

〈発生源〉

釉薬粘土瓦焼成用トンネル窯からのフッ化物の排出*

中尾 允**・橋 親男**
田 中文夫**・斎藤 孝一**

1. はじめに

島根県西部の石見地方では360年の歴史をもつといわれる石州瓦が生産されている。その生産量はトンネル窯の導入、高い品質および住宅ブームによって、昭和40年頃から急激に増え、10年前は年間6,000万枚、5年前は13,800万枚であったものが、現在では19,000万枚にも達している。つぎに、石州瓦の生産状況をフッ化物排出の観点からみると、石州瓦は他産地の瓦より20~100℃高い温度で焼成されるため、その原材料からのフッ化物の揮散率は他産地瓦に比べ高いと考えられ、また、近年の窯の増設、大型化および地域集中化により局地的な大気汚染が発生しやすい状況にあるといえる。

このような状況から、昭和47年頃より石州瓦製造工場（以下瓦工場と略す）周辺の一部地域で蚕や植物の被害が顕在化してきた。そのため、著者らは瓦工場周辺におけるフッ化物による大気汚染の実態解明を行ってきているが¹⁻⁷⁾、本報では大部分の石州瓦の製造に供されているトンネル窯からのフッ化物排出実態について報告する。

2. 調査方法

2・1 調査の概要

石州瓦製造用トンネル窯57基を窯焚方式⁸⁾(サイドファイヤリング方式、サンドイッチファイヤリング方式、トップファイヤリング方式)、生産量、操炉方式(焼成温度、台車送り速度など)によって類型化し、その代表的な窯13基について調査した。

調査項目は操業状況、排ガス測定、原材料と瓦中のフッ素含有量などである。

2・2 測定方法

(1) 排ガス

ミリポアメンブランフィルター(孔径0.8 μ m)を用いてガス状フッ化物と粒子状フッ化物とに分別捕集した

のち、常法により分析した⁵⁾。

(2) 原材料と瓦

原土と釉薬は原土置場と釉薬タンクから採取した。未焼成瓦は台車に積込まれる直前に棧瓦またはのし瓦を窯1基当たり約10枚ずつ採取した。焼成瓦は窯出し直後のものを瓦の種類別に3~10枚ずつ採取した。採取した試料は100メッシュ以下に粉碎したのち、熱分解法・イオン電極法で分析した⁵⁾。

3. 結果と考察

3・1 排ガス中フッ化物の濃度と組成

トンネル窯から排出されるガス状フッ化物濃度は、9.2~30 mgF/m³N(施設数13, 平均値23 mgF/m³N)であったが、石州瓦の焼成温度としては例外的に約100℃低い窯を除くと、19~30 mgF/m³N(12, 24 mgF/m³N)であった。窯焚方式別ではサイドファイヤリング方式9.2~27 mgF/m³N(6, 20 mgF/m³N)、ただし、例外的に焼成温度の低いものを除くと、19~27 mgF/m³N(5, 23 mgF/m³N)、サンドイッチファイヤリング方式21~27 mgF/m³N(4, 24 mgF/m³N)、トップファイヤリング方式25~30 mgF/m³N(3, 28 mgF/m³N)で、トップファイヤリング方式は他の方式に比べ多少高い傾向もあるが、窯焚方式による差異はあまりないといえる。また、図1の例のように、排ガス中のガス状フッ化物濃度はあまり変動しない。

一方、アルカリ性溶液洗浄法による処理後の排ガス中のガス状フッ化物濃度は、0.78~1.4 mgF/m³N(3, 1.0 mgF/m³N)で、除去率は90%以上と見積られる。

動植物に対するフッ化物の影響はフッ化物への暴露量はもとより、その物理的・化学的性状によっても異なる。一般にフッ化物の毒性は粒子状難溶性、粒子状水溶性、ガス状の順に大きく、植物に対してはガス状のものは粒

* Fluoride Emission from Tunnel Kilns of Tile Works

** Makoto NAKAO, Chikao TACHIBANA, Fumio TANAKA, Koichi SAITO (島根県衛生公害研究所) Shimane Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science

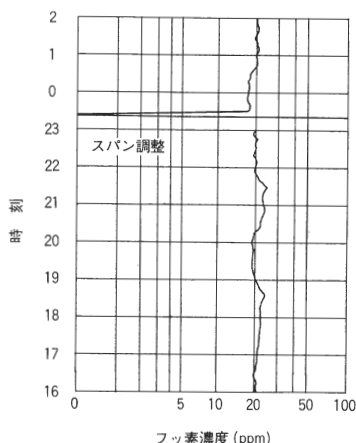


図1 排ガス中ガス状フッ素濃度連続自動測定記録例

表1 排ガス中の成分別フッ化物濃度

施設	フッ化物濃度 (mgF/m ³ N)			
	ガス状	粒子状		総量
		水溶性	難溶性	
A	9.2	ND	ND	9.2
B	23	ND	ND	23
C	19	ND	ND	19
D	27	ND	ND	27
E	21	ND	ND	21
F	23	0.4	ND	23

ND 水溶性：0.1mgF/m³N以下，難溶性：1mgF/m³N以下

粒子状のものより、8～10倍も毒性が強いといわれている⁹⁾。そのため、排ガス中および大気中のフッ化物の性状を把握することは、その毒性を評価する場合に重要となる。

排ガス中の成分別フッ化物濃度を表1に示した。粒子状フッ化物は水溶性のものを1例だけ検出したほかは水溶性、難溶性とも不検出であった。このことから、トンネル窯から排出されるフッ化物のほとんどはガス状のもので、粒子状のものは無視できる。

このように、トンネル窯から排出されるフッ化物のほとんどは動植物に対して毒性の強いガス状のものであること、さらには、著者ら⁷⁾が既に報告しているように、瓦工場周辺の大気中フッ化物はその70～90%がガス状フッ化物で、かつ、粒子状フッ化物も難溶性のものはほとんどなく大部分は水溶性のものであることから、瓦工場に係るフッ化物汚染対策、特に植物被害防止に当たっては、この点に留意することが必要であろう。

3・2 原土と釉薬のフッ素含有量

排ガス中フッ化物の由来としては原土と釉薬の二つが

ある。石州瓦を製造する場合、高温焼成に耐え得る耐火度と製品の品質を確保するため、一般には数種類の原土を配合、混練し、素地が調製されるが、原土は粘土、真砂土およびケイ砂に大別される。それらのフッ素含有量は粘土 195～438 ppm (試料数40, 平均値 311 ppm), 真砂土 45～217 ppm (11, 138 ppm), ケイ砂 18～21 ppm (2, 20 ppm) であり、これらの原土を配合して調製した素地では 227 ppm～330 ppm (11, 275) であった。一方、釉薬中フッ素含有量は 80～268 ppm (22, 174 ppm) で、とくに高濃度のもはなく、また、種類による差はあまり認められなかった。

以上のように、釉薬のフッ素含有量は原土あるいは素地に比べかなり低いこと、さらに、原材料としての釉薬使用量は、たとえば、生産量の最も多い棧瓦で原土の2～3% (重量比) であるように、原土に比べ非常に少ないことから、焼成工程では瓦の表面に近いほどフッ素は揮散されやすいことはあるが、トンネル窯から排出されるフッ化物のほとんどは原土に由来するものと思われる。

3・3 焼成工程におけるフッ化物の揮散率

トンネル窯からのフッ素排出量は原材料中のフッ素含有量と焼成工程における瓦からのフッ素の揮散率 (以下揮散率と略す) に依存し、また、揮散率は原土および釉薬の組成、フッ化物の存在形態、焼成条件、瓦の形状などに影響されるものと考えられる。

瓦の形状による揮散率の違いをみるため、ある窯で同時に焼成された4種類の瓦を10枚ずつ採取し、瓦中フッ素含有量を測定した。表2に示したように、揮散率は48～62%で、種類によって差が認められた。4種類の瓦の形状、大きさ、肉厚はそれぞれ異なるが、一般には大形で肉厚な瓦ほど製品重量は重いと考えられることから、揮散率と製品重量との関係を見てみると、揮散率は重い瓦ほど小さくなる傾向を示していることがわかる。

つぎに、棧瓦の寸法・重量は工場間であまり違いがなく、また素地および釉薬の組成・フッ化物の形態も工場間で類似していると考えられることから、各瓦工場の棧瓦の揮散率の違いは、ほぼ焼成条件の違いによるものと考え、各瓦工場の棧瓦の揮散率を比較することにより、焼成条件の揮散率におよぼす影響をみた。その結果を表3に示した。棧瓦の揮散率は43.4～81.6%で、平均55.1%であった。このうち、高融点釉薬を使用しているため、

表2 種類別フッ素揮散率

種 別	棧 瓦	軒 瓦	冠 瓦	のし瓦
揮 散 率 (%)	47.4	48.8	58.7	61.6
製品の重量 (kg)	2.90	3.55	2.84	2.06

表3 棧瓦中フッ素含有量とフッ素揮散率

施設	窯焚方式	フッ素含有量 (ppm)			揮散率 (%)	製品重量 (kg)
		素地	未焼成瓦 A	焼成瓦 B		
A	サイド	—	264	126	52.3	2.95
C	〃	302	300	159	47.0	3.07
D	〃	263	255	104	59.2	2.84
G	〃	227	228	42	81.6	3.31
E	サンドイッチ	252	248	103	58.5	3.06
F	〃	261	255	138	45.9	3.07
H	〃	259	268	102	61.9	2.96
I	〃	233	231	100	56.7	2.96
J	トップ	330	320	181	43.4	3.01
K	〃	293	284	159	44.0	3.19

$$C = \frac{A-B}{A} \times 100$$

一般的な石州瓦焼成炉より焼成温度が約50℃高く、かつ、台車の送り速度も遅い施設Gを除くと、揮散率は43.4～61.9%、平均52.1%となる。窯焚方式別にみると、トップファイヤリング方式の窯は台車の送り速度が他の方式より速いためか、揮散率は他の方式より若干低い傾向がみられるが大差はない。

以上をまとめると、揮散率は小形の瓦ほど高く、また、焼成温度が低く、台車の送り速度が速いほど低くなるが、一般的な石州瓦焼成用トンネル窯では40～60%と考えられる。

3・4 フッ素排出量の計算値と実測値

トンネル窯からのフッ素排出量は物質収支から式(1)で計算できる。

$$E_c = \sum_i F_{Fi} \times W_{Fi} \times (1 - m_i / 100) - F_{oi} \times W_{oi} \quad (1)$$

ここで、 E_c はフッ素排出量 (gF/day)、 F_{Fi} は種類 i の未焼成瓦中フッ素含有量 (ppm)、 F_{oi} は種類 i の焼成瓦中フッ素含有量、 W_{Fi} は種類 i の未焼成瓦の重量 (ton/day)、 W_{oi} は種類 i の焼成瓦の重量 (ton/day)、そして m_i は種類 i の未焼成瓦の付着水分量 (%) である。

なお、式(1)によりトンネル窯からのフッ素排出量を計算する場合、 W_{Fi} および W_{oi} は種類別の瓦の生産枚数と単位重量の実測値とから求めた値、 F_{Fi} および F_{oi} は実測した値、また、 m_i は瓦の種類による差異はほとんどないと考えられるので棧瓦について実測した値をそれぞれ用いた。一方、フッ素排出量の実測値は排ガス中フッ素濃度と乾きガス量とから求めた。

計算値と実測値を図2にプロットした。排出量の大きな窯では実測値に比べ計算値が大きくなる傾向はあるが、プロットした点は傾き45°の直線近傍に集まってい

る。このように、トンネル窯では式(1)による計算値は実測値とほぼ一致することから、トンネル窯ではフッ素について物質収支が成立するとみなせる。なお、以下の議論ではフッ素排出量としては実測値を用いる。

3・5 フッ素排出量と焼成品重量の関係

トンネル窯から排出されるフッ化物は原材料に由来するものであるから、フッ素排出量は原材料使用量や焼成品重量に関係するものと考えられる。フッ素排出量と焼成品重量との関係をプロットすると図3のようになる。両者の関係は式(2)で表わされ、相関係数は0.97となり、高い相関が認められる。

$$E_m = 0.13 \times W \quad (2)$$

ここで、 E_m はフッ素排出量 (kgF/day)、 W は焼成品重量 (ton/day) である。

このように、フッ素排出量は焼成品重量におおむね比例しているとみなすことができることは、原材料中フッ素含有量、瓦の形状、窯焚方式などはフッ素排出量に若干影響するものの、それほど大きな因子とはならないこ

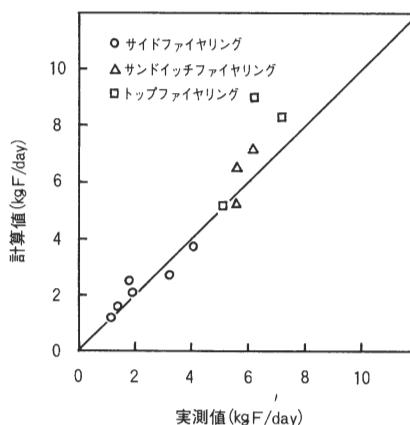


図2 フッ素排出量の計算値と実測値の関係

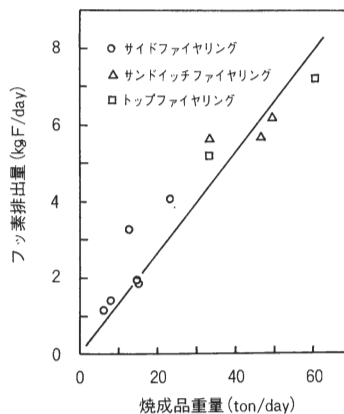


図3 フッ素排出量と焼成品重量の関係

とを示唆している。したがって、トンネル窯からのフッ素排出量に関しては、窯焚方式、焼成条件などより窯の生産能力に注目すべきである。すなわち、最近設置が増えているサンドイッチファイヤリング方式やトップファイヤリング方式の窯は従来からあるサイドファイヤリング方式の窯に比べ生産量が2～3倍大きく、フッ素排出量もそれだけに多いことに注目すべきである。

3・6 フッ素排出量の推定方法

トンネル窯からのフッ素排出量を推定することは、環境影響評価、実測データのチェック、公害防止計画の策定などフッ化物に係る環境保全対策を推進する上で必要不可欠である。

フッ素排出量の推定には式(2)が利用できる。しかし、焼成品重量を焼成品の単位重量とその生産枚数とから求める方法は、精度は高いが、測定操作が煩雑で、この方法によってすべての窯の焼成品重量を把握することは実際上困難である。そのため、別の方法によらなければならないが、その方法としては生産量や原材料使用量の利用が考えられる。

生産量を利用する方法は、棧瓦換算生産量（慣例として、瓦工場では全生産額を棧瓦の単価で除したものを生産量と称している）と棧瓦の単位重量（表3に示したように、棧瓦の単位重量は約3kgで瓦工場間の差異もほとんどないことから、3.0kgとしても精度的にはほとんど問題はないと考えられる）との積を焼成品重量（以下生産量ベースとする）とするもので式(3)で表わされる。

$$W_P = P \times \frac{3}{30} \quad (3)$$

ここで、 W_P は生産量ベースの焼成品重量計算値（ton/day）、 P は棧瓦換算月産枚数（ 10^3 pieces/month）である。

原材料利用率を利用する方法は、原土使用量に原土の付着水分量（実測の結果、16～20%で平均18%であったので、計算では18%とした）と灼熱減量（実測の結果、4～6%で平均5%であったので、計算では5%とした）とを補正して焼成品重量（以下原土ベースとする）とするもので式(4)で表わされる。

$$W_R = R \times \left(1 - \frac{5}{100}\right) \times \left(1 - \frac{18}{100}\right) \quad (4)$$

ここで、 W_R は原土ベースの焼成品重量計算値（ton/day）、 R は原土使用量（ton/day）である。ところで、排ガス中フッ化物の由来としては原土のほか釉薬もあるが、3・2で述べた理由により釉薬の使用量は無視した。

図4に式(3)および式(4)による計算値と実測値とをプロットした。生産量ベース、原土ベースいずれについても、

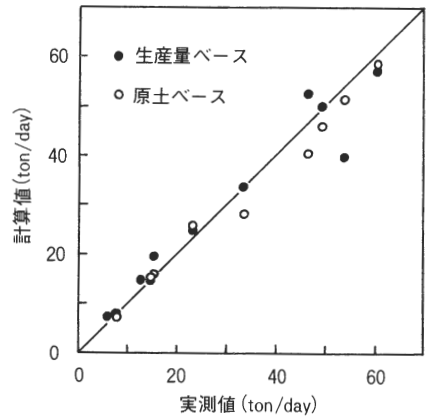


図4 焼成品重量の計算値と実測値の関係

計算値と実測値をプロットした点は傾き45°の直線の近辺に集っており、式(3)および式(4)のいずれによっても比較的精度よく焼成品重量を推定できることがわかった。

ところで、瓦工場は中小企業が多く、生産管理は必ずしも十分でないため、瓦工場から提供される生産量や原土使用量のデータは精度的には多少の問題はあるが、式(2)と式(3)または式(4)により各瓦工場からのフッ素排出量を計算できる。計算結果を表4に示した。島根県下のトンネル窯から排出されるフッ素量は1日当たり204kgで、その半分はG市であることがわかった。なお、この試算では排ガス処理を行っている窯5基についても未処理とした。

3・7 トンネル窯の排出原単位

環境汚染物質の排出量を把握する方法として排出原単位すなわち排出係数が一般に用いられている。トンネル窯の原単位を表5に示した。昭和48年の第1次石油ショック以前に設置されたサイドファイヤリング方式の窯は、省エネルギー対策が十分でないため、燃料消費率が他方式の窯に比べ高く、その燃料ベースフッ素排出係数は他方式の窯に比べ小さくなっている。しかし、製品重

表4 地域別フッ素排出量

地域	会社数	窯数	原土使用量 (ton/day)	フッ素排出量 (kgF/day)
O市	}	11	439	44
N町		3	84	9
Y町		2	122	12
G市	13	30	1,012	102
H市	3	3	138	14
K町	1	2	70	7
M市	3	6	154	16
合計	27	57	2,019	204

表5 トンネル窯の原単位

施設	施設	燃料使用量				フッ素排出量			
		(ℓ/ton-products)	乾き排ガス (10 ³ m ³ /ton-products)	燃料ベース (kgF/kℓ)	製品重量ベース (gF/ton-products)	生産量ベース (gF/10 ³ pieces)	原土ベース (gF/ton-material)		
全	施設	61~237 (n=11, 123)	3.9~14.3 (n=11, 7.4)	0.78~1.88 (n=11, 1.30)	117~256 (n=11, 157)	281~658 (n=11, 443)	91~144 (n=9, 120)		
	サイドフアァイヤリング方式	122~237 (n=6, 167)	6.1~14.3 (n=6, 9.1)	0.78~1.61 (n=6, 1.08)	117~256 (n=6, 174)	281~658 (n=6, 471)	91~141 (n=4, 117)		
	サンドイッチフアァイヤリング方式	61~113 (n=4, 84)	4.8~7.6 (n=3, 5.8)	1.07~1.88 (n=3, 1.55)	121~167 (n=3, 138)	323~511 (n=3, 402)	105~156 (n=3, 123)		
	トップフアァイヤリング方式	83~89 (n=3, 86)	3.9~5.1 (n=2, 4.5)	1.39~1.73 (n=2, 1.56)	119~154 (n=2, 137)	380~463 (n=2, 422)	96~144 (n=2, 120)		

量ベース、生産量ベースおよび原土ベースでは窯焚方式による差はほとんど認められず、排出係数の平均値は製品ベース 157 gF/ton、生産量ベース 443gF/10³ pieces、原土ベース 120 gF/ton となっている。また、当然のことながら、燃料消費率の高いサイドファイヤリング方式の窯の乾き排ガス量は他方式の窯より多くなっている。

3・8 フッ素排出量低減方法

トンネル窯からのフッ素排出量を減らす方法としては、フッ素含有量の少ない原材料を選ぶこと、原材料からのフッ素揮散率を抑えること、排出ガスを処理することなどが考えられる。

しかし、石州瓦業界では、良質な原土の枯渇化が心配されており、原土を選択することは難しい状況にあること、釉薬の溶融剤として螢石や氷晶石などのフッ化物は使用されていないことから、原材料の選択によるフッ素排出量の低減は期待できない。

また、フッ素揮散率を抑える方法としては、操炉方法の改善と原土へ消石灰などの揮散抑制剤の添加などが考えられる。操炉方法の改善については、石州瓦業界でも第1次石油ショック以後省エネルギーの観点から、製品の品質を低下させない範囲で台車の送りを速くしたり、焼成温度を抑えたりするなどの対策がとられているため、一部の瓦工場を除いては、これによるフッ素揮散率の抑制は望めない。フッ素揮散抑制剤の添加についても、製品の品質に悪影響が出るほど抑制剤を多量に使用しなければ抑制効果がないといわれており¹⁰⁾、安価で効果の大きい抑制剤の開発が待たれる。

このように、石州瓦の品質を現在のレベルに保つことを前提とするならば、実効あるフッ素排出量低減方法としては排ガスの処理しなく、アルカリ性溶液洗浄法によるフッ素除去率は90%以上が期待できる。

4. ま と め

鳥根県石見地方の地場産業である石州瓦製造業を対象として、トンネル窯からのフッ素排出の実態調査を行い、以下の結果を得た。

- 1) 一般的な石州瓦焼成用トンネル窯の排ガス中のガス状フッ化物濃度は平均 24 mgF/m³N で、その時間的変動はあまりなかった。また、アルカリ性溶液洗浄法による処理後の濃度は平均 1.0 mgF/m³N であった。
- 2) 排ガス中フッ化物の大部分はガス状のもので、粒子状のものはほとんどなかった。
- 3) 釉薬のフッ素含有量は原土に比べ低く、その使用量も原土の数%であることなどから、トンネル窯から排出されるフッ化物のほとんどは原土に由来するものと考えられた。

4) 焼成工程における瓦からのフッ素揮散率は、小形の瓦ほど高く、また、焼成温度が低く、台車の送り速度が速いほど低くなり、一般的な石州瓦焼成用トンネル窯では40~60%であった。

5) トンネル窯ではフッ素についての物質収支が成立する。

6) トンネル窯からのフッ素排出量は焼成品重量に比例しており、原材料のフッ素含有量、瓦の形状、窯焚方法などはフッ素排出量に若干影響するが、それほど大きな因子にはならないことが示唆された。この場合、焼成品重量は生産量または原土使用量から推定することが可能であり、これらのデータを用いることにより、全県下のトンネル窯のフッ素排出量の把握ができた。

7) フッ素排出係数は製品ベース 157 gF/ton、生産量ベース 443 gF/10³ pieces、原土ベース 120 gF/ton であった。

8) トンネル窯からのフッ素排出量を低減させる有効な方法としては排ガスの処理しかなく、アルカリ性溶液洗浄法の除去率は90%以上であった。

終りに、本調査に協力された島根県環境保健部環境保全課ならびに県下の保健所の関係職員各位に深謝する。

なお、本報の要旨は第9回環境保全・公害防止研究発表会(1982年、環境庁)において発表した。

—引用文献—

- 1) 中尾 允, 木村俊博, 斎藤孝一: 瓦工場周辺における農作物被害について, 島根衛公研所報, No. 15, pp. 52-53, 1973.
- 2) 中尾 允, 田中文夫: LTP 値の絶対値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)への換算, 島根衛公研所報, No. 19, pp. 96-97, 1977.
- 3) 田中文夫, 深田和美, 中尾 允, 木村俊博: 瓦工場における SF₆ ガスによる拡散調査, 島根衛公研所報, No. 19, pp. 65-72, 1977.
- 4) 島根県: 有害物質追加設定調査報告書(昭和51年度環境庁委託調査).
- 5) 島根県: フッ素化合物発生源等調査結果報告書(昭和54年度環境庁委託業務).
- 6) 中尾 允, 田中文夫, 橘 親男, 斎藤孝一: フッ化物汚染指標としての水稲葉身の有用性, 島根衛公研所報, No. 21, pp. 75-76, 1979.
- 7) 中尾 允, 田中文夫, 橘 親男, 深田和美, 林 喬一郎, 斎藤孝一: 瓦工場周辺におけるフッ化物による大気汚染一単一の工場が環境に及ぼす影響一, 全国公害研会誌, Vol. 5, No. 2, pp. 105-115, 1980.
- 8) 田中 稔: 「粘土瓦ハンドブック」p. 304-309, 技報堂, 東京, 1980.
- 9) 角田文男, 桜井四郎, 板井一好, 中屋重直: フッ化物に係るクライテリア(昭和53年度環境庁委託業務結果報告書).
- 10) 群馬県工業試験場化学科: 工業材料中フッ素固定に関する研究, 群馬県工業試験場年報, pp. 28, 1975.