

部分蛍光収量法による軟 X 線 XAFS 分析に基づいた固体廃棄物中フッ素のスペシエーション解明と化学洗浄条件の最適化

The Speciation and Optimization of Chemical-Assisted Washing of Fluorine in Solid Waste Based on Soft X-ray XAFS Analysis by Partial Fluorescence Yield Method

澤井 光^a, 水石 友也^{b,c}, 三星 かおり^c, 長谷川 浩^c
 Hikaru Sawai^a, Tomoya Mizuishi^{b,c}, Kaori Mitsuboshi^c, Hiroshi Hasegawa^c

^a(独)国立高等専門学校機構 茨城工業高等専門学校, ^b(株)大協組, ^c金沢大学
^aNational Institute of Technology(KOSEN), Ibaraki College, ^bDAIKYO Co. Ltd., ^cKanazawa University

本研究では、有害成分であるフッ素を含む固体廃棄物の化学洗浄法の最適化を目的として、洗浄前後の固体廃棄物中フッ素の化学形態の変化を部分蛍光収量法による軟 X 線 XAFS 分析に基づいて明らかにした。たとえば、汚染土壌中のフッ素は比較的易溶である NaF, CaF₂ や溶解性の小さい MgF₂ や鉄酸化物吸着態に帰属されたが、これらはキレート剤を含む塩基性の洗浄剤によって効果的に除去できることが分かった。

キーワード： XAFS, フッ素, 汚染処理, リサイクル, 環境負荷低減技術

背景と研究目的：

日本においては、各種製造業から年間約 3 億 8000 万トンの産業廃棄物が排出され、うち 916 万トンあまりが最終処分されている[1]。近年では最終処分場における残容量の逼迫が懸念されており、産業廃棄物を路盤材等へ再利用することが推進されている。しかし、フッ素などの有害物質を高濃度で含む固体廃棄物の再利用に際しては、環境汚染防止の観点からこれを分離することが求められており、廃棄物再利用の障壁となっていた。これまで再利用が困難であったフッ素を多く含む固体廃棄物の再利用方法の確立は持続可能な物質循環を推進する上できわめて重要な課題である。

エチレンジアミン四酢酸(EDTA)などの水溶性キレート剤を主とする化学的湿式洗浄(キレート洗浄, 図 1)は、固体中のフッ素化合物を化学的相互作用に基づいて強力に水へと溶解させて取り除くことから、高効率かつ安全に固体廃棄物中のフッ素を除去する技術として期待が大きい。一方で実試料におけるフッ素の化学形態や分布は、廃棄物の成因や混合状態に依存して複雑であり、たとえばナトリウム塩 (NaF), カルシウム塩 (CaF₂), ヘキサフルオロケイ酸塩 (Na₂SiF₆等) などの塩として、またはフッ化物イオン (F⁻) として水和酸化鉄 (FeOOH), 水和酸化アルミニウム (AlOOH), 硫酸カルシウム (CaSO₄ · 2H₂O), 炭酸カルシウム (CaCO₃) などの無機鉱物上に吸着した状態で存在すると推定され[2, 3], その固体成分内での分布や混合状態は廃棄物の種類によって大きく異なると考えられる。廃棄物中のフッ素の存在状態はキレート洗浄によるフッ素の除去効果を大きく左右すると考えられ、固体廃棄物の性状に特化した洗浄剤の設計、洗浄条件の最適化に際しては、キレート洗浄によって除去可能なフッ素の化学形態を把握し、洗浄条件にフィードバックすることが有用である。

そこで本研究では、フッ素を含む固体廃棄物に対してキレート洗浄を実施し、その洗浄前後におけるフッ素の化学形態変化を部分蛍光収量法による軟 X 線 XAFS 分析によるスペシエーション

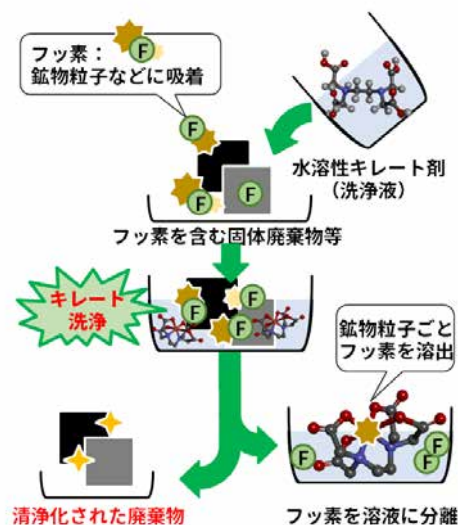


図 1. キレート洗浄の概念図

解析から明らかにすることを目標にした。固体廃棄物の種類、成因と含まれるフッ素の化学形態の関係を明らかにするとともに、キレート洗浄による除去効率と紐付けすることで、固体廃棄物の種類、性状の別に立脚して最適化されたキレート洗浄プロセスの立案を目指す。

実験：

(1) 測定試料：固体廃棄物として、フッ素を含む土壌 (F=27 mg/kg)、二水石膏 (F=2650 mg/kg) を用いた。また、フッ素化合物の標準試料として関東化学製フッ化ナトリウム (NaF)、フッ化カルシウム (CaF_2)、フッ化マグネシウム (MgF_2)、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム (Na_2SiF_6)、ヘキサフルオロアルミン酸ナトリウム (Na_2AlF_6) およびエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)、ハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)、非晶質水和酸化鉄 (FeOOH) を NaF 水溶液 (F=100 mg/L) に 24 時間浸漬することで調製したフッ素吸着試料を用いた。

(2) 廃棄物試料のキレート洗浄：キレート剤として汎用されているエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を選択した。フッ素汚染土壌および二水石膏のそれぞれに 10 mmol/L EDTA 及び 0.1 mol/L pH 緩衝剤 (pH=3, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$; pH=7, HEPES; pH=11, CAPS) を含む水溶液を液固比 10 mL/g で添加し、24 時間振盪することでキレート洗浄を行った。洗浄後の試料は遠心分離 (25 °C, 3000 rpm, 5 min) によって固液分離し、得られた固相を精製水で洗浄後、大気中で乾燥して洗浄後試料とした。

(3) XAFS スペクトルの測定：試料をカーボンテープに貼付けて固定し、BL27SU, C ブランチにおいて低真空環境下で 10 μm 程度に集光した軟 X 線ビームを試料に照射し、部分蛍光収量法 (SSD 検出器) によりフッ素の K 殻吸収端 696.7 eV を含む 680~700 eV の XAFS をエネルギー分解能 0.2 eV で 1 step あたり 1 秒間収集した。

結果および考察：

(1) フッ素含有土壌のキレート洗浄効果：試料に EDTA を用いたキレート洗浄を実施したところ、フッ素の除去量は pH3 (0.92 mg/kg), pH7 (0.81 mg/kg) で比較的小さく、pH11 (13 mg/kg) で最大値を示した。塩基性においては EDTA と金属イオンの錯形成が促進され、難溶性の吸着担体の溶解がより進行したと考えられる[4]。また土壌鉱物表面は塩基性水溶液中で負のゼータ電位を示すため[5]、静電反発によってフッ化物イオンの抽出がより促進された可能性がある。

洗浄前のフッ素含有土壌からは、 CaF_2 , NaF, MgF_2 などに帰属されると考えられる XAFS スペクトルが観測された

(図 2) が、pH3, 7 でキレート洗浄を実施した洗浄後土壌からはこれらが消失するとともに、比較的難溶性である MgF_2 や FeOOH を吸着担体とするフッ素の XAFS スペクトルが得られた。これに対して、塩基性 (pH 11) でのキレート洗浄後の土壌からは明瞭な XAFS スペクトルが得られなかった。塩基性条件では、酸~中性で除去できなかったフッ素が有効に除去されたと考えられる。

以上から酸~中性条件のキレート洗浄はおもに NaF, CaF_2 に相当するフッ素に効果が高い可能性があるが、多くのフッ素は MgF_2 や FeOOH 吸着態として残存すると考えられる。難溶性である水和酸化鉄などの担体に吸着したフッ素の除去は中性の洗浄剤では困難であったが、塩基性に調製した EDTA 水溶液は溶解性の小さなフッ素の除去に効果的であると考えられる。

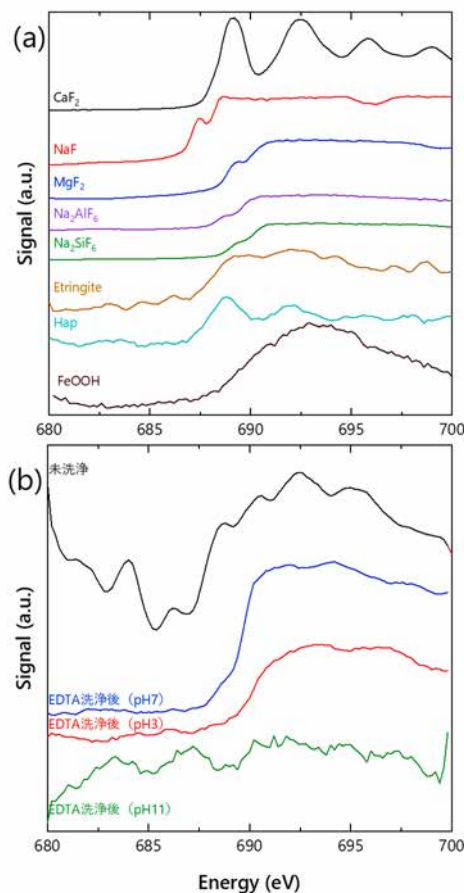


図 2. フッ素含有土壌の XAFS スペクトル

(a)標準試料, (b)EDTA 洗浄後土壌

(2) 二水石膏のキレート洗浄効果：二水石膏に対して湿式洗浄を試みたところ、pH11の塩基性条件ではEDTA洗浄と水洗浄で同等のフッ素抽出効果（約150 mg/kg）が得られた。

水洗浄前後の二水石膏中のフッ素のXAFSを調べたところ、両者からは689, 692, 697 eVにピークが認められ、スペクトルの概形はCaF₂に類似していた（図3）。一方で689 eVのピークを基準とした692 eVのピーク強度比（ I_{692}/I_{689} ）は、CaF₂では $I_{692}/I_{689}=0.93$ であったのに対し、未洗浄の二水石膏試料では $I_{692}/I_{689}=1.44$ であり、692 eVにピークを有する未知の化学種の存在が示唆された。水洗浄によって両ピーク強度は同程度となり、未同定のフッ素化学種の除去が行われたと考えられる。しかし、水洗浄によってもCaF₂のXAFSスペクトルの減少は認められなかった。硫酸カルシウムを主成分とする石膏中では、CaF₂の存在量が大きく、また洗浄で遊離したフッ化イオンが再びカルシウム塩として沈殿することで石膏中に残存した可能性が考えられる。

以上の結果から、二水石膏中フッ素はpH11の洗浄剤によって良く除去されるが、一方でカルシウム塩を主成分とする石膏のような廃棄物ではフッ化カルシウムとして再吸着することが考えられる。今後はこのようなフッ素の除去を達成する洗浄プロセスの開発が必要であると考えられる。

参考文献：

- [1] 環境省，産業廃棄物の排出及び処理状況等（令和元年度実績）（2022）.
- [2] 坪内 直人，他，日本エネルギー学会誌，**89**(12)，1166（2010）.
- [3] 島田 允堯，応用地質技術年報，**30**，3（2010）.
- [4] H. Sawai *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **277**, 219（2015）.
- [5] A. Delgado *et al.*, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **113**(1), 203（1986）.

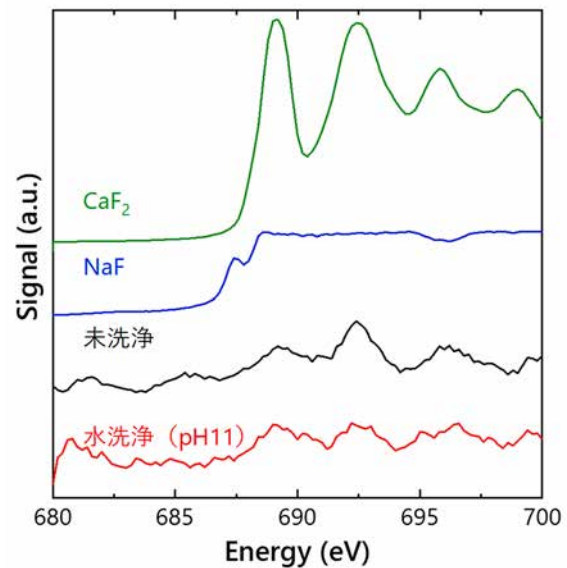


図3. 二水石膏のXAFSスペクトル