

## 噴霧焙燒法에 의해 生成되는 複合酸化物 粉末들의 특성에 미치는 反應因子들의 영향

†俞栽根 · 李成洙 · 朴喜範 · 安柱三\* · 南龍鉉\*\* · 孫晉君\*\*\*

湖西大學校 新素材工學專攻, \*技術標準院,  
†(株) 龍飛機械, \*\*浦項產業科學研究院

## Effect of Reaction Factors on the Properties of Complex Oxide Powder Produced by Spray Roasting Process

†Jae-Keun Yu, Sung-Su Lee, Hee-Beom Park, Zou-sam Ahn\*,  
Yung-Hyeon Nam\*\* and Jin-Gun Sohn\*\*\*

Department of New Materials Engineering, Hoseo University

\*Agency for Technology and Standards

\*\*Woong Bi Machinery Co., LTD

\*\*\*Pohang Research Institute of Industrial Science and Technology

### 요 약

본 연구에서는 기능성 자성재료의 원료분말을 분무배소법에 의해 제조하기 위하여 원료 용액을 효율적으로 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 생성가스를 청정시킬 수 있는 장치까지 포함하는 개선된 분무배소 system을 제작하였다. 또한 본 연구에서는 불순물들을 다량 함유하고 있는 mill scale 및 ferro-Mn을 산용액에 용해시킨 복합 산용액의 pH를 4 정도로 조절하여 용액 내에 존재하는 SiO<sub>2</sub>, P 및 Al 등의 불순물들을 약 20 ppm 이하로 감소시킴으로써 mill scale 및 ferro-Mn의 분무열분해를 위한 원료로의 재활용 가능성을 확인하였다. 원료용액인 정제된 복합산용액을 nozzle을 통하여 분무배소로 내부로 분무시킴으로써 Fe-Mn 계의 복합산화물 분말을 제조하였으며, 반응온도, 원료용액 및 공기의 유입속도, nozzle tip 크기 및 원료용액의 농도 등의 주요 반응조건에 따른 생성분말의 특성 변화를 파악하였다. 생성된 분말들의 형상은 대부분의 반응조건에서 구형을 나타내고 있었으며, 조성 및 입도분포가 매우 균일하게 혼합된 형태로 나타남으로써 본 연구에 의해 제작된 분무배소 system의 우수성을 확인할 수 있었다. 한편 본 반응조건 하에서 생성된 분말들의 결정입도가 대부분 약 100 nm 이하의 초미립상태이면서 형상 및 입도분포가 매우 균일하다는 사실은 본 연구에서 제작한 분무배소 system을 이용함에 의해 Fe, Mn, Ni, Cu 및 희토류계 연화물로부터 초미립의 산화물 분말을 제조할 수 있을 뿐 아니라, 반응분위기의 변화에 따라 초미립 순금속분말의 제조도 충분히 가능할 것으로 사료된다

주제어. 분무배소법, 복합 산용액, 복합산화물 분말, 반응조건, 입도분포,

### ABSTRACT

In order to produce raw material powder of advanced magnetic material by spray roasting process, newly modified spray roasting system was developed in this work. In this spray roasting system, raw material solution was effectively atomized and sprayed into the reaction furnace. Also, uniform temperature distribution inside reaction furnace made thermal decomposition process fully completed, and produced powder was effectively collected in cyclone and bag filter. This system equipped with apparatus which can purify hazard produced gas. In this study complex acid solution was prepared by dissolution of mill scale

† 2000년 3월 3일 접수 2000년 9월 1일 수리

\* E-mail: jkyou@office.hoseo.ac.kr

and ferro-Mn into the acid solution, and the pH of this complex acid solution was controlled about to 4. It was confirmed that mill scale and ferro-Mn containing a lot of impurities such as  $\text{SiO}_2$ , P and Al could be used as raw material by reducing the impurities content of complex acid solution below 20 ppm. Complex oxide powder of Fe-Mn system was produced by spraying purified complex acid solution into the spray roaster through nozzle, and the variations of produced powder characters were studied by changing the reaction conditions such as reaction temperature, the injection velocity of solution and air, nozzle tip size and concentration of solution. The morphology of produced powder had spherical shape under the most experimental conditions, and the composition and the particle size distribution were almost uniform, which tells the excellence of this spray roasting system. The grain size of most produced powder was below 100 nm. From the above results, it will be possible to produce ultra fine oxide powder from the chloride of Fe, Mn, Ni, Cu and rare earth by using this spray roasting system, and also to produce ultra fine pure metal powder by changing reaction atmosphere.

**Key words:** Spray roasting process, complex acid solution, complex oxide powder, reaction conditions, particle size distribution

## 1. 서 론

일반적으로 자성재료의 원료분말을 제조하는 방법은 크게 건식법(고상반응법),<sup>1)</sup> 습식법<sup>2)</sup> 및 분무열분해법<sup>3,5)</sup>으로 구분 될 수 있다. 국내의 경우 고상 반응법은 제조 공정상의 경제성으로 인하여 대부분의 자성재료들의 제조에 널리 이용되고 있다. 그러나 이 방법은 혼합 등의 모든 과정이 고체 상태에서 이루어지기 때문에 정밀하고, 불순물들의 함량이 엄격히 제한되는 고기능성 부품의 제조에는 기술적 한계가 있다. 한편 습식법에 의해 제조된 원료분말은 순도가 상당히 높을 뿐 아니라 입도가 매우 미세하여 고성능을 얻을 수 있는 장점이 있는 반면, 생성되는 원료분말이 대부분 수산화물 형태이기 때문에 산화물 분말을 제조하기 위해서는 열처리 과정이 수반되어야 하므로 분말들의 입도 조절이 곤란하며, 다른 방법에 비해 공정이 복잡할 뿐만 아니라 환경오염 문제 등으로 인하여 특수한 경우를 제외하고는 적용하기 어려운 방법이다.

일반적으로 고품위, 고성능의 원료분말을 제조하기 위해서는 구성 성분들을 산용액 상태에서 균일하게 혼합하여 복합 산용액을 제조한 다음 고온의 반응로에서 고상화시키는 분무배소법(spray roasting method)이 효과가 큰 것으로 알려져 있다. 이 방법은 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 특성의 제어가 가능하고 불순물 혼입의 가능성이 적다는 공정상의 장점을 가지고 있다. 또한 고상상태 보다는 용액상태에서의 불순물 제거가 훨씬 용이하므로 고순도의 원료분말을 제조하는데 적합한 공정 방법이다. 분무열분해법에 의해 생성된 분말들의 입도분포, 형태,

조성 및 비표면적 등의 특성은 노 내에서의 온도 거동 및 분위기에 주로 좌우되며, nozzle의 크기 및 형태, 원료용액의 특성, 원료용액 및 공기의 분무속도 등에 의해서도 현저한 영향을 받게 된다.<sup>6,7)</sup> 한편 분무배소법에 의한 Mn-ferrite 원료분말 등의 복합산화물분말의 제조는 주로 일본의 TDK 등<sup>8)</sup>에서만 이루어지고 있으며 국내에서는 포항제철, 동부제강 등에서 분무배소법에 의해 산화철만 생산할 뿐 복합 산용액에 의한 원료분말 제조는 전무한 실정이다. 특히 원료용액 내에 존재하는  $\text{SiO}_2$ , P, Al, Ca 및 Na 등의 불순물 제거기술에 대한 체계적인 연구가 매우 미흡할 뿐만 아니라, 분무배소에 의한 원료분말의 생성에 영향을 미치는 제반 인자들의 영향에 대한 체계적인 연구는 거의 전무한 실정이다. 또한 포항제철 등에서 적용하고 있는 폐산의 분무열분해를 위한 배소로의 제작도 전부 외국기술에 의해 이루어지고 있으며, 이에 따라 원료용액의 특성에 따른 다양한 원료분말의 제조가 거의 불가능한 실정이다. 이에 따라 soft ferrite를 비롯한 대부분의 자성재료의 제조는 전적으로 고상반응법에 의해 이루어지고 있는 실정이며, 고기능성이 요구되는 경우의 품질이 우수한 원료분말은 대부분 수입에 의존하고 있는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 우선 해당되는 원료용액 내에 존재하는 불순물들을 공침법 등에 의한 방법을 사용하여 약 20 ppm 이하로 제거하는 최적의 공정조건을 확립하고, 원료용액의 유입장치, 반응로, 반응관, 분말포집장치(cyclone 및 bag filter) 및 생성가스의 중화장치 등을 포함하는 체계화된 분무배소로 system을 개발하며, 이를 바탕으로 반응로 내에서의 온도거동 및 분위기, nozzle의 형태 및 크기, 용액의 분사각 및 분사속도, 용액의 유입속도 및 반응관 크기 등의 반응인자들의 변화에 따른 생성된 분말들의 특성 변화를 체계적으로 파악

하여 최적의 분무열분해 반응조건을 확립하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. Fe와 Mn을 함유하는 복합산용액의 제조

본 연구에서는 20~25% HCl 용액에 정해진 조성에 해당하는 Fe와 Mn성분을 용해시킴에 의해 복합산용액을 제조하였다. 사용된 Fe 및 Mn의 원료는 99.9% 순도의 Fe chip 및 Mn powder와 SiO<sub>2</sub>, Ca 및 P 등의 불순물들을 다량 함유하고 있는 mill scale 및 ferro-Mn이었다. 제조되는 복합 산용액의 농도는 포화농도에 가깝도록 조절하여 반응로 내에서의 분무배소 과정에서 과도한 증발열로 인한 반응로의 온도변화 및 이에 따른 생성되는 고상분말의 특성 변화를 방지하였다. 본 연구에서는 복합산용액의 농도변화에 따른 분무배소에 의한 고상 분말의 특성변화를 파악하기 위하여 Fe와 Mn의 양은 일정하게 유지하면서 HCl 용액의 양을 조절하였다.

### 2.2. 원료용액 내에서의 불순물제거

본 연구에서는 복합 산용액의 pH를 4정도로 조절한 다음 공침반응을 진행시킴으로써 원료용액 내에 존재하는 SiO<sub>2</sub>, P 및 Al 등의 불순물 성분들을 제거하였다. 정제된 원료용액은 ICP로 분석하여 각 성분들의 농도를 측정하였으며, ICP 결과를 바탕으로 pH 조절 전의 원료용액의 조성고와 같도록 Fe와 Mn을 첨가함으로써 최종 원료용액을 제조하였다. 한편 Ca 및 Na 성분은 공침과정에 의해 전혀 제거되지 않기 때문에 정제된 복합산용액의 분무배소에 의해 생성된 고상분말을 수세시킴에 의해 이들 성분을 20 ppm 이하로 조절하였으며, 이 수세과정에 의해 고상분말 표면에 존재하는 Cl 성분도 제거할 수 있었다.

### 2.3. 분무배소 system의 설계 및 제작

본 연구에서는 용액의 미립화를 위해 순수한 titanium 재질의 nozzle을 제작하였으며, 또한 제작된 nozzle에 의해 미립화된 원료용액을 분무배소시킴으로써 우수한 분체특성을 나타내는 초미립분말을 효율적으로 생성시키기 위한 체계화된 분무배소 system을 직접 설계 및 제작하였다. 본 연구에서 제작된 반응배소 system은 기존에 호서대학교<sup>7)</sup>에서 제작된 장치와 원리는 동일하지만 생성분말, 생성기체 및 공기의 흡입 용량, 포집장치인 cyclone 및 bag filter 용량을 증가시켰

으며, 용액의 유입속도도 최대 5 l/min.가 되게 함으로써 다양한 반응조건 하에서의 분말들의 생성 및 특성 평가가 가능하게 하였다. 제작된 반응로는 로 내에서의 온도분포를 균일하게 하기 위하여 3개의 로를 결합한 3 zone type의 원통형의 수직관상로서 최고 1300°C에서 작동이 가능하게 하였으며 온도편차를  $\pm 10^\circ\text{C}$  이내로 조절하였다. 본 연구에서는 분말포집장치로 cyclone과 bag filter를 함께 사용하였다. 즉 비교적 입도가 큰 생성분말은 cyclone 하부로 낙하되어 포집되는 반면, 입도가 작은 분말들은 생성기체와 함께 bag filter 내로 유입된다. Cyclone 하부에는 자동적으로 valve를 조절할 수 있는 system을 설치함으로써 cyclone 하부로 낙하된 생성분말들의 연속적인 회수가 가능하게 하였다. Cyclone의 크기는 직경 35 cm, 길이 100 cm이었으며, bag filter는 내부 부피가 400 l이었으며 각각의 크기가 직경 15.5 cm, 길이 60 cm인 6개의 bag을 설치하였다.

Cyclone과 bag filter를 통과한 HCl을 비롯한 생성기체와 일부 초미립분말들은 scrubber 내부를 통과하게 되며 안개식 분무가 가능한 2류체 방식의 nozzle을 사용하여 물을 분무시키게 된다. 이에 따라 대부분의 HCl 기체는 용액형태로 되어 초미립분말과 함께 scrubber 하부에 위치한 bath 내로 유입된다. Scrubber는 stainless steel로 제작되었으며, 크기는 직경이 35 cm, 높이가 170 cm로서 분무 가능한 용량은 시간 당 최대 300 l이었다. Bath에 유입된 HCl 용액 및 미립분말들은 NaOH 수용액 등에 의해 중화시킨 후 배출하였다.

### 2.4. 제작된 분무배소 system을 통한 복합산화물 분말의 제조 및 특성평가

원료용액인 정제된 복합산용액을 nozzle을 통하여 분무배소로 내부로 분무시킴으로써 cyclone 및 bag filter에서 Mn-ferrite 및 복합산화물 분말을 제조하였다. 원료용액인 복합 산용액을 정량화학펌프를 통하여 2~500 cc/min의 유속으로 nozzle의 한쪽 입구를 통하여 공급하고, air compressor로부터 압축된 공기를 0.1~3 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 nozzle의 다른 쪽 입구로 투입하여 용액을 미립화시킴으로써 원료용액의 유입속도 및 공기압력 등 주요 반응조건의 변화에 따른 생성분말의 특성변화를 파악하였다. 또한 본 연구에서는 nozzle에 의해 미립화된 원료 용액을 반응온도 700, 800, 900, 1000 및 1100°C에서 열분해시켰다. 반응온도가 너무 낮은 경우 또는 원료용액의 유속이 빠른 경우에는 복합산화물 이외의 철 염화물 및 망간 염화물들이 생성될 수 있기

때문에 이를 고려하여 반응온도를 결정하였다. 반응온도, 정제된 원료용액 및 공기의 주입속도, 원료용액의 농도 및 nozzle tip size 등의 반응조건 변화에 따른 생성분말들의 특성 변화는 TEM 및 SEM(생성분말의 입도분포, 평균입도 및 입자형태 등의 변화), XRD 분석(생성된 분말의 상 및 조성의 변화) 및 비표면적의 측정을 통하여 파악하였다. Cyclone 및 bag filter에서 포집된 고상분말은 각각 별도로 분리하였으며, 분말 표면에 응축되어 흡착된 HCl 및 Ca와 Na 등의 불순물을 제거하기 위하여 생성분말을 3회 수세하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 분무열분해를 위한 원료용액의 제조 및 불순물 제거

본 연구에서는 Fe의 원료로 99.9% 순도 이상의 Fe chip 및 불순물들을 다량 함유하고 있는 mill scale을 사용하였으며, Mn의 원료로는 99.9% 순도의 Mn 분말 및 불순물을 다량 함유하고 있는 ferro-Mn을 사용하였다. 우선 Fe chip 및 Mn 분말을 원료로 사용한 경우에 제조된 복합 산용액과 열분해에 의해 생성된 분말들에 대한 성분 분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

반면 mill scale 및 ferro-Mn을 원료로 사용하는 경우에는 우선 이들을 정제하여 불순물들의 함량이 연자성 재료에서 요구되는 함량 이하로 감소시키는 공정을 실시하였다. 일반적으로 고상상태에서는 불순물들의 효율적인 제거는 어렵기 때문에 해당되는 조성이 되도록 mill scale 및 ferro-Mn을 25% HCl 용액에 용해시킨 후, 이 용액에 NH<sub>4</sub>OH 용액을 첨가하여 원료용액의 pH를 4~4.5로 조절함으로써 공침반응에 의해 불순물들의 함량을 분무배소에 의해 생성되는 분말 기준으로 20 ppm 이하가 되도록 하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 결과에 의하면 SiO<sub>2</sub>, P 및 Al 함량은 20 ppm 이하로 제거되었음을 나타내고 있으며, 이 사실은 용액의 pH 조절이 Al, Si 및 P의 제거에는 매우 효과적임을 나타내고 있었다. 반면 Na 및 Ca 함량은 pH

**Table 1.** The impurities contents of chloride solutions and produced powder in case of using Fe chip and Mn powder as source materials (unit : ppm)

	SiO <sub>2</sub>	P	Al	Ca	Na
Source solution	10	5	0	0	5
Produced powder	15	10	0	0	10

**Table 2.** The impurities contents of raw material solution and produced powder in case of using mill scale and ferro-Mn as source materials (unit : ppm)

Components Coprecipitation time	SiO <sub>2</sub>	P	Al	Ca	Na
Before pH control	1650	255	540	1740	290
20 min	15	10	0	1550	250
12 hrs	10	10	0	1520	260
Washed powder	10	5	0	10	15

조절 전과 후에 전혀 변화가 없었으며 이 결과는 이 성분들의 경우 원료용액의 pH 조절에 의해서는 효율적으로 제거할 수 없음을 나타내고 있다. 일반적으로 Ca 및 Na는 물에 잘 용해되기 때문에 본 연구에서는 분무배소에 의해 형성되는 분말을 수세시킴에 의해 이들 함량을 약 20 ppm 이하로 감소시킬 수 있었으며 이 결과를 Table 2에 함께 나타내었다. 일반적으로 Fe는 수용액 내에서 pH 2.5 이상에서 Fe(OH)<sub>3</sub>의 침전물을 형성하게 되며, 이 침전과정에서 원료용액 내에 존재하던 대부분의 SiO<sub>2</sub>, P 및 Al 성분들이 흡착 및 흡착 현상에 의해 Fe(OH)<sub>3</sub>의 침전과 함께 공침되는 현상이 나타나게 된다. 용액의 pH 조절 후 20분 정도 stirring한 경우 이미 불순물들의 함량은 20 ppm 이하로 감소하였으며, 이후에는 유지시간에 관계없이 불순물들의 함량은 거의 변화되지 않음을 알 수 있었다. 이 사실은 용액 내에 존재하는 불순물들의 공침현상이 비교적 빠르게 진행되고 있음을 나타내고 있다. 이들 결과를 종합해 보면 복합 산용액의 원료로 mill scale 및 ferro-Mn 등을 사용한 경우에도 본 연구에서 수행한 불순물 제거과정에 의해 이들 불순물들의 함량이 현저히 낮은 값으로 감소되기 때문에 용액의 원료로 순수한 Fe와 Mn을 사용한 경우와 불순물 함량에 거의 차이가 없음을 알 수 있었다. 이 결과는 자원 재활용의 측면에서도 매우 중요한 의미를 가지는 것으로 사료된다.

#### 3.2. 분무배소로 system에 의한 복합산화물 분말의 제조

일반적으로 이류제 nozzle에 의해 형성되는 액적들의 평균입도는 다음의 식에 의해 나타낼 수 있다.<sup>9)</sup>

$$x = 585 \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{\rho_L}} + 579 \left( \frac{\mu}{\sqrt{\rho_L}} \right)^{0.45} \frac{100 Q_L^{1.5}}{Q_a} \quad (1)$$

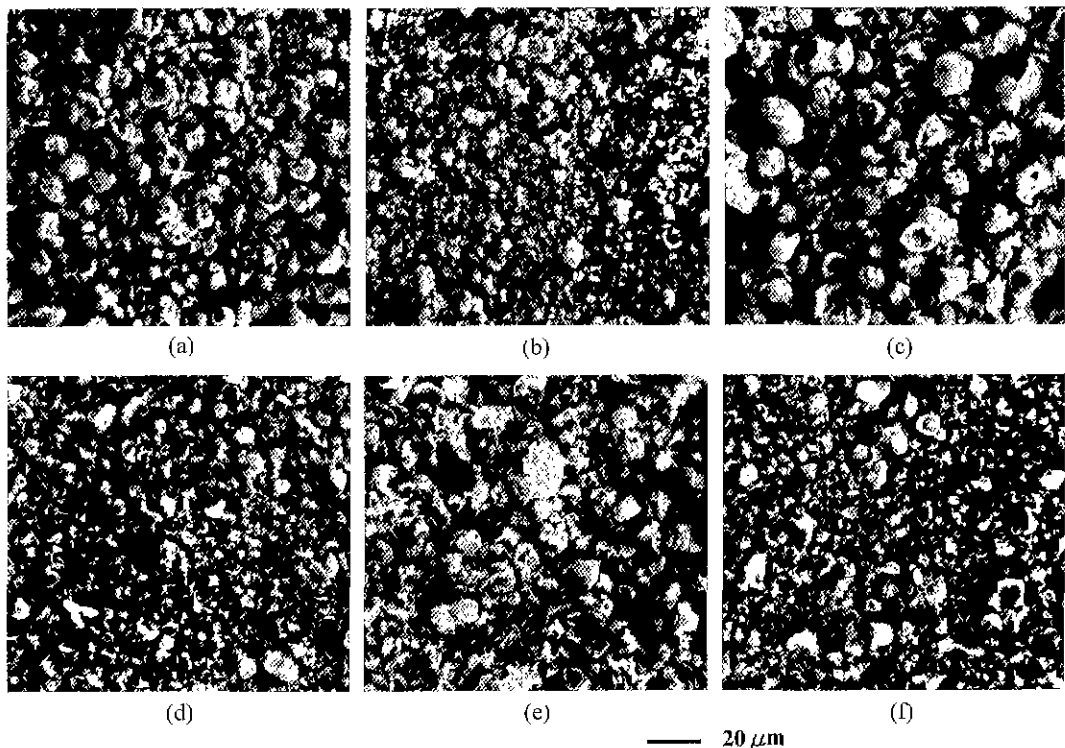
여기서 x는 평균입경, σ는 표면장력, ρ<sub>L</sub>은 밀도, v는

용액의 분사속도,  $\mu$ 는 점도,  $Q_L$ 은 용액의 양,  $Q_A$ 는 공기량을 나타낸다. 따라서 공기와 용액의 분출되는 상대속도 및 공기양 등을 증가시키에 의해 액적의 평균 입도는 감소하는 반면, 주입되는 용액의 양과 점도의 증가에 따라서는 평균 입도가 증가함을 알 수 있다.

제작된 분무배소로의 내부로 nozzle를 통하여 미립화되어 액적형태로 분무된 원료용액은 열분해반응에 의해 복합 산화물 분말 즉  $Fe_2O_3$ 와  $Mn_2O_3$ 의 혼합물 및  $MnFe_2O_4$ (Mn-ferrite) 분말이 혼합되어 있는 초미립상태의 산화물 분말들을 형성하게 되며, cyclone과 bag filter에서 포집되도록 하였다. 생성된 분말은 먼저 cyclone을 통과하면서 원심력에 의해 비교적 입도가 큰 입자들은 하부로 낙하되어 포집되며, cyclone 하부에 설치한 valve를 조절하여 반응과정 동안에 연속적으로 분말회수가 가능하도록 제작하였다. 한편 cyclone을 통과한 더욱 미세한 분말들은 bag filter로 이동하게 되며 이때 대부분의 분말들은 teflon 재질의 6개의 bag에 흡착되고 생성기체만 scrubber로 이동하게 된다 흡착된

분말들은 압축공기의 분사에 의해 하부로 낙하되어 포집된다.

본 연구에서는 정제된 원료용액의 분무열분해에 의한 복합산화물 분말의 특성에 미치는 반응온도의 영향을 파악하기 위하여 반응로의 온도를 700, 900 및 1100°C로 유지시킨 조건에서 열분해반응을 진행시켰다. 이때 cyclone에 포집되는 분말의 형상을 SEM을 이용하여 500배로 확대하여 관찰한 사진을 Fig. 1에, TEM을 이용하여 20만배로 확대하여 관찰한 결과를 Fig. 2 나타내었다. Fig. 1에 의하면 배소온도에 관계없이 cyclone에서 포집되는 대부분의 분말들은 압축공기의 압력이  $3 \text{ kg/cm}^2$ 로 매우 강하기 때문에 분말들이 응집되어 있는 액적형태의 크기가 1~15  $\mu\text{m}$  정도로 나타나고 있었으며, 반면 bag filter에서 포집되는 분말들은 열분해된 액적 중에서 cyclone에서 포집되지 못한 더욱 미세한 액적들의 형태가 나타나고 있었으며 cyclone의 경우와 마찬가지로 반응온도와 액적형태의 크기는 별로 관계가 없음을 알 수 있었다. 이 사실은 식 1에서 나타낸 바



**Fig. 1.** SEM photographs of the shapes and size distributions of solidified droplets obtained from cyclone or bag filter with roasting temperature at  $3 \text{ kg/cm}^2$  air pressure, 2 mm nozzle tip size and 60 ml/min. inlet speed of solution. (a) Cyclone, 700°C (b) Bag filter, 700°C, (c) Cyclone, 900°C (d) Bag filter, 900°C, (e) Cyclone, 1100°C (f) Bag filter, 1100°C

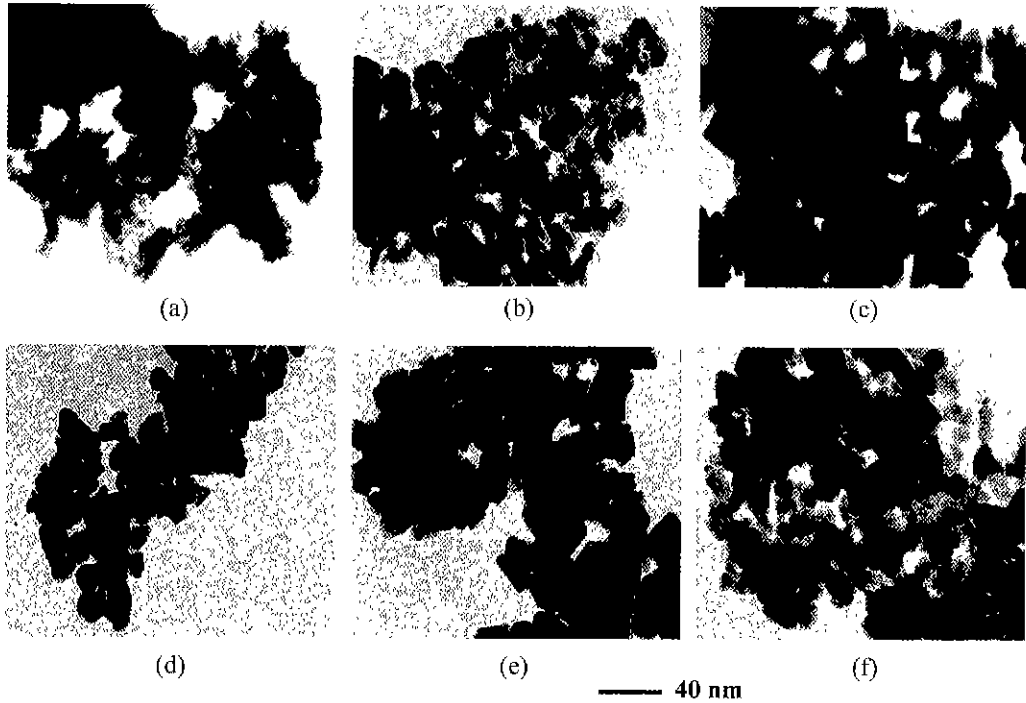


Fig. 2. TEM photographs of roasted powder obtained from cyclone or bag filter with roasting temperature at 3 kg/cm<sup>2</sup> air pressure. 2 mm nozzle tip size and 60 ml/min. inlet speed of solution (a) Cyclone, 700°C (b) Bag filter, 700°C, (c) Cyclone, 900°C (d) Bag filter, 900°C, (e) Cyclone, 1100°C, (f) Bag filter, 1100°C

와 같이 미립화되는 액적의 크기는 용액의 표면장력, 밀도, 분사속도, 원료용액 및 공기의 유입속도 등에 좌우되며 반응온도는 무관하다는 것과 일치하였다. 한편 미립화된 액적의 수축 및 고상화 반응은 반응온도에 따라 그 속도가 차이가 있지만 본 연구의 경우에는 짧은 시간에 고상화반응이 완료되기에 충분히 높은 온도로 유지되기 때문에 반응온도가 증가해도 고상화된 액적형태의 크기는 거의 일정하게 나타난 것으로 사료된다. 한편 Fig. 2 에서 나타낸 결과에 의하면 생성된 분말들의 결정입도는 대부분의 반응조건에서 10~50 nm의 분포를 나타내었다. 900°C 까지는 반응온도의 증가에 따라 각각의 분말입도는 약간씩 증가하고 있었고 전체적으로는 10~30 nm의 크기를 유지하고 있었으며, 1100°C에서는 약 20~60 nm로 현저히 입도가 증가함을 알 수 있었다. 이 사실은 분무열분해에 의해 생성된 초미립 입자들의 고온분위기에서의 짧은 시간에 일어나는 부분 소결 등에 기인하는 것으로 사료된다. 한편 700~1100°C의 반응온도범위에서 cyclone 및 bag filter에서 포집된 분말들의 비표면적값을 Table 3 에 나타내었으며

Table 3. Variation of specific surface area of roasted powder obtained from cyclone and bag filter with roasting temperature at 3 kg/cm<sup>2</sup> air pressure. 2 mm nozzle tip size and 60 ml/min inlet speed of solution

온도 (°C)		700	900	1100
비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	Cyclone	33	28	20
	Bag filter	65	45	30

그 결과 cyclone에서 포집된 분말들 보다 bag filter에서 포집된 분말들의 비표면적이 현저히 높게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 이 사실은 cyclone 보다는 bag filter에서 포집된 분말들의 입도가 미세하다는 일반적인 사실과 부합되고 있으며, 또한 Fig. 1 에서 나타낸 바와 같이 각각의 입자들이 응집된 cluster들이 bag filter에서 훨씬 미세하다는 사실도 비표면적의 증가에 기여한 것으로 사료된다.

원료용액을 반응로 내로 분무시키는 경우에 사용하는 압축공기의 압력을 0.1, 0.6, 1 및 3 kg/cm<sup>2</sup>로 하였으며 이때 cyclone에 포집되는 분말의 형상을 SEM에 의

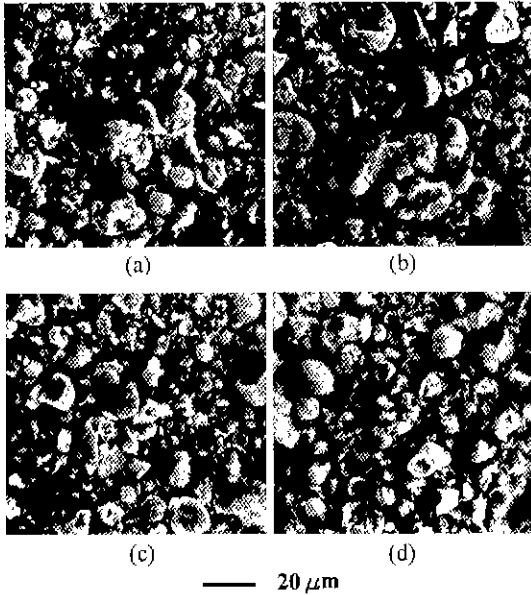


Fig. 3. SEM photographs of the shapes and size distributions of solidified droplets obtained from cyclone or bag filter with air pressure at 900°C roasting temperature, 2 mm nozzle tip size and 60 ml/min, inlet speed of solution. (a) 0.1 kg/cm<sup>2</sup>, (b) 0.6 kg/cm<sup>2</sup>, (c) 1 kg/cm<sup>2</sup> (d) 3 kg/cm<sup>2</sup>

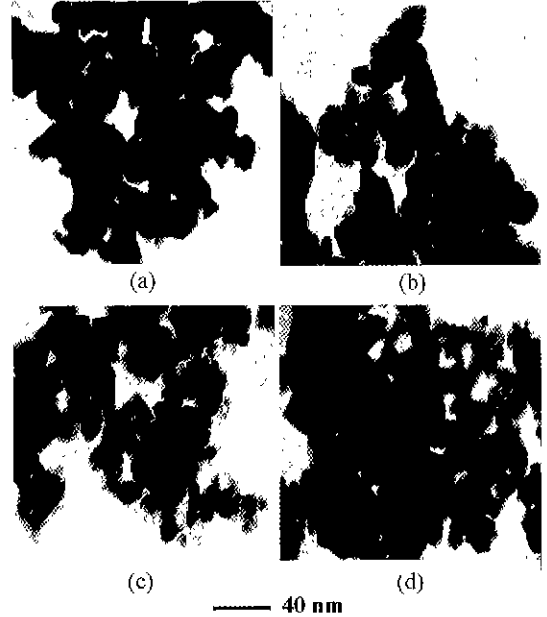


Fig. 4. TEM photographs of roasted powder obtained from cyclone or bag filter with air pressure at 900°C roasting temperature, 2 mm nozzle tip size and 60 ml/min, inlet speed of solution. (a) 0.1 kg/cm<sup>2</sup>, (b) 0.6 kg/cm<sup>2</sup>, (c) 1 kg/cm<sup>2</sup>, (d) 3 kg/cm<sup>2</sup>

해 500배로 관찰한 사진들은 Fig. 3 에, TEM을 이용하여 20만배로 확대하여 관찰한 결과는 Fig. 4 에 나타나 있다. 또한 Table 4 는 각각의 생성분말들에 대한 비표면적 값을 나타낸 결과이다. Fig. 3 의 결과에 의하면 공기압력의 증가에 따라 생성되는 분말들의 응집체인 액적형태의 크기는 연속적으로 감소하였으며 이 사실은 식 1)에서 나타낸 바와 같이 미립화되는 액적의 크기는 유입되는 공기양에 반비례한다는 사실에 의해 공기압력의 증가에 따라 액적의 크기는 감소하며 이 액적이 고상화되고 분열된 후에도 액적형태의 크기가 작게 나타나는 것으로 사료된다. 한편 Fig. 4 에 나타낸 바와 같이 열분해반응에 의해 생성되는 분말들의 입도는 분사되는 압축공기 압력의 증가에 따라 1 kg/cm<sup>2</sup>까지는 약간씩 감소하였으며 그 이상의 압력에서는 현저한 효과가 나타나지 않았다. 또한 Table 4 에 나타낸 비표면적 결과에서도 공기 압력 1 kg/cm<sup>2</sup>까지는 압력의 증가에 따라 비표면적은 약간씩 감소하고 있었지만 그 이상의 압력에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. 한편 Kato 등<sup>10)</sup>은 원료용액의 분무조건을 변화시켜 액적의 크기를 변화시키더라도 실제 생성되는 분말들의 입도는 현저한

Table 4. Variation of specific surface area of roasted powder obtained from cyclone with air pressure at 900°C roasting temperature, 2 mm nozzle tip size and 60 ml/min, inlet speed of solution

공기압력 (kg/cm <sup>2</sup> )	0.1	0.6	1	3
비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	20	24	28	28

변화를 나타내지 않으며 이 결과는 액적이 고상화 된 후 입계크기까지 분열되기 때문이라고 해석하였다. 본 연구의 경우에서도 공기압력의 증가에 따라 미립화된 액적의 크기는 감소하며 이에 따라 고상화된 액적의 크기도 감소되지만 고상화된 액적의 분열은 반응온도에 많은 영향을 받기 때문에 공기압력의 증가에 따라 생성되는 분말들의 입도는 현저하게 증가되지 않은 것으로 사료된다.

한편 공기압력 0.1~3 kg/cm<sup>2</sup>의 반응조건 하에서 생성된 분말들의 형상은 대부분 구형이었으며, 입도분포가 매우 균일한 우수한 물리적 특성을 나타내었다. 한편 분말들의 결정입도는 전체적으로 10~30 nm로 전형적인 초미립분말이 형성되었다

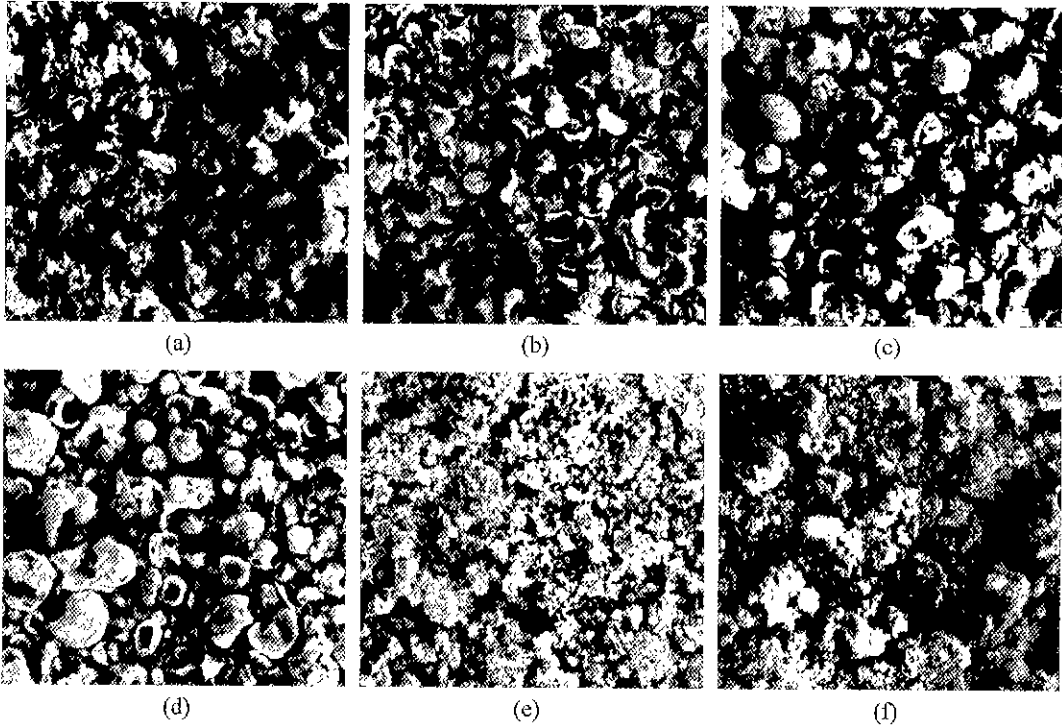


Fig. 5. SEM photographs of roasted powder obtained from cyclone with inlet speed of solution at 900°C roasting temperature, 3 kg/cm<sup>2</sup> air pressure and 2 mm nozzle tip size. (a) 2 ml/min., (b) 7 ml/min., (c) 60 ml/min., (d) 140 ml/min., (e) 280 ml/min., (f) 500 ml/min.

본 연구에서는 정제된 원료용액의 nozzle로의 유입속도를 2 ml/min.로부터 500 ml/min.로 변화시키는 경우 열분해에 의해 생성되는 복합산화물분말의 입자특성의 변화를 나타내었으며, 이때 cyclone에 포집되는 분말의 형상을 SEM에 의해 500배로 관찰한 사진들은 Fig. 5에, TEM을 이용하여 20만배로 확대하여 관찰한 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 또한 Table 5에는 각각의 생성분말들에 대한 비표면적 값을 나타내었다. 식 1)에 의하면 용액의 주입속도가 감소함에 따라 생성되는 액적의 크기가 감소하며 이에따라 액적이 수축되고 고상화된 후의 액적형태의 크기도 작아질 것으로 나타내고 있으며 실제로 Fig. 5의 SEM 사진에서도 용액의 주입속도 증가에 따라 고상화된 액적형태의 크기가 연속적으로 증가하고 있음을 나타내고 있다. 한편 Fig. 6에 나타낸 TEM 사진의 결과에서는 최중분말의 결정입도는 매우 미세하게 나타났지만 용액의 주입속도의 증가에 따라 생성분말의 입도가 증가함을 확실하게 알 수 있었다. 특히 용액의 주입속도가 500 ml/min.인 경우에는 생성분말의 입도가 100 nm 이상까지 크게 성장했음을 알 수

있었으며, 이 결과는 용액의 주입속도 증가에 따라 미립화된 액적의 열분해과정에서 용매의 증가된 증발열로 인하여 고상화된 액적이 급격히 가열되지 않아 분열속도가 감소된 것에 기인하는 것으로 사료된다. SEM 사진에서도 나타난 바와 같이 용액의 주입속도가 140 ml/min.까지는 생성된 분말들이 응집된 액적의 형태를 유지하고 있었지만, 280 ml/min. 이상부터는 생성되는 용액의 과도한 증발열 및 생성되는 분말입도의 증가에 따라 생성되는 분말들의 응집체가 미세하게 분산된 형태로 나타나고 있음을 알 수 있었다. Table 5의 결과에서도 용액의 주입속도의 증가에 따라 비표면적이 연속적으로 감소하고 있음을 나타내고 있으며, 특히 500 ml/min.의 주입속도에서는 TEM 사진의 결과와 마찬가지로 비표면적이 현저히 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 한편 본 연구의 경우 반응온도, 공기의 유입속도, 용액의 유입속도, nozzle tip size 및 용액농도 등 다양한 반응조건들 중에서 생성되는 복합산화물 분말의 입도변화에 가장 큰 영향을 미치는 것은 위에서 언급한 원료용액의 주입속도이었다.



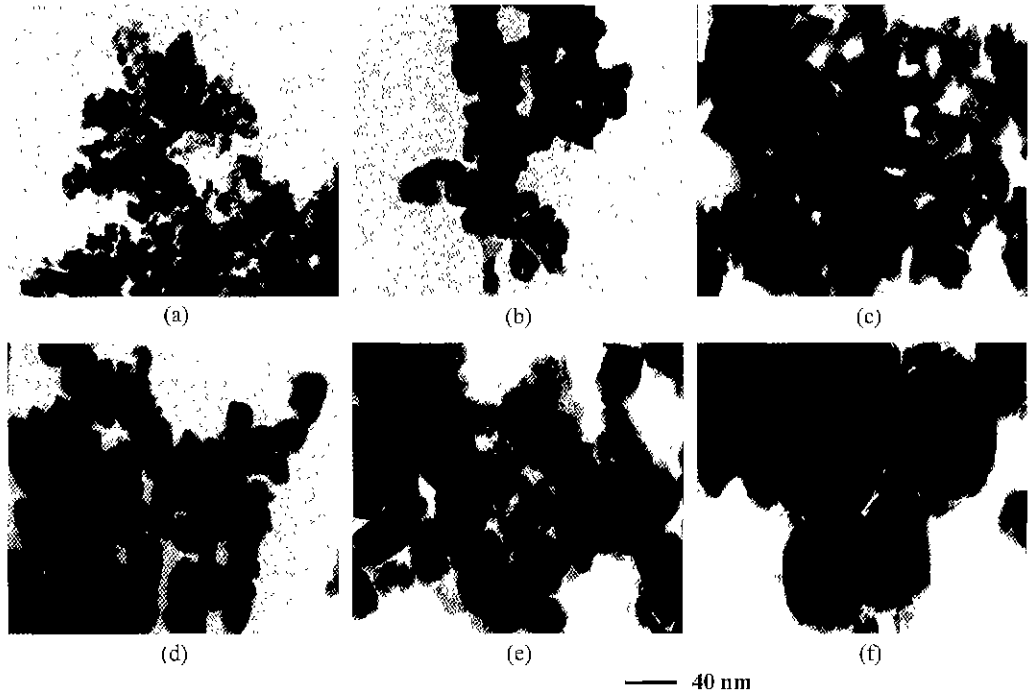


Fig. 6. TEM photographs of roasted powder obtained from cyclone with inlet speed of solution at 900°C roasting temperature, 3 kg/cm<sup>2</sup> air pressure and 2mm nozzle tip size. (a) 2 ml/min., (b) 7 ml/min., (c) 60 ml/min., (d) 140 ml/min., (e) 280 ml/min., (f) 500 ml/min.

Table 5. Variation of specific surface area of roasted powder obtained from cyclone with inlet speed of solution at 900°C roasting temperature, 3 kg/cm<sup>2</sup> air pressure and 2 mm nozzle tip size

용액의 주입속도 (ml/min.)	2	7	60	140	280	500
비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	47	32	28	23	13	7

Fig. 7 및 Fig. 8 은 원료용액을 미립화시키는 nozzle tip size의 변화에 따른 열분해에 의해 생성되는 복합산화물 분말의 입자특성의 변화를 SEM 및 TEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다 또한 Table 6 은 생성된 분말들에 대한 비표면적을 측정 한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 7 에 나타낸 SEM 사진에 의하면 nozzle tip의 크기가 증가함에 따라 생성된 분말들의 응집체인 액적형태의 크기는 현저히 증가하고 있음을 나타내고 있다. 이 사실은 nozzle tip의 크기가 증가함에 따라 미립화되는 액적의 크기가 증가하며 이에따라 이 액적들이 고상화되고 미세하게 분열된 후에도 액적형태의 크기가 평균적으로 증가하게 되는 것에 기인한다고 사료된다. 반면

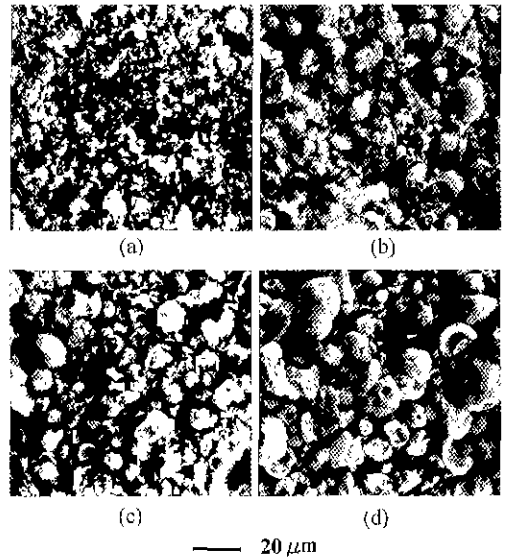


Fig. 7. SEM photographs of the shapes and size distributions of solidified droplets obtained from cyclone with nozzle tip size at 900°C roasting temperature, 3 kg/cm<sup>2</sup> air pressure and 60 ml/min inlet speed of solution. (a) 0.3 mm, (b) 1 mm, (c) 2 mm, (d) 5 mm

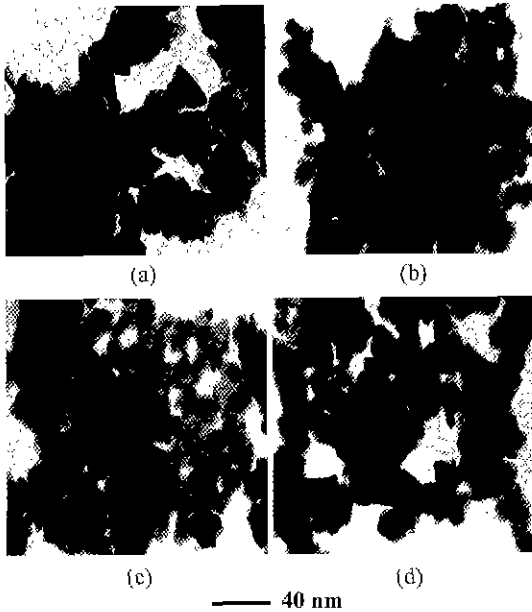


Fig. 8. TEM photographs of roasted powder obtained from cyclone with nozzle tip size at 900°C roasting temperature, 3 kg/cm<sup>2</sup> air pressure and 60 ml/min. inlet speed of solution. (a) 0.3 mm, (b) 1 mm, (c) 2 mm, (d) 5 mm

Table 6. Variation of specific surface area of roasted powder obtained from cyclone with nozzle tip size at 900°C roasting temperature, 3 kg/cm<sup>2</sup> air pressure and 60 ml/min. inlet speed of solution

Nozzle tip size (mm)	0.3	1	2	5
비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	27	27	28	25

Fig. 8 에 나타낸 TEM 사진에 의하면 tip의 크기 변화에 따라 분말입자의 형상 및 결정입도에 현저한 변화가 나타나지 않았으며, Table 6 에 나타낸 비표면적의 결과에서도 거의 변화가 없음을 나타내고 있다. 이 사실은 최종적으로 생성되는 분말들의 결정입도는 반응온도, 용액의 유입속도 등에 주로 좌우되는 반면 미립화된 액적의 크기에는 별로 민감하지 않음을 나타내고 있다. 이 연구결과는 Kato 등<sup>10)</sup>의 결과와도 잘 일치하고 있다. 본 반응조건 하에서 형성된 분말들의 형태는 다른 반응조건의 경우와 같이 대부분이 구형에 가까웠으며 개개 분말의 결정입도가 10~30 nm의 매우 균일한 분포를 이루고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 9 및 Fig 10 은 원료용액의 농도변화에 따라 나

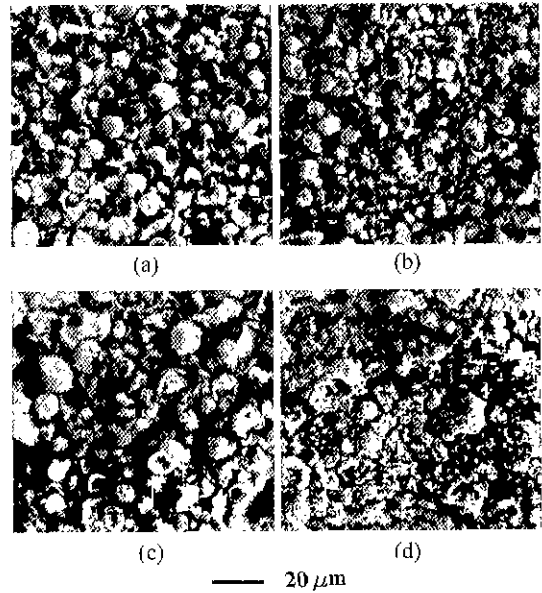


Fig. 9. SEM photographs of the shapes and size distributions of solidified droplets obtained from cyclone with solute concentration in HCl solution at 900°C roasting temperature, 3 kg/cm<sup>2</sup> air pressure, 2 mm nozzle tip size and 60 ml/min. inlet speed of solution (a) 1500 ml HCl, (b) 1000 ml HCl, (c) 800 ml HCl, (d) 600 ml HCl

타나는 최종적으로 생성되는 분말들의 입자특성의 변화를 SEM 및 TEM 사진으로 나타낸 결과이며, Table 7 은 원료용액의 농도변화에 따라 나타나는 생성분말들의 비표면적값을 나타낸 결과이다. Fig. 9 의 SEM 사진에 의하면 원료용액의 농도가 감소할수록 최종적으로 생성된 분말들의 응집체인 액적형태는 크기는 감소하였지만 매우 균일한 구형의 형태를 나타내고 있음을 알 수 있다. 반면 원료용액의 농도가 증가할수록 생성된 고상화된 액적형태의 크기는 평균적으로 증가하였지만, 크기 분포가 매우 균일하지 못함을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 원료용액의 용질농도가 낮은 경우에는 nozzle에 의해 미립화된 액적이 고상화되는 경우 표면에 연속적인 고상을 형성하지 못하게 되며, 또한 잔류 용매의 증발 후에 석출된 cluster들이 작은 입자들로 분해되어 입도가 작은 고체 석출물들의 cluster들이 생성되게 된다. 한편 이때 생성된 cluster들은 표면에너지를 감소시키기 위하여 열분해과정에서 구상으로 성장하게 된다. 반면 원료용액의 농도가 높은 경우에는 미립화된 액적이 고상화될 때 액적표면의 기공도는 높지만

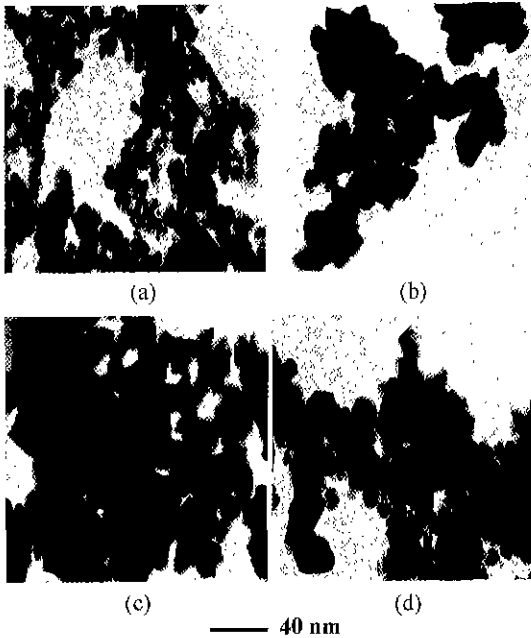


Fig. 10. TEM photographs of roasted powder obtained from cyclone with solute concentration in HCl solution at 900°C roasting temperature, 3 kg/cm<sup>2</sup> air pressure, 2 mm nozzle tip size and 60 ml/min inlet speed of solution. (a) 1,500 ml HCl, (b) 1,000 ml HCl, (c) 800 ml HCl, (d) 600 ml HCl

Table 7. Variation of specific surface area of roasted powder obtained from cyclone with solute concentration at 900°C roasting temperature, 3 kg/cm<sup>2</sup> air pressure, 2 mm nozzle tip size and 60 ml/min inlet speed of solution

원료용액 중 HCl의 양 (ml)	1500	1000	800	600
비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	35	30	28	22

연속적인 고상을 형성하게 되며, 열분해반응의 진행에 따라 표면장력 등에 의해 고상화된 액적은 분해되어 결과적으로 불규칙한 형태의 비교적 입도가 큰 입자들이 형성되는 것으로 알려져 있다. 한편 Fig. 10에 나타난 TEM 사진에 의하면 형성된 개개 분말의 입도는 원료 용액의 농도가 증가할수록 점차 증가하는 경향을 나타내고 있으며 Table 7의 비표면적 측정에서도 같은 결과가 나타나고 있었다. 이 사실은 이론적으로는 원료용액의 농도증가에 따라 입도가 크게 증가할 것으로 판단되지만, 실제로는 용액의 농도가 낮은 경우 열분해과정에서의 과도한 증발열로 인하여 고상화된 액적의 급격한

가열이 감소되어 생성된 개개 분말의 입도가 현저히 감소되지는 않았으며, 반면 용액의 농도가 높은 경우에는 상대적으로 고상화된 액적의 분열이 심하게 일어나게 되어 결과적으로는 용액의 농도변화에 따른 분말입도의 변화는 현저하지 않은 것으로 사료된다. 그러나 실제 현장의 경우에는 생성되는 분말들의 입자특성, 분말회수의 효율성, 환경오염 및 에너지의 효율성 등을 고려하여 가능한한 원료용액을 농축시킨 후 분무배소공정을 실시하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

1. 본 연구에서는 분무배소법에 의한 고기능성 자성 재료의 원료분말을 제조하기 위하여 원료용액의 미립화를 위한 nozzle, 미립화된 액적의 열분해반응을 위한 3단 반응로, cyclone 및 bag filter의 포집장치 및 생성 유해가스를 효율적으로 청정시킬 수 있는 장치까지 포함하는 전체 분무배소로 system을 개발하였다.
2. 본 연구에서는 원료용액 내에 존재하는 불순물들 중 SiO<sub>2</sub>, Al 및 P 성분들을 용액의 pH를 4~4.5 정도로 조절함으로써 공침반응에 의해 20 ppm 이하로 감소시킬 수 있었다. 반면 Ca 및 Na 성분들은 용액의 pH 조절에 의해서는 전혀 제거되지 않지만, 용액의 열분해에 의해 생성된 분말을 수 세척에 의해 역시 20 ppm 이하로 감소시킬 수 있었다 따라서 SiO<sub>2</sub>, Al, P, Ca 및 Na 등의 불순물들을 다량 함유하고 있는 mill scale이나 ferro-Mn도 본 연구에서의 불순물 제거공정에 의해 분무열분해를 위한 원료로 충분히 재활용할 수 있음을 확인하였다
3. 원료용액인 정제된 복합산용액의 분무배소반응에 의해 Fe-Mn 계의 복합산화물 분말을 제조하였다. 반응온도, 원료용액 및 공기의 유입속도, 원료용액의 농도 및 nozzle tip 크기 등의 주요 반응조건에 변화에 따른 생성분말의 특성변화를 파악하였으며, 이중 원료용액의 유입속도의 영향이 가장 현저하였다. 대부분의 반응조건에서 생성된 분말들의 결정입도는 5~50 nm의 초미립의 입도분포를 나타내었으며, 반면 용액의 유입속도가 500 ml/min인 경우에는 입도가 100 nm 이상까지 증가하였으며 비표면적도 급격히 감소함을 알 수 있었다.
4. 생성된 분말들의 형상은 대부분의 반응조건에서 구

형을 나타내고 있었으며, 조성 및 입도분포가 매우 균일하게 혼합된 형태로 나타남으로써 본 기술 개발에 의해 제작된 분무배소로 system의 우수성을 확인할 수 있었다. 한편 본 반응조건 하에서 생성된 대부분의 분말입도가 약 100 nm이하의 초미립상태로 나타나고 있는 사실은 본 연구에서 제작한 분무배소로 system을 이용함에 의해 Fe-Mn계 뿐만 아니라, Ni, Cu 및 희토류계 염화물로부터 초미립의 산화물 분말을 제조할 수 있을 뿐 아니라, 반응 분위기의 변화에 따라 초미립 순금속분말의 제조도 충분히 가능할 것으로 사료된다.

**참고문헌**

J. M Y Chu and J. T. Lin : J. Am Ceram. Soc., 74, 2902

(1991).  
 2 Y. Yamamoto, A. Makino and T. Nikaidou : Proceeding of the ICF 7, C1-121 (1996).  
 3 M. J. Ruthner, H. G. Richter and I. L. Steiner · Ferrites. 75 (1990).  
 4. Akio Kato and Fumihiro Tokunaga : 粉體および粉沫冶金. 24. 1 (1977).  
 5. F Tokunaga, Y. Suyama : 粉體および粉沫冶金. 24, 11 (1977).  
 6 J K. Yu : Work Shop of the Korean Institute of the Resource Recycling, 69 (1998).  
 7 J K. Yu et al. : J of the Korean Inst of the Resource Recycling, 7, 69 (1998).  
 8. ティーデーケイ株式会社 : 日本國特許, 平1-224265 (1989).  
 9. 徳永文博, 陶山容子 : 粉體および粉沫冶金, 24. 43 (1977).  
 10. 加藤照天, 徳永文博 : 粉體および粉沫冶金. 24, 219 (1977).



**俞 栽 根**

- 1980년 고려대학교 금속공학과 학사
- 1986년 고려대학교 금속공학과 박사
- 현재 호서대학교 신소재공학 전공 교수



**李 成 洙**

- 1998년 호서대학교 재료공학과 학사
- 2000년 호서대학교 재료공학과 석사
- 현재 경원 웨리이트 주식회사 연구원



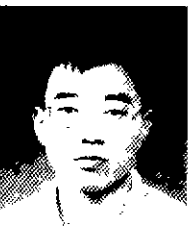
**朴 喜 範**

- 2000년 호서대학교 재료공학과 학사
- 현재 호서대학교 재료공학과 대학원 재학



**安 柱 三**

- 1980년 연세대학교 세라믹공학과 학사
- 1995년 연세대학교 세라믹공학과 박사
- 현재 기술표준원 시험인정과 공업연구원



**南 龍 鉉**

- 1989년 단국대학교 전자공학과 학사
- 현재 (주)용비기계 과장



**孫 晉 君**

- 1977년 고려대학교 금속공학과 학사
- 1982년 고려대학교 금속공학과 박사
- 현재 포항산업과학연구원 자원활용연구팀장