

## ガラス原料の品質要項

日本電気硝子株式会社

内田 弘

### Quality requirements for batch raw material

Hiroshi Uchida

Nippon Electric Glass Co., Ltd.

#### 1. はじめに

ガラス原料の品質の善し悪しが直接ガラス製品の製造歩留まりに関係した例を多く経験してきた。これらの経験をもとにガラス原料の品質改善に取り組んできたつもりである。

主原料である珪砂、長石、石灰石とドロマイトの天然原料について、ソーダ灰、炭酸ストロンチウム、リサーチ、硼砂の化成品について各ガラス原料がもつ品質のポイントをその製造工程を中心に述べることにする。

#### 2. 珪 砂

日本の珪砂需要は1998年の統計を見ると約500万トンとなっている。その内ガラス用は約260万トンである。主な供給地は瀬戸地区とオーストラリアを中心とする輸入珪砂が大部分を占めている。代表的な瀬戸地区の珪砂とオーストラリアのフラタリー珪砂の化学組成を表1に示す。

瀬戸の珪砂は猿投山山麓の周囲にある八床珪砂層の原土を水洗・粉碎・分級・磁選によって

〒520-8639 滋賀県大津市晴嵐2-7-1  
TEL 077-537-1314  
FAX 077-534-3572  
E-mail: huchida@neg.co.jp

表1 珪砂の化学組成例 (%)

組成	瀬戸地区の珪砂	フラタリー珪砂
SiO <sub>2</sub>	95.5	99.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	0.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.012
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.1	0.01
K <sub>2</sub> O	1.8	0.01
Others	0.2	0.1

得られる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分は主に長石として存在するためAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分が0.1%増減することによって、同じくK<sub>2</sub>O分も0.075%増減し、その結果SiO<sub>2</sub>分は0.18%減少、増加することになる。この様に瀬戸地区の珪砂はそのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分（即ちSiO<sub>2</sub>分）をいかに安定させるかが各社のノウハウとなっている。

一方フラタリー珪砂をはじめとする輸入珪砂はSiO<sub>2</sub>含有率が99.8%の高純度であり、成分の安定性と言う点では好都合である。例外として西豪州のケマートン珪砂の様にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2%程含有する珪砂もある。

珪砂の品質のポイントは次の通りとなる。

① 主成分のSiO<sub>2</sub>が安定していること。

上に述べたように言い換えれば不純物の第一であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が安定していること。

- ② 着色に大きく影響する  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が低く安定していること。

ただし用途によっては比較的高くても安定していれば問題ない場合もある。

- ③ 粒度分布が狭いこと。

即ちシャープな粒度分布を有することは水切り等に有利である。

- ④ 粗粒，微粉共に分級されていること。

特に粗粒（いわゆる飛び込み）は完全に分級する必要がある。

- ⑤ 付着水分が低く，しかも安定していること。

乾燥珪砂として使用する場合はともかく，ウェット珪砂として使用する場合が多いので，特に水分の安定性は重要である。このためガラスメーカーでは専用の倉庫を有し付着水分の低減・安定化に努めている。イギリスではポンプで3~4日間連続的に吸引脱水し，付着水分を3%前後に安定させて供給するメーカーもある。

- ⑥ 粗粒の耐火性鉱物（クロマイト，シリマナイト等）を低減させること。

特に瀬戸地区の珪砂にはシリマナイト等の耐火性鉱物が多い場合には数百 ppm 混入しており，ガラス製品にブツ（未溶融物）となって発生する場合があります注意が必要である。

- ⑦ 木片，亜炭などの有機物を低減させること。

- ⑧ 鉄，アルミニウム，ステンレス等の金属異物を含まぬこと。

これらは珪砂製造工程や輸送途中で混入する。

### 3. 長 石

長石は石英や雲母などと共に岩石をつくる代表的な鉱物の一つである。ガラス原料として用いられているのはカリ長石，ソーダ長石，それに滋賀県信楽地区で産出するアプライト，東濃地区で産出される砂婆長石，さらにカナダ，ノルウェー，旧ソ連で産出される霞石閃長岩（ネフェリン）がある。

アプライトは花崗岩に似た岩石で長石と石英がほぼ同じ割合で発達結晶したものであり三重県阿山郡，滋賀県甲賀郡信楽地区等に産出される。一方砂婆は岐阜県東濃地方，愛知県東北部さらには長野県西部に大量に埋蔵されている。なお砂婆は韓国中部にも大量にあり，韓国においても同様にガラス用原料として用いられている。

表2に長石の代表的な化学組成例を示す。

日本にはカリ長石，ソーダ長石共に高品質なものは少なく，カリ長石では新潟県の金丸長石，またソーダ長石では対馬の対州長石以外はないと言って良い。一方アプライトは豊富に産出するが  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が多くガラス用には適しているとは言えない。

砂婆長石は英文では saba stone と訳されているほどガラス業界では知られる様になった。石英，長石，雲母の3種類の鉱物よりなる花崗岩が地表の温度差で風化したもので風化花崗岩と正式には呼ばれる。

岐阜県東濃地方，愛知県北部地方（吾妻）それに長野県中津川付近では全山この風化花崗岩という山が至る所にある。資源は無尽蔵にある

表2 各種長石の代表的な組成例 (%)

組成	ネフェリン	ソーダ長石	カリ長石	アプライト	砂婆長石
$\text{SiO}_2$	61.4	67.5	67.0	63.7	77.4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22.7	19.2	18.1	21.9	12.6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.06	0.06	0.05	0.25	0.12
$\text{Na}_2\text{O}$	9.5	7.0	2.2	5.6	2.8
$\text{K}_2\text{O}$	5.0	4.0	12.1	2.4	6.0
Others	balance	balance	balance	balance	balance

と言って良い。但し昨今の環境問題もあり、全て採掘できるものではない。しかしペグマタイト質のカリ長石鉱床に比較すれば無尽蔵と言えるだろう。

この風化花崗岩を粉碎等により単体分離すれば長石を取り出すことが出来る。まず粉碎した後雲母を水洗等で大部分取り除き、さらに磁選機によってほぼ完全に取り除きガラス原料に必要な程度にまで精製する。更に好都合なことには風化によってまず石英がぼろぼろになり（石英の硬度が長石のそれより小さいため）上記の粉碎・水洗だけでかなり長石分の選鉱が可能となる。更に必要に応じて粉碎・分級を繰り返せば、その硬度差によって長石の濃度をアップすることが可能である。

愛知県吾妻地区の砂婆長石は原鉱石中の石英と長石分がほぼ半々であり、これから精製した砂婆長石の  $Al_2O_3$  分は 12~13% となる。中津川付近の砂婆長石は長石分が高く、その精製長石中の  $Al_2O_3$  分は 16% を越えるものもある。

一方ネフェリンは  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  で表されるが、実際はこの  $Na_2O$  の一部が  $K_2O$  に置換され  $3Na_2O \cdot K_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$  と表示している書物等もある。ノルウェーのネフェリンはカリ長石とソーダ長石の含量で 62%、ネフェリン 38% の混晶物と言える。

長石の品質上のポイントは次の通りとなる。

- ①  $Fe_2O_3$  分が低いこと。
- ②  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  の主成分が安定していること。
- ③ 耐火性鉱物を低減させること。

砂婆長石にもジルコン等の耐火性鉱物を含んでいるが、その粒径が比較的小さいため問題とならない場合が多い。

- ④ 付着水分を安定させること。

ガラス瓶業界では砂婆長石をウェットで使用する場合があり、その付着水分の安定性は重要である。防塵対策として乾燥した砂婆長石を 2% 前後に加湿して出荷しているメーカーもある。

る。

#### 4. 石灰石とドロマイト

地下資源に恵まれていない我が国では石灰石は良質でしかも埋蔵量も多い。

主な産地は岩手県大船渡、福島県滝根、新潟県親不知、栃木県葛生、埼玉県秩父、岐阜県赤坂、三重県藤原、滋賀県伊吹山、岡山県阿哲、山口県秋吉台、高知県土佐、静岡県平尾台、大分県津久見などである。

品質項目として純分としてのカルシウム ( $CaO$ ) の安定性は当然であるが、異種鉱物として石英、長石、緑泥石、粘土鉱物、黄鉄鉱、リン灰石、タルク、石膏等が含まれている場合があるので注意が必要である。

また石灰石、ドロマイト共にカーボンを多く含むものがある。石灰石について言えば白色の鉱石ならばカーボンの含有量はほぼ数十 ppm 程度である。更にやや灰色となれば数百 ppm 程度のカーボンを含んでいると考えて良い。ガラス用としては数百 ppm 程度までが限度と考えている。

一方ドロマイトはガラス用と言えば岐阜県美濃赤坂と栃木県葛生地区のドロマイトが良く知られている。ドロマイトの理論値は  $CaO$  30.4%、 $MgO$  21.9% であるが、日本のドロマイトは  $MgO$  18~19% のものが多い、即ち石灰石を噛んでいるドロマイトが多い。世界のドロマイト化学組成比較を表 3 に示す。

石灰石とドロマイトの品質要項はほぼ同じで次の項目となる。

- ① 主成分の  $CaO$  (ドロマイトについては  $CaO$ ,  $MgO$ ) が安定していること。
- ② 石英をはじめとする異種鉱物の混入は  $CaO$  等の組成の不安定につながる所以で注意が必要である。ただし厳禁と言うことではなく 1~2% 程度ならば実用上差し支えない。石英の混入については、その粒度を考慮しなければならない。

表3 世界のドロマイト化学組成比較 (%)

産地	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CaO/MgO モル比
九州恒見	0.10	0.08	31.5	20.9	1.07
美濃赤坂	0.20	0.08	34.4	19.0	1.28
栃木鍋山	0.04	0.22	33.6	18.9	1.27
ドイツ	0.3	0.24	31.4	20.9	1.07
中国大石橋	0.7	1.27	30.5	21.7	1.01

表4 ソーダ灰の化学組成比較 (%)

組成	日本の合成灰	UKの合成灰	USの天然ソーダ灰	シアーズ湖のソーダ灰	マガジ湖のソーダ灰
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.4%	99.5%	99.8%	99.6%	97.3%
NaCl	0.42	0.30	0.03	0.20	0.43
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06	0.02	0.08	0.15	0.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.001	0.001	0.0005	0.0014	0.02
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>				0.007	
NaF					0.90

- ③ カーボン等の還元性物質の含有量とその変動には注意が必要である。
- ④ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量については他の原料との兼ね合いで許容値を決めるべきである。
- ⑤ 狭雑鉱物の内、耐火性鉱物については要注意(厳禁)である。

## 5. ソーダ灰

日本の合成灰, イギリスの合成灰, アメリカの天然灰そしてケニアの天然灰の化学組成を表4に記す。

マガジ灰はともかくとして, 不純物であるNaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の含有量を考慮すればアメリカの(トロナ鉱石を使用した)天然ソーダ灰が化学組成の点から最も良いことが判る。更に粒度分布の点においても上記の天然ソーダ灰は合成灰よりもやや細目で(平均粒子径290 μm) しかもその分布がシャープに仕上げられている。

マガジ灰はNaFが0.9%程含まれているので注意が必要である。又シアーズ湖の鹹水から製造した天然ソーダ灰はほんの僅かの硼砂を含んでいる。

## 6. 炭酸ストロンチウム

炭酸ストロンチウムの一般的な製造方法は次の図1の様になる。

粉碎したセレスタイト(SrSO<sub>4</sub>)とオイルコークスを混合し, 1200~1300°Cのキルンで焼成して硫化ストロンチウムを得る。この硫化ストロンチウムを熱水で抽出し, これに炭酸ガスを吹き込んで炭酸化を行い濾過して炭酸ストロンチウムを得る。少量のバインダーを添加した後カルサイナーで乾燥・造粒を行い, 篩で整粒し粒状炭酸ストロンチウムとする。

炭酸ストロンチウムの品質のポイントは次の4つである。

### ① 純分 SrCO<sub>3</sub> の安定性

セレスタイト鉱石にはバライト(BaSO<sub>4</sub>), 石灰(CaCO<sub>3</sub>)さらには珪酸塩等がそれぞれ1~3%程度混入している。しかし石灰はブラックアッシュ法の場合還元されて硫化カルシウムとなり, 硫化カルシウムの熱水への溶解度が小さいので, その混入量はCaO換算でせいぜい0.1%程度である。又珪酸塩は抽出工程の後の濾過フィルターがしっかりしていれば, これも0.01%以下に押さえられる。従って純分

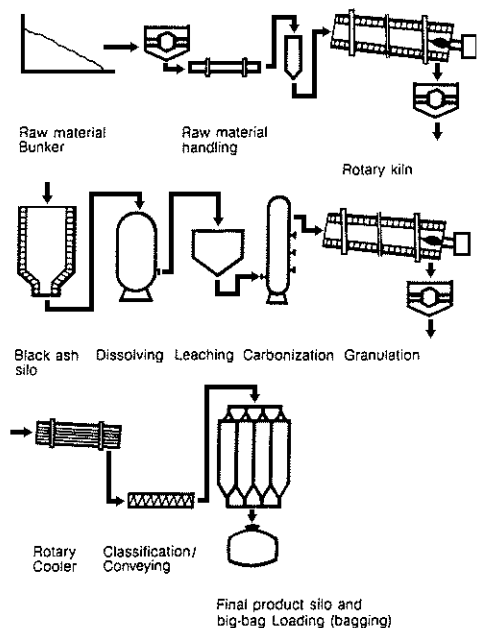


図1 炭酸ストロンチウムの製造プロセス  
(DSC社のカタログより)

$\text{SrCO}_3$  を安定させるにはその不純物の第一位である  $\text{BaCO}_3$  を安定させれば、主成分である  $\text{SrCO}_3$  を安定させることとなる。言い換えれば原料であるセレスタイト鉱石中のパライトを安定させれば良いのである。

セレスタイト鉱石はその産地により特色があり、例えばメキシコ CMV 社のセレスタイトはその鉱石中のパライトはおおよそ 1.6% である。従ってこの鉱石だけを限定使用するか、二ないし三種類の鉱石を一定比率で使用すれば、製品中の  $\text{BaCO}_3$  は安定する、即ち純分の  $\text{SrCO}_3$  は安定することになる。脱バリウムを行う（当然コストはかかる）のではなく、セレスタイト鉱石の使用比率を一定にすることによって、炭酸ストロンチウムの品質を安定させることが出来る。

## ② $\text{SO}_3$ の低減

炭酸ストロンチウム中の硫黄化合物は硫化物 ( $\text{SrS}$ ) と硫酸塩 ( $\text{SrSO}_4$ ) である。この二つを合わせて Total Sulfar as  $\text{SO}_3$  と呼んでいる。

$\text{SrS}$  の形で製品中に見られることは未反応の  $\text{SrS}$  が残っていることである。即ち  $\text{SrS}$  母液中に炭酸ガスを吹き込んで炭酸化を行うが、液・ガス反応では反応が完全に進みにくい。そこでメーカーによっては反応を進めるため、反応の最後にソーダ灰の水溶液を加えて（液・液反応）、温度を上げて、未反応の  $\text{SrS}$  を少なくする方法等をとっている。また沈殿として生成した炭酸ストロンチウムと母液との分離が完全でないことも原因として考えられる。これは炭酸ストロンチウムを母液から取り出しその洗浄のやり方に問題がある場合が多い。

二つ目は  $\text{SrSO}_4$  であるが、これは前記の  $\text{SrS}$  が炭酸ストロンチウム中に残り湿式造粒法の場合カルサイナーで焼成されることによって、 $\text{SrS}$  が酸化され  $\text{SrSO}_4$  となったものである。従って前記の  $\text{SrS}$  をいかに少なくするかにかかっている。

乾式造粒品は造粒のための高温による焼成がなされていないので、硫黄化合物の大部分は硫化物の状態である。これを確かめるには炭酸ストロンチウムに塩酸を反応させれば、硫化水素ガスの発生による特有の臭いで容易に判断がつく。一方湿式造粒品は  $800^\circ\text{C}$  前後で焼かれているので、大部分は硫酸塩となっている。

## ③ 耐火物混入防止対策が取られていること

炭酸ストロンチウムの製造工程で耐火物の使われている工程は湿式造粒工程も含めて二カ所だけである。まず一つ目はセレスタイトをカーボンと混ぜて  $1200\sim 1300^\circ\text{C}$  で焼成する還元培焼キルンの内張りに使われている高アルミナ質耐火物である。この工程は乾式・湿式造粒方法に関わらず、ブラックアッシュ法であれば避けて通れない工程である。この工程では高温に焼かれたセレスタイト鉱石が耐火物と接触しながら極端に言えば耐火物を削り取りキルン出口から排出される（図1の Rotary kiln とある）。耐火物の破片は黒灰と一緒に熱水に入れられ、当然ながら耐火物は溶けないのでリーチングタンクの底に溜まって排出されるか又はその後の

フィルターで除去される。中国製品に良くみられる耐火物の混入はこのフィルターの保守が完全でないために起こるトラブルである。フィルターのシステムが完全であれば、この工程では耐火物の混入は心配ない。

二つ目の耐火物は（湿式造粒法を採用の場合のみ）水または水ガラス等をバインダーとして加えた後、乾燥と造粒を同時に行うカルサイナーの内張りに使われている耐火物である。（図1では Granulation と表示）このカルサイナーは最高温度がせいぜい 800~900°Cであるため高アルミナ質耐火物は使われていないものの、耐火物が使われている事に変わりはなく、内張りされた耐火物の混入は避けられない。又混入した耐火物はこの後の工程では全く除去出来ない。従って問題はこのカルサイナーの耐火物からの混入である。

この対策としてカルサイナーを耐熱鋼（ステンレス）化することである。又あるメーカーは独自にこの問題に対応し、カルサイナーの内張りには高アルミナ質耐火物を使わず溶融シリカ耐火物を使用している。シリカは混入しても珪砂と同じなので被害は全くないとの考えによるものである。

#### ④ 造粒によるハンドリング性の良さ

調査プラントでの扱い易さ、バッチミキサーでの他の原料との混合のし易さ、タンク窯に投入された時の飛散の少なさ等も重要なガラス原料の特性となる。このため乾式や湿式造粒法が取られている。

## 7. リサージ

リサージ製造の基本的な方法はまず鉛地金をポットで溶かし、これを一次酸化炉（バートン炉）である程度酸化しておき、更に二次酸化炉（レークファーネス）で酸化を完全に行う。この様にして出来上がった粉状リサージを水等をバインダーとして造粒しカルサイナーで乾燥と造粒を行い、最後に篩で整粒して仕上げてい

る。又粉状リサージを耐火物製の溶融炉に入れ融点以上に加熱して溶融しノズルから取り出して粒状とする方法も取られている。リサージの製造方法には各社独特のプロセスがあり、使用しているリサージがどのような工程で粒状リサージとして製造されているか充分にしておく必要がある。

リサージをガラス原料としてタンク窯で使用する場合次の要件が必要である。

又リサージを鉛丹と言ひ換えれば鉛丹にも通用する。

- ① リサージの純分が安定していること。
- ② リサージ以外の他の鉛酸化物は少量であれば使用には問題ない。
- ③ 金属鉛と他の金属不純物（還元性物質の混入）は少なく押さえること。
- ④ 着色元素の混入は好ましくない。
- ⑤ 炉内で飛散して炉壁を傷めるので造粒リサージ使用等の対策が必要。特に微粉が少ないことが望ましくダストを押さえるために油添加も必要。
- ⑥ 耐火物（耐火性物質）の混入は厳禁。
- ⑦ 粒度分布が安定していること。
- ⑧ ハンドリングに充分な硬度があり衛生面からも発塵し難いこと。

## 8. 硼 砂

ガラス原料としての硼砂には十水硼砂、五水硼砂さらに無水硼砂とあるが、代表的な五水硼砂について述べることにする。

原料のティンカル又はカーナイトを粉碎し、温水に溶解し、不溶分を濾過し硼砂の水溶液を得る。濃度と温度を調整し、結晶化槽で五水硼砂の結晶を生成させ、結晶を取り出す。これを低温の乾燥炉で乾燥させてクラッシャーと篩で粒度を調整し、磁選機を通して製品とする。

品質上の問題はほぼ次の4点であろう。

#### ① Fe 等の不純物の除去

原料を温水に溶解したあとの濾過工程と結晶

の析出・溶解を繰り返し純度アップと不純物の減少を図る。

② 有機物の除去

ティンカルやカーナイト鉱石から製造する場合はあまり問題とならないが、特に IMC 社の場合鹹水から製造するので、その除去は重要である。硼砂溶液に酸化剤を入れて、酸化分解して除く。

③ 粒度分布

結晶析出させた後の熟成方法と、粉碎・分級によって調整する。

④ 主成分の安定性

五水硼砂の化学式は  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  であるから、この  $5\text{H}_2\text{O}$  の結晶水が低温でも脱水を始める。実際の工程の乾燥炉ではこの結晶水が一部分解しているため、五水硼砂の  $\text{B}_2\text{O}_3$  理論値は 47.8% であるが、実際は  $\text{B}_2\text{O}_3$  48.6% となっている。即ち実際の五水硼砂は純分 101.7% となる。乾燥炉での温度、滞留時間等で管理される。

更にこの五水硼砂を小型のタンク窯で約  $900^\circ\text{C}$  で熔融してガラス化した無水硼砂をローラーでフレーク状にし、クラッシャーで粉碎、篩で整粒し、最後に磁選して無水硼砂とする。ノズルから流出した無水硼砂がローラーで圧延される写真を図 2 に示す。

9. ま と め

以上 7 種類の代表的なガラスの品質要項について述べたが、要は個々のガラス原料の製造工程からその品質評価までを理解し、何処にガラ

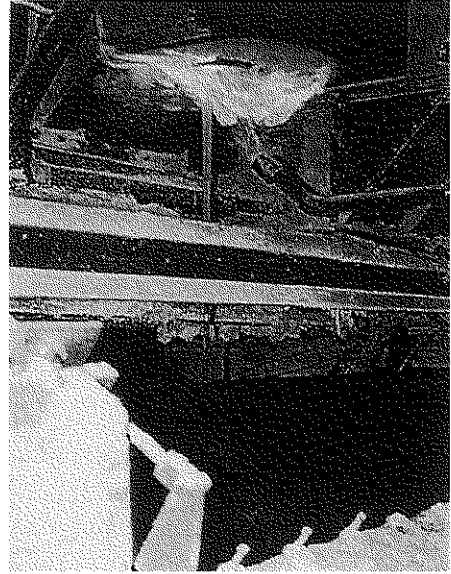


図 2 無水硼砂製造工程の一部

ス原料としての欠点が潜んでいるかを使う立場に立って見極めることである。

参考文献

- 1) セラミックス 34, No. 5, 344 (1999).
- 2) North Cape Minerals カタログ.
- 3) P. W. Harben, The Industrial Minerals Handy Book (2<sup>nd</sup> Edition), 1995.
- 4) R. Pechey, Industrial Minerals May, 1998(23~33).
- 5) Daehan Specialty Chemicals カタログ.
- 6) 資源エネルギー庁監修, 鉱業便覧 (平成 10 年度版).
- 7) T. Kendall, Industrial Minerals November 1997 (51~69).