

旧岩美鉱山の坑廃水等の再資源化に関する研究

【環境化学室】

門木秀幸

Research on the Recycling of Waste Water from Iwami Mine

Hideyuki MONGI

Abstract

Acid waste water that arised by the oxidation of the sulfide ore stone discharges from mines that are temporarily unused or permanently abandoned. Treatment for acid wastewater must be continuously carried out.

In Japan, there is a serious lack of final disposal space for such waste. Therefore, it is crucial to establish a recycling technique for waste generated from waste water treatment. The aim of this research is to develop techniques for effective utilization of waste that arises by the treatment of waste water discharged from the Iwami mine.

The component of the pit wastewater and the precipitation which arose from neutralization processing were analyzed. And, the application of hydroxide generation method (neutralization) and hydrosulfide generation method of the pit wastewater was tested.

As a result, it was possible to make Cu and Pb selectively precipitate by the hydrosulfide generation method. It was expected that the precipitation would be used as raw material in copper smelting.

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にも及び、鉱害防止対策が必要な鉱山は約420とされている。

これら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、鉱害問題として社会に深刻な影響を生じてきた。

すなわち、鉱石は一般には金属硫化物からなり水への溶解性が低く安定であるが、鉱山採掘により坑外の空気と接触し、硫化物が酸化され硫酸塩となり可溶性となる。同時に生成する硫酸によって坑内水のpHが低下する。結果として、鉱山の坑口から、あるいは選鉱工程等で発生した廃滓や廃石捨場からもカドミウム、鉛、ヒ素等の有害な重金属類を含む強酸性水が発生し、下流域に対し重大な環境汚染を生じることとなる。

鳥取県で坑廃水処理対策事業を行っている鉱山として旧岩美鉱山がある。鳥取県の東端に位置し、その歴史は古く、大宝年間（AD701～703）まで遡る。明治22年に銅の露頭が発見されて以来、開発が進み銅鉱採掘により大きく栄えたが、鳥取大震災で被害を受け、その後品位の低下とともに、昭和46年に閉山した。

大宝年間(701~703)	鉱床発見
明治22(1889)年	銅の露頭が発見—小規模な開発
昭和4(1929)年	鉱業権が日本鉱業(株)に移る。 →最盛期年間銅生産量1,429 t(昭和4年)
昭和18(1943)年	鳥取大震災による壊滅的打撃 →堆積物(選鉱滓、沈殿物)が土石流として流出(犠牲者65名) →翌年の出水により鉱泥が水田に流入(数十haが無収穫水田に)
昭和19(1944)年	全面的に採鉱中止、沈殿鉱の採取に切替
昭和32(1957)年	中国鉱山(株)に鉱業権が譲渡
昭和46(1971)年	閉山、中国鉱山(株)の鉱業権放棄
昭和47(1972)年	鳥取県による坑廃水処理事業開始

その後、廃止鉱山から排出される重金属類を含む強酸性坑廃水は鳥取県が事業主体となり、岩美町が岩美町鉱害防止協会を設立し、坑廃水処理事業を行っている。

坑廃水による水質汚濁の問題は、この坑廃水処理事業によりなくなってきたが、一方で、坑廃水処理（中和処理）から発生する澱物の最終処分が課題として残されている。

すなわち、今後永続的に坑廃水処理に伴い産業廃棄物である汚泥が発生し続けることに対し、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、再資源化技術の確立が重要な課題となってきた。

本研究では、旧岩美鉱山の坑廃水に含まれる金属類を有効活用することを目的とし、坑廃水等の性状の把握、水酸化物生成法、硫化物生成法を利用した廃水処理について検討した。

2 実験方法

1) 坑廃水、中和処理澱物の分析

坑廃水、中和処理澱物は年間の変動を把握するために4月、8月、11月、2月の4回を、中和処理施設の原水槽の3カ所から採取した。

坑廃水処理澱物は脱水処理後のものを採取した。

坑廃水は、硝酸で分解後、ICP-AES又はICP-MSで分析した。

坑廃水処理澱物は、硝酸とフッ化水素酸を加えマイクロウェーブ加熱分解後、ICP-AES又はICP-MSにより分析した。

2) 水酸化物生成法による坑廃水処理試験

(1) 中和滴定試験

500mlのビーカーに坑廃水（原水）400mlを取り、スターラーで攪拌しながら、0.1N NaOHをビュレットで滴下していき、pH値の変化を測定した。

(2) 坑廃水の水酸化物生成試験

ビーカーに200mlの坑廃水を取り、0.1N $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をマイクロピペットで添加し、マグネチックスターラーで30分間攪拌した後、pHを測定した。

おおよそ30分程度静置した後、上澄みを1 μm メンブランフィルターでろ過した。

ろ液を硝酸で分解しICP-AES又はICP-MSで分析した。

3) 水硫化ソーダによる坑廃水処理試験

(1) 水硫化ソーダ添加量とPH、ORPの変動

ビーカーに坑廃水400mlを取り、硫化剤として、0.2 g/l 水硫化ソーダ (NaHS) を、ビュレットで滴下していき、pHとORPとの変動について測定した。

(2) 坑廃水の硫化処理試験

ビーカーに200mlの坑廃水を取り、2 g/l 水硫化ソーダを添加し、スターラーで30分間攪拌した後、pHとORPを測定した。

おおよそ30分程度静置した後、上澄みを1 μm メンブランフィルターでろ過した。

ろ液を、硝酸分解してICP-AES又はICP-MSで分析した。

3 結果及び考察

1) 坑廃水、中和処理澱物の分析結果

旧岩美鉱山坑廃水の水量及びpHの年間の変動をFig. 1に示す。pHは最小3.1～最大3.8の間で変動し、年間平均では3.3であった。水量は秋期で少なく最小が11月で月間日平均水量が649 m^3 /日、冬季は多く2月が最大で月間日平均水量が1,760 m^3 /日であった。年間の日平均水量は1,145 m^3 /日であった。

2) 坑廃水、中和処理澱物の分析結果

坑廃水の分析結果をTable 1に、中和処理澱物の分析結果をTable 2、Table 3に示す。

この結果から、坑廃水の成分は、Fe、Cu、Alを主成分とし、その他Zn、Mnを含んでいた。

微量の有害金属成分としては、Cd、Pbを含んでいた。中和処理澱物も、坑廃水で検出された元素からなり、Fe、Cu、Alを主成分とした組成で、Ca分は少なかった。現在の坑廃水処理施設は水酸化カルシウムによる中和処理（水酸化物生成法）を行っているが、この方法では、水酸化カルシウムは硫酸イオンと反応して澱物の中に硫酸カルシウムとして入り、澱物の発生量を引き上げる要因となる。しかし、岩美鉱山の坑廃水処理では、澱物繰り返し法を採用しており、一度生成した澱物を再度中和槽に返送することにより、水酸化カルシウムの添加量を最小限に抑えているため、澱物に含まれるカルシウムの占める割合は少なくなっていると考えられる。このことから、中和剤を水酸化ナトリウム等に変更する等しても、中和処理法におけるこれ以上の澱物削減は

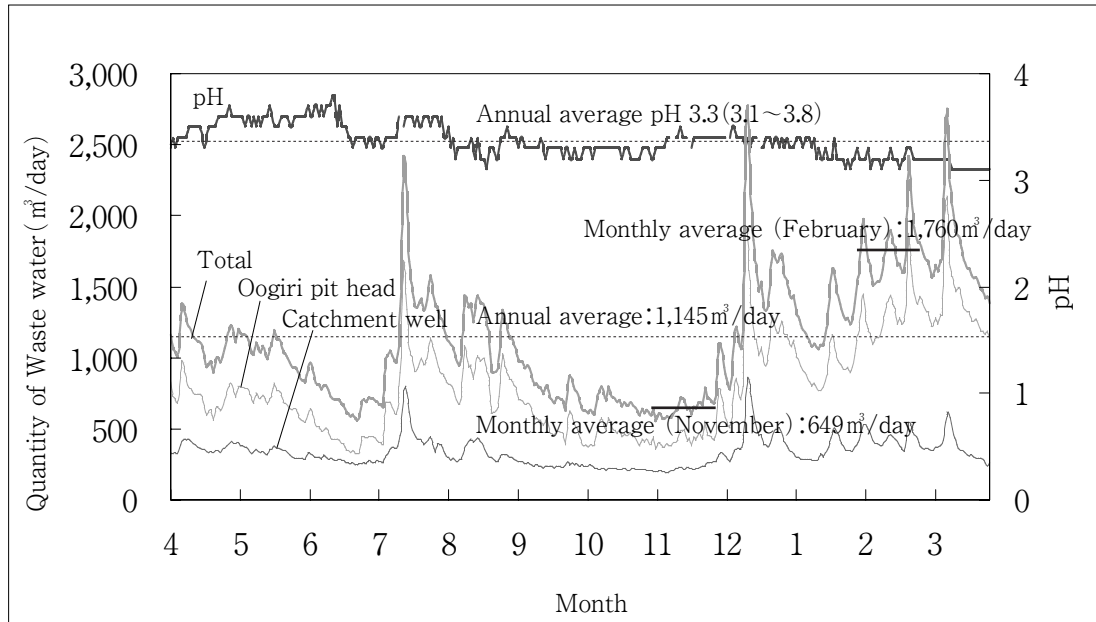


Fig.1 Quantity of water and pH of the pit wastewater of the old Iwami mine. (2003.4~2004.3)

Table1 Result of analysis of pit wastewater.
(mg/l)

	H15.5.24	H15.8.5	H15.11.20	H16.2.27
Fe	59	53	59	62
Al	36	35	33	48
Cu	18	19	17	27
Mn	4.2	4.2	5.4	4.2
Zn	1.3	1.3	1.5	1.4
Pb	0.076	0.073	0.11	0.044
Co	0.052	0.050	0.058	0.057
Ni	0.036	0.035	0.040	0.037
Cd	0.007	0.007	0.008	0.006
As	<0.001	<0.001	<0.001	0.001

Table2 Result of analysis of sludge

		H15.5.24	H15.8.5	H15.11.20	H16.2.27
Fe	(g/kg)	180	170	190	210
Al		120	110	110	130
Cu		78	69	68	84
Zn		4.1	4.1	4.1	3.9
Mn		1.0	1.1	1.1	1.0
Pb	(mg/kg)	160	180	190	170
Cd		16	15	15	14
As		7.3	9.3	11	8.3

困難と考えられた。

3) 坑廃水の水酸化物生成試験

坑廃水に水酸化カルシウムを添加し、pHを上げて溶存する金属類を水酸化物として沈殿除去する水酸化物生成法について検討した。

(1) 中和滴定試験

図3に坑廃水の中和滴定曲線を示す。

これは、坑廃水を0.1NのNaOHで滴定したものである。

pH変化がないところで、含有金属類の水酸化物化反応が起こっていると考えられる。

すなわち、pH4.5~5付近ではFe、Al、Cuが、pH5.5~6.0付近では、Znの水酸化物化による反応が

起こっていると考えられる。

(2) 坑廃水の水酸化物生成試験

Fig.3~Fig.6に坑廃水の水酸化物生成試験の結果を示す。これは、坑廃水に0.1Nの水酸化カルシウムを添加していき、そのpHと上澄み中の金属類成分との関係を示したものである。

まずFeはpH3.5付近からすぐに沈殿を形成し、AlはpH4.5から、Cu、SiはpH4.8から沈殿を形成し始めたが、ZnはpH5.4付近から沈殿し、Mnに関してはpH6.5以上から沈殿し始めることがわかった。

また、微量成分に関しては、PbがpH3.5からすぐに沈殿し、NiがpH5.2、Co、CdがpH6.0から沈殿し始めることがわかった。

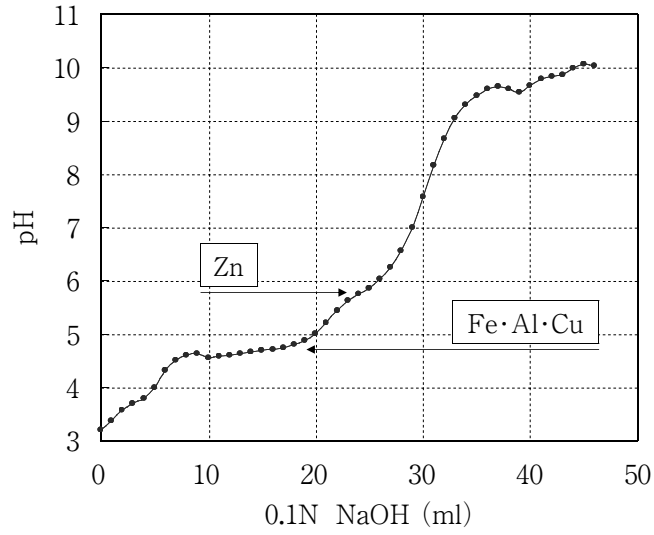


Fig.2 Neutralization curve of pit wastewater

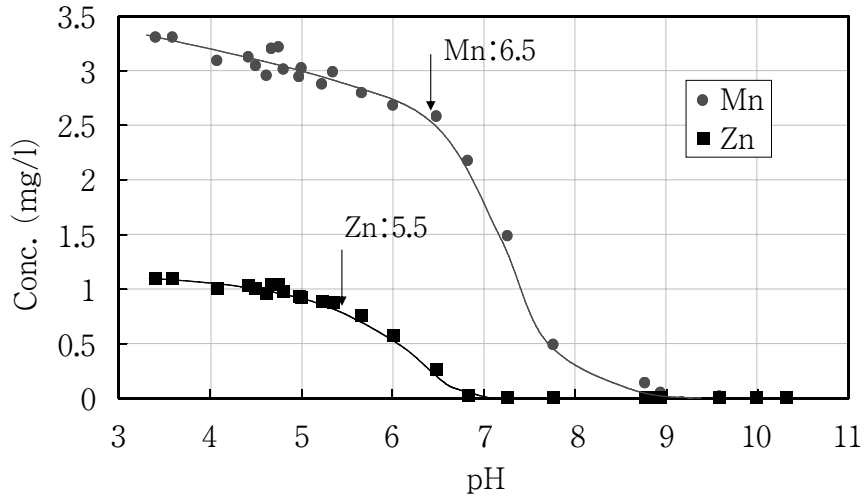


Fig.3 Relationship between pH and metal concentration. (Fe, Al, Cu)

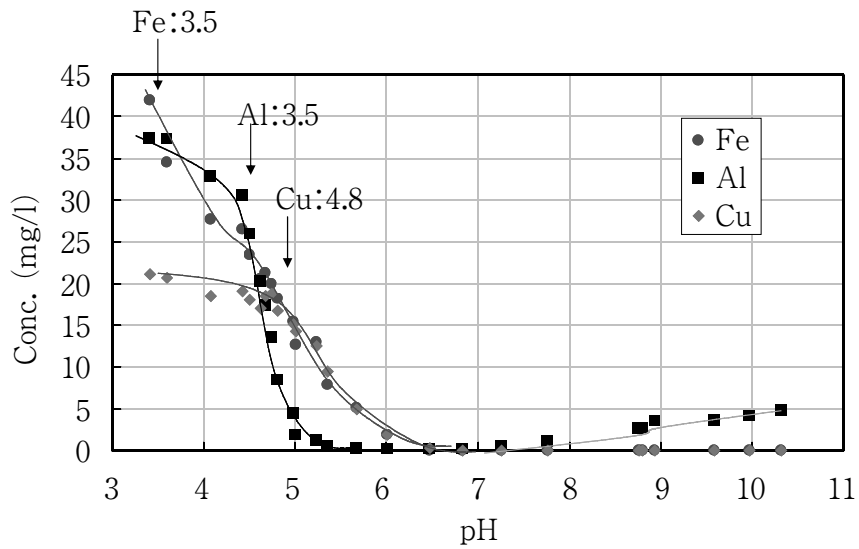


Fig.4 Relationship between pH and metal concentration. (Mn, Zn)

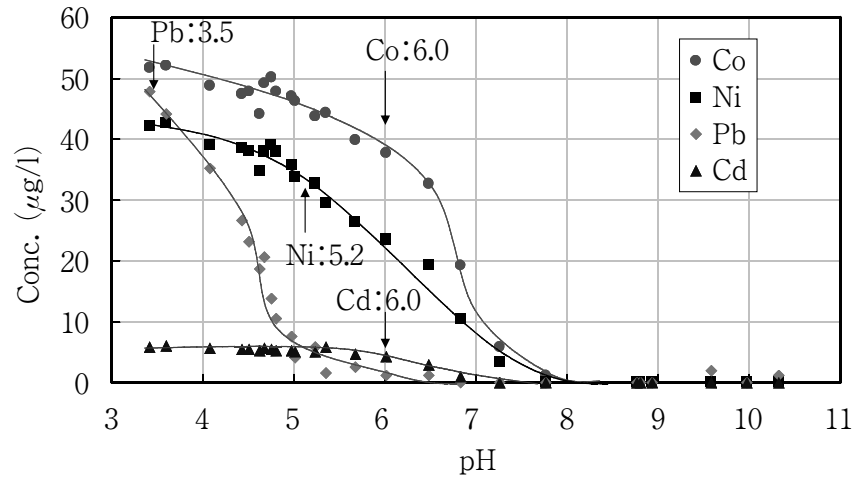


Fig.5 Relationship between pH and metal concentration. (Co, Ni, Pb, Cd)

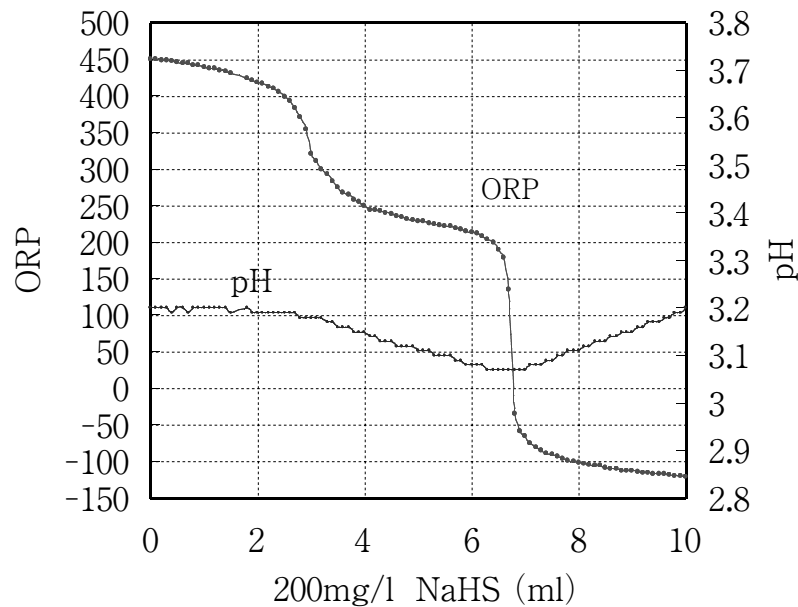


Fig.6 Relationship between ORP, pH and NaHS addition.

排水基準に対して問題となるのはFe、Cu、Pbであるが、pHを7まで中和すれば適合することができた。

また、Cuを分離することを考えれば、まずpHを4.8まで中和し、Fe、Alを沈殿させ、残りの上澄みをpH7まで中和すれば、Cu含有量の高い澱物を得ることができると考えられた。

3) 坑廃水の硫化処理試験

水酸化物生成法で得られる沈殿は、金属水酸化物である。しかし、回収した銅を製錬の原料とするには、硫化銅であることが必要である。

そこで、水酸化ソーダ (NaHS) による廃水処理

について検討を行った。

Fig.6は400mlの坑廃水に200mg/l 硫化水素ナトリウムを添加したときの、ORPとpHの変動を示したものである。

ORPが負になったところで、坑廃水中の金属類の硫化反応が完了したと考えられる。この場合は、6.8ml添加した時点で坑廃水中のCu、Pbが完全に硫化物化して沈殿を形成したものと考えられた。

また、pHについては、始め添加した硫化水素ナトリウムが金属類と反応して H^+ を遊離するために徐々に酸性側に偏るが、金属の硫化反応が終わった後は徐々にアルカリ側に戻る傾向が見られた。

生成した沈殿は、水酸化物澱物が茶色で膨潤した様な性状の澱物が得られるのに対し、硫化処理では黒色で細かく分離した粒子状の沈殿が得られた。

次に、Fig. 7～Fig. 9に水硫化ソーダの添加量と坑廃水の重金属類濃度の結果を示す。

この結果から、坑廃水のpH条件において、水硫化ソーダにより沈殿分離できるのは、CuとPbのみであり、Fe、Al、Zn、Mn、Co、Ni、Cdは反応しないことがわかる。

以上の結果から、坑廃水に水硫化ソーダを加えることにより、坑廃水中の銅を選択的に硫化物（CuS）として沈殿除去することができる。こうして生成された沈殿物は、硫化銅を主成分とすることから銅製錬の原料として有効に利用されることが期待される。

一方、硫化処理後に水酸化カルシウムによる水酸化物生成法を組み合わせ、金属類を除去することで、排水基準に適合させることができる。

今後は規模を拡大して澱物を回収し、成分分析と製鋼原料としての評価を行って行く必要がある。

4 まとめ

- 1) 旧岩美鉱山の坑廃水は、Fe、Cuを主成分とする組成であり、有害金属類としては、Pb、Cdを含んでいた。
- 2) 中和処理澱物もFe、Cu、Alを主成分とした。
- 3) 中和処理試験の結果、各成分の中和特性を把握することができ、pH 7まで中和すれば、排水基準に適合した。

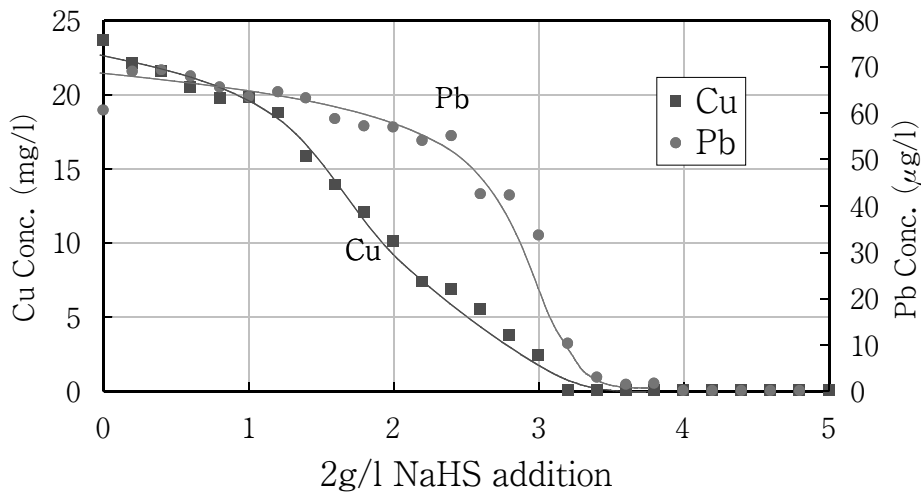


Fig.7 Relationship between metal concentration. (Cu, Pb) and 2g/ ℓ NaHS addition.

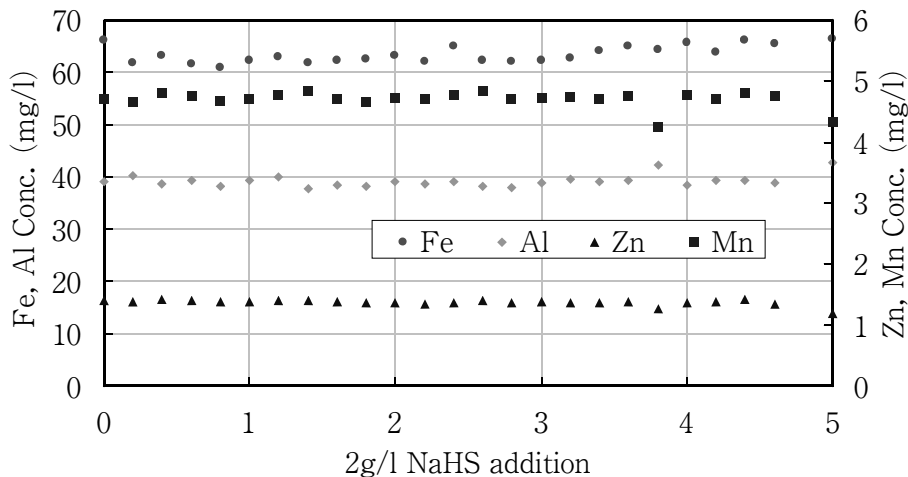


Fig.8 Relationship between metal concentration. (Fe, Al, Zn, Mn) and 2g/ ℓ NaHS addition.

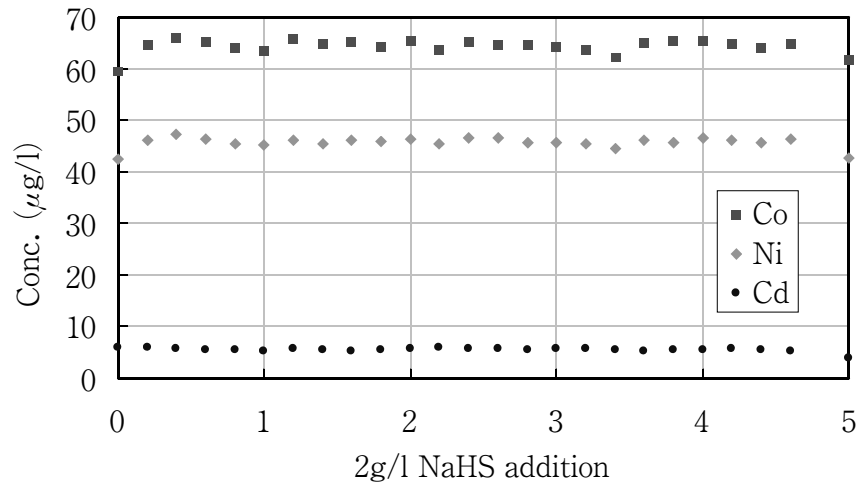


Fig.9 Relationship between metal concentration. (Co, Ni, Cd) and 2g/ ℓ NaHS addition.

- 4) 水硫化ソーダによる坑廃水の硫化処理試験を行った結果、Cu、Pbが選択的に硫化物として沈殿除去できることがわかった。
- 5) 以上の結果から、坑廃水を硫化処理し、CuS沈殿を生成させ、次に水酸化カルシウムによりpHを7まで上げて他の金属類を水酸化物として除去し放流する坑廃水処理システムにより、1段目の硫化銅を回収し有効利用することができる。
- 6) 今後は、試験規模を大きくし、得られた沈殿の組成分析を行い、銅製錬の原料としての評価を行っていく必要がある。