

休廃止鉱山坑廃水に含まれる未利用資源の利活用に関する研究

【環境化学室】

門木秀幸・松田直子

1 はじめに

我が国はかつて世界有数の鉱山国であり、休廃止鉱山の数は約5700、鉱害対策が必要な鉱山は約420とされている。

鉱山の鉱石採掘に伴い、鉱床や掘り出された残滓に含まれる硫化鉱の酸化反応が原因で銅、鉛、砒素等の重金属類を含む強酸性水が多量に発生する問題は、鉱害問題として深刻な影響を生じてきた。

鳥取県内には、休廃止鉱山として旧岩美鉱山があり、県が事業主体として坑廃水処理（中和処理）を行っている。

坑廃水そのものによる水質環境の汚染の問題は、この坑廃水処理事業によりなくなってきているが、一方で、全国的な最終処分場の慢性的な逼迫、循環型社会構築や資源の有効利用の必要性の観点から、今後も持続的に発生する坑廃水の処理（中和処理）に伴う濁物（汚泥）の再資源化が重要な課題となっている。

昨年度の調査研究により、硫化物生成法により坑廃水から銅が選択的に沈殿除去できることが確認された。¹⁾本年度は硫化物生成法により回収された沈殿物の分析を行った。また、フェライト生成法の適用性を確認するために、第一鉄イオンからのフェライト生成条件を検討した。

2 実験方法

1) 水酸化ソーダと水酸化カルシウムによる2段階処理試験

2000mlの坑廃水を採取し、1段階目として10g/l水酸化ソーダ溶液を、ORPが負になるまで滴下して、5分間攪拌した後、ろ過して沈殿物を回収した。

次に2段階目として、このろ液に1N水酸化カルシウム溶液をpHが7になるまで滴下して、30分間攪拌した後、ろ過して沈殿を回収した。

比較のために、同じ坑廃水2000mlに1N水酸化カルシウム溶液をpHが7になるまで滴下し、30分攪拌した後、ろ過して沈殿を回収した。

得られた沈殿を、 HNO_3 及びHFでマイクロ波加熱分

解後、ICP-AES又はICP-MSにより分析した。

2) 第一鉄イオンからのフェライト生成試験

坑廃水処理へのフェライト生成法の適用性を確認するために、まず、第一鉄イオンのみを含む溶液からのフェライト生成条件について検討した。

硫酸第一鉄7水和物を第一鉄イオン濃度として40~500mg/lとなるように脱酸素水に溶かし、希硫酸でpHを約3に調整した。

水酸化ナトリウム溶液を加え、pHを9以上とし、恒温水中で60分加熱しながら、30分間空気酸化を行った。図1にその試験装置を示す。

1 μm メンブランフィルターで吸引ろ過し、沈殿のX線回折分析を行った。

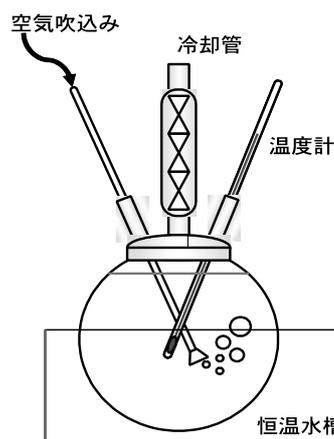


図1 第一鉄イオンからのフェライト生成の試験装置

3) 第一鉄イオンと第二鉄イオンによるフェライト生成試験と溶存酸素の影響

硫酸第一鉄七水和物と塩化第二鉄六水和物をそれぞれ第一鉄イオンが50mg/l、第二鉄イオンが100mg/lとなるように脱酸素水に溶かし、希硫酸でpHを約3に調整した。

同時に、脱酸素水を一定時間マグネティックスターラーで攪拌し、溶存酸素濃度を任意に変化させた水を調整し、溶存酸素量を測定するとともに、この水を用いて、第一鉄イオンと第二鉄イオンの溶液を調整した。

次に水酸化ナトリウムを添加し、pHが8~10とし、約1時間攪拌を行った。

沈殿を1 μm メンブランフィルターでろ過し、沈殿の

X線回折分析を行った。

4) アルミニウムによる阻害試験

2)の方法で調整した模擬坑廃水に硝酸アルミニウムを加え、アルミニウム濃度として1mg/lから35mg/lに調整した。

次に水酸化ナトリウムを添加し、pHが8~10とし、約1時間攪拌を行った。

沈殿を1 μ mメンブランフィルターでろ過し、沈殿を105で乾燥し、磁石による磁化の有無を確認した。

3 結果及び考察

1) 水酸化ソーダと水酸化カルシウムによる2段階処理試験結果

坑廃水を、1段目に水酸化ソーダ、2段目に水酸化カルシウムで処理して得られた沈殿の分析結果を表1に示す。

今回の試験では1段目に銅含有量が約60%の沈澱を回収することができた。

1段目の沈殿物をすべて資源化すると、水酸化カルシウムのみで中和したときの沈澱量の約15%を削減することができる。

表1 水酸化ソーダ及び水酸化カルシウム処理による沈殿の成分

処理方法	水酸化ソーダ水酸化カルシウム 2段階処理		水酸化カルシウム 処理	
	1段目 沈澱生成物 (水酸化ソーダ)	2段目 沈澱生成物 (水酸化カルシウム)	沈澱生成物	
沈澱量(mg)	76	587	691	
組成 (wt%)	Al	2.4	13	10
	Mn	<0.005	0.86	1.0
	Fe	2.5	22	19
	Cu	62	0.007	6.8
	Zn	0.057	0.39	0.39

2) 第一鉄イオンの空気酸化によるフェライト生成法試験

図2に第一鉄イオンを40mg/lから500mg/lまで変えた溶液を模擬坑廃水として見立て、フェライト生成試験により生成した沈殿物のXRDの結果を示す。

この結果から、第一鉄イオン濃度が60mg/lを超えないとフェライトが生成しないことが確認された。

実際の坑廃水中の第一鉄イオンは約50mg/lであり、安定的にフェライト化を行うには含有量が少ないことが確認された。

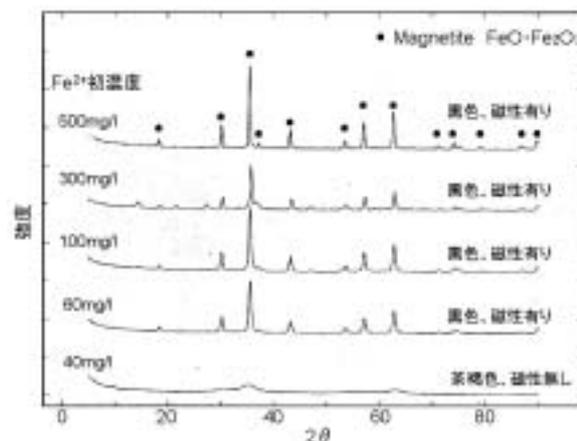


図2 第一鉄イオンからの生成した沈殿XRD

また、この方法は廃水を60まで加熱することからエネルギー的に不利であることから、以後は、第一鉄イオンに対し第二鉄イオンを1:2のモル比で添加し、常温でフェライト化を行う方法について検討した。

3) 第一鉄イオンと第二鉄イオンによるフェライト生成法試験

図3に第一鉄イオンと第二鉄イオンからフェライト化反応を行った場合に、得られた沈殿物のXRDと溶液調整に使用した精製水の溶存酸素濃度を示す。

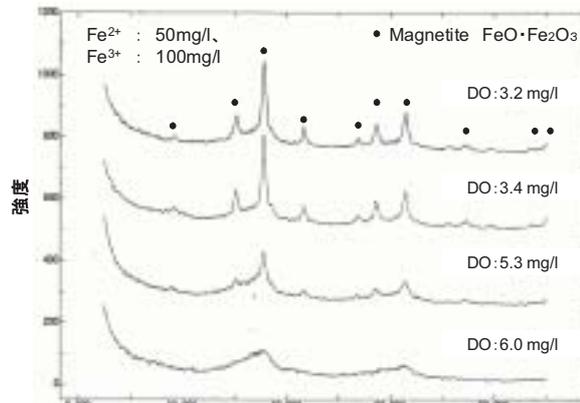


図3 第一鉄イオンと第二鉄イオンからのフェライト生成試験

溶存酸素が5.3mg/lまではマグネタイトの回折線が観察されたが、6.0mg/lでは、回折線が観察されなかった。実坑廃水中の溶存酸素量は、約2~4mg/lであることから、溶存酸素の影響については、特に問題とされないと考えられた。

4) アルミニウムによる阻害試験

表2にアルミニウムの影響について検討した結果を示す。

表2 アルミニウムの濃度と得られた沈殿の磁性の有無

Al濃度 (mg/l)	0	1	10	20	35
沈殿物磁性			×	×	×

アルミニウム濃度が10mg/l以上では、得られた沈殿には磁性がなく、マグネタイトが生成しないことが確認された。実際の坑廃水に含まれるアルミニウム濃度は約35mg/lであり、アルミニウムによるフェライト生成への阻害が問題となること確認された。

4 まとめ

- 1) 旧岩美鉱山坑廃水に水酸化ソーダによる硫化処理を行い沈殿回収を行った結果、銅の含有量が約60%の沈殿が得られた。
- 2) この硫化物生成法と中和法による二段階処理を行っ

た結果、水酸化カルシウムによる中和法のための1段階処理で得られる沈殿量と比較すると、沈殿物を約1割削減することができると考えられた。

- 3) 鉄イオン溶液を模擬的な坑廃水として、フェライト生成条件の検討を行った結果、アルミニウムによる生成阻害が確認された。
- 4) 今後、硫化物生成法については、試験規模を拡大し、沈殿物の製品としての評価及び処理方法のコスト評価を行う必要がある。
- 5) また、フェライト生成法では、アルミニウムの分離除去の方法について検討する必要がある。

参考文献

- 1) 門木秀幸：旧岩美鉱山の坑廃水等の再資源化に関する研究，鳥取県衛生環境研究所報，44，57-63（2004）