

減圧脱泡と省エネルギー効果

旭硝子株式会社 新事業・技術企画室
技術本部*

竹居 祐輔・河口 年安*

Refining under sub-atmospheric pressures and its effect on energy saving

Yusuke Takei, Toshiyasu Kawaguchi*

New Business Development & Technology Planning Div.

**Technology & Research General Div. Asahi Glass Co., Ltd.*

1. はじめに

ガラス製造の長い歴史の中で、原料溶解後のガラス中に残る泡の除去はいつも大きな課題であり、泡のないガラスを作るために多くの研究や開発がなされて来ている¹⁾。今日では、より高温での溶解と清澄剤の選択、及び高温に耐え発泡しない耐火物の使用が泡の少ないガラス製造技術の基本となっている。一方、環境及びエネルギーの面から、省エネルギー案の開発は重要な課題であり、かつ時代の要請である。旭硝子では、泡のない高品質ガラスを効率よく製造する技術分野に対して、高温での溶解の代わりに「減圧下で泡を除去する方法（減圧脱泡）」を過去15年以上開発を続けてきた。従来から一部のガラスは真空下で熔融されていたが、坩堝溶解のような不連続な製法に限定されていた。そこで、減圧下での脱泡を連続の製造工程に組み入れようと基礎的研究から開始し、坩堝基礎試験、小型連続試験プラント炉、大型実用化試験プラント炉へと発展させ、各種ガラス素

材に適合した実用化技術の蓄積とエネルギー・環境上の課題への解決手段としての実用化を進めている。ここでは、今日までの当社での開発状況を紹介する。

2. 減圧脱泡技術

当初、坩堝によるテストでは、減圧下での脱泡促進効果は物理的ボイルーシャルルの法則とストークスの法則に基づくと考えられていたが、実験を続ける内にある温度と減圧度の範囲で泡が急激に成長することが判明した。これはガラス中の溶存ガスが泡の中に拡散して泡を大きくするためと考えられる。また、この現象の起きる温度と減圧度はガラスの種類、性質によりかなり異なることも判ってきた。

2.1 坩堝基礎試験

白金坩堝の中で200g規模のガラスを溶解し、その後、所定温度（減圧脱泡温度）で圧力を低下させながら（ 0.027×10^5 Pa/min.）、数mmφ以上の泡が素地面に浮上し、破泡ないし泡層を形成し始める圧力（脱泡開始圧力）を評価した（図1）。

脱泡開始圧力はガラスの調整法や試験条件等

〒100-8405 東京都千代田区有楽町1-12-1

TEL 03-3218-5696

FAX 03-3218-7804

E-mail: yusuke-takei@om.agc.co.jp

に依存し厳密な定義は出来ないが、脱泡可能な圧力範囲を判定するには効果的なパラメーターである。試験ガラスの主成分組成と清澄剤を表1に示す。

ソーダライムガラスに対して、脱泡可能な減圧保持温度の下限値とバッチ溶解温度の影響について評価した結果を表2に示す。A-1とA-2は、バッチ組成は同じであるがバッチ溶解温度が1400℃と1500℃と異なっており、その結果、ガラス中のSO₃濃度が、それぞれ

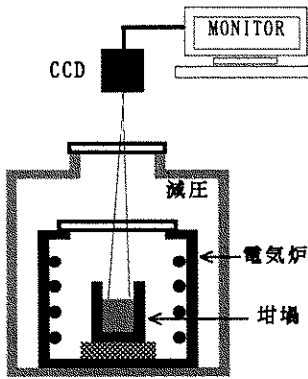


図1 坩堝基礎試験概要図

0.40 wt%と0.31 wt%であった。この試験では、1320℃の温度域まで脱泡が可能であること、すなわち、従来の代表的な清澄温度1600℃と比較して、250℃以上低い温度でも泡が十分に抜けることが判明した²⁾。また、減圧保持温度が1320℃以下にすると脱泡性が落ちるが、バッチにClを添加すると1270℃でも十分に脱泡出来ることを見出ししている³⁾。

同様な試験を、清澄剤としてSb酸化物を添加したアルカリシリケートガラスに対して実施した。表3の結果は、バッチ溶解温度を低くする操作と減圧脱泡を組み合わせると1250℃の低温でも脱泡可能であることを示している。表2、表3の結果から、低温でバッチを溶解するほどより高い圧力で泡が大きくなること、すなわち脱泡し易いことが判る。

この理由は、低温でのバッチ溶解ほどガラス中の溶存ガスが増えること及び清澄剤としての働きをする硫酸塩や5価Sbの量が多くガラス中に残ることが泡の成長に効果的であると考えられる⁴⁾。アルカリ硼シリケート、アルミノ硼シリケートのガラスでも、1350-1400℃の低い温度域で脱泡が可能である⁵⁾。

表1 試験ガラスの主成分組成 (wt%) と清澄剤

ガラス系	ソーダライム	アルカリシリケート	硼シリケート	アルミノ硼シリケート
SiO ₂	72.5	61	72	53
Al ₂ O ₃	2	2	5	11
B ₂ O ₃	-	-	9	12
RO	12	18.6	7.5	24
R ₂ O	13.5	15.4	6.5	-
ZrO ₂	-	2.5	-	-
清澄剤	ぼう硝	Sb酸化物	塩化物 フッ化物	塩化物 フッ化物

表2 ソーダライムガラスの脱泡開始圧力 (×10⁵ Pa)

No.	バッチ溶解温度 (℃)	減圧保持温度 (℃)		
		1320	1370	1420
A-1	1400	0.24	0.39	0.53
A-2	1500	0.21	0.32	0.50

表3 アルカリシリケートガラスの脱泡開始圧力 ($\times 10^5$ Pa)

バッチ溶解温度 ($^{\circ}$ C)	減圧保持温度 ($^{\circ}$ C)				
	1250	1300	1350	1400	1450
1550	—	0.03	0.07	—	—
1450	0.05	0.07	0.09	0.14	0.20
1350	0.08	0.11	0.14	—	—
1250	0.11	0.16	0.20	—	—

以上の結果、減圧脱泡は常圧での脱泡(清澄)に比較して250~300 $^{\circ}$ C低い温度で脱泡できる技術であると言える。減圧による気泡径の変化は、ポイルシャルルの法則から圧力の1/3乗に反比例して大きくなる。0.5 mm ϕ サイズの泡が数mm ϕ の泡径になるには、圧力低下による泡径の増大だけでは0.1気圧以下の圧力条件が必要である。しかし実際には、0.3~0.1気圧の圧力で数mm ϕ 以上の泡に成長することから、ガラス中の溶存ガスの泡への放出が重要な要因となっている。実際にも、減圧下での処理によりガラス中の溶存ガス量の減少が確認されている^{2),5)}。ガラス中のガスの溶存量や状態は、バッチ溶解反応及びガラス融液の熱・流れ履歴等に依存するが、未溶解ブツの生成抑制やガラスの均質度が確保出来れば、減圧脱泡は低温溶解に適合したプロセスと言える。

3. パイロットプラント連続試験

基礎試験のデーターを基に、2~6トン/日規模の小型連続試験プラント炉と20トン/日規模の大型実用化試験炉での試験を実施している。

試験設備の概要図を図2に、代表的なテスト条件を表4に示す^{1),5)}。減圧脱泡ゾーンに入る前のガラス中には0.05~0.5 mm ϕ のサイズの泡が500~5,000個/kgあったが、減圧後の泡数は0.2個/kg以下であることが、いずれの連続試験でも確認できた。さらに、攪拌リポイル性(攪拌による泡の発生頻度)の減少も認められた⁵⁾。

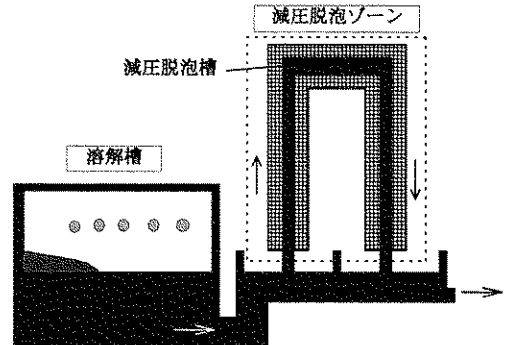


図2 パイロット試験設備概要図

初期の小型連続試験プラントでは、各種ガラス素材に対して基礎試験の結果から予測される通り低温で脱泡可能であることの確認と、プラント設計に必要な基礎的データーの収集が図られた。初期プラントでは、減圧下での炉材とガラス融液との反応による発泡が懸念され、ガラスと接触する部分には溶接で一体化でき発泡の可能性の少ない白金材料が採用された。また小規模のテストプラントでは減圧槽を適切な温度に保持するには加熱源が必要であり、この面でも白金材料は、直接通電により温度保持が可能で都合の良い材料である。しかし、白金材料は高温での強度信頼性に欠け、設備ライフが長くないこと及びその投資額は莫大な額であることが課題であり、大型実用化への障害であった。

そこで、プラント試験と並行して減圧下で炉材からの発泡についてテストがなされ、当社炉材部門で、より発泡の少ない炉材の開発に取り組んだ。その結果、各ガラス素材に適合した炉材を見出し、減圧領域に使用しても発泡性の問

表4 パイロット試験テスト条件

ガラス系	減圧槽温度 (°C)	減圧槽圧力 (×10 ⁵ Pa)
ソーダライム	1350	0.20
アルカリシリケート	1340	0.09
ボロシリケート	1400	0.14
アルミノボロシリケート	1370	0.10

表5 減圧脱泡の期待効果

要因	期待効果
溶解・清澄に必要なエネルギー	30%削減
清澄ゾーン容積縮小	1/20 以下
環境対策	NO _x 、CO ₂ 放出量の削減
その他	炉材の長寿命化 泡品質レベルの向上 製品引き出し量の向上

題はないことが判明した。そこで、第2世代プラントでは、規模拡大と実用化領域の拡張を狙い、白金部材を炉材へ代替する技術が取り入れられた。現在、炉材で構成した20トン/日規模プラントでの実用化試験に至っている。

4. 省エネルギー効果

上記の結果から、減圧脱泡は低温での溶解と低温での脱泡双方の面が省エネルギーへの効果として期待される。省エネルギー窯の開発はオイルショック後の技術開発の大きな流れである。当社では、機能分離した溶解、清澄、冷却の3室の窯をテストし、品質を確保するには、溶解槽より清澄槽のほうがエネルギーが多く必要なことを見出した。そこで、ガラスを粗溶解し、脱泡を機械的に行えば大幅な省エネルギーが可能と考えられ、超音波、遠心分離等検討したがどれも実用化に至らなかった。一方、製鉄における真空脱ガスの工程で得たヒントから減圧脱泡が有力視され、ガラス生産に適した連続式工程への開発につながった。

機能分離の窯で清澄槽の代わりに減圧脱泡槽

を設置した場合のエネルギーコストを比較すると、30%の削減が確認出来た。一方溶解槽に関しては、粗溶解すれば良いと言うことで低温溶解を志向してテストをした。溶解槽の最高温度は通常1600°C前後である。これは、清澄剤を反応させガス成分を出させ、泡を早く浮上、破泡させるためである。減圧脱泡を付帯した窯では、溶解槽は純粋にガラス化のみで良くガラス化後のガラス素地中には泡は数千個存在しても良い。これまでのテスト結果からも、低温溶解の効果としては少なくとも150°C以上の低温化が期待できる。この結果、燃料の節減、炉材の長寿命化、CO₂放出量の削減、さらにはNO_x量削減が期待できる。また、清澄ゾーン容積縮小化が可能である。清澄槽の大きさは、1日当たりのガラス引き出し量に対して必要容積は1/20以下にすることが可能になる。また、従来の窯をそのまま高い温度で運転すれば引出量を増加でき、単位ガラス当たりのエネルギーは削減出来る。

5. ま と め

減圧脱泡は、減圧領域へ導入される素地の状態（ガス溶解量，酸化還元）との連携が可能であり低温溶解との組み合わせが大いに期待出来る。昨今，省エネルギーの面から酸素燃焼が既に実用化されている。酸素燃焼の窯はそのフレーム輝度が高いこと，周囲の炭酸ガス，水蒸気濃度が高く熱の吸収・再輻射により，空気燃焼より熱効率が高い，という利点がある。一方，長いフレームが得にくく大型の窯では窯内の温度分布に問題が生じているようである。また廃ガス中の揮発成分濃度が高く，溶解槽の上部構造に侵食が起きるので電鍍品に替える必要があり，その面でも大型窯への採用が遅れている。しかし，酸素燃焼と減圧脱泡を組み合わせると溶解槽温度を低下させることが出来，また酸素燃焼ガスの高輝度も幸いし，窯を低温且つ小型化できるので放熱の面でも炉材の面でも有利である。つまり，酸素燃焼と減圧脱泡の組み合わせは次世代のガラス溶解窯の重要なキーテクノロジーと考えられる。

減圧脱泡は，この外のいかなる溶解方法との組み合わせも可能であり，ガラス製造の長い歴史の中での「泡の除去」と言う難題に確実な回答を与えると同時にエネルギー節減とより高品質化，より難溶性のガラスの製造法に適した技術として捉えられる。

参 考 文 献

- 1) J. L. Barton, Proc. XVI th ICG, Vol. 1 165-184 (1992).
- 2) C. Tanaka, S. Takeshita, S. Nakajima and K. Kondoh, Sciences and Technology of New Glasses, 71-76 (1991).
- 3) S. Nakajima, S. Takeshita, C. Tanaka, H. Amemiya and K. Kondoh, Proc. 3rd Int. Conf. On Advances in Fusion and Processing of Glass, Ceramic Transaction, Vol. 29, Am. Cer. Soc. (1993).
- 4) M. Okada, S. Takeshita, T. Kawaguchi, C. Tanaka, Y. Kokubu and K. Kondoh, XVII th ICG 126-132 (1995).
- 5) S. Takeshita, S. Nakajima, C. Tanaka, H. Amemiya and K. Kondoh, Proc. XVI th ICG, Vol. 6 173-178 (1992).