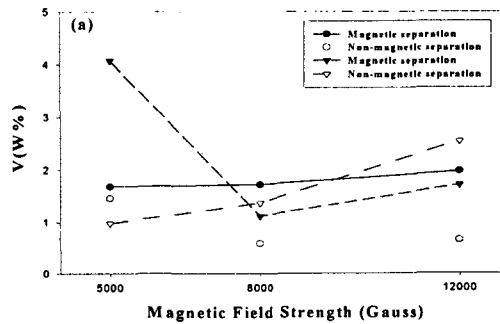
Table 1. Results of magnetic separation under various conditions.

(Unit: mg/g)

Sample	Matrix	Gauss	Magnetism	V.	Fe	Ni	
Calcined wasted FCC Catalyst	Screen matrix	5000	A	33.405	25.829	35.569	
			B	35.756	23.329	33.935	
		8000	A	34.205	24.751	36.287	
			B	31.676	21.150	35.964	
		12000	A	29.285	22.726	43.288	
			B	31.790	20.815	34.434	
	Ball matrix	5000	A	30.271	21.482	38.219	
			B	29.239	19.696	29.029	
		8000	A	28.630	19.860	29.586	
			B	29.477	19.634	29.860	
		12000	A	27.988	18.922	30.093	
			B	29.258	19.562	29.348	
Wasted FCC Catalyst	Screen matrix	5000	A	30.927	23.384	32.701	
			B	26.467	17.090	24.505	
		8000	A	26.658	20.035	27.401	
			B	24.655	15.773	22.011	
		12000	A	28.098	20.225	29.680	
			B	24.922	15.971	23.064	
	Ball matrix	5000	A	24.244	16.138	23.692	
			B	24.895	15.818	21.498	
		8000	A	26.864	17.702	25.640	
			B	26.674	17.086	23.388	
		12000	A	27.549	17.986	26.264	
			B	25.113	16.170	22.626	
Sample				Calcined Wasted FCC Catalyst	32.942	21.521	29.997
				Wasted FCC Catalyst	30.235	19.680	28.188

(A: Magnetic, B: Non-magnetic)

스크린과 볼 매트릭스법을 사용하여 산화, 비산화된 FCC 폐촉매에 대하여 자력선별을 실시한 후 시료들의 EDX분석을 하였다. Fig. 2(a)는 산화된 FCC 폐촉매를 볼, 스크린 매트릭스 조건에서 각각 자장의 세기를 변화시킬 때 V의 분리 거동을 나타내고 있는데, 스크린 매트릭스에서는 자성 선별이 자장이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 볼 매트릭스 조건에서는 스크린 매트릭스 조건에서와 반대의 결과를 보였다. Fig. 2(b)는 Fe의 분리 거동을 나타내며, 매트릭스 방법에 관계없이 자장이 증가함에 있어 감소하는 경향을 나타냈다. Fig. 2(c)는 Ni의 분리 거동을 나타내고 있는데, 스크린에서는 자장을 증가함에 따라 자성 선별은 점차 증가하는 경향을 나타내고, 볼 매트릭스에서는 자장이 증가함에 따라 자성 선별이 급격히 하강하는 경향을 나타내고 8000gauss부터는 증가하는 경향을 보였다.



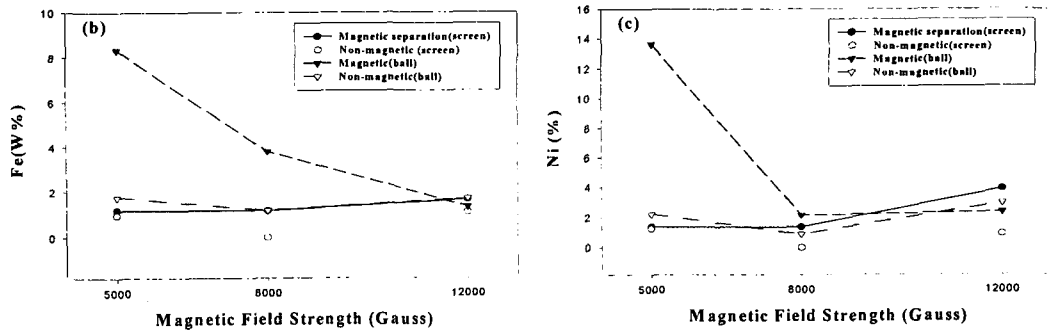


Fig. 2. EDX analysis of V, Fe and Ni after magnetic separation for oxidized FCC catalyst.

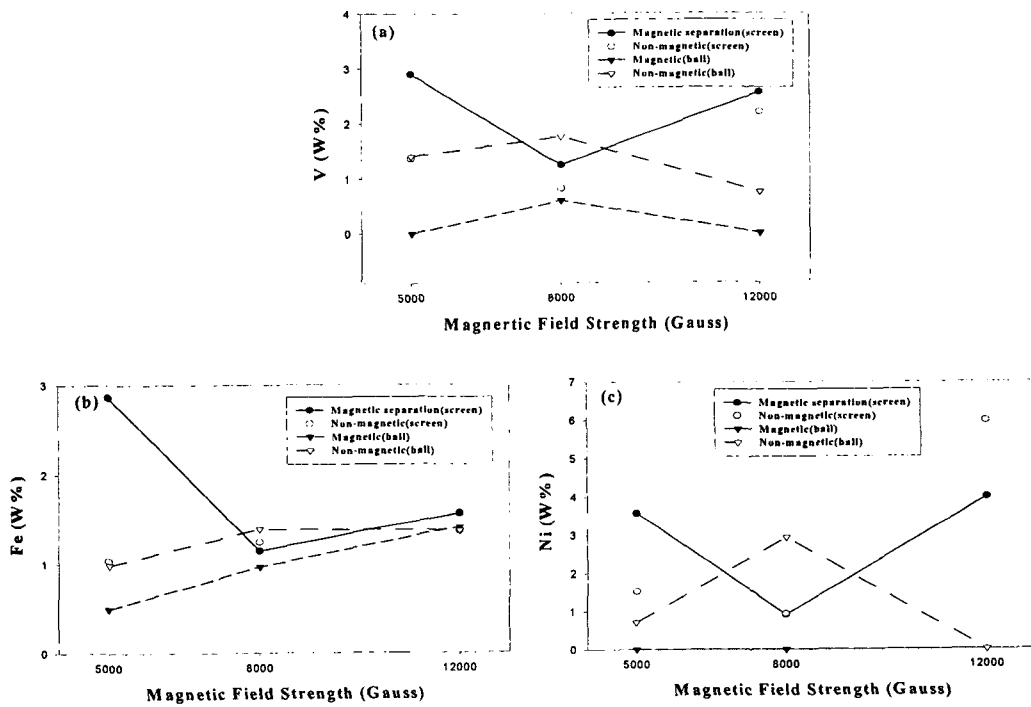


Fig. 3. EDX analysis of V, Fe and Ni after magnetic separation for non-oxidized FCC catalyst.

Fig. 3는 비산화된 시료를 볼, 스크린 매트릭스 조건에서 자장을 변화시킬 때의 V, Fe, Ni의 분리 거동을 나타내었다. V(a)와 Ni(c)의 경우 스크린에서는 자장이 증가함에 따라 자성 선별과 비자성 선별이 각각 감소하였다가 8000gauss부터는 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 볼에서는 스크린의 경우와 상반되게 8000gauss까지 증가하였다가 점차 감소하는 경향을 나타냈다. Fe(b)은 스크린은 자장을 증가함에 따라 자성 선별은 급격히 감소하였다가 8000gauss부터는 점차 증가하는 경향을 보였으며, 비자성 선별은 점차 증가하는 경향을 보였다. 볼의 경우 자성 선별과 비자성 선별에 관계없이 모두 자장을 증가함에 따라 점차 증가하는 경향을 보였다.

### 3.2. 2차 자력선별 실험결과

Table 2는 12000gauss에서 스크린과 볼 매트릭스법을 사용하여 FCC 폐촉매, 산화된 FCC 폐촉매의 자력선별 결과를 나타내었다. 선별된 시료의 양은 퍼센트 비율을 사용하였다.

Table 2. Results of magnetic separation under 12000gauss.

Sample Terms	Wasted FCC Catalyst		Calcined Wasted FCC Catalyst	
	Sample No.	(%)	Sample No.	(%)
Screen matrix	I-1(First separation)	4.25	III-1(First separation)	3.15
	I-2(Second separation)	3.35	III-2(Second separation)	3.20
	I-3(Third separation)	3.30	III-3(Third separation)	2.85
	I-4(Fourth separation)	2.55	III-4(Fourth separation)	2.61
	I-5(Fifth separation)	2.40	III-5(Fifth separation)	2.35
	I-6(Rest)	83.95	III-6(Rest)	85.85
Ball matrix	II-1(First separation)	5.10	IV-1(First separation)	5.60
	II-2(Second separation)	5.10	IV-2(Second separation)	4.25
	II-3(Third separation)	3.80	IV-3(Third separation)	4.85
	II-4(Fourth separation)	6.90	IV-4(Fourth separation)	4.35
	II-5(Fifth separation)	4.50	IV-5(Fifth separation)	5.05
	II-6(Rest)	74.60	IV-6(Rest)	75.90

### 3.3. 3차 자력선별 실험결과

Table 3은 산화된 FCC 폐촉매와 FCC 폐촉매를 드럼 속도 20, 25, 30, 40, 50rpm으로 각각 고정시켜 놓고, 시료의 이송 속도를 각각 40, 45, 50, 60, 70g/min으로 변화시켰을 때 선별된 자성 물질의 양과 선별되지 않은 비자성 물질의 양을 (%)로 나타내었다. 각각의 비산화와 산화 FCC 폐촉매는 드럼 속도가 30rpm이고 이송 속도가 40g/min일 때의 가장 많은 양이 선별되었으며, 이송 속도는 느릴 수록 선별 효과가 좋았다.

### 4. 결론

- 1) 산화된 FCC 폐촉매보다 비산화 FCC 폐촉매 시료를 사용하였을 때가 자력선별이 잘되었고, 스크린보다 볼 매트릭스 방법이 선별력이 양호한 것으로 나타났는데 이는 볼 매트릭스의 충전율이 더 높기 때문이다.
- 2) 선별력은 자장의 증가에 따라 증가하는 추세를 보였으며, 볼 매트릭스 방법은 최대 51.10%의 선별력을 가지고 있는 것으로 나타났다.
- 3) 선별된 시료의 XRF 분석 결과, 스크린과 볼 매트릭스법이 거의 비슷한 선별결과를 보였다.
- 4) 산화된 FCC 폐촉매보다 비산화 FCC 폐촉매가 더 나은 선별 결과를 나타내었다. 드럼속도가 느릴 수록, 그리고 이송속도는 작을 수록 좋은 선별효과를 보였다. 산화 FCC 폐촉매 시료는 자성성분이 거의 산화되었으므로 Fe, V 등 산화물의 선별에는 효과적이거나, 그 양이 매우 적으므로 선별된 양 역시 매우 적었다. 따라서 시료를 산화시켜서 자력 선별하는 방법보다 시료를 그대로 자력 선별하는 방법이 더 나은 결과를 보였다.

### 5. 참고문헌

1. 전성균, 양종규, 김중화, 이성식 : "FCC 폐촉매로부터 Ce, Nd 및 V의 분리 회수 프로세스", J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 8, pp. 679-684 (1997).
2. P.A. Augusto, P. Augusto and T. Castelo-Grande : "Magnetic classification", Minerals Engineering, 15, pp. 35-43 (2001).
3. 이홍길, 이철태 : "고구배 자력선별기에 의한 석탄회로부터의 철분회수", J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 6, pp. 601-609 (1995).
4. C.C. Harvey : "Coal characterization and high gradient magnetic separation studies of coal fines from Paradise Kentucky", Fuel and Energy, 38, p. 295 (1997).
5. G. Iacob and N. Rezlescu : "Experimental observations on the saturation mass in the capture process of an ordered transverse high gradient magnetic separation matrix", Power Technology, 97, pp. 233-236 (1998).
6. J. Svoboda : "A realistic description of the precess of high-gradient magnetic separation", Minerals Engineering, 14, pp. 1493-1503 (2001).