

最新のグラスライニング (2018年)

—多様化する機能性グラスライニング—

Latest Glasslinings -Diversified Functional Glasslinings-



椿野直樹*
Naaki Tsubakino



前背戸智晴*
Tomoharu Maeseto



多田篤志**
Atsushi Tada



香川博行**
Hiroyuki Kagawa



北岡俊男***
Toshio Kitaoka

電子情報材料等，機能化学品分野を強みとする国内化学市場では，多品種対応，生産性・安全性の向上等，製品の高純度化等に配慮した高品質な生産システムが必要とされ，その結果，グラスライニング（以下 GL）機器に対するニーズも多様化してきた。本報では，2017年11月に販売開始した高伝熱性 GL「9000HT II」，ならびに高伝熱性と帯電防止の，2つの機能を併せ持ったハイブリッド品を中心に，当社の機能性 GL を紹介する。

研究開発型企業が多く厳しい国内市場で研鑽した当社の機能性 GL は世界的にもオンリーワンかつハイエンドな性能を保有している。なかでも高伝熱性と帯電防止のハイブリッド品は，これまでに前例のない業界初の製品である。

The Japanese chemical market excels at producing key products such as IT materials and specialty chemicals, and requires high-quality production systems that support small-lot-wide-variety production, enhance productivity and safety, and deliver higher levels of purity, etc. Therefore, demands for improving glasslined (GL) equipment have diversified. In this report, we introduce KES' s functional glass lineup and particularly our new 9000 HT II high-thermal conductivity glass and hybrid glass. Hybrid glass offers both high-thermal conductivity and electrical conductivity. Honed in the cut-throat domestic market where lots of R&D-based companies compete, our functional glass is internationally regarded as the product of choice and a high-end model. To the best of our knowledge, hybrid glass is a completely new product not previously found on the conventional GL market.

Key Words :

機能性グラス
高伝熱性グラス
帯電防止グラス
低溶出性グラス
ハイブリッドグラス

Functional glasslining
High thermal conductivity glasslining
Electro-conductivity glasslining
Low elution glasslining
Hybrid glasslining

【セールスポイント】

- ・高伝熱性 GL 9000HT II は，一般的な伝熱改善方法である施工ガラス厚みの低減に加え，ガラス自身の熱伝導率を向上させることで従来 GL より伝熱性能を大幅に向上させた製品で，加熱・冷却時間の短縮等，生産性向上に貢献可能である。
- ・ハイブリッドグラスライニングは，業界初となる高伝熱性と帯電防止性の2つの機能を有したグラスで，生産性向上に加え，静電気トラブルの抑制が可能となり，マルチパーパス（多用途）なプロセスに適した製品である。

まえがき

GLは、腐食性を持つ製造原料や反応プロセスで使用可能な耐食材料で、当社は、化学・医薬プラントで利用される攪拌槽、貯槽、熱交換機等にGLを施工して販売している。2017年には、GL事業の創業70周年を迎え、化工機器メーカーとして、国内化学産業に携わり、ともに歩んできた。

国内化学産業は、汎用品と異なる高付加価値品を強みに、各種中間体原料のファインケミカルや電子情報材料等、機能化学分野で成長を続けている。機能化学品の多くは、ASEAN市場をはじめ海外へと輸出され、現地で二次（最終）加工されてから全世界へ流通する。国内化学製品の輸出額はASEAN向けの比率が非常に高く、2016年には総輸出額の約74%にあたる約5.3兆円をASEAN向けに輸出しており、日本の化学品市場が広がっていることが分かる¹⁾。

生産プロセスに目を向けると、欧州等のバルクケミカル（少品種・連続生産）に対して、国内化学産業では、多品種・少量生産のバッチプロセスが多く、求められる製造機器の仕様も異なる。

このような製造品目・生産方式の違いを背景に、国内GLトップメーカーの当社には、顧客から多様なニーズが寄せられ、これまでの製品開発に繋がっている²⁾。本報では、2017年11月に販売を開始した新製品「高伝熱性ガラス9000HT II」、「ハイブリッドガラスライニング」を中心に、市場ニーズに応える当社の機能性GLメニューを紹介する。

1. 高機能化するガラスライニング

1.1 多様化する高機能化ニーズ

GLの高機能化ニーズを表1に示す。伝熱性能、金属イオン溶出、静電気対策、洗浄性（機器CIP技術を含む）等は、いずれも近年間合せが増加している項目である。国内市場において、ますます多品種・少量生産へのシフトが進み、生産性・品質・安全性への配慮が高まっていることが伺える。

1.2 当社の機能性GLメニュー

機能性GLとは、多様なニーズに対応するため、GLの基本特性である耐食性に加えて、本来GLが持ち合わせていない特性（高伝熱性、帯電防止、低溶出性等）を付与した製品である。当社では、技術開発を通して独自のガラス配合や施工構造を確立することで、各機能性GLを商品化している。

2. 製品技術

2.1 高伝熱性ガラス9000HT II

GL攪拌槽における伝熱の抵抗となる要因には、ジャケット（JKT）流体の特性、母材板厚、ガラス（厚み、熱伝導性）、内容液物性や攪拌性能等があるが、母材鋼板と比較してガラスの熱伝導率は約1 W/mKと低く、GL機器の伝熱抵抗に占める割合はもっとも大きい。代表的な使用法の伝熱抵抗を図1に示す。いずれのプロセスでもガラス部が大きな比率を占め、伝熱律速となっていることがわかる。

当社の高伝熱性ガラス9000HT IIはこのガラス部の伝熱性の課題を改善するために開発した。その特長を表2に示す。9000HT IIは熱伝導率が約1.9倍に向上した高伝熱性上引きガラスを内層に施工し、さらにガラス層厚みを低減することで伝熱性能を大幅に向上させた製品である。ガラス層の伝熱抵抗は当社標準GL（9000）比の約1/2になり、総括伝熱係数

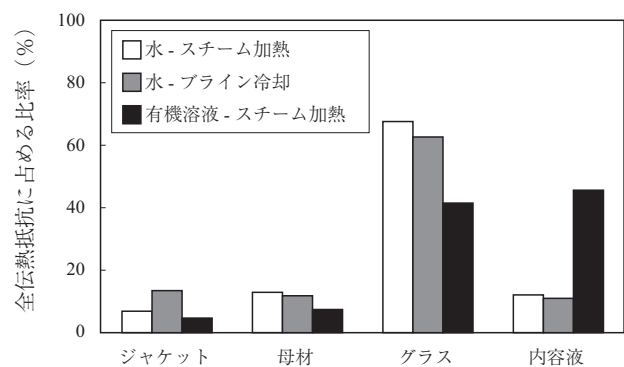


図1 GL攪拌槽における伝熱抵抗比率

表1 GL機器に求められる高機能化ニーズ

高機能化ニーズ	求められる性能	当社適用製品
①生産性向上	昇温・冷却時間の短縮	高伝熱性GL 9000HT II
②高純度化	金属イオン溶出量の低減 コンタミレス（シールレス）	低溶出性GL 9500 スイングスター攪拌機
③マルチパーパス化	多用途（多品種）への対応	帯電防止GL ECOGL II
④洗浄性・缶内視認性	缶内が見えやすく洗やすい	医薬用GL PPG（※1）
⑤作業性（製品切替、原料仕込、取出等）	時間短縮、作業負担の軽減	クリーンフラッシュバルブ 各種マンホール等

（※1）PPG(Pfaunder Pharma Glass)はPfaunder Werk GmbHとの技術提携品です。

表2 高伝熱性 GL 9000HT II の特長

種類	標準 GL (9000)	高伝熱性 GL 9000HT II
施工イメージ		
特長	-	高伝熱性上引きを施工し、ガラス部の熱伝導率を向上
ガラス部の伝熱抵抗比	1	約0.5

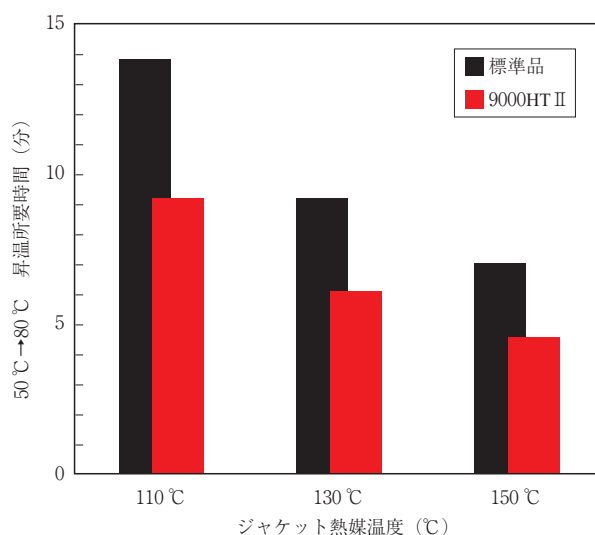


図3 昇温所要時間

表3 昇温テスト仕様

項目	テスト条件
機器容量	100 L
JKT 伝熱面積	0.8 m ²
内容液, 仕込量	水, 100 L
攪拌翼 (回転数)	3 枚後退翼 (106 rpm)
ジャケット熱媒	飽和蒸気110, 130, 150 °C
測定項目	缶内水温, ジャケット熱媒温度

表4 100L 昇温テスト結果に基づく U 値評価

GL 種類	標準品	9000HT II
加熱温度	130 °C	
50 °C → 80 °C 昇温所要時間	9 分 9 秒	6 分
U 値 (W/m ² K)	444	674
U 値比	1	1.5

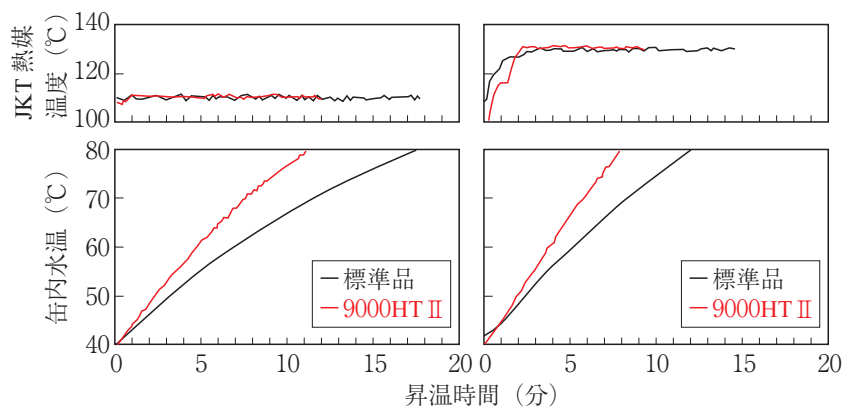


図2 昇温プロファイル (左: 110 °C 昇温時, 右: 130 °C 昇温時)

(U 値) は9000比で約1.5倍に向上する。9000HT II の特長は、高耐食かつ高配合率で添加可能な熱伝導ファイラーの採用と、適切な釉薬配合設計によって上引きガラスを高伝熱化している点であり、施工ガラス厚みの低減による従来の伝熱改善策よりも伝熱性向上が可能となっている。また、当社標準ガラス9000を表層に施工しており、接液部のガラス材質、耐付着性、溶出成分等、バリデーション項目に変化はなく、これまでと同様の使用が可能である。

9000HT II の伝熱性能を評価するため、表3に示

す条件で昇温テストを実施した。110, 130 °C 蒸気で加熱した場合の昇温プロファイルを図2に、各加熱条件における50 °Cから80 °Cの昇温に要した時間を図3に示す。9000HT II 使用時は、標準品より昇温速度が速く、50 °Cから80 °Cの昇温時間は約2/3に短くなった。ここで、系外への放熱がなく、熱媒から与えられた熱がすべて水の昇温に消費されたと仮定すると、時間 $\theta_i \rightarrow \theta_f$ 間の水温変化 ($T_i \rightarrow T_f$) は次式で表すことができ、GL 攪拌槽の伝熱指標である U 値の評価が可能となる。

$$MC_p \int_{T_i}^{T_f} dT = UA(t_{\text{steam}} - T) \int_{\theta_i}^{\theta_f} d\theta$$

- M : 缶内水量 (kg)
 C_p : 比熱 (J/kg · K)
 U : 総括伝熱係数 (W/m²K)
 A : 伝熱面積 (m²)
 θ : 加熱時間 (h)
 T : 缶内水温 (K)
 t_{steam} : 蒸気温度 (K)
 ※加熱中の平均温度で定数化

130℃加熱時の50℃→80℃の昇温時間に基づく U 値評価結果を表4に示す。9000HT II の U 値は674W/m²Kと標準GLの1.5倍に向上し、GL 攪拌槽として非常に大きな値を示した。これは鋼板・高伝熱性ガラスの熱伝導率、各伝熱(境膜)係数を用いた試算値に近似しており、妥当な値であると考えられる。

本評価は、汎用翼の3枚後退翼で実施したが、当社の高効率攪拌翼(Twinstir[®], FULLZONE[®])を採用すれば、内容液側の伝熱(境膜)係数が向上し、さらなる伝熱性能の向上が可能となる。実際は、使用するプロセス条件(内容液種類・熱媒・攪拌等)によって伝熱改善比は変化し、9000HT II (+FULLZONE[®])を使用することで昇温・冷却時間

の短縮、温度応答性の改善ができ、生産性・製品品質向上が期待できる。

2.2 導電性ガラス ECOGL II[®]

ガラスは絶縁体であるため、GL 機器は電気抵抗率の高い溶剤や粉体等を攪拌する場合、摩擦帯電で放電が発生し、GL 層を破損させてしまう可能性がある。その対策として、GL 層「全層」に導電性を付与することで静電気を機器外部へ逃がし、GL 面の帯電防止が図られてきた。しかし、導電性 GL を使用していても、内容物同士の摩擦帯電を防ぐことはできないため、内容物の帯電量が增大するにつれ、GL 面へ放電が発生し、GL 層を破損させてしまう可能性がある。

当社の帯電防止ガラス ECOGL II[®] (特許4223456号) は GL 面の帯電防止に加えて、内容物の帯電に由来する万一の放電に備え、GL の耐放電破壊性を高めた製品である。表5のとおり、ECOGL II は、GL 層「表層」にのみ導電性を付与することで、内容物からの放電エネルギーを面方向に分散して緩和し、下層の絶縁層で静電気による破損を防ぐ。一方、全層導電構造の場合、体積方向へ導通することがかえって、放電エネルギーを集中させ、耐放電破壊性の低下を招いてしまう。標準 GL, 全層導電 GL, 表層導電性 GL の絶縁破壊強度の評価結果を図4に示す。表層導電構造を採用した ECOGL II の絶縁破壊強度は標準品の約2倍に向上するのに対し、全層

表5 帯電防止 GL ECOGL II[®] の特長

導電方式	全層導電性	表層導電性 (ECOGL II [®])
除電イメージ		
帯電緩和	体積方向	表面方向
放電(スパーク)に対する挙動		
耐絶縁破壊強度	放電が1カ所に集中, 弱い	放電が面方向に分散, 強い

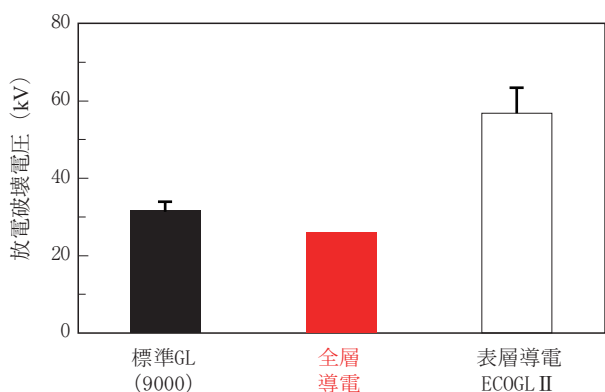


図4 絶縁破壊強度の評価

導電構造の絶縁破壊強度は標準品以下であることが実験的に確認できる³⁾。攪拌条件や原料投入・排出条件等、プロセス側からも帯電量低減を検討されることが望ましいが、ECOGL IIを使用することによって、プラントの安全性向上に貢献することができる。静電気トラブル対策、マルチパーパスプラントの安全対策の他、将来の転用を見据えてECOGL IIがスペックインされるケースが増加している。

2.3 ハイブリッドガラスライニング

ハイブリッドガラスライニングは、高伝熱性と帯電防止、2つの機能を有し、2017年11月に販売開始した新製品である。機能性GLは、本来GLが持っていない機能を備えるため、ガラス成分調整や添加物を検討しており、各機能に特化した製品が多く、単純な掛け合わせでは、施工が困難になる等の問題があった。

これに対し、当社はこれまでに培った複層施工の技術を活かし、この問題をクリアした。つまり、9000HT IIの表層9000の代わりに、ECOGL IIの導電性ガラスを施工することで、高伝熱性と帯電防止のハイブリッド化が可能となった(表2)。

多品種・少量生産方式を採用するマルチパーパスプラントの場合、バッチ生産性を向上させることはもちろん、多用途への対応力が求められるため、複数の機能を持つハイブリッド化が有効になる。高機能化ニーズの多様化に対応する製品で、今後さらに、ハイブリッド化ニーズが増加することが予想される。

2.4 低溶出性ガラス 9500

GLは化学的耐食性に優れた材料であるが、わずかながらガラス成分が溶出する。これに対し、製品純度がもっとも重要視される電子情報材料の製造分野では、原料に由来のコンタミ低減だけでなく、製造機器由来のコンタミ(微量成分の溶出等)にも厳格な管理と徹底した低減が求められている。

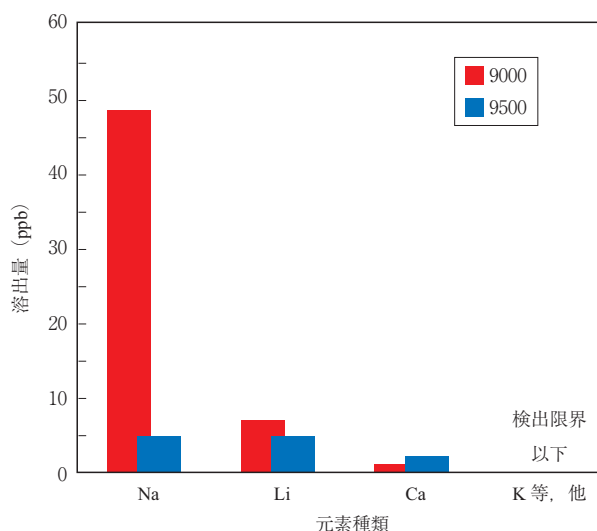


図5 低溶出ガラス9500の溶出試験結果 (純水70℃条件)

ガラスからとくに溶出しやすい成分はNaやK等のアルカリ金属成分等で、Siのガラス骨格内部に修飾酸化物として存在する。従来は製造使用前に、GL機器に希酸や純水を入れて炊上げ洗浄し、ガラスからアルカリ金属成分を強制的に溶出させ、溶出量を許容値以下に低減させてから製造に使用するケースがある。しかしながら、この使用前洗浄は時間と費用を要するものであった。

当社は2005年に、この使用前洗浄の手間を軽減可能な低溶出性ガラス9000AFを開発した。9000AFは当社特有のガラス完成後に表面を改質する技術「Ag処理」を応用して、表面近傍のアルカリ金属成分等を除去した機能性GLで、微量な溶出を初期から低減可能なガラスである。

さらに、2011年には、ガラス中のNa含有量を極限まで低減することで、Na溶出量を従来の1/10に減少させた新たな低溶出性ガラス9500を商品化した。9500はNa含有量を低減することで耐食性が向上するため、腐食量自身が少なくなっており、図5に示すように、Na成分をはじめアルカリ金属成分の溶出低減が可能である。

また、オプションとして、9500に9000AFの表面改質処理を施し、使用前洗浄の軽減にも対応した9500AFも商品化しており、様々なニーズに対応した低溶出性GLをラインナップしている。

2.5 医薬用ガラス PPG

(独 Pfaudler 社からの技術導入品)

PPG (Pfaudler Pharma Glass) は Pfaudler 社が医薬製造プロセス向けに開発した機能性GLで、当社では国内医薬市場でのニーズを見込み、2003年から技

術導入して製作・販売を行っている。

PPGの一番の特長は「ライトブルー」の色調であり、缶内の内容物付着状況の目視確認が容易になることから洗浄性が向上する。また、標準品よりも耐アルカリ性が20%向上しており、アルカリ洗浄を行う場合にも有効である。現在も明るい色調から多くの医薬ユーザから好評頂いている製品である。

3. 今後の見通し

本報では、最新の機能性GLを紹介してきたが、紹介した以外にも、当社は耐アルカリ用や極低温用といった種々のガラスを保有し、高機能化ニーズに対してきめ細やかな対応が可能となっている。

さらに、ハイブリッドガラスライニングというこれまでにない複数の機能を備えたGLを商品化したことで、機能性GLは新たな時代に突入したと捉えている。商品化した高伝熱性と帯電防止の組合せ以外にも、様々な組合せが考えられ、種々の組み合わせに対して問合せを頂いている。

今後も、顧客ニーズに応えつつ、業界をリードするような新たな機能性GLの商品化を目指して、GL機器の開発に取り組んでいく。

むすび

当社の機能性GLは、釉薬配合、ガラス成分、複層構造等の当社独自技術に加えて、施工するガラスの溶解からライニングまで一貫した生産体制を備えていることによって生まれた商品である。今後もナンバーワン・オンリーワンのGL商品を産み出す開発力と、それらを確実に製造する生産技術を、より一層磨いていく。

[参考文献]

- 1) ケミカルビジネス情報MAP2018, 化学工業日報社
- 2) 宮内啓隆ほか: グラスライニング創業70周年を迎えて, 神鋼環境ソリューション技報, Vol.13, No.1, (2016), p.2-14
- 3) 多田篤志ほか: 新しい導電性ガラスライニング ECOGL II, 神鋼環境ソリューション技報, Vol.7, No.1, (2010), p.9-15