

旧岩美鉱山坑廃水処理汚泥からの金属の分離回収と再生利用

【環境化学室】

星見暢貴・門木秀幸・三嶋真樹^{*1}・小坂千秋^{*2}

(^{*1} 三光株式会社 ^{*2} ナガオ株式会社)

Nobutaka HOSHIMI, Hideyuki MONGI, Masaki MIKAMO, Chiaki KOSAKA

Abstract

The pit wastewater was permanently discharged from the old iwami mine which is abandoned mine. The verification test for recovery of metals in the sludge emitted from pit waste water treatment was carried out. The extracted metals were recovered by sulfuration and neutralization precipitates after acid extraction treatment of sludge. The main component of recovered precipitates were 250g/kg Fe for acid extraction residue, 420g/kg Cu for sulfuration precipitate and 160g/kg Al for neutralization precipitate. The sulfide precipitate was able to recycle as refining materials, but the acid extraction residue and neutralization precipitate which still needs work for recycle.

1 はじめに

休廃止鉱山では、鉱山の閉山後も硫化鉱石の酸化反応により重金属を含む硫酸酸性の廃水が継続的に発生する。このような鉱山として、鳥取県内に旧岩美鉱山があり、これまで鳥取県が事業主体となり坑廃水処理を行っている。

この坑廃水処理に伴って重金属を含有する汚泥が大量に発生するため、最終処分場の新規建設が困難な状況の中、坑廃水処理を続けていくには、汚泥量の削減及び再資源化が求められている。

これまで坑廃水処理汚泥の削減対策としては、坑内を高吸収性ポリマーで埋める坑内充填工法の開発¹⁾や鉄酸化バクテリアを利用した中和法²⁾、澱物繰返し法³⁾等が提案されている。特に澱物繰返し法は、汚泥中の間隙水を大量に脱水することができ、汚泥量の削減に大変有効である。このように汚泥の減量化に関する研究は多く報告されている中で、坑廃水処理汚泥の再資源化に関する研究は少ない。門木ら⁴⁾は、汚泥を酸抽出法等によって多段階処理することで、金属の分離回収が可能であることを示している。しかし、多段階処理にかかる詳細な経済的評価や分離回収した金

属資源の資源化方法について、具体的な検討には至っていない。

そこで、本研究では、旧岩美鉱山の坑廃水処理汚泥を対象とし、酸抽出法、硫化処理法、中和処理法の多段階処理による金属分離回収について、実証試験装置による処理試験を行った。加えて、回収された沈殿の資源化方法について検討を行った。

2 方法

1) 実証試験装置

図1に実証試験装置の構成を示す。装置は、2つの反応槽(スイコー社製 OHT-500,容量 500L)から構成される。反応槽1は、酸抽出処理用であり、pHメーターとH₂SO₄タンクを備える。反応槽2は、硫化処理及び中和処理用であり、ORPメーター、pHメーター、NaSHタンクとNaOHタンクを備える。また、両方の反応槽から引き抜かれた汚泥は切替えバルブを経て、フィルタープレス(日本濾布装置(株)製 FSP-1.7C型、濾布:日本濾布装置社製 P26)に導入することができる。

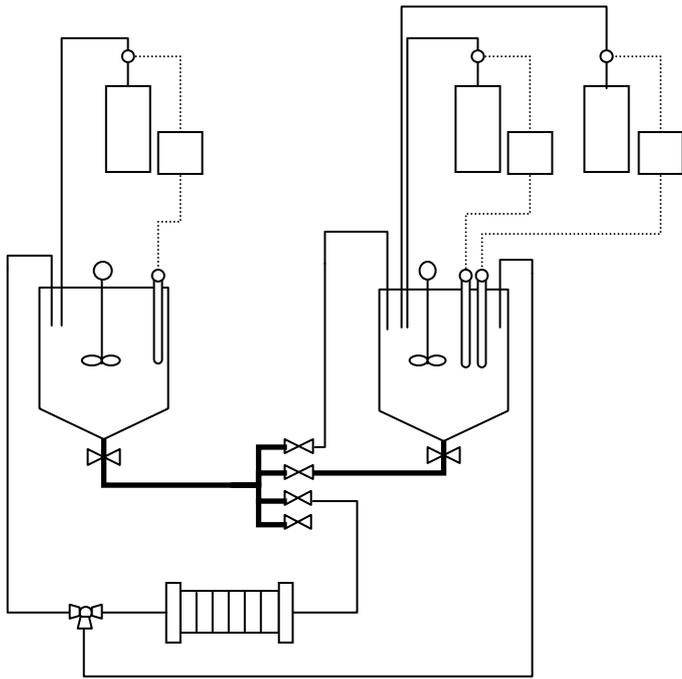


図1 実証試験装置の構造

反応槽1, 反応槽2, pHセンサー, ORPセンサー, H₂SO₄タンク, H₂SO₄添加用pH制御盤, NaOHタンク, NaOH添加用pH制御盤, NaSHタンク, NaSH添加用ORP制御盤, フィルタープレス

2) 旧岩美鉱山坑廃水処理汚泥からの金属分離実証試験

図2に汚泥からの金属分離回収の実証試験フローを示す。

(1) 試料の前処理

まず、坑廃水処理汚泥 40 kg に水 70 L 加え、ニーダー(切川物産社製マゼレーKB4160型)で20分間粉碎したものと及び 105 で1日乾燥した汚泥を、ボールミルで1時間粉碎し、0.5 mm の篩で篩い分けしたものの2種類を混合して試料とした。混合比は重量比で33:5(全重量38kg)とした。

(2) 酸抽出処理

試料を反応槽1に投入し、水200Lを加え、攪拌しながら24%H₂SO₄を添加した。pH3.2に維持しながら3時間攪拌し、抽出操作を行った。攪拌後、全量をフィルタープレスで脱水し、沈殿を回収した。ろ液は再び反応槽2へ戻した。

(3) 硫化処理

酸抽出処理後のろ液を攪拌しながら10%NaHSを、

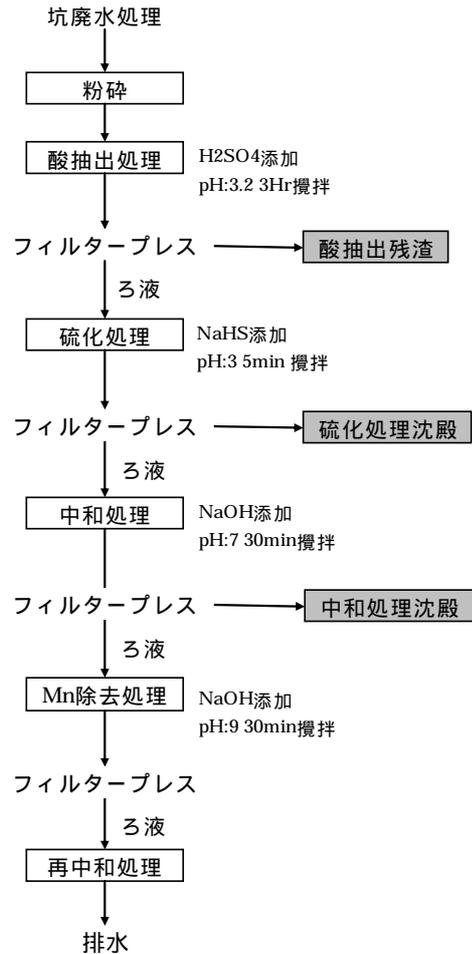


図2 汚泥からの金属回収試験フロー

ORP 値が負になるまで添加した。ORP 値が負になってから5分間攪拌後、フィルタープレスを用いて脱水し、沈殿を回収した。ろ液は再び反応槽2へ戻した。

(4) 中和処理

硫化処理後のろ液を攪拌しながら24%NaOHを添加し、pH7に調整した。30分間攪拌した後、フィルタープレスを用いて脱水し、沈殿を回収した。ろ液は再び反応槽2へ戻した。

(5) Mn 除去処理

中和処理後のろ液を攪拌しながら、24%NaOHをpH9になるまで添加した。30分間攪拌した後、フィルタープレスを用いて脱水し、沈殿を回収した。ろ液は反応槽1へ戻した。

(6) 再中和処理

Mn除去処理後のろ液を攪拌しながら24%H₂SO₄を加えpH7に再中和した。

3) 沈殿およびろ液の成分分析

実証試験の各工程で回収した沈殿は、105℃で乾燥した後、「底質調査方法」⁵⁾に準じて王水で分解した。ICP 発光分析(島津製作所製 ICPS-1000)を行い、Fe、Cu、Al、Mn、Znの含有量を調べた。

中和処理沈殿物については、蛍光 X 線分析および耐火度試験を実施した。

また各工程のろ液および再中和後の排水についても、硝酸分解後、Fe、Cu、Al、Mn、Zn について含有量を調べた。

3 結果と考察

1) 実証試験の結果

酸抽出処理では、処理中設定した pH 値で安定せず、徐々に中性に近づくといったことが観察された。これは含有している金属が3時間では十分に抽出されていないと考えられ、抽出時間および試料の破碎方法の改善が必要と考えられた。

硫化処理では、NaSH を添加し、ORP が負になると黒色沈殿が生成し、徐々に硫化水素臭が発生した。固液分離を当初 pH 3.4で行ったが、生成した沈殿が微細であるためにフィルタープレスを通って回収することができなかった。硫化物沈殿は中性に近い pH では分散・微細化すること⁷⁾が知られていることから、H₂SO₄をさらに添加し pH 3 に調整した後、フィルタープレスを行ったところ、良好に固液分離することができた。

中和処理では、NaOH を添加し中和した結果、白色沈殿が生成し、固液分離も良好に行うことができた。各工程から得られたろ液の分析結果を表 1 に示す。

表 1 各工程のろ液の分析結果 (mg/L)

	酸抽出後	硫化処理後	中和処理後	再中和後	排水基準
Fe	160	130	<0.3	<0.3	10
Cu	4000	<0.02	0.03	<0.02	3
Al	4200	3300	0.5	0.3	-
Mn	160	120	61	0.08	10
Zn	310	58	0.3	<0.05	2

既報⁴⁾では、酸抽出処理、硫化処理、中和処理の3工程によって污泥から有用金属を回収することが提案されている。しかし、本研究の実証試験により、中和処理後のろ液には、排水基準を超過する Mn が含まれ

ていることが確認された。そこで本研究では、新たに中和処理後のろ液を pH9 に調整することで Mn 除去処理を行い、固液分離により生じたる液を、再中和する工程を加えた。その結果、最終的な排水は排水基準に適合した。

Mn 除去処理では、NaOH を添加し pH 9 に調整すると黒色沈殿が生成した。しかしフィルタープレスでの固液分離が困難で沈殿を回収できなかった。このため凝集剤(多木化学製 0.1% A-103T)を投入した後、フィルタープレスを行ったところ、良好に固液分離を行うことができた。

2) 回収した沈殿物の分析結果と資源化の検討

表 2 に実証試験の各工程で回収した沈殿の含有量を、図 3 にはその外観を示す。

表 2 各沈殿物の含有量 (g/kg)

	酸抽出残渣	硫化処理沈殿	中和処理沈殿
Fe	250	2	6
Cu	20	420	<1
Al	90	10	160
Mn	2	<1	2
Zn	1	20	3

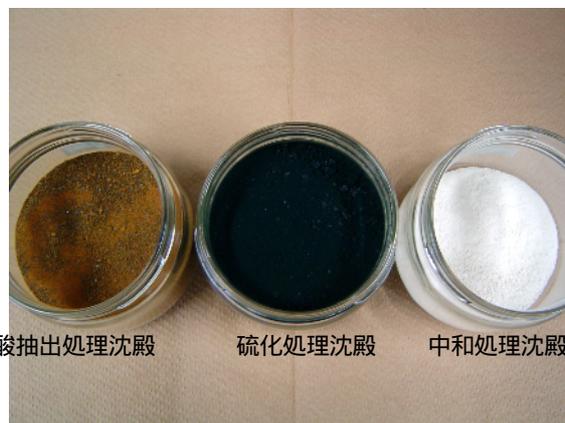


図 3 各工程で得られた沈殿の外観

酸抽出処理では Fe が 250 g/kg 含有する沈殿が得られた。既報⁴⁾で得られた酸抽出処理沈殿は 330 g/kg であるのに対し、今回得られた沈殿は Fe の含有量が低い値となった。これは污泥の粉碎方法や抽出時間が少なく、Fe 以外の成分の抽出が不十分だったため等の原因が考えられるが、詳細な原因の解明は今後の課題である。硫化処理後の沈殿は Cu が主成分であり、その

含有量は 420 g/kg であった。この沈殿は、銅精錬原料の基準を満足する値であり、精錬原料として利用可能であることが確認された。また、中和処理では Al が 160 g/kg 含有した沈殿が回収された。

中和処理沈殿物については瓦材料への再利用について検討を行った。表 2 に中和処理沈殿物の蛍光 X 線分析の結果を、表 3 に耐火度試験の結果を示す。中和処理沈殿物には酸抽出処理の際に使用した H₂SO₄ に起因する S 成分が多く含まれていた。S 成分は瓦材料として利用した場合、釉薬の発色に影響を与える可能性があると考えられる。また、中和処理の際に使用した NaOH に起因する Na 成分も多く含まれていた。Na 分は粘度材料の融点を下げるため、瓦の焼成温度に影響を与えると考えられる。耐火度試験を行った結果、瓦用粘土に対して中和処理沈殿物の添加量を増加させると熔倒温度が低くなることが確認された。これらのことから瓦材料として利用するには、瓦用粘土に対して、混合割合を低く抑えることが必要と考えられた。

表 3 蛍光 X 線分析による中和処理沈殿物の成分

成分	含有量 (wt%)
Al ₂ O ₃	37
SO ₃	33
Na ₂ O	11

表 4 耐火度試験の結果

瓦用粘土に対する中和処理沈殿の混合率 (wt%)	熔倒温度() (wt%)
0	1300
5	1300 ~ 1310
9	1290 ~ 1300
13	1250
16	1240 ~ 1250
23	1250

3) 費用に関する検討

本実証試験の結果から、汚泥からの金属分離回収について費用を試算し、汚泥を全量最終処分する場合と比較を行った。その結果を表 4 に示す。

表 5 最終処分と金属回収技術との費用の比較 (万円/年)

	最終処分(委託)	汚泥から金属分離回収
薬剤費	0	965
人件費	0	561
電気代	0	7
資源売却利益	0	50
最終処分費	1300	0
計	1300	1583

ここで、薬剤費の工業用価格は、経済産業省の化学工業統計年報⁷⁾やヒアリング等により、NaSH 50 円/kg、硫酸 (100%) 6 円/kg、NaOH 38 円/kg とした。人件費は 2000 円/時間とし、実証試験における作業時間から算出した。電気代 18.29 円/kW として試算した。資源売却利益については、売却可能な銅含有沈殿物については 30000 円/トンと仮定した。酸抽出残渣及び中和処理沈殿物については、有価性が不明のため、処分費及び売却益は 0 円と仮定した。汚泥の最終処分費は 30000 円/ton とした。

今回の実証試験から試算した費用は、年間約 1600 万円と見積もられ、最終処分する場合と比較して高コストとなった。さらに、実際にはこの試算には初期設備投資と設備修繕等の維持管理費等が加わると考えられる。内訳を見ると、薬剤費、人件費が大きな割合を占めており、中和処理沈殿の再資源化方法の確立、設備の自動化による人件費等の低コスト化が重要であると考えられた。

4 まとめ

本研究では、旧岩美鉱山坑廃水処理汚泥について、酸抽出処理、硫化処理、中和処理の多段階処理による金属分離回収について実証試験を実施した。この結果、得られた知見は次のとおりである。

- (1) 酸抽出処理では、Cu、Al 等の選択的抽出が行われていることが確認され、Fe を主成分とする沈殿物が回収できることが確認された。Fe の含有量は 250 g/kg であった。
- (2) 硫化処理では、Cu を主成分とする沈殿が回収された。得られた沈殿の Cu 含有量は 420 g/kg であり、精錬原料として利用可能であると考えられた。
- (3) 中和処理では、Al を主成分とする沈殿を得るこ

とができた。Alの含有量は160 g/kgであった。

- (4) 中和処理後のろ液について Mn が排水基準を超過したが、pH9 に調整し処理することで、排水基準に適合した。
- (5) 中和処理沈殿の瓦原料への利用については、S 分、Na 分による瓦製造に影響について対応するために、既存の粘土材料に混ぜる等の対応が必要と考えられた。

謝辞

今回の調査研究は、H19 年度知的財産・ベンチャー発掘支援補助金の交付を受け実施している。

また、三光株式会社の阿部泰典グループリーダー、榎野紀之氏には実験の遂行にあたり、多大なご協力をいただいた。ここに記して深甚の謝意を表す。

参考文献

- 1) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構：鉱害防止のための技術開発.金属資源レポート, Vol.37, No.6, pp.717-723 (2008)
- 2) 橋本晃一,増田信行,浅野英郎：殿物の減容化・資源化のための新たな坑廃水処理プロセスについて.J. of MMIJ, Vol.123, No.4/5, pp.211-214 (2007)
- 3) 加藤勇：重金属汚泥の減容化技術(HDS 法).造水技術, Vol.21, No.1, pp.50-54 (1995)
- 4) 門木秀幸,小坂千秋,松本清次,細井由彦：休廃止鉱山の坑廃水処理過程からの金属回収と最終処分量の削減.環境化学, Vol.17, pp.443-452 (2007).
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課編,底質調査方法とその解説,東京,日本環境測定分析協会, pp.19-29 (1975)
- 6) 福田 正, 松田 仁樹, 小島 義弘, 瀬戸 富士雄, 柳下 幸一：めっき廃液中の銅、亜鉛およびニッケルの硫化反応による選択的分離回収.表面技術, Vol.56, pp.607-611 (2005).
- 7) 経済産業省鉱工業動態統計室：生産・出荷・在庫統計,「化学工業統計年報」,(財)経済産業調査会,東京, pp.44-71 (2004)