

**폐동액으로부터 분무열분해법에 의한 CuO 분말 제조에 대한 연구**  
**(A Study on the Manufacture of the CuO Powder from Waste Copper Chloride Solution by Spray Pyrolysis Process)**

호서대학교 유재근\*, 서상기

### 1. 서론

미립의 분말을 제조하기 위한 분무열분해법은 고상분말들의 혼합, 하소 및 분쇄과정들의 생략이 가능하며, 불순물 혼입이 감소될 뿐만 아니라 열분해조건의 변화에 의해 입체 특성의 제어가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 또한 이 방법은 입자들의 평균 직경이 약 1  $\mu\text{m}$  이하이면서 치밀하고 형상이 일정할 뿐만 아니라 입자들 사이에 응집현상이 거의 나타나지 않는 분말들의 제조가 가능하기 때문에 고기능성 금속산화물 분말의 제조에 적합한 방법으로 알려져 있다. 국내의 경우에는 포항제철 등에서 열연강판 표면을 산세처리하는 과정에서 발생하는 폐산을 원료로 사용하여 산화철을 제조하는 공정에만 분무열분해법이 응용되고 있다.

본 연구의 목적은 PCB 제조공정에서 발생하는 폐 구리염화물 용액을 원료로 사용하여 분무열분해법에 의해 평균입도가 1  $\mu\text{m}$  이하이며 입도분포가 균일하고 치밀한 조직을 나타내는 미립의 구리산화물 분말을 제조하는데 있다. 또한 분말의 특성에 영향을 미치는 반응온도, 원료용액 및 공기의 유입속도, nozzle tip 크기 및 원료용액의 농도 등의 영향을 검토하려고 한다.

### 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 원료용액은 PCB 제조공정에서 발생하는 폐 구리염화물 용액이었다. 이 원료용액 내의 Cu성분은 약 120g/l이었으며, 이 용액을 농축 또는 희석시킴에 의해 용액 내의 구리 농도가 200, 120, 40, 25 및 12 g/l가 되도록 조절하였다. 용액의 미립화 장치로 titanium 재질의 nozzle을 사용하였으며 tip의 내경을 0.5, 1, 2, 3 및 5mm로 조절하였다. 또한 본 연구에서는 원료용액을 2 ~ 40cc/min의 유속으로 nozzle의 한쪽 입구를 통하여 공급하고, 0.1 ~ 3 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축된 공기를 다른 쪽 입구로 투입하여 용액을 미립화시킨 후 800~1100°C로 유지된 반응로 내에서 열분해시킴으로써 각각의 반응조건에 따른 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. 결과 및 고찰

원료용액 내의 구리 성분의 농도를 120 g/l로 유지하는 경우 열분해 반응온도가 800°C로부터 1100°C로 증가함에 따라 분말의 입도는 증가하고 있었으며 조직도 더욱 치밀해짐을 알 수 있었다. 반응온도 800°C에서는 분말의 입도가 매우 미세하게 나타나는 반면, 900°C이상에서는 열분해 과정에서 액적의 분열은 더욱 심하게 일어나지만 높은 온도로 인하여 초미립 입자들의 소결이 진행되어 입도가 증가할 뿐만 아니라 더욱 치밀한 조직을 나타내고 있었다. 한편 반응온도에 관계없이 형성된 분말들은 CuCl이 주된 상을 나타내고 있었다.

반응온도 1000°C의 경우, 농도가 40 g/l까지는 농도 증가에 따라 열분해되는 액적 크기가 증가할 뿐만 아니라 액적의 분열도 심하게 나타나지 않기 때문에 생성된 분말의 입도는 현저히 증가하였다. 반면 농도가 90 및 120 g/l로 계속 증가되는 경우에는 액적 크기는 증가하지만 액적의 분열현상이 심하게 되어 생성되는 분말들의 입도는 오히려 감소되었다. 한편 농도가 200 g/l로 크게 증가된 경우에는 액적 분열현상이 매우 심하게 나타나는 반면, 액적크기가 매우 크기 때문에 생성되는 분말입도는 120 g/l의 경우에 비해 증가되었음을 알 수 있었다. 한편 농도가 12 g/l인 경우에는 생성된 분말들의 주된 상은 CuO이었으며 또한 CuCl도 상당량 존재하였다. 반면 농도가 40 g/l 이상이 되면 CuCl 만이 유일한 상으로 나타나고 있었다.

폐동액 중의 구리 농도가 120 g/l, 반응온도 1000°C인 조건의 경우, 용액의 유입속도가 10 cc/min까지는 용액의 유입속도 증가에 따라 생성되는 분말들의 입도는 현저히 증가하는 반면 유입속도가 20 cc/min로 증가하면 분말의 입도는 약간 증가하는 반면 입자들의 소집이 충분치 못한 상태를 나타내고 있었다. 또한 용액의 유입속도가 40 cc/min로 증가하면 생성된 분말들의 평균입도는 증가하는 반면 입도분포는 매우 불규칙하게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 한편 nozzle tip의 크기 증가에 따라 분말들의 평균입도가 약간 증가하는 경향은 나타나지만 그 효과는 다른 반응 인자들에 비해 극히 작게 나타남을 알 수 있었다. 이 결과는 nozzle tip의 크기 증가에 따라 액적의 크기가 증가하게 되므로 생성되는 분말들의 입도도 증가하게 되지만 낮은 용액 농도로 인하여 열분해과정에서의 심한 액적 분열 현상도 함께 나타나는 것으로 사료된다.

폐동액 내의 구리 농도가 40 g/l, 반응온도가 1000°C인 조건의 경우, 공기압력이 0.1 kg/cm<sup>2</sup>로 낮은 경우에는 액적 크기가 현저히 증가되고 열분해 과정에서 심한 액적분열이 나타나기 때문에 최종 생성된 분말들의 입도는 0.3 ~ 1 μm로 매우 불규칙한 분포를 나타내고 있었다. 한편 공기압력이 0.5 kg/cm<sup>2</sup>로 증가된 경우에는 액적분열 현상의 감소에 의해 생성된 분말들의 평균입도는 약 1 μm가 될 만큼 증가하였으며 입도분포도 더욱 균일할 뿐만 아니라 매우 치밀한 조직을 나타냄을 알 수 있었다. 공기압력이 1 kg/cm<sup>2</sup> 이상으로 증가되는 경우에는 공기압력의 현저한 증가에 따라 액적 크기가 크게 감소하게 되며 이에 따라 최종적으로 생성되는 분말들의 입도도 현저하게 감소함을 알 수 있었다. 공기압력 3 kg/cm<sup>2</sup>에서는 CuO 상이 일부 생성됨을 알 수 있었다. 이 결과는 원료용액의 농도가 CuO를 분말들의 주된 상으로 형성시킬 만큼 낮은 농도는 아니지만 공기압력이 3 kg/cm<sup>2</sup> 정도로 증가하면 열분해 과정에서의 산소접촉의 증가로 인하여 CuO 상이 생성되기 시작하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

1. 본 연구의 반응조건 하에서 반응온도가 800°C부터 1000°C로 증가함에 따라 분부열분해 공정에 의해 생성되는 분말의 입도는 증가하였으며 조직은 점점 치밀한 조직을 나타내었다. 생성된 분말들은 반응온도에 관계없이 CuCl이 주된 상을 나타내고 있었다.
2. 반응온도 1000°C의 경우, 40g/l의 구리 농도까지는 농도 증가에 따라 분말 입도가 증가하는 반면, 120g/l까지는 오히려 감소하였으며, 200g/l에서는 다시 증가하였다. 농도가 낮은 경우에는 분말들은 CuO가 주된 상을 이루고 있지만 농도 증가에 따라 CuCl이 주된 상을 이루고 있었다.
3. 구리 성분의 농도가 120g/l인 경우에는 원료용액 유입속도의 증가에 따라 생성된 분말의 입도가 증가하였다. 또한 nozzle tip 크기 증가에 따라 분말들의 입도 변화는 현저하게 나타나지 않았다.
4. 농도가 40g/l인 경우에는 0.5kg/cm<sup>2</sup>까지는 공기압 증가에 따라 분말들의 입도가 증가하는 반면, 그 이상의 공기압에서는 공기압력 증가에 따라 분말들의 입도는 현저히 감소하였다.