

## 매체형 초미분쇄기에 있어서 분쇄매체의 혼합에 의한 분쇄속도의 개선(2)

최 우 식  
부산대학교 제약학과

### Improvement of Grinding Rate by Composite Grinding Ball Size for Ultra-fine Grinding Mill(2)

Woo Sik CHOI  
Department of Pharmaceutical Engineering,  
Pusan National University

#### 서언

신 소재 개발과 관련하여 submicron영역에의 초미분쇄가 최근 주목을 받고 있으며, 특히 습식 매체 밀에 의한 연구가 국내·외에서 많이 발표되고 있다. 매체를 사용하는 분쇄기에는 볼 밀을 비롯하여 진동밀, 유성밀, 교반밀과 새로운 형태의 분쇄기가 출현하고 있으나, 그 중에서도 수 mm 혹은 1 mm 이하의 미소매체를 사용한 초미분쇄가 주목을 받고 있다<sup>1,2,3,4</sup>.

전보<sup>5,6</sup>에서는 종래 별로 효과가 없다고 알려져 왔던 혼합분쇄매체에 대하여 미소 분쇄매체경을 Gaudin-Schuhmann분포칙에 따라 달리하였을 때, 분포지수  $q=0.1-0.3$ 으로 혼합하였을 경우가 단일분경의 경우보다 초미분쇄의 분쇄속도가 크게 개선될 수 있음을 보고한 바 있다.

여기에서는 분쇄매체로서 단일분경과 혼합분경을 사용한 일련의 실험에서 얻어진 입도분포 데이터에 분쇄속도론을 적용하여 분쇄속도식의 분쇄속도상수와 단일분경 및 혼합분경의 분포와의 사이에 유용한 관계를 발견하였기에 속보하고자 한다.

#### 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 유성밀은 수직형 유성볼밀(내용적 2.0 L) KVP-03형(구동모터 동력 2.2 kW)으로서 전보<sup>5,6</sup>와 유사한 실험방법으로 Table 1의 개요에 따라 실시하였다.

Table 1. 유성볼밀에 의한 습식 회분 분쇄 실험방법의 개요

1. 분쇄기종	: 수직형 유성볼밀 KVP-03 (구동동력 2.2 kW)
2. 공전직경	: $\phi$ 500 mm
3. 공전속도	: 112 rpm
4. 공·자전 회전비	: 6:13
5. Pot mill 재질	: 내마모성 Alumina(일본 Nikkado계) 내용적: 2.0 L( $\phi$ 143 mm x 124 mm)
6. 분쇄매체 재질	: 내마모성 Alumina(일본 Nikkado계) 크기: $\phi$ 0.5 - 20 mm
7. 충전량	: 1.3 kg ( $J=0.3$ )
8. 시료	: 방해석 미분 S500 (왕표화학계), 280 g/pot
9. 분산매	: $X_{50} = 7.43 \mu\text{m}$ , $S_v = 3.24 \text{ m}^2/\text{cm}^3$
10. 입도 분석장치	: 레이저산란회절식 Mastersizer MS/S (Malvern계) 분산법 : 내장된 초음파 1분간, 교반
11. 주 조작변수	: 단일분경과 혼합분경의 크기 및 분포

실험결과 및 고찰

1. 분쇄속도

Fig. 1(A)는 Gaudin-Schuhmann 분포식의 분포지수 q와 분쇄속도 R과의 관계를 보이며, Fig. 1(B)는 본 실험의 유성밀과 통상의 원통형 볼밀에 의한 단일볼경  $d_b$ 와 분쇄속도 R과의 관계를 보인다. 여기서 분쇄속도는 분쇄시간 45 분까지의 쇄성물의 입도분포에서 계산한 비표면적에서 다음 식으로 계산하였다.

$$R = \frac{S_w - S_{w0}}{\Delta t} \tag{1}$$

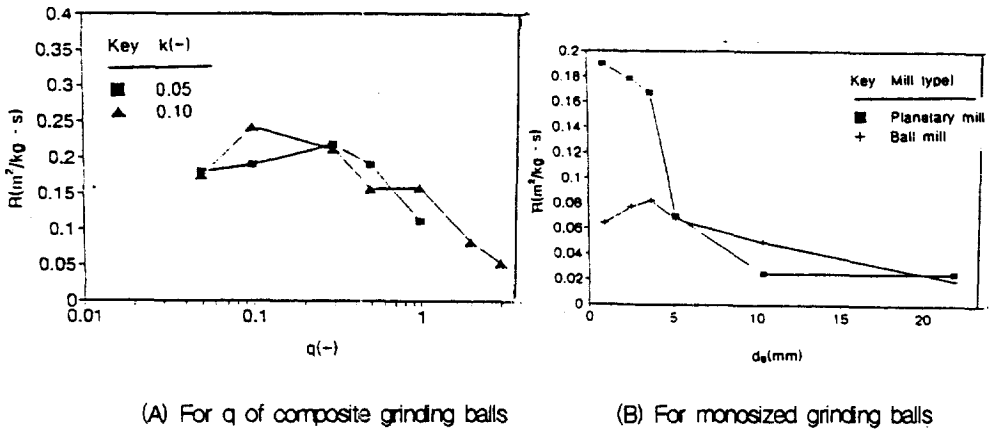


Fig. 1. Effect of monosized and composite grinding balls on grinding time of 45 minutes

3.77 mm 이하의 단일볼경의 분쇄속도 R은 0.17-0.19 m<sup>2</sup>/(kg·s)인데 비하여, 극대분쇄속도를 보이는 q=0.1-0.3(중량평균경 1.8-3.4 mm)에서의 분쇄속도 R은 0.21-0.24m<sup>2</sup>/(kg·s)로 되어 혼합볼의 분쇄속도가 단일볼경에 비해 24-27 % 개선된 것으로 간주된다. 또 지수 q와 볼경비 k 값이 어느 정도 작게 정하는 것이 좋다는 제안<sup>3)</sup>을 확인한 것으로도 생각된다. Fig. 1(B)의 단일볼경의 경우, 통상의 볼밀의 분쇄속도는 유성밀의 값에 비하여 1/2 이하로 작으며, 분쇄속도의 극대치(여기서는 4 mm)를 보이는 점에서 최적볼경이 존재함을 알 수 있다.

2. 분쇄속도상수

분쇄매체로서 볼을 사용하는 미분쇄기구를 규명하는 데는 앞절에서와 같이 비표면적의 변화에 의거한 분쇄속도가 자주 쓰여지고 있다. 한편 최종제품의 입도분포가 분체의 물성 및 특성에 큰 영향을 주므로 입도분포의 변화에 대한 경시변화를 알아보는 것은 중요하다.

선택함수 S(x, t)와 파괴함수 B(γ, x)를 정의하고, 정상분쇄(미립자끼리가 서로 뭉쳐서 크게 되는 응집, 조립 현상이 일어나지 않는다.)에 대한 동적 물질 평형식은 다음과 같다<sup>7)</sup>.

$$\frac{\partial^2 D(x,t)}{\partial t \cdot \partial x} = - \frac{\partial D(x,t)}{\partial x} \cdot S(x,t) + \int_0^x \frac{\partial D(\gamma,t)}{\partial \gamma} \cdot S(\gamma,t) \cdot \frac{\partial B(\gamma,x)}{\partial x} d\gamma \tag{2}$$

여기서 D(x, t)는 적산체하분포, t는 분쇄시간, x는 입자경, γ는 깨어질 단일 입자의 크기, 그리고 x<sub>m</sub>는 현존 최대입자경이다.

선택함수 S(x, t)=Kx<sup>n</sup>, 파괴함수 B(γ, x)=(x/γ)<sup>m</sup>라고 가정하면 식(2)은 해석적으로 다음 식과 같이 나타내질 수 있다.

$$R(x,t) = R(x,0) \exp(-Kx^n t) \quad \text{for } m=n \tag{3-1}$$

$$R(x,t) = R(x,0) \exp(-Kx^n t^m) \quad \text{for } m \neq n \tag{3-2}$$

여기서 K는 분쇄속도상수이며, R(x, t)는 적산체상분포이다.

일반적으로 지수 m과 n이 서로 같다고 생각될 수 없으므로 분쇄시간의 경과에 대한 쇄성물의 입도분포를 추적하기 위하여 식(3-2)를 적용시켜 분쇄속도상수와 지수를 구하고 그 값과 분쇄매체경 및 그 분포와의 관계를 살펴보았다.

Table 2. Summary of parameters of grinding rate equation for sizes of monosized and composite grinding balls

Variable	Size (mm)	n (-)	K ( $\mu\text{m}^{-(m+n)}\text{h}^{-1}$ )	m (-)	R <sup>2</sup> (-)
D <sub>B</sub>	21.9	1.37	9.94E-3	0.86	0.9994
D <sub>B</sub>	10.4	1.29	4.04E-2	0.80	0.9000
q=3	9.7	1.34	2.92E-2	0.98	0.9787
q=2	8.8	1.33	3.08E-2	0.80	0.9840
q=1	6.8	1.38	7.07E-2	0.41	0.8946
D <sub>B</sub>	5.2	1.35	2.12E-2	0.56	0.9326
q=0.5	4.7	1.39	7.69E-2	0.77	0.9794
q=0.3	3.4	1.38	8.35E-2	0.70	0.9968
D <sub>B</sub>	2.6	1.32	5.40E-2	0.84	0.9994
q=0.1	1.8	1.31	8.31E-2	0.73	0.9945
D <sub>B</sub>	1.2	1.33	6.87E-2	0.77	0.9674
D <sub>B</sub>	0.8	1.35	6.77E-2	0.75	0.9946
Average ± STD		1.34 ± 0.014		0.75 ± 0.028	

분쇄속도상수 K와 지수 m, n을 얻기 위하여 식(3-2)를 다음과 같이 변환하고, 먼저 입도분포의 실험치를 식(4-1)에 따라 회귀분석하여 지수 n을 구하고, 다시 식(4-2)에 따라 회귀분석하여 분쇄속도상수 K와 지수 m을 구하였다<sup>8)</sup>. 입도분포의 회귀분석은 역분쇄가 거의 일어나지 않는 분쇄시간 (여기서는 3 시간) 범위 내에 한하였다.

$$\ln[-\ln \frac{R(x,t)}{R(x,0)}] = \ln K t^m + n \ln x \quad (4-1)$$

$$\ln K t^m = \ln K + m \ln t \quad (4-2)$$

Table 2에 회귀분석의 결과 얻어진 식(3-2)의 파라미터의 값을 실험조건 및 결정계수와 함께 정리하여 보인다. 본 실험범위 내에서 입자경에 대한 지수 n의 평균 및 표준편차는  $1.34 \pm 0.014$ 이었고, 분쇄시간에 대한 지수 m의 평균 및 표준편차는  $0.75 \pm 0.028$ 이었으며, 이들 값은 채료에 의존하는 것으로 생각되어 앞으로 다른 채료에 대한 데이터의 축적이 요구된다.

Table 3. Comparison of cumulative oversize of particles calculated by parameters of grinding rate equation and that of experimental data in case of composite grinding balls of D=10.4 mm, k=0.1, and q=0.3

Size x (μm)	Cumulative oversize of particles for each grinding time									
	Feed R(x,0) (%)	t=0.75 h			t=1.5 h			t=3.0 h		
	Rexp (%)	Rcal (%)	Error (%)	Rexp (%)	Rcal (%)	Error (%)	Rexp (%)	Rcal (%)	Error (%)	
0.65	92.2	88.8	88.8	0.0	88.7	86.5	2.45	87.0	82.9	4.8
1.00	88.1	81.7	82.4	-0.8	80.2	78.7	1.9	77.1	72.8	5.5
1.51	84.1	74.0	74.8	-1.1	69.8	69.1	1.0	65.0	60.4	6.5
2.30	79.6	64.1	64.8	-1.1	55.0	56.3	-2.4	47.4	44.5	6.1
3.49	74.0	50.0	51.7	-3.3	35.8	40.4	-13.0	28.5	26.8	20.5
5.29	66.1	32.0	35.3	-10.3	18.3	23.0	-25.8	14.1	11.2	58.0
8.04	54.6	15.0	18.2	-21.3	7.1	8.6	-21.1	5.8	2.4	91.2
12.20	38.4	4.8	5.6	-17.1	2.1	1.5	27.8	1.9	0.2	99.7
18.50	19.8	1.1	0.7	37.3	0.4	0.1	82.5	0.5	0.0	99.9

$$R(x,t) = R(x,0) \cdot \text{Exp}[-0.0835 x^{1.34} t^{0.75}]$$

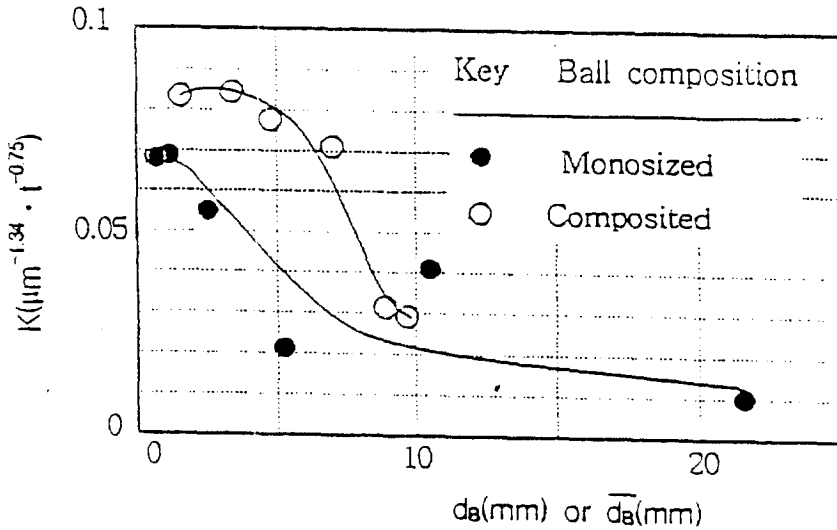


Fig. 2. Effect of grinding ball size on grinding rate constant

Table 3은 분쇄속도론으로 구한 파라미터에 의해 구한 입도분포의 계산치를 실험치와 대비하여 보인다. 대체적으로 분쇄공정의 설계 및 해석을 위해 좋은 시사를 제공해 주는 것으로 본다.

Fig. 2는 분쇄속도상수 K에 미치는 분쇄매체불경과의 관계를 보인다. 혼합매체불경에서의 분쇄속도상수 K가 단일불경의 것보다 약간 크며, Fig. 1(A)의 분쇄속도 R과 유사한 경향을 보이고 있다. 또한 분쇄속도상수 K는 분쇄속도에 관련한 여러 가지 실험인자의 영향을 내포하고 있는 것으로서 이 같은 속도론적 해석방법이 미분쇄기구의 규명을 위하여 크게 도움이 될 수 있음을 시사해 주고 있다.

**결론**

유성밀을 써서 이경 alumina 미소불을 분쇄매체로 혼합 사용, 방해석을 습식으로 분쇄실험을 행하여 얻은 입도분포 데이터의 분쇄속도론적 해석으로부터 아래와 같은 지견을 얻었다.

1. q=0.3의 혼합불경의 경우 분쇄속도가 단일불경 2.58 - 1.0 mm의 경우의 분쇄속도에 비하여 27 % 개선되었다.
2. 채성들의 입도분포데이터의 분쇄속도론적 해석에서 분쇄속도식의 파라미터 n, m 및 K의 값이 각각 1.34, 0.75, 0.029-0.084 μm<sup>-1.34</sup> · h<sup>-0.75</sup>임을 알았으며, 이러한 해석법은 미분쇄기구의 규명, 분쇄프로세스의 설계 및 해석에 유용함을 확인하였다.

본 연구는 한국과학재단(핵심전문연구 No. 951-1107-001-2)에 의하여 행해진 것이다. 과학재단과 분쇄속도론의 적용을 위해 귀중한 조언을 해 주신 T. Tanaka 교수에게 심심한 사의를 표하는 바이다. 유성밀을 기증해 준 (주)마키노와 입도분석에 협조해 준 (주)왕표화학에게도 심심한 사의를 표하는 바이다.

**참고문헌**

- 1) Zhao, Qian-Qiu, S. Yamada and G. Jimbo: The mechanism and Limit of Fineness of a planetary Mill grinding, J. Society of Powder Technol., Japan, 25(5), 297 - 302 (1988).
- 2) Yokoyama, T., Y. Taniyama, G. Jimbo and Q. Zhao: The grinding equilibrium size of in-water grinding of silica sand by a planetary ball mill, J. Society Powder Technol., Japan, 28(12), 751 - 758 (1991).
- 3) Tanaka, T.:Determining the Optimum Diameter of Grinding Media Used in Ultrafine Grinding Machanism, J. Society. Powder Technol., Japan, 31, 25 (1994).
- 4) Tanaka, K., et al.: Submicron Grinding of BaTiO<sub>3</sub>, J. Soc. Mat. Sci., Japan, 35, 54 (1986).
- 5) Choi, W.S.: Theories and Applucations of Chem. Eng., 1995, Vol. 1, No. 2, 871 (1995)
- 6) Choi, W.S.: Proceedings of the 33rd Symposium Powder Science and Technology, Fukuoka, p. 158 (1995)
- 7) Nakajima, Y. and T. Tanaka: IEC, Proc. Des. Dev., 12, 23 (1973)
- 8) Tanaka, T.: Private communication for grinding kinetics, (1995)