

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ソーダライムガラス原料のブリケット化による粗溶融の高速化と溶融プロセスに及ぼす影響
Title(English)	Briquetting of soda-lime-glass raw materials for fast rough melting and its effect on glass melting furnace
著者(和文)	土井洋二
Author(English)	Doi Yoji
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10945号, 授与年月日:2018年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:矢野 哲司,須佐 匡裕,松下 伸広,林 幸,武田 博明,西山 宣正
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10945号, Conferred date:2018/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 30 年度 学位論文

ソーダライムガラス原料のブリケット化による  
粗溶融の高速化と溶融プロセスに及ぼす影響

東京工業大学 大学院  
理工学研究科 材料工学専攻

土井 洋二



# 目次

<b>第1章 緒言</b>	<b>5</b>
1.1. 研究の背景	5
1.2. ガラス溶解窯における原料溶解過程	6
1.3. ガラス溶解窯のエネギーバランス	8
1.4. ガラス溶解窯のエネギー消費量	9
1.5. ガラス原料の造粒化	10
1.5.1. 転動造粒	10
1.5.2. ブリケット	12
1.6. 既往の研究	13
1.6.1. 造粒原料の熱的挙動	13
1.6.2. 造粒原料の動的挙動	15
1.6.3. 造粒原料がガラス化反応に与える影響	16
1.7. 本研究の目的	18
1.8. 本研究の概要	19
1.9. 図	20
引用文献	30
<b>第2章 ガラス原料のブリケット化が伝熱現象に与える影響</b>	<b>33</b>
2.1. 序	33
2.2. 理論	34
2.2.1. ガラス原料山のコンパクト化が昇温速度に与える影響	34
2.2.2. ガラス原料の造粒化が原料山内部の伝熱に与える影響	34
2.2.3. 造粒原料同士の接触熱抵抗	35
2.3. 実験方法	36
2.3.1. 調合	36
2.3.2. レーザーフラッシュ法を用いたブリケット内部の熱拡散率測定	37
2.3.3. 原料山内部の熱拡散率測定	38
2.4. 結果	39
2.4.1. 実験セットアップの測定精度の確認	39
2.4.2. 原料山内部の昇温プロファイル	39
2.4.3. 原料山深さ方向の有効熱拡散率の算出	40
2.5. 考察	41
2.5.1. 熱拡散率プロファイルと溶解落ち温度の関係	41

2.5.2.	ガラス化反応ルートの変化が有効熱拡散率に与える影響	42
2.5.3.	ブリケット化が原料山内部の伝熱現象に与える影響の定性的な解釈	43
2.5.4.	ブリケット化が原料山内部の伝熱現象に与える影響	43
2.5.5.	各原料形態の単位面積あたり溶解可能量の試算	45
2.5.6.	既往の研究に対する本研究の位置づけ	47
2.6.	まとめ	48
2.7.	図	49
	引用文献	65

### 第3章 ガラス原料の溶融過程の粘性遷移 67

3.1.	序	67
3.2.	理論	68
3.2.1.	ガラス原料が溶融ガラスになるまでの遷移過程	68
3.2.2.	ガラス原料の粘性モデル	68
3.3.	実験方法	69
3.3.1.	調合	69
3.3.2.	珪砂溶解量の定量評価	70
3.3.3.	ガラス原料の体積膨張	70
3.3.4.	昇温過程のガラス原料の粘性測定	70
3.4.	結果	71
3.4.1.	未融珪砂の重量分率	71
3.4.2.	各温度における融液内部の気相の体積分率	72
3.4.3.	剪断流速度と粘性の関係（ニュートン流体性の評価）	72
3.4.4.	昇温過程のガラス原料の粘性遷移	73
3.5.	考察	74
3.5.1.	溶解過程の粘性遷移のモデル化	74
3.5.2.	原料の粘性遷移が原料山の溶解速度に与える影響	76
3.5.3.	回帰モデルを利用した珪砂の溶解速度評価への展開	77
3.6.	まとめ	78
3.7.	図	79
	引用文献	89

<b>第4章 ガラス原料のブリケット化がガラス化反応に与える影響</b>	<b>91</b>
4.1. 序	91
4.2. 実験方法	92
4.2.1. 調合	92
4.2.2. 高温 X 線回折測定	92
4.3. 結果	93
4.3.1. ガラス原料用の珪砂の高温 X 線回折測定と解析	93
4.3.2. 各ガラス原料の高温 X 線回折測定とガラス化反応ルートの解析	94
4.3.3. 高温 X 線回折によるガラス原料中の珪砂の結晶状態の解析	96
4.4. 考察	97
4.4.1. ブリケット化によってガラス化反応が促進される要因の解釈	97
4.4.2. ガラス化反応速度が液相組成の均質性に与える影響の解析	97
4.4.3. 粗粒粉体原料の固相反応が粘性に与える影響	100
4.5. まとめ	101
APPENDIX：熱分析による顕熱および反応熱量の解析	119
i. DSC による Fine-BQT の反応熱量解析	119
ii. 各原料形態の反応熱の導出	120
引用文献	124
<b>第5章 ガラス原料のブリケット化が溶解窯に与える影響</b>	<b>125</b>
5.1. 序	125
5.2. 実験方法	126
5.2.1. 熱対流シミュレーション	126
5.2.2. 時間傾斜炉を用いた原料山の溶解試験	127
5.3. 結果	128
5.3.1. 熱対流シミュレーションに導入する原料物性データの導出	128
5.3.2. 熱対流シミュレーションの結果	130
5.4. 考察	131
5.4.1. 熱伝導率データの妥当性の検証	131
5.4.2. ブリケット化が溶解炉の生産効率に与える影響	131
5.5. まとめ	133
5.6. 図	134
引用文献	141

<b>第 6 章 総括</b>	<b>143</b>
6.1. 本研究の総括	143
6.2. 今後の展望と課題	145
<b>謝辞</b>	<b>149</b>

# 第1章 緒言

## 1.1. 研究の背景

連続式のガラス製造ライン1基における1日当たりガラスの生産量は、容器ガラスでは100~数100t、板ガラスでは数100~1000tに及ぶ。日々、膨大なガラス製品を生み出すガラス産業では、世界の産業全体の約1%に相当するエネルギーを消費している。その中でも、ガラスの製造工程の始まりであるガラス溶解工程では、ガラス製造工程全体の約75%のエネルギーを消費する。Beerrensらがまとめた報告[1]によれば、容器ガラスの溶解炉で消費されるエネルギーは1tあたりに4.3 GJ、板ガラスでは6.5 GJである。ガラス原料1tの昇温に必要なエネルギーは1.8-2.5 GJであることを勘案すると、エネルギー効率30-50%の製造工程である。持続可能な産業構造を維持するために、ガラス溶解工程の省エネルギー化、生産効率の改善は急務である。

ガラス溶解プロセスを非効率にする要因の一つが、“ガラス原料の溶解工程”にある。ガラス粉体原料の熱伝導率は0.2-0.3 [W/(mK)]と低い。上部に燃焼バーナーを熱源に有する溶解窯(Figure 1.1)では、原料山への加熱を補うために、清澄プロセスで高温に加熱された熔融ガラスの一部を、ガラス原料山の下部で熱源として用い、再び清澄プロセスを経るよう循環させている(Figure 1.2)。熔融ガラスの循環流を利用するためには、ガラス溶解窯は1日当たりの生産量に対して数倍の素地容量を保持する設計にする必要があり、熔融炉の大型化・ガラス製造の非効率化につながっている。既存窯における“原料溶解量”と“窯サイズ”のジレンマを緩和するためには、原料山の溶解速度を上げることが技術課題の一つである。

熔融炉におけるガラス原料の溶解速度論は、ガラス原料山をマクロな視点で捉える必要がある。具体的には、ガラス原料山が昇温する過程の“熱的挙動”、ガラス原料山が熔融して後部循環流に巻き込まれる過程の“動的挙動”に関する速度論である。ガラス原料山のマクロな挙動が、熔融窯の温度場と素地流れを変化させて、生産性に影響を与える。また、ガラス原料のミクロな現象であるガラス化反応を解析することは、原料山のマクロな挙動の現象を解明して、さらに生産性を高めるガラス原料の設計へとつながる。

ガラス原料の溶解速度を高める方法の一つに、ガラス原料の“ブリケット化”が挙げられる。ブリケットは、ポケットが刻まれた回転ロールで粉体原料を圧縮した造粒体の総称であり、鉄鋼業界やリサイクル業界で数100t/d規模の生産プロセスが確立されている。現在では生産ラインで活用されていないが、ガラス原料のブリケットは1930年代に活用されていた記録が残っている[2-3]。既往の研究[2-3]によれば、粉体原料に対するブリケット原料のメリットは、1) 原料粒子同士の接触面積が増加しに由来するガラス化反応の促進および2) 熱伝導率



の改善、3)珪砂溶解の促進が挙げられている。しかしながら、ガラス原料のブリケット化による溶解性改善効果を、熱的・動的挙動の観点から基礎的に解析した研究例は少ない。ブリケット原料のサイズや原料粒度が溶解挙動に与える影響を解析し、ガラス溶解炉の生産性に与える影響を試算することが求められている。

## 1.2. ガラス溶解窯における原料溶解過程

ソーダ石灰ガラス原料は、珪砂・長石・アルカリ金属炭酸塩およびアルカリ土類金属炭酸塩・酸化鉄・芒硝といった無機化合物を主成分として構成されている。溶解炉の片端から投入されたガラス原料は、上部燃焼バーナーと下部を対流する熔融ガラスによって加熱される。500°C付近に到達すると、炭酸塩の分解を伴う固体粒子間のガラス化反応が始まる。ガラス化反応によって生成した低融点のシリケートは、融液へと転移し、さらにガラス化反応を促進する。すべての炭酸塩の分解反応は、1000°C付近で完了する。ガラス化反応を伴って生成した多量のシリケートメルトによって、ガラス原料は未融珪砂・泡を多く含んだ状態でガラス融液へと転移する。この一連の過程をガラス原料の粗溶解過程と呼ぶ。

ガラス溶解プロセスを非効率にする要因の一つが、この“ガラス原料の粗溶解工程”にある。無機化合物で構成されるガラス粉体原料の熱伝導率は 0.2-0.3 [W/mK]と低い[4-12]。そのため、ガラス原料の昇温を加速し、単位面積あたりの溶解量を高めるためには工夫が必要となる。上部に燃焼バーナーを熱源に有する溶解窯では、原料山への加熱を補うために、脱泡プロセスのために高温に加熱された熔融ガラスの一部を、ガラス原料山の下部で熱源として用い、再び清澄プロセスを経るように循環させている(Figure 1.2)。これを後部循環流と呼ぶ。すなわち、熔融炉内の熔融ガラスは、清澄プロセスで泡抜きされた後、未融珪砂や気泡を含む粗溶解ガラスと合流する工程を繰り返しながら成形工程へと流れていく。このようにガラス原料山の熱源として、清澄を終えた熔融ガラスの循環流を利用するため、ガラス溶解窯は1日当たりの生産量に対して数倍のガラス融液を保持している。これが、熔融炉の大型化・ガラス製造の非効率化につながっている[13]。

原料に十分な熱量を早く与えるためには、後部循環流は必要不可欠である。しかしながら、溶解窯における「ガラス融液の広い滞在時間分布」を生み出す原因の一つでもある。熱対流シミュレーションによって導出されたガラス溶解窯における融液の滞在時間分布を Figure 1.3 に示す[14]。容器ガラスでは、ガラス融液の溶解窯内の滞在時間は4~48時間の幅を有しており、板ガラスにおいては4時間~200時間もの幅を有している。また、同様の計算手法で導出された平均的な滞在時間に相当するガラス素地の対流パターンを Figure 1.4 に示す[14]。後部でガラス素地の位置履歴を示す線が重なっており、これが後部循環流に相当する。計算

によれば、平均して窯後部で 6~8 回循環している。一方で、清澄エリアでは循環が少ない。表層付近で十分な熱履歴を与えられれば、ホットスポットを 1 回抜けるだけで泡品質としては十分なガラス素地が得られるためである。

Nêmec らは、Space utilization factor という溶解窯の燃費に大きな相関を持つ定数を定義した[15]。Space utilization factor は、最低滞在時間と平均滞在時間の比であり、1 に近いほど優秀な溶融窯であることを示す。Nêmec らの検証によれば、高プル（生産量）・低燃費の生産には必ずしも高温溶解は必要ではなく、適切な温度場で適切な窯内対流を生成することが重要であることを示した。つまり、ガラス原料の溶解速度をあげること、珪砂の溶解速度を上げること、温度を上げることなく清澄速度を上げることが今後のガラス溶融プロセス開発に必要な課題であることを示した。

以上をまとめれば、後部循環流は十分な熱量を原料に与えるために必要不可欠であるが、“広い滞在時間分布”と“大きい窯容量”をもたらし、ガラス製品の生産効率を落としている。これが原料溶融工程のジレンマである。このジレンマは、ガラス溶融炉の壁面からの膨大な放熱をもたらす。容器ガラスにおいては、ガラス 1t を生産するために溶解炉の壁面から放熱される熱量は 0.6–1 GJ、フロート窯では 1.75-2.5 GJ にのぼる[1,10]。壁面放熱分はガス燃焼で補う必要があるため、排ガスからの熱量放出も大きくなる。つまり、壁面放熱の大きさは、ガラス溶融炉からの構造上のエネルギーロス以上に低い生産効率を導く。

このジレンマを改善するための手段の一つが、原料溶解速度を上げることである。ガラス溶融炉におけるガラス原料の溶解速度論は、ガラス原料山をマクロな視点で捉える必要がある。具体的には、ガラス原料山が昇温する過程の“熱的挙動”、ガラス原料山が溶融して後部循環流に巻き込まれる過程の“動的挙動”に関する速度論である。つまり、早く昇温し、早く対流に巻き込まれるガラス原料を設計することが重要となる。

### 1.3. ガラス溶解窯のエネルギーバランス

溶解窯に投入されて加熱されるガラス原料は、ガス発生を伴うガラス化反応（吸熱）を経て、ガラス融液へと転移する。ガラス原料の溶解に必要なエネルギー  $\Delta H_{batch}$  [kg/kJ] は 4 つの項に分解して式(1.1)で記述できる。

$$\Delta H_{batch} = \Delta H_{glass} + \Delta H_{chem} + \Delta H_{water} + \Delta H_{gas} \quad (1.1)$$

$\Delta H_{glass}$  : ガラスを室温から目的温度まで昇温するために必要なエネルギー

$\Delta H_{chem}$  : ガラス化反応の反応熱

$\Delta H_{water}$  : 調質水分の気化熱

$\Delta H_{gas}$  : 発生ガスを排ガス出口温度まで昇温するために必要なエネルギー

式(1.1)を基に、燃焼窯でソーダ石灰ガラス原料を 20°C から 1500°C まで昇温するために必要なエネルギーを概算した結果、必要エネルギー量は 2730kJ/kg であった (Table 1.1)。この必要エネルギー量はカレット比や原料構成によってエネルギー消費量は変化する。たとえば、カレットの場合には昇温に必要なエネルギーは  $\Delta H_{glass}$  に相当する 1850 kJ/kg のみであるから、カレット比率が 50% の場合には、昇温に必要なエネルギーは、 $(2730+1850) \div 2 = 2290$  kJ/kg となる。

ソーダ石灰ガラス原料を 1500°C で加熱すれば、未融珪砂と泡は消失した透明なガラスを得ることができる。つまり、ガラス溶解炉における最小限のエネルギー消費量は、ガラス原料を 1500°C まで昇温するために必要なエネルギーである。しかしながら、実際の溶解炉のエネルギーバランスを考えると、エネルギー消費量は各段に大きくなる。ガラス溶解炉で消費されるエネルギーは、ガラス原料の溶解に必要なエネルギーに加え、ガラス溶解炉からの構造上の放熱  $H_{structural\ loss}$ 、排ガスからの排熱  $H_{flue\ gas}$  によるエネルギーロスが加算される。すなわち、ガラス溶解炉のエネルギー消費量は下記式で表される。

$$\text{エネルギー消費量} = \text{生産量} \times (\Delta H_{batch} + H_{structural\ loss} + H_{flue\ gas} - H_{air} - H_{fuel}) \quad (1.2)$$

ここで、 $H_{air}$  と  $H_{fuel}$  はそれぞれ燃焼に利用される空気と燃料の持ち込み顕熱である。ガラス溶解炉では、排ガスの熱量を蓄熱煉瓦と呼ばれる熱回収媒体を介して回収し、燃焼バーナーの 1 次空気を予熱するために再利用している。この回収熱量が  $H_{air}$  に相当する。 $H_{structural\ loss}$  は、溶解炉の構造体からの放熱であるから、溶解炉の隙間からの輻射による放熱、冷却体による脱熱、迫・横壁・敷からの壁面放熱に加え、蓄熱からの同様の放熱が含まれる。

Table 1.1: ソーダライムガラス原料の 20°Cから 1500°Cの昇温に必要なエネルギーの概算

	$\Delta H_{glass}$	$H_{chem}$	$H_{water}$	$\Delta H_{gas}$	$\Delta H_{batch}$
kJ/kg	1850	480	100	300	2730

Conradt らは、ガラス原料の昇温に必要な熱力学データと物性データを基に、容器ガラスにおける蓄熱式・空気燃焼炉の最小限のエネルギー消費量を試算した[16]。その結果、十分に大きい蓄熱を備えた理想的な溶解炉におけるエネルギー消費量は、カレット 50%換算で 3500 kJ/kg と結論づけた。前述したように、カレット比 50%の原料の溶解に必要なエネルギーは 2290 kJ/kg であるから、理想的な場合でも 65.4%のエネルギー効率である。まずは、この理想的なエネルギー消費量値に近づけるための溶解オペレーションの最適化が必要にはなるが、さらにその先を見据えた技術開発も必要である。

#### 1.4. ガラス溶解窯のエネルギー消費量

ガラス溶解炉におけるエネルギー消費量についてまとめる前に、ガラス溶解炉の燃費は製品に大きく依存することを言及しておく。容器ガラスと板ガラスの溶解窯のエネルギー消費量が大きく異なる理由は、カレット比よりも品質の違いに依るところが大きい。板ガラスの方が容器ガラスよりも要求品質が高いため、溶解窯におけるガラス融液の平均滞在時間は長い。つまり、ガラス溶解炉の容量あたりの生産量が小さく、生産量あたりの排熱量と壁面放熱量が大きくなる。泡品質がさらに厳しくなる LCD 基板向けのガラスでは、さらに燃費が悪くなる。つまり、同じ構造・同じ最高温度でもガラスの種類によって、燃費が異なる理由は要求品質の差異である。

1920 年代から 1990 年代までのガラス重量 1t あたりの容器ガラスのエネルギー消費量の推移を Figure 1.5 に示す[17]。20 世紀前半に 40 GJ/t だったエネルギー消費量は、20 世紀後半には 5 GJ/t を切るまでに改善された。20 世紀のガラス産業の変遷において、エネルギー消費量を改善した重要な開発は 2 つある。一つ目は、蓄熱方式の進化によって排ガスの排気熱量の回収効率が改善 ( $H_{air}$  の上昇) である。二つ目は、耐火煉瓦の進化であり、その筆頭が電鋳 AZS の開発である。電鋳煉瓦の開発によって、ガラスと煉瓦を高温で接触させることが可能となり、溶解炉の断熱構造を強化することが可能となった[17]。その結果、窯内温度上昇によって生産効率が改善したばかりでなく、ガラス溶解炉の壁面放熱が減少した ( $H_{structural\ loss}$  の減少)。現在からの更なる煉瓦の発展による保温強化への期待はするべきではないだろう。

1990 年代以降、ガラス溶解炉は大型化と生産量アップの方針を取り、単位重量あたりのエ

エネルギー消費量を削減する方針を取ってきた。Figure 1.6 に、2002 年に Beerkens らがまとめたヨーロッパを中心とした容器ガラスと板ガラスの 120 以上の溶解窯のエネルギー消費量のデータを示す[1]。溶解炉の大きさとエネルギー消費量の相関が強く、溶解炉は大型化してきた。溶解窯を大型化し、容量当たりの生産量を大きくすれば、溶解炉の放熱面あたりの生産量は大きくなり、エネルギー効率が良くなるためである。ただし、この相関は容器ガラスに対しては乏しく、平均滞在時間が長く壁面放熱の大きいフロート窯に対する相関が大きい (Figure 1.7)。2002 年における容器ガラスの平均エネルギー消費量は 4330 kJ/kg、板ガラスでは 6500 kJ/kg であった[1]。

Beerkens らの調査の結果、もっとも生産効率の高かった容器ガラス窯の Sankey diagram を Figure 1.8 に示す[1]。この窯の単位重量当たりのエネルギー消費量は、式(1.2)に従えば 3895 kJ/kg である。Conradt が言及した 3500 kJ/kg の理想的な溶解炉の状態に近い。つまり、現在の溶解窯の燃費をさらに改善するためには、溶解炉自体のシステムを変える必要があることを意味している。例えば、近年では熱源の進化（酸素燃焼や電気ブースター）と排熱回収のための原料予熱システムが取られてきたが、酸素や電気の生成にコストがかかるため、システム全体のエネルギー消費量は大きく削減できていない。また、21 世紀に入ってから、溶解プロセスの再上流であるガラス原料の溶解性を改善させることによる生産性効率改善に与える影響も検討されていない。溶解炉システムを見直すためには、溶融プロセスそのものを見直す必要がある。その一つが、1.2 項で示した原料溶解プロセスの見直しである。

## 1.5. ガラス原料の造粒化

### 1.5.1. 転動造粒

粉末を転がしてペレットを作る転動造粒法は、低コストでペレットを生産できる方法の一つである。1960 年代、転動造粒体を用いたガラス生産プロセスに関して、Glass Container Industry Research Corporation (GCIR) と日本硝子株式会社（1998 年に山村硝子株式会社と合併）の 2 グループは、それぞれパイロット試験を実施し、実生産ラインを立ち上げた [2-3]。いずれの記録でも、傾斜した回転パン上で、粉体原料を転動させながら水分およびバインダーを添加することで、ガラス原料のペレット化を行っていた。

1964 年、Glass Container Industry Research Corporation (GCIR) は所属会員を中心に、Disc pelletizer を用いたフルスケールのペレット製造試験が行われた [2]。Castle-Hanson Glass Company (USA) の 50t 窯を用いて、ペレット製造のパイロットラインを構築し、3 週間にわたるテストが実施された。テスト期間は短かったものの、粉塵飛散と揮散の抑制、燃費改善が確認された。GCIR の取りまとめた本トライアルのもっとも重要な成果は、造粒原料を製造

窯に投入しても品質や生産性に対する阻害がないことを確認したという点である。

また、1965年2月、日本硝子株式会社（1998年に山村硝子株式会社と合併）は、転動造粒を用いたペレット原料の製造プラントを立ち上げた[3]。引用元の工程図を Figure 1.9 に示す。強度と溶解性の観点から、投入するソーダ灰量の半分以上を水酸化ナトリウム水溶液に置換し、乾燥工程が入っている。日本硝子では、ペレット原料の活用によって2つの溶融窯の生産量を大幅に改善している。1つの溶融窯では130t/dから180t/dへのプルアップ、もう一方では110t/dから150t/dへのプルアップに成功している。燃焼窯の溶解条件をまとめたグラフを Table 1.2 に示す。燃焼窯にしては単位面積あたりの溶解量（Melting rate）が4.5 t/d/m<sup>2</sup>と低いことから、窯内温度は現在のガラス製造ラインに比べて低かったことが予想される。Tackelらの報告によれば、1960年代の炉温度は1500°C前後、燃費は7~8 GJ/tとされており、高いエネルギー効率が実現されたいことを示している。

以上より、転動造粒によってもたらされた溶解窯への影響は3点にまとめられる。

- 粉塵飛散の抑制
- 燃費の削減
- 生産性の向上（約35%）

品質や生産性を阻害することなく、上述の3点が達成できれば、現代における溶解窯の生産効率に与える影響は大きい。しかしながら、転動造粒が淘汰された理由は、ランニングコストの負担の大きさにある。粉体原料に加えて大きくかかる追加コストは以下の3点である。

- 溶解性の改善効果を最大化するために微粒珪砂
- 造粒原料を作成するために使用されるバインダーの添加
- ハンドリング向上のための造粒原料の乾燥

現在のガラス溶融窯に適用するためには、上述の追加コスト分を排除しなくてはならない。転動造粒を作製するには、バインダーと多量の水分は必須であるため、現代の窯に活用することは難しい。また、ガラス原料の転動造粒におけるバインダー成分は、リグニン液、ベントナイト、水ガラス、粘土、でんぷんなどが用いられていた[2]。いずれのバインダー成分も追加コストになり、ガラス製品にとっては不純物になる。コストの観点から、本論文では、生産性の観点でより工業的に有利であるブリケットに着目しており、そのプロセス概要について次項 1.5.2 にまとめる。

Table 1.2: ペレット原料を溶解した瓶ガラス窯の生産実績 [3]

Melting rate	Fuel Rate	Seed Count
2.4 sq ft/ton/day (4.5 t/d/m <sup>2</sup> )	150 liters of oil/ton of glass (5.7 GJ/t, as 38.3MJ/L-Oil)	20-40 oz of glass weight (1-2 pcs/g)

### 1.5.2. ブリケット

ブリケットは、ポケットが刻まれた回転ロールで粉体原料を圧縮した造粒体の総称である (Figure 1.10)。ポケットの形状を変更することで、所望のサイズ・形態のブリケット造粒体を作製することができる。また、鉄鋼業界やリサイクル業界で数 100t/d 規模の生産プロセスが確立されており、造粒プロセスの中でもっとも生産規模の大きい造粒プロセスでもある。板ガラス製造ラインへの造粒原料の適用も考えれば、ブリケットプロセスは有用な手法である。

1930 年後半から 1940 年中頃にかけて、Ford Motor Company は、Komarek 社製のブリケットマシンで、微粒珪砂と水ガラスをバインダーに用いて 2×1.5 inch のブリケット原料を生産し、自動車用ガラスを製造していた[2]。ガラス原料がブリケット化されていた記録映像は、Ford 社のガラス製造ラインの記録映像として YouTube でも視聴できる[18]。ブリケット製造を 1940 年代に中断した理由は定かではないが、バインダーコストとブリケットロール摩耗による交換コストが高かったと報告されている[2]。また、AZS 煉瓦の開発によって窯内温度が上昇したことも、ブリケット化が淘汰された原因の一つであろう。1930~1940 年代における窯内最高温度は、1400~1500°C と非常に低く、微粒珪砂とブリケット原料を組み合わせなければ、高品質のガラス製品を生産できなかつたと考えられる (Figure 1.5)。つまり、この時代におけるブリケット化の目的は、転動造粒と同様に“微粒原料を活用するための手段”であったと考えられる。また、当時、Ford Motor Company においても、ブリケット原料を作製するためにバインダーとして水ガラスが添加され、ハンドリングを改善するために乾燥工程が設けられていた。つまり、同様のレシピでブリケット工程を現代に適用することはできない。

筆者は、ソーダライムガラス原料のブリケット製造条件を検討した結果、添加水分量を 6 wt% に調整することで、水ガラスや水酸化ナトリウムといった高価なバインダーを用いず、乾燥工程なしで工程搬送に耐えうるブリケットを製造できることを見出した。ブリケット化したソーダライムガラス原料の調質水分量と圧壊強度の関係を Figure 1.11 に示す。ここで、Green は成形直後、30min は 30 分間静置した後のブリケットの圧壊強度である。搬送に耐えうる造粒体の参考値が 40N に対し、6wt% 調質して 30 分間の静置をしたブリケットは倍以上の圧壊強度を有している。30 分間の養生中に、調質水分に溶解したソーダ灰の水和反応が進行し、結晶析出したソーダ灰 7 水和物がバインダーとして作用している。当時から現在までのブリケットマシンの進化もあるが、物理的圧力で造粒化するために比較的少ない水分量でバインダー+乾燥工程無しでブリケット化できるコストメリットは大きい。また、上述したデメリットの一つであるロール摩耗によるコスト上昇についても、2018 年現在の耐摩耗鋼は当時よりも進化している。粉末ハイス鋼を用いたブリケットマシンが製品化されており、日本板硝子からは超鋼溶射や超鋼製のブリケットロールの技術が実用新案や特許として公開

されている[19-21]。また、筆者らもタングステンカーバイトの溶射とダイヤモンドライクカーボン皮膜を組み合わせることで、ブリケットロールの耐摩耗化に成功している[22]。近年の耐摩耗材料の進化は、ガラス原料のブリケット化を検討することに対して非常に有利である。

## 1.6. 既往の研究

### 1.6.1. 造粒原料の熱的挙動

ガラス原料の伝熱現象は、ガラス原料の溶解プロセスの中で重要な技術分野の一つである。R. Conradt は、ガラス原料の溶解工程を支配する速度論は、ガラス化反応の速度論ではなく、原料山の昇温の速度論であることを示した [16]。また、Beerkens がまとめた次世代溶解プロセスに対するアイデアを言及した論文においても、ガラス原料の昇温速度を上げることが生産効率の改善に対する重要な手段の一つであることを示した [13]。本項では、造粒原料で構成されるガラス原料山内部の伝熱現象（熱的挙動）を調査した既往の研究の到達点と課題についてまとめる。

初めに、造粒原料が原料山内部の伝熱現象に与える影響について、過去の報告を参考にしながら考察する。Verheijen は、ガラス原料山を同一の水平速度で移動する凝縮した固相と気相と定義し、ガラス原料山内外のエネルギーバランスを下記式で表記した[23]。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C_p T)_{mn} = -\nabla \cdot f(\varepsilon_p \rho_g c_{p,g} v_{g,z} T_g) - \nabla \cdot f(\lambda_s \nabla T_{mn}) + \nabla \cdot \vec{Q}_{r,eff} + (1-\varepsilon_p) \frac{\partial H_{chem}}{\partial t} \quad (1.3)$$

ここで、 $\varepsilon_p$  は空隙率、 $v$  は速度、 $\lambda_s$  は固相の熱伝導率、 $Q$  は熱流束、そして  $H_{chem}$  は昇温に必要なエンタルピーを表す。下付き文字の  $s, g, r, mn$  はそれぞれ 固体、気体、放射熱、平均を表す。右辺の第 1~3 項はガラス原料への熱拡散現象を表す重要な概念を表している。第 1 項は「気相の物質移動」、第 2 項は「固相—固相間あるいは固相—液相間の伝導伝熱」、第 3 項は「空隙あるいは透明部位を抜ける放射伝熱」となる。式(1.3)に従えば、ガラス原料の造粒化によって変化が期待される伝熱方式の変化は以下の 3 点である。

- 1) 原料圧縮に由来する固相-固相、固相-液相間の伝導伝熱の促進
- 2) 固相反応促進による液相生成温度の低下がもたらす伝熱促進および物質移動による伝熱
- 3) 造粒原料間の連結した空隙に由来する対流伝熱と放射伝熱の促進

造粒原料が伝熱現象に与える影響を実験的に調査した研究は、1970 年代に M. V. Daniels [5], P. V. Costa [6-7] の 2 グループから報告されており、1990 年に入って A. J. Faber とも調査している [8]。M. V. Daniels は、中空ガラス (Hollow glass) における粉体原料と転動造粒法で作



製した球状ペレット原料（平均直径 1.17cm, 密度 1.79 g/cm<sup>3</sup>）の溶解速度の違いを報告した [5]。実験には、原料上部に燃焼バーナー、原料下部に Mo 電極を挿入した溶融ガラスを熱源に有する大規模な電気炉を用いた (Figure 1.12)。上部空間と溶融ガラス界面では、溶融ガラス界面の方が早く溶解するとして、溶解過程の原料山の溶解過程の模式図を Figure 1.13 で示した。昇温時間と内部原料温度から算出した粉体原料の 1 時間あたりの伝熱量が 80 kcal/m<sup>2</sup>/h に対して、ペレット原料は 105 kcal/m<sup>2</sup>/h であり、溶解時間が 10%ほど減少すると結論づけた。同様の実験セットアップを用いて、P. V. Costa は、造粒体のサイズが昇温速度に与える影響を調査し、溶解と昇温が早いペレットサイズは 10-12.5mm であることを示した [6]。さらに、Costa はペレット原料の伝熱効率の改善について現象理解を進めた[7]。ラジエーターから出た熱放射線を室温～1200°Cに加熱した原料に照射し、その反射率から吸収率を導出した (Figure 1.14, Figure 1.15)。粉体原料に比べてペレット原料の昇温速度が上がる要因の一つは、熱放射の吸収率が高まることと報告した。しかしながら、調査した 5-15mm の範囲では、熱放射の吸収率は変化しないという結果となっており、前述の論文[6]に対する現象理解には至っていない。Daniels と Costa による研究の大きな成果は、粉体原料に対する造粒原料の溶解速度の優位性を明確に示したことである。しかし、調査した造粒原料のサイズの範囲は狭く、造粒原料のサイズが伝熱現象に与える影響を解釈できていない。

その後、1990 年に入るまで原料山内部の伝熱現象を調査する研究は報告されなかったが、1992 年に A. J. Faber らはガラス原料山内部の伝熱現象に関して研究を報告した。Daniels と同様の実験セットアップで、BaO-SrO 系ガラス原料の有効熱拡散率を導出し、経験的な伝熱モデルを記述した[8]。原料厚み、カレット比、水分量、原料のペレット化が原料加熱状態に与える影響を調査した。Faber らの報告では、直径が 5-20 mm の粒度分布を有するペレット (0.1cm<sup>3</sup>-4 cm<sup>3</sup>) を用いて熱拡散率を測定しているが、伝熱改善の効果は確認できなかったと報告している。Faber らは、研究における結論として、カレット比を上げて原料厚みを薄くすることで原料山の昇温速度が高まることを示した。Faber らの報告が過去の報告と異なる点は、原料が融液に転移する温度を  $\theta_s$  と定義し、原料温度が  $\theta_s$  を境界とした伝熱モデルを記述した点である。ガラス原料を無限深さの厚板と仮定し、原料山の中心温度  $\theta_c$  を有効熱拡散率と時間の関数として、1 次元伝熱方程式で記述した。

ガラス原料山温度  $\theta < \theta_s$  のとき

$$\theta_c = \frac{(\theta_b + \theta_{top})}{2} + \left\{ \frac{\theta_0 - (\theta_b + \theta_{top})}{2} \right\} \cdot \exp\left(\frac{-\pi^2 \cdot a_1 \cdot t}{d^2}\right)$$

ガラス原料山温度  $\theta > \theta_s$  のとき

$$\theta_c = \frac{(\theta_b + \theta_{top})}{2} + \left\{ \frac{\theta_0 - (\theta_b + \theta_{top})}{2} \right\} \cdot \exp\left(\frac{-\pi^2 \cdot (a_1 t - a_2 t_s)}{d^2}\right)$$

ここで  $\theta$  は原料温度、 $\theta_s$  は原料が融液に転移する温度、 $\theta_c$  は原料山の中心温度、 $\theta_b$  は原料山底部温度、 $\theta_{top}$  は原料山上部温度、 $\theta_0$  は原料山初期温度、 $a_1$  は原料温度が  $\theta_s$  以下の有効熱拡散率、 $a_2$  は液相に由来する有効熱拡散率への貢献度、 $a_n$  は  $a_1$  と  $a_2$  の和である。本モデルで原料山の中心温度を予測し、実験結果と一致することを示した。

式(1.3)をによれば、ガラス組成系が異なるとはいえ、ガラス原料の造粒化が原料山内部の伝熱現象に与える影響があることは明らかであるにも関わらず、既往の研究 [5-8] ではそれぞれの整合性が取れていない。これは、造粒化が与える効果 1)~3) を定量的に解釈できていないことを意味している。例えば、既往の研究すべては、実験セットアップが上下から加熱される方式であり、解析が複雑となり、粉体原料と造粒原料の伝熱現象の違いを解析するために適している装置とはいえない。また、造粒体のサイズの影響を調査した範囲が狭く、Faberらの報告に至っては粒度分布が広いために、大きい造粒体の間隙を小さい造粒体が埋めてしまっている可能性もある。また、ガラス化反応速度、つまり原料粒度に関する検討はされておらず、その影響に対する言及はされていない。

### 1.6.2. 造粒原料の動的挙動

ガラス原料が溶解する過程の動的挙動（粘性遷移）は、熱対流シミュレーションや操窯条件の最適化のための重要な指標となる。しかしながら、造粒体に限らず、ソーダ石灰ガラス原料の溶解過程における動的挙動を調査した研究例はない。本項では、シリケートメルトからなる懸濁液の粘性測定に関する既往の研究について、その到達点をまとめる。

ガラス原料が溶け落ちた直後のラフメルトは、シリケートメルト中に気泡と未融珪砂が分散した懸濁液である。液相に粒子が浮遊する懸濁流体において、浮遊する固体粒子と気泡は粘性に影響を与えることが知られている。懸濁流体の粘性に関する経験式は古くから報告されており、特に地球科学分野であるマグマでは、シリケートメルトに浮遊する結晶鉱物と泡が粘性に与える影響に関する研究が活発に行われている[26-32]。固体粒子の懸濁流体の粘性係数を示した Einstein 式[31]、流体の粒子にも適用できる形にした TAYLOR 式[28]、高濃度の泡に対して適用した SIBREE 式[29]が代表的な経験式である。代表的な粘性式から導出した見かけの粘性係数を Figure 1.16 に示す。ここで  $\eta_e$  は懸濁液の粘性、 $\eta_0$  は液体の粘性、 $\phi$  は浮遊する粒子の体積濃度である。いずれの式も互いに一致しないが、見かけの粘性は粒子を含

まない場合よりも大きくなることは一致している。近年では、結晶異物の体積分率に留まらず、結晶を含むマグマの高温粘性率を測定し、結晶形状や異方性が粘性率に与える影響についても評価されている[26-27]。しかし一方で、Pal らによれば、泡が粘性に与える影響はキャピラリー数に依存し、一定のキャピラリー数以上では気泡は粘性が下がる方向に働くと報告している[30]。このように、懸濁流体の粘性に関する既往の研究では、すべての懸濁液に適用できる理論式は構築されていない。“液相組成”、“固体結晶の粒度や形状”、“泡径”などの変化は、液相粘性に与える影響も変化し、1つの経験式に適用することが困難になるためである。

上述の経験式には、液相粘性に与える泡・固体粒子の影響が、重量分率や体積分率に対して指数関数的に増加するという共通点がある。J. Marcial らは放射性廃棄物固化ガラス原料の粘性モデルが固体粒子と気泡の体積分率の関数として式 (3.1) を提案した [24]。

$$\ln \frac{\eta_b}{\eta_m} = a_0 + a_s \phi_s + a_p \phi_p \quad (1.3)$$

ここで、 $\eta_b$  は溶解した原料の粘性、 $\eta_m$  は液相粘性、 $\phi_s$  は固体粒子の体積分率、 $\phi_p$  は気泡の体積分率である。 $a_0$  は液相均質化係数、 $a_s$  は未融物が粘性に与える影響を表す珪砂係数、 $a_p$  は泡が粘性に与える影響を表す泡係数を示している。実験的に得られた粘性係数を回帰計算することで、980°C以下においては  $a_0 = -0.058$ 、 $a_s = 8.822$  とし、980°C以上では  $a_0 = 0.068$ 、 $a_s = 3.141$ 、であると結論付けた。同様の実験手法で、HLW と LLW 系原料の粘性係数を比較する報告もされている[25]。

このように、シリケートメルトの懸濁液中の固体粒子と気泡が液相の粘性に影響を与えることは、既往の研究で明らかになっている。つまり、珪砂の溶解速度や気泡に影響を与えるガラス原料の粒度とブリケット化は、溶解過程の粘性遷移に影響を与えるはずであるが、過去に研究されていない。原料の転移過程の粘度は、原料山の形状、溶解速度や泡層といった、上部燃焼空間からの伝熱、下部を流れるガラス融液の対流に影響を与える。つまり、ソーダライムガラス原料の粘性挙動に関する現象を明らかにすることは学術的・産業的な価値は大きい。

### 1.6.3. 造粒原料がガラス化反応に与える影響

ガラス原料のガラス化反応ルート・反応速度を解析した研究は、ガラス原料の研究の中で最も研究されている分野の一つであるが、まだ明らかになっていない部分も多い。本項では、ガラス原料の造粒化がガラス化反応に与える影響について報告した P. Marson [33]らと J. Cheng [34-35]らの研究についてまとめ、その到達点と課題について示す。

P. Marson らは、ソーダライムガラスの①粗粒粉体原料、②微粒粉体原料、③微粒原料で構

成されるブリケット原料の3種について、ガラス化反応に由来する炭酸ガスの放出温度プロフィールを調査した [33]。実験装置には、Φ50 mm の石英セルに入れた原料の直接観察と、FT-IR を用いた発生ガス分析が可能な実験装置を用いた (Figure 1.18)。昇温速度を 20°C/min で実験した結果を Figure 1.19 に示す。それぞれの炭酸ガス放出の終了温度が、粗粒粉体原料では 1100°C、微粒粉体原料では 1000°C、微粒ブリケット原料では 900°C を示し、微粒原料化とブリケット化によってガラス化反応速度が速まることを報告した。圧縮造粒によって原料粒子同士の接触面積が増加し、反応点が増加したことが要因であると解釈した。

また、J. Cheng らは、固相反応速度が加速されることをより定量的に評価するために、定温条件化におけるガラス原料の重量経時変化を Ginstling–Brownstein 式で近似解析した [34-35]。

$$1 - \frac{2}{3G} - (1 - G)^{\frac{2}{3}} = K\tau \quad (1.4)$$

ここで、 $G$  は反応の進行度、 $K$  は反応速度定数[s<sup>-1</sup>]、 $\tau$  は反応時間[s]である。アレニウスの式 (1.5) より、反応速度定数  $K$  は活性化エネルギー  $E_a$  と気体状態定数  $R$  で表すことができるため、Ginstling-Bronstein 式で近似解析した結果から、ガラス化反応全体の活性化エネルギーを求めた。

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.5)$$

こうして導出した活性化エネルギーを Table 1.3 に示す。ガラス原料のブリケット化と、ブリケットのバインダーとして添加する Carboxyl Methyl Cellulose (CMC) の増加に伴って、活性化エネルギーが低下することを示した。

P. Marson と J.Cheng らの報告は、ブリケット化によってガラス化反応が促進されることを明確に示した重要な研究結果である。しかしながら、Conradt が言及しているように、工業ガラス原料において、ガラス原料溶解速度を律速しているのは反応速度ではなく、昇温速度である [16]。つまり、これらの報告は、ガラス化反応の促進が溶解品質や溶解炉に与える影響に関しては言及できていない。ガラス化反応速度の変化というマイクロな現象の変化が、原料山としてのマクロな熱的・動的挙動に与える影響を結びつけることが、今後の課題である。

Table 1.3: 粉体原料とブリケット原料のガラス化反応における活性化エネルギー  $E_a$  [34]

	Loose glass batch	Pellets			
		0.1% CMC	0.2% CMC	0.3% CMC	0.4% CMC
$E_a$ (kJ/mol)	177.8 ± 33.5	168.9 ± 32.9	166.8 ± 36.5	163.6 ± 35.0	162.8 ± 35.0

## 1.7. 本研究の目的

ガラス産業におけるエネルギー消費量の改善は急務である。特に、ガラス産業の75%のエネルギーが消費される溶解プロセスの生産効率改善が求められている。ガラス原料の溶解速度を改善することで、ガラス溶解炉の構造を有効に活用することが可能となり、溶解工程のエネルギー消費量の削減へとつながる。

ガラス原料の造粒化は、溶解速度を上げる有効な手段の一つである。ガラス原料の造粒体は1930～1960年代にかけて産業利用されており、微粒原料と組み合わせることで生産効率を改善する技術として活用されていた。しかしながら、ランニングコストの高さから次第に淘汰され、現在では活用されていない。省エネ技術が求められる昨今では、ガラス原料の造粒体を再活用し、エネルギー消費量を削減するための研究開発が求められる。

ガラス原料の造粒原料の溶解速度論を解釈するためには、ガラス原料山をマクロに捉え、熱的・動的挙動を評価する必要がある。いくつかの学術論文では、伝熱速度の観点から造粒化による溶解速度の改善効果を解析している。しかしながら、造粒原料のサイズ、ガラス原料の粒度の差異、という観点から溶解現象の解釈はできていない。現代においては、すべてのガラス溶解炉に微粒珪砂を活用することは、コスト・原料調達性の観点から困難である。安価な粗粒原料の造粒化が溶解速度に与える影響を評価し、微粒原料からなる造粒体との溶解速度論を議論することは、学術的・産業的な価値は大きい。

本研究では、ガラス造粒原料の中でも安価に製造できるブリケット化に着目し、“原料粒度”と“ブリケットサイズ”が原料山の粗溶解速度に与える影響を実験的・計算的手法で評価する。最終的には、ガラス溶解窯に与える影響を試算することを目的とする。ここで言う、ガラス原料の溶解速度論は、ガラス原料山をマクロな視点で捉えた、昇温過程の“熱的挙動”、ガラス原料山が溶解する過程の“動的挙動”に関する速度論である。原料粒度とブリケットサイズが溶解速度にもたらす影響を定量的に解釈することで、製造ラインに応じた造粒原料の設計へとつながる。

## 1.8. 本研究の概要

本論文は6章から構成されている。

第1章「緒言」は、ガラス溶解窯における原料溶解プロセスの効率改善が必要である理由を、ガラス溶解窯の構造とエネルギーバランスの観点から概説した上で、ガラス原料の造粒体の溶解速度に関する知見の重要性について言及した。さらに、ソーダ石灰ガラスの造粒原料の熱的・動的挙動に関する既往の研究について紹介し、その到達点と課題をまとめ、本研究の目的と意義を示した。

第2章「ガラス原料のブリケット化が伝熱現象に与える影響」では、燃焼窯の加熱条件を模擬できる大型の上部加熱炉を用いて、建築用板ガラス組成における原料粒度の異なる粉体原料とブリケット原料の有効熱拡散率を測定し、ガラス化反応ルートとの差異が熱的挙動に与える影響について言及する。さらに、サイズの異なるブリケット原料の有効熱拡散率の解析から、原料山内部の伝導伝熱、輻射伝熱、対流伝熱に由来する伝熱量に与える影響を解析する。最後に、単位面積当たりの溶解可能量を切り口に、ブリケット原料の溶解量を最大化するための原料厚み、サイズ、原料粒度について言及する。

第3章「ガラス原料の溶融過程の粘性遷移」では、溶融窯の原料山下の条件に相当する剪断流速条件 ( $0.02 \text{ s}^{-1}$ ) の元、粒度の異なる原料で構成される粉体原料とブリケット原料の昇温過程の粘性遷移を連続的に測定し、原料粒度とブリケット化がそれぞれ溶解過程の粘性に与える影響について言及する。さらに、ガラス原料のブリケット化による溶解過程の粘性変化が原料山の溶解速度に与える影響について試算する。

第4章「ガラス原料のブリケット化がガラス化反応に与える影響」では、粗粒粉体原料と粗粒ブリケット原料の溶融過程の粘度の差異を、ガラス化反応ルートと融液中の固体結晶の状態から解釈する。ガラス化反応ルートの変化というマイクロな現象が、マクロな構造に与える影響を定量的に評価する。

第5章「ガラス原料のブリケット化が溶解窯に与える影響」では、第2章～第4章で得られたガラス原料の物性データを基に、熱対流シミュレーションを用いて溶解窯の温度場とガラス素地の対流に与える影響を評価し、ブリケット化がガラス溶解窯の生産性に与える影響を示す。

第6章「総括」では、各章で記述した研究成果を総括するとともに、今後の研究課題と展望を示す。

1.9. 図



Figure 1.1: ガラス溶融炉内部の写真

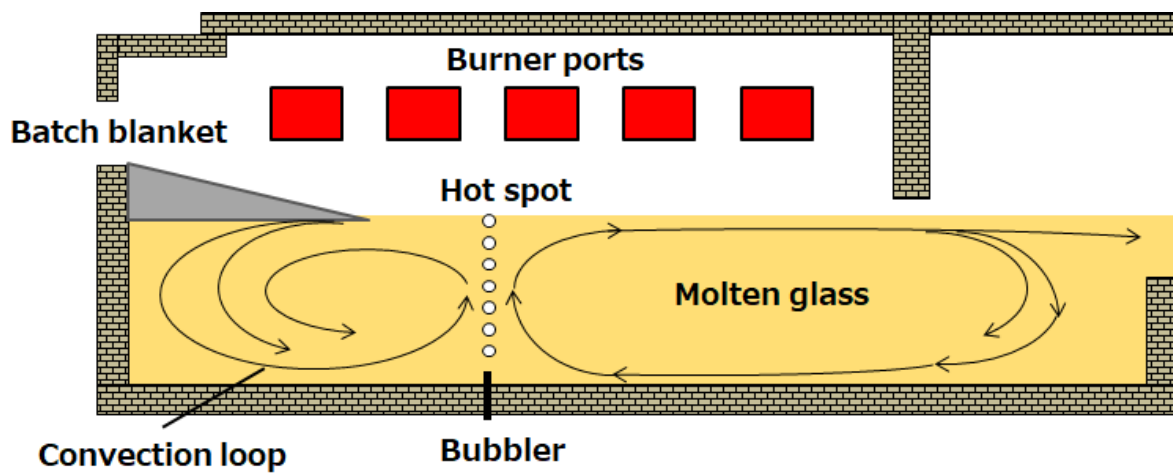


Figure 1.2 :ガラス溶解窯の概略図

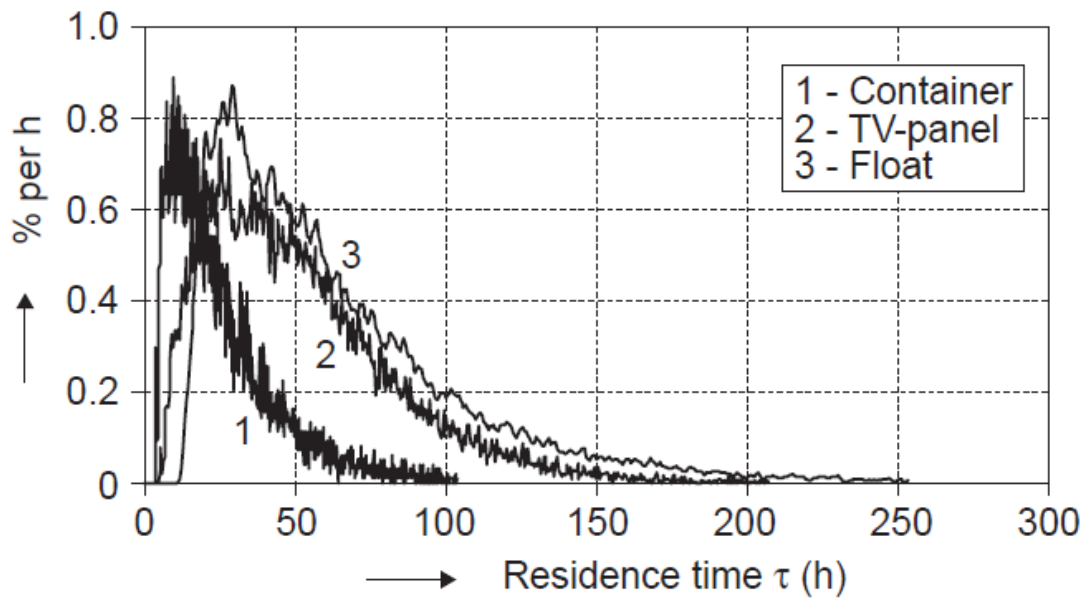


Figure 1.3: 熱対流シミュレーションで導出されたガラス溶融窯内の滞在時間分布 [14]

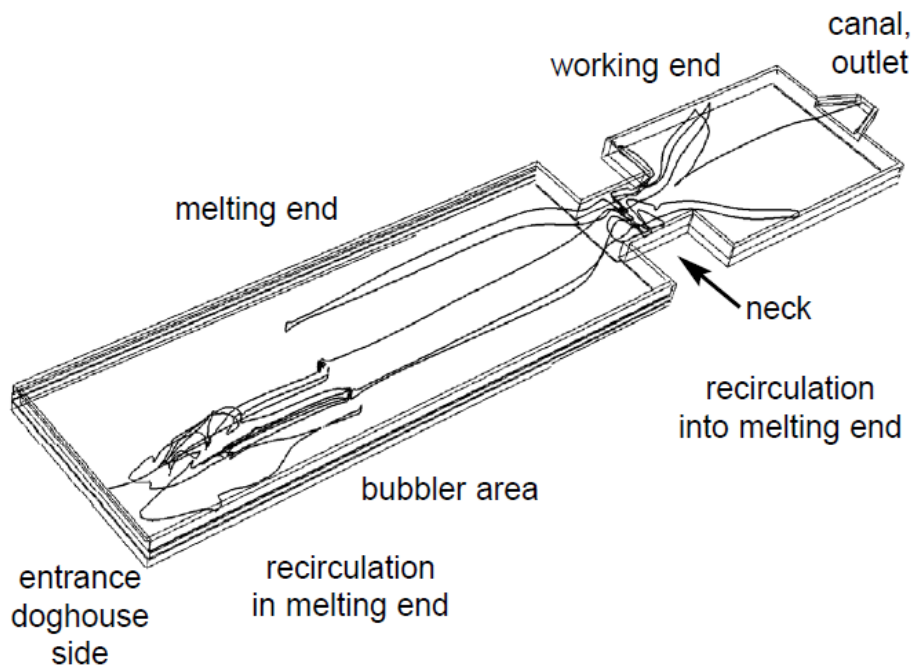


Figure 1.4: 平均滞在時間に相当するガラス融液の対流パターン [14]



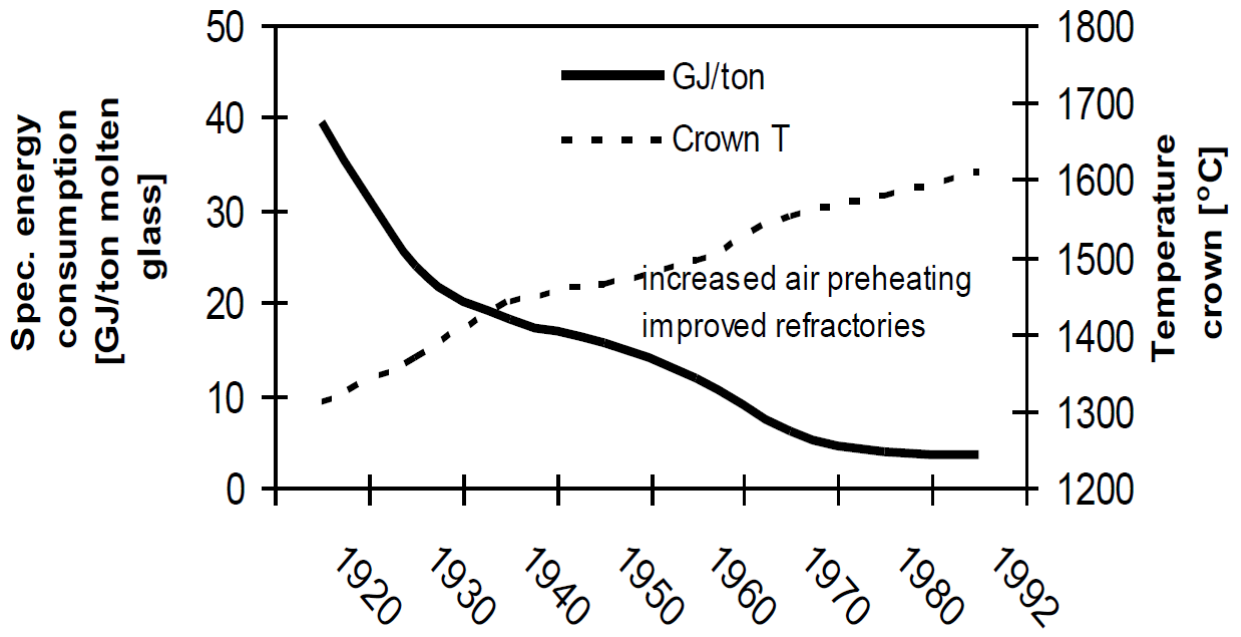


Figure 1.5 : 20 世紀前半から後半までのエネルギー消費量と窯内温度の推移 [17]

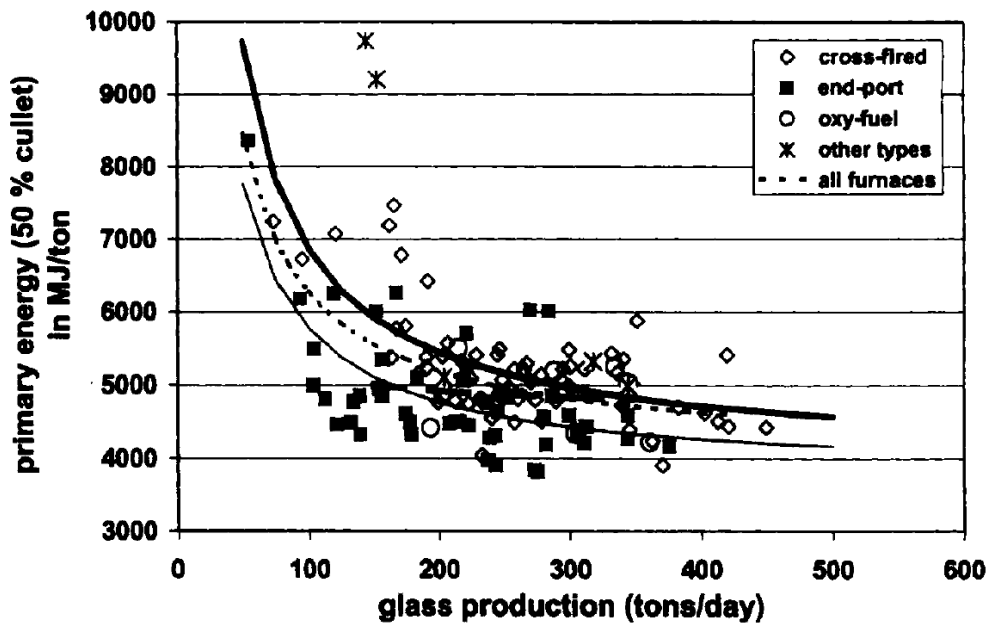


Figure 1.6: カレット比 50%で標準化したガラス溶解炉のエネルギー消費量 [1]

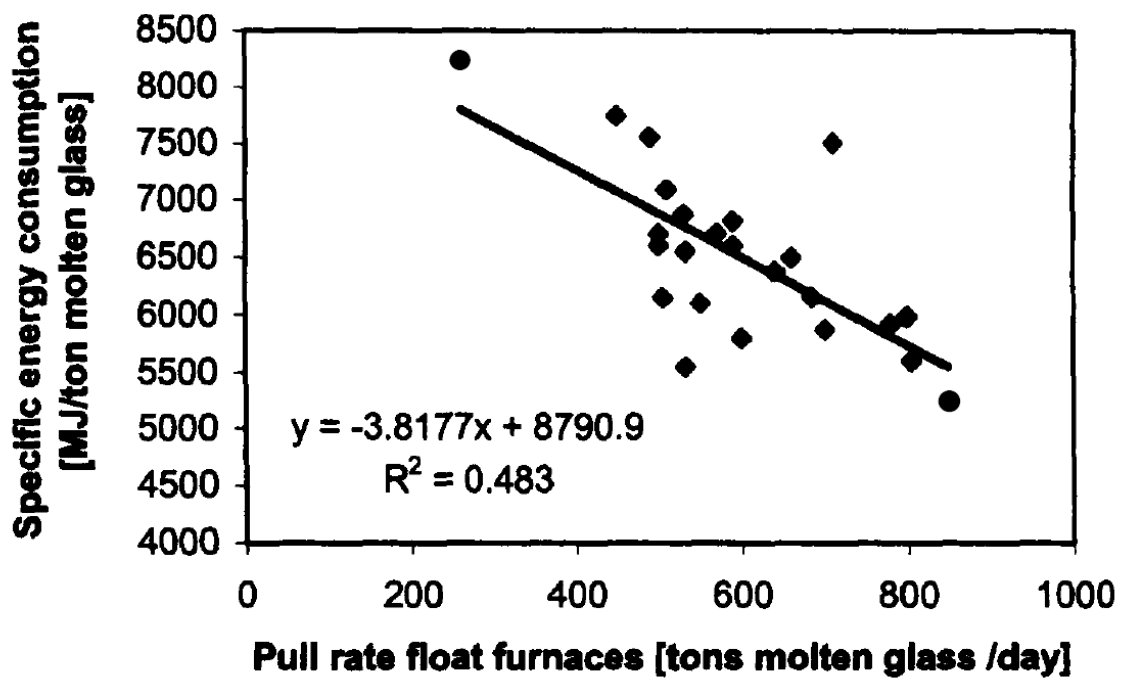


Figure 1.7: フロート窯におけるエネルギー消費量と生産量（プル）の関係 [1]

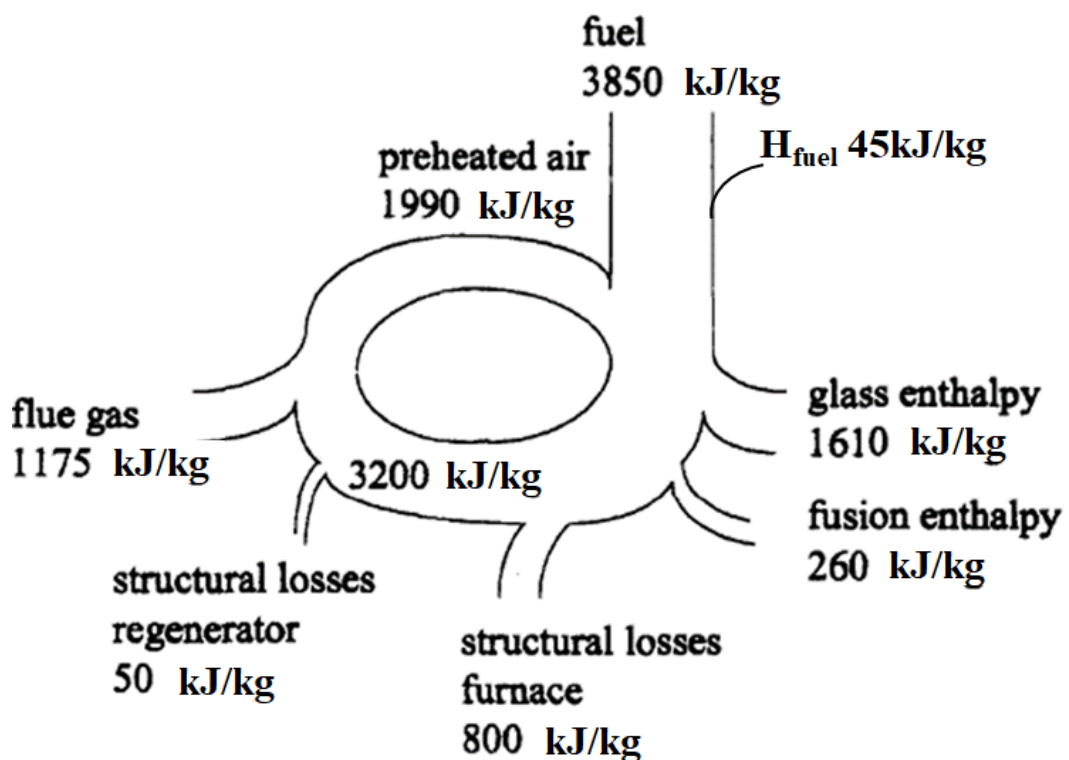


Figure 1.8: 容器ガラス窯の Sankey diagram [1]

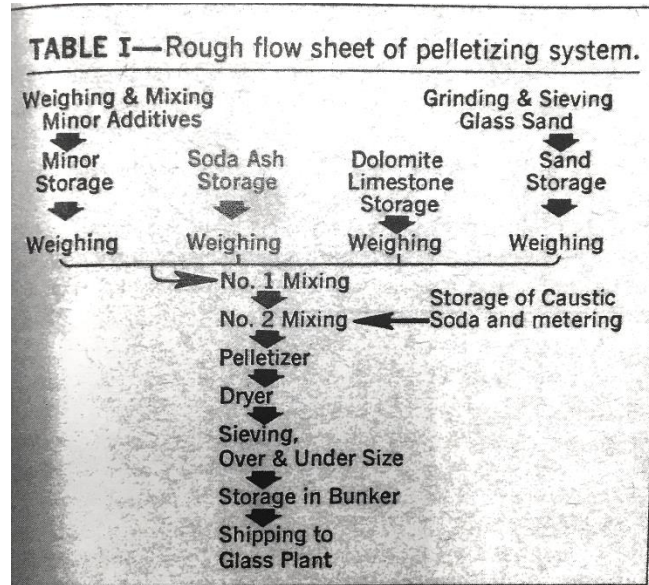


Figure 1.9: 日本硝子株式会社のペレット原料の製造工程 [3]



[www.koepfern-international.com](http://www.koepfern-international.com)

Figure 1.10: ブリケット成型の模式図 [Koeppern 社 HP より引用]

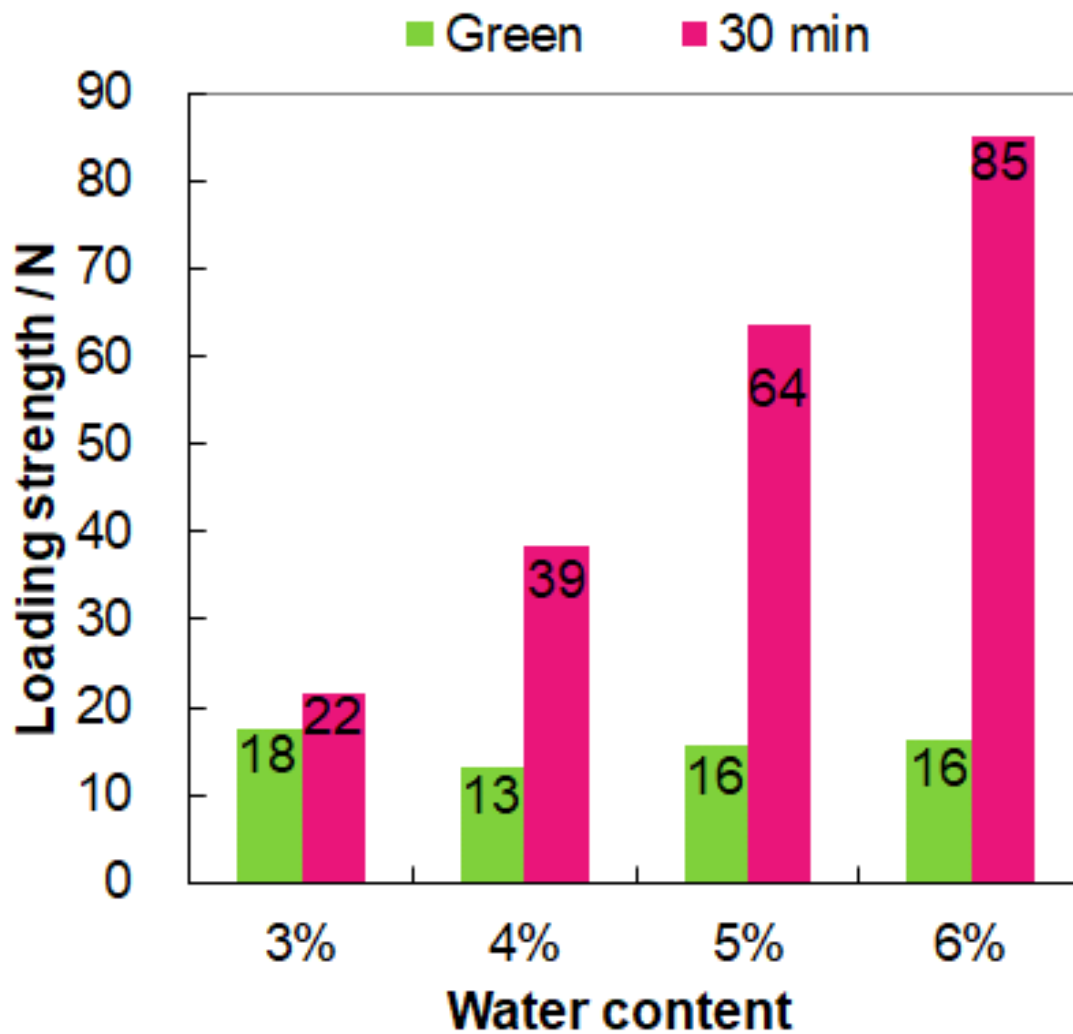


Figure 1.11: ソーダライムガラス原料ブリケットの添加水分量と圧壊強度の関係

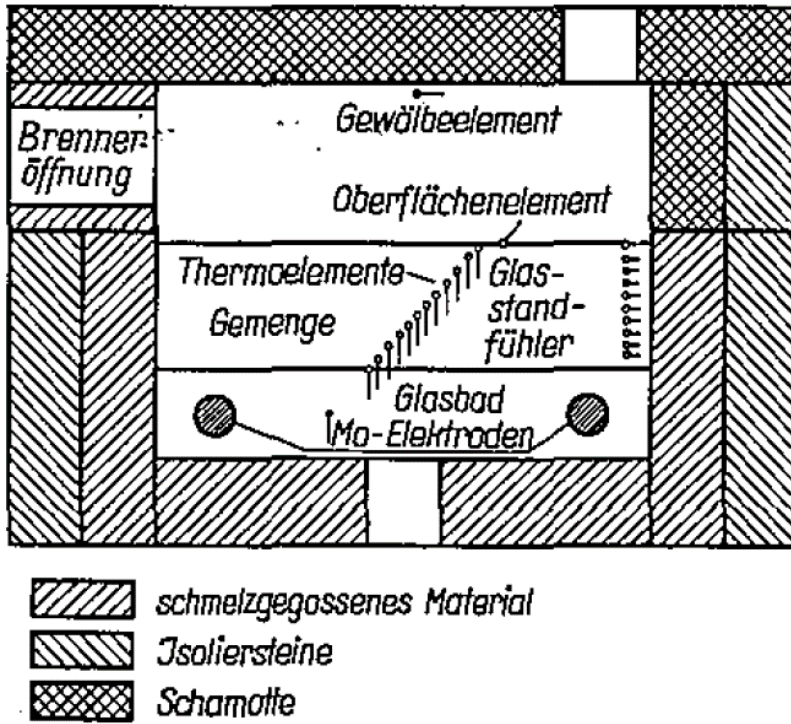


Figure 1.12: ペレット原料の伝熱速度を評価する実験セットアップ [5]

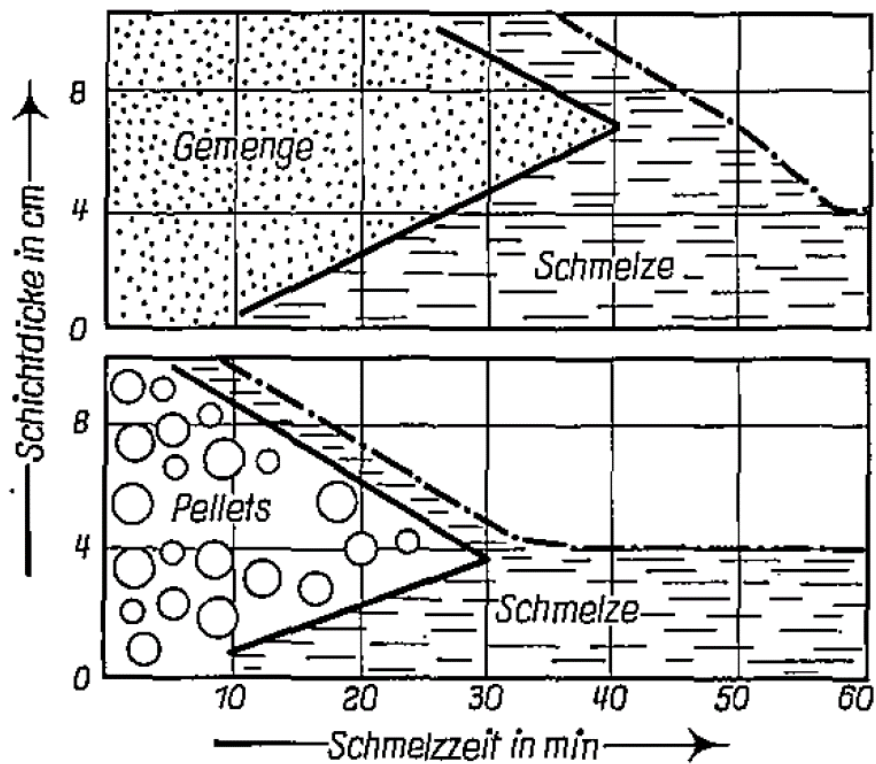


Figure 1.13: ガラス原料とペレット原料の溶解過程 [5]

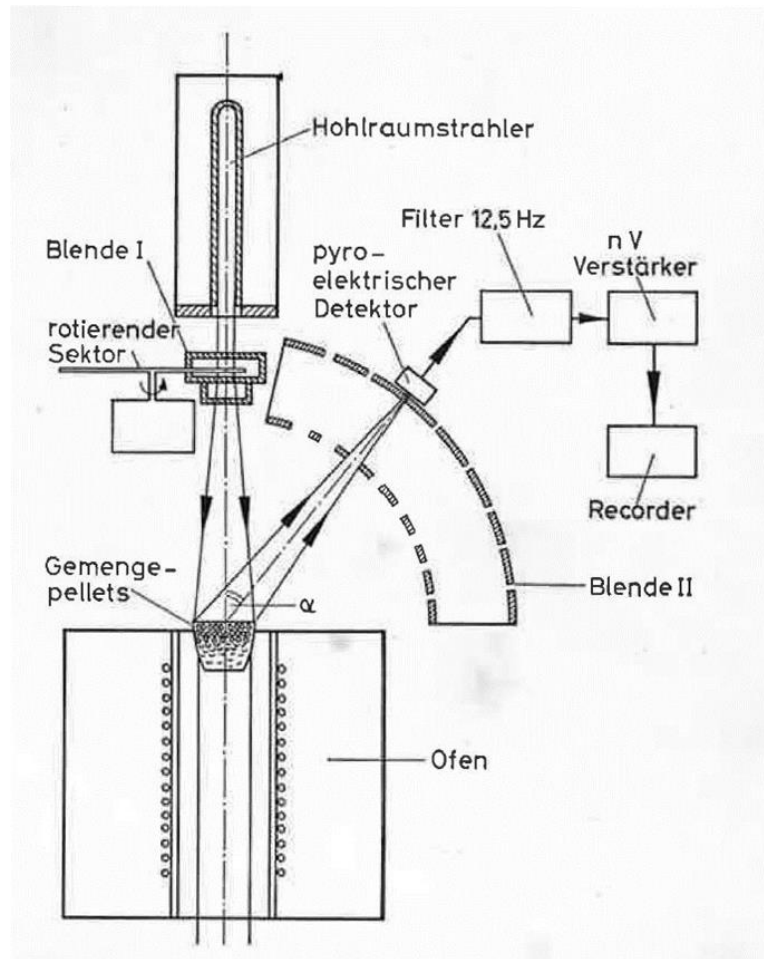


Figure 1.14: 粉体原料とペレット原料の熱放射吸収率の実験セットアップ [7]

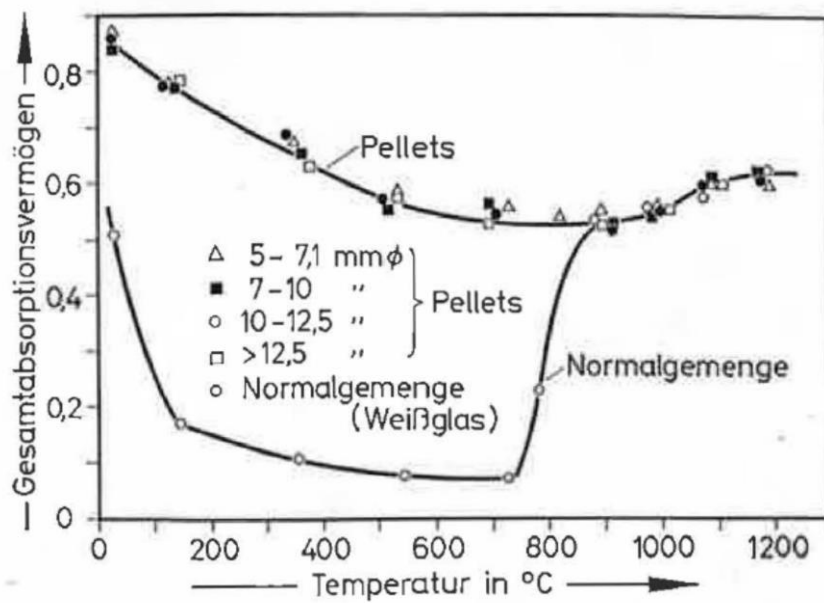


Figure 1.15: ガラス原料の熱放射吸収率の温度依存性 [7]

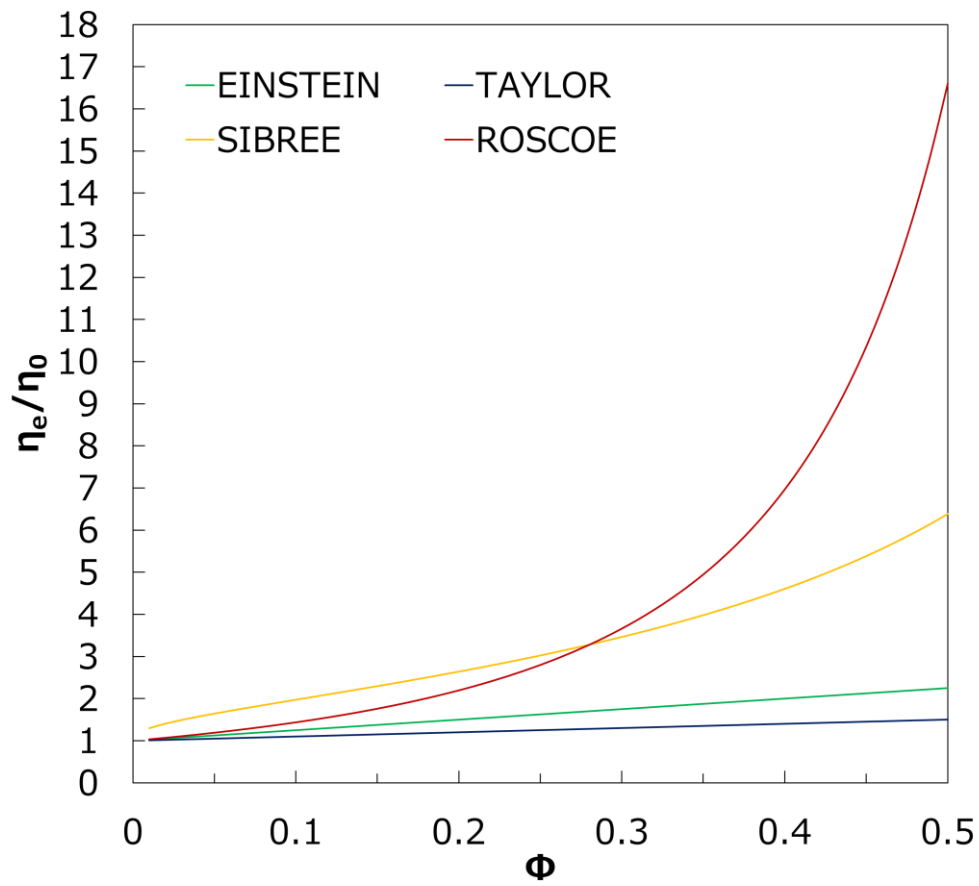


Figure 1.16: 懸濁流体の粘性係数を示した代表的な経験式の関数 [28, 29, 31, 32]

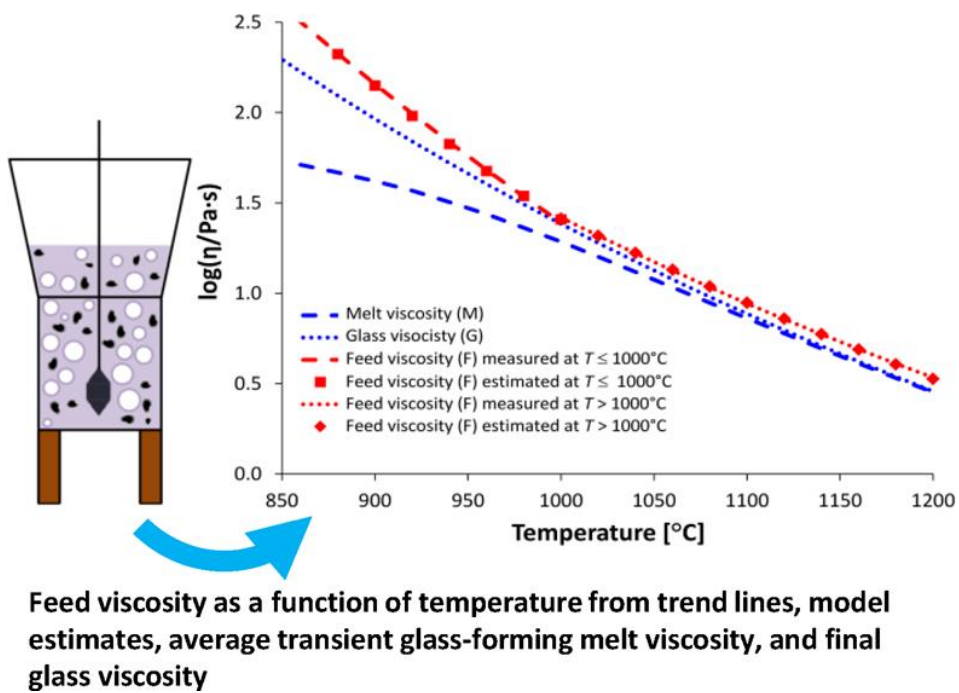


Figure 1.17: 放射性廃棄物固化ガラス原料の粘性測定結果 [24]

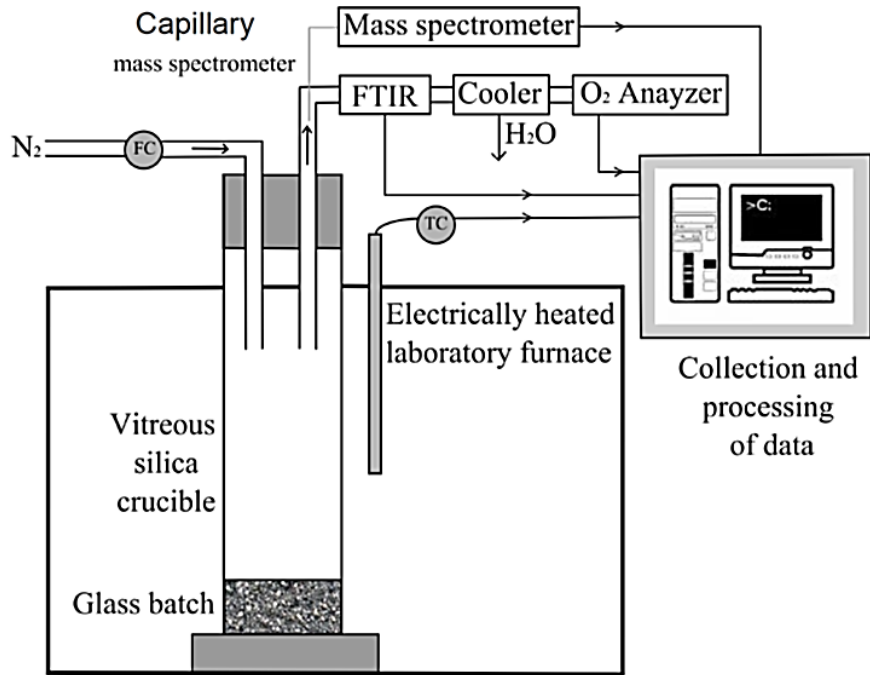


Figure 1.18: 既往の研究[33]における直接観察と発生ガス測定の実験セットアップ

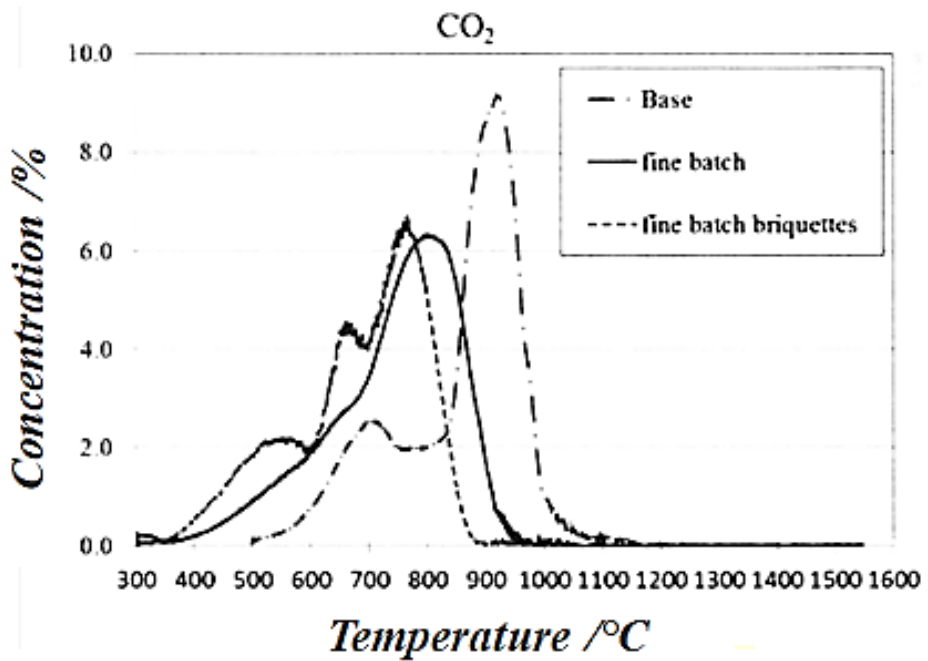


Figure 1.19: 粉体原料とブリケット原料の発生ガスプロファイル[33]



## 引用文献

1. R. G. C. Beerkens and J. Limpt, Energy Efficiency Benchmarking of Glass Furnaces, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2002, 93-105
2. Engelleitner, "Pellets Cut Cost, Improve Quality", The Glass Industry, 1972, pp. 8-10 and 30
3. I. Yamamoto, E. Komatsu, Pelletizing glass batch. Glass Ind. 1968, 491-493
4. W. Giegerich, Aufbereitung des Gemenges vor dem Schmelzen. Glastechn. Ber. 24,1951, 293-301
5. M. V. Daniels, Einschmelzverhalten von Glasgemengen, Glastechn. Ber., 1972, 46, 40–46.
6. P. V. Costa, Untersuchung des Einschmelzverhaltens von pelletiertem Gemenge zur Glasherstellung. Glastechn. Ber., 1977, 50, 10–18.
7. P. V. Costa, Strahlungsabsorption von normalem und pelletiertem Gemenge. Glastechn. Ber., 1977, 50, 301–306.
8. A. J. Faber, R. G. C. Beerkens and H. Waal, Thermal behavior of glass batch on batch heating. Glastechn. Ber., 1992, **65**, 177–185.
9. P. Pimkhaokham and R. Conradt, Study on the Processes Controlling the Rate of Glass Batch Melting, 旭硝子財団研究成果報告, 1993, 281-284
10. R. Conradt, P. Swannathada and P. Pimkhaokham, Local temperature distribution and primary melt formation in a melting batch heap, Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 67 (1994) No. 5, 103-113
11. P. Pimkhaokham, C. Eiumnoh, N. S. Kham and R. Conradt, Study on the Local and Temporal Distribution of Temperature, Oxygen Activity and Liquid Phase Formation in a Melting Glass Batch Blanket, 旭硝子財団研究成果報告, 1995, p.743-746
12. O. Dubois and R. Conradt, Experimental study on the effect of cullet and batch water content on the melting behavior of flint and amber container glass batches, Glass Sei. Technol. 77 (2004) No. 3, 137-148
13. R. G. C. Beerkens, Analysis of Elementary Process Steps in Industrial Glass Melting Tanks - Some Ideas on Innovations in Industrial Glass Melting, Ceramics – Silikáty 52 (4) 206-217 (2008)
14. R. G. C. Beerkens, Contribution in Mathematical Simulation in Glass Technology, Schott Series on Glass and Ceramics, Science, Technology and Applications, pp. 17-73, 2002.
15. L. Nêmec and M. Jebavá, Analysis of the performance of glass melting processes as a basis for advanced glass production, Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A, June 2006, **47** (3), 68–77
16. R. Conradt, Zusammenhang zwischen dem theoretischem Wärmebedarf der Reaktion Gemenge-Schmelze und dem minimalen Warmenbedarf eines Schmelzaggregates, Annual meeting of the German Society on Glass (DGG). 77, 2003, 13-18
17. G. Tackels, Glass, energy and climate change, XXIst ICG in Strasbourg (France), 2007, paper H1
18. Safety Glass Manufacturing 1937 US Bureau of Mines Ford Motor Company (<https://www.youtube.com/watch?v=IxJBdqGfp0>)

19. 小林 正延, 真鍋 征一郎, 公開実用新案公報, 昭 59-171741
20. 藤本 幸彌, 小林 正延, 公開特許公報, 昭 60-168526
21. 小林 正延, 若槻 要規, 萩原 幸太郎, 公開実用新案公報, 昭 63-2736
22. 土井 洋二, 桑山 晃子, 前原 輝孝, 公開特許公報, 2018-035022
23. O. S. Verheijen, Thermal and chemical behavior of glass forming batches. Technische Universiteit Eindhoven, 2003, ISBN 90-386-2555-3.
24. J. Marcial, J. Chun, P. Hrma, M. Schweiger, Effect of Bubbles and Silica Dissolution on Melter Feed Rheology during Conversion to Glass, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 12173–12180.
25. T. Jin, J. Chun, D. Dixon, D. Kim, J. Crum, C. Bonham, B. VanderVeer, C. Rodriguez, B. Weese, M. Schweiger, A. Kruger, P. Hrma, Melter feed viscosity during conversion to glass: Comparison between low-activity waste and high-level waste feeds, *J. Am. Ceram. Soc.* 00 (2017) 1–12.
26. H. Ishibashi, Non-Newtonian behavior of plagioclase-bearing basaltic magma: Subliquidus viscosity measurement of the 1707 basalt of Fuji volcano, Japan, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 181 (2009) 78–88.
27. H. Ishibashi, H. Sato, Bingham fluid behavior of plagioclase-bearing basaltic magma: Re-analyses of laboratory viscosity measurements of the Fuji 1707 basalt. *JMPS* 105 (2010) 334–339.
28. G.I. Taylor, The viscosity of fluid containing small drops of another fluid, *Proc. Roy. Soc. London* 138 (1932) 41–48.
29. J.O. Sibree, The Viscosity of froth, *Trans. of the Faraday Soc.* 30 (1934) 325–331.
30. R. Pal, Rheological behavior of bubble-bearing magmas, *Earth Planet. Sci. Lett.* 207 (2003) 165–179.
31. A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Molekuldimensionen, *Ann. Phys.* 19, (1906) 289–306.
32. R. Roscoe, The viscosity of suspensions of rigid spheres, *Br. J. Appl. Phys.* 3 (1952) 267–269.
33. Marson, P., Beerkens, R. & Rongen, M. Observation of batch melting and glass melt fining and evolved gas analysis. 74th Conference on Glass Problems, 2014, 35, 69–80
34. Cheng, J. & Deng, Z. Decomposition kinetics of granulated glass batch. *J. Non-Cryst. Solids*, 2012, **358**, 3294–3298.
35. Jing, W., Zhenglu, D., Jun, X. & Jinshu, C. Melting properties of loose and granulated glass batch. *Journal of Wuhan University of Technology–Mater. Sci. Ed.*, 2014, **29**, 1161–1164.



## 第2章 ガラス原料のブリケット化が伝熱現象に与える影響

### 2.1. 序

ガラス製品の製造は、溶解窯に投入されたガラス原料の溶解から始まる。ガラス原料が融液になるまでの昇温過程は、ガラス原料山の長さ・原料溶解量に大きな影響を与えるため、古くから研究されてきた[1-10]。原料山の昇温速度を上げる一般的な方法として、ガラスカレットを添加して、放射伝熱を原料山内部に拡散させる方法が挙げられるが、プロセス全体のバランスやカレットのリサイクルの限界を考えると、所望のカレット比率まで上げることが難しい場合もある。

プロセスの制限なく、原料山内部への伝熱を効率化する方法の一つとして、ガラス原料の造粒化が挙げられる。ガラス原料の造粒化に関する研究は1930年代から報告されており、特許や学術論文として多く報告されている[2-4, 11-18]。Daniel と Costa は、粉体原料とペレット化した5-12.5 mmの原料の熱拡散率を比較し、粉原料よりもペレット原料の熱拡散率が上昇することを報告した[2-3]。熱拡散率上昇の要因は、造粒原料間を抜ける放射伝熱が改善され、熱流速が上昇することが要因として示した[4]。しかしながら、対象とした造粒体の大きさの範囲では、熱放射の吸収率は一定であるとしており、現象の理解は明らかになっていない。

造粒体の大きさ・形態は、原料山内部の熱拡散現象に大きな影響を与えるはずである。なぜならば、“造粒原料間の空隙の大きさや連結性”、“造粒体同士の接触面積”、が変われば、原料内部の放射伝熱・対流伝熱・伝導伝熱のすべてに影響するためである。それゆえ、ガラス原料の溶解プロセスを最適化させるために、適切な造粒サイズについて言及することは有用な知見となる。しかしながら、造粒体の大きさや形状が熱伝達現象に与える影響に関して、定量的に現象を解釈した研究はない。

第2章では、ガラス原料のブリケット化が原料山内部の熱拡散率に与える影響を評価する。特に、「原料粒度」と「ブリケットサイズ」に着目し、これらが原料山内部の伝導伝熱・放射伝熱・対流伝熱に与える影響を解析する。工業窯におけるブリケット原料の昇温速度を最大化する「ブリケットサイズ」、「原料粒度」、「原料厚み」を言及することを目的とする。既往の研究[2-6]では、工業窯の原料溶解現象を模擬するために、ガラス原料を溶融ガラス上に浮遊させ、上部に熱源（バーナーや電気ヒーター）を有する電気炉でガラス原料の熱拡散率を導出している。しかしながら、上述の研究目的を達成するためには、原料山上部と下部の伝熱現象を切り分けたシンプルな実験系で、原料山内部の伝熱現象を深く解析する必要がある。そこで、本稿では溶融ガラスを使用せず、溶解燃焼窯における原料山上部の模擬する上部加熱炉を使用して、非定常場における原料山内部の昇温過程の伝熱現象を詳細に解析した [33]。

## 2.2. 理論

### 2.2.1. ガラス原料山のコンパクト化が昇温速度に与える影響

時間  $t$  [s] における原料山深さ  $x$  [m] 位置の温度  $T$  [K] は、原料山の厚みを無限大とすれば、1次元の熱拡散方程式 (2.1) で導出できる。

$$T = T_i + (T_0 - T_i) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{a_{\text{eff}} t}} \right) \quad (2.1)$$

ここで、 $T_i$  は原料山の初期温度 [K]、 $T_0$  は原料山の上部温度 [K]、 $a_{\text{eff}}$  は有効熱拡散率 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] である。有効熱拡散率  $a_{\text{eff}}$  は、式 (2.2) から有効熱伝導率  $\lambda_{\text{eff}}$  [W/(m·K)]、密度  $\rho$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]、比熱  $C_p$  [J/(kg·K)] の関数で表される。

$$a_{\text{eff}} = \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\rho \cdot C_p} \quad (2.2)$$

ここで、“有効”熱拡散率としている理由は、熱拡散率は昇温速度、原料山の厚み、雰囲気といった加熱条件によって物質移動や反応ルートが変化し、影響を受ける可能性があるためである。原料山の密度  $\rho$  を大きくすることは、式(2.1)の伝熱距離  $x$  を短くし、式(2.2)の熱伝導率  $\lambda_{\text{eff}}$  を大きくする、という2つに影響を与える。粉原料の密度  $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$  に対して、造粒原料1粒の密度は  $2.0 \text{ g}/\text{cm}^3$  であるから、熱拡散率が一定であれば熱伝導率は2倍となり、伝熱距離は半分になる。ただし、造粒原料の集合体、つまり造粒原料から構成される原料山の場合には、造粒原料の充填率を考慮しなければならない。筆者の測定結果によれば、造粒原料の充填率はサイズに依らず55%前後であり、嵩密度は  $1.1 \text{ g}/\text{cm}^3$  となる。嵩密度は2倍にはならないわけであるが、10%程度の原料山のコンパクト化が実現できるため、嵩密度の上昇に伴う昇温速度の改善が期待される。

### 2.2.2. ガラス原料の造粒化が原料山内部の伝熱に与える影響

第1章の式(1.3)で示した通り、ガラス原料の造粒化によって変化する原料山の伝熱現象は以下の3点である。

- 4) 原料圧縮に由来する固相-固相、固相-液相間の伝導伝熱の促進
- 5) 固相反応促進による液相生成温度の低下がもたらす伝熱促進および物質移動による伝熱
- 6) 造粒原料間の連結した空隙に由来する対流伝熱と放射伝熱の促進

粉原料と造粒原料の伝熱現象の模式図をそれぞれ Figure 2.1 に示す。原料山上部から原料山の内部に侵入する熱流束  $Q_{\text{top}}$  [W/ $\text{m}^2$ ] は、放射伝熱、伝導伝熱、対流伝熱に由来する熱流速（それぞれ  $Q_r$ 、 $Q_c$ 、 $Q_g$  と定義する）の和で表すことができる。

$$Q_{top} = Q_r + Q_c + Q_g \quad (2.3)$$

造粒原料間の連結した空隙に侵入する熱輻射と熱対流に由来する熱流束を  $Q_{cav}$  と定義すれば、 $Q_{cav}$  は  $Q_r$  と  $Q_g$  の和として近似できる。つまり、式 (2.3) は式(2.4)に簡易化できる。

$$Q_{top} = Q_{cav} + Q_c \quad (2.4)$$

式(2.5)を基に、本稿では、原料形態と造粒サイズが  $Q_{cav}$  と  $Q_c$  に与える影響を定量化し、原料山内部の伝熱現象を明らかにしたうえで、ブリケット原料の溶解速度を最大化するための溶解方法（原料山厚み、ブリケットサイズ、原料粒度）について言及する。

### 2.2.3. 造粒原料同士の接触熱抵抗

造粒体で構成される原料山内部の伝導伝熱量は、造粒体のサイズによって変化する。なぜならば、造粒体同士の接触点の分だけ、接触熱抵抗  $R_c$  [K/W]の影響を受けるためである (Figure 2.1)。造粒体同士が点接触していると考えると、接触熱抵抗  $R_c$  と伝導伝熱  $Q_c$  は式(2.5)で表される。

$$Q_c = \frac{\Delta T}{R_c \cdot A} \quad (2.5)$$

ここで  $\Delta T$  は造粒体界面の温度差[K]、 $A$  は造粒体同士の接触面積[m<sup>2</sup>]である。伝導伝熱に由来する熱流束が原料山の深さ方向で変化しないと想定すると、 $Q_c$  は式(2.6)で示される。

$$Q_c = \frac{T_n - T_{n+1}}{R_t \cdot A} \quad (2.6)$$

ここで  $R_t$  は原料山全体における造粒体の接触熱抵抗[K/W]である。原料山に堆積する造粒体の数を  $m$ [pcs]とすると、ブリケット粒子内部のバルク熱抵抗と接触熱抵抗の和で表せる。

$$R_t = \sum_{m=1}^m \frac{x_m}{\lambda_{BQT} \cdot A} + m \cdot R_c \quad (2.7)$$

ここで  $\lambda_{BQT}$  はブリケット一粒の熱伝導率[W/m·K]、 $x_m$  はブリケットの一粒の大きさ・直径[m]である。式(2.8)から、 $R_t$  と深さ方向のブリケット個数は比例関係にあるため、ブリケットが小さくなるほど伝導伝熱量は小さくなる。式(2.6)~(2.7)を用いて原料山内部の伝熱現象を解析することで、造粒体のサイズが伝熱量  $Q_{cav}$  と  $Q_c$  に与える定量的な解析が可能となる。

## 2.3. 実験方法

### 2.3.1. 調合

建築用ガラスを模擬したガラス組成とガラス原料の粒度情報を、それぞれ Table 2.1 と Table 2.2 に示す。粗粒原料には、それぞれメディアン径が 250  $\mu\text{m}$  の珪砂、400  $\mu\text{m}$  のソーダ灰、350  $\mu\text{m}$  のドロマイトを使用した。これらの原料は試薬原料ではなく、ガラス製造に使用される工業クラス原料である。微粒原料には、粗粒原料と同一銘柄の原料を粉砕した製品を使用した。微粒珪砂と微粒ソーダ灰のメディアン径 ( $D_{50}$ ) は 50  $\mu\text{m}$  で、微粒ドロマイトのメディアン径は 40  $\mu\text{m}$  である。微粒原料を用いると溶解性が向上することが知られているが [17]、窯内飛散とコストの観点から工業プロセスにはメディアン径が 300  $\mu\text{m}$  前後の粗粒原料が用いられる。以下に、粉体原料の調合方法とブリケット原料の作製方法を示す。

#### 粉体原料の調合

目標ガラス組成となるように秤量した原料を袋に入れて、袋内に空気を充填して、上下に素早く動かして混合（ハンドシェイク）する。十分に混合した後、4 wt% に相当する調質水分を添加し、さらにハンドシェイクした。ハンドシェイクを 100 回以上行えば、工業プロセスと同等以上に均一混合された粉体原料が得られる。調質水分を添加する理由は、粒度の異なる粉体原料の混合率を高めるためである。工業プロセスにおいては飛散防止の効果もある。本手法で得た原料を粉体原料として取り扱った。

Table 2.1: 建築用板ガラスの模擬組成

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	SO <sub>3</sub>
wt.%	71.50	1.38	13.50	0.62	4.00	9.00	0.20

Table 2.2: ガラス原料のメディアン径  $D_{50}$ .

	珪砂	長石	ソーダ灰	ドロマイト	石灰石	芒硝
Coarse ( $\mu\text{m}$ )	250		400	350		
		350			150	209
Fine ( $\mu\text{m}$ )	50		50	40		

## ブリケット原料の作製

プラネタリー型ミキサー（愛工舎製作所製、マイティ S20）を用いて、ガラス原料 5 kg を乾式混合した。その後、攪拌しながら調質水分 300 g（6 wt% に相当）を添加し、さらに 5 分間混合した。得られた湿式原料をブリケット成型することで、体積が 1.5 cm<sup>3</sup> の小形ブリケット（18.6 mm × 13.5 mm × 3.7 mm, 卵型）と体積が約 20 cm<sup>3</sup> の大形ブリケット（38 mm × 38 mm × 21 mm, 枕型）を作製した。さらに、小形ブリケットを粉砕し、2.0-5.6 mm 篩で採取することで、フレーク状のブリケットを作製した。すべてのブリケットは、一粒の密度が 2.0 g/cm<sup>3</sup> となるようにブリケット成型圧力を調整した。ブリケット密度は流動パラフィンを使用したアルキメデス法で測定した。

上述の方法で得られた粉体原料とブリケット原料のサンプル名を、“原料粒度”-“形態”で、“Coarse/Fine-Pwd/Flake/Small/Large”のように表記する。Coarse-Pwd、Coarse-Flake、Coarse-Small、Coarse-Large の写真を Figure 2.2 に示す。原料形態によって空隙サイズが大きく変化している。ブリケット原料山のかさ密度はすべて 1.1 g/cm<sup>3</sup> であることから、充填率は同一である。各原料形態の密度や形態などの情報を Table 2.3 にまとめる。

Table 2.3: 各ブリケット原料のサイズと密度.

	Powder	Flake	Small	Large
かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.0	1.1	1.1	1.1
ブリケット一粒の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	-	2.0	2.0	2.0
ブリケット一粒の体積 (cm <sup>3</sup> )	-	0.25	1.50	20.0
ブリケットの形状		Flake	Egg	Pillow
ブリケット一粒の表面積 (cm <sup>2</sup> )	-	2.33	7.68	43.2

### 2.3.2. レーザーフラッシュ法を用いたブリケット内部の熱拡散率測定

Coarse-Small を 1.4 mm 厚に乾式研磨し、Laser Flash Analyzer (LFA 457, NETZSCH 社製) 用の φ 10 mm のカーボン製サンプルホルダーにセットした (Figure 2.3)。ホルダーを装置内に設置し、25~500°C で熱拡散率を測定した。



### 2.3.3. 原料山内部の熱拡散率測定

原料山内部の温度データから熱拡散率を導出するにあたり、1次元の熱拡散方程式が適用できる実験系であることが好ましい。なぜなら実験の解析がシンプルとなり、再現性の向上と現象理解につながるためである。1次元の熱拡散方程式が適用できる実験系を構築するために、3次元熱対流シミュレーション ANSYS を用いて、実験系と測定条件のモデル構築を行った。ANSYS の実験解析によれば、原料側面からの入熱・放熱の抑制が重要であり、そのためには、下記3条件が非定常場における熱拡散率測定における実験セットアップの重要点であることが示された。

- 1) 熱伝導率が十分に小さい材質で構成される坩堝を用いること
- 2) ガラス原料の昇温速度を 200 °C/h 以上で測定して2時間以内に終わらせること
- 3) 坩堝の内径を十分に大きくし、坩堝側面からの放熱を抑制すること

ANSYS の解析結果を基に、坩堝上部に熱源として MoSi<sub>2</sub> ヒーターを有する“大型炉室”と、坩堝を設置した状態で移動できる“断熱カセット”で構成される上部加熱炉を用いて、ガラス原料の熱拡散率を測定した (Figure 2.4)。ガラス原料用の容器には内径 230 mm の多孔質ジルコニア坩堝を用いて、移動式の断熱カセットに据え付けて、あらかじめ 1200 °C に昇温した大型炉室に移動することで、工業窯のように上部雰囲気を瞬時に高温雰囲気に変わる条件を模擬できる。坩堝内のガラス原料は深さ 80 mm に調整し、深さ 20 mm 刻みで K 熱電対セットした (原料表面から 0, 20, 40, 60, 80 mm)。5 本の熱電対で表示される温度を原料表面から  $T_1$ – $T_5$  とする。坩堝側面と底面からの放熱・入熱を抑制するために、移動式カセットに設置したジルコニア坩堝の周囲 400 mm は断熱ボードで保温した。実験に用いた多孔質ジルコニア、断熱ボード、断熱煉瓦などの物性値を Table 2.4 に示す。

Table 2.4: 各断熱材の物性値

	多孔質ジルコニア	断熱ボード
材質名	ZR-5	イソボード 1700
メーカー	ニッカトー	イソライト工業
密度 kg/m <sup>3</sup>	3900	400
熱伝導率 W/mK	1.0	0.18
比熱 J/kgK	820	1050

## 2.4. 結果

### 2.4.1. 実験セットアップの測定精度の確認

上部加熱炉の実験セットアップを用いて、ガラス原料と同一測定条件の元、粗粒珪砂の熱伝導率測定を行った。測定の目的は、1次元熱拡散方程式での解析可否と測定精度を確認することである。粗粒珪砂の昇温プロファイルを解析することで、上部加熱炉を用いた伝熱解析の精度を確認できる。昇温プロファイルと1次元熱拡散方程式から解析した熱伝導率をそれぞれ Figure 2.6 と Figure 2.7 に示す。ここで、熱伝導率は、比熱  $0.9 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ 、嵩密度  $1700 \text{ kg/m}^3$  で一定として算出し、温度は  $T_2$ - $T_3$ - $T_4$  を用いた。575°Cに $\alpha$ 石英から $\beta$ 石英への相転移に由来する吸熱ピークが検出され、測温精度は $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内であることが確認できた。また、岡崎ら[32]によれば、室温における珪砂の熱伝導率は  $0.20$ - $0.25 \text{ W/mK}$  であり、本測定結果とよく一致する。これらの結果から、1次元熱拡散方程式で解析が可能であること、原料山内部温度に対する温度感度も高いことを確認した。

### 2.4.2. 原料山内部の昇温プロファイル

各形態のガラス原料山内部の深さ方向の昇温プロファイルを Figure 2.8 に示す。すべての原料形態において、昇温が2時間以内に完了していることから、ANSYSでの検討結果および粗粒珪砂での解析結果に従って一次元熱拡散方程式で解析可能である。各原料形態の  $T_3$ - $T_5$  温度に着目すると、昇温が  $100^\circ\text{C}$  で停止する。ガラス原料に添加した水分の気化熱の影響である。深さ方向に設置した各熱電対はガラス原料から発生するガス成分の影響を捉えられ、適切な位置に設置できていることを示している。気化熱の影響を排除するため、 $200^\circ\text{C}$  以上を温度解析の対象とした。

昇温開始から1時間後の Coarse-Pwd, Fine-Pwd, Coarse-Small と Fine-Small の深さ方向の温度プロファイルを Figure 2.9 に示す。原料深さ  $80 \text{ mm}$  の温度  $T_5$  は、粒度に依らず粉原料で  $200^\circ\text{C}$  に対し、Coarse-Small と Fine-Small では  $350^\circ\text{C}$  まで昇温した。ブリケット化による有効熱拡散率の向上が示唆される。また、粗粒原料系と微粒原料系で昇温速度に差が見られないことから、液相生成温度や反応ルートが物質移動による伝熱現象に与える影響は比較的小さいことが推察された。

次に、ブリケットサイズが昇温速度に与える影響を確認するため、昇温開始から1時間後の Coarse-Flake, -Small, -Large の深さ方向の温度プロファイルを Figure 2.9(b) に示す。ブリケット化しているにも関わらず、Coarse-Flake の坩堝底部の温度は Coarse-Pwd と同等であり、 $200^\circ\text{C}$  であった。一方、Coarse-Small は  $350^\circ\text{C}$ 、Coarse-Large においては  $600^\circ\text{C}$  まで昇温してお

り、ブリケットサイズが原料山内部の伝熱現象に大きな影響を与えていることを確認した。

### 2.4.3. 原料山深さ方向の有効熱拡散率の算出

有効熱拡散率の導出は、1次元熱拡散方程式に従い、式(2.9)から算出した。

$$a_{eff} = \frac{(\Delta x / \Delta t) \cdot (T_{t+\Delta t}^n - T_t^n)}{T_t^{n-1} + T_t^{n+1} - 2T_t^n} \quad (2.9)$$

$T_1-T_2-T_3$ 、 $T_2-T_3-T_4$ と $T_3-T_4-T_5$ の3つの温度を組み合わせから、深さ方向で3つの有効熱拡散率 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ を算出できる。 $a_1$ は雰囲気と原料界面近傍、 $a_2$ と $a_3$ は原料内部の有効熱拡散率となる。原料深さによって上部から侵入する熱放射や熱対流の影響は変化するはずであるから、深さ方向の熱拡散率を比較することは、原料山内部の伝熱現象の解釈へとつながる。

算出した各形態原料の有効熱拡散率 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ を Figure 2.10 に示す。粉体原料に関しては、粒度に依らず800°C近傍まで有効熱拡散率は一定で推移し、800°Cを超えた瞬間に熱拡散率が上昇する。この熱拡散率プロファイルの上昇は、液相生成に起因する放射伝熱と伝導伝熱の改善に由来すると既報で報告されている[6]。本章では、800°C以下の熱拡散率を“初期有効熱拡散率 (Initial effective thermal diffusivity)”として定義する。本実験で得られた実験データの妥当性を検証するため、既報のガラス粉体原料の初期有効熱拡散率を Table 2.5 にまとめた。ガラス組成や原料構成が異なるため、各報告で絶対値は異なっているが、0.1-0.4 mm<sup>2</sup>/s の範囲内で報告されている。また、Conradt の報告[6]によれば、理論計算上のガラス原料の熱拡散率は0.2-0.4であり、本測定データは理論範囲とも一致しており、実験の妥当性が裏付けられた。

粉原料では、原料深さ方向の初期有効熱拡散率 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ はほぼ一定であった。これらの結果から、粉原料の場合には上部から深さ方向に、伝導伝熱を主要な伝熱形態として熱拡散しており、式 (2.3) のような上部から均一に熱が拡散するモデルが適用可能であることがわかった。

一方、ブリケット原料の場合には、熱拡散率が上昇する屈曲点が900°Cに高温シフトした。粉原料とブリケット原料の有効熱拡散率プロファイルの違いは、それぞれの形態の溶解落ち温度に由来していると考えられ、直接観察試験の結果と交えて2.5.1項で考察する。溶解落ち後の1000°C以上の有効熱拡散率は粉体原料とブリケット原料で一致する。800°C以下の“初期有効熱拡散率”を、それぞれの形態ごとに Table 2.6 にまとめた。粉体原料とフレーク原料では、深さ方向で熱拡散率は変化しなかったが、Coarse-Small と Coarse-Large では $a_1 > a_2 = a_3$ という関係が確認された。この結果は、上部から侵入する熱放射と熱対流の影響に由来す

ると考えられる。

Table 2.5: 既往の研究で報告されているガラス原料の初期熱拡散率

	Initial thermal diffusivity $a_{eff} \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	Type of glas
This study	0.23	Soda lime silica glass
Study 1 [5]	0.4	Barium-Strontium glass
Study 2 [6]	0.1	Soda lime silica glass
Study 3 [30]	0.13	Soda lime silica glass
Theory [31]	0.2-0.4	-

Table 2.6: 各原料形態の初期有効熱拡散率.

	Initial thermal diffusivity ( $< 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) $\times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$			
	Powder	Flake	Small	Large
$a_1$	$0.25 \pm 0.05$	$0.27 \pm 0.07$	$0.36 \pm 0.10$	$1.0 \pm 0.20$
$a_2$	$0.25 \pm 0.05$	$0.25 \pm 0.10$	$0.32 \pm 0.10$	$0.50 \pm 0.15$
$a_3$	$0.25 \pm 0.05$	$0.27 \pm 0.10$	$0.31 \pm 0.05$	$0.55 \pm 0.10$

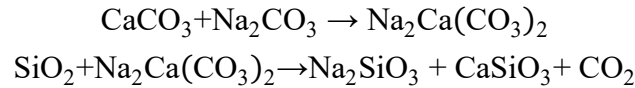
## 2.5. 考察

### 2.5.1. 熱拡散率プロファイルと溶け落ち温度の関係

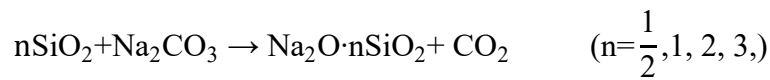
Coarse-PWD と Coarse-Small を  $\phi 100 \text{ mm}$  の石英坩堝に導入し、室温から  $1100^\circ\text{C}$ まで昇温する過程を観察した写真を Figure 2.11 に示す。いずれの原料も  $1000^\circ\text{C}$ を超えた瞬間に溶け落ちて、 $1100^\circ\text{C}$ で泡層が発生する。しかしながら、 $900^\circ\text{C}$ 前後の溶解挙動が大きく異なる。粉原料の場合には、ソーダ灰 ( $\text{m.p.}851^\circ\text{C}$ ) や  $\text{Na}_2\text{O-nSiO}_2$  系 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{m.p.} = 740^\circ\text{C})$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{m.p.}=870^\circ\text{C})$ )の融点近傍である  $800\sim 900^\circ\text{C}$ で、粉体収縮が確認できる。一方、ブリケット原料の場合には、ブリケット表面が濡れていることは確認できるものの  $900^\circ\text{C}$ まで形態を保持し、 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で体積が収縮する。つまり、直接観察試験の結果から、形態による溶解挙動の違いが有効熱拡散率プロファイルに影響を与えている。直接観察の結果と熱拡散率測定結果から、それぞれの原料形態で  $1000^\circ\text{C}$ 以降の溶解後の熱拡散率に優位な差はないことが明らかとなった。そのため本項では、熱拡散率が小さく、伝熱速度の律速となっている初期有効熱拡散率に着目して、原料山内部の伝熱現象の解析を進める。

## 2.5.2. ガラス化反応ルートの変化が有効熱拡散率に与える影響

本章では原料粒度の変化、つまりガラス化反応ルートの変化が有効熱拡散率に与える影響を考察する。ガラス原料から初期メルトが生成する過程のガラス化反応ルートは、ガラス原料の粒度、昇温速度や雰囲気依存する。ガラス化反応ルートは Carbonate route と Sodium silicate route の2つに大別される[20-23]。Carbonate route の反応は下記の反応式で表される。



Carbonate route では、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{CaCO}_3$  の逐次的に反応するのに対し、Sodium silicate route では  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の反応ルートとなる。



800°C と 1000°C で熱処理した Coarse-Pwd と Fine-Pwd の X 線回折分析の結果を Figure 2.12 に示す。参考文献[24]を基に、 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  を Y として表記し、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  を W として表記している。 $2\theta = 37.40^\circ$  付近に現れる  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  の回折ピークは Coarse-Pwd で確認された。一方で、Fine-Pwd では  $2\theta = 30.04^\circ$  に  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  に由来する回折ピークを確認した。このことから、Coarse-Pwd では Carbonate-route が主要な反応ルートであるのに対し、Fine-Pwd では Sodium-route が主要ルートであることが示唆された。

改めて、Coarse-Pwd と Fine-Pwd の有効熱拡散率  $a_1$  を Figure 2.13 で比較する。800°C 以下の有効熱拡散率は粒度に依らず一定 ( $(0.25 \pm 0.05) \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ) であり、屈曲点のシフトも確認できない。注意深く見れば、900-1000°C の領域で Fine-Pwd の方が高い熱拡散率を示しており、ガラス化反応の促進による液相生成が低温化したことで、物質移動による伝熱が早く作用したと考えられる。しかし、この熱拡散率差が昇温速度に与える影響は極めて軽微である。

原料山表層の熱拡散率は変わらなくとも、液相生成によって物質移動が引き起こされることによって、深さ方向で熱拡散率が変わる可能性がある。Figure 2.10(a) と Figure 2.10(c) では、それぞれ Fine-Pwd と Coarse-Pwd の深さ方向の熱拡散率  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  を比較したが、深さ方向で熱拡散率は一定だった。つまり、800°C 以下では輻射伝熱や対流伝熱の影響は無視できるほど小さく、伝導伝熱が支配的であることが示唆された。さらに、この結果は 800~1000°C という低温域では、深さ方向へのシリケートメルトの物質移動に起因する熱伝達現象はほぼ起きていないことが確認された。以上の結果から、ソーダ石灰シリケートガラスにおいては、原料粒度や反応ルートの違いが、原料山内部の伝熱現象に与える影響は極めて軽微であり、実用上は無視できると結論づけた。つまり、原料の溶解速度論は、ガラス化反応速度論ではなく、伝熱速度論が支配的である。

### 2.5.3. ブリケット化が原料山内部の伝熱現象に与える影響の定性的な解釈

各原料形態の有効熱拡散率  $a_1$  を Figure 11 にまとめた。Coarse-Large の有効熱拡散率は、他形態と比べて有効熱拡散率が極めて大きい。現象を理解するための仮説として、式(2.3)に従えば、ブリケット原料が大きくなると、熱放射や熱対流がブリケット間の空隙に侵入して原料山内部の伝熱速度を上昇させることが考えられる。つまり、原料山表面に位置するブリケットが伝導伝熱によって均一に加熱される前に、熱放射や熱対流によって原料山の下部に熱が伝達される、という仮説である。

この仮説を検証するために、 $\phi 0.5\text{mm}$  の K 熱電対をブリケット中心部分に挿入し、原料山の表層と底部に設置し、原料山が昇温する過程の内部温度と外部温度を測定した。外部温度とは、表層熱電対と底部熱電対で示される温度  $T_1$  と  $T_5$  である。Coarse-Small と Coarse-Large のブリケット内部温度と  $T_1$  と  $T_5$  の関係を Figure 2.12 に示す。Coarse-Small の場合、原料山の深さ方向に依らず、ブリケット内部と外部の温度はほぼ等しかった。原料山表層の小形ブリケットが内部まで加熱されたのち、その熱量を下部のブリケットに受け渡している。つまり、伝導伝熱が支配的となっている。同じ伝熱形態を取る粉体原料の初期有効熱拡散率に対し、Coarse-Small の有効熱拡散率  $a_1, a_2, a_3$  が大きな値を示す理由は、密度上昇に伴う伝導伝熱の改善が寄与しているためと考えられる (2.4.3 章で考察)。Coarse-Large の場合、表層温度  $T_1$  と表層ブリケットの内部温度は、一致せず、昇温開始から 20 分後に等温状態となった。この結果は、上述の仮説を支持する。つまり、ブリケットサイズが十分に大きくなると、伝導伝熱に加えて、熱放射と熱対流によって、有効熱拡散率が大きくなる。2.5.4 章では、伝導伝熱に由来する伝熱量  $Q_c$  と熱対流と熱放射に起因する伝熱量  $Q_{cav}$  の寄与率にブリケットサイズが与える影響について定量的な考察を進める。

### 2.5.4. ブリケット化が原料山内部の伝熱現象に与える影響

#### 接触熱抵抗 $R_c$ の導出

Laser flash analyzer (LFA 457, NETZSCH)を用いた熱拡散率測定から、ブリケット一粒の有効熱拡散率  $a_{bqt}$  は、 $0.34 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  という結果を得た (測定条件は 2.3.2 に記載)。Coarse-Flake の原料山としての熱拡散率  $0.25 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  は、ブリケット一粒の熱拡散率よりも小さいことになる。ブリケットサイズが小さく、ブリケット同士の接触点が増加する結果、原料山全体の熱抵抗が大きくなったことが原因と解釈できる。粉体原料である Coarse-Pwd と比較しても、Coarse-Flake の初期有効熱拡散率は同値であることから、Coarse-Flake における  $Q_{cav}$  の影響は極めて小さいと考えられる。とりわけ、 $900^\circ\text{C}$  以下は放射伝熱の影響は小さい。そこで、

900°C以下の Coarse-Flake からなる原料山内部の伝熱は、 $Q_{top} \approx Q_c \gg Q_{cav}$  と仮定すれば、式(2.6)~(2.8)から導出した式(2.10)から  $R_c$  を算出できる。

$$R_c = \frac{T_n - T_{n+1}}{m \cdot Q_c} - \frac{0.02}{m \cdot A \cdot \lambda_{BQT}} \quad (2.10)$$

$Q_{top}$  は、実験結果を解析して求める。Figure 2.5 に示すように、80mm 深さの坩堝に入った原料を熱電対の設置位置に対応するように5つのセルに分割する。各セルが有する熱量  $q_n$  は式(2.11)で算出できる。

$$q_n = T_n \cdot Cp \cdot x \cdot \rho \quad (2.11)$$

ここで、 $x$  は各セルの深さ[m]である。セル  $n$  からセル  $n+1$  に移動する伝熱量を  $Q_{(n \rightarrow n+1)}$  とし定義すると、 $Q_{(n \rightarrow n+1)}$  は下記式(2.12)で導出できる。

$$Q_{(n \rightarrow n+1)} = Q_{(n-1 \rightarrow n)} - \frac{dq_n}{dt} \quad (n \geq 2) \quad (2.12)$$

前述のとおり、ブリケット一粒の熱拡散率  $a_{bqt}$  は、Laser flash analyzer (LFA 457, NETZSCH)で測定し、 $0.34 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  という結果を得ている。また、示差走査熱量測定 (STA, NETZSCH) から解析した  $C_p$  を Figure13(a)に示す。また、直接観察試験 (Figure 2.11) から 900°Cまでの体積は一定として、熱重量測定の結果と合わせて密度  $\rho$  を算出した。式(2.10)-(2.12)に各物性値  $C_p$ ,  $\rho$ ,  $a_{BQT}$  を代入すれば、ブリケットとしての形態が保持されている 900°Cまでの接触熱抵抗が導出できる。

導出した  $R_c$  を Figure 2.16 に示す。接触熱抵抗は温度上昇に伴い現象している。 $Q_{2 \rightarrow 3}$  と  $Q_{3 \rightarrow 4}$  から導出した接触熱抵抗はほぼ同値であることから、放射伝熱の影響は無視できることを支持している。本解析で得られた  $R_c$  が、ブリケット形態によって変化しないと仮定すれば、式(2.6)~(2.8)から異なるサイズのブリケットの伝導伝熱に由来する熱流束  $Q_c$  を算出できる。

#### ブリケットサイズが $Q_c$ と $Q_{cav}$ に与える影響

Coarse-Small の 20mm 間隔における接触数を 2.6 個 (半径 7.7mm の  $1.5\text{cm}^3$  の球体として算出) として、伝導伝熱に由来する熱流束  $Q_c$  を算出した (Figure2.14)。有効熱拡散率  $a_2$  に相当する原料深さである  $T_3-T_4$  における  $Q_c$  と  $Q_{3 \rightarrow 4}$  は、室温~900°Cまでの温度範囲で等しかった。つまり、原料の深さ 40mm 以上においては  $Q_{cav}$  の影響は極めて小さく、伝導伝熱が支配的であることが示された。この結果は、Coarse-Fake から導出した  $R_c$  を形態とサイズが異なる造粒原料に適用できる、という仮説を支持する結果でもある。

一方で、 $T_2$  と  $T_3$  間では 500°C以上で  $Q_{2 \rightarrow 3} = Q_c$  となっているが、500°C以下では  $Q_{2 \rightarrow 3} > Q_c$  となる。この  $Q_{2 \rightarrow 3}$  と  $Q_c$  の差が、熱放射と熱対流に起因する  $Q_{cav}$  に相当する伝熱量である。Coarse-Small の  $a_1$  が  $a_2$  と  $a_3$  よりも大きい要因は、 $Q_{cav}$  の作用であることが明らかとなった。

定量的に解析すると、500°C以下で伝熱量のうち約 44%が  $Q_{cav}$  に由来する。ここで、なぜ加熱時間によって深さ方向の  $Q_{cav}$  の影響が変化するのか、という疑問が浮かぶ。Figure 2.17 に  $T_I$  温度、つまりガラス原料山表層の温度を示す。 $T_I$  温度が 1000°Cに到達したときに  $Q_{total}=Q_c$  となっている。つまり、ガラス原料山の表層が溶け落ちて、上部雰囲気からの熱放射と熱対流を遮ることで、ブリケット間隙を抜ける伝熱が阻害されていることを示唆している。

次に、Coarse-Large における  $Q_{cav}$  と  $Q_c$  の関係を Figure 2.18 に示す。ブリケット内部温度が表層温度と同一ではないので、厳密な熱量計算はできないが、 $T_2$  が 700°Cに昇温するまでに受ける熱量のうち、約 67%は  $Q_{cav}$  に起因する熱流束に由来していた。 $Q_c=Q_{total}$  となる条件は、Coarse-Small と同一であり、表層温度が 1000°Cに到達すると、原料深さ方向の  $Q_{cav}$  の影響が小さくなった。

これらの結果から、 $Q_{cav}$  を活用することで原料山の昇温速度を加速できることが確認された。また、 $Q_{cav}$  は原料山表層の温度、つまり溶解状態に大きく依存しており、表層原料が溶解すると作用が小さくなり、 $Q_c$  が支配的になることが示された。 $Q_c$  の大きさは接触熱抵抗の大きさに起因しており、ブリケットサイズが小さくなると伝熱効率は悪化することが明らかとなった。

### 2.5.5. 各原料形態の単位面積あたり溶解可能量の試算

ブリケット原料で構成される原料山は、深さ方向の熱拡散率が異なるため、適切な原料厚みが存在することになる。本項では、Coarse-Pwd, Coarse-Small, Coarse-Large について、原料厚みに対する単位面積あたりの溶解可能量を試算し、適切な原料厚みについて言及する。

計算の仮定について説明する。原料は上部のみから加熱され、底面は完全に断熱されている。見かけの熱拡散率は式(2.13)に従って、数式化した。

$$a_{eff} = A+B \times T^C \quad (2.13)$$

各原料形態の定数  $A, B, C$  は Table 2.7 にまとめる。Coarse-Large の場合には、表層温度が 1000°C 以上の場合と、1000°C以下の場合の 2つの係数を使い分ける。ブリケット原料は真球と仮定し、球体の 1次元熱拡散方程式を解いて、内部温度を算出する。最底部のブリケット内部温度が 1000°Cに到達した時間を、溶解時間として定義する。以上の仮定を基に算出した”Coarse-Large の原料山温度とブリケット内部温度と、実験データを Figure 2.19 にまとめる。昇温モデルと実験結果が良く一致しており、昇温モデルが溶解現象を再現できていることを確認した。この計算仮定を基に各形態原料の溶解可能量を試算する。

上部雰囲気温度を 1200°Cに想定した場合の各原料形態の単位面積あたりの溶解可能量を



Figure 2.20 (a)にまとめる。ブリケットサイズに依らず、溶解可能量はブリケット化によって増加する。とりわけ、原料山を薄くすると原料山を効率的に溶解できる。原料山厚みが 40mm と仮定すると、Coarse-Pwd, -Small, -Large の溶解可能量は、それぞれ 0.89 t/d/m<sup>2</sup>、1.0 t/d/m<sup>2</sup>、そして 1.3 t/d/m<sup>2</sup>であった。表層温度 1400°Cを想定すると、結果が大きく変化する（熱拡散率データを外挿して計算）。上部雰囲気が高温になると高温度域の熱拡散率が溶解量を決めるために支配的になるため、Coarse-Pwd と Coarse-Small では溶解可能量が同一となった。Coarse-Large においても原料山を厚くすると、粉体原料の溶解可能量と同値になる。原料山を 40mm まで薄くすることで Coarse-Pwd, -Small, -Large の溶解可能量はそれぞれ 1.88, 1.89, 2.05 t/d/m<sup>2</sup>となった。この計算結果は、適切なサイズ、適切な原料厚みでブリケット原料を溶解できれば、ガラス溶解炉における原料山の長さは 10%ほど短くなることを示唆している。輻射伝熱と伝導伝熱の効果を最大化するには、適切なブリケットサイズは 15~20 cm<sup>3</sup>であると考えられる。原料山が短くなることで、ガラス溶解炉における後部素地温度が上昇するため、後部循環流を抑えた状態での原料溶解が可能となる。溶解窯や燃焼空間の小型化といった検討も可能となると考えられるが、結論を出すためには熱対流シミュレーションによる溶解炉全体での評価が必要であり、本論文の第 5 章で詳細を検討する。

Table 2.7: 各原料形態の熱拡散率の近似式における係数 *A*, *B*, *C*.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Coarse-PWD	$0.23 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-30}$	7.95
Coarse-Small	$0.34 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-35}$	9.53
Coarse-Large (<1000 °C at surface)	$0.62 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-35}$	9.53
Coarse-Large (>1000 °C at surface)	$0.34 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-35}$	9.53

#### 2.5.6. 既往の研究に対する本研究の位置づけ

第1章で示した通り、既往の研究では、Daniel, Costa らの研究結果と Faber らの研究結果の整合性が取れていない。特に、Faber らの研究では、ペレット化による昇温温度の加速は確認できなかったと報告されていた。Faber らが検証したペレットのサイズは、5~20mm である。本研究で言えば、Flake と Small を混ぜた原料であり、輻射・対流伝熱の効果が十分に得られず、粉体原料と溶解速度の差が認められなかったと考えられる。幅広いサイズのブリケット原料の熱拡散率を測定し、原料粒度の影響も解析することによって、造粒原料内部の伝熱現象を解明できたことが本研究の意義の一つである。

## 2.6. まとめ

第2章では、燃焼窯の加熱条件を模擬できる大型の上部加熱炉を用いて、建築用板ガラス組成における原料粒度および形態（粉体、フレーク、小形ブリケット、大形ブリケット）の異なる原料の1200°Cまでの有効熱拡散率を測定した。また、ブリケット原料のサイズが原料山内部の伝導伝熱、輻射伝熱、対流伝熱に由来する伝熱量に与える影響を解析した。さらに、単位面積当たりの溶解可能量を切り口に、粉体原料とブリケット原料の溶解可能量を比較すると同時に、ブリケット原料の溶解量を最大化するための条件を検討した。得られた知見を下記にまとめる。

1. 粉体原料内部の伝熱現象は、伝導伝熱が支配的であり、原料の粒度に依らず900°Cまでの初期有効熱拡散率は  $0.23 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  で一定であった。
2. 粉体原料とブリケット原料において、ガラス化反応ルートと反応速度の変化が有効熱拡散率に与える影響は、実用上は無視できるほど小さいと結論づけた。つまり、原料の溶解速度論は、ガラス化反応速度論ではなく、伝熱速度論が支配的であった。
3. ガラス原料のブリケット化は、「密度上昇に由来する伝導伝熱の上昇」、「熱輻射と熱対流による伝熱速度の上昇」をもたらし、原料山内部の有効熱拡散率を大きくすることが示された。しかし、これら2つの効果はブリケットサイズに大きく依存していた。
4. ブリケットサイズが十分に小さくなると、原料山内部への熱輻射と熱対流の侵入は抑制されるばかりでなく、ブリケット同士の接触熱抵抗  $R_c$  が大きくなり、粉体原料と同等の初期有効熱拡散率を示した。
5. ブリケットサイズが大きくなると、接触熱抵抗が小さくなり、ブリケット間の連結した空隙を抜ける熱輻射と熱対流の作用が旺盛となった。解析の結果、伝熱速度の観点で適切なブリケットサイズは15 - 20cm<sup>3</sup>と導出された。
6. 適切なブリケットサイズの範囲にある Coarse-Large では、原料表層の有効熱拡散率は  $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  を示した。700°Cまでの伝熱量のうち、67%が熱対流と熱輻射に由来していた。表層原料が溶け落ちる (>1000°C) と熱対流と熱輻射の影響が小さくなり、原料山内部の伝熱は伝導伝熱が支配的となった。
7. 適切なサイズのブリケット原料を適切な原料山厚み（40mm 以下）で溶解することで、粉体原料に比べて10%ほどの溶解量アップが期待された。

2.7. 図

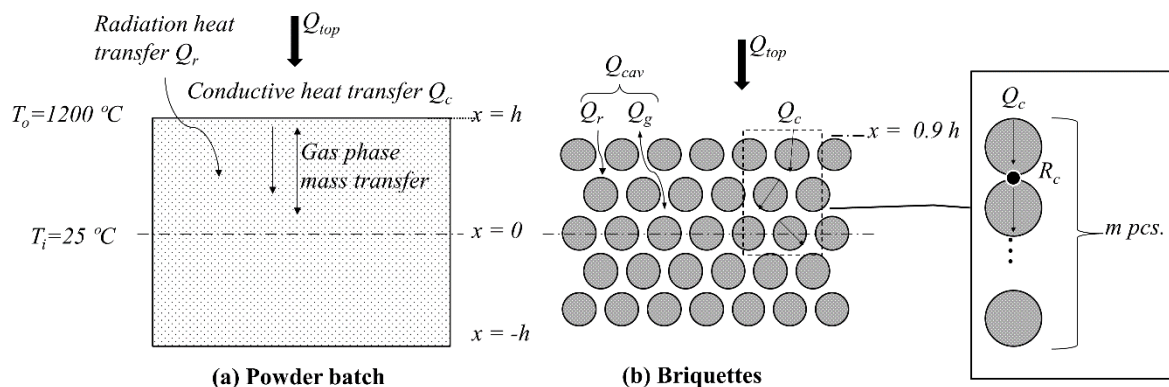


Figure 2.1: 粉体原料とブリケット原料の伝熱現象の模式図

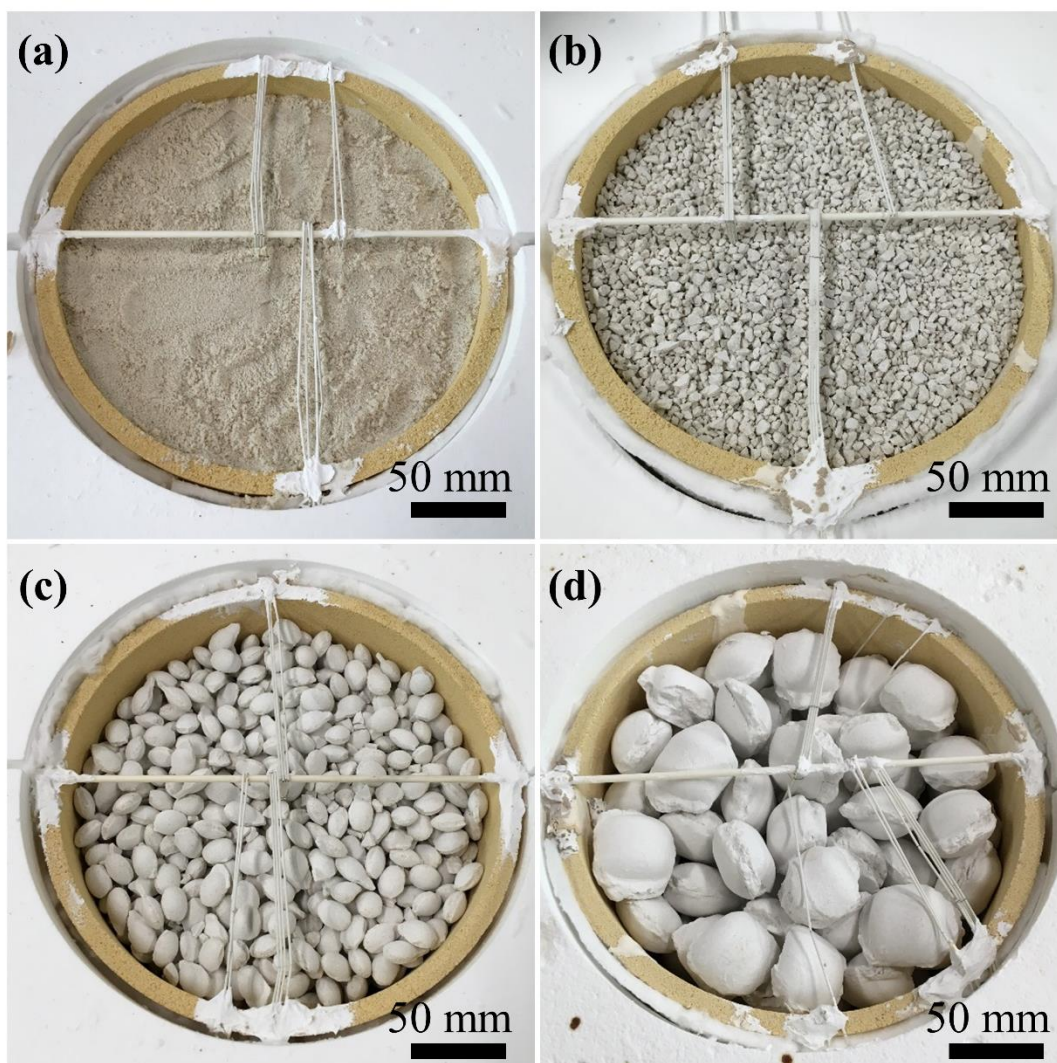


Figure 2.2: 各原料の写真, (a) Coarse-PWD, (b) Coarse-Flake, (c) Coarse-Small, (d) Coarse-Large



Figure 2.3: LFA でサンプルホルダーの写真

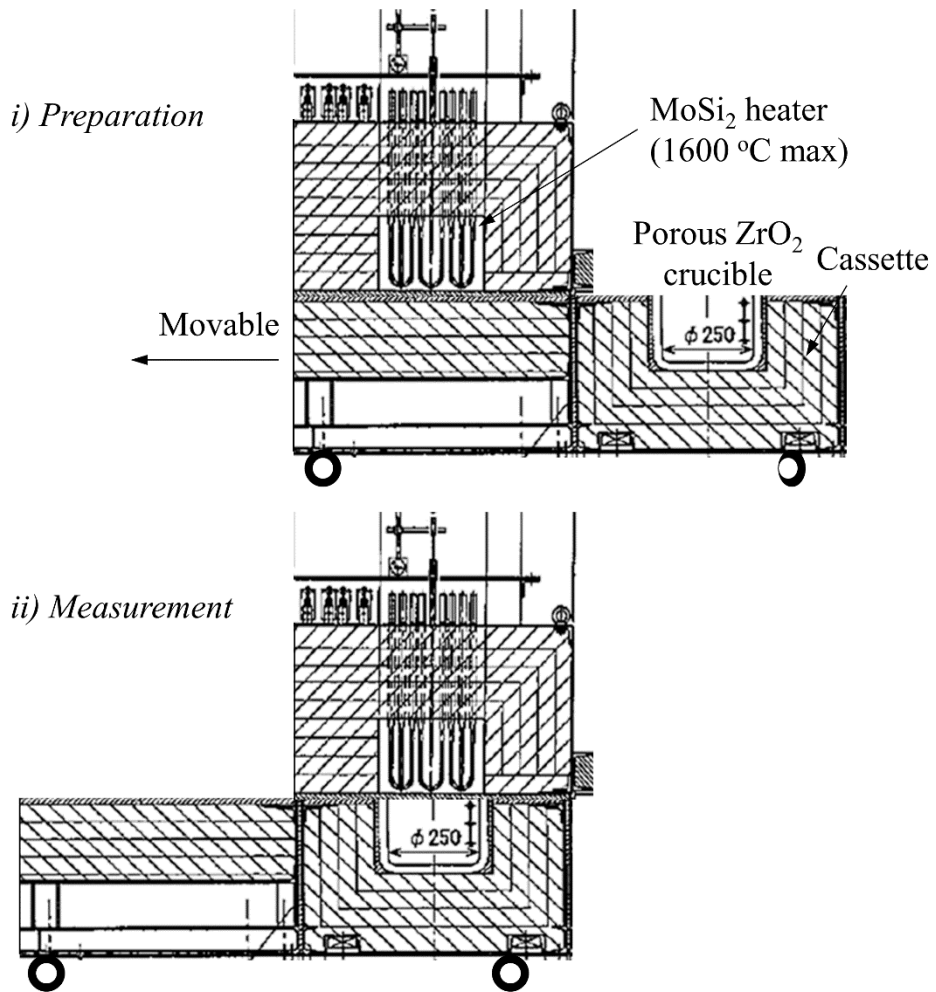


Figure 2.4: 上部加熱炉の模式図

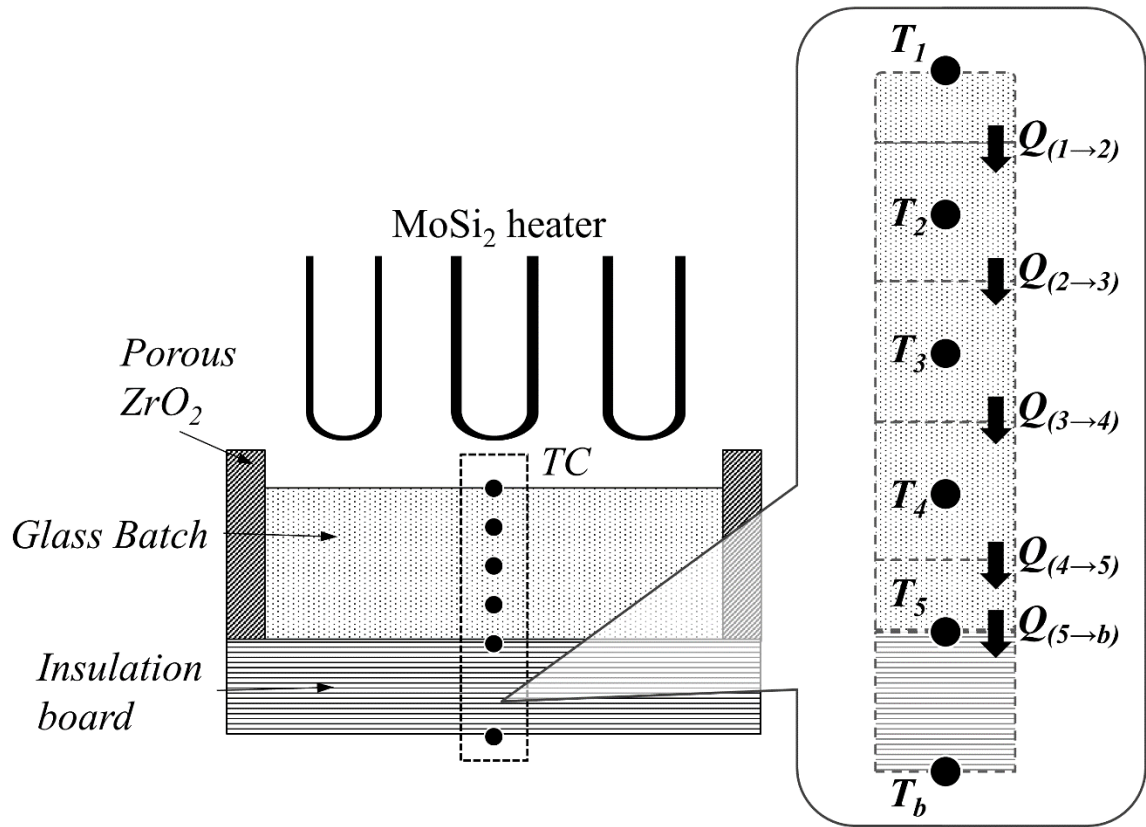


Figure 2.5: 上部加熱炉内部の実験セットアップ

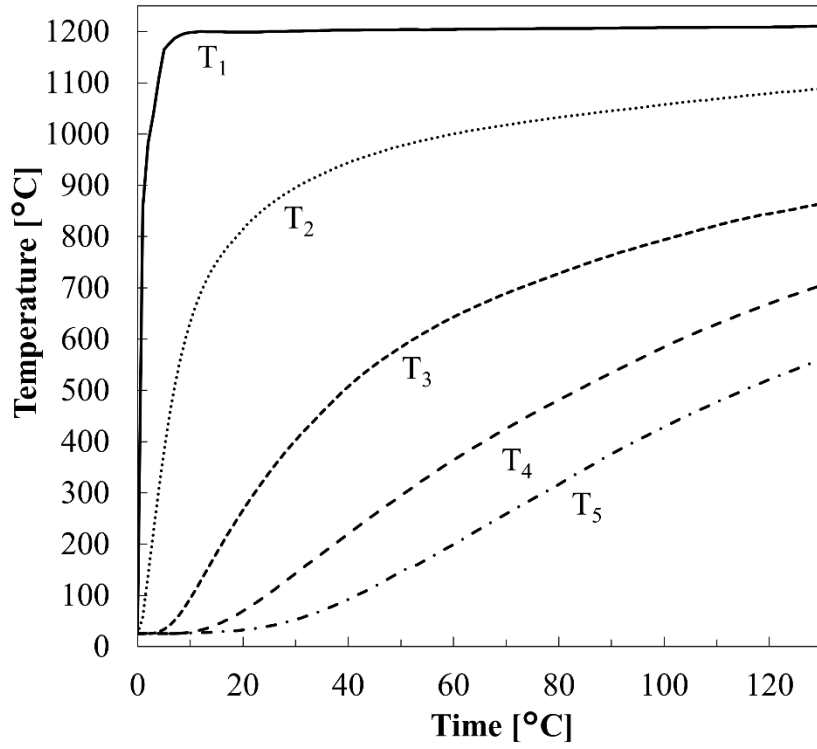


Figure 2.6: 上部 1200°Cで加熱した粗粒珪砂の昇温プロファイル

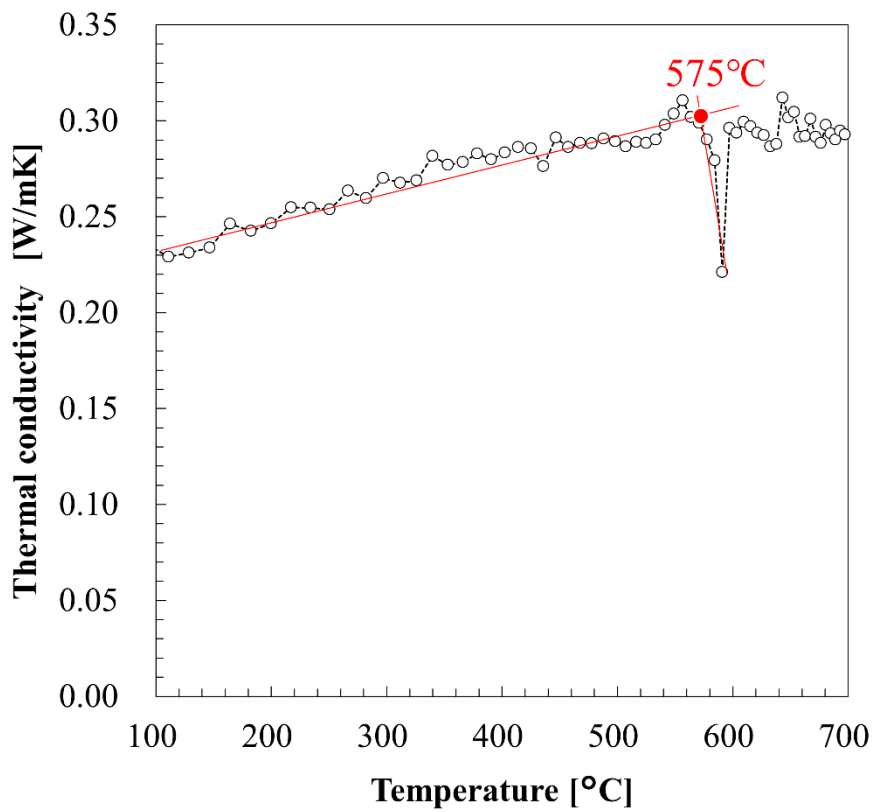


Figure 2.7: 粗粒珪砂の熱伝導率測定結果

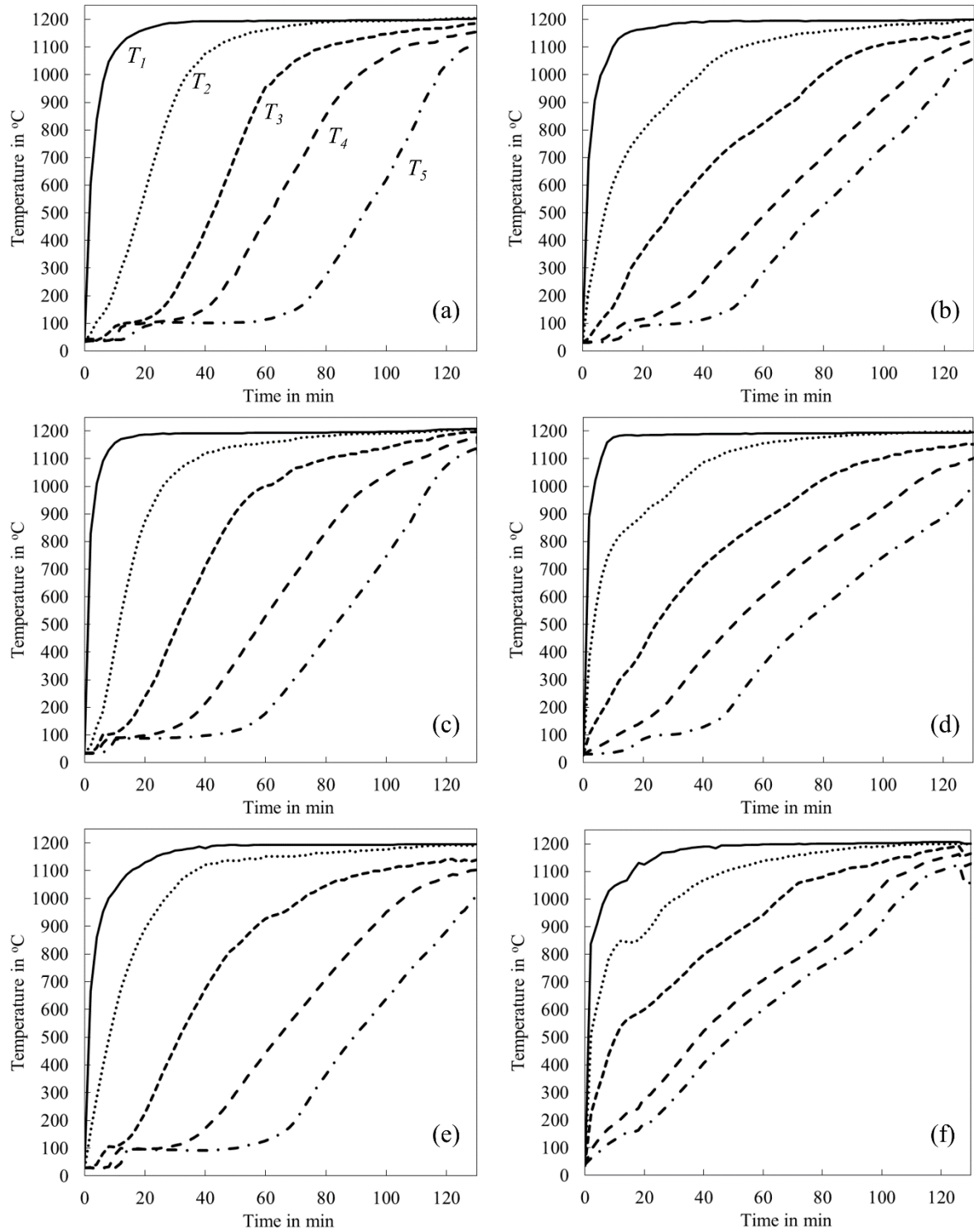


Figure 2.8: 各原料形態の昇温プロファイル. (a) Fine-Pwd, (b) Fine-Small, (c) Coarse-Pwd, (d) Coarse-Flake, (e) Coarse-Small, and (f) Coarse-Large.



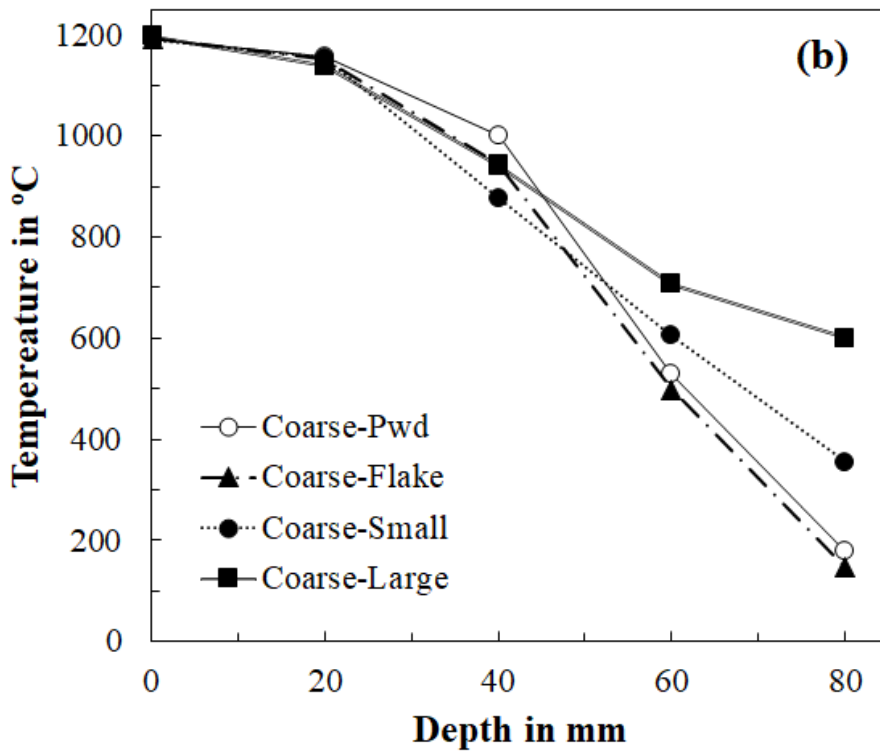
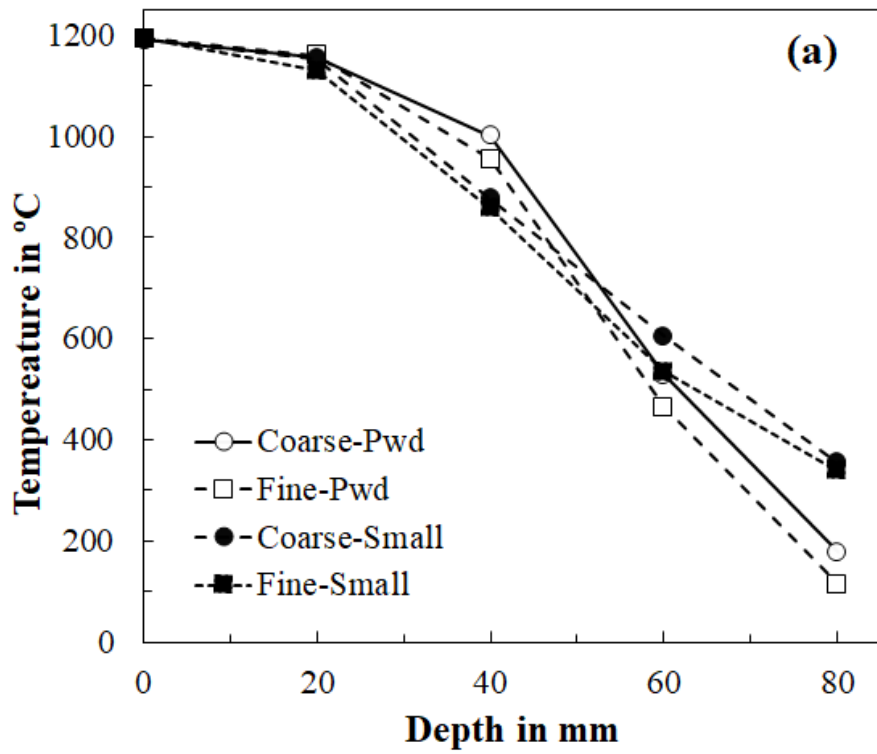


Figure 2.9: 上部 1200°C で 60 分加熱後の各原料の深さ方向の温度分布  
 (a) 粒度の異なる粉体原料と小型ブリケット (b) サイズの異なるブリケット原料

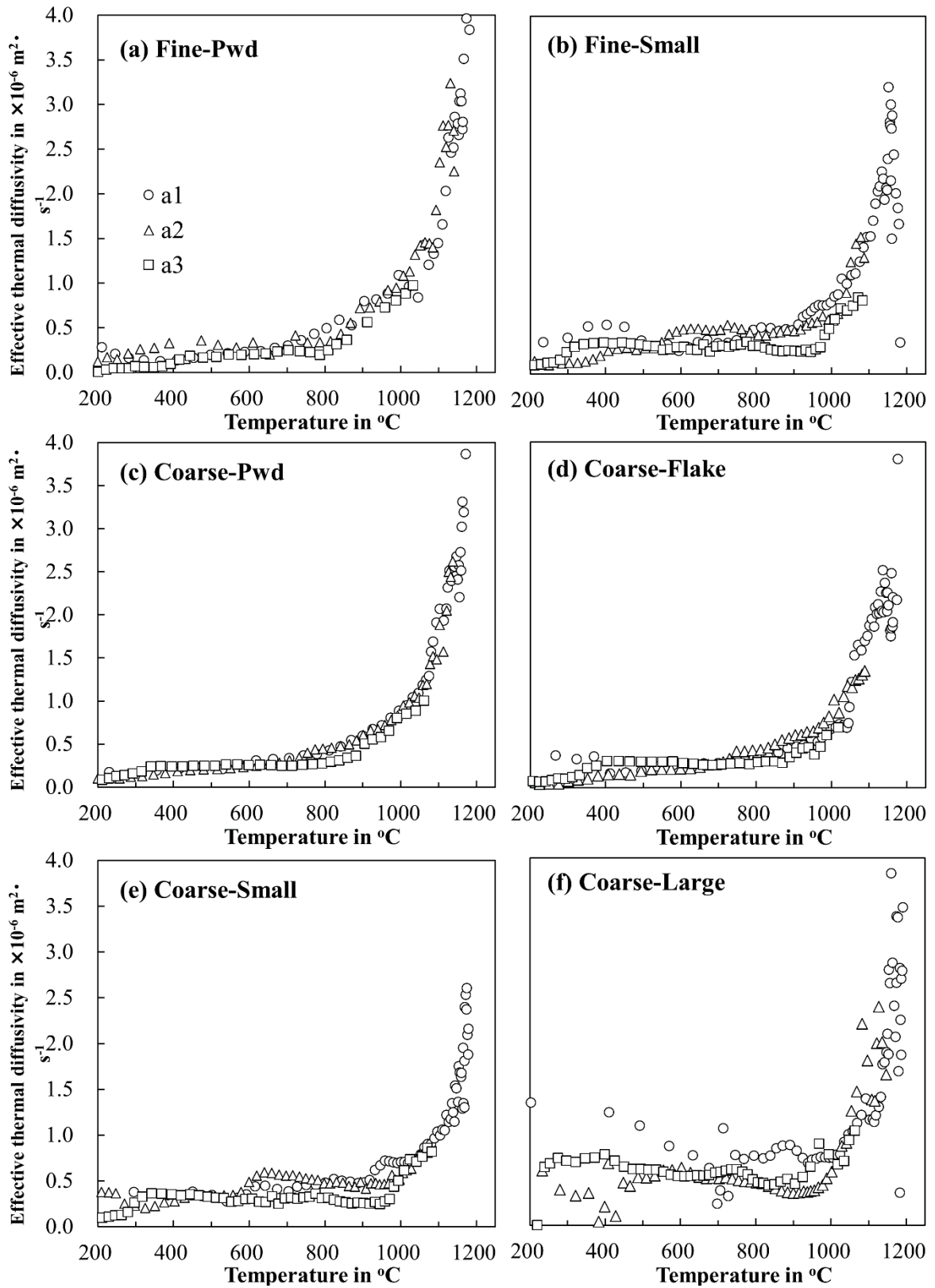


Figure 2.10: 各原料形態の初期有効熱拡散率  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ . (a) Fine-Pwd, (b) Fine-Small, (c) Coarse-Pwd, (d) Coarse-Flake, (e) Coarse-Small, (f) Coarse-Large.

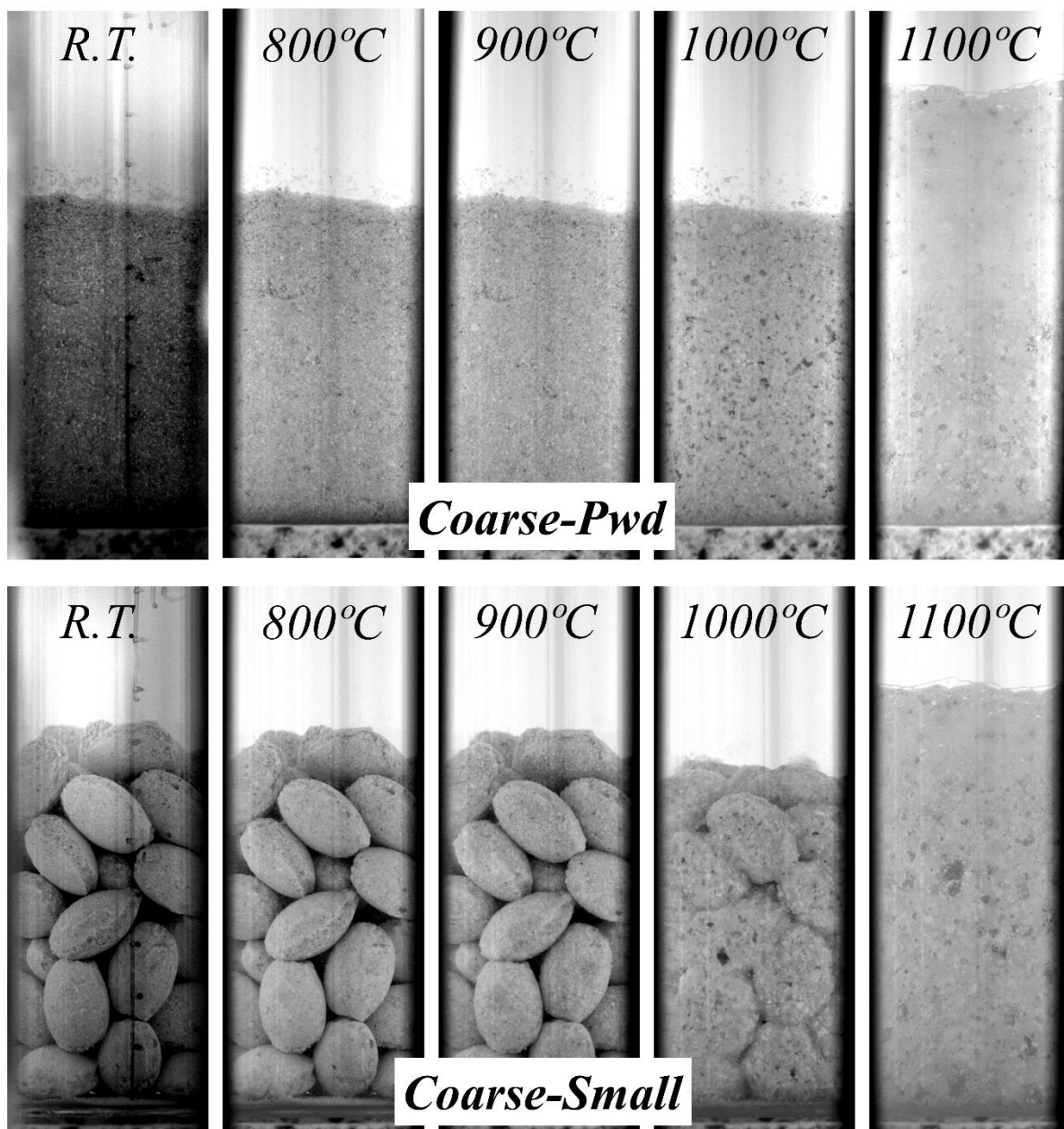


Figure 2.11: Coarse-Pwd と Coarse-Small の高温観察結果

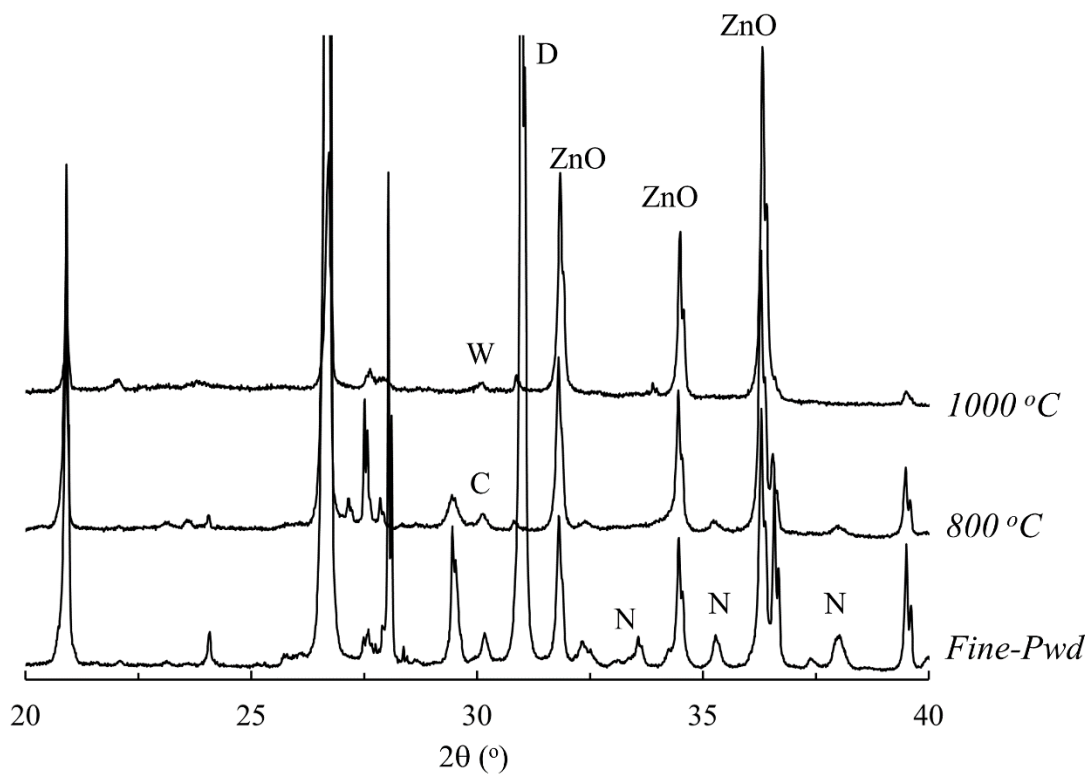
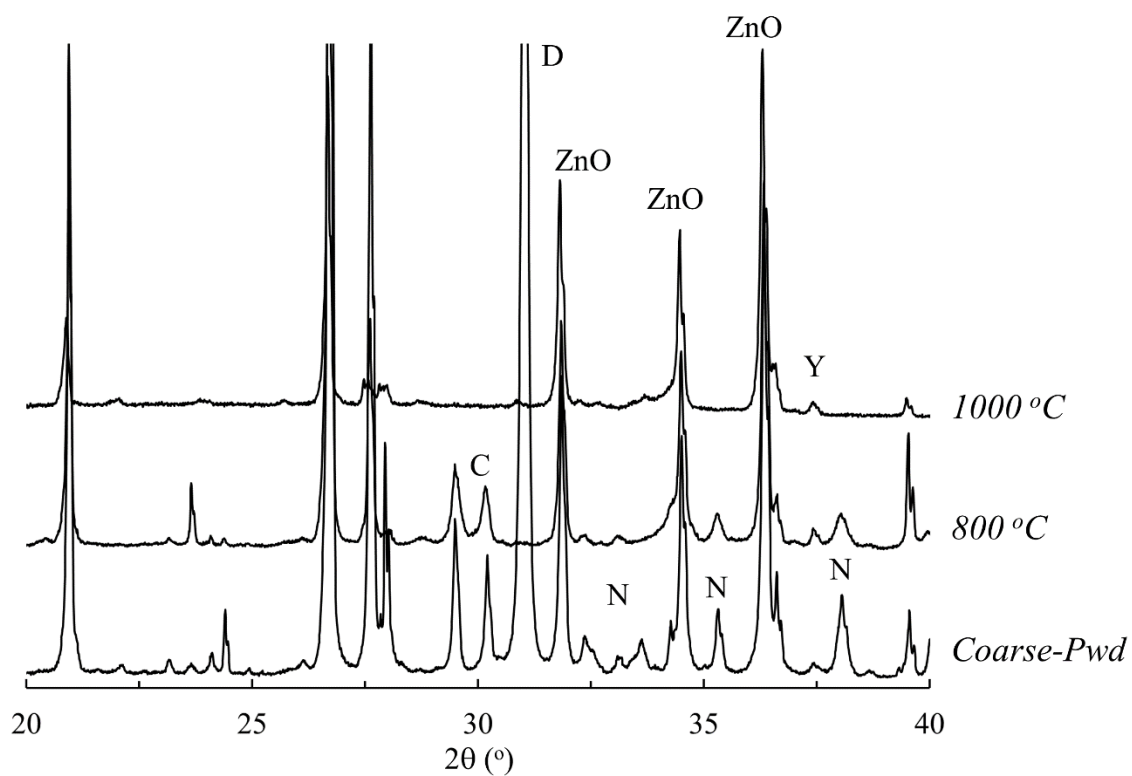


Figure 2.12: 800°Cと 1200°Cで 30 分間の熱処理した原料の XRD 回折パターン

(上) : Coarse-Pwd, (下) : Fine-Pwd

(C, D, N はそれぞれ石灰石, ドロマイト, ソーダ灰を示す。)

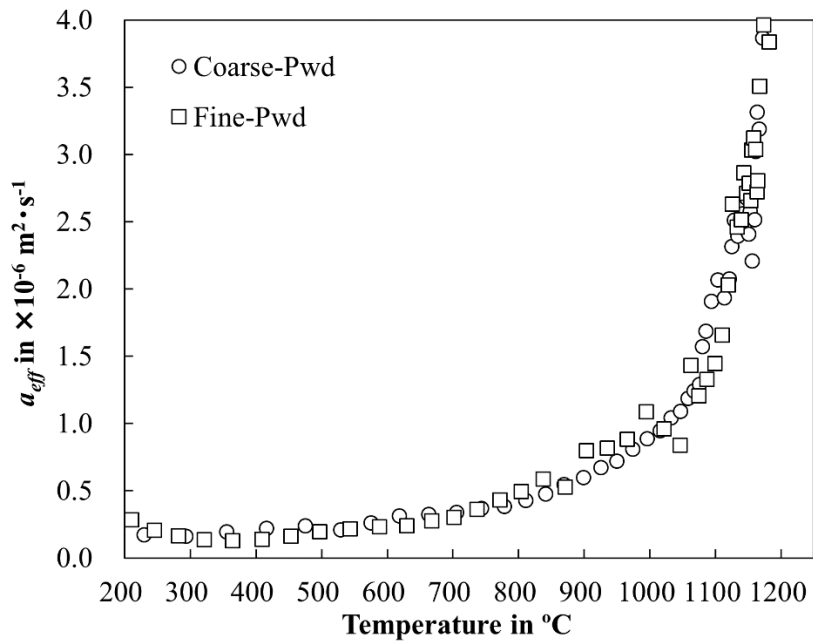


Figure 2.13: 粒度の異なる粉体原料の有効熱拡散率  $a_1$  (○) Coarse-Pwd, (□) Fine-Pwd.

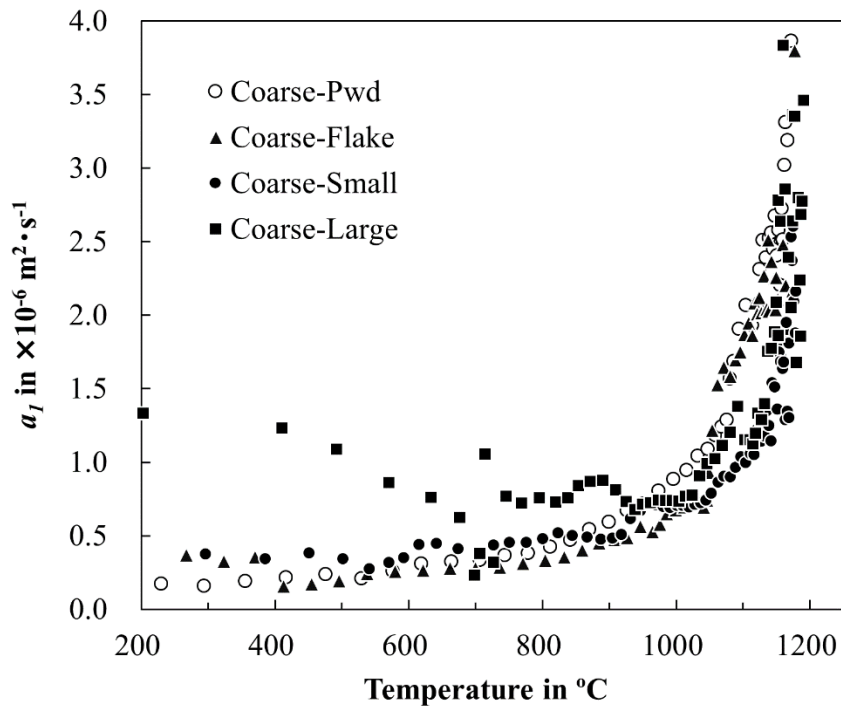


Figure 2.14: サイズの異なるブリケット原料の有効熱拡散率  $a_1$

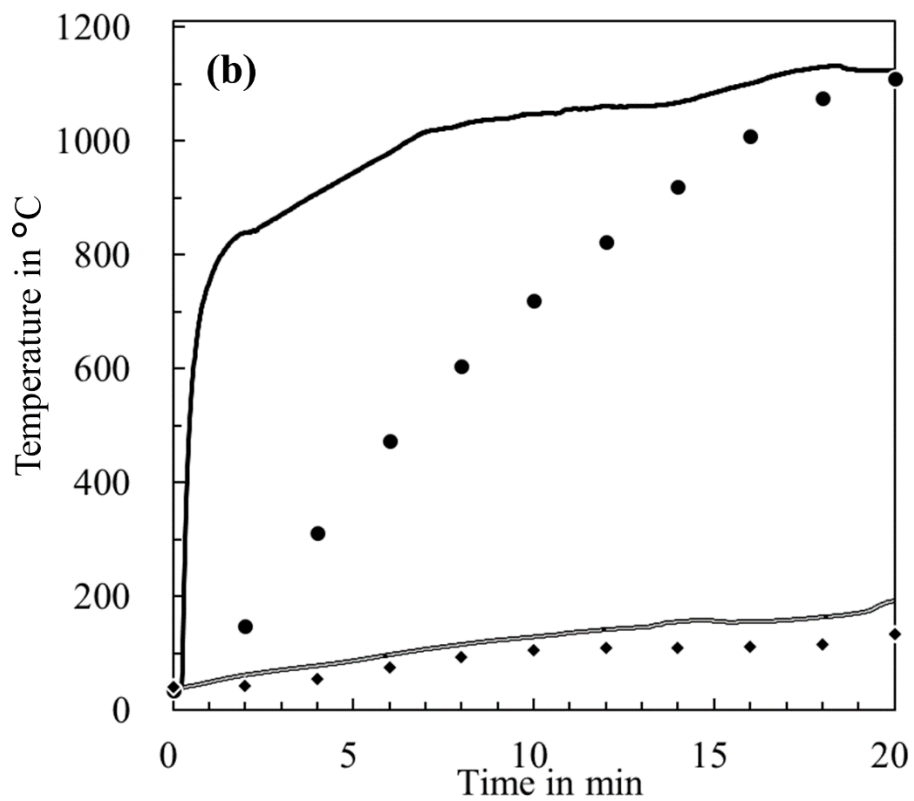
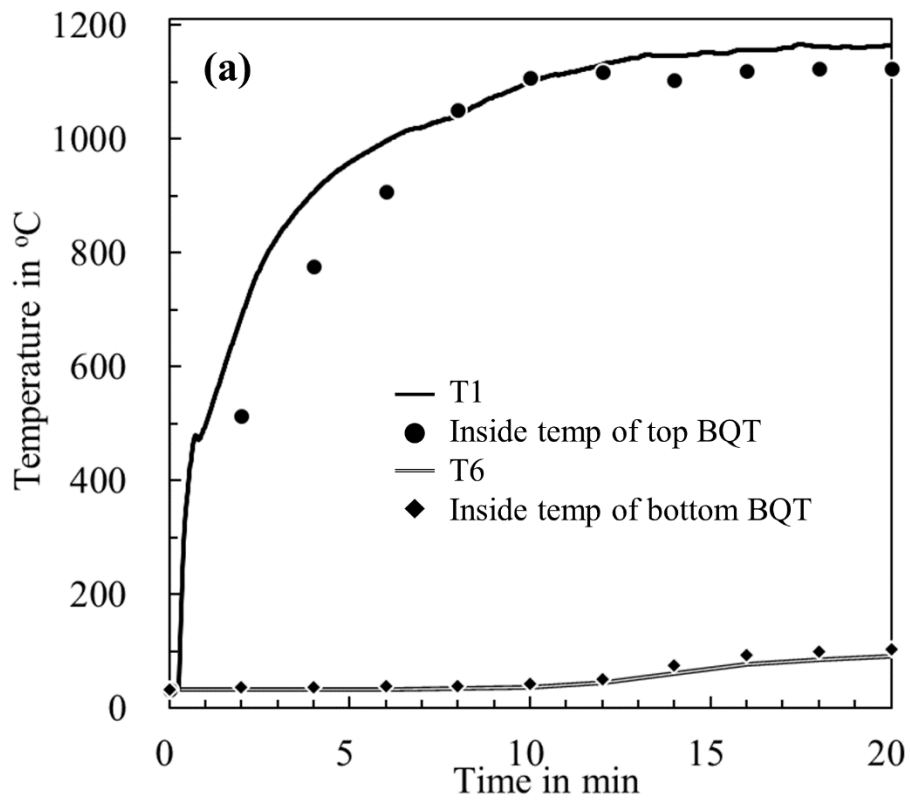


Figure 2.15: 上部 1200°Cで昇温中のブリケット原料内部と外部温度の昇温プロファイル

(a) Coarse-Small、(b) Coarse-Large

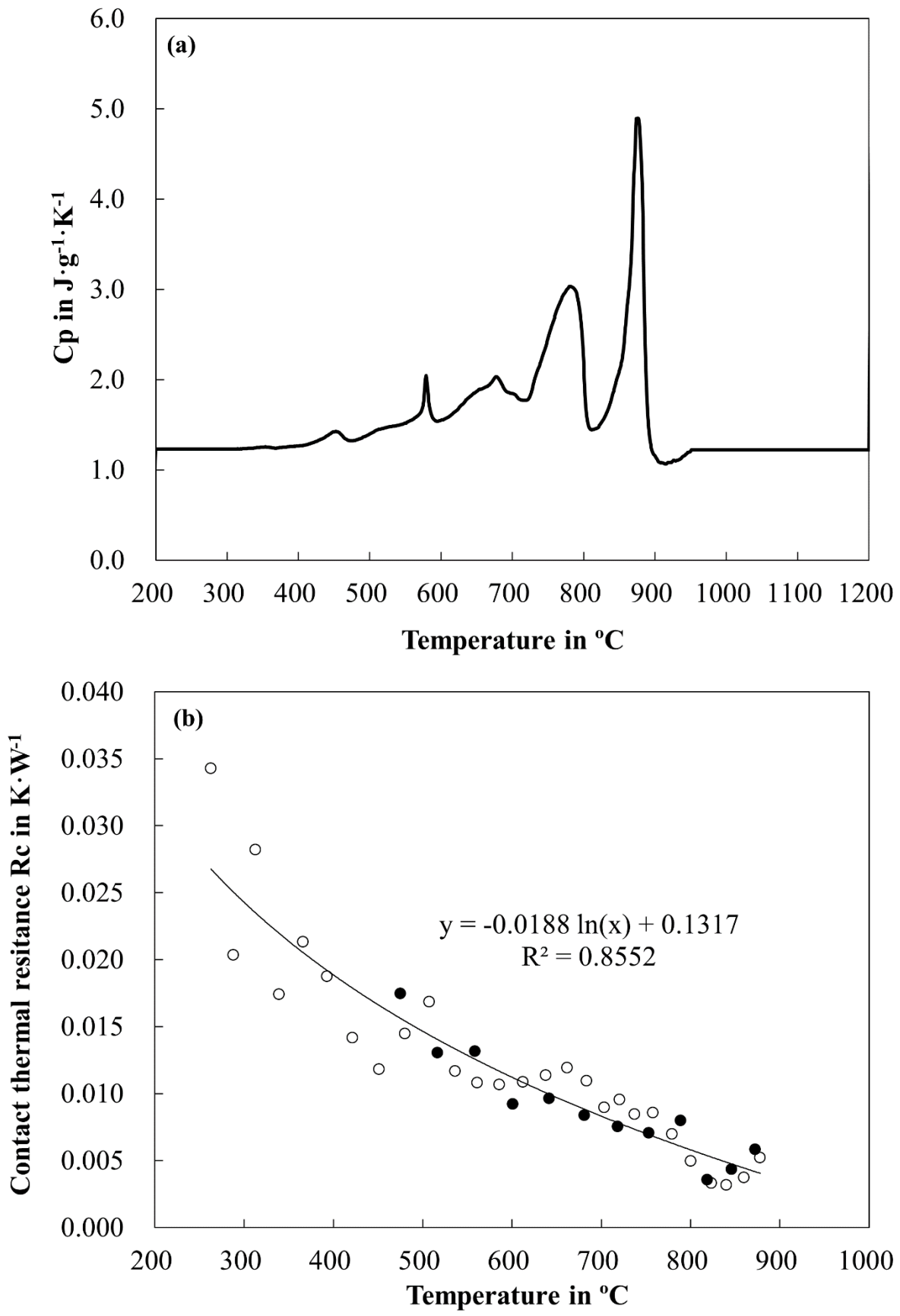


Figure 2.16: (a) 粗粒原料の比熱データ  $C_p$ , (b) ブリケット原料の接触熱抵抗  $R_c$

(白丸: Q<sub>2</sub>→<sub>3</sub>から算出, 黒丸: Q<sub>3</sub>→<sub>4</sub>から算出)

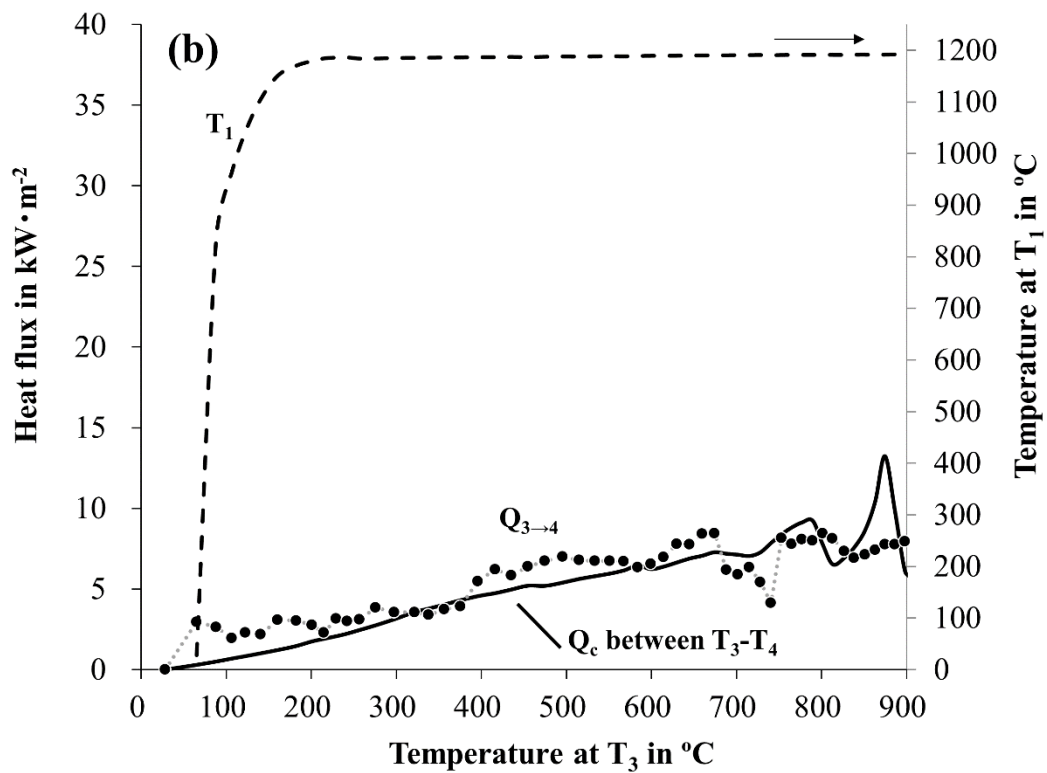
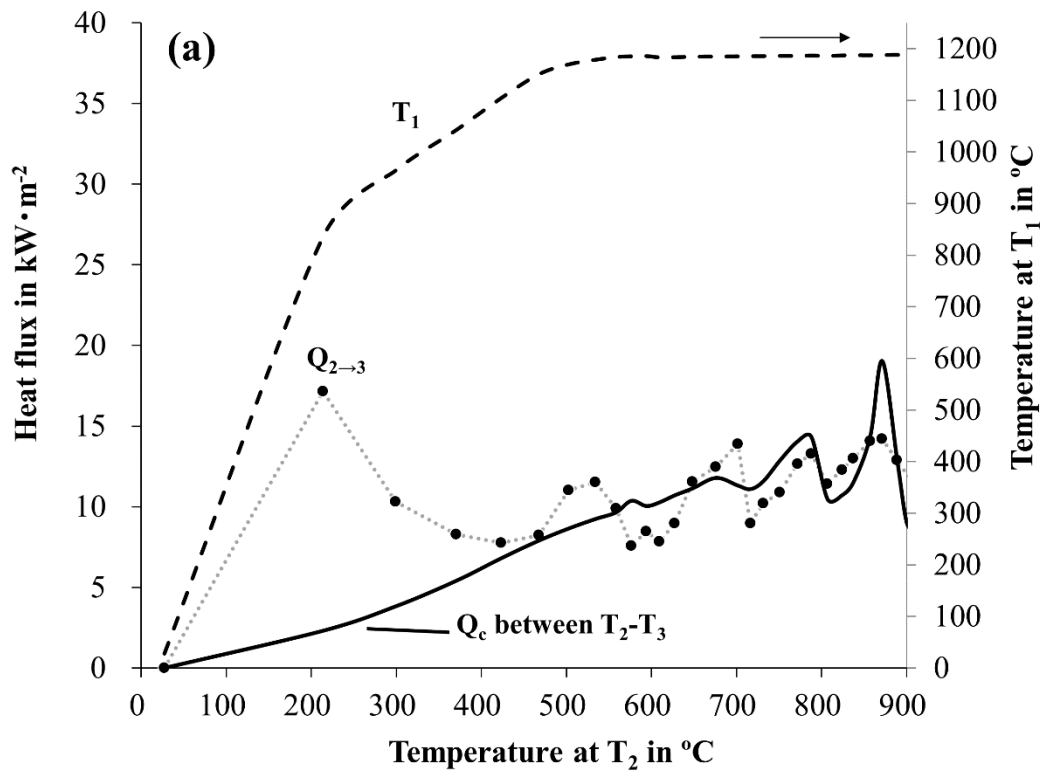


Figure 2.17: Coarse-Small における  $Q_c$  と  $Q_{total}$  の関係

(a)  $T_2$ - $T_3$ , (b)  $T_3$ - $T_4$ .



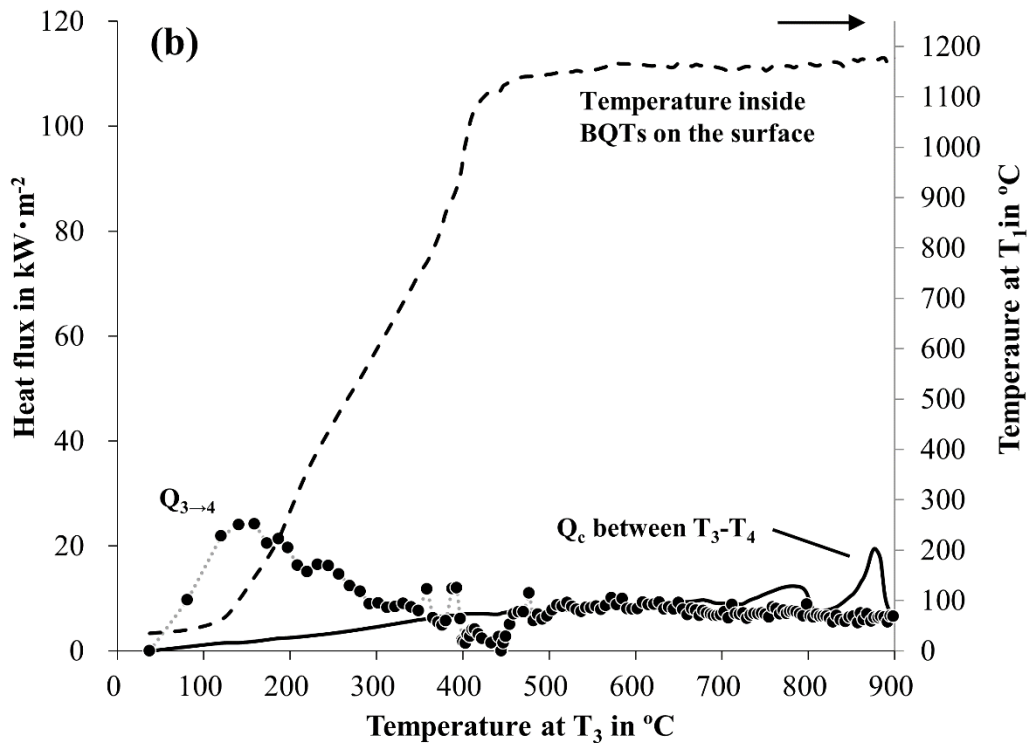
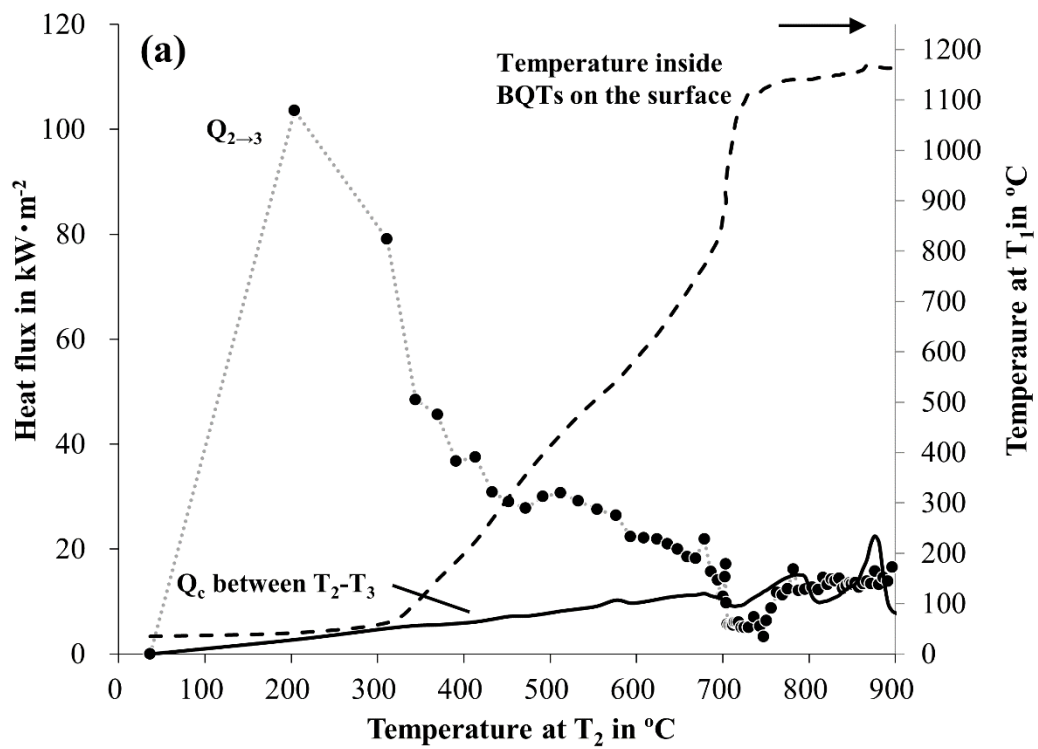


Figure 2.18: Coarse-Large における  $Q_c$  と  $Q_{total}$  の関係

(a)  $T_2-T_3$ , (b)  $T_3-T_4$ . (a)  $T_2-T_3$ , (b)  $T_3-T_4$ .

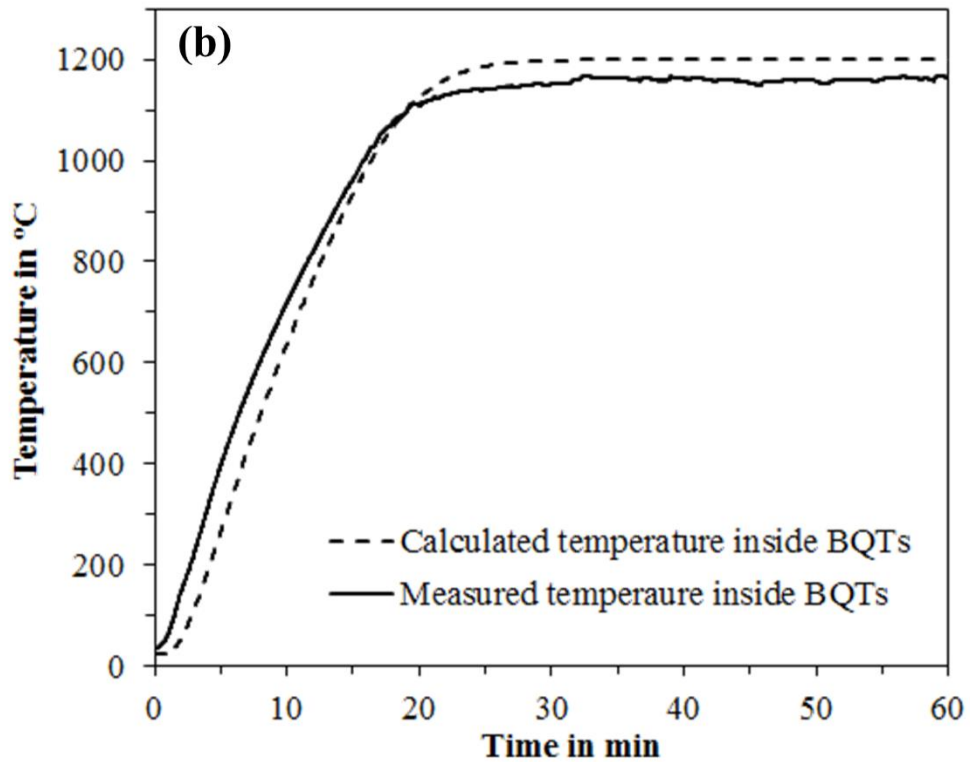
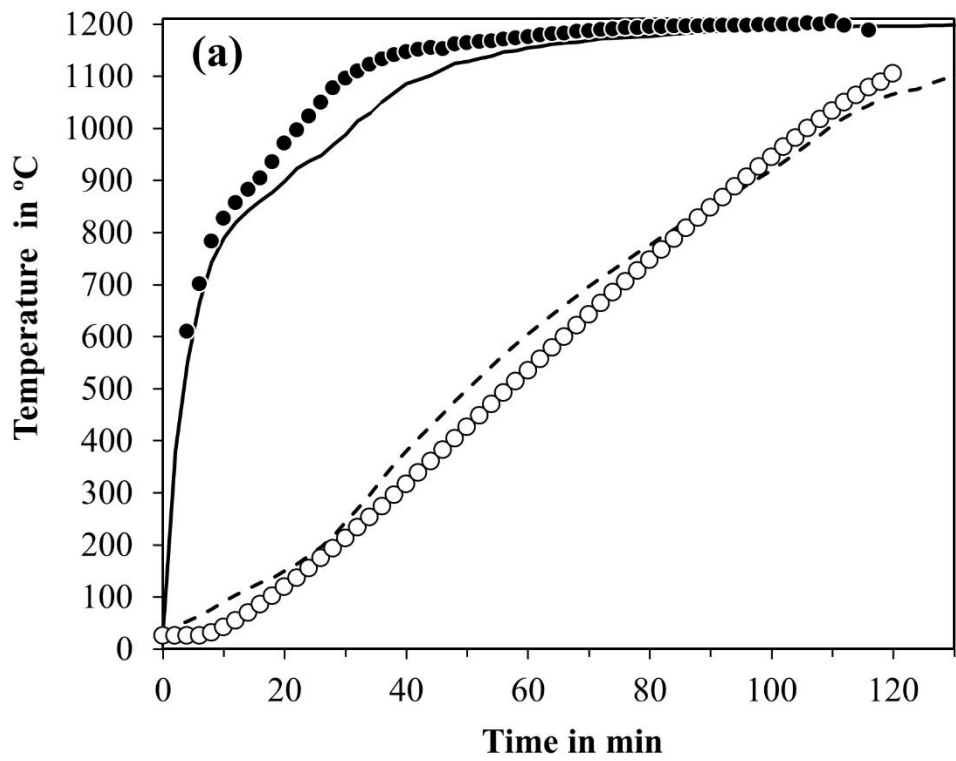


Figure 2.19: 原料厚み 80mm の Coarse-Large の原料山内部温度とブリケット内部温度の計算結果と実験結果の比較

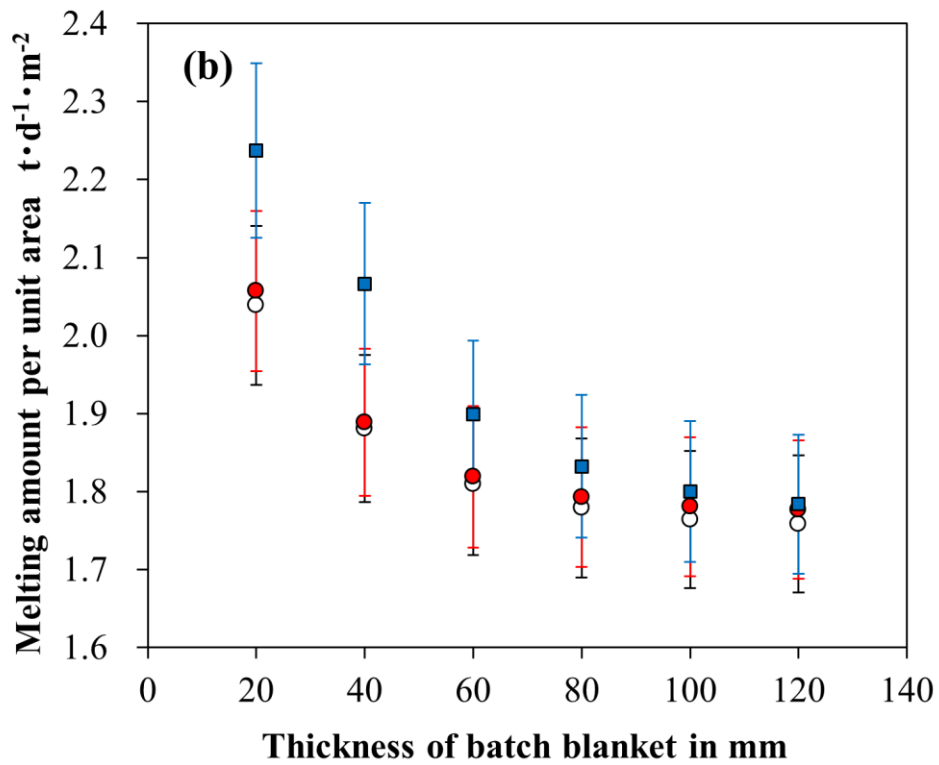
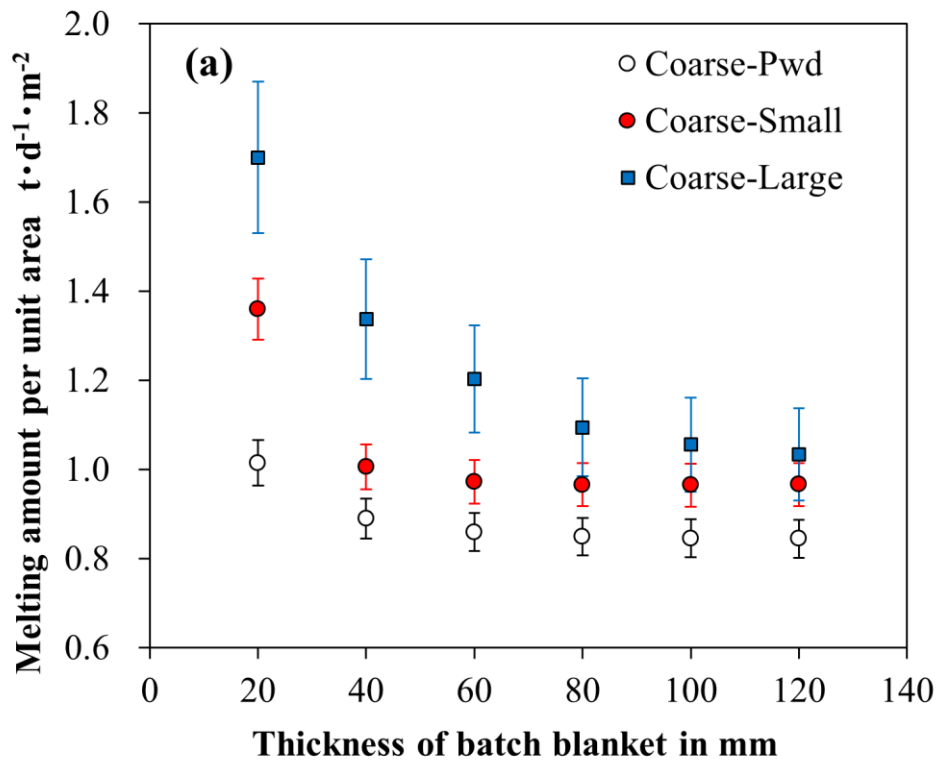


Figure 2.20: 各原料形態の単位面積あたりの溶解可能量の試算結果  
 (a)上部温度 1200 °C を仮定、 (b)1400 °C を仮定

## 引用文献

1. Némec, L. & Cinbusová, P. Glass melting and its innovation potentials: The potential role of glass flown in the sand dissolution process. *Ceramics–Silikáty*, 2009, **53**, 145–155.
2. Daniels, M. V. Einschmelzverhalten von Glasgemengen, *Glastechn. Ber.*, 1972, **46**, 40–46.
3. Costa, P. V. Untersuchung des Einschmelzverhaltens von pelletiertem Gemenge zur Glasherstellung. *Glastechn. Ber.*, 1977, **50**, 10–18.
4. Costa, P. V. Strahlungsabsorption von normalem und pelletiertem Gemenge. *Glastechn. Ber.*, 1977, **50**, 301–306.
5. Faber, A. J., Beerkens, R. & Waal, H. Thermal behavior of glass batch on batch heating. *Glastechn. Ber.*, 1992, **65**, 177–185.
6. Conradt, R., Suwannathada, P. & Pirnkhaokham, P. Local temperature distribution and primary melt formation in a melting batch heap. *Glastechn. Ber.*, 1994, **67**, 103–113.
7. Dubois, O. & Conradt, R. Experimental study on the effect of cullet and batch water content on the melting behavior of flint and amber container glass batches. *Glass Sci. Technol.*, 2004, **77**, 137–148.
8. Dixon, D. R., Schweiger, M. J., Riley, B. J., Pokorny, R. & Hrma P. Temperature distribution within a cold cap during nuclear waste vitrification. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**, 8856–8863.
9. Pokorny, R., Rice, J. A., Schweiger, M. J. & Hrma, P. Determination of temperature-dependent heat conductivity and thermal diffusivity of waste glass melter feed. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96**, 1891–1898.
10. Rice, J. A., Pokorny, R., Schweiger, M. J. & Hrma, P. Determination of heat conductivity and thermal diffusivity of waste glass melter feed: extension to high temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**, 1952–1958.
11. George E. H & Butler, P. Glass melting method. US Patent, 1952, 2597640.
12. Lovett J. B., Dickerson J. H. & Jackson L., Making a pelletized glass batch for soda-lime glass manufacture, US Patent, 1977, 4026691.
13. William C. B. & Richard I. H. Manufacture of glass using briquettes. US Patent, 1977, 4023976.
14. Propster M. A., Drying and Preheating agglomerates containing clay having coarse particle size. US Patent, 1983, 4405350.
15. Samejima, H. & Komoto, S. Japan Patent Kokai, 1985, 60-200831.
16. Yamazaki, T., Maehara, T. & Kuwayama., A. Method for producing granules and method for producing glass product. US Patent, 2016, US 2016/0332905 A1.
17. Beerkens, R. Analysis of elementary process steps in industrial glass melting tanks – some ideas on innovations in industrial glass melting. *Ceramics–Silikáty*, 2008, **52**, 206–217.

18. Marson, P., Beerkens, R. & Rongen, M. Observation of batch melting and glass melt fining and evolved gas analysis. *74th Conference on Glass Problems*, 2014, **35**, 69–80.
19. Cheng, J. & Deng, Z. Decomposition kinetics of granulated glass batch. *J. Non-Cryst. Solids*, 2012, **358**, 3294–3298.
20. Jing, W., Zhenglu, D., Jun, X. & Jinshu, C. Melting properties of loose and granulated glass batch. *Journal of Wuhan University of Technology–Mater. Sci. Ed.*, 2014, **29**, 1161–1164.
21. Pokorny, R. & Hrma, P. Mathematical modeling of cold cap. *J. Nucl. Mater.*, 2012, **429**, 245–256.
22. Hrma, P. Conversion of nuclear waste into nuclear waste glass: Experimental investigation and mathematical modeling. *Procedia Materials Science*, 2014, **7**, 117–123.
23. Verheijen, O. S. Thermal and chemical behavior of glass forming batches. *Technische Universiteit Eindhoven*, 2003, ISBN 90-386-2555-3.
24. Hrma, P. & Marcial, J. Dissolution retardation of solid silica during glass-batch melting. *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, **357**, 2954–2959.
25. Ungan A. & Viskanta. R. Melting behavior of continuously charged loose batch blankets in glass melting furnaces. *Glastechn. Ber.*, 1986, **59**, 279–291.
26. Tsujimura, T., Tanaka, C. & Sakamoto, O. Melting reactions in a granulated Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub> glass batch studied by X-ray diffraction and mass spectroscopy. *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 2012, **53**, 202–210.
27. Hong, K. S. & Speyer, R. F. Thermal analysis of reactions in soda-lime silicate glass batches containing melting accelerants: I, One- and two-component systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**, 598–604.
28. Savard, M. E. & Speyer, R. F. Effects of particle size on the fusion of soda–lime–silicate glass containing NaCl. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**, 671–677.
29. Sheckler, C. A. & Dinger, D. R. Effect of particle size distribution on the melting of soda-lime-silica glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**, 24–30.
30. C. Kröger *et al.* *Glastechn. Ber.* 32, p362 (1959)
31. Zehner, P.; Schlünder, E. U.: Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen. *Chem.-Ing.-Tech.* 42 (1970) no. 14, p. 933-941
32. \*M.Okagaki *et al*, Bulletin of the Faculty of Engineering, 16, p113
33. Y. Doi, T. Maehara, T. Yano, Thermal diffusivity of soda–lime–silica powder batch and briquettes. *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, June 2018, **59** (3), 94–104

## 第3章 ガラス原料の溶融過程の粘性遷移

### 3.1. 序

ガラス製造工程の全体（溶解-成形-徐冷）を通して、“ガラスの粘性”は、もっとも重要な物性の1つである。高品質のガラス製品を生み出すために、生産ライン上のガラスの粘性は $10\sim 10^{14.5}$  Pa·s で精密に制御されている。それゆえ、ガラスの高温粘性は活発な研究がされてきた研究分野の1つである[1-4]。ガラス溶解炉内では、粘性と熱膨張を利用したガラス融液の対流制御によって、気泡や不均質素地が取り除かれている。ガラス溶解プロセスにおける粘性制御は生産性に大きく影響を与えるため、製造工程の中でも特に正確に温度（粘度）の制御が行われなくてはならない。

しかしながら、ガラス原料の溶解領域の粘性に関する研究は報告されていない。原料山の長さ・形状・厚みは、窯内温度・後部循環流に大きく影響を及ぼす。ガラス原料山の溶け落ち挙動や形成に関しては、2章で記述した熱挙動と合わせて、“ガラス原料が溶解する過程の粘性”というマクロな動的挙動を明らかにすることは重要である。さらに、原料の溶解過程の粘性遷移モデルが構築できれば、溶融槽の後部素地の槽窯シミュレーションの精度向上やオペレーションの最適化につながるはずである。

ガラス原料が溶け落ちた直後のラフメルトは、固体粒子（未溶融物）と気相粒子（気泡）がシリケートメルトに浮遊する懸濁液である。浮遊する固体粒子と気体粒子がシリケートメルトの液相粘性の上昇効果あることが報告されている [5-16]。未融固体と気泡の影響を受けるのであれば、ガラス原料の溶解過程の粘性は、構成されるガラス原料の粒度や形態（造粒、粉体）に大きく影響されるはずである。本論文で焦点を当てている原料の粒度とブリケット化は、ガラス化反応や未融珪砂に与える影響は報告されている[17-22]。しかしながら、溶解過程の粘性、つまりガラス原料山の動的挙動に与える影響を調査した研究例はない。

本章では、原料粒度とブリケット化が溶融過程の粘性に与える影響を定量的に解釈することを目的とし、1050-1300 °Cにおける粘性遷移を回転粘度計で連続的に測定した。未融珪砂の重量分率と気泡の体積分率からなる回帰式を構築し、ガラス原料の溶解過程の粘性を支配する因子を解釈する。最後に、ガラス原料のブリケット化による溶融過程の粘性の変化が、原料山の溶解速度（溶け落ち速度）に与える影響を解析する[27]。

## 3.2. 理論

### 3.2.1. ガラス原料が溶融ガラスになるまでの遷移過程

Pavel Hrma は、ガラス原料がラフメルトになる過程を 2 つのステージに大別した[17]。第 1 ステージは、固体反応／ガス放出／初期メルトの生成に相当するガラス化反応のステージである。第 2 ステージは本研究における重要なステージであり、ガラス原料が融液に転移する過程である。

第 1 ステージにおける初期メルトには、2 つの起源がある。珪砂と無機塩（ソーダ灰・石灰石など）が反応して生成した低融点のシリケートメルト、もう一方は無機塩そのものの融液である。無機塩の粘性は、シリケートメルトの粘性に対して  $10^2$ - $10^3$  低い。珪砂の大部分が未反応である第 1 ステージでは、液相におけるアルカリ・アルカリ土類濃度が高いため、珪砂表面への  $\text{Na}_2\text{O}$  や  $\text{CaO}$  の拡散速度が、溶解速度に対する律速工程となる。

第 2 ステージは、1) Transient step、2) Stationary step、3) Grain-disappearance step の 3 ステップに大別される。Transient step では、液相の体積分率が小さく、液相は固体粒子の間に薄層で存在する。薄層となった液相の表面張力によって固体粒子は互いに引き付けあう。このとき、珪砂の溶解速度は、液相のアルカリ金属およびアルカリ土類金属成分の珪砂表面への拡散速度で決定される。アルカリ成分の拡散量は、温度ではなく時間に依存しやすい。なぜならば、拡散係数は温度上昇に伴って上昇するが、液相厚み上昇に伴って拡散係数は減少するためである。Stationary stage では、液相厚みが増加し、珪砂界面の  $\text{SiO}_2$  濃度は飽和溶解度に近くなるため、拡散ではなく、対流が溶解速度を支配する。液相成分の比重差によって生じる自然対流や気泡生成によって生じる強制対流が珪砂の溶解速度を促進する。本章では、Transition step および Stationary step に相当する段階のガラス原料の粘性を測定し、ガラス原料の溶解過程の粘性を決定する因子を定量的に明らかにし、原料山の溶解速度に与える影響について言及している。

### 3.2.2. ガラス原料の粘性モデル

液相に浮遊する固体粒子と気泡は液相粘性に影響を与えることが知られており、これらの影響に関する経験式は数多く報告されている[6-15]。しかしながら、これらの報告例では、同一の経験式は得られていない。なぜならば、“液相組成”、“固体結晶の粒度や形状”、“泡径”などが異なる実験系に対して、1 つの経験式を適用することはできないためである。しかし、これらの経験式にはある共通点が存在する。液相粘性に与える泡・固体粒子の影響が、重量分率や体積分率に対して指数関数的に増加するという点である。この共通点を参考に、放射

性廃棄物固化ガラス原料の粘性モデルが固体粒子と気泡の体積分率の関数として式(3.1)で提案された [5-6]。

$$\ln \frac{\eta_b}{\eta_m} = a_0 + a_s \phi_s + a_p \phi_p \quad (3.1)$$

ここで、 $\eta_b$  は原料粘度、 $\eta_m$  は液相粘性、 $\phi_s$  は固相体積分率、 $\phi_p$  は液相体積分率、である。 $a_0$  は液相均質化係数、 $a_s$  は未融物が粘性に与える影響を表す係数、 $a_p$  は泡が粘性に与える影響を表す係数である。放射性廃棄物固化ガラスは粘性が低く、水溶性の無機化合物や微粒珪砂 (75  $\mu\text{m}$ ) からなる原料を均質に粉碎・混合していることから、固相粒子と気泡が液相に均質分散した状態で式 (3.1) が適用されている。本章では、式(3.1)を基に、砂利と泡がガラス原料の粘性過程に与える影響を定量的に解釈する。

### 3.3. 実験方法

#### 3.3.1. 調合

ガラス組成は 2 章と同様、建築用板ガラスの模擬組成を適用した (Table 3.1)。粉体原料とブリケット (1.5  $\text{cm}^3$ , Egg-type) の作製方法は、2 章に示した通りである。粉体原料 (PWD) とブリケット原料 (BQT) のサンプル名を、“原料粒度”-“形態”で、“Coarse/Fine”-“PWD/BQT”と表記する。粉体原料には粒度が異なる 2 種の調合を追加した。1 種はさらに細かい超微粒珪砂 ( $D_{50}=5.0 \mu\text{m}$ ) を用いた超微粒原料系 (Exfine-PWD) である。もう 1 種類は、粗粒珪砂 ( $D_{50}=250 \mu\text{m}$ ) を用いて、微粒ドロマイトと微粒ソーダ灰を用いた原料系 (Coarse-PWD-FD) である。それぞれの粉体原料とブリケット原料の原料構成と原料粒度を Table 3.2 に示す。

Table 3.1: 建築用板ガラスの模擬組成

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>SO<sub>3</sub></b>
<b>wt. %</b>	71.50	1.38	13.50	0.62	4.00	9.00	0.20

Table 3.2: 各原料のメディアン径 ( $\mu\text{m}$ ).

	<b>Coarse-PWD</b>	<b>Fine-PWD</b>	<b>Exfine-PWD</b>	<b>Coarse-PWD-FD</b>
<b>Sand</b>	250	50	5	250
<b>Soda ash</b>	400	50	50	50
<b>Dolomite</b>	350	40	40	40
<b>Feldspar</b>	350	350	350	350
<b>Limestone</b>	150	150	150	250
<b>Salt cake</b>	209	209	209	209



### 3.3.2. 珪砂溶解量の定量評価

ガラス原料 5.000 g を白金製パンに導入し、室温から 1400°Cまで 10 K/min で昇温中した。900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°Cの各温度でサンプルを取り出して、急冷した。急冷サンプルを WC 製のプラネタリーミルで粉碎し、均質にした。粉碎したサンプル 1.2500g を秤量し、内部標準試料として ZnO を 0.0625 g (5wt%)加え、さらにミルで粉碎・均質化した。内部標準を加えて均質化したサンプル中に未融物として残存する固体結晶（珪砂）を、X 線回折装置（Bruker D8 Advance, Cu-K $\alpha$ , 40 kV-40 mA）で分析した。珪砂の定量評価は、RIR 法で評価した。定量評価に用いた石英とクリストバライトの検量線と RIR 値を Figure 3.2 に示す。それぞれ、石英の RIR 値は 1.83 ( $R^2=0.9989$ ), クリストバライトは 1.44 ( $R^2=0.9966$ )であった。

### 3.3.3. ガラス原料の体積膨張

内径 25mm の石英坩堝にガラス原料を投入し、側面に  $\phi$  5cm の観察窓を有する電気炉の上部から挿入した (Figure 3.3)。室温から 1300°Cまで 10 K/min で昇温し、溶解挙動をカメラで観察した。使用したカメラは Canon 社製 EOS-60D、レンズは Macro FL100mm である。各温度で撮影した写真データから溶解過程の原料体積を解析し、各温度のガラス比重から気相体積分率を算出した。第 2 章の直接観察試験とは別に実施した理由は、坩堝壁面が原料の体積膨張に与える影響があるためである。粘性測定に用いる坩堝と近い内径の坩堝を用いた観察試験から、粘性測定中の気泡体積分率を推定した。

### 3.3.4. 昇温過程のガラス原料の粘性測定

Anton Paar 社製の高温粘性測定システム (FRS 1600) を用いてガラス原料の粘性を測定した。実験系の模式図を Figure 3.4 に示す。各形態の原料 45 g を白金製坩堝（内径 30 mm, 高さ 80 mm）に投入し、室温から 1050 °Cまで 10 K/min で昇温した。原料の温度が 1050 °Cに到達したところで、坩堝上で控えていたスピンドルを挿入し、剪断流速 0.02 s<sup>-1</sup> (0.11 rpm)で 1300 °Cまでの粘性変化を連続的に測定した。剪断流速 0.02 s<sup>-1</sup>は、熱対流シミュレーションから推定される工業溶解窯の原料山下の剪断流速である。また、粘性測定中の電気炉の制御温度と原料温度は一致しないため、昇温中の制御温度と原料内部温度は校正している。各原料の粘性は 2 回測定し、その平均値を実験データとして取り扱った。2 回の測定における標準誤差は $\pm 3.5\%$ であった。本研究では、測定中のスピンドルの回転が珪砂溶解速度に与える影響は考慮しない。測定時間である 25 分間でスピンドルは 2.75 回転しかしないため、スピ

ンドルが珪砂溶解速度に与える影響は極めて軽微と考えられるためである。さらに、剪断流速が粘性に与える影響、つまり非ニュートン流体特性を確認するため、温度一定（1100 °C）で剪断流速を変化（0.02 - 6 s<sup>-1</sup>）させた実験も行った。

## 3.4. 結果

### 3.4.1. 未融珪砂の重量分率

RIR 法で定量分析した各原料中の珪砂の重量分率を Figure 3.5 に示す。900 °Cで熱処理した Coarse-PWD 中には 65.2 wt%の珪砂が含有されており、ガラス原料中の珪砂の 94%が未反応であることを示している。Transition step においては、珪砂表面へのアルカリ成分の拡散が珪砂の溶解速度を支配するため、珪砂粒子の表面積が反応速度に影響する。珪砂粒度が大きく、表面積の小くなる Coarse-PWD では反応率が低くなっていると考えられる。

一方、Fine-PWD と Exfine-PWD では、900°Cにおける未融珪砂の重量分率はそれぞれ 33.7%と 26.0%であった。珪砂表面積の増加に由来する固相反応の促進によって、Coarse-PWD に比べて珪砂の反応率は上昇している。しかし、1000°C以上では Fine-PWD と ExFine-PWD の珪砂含有量はほぼ同じであった。珪砂の表面積で換算をすれば 100 倍以上の差があるにも関わらず、溶解速度が一定となる理由は、珪砂の溶解速度の律速を考えれば理解できる。珪砂が十分に反応している状態（Stationary step）では、珪砂界面の SiO<sub>2</sub>濃度は飽和溶解度に近いため、珪砂溶解速度は接触面積ではなく、珪砂表層の自然対流や強制対流によって支配される。つまり、微粒原料で構成される Fine-PWD と Exfine-PWD は十分に反応が早く、1000°C以上ではすでに Stationary step に移行していると考えられる。

一方、ブリケット化した原料である Coarse-BQT と Fine-BQT では、900 °Cにおける未融珪砂の重量分率は、それぞれ 42.5 wt%と 22.9 wt%であった。それぞれの粉体原料よりも珪砂の反応率は上昇しており、ブリケット化によって固相反応が促進していることが示された。造粒化によって固相反応が促進される結果は、過去の報告と一致する[25]。粗粒原料においては、1300 °Cまで粉体原料よりも珪砂重量分率が低いのにに対し、微粒原料においては 1100 °C以上では粉体原料とブリケット原料の差がなかった。ブリケット化は固相反応の珪砂反応率を上げることに寄与するが、Stationary step 以降の珪砂溶解速度は、珪砂粒度と温度に大きく依存することが示された。ただし、微粒粉体原料は、工業溶解炉で使用することは難しいという点は言及しておきたい。なぜならば、原料飛散によって蓄熱槽の閉塞や上部炉材の浸食が起きるためである。つまり、工業的には微粒原料化とブリケット化は同時に考える必要がある。本章では、それぞれの効果を定量的に解釈するために、微粒粉体原料を評価している。

### 3.4.2. 各温度における融液内部の気相の体積分率

原料溶解中の投影写真から原料体積を導出し、原料体積  $V$  とガラス比重  $\rho_g$  と重量  $W$  から気相粒子の体積分率  $\phi_p$  を以下の式から算出した。

$$\phi_p = \frac{V \cdot \rho_g - W}{V \cdot \rho_g} \quad (3.2)$$

気相粒子の体積分率を温度の関数としてプロットした結果を Figure 3.6 に示す。気相体積分率は、微粒原料を用いたときほど大きくなった。微粒原料の体積膨張が 1000°C から始まるのに対し、粗粒原料は 1100°C から体積膨張が始まる。微粒原料は固相反応における反応率が高いこと、さらに粉体原料のかさ密度が低いため、液相生成開始直後に多量の気相を巻き込んでいると考えられる。

ブリケット化によって、気相体積分率はいずれの原料粒度においても減少することが確認された。ブリケット化によるガラス化反応の促進によって炭酸ガスの巻き込み量が減少していることと、ブリケットが 900-1000°C まで形態を保持し、ガス抜けができる空隙を保持しているために巻き込みガス量が減少したと考えられる。ブリケット化によるガラス化反応の促進効果については、本論文の 4 章で詳細に記述する。

### 3.4.3. 剪断流速と粘性の関係（ニュートン流体性の評価）

固体や気体粒子が浮遊している懸濁液は、非ニュートン流体性を示すことがある。例えば、天然鉍物と気泡を含むマグマも懸濁液の一つであるが、非ニュートン流体性を示すことが報告されている[7-8]。ガラス融液はニュートン流体であるから、物性の観点では測定時の剪断流速は粘性に影響を与えない。ガラス原料から転移したラフメルトが非ニュートン流体であれば、本実験で測定したラフメルトの粘性は、特定の剪断流速の範囲でのみ適用できるデータとなるため、測定する剪断流速の設定は重要である。そこで、ガラス原料のニュートン流体性の評価を行い、昇温過程の粘性測定における剪断流速を決定した。

Coarse-PWD を 10 K/min で昇温し、1100°C で坩堝上部に控えていたスピンドルを挿入し、15 秒の間に剪断流速を  $0 \rightarrow 6 \text{ s}^{-1}$  に変化させて粘性を測定した (Figure 3.8)。剪断流速に対して粘性は変化していることから、ラフメルトは非ニュートン流体性を示すことが明らかとなった。剪断流速の上昇に伴って、粘性が低下する特徴をもつため、ビンガム流体としての特徴を有すると考えられる。剪断流速が  $0.1 \text{ s}^{-1}$  以下では高粘度 ( $> 1500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) を示すが、剪断流速を上げるとガラス融液よりも低粘度となった。低い剪断流速では、溶け残った粒子同士の相互作用があるが、剪断流速を上げることで珪砂粒子同士の相互作用が分断されて液相に近

い粘性を示すと考えられる。

ガラス原料の溶融したラフメルトは非ニュートン流体性を示したため、本章の目的である昇温過程のガラス原料の粘性遷移は、剪断流速一定で連続的に測定することとした。剪断流速は、AGC 社内で独自開発している熱対流シミュレーションソフト CADTANK から、燃焼窯における原料山下の剪断流速を見積もって決定した。見積もられた原料山下の剪断流速は  $0.01\text{-}0.03\text{ s}^{-1}$  であった。本研究では、剪断流速  $0.02\text{ s}^{-1}$  でラフメルトの粘性を測定した。つまり、本研究で得られる実験データは実用上、工業窯の槽窯シミュレーションに用いることができる実験データとなる。

#### 3.4.4. 昇温過程のガラス原料の粘性遷移

Coarse-PWD の粘性測定結果を Figure 3.9(a)に示す。1050°Cでスピンドルを挿入してから 10 K/min で 1300°Cまでの昇温中、1300°Cで 2 時間保持、10 K/min で降温中の粘性測定結果を示す。昇温中の粘性は、ガラス融液よりも高かったが、降温中の粘性はガラス粘性と等しかった。この結果は、未融珪砂と泡によって融液の粘性が上昇していることを明らかにしている。また、昇降温過程という非定常の状態での測定ではあるが、実験装置の温度校正が十分にできていることを示している。

Figure 3.10(a)に Coarse-PWD、Fine-PWD、Exfine-PWD の粘性測定結果を比較して並べる。粒度に関わらずガラス原料の粘性は、溶融ガラスよりも高粘度を示した。未融珪砂と泡が減少する高温に向かうにつれて、ガラス原料と溶融ガラスの粘性は近づいた。また、微粒原料を用いると各温度における粘性が低下した。微粒原料は、溶解速度の速さから、液相  $\text{SiO}_2$  濃度を上昇させる結果、液相粘度は上昇する。それにもかかわらず、微粒原料のラフメルトが低粘度であることは、残存する未融珪砂同士の相互作用によって液相粘性が上昇する効果が大きいことを示唆している。

ブリケット原料が溶解する過程の粘性測定結果を Figure 3.10(b)に示す。微粒原料は、Fine-PWD と Fine-BQT で大きな差はみられなかった。一方、粗粒原料系では、ブリケット化によって粘性が低下した。Coarse-PWD は 1300°Cで Fine-PWD の粘性と同一になるのに対し、Coarse-BQT では 1170°Cで Fine-BQT の粘性と一致した。

### 3.5. 考察

#### 3.5.1. 溶解過程の粘性遷移のモデル化

##### 液相粘性 $\eta_m$ の導出

式(3.1)を基に粘性モデルを構築していくためには、液相粘性  $\eta_m$  を導出しなくてはならない。ガラス組成から粘性を導出する回帰式は数多く報告されているため、液相組成が明らかにできれば  $\eta_m$  は導出可能でできる。液相組成は、調合ガラス組成から未融物質の組成を差し引いて、100%に正規化することで導出できる。本実験で用いた原料系においては、1050 °C以上に加熱したサンプルの X 線回折分析では、未融珪砂以外の結晶異物は検出されなかった (Figure 3.11)。そこで、X 線回折分析で定量解析した未融珪砂の残存量 (Figure 3.5(a)) から液相組成を推定した。液相粘性の導出には、既報[3]を参考に式(3.3)を用いた。

$$\ln \eta_m = A + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N B_i x_i \quad (3.3)$$

ここで  $x_i$  は各成分の重量分率、 $N$  は粘性に影響を与える成分の数である。粘性の単位は Pa·s で、温度  $T$  の単位は K である。定数  $A$  は -11.19 で、定数  $B_i$  は  $\text{SiO}_2$  で  $30.65 \times 10^4$  K、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  で  $35.20 \times 10^4$  K、 $\text{MgO}$  で  $16.53 \times 10^4$  K、 $\text{CaO}$  で  $6.16 \times 10^4$  K、 $\text{Na}_2\text{O}$  で  $-3.23 \times 10^4$  K、 $\text{K}_2\text{O}$  で  $12.35 \times 10^4$  K を用いた。 $\text{SiO}_2$  濃度を 64.5 - 71.5 wt% まで変化させて測定したガラス粘性と、式(3.3)で導出したガラス粘性は一致することを確認した。また、算出した各原料における液相粘性 (Transient liquid) は、Figure 3.9 に示した。

##### ガラス原料の粘性モデル

Figure 3.5 に示す未融珪砂の残存量は、体積分率ではなく重量分率である。液相内の相互作用は粒子間の距離に依存するため、体積分率でモデル化することが好ましい。しかしながら、Figure 3.5 は室温に冷却したサンプルの X 線回折から得たデータであるため、高温状態における  $\alpha$  石英、 $\beta$  石英、クリストバライト、トリジマイトの重量分率は把握できていない。本章では、高温における珪砂の相転移に由来する解析の複雑さを避けるために、式 (3.1) を式 (3.4) に代替した。

$$\ln \frac{\eta_b}{\eta_m} = a_0 + b_s x_s + a_p \phi_p \quad (3.4)$$

ここで、 $b_s$  は重量分率を基準とした珪砂係数である。最小二乗法を用いて、Fine-PWD, Exfine-PWD, Coarse-BQT と Fine-BQT のデータから各係数を回帰して導出した (Figure 3.12)。回帰した各係数は  $a_0 = 0$ 、 $b_s = 8.756$ 、 $a_p = 0.658$  と同定され、 $R^2 = 0.9911$  で実験データとモデルが適合した。液相粘性の係数となる  $a_0$  が 0 に近似できるということは、マクロな粘性挙動に影響

響を与えない程度に均質な液相に、未融珪砂と気泡が分散している状態であることを示唆している。また、 $b_s$ が $a_p$ に対して大きいということは、未融珪砂が粘性に影響を与える支配因子であることを示している。未融珪砂と泡の残存量が粘性に与える影響を Figure 3.12 にグラフとして記載する。未融珪砂の重量分率に対して、原料粘性は指数関数的に増加する。一方で、泡は $\phi_p < 0.5$ においてはほぼ比例関数的にふるまう。別式で気泡の影響だけを記述するならば、式(3.5)で表すことができる。

$$\eta_b = (1 + 0.8 \phi_p) \cdot \eta_m \quad (3.5)$$

式(3.5)は、気泡が粘性に与える影響を表したもっとも有用な式の1つである Taylor[9]が報告した式(3.6)に酷似する。

$$\eta_b = (1 + \phi_p) \cdot \eta_m \quad (3.6)$$

Taylor 式は均質な気泡が均質に分散した状態を表す回帰モデル[9]であるため、本実験の原料は 1050°C以上においては気泡が均質に分散していることを支持する結果である。

ガラス原料の粘性測定結果と回帰モデルの結果を Figure 3.9 に示す。Fine-PWD, Coarse-BQT, Fine-BQT では、回帰モデルと測定結果が良く一致している。つまり、微粉粉原料とブリケット原料を用いる場合、ガラス原料の粘性挙動は式 (3.4) に基づいて説明できる。ブリケット化と微粒原料化によってガラス化反応を促進することによって、珪砂表面に均質なシリケートメルト層が形成されていると考えられる。

#### Coarse-PWD の粘性測定結果と回帰モデルの乖離

Coarse-PWD の場合には、粘性測定結果と回帰モデルが一致しなかった。一方で、粗粒原料をブリケット化することで、溶融過程の粘性は低下し、回帰モデルとよく一致する挙動を示した。この動的挙動の違いが起きる理由を解明することで、今まで報告されていないブリケット原料の溶解現象の解釈ができるばかりでなく、工業的に活用されている粗粒粉体原料の溶解挙動に関する問題点を明らかにできる可能性がある。

式 (3.4) から考察すると、Coarse-PWD の  $a_0$  および  $b_s$  が他形態の原料と異なることが、回帰モデルと一致しない原因と考えられる。したがって、メカニズム解明のためには、“液相組成の均質性”、および“昇温に伴う珪砂粒子の密度変化” (式 (1) の  $a_s$  値を得るため) の影響に対する詳細な研究が必要となる。Coarse-PWD の  $a_0$  および  $b_s$  の定量的な解析、およびガラス化反応解析を中心としたミクロな視点からのメカニズム解明は第 5 章で行う。本章では、Coarse-PWD の粘性測定結果が回帰モデルと一致しない理由について定性的に考察したい。

既報によれば、ガラス原料中の珪砂が、573°Cの  $\alpha$ -石英 (2.7g/cm<sup>3</sup>) から  $\beta$ -石英 (2.5g/cm<sup>3</sup>)

への相転移によって、 $8\pm 2\%$ の体積膨張をした結果が報告されている[24]。つまり、石英からクリストバライト ( $2.2\text{ g/cm}^3$ )への相転移においても、未融珪砂の体積がさらに膨張するはずである。Coarse-PWDの珪砂反応率は、他原料系よりも低いことを考慮すると、Coarse-PWDは砂の体積膨張の影響を受けやすいことが想定され、体積膨張によって粘性が増加していることが考えられるため、 $b_s$ ではなく $a_s$ で議論することが好ましい。

高温における珪砂粒子の粒子径や分散状態を定量的に解明するためには、高温条件化で珪砂を直接観察するほかない。石英セル中のラフメルトを高解像度カメラで直接観察する方法、あるいは既報のように高温 X 線トモグラフィーによる解析が必要となる。また、ガラス化反応の解析には高温 X 線回折による高温時の結晶解析と熱分析を組み合わせた解析が必要となる。第 5 章では高温 in-situ 測定を基にしたガラス化反応の解析からラフメルトをよりミクロな視点で解析する。

### 3.5.2. 原料の粘性遷移が原料山の溶解速度に与える影響

ガラス原料の溶融物とガラス融液の境界粘度は、ガラス原料が後部循環流に飲み込まれる粘度である。ブリケット化や微粒原料化によって原料溶融過程の粘性を下げることによって、原料山の長さ、つまり原料山の消失速度が短くなることが期待できる。

そこで、80mm 厚みの原料山の上面および下面から  $1300^\circ\text{C}$  で加熱される条件を想定し、原料の微粒化やブリケット化が原料山中心の粘性遷移に与える影響を評価した。原料山内部の見かけの熱拡散率には、第 2 章の試験結果を基に回帰式(4)を用いた。

$$a_{\text{eff}} = A + B \times T^C \quad (3.7)$$

ここで、 $A = 0.20 \times 10^{-6} [\text{m}^2/\text{s}]$ 、 $B = 1.0 \times 10^{-30}$ 、 $C = 7.95$  で、 $T$  は温度[K]である。本来であればブリケット化によって熱拡散率も変化するのであるが、ここでは粘性の効果のみを評価するために、熱拡散率は各原料形態で一定とする。粘性回帰モデルと式(3.7)を基に算出した Coarse-PWD, Coarse-BQT, Fine-BQT の原料山中心部の粘性の経時変化を Figure 3.13 に示す。仮に、原料山とガラス融液の境界粘度を  $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$  としてみる ( $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$  は板ガラスが成形される粘性であるから、流体として十分に動的に振る舞う粘性である)。各原料の粘性が  $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$  に到達するまでの時間は、Coarse-PWD では 44 分、Coarse-BQT では 41.5 分、Fine-BQT では 40.8 分であった。つまり、ブリケット化による熱拡散率上昇効果を差し引いても、粘性低下によって溶解時間は 5.7% 短縮することになる。さらに、微粒原料を活用すれば 7.2% 短縮する。つまり、粗粒原料をブリケット化する効果と、微粒原料を活用する効果には、大きな差は見られない。つまり、動的挙動の観点からも、ブリケット原料に微粒原料を活用するメ

リットは小さいと言える。以上の結果は、境界粘度が  $100\text{Pa}\cdot\text{s}$  であることを前提としているが、実溶解炉における効果を定量化するためには熱対流シミュレーションによる対流変化を評価する必要がある。また、本章で言及しているのはあくまで原料山の溶け落ち時間であり、溶け落ちた融液中には砂利や泡が含有されていることに留意されたい。砂利や泡が消失する完全な溶解については、別途評価が必要である。

### 3.5.3. 回帰モデルを利用した珪砂の溶解速度評価への展開

ガラス原料中の未融物を定量分析する方法として、急冷後サンプルの X 線回折[20]や  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  を用いた化学処理[21]が用いられる。これらの方法では、一度の実験や分析で連続データを得ることはできず、実験も多岐にわたるため評価が難しい。一度の実験でガラス原料中の未融珪砂量を連続データとして得る解析手法は、“工業原料における原料種の最適化”や“原料溶解の現象理解”といった幅広い応用から開発が期待される。

本章で確立した粘性モデルと直接観察試験を組み合わせれば、未融珪砂量を連続データとして得られる可能性があるため、ここに筆者の理解を記述する。Figure 3.14 は、温度  $1100^\circ\text{C}$ 、剪断流速  $0.02\text{s}^{-1}$  における Coarse-BQT の粘性変化を連続データとして記録した結果である。時間に対して、Coarse-BQT の粘性が減少していく様子が捉えられる。ここで、式(3.4)に従えば、各時間における粘性は未融珪砂の重量分率と気泡粒子の体積分率で決定される。つまり、直接観察試験とガラス原料の粘性測定を組み合わせる実験を行えば、原料中に残る未融珪砂を定量的な連続データとして得ることが可能となる。



### 3.6. まとめ

ガラス原料を 1100°C に昇温し、温度一定の条件のもと、剪断流速が 0 - 6 s<sup>-1</sup> におけるラフメルトのニュートン流体性を評価した。さらに、溶融窯の原料山下の条件に相当する剪断流速条件 (0.02 s<sup>-1</sup>) のもと、粒度の異なる原料で構成される“粉体原料”と“ブリケット原料”の昇温過程 (1050-1300 °C, 10 K/min) の粘性遷移を連続的に測定した。また、得られたラフメルトの粘性と“未融珪砂”と“気泡”の関係を考察した。その結果、以下の知見を明らかにした。

1. ガラス原料がガラス融液に転移する過程の“ラフメルト”は、剪断流速を上げるほど粘度が低下する非ニュートン流体（ビンガム流体）である。
2. ガラス原料の溶融過程の粘性  $\eta_b$  と液相粘性  $\eta_m$  の関係は、 $\ln(\eta_b/\eta_m) = a_0 + b_s x_s + a_p \phi_p$ , ( $a_0 = 0$ ,  $b_s = 8.756$ ,  $a_p = 0.658$ ) で表すことができる。ここで、 $a_0$  は均質化係数、 $b_s$  は珪砂係数、 $a_p$  は気泡係数、 $x_s$  は未融珪砂の重量分率、 $\phi_p$  は気相体積分率である。つまり、粘性を上昇させる主要因は、シリケートメルトに浮遊する未融珪砂である。
3. 粗粒粉体原料をブリケット化することで、融液に転移する過程の粘性は温度換算で 50-100°C ほど低下し、その動的挙動は回帰モデル式で表現することができる。
4. 一方、工業窯で用いられる粗粒粉体原料では上記モデルに合致しない。“低い固相反応率に由来する液相組成の均質性の低さ”と“高温条件における未融珪砂の相転移”が原因と考えられる。
5. ガラス原料の粒度を細かくし、未融珪砂の重量分率が減少するほど、ラフメルトの粘性はガラス融液の粘性に近づく。
6. しかしながら、粘性転移の観点から解析した Coarse-BQT と Fine-BQT の溶解速度の差は、わずか 2% 程度である。つまり、動的挙動の観点では、ブリケットに微粒原料を活用することによる溶解速度に与える効果は限定的である。

3.7. 図

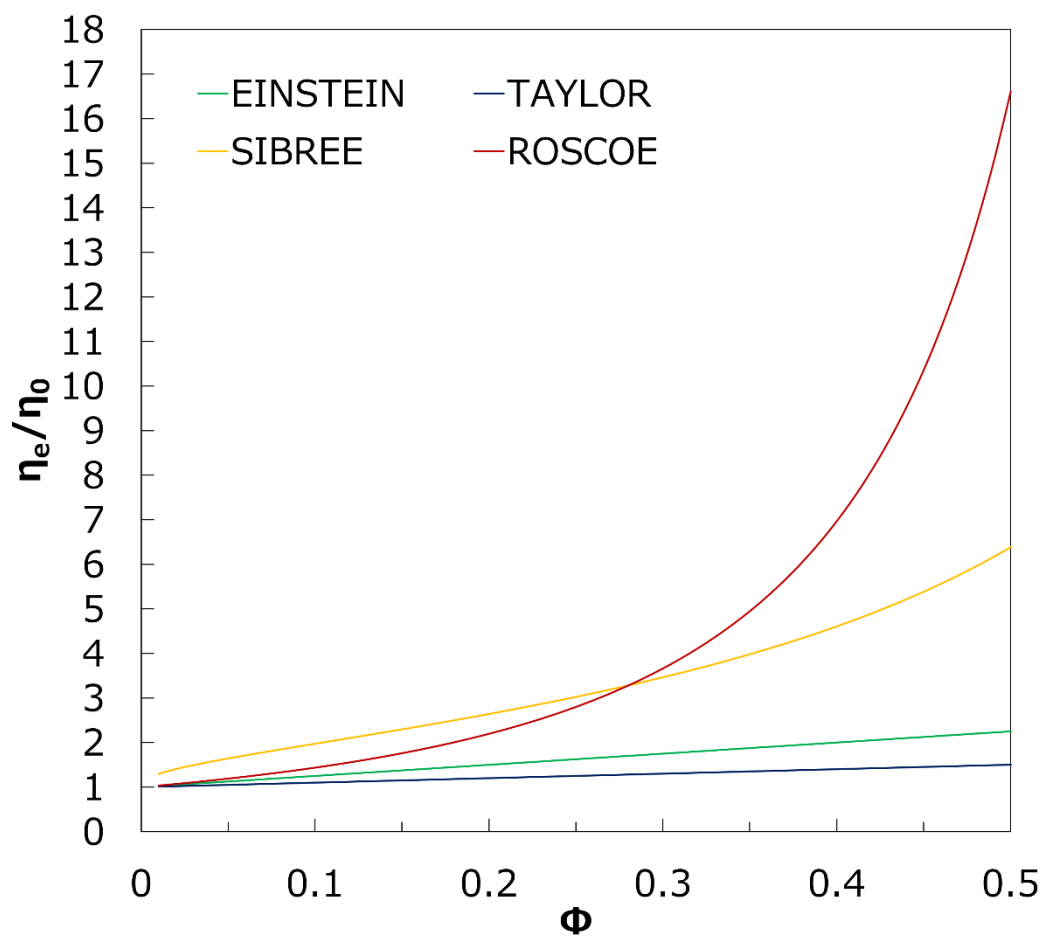


Figure 3.1: 懸濁液の相対粘度と懸濁物の体積分率の関係式

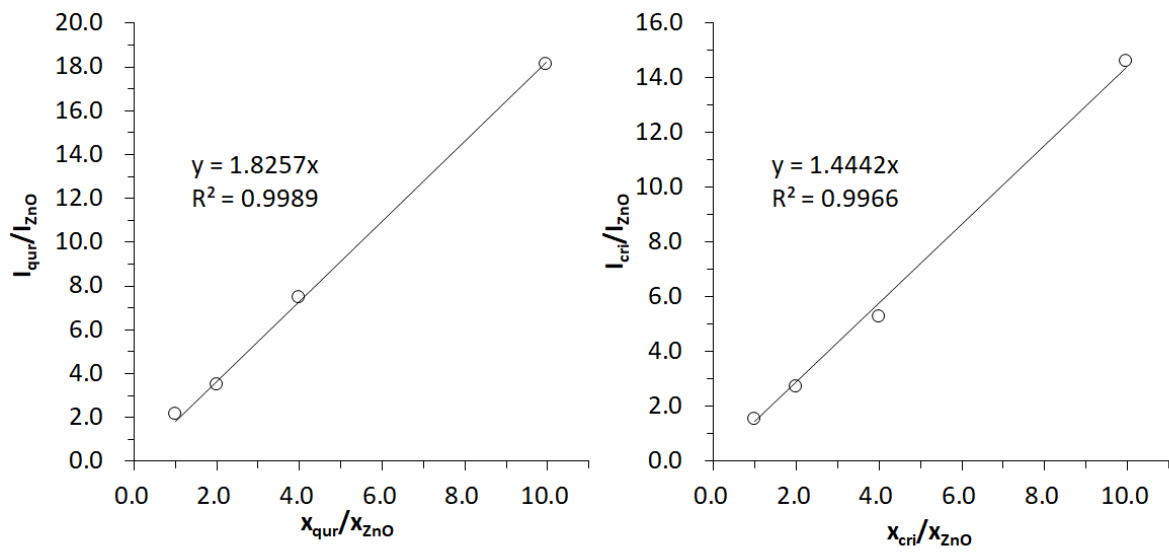


Figure 3.2: RIR 法で用いる未融珪砂の定量検量線 (a) 石英, (b) クリソバライト

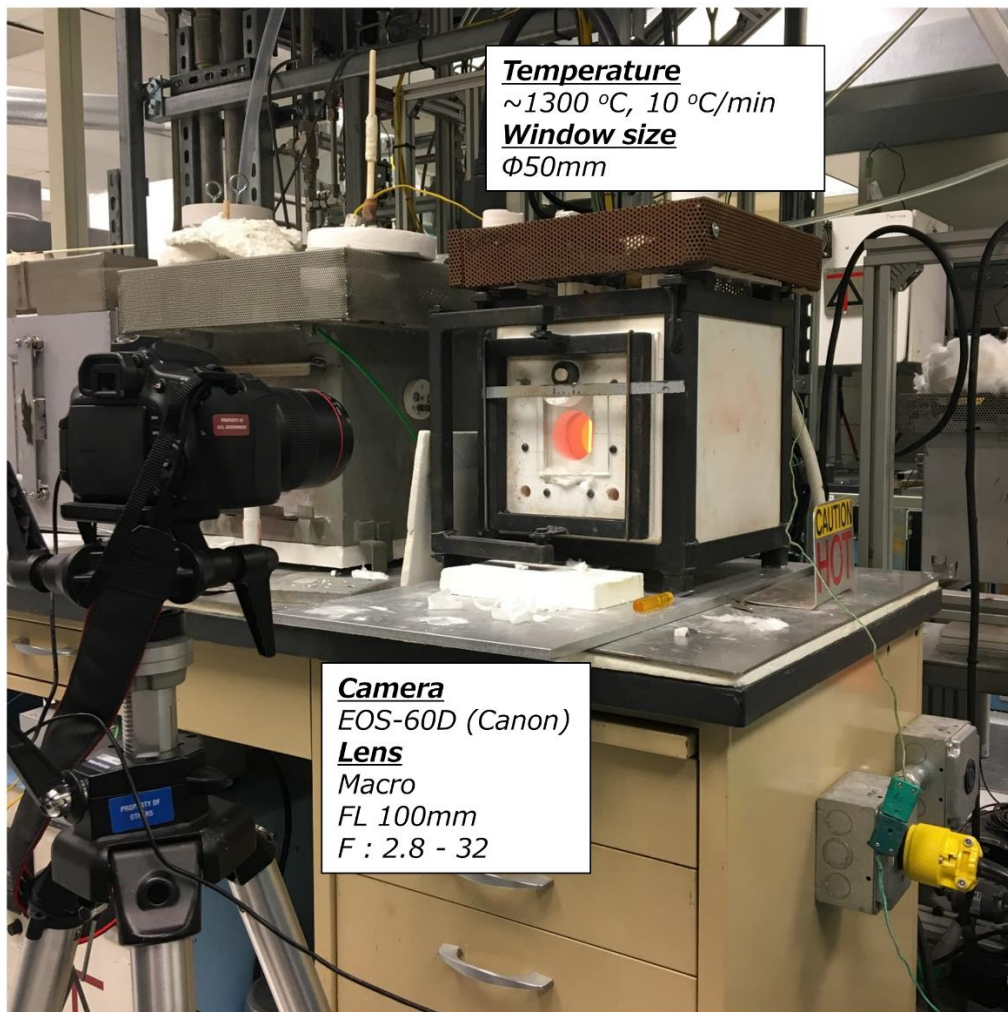


Figure 3.3: 直接観察試験炉の外観写真

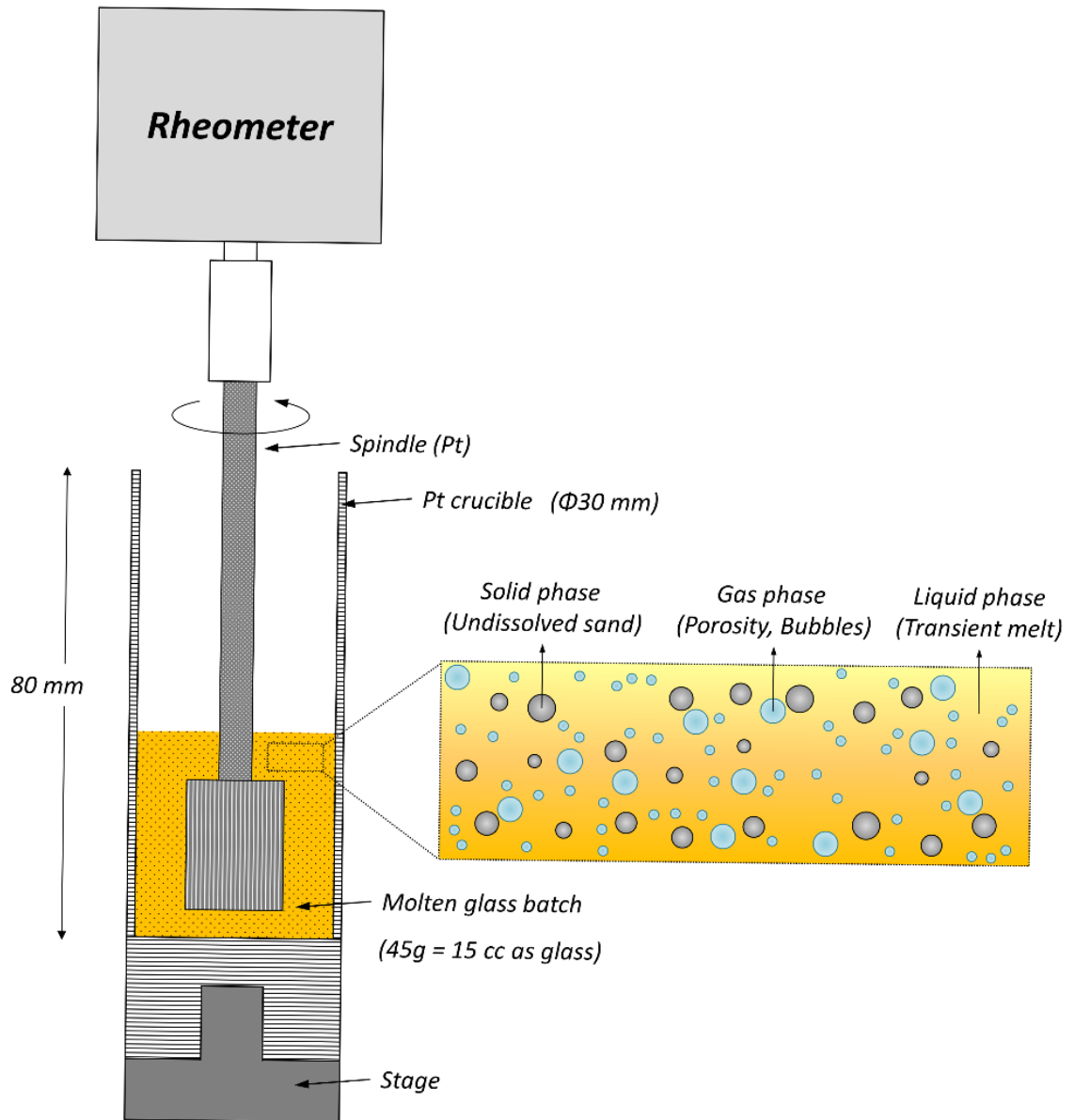


Figure 3.4: ガラス原料が融液へ転移する過程の粘性を測定する実験セットアップ

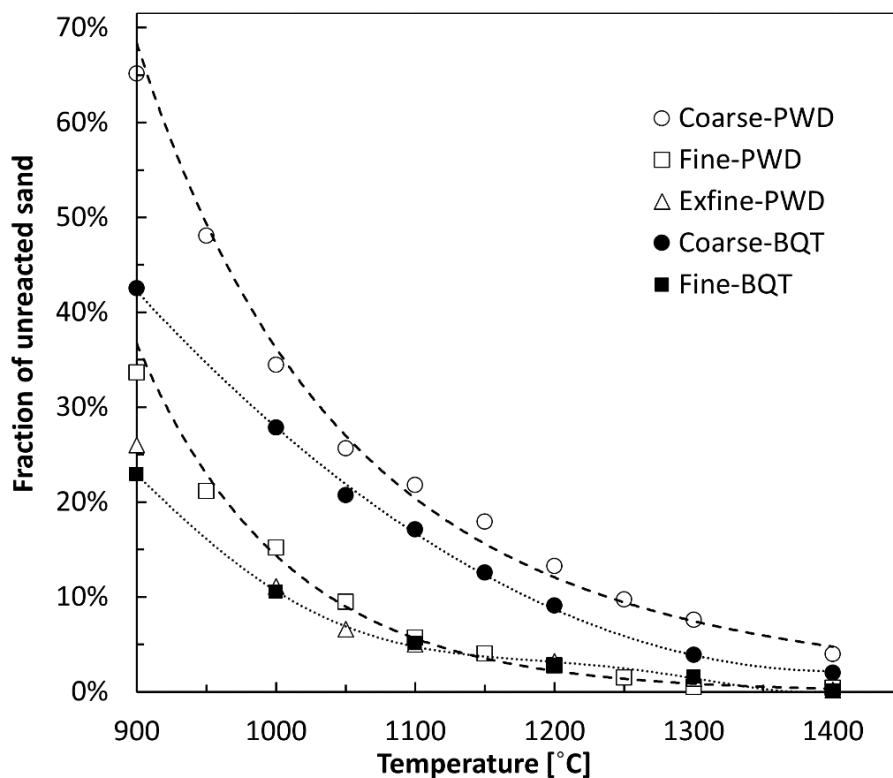


Figure 3.5: XRD 分析から同定した昇温中の未融珪砂の重量分率

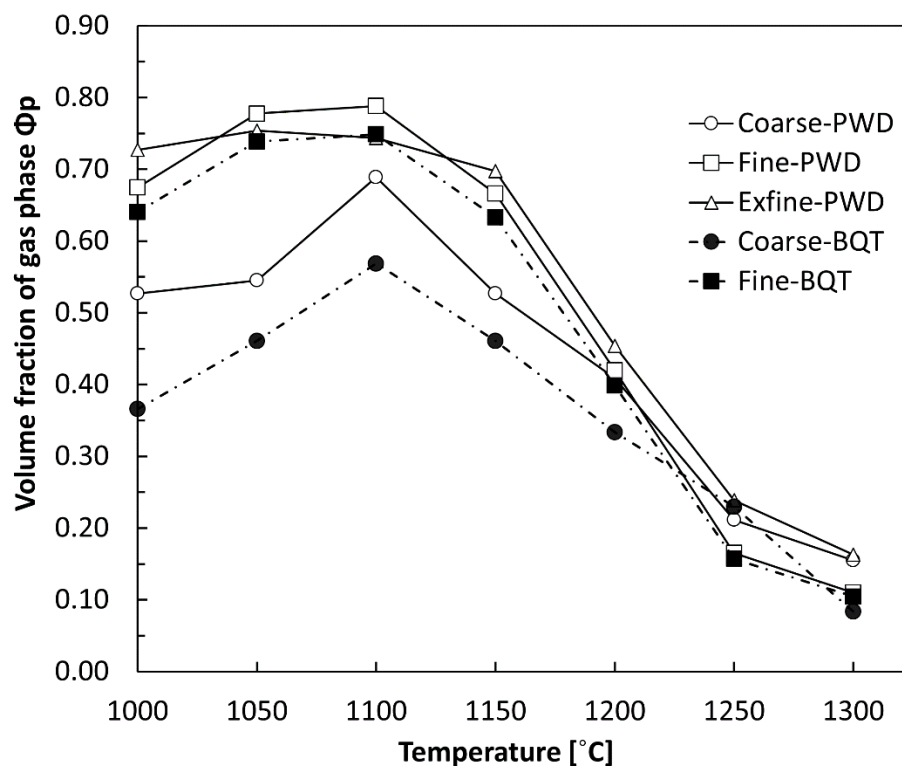


Figure 3.6: 直接観察試験から同定したガラス原料の昇温中に巻き込まれる気泡の体積分率

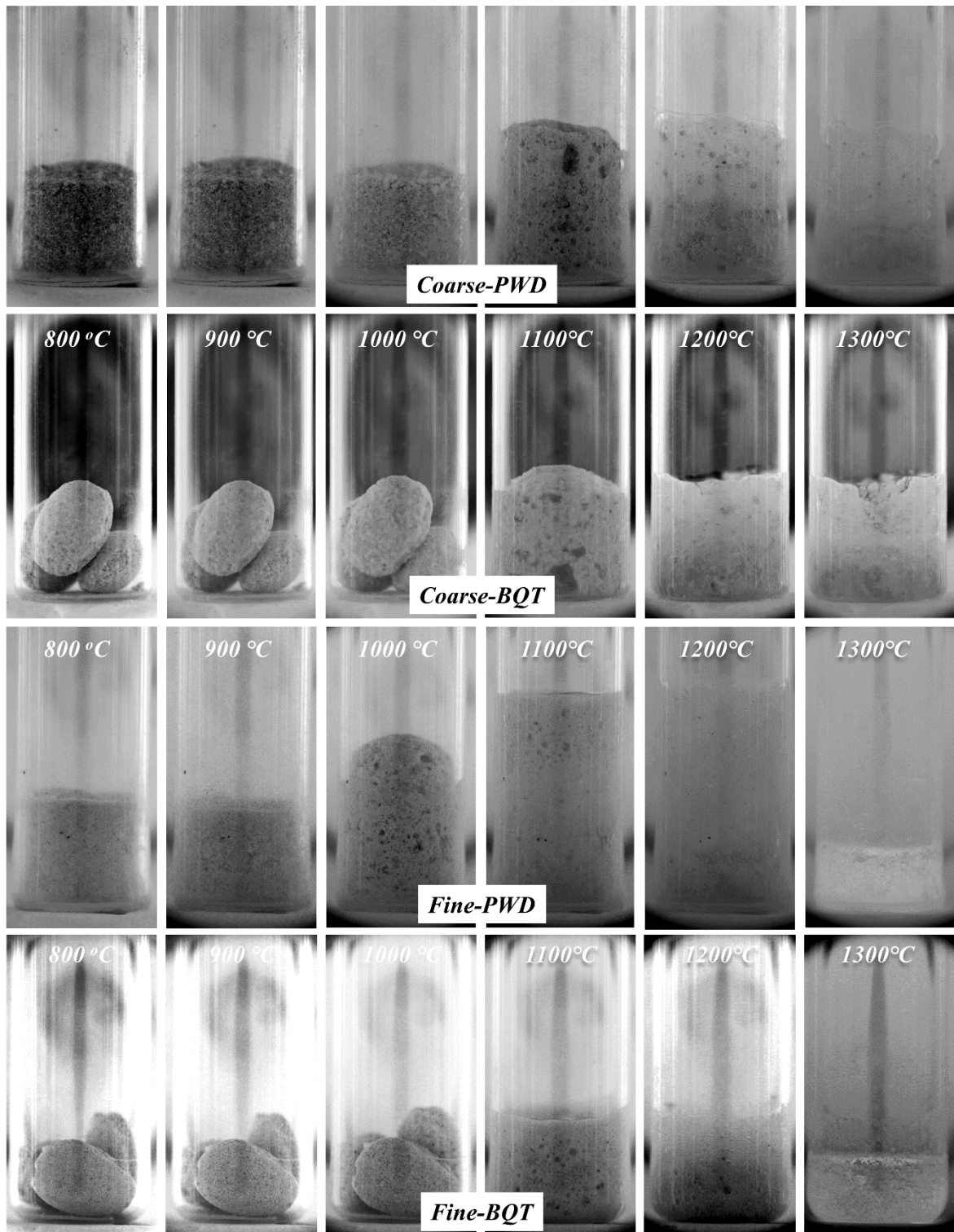


Figure 3.7: 各原料の昇温中の直接観察試験の結果.

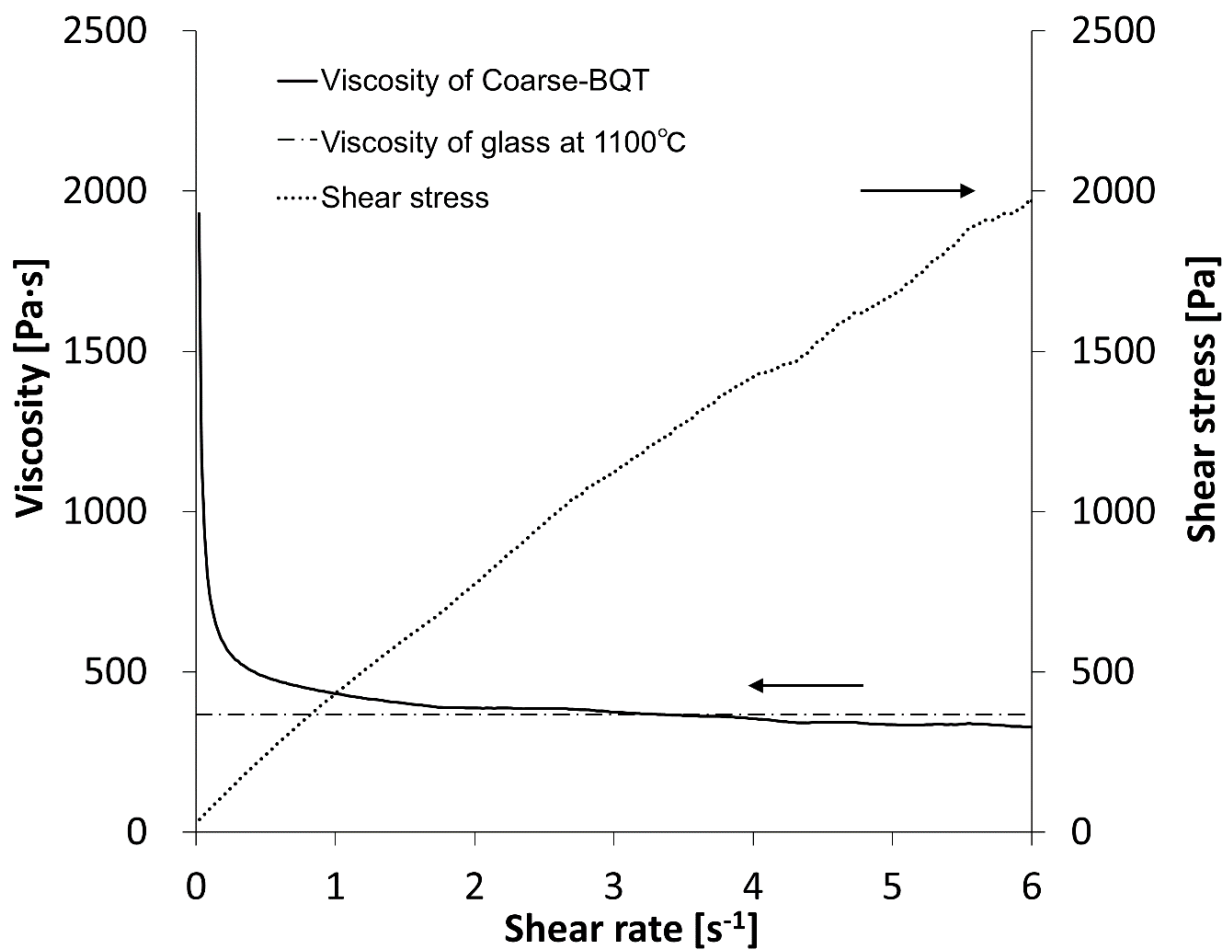


Figure 3.8: せん断流速を  $0 \sim 6s^{-1}$  に 15 秒間で変化させたときの  $1100^{\circ}C$  における Coarse-BQT の粘性測定結果

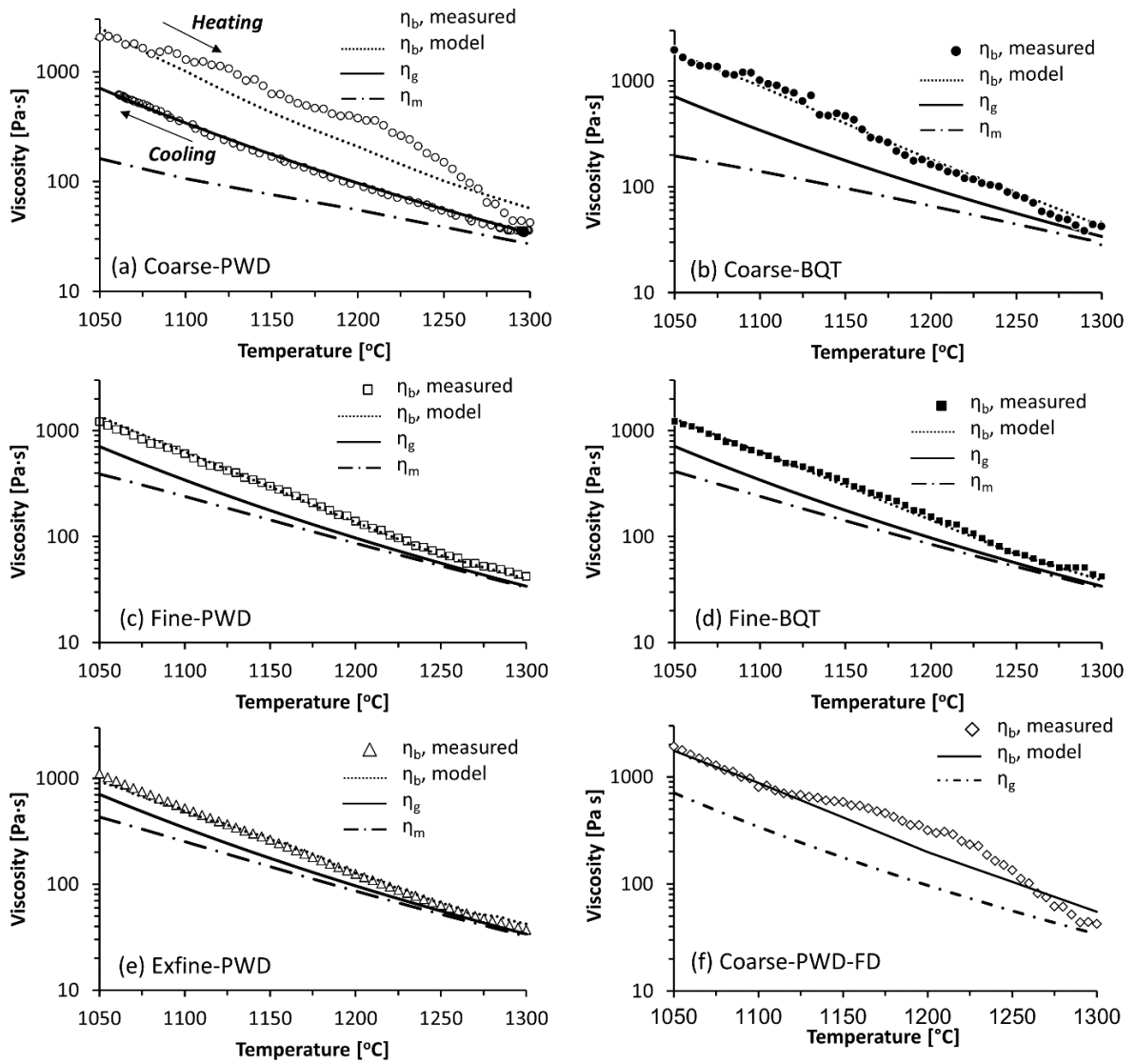


Figure 3.9: ガラス原料の転移過程の粘性遷移の測定結果と計算モデルおよび液相粘性の算出結果

(a) Coarse-PWD, (b) Fine-PWD, (c) Coarse-BQT, (d) Fine-BQT, (e) Exfine-PWD, (f) Coarse-PWD-FD



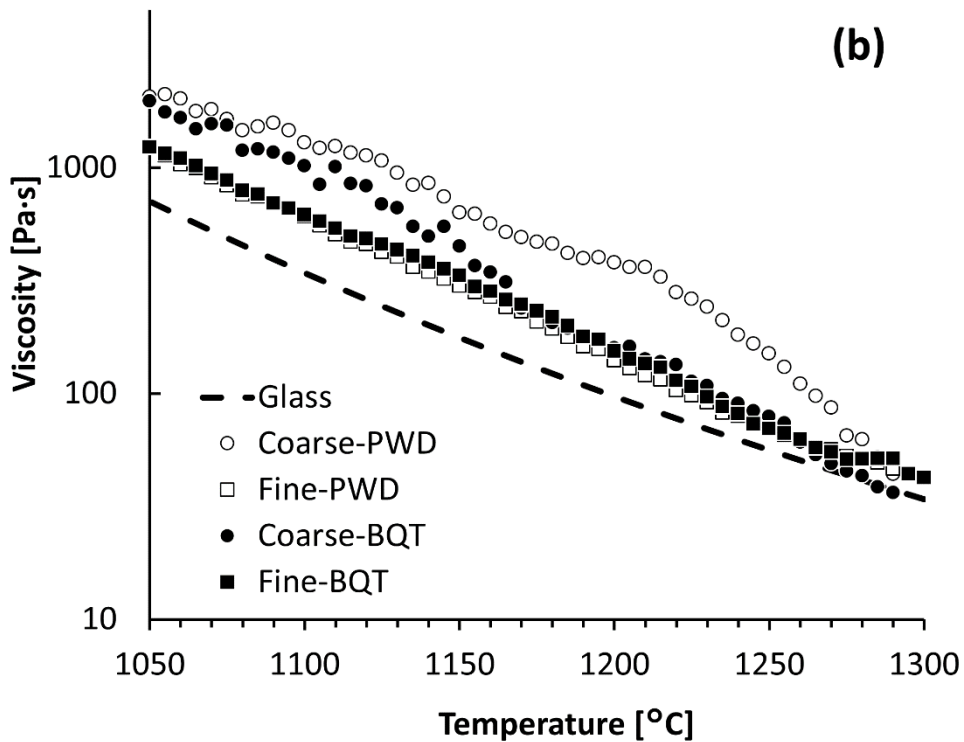
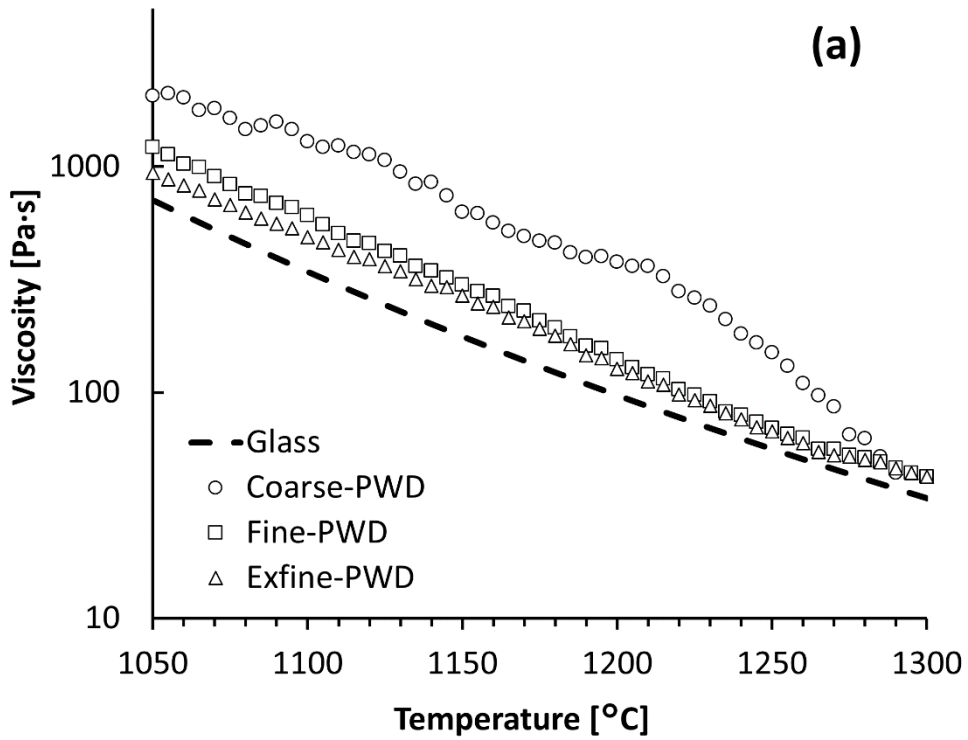


Figure 3.10: 各形態のガラス原料の粘性測定結果

(a)粒度の異なる粉体原料、(b)粒度の異なる粉体原料とブリケット原料.

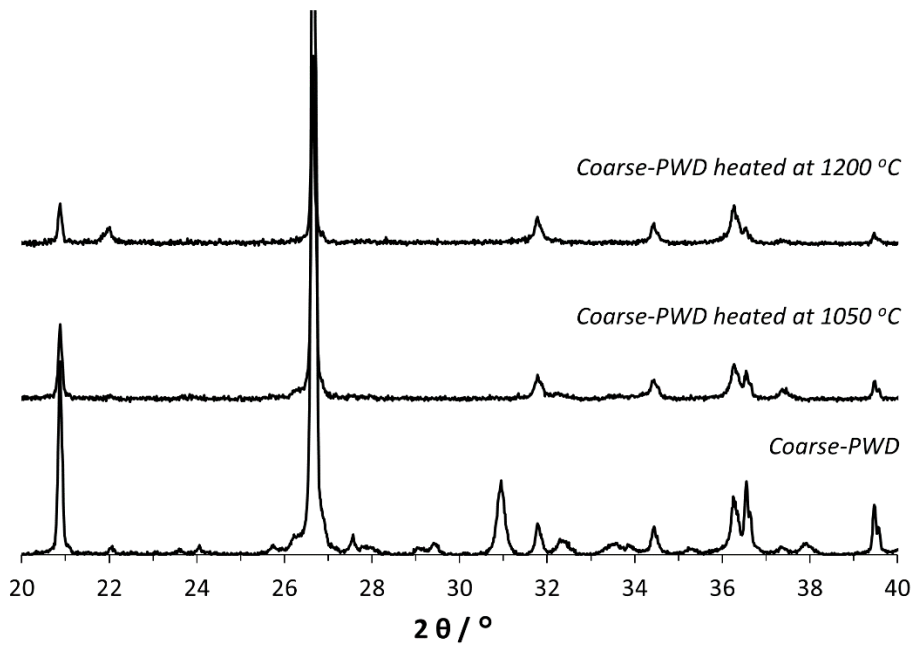


Figure 3.11: 10K/min で昇温中に 1050°Cと 1200°Cで取り出した Coarse-PWD の X 線回折パターン

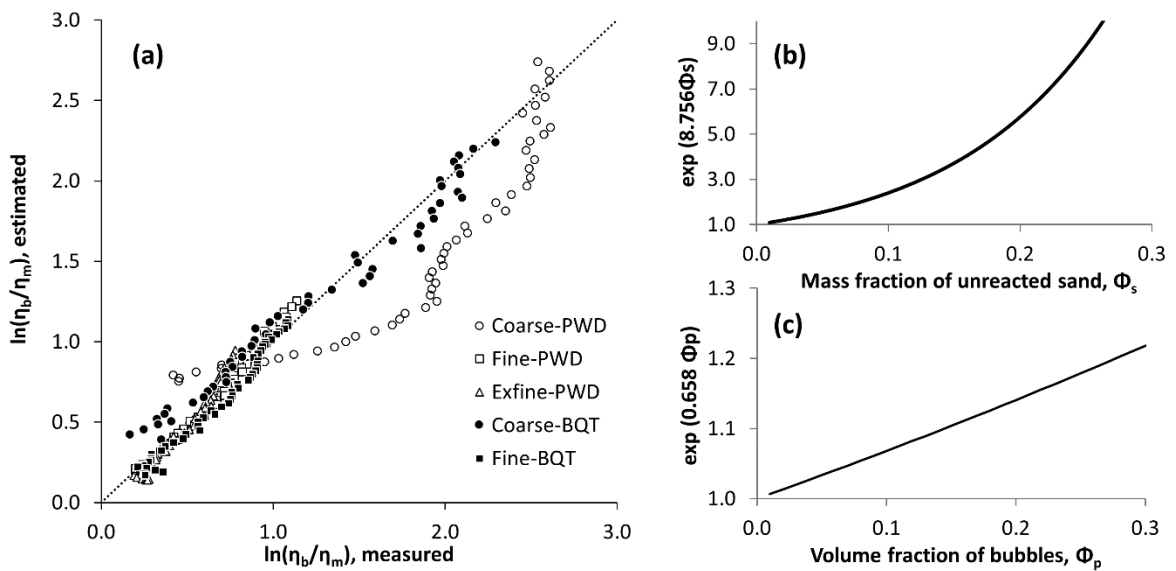


Figure 3.12: (a) 粘性モデルと粘性測定結果の関係, (b) 未融珪砂の体積分率が液相粘性に与える影響,

(c) 気相の体積分率が液相粘性に与える影響

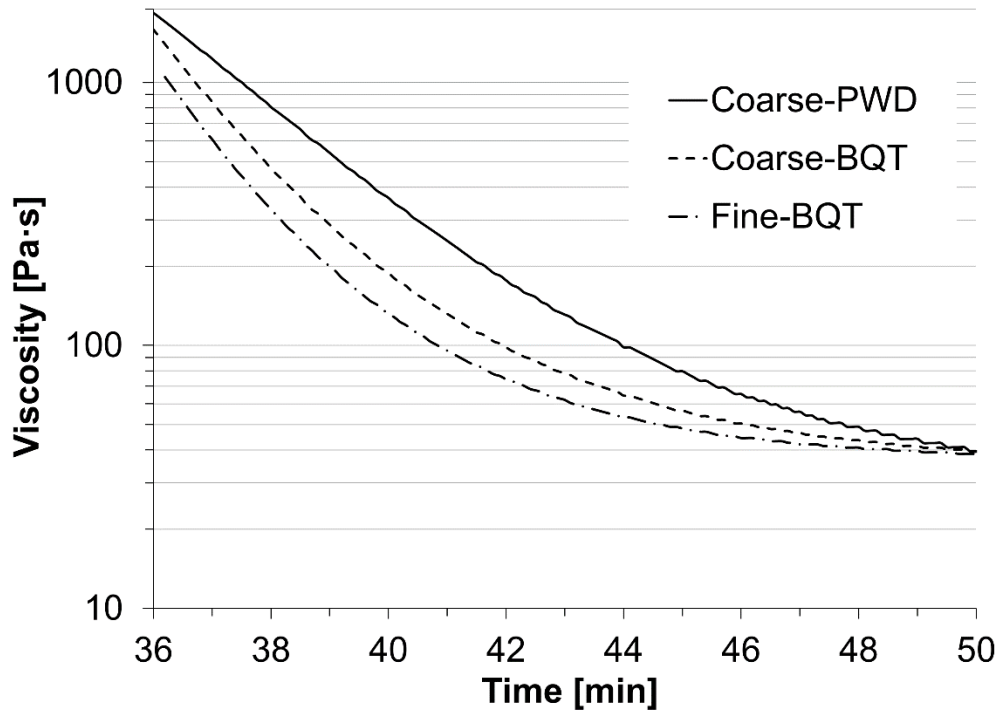


Figure 3.13: 原料厚み 80mm の原料山中心部分の粘性遷移.

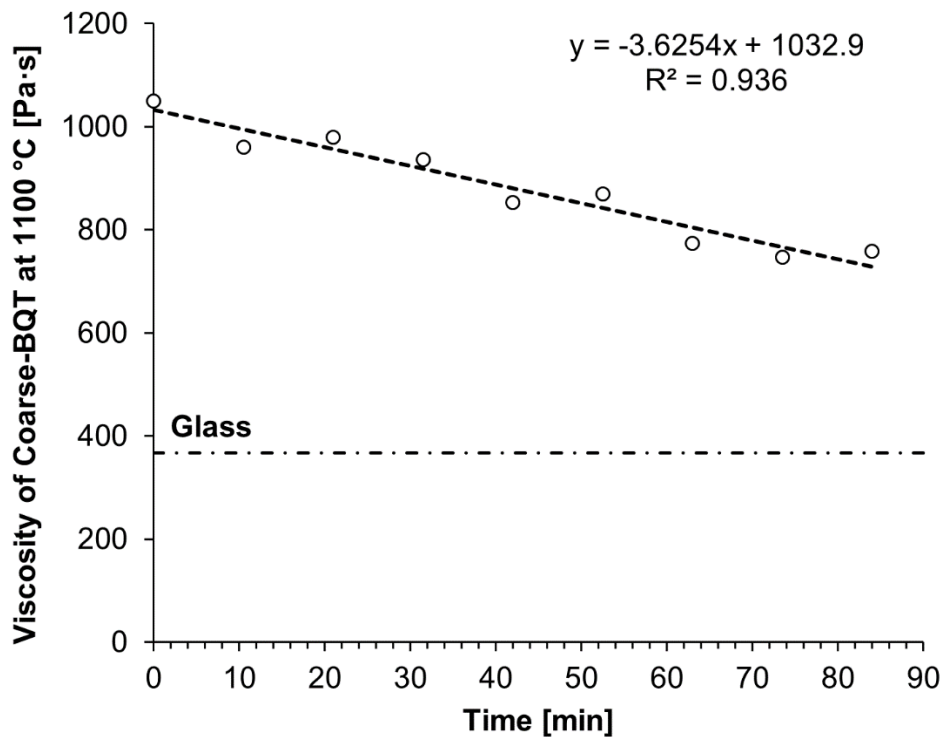


Figure 3.14: Coarse-BQT を 1100°C で保持したときの原料粘性の時間変化

## 引用文献

1. C.A. Angell, Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit, *J. Non-Cryst. Solids* 102 (1988) 205–221.
2. P. Hrma, High-temperature viscosity of commercial glasses, *Ceramics-Silikaty* 50 (2006) 57–66.
3. P. Hrma, Arrhenius model for high-temperature glass-viscosity with a constant pre-exponential factor, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 1962–1968.
4. P. Hrma, S. S. Han, Effect of glass composition on activation energy of viscosity in glass-melting-temperature range, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 1818–1829.
5. J. Marcial, J. Chun, P. Hrma, M. Schweiger, Effect of Bubbles and Silica Dissolution on Melter Feed Rheology during Conversion to Glass, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 12173–12180.
6. T. Jin, J. Chun, D. Dixon, D. Kim, J. Crum, C. Bonham, B. VanderVeer, C. Rodriguez, B. Weese, M. Schweiger, A. Kruger, P. Hrma, Melter feed viscosity during conversion to glass: Comparison between low-activity waste and high-level waste feeds, *J Am Ceram Soc.* 00 (2017) 1–12.
7. H. Ishibashi, Non-Newtonian behavior of plagioclase-bearing basaltic magma: Subliquidus viscosity measurement of the 1707 basalt of Fuji volcano, Japan, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 181 (2009) 78–88.
8. H. Ishibashi, H. Sato, Bingham fluid behavior of plagioclase-bearing basaltic magma: Re-analyses of laboratory viscosity measurements of the Fuji 1707 basalt. *JMPS* 105 (2010) 334–339.
9. G.I. Taylor, The viscosity of fluid containing small drops of another fluid, *Proc. Roy. Soc. London* 138 (1932) 41–48.
10. J.O. Sibley, The Viscosity of froth, *Trans. of the Faraday Soc.* 30 (1934) 325–331.
11. R. Pal, Rheological behavior of bubble-bearing magmas, *Earth Planet. Sci. Lett.* 207 (2003) 165–179.
12. A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Molekuldimensionen, *Ann. Phys.* 19, (1906) 289–306.
13. R. Roscoe, The viscosity of suspensions of rigid spheres, *Br. J. Appl. Phys.* 3 (1952) 267–269.
14. I. Krieger-Krieger, T. Dougherty, A mechanism for non-Newtonian flow in suspension of rigid spheres, *Trans. Soc. Rheol.* 3 (1959) 137–152.
15. A. Costa, Viscosity of high crystal content melts: Dependence on solid fraction, *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005) L22308.
16. A. Costa, L. Caricchi, N. Bagdassarov, A model for the rheology of particle-bearing suspensions and partially molten rocks, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 10 (2009) Q03010.

17. P. Hrma, A kinetic equation for interaction between grain material and liquid with application to glass melting. *Silikáty* 24 (1980) 7-16.
18. M. Mühlbauer, L. Némec, Dissolution of Glass Sand, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 (1985) 1471–1475.
19. L. Némec, P. Cinbusová, Glass melting and its innovation potentials: The potential role of glass flown in the sand dissolution process. *Ceramics–Silikáty* 53 (2009) 145–155.
20. O.S. Verheijen, Thermal and chemical behavior of glass forming batches, Technische Universiteit, Eindhoven, 2003, ISBN 90-386-2555-3.
21. R.G.C. Beerkens, H.P.H. Muijsenberg, T. van der Heijden, Modelling of sand grain dissolution in industrial glass melting tanks, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 67 (1994) 179–188.
22. P. Hrma, Reaction between sodium carbonate and silica sand at  $874\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 1022\text{ }^{\circ}\text{C}$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 337–341.
23. P. Hrma, Arrhenius model for high-temperature glass-viscosity with a constant pre-exponential factor, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 1962–1968.
24. E. Gouillart, M.J. Toplis, J. Grynberg, M.H. Chopinet, E. Sondergard, L. Salvo, M. Sue, M.D. Michiel, G. Varoquau, In Situ Synchrotron Microtomography Reveals Multiple Reaction Pathways During Soda-Lime Glass Synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 1504–1507.
25. P. Marson, R.G.C. Beerkens, M. Rongen, Observation of Batch Melting and Glass Melt Fining and Evolved Gas Analysis. *74th Conference on Glass Problems*, 35 (2014), 69–80.
26. Y. Doi, T. Maehara, T. Yano, Thermal diffusivity of soda–lime–silica powder batch and briquettes. *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, June 2018, 59 (3), 94–104
27. Y. Doi, T. Yano, B. P. McCarthy, M. Schweiger, P. Hrma, Effects of particle size and briquetting of soda-lime-silicate glass batch on viscosity during batch-to-melt conversion. *Int. J. Appl. Glass Sci.* in press.

## 第4章 ガラス原料のブリケット化がガラス化反応に与える影響

### 4.1. 序

ガラス原料は、固体・液体・気体の混相からなる高温融体（ラフメルト）を経てガラス融液へと転移する。筆者らは、第3章でガラス原料の粘性  $\eta_b$  と遷移過程の液相粘性  $\eta_m$  の関係を  $\ln(\eta_b/\eta_m) = b_s x_s + a_p \phi_p$  として回帰モデル式を表した。ここで、 $b_s$  は未融珪砂係数、 $x_s$  は未融珪砂の重量分率、 $a_p$  は泡係数、そして  $\phi_p$  は気相（泡）の体積分率である。このシンプルな回帰モデル式から導出される計算粘度と粗粒ブリケット原料（Coarse-BQT）の測定粘度は高い一致を示し、未融珪砂がラフメルトの粘性を上げる主要因であることを明らかにした。しかしながら、粗粒粉体原料の粘性挙動はモデル式と整合性は取れなかった。また、ブリケット原料が融液に転移する過程の動粘度は粉体原料よりも低下し、低温で融液に転移することが示された。粘性測定からは現象を解釈することができず、より詳細なラフメルトの構造解析が求められた。

ガラス原料からなるラフメルトと同様に、マグマも固体・液体・気体の混相からなるシリケートメルトである。マグマの動的挙動を解析し、現象を解釈することを目的として、融液に浮遊する固体物質の結晶状態と液相粘性の関係が評価されている[2-5]。マグマの動的挙動というマクロな現象は、ミクロな固体結晶の状態と液相組成のバランスによって決定されているためである。つまり、ガラス原料の溶解過程においても、最終的に溶け残る“珪砂”の状態（結晶構造・サイズ・量など）と液相の状態が転移過程の粘度を決定していると考えられるべきである。つまり、ブリケット化によるガラス化反応過程の変化によって、ラフメルトのミクロな構造が変化し、ラフメルトの動的挙動を決定していると考えられるべきである。

第4章では、ガラス原料のブリケット化によってもたらされるガラス化反応過程の変化を解析し、融液に転移する過程の動的挙動（粘度）に与える影響を考察する。定量的に現象を解釈することで、第3章で示した回帰モデル式を、粉体原料の粘度を回帰できる形に改良する。ガラス融液の動的挙動を解釈するためには、高温場における直接的な状態解析が好ましいため、高温 X 線回折測定を用いたガラス化反応と固体異物の結晶解析を行った。高温 X 線回折を用いたガラス原料の反応解析は既往の研究でも報告されているが、3成分系  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  のガラス化反応解析にとどまっており、動的挙動に対する考察はされていない[8-9]。

## 4.2. 実験方法

### 4.2.1. 調合

ガラス組成・原料の調整方法はすべて前章（2~3章）と同様である。ガラス組成は、建築用ガラスの模擬組成を適用した（Table 4.1）。粗粒の珪砂・ドロマイト・ソーダ灰で構成した粉体原料を“Coarse-PWD”とし、微粒の珪砂・ドロマイト・ソーダ灰で構成した粉体原料を“Fine-PWD”と記述する。使用した珪砂（Cape Flattery sand）の不純物分析結果を Table 4.2 にまとめる。粉体原料をビニール袋内で乾式混合した後に、粉体原料重量に対して 4 wt%の水分を添加して混合した原料を粉体原料として取り扱う。また、それぞれの粒度の粉体原料に 6 wt%調湿し、ブリケットマシンで圧縮成型した原料（密度 2.0 g/cm<sup>3</sup>）を Coarse-BQT, Fine-BQT として記載する。

Table 4.1: ソーダライムガラスの組成

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>SO<sub>3</sub></b>
<b>wt.%</b>	71.50	1.38	13.50	0.62	4.00	9.00	0.20

Table 4.2: 実験に使用した珪砂（Cape Flattery Sand）の不純物濃度（mass%）

<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
>99.9	<0.01	<0.03	<0.02

### 4.2.2. 高温 X 線回折測定

SmartLab (Cu K $\alpha$ , 40kV, 30mA, Rigaku 社製)の多目的試料高温測定アタッチメントを用いて、高温 X 線回折測定を行った。室温から 1300°Cまでを 10 °C/min で昇温しながら、15-55°の測定範囲を 40 °/min, 0.01 °/step のスキャン速度・ステップで測定した。白金試料板に設置した熱電対が示した温度を試料温度として扱った。粉体原料は粉砕せずに混合した直後の試料を、白金製の試料板に詰めて測定した。また、ブリケット原料は 1mm 厚に乾式研磨して、白金試料板にセットして測定した。各粒度分布、形態のガラス原料に加えて、各ガラス原料の高温 XRD を測定した。

## 4.3. 結果

### 4.3.1. ガラス原料用の珪砂の高温 X 線回折測定と解析

粗粒珪砂と微粒珪砂の高温 XRD 測定結果を、それぞれ Figure 4.1 と Figure 4.2 に示す。昇温に伴い、熱膨張に由来する回折ピークの低角度側へのシフトを確認した。各温度の格子定数  $d_{100}$  と  $d_{011}$  を参考文献[10-11]と比較することで、昇温測定時の測定精度と温度校正に由来する誤差を確認した。参考文献に基づく石英の格子定数の温度依存性と、本実験で測定した粗粒珪砂の格子定数を Figure 4.3 にまとめる。各面ともに 600°C から格子定数が一定になる点は既報と一致しており、測定時の試料温度の校正が確かであることを示している。また、 $d_{100}$  の測定誤差は  $\pm 0.2\%$  以内であり、 $d_{101}$  の測定誤差は  $d_{100}$  に比べて大きいものの、既報に対する誤差は  $\pm 0.5\%$  である。これらの結果から、本章の目的である昇温時の反応ルートと結晶転移の解析には十分な測定精度であると結論付けた。

珪砂の粒度によらず、500-600°C で  $\alpha$  石英  $\Rightarrow$   $\beta$  石英への転移に由来する 40° 付近のツイニングピークの消失が確認できる。また、600°C 以上では  $\beta$  石英の格子定数は一定であることは、既報と一致する。粗粒原料では 1150°C から 21-22° にクリストバライト相(111)に由来するピークが現れることから、一部の  $\beta$  石英がクリストバライトへと転移していることが確認できる。一方、微粒珪砂では、1300°C まではクリストバライト相の形成は確認できず、 $\beta$  石英相として安定していることが示唆された。

粒度の違いによって結晶転移温度が変化する要因について現象を整理した。高純度シリカ系においては、Quartz から Cristobalite に転移する過程で、Transition phase (アモルファス相) を経ることが報告されている[16]。Quartz の単位結晶を 63 個の  $\text{SiO}_2$  四面体で定義すると、Cristobalite 中の四面体は 29 個、Tridymite 相の四面体は 27 個である。つまり、Quartz から Cristobalite に転移するためには、Si-O-Si 結合の 1/3 を切断する必要があり、この転移過程が Transition phase (アモルファス相) に相当する。不純物としてアルカリ金属イオンが存在する系においては、1100°C 近傍でアモルファス相を経て、イオン濃度と温度の関係で Cristobalite と Tridymite 相に選択的に遷移すると報告されている。しかしながら、本実験で用いた珪砂の不純物濃度は Table 4.2 に示した通り、既報[16]と比較して十分に高純度である。参考文献[17]によれば、珪砂の微粒化によってアモルファス相への転移速度が向上し、アモルファス相からクリストバライト相への転移速度は遅くなることが報告されている。メカニズムについて明確な記述はされていない。粒度が大きいことで珪砂粒子の内部に応力が生じた結果、結晶転移温度が低温化していると考えられる。本稿においても現象の解明には至っていないが、これらの結晶転移の差異が溶解過程の粘性遷移に影響を与えている可能性については解析する必要がある。

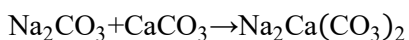
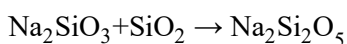
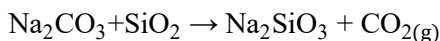
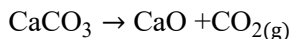


#### 4.3.2. 各ガラス原料の高温 X 線回折測定とガラス化反応ルートの解析

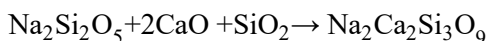
##### 【Coarse-PWD のガラス化反応の解析】

Coarse-PWD の高温 XRD 測定結果を Figure 4.4 に示す。2 成分系反応 ( $\text{Na}_2\text{O}-n\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-n\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$ ) に着目すると、 $600^\circ\text{C}$  から  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $2\theta = 24^\circ$ )、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $2\theta = 29-30$ ) に由来する回折ピークが出現することは、珪砂とソーダ灰の反応は  $600^\circ\text{C}$  付近から旺盛になることを示している。また、ソーダ灰の融点 ( $851^\circ\text{C}$ ) 以上である  $900^\circ\text{C}$  の回折プロファイルでは、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (m.p.= $1089^\circ\text{C}$ ) に由来する鋭い回折ピークが確認できる。未反応のソーダ灰が溶融したことで珪砂との反応が急激に促進されたことが示唆され、融点以下における反応性の低さを示している。 $\text{CaO}-n\text{SiO}_2$  系の反応 (珪砂と石灰石およびドロマイトの反応) に着目して回折ピークの結果を解析すると、 $900^\circ\text{C}$  以下において、 $\text{CaO}-n\text{SiO}_2$  の 2 成分シリケートの生成は確認されなかった。 $800^\circ\text{C}$  まで  $\text{CaCO}_3$  に由来する回折ピーク ( $2\theta = 23^\circ$ ) が残存しており、 $800^\circ\text{C}$  以上では  $\text{CaCO}_3$  が熱分解した  $\text{CaO}$  に由来する回折ピーク ( $2\theta = 36^\circ$ ) が出現した。 $\text{CaO}$  の融点は  $2500^\circ\text{C}$  以上であり、 $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  の 3 成分系の相図[12] (Figure 4.6) から明らかであるように、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Na}_2\text{O}$  と反応することで融点を下げなければ、溶融することは困難である。ソーダ灰の溶融 ( $>851^\circ\text{C}$ ) が始まると、ソーダ灰と石灰石の反応で生じた  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  の回折ピーク ( $2\theta = 24.3^\circ$ ) が出現する。 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{CaCO}_3$  の相図[13] (Figure 4.7) から、この系は共晶融点を有する。つまり、溶融したソーダ灰が石灰石と反応して共融物を生成し、珪砂との反応が進行すると考えられる。 $900^\circ\text{C}$  における  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  ( $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ ) に由来する 3 成分系の回折ピーク ( $2\theta = 37^\circ$ ) は、 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  と  $\text{SiO}_2$  の反応から生成したと考えられる。 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  と  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  の相図[14] を Figure 4.8 に示す。これらは、共融点を有するため、温度上昇と炭酸塩の発泡に伴う対流によって溶解し、ガラス融液を形成する。既報[8-9]を参考に、本ガラス原料におけるガラス化反応ルートを化学式で記述するとすれば、以下の反応式で表される。

##### 主要な 2 成分系の反応 (Coarse-PWD)



##### 主要な 3 成分系の反応 (Coarse-PWD)

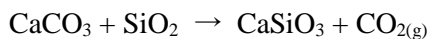
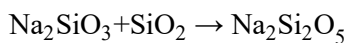
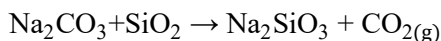


上述の反応ルートの模式図を Figure 4.5 に示す。Coarse-PWD においては、珪砂と石灰石の 2 成分反応は生じ難く、珪砂とソーダ灰の反応で生じた  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  と、ソーダ灰と石灰石から生成した  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  と珪砂が液相温度以上で反応するルートが主要であると考えられる。第 3 章の珪砂の反応率の解析によれば、900°C時点における粗粒原料の珪砂の反応率は 9%であったが、これはアルカリ土類成分の溶解が逐次的に起きるため、反応速度が遅かったと考えられる。また、珪砂と石灰石の反応性が悪く、CaO として融液中に残る事象は、既報と一致する[15]。

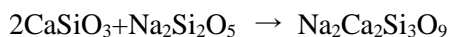
### 【Fine-PWD と Coarse-BQT のガラス化反応の解析】

Fine-PWD と Coarse-BQT の高温 X 線回折測定の結果を、それぞれ Figure 4.9 と Figure 4.10 に示す。珪砂とソーダ灰の反応ルートに着目すると、ソーダ灰の融点以下 500-700°C で  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  と  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  のピークが確認できる。Coarse-PWD よりも反応が低温化していることから、原料の微粒化と粗粒粉原料のブリケット化によって固相反応が促進されていることが示唆される。また、CaO-nSiO<sub>2</sub>系の反応に着目すると、800°C以上では  $\text{CaSiO}_3$  や  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  に由来する強い回折ピークが、それぞれ  $2\theta=31-32^\circ$  と  $36-37^\circ$  に確認できる。Coarse-PWD と異なり、Coarse-BQT と Fine-PWD においては、 $\text{CaCO}_3$  の熱分解前に珪砂と石灰石の反応が進行し、カルシウムシリケートが生成している。これらの結果から、Fine-PWD と Coarse-PWD における主要なガラス化反応ルートは、Coarse-PWD と異なり、Carbonate ルートではなく、Sodium silicate route が主要な反応ルートである。反応式として以下に示す。

#### 主要な 2 成分系の反応 (Coarse-BQT, Fine-PWD)



#### 主要な 3 成分系の反応 (Coarse-BQT, Fine-PWD)



上述の Coarse-BQT と Fine-PWD の反応ルートの模式図を Figure 4.11 にまとめた。

各シリケートの反応量を定量的に示すために、 $\text{Na}_2\text{O}-n\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  と Quartz の(101)に由来する回折強度比を Figure 4.12 に示す。Coarse-BQT と Fine-PWD では 500°C から  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  が生成しているのに対して、Coarse-PWD はソーダ灰の融点以上で急激に  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  を

生成する。Coarse-BQT や Fine-PWD で  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  が昇温に伴って増加しないのは、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  が  $\text{SiO}_2$  や  $\text{CaO}$  成分と反応しているためである。Coarse-BQT と Fine-PWD では  $800^\circ\text{C}$  付近から  $\text{CaSiO}_3$  と  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  が生成する。これらの結果から、ブリケット化によって、微粒原料を用いなくとも、 $\text{CaO}$  成分と  $\text{SiO}_2$  成分のガラス化反応を促進されることが明らかとなった。

#### 4.3.3. 高温 X 線回折によるガラス原料中の珪砂の結晶状態の解析

Coarse-PWD では、 $1150^\circ\text{C}$  から  $21\text{-}22^\circ$  付近にクリストバライト相(111)に由来するピークが確認できることから、一部の未融珪砂が  $\beta$  石英からクリストバライトに転移している。 $1150^\circ\text{C}$  からクリストバライトが析出することは、粗粒珪砂と同様の結晶転移挙動であることから、ガラス化反応による結晶転移に与える影響はなかったと考えられる (Figure 4.1)。珪砂の周囲にアルカリ金属種が多く存在する系においては、アモルファス相への転移が促進されることが既往の研究[16-17]から報告されているが、Coarse-PWD においては反応率の低さから影響は小さかったと考えられる。

一方、Coarse-BQT では、 $1050\text{-}1150^\circ\text{C}$  までシリカ結晶由来のピークが消失しており、クリストバライト相の析出は  $1150^\circ\text{C}$  ではなく、高温域  $1200^\circ\text{C}$  にシフトした。ブリケット化によって、粗粒珪砂が解砕されたことで、微粒珪砂のようにクリストバライト相への転移が抑制されたと考えているが、詳細な原因は不明である。なお、成型時の珪砂の解砕については、4.4.1 項に記載している。

リートベルト解析と RIR 法 (第 3 章) の解析により、Coarse-PWD, Coarse-BQT 中のクリストバライト相と  $\beta$  石英の重量分率を定量化した (Figure 4.13, ※Fine-PWD はクリストバライト相が検出されなかったため未掲載)。 $1200^\circ\text{C}$  における Coarse-PWD のクリストバライト相の重量分率が 6.0% は、未融珪砂の 45% がクリストバライト相であることに相当する。一方、 $1200^\circ\text{C}$  における Coarse-BQT のクリストバライト相の重量分率は 0.4wt% であり、珪砂全体の約 4% に相当する。 $\beta$  石英とクリストバライト相の室温における密度は、それぞれ  $2.5\text{ g/cm}^3$  と  $2.2\text{ g/cm}^3$  であるため、13.6% も体積が膨張することを意味している。これらの定量結果を基に、珪砂の結晶転移がラフメルトの動的挙動に与える影響を 4.4.3 項で考察する。

## 4.4. 考察

### 4.4.1. ブリケット化によってガラス化反応が促進される要因の解釈

高温 XRD 測定から原料粒度とブリケット化による固相反応ルートと反応量の変化を明らかにした。本項では、粗粒ブリケット原料 (Coarse-BQT) の断面を電子顕微鏡で観察し、ガラス化反応が促進される要因を解釈する。電子顕微鏡観察するための前処理は以下の通りである。調質水分を飛ばすために 150°C で乾燥させた Coarse-BQT を樹脂に浸漬し、水を用いずに乾式で切断した。切断面を Ar イオンミリングで鏡面加工を施し、断面を走査型電子顕微鏡 (SEM, Hitachi Tech, SU8230) と EDX (Bruker, QUANTAX XFlash FQ) で観察・分析した (Figure 4.14 ~ Figure 4.15)。

ブリケット成型後の珪砂には多量の細かなクラックが入っていた。珪砂のクラック内部に樹脂由来の C (カーボン) が検出されることから、加工過程で入ったクラックではなく、樹脂埋めの前から入っていたことを示唆している。つまり、ブリケット成型時の圧力によって、珪砂が解砕されたと考えられる。さらに、EDS 分析から珪砂のクラック内部には微量の Na 成分が検出された (Figure 4.15)。調質水分に溶解したソーダ成分がブリケット成型時に毛細管現象を駆動力して拡散したと考えられる。また、よりマクロな視野で珪砂粒子の間隙に着目すると、それぞれ Ca, Mg, Na で構成される粒子が密着した状態で検出された。これらはそれぞれ、ドロマイト・石灰石、ソーダ灰に相当する。これらの原料も同様に、圧縮・解砕されて原形の粒子状態を保持しておらず、珪砂粒子間に充填されているため、固体粒子同士の接着性が著しく向上している。これらの観察結果から、以下 2 つの現象がガラス原料のブリケット化によってもたらされるガラス化反応の促進の要因であると解釈した。

1) 圧縮成形時に珪砂・ドロマイト・ソーダ灰が解砕される。

2) 解砕された無機炭酸塩が珪砂粒子間へ充填されることによる原料粒子間の密着性の向上  
また、解砕されることによって、微粒原料と同様に、クリストバライト相への転移が抑制されていると考えており、ブリケット成型による効果は固相反応が促進されるばかりでなく、珪砂の結晶転移に伴う体積膨張も抑制していることが推定される。

### 4.4.2. ガラス化反応速度が液相組成の均質性に与える影響の解析

室温から 900°C と 1200°C まで 10K/min で昇温した Coarse-PWD と Coarse-BQT を、樹脂埋めし、Ar イオンミリングで鏡面加工を施したサンプル断面を電子顕微鏡で観察し、組成マッピングからガラス化反応速度の差が液相組成の均質性に与える影響を解析した。

### 【900°Cで熱処理した原料の解析】

900°Cで加熱処理した Coarse-BQT の電子顕微鏡観察結果を Figure 4.16 に示す。50~200  $\mu\text{m}$  の珪砂粒子同士の表面に液相成分が生成されているが、液相量は少なく、珪砂粒子同士が液相成分を介してつながっている状態にある。液相部分には Ca, Na, Si, O が検出される。高温 XRD 測定の結果で示したように、 $\text{Na}_2\text{O-nSiO}_2$  や  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  の 3 成分系から生成したシリケートメルトの溶融物であると考えられる。Na 成分に着目すると、観察エリア全体で Si との反応に関わっていることがわかる。また、Ca 成分が検出される位置には、Si 成分も検出されることから、 $\text{CaO-nSiO}_2$  の 2 成分系シリケートが生成していることが確認され、この結果も高温 XRD と一致する。一方、Mg 成分に着目すると、Mg が検出される粒子からは Si は検出されない。このことから、MgO 成分は固相反応に関与せず、生成したシリケートメルト中に拡散溶解していくと考えられる。ドロマイト中に共晶として存在していた Ca 成分は、溶融したソーダ灰と共晶化合物を形成・溶融し、ドロマイトから離脱してシリケートメルト中に拡散したと考えられる

Coarse-PWD の観察結果を Figure 4.17 (100 倍) と Figure 4.18 (300 倍) に示す。ブリケットと同様、溶融した  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  に由来する Na 成分は視野全体で確認でき、同一部分からは Si が検出される。このことから、 $\text{Na}_2\text{O-nSiO}_2$  系のシリケートが生成していることが確認された。ブリケットの観察結果と異なる点は、珪砂の周りの Na 成分が発泡している点である (Figure 4.18)。融点である 851°C で溶融したソーダ灰と珪砂が反応して、炭酸ガスが発泡している部位と考えられる。この発泡部分を線分析で組成解析をすると、多孔質部分は珪砂から離れるにつれて Na に富む組成となっていた (Figure 4.19)。マイクロトモグラフィでガラス原料の反応過程を直接観察した既往の研究においては、 $\text{Na}_2\text{O-nSiO}_2$  系の低粘性液相が重力に従って移動する現象が観察されている [15]。本実験においても同様の現象が起こっており、低粘性液相が反応しなくてはならない固体粒子から遠ざかり、ガラス化反応が進行し難い状態になっていると考えられる。ブリケット形成した場合には、空隙がすくないため、ブリケット内部で重力に従った液相の移動は起き難く、反応が進行しやすいはずである。ブリケット化した原料の反応速度が粉体に比べて早い理由の一つであり、均質に反応が進行するメカニズムであると考えられる。ブリケットの珪砂粒子間の液相部位を同様の線分析した結果を Figure 4.19 に示す。粉体原料と異なり、Na 成分が均質なシリケートを形成していた。また、Coarse-PWD 中 (Figure 4.17) の Ca 成分と Mg 成分に着目すると、Ca 成分が検出される部位からは Si 成分が検出されず、Ca と Mg は同一粒子状に観察された。この結果は、熱分解したドロマイト粒子中に CaO と MgO のそれぞれ未反応の状態が残っていることを意味している。この

結果は、高温 XRD の解析結果と一致し、900°Cまでは石灰石と珪砂の反応量が小さく、CaO-nSiO<sub>2</sub>成分の形成が小さいことを示している。

#### 【1200°Cで熱処理した原料の解析】

1200°Cで熱処理した Coarse-PWD の低倍率の電子顕微鏡観察結果と、電子線マイクロアナライザー (EPMA) で組成分析した結果をそれぞれ Figure 4.20 と Figure 4.21 に示す。900°Cで熱処理した試料に比べて液相に厚みが増しており、Stationary step に移行した状態にあることがわかる。観察された粒子のすべてから Si が検出され、Al や K は検出されないことから、未融物はすべて珪砂であることが確認された。Ca, Na 成分のマッピングは、組成の濃淡が大きく、不均質に溶融が進行していることが示唆された。液相組成の不均質性を定量的に評価するために、Ca マッピング像 (Figure 4.21) に示した Area 1~3 の部分をビーム径 10 μm で 20 点の定量的に分析し、その平均値を各エリアの組成として導出した。導出した各エリアの組成を Table 4.3 に示す。Area1 においては、母ガラスに対してアルカリ金属とアルカリ土類金属が富むにもかかわらず、Area 2,3 においては、SiO<sub>2</sub> 成分に富む組成となっており、不均質であるように見えるが、SiO<sub>2</sub> 濃度の大小は珪砂からの距離も影響を与えるため、均質に溶融が進行していることを示す結果にはならない。そこで、液相中の Na<sub>2</sub>O 濃度をベースとして、アルカリ土類金属 CaO, MgO の含有比率を導出し、母ガラスと比較した (Figure 4.22)。すべての分析エリアで、Na<sub>2</sub>O/CaO 比と Na<sub>2</sub>O/MgO 比は母ガラスと一致しなかった。この結果は、粉体原料のガラス化反応の遅さによって、ガラス化反応が終わった後も、溶融過程が不均質に進行していることを示唆している。特に、CaO 成分に対する反応性の遅さが、不均質な液相の形成の一助になっている。

一方、Coarse-BQT では、Coarse-PWD のような不均質性に由来する組成の濃淡は見られず、粉体原料に比して均質性が高いことが示唆された (Figure 4.23)。珪砂粒子間の組成を線分析で定量解析した結果を Figure 4.24 に示す。珪砂近傍は SiO<sub>2</sub> 濃度が最も高く、周囲に拡散しながら徐々に減衰している。この液相部分の平均組成を導出して Na<sub>2</sub>O/CaO 比と Na<sub>2</sub>O/MgO 比で表すと、母ガラスにおける Na<sub>2</sub>O/CaO 比と Na<sub>2</sub>O/MgO 比と一致した (Figure 4.24)。この結果より、ブリケット化によってガラス化反応を促進することによるマクロな物性に与える影響を次のように整理することができる。室温から昇温したブリケット原料は、CaO 成分と SiO<sub>2</sub> 成分の反応のガラス化反応が促進される結果、液相組成は均質な状態で転移過程 (1050°C) を迎える。融液の転移過程における液相粘性の均質性に与える影響  $a_0$  は無視できるほど小さく、転移過程の粘度はガラス粉体原料に比べて低下した。

Table 4.3: Coarse-PWD (1200°C熱処理品) の電子線マイクロアナライザによる定量分析結果

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	SO <sub>3</sub>
Glass	71.5	1.38	13.5	0.620	4.00	9.00	0.200
Area1	67.2	1.03	14.4	0.668	5.39	11.0	0.389
Area2	77.8	0.98	9.94	0.743	3.38	6.88	0.287
Area3	81.7	2.07	8.15	0.792	2.20	4.88	0.215

#### 4.4.3. 粗粒粉体原料の固相反応が粘性に与える影響

これまでの解析結果から、ブリケット化によって、粉体原料とは異なる以下2点の現象が引き起こされることが明らかとなった。

1. クリストバライト相への結晶転移の抑制
2. 組成的に均質な液相の生成

粉体原料においては、ガラス化反応の遅さに起因する不均質な液相生成、粗粒珪砂に由来するクリストバライト相への転移が発生する。これらのマイクロな構造変化がマクロな原料山の粘性を他の原料よりも高くしていたと考えられる。ここでは珪砂の結晶転移が粘性に与える影響を定量的に考察するために、以下の式をたてた。

$$\ln \frac{\eta_b}{\eta_m} = a_q x_q + a_c x_c + a_p \phi_p \quad (4.1)$$

ここで  $a_q = 8.756$ ,  $a_c = 9.950$  である。 $a_q$  は3章で示した  $b_s$  と同一の値であり、 $a_c$  は  $a_q$  に対して石英からクリストバライト相への膨張率として 2.5/2.2 倍を与えている。Coarse-PWD と Coarse-BQT の粘度測定結果と式(4.1)を基に回帰したモデル粘度を Figure 4.25 に示す。1150°C 以上の領域では、Coarse-PWD と Coarse-BQT で測定結果と回帰モデルが良く一致している。しかしながら、1100°C前後においては、Coarse-PWD の実測粘度はまだモデル粘度よりも大きく、この部分の誤差は液相の不均質性に由来していると考えられる。

液相の不均質性が粘度に表す影響は、放射性廃棄物固化原料の粘性転移に関する研究で報告されている。文献[19]においては、980°C以上の温度域で、ラフメルトの不均質性によって+10%の粘性が向上されていると報告されている。一方、文献[20]においては、ラフメルトの不均質性によって粘度が-7%低下していると報告している。それぞれの現象を説明するための模式図を Figure 4.27 に示す。文献[19]においては、未融珪砂同士が近接しているため、未融珪砂周囲の高粘度の SiO<sub>2</sub> 高濃度相が連結している結果、高粘度化に寄与していると考えられている。一方、文献[20]では、未融珪砂同士が離れており、珪砂濃度の低い低粘度相が連結している結果、液相の不均質性が粘性低下に寄与していると報告している。これらの報告から、ラフメルトの状態によって融液の不均質性は、その状態によって粘度に与える影響が異なる

ことがわかる。本論文におけるソーダ石灰ガラス原料の珪砂含有量は、放射性廃棄物原料に比べて大きいと、文献[19]と同様の現象が起こっていると考えられる。現象を明らかにするためには、高温化における珪砂やドロマイトの凝集・分散度を高解像度カメラでの直接観察や、広範囲・高分解の組成マッピング分析液相組成の不均質性を定量的に明らかにすることが今後の研究課題である。

#### 4.5. まとめ

第4章では、粒度の異なる粉体原料とブリケット原料の固体反応状態を高温 in-situ 測定 (X線回折、熱分析) で解析した。また、各原料を 900°C および 1200°C に加熱・急冷したサンプルの SEM と EPMA を用いた観察結果と組成マッピング分析結果から、固体反応の違いが溶解過程の粘性に与える影響について考察した。明らかとなった事象について、以下にまとめる。

1. 粗粒粉体原料 (工業ガラス原料) では、 $\text{CaO-nSiO}_2$  成分 (石灰石やドロマイト) の 2 成分反応は生じ難い。熔融したソーダ灰がそれぞれ珪砂と石灰石・ドロマイトと反応して、 $\text{Na}_2\text{O-nSiO}_2$  と  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  を生成し、これらが反応することで 3 成分系のシリケートメルトを生成していく。低粘性の熔融したソーダ灰と粉体原料の接触、混合が起こり難いため、固相反応速度が遅く、均質性が低いと考えられた。
2. ブリケット化で固相反応が促進される要因は、圧縮による珪砂・ドロマイト・ソーダ灰の解砕と、解砕された無機炭酸塩が珪砂間に充填されて、互いに密着するためである。
3. 粗粒ブリケット原料および微粒粉体原料では、固相反応が促進され、 $\text{Na}_2\text{O-nSiO}_2$  成分が低温生成し、さらに  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  成分の固相反応に由来する  $\text{CaSiO}_3$  が生成した。ブリケット化によって反応が加速されることで、ガラス化反応ルートも変化した。
4. ガラス原料をブリケット化することで、“クリストバライト相への結晶転移の抑制”と“組成的に均質な液相成分”が進行し、粉体原料よりも低粘度で融液に転移すると考えられた。
5. 珪砂の結晶転移も考慮した回帰モデル式に改良することで、1150°C 以上の温度域においては、Coarse-PWD の回帰モデルから導出した粘度は実測値と近似された。



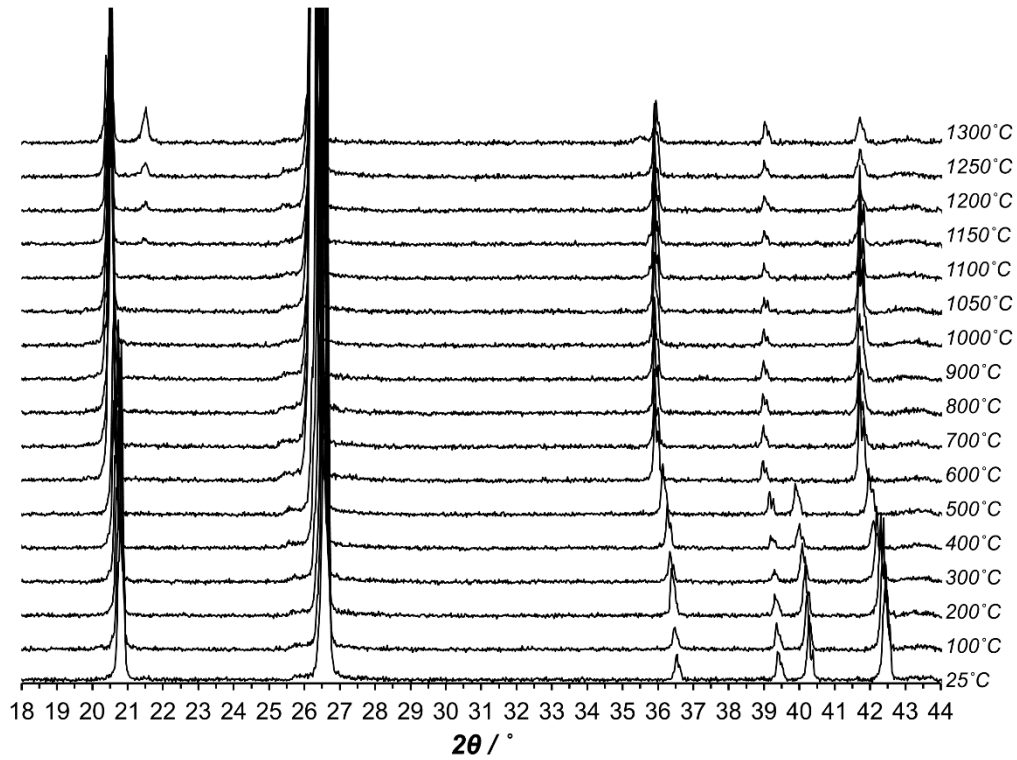


Figure 4.1: 粗粒珪砂 (Cape Flattery Sand) の高温 XRD 測定の結果

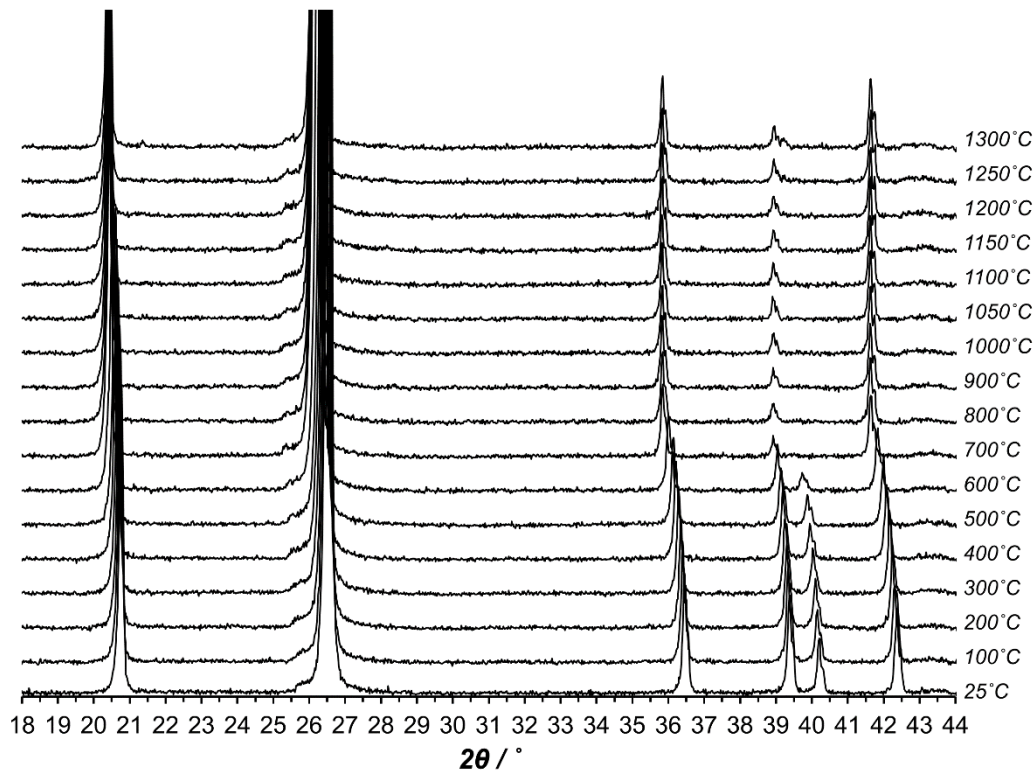


Figure 4.2: 微粒珪砂 (Cape Flattery Sand) の高温 XRD 測定の結果

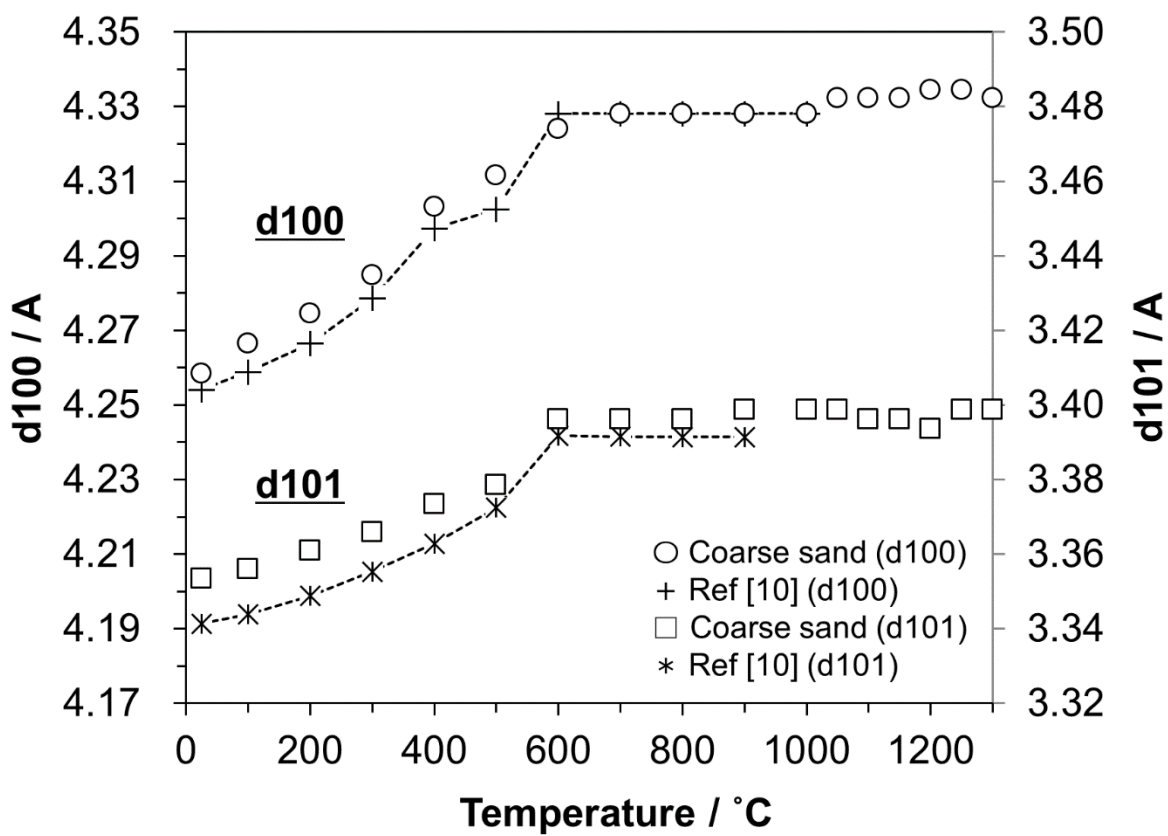


Figure 4.3: 各温度における格子定数の推移 (左)d100 (右) d101

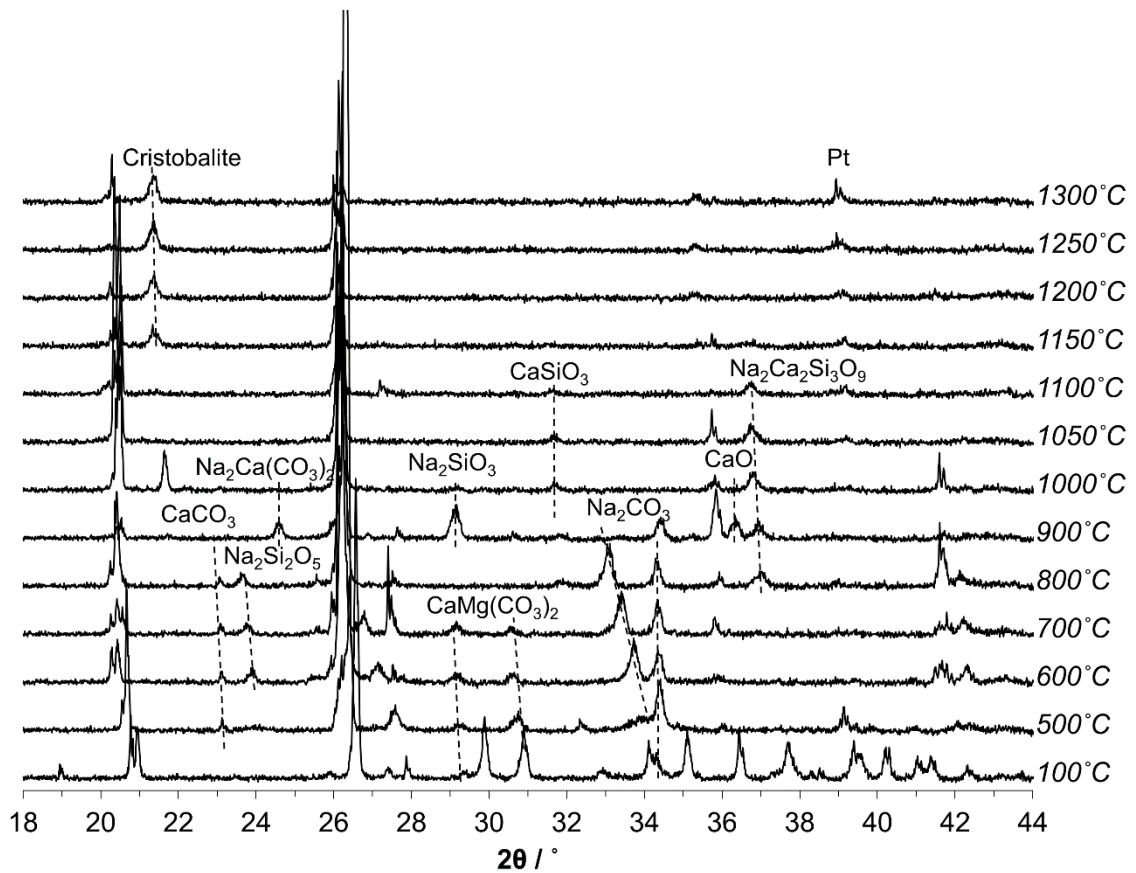


Figure 4.4: Coarse-PWD の高温 X 線回折測定結果

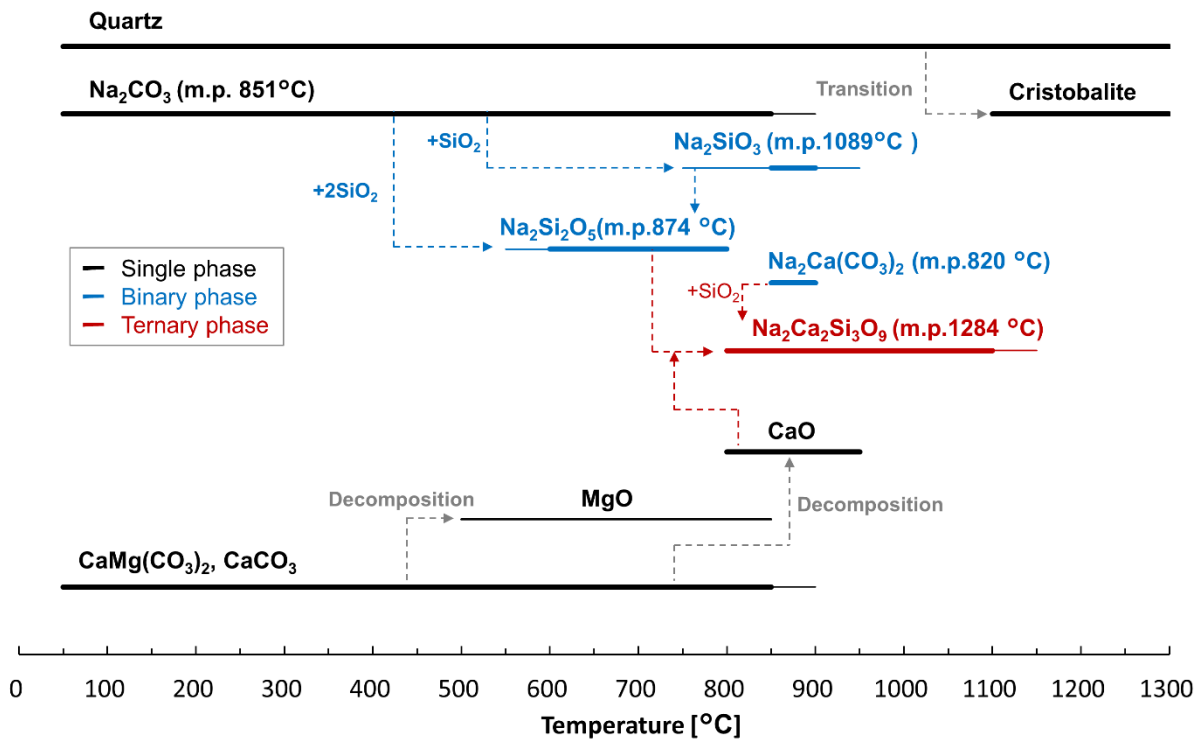


Figure 4.5: Coarse-PWD の主要なガラス化反応ルート

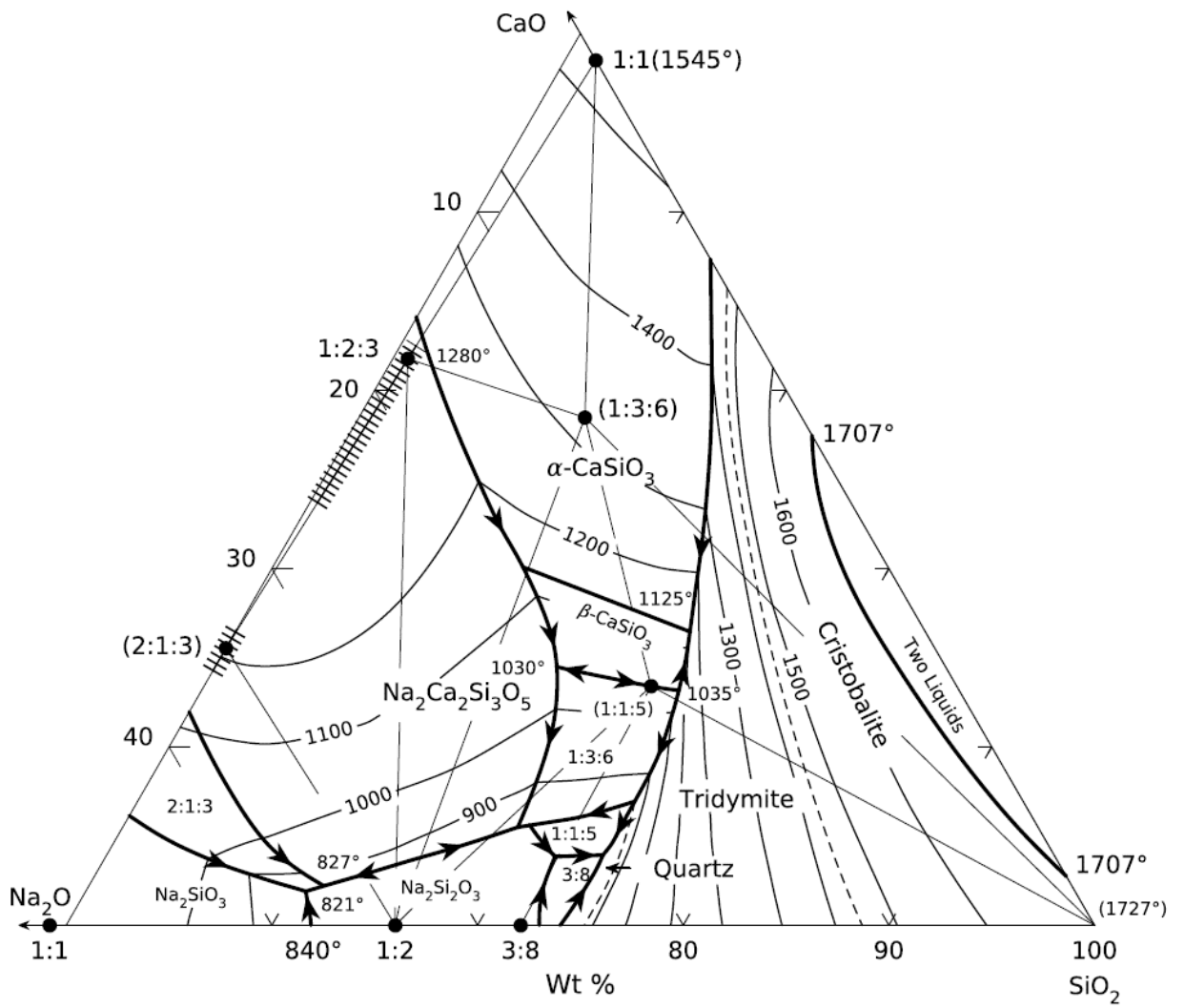


Figure 4.6: Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>系の相図 [12]

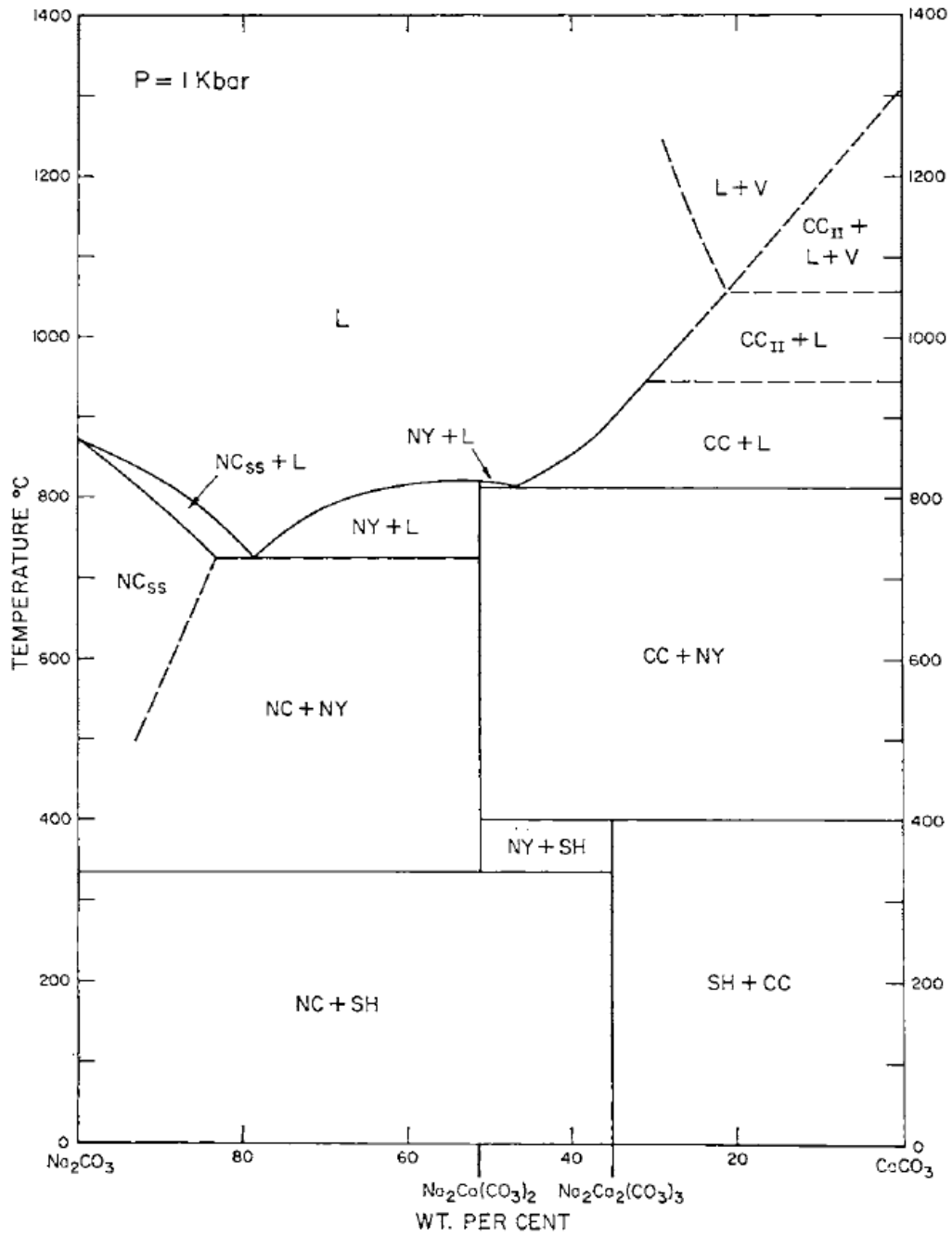


Figure 4.7:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  系の相図 (1kbar)

CC= $\text{CaCO}_3$ , NC= $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NC}_{\text{SS}}$ = $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NY= $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , SH= $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  の固溶体  
 L=Liquid, V=Vapor [13]

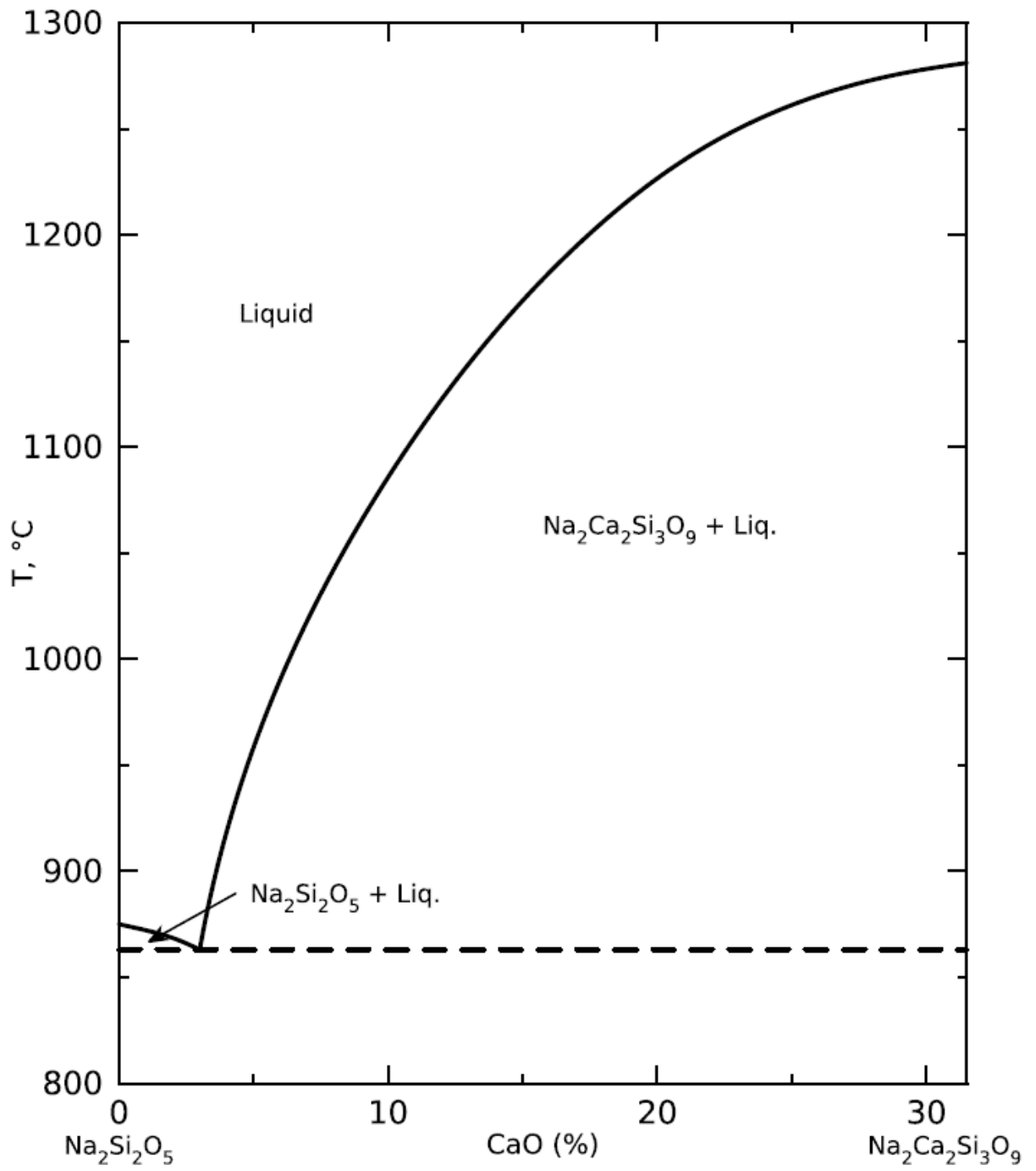


Figure 4.8:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 系の相図 [14]

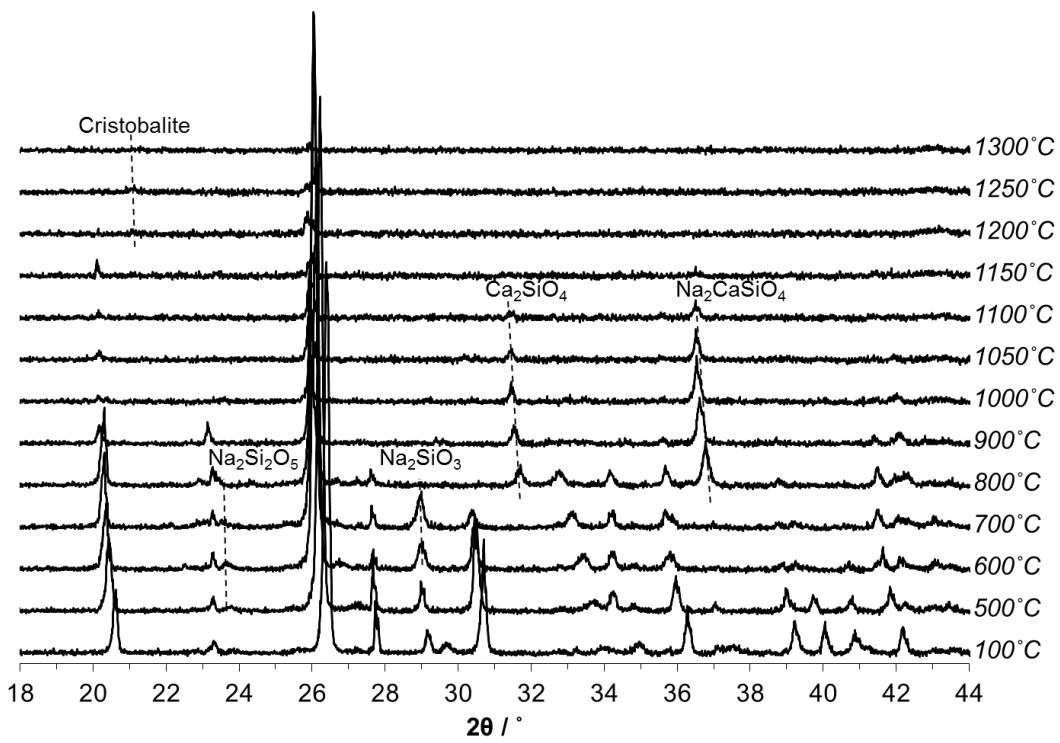


Figure 4.9: Fine-PWD の高温 X 線回折測定結果

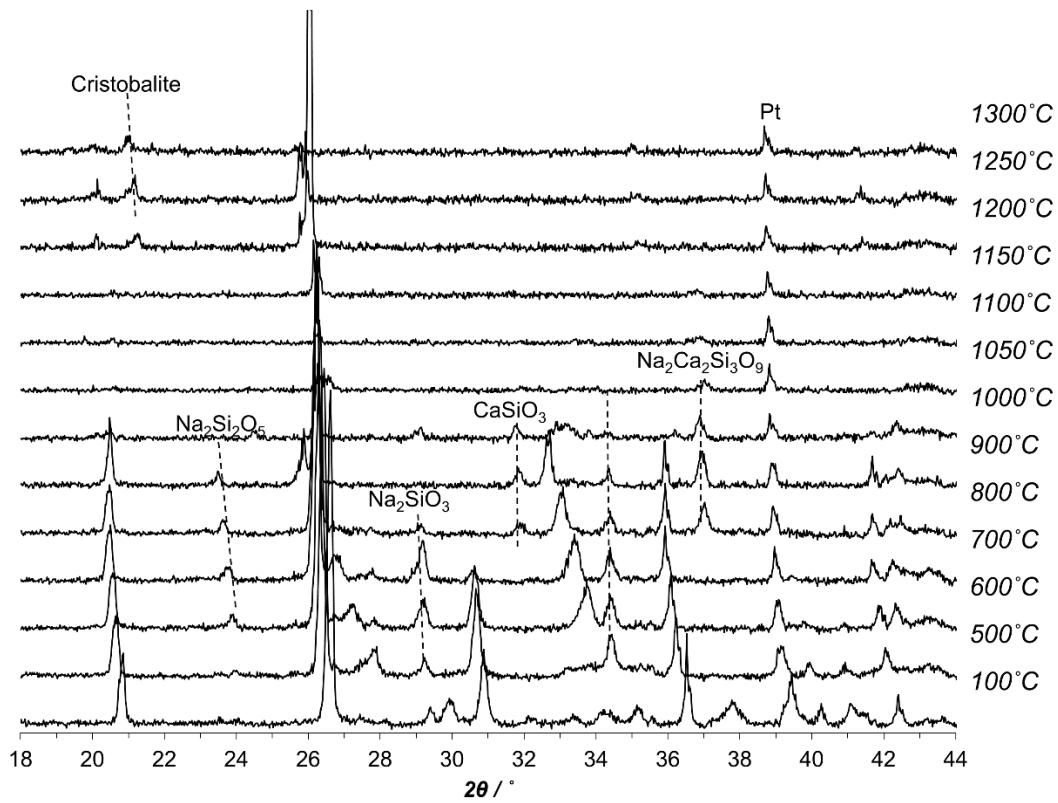


Figure 4.10: Coarse-BQT の高温 X 線回折測定結果

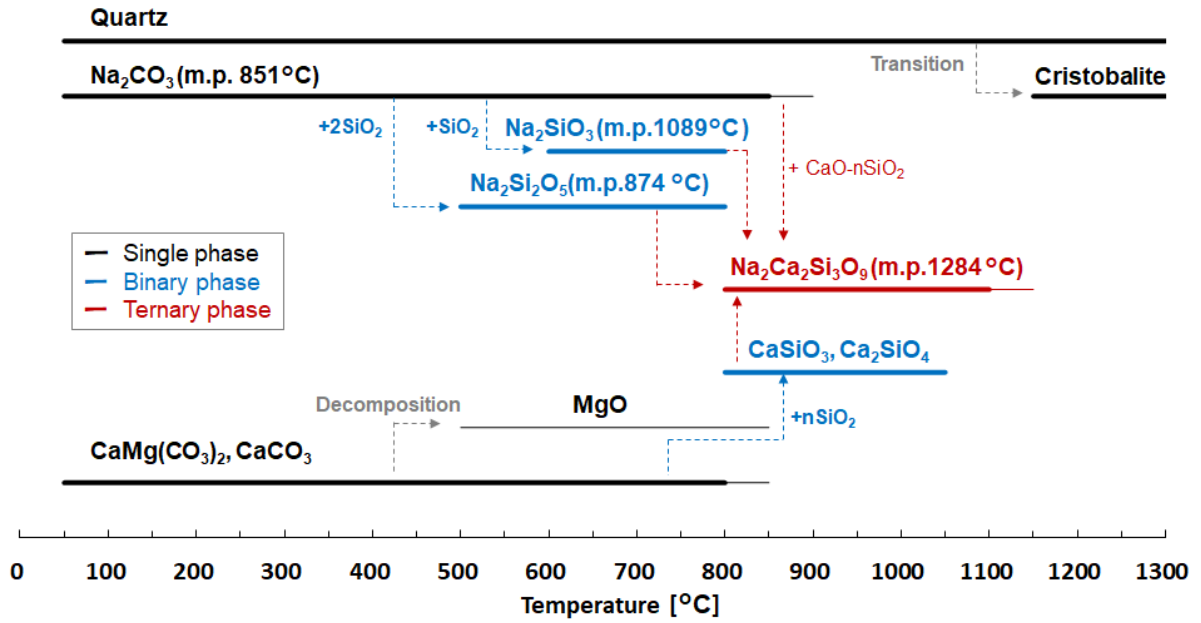


Figure 4.11: Coarse-BQT, Fine-PWD の主要なガラス化反応ルート

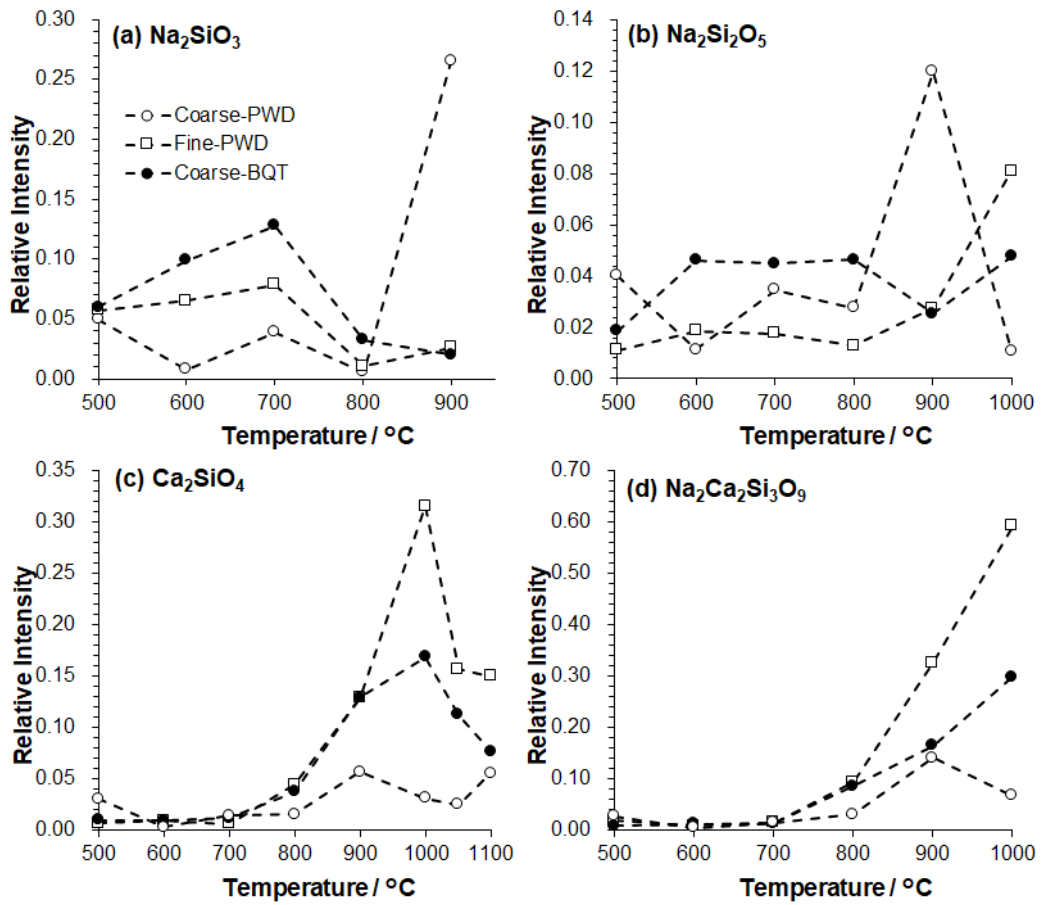


Figure 4.12: (a)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , (b)  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , (c)  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  の X 線回折強度と石英(101)の回折強度比



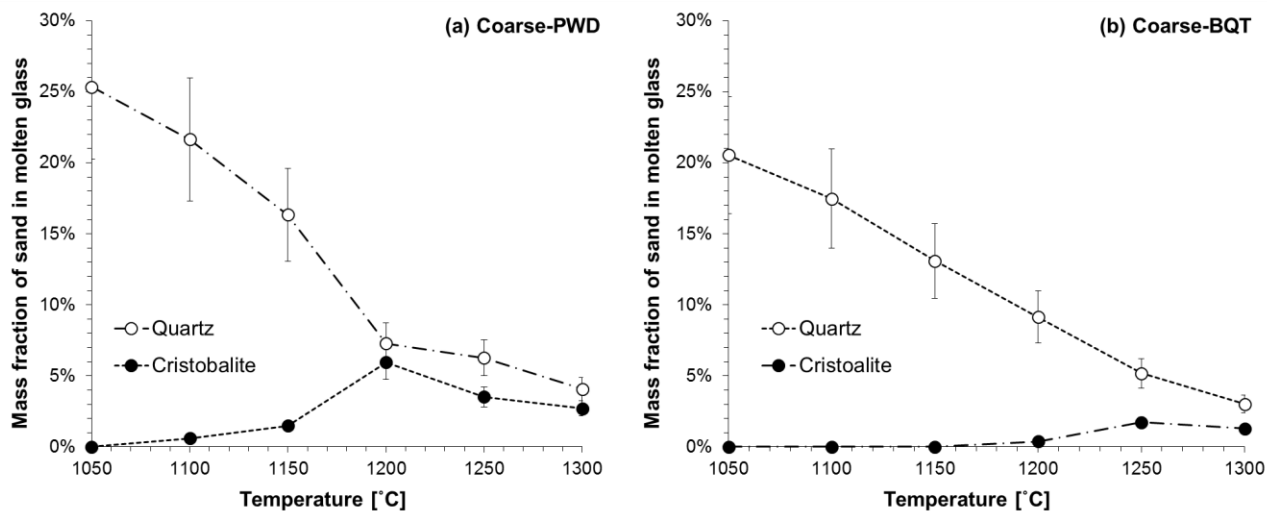


Figure 4.13: (a) Coarse-PWD, (b)Coarse-BQT 中の石英とクリストバライトの残存量

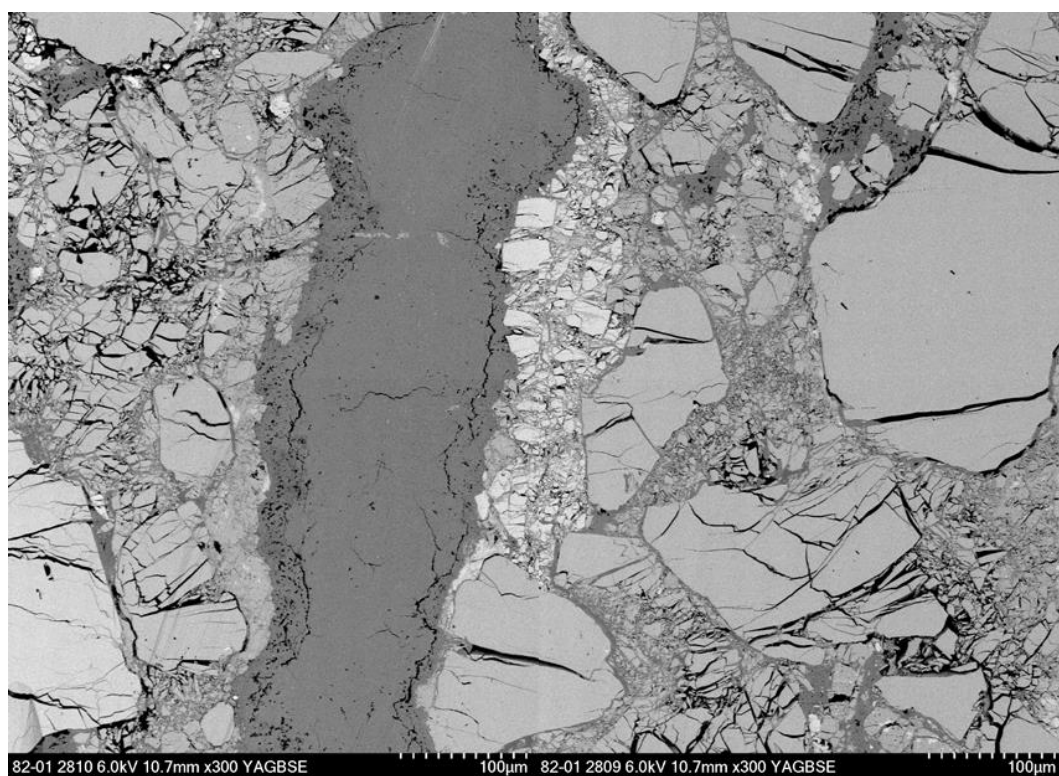


Figure 4.14 : Coarse-BQT (150°C乾燥後) の SEM 像

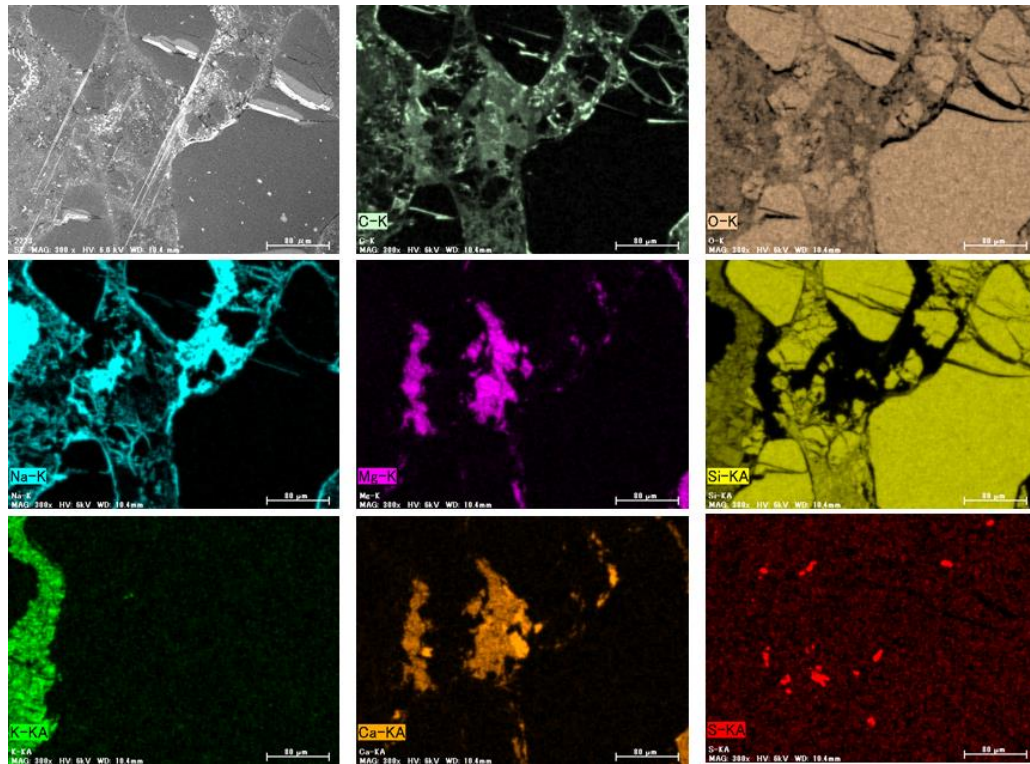


Figure 4.15: Coarse-BQT (150°C乾燥後) のEDX マッピング像

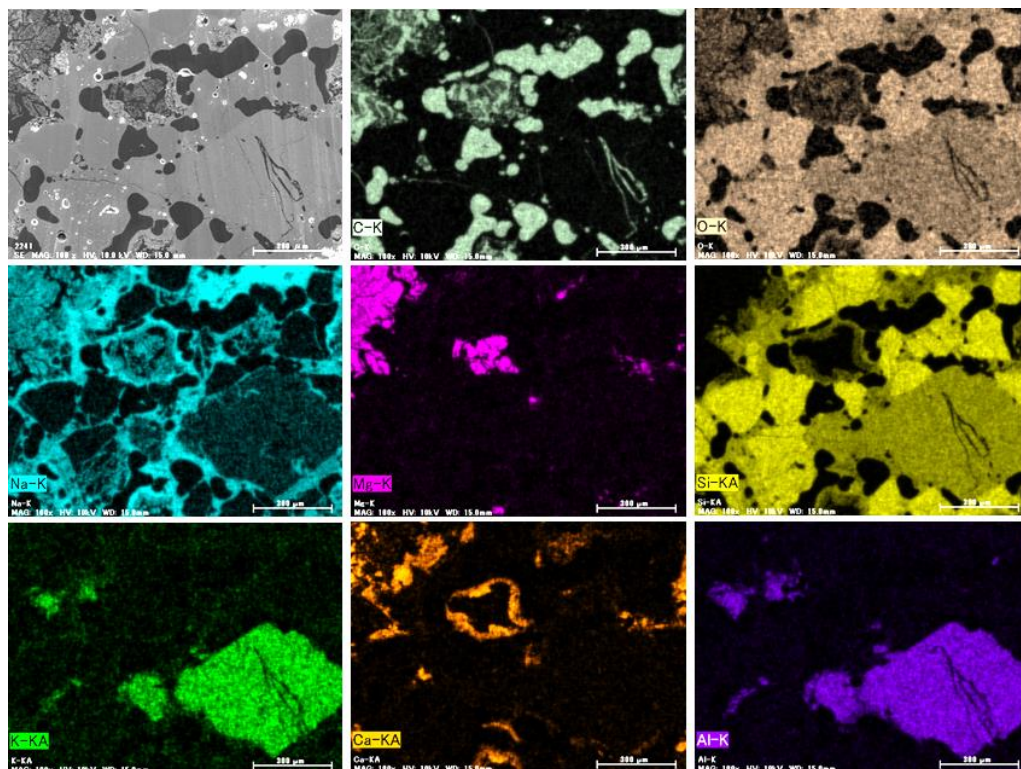


Figure 4.16: Coarse-BQT (900°C熱処理後) のEDX マッピング像

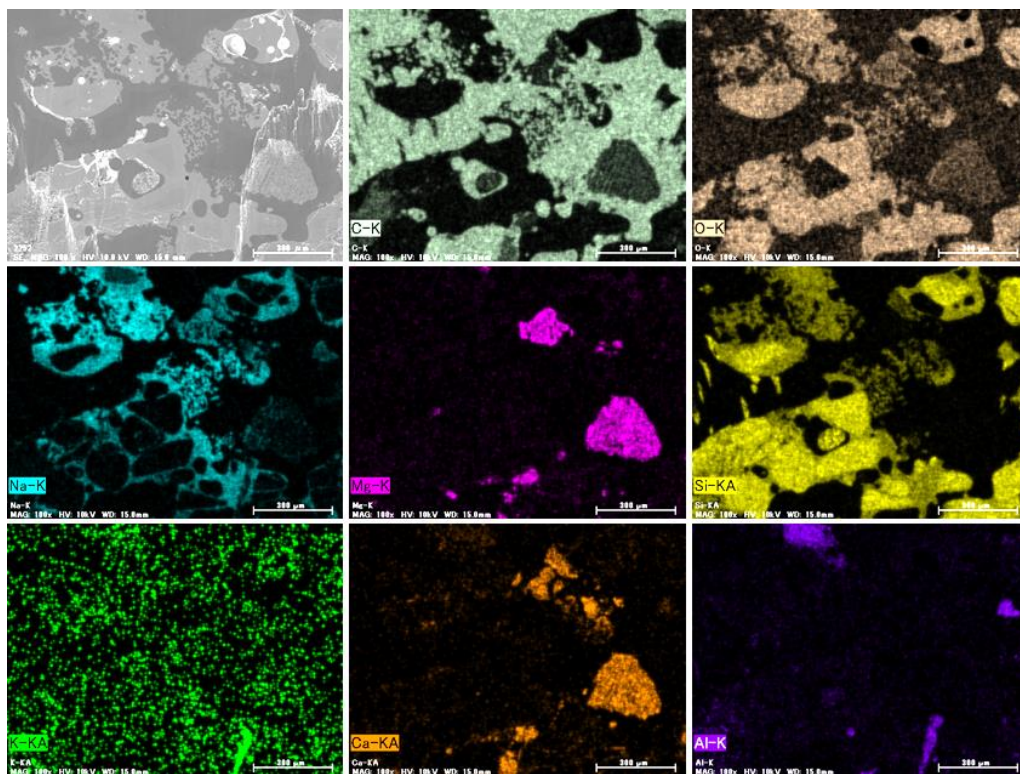


Figure 4.17: Coarse-PWD (900°C熱処理後) のEDX マッピング像(100倍)

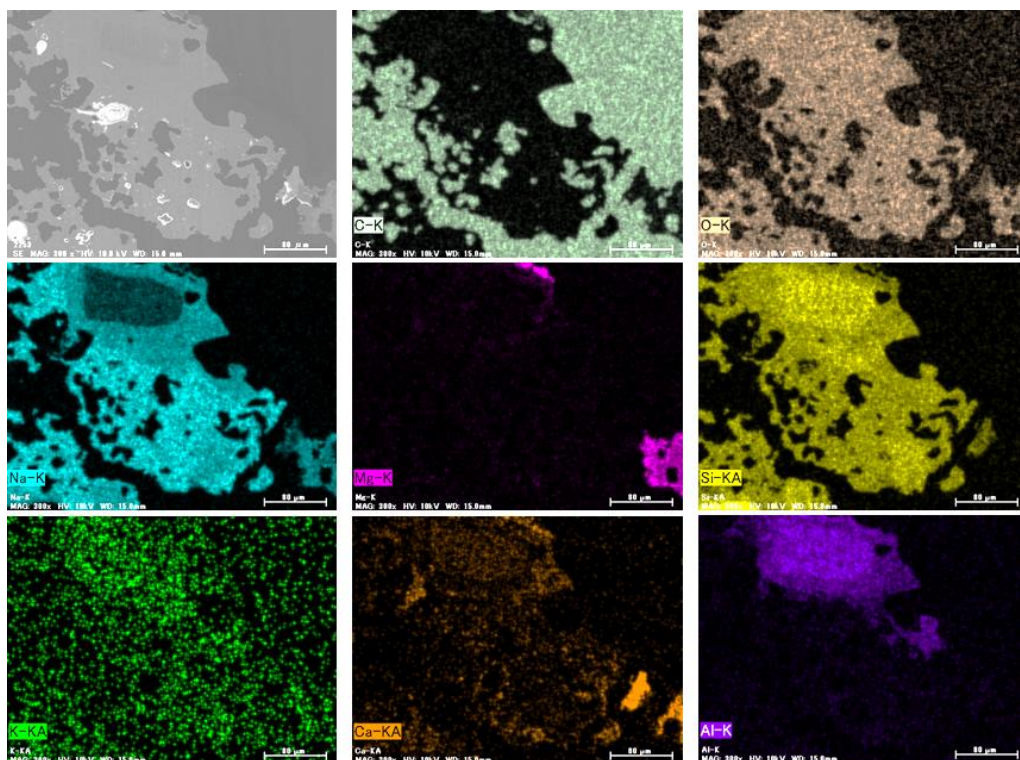


Figure 4.18: Coarse-PWD (900°C熱処理後) のEDX マッピング像 (300倍)

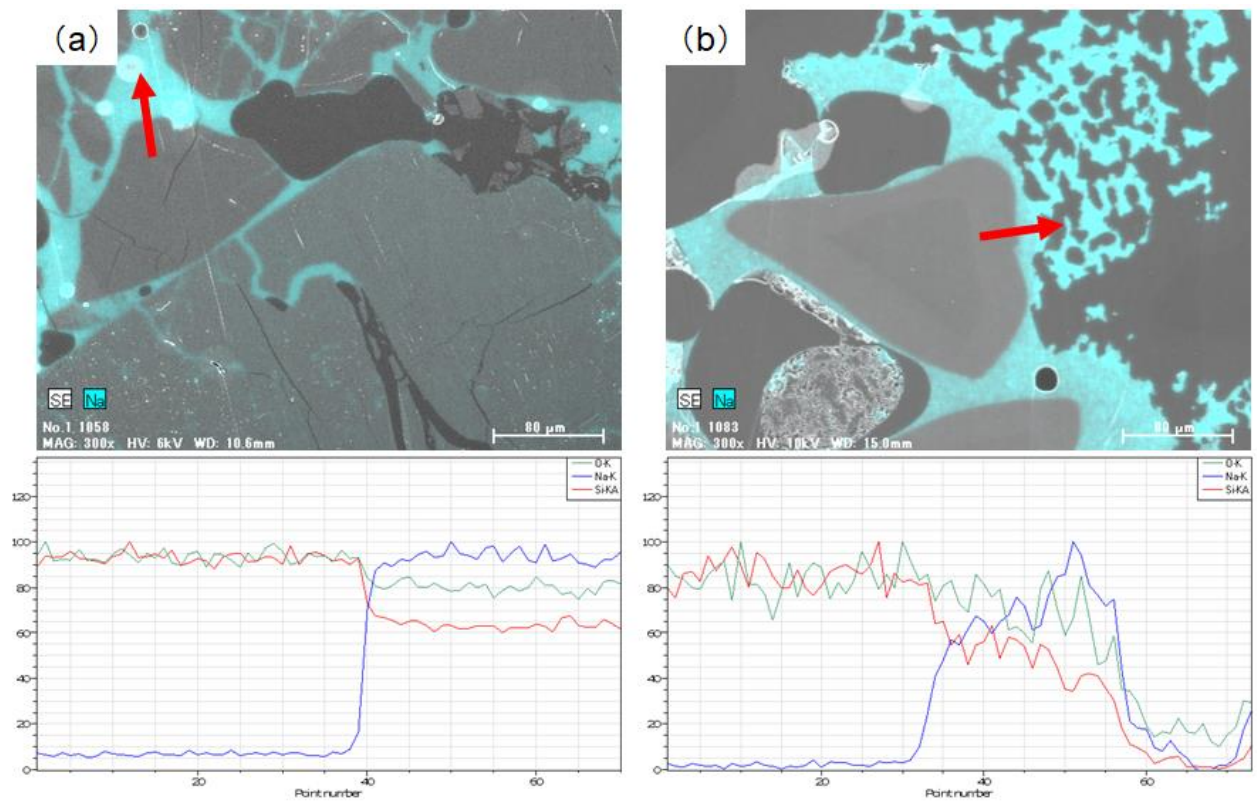


Figure 4.19: EDX を用いた液相部分の組成分析

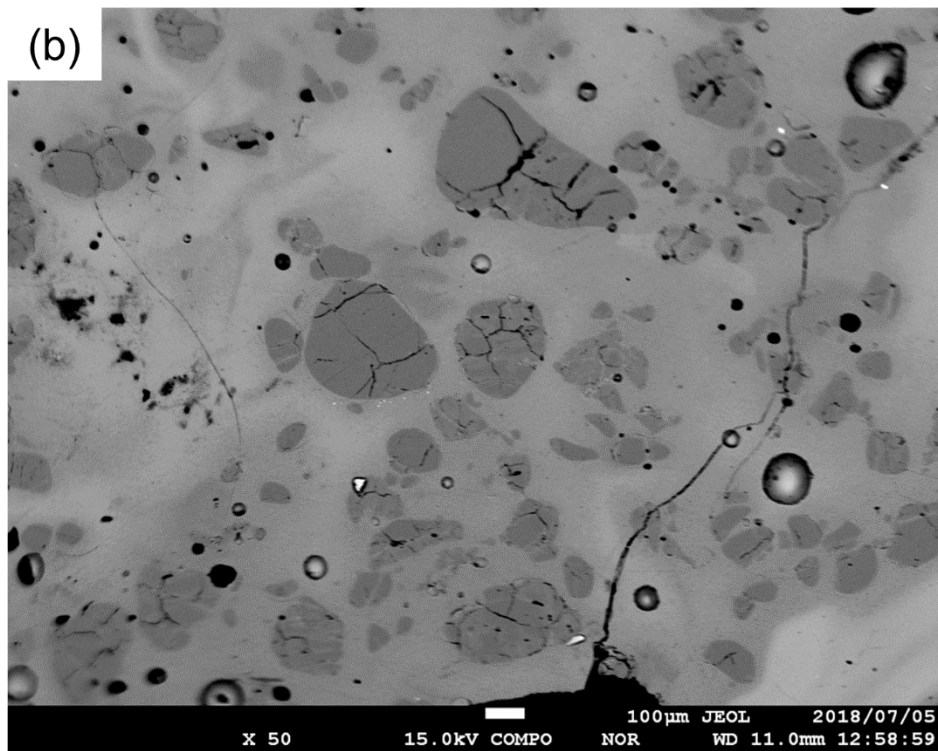
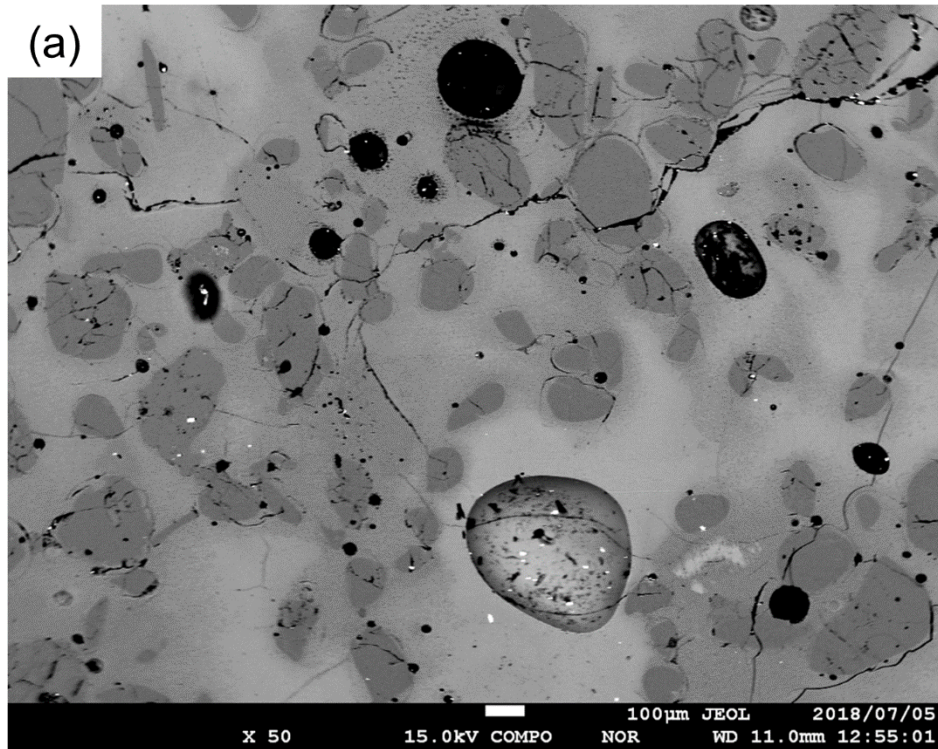


Figure 4.20: 1200°Cで熱処理した各原料サンプルの低倍率の電子顕微鏡観察像

(a) Coarse-PWD, (b) Coarse-BQT

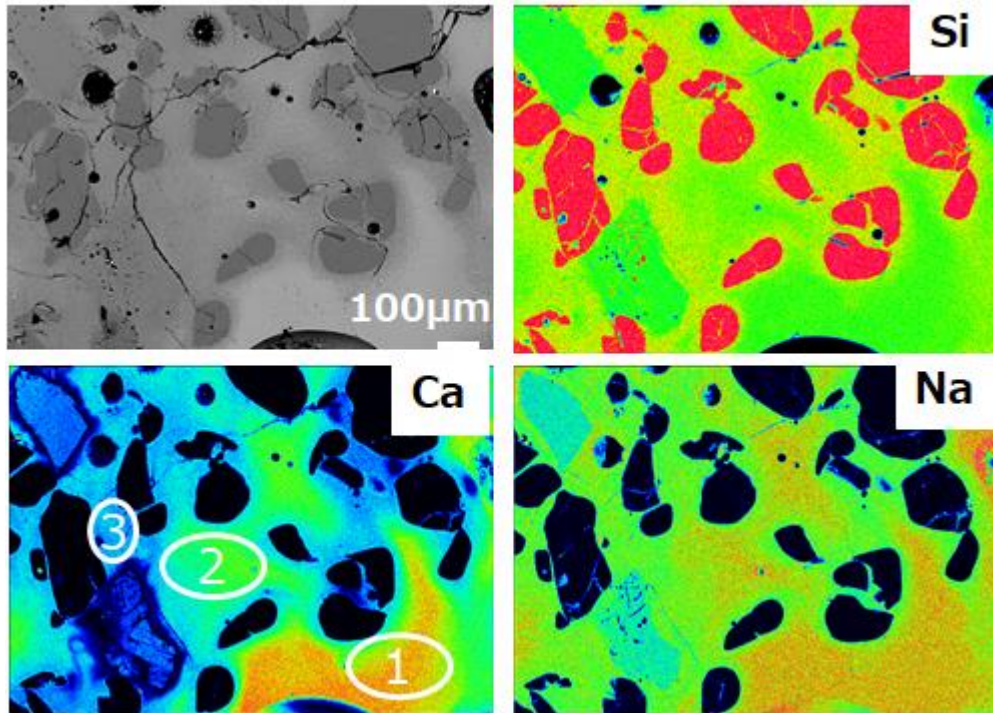


Figure 4.21: Coarse-PWD (1200°C熱処理品) の電子線マイクロアナライザによる組成マッピング結果

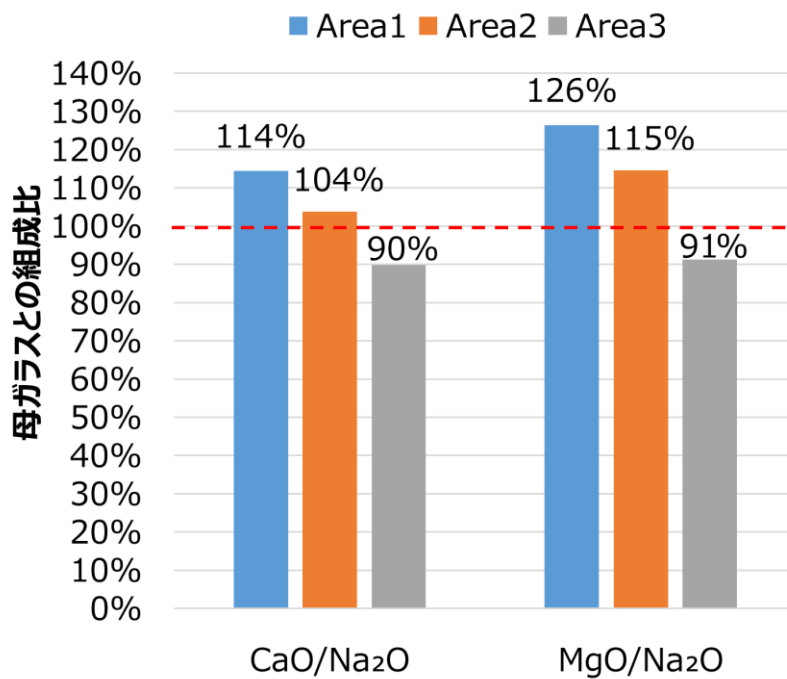


Figure 4.22: 1200°Cで熱処理した Coarse-PWD の液相中の CaO/Na<sub>2</sub>O, MgO/Na<sub>2</sub>O 比の EPMA 解析結果

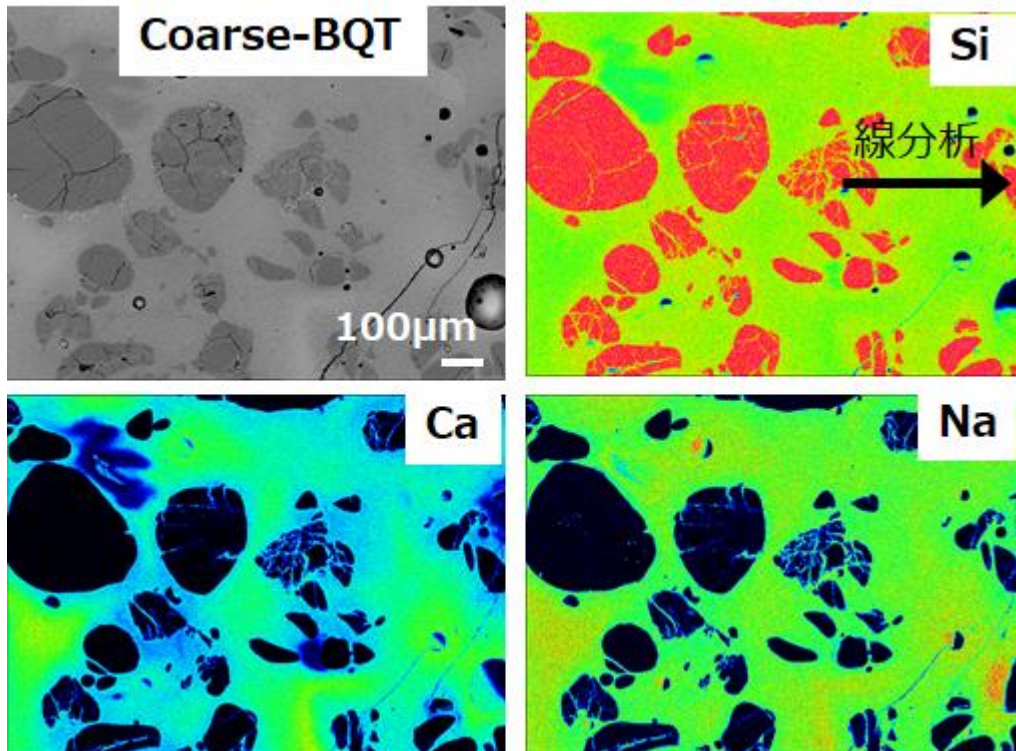


Figure 4.23: Coarse-BQT (1200°C熱処理品) の電子線マイクロアナライザによる組成マッピング結果

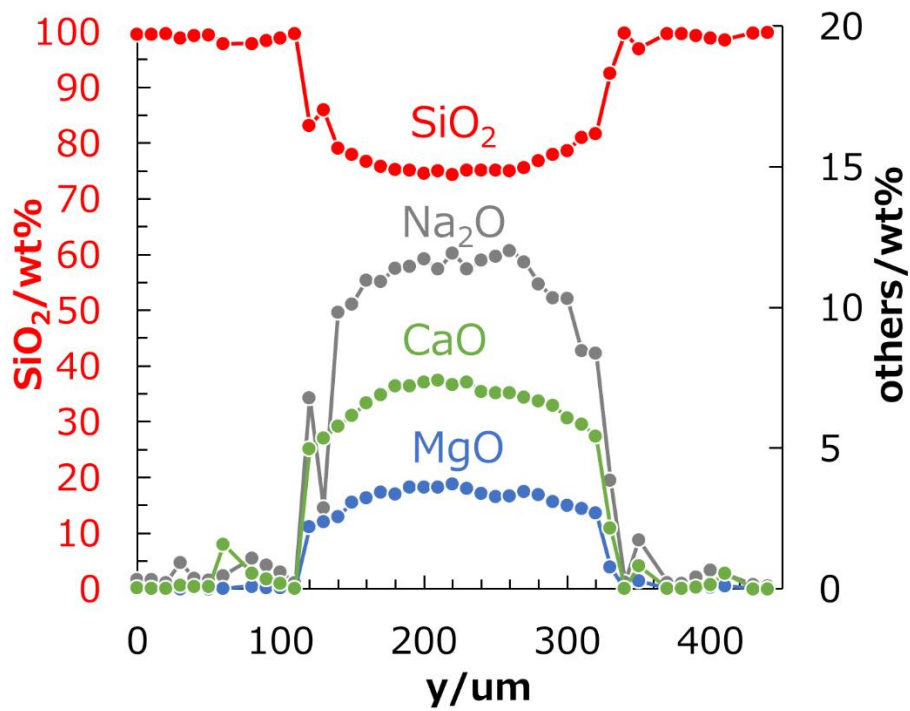


Figure 4.24: EPMA による熱処理した Coarse-BQT(1200°C)の珪砂粒子間の液相組成分析

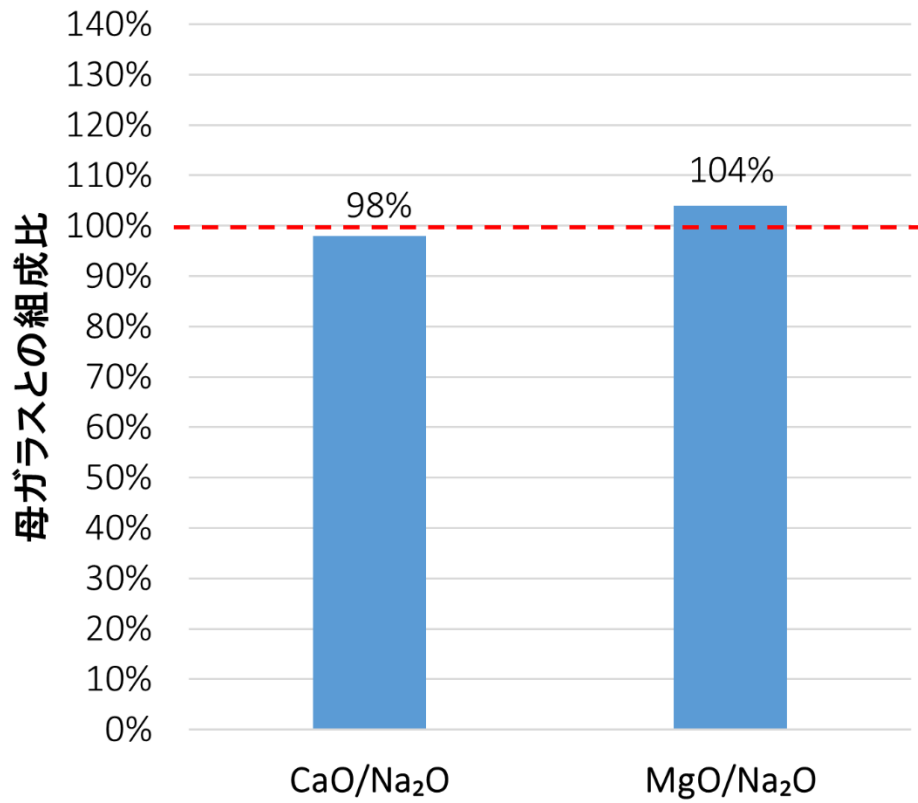


Figure 4.25: Coarse-BQT(1200°C熱処理)の液相中の CaO/Na<sub>2</sub>O, MgO/Na<sub>2</sub>O 比の EPMA 解析結果

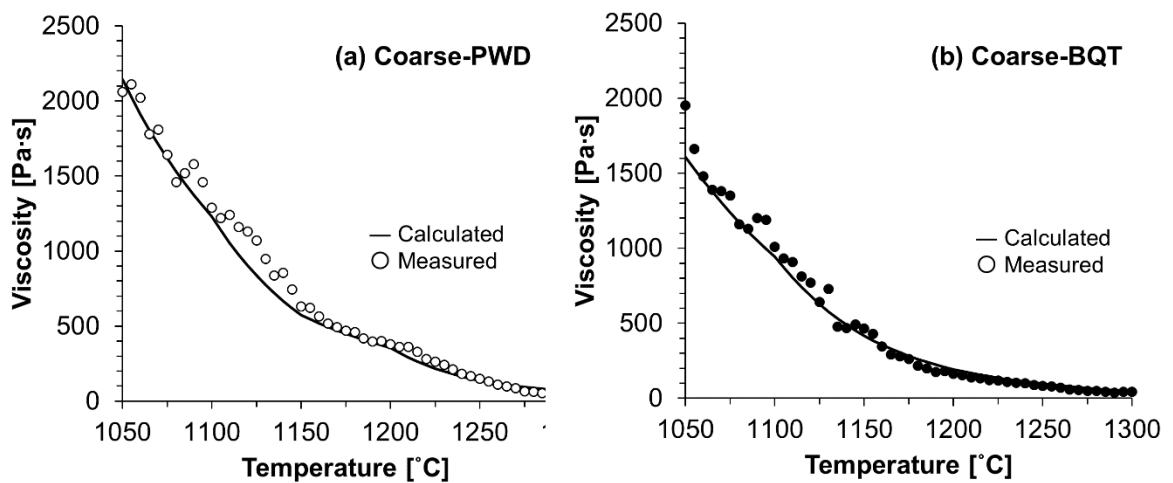
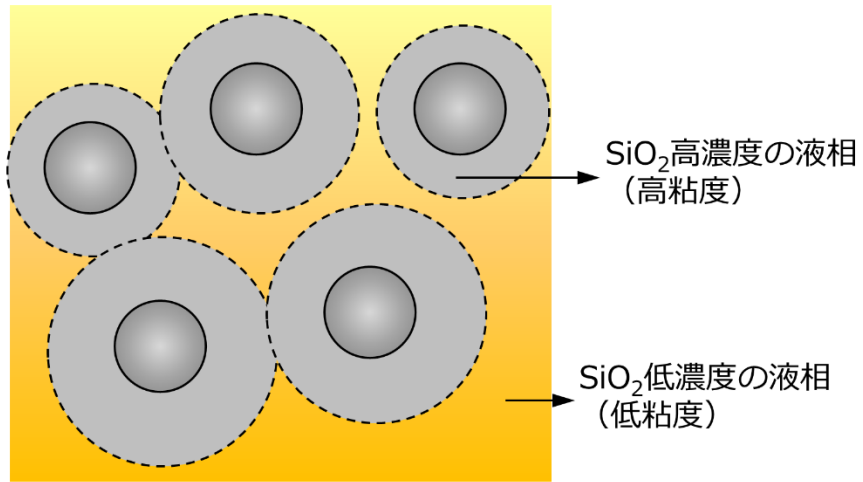


Figure 4.26: (a)Coarse-PWD, (b)Coarse-BQT の測定粘度と回帰モデル



高粘度の液相が連結した状態 [19]



高粘度の液相が連結していない状態 [20]

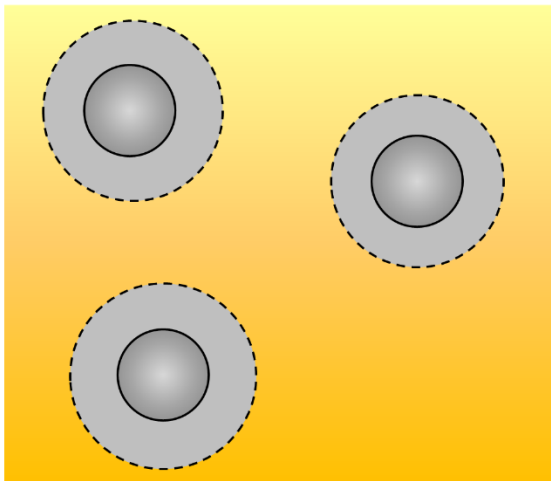


Figure 4.27: 液相の不均質性が粘性に与える影響を表す模式図 [19, 20]

## Appendix：熱分析による顕熱および反応熱量の解析

### i. DSC による Fine-BQT の反応熱量解析

初期温度  $T_0$  のガラス原料を目標温度  $T_{\text{final}}$  まで昇温させるために必要なエネルギー  $\Delta H(T_{\text{final}})$  は、 $T_0$  から  $T_{\text{final}}$  まで昇温するためのガラス原料の顕熱  $\Delta H_s$ 、ガラス化反応熱  $\Delta H_r$ 、さらに発生ガスの昇温に必要なエネルギー  $\Delta H_g$  の和で求められる。

$$\Delta H(T_{\text{final}}) = \Delta H_s + \Delta H_r + \Delta H_g$$

つまり、ガラス原料の顕熱  $H_s$  および反応熱  $H_r$  の温度依存性は、原料内部の伝熱計算をするために必要な物性の一つである。粉体原料とブリケット原料で反応ルートが異なるため、反応熱の温度依存性も変化する。固体サンプルの顕熱や反応熱を実験的に求める方法として、一般的に示差走査熱量測定 (DSC) が用いられる。示差走査熱量測定計には入力補償型と熱流束型に大別されるが、 $\sim 1000^\circ\text{C}$  までの高温測定となると、熱流束型 DSC が用いられる。熱流束型 DSC では、サンプルと基準セルの熱量差  $\Delta q$  は、以下の式で与えられ、サンプルの熱量を解析する。

$$\frac{d\Delta q}{dt} = -\frac{l}{R}(T_S - T_R)$$

ここで、 $R$  は炉とセル間の熱抵抗[K/W]、 $T_S$  はサンプル温度[K]、 $T_R$  は基準セル温度[K]である。実測定では、温度ではなく電位データが得られるため、熱量は下記の式で与えられる。

$$\frac{d\Delta q}{dt} = -\frac{l}{R \cdot S_{AB}} \Delta E$$

$R \cdot S_{AB}$  を熱量計感度[V/W]とよび、装置特有の値である。各温度で熱量計感度を補正することで、試料の熱量を正確に求めることができる。しかしながら、ガラス粉体原料の熱量測定では、 $800^\circ\text{C}$  前後で生成する液相の影響で試料と容器間の接触熱抵抗の変化に伴って、測定中に熱量計感度が増加する。その結果、正確なベースラインを取ることができず、熱量解析が困難となる問題があった。このような理由から Conradt は、構成する原料の熱力学データから  $1000^\circ\text{C}$  までの昇温に必要なエネルギーを算出する方法を提唱し、工業窯のエネルギーバランスの解析に活用している[18]。しかし、原料溶解のモデリングに必要となる顕熱・反応熱の温度依存性は、ガラス原料の粒度や反応ルートによって変化するため計算で解析することは極めて困難である。本項では、微粒原料から構成されるブリケット原料が、固相反応が完了する  $900^\circ\text{C}$  まで固体状態で存在することに着目し、高温まで接触熱抵抗を一定に保つことができるブリケット原料の顕熱と反応熱を解析した。

熱重量分析 (TG) と示差走査熱量分析 (DSC) と発生ガス分析 (EGA) の同時測定には、STA-449 (NETZSCH 社製) を用いた。ガラス化反応が起きる  $950^\circ\text{C}$  までを測定温度域として、

室温から 10 K/min で昇温測定した。アルミナ製容器は高温域で輻射を透過する性質を持ち、高温測定には適さないため、試料容器には白金製容器を用いた。感度校正の標準試料としてサファイアを適用し、測定サンプルの比熱容量の温度依存性を決定した。測定サンプルには、Fine-BQT を用いた。

サファイアを標準試料として Fine-BQT の DSC 測定結果を比熱解析した結果を Figure 4.28 に示す。100-200°C 付近の吸熱反応は吸着水及びソーダ灰の水和水の蒸発に由来し、570°C 付近の鋭いピークは  $\alpha$  石英から  $\beta$  石英への相転移、高温域(500~900°C)の吸熱ピークは炭酸塩の分解反応に由来する。得られた比熱データを積算した結果、50°C から 950°C までの昇温に必要なエネルギーはガラス重量換算で 1.91 GJ/t であった(Figure 4.29)。このエネルギーは顕熱と反応熱の和である。

次に、測定が終了したサンプルを、もう 1 度同じ条件で測定し、サファイアを標準試料として比熱解析した (Figure 4.28 赤線)。1 回目の測定時に確認された吸熱反応は見られず、ベースラインは 1 回目測定の結果と一致した。ベースラインが一致することは、熱量計感度が一定に保持されていることを意味している。Fine-BQT が高温までペレット状態を保持し、試料と容器間の接触熱抵抗が大きく変化しないことが要因と考えられる。50°C から 950°C までの昇温に必要な顕熱は、ガラス重量換算で 1.35 GJ/t であった。つまり、必要総熱量 1.91 GJ/t と 1.35 GJ/ton の差である 0.56 GJ/ton が反応熱量に相当する。このうち、炭酸塩の分解に相当する熱量は 0.46 GJ/t、調質水分の脱水反応 0.1 GJ/t 使用されている。Conradt の報告を基に、熱力学データから算出した調質水分も含む反応熱は 0.589 GJ/t であり、概ね一致する。温度に対する反応熱の温度依存性をグラフ化した結果は、Figure 4.28 に緑線で示す。

## ii. 各原料形態の反応熱の導出

反応熱  $\Delta H_R$  は調質水分の気化熱と炭酸塩の分解反応熱に大別できる。

$$\Delta H_R = \Delta H_{H_2O} + \Delta H_{CO_2}$$

ここで、 $\Delta H_{H_2O}$  は調質水分の気化熱、 $\Delta H_{CO_2}$  は炭酸塩の分解反応熱である。 $\Delta H_{H_2O}$  の取り扱い、DSC 測定の結果からガラス原料に吸着した調質水分 1% の蒸発熱は 0.03 GJ/t であったこと、そして吸着水の蒸発温度の温度依存性は小さいことから、添加する水分量に応じて各原料構成に与えることができる。一方、炭酸塩の分解反応は各原料で温度依存性を持つため、現状のままでは各原料に反応熱の温度依存性を与えることはできない。

そこで、Fine-BQT の TG-DSC-EGA 測定結果を基に、 $CO_2$  発生量と反応熱の関係を確認した (Figure 4.30)。その結果、 $CO_2$  発生量と炭酸塩の分解反応熱は、比例関係を取ることが明

らかになった。発生する  $\text{CO}_2$  のすべてが炭酸塩の分解反応に由来するため、熱量は発生ガス量に正比例すると考えられる。また、原料粒度や形態によって反応ルートが変化しても、原料構成が同一であれば、ヘスの法則に従って反応熱 (0.45 GJ) は一定である。つまり、全体の反応熱量を発生ガス量で規定すれば、各原料構成における反応熱の温度依存性を導出することができる。

Figure 4.31 に大型 TG セル (原料重量 1.0g で測定) を用いて 10 K/min で測定した各原料の TG 測定結果を示す。原料形態によって発生ガス量の温度プロファイルが大きく変化している。とりわけ、ブリケット化した原料は粉体原料に比べて 400°C から 700°C の発生ガス量が大きく増加しており、ガラス化反応速度が改善していることが読み取れる。このデータを基に導出した反応熱の温度依存性を Figure 4.32 に示す。原料形態によって大きく変化する。本データをガラス原料の反応熱として取り扱い、第 5 章の熱対流シミュレーションにおける Degree of Conversion として input した。

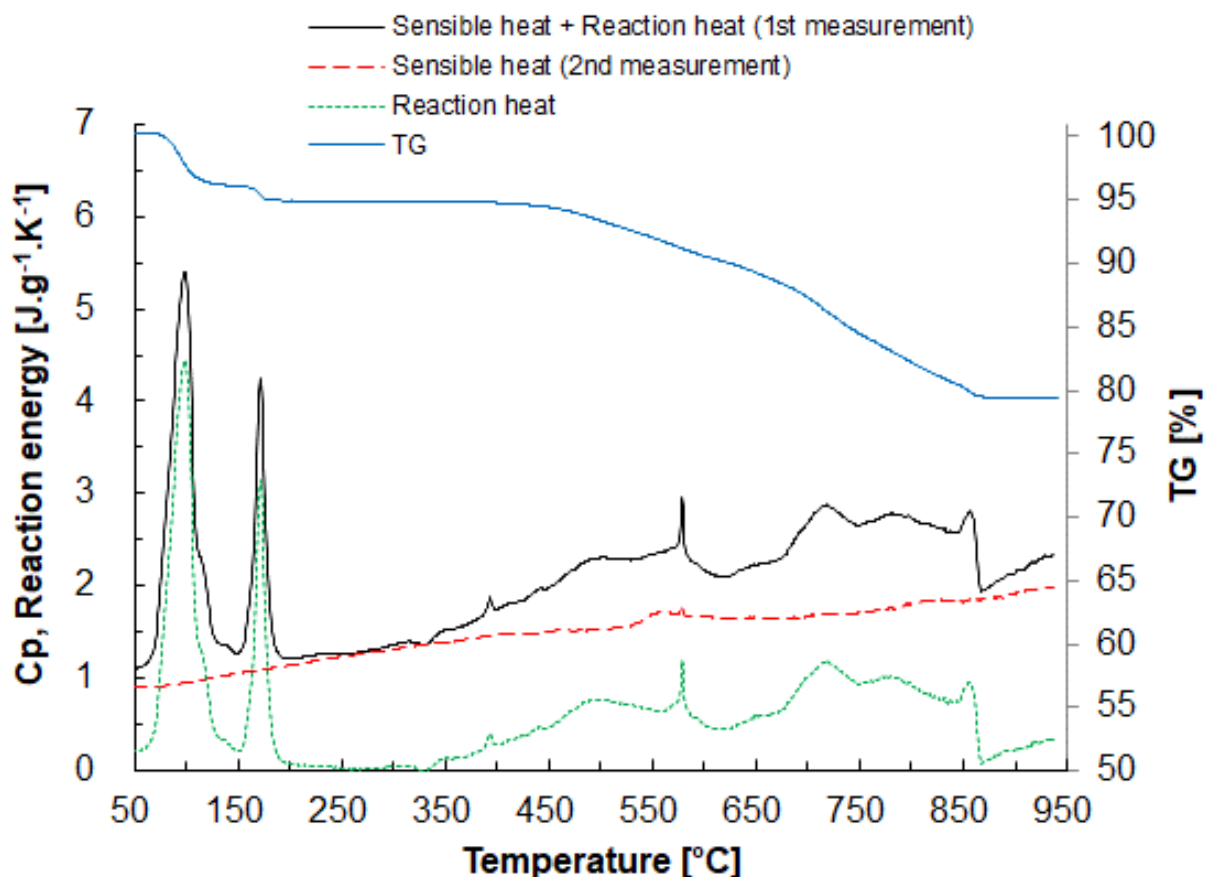


Figure 4.28: Fine-BQT の TG-DSC 測定結果

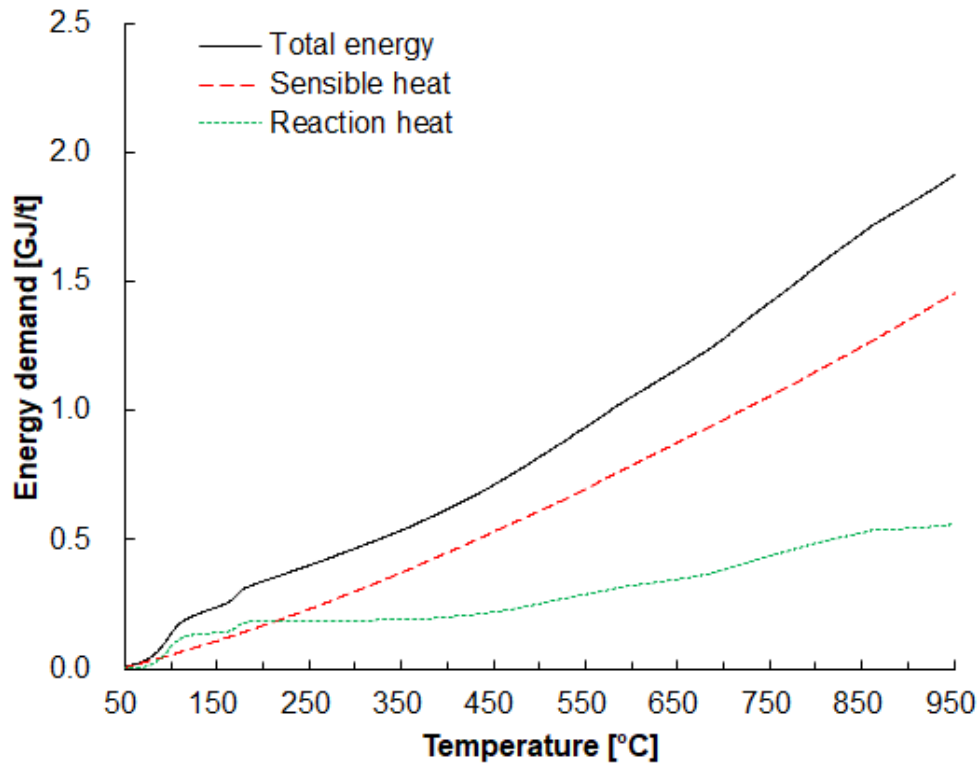


Figure 4.29: Fine-BQT の昇温に必要な熱量の内訳

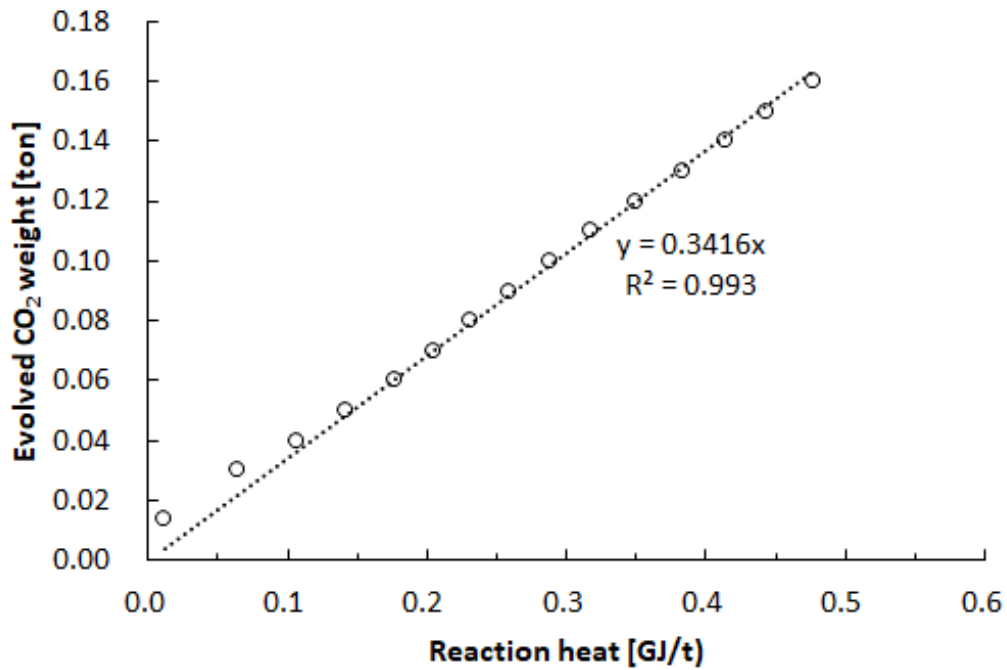


Figure 4.30: 発生ガス重量と反応熱の関係

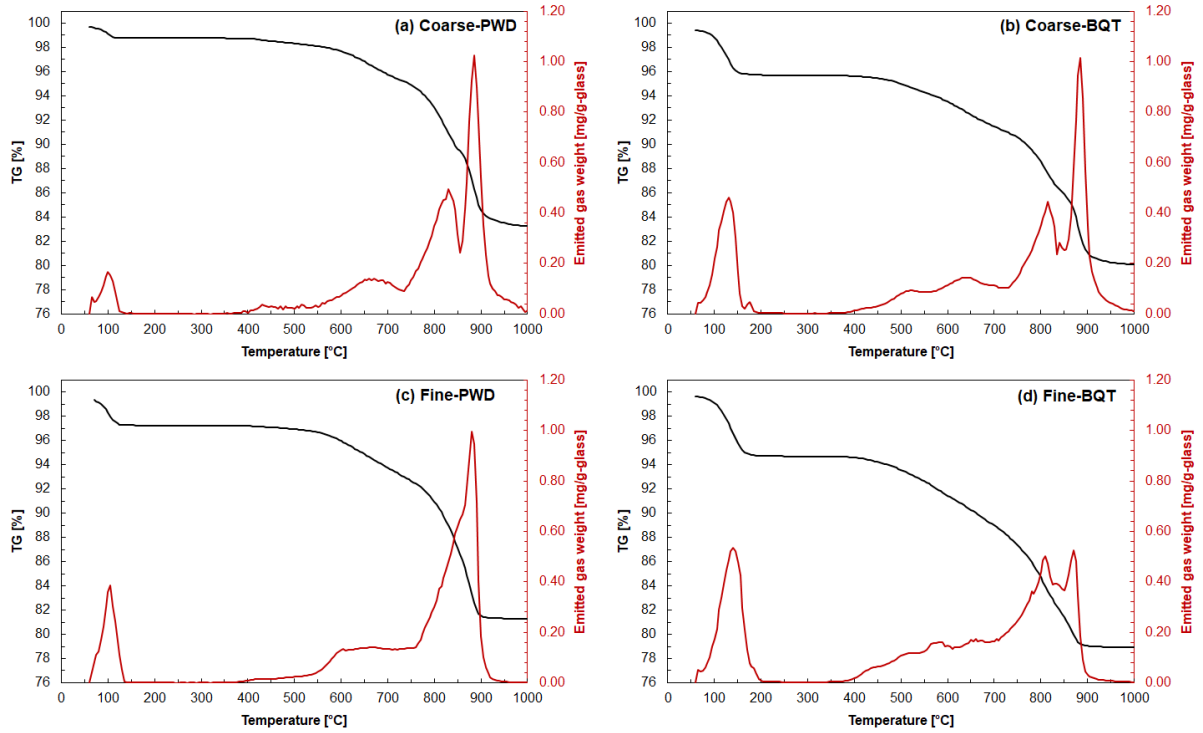


Figure 4.31 : 各原料の TG 結果と発生ガス重量

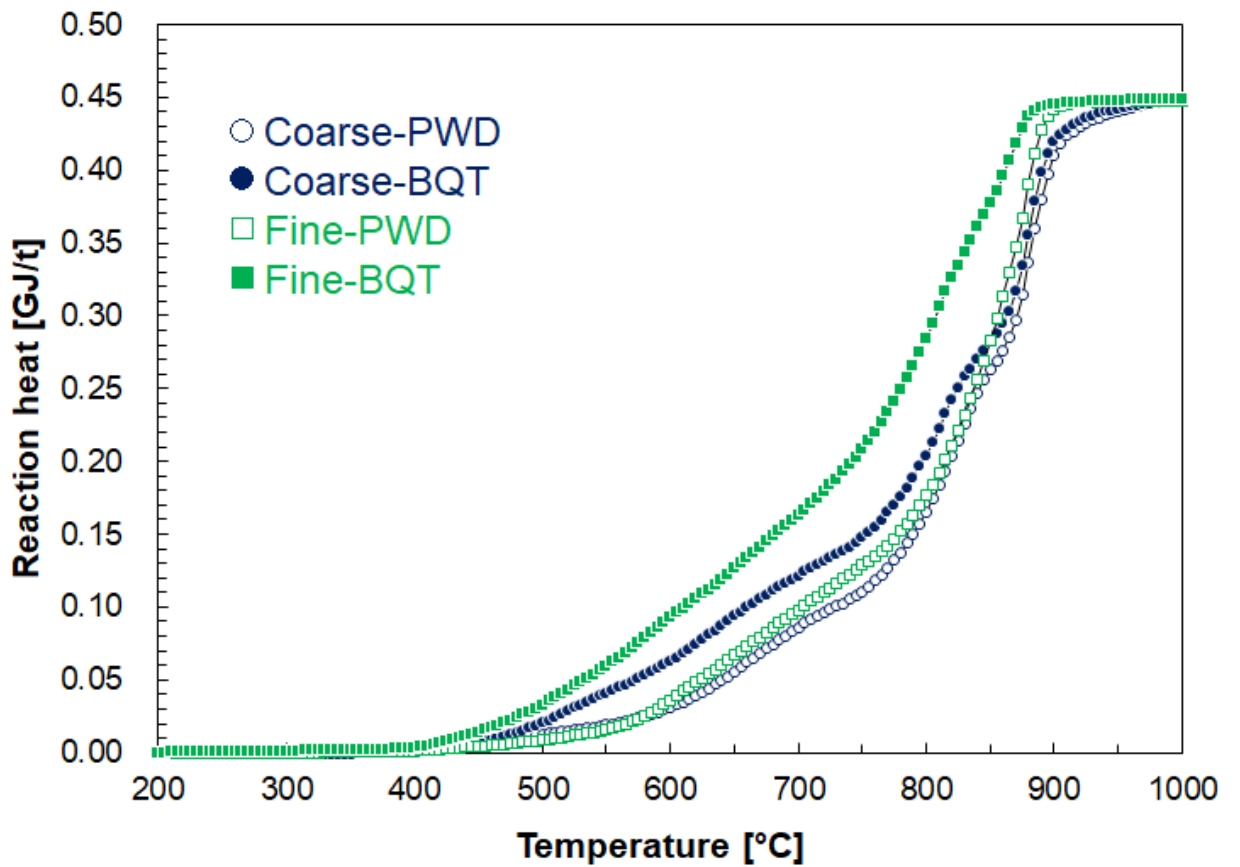


Figure 4.32 : 各原料の反応熱の温度依存性

## 引用文献

1. Y. Doi, T. Yano, B. P. McCarthy, M. Schweiger, P. Hrma, Effects of particle size and briquetting of soda-lime-silicate glass batches on viscosity during batch-to-melt conversion, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, Accepted.
2. H. Ishibashi, Non-Newtonian behavior of plagioclase-bearing basaltic magma: Subliquidus viscosity measurement of the 1707 basalt of Fuji volcano, Japan, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 181 (2009) 78-88.
3. H. Ishibashi, H. Sato, Bingham fluid behavior of plagioclase-bearing basaltic magma: Re-analyses of laboratory viscosity measurements of the Fuji 1707 basalt. *JMPS* 105 (2010) 334–339.
4. A. Costa, Viscosity of high crystal content melts: Dependence on solid fraction, *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005) L22308.
5. A. Costa, L. Caricchi, N. Bagdassarov, A model for the rheology of particle-bearing suspensions and partially molten rocks, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 10 (2009) Q03010.
6. P. Marson, R.G.C. Beerkens, M. Rongen, Observation of Batch Melting and Glass Melt Fining and Evolved Gas Analysis. 74th Conference on Glass Problems, 35 (2014), 69–80.
7. Jinshu Cheng, Zhenlu Deng, Decomposition kinetics of granulated glass batch, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 358 (2012), 3294–3298
8. M. D. Dolan, S. T. Misture, Analysis of glass batch reaction using in situ x-ray diffraction. Part I. Batch components and binary quartz mixtures, *Glass Technol.* 45(3), 2004, 140-147
9. M. D. Dolan, S. T. Misture, Analysis of glass batch reaction using in situ x-ray diffraction. Part 2. Soda-lime-silica glass batches, *Glass Technol.* 45(4), 2004, 167-174
10. R. J. Ackermann, C. A. Sorrell, Thermal expansion and the High-Low Transformation in Quartz. I. High-Temperature X-ray Studies, *J. Appl. Cryst.*, 7 (1974), 461-467
11. C. A. Sorrell, H. U. Anderson, R. J. Ackermann, Thermal expansion and the High-Low Transformation in Quartz. II. Dilatometric Studies, *J. Appl. Cryst.*, 7 (1974), 468-473
12. K. A. Shahid and F. P. Glasser, *Phys. Chem. Glasses*, **12** [2] 50-57 (1971).
13. A.F. Cooper, J. Gittins, and O. F. Tuttle, *American Journal of Science*, **275**, 1975, 534-560
14. G. W. Morey and N. L. Bowen, *J. Soc. Glass Technol.*, **9**, 226-264 (1925).
15. E. Gouillart, M.J. Toplis, J. Grynberg, M.H. Chopinet, E. Sondergard, L. Salvo, M. Sue, M.D. Michiel, G. Varoquau, In Situ Synchrotron Microtomography Reveals Multiple Reaction Pathways During Soda-Lime Glass Synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 1504–1507.
16. S. J. Stevens, R. J. Hand, J. H. Sharp, Polymorphism of silica, *Journal of materials science* 32 (1997), 2929-2935
17. R. J. Hand, S. J. Stevens, J. H. Sharp, Characterisation of fired silicas, *Thermochimica Acta* 318 (1998), 115-123
18. R. Conradt, An easy-to-apply method to estimate the heat demand for batch melting, *Glastechnische Berichte*, 63(1990), 134-143.
19. J. Marcial, J. Chun, P. Hrma, M. Schweiger, Effect of Bubbles and Silica Dissolution on Melter Feed Rheology during Conversion to Glass, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 12173–12180.
20. T. Jin, J. Chun, D. Dixon, D. Kim, J. Crum. et al, Melter feed viscosity during conversion to glass: Comparison between low-activity waste and high-level waste feeds, *J Am Ceram Soc.* 00 (2017) 1–12.

## 第5章 ガラス原料のブリケット化が溶解窯に与える影響

### 5.1. 序

近年のコンピューターの急速な発展により、熱対流（素地流れ）シミュレーションはガラス産業の生産性を高めるための欠かせないツールの一つとして利用されている[1]。熱対流シミュレーションの中で、ガラス融液は非圧縮性のニュートン流体として取り扱われる。工業炉と同様、粘度や熱膨張といった温度依存性が大きい物性によって素地流れが大きく変化する。電気ブースターを用いない場合には、素地中の伝熱は伝導伝熱よりも素地流れによる対流輸送が支配的となりやすい[2]。溶解炉の槽窯条件（重油燃焼分布、生産量など）や原料・ガラス融液の物性を入力することで、上部空間からガラス融液への入熱量を計算し、融液内部の温度分布と素地流れを導出することが、素地流れシミュレーションの最大の特徴である。

熱対流シミュレーションでは、ガラス原料が融液に転移する過程をマクロな視点で捉え、単一成分として扱っている。理想的には、各原料のガラス化反応を解くことが必要とも考えられるが、計算時間が拡張され、それに見合うだけの定量的な解析は困難であると筆者は考える。また、第2章で示した通り、ガラス原料の溶解速度は、ガラス原料の反応速度論ではなく、伝熱速度が支配的であることも示した。つまり、原料粒子同士のガラス化反応の速度論を溶解炉のシミュレーションで解く必要はない。溶解炉内におけるガラス原料の熱的・動的挙動を再現するための正確な物性値を入れることが重要である。

しかしながら、第1章で言及した通り、同一の原料構成でガラス原料の熱的・動的な挙動を解析した研究は過去に報告されていない。そのため、ガラス原料の物性の変化が溶解炉に与える影響を、計算的な手法で解析した研究例は報告されていない。つまり、原料溶解エリアのシミュレーションモデルの開発は、溶解炉の中で唯一、開発の手がつかない領域である。そのため、本論文で得た物性値を熱対流シミュレーションで解析し、溶解炉に与える影響を言及することは、原料溶解モデル構築のための重要な研究例の一つとなる。

本章では、ブリケット化が溶解炉に与える影響を熱対流シミュレーションで解析するために、第2章～第4章で導出した各種データから粉体原料とブリケット原料の熱伝導率と動粘度を温度の関数として算出する。さらに、時間傾斜炉を用いたガラス原料の溶解実験から、粉体原料とブリケット原料の熱的挙動に関わる物性データの妥当性を検証する。最後に、各物性データを熱対流シミュレーションソフト“GFM”に導入することで、ガラス原料のブリケット化がガラス溶解窯に与える影響の解析を試みる。



## 5.2. 実験方法

### 5.2.1. 熱対流シミュレーション

#### ソフトウェア

シミュレーションソフトウェアには Glass Service 社製の GFM を用いた (<https://www.gsl.cz/>)。ガラス溶融窯の熱対流シミュレーションソフトであり、ガラス産業界でもっとも活用される熱対流シミュレーションソフトの一つである。ソフトウェアに GFM を選択した理由は、ガラス原料の物性値を導入することでき、溶融ガラスの熱対流シミュレーションにガラス原料の動的シミュレーションが組み込まれているためである。GFM における原料溶解域の取り扱いを以下に列挙する。

- ▶ エネルギーバランス／溶融ガラスの対流計算／ガラス原料溶解の定常場における動的モデルが基本となっている。
- ▶ ガラス原料は単一成分として扱われ、物性は原料／カレットの重量比に応じて与える。
- ▶ ガラス原料の流れは、与えられた粘性に応じて液体と同様に扱われる。
- ▶ 上部燃焼空間の対流シミュレーションも同時に行われる。

#### 溶解窯

溶融窯モデルには、GFM のサンプルモデルの一つである“Float”を選択した。溶解窯の模式図を Figure 5.2 に示す。生産量 (Pull) 500 t/d の蓄熱式燃焼窯である。バーナーポートを左右にそれぞれ 5 ポートずつ備え、窯幅 13 m, 窯長さ 39m, 窯容量が約 1400 t の典型的なフロート向け溶解窯である。境界条件として与えている各ガスポートからの燃焼は流速一定で与えられており、Table 5.1 に示す。エネルギー効率は 6.3 GJ/t である。この溶解窯は典型的なフロート窯を模擬したモデル窯であり、実在しない。実績対比はできないが、フロート窯の溶解条件を模擬したサンプルモデルであるため、定性的な感度解析として用いることができる。

Table 5.1: 各ポートの燃焼分布

	1port	2port	3port	4port	5port
kg/s	0.0910035	0.0910039	0.0846548	0.0507929	0.0698402

## ガラス物性

ガラス組成は本論文の対象組成としている建築用板ガラス（ソーダ石灰ガラス）である。溶融ガラスの各種物性（密度、同年度、比熱、熱伝導率、放射率）の近似式と各係数を Table 5.2 に示す。

Table 5.2: 熱対流シミュレーションに導入したガラス物性

	Formulas	A	B	C	D
Density	$A+B*T$	2672.84	-0.19498		
Kinematic viscosity [m <sup>2</sup> /s]	$\exp(A+B/(C+T))$	-14.3106	10711.6	-504.758	
Specific heat [J/(kg*K)]	$A+B*T+C*T^2$	1052.52	0.32996	-7.4168E-05	
Thermal conductivity [W/(m*K)]	$A+B*T+C*T^2+D*T^3$	-1.96	0.00803	-6.93E-06	1.74E-08
Emissivity	$A+B*T$	0.950	0.000		

### 5.2.2. 時間傾斜炉を用いた原料山の溶解試験

時間傾斜炉の模式図を Figure 5.1 に示す。時間傾斜炉は「予熱室」と「溶解室」から構成されており、両室間は断熱ボードで断熱されている。炉底が可動式となっており、両室間を坩堝が移動できることが最大の特徴である。幅 25cm のアルミナ製ポートにガラス原料 600g を入れて予熱室に設置する。予熱室を 10°C/min で 100°C もしくは 500°C まで昇温し、到達温度で 10 分間の熱処理を施す。炉底を稼働させ、アルミナポートを予め 1480°C に昇温させていた溶解室に移動させる。5 分静置したのち、1 cm/min で引き出すことで、1480°C の溶解室での熱処理時間が 5 分～25 分の傾斜がついたサンプルを作製することができる。上部から加熱され、各位置で熱履歴が異なる状態となっており、溶解炉の中で連続的に溶解されている原料山の状態を再現した実験を再現している。得られたサンプルを X 線 CT で断面観察することで、ガラス原料山内部の溶け落ち線を観察し、計算結果と比較する。

原料山内部の温度を、上部温度  $T_{up}$  [K]、ガラス原料の熱伝導率  $\lambda_b$ 、放射率  $\sigma$  から計算し、時間傾斜炉の溶け落ち線と比較することで、算出した熱伝導率の妥当性を検証する。原料表面温度  $T_{top}$  [K] のとき、ステファン・ボルツマンの法則から上部雰囲気から内部への熱流速  $Q_{top}$  [W/m<sup>2</sup>] は以下の式で表される。

$$Q_{top} = 5.67 \times 10^{-8} \times \sigma \times (T_{up}^4 - T_{top}^4) \quad (5.1)$$

ここで  $\sigma$  は放射率、 $5.670 \times 10^{-8}$  はステファン・ボルツマン定数 [W/(m<sup>2</sup>K<sup>4</sup>)] である。原料山内部の温度勾配は熱流速と熱伝導率で決定できる。

$$Q = -\lambda_b \frac{dT}{dx} \quad (5.2)$$

式(5.1)、(5.2)を用いて原料山の内部温度を解析し、熱伝導率の妥当性を検証した。

## 5.3. 結果

### 5.3.1. 熱対流シミュレーションに導入する原料物性データの導出

#### 動粘度の算出

第3章「ガラス原料の溶融過程の粘性遷移」では、ガラス原料が融液に転移する過程の「粘度」を測定した。粘度は流体中の物質の動きにくさを表す係数であり、物体そのものの動きにくさを表していない。流体そのものの動きにくさは、流体の動粘度[m<sup>2</sup>/s]を求めなくてはならない。動粘度 $\nu$ [m<sup>2</sup>/s]は、粘度 $\eta$ と密度 $\rho$ で表される。

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (5.3)$$

本論文で導出した物性データを基に算出した各ガラス原料の動粘度を Figure 5.3 に示す。粘度 $\eta$  (Figure 3.9)、体積 (Figure 3.6)、重量 (Figure 4.29) は、第3章～4章で導出したデータを用いた。前述したとおり、ガラス原料の粘度を測定した研究はない。そのため、GFM では Figure 5.3 の青線で示す動粘度が原料の物性値として与えられていた。実験的に求めた動粘度とは大きな乖離がある。動粘度をガラス溶解シミュレーションに導入した報告例はなく、本研究が初めての計算事例となる。

#### 熱伝導率の算出

熱対流シミュレーションでは、上部空間とガラス原料のエネルギーバランスを解いているため、第2章で求めた原料山内部の熱拡散率だけでは、溶解炉内部での熱挙動を表現できない。上部空間と原料山表層の温度のやり取りは、原料上部からの入熱は輻射伝熱が支配的であるため、ガラス原料の放射率を決定する必要がある。また、原料山内部の伝熱は、温度の関数ではなく、エネルギーバランスを解く必要があるため、熱伝導率 [W/mK]で表す必要がある。熱伝導率 $\lambda$ と熱拡散率 $a$ は以下の関係式で表すことができる。

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot (C_p + H_{chem}) \quad (5.4)$$

ここで、 $C_p$  は比熱[W/(g·K)]、 $H_{chem}$  はガラス化反応熱である。それぞれ、比熱 (Figure 4.27) と反応熱 (Figure 4.30) を用いて算出した各原料の熱伝導率を Figure 5.4 に示す。この熱伝導率の妥当性については、5.4.1 項で検証する。

### 各物性値の回帰式の算出

熱対流シミュレーションに導入した粉体原料とブリケット原料の物性値と近似式をそれぞれ Table 5.3 と Table 5.4 に示す。前述した熱伝導率、動粘度、反応熱の近似式を作成して導入している。動粘度と熱伝導率の回帰式の計算結果を、それぞれ Figure 5.3 と Figure 5.4 に示す。回帰式と実験データが良く一致していることが確認できる。

Table 5.3: 粉体原料の物性値

	Formulas and values	A	B	C	D
Vitrification ratio	83.50%				
Cullet ratio	20%				
Water humidity	4wt%				
Density	$A+B*T$	2672.8	-0.19498		
Kinematic viscosity [m <sup>2</sup> /s]	$A+B*T+C*T^2+D*T^3$	57.728	-0.071151	1.9944.E-05	1.2552.E-09
Specific heat [J/(kg*K)]	$A+B*T+C*T^2$	1052.5	0.32996	-7.4168E-05	
Reaction heat [J/(kg*K)]	480 [kJ/kg] * DOC				
Degree of conversion (DOC) [%]	TG data (Figure4.30)				
Thermal conductivity [W/(m*K)]	$A+B*T^C$	0.350	1.00.E-35	11.272	
Emissivity	$A+B*T$	0.950	0.000		

Table 5.4: ブリケット原料の物性値

	Formulas and values	A	B	C	D
Vitrification ratio	83.50%				
Cullet ratio	20%				
Water humidity	6wt%				
Density	$A+B*T$	2672.8	-0.19498		
Kinematic viscosity [m <sup>2</sup> /s]	$A+B*T+C*T^2+D*T^3$	262.04	-0.50878	3.2964.E-04	-7.1265.E-08
Specific heat [J/(kg*K)]	$A+B*T+C*T^2$	1052.5	0.32996	-7.4168E-05	
Reaction heat [J/(kg*K)]	480 [kJ/kg] * DOC				
Degree of conversion (DOC) [%]	TG data (Figure 4.30)				
Thermal conductivity [W/(m*K)]	$A+B*T^C$	0.955	1.00.E-35	11.272	
Emissivity	$A+B*T$	0.950	0.000		

### 5.3.2. 熱対流シミュレーションの結果

熱対流シミュレーションの計算結果として、溶解炉表層の温度マッピング像を Figure 5.6 に示す。左側に位置する温度が低い部分が原料山に相当する。粉体原料の原料山長さが約 10 m に対して、ブリケット原料の場合には約 8 m まで短縮している。つまり、原料山は 20% ほど短縮しており、この結果は、第 2 章と第 3 章で実験的に示した試算結果の和に近い値である。実験結果と同様、ブリケット原料の投入によって、ガラス原料山が短くなることを確認した。

次に、原料山下の流れ方向の断面に対する温度分布を Figure 5.7 に示す。Figure 5.7 (a) と Figure 5.7 (b) を比べると、ブリケット原料の方が、高温領域が上流まで伸びている。原料山が短くなり、上部からの入熱面が広がった結果、素地温度が上昇していると考えられる。しかしながら、溶解槽の底部分（溶解槽敷と呼ぶ）の温度は、ブリケット原料の方が全体的に低下している。わかりやすく示すために、表層部と敷部に対応する部分の流れ方向の温度プロファイルを Figure 5.7(c) に示す。ブリケット原料の敷温度の方が低い。表層温度の上昇は、上部からの入熱効率が上昇したことに起因する。

敷温度の低下は、原料山下の循環流速の変化から説明できる (Figure 5.8)。ブリケット原料の場合には、温度が上昇したことで、熱膨張に伴う体積変化を駆動力とした後部循環流が強くなっている。後部対流が強くなると、原料山下の溶け落ちた直後の冷たいラフメルトが対流に巻き込まれ、下降流を形成して敷温度が低下する。ブリケットの場合には、この現象が起きていると考えられる。

原料山下からの素地の動きをトレースした結果を Figure 5.9 に示す。ブリケット原料の方が下降流の温度が低い。さらに、代表的なトレースの温度と時間の関係を Figure 5.10 に示す。粉体原料では前進流で昇温した後に後進流に巻き込まれているのに対し、ブリケット原料の場合には溶け落ちた直後に循環流に巻き込まれており、巻き込まれている温度は粉体原料よりも 70°C ほど低下していた。詳細に敷温度が低下する現象について考察をしたが、この下降流の発生による敷温度低下は本質ではない。重油バーナーの燃焼分布やバブラー流速を変えることで制御可能であるためである。本質的には、原料山が短くなり、窯内温度が上昇したことが最も重要な結果である。

## 5.4. 考察

### 5.4.1. 熱伝導率データの妥当性の検証

溶解炉に近い条件の原料山の熱的挙動を実験的に観察することができれば、本章で求めた熱伝導率の物性データの妥当性を判断することができる。本項では、「時間傾斜炉」を用いたガラス原料山の溶解試験結果を基に、本論文から導出した熱伝導率の妥当性を検証する。また、上部燃焼空間との熱エネルギーのやり取りに影響する放射率 $\sigma$ を決定する。

予熱室温度を 100°Cに設定し、熔解室を 1480°Cに設定した条件で作製した Fine-PWD と Fine-BQT の溶解サンプルの X 線 CT 像を Figure 5.4 に示す。密度が高く、X 線が透過しづらい部分が明るい色で表現される。本実験の場合には、明るい部分はガラス化した部分、黒い部分はガラス原料の状態で残っている部分である。直接観察試験 (Figure 2.11) で示した通り、粉体原料とブリケット原料が溶解する境界は 1000-1100°Cの境界にある。つまり、ここで示されている白と黒の境界ラインは 1050°C付近の溶け落ちラインである。

5.3.1 で導出したガラス原料の熱伝導率と放射率 $\sigma=0.90$ で算出した 1050°Cの溶け落ち線を X 線 CT 像に重ねて示した (Figure 5.4)。原料山の溶け落ち線と、計算結果が良く一致している。この結果は、本実験で得た熱伝導率データ (熱拡散率、比熱、反応熱、密度の関数) が、粉体原料とブリケット原料の熱的挙動を高い精度で再現できていることを示唆している。また、Figure 5.5 の最下段には、予熱温度 500°Cに設定した溶解サンプルに対する観察結果と温度計算結果を示す。500°Cで予熱した場合にも、ブリケットの溶解挙動と等温線が高い精度で一致している。このことから、比熱や反応熱の温度依存性 (Figure 4.27, 4.30) も高い精度であることを示唆している。以上の結果より、Figure 5.4 に示した熱伝導率と放射率=0.90 は、粉体原料とブリケット原料の熱的挙動を再現するために適切な物性データであることを確認した。

### 5.4.2. ブリケット化が溶解炉の生産効率に与える影響

前述したとおり、ブリケット原料を溶解炉に投入することによって原料山は短くなり、表層素地の温度が上昇する効果を確認した。ここでは、ガラス原料のブリケット化が溶解炉のエネルギー効率に与える影響について考察する。実験と同様に、熱対流シミュレーションにおいても、ガラス原料のブリケット化が原料山を 20%ほど短縮できるという結果が得られたため、生産量が 20%上げた場合のエネルギー効率に与える影響という観点で考察を進める。実際には、脱泡工程や均質化工程の影響によって 20%のプルアップが可能か否かも議論も必要ではあるが、ここでは議論しない (できない) ことを留意されたい。

2002年に Beerkens が報告した EU を中心とした溶解窯のエネルギー効率の資料から、最もエネルギー効率が高かった容器ガラス窯のエネルギーバランスを Figure 5.11 に抜粋する[3]。ガラス溶解炉へのガラス 1t に対する入熱量は、化石燃料の燃焼に由来する熱量が 3.85 GJ、予熱空気からの熱量が 2.00 GJ である。化石燃料に由来する熱量の内訳を Figure 5.11 (右図) に示す。このうち、壁面放熱 0.55 GJ/t と排ガス熱量 1.13 GJ/t が、削減する必要がある熱量に相当する。ここで、ブリケット原料の溶解性向上によって、20%の生産性向上が達成できると仮定する。壁面放熱量は生産量の変化に影響を受けないため、壁面放熱量は 0.55 GJ に対して 20%を削減することができる。さらに、壁面放熱が削減された分だけ排ガス熱量も削減される。つまり、 $0.55 \times 20\% \div (1.87+0.30+0.55) = 4\%$ に相当する排ガスが削減可能となる。これらの効果をまとめると、ブリケット化によって 0.16 GJ/t 程度の燃費改善が見込まれる。これは、窯全体エネルギー消費量の約 4%に相当する。また、エネルギー効率とは別視点とはなるが、色変えや固定費に対する経済効果を考慮しても、窯容量に対して生産出力を上げられるメリットは大きい。

## 5.5. まとめ

本章では、第2章・第3章・第4章の実験データを基に、熱対流シミュレーションに導入するための熱伝導率と動粘度を算出した。また、時間傾斜炉の実験結果と計算結果を比較することで、導出した熱伝導率の妥当性を検証した。さらに、求めた実験データを熱対流シミュレーションに導入し、ブリケット化が溶解炉に与える影響を試算した。明らかとなった事象を以下にまとめる。

1. 時間傾斜炉を用いた溶解実験から観察した原料山内部の溶け落ち曲線と、熱伝導率から算出した原料山内部の溶け落ち曲線は、高い一致を示した。このことから、実験で求めた熱伝導率の妥当性を確認し、放射率は0.90に同定した。
2. 熱対流シミュレーションから、ブリケット原料を投入することで、ガラス原料山は20%ほど短くなることが試算された。この結果は第2章・第3章で示した原料山の短縮効果と一致した。
3. ブリケット投入によって原料山が短くなった結果、素地温度が上昇し、後部循環流が旺盛になった。窯内の温度場と循環流に与える影響が大きいことが示唆された。
4. ブリケット化による原料山の短縮効果20%が溶解窯の生産性に直結した場合、容器ガラス向けの溶解窯のエネルギー効率は0.16 GJ/t（溶解炉の消費エネルギーの4%に相当）の改善が見込まれた。



5.6. 図

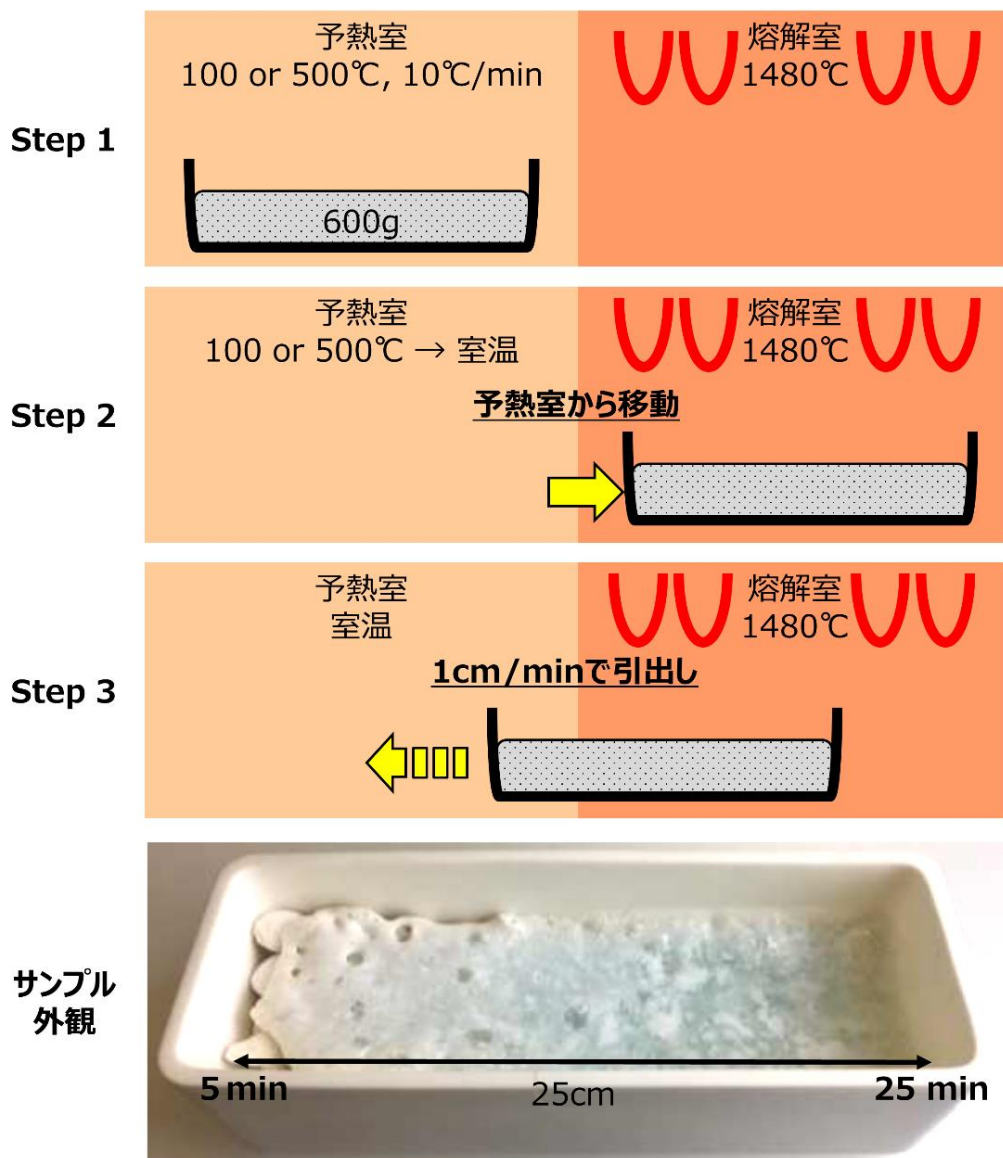


Figure 5.1: 時間傾斜炉の模式図とサンプル外観写真

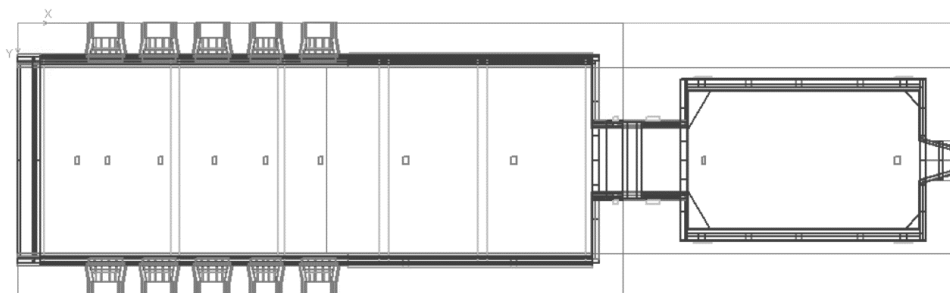


Figure 5.2: 溶解窯“Float”の模式図

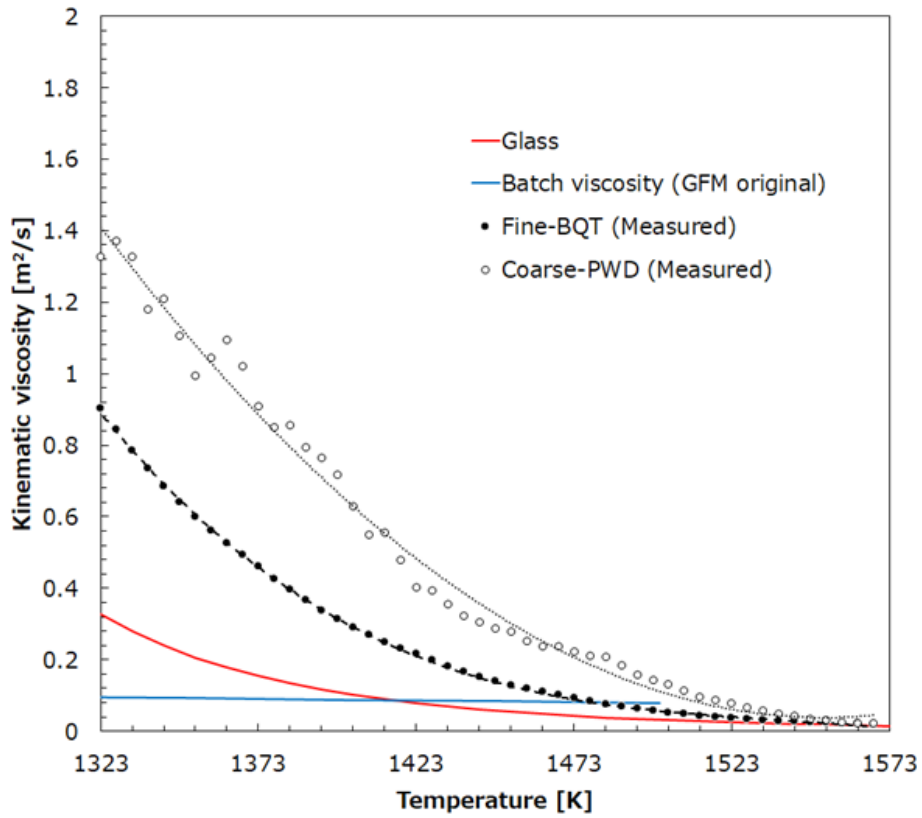


Figure 5.3: 各ガラス原料とガラスの動粘度

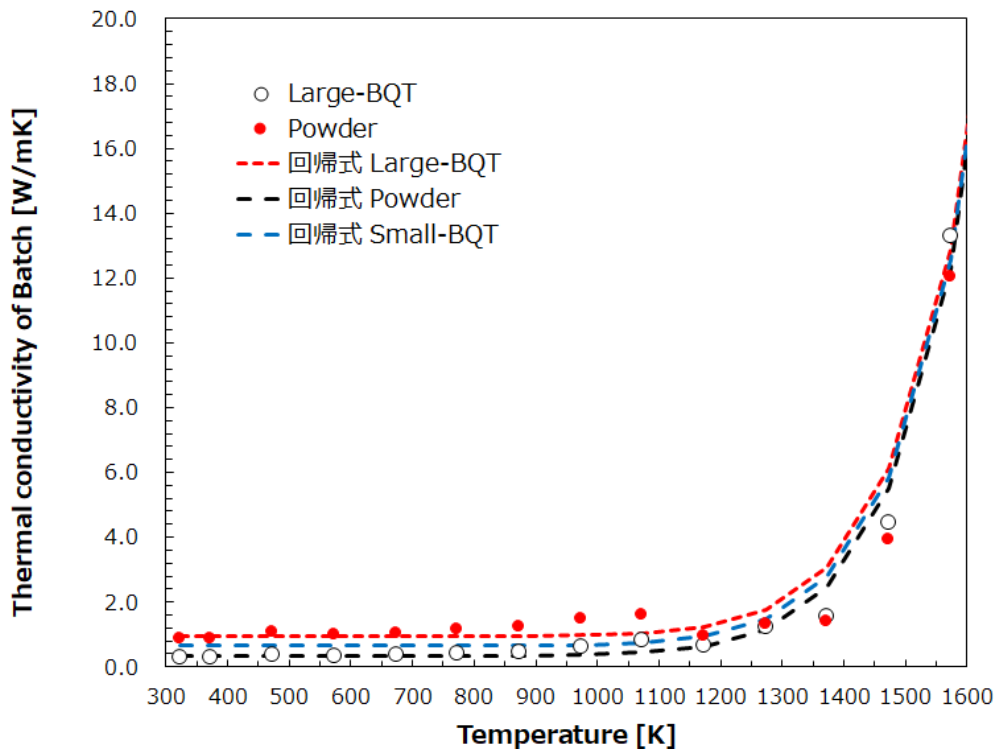


Figure 5.4: 各形態原料の熱伝導率

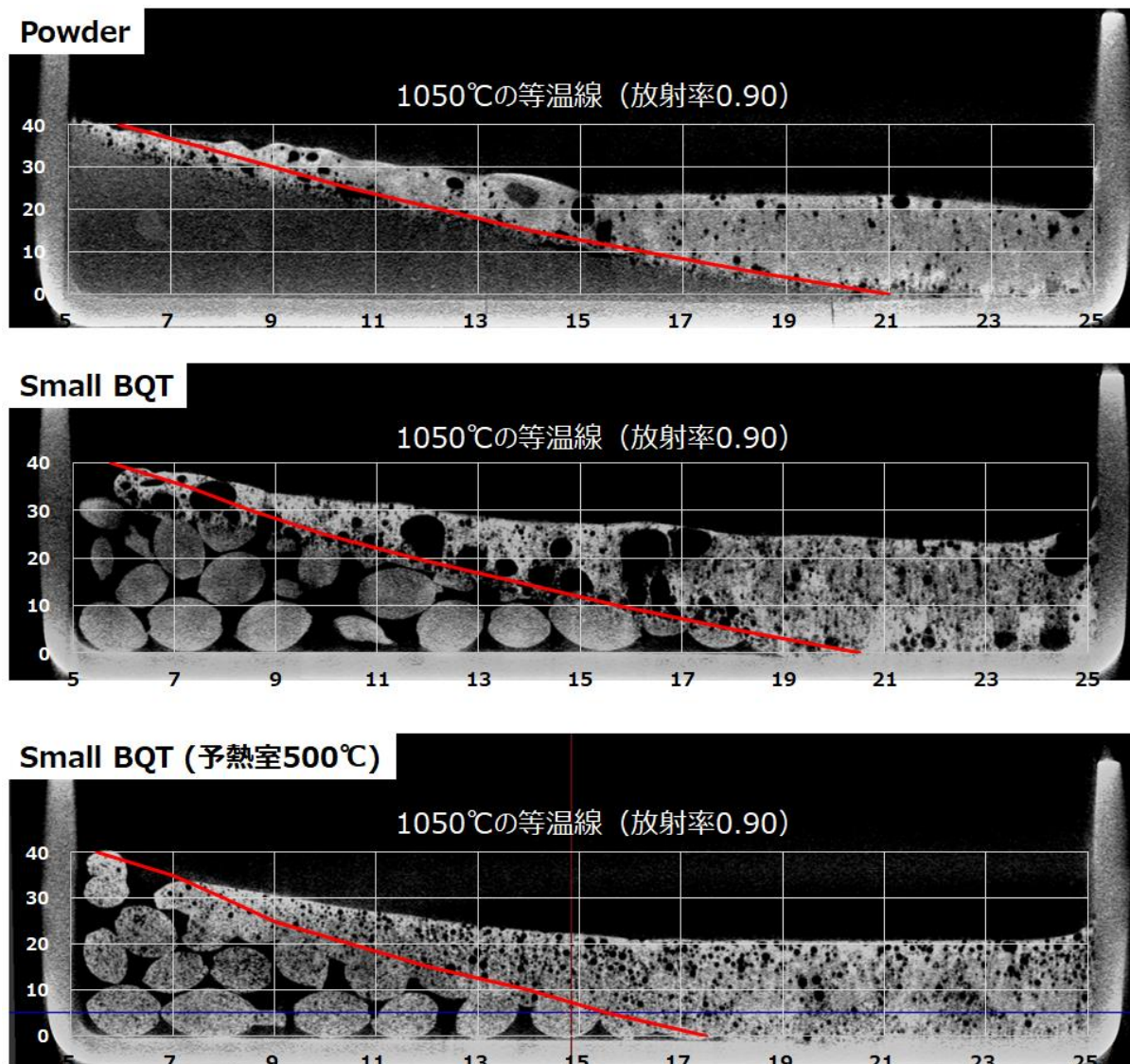


Figure 5.5: 時間傾斜炉の溶解サンプルの X 線 CT 像  
 (上) 予熱温度 100°C の Fine-PWD、(中) 予熱温度 100°C の Fine-BQT  
 (下) 予熱温度 500°C の Fine-BQT

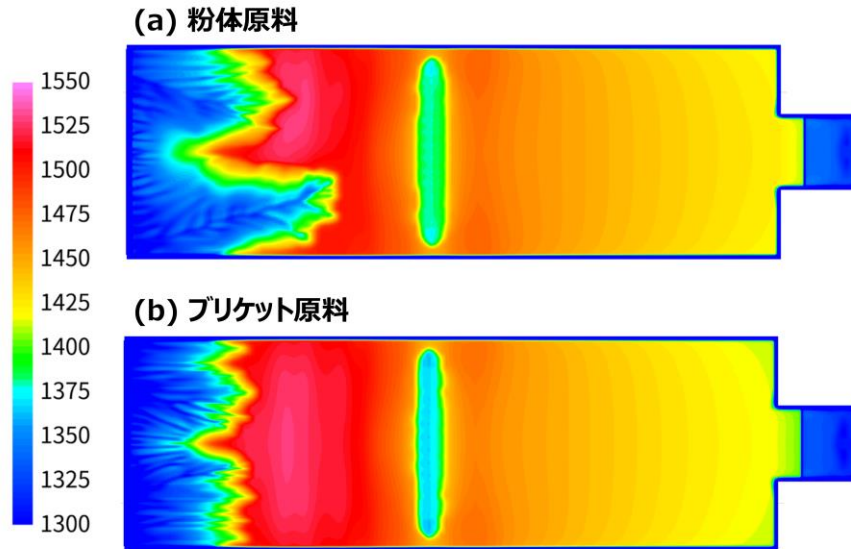


Figure 5.6: 溶解炉を表層の温度分布 (上) 粉体原料、(下) ブリケット原料

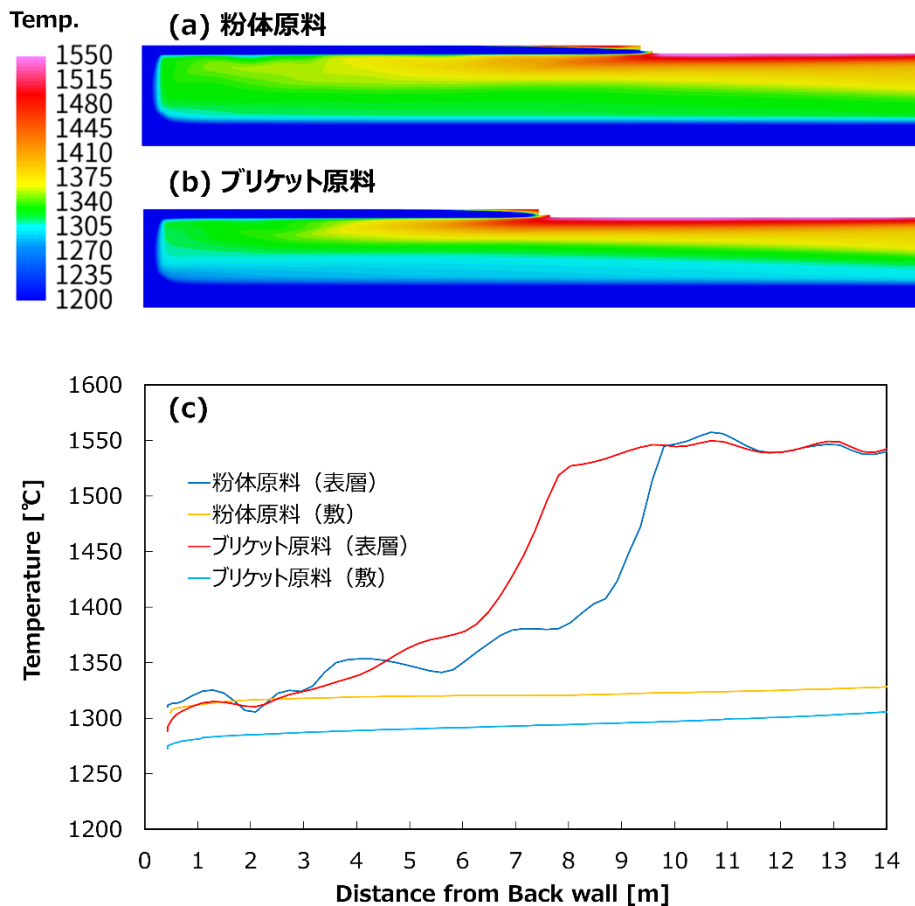


Figure 5.7: 熱対流シミュレーションで算出した原料山下の温度分布  
 (a) 粉体原料, (b) ブリケット原料, (c) 表層部と敷部の温度プロファイル

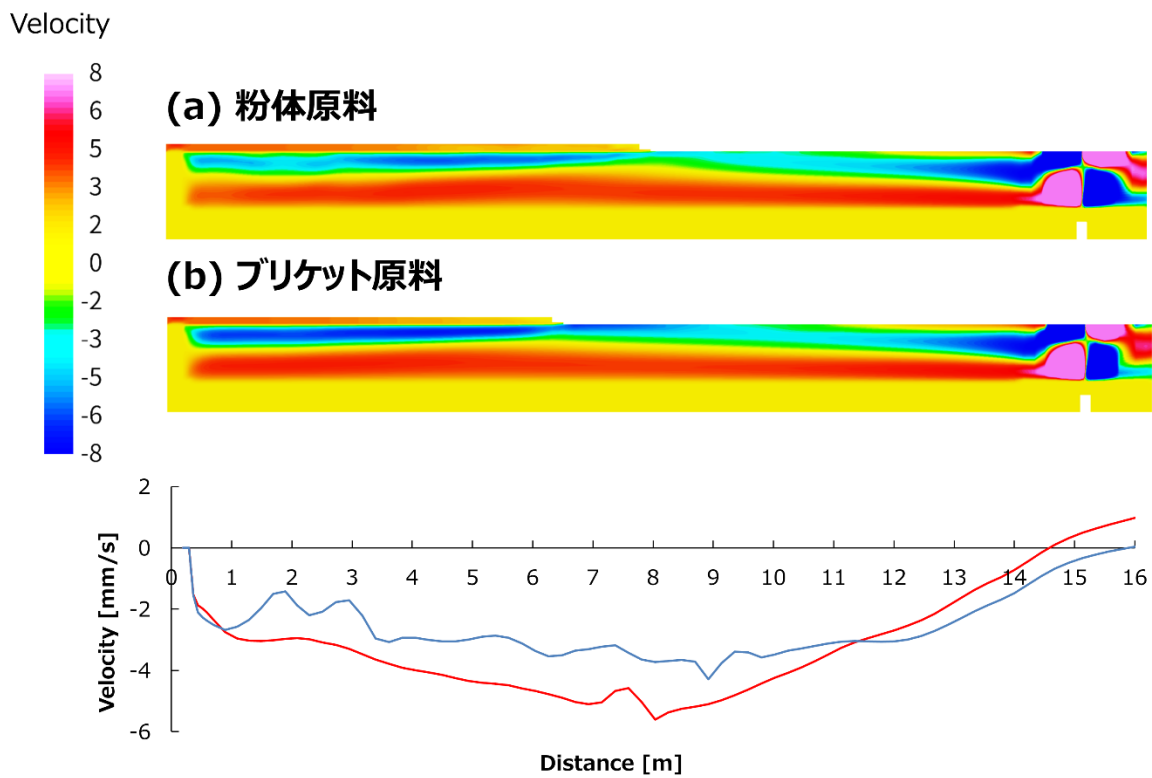


Figure 5.8: 溶解槽断面における流れ方向の流速分布

(a) 粉体原料, (b) ブリケット原料

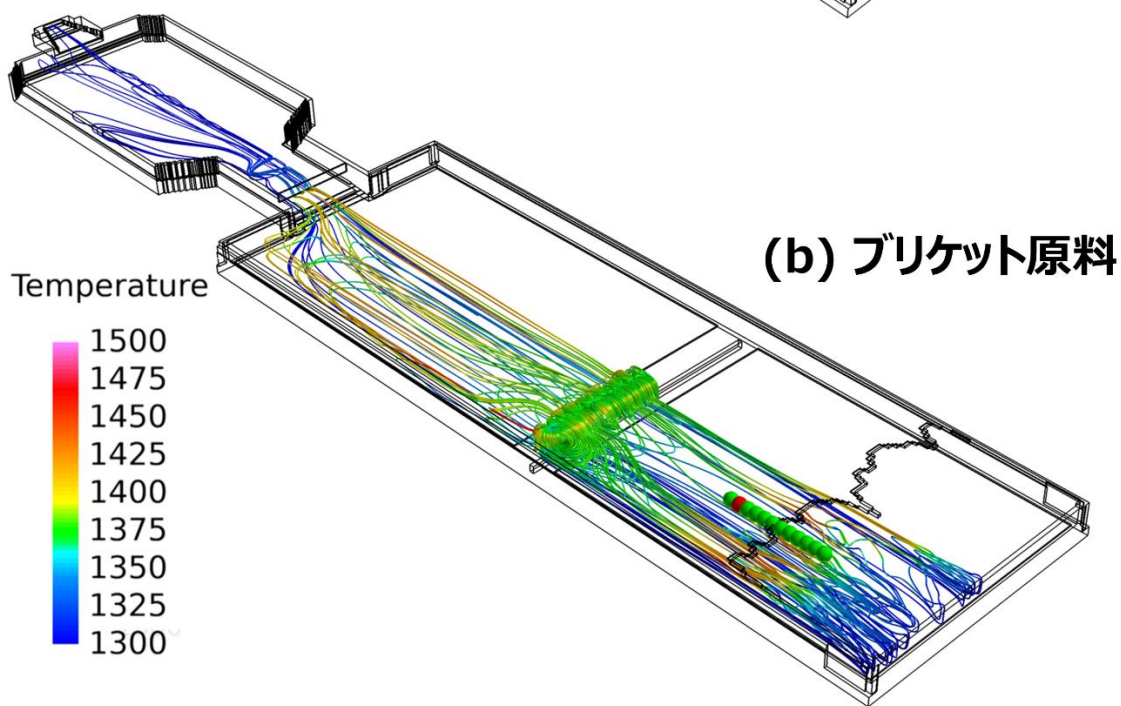
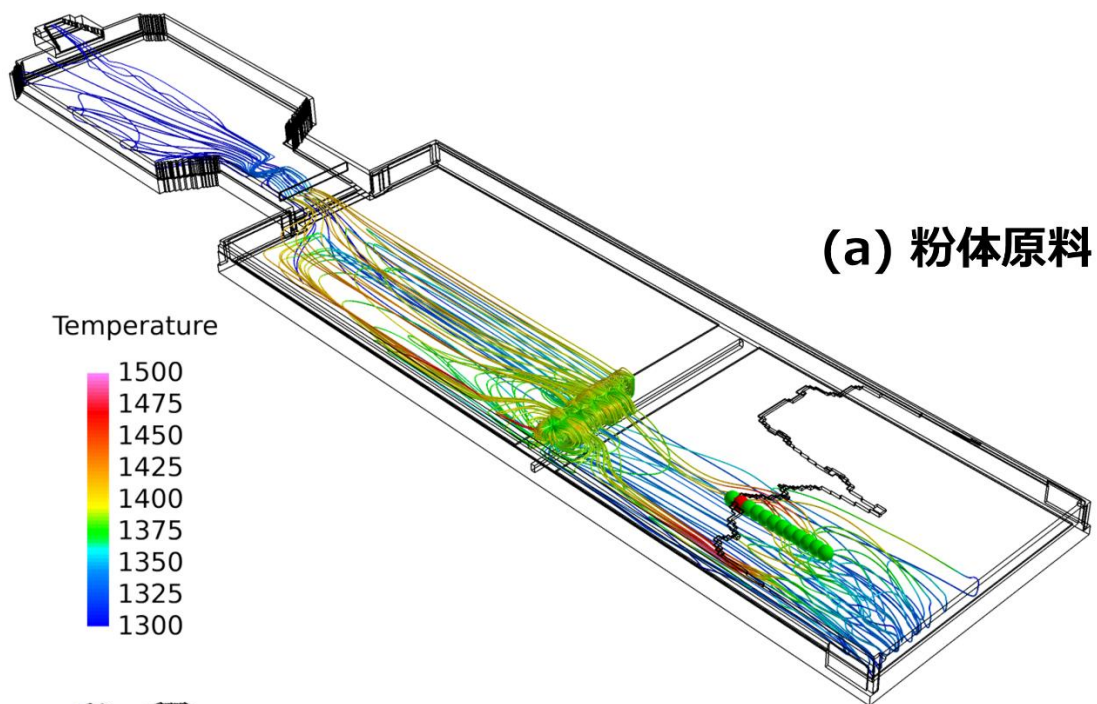


Figure 5.9: 原料山下からの粒子トレース結果 (a) 粉体原料、(b)ブリケット原料

※トレースの色は温度を表している。

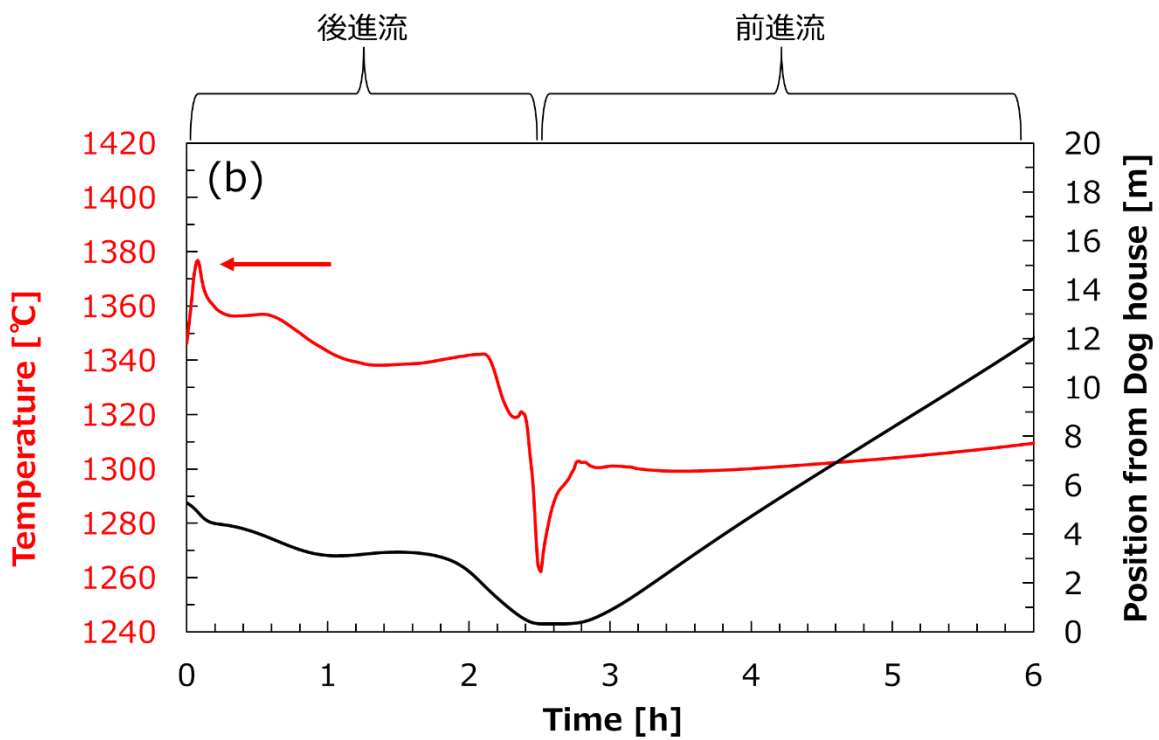
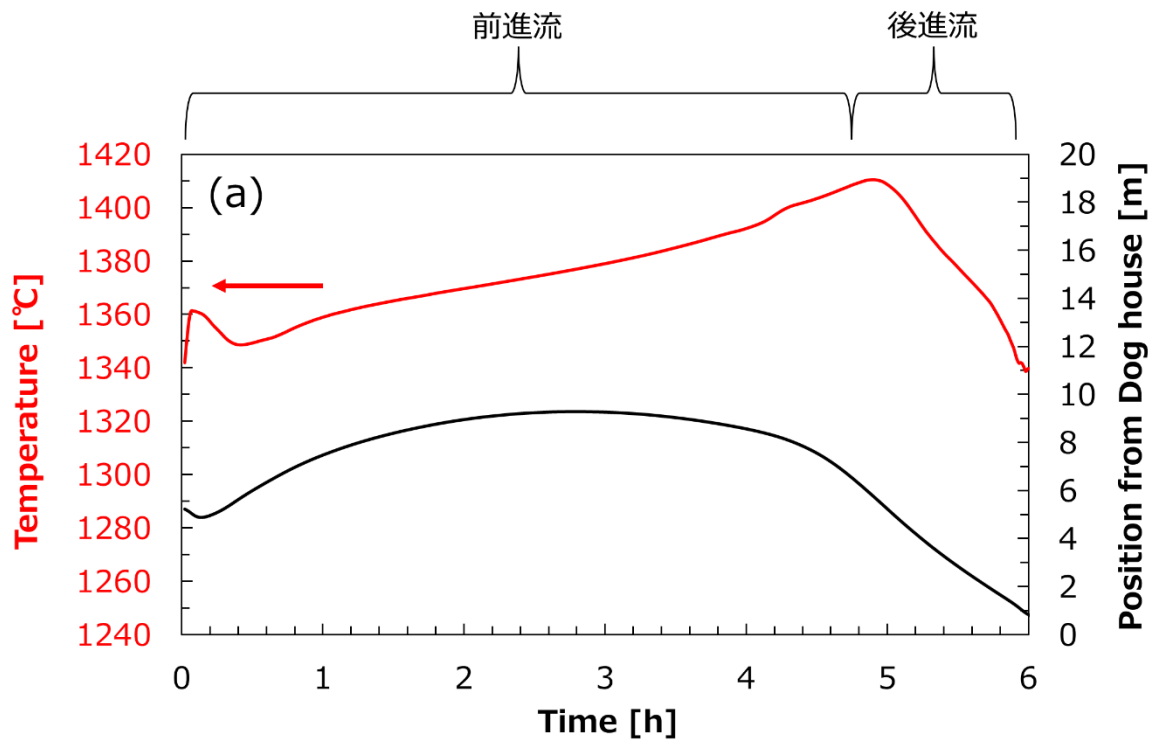


Figure 5.10: 上流から 5m の位置から放たれた粒子の温度と流れ方向位置の関係

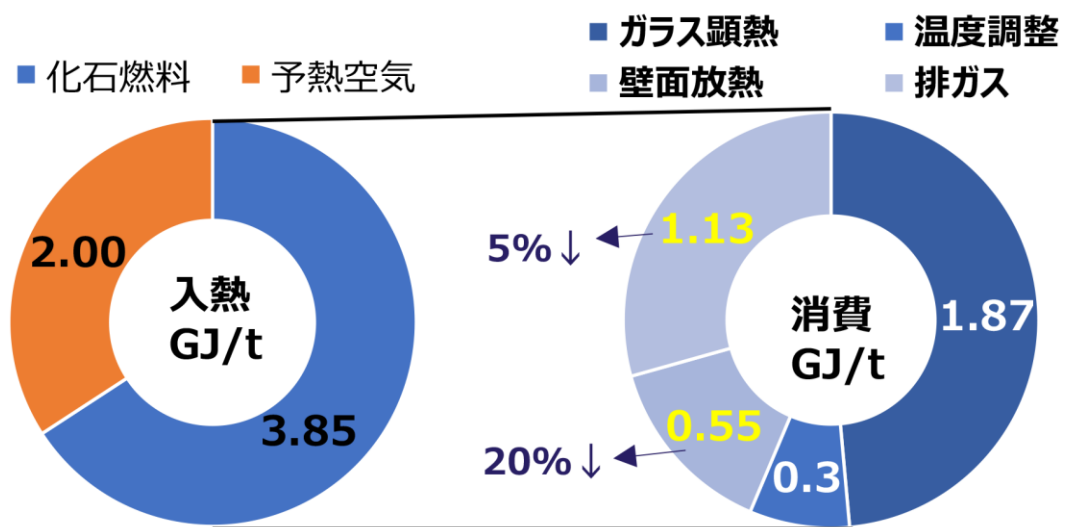


Figure 5.11: 容器ガラス窯のエネルギーバランス[3]

## 引用文献

1. R. G. C. Beerkens, Contribution in Mathematical Simulation in Glass Technology, Schott Series on Glass and Ceramics, Science, Technology and Applications, pp. 17-73, 2002.
2. 山根正之 他 編, 「ガラス工学ハンドブック」(朝倉書店、1999) 第VI編, 4 節, p.247
3. R. G. C. Beerkens and J. Limpt, Energy Efficiency Benchmarking of Glass Furnaces, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2002, 93-105





## 第6章 総括

### 6.1. 本研究の総括

ガラス原料の粗溶解速度を高める方法の一つの手段として、ガラス原料をブリケット化する方法は有用である。1930～60年代にかけて、微粒原料で構成されるガラス原料のブリケット造粒体は、一部のガラス製造ラインで活用されていた。微粒原料のブリケット造粒体は、伝熱速度の改善、粉塵飛散の抑制、珪砂溶解速度の加速をもたらし、生産効率を高める役割を担っていた。21世紀におけるガラス産業の状況を顧みると、持続可能な産業構造を実現するための省エネ技術としてガラス原料のブリケット化を再検討することは重要である。

しかしながら、ブリケット原料のみならず、ガラス造粒原料の粗溶解過程の現象理解は十分に進んでいない。1960年代には、ペレット原料の溶解性改善効果を伝熱速度の観点から解析した報告がされているが、原料粒度や造粒体のサイズが溶解速度に与える影響に対する定量的な解釈が不十分である。これらの研究報告のみでは、現在の溶解炉でブリケット原料を溶解した場合の生産効率の改善効果を推定することはできなかった。

本研究では上記課題を顧みて、原料粒度とブリケットサイズがガラス原料山の粗溶解過程に与える影響を、原料山をマクロの視点で捉えた熱的・動的挙動の観点から解析した。原料山の溶解速度に与える知見を得ることを目的とし、ブリケット化がガラス溶解炉に与える影響を試算した。

第1章「緒言」では、ガラス溶解プロセスが抱えるジレンマと溶解炉のエネルギーバランスの観点からガラス原料の溶解速度を高める必要性について解説し、過去に検討されてきたガラス造粒原料の歴史と研究内容をまとめた上で、本研究の目的と意義を示した。

第2章「ガラス原料のブリケット化が伝熱現象に与える影響」では、大型上部加熱炉を用いて、粉体原料およびサイズの異なるブリケット原料内部の伝熱現象を解析し、伝導伝熱・輻射伝熱・対流伝熱の影響を定量的に明らかにした。原料山の伝熱現象には、原料粒度の変化に由来するガラス化反応速度や液相生成温度の変化に対する影響は小さいことを示した。伝熱効率を最大化するためのブリケットサイズと原料山の厚みを示し、単位面積当たりの溶解可能量の試算から溶解速度が10%ほど改善することを示した。

第3章「原料粒度とブリケット化が溶解過程の粘性遷移に与える影響」では、ガラス原料が融液に転移する過程の動的挙動を明らかにすることを目的として、粒度と形態の異なるガラス原料の昇温過程の粘性遷移を回転粘度計で連続的に測定した。ガラス原料の溶解過程の粘性遷移は、“液相組成”、“珪砂の重量分率”、“気泡の体積分率”から構成される回帰式で表現

できることを明らかにし、原料の微粒化やブリケット化による粘性低下によって、原料山の消失速度が5-7%ほど加速されることを示した。つまり、第2章の結果と合わせて15-17%程の溶解性改善が期待できる。

第4章「ブリケット化がガラス化反応に与える影響」では、高温 in-situ X線回折分析によって、珪砂の結晶状態およびガラス化反応ルートを解析し、ガラス原料のブリケット化によって溶解過程の粘性が低下する現象を考察した。粘性挙動の違いを、未融珪砂のクリストバライト相への転移と液相粘性の不均質性から解釈した。

第5章「ガラス原料のブリケット化が溶解窯に与える影響」では、第2章～第4章で明らかとしたブリケット原料の熱的・動的挙動の変化が溶解炉に与える影響を熱対流シミュレーションで解析した。ブリケット化によって原料山は短くなり、より効率的な溶解プロセスを実現できる可能性が示された。

第6章「総括」では、各章で示した研究成果を総括するとともに、今後の研究課題と展望を示した。

## 6.2. 今後の展望と課題

今後の研究展望に対して、本研究の大きな成果は2つある。1つは、ガラス原料をブリケット化して用いる場合、熱的挙動と動的挙動の観点からは、粗粒原料と微粒原料の溶解速度差は限定的であることを示したことにある。当然ながら、珪砂の溶解速度に大きな差があるものの、熔融炉の対流・温度場に与える影響は変わらないことが予想される。つまり安価で調達しやすい粗粒原料を用いても、生産性の改善が期待できる。2つ目は、一連の原料山の熱的・動的挙動の評価を熱対流シミュレーションと結びつけたことにある。本研究で示した一連の評価手法が、今後の原料設計の一助となり、熱対流シミュレーションを用いた新しい溶解プロセス開発の一助となることを願う。

最後に、工業ガラス粉体原料の溶解性をブリケット原料に近づけるための改善・改良の方向性と、ブリケットを活用したガラス溶解プロセスの今後の展望と課題について、筆者の意見をまとめる。

### 【工業ガラス原料の溶解性改善・改良に関する技術的な要点】

工業ガラス原料の溶解性の改善は、ブリケット化の検討よりも先に取り組むべき課題である。本研究では、工業原料のブリケット化が粗溶解速度に与える影響を明らかにしたことで、工業粉体原料の改良・改善が必要な技術要点についても明らかになった。ブリケットに対して粉体工業原料が粗溶解速度で劣る点、つまり改善・改良が必要な点は以下の2点であった。

- 伝導伝熱に依存する遅い昇温 (<900°C)
- 粗溶解過程が高粘度かつ転移が遅い。

これに対し、ブリケット化によって溶解性が改善される技術的な要因は以下の3点であった。

- ① ブリケット化による形状変化によって熱源から原料山の内部に熱が伝わること
- ② ブリケット成型時の原料解砕による珪砂のクリストバライト相への転移の抑制
- ③ 低温で  $\text{CaO-nSiO}_2$  成分が反応・生成

ブリケット化による溶解性改善の技術的な要因から、筆者が考える工業ガラス原料に対する溶解速度の改良・改善につながる技術的な要点をまとめる。

### 原料山への伝熱効率の改善

- A) 原料山の薄層化による伝熱面積の上昇
- B) 輻射・対流伝熱量を効率化するためのカレットサイズと投入方法の最適化
- C) 原料の内側を加熱する技術の開発：原料予熱や熱源の開発に相当

## 粘性の転移速度に関して

- (ア) ガラス化反応の促進剤の有効活用（コークス、カルマイトなど）
- (イ) 異なる CaO 源、Na<sub>2</sub>O 源の原料の検討（珪灰石、スラグ、消石灰、珪酸ソーダなど）
- (ウ) 非ニュートン流体特性を利用して原料山エリアに外力印加（スターラー、バブラーなど）

### 【ブリケットを活用した革新的な溶解システムの開発に向けた課題】

ブリケット原料を活用した革新的な溶解システムを開発する場合の技術課題とブリケット原料を活用する意義について言及したい。生産量 300 t/d として、窯内の素地容量を削減した場合の壁面放熱量の変化を試算した結果を Figure 6.1 に示す。ここでは、炉材表面温度は 200°C、炉材—空気の熱伝達係数は 35 W/(m<sup>2</sup>·K)、窯の構造を立方体に仮定して試算している。生産量を保持したまま溶解窯を小型化していくことで、重量当たりの壁面放熱量が削減される。燃焼窯の場合、素地容量に対する生産量は 2.5~3 倍程度であるため、Figure 6.1 に従えば、壁面放熱量は 0.5 GJ/t 程度である。しかし、窯を小型化し、素地容量＝生産量とすることができれば壁面放熱量は 50%以上削減することができる。

また、革新的な溶解システムにおける消費エネルギーについて考える場合には、熱源からガラスへの入熱効率について考慮する必要がある。例えば、蓄熱式の燃焼バーナーの場合、蓄熱での回収熱量も含めて、熱源からガラスへの入熱効率は 70-80%程度である。一方、代表的な熱源でもある電気ブースターは入熱効率が最大で 95%にもなる [3]（ただし、電気の生成・輸送にかかるエネルギー消費量を勘案すると、地域差はあるが全体のエネルギー効率は 50-70%程度となる）。ガラスの昇温エネルギーを 2.35GJ/t として算出した溶解炉のエネルギー効率を Figure 6.2 に示す。熱源からガラスへの入熱効率が消費エネルギーに与える影響は非常に大きいことがわかる。このことから、今後のガラス産業には、①高い生産出力を持ったまま窯を小型化する技術、②熱源からガラスへの入熱効率の改善（または排熱の回収技術）、という両軸が必要である。溶解炉の滞在時間分布を短くし、容積当たりの生産量を上げて、熱源からの入熱効率を上げることができれば、溶解炉のエネルギー効率は飛躍的に改善する。ブリケット化による熱伝導率の改善と溶解速度の高速化は、原料溶解槽の生産出力を最大化し、窯の小型化と熱源からの入熱効率を改善に寄与し、高効率の溶解システムの開発に有効な手段となるはずである。

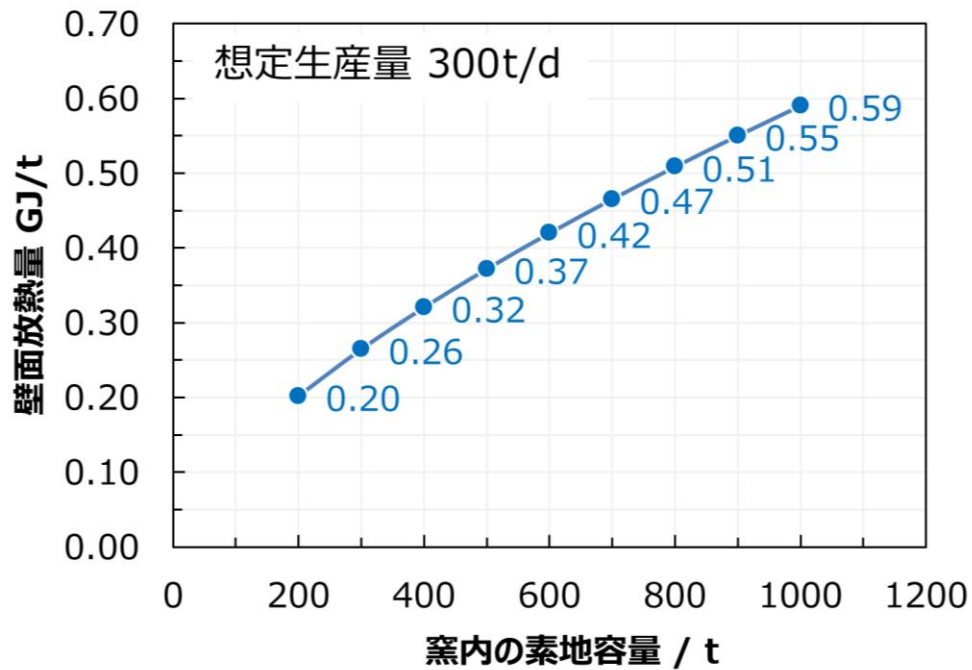


Figure 6.1: 生産プル 300t/d 窯における窯内素地容量と壁面放熱量の関係

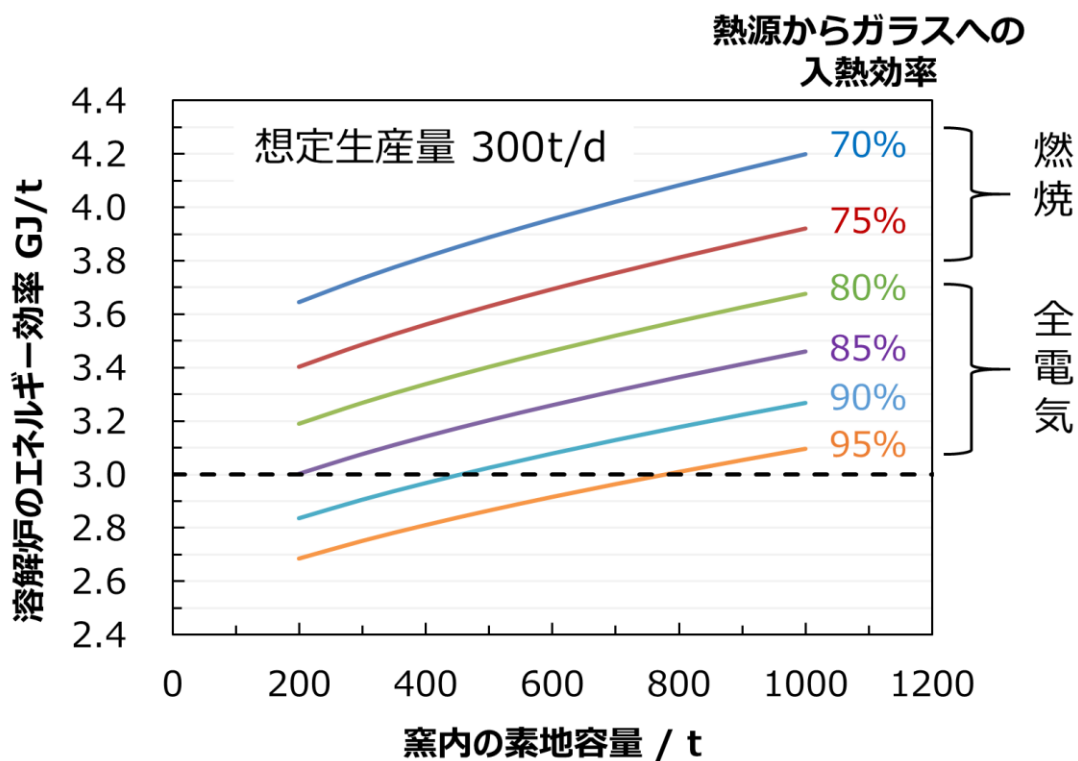


Figure 6.2: 熱源からガラスへの入熱効率と溶解炉のエネルギー効率の関係



## 謝辞

本研究を行うにあたり、懇切丁寧なご指導ご鞭撻を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科・材料工学専攻の矢野哲司教授に心から感謝いたします。入学時点で研究テーマが明確になっていない状態の私を受けて入れて頂き、誠にありがとうございました。また、本論文をまとめるにあたり、同理工学研究科の松下伸広教授、須佐匡弘教授、武田博明准教授、林幸准教授、西山宣正特任准教授には、有益なご討論とご助言、ご指導を頂きましたことを厚く御礼申し上げます。

3か月間の米国・Pacific Northwest National Laboratory への留学は、研究者としての成長と私自身の価値観の変化をもたらしました。本当に素晴らしい経験でした。短期留学先のホストである Mike Schweiger 氏、Pavel Hrna 博士には、実験だけでなく、日々の生活においてもサポートを頂きましたこと、心から感謝いたします。また、AGC の上司である井上滋邦氏、小西正哲氏には、短期留学の後押しをして頂きましたこと、深く御礼申し上げます。

AGC の上司である酒本修氏、黒木有一氏、前原輝敬氏には、東京工業大学への進学に対して背中を押して頂き、サポートをして頂きました。心から感謝申し上げます。入社たった4年の経験しかない私が進学できたことは、御三方のサポートが無くしてあり得ませんでした。授業や留学で不在にすることがあり、ご不便をお掛けしたこともあったかと思いますが、終始気遣って頂きまして、誠にありがとうございました。特に、AGC に入社してから現在まで、上司としてガラス溶解プロセスのイロハ、面白さ、難しさを教えて頂き、様々なご助言を賜りました前原輝敬博士に、心より御礼申し上げます。

電子線マイクロアナライザの分析にあたり、AGC の山本峰子博士にご協力を頂きました。深く御礼申し上げます。また、幅広く実験のサポートをして頂いた松本光平氏、木村駿介氏にも心より感謝いたします。

最後に、社会人生活と学業の両立という3年間の険しい道のりを乗り切るにあたり、終始励まし、応援してくれた妻・恵美に深く感謝いたします。そして、両親である亡き父・土井昇、母・公江にも心から感謝いたします。

平成30年9月

土井 洋二