

## 学 位 論 文 題 名

## Immobilization of hazardous anions by minerals formed in Si-Al-Ca and Si-Al-Mg systems under alkaline conditions

(アルカリ環境においてSi-Al-Ca系およびSi-Al-Mg系で生成する鉱物による有害陰イオンの不溶化)

## 学位論文内容の要旨

Elevated levels of hazardous anions such as arsenate, chromate, selenate and fluoride in groundwater and soils are of great environmental concern due to their toxicity and mobility under alkaline conditions. Alkaline solid wastes such as coal fly ash and steel slag are considered substantial sources of dissolved toxic anions during the engineering applications and disposal by landfill since toxic trace elements (e.g. As, Cr, Se and F) are concentrated in them after high temperature combustion processes and their hydration could generate hyper-alkaline pore water wherein As, Cr, Se and F anions show high mobility due to the paucity of effective anion scavengers in geomedia. Thus, it is necessary to find out a novel technology in limiting the leachability of the toxic anionic species from the source materials.

Chapter 1 refers to the background and research objectives of this study and the reviews of related literatures which support the basis of the experiments undertaken. Some secondary Ca-containing minerals contribute considerably in limiting toxic anion release from the alkaline solid wastes during hydration process. The chemistry of the pore water which controls the secondary mineral formation is initially dominated by different ratios of Si, Al and Ca elements. In addition, natural attenuation of anionic species (arsenate, borate, silicate) was ascribed to the Mg-containing minerals such as antigorite, brucite and serpentine, and hydrotalcite. After precipitation of the Ca-containing minerals, the pore water chemistry is dominated by Si, Al and Mg due to their slow dissolution rate. To gain knowledge on the sorption behavior of toxic anions in the pore water of alkaline solid wastes and to guarantee long term sequestration of toxic anions, it is necessary to investigate the mineral formation from Si-Al-Ca and Si-Al-Mg systems and the interaction of toxic anions with these minerals during and after the formation. In this study, the aim is to determine the idea pore water chemistry that can precipitate effective anion scavengers during weathering of the alkaline solid wastes.

In Chapter 2, mineral synthesis in Si-Al-Ca system with different Si, Al and Ca ratios was performed under alkaline conditions. Characterization of the synthesized mineral phases was carried out with XRD analysis, FT-IR analysis, XAFS analysis SEM scanning. Different minerals including portlandite, hydrocalumite, C-S-H, CASH, gibbsite, amorphous materials

and their mixtures were generated depending on the Si, Al and Ca ratios.

Chapter 3 investigated the sorption behavior of arsenate, chromate and selenate respectively in Si-Al-Ca system during and after mineral formation. The sorption behavior of these anions was different from each other. Overall, the Si-Al-Ca system showed an anion preference in the order of arsenate > chromate > selenate. The mechanism study on mineral phases of relatively high anionic sorption capacity with XRD, XAFS analyses revealed that anion exchange and solid solution formation in addition to surface adsorption control the sorption of anions in Si-Al-Ca system.

In Chapter 4, mineral synthesis in Si-Al-Mg system with different Si, Al and Mg ratios under alkaline conditions was performed. Characterization of the synthesized mineral phases was carried out with XRD analysis, FT-IR analysis, TG measurement, Zeta Potential determination and SEM scanning. Various mineral phases were generated in Si-Al-Mg system under alkaline conditions such as amorphous material, brucite, smectite, hydrotalcite, serpentine and gibbsite. The formation of these minerals was greatly influenced by the Si, Al and Mg ratios.

Chapter 5 refers to the sorption behavior of fluoride during and after the formation of Mg-containing minerals with different Si, Al and Mg ratios under alkaline conditions. The mineral phases formed under high Mg concentration such as brucite, hydrotalcite and smectite showed high fluoride sorption capacity. While those formed under high Si or high Al concentration showed relatively low fluoride sorption. According to the XRD and FT-IR analyses, irreversible immobilization of fluoride by the high Mg-containing minerals was largely due to the similarity of F<sup>-</sup> to OH<sup>-</sup> that resulted in the substitution of fluoride for hydroxyl in the octahedral or tetrahedral sheets of the minerals.

In Chapter 6, to induce the precipitation of hydrotalcite, smectite or brucite via control of the pore water chemistry of coal fly ash and granulated blast furnace slag, hydration experiments using coal fly ash and steel slag with or without addition of slightly soluble MgO and very soluble Mg nitrate respectively were investigated. Hydrotalcite and brucite were precipitated with appropriate amount of MgO addition to both coal fly ash and steel slag. However, with the addition of Mg nitrate hastingsite rather than hydrotalcite and brucite was precipitated in coal fly ash, while steel slag was still amorphous. The subsequent anion (As, Cr, Se or F) sorption experiments indicated that coal fly ash with or without Mg source addition had high anion (As, Cr and Se) sorption capacity, while the fluoride sorption capacity of steel slag without MgO addition is relatively weak and can be greatly enhanced with appropriate amount of MgO addition. The leaching tests revealed that MgO addition into coal fly ash and steel slag could limit anion leachability due to the precipitation of hydrotalcite and brucite.

Chapter 7 presents the summary and concluding remarks as well as a short outlook for future necessities and suggestions of research.

# 学位論文審査の要旨

主 査	教 授	佐 藤	努
副 査	教 授	五十嵐	敏 文
副 査	特任教授	米 田	哲 朗
副 査	准教授	大 竹	翼

## 学 位 論 文 題 名

### Immobilization of hazardous anions by minerals formed in Si-Al-Ca and Si-Al-Mg systems under alkaline conditions

(アルカリ環境においてSi-Al-Ca系およびSi-Al-Mg系で生成する鉱物による  
有害陰イオンの不溶化)

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、廃棄物中に濃集されている有害微量元素 (As, Cr, Se 及び F) が陰イオンとして溶出する懸念がある。一方、このようなアルカリ資材は、水和反応に伴って陰イオン種の収着体と成り得る鉱物に変質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期待できない。したがって、アルカリ環境下で溶出する懸念のある陰イオンの長期に渡る不溶化法の開発が必要である。

第1章では、本研究の背景と目的を述べ、実験の基礎となっている関連文献のレビューを行った。アルカリ固体廃棄物中や TRU 廃棄物処分施設で用いられるセメント材料中において生成すると考えられるカルシウムを含む二次生成鉱物は、有害陰イオンの溶出を大きく制限することが知られている。このような二次鉱物の生成は、Si、Al と Ca が主成分である間隙水の化学組成と密接な関係があり、これらの割合によって生成する二次鉱物の種類も異なる。さらに、ヒ酸イオン、ホウ酸イオン、ケイ酸イオンなどの陰イオンの自然浄化の事例は、カルシウムより広い pH の範囲で安定性が高いマグネシウムを含む鉱物 (アンチゴライト、ブルーサイト、蛇紋岩、ハイドロタルサイト) で認められている。間隙水中では、含カルシウム鉱物が沈殿した後、比較的溶解速度の遅い固相から溶け出す Si、Al と Mg が主成分となる。したがって、Si-Al-Ca 系と Si-Al-Mg 系のそれぞれにおいて、二次鉱物の生成条件、及び二次鉱物生成時と生成後の有害陰イオンとの相互反応 (共沈および吸着反応) を検討し、アルカリ間隙水中における有害陰イオンの収着挙動に関する新たな知見を得て有害陰イオンの長期的隔離を保証しなければならない。本研究の主な目的は、有害陰イオンを効果的に収着できる鉱物の生成する理想的な間隙水の化学組成を、上記の2つの系で決定することである。

第2章では、Si-Al-Ca 系において、アルカリ溶液中で Si、Al と Ca の初期濃度比が異なる条件で鉱物の合成実験を行った。合成された鉱物相を、XRD、FT-IR、SEM 分析によって調べた。同定された鉱物相は、ポルトランダイト、ハイドロカルマイト、C-S-H、CASH、ギブサイト、非晶質物質及びそれらの混合物であり、溶液中の Si、Al および Ca の初期濃度比の変化によって異なる鉱

物が生成された。

第3章では、Si-Al-Ca系の鉱物の生成時と生成後に、ヒ酸イオン、クロム酸イオン、セレン酸イオンとヨウ化物イオンの収着挙動をそれぞれ検討した。溶液中のSi、AlおよびCaの初期濃度比の変化に伴い、上記陰イオンの収着挙動も異なっていた。Ca濃度比が高い溶液中で生成されたポートランダイト、ハイドロカルマイト及びC-S-Hは収着過程(吸着または共沈)にかかわらず、ヒ酸イオンに対して非常に高い収着能力を持っていた。Ca濃度比の減少に伴って、ヒ酸イオンの除去効率も減少した。取り扱った陰イオンの共沈挙動は吸着挙動と類似していたことから、鉱物の表面や層間と陰イオンの相互作用が主要な収着メカニズムである事が予想された。

第4章では、Si-Al-Mg系において、アルカリ性条件下でSi、AlとMgの初期濃度比が異なる条件下で鉱物の合成を行った。同定された鉱物相は非晶質物質、ブルーサイト、スメクタイト、ハイドロタルサイト、蛇紋岩とギブサイトであった。これらの鉱物の組み合わせは、主に溶液中のSi、Al及びMgの初期濃度比による。

第5章では、アルカリ性条件下において、異なる溶液中のSi、Al及びMgの初期濃度比で生成するMg含有鉱物へのフッ化物イオンの収着挙動を、鉱物が生成する前と生成した後で調べた。ブルーサイト、ハイドロタルサイトとスメクタイトのようなMg含有量が高い鉱物相は、高いフッ化物イオンの収着能力を示した。一方、高Siや高Al濃度の条件下で生成されたものは、比較的低いフッ化物イオンの収着能力を示した。Si-Al-Mg系においては、Si-Al-Ca系と異なり、フッ化物イオンの共沈挙動は吸着挙動と大きく異なっていた。鉱物生成時には、生成後よりも多くフッ化物イオンが取り込まれていたことから、より多くのフッ化物イオンが鉱物形成時に構造中に取り込まれたと考えられる。

第6章では、アルカリ固体廃棄物中の間隙水の化学成分をコントロールすることによって、ハイドロタルサイト、スメクタイトやブルーサイトの生成を誘導するために、わずかに可溶性酸化マグネシウムもしくは非常に水溶性の高い硝酸マグネシウムを、それぞれ石炭灰や鉄鋼スラグに添加し、水和実験を行った。ハイドロタルサイトとブルーサイトは、石炭灰や鉄鋼スラグの両方に酸化マグネシウムを適量、添加することで沈殿した。しかし、硝酸マグネシウムの添加によっては、石炭灰ではハイドロタルサイトではなくハイドロカルマイトが生成し、一方、鉄鋼スラグでは新たな結晶質物質の生成は認められなかった。鉱物生成後の陰イオン(As、Cr、Se及びF)収着実験は、Mg源の添加の有無にかかわらず、石炭灰が高い陰イオン(As、Cr、Se及びF)吸着能力を有することが示された。一方、酸化マグネシウムを添加しない鉄鋼スラグのフッ化物イオンの吸着能力は比較的低く、酸化マグネシウムを添加することによって吸着能力が大きく改善された。

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、アルカリ資材を施工した際の間隙水中の溶存化学種を調製することで、長年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。