

溶融ガラス用と溶融スズ用のオンライン酸素センサ および溶融ガラスの酸化状態のモデリング

Paul Laimböck*
Read-Ox & Consultancy B.V.
de Kuiper 14, 5591 MZ Heeze,
the Netherlands

Oscar Verheijen and Ruud Beerkens
TNO Science & Industry, Glass Group
P.O.Box 6235, 5600 HE Eindhoven,
the Netherlands

要約

溶融ガラス用と(フロートラインの)溶融スズ用のオンライン酸素センサの測定曲線を提示し、産業用ガラスの溶融プロセスの理解と進歩におけるこれらのセンサの高い価値を示します。

いわゆるフィーダーセンサは、フィーダー(ビンガラス)、フォアハース(ファイバーガラス)、あるいはカナル(フロートガラス)内の溶融ガラスの REDOX 状態を測定するために使用されます。また、このセンサは、特にリサイクリングカレットを高い比率で溶融している窯や色替え中の窯における REDOX のモニタリングとコントロールのために使用されます。

フィーダーセンサに加えて、いわゆるバッチセンサが投入口域の原料バッチブランケット下の溶融ガラスの REDOX 状態を知るために開発されました。フィーダーセンサとバッチセンサで同時測定した結果は、REDOX コントロールのための非常に大きな可能性を示しています。両方のセンサは、REDOX モデルと組み合わせて使用でき、清澄と発泡の挙動に対するセンサ信号を解釈・説明し、あるいは最終製品の色調を予測します。

フロートガラス製造ラインにおけるティンバス内の溶融スズの酸素活量をモニタリングすることにより、ブルーム、ティンピックアップ、およびスズの落下物のような酸素関連の表面欠陥を減少させることができます。さらに、このセンサは、高価な水素ガスを節約するために使用することができます。

序

ガラス産業は、過去 10 年以上にわたる生産技術の方法と原材料の進歩の結果、かなりの操業コストの低減と製品品質の向上に成功しました。しかしながら、ますます上昇するエネルギー価格、グローバリゼーションによるより激しい競争、および(政府・官庁等による)より厳しい環境規制は、その生産効率を高めるため、より多くの機会を捜し求めることをガラス産業に促しています。

過去 10 年間の研究プログラムは、溶融ガラスと溶融スズの酸素活量が、これらの溶融物の物理的および化学的性質を決める重要なパラメーターであることを明らかにしました。オンライン酸素センサの用途については、その理解、制御可能性、および製造プロセスの効率が著しく増し、製造中の溶融物のケミストリー(化学的性質・作用)についてより多くの情報を得るための効果的な手段として、今では、ますます多くのガラス生産者に認められています。

* 連絡先: e-mail: info@readox.com

しかしながら、現在は、熔融ガラスと熔融スズの温度のみが連続的に測定されています。熔融物のケミストリーについては、通常、サンプルの周期的な分析によってモニターされるだけです。商業的に利用できるオンライン酸素センサがなかったのは、高温および侵蝕性のある熔融物中においてある程度の長い期間、正確に酸素活量を測定するということの技術的な難しさによるものです。このために Read-Ox は、熔融ガラス用と熔融スズ用の革新的な酸素センサを過去数年の間に開発しました。これらのセンサは、今では、幾つかの工業用窯炉で成功裡に利用されています。また、それらは、実用的および比較的安価であり、そのおかげでガラス製造工業にとってオンラインの酸素活量の測定が非常にやりやすくなりました。

熔融ガラス用 REDOX センサと熔融スズ用酸素センサの測定原理は、共に、電気化学電池に基づくものです。測定原理の詳しい理論的な背景は、[参考文献 1,2]に述べられています。熔融ガラス用 REDOX センサと熔融スズ用センサについては、下記の各々のセクションで論じます。ガラス産業に対するオンラインセンサのメリットを例示するために、工業用窯炉から得られた測定曲線についての議論に重点がおかれるでしょう。熔融ガラス用 REDOX センサのためのソフトウェアモデルは、プロセスおよび清澄と発泡の挙動や最終製品の色調のような製品特性に関連するセンサ信号を解釈・説明することで、窯のオペレーターを助けるために開発されました。

1. 熔融ガラス用 REDOX センサ

熔融ガラスの酸素活量は、熔融ガラス中の多原子価成分の平衡状態を決定します。酸素活量が低い熔融物は、 Fe^{2+} 、 S^{2-} 、 Sb^{3+} 、および Cr^{3+} のようなより還元された状態のイオン成分を含有し、また、酸素活量が高い熔融物は、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 Sb^{5+} 、および Cr^{6+} のようなより酸化された状態のイオン成分を含有します。熔融物中の多様な多原子価成分の量は、多くの重要なプロセスおよび／あるいは製品特性に影響します。ここでは詳しく述べませんが、下記の特性が熔融物の REDOX 状態によって影響されます。

- ・ バーナーフレームと上部構造耐火物から熔融ガラス槽への輻射伝熱。
 Fe^{2+} は、近赤外線域の 1050nm あたりに幅広い吸収帯をもつので、より還元された状態の熔融物中におけるより高い Fe^{2+} 濃度は、輻射熱の FREE PATH を減少し、結果として、熔融ガラスの伝熱をより悪くします。
- ・ 硫黄分と鉄分のような多原子価成分間のガス生成反応による熔融物の清澄と発泡の挙動[参考文献 3]。すぐれた清澄作用のためには、十分なガスが熔融物中に生成されねばなりません。しかし、ガスの生成が多すぎると、伝熱を妨げる熔融物上の泡の層となることがあります(セクション 1.4 参照)。

- ・ ゴブとパフォームからの輻射伝熱による色調依存の冷却速度の結果としての成型プロセス。たとえば、 Fe^{2+} 濃度が高いと、ゴブあるいはパフォームの表面域ではより早く冷却され、内部ではより緩やかに冷却されるでしょう。
- ・ UV あるいは IR の吸収／透過のようなガラスの色調とその他の光学特性。たとえば、鉄分は、ガラスに典型的な薄い緑色の色調を与えます。ガラスの REDOX 状態によって、緑色は、よりブルー色を帯びた色調 (Fe^{2+} がより多い、還元された状態)、あるいはより黄色を帯びた色調 (Fe^{3+} がより多い、酸化された状態) になるでしょう。もう 1 つの例は、還元された状態のビンガラス中の $\text{Fe}^{3+} - \text{S}^{2-}$ 発色団によって引き起こされる REDOX 依存のアンバー着色です。

熔融ガラスの REDOX は、産業用ガラスの製造プロセスにとって、エネルギー消費量 (熔融ガラスへの伝熱の良し悪し)、窯の寿命 (熔融ガラスへの伝熱の悪いことによる上部構造の過熱)、および不良品の数量 (シードカウント、色調、成型欠陥) のような変動と固定の両方のコストに影響を及ぼすことを意味します。工業用窯炉における信頼できるオンラインの REDOX 測定の経験が限られているため、そのすべての効用については、いまだ完全には理解されていません。しかしながら、前述の諸項目は、コストの削減を迫及することにおけるオンライン酸素センサの非常に大きな可能性を示しています。

80 年代から引き続いて、通常で 1 年以上の寿命を目標とした信頼できるオンラインセンサを開発する試みはたくさんありました。そのような長い寿命は、太い白金線や電極と共に、耐侵蝕性の強いセラミックの部分をもつ頑丈なデザインを必要とします。ところが、顧客がそのセンサのために出したお金を失う危険性は少なくありません。なぜなら、窯内の状況というのは、普通、人々が望むほどうまくコントロールされていませんし、また、高価なセンサが、熔融ガラスの素地面レベルの僅かな変動のような小さな出来事で簡単に失われるかもしれないからです。大抵の場合、そのための予算は、幾度も認められませんので、通常ではオンライン REDOX センサをもつ喜びは数週間の経験に限られてしまいます。

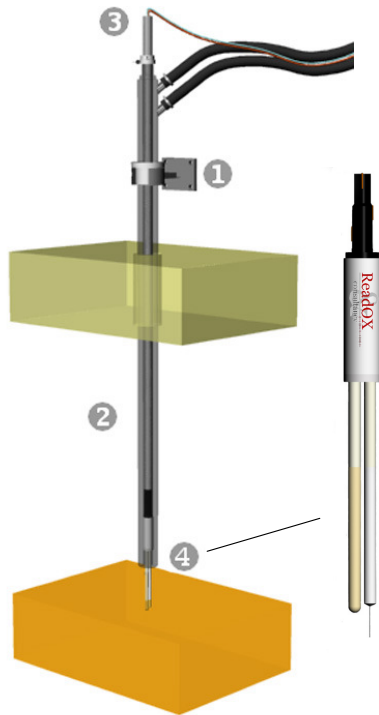


図 1 は、Read-Ox によって開発された REDOX 測定システムの模式図です。その構成は、水冷保護管(2)、配線を含む内挿コア(3)、および使い捨て REDOX センサ(4)から成ります。それは、フィーダー(ビンガラス)、フォアハース(ファイバーガラス)、およびカナル(フロートガラス)における測定用として理想的なものです。センサは、内挿コアのコンタクトブロックに簡単に差し込むことができます。水冷保護管は、その下端が熔融ガラス面上約 8~10 cm の窯内に位置するように設置されます。REDOX センサは、水冷保護管からその先端部分を出し、そのセラミック製の測定先端部が熔融ガラス中に浸漬されます。

図 1 熔融ガラス用 REDOX センサの模式図
 (1) 保護管支持具一式 (2) 水冷保護管 (3) 内挿コア
 (4) フィーダー用使い捨て REDOX センサ

このシステムは、この簡単なコンセプトにより非常にフレキシブルです。水冷保護管は、特定の測定位置における窯のデザインに応じて、様々の長さに作ることができます。水冷保護管が熱い窯内雰囲気中(窯ごとに異なる寸法・距離)を保護しますので、使い捨てセンサは、測定位置に関係なく小さくでき、また、常に同じ寸法にできます。小さく、そして標準化されたセンサは、ゆえに、低価格です。

長期間にわたって信頼できるセンサを作ることが非常に難しいので、使い捨てセンサのコンセプトが開発されました。センサの先端は、アルミナとジルコニアセラミックスで作られており、高温および侵蝕性の熔融物中で緩やかに溶解します。センサは、ある程度の作業時間の経過後、新しいセンサに交換しなければなりません。センサの交換は、便利なコネクタ式で、わずか 10 分程度しかかかりませんので簡単です。1 本のセンサの寿命は、1200°C の熔融ビンガラス中でおおよそ 4 週間です。窯内での予知できない事故の場合、通常は 1 本の使い捨てセンサの損失のみに限られます。

このシステムは、たとえば、最も営利的に生産されるビンガラスのような他社産のリサイクルングカレットを高比率で熔融しているガラスのタイプに対して、連続の REDOX

モニタリング用として使用できます。さらに、このシステムは、使い捨てセンサのコンセプトなので、特別な場合のため、たとえば、トラブルシューティングのため、色替え期間中、あるいは運転コストの削減のためや製品品質の向上のためのシックスシグマ・プログラムにおける測定用としても大変適しています。

1.1 リサイクリングカレットを高比率で溶融している緑色ビンガラス窯における経験

図 2 は、約 320 トン/日を溶融している U 字炎燃焼の緑色ビンガラス窯の模式図です。この窯には、バッチセンサとフィーダーセンサが設置されていました。この組み合わせを用いて、原料バッチ投入域下とフィーダー内の溶融物中の酸素活量を同時に測定することができました。

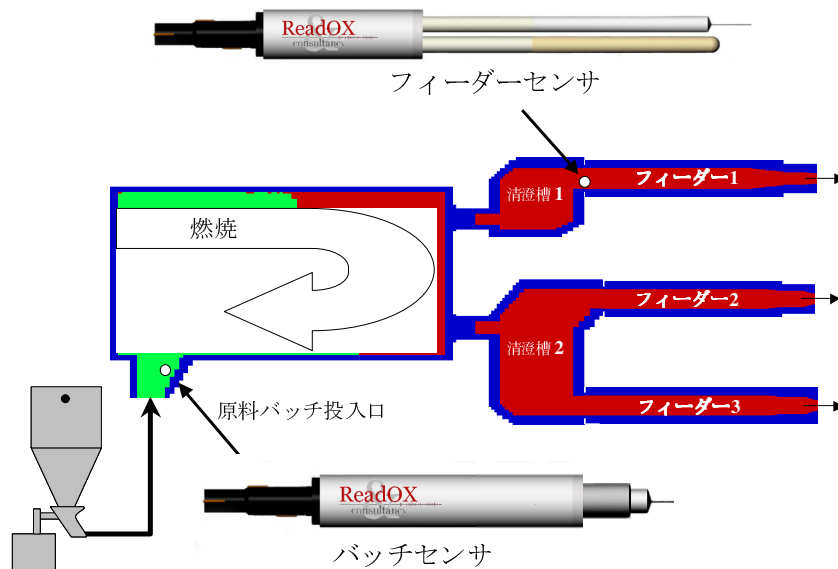


図 2 U 字炎燃焼の緑色ビンガラス窯およびこの窯における溶融ガラス REDOX センサの設置位置の模式概観図

1.2 フィーダーセンサ

図 3 は、フィーダー内の REDOX センサによって測定された酸素分圧を示しています。分光光度計によって毎日測定された最終製品の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ 比率もまた、この図に示されています。非常に強い相関関係にあるということがわかります。

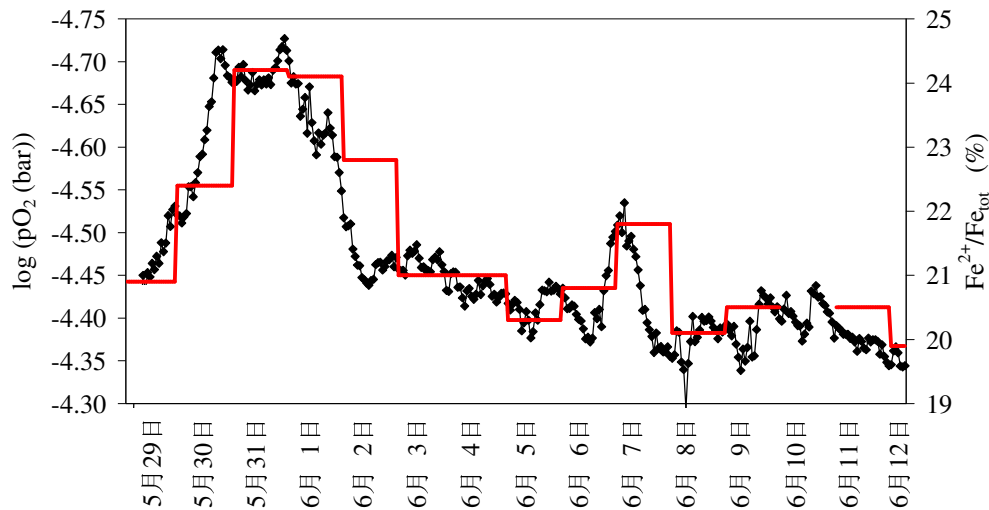


図3 $\log pO_2$ (◆フィーダーセンサ) vs. 毎日の分析された Fe^{2+}/Fe_{tot} 比率 (直線)

さらに、連続的に入手できる酸素分圧は、REDOX 状態を積極的にコントロールするためのより多くの情報を窯のオペレーターに提供します。このことは、次の例によって説明されます。REDOX の設定ポイントは、 Fe^{2+}/Fe_{tot} 比率 = 0.20 でした。6月7日金曜日における REDOX は、朝7時の毎日の鉄分比率の測定によれば上昇傾向でした。これらの光学的分析に基づいて、週末の間に必要以上に還元された状態の（鉄分比率が高すぎる）熔融ガラスにならないように、原料バッチへ酸化剤の添加を考慮しなければなりません。しかしながら、酸素センサは、既に、その日の内に、原料バッチの REDOX の修正はもう必要ないことを示す明らかな減少傾向を知らせていました。

オンライン REDOX センサを用いての熔融ガラスの REDOX の優れたモニタリングとコントロールのおかげで、窯のオペレーターは、リサイクリングカレットの使用比率を 87% から 92% まで上げることができました。リサイクリングカレットのコストは、製品ガラスのトンあたり、原料より約 5~10 ユーロ安く、また、原料バッチ中のリサイクリングカレットの比率が 1% 増すごとに約 0.25% のエネルギーが節約されます。現在のエネルギーコストは、製品ガラスのトンあたり約 25 ユーロです。毎日 320 トンの緑色ビンガラスを熔融しているこの特定の窯にとって、これは、年あたり約 80,000 ユーロの節約になります。さらに、この連続のモニタリングのおかげで、カレット供給業者によって供給された規格外の高い COD の不良リサイクリングカレットバッチは、REDOX の一時的な低下として容易に見わけることができます。これら粗悪なカレットバッチは、最適のフィードバックとして、カレット供給業者へ遅滞なく正確に遡ることができます。

工場の方針は、原料バッチに比較的大量の硫酸塩を添加することにより、比較的高い酸化状態(設定ポイント： $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 0.20$)で緑色ガラスを溶融することです。この方法で、アンバー色のふし・すじがガラス製品中に出現することは、防止されます。これらのふし・すじは、かなり高い COD 値をもつ偶発的な非常に汚染されたりサイクリングカレットバッチに起因する大幅な REDOX の低下により、ガラス製品中に出現することがあります。溶融ガラスは、アンバー発色団 Fe/S^{2-} 複合体(錯体)が形成されるような還元された状態になることがあるでしょう。

一方、シックスシグマ・プログラムの期間中、製品のシードカウントが鉄分比率の関数として測定されました(図 4 参照)。この特定の窯では、より低いシードカウントは、より還元された状態の溶融ガラスにおいて見られました。しかしながら、より還元された REDOX 状態(たとえば、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 0.40$)における溶融は、偶発的に非常に汚染されたりサイクリングカレットバッチに起因する褐色のふし・すじの危険性がより高いことをも意味します。

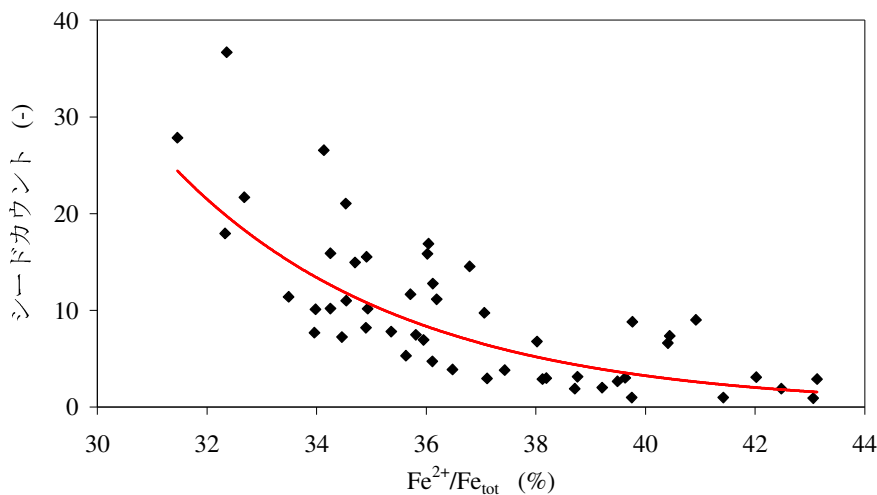


図 4 毎日の分析された $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ 比率の関数としてのシードカウント

特に、原料バッチ投入域の REDOX センサ (セクション 1.3 参照)は、汚染されたりサイクリングカレットが窯に入ったときに、(たとえば、原料バッチにより多くの硫酸塩を添加することによって)原料バッチの REDOX をすばやく修正することができるので、非常に役に立ちます。このことは、ガラスがより高い鉄分比率で溶融されているときでも、アンバーのふし・すじが形成される危険性を少なくするでしょう。REDOX センサは、一方では低いシードカウントの、また他方では色調がスペックから外れてふらふらする危険性を最少にする、最適の REDOX 状態を見つけるために役に立つツールです。

図 5a は、溶融窯の底素地温度とミリボルト (mV) で表されたフィーダーチャンネル内の溶融物の酸化状態を示しています。より高い mV 値は、より酸化された状態の溶融物に相当し、また、より低い mV 値は、より還元された状態の溶融物に相当します。底素地温度とセンサの mV 値の間には、明らかな相関関係があります(図 5b 参照)。この特定のビンガラスの窯では、底素地温度は、溶融物がより還元された状態になると明らかに上昇します。この傾向は、より還元された状態の溶融物ほど、その伝熱は輻射熱の FREEPATH がより短くなることによって減少されるという最初の方で述べた関係に反します。この前述の関係は、より還元された溶融物においてより低い底素地温度になるということでした。しかし、ホットスポット域の(伝熱を妨げる)泡層は、通常、より還元された状態の硫酸塩で清澄された溶融物におけるより、より酸化された状態の硫酸塩で清澄された溶融物における方が厚い(セクション 1.4 参照)ので、観察された傾向は、おそらくより酸化された状態の溶融物の増加した発泡性向ということによって説明されるでしょう。

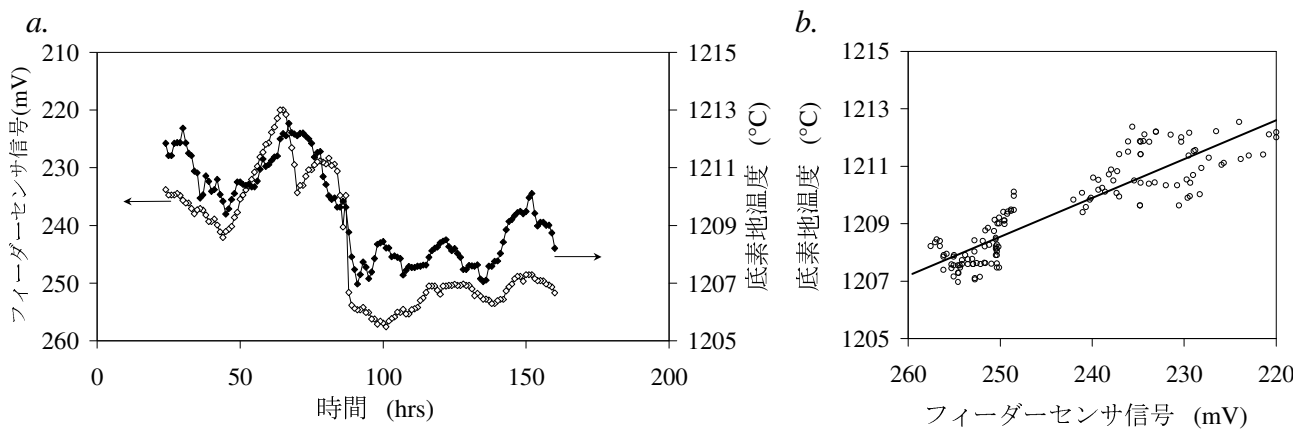


図 5 a. 時間におけるフィーダーセンサ信号 (◇) と底素地温度 (●)
b. 約 1200°C における底素地温度とフィーダーセンサ mV の相関関係 ($R^2 = 0.7995$)

窯のオペレーターは、底素地温度がある(窯による)温度より低くなったときには、通常、シードカウントが高く十分に清澄されていない溶融物を運んでくる冷たい底素地の流れを防ぐために、何らかの方策をとらなければなりません。最もわかりやすい手段は、原料バッチ投入域に高価な電気ブースティングを増やすことでしょう。この解決策の不利な点は、ほとんどの国において、電気ブースティングが上部からの燃焼よりずっと高価であるということです。上部からの燃焼を増やすだけというのは、ガラス槽への伝熱が少ないため上部構造の過熱の危険性があるので選択できません。

しかしながら、オンライン REDOX センサを使用することによって、より還元された状態の溶融物においてより高い底素地温度という経験的な相関関係が、この特定の窯では明

らかにされました(図 5 参照)。ゆえに、上部からの燃焼を増やすことと組み合わせて、より還元された状態の溶融物に原料バッチの REDOX ナンバー[参考文献 4]を減らすことも検討されるでしょう。底素地温度は、上部構造の過熱の危険性がなく、また、高価な電気ブースティングを節約して、再び上昇することでしょう。この例は、ガラスの溶融プロセスのより経済的な管理を可能にするオンライン REDOX センサから、新しい知識・考え方が得られることを示しています。

1.3 バッチセンサ

1 つの新しい開発は、いわゆるバッチセンサを用いて投入域における原料バッチブランケット下の溶融ガラスの酸化状態を測定する能力です。このセンサは、1 本の水冷保護管と 1 本の使い捨て REDOX センサを用いているフィーダーセンサと同様の測定システムに基づいています。しかしながら、通常、溶融ガラス温度は、フィーダー部よりこの域の方が高く、また、未反応の溶融ガラスは、よりいっそう侵蝕性が強いので、センサは、その寿命が数週間程度はもつ、より丈夫なものでなければなりません。

図 6a は、緑色ビンガラス窯における同時測定を示しています。この図から、以下のことがすぐにわかります。

- ・ フィーダー内の REDOX は、原料バッチ投入域の REDOX と同じ傾向をたどります。
- ・ 原料バッチの REDOX は、フィーダーの REDOX に約 8~10 時間先行します。
- ・ 原料バッチ投入域における非常に明確な(汚染リサイクルカレットによる) REDOX の低下は、溶融窯内における溶融ガラスの混合の結果、後ほど、フィーダーではより不鮮明なピークとして現れます。

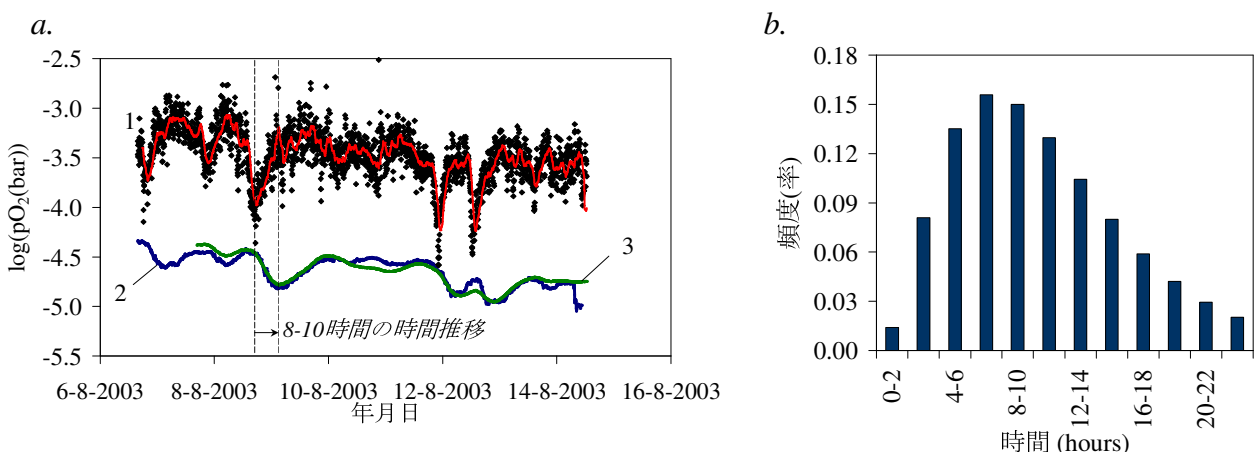


図 6 a. 緑色ビンガラス窯における同時測定
 (1) 原料バッチ域における pO_2 (約 $1300^{\circ}C$ 、1 時間作動平均)
 (2) フィーダーにおける pO_2 (約 $1200^{\circ}C$)
 (3) 原料バッチ信号から計算されたフィーダー応答信号
 b. インパルス応答 $h(\tau)$

これらの結果を見れば、バッチセンサは、大変有効な REDOX コントロールのための非常に大きな可能性をもつということをわざわざ云う必要はありません。フィーダーセンサと比較して、また、特に(現在利用されている)光学分光計による冷えた製品の毎日の分析と比較して、バッチセンサを用いることはかなりの時間の得になります。

フィーダーセンサ信号 $y(t)$ は、インパルス応答 $h(\tau)$ と共に、バッチ信号 $x(t)$ を時間で重畳積分することによって与えられます。

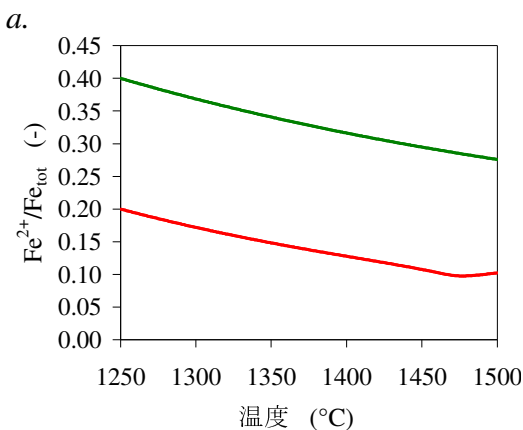
$$y(t) = \int_0^{\infty} h(\tau) \cdot x(t - \tau) d\tau \quad (\text{式 1})$$

インパルス応答 $h(\tau)$ は、バッチセンサ位置からフィーダーセンサ位置へ流れてゆく溶融ガラスの時間における分布(または混合)を表します。フィーダーセンサ信号 $y(t)$ とバッチセンサ信号 $x(t)$ の両方が同時に測定されたので、インパルス応答 $h(\tau)$ が計算できました(図 6b 参照)。

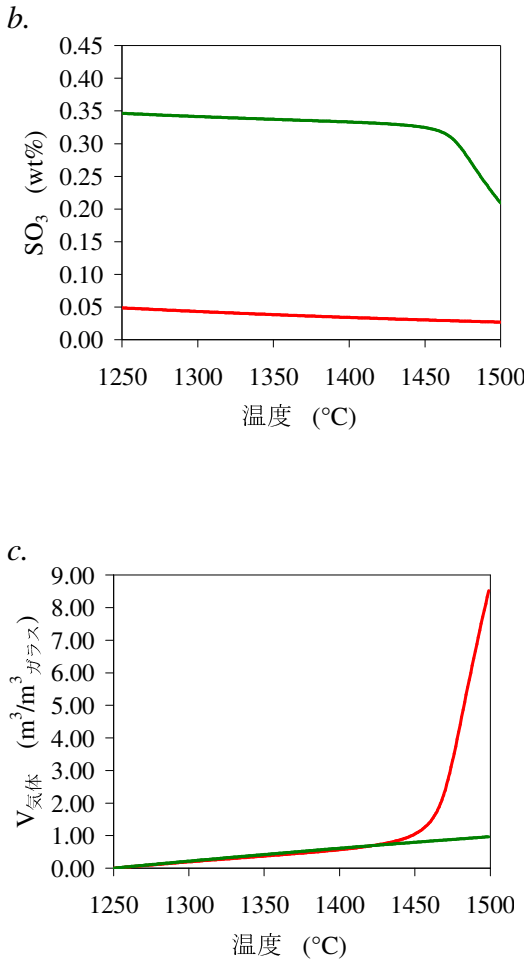
窯の混合挙動 $h(\tau)$ がわかれば、フィーダーにおける溶融ガラスの REDOX(または製品の REDOX 状態)は、式 1 を用いて何時でも、測定されたバッチセンサ信号から 8~10 時間前に予測できます。このフィーダーの REDOX の予測は、図 6a の曲線 3 で表されます。この方法により、予測されたフィーダーの REDOX の値を希望する設定ポイント値に戻すために、早い段階において、原料バッチの REDOX を修正することができます。

1.4 REDOX モデルと組み合わせた酸素センサの使用

溶融ガラス用センサが REDOX モデルと組み合わせて使用される時は、溶融ガラス用センサからさらに多くの情報を得ることができます。この目的のために、ある初期の酸素



分圧から始めて、温度の関数として、溶融ガラス中の(第1鉄イオン(Fe^{2+})および第2鉄イオン(Fe^{3+})、硫化物(S^{2-})、二酸化硫黄(S^{4+})および硫酸塩(S^{6+})のような)多原子価成分の平衡状態を計算する REDOX モデルが開発されました。そのようなモデルをオンライン酸素センサと組み合わせて使用するときには、溶融物のガス生成量、溶融物中の鉄分比率、および残留硫黄量($\text{SO}_3\text{wt}\%$)が計算できます。これらの平衡状態のデータから、溶融ガラスの輻射伝熱、清澄と発泡の挙動、および最終製品の色調のような



プロセスと製品特性が、サブ-モデルで計算できます。図 7 は、1250°C から 1500°C まで加熱された 2 つの硫酸塩飽和状態の溶融ガラスの温度の関数としての鉄分比率 (a)、残留硫酸塩量 (b)、およびガス生成量 (c) の計算結果を示しています。この状況 (バッチ REDOX センサで測定される!) は、1250°C の原料バッチブランケット下で新しく溶融され、そして、1500°C のホットスポットに流れてゆくガラスに、非常によく一致することでしょう。1 つの溶融物は、(酸素分圧が 1250°C において 10^{-3.85} bar に相当する) 1250°C において 0.20 の初期鉄分比率をもつより酸化された状態のものであり、もう 1 つの溶融物は、(酸素分圧が 1250°C において 10^{-5.56} bar に相当する) 1250°C において 0.40 の初期鉄分比率をもつより還元された状態のものであります。溶融ガラスの全鉄分量は、緑色ビンガラスを表す値の 0.35wt% です。

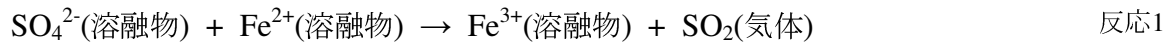
図 7 REDOX モデルの計算結果としての溶融ガラスの特性
 (a) 鉄分比率 vs. 温度 (b) 残留硫酸塩量 vs. 温度 (c) ガス生成量 vs. 温度
 — 酸化された状態の溶融物 — 還元された状態の溶融物

表 1 は、これら溶融物の特性一覧表です。酸化された状態の溶融物中の平衡状態にある硫酸塩レベルは、より還元された状態の溶融物のそれよりかなり高いことがわかります。

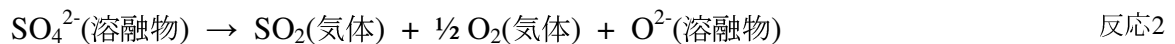
表 1 REDOX モデルの計算結果としての溶融ガラスとガラス製品の特性

	1250°C			1500°C				光学特性		
	Fe ²⁺ /Fe _{tot} (-)	pO ₂ (bar)	SO ₃ (wt%)	Fe ²⁺ /Fe _{tot} (-)	pO ₂ (bar)	SO ₃ (wt%)	V _{気体} (m ³ /m ³ _{ガラス})	DWL (nm)	B (%)	P (%)
酸化された状態の溶融物	0.20	10 ^{-3.85}	0.346	0.10	10 ^{-0.52}	0.209	8.52	557.57	66.6	20.41
還元された状態の溶融物	0.40	10 ^{-5.56}	0.049	0.28	10 ^{-2.61}	0.027	0.97	555.46	65.3	18.93

図 7a と b は、鉄分比率と硫酸塩レベルが共に、加熱中に減少することを示しています。これは、次式に従って、SO₂ ガスを生成しながら、Fe²⁺ による硫酸塩の還元によって引き起こされます：



この鉄-硫酸塩間の相互作用は、溶融物の適切な清澄のために役立っていると考えられています。しかしながら、酸化された状態の溶融物は、約 1450°C 以上で大量のガスを生成し始めるということが図 7c でわかります。このガスの生成は、次式に従って、溶融物中の硫酸塩のいわゆる熱分解によって引き起こされます：



ホットスポット域での過剰な発泡は、この反応による SO₂ ガスと O₂ ガスの生成が多すぎるゆえと考えます。より酸化された状態の硫酸塩で清澄された溶融物を溶融しているガラス窯では、1500°C 付近のホットスポットにおいて、より多くの発泡問題があることは明らかでしょう。

表 1 は、サブ-モデルを用いて 2 つの溶融ガラスから計算された 2mm 厚の冷えたガラスサンプルの光学特性も示しています。このサブ-モデルは、ガラス中の多原子価イオンの平衡濃度から光学的透過スペクトルを計算します*。光学的透過スペクトルから、サンプルの主波長(DWL)、輝度(B)、および純度(P)が計算できます。冷えたガラスサンプルの鉄分比率は、1500°C における鉄分比率と同じであると仮定されます。これは、反応 1 と 2 に従って、溶融ガラスによって生成されたガスは、その反応が溶融物の冷却中に逆行できないため、清澄と発泡によって溶融物から分離するので、合理的な仮定です。さらに、溶融ガラス中の SO₂ ガスと O₂ ガスの物理的溶解度は、全鉄分濃度 0.35wt% において冷却中の鉄分比率に顕著な変化を引き起こすには小さすぎます。

前述のモデル計算は、REDOX モデルと組み合わせた原料バッチ投入域のオンライン酸素センサが、溶融窯内において予期した発泡状況、(溶融物の鉄分比率から計算された予測輻射伝熱に基づいて) 予期した底素地温度、および予期した色調を予測するだろうということを示しています。予測値に基づいて、早い段階で(原料バッチの REDOX の)修正を実施することができます。

* 光学特性の計算のために、(緑色ビンガラスを表す)0.25wt%の Cr₂O₃濃度が採用されました。クロムイオンは、すべて 3 価状態であると仮定されます。

2. 溶融スズ用酸素センサ

今日では、いわゆるフロートプロセスが、ほとんどのタイプのフラットガラスの工業用生産に採用されています。溶融窯からの溶けたガラスは、いわゆるティンバス内の溶融スズ上に広がります(図 8 参照)。均質性の高い、また、板厚が高度に制御されたガラスリボンが、この方法で連続的に生産されます。フロートガラス製造ラインの運転における重大な関心の 1 つは、ティンバス内の金属スズの酸素による汚染、あるいはできれば酸化を防ぐことです。ゆえに、ティンバス内の雰囲気は、およそ 95%の窒素ガスと 5%の水素ガスの混合である、いわゆるフォーミングガスで連続的にフラッシュされています。しかしながら、酸素は、① 窯の繋ぎ目や開口部からの空気の漏入により、② ガラスリボンからの酸素の拡散により、③ 窒素中の微量の酸素から、侵入することがあるでしょう。わずかな ppm を超えるティンバス内の酸素不純物が、容易に大量の不良品の危険性を生じるフロートガラスの表面欠陥を引き起こすことがあるでしょう。

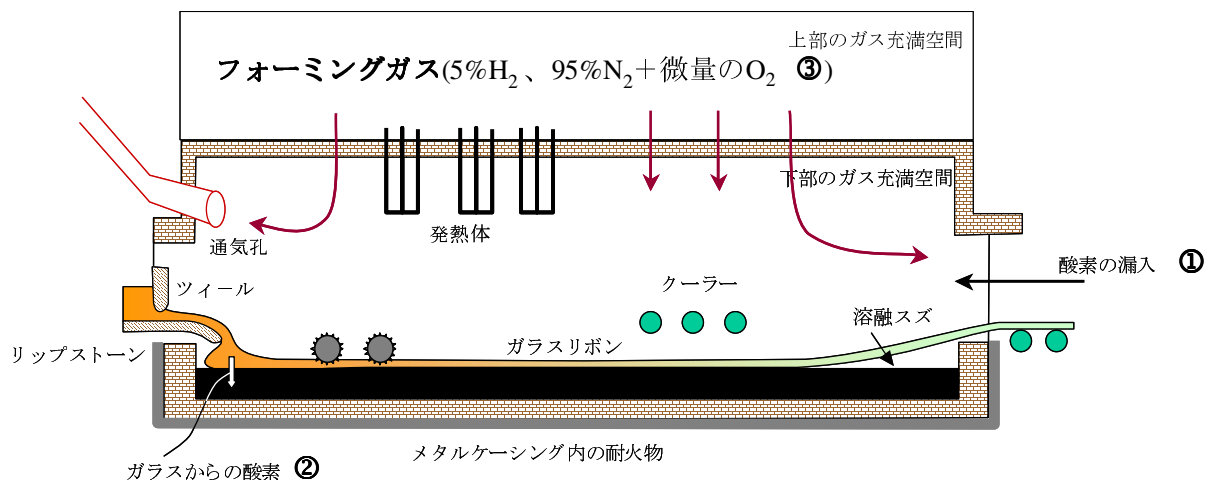


図 8 フロートティンバスの模式縦断面

酸素関連の表面欠陥は、次のような 2 種のタイプに区分することができます：

1. ボトム面欠陥：
 - ドロスによるティンピックアップ
 - 次工程の熱処理(強化または曲げ)中に形成されるブルーム
2. トップ面欠陥：
 - スズの落下物
 - CASSITERITE 粒子(SnO_2)

これらの表面欠陥の発生を最少にする、あるいはできれば発生を防ぐために、現代のフロートガラスの製造ラインにおいては、溶融スズ中の酸素レベルの正確なモニタリングとコントロールが必要になってきました。この目的のために、1 つのセンサが、特にティンバス中の溶融スズの酸素活量と酸素含有量の連続測定用として開発されました。このセ

ンサは、表面欠陥を防ぐことに加えて、高価な水素ガスの消費量を減らすこともできます。さらに、それは、高付加価値コーティングの実施中には大きな助けになります。表面のケミストリーにおけるディストーションを最少にすることは、コーティングの品質問題にもつながるでしょう。

プローブの構造と寸法は、通常のサーモカップルと同様で、ティンバスの縦方向の全長に沿って簡単に置き換えられます（図 9 参照）。プローブの取り付けは、窯の技術者で容易にできます。組み込まれた K-タイプのサーモカップルが、測定位置における熔融スズの温度を代って測定します。

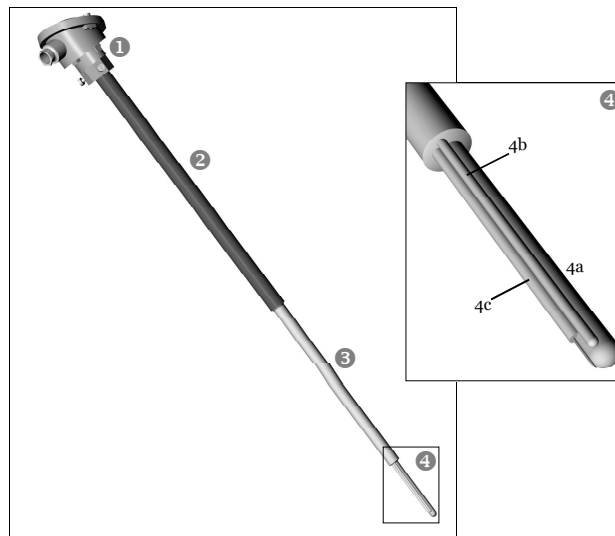


図 9 Read-Ox 熔融スズ用センサ： (1) Din A センサ頭部 (2) ステンレス鋼製保護管
(3) アルミナ製外被管 (4) セラミック製測定先端
挿入図： 4a) ジルコニア酸素電池、 4b) アルミナ製保護鞘入 K-タイプサーモカップル、
4c) バスコンタクト

図 10 は、数度のガラス板厚切替えの間における酸素含有量の測定 (ppmO) の 1 例を示しています。同じ引き出し量でより薄い板厚のガラスが生産されるときは、時間あたりより多くのガラスの表面積がティンバスを通過します。その結果として、より多くの酸素がガラスリボンからその下の熔融スズに拡散し、よって熔融スズの酸素含有量は、より高くなります。短時間の側壁の開口やフィルター交換のような保全作業は、センサによって明確なピークとして検出されます。

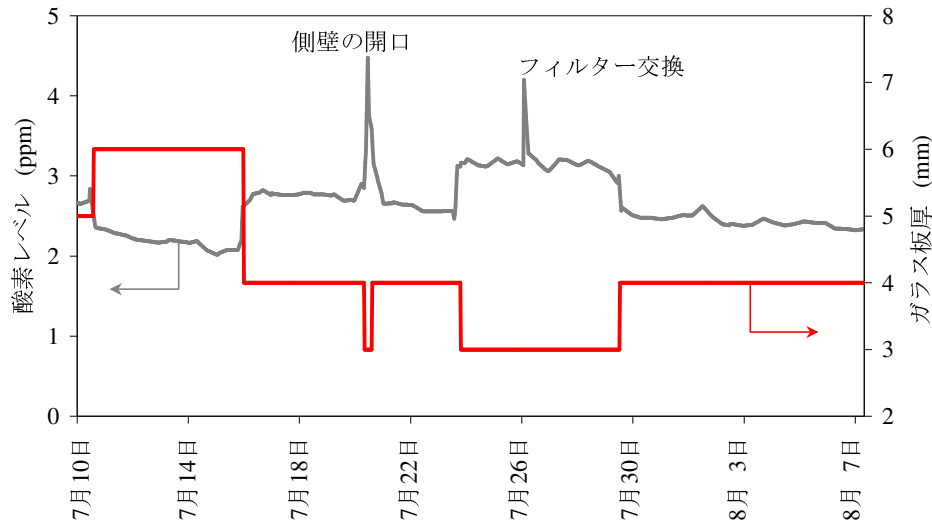


図 10 ティンバスの縦方向中央位置(約 740°C)の溶融スズ用センサで測定した酸素含有量

2.1 フロートティンバスのケミストリー(化学的性質・作用)

溶融スズ上のフォーミングガス雰囲気中の水素は、酸素と次式に従って反応します：



反応運動がホットエンド域では特に早いので、入ってきた酸素はすべて、急速に水蒸気に変換されます。水/水素の蒸気平衡は、ティンバス内における酸素活量が高くなりすぎることを防ぐバッファーとして働きます。酸素は、SIEVERT'S LAW に従って、溶融スズ中に溶解します：



雰囲気中の ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ のバッファー比率によって決定される) 酸素分圧が高いほど、より多くの酸素が溶融スズ中に溶解されるでしょう。最大の酸素溶解度は、 Sn/SnO_2 平衡によって与えられる酸素分圧における溶融スズ中に溶解する酸素の量として定義されます：



酸素は、 Sn/SnO_2 平衡によって与えられるよりも高い酸素分圧においては、それ以上溶融スズ中に溶解しないでしょう。その場合、 SnO_2 は、通常、いわゆるドロスとして溶融スズ上に形成されるでしょう。図 11 は、最大酸素溶解度(実線)が、コールドエンドの温度(約 600°C)における 10ppm 以下からホットエンドの温度(約 1100°C)における 1000ppm 以上の範囲で、非常に温度依存であることを示しています。点線は、雰囲気中の種々の $\text{pH}_2\text{O}/\text{pH}_2$ 比率における溶融スズ中の平衡酸素溶解度を表しています。さらに、記号で表示された酸素含有量は、通常の操業中にある世界中の種々のティンバス内において酸素センサで測定されたものです。

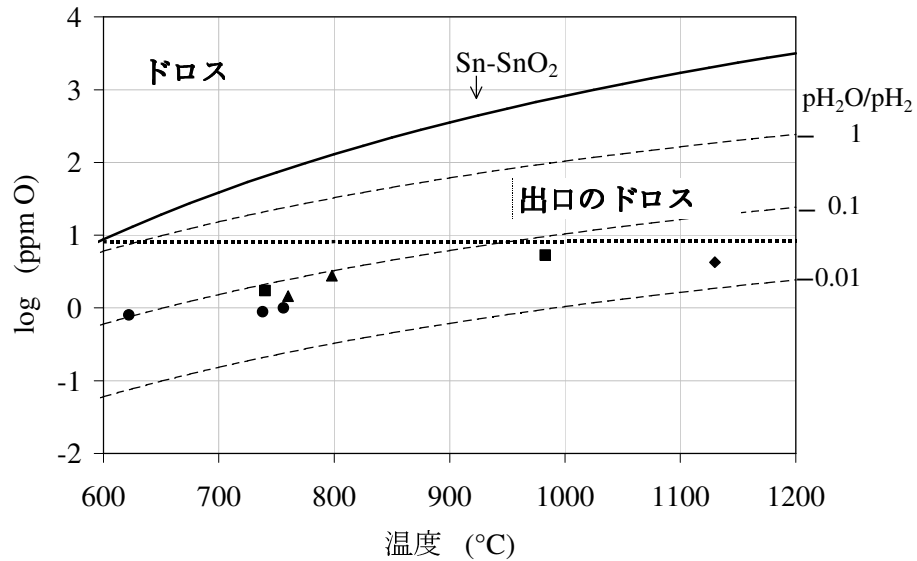


図 11 スズ中の最大酸素溶解度(実線)、雰囲気中の種々の $\text{pH}_2\text{O}/\text{pH}_2$ 比率において平衡状態にあるスズ中の酸素溶解度(点線)、600°Cのコールドエンドにおける最大酸素溶解度(太点線)、および種々のフロートティンバスにおいて測定された酸素含有量(記号)。

2.2 ボトム面欠陥

2.2.1. ドロスの形成

溶融スズは、ホットエンドからコールドエンドに向かって、その浮いているガラスリボンの流れに伴って移動し、そして、ティンバスの両サイドの(ガラスリボンのない)オープン部分の流れによってホットエンドに戻ります。LERによって実施された流れのシュミレーション[参考文献 5]は、ティンバス内を1周するのに25分しかかからないことを示しています。酸素の漏入あるいは側壁を開放しなければならないティンバスの緊急事態の結果、少量あるいは大量の酸素が、ティンバス内の雰囲気中に侵入することがあるでしょう。反応運動が早く、また酸素の溶解度が高いホットエンド域では、大量の酸素が溶融スズ中に急速に溶解することがあるでしょう。酸素を多く含んだ溶融スズがガラスリボンの下をコールドエンドの方へ流れて冷却される間に、酸素は、その最大溶解度を超えると、ドロスとして溶融スズから放出されることがあるでしょう。ガラスリボンの下で放出される酸素は、雰囲気中に逃げることができません。ドロスは、ガラスリボンのボトム面に、容易に付着することでしょう(図 12 参照)。

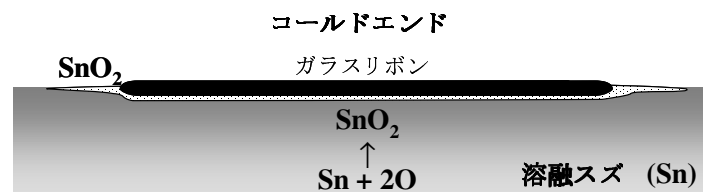


図 12 ガラスリボンのボトム面に付着する、コールドエンドにおける SnO_2 (ドロス)の形成

図 11 は、種々のティンバスにおいて測定された酸素含有量は、ホットエンドの温度における酸素の溶解度が高いにもかかわらず、ティンバスの縦方向の全長にそって、コールドエンドにおける約 10ppm(太点線)の最大溶解度を超えないことを示しています。溶融スズが 10ppm 以下の酸素レベルで、ホットエンドからコールドエンドまで流れて冷却するときには、ドロスは形成されないので、この観察結果は、ティンバスが適切に運転管理された場合に一致します。

太点線(図 11 参照)より上の酸素含有量が測定された場合には、ティンバス内の水素レベルを高くするか、あるいは通廃気を増すことが考えられるでしょう。反対に、酸素含有量がドロスフリーの操業が求められるよりもずっと低いときには、水素は、節約できるでしょう。それでもやはり、ガラスリボンがティンバスから離れる出口におけるようなカーテンのシーリングは、効果が劣ることに注意すべきです。ティンバスの高温部分における溶融スズ中の酸素含有量は、おそらく十分に低いでしょうが、コールドエンド域においては、出口からの酸素の侵入が、ドロスの形成の一因になることもあるでしょう。さらに、コールドエンド域のガラスリボン下での飽和状態に近い酸素含有量もまた、問題を起すようです。酸素の相対的飽和度が高い溶融スズの方が、酸素の相対的飽和度の低いスズよりガラスリボンへの親和性は高いようです。したがって、ティンバスから徐冷窯に向かって流れているガラスリボンは、溶融スズをピックアップすることがあるでしょう。そのスズは、徐冷窯内の水冷鋼製のローラー上で固化し、ガラスリボンのボトム面に、容易に傷をつけるでしょう。

2.2.2. ブルームの形成

ブルームは、溶融スズからガラスリボン中へのスズの拡散によって起こります。金属は、通常、酸化物には溶けないので、金属スズは、ガラスリボン中に拡散する前に、まず最初に Sn^{2+} イオン (SnO) へ酸化されねばなりません。(強化あるいは曲げのような後工程の間に) 空気中でガラスを再加熱すると、ガラス表面域の SnO は SnO_2 へ酸化します。この酸化は、ガラス表面にシワを引き起こす体積の増加を伴います[参考文献 6]。シワの寄った表面は、人の目にガラス表面のヘーズ(もや状のもの)として感じられます。

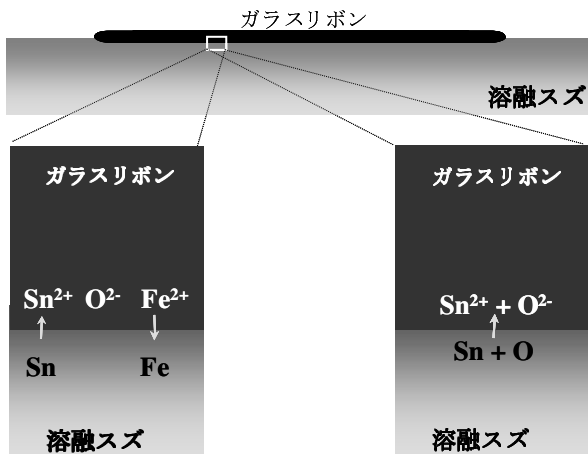


図 13 ガラスシートへのスズの拡散

- a) 還元可能なガラス酸化物によるスズの酸化
 b) 溶融スズに溶解している酸素によるスズの酸化

ガラス表面の酸化は、溶融スズ中にナトリウム、鉄、あるいは硫黄のような金属成分の溶解を促進し、同時に、 Na_2O 、 FeO 、 Fe_2O_3 、あるいは SO_3 のような還元可能なガラス酸化物を還元することによって起こりうるでしょう[参考文献7](図 13a 参照)。

しかしながら、林・その他[参考文献8]は、スズは、溶融スズ中に溶解した酸素によって酸化されることもあるということを示唆しました(図 13b 参照)。

図 14 は、ホットエンド(1000°C)において酸素センサで測定された酸素レベルと毎日測定される、いわゆるティンカウントの間にかかなりの相関関係があることを示しています。ティンカウントは、蛍光 X 線で測定され、また、ガラスリボン中へ拡散したスズ量の 1 つの尺度です。保全のためティンバスを短時間開放することは、結果として、高いスズ中の酸素レベルと高いティンカウント値を生じます。これらの結果は、林・その他[参考文献 8]によって示唆されたメカニズムを証拠だて、そして、ブルームを防ぐために、ホットエンドにおいて酸素センサを使用することの利益の可能性を示しています。

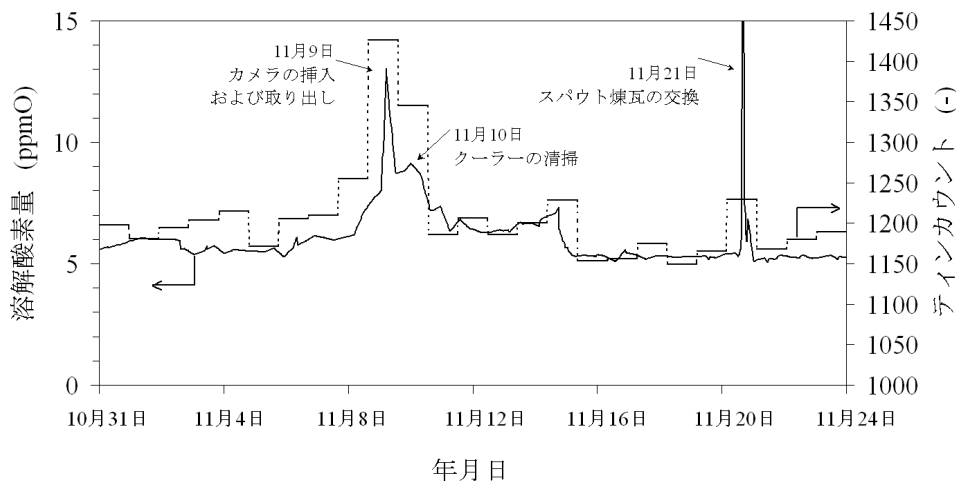
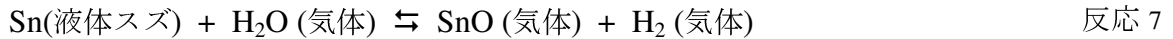


図 14 ティンカウント値(蛍光 X 線分析)と溶融スズ酸素センサで測定されたホットエンド(約 1000°C)における溶融スズ中の酸素含有量の相関関係

2.3 トップ面欠陥

2.3.1. スズの落下物と CASSITERITE 粒子

ホットエンドにおける約 900°C以上の温度では、気体の SnO を生成する熔融スズ中に溶解している酸素、あるいは雰囲気中の水蒸気と熔融スズの反応が重要になります：



反応生成物の SnO は、その蒸気圧が高いために熔融スズ表面から容易に蒸発します。気体の SnO を含む雰囲気が天井、あるいはオーバーヘッドクーラーやトップローラーのような水冷された装置の冷たい部分に接触すると、反応 7 は左側に移り、液体スズになります(図 15 参照)。そのスズは集まり、ついにはリボン上に滴下し、表面欠陥(いわゆるトップスペック)を引き起こすことがあるでしょう[参考文献 9]。特に、ガラス表面がまだ変形可能なホットエンド域では、スズの落下物は取り除き難く、また、ガラス表面に小さな穴を残すことがありますので、非常に問題であるかもしれません。

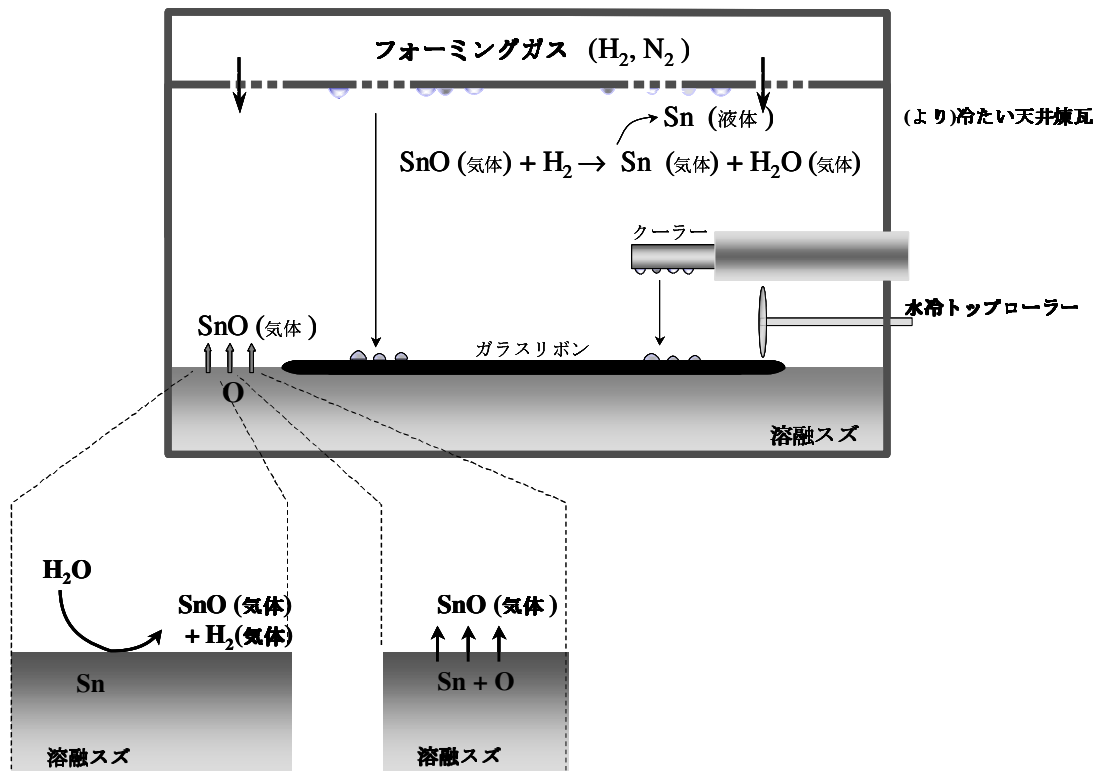
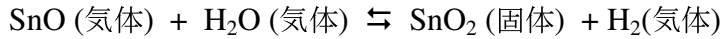


図 15 フロートティンバス内の雰囲気中におけるスズの滴下・落下メカニズム

酸素活量が非常に高い(雰囲気中の高い水蒸気レベルで表される)場合には、次式に従って、CASSITERITE(SnO₂)が冷たい天井部分、あるいはガラスリボン上の水冷された装置上に形成されることがあるでしょう：



反応 8

これは、補修のためにティンバスの一部の側壁を取り外さなければならないとき、また空気がティンバスの雰囲気中に自由に吹き込むことがあるときのような緊急事態の間に、起こりうるでしょう。図 16 は、ティンバスの縦方向の中央位置(約 740°C)に設置されたセンサによって測定されたシャットダウンやスタートアップの間の酸素レベルを示しています。

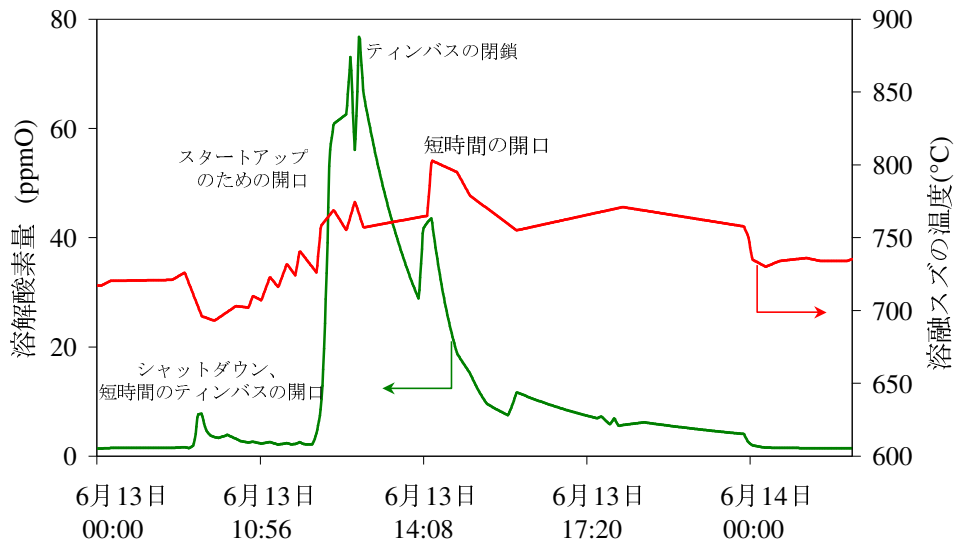


図 16 シャットダウン後のスタートアップのために側壁が取り除かれた結果としての溶融スズ中における酸素レベルの増加

側壁を開口することは、溶融スズ中の酸素レベルの増加を示す大きなピークになることがわかります。酸素レベルは、スタートアップの間に、約 740°Cにおけるスズ中の酸素の最大溶解度(= 60ppm)以上にもなります。ドロス(SnO₂)は、これらの高い酸素レベルの溶融スズ表面に局部的に形成され、そして、また、多量の SnO ガスはその表面から蒸発するでしょう。SnO ガスは、ティンバスの冷たい部分に溶融スズとして凝縮するか(反応 7 参照)、あるいは固体の CASSITERITE 粒子として堆積するかもしれません(反応 8 参照)。フォーミングガス雰囲気が還元状態に回復すると、CASSITERITE 粒子は(部分的に)再び溶融スズに還元されるでしょう。溶融スズ、および CASSITERITE 粒子も結局、緩んでリボン上に滴下、あるいは落下することがあるでしょう。固体の CASSITERITE 粒子と水素ガスのスズへの還元反応は、それが表面反応を含むために非常にゆっくりしたプロセスです。大量の SnO₂ の堆積物が形成されたティンバスの重大な緊急事態の後、スズの滴下と CASSITERITE 粒子の堆積が、その後、数日間も続くことがあるかもしれません。

結論

ガラス製造窯におけるオンラインの酸素測定の提示例は、産業用ガラスの製造プロセスの理解、制御可能性、および効率を向上させるために、これらのセンサのもつ大きな可能性を示しています。比較的安価なオンライン酸素センサが、熔融ガラスと熔融スズのケミストリーについて、始めて連続の情報を与えるため利用できるようになりました。これらのセンサを用いて、(望ましくない)酸素バランスの変化とプロセスと製品特性との関係が、サンプルをオフラインで周期的に分析する慣習的な方法よりもっと簡単に、明らかにされます。

特に、リサイクリングカレットを高比率で熔融している窯は、オンラインの熔融ガラス REDOX センサから最適の利益を得るでしょう。原料バッチ投入域から最終製品までの REDOX の変動は、バッチセンサとフィーダーセンサを同時に使用してモニターすることができます。REDOX の変動が早い段階で発見でき、そして、すばやく原料バッチで修正することによって最少化できるときには、ガラスの熔融プロセスの制御可能性は、かなり向上します。REDOX モデルは、ガラス熔融物の酸化状態を伝熱、清澄、発泡、成型、色調、およびシードカウントのような特性に関連づけます。これは窯のオペレーターが正しい修正の処置（手段・程度）をする助けになるでしょう。

センサを用いる熔融スズの酸素含有量の連続モニタリングは、表面欠陥を抑え、または防いで、危険なほど高いスズの酸素レベルに対してオペレーターがより早く対応することができるようにします。たとえば、ティンバス周辺の空気漏入をより早い段階で発見することができたり、あるいは保全や補修のため側壁を開口するとき、ティンバス上部にあまり多くの凝縮物を形成しないように、それらをよりコントロールされた方法で実施することができます。さらに、水素の使用法については、最低のコストで最高の品質のものを生産するように、最適化することができます。

最後に、現在では、熔融ガラス用、および熔融スズ用のオンライン REDOX センサは、容易に利用できるようになりましたが、それらは、ガラス製造窯にますます使用されるようになるでしょう。熔融物の酸化状態、プロセスパラメーター、および製品特性の間の相関関係がもっとよく理解され、そして、近い将来、産業用ガラス製造プロセスの効率のさらなる進歩における新しい相関関係が発見されることが期待されます。

参考文献

- 1 P.R. Laimböck, R.G.C. Beerkens, and J. van der Schaaf, "On-line Oxygen Sensors in Industrial Glass Melting Tanks", *Ceram. Engin. Sci. Proc.* **23**(1) 27-44 (2002).
- 2 P.R. Laimböck, and R.G.C. Beerkens, "On-line Oxygen Sensor for the Tin Bath in Float Glass Production Lines" in '66th Conference on Glass Problems' edited by W.M. Kriven, Wiley, Amsterdam, *in press*.
- 3 P.R. Laimböck, "Foaming of Glass Melts", Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, 1998.
- 4 W. Simpson, and D.D. Myers, "The redox number concept and its use by the glass technologist", *Glass Technology* **19**(4) 82-85 (1978).
- 5 B.-C. Ler, "Turbulent flow in a shallow rectangular cavity caused by a long mobile wall", Ph.D. Thesis, University of Liverpool, 1976.
- 6 S. Takeda, R. Akiyama, and H. Hosono, "Precipitation of Nanometer-sized SnO₂ Crystals and Sn Depth Profile in Heat-treated Float Glass", *J. Non-Cryst. Solids* **311** 273-280 (2002).
- 7 H. Franz, "Ion Exchange and Redox Reactions in the Float Bath", *Glastech. Ber. Glass. Sci. Technol.* **68C1** 15-19 (1995).
- 8 Y. Hayashi, K. Matsumoto, and M. Kudo, "The Diffusion Mechanism of Tin into Glass governed by Redox Reactions during the Float Process", *J. Non-Cryst. Solids* **282** 188-196 (2001).
- 9 N. Ban, T. Kamihori, and H. Tamamuku, "A Study of the Behaviour of Volatiles in the Float Process", *J. Non-Cryst. Solids* **345&346** 777-781 (2004).