

고흥산 세리사이트의 物性 및 粉碎 特性

†魯姬珍 · 李鍾局 · 徐勳錫*

朝鮮大學校 金屬 · 材料工學部, B.K. 21, 核心分野 知能材料 開發 事業團
*서울大學校 材料工學部

Characteristics and Comminution Properties of the Sericite from Goheung Area

†Hee-Jin Noh, Jong-Kook Lee and Dong-Seok Seo*

Division of Metallurgical & Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759

B.K. 21, Development of Intelligent Materials and Its Application

*School of Materials Engineering, Seoul National University

요 약

박관상을 갖는 세리사이트 분말의 분쇄 효율을 향상시키기 위하여 분쇄조제 1 M KNO₃ 용액이 첨가된 분말을 시간에 따라 분쇄하였으며, 증류수만을 첨가하여 분쇄한 분말과 비교하였다. 분쇄된 분말의 평균 입자크기는 분쇄시간 1시간까지는 감소하다가 1시간 이후에는 미세 입자들간의 응집으로 증가하였다. 세리사이트 분말에 1 M KNO₃ 용액을 첨가한 경우 1시간 분쇄하였을 때 평균입자크기가 1.9 μm로 가장 작게 나타났으며, 증류수를 첨가한 경우에도 1시간 분쇄 시 2.4 μm로 가장 작게 나타났다.

주제어: 세리사이트, 분쇄, 질산칼륨, 분쇄조제, 입도 제어

ABSTRACT

The sericite powder was comminuted in 1 M KNO₃ solution for 0.5, 1, 2, 5 and 10 h, compared with the addition of distilled water. It has been found that the mean diameter of the ground particles decreases until the comminuting for 1 h, however, increases after 1 h due to the agglomeration between fine particles. The sericite powder comminuted with 1 M KNO₃ solution for 1 h shows the mean particle size of 1.9 μm, and it also shows the mean particle size of 2.4 μm in case of comminution in distilled water for 1 h.

Key words: sericite, comminution, potassium nitrate, grinding aid, particle size control.

1. 서 론

국내 부존하고 있는 천연광물 중에서 결정 구조학적으로 판상 결정구조를 갖는 점토 광물자원 중 운모는 정밀화학공업, 전기전자공업, 제지공업 분야 등에서 널리 이용되며, 정제 및 가공 여부에 따라 고부가가치를 갖는다.^{1,2)} 세리사이트는 미세한 입자로 된 백운모족의 점토광물로 건조물의 표면이 견사와 같은 윤기를 나타

내므로 견운모라고 부르며, 화학조성으로는 K₂Al₄(Si₆Al₂)O₂₀(OH)₄ 또는 K₂O · 3Al₂O₃ · 6SiO₂ · 2H₂O로 표시된다.²⁾ 일반적으로 백운모는 K₂O 11.8%, Al₂O₃ 38.5%, SiO₂ 44.2%, 및 H₂O 4.5%의 조성³⁾으로 이루어져 있는데 비하여 세리사이트는 백운모 보다 K₂O, Al₂O₃ 함량이 적고 SiO₂, H₂O의 함량이 약간 많은 조성으로 되어 있으며, 이 중에는 백운모와 세리사이트의 화학조성이 구별되지 않는 것도 있다. K₂O를 함유하고 있는 세리사이트는 가소성이 큰 점토광물로 가소제와 응제 역할을 동시에 겸하고 있기 때문에 매우 유용한

† 2001년 1월 20일 접수, 2001년 7월 5일 수리

* E-mail: n-general@hanmail.net

광물로 도자기, 용접봉용 원료에 사용된다. 세리사이트는 입자가 미세하고 박편상(flaky shape)을 나타내며, 윤활성이 풍부하고 저용점에서 유리상이 되어 물체를 피복하기 쉽기 때문에 도료, 안료, 의약품, 화장품 등의 배합원료 뿐만 아니라 섬유공업, 충전제, 연마제에도 사용된다.^{2,4)}

세리사이트는 다른 광물에 비해 판상구조이기 때문에 미세화, 박편화가 쉽지 않으므로 분쇄 방법에 대해 연구 중이며, 분쇄 방법으로는 화학적 건식분쇄 방법⁵⁻⁸⁾이 있으나, 본 실험에서는 분쇄 효율이 좋은 습식분쇄를 행하였다. 분쇄조제(chemical additive)는 분말 내에 존재하는 양이온과의 이온교환에 의해 분쇄가 되는 것을 도와주는 역할을 한다.⁵⁻¹⁰⁾ 분쇄조제로 1 M KNO_3 수용액이 첨가된 세리사이트 분말을 시간에 따라 분쇄하였으며, 분쇄 산물의 입자크기 및 입자형상 변화를 입도 측정 및 주사전자현미경으로 관찰하였다. 아울러 분쇄 시간 및 분쇄조제의 제어에 의하여 미세화, 박편화를 유도하고 최종적으로는 단분산의 판상형 미립 세리사이트 분말을 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 고품의 남양광산에서 산출되는 견운모 원석을 사용하였다. 견운모 암석의 광물학적 특성을 고찰하기 위하여 광석을 파쇄한 후 파단면에 대하여 SEM으로 분석을 행하였으며, 암석 내 존재하는 입자에 대해 EDS(energy dispersive x-ray spectroscopy)로 조성분석을 행하였다.

견운모 광석을 조쇄기로 파쇄하여 조대한 분말을 제조한 후, 분쇄기로 분쇄하여 최종적으로 얻어진 분말을 출발 원료로 사용하였다. 최종 시료분말에 대한 조성을 분석하기 위하여 XRF로 정량분석을 행하였고, XRD로 분말의 상을 분석하였다. 분말의 열적 특성을 고찰하기 위하여 DSC(differential scanning calorimeter)와 TGA(thermogravimetric analyzer) 분석을 행하였는데, 질소 분위기에서 승온속도 $20^\circ C/min$ 로 가열하면서 분석하였다.

분쇄기로 분쇄된 세리사이트 분말에 증류수만을 첨가한 시료와 분쇄조제로 1 M KNO_3 용액을 첨가한 시료를 각각 $80^\circ C$ 에서 24시간 동안 시효한 후, 0.5, 1, 2, 5, 10 시간동안 매체교반기(attrition mill)를 사용하여 미분쇄 하였다. KNO_3 용액을 분쇄조제로 사용한 이유는 예비실험으로 증류수, HNO_3 , $NaNO_3$, KNO_3 용액

을 첨가하여 분쇄한 결과 KNO_3 용액을 첨가한 경우가 분쇄효율이 우수하였기 때문이다. 분쇄조제를 첨가하는 경우는 200 ml 증류수에 KNO_3 20 g을 첨가하여 1 M KNO_3 용액을 제조한 후 40 g의 분말과 혼합하여 분쇄하였고, 증류수만을 첨가한 경우는 200 ml 증류수에 40 g의 분말을 첨가하여 분쇄하였다. 분쇄 시 지르코니아 자와 불을 사용하였고, 불 충진율 $J=0.4$ 로 지르코니아 불의 직경이 3 mm인 것을 사용하였으며, 분쇄동안 교반봉의 회전속도는 900 rpm으로 일정하게 유지하였다. 분쇄한 분말은 원심분리기와 교반기를 15~20회 반복 사용하여 증류수의 pH 값인 5.6이 될 때까지 세척하였으며, 전기오븐에서 $80^\circ C$ 로 건조하였다.

미분쇄된 세리사이트 분말을 물에 현탁시킨 후 초음파 분산기로 분산시킨 용액을 laser diffraction에 의한 입도 분석기(Malvern PSA)를 사용하여 입도 분포를 측정하였고, 분쇄시간에 따른 세리사이트 입자의 형상 및 응집상태를 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 세리사이트의 물성

Fig. 1은 견운모 암석의 파단면에 대한 사진을 보여 주고 있다. 대부분의 견운모 입자들은 Fig. 1(a)에서 보듯이 판상입자들이 뭉쳐진 형태로 존재하였다. 판상의 견운모 입자들 사이에는 각진 다면체형의 입자들이 Fig. 1(b)에서 보는 것처럼 관찰되었는데, EDS로 그 조성을 분석한 결과(Fig. 1(c)) 석영입자로 판명되었다. 분쇄기로 암석을 조분쇄한 견운모 분말은 Fig. 2에서 보는 것처럼 입자크기가 불규칙하고 입자의 가장자리가 매끄럽지 못한 형태를 나타냈으며, 미분쇄를 통한 입자크기 및 형상제어가 필요하였다.

Table 1은 조분쇄된 세리사이트를 XRF로 화학 분석한 결과로 Fe_2O_3 와 TiO_2 의 함량은 1% 미만으로 적은 양을 나타내었지만, SiO_2 의 함량은 기준치가 50% 내외인 것보다 25%이상 높게 나타났는데, 이는 앞에서 EDS로 확인된 것처럼 세리사이트 분말 내에 석영입자가 공존하기 때문이었다. 이러한 석영입자는 XRD 상분 석 결과 Fig. 3에서도 확인할 수 있었다.

세리사이트 분말의 열적 특성을 DSC와 TGA 분석을 통하여 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었는데, 승온에 따른 DSC 결과를 살펴보면, $100^\circ C$ 근처의 흡열피크는 수분이 증발하여 나타난 것으로 보이며, $572\sim 580^\circ C$ 에서 나타난 흡열피크의 경우 질량변화가 되지 않는 것으

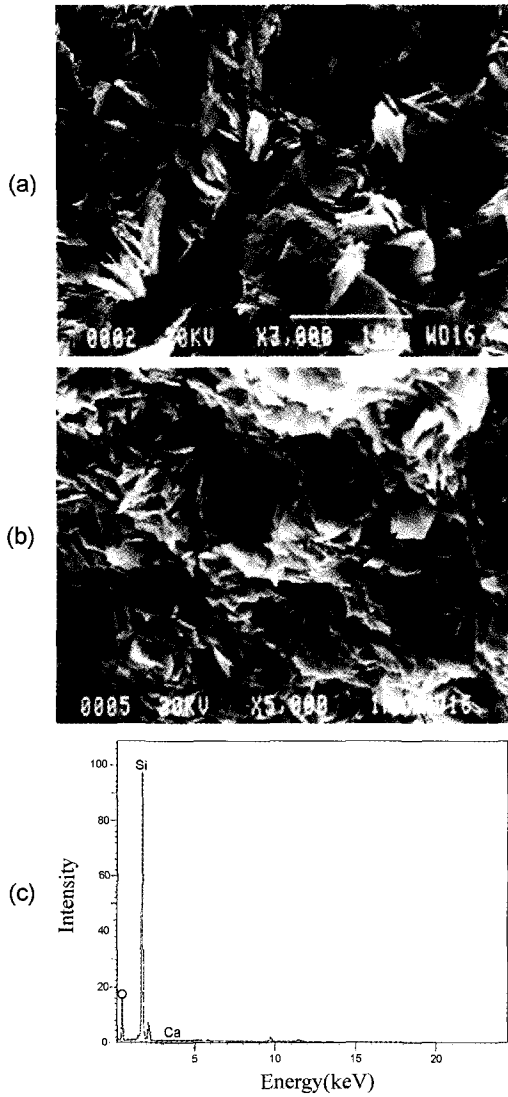


Fig. 1. SEM micrographs of (a) plate-like sericite particles, (b) a quartz particle among sericite particles and (c) EDS profile of quartz particle.

로 미루어 α 석영에서 β 석영으로의 상변태에 의하여 나타난 것으로 판단된다. 600~720°C 근방에서 나타나는 흡열피크는 질량의 감소를 수반하는 반응으로 미루어 결정수 탈착에 의하여 나타나는 것으로 보이며, 1100°C

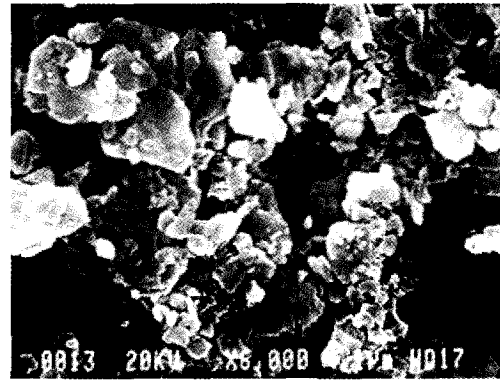


Fig. 2. SEM micrograph of as-crushed sericite.

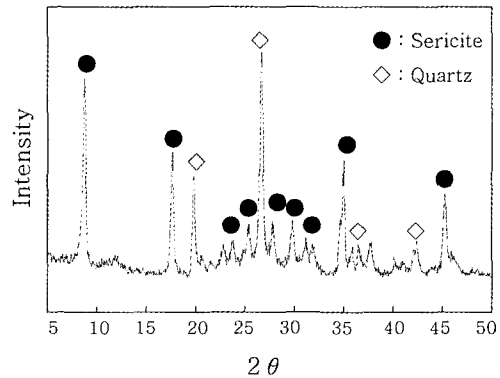


Fig. 3. XRD pattern of as-crushed sericite.

이상에서 보이는 발열피크는 세리사이트 조성으로부터 mullite 합성 및 α -알루미나 상으로의 분해에 의하여 나타나는 것으로 XRD 분석으로 확인할 수 있었다.²⁾

Fig. 5는 분쇄된 분말을 1400°C에서 열처리한 후 XRD로 상분석한 결과로 mullite와 석영 피크가 주로 관찰되었다. 고흥산 세리사이트 분말의 열적 반응 및 중량변화는 일반적인 세리사이트에서 보이는 형태와 잘 일치하였다.

3.2. 세리사이트의 미분쇄 및 분말 특성

Fig. 6에는 증류수만을 첨가하여 미분쇄한 분말과 1 M KNO_3 용액을 분쇄조제로 첨가하여 습식으로 미분쇄하여 제조된 분말에서 분쇄시간의 변화에 따른 평균

Table 1. Chemical composition of sericite in Goheung area (wt%)

| Constituent | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | TiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | MnO |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|
| Composition | 78.88 | 14.46 | 0.492 | 0.390 | 0.113 | 0.395 | 0.055 | 4.070 | 0.027 | 0.013 |

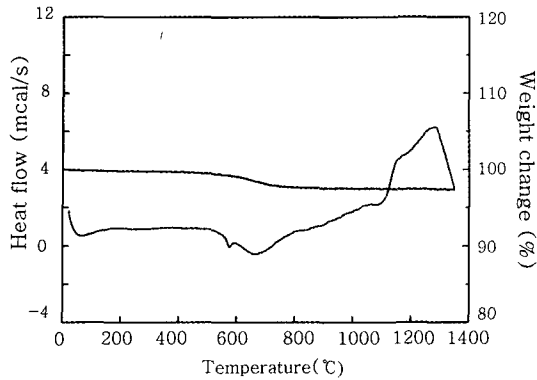


Fig. 4. TG-DSC curve of as-crushed sericite.

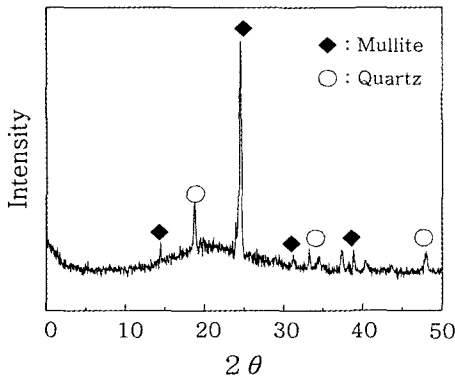


Fig. 5. XRD pattern of as-crushed sericite heat treated at 1400°C for 30 min.

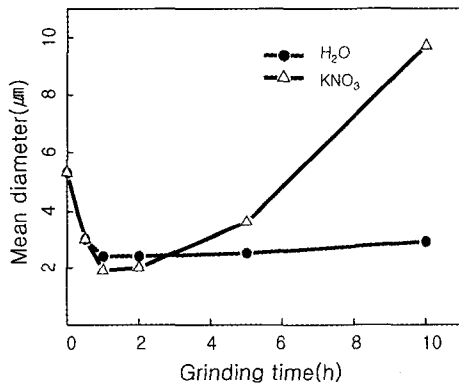


Fig. 6. Mean diameter of sericite for various grinding time in H₂O and KNO₃ solutions, respectively.

입자크기의 변화를 나타내었다.

매체교반기로 분쇄한 결과 두 실험 방법 모두 미립자의 세리사이트 분체를 제조할 수 있었는데, 최종 입자크기와 분쇄시간에 따른 입도 분포, 분쇄 시 응집입자

의 형성은 증류수만을 첨가한 경우와 분쇄조제로 1 M KNO₃ 용액을 첨가한 경우는 각각 다른 특성을 나타내었다.

1 M KNO₃ 용액을 분쇄조제로 하여 분쇄한 경우 분쇄시간이 1시간까지는 평균 입자크기가 급격히 감소하였으나 2시간 이상 분쇄할 경우에는 분쇄시간에 따라 평균 입자크기가 급격히 증가하였다. 이에 따른 입도 분석기에 의한 평균 입자크기는 1시간 분쇄 시 1.9 μm로 가장 작게 나타났으며, 10시간 분쇄할 경우는 초기 입자크기 보다 큰 9.7 μm의 평균 입자크기를 나타냈다. 입도 분석에서 분쇄시간이 2시간 이상으로 증가함에 따라 평균 입자크기가 커지는 것은 분쇄에 따른 1 μm 이하의 미립자가 크게 증가하고 이들 입자간에 응집이 형성되기 때문이었는데 이는 입도 분포 및 주사전자현미경 사진에서 확인할 수 있었다.

증류수만을 첨가하여 분쇄한 세리사이트의 경우 분쇄

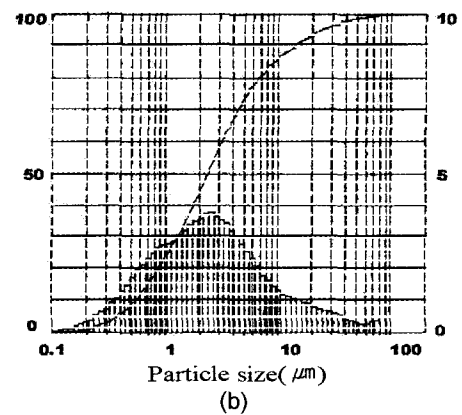
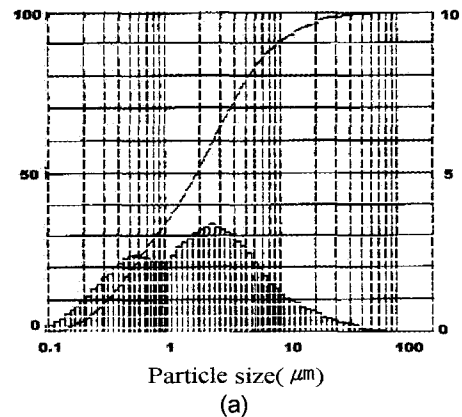


Fig. 7. Particle size distribution of sericite comminuted for 1 h in (a) 1 M KNO₃ solution, (b) H₂O.

시간이 1시간까지는 평균입자 크기가 크게 감소하나 그 이상의 시간으로 분쇄하는 경우에는 평균 입자크기가 거의 일정하였다. 이에 따라 1시간 분쇄한 분말에서 평균입자크기가 $2.4 \mu\text{m}$ 로 가장 작게 나타났다. Fig. 7 에는 1시간 분쇄한 세리사이트 미분말의 입도 분포를 나타내었다. 1 M KNO_3 용액을 분쇄조제로 하여 분쇄한 경우 전형적인 bimodal 입도 분포(Fig. 7(a))를 갖는 미분말로 나타났는데, $1 \mu\text{m}$ 이하의 미립자 군과 $5\sim 6 \mu\text{m}$ 의 큰 입자 군이 서로 혼합되어 존재하였다. 반면에 증류수만을 첨가하여 분쇄한 경우에는 미립자부터 큰 입자

까지 정규 분포(Fig. 7(b))를 하고 있으며, 이로 미루어 분쇄성이 전자의 경우보다 다소 떨어지는 것으로 고찰되었다.

미분쇄된 분말의 형상을 전자현미경으로 관찰한 결과를 1 M KNO_3 수용액을 분쇄조제로 하여 분쇄한 경우는 Fig. 8 에, 그리고 증류수만을 첨가한 경우에는 Fig. 9 에 각각 나타내었다. 분쇄조제를 첨가한 경우와 분쇄시간을 증가시켰을 경우, 모두 입자크기가 크게 감소하였으며, 특히 5시간 이상 분쇄할 경우에는 입자크기가 크게 감소하였고 $1 \mu\text{m}$ 이하의 미립자 군은모 입자가

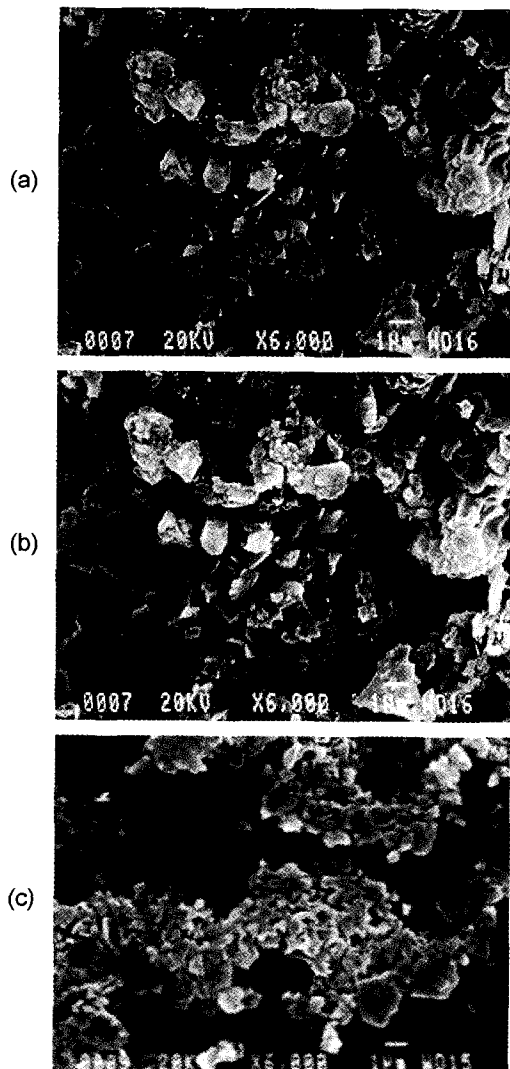


Fig. 8. SEM micrographs of sericite comminuted in 1 M KNO_3 solution for (a) 1 h (b) 2 h and (c) 10 h.

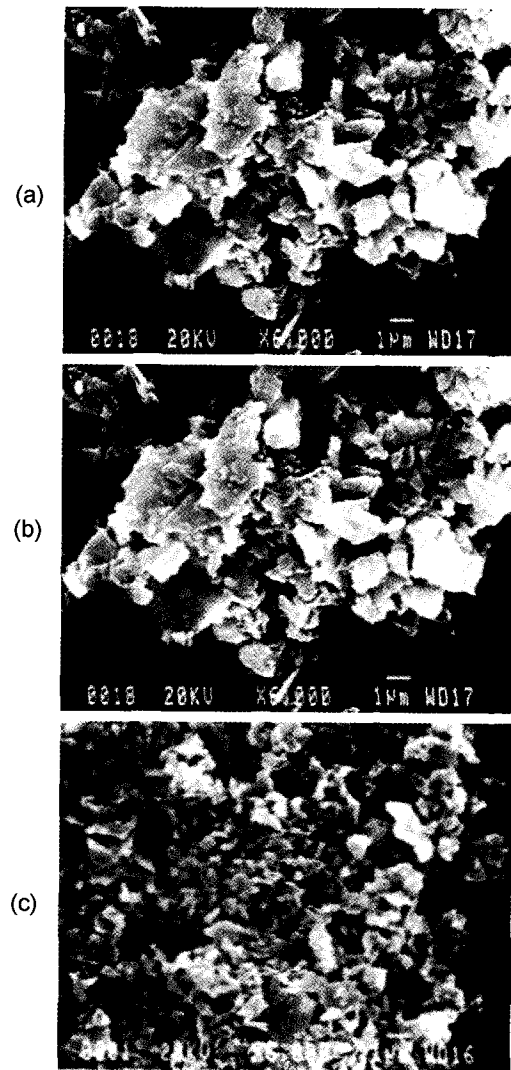


Fig. 9. SEM micrographs of sericite comminuted in H_2O solution for (a) 1 h (b) 2 h and (c) 10 h.

많이 생성된 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 평균입자크기를 나타낸 Fig. 6의 결과와 크게 차이가 나는데, 이는 입도 분포 측정에 의한 평균입자크기 산출 시 미립자의 응집으로 인하여 평균입자크기가 응집입자의 경우 전체를 한 개의 입자로 측정되었기 때문이었다.

결과적으로 분쇄조제로 1 M KNO₃ 용액을 사용하여 분쇄한 경우가 증류수만을 첨가하여 분쇄한 경우보다 평균 입자크기가 작고 미립자의 생성이 많아진 반면에, 미립자간의 응집은 촉진되는 것으로 관찰되었다.

4. 결 론

고홍산 세리사이트는 판상형 세리사이트 입자에 석영이 부분적으로 혼합되어 있고 철분과 티타늄 함량이 적은 양질의 세리사이트이었으며, 1400°C로 열처리 할 경우 mullite가 합성되었다. 분쇄시간에 따른 입자크기는 분말 40 g에 200 ml 1 M KNO₃ 용액과 혼합하여 분쇄한 분말의 경우 1시간 분쇄했을 때 평균입자크기가 1.9 μm로 가장 작게 나타났으나 1시간 이상 분쇄한 시편에서는 미립자의 증가에 의한 입자크기 감소 및 심한 미립자 응집이 관찰되었다. 증류수를 첨가하여 1시간 분쇄 시 2.4 μm로 가장 작게 나타났으며, 평균입자크기는 분쇄시간에 관계없이 거의 일정하였다.

1 M KNO₃ 용액을 분쇄조제로 하여 분쇄한 경우 bimodal 입도 분포를 갖는 미분말이 생성되었는데, 주로 1 μm이하의 미립자 군과 2~5 μm의 입자 군이 혼재하였다. 증류수만을 첨가하여 분쇄한 경우에는 미립자부터 큰 입자까지 정규분포를 하고 있으며, 분쇄성이 다소 낮은 것으로 나타났다.

결과적으로 1 M KNO₃ 용액을 분쇄조제로써 첨가하여 분쇄한 경우에 증류수만을 첨가하여 분쇄한 경우보다 세리사이트 입자의 분쇄효율이 커서 평균 입자크기가 작고 미립자의 생성도 많아진 반면에, 미립자간의 응집은 촉진되는 것으로 관찰되었다.

참고문헌

1. 양종수 : "Sericite질 납석을 위생도기의 주원료로 사용하

는 필요성과 그 효과", 대한광산 학회지 19(1), 84-89, (1982).

2. 이종근, 백용혁, 이병하, 김종욱, 이진성 : "무기재료의 주원료, 세리사이트", 무기재료공업 개론, 23-27, 반도출판사 (1998).
3. 이종근 : "규산알루미늄 원료", 무기재료원료공학, 75-77, 반도출판사 (1990).
4. 양정일, 신회명, 황선국, 배광현 : "산업원료광물의 고부가 가치 연구-운모, 장석을 중심으로", 한국광물학회 산업광물 심포지엄, 74-147 (1997).
5. F. Ikazaki, K. Uchida, K. Kamiya, A. Kawai, A. Gotoh, E. Akiba : "Chemically-assisted dry comminution of sericite dry comminution method accompanied by ion-exchange", Int. J. Miner. Process, 44-45, 93-100 (1996).
6. F. Ikazaki, K. Uchida, K. Kamiya, A. Kawai, S. Yoda, and A. Gotoh : "Preparation of fine sericite, a kind of clay, by chemically assisted dry comminution-effect of nitrate on grindability", J. Soc. Powder Technol., Japan, 31, 647-651 (1994).
7. F. Ikazaki, K. Uchida, K. Kamiya, A. Kawai, A. Gotoh, and E. Akiba, "Chemically assisted dry comminution of organic powder", Proc. of the 1st Intern'l Conf. on Mechanochem, 2, 140-143 (1993).
8. 조상현, 박재구, 이민용, 이상훈 : "자원활용 및 처리분야 : 화학적 건식분쇄에 의한 견운모 의 미립화", 한국자원공학회, 396-791 (1997).
9. Maged A. Osman, Christoph Moor, Walter R. Caseri and Ulrich W. Suter : "Alkali metals ion exchange on muscovite mica", J. Colloid and Interface Science, 209, 232-239 (1999).
10. Maged A. Osman and Ulrich W. Suter : "Determination of the cation-exchange capacity of muscovite mica", J. Colloid and Interface Science, 224, 112-115 (2000).



魯 姬 珍

- 2000년 조선대학교 재료공학과 학사
- 현재 조선대학교 금속·재료공학과 대학원 석사과정



李 鍾 局

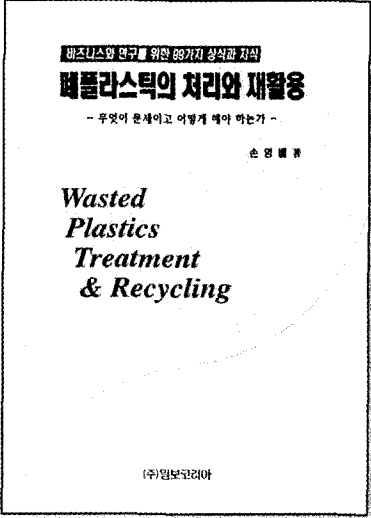
- 1983년 서울대학교 공과대학 요업공학과 공학사
- 1985년 서울대학교 대학원 무기재료공학과 공학석사
- 1990년 서울대학교 대학원 무기재료공학과 공학박사
- 현재 조선대학교 공과대학 금속·재료공학부 부교수



徐 動 錫

- 1999년 조선대학교 재료공학과 학사
- 2001년 조선대학교 금속·재료공학과 석사
- 현재 서울대학교 재료공학부 박사과정

신간 소개



비즈니스와 연구를 위한 99가지 상식과 지식

폐플라스틱의 처리와 재활용

- 저 자 : 손영배
- 발행처 : (주)일보코리아
- 신국판 322p
- 가 격 : 20,000원

폐플라스틱과 관련된 비즈니스와 연구를 위한 사람들의 필독서!!
 "무엇이 문제이고 어떻게 해야 하는가"를 저자의 경험 등을 바탕으로 해서 독자들의 대화형태로 저술한 폐플라스틱의 처리와 재활용을 위한 지침서