

산화철 폐촉매를 이용한 NiZn-페라이트의 합성

황 연 · 이효숙* · 이우철**

서울산업대학교 재료공학과, *한국지질자원연구원 자원활용연구부
**충남대학교 화학과

Synthesis of NiZn-Ferrite from Waste Iron Oxide Catalyst

Yeon Hwang, Hyo-Sook Lee* and Woo Chul Lee**

Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of
Technology, Seoul 139-743 Korea

*Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience &
Mineral Resources, Taejon, 305-350 Korea

**Department of Chemistry, Choongnam National University, Taejon, 305-791 Korea

요 약

산업 폐기물로서 전량 매립되고 있는 styrene monomer(SM) 공정에서 발생하는 산화철 폐촉매를 사용하여 NiZn-페라이트를 합성하였다. 미분쇄된 산화철 폐촉매에 NiO 및 ZnO를 혼합하여 900°C에서 하소한 후 1230°C에서 5시간 소결하여 스핀넬형 페라이트 소결체를 얻었다. Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 조성의 경우 밀도 5.38 g/cm³, 1 kHz에서의 초투자율이 59인 특성을 얻었다. 폐촉매에는 산화철 이외에 CeO₂가 주된 첨가물로 함유되어 있어서 페라이트의 합성 후에도 2차상으로서 존재하였으며, 폐촉매의 조성분석의 오차로 인한 스핀넬 구조에 미고용된 NiO와 ZnO 상이 소량 혼재하였다.

Abstract

NiZn-ferrite was synthesized using waste iron oxide catalysts which were produced from styrene monomer process and buried underground as an industrial wastes. The spinel type ferrite was obtained by calcination and sintering of the mixture of finely ground waste catalysts, nickel oxide and zinc oxide powders. The sintered body of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ composition at 1230°C for 5 hours showed the density of 5.38 g/cm³, and initial permeability of 59 at 1 kHz. Not only cerium oxide, which existed as a major component in the catalyst, but also unincorporated NiO and ZnO into spinel structure remained as second phases after sintering.

1. 서 론

석유화학의 SM 합성의 탈수소 반응에서 사용되는 산화철 촉매는 연간 1400톤 정도 발생하며 이는 2종 폐기물로 분류되어 처리업체에 의해 매립되고 있다. 산화철 촉매는 70% 이상의 산화철(Fe₂O₃)과 K₂O, CeO₂, MgO, MoO, CaO 등을 포함하고 있다. 폐촉매의 매립은 70% 이상의 산화철 자원을 낭비할 뿐만 아니라, 폐촉매 중의 알칼리 성분이 비나 침출수에 의해 용출되어 토양과 지하수 등을 오염시키는

심각한 환경문제를 야기하고 있다. 따라서 석유화학 회사에서는 환경 규제가 심화됨에 따라 산화철 폐촉매의 처리문제가 심각해지고 있다.

한편 재활용의 측면에서 볼 때 촉매수명이 끝난 산화철 폐촉매는 분리수거가 용이하며 대량으로 발생하기 때문에 산화철 재활용의 적합한 대상이 될 수 있다. 산화철 원료를 이용한 국내 전자기 부품, 석유화학 등 관련산업은 최근 양적으로 괄목할 만한 성장을 거듭하고 있는데, 국내의 산화철 원료공급은 철강산업의 발달로 원활하였음에도 불구하고 계속

되는 전자산업의 호황으로 soft ferrite-용 산화철의 수요가 급증하면서 산화철 원자재 확보가 어려운 편이다. 따라서 부족한 산화철의 공급을 위해서는 폐산화철의 자원을 리사이클링할 수 있는 기술개발이 필요하다.

본 연구에서는 SM 공정에서 발생한 폐촉매를 사용하여 NiZn-페라이트를 합성함으로써 폐기물을 재이용하는 공정을 연구하였다. 스핀넬형 페라이트 중에서 MnZn-페라이트는 주로 고투자율 및 저손실이 요구되는 트랜스포머용 코어, 인덕터, 필터 등으로 사용되므로^{1,2)} 불순물 함량이 많은 폐촉매를 원료로 사용해서는 좋은 물성을 기대할 수 없을 것으로 예상된다. 한편 NiZn-페라이트는 저투자율 재료로서 고손실 특성을 이용한 전자파 흡수체, EMI suppressor 등에 사용되므로^{3,5)} 폐촉매를 사용하여도 가능할 것으로 판단된다. 산화철 폐촉매에 NiO 및 ZnO를 첨가하여 NiZn-페라이트를 합성하였으며, 합성된 페라이트의 자기적 특성을 측정하여 그 응용 가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

산화철 폐촉매를 분말을 사용하여 평균입경 0.5 μm 로 분쇄하였다. 이 분말 200 g을 염산을 사용하여 pH를 2로 조정된 수용액 4l에 넣어 200 rpm으로 1시간 교반하여 폐촉매 중의 K_2O 를 제거한 후 여과하여 건조시켰다. 화학분석한 폐촉매의 조성은 Table 1과 같은데, NiZn-페라이트를 제조하기 위하여 모자라는 성분인 NiO와 ZnO 분말을 첨가한 후 4시간 동안 혼합하였다. 본 연구에서 사용한 폐촉매는 수입 제품으로서 촉매의 정확한 조성은 알려져 있지 않고 단지 화학분석을 통하여 대략적인 조성을 알 수 있을 뿐이다. 따라서 원하는 조성의 NiZn-페라이트를 합성하려고 할 때 첨가하여야 하는 NiO 및 ZnO의 정확한 양을 모르므로 NiO 및 ZnO의 양과 (Ni+Zn)/Fe의 비율 등을 변화시키면서 특성을 알아보았다.

Table 1. Chemical composition of waste iron oxide catalyst (wt%)

Fe_3O_4	K_2O	CeO_2	MoO	MgO	CaO	MnO
80.48	8.44	7.37	1.41	1.06	1.22	0.02

혼합된 분말을 알루미늄이나 도가니에 넣고 900°C에서 2시간 하소하여 NiZn-페라이트를 합성하였다. 하소 분말을 알루미늄이나 유발을 사용하여 재분쇄한 후 직경 18 mm인 원형 몰드를 사용하여 500 kg/cm²의 압력으로 1축기압 성형하였다. 성형 시편을 공기중 분위기에서 전기로를 사용하여 1150°C~1230°C의 온도범위에서 5시간 동안 소결하였다. 승온속도 및 냉각속도는 각각 300°C/h 및 100°C/h이었다.

합성된 페라이트의 상분석은 X-선 분말회절기를 사용하여 30 kV, 30 mA인 조건에서 분석하였고, 소결체의 미세구조는 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 소결 페라이트의 초투자율을 측정하기 위하여 외경 22 mm, 내경 11 mm인 torroid형 몰드를 사용하여 위와 마찬가지로 성형한 후 소결하였다. Torroid 시편에 에나멜 선을 20회 감은 후 임피던스 분석기(HP 4194A)를 사용하여 1 kHz~40 MHz의 주파수 범위에서 임피던스 및 Q-factor를 측정하였다. 초투자율은 측정된 인덕턴스로부터 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다.

$$\mu_r = \frac{L}{L_o}$$

$$L_o = \frac{0.4SN^2}{D} \times 10^{-2}$$

여기서 μ_r 는 초투자율, L 은 측정된 인덕턴스(μH), N 은 권선 수, S 와 D 는 각각 torroid의 평균직경(cm) 및 단면적(cm²)이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 분말 합성 및 소결

Fig. 1은 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 조성으로 맞추고자 폐촉매 분말에 NiO와 ZnO를 혼합하여 900°C에서 하소한 분말 및 1150°C~1230°C에서 소결한 시편의 SEM 사진을 나타낸다. 하소된 분말은 1 μm 이하의 크기를 갖는 것으로 보이며, 출발 원료인 분쇄 폐촉매의 평균 입경인 0.5 μm 보다 2배 정도 성장하였다. 소결온도가 1150°C에서 1230°C로 높아짐에 따라 결정립의 크기가 커지고 기공이 적어지며, 소결밀도는 1230°C에서 5.38 g/cm³이었다. 구형의 2차상은 EDS 분석 결과 CeO_2 로 나타났다.

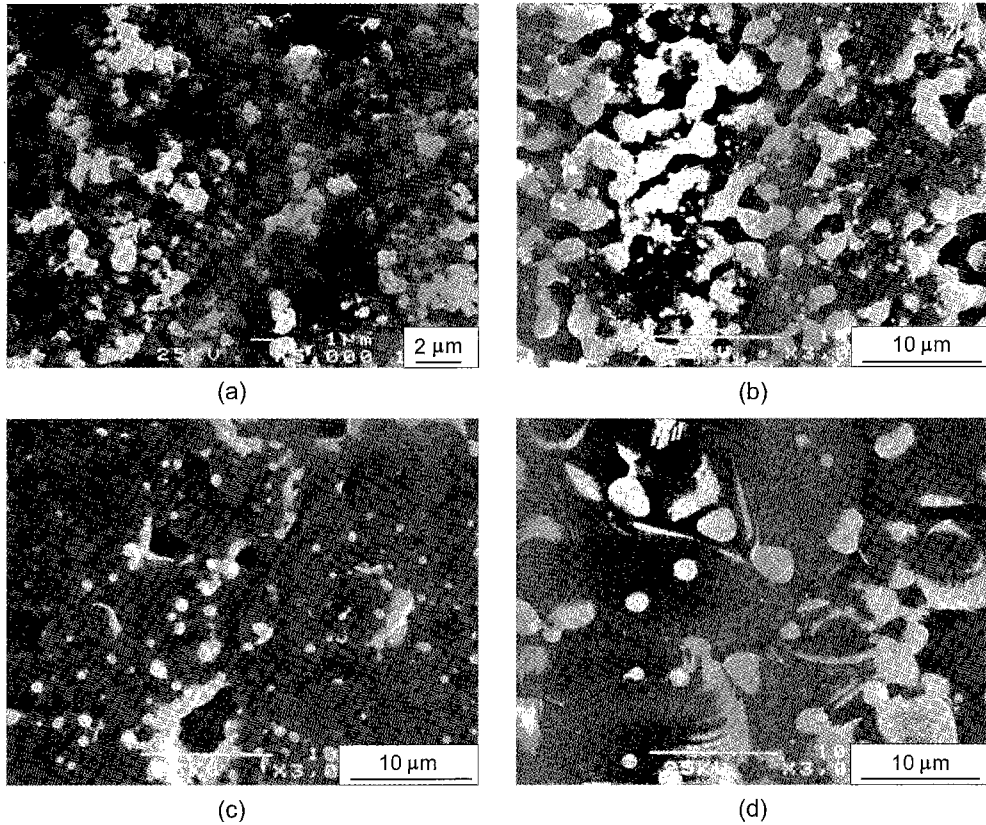


Fig. 1. Scanning electron microscopy photographs of powders and sintered surfaces of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composition. (a) Calcined powders at 900°C for 2 h, (b) sintered body at 1150°C , (c) at 1200°C , and (d) 1230°C for 5 h.

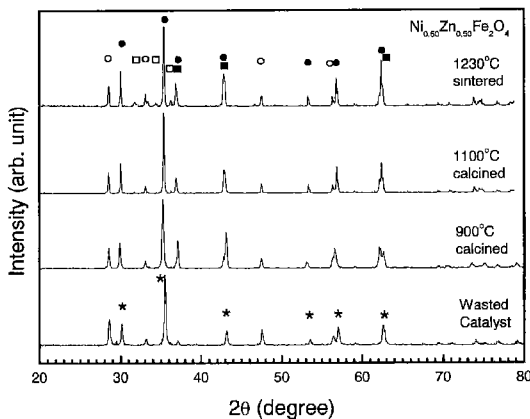


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of wasted catalyst and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composition at various calcination and sintering temperature. Symbol ● denotes peaks from spinel ferrite, ○ from cerium oxide, ■ from nickel oxide, □ from zinc oxide, and * from magnetite, respectively.

Fig. 2는 폐촉매 및 위 조성의 분말을 하소 및 소결한 시편의 X-선 분석 결과이다. Styren monomer 공정에 투입된 촉매의 주성분은 hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 이었으나, 폐기된 촉매는 환원되어 그림에서 보듯이 magnetite(Fe_3O_4) 상으로 변환되었음을 알 수 있다. 그밖에 불순물로서 CeO_2 의 회절 피크가 관찰되었으며, 다른 불순물 상은 보이지 않았다. NiO와 ZnO를 첨가하여 하소한 결과 스핀넬 구조를 가진 NiZn-페라이트로 합성됨을 알 수 있다. 소결 시편에서는 스핀넬 구조로 완전히 고용되지 않은 NiO 및 ZnO가 소량 관찰되었다.

$\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 조성식에서 x 를 0.36, 0.50, 0.66, 0.80 등으로 NiO와 ZnO의 비율을 변화시킨 분말을 1250°C 에서 5시간 소결한 시편의 X-선 회절도를 Fig. 3에 나타내었다. 모든 조성에서 스핀넬형 페라이트로 합성됨을 알 수 있다. CeO_2 의 피크는 각 조

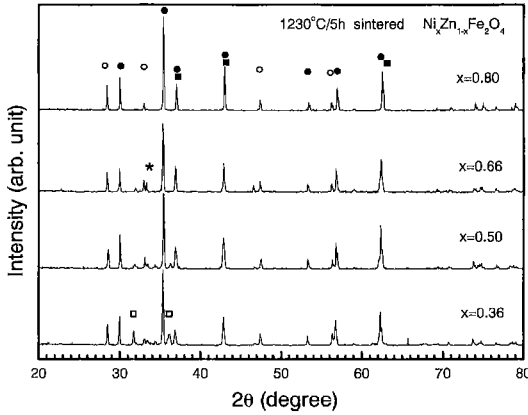


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ composition for $x=0.36, 0.50, 0.66,$ and 0.80 . Symbol ● denotes peaks from spinel ferrite, ○ from cerium oxide, ■ from nickel oxide, □ from zinc oxide, and * from hematite, respectively.

성에서 큰 변화가 없었으며, $x=0.66$ 이하에서 소량의 $\alpha-Fe_2O_3$ 가 함유되어 있는 것으로 나타났다. 스핀넬 구조로 고용되지 않은 NiO 및 ZnO가 관찰되는데, x 가 커질수록 NiO의 양이 많아지고 x 가 작아질수록 ZnO의 양이 많아지고 있다. 이와 같은 결과는 화학분석한 폐촉매의 조성을 토대로 계산하여 첨가한 NiO 및 ZnO의 양이 과다하였음을 의미한다.

Fig. 4는 Ni과 Zn 등의 2가 양이온과 Fe 3가 양이온의 비율을 변화시켰을 때의 X-선 회절도이다.

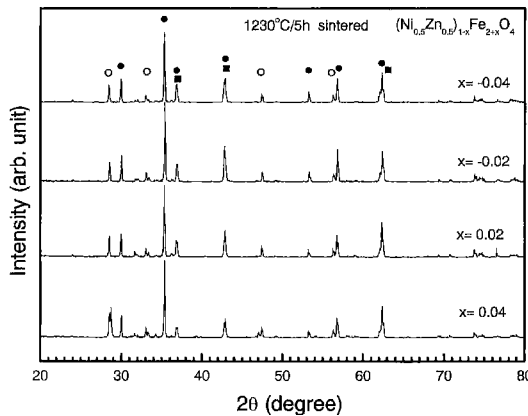


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of wasted catalyst and $(Ni_{0.5}Zn_{0.5})_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ composition at various calcination and sintering temperature. Symbol ● denotes peaks from spinel ferrite, ○ from cerium oxide, and ■ from nickel oxide, respectively.

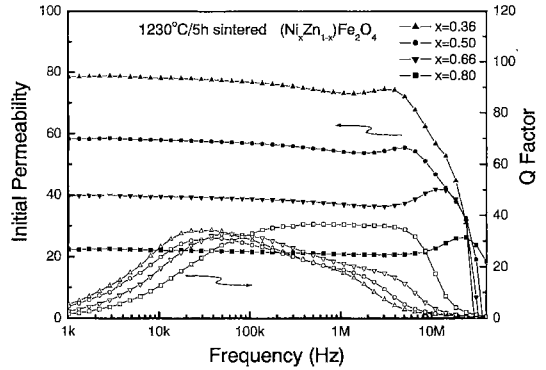


Fig. 5. Frequency dependance of initial permeability and Q-factor of $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ composition for $x=0.36, 0.50, 0.66,$ and 0.80 .

Fe의 양이 적어질수록 NiO의 피크는 크기가 커지고 있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 3과 마찬가지로 폐촉매 조성분석의 오차를 보여주는 결과이며, 합성 시 스핀넬 페라이트의 함량을 높이기 위해서는 X-선 상분석 결과를 토대로 NiO와 ZnO의 첨가량을 재조절하여야 함을 의미한다.

3-2. 자기적 특성

Fig. 5는 $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.36, 0.50, 0.66, 0.80$) 조성을 1230°C에서 소결한 시편의 초투자율 및 품질계수를 나타낸 그림이다. Zn의 함량이 많아질수록 초투자율이 높아지고 있다.⁶⁾ 고주파수 영역에서 자화과정은 자력이동 및 자구회전으로 이루어진다. 즉 자력공명 및 회전공명에 의하여 잔여손실이 발생되며, 다결정 페라이트의 경우 두 가지의 자화기구가 혼재된 형태로 공명현상이 관측된다. 자기공명 주파수(f_r)와 포화자화(M_s)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁷⁾

$$f_r \mu_r - 1 = \frac{3(4\pi M_s)^2}{4 \pi^2 \beta D}$$

여기서 β 는 제동인자, D 는 평균 결정 입경을 나타낸다. 투자율이 낮을수록 자력의 이동시 나타나는 반자기장이 자력을 원래 위치로 회복시키려 하기 때문에 위 식에 따라 공명 주파수가 높아지며, Ni의 함량이 많아질수록 공명 주파수는 높아지고 있다. 본 연구에서 합성한 NiZn-페라이트의 투자율은 다른 문헌에서 발표된 값보다 약간 낮게 나타났으나 공명주

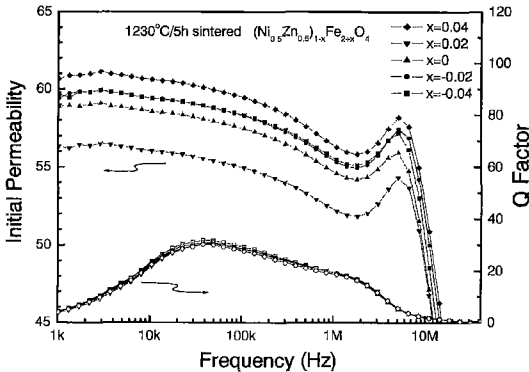


Fig. 6. Frequency dependence of initial permeability and Q-factor of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ composition for $x = -0.04, -0.02, 0, 0.02,$ and 0.04 .

파수는 큰 차이가 없었다.^{8,9)} 또한 Fig. 1의 SEM 사진에서 보듯이 1230°C에서 소결한 시편의 결정 입경은 10~30 μm 정도 되는데, NiZn-페라이트 소결체의 투자율과 결정 입경의 관계와 비교해 보아도 낮은 투자율을 보였다.¹⁰⁾ 이와 같이 투자율이 낮은 것은 X-선 회절도로부터 알 수 있듯이 스핀넬형 페라이트 이외에도 CeO₂와 같은 비자성 물질이 혼재되어 있고, 또한 스핀넬 구조로 고용되지 못한 NiO 및 ZnO 등이 존재하기 때문인 것으로 판단된다. Ce의 경우 NiZn-페라이트에 고용되면 투자율 및 밀도를 증가시키고 비저항을 감소시키는 것으로 알려져 있으나,¹¹⁾ 고용되지 못한 CeO₂는 자기적 특성을 저해하게 된다. 품질계수도 동일한 이유로 알려진 값보다 낮게 나타났다.

Fig. 6은 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ ($x = -0.04, -0.02, 0.02, 0.04$) 조성의 초투자율 및 품질계수를 나타낸 그림이다. Fe₂O₃를 과량으로 첨가한 조성 ($x = 0.04$)의 투자율이 가장 높게 나타났는데, 이는 조성이 화학양론적 조성(AB_2O_4)에 가장 근접하기 때문인 것으로 생각된다. 품질계수는 조성에 따라 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

4. 결 론

Styrene monomer 공정에서 발생하는 산화철 폐축매를 주원료로 사용하여 NiO 및 ZnO를 첨가하여

NiZn-페라이트를 합성하고 자기적 특성을 조사하였다. 스핀넬형 페라이트가 합성되었으며, 2차상으로서 폐축매에 함유되어 있던 CeO₂ 및 스핀넬 구조에 미고용된 NiO, ZnO 등이 존재하였다. Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 조성을 1230°C에서 5시간 소결하여 밀도 5.38 g/cm³, 1 kHz에서의 초투자율이 59인 특성을 얻었다. 폐축매의 화학조성 분석의 오차로 인하여 NiO 및 ZnO의 혼합량이 정확하지 않았으며, NiO와 ZnO의 첨가량을 변화시킴으로써 폐축매로부터 NiZn-페라이트의 조성을 조절할 수 있는 기초 데이터를 얻었다.

감사의 글

이 논문은 과학기술부 21 C 프론티어 사업-산업 폐기물 재활용 기술개발 사업의 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- 1) Ishino, K. and Narumiya, Y., *Ceram. Bulletin*, **66**(10), 1469 (1987).
- 2) Snelling, E. C., *Soft Ferrites: Properties and Applications*, 2nd Ed. Butterworths, London (1988).
- 3) Kim, S. S., Han, D. H. and Cho, S. B., *IEEE Trans. Magn.*, **30**(6), 4554 (1994).
- 4) Cohn, Z., Daly, J. and Parker, C., in *Magnetic Ceramics*, Ed. B. B. Ghate and J. J. Simmins, Ceramic Transactions Vol. 47, The American Ceramic society, Ohio (1995).
- 5) Nakamura, T., Yamamoto, S., Tsutaoka, T., Shimizu, S., Hankui, E. and Hatakeyama, K., *Ferrites: ICF* **6**, 1298 (1992).
- 6) Smit, J. and Wijn, H. P. J., *Ferrites*, Philips Tech. Library (1959).
- 7) Guyot, M. and Cagan, V., *J. Magn. & Magn. Mater.*, **27**, 202 (1982).
- 8) Mikami, I., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11**, 678 (1972).
- 9) Varshney, U. and Puri, R. K., *IEEE Trans. Magn.*, **25**(4), 3109 (1989).
- 10) Igarashi, H. and Okazaki, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(1-2), 51 (1976).
- 11) Rezlescu, N. and Rezlescu, E., *Solid State Commun.*, **88**(2), 139 (1993).