

UDC : 666.1.03

9. 革新的省エネルギーガラス溶解技術 Innovative Energy-Saving Glass Melting Technology

酒本 修*
Osamu Sakamoto

NEDOの先導研究プロジェクトとして、ガラス溶融過程の消費エネルギーを大幅に削減できる可能性がある新しいガラス溶融技術を開発している。この技術は、原料段階で略目標組成になるように造粒された顆粒原料を、酸素燃焼バーナー及びプラズマによって発生させた超高温場に直接投入することによって個々の顆粒を瞬時に溶融してガラス液滴にする「空中溶解 (In-Flight Melting) 法」という方法である。この方法では、超高温場を通過する1秒以下の短時間でガラス溶融するので、溶融時間と溶融炉サイズを劇的に小さくすることができ、その結果、大幅な省エネルギーが期待できる。

白金るつぼを使った電気炉での溶解実験によって、スプレードライで原料を造粒するとソーダライムガラスのガラス化反応開始温度を200℃近くも低下できることを明らかにした。また、ソーダライムガラス及び無アルカリ硼珪酸ガラスの造粒原料を酸素燃焼、多相アークプラズマ及びRF (高周波) プラズマで空中加熱して捕集した粒子を詳細に調べた結果、酸素燃焼、多相アークプラズマ、RFプラズマの順で加熱中の粒子の最高到達温度が高くなり、高温になるほどガラス化反応が進行して、内部に泡をほとんど残さずに、組成分布もほぼ均一なガラス液滴を作ることができることを明らかにした。無アルカリ硼珪酸ガラスはソーダライムガラスに比べてガラス化には高温が必要で、空中加熱溶融する時に、ガラス化反応率と揮散しやすいホウ酸成分残量率とが共に原料供給速度によって大きく影響を受け、両者がトレードオフになることを明らかにした。

空中溶解と清澄プロセスとを組み合わせた新たな数値シミュレーションモデルを開発し、100t/d規模を想定したガラス溶解槽において溶融に必要なエネルギーは、清澄槽や酸素製造、原料粉碎等に必要の付帯的エネルギーを加えても、現在の我が国のガラス産業平均の溶解エネルギーの2142kcal/kg-glass (Appendix参照) の半分程度の値である1267kcal/kg-glassと試算した。

We are developing an innovative glass melting technology under the financial support by NEDO, which could reduce the melting energy dramatically. This technology is to put the granulated raw materials into the very high temperature area produced by means of oxygen combustion burner and/or plasma, then to change the granulated materials to glass at once. We call this technology as In-Flight Melting because raw materials react into glass during flying. Since the melting is completed within a very short time, the melting energy could be reduced dramatically.

We have found that vitrification reaction of soda-lime glass could be able to start at a

*中央研究所 調査役 (E-mail osamu-sakamoto@agc.co.jp)
Deputy General Manager, Research Center

temperature of 200°C lower for granulated raw material made by spray dry method than a conventionally mixed batch.

We also found that the vitrification degree increases as reached temperature during flying increase for both soda-lime glass and non-alkali borosilicate glass. As a result, glass particles with almost homogeneous in composition and with few bubble could be obtained. It is also confirmed that much higher temperature is necessary to vitrify non-alkali borosilicate glass than soda-lime glass.

The enhancement of the vitrification degree for the reduction of B₂O₃ vaporization, which is strongly affected by the feed rate of raw materials, is in the relation of the trade-off.

According to the newly developed numerical simulation model, the required glass melting energy for In-Flight Melting is expected to be 1267kcal/kg-glass for pull rate of 100t/d, which is nearly half of average melting energy for almost all kinds of glass productions in Japan.

1. 背景・はじめに

ガラス産業はエネルギー多消費型産業であり、ガラス製造における消費エネルギーの70%以上がガラス溶融過程で消費されている。したがって、ガラス産業における省エネルギーのためにはガラス溶融工程のエネルギー削減が最も効果的である。この溶融過程の消費エネルギーを半減以下にできる可能性がある画期的な技術開発を、NEDOの先導研究プロジェクト「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」として実施し、更にその成果を踏まえて新たに「革新的ガラス溶融プロセス技術開発」プロジェクトが2008年にスタートした。AGC旭硝子もそれに参画している。本稿では、開発中の新技術を紹介する。

1.1 従来のガラス溶融技術

現在の連続生産されるガラス製品のほとんどは、1856年にドイツのシーメンス (Friedrich Siemens) が発明した連続溶融炉を原型とするタイプの炉で溶融製造されている。通常、「平窯」と呼ばれているこのタイプの炉では、長方形の炉の片側から、混合された粉体原料を溶融されたガラス融液の上に押し込むように投入し、側壁からのバーナー火炎の輻射によって原料を加熱し溶融する。溶融されたガラス融液はバーナー火炎で更に加熱され、炉内を対流し、その間にガラス化反応によって発生したガスを放散し、また原料による反応速度の違いから生じた融液の不均質を拡散過程で解消させる。しかしながら、原料粉体への熱伝達効率が悪く、さらに、ガラス融液の粘性が高いために拡散均質化に時間がかかる。そのために溶融槽内での高温滞在時間を長くせざるを得ず、ガラス溶融には多量のエネルギーが必要になっている。シーメンスの発明以降、その後の改良により、現在のガラス溶融炉のエネルギー効率は30%台に達しているが、さらなる効率向上のためには、原料への熱伝達過程と均質化過程を抜本的に見

直す必要がある。

これまでも、溶融・均質化の効率向上を目指した研究がなされてきている。代表的なものとしては、ガラス融液中で燃料を燃焼させるSCM炉⁽¹⁾、燃焼炎中に原料を投入するAGM炉⁽²⁾、直流プラズマで高温溶融するプラズマ溶融炉⁽³⁾、などがあるがそれぞれに課題があり、いずれも未だ実用段階には至っていない。

1.2 革新技术の目的・特徴

NEDOのプロジェクトとして開発中のガラス溶融方法は、従来のガラス溶融の方法とは全く異なり、原料段階で略目標組成になるように造粒された顆粒原料を、酸素燃焼バーナー及びプラズマによって発生させた超高温場に直接投入することによって個々の顆粒を瞬時に溶融してガラス液滴にすることを目指しており、原料を超高温場に投入して飛翔中に溶融させることから「気中溶解 (In-Flight Melting) 法」と名付けている (Fig.1)。原料を高温雰囲気投入する点では前述のAGM炉に似ているが、造粒された顆粒原料を使い、融液面に着地する時点でほぼ均質なガラス液滴にする点が異なる。この溶融プロセスは、小規模なるつば実験では極めて短時間で脱泡・均質化できることにヒントを得て発想した⁽⁴⁾も

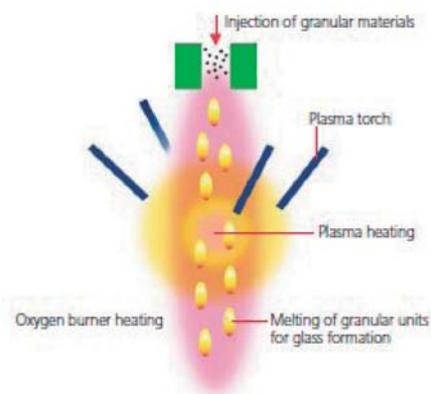


Fig. 1 Schematic illustration of in-flight melting.

ので、原料の顆粒化と飛翔中のガラス化反応進行具合がキーポイントとなる。顆粒原料はスプレードライなどの方法で造粒して作成し、酸素燃焼炎と熱プラズマとの複合熱源で作り出す超高温場に造粒原料を吹き込むことによって加熱溶融する。超高温場を通過する1秒以下の短時間でガラス溶融するので、溶融時間と溶融炉サイズを劇的に小さくすることができる。気中溶解では、顆粒原料一粒一粒に直接熱を与え、その単位で均質なガラス融液を作るため、従来のガラス溶融方法での熱効率の悪い原因を解消することができ、而して、大幅なエネルギー効率の向上が期待でき、従来のシーメンス型連続溶融炉では数日かかっていたガラス溶融の時間を数時間に短縮できる可能性がある。さらに、溶融炉の小型化によって、建設資材の削減やジョブチェンジの短縮による稼働率向上と廃棄ガラスの削減も期待できる。

2. 技術開発の現状

2.1 ガラス原料の昇温過程

気中溶解過程で気泡を含まないガラス液滴を得る

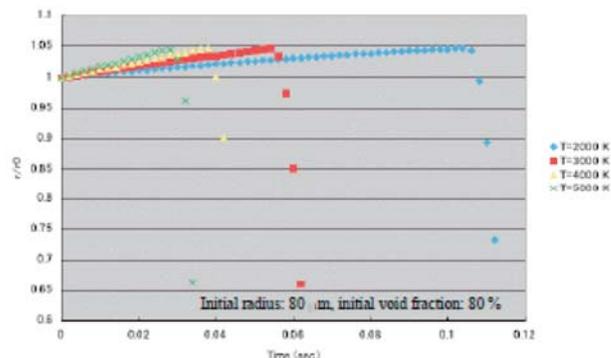


Fig. 2 Changes of particle radius for various heating temperature.

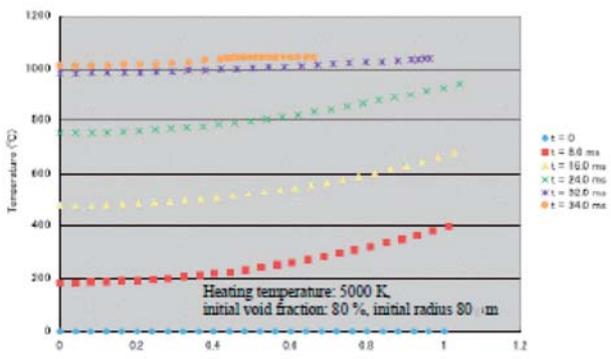


Fig. 3 Temperature distribution in particle.

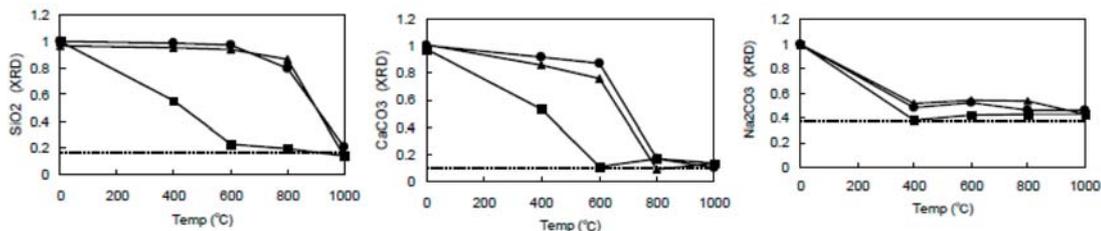


Fig. 4 Change of crystal phases during heating up for the raw materials of soda-lime glass.

ためには、高温加熱領域を通過する短時間の間に原料の中心部まで温度が十分に上がってガラス化反応が進行し、かつ、反応時に発生するガスがガラス液滴系外に放出されて、ガラス液滴内部に気泡が残らないようにする必要がある。由川らは多孔体顆粒状原料の昇温過程を理論的に明らかにした⁽⁵⁾。多孔質体である顆粒原料は、加熱されることによる熱膨張によって最初わずかに膨張するが反応進行によってガラス融液ができると空隙が埋められて一気に収縮する (Fig.2)。溶融が終了して空隙のないガラス液滴になるまでの時間は、顆粒原料の大きさ、空隙率、加熱温度によって異なるが、気中溶解プロセスで想定している100ミクロン程度の原料粒子条件では、0.1秒程度以内で溶融可能であると考えられた。また、Fig.3に示すように、昇温過程中的顆粒粒子内の温度分布が小さいことが予想された。これは、表面の昇温が先行してガラスの膜ができ、反応に伴って発生するCO₂などのガスが中心部に閉じ込められてしまっ気泡だらけの融液体になる、という現象が起きにくいことを示している。

この考察によって、適度な空隙率と径の顆粒粒子を十分に高温な場に投入すれば、気中を飛翔する0.1秒程度以内というわずかな時間の中でガラス反応とガス放出に必要な高温に到達し、気泡を残さないガラス液滴にすることができる可能性が明らかになった。

2.2 気中溶解によるガラス化

短時間の気中加熱中に反応を進行させるためには反応性を高める必要があり、造粒はそのための有効な手段の一つである。辻村らは、白金るつぼを使った電気炉での溶解実験によってソーダライムガラス造粒原料の昇温過程でのガラス化反応の進行の様子を調べ、スプレードライで作成したガラスの造粒原料では造粒しない原料に比べて、ガラス化反応開始温度が200℃近くも低下することを明らかにした⁽⁶⁾ (Fig.4)。Yaoらは、ソーダライムガラス及び無アルカリ硼珪酸ガラスの造粒原料を酸素燃焼、多相アークプラズマ及びRF (高周波) プラズマで気中加熱し、捕集した粒子を詳細に調べた⁽⁷⁾。この実験では、これらの加熱源を粒子が通過する時間はたかだか数十msと推定している。ソーダライム、無アルカリ硼珪酸ガラス共に、酸素燃焼、多相アークプラズマ、RFプラズマの順で生成した粒子のち密さが増していることがわかる (Fig.5)。X線回折でガ

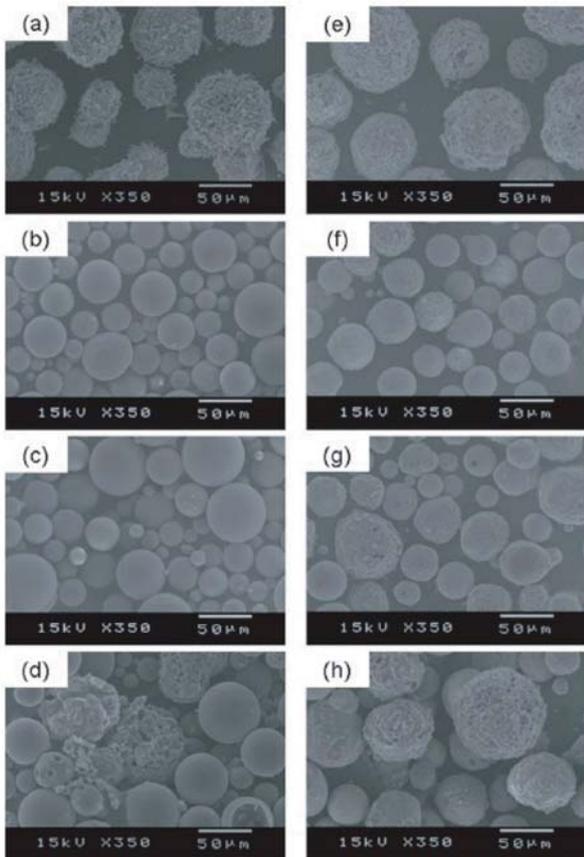


Fig. 5 SEM images of soda-lime glass powders.

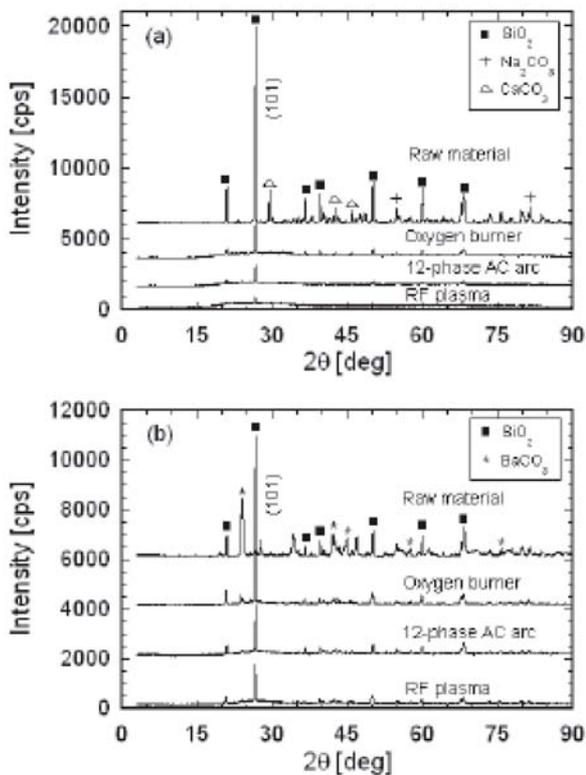


Fig. 6 XRD patterns of raw material and glass powders.

ラス化反応の程度を調べた結果、上記の順でガラス化反応が進行しており、従って結晶の残存量が少なく、更にガラス相起因のハローパターンが強くなっ

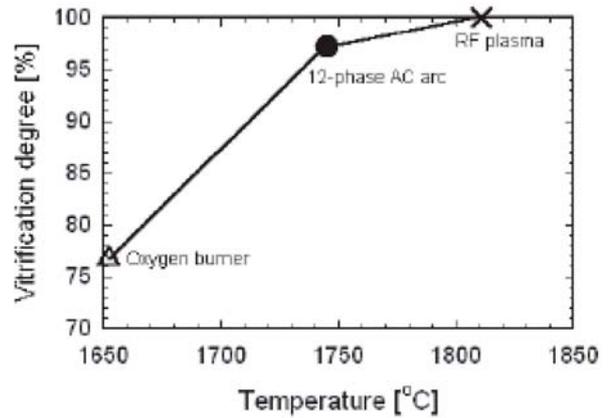


Fig. 7 Particle temperatures achieved for different heating sources.

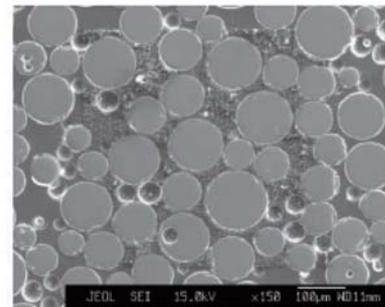
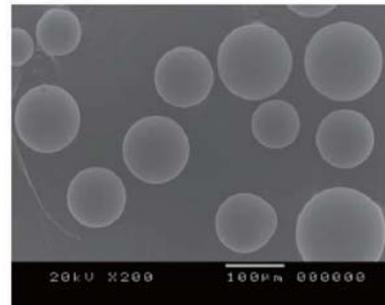


Fig. 8 SEM images for section of in-flight melted soda-lime glass powders.

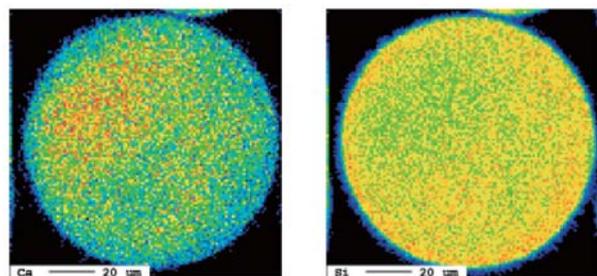


Fig. 9 Distribution of Ca and Si in a section of in-flight melted glass powder.

ていることがわかる (Fig.6)。また、造粒原料に添加した酸化鉄の $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ の比から推定した加熱中の粒子の最高到達温度は、上記の順で高くなっており (Fig.7)、極めて短時間であってもRFプラズマのような超高温場を通過することによって造粒体をほぼ完全にち密なガラスにすることが可能であることがわかった。Fig.8、Fig.9に、酸素バー

ナーと多相アークプラズマとの複合加熱で気中溶解したソーダ石灰ガラス粒子内部のSEM（走査電子顕微鏡）像及びEPMA（X線マイクロアナライザ）による組成分布を示す⁽⁸⁾。図から明らかなように、気中溶解で内部に泡をほとんど残さずに、組成分布もほぼ均一なガラス液滴を作ることができることがわかる。

以上のように、顆粒原料を超高温場で気中加熱することによって、ち密なガラス粒子を作成できることが実験的に確認された。

2.3 高付加価値ガラスへの応用展開

化学的、熱的に安定性が高い硼珪酸ガラスも広く実用化されている重要なガラスであるが、硼珪酸ガラスは一般的にソーダ石灰ガラスよりも溶融に高温を必要とし、また、主成分である硼酸の揮散が激しいために均質なガラスを大量に製造することが難しい。特に液晶などのディスプレイに必須な無アルカリ硼珪酸ガラスは、量産されているガラスの中では最も製造が難しいガラスの一つであり、気中溶解が適用できると、エネルギー削減に加えて生産性向上に大いに寄与できると考えられる。そこで、無アルカリ硼珪酸ガラスの気中溶解実験も実施している。Fig.5及びFig.6に示したように、無アルカリ硼珪酸ガラスも気中溶解可能だがソーダ石灰ガラスに比べてガラス化しにくいことがわかる。Yaoらは、無アルカリ硼珪酸ガラスを気中プラズマ加熱溶融する時に、ガラス化反応率と揮散しやすいホウ酸成分

残量率とが共に原料供給速度によって大きく影響を受け、また、ガラス化反応率と硼酸成分残存率とがトレードオフになることを明らかにした⁽⁹⁾（Fig.10）。しかしながら、原料の造粒方法や投入方法を工夫することによって、ガラス化率とホウ酸残存量の両者を同時に高められる可能性が見出されつつあり、今後の研究開発の進展が期待される。

2.4 省エネ達成見込み

気中溶解によって短時間で均質なガラスを得る見通しを得た。実炉サイズでの現象予測とエネルギー効率予測のために、本プロジェクトの中で、気中溶解と清澄プロセスとを組み合わせた新たな数値シミュレーションモデルを構築しており、プラズマと酸素燃焼とを組み合わせたハイブリッド燃焼による100t/d規模を想定したガラス溶解槽において溶融に必要なエネルギーは、清澄槽や酸素製造、原料粉砕に必要な付帯的エネルギーも含めて、1267kcal/kg-glassと試算した⁽⁸⁾。これは、現在の我が国のガラス産業平均の溶解エネルギーの2142kcal/kg-g（Appendix参照）の半分程度の値である。更に製造規模が大きくなること、品質向上によって歩留まりが改善されることなどを見込むと、省エネルギー効果は一層大きなものになると期待される。

3. 今後の課題とプロジェクトへの取り組み

2005年から2007年度までにNEDOの先導研究プロジェクト「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」として取り組んできた研究成果を紹介した。その基礎検討の結果、気中溶解の技術的可能性とそれによる省エネルギー効果が明らかになってきた。今後、実用プロセスとして完成させるために、工業規模での原料造粒技術、気中溶解設備及び操業技術、高効率カレット加熱・投入技術及び高速攪拌技術などの開発が必要であり、その開発を目標とした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」を2008年から2012年の5ヵ年計画としてスタートさせた。このプロジェクトには、先導研究と同様、AGC旭硝子、東洋ガラス、東京工業大学、物質材料機構及びニューガラスフォーラムが参画している。

4. おわりに

現在の板ガラス量産製造技術は、約150年前のドイツ・シーメンスによる連続溶融炉の発明、約50年前のイギリス・ピルキントン兄弟によるフロート板ガラス成形法の発明、の2大発明によってその礎が築かれている。ここに紹介した気中溶解技術は純国産技術であり、長いガラス製造の歴史の中で初めて日本の技術が生産技術の革命を起こす可能性を秘めている。ガラス材料は将来にわたっても人類にとつ

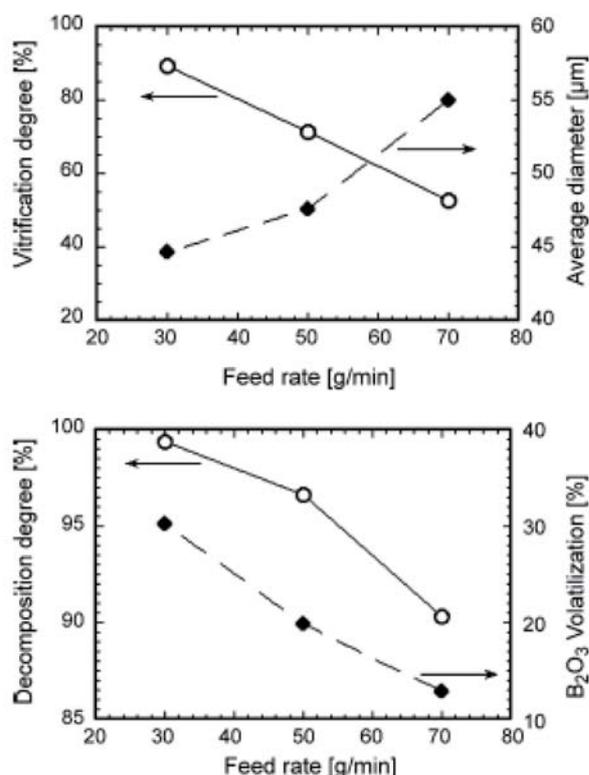


Fig. 10 Effect of feed rate on the vitrification degree and the volatilization of B₂O₃ for in-flight melted borosilicate glass powder.

て必須な材料であることは変わらず、ガラス産業を持続可能とするためには地球環境にやさしい製造技術に革新し続けていく必要があり、気中溶解技術はそのためのキープロセスになると期待している。また、本技術は、省エネルギー技術として開発を開始しているが、全く新規なプロセスであるため、従来の方法では製造困難な組成や品質のガラス製造が可能になる可能性もあり、産官学協働での基礎科学的なアプローチや解析技術の開発の進展が大いに期待される。

(Appendix)

日本国内の全ガラス産業平均の消費エネルギーの試算

- ・全ガラス産業のガラス溶融量：622万ton（ガラス産業連合会環境広報部会資料、2003年実績値）
- ・全ガラス産業消費エネルギー：192万kℓ（原油換算）
（ガラス産業技術戦略2005及び窯業建材統計から2003年を推定）
- ・溶融工程の消費エネルギー＝全ガラス産業消費エネルギーの70%＝192×0.7＝134万kℓ
（GMIC資料”Glass Melting Technology: A Technical and Economic Assessment”, Oct. 2004）

以上より、全ガラス産業平均の溶融工程での平均消費エネルギー（歩留り100%時）は、

$$134\text{万k}\ell \div 622\text{万ton-glass} = 215\ell / \text{ton-glass}, 215\ell / \text{ton-glass} \times 9962\text{ kcal}/\ell \div 1000\text{kg}/\text{ton} = 2,142\text{ kcal}/\text{kg-glass}$$

—参考文献—

- (1) D Rue, W Kunc, G Aronchik, CERAMIC ENGINEERING AND SCIENCE PROCEEDINGS, 125, (2008) またはD Rue, Am. Ceram. Soc. Bul, 83 (10), 18 (2004).
- (2) R. TIWARY, D. STICKLER, J. WOODROFFE J. Am. Ceram. Soc., 71 (9), 748 (1988).
- (3) High Intensity Plasma Glass Melter Project Final DOE Report, (2006).
- (4) 伊勢田 徹, New Glass, 20 (4), 40 (2005).
- (5) 由川 格、佐藤 勲、斉藤卓志、川口達也、第43回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2006-5).
- (6) 辻村知之、酒本修、田中千禾夫、第47回ガラスおよびフォトリソ材料討論会予稿集（日本セラミックス協会ガラス部会）2006年11月21～22日（東京理科大）。
- (7) Y.Yao, T.Watanabe, T.Yano, T.Iseda, O.Sakamoto, M.Iwamoto and S.Inoue, Sci. technol. Adv. Mater. 9 (2), 025013 (2008).
- (8) NEDO, 平成17～19年度成果報告書「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」、(2008).
- (9) Y.Yao, K.Yatsuda, T.Watanabe, F.Funabiki, T.Yano, Chem. Eng. J., 144 (2), 317 (2008).