

廢 酸化鐵觸媒로부터 마그네타이트의 磁力選別에 관한 研究

玄鍾泳 · *李孝淑 · 李雨澈 · 蔡泳培

韓國地質資源研究院, 資源活用研究部

A Study on the Magnetic Separation of Magnetite from Spent Iron-oxide Catalyst

Jong Yeong Hyun, *Hyo Sook Lee, Woo Chul Lee and Young Bae Chae

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Yusong-ku, Taejeon 305-350, Korea

요 약

스틸렌 모노머 합성반응에서 발생하는 폐산화철 촉매로부터 마그네타이트의 품위향상을 위하여 500 gauss와 1800 gauss에서 습식 자력선별을 행하였다. 폐산화철 촉매는 주로 마그네타이트(Fe_3O_4)와 세리아(CeO_2) 및 가용성염(K_2O , MoO_3)으로 이루어졌다. 습식 자력선별에 의한 폐촉매중 자력산물의 회수율은 99% 이상이었으며, 마그네타이트 품위는 자력선별 전 70%에서 80%로 향상되었다. 이는 자력선별의 효과보다는 수세효과에 의한 가용성분인 K, Mo 염이 제거되었기 때문이다. 자력산물 중 불순물은 주로 미세한 세리아이며 마그네타이트와 단체분리가 되지 않았다.

주제어: 산화철, 폐촉매, 마그네타이트, 자력선별

ABSTRACT

Magnetic separation was carried out in order to improve the magnetite grade of the spent iron oxide catalyst, that was composed with magnetite, ceria and soluble alkaline salt. The recovery of magnetite from the spent iron oxide catalyst was over 99%, and the magnetite contents was upgraded to about 80 % from 70% via wet type magnetic separation at 500 Gauss. This improvement was due to the removal of alkaline salt by water instead of the magnetic separation.

Key words: iron oxide catalyst, magnetite, magnetic separation.

1. 서 론

스티로폴의 원료인 스티렌 모노머를 에틸벤젠으로 부터 제조하는 반응은 탈수소 환원반응으로 산화철 촉매가 사용된다.¹⁾ 산화철 촉매의 조성은 70% 이상이 헤마타이트($\alpha-Fe_2O_3$)이며 촉매반응에서 발생하는 수소에 의해 마그네타이트(Fe_3O_4)로 환원되고 헤마타이트가 대부분 마그네타이트로 변하면 촉매 수명은 끝이 나서 폐촉매가 발생된다. 산화철촉매의 수명은 1~2년으로 국내에서 발생하는 폐산화철 촉매량은 연간 500~800톤으로 이는 2중폐기물로 매립하고 있다.

산화철 중에서 마그네타이트는 무기계 흑색 안료로 부가가치가 높으며, 특히 고순도 마그네타이트 분말은 흑색잉크 및 자성유체의 원료가 된다.²⁾

따라서 본 연구에서는 매립되는 산화철 폐촉매중의 주조성인 마그네타이트를 분리 선별하여 회수할 목적으로 자력선별을 시도하였다. 일반적으로 광석으로부터 마그네타이트를 분리하는 방법은 비중선별, 부유선별 및 자력선별 등이 있지만, 폐산화철 촉매중 마그네타이트는 입자크기가 매우 미세하여 비중선별이나 부유선별 보다 자력선별이 적합한 방법으로 알려져 있다. 습식자력선별기를 이용한 폐산화철 촉매로부터 폐촉매 입자크기, 자장세기 등을 변화하여 마그네타이트의 품위 향상의 가능성을 조사하였다.

* 2002년 3월 30일 접수, 2002년 5월 16일 수리

* E-mail: hslee@kigam.re.kr

2. 시료 및 실험방법

실험에 사용한 대상시료는 국내 LG 스틸렌모노머 공장으로부터 폐기된 산화철 폐촉매로서 화학조성은 Table 1 과 같다. Table 1 에서 보는 바와 같이 Fe가 50.8% 함유되어 있으며, 모두 마그네타이트 조성으로 환산하면 70.2%가 된다.

본 실험에 사용한 산화철 폐촉매의 특성은 XRD (Shimadzu PW1700), SEM(Hitachi, S-4100), VSM(LDJ 9500), Particle Size Analyser(Malvern, Mastersizer 2000) 등을 사용하여 조사하였고, 실험에 사용한 습식자력선별기는 Eries Magnetics사(3K-41-11)이었다.

폐촉매의 산화철과 그밖의 광물학적 조성을 X-선 회절분석하여 Fig. 1 과 같은 결과를 얻었다. XRD 분석 결과에서 알 수 있는 바와 같이 산화철은 마그네타이트(Fe_3O_4) 상태로 존재하였고 또다른 광물은 세리아(CeO_2)뿐이었으며 그밖의 광물 조성은 미량의 성분들로 XRD 결과에서는 확인할 수 없었다.

따라서 산화철 폐촉매중 마그네타이트는 강자성이고, 세리아는 비자성이기 때문에 폐촉매를 구성하는 물질의 자성에 대한 차이를 이용하여 자력선별을 시도하였다. 또한 성분분석에서 알 수 있는 바와 같이 폐촉매중에는 다량의 용해성 성분이 존재하였기 때문에 이들 성분도

Table 1. Chemical compositions of spent iron oxide catalyst from styrene monomer production process

Elements	Fe(Fe_3O_4)	Ce	Ca	K	Mg	Mo
Contents (%)	50.8(70.2)	7.55	1.40	6.22	1.14	1.44

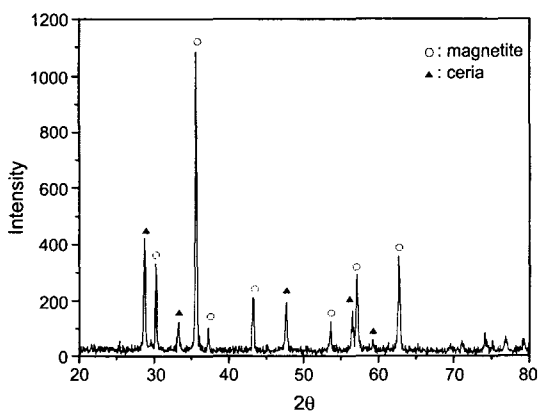


Fig. 1. XRD pattern of the spent catalyst from styrene monomer production process.

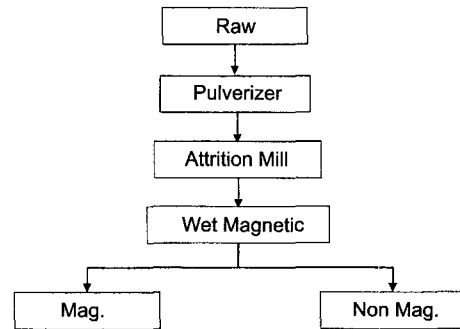
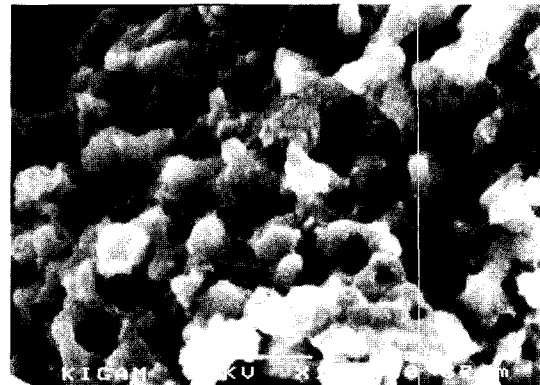


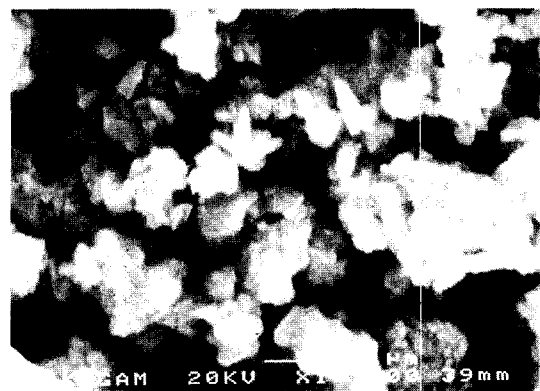
Fig. 2. Flowchart of magnetic separation of the spent iron oxide catalyst.

자력선별과정에서 동시에 제거하기 위하여 습식자력선별 방법을 채택하여 마그네타이트의 분리선별이 가능한지를 조사하였다.

Fig. 2 는 폐촉매로부터 마그네타이트의 습식자력선별한 폐촉매의 처리공정도를 보인 것이다. 그림에서 볼 수



(a) pellet



(b) powder

Fig. 3. SEM photos of the spent iron oxide catalyst.

있는 바와 같이, 폐촉매 시료를 pulverizer로 1차 분쇄한 후 attrition mill을 사용하여 2차 분쇄하였고, 분쇄산물의 입도를 분쇄시간으로 조절하였다. 입도가 조절된 산물에 대해서는 Erics Magnetics사의 습식자력선별기를 사용하여 자장의 세기를 500 gauss와 1800 gauss로 변화시켜 자력선별을 행하여 분리한 자성산물과 비자성산물의 화학분석과 X-선회절분석을 행하였다.

Fig. 3은 폐촉매의 pellet 형태(a)와 분말 상태(b)의

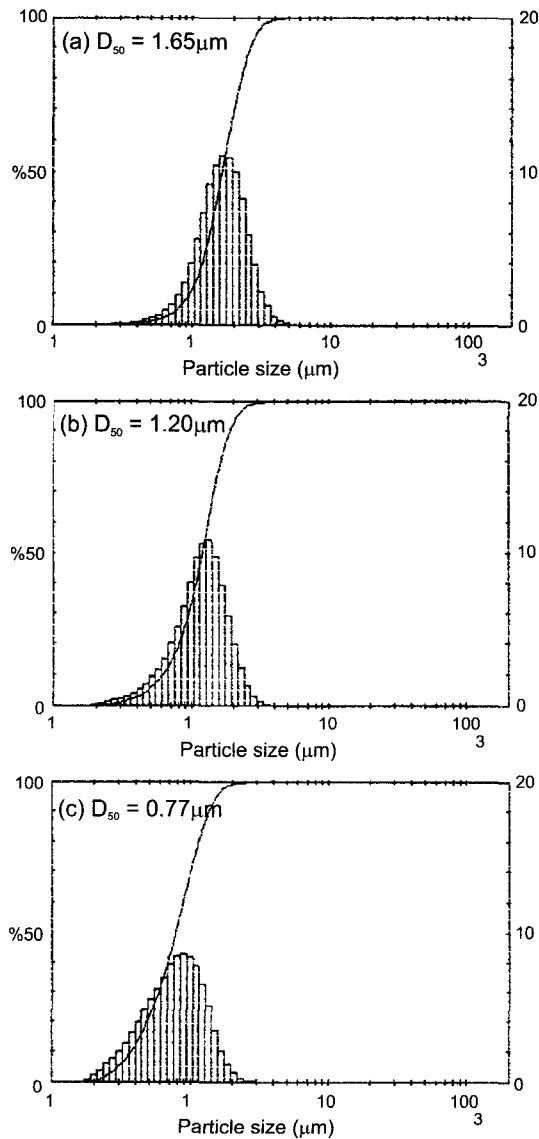


Fig. 4. Particle size distribution of each products grinded by attrition mill.

SEM 사진이다. 스틸렌 모노머합성반응에 사용된 pellet 형태의 폐촉매 단면(a)은 개개의 입자가 단체로 분리되지 않고 연결되어 Gel형태의 구조로 되어 있고, 1~2 μm의 입자 표면에 0.01~0.03 μm의 미립자가 부착되어 있는 특징을 나타내었다. (b)는 pellet상의 폐촉매를 pulverizer로 1차 분쇄하였을 때의 SEM 사진이다. 폐촉매는 pellet형태와는 다르게 길이 1 μm, 넓이 0.3~0.5 μm의 입자크기로 분쇄되었으며, 분쇄된 입자 표면에 역시 확인할 수는 없었지만 미세입자가 여전히 붙어 있는 것이 확인되었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 입도에 따른 영향

폐촉매의 습식자력선별에서 입자의 크기가 미치는 영향을 알아보기 위하여 시료의 분쇄조건을 Attrition Milling에서 시간 30분, 1시간, 및 2시간동안 변화시켜 얻은 시료, 즉 case 10($D_{50}=1.65 \mu\text{m}$, $D_{90}=2.59 \mu\text{m}$, top size= $5.29 \mu\text{m}$), case 11($D_{50}=1.20 \mu\text{m}$, $D_{90}=1.91 \mu\text{m}$, top size= $3.49 \mu\text{m}$), case 12($D_{50}=0.77 \mu\text{m}$, $D_{90}=1.35 \mu\text{m}$, top size= $2.83 \mu\text{m}$)와 같이 평균입자크기가 다른 3 종류의 시료에 대하여 본 실험에 사용한 습식자력선별기로서 조절할 수 있는 가장 낮은 자장 세기인 500 gauss로 고정하고 습식자력선별을 실시하였다. 세 종류 시료들의 입도변화는 Fig. 4와 같고, 자력선별의 결과를 Table 2에 나타내었다. 선별된 산물의 XRD결과는 Fig. 5에 나타내었고, 자력산물의 주요 화학성분분석 결과는 Table 3에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이, 입자 크기에 관계없이 자성 산물은 모두 99.7 wt.% 이상이었고 비자성으로 분리된 산물은 0.3% 이하로 극히 소량이었다. 시료의 화학조성(Table 1)과 SEM사진(Fig. 3)에서 본 바와 같이 시료는 크게 산화철, 세리아 및 가용 성분으로 분류되는데 산화철의 대부분이 자성산물로 얻어졌으며 비자성 물질인 세리아가 미세립으로 단체분리가 이루어지지 않고 대부분 자성물질에 따라 간 것으로 생각된다.

Table 2. Weight distribution of magnetic and non-magnetic products separated by wet magnetic separation from the spent catalyst with different particle sizes

	$D_{50}=1.65 \mu\text{m}$	$D_{50}=1.20 \mu\text{m}$	$D_{50}=0.77 \mu\text{m}$
Mag. wt %	99.7	99.8	99.7
Non-Mag. wt %	0.3	0.2	0.3

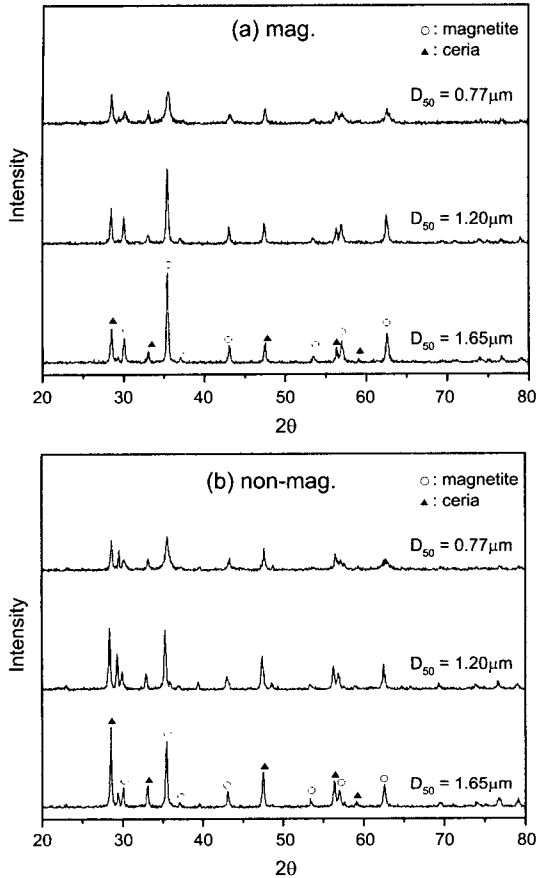


Fig. 5. XRD pattern of the magnetic and non-magnetic products from spent iron oxide catalyst by wet-magnetic separation.

Table 3. Chemical compositions of magnetic product separated from spent catalyst by wet magnetic separation

%	Fe(Fe_3O_4)	Ce	Ca	K	Mg	Mo
$D_{50}=1.65 \mu\text{m}$	58.1(80.6)	8.44	1.69	0.10	1.33	0.042
$D_{50}=1.20 \mu\text{m}$	58.2(80.8)	7.88	1.71	0.09	1.33	0.036
$D_{50}=0.77 \mu\text{m}$	56.3(78.1)	7.12	1.54	0.05	1.23	0.044

또한 자성산물과 비자성 산물의 XRD 분석 결과(Fig. 5)를 보고 알 수 있는 바와 같이, 자성산물은 main peak가 마그네타이트이고 일부 세리아도 혼합되어 있었으며, 비자성산물은 main peak가 세리아이며 동시에 마그네타이트의 peak도 확인할 수 있었다. 한편 자성산물이나 비자성 산물 모두 입자가 미세해짐에 따라 main

peak intensity가 감소되면서 반가폭이 넓어지는 것 이외에는 입자의 크기에 따른 자력선별효과는 거의 없었다.

그러나 자성산물의 화학조성분석 결과(Table 3)에 의하면 입자의 평균크기가 $D_{50}=1.65 \mu\text{m}$ 와 $D_{50}=1.20 \mu\text{m}$ 인 시료의 마그네타이트함량은 80.6%로 $D_{50}=0.77 \mu\text{m}$ 인 시료의 마그네타이트 함량 78.1% 보다 조금 높은 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 시료의 평균입도가 미세할수록 자력선별에서 비자성물질이 자성산물에 혼입되어 선별의 효율을 좋지 않게 하는 것으로 생각된다. 그러므로 산화철 폐촉매중의 마그네타이트와 미세립의 세리아를 분리하기 위하여 평균입도크기 $D_{50}=0.77 \sim 1.65 \mu\text{m}$ 범위로 미립화하여 습식자력선별을 실시한 바 자력산물이 99.7% 이상 회수되었고, 회수율은 입도에 거의 영향이 없었다. 그러나 입도가 미세 할 수록 자력선별에서 비자성물질이 자성산물에 혼입되어 선별의 효율은 좋지 않았다. 자력산물의 마그네타이트 함량은 자력선별 전 70%에서 선별후 80%로 조금 향상되었으나 이는 폐촉매중 가용성물질인 K_2O 과 MoO_3 가 용해되었기 때문으로 여겨진다.

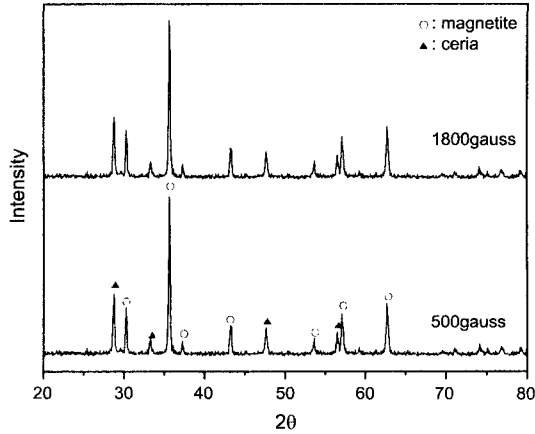
3.2. 자장 세기에 따른 영향

폐촉매의 습식자력선별에서 자장의 세기가 미치는 영향을 알아보기 위하여 분쇄산물의 입도를 $D_{50}=0.77 \mu\text{m}$, $D_{90}=1.35 \mu\text{m}$, top size= $2.83 \mu\text{m}$ 로 고정하고 자장의 세기를 500 gauss, 1800 gauss로 조절하여 습식자력선별을 행하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 선별산물의 XRD 분석 결과는 Fig. 6에, 화학성분분석 결과는 Table 5에 각각 나타내었다.

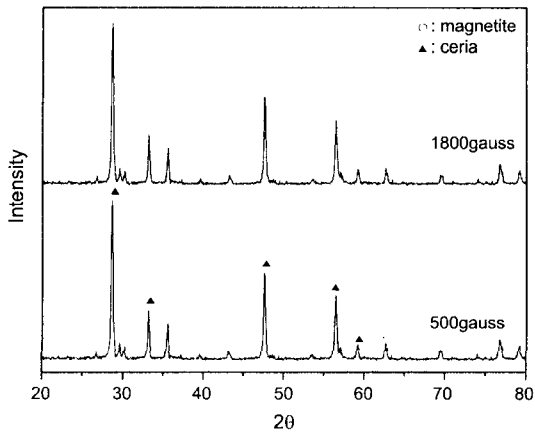
Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 500 gauss의 자장에서는 자력산물의 중량이 99.7%이었고, 1800 gauss에서는 99.9%의 자력산물을 얻었다. 자성산물과 비자성산물의 XRD 분석 결과, 자성 산물은 main peak가 마그네타이트임을 보여주고 세리아도 일부 혼합되어 있었다. 비자성 산물의 XRD분석결과 main peak가 세리아이며 마그네타이트의 peak도 일부 보였다. 자장세기의

Table 4. Weight distribution of magnetic and non-magnetic products (wt.%)

	500 gauss	1800 gauss
Magnetic, wt.%	99.7	99.9
Non-Magnetic, wt.%	0.3	0.1



(a) magnetic product



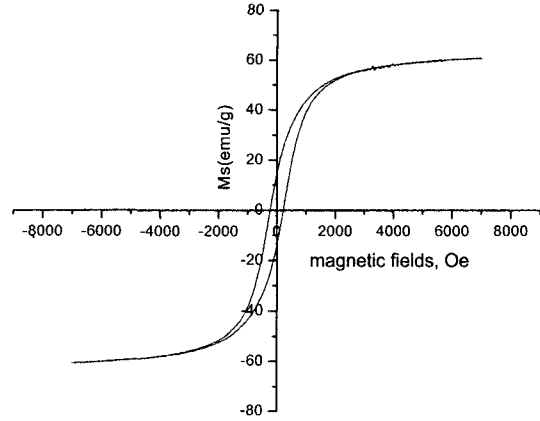
(b) non-magnetic product

Fig. 6. XRD pattern of magnetic and non-magnetic products of the spent catalyst.

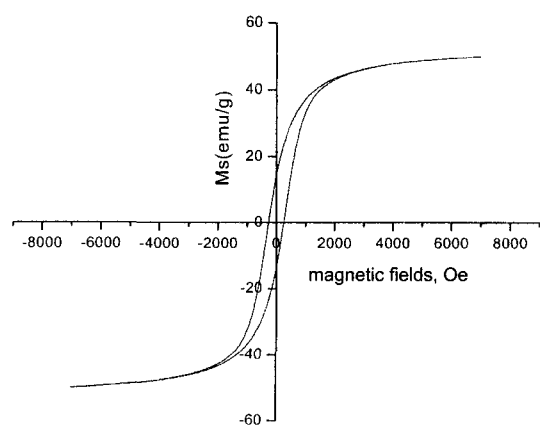
Table 5. Chemical compositions of magnetic product separated from spent catalyst according to the magnetic fields

%	Fe(Fe_3O_4)	Ce	Ca	K	Mg	Mo
500 Gauss	58.1(80.6)	8.44	1.69	0.10	1.33	0.042
1800 Gauss	57.6(79.0)	8.24	1.59	0.08	1.28	0.044

변화에 따라 습식자력선별에 의한 자성 산물의 화학 분석 결과, 500 gauss에서 회수한 산물의 마그네타이트 품위는 80.6%로, 1800 gauss에서 얻은 산물의 마그네타이트 함량 79.0%로서 거의 차이가 없었다. 이와 같은 결과는 습식자력선별의 500 gauss의 자기장에서 자성물질과 비자성물질의 물리적 단체 분리가 어렵고, 자기장이



(a) magnetic product



(b) non-magnetic product

Fig. 7. Magnetic hysteresis curve of magnetic and non-magnetic products from the spent catalyst by wet magnetic separation.

1800 gauss로 세지면 더욱 자력선별의 효과를 얻기 어렵다는 것을 보여주고 있다.

또한 500 gauss에서 얻은 자성산물과 비자성산물의 자기적 특성을 VSM 으로 측정된 결과는 Fig. 7 과 같다. Fig. 7 에서 보는 바와 같이 자성산물의 포화자화는 60.1 emu/g이고 보자력은 229.9 Oe이었으며, 비자성 산물의 포화자화는 48.9 emu/g이고 보자력은 267.9 Oe 으로 자력선별전 폐촉매의 포화자화 59.4 emu/g³에 비해 자성산물의 포화자화값은 미비한 증가가 있었을 뿐이었다. 그러나 자성산물과 비자성산물의 자기적 특성을 비교하면, 자성산물의 경우 포화자화는 높았지만 보자력은 비자성산물이 약간 큰 값을 얻었다. 자성산물의 포화자화가 높은 이유는 마그네타이트의 품위가 높기 때

문이라고 생각되고, 보자력의 차이는 비자성산물중 미세립 세리아가 자기 이방성을 크게 하여 보자력이 증가된 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구는 스티로폴의 원료인 스티렌 모노머 합성반응에서 사용하고 폐기되는 산화철 촉매로부터 폐촉매중에 함유된 마그네타이트의 품위를 향상시키기 위하여 습식자력선별을 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

산화철 폐촉매중의 마그네타이트와 미세립의 세리아를 분리하기 위하여 평균입도크기 $D_{50}=0.77\sim 1.65\ \mu\text{m}$ 범위로 미립화하여 습식자력선별을 실시한 바, 자력산물이 99.7% 이상 회수되었고 회수율은 입도에 거의 무관하였다. 자력산물의 마그네타이트 품위는 자력선별 전 70%에서 선별후 80%로 향상되었으나 이는 폐촉매중 가용성물질인 K_2O 과 MoO_3 가 용해하여 마그네타이트 품위향상의 원인이 되었다.

자장의 세기를 500 gauss와 1800 gauss에서 회수한 자성산물의 회수율은 각각 99.7%와 99.9%로 자장의 세기가 클수록 선별이 더욱 어려워지며 자장세기에 관

계없이 마그네타이트와 세리아의 선별은 곤란하였다. 또한 500 gauss에서 얻은 자성산물의 포화자화는 60.1 emu/g이고 보자력은 229.9 Oe이었으며, 비자성 산물의 포화자화는 48.9 emu/g이고 보자력은 267.9 Oe을 얻었다.

이상과 같이 폐촉매중에서 마그네타이트와 세리아의 습식자력선별에 의한 분리효과는 없었으며, 습식 자력선별시 물에 의한 수세효과를 볼 수 있었다. 그러므로 폐촉매의 활용은 자력선별보다는 광산폐수와 같은 산성폐수의 중화목적으로 폐촉매를 활용함으로써 폐촉매의 K, Mo, Ca, Mg 등과 같은 가용성분을 제거한다면 후속무기안료나 전자과 차폐제로 활용이 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Mokoto Misono, Kanji Sakata, Fumio Ueda : Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 648-652 (1980).
2. M. E. McHenry, D. E. Laughlin : Acta Mater., 48, 223-238 (2000).
3. Hyo Sook Lee, Young Soon Oh, Woo Chul Lee : J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 10, 3, 23-28 (2001).



玄 鐘 泳

- 1999년 인하대 자원공학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부
- 本學會志 第11卷 第1號 參照



李 孝 淑

- 와세다대학교 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 本學會志 第10卷 第3號 參照



李 雨 澈

- 현재 충남대학교 화학공학과 박사과정
- 本學會志 第10卷 第3號 參照



蔡 泳 培

- 1987년 건국대 화학공학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부
- 本學會志 第11卷 第1號 參照