

분무열분해법에 의한 나노 크기의 Ni-ferrite 및 복합산화물 분말 제조 Manufacture of the Ni-Ferrite and and Complex Oxide Powder of Nano Size by Spray Pyrolysis Process

호서대학교 유재근* · 서상기

1. 서 론

미립의 금속산화물 분말을 제조하기 위한 분무열분해법은 고상 분말들의 혼합과 하소에 의한 반응 및 분쇄 과정들을 생략시킬 수 있을 뿐 아니라 열분해 조건에 의해 입자 특성의 제어가 가능한 장점을 가지고 있는 반면 다른 방법에 비해 원료용액의 제조비용이 고가인 단점이 있다고 알려져 있다. 그러나 이러한 단점은 유가금속을 함유한 폐액을 원료용액으로 사용하는 경우에는 문제가 되지 않으며 오히려 폐액의 재활용 측면에서도 매우 바람직한 공정으로 평가되고 있다. 국내의 경우 폐액을 이용한 분무열분해법은 포항제철 등에서 열연강판의 산세시 발생하는 폐산으로부터 미립의 산화철 분말을 제조하는데 적용되고 있는 정도이다. 폐산에 다른 성분을 용해시킨 복합폐산을 원료용액으로 사용하여 복합산화물 분말을 제조하는 공정은 거의 이루어지지 못하고 있으며 이에 대한 기반 기술도 매우 미약한 실정이다.

본 연구에서는 Fe-Ni 계 폐산 용액에 Ni 성분을 용해시킨 복합 산용액을 원료용액으로 사용하여 분무열분해법에 의해 입도분포 및 조성이 균일하며, 평균입도가 100nm 이하인 초미립의 복합산화물 분말을 제조하며 반응온도, 용액의 농도, 용액의 유입속도, nozzle의 tip 크기 및 공기압력 등의 반응조건 변화에 따른 분말의 특성변화를 파악하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

본 연구에서는 새도우 마스크 제조 공정에서 발생하는 폐산을 정제하여 분무열분해를 위한 용액으로 사용하였다. 이 폐산 용액 내의 Fe 및 Ni 성분의 농도는 각각 200g/l 및 1.1g/l 이었으며 용액의 비중은 약 1.5를 나타내었다. 이 폐산 용액 내에 98% 순도의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 분무열분해 후의 분말의 조성이 NiFe_2O_4 에 해당되도록 복합 산용액을 제조하였다. 제조된 용액은 거의 포화농도에 가까웠으며 증류수로 희석시킴에 의해 용액 내의 Fe 농도가 200, 100, 70 및 40 g/l가 되도록 조절하였다. 본 연구에서는 복합 산용액을 nozzle을 통하여 반응로 내부로 액적형태로 분무시킴으로써 포집장치에서 Ni-ferrite 분말 및 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ 의 복합산화물 분말을 제조하였다. 생성된 분말들의 특성 변화는 SEM(입도분포, 평균입도 및 입자형상의 변화), XRD(상 및 조성의 변화) 및 비표면적 측정기를 사용하여 파악하였다.

3. 실험결과 및 고찰

반응온도의 증가에 따라 분무열분해 공정에 의해 생성되는 분말의 평균입도는 증가하고 있었으며 조직도 현저하게 치밀화 됨을 알 수 있었다. 반응온도 800℃에서는 미립의 분말을 충분히 소결시킬 만

큰 온도가 높지 못하기 때문에 최종 생성된 분말의 평균입도는 30~40 nm 정도로 나타났으며 이들 초미립의 입자들은 서로 응집되는 경향이 매우 강함을 알 수 있었다. 반응온도 900℃에서는 800℃의 경우보다 입도분포가 불규칙하게 나타나고 있지만 입자들의 소결이 진행되어 입도가 약간 증가할 뿐만 아니라 더욱 치밀한 조직을 나타내고 있었다. 반응온도 1000℃에서는 분말의 입도가 50nm 정도로 증가하게 되었으며 조직도 훨씬 치밀하게 나타나고 있었다. 1100℃의 경우에는 높은 반응온도로 인하여 소결이 매우 빠르게 진행되기 때문에 분말의 입도는 70nm 정도로 크게 증가되었다. 이때 분말들의 조직도 현저하게 치밀화 되었으며 입자들 사이의 응집현상도 더욱 감소함을 알 수 있었다.

Fe 성분의 농도가 40g/l로부터 200g/l로 증가됨에 따라 생성된 분말의 입도는 점점 증가하는 반면 입도분포는 불규칙하게 나타남을 알 수 있었다. 농도가 40g/l로 낮은 경우에는 용매가 증발된 후의 액적 크기가 매우 작게 될 뿐만 아니라 열분해 과정에서의 액적분열도 현저히 감소하게 되므로 최종적으로 생성된 분말의 평균입도는 30nm 정도로 매우 작게 나타나는 반면 입도분포는 상당히 균일하게 나타남을 알 수 있었다. 농도가 200g/l로 증가되는 경우에는 용매의 증발에 따른 액적 크기의 감소는 거의 나타나지 않지만 열분해과정에서의 액적분열은 매우 심하게 일어나기 때문에 최종 생성된 분말의 평균입도는 50nm 정도로 증가하는 반면 입도분포는 매우 불규칙하게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

용액의 유입속도 증가에 따라 생성되는 분말의 입도는 현저히 증가하는 반면 입도분포는 불규칙하게 되며 조직의 치밀성도 감소함을 알 수 있었다. 용액의 유입속도가 2cc/min.로 매우 낮은 경우에는 초기 액적의 크기가 작게 되고 열분해 과정에서의 액적 분열 현상도 거의 나타나지 않기 때문에 생성되는 분말의 평균입도가 30 nm 정도로 작게 되면서 입도분포도 비교적 균일하며 상당히 치밀한 조직을 나타내게 되는 것으로 사료된다. 용액 유입속도가 150cc/min.로 증가된 경우에는 액적 분열현상 및 용액의 증발에 의한 많은 증발열의 상호작용에 의해 생성된 분말들은 표면이 전반적으로 치밀하지 못하였고 소결이 매우 불충분한 상태를 나타내고 있으며 불규칙한 입도분포를 나타내고 있지만 입도는 더욱 증가됨을 알 수 있었다.

Nozzle tip의 크기가 1mm에서 2mm로 증가함에 따라 분말들의 입도가 약간 감소하였으며 입도분포도 불규칙해졌음을 알 수 있었다. 반면 tip 크기가 3mm로 증가된 경우에는 분말들의 평균입도가 약간 증가하여 tip 크기 1mm 경우와 비슷하게 나타났으며 입도분포의 균일성은 현저히 감소함을 알 수 있었다. 이 결과는 tip 크기 증가에 따른 액적 크기의 증가 효과가 액적 분열의 증가 효과 보다 크게 작용하여 나타나게 된 것으로 사료된다. 한편 tip 크기가 5mm인 경우에는 초기 액적 크기가 더욱 증가되지만 이에 비례하여 액적 분열 현상이 더욱 심해지기 때문에 분말의 평균입도는 오히려 약간 감소하고 있으며 입도분포는 매우 불균일 하였고 치밀화되지 못한 심하게 분열된 형태의 조직을 나타내고 있었다.

공기압력 1kg/cm²까지는 공기압력 증가에 따라 생성된 분말들의 평균입도는 약간 감소하는 반면 입도분포는 점점 균일하였으며 더욱 치밀한 조직을 나타내고 있었다. 한편 공기압력이 3kg/cm²인 경우에는 평균입도가 현저히 감소하였으며 입도분포도 훨씬 균일해지고 더욱 치밀한 조직을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이 결과들은 공기압력이 낮을 수록 nozzle에 의해 미립화되는 액적의 크기가 매우 크게 되므로 원료용액의 농도가 매우 높은 분 반응조건에서는 열분해 과정에서 심한 액적분열이 나타나기 때문으로 사료된다. 실제로 공기압력이 0.1kg/cm²인 경우에는 입도분포가 매우 불규칙하고 조직도 치밀하지 못하지만 평균입도는 약간 증가함을 나타내고 있었다. 공기압력이 3kg/cm²로 감소하는 경우에는 초기 액적크기가 현저히 감소할 뿐 아니라 열분해 과정에서의 액적 분열도 현저히 감소하기 때문에 입도분포가 균일하고 조직도 치밀한 평균입도 50nm 정도의 초미립의 입자상태를 나타내고 있었다.