

# 물리화학적 처리에 의한 일라이트 점토광물의 입도조절 및 분산특성

임재원 · 정의경 · 서경원\* · 이영석<sup>†</sup>

충남대학교 공과대학 정밀응용화학과, \*(주)효창산업  
(2010년 9월 13일 접수, 2010년 10월 25일 채택)

## Size Control and Dispersion Properties of Illite Clay by Physicochemical Treatment

Jae Won Lim, Euigyung Jeong, Kyeong-won Seo\*, and Young-Seak Lee<sup>†</sup>

Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, BK21-E2M,  
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*Hyochang Corporation, Seosan-city, Chungnam 356-821, Korea

(Received September 13, 2010; Accepted October 25, 2010)

본 연구에서는 다양한 용도로 사용되는 일라이트의 분산성 및 분산안정성을 향상시키고자, 습식 볼밀 분쇄법을 이용하여 일라이트의 입도를 저감하였다. 분쇄 시간에 따른 일라이트의 입도와 입도분포 및 분산특성의 변화를 고찰하였으며, 또한 여러 가지 pH조건에서 두 시간 동안 습식 볼밀 분쇄 처리하여 얻은 일라이트 분산용액의 분산성 및 분산안정성을 평가하였다. 일라이트의 입도분석 결과 분쇄시간의 증가에 따라 입자의 크기가 현저히 감소하였으며, 2 h의 분쇄시간을 기점으로 입도저감의 효과가 저하됨을 확인하였다. 또한, 입도분포분석 결과 분쇄시간의 증가에 따라 입자가 균일해지는 것을 확인하였다. X-선 회절분석 결과 분쇄에 의한 결정구조의 변화는 나타나지 않았으나 입도저감 또는 박리현상으로 인하여 특성 피크의 강도가 입도저감 시간의 증가에 따라 약해지는 것을 확인하였다. Zeta potential 분석 결과, 분쇄시간이 증가함에 따라서 분산성이 높아지는 것을 확인하였다. 분산 안정성 측정 결과 pH 2에서 분쇄 처리한 일라이트의 분산안정성이 가장 낮았고 pH가 증가함에 따라서 표면 이온화도의 증가로 분산성 및 분산안정성이 향상되는 것을 확인하였다. 이러한 결과로부터 일라이트는 습식 볼밀 분쇄처리 시간을 증가시킬수록 입자 크기가 감소하고 표면 에너지 증가 및 입자간의 반발력 상승으로 분산성 및 분산안정성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

In this study, illite was size-reduced using a wet-ball-milling treatment to improve its dispersion. Changes in illite particle size, size distribution, and dispersion characteristics after varying the treatment period were investigated. And the dispersion and dispersion stability of illite solution after 2 h wet ball milling treatment with different pH conditions were also evaluated. The illite particle size significantly decreased as the treatment time increased and the size reduction effect of wet ball milling deteriorated above 2 h treatment time. In addition, illite particle size was more evenly distributed as the treatment time increased. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that no crystal structural changes of illite were induced, but the characteristic peak of illite the weaker due to the size reduction and exfoliation, as the treatment time increased. Zeta potential analysis showed that the illite dispersion improved, as the treatment time increased. The illite wet-ball-mill treated at pH 2 had the lowest dispersion stability. Illite dispersion and dispersion stability increased as pH increased, due to the increase in surface ionization. Hence, the results showed that as the treatment time increased, the illite particle size decreased, and dispersion and dispersion stability improved due to the increase in surface energy and repulsion force between particles.

**Keywords:** illite, wet-ball-mill, dispersion, zeta potential

### 1. 서 론

일라이트는 Grim 등에 의하여 1937년 최초로 명명된 퇴적암층에 존재하는 운모류 광물로서 일반적으로  $K_{0.8-0.9}(Al, Fe, Mg)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ 의 화학조성을 가지고 있다[1,2]. 백운모와 구조가 비슷하나 결정도가 낮은 특징을 가지고 있으며 그 구조를 Figure 1에 나타내었

다[2,3]. 일라이트는 세계적으로 캐나다 퀘벡주, 미국 일리노이주, 펜실베이니아주, 중국 사천성, 호주 등에 분포하고 있으며 국내에는 충북 영동지역에서 광맥 형태로 상당량 분포하고 있다[4]. 일라이트는 원적외선 방출 및 온열효과, 음이온방출, 중금속 흡착, 유독가스 흡착 및 탈취, 분해 효능으로 물, 토양, 대기의 탁월한 정화능력을 나타내고 다 이어트 효과, 체내 독소 세정 등의 효능을 가지고 있다[4]. 그러나 이와 같이 우수한 효능에도 불구하고 일정 크기 이하의 미분체 제작이 어렵고 용매 내에서 낮은 분산특성을 가지고 있기 때문에 다양한 용

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: youngslee@cnu.ac.kr)

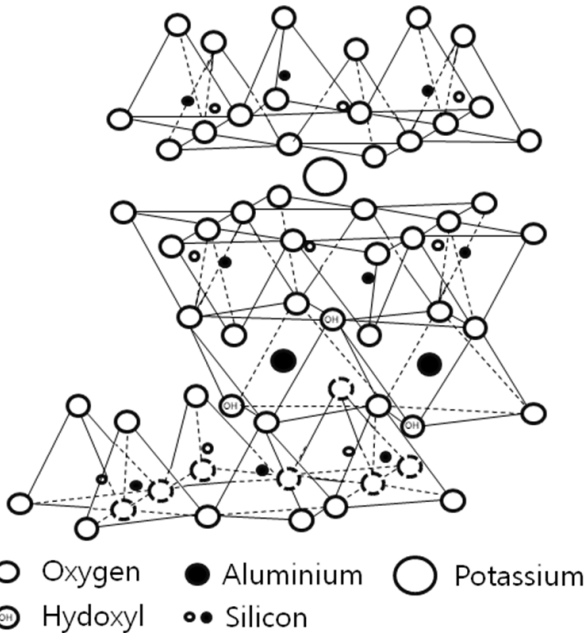


Figure 1. Chemical structure of illite.

용이 이루어지지 않고 있다[5]. 현재 화장품 및 페인트, 충전제 등 산업원료로 사용하기 위한 일라이트는 천연에서 산출되는 상태로 이용할 수 없고 최종 제품의 규격에 맞게 선별, 가공 등 처리과정을 거쳐 안정된 콜로이드성 분산용액으로 제조하여야 한다[6]. 특히 충전제로서 이용을 위한 주 목적은 강도나 각종 성질의 개량 및 원가 절감을 위한 것으로 이를 위해서는 일라이트의 입도 저감에 따른 분산 안정화에 대한 연구가 필요한 실정이다[7-9].

입자 크기 및 입도 분포를 균일하게 처리하는 방법으로는 콘크러셔 (cone crusher), 커터밀(cutter mill), 디스크밀(disk mill), 롤러분쇄기, 제트분쇄기, 볼밀(ball mill) 등이 알려져 있고, 입자를 용매에 혼합시켜서 분산성을 향상시키는 방법으로는 자석 교반기, 임펠러 교반기, 원통형 교반기, 패들 교반기 등이 사용되고 있다[10,11]. 한편, 최근 입도조절과 분산성 향상을 동시에 수행 할 수 있는 습식 볼밀 분쇄방법에 대한 관심이 높아지고 있다[12]. 습식 볼밀 분쇄방법은 기계적 분산방법으로서 화학적 분산방법에 비하여 공정이 간단하고 생산비용이 저렴하며 건식 볼밀방법의 단점인 입자간의 응집현상까지 억제시킨 획기적인 방법으로 널리 사용되고 있다[13]. 더구나 본 실험에서 사용한 페인트셰이커(paint shaker)는 습식 볼밀 분쇄법을 사용하는 동시에 기존 볼밀 방법에 교반효과를 더한 방법으로 회전운동과 왕복운동을 동시에 수행하여 분쇄효과를 높이고 입자간의 응집현상을 억제시킨 획기적인 분쇄장치이다[14]. 한편, 일라이트는 pH 조건에 따라서 분산특성이 변화하는 것으로 알려져 있다[15].

따라서, 본 연구에서는 일라이트의 입도 저감 및 분산성을 향상시키고자 분쇄용액의 pH를 조절하는 습식 볼밀 분쇄방법을 이용하여 일라이트를 물리화학적으로 처리하였다. 또한 고분자 복합체 제조 시 필러의 분산용매로 가장 많이 사용되는 메탄올을 용매로 하고 처리 pH 및 분쇄 시간에 따른 일라이트의 입도, 입도분포 및 분산특성을 고찰하여 차후 다양한 응용을 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

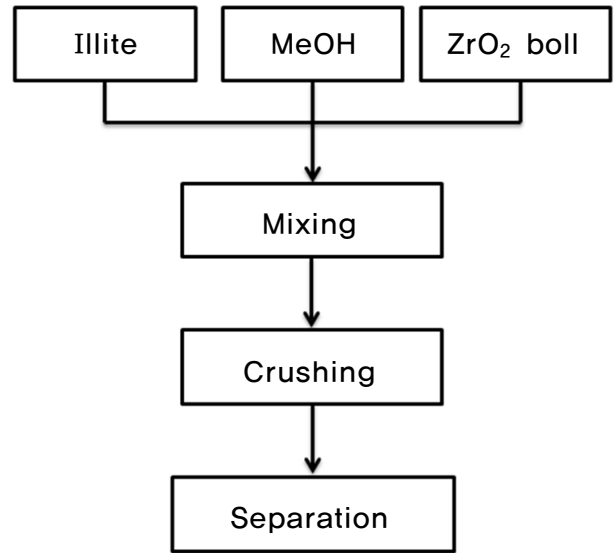


Figure 2. Preparation method of dispersed illite solution.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

본 실험에 사용된 일라이트는 충북 영동지방에서 채굴되는 국내산 일라이트(용궁일라이트, 1000 mesh)를 사용하였다. 일라이트의 입도 저감을 위하여 습식 볼밀 분쇄기(오션과학사, 페인트셰이커(COAD-1114))를 사용하였다. 일라이트의 분산용매로는 메탄올(SAMJUNG Co. Ltd, 98%)을 사용하였고, 분쇄매체는 내마모성, 내식성이 강한 지르코니아 볼(ZrO<sub>2</sub> ball, Korea Precision steel ball Co. Ltd, 1 mm)을 사용하였다.

### 2.2. 실험 방법

#### 2.2.1. 습식 볼밀 분쇄법을 이용한 일라이트의 입도조절

일라이트의 입도저감을 위한 습식 볼밀 분쇄방법은 예비 실험을 통하여 확립하였고, 그 최적 조건은 다음과 같다. 먼저 스테인레스비커에 일라이트와 메탄올 및 지르코니아 볼을 무게비 1 : 1 : 1로 혼합하여 넣는다. 이 스테인레스 비이커를 페인트셰이커 장치에 장착한 후 600 rpm의 속도로 분쇄를 실시하였다. 분쇄는 각각 1.0, 2.0, 3.0 h로 하여 실시하였고, 분쇄가 완료된 일라이트 분산 용액은 표준망체 32 mesh (체 눈의 크기, 500 μm)를 사용하여 시료와 지르코니아 볼을 분리하였다. 이렇게 습식 볼밀 분쇄법에 의하여 입도저감된 일라이트의 샘플이름을 처리 시간에 따라 각각 WBM-0, WBM-1, WBM-2, WBM-3으로 명명하였으며, 그 제조공정을 Figure 2에 나타내었다.

#### 2.2.2. 특성 평가

일라이트의 입도 및 표면 형상은 FE-SEM (Hitachi, S-4700)을 통하여 관찰하였고, 일라이트의 결정성은 XRD (D/MAX-2200 Ultima/PC, Rigaku Co., Japan) 분석을 통하여 확인하였다. 또한, 일라이트의 입도와 입도분포는 레이저입도분석기(HELOS/RODOS & SUCCELL, Sympatec GmbH)를 통하여 분석하였다. 다중 광산란(multiple light scattering)법을 이용한 입도 분산성 측정기(Formulation, L'Union, Turbiscan)와 Zeta Potential (ELS-8000, OTSUKA Electronics) 분석을 통하여 입도저감에 따른 분산성을 확인하였다.

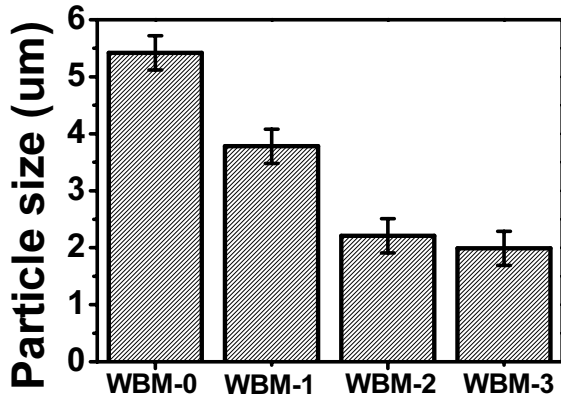


Figure 3. Average particle size analysis of illite.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분쇄시간에 따른 입도 및 입도분포 분석

미처리 일라이트(기준 시료) 및 습식 볼밀 분쇄법에 의하여 입도저감된 일라이트의 입자 크기를 Figure 3에 나타내었다. 5.43 μm의 입자경을 갖는 WBM-0의 평균입도는 분쇄시간이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었고, 분쇄시간이 3.0 h인 WBM-3는 1.99 μm로 WBM-0보다 약 64% 감소된 입도를 나타내었다. 일라이트의 입도는 초기 2 h까지는 시간 기준별 약 30~40%의 감소 경향을 나타내었으나, 2.0 h 이후에서는 약 10%의 감소효과를 나타내어 그 감소율이 현저히 낮아지게 됨을 알 수 있었다. 또한, Figure 4에 나타난 미처리 일라이트 및 입도저감된 일라이트의 입도분포는 습식 볼밀 분쇄 처리시간의 증가에 따

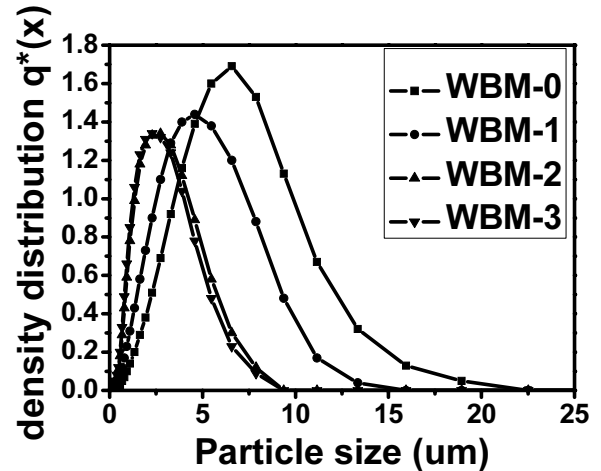


Figure 4. Particle size distribution of illite.

라 감소하여 2.11~10.08 μm였던 WBM-0에 비해 WBM-3는 0.63~3.19 μm로 크게 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 입도 및 입도분포 분석 결과로부터 일라이트는 습식 볼밀 분쇄시간이 증가함에 따라서 그 입도는 작아지고, 입도분포는 좁아져 입자의 크기가 비교적 균일해지는 것을 알 수 있었다.

#### 3.2. 일라이트의 표면 형상 및 결정구조 분석

미처리 일라이트 및 습식 볼밀 분쇄법에 의하여 입도저감된 일라이트의 표면형상 변화를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5의 SEM 분석 결과에서 알 수 있듯이 WBM-0의 평균 입도는 약 5 μm로 나타났고

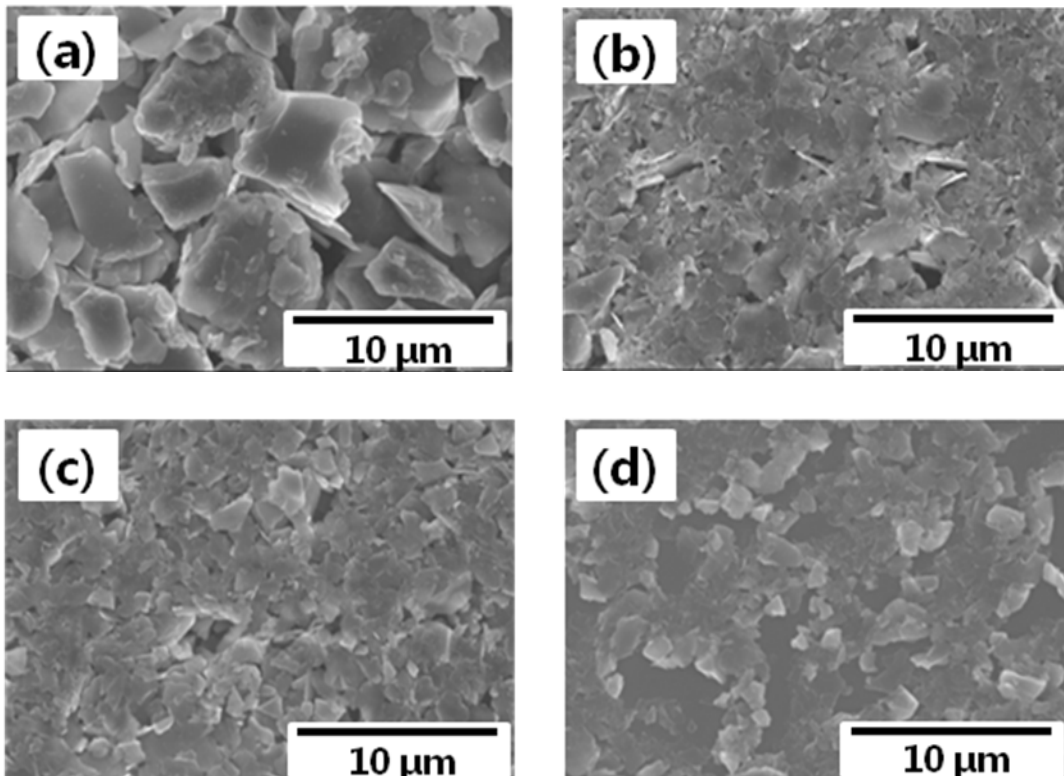


Figure 5. SEM images of the samples; (a) WBM-0, (b) WBM-1, (c) WBM-2 and (d) WBM-3.

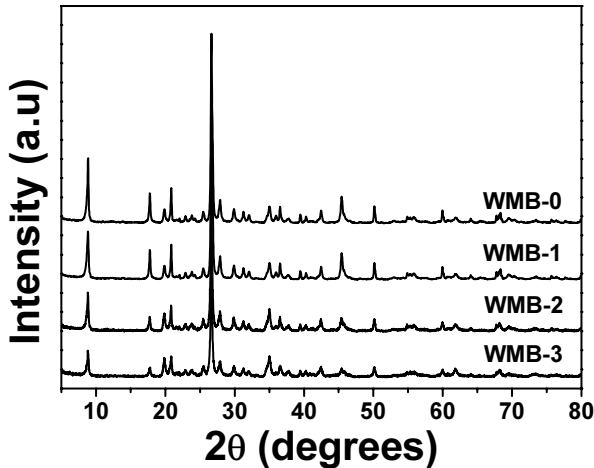


Figure 6. XRD patterns of raw and size controlled illite with different crushing time.

WMB-3는 약  $1.9 \mu\text{m}$ 로 나타나 약 64%의 큰 감소를 나타내었다. 이러한 SEM분석 결과는 앞서 3.1절에 기술한 입도 및 입도분포 분석 결과와 마찬가지로, 분쇄시간이 증가함에 따라 입자의 크기가 작아지는 경향이 나타남을 알 수 있었다.

미처리 일라이트 및 습식 볼밀 분쇄법에 의하여 입도저감된 일라이트의 결정구조 변화를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6의 XRD 분석 결과에 나타난 것처럼 WMB-0 및 습식 볼밀 분쇄법에 의하여 입도저감된 일라이트는 그 분쇄시간에 따라 결정구조의 변화는 크지 않은 것으로 확인되었다. 그러나 일라이트의 특성 피크인  $2 \theta$  값이  $8.7^\circ$  부분인 회절피크의 강도가 입도저감 시간의 증가에 따라 약해지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 습식 볼밀 분쇄로 인한 일라이트의 입자 저감 또는 박리현상에 인한 것으로 생각되며, 이 등[16]의 결과와 유사한 것으로 확인되었다.

### 3.3. 분쇄시간에 따른 분산성 및 분산안정성 평가

미처리 일라이트 및 습식 볼밀 분쇄시간에 따른 일라이트의 제타 전위값 변화를 Figure 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 미처리 일라이트의 제타 전위측정 값은 약 5 mV로 상당히 낮은 수치를 나타내었다. 하지만 분쇄시간이 증가할수록 제타 전위측정 값은 증가하여, 2 h 이상 분쇄 후부터는 제타 전위측정값이 약 30 mV 이상으로 크게 증가하였다. 제타 전위는 용매 내에서 입자 사이의 반발력이나 인력의 크기에 대한 단위로서 일반적으로 제타 전위 절대값이 30 mV 이상일 때 그 분산용액이 안정하다고 평가한다[17]. 이러한 현상은 앞 절에 기술된 일라이트 분쇄 시간에 따른 입자 크기의 감소 효과로 설명될 수 있다. 최초  $5.43 \mu\text{m}$ 이었던 WMB-0의 입자 크기는 2 h 분쇄 후  $2.21 \mu\text{m}$ , 3 h 후에는  $1.99 \mu\text{m}$ 로 감소하였다. 따라서, 분쇄시간의 증가에 따라 일라이트 입자의 크기가 감소하고, 이에 따라 분산성이 낮은 현탁액에서 콜로이드성 미세입자를 포함하는 안정한 분산액으로 변환된 것으로 여겨진다. 또한, 습식 볼밀 분쇄시간이 증가하여 입자의 크기가 작아질수록 비표면적은 넓어지게 되므로 일라이트의 기본 표면 작용기인 OH기의 용매와의 계면 결합은 증가하게 된다. 따라서, 극성 OH기와 용매의 증가된 계면 결합에 의하여 입자를 중심으로 형성된 전단층에서의 전하와 주변의 전위차인 제타 전위값 또한 증가하게 된다. 그 결과, 습식 볼밀 분쇄 처리 전의 일라이트는 입자 크기

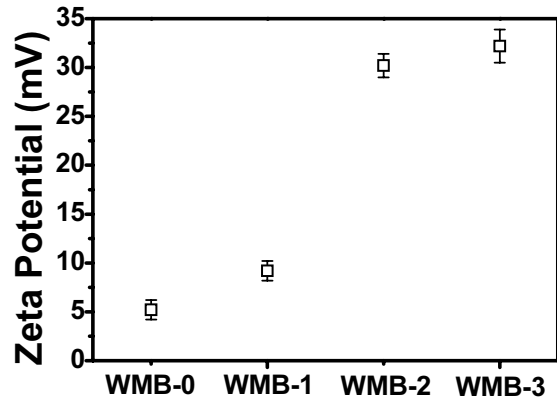


Figure 7. Zeta potential results of illite according to the treatment time.

가 크고 입자간의 제타 전위가 낮아 브라운 운동으로 인하여 충돌하고 뭉쳐서 불안정한 상태가 되는 반면, 분쇄 처리 후는 입자 크기가 작고, 표면 전위가 높아서 입자들간의 반발력으로 인해 입자들이 안정하게 분산되는 현상을 유지하는 것으로 여겨진다.

pH 조건에 따른 습식 볼밀 분쇄처리의 효과를 알아보기 위하여 각각 pH 2, 6, 12로 처리한 일라이트를 2 h 분쇄하고, 입도 분산성 측정을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 입도 분산성 측정 방법중 하나인 다중 광산란법은 분산상태 차이에 따라서 투과(transmission)된 빛의 투과량(%)을 측정하는 것으로 X축은 시료의 높이, Y축은 투과량(%)을 나타내며, 매 시간마다 스캔 후 시료 전체 높이에 대하여 투과량(%)의 결과를 도출시키는 것이다[18]. 위 pH 조건에서 습식 볼밀 분쇄처리한 일라이트는 2 h 분쇄 후 초기 pH 2, 6, 12에서 pH 3.6, 7.1, 11.1로 각각 변화하였다. 이는 일라이트의 입도저감에 따른 비표면적의 증가로 일라이트 표면에 존재하는 OH기가 증가하여 발생한 결과로 여겨진다. Figure 8의 (a)는 분산 용매로 사용한 메탄올 자체의 입도 분산성 측정 결과로, (b)~(d)와의 비교, 평가를 위하여 나타내었다. (b)~(d)에서 알 수 있듯이 pH가 증가함에 따라 입자의 침전 현상이 감소되는 경향을 나타내었다. 한편, pH 3.6의 결과에서 가장 낮은 분산안정성을 보였는데, 이는 pH 3.9의 이론적인 일라이트의 등전점[19]과 부합되는 결과이다. 또한, pH 12에서는 투과량(%) 변화율이 가장 작게 나타났는데, 본 실험에서는 상기 조건에서 가장 우수한 분산안정성을 가지는 일라이트 분산액이 얻어진 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 다양한 용도로 사용되는 일라이트의 분산성을 향상시키고자 습식 볼밀 분쇄법을 통하여 입도저감된 일라이트를 제조하였다. 또한, 분쇄 시간에 따른 일라이트의 입도, 입도분포 및 분산특성을 고찰하였다. 일라이트의 입도는 초기 2 h 까지는 시간 기준별 약 30~40%의 감소 경향을 나타내었으나, 2 h 이후에서는 약 10%의 감소효과를 나타내어 그 감소율이 현저히 낮아지는 것으로 확인되었다. 또한 입도분포는 분쇄 처리 시간이 증가함에 따라  $2.11 \sim 10.08 \mu\text{m}$ 에서  $0.63 \sim 3.19 \mu\text{m}$ 로 비교적 균일하게 되었다. XRD 분석결과 입도저감에 의한 일라이트의 결정구조 변화는 크게 나타나지 않았지만 입자 저감 또는 박리현상에 의한 회절피크 강도의 감소 현상을 확인하였다. Zeta Potential 측정 결과를 통하여 습식 볼밀 분쇄시간이 증가함에 따

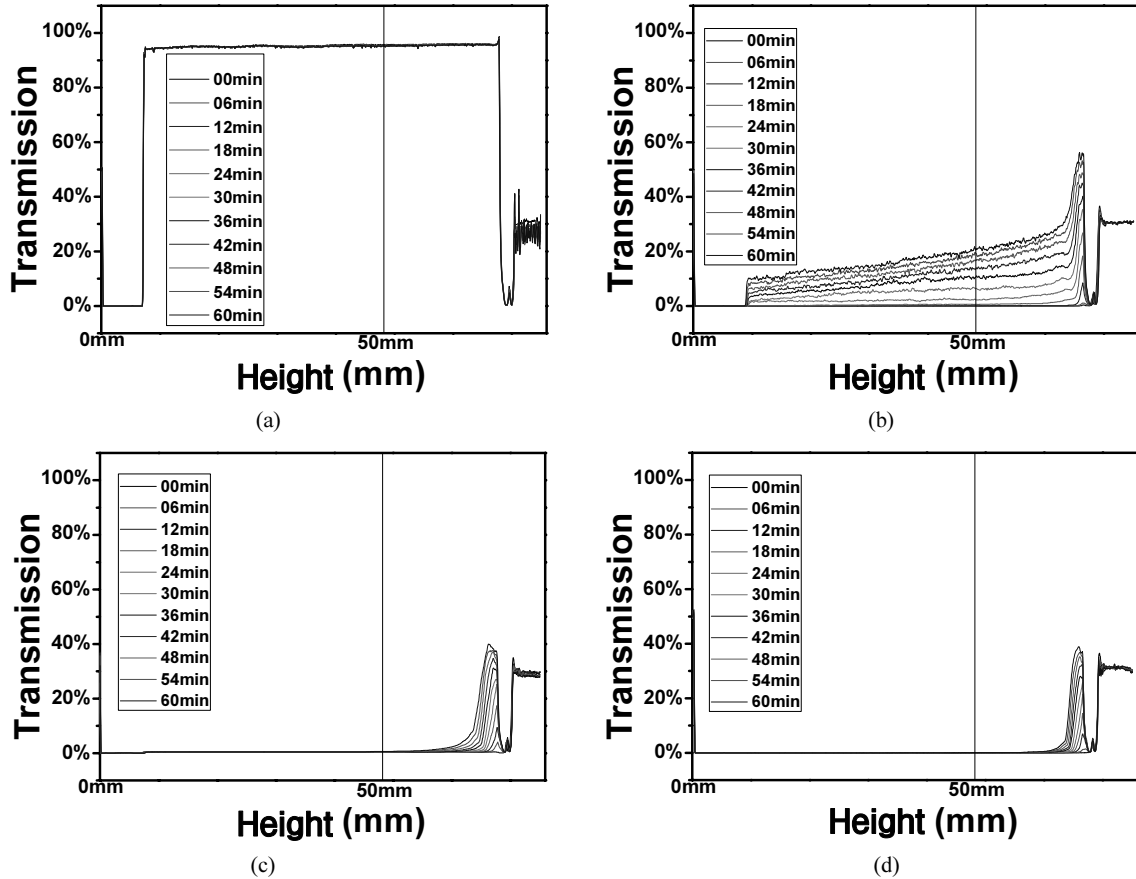


Figure 8. Turbiscan results of the illite (treated for 2 h) solutions with various pH; (a) MeOH, (b) WMB-2 (pH 3.3), (c) WMB-2 (pH 7.1), (d) WMB-2 (pH 11.1).

라서 분산성의 향상되고, 그에 따라서 제타전위의 절대값이 증가되는 현상을 확인하였다. 또한, 다중 광산란법을 이용한 터비스칸 분석을 통하여 pH 조건에 따른 분산안정성에 대하여 고찰하였고 pH 12에서 투과량(%) 변화율이 가장 작게 나타나 가장 우수한 분산안정성을 가짐을 확인하였다.

### 감 사

본 연구는 09년 중소기업청 기술혁신 과제 연구비(제2009년, S105-8920)의 지원에 의해 수행된 것의 일부로서 이에 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. R. E. Grim, R. H. Bray, and W. F. Bradley, *Am. Miner.*, **22**, 813 (1937).
2. J. Hower and T. C. Mowatt, *Am. Miner.*, **51**, 825 (1966).
3. X. Gu and L. J. Evans, *J. Coll. Inter. Sci.*, **307**, 317 (2007).
4. W. H. Lee, H. J. Choi, K. W. Koo, and J. Hur, *J. Korea Electromagnetic Eng. Soc.*, **12**, 665 (2001).
5. K. S. Ho, Powder Technology, Hee Joong Dang, 153, Korea (1995).
6. S. B. Kim, S. B. Jo, G. J. Jo, and W. S. Han, *J. Miner. Soc. Kor.*, **28**, 53 (2004).

7. C. O. Choo, *J. Miner. Soc. Kor.*, **14**, 29 (2001).
8. O. M'bodj, N. K. Ariguib, M. T. Ayadi, and A. Magnin, *J. Coll. Inter. Sci.*, **273**, 675 (2004).
9. G. Lagaly and S. Ziesmer, *J. Coll. Inter. Sci.*, **100**, 105 (2003).
10. J. S. Kim, T. S. Byun, J. N. Kim, and J. Choi, *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **8**, 5110 (2002).
11. J. H. Park, J. Kim, S. H. Cho, K. H. Han, C. K. Yi, and G. T. Jin, *J. Chem. Eng.*, **16**, 659 (1999).
12. Y. S. Lee and J. M. Lee, *J. Kor. Soc. Indust. Appl.*, **10**, 263 (2007).
13. P. Gregory, High-Technology Applications of Organic Colorants, Plenum Press, 759, New York (1991).
14. L. G. Austin, K. Julianelli, A. S. Souza, and C. L. Schneider, *Int. J. Miner. Process.*, **84**, 157 (2007).
15. J. H. Kim, E. G. Jeong, S. H. Lee, W. H. Han, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 311 (2010).
16. S. G. Lee, J. C. Won, J. H. Lee, and K. Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **29**, 248 (2005).
17. ASTM Standard D 4187-82, Zeta potential of colloids in water and waste water, American Society for Testing and Materials (1985).
18. C. Celia, E. Trapasso, D. Cosco, D. Paolino, and M. Fresta, *J. Coll. Sci.*, **72**, 155 (2009).
19. H. G. Cho, E. Y. Kim, and G. Y. Jeong, *J. Miner. Soc. Kor.*, **14**, 12 (2001).