

## 環境対応型のガラス溶融技術：特に脱泡技術について

(社)ニューガラスフォーラム 研究開発部 新溶解研究チーム

田中 千禾夫

### Glass Melting Friendly to Environment : Especially on Technological Removal of Bubbles

Chikao Tanaka

R&D Division, New Glass Forum

#### 1 はじめに： 環境対応とは

今回、「ガラスと泡」の特集の中で、製造サイド(産)の立場から環境に優しい、すなわち有害物質の発生を抑制するガラスの溶融・脱泡技術について考察する。

環境の問題は、製造における労働環境に始まり、公害問題として周辺・全地球への波及、さらにはユーザーでの加工・処理段階での水質汚染問題と多岐にわたる。

ガラス製造は大量の熱エネルギーを消費する産業であることから、エネルギー消費と大気汚染の低減の両面から環境負荷としての燃焼加熱技術を見直し、効率的な溶融加速技術の開発が望まれている。歴史的には、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、ハロゲンなどの有害物質に対して、排出物を処理する形で対応してきたが、地球温暖化の問題として主要熱源である化石燃料の燃焼に由来する排出ガスの絶対量が問題とされるに到り、CO<sub>2</sub>低減=省エネルギーが必須の課題となった。本報告

では、エネルギー負荷の軽減のための効率的なガラス溶解プロセス技術として機能分離型の溶融炉とそれを構成する要素技術について紹介する。

一方、ガラス原料にはガラス商品に要求される特性付与のため構成成分およびガラス品質を達成するための溶融助剤として、有害物質が含まれることがある。ガラスの製造現場では閉鎖系にすることで内部・周辺への有害物質の流出を抑える努力をしている。特性付与についてはガラス組成設計として他の無害成分への置換が進められており、溶融助剤についてはプロセス面から削減のための開発が進められている。本報告では、溶融助剤、特に脱泡促進剤(清澄剤)への期待効果とその機能を代替・強化する物理的な清澄プロセスを紹介する。

化石燃料の燃焼で発生するCO<sub>2</sub>は大量であり、閉鎖系での処理では対応できない。従って、発生源からの減量すなわち省エネルギーで対応しなければならない。ガラスの連続溶融炉としてのSiemensの平炉は100年以上の長い歴史を有する。それからの離脱の試みも営々と進められており、熱効率的な観点からPlumat(1)は

〒152-8850 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(株)ニューガラスフォーラム 東工大分室

TEL/FAX 03-5734-3997

E-mail: chikako-tanaka@glass.cefam.titech.ac.jp

過去の試みを多数の図表を交えて概説している。また、Barton(2)は、ガラス溶融の革新と題して、同様の観点から概説している。そこでは比較的新しい試みが溶解・清澄を一体化したシステムとして各社の技術が紹介されている。

近年、アメリカではCGR=Center for Glass ResearchやGMIC=Glass Manufacturing Industry Councilが中心となって、エネルギー庁DOEのプロジェクトとして効率的な溶解炉の開発が進められている。その特徴はガラス企業がコンソーシアムを形成し、共同でプロセス開発の先駆的な部分に取り組んでいることである。企業、技術者を取り巻く環境に彼我の差はあるが、企業を超えて学官の協力を得て、共同開発すべきテーマは多数存在するよう思える。

2. エネルギー効率的なガラス溶解への取り組み： 機能分離型のガラス溶融

従来、ガラスの溶融プロセス（溶解・清澄・均質化）は、「並行的・逐次的に進行する複雑な物理・化学的なプロセス」と考えられ、結果としての品質・効率は経験的に各種の因子と関連付け理解されてきた。近年、複雑な現象であるとしてアクセスの拒まれてきたガラス溶融に対して、溶解・清澄・均質化の各機能を分離した評価が試みられるようになり、「機能分離型のガラス溶融炉」の構想も生まれたが、各段階の終了時点において融液に求められる特性（あるべき姿）についての議論は希薄である。

ガラス製造工程全体のエネルギー効率化には溶融過程を機能分離して取り扱うと理解し易い。これはガラスの溶融工程を溶解・清澄の各部をモジュールとして分割、おのこのモジュールを独立に操作することで、循環対流による熱的な無駄を排除しようとするものである。

米DOE CGRを中心としてプロセスの共同開発の機運にあり、最近アメリカのセラミック協会誌に特集記事が掲載されており、いろいろな設備の機能試算が行われている。一例を挙げると(Beerkens(3))、バッチ予熱・粗溶解・均質化・清澄・冷却のモジュールに分割、各モジュールでの滞在時間と消費熱量を見積った場合、粗溶解完了までにエネルギーの75%、清澄モジュールに入るまでに85%を消費するとの結果を得ており、清澄=脱泡でのエネルギー消費割合を大幅に低下できるとしている。

モジュール溶融は効率的な溶解（高速溶解）と効率的な清澄（高速清澄）から成り立つとして、各要素技術が列挙されている。

機能分離の思想で溶解部分単独での効果を評価するためには、初期メルトのあるべき姿を明確に定義し、そのために必要な諸元について議論する必要がある。従来は溶解部分では未溶解の難溶成分（珪砂）をなくすことが狙いであったが、今日では後続する過程で清澄し易い(Ready for Refining)ガラス素地を供給することが条件になっている。

なお、ガラス融液中に直接通電し、発生する

表 機能分離型ガラス溶融 (Modular Glassmelting) の要素技術

(Beerkens (3))

高速溶解	高速清澄
液中燃焼	Heガスバブリング
プラズマ溶融	音波による気泡合体促進
薄層溶融	遠心力による気泡の分離
セグリゲーション抑制バッチ	真空・減圧による気泡膨張と浮上促進
多段攪拌溶融	

ジュール熱で加熱する電気溶融技術は融液の内部発熱であるため伝熱効率が高く、特に高温での追い炊き Boosting は小型炉での高温達成に有効な手段である。しかし、発電を化石燃料に依存する限り、エネルギー的な効率性を謳うのは問題転嫁であり、総合的な評価が必要ではある。なお、コールドトップの全電気溶融炉では有害な揮発物質（SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、ハロゲンなど）をパッチ層で捕集し、系外に出さないこと（閉じ込め効果）は環境面から評価される。

### 3. 清澄の原理： 溶融助剤の機能

ガラスは透明な材料であることから、製品ガラス中に残存した欠陥（異物）は目に付き、品質を阻害する。過冷却された液体であるガラスの中に存在する異物には固体、液体（異質素地～不均質）、気体（気泡）があり、特に気泡が問題にされることが多い。これらの欠点を低減させる物質として、ガラスの溶解・清澄（脱泡）の過程を促進する材料が助剤として原料に添加される。

溶融助剤に期待される機能は 1) 溶解促進、2) 脱泡促進、3) 均質性向上などである。まず、固体間の反応は遅いので固体・液体間の反応を促進するためにフラックスが導入される。反面、液体が早く生成しすぎると固体と反応することなく流れ落ち、分離、いわゆるセグリゲーションを起こす。珪砂粒子とメルトとの濡れ性が悪いと、粒子が気泡に随伴して浮上、浮遊選鉱現象を起こすこともあるので、その抑制のために硫酸塩が導入されたりする。

脱泡に関しては気泡の挙動のコントロールがカギである。脱泡（清澄）の原理には気泡を浮上させ系外に追いやり除去する方法と系内で収縮させ消滅させる方法とが考えられるが、前者が主体である。後者は表面張力により泡の内圧が急上昇する 10 μm 以下の微小泡に有効である。

気泡の浮上速度  $v$  は Stokes の式で決定される：

$$v = \frac{2}{9} r^2 g (\rho_{\text{melt}} - \rho_{\text{gas}}) / \eta$$

この式の各因子には次のような浮上速度の向上効果が期待される。

- 1) R 効果： 気泡の拡大により半径（ $r$ ）の 2 乗に比例して浮上速度上昇。
- 2) V 効果： 温度の上昇によりガラス融液の粘性（ $\eta$ ）が低下、それに逆比例で浮上速度が増加。
- 3) G 効果： 加速度（ $g$ ）の増強により重量体（融液）と軽量体（気泡）の分離が加速する。気泡は表面から離脱する。遠心分離脱泡でこの効果を利用している。
- 4) T 効果： 融液層を浅くして、浮上距離を縮小、脱泡の必要時間を短縮する。

メルト中での気泡の浮上を加速させるためには、溶存する清澄ガス成分を気泡内に流入拡散させ、膨らませる（成長させる）のが有効である。この清澄ガスの供給を清澄剤に期待するわけである。清澄剤は温度を上げたときに放出される清澄ガスによって次の 3 種類に分けて考えられる：酸素清澄（多価イオンの熱分解による清澄ガス O<sub>2</sub> の放出）、硫酸塩清澄（SO<sub>3</sub> の分解による SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> の発生）、ハロゲン類（揮発により高温でガス化）。なお、成長した気泡の浮上に伴いメルトはせん断、攪拌され均質性は向上する。逆に温度を下げると清澄ガスはガラス中に再吸収されるので、気泡の収縮が期待できる。

このように有効ではあるが有害な溶融助剤を環境に対応しつつ利用するには次の 3 方法が考えられる。

- 1) 為害性の少ない清澄剤への代替： 砒素の毒性はあまねく知れ渡っており、使用し続けるのは難しい状況にある。代替物としてはより毒性の低いアンチモン、スズ等の多価酸化物が挙げられるが、有効に作用する温度領域は物質により異なる。
- 2) 製造で有害物質を系内に閉じ込め： 労働

環境面，公害面から好ましい。コールドトップの電気溶融でバッチ層で揮発性の有害物質（ $SO_x$ ，Cl，等）がトラップされるのはその一例である。後続する加工工程で放出される可能性もあるので，水質汚染等への配慮も必要である。

3) 物理的な対応： 溶融の条件・溶融設備の改変などにより，新たな制御因子を利用して有効な清澄効果を狙うものであるが，化学的な作用を物理的な方法でアシストすることが効果的である。

#### 4. 効果的な脱泡プロセス：物理的方法との組み合わせ

清澄（脱泡）のためには，従来清澄剤を使用した上で高温の場合に必要な時間保持することが実際に行われてきた。高温での保持は省エネルギーに反するが決定的な効果を発現するので，最強の切り札となっている。温度を上げることはガラスの粘性を下げる（V効果）とガラス融液中に物理的に溶存するガスの濃度を高めるので，空隙部（気泡）中にガスを放出し気泡を成長させること（R効果）に作用する。近年，温度以外のパラメータとして雰囲気（酸化還元）が清澄ガス挙動との関係で注目されてきた。減圧下での脱泡の発想もこのコンテキストの中にあった。

実際提案なり試行されたことのある物理的な清澄促進方法について紹介する。有害であっても，製造の系内で処理可能であるならば，効果のあるものを使わない手はないので，清澄剤の働きを物理的手段でアシストするのが実際的な解であると考えられる。このような方法に対しては，構造（仕掛け）の大小，組み込みの難易，操作の複雑さなどの観点から評価されなければならない（Spinosa(4)）。

##### 1) 薄層清澄

存在する気泡が浮上して表面（系外）に到る距離の，従って脱泡時間の短縮（T効果）が狙

いである。ガラス槽を浅くすることで素地の対流も抑えられ，一方前に前進するので，すべての気泡が上方に移動することも保証される。比較的簡単な構造であるが，槽の底が高温に曝されるので，その構成材料の選択・設計が課題である。

##### 2) 遠心分離

軽量体（気泡）と重量体（融液）とを遠心力により分離促進するもので，加速度の増強を図るもの（G効果）である。ガラス融液の保持体を高温で高速回転させる必要があり，機械設備的な制約を受ける。設備の振動による刺激で，気泡を誘発する可能性もある。パイロット規模まで開発は進められているとのことである。

##### 3) 真空または減圧処理

ガラス融液上の圧力を低下させると気泡の内圧は低下し，体積はボイル・シャルルの法則に従って膨張すると共に，融液中に存在するガスが界面から放出される（脱ガス）。ある程度以上に圧力を下げると気泡の膨張（成長）はボイル・シャルルの法則からの期待値以上に膨張し，その浮上速度が上昇しガラス融液表面に到達して破泡，消滅する。気泡の膨張（R効果）による脱泡促進であるが，圧力 $P \times$ 体積 $V =$ 一定の物理法則からの逸脱には，ガラス融液中のガスが減圧となった気泡中に流入し，体積膨張を助長する効果もある。脱ガス現象は雰囲気との接点であるガラス融液表面と同様，気泡の内表面でも起る。融液中の溶存ガスを溶融助剤などによって制御することで，効果を高めることができる。なお，気泡の直径を1/10にするのに物理法則からは0.001気圧程度の「真空」が必要であるが，溶存ガスの効果で0.1~0.3気圧程度の「減圧」で事足りることが多い。

##### 4) 攪拌・バブリング

攪拌やバブリングなどの形で融液に機械的な刺激を与えることにより過飽和ガスが融液から

放出され気泡に流入することで、気泡が成長し、浮上・脱泡が促進される（R効果）。この操作によって、潜在する核から新たな気泡が生成する可能性もあり、送入するガスの種類とタイミングを考慮する必要がある。

#### 5) ヘリウム注入

拡散しやすいガス（He）を融液中に送入、溶解させる方法で、上のパブリックの一種である。溶解したガスは気泡中に拡散・流入して気泡を成長させ、浮上を促進する（R効果）。注入されたHe自体が溶存ガスとして留まるため、残存する気泡にHeが検出されることもある。古くから坩堝溶融等で確認されていた方法である。

#### 6) 音波・超音波処理

音波・超音波の作用で微小気泡を合体させ、体積膨張させて浮上促進する（R効果）。音波を融体に伝える機構の材料や構造に工夫が必要で、実験室的な規模の開発にとどまる。

#### 7) 加圧操作

ガラス融液を加圧することで、気泡を収縮させて、消滅を狙うものである。10 $\mu\text{m}$ 以下の微

小泡では表面張力の働きによって気泡の内圧は急増し、気泡内のガスのガラス融体への吸収は加速される。加圧をガラス融体のヘッドで考えると、深さ4mの効果は2気圧（大気圧+1気圧）、従って体積は半減することになる。すなわち直径2割減に相当し気泡を収縮させる効果は比較的小さい。残存する気泡の数やサイズへの要求があまり厳しくない製品に対して有効な場合もある。

### 5. 終わりに

以上、プロセス設備的な面から新しい清澄技術について説明した。ここでは機能分離炉を想定し、清澄プロセスを独立の部分として扱ったが、最終製品として高品質のガラスを効率的に得るといふ、本来の命題に立ち返ると、全体システムとしてガラス溶融を理解する必要がある。その際に留意すべき事項をガラス技術者の立場から付言したい。

数量的な目標管理から、達成度を溶解プロセスの消費熱量あるいは溶融設備の単位面積、単位容積あたりの溶解量（生産量）で評価する機会が多い。製造においては商品としての要求品質を満たしたもののみが製品として評価されるので、欠点の発生水準を下げ、歩留向上を図る

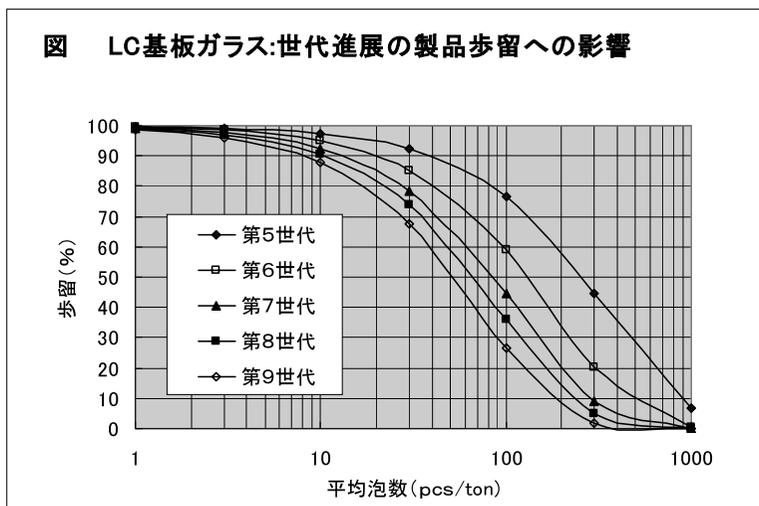


図 LC基板ガラス：世代進展の製品歩留への影響

ことが課題である。即ち、目的とする仕様を満たす製品の生産量を分母としたエネルギー消費量の低減が本質的な問題である。ここでは、製品欠点(たとえば気泡)の存在が致命的であり、歩留が大きく作用する。

一例として、LC基板ガラス中の欠点の平均密度(トン当たりの欠点数)と製品歩留の関係を図に示す。ここでは世代と共にマザーガラスのサイズ、したがって製品の単位重量が大きくなり、欠点の出現頻度への条件は厳しくなる。第6世代では泡数=100で50%の歩留が得られていたものが、第7世代では20%に低下してしまう。この変化により、製品あたりのエネルギー消費率は倍増してしまうことになる。

気泡の発生にはガラス化反応に伴う本質的なもの(Natural)と何らかの外乱によるもの(Breakdown)とがあるが、製品中の気泡はかなり離散的な存在である。製造で問題とされるようなキ口当たり1個以下の頻度で発生した気泡が、「なぜそこに」発生したかを考えると、何らかの不均質を想定しなければならない。不均質にはメルトに内在する構成成分のばらつきと外部に存在する異物とが考えられる。かかる現象の発生には条件の複合が必要な場合が多い。その場合、どれかひとつの条件を外せば、生成を回避できる。“Don'ts”(忌避条件)を増やしてしまうと、操作の自由度を失うことになるので注意が必要である。例えば火の発生に必要な三要素(燃料・酸化剤・温度)になぞらえ、気泡の発生についても必要な三要素(核・過飽和・刺激(非平衡))を想定することで、多元的な見方を持って対処することが可能になる。

気泡の挙動を考える場合、気泡内と周辺メルトの間のガスの移動がキーとなる。泡はガラスの欠点として不合格とされる最たるものなので、専らこれに注目して現象論的なアプローチがなされてきた。1980年代頃から、目に見えないメルト中の溶存ガスとの関連について系統的な研究が始まり、シミュレーションによる気泡の挙動解析で、かなり定量的な結果が得られ

るようになった。

初期メルト生成後の気泡の変成についてはかなり定量的な解析の道筋が見えてきた。初期条件(初期メルトのキャラクタリゼーション)と境界条件(ガスの拡散データ)とが与えられれば、気泡変成の過程は追尾可能となった。残された問題は、溶解度・拡散係数といったガスの移動に関するデータが未だ一般的な組成ガラス(ソーダ石灰ガラスないしはTV用ガラス)に限られていることにある。

製造マンの関心が目前の主要欠点である気泡に集中していたことに加えて、高温・高速の反応を追跡する技術が未熟であった。そのため、ガラス化反応についてはかなり古い時代に固相反応の解析がなされて以来、研究が途絶えており、初期メルトの特徴を決定するガラス化反応の中間領域については、ほとんど手付かずの状態であった。

昨年来、NEDOの先導研究として進められている気中溶解プロセスの開発プロジェクトでは、初期ガラス融体の特徴づける過程についてガラス化反応の観点からもその機構の解明に取り組んでおり、貴重なデータが供給されることが期待される。機能分離溶融の概念では、溶解と清澄の両プロセスの接点は溶融終了時点=清澄開始時点のガラス融液であり、その特性(Sein)を明らかにすること(キャラクタリゼーション)と、そのあるべき姿(Sollen)をイメージすることはきわめて重要だと認識しなければならない。

- 1) E. Plumat et al., "Neue Tendenzen im Glasschmelzofenbau", *Glastechn. Ber.*, 40 [ 11 ] 411-425 (1967)
- 2) J. L. Barton, "Innovation in Glass Melting", *Glass Technology*, 34 [ 5 ] 170-177 (1993)
- 3) R. Beerkens, "Modular Melting Part 2: Industrial Glassmelting Process Requirements", *The Glass Researcher*, 13 [ 3 ] 35-38 (2004)
- 4) E. D. Spinosa, "Modular Glassmelting", *The Glass Researcher*, 13 [ 3 ] 33-35 (2004)