



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I526410 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 21 日

(21) 申請案號：101118748

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 25 日

(51) Int. Cl. : C03C12/00 (2006.01)

C03B19/10 (2006.01)

C03B18/02 (2006.01)

(30) 優先權：2011/05/25 日本

2011-117148

(71) 申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72) 發明人：安藤良太 ANDO, RYOTA (JP)；林泰夫 HAYASHI, YASUO (JP)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

(56) 參考文獻：

TW 200940465A

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 43 頁

(54) 名稱

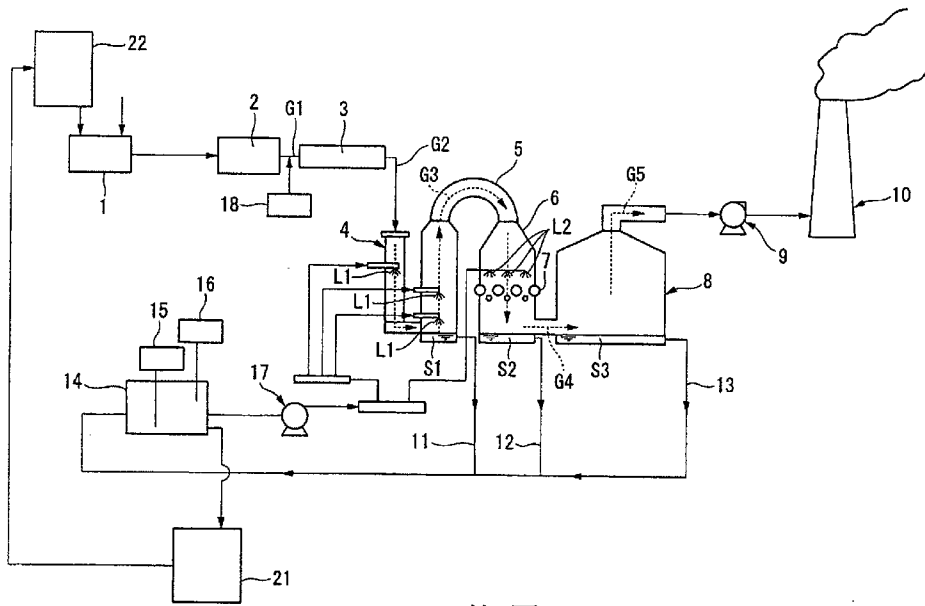
造粒體之製造方法、熔融玻璃之製造方法以及玻璃物品之製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種造粒體之製造方法，其係可將自玻璃熔融爐排出之排氣中的成分作為無鹼玻璃之原料而再利用，且不需要進行為了該再利用之加熱乾燥步驟。

該方法係：使含硼成分之玻璃原料於熔融步驟中產生之排氣與接觸用液接觸，而獲得排氣中之硼成分已溶解之處理液；且於處理液槽將氫氧化鎂添加於該處理液之混合物中而獲得含有硼成分及鎂成分之液體；使用該液來調製造粒液，並且於該造粒液之存在下，將無鹼硼矽酸玻璃製造用之原料粉末進行造粒而製造出造粒體。

指定代表圖：



第1圖

符號簡單說明：

- 1 . . . 造粒裝置
- 2 . . . 熔融爐
- 3 . . . 袋濾器
- 4 . . . 冷卻塔
- 5、11、12、
- 13 . . . 配管
- 6 . . . (文氏)洗滌器  
(排氣清洗裝置)
- 7 . . . 高差壓部位
- 8 . . . 離心力集塵器
- 9 . . . 風扇
- 10 . . . 煙囪
- 14 . . . 處理液槽
- 15 . . . pH 測定裝置
- 16 . . . 氫氧化鎂添  
加裝置
- 17 . . . 循環幫浦
- 18 . . . 氫氧化鈣供  
給設備
- 21 . . . 造粒液調製  
槽
- 22 . . . 造粒液儲存  
槽
- G1、G2 . . . 排氣
- G3 . . . 冷卻後排氣
- G4 . . . 清淨氣體
- G5 . . . 排出清淨氣  
體
- L1 . . . 第 1 接觸用  
液
- L2 . . . 第 2 接觸用  
液
- S1 . . . 第 1 處理液
- S2 . . . 第 2 處理液
- S3 . . . 第 3 處理液

公告本
-----

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101118748

※申請日：101.5.25

※IPC 分類：C03C 12/00 (2006.01)

C03B 19/00 (2006.01)

C03B 18/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

造粒體之製造方法、熔融玻璃之製造方法以及玻璃物品之製造方法

## 二、中文發明摘要：

本發明提供一種造粒體之製造方法，其係可將自玻璃熔融爐排出之排氣中的成分作為無鹼玻璃之原料而再利用，且不需要進行為了該再利用之加熱乾燥步驟。

該方法係：使含硼成分之玻璃原料於熔融步驟中產生之排氣與接觸用液接觸，而獲得排氣中之硼成分已溶解之處理液；且於處理液槽將氫氧化鎂添加於該處理液之混合物中而獲得含有硼成分及鎂成分之液體；使用該液來調製造粒液，並且於該造粒液之存在下，將無鹼硼矽酸玻璃製造用之原料粉末進行造粒而製造出造粒體。

## 三、英文發明摘要：

#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1...造粒裝置	17...循環幫浦
2...熔融爐	18...氫氧化鈣供給設備
3...袋濾器	21...造粒液調製槽
4...冷卻塔	22...造粒液儲存槽
5、11、12、13...配管	G1、G2...排氣
6...(文氏)洗滌器(排氣清洗裝置)	G3...冷卻後排氣
7...高差壓部位	G4...清淨氣體
8...離心力集塵器	G5...排出清淨氣體
9...風扇	L1...第1接觸用液
10...煙囪	L2...第2接觸用液
14...處理液槽	S1...第1處理液
15...pH測定裝置	S2...第2處理液
16...氫氧化鎂添加裝置	S3...第3處理液

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

#### 發明領域

[0001]本發明係有關於造粒體之製造方法、使用以該造粒體之製造方法所製得之造粒體之熔融玻璃之製造方法、以及使用該熔融玻璃之製造方法之玻璃物品之製造方法。

### 【先前技術】

#### 發明背景

[0002]一般而言，於自玻璃熔融爐排出之排氣中係含有源自玻璃原料之各種的成分。例如於製造硼矽酸玻璃的情況時，排氣中即含有含硼(B)之硼成分。又，大多為含有含硫(S)之硫成分的情況。該等成分若直接排放於大氣中的話，則因對環境有帶來不良影響之虞，故對自排氣去除該等成分之方法進行著各種的研討。

於專利文獻1中，作為自排氣中去除硼成分及硫成分之方法，係記載有藉由使排氣接觸冷卻水及接觸水而使排氣中之硼成分及硫成分溶解於水中以去除之方法。而以該方法所產生之含有硼成分及硫成分的排液，於中和之後係可作為冷卻水或接觸水而再利用。

於專利文獻1之實施例中，係使用NaOH作為排液之中和劑，因其不會因中和而產生沈澱物，故可將中和後之排液直接作為冷卻水或接觸水的一部分而再利用。又，因排氣中所含有之硼成分等作為玻璃原料為有用之物，故亦有研討將該等回收作為玻璃原料而再利用。

[0003]於專利文獻2中，則記載有下述方法：使用實質上不含硫成分之燃料來作為加熱熔融玻璃原料時的燃料，且使自玻璃熔融爐之排氣接觸水而作為收集液，並中和該收集液來獲得中和收集液，且於將該中和收集液進行固體液體分離之後使其加熱乾燥，藉此回收作為玻璃原料有用之砷成分、硼成分及氯成分。

先行技術文獻

專利文獻

[0004]專利文獻1：國際公開第2009/072612號

專利文獻2：日本特開2004-238236號公報

## 【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0005]對於各種顯示器用玻璃基板等，係使用實質上不含鹼金屬氧化物的無鹼玻璃。

[0006]如專利文獻1中所記載之方法，若使用NaOH作為排液之中和劑的話，則於中和後之排液中會含有為鹼金屬鹽的鈉鹽。於中和後之排液中，雖含有可作為玻璃原料再利用之硼成分及硫成分，但因亦含有鹼金屬鹽，故無法將該排液用於製造無鹼玻璃。

於專利文獻2所記載之方法中，係使用例如熟石灰或生石灰等之鈣化合物作為收集液之中和劑，而使之生成硼酸鈣等不溶性鈣鹽。因此，為將該硼酸鈣作為玻璃原料之一部分而再利用，因需要進行固體液體分離步驟及加熱乾燥

步驟，故會導致製造成本的增加。

[0007]本發明係以提供下述方法為目的：一種造粒體之製造方法，其可將自玻璃熔融爐排出之排氣中的成分作為無鹼玻璃之原料而再利用，且不需要進行為該再利用之加熱乾燥步驟；一種使用以該造粒體之製造方法所製得之造粒體之熔融玻璃之製造方法；以及，使用該熔融玻璃之製造方法之玻璃物品之製造方法用以解決課題之手段

[0008]本案發明人等著眼於作為顯示器基板玻璃有用之大多數的無鹼硼矽酸玻璃係含有MgO作為玻璃成分，因而研討使用鎂溶液作為排液之中和劑。舉例而言如氫氧化鎂因價格便宜且易於處理故而作為一般之酸性排液之中和劑來利用，但因其對水之溶解度低且通常為漿體狀，故於使液體循環再利用時會有發生配管阻塞等之疑慮。而本案發明人發現將氫氧化鎂漿體加入含有硼成分之排液中，則縱然其含有鎂亦可成為水溶液，而使硼成分之利用變得容易，故對玻璃原料造粒體之製造係有效用的，而獲至本發明。

[0009]本發明係以下之第[1]~[15]項。

[1] 一種造粒體之製造方法，包含以下步驟：

排氣處理步驟，其係使將玻璃原料熔融以製造硼矽酸玻璃的過程中所產生之排氣與接觸用液接觸，而獲得前述排氣中之硼成分已溶解於該接觸用液中之處理液；

氫氧化鎂添加步驟，其係於前述處理液中添加氫氧化

鎂，而獲得含有硼成分及鎂成分之液體；

造粒液調製步驟，其使用前述含有硼成分及鎂成分之液體來調製造粒液；及

造粒步驟，其係於前述造粒液之存在下，將用以製造無鹼硼矽酸玻璃之玻璃原料粉末進行造粒而製造出造粒體。

[0010][2] 如第[1]項之造粒體之製造方法，其中前述硼矽酸玻璃為無鹼硼矽酸玻璃。

[3] 如第[1]或[2]項之造粒體之製造方法，其中前述無鹼硼矽酸玻璃至少含有 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及 $\text{MgO}$ ，且以氧化物為基準之莫耳%表示， $\text{SiO}_2$ 之含量為60~75莫耳%， $\text{B}_2\text{O}_3$ 之含量為2~25莫耳%， $\text{MgO}$ 之含量為1~30莫耳%

[4] 如第[1]或[2]項之造粒體之製造方法，其中前述造粒體係以下述方式調整前述玻璃原料粉末與前述造粒液而製出者：使該造粒體進行熔融玻璃化所得之玻璃會成為具有如第[3]項之玻璃組成的無鹼硼矽酸玻璃。

[5] 如第[1]至[4]項中任一項之造粒體之製造方法，其係將含有前述硼成分與鎂成分之液體之一部分用作前述接觸用液而予以再利用者。

[6] 如第[1]至[5]項中任一項之造粒體之製造方法，其係於前述氫氧化鎂添加步驟中添加前述氫氧化鎂，以使含有硼成分與鎂成分之液體之pH在6.5~7.7之範圍內。

[7] 如第[1]至[6]項中任一項之造粒體之製造方法，其係於前述氫氧化鎂添加步驟中，進一步攪拌前述含有硼成分與

鎂成分之液體。

[8] 如第[1]至[7]項中任一項之造粒體之製造方法，其係於使前述排氣與前述接觸用液接觸之前，以集塵器處理該排氣。

[9] 如第[8]項之造粒體之製造方法，其係於前述集塵器之前，將氫氧化鈣供給至前述排氣中。

[0011][10] 一種熔融玻璃之製造方法，係使如第[1]至[9]項中任一項之製造方法所製得之造粒體熔融而製成熔融玻璃。

[11] 如第[10]項之熔融玻璃之製造方法，其係將前述造粒體熔融時所產生之排氣作為前述排氣來使用。

[12] 如第[10]或[11]項之熔融玻璃之製造方法，其係將前述造粒體投入於熔融爐中之熔融玻璃液面上而進行熔融。

[13] 如第[10]或[11]項之熔融玻璃之製造方法，其係於氣相氣體環境下使前述造粒體之至少一部分熔融而成為熔融玻璃粒子，並集聚前述熔融玻璃粒子而製成熔融玻璃。

[14] 一種玻璃物品之製造方法，係使如第[10]至[13]項中任一項之熔融玻璃之製造方法所製得之熔融玻璃成形並予以緩冷卻者。

[15] 如第[14]項之玻璃物品之製造方法，其係利用浮製玻璃法使熔融玻璃成形為板狀。

發明效果

[0012]依據本發明之造粒體之製造方法，則可將自玻璃熔融爐排出之排氣中的硼成分，以已溶解於不含鹼金屬離

子之液體中之狀態下回收。而該液體為含有前述硼成分與鎂成分之水溶液，且該水溶液中之硼成分與鎂成分會成為熔融玻璃之硼源與鎂源。若將該液體作為用以製造造粒體之造粒液或其一部分來使用，則可將自玻璃熔融爐排出之排氣中的硼成分作為無鹼硼矽酸玻璃之原料而再利用。

因此，藉由利用本發明之造粒體之製造方法及使用其造粒體之熔融玻璃之製造方法來製造玻璃物品，則可謀求原料使用量之削減及製造成本之削減。又亦可適用於由實質上不含鹼金屬氧化物之無鹼硼矽酸玻璃構成之玻璃物品之製造。

#### 圖式簡單說明

[0013]第1圖係顯示適用於本發明熔融玻璃之製造方法之裝置的一實施形態之概略構成圖。

第2圖係顯示本發明玻璃物品之製造方法之一例之流程圖。

### 【實施方式】

用以實施發明之形態

[0014]<玻璃組成>

本發明所製造之玻璃物品係無鹼硼矽酸玻璃(以下，亦有僅稱為「硼矽酸玻璃」或者係「玻璃」的情況)。玻璃物品中之玻璃組成係宜為：以氧化物為基準之莫耳%表示含有1莫耳%以上之MgO，且鹼金屬氧化物之含量合計為小於1莫耳%之硼矽酸玻璃。

玻璃之成分係以SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、SrO

及BaO等氧化物來表示，且其含有比率係以換算成氧化物之莫耳%來表示。

另外，本發明中之鹼土金屬係指鈣(Ca)、鋇(Sr)及鋇(Ba)之三種元素。

[0015]本發明中熔融玻璃已固化之固體玻璃(玻璃物品中之玻璃)之組成係宜為：SiO<sub>2</sub>之含量為60~75莫耳%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之含量為2~25莫耳%及MgO之含量為1~30莫耳%，且實質上不含鹼金屬氧化物。作為具體之鹼金屬氧化物之合計的含量係以小於1莫耳%為宜，且小於0.1莫耳%較佳。除了該等之外，對於無鹼硼矽酸玻璃亦可使其含有公知之成分。

#### [SiO<sub>2</sub>]

SiO<sub>2</sub>係玻璃之網狀成型物，而為必要成分。且SiO<sub>2</sub>提高玻璃之耐酸性、及縮小玻璃之密度等之效果大。考量熔融玻璃之黏性變得過高而以通常之熔融方法來製造熔融玻璃會變得困難，則其含量一般係在75莫耳%以下，且宜為70莫耳%以下。另一方面，若SiO<sub>2</sub>過少則因可能會成為耐酸性劣化及線膨脹係數增大等之原因，故於顯示器用基板玻璃的情況時，其含量係宜為60莫耳%以上。

#### [0016][B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>係玻璃之網狀成型物，且亦為使熔融玻璃化中熔解反應性良好之成分。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之含量通常為2莫耳%以上，且宜為5莫耳%以上。

另一方面，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>會有使玻璃之耐酸性降低之情形，故特別是於顯示器用基板玻璃的情況時，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之含量係25莫

耳%以下，且宜為20莫耳%以下，較佳則係8莫耳%以下。

#### [0017][MgO]

MgO係降低熔融玻璃之黏性的成分，因其可使玻璃之密度降低、而不會增大線膨脹係數且亦可使熔解反應性提升，故特別是於玻璃成形步驟要使用浮製玻板法來製造顯示器用基板玻璃的情況時為必要的成分。本發明中，MgO之含量係1莫耳%以上，且宜為2莫耳%以上，較佳係4莫耳%以上。另一方面，由為了避免玻璃之相分離，及提高耐酸性等觀點而言，其含量係30莫耳%以下，且宜為20莫耳%以下，較佳係15莫耳%以下，更佳則係10莫耳%以下。

#### [0018][其他之玻璃成分]

作為其他可使之含有之玻璃成分的例子，係可舉如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、鹼土金屬之氧化物(SrO、CaO及BaO之一種以上)為例。

#### [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ]

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 係有以提高玻璃之應變點、抑制玻璃之分相性等之目的而被使用之情況的成分。使含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 時之含量係宜為1莫耳%以上，較佳係5莫耳%以上，更佳則係10莫耳%以上。另一方面，由避免熔融玻璃之高黏性化或玻璃之失透特性、耐酸性之劣化的觀點而言， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之含量係宜為20莫耳%以下，較佳係15莫耳%以下。

#### [0019][CaO]

CaO係降低熔融玻璃之黏性的成分，且為有以調整密度或線脹係數及應變點等玻璃特性之目的而被使用的情況

之成分。使含有CaO時之含量係宜為1莫耳%以上，較佳係2莫耳%以上，更佳則係4莫耳%以上。另一方面，由避免玻璃失透特性之劣化及線膨脹係數之增大等的觀點而言，其含量係宜為20莫耳%以下，且較佳係15莫耳%以下，更佳則係10莫耳%以下。

#### [0020][SrO]

SrO係降低熔融玻璃之黏性的成分，且為有用以改善玻璃之失透特性及耐酸性而使之含有的情況之成分。含有SrO的情況時之含量係宜為1莫耳%以上，較佳係2莫耳%以上。且其含量係宜為10莫耳%以下，且較佳係7莫耳%以下，更佳則係6莫耳%以下。

#### [0021][BaO]

BaO係降低熔融玻璃之黏性的成分，且為可以提升玻璃之分相、失透特性及提升耐酸性等之目的而添加之成分。但是，對於為使密度增大等而玻璃為液晶用玻璃基板的情況時，則宜設在不可避免之含量以內。另外，使之積極地含有BaO時之含量係宜為10莫耳%以下，且較佳係5莫耳%以下，更佳則係2莫耳%以下。

[0022]若SrO、CaO及BaO之合計含量小則熔融玻璃之黏性會變高，而熔解反應性會惡化。該等之合計含量係宜為5莫耳%以上，較佳則係8莫耳%以上。另一方面，由避免玻璃密度之增大及線膨脹係數之增大的觀點而言，SrO、CaO及BaO之合計含量係宜為20莫耳%以下，且較佳係18莫耳%以下，更佳則係15莫耳%以下。

[0023][為含有鹼土金屬氧化物之玻璃的情況]

依據本案發明人等之見解，於玻璃中含有鹼土金屬氧化物的情況時，在造粒體之製造步驟中，若生成鹼土金屬之硼酸鹽水合物的話則造粒體之強度會提升。因此，特別是在玻璃中含有鹼土金屬氧化物時，由可良好地容易獲得所述造粒體之強度提升效果的觀點而言， $B_2O_3$ 之含量係宜為2莫耳%以上，且5莫耳%以上較佳。

而此情況時之理想的玻璃組成係：

$SiO_2$ 之含量為60~75莫耳%、

$Al_2O_3$ 之含量為0~15莫耳%、

$B_2O_3$ 之含量為2~25莫耳%、

$MgO$ 之含量為1~20莫耳%、及

$SrO$ 、 $CaO$ 及 $BaO$ 之合計含量為5~20莫耳%。

[0024]<熔融玻璃之製造方法>

第1圖係顯示適用於本發明熔融玻璃之製造方法之裝置的一實施形態之概略構成圖。本實施形態之裝置係概略地由造粒裝置1、熔融爐2、袋濾器3、冷卻塔4、洗滌器(排氣清洗裝置)6、離心力集塵器8、煙囪10、處理液槽14、氫氧化鎂添加裝置16、循環幫浦17及造粒液調製槽21所構成。

以下，將說明使用第1圖之裝置來製造熔融玻璃之方法，來作為本發明之熔融玻璃之製造方法之一實施形態。

[0025]<造粒體之熔融>

於本實施形態之熔融玻璃之製造方法中，係使用於造粒液之存在下將玻璃原料粉末進行造粒所製得之造粒體。

關於製造造粒體之步驟(造粒步驟)將後述。

首先，將造粒體投入於熔融爐2中，並使之熔融而製成熔融玻璃(造粒體熔融步驟)。造粒體熔融步驟係可以使用西門子型等之玻璃熔融爐之普通熔融法來進行，亦可以氣中熔融法來進行。其皆可以公知之方法來實施。於本實施形態係使用普通熔融法。

#### [0026][普通熔融法]

普通熔融法係於玻璃熔融爐內，將造粒體投入於業已熔融之熔融玻璃之液面上，並且將已成為塊狀之該造粒體(批料堆，亦稱為batch pile)藉由燃燒器等加熱，以使自該塊表面進行熔解，而緩緩地製成熔融玻璃之方法。

#### [0027][氣中熔融法]

氣中熔融法係於氣相氣體環境下使造粒體之至少一部分熔融而成為熔融玻璃粒子，並集聚該熔融玻璃粒子而製成熔融玻璃。

具體而言，首先將造粒體導入於氣中加熱裝置之高溫的氣相氣體環境中。氣中加熱裝置係可使用公知之物。本發明所製造之造粒體因強度優異，故於搬運時或導入時，即便粒子彼此之間或粒子與搬運路徑內壁等發生碰撞，亦可抑制微粉產生。

另外，所謂使造粒體之至少一部分熔融，係指以個別之造粒體為對象，使其一個造粒體之一部分或全部熔融之意。所謂造粒體之一部分已熔融之狀態，係可舉如(一個)造粒體表面熔融而其中心部未充分熔融之狀態為例。而於

此例之情況時，(一個)熔融玻璃粒子係粒子之整體尚未溶融且中心存在著未充分溶融的部分。但是即便為存在未充分溶融之部分的情況，因於其粒子集聚而成為玻璃熔液的過程中會被加熱，故於供至成形步驟之際可獲得均質之玻璃熔液。

以氣中熔融法來說，係宜將個別之造粒體各自於氣相氣體環境中溶融而製成玻璃粒子。而一部分的造粒體即便於氣相氣體環境下未充分溶融，亦宜在氣相氣體環境下將大部分之造粒體個別製成熔融玻璃粒子。以下，連同在氣相氣體環境下未充分溶融之粒子，將於氣相氣體環境下生成之粒子稱為熔融玻璃粒子。

於氣相氣體環境中溶融造粒體而製成熔融玻璃粒子，接著，於氣中加熱裝置內集聚已生成之熔融玻璃粒子而獲得玻璃熔液，並將自此取出之熔融玻璃供至下個成形步驟。作為集聚熔融玻璃粒子之方法，舉例而言可舉將因自體重量而在氣相氣體環境中落下之熔融玻璃粒子，接收至設置於氣相氣體環境下部之耐熱容器中並集聚之方法為例。

#### [0028]<排氣>

本發明中於玻璃原料之溶融過程所產生之排氣，係第1圖中自熔融爐2產生之排氣G1。排氣G1中係包含有源自於被投入之玻璃原料之構成成分的氣體成分。於本發明中，作為產生排氣G1之玻璃原料(即，在熔融爐2中使溶解之玻璃原料)，可如本實施形態利用造粒體，亦可利用通常之玻

璃原料粉體。又，使熔融之玻璃原料雖基本上係宜為無鹼硼矽酸玻璃之原料，但若含有硼成分，則亦可具有鹼成分。此係因若排氣G1通過後述之袋濾器，則由於可吸附鈉等之鹼成分，故自熔融爐排出之排氣G1中亦可含有鹼成分。但是，於排氣G1中不可含有無法為非無鹼硼矽酸玻璃之原料且無法自比後述氫氧化鎂添加步驟更前面的步驟中去除之成分。若所述之成分包含於排氣G1中，則會生成含有其成分之造粒體，而所述之造粒體則無法作為無鹼硼矽酸玻璃之原料來使用。因而，含有磷酸及鉛等之玻璃原料係不宜作為於熔融爐2溶解之玻璃原料。

利用本發明造粒體之製造方法所製得之造粒體作為玻璃原料，並利用於其熔融過程中所獲得之排氣，則因去除之多餘的成分亦少，且可於一個熔融爐中進行玻璃原料之回收。再利用的效率非常地高而理想。又，亦可將由自一熔融爐之排氣中回收之硼成分所得之造粒體，利用於其他熔融爐之無鹼硼矽酸玻璃之製造。不論何者皆可將於熔融玻璃之製造過程中產生之排氣中的硼有效率地回收，而作為無鹼硼矽酸玻璃之原料而再利用。

本說明書中之「硼成分」係含硼原子(B)之成分的總稱(關於其他之成分亦相同)。排氣G1中之硼成分主要為硼酸乃至於氧化硼。

[0029]於排氣G1中，亦可含有源自於澄清劑之成分，例如含硫原子(S)之成分(本說明書中稱為硫成分)、含氯原子(Cl)之成分(本說明書中稱為氯成分)及含氟原子(F)之成

分(本說明書中稱為氟成分)等。又於熔融爐2中使含重油等之燃料燃燒的情況時，排氣G1中會含有源自於該燃料之硫成分。

排氣G1中之硫成分主要係氧化物(SO<sub>x</sub>)。

排氣G1中之氯成分主要係HCl。

排氣G1中之氟成分主要係HF。

[0030]從玻璃熔融爐排出之排氣中，含有硫成分及/或氯成分的情況時，若使該等成分溶解於水中之後，使之與氫氧化鎂進行反應的話則會生成鎂鹽(MgSO<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>)。

因此，本發明之方法亦適用於在排氣G1中除了硼成分之外尚含有硫成分及/或氯成分的情況，因可將該等之成分回收作為鎂鹽，並且再利用於玻璃之製造。

[0031]<排氣處理步驟>

自熔融爐2產生出的排氣G1係供往冷卻塔4，並於冷卻塔4內與第1接觸用液L1接觸之後，於洗滌器6內與第2接觸用液L2接觸。

於本實施形態中，係於排氣G1往冷卻塔4所經路徑途中設置有袋濾器(集塵器)3，而於排氣G1與接觸用液L1接觸之前，會於袋濾器(集塵器)3中進行處理。圖中符號G2係表示即將被供給予冷卻塔4前之排氣。

袋濾器3係可適當使用公知之物。且藉由設置袋濾器3，可去除排氣G1中之固體。又，如同前述於排氣G1中存在鹼成分的情況時會將之予以去除。

於排氣G1中含有氟成分的情況時，宜於自熔融爐2往袋

濾器3之路徑中，供給粉狀氫氧化鈣(熟石灰)至排氣G1中，以去除排氣G1中之氟成分。圖中符號18係顯示氫氧化鈣供給設備。粉狀氫氧化鈣於吸附了排氣G1中之氟成分後，會於袋濾器3被去除。以如所述方式藉由預先去除排氣G1中之氟成分，可在後述之氫氧化鎂添加步驟中，防止因氟成分與氫氧化鎂的反應而生成難溶於水的鎂鹽(MgF<sub>2</sub>)。

[0032]即將供給予冷卻塔4之排氣G2之溫度係無特別之限定。舉例而言，宜為130~180°C。

於冷卻塔4內，使排氣G2接觸第1接觸用液L1。於本實施形態係對排氣G2進行第1接觸用液L1之噴霧。而排氣G2經由與第1接觸用液L1接觸其溫度會降低，且於冷卻後成為排氣G3。此時排氣G2中之成分的一部分，亦可溶解於第1接觸用液L1中。而已與排氣G2接觸之第1接觸用液L1，則會成為第1處理液S1而儲存於冷卻塔4之底部。

[0033]第1接觸用液L1的種類係無特別限定，只要為藉由與排氣G2接觸而可使該排氣G2冷卻者即可。宜為使排氣G2中之成分溶解者，而以水(工業用水及蒸餾水等)或者係水溶液(溶質為可容許作為造粒液中之成分者)為宜。於本實施形態中，開始運轉時之第1接觸用液L1係水，且將於後述氫氧化鎂添加步驟中所得之液體作為第1接觸用液L1再利用。

冷卻後排氣G3之溫度係宜為80°C以下，且70°C以下更佳。若G3為高溫的話，則必須有耐熱性高之材質的設備。而該冷卻後排氣G3之溫度的下限宜在不析出氣體中之成分

之溫度範圍。舉例而言，宜為40°C以上，且60°C以上較佳。

[0034]冷卻後排氣G3係通過配管5而被供往洗滌器6。洗滌器6係可使用公知之洗滌器(排氣清洗裝置)。而於本實施形態係使用文氏洗滌器(Venturi scrubber)。

於洗滌器6內，係對冷卻後排氣G3噴霧第2接觸用液L2。藉由使冷卻後排氣G3接觸接觸用液L2，冷卻後排氣G3中之硼成分會溶解於第2接觸用液L2。此時，於冷卻後排氣G3中之硼成分以外的成分亦可溶解於第2接觸用液L2。

舉例而言，排氣G1含有硫成分及/或氯成分的情況時，冷卻後排氣G3中之硫成分及/或氯成分會溶解於第2接觸用液L2。

[0035]第2接觸用液L2的種類並無特別之限定，係使用藉由與排氣G3接觸而可使該排氣G3中之至少硼成分溶解並自氣體中去除者。以水(工業用水及蒸餾水等)或者係水溶液(溶質為可容許作為造粒液中之成分者)為宜。於本實施形態中，開始運轉時之第2接觸用液L2係水，且將於後述氫氧化鎂添加步驟中所得之液體作為第2接觸用液L2再利用。

[0036]於本實施形態中，於對冷卻後排氣G3剛進行完噴霧第2接觸用液L2後，該等之混合流體會通過使壓力損失產生之高差壓部位7。藉此該混合流體會成亂流狀態，而冷卻後排氣G3與第2接觸用液L2之混合會充分地進行，故可更加促進冷卻後排氣G3中之成分對第2接觸用液L2之溶解。

經與冷卻後排氣G3接觸後之第2接觸用液L2，會成為

第2處理液S2而儲存於洗滌器6之底部。

[0037]以如所述方式，即可獲得清淨氣體G4，而該清淨氣體G4係冷卻後排氣G3中之硼分等溶解於處理液中後被去除者。

清淨氣體G4以離心力集塵器8去除霧狀之水分後即成為排出清淨氣體G5，而由煙囪10往大氣排散。於本實施形態中，離心力集塵器8與煙囪10之間設置有風扇9，藉此可調整自冷卻塔4之入口起至煙囪10之出口為止之裝置內之氣體流量。

經以離心力集塵器8分離之霧狀水分，會成為第3處理液S3而儲存於離心力集塵器8之底部。

[0038]第1處理液S1係自冷卻塔4之底部，透過配管11被抽出並收集於處理液槽14。

第2處理液S2係自文氏洗滌器6之底部，透過配管12被抽出並收集於處理液槽14。

第3處理液S3係自離心力集塵器8之底部，透過配管13被抽出並收集於處理液槽14。

[0039]<氫氧化鎂添加步驟>

處理液槽14係具備有pH測定裝置15及氫氧化鎂添加裝置16。第1~第3之處理液S1~S3係於處理液槽14內進行混合而成為處理液混合物。於該處理液混合物係至少有排氣G1中之硼成分溶解於其中。且於處理液槽14內對該處理液混合物添加氫氧化鎂。藉此，可獲得含有硼成分與鎂成分的液體。

推測藉由添加氫氧化鎂，處理液混合物中之硼成分會與氫氧化鎂進行反應而生成硼酸鎂。而藉由添加氫氧化鎂所得之液體係含有經生成之硼酸鎂及因狀況而定會含有未反應之硼成分及氫氧化鎂，於本發明中則將該液體稱為「含有硼成分與氫氧化鎂成分之液體」。

含有硼成分與鎂成分之液體係宜為已將其等成分溶解之水溶液。另外，硼酸鎂等之液體中之成分會因其濃度、液溫及液體之pH等之變化而未充分溶解，並且由於對處理液混合物添加氫氧化鎂而多少會有產生白濁的情形。但是，即便為已產生有該白濁之狀態的液體，亦可將其移送至下個步驟作為造粒液來利用。

又，於回收了排氣G1之熔融玻璃為無鹼硼矽酸玻璃的情況時，藉由添加氫氧化鎂所得之液體中，會有含有少量的氯、氟及鈣等之情形。而於回收了排氣G1之熔融玻璃非為無鹼硼矽酸玻璃的情況時，則如前所述，於添加氫氧化鎂前之步驟中，預先去除非為無鹼硼矽酸玻璃之原料者。而於去除該等之際，雖可採用各種公知之方法，但於需去除者之比率變大的情況時，因裝置之規模會相對地變大且所費工夫亦會增加故不理想。

另外，氫氧化鎂因難溶於水，故宜於氫氧化鎂添加裝置16調製業已使氫氧化鎂分散於水中之漿體(以下，亦有稱為「氫氧化鎂之水漿體」的情形)，並將其添加於處理液混合物中。該氫氧化鎂之水漿體中之氫氧化鎂之濃度可為固定，亦可按照處理液槽14內之水位適當地變更。

又於已添加有氫氧化鎂之水漿體之液體中，為防止因未反應之氫氧化鎂所致之沈澱物的生成或者是白濁，宜於處理液槽14內設置起泡器等之攪拌設備來攪拌該液。

[0040]於處理液槽14中，添加於處理液混合物中之氫氧化鎂的量，係宜為可使處理液混合物中之硼酸等硼成分轉化為鎂鹽之充分的量。又於處理液混合物中包含有硫成分及/或氯成分等的情況時，則宜為可使該等成分與硼成分轉化成鎂鹽之充分的量。

另一方面，若氫氧化鎂之供給量過多，則於液中會產生未反應之氫氧化鎂之沈澱。而若此種沈澱產生很多的話，因將該液作為第1接觸用液L1或作為第2接觸用液L2再利用會變得困難故不理想。

因此，宜控制氫氧化鎂之水漿體的供給量，以使利用處理液槽14之pH測定裝置15來測定液體之pH，而該pH可維持在6.5~7.7之範圍內。若該液之pH在6.5以上，則因可使處理液混合物中之硼成分等良好地轉化成鎂鹽，而可減少殘留於液中之未反應之硼成分等。

另一方面，為良好地防止於液中因氫氧化鎂所產生之沈澱或白濁，該液之pH宜維持在7.7以下，且較佳係7.5以下，而以7.0以下特別理想。

[0041]經此方式所獲得之液體，係自處理液槽14抽出，並依所需而被搬運並移送至用以調製造粒液之造粒液調製槽21。自處理液槽14之液體的抽出可連續地進行，亦可斷續地進行。而抽取液之流量可為固定，亦可適當地進行變

更。

又於本實施形態中，係將該液之一部分作為第1接觸用液L1及第2接觸用液L2再利用。即處理液槽14內之液體之一部分經過循環幫浦17，並於依所需調整了溫度之後，會作為噴霧於冷卻塔4內之第1接觸用液L1及噴霧於洗滌器6之第2接觸用液L2來使用。

#### [0042]<造粒液調製步驟>

於造粒液調製槽21中測定含有硼成分與鎂成分之水溶液之組成，以使成為所需之造粒液之組成之方式來調整組成而獲得造粒液。又，宜添加水來調整硼成分與鎂成分之濃度。

於造粒液中可使含有造粒步驟中所使用之公知之添加劑。作為此類添加劑之例子，可舉例如有機黏結劑等。而作為有機黏結劑之例子，係可舉聚乙烯醇為例。而以防止玻璃之著色的觀點而言，則以不使用有機黏結劑最佳。

於造粒液調製槽21所調製出之造粒液，會被適當地供給予造粒裝置1之造粒液儲存槽22，而用於造粒體之製造。

#### [0043]<造粒步驟(造粒體之製造步驟)>

於造粒裝置1中，係使無鹼硼矽酸玻璃製造用之玻璃原料粉末於造粒液之存在下進行造粒而製造出造粒體(造粒步驟)。若有必要的話，則於造粒後進行加熱並使之乾燥。

玻璃原料粉末為可成為作為玻璃成分之氧化物的化合物的粉體，如下述之矽源及硼源等。可適當選擇公知之原料粉末來使用。於造粒液中係含有前述硼成分與鎂成分，

而其等會成為硼源之一部分且成為鎂源之一部分。

[0044]造粒液及玻璃原料粉末之組成，係設為可製得所需之造粒體之組成。造粒體之組成則係設為可製得所欲達成之無鹼硼矽酸玻璃之玻璃組成。

造粒體之組成係排除氧化硼，且以換算成氧化物計，為與所欲獲得之玻璃組成大約相同之組成。而氧化硼係以下述方式摻混：原料粉末中之硼源及造粒液中之硼成分之合計，以換算成氧化物計，通常係僅比所欲達成之玻璃組成中之氧化硼含量多出考量到揮發部分的量。

又造粒體中係可依所需使含有作為副原料的澄清劑、著色劑、熔融助劑及乳白劑等。該等之副原料係可適當地使用公知之成分。

其中澄清劑成分，因其於造粒體熔融步驟中會揮發，故有自排液中被回收而包含於本發明之造粒液中的情況。而於該情況時，即便其為澄清劑原料亦可使用造粒液。

#### [0045][矽源]

作為矽源之原料粉末係於玻璃製造步驟中可成為 $\text{SiO}_2$ 成分之化合物的粉體。作為矽源係可適於使用矽砂。

#### [硼源]

作為硼源之原料粉末係於玻璃製造步驟中可成為 $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分之化合物的粉體。作為具體例係可列舉正硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、偏硼酸( $\text{HBO}_2$ )及四硼酸( $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )等之硼酸；氧化硼( $\text{B}_2\text{O}_3$ )；硬硼酸鈣石等為例。該等係可使用一種亦可併用二種以上。而由價格便宜且容易取得的觀點而言係以正硼

酸為理想。另外，硬硼酸鈣石亦為後述之鈣源。

#### [0046][鎂源]

作為鎂源之原料粉末係於玻璃製造步驟中可成為MgO成分之化合物的粉體。作為具體例係可列舉氧化鎂(MgO)、氫氧化鎂(Mg(OH)<sub>2</sub>)及碳酸鎂(MgCO<sub>3</sub>)等為例。

#### [鋁源]

作為鋁源之原料粉末係於玻璃製造步驟中可成為Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分之化合物的粉體。可適於使用氧化鋁、氫氧化鋁等。該等係可使用一種亦可併用二種以上。

#### [0047][鹼土金屬源]

作為鹼土金屬源之原料粉末係於玻璃製造步驟中可成為SrO、CaO或者是BaO之化合物的粉體。作為具體例係可列舉：碳酸鈣(CaCO<sub>3</sub>)、碳酸鋇(BaCO<sub>3</sub>)、碳酸鋇(SrCO<sub>3</sub>)及白雲石(理想化學組成：CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)等之碳酸鹽；氧化鈣(CaO)、氧化鋇(BaO)及氧化鋇(SrO)等之氧化物；及氫氧化鈣(Ca(OH)<sub>2</sub>)、氫氧化鋇(Ba(OH)<sub>2</sub>)及氫氧化鋇(Sr(OH)<sub>2</sub>)等之氫氧化物為例。該等係可使用一種亦可併用二種以上。另外，白雲石亦為前述之鎂源。

#### [0048][澄清劑]

可使造粒體中含有例如硫酸鹽、氯化物或氟化物作為澄清劑。該等係可使用一種亦可併用二種以上。

[0049]作為硫酸鹽、氯化物或氟化物，可使用含有構成玻璃之氧化物的陽離子之化合物。具體而言係可使用Mg或者鹼土金屬之硫酸鹽、氯化物、或氟化物。使用該等之情

況時，Mg之硫酸鹽、氯化物或氟化物會成為鎂源。而鹼土金屬之硫酸鹽、氯化物或氟化物則會成為鹼土金屬源。

[0050]使用了硫酸鹽及/或氯化物來作為澄清劑的情況時，於前述氫氧化鎂添加步驟所獲得之液體中，會含有 $MgSO_4$ 及/或 $MgCl_2$ 。藉由將該排液用於造粒液，可回收源自於該硫酸鹽及/或氯化物之硫成分及氯成分而再利用。造粒液中之 $MgSO_4$ 及/或 $MgCl_2$ 會成為鎂源，並且會成為作為澄清劑之硫酸鹽及/或氯化物。

#### [0051][造粒法]

造粒步驟係可適當使用公知之造粒法來進行。例如可適於使用轉動造粒等之乾式造法或噴霧乾燥法等之濕式造粒法。舉例而言，以容易製造如適用於普通熔融法之粒徑較大之造粒體的觀點而言係以轉動造粒法為宜，而以容易製造如適用於氣中熔融法之粒徑較小之造粒體的觀點而言則係以噴霧乾燥法為宜。而造粒裝置1係可適當使用公知之物。

#### [轉動造粒法]

作為轉動造粒法，舉例而言係宜為下述之方法：將玻璃原料粉末放入轉動造粒裝置之容器內，藉由使容器內震動及/或旋轉使原料一邊混合轉動攪拌，一邊對該原料粉末噴霧預定量之造粒液而進行造粒。

作為轉動造粒裝置之容器係可使用盤狀、圓筒狀、圓錐狀之旋轉容器，或震動型容器等，並無特別限定。

轉動造粒裝置並無特別之限定，係可使用例如具備將

對垂直方向傾斜之方向作為旋轉軸而旋轉之容器，及於容器內以旋轉軸為中心且與容器反方向旋轉之旋翼者等。而作為如所述之轉動造粒裝置，具體而言係可舉 EIRICH INTENSIVE MIXER (商品名；EIRICH公司製)等為例。

造粒液之使用量因若過多的話則乾燥需長時間，而若過少的話則造粒體之強度會不足，故宜以不會產生該等之缺陷的方式來設定。舉例而言，宜相對於玻璃原料粉末之合計量100質量份，供給10~20質量份之造粒液來進行造粒。

造粒體之粒徑係可藉由攪拌之強度及攪拌時間來控制。

宜於轉動造粒裝置進行了造粒之後，使已製得之粒子進行加熱乾燥。可用公知之加熱乾燥方法來進行。例如，可用使用熱風乾燥機於100℃~120℃之溫度下加熱6小時~12小時之方法。

#### [0052][噴霧乾燥造粒法]

噴霧乾燥造粒法係可以公知之方法來進行。例如，使用球磨機等之攪拌裝置，並供給造粒液予原料粉末以調製漿體，且使用噴霧式乾燥機等噴霧設備將該漿體於例如200~500℃左右之高溫環境中進行噴霧並使之乾燥固化，藉此可獲得造粒體。噴霧乾燥法對於製得平均粒徑(D50)為例如0~700μm左右之比較小的造粒體而言係理想的。所製得之造粒體亦可依所需進行篩分。

#### [0053][造粒體之粒徑]

造粒體之平均粒子徑(D50)係無特別限定，宜按照使用該造粒體來製造熔融玻璃之方法製成適切之大小。為使熔融玻璃或玻璃物品之玻璃組成之均勻性提升，造粒體粒徑之變異性以小者為宜。造粒體之平均粒徑及粒度分布，係可藉由造粒步驟中之製造條件來調整。

[0054]將造粒體用於以普通熔融法來使其熔融之方法時，以容易抑制熔融玻璃中之氣泡產生的觀點而言，造粒體之平均粒子徑(D50)係宜為1.0mm以上。

另外於本發明中，表示粒子之平均粒徑之「D50」，係指於粒子小於1mm時使用雷射繞射散射法測定出之粒徑分布曲線中體積累計50%之中位徑，而粒子為1mm以上的情況時則係指經利用篩子等所測定出之質量累計50%之中位徑。

[0055]又，以氣中熔融法來使造粒體熔融之情況時，造粒體之平均粒徑(D50)係宜為50~1000 $\mu\text{m}$ ，而以50~800 $\mu\text{m}$ 較佳，70~700 $\mu\text{m}$ 更佳。若該造粒體之平均粒徑在50 $\mu\text{m}$ 以上，則於氣中熔融時係難發生造粒體或熔融玻璃粒子往煙道飛散等。又因每單位質量之表面積相對地變小，故可使自熔融玻璃粒子表面之硼酸的揮發減少因而理想。另一方面，該造粒體之平均粒徑為1000 $\mu\text{m}$ 以下的話，則於氣中加熱裝置內使其熔融時，因至造粒體內部為止可充分進行玻化而成為熔融玻璃粒子之故而理想。

[0056][含有鹼土金屬之氧化物的玻璃時]

如前述，於製造造粒體之際若使鹼土金屬之硼酸鹽水

合物生成的話則造粒體的強度會提升。但是，若有作為鎂源之反應性鎂化合物存在的話，則會有鹼土金屬之硼酸鹽水合物之生成受到抑制之虞。本發明中，造粒液中之鎂成分會成為鎂源，因而可減少玻璃原料粉末中之反應性鎂化合物(選自由氧化鎂、氫氧化鎂及碳酸鎂所構成之群組之化合物)之摻混量。

[0057]即，依據本案發明人等之見解，在造粒體製造步驟中，若生成鹼土金屬之硼酸鹽水合物的話，造粒體的強度會提升。特別是，於生成Sr之硼酸鹽水合物及/或Ca之硼酸鹽水合物的情況時其效果高。

以容易生成前述鹼土金屬之硼酸鹽水合物的觀點而言，宜使用碳酸鹽(包含白雲石)作為鹼土金屬源。另一方面，若原料粉末中存在鹼土金屬氫氧化物的話，則難生成前述鹼土金屬之硼酸鹽水合物。

又若於原料粉末中含有選自由氧化鎂(MgO)、氫氧化鎂(Mg(OH)<sub>2</sub>)及碳酸鎂(MgCO<sub>3</sub>)所構成群組中之鎂源，則於造粒體製造步驟中，會難生成前述鹼土金屬之硼酸鹽水合物。

若造粒體之強度提升，則於使用時因造粒體崩壞所致之微粉的發生會受到抑制，且玻璃組成之均勻性亦會提升。又，可使用以往難作為玻璃原料使用之小粒徑的矽砂。造粒體中矽砂之粒徑小者，可更容易提升熔融玻璃或玻璃物品組成之均勻性。

[0058]又依據本案發明人等之見解，於濕式造粒法中，若包含原料粉末與造粒液之漿體中存在鎂離子的話，則所

製得之造粒體之強度容易提升。而可推測該鎂離子係發揮黏結劑之功能。

本發明之造粒體中因含有鎂成分，故可藉由使用該造粒液來調製前述漿體而使造粒體之強度提升。

#### [0059]<玻璃物品之製造方法>

本發明玻璃物品之製造方法，係使本發明熔融玻璃之製造方法所製得之熔融玻璃成形並予以緩冷卻之製造方法。另外，「玻璃物品」係指一部分或係全部使用了於室溫下為固體狀且實質上不具流動性之玻璃的物品，包含例如玻璃表面經加工而成之物等。

第2圖係顯示本發明玻璃物品之製造方法之一例之流程圖。符號101係玻璃熔融步驟，其係相當於本發明熔融玻璃之製造方法中之造粒體熔融步驟。

首先將於玻璃熔融步驟101中所製得之熔融玻璃，於成形步驟102成形為所欲達成之形狀後，於緩冷卻步驟103進行緩冷卻。之後，可依所需於後加工步驟104進行切割或研磨等，並藉由公知之方法施行後加工即可獲得玻璃物品。

成形步驟102係可以浮製玻板法、下拉法及熔鑄法等公知之方法來進行。浮製玻板法係於熔融錫上使熔融玻璃成形為板狀之方法。

本發明之造粒體因於其玻璃組成中含有MgO，故特別適於浮製玻板法。

緩冷卻步驟103亦可以公知之方法來進行。

實施例

[0060]以下將使用實施更進一步詳細說明本發明，但本發明並不侷限於該等實施例。

以下，氣體流量之單位「Nm<sup>3</sup>(標準立方米)」，係指將對象氣體換算成標準狀態(0°C、760mmHg)時1m<sup>3</sup>之氣體體積。

[0061]各成分之測定方法係使用了以下之方法。

氣體中之硫氧化物(SO<sub>x</sub>)濃度之測定方法係使用了JIS K0103所記載之離子層析法。

氣體中之氯化氫(HCl)濃度之測定方法係使用了JIS K0107所記載之離子層析法。

氣體中之硼(B)濃度係將氣體導入水中並使用ICP發射光譜法來測定。

氣體中之氟(F)濃度之測定方法係使用了JIS K0105所記載之鑷-茜素胺羧錯合劑(lanthanum-alizarin complexone)吸光光度法來測定。

液中之硫(S)、氯(Cl)、硼(B)及氟(F)的濃度係利用ICP發射光譜法來測定。

[0062]<例1>

使用具有第1圖所示構成之裝置，且以下述之條件製造出玻璃組成如下述之熔融玻璃。但是，投入於熔融爐中之玻璃原料並非造粒裝置所製造出之造粒體，而是使用另行調製之可獲得所欲達成之玻璃組成的原料粉末。而即將供給於冷卻塔4之排氣G2中之各成分的濃度(排氣組成)係如表1所示。

另外，本例中於袋濾器3之前並未設置氫氧化鈣供給設備18。

[玻璃組成(以氧化物為基準之莫耳%表示)]  $\text{SiO}_2$ :66.0%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :11.4%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :7.7%、 $\text{MgO}$ :5.3%、 $\text{CaO}$ :4.5%及 $\text{SrO}$ :5.1%。

[0063][製造條件]

自熔融爐2產生之排氣G1的量：約 $500\text{Nm}^3/\text{h}$ 、  
即將供給於冷卻塔4之排氣G2之溫度： $170^\circ\text{C}$ 、  
噴霧於冷卻塔4內之第1接觸用液L1的量： $1.3\text{m}^3/\text{h}$ 、  
冷卻後排氣G3之溫度： $65^\circ\text{C}$ 、  
即將噴霧於文氏洗滌器6內之第2接觸用液L2之溫度： $65^\circ\text{C}$ 、  
噴霧於文氏洗滌器6內之第2接觸用液L2的量： $4.4\text{m}^3/\text{h}$ 、及  
於文氏洗滌器6之出口之清淨氣體G4之溫度： $65^\circ\text{C}$ 。

[0064]開始時於處理液槽14內已裝載水之狀態下，以上述之製造條件開始進行連續運轉。處理液槽14內已添加氫氧化鎂後之液體之pH之變動，係設定在表1所示之範圍內。並且於進行了為期6天之預備運轉之後，以 $12.5\text{L}/\text{h}$ 之流量連續抽出處理液槽14內之液體。

於開始運轉10天後(亦包含6天之預備運轉)，針對自處理液槽14抽出之液體，以及於離心力集塵器8之出口之排出清淨氣體G5，測定出表1所示之各成分的濃度(液體組成及排氣組成)。又，於自運轉開始20天後停止運轉，並目視觀察處理液槽14內之液體的狀態(有無沈澱物或白濁)，且以下述之基準進行評估。將其結果示於表1。

[處理槽14內之液體的狀態]

◎(優良):無沈澱物亦無白濁,可作為接觸用液再利用。

○(良):雖有白濁,但沈澱物少,可作為接觸用液再利用。

△(可):於無流動部分發現沈澱。於無流動部分設置起泡器攪拌則可作為接觸用液再利用。

×(不可):白濁或沈澱多,難以作為接觸用液再利用。

[0065]<例2>

本例中,排氣G2中各成分之含量係使用了比例1更多之排氣。將本例中即將供給於冷卻塔4之排氣G2中之各成分之濃度示於表1。

其他則以與例1相同之方式進行了針對表1之各項目之測定及評估。並將結果示於表1。

[0066]<例3~5>

除了將處理液槽14內液體之pH的變動範圍變更為如表1所示之外,係以與例1相同之方式進行了針對表1之各項目之測定及評估。並將結果示於表1。

另外,於例5,因處理液槽14內液體之沈澱與白濁產生很多,故將該液進行固液分離後所得之液體作為接觸用液再利用。

[0067]<例6>

本例係於排氣G1中存在源自於澄清劑之氟成分的例子。於本例袋濾器3之前並未設置氫氧化鈣供給設備18。

將即將供給於冷卻塔4之排氣G2中之各成分之濃度(排

氣組成)示於表1

其他則以與例1相同之方式進行了針對表1之各項目之測定及評估。並將結果示於表1。

[0068][表1]

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	
液體之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	
液體之狀態	—	◎	◎	○	△	×	△	
G2 排氣 組成	SO <sub>x</sub>	vol ppm	59	98	59			
	HCl	mg/Nm <sup>3</sup>	124	620	124			
	B	mg/Nm <sup>3</sup>	348	580	348			
	F	mg/Nm <sup>3</sup>	0					72
G5 排氣 組成	SO <sub>x</sub>	vol ppm	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3
	HCl	mg/Nm <sup>3</sup>	2.0	4.0	1.0	1.0	1.0	3.0
	B	mg/Nm <sup>3</sup>	1.0	3.0	0.5	0.5	0.5	2.0
	F	mg/Nm <sup>3</sup>	0					0.1
液體 之 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					0.15

[0069]如表1之結果所示，例1~6之任一例皆係高度地去除排氣中所含有的硼(B)、硫(S)及氯(Cl)，而可於作為造粒液之一部分使用之水溶液之狀態下回收。

又，作為中和劑而添加之氫氧化鎂係難溶於水，故將液體作為接觸用液再利用而使其循環的情況時，宜將處理液槽14內液體之pH控制在6.5~7.7之範圍內，且可知特別是在6.5~7.5的話，因液體之白濁或沈澱可良好地受到控制而更理想。

[0070]若以氫氧化鎂來中和含有硫成分、氯成分、硼成

分及氟成分之處理液的話，則硫成分會與氫氧化鎂進行反應而生成 $MgSO_4$ ，氯成分會與氫氧化鎂進行反應而生成 $MgCl_2$ ，而氟成分會與氫氧化鎂進行反應而生成 $MgF_2$ 。雖然硫成分、氯成分及硼成分會生成易溶於水的鹽，但因硼酸鎂之溶解度不如硫酸鎂或氯化鎂般大，故若降低液溫則會有結晶析出的情況。若將例2之液體冷卻至 $35^\circ C$ 、例1之液體冷卻至 $25^\circ C$ 的話，會析出 $MgB_6H_{10} \cdot 7H_2O$ 之結晶。因此，為不使其產生沈澱，液溫係以保持在 $35^\circ C$ 以上為理想。另一方面，氟化鎂則幾乎不溶於水。因此例6之液體係呈白濁。使用該液的情況時，必須使用起泡器或攪拌器以使液體不致靜止。

[0071]<製造例1：造粒體之製造及玻璃之製造>

將於例1所回收之液體與水之混合物作為造粒液使用來製造造粒體，並且使用該造粒體，製造出具有與例1之熔融玻璃相同組成之玻璃。

以表2所示之比率(單位：質量%)來混合無鹼硼矽酸玻璃製造用之原料粉末，且相對於該混合粉末100質量份添加於例1所回收之液體16.7質量份與水2.7質量份，並使用EIRICH INTENSIVE MIXER (製品名；日本EIRICH公司製)而製得質量累積%之平均粒徑(D50)約2mm之造粒體。使用業已製得之造粒體製造出玻璃。即，將玻化後之質量為250g的量的造粒體放入直徑約80mm之白金坩堝中，且以 $1550^\circ C$ 之電器爐加熱60分鐘以使玻璃原料熔融。之後使玻璃緩冷卻。

## [0072]&lt;比較製造例1：混合粉末之製造及玻璃之製造&gt;

以使玻化後之組成可與製造例1相同之方式，以表2所示之比率(單位：質量%)混合原料粉末而獲得混合粉末。除了將製造例1之造粒體以使用該混合粉末來取代之外，其他係以與製造例1同樣方式製造出玻璃。

## [0073][表2]

	製造例1	比較製造例1
矽砂	51.5%	50.3%
氧化鋁	14.9%	14.6%
硼酸	11.4%	12.4%
白雲石	9.5%	9.3%
氫氧化鎂	0.2%	0.5%
碳酸鋁	9.5%	9.3%
碳酸鈣	0.4%	0.4%
氯化鎂6水合物	2.2%	2.4%
硫酸鎂7水合物	0.3%	0.7%

## [0074]&lt;玻璃之評估&gt;

以下述之方法就於製造例1及比較製造例1所製得之玻璃進行評估。

即，將坩堝上部中央的玻璃以取心鑽剝出直徑為40mm且高度為25mm之圓柱狀玻璃。並且切割出包含該圓柱狀玻璃之中心軸之厚度為1mm之玻璃板。將切出面之兩面予以光學研磨加工(鏡面拋光加工)，製成評估試樣。並針對所獲得之評估試樣，以下述之方法測定殘存氣泡數及玻璃組成均勻性之指標 $\Delta\text{SiO}_2$ 值。又，利用X射線螢光法對所有例子確認了已獲得所需之組成的玻璃。

## [0075](殘存氣泡數之測定方法)

對相當於自坩堝之玻璃上面起1~10mm之間的部分，以立體顯微鏡觀察切出面並量測出直徑為50 $\mu$ m以上之氣泡數。將其值除以評估試樣之質量(g)作為殘存氣泡數。

( $\Delta$ SiO<sub>2</sub>值之測定方法)

對評估試樣中相當於自坩堝之玻璃上面起0~3mm之間的部分，利用X射線螢光法測定出SiO<sub>2</sub>濃度(單位：質量%)。並令測定值為X1。又對相當於自坩堝之玻璃上面起22~25mm之間的部分，以同樣方式測定出SiO<sub>2</sub>濃度(單位：質量%)。並令測定值為X2。令自X1減去X2的值(X1-X2)為 $\Delta$ SiO<sub>2</sub>值。

[0076]測定之結果，製造例1之殘存氣泡數係103，且 $\Delta$ SiO<sub>2</sub>值係1.5。

而比較製造例1之殘存氣泡數係124，且 $\Delta$ SiO<sub>2</sub>值係3.3。

製造例1係使用了以例1所回收之液體進行造粒之造粒體者，而其與使用了未經造粒之原料粉末之比較製造例相比，玻璃組成之均勻性較優異。

產業上之可利用性

[0077]利用本發明所製得之造粒體，係可使用於製造無鹼硼矽酸玻璃；又，藉由可自其無鹼硼矽酸玻璃之製造過程中所排出之排氣回收硼成分來製造造粒體，可容易地進行硼成分之再利用。

另外，在此援引已於2011年5月25日提出申請之日本專利申請案第2011-117148號之說明書、申請專利範圍、圖式

及摘要之全部內容，將其納入用以作為本發明之說明書之揭示。

### 【圖式簡單說明】

第1圖係顯示適用於本發明熔融玻璃之製造方法之裝置之一實施形態之概略構成圖。

第2圖係顯示本發明玻璃物品之製造方法之一例之流程圖。

### 【主要元件符號說明】

[0078]1...造粒裝置	17...循環幫浦
2...熔融爐	18...氫氧化鈣供給設備
3...袋濾器(集塵器)	21...造粒液調製槽
4...冷卻塔	22...造粒液儲存槽
5、11、12、13...配管	G1、G2...排氣
6...(文氏)洗滌器(排氣清洗裝置)	G3...冷卻後排氣
7...高差壓部位	G4...清淨氣體
8...離心力集塵器	G5...排出清淨氣體
9...風扇	L1...第1接觸用液
10...煙囪	L2...第2接觸用液
14...處理液槽	S1...第1處理液
15...pH測定裝置	S2...第2處理液
16...氫氧化鎂添加裝置	S3...第3處理液
101...玻璃熔融步驟(造粒體熔融步驟)	
102...成形步驟	

103...緩冷却步驟

104...後加工步驟

雙面影印

## 七、申請專利範圍：

1. 一種造粒體之製造方法，包含以下步驟：

排氣處理步驟，其係使將玻璃原料熔融以製造硼矽酸玻璃的過程中所產生之排氣與接觸用液接觸，而獲得前述排氣中之硼成分已溶解於該接觸用液中之處理液；

氫氧化鎂添加步驟，其係於前述處理液中添加氫氧化鎂，而獲得含有硼成分及鎂成分之液體；

造粒液調製步驟，其使用前述含有硼成分及鎂成分之液體來調製造粒液；及

造粒步驟，其係於前述造粒液之存在下，將用以製造無鹼硼矽酸玻璃之玻璃原料粉末進行造粒而製造出造粒體。

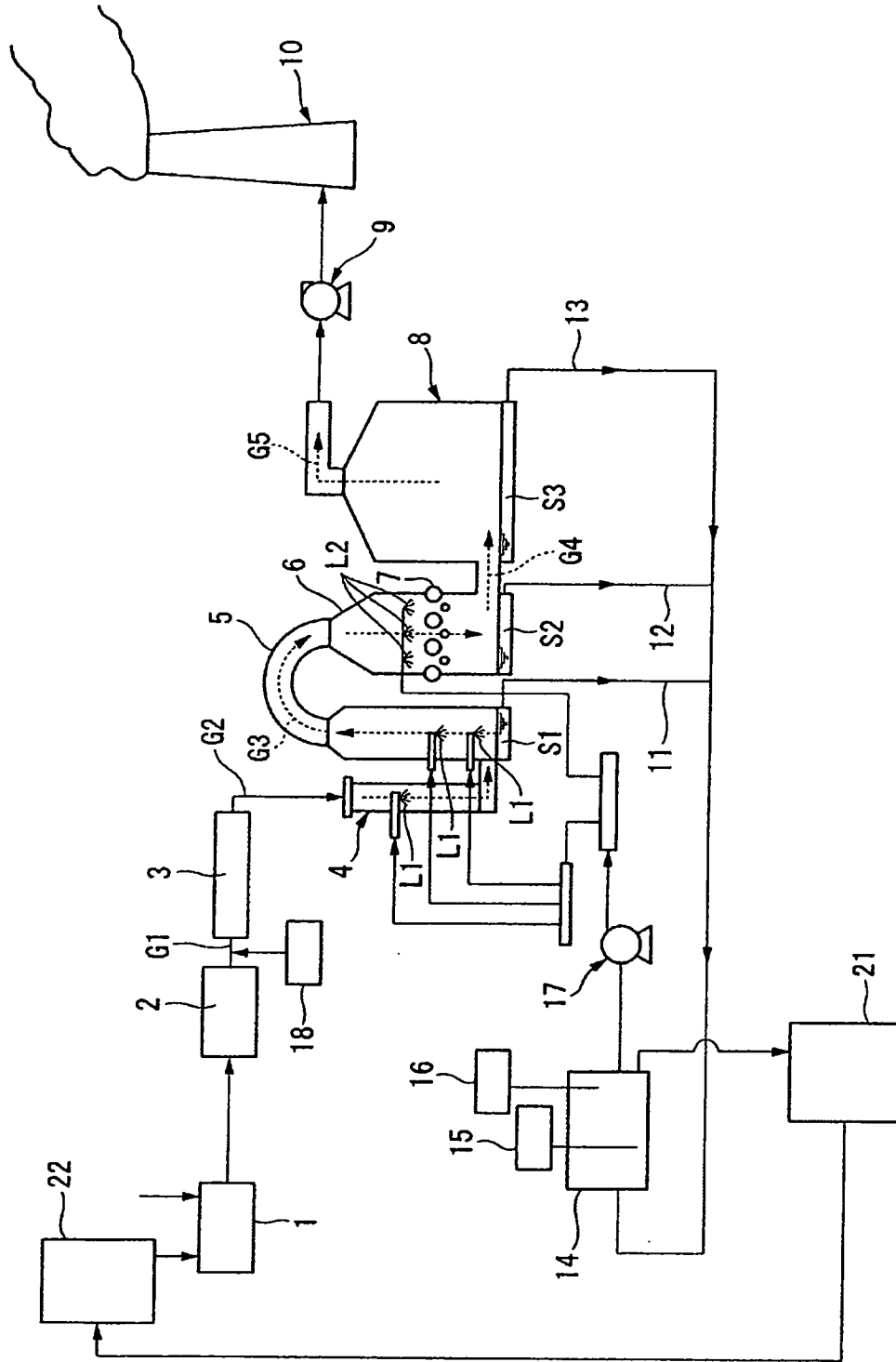
2. 如申請專利範圍第1項之造粒體之製造方法，其中前述硼矽酸玻璃為無鹼硼矽酸玻璃。
3. 如申請專利範圍第1或2項之造粒體之製造方法，其中前述無鹼硼矽酸玻璃至少含有 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及 $\text{MgO}$ ，且以氧化物為基準之莫耳%表示， $\text{SiO}_2$ 之含量為60~75莫耳%， $\text{B}_2\text{O}_3$ 之含量為2~25莫耳%， $\text{MgO}$ 之含量為1~30莫耳%。
4. 如申請專利範圍第1或2項之造粒體之製造方法，其中前述造粒體係以下述方式調整前述玻璃原料粉末與前述造粒液而製出者：使該造粒體進行熔融玻璃化所得之玻璃會成為具有如申請專利範圍第3項之玻璃組成的無鹼硼矽酸玻璃。
5. 如申請專利範圍第1或2項之造粒體之製造方法，其係將

- 含有前述硼成分與鎂成分之液體之一部分用作前述接觸用液而予以再利用者。
6. 如申請專利範圍第1或2項之造粒體之製造方法，其係於前述氫氧化鎂添加步驟中添加前述氫氧化鎂，以使含有硼成分與鎂成分之液體之pH在6.5~7.7之範圍內。
  7. 如申請專利範圍第1或2項之造粒體之製造方法，其係於前述氫氧化鎂添加步驟中，進一步攪拌前述含有硼成分與鎂成分之液體。
  8. 如申請專利範圍第1或2項之造粒體之製造方法，其係於使前述排氣與前述接觸用液接觸之前，以集塵器處理該排氣。
  9. 如申請專利範圍第8項之造粒體之製造方法，其係於前述集塵器之前，將氫氧化鈣供給至前述排氣中。
  10. 一種熔融玻璃之製造方法，係使如申請專利範圍第1至9項中任一項之製造方法所製得之造粒體熔融而製成熔融玻璃。
  11. 如申請專利範圍第10項之熔融玻璃之製造方法，其係將前述造粒體熔融時所產生之排氣作為前述排氣來使用。
  12. 如申請專利範圍第10或11項之熔融玻璃之製造方法，其係將前述造粒體投入於熔融爐中之熔融玻璃液面上而進行熔融。
  13. 如申請專利範圍第10或11項之熔融玻璃之製造方法，其係於氣相氣體環境下使前述造粒體之至少一部分熔融而成為熔融玻璃粒子，並集聚前述熔融玻璃粒子而製成

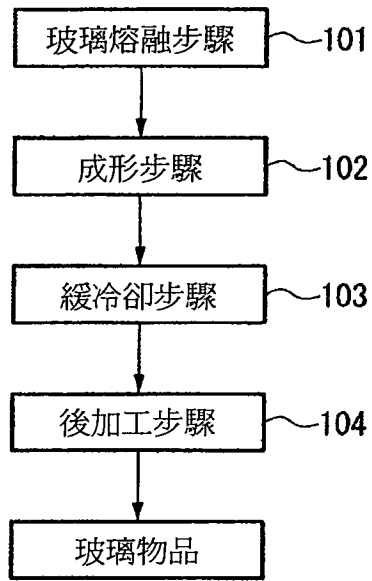
熔融玻璃。

14. 一種玻璃物品之製造方法，係使如申請專利範圍第 10 至 13 項中任一項之熔融玻璃之製造方法所製得之熔融玻璃成形並予以緩冷卻者。
15. 如申請專利範圍第 14 項之玻璃物品之製造方法，其係利用浮製玻板法使熔融玻璃成形為板狀。

八、圖式：



第1圖



第2圖