

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/161274 A1

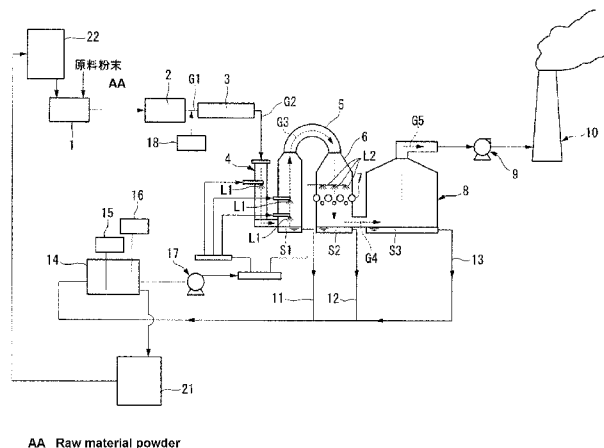
- (51) 国際特許分類:
C03B 5/16 (2006.01) *B01J 2/28* (2006.01)
B01D 53/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063365
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 24 日(24.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-117148 2011 年 5 月 25 日(25.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安藤 良太 (ANDO, Ryota) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 林 泰夫 (HAYASHI, Yasuo) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING GRANULATED BODY, METHOD FOR MANUFACTURING MOLTEN GLASS, AND METHOD FOR MANUFACTURING GLASS ARTICLE

(54) 発明の名称: 造粒体の製造方法、熔融ガラスの製造方法およびガラス物品の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a granulated body in which a component present in exhaust gas discharged from a glass melting furnace can be reused as a raw material of alkali-free glass, and a heating and drying step performed for the reuse is obviated. Exhaust gas (G1) resulting from a process for melting a raw material of glass containing a boron component is brought into contact with contacting liquids (L1, L2), and treatment liquids (S1, S2, S3) in which the boron component of the exhaust gas (G1) is dissolved are obtained. In a treatment liquid tank (14), magnesium hydroxide is added to a mixture of the treatment liquids, and a liquid containing the boron component and a magnesium component is obtained. A granulated body is manufactured by preparing a granulated liquid using the liquid, and a raw material powder for manufacturing alkali-free borosilicate glass is granulated in the presence of the granulated liquid.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/161274 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

ガラス溶融炉から排出される排ガス中の成分を、無アルカリガラスの原料として再利用することができ、該再利用のための加熱乾燥工程を必要としない、造粒体の製造方法を提供する。ホウ素成分を含むガラスの原料の溶融過程で生じる排ガス G 1 を接触用液 L 1、L 2 と接触させて、排ガス G 1 中のホウ素成分が溶解した処理液 S 1、S 2、S 3 を得、処理液タンク 1 4 で該処理液の混合物に水酸化マグネシウムを添加してホウ素成分とマグネシウム成分を含む液を得、該液を用いて造粒液を調製し、該造粒液の存在下で、無アルカリホウケイ酸ガラス製造用の原料粉末を造粒して造粒体を製造する。

明 細 書

発明の名称：

造粒体の製造方法、溶融ガラスの製造方法およびガラス物品の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、造粒体の製造方法、該造粒体の製造方法で得られる造粒体を用いた溶融ガラスの製造方法、および該溶融ガラスの製造方法を用いたガラス物品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、ガラス溶融炉から排出される排ガス中には、ガラス原料に由来する種々の成分が含まれている。たとえばホウケイ酸ガラスを製造する場合には、排ガス中にホウ素（B）を含むホウ素成分が含まれている。また、硫黄（S）を含む硫黄成分が含まれていることが多い。これらの成分はそのまま大気中に放出すると、環境に悪影響を及ぼすおそれがあるので、排ガスからこれらの成分を除去する方法が種々検討されている。

特許文献 1 には、排ガスからホウ素成分および硫黄成分を除去する方法として、排ガスに冷却水および接触水を接触させることによって、排ガス中のホウ素成分および硫黄成分を水に溶解させて除去する方法が記載されている。この方法で生じる、ホウ素成分および硫黄成分を含む排液は、中和した後、冷却水または接触水として再利用できるようになっている。

特許文献 1 の実施例においては、排液の中和剤として NaOH が用いられており、中和による沈殿物が生じないため、中和後の排液をそのまま冷却水または接触水の一部として再利用することができる。また、排ガスに含まれるホウ素成分等はガラス原料として有用なものであるから、これらを回収し、ガラス原料として再利用することも検討されている。

[0003] 特許文献 2 には、ガラス原料を加熱溶融する際の燃料として、実質的に硫黄分を含まない燃料を使用し、ガラス溶融炉からの排ガスを水に接触させて捕集液とし、該捕集液を中和して中和捕集液を得、該中和捕集液を固液分離

した後に加熱乾燥させることによって、ガラス原料として有用な砒素成分、ホウ素成分、塩素成分を回収する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2009/072612号

特許文献2：特開2004-238236号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 各種ディスプレイ用ガラス基板等には、実質的にアルカリ金属酸化物を含まない無アルカリガラスが用いられている。

[0006] 特許文献1に記載の方法のように、排液の中和剤としてNaOHを用いると、中和後の排液中にアルカリ金属塩であるナトリウム塩が含まれる。中和後の排液中には、ガラス原料として再利用可能なホウ素成分および硫黄成分が含まれているものの、アルカリ金属塩も含まれるため、該排液を無アルカリガラスの製造に使用することはできない。

特許文献2に記載の方法では、捕集液の中和剤として、例えば消石灰や生石灰等のカルシウム化合物を用い、ホウ酸カルシウム等の不溶性のカルシウム塩を生成させている。したがって、該ホウ酸カルシウムをガラス原料の一部として再利用するには、固液分離工程と加熱乾燥工程が必要であるため、製造コストの増大を招いてしまう。

[0007] 本発明は、ガラス溶融炉から排出される排ガス中の成分を、無アルカリガラスの原料として再利用することができ、該再利用のための加熱乾燥工程を必要としない、造粒体の製造方法、該造粒体の製造方法で得られる造粒体を用いた溶融ガラスの製造方法、および該溶融ガラスの製造方法を用いたガラス物品の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、ディスプレイ基板ガラスとして有用な多くの無アルカリホ

ウケイ酸ガラスがガラス成分としてMgOを含有することに着目し、排液中の中和剤としてマグネシウム溶液を用いることを検討した。たとえば水酸化マグネシウムは安価で取り扱いやすいことから一般的な酸性排液中の中和剤として利用されているが、水への溶解度が低く、通常はスラリー状態であるため、液を循環させて再利用する場合には配管のつまり等を起こすことが懸念される。本発明者は、水酸化マグネシウムスラリーを、ホウ素成分を含む排液に加えると、マグネシウムが含まれるにも関わらず水溶液となり、ホウ素成分の利用が容易になるので、ガラス原料造粒体の製造に有用であることを見出して、本発明に至った。

[0009] 本発明は、以下の[1]～[15]である。

[1] ガラス原料を溶融してホウケイ酸ガラスを製造する過程で生じる排ガスと接触用液とを接触させて、該接触用液に前記排ガス中のホウ素成分が溶解した処理液を得る排ガス処理工程と、

前記処理液に水酸化マグネシウムを添加して、ホウ素成分とマグネシウム成分を含む液を得る水酸化マグネシウム添加工程と、

前記ホウ素成分とマグネシウム成分を含む液を用いて造粒液を調製する造粒液調製工程と、

無アルカリホウケイ酸ガラスを製造するためのガラス原料粉末を前記造粒液の存在下で造粒して造粒体を製造する造粒工程とを含む、造粒体の製造方法。

[0010] [2] 前記ホウケイ酸ガラスが、無アルカリホウケイ酸ガラスである、[1]の造粒体の製造方法。

[3] 前記無アルカリホウケイ酸ガラスが、少なくともSiO₂、B₂O₃、MgOを含有し、酸化物基準のモル%表示で、SiO₂の含有量が60～75モル%、B₂O₃の含有量が2～25モル%、MgOの含有量が1～30モル%である、[1]または[2]の造粒体の製造方法。

[4] 前記造粒体が、該造粒体を溶融ガラス化して得られるガラスが[3]記載のガラス組成の無アルカリホウケイ酸ガラスとなるように、前記ガラス

原料粉末と前記造粒液を調整して製造されたものである、〔１〕または〔２〕の造粒体の製造方法。

〔５〕前記ホウ素成分とマグネシウム成分を含む液の一部を前記接触用液として再利用する、〔１〕～〔４〕のいずれかの造粒体の製造方法。

〔６〕前記水酸化マグネシウム添加工程において、前記ホウ素成分とマグネシウム成分を含む液のｐＨが６．５～７．７の範囲内となるように、前記水酸化マグネシウムを添加する、〔１〕～〔５〕のいずれかの造粒体の製造方法。

〔７〕前記水酸化マグネシウム添加工程において、さらに前記ホウ素成分とマグネシウム成分を含む液を攪拌する、〔１〕～〔６〕のいずれかの造粒体の製造方法。

〔８〕前記排ガスを前記接触用液と接触させる前に、該排ガスを集塵器で処理する、〔１〕～〔７〕のいずれかの造粒体の製造方法。

〔９〕前記集塵器の前で、前記排ガス中に水酸化カルシウムを供給する、〔８〕の造粒体の製造方法。

[0011] 〔１０〕前記〔１〕～〔９〕のいずれかの製造方法で得られる造粒体を溶融させて溶融ガラスとする、溶融ガラスの製造方法。

〔１１〕前記造粒体の溶融で生じる排ガスを、前記排ガスとして用いる、〔１０〕の溶融ガラスの製造方法。

〔１２〕前記造粒体を、溶融炉中の溶融ガラス液面上に投入して溶融する、〔１０〕または〔１１〕の溶融ガラスの製造方法。

〔１３〕前記造粒体の少なくとも一部を気相雰囲気中で溶融させて溶融ガラス粒子とし、前記溶融ガラス粒子を集積して溶融ガラスとする、〔１０〕または〔１１〕の溶融ガラスの製造方法。

〔１４〕前記〔１０〕～〔１３〕のいずれかの溶融ガラスの製造方法で得られた溶融ガラスを成形して徐冷する、ガラス物品の製造方法。

〔１５〕フロート法により溶融ガラスを板状に成形する、〔１４〕のガラス物品の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明の造粒体の製造方法によれば、ガラス溶融炉から排出される排ガス中のホウ素成分を、アルカリ金属イオンを含まない液中に溶解した状態で回収することができる。該液は、前記ホウ素成分とマグネシウム成分とを含む水溶液となっており、該水溶液中のホウ素成分とマグネシウム成分は溶融ガラスのホウ素源とマグネシウム源になる。該液を、造粒体を製造するための造粒液またはその一部として使用すれば、ガラス溶融炉から排出される排ガス中のホウ素成分を、無アルカリホウケイ酸ガラスの原料として再利用することができる。

したがって、本発明の造粒体の製造方法およびその造粒体を用いた溶融ガラスの製造方法によってガラス物品を製造することにより、原料使用量の削減および製造コストの削減を図ることができる。また実質的にアルカリ金属酸化物を含まない無アルカリホウケイ酸ガラスからなるガラス物品の製造にも適用できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の溶融ガラスの製造方法に好適に用いられる装置の一実施形態を示した概略構成図である。

[図2]本発明のガラス物品の製造方法の一例を示す流れ図である。

発明を実施するための形態

[0014] <ガラス組成>

本発明で製造されるガラス物品は、無アルカリホウケイ酸ガラス（以下、単に、ホウケイ酸ガラスまたはガラスということもある。）である。ガラス物品におけるガラス組成は、好ましくは、酸化物基準のモル％表示でMgOを1モル％以上含有し、アルカリ金属酸化物の含有量が合計で1モル％未満のホウケイ酸ガラスである。

ガラスの成分は、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、MgO、CaO、SrO、BaO等の酸化物で表し、その含有割合は酸化物換算のモル％で表す。

なお、本発明においてアルカリ土類金属とは、カルシウム（Ca）、スト

ロンチウム（S r）およびバリウム（B a）の3種の元素をいう。

[0015] 本発明における溶融ガラスが固化した固体ガラス（ガラス物品におけるガラス）の組成は、S i O₂の含有量が60～75モル%、B₂O₃の含有量が2～25モル%、M g Oの含有量が1～30モル%であり、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しないことが好ましい。具体的なアルカリ金属酸化物の合計の含有量としては、1モル%未満が好ましく、0.1モル%未満がより好ましい。これらのほかに、無アルカリホウケイ酸ガラスにおいて公知の成分を含有させることができる。

[S i O₂]

S i O₂はガラスのネットワークフォーマーであり、必須成分である。S i O₂はガラスの耐酸性を高め、ガラスの密度を小さくする等の効果が大きい。その含有量は、溶融ガラスの粘性が高くなりすぎ、通常の溶融方法で溶融ガラスを製造することが困難になることを考慮して、一般的には75モル%以下、好ましくは70モル%以下である。一方、S i O₂が少なすぎると、耐酸性の劣化、線膨張係数の増大等の原因となり得るので、ディスプレイ用基板ガラスの場合、その含有量は好ましくは60モル%以上である。

[0016] [B₂O₃]

B₂O₃はガラスのネットワークフォーマーであり、溶融ガラス化における溶解反応性をよくする成分でもある。B₂O₃の含有量は通常、2モル%以上であり、好ましくは5モル%以上である。

一方、B₂O₃はガラスの耐酸性を低下させる場合があり、とくにディスプレイ用基板ガラスの場合、B₂O₃の含有量は25モル%以下、好ましくは20モル%以下、より好ましくは8モル%以下である。

[0017] [M g O]

M g Oは溶融ガラスの粘性を下げる成分であり、ガラスの密度を低下させ、線膨張係数を大きくせず、溶解反応性をも向上させることから、特にガラス成形工程にフロート法を用いてディスプレイ用ガラス基板を製造する場合には必須の成分である。本発明において、M g Oの含有量は1モル%以上で

あり、2モル%以上が好ましく、より好ましくは4モル%以上である。一方、ガラスの分相を回避するため、耐酸性を高める等の点からは、その含有量は30モル%以下、好ましくは20モル%以下、より好ましくは15モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下である。

[0018] [その他のガラス成分]

その他に含有させることができるガラス成分の例としては、例えば Al_2O_3 、アルカリ土類金属の酸化物(SrO 、 CaO および BaO の1種以上)が挙げられる。

[Al_2O_3]

Al_2O_3 はガラスの歪点を上げ、ガラスの分相性を抑制する等の目的で用いられることのある成分である。 Al_2O_3 を含有させる場合の含有量は1モル%以上が好ましく、より好ましくは5モル%以上、さらに好ましくは10モル%以上である。一方、溶融ガラスの高粘性化やガラスの失透特性、耐酸性の劣化を回避する点からは、 Al_2O_3 の含有量は20モル%以下が好ましく、より好ましくは15モル%以下である。

[0019] [CaO]

CaO は溶融ガラスの粘性を下げる成分であり、密度や線膨張係数、歪点等のガラス特性を調整する目的で用いられることのある成分である。 CaO を含有させる場合の含有量は1モル%以上が好ましく、より好ましくは2モル%以上、さらに好ましくは4モル%以上である。一方、ガラスの失透特性の劣化、線膨張係数の増大等を回避する点からは、その含有量は20モル%以下が好ましく、より好ましくは15モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下である。

[0020] [SrO]

SrO は溶融ガラスの粘性を下げる成分であり、ガラスの失透特性および耐酸性の改善のために含有させることのある成分である。 SrO を含有させる場合の含有量は1モル%以上が好ましく、より好ましくは2モル%以上である。その含有量は10モル%以下が好ましく、より好ましくは7モル%以下

、さらに好ましくは6モル%以下である。

[0021] [BaO]

BaOは溶融ガラスの粘性を下げる成分であり、ガラスの分相、失透特性の向上、および耐酸性の向上等の目的で加えることのできる成分である。しかし、密度を増大させる等のためガラスが液晶用ガラス基板である場合には、不可避免的含有量以内にすることが好ましい。なお、BaOを積極的に含有させる場合の含有量は10モル%以下が好ましく、より好ましくは5モル%以下、さらに好ましくは2モル%以下である。

[0022] SrO、CaOおよびBaOの合計の含有量が小さいと溶融ガラスの粘性が高くなり、溶解反応性が悪化する。これらの合計の含有量は5モル%以上が好ましく、より好ましくは8モル%以上である。一方、ガラスの密度の増大、線膨張係数の増大を回避する点からは、SrO、CaOおよびBaOの合計の含有量は20モル%以下が好ましく、より好ましくは18モル%以下、さらに好ましくは15モル%以下である。

[0023] [アルカリ土類金属の酸化物が含まれるガラスの場合]

本発明者等の知見によれば、ガラスにアルカリ土類金属の酸化物が含まれる場合、造粒体の製造工程中で、アルカリ土類金属のホウ酸塩水和物が生成されると造粒体の強度が向上する。したがって、特に、ガラスにアルカリ土類金属の酸化物が含まれる場合、かかる造粒体の強度向上効果が良好に得られやすい点で、 B_2O_3 の含有量は2モル%以上であることが好ましく、5モル%以上がより好ましい。

この場合の好ましいガラス組成は、
SiO₂の含有量が60～75モル%、
Al₂O₃の含有量が0～15モル%、
B₂O₃の含有量が2～25モル%、
MgOの含有量が1～20モル%、
SrOとCaOとBaOの合計の含有量が5～20モル%である。

[0024] <溶融ガラスの製造方法>

図 1 は、本発明の溶融ガラスの製造方法に好適に用いられる装置の一実施形態を示した概略構成図である。本実施形態の装置は、造粒装置 1、溶融炉 2、バグフィルター 3、冷却塔 4、スクラバー（排ガス洗浄装置） 6、遠心力集塵機 8、煙突 10、処理液タンク 14、水酸化マグネシウム添加装置 16、循環ポンプ 17、および造粒液調製槽 21 から概略構成されている。

以下、本発明の溶融ガラスの製造方法の一実施形態として、図 1 の装置を用いて溶融ガラスを製造する方法を説明する。

[0025] <造粒体の溶融>

本実施形態の溶融ガラスの製造方法では、ガラス原料粉末を造粒液の存在下で造粒して得られる造粒体を用いる。造粒体を製造する工程（造粒工程）については後述する。

まず、溶融炉 2 に造粒体を投入し、これを溶融させて溶融ガラスとする（造粒体溶融工程）。造粒体溶融工程は、シーメンス型等のガラス溶融炉を用いる普通溶融法で行ってもよく、気中溶融法で行ってもよい。いずれも公知の方法で実施できる。本実施形態では普通溶融法を用いる。

[0026] [普通溶融法]

普通溶融法は、ガラス溶融炉内で、既に溶融している溶融ガラスの液面上に、造粒体を投入し、該造粒体が塊（バッチ山、batch pile ともいう。）となったものをバーナー等によって加熱して、該塊の表面から融解を進行させ、徐々に溶融ガラスとする方法である。

[0027] [気中溶融法]

気中溶融法は、気相雰囲気中で造粒体の少なくとも一部を溶融させて溶融ガラス粒子とし、該溶融ガラス粒子を集積して溶融ガラスとする。

具体的には、まず造粒体を気中加熱装置の高温の気相雰囲気中に導入する。気中加熱装置は公知のものを使用できる。本発明で製造される造粒体は強度に優れるため、搬送時または導入時に、粒子同士や粒子と搬送路内壁等との衝突が生じて微粉発生が抑えられる。

なお造粒体の少なくとも一部を溶融させるとは、個々の造粒体を対象とし

て、その一個の造粒体の一部または全部を溶融させることをいう。造粒体の一部が溶融した状態とは、例えば（一個の）造粒体の表面が溶融し中心部が十分に溶融していない状態が挙げられる。この例の場合に（一個の）溶融ガラス粒子は、粒子の全体が溶融されておらず、中心に十分に溶融していない部分が存在している。しかし十分に溶融していない部分が存在した場合であっても、その粒子が集積してガラス融液となる過程で加熱されるので、成形工程に供する際には均質なガラス融液が得られる。

気中溶融法では、個々の造粒体をそれぞれ気相雰囲気中で溶融して溶融ガラス粒子とすることが好ましい。一部の造粒体は気相雰囲気中で十分に溶融しなかったとしても、大部分の造粒体を気相雰囲気中でそれぞれ溶融ガラス粒子とすることが好ましい。以下、気相雰囲気中で十分に溶融しなかった粒子を含め、気相雰囲気中で生成する粒子を溶融ガラス粒子という。

造粒体を気相雰囲気中で溶融して溶融ガラス粒子とし、次いで、生成した溶融ガラス粒子を気中加熱装置内で集積してガラス融液を得、ここから取り出した溶融ガラスを、次の成形工程に供する。溶融ガラス粒子を集積する方法としては、例えば、気相雰囲気中を自重で落下する溶融ガラス粒子を、気相雰囲気下部に設けた耐熱容器に受けて集積する方法が挙げられる。

[0028] <排ガス>

本発明におけるガラス原料の溶融過程で生じる排ガスは、図1において、溶融炉2から発生する排ガスG1である。排ガスG1には、溶融炉2に投入されたガラス原料の構成成分に由来するガス成分が含まれる。本発明において、排ガスG1を発生するガラス原料（すなわち、溶融炉2で溶解させるガラス原料）として、本実施形態のように造粒体を利用してもよいし、通常のガラス原料粉体を利用してもよい。また、溶融させるガラス原料は、基本的には無アルカリホウケイ酸ガラスの原料が好ましいが、ホウ素成分を含めばアルカリ成分を有していてもよい。これは、後述するバグフィルターに排ガスG1を通せば、ナトリウムなどのアルカリ成分を吸着できることより、溶融炉から排出される排ガスG1にアルカリ成分が含まれていてもよいからで

ある。ただし、排ガスG 1 中には、無アルカリホウケイ酸ガラスの原料とはならずかつ後述する水酸化マグネシウム添加工程より前の工程で除去できない成分を含んではならない。このような成分が排ガスG 1 中に含まれると、その成分を含む造粒体が生成し、そのような造粒体は無アルカリホウケイ酸ガラスの原料として使用できない。よって、溶融炉2で溶解させるガラス原料として、リン酸、鉛などを含むガラスの原料は好ましくない。

ガラス原料として本発明の造粒体の製造方法で得た造粒体を利用し、その溶融過程で得られた排ガスを利用すれば、除去する余分の成分も少なく、一つの溶融炉の中でガラス原料を回収・再利用できる効率が非常に高いので好ましい。また、一の溶融炉の排ガスから回収したホウ素成分により得た造粒体を、他の溶融炉の無アルカリホウケイ酸ガラスの製造に利用してもよい。いずれにしても、溶融ガラスの製造過程で発生する排ガス中のホウ素を効率的に回収し、無アルカリホウケイ酸ガラスの原料として再利用できる。

本明細書における「ホウ素成分」はホウ素原子(B)を含む成分の総称である(他の成分についても同様である)。排ガスG 1 中のホウ素成分は、主にホウ酸ないし酸化ホウ素である。

[0029] 排ガスG 1 には、清澄剤に由来する成分、例えば硫黄原子(S)を含む成分(本明細書では硫黄成分という。)、塩素原子(Cl)を含む成分(本明細書では塩素成分という。)、フッ素原子(F)を含む成分(本明細書ではフッ素成分という。)等が含まれていてもよい。また溶融炉2において重油等の硫黄を含む燃料を燃焼させた場合は、排ガスG 1 に該燃料に由来する硫黄成分が含まれる。

排ガスG 1 中の硫黄成分は主に酸化物(SO_x)である。

排ガスG 1 中の塩素成分は主にHClである。

排ガスG 1 中のフッ素成分は主にHFである。

[0030] ガラス溶融炉から排出される排ガス中に、硫黄成分および／または塩素成分が含まれる場合、これらの成分を水に溶解させた後、水酸化マグネシウムと反応させると、マグネシウム塩($MgSO_4$ 、 $MgCl_2$)が生成する。

したがって本発明の方法は、排ガスG 1 にホウ素成分のほかに硫黄成分および／または塩素成分が含まれる場合にも好適であり、これらの成分をマグネシウム塩として回収して、ガラスの製造に再利用することができる。

[0031] <排ガス処理工程>

溶融炉2から発生した排ガスG 1は、冷却塔4へ供給され、冷却塔4内で第1の接触用液L 1と接触した後、スクラバー6内で第2の接触用液L 2と接触する。

本実施形態では、排ガスG 1が冷却塔4へ至る経路の途中にバグフィルター（集塵器）3が設けられており、排ガスG 1が接触用液L 1と接触する前に、バグフィルター（集塵器）3で処理される。図中符号G 2は冷却塔4に供給される直前の排ガスを示す。

バグフィルター3は公知のものを適宜用いることができる。バグフィルター3を設けることにより、排ガスG 1中の固体を除去することができる。また、前述のとおり排ガスG 1中にアルカリ成分が存在する場合にはそれを除去する。

排ガスG 1中にフッ素成分が含まれる場合は、溶融炉2からバグフィルター3へ至る経路において、排ガスG 1中に粉状の水酸化カルシウム（消石灰）を供給して、排ガスG 1中のフッ素成分を除去することが好ましい。図中符号18は水酸化カルシウム供給手段を示す。粉状の水酸化カルシウムは、排ガスG 1中のフッ素成分を吸着した後、バグフィルター3で除去される。このようにして予め、排ガスG 1中のフッ素成分を除去しておくことにより、後述の水酸化マグネシウム添加工程で、フッ素成分と水酸化マグネシウムとの反応により、水に難溶のマグネシウム塩（ MgF_2 ）が生成されるのを防止できる。

[0032] 冷却塔4に供給される直前の排ガスG 2の温度は特に限定されない。例えば、130～180℃が好ましい。

冷却塔4内では、排ガスG 2に第1の接触用液L 1を接触させる。本実施形態では排ガスG 2に第1の接触用液L 1を噴霧する。排ガスG 2は第1の

接触用液L 1と接触することにより温度が低下して、冷却後排ガスG 3となる。このとき排ガスG 2中の成分の一部が、第1の接触用液L 1に溶解してもよい。排ガスG 2と接触した第1の接触用液L 1は、冷却塔4の底部に第1の処理液S 1として貯留する。

[0033] 第1の接触用液L 1の種類は特に限定されず、排ガスG 2と接触することで該排ガスG 2を冷却できるものであればよい。排ガスG 2中の成分を溶解するものが好ましく、水（工業用水、蒸留水等）または水溶液（溶質は造粒液中の成分として許容されるもの）が好ましい。本実施形態では、運転開始時の第1の接触用液L 1は水であり、後述の水酸化マグネシウム添加工程で得られる液を第1の接触用液L 1として再利用する。

冷却後排ガスG 3の温度は、80℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましい。G 3が高温であると、耐熱性の高い材質の設備が必要になる。該冷却後排ガスG 3の温度の下限は、ガス中の成分が析出しない温度範囲であることが好ましい。例えば40℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。

[0034] 冷却後排ガスG 3は、配管5を通り、スクラバー6へ供給される。スクラバー6は公知のスクラバー（排ガス洗浄装置）を用いることができる。本実施形態ではベンチュリースクラバーが用いられる。

スクラバー6内では、冷却後排ガスG 3に第2の接触用液L 2が噴霧される。冷却後排ガスG 3に接触用液L 2を接触させることにより、冷却後排ガスG 3中のホウ素成分が第2の接触用液L 2に溶解する。このとき、冷却後排ガスG 3中の、ホウ素成分以外の成分が第2の接触用液L 2に溶解してもよい。

例えば、排ガスG 1が硫黄成分および／または塩素成分を含む場合は、冷却後排ガスG 3中の、硫黄成分および／または塩素成分が第2の接触用液L 2に溶解する。

[0035] 第2の接触用液L 2の種類は特に限定されず、排ガスG 3と接触することで該排ガスG 3中の、少なくともホウ素成分を溶解してガス中から除去でき

るものを用いる。水（工業用水、蒸留水等）または水溶液（溶質は造粒液中の成分として許容されるもの）が好ましい。本実施形態では、運転開始時の第2の接触用液L2は水であり、後述の水酸化マグネシウム添加工程で得られる液を第2の接触用液L2として再利用する。

[0036] 本実施形態において、冷却後排ガスG3に第2の接触用液L2が噴霧された直後、これらの混合流体は、圧力損失を生じさせる高差圧部位7を通過する。これにより該混合流体が乱流状態となり、冷却後排ガスG3と第2の接触用液L2の混合が充分に行われ、冷却後排ガスG3中の成分の、第2の接触用液L2への溶解がより促進される。

冷却後排ガスG3と接触した後の第2の接触用液L2は、第2の処理液S2として、スクラバー6の底部に貯留する。

[0037] このようにして、冷却後排ガスG3中のホウ素成分等が処理液中に溶解して除去された清浄ガスG4が得られる。

清浄ガスG4は、遠心力集塵機8でミスト状の水分が除去されて排出清浄ガスG5となり、煙突10から大気へ放散される。本実施形態では、遠心力集塵機8と煙突10との間にファン9が設けられており、これによって冷却塔4の入り口から煙突10の出口までの装置内におけるガス流量を調整できるようにになっている。

遠心力集塵機8で分離されたミスト状の水分は、遠心力集塵機8の底部に第3の処理液S3として貯留する。

[0038] 第1の処理液S1は、冷却塔4の底部から、配管11を通じて抜き取られ、処理液タンク14に集められる。

第2の処理液S2は、ベンチュリースクラバー6の底部から、配管12を通じて抜き取られ、処理液タンク14に集められる。

第3の処理液S3は、遠心力集塵機8の底部から配管13を通じて抜き取られ、処理液タンク14に集められる。

[0039] <水酸化マグネシウム添加工程>

処理液タンク14はpH測定装置15および水酸化マグネシウム添加装置

16を備えている。第1～第3の処理液S1～S3は処理液タンク14内で混合されて処理液混合物となる。該処理液混合物には、少なくとも排ガスG1中のホウ素成分が溶解している。処理液タンク14内では、該処理液混合物に対して水酸化マグネシウムを添加する。これにより、ホウ素成分とマグネシウム成分を含む液が得られる。

水酸化マグネシウムの添加により、処理液混合物中のホウ素成分が水酸化マグネシウムと反応してホウ酸マグネシウムが生成すると考えられる。水酸化マグネシウムの添加により得られる液は、生成したホウ酸マグネシウムと場合により未反応のホウ素成分や水酸化マグネシウムを含み、本発明ではこの液をホウ素成分とマグネシウム成分を含む液という。

ホウ素成分とマグネシウム成分を含む液はそれら成分を溶解した水溶液であることが好ましい。なお、ホウ酸マグネシウム等の液中の成分はその濃度、液温、液のpHなどの変化により充分溶解せず、処理液混合物への水酸化マグネシウムの添加によって多少の白濁が生じる場合がある。しかし、この白濁を生じた状態の液であっても、次の工程に移送でき、造粒液として利用できる。

また、排ガスG1を回収した溶融ガラスが無アルカリホウケイ酸ガラスの場合には、水酸化マグネシウム添加により得られる液には、塩素、フッ素、カルシウムなどが微量であるが含まれる場合がある。排ガスG1を回収した溶融ガラスが無アルカリホウケイ酸ガラスでない場合には、前述したように、水酸化マグネシウム添加前の工程で、無アルカリホウケイ酸ガラスの原料ではないものを除去しておく。これらの除去にあたっては、種々の公知の方法が採用できるが、除去するものの割合が大きくなる場合は、装置の規模が相対的に大きくなり、手間も増えるので好ましくない。

なお、水酸化マグネシウムは水に難溶であるため、水酸化マグネシウム添加装置16において、水酸化マグネシウムを水に分散させたスラリー（以下、水酸化マグネシウムの水スラリーということもある。）を調製し、これを処理液混合物に添加することが好ましい。該水酸化マグネシウムの水スラリー

一における水酸化マグネシウムの濃度は一定でもよく、処理液タンク 14 内の水位に応じて適宜変更してもよい。

また水酸化マグネシウムの水スラリーが添加された液中で、未反応の水酸化マグネシウムによる沈殿物の生成または白濁を防止するために、処理液タンク 14 内にバブラー等の攪拌手段を設けて、該液を攪拌することが好ましい。

[0040] 処理液タンク 14 において、処理液混合物に添加される水酸化マグネシウムの量は、処理液混合物中のホウ酸等のホウ素成分をマグネシウム塩に転化させるのに十分な量であることが好ましい。また処理液混合物中に硫黄成分および／または塩素成分等が含まれている場合には、これらの成分とホウ素成分をマグネシウム塩に転化させるのに十分な量であることが好ましい。

一方、水酸化マグネシウムの供給量が多すぎると、液中に未反応の水酸化マグネシウムの沈殿を生じる。かかる沈殿が多く生じると、該液を第 1 の接触用液 L1 または第 2 の接触用液 L2 として再利用することが難しくなるため好ましくない。

したがって、処理液タンク 14 の pH 測定装置 15 で液の pH を測定し、該 pH が 6.5 ～ 7.7 の範囲内に維持されるように、水酸化マグネシウムの水スラリーの供給量を制御することが好ましい。該液の pH が 6.5 以上であると、処理液混合物中のホウ素成分等を良好にマグネシウム塩に転化させることができ、液中に残る未反応のホウ素成分等を少なくすることができる。

一方、液中で水酸化マグネシウムによる沈殿または白濁が生じるのを良好に防止するには、該液の pH が 7.7 以下に維持されることが好ましく、7.5 以下がより好ましく、7.0 以下が特に好ましい。

[0041] こうして得られた液は、処理液タンク 14 から抜き取られ、必要に応じて運搬され、造粒液を調製するための造粒液調製槽 21 に移送される。処理液タンク 14 からの液の抜き取りは連続的に行ってもよく、断続的に行ってもよい。抜き取る液の流量は一定でもよく、適宜変更してもよい。

また本実施形態では、該液の一部を、第1の接触用液L1および第2の接触用液L2として再利用する。すなわち処理液タンク14内の液の一部は、循環ポンプ17を経て、必要に応じて温度調整された後、冷却塔4内に噴霧される第1の接触用液L1、およびスクラバー6に噴霧される第2の接触用液L2として使用される。

[0042] <造粒液調製工程>

造粒液調製槽21では、ホウ素成分とマグネシウム成分を含む水溶液の組成を測定し、所望の造粒液の組成となるように組成を調整して造粒液を得る。また、水を添加してホウ素成分とマグネシウム成分の濃度を調整することが好ましい。

造粒液には、造粒工程で使用される公知の添加剤を含有させることができる。かかる添加剤の例としては、例えば有機バインダー等が挙げられる。有機バインダーの例としてはポリビニルアルコールが挙げられる。ガラスの着色を防止する点で、有機バインダーを使用しないことが最も好ましい。

造粒液調製槽21で調製された造粒液は、造粒装置1の造粒液貯留槽22に適宜供給され、造粒体の製造に使用される。

[0043] <造粒工程（造粒体の製造工程）>

造粒装置1では、無アルカリホウケイ酸ガラス製造用のガラス原料粉末を、造粒液の存在下で造粒して造粒体を製造する（造粒工程）。必要であれば、造粒後、加熱して乾燥させる。

ガラス原料粉末は、ガラス成分としての酸化物となり得る化合物の粉体であり、下記のケイ素源、ホウ素源等である。公知の原料粉末を適宜選択して用いることができる。造粒液中には、前記ホウ素成分とマグネシウム成分が含まれており、それらはホウ素源の一部となり、かつマグネシウム源の一部となる。

[0044] 造粒液およびガラス原料粉末の組成は、所望の造粒体の組成が得られるように設計される。造粒体の組成は、目的の無アルカリホウケイ酸ガラスのガラス組成が得られるように設計される。

造粒体の組成は、酸化ホウ素を除き、酸化物換算で、得ようとするガラス組成とほぼ同じ組成とされる。酸化ホウ素は、原料粉末中のホウ素源と造粒液中のホウ素成分の合計が、酸化物換算で、通常、得ようとするガラス組成における酸化ホウ素含有量よりも揮発分を考慮した量だけ多くなるように配合される。

また造粒体には、必要に応じて、副原料として清澄剤、着色剤、溶融助剤、乳白剤等を含有させることができる。これらの副原料は公知の成分を適宜用いることができる。

このうち清澄剤成分は、造粒体溶融工程で揮散するので、排液中から回収され、本発明の造粒液に含まれていることがある。その場合には、清澄剤原料としても造粒液を用いることができる。

[0045] [ケイ素源]

ケイ素源としての原料粉末は、ガラスの製造工程中で SiO_2 成分となり得る化合物の粉体である。ケイ素源としてはケイ砂が好適に用いられる。

[ホウ素源]

ホウ素源としての原料粉末は、ガラスの製造工程中で B_2O_3 成分となり得る化合物の粉体である。具体例としては、オルトホウ酸 (H_3BO_3)、メタホウ酸 (HBO_2)、四ホウ酸 ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 等のホウ酸；酸化ホウ素 (B_2O_3)；コレマナイト等が挙げられる。これらは1種でもよく2種以上を併用してもよい。安価で、入手しやすい点から、オルトホウ酸が好ましい。なお、コレマナイトは後述のカルシウム源でもある。

[0046] [マグネシウム源]

マグネシウム源としての原料粉末は、ガラスの製造工程中で MgO 成分となり得る化合物の粉体である。具体例としては、酸化マグネシウム (MgO)、水酸化マグネシウム (Mg(OH)_2) および炭酸マグネシウム (MgCO_3) 等が挙げられる。

[アルミニウム源]

アルミニウム源としての原料粉末は、ガラスの製造工程中で Al_2O_3 成分

となり得る化合物の粉体である。酸化アルミニウム、水酸化アルミウム等が好適に用いられる。これらは1種でもよく2種以上を併用してもよい。

[0047] [アルカリ土類金属源]

アルカリ土類金属源としての原料粉末は、ガラスの製造工程中で SrO 、 CaO または BaO となり得る化合物の粉体である。具体例としては、炭酸カルシウム(CaCO_3)、炭酸バリウム(BaCO_3)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、ドロマイト(理想化学組成： $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)等の炭酸塩；酸化カルシウム(CaO)、酸化バリウム(BaO)、酸化ストロンチウム(SrO)等の酸化物；水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、水酸化バリウム($\text{Ba}(\text{OH})_2$)、水酸化ストロンチウム($\text{Sr}(\text{OH})_2$)等の水酸化物；が挙げられる。これらは1種でもよく2種以上を併用してもよい。なお、ドロマイトは前述のマグネシウム源でもある。

[0048] [清澄剤]

造粒体には、例えば清澄剤として、硫酸塩、塩化物、またはフッ化物を含有させることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0049] 硫酸塩、塩化物、またはフッ化物として、ガラスを構成する酸化物のカチオンを含む化合物を用いることができる。具体的には Mg またはアルカリ土類金属の硫酸塩、塩化物、またはフッ化物を用いることができる。これらを用いる場合、 Mg の硫酸塩、塩化物、またはフッ化物は、マグネシウム源となる。アルカリ土類金属の硫酸塩、塩化物、またはフッ化物は、アルカリ土類金属源となる。

[0050] 清澄剤として、硫酸塩および／または塩化物を用いた場合、前記水酸化マグネシウム添加工程で得られる液には、 MgSO_4 および／または MgCl_2 が含まれる。該排液を造粒液に用いることによって、該硫酸塩および／または塩化物に由来する硫黄成分および塩素成分を回収して再利用することができる。造粒液中の MgSO_4 および／または MgCl_2 はマグネシウム源となり、かつ清澄剤としての硫酸塩および／または塩化物となる。

[0051] [造粒法]

造粒工程は、公知の造粒法を適宜用いて行うことができる。例えば転動造粒などの乾式造粒法またはスプレードライ法などの湿式造粒法が好適に用いられる。例えば普通溶融法において好適に用いられるような、粒径が比較的大きい造粒体を製造しやすい点では転動造粒法が好ましく、気中溶融法において好適に用いられるような、粒径が比較的小さい造粒体を製造しやすい点ではスプレードライ造粒法が好ましい。造粒装置 1 は、公知のものを適宜使用できる。

[転動造粒法]

転動造粒法としては、例えば、ガラス原料粉末を転動造粒装置の容器内に入れ、容器内を振動および／または回転させることにより原料粉末を混合転動攪拌させながら、該原料粉末に所定量の造粒液を噴霧して造粒する方法が好ましい。

転動造粒装置の容器としては、皿状、円筒状、円錐状の回転容器や、振動型容器などを使用でき、特に限定されない。

転動造粒装置は、特に限定されないが、例えば、垂直方向に対して傾いた方向を回転軸として回転する容器と、容器内で回転軸を中心として容器と反対方向に回転する回転翼とを備えるものなどを用いることができる。このような転動造粒装置として、具体的には、アイリッヒ・インテンシブミキサ（商品名：アイリッヒ社製）などが挙げられる。

造粒液の使用量は、多すぎると乾燥に長時間を要するが、少なすぎると造粒体の強度が不足するため、これらの不都合が生じないように設定することが好ましい。例えばガラス原料粉末の合計量の 100 質量部に対して、10～20 質量部の造粒液を供給して造粒することが好ましい。

造粒体の粒径は、攪拌の強度および攪拌時間によって制御することができる。

転動造粒装置で造粒した後、得られた粒子を加熱乾燥させることが好ましい。公知の加熱乾燥方法で行うことができる。例えば、熱風乾燥機を用い、

100℃～120℃の温度で6時間～12時間加熱する方法を用いることができる。

[0052] [スプレードライ造粒法]

スプレードライ造粒法は公知の方法で行うことができる。例えば、ボールミル等の攪拌装置を用い、原料粉末に造粒液を供給してスラリーを調製し、該スラリーをスプレードライヤー等の噴霧手段を用いて、例えば200～500℃程度の高湿雰囲気中に噴霧して乾燥固化させることにより造粒体を得られる。スプレードライ法は、平均粒子径（D50）が例えば0～700μm程度の比較的小さい造粒体を得るのに好ましい。得られた造粒体は、必要に応じて、篩分けしてもよい。

[0053] [造粒体の粒子径]

造粒体の平均粒子径（D50）は、特に限定されず、該造粒体を用いて溶融ガラスを製造する方法に応じて好適な大きさとするのが好ましい。溶融ガラスまたはガラス物品におけるガラス組成の均一性を向上させるためには、造粒体の粒径のばらつきが小さい方が好ましい。造粒体の平均粒子径および粒度分布は、原料粉末の組成、または造粒工程における製造条件によって調整できる。

[0054] 造粒体を、普通溶融法で溶融させる方法に用いる場合、溶融ガラス中における気泡の発生が抑えられやすい点で、造粒体の平均粒子径（D50）が1.0mm以上であることが好ましい。

なお本発明において、粒子の平均粒子径を表す「D50」とは、粒子が1mm未満の場合にレーザー回折散乱法を用いて測定された粒径分布曲線における、体積累計50%のメディアン径であり、粒子が1mm以上の場合に篩などを利用して測定された質量累計50%のメディアン径である。

[0055] また、造粒体を気中溶融法で溶融させる場合、造粒体の平均粒子径（D50）は、50～1000μmが好ましく、50～800μmがより好ましく、70～700μmがさらに好ましい。該造粒体の平均粒子径が50μm以上であると、気中溶融時の煙道への造粒体や溶融ガラス粒子の飛散等が生じ

にくい。また単位質量あたりの表面積が相対的に小さくなるために、熔融ガラス粒子表面からのホウ酸の揮発を少なくすることができるために好ましい。一方、該造粒体の平均粒子径が $1000\mu\text{m}$ 以下であると、気中加熱装置内で熔融させる際に、造粒体内部まで十分にガラス化が進行して熔融ガラス粒子となるために好ましい。

[0056] [アルカリ土類金属の酸化物が含まれるガラスの場合]

前記のように、造粒体を製造する際にアルカリ土類金属のホウ酸塩水和物を生成させると造粒体の強度が向上する。しかし、マグネシウム源として反応性のマグネシウム化合物が存在するとアルカリ土類金属のホウ酸塩水和物の生成が抑制されるおそれがある。本発明では、造粒液中のマグネシウム成分がマグネシウム源となるため、その分だけ、ガラス原料粉末中の反応性マグネシウム化合物（酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムおよび炭酸マグネシウムからなる群から選ばれる化合物）の配合量を少なくすることができる。

[0057] すなわち、本発明者等の知見によれば、造粒体の製造工程中で、アルカリ土類金属のホウ酸塩水和物が生成されると造粒体の強度が向上する。特に、Srのホウ酸塩水和物および／またはCaのホウ酸塩水和物が生成される場合にその効果が高い。

上記アルカリ土類金属のホウ酸塩水和物を生成しやすい点で、アルカリ土類金属源として炭酸塩（ドロマイトを含む）を用いることが好ましい。一方、原料粉末中にアルカリ土類金属水酸化物が存在すると、前記アルカリ土類金属のホウ酸塩水和物が生成しにくい。

また酸化マグネシウム（ MgO ）、水酸化マグネシウム（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）および炭酸マグネシウム（ MgCO_3 ）からなる群から選ばれるマグネシウム源が原料粉末に含まれると、造粒体の製造工程において、前記アルカリ土類金属のホウ酸塩水和物が生成されにくい。

造粒体の強度が向上すると、使用時に造粒体が壊れることによる微粉の発生が抑制され、ガラス組成の均一性も向上する。また、従来はガラス原料と

して使用が難しかった小径のケイ砂を使用することができる。造粒体中のケイ砂の粒径が小さい方が、熔融ガラスまたはガラス物品における組成の均一性がより向上しやすい。

[0058] また本発明者等の知見によれば、湿式造粒法において、原料粉末と造粒液を含むスラリー中にマグネシウムイオンが存在すると、得られる造粒体の強度が向上しやすい。該マグネシウムイオンがバインダーとして機能すると考えられる。

本発明における造粒液にはマグネシウム成分が含まれるため、該造粒液を用いて前記スラリーを調製することにより、造粒体の強度を向上させることができる。

[0059] <ガラス物品の製造方法>

本発明のガラス物品の製造方法は、本発明の熔融ガラスの製造方法で得られた熔融ガラスを成形して徐冷する製造方法である。なおガラス物品とは、室温で固体状であり実質的に流動性を有していないガラスが、一部または全部に用いられた物品を言い、例えばガラス表面が加工されてなるもの等を含む。

図2は本発明のガラス物品の製造方法の一例を示す流れ図である。符号101はガラス熔融工程であり、本発明の熔融ガラスの製造方法における造粒体熔融工程に相当する。

まずガラス熔融工程101で得た熔融ガラスを、成形工程102で目的の形状に成形した後、徐冷工程103にて徐冷する。その後、必要に応じて後加工工程104において切断や研磨など、公知の方法で後加工を施すことによりガラス物品が得られる。

成形工程102はフロート法、ダウンドロー法、フュージョン法等の公知の方法で行うことができる。フロート法は、熔融スズ上で熔融ガラスを板状に成形する方法である。

本発明における造粒体は、そのガラス組成にMgOが含まれるため、特にフロート法に好適である。

徐冷工程 103 も公知の方法で行うことができる。

実施例

[0060] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下において、ガス量の単位「 Nm^3 （ノルマル立米）」は、対象のガスを標準状態（ 0°C 、 760mmHg ）に換算した場合における 1m^3 のガス体積であることを意味する。

[0061] 各成分の測定方法は以下の方法を用いた。

ガス中の硫黄酸化物（ SO_x ）濃度の測定方法は、JIS K0103 に記載のイオンクロマトグラフ法を用いた。

ガス中の塩化水素（ HCl ）濃度の測定方法は、JIS K0107 に記載のイオンクロマトグラフ法を用いた。

ガス中のホウ素（B）濃度は、ガスを水に通し ICP 発光分光法を用いて測定した。

ガス中のフッ素（F）濃度の測定方法は、JIS K0105 に記載のランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法を用いた。

液中の硫黄（S）、塩素（Cl）、ホウ素（B）、フッ素（F）の濃度は、ICP 発光分光法により測定した。

[0062] <例 1>

図 1 に示す構成を有する装置を用いて、ガラス組成が下記のとおりである溶融ガラスを下記の製造条件で製造した。ただし、溶融炉に投入するガラス原料は、造粒装置で製造した造粒体ではなく、別途、目的のガラス組成が得られるように調製した原料粉末を用いた。冷却塔 4 に供給される直前の排ガス G2 中の各成分の濃度（排ガス組成）は表 1 に示すとおりである。

なお、本例ではバグフィルター 3 の前に水酸化カルシウム供給手段 18 は設けなかった。

[ガラス組成（酸化物基準のモル％表示）] SiO_2 : 66.0%、 Al_2O_3 : 11.4%、 B_2O_3 : 7.7%、 MgO : 5.3%、 CaO : 4.5%、

および SrO : 5.1%。

[0063] [製造条件]

溶融炉 2 から発生する排ガス G_1 の量 : 約 $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、

冷却塔 4 に供給される直前の排ガス G_2 の温度 : 170°C 、

冷却塔 4 内に噴霧される第 1 の接触用液 L_1 の量 : $1.3 \text{ m}^3/\text{h}$ 、

冷却後排ガス G_3 の温度 : 65°C 、

ベンチュリースクラバー 6 内に噴霧される直前の第 2 の接触用液 L_2 の温度 : 65°C 、

ベンチュリースクラバー 6 内に噴霧される第 2 の接触用液 L_2 の量 : $4.4 \text{ m}^3/\text{h}$ 、

ベンチュリースクラバー 6 の出口における清浄ガス G_4 の温度 : 65°C 。

[0064] 初めに処理液タンク 14 内に水を入れた状態で、上記の製造条件で連続運転を開始した。処理液タンク 14 内の、水酸化マグネシウムが添加された後の液の pH の変動が、表 1 に示す範囲内となるように設定した。6 日間の予備運転を行った後、処理液タンク 14 内の液を $12.5 \text{ L}/\text{h}$ の流量で連続的に抜き出した。

運転開始から 10 日後（6 日間の予備運転も含まれる）に、処理液タンク 14 から抜き出した液、および遠心力集塵機 8 の出口における排出清浄ガス G_5 について、表 1 に示す各成分の濃度（液組成および排ガス組成）を測定した。また、運転開始から 20 日後に運転を停止し、処理液タンク 14 内における液の状態（沈殿物または白濁の有無）を目視で観察し、下記の基準で評価した。結果を表 1 に示す。

[処理タンク 14 内の液の状態]

◎（優良）：沈殿物も白濁もなく、接触用液として再利用できる。

○（良）：白濁はあるが、沈殿物は少なく、接触用液として再利用できる。

△（可）：流れが無い部分に沈殿が見られる。流れが無い部分にバブラーを設けて液を攪拌すれば接触用液として再利用できる。

×（不可）：白濁または沈殿が多く、接触用液として再利用することが難しい。

[0065] ＜例 2＞

本例では、排ガス G 2 中の各成分の含有量が、例 1 よりも多い排ガスを用いた。本例において、冷却塔 4 に供給される直前の排ガス G 2 中の各成分の濃度を表 1 に示す。

そのほかは、例 1 と同様にして表 1 の各項目についての測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0066] ＜例 3～5＞

処理液タンク 1 4 内の液の pH の変動範囲を、表 1 に示すとおりに変更したほかは、例 1 と同様にして表 1 の各項目についての測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、例 5 では、処理タンク 1 4 内の液の沈殿と白濁が多く生じたため、該液を固液分離して得られた液を、接触用液として再利用した。

[0067] ＜例 6＞

本例は、排ガス G 1 中に、清澄剤に由来するフッ素成分が存在する例である。本例ではバグフィルター 3 の前に水酸化カルシウム供給手段 1 8 は設けなかった。

冷却塔 4 に供給される直前の排ガス G 2 中の各成分の濃度（排ガス組成）を表 1 に示す。

そのほかは、例 1 と同様にして表 1 の各項目についての測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0068]

[表1]

			例1	例2	例3	例4	例5	例6
液のpH		—	6.5-7.0	6.5-7.0	7.0-7.5	7.5-7.7	8.0以上	6.5-7.0
液の状態		—	◎	◎	○	△	×	△
G2 排ガス 組成	SOx	vol ppm	59	98	59			
	HCl	mg/Nm ³	124	620	124			
	B	mg/Nm ³	348	580	348			
	F	mg/Nm ³	0					
G5 排ガス 組成	SOx	vol ppm	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3
	HCl	mg/Nm ³	2.0	4.0	1.0	1.0	1.0	3.0
	B	mg/Nm ³	1.0	3.0	0.5	0.5	0.5	2.0
	F	mg/Nm ³	0					
液の 組成	S	mol/L	0.11	0.18	0.10	0.11	0.11	0.11
	Cl	mol/L	0.14	0.68	0.14	0.14	0.14	0.13
	B	mol/L	1.29	2.15	1.30	1.34	1.33	1.25
	F	mol/L	0					

[0069] 表1の結果に示されるように、例1～6のいずれも排ガス中に含まれるホウ素（B）、硫黄（S）、および塩素（Cl）を高度に除去し、造粒液の一部として使用できる水溶液の状態で回収することができる。

また、中和剤として添加される水酸化マグネシウムは水難溶性であり、液を接触用液として再利用して循環させる場合は、処理液タンク14内における液のpHを6.5～7.7の範囲内に制御することが好ましく、特に6.5～7.5であれば液の白濁や沈殿が良好に抑制されるため、より好ましいことがわかる。

[0070] 硫黄成分、塩素成分、ホウ素成分、およびフッ素成分を含む処理液を水酸化マグネシウムで中和すると、硫黄成分は水酸化マグネシウムと反応してMgSO₄を生成し、塩素成分は水酸化マグネシウムと反応してMgCl₂を生成し、フッ素成分は水酸化マグネシウムと反応してMgF₂を生成する。硫黄成分、塩素成分、ホウ素成分は水に溶けやすい塩を生成するが、ホウ酸マグネシウムの溶解度は硫酸マグネシウムや塩化マグネシウムほど大きくないので液温を低くすると結晶が析出する場合がある。例2の液は35℃、例1の

液は25℃に冷却すると $MgB_6H_{10} \cdot 7H_2O$ の結晶が析出した。したがって液温は35℃以上に保つことが沈殿を生じさせないためには望ましい。一方、フッ化マグネシウムはほとんど水に溶けない。そのため例6の液は白濁している。この液を使用する場合は、バブラーやスターラーを用いて液が静止しないようにすることが必要である。

[0071] <製造例1：造粒体の製造およびガラスの製造>

例1で回収した液と水との混合物を造粒液として用いて造粒体を製造し、該造粒体を用いて、例1における溶融ガラスと同じガラス組成のガラスを製造した。

表2に示す割合（単位：質量％）で無アルカリホウケイ酸ガラス製造用の原料粉末を混合し、該混合粉末100質量部に対して例1で回収した液16.7質量部と水2.7質量部を加え、アイリッヒ・インテンシブミキサ（製品名、日本アイリッヒ社製）を用いて、質量累積％の平均粒径（D50）が約2mmの造粒体を得た。得られた造粒体を用いてガラスを製造した。すなわち、ガラス化後の質量が250gとなる量の造粒体を、直径が約80mmの白金坩堝に入れ、1550℃の電気炉で60分間加熱してガラス原料を溶融させた。その後、ガラスを徐冷した。

[0072] <比較製造例1：混合粉末の製造およびガラスの製造>

ガラス化後の組成が製造例1と同じになるように、表2に示す割合（単位：質量％）で原料粉末を混合して混合粉末を得た。製造例1における造粒体の代わりに、該混合粉末を用いたほかは、製造例1と同様にしてガラスを製造した。

[0073]

[表2]

	製造例1	比較製造例1
ケイ砂	51.5%	50.3%
アルミナ	14.9%	14.6%
ホウ酸	11.4%	12.4%
ドロマイト	9.5%	9.3%
水酸化マグネシウム	0.2%	0.5%
炭酸ストロンチウム	9.5%	9.3%
炭酸カルシウム	0.4%	0.4%
塩化マグネシウム6水和物	2.2%	2.4%
硫酸マグネシウム7水和物	0.3%	0.7%

[0074] <ガラスの評価>

製造例1および比較製造例1で得たガラスについて下記の方法で評価した。

すなわち、坩堝の上部中央のガラスをコアドリルで直径40mm、高さ25mmの円柱状ガラスにくり貫いた。該円柱状ガラスの中心軸を含む厚さ1mmのガラス板を切り出した。切り出し面の両面を光学研磨加工（鏡面研磨仕上げ）し、評価サンプルとした。得られた評価サンプルについて、残存泡数およびガラス組成の均一性の指標となる ΔSiO_2 値を下記の方法で測定した。また蛍光X線法により、いずれについても所望の組成のガラスが得られたことを確認した。

[0075] （残存泡数の測定方法）

坩堝のガラス上面から1～10mmの間に相当する部位について、切り出し面を実体顕微鏡で観察して直径50 μm 以上の泡数を計測した。その値を評価サンプルの質量（g）で割り、残存泡数とした。

（ ΔSiO_2 値の測定方法）

評価サンプルのうち、坩堝のガラス上面から0～3mmの間に相当する部

位について、蛍光X線分析法により SiO_2 濃度（単位：質量％）を測定した。測定値を X_1 とした。坩堝のガラス上面から22～25mmの間に相当する部位について、同様にして SiO_2 濃度（単位：質量％）を測定した。測定値を X_2 とした。 X_1 から X_2 を差し引いた値（ $X_1 - X_2$ ）を ΔSiO_2 値とした。

[0076] 測定の結果、製造例1の残存泡数は103、 ΔSiO_2 値は1.5であった。

比較製造例1の残存泡数は124、 ΔSiO_2 値は3.3であった。

例1で回収した液を用いて造粒した造粒体を用いた製造例1は、原料粉末を造粒せずに用いた比較製造例と比べて、ガラス組成の均一性に優れている。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明により得られる造粒体は、無アルカリホウケイ酸ガラスの製造に使用でき、また、その無アルカリホウケイ酸ガラスの製造過程で排出される排ガスからホウ素成分を回収して造粒体を製造できることより、ホウ素成分の再利用を容易に行うことができる。

なお、2011年5月25日に出願された日本特許出願2011-117148号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

- [0078] 1 造粒装置、
2 熔融炉、
3 バグフィルター、
4 冷却塔、
5、11、12、13 配管、
6 スクラバー（排ガス洗浄装置）
7 高差圧部位、
8 遠心力集塵機、

- 9 ファン、
- 10 煙突、
- 14 処理液タンク、
- 15 pH測定装置、
- 16 水酸化マグネシウム添加装置、
- 17 循環ポンプ、
- 18 水酸化カルシウム供給手段、
- 21 造粒液調製槽、
- 22 造粒液タンク、
- G1、G2 排ガス、
- G3 冷却後排ガス、
- G4 清浄ガス、
- G5 排出清浄ガス、
- L1 第1の接触用液、
- L2 第2の接触用液、
- S1 第1の処理液、
- S2 第2の処理液、
- S3 第3の処理液、
- 101 ガラス溶融工程（造粒体溶融工程）、
- 102 成形工程、
- 103 徐冷工程、
- 104 後加工工程。

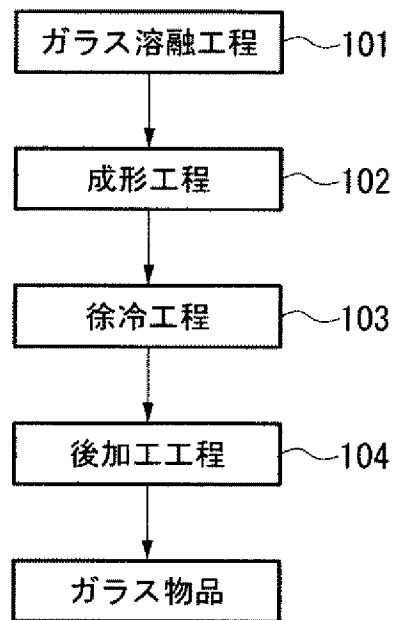
請求の範囲

- [請求項1] ガラス原料を溶融してホウケイ酸ガラスを製造する過程で生じる排ガスと接触用液とを接触させて、該接触用液に前記排ガス中のホウ素成分が溶解した処理液を得る排ガス処理工程と、
- 前記処理液に水酸化マグネシウムを添加して、ホウ素成分とマグネシウム成分を含む液を得る水酸化マグネシウム添加工程と、
- 前記ホウ素成分とマグネシウム成分を含む液を用いて造粒液を調製する造粒液調製工程と、
- 無アルカリホウケイ酸ガラスを製造するためのガラス原料粉末を前記造粒液の存在下で造粒して造粒体を製造する造粒工程と
- を含む、造粒体の製造方法。
- [請求項2] 前記ホウケイ酸ガラスが、無アルカリホウケイ酸ガラスである、請求項1に記載の造粒体の製造方法。
- [請求項3] 前記無アルカリホウケイ酸ガラスが、少なくとも SiO_2 、 B_2O_3 、 MgO を含有し、酸化物基準のモル％表示で、 SiO_2 の含有量が60～75モル％、 B_2O_3 の含有量が2～25モル％、 MgO の含有量が1～30モル％である、請求項1または2に記載の造粒体の製造方法。
- [請求項4] 前記造粒体が、該造粒体を溶融ガラス化して得られるガラスが請求項3記載のガラス組成の無アルカリホウケイ酸ガラスとなるように、前記ガラス原料粉末と前記造粒液を調整して製造されたものである、請求項1または2に記載の造粒体の製造方法。
- [請求項5] 前記ホウ素成分とマグネシウム成分を含む液の一部を前記接触用液として再利用する、請求項1～4のいずれか一項に記載の造粒体の製造方法。
- [請求項6] 前記水酸化マグネシウム添加工程において、前記ホウ素成分とマグネシウム成分を含む液のpHが6.5～7.7の範囲内となるように、前記水酸化マグネシウムを添加する、請求項1～5のいずれか一項

に記載の造粒体の製造方法。

- [請求項7] 前記水酸化マグネシウム添加工程において、さらに前記ホウ素成分とマグネシウム成分を含む液を攪拌する、請求項1～6のいずれか一項に記載の造粒体の製造方法。
- [請求項8] 前記排ガスを前記接触用液と接触させる前に、該排ガスを集塵器で処理する、請求項1～7のいずれか一項に記載の造粒体の製造方法。
- [請求項9] 前記集塵器の前で、前記排ガス中に水酸化カルシウムを供給する、請求項8に記載の造粒体の製造方法。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の製造方法で得られる造粒体を溶融させて溶融ガラスとする、溶融ガラスの製造方法。
- [請求項11] 前記造粒体の溶融で生じる排ガスを、前記排ガスとして用いる、請求項10に記載の溶融ガラスの製造方法。
- [請求項12] 前記造粒体を、溶融炉中の溶融ガラス液面上に投入して溶融する、請求項10または11に記載の溶融ガラスの製造方法。
- [請求項13] 前記造粒体の少なくとも一部を気相雰囲気中で溶融させて溶融ガラス粒子とし、前記溶融ガラス粒子を集積して溶融ガラスとする、請求項10または11に記載の溶融ガラスの製造方法。
- [請求項14] 請求項10～13のいずれか一項に記載の溶融ガラスの製造方法で得られた溶融ガラスを成形して徐冷する、ガラス物品の製造方法。
- [請求項15] フロート法により溶融ガラスを板状に成形する、請求項14に記載のガラス物品の製造方法。

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063365

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03B5/16(2006.01) i, B01D53/46(2006.01) i, B01J2/28(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03B5/00-5/44, B01D53/34-53/81

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/072612 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 June 2009 (11.06.2009), paragraphs [0063], [0076]; claims & CN 101888980 A & KR 10-2010-0100854 A	1-15
A	JP 2004-238236 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 26 August 2004 (26.08.2004), claims; paragraph [0016] (Family: none)	1-15
A	JP 62-171731 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 28 July 1987 (28.07.1987), claims; page 2, lower left column, lines 10 to 13 (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 August, 2012 (10.08.12)Date of mailing of the international search report
28 August, 2012 (28.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063365

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-137780 A (Daido Steel Co., Ltd.), 25 June 2009 (25.06.2009), claims (Family: none)	1-15
A	JP 2003-305331 A (Cottrell Engineering Co., Ltd.), 28 October 2003 (28.10.2003), claims (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03B5/16(2006.01)i, B01D53/46(2006.01)i, B01J2/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03B5/00-5/44, B01D53/34-53/81

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/072612 A1 (旭硝子株式会社) 2009.06.11, [0063], [0076], 請求の範囲 & CN 101888980 A & KR 10-2010-0100854 A	1-15
A	JP 2004-238236 A (日本電気硝子株式会社) 2004.08.26, 特許請求 の範囲, [0016] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 62-171731 A (石川島播磨重工業株式会社) 1987.07.28, 特許請 求の範囲, 第2頁左下欄10行-13行 (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山田 貴之

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

4 4 2 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-137780 A (大同特殊鋼株式会社) 2009.06.25, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2003-305331 A (コットレル工業株式会社) 2003.10.28, 特許請 求の範囲 (ファミリーなし)	1-15