

3 ガラス溶融炉からの重金属の排出実態調査

Investigation of Heavy Metals in Dust and Flue Gas Emitted from Glass Melting Furnace.

柴田幸雄	Yukio	SHIBATA
井上俊明	Toshiaki	INOUE
松尾清孝	Kiyotaka	MATSUO
志水正樹*	Masaki	SHIMIZU

1. はじめに

ガラス溶融工程においては、溶融炉の炉内温度が約 1500℃ になりガラスの主原料（珪砂，ホウ砂，ソーダ灰）や副原料（清澄剤，融剤，着色剤，消色剤等）に含まれる各種の重金属化合物が飛散し，ばいじん又はガスとして排ガス中に含まれ排出される。最近では各種の集じん機が設置され排出抑制がされている。しかし，低沸点の As，Cd，Pb，等はガスとして排出されやすく，乾式集じん機では捕集が困難であり大気汚染を防止するうえで注目すべきものである。

排ガス中の重金属の測定については主に廃棄物焼却炉についての報告¹⁾²⁾³⁾がされており，本調査ではこれらの報告を参考に粒子状，ガス状の分別捕集を行った。またこれらの報告によると，試料採取位置及び測定口での排ガス温度により測定結果に相違を生ずる可能性があることが指摘されており，本調査では排ガスの実態を把握する目的から，排出口に最も近い測定口から試料採取を行った。

2. 調査方法

2.1 調査対象施設

調査は表 1 に示す 3 施設について行った。

表 1 調査対象施設

施設番号	炉型式	規模	燃料	製品	排ガス処理
No.1	猫つぼ型ルツボ窯 8本立連帯炉	0.04t/h	都市ガス	電子管(無色)	—
No.2	(I) タンク窯 エンドポート式	9 t/h	重油+灯油	食品用ボトル (茶色)	電気集じん機
	(II) タンク窯 サイドポート式	9 t/h	重油+灯油	食品用ボトル (緑色)	電気集じん機
No.3	タンク窯 エンドポート式	3.5 t/h	ミナス重油	食品用ボトル (緑褐色)	—

* 公害部大気課

施設概要⁴⁾

No.1：真空管及びその他の電子管用ガラスの製造施設である。型式は猫つば型ルツボ窯で換熱式の8本立連帯炉である。燃料には都市ガスを使用していた。ルツボ窯開口部は作業室内に開いており、原材料等の飛散又は蒸発したものは室内局所排気装置により排気され、燃焼排ガスとは別系統で排気されている。工程は（原料投入）－（清澄）－（作業）の順に行われている。試料採取は作業時に行った。この時の燃料使用量での稼働率は約40～50%であった。なお、この炉には排ガス処理施設は設置されていなかった。

No.2：清涼飲料水又はビン詰め等食品用ボトルの製造施設である。型式はタンク窯で加熱方式はエンドポートとサイドポートの各1基であった。燃料は重油と灯油の混焼で、燃料使用量での稼働率は50%と60%であった。各炉とも24時間連続一定稼働で、原料も連続投入されていた。原料は着色剤(茶色と緑色)が異なるほかは同じであった。排ガス処理施設は各炉とも電気集じん機が設置されていた。

No.3：食品用ボトルの製造施設である。型式はタンク炉で加熱方式はエンドポートであった。燃料はミナス重油、燃料使用量での稼働率は60%であり、24時間連続一定稼働で、原料も連続投入されていた。製品は濃い緑褐色であった。排ガス処理施設は設置されていなかった。

2.2 調査項目

1) ばいじん濃度

2) 排ガス中の粒子状及びガス状重金属濃度

粒子状重金属：ばいじん中に存在する重金属の濃度

ガス状重金属：ばいじん捕集ろ紙を通過し、吸収液に捕集された重金属の濃度

2.3 試料採取及び分析方法

1) ばいじん、粒子状重金属：ばいじんについては、JIS Z 8808に準拠し、石英円筒ろ紙(Toyo 88R)及び石英円形ろ紙(Pallflex 2500 QAST)を用い等速吸引した。捕集したばいじんは中村ら⁵⁾の報告を参考に、フッ化水素酸－過塩素酸－硝酸分解しフレイムレス原子吸光法で分析し粒子状重金属濃度とした。

2) ガス状重金属：ガス状の重金属については、ばいじん捕集後の試料ガスを二連のインピンジャーに通し、吸収液に捕集した。インピンジャーには相原ら⁶⁾や安田ら³⁾の報告を参考にしHatch, Warren & Drinker改良型インピンジャー⁷⁾を用い、吸収液には齊藤ら⁸⁾の報告に従いIN塩酸とIN硝酸の等量混合溶液各50mlを用いた。吸引速度は10 l/min程度になるようにばいじん捕集ノズル径を選択し、等速吸引を行った。また凝縮を防ぐため採取口からインピンジャーまでをできるだけ短くしヒーター等で加温した。

試料捕集した吸収液は直接に、または水浴上で加熱濃縮してからフレイムレス原子吸光法で定量した。

試料捕集系を図1に示した。

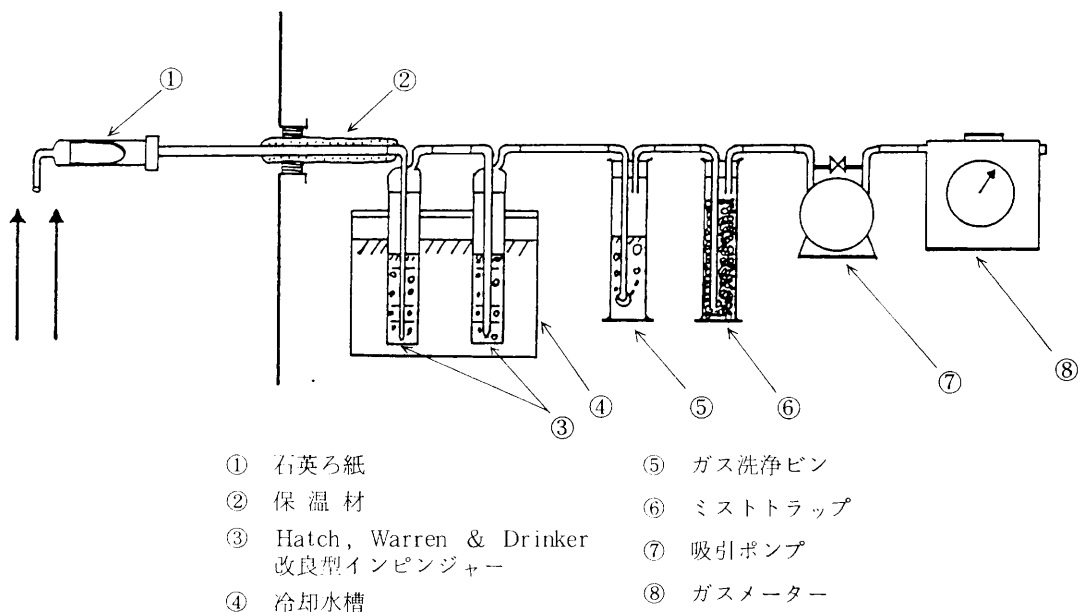


図1 試料捕集系

3. 結果及び考察

調査結果を表2に示した。

表2 調査結果

施設番号 No	炉内温度 ℃	排ガス温度 ℃	酸素濃度 %	乾き排ガス量 m ³ /N	試料番号 No	ばいじん濃度 mg/m ³ /N	金属濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{N}$											
							Cr		Mn		Cu		As		Pb		Cd	
							粒子状	ガス状	粒子状	ガス状	粒子状	ガス状	粒子状	ガス状	粒子状	ガス状	粒子状	ガス状
1	1400	470	5.5 ~ 8.0	400	1	4.4	10	13	09	-	5.5	30	150	15	440	15	0.06	0.06
					2	4.0	30	2.2	0.7	-	49	1.0	82	1.0	390	5.5	0.28	0.02
					3	3.0	10	14	12	-	5.2	1.6	85	ND	350	7.5	0.25	0.01
2	1500	162	13 ~ 17	集合 53300	1*	4.7	26	10	ND	-	20	0.9	1.7	ND	84	3.1	4.2	0.01
					2*	5.0	26	10	ND	-	18	0.9	3.2	ND	100	5.9	4.5	0.04
					3	4.4	32	4.9	ND	-	2.0	3.7	1.9	ND	7.2	1.6	2.4	0.07
					4	5.0	29	1.6	ND	-	2.1	1.8	2.8	ND	6.4	1.3	3.2	0.01
3	1550	220	5.5	9200	1	9.10	16000	73	43	-	230	1.0	2600	ND	19000	38	6.80	0.62
					2	8.90	15000	59	32	-	250	3.7	2000	ND	23000	9.5	5.70	0.17
					3	3.50	5100	4.5	1.6	-	99	1.0	940	ND	9200	ND	280	ND
					4	3.50	5000	1.5	1.7	-	100	3.2	980	ND	10000	2.2	280	ND

*: 集合部にて試料採取
 ND: 検出限界以下, Mn < 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{N}$, Pb < 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{N}$, Cd < 0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{N}$

3.1 排出状況

1) ルツボ窯連帯炉からの排出状況

ばいじん濃度は 3.0 ~ 4.4 $\text{mg}/\text{m}^3/\text{N}$ であった。Cr, Mn, Cu, Cd については、粒子状+ガス状 (以後 Total とする) 濃度で数 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{N}$ またはそれ以下であった。As は Total 濃度で 80 ~ 170 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{N}$, Pb は Total 濃度で 350 ~ 460 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{N}$ であった。粒子状とガス状の比率では、粒子状が 90% 以上であった。

ルツボ窯においては、開口部は作業室内にあり原材料の飛散又は蒸発による粒子やガスは室内の局所排気装置により排気され炉の燃焼排ガスとは別系統であり、また燃料に都市ガスを使用してい

るので排ガスの重金属濃度は低いと予想された。この原因としてルツボ窯の破損、亀裂部からの材料ガラスのにじみ出しが考えられる。

原料にはAs, Pb等の金属塩が添加されており、煙道の燃焼排ガスよりも作業室内空気の方が高い濃度になること、特に原料投入時には高濃度になることが予想される。

2) タンク窯（電気集じん機設置）からの排出状況

重油と灯油焼きタンク窯であるが集じん機が設置され、ばいじん濃度はガス焼き窯同様に4.4～5.0mg/m³と低い値であった。測定は緑色ガラス窯単独と茶色ガラス窯との集合部の二か所で行った。測定結果から際立った相違は認められなかった。CrのTotal濃度で27～37μg/m³N, PbのTotal濃度で77～106μg/m³Nであった。粒子状とガス状の比率では、粒子状が80%以上であった。Mn, Cu, As, CdについてはTotal濃度で数μg/m³Nまたはそれ以下であった。

3) タンク窯（排ガス処理施設未設置）からの排出状況

集じん機が設置されておらず、ばいじん濃度は350～900mg/m³Nであり前に述べた施設と比べ70～180倍の高濃度であった。従って粒子状重金属濃度もほぼ同様な割合で高くなっており、CrのTotal濃度で5000～15000μg/m³N, AsのTotal濃度で1000～3000μg/m³N, PbのTotal濃度で9000～23000μg/m³Nであった。粒子状とガス状の比率では粒子状が99%以上であった。MnはCrと同様に着色剤として添加されているがTotal濃度で15～40μg/m³Nであった。

3.2 重金属の粒子状とガス状の排出比率

各炉におけるTotal重金属濃度に占めるガス状重金属濃度の割合を表3に示した。

表3 Total重金属濃度に占めるガス状重金属の割合 (%)

施設番号 No.	金			属	
	Cr	Cu	As	Pb	Cd
1	40～60	17～35	1～9	1～3	4～50
2	4～13	30～60	0	4～18	0.3～3
3	0.1～0.5	1～4	0	<0.2	<0.1

ルツボ窯の場合、Cr, Cu, Cdでは30～50%であった。またタンク窯（排ガス処理施設未設置）の場合には、これらの比率は0～2%であった。この比率の相違はガス状濃度より粒子状濃度の変化によるものであった。ガス状濃度は、あまり原材料の影響を受けにくいルツボ窯でも、反対に原材料の影響をそのまま受ける排ガス未処理のタンク窯でもあまり相違はなく、各元素について同レベルであった。これに対し粒子状濃度は、窯の型式及び処理装置の有無によりかなり異なり、Crなどは施設により1万倍もの違いがあった。

3.3 ばいじんの成分組成について

ばいじん中の各金属の組成割合を表4に示した。また比較資料としてガス専焼及び重油専焼ボイラーからのばいじんの成分組成結果⁹⁾の一部も示した。

表4 ばいじん中の組成

(μg/g)

施設 No.	金 属						Total
	Cr	Mn	Cu	As	Pb	Cd	
1	440	260	1400	28000	100000	60	130000
ガス専焼ボイラー	—	1500	520	—	—	—	2000
2	5900	10	400	500	17000	700	25000
3	16000	50	300	2700	25000	800	45000
重油専焼ボイラー	800	110	350	—	60	—	1300

本調査結果において示した重金属のばいじんに占める組成割合は、ガス専焼ボイラーの場合は0.2%であるが、ルツボ窯では13.4%であり、また重油専焼ボイラーの場合では0.1%であるが、タンク窯では2.5、および4.5%であった。ガラス溶融炉からのばいじんはボイラーからのような燃料起源のばいじんとは比べ重金属の組成割合は高く、特にPb、Cr、Asが高い割合を示していた。通常の燃焼排ガスのばいじんでは炭素成分が主成分であるが、ガラス溶融炉の場合ばいじんの約70%がSO₄²⁻であるとの報告⁹⁾がなされており、これらの重金属も硫酸塩として排出されていると思われる。

4. まとめ

ガラス溶融炉からの排ガス中の重金属について調査し、その結果以下のことがわかった。

- 1) 各施設ともTotal濃度ではPbが最も高い値であった。
- 2) ガス状重金属濃度は試料により40~70 μg/m³N程度を示すこともあるが、各元素ともほとんどが10 μg/m³N以下であった。粒子状重金属濃度は窯の型式及び処理装置の有無によりかなり異なった。
- 3) ばいじん中に占める重金属の割合は、同種類の燃料を使用したボイラーのばいじんに比べ20~70倍であった。

本調査結果から、ガラス溶融炉からのばいじんは重金属を多量に含有する硫酸塩であることが推測され、ばいじん濃度の高い施設では排ガス処理施設の設置が望まれる。

文 献

- 1) 安田憲二, 大塚幸雄, 金子幹宏: 廃棄物の焼却に伴う重金属の排出挙動(I, II), 大気汚染学会誌, **18**, 221~290 (1983).
- 2) 岩崎好陽, 中浦久雄, 谷川昇, 朝来野国彦: ゴミ焼却炉からの水銀の連続測定結果について, 第24回大気汚染学会講演要旨集, 570 (1983).
- 3) 安田憲二, 大塚幸雄: 廃棄物の焼却に伴う重金属の排出挙動(III), 大気汚染学会誌, **21**, 191~196 (1986).
- 4) 環境庁大気保全局編: ばい煙発生施設解説集(I), 234~249 (1980).
- 5) 中村清治, 柴田幸雄, 松尾清孝, 井上俊明, 黒沢芳則, 市橋正之: 原子吸光法によるばいじん中の金属分析法の研究, 川崎市公害研究所年報, **10**, 24~29 (1983).

- 6) 相原敬次, 黒川道子, 金子幹宏, 永見康二: クロム酸めっき工程からの排ガス中のクロム酸ミスト測定法の検討, 大気汚染学会誌, **12**, 414 ~ 419 (1977).
- 7) 大気汚染研究全国協議会第二小委員会編: 大気汚染の測定, コロナ社, P. 29 (1962).
- 8) 斉藤幸雄, 島田一成, 野比舜介, 西本義英: 都市固形廃棄物処理における重金属の挙動と処理条件, 環境技術, **9**, 359 ~ 365 (1980).
- 9) 柴田幸雄, 井上俊明, 松尾清孝, 林久緒, 黒沢芳則, 志水正樹, 中村清治: 固定発生源から排出されるばいじんの成分組成について, 川崎市公害研究所年報, **11**, 59 ~ 71 (1984).