

ステンレス鋼酸洗剤のリサイクルプロセスの開発

上杉 浩之*・原 義明*²・丹野 文夫*³・中村 崇*⁴・柴田 悦郎*⁴

Development of Recycling Process for Stainless Steel Pickling Acids

Hiroshi UESUGI, Yoshiaki HARA, Fumio TANNO, Takashi NAKAMURA and Etsuro SHIBATA

Synopsis : The waste pickling solution used with stainless steel, which consists of mixed fluorine acid and nitric acid, is treated by pH adjustment, and the larger part of the neutralized sludge product is dewatered and disposed of in landfills. Thus, with recent pressure on landfill sites and stricter controls on the fluorine and nitrogen concentrations in waste water, the development of a recycling technology for this waste pickling solution has become an urgent task.

In the present research, useful metal components and fluorine were separated and the separated fluorine solution was recycled as a pickling solution on both beaker and bench scale levels with the aim of developing a 100% recycling process for stainless steel pickling solutions.

As a result, a multi-step recycling process was developed at the bench scale level. The features of the process are as follows.

(1) Fluorine is separated from the neutral sludge by neutralizing the waste pickling solution to pH 10 or higher with alkali.

(2) The neutral sludge from which fluorine has been separated is washed and dried, and useful metals such as Ni, Cr, Fe, etc. are then recovered using smelting reduction technology.

(3) On the other hand, the acids and alkali are separated by electro dialysis.

The regenerated fluoro-nitric acid is concentrated by again applying the electro dialysis technique, and is recycled and used as a pickling solution for stainless steel.

Key words: pickling solution; fluorine acid; electro-precipitation; waste pickling solution.

1. 緒言

日本の製鉄所では固形・液体廃棄物の低減化、資源化の研究開発が積極的に進められている。鉄鋼各社から広報されている最新版(2001年版)の環境報告書によると、資源化率は例えば、新日本製鉄(株)は99%、NKK99%以上、川崎製鉄(株)は99.5%と報告されており、99%以上が資源化される状況になっている。しかしながら、ステンレス鋼のフッ硝酸酸洗液(以下酸洗液と省略する)は、現在水酸化カルシウムによるpHの調整により中和スラッジを作ることによって廃液処理を行い、その中和スラッジは脱水後、大半は埋立て処分されている。中和スラッジの国内発生量は川崎製鉄(株)ステンレス工場での発生量をベースにして算出すると、ドライ換算で約48,000トン/年と推定される。この中和スラッジには重金属のクロムが含まれていることから埋立て処分に注意が必要で、最近の処分場の逼迫からこの中和スラッジの資源化が喫緊の課題となっている。さらに排水中のフッ素濃度の管理強化が行われたために、一歩進んで酸洗液のリサイクルも検討されている^{1,2)}。この中和スラッジ中にはニッケル、クロム、鉄等の有価な

金属が含まれている。これらの金属を溶融還元炉で合金鉄として資源化するには、含まれているフッ素の分離・除去が鍵となる。スラッジ中にフッ素が含有していると、溶融還元炉内耐火物の溶損や排出される還元ガス洗浄装置の腐食等の問題が発生する。

本研究では、ステンレス鋼酸洗液の完全リサイクルプロセス開発を目的として、有用金属成分とフッ素の分離、分離後のフッ素含有溶液の酸洗液としての再生実験を、ラボスケールとベンチスケールレベルで行った。一般に酸化物はpHが低いと+に、pHが高いと-に表面が帯電するため、酸性側では陰イオンを、アルカリ側では陽イオンを吸着するが、鉄の水酸化物であるゲーサイトもpH3.2をピークとしてpHが高くなるほどフッ素を吸着しなくなり、アルカリ側ではほとんどフッ素を吸着しないといわれている³⁾。したがって、フッ素と重金属の分離にはアルカリによる中和洗浄法、次にフッ酸の再生には電気透析法による濃縮と最近注目されているバイポーラ膜電気透析法による酸アルカリ回収を検討した。

平成14年3月19日受付 平成14年6月7日受理 (Received on Mar. 19, 2002; Accepted on June 7, 2002)

* 川崎製鉄(株)技術総括部 (Technology Administration & Planning Dept., Kawasaki Steel Corp., 2-2-3 Uchisaiwai-cho Chiyoda-ku Tokyo 100-0011)

* 2 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Labs., Kawasaki Steel Corp.)

* 3 三井金属鉱業(株)総合研究所 (Corporate R&D Center, Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.)

* 4 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

2. 実験方法

2.1 ラボスケール実験

2.1.1 重金属スラッジとフッ素の分離

酸洗廃液をアルカリで中和する過程において、廃液中に含まれる重金属とフッ素の分離を行う溶解試験のフロー図をFig. 1に示す。実験を行う酸洗廃液として、次の2水準を
 低濃度廃液：鉄濃度 2.4 g/l, フッ素濃度 0.4 g/l
 高濃度廃液：鉄濃度 25.0 g/l, フッ素濃度 150.0 g/l

設定した。中和は48%の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、目的のpH(3~10)に調整後、3Cのろ紙を用い、アスピレータで減圧ろ過した。そして得られたろ液、沈殿物を分析して各pHにおけるフッ素沈殿率を算出した。

2.1.2 フッ酸の再生

フッ酸の再生には、濃縮過程と酸・アルカリ回収過程が必要である。両者を効率的に行う方法として通常の電気透析法とバイポーラ膜を利用した方法を検討した。バイポーラ膜を利用した方法は濃縮、酸・アルカリ回収が電気透析法より効率的に行うことができると予想される。

(1) 濃縮

試薬にて調整した模擬液（ステンレス酸洗廃液から重金属を除去した後の硝酸を含む強アルカリ性フッ化カリウム水溶液）を電気透析装置を用いて濃縮操作を行った。Fig. 2にその原理概略図を示す。試薬のフッ化カリウム、硝酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを用い、F: 15 g/l (0.8 mol/l) NO₃: 25 g/l (0.4 mol/l) pH 11の模擬液を調整し、電導度が2 mS/cmになるまで脱塩（濃縮）を行った。電導度2 mS/cmはF, NO₃あわせて0.02 mol/lに近似される。

(2) 酸・アルカリ回収

前述と同様の模擬液をバイポーラ電気透析装置を用いて酸・アルカリ回収操作を行った。Fig. 3にその原理概略図を示す。

この模擬液を調整し、電導度が2~5 mS/cmになるまで脱塩（濃縮）を行った。この場合も電導度2 mS/cmはF,

NO₃あわせて0.02 mol/lに近似される。

2.2 実試料実験

2.2.1 重金属スラッジとフッ素の分離

(1) 連続中和

対象とする酸洗プロセスから排出される酸洗廃液の分析結果をTable 1に示す。所定量の水を満たした中和槽に、一定濃度の重金属とフッ素を含有する酸洗廃液と、pH調整用の48%水酸化ナトリウム水溶液を同時に添加して、100rpmでプロペラを回転させ、液を攪拌させながら中和処理を行った（反応容積：0.5lビーカーでは0.3l, 5l連続槽では5l）。中和処理で得られた沈殿物の懸濁液を、減圧ろ過して、中和スラッジを得た。なお、中和pHは、沈殿物の懸濁液をろ過した液のpHが、設定したpHになるように48%水酸化ナトリウム水溶液添加量を調整して管理を行った。

(2) 水洗浄

中和処理で得られた中和スラッジを10倍量の純水を用いて、中和と同様の攪拌を行いながら1時間的水洗浄を行い、懸濁液を減圧ろ過して、水洗浄物（=脱フッ素スラッジ）を得た。Fig. 4に、酸洗廃液を用いた確認試験概略図

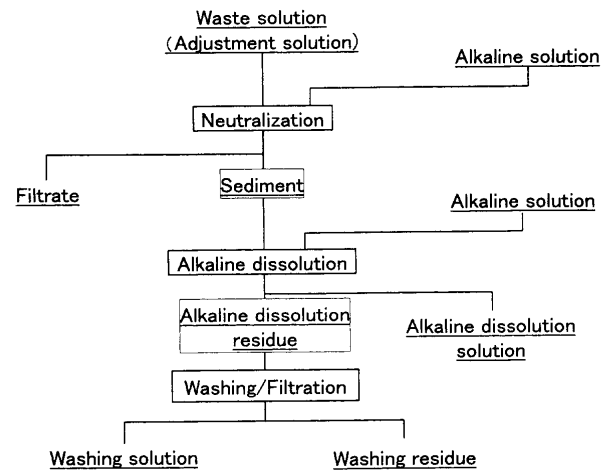
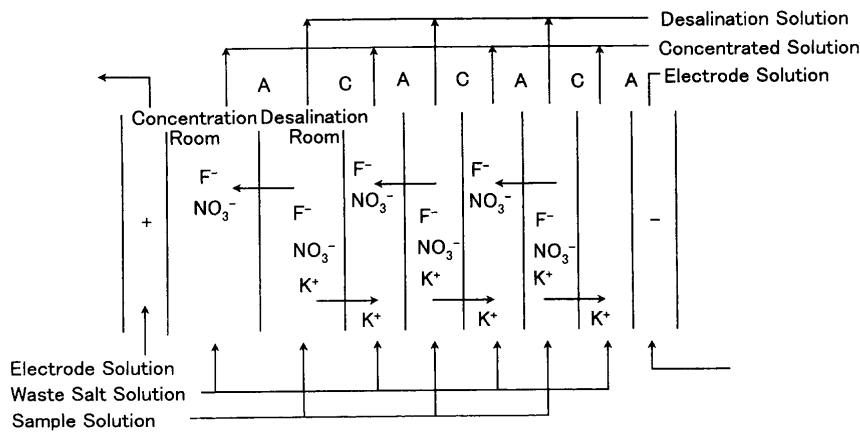


Fig. 1. Test flow of alkaline dissolution.



A: Anion Exchange Membrane, C: Cation Exchange Membrane

Fig. 2. Conceptual diagram of electrolysers.

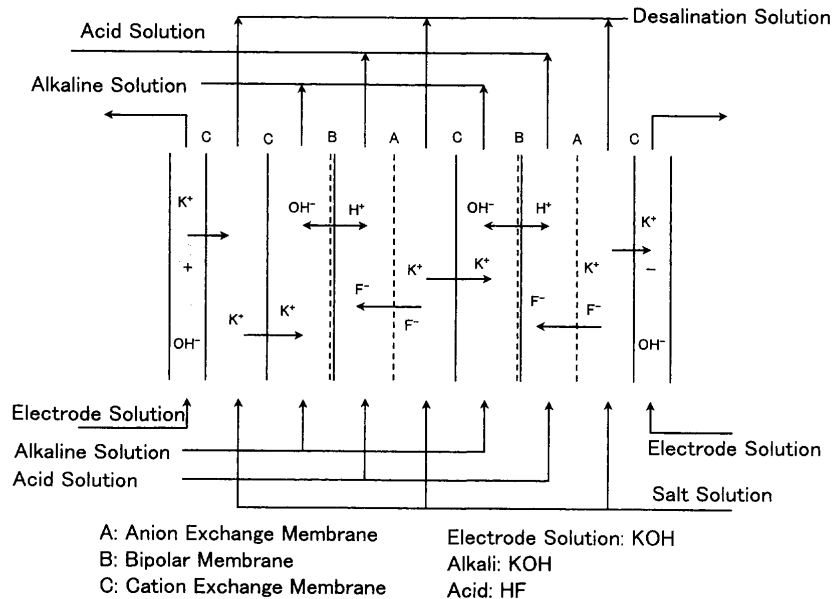


Fig. 3. Conceptual diagram of bipolar electrolysers.

Table 1. Example of analysis result of various drainages. (unit: mg/l)

Effluent	Fe	Cr	Ni	Zn	T-NO ₃	F
EGL-rinse	43	-	17	159	-	-
EGL-cell washing	681	-	934	14,011	-	-
H-APL-rinse	779	133	31	-	60	51
H-APL-conc	58,000	11,000	2,000	-	30,000	84,000
CGL-rinse	1	116	-	28	-	8

(連続処理)を示す。

酸洗廃液をラボスケール実験で処理できることを確認した後、約 50 m³ のステンレス酸洗廃液 (平均濃度 F: 18 g/l, Fe: 26 g/l, Cr: 4 g/l, Ni: 0.6 g/l) を受け入れ、48% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 11 に中和、生じた沈殿物を小型のシックナーで洗浄・濃縮後、フィルタープレスにより固液分離を行った。なお、電気透析試験のために一部 (8 m³) は 48% 水酸化カリウム水溶液で中和を行った。

スラッジ中のフッ素濃度が高いものがあつたのでリパルプ後ろ別し、ろ過ケーキは再び同条件でリパルプを行うことにより、フッ素濃度は安定した。

2.2.2 フッ酸の再生

(1) 電気透析処理

ベンチスケール試験のうち、中和処理を 48% 水酸化カリウム水溶液で行った中和液 (pH11 F: 20.2 g/l, K: 54.2 g/l, NO₃: 27 g/l) をラボスケール試験と同じ電気透析装置を用いて電導度が 2 mS/cm になるまで脱塩 (濃縮) を行った。透析時には液量変化があり、脱塩側から濃縮側へ水が移動するので、液量比が濃縮側/脱塩側 = 1:1 (500 ml/500 ml), 1:2 (330 ml/660 ml), 1:4 (200 ml/800 ml) になるように液量を変化させて比較を行った。

濃縮効率の調査のために酸洗廃液を水酸化カリウム水溶液中で中和した水溶液を用いて、脱塩側初期液量を 500 ml 一定で濃縮側液量を 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 ml に変

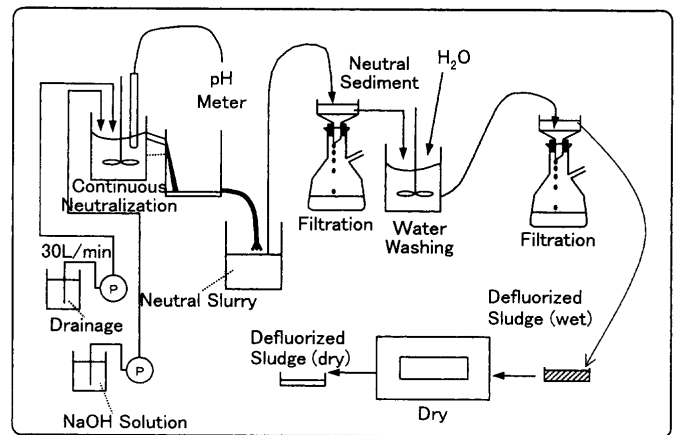


Fig. 4. Schematic diagram of check experiment using practical drainage. (Continuous treatment)

化させて透析を行った。

(2) 酸・アルカリ回収

2.2.2(1)に示した中和液を前述のバイポーラ電気透析装置を用いて電導度が 2 mS/cm になるまで透析を行った。透析開始時のスタック電圧 10 V で定電圧条件で透析を行った。出発液の pH 変動の効果を確認するために模擬液を用いてスタック電圧 7, 10 V, pH: 7, 11 に変化させて透析を行った。

3. 実験結果

3.1 ラボスケール実験

3.1.1 重金属スラッジとフッ素の分離

酸洗廃液のフッ素濃度ならびに鉄濃度は Table 1 に示す分析値を基に決定した。

Fig. 5 および Fig. 6 に水酸化ナトリウム水溶液による中和

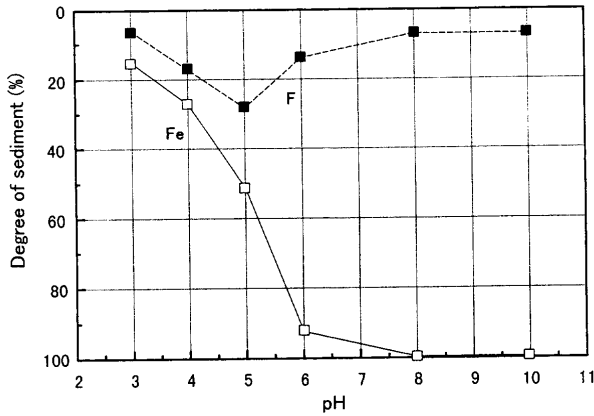


Fig. 5. Result of NaOH neutralization experiment. (Low concentration solution; Fe=2.4 g/l, F=0.4 g/l)

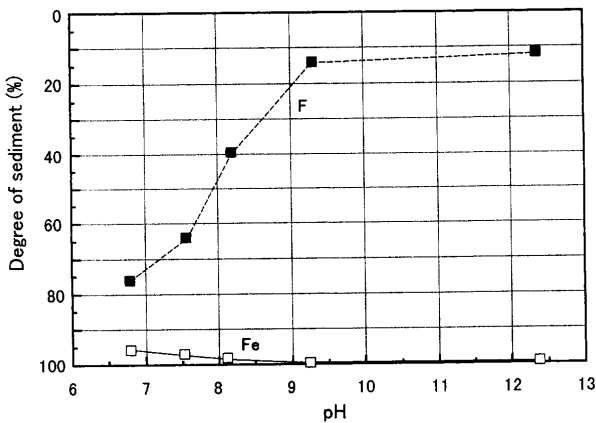


Fig. 6. Result of NaOH neutralization experiment. (High concentration solution; Fe=25 g/l, F=150 g/l)

沈降試験結果を示す。これにより、pH 10以上のアルカリ側では、従来報告されているように³⁾鉄の沈殿にフッ素が吸着除去されることなく、溶液に残ることが確認できた。今回実験した条件では重金属、フッ素濃度に関わらず高pHにおいては鉄が優先的に沈殿し、フッ素は低い沈殿率を示した。したがって、溶融還元工程で問題となると考えられるフッ素を水溶液に残し、鉄を沈殿除去することが可能であることが確認された。

中和処理試験より鉄および、フッ素の分離がある程度可能であることが確認されたが、後処理工程（乾式還元プロセス）におけるフッ素に起因する問題点が想定されることからさらに沈殿中のフッ素を除去するための水洗浄試験を実施した。

実用プロセスでの可能性を確認するために、ステンレス酸洗工場での酸洗廃液を用いて連続中和・水洗浄の確認試験を実施し、スラッジ中のフッ素を $(F/(Fe+Cr+Ni) \leq 1\%)$ の条件にできることを確認した。そこで、フッ素を含む酸洗廃水（川崎製鉄（株）千葉製鉄所で発生するステンレス処理廃液）を用いて連続中和・水洗浄の確認試験を実施し、フッ素を含まないスラッジを回収できることを目的に試験

Table 2. Analysis results of drainages contained fluorine. (Kawasaki Steel Co. Stainless washing waste solution)

No.	Fe (g/L)	Cr (g/L)	Ni (g/L)	F (g/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Note
1	25.3	5.1	1.4	27.7	40	10	Beaker-scale experiment
2	22.5	2.7	0.8	18.5	-	-	Scale-up experiment

Table 3. Results of concentration experiments using electro-dialyser. (Kawasaki Steel Co. Stainless washing waste solution)

	Time (min)	Mass of solution (ml)				Conductance (mS/cm)	pH	Temp. of solution (°C)
		V	A	Desalination	Concentration			
KF	0			800	200	61.4	11.25	19.2
	15	13.3	3.01	740	260	43.3	10.59	23.8
	30	11.9	2.15	660	340	10.4	9.00	27.3
	48	9.0	0.40	620	380	2.0	8.56	27.6
KNO ₃	0			800	200	31.0	11.00	21.2
	10	11.9	2.00	760	240	15.3	11.93	24.0
	20	9.0	0.81	740	260	5.4	10.61	25.2
	30	9.0	0.50	740	260	2.0	10.31	23.7
KF + KNO ₃	0			800	200	82.5	11.55	20.5
	20	12.0	3.01	720	280	68.9	11.12	25.6
	40	12.2	3.00	640	360	38.4	10.33	30.1

を実施した。

Table 2に示すフッ素含有排水を用いて、ラボスケール（排水処理量速度=0.2~1.8 l/h）の一連のフッ素分離プロセス（中和[連続処理]、水洗浄）の確認試験を実施した結果、pH 10~11で中和処理することで、フッ素をほとんど含まないスラッジを回収できることが確認でき $(F/(Fe+Cr+Ni) \leq 1\%)$ 。また、中和処理の滞留時間を90分から10分に短縮してもフッ素は除去できることも確認した。スラッジをコークス充填型溶融還元炉で還元する場合、生成するスラグからのフッ素溶出の観点からスラグ中のフッ素濃度上限は4%であり⁴⁾、上記実験結果はこの値を下回っている。

3.1.2 フッ酸の再生

(1) 濃縮

Table 3に電気透析試験結果を示す。フッ化カリウム水溶液、硝酸カリウム水溶液、フッ化カリウム+硝酸カリウム混合水溶液（実試料液の模擬液）はいずれの場合にも濃縮されることが分かった。各イオンの分布率は95~100%であった。各溶液濃度はKで2倍、Fで2.2~3倍、NO₃で2~3倍に濃縮された。

各イオンが膜（アニオン交換膜・カチオン交換膜）を通過するとき、若干のH⁺、OH⁻を伴って移動するので脱塩液側では水量が減少し、濃縮液側では水量が増加することになった。脱塩液側の水量減少はKF+KNO₃>KF>KNO₃であり、混合液では30%減少した。しかしながら、電気透析法では処理中に水の移動が生じ、2倍程度の濃縮しか達成しないことがわかった。

(2) 酸・アルカリ回収

バイポーラ膜型電気透析法による試験結果をTable 4に

Table 4. Results of recovery experiments using bipolar membrane.

Time (min)	Voltage		Ampere-hour	Mass of solution (L)			Salt room		
	Tank V1	Stack V2		Salt	Alkali	Acid	Conductance (mS/cm)	pH	Temp. of solution (°C)
KF	0		10.0	3.02	4.04	3.35	73.7	11.01	19.0
	30	15.6	9.1	3.2	2.90	4.04	3.38	60.1	12.11
	60	15.7	8.7	7.7	2.83	4.06	3.35	40.2	12.43
	90	15.7	9.1	12.1	2.83	4.06	3.40	14.0	12.11
	105	15.1	10.1	13.6	2.83	4.04	3.35	2.9	11.30
KNO ₃	0		5.3	2.96	3.60	3.21	35.4	11.16	18.1
	15	17.5	9.3	2.1	2.96	3.60	3.21	27.0	1.72
	30	17.5	9.4	4.6	2.84	3.60	3.23	15.2	1.61
	45	17.5	11.0	6.4	2.72	3.65	3.25	3.3	2.23
	90	17.3	9.3	16.9	2.29	3.81	3.11	23.0	12.35
MIX	0	17.3	10.0	0.0	3.19	3.64	2.85	96.0	11.35
	30	17.3	9.5	4.8	3.00	3.71	2.92	77.4	12.29
	60	17.3	9.2	10.7	2.57	3.76	3.01	56.4	12.62
	90	17.3	9.3	16.9	2.29	3.81	3.11	23.0	12.35

Table 5. Analysis results of practical solution.

(g/L)		(mg/L)		
F	K	Fe	Cr	Ni
20.2	54.2	<0.5	7.7	<0.5

Table 6. Operation condition. (Adjustment solution)

Time (min)	Ampere-hour (A)	Voltage		Salt room			Mass of solution (L)		
		Tank V1	Stack V2	Conductance (mS/cm)	pH	Temp. of solution (°C)	Salt	Alkali	Acid
0		15.4	10.0	104.8	10.48	17.2	5.20	3.59	3.14
60	8.19	15.3	8.7	81.5	12.20	24.4	5.18	3.60	3.15
120	18.4	15.3	8.4	58.8	12.51	27.9	5.14	3.59	3.17
180	29.5	15.3	8.4	26.0	12.33	29.4	5.09	3.62	3.18
225	35.4	15.3	10.7	2.0	11.32	29.6	5.07	3.63	3.18

示す。フッ化カリウム水溶液、硝酸カリウム水溶液、フッ化カリウム+硝酸カリウム混合水溶液（実試料液の模擬液）はいずれの場合にも酸・アルカリに分解されることが分かった。電気透析による濃縮と同様に、各イオンが膜（アニオン交換膜・カチオン交換膜）を通過するとき、若干のH⁺, OH⁻を伴って移動するので脱塩液側では水量が減少し、酸、アルカリ側では水量が増加することになった。脱塩液側の水量減少はKF+KNO₃≫KF, KNO₃であり、混合液では30%減少した。

3.2 ベンチスケール実験

3.2.1 重金属スラッジとフッ素の分離

ラボスケール試験により濃縮、酸・アルカリ分離が可能であることがわかったので、5lの連続槽を用いて連続中和に関するスケールアップ試験 (30 l/h) を実施した。その結果、ほぼラボスケール試験 (0.2~1.8 l/h) と同様に pH 10~11 で中和処理することで、フッ素をほとんど含まないスラッジを回収できることが確認できた。

3.2.2 フッ酸の再生

ベンチスケール試験により得られた中和ろ液をバイポーラ膜による濃縮、酸・アルカリ分離試験を試みた。

Table 5にろ液分析結果、Table 6に模擬液による運転条件、Table 7に試験結果を示す。これにより、模擬液を用い

Table 7. Experimental results. (Adjustment solution)

Time (min)	Content (g/L)								
	Salt			Alkali			Acid		
	K ⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻
0	44.7	15.1	22	2.49	-	-	-	1.55	0
60	34.4	14.5	9.2	18.6	-	-	-	3.96	23
120	23.0	10.1	0.8	36.4	-	-	-	10.5	30
180	8.03	3.65	<0.2	52.8	-	-	-	17.8	29
225	0.58	0.23	<0.2	60.0	-	-	-	21.8	29

Time (min)	Distribution ratio (%)								
	Salt			Alkali			Acid		
	K ⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻
0	96.3	94.2	100	3.7	-	-	-	5.8	0
60	72.7	85.8	39.7	27.3	-	-	-	14.2	60.3
120	47.5	60.9	4.1	52.5	-	-	-	39.1	95.9
180	17.6	24.7	0	82.4	-	-	-	75.3	100
225	1.3	1.7	0	98.7	-	-	-	98.3	100

Table 8. Operation condition. (Practical solution)

Time (min)	Ampere-hour (A)	Voltage		Salt room			Mass of solution (L)		
		Tank V1	Stack V2	Conductance (mS/cm)	pH	Temp. of solution (°C)	Salt	Alkali	Acid
0		15.6	9.9	98.1	9.32	20.4	5.31	3.58	3.00
60	9.05	15.8	8.6	80.9	12.20	26.9	5.29	3.58	3.01
90	13.7	15.8	8.7	70.8	12.61	28.3	5.26	3.58	3.02
150	25.6	15.8	8.7	42.8	12.73	30.5	5.22	3.60	3.05
210	35.8	15.8	9.9	8.1	11.99	31.4	5.17	3.62	3.07
225	37.2	15.8	11.0	2.3	11.57	31.1	5.17	3.62	3.07

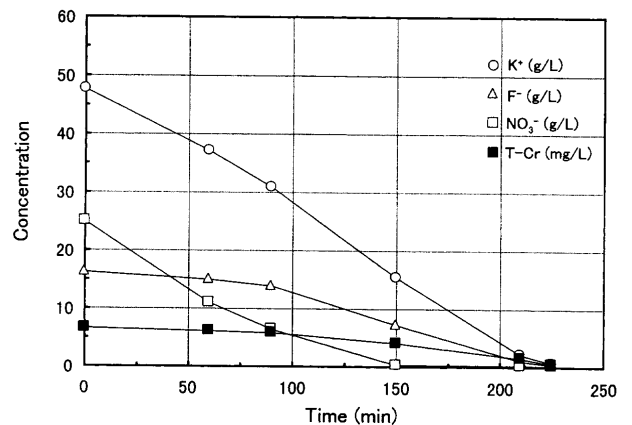


Fig. 7. Changes in concentrations of ions and element in salt solution with treatment time.

た場合は時間と共に分離が進み、本条件では180分ではほぼ分離が完成した。陽イオンと陰イオンの分離の度合いは非常に高い。Table 8にステンレス酸洗廃液による運転条件 Fig. 7, Fig. 8および Fig. 9に回収された塩、アルカリ、酸中の各成分濃度の経時変化を示す。模擬液と同様にステンレス酸洗廃液もバイポーラ膜により210分で酸・アルカリに分離されることがわかった。酸として98~100%のF⁻, NO₃⁻が回収でき、アルカリとして99%のK⁺が回収できることがわかった。なお、酸洗廃液中に含まれるクロムは徐々に塩から再生される酸に移行するが、完全に移行しなかった。運転中の電導度、pH、電圧、電流を比較すると、模擬液と酸洗廃液には大きな違いは見受けられなかった。

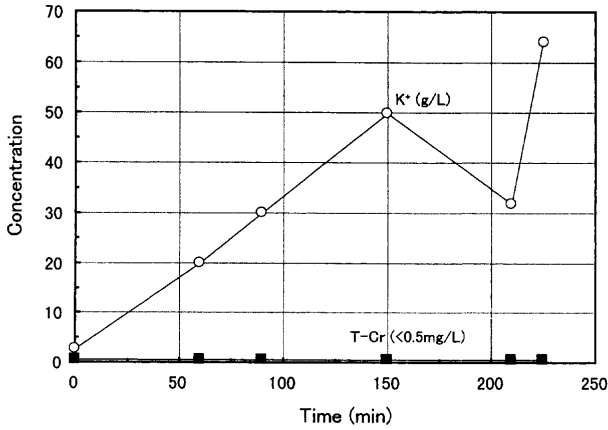


Fig. 8. Changes in concentrations of ion and element in alkaline solution with treatment time.

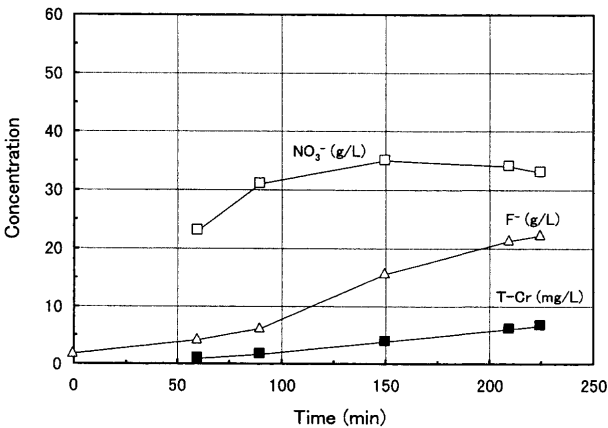


Fig. 9. Changes in concentrations of ion and element in acid solution with treatment time.

4. プロセス構成

これまでの結果を総合し、酸洗液再生のプロセスフローをFig.10に示す。まず、酸洗液をアルカリ (KOH水溶液) を用いてpH10以上で中和し、中和スラッジは水洗浄を行って完全に脱フッ素スラッジとし、このスラッジは溶融還元の原料とする。一方中和液は、電気透析によりアルカリの分離、フッ酸、硝酸の再生を行う。濃縮されたフッ酸、硝酸は再度ステンレス酸洗に使用する。

電気透析による濃縮過程で生じた過剰な水は排水として問題になるような元素を含んでいないことからそのまま放流できる。したがって、このプロセスでは洗浄液として加える水以外は基本的にクローズドプロセスである。以上の構成の下、プロセス全体のベンチスケール実験を行った。その結果を以下に示す。約50m³のステンレス酸洗廃液 (平均濃度 F: 18 g/l, Fe: 26 g/l, Cr: 4 g/l, Ni: 0.6 g/l) を48%水酸化ナトリウム水溶液または、48%水酸化カリウム水溶液で中和してスラッジと中和液を得た。スラッジ中のフッ素濃度は2~15%であり、原料のステンレス酸洗廃液のフッ素濃度に依存する。13.5%とフッ素品位の高いスラッジは

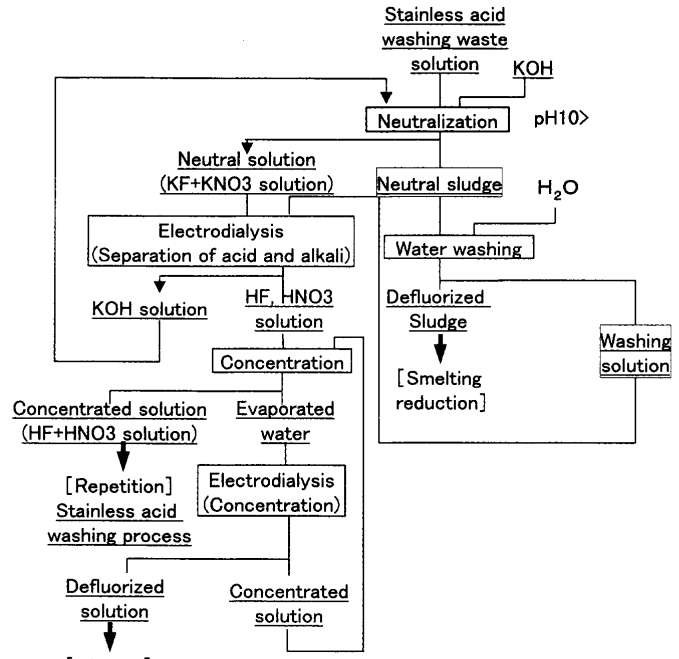


Fig. 10. Treatment flow of waste solution contained fluorine.

2回リバルブ洗浄することにより、除去率は98%以上でフッ素濃度は0.2%以下となった。

このろ液に関してバイポーラ膜による酸・アルカリへの分離を試みた結果、前述のベンチスケール試験と同様、酸やアルカリとして98~100%のF⁻、NO₃⁻、K⁺が回収できた。運転中の電導度、pH、電圧、電流を比較すると、模擬液と酸洗廃液間で大きな違いは見受けられず、初期pHの変動は透析には大きな影響を及ぼさないことがわかった。

5. 結言

ステンレス酸洗廃液の再資源化を目指し、中和スラッジの調整法の変更によるスラッジ中のフッ素除去、ならびにフッ素含有廃液のバイポーラ膜透析法による酸・アルカリ再生のラボスケール、ベンチスケール試験を行い、スラッジからの脱フッ素、フッ素含有廃液の回収がベンチスケールで可能なことを明らかにした。

本研究は、地球環境保全関係産業技術開発促進事業の助成を受け、地球環境産業技術研究機構と共同で行ったものであることを付記する。

文 献

- 1) C.Negro, M.A.Blanco, F.Lopez-Mateos, G.Lacalle, A.M.C.P.Dejong, J.Van Erkel and D.Schmal: *Sep. Sci. Technol.*, **36** (2001), 1543.
- 2) S.Katayama and T.Aritomi: *Kogyo Zairyo*, **48** (2000) Sep., 38.
- 3) F.J.Hingston, R.J.Atkinson, A.M.Posner and J.P.Quirk: 9th Int. Cong. of Soil Science Trans., Vol. 1, Int. Soc. Soil Sci. (Australia), American Elsevier Publ. Co., New York, (1968), 669.
- 4) T.Uchiyama, N.Ishiwata, Y.Hara, K.Takeda, H.Uesugi and F.Tanno: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 987.