

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)

1. はじめに

金属鉱山では、鉱山の閉鎖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ため、永続的な坑廃水処理対策が必要となる。旧岩美鉱山（鳥取県岩美郡岩美町荒金地区）もそのような対策が必要な鉱山の1つであり、これまで鳥取県が事業主体となり坑廃水の中和処理を行ってきた。このため、現在は坑廃水による水質汚濁等のいわゆる鉱害問題は報告されていないが、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。近年、我が国では最終処分場の確保が困難となっており、今後、永続的に坑廃水処理を続けていく上で、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⁾、澱物繰り返し法³⁾等が提案されている。特に澱物繰り返し法は、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。しかし、坑廃水処理汚泥の再資源化技術に関する研究は少ない。

我々は、旧岩美鉱山の坑廃水処理汚泥を対象として、酸抽出法や硫化処理法等による多段処理により、金属の分離回収について提案している⁴⁾。しかし、多段階処理にかかる詳細なランニングコストの検討や分離回収した金属資源の資源化について、具体的な検討には至っていない。

そこで、本研究では、酸抽出法、硫化処理法、中和処理法からなる多段処理による、旧岩美鉱山坑廃水処理汚泥からの金属分離回収について、実証試験装置を作製し、より詳細なコスト評価と回収金属の資源化についての検討を行うこととした。ここでは、平成20年度に実施した実証試験の結果について報告する。

2. 方法

1) 汚泥からの金属回収のための実証試験装置

図1に実証試験装置の構成を示す。また図2にその外観を示す。実証試験装置は、反応槽1(スイコー株式会社製 OHT-500,容量 500L)と反応槽2(スイコー株式会社製 OHT-500,容量 500L)の2槽から構成される。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(株)製 P26)に導入される。

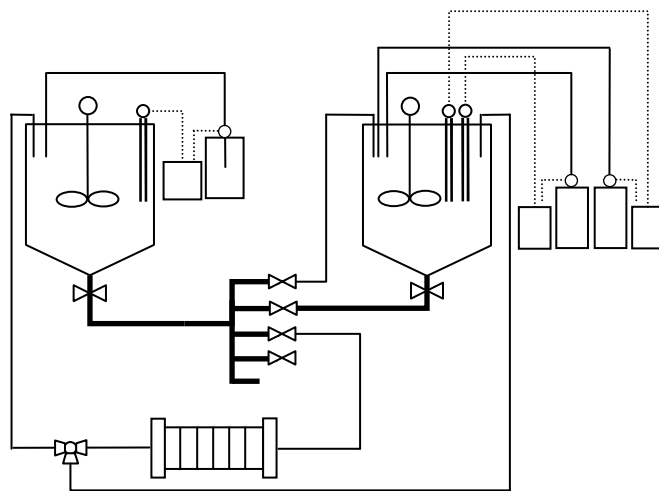


図1 実証試験装置概要： 反応槽1，反応槽2，H₂SO₄添加用pH制御盤，H₂SO₄タンク，pHセンサー，NaOH添加用pH制御盤，NaOHタンク，NaSHタンク，NaSH添加用ORP制御盤，ORPセンサー，フィルタープレス



図 2 実証試験装置外観

2) 汚泥からの金属分離実証試験

図 3 に汚泥からの金属分離実証試験のフローを示す。

(1) 試料の前処理

フィルタープレス後の坑廃水処理汚泥 40 kg に水 70 L 加え、ニーダー(株)切川物産製マゼレーKB4160 型)で 20 分間粉碎したもの、および 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 38 kg)とした。

(2) 酸抽出処理

試料を反応槽 1 に投入し、水 200 L を加え、攪拌しながら 24% H_2SO_4 を添加した。pH 3.2 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%NaSH を、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

pH 9 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% H_2SO_4 を加え pH 7 に再中和した。

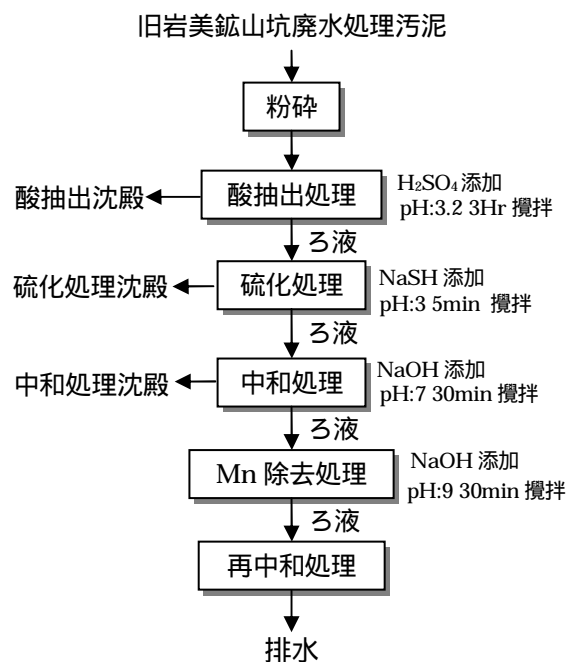


図 3 汚泥からの金属回収試験フロー

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。

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。これは含有する金属が 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 の添加により、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。固液分離は当初 pH 3.4 で行ったが、沈殿がフィルタープレスを通してしまい、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⁶⁾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 により中和した結果、白色沈殿が生成し、固液分離も良好に行うことができた。

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) 回収した沈殿の分析結果

表 1 に実証試験の各工程で回収した沈殿の含有量を、図 4 にはその外観を示す。

酸抽出処理では Fe が 250 g/kg 含有する沈殿が得られた。しかし、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。これは汚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わかった。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。しかし、今回の実証試験で得られたいずれの沈殿も既報⁴⁾と比べると目的物質の含有量が低い結果となった。

表 1 各沈殿の含有量 (g/kg)

	酸抽出沈殿	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 4 各抽出工程で得られた沈殿

3) 各工程ごとのろ液の分析結果

各工程から得られたろ液の分析結果を表 2 に示した。

表 2 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 工程によって汚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 に調整し Mn 除去処理を行い、固液分離により生じたろ液を、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、直接放流が可能なレベルとなった。

4. まとめ

本研究では旧岩美鉱山坑廃水処理汚泥から、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。この結果から、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。

今後は酸抽出処理において、污泥の破碎方法や抽出時間を延長することにより、回収沈殿中の目的金属の含有量の向上を図る必要がある。

また実証試験の結果を用いて、各抽出処理により得られた沈殿の資源化の検討とコスト評価を実施する必要がある。

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, p717-723(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 .Journal of MMIJ, Vol.123, No.4/5, p211-214 (2007).
- 3) 加藤勇：重金属污泥の減容化技術(HDS 法). 造水技術, Vol.21, No.1, p50-54(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, p443-452(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, 1975, p.19-29

- 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, p.607-611(2005).