

매체교반형 미분쇄기에 의한 무기분말의 초미분쇄기구에 관한 연구 (11) :
분쇄한계에 미치는 분쇄조제 영향

최희규*, 하종학, 최우식¹
부산대학교 제약학과¹, 대학원 학과간 분체공학협동과정
(dr50986@chollian.net*)

The Ultra-fine Grinding Mechanism of Inorganic Powders in a Grinding Media
Agitated Mill (11) : Comparative Study of Grinding Kinetics for Ball Mill

Hee Kyu Choi*, Jong Hak Ha, Woo Sik Choi¹
Dept. of Pharm. Manuf., Interdisciplinary Program in Powder Technology Graduate
School¹, Pusan National University
(dr50986@chollian.net*)

서론

최근 Nano Technology 시대를 맞이하여, 초미입자들에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 더욱이 Top-down 프로세스에서 분체의 나노입자화에 관한 연구도 많은 연구자들에 의해 행해지고 있다. 이전의 연구에서 서브미크론 영역에서 분산제를 사용하여 분쇄효율을 높이는 연구와 분쇄속도상수를 고찰하는 속도론적 관점에서의 연구를 행한 바 있다. 본 연구에서는 습식공정으로 매체형 교반밀을 이용, 각종 분산제를 사용하여 무기분말의 나노입자화에 관한 연구를 수행하였다.

이전의 연구에서 Bernhart 등[1]은 교반볼밀에서 분쇄조제를 사용하여 슬러리 특성에 관한 연구를 행하였으며, Paramasivam 등[2]은 건식 분쇄실험에 있어서 액체 분쇄조제의 물리적 특성에 관한 효과를 검토하였고, 다양한 분쇄시간에서의 밀 조건에 따른 입도분포에 대한 분쇄조제의 영향을 찾아내었다. Mosquet 등[3]은 polyethylene oxides 조제를 사용하여 광물의 표면에서 사슬모양으로 흡착되어 작용하는 분쇄조제의 기능을 연구하였고, Byron 등[4]은 고 이온성 슬러리에 분쇄조제를 투입하여 안정화에 관한 연구를 하였다. 또한, Zheng 등[5]은 석회석의 교반볼밀을 사용한 분쇄에서 첨가제의 효과를 연구하여, 분쇄조제가 표면에너지를 감소시킨다는 것과 슬러리 유동을 좋게 한다는 두 가지 메커니즘을 고찰하였다. 그리고, 저자 등은 이전의 연구[6]에서 교반볼밀에서 고농도 슬러리의 분쇄에 대한 분쇄효율향상을 위한 첨가제 사용에 관해 연구한 바 있다.

따라서, 분쇄한계에 도전하기 위한 한 방편의 일환으로 시료의 농도와 분산제의 농도를 변화시켜, 이전의 장치와 동일한 분쇄 장치에서 실험한 결과 분산제를 사용하지 않았을 때 보다 훨씬 작은 입경 즉, 수백 nanometer 크기의 쇄성물을 얻을 수 있었으며, 분쇄법을 통하여 수십 nm의 중위경을 얻을 수 있을 가능성을 제시하고자 한다.

실험장치 및 방법

분쇄실험장치는 이전의 실험[7]에서 사용되었던 분쇄장치와 동일하게 사용하였으며, 분쇄조제로는 NaHMP(Sodium Hexametaphosphate, $(\text{NaPO}_3)_6$)와 SMA(Stylen Maleic anhydride)를 사용하였다.

분쇄실험 시, 분쇄실 내의 온도와 pH를 측정하여 입도와의 관계를 비교검토 하였으며, 회분식으로 샘플링을 할 경우 달라질 수 있는 분쇄 분위기를 검토하기 위하여, 샘플링을 하지 않는 실험을 병행하였으며, 분산제의 투입시기에 따른 분쇄특성을 고찰하기 위하여, 분산제 투입시기를 달리하는 실험도 행하였다.

각각의 실험 조건과 실험방법에 대해서는 표 1에 상세하게 나타내었다.

실험결과 및 고찰

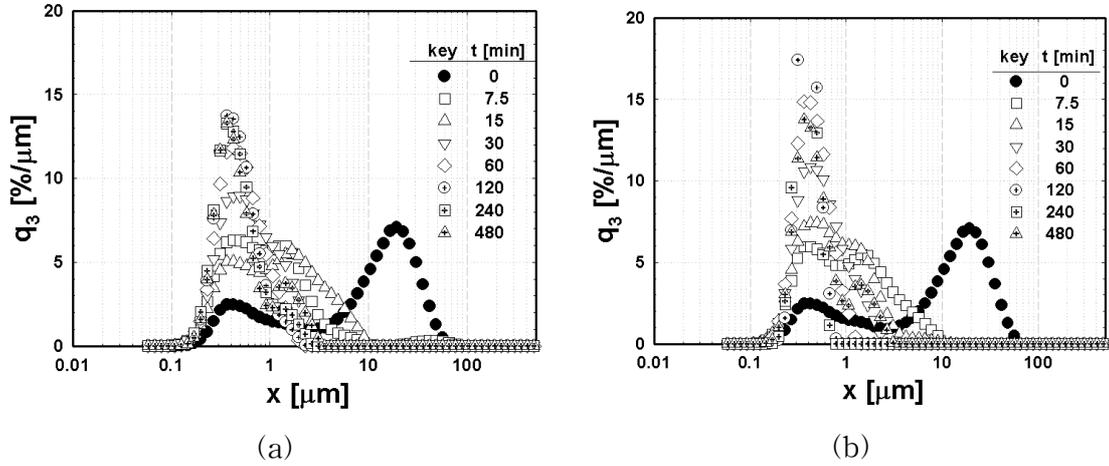


Fig. 1 The particle size distribution of feed and ground products for experimental conditions (sample : calcite, rotation speed=700 rpm, ball filling ratio=0.7 [-], ball size=1.0 mm, slurry concentration=15 wt%, (a) without aids, (b) using aids (NaHMP, 2.0 wt%))

그림 1 (a)와 (b)에 분쇄조제를 사용하였을 경우와 사용하지 않았을 경우의 입도분포를 나타낸다. 분쇄조제를 사용하였을 때 현저하게 작아진 입도분포를 관찰할 수 있었으며, 분포의 폭도 매우 작아진 것을 알 수 있다. 이는 일반적으로 분쇄조제를 사용하였을 경우 관찰 할 수 있는 실험결과로, 분쇄조제를 사용하였을 경우 알려진 바와 같이 분쇄조제의 투입으로 인하여 쇄료의 표면에서 표면에너지를 저하시켜, 입자들의 균열을 촉진하고, 분쇄조제분자가 입자 균열사이에 들어가 켜기 역할을 하거나, 입자끼리의 응집을 방

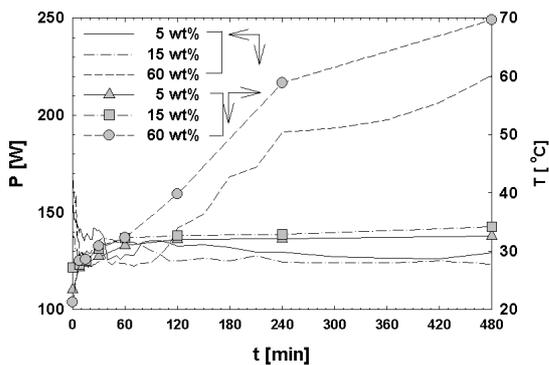


Fig. 2 The grinding power value and temperature for grinding time. (experimental conditions : n=700 rpm, J=0.7 [-], d_B=1.0 mm, C_s=15 wt%)

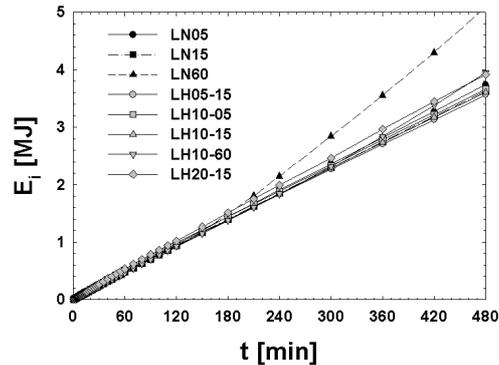


Fig. 3 The relationship between grinding consumption energy and grinding time for each experimental conditions.

지하여 분산을 좋게 하고 이에 따라 분쇄의 진행이 쉽게 이루어진 결과라고 생각된다. 하지만, 이는 밀의 조작조건에 따라, 최적의 분쇄조제 투입량이라든지, 분쇄조제의 투입시기 등이 달라 질 것으로 생각되는 바 보다 면밀한 검토가 필요할 것으로 사료된다.

그림 2는 분쇄시간에 따라 변화하는 투입된 동력 값과 슬러리의 온도를 나타내었다. 각 실험조건에 따라 시간별로 투입되는 동력의 양이 현저하게 다른 것을 알 수 있으며, 슬러리의 온도가 높아질수록 투입되는 동력의 양이 많아지는 것을 알 수 있다. 이는 슬러리가 일정 온도 이상 올라가면서 수분이 증발하여, 볼의 움직임과 슬러리의 유동성이 현저하게 나빠져 많은 동력이 드는 것으로 생각된다. 따라서, 이 경우 분쇄가 잘 되지 않는 결과를 나타낸다.

그림 3은 분쇄시간에 따른 비소비에너지의 양을 나타내었다. 분쇄시간이 길어질수록 증가하는 에너지 소비량이 분쇄조제를 사용한 경우 사용하지 않았을 때보다 에너지 소비량이 적은 것을 알 수 있다. 이는 분쇄조제가 분쇄효율을 높인다는 이전의 실험결과[6]와도 잘 일치한다는 것을 알 수 있다.

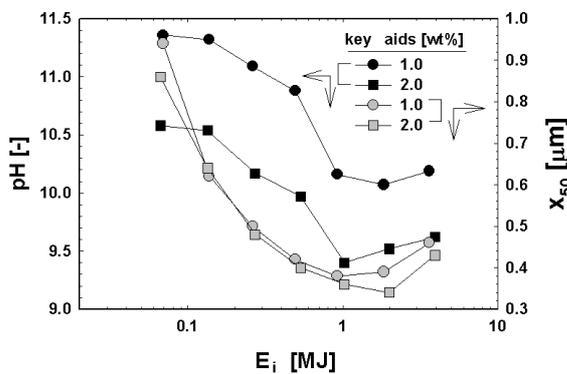


Fig. 4 The pH value and median diameter for specific consumption energy. (experimental conditions : n=700 rpm, J=0.7 [-], $d_B=1.0$ mm, $C_s=15$ wt%)

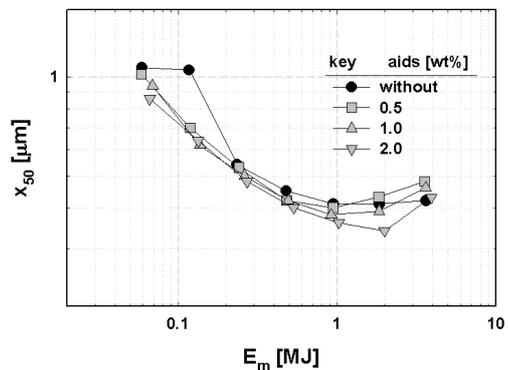


Fig. 5 The relationship between median diameter and specific consumption energy for experimental conditions : n=700 rpm, J=0.7 [-], $d_B=1.0$ mm, $C_s=15$ wt%

그림 4는 분쇄시간이 증가됨에 따라 즉, 투입된 비소비에너지의 증가에 따라 변화하는 pH의 값과 중위경을 각 실험 조건 별로 나타내었다. pH값이 감소함에 따라 중위경도 감소하는 경향을 나타내고 있다. 하지만, 앞으로 다른 시료와 분쇄조제 등을 사용하여 보다 정확한 데이터의 확보가 필요할 것으로 사료된다.

그림 5는 비소비에너지의 증가에 따라 변화하는 중위경의 값을 각 실험 조건별로 나타내었다. 분쇄조제를 투입하였을 경우 중위경이 현저하게 작아지는 것을 확인 할 수 있었고, 분쇄시간이 증가할수록 재 응집되어 다시 커지는 경향을 나타내었다. 이 후의 실험 과제로서 재응집을 막을 수 있는 분쇄조제의 투입시기나, 조제량의 변화 등을 면밀히 검토하여야 할 것이다.

결론

교반 볼 밀에서 방해석 분말을 사용하여, 이전의 실험 방법과 동일한 상태에서 분쇄조제를 투입하여 분쇄한계에 도전하는 연구를 행하였다.

분쇄조제를 사용하여 분쇄를 행한 경우 수 백 nm의 중위경을 얻을 수 있어 분쇄 조제를 사용하지 않았을 때 보다 현저하게 작은 입자경을 얻을 수 있었으며, 분쇄가 진행되어 가는 과정에서 슬러리의 pH와 온도 등이 입자경과의 상관성이 있음을 알 수 있었다. 앞으로 수십 nm의 입자경을 얻을 수 있는 연구의 가능성을 제시하였다.

참고문헌

- [1] Bernhart, C., Reinsdh, E. and Husemann, K., The influence of suspension properties on ultra-fine grinding in stirred ball mills, *Powder Technol.*, **105**, 357 (1999).
- [2] Paramasivam, R. and Vedaraman, R., Effect of physical properties of liquid additives on dry grinding, *Powder Technol.*, **70**, 43 (1992).
- [3] Mosquet, M., Chevalier, Y. and Percec, P.L., Functional polyethylene oxides as dispersing agents, *New J. Chem.*, **21**, 143 (1997).
- [4] Byron J. P. and Dinesh O. S., Stabilization of high ionic strength slurries using the synergistic effect of a mixed surfactant system, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **223**, 102 (2000).
- [5] Zheng, J., Colin C., Harris, P. and Somasundaran, The effect of additive on stirred media milling of limestone, *Powder Technol.*, **91**, 173 (1997).
- [6] Choi, H.K., and Choi, W.S., The Ultra-fine Grinding Mechanism of Inorganic Powders in a Stirred Ball Mill, *HWAHAK KONGHAK*, **40**(4), 498 (2002).
- [7] Choi, H.K., and Choi, W.S., The Ultra-fine Grinding Mechanism of Inorganic Powders in a Stirred Ball Mill - The Effect of Grinding Aids, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(3) 554 (2003)

Table 1. The Summary of experimental condition and methods

Experimental Conditions					
<ul style="list-style-type: none"> • Feed : calcite S500, • n = 700 [rpm], • J = 0.7 [-] • d_B = alumina, -1.48/+0.84, • grinding time : ~480 min 					
Experimental Methods					
Aids used	C _{aids} [wt%]	C _s [wt%]	The methods of using grinding aids		
			From start & sampling	From start & sampling X	After 120 min & sampling X
without	0 wt%	60	○		
		15	○		
		5	○		
NaHMP	0.5 wt%	60			
		15	○		
		5			
	1.0 wt%	60	○		
		15	○	○	○
		5	○		
2.0 wt%	60				
	15	○	○	○	
	5				
SMA	0.5 wt%	60			
		15	○		
		5			
	1.0 wt%	60	○		
		15	○	○	○
		5	○		
	2.0 wt%	60			
		15	○	○	○
		5			