



광물 분체의 형상 제어 기술

정 문 영¹⁾ · 이 민 용²⁾

¹⁾ 세명대학교 자원환경공학과

²⁾ (주)유엠디

신소재 개발이 고도화, 다양화됨에 따라 신소재 제조공정의 기초가 되는 광물분체처리기술, 예를 들어 미세화, 기능화, 복합화 및 물성평가 등의 중요성이 강조되고 있다. 특히 최근에는 입자의 집합체로서의 특성뿐만 아니라 입자 하나하나의 크기, 형상, 표면특성 및 이들의 분포 등 입자 물성조절의 필요성이 광범위하게 인식되고 있다.

분립체의 마찰, 부착, 유동성 등의 역학적 특성은 저장, 공급, 혼합, 조립, 복합화 등 각종 분체의 단위조작 기구를 지배하는 중요한 인자로서 이에 관한 많은 연구 결과가 보고되고 있다. 그러나 입자의 형상이 자신의 역학적 특성에 미치는 영향에 대한 검토가 충분히 이루어지지 않고 있는 실정이다. 이는 평가하여야 할 형상의 특징이 거시적인 관점에서부터 표면 조도(粗度) 등의 미세적인 성질까지 다양하고 분체의 가공 기술에 있어서도 각종 물질의 특성과 관련되어 입자의 형상조정이 용이하지 않기 때문이다.

분체의 제조기술은 크게 입자생성(size enlargement)과 입자축소(size reduction) 기술로 대별된다. 입자생성기술은 물질구성 원자나 분자수준에서 원하는 크기의 입자를 생성하는 방법이다. 화학적 침강법에 의해 경탄이라고 불리는 판상구조의 침전성 탄산칼슘(precipitated

calcium carbonate) 제조의 예처럼 주로 나노 크기의 입자를 일정한 형상을 갖는 고순도 미립자의 입자 제조시 이용되고 있는 분체 제조기술이다. 한편, 입자축소기술은 기계적 에너지를 고체 덩어리에 가해 입자의 크기를 축소시키는 과정으로 분쇄라고 칭하며 광물 분체제조법으로 중요한 위치를 차지하고 있다.

분쇄에 의해 제조된 분체의 형상은 구형에서 침상까지 다양하며 일정한 형상을 갖지 않는 부정형인 경우가 대부분이다. 입자의 형상은 분체 슬러리의 유동 특성, 충전 특성 등에 지대한 영향을 미치므로 가능한 한 일정한 형태의 갖도록 하는 것이 중요하고 가능하면 구형의 입자일수록 양호한 유동 및 충전 특성을 나타낸다. 예를 들어 시멘트 중에 구형입자의 양이 증가하면 콘크리트 슬러리의 유동성이 증가하여 타설이 효율적으로 되며 충전성도 향상되어 양생 후 표면도 거칠지 않게 된다.

따라서 본 고에서는 고무, 플라스틱, 종이, 접착제 등에 다량 사용되고 있는 충전제 외에도 흡착제, 의약품첨가제, 식품첨가제 등과 같은 새로운 기능성 재료로 기대되어 지고 있는 탄산칼슘의 입자생성 및 미립자의 형상제어에 대해, 그리고 입자의 독립적인 물성으로 인식되고 있던 입자의 크기와 형상의 양 측면에서 형상을

조절하고 이를 평가하는 방법 및 분쇄조작에 의해 입자를 구형에 가깝게 형상을 개선하는 방법에 대해 소개한다.

탄산칼슘의 입자 생성 및 형상 제어

탄산칼슘의 결정구조 및 다형

2가 양이온들의 탄산염 구조는 양이온과 산소 이온의 반경비, 즉 양이온의 반경에 의해 결정된다. 양이온 반경이 0.99Å 이하인 때는 방해석형 구조(능면결정계)에 속하고, 0.99Å 이상인 때는 아라고나이트형 구조(사방정계)에 속한다. 탄산칼슘은 Ca^{2+} 이온과 CO_3^{2-} 이온이 결합한 이온결정으로 Ca^{2+} 이온의 반경이 0.99Å이므로 두 구조의 경계이고 따라서 위의 어떤 구조도 가질수 있다. Ca^{2+} 이 6개의 산소이온에 의해 배위되어 있는 것이 방해석, 9개의 산소이온에 의해 배위되어 있는 것이 아라고나이트이며 각각의 결정 구조를 그림 1에 나타내었다. 그림 2는 탄산칼슘의 상평형도로 calcite I ~ V와 아라고나이트 등 6가지 변태가 보고되고 있으며, 그 이외에도 베이테라이트라 불리우는 불안정한 다형(多形)도 있다.

상온·상압하에서는 방해석이 안전상 이지만, 이 조건하에서 방해석, 아라고나이트, 베이테라이트

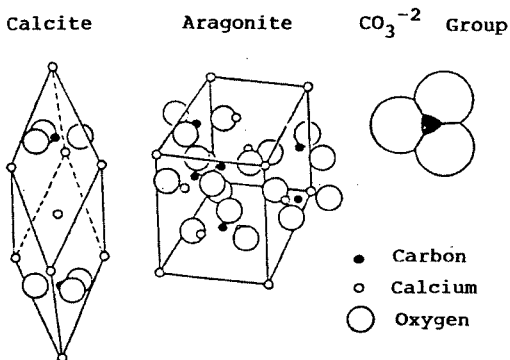


그림 1. 방해석과 아라고나이트의 결정구조.

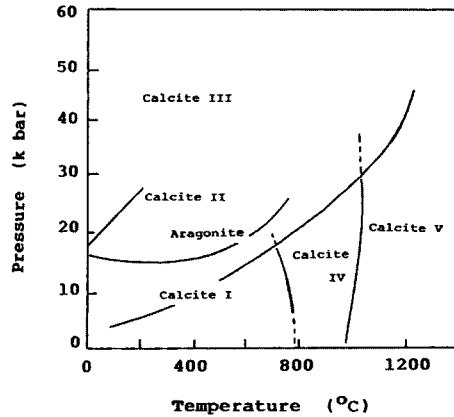


그림 2. $CaCO_3$ 의 상평형도.

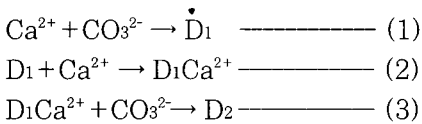
트 사이의 자유에너지 차가 작기 때문에 (예를 들면 'calcite-aragonite' 간에는 약 300cal/mol) 자연계에 있어서나, 또는 실험실에서 탄산칼슘을 합성할 때에도 아라고나이트나 베이테라이트 들이 준안정상으로 나타나는 경우가 많다.

탄산칼슘의 결정성장

용액중에서 결정이 석출하는 현상은 과포화상태에서 일어난다. 탄산칼슘 과포화 용액으로부터 결정석출 과정을 나타낸 것이 그림 3이다. 이것은 초기농도(initial concentration)로부터 결정석출 농도(precursor solubility)를 지나 탄산칼슘의 안정상의 용해도(stable form solubility)에 이르는 농도저하 과정을 나타내고 있다. 결정핵의 발생에는 1차 핵발생(균질핵)과 2차 핵발생이 있고, ①의 영역은 결정이 존재하지 않는 경우에 일어나는 자연 발생적인 1차 핵발생이다. ②의 영역으로 되면 결정 존재하에서의 2차 핵발생 및 생성된 1차핵의 성장이 포함된다. 따라서 탄산칼슘의 석출곡선은 2단계로 된다. 한편 과포화 용액으로부터 탄산칼슘 'cluster' 생성과정을 나타내면 그림 4와 같이 된다.

탄산칼슘 과포화 용액에서는, 과잉으로된 용질이온이 집합하여 여러 가지 크기의 'cluster'

를 생성하고 열역학적으로도 불안정한 고에너지 상태로 있다. 이 cluster는 임계입경(Dn*)까지 점차 커져 에너지가 높은 상태(ΔG*)로 되고, Dn* 보다 크게 되는 곳에서 여분의 에너지를 방출하여, 핵생성을 위한 활성화에너지로 된다. 이 Dn*에 이르기까지 시간의 유도기이다. 또 탄산칼슘 'cluster'의 생성은 (1)~(3)단계를 거쳐 생성하고, 성장한다고 추측된다. 즉, 핵생성은 용질이온이 응집 또는 탈리를 반복하여 큰 cluster가 형성된다고 볼 수 있다.



예를들면, 이와 같은 탄산칼슘의 핵생성 메카니즘으로부터, 기본적으로는 핵생성이 순간적으로 1회만 일어나고 반복되지 않는 것이 균일한 입자를 조정하기 위한 조건이다.

이와같이 생성한 핵에 있어서 성장만이 일어난다면 균일입자가 얻어진다. 탄산칼슘은 용해

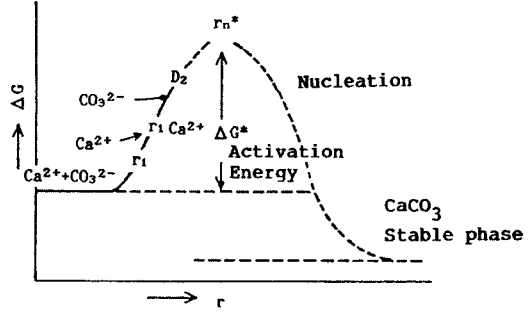


그림 4. 과포화 용액으로부터 탄산칼슘 Cluster의 생성.

도가 매우 낮은 난용성염으로, 과포화 용액으로부터 다수의 핵이 일시에 석출하여, 핵성장은 멈추기 때문에 균일 입경의 제어가 용이하다. 즉, 핵생성과 입자성장이 병행하여 일어나지 않는 초기농도, pH와 온도의 제어가 중요하다.

이를 위해서는 높은 과포화 상태에서 핵을 일시에 생성시키고, 핵성장은 가능한 한 과포화도가 낮은 상태에서 시키는 것이다.

탄산칼슘의 합성 및 형상

탄산칼슘 합성법으로는 석회유나 탄산나트륨으로부터 수산화나트륨을 제조할 때 부산물로 생성되는 탄산칼슘을 회수하는 'Lime-Soda Process', 염화칼슘에 탄산나트륨 또는 탄산암모늄을 반응시키는 방법으로 칼슘염과 탄산염의 용액을 반응시키므로 반응온도, 용액의 농도, 혼합비율 등을 조정하여 다양한 형상의 탄산칼슘을 제조할 수 있는 'Calcium Chloride Process', 그리고 석회석을 소성하여 얻은 생석회(CaO)에 물을 가해 석회유로 만들고, 석회석 소성시 발생한 탄산가스과 반응시켜 탄산칼슘을 제조하는 'Carbonation Process' 등이 있다. 이 중에서 'Calcium Chloride Process'는 $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$ 의 반응에 의해 탄산칼슘을 합성하는 방법으로 Ca^{2+} 및 CO_3^{2-} 이온의 농도를 자유로이 선택할 수 있어, 반응조건이 넓다는 이점이 있지만 어

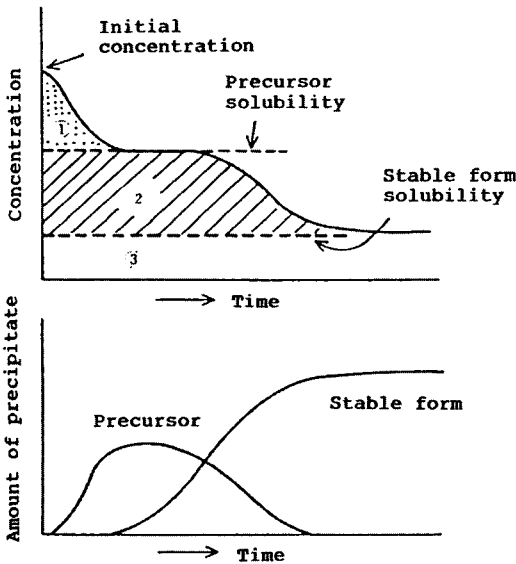


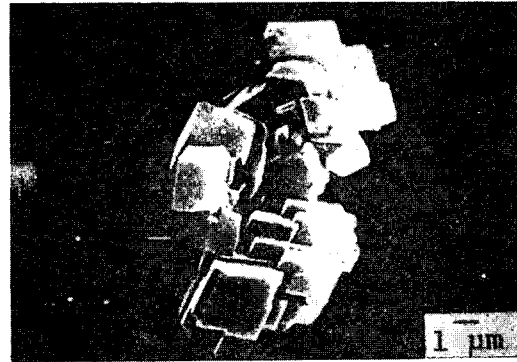
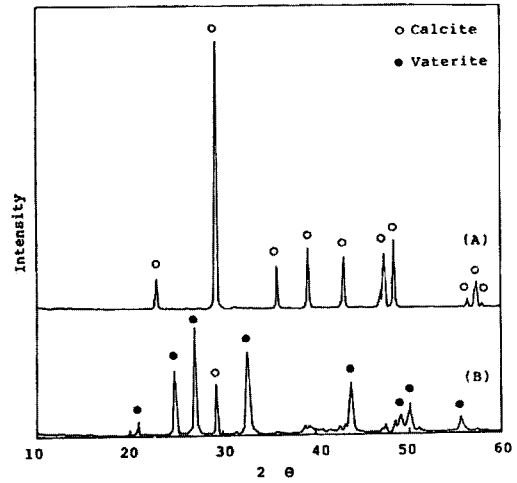
그림 3. 탄산칼슘의 과포화 용액으로부터 결정산출 모델.

면 출발원료를 사용하는가에 따라 공존이온이 다르고 그 결과도 복잡해진다. 예를 들면 모액의 온도가 높을 때, pH가 8이상일 때, 생성속도가 클 때 아라고나이트가 생성하기 쉽다. 또한 모액중에 Mg^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 이온이 공존하는 경우에도 아라고나이트가 생성하기 쉽다고 되어 있다. 그러나 농도가 진한 용액을 혼합한 직후 생성한 gel상 물질을 잘 교반하거나, 또한 K_2CO_3 와 'benzene'으로 만들어진 'emulsion'과 $CaCl_2$ 를 반응시키면 베이타라이트가 얻어진다. 그림 5는 얻어진 탄산칼슘 분말의 X-선 회절 분석도와 SEM 사진으로 이때 반응조건은 모액의 농도가 1N, 적하속도가 2ml/sec 이었다. 용액만의 반응에서는 입방체들이 응집된 방해석으로 (A), 'methanol'을 첨가한 용액에서는 구형의 방해석과 베이타라이트의 결합물로 (B)가 얻어졌다.

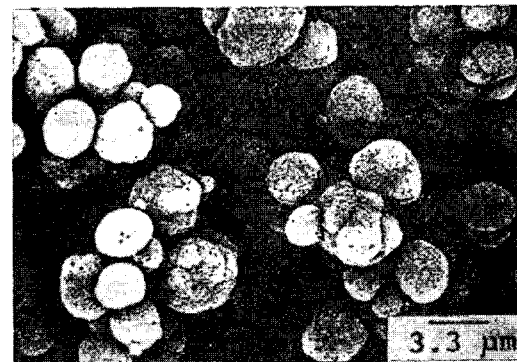
표면분쇄에 의한 입자의 구형화

입자를 구형으로 분쇄하기 위하여 다양한 방법이 제안될 수 있으나, 여기에서는 각이 진 부정형 입자의 각을 제거하는 방법에 의한 구형화를 소개한다. 일반적으로 건식분쇄된 분체의 형상은 그림 6의 (a)에 나타난 것과 같이 부정형(不整形)으로 각진면이 많은 다면체인 경우가 대부분이다. 이들이 갖고 있는 모서리를 같은 그림의 (b)에 나타난 것과 같이 잘라냄으로서 입자 자체는 구형에 가깝게 형상이 개선되고 동시에 잘려진 부분으로부터 미립자가 생성되어 구형화와 미립자 제조를 동시에 진행할 수 있다.

표면분쇄를 행하여 입자의 모서리를 떼어낼 수 있는 분쇄방법으로는 적당한 요철면을 갖는 두 판 사이에 입자를 위치시킨 후, 두 판을 왕복 운동시키거나 회전시켜 판의 상대운동에 의해 입자 상호간의 마찰 또는 마쇄를 유도하여 입자들의 각을 잘라내는 방법을 생각할 수 있다. 이러한 분쇄법의 개념을 그림 7에 나타내었다.



(A)



(B)

그림 5. 'Calcium chloride process'로 합성된 탄산칼슘 분말의 X-선 회절도와 SEM사진, (A) 1N $CaCl_2$ +1N $(NH_4)_2CO_3$, (B) 1N $CaCl_2$ +Methanol+1N $(NH_4)_2CO_3$.

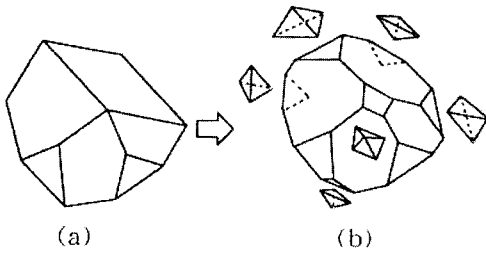


그림 6. 불규칙한 입자의 구형화 개념도.

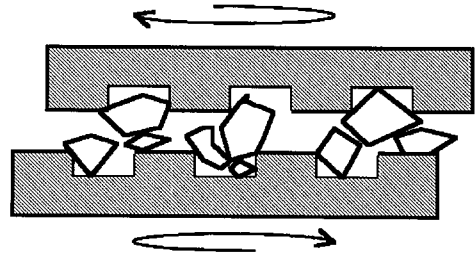


그림 7. 불규칙한 입자의 구형화 기구.

그림 8은 이러한 구형화 기구를 실제화 하기 위해 고안된 장치의 예이다. 그림 8에서 분쇄가 일어나는 부분은 요철면을 갖는 고정판과 회전판으로 이루어져 있으며 스크류에 의해 입자가 공급된다. 회전판 사이로 공급된 입자는 판의 상대운동과 스크류에서 가해진 힘에 의해 판을 따라 회전하며 반경방향으로 이동한다.

또한 요철면에 의해 축방향으로 힘을 받아 충분한 마찰에 의해 모서리가 부서지며 구형화된다. 또한 부서지는 모서리로부터 초미립자가 발생한다. 입자의 이동저항이 큰 경우에는 액체를 공급할 수도 있으며, 이에 의해 슬러리의 제조도 가능하다.

구형화된 입자의 형상평가

입자의 형상 평가는 최근 컴퓨터에 의한 화상처리기술의 발달과 함께, 다양한 방법이 검토되고 있다. 비교적 실효성이 높고, 편리한 입자형상지수로는 입자의 투영상으로부터 얻을 수 있는, 장단경비(長短徑比), 편평도, Wadell의 구형도(또는 원형도), 영상의 윤곽의 길이를 기준으로 한 원형도(윤곽비), 표면지수 등이 알려져 있다.

그러나 이들 방법은 실제적이기는 하나, 입자영상의 형상 특성을 충분히 표시하고 있지는 않다. 예를 들어 Wadell의 원형도는 평활한 타원과 요철을 갖는 타원의 구별이 곤란하다.

이들을 구별하여 평가하는 것은 입자 또는 입

자군의 유동성, 충전특성 등의 검토에 중요한 요소이다. 이를 위한 방법으로 입자의 사진을 화상분석기로 분석하여, 입자의 형상표시법에 관해서, 杉木 등이 제안한 기본 개념 및 평가방법을 소개한다. 본 방법은 입자를 타원에 근사시킨 후, 화상을 원을 기준으로 한 입자의 거시적 형상과 평활타원을 기준으로 한 입자의 윤곽의 요철 정도를 미시적으로 특징으로 분리하여, 각각의 특성에 대하여 실용성을 고려한 평가를 수행함과 동시에 형상특성에 대한 양자의 관계에 대하여 검토하는 것이다.

입자형상을 나타내는 기본 개념으로는 1개의 입자의 투영화상(이하, 화상이라고 부름)의 특징을 기본으로, 그림 9에 나타낸 것과 같이 입자의 형상 특징을 2개의 요소(지수)로 분리하여, 각 형상특성의 평가와 다음의 형상지수를 기본 개념으로 하여 검토한다.

- (1) 입자의 형상의 전체상으로부터 거시적인 형상지수(δ)
- (2) 화상의 윤곽의 요철, 돌기 등을 중시한 미시적인 형상지수(ζ)

그림 9는 입자화상에 관하여 X방향에는 원을 기준으로 한 거시적인 형상 변화를 타원근사에 의해 표시하고, Y방향에는 평활타원을 기준으로 한 화상의 윤곽의 요철 정도를 미시적 형상의 변화로서 나타냄과 동시에 양자의 관련성을 표시하고 있다. 따라서 실제의 입자화상은 X와

Y의 2요소(양특성)으로 나타내어 요철을 갖는 타원형으로 근사시킨다. 형상의 거시적인 형상 지수는 원을 기준으로 하는 거시적인 변형의 정도를 표현하는 것으로 한다. 입자의 거시적 특징 즉, 입자형상면적 S_p 와 장단비 λ 가 같은 타원에 의해 근사시켜, 실용성을 고려한 그 타원의 원형도 δ 를 입자의 거시적 형상지수로 한다. 따라서 δ 는 다음과 식과 같이 표현된다

$$\delta = \frac{d_{HA}}{D_e} = \frac{d_{HB}}{D_p}$$

여기서, d_{HA} : 입자의 화상면적과 같은 면적을 갖는 원의 직경

D_e : 입자의 화상면적과 동일한 면적을 갖고 장단비가 동일한 타원의 장경

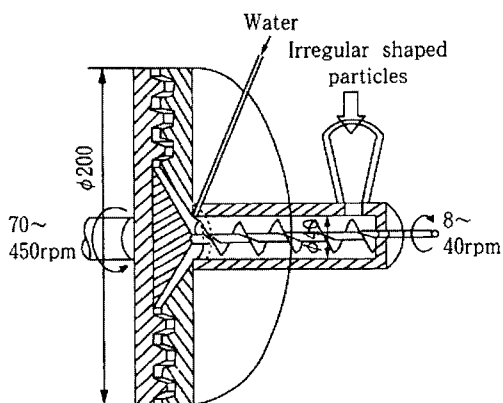


그림 8. 입자 구형화 장치의 예.

d_{HB} : 입자 화상의 장경 및 단경을 갖는 타원과 같은 면적을 갖는 원의 장경

D_p : 입자 화상의 최장경

위의 식에서 δ 는 항상 $0 \leq \delta \leq 1.0$ 이며 화상이 원일 경우 1이 된다.

화상윤곽의 요철의 정도를 표시하는 방법으로, 실용성을 고려하여 입자의 화상의 특징(장경 D_p , 단경 D_s 및 화상의 면적 S_p)을 중시한 평활도 ζ 를 다음 식에 의해 정의할 수 있다.

$$\zeta = \frac{L_{oe}}{L_{op}}$$

여기서 L_{oe} : 입자 화상 윤곽의 전주장(全周長)

L_{op} : 입자 화상과 장단비 및 면적이 같은 평활타원의 전주장

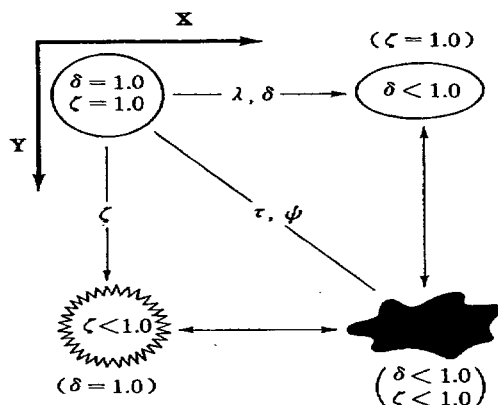
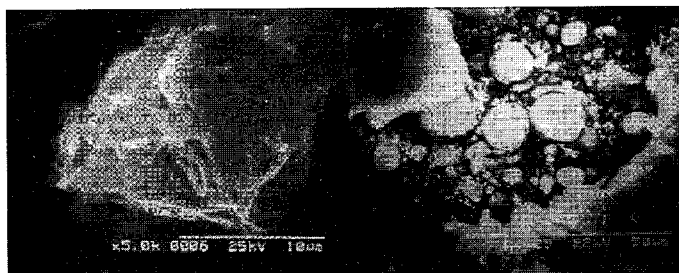


그림 9. 형상지수 δ 와 ζ 에 의한 입자의 형상 평가의 개념.



(a)

(b)

그림 10. 구형화 전(a)과 구형화 후(b)의 입자 형상.

여기서도 ζ 는 $0 \leq \zeta \leq 1.0$ 이며 평활타원(원)에 가까울수록 1.0에 가까워지고 요철도가 클수록 0에 가까워진다.

이상에서 설명한 2개의 형상지수(δ 와 ζ)를 기본으로, 입자의 총괄적 형상지수 τ 를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\tau = \delta\zeta$$

구형화 실험

부정형 입자에 대해 구형화를 행한 예를 그림 10에 나타내었다. 구형화에 사용된 시료는 알루미늄 덩어리를 'jaw crusher'로 분쇄한 후 다시 'rod mill'로 마광한 것이다. 그림에서 보듯이 구형화 전의 시료는 각진 모양의 부정형입을 알 수 있다.

그러나 구형화 조작에 의해 입자는 구형화되는 한편 모서리에서 떨어져 나온 미세 입자들이 다량 발생한 것을 알 수 있다. 구형화 조작 전후의 입자들의 입도분포를 그림 11에 나타내었다. 그림에서 보듯이 구형화전의 시료에는 $1\mu\text{m}$ 이하의 입자들이 1%미만이었으나 구형화 후

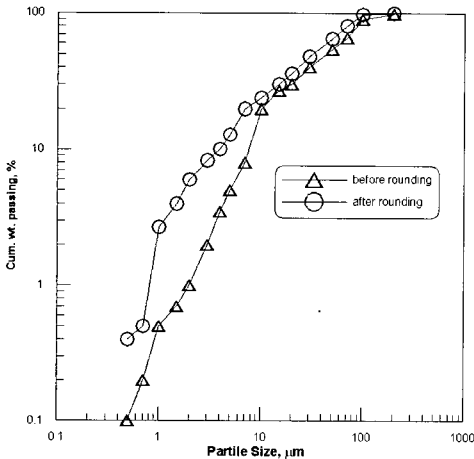


그림 11. 구형화 조작 전후의 입도분포 변화.

3%정도로 증가한 것을 알 수 있다.

그림 12에 구형화를 행하기 전·후의 입자의 형상평가 결과의 예를 나타내었다. 그림에서 보듯이 구형화 조작에 의해 입자의 구형도가 증가하고 있음을 알 수 있다.

플라이애쉬를 시멘트혼화재로 사용할 경우 구형에 가까운 입자가 많을수록 유동성이 개선된다. 따라서 플라이애쉬의 입자형상이 불규칙할 경우 구형화하여 입자의 형상을 개선할 필요가 있으며 그림 13에 그 예를 나타내었다.

구형화를 행하기 전의 플라이애쉬 입자에는 석탄 연소시 입자 내부의 가스 방출에 의해 용암상의 형태를 갖는 입자, 구형의 입자가 용착(熔着)되어 생성된 부정형의 입자들이 혼재되어 있다. 이런 상태의 입자를 구형화한 결과 용암상의 입자는 존재하지 않고, 용착된 입자의 수도 감소함을 알 수 있다. 구형화 조작이 입자의 물리적 성질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 구형화 전후의 입자의 유동성 지수를 측정하여 그 결과를 나타낸 것이 그림 14이다. 그림에서 알 수 있듯이 구형화 조작전의 유동성 지수가 어떤 값을 갖던 간에 구형화에 의해 지수의 절대값이 약 3%정도 상승, 구형화에 의해 형상개선효과가 있음을 알 수 있었다.

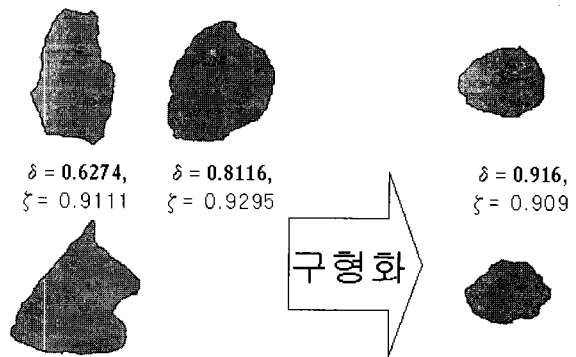


그림 12. 구형화에 따른 입자의 형상지수변화 예.

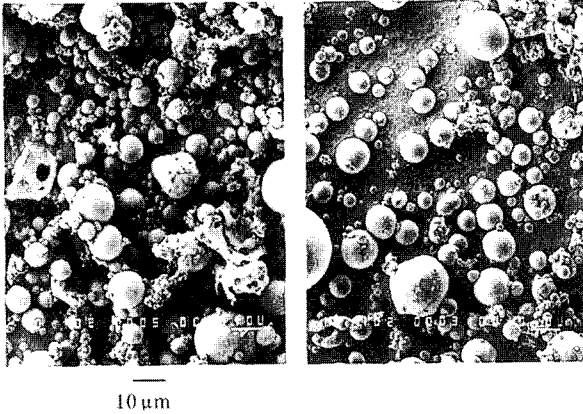


그림 13. 구형화 전(좌)과 구형화 후(우)의 플라이애쉬의 형상 변화.

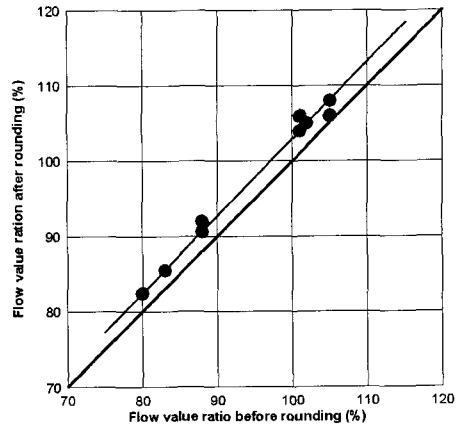


그림 14. 구형화에 의한 유동성의 향상.

참고문헌

민경소, "칼슘계 화합물 미분말의 합성 및 형상 제어에 관한 연구", 1991, 한양대학원 박사학위논문.

Arai, Y. and T. Yasue, "New phases and equilibrium of calcium carbonate", Gypsum & Lime, No. 169, 15 (1980)

Arai, Y. and T. Yasue, "Control of crystal shape and modification in preparation of calcium carbonate", Gypsum & Lime, No. 228, 41 (1990)

Furuuchi, M. and K. Gotoh, "Shape Characteristics of Granular Materials Precisely Classified by a Shape Separator", Adv. Powder Technol., 1, 89-100(1990)

Juvekar, V. A. and M. M. Sharma, Chem. Eng. Sci., 28, 825 (1973)

Kamiya, K. and S. Sakka, "Formation of polymorphs", Gypsum & Lime, No. 163, 23 (1979)

Nielsen, A. E. and J. M. Toft, J. Cryst. Growth, 67, 278 (1984)

Oshima, T. Y. Zhang, M. Hirota, M. Suzuki and T. Nakagawa, "The Effect of the

Type of Mill on the Flowability of Ground Powders", J. Soc. Powder Technol., Japan, 30, 496-501 (1993)

Okuda S. and T. Fukuoka, "Fundamental Research on the Mechanisms of Dry and Wet Type Friction Grinding by Packed Granule Shearing Tester", J. Soc. Powder Technol., Japan, 22, 354-361(1985)

Suito, E., "Calcium carbonate as a powdered material", Gypsum & Lime, No 94 (1968)

Tomson, M. B., J. Cryst. Growth, 62, 106 (1983)

Usui, H. Y. Sano, M. Sawada and T. Hongho, "Adjustment of Particle Size distribution for the Preparation of Highly Loaded Coal-Water Slurries with Reduced Viscosity", Kagaku Kogaku Ronbunshu, 12, 51-56(1986)

Yasue, T., A. Mamiya, Y. Takahashi, R. Tsukisaka, Y. Aria, "Synthesis and characteristics of amorphous calcium carbonate", J. Jap. Chem. Soc., No. 7, 1107 (1984)