

ノート

不溶化剤を添加した集塵ダストの反復溶出処理によるフッ化物イオン溶出挙動

朝比奈 秀一*・錦織 愛**・原田 達也***

1. 目 的

島根県内の鋳物製造業における鋳鉄鋳物の生産量は平成30年には約20万トンと日本国内における県別生産量で第4位となっており、島根県内の主要な産業となっている¹⁾。鋳鉄鋳物の製造工程では廃砂、スラグ、集塵ダストなどの鋳さいと呼ばれる廃棄物が排出されており、鋳鉄鋳物は生産量1トンに対して鋳さいが約0.4トン発生するとの調査結果がある^{2), 3)}。鋳さいの内訳では廃砂が最も多く、次いでスラグ、集塵ダストとなっている。

集塵ダストを路盤材等の土木資材として使用する場合には、環境庁告示第46号（平成3年8月23日付）に定められる土壌溶出基準を満たす必要があるが、一部の集塵ダストでは基準を満たすことができないため、再生利用ができず未だ埋め立て処分となっている。基準を満たせない項目のうち、最も大きな課題になっているものはフッ化物イオン（溶出基準：0.8mg/L未満）である。

フッ化物イオンを含む集塵ダストの再生利用については、フッ化物イオンの不溶化処理が試みられ、今までにいくつかの不溶化剤による不溶化が報告された^{4)~8)}。これらの報告では、不溶化処理直後のフッ化物イオンの溶出抑制は示されているが、降水を想定した繰り返しの浸水における溶出挙動の評価はなされていない。路盤材等の土木資材として利用する場合、降水等による繰り返しの浸水を想定した評価が重要であると考えられる。そこで、本研究では、不溶化剤として4種類の材料を選び、これらを添加した集塵ダストについて、溶出液の水を入れ替えた場合のフッ化物イオンの反復溶出挙動について調査した。

2. 方 法

2.1 使用原材料

実験は島根県内の鋳物メーカーから排出された集塵ダストを用いて行った。不溶化剤には市販の酸化マグネシウム（以降、不溶化剤①と記す）、リン酸水素カルシウム二水和物（以降、不溶化剤②と記す）、ハイドロキシアパタイト（以降、不溶化剤③と記す）および水酸化カルシウム試薬（以

降、不溶化剤④と記す）を用いた。未使用の各不溶化剤に対して、X線回折装置（SmartLab, (株)リガク、管電圧40kV、管電流40mA、Cu-K α 線）を用い、結晶相の確認を行った。

2.2 反復溶出処理

不溶化剤を導入した集塵ダストに対して、水による振とう溶出と水の入れ替えを繰り返して行い、フッ化物イオン濃度を測定する反復溶出処理を実施し、繰り返しの浸水における各不溶化剤のフッ化物イオン溶出抑制効果について、評価を行った。

試料は、集塵ダスト50gのみの試料（以降、無添加試料と記す）、集塵ダスト50gに各不溶化剤0.5gを導入した試料4種類の計5種類とした。

反復溶出処理は環境庁告示第46号の付表に定められた方法を基本として図1のフローに従い、以下のとおり行った。各試料を容積1000mLのポリエチレン瓶に入れ、純水500gを注いで蓋をした後、振とう機を用いて200回/分、6時間の振とうを行った。振とう後約30分静置してから、孔径0.2 μ mのフィルターを取り付けた容量5mLのシリンジ（以降、フィルターシリンジと記す）により、懸濁液をろ過して上水（うわみず）を採取した（以降、振とう操作からフィルターシリンジによる採取までの処理を「振とう採取」と記す）。採取した上水について、イオンクロマ

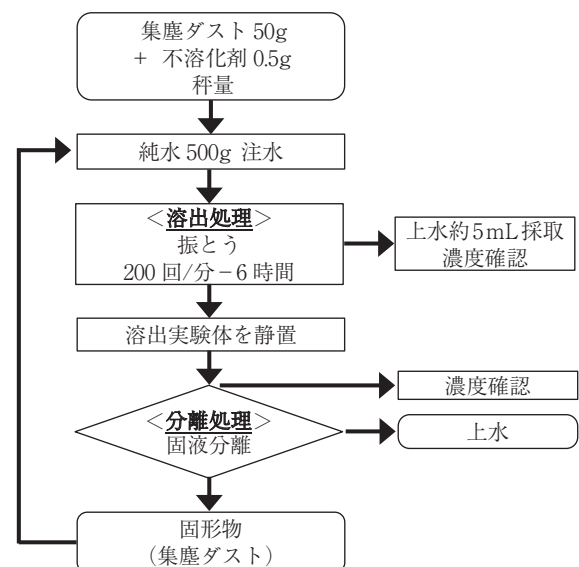


図1 実験操作のフローチャート

* 無機材料技術科（現：企画調整スタッフ）

** 無機材料技術科（現：無機材料・化学科）

*** 無機材料技術科（現：無機材料・資源科）

トグラフ (Prominence, (株) 島津製作所, 分離カラム: IC-S4, 溶離液: 1.7mmol/L 炭酸ナトリウム, 5.0mmol/L 炭酸水素ナトリウム水溶液) を用いてフッ化物イオンの濃度を測定した。第 1 回目の振とう採取を実施した日を 0 日目とした。本報で以降示される日数は, 0 日目を起点とする日数を表す。

振とう採取後, 試料と上水が入ったポリエチレン瓶を静置し, 表 1 に示す日数においてフィルターシリンジにより上水を採取し, イオンクロマトグラフを用いてフッ化物イオン濃度を測定した (以降, 静置操作からフィルターシリンジによる採取までの処理を「静置後採取」と記す)。次いで, ポリエチレン瓶中の固形物と上水を, 遠心分離またはメンブレンフィルター (孔径 $0.45\mu\text{m}$) を用いた吸引ろ過により分離し, ポリエチレン瓶から上水を取り除いた。その後, 図 1 のフローチャートに従い, ポリエチレン瓶中の固形物に純水 500g を再度注水し, 第 1 回と同様の振とう採取, 静置後採取, 上水除去を繰り返し, 各操作完了時にフッ化物イオン濃度測定を行った。なお, 静置期間は第 1 回目が約 2 週間, 第 2 回目が約 3 週間 (通算実験期間約 5 週間), 第 3 回目が約 5 週間 (通算実験期間約 10 週間), 第 4 回目が約 9 週間 (通算実験期間約 19 週間) とした。また, 不溶化剤①添加試料および不溶化剤②添加試料を実験 I, 不溶化剤③添加試料, 不溶化剤④添加試料を実験 II として, 2 回に分けて実験を実施し, 比較対象としてそれぞれ無添加試料も同時に実験を行った。

3. 結 果

3.1 不溶化剤の X 線回折測定結果

X 線回折測定の結果から, いずれの不溶化剤も名称の化合物が主成分であることを確認した。それぞれの共存物として, 不溶化剤①では水酸化マグネシウムが, 不溶化剤②ではリン酸一水素カルシウムが, 不溶化剤④では炭酸カルシウムが確認された。また, 不溶化剤③では非晶質成分が共存すると推察された。いずれの共存物も回折ピークの強度から含有量は少量と判断した。

3.2 反復溶出処理結果

3.2.1 無添加試料

反復溶出処理の結果について, 実験操作, 操作完了日, およびそれぞれの完了日における溶出液中のフッ化物イオン濃度を表 1 に示す。合わせて各試料のフッ化物イオン濃度変化を図 2 および図 3 に示す。図 2, 図 3 のいずれにおいても, 第 1 回振とう採取時よりも第 1 回静置後採取時にフッ化物イオン濃度が高くなった。上水を除去後, 純水を注いで行った第 2 回振とう採取時のフッ化物イオン濃度は, 第 1 回振とう採取時の 1/3 以下と大きく低減した。その後静置すると, 第 1 回振とう採取後と同様にフッ化物イオン濃度が高くなった。以降はフッ化物イオン濃度の変化幅が小さくなるものの, 同様の濃度変化の傾向で推移した。

3.2.2 不溶化剤①添加試料

図 2 において, 不溶化剤①では, 第 1 回振とう採取時

表 1 反復溶出処理の操作完了日 (実験開始からの通算日数) および溶出液中のフッ化物イオン濃度 (mg/L)

反復回数	操作内容	完了日	実験 I			実験 II			
			不溶化剤①	不溶化剤②	無添加試料 I	完了日	不溶化剤③	不溶化剤④	無添加試料 II
第 1 回	溶出処理	0 日目	1.1	1.5	4.0	0 日目	1.7	2.6	3.7
	静置後の分離処理	13 日目	0.7	2.2	4.7	12 日目	2.5	3.0	4.2
第 2 回	溶出処理	14 日目	0.5	1.2	1.3	13 日目	1.1	0.8	1.2
	静置後の分離処理	33 日目	0.8	1.8	2.0	36 日目	1.2	1.7	2.1
第 3 回	溶出処理	35 日目	0.5	0.6	1.2	39 日目	0.6	0.6	0.7
	静置後の分離処理	69 日目	0.9	1.0	1.3	74 日目	0.6	1.2	1.1
第 4 回	溶出処理	70 日目	0.4	0.4	0.5	76 日目	0.4	0.4	0.4
	静置	125 日目	0.7	0.4	0.7	141 日目	0.6	1.2	0.7

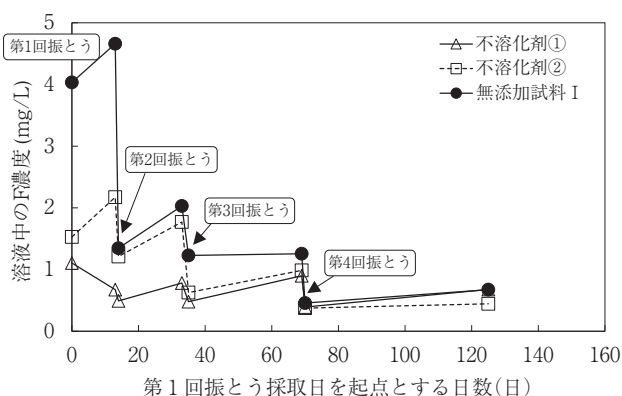


図 2 反復溶出処理によるフッ化物イオン濃度の推移 (実験 I)

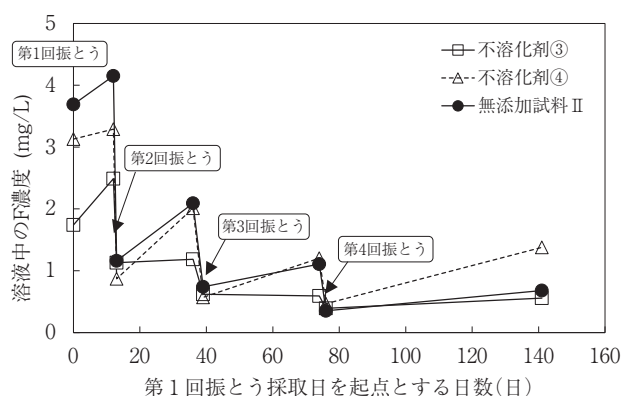


図 3 反復溶出処理によるフッ化物イオン濃度の推移 (実験 II)

のフッ化物イオン濃度が無添加試料より顕著に低かった。第1回静置期間中にはフッ化物イオン濃度が明らかに低下し、無添加試料とは異なる挙動を示した。その後の第2回振とう採取時から第3回静置期間後までフッ化物イオンの濃度は無添加試料と同様の傾向で推移し、かつ、無添加試料より低い濃度を示した。第4回振とう採取時および第4回静置期間後は無添加試料とほぼ同じ濃度であった。

3.2.3 不溶化剤②添加試料

図2において、不溶化剤②では、第1回振とう採取時のフッ化物イオン濃度が不溶化剤①より高いものの、無添加試料より低くなった。それ以後の実験操作ではフッ化物イオン濃度は無添加試料と同様の傾向で推移し、本実験期間全般でフッ化物イオン濃度は無添加試料より低かった。

3.2.4 不溶化剤③添加試料

図3において、不溶化剤③では、第1回振とう採取時のフッ化物イオン濃度は無添加試料よりも低くなり、第1回静置後採取時には無添加試料と同様にフッ化物イオン濃度が上昇した。上水を除去し純水を注いで行った第2回振とう採取時にはフッ化物イオン濃度が低下したが、第2～4回静置後採取時にはフッ化物イオン濃度は静置前の振とう採取時とほぼ同じ値となり、静置期間中にフッ化物イオン濃度がほとんど変化しなかった。本実験期間中のフッ化物イオン濃度はいずれも無添加試料より低かった。

3.2.5 不溶化剤④添加試料

図3において、不溶化剤④では、第1回振とう採取時のフッ化物イオン濃度は不溶化剤③よりも高いものの、無添加試料よりも低くなった。それ以降、無添加試料と同様の傾向でフッ化物イオン濃度が推移した。しかし、第3回静置期間中に、フッ化物イオン濃度の増加量が無添加試料より大きくなった。第4回静置期間中には増加量はより顕著に大きくなり、第4回静置期間後のフッ化物イオン濃度は無添加試料よりも明らかに高くなった。

3.3 各試料のフッ化物イオンの溶出率

反復溶出処理において静置期間後の上水のフッ化物イオン濃度（第1回から第4回静置後採取時のフッ化物イオン濃度）から、反復溶出処理による各試料のフッ化物イオン全溶出量を算出した。このフッ化物イオン全溶出量、および第1回振とう採取時のフッ化物イオン濃度から算出した溶出量について、実験Ⅱの無添加試料のフッ化物イオン溶出量を基準としたフッ化物イオン溶出率を各々算出した。これらの結果を図4に併せて示す。

図4において、第1回振とう採取時の溶出率は、不溶化剤①が最も低く、不溶化剤②、不溶化剤③、不溶化剤④の順に高くなった。他方、反復溶出処理における全溶出量は、不溶化剤①、不溶化剤③、不溶化剤②、不溶化剤④の順に高くなった。反復溶出処理の初期と全体で、不溶化剤②と不溶化剤③の溶出率が逆転した。また、反復溶出処理の初期である第1回振とう採取時の溶出率に比べ、反復溶出処

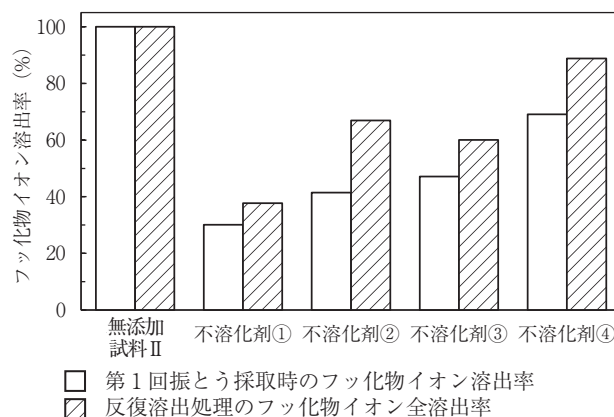


図4 反復溶出処理におけるフッ化物イオン溶出率

理における全溶出量を基にする溶出率は、不溶化剤①と不溶化剤③で約10%、不溶化剤②と不溶化剤④で約20%増加した。

4. 考 察

4.1 各不溶化剤のフッ化物イオンの不溶化機構

実験で用いたいずれの不溶化剤も共存物が少量であったことから、それぞれ主成分がフッ化物イオンの不溶化に寄与していると考えられる。これを前提とすると不溶化機構は以下のように推察された。

不溶化剤①の酸化マグネシウムは水と接触すると水和して水酸化マグネシウムとなる。この水酸化マグネシウムの水に対する溶解度が $9.8 \times 10^{-4} \text{ g/100g}^{9)}$ と低いことから、水酸化マグネシウムの溶解により生じたマグネシウムイオンとフッ化物イオンが結合しフッ化マグネシウムが生成する反応と比べ、酸化マグネシウムの水和により水酸化マグネシウムが生成する際に水酸化イオンの一部がフッ化物イオンに置き換わる反応、または生成した水酸化マグネシウムの水酸基の一部がフッ化物イオンに置換する反応の方がより進行し、フッ化物イオンが不溶化されたと考えられる¹⁰⁾。

不溶化剤②のリン酸水素カルシウム二水和物の水に対する溶解度が $1.4 \times 10^{-2} \text{ g/100g}^{11)}$ であることから、リン酸水素カルシウム二水和物は、反復溶出処理期間中にある程度溶解したが、大部分は溶解せず固体であったと考えられる。この固体のリン酸水素カルシウム二水和物と水中のフッ化物イオンとの反応によりフルオロアパタイトが生成し、フッ化物イオンが不溶化されたと考えられる¹²⁾。

不溶化剤③のハイドロキシアパタイトの水に対する溶解度は、溶解度積 $\text{pK}_{\text{sp}} = 115^{13)}$ より、完全電離の仮定の下で $5.8 \times 10^{-6} \text{ g/100g}$ と推算された。これは水酸化マグネシウムよりも著しく低い値で、ほぼ溶解していないと考えられる。これより、固体のハイドロキシアパタイトの水酸基が水中のフッ化物イオンと置換し、フッ素含有アパタイトが生成することで、フッ化物イオンが不溶化されたと考えら

れる¹⁴⁾。

水酸化カルシウムの水に対する溶解度は 0.17g/100g¹⁵⁾であり、他の不溶化剤より著しく溶解しやすい。この溶解により生じたカルシウムイオンと水中のフッ化物イオンが結合し、フッ化カルシウムが生成することで、フッ化物イオンが不溶化されたと考えられる¹⁶⁾。

4.2 反復溶出処理におけるフッ化物イオンの不溶化挙動

図 2 および図 3 において、反復溶出処理の期間中、いずれの無添加試料共、振とう時に純水中へフッ化物イオンが溶出した。その後の静置期間中にも、振とう時よりは少ないもののフッ化物イオンが溶出した。これより、環境省告示第 46 号付表の試験方法による溶出の加速試験では、集塵ダストに含まれる全てのフッ化物イオンが溶出しなかったことが示唆される。集じんダスト中のフッ化物イオンの化学的形態は不明であるが、水への溶出に時間を要する状態のものが存在する可能性が考えられる。

このような性質の集塵ダストに対して、各不溶化剤存在下でのフッ化物イオンの不溶化挙動は以下のように推察される。

不溶化剤①は、図 2 より、第 1 静置期間中にフッ化物イオン濃度が明らかに低下したことから、他の不溶化剤と比べ、本実験期間の初期においてフッ化物イオンの不溶化効果が高かったと考えられる。また、第 4 回振とう採取時および静置期間後のフッ化物イオン濃度が無添加試料とほぼ同じであったことから、この時点ではフッ化物イオンの不溶化は進行しなくなったと考えられる。

不溶化剤②では、図 2 より、フッ化物イオン濃度が不溶化剤①ほど低下しなかったものの、第 1 回振とう採取時にはフッ化物イオンの不溶化効果が認められた。第 2 回振とう採取時以降では、無添加試料と大きな差が見られなかったことから、不溶化効果は低減したと考えられる。

不溶化剤③では、図 3 より、第 2 回から第 4 回の振とう採取時に、フッ化物イオン濃度が無添加試料とほぼ同じか僅かに低くなり、静置期間後にも無添加試料より低くなった。これより、フッ化物イオンの不溶化は緩やかに進行したと考えられる。

不溶化剤④では、図 3 より、第 3 回および第 4 回静置期間中に、無添加試料よりも多くのフッ化物イオンが溶出した。この挙動は、集塵ダスト以外からフッ化物イオンが上水に供給されたことを意味している。これより、フッ化物イオンの不溶化により生成したフッ化カルシウムが、反復溶出処理後半で再溶解したと考えられる。

4.3 フッ化物イオンの不溶化効果

各不溶化剤の単位質量あたりのフッ化物イオンの不溶化の効果は、図 4 より、溶出の初期では不溶化剤④、不溶化剤③、不溶化剤②、不溶化剤①の順に高くなり、溶出期間が長くなると不溶化剤④、不溶化剤②、不溶化剤③、不溶化剤①の順に高くなったと判断される。この結果より、本

実験においては、不溶化剤①が最もフッ化物イオンの不溶化効果が高かったと考えられる。

本報の内容は、令和 3 年度島根県資源循環技術基礎研究実施事業による研究成果の一部です。

文 献

- 1) 一般社団法人日本鋳造協会：平成 30 年鋳鉄鋳物都道府県別生産量
<https://foundry.jp/foundry2018/wp-content/uploads/2011/08/todouhukun-ryo2018.pdf>
- 2) 村川悟，西尾憲行，加藤進，吉村英基．鋳造工場から排出される廃棄物の性状．平成 14 年度三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告．2003，no.27，p.8-14.
- 3) 堤信久．鋳造工場における環境管理．鋳造工学．1997，vol.69，no.12，p.982-987.
- 4) 深山正光，寺蘭克博，古賀康之．フッ素を含む鋳物廃砂の不溶化方法および路盤材の製造方法．土木学会論文集 G (環境)．2012，vol.68，no.1，p.39-47.
- 5) 新東工業株式会社．鋳造ラインで発生する有害物質の処理方法および処理システム．特開 2012-24826．2012-2-9.
- 6) 新東工業株式会社．鋳物工場における廃棄物処理方法及び鋳物砂中の有害物質の処理システム．特開 2013-56358．2013-3-28.
- 7) チョダウエ株式会社．フッ素不溶化剤．特開 2016-53120．2016-4-14.
- 8) 川崎重工工業株式会社．廃棄物の安定化処理方法．特開 2004-305833．2004-11-4.
- 9) 稲葉章，高木定夫，田嶋和夫，東原秀和，中塚邦夫，中西浩一郎，中山春夫，蒔田董，村松三男．"8 相平衡"．化学便覧基礎編Ⅱ．日本化学会，改訂 3 版，丸善株式会社，1984，p.Ⅱ-180.
- 10) 森裕樹，和田信一郎．酸化マグネシウム混合土のフッ素除去能の時間変化．アステック技術開発研究所所報．2023，no.1，p.2-8.
- 11) 稲葉章，高木定夫，田嶋和夫，東原秀和，中塚邦夫，中西浩一郎，中山春夫，蒔田董，村松三男．"8 相平衡"．化学便覧基礎編Ⅱ．日本化学会，改訂 3 版，丸善株式会社，1984，p.Ⅱ-177.
- 12) 袋布昌幹，丁子哲治，伊永隆史．リン酸カルシウムのナノ表面反応を用いた廃水および石こう中のフッ素化合物の処理．環境と安全．2010，vol.1，no.2，p.33-39.
- 13) Clark, J. S. Solubility Criteria for The Existence of Hydroxyapatite. Canadian Journal of Chemistry. 1955, vol.33, no.11, p.1696-1700.
- 14) 岡崎正之，高橋純造，木村博．アパタイトの物理化学的特異性に関する研究（第 1 報）F 含有ヒドロキシアパタイト．齒科材料・器械．1983，vol.2，no.3，p.284-289.
- 15) 足達義則，高木定夫，田中秀樹，田中嘉之，中西浩一郎，長浜邦雄，中原勝，中山春夫，藤原一朗，蒔田董，宮本弘，"8 相平衡"．化学便覧基礎編Ⅱ．日本化学会，改訂 4 版，丸善株式会社，1993，p.Ⅱ-162.
- 16) 和田洋六．フッ素化合物の廃液処理．表面技術．1997，vol.48，no.3，p.246-250.