

気中溶融ソーダライムガラスの評価

東京工業大学

矢野 哲司

Characterization of In-Flight-Melted soda-lime glasses

Tetsuji Yano

Department of Chemistry and Materials Science,
Tokyo Institute of technology

1. はじめに

ガラス溶融エネルギーを大幅に低減するための革新的省エネルギーガラス溶融技術である気中溶融法の研究は、平成17年から3ヶ年のNEDO先導研究「エネルギー使用合理化技術戦略的開発／エネルギー有効利用基盤技術先導研究開発／直接ガラス化による革新的省エネルギーガラス溶解技術の研究開発」、続く平成20年から平成24年度までの「エネルギーイノベーションプログラム・革新的ガラス溶融プロセス技術開発」として実施され、その可能性を示してきた。

「革新的ガラス溶融プロセス技術開発」プロジェクトでは、日産1トンの気中溶融試験炉が東洋ガラス夜光工場内に設置され、種々の条件のもと、気中溶融実験が進められてきた。実験の中で製造されたさまざまなガラスの諸物性を明らかにすることが当グループのミッションの一つであり、気中溶融ガラスがどのようなガラ

スであるのか、その特徴を種々の手法を用いて明らかにしてきた。気中溶融ガラスの評価に当たってはさまざまな実験的手法を用いたが、ガラスの品質上もっとも気がかりなガラス中に残留している気泡の内包ガスの分析は重要である。気中溶融法開発プロジェクトは粗溶融までをその範囲としているが、溶融法としての可能性を考える上で清澄による高品質化の可能性の有無は非常に重要な評価項目となる。気泡や溶存ガスに関する情報は清澄プロセスを考える上で欠かせないものであり、さまざまな溶融条件で得られた気中溶融ソーダライムガラスについて評価を行った。

本稿では、それらの評価にあったって開発利用した設備の紹介と、得られた評価結果の一部を紹介する。図1には日産1トンの気中溶融試験炉の概略図を示しているが、評価に供された気中溶融ガラス試料は、主には都市ガス／酸素燃焼火炎の下部のガラス融液溜めから採取したものである。

2. 気泡ガス分析

内部に残留した気泡はガラスの代表的な欠点であり、許容される大きさや数密度には用途に

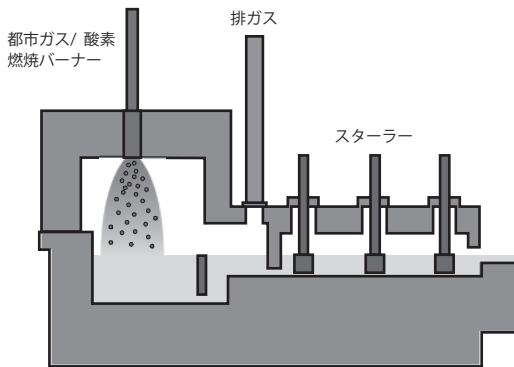


図1 東洋ガラス夜光工場に設置された気中溶融試験炉の概略図

よりさまざまなレベルがある。気中溶融法では、原料である造粒原料の粒子が高温場を飛翔する間に熱を受け、ミリ秒オーダーの短時間でガラス化が進行する。このことにより、従来法のバッチブランケット内での欠点発生過程を大幅に抑制でき、その結果、大幅な省エネルギー効果をもたらすことができるという発想に基づいている。しかし、火炎下に堆積するガラス融液中には気泡は少なからず存在しており、それらを除去（消失）するためにはその情報を収集しなければならない。当グループでは、質量分析法による気泡中のガス分析装置（図2）を構築し、気中溶融ガラスの気泡の中に含まれているガス成分の定量分析を実施した。気中溶融試料から切り出した気泡を含むガラスを真空チャンバー内で破断し、解放された気体を質量分析器により分析する。質量分析器はあらかじめ検出されるガス種について検量されており、また、イオン化によって生じる副生成物についての定量化も行い、気泡内包ガスの定量性を確保している。図3は、気中溶融条件としてガラス1 kgあたり1070 kcalの燃焼エネルギー（エネルギー原単位）を投入して溶融した気中溶融ソーダライムガラス中に残存していた気泡内ガスの分析結果を示している¹⁾。気泡内に閉じ込められていたガスはそのほとんどが二酸化炭素であり、気泡体積が小さくなるにつれて組成変動が生じる。気泡体積1 nL以下の領域におい

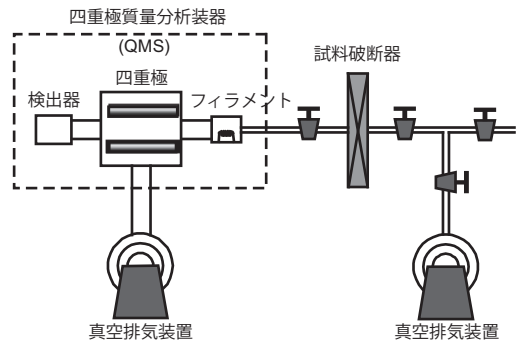


図2 残存気泡ガス分析装置の概略図

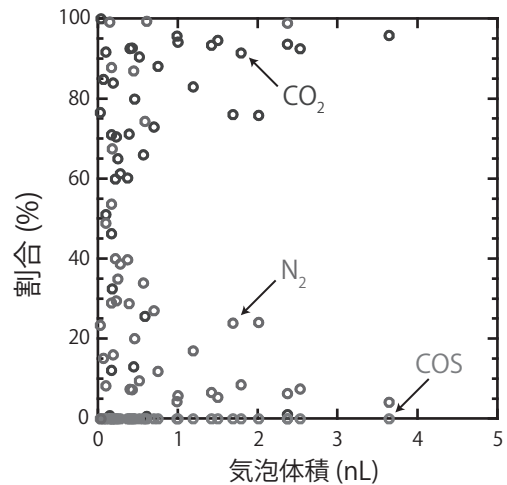


図3 エネルギー原単位1070 kcal/kg-glassで製造された気中溶融ソーダライムガラスに残存していた気泡の気体組成と気泡体積の関係

て二酸化炭素の割合が減少し、窒素の割合が増加する傾向を示すことがわかる。エネルギー原単位を変えて製造したガラスにおいてもこの傾向はおおよそ同じである。気中溶融炉で作製したガラスは、都市ガス／酸素燃焼火炎中を飛翔して作製されるため、火炎中の主要ガスは二酸化炭素と水蒸気であり、気中溶融ガラスの中に閉じ込められていた気泡内の大部分のガスが二酸化炭素であることはこれらの気相の一部が溶解液滴が溶解層下部に堆積する際に巻き込まれたものである可能性を示唆している。

3. 気中溶融ガラスの溶存ガス分析

ガラス中に残存している気泡のガス分析に加

え、ガラス中に溶存しているガスの分析もガラスの性情（特に清澄による高品質化の可能性）について考える上で重要な評価である。気中溶融ガラスの溶存ガスを分析することを考えた場合、原料粒子が燃焼火炎中で飛翔して火炎内ガスと直接相互作用を行うことから、気中溶融ガラスにはさまざまなガス種が溶存していると考えられ、それらに対応できる分析手法をとる必要があると考えた。当グループでは、溶存ガス分析装置を構築するうえで様々な気体の分析に対応できる手法として赤外吸収法を採用することとし、水分量も含めた分析が可能な分析装置を構築した。図4は装置構成概略図である。真空中に引かれたセラミックスチューブ内の白金るつばで1400℃に加熱されたガラスから放出されたガスは、液体窒素温度に冷却されたトラップ管にトラップされる。ガラス融液から十分にガスが放出されたのち、トラップされたガスは150℃の温度に加熱され、乾燥窒素で大気圧調整したのちFTIRセル内で吸収スペクトルを測定し、吸光度から分子濃度を求め、溶存放出ガスとして換算される。

図5に、エネルギー原単位1070 kcal/kg-glassの条件で溶解された気中溶融ソーダライムガラス中に溶存していたガス濃度を質量単位で示す²⁾。（赤外吸収法を用いているため、赤外不活性分子、たとえば酸素、窒素など、は観測対象に含まれていないことに注意）気中溶融ガラス溶存ガス量は水蒸気が最も多く、市井にて

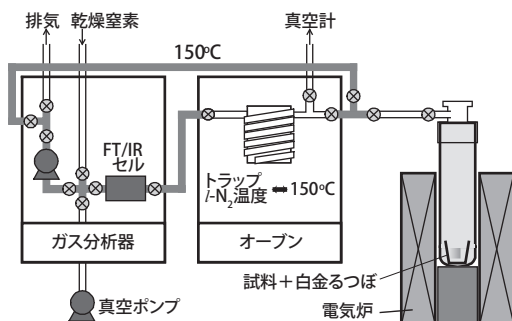


図4 溶存ガス分析装置の概略図

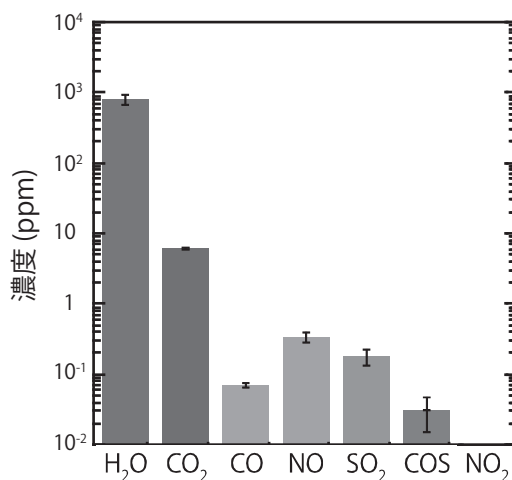


図5 エネルギー原単位1070 kcal/kg-glassで製造された気中溶融ソーダライムガラスの溶存ガス分析結果

流通しているシーメンス炉にて溶融されたソーダライムガラス製品中の水蒸気に比較して2倍以上多く含まれていることがわかる。図6にエネルギー原単位に対する水分溶存量の違いを示す³⁾。また、ICG-TC 14 提唱の板状ガラス試験片の赤外吸収スペクトル法によって測定される含水分量の測定データも同時に示す。溶存ガス分析によって放出された水蒸気量はTC 14法で測定したものとはほぼ一致している。溶存水分

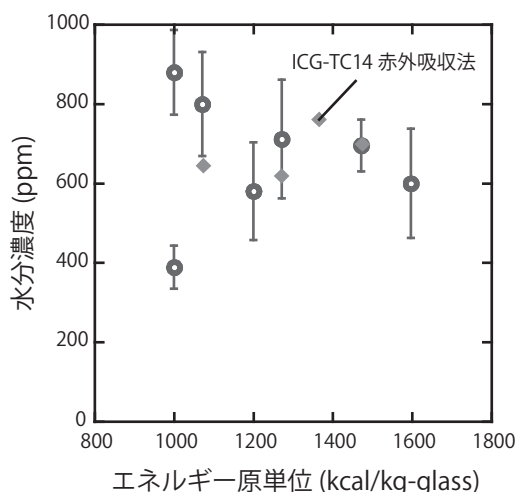


図6 気中溶融ソーダライムガラスに溶存していた水分量と高エネルギー原単位との関係

量はエネルギー原単位の低下（省エネルギー化）とともに増加する傾向を示し、気中熔融条件と水蒸気溶存量との間に関係性が存在することがわかる。

3. ガラス融液中の気泡挙動

東洋ガラス気中熔融試験炉は、気中熔融法によるガラスの粗熔融を目的として構築されたものであるため、炉内滞留時間が短く、より長い時間でのガラス融液の挙動、特に気泡の数や大きさの変化などの「清澄」に関係する情報は別途求める必要がある。気中熔融法によって製造したソーダライムガラスの中に含まれている気泡がどのように変化するのかを明らかにするため、透明なつぼで気中熔融ガラスを再熔融し、24時間の長時間観察を通して変化を記録、解析した⁴⁾。図7にエネルギー原単位約1600 kcal/kg-glassの条件で作製した気中熔融ソーダライムガラス融液の観察結果を示す。熔融時間の経過とともに気泡数・気泡径はともに減少し、泡の少ない融液へと変化していくことが確かめられた。浮上することができない気泡も、収縮して径を小さくしていくことが確認できた¹⁾。気泡の消失（しめ）は、気泡内ガスおよびガラスの溶存ガス量との関係により説明されるが、気泡内に含まれているガスのほとんどが二酸化炭素であり、温度とともにガラス融液中へ溶け込むことによりしめが生じていると解釈できる。このような長時間の観察は、粗熔融の試験

炉で作製したガラスの高品質化への可能性を評価するうえで重要な実験であり、しめの現象の確認は、気中熔融法の実用化を考える上で重要な実験データであるといえる。

4. まとめ

ソーダライムガラスは、容器、板、繊維など様々な用途に用いられているガラスの主要な組成であり、世界で最も多く製造されているガラス品種である。気中熔融試験炉で製造したソーダライムガラスの特徴を明らかにすることは、気中熔融法がさまざまな用途にどのように利用できるかを示す上で重要な判断要素を含んでいる。気中熔融法で製造するガラスがどのような特徴を有するかをより明確に知るには、本稿に述べたような評価はもちろん、他にも多くの評価が必要であり、その基礎的な検討はまだ始まったばかりである。エネルギー原単位を少なくして省エネルギー化を進めることと、品質を維持・高めることとは相反する方向を向く場合が多い。しかし、当グループが示したいくつかの評価結果は、気中熔融法において省エネルギー化と高品質とは必ずしも相いれないというものではなく、あるレベルできちんと両立が可能なのではないかとということを強く示唆している。気中熔融法は、ガラス製造をより環境負荷の低いものへと変えていく上で有用な手法となりえると期待される。

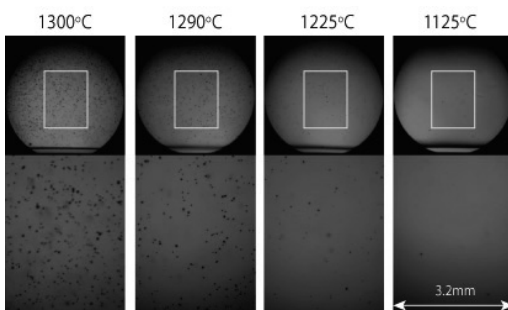


図7 エネルギー原単位1600 kcal/kg-glassで製造された気中熔融ソーダライムガラス融液中の気泡挙動の観察イメージ

引用文献

- 1) T. Yano, et al., The 23 rd International Congress on Glass, No. 336, July, 2013, Czech Republic.
- 2) Y. Miyake, et al., The 9 th International Meeting on the Fusion and Processing of Glass, APG-3-5, July, 2011, Australia.
- 3) T. Yano, et al., The 23 rd International Congress on Glass, No. 337, July, 2013, Czech Republic.
- 4) T. Yano, et al., The 9 th International Meeting on the Fusion and Processing of Glass, APG-3-3, July, 2011, Australia.