

論文内容要旨 (和文)

平成 28 年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 _____ 楊 大仲



論 文 題 目 The arsenic leaching inhibition treatments for the recycle of As-bearing wastes
(ヒ素含有廃棄物の再利用に対するヒ素溶出抑制処理)

本論文は以下のような構成とする。

第1章 序論

自然界には砒素が石炭、鉱石中に広く存在している。しかし、発がん性リスクなど、砒素が与える人体への影響が懸念され、近年では砒素含有廃棄物による大気、土壌、水環境の汚染が問題視されるようになった。特に、金属製錬や化学工業で行われる酸性廃液中和工程や火力発電での石炭脱硫処理過程において生成される二水石膏は、一部の石膏中に基準値以上の砒素が含まれているので、再利用は困難になった。現在、多くの砒素含有石膏は処理せずに管理型処分場に放置されているが、砒素の溶出による土壌や大気汚染の危険性があるので、この石膏の保存、安定化処理または再利用法の研究が急務となっている。また、赤泥とはアルミ精錬の過程で生成したアルカリ性残渣であり、主成分は鉄とアルミの酸化物と水酸化物となる。その中で、発ガン性の高い砒素と有害物質フッ素を含有する赤泥がよく報告されている。この赤泥から基準値以上の砒素とフッ素の溶出の危険性があるので、再利用は困難になり、安定化処理の必要性が高まった。本研究では砒素含有石膏または砒素、フッ素含有赤泥の危害を最小にする砒素、フッ素の溶出抑制法、および安定化処理後の廃石膏、赤泥の再利用法の開発について検討した。

第2章 砒素含有石膏の酸洗浄処理

砒素を多く含む廃石膏中の砒素含有量は 1100 mg/kg であり、含有量規制値である 150 mg/kg を超えたので、再利用は困難である。過剰の砒素を取り除くために、リン酸と硫酸を用いて砒素含有石膏を酸洗浄して、リン酸イオンと砒酸イオンの交換作用により、石膏中の砒素残存量を再利用規制値 (150 mg/kg) 以下に減少した。

第3章 酸洗浄後、石膏の砒素不溶化処理

洗浄後、砒素含有石膏(含水率 40% ; pH 7~8)の砒素溶出濃度が 660 μ g/L であり、土壌溶出基準値 10 μ g/L を超えたので、このままでは再利用できない。過剰の砒素溶出を抑制するために、二つ砒素溶出抑制法を開発した。(1)二価鉄イオンによる砒素溶出抑制法: 洗浄した石膏に二価鉄塩を添加し、温度、含水量、pH などの条件を最適化した。二価鉄イオンの添加による砒素-鉄の難溶性塩(スコロド、砒酸鉄等)の生成を促進し、砒素溶出濃度を日本基準値(10 μ g/L)以下に抑制することができた。長期放置実験(150 日)では処理した石膏中の砒素が安定し溶出値が 3~4 μ g/L であった。(2)カルシウム塩添加焼成による砒素溶出抑制法: 洗浄した石膏に酸化カルシウムを添加し、150°C/900°C に加熱処理を行った。焼成により砒素-カルシウムの難溶性塩の生成を促進し、砒素溶出濃度を日本基準値(10 μ g/L)以下に抑制することができた。長期放置実験(150 日)では、処理した石膏からの砒素溶出は 2~3 μ g/L と少なく、土壌溶出基準を満たした。二価鉄イオンで処理した石膏は土壌改良材(カルシウム肥料)として野菜栽培への応用試験を行った。市販のカルシウム肥料と比

べて、ほぼ3～5倍のカルシウム成分を補充し、野菜のカルシウム不足を改善し、周辺の作物や土壌への砒素汚染は確認されなかった。また、石膏ボード(半水石膏)等の生産工程では二水石膏の脱水処理(加熱脱水)が欠かせない。カルシウム塩添加焼成処理法では石膏脱水と砒素溶出抑制処理の結合が可能となる。150/900°Cの焼成後、二水石膏は半水石膏(純度85%)または無水石膏(純度89%)に変化し、建築材料としての価値をあげて、再利用可能性を見出した。

第4章 砒素とフッ素含有赤泥の安全化処理

赤泥(含水率20%; pH 11)からの砒素、フッ素の溶出濃度(360 μ g/L; 17.5ppm)を日本土壌溶出基準値10 μ g/L、0.8 mg/Lを超えたので、再利用は困難である。過量の砒素、フッ素溶出を抑制するために、二つ溶出抑制法を開発した。(1)無機酸添加による砒素、フッ素溶出抑制法。乾燥した赤泥に一定量の無機酸(塩酸または硫酸)を添加し、pHを4～5に調整した。pHの変化により、赤泥中の鉄、アルミ酸化物、水酸化物から砒素、フッ素への吸着作用を増強し、砒素、フッ素の不溶化を達成した。長期放置実験(2.5年間)には、処理した赤泥からの砒素、フッ素の溶出値が日本基準値以下に抑制することができた。(2)鉄、アルミイオン添加による砒素、フッ素溶出抑制法。一定量の鉄試薬またはアルミ試薬を添加し、難溶性な砒酸鉄、砒酸アルミ、フッ素-鉄/アルミ錯体が生成したことにより、砒素、フッ素の溶出を基準値以下に抑制することができた。処理した赤泥とセメント、石炭灰、半水石膏、砕石粉末等の材料を混合することで、建築材料、一般道路基盤材料、鉱山充填材としての再利用可能性を見出した。さらに、本研究は処理した赤泥の熱安定性、TCLP試験、砒素、フッ素不溶化に対するマイナス要因の検討を進め、赤泥中の砒素、フッ素の溶出挙動または不溶化手段を検討した。

第5章 総括

本研究における総括であり、砒素含有石膏または砒素、フッ素含有赤泥の安全化処理に対する砒素、フッ素の溶出抑制法の開発、および安全処理後の廃石膏、赤泥の再利用についてまとめた。

論文内容要旨 (英文)

平成 28 年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 楊 大仲



論 文 題 目 The arsenic leaching inhibition treatments for the recycle of As-bearing wastes

This work achieved the sustainable utilization of an As-bearing gypsum (ABG) and mitigated the contamination of an As/F-bearing red mud (RM).

ABG is one of the biggest hazardous solid waste in the metallurgical industry. In this work, two newly and effective reclamation methods were proposed to recycle the waste and hazardous ABG as applicable bassanite/anhydrite or safe soil conditioner. Firstly, the overmuch arsenic in ABG was removed to below 150 mg/kg (Japan standard value) using acid extraction. Then the acid-treated ABG sludges were disposed by CaO-As immobilization with heating operation and Fe (II)-As stabilization, respectively. The final products satisfied the requirements set by Japan government with arsenic leaching $< 10 \mu\text{g/L}$. Moreover, the heating influence on CaO-As stabilization involving its stability and the formation of svabite were investigated. Some issues about the possible influence factors regarding Fe-ABG stabilization including the destabilizing effects of acid treatment were also examined.

RM is a high-alkaline solid waste producing in the aluminum industry. In this work, an As/F-bearing RM was stabilized safely and possible negative factors regarding its further recycle were investigated. Through pH adjustment using HCl and Fe/Al reagents, it was found that the fixation of As/F in RM was pH-dependent. In weakly acid pH, the As/F adsorption on the oxides/hydroxides Fe/Al (main RM composition) was greatly enhanced. Moreover, with addition of free Fe^{3+} and Al^{3+} , the formation of insoluble As-Fe/Al and F-Fe/AL compounds (complexes) also benefited, resulting in the less As/F leaching. The As/F leaching from treated-RM (pH 5–8) satisfied the environmental criteria ($< 10 \mu\text{g/L}$; $< 0.8 \text{ mg/L mg/L}$)

楊大仲

set by Japan government and WHO. And to investigate the feasible recycle ways for this stabilized RM, the addition influence of some ameliorants (bassanite, cement, coal ash and rubble powder) and thermal treatment were also examined.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成31年 2月 8日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 遠藤 昌敏

副査 神戸 士郎

副査 松嶋 雄太

副査 矢野 成和

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

| | | | |
|----------|--|---------|--------------------------|
| 論文申請者 | 物質化学工学専攻 氏名 楊 大仲 | | |
| 論文題目 | The arsenic-leaching inhibition treatments for the recycle of As-bearing wastes (ヒ素含有廃棄物の再利用に対するヒ素溶出抑制処理) | | |
| 学位論文審査結果 | 合格 | 論文審査年月日 | 平成31年1月23日～ 平成31年2月8日 |
| 論文公聴会 | 平成31年2月8日 | 場 所 | 工学部3-2307教室 |
| 最終試験結果 | 合格 | 最終試験年月日 | 平成31年2月8日 |

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文は5章から構成されている。第1章では砒素含有廃棄物による大気、土壌、水環境に対する汚染の問題や再利用法について記述した。例えば砒素含有石膏は管理型処分場で埋め立て処理されており、砒素含有石膏の安定化処理または再利用法の検討が望まれていることなど研究目的を述べた。第2章ではヒ素含有石膏の前処理法としての酸による洗浄方法について検討した。砒素を多く含む廃石膏中の砒素含有量はおよそ1000 mg/kg程度を示し、含有量規制値の150 mg/kgを超えているため、このままでの再利用は困難である。過剰の砒素を取り除くために、燐酸と硫酸の混酸を用いて洗浄処理を行った。酸によるヒ素化合物の溶解に併せて、燐酸イオンと砒酸イオンが交換することで、石膏中の砒素残存量を再利用規制値(150 mg/kg)以下に減少できた。第3章では酸洗浄後、石膏の砒素不溶化処理について述べた。(1)酸化カルシウム添加後加熱による砒素溶出抑制法:洗浄した石膏に酸化カルシウムを添加し、150°C/900°Cに加熱処理を行った。焼成により砒素-カルシウムの難溶性塩の生成を促進し、砒素溶出濃度を日本の土壌環境基準値(10 µg/L)以下に抑制できた。(2)鉄(II)による砒素溶出抑制法:洗浄した石膏に二価鉄塩を添加し、温度、含水量、pHなどの条件を最適化した。鉄(II)イオンの添加による砒素-鉄の難溶性塩(スコロダイト、砒酸鉄等)の生成を促進し、砒素溶出濃度を10µg/L以下に抑制できた。第4章では赤泥の安全化処理について述べた。赤泥とはアルミ精錬の過程で生成したアルカリ性残渣であり、主成分は鉄とアルミの酸化物と水酸化物である。赤泥からの砒素、フッ素の溶出に対して二つ抑制法を開発した。(1)鉄イオンおよびアルミニウムイオン添加による溶出抑制法:一定量の鉄試薬またはアルミ試薬を添加し、難溶性な砒酸鉄、砒酸アルミ、フッ素-鉄/アルミ錯体が生成したことにより、砒素、フッ素の溶出を基準値以下に抑制することができた。(2)無機酸添加による砒素、フッ素溶出抑制法:赤泥に一定量の無機酸(塩酸または硫酸)を添加し、pHを4~5に調整した。赤泥中に溶解した鉄イオン、アルミニウムイオンにより砒素、フッ素の不溶化を達成した。第5章は総括であり、砒素含有石膏または砒素、フッ素含有赤泥の砒素、フッ素の溶出抑制法の開発および安定化処理後の廃石膏、赤泥の再利用についてまとめた。

本論文は研究目的、手法の独自性、内容的にも十分であり合格と判定した。また、第2~4章の内容は学術論文3報に掲載された。以上より、審査基準を満たしている。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は学位論文の内容のプレゼンテーションを行い、のちに口頭試問により行った。

学位論文の研究内容も優れており、発表者本人は学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断されたため、合格と判定した。