

学 位 論 文 題 名

Development of sequestration methods for
arsenate and selenate during the disposal and
utilization of alkaline waste materials

(アルカリ廃棄物の処分および利用時における
ヒ酸・セレン酸隔離法の開発)

学位論文内容の要旨

Recently, iron slag and coal fly ash materials which are by-products from steelmaking and power industries, respectively are widely recycled as cement aggregates. However, these alkaline wastes usually contain elevated concentration of toxic trace elements such as arsenic and selenium which could be released into the surrounding environment as oxyanionic species with high mobility during the weathering and internal dissolution of the source material. Due to the paucity of stable mineralogical host for anionic species during the chemical weathering of alkaline waste materials, it is therefore necessary to develop novel technology in preventing the release of toxic elements from the source materials in order to reduce the cost of treatment and minimize the impact of environmental contamination.

Chapter 1 discusses the background and research objectives of this study and the related literatures which support the basis of the experiments undertaken. In natural environment, natural attenuation of anionic species such as arsenate in Mg-smectite and antigorite, borate in brucite and serpentine phases and silicate in hydrotalcite minerals were reported in several investigations. Hence, the need to study the generation of these Mg-bearing minerals during the use and disposal of slag, coal fly ash and especially cement aggregates by controlling their pore water chemistry in order to ensure the safe removal and encapsulation of anions in alkaline environments must be considered.

In Chapter 2, the general importance of various mineral phases formed at different Mg-Si-Al ratios in ambient condition and their corresponding sorption behavior of arsenate at hyperalkaline condition was examined. The coprecipitation and surface adsorption behavior of arsenate in the mineral phases formed was evaluated and compared in order to determine whether arsenic can be irreversibly fixed within the mineral structure. In Mg-Si-Al system, various mineral phases were generated at hyperalkaline pH condition such as amorphous material, hydrotalcite, smectite, brucite, serpentine and gibbsite and their relative formation was mainly influenced by the Mg, Si and Al concentration. The interaction of these mineral phases with arsenate revealed that only hydrotalcite and serpentine formed at low Si ratio showed high uptake capacity and irreversible fraction of sorbed arsenate.

Chapter 3 presents the extent to which arsenate and selenate can be taken up by Mg-bearing minerals with different Mg/Al ratios and low Si ratio during and after mineral formation considering the cor-

responding effects of temperature and initial As and Se concentration in their sorption behavior. The sorption mechanisms of arsenate and selenate was examined by XAFS analysis to give account of their local coordination environment. The experimental results indicated that the sorption capacity and irreversibility of arsenic with high Al-content hydrotalcite and serpentine phases increased significantly at higher temperature. The irreversible fraction of arsenic was mainly retained by inner-sphere complex with Mg in the octahedral site for brucite, hydrotalcite and serpentine phases though Al as fit cannot be excluded as well. The probability for arsenate to replace silicate in the tetrahedral site of serpentine phases may also contribute for the irreversibility of arsenic retention. On the other hand, selenate sorption was much lower compared to arsenate and showed decreasing removal efficiency with temperature and mainly retained by outer-sphere complexation. The observed smaller amount of selenate irreversibility in high Al content hydrotalcite and serpentine phases could be attributed to the increase in the layer charge as Al substitutes for Mg in the octahedral site for hydrotalcite and serpentine which leads to its higher affinity.

In Chapter 4, the results of a preliminary study which examined the generation of Mg-bearing minerals formed by controlling the pore water chemistry of coal fly ash and granulated blast furnace slag with high reactivity by MgO addition and the corresponding uptake behavior of arsenate during the generation of these minerals were discussed. Arsenate extraction experiments were also conducted to determine arsenic association after the mineralogical transformation of slag and coal fly ash. Based on the results, significant decrease in the amount of leached arsenic from TFA and GBFS after MgO addition was observed. The formation of secondary hydrotalcite phases after hydration experiments could account for arsenic immobilization. However, the amount of arsenic release using 1 M HCl extractant of the samples considered did not pass the Japanese water regulatory standard of 0.01 ppm arsenic concentration.

Chapter 5 takes in to consideration the initially very high pH and the rapid neutralization of slag and coal fly ash during weathering, which will then result for the observed widespread formation of non-crystalline clays. Since neutralization reduces the solubility of Al and Si and promotes further the precipitation of these constituents in the pore water solutions. Hence, this chapter examines the effect of Al/Si ratio on the formation of amorphous and short-range ordered minerals and uptake of arsenate by these minerals phases at circum-neutral pH condition. The results revealed that only allophane-like materials formed at relatively lower Si/Al ratio showed high sorption capacity and irreversible fraction for arsenate.

In chapter 6, the role of allophane in controlling the mobility of arsenate and selenate considering the effect of its Si/Al ratio was evaluated. The results showed that allophane-like materials exhibited high affinity for arsenate compared to selenate. Only arsenate showed significant irreversible fraction supporting its inner-sphere complexation with the aluminol group while selenate was mainly retained via outer-sphere complexation which is rather weak in controlling selenate mobility at circum-neutral pH condition.

Chapter 7 presents a summary and conclusion of all obtained results as well as a short outlook for future necessities and suggestions of research.

学位論文審査の要旨

主 査	准教授	佐 藤	努
副 査	教 授	米 田	哲 朗
副 査	教 授	五十嵐	敏 文
副 査	教 授	廣 吉	直 樹

学 位 論 文 題 名

Development of sequestration methods for arsenate and selenate during the disposal and utilization of alkaline waste materials

(アルカリ廃棄物の処分および利用時における
ヒ酸・セレン酸隔離法の開発)

製鉄所や発電所から副産物として排出される鉄鋼スラグやフライアッシュは、一般的に様々な分野で再利用されている。しかし、これらの資材では、再利用された現場で起こる風化や溶解反応に伴って、含有する有害イオン種が溶出することが懸念されている。一方、このようなアルカリ資材は、水和反応に伴って ettringite や hydrocalmite などの陰イオン種収着体と成り得る鉱物が生成することが知られている。しかし、これらの鉱物は、高アルカリ環境においてのみ安定に存在し、長期的な有害陰イオンの固定化は確認されていない。このように、アルカリ資材の風化過程では、陰イオン種を固定化するホスト鉱物種が減少するので、アルカリ資材の風化過程における有害陰イオン種の放出を防ぐ新しい技術開発が必要になってくる。

第1章では、まず初めに、antigorite によるヒ酸イオン、brucite や serpentine によるホウ酸イオン、hydrotalcite によるケイ酸イオン等の陰イオン種の自然浄化を報告している先行研究についてレビューした。これらの Mg 鉱物は、Ca 鉱物に比べて広範囲の pH で安定に存在することが確認されている。そこでアルカリ資材の使用や廃棄の際に、陰イオン種の収着材として Mg 鉱物を利用するため、アルカリ資材中における Mg 鉱物の生成について調べる必要がある。一方、急速な中和反応は Al や Si の溶解度を下げため、非晶質のアルミノケイ酸塩などが生成する可能性がある。そのため、非晶質物質の陰イオン種に対するバリア剤としての機能についても調べる必要がある。以上のことから、アルカリ資材の風化に伴い、低温で陰イオン種の収着体が生成する最適な間隙水の化学組成を明らかにすることを本研究の目的とした。また、アルカリ資材の利用から廃棄に及ぶまでの有害陰イオン種の安全な除去と固定化を達成するために、アルカリ環境での Mg-Si-Al 系や中性付近での Si-Al 系における様々な鉱物の生成、さらにはそれらの鉱物と As(V) や Se(VI) との相互作用について詳細に調べた。

第2章では、アルカリ環境において異なる Mg-Si-Al 比で生成する様々な鉱物の特定、および

それぞれの収着挙動に関して検討した結果を記述した。特にヒ酸イオンが鉱物の構造中に安定に固定化されていることを確認するために、ヒ酸イオンの共沈と表面吸着の挙動について比較検討した。Mg-Si-Al 系では高アルカリ環境において、非晶質物質や hydrotalcite、smectite、brucite、serpentine、gibbsite 等の様々な鉱物が生成し、それらの生成鉱物は主に Mg、Si、Al 濃度に影響を受ける。これらの鉱物とヒ酸イオンとの相互作用の検討の結果、低 Si 濃度で生成する hydrotalcite と serpentine のみがヒ酸イオンの高い収着能を有し、それらの鉱物が生成時にヒ酸イオンを構造内に安定に固定化することを確認した。

第3章では、低 Si 濃度における Mg/Al 比、温度、初期のヒ酸イオンとセレン酸イオン濃度が Mg 含有鉱物によるヒ酸イオンとセレン酸イオンの取り込み挙動に与える影響に関して記述されている。ヒ酸イオンとセレン酸イオンの鉱物表面および内部での化学形は、X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析により決定した。実験結果から、高 Al 濃度の hydrotalcite と serpentine で、高温で合成したものほど高いヒ酸イオンの収着能と固定化能が確認された。安定に保持されるヒ酸イオンは主に Mg 八面体シートと内圏型錯体を形成し、Mg を含有する brucite と hydrotalcite、serpentine に取り込まれている。また Al 八面体シートについても同様にヒ酸イオンと内圏型錯体を形成していた。また serpentine の四面体シートにおいて、ヒ酸イオンがケイ酸イオンと置換している可能性があることも明らかとなった。一方、セレン酸イオンに対する収着は、外圏型錯体の形成によるため、ヒ酸イオンに比べて収着量が低く、温度の上昇とともに除去率が減少していた。

第4章では、高炉水砕スラグと石炭フライアッシュに MgO を添加することで溶存化学種と濃度を調製して新たな鉱物相を生成させ、その生成条件下でのヒ酸イオンの共沈実験を行った。その結果、高炉水砕スラグと石炭フライアッシュに MgO を添加することで浸出するヒ酸イオンの量は減少し、二次生成鉱物である hydrotalcite の生成によってヒ酸イオンが固定化されていることが明らかとなった。

第5章では、反応溶液の Al/Si 比の相違が生成する非晶質物質種に与える影響と、これらの物質による中性付近でのヒ酸イオンの取り込みに与える影響を評価した。その結果、比較的低い Si/Al 比で allophane が生成し、ヒ酸イオンに対して高い収着能と安定性を示すことが明らかとなった。

第6章では、Si/Al 比の影響を考慮して、allophane のヒ酸イオンとセレン酸イオンの安定性を評価した。その結果、allophane はセレン酸イオンに比べて、ヒ酸イオンに対して高い親和性を示した。これは中性付近において、ヒ酸イオンは Al 八面体の水酸基と安定性の高い内圏型錯体として保持されているが、セレン酸イオンは不安定な外圏型錯体として保持されることが原因であることを明らかとした。

第7章では、本研究の結論と将来の展望について述べた。

以上を要するに、筆者は、鉄鋼スラグや石炭フライアッシュなどのアルカリ資材の利用や廃棄において、Mg 系資材の添加などによりアルカリ資材中の間隙水内の溶存化学種を調製することで、長期に渡る有害陰イオンの溶出抑制を設計できる可能性を見出しており、環境資源工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。