

(3) 瓦工場周辺におけるフッ素化合物による公害とその除害について

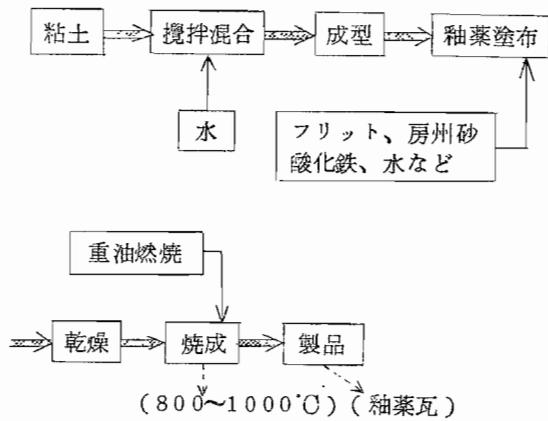
1. 緒言

工業の発達とともにアルミの需要がふえ、他方ではこれら生産工程で発生するフッ化水素などフッ素化合物による大気汚染の被害も各地でおきている。フッ化水素、フッ化珪素などフッ素化合物は、現在大気汚染防止法により有害物質に指定され、その排出基準が規制されているが、動植物に対する害も大きく、特にフッ化水素は植物には数 ppb (1 ppb は 1 ppm の 1000 分の 1) の濃度でも被害をあたえるといわれている。埼玉県においてもフッ素化合物による被害と思われるものが、ここ 2、3 年の間にいくつか発生している。たとえば釉薬瓦製造工場周辺の桑葉を飼料としてあてた蚕が死滅あるいは育たなかったという例、また金属精錬関係では、くず鉄を回収して電気炉で溶融する際に酸化鉄粉と螢石を添加し、酸素を吹きこみ磁石鋼を製造する工場周辺で、桑葉、蚕に被害をあたえている例、またアルミ精錬鉍滓を回転キルンの中に入れ約 1000°C で溶解し、アルミのインゴットを製造している工場の周辺で桑葉、蚕、グラジオラスなどに被害をあたえている例、などがある。今回は釉薬瓦製造工場周辺のフッ素化合物による汚染調査と、桑葉、蚕に対する被害、および工場に設置した除害装置とその効果について報告する。

埼玉県北部は古くから瓦製造工場が多く、また養蚕業の盛な所で桑園も多い。昔は黒瓦の製造が主であったが、最近ではこれら工場のうち、釉薬瓦工場に転業するものが増え、県北だけでも 20 数工場が釉薬瓦を製造している。そのためか 3、4 年前から桑園に被害が出はじめ、これら桑葉で飼育された蚕が育たなかったり、あるいは完全な繭をつくらない、という訴えが地元養蚕業者より明らかにされ、その原因が工場から出る媒煙、ガスによるものではないか、との推察のもとに工場周辺の大気、桑葉、工場より排出される煙道ガス、瓦の原料などについて原因物質を追求するとともに、蚕の飼育試験(蚕業試験場)もあわせて実施した。その結果、釉薬瓦工場より排出されるフッ素化合物によることが判明したので、これら工場にフッ素化合物の除害装置を設置させた結果、蚕に対する被害も無くなったようである。

2. 釉薬瓦の製造工程

工場の規模は、月産 10 万枚～20 万枚の生産量をもつものかほとんどで、24 時間操業となっている。重油は大部分の工場が A 重油を使用し、月間所用量は 1 工場あたり 20～50 KL 程度で、釉薬として使用されているフリットは 1200～3600 kg/月、房州砂 600～3600 kg/月、酸化鉄 60～300 kg/月となっている。製造工程は図 1 にしめすように、瓦の型に成型されたものを、釉薬を溶解した槽に浸漬する。溶解槽には原料として、フリット(硝子の粉末)に赤褐色瓦のばあいには房州砂、酸化鉄を、青色瓦のばあいにはコバルト化合物を、また黒灰色瓦のばあいには鉛化合物を加える。生産量の 90% が赤褐色瓦である。釉薬を塗布した瓦を焼成窯の余熱を利用して乾燥



させ、順次焼成窯に入れ約800
 ~1000°Cで24時間焼成を行い、
 窯からでた瓦は検査後、製品として
 出荷される。焼成窯内のガスは7~
 15mの高さの煙突から排出される。
 釉薬瓦製造工場の状況は表1にしめ
 すとおりである。

図1 釉薬瓦の製造工程

表1 釉薬瓦製造工場状況

(赤褐色瓦)

釉薬瓦工場名	釉薬瓦生産量	重油使用量	煙道温度	煙突の高さ	フリット使用量	房州砂使用量	酸化鉄使用量
	15万枚/月	kl/月	°C	m	kg/日	kg/日	kg/日
A	15万枚/月	40	120	7	70	100	3
B	14	30	100	8	120	100	3
C	13	36	130	15	100	20	10
D	16	40	110	8	60	120	3
E	9	30	120	12	40	50	8
F	15	30	110	10	100	80	5
G	13	40	120	8	45	100	3
H	15	30	90	8	40	105	2
I	16	40	120	14	100	30	2
J	13	30	100	7	70	40	4
K	9	25	110	8	60	30	3
L	15	40	115	8	90	20	3
M	14	40	120	7	100	30	5
N	14	35	110	10	80	20	2
O	13	30	100	7	80	20	2
P	30	80	110	10	180	150	10

3. 発生源の有害物濃度

釉薬瓦の原料として用いられる粘土は、古くから埼玉県北部から群馬県南部にかけて採取され、黒瓦ではこれを瓦の型に成型して窯にいれ、生産されていたが、釉薬瓦では、瓦に色と光沢をだすためにフリット、房州砂などを塗布する。特にこの釉薬に多くのフッ素化合物が含まれていると考えられたため分析した結果表2のとおりで、焼成前、釉薬のついた瓦に11.0 mg/100 gのフッ素があったものが、焼成後には3.4 mg/100 gしかなく、減少したものが排ガスとともに大気中に排出されたものと思われる。なお煙道ガス中の排ガスには、フッ化水素として平均6.2～11.2 ppm検出され、また焼成には重油を使用するので、亜硫酸ガスについて測定した結果、平均90～120 ppmであった。

表2 原料および製品(瓦)中の有害物 (mg/100g)

種 別	フッ素濃度
粘 土	2.5
房 州 砂	4.2
フ リ ッ ト	38
瓦(焼成前, 釉薬のついたもの)	11.0
瓦(焼成後, 製品)	3.4

4. 大気中の有害物濃度

(1)美里町における調査

美里町には釉薬瓦製造工場は1つしかないが、蚕の被害が最も早く発生した地区である。工場周辺の概況は、南西の一部に水田と、きゅうりなどを栽培しているビニールハウスがあるほかは、桑園地帯となっている。そのため、被害の発生をみた昭和42年より調査をはじめ、除害装置の完成した45年まで、工場周辺の環境調査を実施した。その結果は表3のとおりである。調査の方法はアルカリ汚紙をシェルターに入れ、桑園の地上約2mの地点に置き、約1カ月放置後、亜硫酸ガスについては、クロラニル酸バリウム法、フッ素については、アリザリコンプレクソン法により分析した。この結果をみると、除害装置を設置する前の昭和42年および43年には、亜硫酸ガスについては、工場風下で170～460 $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^3$ あったものが、除害装置設置後には14～50 $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^3$ と大巾に減少し、フッ素についても、工場風下で3.5～12.4 $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^3$ のものが、昭和45年には0.5～3.2 $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^3$ と減少している

(2)児玉町における調査

児玉地区には、現在釉薬瓦工場が20近くあるが、最近操業をはじめたものが多く、また美里町

の被害の状況から、工場周辺に桑園があっても、蚕の飼育には、ほとんど使用していない。したがって工場周辺の桑による蚕の被害は余りきかれなかったが、これら工場の風下1000m付近にある桑園の桑により飼育された蚕に被害が発生したので、工場に除害装置を設置させるとともに、昭和46年6月、工場周辺および被害が発生があった桑園において美里地区と同様の方法で調査を実施した。その結果は表4にしめすとおりである。

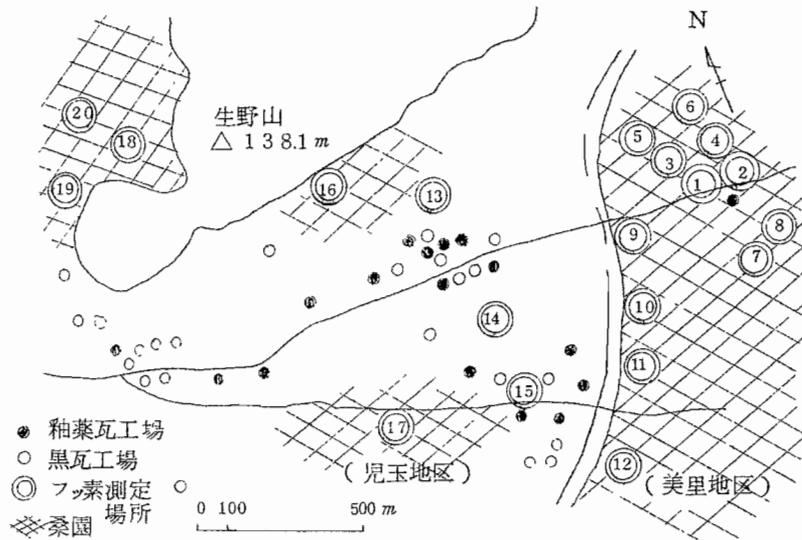


図2 瓦工場と大気中の有害物測定場所

表3 大気中の有害物(美里地区)

($\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^2\text{paper}$)

測定地点	工場よりの方向、距離	42年7月		43年7月		45年7年		備考
		SO ₃	F	SO ₃	F	SO ₃	F	
①	NW 80m	460	12.4	440	9.7	50	2.9	風下
②	N 50m	260	10.2	290	8.9	40	3.2	〃
③	NW 180m	330	8.0	400	7.0	35	1.4	〃
④	N 120m	170	8.2	160	4.2	22	1.4	〃
⑤	NW 330m	360	4.0	320	3.5	15	0.5	〃
⑥	N 200m	180	5.0	170	6.4	14	0.8	〃
⑦	S 170m	170	4.2	150	5.9	12	0.5	風上
⑧	SE 140m	170	5.2	160	2.4	10	0.6	〃

(註) 当地区の7月の主風向はSSE~SE

工場の除害装置は44年秋より運転開始

した
m付近
とともに
方法で

表4 大気中の有害物(児玉地区)

($\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^2\text{paper}$)

測定地点	工場地区よりの		47年5月	47年6月	47年7月	備考
	方向	距離	F	F	F	
⑨	E	500m	2.5	1.0	0.8	桑園
⑩	ESE	600m	1.7	0.7	0.7	"
⑪	ES	700	1.3	0.4	0.4	"
⑫	SSE	800	1.4	0.5	0.4	"
⑬	N	200	—	3.9	2.7	瓦工場地区
⑭	S	200	—	3.2	1.9	"
⑮	S	500	—	1.8	1.9	"
⑯	NNW	450	—	0.8	0.9	桑園
⑰	SW	500	—	0.9	0.7	"
⑱	NW	1000	0.9	0.7	0.5	"
⑲	NW	1100	0.8	0.6	0.4	"
⑳	NW	1200	0.9	0.6	0.5	"

(註) 当地区の5月の主風向はW~NW、6月の主風向はW~SW、
7月の主風向はSSE~SE
当工場の除害装置は7月末より運転開始

これによると、蚕の飼育に用いられている桑園付近のフッ素の濃度は、除害装置設置前は、0.8~2.5 $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^2$ であったが、設置後の47年6月には0.4~1.0 $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^2$ 、7月も0.4~0.9 $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^2$ と減少している。なお油薬工場、黒瓦工場周辺地区では、除害装置運転開始後である6月に、0.8~3.9 $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^2$ 、7月にも0.7~2.7 $\mu\text{g}/\text{day}/100\text{cm}^2$ と蚕の飼育に用いられている桑園地区に較べて多くなっている。瓦工場のある中心部にフッ化水素自動測定機を設置し、濃度を測定した結果は表5のとおりで天候、風向、風速の状態により、大気中の濃度も日によって異っているが、黒瓦工場の排ガスの影響、あるいは除害装置の運転の状況により一定ではない。

表5 大気中ふっ素濃度 (F・ $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

(a) 時間別平均濃度

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
47年6月	1.2	1.1	1.0	1.0	1.0	1.1	1.2	1.7	1.9	3.0	3.8	3.9
7月	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6	0.8	0.9	1.0
8月	1.1	1.0	0.9	0.9	0.8	0.8	0.7	0.8	1.2	1.3	1.5	2.1
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
47年6月	4.2	3.0	2.6	2.7	2.3	2.1	2.0	1.6	1.6	1.3	1.2	1.2
7月	1.2	1.3	1.5	1.5	1.5	1.2	1.1	1.0	0.9	0.9	0.8	0.7
8月	2.4	2.6	2.8	2.9	2.7	2.5	2.3	2.1	1.8	1.4	1.3	1.2

(b) 日別平均濃度

47年8月	1日	2日	3日	4日	5日	6日	7日	8日	9日	10日	11日	12日
F	1.4	1.6	1.6	2.1	2.3	2.2	—	3.3	2.6	2.9	2.2	2.1
47年8月	13日	14日	15日	16日	17日	18日	19日	20日	21日	22日	23日	24日
F	1.9	1.9	1.8	1.6	1.3	1.2	1.4	1.2	0.7	0.6	—	—
47年8月	25日	26日	27日	28日	29日	30日	31日	平均				
F	—	0.3	1.0	1.0	1.2	1.3	1.5	1.6				

5. 桑葉中の有害物濃度

(1) 美里町における調査

美里地区で蚕の飼育に使用して被害の発生した桑園の桑葉中のフッ素濃度は、表6のとおりである。分析は桑葉の風乾物をルツボにとり灰化(400~500°C)後水蒸気蒸溜をおこない、供試液についてアリザリンコンプレクソン法によりフッ素濃度を測定した。この結果についてみると、工場近くのとくに風下では、最高194.8ppmのフッ素が検出された。桑葉のばあいも大気中のフッ素に比例して風下でも工場より遠くなるにしたがいフッ素濃度も減少している。雨量の多かった昭和43年には、前年より桑葉中のフッ素濃度も低く、実際に蚕の被害も少くなっている。これは桑葉に付着したフッ素が雨により洗い落とされたためと考えられる。表7は桑葉を水洗した時のフッ素の量をしめしているが、水によりある程度葉に付着したフッ素が除去されたものと思われる。

表6 桑葉中の有害物(美里地区)

(単位ppm)

採取場所	工場よりの 方向、距離	42年7月	43年7月	備考
		F	F	
①	W 80m	63.6	57.3	風下
②	NW 70	194.8	140.0	"
③	E 80	42.2	40.1	"
④	W 130	14.8	20.3	"
⑤	NW 170	86.4	72.3	"
⑥	E 160	15.5	19.3	"
⑦	NNW 200	31.0	20.7	"
⑧	S 250	9.0	6.2	風上
⑨	S 500	6.8	5.0	"

(註) 当地区の7月の主風向はSSE~SE

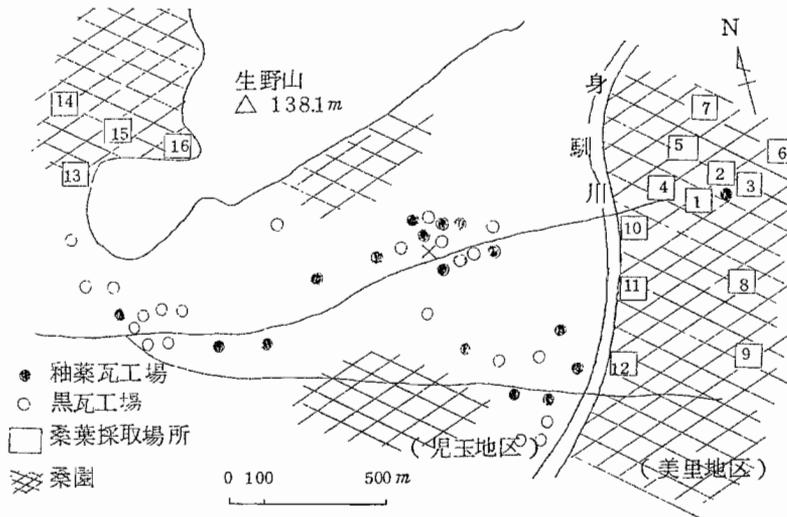


図3 瓦工場と桑葉採取場所

表7 桑葉中の有害物(美里地区) (単位ppm)

採取場所	桑葉	F	備考
①	そのまま	63.6	水洗に使用した水量は桑生葉1kgあたり水10ℓ、ポリ容器内で水洗のうえ風乾したもの
	水洗	24.2	
③	そのまま	42.2	
	水洗	18.4	
⑦	そのまま	31.0	
	水洗	13.4	
⑨	そのまま	6.8	
	水洗	5.9	
対照	そのまま	4.6	
	水洗	4.6	

(註) 対照の桑葉は、周囲に瓦工場のない蚕業試験場内のもの

(2) 児玉町における調査

児玉町においては桑園が瓦工場地区からやや離れた所にあるが、やはり被害が発生しているので、主として蚕に被害をあたえた桑園の桑葉についてフッ素濃度を分析したが、その結果は表8に示すとおりである。昭和46年8月に採取したものでは、風下において57.0~80.0ppmとかなり高濃度のフッ素が検出されたが、47年5月に採取した桑葉については、27.0~56.4ppmとなっている。この地区において釉薬瓦工場の除害装置が設置されたのは47年で、実際には運転が開始されたのは7月以降であった。

表8 桑葉中の有害物(児玉地区) (単位ppm)

採取場所	工場地区よりの方向、距離	46年8月	47年5月	備考
		F	F	
⑩	E 600m	27.0	56.4	5月は風下
⑪	ESE 600	34.0	27.0	"
⑫	SE 700	28.0	31.2	"
⑬	WNW1100	80.0	31.5	8月は風下
⑭	NW 1200	70.0	13.8	"
⑮	NW 1000	65.0	28.4	"
⑯	NW 800	57.0	22.1	"

(註) 当地区の5月の主風向はW~NW、8月の主風向はSE~ESEとなっている。

6. 蚕体中の有害物濃度

フッ素により汚染された桑により飼育された蚕は、桑葉中のフッ素濃度により急性、あるいは慢性症状により死滅あるいは発育が悪く、表皮に帯状ないし点状の褐色斑がみられる。被害を受けた蚕体および蚕糞中のフッ素濃度は、表9に示すとおりで、飼育に用いた桑葉中のフッ素濃度が高いほど蚕体中にも多い。なお蚕体および蚕糞中のフッ素の分析は、桑葉のばあいに準ずる。

7. 飼育試験

飼育試験については、蚕業試験場の協力により実施した。試験蚕令を3令起蚕から終熟までとし、蚕に汚染桑を与え飼育した結果は表10に示すとおりである。桑葉中にフッ素濃度が多いほど、減蚕歩合が高く、桑葉中のフッ素濃度が30ppm程度になると、繭になるものが10%以下となり、経過日数も及び、繭質も悪い。正常な桑葉にフッ化ナトリウムを添加したものにより飼育試験をおこなった結果は、表11に示すように現地案による試験と同様の被害症状をあらわしたが、飼育

表9 蚕体および蚕糞中のフッ素濃度 (ppm)

桑葉採取場所	桑葉中	蚕体中	蚕糞中	備考
①	63.6	35.7	29.6	中毒死体
②	63.6	28.6	27.1	食桑葉除去
③	42.2	19.1	15.3	令中
④	14.8	10.7	9.0	令末

で、
にし
いと
6.4
実際に

表10 現地汚染桑による飼育

採取場所	桑葉のフッ素濃度	経過日数		減蚕歩合		対供試蚕歩合	繭質	
		3令日時	3令～終熟日	3令% 結繭	3令～結繭%		繭重g	繭層歩合%
①	63.6ppm	2.12	死滅	死滅	死滅	—	—	—
②	194.8	4.0	死滅	死滅	死滅	—	—	—
③	42.2	4.2	21~28	28	96	0	—	—
④	14.8	4.16	19~21	16	31	64	1.49	2.20
⑤	86.4	6.0	23~27	7	97	1	—	—
⑥	15.5	3.18	17	0	29	60	1.23	2.06
⑦	31.0	5.0	19	12	90	9	—	—
⑧	9.0	3.5	15	0	1	95	1.43	2.24
⑨	6.8	3.16	16~17	0	7	89	1.66	2.35

表11 フッ化ナトリウム添食飼育

添加濃度	フッ素分析値	経過日数		対供試蚕化蛹歩合	繭質		就眠歩合(3令)
		3令	3令~終熟		繭重	繭層歩合	
mM 0	9.0	日時 3.16	日 16~17	% 89	g 100	% 23.5	% 100
5	34.4	3.16	16~20	83	98	22.9	100
10	51.8	3.16	18~20	75	84	22.0	62
20	84.5	9.0	27~31	0	—	—	0
40	196.8	9.12	29日 死滅	0	—	—	0

成績をフッ素濃度と対比してみると、添加桑のばあい、約50ppmのフッ素を含んでいる桑葉でも75%が化蛹しているのにたいし、現地汚染桑のばあいは約15ppmのフッ素を含んでいる桑葉で飼育されたものが、65%の化蛹率となっている。汚染桑園の分布状況と飼育成績をみると、表12にしめすように、急性に死滅、また慢性であっても熟蚕期まで生存できない地点は、工場に最も近い風下にある桑園となっている。

表12 各供試桑園の作柄階層区分

区分	経過	化蛹歩合	繭質	工場よりの方向、距離		
				42年7~8月	43年5~6月	44年9月
A	終熟をまたずに死滅			W 80 ^m	W 80 ^m	NW 70 ^m
B	きわめて不揃い	少数	くず繭程度	NNW 120 NNW 200	NNW 200 WNW 180	NW 135 NW 170
C	不揃い	50%内外	明らかに劣る	N 50 E 140	NE 270 E 200	W 130 NW 200
D	やや不揃い	75%内外	やや劣る	E 300 S 170	E 160	E 120
E	普通	普通	正常	SE 300	E 140 SSE 250	NNE 80

(註) 当地区の7月~9月の主風合はESE~SSE

作柄
関係
8.
フ
に対
スク
なく、
た瓦
でも
昭和
型の
表

A
液貯
あい
どが
価格
ガス
ント

作柄の階層をA～Eに分類して汚染桑園の分布状況を見ると各年とも当時期の風向分布と密接な関係がみられ、工場に近い風下に被害が大きい。

8. フッ素化合物の除害

フッ素化合物の除害方法は、通常湿式洗浄によるものが多く、洗浄液としてはフッ素化合物の水に対する溶解度が比較的大きいため水が使用され、装置としては充てん塔、スプレー塔、ジェットスクラパー、またこれらの組合わせたものが適している。ただ当地域は桑園地帯で適当な排水路がなく、洗浄水を放流することが困難なため設置の条件としてアルカリ洗浄による循環方式とし、また瓦製造工場の焼成炉から出るフッ素化合物の大部分がフッ化水素と思われるので、保守管理の点でも比較的容易な充てん塔による方法とした。以下設置された2社の除害装置についてのべるが、昭和47年末現在、A社製のものが15工場に、H社製のものが3工場（ただし、つぎにのべる新型のものは1工場）に設置され、連続運転されている。

表でも
最易に

表13 除害装置の比較

種 類	A社製除害装置	H社製除害装置
大 き さ	2.0m×4.0m×4.0m	1.3m×1.3m×5.0m
材 質	コンクリートブロック	F. R. P.
充てん物	瓦	禅工式金網およびネトロン
塔内風速	0.5m/秒	1.0m/秒
処理ガス量	6,000m ³ /時	6,000m ³ /時
循環液量	4t/時	4t/時
カ性ソーダ 使用量	375kg/月	350kg/月
価 格	約200万円	約500万円

(註) 価格は昭和47年現在

(1) A社製除害装置について

A社製のフッ素化合物除害装置は、図4および図5に示すように、洗浄塔、沈降槽、沝過槽、原液貯蔵タンク、の4つの部分から構成されている。湿式洗浄塔の材質についてはフッ素化合物のばあいとはとくに溶液の腐蝕性が強いので、一般には硬質塩化ビニール、エポキシ樹脂、F. R. Pなどが用いられる。ただ当地区の瓦製造工場は小規模で、また除害装置の設置にあたっては、装置の価格が200万円以下で、維持管理の容易なものであること、という瓦業者の要望もあり、また排ガス中のフッ化水素濃度が比較的低いので、材質はコンクリートブロック構造の防水モルタルセメント塗りとした。また洗浄塔内の吸収効率を高めるためには、ガス温度をできるだけ低くする必要

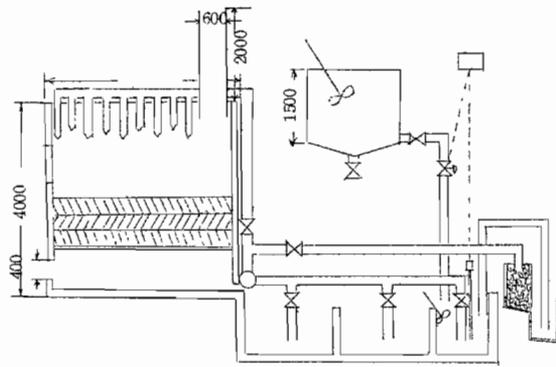


図4 A社製除害装置(立面図)

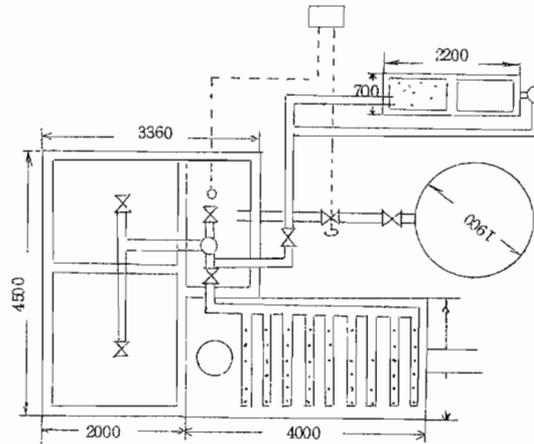


図5 A社製除害装置(平面図)

があり、従来から冷却塔を用いる例が多いが、焼成炉から出る排ガス温度が $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 程度で、しかも焼成炉の設置してある建物の外側に比較的長く煙道をとることができたので、冷却塔を用いずに洗浄塔入口の排ガス温度を 80°C 近くに下げることができた。洗浄塔の大きさは縦 2m 、横 4m 、高さ 2m でかなり大きいものであるが、これは充てん物として瓦を用いた塔巾流速を $0.5\text{m}/\text{sec}$ 以下とし気液の接触を充分におこなわせるためで、また瓦工場は一般に敷地が広く除害装置が多少大きくなって差支えない、という条件もあったためである。洗浄塔の上部にはシャワー用の 75mm のメインパイプに9本の 25mm のパイプが接続されており、合計54本のノズルから塔内に洗浄液を噴霧するようになっている。また上部にはミスト

セパレーターについて径 600mm の排気塔があり、洗浄塔側面には内部清掃の時の出入口がついている。

充てん物としては、一般にカーボン製あるいはポリエチレン製ラッシュヒリングやテラレットなどが用いられるが、いずれも高価であるため、この装置では、瓦工場で生産され不良品となった瓦を使用した。塔の下部に1段あたり約 1000 枚づつ3段積みかさね、この層で排ガスと洗浄液が接触する。排ガスはさらに上部でシャワーから噴霧される洗浄液と接触し、排気筒から排出される。

沈降槽の大きさや構造は除害装置設置場所の条件により若干異なるが、原則として3槽に分かれている。通常第1槽が最も大きく、各槽ともコンクリート製防水モルタルセメント塗りとなっている。洗浄液は、普通第3槽から吸上げられるが、この槽にはPH検出器、苛性ソーダ原液流入用パイプ、攪拌器があり、洗浄液が使用中酸性に傾くと調節用電磁バルブが自動的に開き、苛性ソーダ原液が入り常にPHを $8\sim 10$ 以上に保つようになっている。洗浄液は循環中 80°C 近い排ガスと常に接触しているため温度が上昇するが、沈降槽の全表面積が 10m^2 程度あるので、第1槽の

液温が60°C程度であっても、第3槽から再び吸上げられる時には35°C近くに冷却されている。また第2槽には蒸発により減少した洗条液を常に補給するため自動の水補給用蛇口がついている。洗浄液には苛性ソーダ溶液を使用しているため排ガス中のフッ化水素と反応してフッ化ナトリウムを生ずるが、フッ化ナトリウムは溶解度が大きいので短期間ではノズルの目詰まりなどおこることはないけれども長い間にはフッ化ナトリウムの濃度も高くなるので、そのばあいには消石灰を加えてフッ化カルシウムを生成させ、各槽より汚過槽に入れ、汚液は再び洗浄液として使用する。1ヶ月の苛性ソーダの使用量は350~400kgとなっている。

以上がA社製の除害装置の概要で本装置の入口におけるフッ化水素濃度は表14にみられるように5.8~11.2 ppmであるが、出口では0.3~0.9 ppmとかなり少なくなっている。また入口で100 ppm前後の亜硫酸ガスも出口ではほとんど除去されている。

表14 煙道中の有害物(ppm)

工場名	除害装置設置前		除害装置設置後	
	SO ₂	HF	SO ₂	HF
A	95	11.2	1.0	0.7
B	120	5.8	1.4	0.6
C	110	9.7	1.2	0.9
D	105	8.6	0.9	0.7
E	95	6.2	0.6	0.3
F	90	7.7	1.2	0.5
P	100	6.8	0.9	0.8

(注) PはH社製除害装置、その他はA社製除害装置が設置されている。

(2) H社製除害装置について

H社製のフッ素化合物除害装置は、数年前に2ヶ所の瓦製造工場に設置され現在運転されているが、今年の春新しい型のものが1工場につけられた。前のものは、洗浄塔塔の前に排ガス温度を冷却するための冷却塔があり、また洗浄塔が木製であったが、新しく設置されたものは、冷却塔をつくらず、洗浄塔はフッ素化合物に対し耐久性の優れているF・R・Pを用いている。除害装置の構造は、図6、図7にしめすように洗浄塔、循環液槽、沈降槽の3つの部分から構成されている。

洗浄塔にはF・R・P(ガラス繊維をポリエステル樹脂加工したもの)を用いているが、ガラス繊維はフッ素化合物におかされやすいので洗浄塔の内面は樹脂加工されたテトロン布をはり、耐蝕性を保つようになっている。大きさは縦1.25m、横1.25m、高さ5.5mで上部に約3mの排気筒がついている。洗浄塔の内部には合成樹脂の網が3段斜めにとりつけられており、上部から流入する洗浄液が網の上を流れて液膜をつくり排ガスと接触するようになっている。また充てん物としてネトロン(ラッシュリングの一種)が用いられており、材質はポリプロピレン製で強度があり、フッ素化合物、高温に対して耐久力がある。充てん物の層は約1.8mで、その下部から排ガスが入る。洗浄塔入口には、径400mmの煙道が接続されているが、この煙道に水冷用シャワーがあり、100°C前後の排ガスを冷却すると同時に洗浄液の蒸発分を補給し、つねに洗浄液量を一定にたもつように設計されている。排気筒上部にはデミスターがあり水滴が外部に飛散するのを防いでいる。

排ガスは洗浄塔入口の水洗用シャワーにより冷却されたのち、塔下部より塔内に入る。一方洗浄液は径75mmの塩化ビニール製パイプにより塔上部2ヶ所から内部に流入する。そして網上を流れ液膜をつくり、下方から液膜を通過してくる排ガスと接触する。液はさらに充てん層に入り再び排ガスと接触したのち、径100mmのパイプにより循環槽に入るようになっている。

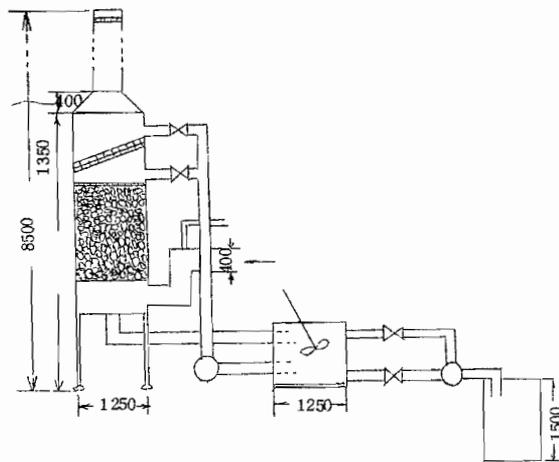


図6 H社製除害装置（立面図）

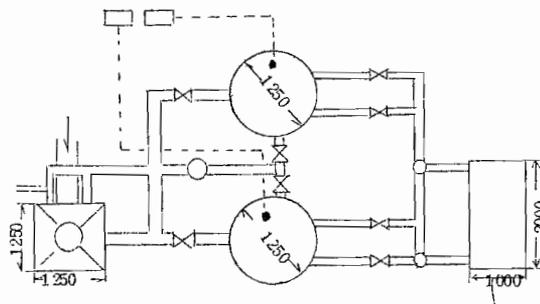


図7 H社製除害装置（平面図）

循環液槽は、径1.25 m、深さ1.2 mの円筒製のタンクで攪拌器、PH検出器があり、使用中液が酸性に傾くとブザーがなり、直ちに苛性ソーダを加え、つねにPH8~10以上に保つようになっている。循環液槽は同型ものが2基あり、通常は2基同時に使用しているが長期間使用しフッ化ナトリウム濃度が高くなったばあい、1基を止め、洗浄液を沈降槽にうつし消石灰を加えてフッ化カルシウムとして沈澱させる。苛性ソーダの使用量は1ヶ月350 kg程度といわれている。

以上がH社製の除害装置の概要であるが、本装置の入口において6.8 ppmあったフッ化水素濃度が出口では0.8 ppmと減少しており、また亜硫酸ガス濃度も出口で1 ppm以下となった。

9. む す び

埼玉県におけるフッ素化合物の排出基準値は、ゆう薬瓦製造用の焼成窯のばあいは1 ppmときびしいが、除害装置を設置したところでは1 ppm以下になり、工場周辺の大気中のフッ素化合物、イオウ酸化物も設置前にくらべ減少し、養蚕業に対する被害も、ほとんどきかれなくなったようである。ただこれら工場は24時間連続操業で、除害装置の運転に要する費用も少くないが、せめて養蚕時期である春から秋までは、昼夜間はず連続運転の必要があり、でき得れば年間継続することが望ましい。

なおこの地域には昔から地場産業として現在でもかなり多くの黒瓦製造工場がある。一定時間とはいえ工場より排出される黒煙、有害ガスも桑園に無害とはいきれない。今後地場産業である瓦製造業と養蚕業との両立を図るためにも、残された黒瓦製造工場に対しての公害防止対策を早急にたてる必要があると考えられる。