



# 新規規制対応処理技術開発

(ホウ素、フッ素、アンチモン)

平成19年10月4日(木)

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構

Japan Oil, Gas and Metals National Corporation

# 新規規制対応処理技術開発 (新規規制物質の坑廃水処理技術)

## ■ 目的

- 近年、規制が強化、または新たに排水基準が設定された元素で、特に坑廃水の処理に影響を与える可能性があるフッ素、ホウ素、さらには現在要監視項目とされ、将来規制対象となる可能性があるアンチモンについて、処理技術を調査、検討し、坑廃水処理における適切なプロセスを構築して、それらについてコスト試算を行う。

# 各元素の排水基準

## ■ ホウ素 : 10mg/L

- 平成13年7月に一律排水基準値(10mg/L)が施行されたが、「金属鉱業」に対しては平成22年6月末まで暫定基準値(150mg/L)が設けられている。(平成19年6月1日に期間延長を報道発表)

## ■ フッ素 : 8mg/L、

- 平成13年7月に環境基準値0.8mg/Lが施行されたことにともない、それまでの一律排水基準値15mg/Lが8mg/Lに強化された。

## ■ アンチモン : なし(0.2mg/Lを想定)

- 要監視項目に指定されており、平成16年3月に指針値0.02mg/Lが再設定された。従来、要監視項目から環境基準項目に移行した元素では指針値を環境基準値としていること、排水基準値は環境基準値の10倍に設定されることが多いことから、Sbが環境基準項目に移行した場合、その排水基準値は0.2mg/Lになる可能性がある。

ホウ素(B)処理技術

フッ素(F)処理技術

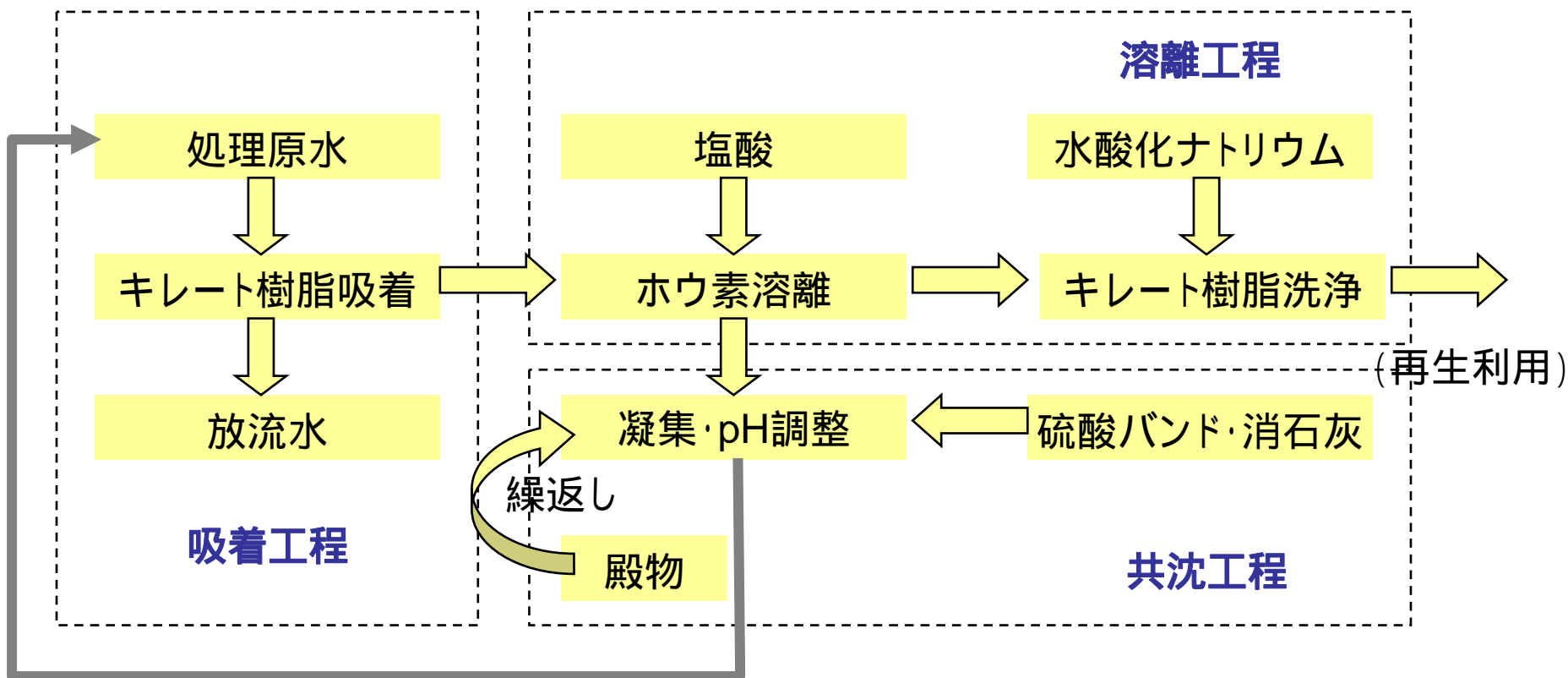
アンチモン(Sb)処理技術

# ホウ素(B)処理技術

<p>モデル廃水</p>	<p>(A鉱山) B濃度: 30mg/L、水量: 6m<sup>3</sup>/min</p>
<p>処理目標値</p>	<p>処理水のB濃度目標値: 7mg/L (基準値 &lt; 10mg/L)</p>
<p>処理のポイント</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Bを効率的に凝集沈殿する方法は現在までに見つかっておらず、これを固定するためには大量の硫酸バンドを添加してpH10程度に調整し、共沈処理することが必要である。</li> <li>□ しかし、低濃度のB溶液に対しては薬剤効率が低く、大量の殿物が発生することから、比較的B濃度が低い坑廃水の処理ではキレート樹脂でBを高濃度化してから共沈処理するのが良い。</li> <li>□ B選択性のキレート樹脂としては、N-メチルグルカミン基を有する樹脂が知られている。</li> </ul>

# ホウ素の処理プロセス

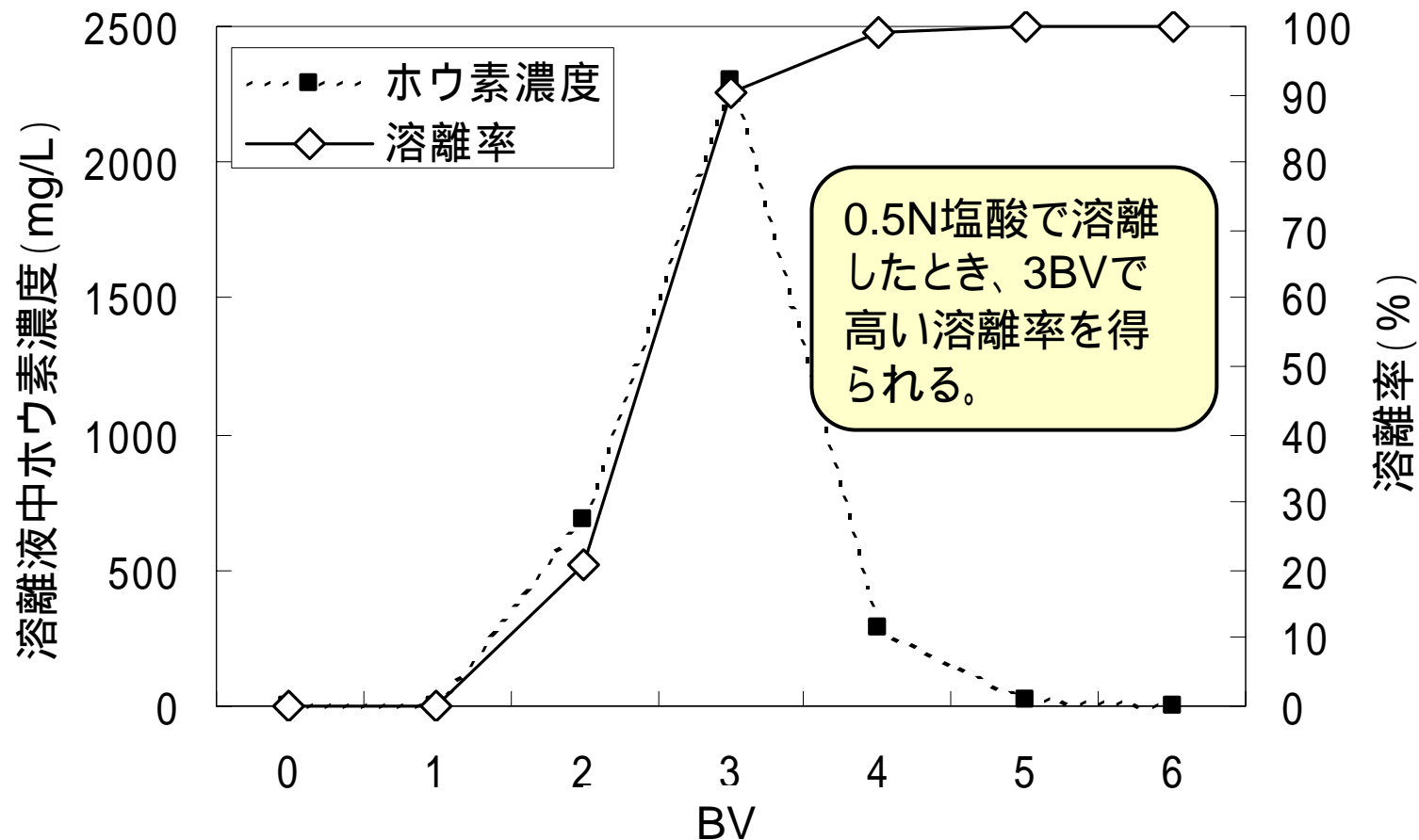
## ■ キレート法



\* 薬剤添加量、殿物発生量が多いことが課題。

# キレート樹脂溶離試験

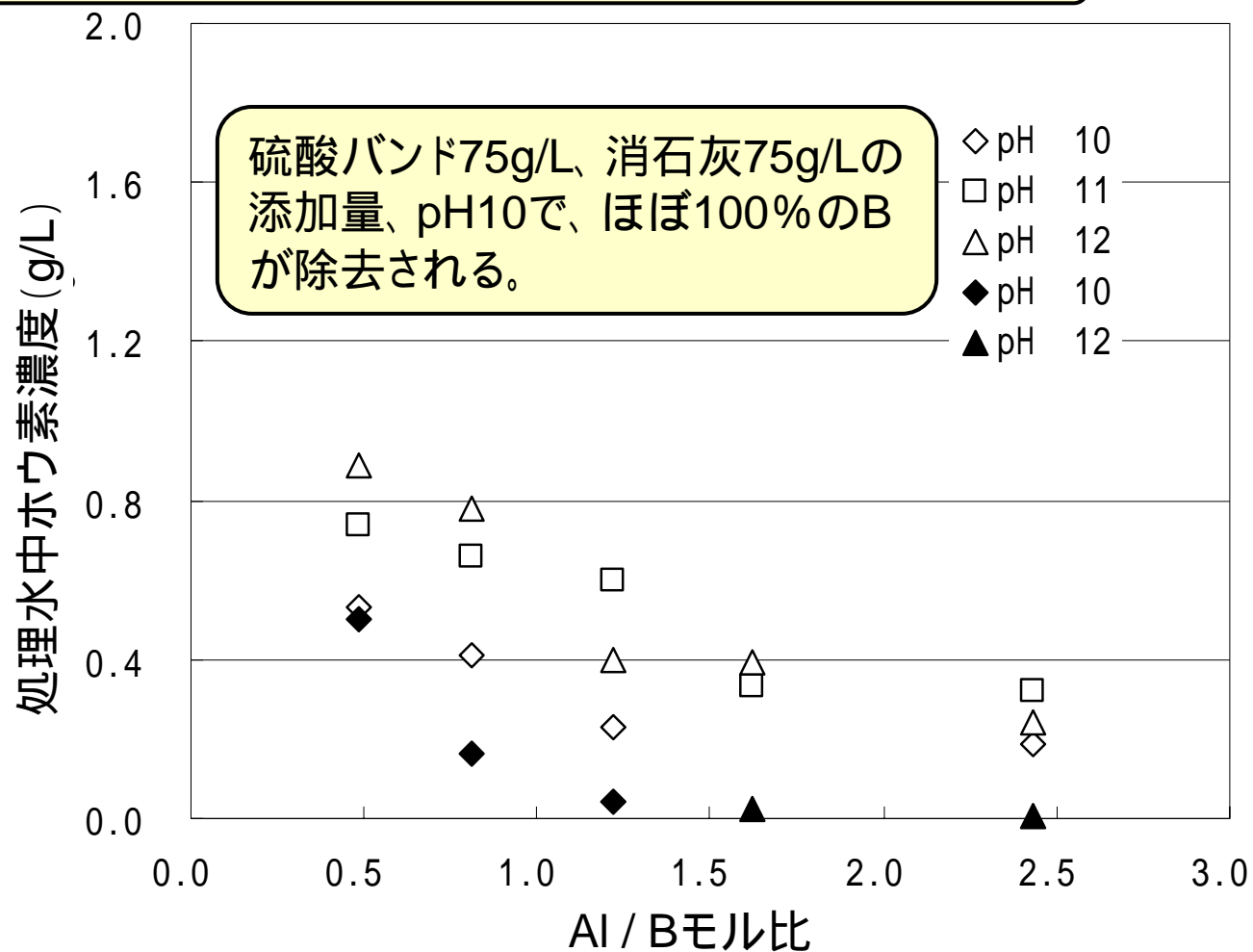
キレート樹脂 IRA743、塩酸濃度 0.5N、通液速度 2h<sup>-1</sup>



\* 酸濃度、酸の種類、通液速度、通液量をパラメータとして、最適な条件を選定した。

# 薬剤添加量確認試験

キレート樹脂溶離後の模擬溶液：0.5N塩酸、B濃度2,000mg/L





# 殿物繰返ししたスラリーの脱水試験



脱水試験機

ろ過圧 0.4MPa  
 圧搾圧 0.7MPa

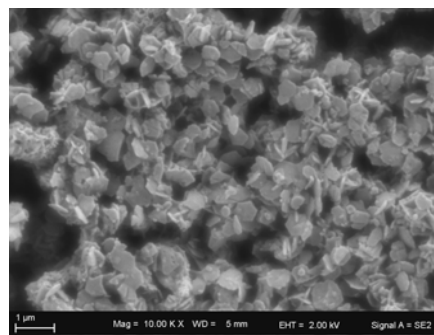
ろ過時間 約2分  
 脱水ケーキ含水率 約60wt%  
 脱水ケーキ密度 約1.7(g/mL)



脱水前試料

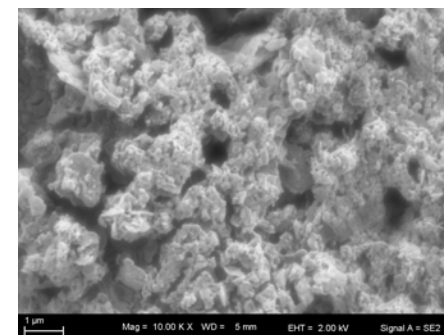


脱水ケーキ



殿物繰返し無し

SEM像



殿物繰返し10回

SEM像

\* 殿物繰返し無しの含水率は75wt%程度

# ホウ素処理の調査研究結果

- 薬剤添加量、コスト(A鉱山を対象としたとき)
  - 薬剤費は約70円/m<sup>3</sup>、電力費は約11円/m<sup>3</sup>
  - 建設費は約25億円(内キレート樹脂代が約8億円)
- 課題
  - まだ薬剤費が高い  
(A鉱山では年間約2億円)
  - 建設費が莫大、特にキレート樹脂が高価
  - 殿物発生量が多く、殿物からホウ素が溶出しやすい  
(A鉱山では年間約1万トンの殿物が発生)

ホウ素 (B) 処理技術

フッ素 (F) 処理技術

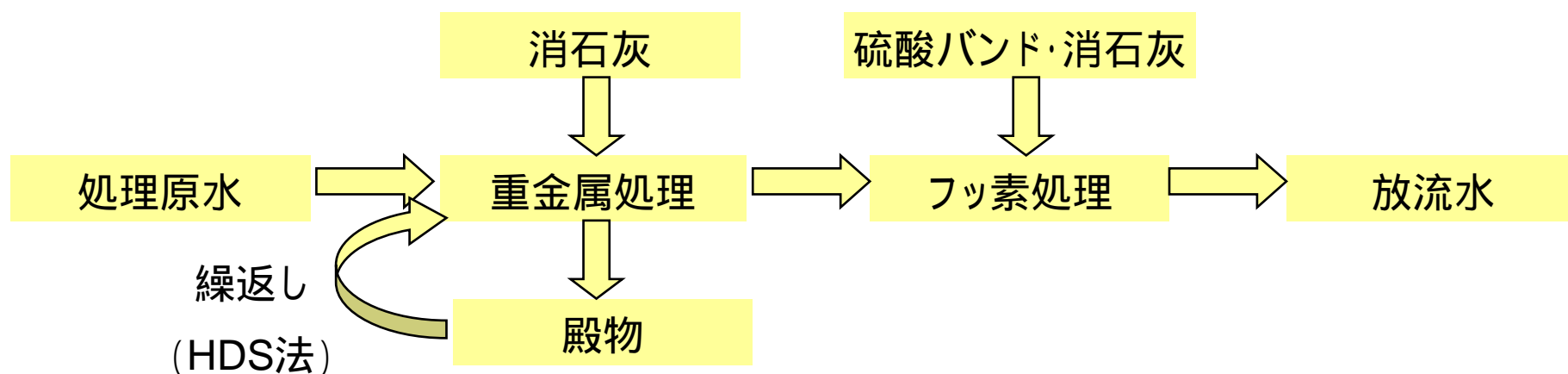
アンチモン (Sb) 処理技術

# フッ素 (F) 処理技術

<p>モデル廃水</p>	<p>(B鉱山) F濃度: 25mg/L、水量: 1m<sup>3</sup>/min</p>
<p>処理目標値</p>	<p>処理水のF濃度目標値: 6mg/L (基準値 &lt; 8mg/L)</p>
<p>処理のポイント</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ F処理の目標値6mg/Lまで処理するためには硫酸バンドを利用するのがよい(Ca塩添加によるCaF<sub>2</sub>の生成では、目標値までFを除去することはできない)。</li> <li>□ ただし、硫酸バンドの共沈効果はpHに大きく影響を受けるため、できるだけ厳密にpH管理するのがよい。</li> <li>□ 特にMnやZnのように高pHで処理する重金属を共存する場合、これら重金属の処理とFの処理を分けて、それぞれ適切な範囲でpH管理をすることが、薬剤の効率的な利用のためには有効である。</li> </ul>

# フッ素の処理システム

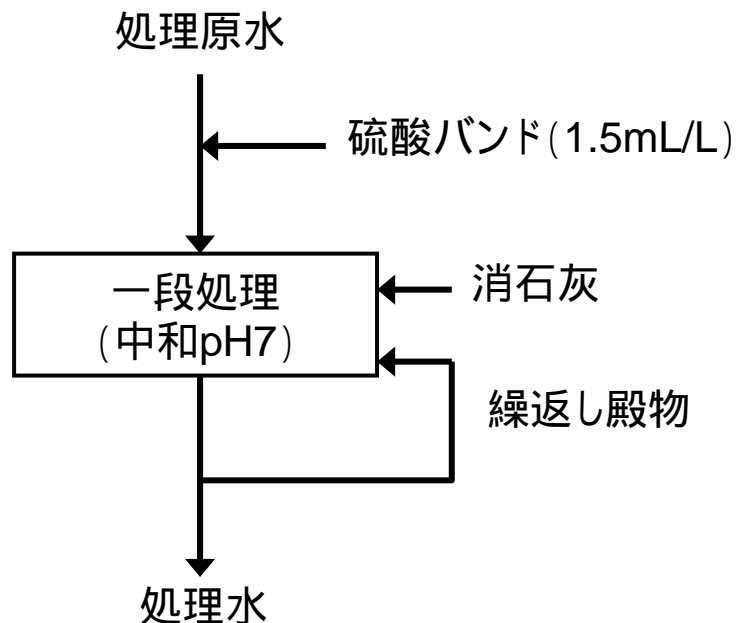
## ■ 硫酸バンド法(重金属処理工程 + F処理工程)



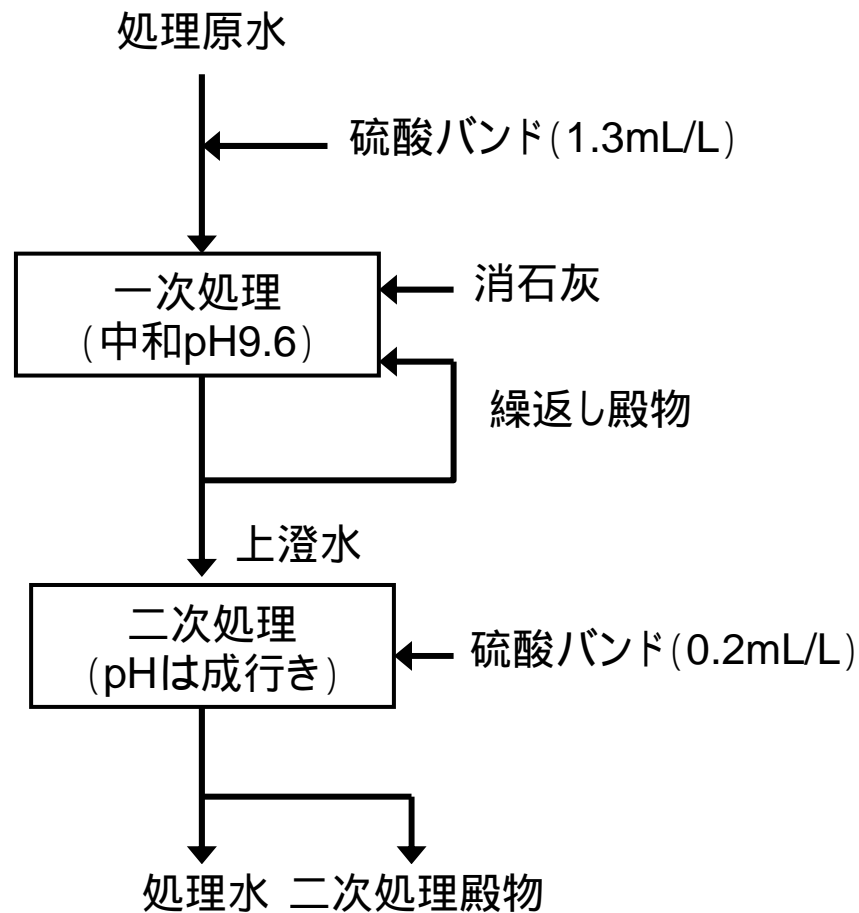
\* 高pHで重金属を処理する場合、重金属処理とF処理を分けることがポイントになる。本プロセスで、重金属処理時にFはほとんど処理されない(坑廃水中のF濃度は10 ~ 30mg/Lであり、CaF<sub>2</sub>の生成によるF除去効果は期待できない)。

# 殿物繰返し試験

供試水水質: F濃度22 ~ 24mg/L、Mn濃度8.9 ~ 9.2mg/L



硫酸バンドによる一段処理



硫酸バンドによる二段処理

# 殿物繰返し試験で生成した殿物の溶出試験結果

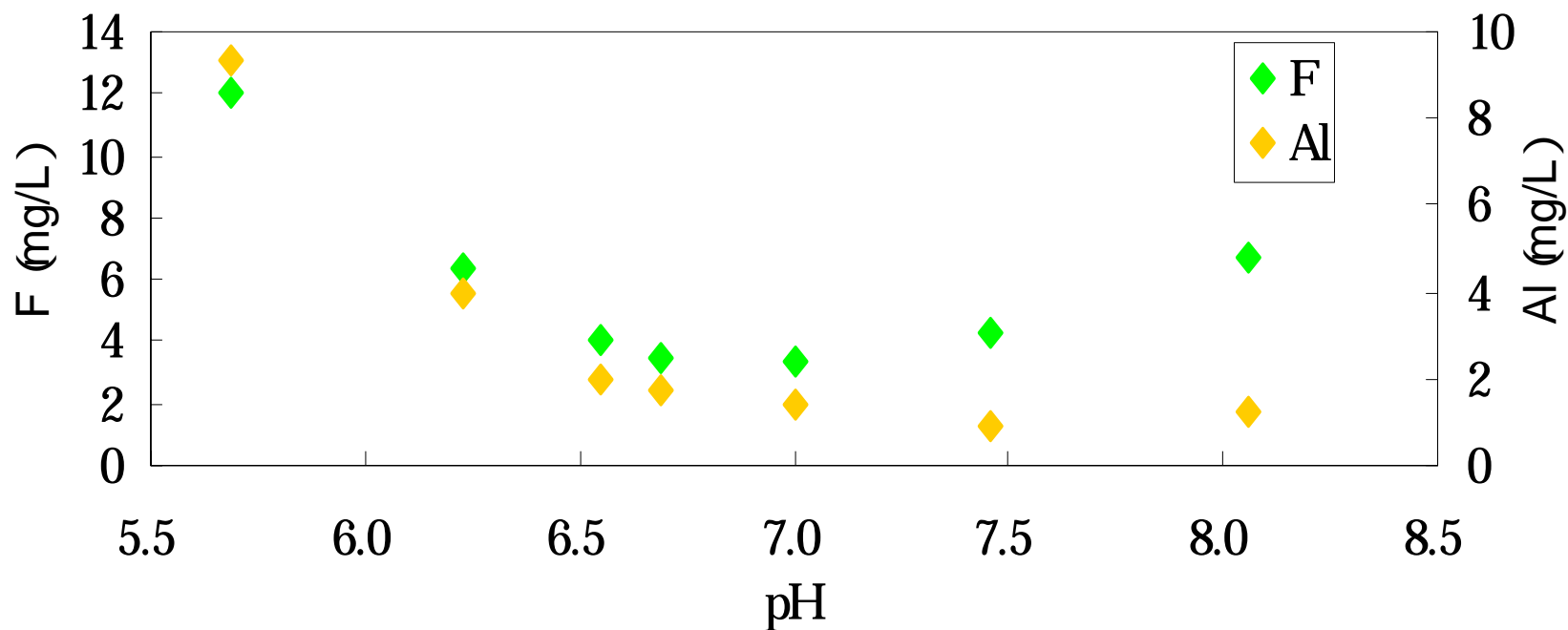
	固体由来の溶出量 (mg/L)			含有量当たりの溶出量 (mg/g)		
	F	Al	Ca	F	Al	Ca
一段処理	7.5	21.9	77.2	32.6	21.9	182
二段処理(一次)	5.5	1.0	79.0	46.2	1.2	42.2
二段処理(二次)	4.7	1.4	95.2	4.8	0.41	209

- ・ 一段処理殿物では、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の溶解に伴うFの溶出が多い。
- ・ 二段処理殿物(一次)では、Al殿物の溶解を伴わずにFが溶出する。
- ・ 二次処理殿物(二次)では、含有量当たりのF溶出量は小さい。

以上のことから、pH9.6で凝集したAl殿物は、pH7付近で生成した $\text{Al}(\text{OH})_3$ と比較して、Fに対する吸着、共沈効果が低いと考えられる。

# 硫酸バンド添加時のpHとF、Al濃度の関係

供試水水質：F濃度22mg/L、Al濃度0.6mg/L



硫酸バンドの添加でpHをパラメータとしたとき、残存F濃度とAl濃度の関係は必ずしも一致せず、F除去率はpH6.7～7.0で最も高くなる。



# フッ素処理の調査研究結果

- 薬剤添加量、コスト(B鉱山を対象としたとき)
  - 薬剤費は約24円/m<sup>3</sup>
  - 建設費は約4億円(さら地に建設する場合)  
(現行の中和処理設備を利用する場合は、ポンプや反応槽の追加、配管の切り替え、計装設備の交換で済むため、より安価になる。)
- 課題
  - データはバッチ試験(ビーカー試験)の結果によるため、連続処理試験による確認が必要。

ホウ素 (B) 処理技術

フッ素 (F) 処理技術

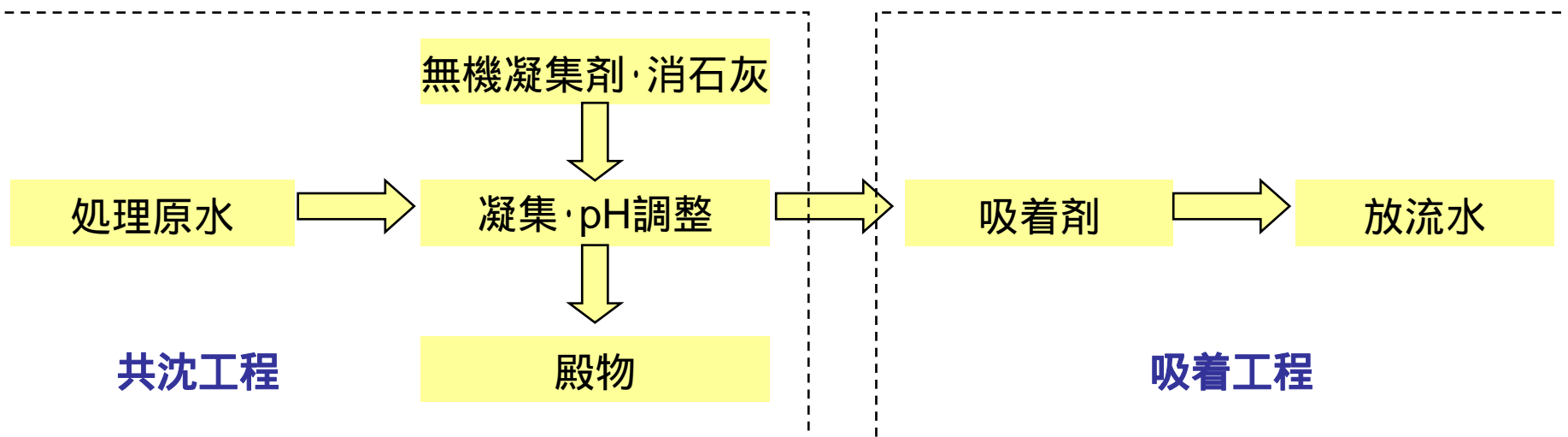
アンチモン (Sb) 処理技術

# アンチモン(Sb)処理技術

<p>モデル廃水</p>	<p>(C鉱山・製錬所) Sb濃度:2mg/L、水量:0.25m<sup>3</sup>/min</p>
<p>処理目標値</p>	<p>処理水のSb濃度目標値:0.2mg/L(指針値0.02mg/L)</p>
<p>処理のポイント</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>□ Sbは無機凝集剤(試験では塩化第二鉄を選定)で共沈処理することができる。</li> <li>□ しかし、目標値の0.2mg/L以下までSb濃度を下げるためにはSb負荷量に対して多量の塩化第二鉄の添加が必要であり、特にSb<sup>5+</sup>は処理が難しい。また、Sb濃度をリアルタイムで監視することは出来ないことから、水質が変動する場合には安全サイドで管理しなければならず、必要以上の薬剤添加を余儀なくされる。</li> <li>□ 過剰な薬剤添加を避けるためには、吸着剤を利用するのが良い。</li> </ul>

# アンチモンの処理システム

## ■ 凝集沈殿 + 吸着法

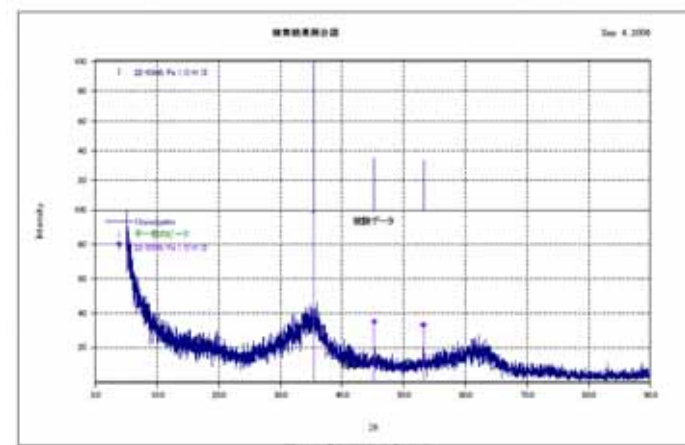


\* 安価で吸着性能が高い吸着剤の開発がポイント。

# 鉄系吸着粉



## 作製手順

1.  $\text{FeCl}_3$ を純水に溶解して1mol/Lの $\text{Fe}^{3+}$ 溶液を作製する。
2. 10% NaOH溶液でpH7に中和する。
3. 30分間攪拌し、ろ過する。
4. ろ過ケーキを水で洗浄する。
5. ろ過ケーキを60～70℃で48時間乾燥する。
6. 乳鉢で150mesh(約 $100\ \mu\text{m}$ )に粉砕する。




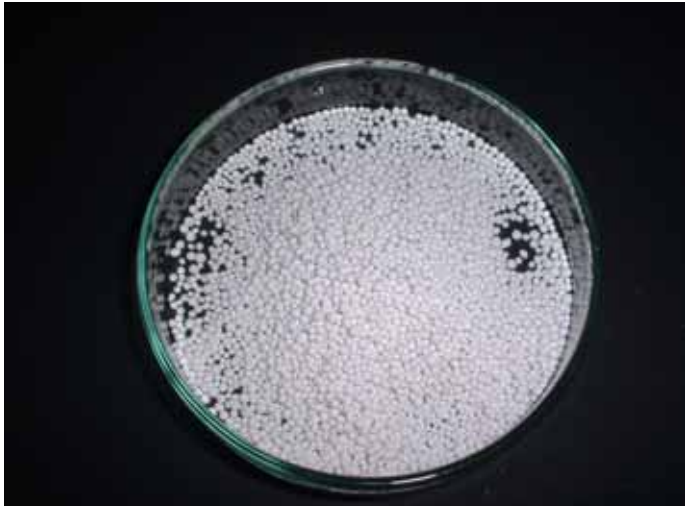
作製した鉄系吸着粉

# 供試した鉄系吸着剤

吸着剤	吸着剤
<p>鉄系吸着粉をバインダーで粒状化したもの。バインダーはスチレン - アクリル共重合体で、含有量は7～8wt%。 (平均粒径2mm)</p>	<p>鉄系吸着粉と還元鉄粉を1:1で混合し、バインダーで粒状化したもの。バインダーの成分と使用量は と同じ。 (平均粒径1.8mm)</p>
	

\* 吸着剤 は、AsやSeを除去できるDOWA式特殊鉄粉を吸着粉に混合し、鉄系吸着粉との相乗効果を期待した。

# 供試した市販吸着剤

市販吸着剤 A	市販吸着剤 B
<p>ライトウエーブ研究所の「ライトストーン」。火山灰土壌に硫酸第一鉄および水酸化カルシウムを添加し、造粒して焼成したもの。</p>	<p>松下エコシステムズの「アムテクリーンS-GW」。</p>
<p><math>\text{Fe}_2\text{O}_3=19.3\text{wt}\%</math>、<math>\text{CaO}=3.84\text{wt}\%</math>、<math>\text{SiO}_2=34.5\text{wt}\%</math>、<math>\text{Al}_2\text{O}_3=26.3\text{wt}\%</math>、<math>\text{SO}_4=6.86\text{wt}\%</math></p>	<p><math>\text{Al}_2\text{O}_3=87.3\text{wt}\%</math>、<math>\text{Na}_2\text{O}=0.50\text{wt}\%</math>、<math>\text{SiO}_2=0.12\text{wt}\%</math></p>
	

\* 砒素吸着能力、コスト、入手性をもとに選定した。 ©Japan Oil, Gas and Metals National Corporation

# 吸着性能確認試験

## 試験手順

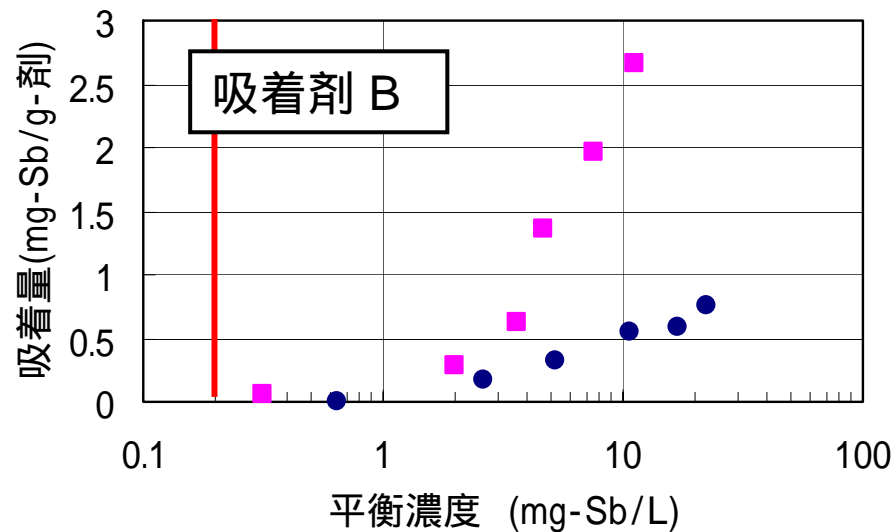
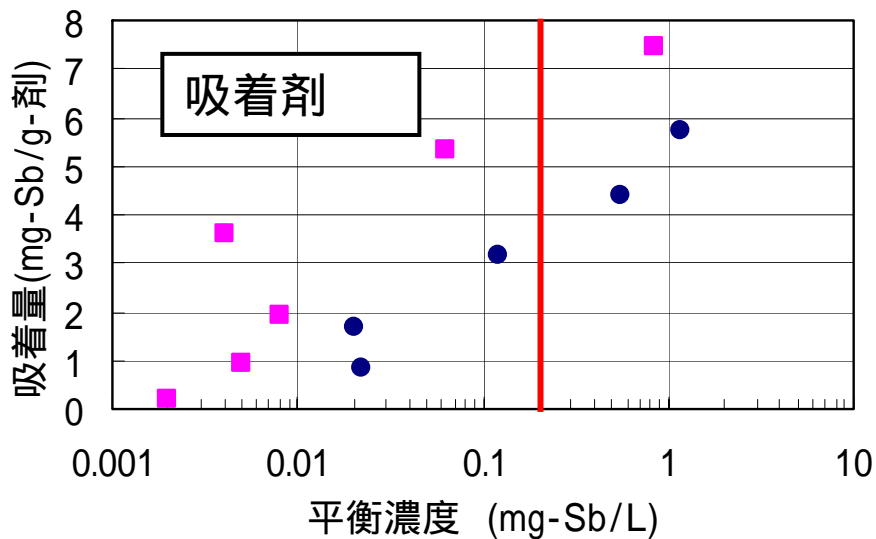
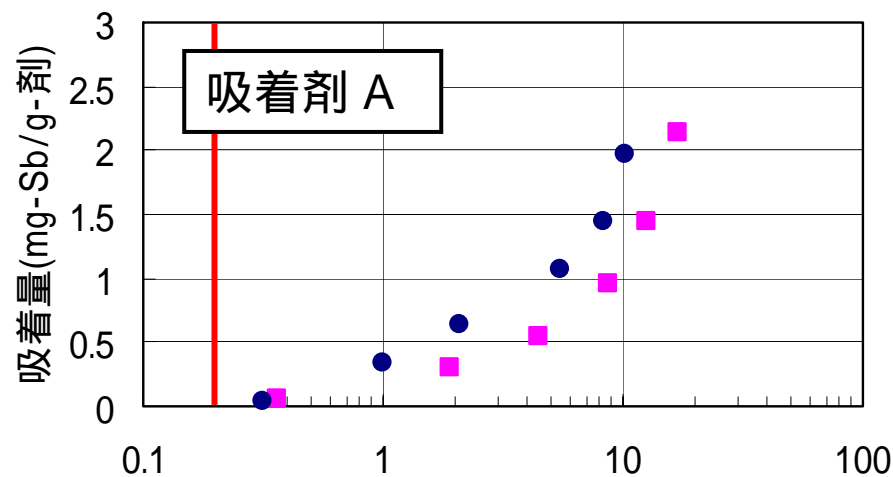
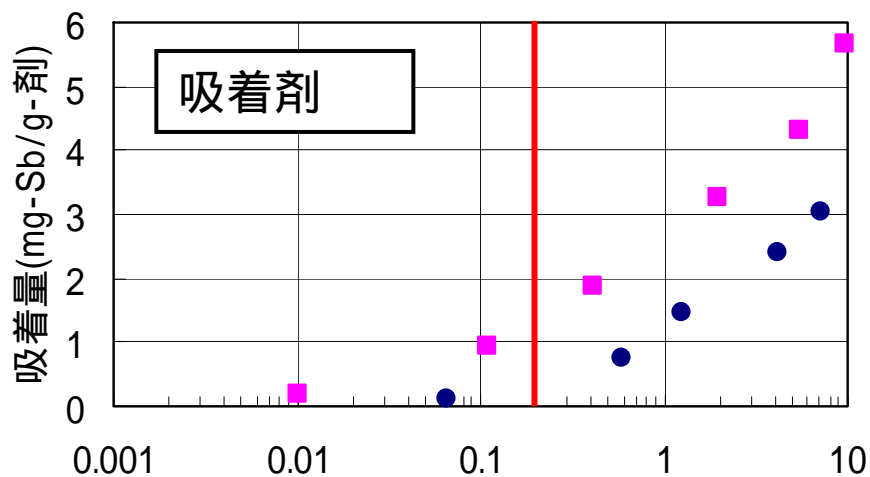
1. 試薬の $\text{SbCl}_3$ と $\text{SbCl}_5$ を溶解して $\text{Sb}(\text{ )}$ と $\text{Sb}(\text{ )}$ の1, 5, 10, 20, 30, 40 mg/Lの溶液を作製する。
3. この溶液をポリ容器に100mLずつ採り、各吸着剤を適量(0.1~1g)加え、振とう機で2時間反応させる。
4. 反応後の溶液をNo.5Cろ紙と $0.45\ \mu\text{m}$ のシリンジフィルターでろ過し、Sb濃度をICP-MSで測定する。
5. 各吸着剤について、平衡濃度を横軸に、Sb吸着量を縦軸に取り、吸着等温線を作成する。



試験の様子



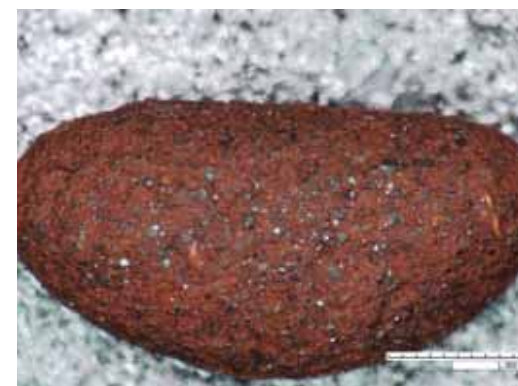
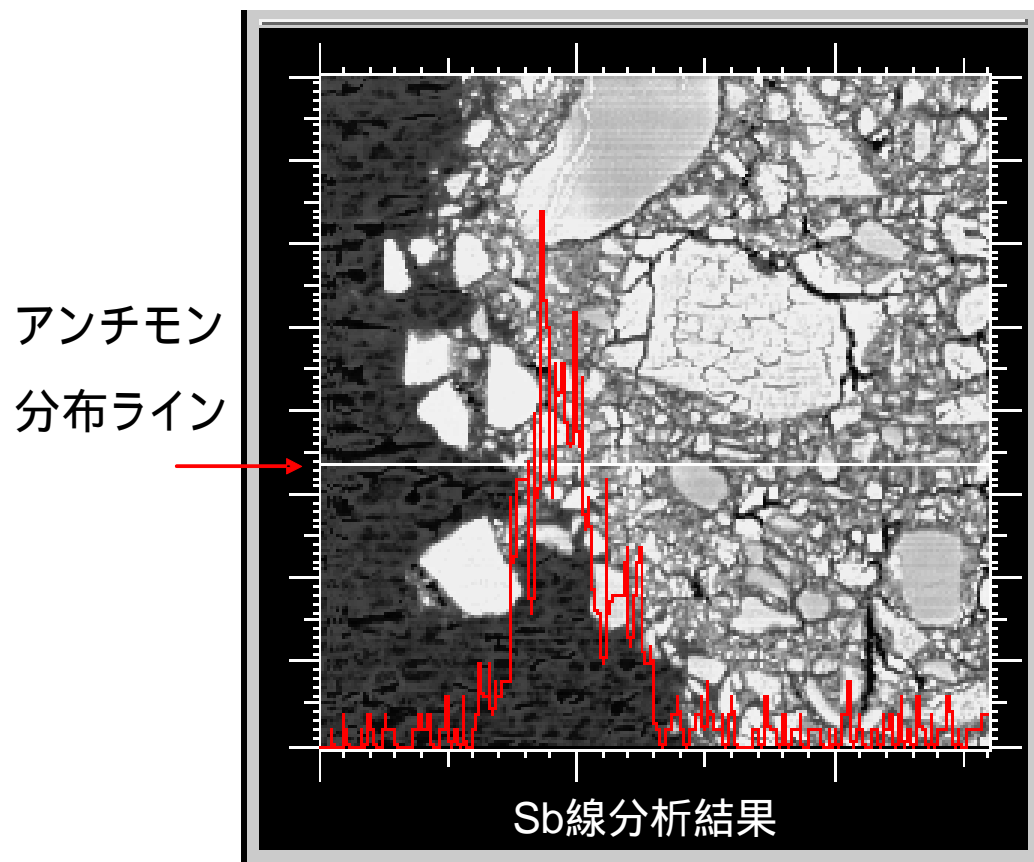
# 吸着性能確認試験結果



凡例    : Sb(III)、    : Sb(V)

# 吸着剤の断面観察

表面から約70  $\mu\text{m}$ にアンチモンが分布している。(吸着剤 )



1mm

アンチモン吸着後の鉄系吸着剤(粒状)

アンチモン吸着後の鉄系吸着剤(粒状)の断面観察

# アンチモン処理の調査研究結果

- 薬剤添加量、コスト(C鉱山・製錬所を対象としたとき)
  - 薬剤費は約110円/m<sup>3</sup>(うち吸着剤約96円/m<sup>3</sup>)
  - 電力費は約15円/m<sup>3</sup>
  - 建設費は約1200万円  
(現行の中和処理設備に2塔の吸着塔を追加。共沈工程は中和処理設備をそのまま利用できる。)
- 課題
  - さらに吸着能力が高く、コストの安い吸着剤の開発が必要。(C鉱山・製錬所では、年間1260万円の吸着材コストになる。)