リサイクル資材の環境安全性確保に用いる迅速溶出試験法の開発 —品質工学パラメータ設計手法を利用した精度向上—*

安池慎治**・正木浩幸**

Development of a quick method to test leaching for maintaining the environmental safety of recycled materials: accuracy improvement using a robust design method*

Shinji YASUIKE** and Hiroyuki MASAKI**

Abstract

To ensure that recycled materials such as gypsum and coal fly ash are environmentally safe, a rapid test that measures leaching from these materials was developed using the quality engineering parameter design method. Fluoride concentration in leachate is equivalent to that of Japanese regulatory leaching test 46 (JLT-46) and can be estimated rapidly by using a new method in which the samples are stirred at a high speed in a ball mill. This method greatly improved the estimation accuracy. For linear regression, the coefficient of determination between the leached amount of JLT-46 and the estimated value obtained via the quick method was $R^2=0.95$, with a standard error of 0.75 mg/L, for gypsum and $R^2=0.98$, with a standard error of 0.32 mg/L, for fly ash. This is a promising method that can be introduced as part of the inspection process for recycled materials.

Key Words: Leaching test, Fluoride, Gypsum, Fly ash

要 旨

石膏やフライアッシュなどのリサイクル資材の環境安全性を確保する目的で、これらを対象とした迅速溶出試験法の開発を、品質工学パラメータ設計手法を用いて実施した。水中でボールと一緒に試料を高速で攪拌する溶出方法を新たに採用し、環告46号試験結果におけるフッ素溶出量と同等の値を短時間で推定可能とした。パラメータ設計手法は推定値精度の改善プロセスにおいて有効に機能した。改善後の溶出操作条件において、46号溶出量値と推定値との線形回帰式の決定係数は、石膏で $R^2=0.95$ 、標準誤差0.75 mg/L、フライアッシュで $R^2=0.98$ 、標準誤差0.32 mg/Lとなり、リサイクル素材の品質管理工程に導入可能な見通しを得た。

キーワード: 溶出試験, フッ素, 石膏, フライアッシュ

* 本学会2017年春季講演会 (2017年5月20日) で一部発表

** (一財) 電力中央研究所 環境科学研究所

1. はじめに

我が国では、土壌・地下水環境を保全するため、土壌汚染対策法が制定され、土壌溶出量調査に係る測定方法（平成15年環境省告示18号）が定められているが、本法は土壌環境基準を定める告示（平成3年環境庁告示46号、以降46号試験と記載）を引用したものである。同様に、2005年に制定されたスラグの有効利用に関する JIS 規格（JIS K 0058-1 スラグ類の化学物質試験方法－第1部溶出試験方法）のうち、粗砕した試料で行う試験は、46号試験と同一である。さらに廃棄物検定のための環境庁告示13号の試験も、試料粒径や、濾紙孔径は46号試験と異なるものの、固液比、振とう条件、溶出時間については同じである。46号試験に代表される「固液比10 L/kg, 200 rpm で6時間の振とう」という我が国独特の溶出条件は、現在土壌・廃棄物分野の代表的な溶出試験法として国内で広く利用されている。

石炭灰等の飛灰や副生石膏、スラグ等に代表される循環資源（リサイクル資材）については、盛り土等の土工材、路盤材あるいは土壌改良材等の再生製品の原料としての利用が推進されている。再生製品の製造・販売に際しては、2000年にグリーン購入法が制定されたこともあり、エコマークや道府県のリサイクル製品認定を取得することが重要になっている。

グリーン購入法においては、焼成ブロックやタイル等の再生製品について、土壌環境基準への適合を求めており、また、エコマーク認定基準書においても埋戻材等の製品について土壌汚染対策法の溶出量基準への適合を求めている。自治体においても同様であり、リサイクル認定制度の存在が確認された39道府県において、少なくとも土壌に接して利用するいくつかの再生製品に対しては、土壌の汚染に係わる環境基準や土壌汚染対策法における土壌溶出量基準、あるいは同じ規制値を有する独自基準への適合を求めており、そのうち滋賀県以外は46号試験による評価が必要である。ただしスラグ類については、利用有姿による溶出試験法（JIS K 0058-1）による評価が認められている例もある（滋賀県は他の循環資源の再生製品にも同試験法を適用）。しかし、その他の循環資源

を用いた再生製品については46号試験以外の試験法による評価（ダイオキシンを除く）が国や自治体に認められた例はほとんど無い。このように、再生製品の環境安全性の証明においては、大多数の道府県において46号試験による溶出量値が求められるのが現状である。

リサイクル製品認定において、溶出試験が求められる頻度は三重県の例（三重県リサイクル製品認定審査等実施要領）では1年に1回以上であるが（無機汚泥を除く）、同時に3ヶ月に1度サンプルの保管を行い、万一、基準値を超過した時はそのサンプルを測定することにより、基準超過の製品の時期を特定し、既に販売された製品に対応することが求められる。仮にこの例に従い運用した場合には、最悪のケースでは過去1年間の出荷製品に対する対応が求められることから、メーカーにおいては製品が基準値を超過しないための内部的な品質管理を別途行う必要があることは明らかである。

メーカーの品質管理に関して、例えば本報の対象資材である石炭灰については、石炭灰有効利用ガイドライン（石炭エネルギーセンター、2014）において環境安全品質基準が提示されている。石炭灰を盛り土材、かさ上げ材、パイル材、補強土壁裏込め材等の用途に使用する際には、環境安全形式検査ならびに環境安全受渡検査において46号試験を実施することが記載されており、製品出荷時に行われる環境安全受渡検査の頻度は受渡当事者間の協議で定めるが、ロット単位での実施、具体的には5000 m³に1回以上の頻度での実施が推奨されている。

このように、土壌に接する再生製品について46号試験に基づく検査が頻繁に行われているが、46号試験は溶出操作に6時間を要し、遠心分離・濾過作業や水質分析作業を含めると、分析作業員の残業時間の確保、あるいは翌日の作業が必要になる等現場への負担が大きい。類似の試験法である環境庁告示13号試験の改定のため1982年に設置された環境庁の「廃棄物検定方法検討会」で行ったアンケート結果では、溶出時間6時間の短縮に関して要望が多数寄せられたが、溶出時間の変更は行われなかった（早川、1990）。

法や外部規定・ガイドライン等に基づく製品の

検査業務は、定められた試験法で実施するのは当然である。しかし、定期検査周期の間に実施する社内的な品質モニタリング業務に、短時間で実施可能な溶出試験法のニーズが存在する。また、環境安全性ガイドラインの運用に際しても、製品の出荷段階で行われる環境安全受渡検査段階での再生製品の検査不適合は資材の大量廃棄・経済損失につながるため、使用する原料(リサイクル資材)の選別段階において、任意の試験法が選択可能な場合には、短時間で実施可能な溶出試験を原料の品質管理に導入し、環境安全受渡検査不適合のリスクを未然に回避することも重要である。

繰り返しになるが、リサイクル品の認証やガイドラインの多くは46号試験結果を指標としているため、短時間で実施する溶出試験結果は46号試験相当値に対して、ある程度の精度で換算、推定できることが望ましい。

以上のようなニーズに対応するため、本報ではリサイクル資材である石膏(脱硫石膏、廃石膏ボード)や石炭灰(フライアッシュ)から溶出するフッ素の管理を目的とした迅速な溶出操作法として、直径数 mm のボールと共に試料を水中で高速攪拌することで、溶出時間を大幅に短縮する方法(以下ボール攪拌法と記載)を新たに考案し、本報では操作条件の改善のプロセス(46号試験結果との相関性の向上)において、品質工学のパラメータ設計手法を利用した事例について報告する。

本報の結果として得られた具体的な溶出操作条件は、他のリサイクル資材・廃棄物に対して必ずしも汎用的に適用できるものではないが、本報と同様な手順に基づき、パラメータ設計を用いて溶出操作条件を改善して利用することにより、短時間での溶出量評価が可能になるものと考えられる。結果として、リサイクル資材の溶出量管理に必要な分析コストの大幅な低減に寄与できると考える。

2. 迅速溶出試験に関する技術動向

最初に、短時間に実施する土壌やリサイクル資材の溶出試験の例を文献調査し、溶出操作法について表1に整理した。結果、超音波洗浄機を用い

た処理を採用している例が6件存在し、その他、自公転脱泡溶出や、46号試験より高速な水平振とうなどが実施されている。溶出のための時間は1～120分の間であり、固液比は46号試験と同じ10 L/kg が多数を占めている。試料量は1～60 g の範囲で、10 g の例が最多(5例)である。本結果から、先行事例が多数存在する超音波洗浄機による方法については3.2項においてボール攪拌法との比較のため実施することとした。

3. 迅速溶出試験法の開発

3.1 ボール攪拌法を用いた溶出試験の方法

(1) 機器

攪拌用機器として IKA 社製 ULTRA-TURRAX Tube Drive control ホモジナイザを使用した。このボール攪拌機は、着脱可能なワンウエイの専用容器(BMT-50S, 容量50 mL)を接続して使用するものである。専用容器の底部のゴムシールを貫通する棒が容器内部で高速に攪拌運動する独自の機構(図1)を有しており、容器内部にボールと試料を入れて高速で攪拌を行うことが可能である。容器にはステンレス(SUS304)製5 mm 径のボールが付属している。

(2) 溶出操作手順

上記の専用容器に試料3.0 g, 粉碎メディア(ボール, ガラスビーズ等)を所定量, 純水30mLを投入し, 所定回転速度で, 所定時間攪拌後に直ちに0.45 μ m 孔径のメンブレンフィルタで濾過を行い, 濾液中のフッ素量を定量した。改善前の操作条件(石膏, フライアッシュ共通)では, 粉碎メディアとして容器に添付されている5 mm 径ステンレスボールを使用, 投入するボール体積(重量÷真密度の値)を2 cm³とし, 回転速度4000 rpm で, 10分間攪拌している。

後述する操作条件の改善プロセスでは, 粉碎メディアの材質, 直径, 量, 回転数, 溶出時間等について, パラメータ設計を用いて好適な条件を探索した。

また, フライアッシュを対象とした一部実験においては専用容器に試料・ボール・純水を所定量投入した後に, 真空デシケーター内で-0.09 MPa の減圧雰囲気下に5分間静置して脱気操作を行

表1 迅速な溶出操作法の開発事例一覧 (安池ほか, 2015 を一部改変)

Table 1 Examples of previous rapid leaching methods. (Yasuike et al., 2015 with some modifications)

対象物	試料粒径	溶媒	試料量	固液比	温度	抽出容器	抽出方法	抽出時間 (分)	固液分離 法	測定対象	出典
土壌	土塊団粒の粗砕	水	10g	10		ポリビン	超音波 28kHz	10	3000rpm 遠心5～ 10分 0.45 μ m MF	Pb, As, Se Cr ⁶⁺ , F, B	東京都選定 (大成基礎設 計)
土壌		水	10g	10			水平振とう 250～300 rpm	60	シリンジ フィルター	Pb, As	東京都選定 (環境管理セン ター)
土壌	<2mm	純水	10g	10		専用容 器	自公転脱泡 溶出	2～20	0.45 μ m MF	Cd,Pb,Se	東京都選定 (日立協和エン ジニアリング)
土壌	<2mm	蒸留水	10g	10	常温		自公転脱泡 溶出	30	3000rpm 遠心10分 0.45 μ m MF	F	大津ほか (2005)
土壌		蒸留水	20g	10	常温	三角フ ラスコ	水平振とう	3	濾紙5A	Cr ⁶⁺	中島ほか (1998)
土壌		蒸留 水・希 塩酸	1g	20～40	20～ 40℃	ガラス 容器	超音波 30 ～40kHz (1gあたり5 ～15cm ² の 範囲に浮遊 分散)			Cd,Pb, As,Se,Cr ⁶⁺	特開2004- 245579 (三菱マテリア ル)
土壌	<2mm	蒸留水		4			手振り	1	0.45 μ m MF	F, As	藤川(2011)
土壌	<2mm	高性能 溶媒	50g相 当	10		ポリエ チレン	手振り	1	3000rpm 遠心10分 0.45 μ m MF	Pb, As, F	高橋ほか (2004)
土壌							超音波 38kHz, 脱 気 0.2気圧	超音波15 ～30、脱 気3～15		B	浦野ほか (2011)
土壌	<2mm	純水		10			手振り	1	0.45 μ m MF	F	河野ほか (2014)
製鋼ス ラグ	<2mm	蒸留水	10g	10	45℃ 以上		超音波 28kHz	10～60	0.45 μ m MF	Cr ⁶⁺ , F, Pb	特許 53439914(新 日鐵住金)
産業廃 棄物	有姿	蒸留水	30g	10	常温	300ml PE遠沈 管	超音波 45kHz, 248W	10～120	3000rpm 遠心20分 1 μ mGFF	Cd, Pb, Cr ⁶⁺ , As, Cu, Zn, Fe, Mn, Ni	貴田ほか (1985)
焼却灰・ スラッジ		蒸留水	60g	10		1000ml ポリビ ン	手振り+超 音波	手振り1 超音波20	0.45 μ m MF	Pb, Se, Cd, Cr, Cu, Zn	Shoji, et. al (2008)
産業廃 棄物		純水	50g以 上	10			水平振とう 200 rpm	5	No5C濾紙	Cd, Pb, Cu, Zn	水野ほか (1985)

い、その後攪拌操作を実施した。

46号試験については、同一試料を用いて別途実施した。4.5 cm 幅の水平振とうで、ポリ容器は縦方向設置の条件で振とうを行った。溶出液中のフッ素の定量は全ての溶出液について東ソー(株)製 IC-2001イオンクロマトグラフ装置を使用して実施した(JIS K 0102 34.3)。

その他の水質測定項目として、フライアッシュについては、フッ素の他に溶出液のホウ素濃度を測定した。ホウ素濃度は島津製作所製 ICP-AES (ICPS-8100) を用いて測定した(JIS K 0102 47.3)。

(3) 溶出試験の対象試料選定・物性測定

石膏試料のうち、脱硫石膏については国内の異なる石炭火力発電所から発生した脱硫石膏試料17

種を、事前に40℃(二水石膏が半水化しない温度帯)で乾燥したものをを用いた。脱硫石膏試料については粒径を測定した。脱硫石膏粒子は楕円体に近い形状であるため、光学顕微鏡スリーアールシステム WM601の画像から長径・短径を測定し、平均値を算出した。廃石膏ボード(2種類)は、紙を除いた石膏部分を2 mm 以下に粗粉砕した試料を用いた。

石炭灰は国内の異なる石炭火力発電所から発生したフライアッシュ22試料を用いた。代表的なフライアッシュ試料については、粉碎仕事量算定のため、攪拌前後の粒径分布を測定した。粒度測定は島津製作所製レーザー粒度計 SALD-3000を用いて実施した。

石膏試料およびフライアッシュ試料の46号試験溶出液の水質と粒径について、中央値、最大値、最小値を表2に示す。

図1 ボール攪拌機(左)と攪拌方法概念図(右)

Fig. 1 Ball mill homogenizer (left) and concept diagram for its operation (right)

3.2 ボール攪拌法溶出の予備調査

ボール攪拌法によるフライアッシュ、石膏からの溶出に関する予備的調査として、前記フライアッシュ試料のうち10種類、石膏試料のうち脱硫石膏7種類を選択し、前項の「改善前の操作条件」による溶出試験を実施し、46号溶出試験値との相関を調査した。

また、比較のために超音波洗浄機を用いた溶出法についても同様な調査を実施した。試験方法は東京都が選定した土壤汚染調査の簡易で迅速な分析技術のうち、「吸光光度法による重金属等のオンサイト簡易分析法(超音波による前処理)」に

表2 石膏試料およびフライアッシュ試料の溶出液水質と粒径

Table 2 Water quality of leachate and particle size of gypsum and coal fly ash samples

		46号試験溶出液水質								50%粒径		
資材		Na mg/L	K mg/L	Ca mg/L	Na mg/L	Al mg/L	SO ₄ mg/L	Cl mg/L	pH	(レーザー回折) μm	長径※ μm	短径※ μm
石膏 (試料数19)	最大値	41.0	28.7	660	55.8	1.2	1580	22.7	8.6		75	40
	最小値	0.1	<0.05	330	0.5	0.1	1337	0.4	7.5		44	26
	中央値	0.7	<0.05	650	5.7	0.4	1430	4.1	7.9		60	31
フライアッシュ (試料数22)	最大値	51.6	14.3	813	24.4	35.6	737	0.8	13.5	83		
	最小値	2.6	0.3	22	<0.05	<0.05	98	<0.03	7.4	6		
	中央値	9.7	3.8	183	<0.05	3.6	261	0.3	11.7	16		

※石膏粒径は脱硫石膏17種のデータ

準拠した方法を用いた（本田電子製 W-113 を使用し、手順書に従って 28 kHz で 10 分間処理を実施）。但し、固液比はボール攪拌法による溶出と同じ 3 g/30 mL とした。

3.3 手法改善工程における品質工学パラメータ設計の利用

本報で手法改善に用いた品質工学のパラメータ設計とは、主に製造業において製品利用時に生じるバラツキや劣化などが製品の機能に及ぼす影響を最小限にする設計を行うための開発手法であり、これまで機械製造、自動車工業、化学工業、食品工業等の業種にわたって広く利用された実績がある。なお、本報では品質工学パラメータ設計法の記述は概説に留めることとする。詳細については田口・横山（2007）、矢野（2009）、安池・大山（2014）を参照されたい。

パラメータ設計では目的となる機能（本報では 46 号試験結果の推定）を、入力信号、出力特性、システム、ノイズという要素で構成されるエンジニアードシステムとして定義する（図 2）。今回の検討ではシステムの入力信号は 46 号試験値であり、出力特性は迅速溶出試験による溶出量値、ノイズは試料の物理・化学性状の多様性に起因する影響、制御因子は溶出操作条件設定値（回転数、溶出時間、粉碎メディアの直径および投入量等）となる。

パラメータ設計においては、制御因子である溶出操作条件を直交表に割り付けて実験する作業が必要となるが、実験に際して L18 直交表という混合系の直交表の使用が推奨されている。この混合系直交表は、パラメータ間にある程度の交互作用があった場合にも、その影響が各列の結果に分散されるため最適水準の選択を誤らないという特長がある。直交表は実験回数の削減に効果があり、8 因子総当たりの実験を行う場合には 4374 回の実験が必要であるのに対し、本直交表では 18 回の実験で最適水準の探索が可能となる。今回、石膏試料の迅速溶出試験には 2 水準 1 列、3 水準 7 列からなる L18 直交表（表 3 左）を使用し、フライアッシュの迅速溶出試験用には 6 水準 1 列、3 水準 6 列の L18 直交表（表 3 右）を使用した。後者は前者の 1、2 列を調合して一つの 6 水準の列とした

図 2 迅速溶出試験法パラメータ設計のシステムチャート
Fig. 2 System chart of the robust design for the quick leaching method

ものであり、残りの列については同一である。

直交表割り付けにより設定された試験条件に従って、各試料に対してそれぞれ 18 種類の溶出に関する実験を実施し、その結果について SN 比という指標を用いて評価した。この SN 比は特性値の信号の効果の大きさと、望ましくない要因の効果の大きさの比を元にした指標である。今回は 46 号試験値を入力信号とし、ボール攪拌法の結果を出力信号として、両信号値の関係がゼロを切片とする直線的な比例関係にあるシステム（品質工学における動特性）の評価であり、本報では以下の動特性の SN 比を使用した。

動特性の評価においては、46 号試験値を M とし、迅速溶出法試験値を y とすれば、両者の関係は以下 (1) 式の勾配 β のゼロ点比例式で表現される。

$$y = \beta M \quad (1)$$

ここでゼロ点比例式の SN 比 (η) は以下の式で示される。

$$\eta = 10 \log \frac{\beta^2}{\sigma^2} \quad (2)$$

上式で σ^2 はゼロ点比例式からの平均 2 乗誤差である。さらにゼロ点比例式における入力に対する出力の感度 S は以下の式で算出される。

$$S = 10 \log \beta^2 \quad (3)$$

SN 比の具体的な算出法には複数の方法が存在するが、今回は品質工学で最も一般的な田口の

表 3 L18 直交表 (左: 石膏試験用, 右: フライアッシュ試験用)
Table 3 L18 orthogonal array for leaching from gypsum (left) and fly ash (right)

実験 No.	制御因子A～G, 水準1～3							
	A	B	C	D	E	F	G	e
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2	2	2	2
3	1	1	3	3	3	3	3	3
4	1	2	1	1	2	2	3	3
5	1	2	2	2	3	3	1	1
6	1	2	3	3	1	1	2	2
7	1	3	1	2	1	3	2	3
8	1	3	2	3	2	1	3	1
9	1	3	3	1	3	2	1	2
10	2	1	1	3	3	2	2	1
11	2	1	2	1	1	3	3	2
12	2	1	3	2	2	1	1	3
13	2	2	1	2	3	1	3	2
14	2	2	2	3	1	2	1	3
15	2	2	3	1	2	3	2	1
16	2	3	1	3	2	3	1	2
17	2	3	2	1	3	1	2	3
18	2	3	3	2	1	2	3	1

実験 No.	制御因子A～F, 水準1～3 (6)						
	A	B	e	C	D	E	F
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3	3	3
4	2	1	1	2	2	3	3
5	2	2	2	3	3	1	1
6	2	3	3	1	1	2	2
7	3	1	2	1	3	2	3
8	3	2	3	2	1	3	1
9	3	3	1	3	2	1	2
10	4	1	3	3	2	2	1
11	4	2	1	1	3	3	2
12	4	3	2	2	1	1	3
13	5	1	2	3	1	3	2
14	5	2	3	1	2	1	3
15	5	3	1	2	3	2	1
16	6	1	3	2	3	1	2
17	6	2	1	3	1	2	3
18	6	3	2	1	2	3	1

SN 比 (η) を用いた。田口の SN 比では SN 比式の分子の有効成分の項に関して、無限母集団に対する期待値を設定した以下 (4) 式に基づいて計算する。

$$\eta = 10 \log \left(\frac{\frac{1}{r}(S_{\beta} - V_e)}{V_e} \right) \quad (4)$$

上式で、有効除数は r 、入力の効果は S_{β} 、誤差分散は V_e で示している。さらに感度 (S) は以下 (5) 式で算出する。

$$S = 10 \log \left(\frac{(S_{\beta} - V_e)}{r} \right) \quad (5)$$

4. 試験結果

4.1 ボール攪拌法溶出の予備調査結果

図 3 に 46 号試験結果とボール攪拌法による溶出試験結果、46 号試験結果と超音波洗浄機による溶

出試験結果の関係をそれぞれ示す。東京都の評価の基準では実証試験結果が公定法と比べて $\pm 20\%$ 以内の範囲に収まることが求められているが、超音波洗浄機による溶出試験においては、フライアッシュや石膏を対象とした場合には明らかにこの範囲から逸脱する試料が多数あることから、土壌を対象に適用可能とされる超音波洗浄機による溶出試験法については、これをフライアッシュや石膏を対象に適用することは出来ない可能性が高いことがわかった。

一方ボール攪拌法による溶出は、石膏に関しては $Y=X$ の $\pm 20\%$ の範囲近傍に結果があり、より 46 号試験結果に近似した溶出量が得られている。また、フライアッシュについては超音波洗浄機の結果とほぼ同等の結果が得られている。超音波洗浄機による溶出に関しては、全般的に 46 号試験結果よりも低い値を示すことから、試料からの溶出を促進する必要があるが、周波数は本機で設定可能な 3 周波数のうち最も洗浄力の高い 28 kHz を使用しており、時間についても 10 分を超える長時

図3 46号試験と迅速溶出法の相関（左：超音波法，右：改善前ボール攪拌法）

Fig. 3 Correlation between JLT-46 and quick leaching methods (left: ultrasonic extraction, right: original ball agitation extraction)

間の処理は温度上昇を招く恐れがある。対してボール攪拌法はボールの材質・直径等の変更により試料からの溶出速度を制御しやすいことが利点である。

4.2 石膏試料を対象としたフッ素溶出試験法のパラメータ設計結果

(1) L18直交表へのパラメータの割り付け

直交表に割り付ける制御因子および水準を表4に示す。粉碎メディアとして、ボールとガラスビーズ（ソーダガラス製）の2つを併用している。ボール材質はステンレスとYTZ（ニッケトセラミックボール）の2水準、ボール直径は1, 2, 5 mm の3水準、ボールの投入量はボール自体の体積（重量÷真密度）で定義し1.0, 2.0, 3.9 cm³の3水準、粉碎助剤であるガラスビーズの直径は0.05, 0.1, 0.2 mm の3水準、ガラスビーズの体積は0.4, 1.0, 2.0 cm³の3水準である。その他攪拌回転数および溶出時間もそれぞれ3水準に設定した。第8列については何も割り付けない誤差列とし、その結果は実験間の誤差変動を求めるために用いた。

直交表実験で用いた石膏試料は、46号試験フッ素溶出量が3.9～12.4 mg/L の範囲にある7試料（前項予備試験と同じ）を選定し、それぞれの試料について各18回の実験を行った。

表4 石膏試料溶出操作の直交表割り付け

Table 4 Control factor settings on the orthogonal array for leaching from gypsum

列	制御因子	水準数	水準1	水準2	水準3
1	A ボール材質	2	YTZ	SUS304	—
2	B 溶出時間 (分)	3	5	10	20
3	C 回転数 (rpm)	3	2000	3000	4000
4	D ボール直径 (mm)	3	5.0	2.0	1.0
5	E ビーズ直径 (mm)	3	0.2	0.1	0.05
6	F ビーズ体積 (cm ³)	3	0.4	1.0	2.0
7	G ボール体積 (cm ³)	3	1.0	2.0	3.9
8	e (誤差列)	3	(割り付け無し)		

(2) 直交表実験結果の評価

石膏試料の溶出試験の直交表実験によって得られたSN比と感度について表5に示す。結果、No.15実験のSN比が特に高いことがわかる。得られたSN比と感度について、各制御因子の水準別に平均値を算出し、その値を要因効果図に示す（図4）。要因効果図においては、通常最もSN比が大きい水準が最適水準と判断される。第8列の誤差項のバラツキ（分散）は、他の制御因子の水準間の分散と比較され、制御因子の有効性を考慮する際の判断材料となる。本結果において制御因子の中でボール材質はその分散が誤差項の分散より小さいため、水準間のSN比の差は誤差の範囲内と考えられた。それ以外の制御因子は分散が大

きいため、有効な情報を含むと考えられた。

また、ボール体積は 1 cm^3 の条件がSN比最大であるが、 2 cm^3 との間の差は僅少である。一方感度に関しては体積 1 cm^3 よりも 2 cm^3 のほうが大幅に大きい値を示していることから、感度を大きく維持する必要性から、本実験結果からは 2 cm^3 を最適水準として選択することとした。

(3) 確認実験による再現性の確認

パラメータ設計では確認実験を行うことによ

表5 石膏試料直交表試験のSN比と感度

Table 5 Standardized signal-to-noise ratios and sensitivities of leachate from gypsum obtained from trials based on an orthogonal array

実験	SN比 (db)	感度 (db)	実験	SN比 (db)	感度 (db)
No.1	-4.07	-6.54	No.10	-3.70	-5.36
No.2	-4.62	-5.77	No.11	-4.41	-5.51
No.3	-5.47	-4.19	No.12	-5.07	-6.01
No.4	-3.24	-4.17	No.13	-7.52	-2.41
No.5	-3.06	-4.48	No.14	-4.04	-3.96
No.6	-5.07	-3.30	No.15	1.00	-2.20
No.7	-6.23	-2.14	No.16	-4.53	-2.53
No.8	-6.27	-0.77	No.17	-3.24	-2.95
No.9	-0.82	-2.91	No.18	-9.24	-0.29

り、要因効果の選択や水準値の設定が適切であるかどうかを確認する。今回の好適条件と比較条件（相対的にSN比が低いと考えられる条件）を設定し、比較条件については実際に確認実験を行った（表6）。その結果、SN比の推定利得と確認実験で得られた利得の差が -0.1 db であった。パラメータ設計においては、前記利得の差が $\pm 3\text{ db}$ 以内にあることが実験の再現性の存在を確認する目安となっており（棟近ほか、2012）、本報のパラメータ設計結果については再現性有りと判断できる。

(4) 全試料を用いた推定値精度改善の確認

次に全19試料を用いて、改善前と改善後の溶出試験結果についてそれぞれ46号試験結果との間でY切片0の単回帰分析を行い、推定値精度を比較した。図5では、縦軸の推定値として、迅速溶出試験値÷回帰直線勾配 β の値を算出して用いた。回帰分析の結果を表7に示すが、縦軸に示す推定値の標準誤差（計測値の標準誤差÷ β ）について、改善前は 1.35 mg/L であったのに対して、改善後は 0.75 mg/L に改善した。一次回帰式の決定係数

図4 石膏試料溶出操作に関する要因効果図

Fig. 4 Response graph of leaching methods for gypsum

表6 確認実験結果 (石膏試料溶出)
Table 6 Results of the confirmation run for leaching from gypsum

	推定結果 (db)	確認実験 (db)
最適条件 $A_2B_2C_3D_1E_2F_3G_2$	0.6	1.0
比較条件 $A_1B_1C_3D_2E_3F_3G_3$	-6.2	-5.9
利得	6.8	6.9

表7 原点回帰モデル適用結果 (石膏試料)
Table 7 Result of the linear regression model through the origin (gypsum)

溶出操作	R^2	X 係数	標準誤差 (mg/L)	標準誤差 X 係数 (mg/L)
改善前	0.82	0.68	0.92	1.35
改善後	0.95	0.75	0.57	0.75

図5 46号試験と迅速溶出法試験値の相関(石膏中フッ素)
Fig. 5 Correlation between the values obtained from JLT-46 and other quick leaching tests for fluoride in gypsum

R^2 も0.82から0.95に改善した。

4.3 フライアッシュを対象としたフッ素溶出試験法のパラメータ設計結果

(1) L18直交表へのパラメータの割り付け

フライアッシュを対象とした溶出操作においては、粉碎するボールの種類を1種類、あるいは2種類併用して用いた。2種類のボールを用いる場

合には、直径の大きいボールと小さいボールの投入比率を7:3に設定した。7:3という割合は最大充填密度を与える比率であり、伊藤ほか(1986)も7:3付近の混合比率が充填密度を最大にすることを報告している。今回、ボールの直径および組み合わせ設定条件が6種類に及ぶため、前述の通りL18直交表は第1列に6水準を設定可能な $6^1 \times 3^6$ 型のものを用いた。このほか、ボール体積、溶出時間、回転数が3水準、ボール材質はステンレス、YTZ、ガラスの3水準を設定した。さらに前述の脱気操作の有無については、第5列の3水準のうち1水準だけ脱気操作「有」に設定した(表8)。

直交表実験に用いたフライアッシュ試料は、前項予備調査と同じ試料で、信号値である46号試験溶出量値が0.4~7.9 mg/Lの範囲にある10試料を選定した。

(2) 直交表実験結果の評価

直交表実験の結果を表9に、要因効果図を図6に示す。図中白丸が最適条件の選定結果である。図から、本実験結果においてSN比と感度はほぼ同じ傾向を示すことがわかる。SN比については攪拌時間が最も全変動に示す割合が大きい。ボール直径も変動が大きく、2 mm 径のボールの単独使用が最もSN比が大きい。

(3) 確認実験による再現性の確認

確認実験の結果を表10に示す。最適条件と比較条件のSN比の利得の差は+2.5dbであり、直交表実験結果の再現性は有りと判断できる。

(4) 全試料を用いた推定値精度改善の確認

フライアッシュ全22試料を用いて、改善前条件と、改善後条件で結果を比較した(図7)。一次回帰式の決定係数 R^2 は改善前が0.82、改善後が0.98であり、縦軸の標準誤差÷ β (推定値の標準誤差)は改善前が0.95 mg/L、改善後が0.32 mg/Lと推定値精度は大幅に改善した(表11)。

さらに改善後条件で得られた溶出液中のホウ素量を測定した結果、ホウ素についても同様に高い精度で46号試験結果を推定可能であることが確認された。ホウ素の46号試験推定結果について図8に示す。ホウ素推定値の46号試験結果に対する一次回帰の決定係数 $R^2=0.98$ 、標準誤差÷ β は1.15 mg/Lである。

表 8 フライアッシュ溶出操作の直交表への割り付け

Table 8 Control factor settings on the orthogonal array for leaching from fly ash

列	制御因子	水準数	水準 1	水準 2	水準 3	水準 4	水準 5	水準 6
1	A ボール直径 (複数種)	6	5mm	5mm+2mm	5mm+1mm	2mm	2mm+1mm	1mm
2	B ボール体積 (cm ³)	3	2.0	3.5	5.1	—	—	—
3	e (誤差列)	3	(割り付け無し)			—	—	—
4	C 溶出時間 (分)	3	10	20	30	—	—	—
5	D 脱気操作	3	無	無	有	—	—	—
6	E 回転数 (rpm)	3	2000	4000	3000	—	—	—
7	F ボール材質	3	SUS304	YTZ	ガラス	—	—	—

表 9 フライアッシュ直交表試験の SN 比と感度

Table 9 Standardized signal-to-noise ratios and sensitivities of fly ash leachate, obtained from trials based on an orthogonal array

実験	SN比 (db)	感度 (db)	実験	SN比 (db)	感度 (db)
No.1	-4.77	-3.00	No.10	6.56	-0.19
No.2	2.32	-1.27	No.11	0.43	-1.97
No.3	4.27	-1.01	No.12	1.96	-1.50
No.4	1.01	-1.72	No.13	4.22	-0.92
No.5	5.30	-1.00	No.14	-4.08	-2.84
No.6	-1.28	-2.04	No.15	4.83	-0.86
No.7	-1.20	-2.35	No.16	1.66	-1.71
No.8	3.23	-1.11	No.17	3.38	-1.03
No.9	4.89	-0.81	No.18	-0.32	-2.01

図 6 フライアッシュ試料溶出操作に関する要因効果図

Fig. 6 Response graph of leaching methods for fly ash

表 10 確認実験結果 (フライアッシュ溶出)
Table 10 Results of the confirmation run for leaching from fly ash

	推定結果 (db)	確認実験 (db)
最適条件 $A_4B_3C_3D_3E_2F_1$	8.6	6.5
比較条件 $A_1B_1C_1D_1E_2F_1$	-2.7	-3.3
利得	11.3	9.8

図 7 46 号試験と迅速溶出法試験値の相関 (フライアッシュ中フッ素)
Fig. 7 Correlation between values obtained from JLT-46 and other quick leaching tests for fluoride in fly ash

5. 考察

5.1 46号試験が試料に及ぼす物理的作用について

最初に46試験が試料に及ぼす物理的作用について述べる。46号試験については「諸外国と比較して過度な振とうを行っているとは判断できない」とされている (環境管理センター, 2018)。しかし, フライアッシュについて振とう前後の粒度を比較したところ明らかに粒度が減少している試料があることを確認した。図9は特に粒度の減少が顕著なフライアッシュについて振とう前後の粒度分布を比較した図である。この試料では80% 粒径 $39\mu\text{m}$ が46号試験後に $26\mu\text{m}$ に, 50% 粒径 $17\mu\text{m}$ が46号試験後に $12\mu\text{m}$ に減少した。同様に46号試

表 11 原点回帰モデル適用結果 (フライアッシュ試料)
Table 11 Results of the linear regression model through the origin (fly ash)

溶出操作	R^2	X 係数	標準誤差 (mg/L)	標準誤差 X 係数 (mg/L)
改善前	0.82	0.82	0.78	0.95
改善後	0.98	0.96	0.31	0.32

図 8 46 号試験と迅速溶出法試験値の相関 (フライアッシュ中ホウ素)
Fig. 8 Correlation between values obtained from JLT-46 and other quick leaching tests for boron in fly ash

験前後の粒径をフライアッシュ18試料について測定した結果, 80% 粒径値の減少率の平均は約 9 % となった。

フライアッシュは結晶質鉱物層と非晶質ガラス層により構成される球状粒子である。地下水の水質形成において, 鉱物試料と水が接触した際の水質変化については, 溶解カインेटィックスモデルで表現される (鹿園・藤本, 1996)。同モデルに基づいて溶出現象を定義すれば, 46号試験は閉鎖系での試験であるため, 以下の式で表現される。

$$C_{t+\Delta t} = C_t + k(A/M) \cdot \Delta t \cdot (C_{max} - C_t) \tag{6}$$

C_t はある時点 t における濃度, $C_{t+\Delta t}$ はその時点から Δt 時間経過後の濃度である。 C_{max} は時間を

図9 46号試験前後のフライアッシュ粒径分布の比較
Fig. 9 Change in particle size of fly ash before and after JLT-46

十分に長く振とうした際の濃度上限値であり、定数 k は反応速度定数 ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)、 A/M は単位質量あたりの水が接触する固体試料の表面積 ($\text{m}^2/\text{kgH}_2\text{O}$) である。

46号試験における溶出においては、粉碎作用により試料の表面積も変化している。これは上式の A/M の値もまた経時的に変化することを示している。この表面積の変化は溶出試験値の客観的な定義を難しくしている要因の一つであると考えられる。

前記の振とう過程で生じる試料粒子相互の衝突による粉碎機構は粉体工業で利用されるビーズミルの粉碎作用と類似するものである。中山(2011)によれば、粉粒体の粉碎の様態には、衝撃や圧縮力により粒子がばらばらに壊れる体積粉碎と、摩擦力や剪断力、ずり応力などにより、固体の表面から壊れる表面粉碎がある。ビーズミルとは、主にナノ粒子を製造するため用いられる機器であり、被粉碎物に表面粉碎を生じさせるものである。ビーズミルは通常直径0.1 mm以下のビーズを用いるが、本報の46号試験については直径0.1 mm以下のフライアッシュや脱硫酸石膏粒子を被粉碎物かつ粉碎メディアとして運用したビーズミル攪拌工程の一つの例と位置づけることが可能である。

以上の観点から、本研究では46号試験と同様に試料に粉碎エネルギーを与えつつ溶出を行うボール攪拌法が、主に粉碎速度(比表面積の増加速度)

をコントロールすることにより、46号試験よりも短い時間で同様な結果を得るための手法として有望であると判断した。

5.2 石膏試料結果について

石膏試料については、ボール攪拌の回転数や時間を増加させて体積粉碎を促進する方向に攪拌条件を設定すると、システムの信号値である46号試験結果に対するSN比が低下することから、システムの改善には体積粉碎を抑えつつ表面粉碎を促進することが必要と考えた。改善のため、細粒のガラスビーズを添加した目的は、粒子の接触頻度を増加させ、細粒の石膏粒子の表面粉碎を促進することにある。

図10は、石膏の粒子の大きさ(横軸)とフッ素溶出量値の46号試験値に対する比(縦軸)の関係を示したものである。ガラスビーズの無い改善前の条件では、溶出量比と粒径の間には正の相関が認められる。これは改善前の5 mm径ステンレスボールだけ用いた攪拌では、細粒の石膏粒子に対する粉碎作用が粗大粒子と比較して相対的に小さくなることを意味している。対して、ガラスビーズを添加した改善後のデータでは、細粒の石膏試料の溶出量が増加し、溶出量の粒径に対する依存性はほぼ解消されている。

以上の結果からガラスビーズを用いた攪拌は石膏の細粒粒子との接触頻度を増加させ、改善前条件において粉碎が困難であった細粒の石膏粒子の表面粉碎を促進する効果があるものと考えられる。46号試験では石膏粒子相互の接触による表面粉碎が生じているが、表面粉碎を促す粒子相互の接触は6時間という長い時間のなかでその効果が累積されるものである。対してガラスビーズ添加は液中の粒子の密度を増加させ、相互の接触頻度を増加させることで、溶出時間を短縮する効果を有すると考えられる。

5.3 フライアッシュ試料結果について

フライアッシュ試料については、体積粉碎を促進する粉碎エネルギーの大きい条件下でSN比が大きくなる。図11に直交表試験で設定したボール種類別の実際の粉碎能力を示す。縦軸は粉碎前後の80%粒径値から求めたRittingerの粉碎仕

図10 脱硫石膏粒子径と46号試験溶出量比の関係
Fig. 10 Relationship between the particle size of desulfurized gypsum and the ratio of the leaching value in JLT-46

図11 ボール設定と粉砕仕事量 (Rittinger 則) 相対値の関係
Fig. 11 Ball settings and proportional term for grinding energy (Rittinger's equation)

事量の定数倍値であり、この値が大きいほど粒子に対する粉砕仕事量が高いことを意味する (Van Schoor and Sandenbergh, 2012参照)。図では2mm径あるいは2mm径と1mm径混合時のボールによる粉砕効果が高いことを示しており。この結果から概ね粉砕仕事量が高い条件のほうが大きなSN比が得られることがわかる。図では同じフライアッシュ試料で46号試験を実施した際の粉砕仕事量相対値を示しているが、フライアッ

図12 ボール攪拌処理前後の粒径分布の比較
Fig. 12 Change in particle size before and after quick leaching test

シュにおけるボール攪拌法は46号試験の6～12倍の粉砕仕事量を示すことがわかる。

図12は代表的なフライアッシュ試料について、粉砕前と最適条件ボール攪拌法処理後の粒径分布を比較したものであるが、ボール攪拌法処理後は粒径が大幅に小さくなり、46号試験と比較して、フライアッシュ粒子に大きな粉砕仕事量を与えていることがわかる。

前記の石膏と異なり、粉砕仕事量が46号試験と比較して明らかに大きい条件でもSN比が減少しない点については、フライアッシュ中の可溶性フッ素が主に粒子表面近くに濃集しており、粉砕後に生成する粒子内部の破砕面からの溶出が小さいことが原因として考えられる。フライアッシュに含まれるフッ素に関しては、坪内ほか (2010) がフッ素の多くは粒子表面に存在することを報告している。また、同様な粒子中の分布はフライアッシュ中ホウ素についても確認されており (Hayashi et al., 2010)、ホウ素に関しても同じ溶出操作で46号試験結果と高い相関が得られたことは、このようなフライアッシュ粒子内における分布の偏在状況が関係しているものと推察される。

6. まとめ

本報では、粉砕用ボールと試料を純水中で攪拌する短時間の溶出試験法 (ボール攪拌法) を新た

に考案し、2種類のリサイクル資材（石膏やフライアッシュ）を対象にフッ素の溶出試験を実施した。ボールの材質・直径等の操作条件について品質工学のパラメータ設計を利用して改善し、46号試験結果を精度良く推定可能な操作条件（Appendix 参照）をそれぞれ特定した。主な結果を以下に示す。

- ・品質工学のパラメータ設計はボール攪拌法結果による46号試験結果推定の精度改善に有効に機能した。石膏試料では46号試験結果との一次回帰式の決定係数 $R^2=0.95$ 、Y 評価値の標準誤差 0.75 mg/L となり、改善前と比較して46号試験結果の推定値の誤差は4割減少した。フライアッシュ試料では $R^2=0.98$ 、Y 評価値の標準誤差 0.32 mg/L となり、改善前と比較して推定値の誤差は7割減少した。
- ・石膏の溶出試験では、ボールとともに細粒のガラスビーズを添加することにより、46号試験の推定精度が改善することを見いだした。ボール単独使用の攪拌においては粒径の小さい石膏の溶出量値が過小評価になる傾向があったが、ガラスビーズの添加は細粒の石膏粒子の溶出速度を向上させる効果があることを確認した。
- ・フライアッシュの溶出試験では、粉碎エネルギーの高い条件下（46号試験の約10倍）で推定精度が改善する傾向が見られた。さらに同条件でホウ素についても高い精度で推定可能であることを確認した。46号試験結果とのSN比が、強度な粉碎に伴う試料表面積の増加による外乱を受けなかったことについては、フッ素・ホウ素のフライアッシュ粒子内部の新規破砕面からの溶出が小さいことが原因と考えられた。

本試験法は、今後再生製品製造時の原料の品質管理や、製品品質の社内モニタリング業務での活用が期待できる。なお、本成果は、単一の事業者が実施した46号試験結果の迅速推定に関するものであり、46号試験自体も実施する試験機関の間で必ずしも結果が一致しない例もあることから、ボール攪拌法を利用する際は、利用者の委託先分析機関が実施した46号試験結果との整合を再度確認することを推奨する。

今後、石膏・フライアッシュ以外のリサイクル

資材（例えばPS灰、下水汚泥焼却灰等）についても、パラメータ設計による手法の最適化の実施が行われ、本溶出試験法の適用対象が拡張されることを期待する。

引用文献

- 伊藤孝至・鰐部吉基・坂尾 弘 (1986)：2成分粒子群のランダム充てんモデルによる充てん密度の解析。日本金属学会誌, 50 (5), 475-479.
- 浦野真弥・久保さゆり・浦野紘平 (2011)：重金属等の溶出影響因子と迅速溶出法。地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集 (CD-ROM), Vol.17th, S2-10.
- 大津 聡・高橋政行・塩沢信一・中山高志・大高 学・助川邦男 (2005)：土壤汚染調査におけるオンサイト分析技術検討－フッ素迅速分析と公定法の関係－。環境と測定技術, 32 (10), 41-44.
- 河野麻衣子・河合達司・川端淳一 (2014)：自然由来フッ素汚染の迅速分析における前処理方法などの検討。地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集 (CD-ROM), Vol.20th, S3-10.
- 環境管理センター (2018)：平成29年度土壤汚染にかかわる測定技術等に関する調査検討業務 報告書。平成29年度環境省請負業務結果報告書, 51p.
- 鹿園直建・藤本光一郎 (1996)：ケイ酸塩鉱物の水溶液に対する溶解速度。地球化学, 30, 91-97.
- 石炭エネルギーセンター (2014)：石炭灰混合材料有効利用ガイドライン（震災復興資材編）。一般財団法人石炭エネルギーセンター, 121p.
- 貴田晶子・調枝勝幸・野馬幸生・信宗正男 (1985)：超音波抽出による産業廃棄物の溶出試験法の検討。広島県環境センター研究報告, 7, 101-105.
- 高橋 徹・三浦光通・窪田洋司 (2004)：土壤溶出試験における簡易迅速分析法の検討。地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, Vol.10th, 586-589.
- 田口玄一・横山巽子 (2007)：ベーシック オフライン品質工学。日本規格協会, 358p.
- 坪内直人・渋谷 薫・武藤雄大・大塚康夫 (2010)：微粉炭燃焼時に生成したフライアッシュ中のホウ素とフッ素の溶出挙動。日本エネルギー学会誌, 89, 1166-1172.

- 中島 誠・山内 仁・西岡秀雄・吉田英智 (1998): 重金属による土壤汚染の調査・対策における現場迅速分析の有効性について, 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, Vol.6th, 215-218.
- 中山 勉 (2011): 超微粒子・ナノ粒子をつくるビーズミル, 森北出版, 240p.
- 早川亮太 (1990): 溶出試験方法と問題点, 水質汚濁研究, 13 (3), 155-159.
- 藤川拓朗・稲垣由紀子 (2011): 溶出試験法の現状と課題 (2) 公定法および迅速判定法の合理的活用, 地盤工学会誌, 59 (8), 22-23.
- 水野 勝・溝口清数・神谷正俊・伊藤正幸 (1985): 5分間振とう法による産業廃棄物の溶出試験, 愛知県公害調査センター所報, 113, 141-146.
- 棟近雅彦・山田 秀・立林和夫・吉野 睦 (2012): パラメータ設計・応答曲面法ロバスト最適化入門, 日科技連, 175p.
- 安池慎治・大山聖一 (2014): 脱硫石膏フッ素溶出量の簡易迅速定量法の開発 (その2) - 湿式ボールミルを用いた迅速溶出法の適用と評価 -, 電力中央研究所報告, V13015, 21p.
- 安池慎治・正木浩幸・井野場誠治 (2015): 石炭灰中規制対象物質溶出量の簡易迅速測定法開発 - 湿式ボールミルを用いたフッ素・ホウ素溶出試験 -, 電力中央研究所報告, V14004, 23p.
- 矢野 宏 (2009): 品質工学概論, 日本規格協会, 287p.
- Hayashi, S., Takahashi, T., Kanehashi, K., Kubota, N., Mizuno, K., Kashiwakura, S., Sakamoto, T. and Nagasaka, T. (2010): Chemical state of boron in coal fly ash investigated by focused-ion-beam time-of-flight secondary ion mass spectrometry (FIB-TOF-SIMS) and satellite-transition magic angle spinning nuclear magnetic resonance (STMAS NMR). Chemosphere, 80, 881-887.
- Shoji, R., Nakayama, H., Sakai, Y., Mohri, S. and Yamada, M. (2008): Evaluation of the ecotoxicity of solid wastes using rapid leaching test and bioassays. J Environ Sci Health Part A, 43(9), 1048-1053.
- Van Schoor, J.C.R. and Sandenberg, R.F. (2012): Evaluation of the batch press as a laboratory tool to simulate medium-pressure roller crushers. J S Afr.

Inst. Min. Metall., 112, 185-196.

Appendix:

本研究で最適化された溶出試験手順を以下に示す。ボールやビーズ体積の情報は利便性に配慮し、重量あるいは個数に換算して示した。

1. 石膏中フッ素の迅速溶出試験法手順

- ① IKA 社 BMT-50S 容器に試料3.0g, 付属 5 mm 径ステンレスボール 30個, ガラスビーズ 直径 0.1 mm 5.0 g を添加する。
- ② 容器に純水30 mLを加え, 容器の蓋を閉めて, 直ちに容器をミキサーにセットし, 4000 rpm の回転数で 10分間攪拌する。
- ③ 攪拌終了後直ちに容器の内容物を孔径0.45 μ m メンブレンフィルタで濾別し, 溶出液を得る。
- ④ 溶出液中フッ素を分析して得られた濃度値を定数倍 (1.33倍) し, 46号試験結果を推定する。

2. 石炭灰 (フライアッシュ) 中フッ素 (ホウ素) の迅速溶出試験法手順

- ① IKA 社 BMT-50S 容器に試料3.0 g, 直径 2 mm のステンレスボール (SUS304) 40.3 g を投入する (ステンレスボールの代わりに直径 2 mm の YTZ ボール 31.4 g でもほぼ同様の結果が得られる)。
- ② 純水30 mLを加えたら, 容器に軽く蓋を乗せた状態 (通気性有り) で, 真空デシケータ内に静置し, -0.09 MPa の減圧雰囲気下で 5分間静置する。
- ③ 容器のフタを閉め, ミキサーにセットし, 4000 rpm の回転数で 30分間攪拌する。
- ④ 攪拌終了後直ちに容器の内容物を孔径0.45 μ m のメンブレンフィルタで濾別し, 溶出液を得る。
- ⑤ 溶出液を分析して得られた濃度値を定数倍 (フッ素1.04倍, ホウ素1.17倍) し, 46号試験結果を推定する。

(受付: 2020年12月17日, 受理: 2021年3月5日)