

## Glass beads 제조에 관하여

金 鎭 一

한양대학교 공과대학 화공과  
(1972. 12. 27 접수)

## The Preparation of Glass Beads

Jin Il KIM

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

(Received Dec. 27, 1973)

요 약. 이형제와 유리분말의 혼합물을 회전시킬 수 있는 원형전기로 장치(장치 1), 유리분말을 자유낙하 시킬수 있는 관형 전기로 장치(장치 2) 및 유리분말을 propane gas의 화염과 함께 분사시킬수 있는 관형장치(장치 3)를 사용하여 glass beads를 제조하였다. 사용한 기재는 한국산 sodium silicates glass 1, 2, boro silicates glass 및 lead silicates glass 이며 cullet의 크기는 60 mesh—300 mesh이다. P.G.를 기재로 하여 이들 장치에 의하여 glass beads를 제조할 경우, 장치 1의 최적온도는 880°C이고 장치 2의 최적온도는 980°C이며 장치 3의 최적온도는 1100°C 이었다.

그렇지만 처리시간과 용착률 등으로 보아 장치 3의 방법이 가장 효율적이었다.

Abstract. We produced the glass beads using a spherical vessel which is rotatable with the mixture of releasing agent and glass powder in a electric furnace (apparatus 1), a tubing apparatus of electric furnace which can be gravitated a cullet (apparatus 2) and a tubing apparatus which is dispersible glass powders with the flame of propane gas (appartus 3). The substrates which are Korean sodium silicates glass 1, 2, boro silicates glass and lead silicates glass are used and the size of cullets is 60-300 mesh.

In the results of experimental appartus, the preferable temperature of appartus 1 is 880°C, apparatus 2 is 980°C and appartus 3 is 1100°C. However, the method of apparatus 3 is more effective than the methods of appartus 1 and 2 in view of treating time and rate of adhesion.

### 서 론

Glass beads는 고속도로차선, 교통표식, 세척, 연마 및 여과용으로 용도가 급증함에 따라 1973년도의 미국 총수요 예산량은 25,000 ton에 달하고 있으며,<sup>1,8</sup> 국내에서도 많은 수요 증가를 보이고 있으나 아직도 수입에 의존하고 있다. 지금까지 발표된 간접법<sup>1,2,3</sup>에 의한 glass beads의 제조방법은 batch 이 많고 연속식이라 할지라도 제조공정중 유리분말이 로벽에 용착되거나 cullet

주입시 원료 손실이 많아 수율이 저하되는 결점을 내포하고 있다. 유리분말을 사용하는 간접법 이외의 방법은 용융 유리를 분사하는 직접법인 데<sup>4,5,6</sup> 이것 역시 특수한 용도를 제외하고는 산업적으로 응용하기 곤란할뿐 아니라 용융로의 온도를 저하시켜서는 안되는 결점이 있다.

본 실험에서는 이와같은 종래의 방법을 추시하는 예비실험을 거쳐 간단하면서도 효율적인 방법으로 국내에서 생산되는 각종유리의 glass beads를 제조하였으며 이때의 제조조건을 검토하였다.

Table 1. chemical compositions and thermal properties of experimented cullet.

composition	class	S. G. 1	S. G. 2	L. G	B. G
SiO <sub>2</sub>		71.5	70.5	58.5	71.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.5	2.6	1.4	4.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.15	1.13	0.10	0.05
CaO		7.0	7.2		
MgO		4.3	1.6		
Na <sub>2</sub> O		14.1	16.2	7.9	9.2
K <sub>2</sub> O		0.8	0.9	4.2	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					12.3
PbO				27.3	
BaO					1.4
ZnO					0.8

Temp	class	S. G. 1	L. G	S. G. 2	B. G
Soft. P.		736	610	696	754
Anne. P.		553	432	515	560
Stra. P.		514	392	480	515

S. G. 1 ; Sodium silicates glass

L. G. ; Lead-silicates glass

Soft. P : Softening point

Stra. P ; Strain point

S. G. 2 ; Sodium silicates glass. 2

B. G. ; Boro-Silicates glass

Anne. P : Annealing point.

### 실험방법 및 장치

시 료. 국내에서 시판되고 있는 sodium silicates glass(S.G.1), sodium silicates glass (S.G. 2) lead silicates glass (L.G.) 및 boro silicates glass(B.G.)를 사용하였으며 그 조성과 열적 성질을 Table 1에 나타내었다.

table 1의 Annealing point와 strain point는 ASTM(5) C-336-54-T의 방법으로 softening point는 C-338-57의 방법으로 측정된 것이다.

용융과정 및 관찰. 미세 유리입자 하나의 용융 과정을 관찰하기 어려움으로 소정크기의 유리분말을 아라비아 고무를 binder로 하여 일변이 1.5 mm 인 정육면체로 성형한 다음 heating microscope (Germany Leitz 73-6/Engl. K)에 의하여 용융과정을 관찰하였다.

실험 1의 장치는 Fig.1에 도시한 바와같이 전기로 (4 KW, 100 V)내에서 임의의 속도로 회전시킬 수 있고 이전시킬 수 있는 스텐레스 재질 (27종)의 구형용기를 사용하였다.

실험 2의 장치는 Fig.2에 도시한 바와같이 스텐레스 강관(D=3.8 cm, L=2 m)에 열선(4KW, 100 V)을 감고 이들 강관과 일정한 거리를 유지시킨 단열관의 내부에 다시 열선(4KW, 100 V)을 감았다. 강관의 내부와 강관과 단열관 사이의 공간이 서로 유통할 수 있도록 구멍을 뚫었다. 강관의 상부 주입구에는 예열관(1 KW, 100V)을 부착하고 하부의 배출구에는 대류와 로온을 보온하기 위하여 물이든 수기로 완전히 밀폐하였다.

실험 3의 장치는 Fig.3에 도시한 바와같이 스텐레스 강관(D=4 cm, L= 2m)내의 온도가 강하되지 않도록 보온하였다. 상부의 배출구에는 약 10 cm 의 간격을 두고 반원형의 회수관을 설치하였고 하부의 주입구에는 propane gas와 공기의 혼합기가 burner를 통해 일정한 비율로 연소되어 유리분말을 용융 시킬수 있도록 하였으며 이때의 propane의 유량은 80-125 ml/sec이고 공기의 유량은 약 2200-3400 ml/sec이며 유리분말을 비산시키는 연소기의 선속은 0.9-1.4

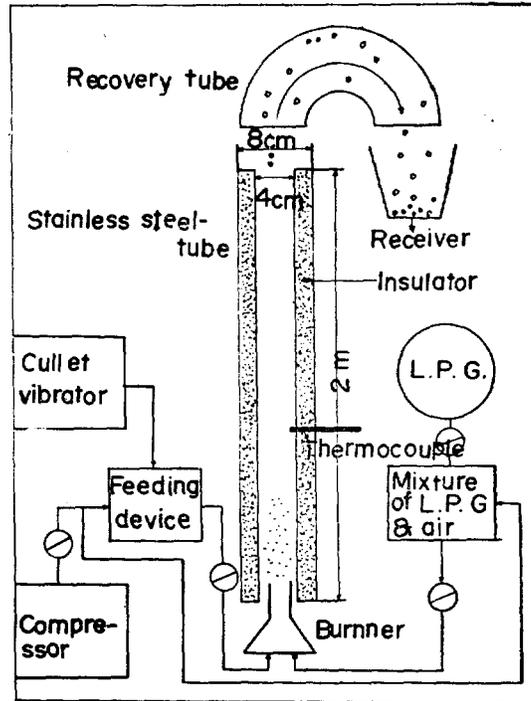
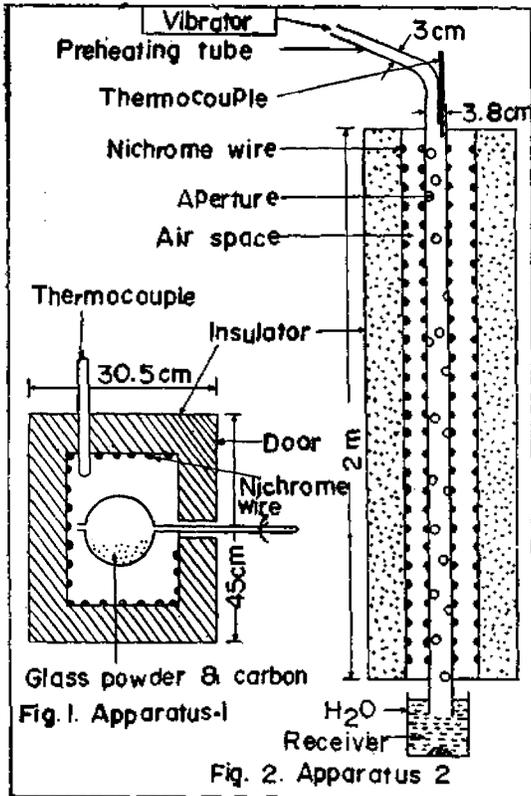


Fig. 3. Apparatus 3

m/sec이다. 도면에는 burner가 하나만 표시되어 있지만 로내의 온도가 부족할 경우 burner수를 늘일 수 있도록 하였다.

실험 방법

실험 1은 먼저 로의 온도를 상승시키고 구형 용기에 탄소와 유리분말을 동용적으로 추가 혼합한 다음 이것을 로내에서 소정시간 동안 400 r.p.m.으로 회전시켰다. 그리고 나서 빨강계 달아있는 구형용기를 계속 회전시키면서 공냉하였다. 용기의 뚜껑을 열고 탄소와 혼합되어 있는 glass beads를 배출시켰다. 이것을 물에 넣어 부유 선별한 다음 10% 염산 용액으로 세척하였다. 선별시 소립자의 glass beads가 탄소분말과 함께 외부로 유출되어 회수가 곤란하였다.

실험 2의 방법을 행하기 전에 예비실험으로서 온도와 입자 크기에 대한 관찰실험을 하였

다. 실험 2는 로의 소기온도 도달 20분전에 예열관의 스위치를 넣어 예열관을 가온한 후 vibrator로 일정하게 유리 분말을 예열관을 통해 주입구로 주입하였다. 원료 주입후 3-4초가 경과하면 수기에 glass beads가 포집되기 시작한다. 이것을 여과하여 건조한 후 현미경 관찰을 하였다.

실험 3을 행하기 전에 예비실험으로서 연소기의 선속 즉 cullet의 비산속도를 cullet의 입자 크기별로 실험하였다.

실험 3은 먼저 관의 내부가 가온되도록 propane과 공기의 혼합기로 가열하고 소기의 온도에 달하면 cullet를 일정하게 혼합기에 주입하여 분사하였다. cullet는 1.5-2.3초 후에 배출구를 통과하며 이것은 다시 회수관을 통해 수기에 포집된다. 생성된 glass beads는 5% 염산용액으로 세척하였다. burner의 화염의 온도는 실내에서 800-950°C이지만 heating zone 내에서는 1100-1150°C였다. propane과 공기의 이론량은 약

1:25 이지탄 실제적으로 이보다 과잉량의 공기를 이차공기로서 공급하여 생성되는 glass beads의 연소가스로 인한 오염을 방지하였다.

**응착률.** 응착률은 cullet 주입량을 기준으로 하여 배출구에 회수되지 않은 cullet, 즉 로벽에 응착한 cullet 량을 Wt%로 나타낸 값에다가 생성된 glass beads 상호간에 이중 또는 삼중 이상으로 피상은 아른 포도상 유리구의 양을 Wt%로서 나타낸 값을 합한 값이다.

**생성률.** 생성률은 배출구를 통과한 glass beads의 양을 기준으로 하여 구형율 이룬 beads의 양을 Wt%로 나타낸 값이며, 진원도(眞圓度)는 무시하였다.

**실투율.** 실투율은 완전구형을 이룬 glass beads 중 기포가 있거나 투명성을 잃어서 제품으로서의 가치가 없는 것을 생성 glass beads의 양을 기준으로 하여 Wt%로 나타낸 값이다.

**총수율.** 총수율은 cullet 주입량을 기준으로 하여 유효제품의 생성량을 Wt%로서 나타낸 값이며 이득값은 하기의 식에 의하여 환산된다.

$$\text{총수율} = (\text{주입량} - \text{응착량}) \times \text{생성율} \times (1 - \text{실투율} / 100)$$

이들을 관정하는데에는 potable microscope (Sanyo. 120 배율)을 사용하였으며 측정시마다 사분법에 의하여 sampling 하였다. Table 8, 9 및 10에 나타낸 이들의 값은 5~6회의 평균 측정치이다.

### 실험결과 및 고찰

Fig. 4와 Table 2를 통하여 정육면체의 크기가 동일하므로 mesh 수에는 무관하나 연화점이 상에서의 체류시간에 따라 정육면체의 구형화하는 온도가 달라짐을 알 수 있다.

Fig. 5에 있어서 a는 무처리 cullet이며 b는 완전제품의 glass beads이다. 그리고 c, d 및 e는 glass beads의 상호 응착형태와 타원형태의 glass beads를 나타낸 것이며 f, g 및 h는 처리온도나 처리시간이 부족하거나 온도분포가 불균일함으로서 기인하는 각종의 미완성 제품을 각각 나타낸 것이다.

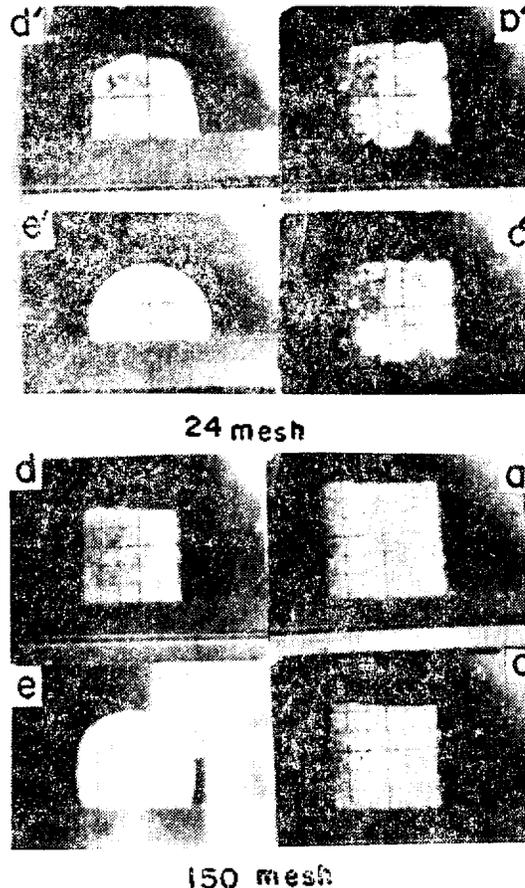


Fig. 4. Observation of flow conditions by heating microscope

Table 3, 4 및 5를 고찰하면 실험 2에 있어서 관장은 2m 이상이어야 하며 예열온도는 수열에 다소 영향을 주나 cullet 상호 응착방지용으로 최소한 100°C 정도로 예열하는 것이 좋다. 장치 2의 조건하에서 100 mesh 이하의 대형 cullet로 glass beads를 제조한다는 것은 매우 어렵다는 것을 알 수 있다.

Table 6과 7을 고찰하면 실험 3에 있어서는 연소기의 선속이 1m일 경우 100 mesh 이하의 대형 cullet는 비산이 용이치 않으며 그렇다고 해서 무조건 선속을 빠르게 하면 처리시간이 짧아짐과 동시에 온도가 강하되어 생성율이 저하됨을 알 수 있다.

Table 8, 9 및 10의 결과로부터 다음을 알

Table 2. Determination of flow conditions by heating microscope

No	Mesh	Temp	required Time	No	Mesh	Temp (°C)	required Time
1'	24	480	2.30'	1	150	460	2.30'
2'	"	700	4.10'	2	"	700	4.07'
3'	"	800	8.21'	3	"	800	9.00'
4'	"	900	13.35'	4	"	850	11.30'
5'	"	940	14.30'	5	"	900	21.50'

Samples are sodium silicates glass 1.

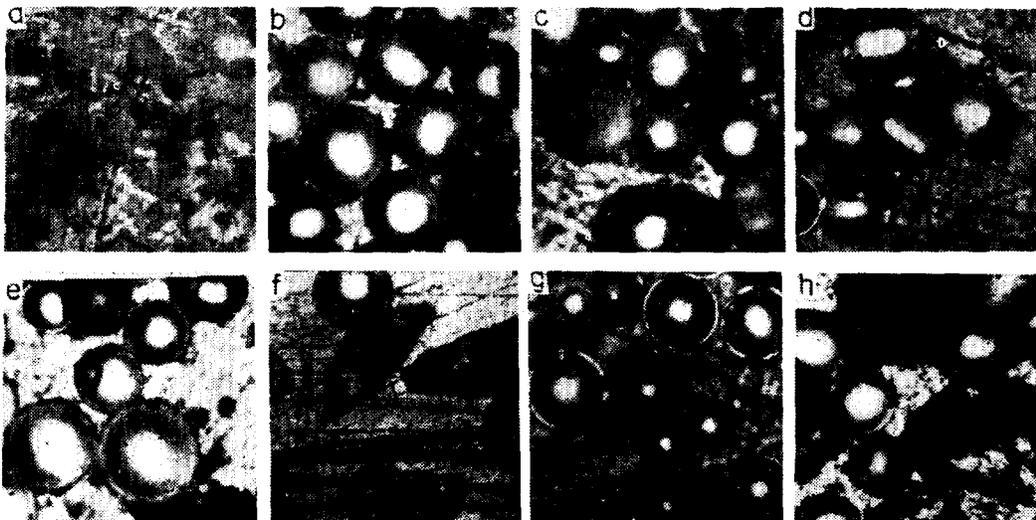


Fig. 5. Photograph of products by microscope

Table 3. Rate of products for length of heating zone. (at const. temp. (970°C), cullet size (120 mesh) and preheating temp. (100°C)).

Length	1 m	1.5 m	2 m	2.5 m
Rate of products	35%	50%	95%	95%

Samples are sodium silicates glass, 1

수 있다.

응착 판계. 로브에 응착되는 응착물은 사용 재질에 따라 용융 유리의 접촉각이 달라지므로 로의 재질, cullet의 화학적 조성, 처리압력 및 처리온도에 따라 표면장력과 함께 많은 변화를

가져온다.<sup>8,9</sup> 그러나 본 실험 1, 2 및 3에 있어서는 이들 조건이 동일하므로 이들의 변수를 무시하고 응착율을 검토하면 실험 1은 고온(900°C) 이상으로 갈수록 처리시간을 8분에서 4분, 3분으로 감소시켜도 로벽에 cullet가 응착되며 또한 glass powder도 서로 응착되어 포도상 유리를 형성한다. 실험 2에 있어서는 주입구에서 낙하되는 cullet가 불규칙하게 자유낙하되다가 구형화되면서 로벽에 응착한다. 고온으로 갈수록 실험 1처럼 급격한 응착율을 나타내지는 않지만 거의 40%에 가까운 응착율을 나타내고 있다. 실험 3에 있어서는 유리분말(비중이 평균 2.5)이 비산될 수 있는 속도로 압력을 받기 때

Table 4. Rate of products for preheating temp. (at const. length of heating zone (2m), temp. (970°C) and cullet size (120 mesh) (%)

Preheating temp (°C)	100	200	300	400
Rate of products	90	90	95	95

Samples are sodium silicates glass 1.

Table 5. Rate of products for cullet size. (at const. temp. (970 °C), length of heating zone (2m) and preheating temp. (100°C). (%).

Size (mesh)	60	80	100	120	150	200
Rate of products	15	20	70	90	95	95

Samples are sodium silicates glass 1.

Table 6. Rate of products for cullet size. (at const. temp. (1070°C) and dispersive velocity (1 m/sec). (%)

Size (mesh)	60	80	100	120	150	300
Rate of products	10	40	95	100	100	100

Samples are sodium silicates glass 1.

Table 7. Rate of products for dispersive velocity of cullet size. (at const. cullet size (100 mesh) and temp. (1070 °C) (%)

Velocity (m/sec)	1.5	1.4	1.2	1	0.8
Rate of products	—	10	50	95	95

Samples are sodium silicates glass 1.

Table 8. The results of experiment 1

Class	Temp. (°C)	Time (min)	rate of adhesion		Products (%)	Total Yield (%)
			furnace (%)	beads (%)		
L. G	780	8	0	0	50	50
	800	8	0	5	70	66
	820	8	4	11	90	76
	840	8	7	13	100	80
	860	7	15	25	100	60
	880	6	30	50	100	20
	900	5	40	60	100	0
S. G. 2	820	9	0	0	20	20
	840	9	0	5	50	47
	860	9	1	6	70	65
	880	9	3	7	90	81
	900	8	15	20	100	65
	920	7	20	30	100	50
	940	6	40	40	100	20
S. G. 1	820	9	0	0	18	18.0
	840	9	0	5	45	42.8
	860	9	2	6	72	66.2

	880	9	3	8	90	80.1
	900	8	15	20	98	63.8
	920	7	20	30	100	50.0
	940	6	40	40	100	20.0
B. G	820	9	0	0	16	16.0
	840	9	0	4	40	38.4
	860	9	2	5	70	65.1
	880	9	3	7	90	81.0
	900	8	15	20	95	61.8
	920	7	20	30	98	49.0
	940	6	40	40	100	20.0
(60~200 mesh)						

Table 9. Results of experiment 2

Class	Temp. (°C)	Rate of Adhesion		Rate of Products (%)	Rate of Devitrification (%)	Total Yield (%)
		Furnace (%)	Beads (%)			
L. G	840	35	3	70	0	43.4
	860	36	3	82	0	50.0
	880	36	3	86	0	52.4
	900	37	3	95	3	55.7
	920	37	3	98	5	55.9
	940	38	3	100	8	54.3
	960	38	3	100	12	52.0
S. G. 2	880	11	3	30	0	25.8
	900	14	3	42	0	35.0
	920	20	3	60	0	46.2
	940	24	3	72	0	52.6
	960	30	3	90	3	60.0
	980	34	3	95	5	60.0
	1000	36	3	98	8	55.0
	1020	37	3	100	11	58.4
	1040	37	3	100	12	52.8
	880	10	3	27	0	23.7
	900	13	3	40	0	33.6

S. G. 1	920	18	3	55	0	43.5
	940	25	3	70	0	50.4
	960	29	3	85	0	57.8
	980	33	3	95	2	59.6
	1000	35	3	100	5	58.9
	1020	36	3	100	9	55.5
	1040	37	3	100	13	52.2
B. G.	900	9	3	25	0	22.0
	920	13	3	37	0	31.1
	940	18	3	60	0	47.4
	960	25	3	75	0	54.0
	980	30	3	85	0	57.0
	1000	33	3	93	2	58.3
	1020	35	3	98	5	57.7
	1040	37	3	100	10	54.0
	1060	38	3	100	14	50.8

(120 mesh)

Table 10. Results of experiment 3

Class	Temp. (°C)	Rate of Adhesion		Rate of Products (%)	Rate of Devitrification (%)	Total Yield (%)
		Furnace (%)	Beads			
L. G	920	3	2	50	0	47.5
	950	5	2	70	0	67.9
	1000	7	2	90	3	79.4
	1050	8	2	100	10	81.0
	1100	9	2	100	16	74.8
S. G. 2	950	3	2	55	0	52.2
	1000	5	2	75	0	69.8
	1050	7	2	90	5	77.9
	1100	1	2	98	12	77.5
	1150	9	2	100	18	73.0
S. G. 1	950	3	2	54	0	51.3
	1000	5	2	74	0	68.8

	1050	7	2	90	5	77.9
	1100	8	2	97	10	78.6
	1150	9	2	100	16	74.8
B. G	950	3	2	53	0	50.4
	1000	5	2	72	0	67.0
	1050	7	2	88	2	78.4
	1100	8	2	98	10	78.2
	1150	9	2	100	15	75.7

(120 mesh)

문에 heating zone 내에서 연소가 일정한 stream 을 형성할뿐 아니라 또한 체류시간도 짧으므로 로브에 응착하는 cullet 가 실험 2보다도 현저히 감소함을 알 수 있다.

**생성율과 실투 및 기포 현상.** 온도가 점차적으로 상승하고 체류시간이 길게되면 이에따라 glass beads 의 생성율은 100%에 가 까워지지만 생성율이 90%에 달하는 온도에서부터 실투현상 과 기포현상이 서서히 일어나서 고온으로 갈수록 심해진다. 이들의 역현상을 실험별로 보면 역시 950-1150°C 의 고온을 사용한 실험 3이 제일 많고 900-1050°C 의 중온을 사용한 실험 2 가 중간이며 820-920°C 의 온도를 사용한 실험 1 이 (즉 탄소분말로 인해 검어진것은 제외) 제일 적음을 알 수 있다. 환연해서 실험 1에서의 기포 현상은 거의 없었다.

**총괄.** 이들의 제조조건을 고려한 결과 총수율은 실험 3이 가장 좋고 실험 2가 가장 저조하지만

실험 1은 탄소제거시 소립자의 glass beads 의 손 실과 제품에 탄소분말이 고착되어 있어서 품위저 하는 물론 용도 제한을 받는다. 그러므로 L.G, S.G1, S.G 2 및 B.G. 의 cullet (60-300 mesh) 를 beads 로 제조하는데에는 응착율이 제일 적은 실험 3의 장치가 효율적이다.

#### 인 용 문 헌

1. Potters Brothers Inc., Apr. 191 (1969)
2. 東京藝浦電氣株式會社, 日本特許, 45-93982
3. Potters Brothers Inc., 日本特許, 42-24596
4. H.P. Beerman, *Ceram Bull*, 37, 272 (1958)
5. Corning Glass Works, 日本特許, 42-70713
6. Corning Glass Works, 日本特許, 41-21271
7. B.S.N. Givor, *Glass*, 49, 136 (1972)
8. N.M. Parikh, *Amer. Ceram. Soc.*, 41, 18 (1958)
9. L. Holland, "The Properties of Glass Surface" 1st ed., p. 394, William Clowes, London, 1964.