

규석 분말의 교반형 볼 밀 분쇄효율에 미치는 열처리의 영향

김병곤 · 박종력[†] · 최상근 · 이재장*

한국지질자원연구원 자원활용연구부

*강원대학교 지구시스템공학과

(2003년 4월 1일 접수; 2003년 6월 12일 승인)

Effect of Heating Treatment of Silica Powder on Stirred Ball Milling Efficiency

Byung-Gon Kim, Chong-Lyuck Park,[†] Sang-Keun Choi, and Jae-Jang Lee*

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Yeosu-Ku, Daejeon 305-350, Korea

*Department of Geosystem Engineering, Kangwon National University, Kangwon-do 200-701, Korea

(Received April 1, 2003; Accepted June 12, 2003)

초 록

교반형 볼 밀에서 실리카 분말의 열처리에 따른 분쇄효율을 분쇄에 따른 에너지 소비량을 측정함으로써 조사하였다. 열처리를 행한 것과 행하지 않은 시료를 비교해 보면, 600~900°C에서 열처리 후 실온에서 냉각된 시료를 건식 분쇄하였을 경우 약 40~50% 정도, 열처리 후 물속에서 급속 냉각한 경우 약 52~62% 정도의 에너지의 감소 효과가 있었다. 또한 열처리한 실리카 분말을 습식 분쇄를 할 경우 건식 분쇄에 비하여 약 40% 정도의 분쇄에너지가 적게 소모되고 있음을 알 수 있었다. 또한 실리카 분말을 열처리 한 후, 급속 냉각할 경우 발생하는 열충격은 입도에 대한 영향을 거의 받지 않으며 분쇄효과를 향상시킴을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The grinding efficiencies of silica powder in a small scale stirred ball mill were investigated by energy consumption estimate. Comparing with a non-treated silica powder and a heating treated silica powder, it was found that a silica powder cooled in room temperature after heating treatment at 600~900°C consumed lower grinding energy than non-treated silica powder, and a silica powder quenched after heating treatment consumed lower grinding energies about 52~62%, in case of dry grinding. Additionally, if heating treated silica powder grind in wet method, energy consumption will be decreased about 40% than in dry grinding, and the dependency of the particle size to the grinding efficiency, quenching significantly improved it.

Key words : Silica, Ball mill, Grinding, Efficiency

1. 서 론

규석은 국내 비금속 광물 매장량 중 비교적 풍부한 편이나 경도가 높아 미립화에 어려움이 많이 따르고 있어, 각종 충전제 및 특수도료로 사용될 초미립 규석 분말의 수요가 증가되고 있음에도 불구하고 미립화 기술 부족으로 규석관련 제품의 대부분을 수입에 의존하고 있으며 일부 합성을 통하여 사용되고 있다.¹⁻³⁾

규석이란 SiO₂를 주성분으로 하는 광물이나 암석의 총칭으로써 구조적으로는 석영(Quartz), 트리디마이트(Tridymite), 크리스토팔라이트(Cristobalite)의 세 가지 기본적인

규석구조가 있는데 각각 2개 또는 3개의 변형(저온형 α , 고온형 β)이 있다.^{4,5)}

SiO₂에 열을 가하여 계속 온도를 높여주면 석영에서 트리디마이트, 크리스토팔라이트로 전이하는데, 이때 비중은 석영이 2.648, 트리디마이트가 2.265, 크리스토팔라이트는 2.334가 된다.⁶⁾ 일반적으로 부피가 클수록 분쇄가 용이하므로, 시료를 열처리함으로써 석영이 트리디마이트로 전이하여 부피팽창 하도록 유도하거나 또는 입자의 내·외부의 부피 팽창을 차이로 인한 크랙 등을 발생, 성장시켜 분쇄를 용이하게 한다고 보고된 바 있다.^{7,8)}

본 연구논문에서는 미립(10 μ m 이하)과 초미립(1 μ m 이하) 분말 제조에 적합하다고 알려진 교반형 볼 밀을 사용하여⁹⁾ 규석입자를 열처리하여 분쇄하는데 소요되는 에너지 양과 입자 감소와의 관계를 알아봄으로써 열처리가 분쇄효율에 미치는 영향을 조사하였다.

[†]Corresponding author : Chong-Lyuck Park
E-mail : bellpower@orgio.net
Tel : +82-42-868-3593 Fax : +82-42-861-0850

Table 1. Chemical Compositions of Samples

(unit : %)

Samples	Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	-H ₂ O	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	L.O.I
Ore		99.01	0.63	0.11	-	0.12	-	0.01	0.03	0.09
-14 ~ +24 mesh		98.99	0.65	0.14	0.01	0.08	0.01	0.02	0.04	0.06
-24 ~ +48 mesh		98.97	0.65	0.17	0.01	0.06	0.01	0.02	0.03	0.08
-100 mesh		98.88	0.67	0.21	0.01	0.04	0.01	0.02	0.03	0.13

2. 실험방법

2.1. 시료

본 실험에 사용한 시료는 강원도 평창에 위치한 규석 광산에서 채광한 것으로 롤 크리셔와 펄버라이저를 이용하여 1차 분쇄한 후, -14+24 mesh(0.7~1.2 mm), -24+48 mesh(0.3~0.7 mm), -100 mesh(0.1 mm이하) 크기로 분급하여 사용하였으며, XRF를 이용하여 화학성분을 분석한 결과는 Table 1에 나타낸 바와 같다.

2.2. 분쇄

분쇄에 사용한 장치는 중앙에 위치한 교반기가 나뭇가지처럼 사방으로 뻗은 몇 개의 수평축을 가지고 회전함으로써 피분쇄물과 분쇄매개물을 강제 유동시키는 방식의 내용적이 약 17인 batch type의 실험실용 교반형 볼 밀(stirred ball mill)을 사용하였으며 교반축은 직경 1 cm, 길이 8 cm의 스테인레스 재질의 총 5개의 봉을 각각 직각으로 교차시키는 방식으로 배열하고 최상단의 봉과 최하단의 봉과의 거리는 8 cm이며 각 봉과 봉 사이는 1 cm씩의 간격을 주었다.

실험의 조건은 교반축의 회전속도를 500 rpm으로 하고, 분쇄시간은 5분에서 180분까지 하여 분쇄경향을 살폈다. 분쇄매개물은 직경 3 mm와 5 mm의 크롬 합금 볼을 사용하여 장입량은 50%로 하였고, 급광입도는 -14+24 mesh, -24+48 mesh 및 -100 mesh 크기의 시료를 사용하였다.

열처리 시료는 일단 전기로 내부의 온도를 일정하게 높은 다음 시료를 약 30분간 전기로 안에서 열처리를 행한 후 꺼내어서 상온에서 서서히 열을 식힌 자연냉각 시료와 재빨리 꺼내어 찬물(약 10~15°C)에 담귀서 급속히 냉각(quenching) 시킨 시료를 가지고서 분쇄 효과를 살펴 보았다. 이 때 열처리 온도는 SiO₂가 전이하는 온도를 기준으로 정하였는데, α-석영이 β-석영으로 전이하는 온도인 573°C를 고려하여 약 600°C로 정하고, β-석영이 트리디마이트로 전이하는 온도인 870°C를 고려하여 약 900°C로 하였다.

2.3. 측정 및 분석

분쇄산물의 입도 분석은 일본 Seishin의 Laser Micron Sizer(LMS-30)와 표준체를 사용하였고, 입자단면의 관찰

과 결정구조를 확인하기 위한 분석에는 JEOL사의 JSM-6400 주사전자현미경과 Rigaku(U.S.A)사의 X-선 회절분석기를 사용하였으며 에너지 소비량은 LG전자의 가정용 적산전력계를 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 열처리가 분쇄효율에 미치는 영향

본 실험에 사용한 시료는 100 mesh 이하 크기의 것으로 600°C, 900°C 온도에서 각각 30분 동안 열처리를 한 후 실온에서 자연 냉각시킨 시료와 열처리를 하지 않은 시료를 직경 3 mm 크롬 합금 볼과 함께 장입량이 50%가 되도록 채우고 교반축의 회전속도를 500 rpm으로 고정시켜 분쇄를 행하였다.

이때 분쇄시간은 총 3시간으로 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180분의 간격으로 시료를 채취하였으며, 이때 적산전력계를 사용하여 분쇄작업에 소요된 총 전력 소모량을 측정하여 함께 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1를 보면 분쇄시간이 길어져 투입된 에너지가 많아질수록 3종류의 시료가 모두 공통적으로 분쇄율이 떨어져 입자 감소가 잘 되지 않는 경향을 보이고 있으나 약 1,000 kwh/ton의 에너지가 소요된 지점 부근까지의 분쇄경향을 보면 같은 에너지가 투입되었을 경우 열처리 해준 시

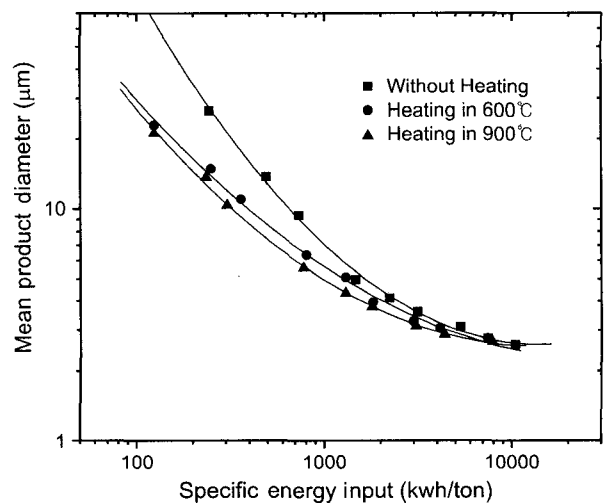


Fig. 1. Effect of heating treatment on grinding efficiency.

료와 해주지 않은 시료의 입도 차이가 큰 것을 알 수 있다.

각 시료별로 분쇄산물의 평균입도를 약 10 μm 정도로 낮추기 위해서 필요한 에너지 양을 살펴보면 열처리를 하지 않은 시료는 약 650 kwh/ton이 소모되며, 600°C로 열처리 한 시료는 390 kwh/ton으로써 열처리를 해주지 않았을 때 에너지의 약 60% 정도 수준이며, 900°C의 열을 가해준 시료는 325 kwh/ton으로써 열처리를 해주지 않은 시료를 분쇄하는데 소요된 에너지의 약 50%만을 필요로 한다. 그러나 600°C와 900°C에서 열처리한 시료만 비교한다면 동일한 입도까지 분쇄시키는데 900°C에서 열처리한 쪽이 약 17%의 에너지가 적게 소요되는 것을 볼 수 있다.

즉, 분쇄 전에 높은 온도의 열처리를 해주면 분쇄작업이 용이하다는 결론을 얻을 수 있는데, 이는 Fig. 2의 XRD 분석 결과와 같이 열처리 시료들과 원광 모두 같은 α-석영의 형태로 나타나고 있음을 고려하면, 분쇄효과 향상의 주원인은 규석의 열전이에 의한 부피변화보다는 시료에 고온의 열을 가했을 시에 시료 내·외부의 온도차에 의한 부피 팽창율의 차이로부터 마이크로 크랙이 형성되고 이들이 다시 성장함으로써 분쇄 시에 더 작은 힘과 충격으로도 잘 분쇄된 것으로 판단된다. 또한 Fig. 2의 결과에서 자연 냉각한 시료와 급속 냉각한 시료 및 원

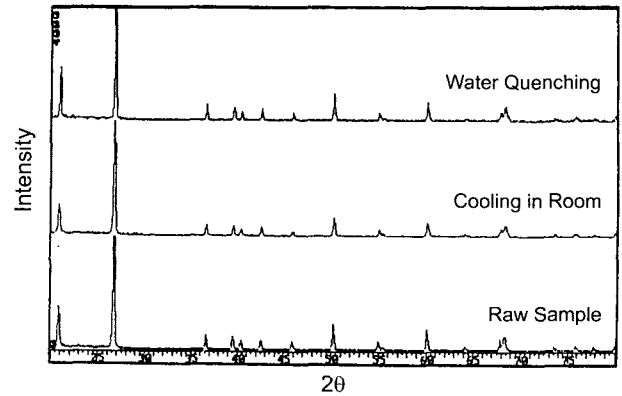


Fig. 2. XRD patterns of various samples.

광을 XRD를 이용하여 분석한 결과로 모두 α-석영의 피크만이 관찰된 것은 573°C에서 α-석영이 β-석영으로 전이하거나 870°C에서 β-석영이 트리디마이트로 전이가 발생하더라도 냉각과정을 통하여 안정한 상인 α-석영으로 다시 전이되었기 때문인 것으로 여겨진다.

3.2. 냉각속도에 따른 분쇄효율

본 실험에서는 600°C, 900°C에서 열처리 후 실온에서

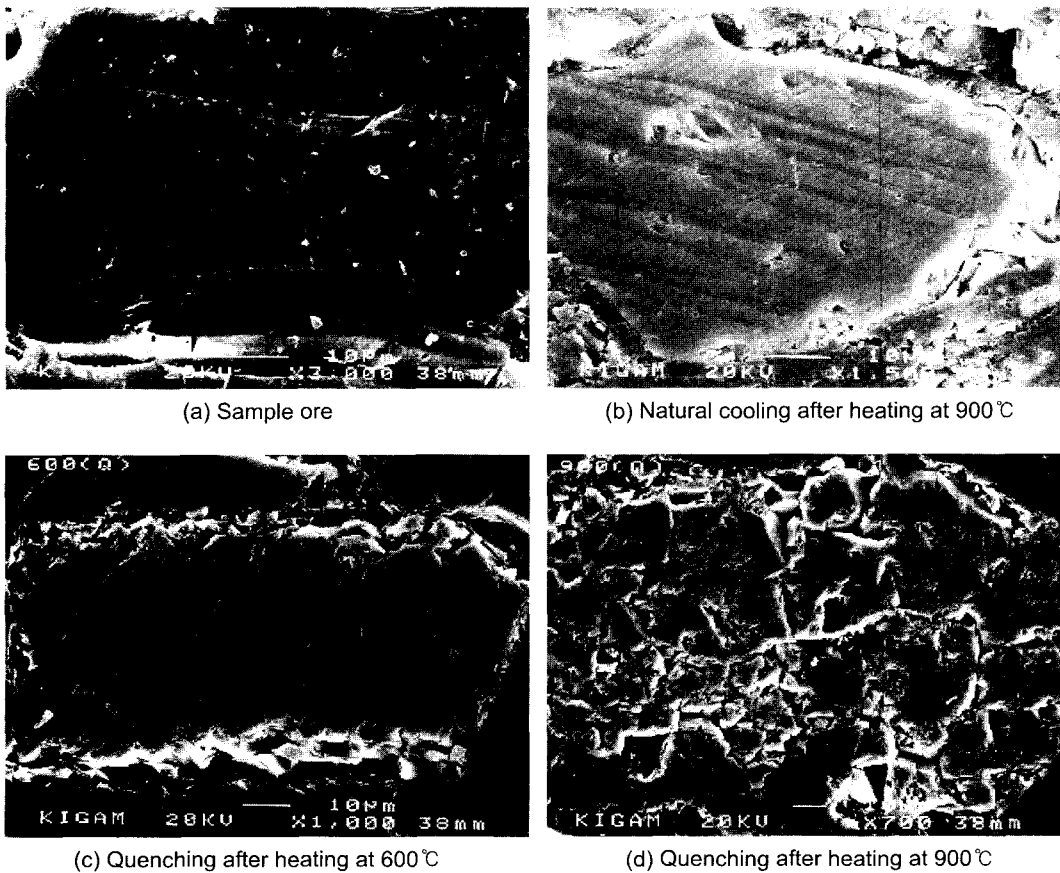


Fig. 3. SEM micrographs of particles cross-section.

서서히 자연 냉각시키는 방식과 전기로에서 꺼내자마자 바로 찬물에 넣어 급속 냉각시키는 방식에 따른 분쇄효과를 비교하였으며 이때 이러한 열처리가 입자에 미치는 영향을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 후 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3(a)는 열처리를 하지 않은 시료 입자의 단면을 나타낸 것인데, 입자 내에 본래 존재하고 있는 크랙이나 공극이 거의 보이지 않는 매끈한 단면을 갖고 있다. 반면에 (b)는 900°C에서 열처리 후 실온 냉각시킨 시료 입자의 단면으로써 사진을 보면 입자 외부에 따라 크랙이 발생한 흔적을 볼 수 있다. (c)와 (d)는 600°C와 900°C에서 열처리 후 급속 냉각시킨 시료의 단면인데, 600°C에서 열처리한 후 급속 냉각한 (c)의 시료가 입자 내부보다 외부에 크랙이 발생하여 일부가 모입자에서 떨어져 나온 모습이 두드러지는 반면, 900°C에서 열처리 후 급속 냉각시킨 시료의 단면인 (d)는 입자의 외부뿐만이 아니라 내부까지도 무수히 많은 크랙이 발달하여 거의 조각조각 깨어진 듯한 모습을 보여준다.

이와 같이 입자 단면을 나타낸 주사전자현미경 사진으로써 열처리로 인하여 분쇄효과가 향상될 수 있으며, 열처리 온도는 높을수록 열처리 후에 실온 냉각보다는 급속 냉각이 그 효과가 크을 알 수 있다. 이렇게 열처리에 냉각 속도를 변화시킨 시료와 열처리를 행하지 않은 시료를 분쇄하였을 때의 소요되는 에너지와 평균입도의 변화는 Fig. 4에 나타낸 바와 같다.

Fig. 1에서 600°C와 900°C에서 열처리하여 상온에서 서서히 냉각시킨 시료들이 열처리를 하지 않은 시료와 비교할 때 열처리를 하지 않은 시료를 분쇄하는데 소요되는 에너지의 60%와 50%만을 필요로 하였는데, 급속냉각 실험에서 얻은 결과인 Fig. 4를 보면 600°C와 900°C에서

열처리 후 급속 냉각시켜준 시료들은 각각 열처리를 하지 않은 시료의 48%와 38%의 에너지만이 소요되고 있는 것을 확인할 수 있다.

600°C에서 열처리한 경우 Fig. 1에 표시된 실온 냉각한 시료와 비교하면, 급속 냉각한 시료가 동일한 입도일 때 더 낮은 에너지 값을 갖는 것을 볼 수 있다. 예를 들어 10 μm의 분쇄산물을 얻기 위해 실온 자연 냉각한 시료는 390 kwh/ton의 에너지가 필요한데, 급속 냉각시킨 시료는 310 kwh/ton으로 실온 자연 냉각한 시료의 약 79%의 에너지만이 소비되었다. 900°C에서 열처리 경우 실온 자연 냉각한 시료를 분쇄시 필요한 에너지는 325 kwh/ton이고, 급속 냉각한 시료는 245 kwh/ton으로 전자의 약 75%에 해당되는 에너지가 투입되었다. 따라서 Fig. 3의 사진들에서 예상되었던 것처럼 열처리 후 냉각속도에 따라 분쇄효과가 60%이상 증가될 수 있음을 알 수 있다.

3.3. 습식 분쇄에서 열처리 효과

600°C에서 열처리하여 실온 자연 냉각, 급속 냉각시켜 제조한 -100 mesh 시료를 직경 3 mm 크롬 합금 볼과 함께 장입량 50%로 분쇄용기에 채워 넣고 500 rpm의 회전속도로 습식 분쇄를 하여 얻은 데이터를 열처리를 하지 않은 시료의 습식 분쇄 결과와 함께 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5를 보면 평균 10 μm 입도의 분쇄산물을 얻기 위해 소요된 에너지 양은 열처리를 하지 않은 시료일 때 335 kwh/ton이고, 열처리 후 실온 자연 냉각시킨 시료는 225 kwh/ton, 열처리 후 급속 냉각시킨 시료는 185 kwh/ton으로 열처리를 한 시료는 열처리를 하지 않은 시료의 각각 67%, 55%에 해당하는 에너지가 소모되어, 동일한 입도에서 비교할 때 더 낮은 에너지 값을 갖으나 건식 분쇄 경우와 같이 급속 냉각한 시료와 실온 자연 냉각한 시

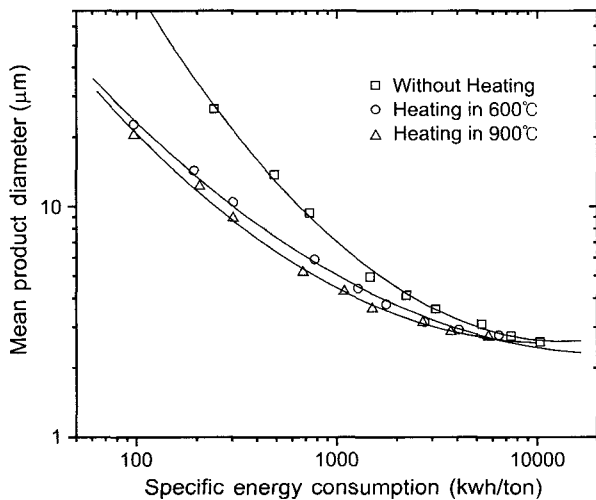


Fig. 4. Effect of quenching at various heating treatment temperatures.

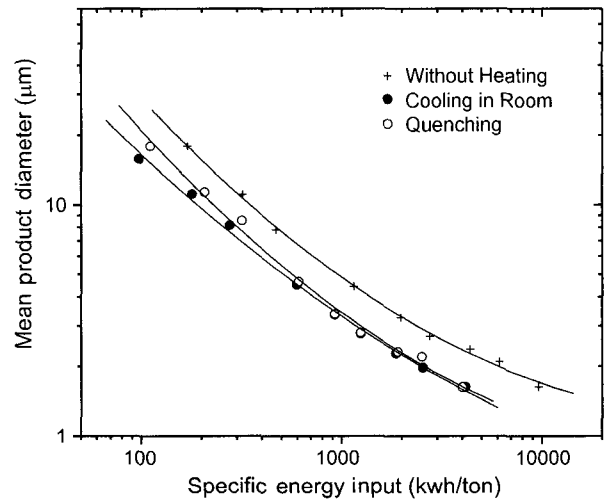


Fig. 5. Compare with particle size and specific energy input by various cooling method after heating treatment.

료의 분쇄효과는 크게 차이가 나지 않았다. 또한 분쇄 전 시료의 열처리 여부에 관계없이 습식 분쇄에서는 분쇄시간을 오래 지속하여도 입자 크기가 건식 분쇄와 같이 둔화되지 않고 선형적으로 계속 감소되고 있음을 볼 수 있다.

습식 분쇄는 10 μm의 생성물을 기준으로 할때, Figs. 1, 4, 5에서 보여주는 바와 같이, 열처리가 안된 시료의 경우 약 50%, 60°C 열처리 후 실온에서 자연 냉각 또는 급속 냉각된 시료에 대하여는 약 40%의 소비에너지가 건식 분쇄에 비해 감소되고 있음을 알 수 있다.

3.4. 시료 입도에 따른 열처리 효과

입도에 따른 분쇄효과를 알아보기 위하여 -14+24 mesh 및 -24+48 mesh 크기의 입자들을 상대로 하여 900°C에서 30분 동안 열처리 한 후 실온에서 자연 냉각 및 급속 냉각하여 실험하였다. 본 실험을 위하여 직경 5 mm 크롬 합금 볼을 선택하여 사용하였다. 각각의 실험에 사용할 시료를 직경 5 mm 크롬 합금 볼과 함께 분쇄용기 안에 부피비로 50%만큼 장입한 후 회전축의 교반속도를 500 rpm으로 하여 약 5분간 분쇄시켜 분쇄산물의 입도를 비교하였다.

Fig. 6은 -14+24 mesh 크기의 시료를 분쇄한 결과를 나타낸 것이고, Fig. 7은 -24+48 mesh 크기의 시료를 분쇄한 결과로, Figs. 6과 7에서 열처리를 하지 않은 시료의 분쇄결과를 비교해 보면 -14+24 mesh 시료에서는 입도가 작은 입도 쪽으로 약간 이동은 하고 있을 뿐이고, -24+48 mesh 시료는 작은 입도 쪽으로 분명하게 분포가 이동되고 있을 뿐 아니라 입도분포 폭이 좁게 나타내어지고 있는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 본 실험의 실험장치 및 조건에서는 작은 입도의 시료분쇄에 적합한 것임을, 즉 분쇄효율이 높은 것을 알 수 있다.

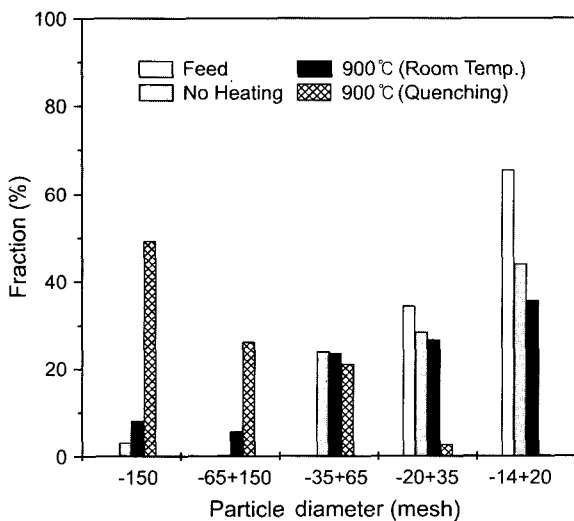


Fig. 6. Particle size distribution of products grinded for 5 minutes (Feed : -14+24 mesh).

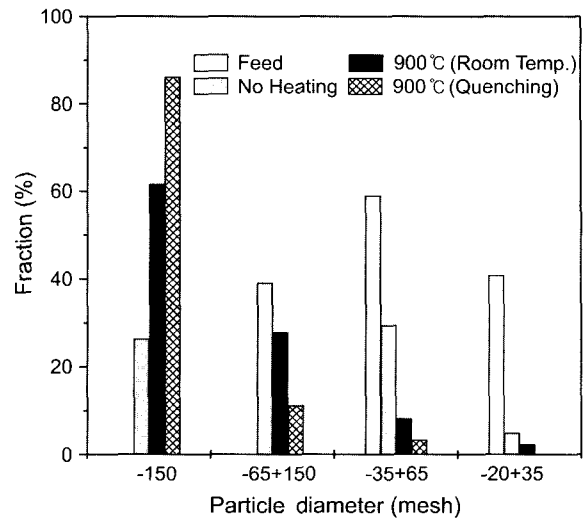


Fig. 7. Particle size distribution of products grinded for 5 minutes (Feed : -24+48 mesh).

900°C 열처리 후 실온에서 자연 냉각했을 경우, -14+24 mesh 분말에 대하여 열처리를 하지 않은 시료보다는 작은 입도쪽으로 약간 이동하는 경향은 보이고 있으나, -24+48 mesh 분말에 대하여는 대부분이 작은 입도쪽으로 분포이동이 뚜렷하게 되고 있음을 볼 수 있다. 급속 냉각의 경우 실온에서 자연 냉각한 것에 비해 -14+24 mesh 분말은 35 mesh 이하로, 그리고 -24+48 mesh 분말은 65 mesh 이하로 입도분포 이동이 일어나고 있다. 따라서 급속 냉각의 경우 실온 자연 냉각과 비교하여 열충격에 의하여 생성된 분말 내부의 물리적 결함만으로도 입자 크기 또는 교반밀 조건에 크게 영향을 받지 않고 분쇄효율을 충분히 높일 수 있는 것으로 판단된다.

-14+24 mesh 시료보다는 -24+48 mesh 시료의 분쇄가 잘 이루어졌으며, 분쇄산물의 입도분포 역시 -24+48 mesh 시료가 더 좁게 분포하여 본 실험장치는 비교적 작은 입도의 시료분쇄에 더 적합함을 알 수 있으며, 이때 열처리 시료들의 결과를 보면 시료 입도에 관계없이 모두 열처리를 하지 않은 시료보다는 열처리를 해준 시료의 분쇄가 더 잘 이루어졌고, 열처리 후 실온에서 자연 냉각한 시료보다 급속 냉각 시료의 경우 분쇄효과가 월등하여 분쇄전 열처리가 분쇄효과를 향상시킨다는 사실을 확인하였다. 그러나 -14+24 mesh의 덩어리 시료를 열처리하여 분쇄하였을 때는 열처리하지 않은 시료에 비해 미립분말 생성량이 최고 15.5배 증가하였고, -24+48 mesh의 시료를 열처리하여 분쇄한 경우에는 3.2배 증가하여 입자 크기가 큰 시료를 열처리하여 분쇄하였을 때 미립화가 더 많이 진행된 것을 확인할 수 있다.

따라서, 열처리를 하여 분쇄효과를 높이고자 한다면 입도가 작은 시료보다는 큰 시료를 열처리를 할 경우, 그리고 실온에서 자연 냉각한 것 보다 급속 냉각의 경우에 더

큰 효과를 볼 수 있다는 결론을 내릴 수 있다.

4. 결 론

열처리 한 규석 분말을 교반형 불 밀에서 분쇄시킴으로써 열처리가 분쇄효율에 미치는 영향에 대한 조사를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 건식 분쇄 전 시료를 600°C, 900°C에서 열처리 한 후 실온에서 자연 냉각한 시료는 열처리를 하지 않은 시료의 약 50~60%의 에너지가 소비되었고, 급속 냉각한 시료는 각각 약 38~48%가 소모되었다.

2. 600°C에서 열처리하여 실온에서 자연 냉각시킨 시료와 급속 냉각시킨 시료는 습식 분쇄할 경우 열처리를 하지 않은 시료에 비하여 각각 67%, 56%의 에너지만이 소모되고, 건식 분쇄에 비하여 약 40%의 에너지 소모가 감소되었다.

3. -14+24 mesh 크기의 시료와 -24+48 mesh 크기의 시료를 900°C의 온도에서 열처리 후 실온 자연 냉각시켜 분쇄하였을 때, 열처리를 하지 않은 시료보다 분쇄산물 전체 중에 150 mesh 이하 입자가 차지하는 양이 2.5배, 2.3배만큼 증가하였고, 급속 냉각시켜 분쇄한 경우에는 15.5배, 3.2배로 증가하여 시료의 입도가 클수록 열처리 효과는 매우 높게 나타났다.

REFERENCES

1. S. K. Choi and B. G. Kim, "Preparation of Fine Silica Powder of High Functional and Purification, Interim Report(*in Kor*)," Ministry of Commerce, Industry and Energy (1996).
2. S. M. Sim, "Adsorption of Colloidal Silica Particles on a Glass Substrate," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [11] 1011-16 (2002).
3. T. H. Kim and K. H. Yoon, "Low Temperature Consolidation of Silica Film by Flame Hydrolysis Deposition," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 278-85 (2002).
4. R. Sivamohan and P. Vachot, "A Comparative Study of Stirred and Vibratory Mills for the Fine Grinding of Muscovite, Wollasto-nite and Kaolinite," *Powder Tech.*, **61** 119-29 (1990).
5. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements," Pergamon Press (1984).
6. W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman, "An Introduction to the Rock-forming Minerals(2nd edition)," Longman Scientific & Technical (1993).
7. L. B. Geller and R. O. Tervo, "Grinding of Preheated Rocks," *Trans. Inst. Min. Metal(London)*, **84** 25-33 (1975).
8. J. Pocock, "Use of the Flowsorb to Investigate the Effect of Thermal Treatment/Quenching on Quartz Grinding," News and Ideas for Decision Markers (1994).
9. J. K. Lee, "Ceramic Materials," Daehack Press (1980).