

Na₂O-BaO-SiO₂系 유리調合물의 造粒化에 관한 研究

朴容浣·姜元浩
漢陽大學校工科大学 無機材料工學科
(1983年 3月 25日 接受)

A Study on the Pelletized Batch for Na₂O-BaO-SiO₂ System Glass

Yong-Wan Park and Won-Ho Kang
College of Engineering Han Yang University
(Received March 25, 1983)

ABSTRACT

For Na₂O-BaO-SiO₂ system glass, the pelletizing conditions of the disk type equipment were investigated. The effects of the pelletized batch on melting were also examined.

Through the experiment, the optimum conditions for pelletizing the batch were found as follows.

Revolving speed of the pan	30 rpm
Pan angle	40-45 degrec
Water content	12-13 %
Drying temperature	200°C
Preheating temperature	650°C

The molten glass of the pelletized batch was refined better than that of the loose batch.

1. 緒 論

유리 工業에 있어서 粉末原料의 使用으로 因한 분진 발생량의 감소 및 熔融效果의 向上等을 기하기 위하여 原料造粒加工에 관한 研究가⁽¹⁾⁽²⁾ 오래전부터 이루어져 왔다. 現在까지도 이 加工에 관한 研究는 계속되고 있으며, 이는 유리의 種類 卽 調合물에 따라 각기 加工條件이 다르기 때문이다. 調合물의 造粒加工은 粉末原料에 適當한 接合劑를 添加하여 적절한 크기의 알갱이로 만든 후 熱處理하는 것이다. 알갱이는 보통 球形과 角形의 두 形態로 區分된다. 유리 調合물의 造粒에 관한 研究는 유리의 모든 分野 卽, 판유리 용기유리 섬유유리 납유리 봉규산유리 기타 特殊유리 등에 廣範圍하게 行하여지고 있다. 粉末調合물을 알갱이로 만들어 使用했을 때의 잇점으로는 분진의 飛散에 따른 原料의 損失防止와 公害의 防止, 가마의 수명연장, 미량원료의 凝集 내지는 偏在防止, 均質度向上, 固形物間의 反

應에 따른 熔解速度 增進 등 여러가지가 있다.

日本の Nippon Glass Chemical Co.⁽¹⁾에서는 용기유리 식기유리 납유리 봉규산유리 등의 生産工場에 球形의 調合물을 供給해 주고 있다. 이 會社에서는 圓板或 球機와 乾燥器를 사용하는데 소다灰 대신 가성소다를 使用하는 것이 특징으로 되어 있다. GCIRC社는 1965년도에 용기유리용 調合물의 造粒에 관한 研究를⁽²⁾ 시 행한 바 있으며, 하소석회석 또는 하소백운석을 使用하는 것을 특징으로 하고 있다. 接合劑로는 물을 사용 하였다. 이 연구 結果에 따르면 원료를 6% 절감할 수 있었으며 그외에도 원료의 비산량 감소, 調合물의 분 리 감소등 여러가지 效果가 있었음이 報告되었다. Owens-Corning Fiber Glass, Co., PPG의 Fiber Glass Div., 미국의 환경보호청 (EPA)⁽³⁾등 여러 곳에서 유리 調合물의 造粒에 관한 研究가 進行되고 있으며 造粒機 構와 그 效果 등에 대해 많은 報告가 提示되고 있다.

本 研究에서는 Mars Mineral Crop.의 Model P-S 30

인 圓板成球機(Disc-pelletizer)를 사용하며, Na_2O - BaO - SiO_2 系 유리 調合물을 적당한 알갱이로 成形하는 최적조건과 건조 및 예열온도, 용융속과 鑛에 관하여 實驗하여 보았다.

2. 實驗方法

2-1. 調合物的 組成

本 實驗에서 使用한 유리 및 調合物的 組成은 Table 1, 粒度分布는 Table 2와 같다. SiO_2 의 공급원으로는 호주규사 및 국내규사를 使用하였고, Li_2O 의 공급원으로는 螢장석을, Al_2O_3 의 공급원으로는 카리장석을, 使用하였으며 기타 성분은 化工藥品으로 공급하였다. 무게를 단 調合물을 V型 混合機로 60分間 혼합하였다.

Table 1. Glass & batch composition

glass composition		batch composition	
oxide	wt%	raw material	wt%
SiO_2	67.0	sand	54.0
Na_2O	7.9	soda ash	9.0
K_2O	5.9	potash	7.0
Li_2O	0.5	petalite	11.5
Al_2O_3	2.6	feldspar	1.0
BaO	12.2	barium carbonate	14.0
PbO	3.5	litharge	3.5

Table 2. Sieve analysis of mixed batch

sieve size (mesh)	20	48	100	200	375
cumulative wt%	7.1	37.4	82.5	93.2	97.0

2-2. 造粒條件

Table 3.의 規格에 따라 Fig. 1과 같이 자체 제작한 Macs Mineral Corp. Model P-S 30 disc-pelletizer 에 수동적 Screw Feeder로 粉末調合물을 1kg씩 投入시키면서 알갱이로 成形되는 상태를 관찰하였다. 미국 CGW의 研究報告^{(3),(9)}에 따라 原料供給 및 물 散布의 위치를 Fig. 2와 같이 하였다. 圓板의 直徑은 40° 45° 50°, 회전속도는 20, 25, 30 rpm, 수분첨가량은 10, 11, 12, 13

Table 3. P-S 30 disc pelletizer specification

disc diameter	disc depth	motor power	plows
91cm	20cm	1Hp	3



Fig. 1. P-S disc pelletizer

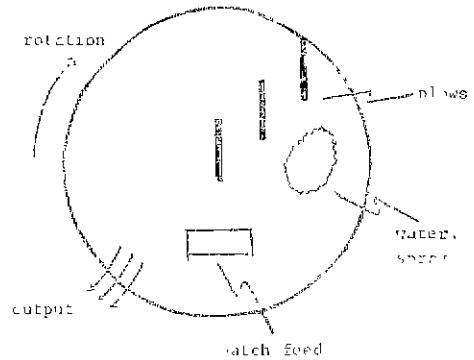


Fig. 2. Disc configuration.

wt%로 변화시켰으며 체류시간은 1분이 5분으로 調整시켰다.

2-3. 乾燥 및 預熱

調合物的 熱的 性質을 RIGAKU사의 TG, DTA 분석기로 20°C/min씩 승온시켜 調査하였다. Fig. 3에서 51°C, 87°C의 步열은 결간수분 및 흡착수분의 蒸발에 의한 것이니 物理上의 變化는 없었던 것으로 보아진다. 315°C와 567°C에서의 吸熱反應은 炭酸鹽原料의 熱分解에 起因되는 것으로 보아지며, 715°C에서의 發熱 peak는 原料들이 소결상태에 이르게 起인하여 나타난 것으로 판단된다. 이에 따라 水分蒸發만이 일어나는 것으로 보아지는 100°C, 200°C, 300°C의 各 온도에서 時間에 따른 減量을 측정하여 건조상태를 비교

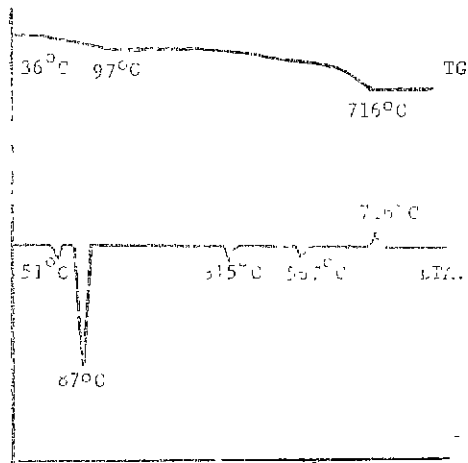


Fig. 3. TGA & DTA curves of mixed batch

하였다. 또 熔結이 일어나리라고 판단되는 600°C, 650°C, 700°C에서 각각 30分間 유지시켜 방명한 시료를에 대해서 自由落下强度和 磨耗强度를 測定하였다.

2-4. 强度 實驗

混合된 調合물을 水分添加量, 造粒圓板의 回轉速度 및 기울기에 따라 成形된 알갱이들을 各 試料로 취하였다. 自由落下强度는 粒狀試料를 180cm의 높이에서 鉛直 위에 떨어뜨려 알갱이가 깨어질 때까지의 落下時間을 측정하였다. 磨耗强度는 지름 6~8, 10~12, 14~16mm의 알갱이를 각각 200°C, 600°C, 650°C로 30分間 加熱한 것을 200g씩 분쇄하여 지름 12cm의 ball mill에 넣고 79 rpm으로 10분동안 회전시켜 磨耗를 준 후 시료를 20mesh(0.833mm) 체로 쳐서 이 체를 통과한 粉末의 量を 측정하여 전체량에 대한 백분율로 표시하였다.

2-5. 熔融 實驗

평균지름 10mm의 알갱이 試料를 200°C로 乾燥하고 이를 다시 각각 600°C와 700°C로 加熱한 試料와 造粒하지 않은 粉末調合물을 각각 200g씩 분쇄하여 사

모트질 도가니에 넣어 전기로에서 1450°C와 1500°C까지 온도를 올린 다음 각각 30분, 60분간씩 유지시켜 熔融하였다. 이를 서냉한 후 10×10×20mm 크기의 유리시편으로 만들어 이 속에 들어있는 氣泡數를 저의선 광하에서 14× 확대경을 사용하여 전기계포수율 세어 단위체적당 氣泡數를 산출하여 간접적으로 熔融상태를 비교해 보았다.

3. 結果 및 考察

3-1. 造 粒

本 實驗에서 사용한 Na₂O-BaO-SiO₂系 우리의 調合물은 물을 첨가하여 造粒이 잘 되었으며 각 조건에 따라 형성된 알갱이의 평균지름은 Table 4와 같았다.

수분 첨가량, 圓板의 회전속도, 기울기 등 각 조작조건에 따른 粒子 크기의 變化는 Fig. 4, 5, 6과 같다. 알갱이의 크기에 가장 크게 영향을 주는 요인은 수분 첨가량으로 나타났으며, 수분을 14 wt% 이상 첨가했을 때는 질속해져서 엉겨붙는 현상을 보였다. C.E. Capes에⁽⁴⁾ 의하면 圓板의 입체회전수 Na와 유효회전수 N은 다음 式으로 표시된다.

$$N = 0.65 Nc$$

$$Nc = 42.3 \sqrt{\sin \beta} / \sqrt{D}$$

여기서 β 는 圓板의 기울기(degrees)이고 D는 圓板의 지름(m)이다. 위 式에 따르면 本 實驗에서의 같이 $\beta = 45^\circ$, $D = 0.91m$ 일 때 유효회전수는 25rpm으로 산출되어 20, 25, 30rpm으로 圓板회전속도를 변화시켜 造粒에 미치는 영향을 검토해 본 결과 Fig. 4 또는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 알갱이의 성장에 크게 영향을 미치지 않으나 30rpm의 경우가 성장도가 약간 좋게 나타났다.

圓板의 기울기가 造粒에 미치는 영향을 살펴보면 Fig. 7에서 보는 바와 같이 기울기가 클수록 형성된 알갱이의 지름의 분산값(3σ)이 증가되어 크기가 고르지 못한 것으로 나타났다. 그 이유는 圓板을 돌려 造

Table 4. The average pellet sizes according to the various conditions.

rotational speed(rpm)		diameter: (mm)								
		20			25			30		
water addition (wt %)	pan angle (degree)	40	45	50	40	45	50	40	45	50
		10		3.0	3.0	4.0	3.0	3.0	4.0	3.0
11		4.0	5.0	5.0	3.0	5.5	6.0	5.0	5.5	6.0
12		6.0	6.0	7.0	7.0	7.0	8.0	7.0	7.0	8.5
13		9.0	9.0	9.5	10.0	10.0	10.5	11.0	12.0	12.5

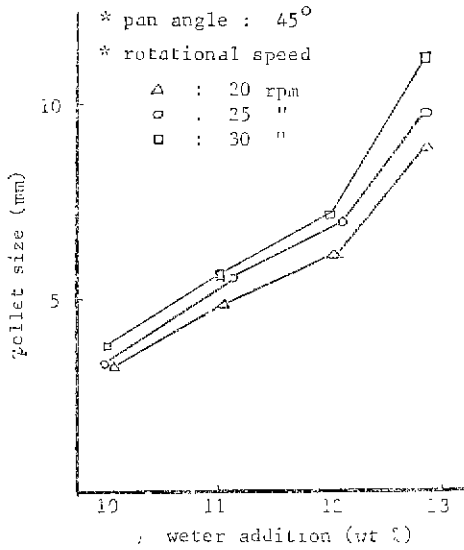


Fig. 4. Pellet size according to water addition and rpm.

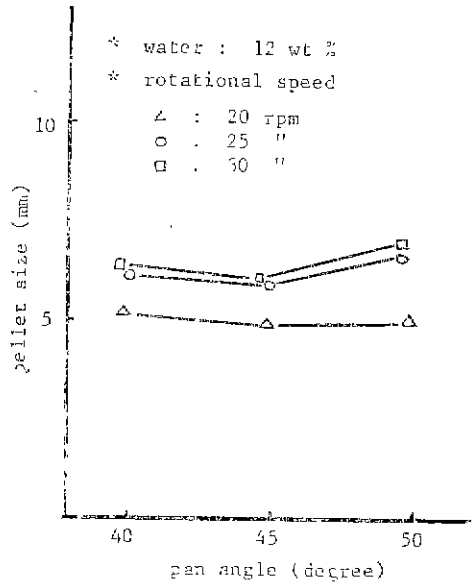


Fig. 6. Pellet size when water addition fixed.

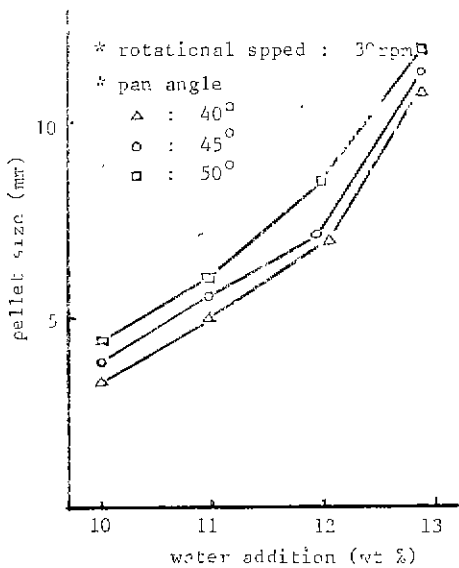


Fig. 5. Pellet size according to pan angle and water addition.

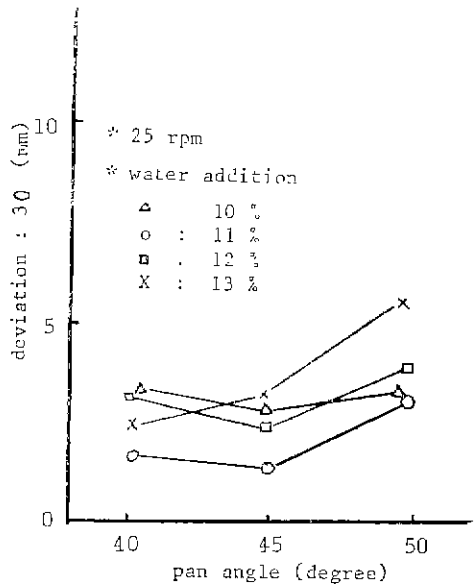


Fig. 7. Deviation of pellet sizes.

粒을 했기 때문에 기울기를 크게 할수록 미처 성숙되지 못한 粉末調合物이 급속히 크게 움직여서 나타난 현상인 것으로 해석되었다.

3-2. 乾燥 및 豫熱強度

건조온도에 따른 무게減量은 Fig. 8 과 같았다. GC-IRC의 實驗에서는⁽¹⁾ 206°C로 건조했던 것으로 보고되어 있다. 本 實驗에서는 100°C, 200°C, 300°C로 건

조해 보았으며 Fig. 8에서의 같이 200°C와 300°C로 건조한 것에서는 무게 변화의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다.

落下強度는 실지 제조공정에서 造粒調合物을 취급할 때 얼마만큼 부스러지지 않고 原形을 유지하느냐를 알아보기 위한 값이다. CGW의 한 研究報告⁽²⁾에 따르면 두각위로 채취한 10개의 시료를 46 cm의 높이에서

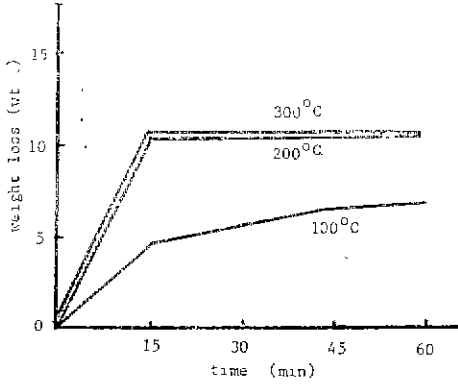


Fig. 8. Weight loss according to drying temperature and time.

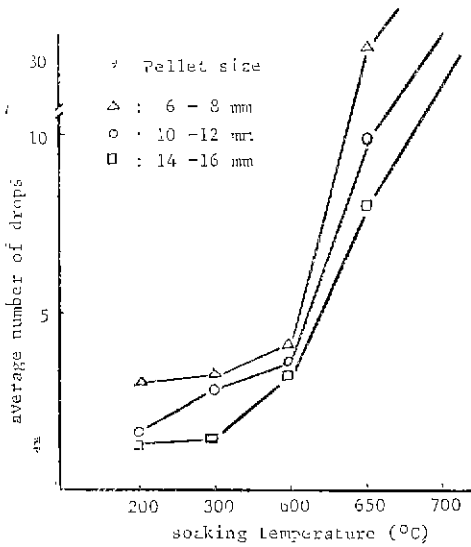


Fig. 9. Free fall strength.

실험대 위에 落下시켜 시료가 부서질 때까지의 낙하 횟수를 측정하였다. 本 實驗에서는 乾燥 및 豫熱과 같은 熱處理를 받은 試料가 얼마만큼의 落下強度를 갖는가를 比較해 보기 위해서 粒狀으로 만든 試料를 200°C, 300°C, 600°C, 650°C, 700°C에서 30分씩 유지시키고 냉랭한 후 시료의 크기에 따라 10개씩 무작위로 채취하여 180cm의 높이에서 철판 위에 落下시켜 부서질 때까지의 횟수를 측정하였다. 그 측정된 횟수의 平均값을 그림으로 표시해 보면 Fig. 9와 같으며, 650°C로 예열했을 때 落下強度는 急增하는 것으로 나타났다.

磨耗強度는 Fig. 10에서 볼 수 있는 바와같이 600°C까지는 약해졌다가 650°C에서 증가하는 것으로 나타났다. 이 強度의 증가는 調合物中の 알칼리산화물과 규산사이의 meta silicate⁽³⁾ 조성물의 생성에 기인하

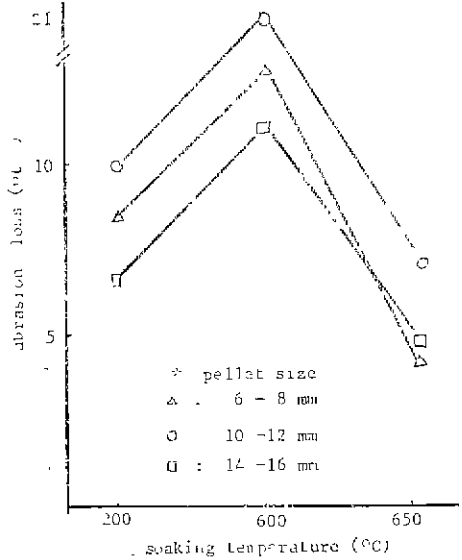


Fig. 10. Abrasion loss results

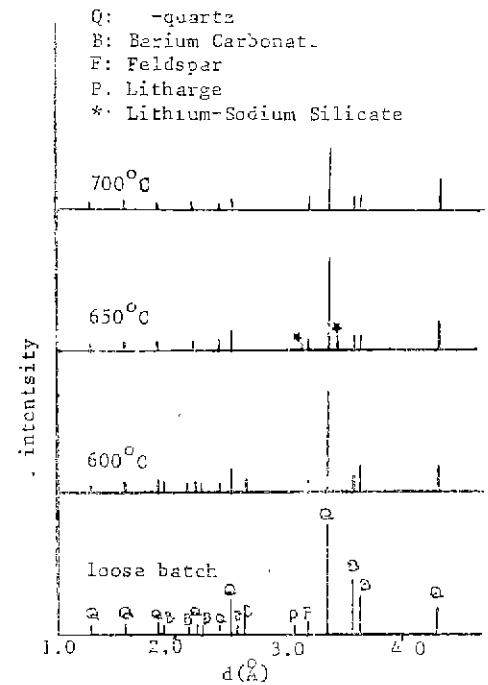


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of the loose batch and preheated pellets.

는 것으로 설명하는 것이 가장 좋을 것 같으며 X선 Cu- α 에 의한 回折分析 結果(Fig. 11) lithium-sodium silicate의 생성을 볼 수 있다.

3-3. 熔融 效果

Table 5. Seeds in the glass specimen

(number/cm)

batch	1450°C		1500°C	
	30 min	1 hr	30 min	1 hr
loose batch 2	260	17	26	1.8
200°C dry pellet	273	20	3	2.2
600°C preheated	155	4	6.7	1.4
700°C preheated	220	4.8	7.8	1.4

造粒하지 않은 調合物, 200°C로 乾燥한 造粒調合物, 600°C, 700°C로 30分間 加熱한 造粒調合物들을 熔融하여 얻은 유리시편 中에 들어있는 氣泡數는 Table 5와 같았다. 粉末調合物에 비해 豫熱한 造粒調合物이 같은 조건으로 熔融했을 때 유리中의 氣泡數가 1/3~1/4 정도로 적었다. 이 淸淨 효과는 응용속도의 증진에 寄與되는 것으로 氣泡數의 減少는 곧 熔融이 促進된 것이다 보아도 될 것이다.

4. 結 論

Na₂O-BaO-SiO₂系 유리의 粉末調合物은 물을 첨가하여 잘 造粒할 수 있었다. 粒子成長에 가장 큰 영향을 미치는 因子는 水分添加量인 것으로 나타났으며 지름 10mm 정도로 비교적 均一한 粒子를 얻는 데는 水分添加量 12-13 wt%, 圓板 回轉速度 30rpm, 圓板 기울기 40-45°가 適切한 條件인 것으로 究明되었다. 製造工程에서의 取扱上 지장 없는 強度를 주기 위해서는 건조 및 예열온도를 각각 200°C, 650°C로 하는 것이 좋은 것으로 보아진다. 造粒 및 粉末調合物을 同一한 條件으로 熔融하여 유리 속의 氣泡를 測定하여 본 바 造粒原料를 熔融했을 때 粉末原料 때에 比하여 氣泡數가 1/3-1/4로 줄어들어 造粒調合物이 輾轉히 熔融이 잘 되는 것으로 나타났다.

參 考 文 獻

1. W. H. Engelleitner, "Agglomeration in the glass industry", *Glass Ind.* (8) 16-21, 27 (1978)
2. R. E. Miller, K. R. Jones, N. J. Camancho, G. B. Boetter, J. L. Bruns, B. Bansal, "Batch pretreatment process technology for abatement of emissions & conservation of energy in glass melting furnaces", Ann. EPA project summary, (1981)
3. B. Bansal, Ken Jones, P. M. Stephan, J. R. Schorr, "Batch pelletizing and preheating", *Glass Ind.* (7) 12-15, 26 (1979)
4. R. H. Perry, C. H. Chilton, "Chemical Engineers' Handbook", ch. 8, 57-65 (1973)
5. H. v. Moehssen, A. H. M. Rikken, A. J. M. van Tienen, "Pelletized batch: its manufacture & melting behavior", *Glass Ind.* (3) 16-20, (1980)
6. J. Yamamoto, E. Komatsu, "Pelletizing the glass batch", *Glass Ind.* (9) 491-493 (1968)
7. M. S. Nisman, "Method of obtaining granulated batch for container glass", *Steklo keram* (3) 21-24 EN (1975)
8. W. H. Engelleitner, "Pelletizing as applied to the ceramic field", *Ceram. Bull.* 54(2) 206-7 (1975)
9. Jippe, "Pelletizing raw materials for improved glass manufacture", *Glass* (11) 346-51, 356 EN (1976)
10. W. H. Engelleitner, "Method of Pelletizing glass batch materials", US Patent 3, 914, 364
11. B. W. Simmingsköld, "Process for making pelletized glass batches", US Patent 3, 767, 751
12. J. Yamamoto, "Process for pelletizing glass making materials", US Patent 3, 542, 534