

매체교반형 미분쇄기에 의한 무기분말의 초미분쇄 기구에 관한 연구

최희규* · 최우식*[†]

*부산대학교 대학원 분체공학협동과정, **제약학과
(2002년 2월 4일 접수, 2002년 7월 11일 채택)

The Ultra-fine Grinding Mechanism of Inorganic Powders in a Stirred Ball Mill

Hee Kyu Choi* and Woo Sik Choi*,[†]

**Interdisciplinary Program in Powder Technology Graduate School, **Dept. of Pharmaceutical, Manufacturing,
Pusan National University, Busan 609-735, Korea
(Received 4 February 2002; accepted 11 July 2002)*

요 약

최근 신소재 개발과 관련하여 분쇄실험을 행하는데 있어서, 서브미크론(submicron) 영역의 초미분쇄가 주목을 받고 있다. 특히, 미분쇄에서 초미분쇄 영역까지 널리 사용되고, 상업적으로도 많이 이용되는 매체형 교반밀에 의한 연구가 많이 발표되고 있다. 본 연구에서는 방해석, 납석, 활석 같은 무기분말의 시료와 수직형 교반볼밀을 사용한 일련의 실험에서 교반볼밀의 분쇄메커니즘(mechanism)을 밝히는 것을 목적으로 하였다. 에너지특성을 조사하기 위해 실험조작조건과 관련지어 분쇄와 에너지투입과의 상관관계를 해석하기 위해 분쇄기의 소비 동력을 측정하였고, 각 실험조작인자에 대한 상관관계를 통계적으로 해석하여 모델을 제안하였다. 그리고, 각 실험조건에서 분쇄에너지 효율을 검토하여 분쇄조제가 분쇄효율의 개선에 미치는 영향을 조사하여, 분쇄조제를 사용하였을 때, 분쇄조제를 사용하지 않고 최적의 효율을 나타내었던 실험조작조건 보다 분쇄효율이 약 13.1% 개선된 것을 알 수 있었다. 또한, 얻어진 데이터에 분쇄속도론을 적용, 분쇄속도상수에 미치는 회전속도, 슬러리 농도 및 분쇄조제 첨가의 영향을 실험적으로 검토하여, 실험재료의 물성이 달라지거나 실험조작조건을 달리했을 경우에 실험조작인자가 분쇄속도에 미치는 영향을 분쇄속도상수의 변화를 통해 알 수 있었고, 분쇄조제를 사용하지 않았을 때에 비해 최대 25.6%의 분쇄속도가 빨라짐을 알았다.

Abstract – Recently in various industrial processes, the need for fine particles especially submicron particles has been increased in preparation field of raw powders such as fine ceramics and high technical products. The grinding by a stirred ball mill to submicron range has been achieved commercially in many cases. A series of grinding experiments using a vertical stirred grinding media mill and inorganic powders such as calcite, pyrophyllite and talc as test samples were carried out to clarify the grinding mechanism of the stirred grinding media mill. The effect of experimental conditions such rotation speed of stirrer, ball filling ratio, ball diameter and slurry concentration on the power inputted in the stirred media mill were measured and the quantitative relationship between them was proposed with multiple regression analysis. The relationship between the experimental factors and the comminution consumption power could also be regressed as a power-law and effect of grinding aids on particle size distribution and on grinding efficiency defined as the increase of specific surface area per the specific grinding consumed energy was investigated. In this study it can be concluded that the grinding energy efficiency using grinding aids was improved about 13.1% than no aids experiment. And the effect of grinding aids on grinding rate constant K was investigated. Also the relationship between grinding rate constant K and experimental conditions including the effect of grinding aids was examined and it is confirm that the grinding rate can be improved in the degree of the maximum of 25.6% compared with without grinding aids.

Key words: Stirred Ball Mill, Grinding Mechanism, Ultra-Fine Grinding, Inorganic Powder, Grinding Additive

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wschoi@pusan.ac.kr

1. 서 론

분쇄공정은 자원처리, 금속, 화학공학 등에 있어서 매우 중요하며 특히, 최근 파인 세라믹스(fine ceramics)를 중심으로 한 신소재의 개발에 있어서 미립자의 제조에 많은 관심이 집중됨에 따라 그 중요성이 다시 부각되고 있다. 특히, 기계적인 분쇄 분산이 중요시되고 있으며, 교반분밀이 이 요구를 만족하는 분쇄기로 주목받고 있다. 교반분밀은 1928년 미국의 UNION PROCESS 사의 Dr. Szegvari에 의하여 연구 개발되었고, 1948년 "Attritor"라는 명칭으로 상품화되었다. 교반분밀 분쇄기의 역사는 겨우 50여 년 정도이지만 최근에 분쇄공정이 요구되는 산업현장에서 중요한 위치를 하고 있으며, 근래에 신소재의 개발에 크게 기여하고 있다. 국내에서의 분밀에 관한 연구를 살펴보면, 1977년 공업진흥청에 의해 "분밀에 관한 시방서"가 제작되었고, 그 후로도 꾸준한 연구가 계속되어왔다. 현재 교반분밀은 1 μm 이하 나노미터 크기의 분쇄가 가능하고 불과 분쇄의 분리기 개발, 양질의 분쇄매체의 개발에 의하여 매체의 크기가 0.2-0.3 mm의 사용이 가능하게 됨과 동시에 능력도 비약적으로 향상되었다. 그러나, 이러한 연구들은 고전적인 분쇄이론에 의거하여 밀 제작의 기술적인 측면에만 목적을 둔 것이거나, 광물 등의 처리를 위한 전 처리 단위공정으로서 단편적인 조건 변화에 따른 정성적 현상들만을 파악한 것이 대부분이었다. 즉, 분쇄공정에 있어서 정량적인 분쇄 기구에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

역사적으로 볼 때 분쇄에 관한 연구는 주로 분쇄 에너지와 분쇄기의 효율 등을 연관짓는 쪽으로 진행되어 왔으며, 분쇄 후 얻어진 자료들은 분쇄 기구를 매우 단순화시킨 분쇄이론들에 해석되어 왔다[1,2]. 그러나 분쇄공정을 제어하고, 최적화시키는 데는 분쇄특성에 관한 좀더 구체적인 자료가 요구된다. Bernhardt[3] 등은 슬러리 농도가 분쇄효율에 큰 영향을 끼친다고 밝힌 바 있으며, Gao 등[4]은 수평형 교반밀에서 분쇄 동력량을 예측할 수 있는 실험을 하였고, Zheng[5] 등은 각 실험변수와 분쇄에너지 효율에 관해 교반매체밀에서 기초 연구를 수행하였다. 또 좁은 쇄성물 분포를 얻음과 비 분쇄에너지에 대한 비표면적의 증가로 나타난 분쇄효율을 고찰하는 것은 Jimbo 등[6-9]에서 많은 연구가 행해져 왔고, 특히 분쇄매체의 혼합에 의한 분쇄속도의 개선[6]과 유성분밀을 사용한 분쇄조제의 효과 등[9]에 대해서는 본 연구실에서 이미 검증된 바 있다.

Paramasivam 등[10]은 건식분쇄에서 액체 분쇄조제의 특성에 대해 연구한 바 있으며 여기서는 습식분쇄시에 물이 입자표면과 물분자 사이의 화학적 반응, 미세입자가 분쇄매체 사이에서 끊은 입자가 분쇄될 확률을 줄이는 완충효과를 감소시키는 등(Ziegler, 1956, Locher 등, 1972)으로 그 자체가 분쇄조제로 고려될 수 있는 것과는 다른 특성을 나타내고 있다[11-14].

또한, 분쇄속도상수에 관한 실험적 검토도 다양한 방법으로 행해지고 있다[13,14]. Choi 등[13]에 의하면 유성분밀에서 분쇄속도 상수의 해석을 통한 미분쇄 특성을 규명하였고, Kanda 등[14]에 의하면 진동밀에서 분쇄속도 상수의 실험적 검토를 행하였다.

따라서, 본 연구에서는 교반분밀 분쇄기구의 정량적인 해명을 위하여, 교반속도, 매체충전율, 매체경, 슬러리 농도 등 실험조작인자와 소비동력과의 상관관계를 검토하고 기존의 모델식에 적용하여 수직형 교반밀의 분쇄동력량을 예측하고자 하였고, 입도분포 변화의 관찰을 통해 좁은 쇄성물 분포를 얻음과, 비 분쇄에너지에 대한 비표면적의 증가로 나타난 분쇄효율을 고찰하고자 하였다. 또한, 실험재료의 물성이 달라지거나 실험조작조건을 달리했을 경우에 분쇄속도론에 의거한 분쇄속도 상수의 변화를 검토하여 실험조작인자가 분쇄속도에 미치는 영향을 알고, 최적 조작조건을 검토 및 평가가 가능한가를 검토하였다. 특히, 분쇄조제를 사용할 경우에 분쇄효율의 증가와 분쇄속도상수의 변화를 실험적으로 고찰하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험장치

2-1-1. 교반분밀

분쇄실험장치로는 고려소재개발(주) KMD-1B 수직형 매체형 교반밀이 사용되었다. Fig. 1에 실험실규모 회분식 수직형 매체형 교반밀의 치수와 모양을 도해하여 제시한다. 교반밀의 분쇄실 내벽과 교반날개에는 폴리우레탄(poly-urethane) 코팅이 되어 있어, 분쇄실험 중 발생할 수 있는 오염을 최소화하였다. 분쇄기에는 교반기(stirrer)를 넣고 빼기 위해 승강 가능한 분쇄실이 있고, 분쇄실 중앙에는 회전하는 교반기가 위치한다. 교반기에는 직경 10.0 mm, 길이 78.0 mm의 네 개의 원통형 교반봉이 붙어 있다. 분쇄실 내용적은 0.95 l이고, 교반기의 선단과 분쇄실 바닥사이에는 5.0 mm 정도의 간격을 두도록 설치하였다[1,2]. 또한 분쇄실 주위에는 온도상승을 막기 위해 냉각수를 흘려보내도록 되어있다. 냉각수는 일반 수도물을 사용하였다.

2-1-2. 분쇄매체

분쇄매체는 내마모성 알루미나(alumina, 일본 NIKKATO사, 순도 99.9%의 Al₂O₃, φ=1.0 mm(-1.41/+0.84*), φ=2.0 mm(-2.36/+2.00), φ=3.0 mm(-3.36/+2.83) 진밀도 3.6 g/cm³) 불을 사용하였다. 불의 정립을 위해서는 표준망체(한국, 청계상공사)를 사용하였다.

2-1-3. 분쇄시료

분쇄시료는 각종 산업에서 널리 이용되고 있는 방해석(calcite, (주)왕표 화학, S500, x₅₀=6.42 μm, 진밀도=2.72 g/cm³), 활석(talc, (주)왕표화학, TS-1000, x₅₀=10.48 μm, 진밀도=2.74 g/cm³), 납석(pyrophyllite, (주)왕표화학, PLW, x₅₀=4.07 μm, 진밀도=2.73 g/cm³)을 사용하였다. 분쇄조제는 정원화학(주)으로부터 제공받아 사용하였다.

2-1-4. 소비동력 측정 장치

교반밀을 구동하는 소비동력을 정확하게 측정하기 위해 원래 달려있던 교류모터를 직류모터로 교체하였다. 자동전압조정기(AVR, 성신전자

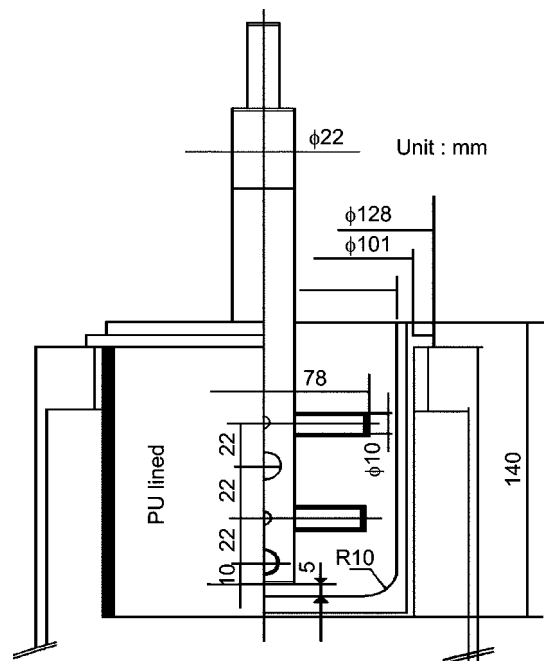


Fig. 1. Dimensions and shape of grinding mill pot of experimental stirred media mill.

*1.41 mm인 체눈을 가진 체를 통과하고 0.84 mm인 체눈을 가진 체 위에 남은 불을 분쇄매체로 사용하였다. 그 값은 기하평균을 취하였다.

GPA 100SS)와 자체적으로 제작한 정류회로를 통해 소비동력의 측정을 위한 장치를 부설하였다. 직류모터의 과전류를 막기 위해 field에는 정전압 70 V를 주었고, armature에는 교반봉의 회전속도를 조절하기 위해 슬라이닥스(slidacs, (주)한창트렌스, 정격용량 2 kVA)로 연결하여 가변 전압을 부하하였다. 동력계산식의 환산계수는 멀티미터(multimeter, SANWA ELECTRONIC)를 이용한 수동 계측에 의해 검증하였다.

2-1-5. 입도분포 측정 장치

입도분포 측정은 레이저(laser) 회절·산란의 원리를 이용한 mastersizer microplus(Malvern, 영국)를 사용하였다. 입도분포 측정 시에는 외부 분산기로 초음파분산기(Ninonseiki Kaisha작소, US-300T, tip경 φ=20 mm, 일본)를 사용하여 분산시켰다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 분쇄실험방법

소정의 실험조건인 매체의 운동속도(교반봉의 회전속도), 분쇄시간, 밀 내의 조건(볼 충전율, 볼 크기, 슬러리(slurry) 농도) 등은 각각 어느 한 가지를 고정시킨 상태에서 다른 조건의 변화를 통한 실험을 행하였으며[1, 2], 각각의 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

볼 충전율 J는 J=0.3, 0.5, 0.7의 세 가지 조건으로 변화시켜, 분쇄실 내 용적에서 교반봉과 날개의 용적을 제외한 유효 내용적 910 ml에서 J=0.3 일 때 590 g, J=0.5 일 때 980 g, J=0.7 일 때 1,380 g의 물을 채웠다. 분쇄매체경은 φ=1.0, 2.0, 3.0 mm로 변화시켜 실험하였다. 분쇄실 내에서 시료와 분쇄매체 그리고 물의 부피를 더한 체적이 전체 분쇄실의 80% 일 때 물과 분쇄매체를 합한 질량의 질량기준 백분율을 각각 10(시료량: 38 g), 20(시료량: 82 g), 40(시료량: 192 g) wt%로 하여 실험을 행하였다[9]. 슬러리 농도는 질량기준으로서 다음 식으로 계산하였다.

$$C_s = \frac{m_s}{m_w + m_s} \times 100 \tag{1}$$

여기서, C_s 는 슬러리 농도, m_s 는 샘플의 질량, m_w 는 물의 질량이다. 시료를 투입하여 분쇄시간에 따른 소비 동력을 측정하고, 쇄성물의 입도분포와 비표면적을 측정하기 위하여 정해진 시간마다 샘플링(sampling)을 하였다. 또한, 원료는 총 10회에 걸쳐 입도측정을 하여 각각의 빈도, 적산분포의 평균과 표준편차를 구하였다. 비표면적은 원료와 쇄성물의 입자들을 구로 가정하여 입도분포측정 데이터로부터 식 (2)을 이용하여 계산하였다[13].

$$S_w = \frac{6 \sum \frac{V_i}{d_i}}{\rho_p \sum V_i} = \frac{6}{\rho_p D[3, 2]} \tag{2}$$

여기서, V_i 는 i 구간 내의 전체입자의 부피, d_i 는 i 구간 내의 입자들의 평균경, ρ_p 는 입자의 밀도, $D[3, 2]$ 는 체면적평균경이다.

2-2-2. 소비동력의 측정방법 및 데이터 해석방법

분쇄실내 교반봉과 분쇄실 바닥과의 마찰을 일정하게 유지하면서 볼의 유동을 원활하게 하기 위해서 교반봉 선단과 분쇄실 바닥을 5.0 mm의 간격을 두고 회전하였다. 동력측정은 교반속도가 안정한 상태에 도

Table 1. Summary of experimental conditions

| Item | Experimental condition |
|---------------------------------|------------------------|
| Rotation speed(n) | 300, 500, 700 [rpm] |
| Filling ratio(J) | 0.30, 0.50, 0.70 [-] |
| Size of grinding media(d_B) | φ1.0, φ2.0, φ3.0 [mm] |
| Slurry concentration(C_s) | 10.0, 20.0, 40.0 wt% |
| Temperature | room temperature |
| Material of grinding media | Alumina(Al_2O_3) |

달되었을 때 개시하였다. 또한, 본 실험 개시 전 1시간 전부터 예비운전을 통하여 장치를 안정화시켰다[10]. 분쇄기 내에 시료를 투입하여 800 rpm에서 분쇄 한계에 도달하는 시간이라 생각되는 15분 동안 분쇄한 후, 교반속도를 변화시킨 레벨에서 최고치로 취한 700 rpm에서부터 300 rpm까지 각 30초씩 10회에 걸쳐 5분 동안 측정하여 평균값을 취하였다.

실험 시 분쇄기의 소비동력은 컴퓨터상에서 저장할 때는 매 2초 또는 5분마다 ‘Excel’ 프로그램으로, 수동으로 계측을 할 때는 5분마다 계기판에 표시된 수치를 기록하였다. 소비동력의 변화 그래프는 저장된 데이터를 ‘Sigma Plot’ 프로그램으로, 실험조작인자와 동력과의 회귀분석 결과는 ‘Sigma Plot’ 내의 계산기능을 이용하였으며, ‘SPSS’ 프로그램의 다중선형 회귀분석 기능을 사용하여 전체적인 시험모델의 상수와, 회귀계수 값을 구하였다.

2-2-3. 분쇄조제 투입방법

분쇄조제의 시료 양 결정은 시료를 제공한 정원화학(주)의 경험적 수치에 근거하여 40 wt%의 농도로 되어있는 분쇄조제의 양이 전체 시료의 1.2 wt%가 되도록 하여 실험을 하였다. 분쇄조제의 투입방법은 분쇄 실험 시작 시 분쇄조제 0.2 wt%를 투입하여 13분간 분쇄를 한 후 13분에서 73분까지 60분간 연속적으로 1.0 wt%를 투입하여 분쇄실험을 하였다. 73분이 지난 후 120분까지 47분간 분쇄조제 없이 추가로 분쇄 실험을 하여 총 120분 동안 분쇄하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 분쇄소비동력의 측정

3-1-1. 교반속도의 영향

Fig. 2(a)에서는 교반속도의 영향에 따른 소비동력의 변화와 회귀선을 나타내고, Fig. 2(b)에서 교반속도를 선단속도로 소비동력을 비 소비동력으로 전환하여 일반화시킨 그림을 나타낸다. 소비동력과 교반속도는

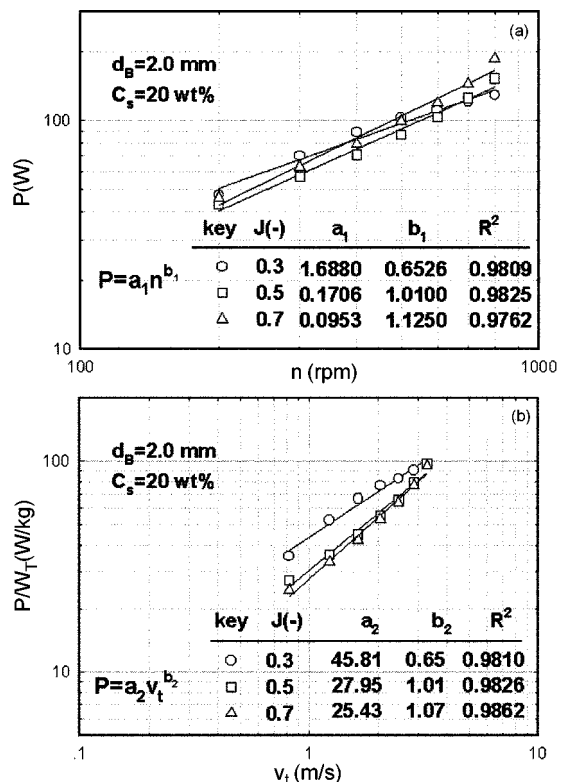


Fig. 2. (a) The effect of rotation speed and ball filling ratio on power input. (b) The effect of peripheral velocity of stirrer and ball filling ratio on power input.

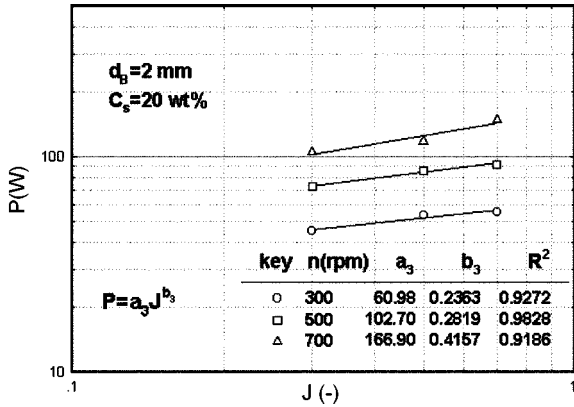


Fig. 3. The effect of ball filling ratio and media size on power input.

아래와 같은 관계식에 따라 회귀분석 하였다(Fig. 2(a), (b)에 의해).

$$P = a_1 n^{b_1} \quad (3)$$

$$\frac{P}{W_T} = a_2 v_i^{b_2} \quad (4)$$

여기서, P는 소비동력, n은 교반속도, v_i는 교반날개의 선단속도, W_T는 분쇄실 내의 총 질량으로써, 물과 분쇄매체를 합한 값이다. a₁, a₂, b₁, b₂는 모두 실험 상수이다.

3-1-2. 매체 충전율의 영향

$$P = a_3 J^{b_3} \quad (5)$$

Fig. 3에서는 매체 충전율의 영향에 따른 소비동력 변화의 회귀분석결과를 나타내었고, a₃, b₃ 역시 실험상수이다.

3-1-3. 각 인자별 실험으로부터의 결과

교반속도, 매체충전율, 매체크기, 슬러리 농도 등 네 가지 인자에 대해 각각 세 가지 조건으로 변화시켜 81회에 걸쳐 실험을 행하고 회귀분석 하여 계산하였다. 이들을 회귀분석 하면 각 인자들의 주요한 효과와 서로간의 상관관계를 알 수 있다[3].

3-1-4. 소비동력의 통계적 해석

Table 2에 각 실험인자에 대한 소비동력을 회귀 분석한 결과를 나타내었다. 여기서는 각 실험 인자에 대해 밀 내에 투입된 슬러리와 분쇄매체 총 질량의 효과를 고려한 것과 고려하지 않은 것, 샘플 투입 여부를 가린 것, 그리고 각 세 가지 샘플에 대해서 각각 회귀한 결과이며 다음과 같은 모델식에 적용하였다.

$$P = 0.402 \cdot n^{0.906} \cdot J^{0.096} \cdot d_B^{0.076} \cdot C_s^{-0.050} \quad R^2 = 0.8810 \quad (6)$$

$$P/W_T = 0.233 \cdot n^{0.906} \cdot J^{-0.316} \cdot d_B^{0.031} \cdot C_s^{-0.110} \quad R^2 = 0.8990 \quad (7)$$

Table 2. Summary of data of regression analysis for power - experimental factors

| Sample | Model | Source | Regression coefficient | t-statistics | Significant level | R ² |
|---------|-------|-----------------------|------------------------|--------------|-------------------|----------------|
| Calcite | (1) | Constant | 0.402 | -3.603 | 0.001 | 0.8810 |
| | | Speed n(rpm) | 0.906 | 23.335 | 0.000 | |
| | | Ball filling ratio(-) | 0.096 | 2.461 | 0.016 | |
| | | Ball size(mm) | 0.076 | 2.583 | 0.013 | |
| | | Conc. Cs(wt%) | -0.050 | -2.019 | 0.047 | |
| | (2) | Constant | 0.233 | -5.941 | 0.000 | 0.8990 |
| | | Speed n(rpm) | 0.906 | 24.078 | 0.000 | |
| | | Ball filling ratio(-) | -0.316 | -8.408 | 0.000 | |
| | | Ball size(mm) | 0.031 | 1.073 | 0.287 | |
| | | Conc. Cs(wt%) | -0.110 | -4.614 | 0.000 | |

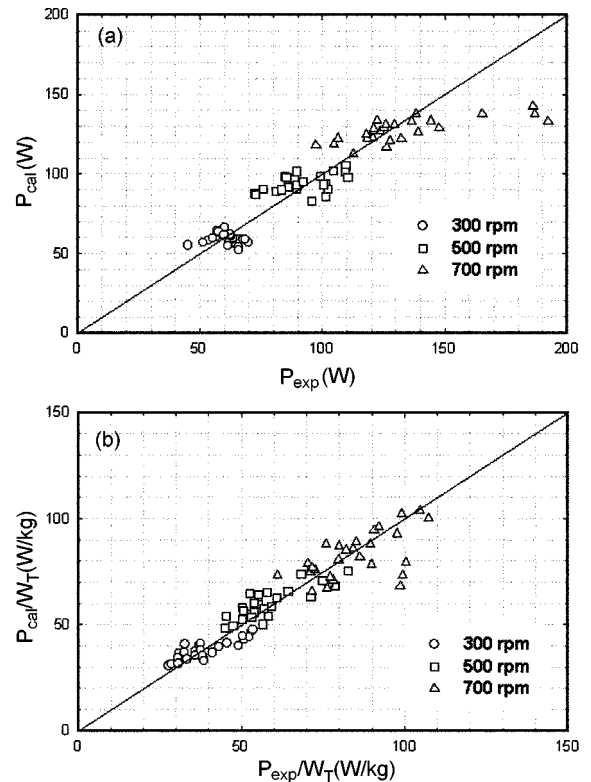


Fig. 4. Comparison of calculated power with experimental power.

위 식에서 알 수 있는 바와 같이 교반속도가 증가함에 따라 소비동력은 현저하게 증가하는 반면, 다른 실험조각인자는 소비동력에 크게 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 4(a), (b)에는 본 실험의 결과에 따른 실험값과 식 (6), (7)로 나타낸 모델식에 적용한 결과값을 비교하여 도시하였다.

3-2. 분쇄에너지 효율의 검토

3-2-1. 분쇄효율의 검토

Fig. 5에는 각각의 실험 조건에 따라 분쇄시간과 에너지 효율과의 관계를 나타낸 것이다. 전체적으로 분쇄시간이 증가함에 따라 에너지 효율은 떨어지고, 슬러리 농도가 높을수록 에너지 효율이 높은 것으로 나타나고 있으나, 전체입자가 서브미크론 영역으로 떨어지는 조건을 찾기 위해서는 서로의 상관관계를 검토할 필요가 있다[4, 5]. 분쇄효율은 분쇄조작에 투입되어진 일량에 대하여 유효하게 이용되어진 일량의 비율이므로, 분쇄는 하나의 단위조각이지만 분쇄효율을 논할 때에는 지극히 복잡하게 된다. 분쇄의 진행과정을 어떻게 평가하는가, 분쇄조작에서는

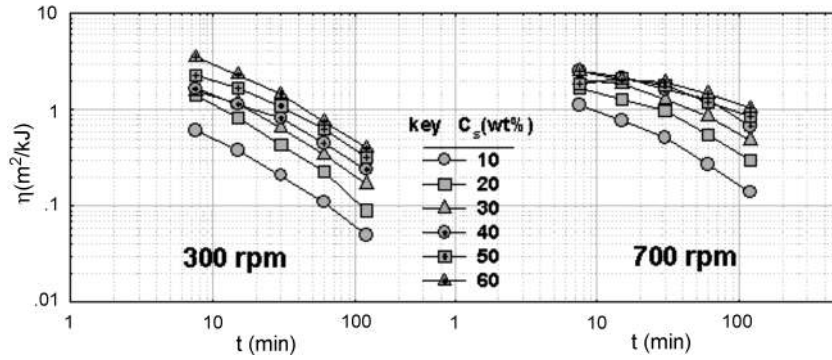


Fig. 5. η vs. t for exp. conds(Exp. conds.: $J=0.7, d_B=1.0$ mm).

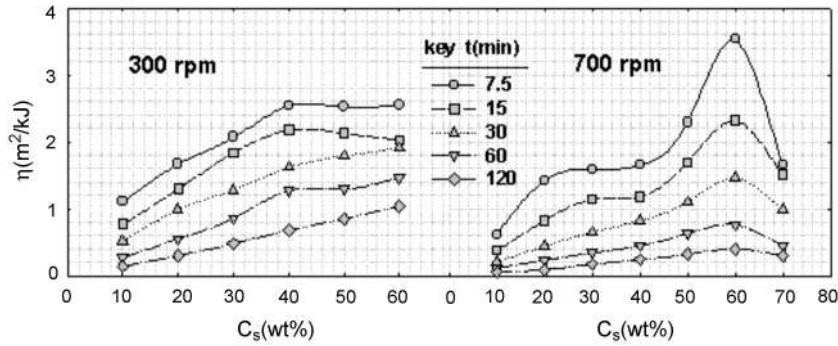


Fig. 6. η vs. C_s for exp. conds(Exp. conds.: $J=0.7, d_B=1$ mm).

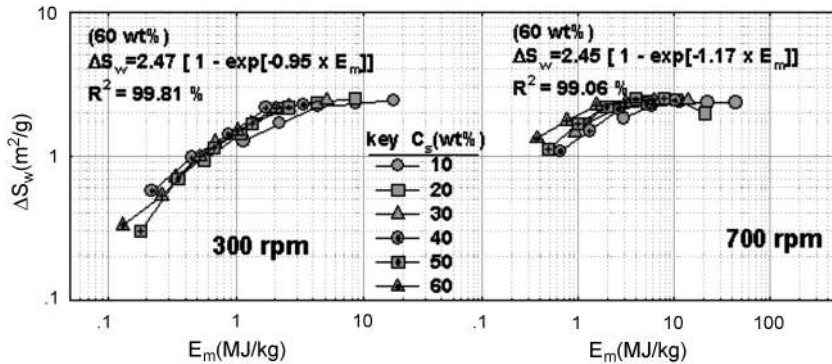


Fig. 7. ΔS_w vs. E_m for exp. conds(Exp. conds.: $J=0.7, d_B=1$ mm, grinding time=until 240 min).

불필요한 일 이라고 생각되어진 에너지가 다음의 프로세스에서 유용하게 사용되고 있는가 등을 고려하는 것이 좋다. 분쇄전후의 변화에서 설명하기 쉬운 것은 표면적의 증가이다. 분쇄효율의 지표의 첫 번째로서는 고체의 표면에너지 또는 파쇄 표면에너지의 측정이 행해지고 있다. 엄밀하게 적용되는 분쇄효율로서는 다음 식이 이용되고 있으나, 고체의 표면 에너지 측정이 매우 어렵고, 분쇄효율은 그 정의를 다음과 같이 나타낸다[10, 11].

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta S_w \cdot \gamma}{E_m} \tag{8}$$

여기서, ΔS_w 는 쇄성물 비표면적과 원료 비표면적의 차이 즉, 비표면적의 증가량이고, γ 는 분체의 표면에너지, E_m 은 쇄료에 투입되는 비소비 에너지이다.

한편, 제품을 어떻게 평가하는가에 의해서도 분쇄효율은 다르게 된다. 분쇄에 의해 얻어진 제품은 임의의 입자경 이하 또는 임의의 입자경 범위에 있는 것이 보통이고, 그 경우는 단위 질량의 제품을 얻기 위한 일로 정

의할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 분쇄효율을 다음과 같이 정의하였다.

$$\Delta S_w = K'E_m^n \tag{9}$$

$$\Delta S_w = \frac{\phi}{\rho_p} \left(\frac{1}{x_{vs,p}} - \frac{1}{x_{vs,f}} \right) \tag{10}$$

$$E_m = \frac{\int_0^t P dt}{W_s} \tag{11}$$

$$\eta = \frac{\Delta S_w}{E_m} \tag{12}$$

여기서, K' 은 실험상수, ϕ 는 비표면적 형상계수(여기서는 구로 가정하여 6), $x_{vs,p}$ 는 쇄성물의 입자경, $x_{vs,f}$ 는 원료의 입자경이고, η 는 분쇄에너지 효율을 나타낸다[10, 11].

Fig. 6은 슬러리 농도의 증가와 분쇄효율과의 관계를 나타낸 것이다. 300 rpm의 저 회전속도와 700 rpm의 고 회전속도에서 최적 조작조건이

다른 것을 알 수 있으며, 고 회전속도(700 rpm)에서는 60 wt% 일 때 최적의 효율을 갖는 것으로 나타나고 있다.

Fig. 7은 비표면적의 변화량과 비소비에너지와의 관계를 나타낸 것이다. 여기에서는 분쇄초기에 비표면적의 증가량과 비소비에너지가 비례 관계에 있다는 Rittinger의 법칙이 성립할 수 있음을 보이고, 시간이 지나갈수록 Tanaka의 분쇄한계설이 적용된다는 것을 알 수 있다.

3-2-2. 분쇄조제의 영향에 따른 비소비에너지 변화

Fig. 8에는 비표면적의 변화량과 비소비에너지와의 관계를 나타낸 것이다. 여기에서는 분쇄조제를 투입하지 않은 경우 분쇄초기에는 비표면적의 증가량과 비소비에너지가 비례관계가 있다고 제안한 Rittinger의 법칙이 성립함을 보이고, 시간이 경과할수록, 일정한 분쇄시간이 경과하면 더 이상 분쇄가 진행되지 않는다는 Tanaka의 분쇄한계설이 적용되는 것을 알 수 있다. 하지만, 분쇄조제를 투입한 경우 아직까지 분쇄 한계설이 적용되지 않고 계속 분쇄가 진행되고 있음을 알 수 있어, 분쇄조제를 사용하지 않았을 때 보다 분쇄 한계 입도가 작아짐을 알 수 있다.

3-2-3. 분쇄효율에 미치는 분쇄조제의 영향

Fig. 9는 분쇄조제의 영향에 따른 중위경의 변화를 나타낸 것이다. 분쇄조제를 사용하지 않은 경우와 사용한 경우 입도의 차이가 명확함을 볼 수 있고, 분쇄조제를 사용하지 않았을 경우 중위경의 감소폭이 120분에서 둔화됨을 보였으나, 분쇄조제를 사용한 경우 계속해서 중위경이 작아지는 것으로 보여 분쇄조제를 사용하는 경우에 분쇄 한계 입도가 작아지는 것을 알 수 있다. Fig. 10에는 각각의 실험 조건에 따라 분쇄시간과 에너지 효율과의 관계를 나타낸 것이다. 분쇄조제를 사용한 것과 하지 않은 것 모두 분쇄시간이 증가함에 따라 에너지 효율은 떨어지고, 슬

러리 농도가 높을수록 에너지 효율이 높은 것으로 나타나고 있으나, 분쇄조제를 사용하였을 경우 분쇄효율이 현저히 높아지는 것을 알 수 있다.

따라서, 분쇄조제를 사용함에 있어 결과적으로 분쇄의 진행을 쉽게 하여 비표면적의 증가량이 높아진다면 이는 곧 분쇄 효율을 높이는 획기적인 방안일 것이며 시료에 알맞은 분쇄조제의 선택이 매우 중요한 연구 과제임을 알 수 있다[11]. Martin 등[11]은 분산제로서 기능성 폴리 에틸렌 옥사이드의 연구를 통해 입자표면에서의 분쇄조제 역할과, 특성을 연구하였다. 이는 분쇄조제는 조제분자가 고체에 흡착하여 표면에너지를 감소시켜 균열의 진행을 촉진하고, 균열 사이에 조제분자가 들어가 췌기 역할을 하여 분쇄의 진행을 도와주며, 미분말의 부착과 응집을 방지하여 분산을 좋게 하여 결과적으로 분쇄의 진행을 쉽게 하는 역할 등이 있다[5,12].

3-3. 분쇄속도론적 고찰

Fig. 11에 분쇄시간에 따른 비표면적의 변화를 나타내었다. 분쇄 초기에서는 분쇄시간이 증가함에 따라 비표면적은 급격히 증가하는 양상을 보이다가 일정시간 분쇄가 진행된 이후부터는 거의 증가하지 않는 것으로 보아 분쇄 한계가 있다는 것을 알 수 있었다. 이는 소위 식 (13)의 Tanaka의 분쇄한계설로 표시할 수 있다.

$$\frac{dS_w}{dt} = K(S_{w\infty} - S_w) \tag{13}$$

여기서 K는 분쇄 상수이다. t=0일 때 $S_w=S_{w,0}$ 라는 초기조건 하에서 식 (13)의 미분 방정식을 풀면 식 (14)와 같이 되며 또한, 식 (15)와 같이

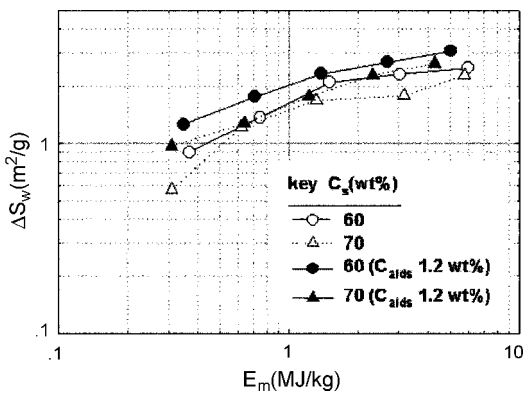


Fig. 8. ΔS_w vs. E_m for exp. conds(Exp. conds.: $n=700$ rpm, $J=0.7$, $d_B=1.0$ mm).

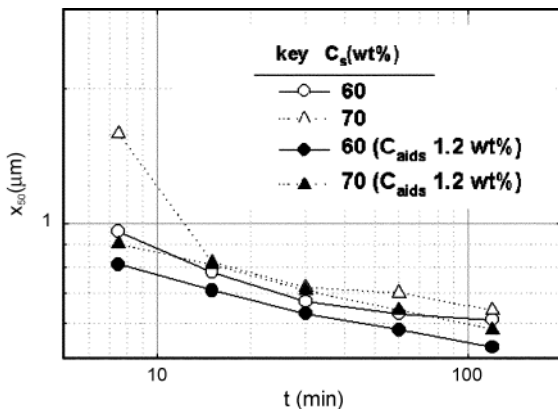


Fig. 9. x_{50} vs. t for exp. conds(Exp. conds.: $n=700$ rpm, $J=0.7$, $d_B=1.0$ mm).

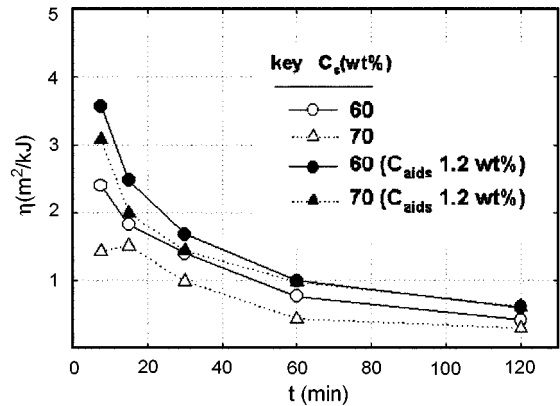


Fig. 10. η vs. t for exp. conds(Exp. conds.: $n=700$ rpm, $J=0.7$, $d_B=1.0$ mm).

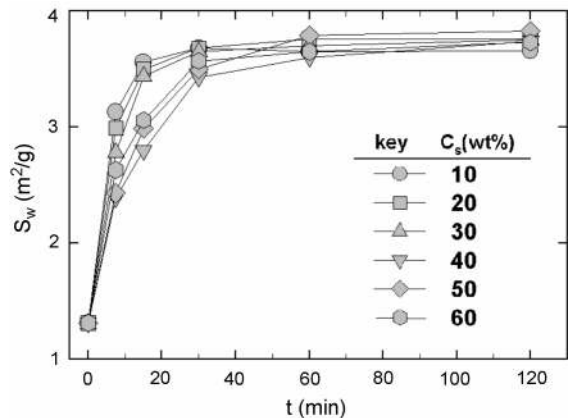


Fig. 11. S_w vs. t for various slurry concentrations(Exp. conds.: calcite, $n=700$ rpm, $J=0.7$, $d_B=1.0$ mm).

변형된다.

$$\frac{S_{w\infty} - S_w}{S_{w\infty} - S_{w0}} = \exp(-Kt) \tag{14}$$

$$S_w = S_{w\infty}[1 - \exp(-Kt)] + S_{w0}\exp(-Kt) \tag{15}$$

Fig. 12에 분쇄시간과 비표면적의 변화와의 관계를 나타내었다. 여기에 플롯된 데이터들은 편대수 그래프에 선형으로 나타나며, 각각의 회귀선의 기울기에 대해 식 (14)에 의해 분쇄속도 상수 K를 계산할 수 있다. 이는 곧 K값이 커짐으로 해서 분쇄가 빨리 진행됨을 알 수 있다. 또한, 이 결과들은 회전속도에 대해 각각 독립적으로 나타난다. Fig. 13은 분쇄속도상수 K와 회전속도와의 관계를 각 시료에 따라 나타낸 그림이다. 회전속도가 증가할수록 분쇄속도가 빨라지는 것을 알 수 있으며 시료의 종류에 따라 분쇄속도상수가 달라짐을 알 수 있다. 또한, 각각의 결과치를 회귀 분석한 결과 회전속도에 따라 분쇄속도상수가 증가하는 경향이 시료별로 거의 일치함을 알 수 있다. Fig. 14는 실험 시료로써 방해석(calcite)을 사용하였을 때 분쇄속도상수 K와 슬러리 농도와의 관계를 회전속도의 변화에 따라 나타낸 것이다. 또한, 슬러리 농도를 증가시킬수록 분쇄속도가 느려지는 것을 알 수 있으나, 700 rpm의 회전속도에서는 슬러리 농도 30 wt%까지, 300 rpm의 회전속도에서는 20 wt%까지는 일정한 경향을 보이고 있고, 저 회전 영역과 고 회전 영역에서 그 특성이 다른 것을 알 수 있다. 이는 각 시료의 특성에 따라 알맞은 분쇄 조작조건이 있음을 알 수 있고, 또한, 분쇄효율이나 제조비용, 쇄성물을 어떻게 평가하느냐 하는 관점에서 볼 때 최적의 조건으로 조작할 필요

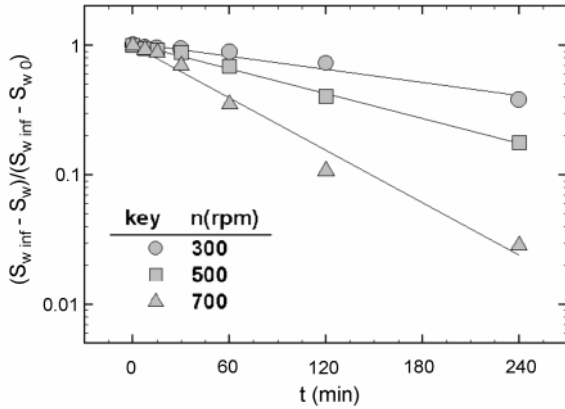


Fig. 12. Change value S_w vs. t for various rotation speed(Exp. conds.: pyrophyllite, $J=0.7$, $d_B=1.0$ mm, $C_s=40$ wt%).

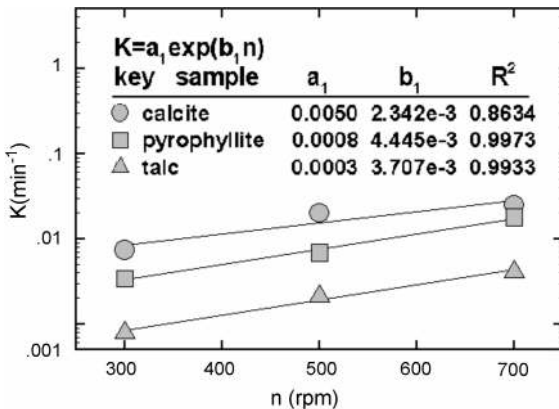


Fig. 13. K vs. n for various test samples (Exp. conds.: $J=0.7$, $d_B=1.0$ mm, $C_s=40$ wt%).

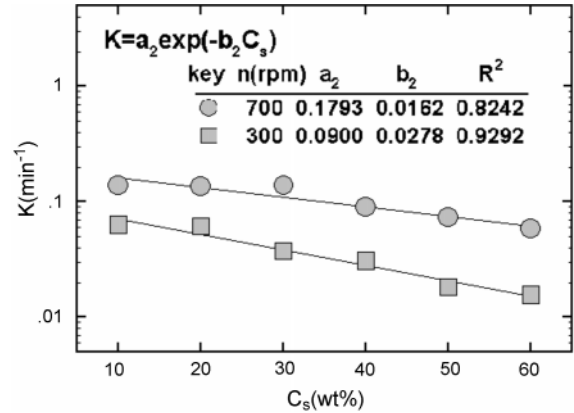


Fig. 14. K vs. C_s for various rotation speeds(Exp. conds.: calcite, $J=0.7$, $d_B=1.0$ mm).

가 있다는 것을 알 수 있다. 분쇄에 의해 얻어진 제품은 임의의 입자경 또는 원하는 입자경 범위 내에서 존재하는 것이 이상적이므로 이에 따른 검토도 항상 병행되어야 할 것으로 생각된다. 여기서 분쇄속도 상수 K는 최대비표면적의 변화량에 대한 임의의 시간까지 비표면적의 변화량으로 나타낸 식 (13)에 의해 측정했다.

본 연구에서는 한계비표면적($S_{w\infty}$)은 각각의 실험조건에서 실험하여 측정된 시료들의 비표면적 값을 식 (16)의 분쇄 한계식으로 회귀한 값을 최종적으로 선택하였다.

$$\Delta S_w = \Delta S_{w\infty}[1 - \exp(-K't)] \tag{16}$$

이는 본 실험에서 최종 쇄성물의 비표면적값과 거의 일치하였다. Table 3에 각종 시료와 실험조작인자에 따라 구해진 K값을 보인다.

Table 3. Summary of parameters of grinding rate equation(2) for test material

| Sample | n (rpm) | C_s (wt %) | S_{w0} (m^2/g) | $S_{w\infty}$ (m^2/g) | K (min^{-1}) | R^2 | |
|--------------|---------|--------------|----------------------|---------------------------|------------------|--------|--------|
| Calcite | 300 | 10 | 1.31 | 3.76 | 0.0628 | 0.9856 | |
| | | 20 | | | 0.0615 | 0.9916 | |
| | | 30 | | | 0.0374 | 0.9910 | |
| | | 40 | | | 0.0307 | 0.9880 | |
| | | 50 | | | 0.0183 | 0.9622 | |
| | | 60 | | | 0.0157 | 0.9971 | |
| Calcite | 700 | 10 | 1.31 | 3.76 | 0.1384 | 0.9220 | |
| | | 20 | | | 0.1355 | 0.9938 | |
| | | 30 | | | 0.1380 | 0.9840 | |
| | | 40 | | | 0.0550 | 0.9851 | |
| | | 50 | | | 0.0727 | 1.0000 | |
| | | 60 | | | 0.0580 | 0.9887 | |
| Calcite | 300 | 40 | 1.42 | 3.04 | 0.0073 | 0.9954 | |
| | | 500 | | | 0.0198 | 0.9895 | |
| | | 700 | | | 0.0244 | 0.9955 | |
| Pyrophyllite | 300 | 40 | 1.49 | 3.53 | 0.0034 | 0.9770 | |
| | | | | | 500 | 0.0069 | 0.9813 |
| | | | | | 700 | 0.0177 | 0.9905 |
| Talc | 300 | 40 | 0.57 | 2.32 | 0.0007 | 0.8308 | |
| | | | | | 500 | 0.0019 | 0.8379 |
| | | | | | 700 | 0.0041 | 0.8545 |

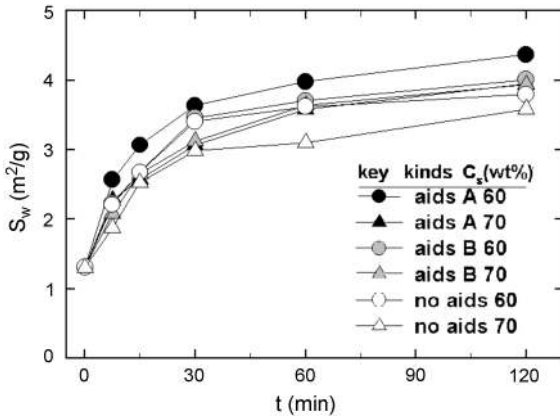


Fig. 15. S_w vs. t for exp. conds(Exp. conds.: calcite, $n=700$ rpm, $J=0.7$, $d_B=1.0$ mm, $C_{aids}=1.2$ wt%).

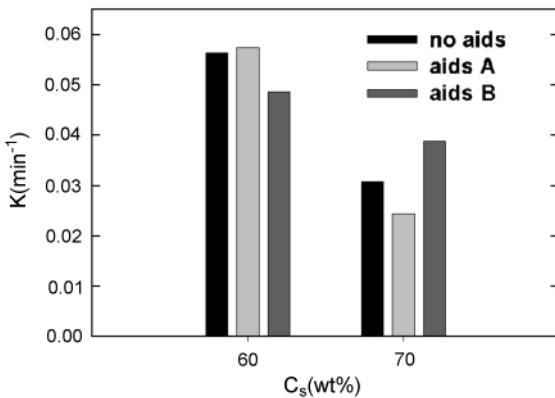


Fig. 16. K vs. C_s for exp. conds(Exp. conds.: calcite, $n=700$ rpm, $J=0.7$, $d_B=1.0$ mm, $C_{aids}=1.2$ wt%).

Fig. 15에는 분쇄시간에 따른 비표면적의 증가를 분쇄조제의 사용여부에 따라 나타내었다. 분쇄조제를 사용함에 따라 비표면적의 증가량이 향상됨을 알 수 있었다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 분쇄조제가 분쇄의 진행을 쉽게 하여 분쇄조제를 사용하지 않았을 때보다 비표면적이 크게 증가함을 알았다. Fig. 16은 슬러리 농도와 분쇄속도상수 K 와의 관계를 분쇄조제의 사용 여부에 따라 나타낸 그림이다. 여기서 분쇄 실험시 조작조건에 따라 알맞은 분쇄조제가 있음을 알았고, 슬러리 농도 60 wt%에서는 분쇄조제를 사용하였을 경우 최대 1.95%의 분쇄속도의 개선이 나타났으며, 슬러리 농도 70 wt%에서는 최대 25.6%의 분쇄속도의 향상을 보였다. 본 실험에서는 분쇄조제를 사용하지 않았을 때 최적 슬러리 농도가 60 wt%로 밝히바 있어, 분쇄가 잘 진행되지 않았던 70 wt% 고농도에서 높은 분쇄속도의 향상을 보인 것은 앞으로 분쇄조제를 사용한 분쇄실험에서 분쇄효율의 개선뿐만이 아니라 분쇄한계입경을 낮추는데 좋은 연구 자료가 될 것으로 사료된다.

4. 결 론

신소재 개발과 서브미크론(submicron) 영역의 초미분쇄와 관련하여 각종 무기분말을 시료로 사용하고 수직형 교반밀에 의한 초미분쇄 실험에서 소비동력을 측정하여 여러 가지 실험 조작인자의 변화에 따라 에너지 투입과의 상관관계를 검토하여 통계적으로 해석, 분쇄에너지 효율에 미치는 분쇄조제의 영향을 검토하고 분쇄 속도상수에 미치는 교반속도의 영향과 슬러리 농도의 영향을 검토한 결과 다음과 같은

지견을 얻었다.

(1) 교반밀의 소비동력을 실험조작인자의 역함수로 회귀 분석하여 모델식에 적용하였다. 소비동력은 교반속도의 약 0.9승에 비례하는 것을 알았고, 슬러리 농도, 볼 크기, 충전율 등은 소비동력에 약간의 영향을 미치는 것을 알았다. 또한 실험결과에 의한 값과 회귀분석을 통한 계산값이 일치함을 알았다.

(2) 비 투입 에너지가 증가함에 따라 비표면적이 증가하는 것을 알 수 있으나 일정 시간이 지난 후에는 소비 동력에 상관없이 비표면적의 증가가 이루어지지 않는 것으로 보아 분쇄 한계가 있는 것을 알 수 있었다.

(3) 분쇄조제의 투입 여부에 따라 입도분포와 비표면적의 변화가 뚜렷하게 나타났다. 즉, 분쇄조제가 투입되면 중위경은 현저히 작아지고, 입도분포는 짧은 시간에 전체입자가 서브미크론 영역으로 들어가게 되어 분쇄효율이 향상됨을 알았다. 비표면적의 증가량은 더욱 커지는 것을 알 수 있다. 분쇄조제를 사용하여 분쇄실험을 한 결과 분쇄조제를 사용하지 않을 때 보다 분쇄효율이 약 13-15% 향상되었다.

(4) 교반밀 회전속도가 증가할수록, 분쇄실 내의 슬러리 농도를 감소시킬수록 분쇄속도상수가 증가하는 것을 알 수 있으며, 시료에 따라 분쇄속도상수 값은 다르나 증가하는 경향은 비슷함을 알 수 있었다. 이에 따라 회전속도, 슬러리 농도를 변화했을 때의 교반밀 조작조건의 검토 및 평가가 각종 시료에 대해서도 어느 정도 가능하게 되었다.

(5) 속도론적인 관점에서 볼 때 분쇄조제를 사용하여 분쇄실험을 한 결과 분쇄조제를 사용하지 않았을 때에 비해 분쇄조제를 사용하였을 때 슬러리 농도 60 wt%에서는 1.95%, 70 wt%에서는 25.6%의 분쇄속도가 향상됨을 알았다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 핵심연구지원(No. 981-1104-015-2)에 의해 행해진 것이다. 먼저, 과학재단에 감사를 표하는 바이다. 본 연구를 위해 시료를 제공해주신 (주)왕표화학에, 분쇄조제를 제공해주신 (주)정원화학에 심심한 사의를 표한다.

사용기호

- C_{aids} : grinding aids concentration based on weight [wt%]
- C_s : slurry concentration based on weight [wt%]
- d_B : grinding ball diameter [mm]
- E : grinding consumption energy [MJ]
- E_m : specific grinding consumption energy [MJ/kg]
- J : ball filling ratio [-]
- K : grinding rate constant [-]
- n : rotation speed of stirrer [-]
- P : power consumed to grinding [W]
- q_3 : frequency percent under particle size [%/ μ m]
- S_w : specific surface area based on weight [m^2/g]
- $S_{w\infty}$: limit specific surface area based on weight [m^2/g]
- t : grinding time [min or h]
- v_f : peripheral velocity of stirrer [m/sec]
- W_s : mass of sample in mill chamber [kg]
- W_T : total mass in mill chamber [kg]
- x : particle diameter [μ m]
- x_{10} : 10% particle diameter [μ m]
- x_{50} : median diameter [μ m]
- x_{90} : 90% particle diameter [μ m]

그리이스 문자

- ΔS_w : increase of specific surface area based on weight [m^2/g]
 η : grinding energy efficiency [m^2/kJ]
 ρ_B : density of grinding ball [kg/m^3]

참고문헌

1. Kim, H. S., Jung, H. Y., So, T. S. and Choi, W. S.: Preprint of 36th Symposium on Powder Science and Technology, Nagoya, Nov., 170(1998).
2. Choi, H. K., Kwak, E. O., Kwak, J. S., Park, S. Y. and Choi, W. S.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **6**, 1101(2000).
3. Bernhart, C., Reinsdh, E. and Husemann, K.: *Powder Technology*, **105**, 357(1999).
4. Gao, M. W., Forssberg, K. S. E. and Weller, K. R.: *Int. J. Mineral Processing*, **44-45**, 641(1996).
5. Zheng, J., Harris, C. C. and Somasundaran, P.: *Powder Technology*, **86**, 171(1996).
6. Choi, W. S.: *J. Soc. Powder Technology, Japan*, **33**, 747(1996).
7. Shinohara, K., Golman, B., Uchiyama, T. and Otani, M. I.: *Powder Technology*, **103**, 292(1999).
8. Jimbo, G.: *J. Chem. Eng., Japan*, **25**, 117, (1992).
9. Kim, H. S.: Master's Thesis, Pusan National University, Busan, Korea (1999).
10. Paramasivam, R. and Vedaraman, R.: *Powder Technology*, **70**, 43(1992).
11. Mosquet, M., Chevalier, Y. and Percec, P. L.: *New J. Chem*, **21**, 143 (1997).
12. Fuerstenau, D. W.: *KONA*, **13**, 5(1995).
13. Choi, W. S., Chung, H. Y., Yoon, B. R. and Kim, S. S.: *Powder Technology*, **115**, 209(2001).
14. Kanda, Y., Simodaira, K., Kotake, N. and Abe, Y.: *J. Soc. Powder Technology, Japan*, **35**, 12(1998).
15. Japan Powder Technology Association: "Powder Technology Handbook," 2nd ed., Nikankogyosinbunsa, Tokyo, 297(1998).
16. Japan Powder Technology Association: "Terminology Dictionary of Powder Technology," 2nd ed., Nikankogyosinbunsa, Tokyo, 308(2000).