Journal of the Korean Ceramic Society
Vol.27, No 5, PP.619~624, 1990.

화순산 경질점토에 미치는 분쇄조제의 효과에 관한 연구

박금철 · 장영재
한양대학교 무기재료공학과
(1990년 6월 30일 접수)

Effect of Grinding Aids on Hwasun Flint Clay

Keum Cheurl Park and Young Jae Chang
Dept. of Inorg, Mats Eng., Hanyang Univ.
(Received June 30, 1990)

요 약

화순산 경질점토의 건식분쇄에서 작용기구가 상이한 stearic acid, ethylene glycol, ethyl silicate를 사용하여 그 분쇄효과와 분쇄조제의 역할에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론이 얻어졌다.

1) stearic acid와 ethyl silicate는 화순산 경질점토의 분쇄조제로서 효과가 컸으며, stearic acid는 1%, ethyl silicate는 0.75% 첨가때 가장 효과적이었다.

2) ethylene glycol은 0.5% 이하 첨가때만 조제효과가 있었고 첨가량이 그이상 일때는 오히려 분쇄억제 효과가 나타났다.

3) 분쇄조제는 표면장력이 큰 물에 의한 입자의 강한 결합력을 감소시켜 입자의 분산성을 크게하는 것으로 고찰되었다.

ABSTRACT

This study deals with the effectiveness and its reaction of stearic acid, ethyl silicate and ethylene glycol as grinding aids in grinding of Hwasun flint clay by dry ball milling process.

Results are follows,

1) It was effective that stearic acid and ethyl silicate act as the grinding aids in grinding of Hwasun flint clay. Also, it was proven that addition of stearic acid and ethyl silicate was the most effective in 1.0 and 0.75wt%, respecitively.

2) The addition of ethylene glycol below 0.5wt% showed better result than none, but when added more than 0.5wt% it behaved as the inhibitor of grinding process.

3) It was investigated that grinding aids increased the ability of the particle dispresion by reducing the strong cohesive forces which is caused by extensive surface tension of water.

1. 서 론

전남 화순산 경질점토는 kaolinite를 주광물로 하는 혈암질점토로서, 이를 세라믹스 원료로나 각종 충전제, 흡착제, 도막형성제 등에 이용하기 위해서는 점토광물의 특징적인 표면성상[1]이 나타나도록 분쇄하여 미분체로 할 필요가 있다.

그러나 일반적으로 분쇄공정에서 문제가 되는것은 분쇄시간이 길어짐에 따라 생성된 미분체가 서로 응집되거나, 밀 벽면 또는 분쇄매체에 강하게 부착되는 등에 따른 분쇄효율이 저하되는 점이며, 이는 분쇄로 생성된 표면의 활성이 너무 커서 그 전표면에너지를 감소시키려는 현상때문이라고 할 수 있다[2].

따라서 분쇄 효율을 높이기 위해서는 분쇄로 생성된 미분체의 표면에너지를 감소시키고 피분쇄물의 응집을 방지하는 각종 극성 유기물질이나 고체 미립자가 분쇄조제로서 검토되고 있다[2-4].

본 연구는 화순산 경질점토의 건식분쇄에서 분쇄조제로서 작용기구가 상이한 stearic acid, ethylene glycol, ethyl silicate를 사용하여 그 분쇄효과와 분쇄조제의 역할에 대하여 검토한 것이다.

2. 실험방법

2.1. 시 료

시료인 경질점토는 전남 화순 지역의 친운산 층내에 널리 부존된 것 중 소량의 함철 광물이 함유된 황갈색 광석으로 시료 광석의 화학조성과 경도 및 조정한 입도는 Table 1과 같고, XRD결과는 Fig.1과 같이 kaolinite가 주광물이고, α-quartz, sericite, muscovite, pyrohyllite, andalusite 등이 부수광물로 되어있다.

2.2. 분쇄 조제

분쇄조제는 stearic acid ($(CH_3(CH_2)_{16}COOH$, Junsei chem.), ethylene glycol($HO(CH_2)_2OH$, Kokusang chem 제), ethyl silicate ($Si(OC_2H_5)_4$, Ardrich 제)의 특급시약을 사용하였다. 이하 이들을 ST계 조제, EG계 조제, ES계 조제라 한다.

2.3. 분쇄실험

시료의 분쇄에는 내부부피 5.9 l의 자기제 pot(동일 Co.제)와 평균 지름 3cm의 자기제 bali을 사용하여 시료

Table 1. Chemical Composition, Particle Size and Hardness of Hwasun Flint Clay.

Chemical Composition (wt%)								Size	Hardness
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	Ig loss	(mm)	(Mohs)
48 77	35.78	1 74	0 06	0.04	1.35	1 47	10 67	−8	5

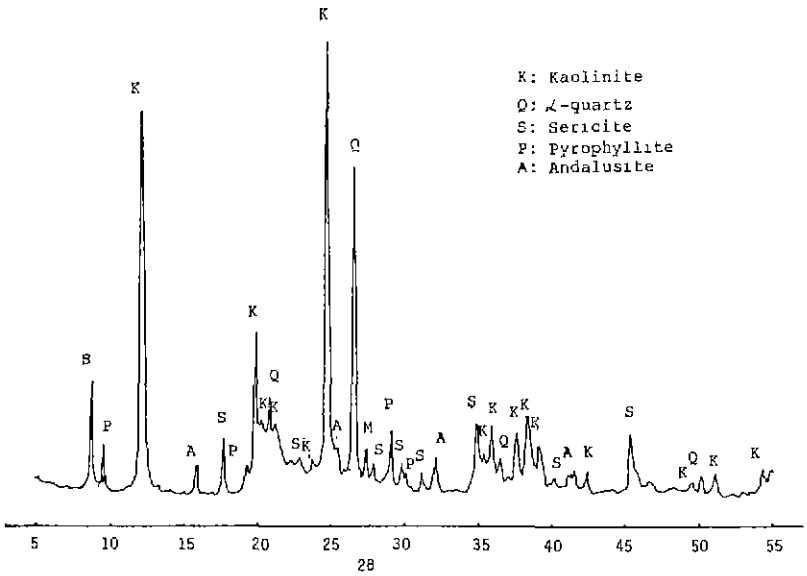


Fig.1. X-Ray diffraction patterns of Hwasun flint clay.

광 2kg과 ball 3.5kg을 장입하고 회전수 47rpm으로 운전하였다.

분쇄시간은 5시간 간격으로 25시간까지로 정하고, 소정시간 분쇄후 응집상태를 관찰하고 내용물을 다 꺼내어 ball을 분리하고 각각 plastic bag에 보관하여 물성시험을 하였다.

2.4. 물성측정

각 시료의 광물상 구명은 X-선 회절장치(Rigaku Co. 제)를 사용하였고, 화학조성은 XRF(Rigaku Co.제)를 사용하였다.

시료의 입도측정은 DIN 규격 표준체에 의한 체가름법을 이용하였으며, 이때 분쇄조제로서 ethyl silicate와 ethylene glycol을 사용한 시료는 증류수를, stearic acid를 첨가한 것은 물에 용해되지 않으므로 알콜을 사용하였다.

분쇄시간에 따른 분쇄생성물의 응집 또는 분산 상태를 평가하기 위한 안식각측정은 80mm 높이에서 시료 30g을 낙하시켜 원뿔상으로 퇴적시켜 퇴적분체의 저면반경과 높이로 결정하였다.

또한 시료광에 대한 조제의 젖음특성을 나타내는 접촉각의 측정은 시료원광을 기공이 없도록 연마 한후 시편을 환등기 광원에 수평으로 놓고 주사기를 이용하여 약 0.1 mm^3의 분쇄조제를 떨어뜨려 화면에 확대하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

시료에 stearic acid를 0.25, 0.5, 0.75, 1.0%씩 첨가하여 각각 10, 15, 20, 25시간 분쇄한 결과를 44μm 이하의 미립부분의 비율로 나타내면 Fig.2와 같다.

여기서 보면 조제를 첨가하지 않은 경우 20시간까지는 비교적 빠른 분쇄가 진행되나 20시간이 지난후는 분쇄속도가 저하되며, 분쇄조제로 stearic acid를 첨가하면 조제 첨가량이 많아질수록, 분쇄시간이 길수록 분쇄효과가 증가되고 있다. 분쇄 효과가 가장 크게 나타난 ST계 조제 1.0%를 첨가하여 25시간 분쇄할 때는 조제의 첨가 없이 분쇄할 때보다 약 1.5배 이상의 분쇄효과를 보이고 있다.

Fig.3은 ethyl silicate를 0.25-1.0% 첨가하고 분쇄시간을 10-25시간으로 하였을 때의 분쇄 생성물 중의 44 μm 이하 미립 부분의 비율을 나타낸 것이다 ethyl silicate의 경우도 stearic acid 때와 마찬가지로 분쇄 조제

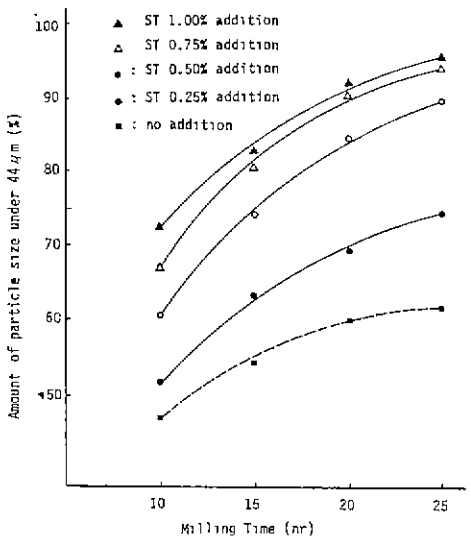


Fig.2. Effect of stearic acid on grinding efficiency of Hwasun flint clay with milling time.

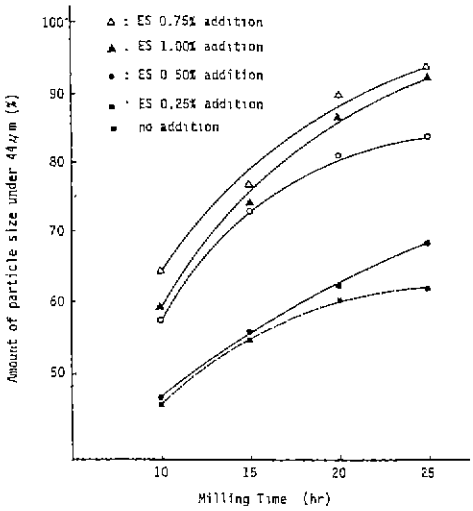


Fig.3. Effect of ethyl silicate on grinding efficiency of Hwasun flint clay with milling time.

의 첨가량이 많아지고 분쇄시간이 길어짐에 따라 분쇄가 잘 되고 있으나 분쇄조제 첨가량이 0.5% 이상때 44μm 이하의 미립부분의 비율이 급증하는 경향을 보이고, ES계 조제첨가량 0.75%에서 가장 좋은 결과를 나타내고 있으며 ES계 조제 1.0%첨가시는 오히려 미립부분의 비율이 낮아졌다. Fig.4는 ethylene glycol을 첨가할 때의 분쇄

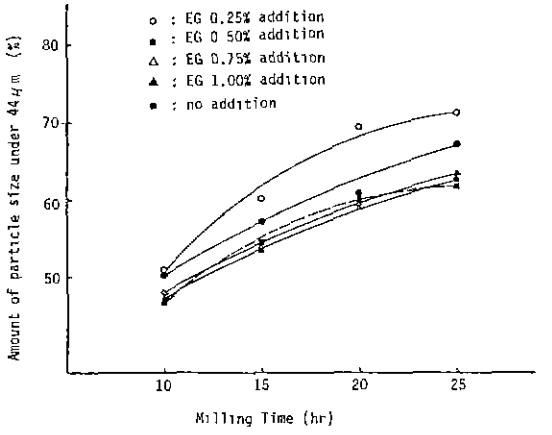


Fig.4. Effect of ethylene glycol on grinding efficiency of Hwasun flint clay with milling time.

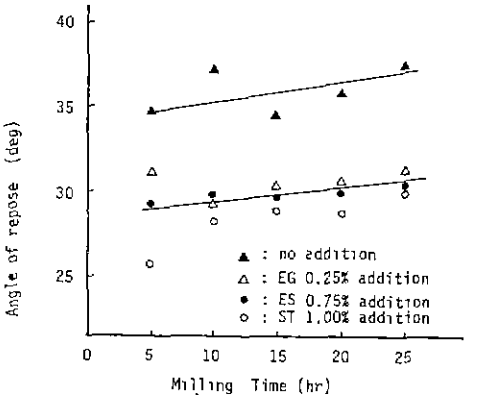


Fig.6. Effect of grinding aid on angle of repose for Hwasun flint clay with milling time.

효과를 나타낸 것으로 EG계 조제는 첨가량이 0.25−0.50%일 때만 분쇄조제로서 역할을 하고 0.5%이상 첨가되면 ethylene glycol 자체의 점성[8]에 의한 응집현상으로 오히려 분쇄를 저해하고 있다

Fig.5는 각 조성 중에서 가장 좋은 분쇄효과를 나타낸 ES계 조제 0.75%, EG계 조제 0.25%, ST계 조제 1.0%를 첨가하였을 때와 첨가물이 없을 때의 분쇄효과를 나타낸 것으로, 25시간 분쇄하였을 때 분쇄 생성물 중의 44 μm 이하의 미립부분 비율은 조제 무첨가 때 67.4%, EG

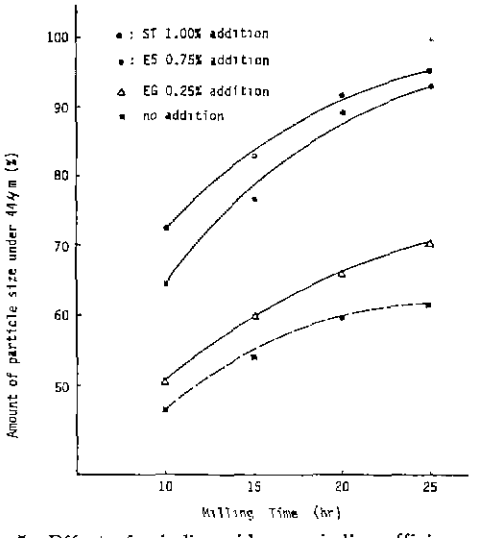


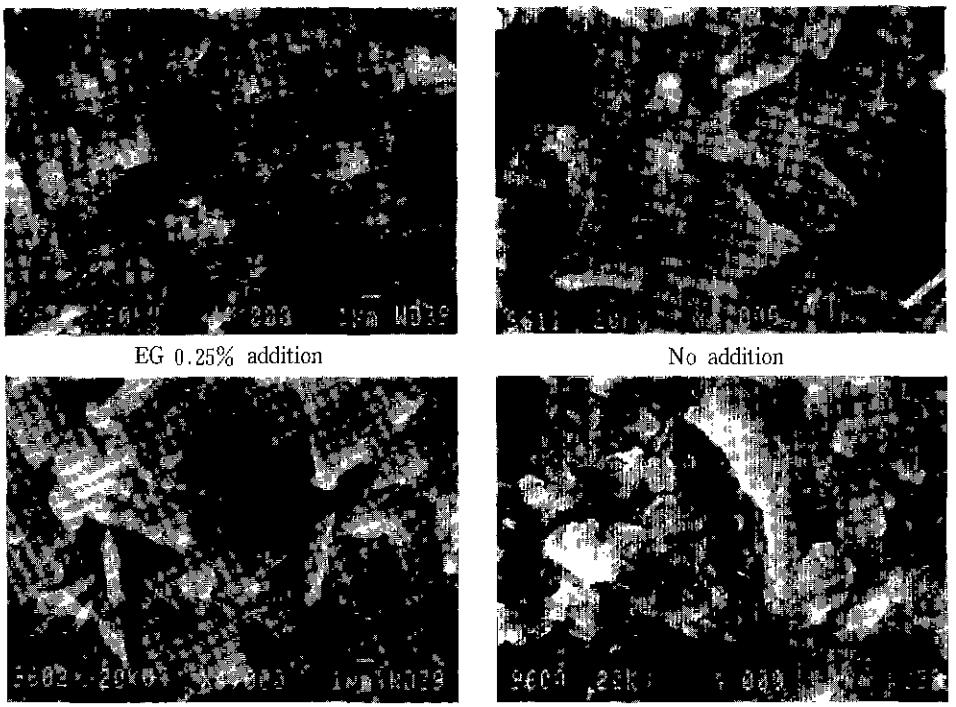
Fig.5. Effect of grinding aids on grinding efficiency of Hwasun flint clay with milling time.

계 조제 0.25%때 71%, ES계 조제 0.75%때 93.6%, ST계 조제 1.0%때 94.7%로, stearic acid 1.0%가 가장 좋은 분쇄 효과를 나타내고 있다.

분쇄조제가 첨가되지 않은 것과 분쇄조제가 첨가된 것 중 분쇄효과가 가장 좋았던 ST계 조제 1.0%, ES계 조제 0.75%, EG계 조제 0.25%가 각각 첨가된 것들의 분쇄생성물의 안식각 측정치는 Fig.6와 같다. 여기서 보면 분쇄조제가 첨가되지 않았을 때는 안식각이 35−38°이고 분쇄시간이 길어짐에 따라 그 값이 약간 커지는 경향을 나타내고 있다. 그러나 분쇄조제가 첨가될 때는 첨가되지 않았을 때에 비해서 안식각은 줄어들고 있으며, 안식각의 감소율은 분쇄효과가 크게 나타난 EG계 조제<ES계 조제 <ST계 조제 순으로 커지고 있다. 그리고 각 조제마다 분쇄시간이 길어짐에 따라 안식각이 약간 증가하는 경향을 보이주고 있다. 이것은 분쇄조제가 분쇄물의 응집을 억제하는 효과가 있으나 분쇄가 진행되면 표면활성이 높은 새로운 표면이 많이 생성됨으로 안식각이 조금씩 커지는 것으로 생각된다.

분쇄효과가 크게 나타났던 분쇄조제 첨가시료와 조제가 첨가되지 않은 시료를 25시간 분쇄한 것의 SEM 사진은 Fig.7과 같다. 여기서 보면, 조제가 첨가되지 않은 것은 분쇄로 생성된 미세한 입자가 많이 응집부착되어 있는데 반해서 조제가 첨가된 것은 큰 입자표면에 응집부착된 미세한 입자가 적은 것을 확인할 수가 있다.

시료원광을 연마하여 측정한 액상 분쇄조제와의 접촉각은 물 76.5°, ethylene glycol 67°, ethyl silicate 11°로서, ethylene glycol은 시료 광석에 대한 젖음성이 좋지 않은



EG 0.25% addition　　No addition

ST 1.00% addition　　ES 0.75% addition

Fig.7 SEM of sample powder ground for 25hr with and without grinding aids.

반면, ethyl silicate는 "확장젖음"[5]으로 해석되었다.

이와 같은 분쇄조제에 의한 분쇄효과와 안식각 및 접촉각 측정치와 SEM사진 관찰로 부터, 화순산 경질점토에 대한 분쇄조제의 역할은 다음과 같이 고찰할 수 있다.

즉 폐색분쇄의 경우 분쇄시간이 길어짐에 따라 분쇄효율이 감소되는데 그 주원인은 분쇄로 생성된 미세입자들의 표면활성 증가에 따른 응결현상과 입자의 표면에 흡착된 수분이 미립의 접촉점에서 이루는 모관부 압력에 의해서 입자를 강하게 응결시키는 현상[3]으로 생각된다. 이에 대해 stearic acid는 미립자 표면에 피복되어 입자표면이 물에 젖지 않게 하고, ethylene glycol은 입자표면의 일부를 점유하여 그 표면장력이 48.4×10^{-3}N/m로써 표면장력이 71.96×10^{-3}N/m[2,6]로 이보다 큰 물에 의한 강한 결합을 감소시켜 입자가 잘 분산되게 하며, ethyl silicate는 시료분체의 표면에 확산되어 점토 입자간의 흡착수와 계면에서 가수분해 반응을 하여 흡착수를 감소시키는 한편 물보다 표면장력이 작은 alcohol을 생성하여 입자표면을 젖게하고, 가수분해로 생성된 실리카는 점토의 입자 표면에 화학흡착하여 점토입자 표면을 발수화 하므로 수분에 의한 입자의 부착력을 저하시켜 점토입자를 분산 시키는 한편 세응집을 억제하는 것으로 해석된다.

4. 결 론

stearic acid, ethyl silicate, ethylene glycol을 분쇄조제로 하여 화순산 경질점토를 건식 분쇄하였을 때 다음과 같은 결론이 얻어졌다.

1) stearic acid와 ethyl silicate는 화순산 경질점토의 분쇄조제로서 효과가 컸으며, stearic acid는 1% ethyl silicate는 0.75% 첨가때 가장 효과적이었다.

2) ethylene glycol은 0.5% 이하 첨가때만 조제효과가 있었고 첨가량이 그 이상일 때는 오히려 분쇄 억제효과가 나타났다

3) 분쇄조제는 표면장력이 큰 물에 의한 입자의 강한 결합력을 감소시켜 입자의 분산성을 크게하는 것으로 고찰되었다.

REFERENCES

1. T. Hayashi, "Improvement of Clay Surface Properties by Chemical Treatment," p.1−138 동경 공업대학 무기재료공학과 요업실험공장 (1980).
2. M. Yasuoka, T Hayashi, K. Okada, N. Otsuka, "Effect of Alkoxide Grinding Aids an Their Reaction Mechanicsms," *J. Ceram. Soc. Japan*, **98** (3) 269−72 (1990).
3. N. Asai,"A Review of Grinding Aids," 분체 공학 연구회지 **12**, (8) p.468−476 (1975).
4 M M Mortland,"Clay−Organic Complelxes and Interaitions," p75−116 Adv. Agron 22 (1970).
5. Arai Yasuo,"분체의 재료화학," p.54−63 培風館 (1987).
6. An Encyclopedia of Chemicals and Drugs, The Merck Index p.499 (1976).