

# 黒瓦焼成排ガス中のフッ素化合物含有量調査について

## 大気騒音部大気科

黒瓦焼成窯からフッ素化合物が排出されることは以前から知られていたが、従来からあるだるま窯では、正確な試料採取は困難であった。しかし最近、LPガス式の単独窯が設置されるようになり、作業能率の向上、省力化、熱効率の向上、品質の向上、媒煙の激減および作業環境の向上等の利点により、だるま窯にかわろうとしている。比較的正確な試料採取も可能なことから、このたびこのLPガス式単独窯による瓦焼成時の全工程にわたり、排出ガス中のフッ素化合物の測定を行った。その結果、ピーク時においては100ppm以上のフッ素化合物が排出されることが分かった。今後窯の増設等によっては、地域的、局地的な汚染の恐れが有り、除害装置の設置が望まれるところである。

### 1 まえかき

フッ素化合物は大気汚染物質として大気汚染防止法の有害物質に定められているとおり、大気中に微量に存在しても植物、蚕等には強い汚染質となって現われる。

瓦製造工業において焼成窯より発生する排ガス中のフッ素化合物により、工場附近の桑葉を汚染し、その葉を食べた蚕が生育不良になるなどの被害も認められている。本県でも釉薬瓦製造工場では、そのほとんどが除害装置を設置して、煙害防止につとめているが、昔から地場産業として行われてきた黒瓦製造工場には、除害装置の設置は義務づけられていない。

一般に、土壌中のフッ素化合物含有量は、平均300ppm程度といわれ、これらの約3割が一時期にフッ素カスとして発生するので、その量は無視できうるものではなく、フッ素に対する耐久力の弱い植物等には局地的に被害を及ぼすことになる。

従来の黒瓦製造窯は、通称“だるま”と呼ばれているもので、土を原料として構築され、石炭・重油を燃料とし、松により燻焼するものであった。そしてその構造上、分析用試料の正確な採取が困難であった。ところが最近、LPカスを燃料とし、外装を鋼鉄、断熱材にセラミックスを使用した“LPガス式単独窯”を使用する工場が増えはじめ、分析用試料の採取も容易になった。そこで本調査では、このLPガス式単独窯により、黒瓦焼成時におけるフッ素化合物排出の動向をさぐることにした。

### 2 調査期間および場所

昭和50年9月11日、午後3時より9月12日午前8時まで。児玉郡児玉町T瓦店LPガス式単独窯。

### 3 測定方法

#### 3.1 試料採取装置の検討

カス分析においては、試料採取の適否が、その結果の大部分を左右する。フッ素ガスは他のガスに比べ格段に反応性が強く、試料採取管の管壁や粉じん除去用フィルター等へ容易に附着され測定濃度を低くする恐れがある。

そこで本測定においても、やむを得ず粉じん除去用フィルターとしてクラスウールを使用することになったのでその問題点と、試料採取時間の短縮について若干の検討を加える。

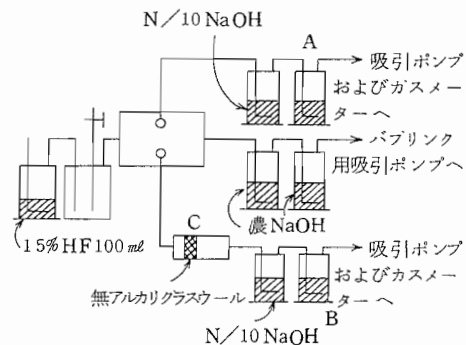


Fig 1 Fカス発生装置

○ グラスウール(無アルカリ)に対するフッ素ガス吸着量を、Table Iに、またフッ素ガス発生装置をFig 1に示す。Table Iより、クラスウールへのかなりの附着が見られるので、粉じん除去用クラスウール量は、出来得る限り少なくし、また吸引速度増加に対して、若干附着量の減少の傾向が見られるので、ガス採取管の断面積を少なくして、流速を増し、フッ素ガスとの接触時間を少なくすることが必要である。

○ 分析用試料の採取時間は25分間とするので、分析精度上吸引量を100ℓとするためには、4ℓ/mmのガス吸引速度にする必要がある。従来内径50mm、ガラスフィルター径20mmのガス吸引ビンを用い、100ℓ吸引するのに約1時間、つまり1~2ℓ/mmの速度で吸引していた。同一の吸引ビンを用い4ℓ/mmで吸引した

カス吸引時間は25分間とし、次の5分間で吸収液を交換する。採気は焼成窯に点火直後から縮焼後ガス止め（燻焼カス入り前）までとする。30分毎に焼成窯内の温度上昇を、熱電対温度計により読み記録する。ガス採取管は内径6mm長さ1000mmのステンレス管とする。粉じん除去用フィルターには無アルカリクラスウールを

Table I 粉じん除去用クラスウールに対するF'吸着量

底	グラスウール重量 (g)	Bの空気吸引量(Nℓ)	Bの空気吸引速度(ℓ/mm)	AのF'濃度 (mg/Nm <sup>3</sup> )	BのF'濃度 (mg/Nm <sup>3</sup> )	CのF'濃度 (mg/Nm <sup>3</sup> )	グラスウールへのF'吸着量(%)
1	0.77	1.59	3.2	2.00	5.8	10.3	63.9
2	0.80	3.11	3.5	1.12	4.8	8.4	63.6
3	0.80	1.79	3.8	2.20	6.2	8.3	57.2
Blank	0.80	—	—	—	—	0.0	—

Table II ガス吸収分配率

No	F カス 濃 度			第1吸収ビンへの分配率(%)
	第1吸収ビン	第2吸収ビン	第3吸収ビン	
1	0.60	0.00	0.00	100
2	1.99	0.00	0.00	100
3	5.56	0.00	0.00	100
4	9.80	0.00	0.00	100
5	3.45	0.33	0.00	99
6	1.04	0.55	0.00	99

場合の各吸収ビンへのフッ素ガスの分配率を、若干速度を変えて調べその結果をTable IIに示す。ガス濃度100ppmでも第1吸収ビンで99%吸収され、第1、第2吸収ビンを合わせると、測定誤差範囲を考慮してほぼ100%吸収されることになる。よって本測定では吸収ビン2本、ガス吸引速度を4ℓ/mmとする。

### 3.2 試料採取方法

試料ガス採取は、Fig 2に示す装置により行う。排出

用い、採取管全体をリボンヒーターで加熱する。吸収ビンは2本直結し、吸収液はN/10 NaOH溶液を用い各吸収ビンの液量は70mlとする。

### 3.3 分析方法

採取試料の分析方法は、イオン電極法による。試料を採取した吸収液全量を取り、pHメーターを用い、1N塩酸を加えてpHを5.0~6.0に調整した後、水を加えて全量を200mlとし、これを試験溶液とする。この試験溶液40mlに10ppmフッ素イオン標準溶液10mlを加え、さらにTISAB-(10)50mlを加えた後、電極を浸し、溶液をかき混ぜながら、ミリボルト計の電位を読みとる。空試験として吸収液にも上記と同様の操作をする。あらかじめ用意した検量線および計算法によりフッ素濃度を求める。

### 3.4 焼成窯

焼成窯はFig 2に示すとおり、焼成燃料にLPカスを用いたもので、燻焼にもLPガスを使用している。

- 1 窯の形式 LPガス式単独窯
- 2 内容積 瓦

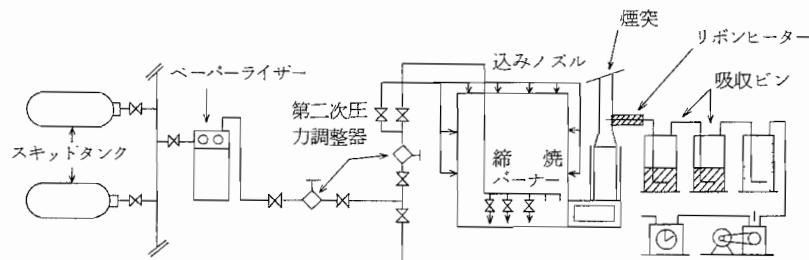


Fig 2 焼成窯系および試料ガス採取装置

1500枚入 3 高圧カス発生装置 電熱式アロライ  
 サー 30 Kg/Hr 1基 50 Kgサイホンポンペ 4 低  
 圧カス燃焼装置 縮焼用・特殊ベンチュリーバーナー

から、焼成によって揮散するフッ素化合物の量は瓦中の  
 フッ化物の約30%であるといわれている。よって粘土  
 瓦1枚当たり約100ppmのフッ素化合物が揮散すると

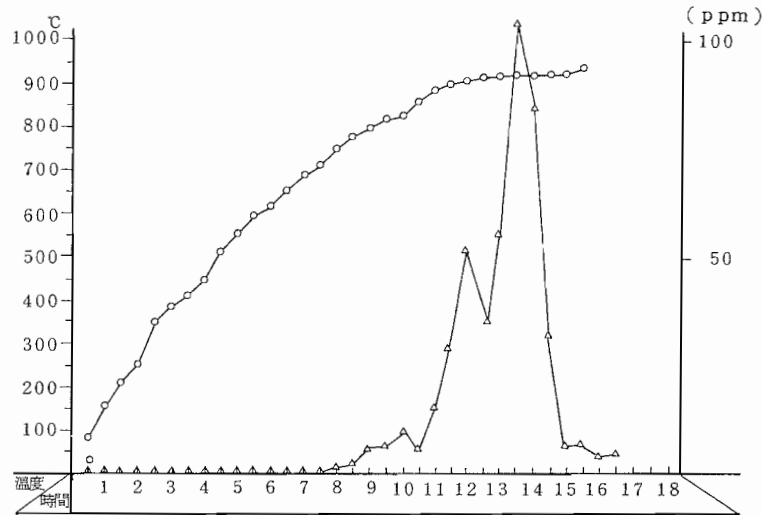


Fig 3 焼成温度曲線および排出フッ素濃度

KV-2 くん焼用・特殊ノズル 5. 炉体 外壁・総  
 鉄張り。気密構造。内装・セラミック。ファイバー  
 (天井、及び側面) 耐火断熱煉瓦(たき口、及び炉底)  
 4 結果および考察

焼成窯のLPカス点火直後から縮焼までの約17時間  
 内に、31検体採取シイオン電極法により排出フッ素化  
 合物濃度をフッ化水素として求めた。横軸に時間、縦軸  
 にフッ化物濃度および窯内温度をプロットしたものを  
 Fig 3に示す。これによると、7時間30分後の窯内温  
 度650°C付近から徐々にフッ素が排出され出し、約13  
 時間内の窯内温度900°C付近でフッ素排出濃度はピー  
 クに達し、その値は100ppmになっている。これは  
 試料の採取時間が1検体につき25分間であるから、25  
 分間の平均濃度が100ppmあったことになる。この  
 間の煙突よりの総ガス排出量は、約2000Nm<sup>3</sup>である  
 からフッ素として170gが排出されたことになる。

土壌中のフッ素含量は、一般にかなり高く、松浦ら<sup>1)</sup>に  
 よると260~520ppmで平均370ppmといわ<sup>2)</sup>  
 れている。しかし実際には焼成瓦と生素地瓦の分析結果

して、1500枚では、 $1500/\text{窯} \times 33\text{Kg} \times 100$   
 $\text{ppm} = 0495\text{Kg}/\text{窯}$ となり1回の操業により約500g  
 のフッ素が排出されることになる。ピーク時の25分間  
 で170gのフッ素が排出されるということは、全排出  
 フッ素量の34%にもなる。

#### 5 あとがき

以上黒瓦焼成時におけるフッ素化合物排出挙動を調べ  
 たが、ピーク時には100ppm以上排出され、短時間  
 ではあるが暴露係数は大である。果樹、果菜類の開花期  
 や、イネの幼穂形成期には、地域的に、また季節的に風  
 向が一定になるような所では、局地的に被害が発生する  
 恐れがあるものと思われる。いずれにしてもフッ素ガス  
 除害装置の設置が望まれる。

#### 参考文献

- 1) 松浦新之助、国分信英：フッ素の研究東大出版会
- 2) 兵庫県公害研究所研究報告、13~14(1971)