

## 교반 볼밀에 의한 방해석, 납석, 활석의 분쇄 시 분쇄속도론에 관한 연구 - 선택함수의 고찰

### Grinding Kinetics of Calcite, Pyrophyllite and Talc During Stirred Ball Milling - Consideration of Selection Function

최 희 규 (Heekyu Choi)\* · 김 성 수 (Seongsoo Kim)<sup>1</sup> · 황 진 연 (Jin-Yeon Hwang)<sup>1</sup>

창원대학교 나노신소재공학부

(School of Nano & Advanced Materials Engineering, Changwon National University)

<sup>1</sup>부산대학교 대학원 분체공학협동과정

(Interdisciplinary Program in Powder Technology Graduate School, Pusan National University)

**요약:** 최근 서브미크론 영역의 초미분쇄는 세라믹, 전자재료 등 새로운 기능성 물질의 개발과 더불어 매우 중요하게 인식되고 있다. 특히, 초미립자에 대한 수요증가에 따라 분쇄기로서 교반볼밀의 중요성도 증가하고 있다. 본 연구에서는 1 mm의 볼을 사용하고 700 rpm의 회전속도로 조작한 교반볼밀을 이용하여 방해석, 납석, 활석 등의 무기분말을 시료로 분쇄실험을 행하였다. 무기분말의 분쇄 시, 분쇄 특성의 정량적인 규명을 위하여, 입자의 크기 및 그 분포특성의 분석을 통해 분쇄산물의 입도분포를 얻음과 동시에 중위경의 변화를 관찰하였다. 방해석의 경우 원시료의 중위경이 6.49  $\mu\text{m}$ 에서 0.47  $\mu\text{m}$ 로, 납석의 경우 3.91  $\mu\text{m}$ 에서 1.14  $\mu\text{m}$ 까지 입자크기가 크게 작아졌으나, 활석의 경우 10.30  $\mu\text{m}$ 에서 6.67  $\mu\text{m}$ 까지만 작아져서 많은 변화를 보이지 않았다. 또한, 분쇄산물의 여러 가지 측정 결과를 토대로 분쇄조작 시 분쇄산물의 특성이 분쇄조건에 따라 분쇄속도에 미치는 영향을 알고자 하였다. 같은 실험 조작 조건에서 선택함수를 관찰한 결과, 방해석과 납석은 비슷한 분쇄거동을 보이는 것을 알 수 있었으나, 본 실험범위 내에서 활석의 분쇄거동은 크게 변화하지 않는 것이 관찰되었다.

**주요어:** 미분쇄, 교반볼밀, 방해석, 분쇄속도론, 선택 함수

**ABSTRACT:** The needs for the ultra fine particles have been increased in preparation field of raw powders such as fine ceramics and high functional products. In this study, a series of wet grinding experiments were carried out on inorganic powders such as calcite, pyrophyllite and talc by a stirred ball mill. The particle size distribution of ground products of each test material for a given grinding time was found to be expressed by the grinding rate (selection function) which was obtained from the grinding kinetics analysis. The median diameter decreased from 6.49 to 0.47  $\mu\text{m}$  in calcite, and decreased from 3.91 to 1.14  $\mu\text{m}$  in pyrophyllite. However, in talc, median diameter was decreased a little bit from 10.30 to 6.67  $\mu\text{m}$ . The grinding rate changing on calcite and pyri-

\*교신저자: hkchoi99@changwon.ac.kr

phyllite were similar at the same conditions. However, in the case of talc, it was observed that the grinding rate was not increased compared to other samples.

**Key words :** fine grinding, stirred ball mill, inorganic powder, grinding kinetics, selection function

## 서 론

분쇄산물의 입도분포 분석과 분쇄조건의 검토는 분쇄특성을 설명하는데 있어서 매우 중요한 작업이다. 분쇄공정은 일반적으로 조쇄-중쇄-미분쇄 공정으로 이루어지는데, 투입광물의 크기나 원하는 분쇄 산물의 입도에 따라 적합한 분쇄기와 분쇄 조건을 적용하게 된다. 분쇄에는 여러 가지 메커니즘이 존재하고 있고, 기계적인 분쇄·분산이 중요시되고 있으며, 교반볼밀은 분쇄 및 분산이 잘 이루어지는 분쇄기로 주목받고 있다(정수현, 1998). 교반볼밀은 1928년 미국의 UNION PROCESS 사의 Dr. Szegvari에 의하여 연구 개발되었고, 1948년 “Attritor”라는 명칭으로 상품화되었다. 교반볼밀 분쇄기의 역사는 겨우 70여 년 정도이지만 최근에 분쇄공정이 요구되는 산업현장에서 중요한 위치에 있으며, 근래에 신소재의 개발에 크게 기여하고 있다(심철호, 1986; 이민용, 1991). 현재 교반볼밀은 1  $\mu\text{m}$  이하 나노미터 크기의 분쇄가 가능하고 아주 작은 크기까지의 볼과 분체를 분리할 수 있는 장치의 개발과 매체의 크기가 0.2~0.3 mm의 사용이 가능하게 됨과 동시에 분쇄능력도 매우 크게 향상되었다. 분쇄공정에 있어서 정량적인 분쇄 특성에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 이와 관련하여 분쇄는 예로부터 속도론적인 전지에서 연구가 지속적으로 수행되었고(Reid, 1965; 田中達夫, 1980; Austin *et al.*, 1982; Cho, 1990; Jimbo *et al.*, 1992; Choi, 1998, Choi *et al.*, 2001), 현재에 있어서도 전동밀을 중심으로 유성밀과 교반밀(Hogg and Cho, 2000; 최우식, 2000; 최희규, 최우식, 2002) 등의 비교적 새로운 매체형 분쇄기에서도 그 새로운 방법이 적용되고 있다. 분쇄속도론에 있어서 기본함수는, 입의 사이즈의 입자가 단위시간당에 파쇄되어지는 비율을 나타내는 선택함수와 파쇄에 의해 생성된 입자군의 분포를 나타내는 파쇄함수(분포함수)이다. 특히 전자에 있어서 최대입자군의 선택함수는 분쇄조건이나 분쇄기의 평가에 유효한 것에서 많은 연구자에

의해 이론적 및 실험적 검토가 수행되었고(Kapur *et al.*, 1996; 1997; 神田良照, 1998; Kano *et al.*, 2000), 분쇄조건이나 분쇄물성의 함수로서 이론식이나 실험식(Choi *et al.*, 2001)이 알려지고 있다.

비파괴속도(선택함수)와 파괴분포(파괴함수)의 개념은 일찍부터 많은 사람들에 의해 소개되어졌다. 그것들은 대체적으로 밀의 분쇄영역에 대해 물질 수지 식과 어떻게 연관되는가를 나타내었다(Reid, 1965; Austin *et al.*, 1982). 본 연구에서는 교반볼밀을 이용하고, 방해석, 납석, 활석을 시료로 하여 batch type으로 진행된 미분쇄 실험에서 얻어진 분쇄산물의 중위경을 관찰하고, 입도분포의 해석으로부터 분쇄속도론을 적용하여 선택함수의 비교를 통한 분쇄특성을 고찰하였다(최희규, 2004).

## 실험장치 및 방법

### 분쇄시료

본 연구에 사용된 시료로는 산업현장의 각종 충전제로 중요한 역할을 하고 산업적으로 많이 사용되는 방해석(calcite,  $x_{50} = 6.42 \mu\text{m}$ , 진밀도 =  $2.72 \text{ g/cm}^3$ ), 납석(pyrophyllite,  $x_{50} = 4.07 \mu\text{m}$ , 진밀도 =  $2.73 \text{ g/cm}^3$ ) 그리고 활석(talc,  $x_{50} = 10.48 \mu\text{m}$ , 진밀도 =  $2.74 \text{ g/cm}^3$ )을 사용하였다.

방해석은 탄산칼슘이 주 구성광물이고, 순수한 것은 투명하나 불순물이 포함되면 여러 가지 색깔을 띠고 망치로 가볍게 두들기면 능면체의 벽개편으로 깨진다. 방해석은 시멘트공업, 플라스틱공업, 유리공업, 도자기공업 등 거의 모든 무기재료공업과 관계가 있으며, 고무, 플라스틱, 실링재(sealing compound material), 종이, 도료, 잉크 등의 충전제 또는 체질 안료, 화장품, 식품, 의약품, 사료 등의 첨가제로써 폭넓게 사용되고 있다.

납석은 일반적인 내화 점토류와는 달리 수분함량이 비교적 적은 관계로 내화원료로써 사모트화(chamotte화) 시키지 않아도 직접사용이

**Table 1.** Chemical component of each sample

Sample Component(%)	calcite	pyrophyllite	talc
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	19.92	0.02
SiO <sub>2</sub>	1.50	74.06	59.39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.21	0.34
CaO	53.5	-	1.36
MgO	1.50	0.17	29.63
K <sub>2</sub> O	-	0.16	-
Na <sub>2</sub> O	-	0.09	0.01

가능하며 연질광물로써 분쇄가 용이해 용도에 따라 여러 가지 규격의 분체로 제조되어 대량 사용되고 있다. 또한, 열에 강해 내화벽돌, 고알루미나질 캐스타블(high alumina castable), 내화재 등으로 널리 쓰이며 표백, 정제된 분말은 제지, 고무 등의 충전제, 화공약품의 증량제로 활석, 고령토 등과 함께 대량 사용된다. 이 외에도 도자기 타일 등의 소지배합원료로 사용되며 특히 견운모질 납석은 점성이 비교적 큰 편이어서 소지배합원료에 적합하다.

활석은 연질로서 마모성이 적어 낮은 압력으로 강한 광택을 내는 특징이 있어서 그라비아 용지 및 코트용 원지에 많이 사용되고 있다. 분말활석으로 이용 시 입도가 매우 중요시 되는 데, 일반적으로 300~325 mesh 정도 되어야 양질의 원료라 할 수 있다. 또한 직포용, 제지용에 사용하는 분말활석의 경우에는 활석의 백색도가 중요시된다. 또한 방직용의 호재, 고무, 플라스틱의 증량제, 기계의 감마제, 도료, 백색안료, 크레용, 화장품의 원료, 농약분재로 쓰이고 있다. 그리고, 높은 열충격에 대한 저항성과 고온에서 높은 전기저항성 및 낮은 유전손실을 나타내는 특성이 있어 고주파절연체와 같은 전기용자기류에 쓰인다(www.wangpyo.co.kr).

표 1과 2에 본 실험에 사용된 각 시료의 화학적 성분과 물리적 특성을 나타내었고, 각 시료 광물의 특성 및 국내의 수요량 조사(한국지질자원 연구원, www.kigam.re.kr)는 다음과 같다.

#### 석회석

국내 광산물 생산의 75% 이상을 점유하고 있는 석회석은 2000년 이후 차차 생산량이 증가

하고 있다. 이는 시멘트 공장 가동률이 IMF 이후 호전되고 있기 때문이다. 광업법상 석회석은 백운석, 방해석, 대리석 및 코퀴나(coquina)를 포함하고 있으나 코퀴나(coquina)는 생산되지 않고 있다. 하지만, 최근에도 시멘트 원료용, 제철용 그리고 화학용으로 사용된다.

#### 납석

납석은 세계적으로 구성광물에 따라 용어가 약간씩 달리 사용되기도 한다. 한 때, 내화 벽돌 용으로 국내 수요가 크게 증가하기도 하였으나, 다른 대체 물질의 개발로 그 수요가 점차로 감소하고 있으며, 유리 섬유용 등으로 소모되고 있다.

#### 활석

제지 및 페인트, 농약품 충전제로 사용하고 있는 활석은 수요가 점차로 증가하고 있는 현실이다. 산업활동이 좋아짐에 따라 활석의 수요는 점점 더 증가할 것으로 예상된다. 국내 생산은 1.1만 톤 수준에 불과해 중국산에 의해 완전히 시장을 지배당하고 있다고 해도 과언이 아니다. 2000년도 수입량은 약 100만 달러로 전년도에 대비해서 20.3%나 증가했다. 수입품은 주로 제지용으로 사용되지만, 전선 피복 재료의 충전제로도 사용되고 있다. 국내산도 일부는 제지용으로 사용되지만, 저 품위는 농약의 충전제로 사용되고 있다(곽은옥, 2002).

#### 실험장치

##### 교반볼밀

그림 1에 실험실규모 수직형 매체형 교반밀(고려소재개발, KMD-1B, 한국)의 사진과 치수와 모양을 도해하여 제시한다. 교반기에는 직경 10.0 mm, 길이 78.0 mm의 네 개의 원통형 교반봉이 붙어 있다. 분쇄실 내용적은 0.95 ℓ 이고, 교반기의 선단과 분쇄실 바닥사이에는 5.0 mm 정도의 간격을 두도록 설치하였다(최희규, 최우식, 2002). 또한 분쇄실 주위에는 내부 온도상승을 막기 위해 밀 용기 주위에 water jacket 을 설치하여 냉각할 수 있도록 하였다.

##### 분쇄매체

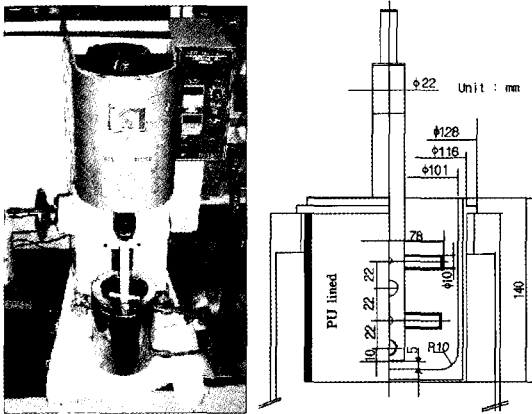
분쇄매체는 내마모성 알루미나(alumina, 일본

1) 내화 찰흙을 구워서 가루로 하는 공정

**Table 2.** Physical properties\* of samples used

Property	Sample	calcite	pyrophyllite	talc
Chemical formula		CaCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Empirical formula		CaO:CO <sub>2</sub> = 56.0:44.0	Al <sub>2</sub> :4SiO <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O = 34.7:40.8:24.5	MgO:SiO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O = 31.7:63.5:4.8
Mohs Hardness		3.0	1.5~2	1.0
Density [g/cm <sup>3</sup> ]		2.5~2.8	2.8~2.9	2.7~2.8
External color		colorlessness white, pink	white, light green	white, green pink
Transparency		limpidness	translucency	translucency
Gloss		glass gloss	pearl gloss	pearl gloss
pH		7.8~8.5	5.5~8.0	8~9

\*Powder property picture dictionary (The Society of Powder Technology, Japan, 1985)



**Fig. 1.** Photography and schematic diagram of stirred ball mill (KMD-1B).

NIKKATO사제, 순도 99.9%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, φ = 1.0 mm (1.41/0.84<sup>2</sup>), 볼을 사용하였다. 볼의 정립을 위해서는 표준망체(한국, 청계상공사 제)를 사용하였다.

**입도분포 측정장치**

입도분포 측정은 레이저(laser) 회절·산란의 원리를 이용한 Mastersizer microplus (Malvern사, 영국)를 사용하였다. 입도분포 측정 시에는 외부 분산기로 초음파분산기(日本精機제작소, US-300T, tip경 φ = 20 mm, 일본)를 사용하여

2) 볼 크기의 정밀도를 높이기 위하여 1.41 mm인 체눈을 가진 체를 통과하고 0.84 mm인 체눈을 가진 체 위에 남은 볼을 분쇄매체로 사용하였다.

**Table 3.** Summary of experimental conditions

Item	Experimental condition
Rotation speed (n)	300, 500, 700 [rpm]
Filling ratio (J)	0.70 [-]
Size of grinding media (d <sub>B</sub> )	φ1.0 [mm]
Slurry concentration (C <sub>s</sub> )	40.0 wt%
Temperature	room temperature
Material of grinding media	Alumina(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

분산시켰다.

**실험방법**

**분쇄실험방법**

밀 내의 조건(볼 충전율, 볼 크기, 슬러리(slurry) 농도) 등은 고정시킨 상태에서 매체의 운동속도(교반봉의 회전속도) 및 분쇄시간의 변화를 통한 실험을 행하였으며(최희규, 최우식, 2002), 각각의 실험조건은 표 3에 나타내었다. 교반날개의 회전 속도는 300, 500, 700 rpm으로 변화시켰고, 볼 충전율은 밀 내의 체적기준 70%로 하여 분쇄실 내 용적에서 교반봉과 날개의 용적을 제외한 유효 내용적 910 mL에서 70 vol% 일 때의 무게인 1,380 g의 볼을 채웠다. 분쇄매체경은 φ = 1.0 mm의 볼을 사용하였고 볼의 정밀도를 높이기 위해서 체분리를 다시 한번 하였다. 분쇄실 내에서 시료와 분쇄매체 그리고 물의 부피를 더한 체적이 전체 분쇄실의 80% 일 때 물과 분쇄매체를 합하여 40 (시

료량 : 192 g) wt%로 실험을 행하였다(최희규, 최우식, 2002).

### 입도분포측정방법

시료 조제조건을 일정하게 유지하면서 시료의 분산을 위하여 입도측정 시 분산제는 사용하지 않았고, Mastersizer microplus를 이용하여 입도를 측정할 때에는 기기 내에 이미 장착된 분산기의 사용에 앞서 외부에서 별도로 초음파 분산기(Nihonseiki(주)사제 US-300T)를 사용하였다. 외부 초음파 사용 시 측정 시료별로 1 min 30 sec간 일정하게 조사하였다.

## 이 론

단위 시간당 비표면적의 증가를 기초로 한 분쇄의 속도는 이전의 연구에서(Choi *et al.*, 2001) 분쇄매체로 볼을 사용한 미분쇄와 초미분쇄 기구에 비교에 따라 유도되었다. 한편, 최종 분쇄산물의 입도분포는 최종 분쇄산물의 물성에 영향을 주기 때문에 또한 중요하다. 시간의 경과에서 입도분포의 논의를 위해서는 분쇄의 속도가 의미있다. 선택함수를  $S(x, t)$ 로, 파괴함수를  $B(\gamma, x)$ 로 정의하고 동적 물질수지는 다음에서 취하였으며, 여기서 미분체의 응집은 무시하였다(田中達夫, 1980).

$$\frac{\partial^2 D(x,t)}{\partial t \cdot \partial x} = -\frac{\partial D(x,t)}{\partial x} \cdot S(x,t) + \int_x^{x_m} \frac{\partial D(\gamma,t)}{\gamma} \cdot S(\gamma,t) \cdot \frac{\partial B(\gamma,x)}{\partial x} \quad (1)$$

$D(x,t)$ 는 누적 체하분포,  $t$ 는 분쇄시간,  $x$ 는 입자크기,  $\gamma$ 는 깨어질 단일입자의 크기, 그리고  $x_m$ 은 현존 최대입자크기이다. 본 연구에서는 이전의 연구에서 행해진 선택함수  $S(x,t) = Kx^n$ , 파괴함수  $B(\gamma, x) = (x/\gamma)^m$ 라는 정의를 적용하여 가정하였고(田中達夫, 1980), 이는 이전의 실험적인 연구에서 얻어진 보고이다.

식(1)은 해석적으로 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$R(x,t) = R(x,0)\exp(-Kx^n t) \text{ for } m = n \quad (2-1)$$

$$R(x,t) \neq R(x,0)\exp(-(\mu Kx^n t)^\nu) \text{ for } m \neq n \quad (2-2)$$

여기서,  $K$ 는 분쇄속도상수,  $\mu$ 와  $\nu$ 는  $m/n$ 에 의하여 정해지는 실험상수이며,  $m = n$  일 경우는 1로 된다.  $R(x,t)$ 는 누적 체상분포이다.

$$R(x,t) \neq R(x,0)\exp(-K'x^{n'} t^\nu) \text{ for } m \neq n \quad (3)$$

여기서,  $K' = (\mu K)^\nu$ 이며,  $n' = n\nu$ 이다. 분쇄속도상수  $K'$ 와 지수  $n'$ ,  $\nu$ 를 얻기 위하여 식(3)을 다음과 같이 변환하고, 먼저 입도분포의 실험치를 식(4-1)에 따라 회귀분석하여 지수  $n'$ 를 구하고, 다시 식(4-2)에 따라 회귀분석하여 속도상수  $K'$ 와 지수  $\nu$ 를 구하였다. 입도분포의 회귀분석은 역분쇄가 거의 일어나지 않는 분쇄시간(여기서는 120 min) 범위 내에 한하였다.

$$\ln \left[ -\ln \frac{R(x,t)}{R(x,0)} \right] = \ln K' t^\nu + n' \ln x \quad (4-1)$$

$$\ln K' t^\nu = \ln K' + \nu \ln t \quad (4-2)$$

분쇄속도상수  $K'$ 와 지수  $n'$ 과  $\nu$ 는 식 (4-1)과 (4-2)에서 입도분포의 실험결과의 회귀분석에 의해 얻어진다. 처음에, 지수  $n'$ 와  $\ln(K' t^\nu)$ 가 식 (4-1)을 사용하여 회귀분석 한 것으로부터 얻어졌다. 다음에, 속도상수  $K'$ 와 멱지수  $\nu$ 는 식 (4-2)를 사용한 회귀분석 이후로부터 얻어졌다. 그 점에서  $K'$ 의 차원은  $\mu m^{-n'} \cdot h^\nu$ 이다.

## 결과 및 고찰

그림 2에는 700 rpm의 회전속도에서 각종 시료에 대한 입도분포를 나타내었다. 분쇄시간이 증가할수록 입도분포의 주된 봉우리가 작은 쪽으로 이동하는 전형적인 분쇄 후의 입자크기가 작아지는 거동을 나타내고 있다. 분쇄시간이 증가할수록 작은 분쇄산물의 생성뿐만 아니라 굵은 입자의 감소에 따른 좁은 분포를 나타내고 있다. 원료입자들의 입도분포는 매우 넓고, 가는 입자 쪽 봉우리는 약 1  $\mu\text{m}$  이하에, 큰입자 쪽 봉우리는 10  $\mu\text{m}$  근처에 보이는, 산업체에서 사용되는 분체입자들의 일반적인 입도분포를

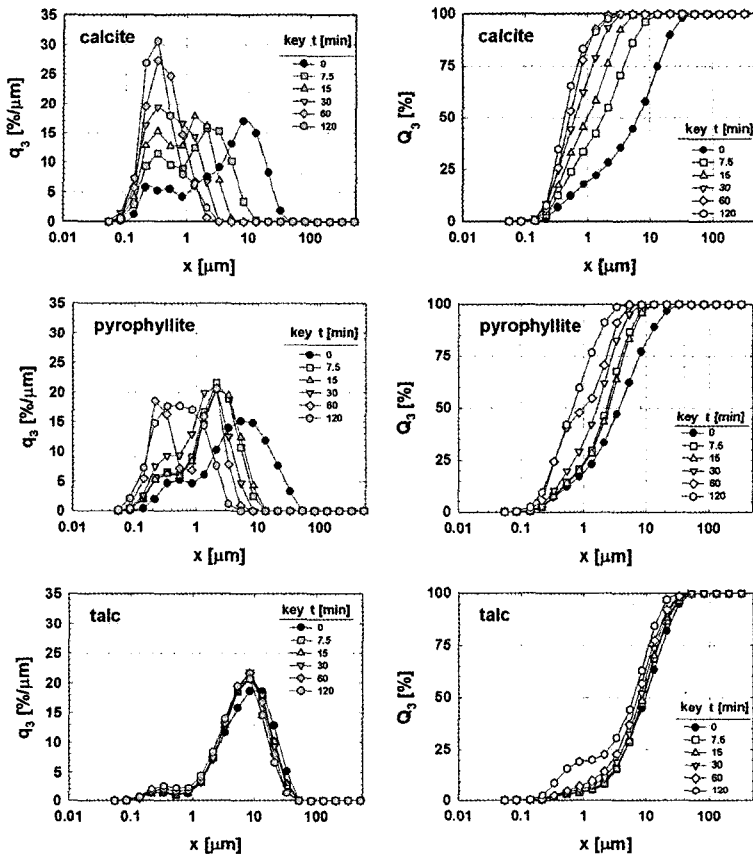


Fig. 2. Cumulative particle size distribution of feed and ground products under experimental conditions on each sample (rotation speed = 700 rpm).

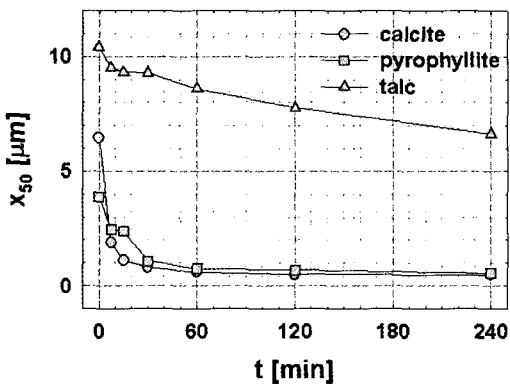


Fig. 3. Median diameter showing the changes in particle sizes with the lapse of grinding time for each sample.

가지는 이봉형(bimodal)의 분포를 나타내고 있다. 분쇄시간이 증가함에 따라 7.5 min에서 30

min 사이에서 이봉형(bimodal) 분포에서 가는 입자 쪽의 봉우리와 큰 입자 쪽의 봉우리의 입자크기 차가 점점 좁혀지며, 가는 입자 쪽의 봉우리가 높아지고, 큰 입자 쪽의 봉우리는 점차로 낮아져 사라지고 있다. 분쇄시간이 충분히 경과한 후 즉, 60 min 이상에서는 큰 입자 쪽의 봉우리는 사라지고, 분쇄산물의 입도분포가 점차로 좁아지며 단봉형(monomodal)의 분포를 나타낸다. 단, 활석의 경우는 본 실험 범위(분쇄시간 120 min) 내에서는 분쇄가 빨리 이루어지지 않은 것을 나타내고 있다.

분쇄속도상수  $K'$ 와 맥지수  $\nu$ 는 식(4-1)과 (4-2)의 회귀분석에 의해 얻어질 수 있다. 결과는 각각의 통계적인 계산의 결정계수  $R^2$ 과 함께 표 4에 요약되어 있다. 표 4에서 보인 회귀분석의 같은 절차를 이용해서 분쇄속도식에서 계수의 값을 얻기 위한 일련의 회귀분석이 수

**Table 4.** Summary of parameters  $n'$ ,  $K'$  and  $\nu$  of grinding rate equation for test materials by stirred ball mill

Exp. cond.	t [min]	$Kt^\nu$ [ $\mu\text{m}^{-n}$ ]	$\ln(Kt^\nu)$ [ $\mu\text{m}^{-n}$ ]	$n'$ [-]	$R^2$ [%]	$K'$ [-]	Regression output		
							$\ln K'$ [ $t^\nu \cdot \mu\text{m}^{-n}$ ]	$\nu$ [-]	$R^2$ [%]
Calcite	7.5	0.0781	-2.5496	1.096	99.41	0.0078	-4.8585	1.093	99.20
	15	0.1764	-1.7350	1.026	99.43				
	30	0.2898	-1.2386	1.226	99.29				
	60	0.6098	-0.4946	1.289	99.27				
mean				1.159					
Pyrophyllite	7.5	0.0627	-2.7696	0.973	98.17	0.0225	-3.7956	0.456	98.15
	15	0.0723	-2.6265	1.297	99.93				
	30	0.1020	-2.2828	1.312	99.88				
	60	0.1475	-1.9139	1.254	99.79				
mean				1.209					
Talc	7.5	0.0067	-5.0045	1.240	99.64	0.0002	-8.3932	1.1530	85.63
	15	0.0069	-4.9777	1.314	99.62				
	30	0.0072	-4.9335	1.457	99.86				
	60	0.0266	-3.6272	1.162	99.72				
mean				1.293					

**Table 5.** Comparison on results of particle size,  $x_{10}$ ,  $x_{50}$  and  $x_{90}$  of particle size distribution measured on each experimental sample

sample \ time [min]	calcite			pyrophyllite			talc		
	$x_{10}$	$x_{50}$	$x_{90}$	$x_{10}$	$x_{50}$	$x_{90}$	$x_{10}$	$x_{50}$	$x_{90}$
0	0.46	6.49	20.96	0.47	3.91	14.87	2.34	10.30	28.95
7.5	0.32	1.89	6.73	0.42	2.47	6.32	2.55	9.52	25.27
15	0.28	1.10	3.38	0.25	2.38	4.50	2.48	9.33	25.03
30	0.28	0.81	2.43	0.26	1.08	3.47	2.44	9.30	23.92
60	0.25	0.58	1.60	0.25	0.75	2.54	1.97	8.61	22.08
120	0.26	0.50	1.24	0.23	0.70	2.15	1.39	7.77	20.68

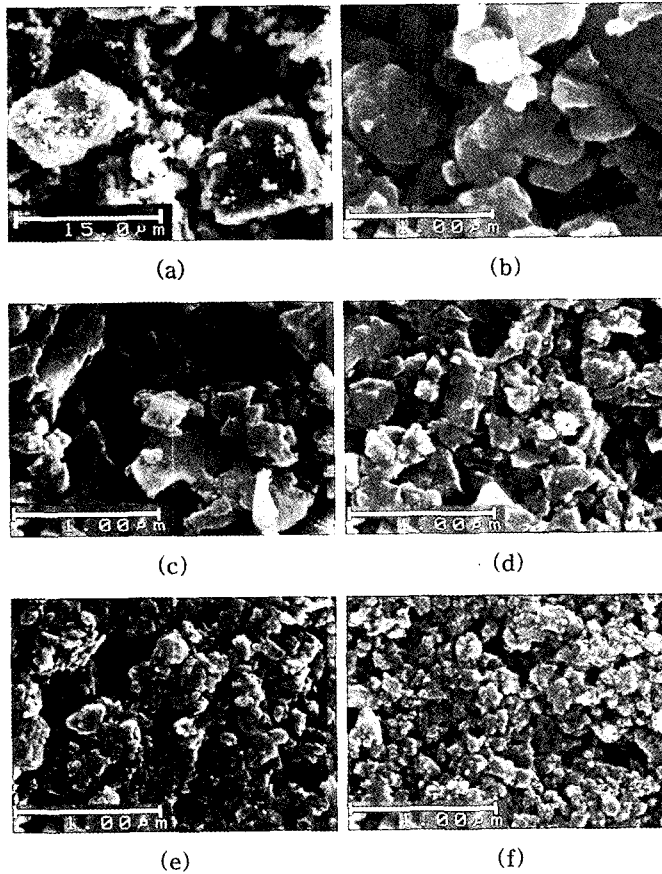
행되어졌고, 각각의 시료에 대해 모든 결과가 각 통계적인 계산의 결정계수  $R^2$ 과 함께 요약 되어졌다.

표 5에는 각 시료에 대해서 10% 입자크기, 50% 중위경, 90% 입자크기를 나타내었으며, 그림 3에는 각 시료별로 중위경의 변화를 도시하였다. 입도분포의 결과를 통해 분쇄가 되어가는 시간에 따른 변화를 알 수 있다면, 중위경의 변화를 통해 보다 정량적인 분쇄 거동을 파악 할 수 있고, 여기서 특정한 구간의 입자크기를 통해 분쇄가 되어가는 과정을 관찰해 보면, 역시

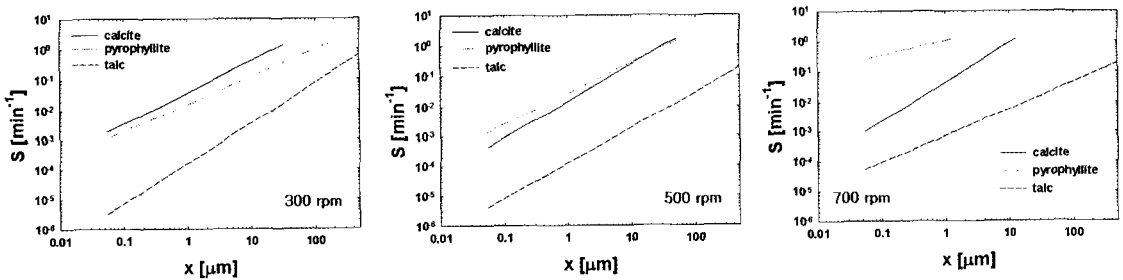
활석의 경우 분쇄가 되어지는 속도가 늦어지는 것을 알 수 있다.

또한, 그림 4에는 방해석의 분쇄 시간에 따른 전자현미경 사진을 나타내었다. 분쇄시간이 증가함에 따라 입자크기가 대체적으로 감소하는 것을 쉽게 알 수 있었다. 일반적으로 분쇄 시간이 증가할수록 최적의 조건을 경과하면, 재 응집이 일어나는 역분쇄 현상이 보이거나 본 연구의 실험범위 내에서는 재응집이 일어나지 않는 것을 알 수 있었다.

그림 5에 각각의 시료에 대한 선택함수 그래



**Fig. 4.** Scanning electron microscopy (SEM) images showing the changes in particle sizes with the lapse of grinding time: (a)  $t = 0$ ; (b)  $t = 7.5$  min.; (c)  $t = 15$  min.; (d)  $t = 30$  min.; (e)  $t = 60$  min.; (f)  $t = 120$  min. (rotation speed = 700 rpm)



**Fig. 5.** Variation of specific rate of breakage versus particle size on various samples for experimental conditions.

프를 회전속도에 따라 나타내었다. 양 대수 그래프에서 입자크기에 대한 선택함수의 값은 본 실험 범위 내에서는 완전한 선형으로 나타났다. 선택함수는 파괴의 비속도를 의미하기도 하는

데, 입자크기가 클수록 그 값이 큰 것을 확인할 수 있었으며, 때로는 입자 크기가 매우 큰 경우 선택함수의 값이 감소하기도 하지만, 본 실험의 시료크기에는 그런 현상은 나타나지 않



았다. 또한, 시료의 특성이나, 밀의 조건 또는 실험조건에 따라 각각 그 값이 차이나는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 분쇄장치 즉 밀 내에서 분쇄특성은 분쇄매체의 충돌횟수 및 충돌에너지의 강도 등에 의해서 결정된다. 충돌횟수는 분쇄장치의 움직임과 분쇄매체의 접촉점 수에 의해서, 충돌에너지의 강도는 분쇄매체의 질량 및 분쇄장치의 움직임에 의해서 결정된다. 같은 질량의 분쇄매체를 이용하였을 때는 보다가 작은 분쇄매체일수록 접촉점수가 증가함에 따라 충돌횟수가 증가하여 분쇄가 빠르게 진행되지만, 충돌에너지는 감소한다고 생각할 수 있다. 전형적인 선택함수의 분포는 분쇄매체의 크기가 일정할 경우 입자의 크기가 증가할수록 커지다가 일정수준 이상 입도가 증가하면 오히려 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 작은 입자들은 작은 충돌에너지에 의해서도 효과적으로 분쇄가 이루어지지만, 큰 입자들은 가해지는 충돌에너지 중에서 입자의 강도를 넘어서는 일부의 충격에 의해서만 분쇄가 되기 때문이라 생각할 수 있다(조희찬, 2002). 하지만, 본 실험들에서는 시료자체가 미분인 경우와 매체의 질량과 크기가 큰 경우의 실험이었기 때문에 선택함수의 값이 감소하는 경향은 나타나지 않았다.

본 실험 범위 내에서는 대체적으로 방해석과 납석의 분쇄가 빨리 이루어지는 것을 알 수 있었고, 활석은 나머지 두 시료에 비해 분쇄가 느리게 이루어지는 것을 그림상으로 확인할 수 있었다. 방해석의 경우는 탄산염광물이며 삼방정계인 능면체의 결정을 잘 나타내고 모든 결정면에 평행한 벽개가 탁월하게 잘 발달되는 성질을 가지고 있기 때문에 분쇄가 다른 광물에 비해 용이하게 잘 되는 것으로 설명할 수 있다. 납석의 주 구성광물인 엽납석과 활석은 방해석과는 다르게 층상규산염광물에 속하고 있다. 이 엽납석과 활석은 모두 층상규산염광물 중에서도 사면체층 2개와 팔면체층 1개로 구성된 2:1 층상구조형에 속하고 있고 층간이 비어 있는 형태의 같은 구조를 하고 있다. 따라서 분쇄에 따른 결과도 유사하게 나올 것으로 예상하였으나, 활석이 납석에 비해 분쇄가 느린 결과가 나타났다. 이것은 사용한 재료 자체의 세밀한 특성이나 불순물 등의 차이에 의할 수도 있으나, 전술한 출발 재료의 성질로 보아 이러

한 결과의 차이를 모두 설명하기는 다소 어려울 것으로 보인다. 엽납석과 활석은 공히 2:1 층상구조형에 속하지만, 팔면체층의 구조에서는 엽납석은 2팔면체형이고, 활석은 3팔면체형으로 다르게 되어 있다. 엽납석의 2팔면체층에는 Al이 양이온으로 구성되면서 양이온사이트의 1/3이 빈공간으로 남게 되는 구조를 보이고 있다. 그러나 활석의 3팔면체층에는 Mg가 모든 양이온사이트를 채우게 되므로 빈공간이 없는 안정된 구조를 이루게 된다. 이러한 점에서 팔면체층의 구조에 빈공간 사이트를 가진 엽납석이 분쇄에 의한 분리가 잘 이루어지게 된 것으로 사료된다. 이 두 광물이 층상구조이고 층간이 비어 있기 때문에 분쇄에 의해 판상으로 분리되는 것은 유사하게 이루어 질 것이지만, 팔면체층의 구조 차이에 의하여 층(판)에 수직 방향에서의 파괴가 다르게 발생하게 되어 이러한 결과가 나타난 것으로 설명할 수 있다. 그리고 본 실험 결과에서는 모든 광물재료에서 교반속도가 빨라지면 빨라질수록 분쇄도 빨리 진행되는 것을 알 수 있었다. 이것은 역시 분쇄에 대한 에너지가 증가할수록 분쇄가 더 잘 진행되는 것으로 볼 수 있다. 그러나 앞서 언급되었듯이 파쇄 입자간의 응집현상을 포함하여 재료에 따라 어떤 한계점이 있는 것으로 생각되지만, 이에 대해서는 다른 관점에서 연구가 진행되어야 할 것이다. 뿐만 아니라, 실험적인 측면에서 고찰해 보면, 활석은 다른 두 시료에 비하여 초기 입도가 크기 때문에 1 mm 크기의 분쇄매체에 의하여 외력이 충분하게 항복점이 이를 때까지 가해지지 못하거나 동일한 슬러리 농도라고 하여도 활석 자체 표면의 윤활도로 인하여 분쇄가 잘 이루어지지 않았을 것으로 생각된다. 이는 추후 실험 조건을 변화시키면 보다 분쇄능력을 향상시킬 수 있을 것이 기대된다.

## 결 론

대표적인 무기물질인 방해석, 납석 그리고 활석 분말을 사용하여, 교반볼밀에서 초미분쇄를 행하였다. 여기서 얻어진 분쇄산물의 입도분포와 중위경을 관찰하여 분쇄 특성을 고찰하였다. 같은 실험조건(700 rpm 회전속도, 240 min 분쇄 시)에서 방해석의 경우 원시료의 중위경이 6.49  $\mu\text{m}$ 에서 0.47  $\mu\text{m}$ 로, 납석의 경우 3.91  $\mu\text{m}$

에서 1.14  $\mu\text{m}$ 까지 입자크기가 크게 작아졌으나, 활석의 경우 10.30  $\mu\text{m}$ 에서 6.67  $\mu\text{m}$ 까지만 작아져서 많은 변화를 보이지 않았다. 뿐만 아니라 입도분포 결과에 의거해 분쇄속도론을 적용시켜 비분쇄속도 함수인 선택함수를 각종 실험 조건별로 대비하여 분쇄 특성을 고찰하였다. 본 실험에서는 대체적으로 방해석과 납석이 분쇄가 빨리 이루어지는 것을 알 수 있었고, 활석은 나머지 두 시료에 비해 분쇄가 느리게 이루어지는 것을 확인 할 수 있었다. 방해석의 경우는 탄산염광물로 능면체의 결정을 잘 나타내고 여러 방향의 벽개가 탁월하게 발달되는 성질로 분쇄가 잘 이루어지는 것으로 설명할 수 있다. 그러나 납석에 비하여 활석이 더 늦게 분쇄가 이루어지는 것은 같은 층상규산염 광물이지만, 팔면체층의 구조 차이에 의한 것으로 해석된다. 이와 같이 광물의 결정구조적 특성에 따라 분쇄에 대한 결과도 다르게 나타났다. 또한, 활석은 다른 두 시료에 비하여 초기 입도가 굵기 때문에 1 mm 크기의 분쇄매체에 의하여 외력이 충분하게 항복점이 이를 때까지 가해지지 못하거나 동일한 슬러리 농도라고 하여도 활석 자체 표면의 윤활도로 인하여 분쇄가 잘 이루어지지 않았을 것으로 생각된다. 이는 추후 실험 조건을 변화시키면 보다 분쇄능력을 향상시킬 수 있을 것이 기대된다.

사 사

본 연구를 수행하는데 많은 조언을 해주신 전 부산대학교 분체공학협동과정 전공주임 최우식 교수님께 진심으로 감사드립니다.

기호

- B( $\gamma, x$ ): Breakage function of grinding [-]
- c : Empirical constant [-]
- D(x,t) : Cumulative under size of particle [-]
- $d_B$  : Grinding ball diameter [mm]
- J : Ball filling ratio [-]
- K : Grinding rate constant [ $\text{min}^{-1}$ ]
- m, n : Empirical constant [-]
- $n'$  : =  $n\nu$  [-]
- $q_3$  : Frequency percent under particle size [%/ $\mu\text{m}$ ]
- $Q_3$  : Cumulative percent under particle size [%]
- R(x,t) : Cumulative over size of particle [-]

- S(x,t) : Selection function of grinding [ $\text{min}^{-1}$ ]
- x : Particle diameter [ $\mu\text{m}$ ]
- $x_{10}$  : 10% particle diameter based on weight [ $\mu\text{m}$ ]
- $x_{50}$  : Median diameter based on weight [ $\mu\text{m}$ ]
- $x_{90}$  : 90% particle diameter based on weight [ $\mu\text{m}$ ]
- $\gamma$  : Empirical constant [-]
- $\mu$  : Empirical constant [-]

참 고 문 헌

곽은옥 (2002) 건식분쇄에 의한 친수성 활석분말의 제조와 그 제제 적용에 관한 연구. 부산대 석사학위논문, 7-44p.

심철호 (1986) 볼밀에 의한 국산 고령토의 분쇄기구. 중앙대 박사학위논문, 3-5p.

이민용 (1991) 볼밀에 의한 활석의 분쇄속도 및 수학적 모델에 관한 연구. 한양대 박사학위논문, 1-11p.

정수현 (1998) 교반형 볼 밀에 의한 규석의 건식분쇄 특성 연구. 강원대 석사학위논문, 6-17p.

조희찬 (2002) 분쇄에 의한 초미분체의 제조, 제16회 분체공학하계워크샵-미립자 특성제어 및 평가기술 (IV), 54-64

최우식 (2000) 매체교반형 미분쇄기에 의한 무기분말의 초미분쇄 기구와 분쇄장 표면개질에 관한 연구, 한국과학기술원 핵심전문연구 결과 보고서, 4-8p.

최희규, 최우식 (2002) 매체교반형 미분쇄기에 의한 무기분말의 초미분쇄 기구에 관한 연구. 화학공학, 제40권, 4호, 498-506p.

최희규 (2004) 媒體型 攪拌粉碎機에 의한 無機粉末의 超微粉碎機構에 關한 研究. 부산대학교 박사학위논문, 64-111p.

Jimbo G. (1992) Chemical engineering analysis of fine grinding phenomenon and process, J. of Chem. Eng. Jpn. 25(2), 117-127.

Reid K.J. (1965) A solution to the batch grinding equation, Chemical Engineering Science, 20, 953-963.

Austin L.G., shoji K. and Bell D. (1982), Rate equations for non-linear breakage in mill due to material effects, Powder Technology, 31, 127-133.

Cho, Heechan (1990), Investigation of the grinding of coal and mineral mixtures in a batch ball race mill", Thesis of Penn. State Univ. 4-13p.

Cho, H., Yildirim, K. and Austin, L. G. (1998), The conversion of sedigraph size distribution to equivalent sub-sieve screen size distribution, Powder Technology, 95, 109-117.

Choi, W.S. (1998), Grinding rate improvement using composite balls in an ultra-fine grinding mill.

- Kinetic analysis of grinding”, *Powder Technol.*, 100, 78.
- Choi W.S., Chung H.Y., Yoon B.R. and Kim S.S. (2001), Applications of grinding kinetics analysis to fine grinding characteristics of some inorganic materials using a composite grinding media by planetary ball mill. *Powder Technology*, 115, 209-214.
- Hogg, R. and Cho, H. (2000), A review of breakage behavior in fine grinding by stirred-media mill, *KONA*, 18, 9-19.
- Kanda, K., Sano, S. and Yashima, S. (1986), A consideration of grinding limit based on fracture mechanics, *Powder Technology*, 48, 263-267.
- Kano J., Saeki, S. Saito, F. Tanjo, M. and Yamazaki, S. (2000), Application of dry grinding to reduction in transformation temperature of aluminum hydroxides”, *Int. J. of Mineral Proc.*, 60, 91-100.
- Kapur, P.C. (1996), Role of dispersants in kinetics and energetics of stirred ball mill grinding”, *Int. J. of Mineral Proc.* 47, 141-152.
- Kapur, P.C., Pande, D. and Fuerstenau (1997), D.W., Analysis of single-particle breakage by impact grinding, *Int. J. of Mineral Proc.* 49 223-236.
- 神田良照, 下平起市, 小竹直哉, 安部保志 (1998), 振動ミル粉碎速度に関する実験的 検討 -feed粒子径, 媒体径の影響, 粉体工学会誌, 35(1), 12-19.
- 齊藤文良 (2001) 粉碎・分級と表面改質, エヌジ-ティ-, 53p.
- 田中達夫 (1980) ‘粉体プロセス入門’, 工学図書株式会社, 182-193p.
- 八嶋三郎 (1975) ‘粉碎と粉体物性’, 培風館, 150p.
- [www.wangpyo.co.kr](http://www.wangpyo.co.kr)
- [www.kigam.re.kr](http://www.kigam.re.kr)

---

2007년 6월 11일 원고접수, 2007년 6월 26일 게재승인.