

## 입자경과 분쇄소비동력의 고찰에 의한 교반볼밀 분쇄특성의 정량적 연구

최희규<sup>†</sup> · 왕 립

창원대학교 나노신소재공학부

## A Quantitative Study of Grinding Characteristics on Particle Size and Grinding Consumption Energy by Stirred Ball Mill

Heekyu Choi<sup>†</sup> and Lin Wang

School of Nano and Advanced Materials Engineering, Changwon National University  
Gyoungsangnam-Do 641-773, Korea

(2007년 8월 27일 받음, 2007년 10월 4일 최종수정본 받음)

**Abstract** A series of wet grinding experiments have been carried out using a stirred ball mill to systematically investigate consideration of grinding characteristics. The particle size distribution and median diameter of the grinding consumption power for a given grinding time were considered. Also, the effect of grinding aids on particle size and grinding consumption energy defined as the summation of grinding power was investigated. The grinding aids had influence on the smaller products size and decrease grinding consumption energy because the function of grinding aids were to be attribute to the prevention of agglomeration and ball and grinding chamber wall coating of sample powder. The grinding process seemed to be controlled by the force of agglomeration of the ground products. It was demonstrated that the particle size and grinding consumption energy could be more decreased by the addition of grinding aids.

**Key words** Stirred ball mill, Grinding, Particle size, Grinding consumption energy, Grinding aids.

### 1. 서 론

최근 신소재 개발과 관련하여 분쇄실험을 수행하는데 있어서, 서브미크론 영역의 초미분쇄가 주목을 받고 있다. 특히, 미분쇄에서 초미분쇄 영역까지 널리 사용되고, 교반볼이 분쇄매체와 시료에 분쇄력을 가하여 분산과 분쇄가 동시에 일어나며 그 형식도 매우 다양한, 매체형 교반볼에 의한 연구가 많이 발표되고 있다.<sup>1)</sup>

분쇄에는 여러 가지 메커니즘이 존재하고 있고, 기계적인 분쇄 및 분산이 중요시되고 있어, 교반볼밀이 이 요구를 만족하는 분쇄기로 주목받고 있다. 교반볼밀은 1928년 미국의 UNION PROCESS 사의 Dr. Szegvari에 의하여 연구 개발되었고, 1948년 “Attritor” 라는 명칭으로 상품화되었다. 교반볼밀 분쇄기의 역사는 겨우 80년 정도이지만 최근에 분쇄공정이 요구되는 산업현장에서 중요한 위치를 하고 있으며, 근래에 신소재의 개발에 크게 기여하고 있다.<sup>2)</sup> 분쇄는 오래 전부터 사용된 단위조작으로 많은 에너지를 소비하고 효율이 낮다는 단점도 있지만 제조 단가가 비교적 싸고, 몇 가지 분쇄법의 특징도

있기 때문에, 많은 연구가 행해지고 있다.

그러나 이러한 연구들은 고전적인 분쇄이론에 의거하여 밀 제작의 기술적인 측면에만 목적을 둔 것이거나, 재료를 파쇄하는 등 전 처리 단위공정으로서 단편적인 조건 변화에 따른 정성적 현상들만을 파악한 것이 대부분이었다. 즉, 분쇄공정에 있어서 정량적인 분쇄기구에 관한 연구는 미흡한 실정이다.<sup>2)</sup> 분쇄는 입자를 미세하게 함과 동시에 표면적을 증가시키는 것으로서, 본 연구는 매체형 교반분쇄기에서 분쇄효율을 향상시키는 실험적 규명을 목표로, 미분영역에서의 입자경 변화를 관찰하고, 실험조건 내 고농도 슬러리 영역에서 에너지특성을 조사하였다. 에너지 특성을 조사하기 위해서 선행 연구들의 연구 성과를 검토하였고, Gao 등<sup>3)</sup>의 수평형 교반 밀에서 분쇄동력량을 예측할 수 있는 실험, Zheng<sup>4)</sup> 등의 각 실험변수와 분쇄에너지 효율에 관해 교반매체밀에서 기초 연구를 수행한 것을 토대로 본 실험에서 그 실험 기법 등을 응용하였다.

따라서 본 연구에서는 초미분쇄의 슬러리특성과 분쇄 소비동력의 상관관계를 파악하고자 컴퓨터와 On-line으로 연결하여 측정된 소비동력과 소비동력에서 계산되어진 분쇄 비소비에너지의 변화를 검토하여 분쇄특성을 규명하고,<sup>5,6)</sup> 또한, 슬러리의 농도가 높은 고농도 영역에서 분

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : hkchoi99@changwon.ac.kr (H. K. Choi)

쇄조제가 분쇄에 미치는 영향, 즉 분쇄특성을 정량적으로 규명하고자 하였다. 최근 Paramasivam 등<sup>7,8)</sup>은 건식 분쇄에서 액체 분쇄조제의 특성에 대해 연구한 바 있으며, Fuerstenau은 습식분쇄 시에 물이 입자표면과 물분자 사이의 화학적 반응, 미세입자가 분쇄매체 사이에서 굽은 입자가 분쇄될 확률을 줄이는 완충효과를 감소시키는 등으로 그 자체가 분쇄조제로 고려될 수 있는 것 등을 보이기도 하였다.<sup>9)</sup> 뿐만 아니라, 분쇄조제의 역할에 관한 연구는 Wang와 Forsberg,<sup>10)</sup> Bernhart 등,<sup>11)</sup> Hasegawa 등<sup>12)</sup>에 의해 다양한 형태로 이루어졌다. 특히 분쇄조제의 첨가에 의한 슬러리 특성변화에 관한 연구가 주로 이루어졌으며, 액체 분쇄조제의 역할에 대해서도 많이 다루어졌다. 또한, 활석 분쇄에 있어서 각종 분쇄 조제를 첨가하여 분쇄 조제의 영향을 검토하고, 분쇄 에너지의 고찰에 관한 연구가 행해지기도 하였다.<sup>13)</sup> 하지만, 분쇄 효율을 극대화 할 수 있는 60 w%이상의 고농도 슬러리에서 분쇄조제와 분쇄소비동력의 관계를 규명한 연구는 이루어지지 않고 있으며, 본 연구에서는 고농도 슬러리에서 이를 정량적으로 규명하고자 하였다.

따라서, 미분영역에서 소비에너지에 대한 분쇄조제의 특성을 조사하기 위해 분쇄된 재료의 중위경과 분쇄 비소비에너지에 대해 고농도 슬러리 조건에서 분쇄조제의 영향을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 실험장치

분쇄 실험 장치로는 고려소재개발(주)제 KMD-1B 수직형 매체형 교반밀이 사용되었다.<sup>1,5)</sup> Fig. 1에 실험실규모의 회분식 수직형 매체형 교반밀 사진과 치수와 모양을 도해하여 제시하였다. 교반밀의 분쇄실 내벽과 교반

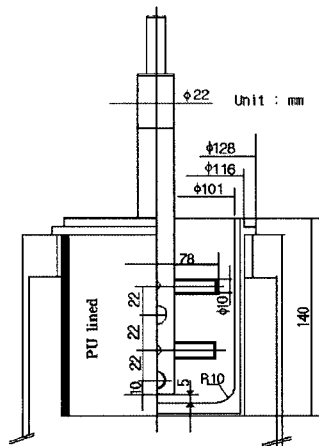


Fig. 1. Photography and dimensions of stirred ball mill experimental used.

날개에는 폴리우레탄 코팅이 되어 있어서 분쇄실험 중 발생할 수 있는 오염을 최소화하였다. 분쇄기에는 stirrer를 넣고 빼기 위해 승강 가능한 분쇄실이 있고, 분쇄실 중앙에는 회전하는 stirrer가 위치한다. 교반축에는 직경 10.0 mm, 길이 78.0 mm의 네 개의 원통형 교반봉이 붙어 있다. 분쇄실 내용적은 0.95 l이고, 교반봉의 선단과 분쇄실 바닥사이에는 5.0 mm 정도의 간격을 두도록 설치하였다. 또한 분쇄실 주위에는 온도상승을 막기 위해 일반 수도물을 사용하여 냉각수를 흘려보내었다.

분쇄매체는 내마모성 알루미늄(일본 NIKKATO사제, 순도 99.9%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Φ = 1.0 mm(-1.41/+0.84, 진밀도 3.6 g/cm<sup>3</sup>) 볼을 사용하였다. 일정크기의 볼을 사용하기 위해서 표준망체(한국, 청계상공사 제)를 사용하였다. 분쇄 시료는 각종 산업에서 널리 이용되고 있는 방해석(CaCO<sub>3</sub>, (주)왕포화학, S500, x<sub>50</sub> = 6.42 μm, 진밀도 = 2.72 g/cm<sup>3</sup>)을 사용하였다. 시료의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.<sup>1)</sup> 각 시료별로 주된 성분 이외에 약간의 미소성분이 존재함을 알 수 있었다.

분쇄조제는 정원화학(주)으로부터 제공받았으며 그 특성을 Table 2에 표시해 둔다. 교반밀을 구동하는 소비동력을 정확하게 측정하기 위해 원래 달려있던 교류모터를 직류모터로 교체하였다. 자동전압조정기(AVR, 성진전자 GPA 100SS)와 자체적으로 제작한 정류회로를 통해 소비동력의 측정을 위한 장치를 부설하였다. 직류모터의 과전류를 막기 위해 Field에는 정전압 70 V를 주었고, Armature에는 교반날개의 회전속도를 조절하기 위해 슬라이더스(주)한창트랜스, 정격용량 2 kVA)로 연결하여 가

Table 1. Chemical component of each sample

Component(%)	Calcite
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50
SiO <sub>2</sub>	1.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25
CaO	53.5
MgO	1.50
K <sub>2</sub> O	-
Na <sub>2</sub> O	-

Table 2. Physical properties of grinding aids used

Property	Grinding aids
External appearance	Dark yellow, liquid
pH	5.5±1
Non volatile matter (%)	42±1
Viscosity (cP, 25°C)	450±100
Specific gravity	1.3±0.1
Ionic property	Negative

※ Basic material : poly-acrylic acid, (CH<sub>2</sub>CHCOOH)<sub>n</sub>

※ Provided from Jeong Weon Chemical Co., Ltd.

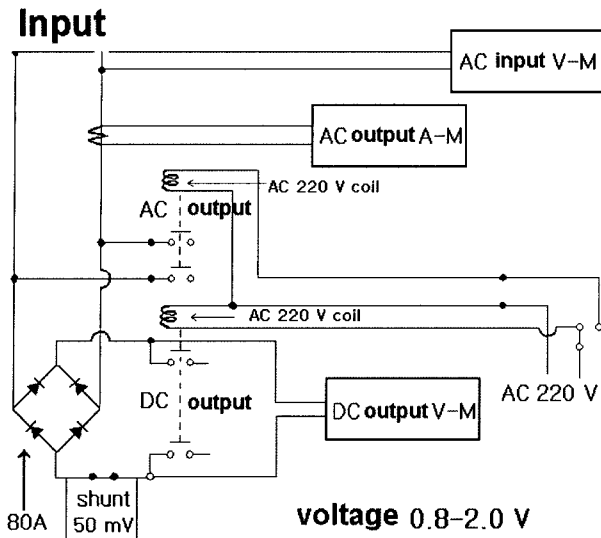


Fig. 2. Electronic circuit diagram of grinding consumption power measurement equipment.

변전압을 부하하였다. 분쇄소비동력 측정을 위한 장치의 회로도를 Fig. 2에 나타내었다.

동력계산식의 환산계수는 멀티미터(SANWA ELECTRONIC Co., LTD)를 이용한 수동 계측에 의해 검정하였다. 입도분포측정은 레이저 회절산란의 원리를 이용한 Mastersizer microplus(Malvern사, 영국)를 사용하였다. 입도분포 측정 시에는 외부 분산기로 초음파분산기(日本精機제작소, US-300T, tip경  $\Phi=20$  mm, 일본)를 사용하여 분산시켰다.<sup>1)</sup>

## 2.2 실험방법

불 충전율  $J(-)$ 는 분쇄실 내 용적에서 교반봉과 날개의 용적을 제외한 유효 내용적 910 ml에서  $J=0.7$  일 때 1,380 g의 불을 채웠다. 분쇄실 내에서 시료와 분쇄매체 그리고 불의 부피를 더한 부피가 80% 일 때의 이들의 질량기준 백분율은 각각 10에서 70 wt%로 설정하였다.<sup>1)</sup> 슬러리 농도는 질량기준으로서 다음 식으로 계산하였다.<sup>5)</sup>

$$C_s = \frac{m_s}{m_w + m_s} \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $C_s$ 는 슬러리 농도,  $m_s$ 는 샘플의 질량,  $m_w$ 는 물

의 질량이다.

시료를 투입하여 분쇄시간에 따른 소비 동력을 측정하고, 또, 쇄성물의 입도분포와 비표면적을 측정하기 위하여 정해진 시간마다 샘플링을 하였다. 분쇄실내 교반봉과 분쇄실 바닥과의 마찰을 일정하게 유지하면서 불의 유동을 원활하게 하기 위해서 교반봉 선단과 분쇄실 바닥을 5.0 mm의 간격을 두고 회전하였다. 동력측정은 교반속도가 안정한 상태에 도달되었을 때 개시하였다. 또한, 본 실험 개시 전 1시간 전부터 예비운전을 통하여 장치를 안정화시켰다.<sup>1)</sup> 분쇄조제의 시료 양 결정은 시료를 제공한 업체(정원화학(주))의 경험적 수치에 근거하여 40 wt%의 농도로 되어있는 액상의 분쇄조제 양이 전체 시료의 1.2 wt%가 되도록 하였다. 이는 본 실험에 사용된 분쇄조제를 제조하고 제공한 현장으로부터 다년간의 연구경험에서 결정되었는데, 초기 분쇄조제를 전량 투입할 경우 분쇄조제의 점성에 의해서 입자들의 분산을 도와주는 역할보다는 입자들이 서로 엉기는 역할을 하게 되는 등 조제의 특성을 제대로 발휘 할 수가 없어, 분쇄전 공정에 걸쳐 나누어 투입하는 방법을 채택 하게 되었다. 분쇄조제의 투입방법은 분쇄실험 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 120분 까지 47분간 분쇄조제 없이 추가로 분쇄 실험을 하여 총 120분 동안 분쇄하였다. 각각의 슬러리 농도에 대한 분쇄조제의 양을 Table 3에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 분쇄조제를 사용하여 분쇄를 진행한 경우와 사용하지 않은 경우, 각각의 빈도입도분포를 나타내었다. 분쇄조제를 사용한 경우는 분쇄조제를 사용하지 않은 경우에 비해 전체적으로 1 마이크로미터 이하로 분쇄가 진행이 되었으며, 120분간 분쇄실험을 수행하였을 경우 전체입자가 1 마이크로미터 이하로 분쇄가 되는 것을 알 수 있었다. 따라서 고농도 슬러리의 습식분쇄 시에 적절한 분쇄조제를 사용한 경우 분쇄조제를 사용하지 않은 경우보다 매우 효율적으로 분쇄를 진행할 수 있다는 것을

Table 3. Addition amount of grinding aids.

$C_s$ [wt%]	Sample [g]	Water [ml]	Grinding aids (1.2 wt% of sample, g)	
			Grinding aids sample [40 wt%, g]	Grinding aids dispersant [60 wt%, g]
60	246	164		7.38
			2.95	4.43
70	320	137		9.60
			3.84	5.76

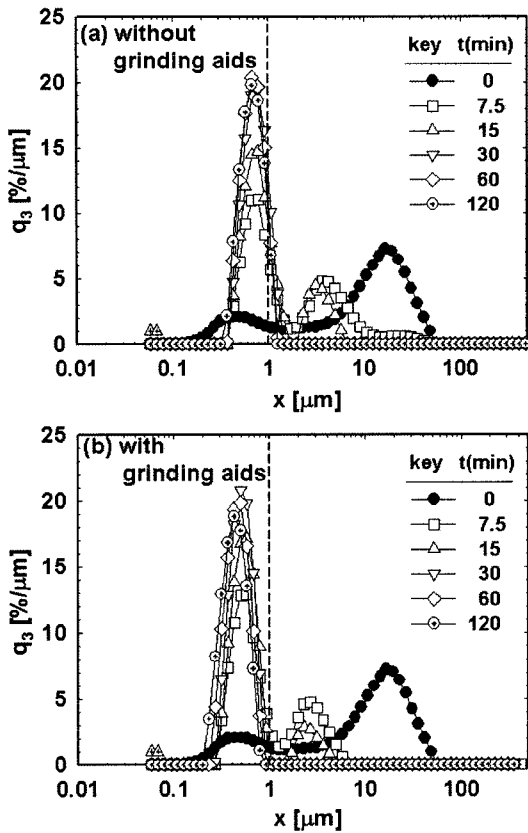


Fig. 3. Particle size distribution of the feed and the ground products under various conditions: (a) without grinding aids, (b) with grinding aids.

알 수 있다.

Fig. 4에는 슬러리농도에 대한 각 시간별의 중위경 변화를 나타내었다. 또한 Fig. 5에 슬러리 농도 40 w% 실험조건일 때의 시간에 따른 전자현미경사진도 나타내었다. 그림 상에서 40 wt%일 때를 검정색으로 나타내어 중위경 변화를 알기 쉽게 표시하였다. 분쇄시간이 증가함

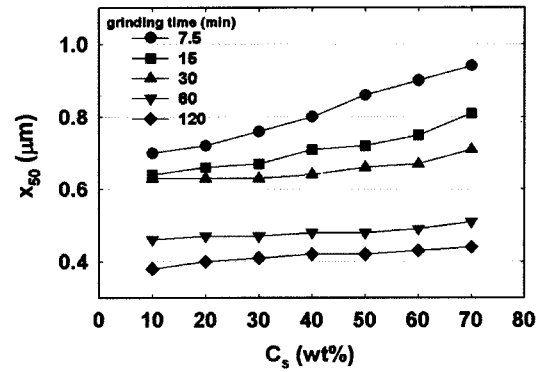


Fig. 4. Relationship between median diameter  $x_{50}$  and slurry concentration  $C_s$  for various experimental conditions.

에 따라 입자크기가 대체적으로 감소하는 것을 쉽게 알 수 있었다. 일반적으로 분쇄 시간이 증가 할수록 최적의 조건을 경과하면, 재 응집이 일어나는 역분쇄 현상이 나타나지만, 본 연구의 실험범위 내에서는 재응집이 일어나지 않는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구결과에서 알 수 있는 바와 같이 분쇄공정에서 응집이 일어나지 않는 범위 내에서 분쇄조제를 투입하면 응집을 억제하고, 역 분쇄를 막을 수 있기 때문에, 분쇄능력 즉 분쇄 효율을 높일 수 있다는 점을 알 수 있다.

Fig. 6에는 본 실험 범위 내에서 비교적 고 슬러리 농도인 60 wt%, 70 wt%에서 분쇄조제를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우에서 중위경의 변화를 나타내었다. 전반적으로 분쇄시간이 증가할수록 중위경이 작아지는 일반적인 경향을 나타내었다. 분쇄조제를 사용하였을 경우 최소 입자경이 60 wt%의 경우 0.63  $\mu\text{m}$ 에서 0.53  $\mu\text{m}$ 로 약 16% 감소하였고, 70 wt%의 경우 0.64  $\mu\text{m}$ 에서 0.58  $\mu\text{m}$ 로 약 9.4% 감소하는 효과를 나타내었다. 뿐만 아니라 분쇄조제를 사용하지 않았을 경우 분쇄시간 120분 이후에 입자경 감소의 경향이 둔화되는 것을 볼 수 있으나, 분

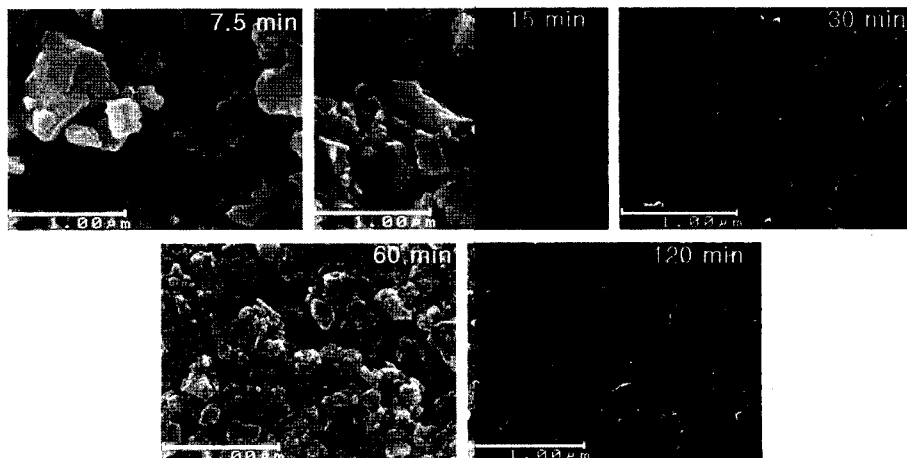


Fig. 5. SEM photography of black symbols in figure 4.

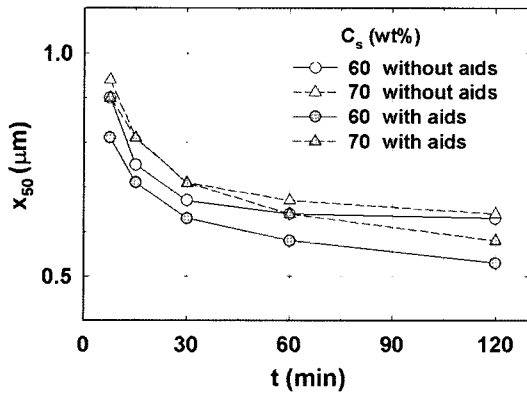


Fig. 6. Relationship between median diameter  $x_{50}$  and grinding time  $t$  for various experimental conditions.<sup>5)</sup>

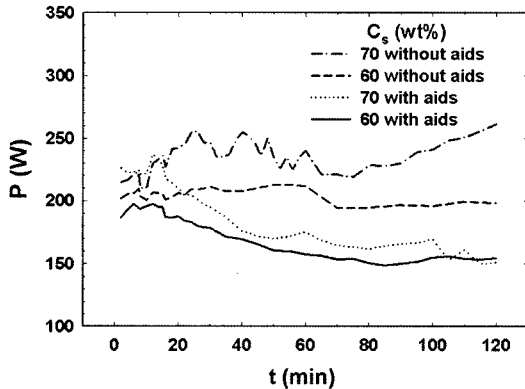


Fig. 7. Typical property of power-time curve during grinding process.

쇄조제를 사용한 경우에는 지속적으로 입자경이 작아지는 결과를 나타내어, 분쇄조제가 재응집을 막고 역분쇄를 방지하는 효과가 있다는 것을 알 수 있었다.

분쇄조제는 조제분자가 고체에 흡착하여 표면에너지를 감소시켜 균열의 진행을 촉진하고, 균열 사이에 조제분자가 들어가 쉼개 역할을 하여 분쇄의 진행을 도와주며, 미분말의 부착과 응집을 방지하여 분산을 좋게 하여 결과적으로 분쇄의 진행을 쉽게 하는 역할 등이 있다.<sup>14)</sup> 따라서 분쇄조제를 사용하는 것은 결과적으로 분쇄의 진행을 쉽게 하여 원 재료들의 비표면적의 증가량이 높아지기 때문에, 결국 소재의 반응성이 커지는 결과를 나타내어 궁극적으로 분쇄 효율을 높이는 획기적인 방안이 마련될 것이다. 그러므로 사용하는 재료에 알맞은 분쇄조제의 선택이 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.<sup>5)</sup>

Fig. 7에는 분쇄시험 시 분쇄기의 소비동력을 측정하여 분쇄시간에 따른 소비동력의 변화를 나타내었다. 분쇄조제를 사용한 경우의 분쇄소비동력은 분쇄조제를 사용하지 않는 경우보다 훨씬 안정적인 동력의 변화를 나타내고 있으며, 분쇄조제를 사용하지 않은 70 wt% 조건에서는 입자들 간의 응집에 의해 슬러리의 점도가 높아

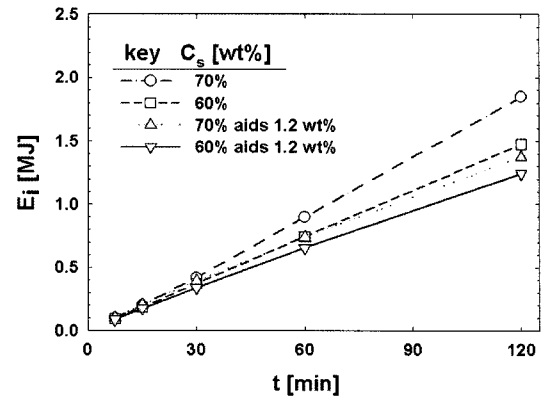


Fig. 8. Grinding consumption energy curve during grinding.

지게 되고, 점도가 높아지면, 볼, 교반봉 및 슬러리의 움직임이 어려워지게 되어 소비동력이 급격하게 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 분쇄조제를 투입하였을 경우 소비동력의 감소를 가져와 분쇄효율을 높이는 데 결정적인 영향을 미친다고 생각되어진다.

Fig. 8에는 식(2)로 계산된 분쇄 시 비소비에너지의 변화를 분쇄시간에 대해 나타내었다.

$$E_i = \int_0^t P dt \quad (2)$$

비소비에너지의 변화를 살펴보기 위해서, 7.5, 15, 30, 60 그리고 120분까지의 소비동력을 적분하여 에너지로 변환하여 살펴보았다. 본 실험 범위 내에서의 최장 분쇄시간인 120분까지 분쇄에서의 비소비에너지는, 슬러리 농도 60 wt%의 경우 분쇄조제를 사용하였을 경우와 사용하지 않았을 경우 분쇄소비동력은 1.85 MJ에서 1.37 MJ로 약 26% 감소하였고, 슬러리 농도 70 wt%의 경우 1.47 MJ에서 1.24 MJ로 약 16% 감소하는 효과를 나타내었다. 따라서 습식분쇄공정을 행하는 경우 분쇄능력의 효율을 높이기 위해서 적절한 분쇄조제를 사용하는 것이 효과적임을 실험적으로 확인 할 수 있었다.

여기서, 재료들의 분쇄에 사용되어지는 에너지의 역할은 입자 개개의 파괴를 위해 사용되어질 뿐만 아니라, 입자들의 분산과 분쇄매체의 운동에 사용되어진다. 따라서 분쇄조제를 사용할 경우 입자간의 응집력을 떨어뜨리고 이에 따라 분쇄 매체의 흐름을 원활하게 하여 분쇄 소비동력을 떨어뜨려 비소비에너지가 감소하게 된다. 이는 분쇄가 잘 진행되지 않았던 고농도 슬러리인 70 wt% 조성에 분쇄조제를 사용할 경우 비소비에너지 감소로 인하여 획기적으로 분쇄효율을 높일 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 초미분쇄과정 중에 서브미크론(submicron) 영역의 분쇄특성을 규명하여 신소재 연구개발에 응용하

고자 하였다. 교반볼밀을 사용하여 입자경과 분쇄소비동력의 고찰을 통하여 분쇄조제의 영향을 검토 하고자, 습식 분쇄실험을 행하여 고농도 슬러리의 실험에서 분쇄조제를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우에 변화하는 중위경과 분쇄소비동력의 변화를 관찰하였다. 본 실험범위 내에서 입자경의 변화는 슬러리 농도 60 wt%의 경우 분쇄조제를 사용하였을 경우와 사용하지 않았을 경우 최소 입자경이 0.63  $\mu\text{m}$ 에서 0.53  $\mu\text{m}$ 로 약 16% 감소하였고, 슬러리 농도 70 wt%의 경우 0.64  $\mu\text{m}$ 에서 0.58  $\mu\text{m}$ 로 약 9.4% 감소하는 효과를 나타내었다. 그리고 분쇄소비동력을 측정하여 계산되어진 분쇄 비소비에너지는 슬러리 농도 60 wt%의 경우 분쇄조제를 사용하였을 경우와 사용하지 않았을 경우 분쇄소비동력은 1.85 MJ에서 1.37 MJ로 약 26% 감소하였고, 슬러리 농도 70 wt%의 경우 1.47 MJ에서 1.24 MJ로 약 16% 감소하는 효과를 나타내었다. 따라서 습식분쇄공정을 행하는 경우 분쇄 능력의 효율을 높이기 위해서 적절한 분쇄조제를 사용하는 것이 매우 효과적이라는 것을 실험적으로 확인 할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구에 사용된 시료를 제공해주시고, 시료의 사용 방법을 알려주신 (주)정원화학에 감사의 말씀을 드립니다. 또한, 본 연구를 수행하는데 아낌없는 조언과 가르침을 주신 전 부산대학교 대학원 분체공학협동과정 전공주임 최우식 교수님께 진심으로 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. H. K. Choi, S. S. Kim, J. Y. Hwang, J. The Miner. Soc of Kor. **20**(2), 135 (2007)
2. M. W. Gao, K. S. E. Forssberg and K. R. Weller, Int. J. Miner. Proce., **44-45**, 641 (1996).
3. J. Zheng, C. C. Harris and P. Somasundaran, Powder Technol., **86**, 171 (1996).
4. H. K. Choi and W. S. Choi, HWAHAK KONGHAK, **40**(4), 498 (2002)
5. R. Paramasivam and R. Vedaraman, Powder Technol., **70**, 43 (1992).
6. C. Bernhart, E. Reinsdh and K. Husemann, Powder Technol., **105**, 357 (1999).
7. D. W. Fuerstenau, KONA, **13**, 5 (1995).
8. Y. Wang and E. Forssberg, KONA, **13**, 67 (1995).
9. C. Bernhart, E. Reinsdh and K. Husemann, Powder Technol., **105**, 357 (1999).
10. M. Hasegawa, M. Kimata, M. Shimane, T. Shoji, and M. Tsuruta, M, Powder Technol., **114**, 145 (2001).
11. S. Jeong, J. Hyun and Y. Chae, J. of Kor. Soc. for Geosystem Eng., **43**(2), 134 (2006)
12. H. Masuda, K. Higasitani and H. Yosia, Powder Technology Handbook, 3rd Edition, Taylor & Francis, London (2006).