

분무열분해 공정에 의한 폐액의 재활용 및 나노 분말 제조 기술

유재근 · 박시현 · 방신영 · 한정수
호서대학교

Technology of the Recycling of Waste Solution and Fabrication of Nano-Sized Powder by Spray Pyrolysis Process

Jae Keun Yu · Si Hyun Park · Shin Young Bang · Jung Soo Han
Hoseo University

요 약

본 연구에서는 분무열분해 공정에 의해 폐산용액으로부터 평균입도 100nm 이하의 나노 분말을 제조 하였다. 용액 내의 Fe 성분의 농도가 20 g/l로부터 200 g/l로 증가됨에 따라 생성된 분말의 입도는 30 nm로부터 60 nm 까지 점점 증가하는 반면 입도분포는 더욱 불규칙하게 나타나고 있었다. 또한 용액 내의 농도 증가에 따라 NiFe₂O₄ 상의 생성비율이 현저히 증가하고 있었으며, 입자들의 비표면적은 현저히 감소하였다. 공기압력이 1 kg/cm²까지는 분말의 평균입도는 80 ~ 100 nm로 공기압력의 증가에 따라 분말들의 평균입도는 현저한 변화를 나타내지 않았으며, 생성된 상들의 비율의 현저한 변화도 나타나지 않았다. 공기압력이 3 kg/cm²로 증가하는 경우에는 평균입도가 약 70 nm로 감소하였으며 NiFe₂O₄의 생성비율도 감소하였다.

1. 서론

분무열분해 공정 [1-5] 은 고상 분말들의 혼합, 하소 및 분쇄 등의 분말 제조의 과정들을 생략시킬 수 있을 뿐 아니라 열분해 조건에 의해 입자 특성의 제어가 가능하다는 공정상의 장점을 가지고 있다. 반면 이 방법은 다른 방법들에 비해 원료용액의 제조비용이 고가인 단점이 있다고 알려져 있다. 그러나 이러한 단점은 산업현장에서 발생하는 유가 금속을 함유하는 폐액을 원료로 사용하는 경우에는 문제가 되지 않으며 오히려 고기능성 산화물분말 제조 뿐 아니라 폐액의 재활용 측면에서도 매우 바람직한 공정으로 평가되고 있다. 따라서 본 연구에서는 새도우마스크 제조 공정 중 발생하는 Fe-Ni 계 폐산 용액을 원료로 사용 하여 분무열분해 공정에 의해 평균 입도가 70nm 이하인 Ni-ferrite 나노 분말을 제조하며 원료 용액의 농도 및 공기압력 변화에 따른 분말의 특성 변화를 파악하는데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

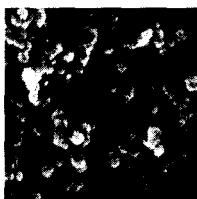
새도우 마스크 제조 공정 중 발생하는 폐액 내의 Fe 및 Ni 성분 농도는 각각 200 g/l 및 11 g/l 이었으며, SiO₂, P, Al, Ca, Cr 및 Cu 성분들은 100 ppm 이하로 존재 하고 있었으며 용액 비중은 약 1.5를 나타내었다. 폐액 내에 Ni 성분을 첨가하여 분무열분해 공정후의 분말 조성이 NiFe₂O₄에 해당되도록 복합 산용액을 제조하였다. 제조된 용액은 증류수로 희석시킴에 의해 용액 내의 Fe 성분의 농도가 40 g/l부터 200 g/l가 되도록 조절하였다. 본 연구에서는 용액 미립화 장치, 4단 반응로, bag filter 포집장치 및 유해 생성가스를 청정시킬 수 있는 scrubber 장치까지 포함하는 분무열분해 system을 제작하였다. 원료 용액을 용액 미립화 장치인 titanium nozzle을 통하여 800~1100°C로 유지되는 반응로 내부로 미립화된 액적 형태로 분무시킴으로써 bag filter에서 평균입도가 70 nm 이하인 Ni-ferrite 분말을 제조하였다.

3. 실험결과 및 고찰

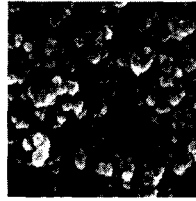
Fig. 1은 공기압력을 1 kg/cm²으로 유지하는 경우, 반응온도 1000°C에서 용액 내의 Fe 성분 농도 변화에 따른 생성 분말들의 특성 변화를 나타낸 결과이다. Fe 성분 농도가 20 g/l로부터 200 g/l로 증가됨에 따라 분말들의 입도는 점점 증가하는 반면 입도분포는 불규칙하게 됨을 알 수 있었다. 농도가 20 g/l로 낮은 경우에는 분말들의 평균입도가 30 nm 정도로 미세할 뿐 아니라 입도분포도 매우 균일하게 나타났다. 이 현상은 낮은 용액 농도로 인하여 액적 내의 용매가 증발된 후의 액적 크기가 현저히 감소하게 되는 반면 심한 액적 분열은 나타나지 않게 되는 사실에 기인하고 있다. 농도가 70 g/l 및 100 g/l로 증가되는 경우에는 분말의 입도는 40~50 nm로 증가하는 반면 입도분포는 불규칙하게 됨을 알 수 있었다. 또한 농도가 200 g/l로 증가되는 경우에는 분말의 평균입도는 60 nm 정도로 증가하는 반면 입도분포는 더욱 불규칙하게 됨을 알 수 있었다. 이 결과는 용액의 농도 증가에 따라 액적 내의 용매가 증발된 후의 액적 크기가 증가하게 되는 현상과 열분해 과정에서의 액적 분열현상이 더욱 심하게 나타나는 현상이 결합되어 나타난 것으로 사료된다.



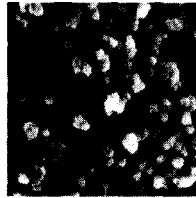
(a)



(b)



(c)



(d)

■ 100 nm

Fig. 1 : SEM photographs of the powder with iron concentration of raw material solution at airpressure of 1kg/cm², reaction temperature of 1000°C and nozzle tip size of 2mm.

(a)200g/l (b)100g/l (c)70g/l (d)20g/l

Fig. 2는 Fig. 1과 동일한 반응조건 하에서 생성된 분말들의 상을 XRD 분석에 의해 나타낸 결과이다. 용액의 농도에 관계없이 NiFe₂O₄, Fe₂O₃ 및 NiO 상이 공존하고 있었다. 또한 농도 증가에 따라 Fe₂O₃ 상의 비율은 점점 감소하는 반면 NiFe₂O₄ 상의 비율은 증가하고 있었다. 이 결과는 용액의 농도 감소에 따라 열분해 과정에서 산소 공급이 증가되는 효과가 나타나지만 용매의 증발열 증가로 인한 주위 온도의 감소 효과가 더욱 현저하게 나타나게 됨에 기인하는 것으로 사료된다.

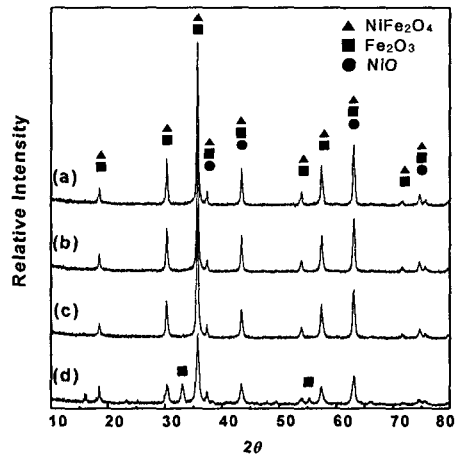


Fig. 2 : XRD patterns of the powder with iron concentration of raw material solution at air pressure of 1 kg/cm², reaction temperature of 1000°C and nozzle tip size of 2mm.

(a)200g/l (b)100g/l (c)70g/l (d)20g/l

Fig. 3은 폐액 중의 Fe 농도가 200 g/l, 반응 온도 1100°C의 조건에서 공기압력의 변화에 따른 열분해에 의해 생성되는 분말들의 특성변화를 SEM에 의해 나타낸 결과이다. 공기압력 증가에 따라 분말들의 입도분포는 점점 균일해짐을 알 수 있었다. 공기압력이 1 kg/cm²까지는 분말들의 평균입도는 80 ~ 100 nm로 공기압력의 증가에 따라 현저한 변화를 나타내지 않는 반면 공기압력이 3 kg/cm²로 증가하는 경우에는 평균입도가 70 nm 정도로 현저히 감소함을 알 수 있었다. 공기압력이 0.1 kg/cm²인 경우에는 미립화되는 액적 크기가 클 뿐 아니라 반응온도도 1100°C로 높기 때문에 열분해 과정에서 심한 액적 분열 현상이 나타나게 되어 평균입도 100 nm 이상과 50 nm 정도의 입자들이 공존하는 입도분포가 매우 불규칙한 형태를 나타내게 된 것으로 사료된다. 반면 분말들은 높은 반응온도로 인하여 입자 표면이 매우 치밀한 하였을 뿐 아니라 상당수의 입자들이 다각형의 형상을 나타냄을 알 수 있었다. 공기 압력이 0.5 kg/cm² 및 1 kg/cm²로 증가되는 경우에는 액적 크기 감소 및 열분해 과정에서의 액적 분열의 감소로 인하여 분말들의 입도분포는 균일해지는 반면 평균입도는 80 ~ 100 nm로 공기압력 0.1 kg/cm²인 경우와 현저한 차이가 나타나지 않음을 알 수 있었다. 공기압력이 3 kg/cm²로 감소하는 경우에는 액적 크기 및 액적 분열현상이 현저히 감소하기 때문에 생성된 분말들의 입도분포는 매우 균일하게 되는 반면 평균입도는 약 70 nm로 감소함을 알 수 있었다.

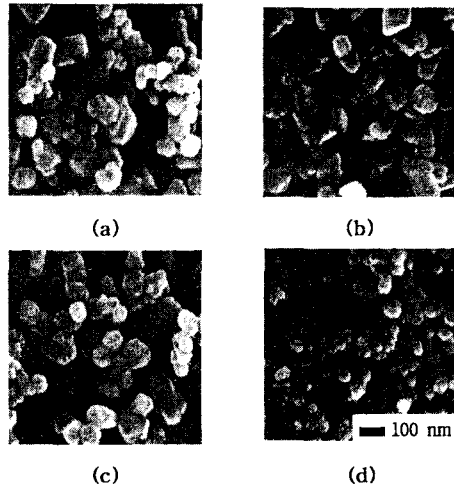


Fig.3: SEM photographs of produced powder with air pressure at 1100°C

(a)0.1kg/cm² (b)0.5kg/cm² (c)1kg/cm² (d)3kg/cm²

4. 결론

본 연구에서는 새도우마스크 제조공정 중 발생되는 폐액을 원료로 사용하여 분무열분해 공정에 의해 평균입도 70 nm 이하의 니켈 페라이트 분말을 제조하였다. 또한 원료용액의 농도 및 공기압력의 변화에 따른 생성된 분말의 특성을 파악하였다.

1) 원료용액 내의 Fe 성분의 농도가 20 g/l로부터 200 g/l로 증가됨에 따라 생성된 분말의 입도는 30 nm로부터 60 nm 정도까지 점점 증가하는 반면 입도분포는 더욱 불규칙하게 나타나고 있었다. 또한 용액 내의 농도 증가에 따라 NiFe₂O₄ 상의 생성비율이 현저히 증가하고 있었으며, 입자들의 비표면적은 현저히 감소하였다.

2) 공기압력이 1 kg/cm²까지는 분말들의 평균입도는 80 ~ 100 nm로 공기압력 증가에 따라 현저한 변화를 나타내지 않는 반면 공기압력이 3 kg/cm²로 증가하는 경우에는 평균입도가 약 70 nm로 현저히 감소하였다.

참고문헌

[1] T.C. Pluym, S.W. Lyons, Q.H. A.S.

- Powell and T. Kodas : "Palladium Metal and Palladium Particle Production by Spray Pyrolysis", *Mat. Res. Bull.*, 28(4), pp. 369-376 (1993).
- [2] T. Kodas, and A. Datye, : "Single-Crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\text{C}$ Particle Formation by Aerosol Decomposition", *J. Appl. Phys.*, 65(5), pp. 2149-2151 (1989).
- [3] A.R. Pebler : "Preparation of Small Particle Stabilized Zirconia by Aerosol Pyrolysis", *J. Mater. Res.*, 5(4), pp. 680-682 (1990)
- [4] J.K. Yu, S.K. Suh, S.G. Kang, J.Y. Kim, S.H. Park, Y.S. Kim, J.H. Choi and J.G. Sohn : "Manufacture of Nano-Sized Ni-ferrite Powder from Waste Solution by Spray Pyrolysis Process", *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 12(4), pp. 20-29 (2003)
- [5] J.K. Yu, S.K. Suh : "Fabrication of Nano-Sized Ni-Ferrite Powder from Waste Solution Produced by Shadow Mask Processing", *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 10(4), pp. 262-269 (2003)