

Fluid Energy Mill에 의한 점토성 무기소재 미립화 분급기술 소고

김태욱 · 김만영 · 정필조 · 이주원*
한국화학연구소
*대한중석광업주식회사
(1985년 3월 5일 접수)

Comminution-Classification of Clay-type Minerals by Fluid Energy Mill

T. W. Kim, M. Y. Kim, P. J. Chong and J. W. Lee*
Korean Research Institute of Chemical Technology
*Korea Tungsten Mining Co., Ltd.
(Received 5 March, 1985)

ABSTRACT

In view of innovated utilization of Korean clay resources, conventional techniques for pulverization are reviewed in comparison with fluid energy milling processes of fluidized-bed type.

Throughout experiment, indigenous halloysite ores (white grade) after usual pretreatment are employed as typical sample.

It is evidenced that grinding by means of porcelain ball mills has limitation in reducing clay particles to less than $10\mu\text{m}$ in diameter, regardless of whether it is processed in dry or wet. Upon use of tungsten carbide ball mill, particulation to submicron sizes could be effected with relative ease, but severe coloration in grey is attended, indicating metallic contamination, possibly from friction of the grinding apparatus itself. In contrast, the modified fluid energy milling enables particulation to $\leq 10\mu\text{m}$ in diameter with simultaneous classification into limited ranges of particle size distributions. Since this technique is in principle based on the interparticle collisions rather than on the frictions between particles and mill surfaces, minimum impurity attendance would be an additional advantage. Evidence leads to the conclusion that the fluidized-bed type milling is regarded as highly effective in pulverization as well as fractionation of the clay minerals under examination. This is especially so in contemplating high-value and/or high-purity clay products.

1. 서 론

미립화가공 기술은 무기소재의 선용도 개발, 특히 품질 고급화를 위하여 중요시되고 있는 첨단산업기술 중의 하나이다. 분체가공기술의 최근 동향중 특히 주목을 끄는 몇가지 사례를 들자면 투명치약 연마분, 항성제제의 경도 보강제(sequestering agent), 교질첨강탄산 calcium, white carbon, 점착활성탄 제조 등이 다.

고령토는 요업원료로서 오래전부터 널리 사용되어왔고, 이밖에도 지분의 표면처리제, 고무충진제, 염화 vinyl 계수지의 안정제, 도료, 안료, 화장품의약품 및 zeolite 합성등으로 그 용도가 다양히 개발되고 있어 현대 공업의 핵심 산업소재로 주목되고 있다.

재택식 미분화 기술로는 ball mill, sand mill, turbo mill, vibro mill 등이 오래전부터 소개되어 널리 사용되고 있으나, 이들은 대부분 입경을 줄이는데 한계가 있고 그 자체분급 기능이 없거나 약함으로, 최종 제품

의 입도 분포폭을 넓은 쪽으로 확대되게 한다. Sub-micron 범위의 미립소자만을 얻기에 부적합하며 무엇보다도 분쇄기구 자체의 마모에 의한 이물질 혼입은 큰 단점으로 지적할수 있다. 따라서 소체에 따라 용도별, 제품별로 각기 특유한 미립화 기술이 개발되어야 할 것이다. 분쇄한 한마디로 결합에너지의 파괴를 의미한다고 정의할수 있으므로 분쇄정도가 높을수록 에너지 소모는 커질 것이다. 따라서 미립화 공정의 기입성은 주로 사용동력비와 부가가치 향상과의 대비에 의하여 고려되어야 할 것이다.

Fluid energy (혹은 jet mill)은 1950년대 부터 미분화 산업기술로 등장하였으며 그 원리의 개요는 다음과 같다. 즉, 압축기류를 시료와 함께 분쇄조안으로 분산시켜 시료 입자들 사이에 빈민한 층들을 유발시키게 하고 있다. 다른 원리의 분쇄 장치에 비하여 시료와 분쇄장치사이 또는 시료와 분쇄구 사이의 마찰에 의한 불순물 혼입을 배제할수 있고 전식으로 분급기능까지 가지고 있으며 연속적으로 시료를 주입하여 분쇄할수 있다는 것이 본 법의 장점이다^{1,2,3)}.

저자들은 한국산 고품질 부존자원의 신용도 창출 계획의 일환으로 원광 또는 가공제품에 대하여 미립화 분급법을 조사하였다. 본보에서는 fluid energy 원리에 의한 분쇄법을 일련의 체레식 분쇄 기술과 대조 관찰한 결과를 소개 하고자한다. Fluid energy 방법은 분쇄 및 분급효과가 우수했음은 물론 불순물 혼입을 극소화 한다는 측면에서 높이 평가되었고 특히 절토성 고급 소재개발에 적합하다고 판단되었다. 실제로 실험실 제작 된법장치와 시판 장치에 의하여 fluid energy milling 을 시도하였고 관찰 결과를 몇가지 요약함으로써 비슷한 연구를 수행하는 동학에 참고가 되고 아울러 전설적인 비판을 바란다.

2. 실험

1. 시약 및 기자재

본 실험에서 사용한 대표적인 시약 및 기자재를 열거하면 다음과 같다.

- ㄱ. Sodium silicate solution (water glass): 시약급, Junsei Chem. (일본), 성분분석결과 $SiO_2=35\%$, $H_2O=49\%$, $Na_2O=19\%$ by wt.
- ㄴ. Sodium hydroxide, pellet, 시약급, Tokyo Ohka Kogyo (일본)
- ㄷ. Sodium hexametaphosphate, granule, 시약급, Junsei Chem. (일본)
- ㄹ. Hydrochloric acid, 35% (w/v), 시약급, Junsei

Chem. (일본)

- ㄹ. Homogenizer (Blender), Model SMX-1206, 1,000-13,000 rpm, 신일사(일본)
- ㅅ. 자기제 ball mill, Brundum, 연마구 $\phi 20.6mm$, Jar 용적 1L, Jar-mill drive 회전속도 290rpm, Norton 사(미국)
- ㅇ. Drying oven, air-circulated, 최고 $400^\circ C$, Model C-DM3, 제일과학
- ㅊ. 초경합금 tungstencarbide mill, $\phi 12cm \times 12cm$, ball $\phi 1/4''$
- ㅋ. pH meter, pH 감도 0.001, combination electrode, Model 130, Corning(미국)
- ㅋ. Particle size analyzer, Sedigraph 5000 D, Micromeritics(미국)
- ㅋ. Micronizer-type SK-Micro jet mill, FS-4 alumina lining 집진장치(일본)
- ㅌ. SEM 전자현미경, JSM-T300, JEOL(일본)
- ㅍ. 유동상식 (fluidized-bed type) fluid energy mill 본 장치의 계원은 이론치에 근사하도록 자체설계 제작 하였으며 그 Scheme 을 보이면 Fig.1과 같다⁴⁾. 장치설계에서는 nozzle 을 통과한 기체의 압력 강하를 $2 kgcm^{-2}$. 유량을 $60 l min^{-1}$ 로 가정하여, orifice theory

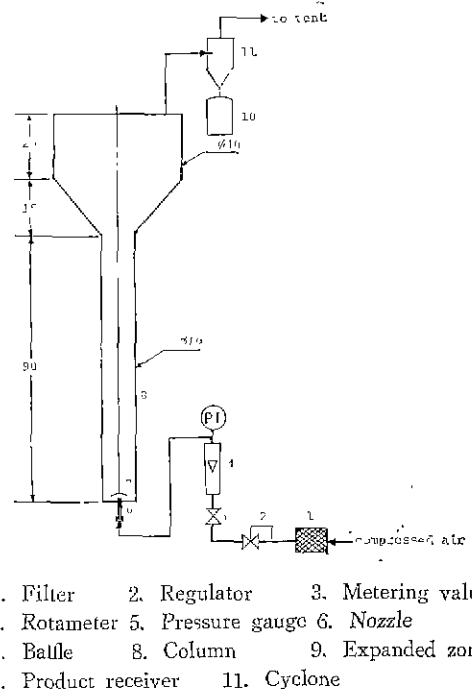


Fig. 1. Proto-type model of lab-fabricated fluid energy mill of fluidized-bed type(unit:cm)

로 부터 nozzle의 내구경(0.18cm)을 재산하였다⁵⁾. 또한 직경 10 μ m 이하로 분쇄된 입자 fraction 만이 분쇄조 밖으로 빠져나가도록 하기 위하여 expanded zone의 직경을 40cm로 하였다. 시료 물성에 따라 다르겠지만 보통 nozzle에서의 분사 기체 속도는 음속에 가까운 분쇄가 가장 효과적으로 진행된다⁶⁾.

3. 실험 방법

ㄱ. 점토 원광 시료 전처리

하동산 고령토(halloysite) 원광은 제광한 대로 받아 통풍이 잘되는 음지에서 약 1주일간 건조시켰다. 우선 degrittting을 위하여 육안으로 검별할수 있는 이물질(자갈, 나무뿌리 등)을 제거한 후, 덩어리는 파쇄하였다. 파쇄된 원광 일경량을 고속 blender에 넣고 물을 가하여 교반하여 약 25% slurry가 되게하였다. 이어 slurry에 대하여 약 0.05% 되도록 규산소다를 추가한 다음, 5분간 10,000-13,000 rpm에서 진탕을 계속하였다. 이렇게 얻은 점토 분산체는 BS 200 sieve를 통과시킨후 약산으로 pH3.5-4.0 되도록 조절하였다. 3~4시간 정도 건조후 원하는 점토 입자만을 응집 침강되게 한 후, 상등액은 경사법으로 제거하였다. Pulp 상태로 탈수된 침강계층 점토 부분만 회수하여 100 \pm 5 $^{\circ}$ C oven에서 약 15시간 건조시키고 유발에서 다시 분쇄하였다. 이어 함수증(RH 56%)에 옮겨 일정기간 저장한 것을 이후 모든 실험의 원광시료로 사용하였다.

ㄴ. 자기제 Ball Mill에 의한 분쇄

흡수시킨 시료일경량을 물에 다시 분산시켜 15% (by wt) slurry를 만들었다. 이를 자기제 mill jar에 옮겨 담고 각각 다른 시간(0.5, 8, 16, 24, 36, 48hrs) 동안 주어진 회전속도에서 분쇄하였다. 이하 장립에 따라 탈수, 분리, 건조한 분말 시료에 대하여 분쇄시간의 함수로 입도 분포를 관찰하였다.

ㄷ. 유동상식 Fluidized-bed-type Fluid Energy Mill에 의한 미립화

Fig. 1과 같은 장치에서 nozzle을 통하여 주입된 압축공기가 jet 기류를 형성하고 이 jet 기류 속으로 입자들이 빨려들이가 입자끼리의 충돌에 의하여 일차 분쇄되고, 분쇄된 입자들은 jet 기류밖으로 빠져나가며 분쇄되지 않은 큰 입자들은 관성에 의해 회전하여 baffle 하단면에 충돌하여 분쇄효과를 더욱 증대시킨다. 분쇄된 입자들이 jet 기류 범위를 벗어나면 jet 기류에 의해 형성된 상향 기류에 의해 수직관(column)을 따라 점차 부상하게 되고, expanded zone에서 입자의 부상 속도는 유속의 감소에 따라 일단 감소된다. 입자의 증결

속도가 유속보다 작으면 입자들은 유체와 함께 분쇄조를 빠져나가 포집기(여기서는 cyclone, Fig. 2)로 들어가게 된다. 즉, 일정한 크기이하로 미분화된 입자 fraction 만이 분쇄조 밖으로 빠져 나갈수 있는 momentum을 갖게되고, 이들은 결국 cyclone 포집기에서 포집된다. 한편 분쇄조 밖으로 빠져 나가지 못한 시료들은 chamber 안에서 충돌을 계속하게 된다. 제품의 입도 분포는 시료의 밀도, 입자형태, 유속등에 따라 결정된다. Nozzle로부터 나오는 기류는 위치에 따라 분쇄영역(4.5d_{nr}), 전이영역(5.5d_{nr}) 및 등속영역으로 나눌수 있는데⁷⁾, 본 실험에서는 분쇄를 가장 효과적으로 증대시킨다고 사료되는 전이 영역에 baffle을 설치하였다. 즉, baffle은 nozzle로부터 1.5cm 높이에 설치하였다.

한편 cyclone은 입도의 cut size(50%가 포집되는 입자 크기)가 약 0.86 μ m 되도록 설계, 제작하였다.

실험은 다음과 같이 행하였다.

결토시료 150g을 상기 제원의 분쇄기에 충전시키고 압축공기를 사용하여 60/min⁻¹의 유량으로 공기를 주입, 일정기간 동안 회분식조업을 행하였다. 회분식 조업에 의해 분쇄되어 cyclone에 포집된 고령토의 size fraction을 본 실험의 입도시료로 사용하였다.

ㄹ. 입도 분포 측정

시료 약 3g을 증류수 100ml에 가하여 magnetic stirrer로 15분간 교반분산하였다. 분산제로 sodium hexametaphosphate 약 0.5g을 가하였다. 이렇게 분산된 시료를 주어진 입도 분석 기기의 시료 cell에 옮기고 입도 분포를 측정하였다.

ㅁ. Tungsten Carbide 초경합금 Ball Mill에 의한 분쇄

BS 200 sieve를 통과한 시료를 tungsten carbide 제질의 ball을 사용한 ball mill에서 분쇄하였다. 이렇게 얻은 미분체시료에 대하여 입도 분포를 측정하고, 그 구성 입자들의 shape 및 morphology를 SEM 전자현미경(1,000 배율)으로 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

앞에서 지적한 바와 같이 고급 고령토 소재일수록 높은 순도를 갖고 있어야 할 것은 물론, 입경이 미세하고 입도 분포폭이 좁아야 할 것이다. 고령토는 광물학적으로 풍화된 퇴적암으로 부터 유래되었다고 하나, 자연 상태에서 채광된 원광 시료는 BS 200 sieve로 사별하였을 때 10 μ m 이상 입자를 90%까지 갖는 것도 있었다. 이러한 점토 원광으로부터 고급무기 소재를

Table 1. Typical Milling Apparatus in Commercial Use

유형	진식	습식	건조·분쇄	원료				생성물 입도(μm)					
				경질·안정질	연광물질	무기류	플라스틱	피물류	10^6	10^4	10^2	10^0	
Roller mill	○		○		○					—————→			
Ball mill	○	○	○	○	○					—————→			
진동 rod mill	○	○		○	○					—————→			
진동 ball mill	○	○		○	○	○				—————→			
교반 mill	○	○		○	○	○	○			—————→			
Fluid energy mill	○		○	○	○	○	○	○		—————→			
고속충격 분쇄기	Hammer mill	○				○				—————→			
	축류 mill	○		○		○	○			—————→			
	회전반 mill	○				○	○	○	○	—————→			
Blast mill	○		○	○	○	○				—————→			

가공하려면 우선 입경을 $10\mu\text{m}$ 이하로 미분화시키는 것이 필요한 때가 많다. 고체물질의 미분화에 널리 사용되는 분쇄기술을 예하면 Table 1. 과 같다⁸⁾. 표에서 보는 바와 같이 $10\mu\text{m}$ 이하의 미립분체를 얻으려면 보통 진동 ball mill 이나 fluid energy mill 을 사용하고 있다. 그러나 입자와 연마구사이의 마찰에 의하여 분쇄하는 방법은, 사용된 연마구 자체의 마모로 제품이 오염될 때가 많다. 이러한 불순물 유입은 제품의 품위를 저하시킴으로 고순도 제품 개발에는 부적합하였다. 이외에도 입자가 분쇄될 때 결합 에너지의 파괴에 의해 발생하는 열을 압축 공기의 단열 팽창시에 흡수하여 열에 의해 물성이 변화되거나 입자들이 Tg (Glass transition temperature) 이상으로 올라가 분쇄효과가 줄어드는 것을 방지하는 잇점이 있어 고급 화학약품, 의약품, 살충제, fine ceramics, plastic mouldings 및 안료등의 제조에 특히 유용한 미분쇄 기술이다. 한편 입도가 작을수록 표면 energy 활용은 극대화 될수있고 화학 반응속도도 촉진시킬수 있으므로, 분쇄를 반응원료로 사용할 경우 효과적이다. Fluid energy mill 유형으로 Micronizer, Jet-O-Mizer, Blaw knox jet mill, Majac jet mill, Troust fluid energy mill 등이 시판되고 있다⁹⁾. Fluid energy mill 의 분쇄성능은 그 설계 및 조업상의 변수에 의하여 크게 좌우됨으로, 사용목적 또는 원하는 분쇄물성에 따라 독특하게 고안되

어 있으며 또 그렇게 선정되어야 할 것이다. Universal 하게 제작된 소위 다용도(multi-purpose) model 은 아직 시판되지 않고 있으며, 최적한 유형을 선정하기까지는 proto-type model 등에 의하여 사전에 많은 예비 실험을 수행하고 기초자료를 얻어야 할 것이다. 본 연구에서는 비교적 조립이 간편하고 열가인 제질 즉 acryl. pylex 및 SS 316 등을 사용하여 유동상식(fluidized-bed-type) 분쇄장치를 자체설계, 제작 (Fig. 1)하여 한국산 halloysite 의 미립화에 적합한 운전 조건을 조사하였다. 대조 실험에는 자기질 ball mill 및 tungsten carbide 초경합금 ball mill 등을 병행사용했다. 실험으로, 일차 선광된 집토시료 일정량을 mill jar 에 충전시키고 건식/습식으로 각각 시간을 달리하며 분쇄시킨후 사멸을 별도로 행하였다. 자기질 ball mill 로 분쇄한 대조적인 시료의 입도 분포 분석결과를 Fig. 3 및 Fig. 4와 같다. 분쇄시간이 길어짐에 따라 $10\mu\text{m}$ 이상의 입도가 줄어들고 있으나 대체로 넓은 분포 폭을 보였다. Fig. 4에서 보인 바와 같이 분쇄초기에는 $10\mu\text{m}$ 이상 입자가 44% 이상이던 것이 24시간 분쇄하였을 때는, 17% 정도로 줄어들어 분쇄효과는 비교적 현저하였다. 그러나 24시간 이상 분쇄시, 입도 분포에 거의 변화가 없었고, 48시간 분쇄한 시료는 24시간 분쇄한 것에 비해 불과 4% 정도밖에 차이를 보이지 않았다. 본법에 의한 점토 시료 분쇄에 한계성이

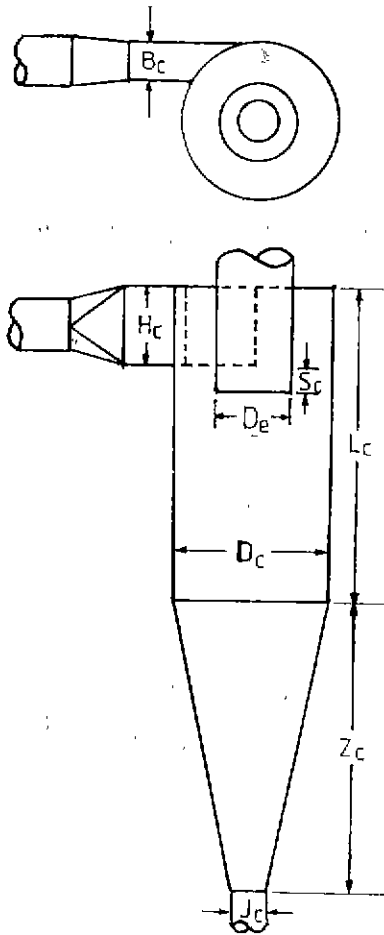


Fig. 2. Dimensional specification for designs of cyclone in use.

$B_c=0.57\text{cm}$, $D_c=4B_c$, $D_e=D_c/2$, $H_c=D_c/2$
 $L_c=2D_c$, $S_c=D_c/8$, $Z_c=2D_c$ and $J_c=D_c/4$
 (Calculated on the basis of $0.86\mu\text{m}$ cut-size, when the carrier gas is introduced at the rate of 60l min^{-1} .)

있음을 시사하였다. 입도 분포 폭도 분쇄전에 비하여 $2\text{-}20\mu\text{m}$ 의 넓은 범위에 완만히 분포되어 있었다. 한편 분쇄에 요하는 동력비는 분쇄 시간에 정비례한다고 할 수 있으므로 점토질 입경을 $10\mu\text{m}$ 이하로 감소시키는 방법으로는 매우 미경제적이라고 평가됐다. 반면 Fig. 5에서 보는 바와 같이 fluid energy 법에 의해서는 $6\mu\text{m}$ 이하의 입자가 95% 이상이었고 $10\mu\text{m}$ 이상의 입자는 거의 없는 것으로 나타났다. 입도 분포 폭은 $1\text{-}6\mu\text{m}$ 사

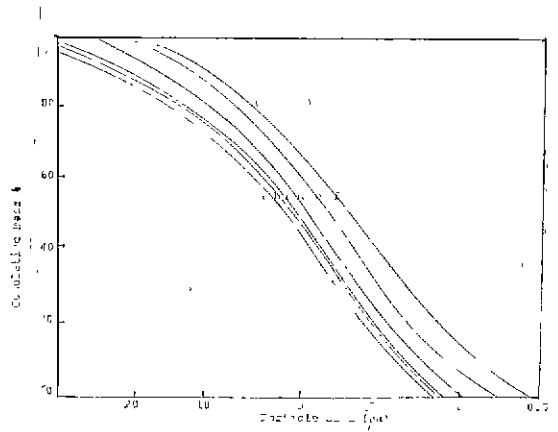


Fig. 3. Effect of milling time on particle size distributions as observed in pulverizing halloysite ores by porcelain ball mill. milling times are; (a)0, (b)8, (c)16, (d)24, (e)36 and (f)48 hours, respectively

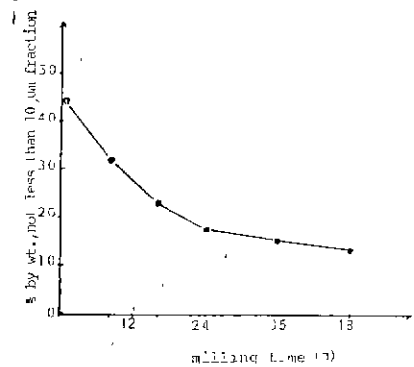


Fig. 4. Observed fraction (% by wt) of halloysite particles exceeding $10\mu\text{m}$ in diameter, when pulverized in porcelain ball mills.

이가 약 80%로서 원저히 좁아졌음을 시사하였다. 시판되는 micronizer 식의 jet mill 결과와 실험실 제작의 유동상식 미립화 결과를 비교했을 때, 전자가 후자보다 작은 입도를 보였으나 그 차이는 근소하였으며 후자의 expanded zone 직경을 더 크게 설계함으로써 입경을 더 작게 줄일수 있을 것이다. Tungsten Carbide 초경합금 재질에 의한 미분화 시료는 Fig. 6 과 Fig. 7에서 보는 바와 같이 40시간 분쇄시는 입도가 원저히 감소하였다. 이 결과는 내구성이 강한 ball을 사용하면 코팅토를 $1\mu\text{m}$ 이하로도 분쇄할 수 있다는 가능성을 보였다. 그러나 당초 백색이던 코팅토가 분쇄후 심

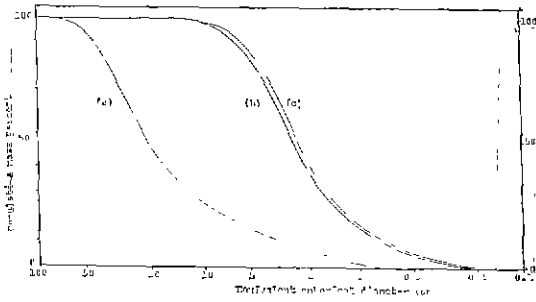


Fig. 5. Typical examples of particle size distributions of halloysite ores
 (a) Before milling, (Passed through BS 200 sieve)
 (b) After milling by lab-fabricated fluid-energy mill of fluidized-bed type
 (c) After milling by commercial micronizer

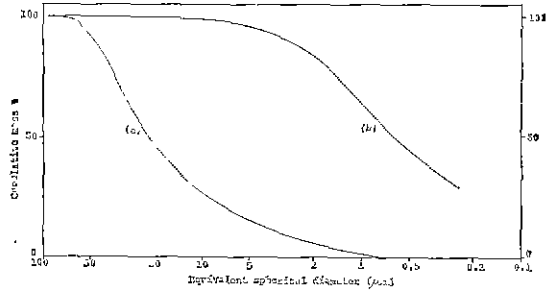
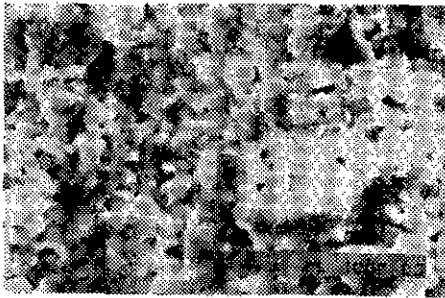
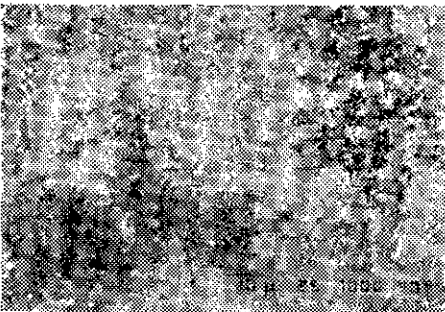


Fig. 7. Typical examples of particle size distributions of halloysite ores.
 (a) Before milling, (Passed through BS 200 sieve)
 (b) After milling for 40 hours by WC-Co alloy ball mill.



(a)



(b)

Fig. 6. Typical SEM microphotographs of halloysite particles
 (a) Before milling, (Passed through BS 200 sieve)
 (b) After milling for 40 hours by WC-Co alloy ball mill

Table 2 Percentages (by weight) of Impurities Imparted upon Pulverization by Ball Mills of Tungsten Carbide-Cobalt Alloys

불순물	분쇄전	40시간분쇄후
Carbon	0.03%	0.34%
Tungsten	0	5.23%
Cobalt	0	0.57%

하게 회색으로 착색되었으며 성분 분석결과 (Table 2)에서 보인 바와 같이 미분화 과정에서 초경합금 재질이 마모되어 불순물이 혼입된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이물질 혼입에 의하여 점토 광물의 품위가 저하될 뿐만 아니라, 미분화된 점토로부터 2차 가공품을 제조할때 그 품질이나 생성물을 저하시킬 수도 있을 것이다. 따라서 연마법에 의한 점토 가공이나 신소재 개발에는 분쇄구 재질의 선정에 세심한 주의가 따라야 할 것이다.

5. 결 론

- (1) 자기제 ball mill 밑에 의한 점토 미립화(경계 10 μm 이하) 방법은 분쇄시간이나 습식·건식에 거의 무관하게 입도 감소에 한계성을 보였고 특히 자기제 마모구 자체의 손상과 별도 사별과정에 의하여 제품의 오염을 배제하기 어려웠다.
- (2) Tungsten carbide 초경합금 재질에 의한 비슷한 분쇄실험에서 입도는 현저히 감소될 수 있었으나, 분쇄구 자체의 마모로 인한 불순물 혼입으로 최종 제품은 회색으로 착색되어 있었다. 따라서, 상술한

방법은 점토질의 고순도 미분화 기술로는 부적합하다고 간주되었다.

- (3) 유동상식 fluid energy mill에 의한 미립화 방법에 의하여 점토 시료를 건식 분쇄했을 때 재질의 마모로 인한 불순물의 혼입이나 별도의 사별 공정도 없이 $10\mu\text{m}$ 이하의 입경과 좁은 입도 분포폭을 갖는 미분체 제품을 얻을수 있었다. ($6\mu\text{m}$ 이하 95% 이상).

인 용 문 헌

1. J. M. Dotson, "Extending the Range of Jet Mill", *Ind. Eng. Chem.*, **54**(2), 62-65 (1962)
2. B. Mohanty and K. S. Narashimhan, "Fluid Energy Grinding", *Powder Technol.*, **33**, 135-141 (1982)
3. A. Ratcliffe, "Crushing and Grinding", *Chem. Eng.*, **10**, 62-83 (1972)
4. B. C. Sakiadis, "Chemical Engineers' Handbook", 6th ed., pp. 5-63, J. H. Perry ed., McGraw-Hill, New York (1984)
5. W. L. McCabe and J. C. Smith, "Unit Operation of Chemical Engineering", 3rd ed., pp. 208-210, McGraw-Hill, New York (1976)
6. T. Tanaka, "Scale-up Theory of Jet Mills on Basis of Comminution Kinetics", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **11** (2), 238-241 (1972)
7. 坂下 攝, "ジェット噴流中の粉體の舉動", *化學工場* **26**(2), 53 (1982)
8. 溝口 忠一, "微粉碎裝置の種類と構造", *化學裝置*, **25** (6), 59-65 (1983)
9. M. Vanagnamudi and M. Ramanujam, "Fluid Energy Milling", *Chem. Eng. World*, **8**(6), 41-50 (1978)