

学位論文題名

自然浄化機構に学ぶ資源回収型
鉱山廃水処理システムに関する研究

学位論文内容の要旨

休廃止鉱山では鉄やヒ素等を含む硫酸酸性の坑廃水の発生が問題となっている。中でも強酸性で高いヒ素濃度と莫大な水量を有する旧幌別硫黄鉱山坑廃水の中和処理は、中和殿物の大量発生、中和殿物中のヒ素の安全性、高い維持管理コストが大きな課題となっている。一方、群馬県の旧西之牧鉱山地域では、同様にヒ素と鉄を含む硫酸酸性の鉱山廃水中において、鉄酸化細菌が溶存 2 価鉄を酸化して低結晶の鉄鉱物シュベルトマナイトを生成し、構造中の硫酸との配位子交換により鉱山廃水中のヒ素を最大約 6~8wt% にまで吸着、濃集し、長期的に安定してヒ素を保持する自然浄化機構が観察されている。

そこで本研究では、このシュベルトマナイトの自然浄化機構に学び、坑廃水からシュベルトマナイトを合成してヒ素を効率的に除去する坑廃水対策技術を開発することを目的として研究を行なった。これにより、ヒ素を固体中で長期的に安定に保持させるとともに、ヒ素含有殿物を削減することを目標としている。

本研究は、6 章で構成されている。各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章は序論であり、研究の背景、目的について示した。

第 2 章では、まず対象の旧幌別硫黄鉱山の坑廃水、および CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いる現行の「2 段階中和法」に対して行なった水質および中和殿物の分析、および地球化学コードを用いた坑廃水からのシュベルトマナイト生成条件の検討を行なっている。そして、坑廃水からシュベルトマナイトを合成してヒ素を除去する新しい坑廃水処理方法について、検討の詳細を記述している。

第 3 章では、試験結果を示し、考察を行なっている。

(1) 坑廃水の水質: 対象坑廃水が高濃度の鉄とヒ素を含み、放流水は pH が中性でヒ素を検出しなかった。

(2) 中和殿物の性状: 中和殿物の鉱物組成はカルサイトが 65.5wt%、フェリハイドライトが 14.7wt%、その他石英や石膏などであることが確認された。中和殿物中の大量のカルサイトは中和剤である CaCO_3 の過剰投入による残留と推察された。また、ヒ素がカルサイト相とフェリハイドライト相で検出されたことから、ヒ素はカルサイトとの共沈およびフェリハイドライトへの吸着により中和殿物に含有すると推測された。カルサイトは酸性雨などで比較的容易に溶解して pH9.5 となり、フェリハイドライトはアルカリ環境下では表面電荷が負となる。よって、カルサイトの溶解に伴ってカルサイト相のヒ素が溶出すること、更にはアルカリ状態でフェリハイドライトに吸着したヒ素が脱離する可溶性を示している。

(3) シュベルトマナイト生成の地球化学モデリング: 地球化学コード (Geochemist' Workbench) によるモデリングの結果、pH3~5.5 の範囲でシュベルトマナイトが生成する可能性を示している。また、殿物発生量を抑えてシュベルトマナイトを生成させる適切な pH は約 3.5 と推測している。

(4) バッチ試験: (3) を基に坑廃水よりシュベルトマナイトを生成させる処理を実施した結果、

処理後は全ての試験区で液相よりヒ素と鉄がほぼ完全に除去された。また、検討した中和剤のうち、固相中のシュベルトマナイト以外の鉱物の生成量及び生成した固相の脱水に伴う作業性から CaCO_3 が中和剤として適切であることが判明した。

(5) 廃コンクリート微粉の中和剤としての検討: バッチ試験でヒ素と鉄を除去後の坑廃水に廃コンクリート微粉を用いて中和滴定した結果、pH 約 3 から pH7.5 への調整に要する廃コンクリート微粉の量は約 1g/L であった。中和処理後の廃コンクリート微粉の鉱物組成は、ほぼ石膏のみであり、廃コンクリート微粉が工業薬品と同程度の中和効果を有することが確認された。

(6) フロースルー試験: 実地試験の結果、坑廃水中のヒ素と鉄は処理によりほぼ完全に除去された。固相の鉱物組成はシュベルトマナイトが 66.5wt%、石膏が 19.9wt% であった。ヒ素の含有は 1.23wt% であり、ほぼ全量がシュベルトマナイト相に分配されており、シュベルトマナイトのヒ素吸着量として 1.85wt% であった。この試験結果から、坑廃水を中性まで中和せず pH3.5 に調整して酸化することで、坑廃水からシュベルトマナイトを生成してヒ素を除去すること、除去されたヒ素はシュベルトマナイトに濃集することが実証された。

第 4 章では、現状と新しい坑廃水処理方法との比較から、新しい処理方法では現状の処理より中和剤を 13.3wt%、薬剤コストを 46.7wt%、廃棄物となるヒ素含有賸物発生量を 46.3wt% 削減できることが明らかとなった。また、シュベルトマナイトによりヒ素を 6wt% まで吸着して効率的に坑廃水より除去することで、除ヒ素後の坑廃水からヒ素を含まないシュベルトマナイトを生産できることも明らかにしている。

第 5 章では、フロースルー試験のシュベルトマナイトを主成分とする沈殿物に対して加速変質試験を行ない、シュベルトマナイトに吸着されたヒ素が長期的に固相に保持され、一部はより安定なスコロダイトへと相変化することを確認している。また、天然試料の分析結果から、シュベルトマナイトに吸着されたヒ素がスコロダイトへ相変化することを裏付けるとともに、年代測定により 18,000 年以上も安定にヒ素を保持することを示している。

第 6 章では本研究で得られた知見を総括し、自然浄化機構に学ぶ新しい坑廃水処理方法は現在の坑廃水処理の課題である「コスト」「賸物発生量」の削減に大きく寄与し、更には産業廃棄物である廃コンクリートの再利用を促進するとともに、坑廃水からヒ素の吸着材になるシュベルトマナイトと建材などに利用可能な石膏を資源として回収できることが示された。そして、この新しい資源回収型坑廃水処理システムは、鉱山廃水を有価資源として捉えかつヒ素の長期安全性についても地球化学的に説明された環境負荷低減技術であることを示した。

学位論文審査の要旨

主 査 准教授 佐 藤 努
副 査 教 授 米 田 哲 朗
副 査 教 授 恒 川 昌 美

学 位 論 文 題 名

自然浄化機構に学ぶ資源回収型

鉱山廃水処理システムに関する研究

休廃止鉱山では鉄やヒ素等を含む硫酸酸性の坑廃水の発生が問題となっている。中でも強酸性で高いヒ素濃度と莫大な水量を有する旧幌別硫黄鉱山坑廃水の中和処理は、中和殿物の大量発生、中和殿物中のヒ素の安全性、高い維持管理コストが大きな課題となっている。一方、群馬県の旧西之牧鉱山地域では、同様にヒ素と鉄を含む硫酸酸性の鉱山廃水中において、鉄酸化細菌が溶存 2 価鉄を酸化して低結晶の鉄鉱物シュベルトマナイトを生成し、構造中の硫酸との配位子交換により鉱山廃水中のヒ素を最大約 6~8wt% にまで吸着、濃集し、長期的に安定してヒ素を保持する自然浄化機構が認められている。

そこで本研究では、このシュベルトマナイトの自然浄化機構に学び、坑廃水からシュベルトマナイトを合成してヒ素を効率的に除去する坑廃水対策技術を開発することを目的として研究を行なった。これにより、ヒ素を固体中で長期的に安定に保持させるとともに、ヒ素含有殿物を削減することを目標としている。

本研究は、6 章で構成されている。各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章は序論であり、研究の背景、目的について示している。

第 2 章では、まず対象の旧幌別硫黄鉱山の坑廃水、および $CaCO_3$ と $Ca(OH)_2$ を用いる現行の「2 段階中和法」に対して行なった水質および中和殿物の分析、および地球化学コードを用いた坑廃水からのシュベルトマナイト生成条件の検討を行なっている。そして、坑廃水からシュベルトマナイトを合成してヒ素を除去する新しい坑廃水処理方法について、検討の詳細を記述している。

第 3 章では、試験結果を示し、考察を行なっている。

(1) 坑廃水の水質: 対象坑廃水が高濃度の鉄とヒ素を含み、放流水は pH が中性でヒ素を検出しなかった。

(2) 中和殿物の性状: 中和殿物の鉱物組成はカルサイトが 65.5wt%、フェリハイドライトが 14.7wt%、その他石英や石膏などであることが確認された。中和殿物中の大量のカルサイトは中和剤である $CaCO_3$ の過剰投入による残留と推察された。また、ヒ素がカルサイト相とフェリハイドライト相で検出されたことから、ヒ素はカルサイトとの共沈およびフェリハイドライトへの吸着により中和殿物に含有すると推測された。よって、カルサイトの溶解に伴ってカルサイト相のヒ素が溶出すること、さらにはアルカリ状態でフェリハイドライトに吸着したヒ素が脱離する可溶性を示している。

(3) シュベルトマナイト生成の地球化学モデリング: 地球化学コード (Geochemist's Workbench) によるモデリングの結果、pH3~5.5 の範囲でシュベルトマナイトが生成する可能性を示している。また、殿物発生量を抑えてシュベルトマナイトを生成させる適切な pH は約 3.5 と推測している。

(4) バッチ試験: (3) を基に坑廃水よりシュベルトマナイトを生成させる処理を実施した結果、処理後は全ての試験区で液相よりヒ素と鉄がほぼ完全に除去された。また、検討した中和剤のうち、固相中のシュベルトマナイト以外の鉱物の生成量および生成した固相の脱水に伴う作業性から、 CaCO_3 が中和剤として適切であることが判明した。

(5) 廃コンクリート微粉の中和剤としての検討: バッチ試験でヒ素と鉄を除去後の坑廃水に廃コンクリート微粉を用いて中和滴定した結果、pH 約 3 から pH7.5 への調整に要する廃コンクリート微粉の量は約 1g/l であり、廃コンクリート微粉が工業薬品と同程度の中和効果を有することが確認された。また、廃コンクリート微粉を使用した中和処理後の澱物組成はほぼ石膏のみであった。

(6) フロースルー試験: フロースルー試験結果から、坑廃水を中性まで中和せず pH3.5 に調整して酸化することで、坑廃水からシュベルトマナイトを生成してヒ素を除去すること、除去されたヒ素はシュベルトマナイトに濃集することが実証された。

第 4 章では、現状と新しい坑廃水処理方法を比較・検討している。新しい処理方法では現状の処理より中和剤を 13.3wt%、薬剤コストを 46.7wt%、廃棄物となるヒ素含有殿物発生量を 46.3wt% 削減できることが明らかとなった。また、シュベルトマナイトによりヒ素を 6wt% まで吸着して効率的に坑廃水より除去することで、除ヒ素後の坑廃水からヒ素を含まないシュベルトマナイトを生産できることも明らかにしている。

第 5 章では、フロースルー試験のシュベルトマナイトを主成分とする沈殿物に対して加速変質試験を行ない、シュベルトマナイトに吸着されたヒ素が長期的に固相に保持され、一部はより安定なスコロダイトへと相変化することを確認している。また、天然試料の分析結果から、シュベルトマナイトに吸着されたヒ素がスコロダイトへ相変化することを裏付けるとともに、年代測定により 18,000 年以上も安定にヒ素を保持することを示している。

第 6 章は本研究で得られた知見を総括して結論としている。

これを要するに著者は、新しく考案した自然浄化機構に学ぶ坑廃水処理方法が、現在の坑廃水処理の課題である「コスト」「殿物発生量」の削減に大きく寄与すること、坑廃水からヒ素の吸着材になるシュベルトマナイトと建材などに利用可能な石膏を資源として回収できる可能性があること、さらには処分される澱物中のヒ素の長期安全性についても地球化学的に説明された環境負荷低減技術であることを示したものであり、環境資源工学の発展に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。