

ガラス溶融炉排ガス中の酸化硼素と 酸化砒素の対策

日本電気硝子株式会社

和久井 満

Emission Control of Boron Oxide and Arsenious Oxide in Flue Gases of Glass Furnace

Mitsuru Wakui

Nippon Electric Glass Co., Ltd.

1. はじめに

ガラス溶融炉の排ガスに含まれる有害物質の中でカドミウム化合物、弗素・弗化水素・弗化珪素、鉛化合物等の対策は既に確立しており、広く普及している。また、酸化硼素 (B_2O_3) および酸化砒素 (As_2O_3) は煙道排ガス中ではガス状物質として存在するので、単なる集塵設備による除去でなく、種々の処理設備が実用化されている。本稿では、現在ガラス業界で実施されている酸化硼素と酸化砒素の除去および回収方法に関する設備概要と課題について紹介する。

2. 酸化硼素の除去処理

硼酸 (H_3BO_3) を始めとする硼素化合物はガラス、釉薬、防火剤、防腐剤、殺虫剤、融剤、繊維工業等で広く利用されている。また、硼素は植物の生育に欠かせない元素として肥料

にも必要な成分である。医薬品としての硼酸は1875年以來、点眼、口洗、膀胱洗浄、軟膏に利用されてきたが、各種の強力な殺菌剤が出現してからは、硼酸の殺菌・消毒作用が極めて弱いこと等から、我が国で現在医薬用として使用されているのは結膜囊の洗浄¹⁾や洗眼液などごく一部である。

硼珪酸ガラス、長繊維用Eガラス、液晶用無アルカリガラス等のガラス溶融炉で硼素化合物を原料バッチに使用すると、その硼素量の4-10%が酸化物やアルカリ化合物として揮発する。一般に、煙道排ガス中の硼素化合物は固体となって電気集塵装置やバグフィルターで除去できるが、酸化硼素は温度の高い煙道ではまだガス状で存在するので集塵装置を素通りする。したがって、JIS Z 8808「排ガス中のダスト濃度の測定方法」に基づいたばいじん濃度として測定される酸化硼素は全体の一部分である。

アルカリ成分の少ないガラスの溶融過程で揮発する酸化硼素は B_2O_3 の状態であるが、煙道排ガス中では一般に $500^{\circ}C$ 以下となり、水分と反応してガス状のメタ硼酸 (HBO_2) となる。さらに、乾式集塵装置を通り煙突から大気中へ

〒520-8639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号
日本電気硝子株式会社
TEL 077-537-1700
FAX 077-537-8765
E-mail: mwakui@neg.co.jp

放出され、冷却されるとオルト硼酸 (H_3BO_3) の固体となり、白煙となって観察される。

この報告では、温度の高い排ガスのままでは乾式集塵装置で捕集できない酸化硼素を高い効率で除去可能な処理設備について述べる。

2.1 乾式スクラバー法 (苛性溶液スプレイ法)

日本の排ガス規制とは異なり、ばいじん (particulates) 規制として固体状とガス状 (高温時) 物質の合計量を規制しているアメリカ合衆国の中で、規制の厳しい (0.35 g/kg-glass) 地域等で普及している方法である。しかし、これは硼素濃度や硼素排出量そのものの規制基準ではなく、ばいじん (particulates) 全体の規制なので比較的緩い数値である。この方法によると、操業条件が適切な状態ならば90%以上の酸化硼素除去効率が得られる。

この方法では、外気により400-500°Cに冷却した排ガスに、反応塔内で1-3%程度の苛性ソーダ水溶液を塔の壁面を濡らさないようにスプレイして、酸化硼素を凝縮しやすいメタ硼酸ナトリウム等に変換させる。苛性ソーダは排ガス中の他の成分と反応して硫酸ナトリウムや炭酸ナトリウムの形でも消費されるので、これらを考慮して使用する濃度を決定する。反応塔の出口温度は200-250°Cとなり、固体となった硼素化合物を電気集塵装置または高温用バグフィルターにより捕集する。苛性ソーダの代わりに消石灰スラリーをスプレイする方法もあるが、集塵装置に至るまでに生成物質等を乾燥させるのが容易でなく、海外でも余り普及していない。

また、苛性ソーダや消石灰の微粉末を直接反応塔で散布するシステムも利用されている。しかし、この方法は弗化水素等の除去を主目的とした方法で、著者の経験では、硼酸の除去効率は非常に低かった。

2.2 乾式冷却処理法

排ガスの温度を80°C以下に冷却していくと硼酸は次第に固体となり、集塵装置で除去でき

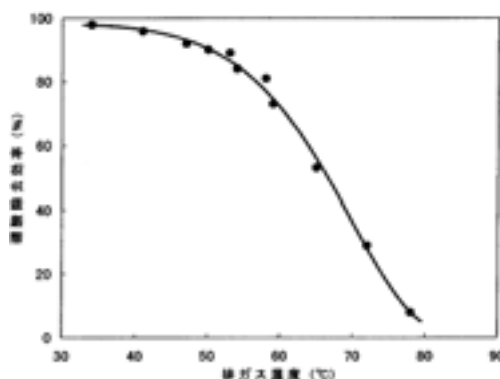


図1 排ガス温度と硼酸除去効率

るようになる (図1)。我々の設備の硼酸除去効率から考えると、硼酸は40°C近くになるとほとんど固体になると考えられる。この現象を利用した冷却装置では、煙道排ガスと空気 (または温水) を間接的に熱交換させて冷却する。温度降下と共に排ガス中の水分が凝縮するので、外気を導入して排ガス温度を下げることも同時に併用し、装置や煙道での結露を防止しなければならない。これらの冷却装置として、国内では円筒式および平板式の冷却装置が実用化されている。冷却した排ガスは電気集塵装置やバグフィルターに導かれ、硼酸を含むダスト類が捕集される。

この方法は排ガス処理工程での化学薬品の添加がなく、また亜硫酸ガス等のガス状物質は捕集されずに煙突に至るので回収物の硼酸純度が高く、同じガラス材質の原料としてリサイクル²⁾し易いという利点がある。排ガス温度を上手に下げることが出来れば、硼酸の除去効率は非常に高い。ただし、排ガス量が多くなり、集塵装置を含む処理設備全体が大きくなるので、大型のガラス溶融炉には適さない。

操業上の課題としては、冷却塔の結露による閉塞に注意を払うこと、ならびに高い除去効率を維持するために、電気集塵装置またはバグフィルターを含む一連の設備を定期的に掃除する必要がある。

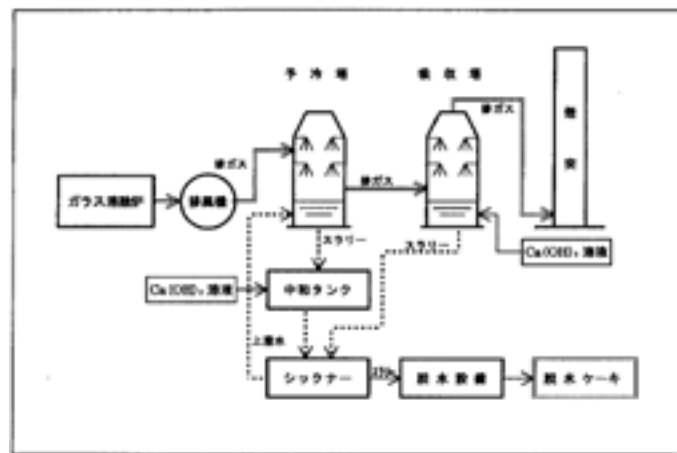


図2 湿式排ガス処理設備工程図

2.3 湿式処理法（湿式スクラバー法）

これは排ガス脱硫設備や脱弗設備を応用した方法で、洗浄設備（予冷塔、吸収塔、スクラバー等）、中和反応設備、沈殿濃縮設備、スラッジ脱水・乾燥設備で構成される（図2に一例を示す）。特徴としては、排ガスに含まれる砒素化合物の除去効率が格段に高く（99.5%以上）、排ガス処理後の砒素濃度も 1 mg/Nm^3 以下にすることが可能で、比較的安定した操業が出来る。

洗浄設備の洗浄液としては消石灰スラリーや苛性ソーダ溶液を利用する。その設備性能は型式³⁾、構造、容量、負荷量等により異なる。この方式の欠点は、洗浄設備の配管内部や洗浄塔壁面に反応生成物が堆積し、最終的に閉塞状態に進むので、定期的に停止して掃除をする労力が大きいことである。年に1-2回程度の定期掃除により数十年の実績を持つ設備もあるので、洗浄塔デザインおよび運転条件（液-ガス比、洗浄液のpHと各成分濃度等）を適正にすれば優れた除去方法である。

洗浄設備の循環スプレイ水の一部を取り出し、中和反応設備で中和すると反応生成物を含むスラリーができる。このスラリーを沈殿濃縮槽（シッケナー）へ送り、固液分離させて濃縮

する。沈殿濃縮槽の上澄液は洗浄設備へ戻し、リサイクルする。次に、沈殿濃縮槽下部のスラリーを取り出し、脱水してスラッジ・ケーキとして回収する。このケーキは他の産業でリサイクルされたり、乾燥してガラス原料にリサイクルされたりしている。また、スプレードライヤーやドラムドライヤーを用いれば直接に乾燥スラッジを取り出せる。

この方法では、排ガス中にダスト類、亜硫酸ガス、弗素、塩素、砒素等が含まれていると、これらの化合物も全て高い効率で除去される。最終スラッジをガラス原料として再利用する場合には、これらのことを考慮して主原料、燃料、炉の設計・操業を含めた検討を行う必要がある。また、煙突での排ガス温度が 60°C 以下となり水蒸気の白煙を生じるので、この対策が必要な場合もある。

3. 酸化砒素の除去処理

ガラスの優れた清澄剤である酸化砒素（三酸化砒素、無水亜砒酸 As_2O_3 ）と砒酸（ H_3AsO_4 ）は医薬用外毒物に指定されている。ガラス溶融炉の排ガス中では As_2O_3 や As_2S_3 の形となる割合が高く、有害物質なので砒素の除去を目的

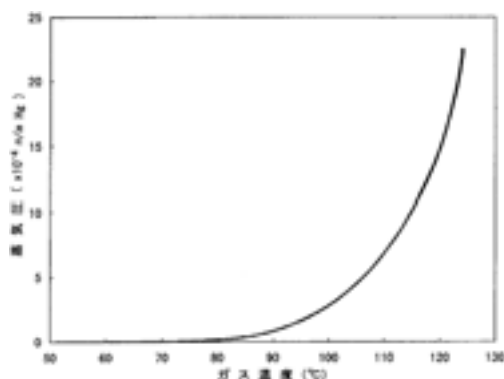


図3 ガス温度と As_2O_3 蒸気圧の関係

とした排ガス処理対策が必要となる。銅鉱石の製錬で発生する排ガス中の砒素化合物の除去は昭和の初め頃から実施されており⁴⁾、ガラス溶融炉からの排ガス処理もこれらの処理設備を応用したものである。

3.1 乾式冷却処理法

煙道排ガス中の As_2O_3 の蒸気圧は高く、煙道の途中で直接に集塵装置を設置しても As_2O_3 はガス状で通過する。図3に示す排ガス温度と As_2O_3 蒸気圧の関係⁵⁾等から、処理設備の除去効率を上げるには排ガス温度を 70°C 以下にすることが望ましい。それには冷却装置で排ガスを結露させずに冷却する工夫が必要となり、装置の腐食を考慮した空気による間接冷却装置が利用されている。冷却装置で固体となった酸化砒素を適切な電気集塵装置またはバグフィルターで捕集すれば、集塵装置から出る砒素濃度(固体とガス体の合計量)は 0.01 mg/Nm^3 以下に低減できる。しかも、純度の高い酸化砒素が回収できるのでリサイクル原料に適している。

また、ガラス溶融炉で採用された事例は無いが、 $150\text{--}200^\circ\text{C}$ まで排ガス温度を下げて酸化砒素を活性炭充填塔で吸着させ、再び温度を上げて回収する方法も紹介されている⁶⁾。

3.2 湿式処理法

金属精錬では古くから利用されている方法だが、ガラス溶融炉の排ガスは金属製錬の場合ほどダストを含まないので、湿式処理設備は一般に湿式予冷塔-湿式電気集塵装置(または吸収塔等)で構成される。湿式処理設備は除去効率が非常に高い上に、設備メンテナンス時や回収物のハンドリング時における作業環境が良いことを考慮して採用されている。

予冷塔の循環スプレイ水はガスを飽和させることが目的なので少量(液/ガス比: $2\text{--}3 \text{ L/Nm}^3$ 程度)で十分となり、排ガスは 60°C 近くまで冷却される。除去効率は湿式電気集塵装置のデザインと容量で決定される。高い効率を望む場合には、飛沫の捕集を考慮した堅型2区方式が適しており、排ガス処理後の砒素濃度(固体状とガス状の合計)を 0.01 mg/Nm^3 以下にすることができる。

湿式処理法では、砒素を含む少量の余剰水を排ガス処理工程から抜き出して処理する排水処理設備が必要である。排水処理法として、凝集沈殿法^{7,8)}や吸着法があるが、凝集沈殿法を採用するのが一般的である。この方法は排水に次亜塩素酸ソーダ等の酸化剤で As(III) を As(V) に酸化して鉄イオンと沈殿し易い状態にする。次に、塩化第二鉄 (FeCl_2) 水溶液と消石灰水溶液を加え、pH調整をしながら鉄およびカルシウムの水酸化物と共沈させる。さらに、この処理水を再度凝集沈殿処理することにより、処理水の As 濃度を 0.01 mg/l 以下まで低減できる。処理水に硼素等の排水規制物質を含む場合は公共河川に放流できないので、他のガラス溶融炉の温度の高い煙道排ガス中に噴霧して固形物として集塵装置で除去することも行われている。

この排ガス処理工程の排水から、2.3で述べた消石灰等のアルカリ溶液による酸化硼素の湿式処理法と同じような方法で固形物を回収し、ガラス原料に再利用している設備もある。

4. おわりに

ガラス溶融炉の排ガス中に含まれる酸化硼素と酸化砒素は、いずれも煙道ではガス状で存在する。これらの物質については、排ガス温度を下げ、もしくは洗浄液に吸収させることにより、高い効率で除去が可能である。ガラス業界で実用化されているこれらの排ガス処理設備、ならびにスラッジの回収利用を紹介した。

参考文献

- 1) 尾家重治, Infect Control, 12 [5] 483 (2003).
- 2) 日本電気硝子株式会社, P & P, 13 28 (1984).
- 3) 公害防止の技術と法規編集委員会, 五訂・公害防止の技術と法規〔大気編〕110-115 (1998).
- 4) 猪俣一郎, 足尾鉍煙処理の推移と各種銅製錬法全排ガスからの接触硫酸製造, 132.
- 5) P. Smellie, J. Soc. Chem. Ind., 42 467 (1923).
- 6) R. L. Player, H. J. Wouterlood, Environ. Sci. Technol., 16 [11] 808-814 (1982).
- 7) Luo Maosui, Proceedings 1st International Conference on Hydrometallurgy, 669-671 (1988).
- 8) J. Kappel, J. Bischof, F. Hutter and A. Kaiser: Glastech. Ber., 64 [4] 109-114 (1991).

平成 15 年度通常総会開催される

平成 15 年 6 月 6 日開催された(株)ニューガラスフォーラム第 16 回通常総会において、平成 14 年度事業報告及び収支決算と平成 15 年度事業計画及び収支予算が承認されました。

平成 15 年度事業計画の概要は下記の通り、

1. 従来から実施してきた一般会計事業（機関誌発行、ホームページ、講習・講演・研究会等）の拡充に努める。
2. 3 年目となるナノガラス事業に注力し、研究の加速化を図る。（含む、フォーカス 21 事業）
3. 2 年目となる知的基盤創成事業にも積極的に取り組み、データとシステムの高信頼化を図る。

これに伴う平成 15 年度収支予算の概要は下記の通り

当期収入合計額	545,933 千円
当期支出合計額	525,204 千円
当期収支差額	20,729 千円

上記の詳細は弊社ホームページ (<http://www.ngf.or.jp>) に掲載中ですが、ご質問等がありましたら弊社にご連絡下さい。