

산화철 폐촉매로부터 수상 자성유체 제조방법

이효숙*

한국지질자원연구원, 대전시 유성구 가정동 30, 305-350

소혜평 · 김종오

충남대학교 재료공학과

(2005년 1월 17일 받음, 2005년 2월 4일 최종수정본 받음)

70% 이상의 결정질 마그네타이트를 함유한 산화철 폐촉매를 Attritor에서 미립화하고 계면활성제 종류별로 마그네타이트 미립자를 피복하여 물에 분산하므로 수상 자성유체를 제조하였다. Attritor를 사용하여 볼 : 시료 : 물의 중량비가 최적조건인 2000 : 100 : 100에서 60시간 동안 산화철 폐촉매를 미립화하고, 여기에 계면활성제 oleic acid 20 ml를 넣고 한시간 동안 가열한 후 물에 분산하므로 자화값이 22 emu/g인 수상 자성유체를 제조하였다.

주제어 : 수상자성유체, 산화철, 폐촉매, 미립화

I. 서 론

나노 기술(NT)의 실용화는 가까운 장래에 이루어진다고 생각하고 있지만, 이미 나노 자성분말로부터 상용화가 이루어진 것은 자성유체(Magnetic fluids)가 개발된 1980년대 초이다. 현재 개발되어 사용되고 있는 자성유체의 종류는 약 70여종에 이르며, 용도에 따라 종류가 매우 다양하여 HDD 방진젤, 고진공 쉘, 스피커 댐퍼 등 최첨단 부품소재에 사용되고 있으며 그 수요는 매년 증가하고 있다[1, 2].

자성유체는 단자크기 이하의 크기로 초상자성을 갖는 나노 자성분말의 특성을 활용하여 만들 수 있다. 나노 크기의 강자성체 입자는 주위에 자기장이 있으면 자기적인 인력에 의해 응집하려는 특성을 가졌으나 입자의 표면에 적절한 계면활성제를 조밀하게 피복하여 입자끼리의 반발력을 갖도록 하여 물 또는 오일에 안정하게 분산시킬 수 있다. 이렇게 안정하게 분산시킨 콜로이드를 자성유체라 하며, 유체 자신이 외관상 자성을 갖으며 어떠한 자력, 중력 또는 원심력장에서 분산질인 강자성체입자가 농축되거나 침강하여 용매와 분리되지 않는 특성을 갖는다[3].

자성유체의 제조 방법은 습식 분쇄법, 스파크 에로전, 공침법, 금속카르보닐의 열분해법, 광분해법, 진공증발법, 전해석출법 등이 있다[4, 5]. 이 방법 중에서 습식 분쇄법과 공침법은 마그네타이트 등 산화물 자성유체를 제조하기 위하여 개발된 방법이며 상용화 기술은 대부분 공침법에 의해 개발되었다. 금속 카르보닐의 열분해법은 금속 자성유체를 제조

하기 위한 방법으로 자기적 특성은 매우 우수하지만 금속분말의 산화되기 쉬운 특성으로 안정성이 떨어지기 때문에 아직까지 상용화 되지 못하고 있다[6].

자성유체의 용도는 유체중의 자성분말과 용매의 물리적 화학적 특성에 따라 센서, 지구패턴검사, 자기잉크, 액츄에이터 회전댐퍼, MRI 조영제, 히트펌프, 디스플레이 경계층 제어장치, 및 비철금속의 선별 등 매우 광범위하다[3].

본 연구에서는 자성유체를 이용하여 비철금속이 혼합된 스크랩으로부터 각각의 비철금속을 띄워서 분리 선별하는데 사용할 수 있는 수상 자성유체(water based magnetic fluids) 제조기술에 관하여 수행하였다.

수상 자성유체 제조의 원료는 에틸렌벤젠으로부터 스틸렌 모노머 생산에 사용되고 난 산화철 촉매를 이용하였으며, 이러한 산화철 폐촉매는 폐기물로 국내에서 일년에 1420톤이 발생하고 매립한다[7]. 산화철 폐촉매의 조성은 산화철과 알카리로 되어 있어서 자성유체 제조에 매우 적합하며, 이를 이용하면 대량의 수상 자성유체를 경제적인 방법으로 제조할 수 있는 기술 개발이라 생각한다.

II. 시료 및 실험 방법

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

본 실험에 사용한 산화철 폐촉매의 미세화는 고속으로 회전시켜 높은 에너지로서 분쇄할 수 있는 attritor(고려기연,

*Tel: (042) 868-3603, E-mail: hslee@kigam.re.kr

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

| Elements | Fe(Fe ₃ O ₄) | Ce | Ca | K | Mg | Mo |
|--------------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Contents (%) | 50.8(70.2) | 7.55 | 1.40 | 6.22 | 1.14 | 1.44 |

1000 rpm, Fig. 1)를 사용하였고, 직경 5 mm 스테인레스스틸 (SUS 316) ball을 사용하였다. 이때 볼의 무게 대비 시료 무게비, 첨가한 물의 비율을 변화하였다. 산화철 폐촉매로부터 미립화, 계면활성제 코팅, 분산공정을 한 attritor을 사용하여 연속적으로 자성유체 제조를 실시하였다. 이 attritor를 사용하여 산화철폐촉매로부터 자성유체제조에 관한 예비실험을 실시한 바, 수상자성유체 제조공정을 Fig. 2와 같이 최적화하

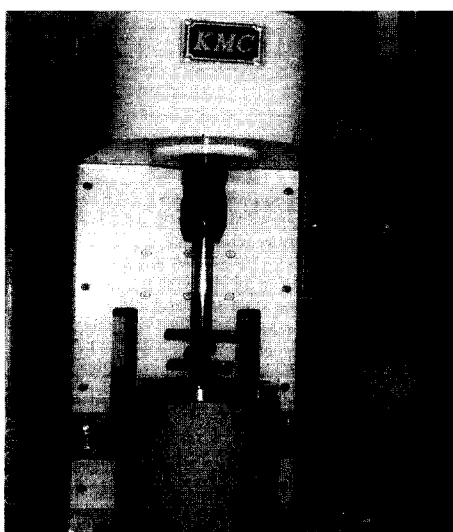


Fig. 1. Experimental apparatus for preparing of magnetic fluids from spent catalyst.

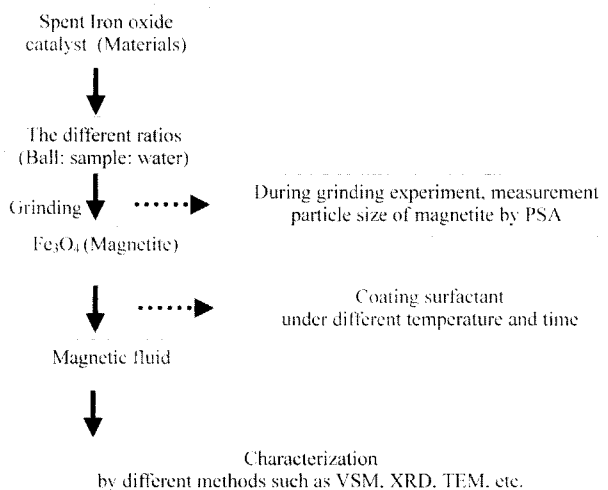


Fig. 2. Experimental process for preparing of magnetic fluids from spent catalyst.

였다.

제조한 자성유체의 자기적 특성은 산화철 표면을 코팅하는 계면활성제 종류(oleic acid, stearic acid, myristic acid, dodecanoic acid), 산화철 폐촉매의 미립화에 따라 변화하므로 자성유체의 자화값을 VSM(LDJ 9500)으로 측정하였고, 입자의 결정구조는 XRD(Shimazu PW1700)로 조사하였다.

III. 실험결과 및 고찰

본 연구대상 시료인 산화철 폐촉매의 결정구조를 X선 회절분석으로 조사한 결과는 Fig. 3과 같다. XRD 분석결과에서 알 수 있는바와 같이 산화철은 마그네타이트(Fe₃O₄) 상태로 존재하고, 그 밖의 조성으로 세리아(CeO₂)만을 확인할 수 있었다.

한편 시료의 자기적 특성을 VSM으로 측정한 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 시료의 포화자화는

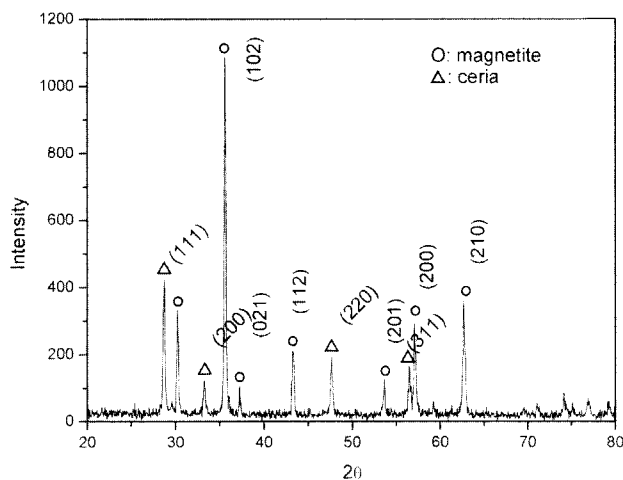


Fig. 3. XRD pattern of the spent catalyst from styrene monomer production process.

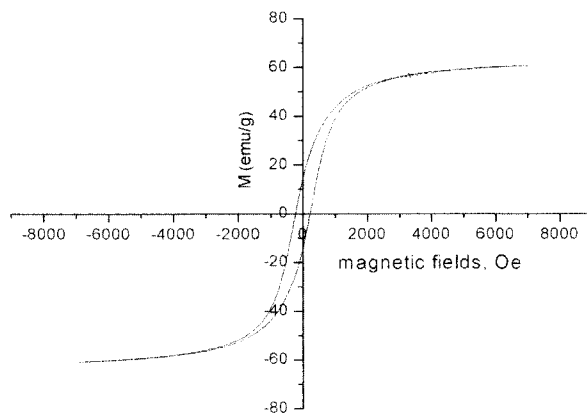


Fig. 4. Magnetic hysteresis curve of the spent iron oxide catalyst.

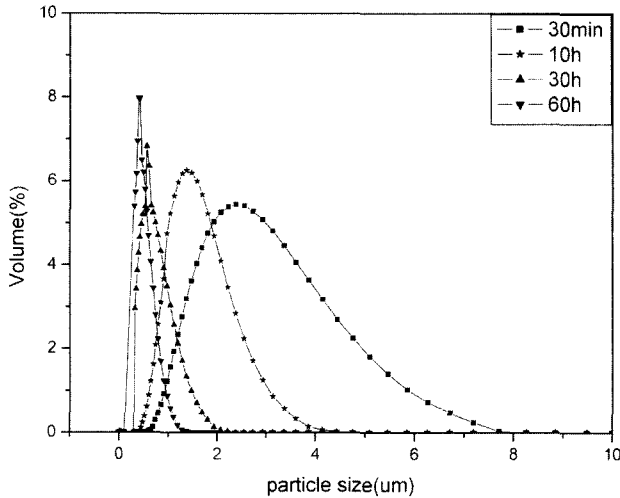


Fig. 5. Volume percent of particles and particle size depending on the milling time.

60.1 emu/g이고 보자력은 229.9 Oe로서 자성을 갖는 산화철이므로 이는 마그네타이트 (Fe₃O₄) 로서 자성유체 제조의 시료로 적합함을 알 수 있다. 시료가 보자력을 갖는 이유는 상자성을 갖는 큰 입자가 있기 때문이다.

산화철 폐촉매 100 g에 물 100 ml를 직경 5 mm 스텐레스 볼 2 kg과 함께 attritor에 넣고 미립화 시간에 따른 시료 입자 크기 분포의 부피 퍼센트를 Fig. 5에 나타내었다. 미립화 시간이 30분에서 10시간, 30시간, 60시간으로 길어짐에 따라 시료의 입자 크기가 μm에서 100 nm 크기로 점점 작아질 뿐만 아니라 균일한 입도분포를 갖는다. 60시간 동안 미립화한 시료의 입자 모양을 전자 투과 현미경으로 관찰하여 Fig. 6에 보여 주고 있으며 입자 크기가 수 nm에서 0.1 μm 크기 입자가 관찰되었다. 이는 PSA 분석결과와 거의 일치하는 것으로 산화철 폐촉매의 미립화시간은 60시간에서 평균 입자 크기 0.1 μm이고 입도 분포도 균일하였다. 따라서 미립화 시

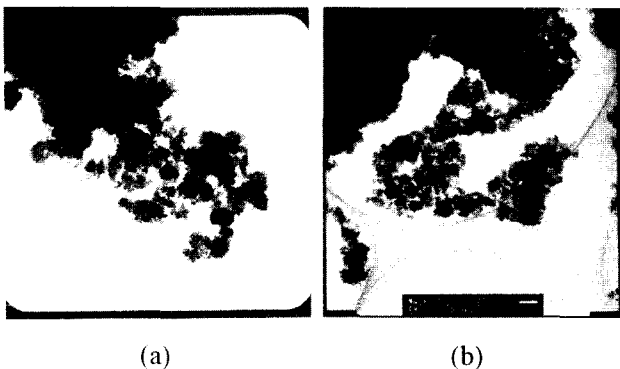


Fig. 6. TEM images of the spent iron oxide catalyst after grinding for 60 hours.

Table 2. Used surfactants in the water-based magnetic fluids preparation.

| Carbon number | Chemical molecule | Systematic name (common name) |
|---------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 12 | CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH | Dodecanoic acid (Lauric acid) |
| 14 | CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH | Tetradecanoic acid (Myristic acid) |
| 18 | CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH | Octadecanoic acid (Stearic acid) |
| 18 | C ₁₇ H ₃₃ COOH | Oleic acid |

간은 60시간이 적당하다고 판단하고, 그 이상의 미립화시간 연장은 경제적인 의미가 없다고 생각되어 본 실험에서는 60 시간으로 일정하게 하였다.

앞 실험에서 미립화한 산화철 폐촉매로부터 수상 자성유체를 만들기 위해 폐촉매 입자 표면을 친수성 계면활성제로 피복해야 한다. 친수성 계면활성제로 dodecanoic acid, tetradecanoic acid, octadecanoic acid, Oleic acid와 같은 탄소수가 12에서 18을 갖는 유기 계면활성제를 사용하였다 (Table 2). 이 중에서 dodecanoic acid, tetradecanoic acid, octadecanoic acid는 포화 지방산이며 oleic acid는 불포화 지방산이다.

산화철 폐촉매의 미립화가 끝난 후 attritor에 계면활성제를 20 ml 넣고 계속해서 1시간 동안 80 °C 가열하므로 계면활성제는 입자 표면에 피복되면서 물에 분산된 용액을 얻는다. 분산이 끝나면 이를 비이커에 쏟아서 불과 큰 입자들을 침강시키고 마그네타이트 미립자가 분산된 콜로이드 용액과 분리한다. 이와 같이 제조한 콜로이드용액은 수상 자성유체이며, 이 자성유체의 자기적 특성을 VSM으로 측정된 결과 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 stearic acid, myristic acid, dodecanoic acid, oleic acid 의 포화지방산이 14 emu/g, 17 emu/g, 20 emu/g 및 22 emu/g 순서로 큰 결과를 얻었다.

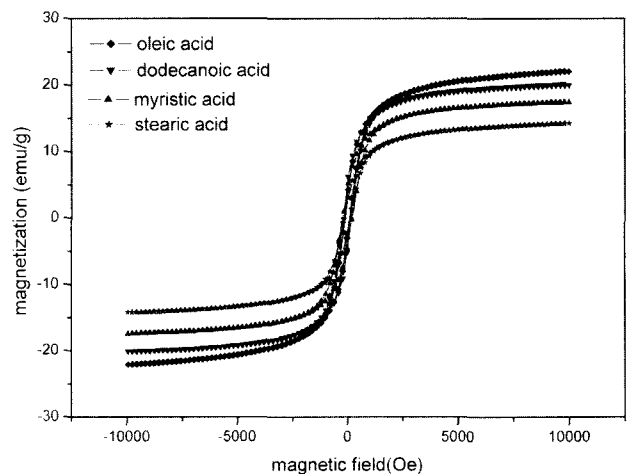


Fig. 7. Magnetization of the water based magnetic fluids at various surfactants coating.

이 들 계면활성제 중에서 oleic acid의 분산성이 우수하였는데, 이는 oleic acid의 라디칼에 이중결합이 있어서 magnetite와의 큰 결합력에 기인하는 것으로 생각된다. 그러므로 Oleic acid를 계면활성제로 산화철 폐촉매로부터 제조한 자성유체의 포화자화값은 22 emu/g을 얻었다.

한편 산화철 폐촉매의 입자 미세화에 따라 폐촉매중의 마그네타이트가 물에 분산되는 양이 많아지므로 제조한 자성유체중의 마그네타이트의 비율이 증가하여 자성유체의 자화값이 증가할 것으로 생각된다. 따라서, Attritor에 장입한 볼과 시료와 물의 비율에 따라 제조한 수상자성유체의 자기적 특성을 조사하기 위하여 각각 1000 : 150 : 150, 1000 : 100 : 50, 1500 : 100 : 100, 1500 : 150 : 100, 및 2000 : 100 : 100의 중량비로 장입하고 60시간 분쇄한 후 계면활성제 oleic acid 20 ml를 넣어서 1시간 가열하므로 계면활성제를 피복하고 분산시켜 수상 자성유체를 얻었다. 얻은 각각의 자성유체 자기 특성을 VSM으로 측정한 결과 Fig. 8과 같다. 이 결과에서 볼 : 시료 : 물의 비율에 따라 자기적 특성은 현저하게 차이가 있으며 이 중에서 2000 : 100 : 100일 때 자화값이 22 emu/g으로 가장 높았으며, 이는 산화철 폐촉매의 미립화가 가장 잘된 것을 의미한다. 이와같이 산화철 폐촉매를 미세화하여 제조한 자성유체의 자화값이 큰 이유를 조사하기 위해 제조한 수상자성유체의 입자크기를 전자현미경으로 관찰한 바, Fig. 9와 같다. 전자현미경 사진으로부터 물에 분산된 자성입자인 마그네타이트의 크기는 약 10 nm이었으며, 고배율 전자현미경 사진에서 보는 바와 같이 입자는 결정을 이루고 있다. 입자가 비정질보다는 결정질일때 자기적 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 그런데 대부분 자성유체 상용제품은 공침법으로 제조되었으며, 공침법으로 합성한 마그네타이트는 비정질로 되어 있다. 그러므로 산화철 폐촉매로부터 제조한 수상 자성

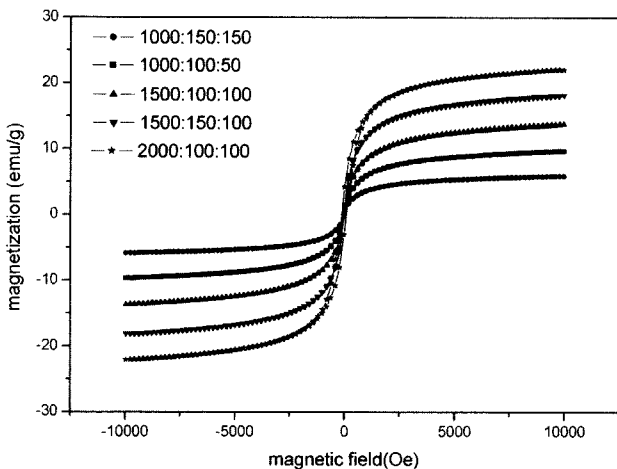


Fig. 8. Magnetization of the magnetic fluids at various grinding ratios of ball : sample : water.

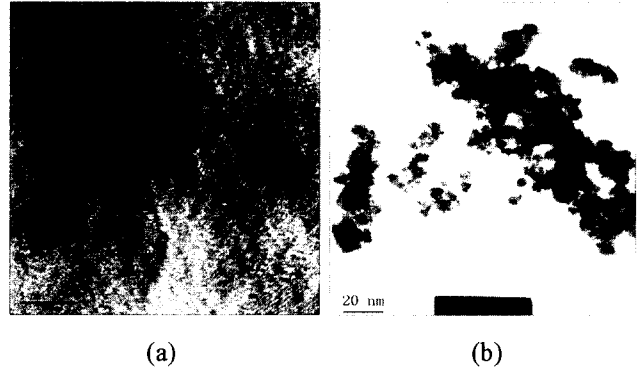


Fig. 9. HRTEM and TEM images of the magnetite particles of magnetic fluids.

유체의 포화자화값이 우수한 이유는 자성 분말인 마그네타이트가 결정질인 것에 기인한다고 생각한다.

IV. 결 론

본 연구에서 수상 자성유체를 제조하는데 마그네타이트가 70% 함유한 산화철 폐촉매를 활용하였다. 산화철 폐촉매는 마그네타이트가 주성분으로 포화자화값은 60.1 emu/g이다.

산화철 폐촉매를 미립화 하는데 Attritor를 사용하였으며, 물과 같이 60시간 동안 분쇄하고 난 후 계면활성제를 넣고 계속해서 1시간 동안 가열하므로 수상 자성유체를 제조하였다. Attritor에 장입한 볼 : 시료 : 물 중량비는 2000 : 100 : 100 일 때가 최적조건이었으며, 이 조건에서 제조한 수상 자성유체의 자화값은 22 emu/g이었다. 분쇄한 입자의 표면개질로 적합한 계면활성제는 oleic acid이었고, 첨가량은 시료 100 g에 20 ml 일때 분산이 가장 양호한 수상 자성유체를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 자원기술개발사업비 지원에 의해 수행되었고, 전자현미경사진은 한국기초과학지원연구원 전자현미경팀의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] B. M. Berkovsky, Magnetic Fluids Engineering Applications, Oxford University Press Inc., New York (1993) pp. 171-201.
- [2] S. S. Papell, Low Viscosity Magnetic Fluid Obtained by Colloidal Suspensions of Magnetic Particles, US Pat. 3215572, US Cl. 149 2(1965).
- [3] 이효숙, 자성유체의 특성 및 응용, 한국재료학회지, 12, 4(2002).
- [4] Hari Singh Nalwa, Nanostructured Materials and Nanotechnol-

- ogy, Academic Press, USA (2002).
- [5] B. Berkovski, V. Bashtovoy, *Magnetic Fluids and Applications Handbook*, Begell House Inc., New York · Wallingford, UK (1996).
- [6] Hyo Sook Lee, I. Nakatani, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, **201**, 23(1999).
- [7] 이효숙 외 17명, 산화철폐촉매를 이용한 도금폐수 적용기술개발 보고서, 과학기술부 & 환경부(2003).

Preparation of Water-based Magnetic Fluids with Spent Iron Oxide Catalyst

Hyo Sook Lee*

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

Huiping Shao and Chong Oh Kim

Department of materials engineering, ChungNam National University, Daejeon 305-764, Korea

((Received January 17 2005, in final form February 4 2005))

We prepared water-based magnetic fluids with the spent iron oxide catalysts which were used in the styrene monomer production process. The catalyst was composed with 70% magnetite and alkali metals. The water-based magnetic fluids were prepared by mechanical grinding with oleic acid as a surfactant and water in an attritor. The magnetization of the water-based magnetic fluids was 22 emu/g in the 10 kOe.

Key words : water-based magnetic fluids, spent iron oxide catalyst, preparation, mechanical grinding