Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 23, No. 4, pp. 35 ~ 40, 1986

Ball Mill분쇄에 의한 고령토의 미분성분 생성과정의 해석 I

심철호 • 김상필 • 서태수*
중앙대학교 화학공학과
*한국화학연구소 무기화학부
(1986년 5월 31일 접수)

Analysis of Production Process of Fine Size Fraction of Korean Kaolin by Ball Mill Grinding I

Chul-Ho Shim, Sang-Phil Kim and Tae-Soo Suh*
Dept. of Chem. Eng., Chungang University
*Dept. of Inorganic Chemistry, KRICT
(Received May 31, 1986)

ABSTRACT

The production process of a fine size fraction of Korean kaolin by ball milling is studied in this paper, by analyzing the size distribution of products with the Rosin-Rammler formular and the rate process of cumulative size fractions with Alyavdin-Chujyo's formular. The size distribution is found to be divided in three regions, a coarser part influenced by feed size, an intermediate part, where the size distribution shows a clear straight line relationship on Rosin-Rammler chart, and the finest part with the ultimate limit of fineness by ball milling. Alyavdin-Chujyo's relationship is found to be valid over a very wide range of milling conditions. For different feed sizes the Alyavdin-Chujyo's relationship gives a group of straight lines with a common intersection point which can be defined as the limiting point of the persistent component region.

1. 서 론

최근 Fine Ceramics를 중심으로 하는 신소재 개발과 아울러, submicron입자의 제조를 목적으로 하는 미분쇄 기술이 주목되고, 그에 따른 새로운 분쇄기의 개발 및 이용도 추진되고 있으나, 실제로는 대부분의 경우 여전히 ball mill이 많이 사용되고 있는 것이 현상이다.

Ball mill은 또한 ball을 매체로 하는 각종 분쇄기중 가장 전형적인 것이고, 현재까지 방대한 실험연구에 의한 data집적이 진척되어 왔으며, 미분쇄 기구(mechanism)를 해명함에 있어서 매우 중요하다. 그러나, 건식 ball mill의 분쇄한계 근방까지의 미분쇄, 특히 submicron 단위의 미분말 생성에 관한 계통적 연구는 전혀 시행되어 있지 않고 거의 미지상태에 있다.

본 연구는, ball mill에 의한 국산 고령토의 미분쇄 기구를 밝히기 위하여, 분쇄 생성물의 입도분포 해석 및 그 생성속도의 속도론적 고찰을 행함으로서, 미분쇄 기구의 해명에 이바지함을 목적으로 한다.

2. 실험장치 및 방법

분쇄기는 실험실용 ball mill (pot mill ; pot의 내용적

Table 1. Size Distribution of White Kaolin from Sancheong District - SWC ($D_{p50} = 59.5\,\mu m$).

micro meter	192	128	96	64	48	32	24	16	12	6	3	1
cumulative undersize percentage	79.1	75.7	65.7	51.9	45.2	34.7	29.2	25.1	20.7	13.8	8.3	2.8

0.9 *l*, 내부길이 11cm, 안지름 10cm)을 이용하고, 분쇄매체로서 직경 10mm의 ceramic ball을 사용하였다. 출발원료는 경남 산청지역에서 산출되고 있는 백색 저품위 고령토(SWC)로서, 그 입도분포를 Table 1에 나타낸다. 피분쇄물 시료는, 고령토 원광을 30분간 해쇄한 후 체분리법(sieve analysis)에 의하여 선별·채취한 3종이며, 원칙적으로 297 μm, 149 μm, 105 μm sieve 통과분을 각각 피분쇄물 시료로 사용하였다. 피분쇄물 시료의 입도분포를 Fig. 1에 나타낸다. 또한

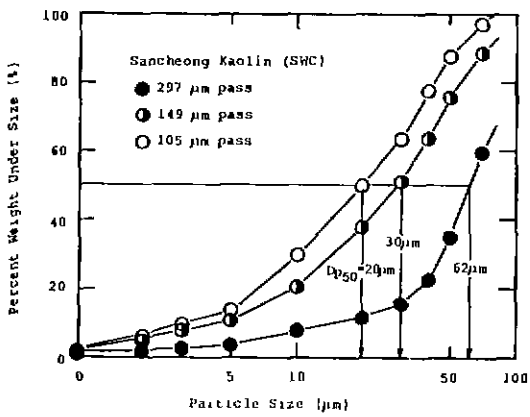

Fig. 1. Particle size distribution of feed on Semi-Log paper.

분쇄조건으로서 시료 장입량 40 vol.%, ball 충진량 30 vol.%, mill 회전수 80 rpm을 선정했다.

분쇄시간은 5분, 10분, 30분, 60분, 120분, 180분, 300분, 480분, 600분 간격으로 취하고, 분쇄가 비교적 빠른 단계에서는 sampling 때문에 일단 mill을 정지시켜, 시료를 전량 mill 밖으로 끄집어낸 후 2분할법 (chute riffling)에 의하여 입도를 측정했다.

입도분포 측정에 있어서, 고령토 원광은 laser 광회절식 입도분포 측정장치(CILAS사제 granulométre 715)를 이용하고, 피분쇄물 시료 및 분쇄 생성물은 Sedi-Graph 입도분석기(micromeritics 사제)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분쇄 생성물의 입도분포

Ball mill 분쇄에서는 생성물의 입도분포가 다음의 Rosin-Rammler 분포법칙(Appendix 참조)

$$R = 100 \exp\left[- b D_p^n \right] \qquad (1)$$

에 비교적 잘 따름이 인정되어 있으므로, 실험결과를 이 분포법칙의 도면(소위 Rosin-Rammler chart)상에 plot하여 고찰하기로 했다. Eq.(1)에서, R은 적산잔유율, D_p는 입자경, b는 입자경에 관계되는 정수, n은 입도분포의 정도(sharpness)에 관계되는 정수이다.

분쇄 생성물의 입도분포의 대표적인 예를 Fig. 2에 나타낸다. 이 그림 및 다음에 나타내는 분포도의 중앙부분, 즉 1 μm ~ 50 μm범위에서 양호한 직선성이 인정되고, Eq.(1)의 관계가 성립함을 확인했다. 또한 이 직선부분은 거의 평행이고, n값은 0.85 ~ 0.95사이에서 거의 일정하였다.

한편, 이 직선관계는 1 μm이하 및 50 μm 이상에서 벗어나, 1 μm이하에서는 급구배로 감소하고 하한치의 존재를 예상시키지만, 이 구간에서는 분쇄 생성물의 양이 적고 또한 입도측정상의 문제(SediGraph 분석기의 입도측정범위 ; 0.1 ~ 105 μm)도 있기 때문에 Rosin-Rammler 도면상에서 직선으로 나타낼 수 있을지는 판단하기 어렵다. 또한 Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼,

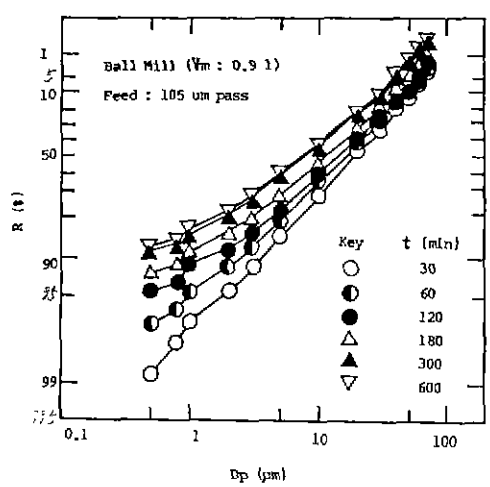

Fig. 2. Size distribution of ball mill product on Rosin-Rammler diagram.

분쇄는 300분 분쇄에서 일정한 입도분포에 달한 후 분쇄는 그다지 진행되지 않고, 300분 근방에서 거의 한계 입도분포에 달하고 있다. 이때 0.5 μm이하의 미분성분은 10%이하였으며, 이 부분의 곡선으로부터 판단할 것 같으면 0.02 μm이하의 입도성분은 제로로 나타나고 있다. 또한, 이 값도 mill의 직경이나 ball의 종류에 의하여 영향을 받지 않을 것으로 생각되므로[1], 건식 ball mill에 의한 고령토 분쇄에서는 50%평균입자경 약 8 μm, 0.02 μm이하 0%가 한계 입도분포로 추정된다. 그리고, 1 μm이하의 소위 submicron 단위의 미분은 15%에서 한계치에 달하고 있다.

50 μm 이상의 조분역에서는 분포선은 재차직선으로부터 벗어나지만, 이 경우는 Fig. 3에서 알 수 있는 바

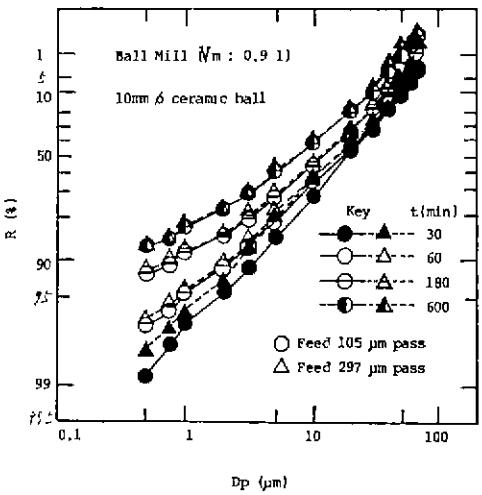

Fig. 3. The effect of feed size on the size distribution of ground product.

와 같이, 그 이탈양상은 공급 입자경의 영향을 받고있다. 즉 공급 입자경이 작은 경우, 입도분포는 보다 미분측으로 벗어나는 경향이 있다.

또한 이 공급 입자경의 영향은 50 μm이하의 두가지 입도 성분역에서는 거의 볼 수 없고, 30분의 경우가 예외적으로 어느 정도 공급 입자경의 영향을 받아 공급 입자경이 작을수록 입도분포는 미분측으로 벗어나지만, 60분 후에는 어느 경우에 있어서나 공급 입자경이 큰 분쇄 생성물과 일치하고 있다.

이와 같이, 고령토의 ball mill 분쇄 생성물의 입도분포는 세가지 성분, 즉 각각을 공급 입자경의 영향을 받는 조분역과, Rosin-Rammler 분포법칙에 잘 따르는 50 μm~1 μm의 중간역과, 그 이하에서 급속히 한계입자경에 접근하는 초미분역으로 구분할 수가 있으나, 이것은 Heywood[2]가 지적하고 Jimbo[3]가 또한 그 중요성을 강조한 분포의 2성분성의 존재를 재확인한 것으로 생각된다.

3.2 미분쇄 과정의 속도론적 검토

이상, 분쇄결과를 Rosin-Rammler 분포법칙의 도면상에 plot 하여 분쇄 생성물의 입도분포를 관찰해 왔다. 끝으로, 분쇄조작에 있어서 대단히 중요한 분쇄속도론에 관하여 약간의 고찰을 행해본다.

미분쇄 과정의 속도론적 관계에 있어서는 수많은 연구가 진행되어 왔고[4-5,6,7,8] 또한 몇가지 model이 제시되고 있으나, 본 연구에서는 광범위한 입도범위에 있어서 그 적용성이 널리 인정되고 있는 Alyavdin-Chujyo식을 이용하여 실험결과를 정리해 봤다.

Ball mill 분쇄의 경우, 분쇄시간 t와 어느 지정한 입자경에 있어서의 잔유 누적치 percent R간에는, 다음의 Alyavdin-Chujyo식이 널리 적용되고 있다[4,8,9].

$$R = 100 \exp\left[-kt^{m}\right] \quad \cdots\cdots (2)$$

여기서는 재현성이 높은 입도분포 측정장치를 이용하여, 1 μm까지의 미분역에 대해서도 Eq.(2)의 적용성을 검토했다. 그 결과의 수폐를 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에 나타낸다.

어느 경우에서나 분쇄초기부터 수백분 분쇄동안 Eq.(2)의 관계는 대단히 넓은 범위에 걸쳐서, 1 μm 잔유누적치에 이르기까지 성립하고 있다. 또한 Eq.(2)중의 m값은 각 분쇄마다 대체로 일정하였고(Fig. 7), 따라서 R-t 관계는 거의 평행이다.

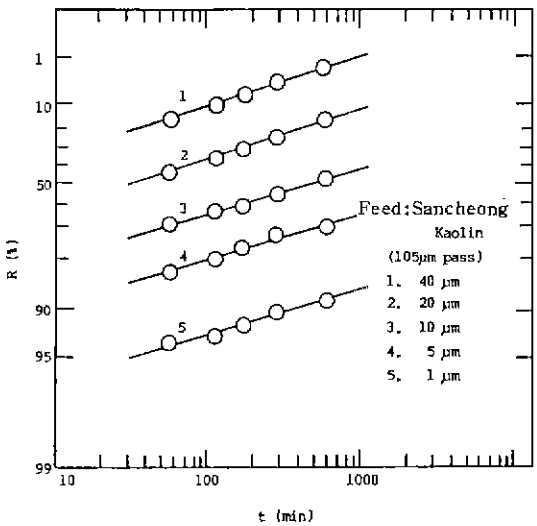

Fig. 4. Weight percent oversize R versus grinding time t for constant size X (ball mill, ceramic ball 10 mm ϕ).

공급 입자경이 달라도 Eq.(2)의 관계는 성립하지만, 입자경에 따라 m값은 다르다. 즉 동일한 분쇄조건에서 입자경이 다른 수종의 원료를 분쇄하면, 구배가 다른 수종의 평행선을 얻을 수 있으나, 이들 선은 Jimbo의 연구[3,4]에서도 관찰할 수 있는 것처럼 한 점으로 집속한다. Fig. 6에서는 두개의 직선을 교점으로 하여, 이 집속점을 구해서 나타내고 있다. 즉 Fig. 6

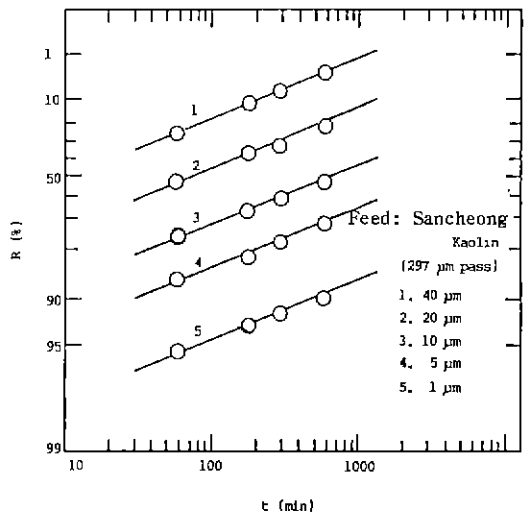

Fig. 5. Weight percent oversize R versus grinding time t for constant size X (ball mill, ceramic ball $10mm\phi$).

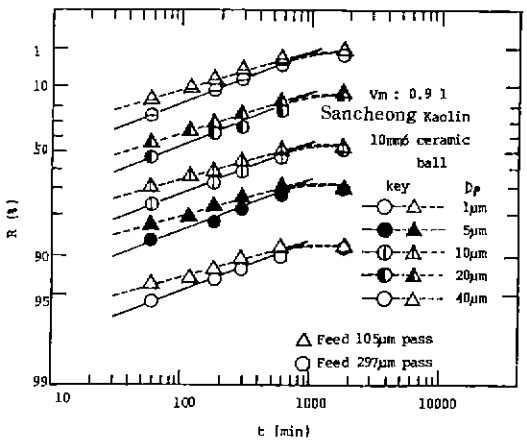

Fig. 6. The relationship between cumulative oversize percentage R and grinding time t with different feed size.

과 같이, 공급 입자경이 다른 Eq.(2)의 관계는 상이한 구배를 가지는 2종의 평행선군이 되고, 일련의 교점을 얻게 된다.

이와 같은 공급 입자경의 영향의 유무는, Fig. 2~Fig. 3의 입도분포도에 있어서의 조분역의 존재, 즉 공급 입자경의 영향을 볼 수 있는 입도성분의 유무에 대응해 있고, 결국 분포의 2성분 존재에 의한 것으로 여겨진다. 즉 분쇄 생성물의 입도분포는 두가지 성분, 소위 Heywood가 명명한 고유 입도성분(Persistent Component)과 과도 입도성분(Transient Component)으로 구성되어 있는데, 이 중에서 전자는 공급 입자경의 영향이 없이 적어도 피분쇄물과 분쇄조건의 조합에 의해 결정되는 고유 입도분포를 나타내고, 후자는 공급입자경에 의해 영향을 받는 과도 입도분포를 나타낸다(Fig. 3).

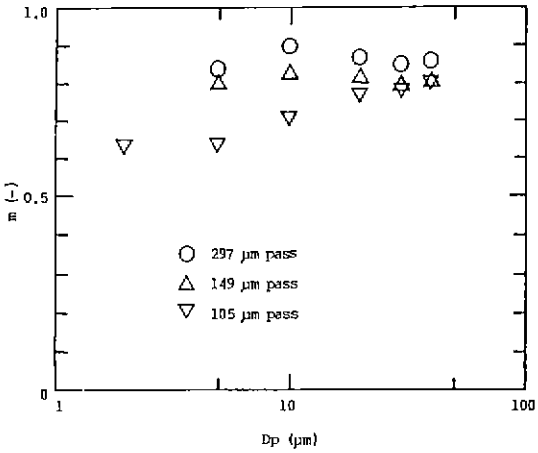

Fig. 7. The valus of m in Eq.(2).

이와 같은 분포상의 특성을 R-t관계로 나타내어 Alyavdin-Chujyo식의 관계로 검토하면, Fig. 6과 같은 공급 입자경의 영향의 유무에서 두가지 영역으로 구분할 수 있게 된다. 이 그림에서 교점을 경계로 하여 좌측은 과도역, 우측은 고유역이다. 이 고유성분 한계점은 분쇄조건에 의하여 영향을 받게 되지만, 그 영향인자를 명확히 밝히는 것은 분쇄 생성물의 입도분포 추정에 유익할 뿐만 아니라, 분쇄기구의 해명에도 유효하다고 생각된다. 그러나 본 실험범위 내에서는 이 점과 분쇄의 제반 조건간에 보다 정량적인 관계를 구하기는 어렵고, 오직 실험사실 만을 진술하는데 그친다.

한편, Fig. 6에 나타낸 바와 같이, 고유성분 한계점 근방에서 R-t 관계는 직선으로부터 벗어나 점차 분쇄속도가 저하하고, 각각의 한계 입도성분

$$R_{i\infty} = 100 - P_{i\infty} \quad \cdots\cdots (3)$$

에 접근하여, 각 입도 성분마다 본 분쇄속도도 제로에

달하고 있다. 단, 이 고유성분 한계점과 직선으로부터의 이탈이 시작되는 시간은 반드시 일치하지 않다.

이와 같은 분쇄 말기에 있어서의 분쇄속도의 변화, 따라서 입도분포의 변화 프로세스와 최종적인 한계 입도분포에의 도달은, 국내 고령토의 초미분쇄 기구를 해명함에 있어서 극히 중요하다고 사료된다. 필자등은 지금까지 Alyavdin-Chujyo식이 성립하는 범위에서의 분쇄 속도식과 입도분포 법칙의 관계에 대하여 언급했으나, micron order에서 submicron 역까지의 미분생성 영역에서는 Alyavdin-Chujyo식 및 Rosin-Rammler 분포법칙은 성립하지 않음이 검정되었으므로, 금후 이 범위에 대하여 새로운 법칙을 발견해 내는 것이 당면 과제로 생각한다.

4. 결 론

Ball mill에 의한 고령토의 미분쇄 실험을 행한 결과 다음의 지견을 얻었다.

(1) 고령토 분쇄 생성물의 입도분포는 Rosin-Rammler 도면상에서 세 영역, 즉 공급 입자경의 영향을 받는 조분역과, 공급 입자경의 영향을 거의받지 않고 Rosin-Rammler 도면상에서 양호한 직선관계를 나타내는 중간역 및 입자경의 하한치를 나타내는 미분역으로 분류할 수 있다.

(2) 고령토의 건식 ball mill 분쇄에서는 50% 평균 입자경 8 μm, 하한치 0.0 2 μm에서 분쇄한계 입도분포에 달한 후 분쇄는 거의 진행되지 않는다.

(3) Alyavdin-Chujyo식의 적용성은 광범위한 입도범위 및 광범위한 분쇄시간에서 재확인되었고, 그 중 m 값은 일정한 분쇄조건 하에서 거의 불변함이 검정되었다.

(4) 입자경이 다른 공급입자의 Alyavdin-Chujyo식의 도면상의 한 무리의 직선은 상이한 구배를 띤 일련의 교점을 가지게 되나, 이 교점을 고유성분 한계점으로 정의할 수 있음을 나타내었다.

Appendix

Rosin과 Rammler[10]는 분쇄 생성물의 입도분포에 적합한 실험식으로서, 다음의 분포식을 제시했다.

$$R = 100\, e^{-bD_p^n} \qquad (A-1)$$

Bennet[11]는 Eq. (A-1)을 차식과 같이 수정했다.

$$R = 100\, e^{-(D_p/D_{p_0})^n} \qquad (A-2)$$

여기서 D_{p_0} : 입도 특성수(absolute size constant)

n : 균등수(distribution constant)

Eq. (A-2)에서 $D_p = D_{p_0}$ 일때

$$R = 100\, e^{-1} \fallingdotseq 36.8\,(\%) \qquad (A-3)$$

즉 D_{p_0}는 $R = 36.8\%$ 입자경에 상당한다.

Eq. (A-2)의 양변에 대수를 취하면

$$log\left(\frac{100}{R}\right) = \left(\frac{D_p}{D_{p_0}}\right)^n log\, e \qquad (A-4)$$

다시 한번 양변에 대수를 취하면

$$log\left\{log\left(\frac{100}{R}\right)\right\} = n\, log\left(\frac{D_p}{D_{p_0}}\right) + log \cdot log\, e$$
$$= n\, log\, D_p - n\, log\, D_{p_0} + log \cdot log\, e \qquad (A-5)$$

가 된다. 따라서 Eq. (A-2)는 $log\left\{log\left(\frac{100}{R}\right)\right\}$ 과 $log\, D_p$ 와의 좌표에서 직선관계를 가진다.

Nomenclatures

- b : a constant related to particle size in Eq. (1) 〔μm〕
- D_p : particle size 〔μm〕
- K : a constant related to the rate of size reduction in Eq. (2) 〔—〕
- m : a constant in Eq. (2) 〔—〕
- n : a constant in Eq. (1) related to the sharpness of size distribution 〔—〕
- P_i : cumulative undersize percentage of product finer than i - th fraction 〔%〕
- $P_{i\infty}$: the value of P_i at infinite grinding time 〔%〕
- R : cumulative oversize percentage 〔%〕
- R_i : cumulative oversize percentage of i - th size fraction 〔%〕
- $R_{i\infty}$: R at infinite grinding time 〔%〕
- t : grinding time 〔s〕
- V_m : inner volume of mill 〔m〕

REFERENCE

1) 神保元二, 淺井信義, 鈴木保次, "ボールミル粉碎の微粉域における粉碎速度と粒度分布", 粉體工學研究會 春期例會講演要旨集, p. 5 (1977) 大阪.

2) H. Heywood, "Chemical Engineering Practice (London)", Vol. 3, p. 13 (1957).

3) 神保元二, 小坂伸一, 淺井信義, 上野伸二, 樋口隆, "Alyavdin-中系式の成立條件に關する 2, 3の考察, 粉體工學研究會誌, **14** (6), 334 (1977).

4) H. Hraste, "Influence of Time of Grinding on the State of the Particle Size Distribution of Cement", *Kem. Ind.*, **23** (8), 431 (1974).

5) L. G. Austin, P. T. Luckie and D. Wightman,

"Steady State Simulation of a Cement Milling Circuit", *Int. J. Min. Proc.*, Vol. 2, p. 127 (1975).

6) 三輪茂雄, "閉回路粉碎過程の 實驗的 硏究", 化學工學, **29** (2), 113 (1965).

7) M. Furuya, Y. Nakajima and T. Tanaka, "Design of Closed—Circuit Grinding System with Tube Mill and Nonideal Classifier", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **12** (1), 18 (1973).

8) Y. Nakajime and T. Tanaka, "Solution of Batch Grinding Equation", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **12** (1), 23 (1973).

9) 淺井信義, 小坂伸一, 神保元二, "Alyavdin 一中條式を 前提とした粉碎關數の 導出について", 粉體工學會誌, **17** (3), 136 (1980).

10) P. Rosin and E. Rammler, J. Inst. Fuel., Vol. 7, 29 (1933).

11) T. G. Bennet, J. Inst. Fuel., Vol. 10, 22 (1936).