

고농도 슬러리의 압밀침강 기구에 관한 고찰

김효정, Kuno Kiyohito, Sugimoto Tadimitsu, Tsubaki Junichiro
 나고야대학교 공학연구과 물질제어공학전공 기능개발강좌

Analysis of Sedimentation Condensation Mechanism of Dense Slurry

Hyo-Jung Kim, Kuno Kiyohito, Sugimoto Tadimitsu, Tsubaki Junichiro
 Department of Molecular Design and Engineering, Graduate School of Nagoya University

서론

Fine ceramics 제조공정에 있어, 성형체의 충전특성 평가는 주로 슬러리의 유동특성 (점도)의 평가에 의해 주로 행해지고 있지만, 이미 보고되어진 연구결과[1~3]들에 의하면, 슬러리의 유동특성(점도)에 의한 성형체의 충전특성은 성형Process중의 입자의 응집구조와 성형중에 발생하는 외력 등에 의한 역학적특성 등이 고려되지 않았기 때문에, 슬러리의 유동특성에 의한 성형체의 충전특성 평가는 적합하지 않은 것으로 보고하고 있고, 그 실험결과 또한 그와 같은 이유로서 잘 대응되지 않고 있음을 보고하고있다.

따라서 본 연구에서는 고농도 슬러리의 침강압밀 실험을 행하고 슬러리 저부의 액압을 측정함으로써 슬러리 중의 입자의 응집구조의 변화 및 충전특성을 평가함으로써 Fine ceramics 성형Process의 최적설계를 위한 새로운 슬러리 평가방법을 제안하고자 하였다.

이론

침강관내부에서 모든 입자가 분산되어있는 경우, 슬러리 저부의 액압은 전입자의 압력과 분산매에 의한 압력의 합(P_{max})에 상당하고, 모든 입자가 침강하여 퇴적층을 형성할 때, 침강관 저부의 액압은 분산매 만의 압력(P_{min})에 해당되어지기 때문에 액압의 시간변화를 측정함으로써 슬러리의 침강압밀기구의 해석이 가능할 것으로 사료된다. 식 1)은 입자의 시간에 대한 액압을 P 로 하였 때, 입자의 상대적 퇴적비를 나타낸 것이며, Fig. 1은 액압 측정에 의한 입자의 상대적 퇴적비에 대한 개념을 도식적으로 설명하고 있다.

Relative ratio of deposited particles

$$= \frac{P_{max} - P}{P_{max} - P_{min}} \quad 1)$$

실험방법

원료분체는 알루미나 연마제(평균직경:3.0 μm)로서, 입자농도가 35vol%인 슬러리를 제조한 다음, 용적 1l의 플라스틱 용기에 알루미나 ball과 슬러리 주입하고, 슬러리의 분산 응집성을 제어하기 위해 HCl을 첨가한 후 회전수 120rpm에서 2시간 혼합하였고, 혼합 후, 진공펌프(G-50D)을 이용하여 10분간 진공탈포를 행하였다. 진공탈포가 끝 난 슬러리는 B형 점도계(BL형)를 사용하여 점도를 측정하였고, pH 및 슬러리의 온도는 pH meter(D-12)를 이용하여 측정하였다. 액압측정 실험은 pH에 의해 입자의 분산응집성을 변화시킨 슬러리를 직경 34mm의 침강관에 100mm투입하고, 압력계를 침강관 저부에 고정하여 시간변화에 따른 분산매와 입자의 계

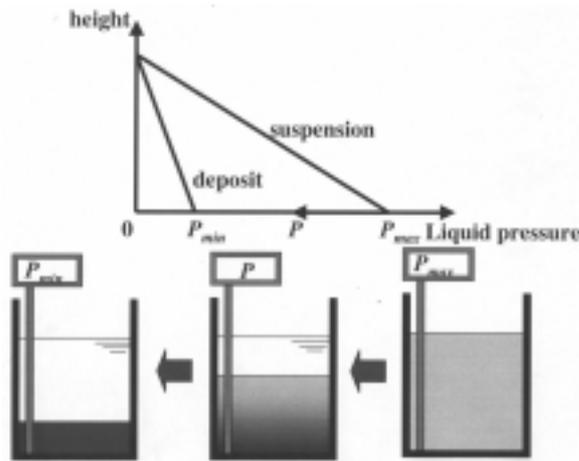


Fig. 1 Schematic illustration of measuring the liquid pressure.

정 실험은 pH에 의해 입자의 분산응집성을 변화시킨 슬러리를 직경 34mm의 침강관에 100mm투입하고, 압력계를 침강관 저부에 고정하여 시간변화에 따른 분산매와 입자의 계

면 높이 변화 및 저부에 걸리는 액압을 측정하였다.

실험결과 및 고찰

슬러리의 유동특성과 충전율 관계

Fig. 2는 pH에 의해 입자의 분산응집 특성을 변화시킨 각 슬러리의 유동특성(점도)과 충전율을 관계를 나타낸 것으로, pH의 증가에 따라 점도와 충전율은 반대적 경향을 나타내고 있어, 흥미로운 사실은 pH5.5부근에서 잘 분산된 슬러리의 경우에도 불구하고 성형체의 충전율이 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 이와 같이, 슬러리의 유동성(점도)과 성형체의 충전특성은 반드시 대응되어지는 특성인자는 아니며, 이러한 특성을 설명하기 위해, 우선적으로, 현미경 전위영동방식의 ζ전위 측정장치 (Model Mark : RANKBROTHERS)로부터 각 입자의 ζ전위를 측정하고, 입자간 안정화에 대해 가장 기초적 이론으로 제시되고 있는 DLVO이론으로부터, 분산된 미립자의 van der Waals의 인력(V_A)과 정전기적 반발력(V_R)의 상호작용을 설명함으로써, pH변화에 따른 입자들의 응집구조 상태를 조사하고자 하였다. Fig. 3은 입자간 거리에 따른 The total potential energy(V_t)관계를 pH 변화에 대해 나타낸 것으로, 여기서, 정전기적 반발력(V_R)계산에 필요한 Debye-Huckel정수는 ζ전위측정시의 전해질 용액의 이온농도 및 가수와 실험조건으로부터 계산하였고, 표면전위는 ζ전위를 대입하였다. van der Waals의 인력(V_A)의 계산에 필요한 Hamaker정수는 거시적물체간의 인력정수로서, 여기에서는 4.2×10^{-20} [J]을 대입하였고, s는 입자를 구형으로 가정하고, 반경 a와 입자간 거리 h의 관계로부터 계산하였다. 위의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 입자간 부착력변화에 의해, The total potential energy(V_t)곡선은 각기 다른 분포형태를 나타내고 있음을 알 수 있고, 입자간 거리의 감소에 따라 potential barrier의 크기와 존재유무에 따라 pH가 5이하인 슬러리를 분산계(Dispersion)로, 5~5.8을 완만응집계(Slow flocculation)로 그리고 5.8이상을 급속응집계(Rapid flocculation)로 정의하고, 이와 같이 분류된 슬러리의 시간변화에 따른 계면의 침강거리 변화와 침강관 저부의 액압변화 그리고 침강거리에 따른 상대적 퇴적을 중력침강 실험에 의해 그 특성변화를 조사하고자 하였다.

침강거동 및 응집구조에 미치는 슬러리의 유동 특성

Fig. 4는 이와 같이 3종류로 분류된 슬러리를 침강시간 변화에 따른 계면의 침강거리에 대해 나타낸 것으로, 분산계로 정의된 슬러리의 경우, 침강거리가 가장 크고, 급속응집계의 경우, 반대로 가장 낮은 침강거리를 나타내며, 완만 응집계의 경우, 분산계와 급속응집계의 중간정도의 침강거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 침강거리 변화는, 결국 성형체의 충전특성과 직접적인 관련성을 나타내며, 침강거리가 증가할수록 성형체의 충전특성은 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 시간변화에 따른 계면의 침강실험으로

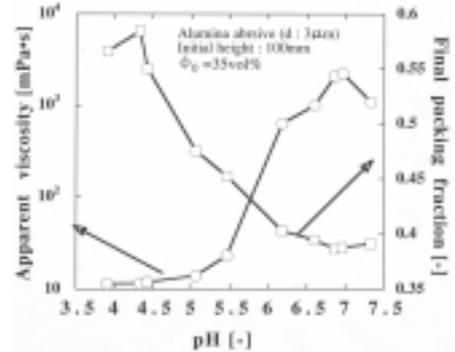


Fig. 2 Fluidity and Compactibility controlled by pH

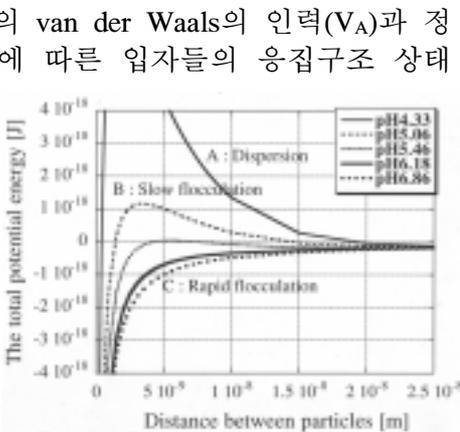


Fig. 3 Potential curve.

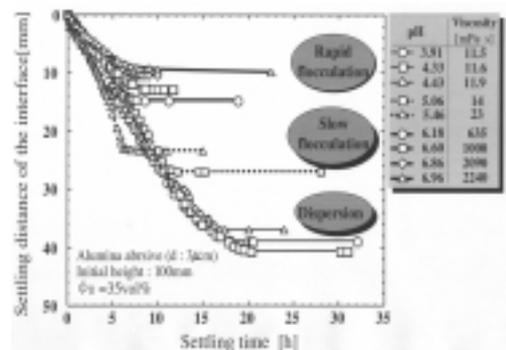


Fig.4 Time changes in the settling distance.

서는 계면의 침강거리에 따른 슬러리의 분류만을 가능케 함으로서, 침강중의 성형체의 구조나 충전특성을 명확히 나타낼 수 없는 한계가 있음을 알 수 있다. 따라서, 입자가 침강관 저부에 퇴적되어질 때 발생하는 액압변화를 시간변화에 대해 조사함으로써, 그 특성변화를 관찰하고자 하였다. Fig. 5는 시간변화에 따른 계면의 침강거리와 동시에 침강관 저부의 액압을 측정함으로써 동일 시간변화에 따른 액압분포를 각 슬러리에 대해 나타낸 것으로, 분산계와 급속응집계의 경우, 입자가 최종침강에 도달하기 이전까지의 시간에 따른 액압변화는 분류된 슬러리의 특성에 따라 동일 기울기 분포를 나타내고 있지만, 완만 응집계의 경우, 침강 초기단계에서는 분산계와 동일하고 어느 일정시간 후, 그 기울기가 급속응집계로 천이되어짐으로, 침강의 전과정에 대해 다른 침강거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 액압실험의 결과로부터, 완만 응집계의 경우, 분산계와 거의 동일한 점도를 나타내지만, 성형체의 충전율이 낮은 이유로서, 시간에 따른 침강거동의 변화를 들 수 있다. 이러한 결과로부터, 슬러리의 유동특성변화에 따른 성형체의 구조적 변화를 예측하기 위해 Fig. 6에 침강거리에 따른 입자의 상대적 퇴적비를 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이, 급속 응집계의 경우, 충전성이 낮은 연속체를 생성하고, 그 성장속도가 빨라 퇴적층이 급격히 증가하는 것으로 사료되나, 동일거리에 대해 상대적으로 높은 액압을 나타내는 분산계의 경우, 입자의 상대적 퇴적비와 성장속도가 급속 응집계에 비해 낮은 이유로서 충전율이 높은 성형체를 생성하기 때문으로 사료된다. 역시, 흥미로운 사실은, 완만 응집계로서, 침강의 초기단계에서는 분산계와 거의 동일한 퇴적비와 성장속도로 증가하고 있지만, 일정한 침강 거리에서, 퇴적비와 성장속도의 급격한 증가를 나타내는 것으로 보아, 침강도중 성형체의 구조적 변화 및 충전율 변화가 수반되어지는 것으로 예상할 수 있다. 따라서, 이상의 실험결과로부터, pH에 의한 입자의 분산 응집상태를 변화시킨 슬러리의 유동성(점도)평가가 성형체의 충전특성과 대응하지 않는 이유를 DLVO이론과 침강거리에 따른 액압측정 그리고 입자의 상대적 퇴적비로서, 그 설명이 가능할 것으로 사료되며, 이하에서는 중력침강 실험에 의한 슬러리의 압밀특성 평가시, 단점으로 제시되고 있는 입자의 침강종료시간 단축과 슬러리의 압밀특성 평가에 대한 액압 측정실험의 유용성에 대해 검토하고자 하였다.

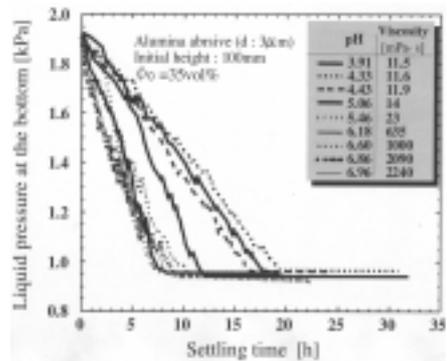


Fig.5 Time changes in liquid pressure at the bottom.

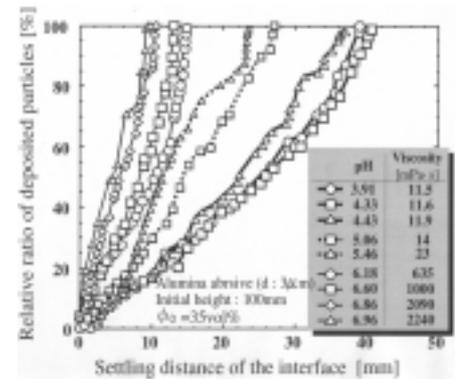


Fig.6 Relative ratio of deposited particles with settling distance of the interface.

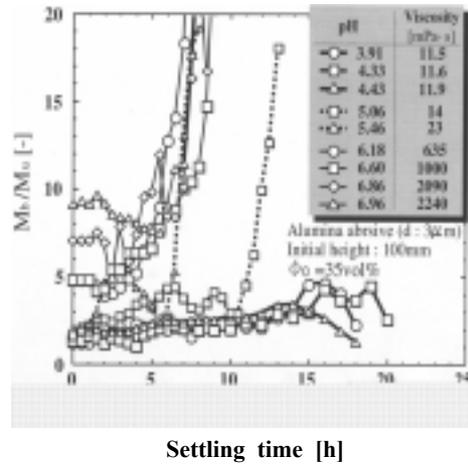
액압측정에 의한 슬러리의 압밀특성 평가

중력침강 실험시, 계면침강에 따른 입자의 질량유속과 액압측정에 의한 퇴적입자의 질량유속의 관계로부터 슬러리의 압밀거동을 평가하기 위하여, 다음과 같이 정의한다. 계면침강에 따른 입자의 질량유속은 단위면적당 계면이 침강한 분만을 퇴적했다고 가정 했을 때의 입자 퇴적량으로서, Kunch이론에 근거하여, 침강시간에 대한 입자의 침강속도와 충전율을 구하여 계면침강에 대한 질량유속(M_u)을 식 2)로서 나타내었고, 입자의 압밀에 따른 퇴적입자의 질량유속(M_b)은 액압 실험으로부터 시간변화에 따른 퇴적된 전입자에 걸리는 압력변화(dP/dt)로서 식 3)에 나타내었다. 여기서 ρ_p 는 입자의 밀도이고, ρ_f 는 용매의 밀도 그리고 g 는 중력가속도이다.

$$M_u = uA(\rho_p - \rho_f) \tag{2}$$

$$M_b = \frac{dP}{dt} \frac{1}{g} \quad 3)$$

Fig. 7은 슬러리의 압밀거동에 미치는 입자의 퇴적 질량유속(M_b)과 계면침강에 대한 질량유속(M_u)비 (M_b/M_u)를 나타낸 것으로, 급속응집계의 경우, 침강초기단계부터 연속체를 생성함으로써, 전입자에 대한 퇴적질량유속(M_b)이 계면침강에 대한 질량유속(M_u)보다 증가하고 있음을 알 수 있고, 완만 응집계의 경우, 초기단계에서는 질량의 유속비 (M_b/M_u)가 일정하나, 시간의 경과에 따라, 연속체의 생성으로 인해 입자의 퇴적질량유속(M_b)이 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 그리고 분산계의 경우에는 침강종료까지 질량유속비(M_b/M_u)가 거의 일정하게 나타남으로서, 이제까지 중력침강 시험에 의한 슬러리의 특성평가 방법으로서 가장 단점으로 제시되었던 장시간 조요에 대한 문제점을 질량유속비(M_b/M_u)비 사용함으로써 단시간에 평가 가능할 것으로 사료된다.



Settling time [h]
Fig.7 Mass flux ratio of deposit particles to interface settling.

Fig. 8은 침강의 초기단계에서 질량유속비(M_b/M_u)와 성형체의 최종충진을 관계를 나타낸 것으로, 질량유속비(M_b/M_u)가 낮을수록 성형체의 충진율은 높게 나타나고 있음을 알 수 있고, 슬러리의 특성에 따른 분류형태에서 분산계와 완만응집계의 경우, 그 차가 불명확한 이유로서는 침강초기 단계에서의 질량유속비(M_b/M_u)의 결과로부터 알 수 있다. 따라서, 질량유속비(M_b/M_u)와 성형체의 최종충진을 관계를 명확히 규명하기 위해서는 침강의 초기단계에서 보다는 일정시간($t=3$ 이후)이후에 가능할 것으로 사료된다.

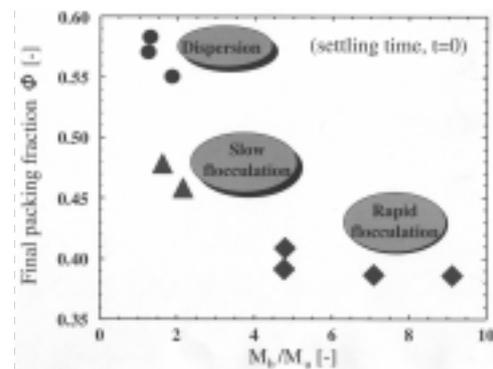


Fig.8 Relation between final packing fraction and M_b/M_u

결론

슬러리 저부의 액압을 측정함으로써 고농도 슬러리의 침강압밀 기구를 해석할 수 있고, 계면침강에 대한 퇴적입자의 질량유속비(M_b/M_u)를 사용함으로써 단시간에 슬러리의 고유 특성평가가 가능하게 되었다.

참고문헌

1. J. I. Tsubaki, Y. F. Yoshida, M. S. Shikata, H. T. Mori, T. K. Yokoyama : "Journal of the Ceramic Society of Japan, 106[5], 504(1998).
2. J. I. Tsubaki, H. T. Mori, Y. F. Yoshida : "Journal of the Ceramic Society of Japan, 107[6], 571(1999).
3. J. I. Tsubaki, M. N. Kato, M. S. Miyazawa, T. Y. Kuma, H. T. Mori : "Chemical Engineering Science, 56, 3021(2001).