

## 廃棄物からの加熱還元気化法によるヒ素除去の検討

富田 恵一, 若杉 郷臣, 高野 明富\*, 高橋 徹, 長野 伸泰

### Removal of Arsenic from Industrial Waste by Reducing and Vaporization

Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI, Aketomi TAKANO\*  
Touru TAKAHASHI, Nobuhiro NAGANO

#### 抄 録

ヒ素含有固体廃棄物からの加熱還元気化法によるヒ素除去について検討した。ヒ素を1.7w/w%(DB)含有する下水汚泥に各種還元剤を添加し、管状炉を用いて窒素ガス等中で1,000℃での加熱処理を行い、ヒ素の揮散による除去について検討した。また、ヒ素含有下水汚泥を仮焼し、仮焼物に各種還元剤等を添加し電気抵抗式溶融によるヒ素の加熱気化除去処理についても検討した。さらにヒ素含有廃棄物に含まれる可能性の高い酸化カルシウムや二酸化けい素を添加し、これらの影響を調べた。その結果、1,000℃での加熱処理では除去率は80%程度で十分な結果が得られなかった。一方、電気抵抗式溶融によるヒ素の加熱気化除去処理では、硫黄とポリ塩化ビニルを10%ずつ添加し溶融することにより含有ヒ素の99.0%が除去できた。また、本方法では酸化カルシウムは20w/w%、二酸化けい素は60w/w%まで含有しても大きな影響がないことが分かった。

キーワード：廃棄物，ヒ素，除去，加熱，還元，気化

#### Abstract

Arsenic removal by the heating method for volatilization by reduction from the arsenic containing solid waste was examined. The reducing agent variously was added to the sludge which contained arsenic to 1.7w/w%(dry base), and heat treatment at 1,000℃ was carried out using the tube furnace in such as nitrogen gas, and the condition was examined on the removal by the arsenic volatilization. The calcination of the arsenic containing sludge was done, and reducing agents variously were added, and the arsenic heating vaporization removal processing by the galvanic resistance melting was carried out, and the conditions were examined. In addition, calcium oxide and silicon dioxide with the high possibility of including for an arsenic containing waste were added, and these effects were examined. As the result, in the heat treatment at 1,000℃, the result was not sufficient removal ratio at about 80%. In the meantime, sulfur and polyvinyl chloride were added at each 10% in the arsenic heating vaporization removal processing by the galvanic resistance melting, and 99.0% of the containing arsenic was able to be removed by this process. And, even if calcium oxide contains 20w/w%, silicon dioxide to 60w/w%, it was proven that there was not large effect in this process.

KEY-WORDS : waste, arsenic, removal, heating, reducing, vaporization

\*元 北海道立工業試験場

事業名：一般試験研究

課題名：廃棄物からのヒ素除去に関する研究

## 1. はじめに

平成15年2月に土壤汚染対策法が施行され、汚染区域の指定基準において、各種重金属類の溶出基準に加えて含有量基準が制定されるなど、重金属類についてはその溶出抑制技術だけでなく除去技術も求められるようになってきている。

また、北海道ではその地質的な特徴から、温泉水などが流入する下水処理場から発生する汚泥やその焼却灰及び鉱山排水の処理場から発生する汚泥などひ素を高濃度含む廃棄物が知られており、その対策が問題になっている。

現在、排水処理におけるひ素の除去に関しては塩化鉄を用いる方法など多くの検討がなされ、実用化されている。また、廃棄物を対象としたひ素の溶出抑制及び安定化に関する技術研究も多く、やはり実用化されている。しかし、汚泥やその焼却灰等からのひ素除去に関する研究は、わずかな検討例にはあるがほとんど検討されておらず、土壤汚染対策法の施行を契機にひ素の除去技術の開発が急がれている。

一方、ひ素は低融点・低沸点な化合物が多いことが知られており、その性質は、多くの金属精錬プロセスでのひ素除去及び分離回収法として古くから検討され、利用されている。

本研究では、これらのプロセスをひ素を高濃度含む廃棄物等のひ素除去に応用し、各種条件を検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料

温泉水が流入する下水処理場より2004年11月に採取した濃縮汚泥を用いた。試料の一部を化学性状分析用にそのまま用いた。残りは一定重量になるまで風乾し、家庭用料理ミルで粉碎し0.5mmふるいを全通させ混合し各種ひ素除去試験に使用した。

### 2.2 試薬

ひ素除去用還元剤等としての、硫黄、塩化ナトリウム、塩化アルミニウム(6水塩)、塩化カルシウム(無水)、塩酸、水素化ほう素ナトリウム、塩化ヒドロキシルアンモニウム、二酸化けい素(石英型)は関東化学製で特級以上のグレードの試薬を、酸化カルシウムは半井化学薬品製特級試薬を、アルミニウム(99.9%)、チオ硫酸ナトリウム(5水塩)はキシダ化学製特級試薬を、ポリエチレンは住友精化製フロービーズLE-1080を、ポリ塩化ビニル(n=1,100)は和光純薬工業製試薬をそれぞれ用いた。デンプンは市販の食用馬鈴薯デンプンを使用した。また、雰囲気調整のためのガスとして、窒素(99.99%)、酸素(99.5%)、一酸化炭素(純品)の市販品を用いた。

ひ素濃度の測定にはキシダ化学製原子吸光分析用標準溶液(As1,000mg/L)を使用した。また、ICP-AES等の前処理に

はメルク製特級過酸化ナトリウム、関東化学製電子工業用ELグレード硝酸、原子吸光分析用過酸化水素水、原子吸光分析用過塩素酸、原子吸光分析用ふっ化水素酸及び有害金属測定用用塩化ヒドロキシルアンモニウムを使用した。

なお、分析用の純水はヤマト科学製Autostill WA73型蒸留イオン交換水を用い、試薬調製用には純水をオルガノ製超純水製造装置PURIC-Sで精製した超純水を使用した。

### 2.3 装置及び器具

ガス雰囲気下での加熱還元気化実験装置の模式図を図1に示す。管状炉はシリコニット高熱工業製TSH-2S2型、磁製管は(株)ニッカー製(材質HB、外径30mm × 内径24mm × 長さ700mm)、燃焼ポートはニッカー製磁製燃焼ポート(材質CB、No.8型)を用いた。ガス流量はニードルバルブによるマスフローコントローラーを用いて約0.2L/minに調整した。

電気抵抗式溶融装置は木野の方式を参考に自作した。回路模式図及び実験装置の写真を図2、図3に示す。

ひ素の定量にはセイコー電子工業製ICP発光分光分析装置SPS-1200AR型を使用し、試料のひ素濃度が比較的高いことからサイクロンチャンバーを用いた直接噴霧法によるICP発光分光分析法(以下ICP-AESと記載)により測定した。試料の概略組成(半定量値)はリガク製RIX-3000型蛍光X線分析装置を用い、ファンダメンタルパラメーター法(FP法)により求めた(以下XRFと記載)。炭素、水素及び窒素濃度についてはElementar製VarioEL-型元素分析装置を用いて定量した。また、各種処理物の化学形態はマックサイエンス製MO3X-HF型X線回折装置を用い粉末X線回折法(以下XRDと表記)により分析した。電気抵抗式溶融法での溶融時の温度計測にはチノー製IR-AHS型放射温度計を用いた。試料の放射率の推定が困難なことから $\epsilon = 1.00$ と設定したため、実際の試料温度は表示値よりも高めになっていると考えられる。

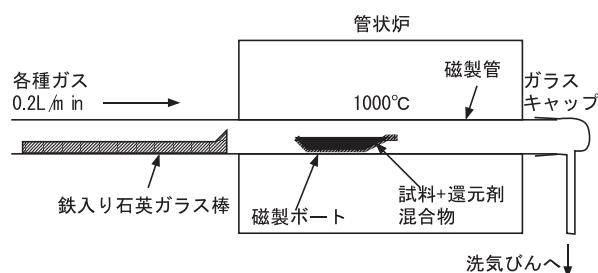


図1 管状炉での加熱還元気化実験装置

### 2.4 試料の化学性状の検討

濃縮汚泥約20gを硝酸、過塩素酸で分解した後、けい酸分をろ別して定容し、ICP-AESによりひ素の定量を行った。同時に試料5.047gを105℃で2時間乾燥し、水分を算出し、乾燥重量当たりの値に換算した。

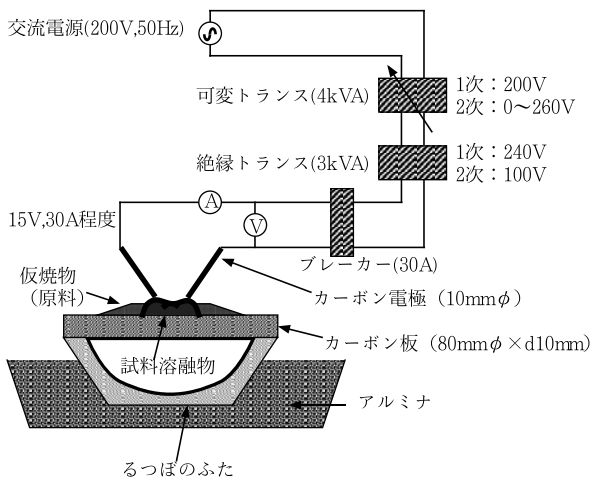


図2 電気抵抗式溶融法による加熱還元気化実験装置の回路模式図



図3 電気抵抗式溶融法による加熱還元気化実験装置

濃縮汚泥約200gを105℃で13時間乾燥し、一部は元素分析装置により炭素、水素及び窒素を定量した。残りを加圧成型後XRF測定を行いIFP法による試料の元素概略濃度を求めた。その際、別途定量した炭素、水素、窒素及びヒ素の値を入力するとともに、酸素についてはナトリウムの高次線によるX線強度の補正を行った。

## 2.5 管状炉によるヒ素の加熱還元除去実験

窒素、一酸化炭素及び酸素ガスを用いて、それぞれ不活性、還元及び酸化雰囲気下で加熱試験を行った。風乾試料1gと各種還元剤を混合した試料を磁製ボートに入れ、管状炉手前の加熱されない部分にセットし、ガスを0.2L/minで流し管内のガスを十分置換した。その後、1,000℃に維持した炉内にボートを速やかに挿入し、1時間保持することにより加熱気化処理を行った。処理後、ボートを炉外に取り出し放冷した。加熱残さを回収し、硝酸、過塩素酸等により湿式分解後、ICP-AESによりヒ素を定量し除去率を求めた。除去率は加えた風乾汚泥に含まれるヒ素の量に対して加熱残さのヒ素の量の割合とした。

## 2.6 電気抵抗式溶融法によるヒ素の加熱還元除去実験

磁製蒸発皿に風乾試料50gを取り、酸化雰囲気中で800℃12h保持し、仮焼を行った試料を用いて電気抵抗式溶融による加熱還元除去実験を行った。すなわち、仮焼試料に各種還元剤等を添加し、薬包紙上で十分混合した後、カーボン板に載せ、可変変圧器の出力を30V~40Vにし(電極間の電圧は12.5V~17V)、カーボン電極を試料内部で接触させアーク放電により試料の一部を溶融し、試料の電気抵抗によるジュール熱で溶融が継続するようにカーボン電極間の距離を調整した。試料の大部分が溶融した後放冷し、めのう乳鉢で粉碎し、XRDにより化学形態を分析した。さらにこの試料をアルミナ製のるっぽに一定量分取し、過酸化ナトリウムを用いて溶融分解し、水及び硝酸を加え煮沸し残存している過酸化水素を分解除去した。放冷後、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を添加後定容しICP-AESによりヒ素を定量し、除去率を計算した。なお、電気抵抗式溶融法によるヒ素の除去率は風乾汚泥をベースに計算した。仮焼による重量減は補正計算しているが、溶融処理については冷却時に割れて一部が飛散し、カーボン電極に溶融物が付着してしまうなどのロスが生じ、溶融時の重量減を正確に把握できないことから、この重量減は0として計算しており、除去率が実際より小さく見積もられている。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 試料の化学性状の検討

試料の乾燥重量当たりの元素濃度を表1に示す。これよりヒ素は1.70w/w%と非常に高いことが分かった。また、炭素



表1 濃縮汚泥の元素濃度(乾燥重量当たり)

元素 含有量(w/w%)	元素 含有量(w/w%)
Fe 37.	Na 1.7
O 20.	P 1.5
C 20.0	Mn 0.73
Si 6.3	S 0.63
H 3.69	K 0.56
N 3.34	Al 0.39
Cl 2.9	F 0.24
As 1.70	Mg 0.22

は20w/w%と汚泥としては低く、鉄が37w/w%と非常に多く含まれていることが分かった。これは下水処理場で放流水に含まれるひ素濃度を低減するために、活性汚泥槽に塩化鉄を加えており、それが曝気処理時に汚泥に移行するためと考えられる。鉄は 価及び 価いずれの酸化数も共に安定で、加熱時に酸化還元反応を起こしやすいことから、ひ素の還元除去に影響を与える可能性があると思われる。

3.2 管状炉によるひ素の加熱還元除去実験

試験条件及び結果を表2に示す。なお、風乾試料中の水分(105 2時間乾燥)6.6%を補正して除去率を計算した。風乾汚泥のみを窒素気流中で加熱した場合は、ひ素の除去率は16%と低く、ポリエチレンを風乾汚泥と同量加えて加熱しても20%とほとんど除去率は改善されなかった。アルミニウムや水素化ほう素ナトリウムを添加した場合も同様な結果であった。また、ひ素の塩化物は沸点が低いので、塩素源として塩化カルシウムや塩化アルミニウムを添加したが、除去率の向上は見られなかった。塩化ナトリウムの添加ではやや除去率が改善され66%となった。塩素源としての効果以外に還元作

表2 管状炉による加熱還元気化実験の条件とひ素除去率

還元剤及び添加量	ガス	ひ素除去率(%)
なし	N <sub>2</sub>	16
ポリエチレン1g	N <sub>2</sub>	20
アルミニウム1g	N <sub>2</sub>	18
水素化ほう素ナトリウム1g	N <sub>2</sub>	28
塩化カルシウム1g	N <sub>2</sub>	20
塩化アルミニウム1g	N <sub>2</sub>	24
塩化ナトリウム1g	N <sub>2</sub>	66
塩酸1mL	N <sub>2</sub>	58
塩化ヒドロキシルアンモニウム1g	N <sub>2</sub>	46
デンプン1g+硫黄1g	N <sub>2</sub>	74
硫黄1g	CO	79
硫黄1g	O <sub>2</sub>	84
チオ硫酸ナトリウム1g	N <sub>2</sub>	80
チオ硫酸ナトリウム1g+塩化ナトリウム1g	N <sub>2</sub>	62
チオ硫酸ナトリウム1g+塩化ナトリウム1g	O <sub>2</sub>	67
硫黄1g+塩化カルシウム0.5g	N <sub>2</sub>	79

用が期待できる塩酸や塩化ヒドロキシルアンモニウムの添加でも、40%から60%程度の除去率にとどまった。

それに対し、硫黄またはチオ硫酸ナトリウムを添加した実験では除去率は80%と高くなった。さらに、硫黄及び硫黄化合物添加に加え、デンプン還元剤添加及び各種雰囲気で行ったが、除去率は大きく変化しなかったことから加熱時の雰囲気よりは硫黄添加の影響が大きいと考えられる。

さらに、チオ硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムを同時に添加した試験では雰囲気に関わらず除去率は逆に低下し60%~70%となった。加熱残さが溶融していたことから、塩化ナトリウム(融点801 )の添加により融点が下がり、溶融して表面積が減少し、反応性が低下して除去率が減少した可能性が疑われるため、すぐに溶融しないように700 まで7時間かけてゆっくり加熱したが除去率は64%と同様な結果であった。一方、硫黄と塩化カルシウム(融点772 )を同時に添加した試験では除去率は79%と下がらなかったことから、詳細は不明であるが、塩化ナトリウム固有の影響の可能性が考えられる。

本試験の結果ではひ素の除去率は最高で84%であり、十分な除去率が得られなかったことから、土壤汚染対策法での土壤の含有量基準レベルまでの除去を考えた場合、もっと高温にするなどの強力な処理が必要であることが分かった。

3.3 電気抵抗式溶融法によるひ素の加熱還元除去実験

電気抵抗式溶融法では加熱時に多量のガスが発生すると、本装置のような小規模の実験装置では試料が飛び散って融液が集まらず溶融不能になることから、溶融試験には風乾汚泥を仮焼した物を用いた。仮焼時の重量減(800 強熱減量)は49.6%、仮焼物のひ素濃度は2.49w/w%であり、ひ素の仮焼処理による減少量は21%であった。管状炉を用いた1,000 窒素雰囲気での試験結果よりひ素の減少量が多いのは自然による局部温度上昇と考えられる。仮焼物の元素濃度(酸化物換算)を表3に示す。このうちひ素は定量値で残りの元素はXRFによる半定量値である。鉄は酸化鉄として67w/w%含まれ非常に多いことが分かった。また、XRDの結果を図4に示す。ほとんどのピークは赤鉄鉱(Hem)であることから仮焼時の雰囲気は強い酸化状態であったことが推察される。

この仮焼物を用いて電気抵抗式溶融法を行い、生成したボタン状の溶融物中のひ素濃度及び風乾試料ベースの除去率を求めた。還元剤等を添加せずに溶融した試料のひ素濃度は980mg/kgとなり、96.9%の除去率であった。試料の温度が1,380 まで上がっているため、管状炉での試験より高い除去率が得られたと考えられる。また、図5に示したXRDの結果から溶融物は赤鉄鉱(Hem)が消失し、鉄橄欖石(Fay)、磁鉄鉱(Mag)以外に純粋な鉄( )化合物であるウスタイト(Wue)も同定された。このことから鉄の一部は 価から 価に還元されていることが分かった。

表3 仮焼物の元素濃度

元素	含有量(w/w%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.
SiO <sub>2</sub>	16.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.1
CaO	3.7
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3
Na <sub>2</sub> O	2.1
MnO <sub>2</sub>	1.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93
SO <sub>3</sub>	0.67
K <sub>2</sub> O	0.46
MgO	0.39

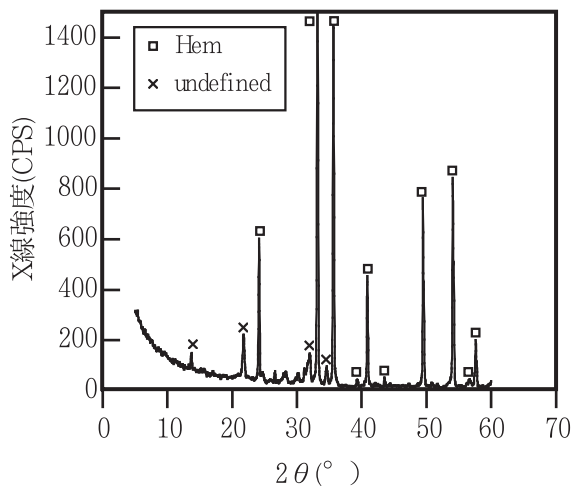


図4 仮焼物のXRD結果

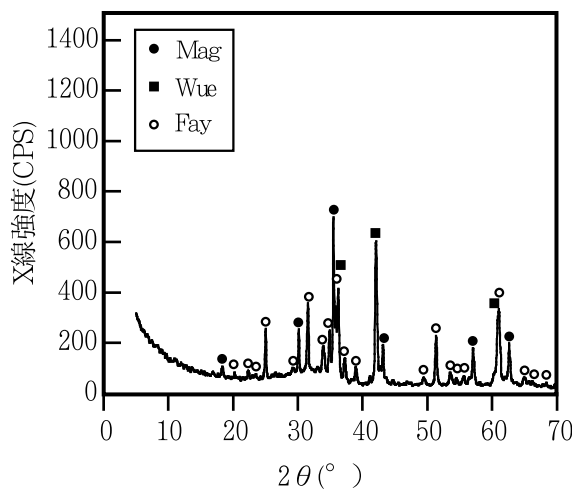


図5 溶融物のXRD結果(添加物無し)

3.3.1 硫黄及びポリ塩化ビニル(PVC)添加の影響

仮焼物に硫黄及びPVCを添加した溶融試験結果を表4に

示す。なお、ここでの除去率は上記の補正以外に添加剤による試料のひ素の希釈も補正されている。硫黄を20%添加した場合に溶融物のひ素濃度は下がり、除去率は向上した。また、PVCを添加した場合も同様に除去率が向上した。さらに、仮焼物に対し硫黄及びPVCを同時にそれぞれ10%加えて溶融した場合は溶融物が270mg/kgで除去率が99.0%となり、土壤汚染対策法の土壤含有量基準(150mg/kg)に近い濃度までの除去が可能になった。この溶融物のXRDの結果を図6に示す。溶融物のXRDではウスタイト(Wue)は同定されなかったが、磁鉄鉱(Mag)のX線回折強度がさらに高くなっており、鉄の還元が認められることから十分な還元雰囲気であることが分かった。

汚泥の仮焼物のXRDからはひ素化合物は同定されなかったが、仮焼物の酸化鉄含有量が約70%で、大部分が赤鉄鉱(Hem)(鉄(Ⅲ)化合物)であることから、ひ素は鉄(Ⅲ)と結合してひ酸鉄で存在していると考えられる。ひ酸鉄はひ素化合物の中では非常に難分解性である。池野らによる研究によると、スコロド石(ひ酸鉄(Ⅲ)二水和物)の加熱減量曲線を測定し、これより含ひ褐鉄鉱及びひ酸鉄中のひ素は900~1,200で三酸化二ひ素(Ⅳ)の形態でほとんど全部揮散するが、還元雰囲気が強すぎる場合は700以上で鉄とひ素が0価まで還元され合金を作りかえて除去率が低下するとさ

表4 各種還元剤を添加した溶融物の分析結果

仮焼物 -添加物 (外割w/w%)	溶融温度 (°C)	溶融物 As濃度 (mg/kg)	ひ素 除去率 (%)	XRD同定結果
無し	1380	980	96.9	Mag++, Wue++, Fay+
S-10%	1460	890	96.9	Mag++, Wue++, Fay++
S-20%	-	450	98.3	Mag+++, Fay, Wue
PVC-10%	-	490	98.3	Mag+++, Fay
S-10%+PVC-5%	1540	370	98.7	Mag++, Wue+, Fay+
S-10%+PVC-10%	-	270	99.0	Mag+++, Fay

\* +が多いほど相対的なピーク強度が大きい

Mag:Fe(II)O・Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      Wue:Fe(II)O  
Fay:Fe(III)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>                  Hem:Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

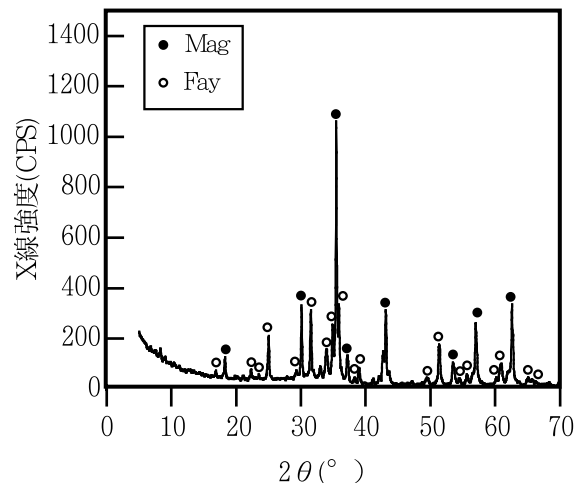


図6 硫黄(10%)及びPVC(10%)添加溶融物のXRD結果

れている。本試料は1,200 を越える処理温度と適度な還元雰囲気のため、鉄が還元され、ひ酸鉄が分解し、三酸化二ひ素として揮散しているものと考えられる。また、PVCは高温で分解して還元雰囲気を作るほかに塩化水素を放出するので、ひ素が塩素化合物を形成することなどによりさらに揮散しやすくするのではないかと考えられる。

3.3.2 チオ硫酸ナトリウムおよび塩化ナトリウム添加の影響

仮焼物にチオ硫酸ナトリウム、塩化ナトリウムをそれぞれ20%添加し溶融試験を行った結果を表5に示す。両者とも仮焼物みの溶融物と比較して除去率は大きく低下している。チオ硫酸ナトリウム添加溶融物のXRD分析では、磁鉄鉱(Mag)のX線回折強度が高くなっている他、黄鉄鉱(Pyr)(鉄( )化合物)、赤鉄鉱(Hem)(鉄( )化合物)も認められた。酸化ナトリウムは標準生成自由エネルギーの温度変化が非常に大きく、1200 程度では鉄よりも還元されやすい。ナトリウムの添加により鉄の還元が不十分となり、ひ酸鉄の分解が不完全になるため、ひ素の除去率が低下すると考えられる。一方、塩化ナトリウム添加溶融物のXRD分析では磁鉄鉱(Mag)と塩化ナトリウム(NaCl)の2相のみが認められており、鉄の還元は進んでいると思われる。しかし、この場合も管状炉での加熱実験と同様にひ素の除去率は低く詳細は不明であるが、塩化ナトリウムによる固有の影響が示唆された。

表5 チオ硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムを添加した溶融物の分析結果

仮焼物 -添加物 (外割w/w%)	溶融温度 (°C)	溶融物 As濃度 (mg/kg)	ひ素 除去率 (%)	XRD同定結果
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%	-	12300	53.3	Mag+++,Hem, Pyr
NaCl-20%	-	9700	63.1	Mag+++,NaCl

\* +が多いほど相対的なピーク強度が大きい  
 Mag: Fe(II)O・Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      Pyr: Fe(II)S<sub>2</sub>  
 Hem: Fe(III)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>                  NaCl: NaCl

3.3.4 酸化カルシウムおよび二酸化けい素の影響

排水中のひ素処理では鉄以外にカルシウムによる中和処理も併用して行われることが多いことから、カルシウムを多量に含むスラッジからのひ素除去技術についても検討する必要がある。今回使用した仮焼物の酸化カルシウム含有量は3.7%なので、仮焼物に酸化カルシウムを添加し、ひ素除去に及ぼすカルシウムの影響を調べた。また、ひ素含有廃棄物等に混入する可能性がある土砂の主成分である二酸化けい素の影響についても同様に検討した。両者の結果を表6に示す。

酸化カルシウム添加実験においては、仮焼物：酸化カルシウム = 0.8 : 0.2の混合物の溶融処理では、溶融物のひ素濃度410mg/kg、除去率98.0%とひ素の除去率に対してはカルシウム添加の影響はほとんど見られなかった。しかし、仮焼物：

酸化カルシウム = 0.5 : 0.5の試験では、溶融物のひ素濃度960mg/kg、除去率92.6%と除去率が低下する傾向がみられた。酸化カルシウムの添加と共に融液の温度は上昇するが、ひ素除去率は低下していくことが分かった。本試験条件では、溶融時にひ酸カルシウム(融点が1,450 と高く、難分解性)が生成すると考えられるが、溶融温度が1,600 と非常に高いため、大部分のひ素が揮散していることが分かった。

二酸化けい素の添加実験では、無添加時に比較してやはり若干の除去率低下が見られるが、仮焼物：二酸化けい素 = 0.4 : 0.6の試験でも除去率97.6%であり、二酸化けい素の影響は小さいことが分かった。

表6 酸化カルシウム及び二酸化けい素を添加した溶融物の分析結果

原料 混合比	温度 (°C)	溶融物 As濃度 (mg/kg)	ひ素 除去率 (%)
仮焼物0.8+CaO_0.2	1550	410	98.0
仮焼物0.5+CaO_0.5	1600	960	92.7
仮焼物0.4+CaO_0.6	1620	3500	66.9
仮焼物0.8+SiO <sub>2</sub> _0.2	-	510	97.2
仮焼物0.6+SiO <sub>2</sub> _0.4	-	600	96.2
仮焼物0.4+SiO <sub>2</sub> _0.6	-	290	97.6

\* すべて硫黄及びPVCを0.1ずつ添加

4. まとめ

以上の結果をまとめると、

- (1) 本実験で使用した下水汚泥は鉄が37%と多く含まれ、有機物が比較的少ない試料であることが分かった。
- (2) 管状炉による加熱還元除去試験では硫黄またはチオ硫酸ナトリウムを添加して加熱することにより含有するひ素の84%が除去できた。それ以外の還元剤を用いた場合は除去率はあまり向上しなかった。
- (3) 風乾汚泥を仮焼後、電気抵抗式溶融法による加熱還元気化処理によりひ素濃度は980mg/kgまで低減された。さらに、硫黄及びPVCを仮焼物に対しそれぞれ10%加えて溶融処理を行うと99.0%の除去率が得られ、270mg/kgまでひ素濃度を低減できた。溶融物には磁鉄鉱やウスタイトが含まれており、溶融処理により鉄( )の一部が鉄( )に還元されていることからひ素との化合物が分解していることが示唆された。
- (4) 仮焼物に対し酸化カルシウムまたは二酸化けい素を混合した試料を用いて硫黄及びPVC添加電気抵抗式溶融法による加熱還元気化処理を行ったところ酸化カルシウムは20%含有した試料までは除去率に対して大きな影響を与えないことが分かった。また、二酸化けい素添加の場合は二

酸化けい素を60%含有した試料でも除去率にほとんど影響を与えないことが分かった。

- (5) これらの結果より、ひ素含有廃棄物を仮焼後、電気抵抗式溶融法による加熱還元気化処理を行うことによりひ素を土壤汚染対策法の土壤含有量基準レベルまで除去できることが分かった。
- (6) 本研究により、ひ素除去の基礎技術は得られたが、実プラントの設計構築に向けては揮散させたひ素を安全に回収するような機構についての検討や作業環境などを安全に管理する方法等の検討、さらにランニングコスト等に関しても精査するなどの検討が必要である。

#### 謝辞

本試験でひ素の定量に用いたICP発光分光分析装置および元素の半定量に用いた蛍光X線分析装置、炭素、水素及び窒素の定量に用いた元素分析装置、各種試料の化学形態の分析に用いたX線回折装置は日本自転車振興会の補助により整備されました。この場をお借りして感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) 齋藤隆之・富田恵一・作田庸一・浅野孝幸・鎌田樹志・渡辺泰通・土屋英保・蛇谷耕一：平成5年度共同研究報告書 下水汚泥の重金属除去技術に関する調査研究，北海道立工業試験場・財団法人札幌市下水道資源公社，11PP., pp.1-11,(1994)
- 2) 齋藤隆之・富田恵一・作田庸一・浅野孝幸・鎌田樹志・佐々木雄真・高橋徹男・土屋英保・蛇谷耕一：平成6年度共同研究報告書 下水汚泥の重金属除去技術に関する調査研究，北海道立工業試験場・財団法人札幌市下水道資源公社，15PP., pp.1-15,(1995)
- 3) 的場幸雄・渡辺元雄・小野健二：金属製錬技術ハンドブック，朝倉書店，802PP., pp.415-470, 655-658
- 4) Arne Landsberg・J. E. Mauser・J. L. Henry, Behavior of Arsenic in a Static Bed During Roasting of Copper Smelter Feed, Bureau of Mines Report of Investigations, No.8493, 18PP., pp.1-18, (1980)
- 5) Ake Holmstrom : Possibilities for the removal of antimony, arsenic and bismuth from concentrates rich in copper, silver and gold by chloridizing roasting, Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol.17, pp.248-258, (1988)
- 6) 日野光久・阿座上竹四：鉄系スパイスと鉛相間の微量元素の分配-鉛溶錬スパイスに関する基礎的研究(第4報)，資源と素材，Vol.112, pp.319-324, (1996)
- 7) 木野寿一：デスクトップ型高温酸化物アーク溶融装置，浦島幸世教授退官記念論集 地球のめぐみ，pp.55-58, (1990)
- 8) 吉木文平：鋳物工学，技報堂，710PP., pp.208-211, (1959)
- 9) 徳田昌則・藤田賢二・金子栄廣・古角雅行・斉藤俊一・阿部清一：廃棄物の溶融処理技術とスラグの有効利用，エヌ・ティー・エス，157PP., pp.9-14, (1996)
- 10) 日本化学会編：改訂3版化学便覧基礎編，丸善，670PP., pp.116, (1984)