

분무열분해반응에 의한 폐구리염화물 용액으로부터 초미립 분말의 형성에 관한 연구

유재근, 박희범, 최재권, 손진균¹⁾

호서대학교, 1) 포항산업과학연구원

1. 서론

분무열분해법은 구성성분들을 함유한 원료용액을 고온의 반응로 내부로 분무시킴으로써 열분해 반응에 의해 미립의 분말 형태로 고상화시키는 방법이다. 이 분무열분해 방법은 비교적 공정이 간단하며, 불순물 혼입이 감소될 뿐만 아니라 열분해조건의 변화에 의해 입체 특성의 제어가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 또한 이 방법은 particle들의 평균 직경이 약 1 μm 이하이면서 치밀하고 particle들 사이에 응집 현상이 거의 나타나지 않는 분말들의 직접 제조가 가능하기 때문에 고기능성 금속산화물 분말의 제조에 적합한 방법으로 알려져 있다. 이에 따라 최근에는 분무열분해법에 의한 초미립 분말의 제조에 관한 연구가 더욱 활발하게 이루어지고 있으며 응용 범위도 크게 확대되고 있는 상황이다. 본 연구의 목적은 PCB 기관의 제조공정에서 발생하는 폐 구리염화물 용액을 원료로 사용하여 분무열분해 공정에 의해 고순도이면서 평균입도가 1 μm 이하이며 입도분포가 균일하고 치밀한 조직을 나타내는 미립의 구리산화물 분말을 제조하는데 있다. 또한 본 연구에서는 분무열분해 공정에 의해 생성되는 분말의 특성에 영향을 미치는 반응 온도, 원료용액의 유입 속도, 분위기 기체 및 공기의 유입 속도, nozzle tip 크기 및 원료용액의 농도 등의 반응인자들의 영향을 검토함으로써 우수한 분체특성을 나타내는 최적의 반응 조건을 확립하려고 한다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 원료용액은 PCB 기관의 제조공정에서 발생하는 폐 구리염화물 용액이었다. 이 원료용액 내의 Cu성분은 약 100g/l이었으며, 이 용액을 농축 또는 증류수로 희석시킴에 의해, 최종 제조된 원료용액 내의 Cu 농도가 200, 100, 30, 15 및 5 g/l가 되도록 다양하게 조절하였다. 본 연구에서는 원료용액을 미립화시킨 후 반응로 내로 분무시킬 수 있으며, 반응로 내부는 균일한 열분포를 이루어 열분해반응이 완전하게 진행될 뿐만 아니라, 생성된 분말을 cyclone 및 bag filter 등의 포집장치에서 효율적으로 포집할 수 있으며, 유해 생성가스의 청정장치까지 포함하는 분무열분해로 system을 제작하였다. 본 연구에서는 분무열분해반응에 의해 생성되는 고상분말의 특성에 미치는 반응인자들인 반응온도, 원료용액의 농도 및 유입속도, nozzle의 tip 크기 및 공기의 유입속도의 영향을 파악하기 위하여 용액 내의 Cu 농도가 5 ~ 200g/l인 구리염화물 용액을 2 ~ 40cc/min의 유속으로 nozzle의 한쪽

[연락처] (우)336-795 충남 아산시 배방면 세출리산29-1 호서대학교 신소재공학과, 유재근
Tel ; 041-540-5471 Fax ; 041-548-3502 E-mail ; jkyou@office.hos.ac.kr

입구를 통하여 공급하고, 0.1 ~ 3kg/cm²의 압력으로 압축된 공기를 nozzle의 다른 쪽 입구로 투입하여 용액을 미립화시킨 후 800~1100°C로 유지된 반응로 내에서 열분해시킴으로써 각각의 반응조건에 따른 다양한 물리적, 화학적 특성을 나타내는 초미립의 분체를 제조하였다. 다양한 반응인자들의 변화에 따라 생성된 각각의 생성분말들의 특성 변화는 SEM에 의한 입도 및 입자형태 분석, XRD에 의한 생성물들의 상 분석을 통하여 파악하였다.

3. 실험결과 및 고찰

폐 구리염화물 용액 내의 구리 성분의 함량이 100 g/l인 경우에는 반응온도 800°C, 900°C, 1000°C 및 1100°C 모두 생성분말이 CuCl 상만을 나타내고 있었다. 반응온도가 800°C인 경우에는 생성된 분말들의 입도는 반응온도가 더 높은 조건에서 보다 외관상 오히려 크게 나타나고 있으나 실제로는 대부분의 입자들이 심하게 분열되어 0.1~0.2 μ m의 미립의 입자들로 이루어져 있었다. 이 현상은 nozzle에 의해 미립화된 액적이 분열된 후 낮은 반응온도로 인하여 충분히 치밀화되지 못한 것에 기인하는 것으로 사료된다. 반면 반응온도의 증가에 따라 입자들은 치밀한 상태를 나타내고 있었으며, 실제 분열된 입자들의 입도도 증가하고 있음을 알 수 있었다. 한편 폐동액 내의 Cu 농도가 30g/l 이상인 경우에는 생성되는 분말들의 상은 대부분 CuCl이었으며, 반면 Cu 농도가 30g/l 이하로 감소할수록 CuO의 생성비율이 증가하였다. Cu 농도가 100g/l 이하인 경우에는 농도의 감소에 따라 생성되는 분말들의 입도가 현저히 증가하였으며 이 사실은 농도의 감소에 따라 반응초기 액적의 분열이 심하게 나타나지 않은 것에 기인하는 것으로 사료된다. 반면 Cu 농도가 200 g/l인 경우에는 생성되는 분말들의 입도가 100g/l의 경우 보다 더욱 증가하였으며 이는 Cu 농도의 증가에 따라 액적의 분열은 심하게 일어나지만 분열된 액적의 크기도 증가되기 때문으로 사료된다. 폐동액의 유입속도의 증가에 따라 생성된 분말들의 입도는 증가하는 반면 입자들의 조직은 치밀하지 못하고 액적의 분열된 형태를 나타내고 있었다. 이 현상은 유입속도가 2 cc/min.로 매우 낮은 경우에는 초기 액적의 크기도 작을 뿐 아니라 반응과정 동안에 액적의 분열 현상도 거의 나타나지 않기 때문에 생성된 분말들은 입도가 작고 치밀한 조직을 나타내는 것으로 사료된다. 반면 유입속도의 증가에 따라 초기 액적 크기가 증가하며 이에 따라 반응과정에서 액적의 분열 현상이 나타나기 때문에 입도는 크지만 분열된 형태의 분말들이 생성되는 것으로 사료된다. 폐동액을 미립화시키기 위한 nozzle tip의 크기는 1mm까지는 tip 크기의 증가에 따라 형성된 분말들의 입도도 증가하였다. 반면 2mm 크기 이상에서는 액적의 분열 현상에 의해 분말들의 입도 및 입자 형태는 현저하게 변화하지 않았으며 입도분포는 더욱 불규칙하게 나타났다음을 알 수 있었다. 반응로 내부로 유입되는 공기압력의 증가에 따라 생성된 분말들의 입도는 현저하게 감소하였으며 반면 입도분포는 매우 균일하게 나타나고 있었다. 공기압력이 3kg/cm²인 경우에는 생성 분말들의 조직이 매우 치밀하며 평균입도가 0.2~0.3 μ m로 매우 미세하게 나타나는 반면, 공기압력이 0.1kg/cm²인 경우에는 심한 액적의 분열현상으로 인하여 분말들의 조직이 치밀하지 못하며 입도분포도 매우 불규칙하게 나타남을 알 수 있었다.