

Ball Mill 분쇄에 의한 고령토의 미분성분 생성과정의 해석 (II)

서태수 · 심철호 · 김상필*

한국화학연구소 무기화학부

* 중앙대학교 화학공학과

(1986년 10월 16일 접수)

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

Tae-Soo Suh, Chul-Ho Shim and Sang-Phil Kim*

Dept. of Inorganic Chemistry, KRICT

*Dept. of Chem. Eng., Chungang University

(Received October 16, 1986)

요 약

본 보고에서는, 전보⁵⁾에 이어 분쇄조건을 보다 확장하여 Alyavdin-Chujyo 식의 성립범위를 제정토했다. 분쇄기는 내부직경 133 mm ϕ , 내부길이 144 mm의 소형 batch mill 을 선용하였다.

그 결과, ball mill 분쇄에 있어서 어느 일부를 제외하고, Alyavdin-Chujyo 식은 넓은 입도범위 및 넓은 분쇄시간 범위에 걸쳐서 적용할 수 있음이 검증되었다. 또한, 그 적용범위의 제현성을 검토하기 위하여 Alyavdin-Chujyo 식과 입도분포(Rosin-Rammler 분포법칙)의 이론적 고찰을 행한 결과, Alyavdin-Chujyo 의 관계가 성립하는 조건하에서 Rosin-Rammler 법칙은 보존됨을 알았다.

ABSTRACT

The validity of Alyavdin-Chujyo's Equation was re-examined over the broader milling conditions that those previously examined.⁵⁾ Ordinary ball mill grinding with a laboratory scale batch mill (133mm ϕ x 144mm length) were selected as the grinding methods.

The results show that in ball milling the Alyavdin-Chujyo's Equation can be applicable over wide grinding time and size range with few exceptions.

The validity of which are examined and discussed. The theoretical consideration of the relation between Alyavdin-Chujyo's Equation and size distribution equation, such as Rosin-Rammler's law, was tried, and it is found that, under the condition of Alyavdin-Chujyo's relation, the Rosin-Rammler size distribution law can hold.

1. 서 론

분쇄는 기계적인 파괴현상을 이용하여 고체를 미세화하는 조작의 총칭이며, 실용적인 분쇄 제조법으로서 현재 가장 중요한 지위를 점하고 있다. 따라서, 이러한 종류의 분쇄조작에 관해서는 주로 광산공학 및 요업공학 분야에서 옛날부터 수 많은 연구가 수행되어 왔으며, 분쇄이론도 다수 제출되고 있다.^{1,2,3)} 그러나, 종래의 분쇄이론중 대부분은 개개의 경험법칙을 형식적으로 설명할 정도의 현상론에 불과하고, 복잡한 분쇄기구 전반을 통일적, 정량적으로 표현할 수 있는 단계에는 도달해 있지 않은 것 같다. 일반성이 있는 본격적인 분쇄이론을 구성하기 위해서는, 통상의 경험적인 취급 이외에, 보다 기초적인 전지에서 속도론적 고찰에 의하여, 분쇄과정의 본질을 이해하는 일이 우선 필요하다.

소련의 Alyavdin 과 일본의 Chujyo⁴⁾에 의하여 1940년 전후에 독립적으로 발견된 다음의 법칙

$$R = 100 \exp(-kt^n) \dots\dots\dots (1)$$

은, 최근 분쇄의 속도론적 취급이 중시됨에 따라 세삼 주목되고 있다. 그러나 (1)식의 성립에 있어서, 실제로 실험적으로 충분히 확인하여 만드시 만족할 수 있는 데이터는 갖추어져 있지 않다. 또한, 전보⁵⁾에서 (1)식이 Rosin-Rammler 도면상에서 양호한 직선관계를 성립함을 제시했지만, 현 시점에서 그 실험법위와 측정입도 범위를 고려해 보면, 충분히 만족할 수 있는 결과라고는 단정하기 어렵다.

본 보고에서는, 전보에 이어 실험조건을 보다 확장하여 Alyavdin-Chujyo 식의 성립범위를 재검토하고, 일단 성립한다는 조건하에서 현재까지 널리 적용되어온 입도분포식의 시간변화를 구하여, 약간의 교찰을 추가했다.

2. 실험방법

2.1 시 료

출발원료는 경남 산청지역에서 산출되고 있는 백색 저품위 고평토(일명 SWC)로서, 그 입도분포 및 화학조성을 Table 1, Table 2에 각각 나타낸다. 피분쇄물 시료는, 고평토 원광을 5분간 헤쇄한 다음 체분리법

Table 1. Size Distribution of White Kaolin from Sancheong District - SWC ($D_{p_{50}} = 420 \mu m$).

Micrometer	2000	1400	1000	710	500	297	250	210	177	149	105	74
Cumulative undersize percentage	93.8	85.0	76.8	66.1	55.3	39.7	32.3	21.5	15.8	5.4	4.3	1.7

Table 2. Chemical Analysis and Refractoriness of Low-Grade Kaolin Sampled in Sancheong.

Sample	Composition (wt. %)								Refractoriness (S. K.)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	others	
SWC	37.0	47.0	1.2	2.2	0.2	6.4	0.3	5.6	30

Table 3. Mill Dimensions and Conditions.

	Mill Diameter (D_m)	Mill Length	Rotation Speed (Sr)	Ball Filling-ness	Powder Filling-ness
1	133 mm	144 mm	60 rpm	30% (Apparent volume base)	40% (Apparent volume base)
2 ⁵⁾	100 mm	110 mm	80 rpm		

Table 4. Ball Used.

Ball Series	Specification	Density $\rho_b \times 10^{-3}$ [kg/m ³]	Diameter [mm]	Weight [g]
Alumina ball		3.6	10	2.6
			15	6.6
			20	18.2
Ceramic ball ⁵⁾ (silicate)		2.2	10	1.1

에 의하여 선별·채취한 3종이며, 149~297 μm, 88~149 μm, -88 μm ($D_p 50 \approx 13 \mu m$) 입도 영역분을 피분쇄물 시료로 사용하였다.

2.2 분쇄 및 입도분석 방법

분쇄기는 소형의 회분식 ball mill 을 이용하고, mill 의 크기 및 분쇄조건을 Table 4 에 나타내었다. 사용한 각종 ball 은 Table 4 에 나타내었다.

분쇄시간은 원칙적으로 2ⁿ 분 ($1 \leq n \leq 9$) 간격으로 취하고, 분쇄가 비교적 빠른 단계에서는 샘플링 때문에 일단 mill 을 정지시켜, 시료를 건량 mill 밖으로 끄집어 내어, 2분탈법에 의해 샘플링하여 입도분포를 측정 한 후 다시 mill 내에 주입하여 분쇄를 속행했지만, 미분량이 많아 cushion이나 coating 효과를 무시할 수 없을 것으로 여겨지는 분쇄초기에서는, coating 등을 제거하여 분쇄조건이 바뀌지 않겠끔 일단 취출한 분쇄는 mill 내에 투입하지 않았다.

입도분포 측정에 있어서, 고령토 원광은 서독 DIN 규격 표준체를 이용하고, 피분쇄물(88 μm 체 통과분) 및 분쇄 생성물은 SediGraph 입도분석기(micro-meritics 사제)를 이용하였다.

3. 분쇄 생성물의 입도분포 곡선의 고찰

고령토의 ball mill 분쇄에서는, 입자경 D_p 와 어느 지정한 분쇄시간에 있어서의 잔유 누적분포 퍼센트 R 가에는, 다음의 Rosin-Rammler 분포법칙

$$R = 100 \exp(-bD_p^n) \dots\dots\dots (2)$$

이 널리 적용되는 이따 보고한 바 있다.⁵⁾ 이번에는, mill 의 크기를 비롯하여 mill 회전수, ball 종류 등의 실험조건을 보다 확장하여, Eq.(2)의 적용범위를 엄밀히 재검토했다. 그 결과의 몇가지 예를 Fig.1~Fig.3 에 나타낸다. 이들 그림으로부터, 곡선의 중앙부분(1~50 μm 범위)에서 비교적 양호한 직선성이 인정되고, 실험조건이 다른 본 연구에 있어서도 넓은 입도범위 및 넓은 분쇄시간 범위에 걸쳐서 Eq.(2)가 성립하고 있음을 확인했다. 또한 이 직선부분은 거의 평행이고, n 값은 0.83~0.97 사이에서 거의 일정하였다. 따라서 ball mill 분쇄의 경우 분쇄 생성물에 대한 Rosin-Rammler 법칙의 성립경향은, 직선성을 나타내는 입도범위를 포함하여, mill 의 크기나 ball 종류의 영향을 받기 없음을 알았다.

한편, 이들 그림 및 Figs.4,5에서 볼 수 있는 것처럼, 비교적 분쇄시간이 짧은 경우에는 직선으로부터의 편이가 현저해지고 있다. 이 관제는, 예를 들면 공급 입자의 위도폭이나 분쇄 에너지(분쇄매체의 비중이나

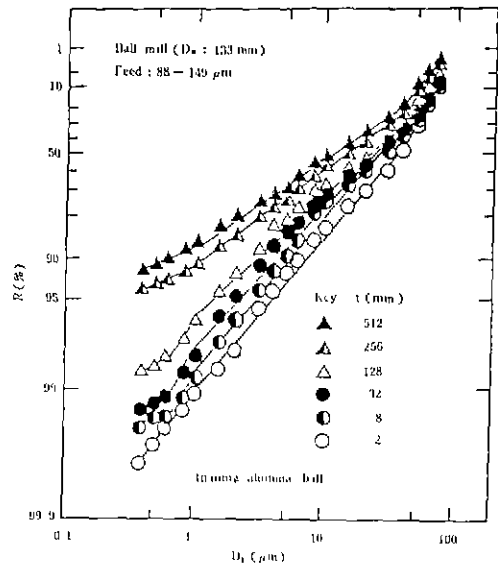


Fig. 1. Size distribution of ball mill product on Rosin-Rammler diagram - 1.

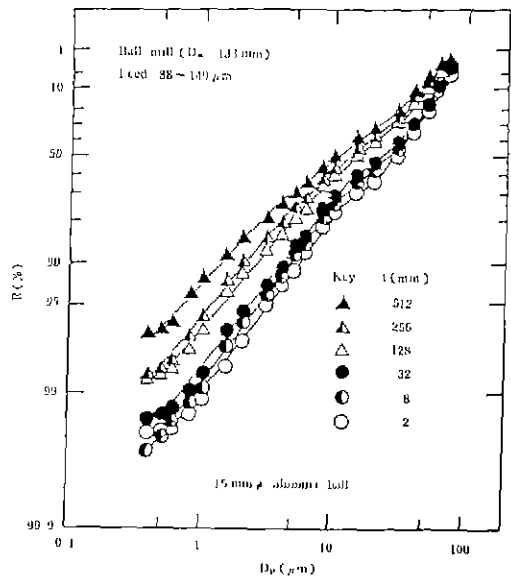


Fig. 2. Size distribution of ball mill product on Rosin-Rammler diagram - 2.

크기)등에 따라 약간 경향이 다르겠지만, 어느 경우에서든 극히 명료하게 Rosin-Rammler 법칙은 성립하지 않고, 특히 분쇄초기에 Eq.(2)의 n 값이 증대하는 결과를 얻었다. 또한 공급 입자경이 작고 ball 크기가 작은 경우에는, Rosin-Rammler 법칙으로부터의 이탈이

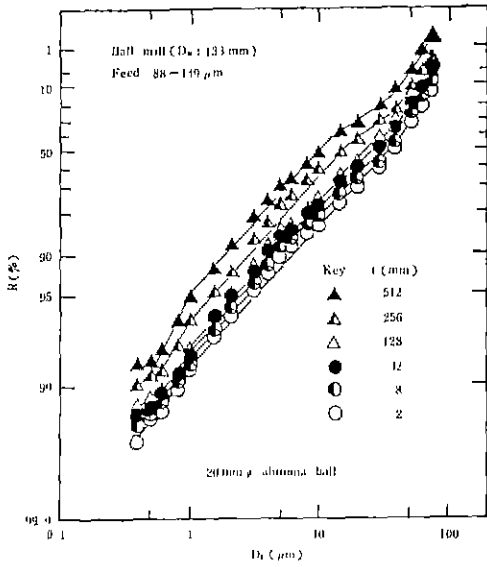


Fig. 3. Size distribution of ball mill product on Rosin-Rammler diagram - 3.

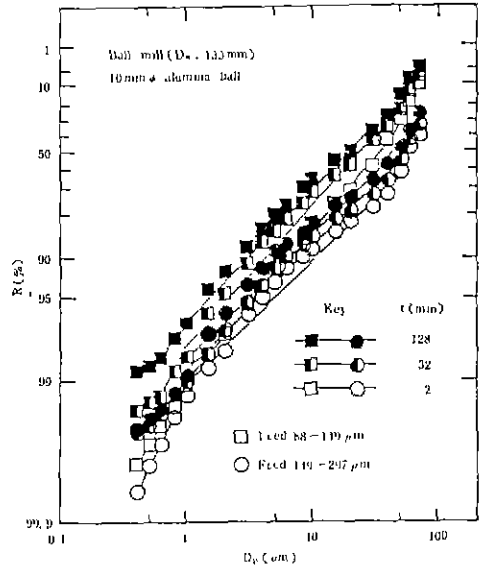


Fig. 5. The effect of feed size on the size distribution of ground product - 2.

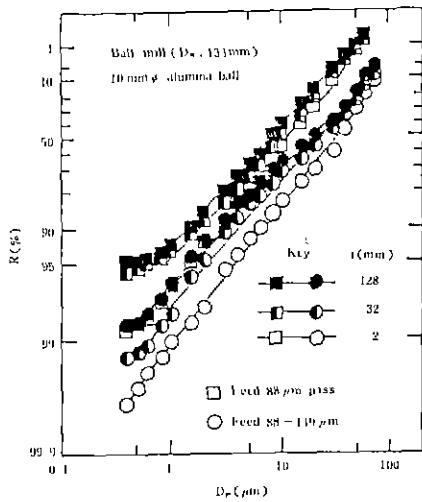


Fig. 4. The effect of feed size on the size distribution of ground product - 1

작고, 각 분쇄시간에 따른 입도분포의 변화가 커지지만, 반대로 ball 크기가 크고 공급 입자경이 클 경우에는, 직선성이 결여되고 분쇄 진행과정이 저하됨을 관찰했다. 이 경향은, 분쇄의 충격력에 의한 입도분포의 변화, 요컨대 분쇄능의 변화율은, ball 크기가 커짐에 따라 증가한다는 규사를 이용한 Yamamoto⁶⁾의 진동 ball mill 분쇄의 해석과 일치하지 않고 있다. 그 원

인으로서, 분쇄방법의 차이도 둔 수 있겠지만, 특히 피분쇄 물질의 경도나 탄성계수 등의 재료로서의 물성과, 유동성이나 응집성 등의 분쇄로서의 물성을 생각할 수 있다. 즉, 고령토의 경우에는 규사와 비교하여 경도가 작고 응집력이 강하기 때문에, 분쇄매체의 충격력(ball 크기)이 커질수록 물질은 쉽게 파괴되어 미분화의 진행이 빨라지는 반면 응집현상이 증대되므로, 그로 인하여 입도분포의 변화가 작아지는 등 증래의 해석과 상반된 결과를 초래한 것으로 상정된다. 또한, Fig. 1에서 분포도의 중앙부분에서는 대체로 일정한 곡선 형태를 나타내고, 1 μm 이하의 미분역 및 50 μm 이상의 조분역에서는 분포곡선이 각각 다른 양상을 띠고 있으나, 이 현상도 전보의 ball mill 분쇄의 결과와 마찬가지로, 입도분포의 다성분설(Component Theory⁷⁾)이 성립하고 있음을 의미한다

Fig. 6은 mill 회전속도 및 ball의 비중을 변수로 하여, 고령토의 ball mill 분쇄결과를 비교해서 나타낸 것이다. 그림에서 추정되는 마와 길이, 실험조건이 다른 분쇄 생성물의 입도분포 곡선이 서로 일치하고 있는 점을 감안해 분쇄, ball의 비중과 mill 회전속도의 양자를 통합하여 고려한 것을, 상술한 분쇄매체의 충격력에 관계하는 한가지 인자로 생각해도 지장이 없음을 알 수 있다. 따라서, 하나의 분쇄 충격력에 대응하여 하나의 입도분포가 형성되고, 또한 그 분포에 대응한 분쇄능을 추측할 수 있을 것으로 사료된다.

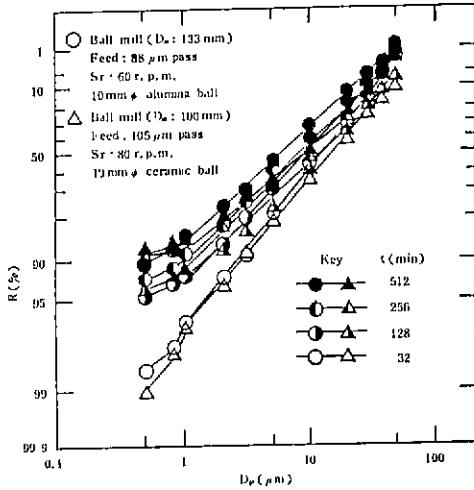


Fig. 6. The relationship between cumulative oversize percentage R and particle size D_p with different milling conditions.

4. 분쇄 속도

4.1 분쇄조건의 변화와 Alyavdin - Chujyo 식의 적용성

분쇄실험은 전보와 마찬가지로, 입자경의 영향 및 분쇄조건의 변화에 따른 입도분포의 변화를 관찰하기 위하여, 분쇄진행이 미미하고 미분 생성률이 비교적 작은 초기상태에 착안하여 행하였다. 이와 같은 조건하에서는, 입자가 분쇄체체의 분쇄력 작용하에 들어가고, 더구나 파괴에까지 도달하는 과정을 통한 전확율을 가지고, 분쇄속도를 가장 효과적으로 표현할 수 있을 것으로 생각되기 때문이다. 이것은 제1장에서 언급한 실험목적에서 보아도 지당한 방법이다. 이와 같은 분쇄 확률에 의한 분쇄속도의 표시는, 필자등이 전보의 ball mill 분쇄에서 고찰한 방법으로 거의 정확히 나타낼 수 있다.

Ball mill 을 이용하여, 고령토를 분쇄한 경우의 결과를 Weibull 확률지상에 plot 하면, Fig. 7~Fig.9와 같이 된다. 이들 그림에서 볼 수 있는 것처럼, ball mill 분쇄에서는 어느 일부를 제외하고 미분역까지 대체로 Eq.(1)의 관계를 만족하고 있음을 알 수 있다. 단, Fig. 8이나 Fig. 9에서 나타낸 15mm φ 및 20mm φ ball 을 이용한 분쇄의 경우에는, 분쇄 후기에 있어서 특히 미분역에서 Eq.(1)로부터의 편기현상이 인정된다. 이와 같은 현상은, 입자경과 관계없이 일정한 분쇄시간 후에 시작되고, Alyavdin - Chujyo 식이 적용되는 부분과 마찬가지로 거의 유사하게 한계 누적분포에 접근

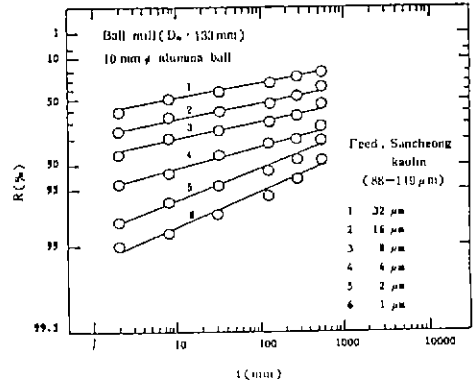


Fig. 7. Weight percent oversize R versus grinding time t for constant size $X-1$.

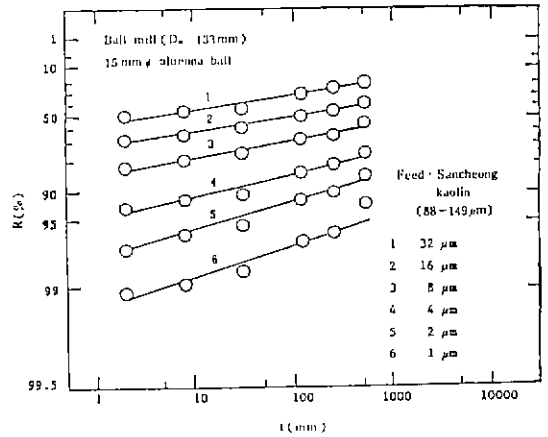


Fig. 8. Weight percent oversize R versus grinding time t for constant size $X-2$.

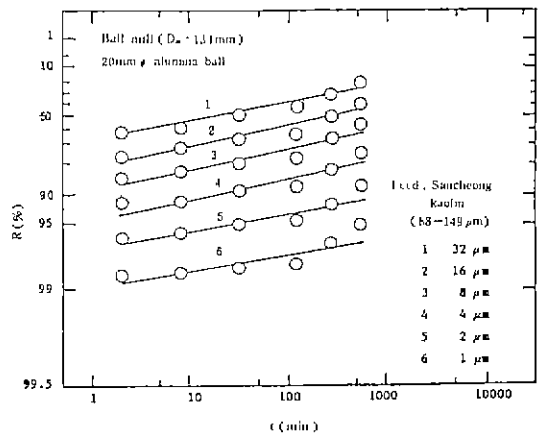


Fig. 9. Weight percent oversize R versus grinding time t for constant size $X-3$.

하고 있다. 이것은 Figs. 2,3에 있어서, 한계 입도분포에 전 입도역에서 일제히 도달하고, 미분역에서 순차적으로 한계 입도분포에 이르지 않는 사실과 대응해 있다. 그 이유로서는, 교령도가 미분이 되면 응집하기 쉽기 때문에, 분쇄후기가 되면 20 mm ϕ ball에서는 피분쇄물에 가해진 에너지가 파잉이 되어, 반대로 응집체가 생성되어 분쇄속도가 작아진 것으로 추측된다.

공급 입자경이 달라도 Eq. (1)의 관계는 성립하지만, 입자경에 따라 기울기 m 값은 달라진다(Fig. 11). 즉, 동일한 분쇄조건에서 입자경이 다른 수종의 원료료 분쇄하면, 기울기가 다른 수종의 평행선을 얻을 수 있지만, 이들 선은 이미 보고한 것처럼 한점으로 집중한다.⁵⁾ Fig. 10에서는 두개의 직선을 교점으로 하여, 이 집중점(소위 고유성분 한계점)을 구해서 나타내고 있다. 이

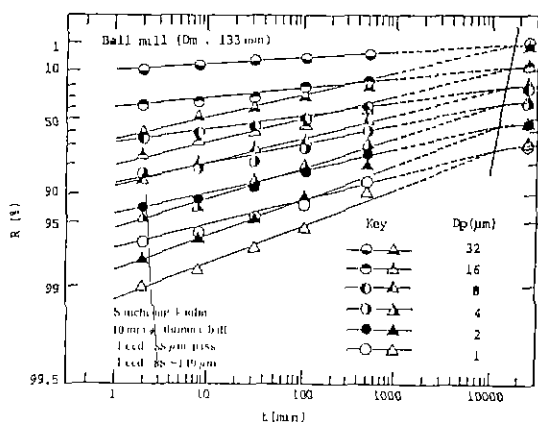


Fig. 10. The relationship between weight percent oversize R and grinding time t with different feed sizes and the limit line of persistent component region of product.

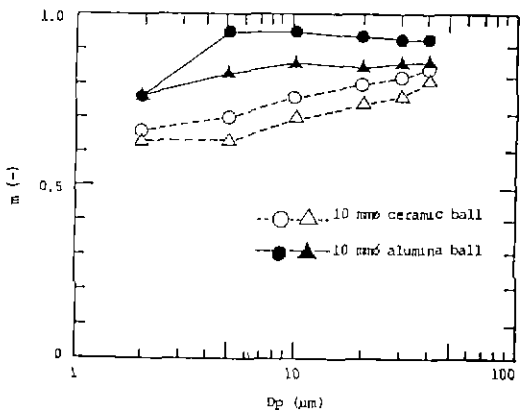


Fig. 11. The values of m in Eq. (1).

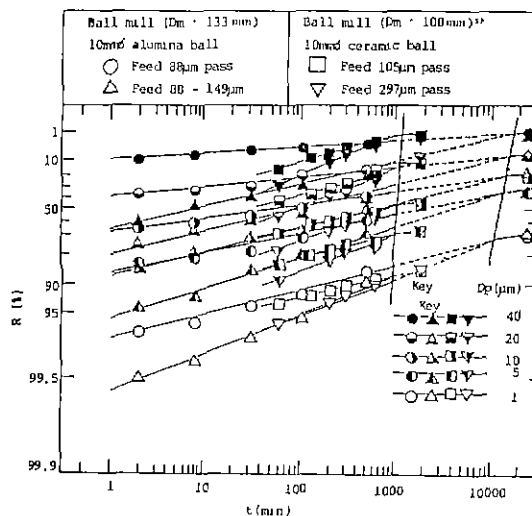


Fig. 12. Alyavdin-Chujyo's presentation of the relation between R and t .

교점을 경계로 하여 좌측은 과도역, 우측은 고유역이다. 또한, 각 교점을 연결하면 $R-t$ 도면상에서 일련의 직선을 얻게 되지만, 이 연결선을 고유성분 한계선(the limit line of persistent component region)으로 칭하기로 한다. 그림에서, 고유성분 한계선에 이르는 시점까지가 Alyavdin-Chujyo 식이 성립하는 범위이고, 그 이후에는 다른 속도식이 적용될 것으로 생각된다.

Fig. 12에, 고유성분 한계선에 미치는 ball 종류 및 mill 크기의 영향을, 분쇄시간 t 에 대하여 나타내었다. 분쇄시간에 대하여 정리한 Fig. 11과 관련해서 보면, ball 크기가 클수록, ball 비중이 클수록 이 선은 우측으로 치우쳐 과도역의 범위가 넓어지고, 또한 ball 비중이 클수록 m 값이 증대하는 경향이 있다. 그리고 mill 경이 클 경우, Alyavdin-Chujyo 식의 적용범위는 mill 경이 작을 경우와 다소 다르지만, 한계 누적분포는 양자가 거의 일치해 있으며, 또한 각 곡선이 입자경에 종속되지 않고 서로 닮아있는 점은 일치하고 있다. 따라서, ball mill 분쇄의 경우 Alyavdin-Chujyo 식은, mill 크기 및 ball 종류에 관계없이, 넓은 입도범위 및 넓은 분쇄시간에 걸쳐 적용할 수 있음이 재확인되었다. 한편, ball 크기의 영향도 mill 경에 따라 다른 등 복잡한 현상이 추찰되었으나, 실험범위가 한정된 본 결과에서는 그에 대한 간단한 관계는 제시할 수 없고, 이 점은 금후과제로서 제검토한다.

4.2 Alyavdin-Chujyo 식이 성립하는 조건에서의 입도분포의 검정

이상에서 언급한 바와 같이, ball mill 분쇄에서는 분

쇄시지 t 와 적산잔류율 R 과의 관계를 Weibull 확률 지상에 plot 하던, 넓은 입도범위 및 넓은 분쇄시간 범위에 걸쳐서 적산성이 성립하고, Alyavdin - Chuiyo 식이 성립함이 검증되었지만, 이 사실은 또한 종대부터 지적되어 왔다.^{5,6)} 그러던, 분쇄과정의 어느 범위에 걸쳐서, 분쇄 생성물의 입도분포가 어떠한 분포법칙 (예를 들면 Rosin - Rammler 분포법칙)에 따라 변한다는 사실을 확인할 필요가 있다.

Eq. (1)이, Weibull 확률지상에서 분쇄시간과 적산잔류율간에 직선관계가 성립하게 되려면, 다음식

$$\frac{\partial \ln \ln (100 / R)}{\partial \ln t} = m \dots\dots\dots (3)$$

이 성립해야 한다. 여기서, m 은 분쇄능 (grindability)에 관계되는 정수이다. Eq. (3)을 상미분방정식으로 코치면

$$dt = \frac{d \ln \ln (100 / R)}{m / t} \dots\dots\dots (4)$$

가 되며, 또한 분쇄시간에 따른 적산잔류율의 변화량을 보기 위하여, Eq. (4)를 양변적분하여 클면 다음식을 얻는다.

$$\ln \ln (100 / R) = m \ln t + \text{const} (C) \dots\dots\dots (5)$$

Eq. (5)의 초기조건으로서, 분쇄개시 직후의 매우 짧은 분쇄시간 t_0 에 있어서의 입도분포를 가정하기로 한다. 즉, $t = t_0$ ($\neq 0$)에 있어서의 분포를 $A(D_p)$ 로 하고, 이 분포형이 분쇄가 진행됨에 따라 어떻게 변화하는가를 조사하기로 한다.

Eq. (5)에 있어서, $t = t_0$ 에서 $R = A(D_p)$ 로 놓고, $\ln \{ 100 / A(D_p) \} = B(D_p)$ 로 나타내면

$$C = \ln B(D_p) - m \ln t_0 \dots\dots\dots (6)$$

이 된다. Eq. (6)을 Eq. (5)에 대입하여 풀면, 다음식을 얻는다.

$$R(D_p, t) = 100 \exp \left\{ -B(D_p) \left(\frac{t}{t_0} \right)^m \right\} \dots\dots (7)$$

Eq. (7)의 $B(D_p)$ 에, Rosin - Rammler 분포식의 관수형을 적용하면

$$A(D_p) = 100 \exp \left\{ -b \left(\frac{D_p}{D_{p_{\max}}} \right)^n \right\} \dots\dots\dots (8)$$

이 된다. 여기서 b 는 입자경에 관계되는 정수, n 은 입도분포의 정도 (sharpness)에 관계되는 정수이다.

Eq. (8)을 Eq. (7)에 대입하여, t 시간 분쇄후의 입도분포를 구하면

$$R(D_p, t) = 100 \exp \left\{ -b \left(\frac{D_p}{D_{p_{\max}}} \right)^n \left(\frac{t}{t_0} \right)^m \right\} \dots (9)$$

를 얻는다. 따라서 Alyavdin - Chuiyo 식이 성립할 경우, Rosin - Rammler 분포법칙은 보존됨을 알 수가 있다.

5. 결 론

Ball mill 을 이용하여 고품토를 미분쇄 실험한 결과 및 해석에 의해, 다음의 사항을 확인했다.

1) ball mill 분쇄에 있어서, 분쇄 생성물에 대한 Rosin - Rammler 법칙의 성립경향은, 직선성을 나타내는 입도범위를 포함하며, mill의 크기나 ball 종류의 영향을 받지 않는다.

2) 분쇄매체의 충격력의 크기에 따라 분쇄 생성물의 입도분포는 연속적으로 변화하며, 이 양자의 관계는 단순하고 거의 비례관계에 있다.

3) Alyavdin - Chuiyo 식은, ball mill 분쇄에서는 피분쇄물의 입도특위가 작고 입도도 적당할 경우에는, 넓은 입도범위에 걸쳐 장시간의 분쇄에 있어서 성립한다.

4) 특히 분쇄한계 입도분포는, 입도분포 곡선의 고찰에서도 구하였지만, 그 속도론적 고찰에서도 원료입자의 입자경에 관계없이, 또한 본 연구에서 검토한 조건내에서는 각종 분쇄조건에도 무관계하게 거의 일정하였다.

5) Alyavdin - Chuiyo 식이 성립할 경우, 분쇄의 극히 초기에 있어서 Rosin - Rammler 분포를 나타내는 원료에 대해서는 이 분포형은 보존되고, 시간과 함께 평균 입자경 값만이 변화할 것으로 여겨진다. 따라서 Rosin - Rammler 분포는 매우 넓은 범위에서 성립할 것으로 생각된다.

“ 사 사 ”

입도측정에 관해서는 한국화학연구소의 김 영철씨에게 협조를 받았다. 부기하여 감사의 뜻을 표하는 바이다.

Nomenclatures

- b : a constant related to particle size [μm]
- D_m : mill diameter [m]
- D_p : particle size [μm]
- $D_{p_{50}}$: mean diameter [μm]
- K : a constant related to the rate of size reduction in Eq. (1) [s]
- m : a constant related to grindability [-]
- n : a constant related to the sharpness of size distribution [-]
- R : cumulative oversize percentage [%]
- Sr : rotation speed [r. p. m.]

t : grinding time [s]

ρ_b : density of ball [kg/m³]

References

1. F.C. Bond: "The third theory of comminution", Trans. AIME, **193**, 484 (1952).
2. Y. Mori, G. Jimbo and M. Yamazaki: "Residence time distribution and mixing characteristics of powders in open-circuit ball mills", Chem. Eng. (Japan), **28**, 204 (1964).
3. L.G. Austin: "Understanding ball mill sizing", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **12**, 121 (1973).
4. 中條金兵衛: "粉碎に関する研究", 化學工學と化學機械, **7**, 1 (1949).
5. 심철호, 김상필, 서태수: "Ball Mill 분쇄에 의한 고령토의 미분성분 생성과정의 해석 I", 요업학회지, **23**, No. 4, 35 (1986).
6. 山本博, 桑原好孝, 八嶋三郎: "振動ボルミル 粉碎の粉碎過程の基礎的研究", 粉體工學會誌, **22**, 335 (1985).
7. H. Heywood: "Chemical Engineering Practice (London)", Vol. 3 (1957).
8. 神保元二, 淺井信義, 鈴木保次: "ボルミル 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.