

Optimization of slurry for manufacturing spray-dried aluminum silicate granular powder

Hyeonjin Kim, Woogyong Sun, Hyesoo Jo and Seog-Young Yoon[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received November 12, 2021)

(Revised December 2, 2021)

(Accepted December 3, 2021)

Abstract In this study, amorphous aluminum silicate powder was prepared using co-precipitation method, and the influence of spray-dried aluminum silicate granular powder was analyzed and optimized by controlling the amount of aluminum silicate powder and dispersant added to the slurry. As a result, granular powder was optimally produced under the conditions of powder content of aluminum silicate slurry of 27.5 wt% or less, dispersant addition amount of 0.8 wt% or more, pH 6~9. An average particle size of granular powder showed approximately 14 μm at the powder contents of 20 and 22.5 wt% of the slurry, and approximately 19 μm at the powder contents of 25 and 27.5 wt% of the slurry.

Key words Aluminum silicate, Spray dry, Slurry, Zeta-potential, Viscosity, Granule powder

분무 건조 알루미늄 실리케이트 과립 분말 제조를 위한 슬러리 최적화 연구

김현진, 선우경, 조혜수, 윤석영[†]

부산대학교 재료공학과, 부산, 46241

(2021년 11월 12일 접수)

(2021년 12월 2일 심사완료)

(2021년 12월 3일 게재확정)

요약 본 연구는 공침법을 통하여 비정질 알루미늄 실리케이트 분말을 제조하였으며, 슬러리의 알루미늄 실리케이트 분말 함량 및 분산제 첨가량을 조절하여, 슬러리의 특성에 따른 분무 건조 알루미늄 실리케이트 과립 분말 제조의 영향 분석 및 최적화 연구를 진행하였다. 연구 결과, 알루미늄 실리케이트 슬러리의 분말 함량 27.5 wt% 이하, 슬러리의 분산제 첨가량 0.8 wt% 이상, pH 6~9의 중성 분위기의 슬러리에서 안정적으로 과립 분말이 제조되었으며, 슬러리의 분말 함량 20, 22.5 wt%에서 과립 분말의 평균 입도는 약 14 μm , 슬러리의 분말 함량 25, 27.5 wt%에서 과립 분말의 평균 입도가 약 19 μm 인 것을 확인하였다. 분무 건조 과립 분말의 형상은 슬러리의 분산안정성 및 점도 영향을 받으며, 분말 함량이 높을수록 평균 입자 사이즈가 증가하는 것을 확인하였다.

1. 서론

급속한 산업화와 중금속 및 유기물의 무분별한 처리로 인한 수질 오염은 지난 수십 년 동안 전 세계적으로 우려의 대상이자 인류가 해결해야 되는 문제로 대두되고 있다. 중금속 및 유기오염물은 다양한 형태로 생명체에 축적 및 유해한 영향을 미치며, 특히 수질 오염으로 인한 해양 동물의 중금속 축적이 인간의 먹이 사슬에 직접적으로 영향을 미쳐 높은 위험을 유발할 수 있다. 전기 도금, 화학 제조, 광업, 배터리 제조 등 다양한 산업 분

야의 폐수에서 Cr, Cu, Pb, Cd, Ni 등의 독성 중금속이 포함되어 있다. 또한, Pb, Cd과 같은 일부 중금속 이온의 경우, 낮은 이온 농도에서도 독성을 가지며 분해되지 않기 때문에 매우 유해하다. 따라서 폐수를 환경으로 배출하기 전 적절한 전처리를 통해 폐수 내의 중금속을 제거해야 한다[1-3]. 유해물질 처리 기술에는 막 여과, 이온 교환, 화학적 침전, 산화환원 등이 있지만 낮은 효율 및 고 에너지 필요 등 단점을 가지고 있다[4]. 흡착은 경제성, 효율성, 안전성 등의 이점으로 오염물질의 제거에 널리 사용되어왔고 폐수 정화에 효과적인 방법이다. 흡착을 하기 위해서는 흡착제가 필요하며 사용되는 흡착제로는 점토, 알루미늄 실리케이트 계열의 제올라이트, 활성탄, 비산회, 생체 흡착제 등이 있다[2,5,6]. 흡착제는

[†]Corresponding author
E-mail: syy3@pusan.ac.kr

천연 흡착제 및 합성 흡착제로 분류된다. 점토나 제올라이트와 같은 대부분의 천연 흡착제는 음으로 대전된 표면으로 인해 양이온성 화합물에 대해 우수한 흡착 특성을 가져 중금속이온 제거에 효과적이지만 흡착 시간이 길고 흡착량이 크지 않아 유기염료를 제거하는데 있어 단점이 존재한다. 활성탄은 큰 비표면적과 높은 흡착량, 고효율 때문에 가장 널리 사용되는 흡착제 중 하나이다. 하지만 비싼 가격과 정기적인 재생이 필요하기 때문에 사용에 제한적이다[2,4].

알루미늄 실리케이트는 흡착제로써 우수한 특성과 저렴한 생산 단가를 가진다. 알루미늄 실리케이트의 구조적인 특성은 Si 원자 1개와 O 원자 4개가 tetrahedral 구조를 이루고 Al 원자는 O 원자에 둘러싸인 네트워크를 형성하고 있다. Al 원자는 분해되어 이온상태로 존재하고 Al과 결합되어 있던 O는 주위의 수소이온과 결합하여 hydroxyl 그룹(-OH)을 생성한다[5,7]. 이처럼 알루미늄 실리케이트 표면에는 많은 silanol 그룹(Si-OH)이 존재하여 물리 흡착을 위한 활성점을 제공한다[8]. 그러나 비정질 알루미늄 실리케이트는 입자 형상 및 입도를 조절하기 어려운 단점을 가지고 있다. 비정질 물질의 형상 및 입도를 조절하는 기술에는 미세 유체 기술, 에플진, 전자 분무법, 열 분무 건조법이 있으며, 그 중 열 분무 건조법은 연속적 제조 및 수득율이 높아 대량생산에 용이하다[9]. 열 분무 건조를 통해 균일한 분말을 제조하기 위해서는 최적화된 슬러리 제조가 필수적이며, 최적의 과립 형성을 위해서는 분산 안정성과 점도 조절이 중요하다. 열 분무 건조 과정에서 분무 액적의 분산이 불안정할 경우 액적 내 입자들의 응집이 발생하고 액적 표면의 불균일한 건조로 과립의 저밀도화 및 불완전한 과립을 발생시킨다[10]. 점도의 경우 열 분무 건조 과정에서 분무 액적의 형태 및 노즐 막힘에 영향을 주어 건조 효율에 영향을 준다. 높은 점도의 경우 불규칙적인 분무 액적 형상을 형성하여 불완전한 형태의 과립을 발생시킨다[11].

본 연구에서 공침법을 통하여 비정질 알루미늄 실리케이트 분말을 제조하였으며, 슬러리의 알루미늄 실리케이트 분말 함량 및 분산제 첨가량을 조절 통하여 zeta potential 및 점도를 조절하였으며, 그에 따른 분무 건조 알루미늄 실리케이트 과립 분말 제조의 영향을 분석하였다. 또한, 분무 건조 알루미늄 실리케이트 과립 분말 제조를 위한 슬러리 최적화 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발 물질

비정질 알루미늄 실리케이트 합성을 위한 출발 원료는

Al(NO₃)₃·9H₂O(Junsei, 98.0%), sodium silicate solution(Daejung, 28~30%)을 사용하였으며, 용매로는 증류수를 사용하였다. 또한 pH 조절을 위하여 ammonia(Junsei, 28~30%)를 사용하였으며, 슬러리의 분산제는 DISPEX®AA4040(BASF)를 사용하였다.

2.2. 분말 합성

본 연구에서는 알루미늄 실리케이트 분말을 공침법을 사용하여 제조하였다. 출발원료인 Al(NO₃)₃·9H₂O를 증류수에 용해 후, ammonia를 첨가하여 0.1 M의 용액을 제조하였으며, sodium silicate solution을 증류수에 희석하여 0.5 M 용액을 제조하였다. 제조된 sodium silicate solution 0.5 M 용액은 암모니아가 첨가된 Al(NO₃)₃·9H₂O 0.1 M 용액에 정량펌프를 이용하여 주입하였으며 공침 반응을 시켰다. 반응이 완료된 침전물은 감압여과장치를 이용하여 증류수에 5~6회 수세 후, 80°C에서 24시간 동안 건조하여 알루미늄 실리케이트 분말을 수득하였다.

2.3. 슬러리 제조

알루미늄 실리케이트 슬러리는 증류수를 용매로 볼 밀을 이용하여 제조하였으며, 알루미늄 실리케이트 분말 함량과 분산제의 첨가량을 각 조건에 따라 슬러리를 제조하였다. 분말 함량 조건은 20, 22.5, 25, 27.5, 30 wt%, 분산제 첨가량 조건은 슬러리 분말 함량 질량 대비 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 wt%로 변화를 주었다.

2.4. 과립 입자 제조

알루미늄 실리케이트 과립 입자는 열 분무 건조기(BUCHI, B-290)를 사용하여 제조하였고, 분무 조건은 inlet 온도 180°C, outlet 온도 100°C, Aspirator -50 mbar, Flow 50 bar로 고정하였다.

2.5. 특성 분석

합성한 알루미늄 실리케이트 분말은 XRD(Rigaku, SmartLab SE)를 통하여 결정성을 확인하였고, 나노 입도 분석기(Malvern Panalytical, Zetasizer Nano ZSP)를 통하여 분말 입자 크기 및 Zeta potential을 측정하였다. 그리고 알루미늄 실리케이트 분말 및 과립 분말의 입자 형상은 FE-SEM(Tescan, MIRA-3)을 통하여 분석하였다. 슬러리의 점도 분석은 점도계(Brookfield, DVELV)를 사용하였고, 과립 분말의 입도는 입도 분석기(Anton Paar, LS 13 320)를 통하여 분석을 하였다.

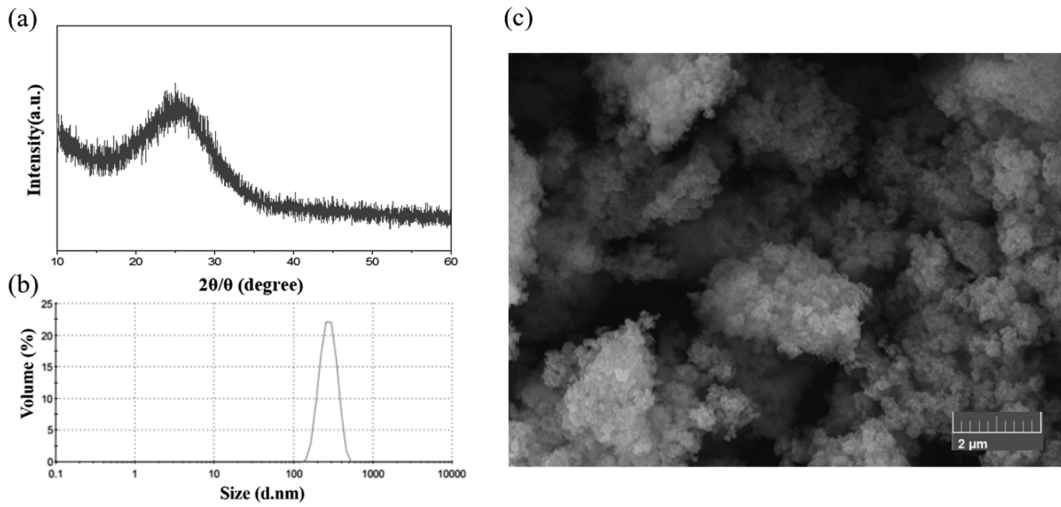


Fig. 1. Aluminum silicate powder characterization profile (a) XRD pattern, (b) particle size distribution, (c) SEM image.

3. 결과 및 토론

Figure 1은 공침법으로 합성한 알루미늄 실리케이트 분말의 XRD 패턴 분석, 입도 분석, SEM 이미지 분석 결과이다. 합성한 알루미늄 실리케이트는 비정질 kaolinite의 XRD 패턴을 가짐을 확인하였으며[12], 평균 227 nm의 단일 입도분포를 나타내었고 nm 크기의 입자가 응집이 된 형상이 관찰되었다.

Figure 2는 zeta potential에 따른 슬러리의 분산 안정성의 도식표이다. 분산 안정성은 zeta potential에 직접적으로 의존하며, zeta potential은 pH에 의존한다. 입자의 표면 에너지 장벽은 전기 이중층의 힘과 반데르발스 힘에 의해 발생한다[13-16]. Zeta potential의 크기는 에너지 장벽의 높이를 나타내고 수용성 용매에서 분말의 분산 안정성을 가지기 위해서는 최소 20 mV의 표면 전하가 필요하다[13,14]. 즉, Zeta potential의 절대값이 높을

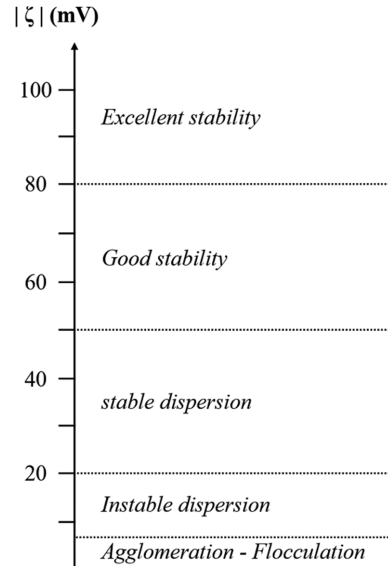


Fig. 2. Slurry stability versus zeta potential.

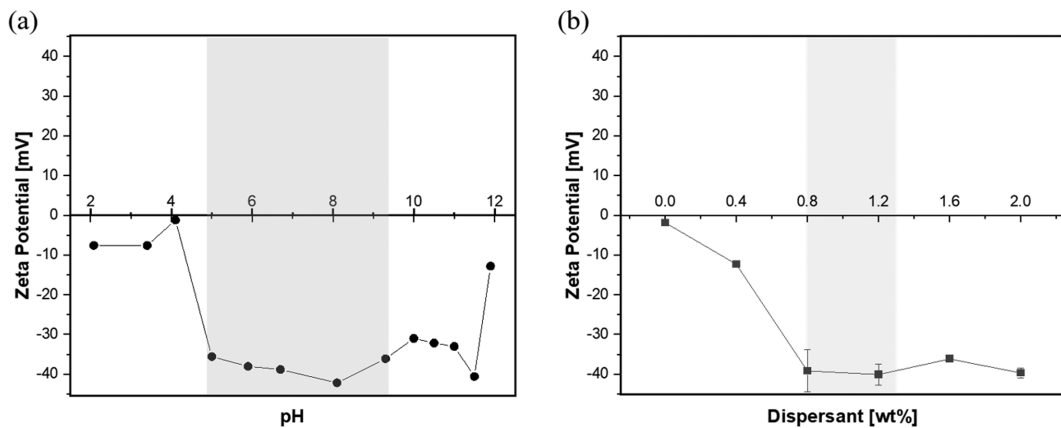


Fig. 3. Zeta-potential of Aluminum silicate according to pH value (analysis condition: 1 g/L) (a), and dispersant amount (analysis condition: 5 g/L, pH 8.5) (b).

Table 1

Viscosity and presence of sedimentation of aluminum silicate slurry according to powder content in slurry

Powder (wt%)	Dispersant (wt%)	Viscosity (cP)	Sedimentation (After 6 h)
20	1	5	-
22.5	1	7.5	-
25	1	15	-
27.5	1	27.49	-
30	1	52.98	O

Table 2

Viscosity and presence of sedimentation of aluminum silicate slurry according to dispersant content in slurry

Powder (wt%)	Dispersant (wt%)	Viscosity (cP)	Sedimentation (After 6 h)
25	1	15	-
25	0.8	18.4	-
25	0.6	43.98	O
25	0.4	70.99	O
25	0.2	85.98	O

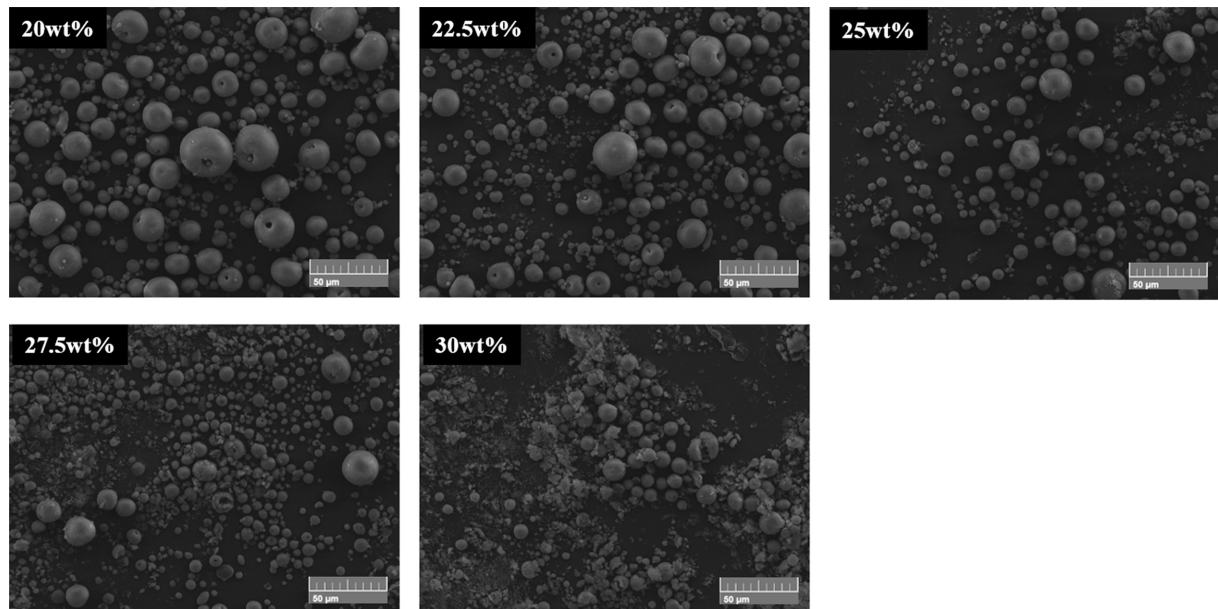


Fig. 4. SEM images of aluminum silicate granular particles according to powder content in the slurry.

수록 입자 사이의 정전기 반발이 일어나 안정적인 분산이 된다. 반면, 등전점(zeta-potential = 0)에 가까울수록 입자는 응집되는 경향이 있다[13-15]. Figure 3는 합성한 알루미늄 실리케이트의 pH 및 분산제에 따른 zeta potential을 분석한 결과이다. 알루미늄 실리케이트의 경우 pH 6에서 pH 9 사이의 중성 분위기에서 -35 mV의 분산 안정성을 가짐을 확인하였으며, 분산제 첨가량 0.8 wt% 이상 첨가하였을 경우 -40 mV의 안정한 분산성을 가짐을 확인하였다.

Table 1은 알루미늄 실리케이트 슬러리의 분말 함량에 따른 점도와 침강의 유무를 관찰한 결과이다. 슬러리의 분말 함량의 증가에 따라 점도가 증가하였으며, 30 wt%

에서 침강 현상이 관찰되었다. Table 2는 알루미늄 실리케이트 슬러리의 분산제 첨가량에 따른 점도와 침강의 유무 관찰 결과이다. 분산제 첨가량 0.8, 1.0 wt%에서 침강 현상이 일어나지 않았으며, 그 이하의 첨가량에서 침강 현상이 관찰되었다. 즉, 분말 함량 27.5 wt% 이하, 0.8 wt% 이상일 때 슬러리의 분산 안정성을 가지는 것으로 관찰되었으며, 슬러리의 분산 안정성은 분말 함량과 반비례, 분산제 첨가량과 비례 관계를 가지는 것으로 사료된다.

Figure 4는 슬러리의 분말 함량에 따른 열 분무 건조로 제조된 알루미늄 실리케이트 과립 분말의 SEM 이미지를 관찰한 결과이다. 분산제 1.0 wt% 첨가를 기준으로

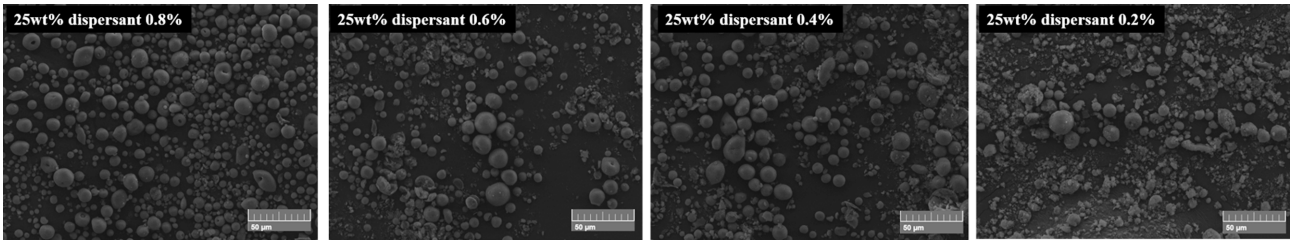


Fig. 5. SEM images of aluminum silicate granular particles according to dispersant content in the slurry.

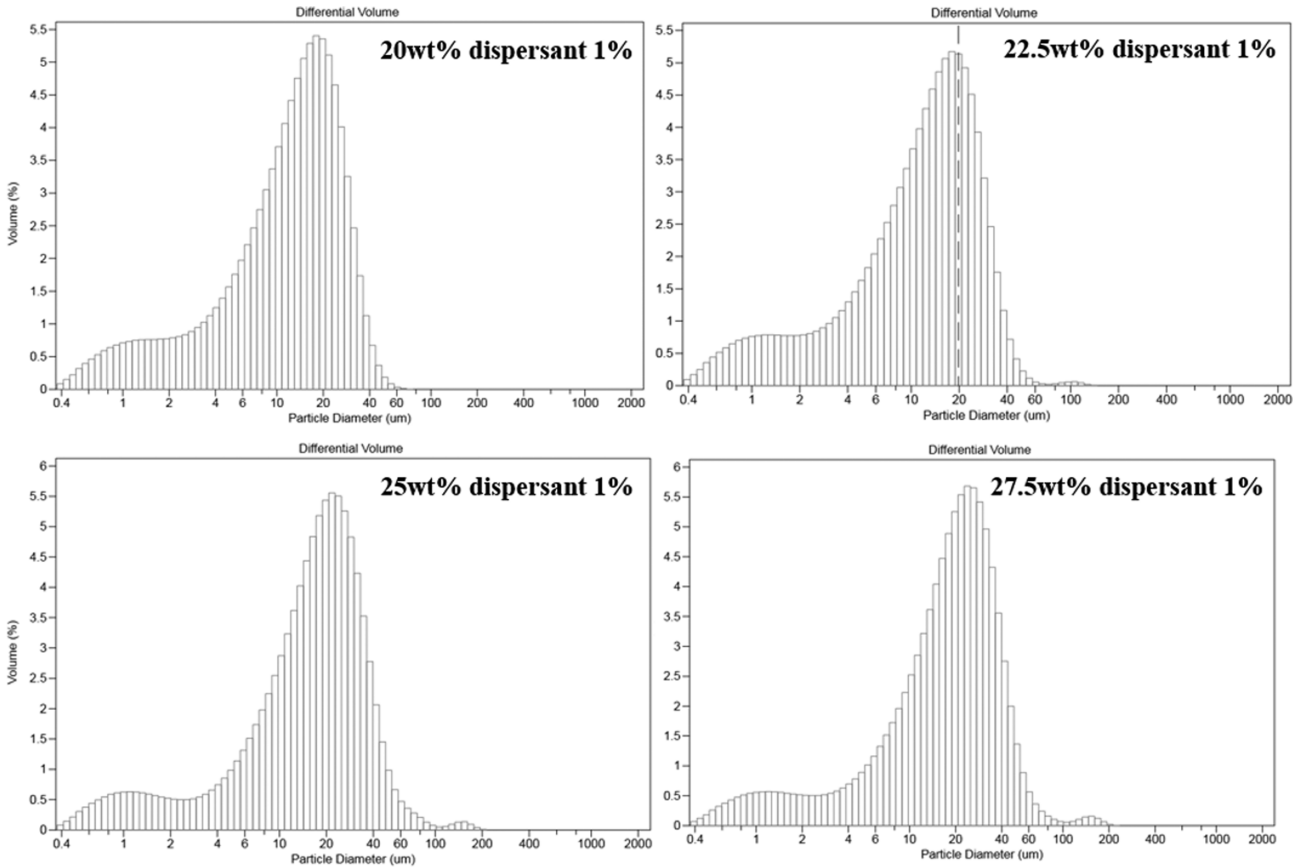


Fig. 6. Particle distribution graphs of aluminum silicate granular particles according to powder content in the slurry.

분말 함량 25 wt% 이하에서 구형 과립 입자가 제조되었음을 확인하였으며, 27.5 wt%에서 깨진 과립 입자가 관찰되기 시작되며, 30 wt%에서 불완전한 과립 입자 제조가 된 것을 확인하였다. DLVO 이론을 따르면 수용성 용매에서 분말의 함량의 증가는 분말과 분말 사이의 전기 이중층의 힘과 반데르발스 힘의 상호 작용을 역전시킬 수 있다[14-16]. 즉, 슬러리의 분말 함량이 증가함에 따라 슬러리 분산 안정성의 저하가 발생한다. 분산제 1.0 wt% 첨가를 기준으로 분말 함량 30 wt%에서 분말의 침강현상이 확인된 것으로 보아 분산 안정성이 저하됨으로써 분무 액적 내 입자들의 응집이 발생하고 액적 표면의 불균일한 건조로 과립의 불완전한 형상을 야기한 것으로 판단된다[10]. 또한, 알루미늄 실리케이트 슬러리의

점도가 40 cP 이상일 경우, 액적의 불규칙한 형상 형성과 열 분무 건조기의 분무 노즐 막힘 현상을 야기하여 불완전한 과립 분말이 제조된 것으로 판단된다[11]. Figure 5는 슬러리의 분산제 첨가량에 따른 열 분무 건조로 제조된 알루미늄 실리케이트 과립 분말의 SEM 이미지 분석 결과이다. 알루미늄 실리케이트 분말 함량 25 wt%를 기준으로 분산제 첨가량 0.8 wt% 이상에서 분산 안정성을 가짐으로써 구형 과립 입자가 제조됨을 확인하였으며 Fig. 3(b)의 zeta potential 결과와 분산 안정성이 일치함을 확인하였다.

Figure 6은 열 분무 건조로 제조된 알루미늄 실리케이트 과립 입자의 입도 분석 결과이다. 분말 함량 20, 22.5 wt% 슬러리의 경우 14 μm의 평균입도분포를 나타내었

으며, 분말 함량 25, 27.5 wt% 슬러리의 경우 19 μm 의 평균입도분포를 나타내었다. 과립 입자의 크기는 분말 함량의 증가에 따라 증가하였음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서 공침법을 통하여 비정질 알루미늄 실리케이트 분말을 제조하였으며, 슬러리의 분말 함량 및 분산제 첨가량을 조절하여 분무 건조용 슬러리 특성의 최적화 연구를 진행하였다. 연구 결과, 알루미늄 실리케이트 슬러리의 분말 함량은 27.5 wt% 이하에서 구형 과립 분말이 제조되었으며, 그 이상의 함량에서는 불완전한 과립 분말이 제조가 되었다. 이는 분말 함량의 증가로 분산 안정성의 저하와 점도의 증가로 인해 분무 노즐의 막힘 현상을 야기하여 과립 입자 형상에 영향을 주는 것으로 판단된다. 알루미늄 실리케이트 슬러리는 분산제 첨가량 0.8 wt% 이상, pH 6~9의 중성 분위기에서 안정한 분산성을 가짐을 확인하였으며, 슬러리의 분산제 첨가량 및 pH에 따른 zeta potential 측정 결과가 슬러리의 점도 및 침강 유무 측정을 통하여 슬러리의 분산 안정성에 일치한 것을 확인하였고, 과립 분말 형상은 슬러리의 분산안정성에 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 열 분무 건조 공정을 통한 알루미늄 실리케이트 구형 과립 입자를 제조하기 위해서는 분말 함량 27.5 wt% 이하, 분산제 첨가량 0.8 wt% 이상, pH 6~9의 슬러리 조건이 가장 적합한 것으로 사료된다. 또한 슬러리 분말 함량 20, 22.5 wt%에서 과립 분말의 평균 입도는 14 μm , 25, 27.5 wt%에서 과립 분말의 평균 입도는 19 μm 로 분말 함량이 높을수록 평균 입자 사이즈가 증가하는 것을 확인하였으며, 분말 함량에 따라 입도 조절이 가능할 것으로 판단된다.

감사의글

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술평가관리원(과제번호: 20011202)의 지원을 받아 수행되었음.

References

- [1] A.K. Meena, G.K. Mishra, P.K. Pai, C. Rajgopal and P.N. Nagar, "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent", *J. Hazard. Mater.* 1 (2005) 161.
- [2] M. Arshadi, A.R. Faraji and M. Maryam, "Dye removal from aqueous solution by cobalt-nano particles decorated aluminum silicate: Kinetic, thermodynamic and mechanism studies", *J. Colloid Interface Sci.* (2015) 91.
- [3] C. Wong, J.P. Barford, G. Chen and G. McKay, "Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin", *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2014) 698.
- [4] A. Hussain, S. Madan and R. Madan, "Removal of heavy metals from wastewater by adsorption", *Heavy Metals - Their Environmental Impacts and Mitigation*, M. Nazal, Ed. (IntechOpen, London, 2021).
- [5] M.A. Treto-Suárez, J.O. Prieto-García, Á. Mollineda-Trujillo, E. Lamazares, Y. Hidalgo-Rosa and K. Mena-Ulecia, "Kinetic study of removal heavy metal from aqueous solution using the synthetic aluminum silicate", *Scientific Reports* 1 (2020) 10836.
- [6] M. Ince and O. Kaplan Ince, "An overview of adsorption technique for heavy metal removal from water/wastewater: A critical review", *Int. J. Pure Appl. Sci.* 2 (2017) 10.
- [7] L. Belchinskaya, L. Novikova, V. Khokhlov, J.L. Tkhi, "Contribution of ion-exchange and non-ion-exchange reactions to sorption of ammonium ions by natural and activated aluminosilicate sorbent", *J. Appl. Chem.* (2013) 9.
- [8] A. Krysztafkiewicz, L. Karolina, L. F. Ciesielczyk and T. Jesionowski, "Amorphous magnesium silicate — synthesis, physicochemical properties and surface morphology", *Adv. Powder Technol.* 5 (2004) 549.
- [9] W. Li, H. Wei, Y. Liu, S. Li, T. Guo and H. Han, "An in situ reactive spray-drying strategy for facile preparation of starch-chitosan based hydrogel microspheres for water treatment application", *Chem. Eng. Processing - Process Intensification* (2021) 108548.
- [10] K. Cal and K. Sollohub, "Spray drying technique. i: hardware and process parameters", *J. Pharm. Sci.* 2 (2010) 575.
- [11] S.J. Risch and G.A. Reineccius, "Spray-dried orange oil-effect of emulsion size on flavor retention and shelf stability", *Am. Chem. Soc.* (1988) 66.
- [12] C. Tokoro, S. Suzuki, D. Haraguchi and S. Izawa, "Silicate removal in aluminum hydroxide Co-precipitation process", *Materials* 2 (2014) 1084.
- [13] S. Vallar, D. Houiwet, J. El Fallah, D. Kervadec and J.-M. Haussonne, "Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements", *J. Eur. Ceram. Soc.* 6 (1999) 1017.
- [14] E.J.W. Verwey, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloid" (Elsevier, Amsterdam, 1948) 205.
- [15] T. Missana and A. Adell, "On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability", *J. Colloid Interface Sci.* 1 (2000) 150.
- [16] Z. Yugang, C. Zhao, J. He and Y. Zhou, "Collective effects on thermophoresis of colloids: a microfluidic study within the framework of DLVO theory", *Soft Matter.* 9 (2013) 7726.