

# インフライトメルティングによるガラスの溶解

東京工業大学

矢野 哲司

## In-flight melting behavior of granular raw materials

Tetsuji Yano

Tokyo Institute of Technology

### 1. はじめに

ガラス溶解に要するエネルギーの大幅な低減を達成することを目的として、従来のシーメンズ型ガラス溶解法とは基本原理の異なる「インフライトメルティング法」が日本発の新技术として研究開発が進められている。これまで、従来型の溶解法については、ガラス溶解設備／方法についてさまざまな改良や工夫が施され、エネルギーコストを大幅に低減させることに成功してきた。しかし、現在のガラス製造においては、ガラス溶解に必要なエネルギーをこれ以上大幅に削減できる余裕（のりしろ）は少なく、多くを望むことができない現状にあるとされている。更なる省エネルギー化の推進のためには、ガラスの溶解方法に関する根本的な見直しが必要であり、研究開発が進められている「インフライトメルティング法」はそのような背景のもと、シーメンズ型溶解炉とは異なる概念をベースにしている。これに関連して、本紙92号<sup>1)</sup>、96号<sup>2)</sup>において、「革新的ガラス溶融プロ

セス技術開発」としてニューガラスフォーラムの伊勢田徹氏が、「インフライト溶融によるガラス製造のための熱プラズマ発生技術」として東京工業大学の渡辺隆行先生が記事を寄せている。

現状のガラス溶解技術を用いたガラスの品質制御においては、さまざまな工夫のもと、最終的にはガラスの高温状態（メルター内）での滞在時間が重要な因子となっており、高品質ガラスほど溶解時間は長く、従って投入されるエネルギーも大きくなっている。その長時間溶融の根本的な原因のひとつが、バッチの反応／溶解段階で生じる不均質、多量の欠陥（気泡や不溶解物）の生成に起因していると考え、従来法とは異なる溶解（ガラス化）を行い、滞在時間を大幅に短縮しようというのがインフライトメルティング法の目的の一つである。キーとなるのはプラズマを主とした超高温場をガラス溶解に取り入れることであり、原料を飛翔させて短時間でガラス化反応を引き起こし、液滴を形成させ、メルター内にそれら堆積させることでガラスを得る。ガラス化に関連する化学反応の大方を気中にて済ませることで、従来法にあるガラス溶解の長時間化の要因を取り除くことを狙っている。高温場の生成に関しては既に渡辺氏の

〒152-8550 目黒区大岡山 2-12-1

TEL 03-5734-2523

FAX 03-5734-2845

E-mail: tetsuji@ceram.titech.ac.jp

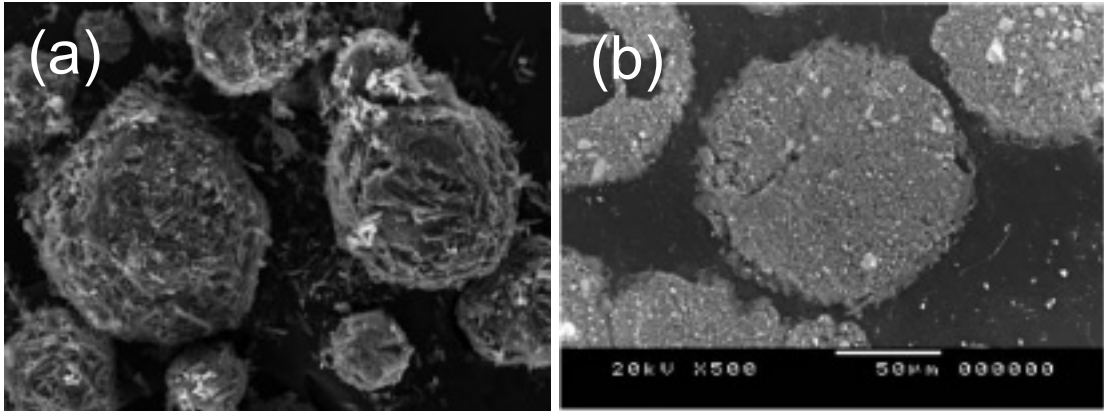


図1 ソーダ石灰ガラス用造粒原料のSEM像。(a) 外観, (b) 断面。

寄稿に記されているので、本稿では、気中におけるガラス化反応について述べる。

## 2. 原料造粒体とガラス化

気中を飛翔する過程でガラス化を容易に引き起こすために、インフライトメルティング法の原料は、スラリー状態から出発して噴霧乾燥(スプレードライ)法によって形成された造粒体を用いる。この造粒体は、ソーダ石灰ガラスであれば、ソーダ灰、石灰、ケイ砂を所定の混合比で調製したスラリーを、噴霧乾燥させて得られるもので、スラリー状態から出発することで、造粒体一つ一つがすでに所望の組成比を持つ原料混合体となっていることが大きな特徴である。図1(a)に、ソーダ石灰ガラス原料であるスプレードライ造粒体のSEM写真を示す。粒径は100 $\mu\text{m}$ 前後であり、きれいな球形状を有している。その断面をみると、構成する素原料が適度な空隙を持ちながら充填されている。ソーダ石灰ガラスにおいては、ガラスの溶解性にはケイ砂の粒度が大きく影響することが知られているが、本実験では、数 $\mu\text{m}$ から十 $\mu\text{m}$ 程度の粒径をもつケイ砂を使用している。

このように形成された造粒体の熱反応性については、図2に示す造粒体のDG-DTA曲線及びガス分析結果からわかるように、約400 $^{\circ}\text{C}$ という通常のバッチ混合物よりは100 $^{\circ}\text{C}$ ほど低い温度から反応が進行する優れた特性を有してい

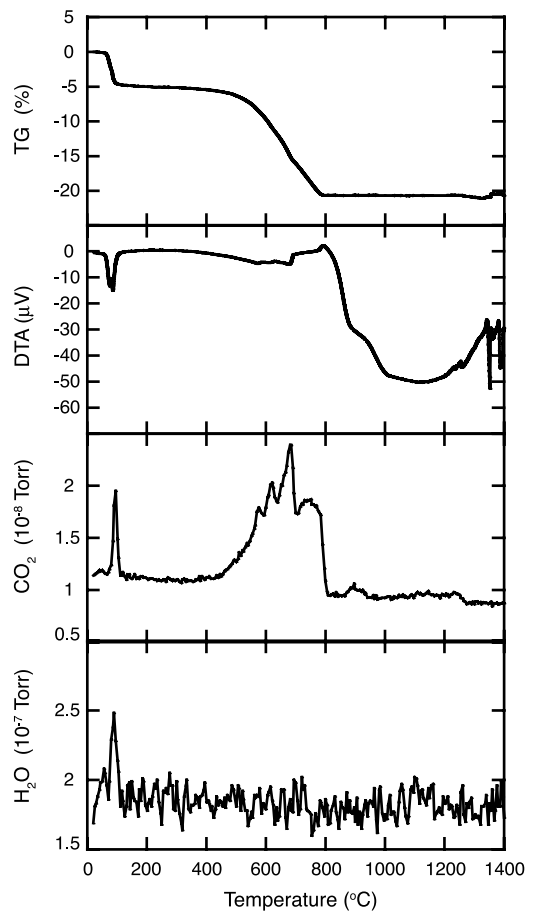


図2 ソーダ石灰ガラス用造粒原料のDG-DTAおよびCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oガスの放出挙動。

ることがわかっている。詳細についてはTsuji-muraらが報告している<sup>3)</sup>。CO<sub>2</sub>ガスの発生は

約 800℃ において既に終了し、融液の形成が速やかに進行する。これはスラリーを経ることで原料内において構成素原料が均一に混合あるいは一部反応が進行しているためと解釈されている。この速やかに行われるガラス化反応は、インフライトメルティング法の特徴である気中でのガラス化反応を促し、短い高温場飛翔時間でのガラス液滴化の進行に効果的に働く。高温場中を粒子が飛翔する過程で、粒子内にどのように周りから熱が伝わり、どのように温度が上がるのかが重要なポイントである。

大気圧プラズマスプレー法や高周波誘導プラズマを使って造粒体を飛翔させる場合について紹介する<sup>4)</sup>。用いる高温場によって、温度、飛翔時間、粒子が受ける熱量に違いが生じるためにガラス化の挙動は異なってくる。図 3(a)に

は 81 kW, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 混合ガスを 200 L/min の流速でプラズマガスとしたプラズマスプレーに、40 g/min の速度で造粒体を供給／溶解して回収した粒子の外観と断面の SEM 像を示す。また、図 3(b)には、4 MHz の高周波 20 kW で Ar+O<sub>2</sub> の混合キャリアガスにより生成した高周波プラズマで、3 g/min の供給速度で溶解して得られた粒子の外観と断面の SEM 像を示す。用いる高温場によって造粒原料の飛翔／溶解は異なり、得られるインフライト溶融ガラス粒子の性情は異なってくる。プラズマスプレー粒子の外観は凹凸のある表面状態をしており、断面にはまだ造粒体の断面に似た粒状の素原料の形態が残存している。一方、高周波プラズマを用いた溶解粒子は、滑らかな球状の形態をしており、断面においては微小な気泡が残存して

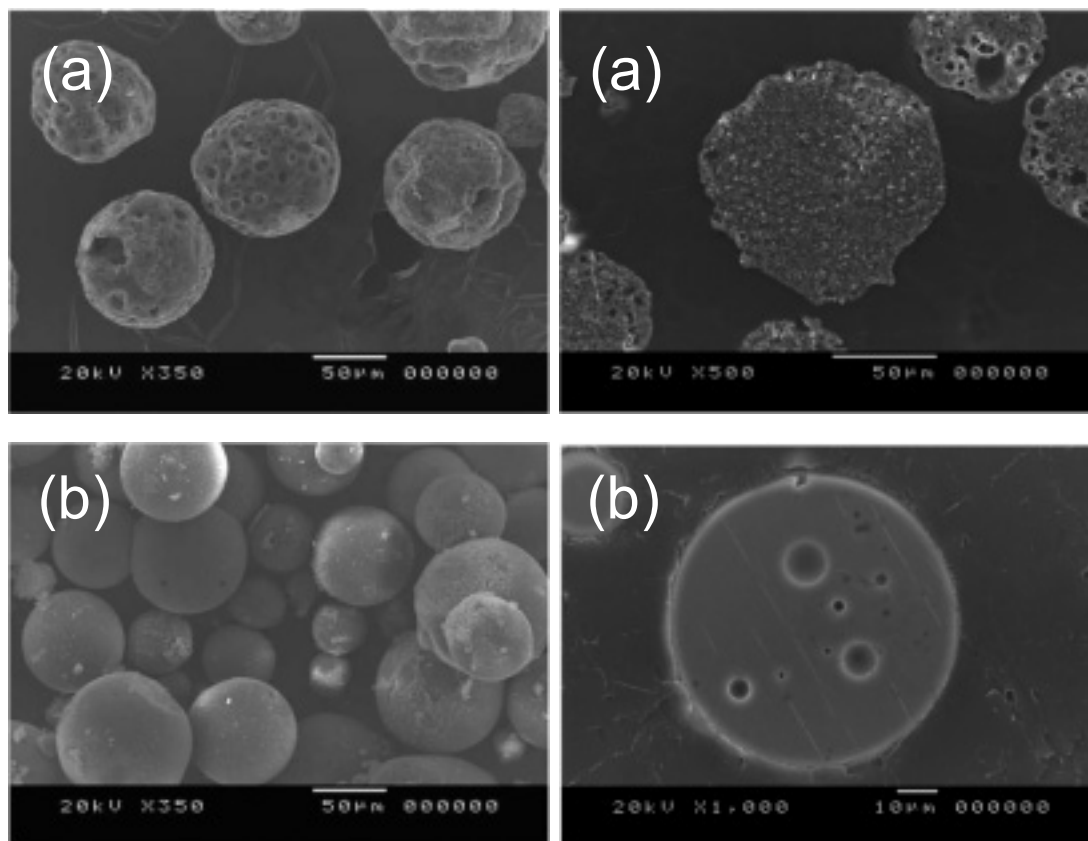


図 3 インフライトメルティング法によって溶解／回収された粒子の外観および断面 SEM 像。(a)プラズマスプレー法、(b)高周波プラズマ法。

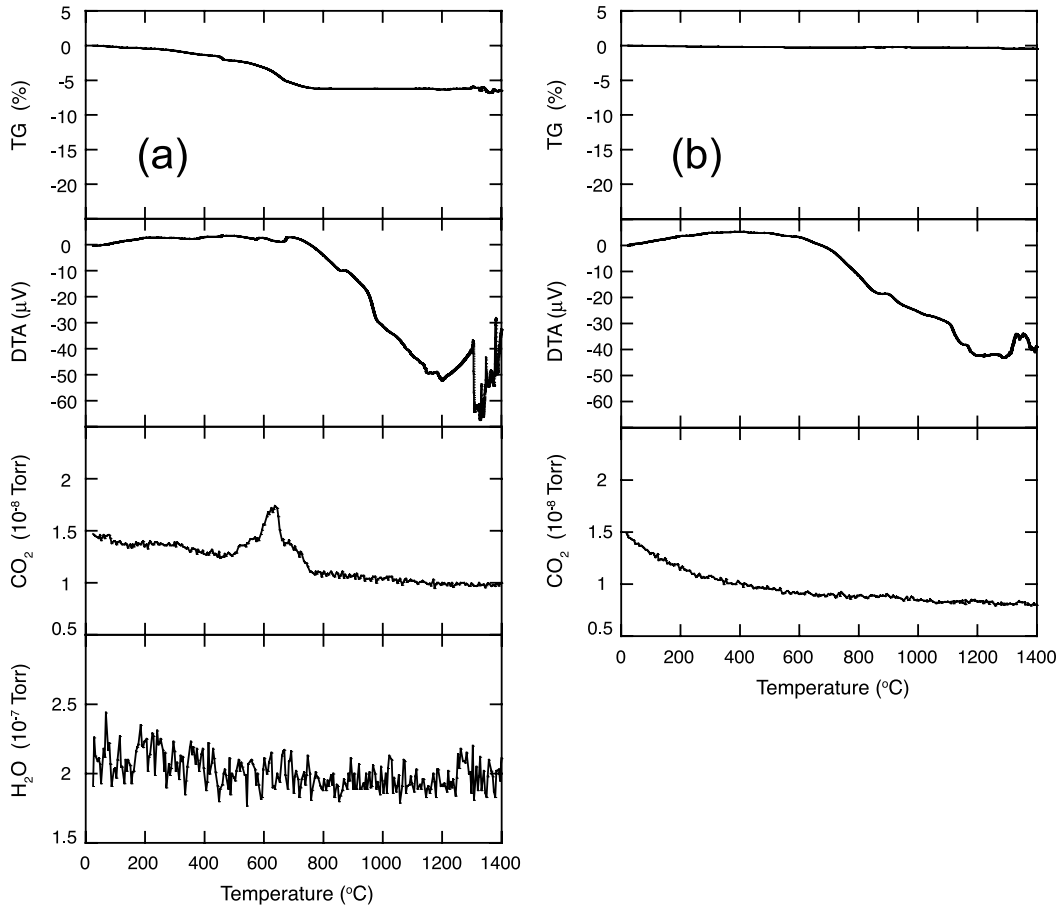


図4 インフライト溶融粒子のTG-DTAおよびガス分析結果。(a)プラズマスプレー法, (b)高周波プラズマ法。

いるものの、滑らかで様な組織を形成している。これらの粒子のガラス化の程度は、TG-DTA やガス分析結果 (図4) およびケイ砂の反応量を見積もる粉末 X 線回折測定 (図5) によって定量的に理解できる。プラズマスプレー溶解粒子では、 $\text{CO}_2$  の発生が  $600^\circ\text{C}$  付近で観測され、ケイ砂に帰属される回折線が明瞭に観測される。一方、高周波プラズマを用いた溶解粒子には  $\text{CO}_2$  発生や X 線回折線はみられないことから、原料の反応が飛翔中に充分に終了していることを示している。

粒子が高温場を飛翔している過程で、表面より熱伝達を受けることでガラス化反応が進行する。図2に示したように、造粒体からのガスの放出は  $800^\circ\text{C}$  程度で終了することから、粒子が

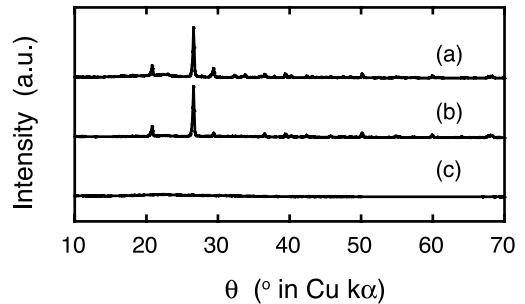


図5 造粒原料体およびインフライト溶融粒子の粉末 X 線回折図形。(a)造粒原料, (b)プラズマスプレー法, (c)高周波プラズマ法。

多数の気泡を閉じ込めてしまわないように、その間分解ガスが通り抜けて放出されるような経路が粒子内部に存在していることが重要である。プラズマは数千℃ (最高温度部では  $6000^\circ\text{C}$ —

8000 K) の高温状態にあり<sup>5)</sup>、一般にガラスの溶解に用いられている温度場に比べて著しく高い。しかし、得られたインフライト溶融ガラス粒子の詳細を調べてみると、プラズマのような極めて高い温度場の中でも、条件を選ぶことによって非常に短い飛翔時間でガラス化反応を十分に進めさせることが可能であることがわかっている。また、粒子内部に形成される温度勾配は、放出ガスを閉じ込めて風船のように中空になってしまっているものが顕著にみられないことから、懸念しなければならないほど大きなものではない。このプロセスにおいて、最も注意を払う必要のある現象の一つが粒子の異常加熱である。図6には、高周波プラズマを用いたインフライト溶融粒子のケイ砂の反応量とソーダ成分のロス(仕込み量に対する損失量の割合)

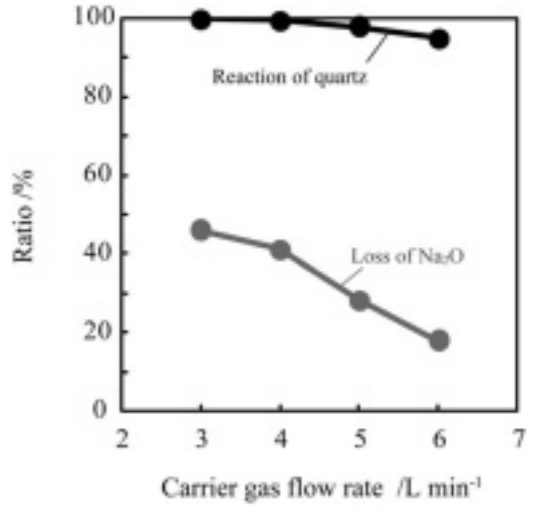


図6 高周波プラズマを用いたインフライト溶融粒子のケイ砂反応量、ソーダ成分損失量とキャリアガス流量との関係。

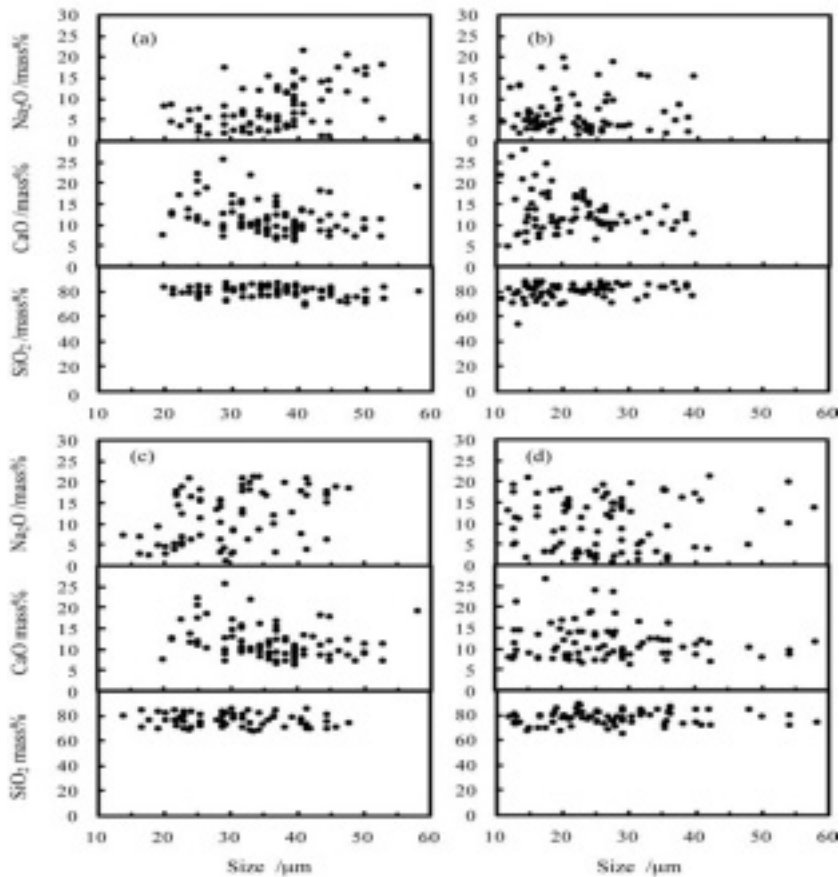


図7 高周波プラズマを用いたインフライト溶融粒子の組成(断面のEPMA)、粒径とキャリアガス流量との関係。

をキャリアガス流量に対してプロットしたものである<sup>6)</sup>。小さなキャリアガス流量は、プラズマ高温場の温度を上げるとともに、粒子の飛翔速度を低下させるため、高温場中の滞在時間を長くする。結果、ケイ砂の反応量は高まり、ほぼ全量を反応させるが、同時にソーダの損失割合を増加させる。それらはトレードオフの関係にある。ソーダ成分の損失の原因は粒子径にある。図7は、高周波プラズマを用い、種々のキャリアガス流量で作製したインフライト溶融ガラス粒の内部をEPMAによりひとつひとつ分析した結果をまとめたものである<sup>6)</sup>。分析の難しいソーダ成分の誤差によりばらつきが大きい。小さなキャリアガス流量は、径の小さな粒子内(約35 $\mu\text{m}$ 以下)のソーダ成分量を大きく減少させている。小さな粒子は、高温場より過剰な熱量を受けることでソーダ成分の揮発が促され、全体平均としてのソーダ成分の損失に影響を与えていることがわかる。どのような高温場を用いるか、高温場中の粒子がどのように飛翔して液滴化していくのかについて正確に理解することが必要である。実用化に当たっては、高温場中の粒子挙動を把握し、制御することが重要でありそれらの評価を進めている。

### 3. おわりに

インフライトメルティング法において、高温場中でのガラス原料の振る舞い／反応の進行状

態についての研究は、得られるガラス融液の性質や状態を制御するという観点から非常に重要なものとなっている。インフライトメルティング法によるガラスの形成の実証はすでに終了し、省エネルギー化とガラスの性状の理解と制御のフェーズへと進行中である。高温場中での粒子の状態や温度の計測などを明らかにする課題は山積みではあるが、これらの研究を通し、インフライトメルティング法を主題の「省エネルギーガラス溶解技術」として実現させていく必要がある。見いだされる事象は科学的／工学的視点から興味深いものであり、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知見となると期待される。

なお、本研究は、経済産業省の「革新的ガラス溶融プロセス開発」として、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて実施されたものである。

### 引用文献

1. 伊勢田徹, NEW GLASS, 24(1), p.55 (2009).
2. 渡辺隆行, NEW GLASS, 25(1), p.35 (2010).
3. T. Tujimura et al., Glass Technology, 50(6), p.305 (2009).
4. F. Funabiki et al., Proc. of XXII ICG, H 3(2007).
5. M. M. Hossain et al., WSEAS Trans. Heat Mass Transfer, 6(1), p.625 (2006).
6. F. Funabiki et al., J. Am. Ceram. Soc., 91 (12), p.3908 (2009).