

규석의 미분쇄에 따른 메카노케미칼 효과 분석

Mechanochemical Effects for Fine Grinding of Quartzite

신 회영, 양 정일, *박 재구
한국자원연구소, *한양대학교

1. 서론

산업계에서의 각종 무기원료는 미립의 분체상태에서 처리공정을 거치게 된다. 미립분체의 제조방법으로는 기계적 외력에 의한 분쇄법과 화학적 합성법으로 대별된다. 분쇄법은 대량처리가 가능하며 혼합, 입자의 표면성질 조절 등의 기능을 갖는 이점이 있다. 분쇄공정은 입자의 크기를 줄일 뿐 아니라 결정구조를 교란(disturbance)시키게 된다. 결정구조의 교란은 입자의 활성도(activity)에 직접 영향을 미치게 되므로 그 변화를 파악하는 것은 매우 중요하다. 한편, 메카노케미칼 효과는 기계적 외력에 의한 입자의 물성 변화를 총칭하며, 미립자일수록 그 효과는 증대하게 된다. 본 연구에서는 규석의 유성밀 분쇄를 통하여 분쇄산물의 메카노케미칼 변화를 검토하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1 시료

실험에서 사용한 시료는 전북 장수군 계내면에 위치한 페그마타이트질 규석을 대상으로 하였다. 본 암층내에는 석영맥과 페그마타이트맥이 관입되어 있어 맥주변부의 백운암내에는 각섬석 등 스키아 광물이 관찰되기도 하였으며, 실험에서는 SiO_2 99.8%이상의 정제 산물을 분쇄실험에 이용하였다.

2.2 실험 방법

본 실험에 사용한 분쇄기는 유성 밀을 사용하였으며, 밀 본체의 공전속도를 400rpm으로 고정하였다. 또한 볼 미디어는 직경 3mm의 지르코니아 볼을 사용하였으며, 이때 볼 충전율은 $J=0.45$, 시료의 충전율은 $U=0.3, 0.6, 1.0, 1.4$ 로 각각 하였다. 입자밀도는 Gas Pycnometer를 사용하여 측정하였다. 전자현미경을 이용하여 입자의 크기 및 형상을 관찰하였다. 입도측정은 광회절 입도측정기(측정범위 : $0.03 \sim 700\mu\text{m}$)를 이용하였으며, 비표면적은 질소가스 흡착법으로 측정하였다. 또한 시료의 X선 회절분석 및 IR Spectrometer를 이용한 입자표면의 Si-O^- stretching band의 변화를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 입자형상 및 밀도

Figs. 1~4는 분쇄전후의 석영입자의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 분쇄전 원시료의 경우 괴상으로 각진 모양을 나타내고 있으나, 분쇄시간 $t=32$ 분 이후부터는 입도의 감소와 함께 입자형상이 구형에 가까워짐을 볼 수 있다. 특히 $t=128$ 분 이후부터는 장시간 외력의 작용에 의한 강한 응집체를 형성함이 관찰되었다. **Fig. 5**는 분쇄시간에 따른 분쇄산물의 밀도 변화를 나타낸 것이다. 입자밀도가 분쇄시간에 따라 감소하는 것으로 보아, 입자의 결정구조에 변화가 일어나고 있는 것을 예상할 수 있다. 이때 원광시료의 밀도는 2.68g/cm^3 인데 비하여, $t=2048$ 분의 경우 분쇄산물의 밀도는 2.48g/cm^3 로 크게 감소하였다. 이러한 밀도변화는 분쇄에 따른 결정구조의 결합 및 입자표면의 무정형화로 인한 것으로 사료된다.

3.2 비표면적 변화

Fig.5로부터 분쇄산물의 비표면적 변화를 알 수 있다. 또한 **Fig.6**은 분쇄산물의 평균입도 d_{50} 을 나타낸 것이다. 분쇄초기에는 산물의 비표면적이 증가하나 일정시간(약 $t=500$ 분) 이후부터는 오히려 감소함을 알 수 있다. 이는 장시간 분쇄에 따른 미립의 일차입자(primary particles)가 생성됨과 동시에 이 들에 의한 강한 응집체가 형성되었음을 시사하고 있다. 이로부터 본 실험의 경우 분쇄평형은 약 $t=500$ 분 전후에 이루어짐을 알 수 있다.

3.3 입자표면의 구조

Fig.7은 원료 및 분쇄시료의 X선회절선을 나타낸 것이다. 분쇄시간이 경과함에 따라 실리카 결정의 회절강도가 낮아지며 회절피크의 폭 또한 상대적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 분쇄에 따른 기계적 외력에 의하여 입자의 결정구조가 교란되었음을 시사한다. 특히 $t=2048$ 분의 경우, 회절곡선은 거의 편평한 것으로 나타나, 장시간 분쇄에 따른 입자표면의 결정구조가 크게 변화한 것으로 판단된다. 이러한 사실은 분쇄산물의 입자표면에는 단순한 스트레인 에너지의 축적이외에 결정의 구조적인 변화가 발생하였음을 시사한다. 한편 **Fig. 8**은 석영미립자의 IR패턴을 보여주는 것으로서 Si-O⁻ 구간에서의 stretching band 변형양상($800\sim 1200\text{cm}^{-1}$) 및 -OH 구간에서의 탈착양상($3400\sim 3600\text{cm}^{-1}$)이 두드러짐을 알 수 있었다.

4. 결론

유성 밀에 의한 규석의 미분쇄 산물에 대한 메카노케미컬 특성을 검토하였다. 분쇄시료의 SEM사진, X선회절선, 밀도, 적외선분석 및 비표면적의 변화로부터 입자의 결정구조의 변화를 확인 할 수 있었다. 향후, 무정형화도(degree of amorphization)를 포함한 결정구조의 변화에 대한 정량적인 평가가 이루어져야 한다고 생각한다.

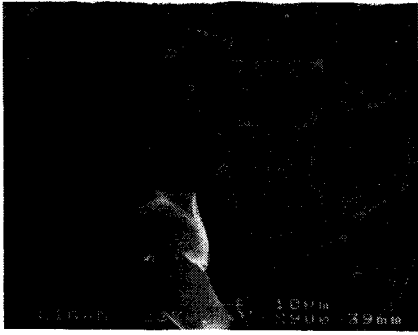


Fig. 1 원광입자의 SEM 사진

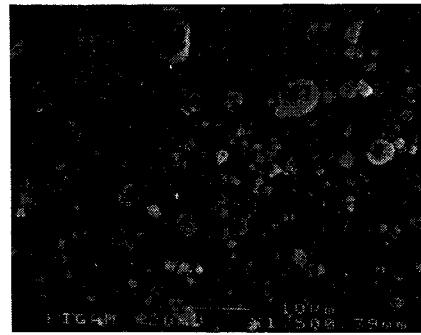


Fig. 2 입자의 SEM 사진 (t=32분)

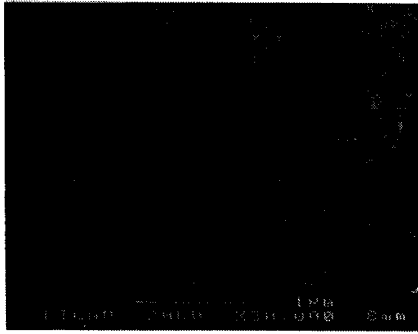


Fig. 3 입자의 SEM 사진 (t=512분)

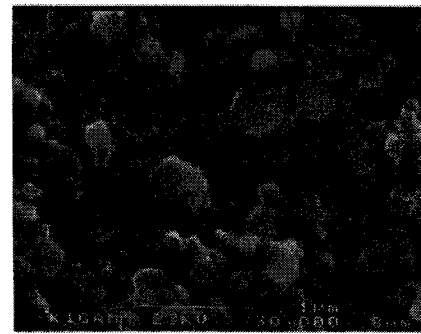


Fig. 4 입자의 SEM 사진 (t=2048분)

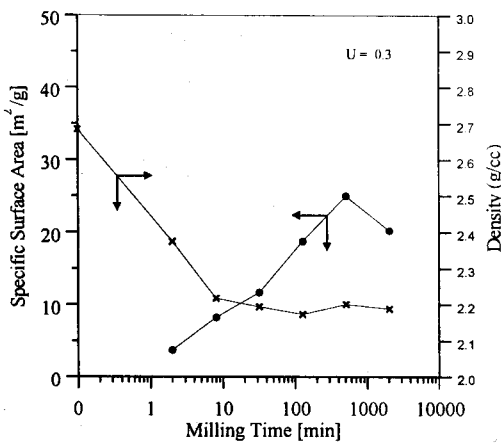


Fig. 5 분쇄시간에 따른 비표면적 및 밀도 변화

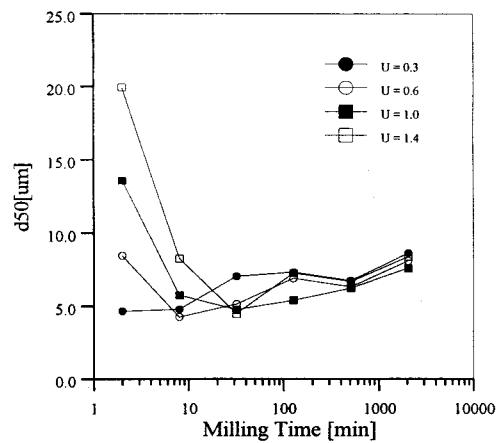


Fig. 6 분쇄시간에 따른 d50의 변화

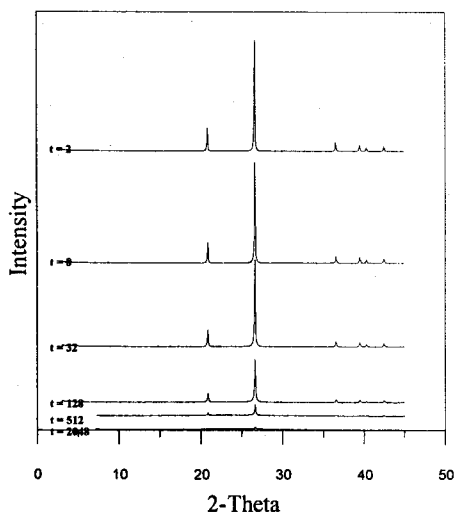


Fig. 7 분쇄시간에 따른 XRD 변화(U=0.3)

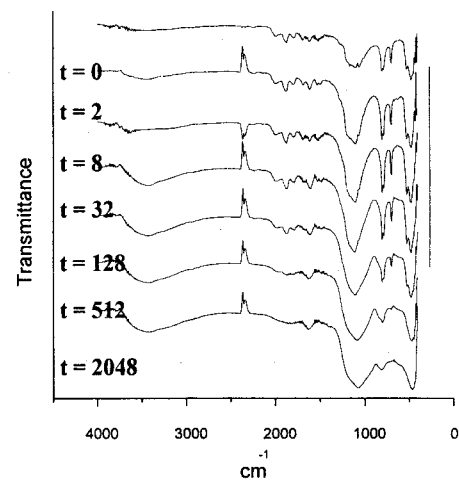


Fig. 8 분쇄시간에 따른 IR 변화(U=0.3)