

**IN-LINE  
OXYGEN SENSORS  
FOR THE GLASS INDUSTRY**  
in glass melt, atmosphere and tin bath



Dr. P.R. Laimböck  
[paul.laimbock@readox.com](mailto:paul.laimbock@readox.com)

# 活動と製品



Read-Ox & Consultancy BV は 2001年に設立されました。  
溶融ガラス、溶融金属、および溶融塩のための工業インライン用の電気化学的センサ



On-line Oxygen Sensors for the Glass Industry, in Glass

# 製品と開発

ガラス工業用



- 溶融ガラスREDOX (酸素) センサ
  - フィーダーセンサ: フィーダーチャンネル中の溶融ガラス用



# 製品と開発

## ガラス工業用

- 溶融ガラスREDOX (酸素)センサ
  - フィーダーセンサ: フィーダーチャンネル中の溶融ガラス用
  
- ティンバス酸素センサ (フロートガラス製造ライン用)
  - 溶融スズ酸素センサ
  - 雰囲気ガス酸素センサ
  - 溶融スズ水素センサ (プロジェクトベース)

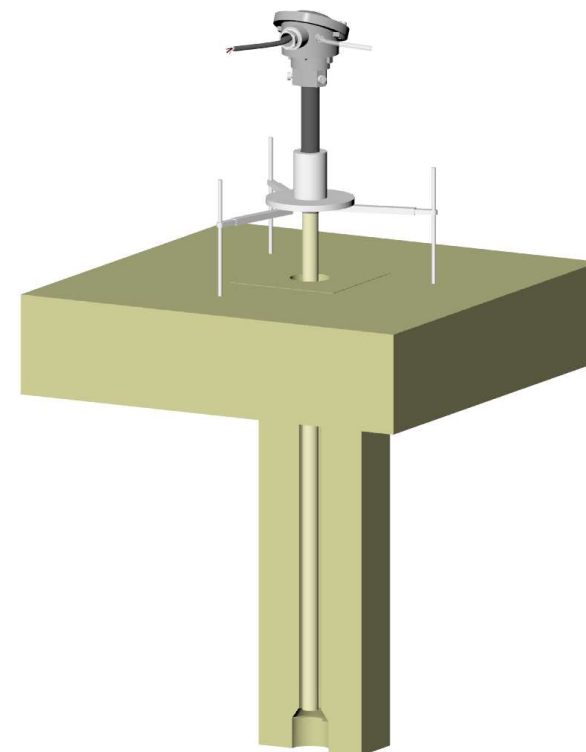


# 製品と開発

## ガラス工業用



- 溶融ガラスREDOX (酸素)センサ
  - フィーダーセンサ: フィーダーチャンネル中の溶融ガラス用
  
- ティンバス酸素センサ (フロートガラス製造ライン用)
  - ティンバス酸素センサ
  - 雰囲気ガス酸素センサ
  - 溶融スズ水素センサ (プロジェクトベース)
  
- 燃焼プロセスモニタリング用の雰囲気ガス酸素センサ  
( $T_{\max} = 1650^{\circ}\text{C}$ )
  - 天井迫
  - 煙道 / 蓄熱室



# 熔融ガラスREDOXセンサ

**IN-LINE OXYGEN SENSORS  
FOR THE GLASS INDUSTRY**  
in glass melt, atmosphere and tin bath

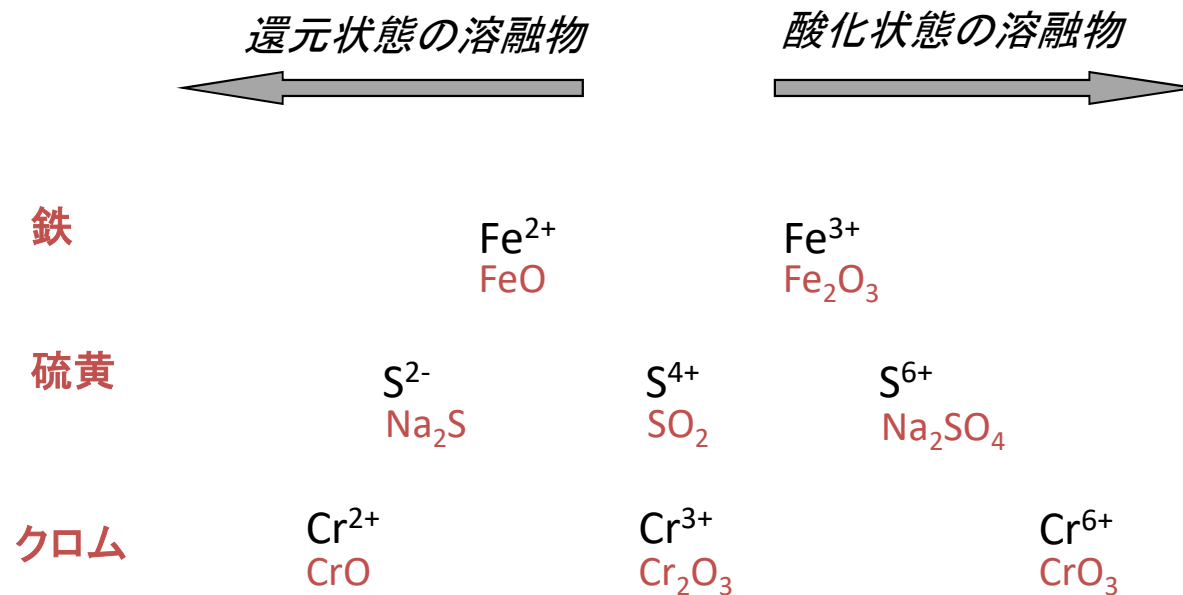


Dr. P.R. Laimböck  
[paul.laimbock@readox.com](mailto:paul.laimbock@readox.com)

# 熔融ガラスREDOXセンサ

## 序論

熔融物の酸化状態は多原子価イオンの原子価状態を決定する：



# 特性におけるREDOX状態の影響

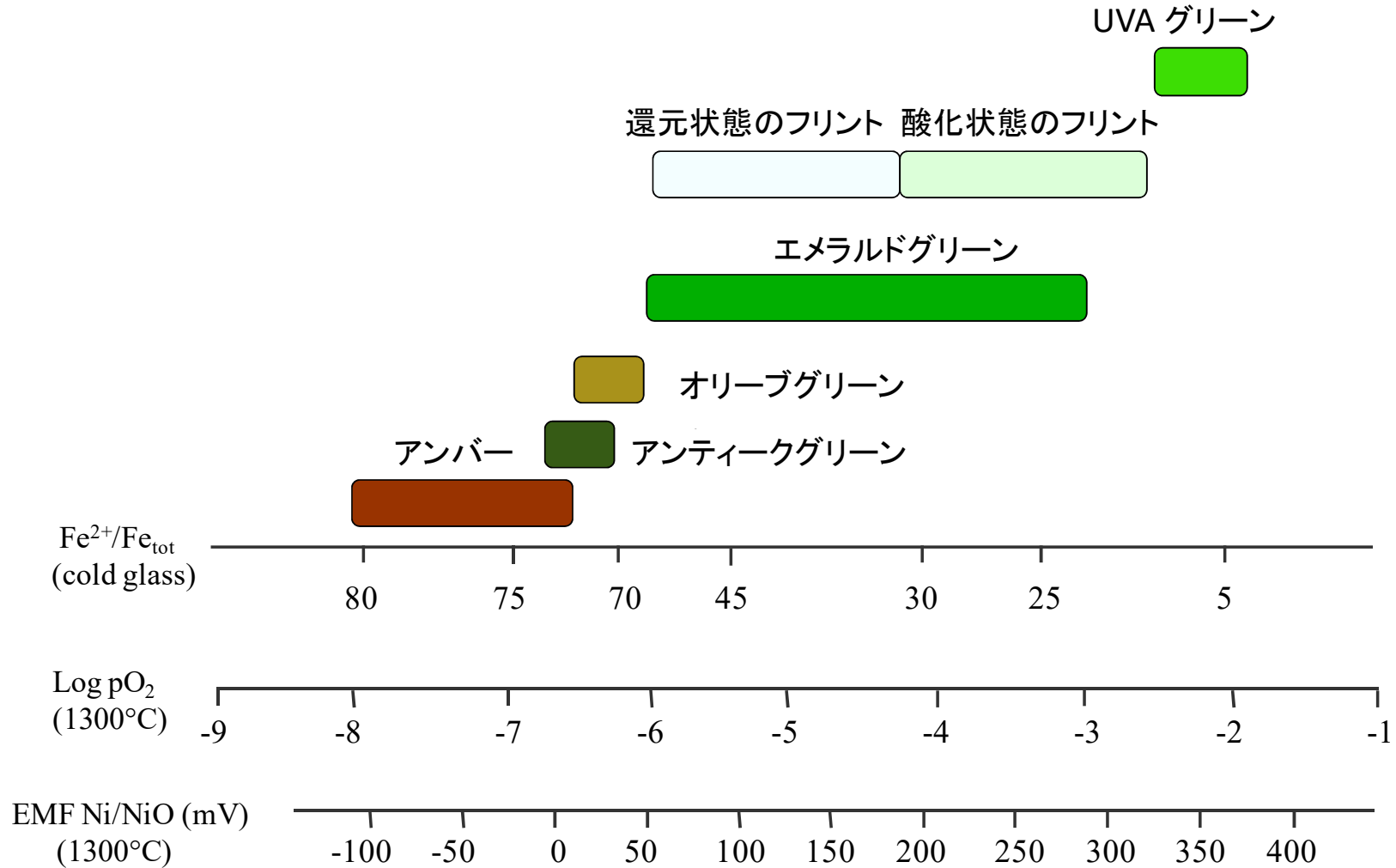
## 概論

- 溶融物のガス生成
  - 清澄作用  $\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_2 (\text{g}) + 2 \text{O}^{2-}$
  - 発泡作用  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) + \text{O}^{2-}$
- 熱伝達 *(Fe<sup>2+</sup>: 近赤外域における広範囲の吸収帯、発泡)*
  - エネルギー消費
  - 底素地温度/天井迫温度 (槽窯の寿命)
  - 溶融ガラスのフローパターン (シードカウントと沈殿物の放出)
- 冷却速度による発泡プロセス
  - ゴブとモールド中の (前)成型 (例: 表面クラック)
  - 引出し中のファイバーの切断
- ガラスの色/光学特性
  - 融液中の多原子価イオン  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$   
(錯体: アンバー  $\text{Fe}^{3+}/\text{S}^{2-}$ 、ブロンズ  $\text{Fe}^{3+}/\text{Se}^{2-}$ 、オレンジ  $\text{Mo}^{4+}/\text{S}^{2-}$ )
  - 金属の分散・分光による着色 (例: **Cu** あるいは **Au** -赤)
  - 脱色: セレンの原子価状態 ( $\text{Se}^0$ )、セレン- 残存量
  - フィーダーでの着色 (ベースガラスと着色フリットのREDOX状態)
  - UV 吸収 ( $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ )
  - ➡ **あらゆるタイプの溶融ガラスはその最適なREDOX状態をもつ**
  - ➡ **REDOXの変動はガラス溶融プロセスを不安定にする**



# 特性におけるREDOX状態の影響

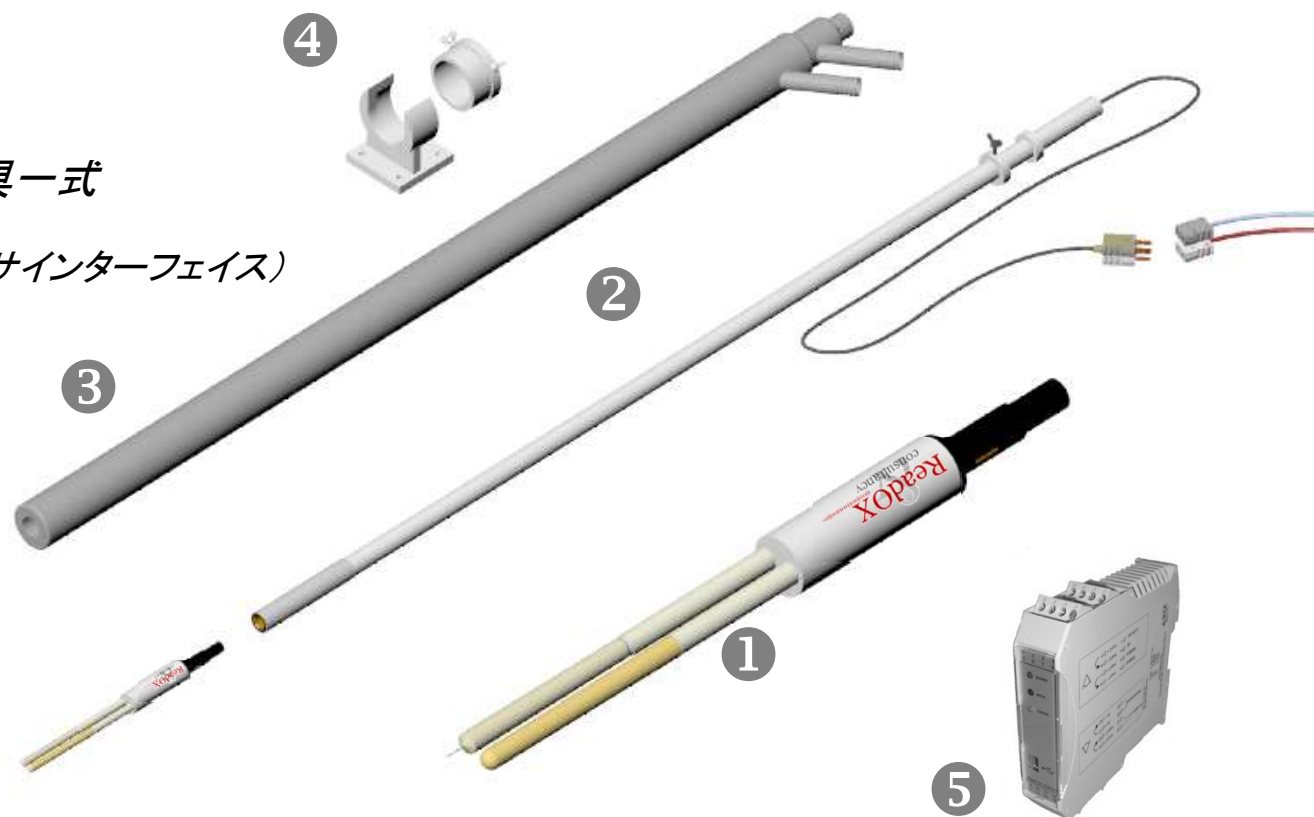
種々の着色ビンガラスの典型的な $pO_2$ の範囲



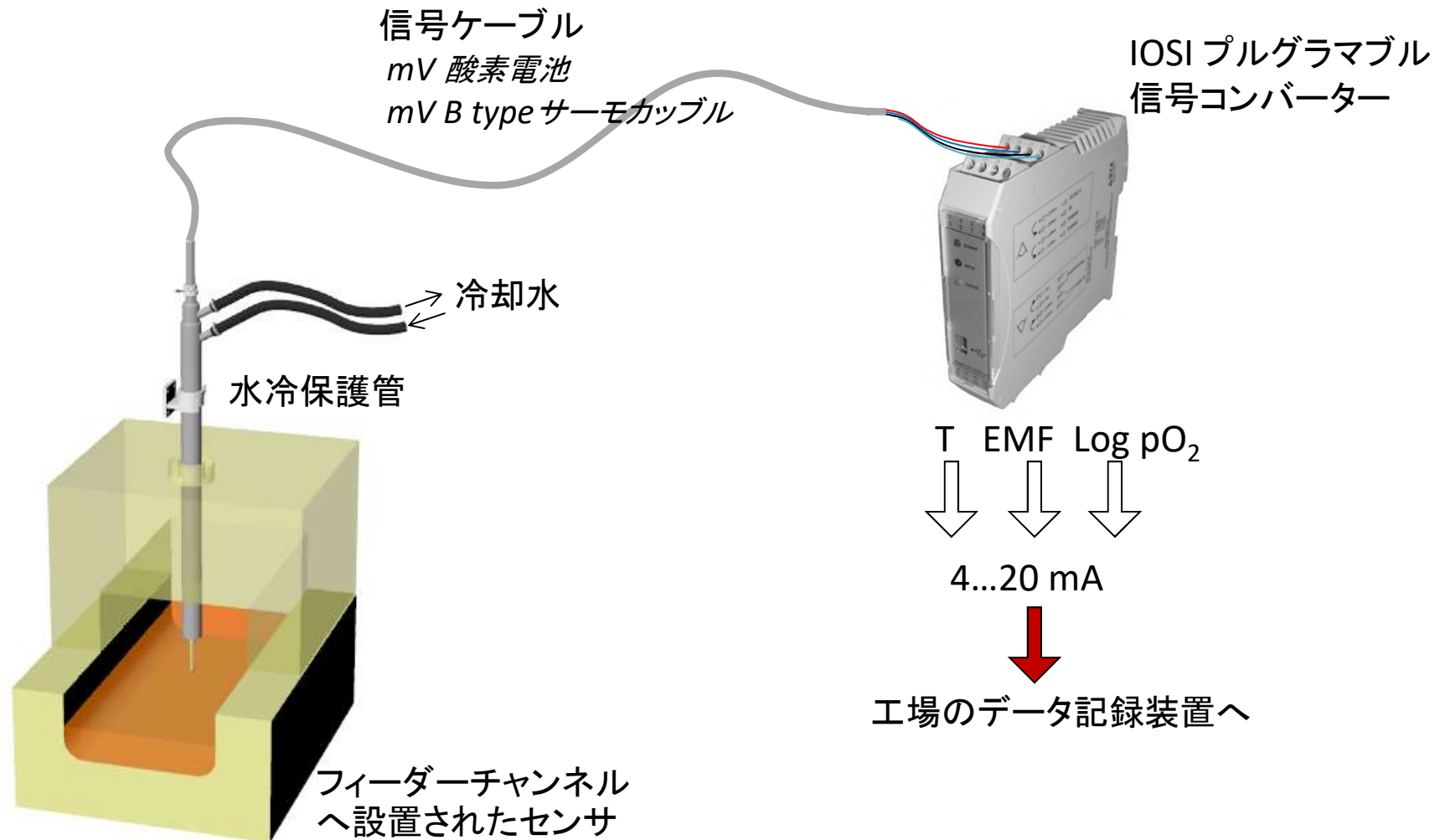
# 製造ライン用溶融ガラスREDOX測定システム



- ① 使い捨て型REDOXセンサ
- ② 内挿コア
- ③ 水冷保護管
- ④ 保護管支持具一式
- ⑤ IOSI-01 (センサインターフェイス)



# 製造ライン用溶融ガラスREDOX測定システム



# 酸素センサインターフェイス (ReadOX IOSI-01)

PC ソフトウェア ImOxyConfig



The screenshot displays the ImOxyConfig software interface. The main window is titled "IOSI Tin Oxygen Ni-ref" and includes a "Cancel" button and an "OK" button. The interface is divided into several sections:

- Inputs:** A table with 20 rows and a "Description" column. Row 1 contains "T [K]".
- Thermal conversions:** A section with "Cold-junction [C]->[mV]" and "Thermo-couple [mV]->[C]" options, along with "B-type" and "B-type" buttons.
- Operations:** A section with "Ln(x)", "e^x", "Log(x)", and "10^x" buttons.
- Program:** A table with 4 rows and 2 columns: "Operation" and "Register Y".

Operation	Register Y
LOAD x = y	I: Cold Junction T
x = cjc(x) [mV]	
x = x + y	I: TC [mV]
x = tcK(x) [C]	
- Actual Values:** A section with "E-t", "J-t", "K-t", "N-t", "R-t", "S-t", and "T-t" buttons.
- Device ID:** A text field containing "IOSI".
- Firmware version:** A text field containing "0.01".
- Serial no.:** A text field containing "4420184".
- Protocol:** A text field containing "1".
- Raw values:** A section with four text fields: "O2" (205.20 [mVol]), "TC" (39.647 [m]), "Cold Junction" (22.7 [C]), and "I-in" (2.41 [m]).
- Modbus address:** A text field containing "1".
- Baudrate:** A text field containing "115200".
- Graph:** A data recording graph with a blue line showing a signal that starts at 1000, drops to 500, and then fluctuates around 200. The x-axis is labeled "記録" (Recording) and the y-axis has values from -1000 to 1000.

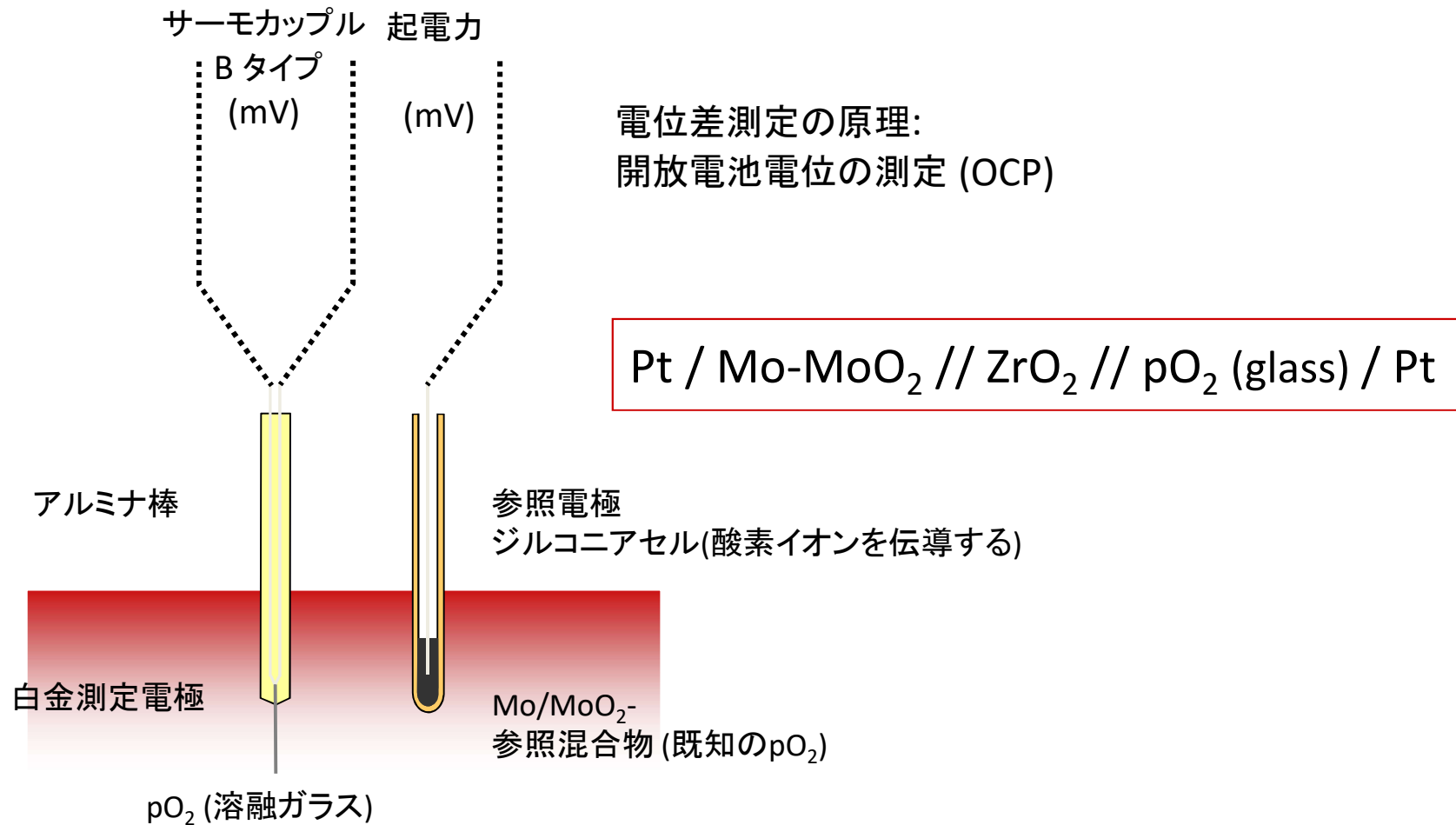


プログラミング  
IOSI

実測値

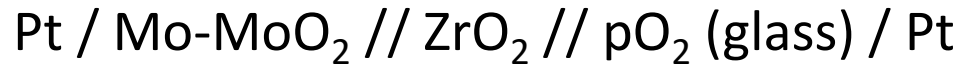
ImOxyConfig

# 測定の原理 と セットアップ



# 測定の原理 と セットアップ

## 電気化学的電池



- Ni + NiO 参照混合物
- ZrO<sub>2</sub> 固体電解質
- pO<sub>2</sub> 熔融ガラス中の酸素活量(活動量)
- Pt 測定電極

### ネルンストの公式:

$$\text{EMF} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\text{pO}_2 (\text{glass})}{\text{pO}_2 (\text{ref. Mo/MoO}_2)}$$

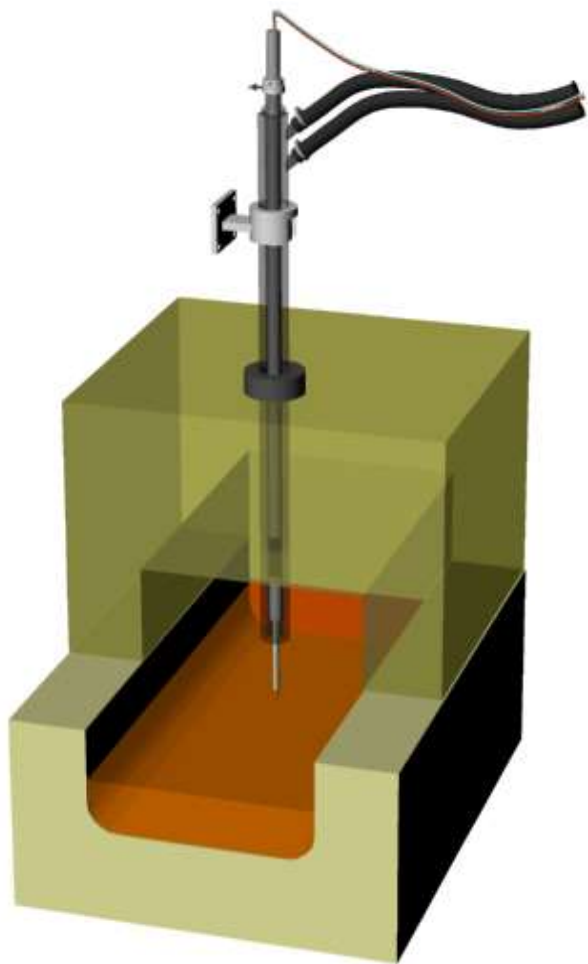
$$\log \text{pO}_2 (\text{Mo/MoO}_2) = -\frac{30620}{(T+273)} + 9.33$$

$$\log \text{pO}_2 (\text{glass}) = \frac{20.171 \cdot \text{EMF} - 30620}{T + 273} + 9.33$$

EMF (mV)  
T (°C)  
pO<sub>2</sub> (bar)

# 製造ライン用溶融ガラスREDOX測定システム

ReadOX  
consultancy

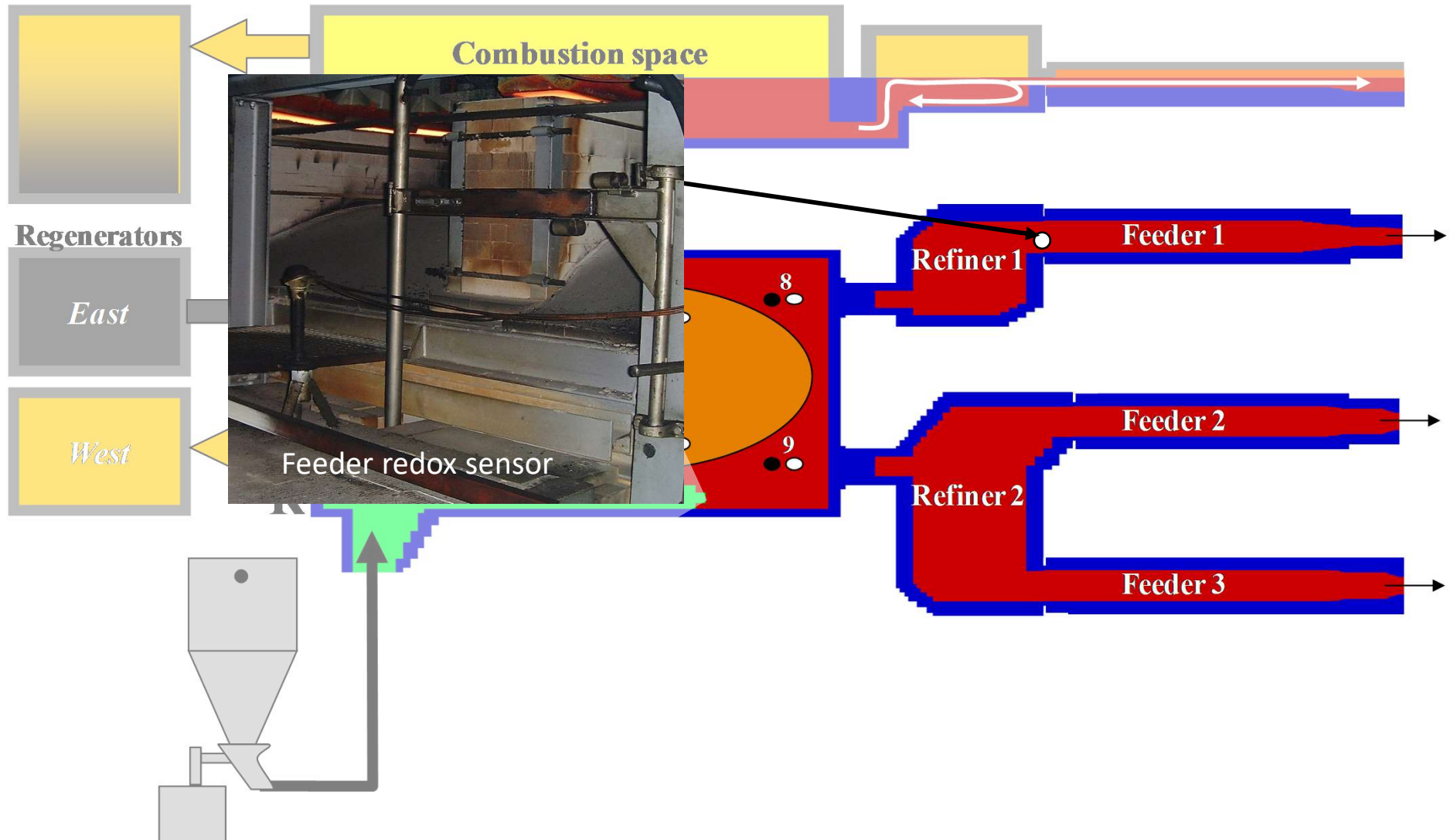


- 簡易なデザイン、安価
- 測定位置がフレキシブル
- 使い捨て型REDOXセンサ
- 交換が容易なセンサ  
(1200°Cにて 寿命 1-2 ヶ月)
- 参照ガスのフラッシングが不要  
(炉の近辺にガスボトル不要)
- 工場の作業員にて補修・部品交換可能



# 工業用炉におけるREDOXの測定

ビンガラス窯において



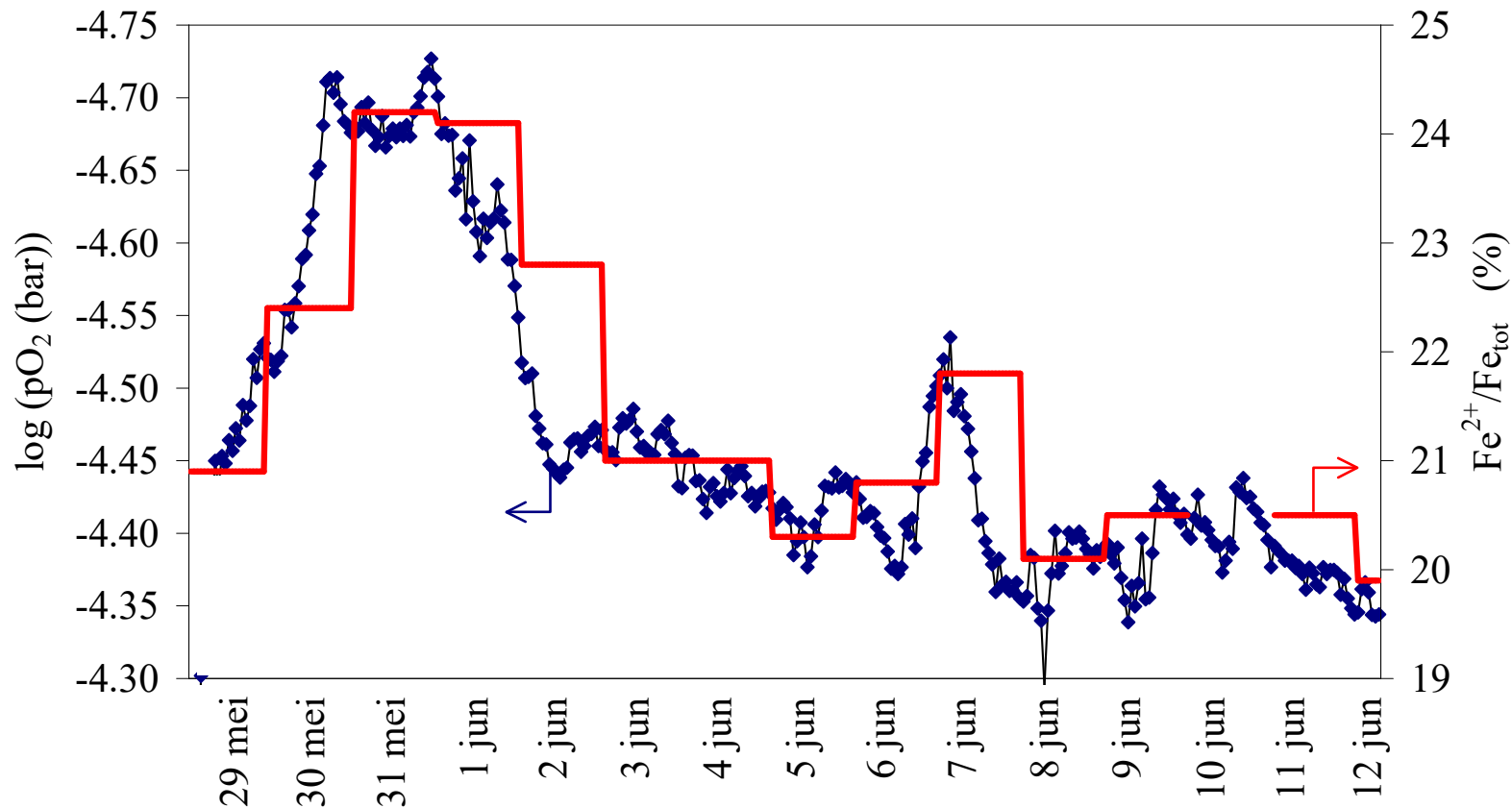


# 工業用炉におけるREDOXの測定

## REDOXの連続測定の利点



log pO<sub>2</sub> (フィーダーセンサ) 対 毎日の分析値 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sub>tot</sub> 比率:



炉の操作員は追加の炭素/硫酸塩の信号でもって、原料バッチコストとエネルギーコストを節約するカレット比率を87→92%に増加することができた

# REDOXの測定の実例

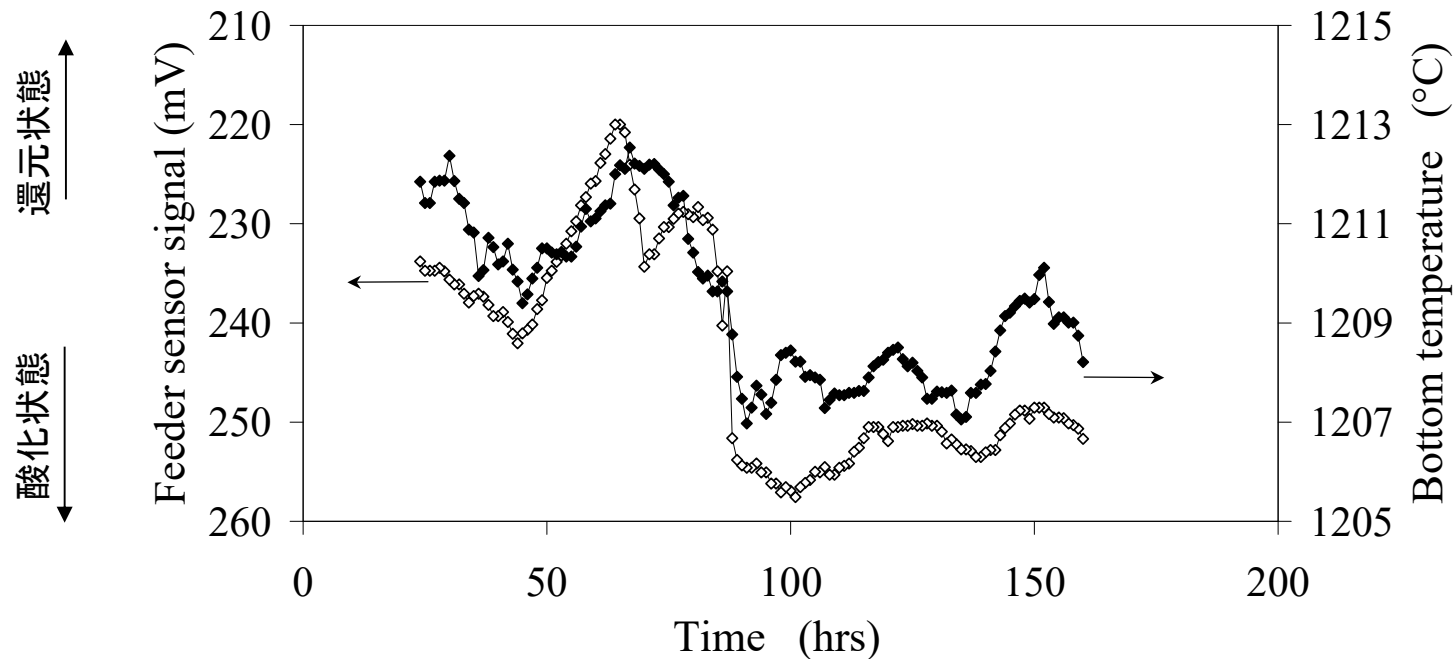
熱伝達 - REDOXの関係 : エネルギーの節約



製造ライン用REDOXセンサの使用がその関係を明らかにした\*:

酸化状態の溶融物 → 低い底素地温度 (熱伝達が悪い)

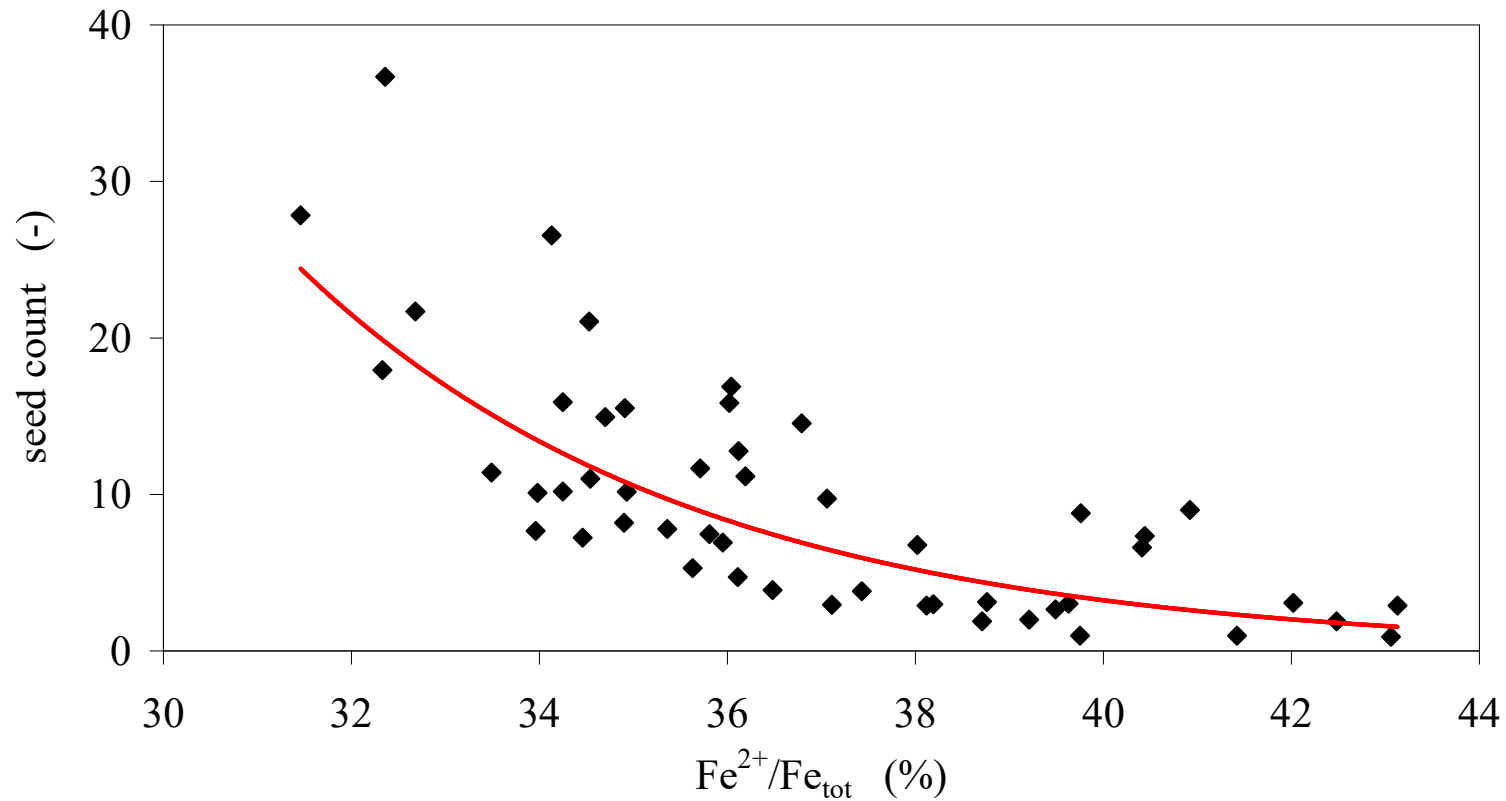
還元状態の溶融物 → 高い底素地温度 (熱伝達が良好)



\* この特定のエメラルドグリーン色のビンガラス窯において(空気燃料燃焼)

# REDOXの測定の実例

シードカウント-REDOXの関係 (エメラルドグリーン色のビンガラス)

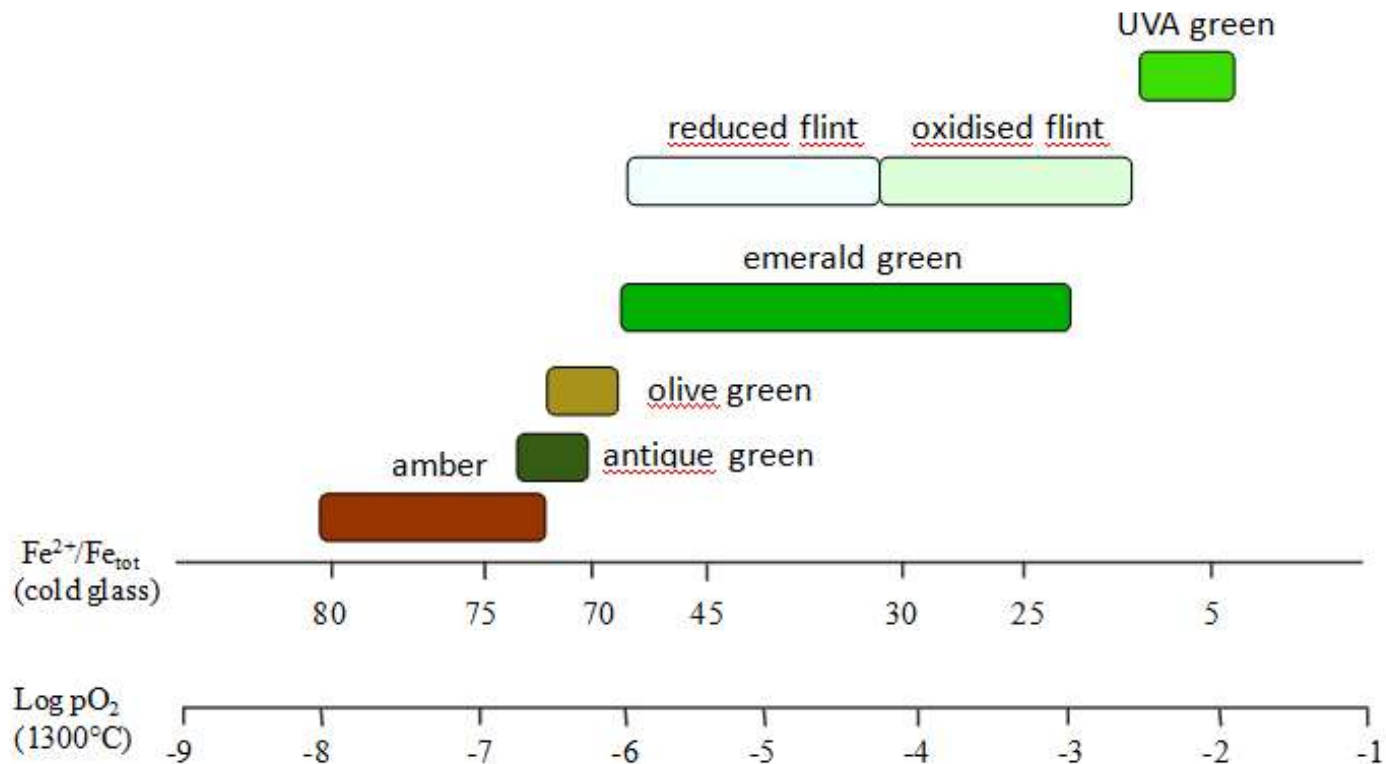


# REDOXの測定の実例

REDOX - シードカウント/熱伝達の関係 - エメラルドグリーン色のビンガラス



エメラルドグリーン色のガラスは比較的広いREDOXの範囲にて溶融することができる:  
 $\text{Log } p\text{O}_2 (1300^\circ\text{C}) = -3 \text{ to } -6$  ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}} (\text{cold glass}) = 20 \text{ to } 50\%$ )

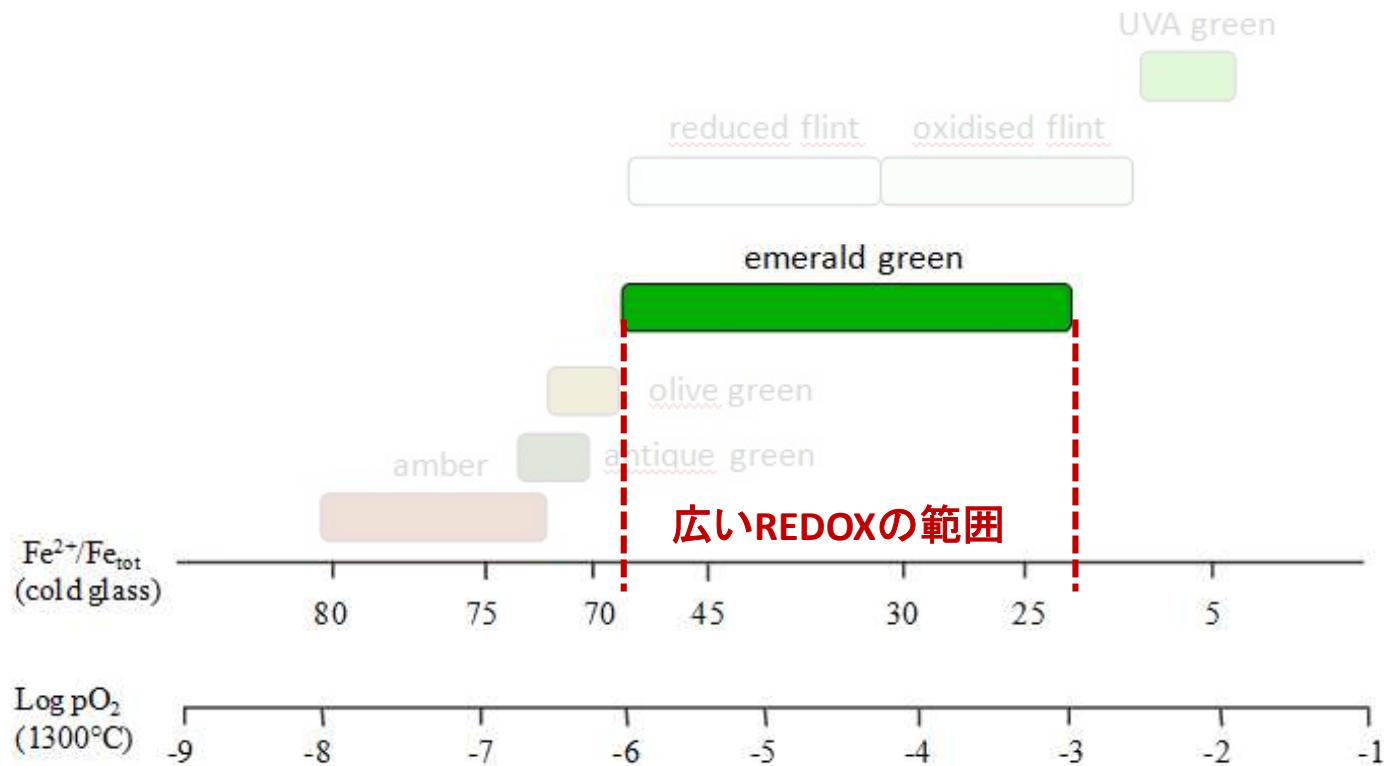


# REDOXの測定の実例

REFDOX - シードカウント/熱伝達 の関係 - エメラルドグリーン色のビンガラス



エメラルドグリーン色のガラスは比較的広いREDOXの範囲にて溶融することができる:  
Log pO<sub>2</sub> (1300°C) = -3 to -6 (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sub>tot</sub> (冷却されたガラス) = 20 to 50%)



# REDOXの測定の実例

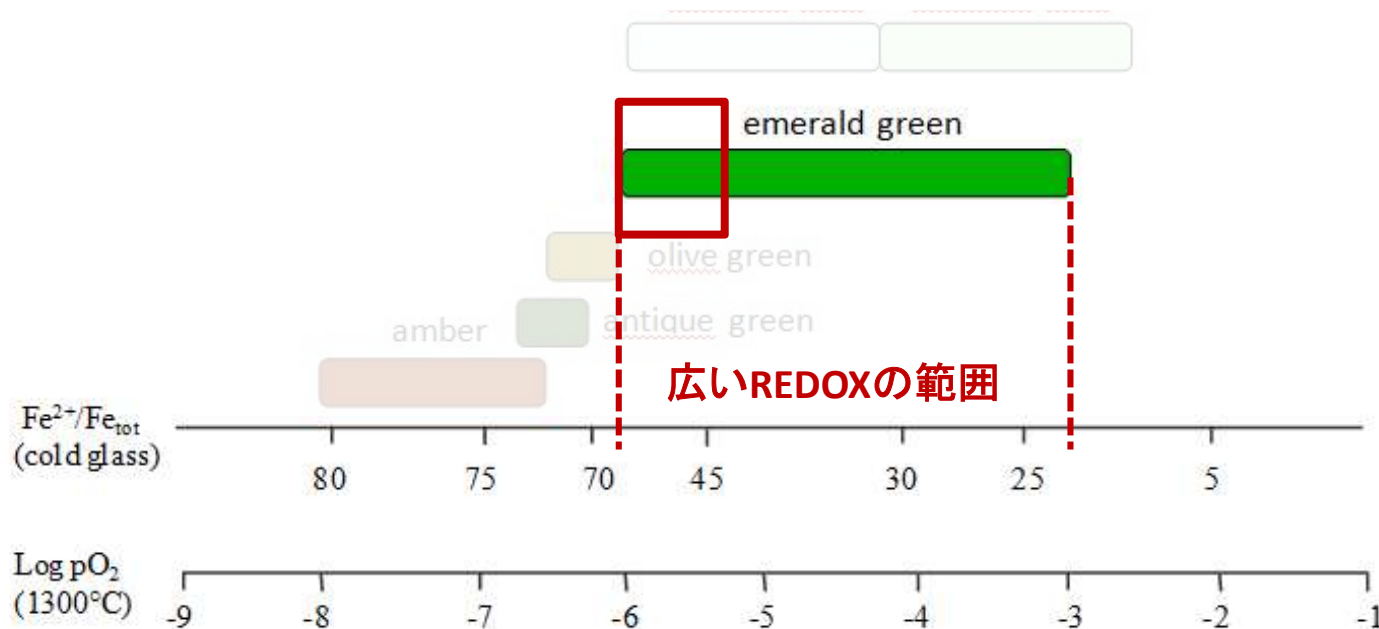
## REDOX - シードカウント/熱伝達の関係 - エメラルドグリーン色のビンガラス



エメラルドグリーン色のガラスは比較的広いREDOXの範囲にて溶融することができる:  
Log pO<sub>2</sub> (1300°C) = -3 to -6 (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sub>tot</sub> (冷却されたガラス) = 20 to 50%)

より還元状態の溶融物 (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sub>tot</sub> (冷却されたガラス) = 40 to 45%) :

- より低いシードカウント
- より良好な熱伝達



# REDOXの測定の実例

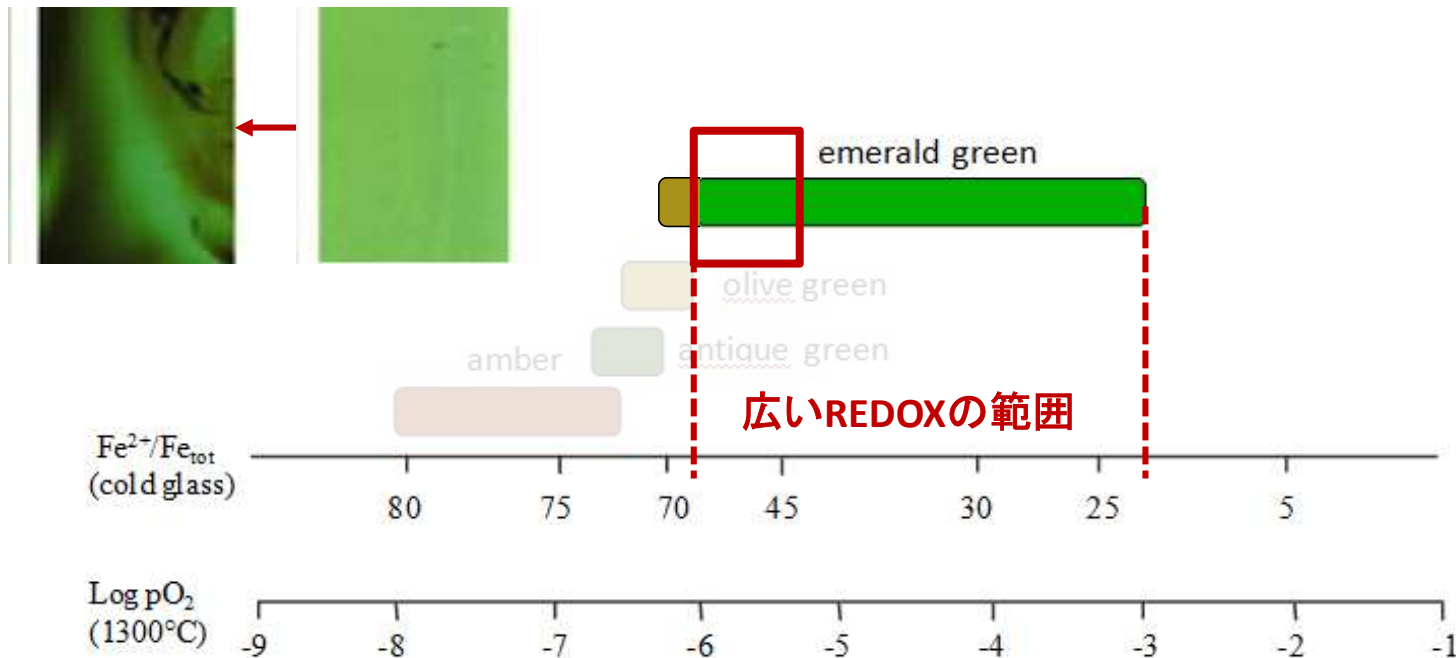
## REDOX - シードカウント/熱伝達の関係 - エメラルドグリーン色のビンガラス

エメラルドグリーン色のガラスは比較的広いREDOX範囲にて溶融することができる:  
Log pO<sub>2</sub> (1300°C) = -3 to -6 (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sub>tot</sub> (冷却されたガラス) = 20 to 50%)

より還元状態での溶融の**リスク** :

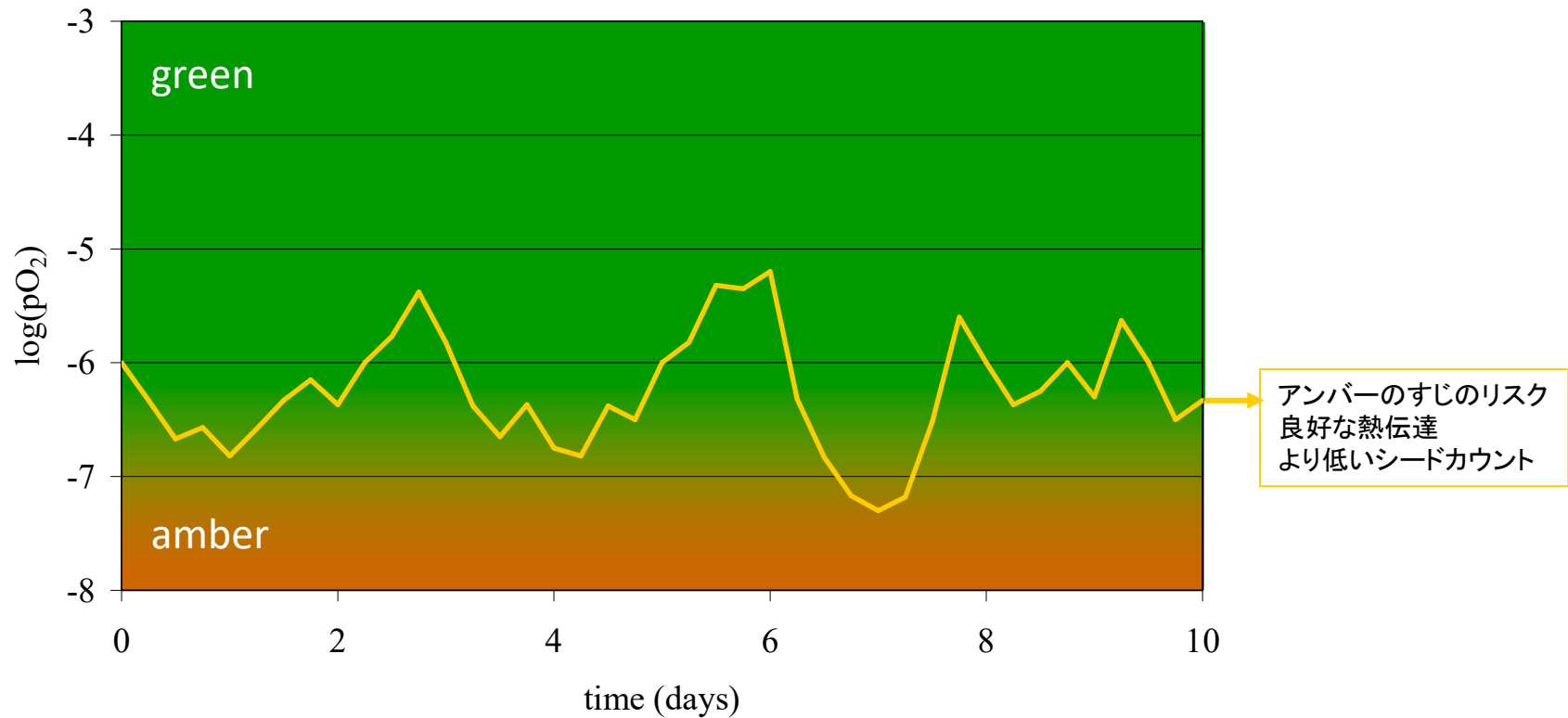
偶発的に高いCODをもつリサイクリングカレット

→ アンバーのすじ、および/あるいは、泡がグリーン色のガラス中出现することがある



# REDOXの測定の実例

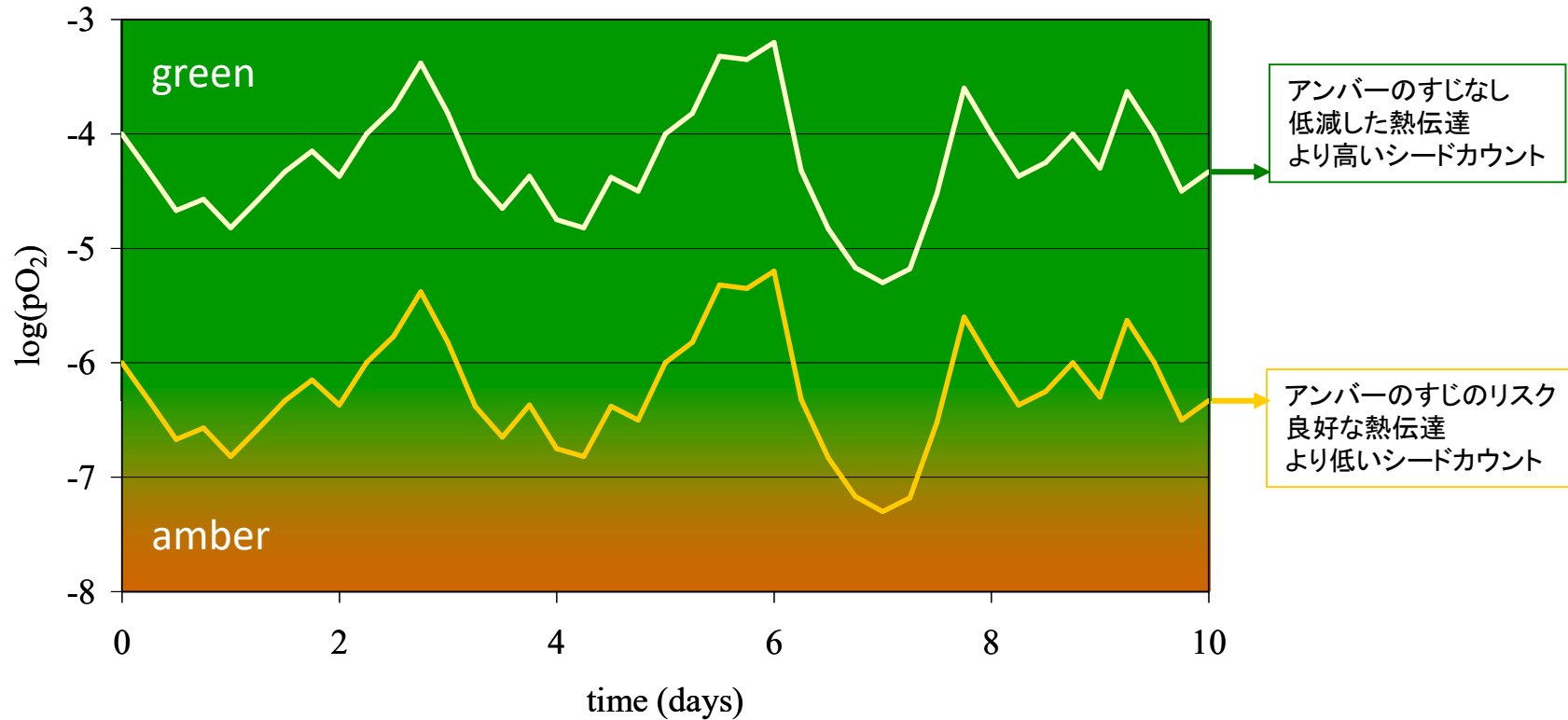
REDOX - シードカウント/熱伝達の関係 - エメラルドグリーン色のビンガラス





# REDOXの測定の実例

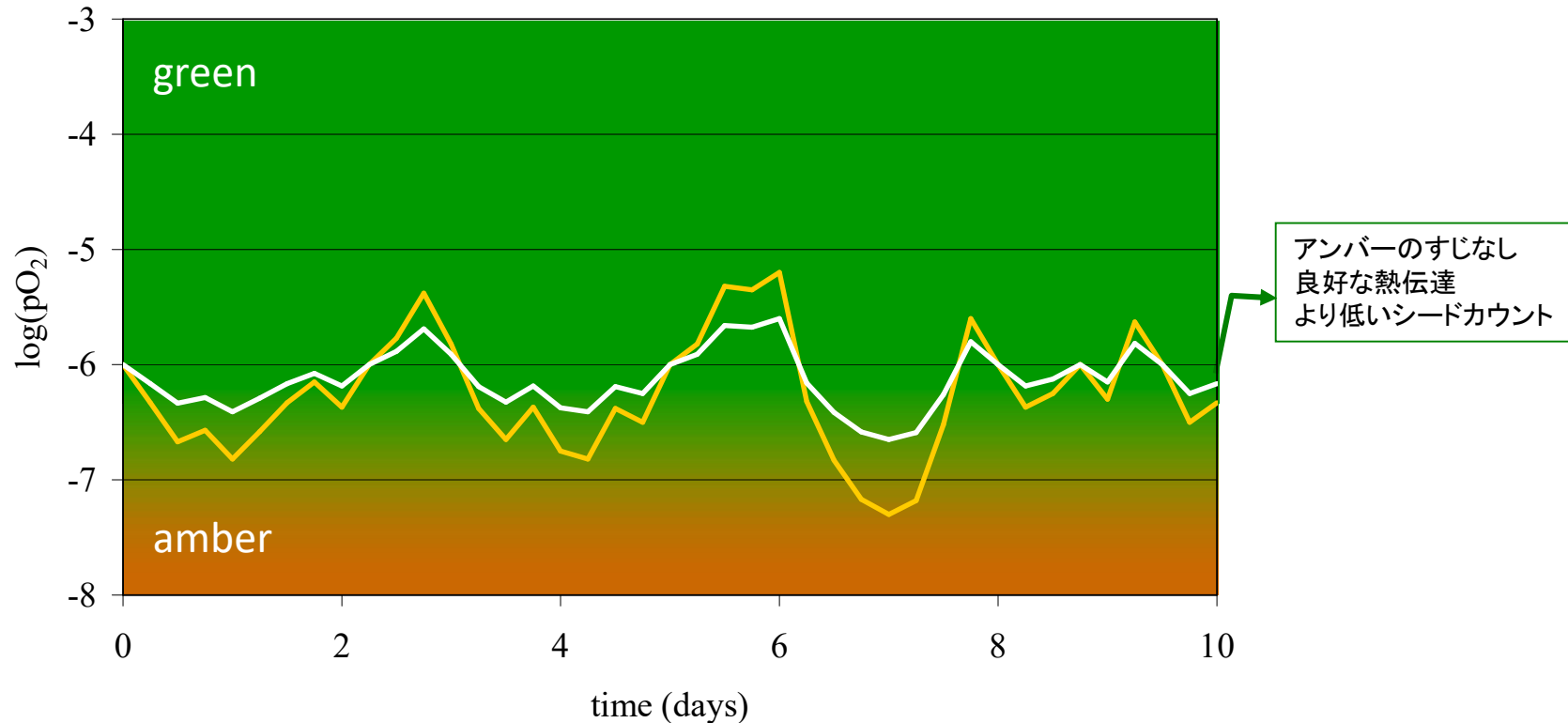
REDOX - シードカウント/熱伝達の関係 - エメラルドグリーン色のビンガラス



→ 方策: アンバーのすじを避けるために酸化状態の溶融 (高硫酸塩の原料バッチ)

# Examples of redox measurements

REDOX - シードカウント/熱伝達の関係 - エメラルドグリーン色のビンガラス



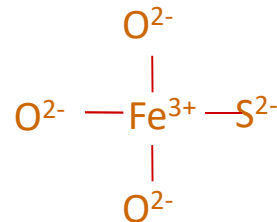
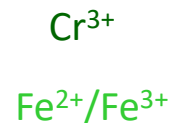
REDOX値を連続的に入手できることによるより良い運転管理のおかげで、酸素センサはアンバーのすじのリスクなしで、より還元状態の溶融を助けることができるでしょう！

# REDOXの測定の実例

## アンバー色成分をもつグリーン色ガラスの溶融

アンティークグリーン、オリーブグリーン、およびデッドリーフ色はREDOXの変動に非常に敏感である

グリーン色とアンバー色の混合:



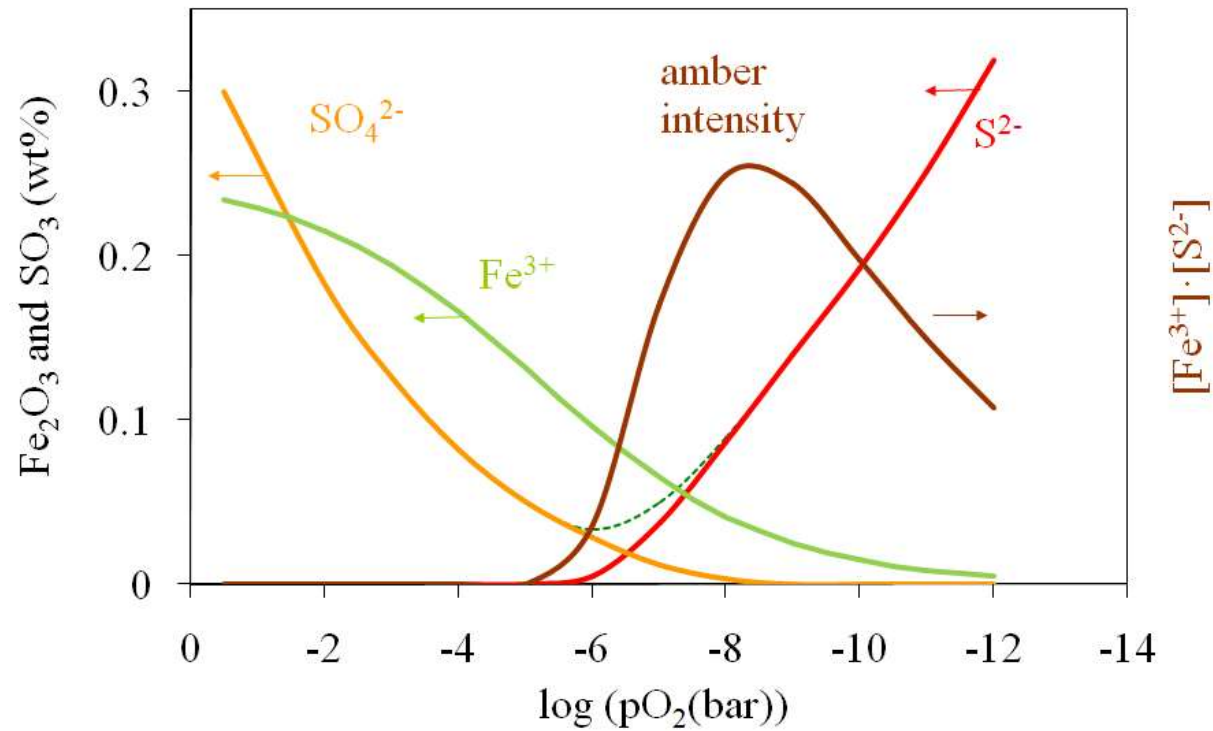
アンバー発色団  
色の強度 ~ [Fe<sup>3+</sup>] · [S<sup>2-</sup>]

下記の項目が少し変化すると色のスペックより外れる:

- 燃焼状態 (空気/燃料 - 比率)
- リサイクリングカレットの劣化程度
- 原料バッチの湿度
- 引出し量

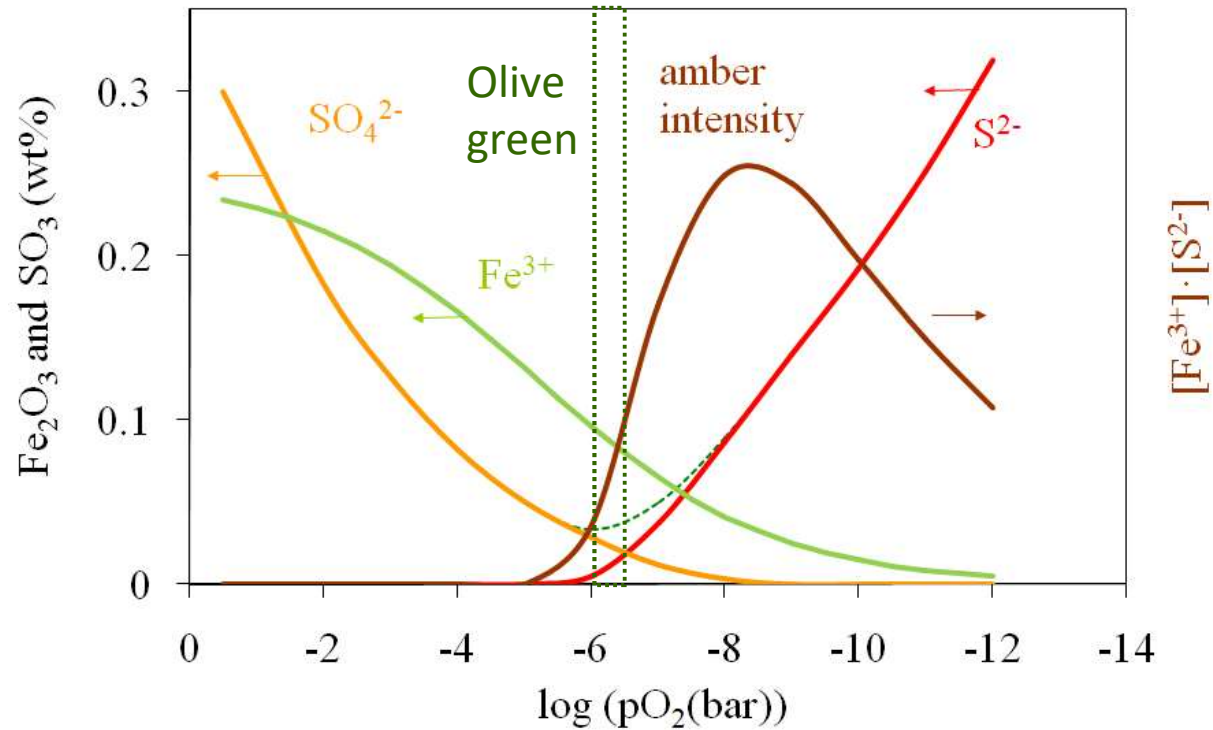
# REDOXの測定の実例

アンバー色成分をもつグリーン色ガラスの溶融



# REDOXの測定の実例

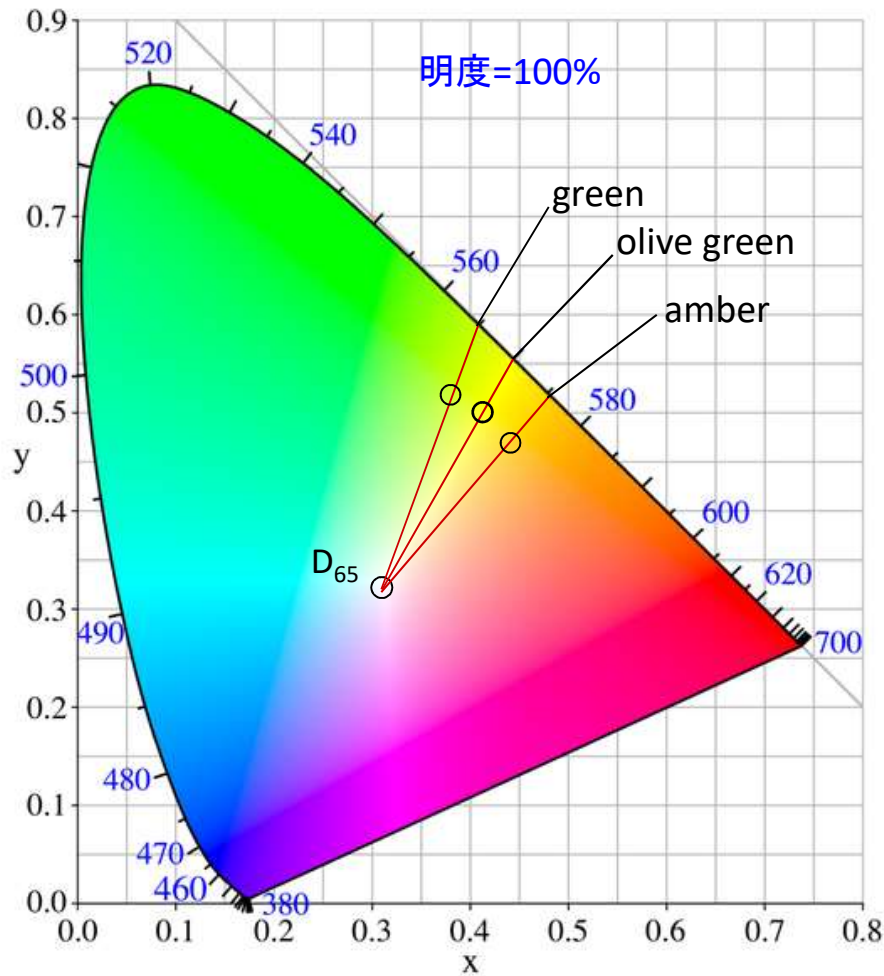
アンバー色成分をもつグリーン色ガラスの溶融



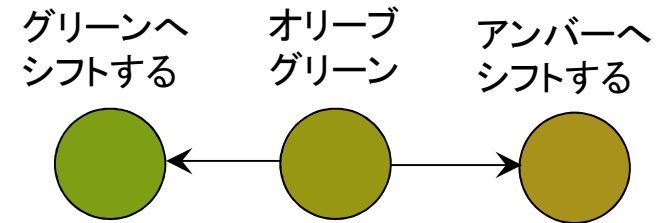
オリーブグリーン色のスペック: 最適の色に対して非常に狭い $p\text{O}_2$  範囲

# REDOXの測定の実例

## アンバー色成分をもつグリーン色ガラスの溶融



明度 = 30% (サンプル厚 ~5 mm)  
彩度/飽和度 = 75%



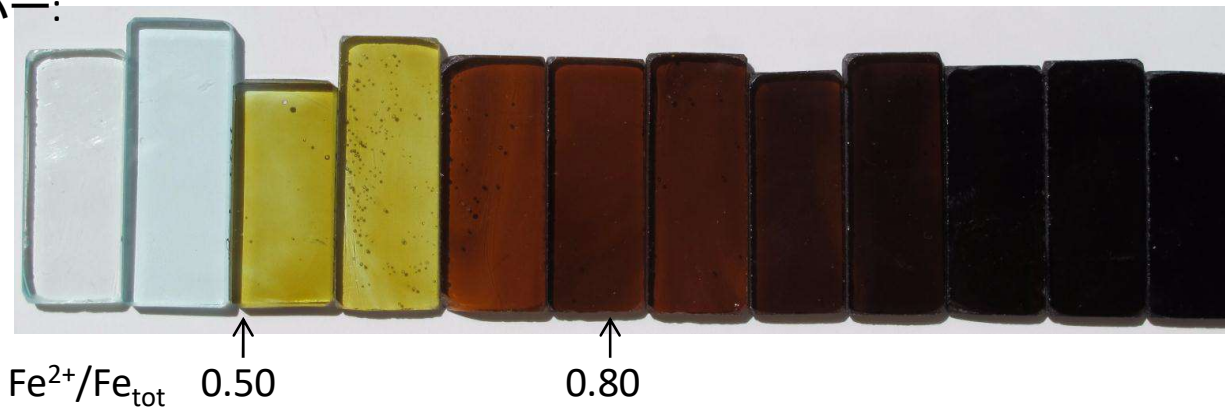
DWL (nm)	565	570	575
x	0.38	0.42	0.44
y	0.53	0.50	0.47
T = 1250°C			
Sensor (mV)	290	280	270
log(pO <sub>2</sub> )	-6.93	-7.07	-7.20

色のスペックの範囲はたった +/- 5 mV だけ  
センサは大変助けになる!

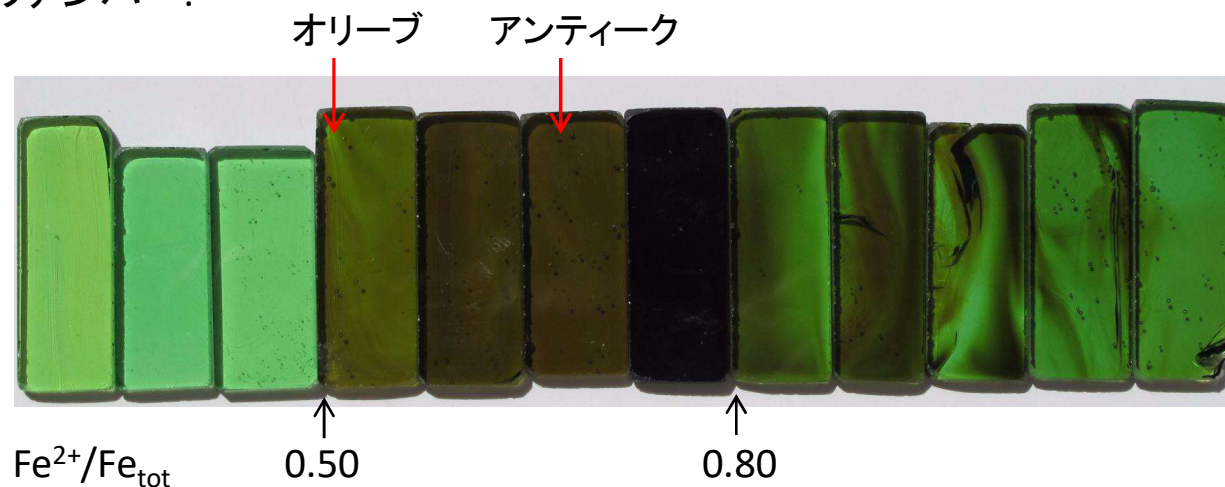
# アンバー 対 グリーン/アンバー

アンティークグリーン色は過-還元状態に非常に敏感

フリント中のアンバー:



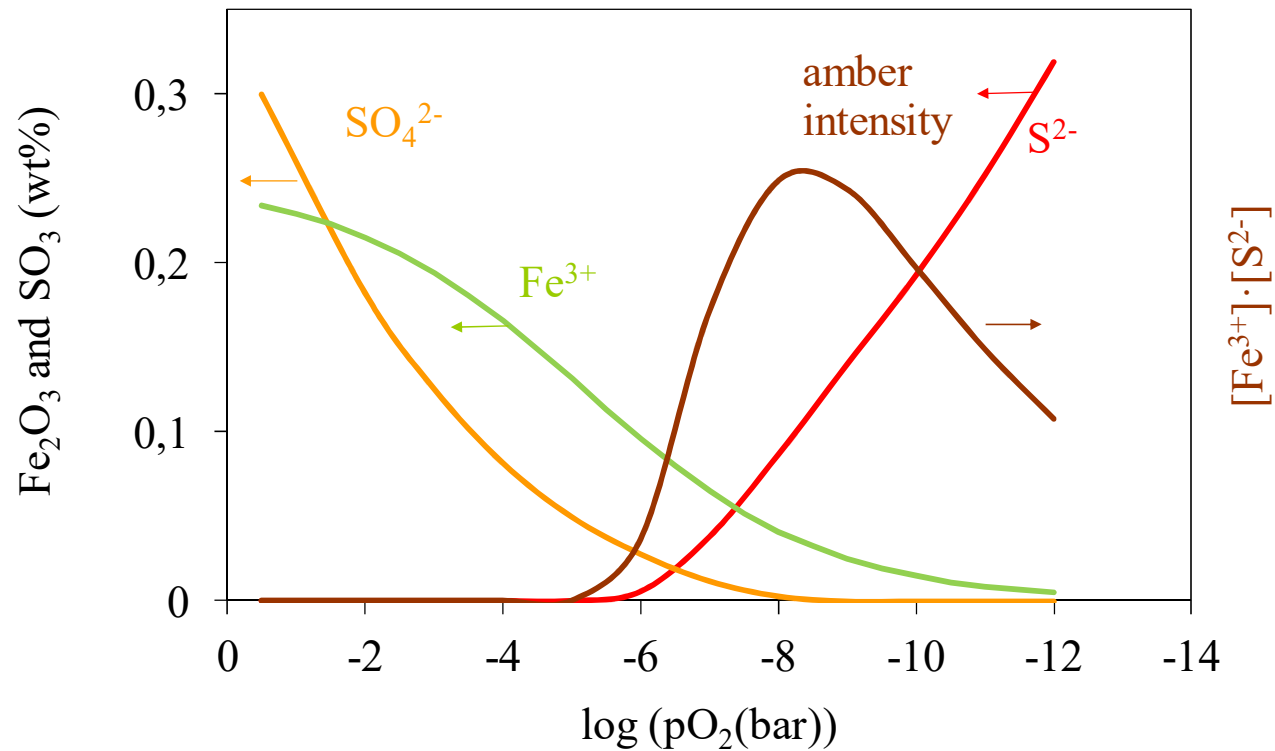
クロムグリーン中のアンバー:



# REDOXの測定の実例

アンバー色成分をもつグリーン色ガラスの溶融

通常のアムバー:

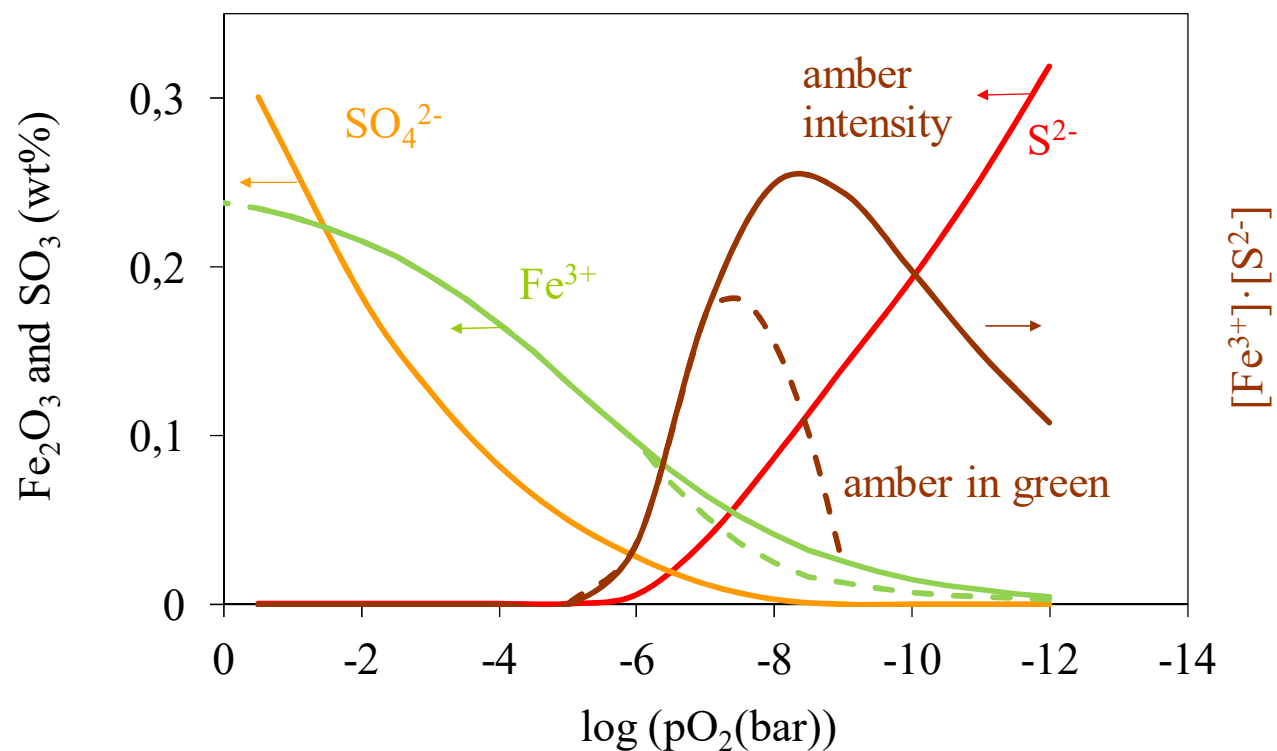




# REDOXの測定の実例

アンバー色成分をもつグリーン色ガラスの溶融

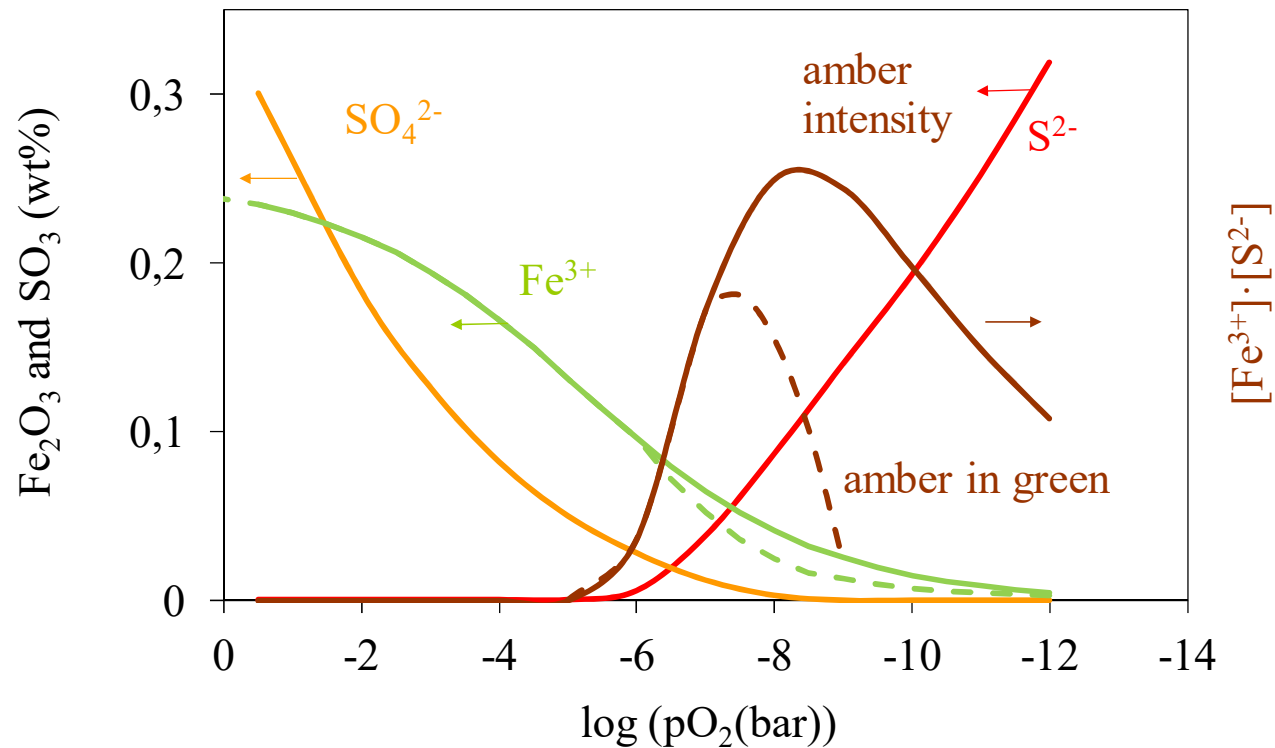
クロムグリーン + アンバー:



# REDOXEの測定の実例

アンバー色成分をもつグリーン色ガラスの溶融

クロムグリーン + アンバー:

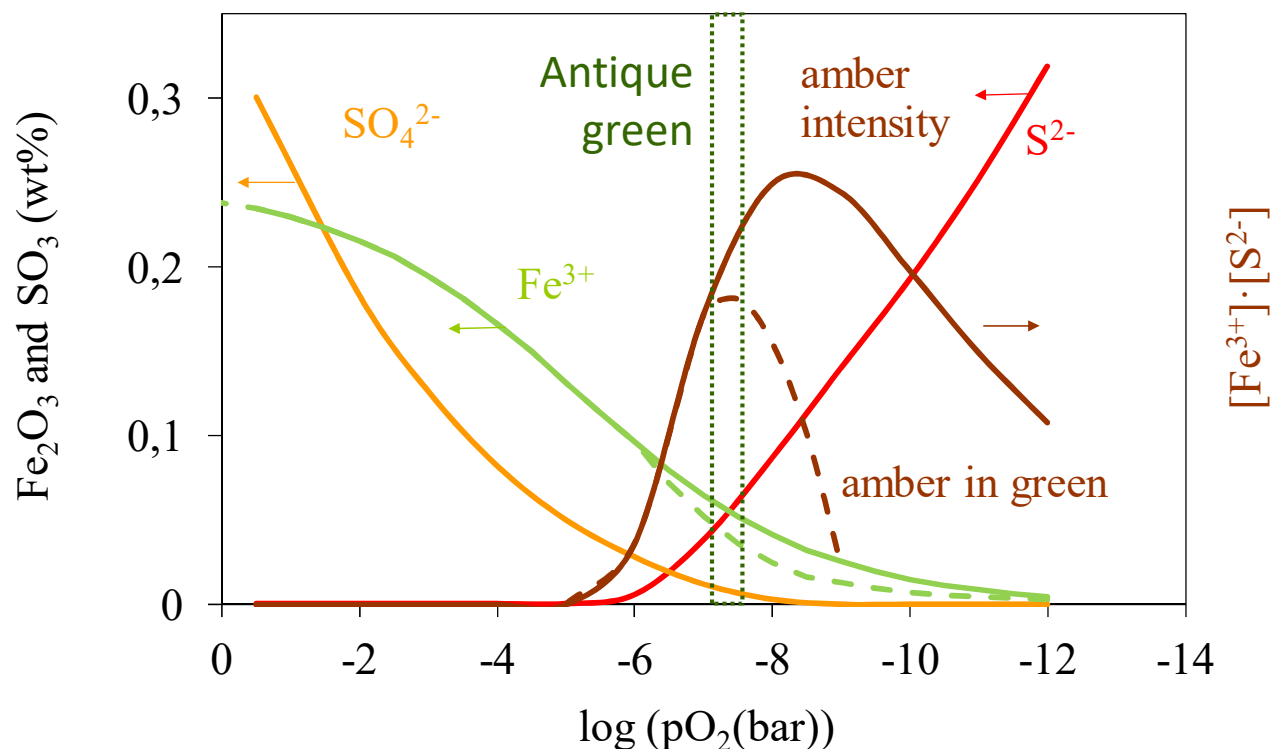


$T_g$  へ冷却中:  $\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$

# REDOXの測定の実例

アンバー色成分をもつグリーン色ガラスの溶融

クロムグリーン + アンバー:



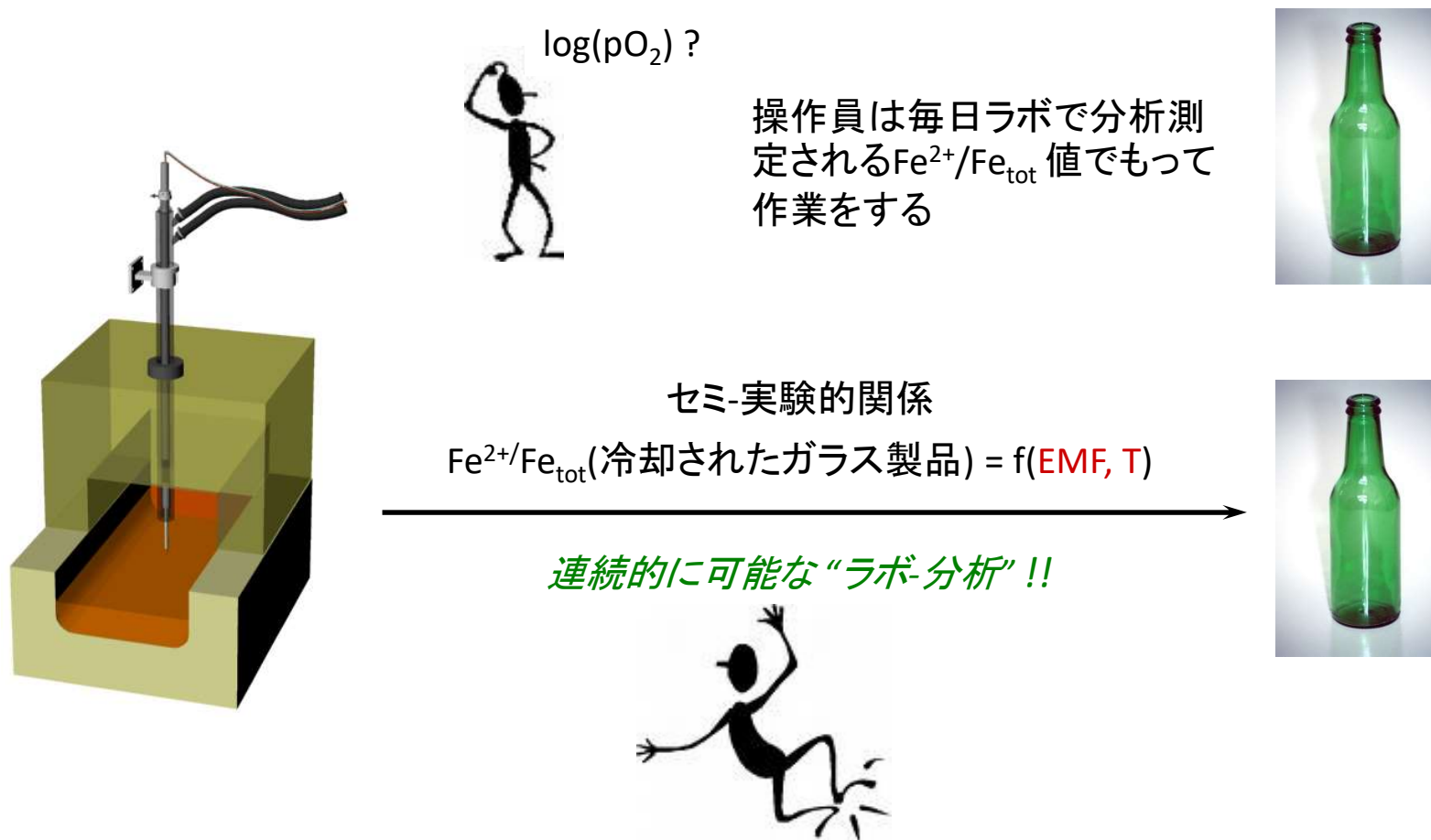
アンティーク/ダークグリーン: アンバー色が消えて、過酸化あるいは過還元状態のガラス?

⇒ センサは正しい修正操作をするために非常に役に立つ

# 工業用炉におけるREDOXの測定

## センサ出力としての冷却されたガラスの鉄分-比率

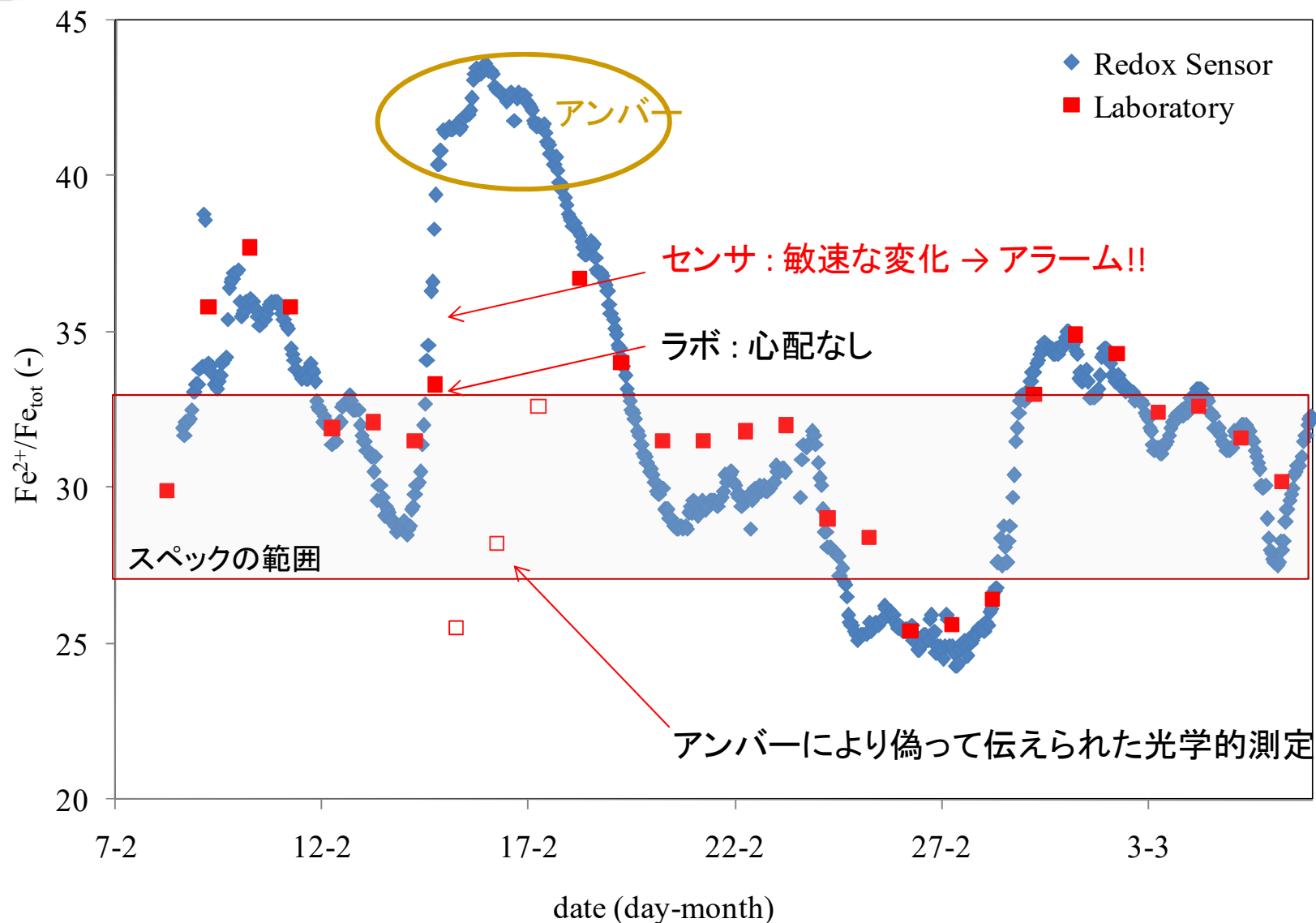
現状では: REDFOXセンサから溶融物の  $\log pO_2$  が得られる:



# 工業炉におけるREDOXの測定

連続的な4..20 mA 出力としての冷却されたガラスの鉄分-比率

ReadOX  
consultancy



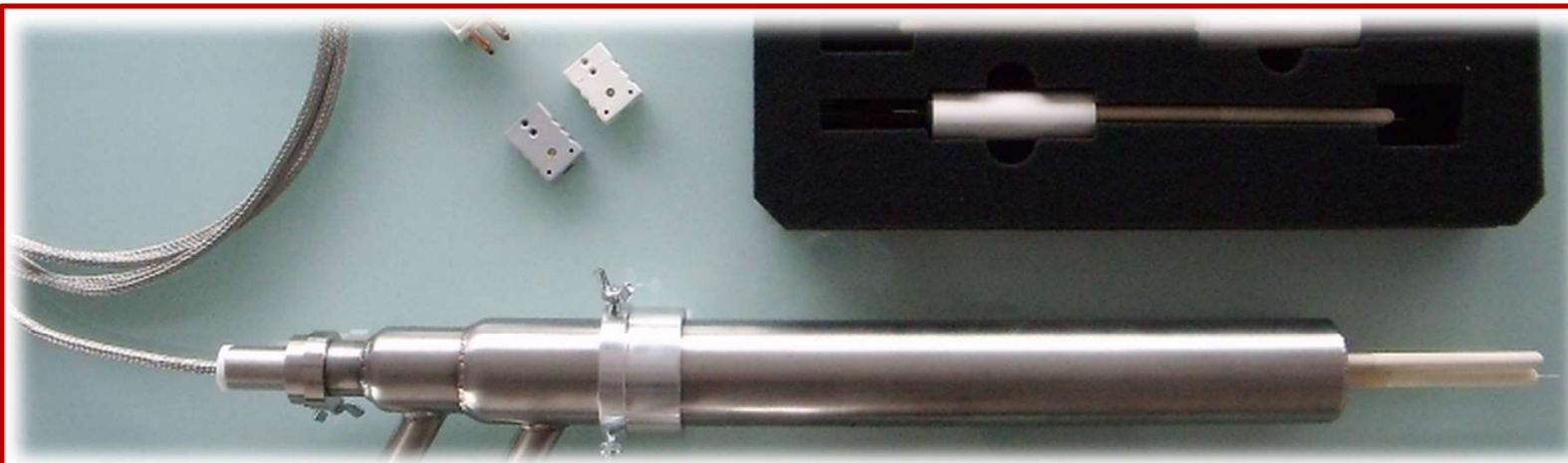
# REDOXセンサの適用

## 連続的に：

- 常に、REDOX状態をモニタリングし、すばやい修正のための警報が可能
  - 多量のリサイクリングカレットを使用するビンガラス  
(底素地温度、シードカウント、成型欠陥)
  - 高純度色/光学スペックの特殊ガラス  
(デッドリーフ、UV、ガラスの脱色)

## 場合に応じて：

- 色替え期間中 (ビンガラス / フロートガラス: オーバーシュートなしのすばやい切り替え)
- 原料バッチの調合変更(異なる原料供給業者)
- トラブルシューティング (REDOX起因の欠陥?)
- 品質管理プロジェクト (プロセス性能/製品品質全般におけるREDOXの影響)
- 研究プロジェクト
  - 数理モデルの確認・有効化(伝達関数、フローパターン)
  - 溶融プロセスのより良い理解のためにプロセスおよび製品特性と溶融ガラスのREDOX状態との間関係を見つけるため



**ReadOX**  
consultancy

Thank you for your attention !  
[info@readox.com](mailto:info@readox.com)



On-line Oxygen Sensors for the Glass Industry, in Glass