

## 비선형 분쇄반응의 분쇄공정 모사

조희찬, 김정윤  
서울대학교 지구환경시스템공학부

## Grinding simulation of non-linear breakage kinetics

Heechan Cho, Jeongyun Kim  
School of Civil, Urban & Geosystem Engineering, Seoul National University

## 서론

분쇄공정의 수학적 모델은 식 (1)과 같은 분쇄율(Specific rates of breakage)과 분쇄분포(Primary breakage distribution)의 두 가지 함수를 이용한 물질수지 공식에 기초하고 있다.(Reid[1], Austin et al.[2])

$$\frac{dw_i(t)}{dt} = -S_i w_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} S_j b_{ij} w_j(t) \quad , \quad n \geq i \geq j \geq 1 \quad (1)$$

여기서,  $w_i(t)$ 는 시간  $t$ 에 남아있는 입도  $i$ 입자의 비율이며  $S_i$ 는 입도  $i$ 입자의 분쇄율,  $b_{ij}$ 는 입도  $j$ 입자가 부서져서 생성된 분포 중 입도  $i$ 입자의 비율인 분쇄분포를 나타낸다. 식 (1)은 화학 반응의 개념을 도입하여 발전된 것으로서, 입자의 분쇄반응을 1차반응을 따르는 것으로 가정한 것이다. 실제 많은 연구에서 분쇄반응은 1차반응으로 표현될 수 있음이 확인되고 있으나, 일부 분쇄율이 시간에 따라 변화하는 비선형적인 분쇄반응이 보고되고 있다.

Austin 등[2]에 의하면 이러한 비선형적 분쇄 반응은 크게 두 가지 요인에 의해 나타난다. 첫째는 환경적 요인(environmental effects)으로써 분쇄가 진행됨에 따라 분쇄기 내의 환경, 예를 들면 분쇄물의 입도분포 및 슬러리 내 유동학적 특성 등이 변하면서 분쇄율이 증가 또는 감소되는 것이다. 또 다른 하나는 분쇄물의 재질적 요인(material effects)으로써 이는 주로 분쇄물이 균질하지 않은 상태일 때, 즉 두 가지 이상의 다른 특성을 갖는 광물이 혼합되어 이루어진 시료를 분쇄할 때 자주 발생한다.

이에 더해 최근 Tavares와 King[3]에 의해 다른 형태의 비선형 유발 요인이 알려졌는데, 바로 충격 누적에 의한 입자 강도의 감소(progressively weakening)이다. 분쇄기 내 입자는 분쇄 공정을 거치는 동안 부숩지 않더라도 일정량의 충격을 계속해서 받게 되는데 이러한 충격이 입자 내에 누적되면서 어느 시점에서 분쇄율의 증가를 유발하게 된다. 이러한 비선형적 분쇄 반응은 실험적으로 그 요인을 규명하기가 어려울 뿐만 아니라 모델에 적용시키는 작업은 매우 어렵다.

본 연구는 이러한 비선형적 분쇄 반응에 대하여 모델 기법을 개발하고 그 결과를 실제 실험자료와 비교함으로써 모델의 적용성을 검토하였다.

## 비선형 분쇄 공정에서의 분쇄율

분쇄 시간에 따라 분쇄율이 변하는 비선형 분쇄 공정을 모델링하는 방법은 다음과 같이 크게 세 가지 경우로 나눌 수 있다.

Case 1. 모든 입자들의 분쇄율이 분쇄 시간에 따라 일률적으로 증가한다.

Case 2. 일부 조립 입자에서만 분쇄율이 입자의 분쇄 시간에 따라 증가한다.

Case 3. 점진적인 강도 저하: 모든 입자에서 분쇄 시간에 따라 분쇄율이 증가하되, 새로 생성된 입자는 생성된 시점부터 분쇄 시간이 시작되는 것으로 간주한다.

Case 1의 경우는 "false time concept"(Austin et al.[2])으로써 선형 분쇄 모델을

유지하되 분쇄시간을 실제 분쇄시간  $t$ 가 아닌 가상의 분쇄 시간  $\theta$ 로 대체하는 것이다. 이때의 분쇄율 및 분쇄분포는 식 (2) 및 (3)을 통해 구할 수 있으며 식에 이용된 5가지 변수들은 실험을 통해 구할 수 있다.(Austin et al.[2])

$$S_i = a \left( \frac{x_i}{x_0} \right)^\alpha \quad (2)$$

$$B_{ij} = \phi \left( \frac{x_{i-1}}{x_j} \right)^\gamma + (1 - \phi) \left( \frac{x_{i-1}}{x_j} \right)^\beta \quad (3)$$

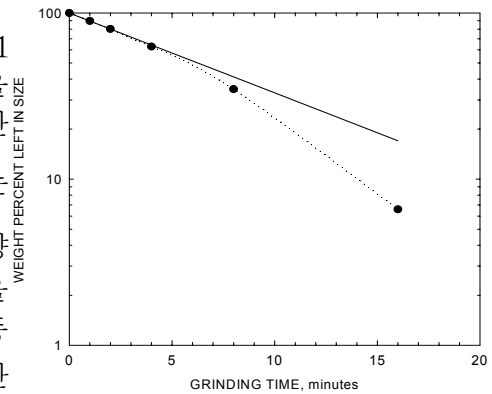
Case 2와 Case 3의 경우는 분쇄율이 시간에 따른 함수인  $S(t)$ 로써 표현된다. 식 (1)은 입도 1입자의 경우  $S_1$ 이 일정하다고 할 때 다음과 같이 표현된다.

$$\log \frac{w_1(t)}{w_1(0)} = - \frac{S_1 t}{2.303}$$

이 경우 first order plot에서  $\log \frac{w_1(t)}{w_1(0)}$ 는 시간에 대해 직선으로 표시된다. 그러나 Fig. 1에 나타난 바와 같이 실제 공정에서는 이 직선을 벗어나는 경우가 매우 빈번히 발생한다. 이러한 경우를 비선형 분쇄라 하는데 이때  $\log \frac{w_1(t)}{w_1(0)}$ 는 분쇄시간  $t$  이외에도 입자의 강도인  $S_1$ 에도 영향을 받게 된다. 따라서 비선형 분쇄에서의 분쇄율을 구하기 위해서는 분쇄시간  $t$ 와 강도  $S_i$ 를 동시에 고려하여  $S_i t$ 라는 독립변수를 이용해야 한다. 따라서 Fig. 1에 나타난 것과 같은 실제 분쇄율 곡선은 식 (4)와 같은 형태로 표현될 수 있다.

$$S_i(t) = S_i \left[ 1 + \left( \frac{S_i t}{k} \right)^\lambda \right], \quad \lambda > 1 \quad (4)$$

여기서  $S_i$ 는 선형으로 나타나는 영역에서의 초기 분쇄율로써 식 (2)를 이용하여 구할 수 있으며  $k$ 와  $\lambda$ 는 보정 변수이다.



### 비선형 분쇄 공정에서의 유한미분법의 적용

분쇄율 함수를 시간에 따른 함수  $S(t)$ 라 하고 Batch 분쇄에서 물질수지 공식에 유한미분법을 적용시키면 짧은 시간  $\Delta t$ 에 대해 식 (5)와 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{[w_i(t + \Delta t) - w_i(t)]}{\Delta t} = -S_i(t)w_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij}S_j(t)w_j(t) \quad (5)$$

총 분쇄 시간  $t$ 를  $\Delta t$ 로 나누어  $l$ 개의 시간 단계를 만들고  $t_1 = \Delta t$ ,  $t_2 = 2\Delta t$ ,  $t_3 = 3\Delta t$ , ...,  $t_l = l\Delta t$ 라 할 때, 시간  $t$ 에서의 입도  $i$ 입자의 양은 초기 투입량 중 시간  $t$ 까지 남아서 분쇄율  $S_i(t)$ 를 갖게 된 양,  $t_1$  시점에서 생성되어 시간  $t$ 까지 남아  $S_i(t - \Delta t)$ 의 분쇄율을 갖는 양,  $t_2$  시점에서 생성되어 시간  $t$ 까지 남아  $S_i(t - 2\Delta t)$ 의 분쇄율을 갖는 양, ..., 시간  $t$ 에 생성되어  $S_i(0)$ 의 분쇄율을 갖는 양을 합한 값이 된다. 시간  $t_m$ 에 생성된 입도  $i$ 입자중 시간  $t_i$ 까지 부서지지 않고 남은 양을  $w_{i,m}(t)$ 라 하고 시간  $t_{l-m-1}$ 에서의 분쇄율을  $S_i(t_{l-m-1})$ 라 하면 식 (5)에 의해 각 시간 step에서의 물질 수지는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\text{removed} = S_i(t_{l-m-1})w_{i,m}(l-1)\Delta t \quad (6a)$$

$$\text{remaining} = w_{i,m}(l) = [1 - S_i(t_{l-m-1})\Delta t]w_{i,m}(l-1) \quad , \quad 0 \leq m < l \quad (6b)$$

created over time step  $l-1$  to  $l$ , from all larger size, all shorter times

$$w_{i,m}(l) = \sum_{k=0}^{l-1} \sum_{\substack{j=1 \\ i>1}}^{i-1} b_{ij} S_i(t_{l-m-1}) w_{j,k}(l-1) \Delta t \quad , \quad m = l \quad (6c)$$

이 식들은 초기 분쇄물의 입도분포  $w_{i,0}(0)$ 과 함께  $i=1$ ,  $l=1$ 부터 차례대로 풀어나갈 수 있으며 시간  $t_l$ 에서의 최종 분쇄산물의 입도분포는 식 (7)과 같이 표현할 수 있다.

$$w_i(l) = w_{i,i}(l) + \sum_{m=0}^{l-1} w_{i,m}(l) \quad (7)$$

### Model simulations

설정된 모델을 검증하기 위해서 기존의 실험자료를 이용하여 분쇄 simulation을 수행하였다. Simulation에 이용된 실험 조건은 Table 1과 같다.

실험자료를 이용하여 first order plot을 도시한 후 이를 토대로 각 입도에 대한 초기 분쇄율값 및 비선형 분쇄에서의 상수인  $k$ 값과  $\lambda$ 값을 구하였다. 그리고 구해진 분쇄율값을 이용하여 식 (2)에 사용된 분쇄율 상수값인  $a$ 값과  $\alpha$ 값을 구하였다. 또한 분쇄 초기 시간의 분쇄산물의 입도분포를 이용하여 분쇄분포를 구할 때 이용되는 분쇄분포상수  $\phi$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ 값을 구하였다. 구해진 각 값들은 Table 2에 나타내었다.

Sample	material		Quartz		
	size(mm)		1.19x0.84, 0.60x0.42, 0.30x0.21		
Mill	type	ceramic ball mill	Media	type	ceramic ball
	diameter(cm)	26.7		diameter(cm)	3.2
	length(cm)	20.3		loading	30% of mill volume
	volume(L)	12.4		weight(g)	9150
solid loading			100% interstitial filling		
solid weight(g)			1760		

S value	Size(mm)	value
	1.19x0.84	0.152
	0.60x0.42	0.084
	0.30x0.21	0.047

S parameters		B parameters	
$a(\text{min}^{-1})$	0.130	$\phi$	0.50
$\alpha$	0.85	$\gamma$	1.1
$k$	2.2	$\beta$	5.0
$\lambda$	1.2		

Table 1과 Table 2의 자료를 이용하여 실제 분쇄 자료와 simulation 자료를 비교하였으며 그 결과를 그래프로 도시하였다. Fig. 2는 선형 분쇄를 가정하였을 때의 결과이며 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5는 각 비선형 분쇄 Case에 대한 결과이다. Case 2의 경우에는 3개의 짧은 입도 구간에서만 분쇄율 증가가 나타난다고 가정한 결과이다. 선형 분쇄의 경우에는 실제보다 분쇄가 적게 일어났음을 확인할 수 있으며 “false time concept”의 경우 실제와 상당히 근접하여 나타났으나 긴 분쇄시간에 대해서 잘 일치하지 않는 것을 알 수 있다. Fig. 4의 경우에는 짧은 입도 3구간에 포함된 양이 거의 사라진 이후에는 잘 맞지 않는 것을 알 수 있으며 Fig. 5의 Case 3의 경우에는 실제 자료와 거의 일치하는 것을

확인할 수 있다.

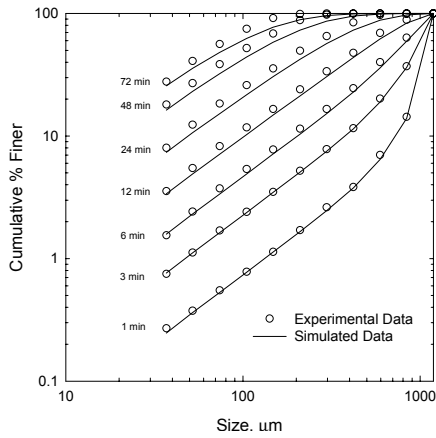


Fig. 2. First order breakage kinetics.

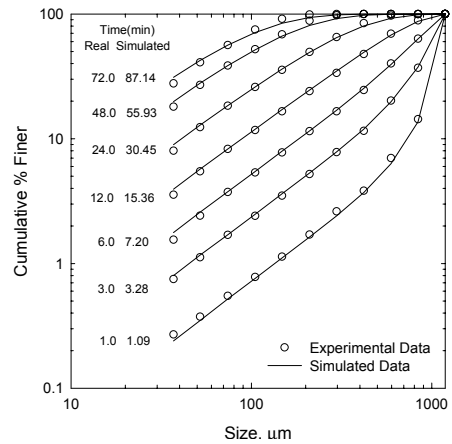


Fig. 3. False time concept.

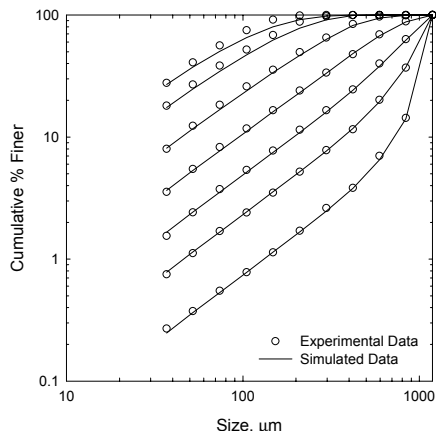


Fig. 4. Acceleration for top 3 size interval.

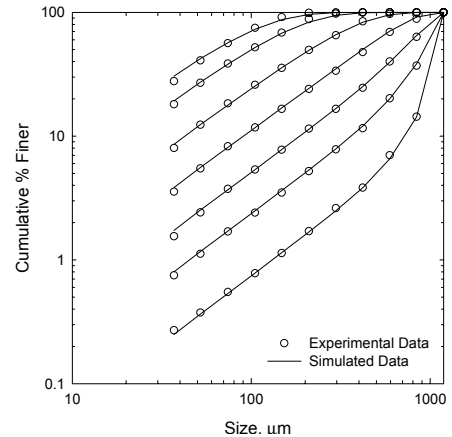


Fig. 5. Progressively weakening.

**결론**

선형 분쇄가 일어나지 않는 분쇄 공정에 대한 모델링 작업을 수행하였다. 모델링은 모든 입도에 대해서 일률적으로 분쇄율이 증가하는 경우(Case 1), 일부 굵은 입도에 대해서만 분쇄율이 증가하는 경우(Case 2), 반복 충격에 의해 점진적으로 분쇄율이 증가하는 경우(Case 3)의 세가지 경우에 대해 수행되었으며 Case 2와 Case 3에 대해서는 유한미분법을 이용하여 분쇄산물의 입도분포를 산출하였다. 그 결과 Case 3 모델이 실제 자료를 가장 잘 모사하여 수립된 모델의 적용성을 확인하였다.

**참고문헌**

1. Reid, K.J.: Chem. Eng. Sci., 20, 953(1965)
2. Austin, L.G., Klimpel. R.R. and Luckie, P.T.: "Process Engineering of Size Reduction: Ball Milling", SME-AIME, New York, NY(1984)
3. Tavares, L.M. and King, R.P.: Powder Technol., In press