

볼밀(Ball Mill)을 이용한 알루미나의 분쇄

이승아, 한현각*
순천향대학교 나노화학공학과

Comminution of Alumina using Ball Mill

SeungA Lee, HyunKak Han*
Department of chemical engineering Soonchunhyang University

요 약 분쇄는 고체를 압축, 충격 작용으로 하나의 입경에서 더 작은 입경으로 만드는 것으로, 화학공학, 식품공학, 광물 공정, 세라믹, 전기전자제품 생산과 입자공학에 중요한 단위공정이다. 분쇄의 목적은 고체의 표면적을 증가시켜 연소반응의 속도를 높이고, 건조나 추출의 속도를 증가시키며, 입도를 작게 함으로서 고체의 혼합을 용이하게 하거나 분체의 색상을 개선하기 위함이다. 알루미나 볼리 우는 알루미눔 산화제는 실리카와 함께 세라믹스의 주요 재료로 사용되고 있으며, 전기적으로 절연체고, 높은 열전도성과 내마모성, 화학적 안정성을 갖는 파인 세라믹 물질이다. 본 연구에서는 볼 밀에서 알루미나의 분쇄에 대하여 연구하였다. 입도분포는 입도분석기와 SEM 사진으로부터 Mex 프로그램을 사용하여 얻었다. 볼과 알루미나의 충전률이 10% 이내에서 분쇄가 일어났다. 충전률이 10% 이상에서는 뭉침 현상이 관찰되었다. 볼밀 공정에서, RPM과 조업시간(24시간, 12시간, 6시간은) 입경감소와 입도분포 변화에 많은 영향을 미치지 못하였으며, 최적 조업조건은 500RPM과 12시간이었다. 뭉침 현상을 방지하기 위하여 분산제(sodium tripolyphosphate, sodium polyacrylate, and Brij(R)35)를 사용하였으며 Sodium tripolyphosphate가 가장 좋은 결과를 보였다.

Abstract Comminution is the reduction of solid materials from one particle size to a smaller particle size by impact and compression and is an important unit operation of chemical engineering, food engineering, mineral processing, ceramics, electronics manufacturing, and particle technology. Aluminum oxide (alumina) is an electrical insulator with relatively high thermal conductivity for a fine ceramic material. The particle size distribution was obtained using a particle size analyzer and Mex program from an SEM image. This study examined the size reduction of alumina by ball milling. Comminution occurred within a 10% volume-filling rate of the ball and alumina. Agglomeration was observed over the 10 % filling rate. In the ball mill operation, RPM and operation time (24 hours, 12 hours, and 6 hours) had a slight effect on the particle size reduction and particle size distribution. The optimal operation conditions were 500RPM and 12 hours. Dispersion agents (sodium tripolyphosphate, sodium polyacrylate, and Brij(R)35) were used to inhibit agglomeration. Sodium tripolyphosphate was found to be a good dispersion agent.

Keywords : Comminution, Particle Size, Particle Size Distribution, RPM, Ball Mill, Dispersion Agent

*Corresponding Author : HyunKak Han(Soonchunhyang Univ.)
email: chemhan@sch.ac.kr

Received June 23, 2021
Accepted August 5, 2021

Revised July 15, 2021
Published August 31, 2021

1. 서론

최근 입자를 다루는 공정에 있어서 입자크기와 입자형상의 변화는 매우 중요한 물성이라 하고, 이에 따른 많은 연구가 이루어지고 있다. 입자에 관한 연구는 화학, 제약, 안료, 식품 등 뿐만 아니라 모든 산업에 필요성이 있다. 이러한 입자를 다루기 위해서 필요한 분쇄는 고체입자를 작게 부수는 일로 분쇄되는 원료의 성질, 목적, 입도 등에 따라 분쇄방법이 달라지고 분쇄 입자 크기에 따라 조쇄기, 중쇄기, 미분쇄기로 나뉘는데 이 중 대부분의 경우 미분쇄기인 볼밀이 많이 사용되고 있다.[1,2]

볼밀은 탑다운 방식으로 마이크로에서 나노단위의 입자를 생성하는 것을 목적으로 하며 화학공업에서 흔히 이용하는 기계이다. 이러한 볼밀은 고체 시료를 분쇄하거나 분말을 제작하는 용도, 고점도 시료를 교반할 때 주로 사용한다. 원통 내에다 분쇄하고자 하는 원료를 볼과 함께 넣어서 원통을 회전시킴으로써 낙차로 인한 충격과 전단응력에 의해 분쇄되는 볼밀의 변수들에는 RPM과 시간, 볼의 크기, 경도, 강도, 무게, 볼의 양 등이 있다. 그 중 볼의 크기와 RPM, 시간은 분쇄생성물의 입도와 분쇄효율에 직접 영향을 주는 변수이다. 이러한 변수로 인해 시료에 따라 각각 다른 RPM과 시간, 볼의 크기로 얻고자 하는 입자의 크기를 만들어야한다.[3-5]

본 연구에서는 알루미늄을 볼밀에서 분쇄할 때 볼의 크기와, RPM, 분쇄시간, 분산제에 의한 분쇄생성물의 평균크기와 입도분포 변화를 연구하였다.

2. 본론

2.1 분쇄

2.1.1 분쇄의 정의

분쇄란 외력에 의해 고체상 물질을 세분화하여 입자경의 감소와 그 표면적의 증가를 가져오는 기계적 단위조작을 총칭한다. 쉽게 말해 고체 입자에 힘을 가해 작게 부수거나 잘라내어 작은 입도 감소를 의미한다. 일반적으로 분쇄의 목적은 고체의 표면적을 증가시켜 연소 반응 속도를 높이고, 건조나 추출의 속도를 증가시키며, 입도를 작게 함으로써 고체의 혼합을 용이하게 하거나, 분쇄의 색상을 개선하기 위함이다. 분쇄의 물성을 강하게 지배하는 것은 입자의 크기 및 분포로서 이상적인 분쇄기는 분쇄용량이 크고, 분쇄생성물의 단위량 당 동력소모가 작아야하며, 원하는 단일입자 또는 입도분포를 가지는 생성물을 얻을 수 있어야 한다.[6-8]

2.1.2 분쇄 메카니즘

분쇄 메카니즘은 대개 4가지로 분류된다. 즉 압축, 충격, 마모 및 전단의 원리가 분쇄장치에서 공통으로 쓰인다. 일반적으로 압축의 원리는 딱딱한 고체를 조분쇄하는 데 쓰이고, 충격은 조분쇄나 미분쇄에 함께 쓰이며, 마모의 원리는 연하고 마모가 잘되는 물질을 미분말로 분쇄하는데 쓰인다. 전단의 원리는 일정한 크기나 모양의 입자를 생산하는 데 쓰인다. 그러나 어떤 한 가지의 분쇄기에서 분쇄되는 과정은 대개의 경우, 앞의 4가지 원리가 동시에 작용한다.[9]

2.1.3 볼밀에서 분쇄원리[10]

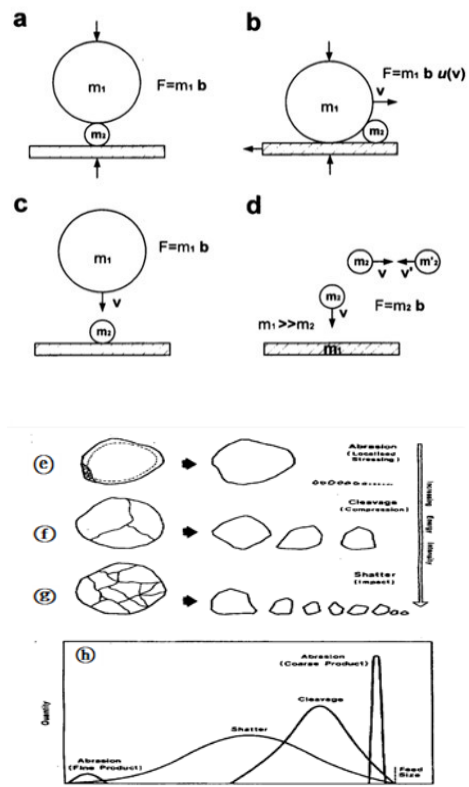


Fig. 1. Main stress types in mills. (a. compression, b. shear(attrition), c. impact (stroke), d. impact (collision), m_1 : mass of media, m_2 : mass of material charge, v : velocity, b : acceleration, $\mu(v)$: friction coefficient) Representation of mechanisms of particle fracture and the resulting product size distributions. (e. Abrasion (Localized Stressing), f. Cleavage (Compression), g. Shatter (Impact), h. About a, b, c Particle Size Distribution).[10]

볼밀에서 입자들이 받는 분쇄 에너지는 다양한 형태의 응력으로 나타나고 이 때 입자가 파쇄 되는 형태가 있다. 이는 Fig. 1-에서 볼 수 있다. Fig. 1-a와 1-f를 비교하면 압축력이 가해질 때 충분히 크다면 주로 분할에 의한 파쇄가 일어나는데 힘이 가해지는 속도에 따라 차이가 있으나 생성된 입자의 수는 비교적 적고, 원래의 입자 크기에 비해 크게 저하되지 않는다.

Fig. 1-b, 1-e를 비교하면 입자가 볼과 벽면 사이에서 또는 자신들의 마찰에 의해 전단력을 받을 때는 입자를 파쇄할 수 있을 정도의 충분한 에너지가 전달되지 못하고 국부적인 응력이 발생하여 미세분체의 생성이 증가한다.

Fig. 1-c, 1-g를 비교하면 볼이 입자에 충돌할 때 과도한 에너지가 전해지게 되며 입자의 많은 부분이 응력을 받게 되어 파쇄된 입자들의 수가 많아지며 입도분포는 Fig. 1-h에서 알 수 있다. 이는 분쇄 기구에서 개별적으로 일어나지 않고 Fig. 1-e,f,g현상이 동시에 일어난다.

2.1.4 볼 과 시료의 충전율

볼과 시료의 충전율에 따라서 분쇄속도는 변하게 된다. 볼과 시료를 밀에 적게 충전하면 간섭 없이 낙하운동에 참여하는 볼들이 적어지기 때문에 분쇄효과는 감소하게 된다. 만약 충전율이 적다면, 볼의 충격으로 인한 분쇄를 충분히 제공하기 위해 밀의 회전수를 더 높일 필요가 있다.[11]

반대로 볼과 시료가 밀에 과잉으로 충전하게 되면 과도한 충전으로 인해 볼들이 밀 안에서 운동할 수 있는 공간이 줄어들어 볼들이 낙하할 때 가지는 에너지가 감소하기 때문에 분쇄효과는 감소하게 된다. 충전율은 볼과 볼 사이의 공극을 기준(U)으로 한다. 즉, U는 밀을 정지한 상태에서 시료의 부피 대 볼 사이의 공극 부피의 부피 분율을 뜻한다. 만약 볼과 시료를 과잉으로 장입하면 powder cushioning 현상에 의하여 분쇄작용이 약화되어 분쇄속도는 감소된다. 반대의 경우는 에너지 중에 많은 에너지가 볼 대 볼이 충돌하는데 소비되므로 분쇄효율이 당연히 감소하게 된다.[6,7,12]

2.1.5 분산제의 역할

볼밀에서 사용한 분산제는 계면활성제의 성질을 가지고 있다. 고체와 액체 계면의 활성효과가 적고, 표면장력 저하능력, 미셀 입자형성 능력 등의 일반적인 계면활성제가 갖고 있는 성질과, 고체 또는 액체의 성질에 현저한 변화를 주어 분산효과를 나타낸다.

분산제는 분산매(dispersion medium)내에 고체 입

자들을 젖게 하고 분쇄를 도우며 입자들의 재응집을 방지한다. 분산제는 Fig. 2와 같이 입자표면에 흡착하여 정전기적 반발력이나 입체 장애효과로 입자와 입자 사이의 간격을 일정하여 유지시켜 입자들이 응집하는 것을 막아준다. 분쇄된 입자는 표면에 전하를 갖는다. 분산제는 이 입자주변에 반대 이온을 둘러싸서 전기적 이중층을 형성하며, 이 정전기적 안정에 의해 분산이 이루어진다. 입체 장애효과는 입자표면에 흡착하는 분산제가 한 개 혹은 다량의 입자흡착그룹과 고분자그룹으로 의해 입체적으로 안정화를 이루게 되어 입자의 응집을 방해하여 분산을 잘 하게 한다.

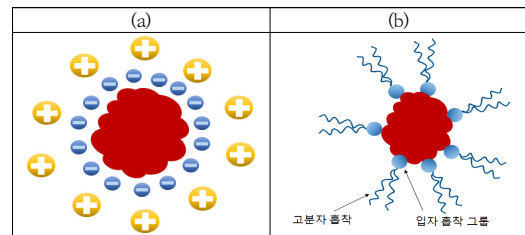


Fig. 2. (a) Effect of electrostatic effects (b) Effect of steric hinderance

2.2 실험장치 및 실험방법

2.2.1 실험 장치

실험 장치는 미분쇄기중 하나인 볼밀(Ball Mill Drive, DAEGA), 시료를 담는 Jar(부피:1343.91cm³), 시료를 분쇄하기 위한 Ceramic Ball로 구성되어 있다. Ball의 직경은 3.0mm, 5.0mm, 10.0mm를 사용 한다. 볼밀의 사진과 정보를 Fig. 3로 정리하였다.



Model No.	BM-0102-70-1000
Date	2018. Jan
Power	220V/1Φ
Motor	0.75KW
size(cm)	1125-570-1105
weight	110kg
Serial Number	171211A-068

Fig. 3. Ball Mill image and Simple Information.

시료가 잘 분쇄되었는지 물성을 측정하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope, ISP Co. Ltd.), Measuring Excellence를 지향하는 광학 측정 프레임워크로 Mex프로그램(Mex, 2XWARE)으로 구성한다. 입도분석기(Mastersizer, Malvern)를 사용하였다.

2.2.2 시약 및 시료

Fig. 4의 시료는 Al_2O_3 (Aluminum oxide, 99.0%, SAMCHUN) 평균입경은 $50\mu m$ 정도 된다. 분산제로 $Na_5P_3O_{10}$ (Sodium Tripolyphosphate, DAEJUNG), $(C_3H_3NaO_2)_n$ (Sodium Polyacrylate, Polymerization Degree 22,000~70,000, Wako), $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{23}OH$ (Brij(R) 35, DAEJUNG)를 사용하였다.

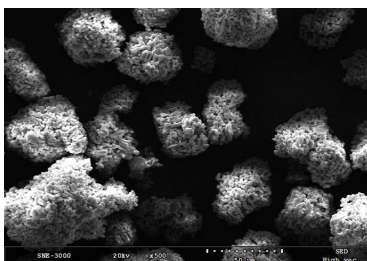


Fig. 4. SEM image of raw material (alumina)[13]

2.2.3 실험방법

- 1) 각 세라믹볼의 무게를 잰 후, 세라믹볼의 5% 만큼의 시료를 함께 밀에 넣는다.
- 2) 시료의 1.5wt% 만큼의 분산제를 넣어준다.
- 3) 가동 시간과 RPM을 설정 후 분쇄 시작.
- 4) 분쇄가 완료된 시료는 용기에 담는다.
- 5) SEM으로 분석하고, Mex 프로그램과 입도분석기를 이용하여 입도분포를 측정한다.[13]

2.3 결과 및 고찰

2.3.1 충전률과 분쇄

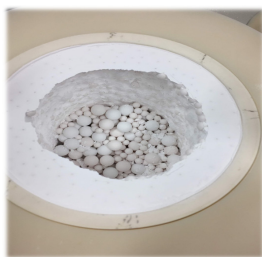


Fig. 5. SEM image of alumina raw material 80% filling in ball mill.

대단위 분쇄공정에서 볼과 시료의 충전률은 80%에서 조업을 하고 있다. 동일한 조건에서 실험을 한 결과가 Fig. 5과 같이 뭉침 현상으로 인하여 분쇄가 일어나지 않음을 알 수 있었다.

건식분쇄에서는 밀 내부의 충전률이 대단위 분쇄와 다르게, 시료와 볼의 량을 5~7%이내가 최적의 충전률임을 예비실험을 통하여 알 수 있었으며, 뭉침 현상을 방지하기 위하여 분산제를 사용하였다. 사용된 분산제의 특징은 Table 1.에 정리하였다.

Table 1. characteristics of dispersion agents.

	Sodium Tripolyphosphate	Sodium Polyacrylate	Brij(R)35
chemical formular	$Na_5P_3O_{10}$	$(C_3H_3NaO_2)_n$	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{23}OH$
molecular weight(g/mol)	367.861	unstable	1199.56
contain salt	sodium salt	sodium salt	no salt

2.3.2 시료의 주입량에 따른 입도분포 영향

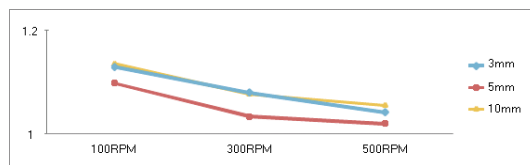


Fig. 6. Average particle size change of alumina 50g by variation of ball size and RPM after start-up 24 hours.

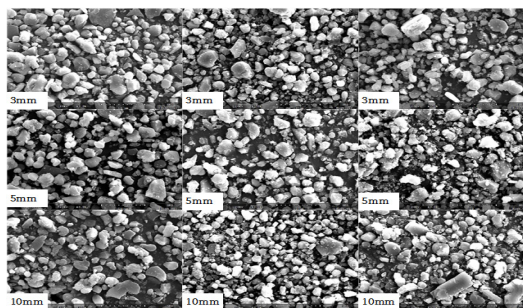
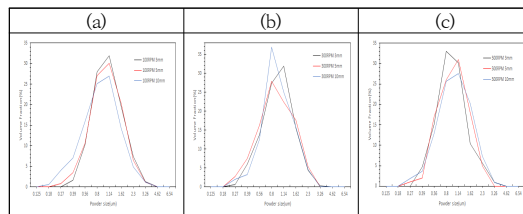


Fig. 7. Particle Size Distribution change and SEM image of Alumina 50g by various of Ball Size at RPM. (a) 100rpm, (b) 300rpm, (c) 500rpm.

볼의 크기별로 1kg(부피 약5%) 주입하고, 볼밀의 속도를 100RPM, 300RPM, 500RPM하여 24시간 조업하였을 때 시료인 알루미늄을 50g 주입하였을 때, 무게평균입경 변화를 Fig. 6에 입도분포와 SEM사진 변화를 Fig. 7, 시료를 100g주입한 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. 알루미늄 시료 량에 무관하게, 50 μ m인 시료가 0.9-1.18 μ m 크기로 분쇄됨을 알 수 있다. Fig. 6와 Fig. 8의 무게평균입경변화를 보면 미세하지만 RPM에 증가하면 미세입자를 얻을 수 있음을 알 수 있어 볼밀의 유속을 500 RPM으로 정하였다. 평균입경변화를 보면 시료의 량이 적으면 분쇄가 더 잘 일어남을 알 수 있다.

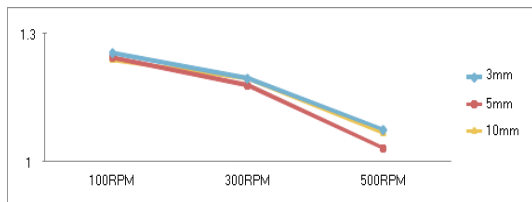


Fig. 8. Average particle size change of alumina 100g by variation of Ball Size and RPM after start-up 24hours.

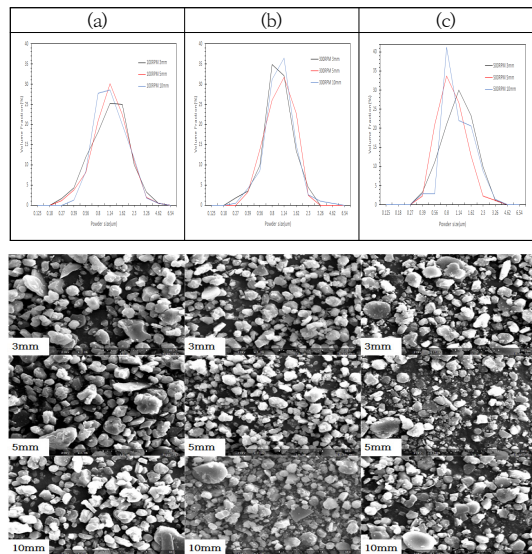


Fig. 9. Particle Size Distribution change and SEM image of Alumina 100g by variation of Ball Size at RPM. (a) 100rpm, (b) 300rpm, (c) 500rpm.

2.3.3 분쇄시간에 따른 입도분포 영향

Fig. 10과 Fig. 11은 볼밀의 속도 500RPM, 5mm 볼을 사용하여 조업시간을 24시간, 12시간 조업하였을 때

평균입경변화와 입도분포 변화이다. 분쇄시간은 입경에 큰 영향은 주지 않지만, 분쇄시간이 길면 입도분포 결과를 보면 입경이 작은 생성물을 5%이내에서 더 생성됨을 알 수 있다.

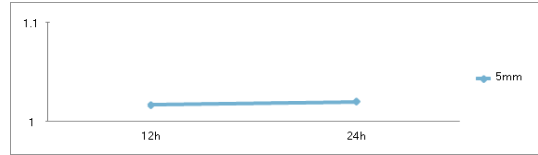


Fig. 10. Average particle size change of alumina 100g by 5mm ball and 500RPM after start-up 24hours and 12hours.

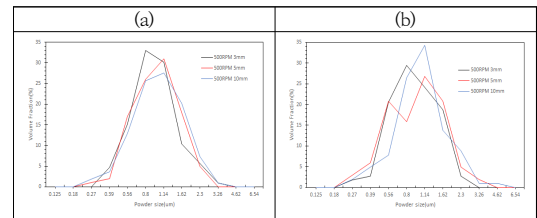


Fig. 11. Particle size distribution image of alumina(50g) by change of Ball Size at Time. (a) 24h, (b) 12h.

2.3.4. 분산제의 영향

시료 50g과 3가지 분산제 1.5wt%(0.75g) 만큼 주입하고 5mm볼을 사용하여, 500RPM 으로 12시간 교반하였을 때, 입도분석기로부터 도출된 분산제에 따른 무게평균입경변화를 Fig. 12 에, 입도분포변화를 Fig. 13에, SEM 결과를 Fig. 14에 나타내었다. SEM 사진과 무게평균입경변화를 보면 Sodium polyacrylate가 뭉침 현상으로 무게평균입경 변화가 많이 발생함을 알 수 있다. Brij(R)35와 Sodium tripolyphosphate의 무게평균입경변화는 상대적으로 매우 작음을 알 수 있다.

Brij(R)35와 Sodium polyacrylate는 작은 입자들이 큰 입자에 붙는 뭉침 현상을 관찰 할 수 있고, 무게평균입경변화 결과인 Fig. 12와 같은 결과를 보이고 있다. 세 개의 분산제중 Sodium tripolyphosphate가 뭉침 현상이 작았다.

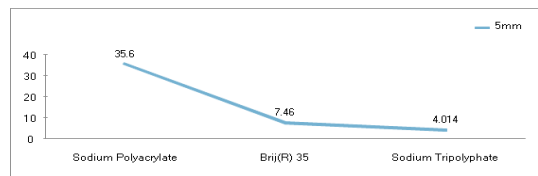


Fig. 12. Weight mean particle size change by dispersion agents.

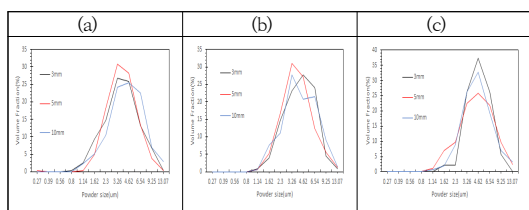


Fig. 13. Particle size distribution change of Alumina(50g) by various ball size and dispersion agents. (a) Brij(R) 35, (b) Sodium Polyacrylate, (c) Sodium Tripolyphosphate.

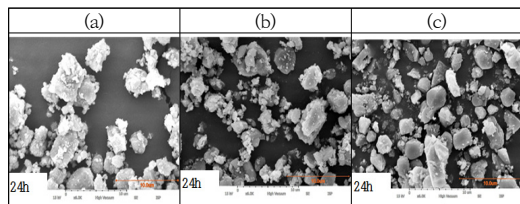


Fig. 14. SEM image of Alumina(50g) by dispersion agents (a) Brij(R) 35, (b) Sodium Polyacrylate, (c) Sodium Tripolyphosphate.

3. 결론

볼밀을 이용하여 알루미나 입자의 크기를 분쇄하는 공정에서

1. 볼과 시료의 충전률은 10%이내에서 분쇄가 잘 일어난다.
2. 볼밀의 분쇄속도인 RPM과 분쇄시간은 분쇄된 입자의 평균입경과 입도분포에는 큰 영향을 미치지 않으며, 최적의 분쇄 조업조건은 분쇄속도는 500RPM, 분쇄시간은 12시간이다.
3. 뭉침 현상을 억제하는 분산제로는 Sodium Tripolyphosphate가 가장 좋은 결과를 얻었다.

References

- [1] Seong Jun Kim, Jai Young Choi, Hyunho Shin. "Design and Analysis of Mixture Experiments for Ball Mix Selection in the Ball Milling.", 2014, 580
DOI: <https://doi.org/10.7469/JKSQM.2014.42.4.579>
- [2] Jung chul Lee. " The Effect of Attrition mill on the Characteristics of BaTiO₃-Based PTC Ceramics.", 2008, 5-60
- [3] Batchuluun Ichinkhorloo, Amgalan Bor, Batjargal

Uyanga, Jehyun Lee and Heekyu Choi. "Particle Morphology Change and Different Experimental Condition Analysis during Composites Fabrication Process by Conventional Ball Mill with Discrete Element Method(DEM) Simulation.", 2016, Journal of the Korean Society of Materials, 26(11), 611-622
DOI: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2016.26.11.611>

- [4] Uyanga Batjargal, Amgalan Bor, Ichinkhorloo Batchuluun, Jehyun Lee, and Heekyu Choi. "Analysis of Particle Morphology Change and Discrete Element Method (DEM) with Different Grinding Media in Metal-based Composite Fabrication Process Using Stirred Ball Mill.", 2017, 456-465
DOI: <https://doi.org/10.9713/kcer.2017.55.4.456>
- [5] Amgalan Bor, Ichinkhorloo Batchuluun, Battsetseg Jargalsaikhan, Jehyun Lee and Heekyu Choi, "Particle Morphology Behavior and Milling Efficiency by DEM Simulation during Milling Process for Composites Fabrication by Traditional Ball Mill on Various Experimental Conditions - Effect of Rotation Speed, Ball Size, and Ball Material." Korean Chem. Eng. Res. Volume 56 Issue 2, 191-203, 2018
DOI: <https://doi.org/10.9713/kcer.2018.56.2.191>
- [6] Sang Chun Park. "A Study on Characteristics of the Alumina Alpha Particle on Grinding Conditions.", 2011, 1-53
- [7] Ui Kyu Choi. " A study on the comminution and the degree of mineral liberation for metal composite ore.", 2010, 1-91
- [8] Byung Wook Choi, "Synthesis of Functional Grinding Aids to Improve Cement Clinker Grinding Efficiency and Cement Quality.", 2019, 1-120
- [9] Seok-ho Kang, Pil-jo Yoo, Joon-young Park, Hee-kyu Choi. "Powder process engineering". 369. Hongreung Publishing Company. 2012, 21-63
- [10] Yeon Gyu Choi. "Grinding characteristics of rice husk ash using stirred ball mill." (1998)
- [11] Kyeong-Sik Cho, Soo-Hyun Kim, Young Hun Lee. "Correlation between Acoustic Intensity and Ground Particle Size in Alumina Ball Mill Process", Volume 55 Issue 3, 275-284, 2018
DOI: <https://doi.org/10.4191/kcers.2018.55.3.06>
- [12] S. Rosenkranz, S. Breitung-Faes, A. Kwade. "Powder Thechnolgy." Volume 212, Issue 1, 224-230, 15 September 2011.
- [13] Sung woo Cho, Min-soo Kim, Kyung-ah Noh, Eun-bi Go "Size of ball and particle in Ball Mill." (2019)

한 현 각(HyunKak Han)

[정회원]



- 1990년 8월 : 고려대학교 일반대학원 화학공학과 (박사)
- 2017년 1월 ~ 2017년 12월 : 한국화학공학회 제 48대 부회장
- 1993년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 교수

〈관심분야〉

나노분체공학, 결정화공정, 나노입자표면개질, 나노입자코팅, 신뢰성공학

이 승 아(SeungA Lee)

[준회원]



- 2021년 2월 : 순천향대학교 나노화학공학과 (학사)

〈관심분야〉

표면개질, 나노분체공학, 미립자공학