

분무열분해 공정에 의한 Fe-Ni 계 폐액의 리사이클링

유재균

호서대학교

Recycling of Fe-Ni Waste Solution by Spray Pyrolysis Process

Jae Keun Yu

Hoseo University

요 약

본 연구에서는 새도우마스크 제조공정에서 발생하는 Fe-Ni 계 폐산 용액에 Ni 성분을 용해시킨 복합 산용액을 원료용액으로 사용하여 분무열분해법에 의해 입도분포 및 조성이 균일하며, 입자형태가 구상이면서 평균입도가 100nm 이하인 Ni-ferrite 나노 분말을 제조하며 원료용액의 유입속도, nozzle tip 크기 및 공기압력의 반응조건 변화에 따른 생성분말의 특성변화를 파악하였다.

1. 서 론

분무열분해법은 고상 반응법에서는 필수적인 과정들인 고상 분말들의 혼합과 하소에 의한 반응 및 이의 분쇄를 통한 분말 제조의 과정들을 생략시킬 수 있을 뿐 아니라 열분해 조건에 의해 입자 특성 제어가 가능하고 불순물 혼입의 가능성이 적다는 공정상의 장점을 가지고 있다. 또한 고상상태 보다는 용액상태에서의 불순물 제거가 훨씬 용이하므로 고순도의 원료분말을 제조하는데 적합한 공정 방법이다. 국내의 산업현장에서는 열연강판의 산세 공정, 새도우마스크 제조공정 및 염색 공정 등에서 많은 유기금속을 함유한 폐액이 다량으로 배출되고 있는 실정이다. 국내의 경우 폐액을 이용한 분무열분해법은 포항제철 및 동부제강 등에서 열연강판의 산세시 발생하는 폐산(waste acid)으로부터 염산을 회수함과 동시에 미립의 산화철 분말을 제조하는데 적용되고 있는 정도이며, 이들 분야를 제외하고는 폐액으로부터 금속산화물 분말의 제조에 대한 연구가 거의 이루어지지 못하였으며 특히 이들 폐산에 다른 성분들을 용해시킨 복합폐산을 원료용액으로 사용하여 고기능성의 복합산화물 분말

을 제조하는 공정은 전혀 이루어 지지 못하고 있으며 이에 대한 기반 기술도 매우 미약한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 새도우마스크 제조공정에서 발생하는 Fe-Ni 계 폐산 용액에 Ni 성분을 용해시킨 복합 산용액을 원료용액으로 사용하여 분무열분해법에 의해 입도분포 및 조성이 균일하며, 입자형태가 구상이면서 평균입도가 100nm 이하인 Ni-ferrite 나노 분말을 제조하며 반응온도, 원료용액의 유입속도 및 공기압력의 반응조건 변화에 따른 생성분말의 특성변화를 파악하는데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 새도우 마스크 제조 공정 중 발생하는 Fe-Ni 계 폐산 용액을 2회 여과시켜 분무열분해를 위한 용액으로 사용하였다. 이 폐산 내의 Fe 및 Ni 성분의 농도는 각각 200 g/l 및 1.1 g/l 이었으며 SiO₂, P, Ca, Cr 및 Cu 성분들이 100 ppm 이하로 존재하고 있었으며 용액의 비중은 약 1.5를 나타내었다. 정제된 폐산 용액 내에 분무열분해 후의 분말의 조성이 NiFe₂O₄에 해당되도록 복합 산용액을 제조하였다. 제조된 용액은 거의 포화농도에

가까웠으며 증류수로 회석시킴에 의해 최종 제조된 원료 용액 내의 Fe 농도가 20 g/l부터 200 g/l가 되도록 다양하게 조절하였다. 본 연구에서는 분무열분해 공정에 의해 초미립 분말을 제조하기 위하여 용액의 미립화 장치, 열분해 반응로, bag filter 포집장치 및 유해 생성가스를 청정 시킬 수 있는 장치까지 포함하는 분무열분해 system을 제작하였다. 원료용액인 복합 산용액을 nozzle을 통하여 800~1100°C로 유지되는 반응로 내부로 미립화된 액적 형태로 분무시킴으로써 포집장치에서 입도가 100 nm 이하인 Ni-ferrite 및 Fe₂O₃ + NiO의 복합산화물 분말을 제조하였다. 복합 산용액을 정량화학펌프를 통하여 2 ~ 150 cc/min의 유속으로 nozzle의 한쪽 입구를 통하여 공급하고, air compressor로부터 압축된 공기를 0.1 ~ 3 kg/cm²의 압력으로 nozzle의 다른 쪽 입구로 투입하여 용액을 미립화시킴으로써 반응온도, 원료용액의 유입속도 및 공기압력 등의 반응 조건 변화에 따른 생성분말의 특성변화를 파악하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 공기압력이 1 kg/cm²이며 폐액 중의 Fe 농도가 200 g/l, 반응온도 1000°C의 조건에서 용액의 유입속도 변화에 따른 생성되는 분말들의 특성변화를 SEM에 의해 나타낸 결과이다. 용액의 유입속도가 2 cc/min.로 부터 10 cc/min로 증가함에 따라 분말들의 평균입도는 현저히 증가하는 반면 입도분포는 불규칙하게 됨을 알 수 있었다. 이 현상은 용액의 유입속도가 크게 증가함에 따라 액적의 크기는 현저하게 증가하는 반면 이에 따라 액적의 분열 현상도 더욱 현저해지기 때문에 최종 생성되는 분말들의 평균입도는 크게 증가하는 반면 입도분포는 매우 불규칙하게 됨을 알 수 있었다. 한편 유입속도가 20 cc/min.로 증가하는 경우에는 분말들의 평균입도 및 입도분포는 현저한 변화를 나타내지 않음을 알 수 있었다. 이 결과는 유입속도가 20 cc/min.로 더욱 증가함에 따라 미립화되는 액적의 크기가 증가되며 이에 따라 액적분열 현상이 더욱 현저해지는 현상이 나타나지만 액적 내에 존재하는 용매의 증발열 증가로 인한 심한 액적분열 현상의 감소 효과가 복합적으로 작용함으로써 나타나는 것으로 사료된다. 반면 용액의 유입속도가 100 cc/min로 증가하는 경우에는 평균입도가 약간 감소하면서 입도분포는 매우 불규칙하게 됨을 알 수 있었다. 유입속도가 100 cc/min.로 증가하면 미립화되는 액적 크기가 현저하게 증가되며 이에 따라 액적분열 현상이 더욱 현저해지는 효과가 나

타나는 반면, 유입속도 증가에 따른 용매의 증발열의 증가에 의해 액적의 분열현상이 오히려 감소되는 효과 및 열분해에 의해 생성되는 미립 입자들 사이의 소결현상이 현저히 감소되는 효과도 복합적으로 나타나기 때문에 최종 형성되는 분말들은 평균입도가 감소하면서 입도분포가 매우 불규칙하게 나타남을 알 수 있었다.

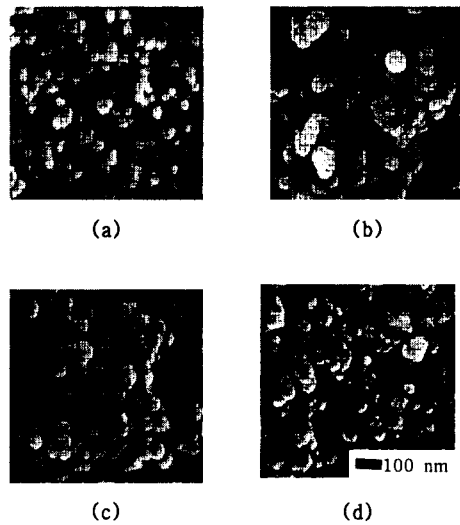


Fig. 1 : SEM photographs of produced powder with inlet speed of solution at 1000°C (a) 2 cc/min. (b) 10 cc/min. (c) 20 cc/min. (d) 100 cc/min

Fig. 2는 공기압력이 1 kg/cm²이며 폐액 중의 Fe 농도가 200 g/l, 반응온도 1000°C의 조건에서 nozzle의 tip 크기 변화에 따른 생성되는 분말들의 특성변화를 SEM에 의해 나타낸 결과이다. Nozzle tip 크기 증가에 따라 분말들의 입도분포는 상당히 불규칙하게 나타나는 반면 평균입도는 현저한 변화를 나타내지 않음을 알 수 있었다. Tip 크기가 1 mm에서 2 mm로 증가함에 따라 분말들의 입도는 약간 증가하였으며 입도분포는 불규칙해졌음을 알 수 있었다. Tip 크기가 1 mm인 경우에는 미립화되는 액적 크기가 작고 액적분열 현상도 감소되기 때문에 최종 생성되는 분말들의 입도분포는 상당히 균일 하면서 평균입도가 약 40 nm인 초미립 형태를 나타내고 있었다. Tip 크기가 2 mm로 증가함에 따라 액적분열이 더욱 심하게 일어나게 되어 분말들의 입도분포는 불규칙하게 나타나게 되는 반면 미립화되는 액적 크기가 증가하기 때문에 전체적으로 평균입도는 약간 증가하게 된 것으로 사료된다. Tip 크기가 3 mm로 증가된 경우에는 액적의 분열현상이 더욱 현저하게 나타나게 되어 분말

들의 입도분포는 더욱 불규칙하게 되는 반면 미립화되는 액적 크기의 현저한 증가에도 불구하고 평균입도는 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 한편 tip 크기가 5 mm로 증가되는 경우에는 액적의 분열이 더욱 현저해질 뿐 아니라 용매의 증발열이 크게 증가되어 열분해에 의해 생성되는 입자들 사이의 소결현상이 현저히 감소되기 때문에 입도분포는 더욱 불규칙하게 되고 조직이 치밀화되지 못하며 심하게 분열된 형태를 나타내게 되며 평균입도도 더욱 감소함을 알 수 있었다.

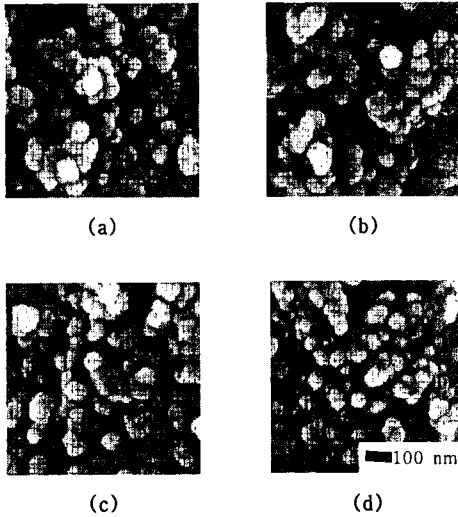


Fig. 2 : SEM photographs of produced powder with nozzle tip size at 1000°C
(a) 1mm (b) 2mm (c) 3mm (d) 5mm

Fig. 3은 폐액 중의 Fe 농도가 200 g/l, 반응온도 1100°C의 조건에서 공기압력의 변화에 따른 열분해에 의해 생성되는 분말들의 특성변화를 SEM에 의해 나타낸 결과이다. 공기압력의 증가에 따라 분말들의 입도분포는 점점 균일해짐을 알 수 있었다. 공기압력이 1 kg/cm²까지는 분말들의 평균입도는 80~100 nm로 공기압력 증가에 따라 분말들의 평균입도는 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 nozzle에 의해 미립화되는 액적의 크기가 클 뿐 아니라 반응온도도 1100°C로 매우 높기 때문에 열분해 과정에서 매우 심한 액적분열 현상이 나타나게 되어 평균입도가 100 nm 이상되는 입자들과 50 nm 정도의 입자들이 공존하는 입도분포가 매우 불규칙한 형태를 나

타내게 된 것으로 사료된다. 반면 생성된 분말들은 높은 반응온도로 인하여 입자표면이 매우 치밀한 형태를 나타내었으며 상당 수의 입자들이 다각형의 형상을 나타내었으며 이에 따라 입자들 사이의 응집현상도 현저히 감소함을 알 수 있었다. 공기압력이 0.5 kg/cm² 및 1 kg/cm²로 증가되는 경우에는 액적 크기의 감소 및 열분해 과정에서의 액적분열의 감소로 인하여 분말들의 입도분포는 점점 균일해지는 반면 평균입도는 80~100 nm로 0.1 kg/cm²인 경우와 현저한 차이가 나타나지 않음을 알 수 있었다. 공기압력이 3 kg/cm²로 감소하면 액적크기가 현저히 감소할 뿐만 아니라 액적분열 현상도 현저히 감소하기 때문에 생성된 분말들의 입도분포는 매우 균일하게 되는 반면 평균 입도는 약 70 nm로 감소함을 알 수 있었다.

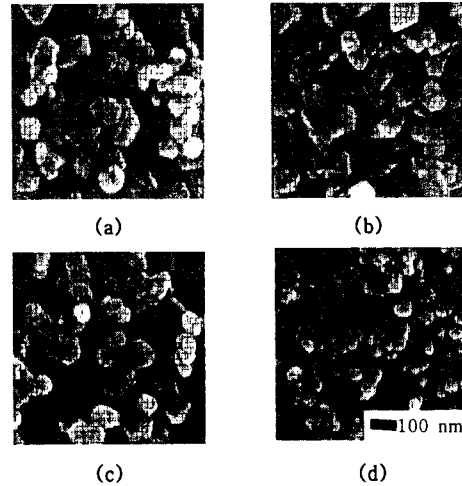


Fig. 3 : SEM photographs of produced powder with air pressure at 1100°C
(a) 0.1kg/cm² (b) 0.5kg/cm² (c) 1kg/cm² (d) 3kg/cm²