

## 休廃止鉱山において生産される中和澱物の特性 Characteristic of mine sludge

八幡 正弘・高田 忠彦\*・岡村 聡\*\*

Masahiro Yahata, Tadahiko Takada and Satoshi Okamura

キーワード: 休廃止鉱山, 鉱山澱物

Key words: closed mine, mine sludge

### I はじめに

国内の多くの産業を支えてきた金属・非金属鉱山は、鉱業を取り巻く内外の情勢の変化から、その多くが閉山に追い込まれた。このことによって国内の金属・非金属資源の供給は石灰石などの一部の鉱種を除いて、そのほとんどを輸入に頼らざるを得ない状態となった。と同時に鉱山地域では生産の停止によって、産業の衰退、過疎化の進行が顕著となった。

一方で、閉山は坑道から排出される坑内水の処理という問題を残した。すべての鉱山が坑内水処理を必要としている訳ではないが、半恒久的に坑内水処理をせざるを得ない鉱山も多数存在する。坑内水の多くはpHが低いなどの特徴があり、河川水のpHを低下させ、また河川水中のFeやAsなどの値を上昇させる。このことが河川や湖沼の水質を悪化させ、「魚が棲めない環境」を発生させたケースもある（たとえば、和田ほか, 1983など参照）。このように坑内水が流域に与える影響が大きいことから、各鉱山（休廃止鉱山を含む）では坑内水処理が義務づけられている。しかし、その処理費用負担が大きいことから、処理の効率化について永く研究され、実施されている。とくに坑内水の排出量の低減、水質改善、中和処理の効率化、中和後の澱物の回収の効率化、澱物の減量化、および澱物の最終処理法の改善など多くの実施例がある（たとえば、金属鉱業事業団, 1991; 松岡, 1996など）。

しかし、効率化は進んだものの澱物の処分に関しては、埋め戻しや坑内還元に残り、有価物としての利用化への道は一部でフェライト化が実施されたのみである。

本研究では道内の坑内水処理場を対象に、澱物の利用化の可能性を追求することを前提に、現在生産されている澱物の性状を明らかにすることを目的とした。

### 謝 辞

本研究を進めるにあたり、各処理場の関係機関には処理工程に関する情報や澱物の提供をしていただき、あわせて本文で示した形式でのデータの公表についてご理解いただいた。また、株式会社シリックスの鮫島康孝社長には本研究の一部について共同で行った部分のデータの公表についてご了解いただいた。さらに、当研究所の荻野 激研究員には溶出試験検液の原子吸光分析法について、また遠藤祐司科長には鉱山廃水処理について教えていただいた。これらの各位にここに記して感謝の意を表します。

### II 中和澱物の生成プロセス

坑道から排出される坑内水が酸性の場合、河川に放流する前に中和処理を行う。中和処理の過程で、溶解していたFeなどの元素は澱物として分離される。中和処理には炭カル、消石灰、生石灰、苛性ソーダなどが使用され、処理場ごとに最も経済的で効率的な方法が採用されている。また澱物を分離するためには、シックナーが使用されているが、その後の澱物の処理にはフィルタープレスを使用する場合や乾泥池で自然乾燥させる場合などがあり、また坑内還元を実施している鉱山ではスラリー状態での処分を実施している場合もある。

### III 試 料

鉱山澱物は鉱山ごとにその性状が大きく異なる。これは鉱山ごとに鉱種や鉱体周辺の岩石組成が異なることに起因し、そのため排出される坑内水の組成も異なり、処理工程も異なる。本研究では代表的な鉱種ごとに澱物入手し、その性状を明らかにすることとした。今回分析を行った澱物試料は、5つの鉱床タイプ（硫化鉱物および硫黄鉱床、多金属鉱床、マンガン鉱床、銅鉛亜鉛鉱床、金銀鉱床）の各処理

\* 株式会社シリックス

\*\* 北海道教育大学札幌校

第1表 試料リストと分析項目  
Table 1 Sample list.

試料番号	乾燥・焼成色 (標準色カードによる判別) (マンセル記号)	XRD 分析	XRF 分析	示差熱 分析	比表面積 測定	溶出 試験	水分吸着 量試験
A-80	80℃乾燥 枯葉色 yellowish brown 8YR 4.5/6.0	○	○	○	○	○	○
A-300	300℃焼成 コーヒーブラウン dark yellowish brown 8YR 3.5/6.0	○	○		○	○	○
A-600	600℃焼成 コーヒーブラウン dark yellowish brown 8YR 3.5/6.0	○	○		○	○	○
A-850	850℃焼成 れんが色 brown 4YR 4.0/6.0						
A-900	900℃焼成 れんが色 brown 4YR 4.0/6.0						
A-950	950℃焼成 れんが色 brown 4YR 4.0/6.0	○	○			○	○
A-1000	1000℃焼成 れんが色 brown 4YR 4.0/6.0	○					○
A-1100	1100℃焼成 れんが色 brown 4YR 4.0/6.0	○	○				○
A-1150	1150℃焼成 アンティークブラウン drak brown 4YR 3.0/6.0						
A-1200	1200℃焼成 アンティークブラウン drak brown 4YR 3.0/6.0 (焼成後, クリンカー状)	○	○				○
B-80	80℃乾燥 枯葉色 yellowish brown 8YR 4.5/6.0	○	○	○	○	○	○
B-300	300℃焼成 コーヒーブラウン dark yellowish brown 8YR 3.5/6.0	○	○			○	○
B-600	600℃焼成 コーヒーブラウン dark yellowish brown 8YR 3.5/6.0	○	○		○	○	○
B-850	850℃焼成 枯葉色 yellowish brown 8YR 4.5/6.0						
B-900	900℃焼成 枯葉色 yellowish brown 8YR 4.5/6.0						
B-950	950℃焼成 ラセットゴールド brown olive 2Y 4.9/5.5	○	○			○	○
B-1000	1000℃焼成 ラセットゴールド brown olive 2Y 4.9/5.5	○					○
B-1100	1100℃焼成 ガンメタル dark reddish gray 4R 3.0/1.0 (焼成後, クリンカー状)	○	○				○
B-1150	1150℃焼成 ガンメタル dark reddish gray 4R 3.0/1.0 (焼成後, クリンカー状)						
B-1200	1200℃焼成 トープ dark brownish gray 4YR 3.0/1.0 (焼成後, 溶解)	○	○				○
C-80	80℃乾燥 エボニー dark olive gray 3G 3.0/0.5	○	○	○	○	○	○
C-300	300℃焼成 エボニー dark olive gray 3G 3.0/0.5	○	○			○	○
C-600	600℃焼成 エボニー dark olive gray 3G 3.0/0.5	○	○		○	○	○
C-850	850℃焼成 墨色 black N1.5						
C-900	900℃焼成 墨色 black N1.5						
C-950	950℃焼成 墨色 black N1.5	○	○			○	○
C-1000	1000℃焼成 墨色 black N1.5	○					○
C-1100	1100℃焼成 墨色 black N1.5 (焼成後, クリンカー状)	○	○				○
C-1150	1150℃焼成 墨色 black N1.5 (焼成後, クリンカー状)						
C-1200	1200℃焼成 墨色 black N1.5 (焼成後, 溶解)	○	○				○
D-80	80℃乾燥 枯葉色 yellowish brown 8YR 4.5/6.0	○	○	○	○	○	○
D-300	300℃焼成 アンティークブラウン dark brown 4YR 3.0/6.0	○	○			○	○
D-600	600℃焼成 アンティークブラウン dark brown 4YR 3.0/6.0	○	○		○	○	○
D-950	950℃焼成 こはく色 deep orange 4YR 4.5/11.0	○				○	○
E-80	80℃乾燥 枯葉色 yellowish brown 8YR 4.5/6.0	○	○	○	○	○	○
E-300	300℃焼成 枯葉色 yellowish brown 8YR 4.5/6.0	○	○			○	○
E-600	600℃焼成 れんが色 brown 4YR 4.0/6.0	○	○			○	○
E-950	950℃焼成 柿色 strong reddish orange 10R 5.0/11.5	○	○			○	○

場から入手した澱物である。各試料は試料入手段階で試料状態に大きな違いがあり、フィルタープレスで処理された固形物(水分約40~50wt%), 乾泥池で水分を減少させた半固形物(水分約50~60wt%), スラリー状態の試料など様々である。そのため実験に先立ち、各試料を80℃に設定した恒温器内で乾燥させた。

なお、試料名はA(主としてFe), B(主としてFe, Zn), C(主としてMn, Ca), D(主としてFe, Ca), E(主としてFe, Ca, S)とした。

#### IV 実験方法

##### IV.1 前処理—粉碎・焼成—

上記の乾燥試料(恒温器により80℃乾燥した試料)を鉄乳鉢で約1mm以下に粗粉碎し、以下に記すように各分析に適した粒径に微粉碎した。また、焼成に伴う澱物の性状の変化を明らかにするために、各試料を焼成炉で1時間酸化焼成した。焼成温度は事前に示差熱分析装置を用いて試料の熱的变化を把握した

上で決定した。焼成物は再び塊状になったり、クリンカー状に変化する場合があったため、以下の分析においては再度鉄乳鉢や振動ミルで粉碎した。

各試料の記号の後に -80と記した試料は80℃乾燥を、また -300, -600, -950などとした試料はそれぞれの温度で焼成した試料であることを示す。

また、焼成色は標準色カードと比較し、色およびマンセル記号を決定した。

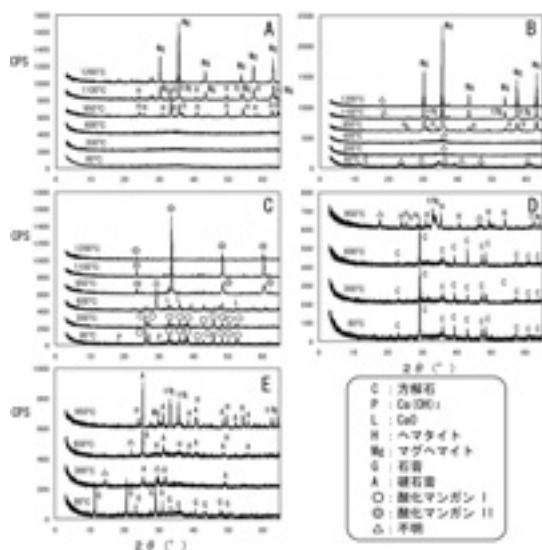
試料番号と各試料の色および処理項目について、第1表に示した。

##### IV.2 鉱物組成

各試料を微粉碎し、(株)リガク社製のX線回折分析装置(XRD)で分析した。

##### IV.3 化学組成

各試料を微粉碎し、北海道教育大学設置のパナリティカル社(旧フィリップス社)製蛍光X線分析装置MagiX(XRF)で化学組成の測定を行った。試料は測定用プラスチック製カップにポリプロピレンフィル



第1図 X線回折図

Fig.1 X-ray diffraction patterns of sludge samples.

ムを装着し、底面を十分に覆い隠す量の試料を入れ、軽く加圧し中の試料が動かないようにして測定した。定量分析はパナリティカル社製のソフトIQ+を用いファンダメンタルパラメータ法 (FP法) によって行った。

#### IV.4 熱重量および示差熱変化

微粉碎した澱物試料を (株) リガク社製示差熱分析装置TG-8120 (TG/DTA) を用いて熱重量および示差熱変化を測定した。測定温度は1300℃までで、昇温速度は5°/分である。

#### IV.5 比表面積

比表面積は、(株) 太平洋コンサルタントに依頼して行った。使用装置はMicromeritics社製Flow Sorb II 2300で、窒素吸着1点式BET法によって行った。試料は1mm以下に粗粉碎した試料を用いた。測定においては105℃で乾燥後、約20分間の脱ガスを行い、その後、繰り返し3回測定を実施し、平均値から比表面積を算出した。

#### IV.6 溶出量

溶出試験は、平成3年8月に環境省水質保全局によって示された「土壌中金属の溶出量分析方法」に準拠して行った。微粉碎した試料20gを250mlの遠心式浸とう瓶に入れ、これにイオン交換水200ml (pH=6.0) 加え、浸とう器で6時間浸とうさせた。浸とう幅は4cmで、浸とう回数は約200回/分に設定した。浸とう後、遠心器 (回転時間20分間、回転数2300回/分) で澱物を沈殿させ、その後、ガラスフィルターで固液

分離し、濾液に2mlの濃塩酸を加え、試料瓶に保存した。各試料を原子吸光法で目的元素の含有量を測定し、溶出量とした。なお、今回の試験の対象元素は、As, Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Feである。

#### IV.7 水分吸着量

試料に吸着される水分 (水蒸気) 吸着量の測定は、エスペック (株) 社製の恒温恒湿器LHU-113を使用して行った。測定は1mm以下に粗粉碎した試料約1gを秤量瓶に入れ、別の恒温器で120℃、24時間乾燥 (絶乾試料) させた後、恒温恒湿器に移し替え、槽内温度20℃で、一定の相対湿度 (90%RH, 70%RH, 50%RH, 40%RH) 環境で24時間保持し、その後の重量を測定し、絶乾試料との重量差を水分吸着量 (wt%) とした。

また、湿度90%RHと50%RH時の水分吸着量の差を調湿性 (または湿度調整能) とした。

## V 結果と考察

### V.1 構成鉱物と焼成による変化

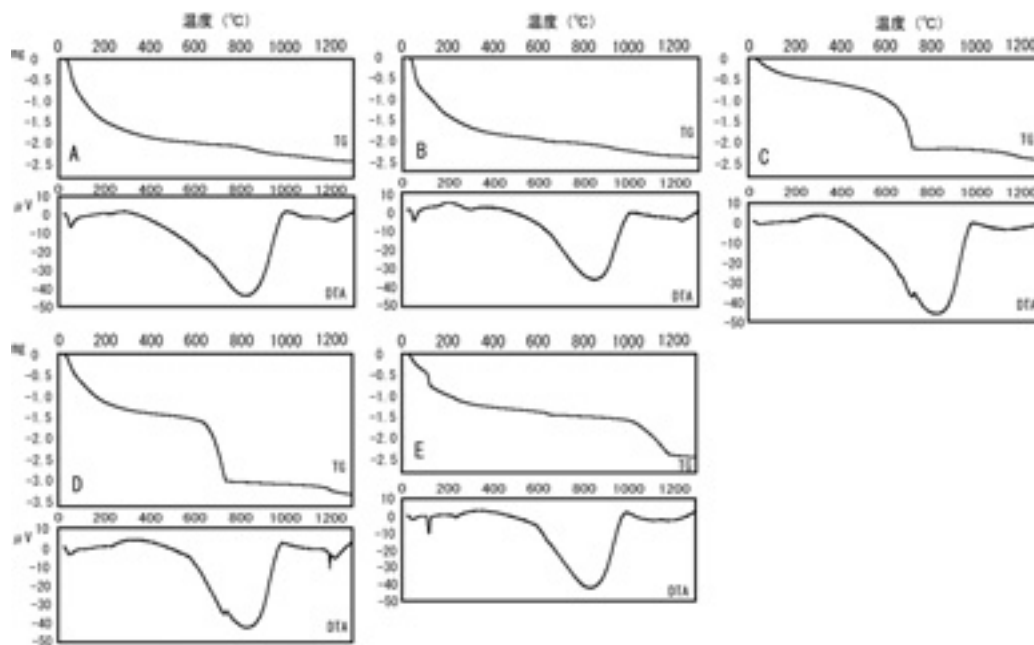
乾燥試料 (80℃)、焼成試料 (300℃、600℃、950℃、1100℃、1200℃) について、XRD分析を実施した。また、乾燥試料 (80℃) について1300℃までのTG/DTA分析を実施した。XRD図を第1図に、TG/DTA図を第2図に示した。

[試料A] 試料Aでは、600℃以下で非晶質物質 (あるいは低結晶度鉄鉱物) であるのに対し、950℃以上でヘマタイト、マグヘマイトのピークが認められた。950℃ではヘマタイトのみ、1200℃ではマグヘマイトのみで、1100℃では両者がみとめられた。

TG/DTAのデータは約300℃までの急激な熱重量の減少、約700℃～約900℃間の大きな吸熱反応、約1000℃以上でのわずかな吸熱反応を示している。XRDデータと併せて解釈すると、低温域の急激な脱水は非晶質な水酸化物からの脱水を、中温域～高温域での吸熱反応はヘマタイト化やマグヘマイト化などの結晶化を示している。

試料の色は600℃以下でブラウン系、850℃～1100℃でれんが色系、それより高温域では濃いブラウン系へと変化している。このことは上記の鉱物相の変化と調和的である。なお、1200℃の焼成によって試料はクリンカー状に硬くなり、また、TG/DTAの1300℃加熱後の試料は溶解しガラス化した。

[試料B] 試料Bでは、80℃では非晶質物質 (あるいは低結晶度鉄鉱物) および不明なピーク、および石膏のピークが認められた。この不明なピークは300℃および600℃の試料で $2\theta=35^\circ$  付近に収束した。これに対し、950℃以上では試料Aと同様にヘマタイト、マグヘマイトのピークが認められた。また、1100℃と



第2図 熱重量曲線 (TG) と示差熱曲線 (DTA)

Fig.2 Thermogravimetric curves and differential thermal curves of sludge samples.

1200°Cの試料に不明なピークがみとめられた。なお、本試料はZnを多く含むが、Zn化合物の特定はできなかった。

TG/DTAのデータは試料Aと同様に、約300°Cまでの急激な熱重量の減少、約700°C～約900°C間の大きな吸熱反応、約1000°C以上でのわずかな吸熱反応を示している。XRDデータと併せて解釈すると、低温域の急激な脱水は非晶質な水酸化物からの脱水を、中温域～高温域での吸熱反応はヘマタイト化やマグヘマイト化などの結晶化を示している。

試料の色は600°C以下でブラウン系、850°C～950°Cで黄褐色系、1000°C以上で濃い赤灰色系へと変化している。このことは上記の鉱物相の変化と調和的である。なお、1100°Cと1150°Cの焼成によって試料はクリンカー状に硬くなり、1200°Cでは溶解しガラス化した。また、TG/DTAの1300°C加熱後の試料でも溶解しガラス化した。

[試料C] 試料CはMnを多く含む試料であるが、焼成によって生成した鉱物の判定は困難であった。80°Cと300°Cの試料では、多数のピークが認められたが判定できず、ここでは酸化マンガンIとして扱う。ただし、非晶質物質あるいは低結晶度鉄鉱物を含む可能性もある。600°Cではこれらのピークは消え、炭酸カルシウムに近似の不明ピークが認められた。950°C以上ではハウスマナイト ( $Mn_2O_4$ ) に近似の明瞭な4本のピークが認められ、ここでは酸化マンガンIIとして扱う。なお、80°Cの試料では中和に使用した水酸化カルシウム ( $Ca(OH)_2$ ) のピークが認められ、600°Cで酸化カルシウム ( $CaO$ ) のピークへと変化している。

TG/DTAのデータは約300°C以下、および約600°Cから約700°Cの急激な熱重量の減少、約650°C～約900°C間の大きな吸熱反応、約1000°C以上でのわずかな吸熱反応を示している。XRDデータと併せて解釈すると、低温域および中温域の急激な脱水は非晶質な水酸化物あるいは酸化マンガンIからの脱水と水酸化カルシウムから酸化カルシウムへの変化に伴う脱水を、高温域での吸熱反応は酸化マンガンIIへの変化を示している。

試料の色は600°C以下で灰色系、850°C以上で黒色系へと変化している。このことは上記の鉱物相の変化と調和的である。なお、1100°Cと1150°Cの焼成によって試料はクリンカー状に硬くなり、1200°Cでは溶解し始め、さらにTG/DTAの1300°C加熱後の試料は溶解しガラス化した。

[試料D] 試料Dでは、600°C以下で非晶質物質（あるいは低結晶度鉄鉱物）と炭酸カルシウム ( $CaCO_3$ ) であるのに対し、950°Cでヘマタイト、マグヘマイトのピークが認められた。

TG/DTAのデータは約300°C以下、および約600°Cから約700°Cの急激な熱重量の減少、約700°C～約900°C間の大きな吸熱反応、1200°C付近でのわずかな吸熱反応を示している。XRDデータと併せて解釈すると、低温域の急激な脱水は非晶質な水酸化物からの脱水を、中温域での減量は水酸化物からの脱水に炭酸カルシウムの分解を示している。高温域での吸熱反応はヘマタイト化やマグヘマイト化などの結晶化を示している。

試料の色は600°C以下でブラウン系、950°Cで濃いオレンジ系へと変化している。このことは上記の鉱

第2表 化学組成  
Table 2 Chemical composition of sludge samples.

試料番号	A-80	A-300	A-600	A-950	A-1100	A-1200	B-80	B-300	B-600	B-950	B-1100	B-1200	XRFの絶対誤差 (%)
SiO <sub>2</sub>	10.66	11.14	10.59	11.15	11.66	14.05	5.48	5.76	5.71	5.69	10.55	11.54	0.05~0.09
TiO <sub>2</sub>						0.03					0.05	0.06	0.002
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.41	13.77	13.18	13.36	13.79	13.88	10.15	10.18	10.69	10.57	10.26	9.67	0.02~0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57.50	55.96	56.72	55.50	57.09	56.58	40.78	41.12	40.85	41.37	43.93	43.68	0.02~0.07
MgO	6.76	7.28	7.59	9.00	8.54	7.15	2.10	2.00	1.95	2.31	2.06	1.97	0.003~0.05
MnO	1.83	1.82	1.89	1.89	1.90	1.92	2.11	2.17	2.20	2.28	1.83	1.78	0.02~0.1
CaO	4.6	4.76	4.81	5.01	5.29	5.19	3.82	3.88	4.13	3.94	2.99	3.15	0.02~0.08
K <sub>2</sub> O	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.09					0.20	0.15	0.002~0.005
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.04	0.05	0.03	0.04	0.07	0.13	0.13	0.09	0.11	0.16	0.17	0.003~0.007
SO <sub>2</sub>	4.06	4.18	4.11	3.04	0.59	0.04	3.42	3.54	3.69	2.94	0.15		0.002~0.01
As	0.015	0.016	0.015	0.014	0.017	0.013	0.017	0.017	0.014	0.006	0.015	0.013	0.001
Cd	0.001			0.001	0.001	0.001	0.041	0.040	0.040	0.042	0.038	0.032	0.001
Co	0.042	0.057	0.057	0.054	0.066	0.059						0.035	0.001~0.002
Cu							0.094	0.089	0.10	0.084	0.207	0.252	0.004~0.005
Ni	0.067	0.056	0.058	0.045	0.067	0.053			0.029				0.002~0.003
Pb							0.048	0.039	0.040	0.043	0.036	0.031	0.001
Sr	0.015	0.014	0.012	0.011	0.014	0.013	0.007	0.006	0.007	0.007	0.005	0.006	0.001~0.002
Zn							31.81	31.02	30.46	30.61	27.52	27.47	0.01~0.07

試料番号	C-80	C-300	C-600	C-950	C-1100	D-80	D-300	D-600	D-950	E-80	E-300	E-600	E-950
SiO <sub>2</sub>	4.80	5.16	5.07	5.78	5.28	5.49	5.69	5.59	4.60	7.93	7.51	7.33	7.65
TiO <sub>2</sub>						0.13	0.13	0.15	0.13	0.06	0.06	0.07	0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43	0.40	0.44	0.47	0.52	6.43	6.62	6.82	4.60	11.36	11.02	10.89	11.61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.41	3.42	3.38	3.13	3.34	60.03	60.37	59.32	55.41	43.13	42.25	40.73	41.64
MgO	1.71	1.67	1.77	2.11	1.68		0.14			0.83	0.81	0.88	0.98
MnO	41.25	41.16	40.78	39.25	39.94	0.09	0.09	0.11	0.07	0.09	0.10	0.10	0.08
CaO	43.53	43.53	43.66	44.70	44.26	25.09	24.04	25.12	32.33	20.48	21.06	20.85	20.78
K <sub>2</sub> O						0.02	0.03	0.03	0.03	0.08	0.08	0.08	0.09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						0.09	0.12	0.12	0.12	0.06	0.05	0.06	0.06
SO <sub>2</sub>	1.34	1.15	1.35	1.45	1.55	1.91	1.98	2.12	2.67	14.27	15.48	15.50	15.48
As	0.007	0.007	0.009	0.006	0.004	0.527	0.522	0.507	0.492	0.058	0.055	0.059	0.054
Cd	0.003	0.003	0.004	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002
Co							0.052			0.046	0.035	0.039	0.045
Cu										1.387	1.266	1.252	1.269
Ni	0.050	0.045	0.036	0.043	0.039		0.052	0.030		0.046	0.064	0.043	0.038
Pb	0.019	0.020	0.015	0.012		0.031	0.040	0.036	0.034	0.040	0.035	0.043	0.037
Sr	0.422	0.410	0.415	0.377	0.414	0.035	0.031	0.033	0.029	0.025	0.027	0.024	0.023
Zn	3.03	3.01	3.07	2.68	2.97		0.03		0.03	0.10	0.09	2.05	0.08

物相の変化と調和的である。なお、TG/DTAの1300℃加熱後の試料は溶解しガラス化した。

[試料E] 試料Eでは、80℃では石膏の明瞭なピークの他、非晶質物質（あるいは低結晶度鉄鉱物）のピークが認められた。300℃以上では石膏は認められず、代わりに硬石膏のピークが認められる。300℃の試料ではこの他に非晶質なピークが、600℃の試料ではこれらのピークにヘマタイトのピークがわずかに認められる。950℃の試料ではヘマタイトとマグヘマイト、および硬石膏のピークが認められる。

TG/DTAのデータは約300℃までと約1000℃～約1200℃の急激な熱重量の減少、約700℃～約900℃間の大きな吸熱反応、約1000℃以上でのわずかな吸熱反応を示している。XRDデータと併せて解釈すると、低温域の急激な脱水は非晶質な水酸化物からの脱水を、中温域～高温域での吸熱反応はヘマタイト化やマグヘマイト化などの結晶化を示している。

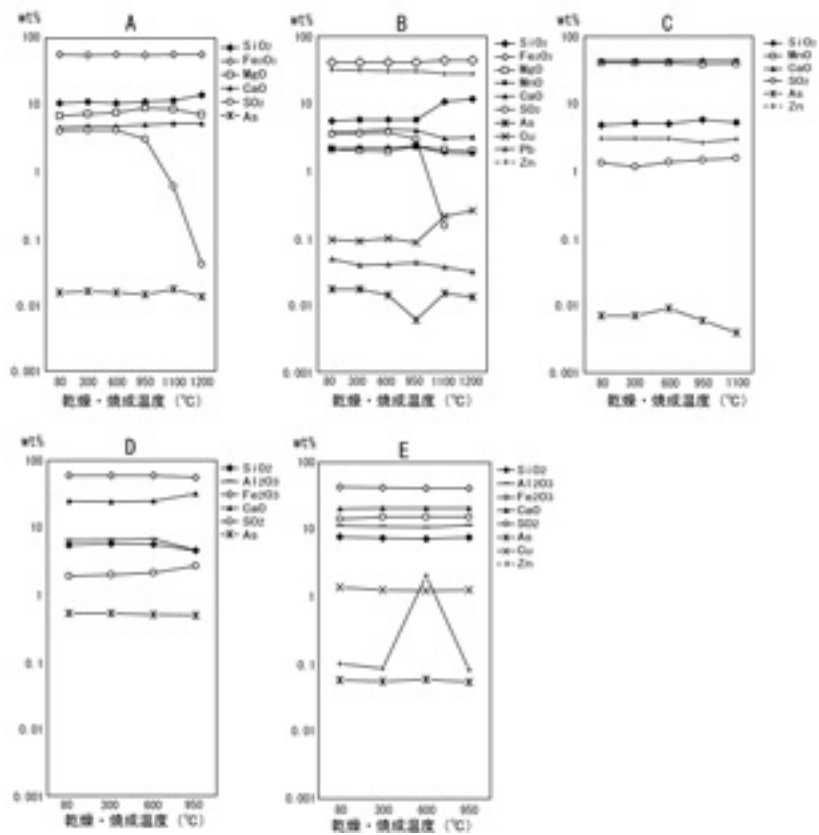
試料の色は80℃と300℃ではブラウン系、600℃ではれんが色系、950℃で濃いオレンジ色系へと変化している。このことは上記の鉱物相の変化と調和的である。なお、TG/DTAの1300℃加熱後の試料は溶解しガラス化した。

## V.2 化学組成と焼成

XRF分析結果を第2表に、焼成後の化学組成の変化について第3図に示した。試料AはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主とし、他にSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、MnO、CaO、SO<sub>2</sub>を含み、微量元素としてはP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As、Co、Ni、Srが含まれる。主な元素について焼成処理後の変化を見ると、SO<sub>2</sub>が950℃以上で急激な減少を示し、SiO<sub>2</sub>とCaOはわずかな増加、MgOとAsは変化はするものの一定の傾向は認められなかった。

試料BはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnを主とし、他にSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、MnO、CaO、SO<sub>2</sub>を含み、微量元素としてはP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As、Cd、Cu、Pb、Srが含まれる。主な元素について焼成処理後の変化を見ると、SO<sub>2</sub>が950℃以上で急激な減少を示し、SiO<sub>2</sub>とCuは1100℃以上で増加する。またFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は1100℃以上でわずかに増加し、MgO、MnO、CaO、As、Pb、Znはわずかながら温度の上昇とともに減少し、その変化は950℃以上で顕著である。

試料CはMnOとCaOを主とし、他にSiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、SO<sub>2</sub>、Znを含み、微量元素としてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、As、Cd、Ni、Pb、Srが含まれる。主な元素について焼成



第3図 焼成による化学組成の変化

Fig.3 Relationship between chemical composition and firing temperature.

第3表 溶出試験結果

Table 3 Results of leaching test of sludge samples.

試料名	前処理	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)
A-80	80℃ 乾燥	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.008	0.046
A-300	300℃ 1時間焼成	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.042
A-600	600℃ 1時間焼成	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.033
A-950	950℃ 1時間焼成	0.154	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.016
B-80	80℃ 乾燥	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
B-300	300℃ 1時間焼成	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
B-600	600℃ 1時間焼成	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
B-950	950℃ 1時間焼成	0.109	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
C-80	80℃ 乾燥	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.069
C-300	300℃ 1時間焼成	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.065
C-600	600℃ 1時間焼成	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.070
C-950	950℃ 1時間焼成	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.037
D-80	80℃ 乾燥	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.033
D-300	300℃ 1時間焼成	0.004	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.015
D-600	600℃ 1時間焼成	0.191	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
D-950	950℃ 1時間焼成	0.017	<0.001	<0.001	0.552	<0.001	<0.001	<0.001
E-80	80℃ 乾燥	0.001	<0.001	0.037	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
E-300	300℃ 1時間焼成	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
E-600	600℃ 1時間焼成	0.006	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
E-950	950℃ 1時間焼成	0.146	<0.001	<0.001	0.013	<0.001	<0.001	<0.001
溶出基準 (mg/L)		As 0.01mg/L	Cd 0.01mg/L	Cu 125mg/L	Pb 0.01mg/L	Zn 0.01mg/L	Mn 0.05mg/L	

処理後の変化を見ると、Asが950℃以上で急激な減少を示し、SO<sub>2</sub>がわずかに増加する他は顕著な変化は認められなかった。

試料DはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaOを主とし、他にSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>を含み、微量元素としてはTiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As、Cd、Pb、Sr、Znが含まれる。主な元素について焼成処理後の変化を見ると、950℃でSO<sub>2</sub>とCaOが増加し、SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はわずかに減少する。

試料EはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaOおよびSO<sub>2</sub>を主とし、他にSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cuを含み、微量元素としてはTiO<sub>2</sub>、MgO、K<sub>2</sub>O、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、As、Cd、Pb、Co、Cu、Sr、Znが含まれる。主な元素について焼成処理後の変化を見ると、600℃でのZnの増加が認められる以外に顕著な変化はない。なお、このZnの変化の原因は不明である。

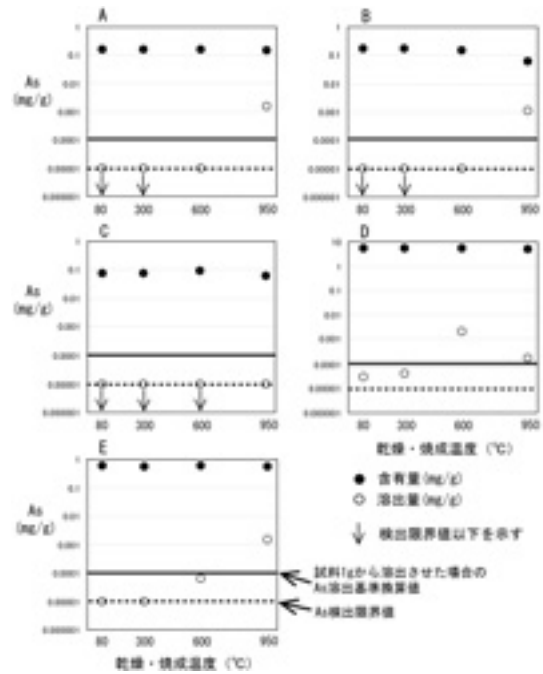
以上の組成変化の中で、とくに顕著な変化は950℃以上で明らかなケースが多い。中でも試料A、BではSO<sub>2</sub>の減少が顕著で、これは脱ガス化による可能性がある。SO<sub>2</sub>の減少に伴って相対的にSiO<sub>2</sub>の増加が認められる。また、焼成によってAsの減少が予想されたが、顕著な現象が認められたのは試料Cのみである。しかし、焼成の過程で共存する元素間の関係がどのように変化したかについては、現段階では、十分に明らかでない。

V.3 溶出特性と焼成および比表面積

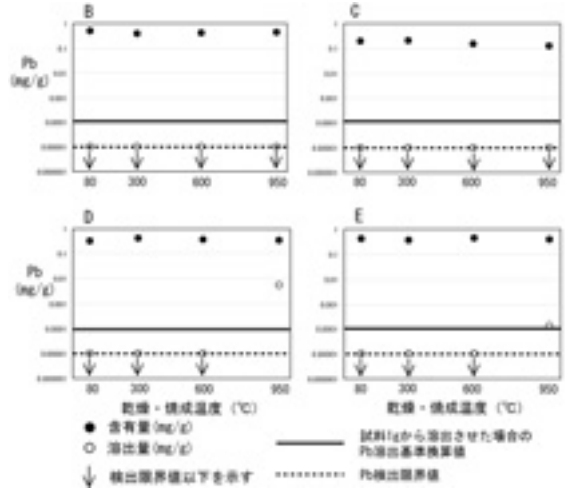
溶出試験の結果、検出限界以上の溶出量が確認されたのはFeを除くと、As、Cu、Pbである(第3表)。このうち「土壤の汚染に係る環境基準(平成3年8月環境庁告示第46号、およびその後の改正としての平成6年2月21日付環境庁告示第25号)」を超えて溶出したのはAsとPbで、いずれも焼成した試料の一部からである。Asが基準を超えた試料は600℃焼成で試料D、950℃焼成で試料A、B、D、Eである。Pbが基準を超えた試料は950℃焼成で、試料DとEである。

AsとPbの含有量、溶出量と焼成温度との関係について、それぞれ第4図と第5図に示した。この図では試料1gあたりの含有量とそこから溶出する量を比較するために換算値を用いた。含有量はXRF分析値から1g換算値を求めた。溶出量は溶出試験において試料20gから水200mlに溶出した値を水1リットル中への溶出量に換算して表示している。これは試料100gからの溶出量に相当することから、これに1/100を乗じて1gからの溶出量として換算した。

Asの溶出特性(第4図)を見ると、80℃乾燥試料および300℃焼成試料からは試料Dを除いて溶出限界値以下で、試料Dにおいても溶出基準以下である。しかし、80℃乾燥試料の含有量が0.1mg/gを超えた試料A、B、D、Eの場合、900℃焼成試料ではいずれも溶出量が基準値を超え、試料Dでは600℃焼成試料でも超える。これに対し、試料Cでは80℃試料の含有量が



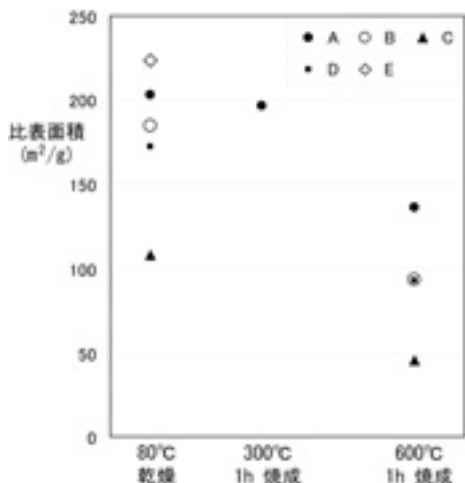
第4図 焼成温度とAs溶出量との関係  
Fig.4 Relationship between As concentration in leachate and firing temperature.



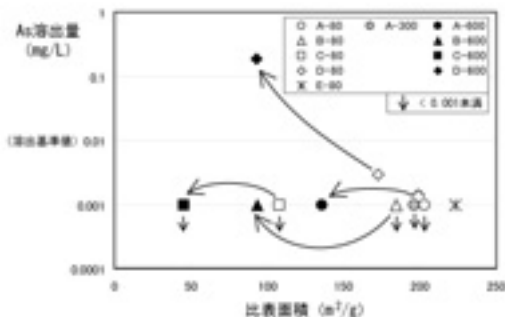
第5図 焼成温度とPb溶出量との関係  
Fig.5 Relationship between Pb concentration in leachate and firing temperature.

第4表 比表面積  
Table 4 Specific surface area of sludge samples.

試料番号	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)		
	80℃乾燥	300℃焼成	600℃焼成
A	202.9	196.2	135.8
B	184.5		93.4
C	108.1		45.4
D	172.3		93.2
E	223.3		



第6図 焼成温度と比表面積の関係  
Fig.6 Relationship between specific surface area and firing temperature.

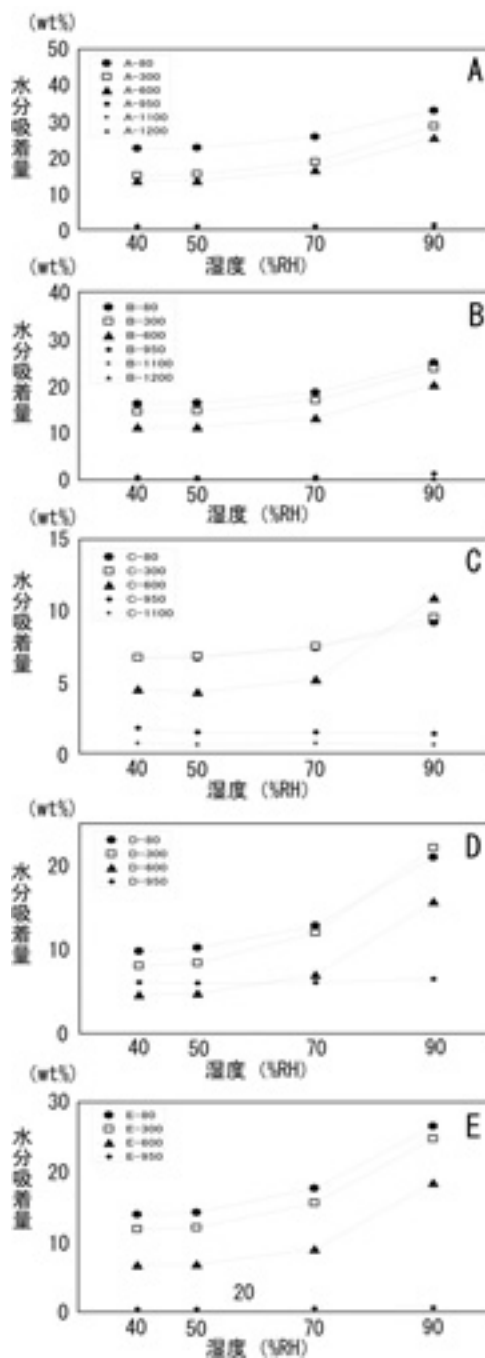


第7図 比表面積とAs溶出量との関係  
Fig.7 Relationship between specific surface area and As concentration in leachate.

0.1mg/g以下で溶出量も基準以下である。また、試料Eの600°C焼成試料では基準値に近い値である。これらのことは低温領域で溶出しづらい、すなわち安定的だったAsが焼成によって不安定になり、水に溶出しやすくなったことを示している。

Pbについても同様に比較すると、試料DとEの950°C焼成試料で溶出量が基準値を超えた(第5図)。

各試料の比表面積を第4表に示した。試料Aでは80°C乾燥試料では202.9m²/gであったのに対し、300°C焼成試料で196.2m²/g、600°C焼成試料で135.8m²/gと減少している。このことは焼成による鉱物相の変化によるものと考えられる。同様に、試料Bでは80°C乾燥試料で184.5m²/g、600°C焼成試料で93.4m²/g、試料Cでは80°C乾燥試料で108.15m²/g、600°C焼成試料で45.4m²/g、試料Dでは80°C乾燥試料で172.3m²/g、600°C焼成試料で93.2m²/gであった。試料Eの80°C乾燥試料は223.3m²/gであった(第6図)。第7図に比表面積とAs溶出量との関係を示した。950°C焼成試料の比表面積の値が得られていないため明確ではないが、試料Dのように80°C焼成試料と600°C焼成試料では比表面積と溶出量との関係は明白である。他の試料についても600°C焼



第8図 焼成温度と水分吸着量との関係  
Fig.8 Relationship between moisture adsorption and As concentration in leachate.

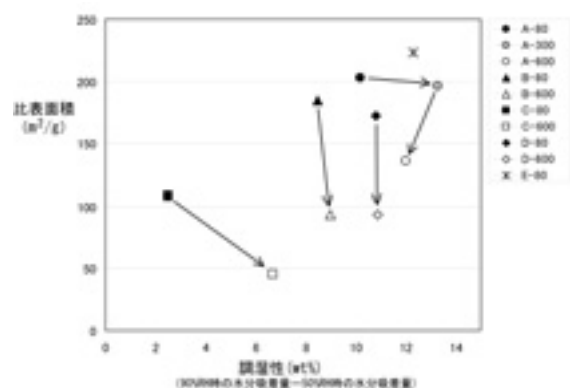
成によって比表面積が低下し、As溶出量が検出限界値以下から限界値(0.001mg/L)へと上昇しており、焼成による鉱物相の変化によるものと判断される。

V.4 水分吸着能と比表面積

周囲の湿度環境の変化に伴って澱物への水分の吸着(水蒸気吸着)がどの程度であるか明らかにするための試験が恒温恒湿器を用いた水分吸着量測定試験である。第8図に示したように各試料とも80°C焼成



試料の水分吸着量は湿度50%RHで6.7~22.7%, 湿度90%RHで9.2~32.9%であり, その差(調湿性)は2.5~12.3%で, 試料Cを除いて大きな値を示す. この傾向は300℃焼成試料, 600℃焼成試料でも同様であるが, 950℃以上の焼成試料では水分吸着量は著しく低下し, 湿度50%RHにおける試料Dの6%, 試料Cの0.6~1.5%以外はほぼ0%に近い値である. これらのことはXRD分析の結果と比較すると, ヘマタイト化やマグヘマイト化が進行した焼成試料の場合, 水分吸着能が著しく低下することを示しており, 水分吸着能は非晶質物質(水酸化物)あるいは低結晶度鉱物に起因すると考えられる. なお, 湿度90%RHでの試料Cの600℃焼成試料の水分吸着量は他の試料に比較し, かなり多くなっている. このことは試料中の酸化カルシウムの生成による可能性がある. また, 試料Dの950℃焼成試料の水分吸着量が各湿度環境において約6%台で推移している原因については, 今のところ不明である.



第9図 調湿性と比表面積との関係  
Fig.9 Relationship between specific surface area and moisture absorption.

一方, 上記の調湿性のうちほぼ類似の傾向が認められる600℃以下の処理試料について, 80℃乾燥試料と600℃焼成試料を用いて, 比表面積との関係について比較する(第9図). なお, 試料Aについては300℃焼成試料についても比表面積を示した. その結果, 焼成によって比表面積は減少しているものの, 調湿性はわずかに上昇している. このことは焼成によって水分吸着量および比表面積は減少するものの, 90%RH環境における水分吸着量と59%RH環境のそれとの差は大きくなる. すなわち調湿性が高まることを示している. その理由として水分子を吸着する細孔径や細孔の連続性に変化が生じている可能性があり, 今後, 比表面積と水分吸着能との関係について細孔分布との比較から再度検討する必要がある.

## VI おわりに

鉱山澱物の利用化については, すでに金属鉱業事

業団(現独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構)により, いくつかの詳しい検討が行われている(金属鉱業事業団, 1991など). とくにフェライト化やヘマタイト化(弁柄の生成)の各試験は重要な視点からの検討である. しかし, これらは現在の中和処理工程の大きな変更を伴うものであるため, 一部の例外を除いてほとんどの処理工場で上記の生産は行われていない. 現状では現在の澱物, すなわち最も経済的で, かつ効率的に生産されている澱物をどのように利用できるかという点の検討が必要となっている.

本研究で得られたデータからは, ①焼成による色の変化から顔料としての利用法(たとえば, セラミックス製品など), ②大きな比表面積を有する点や水分吸着能の大きさから吸着剤などの機能性材料としての利用法を検討する価値はあるものと判断される. ただし, As含有量がやや大きいこと, 焼成によってAsが溶出しやすくなることに留意する必要がある. また, 今回の実験は中性領域での溶出試験であったが, 酸性領域では澱物からのAsの溶出量は大きくなると考えられることから, 利用環境および利用後の廃棄においては留意すべき問題である.

一方で, 低結晶度の鉄鉱物を含む原料は多く輸入され, 紅土や黄土と呼ばれる顔料, また, 下水処理場において発生するH<sub>2</sub>Sガスの吸着材としても利用されている. なお, 最近本研究に協力していただいたF社によって澱物を利用したH<sub>2</sub>Sガス吸着材, すなわちH<sub>2</sub>SとFeの反応による硫化鉄の生成によってH<sub>2</sub>Sガスを固定化させる製品の試作が行われたが, 既存製品に比してわずかに吸着性が劣ることが明らかとなり, 製品化が見送られることとなった. これはおそらく澱物中のFe含有量がやや少なかったことによると推定され, 今後, 検討すべき課題である.

すでに述べたように, 現在, 鉱山澱物のほとんどは利用されることなく処分されている. 本報告では, 澱物の性状の一部について明らかにしたが, 今後も発生し続ける鉱山澱物の有価物化への道を検討することは, 現在, 埋め立てなどで対応しているプロセスの改善につながり, 処理場管理者のみならず, 行政としての重要な課題と判断される.

## 文 献

- 金属鉱業事業団(1991):平成2年度坑水中の金属回収技術報告書(総括). p.121.
- 松岡 功(1996):鉱業排水処理. 資源と素材, 112, 273-281.
- 和田信彦・沼辺明博・鈴木 守・斎藤尚志(1983):旧幌別硫黄鉱山地域の汚濁水の性状と対策. 地下資源調査所報告, 54, 1-92.