

벼의 규소체로부터 세라믹 분말제조에 관한 연구

I. 회전칼날절단 방식에 의한 왕겨 분화와 그에 따른 밀도변화

강대감 · 류상은* · 김택남*

한국원자력연구소

*배재대학교 무기재료공학과

Studies on Ceramic Powder Fabrication from Rice Phytoliths

I. Pulverization of Rice Husks Using Rotating Knife Cutting Method and Changes of Their Densities

Thae-Khapp Kang, Sang-Eun Ryu* and Taik-Nam Kim*

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600, Korea

*Department of Inorganic Materials Engineering, Pai-Chai University,

Taejon 302-162, Korea

(Received April 7, 1995)

ABSTRACT As the first step of study on fabrication of ceramic powders from phytoliths in rice, especially in rice husks, pulverization method of rice husks and the properties of milled rice husks were investigated. Impact methods, such as ball milling, were not meaningful for pulverizing elastic and thin fabric structure of rice husks. The most effective one was cutting method. In the present work, a rotating knife cutting method was applied to pulverizing rice husks. A 40-mesh screen was inserted under the rotating knives. The most portion of the milled powder was found in -50/+100 mesh section. Morphology of the milled rice husks revealed that the husks larger than 70 mesh were flake-like shape, at -70/+100 mesh section relatively equi-axed shape, at -170/+325 mesh section rod-like shape, and below 325 mesh section dust-like shape. Tap density of raw rice husks was about 0.1 g/cm³, while those of milled rice husks were over 0.4 g/cm³. This meant that, for a given volume of reactor, raw material charge can be increased more than 4 times when using milled rice husks than unmilled one. True densities of unmilled and milled rice husks were higher than 1.4 g/cm³, and increased with decreasing milled sizes.

1. 서 론

왕겨에는 다른 꼭풀과 다르게 실리콘 원소가 상당히 많이 들어 있어서 이를 공업적으로 이용하고자 하는 연구가 우리 나라를 비롯하여 쌀농사를 많이 짓는 나라들 사이에서 꾸준히 수행되고 있다. Lee와 Cutler¹⁾가 왕겨를 이용하여 신소재 SiC 휘스커를 제조하는 연구를 한 이래 왕겨를 이용하여 SiC, Si₃N₄, SiO₂ 등의 미세분말 혹은 휘스커 신소재를 개발하려는 연구개발 활동이 많이 있었다.²⁻⁴⁾ 그러나 이와 같은 그간의 연구개발 노력에도 불구하고 쌀

농사가 아직도 큰 산업인 우리나라에서 100만㏊ 이상의 왕겨가 해마다 농업 부산물로 얹어지고 있지만 아직까지 이렇다 할 용처를 찾지 못한 채, 논밭이나 축사에 그대로 뿌려주는 정도로만 왕겨를 이용하고 있는 실정이다. 제대로 쓰이지 못하고 있는 왕겨를 활용하여 그 부가가치를 높은 새로운 소재를 얻을 수 있다면 WTO로 어려움을 겪고 있는 농촌에 얼마간 도움이 되리라 본다.

왕겨를 이용한 세라믹 분말개발 연구의 첫단계로써 이 연구에서는 왕겨를 분말화하는 것에 초안하였다. 지금까지의 왕겨에 대한 연구를 살펴보면 원

료로 쓰는 왕겨를 가공하지 않은 채 정미소에서 나온 그대로를 태우거나 탄화시키거나 혹은 화학처리하고 있었다. 그러나 왕겨는 속이 비어 있는 만큼 무게에 비하여 부피가 매우 크기 때문에 왕겨를 그대로 사용하는 경우 장치가 커야 하며 많은 양의 왕겨를 처리하더라도 생성물 소출이 적다는 단점이 있다. 반면에 왕겨를 갈아서 곱게 하면 비표면적이 넓어지고 반응깊이가 깊어지기 때문에 뒤따르는 산처리나 탄화 등의 화학반응이 쉽고 빠르게 일어난다는 장점을 기대할 수 있다.

이 연구에서는 왕겨를 이용하는 연구의 시발점으로써 왕겨를 갈아서 고운 분말로 만들었으며 이 과정에서 관찰된 분화 정도에 따른 왕겨의 형태와 밀도변화 등을 정리하였다. 그러나 왕겨를 분말화하는 것은 그 목적이 원료취급공정을 개선하는데 있을 뿐, 왕겨를 분말화함으로써 연구의 목표인 세라믹 분말의 물성이 변화하리라 기대할 수는 없다는 것을 미리 밝혀둔다.

2. 실험방법

왕겨를 깨뜨리기보다는 칼날로 자르는 방법을 이용하였다. 빠르게 도는 칼날과 불박이 칼날 사이에서 왕겨가 잘리도록 하는 회전칼날 분화기를 쓴 결과 잘 마른 왕겨를 고운 가루로 만들 수 있었다. 이 연구에서 쓴 분화기의 구조를 Fig. 1에 개략도로 나타내었다. 위쪽에 있는 주입구에서 왕겨가 내려오면

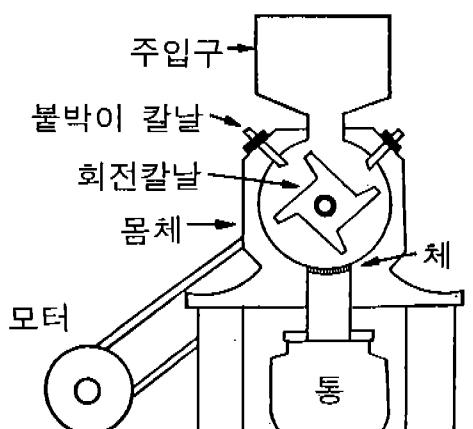


Fig. 1. Schematic drawing of rotating knife cutter used in this work.

빠른 속도로 돌고 있는 회전칼날과 몸체에 고정되어 있는 불박이 칼날 사이에 왕겨가 끼어서 잘리며 이를 여러 번 되풀이 함에 따라 점점 작게 잘린다. 분화기 밑에 받쳐 놓은 체의 체눈 크기로 분화정도를 조절할 수 있는데 칼날 사이에서 잘린 왕겨가 이 체눈을 빠져 나올 수 있을 때까지 분화기 속을 돌면서 점점 더 곱게 잘린다. 이 연구에서는 40 mesh 체를 받쳐 놓았다. 잘 마른 왕겨를 위의 분화기로 곱게 간 다음 잘린 왕겨시료를 30, 50, 70, 100, 170, 325 mesh 체로 체가름하였다. 체가름한 왕겨시료의 구간별 무게를 쟁 다음 주사전자현미경으로 그 모양을 관찰하였다. 왕겨시료의 텁 밀도(tap density)와 진비중(true density)을 재었고 규소의 함량을 분석하여 비교하였다.

3. 결과와 고찰

3.1. 분화방법

정미소에서 나온 왕겨를 그대로 논밭이나 가축우리에 뿌리거나 숯^{5,6)}이나 비료⁷⁾ 등으로 이용하려는 노력은 가끔 있었으나 왕겨를 가루로 만들어 쓰려는 노력은 몇몇 있었을 뿐^{8,9)} 분화된 왕겨의 물성과 연결시킨 보고는 아직 없었다. 실험실에서 가장 많이 쓰고 있는 분쇄장치인 볼밀을 써서 여러 가지 조건으로 왕겨를 분화하려 하였으나 전혀 도움이 되지 못하였다. 이것은 탄성이 좋고 얇은 판상 섬유질 조직인 왕겨가 볼 사이에서 깨지지 않고 단지 잠깐 눌렸다가 다시 껴지기 때문에 볼밀같은 충격식 분쇄방법으로는 왕겨를 가루로 만들기 어렵다는 것을 뜻하였다. 왕겨를 가루로 만드는 테에는 칼날로 잘라 주는 방식만이 효과적이다. 이런 방식 중에서 대표적인 것이 회전칼날과 불박이 칼날을 쓰는 회전칼날 분화기(rotating knife cutter)로서 왕겨가 칼날 사이에 들어오면 첫번째 칼날 틈에서 잘리고 그 잘린 것이 또 다음 칼날 틈에서 잘리며 이런 절단작용을 여러 번 거치면서 점점 작아져서 충분히 곱게 갈린 다음에는 밑에 받쳐 놓은 체눈을 지나 통에 모이게 된다. 이 연구에서 쓴 분화기는 실험실용으로써 회전칼날이 네 개, 불박이 칼날이 두 개 달린 작은 것이었으나 이 칼날 수를 늘리면 분화 용량을 쉽게 키울 수 있다.

3.2. 형태변화

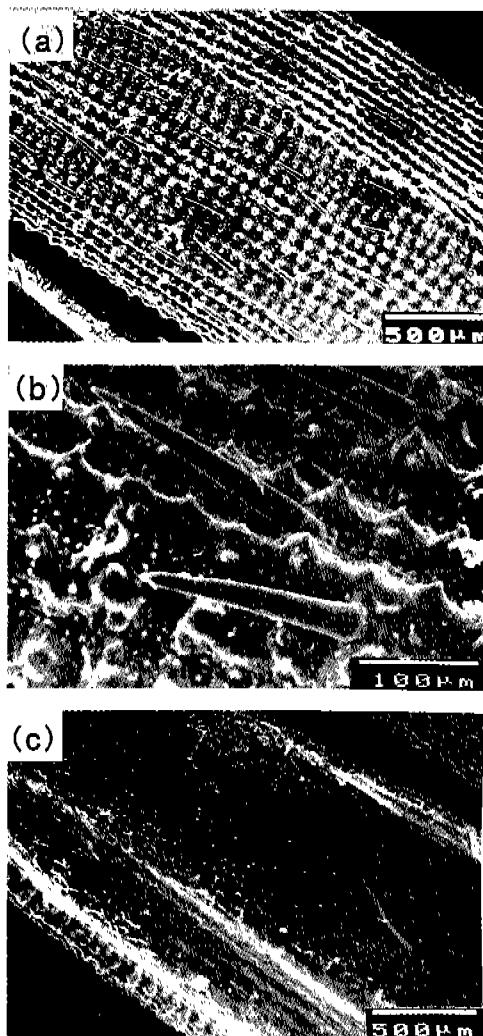


Fig. 2. SEM observations of raw rice husks; (a) and (b) outer surfaces and (c) inner surface.

주사전자현미경으로 살펴 본 잘 말린 왕겨의 모양을 Fig. 2에 정리하였다. Fig. 2(a)와 같이 옥수수를 연상케 할만큼 결면에 일정하게 배열한 융기가 있는데 이를 좀더 높은 배율로 보면 Fig. 2(b)처럼 바늘같이 뾰족하게 생긴 돌기도 많이 있는 것을 알 수 있다. 그러나 쌀알과 달아 있는 속면은 결면과 다르게 Fig. 2(c)에서 보듯이 아주 매끈하였다.

왕겨를 분화기로 잘게 부순 다음 체눈 크기 구간에 따라 모양이 달라지는 점을 관찰하여 Fig. 3에 보아 놓았다. -30/+50 mesh 구간의 것은 납작한 조각 모양(flake)을 하고 있었으며 결모양이 비교적 깨끗하게 원래의 모양을 유지하고 있었다. -50/+70

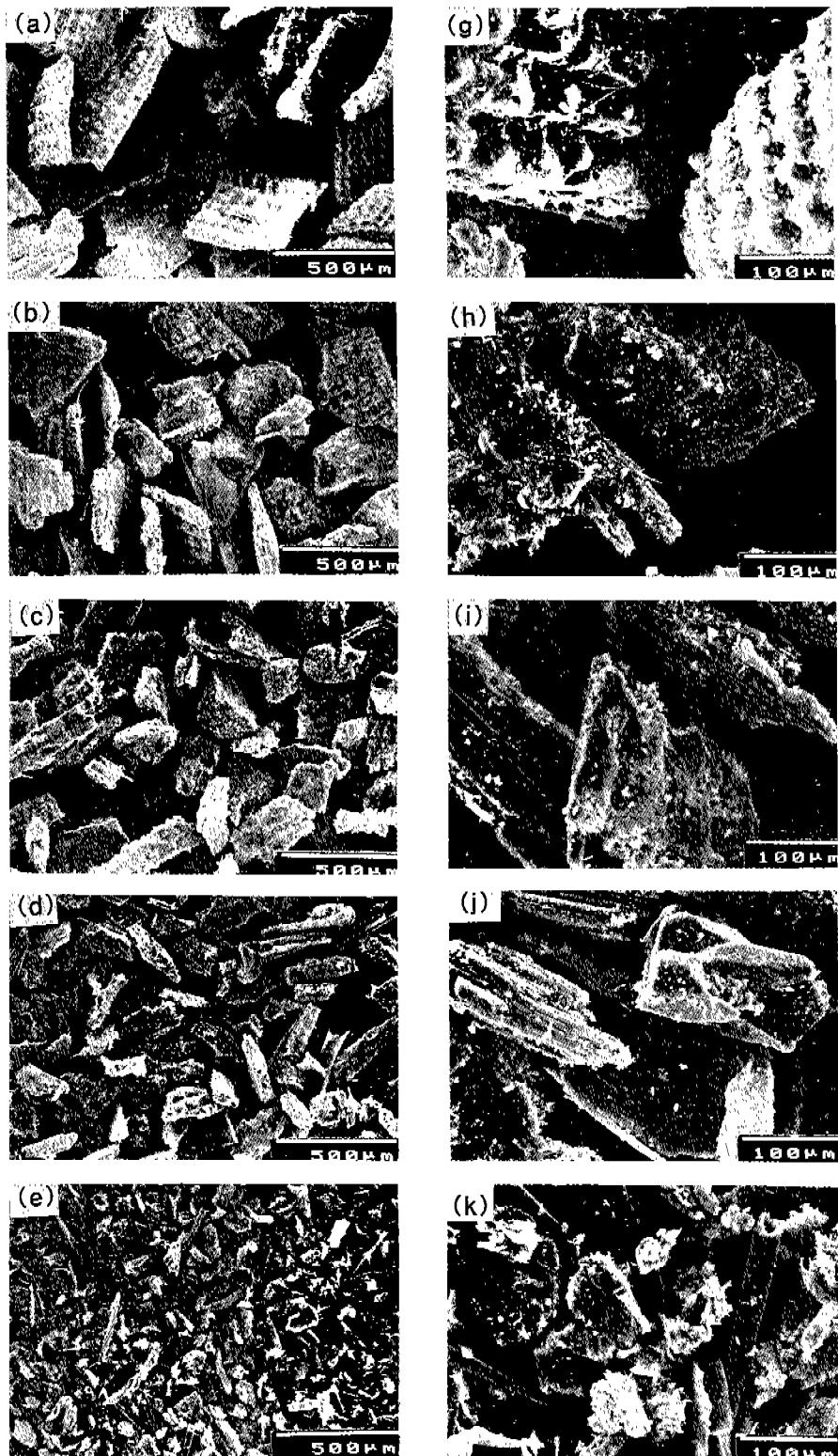
mesh 구간의 것도 이와 비슷하였다. -70/+100 mesh 구간의 것은 두께에 비하여 가로 세로가 많이 짧아져서 가로 세로 높이의 길이가 비교적 비슷한 등축 길이 모양을 하였으나 결모양이 심하게 깨지기 시작하였다. -100/+170 mesh 구간의 것은 조금 길쭉한 모양을 하고 있었고 -170/+325 mesh 구간의 것은 대체로 길쭉길쭉한 모양이었으며 특히 왕겨 결면에 있던 바늘모양을 한 뾰족한 돌기가 이 곳에 많이 모여 있었다. 가장 고운 크기인 -325 구간의 것은 먼지같은 부스러기 모양이었다. 잘린 왕겨를 좀더 높은 배율로 보면 잘린 단면에서 Fig. 4와 같이 수많은 관(channel) 다발을 볼 수 있는데 관지름은 대략 5 μm 가량 그리고 관벽 두께는 1 μm보다 얇았다.

3.3. 구간 분포

40 mesh 체그물을 반쳐 가루로 만든 왕겨시료를 채가름한 다음 구간 분포를 조사하였다. Fig. 5에 보이듯이 -50/+70과 -70/+100 두 mesh 구간이 66% 이상으로 대부분을 차지하였고 100 mesh 이하의 것도 상당히 있었다. 100 mesh 이하 구간의 분포가 상당량 있는 것은 주로 분화기의 구조상 작게 잘린 왕겨가 미처 밀그물을 빠져나가지 못하고 다시 회전칼날 사이를 지나게 됨에 따라 점점 더 작게 갈렸기 때문이었다. 100 mesh 이하의 작은 크기를 적게 하려면 분화기에 반쳐 놓은 체그물의 면적을 더 넓히거나 체눈의 모양을 개선하여 잘린 왕겨가 쉽게 빠져나가도록 하여야 한다.

3.4. 규소 함량

왕겨속에 들어 있는 규소체(phytolith)는 수화 실리카(hydrated silica) 형태로 알려져 있으며 결정학적으로 오팔(opal)과 관련이 있다하여 opal phytolith, plant opal, 혹은 biogenic opal이라 하며 밀도가 1.5~2.3 g/cm³의 범위에 있다.^{10,11)} 규소체가 왕겨에 분포하고 있는 모양을 보면 대부분 결면에 몰려 있는데 특히 Fig. 2(b)와 같은 뾰족한 돌기는 거의 규소체 둉어리다. 왕겨시료의 입도에 따른 실리카 함량을 분석하여 Fig. 6에 나타내었다. 170 mesh 크기를 경계로 하여 실리카 함량이 굵은 시료에는 자연 상태 왕겨와 비슷하게 11.6% 가량으로 낮았으나 고운 시료에서는 매우 높았는데 이는 -170/+325



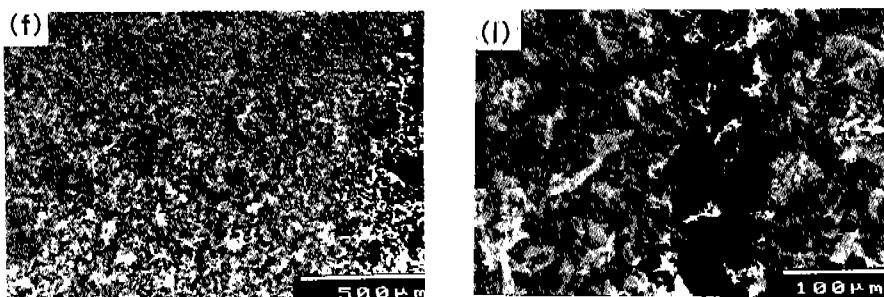


Fig. 3. SEM observations of milled rice husks of various sizes; (a) -30/+50, (b) -50/+70, (c) -70/+100, (d) -100/+170, (e) -170/+325, (f) -325; (g)~(l) are a high magnification of (a)~(f).

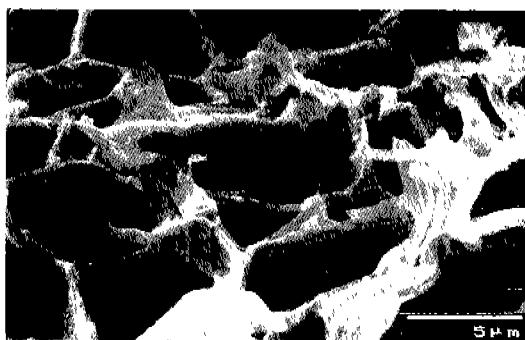


Fig. 4. Channels at a cut edge of rice husk.

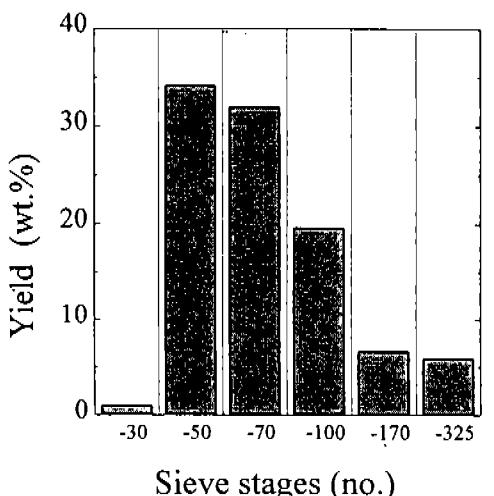


Fig. 5. Changes of yield of milled rice husks with sieve stages.

mesh 구간에 뾰족한 돌기가 몰려 있거나 -325 mesh 구간에 실리카 함량이 높은 결면 부스러기가 많았기 때문이었다.

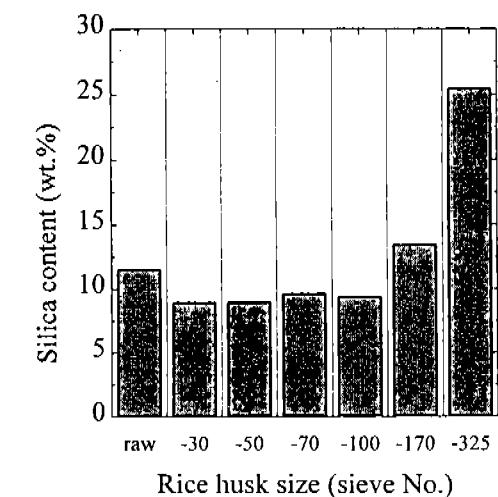


Fig. 6. Changes of silica content of raw and milled rice husks with sieve stages.

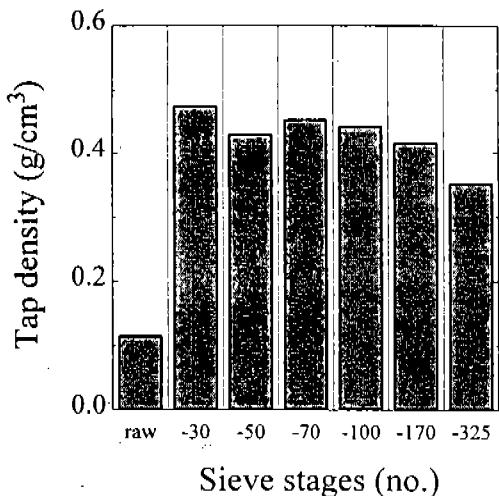


Fig. 7. Changes of tap density of raw and milled rice husks with sieve stages.

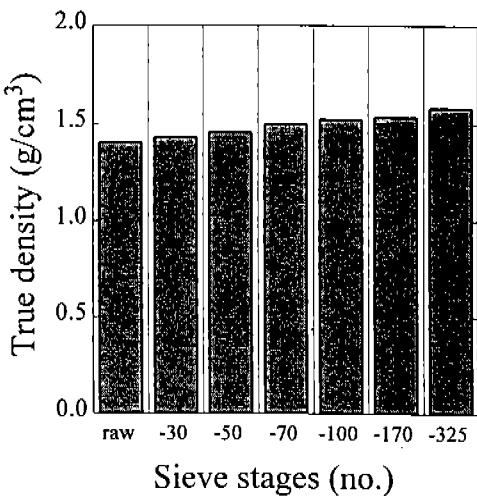


Fig. 8. Changes of true density of raw and milled rice husks with sieve stages.

3.5. 밀도변화

시료를 담은 용기에 손으로 진동과 충격을 줌으로써 되도록 차곡차곡 많이 쌓아이게 한 다음 텁 밀도(tap density)를 측정하였다. Fig. 7과 같이 자연상태의 왕겨는 텁 밀도가 약 $0.1\text{ g}/\text{cm}^3$ 밖에 되지 않아서 큰 그릇에 가득 담아도 무게는 얼마 되지 않았다. 그러나 분화기로 갈아 준 왕겨시료는 텁 밀도가 $0.4\text{ g}/\text{cm}^3$ 이상으로 높아졌다. 이것은 자연상태의 왕겨를 원료로 쓸 때보다 4배 이상 담을 수 있어서 훨씬 많은 생성물 소출을 기대할 수 있음을 뜻한다. 가루로 된 왕겨시료는 모든 mesh 구간에서 대체로 높은 텁 밀도를 보였으나 입도가 작아질수록 텁 밀도가 조금씩 낮아져서 먼지 부스러기처럼 고운 -325 mesh 구간의 시료가 가장 낮은 텁 밀도를 나타냈다. 이것은 입자가 작을수록 입자끼리의 마찰이 상대적으로 큰 작용을 하기 때문이었다.

Fig. 7에서 보면 왕겨의 텁 밀도가 $0.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 를 넘지 못하여 물보다 가벼운 것으로 나타났으나 왕겨를 물에 실제 담가 보면 모두 그릇 밑바닥으로 가라앉는다. 즉, 왕겨 그 자체는 물보다 무겁다. 자연상태의 왕겨와 왕겨가루의 진비중을 비중병을 써서 재어 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8을 보면 분화를 하건 않건 왕겨의 진비중이 모두 $1.4\text{ g}/\text{cm}^3$ 를 넘었다. 보통 나무가 물에 뜨는 것과 비교하여 보면 왕겨는 아주 무거운 생물재료에 속한다고 할 수 있

는데 이것은 실리카가 주성분이며 비중이 $1.5\sim2.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 가량 되는 무거운 규소체(phytolith)가 왕겨 속에 10% 이상 들어있는 것^[10,11]이 주요한 원인이라 할 수 있다. 왕겨 입도가 작아질수록 진비중 값이 조금씩 높아져서 325 mesh를 통과한 먼지 부스러기 같은 것의 진비중이 가장 높았다. 이것은 Fig. 6과 같이 입자가 작아질수록 실리카 함량이 높아졌기 때문이다.

자연상태 왕겨의 진비중이 $1.4\text{ g}/\text{cm}^3$ 를 넘을 만큼 왕겨의 진비중이 높았음에도 불구하고 텁 밀도가 모두 $0.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 로 낮았던 것은 Fig. 4와 같이 수많은 미세한 다발(channel)이 있기 때문이었다. 텁 밀도를 더욱 높이려면 이를 관상조직 마저 깨뜨려 1마이크론 이하의 극미세한 분말로 만들어야 하는데 이 연구에서 쓴 회전칼날 분화방법으로는 이를 이루기 어려웠고, 한편으로는 분화과정을 여러 번 거칠수록 불순물 혼입이 많아지며, 분말이 고울수록 입자 사이의 마찰이 커져서 텁 밀도 값이 오히려 더 낮아질 염려도 있으며 또한 극미세 분말이 되면 분말발화^[12] 등이 일어날 수 있는 등의 어려운 점이 예상되었다. 따라서 왕겨를 공업용 소재로 만드는 데에는 이 연구에서 사용한 분화 정도가 가장 알맞은 것으로 판단되었다.

4. 결 론

1) 회전칼날 절단방식 분화기를 써서 왕겨를 분말화한 결과 그 성능이 우수하였다.

2) 입도가 큰 구간의 왕겨는 납작한 조각 모양이었으며 -70/+100 구간의 것은 비교적 등축 특성을 보였고 -170/+325 구간의 것은 길쭉길쭉한 모양이었고 325 mesh 이하의 것은 부스러진 먼지 같은 모양이었다.

3) 자연상태 왕겨의 텁 밀도는 $0.1\text{ g}/\text{cm}^3$ 로 아주 낮았으나 왕겨를 분말화한 결과 텁 밀도가 $0.4\text{ g}/\text{cm}^3$ 이상으로 높아졌다. 이는 같은 부피의 용기에 4배 이상의 시료를 넣을 수 있어서 훨씬 많은 소출을 얻을 수 있음을 뜻하였다.

4) 시료의 진비중은 입도에 무관하게 $1.4\text{ g}/\text{cm}^3$ 를 넘는 높은 값을 나타내었으며 또한 입도가 작아질수록 높은 값을 보였는데 이는 실리카 함량이 높은 걸면 부스러기 등이 입도가 작은 시료쪽으로 몰렸기

때문이었다.

참 고 문 헌

1. J. G. Lee and I. B. Cutler : Am. Ceram. Soc. Bull., **54** (1975) 195.
2. 강상원, 천성순 : 요업학회지, **16** (1979) 99.
3. R. Conradt, P. Pimkhaokham and U. Leela-Adison : J. Non-Cryst. Solids, **145** (1992) 75.
4. J. James and M. S. Rao : Am. Ceram. Soc. Bull., **65** (1986) 1177.
5. 서장원 : 고밀도 성형 속, 공개번호 89-011985 (1989).
6. 오복환 : 고성능 복합식 왕겨탄 제조기 기술개발, 동력자원부 (1991) 901C900-803DP.
7. 양병춘 : 인분 주재 복합비료 제조 방법, 공개번호 89-000379 (1989)
8. 서정윤 : 왕겨분쇄기에 관한 연구, 과학기술처 (1974) R-74-9.
9. A. Karera, S. Nargis, S. Patel and M. Patel : J. Sci. & Ind. Res., **45** (1986) 441.
10. 황성수, 김경식 : J. Plant Biol., **37** (1994) 53.
11. 김경식, 황성수 : 식물학회지, **35** (1992) 283.
12. R. H. Perry and D. Green : Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th Ed., McGraw-Hill, Inc. (1984) 8-49.