

Ⅱ. ガラス製造業

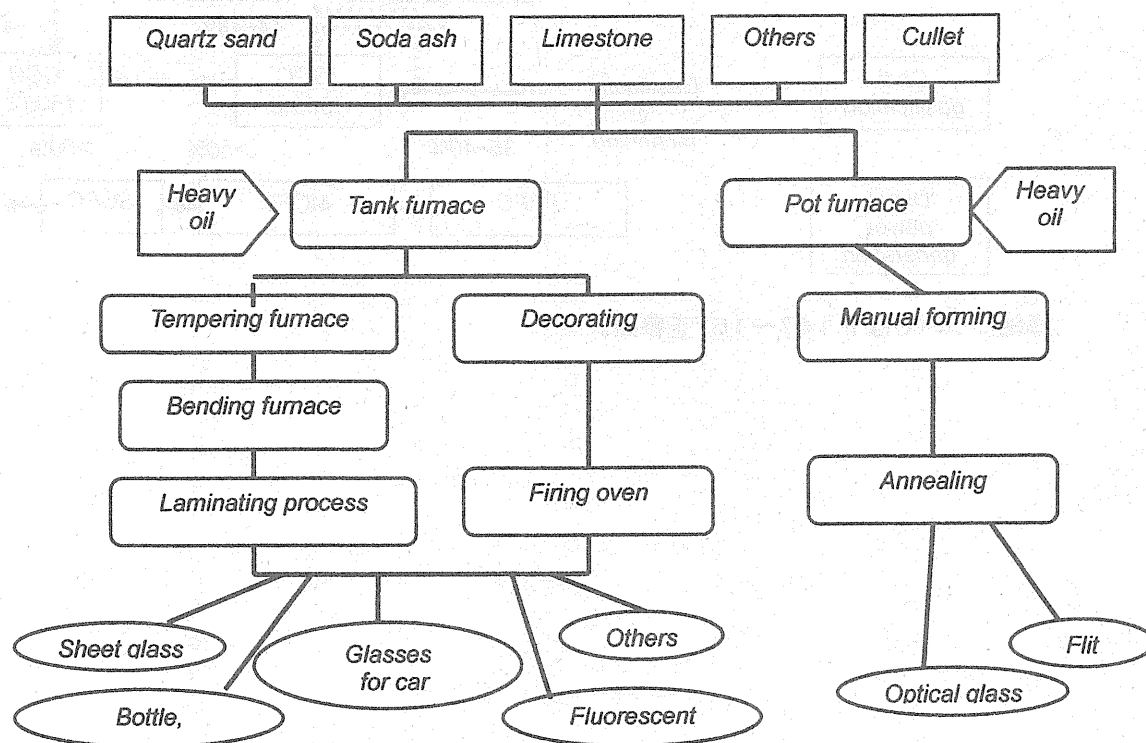
1. ガラス製造業と大気汚染

ガラス製品を成分から分類すると、“普通ガラス”と呼ばれるソーダ石灰ガラスが最も広く使われている。このほかに、特殊成分ガラスがあつて、ホウケイ酸ガラス(硬質ガラス)、鉛ガラスと無アルカリガラスがある。ガラスの主な原料は、珪酸(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、ホウ酸(B_2O_3)、リン酸(P_2O_5)、ソーダ(Na_2O)、酸化カリ(K_2O)、石灰(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化バリウム(BaO)、酸化鉛(PbO)、酸化亜鉛(ZnO)、などである。

ガラスの製造工程では、高温でガラスを溶解させるために、必要なサイズの粒径まで、最初に原料を粉砕する。粉砕された原料は、非常に高い温度で溶解し(溶解工程)、次に、不純物の除去と溶解ガラス中に発生する気泡や不純物を除去するために均質化(清澄工程)を行う。

ガラスの製造方法は、溶解と成形の2つの組合せから分類できる。

- (1) 少品種の大量生産に適した、連続式タンク炉溶解+機械成形方式の組合せ
- (2) 多品種少量生産に適した、連帯式つぼ炉溶解+人工成形の組合せ



大気汚染物質は、(1)粉砕した原料の取扱い中に発生するダストと(2)炉の排煙ガスに含まれる SO_x 、 NO_x と有害物質がある。

詳細については P.3~13を参照。

2. 煤塵と粉塵の除去

2-1 燃料と操炉による低減

ダストは、燃料の燃焼と原料の分解から発生し、有害物質をいくらか含んでいる。貯蔵作業、混合作業、移送中に飛散する10~100 μ mの粒径のダストは、通常、排煙の粉塵、煤塵とは別に扱われる。

ソーダ石灰ガラスの溶解炉から発生する煤塵と粉塵は、(1)燃料の燃焼に伴い生成される煤塵、(2)燃料に含まれる灰分と重金属、(3)炉からの排ガスに随伴して飛散する物質と、(4)蒸発物質が凝縮したヒュームがある。

Causes of Dust

- Fuel \rightarrow Dust (soot, ash, heavy metal)
- Raw Material \rightarrow Scattered substances (ash, heavy metal)
- Non-uniform mixing fuel and air

煤塵と粉塵を減らす最も簡単な方法は、固体燃料をガスに、あるいは、重油を経由に燃料転換することである。これらの燃料転換以外の方法としては、操炉面の改善を行うことが、ダストの低減に現実的方法である。例えば、(1)効率的な燃料噴霧、(2)燃焼空気の供給方法に対する細心の配慮、(3)炉の寸法と火炎形状の関係の適正化が有効である。炉からのキャリーオーバーに影響を与える原料の粒径と水分の見直しも、同伴ダスト量の低減に効果的である。

Dust Reduction Method in Soda-Lime Glass Melting

- Switching fuel; Solid \rightarrow Liquid \rightarrow Gas
Heavy oil \rightarrow Kerosene
- Effective atomization of fuel
- Careful manipulation of air supplying
- Adequate proportion of furnace configuration to flame shape
- Reviewing particle size of batch (glass raw material)
- Adjustment of batch moisture content in batch wise charge
- No direct striking surface of batch with flame

詳細については P.38~39を参照。

2-2 ダストの性状と集塵装置の適用範囲

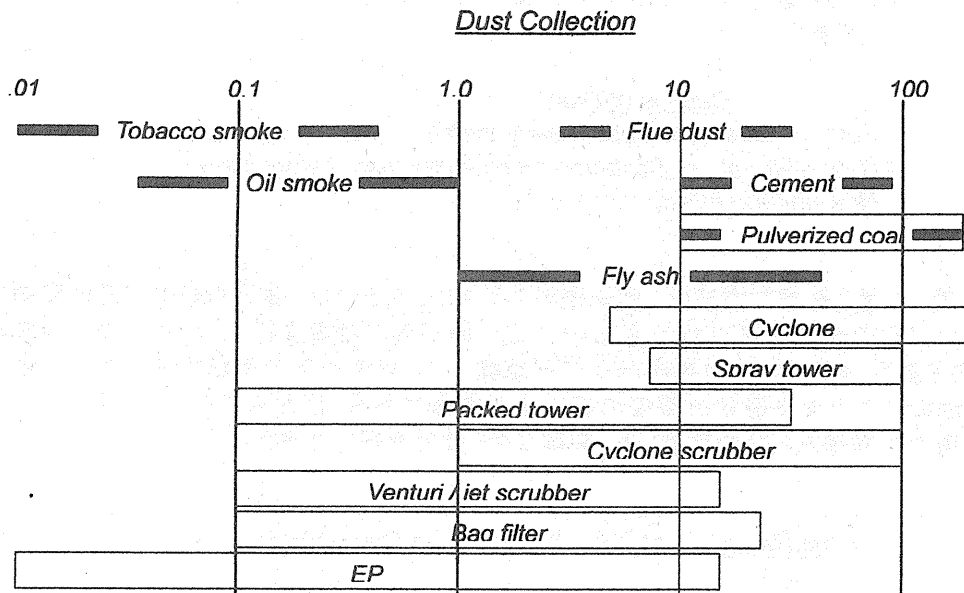
最も一般的に用いられるソーダ石灰ガラス溶解炉の排煙ガス(未処理)と溶解炉で生成するダストの性状を表に示す。

Soda-Lime Glass Melting Furnace Flue Gas

Flue gas (400~600 $^{\circ}$ C)		Dust	
O ₂	8~9%	Dust conc.	0.2~0.4 g/Nm ³
CO ₂	10%	Particle size	~ 0.5 μ m 25%
H ₂ O	10%		0.5~ 0.3 μ m 50%
SO _x	500~1,500ppm		0.3~0.1 μ m 20%
NO _x	400~600ppm		0.1 μ m ~ 5%

粒径は非常に小さく、 $1\mu\text{m}$ 以下であり、主成分は硫酸水素ナトリウム (NaHSO_4) と硫酸ソーダ (Na_2SO_4) である。

種々のダストとミストの粒径と、適用できる集塵装置の代表的な例を図に示す。図に示されるように、重力集塵装置、慣性力集塵装置、遠心力集塵装置は $1\mu\text{m}$ 以下の粒径のダストの集塵には適していないので、ガラス溶解炉で使われることはない。



これらは、ガラス製造工場における原料の貯蔵、混合、投入で発生する原料粒子の集塵に使われる。洗浄集塵装置は大量の水を使い、定期的なメンテナンスを必要とする。そのため、大容量の排煙ガスを長期間にわたって連続処理をしなければならないガラス溶解炉には適していない。そのため、大型のタンク炉にはろ過集塵装置か電気集塵装置が一般的に使われる。

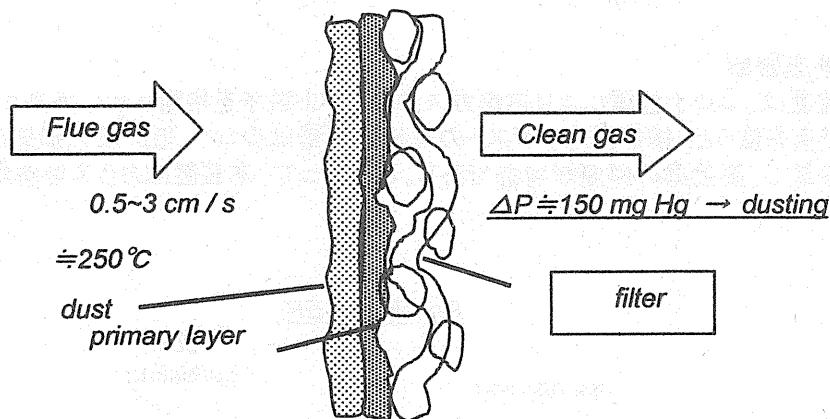
詳細については P.38~41 を参照。

2-3 ろ過集塵装置

バグフィルター集塵装置は全ての集塵装置の中で最も広範囲に使用されている。バグフィルターは $0.1\mu\text{m}$ 粒径の粒子でも捕集できる。バグフィルターをガラス溶解炉の排煙ガス処理に使った場合、97~99%の集塵率を得ることができる。

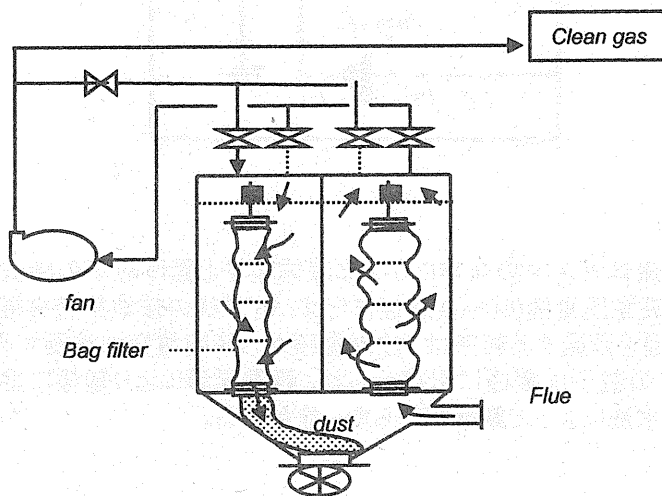
集塵機構は、ろ布の表面に最初に付着した粒子層(初層)がろ過層として微粒子を捕集する。ろ過層の排煙ガスの通過速度は、おおよそ $0.5\sim 3\text{cm}/\text{cm}$ である。したがって、大容量のガスを処理する場合は、多くのバグフィルターを並列して用いる多室集塵装置が用いられる。

Filtration Action in Filter Cloth



例えば、溶解炉の排ガス35,000m³/h (250°C)処理のバグフィルターは、6集塵室をもち、各室には直径30cm、長さ約600cmの円筒形フィルターが50~60本配置されている。この場合、6室の内の1室は、ある一定時間ダストの払落しがおこなわれ、残りの室が除塵をおこなう。

ガラス溶解炉に使われるろ布は、200 °C以下で結露による硫酸腐食が起こるので、ガラスファイバーが用いられる。



ろ布上にダストが蓄積して圧力損失が 150 mm Hg に達すると、ダストの払落しが必要である。ダストの払落しは、ガラス溶解炉の場合、最も一般的に使われている間歇式と、連続式がある。ダストの剥離除去は振動法か、逆気流法でおこなわれる。

Dusting frequency
- intermittent
- continuous

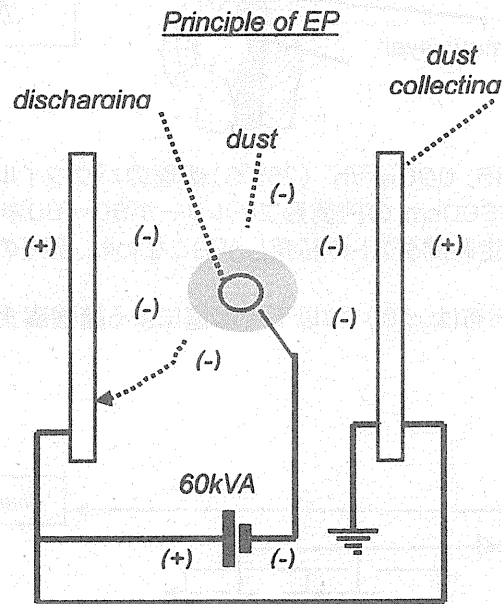
Dusting drive
- vibration
- reverse air

温度は、ろ布の耐熱温度を超えないように、また、硫酸の露点を選けるために200から250°Cの間に保たれる。

詳細については P.41～43を参照。

2-4 電気集塵装置

電気集塵装置は、コロナ放電により排煙ガス中のダスト粒子を帯電させて捕集するものである。電気集塵装置を使うと、排煙ガスやダストの性状の影響は少なく、低い圧力損失の下に、微粒子の集塵が容易で、高効率の集塵が可能である。したがって、本装置はガラス溶解炉の排煙ガス処理に広く使われる。



電気集塵装置(EP)は流体ガス中の非常に小さな液体粒子と固体粒子の除去に使われる。この装置は、通常、心線の高電圧電極(60kVA)と板またはパイプ状の接地集塵電極との間にコロナ放電を形成する。この電場を通過する粒子は、放電電極から集塵電極に移動するイオンと衝突しながらイオン化される。この粒子は電極に引寄せられ、静電誘導により電極に捉えられる。付着粒子は、槌打衝撃または水洗によって集塵板から取り除かれる。

Feature

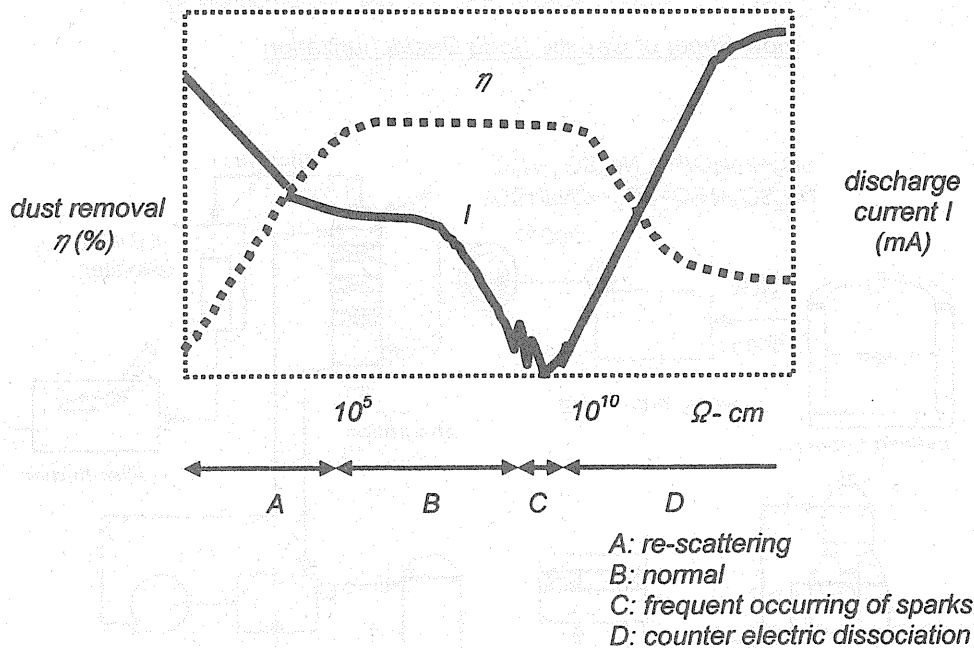
- Less influence of flue gas & dust
- Low pressure loss

Peeling dust from electrode

- Dry EP : hammering impact
- Wet EP : flow down with water film

ダストの見掛電気抵抗($\Omega\text{-cm}$)が集塵効率に大きな影響を持っているが、粒子の大きさが大きくなるほど、集塵効率は一般的に高くなる。この見掛電気抵抗率は、ガス温度、水分、の影響を受ける。

Relation between apparent electric resistance and dust removal / discharge current



見掛電気抵抗率が $10^5 \Omega\text{ cm}$ から $10^{11} \Omega\text{ cm}$ の範囲にあると理想的な電気集塵がおこなえる。見掛電気抵抗率が $10^{11} \Omega\text{ cm}$ より大きくなると、逆電離と呼ばれる現象が起こり、集塵効率が低下する。逆電離を防ぐ方法として、水、水蒸気、または亜硫酸(SO_3)の注入と、排煙ガス温度を電気抵抗値が最大値を示す $150 \sim 200^\circ\text{C}$ より高温側にするか、低温側にして処理をすると効果的である。

Factors affecting dust collection

- particle size
- temperature, moisture, $\text{SO}_3 \rightarrow \Omega\text{-cm}$

詳細については P.43~47を参照。

3. SO_x 除去方法

3-1 苛性ソーダを用いる脱硫方法

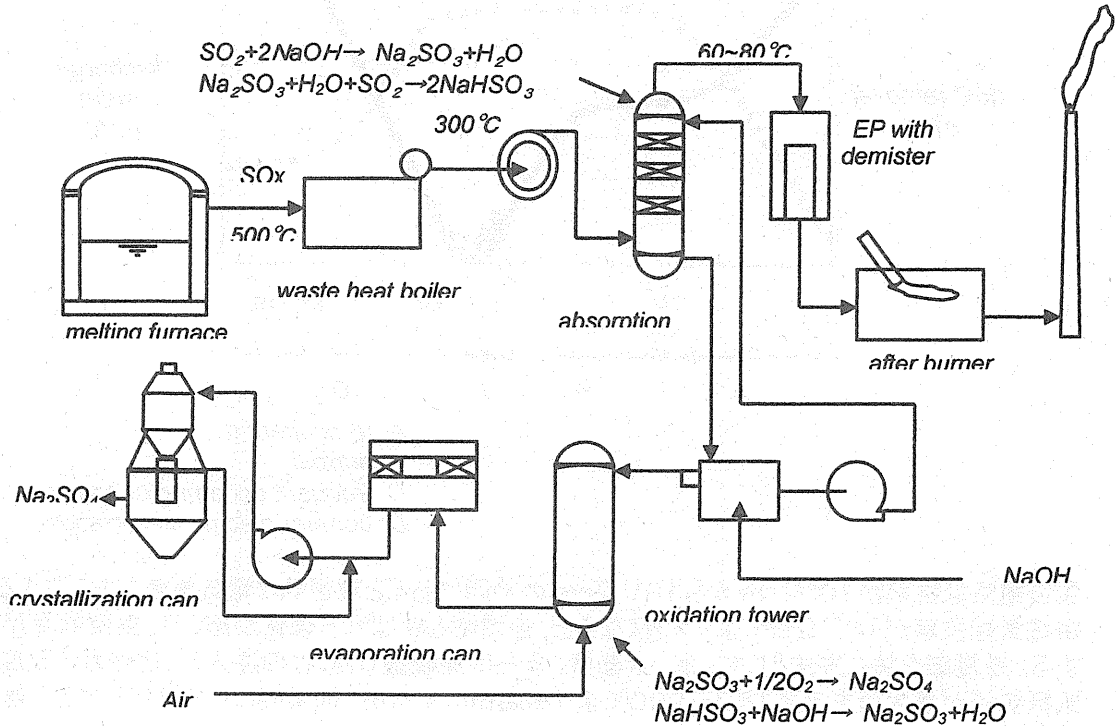
ガラス溶解炉から発生する SO_x は、通常、(1)燃料中の硫黄成分の燃焼、(2)ガラス原料に使われている硫酸ソーダ(Na_2SO_4)や硫酸カルシウム(CaSO_4)などの硫酸塩の分解による。排煙脱硫装置は、通常、硫黄含有量の高い重油を使用するガラス溶解炉に用いられている。

排煙中の SO_x を分離・除去するのに、種々の薬品が使われている。苛性ソーダと水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)を用いる、水洗法は、装置が簡単であるため、ガラス溶解炉には最も広く用いられている。

代表的な苛性ソーダ脱硫法を図に示す。分離された SO_x は最終的には硫酸ソーダ(Na_2SO_4)の形で回収される。この装置は、実績として脱硫率97%以上、除塵率95%を達成している。この方法で脱硫と除塵をおこなったガスに、再加熱した清浄な空気を混入して温度を上昇させ、水蒸気を含む白煙の排出を防止している。しかし、近年、省エネルギーに対する関心の高まりから、水蒸

気は大気汚染に影響を与えないので、再加熱を行っていないケースが多くある。

Flow Sheet of Caustic Soda Desulphurization



湿式集塵機(EP)はダストの除去と共に、ミストとヒュームを高効率に除去できるようになり、デミスター付きの湿式集塵装置が広く採用されるようになっている。

詳細については P.48~51を参照。

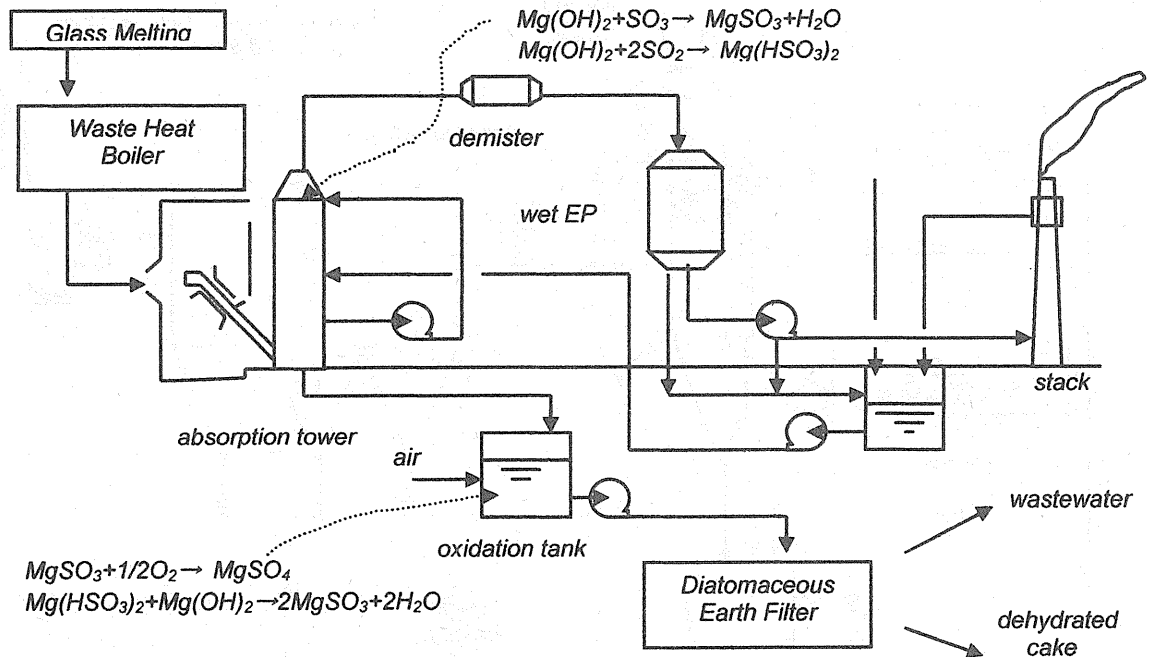
3-2 水酸化マグネシウムを用いる脱硫方法

水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂)溶液にSO₃が吸収され、溶液が空気で酸化されると、その溶液は硫酸マグネシウム(MgSO₄)を含む廃液となる。この方法は簡単であって、装置コストも安いので、ビンガラス製造溶解炉などに採用されている。

ガラス溶解炉から排出される排煙ガスは、廃熱回収ボイラーで 250 °Cに冷却される。その後、ガスは耐火石とカーボン煉瓦でライニングされた吸収塔に入る。循環液がガスに噴霧され、ガスの断熱冷却が起こり、排煙ガスは水蒸気飽和ガスとなる。断熱冷却は排煙ガスの温度を低下させ、塔缶体のライニング層の損傷を防ぐ。水酸化マグネシウムがガススクラバーに供給される。排煙ガスが目皿板の間を通過しながら、ゆっくりと上層部に移動をする。この間に、ガスと液が激しく接触し、SO₃は吸収されて除去される。

排煙ガス中の大部分のミストがエリミネーターで除去された後、粉塵は湿式EPで処理されて放出される。ガスを吸収した循環液の一部は引抜かれ、酸化槽でばっ気され、空気酸化されて、硫酸マグネシウム(MgSO₄)を形成する。

Flow Sheet of Magnesium Hydroxide Desulphurization



酸化槽から引抜かれた液は、ろ材として珓藻土を用いるプレコートフィルターでろ過される。このシステムの脱硫率は98%に達する。このシステムの特長は(1)システムが簡単、(2)建設費、運転費が低廉、(3)有害な化学品や腐食性のある薬品を使用しない点である。

詳細については P.51～52を参照。

3-3 乾式脱硫方法

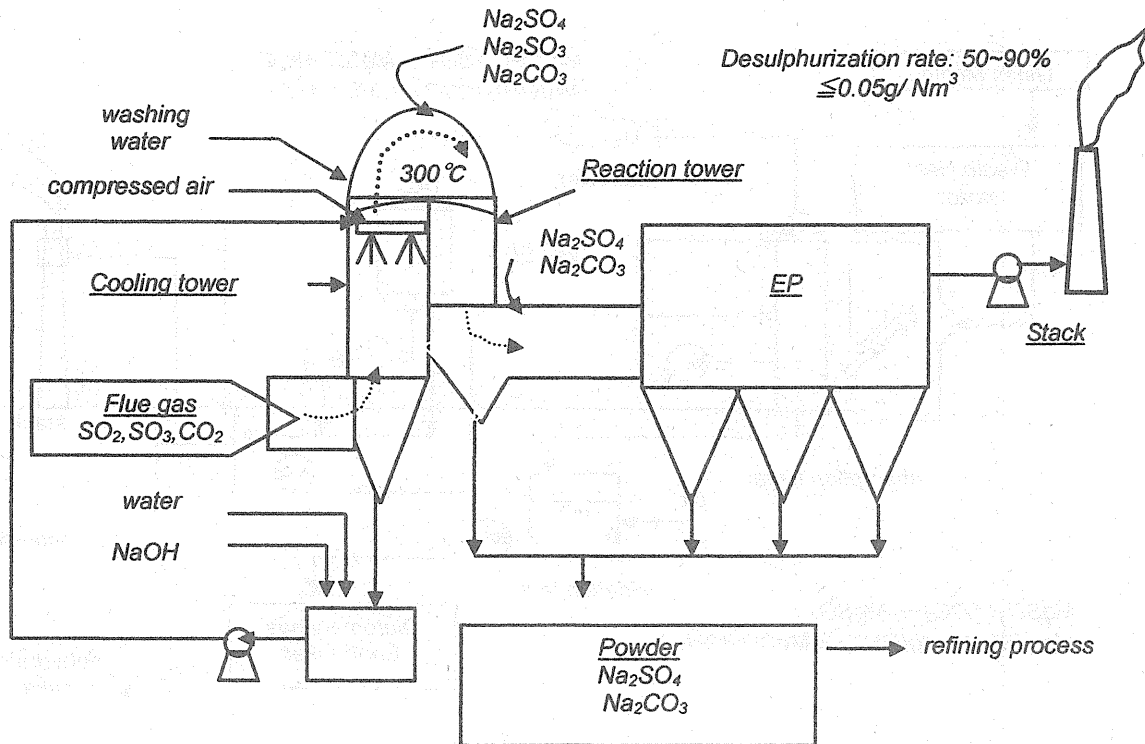
冷却塔に導かれた排煙ガスは、そこで数パーセント濃度の苛性ソーダ溶液と接触して、ガス温度が300℃位に低下し、ガス中の SO₂、SO₃、CO₂ が粒状の Na₂SO₃、Na₂SO₄、Na₂CO₃ に変わる。

次の反応塔で、Na₂SO₃ が Na₂SO₄ に酸化された後、排煙ガスは電気集塵装置に入り、そこで粉体状態の Na₂SO₄ と Na₂CO₃ は除去される。電気集塵装置の出口のガス温度は、220～230℃であるので、排煙ガスは煙突から直接排出できる。

この方法で、脱硫率50～90%、煤塵・粉塵 0.05 g/Nm³ 以下を得られる。

電気集塵装置で捕集されたダストは水に溶解され、精製工程を経て硫酸ソーダとして回収される。乾式脱硫装置の脱硫率は、湿式脱硫装置の除去率に比べて通常は低い、乾式集塵装置は比較的簡単であり、小規模から中規模の炉に適している。

Flow Sheet of Dry Type Flue Gas Desulphurization



詳細については P.52~53を参照。

4. NO_x 除去方法

4-1 原料に含まれる硝酸塩の削減

ガラス溶解炉から発生するNO_xは、燃料の燃焼に伴うものと、原料の中に、酸化清澄剤として加えられる少量の硝酸塩の分解に伴うものがある。(特殊な炉のみが硝酸塩を使用する)

NO_x generation : NaNO₃ (oxidation, refining agent)

硝酸塩の削減は、NO_x(原料NO_xあるいはバッチNO_xと呼ばれる)の発生削減のひとつとして考えられる。硝酸塩の使用を止めるか、あるいは削減することは確かにNO_x発生量の低減になるが、時には、ガラスの品質維持のために硝酸塩の使用が不可欠なこともある。

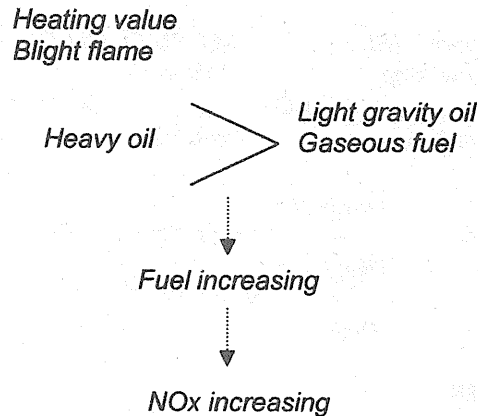
ひとつの例として、鉛ガラスの場合には硝酸ソーダの使用量を減らすとガラスの品質が保てなくなる。それを実現しようとするれば、フレームをより酸化性に変えなければならないが、その結果としては、NO_x量を削減することができなかった例もある。硝酸塩の使用に関しては、ガラスの種類と火炎状態をよく考慮に入れなければならないし、硝酸塩の使用量を削減する努力を怠ってはならない。

硝酸塩の使用量を削減した時のその効果の例として、エンドポートの炉で使用する硝酸ソーダ

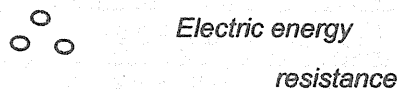
通常、燃料中の窒素量は気体燃料、軽質油、重質油の順に増加する。しかし、ガラス溶解炉は1,500~1,600℃の高温を必要とするため、全NOx発生量に占めるサーマルNOxの割合は、フューエルNOxより圧倒的に多い。

Furnace temp. 1,500 ~ 1,600 °C ⇒ Thermal NOx ≫ Fuel NOx

そのうえ、軽質油と気体燃料は、重油よりも発熱量が低く、軽油と気体燃料を用いて、輝炎を得ることが困難である。そのため、ほとんど全てを熱放射に依存する伝熱構造を持つガラス炉では、重油を軽質油あるいは気体燃料に変更すると、燃料消費量が間違いなく増加する。重油から、天然ガスに変更した場合にも、同じ現象が見られる筈である。



確実に効果的な対策のひとつに、電気エネルギーに変える方法があるが、大型タンク炉の全てを電気ガラス溶解炉にする技術はまだ確立されていない。電気ブースティングはすでに広く使われている。電気ガラス炉には内部加熱(電気を直接溶融ガラスに通電する電気抵抗加熱)が使われており、熱効率は高い。



詳細については P.56~57を参照。

4-3 操炉面からの NOxの削減

炉の状態を適正に保ち、操炉を行うことにより、NOxの生成を削減できる幾つかの方法がある。

(1) ガラスの溶融温度を低下させることが、NOxを低減する基本であるが、ガラスの種々の特性を改善しようとする場合には逆効果となる。この問題の解決には、①低い温度で溶融する化学組成のガラスの採用、②できるだけ多くのカレット(ガラス屑)を用いる方法の開発がある。

1. Declining Glass Melting Temp.

- chemical composition ----- melting at lower temp.
- using the largest possible quantity of cullet

(2) 液体燃料を噴霧するために用いられる一次空気圧を低くすることは効果的である。例えば、圧力を4から3kg/cm²に低減することにより、NO_xの生成量が約24%削減された実績がある。このほかに、燃料ガスを燃料噴霧に用いるガス混合燃焼は、保守管理面の問題もなく、NO_xを有効に低減できる方法である。

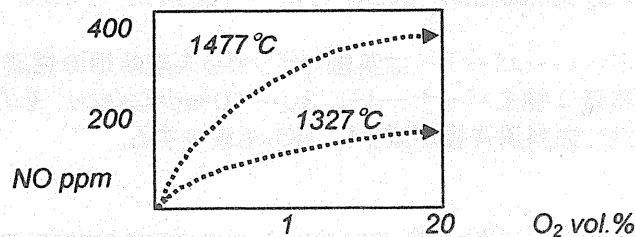
2. Lowering Primary Air Pressure

- lowering air pressure for fuel injection
- ex. 4 kg /cm² → 3 kg /cm² ⇒ NO_x ▲24%

(3) 空気比(理論空気比: 1)を1.2から1.1に下げると、スライドに示すように NO_xは25%削減できた。したがって、燃料の燃焼を空気比の許容下限値に近いところで燃焼させることが好ましい。

3. Lowering Secondary Air Volume

- decreasing air ratio ex. 1.2 → 1.1 ⇒ NO_x ▲25%



(4) 炉内全体をできる限り同じ温度分布に保てる燃料分配が、NO_xの生成削減に効果がある。また、燃料燃焼加熱に、直接通電による加熱法の併用(電気ブースティング)を併用する方法は、炉内最高温度を下げる効果が非常にある。

4. Lowering Furnace Temp. (Max. Temp.)

- allotting fuel distribution to maintain uniform temp. in furnace
- electric boosting

(5) 作業標準は非常に重要であり、NO_x削減に大きな効果がある。

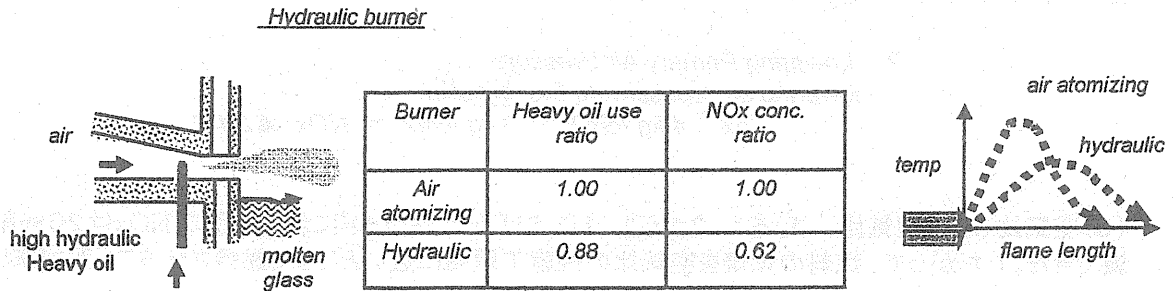
5. Combustion Control Work Standards

詳細については P.57~58を参照。

4-4 低 NO_xバーナーの使用

ガラス溶解炉では、燃料は10～30%の過剰空気(空気比1.1～1.3)を使って燃焼される。一方、理論空気量の空気では燃焼すれば、煤と未燃物の生成のために、炉内温度の維持が困難だけでなく、ガラスへの着色などが起こり、品質上の欠陥をもたらすことがある。

1. 油圧バーナーは本来、表に示されるように板ガラス溶解炉の省エネルギーと NOx削減のために開発されたものである。燃料重油の霧化のために噴霧用の空気をいわずに、重油の圧力を高めることにより、噴霧ノズルから重油を噴霧することができる。



2. 超音波バーナーは燃料油の噴霧に超音波を利用している。必要な噴霧用ガス量(空気または蒸気)は、従来法のバーナーの必要量のおおよそ半分である。

- Low O₂ combustion ex. Air 170 → 120 m³/h ⇒ NOx ▲25~30%

3. レイドロー・ドリュウ・バーナーは英国でピンガラス溶解炉の燃費を抑えるために開発された。必要な一次空気量は従来バーナーより、30～40%少なくなり、その結果、火炎は“ソフト”になり、熱効率が良くなり、燃料消費量が減少し、NOxも減少する。

- Primary air: 30~40% less than conventional burner ⇒ lower NOx

4. ガス噴霧型重油バーナーは一次空気の変わりに都市ガスを用いるので、一次空気量が減少する。ピンガラスのエンドポート式溶解炉(引出量100t/d)を使った実験では、NOxの濃度が20～25%低下しエネルギー原単位が3%減少したことが報告されている。

- Town gas is used instead of primary air ⇒ NOx ▲ 20~25%

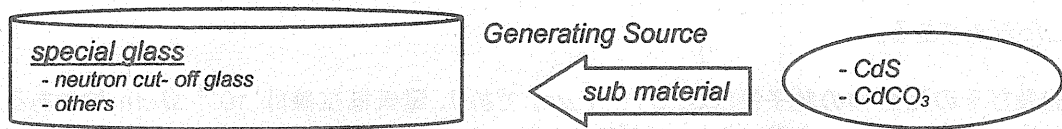
詳細については P.59～63を参照。

5. 有毒物質の除去

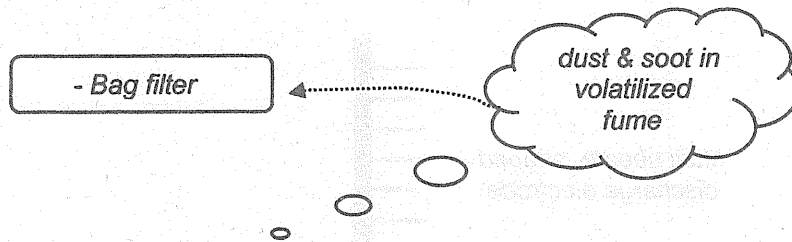
5-1 カドミウムとその化合物

ガラス溶解炉からは、SOxや NOxのほか、カドミウム、カドミウム化合物、鉛、鉛化合物、フッ素、その化合物が有害物質として排出される。

カドミウムは、中性子遮断ガラスやそのほかの特殊ガラスを製造する時に、副原料として用いられる硫化カドミウムと炭酸カドミウムから蒸発し、飛散する。



蒸発拡散したヒューム状になったカドミウムは煙道ガス中で濃縮される。カドミウムとその化合物は粒子状態で排出されるので、集塵装置で捕集される。

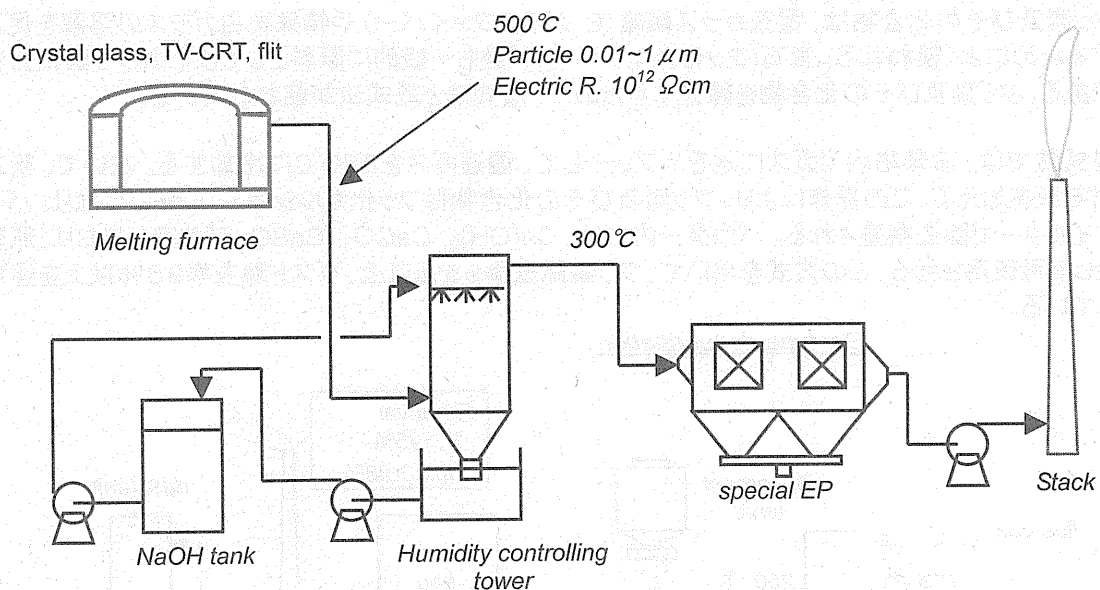


通常、バグフィルターと電気集塵装置が有効である。

詳細については P.64を参照。

5-2 鉛とその化合物

鉛はクリスタルガラスの主要成分であり、テレビのブラウン管(CRT)やガラス釉薬のフリットに使用される。溶解炉の排ガス中のダストの50%以上が鉛で占められる。

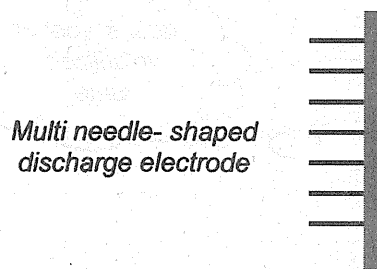


鉛の蒸発は、400~500°C付近で活発になり、蒸発した鉛は、煙道ガス中に鉛ヒュームとして存在する。原料から蒸発する鉛の量を抑制するためには、原料を可能な限りの低温で溶融する必要がある。電気溶解は、表面温度を低いレベルに保ったまま、原料の溶解ができるので、最も適

した方法である。

鉛及びその化合物の粒子径は0.01~1 μm であり、電気抵抗値は 10^{12} Ω cm 位である。そのため、バグフィルターを用いると、バグフィルターメッシュに閉塞が起こり、圧力損失が増加する。また、通常の電気集塵装置を鉛及びその化合物の集塵に用いると、逆電離が生じるために安定的な集塵が困難となる。28年前に、特別に設計された電気集塵装置(EP)が使われるようになり、安定的な集塵が可能となった。

special EP



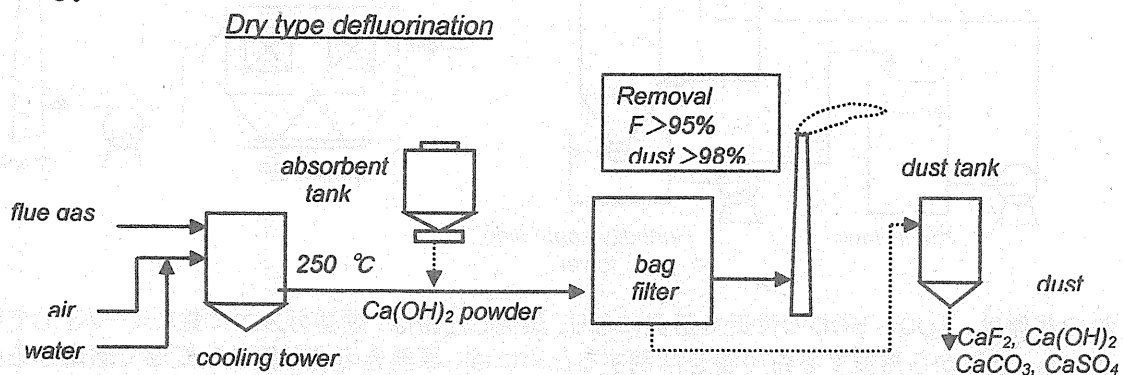
この装置は、煙道ガスに苛性ソーダの希薄溶液をスプレーし、ガス温度を500°Cから300°Cに低下させる。この方法により、粒子の電気抵抗値を下げる事ができる。また、この装置は、電気抵抗値の上昇を防ぐために、温度を300°Cに保てるようになっている。煙道ガスは、スライドに示されるような、放電極が線状ではなく、針状の放電極を板の上に沢山つけた特殊な EP に導かれる。

詳細については P.64~66を参照。

5-3 フッ素及びその化合物

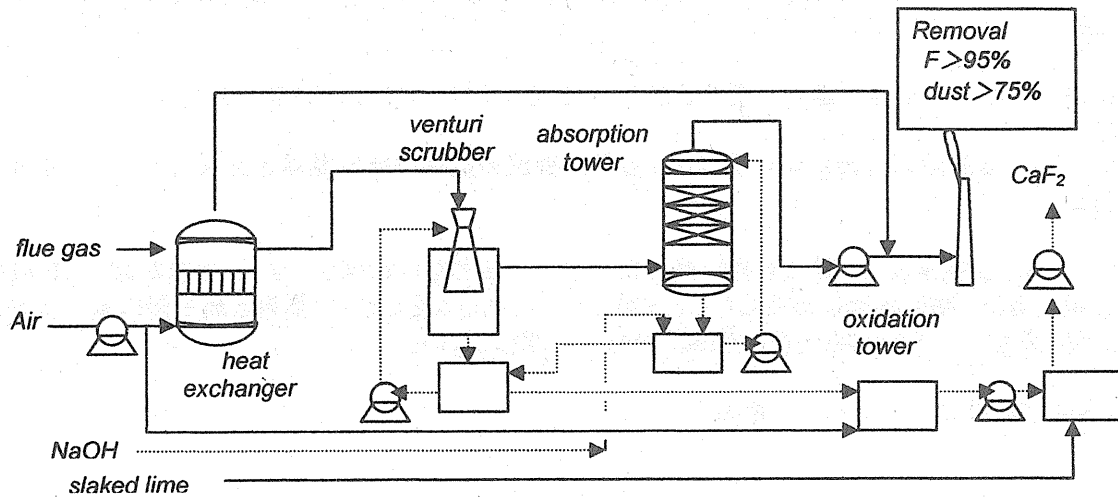
フッ素及びその化合物は、電気ガラス繊維(E ガラスファイバー)や特殊乳白ガラスの溶解を促進するためによく使われる。蛍石(フッ化カルシウム)が最も一般的に原料として使われフッ素化合物である。フッ素及びその化合物を除去するために、湿式法と乾式法が使われている。

乾式法では、冷却塔内でガスに水をスプレーして、煙道ガスを250°Cに冷却する。次いで、粉末消石灰を加える。この操作により、フッ素及びその化合物はフッ化カルシウム(CaF_2)になり、バグフィルターで除去集塵される。パウダー内には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 CaSO_4 が共存しており、原料として再使用される。この方式を用いて、フッ素除去率95%以上、ダスト除去率98%以上を達成している。



この方法の特長は、管理が容易で、運転費が安い点であるが、装置がやや大きくなる。

Wet type defluorination

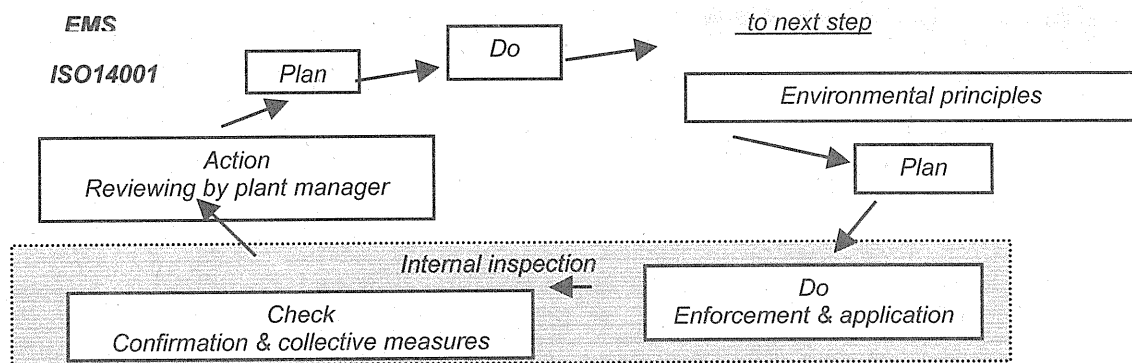


湿式法では、フッ素及びその化合物は苛性ソーダ溶液に吸収される。この方式は、煙道ガス冷却装置、ガスクラバー、廃水処理からなっている。この方式を用いると、SOxも同時に除去できる。フッ素除去率は95%以上、ダスト除去率は75%以上である。最終反応物のNaFに、消石灰を加え、NaFをCaF₂に変え、分離、濃縮、乾燥して再使用される。

詳細についてはP.66～67を参照。

6. 環境管理システム

ISO14001 標が環境管理システム(EMS)の基本となっている。EMSの狙いは、企業自身が排出する汚染物質を常に把握し、良好に管理された環境条件を保つことにある。ISO 14001は、①環境方針の決定、②計画、③実施と運用、④点検と是正、⑤経営層による見直しを要求している。



工場建設および操業時に考慮しなければならないことは:

1. 環境影響評価は、工場周辺の自然環境状態の事前調査を行うことを絶対に必要としている。