

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第27号

昭和57年 3月

目 次

— 総説 —

石炭の加水分解反応.....上田 成, 大内公耳.....(1)

— 技術報告 —

都市ごみの水分測定方法および乾燥特性.....細田英雄.....(7)

廃金属鉱山排水処理に関する二三の予試験.....池畑 昭, 石崎絃三.....(15)

工業技術院

北海道工業開発試験所

石炭の加水分解反応

上田 成・大内公耳*

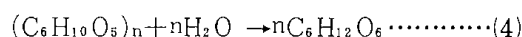
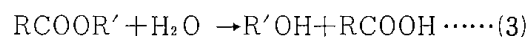
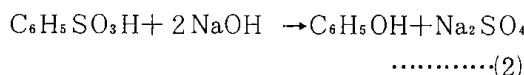
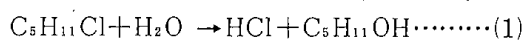
1. はじめに

石炭の根源物質はかつて地球上に繁茂した植物と考えられ、それらのセルロース、リグニン、蛋白質などが菌類の生物化学的作用や地圧下の熱変成などによって石炭化したものと考えられている。この複雑な石炭化反応は大まかに見ると脱水反応、脱炭酸反応であって、地質年代の若い、即ち若年炭ほど酸素含量は高く、炭化度は低くなっている。例えばセルロースの酸素は49%なのに対して、泥炭33%、褐炭、亜炭20~30%、亜瀝青炭10~20%、瀝青炭5%と炭化の進行とともに酸素含量は減少している。

石炭中の酸素は、構成元素の中で一般に炭素に次いで含量が多く、石炭の性状を決める重要な元素の一つであり、石炭の化学構造の解析において含酸素基の役割は次第に重要視されてきている。また、今後燃焼やガス化反応以外の、もっと温和な条件下における化学反応によって反応の利用を考える時、より正確な石炭中有機酸素と種々の含酸素基の定量、これらの酸素の結合様式に立脚した低分子化反応および脱酸素というような反応が考えられる。

従来石炭中のC-O結合の開裂に特に着目したのものとしては、アドキンス型銅クロム酸化物触媒による高圧水素化分解反応^{1, 2)}、液体アンモニアと金属ナトリウムを用いた反応³⁾、CO-H₂O系による反応⁴⁾などの研究があるが、さらに加水分解反応を用いて石炭を低分子化しようとする試みが行なわれている。

加水分解反応は一般に(1)~(4)式のように表わされ、加水分解剤には酸、アルカリ、水のみ、酵素



(麦芽、唾液中に含まれるアミラーゼ)などが使用される。石炭の加水分解反応といく分近い関係にある実際の反応例としては、木材の糖化反応(170℃, 8 atm, 0.4% H₂SO₄)、油脂の加水分解またはけん化による石けんの製造反応(200℃, 50 atm)がある。また石炭中には活性な含酸素基として水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、メトキシ基などが存在しているが、加水分解反応による低分子化に特に関係の深いエーテル結合^{1, 5~14)}、エステル結合⁹⁾など不活性な含酸素結合の存在も確かめられている。

本稿では、まず石炭類の加水分解反応の既往の研究について、その反応の進行過程、炭種や反応条件について概説し、ついで加水分解反応と水素化分解反応の併用による石炭の低分子化の可能性について述べることにする。なお、石炭の化学的研究における加水分解反応の位置づけについては、著者の報文⁵⁾を参照されたい。

2. 石炭の加水分解反応の進行

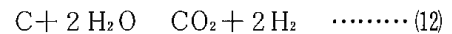
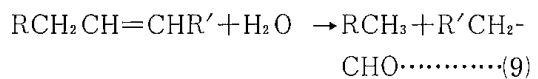
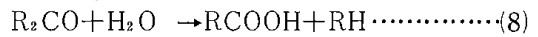
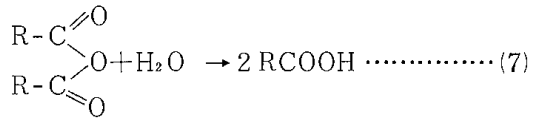
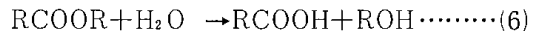
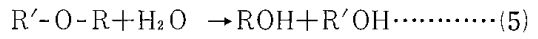
1931年Pew¹⁵⁾は石炭とアルカリ溶液との反応について報告しているが、この中で石炭と多くの溶媒(ピリジン、クロロホルム、フェノール、ベンゼンなど)との反応の既往の研究について概説しているので、多分この研究が石炭とアルカリ溶液との反応、即ち石炭の加水分解に関する研究として最初のものと考えられる。反応に用いた石炭はPittsburgh No.8層(灰分8.95%, S3.18%, B. th. u. 13,334)を1g, 1N-KOH Ethyl glycol monoethyl ether溶液50ml中で2時間煮沸し、31.3%の可溶分を得ている。EGMEEのみの場合には10.5%しか溶解しないので、KOHの効果は明らかである。ただし、その効果の理由について論じられていない。次いで1942年Antonie¹⁶⁾は泥炭を1

*北海道大学工学部応用化学科

は木材、泥炭を加熱、加圧下で処理して液体燃料を得ている。

石炭の加水分解反応の進行を定量的に立証したのはParkerら(1955)¹⁸⁾の研究である。彼らは最初瀝青炭(O15.9%, C76.9%)を用い、アルカリ水溶液(1N~66·2/3wt%), 200°~425℃の条件下で、ニッケル製ロッキング攪拌式オートクレーブを用いて反応を行っている。結果として250℃, 5N-NaOH, 12時間の条件下で最大のアルカリ可溶物(77.7%)が得られ、生成物の内訳は水素, メタン, CO₂などのガス, アンモニア, 塩基性物質, 酸性物質, 脂肪酸, 炭化水素(分子量100~400)などである。全体として生成物は原炭と比較してOH基が著るしく増加しており, さらに生成物の元素収支は水との反応を表わす酸素

8, 水素1の割合の増加を示しているのです, このことから分子内あるいは分子間のC-O結合が加水分解された結果と考えており, 次の(5)~(12)の反応を推察している。



以上の式によって生成したカルボキシル基から発生する炭酸ガスおよび水素を定量することによっても, これらの反応式の進行について考察を行っ

Table 1. 石炭の加水分解反応に関する既往の研究の分類と文献番号

研究の分類	文献番号
炭種	
a. Peat	16, 17, 25, 27, 29, 35, 36, 37, 38, 39
b. Lignite	20, 24, 40,
c. Brown coal	19, 22, 26, 28, 30, 41,
d. Sub-bituminous coal	18, 19,
e. Bituminous coal	34
f. Anthracite	26, 28
加水分解の反応条件	
a. NaOH, KOH水溶液	16, 18, 20, 21, 34, 36, 39
b. H ₂ SO ₄ 水溶液	17, 25, 35, 37, 38
c. HNO ₃ 水溶液	24, 35
d. HCl水溶液	22, 24, 25, 29, 35, 40
e. アルカリ有機溶剤溶液	15, 19, 30, 31, 32
f. 反応温度	
< 100℃	29
< 200℃	19, 26, 33, 36
< 350℃	18, 21, 34, 40
g. 加圧下	16, 17, 33, 34, 35, 36, 40
加水分解反応の進行	
a. 元素分析	20, 22
b. 元素分析と活性基	18, 19, 21, 23, 24, 29
c. 可溶, その他	15, 16, 17, 22, 31, 33, 37
d. 純物質の生成	17, 24, 25, 26, 27, 28, 35
e. 反応性の変化	19, 22
f. 反応のメカニズムに対する考察	18, 19, 21, 23, 24, 41

ている。

次いで Brook ら (1958)¹⁹⁾ は褐炭 (O 23.3%, C 70.2%) をアルカリ・アルコール溶液で 190°C, 12 時間処理し, アルコール, ピリジンに完全に溶解させることに成功した。この酸性物質の元素分析と活性基の定量結果は Parker ら¹⁸⁾ の結果と異なり, H が著じるしく増加し, O は減少し, 活性な含酸素基 (—OH, —COOH, —OCH₃, C=O) は原炭とほとんど変わっていない。またコークス化性も増大している。これらの結果は加水分解反応を考える時矛盾を含んでいるが, Brooks らも単純な加水分解反応ではないと述べている。またこの処理炭は原炭に比べて水素化分解, 酸化, 活性基の定量などによる化学構造の研究にとっては, はるかに適していると主張している。

その他多くの加水分解反応の研究がなされており, Mazumdar ら²⁰⁾ は 5% NaOH 水溶液で処理した亜炭の元素分析値から, Sharma ら²¹⁾ は 2 N のアルカリ水溶液, 250~350°C, 200 atm で処理した石炭の H/C 対 O/C 線図と OH 基の定量から加水分解反応を論じている。Kuczynsky ら²²⁾ は, 石炭鉱物質の HF, HCl による脱炭処理において, 有機物質の構造にもゆるみや分解が生ずると考え, 脱炭炭と原炭の Benzene・Ethanol 抽出率と抽出物の元素分析値の比較を行なっている。前者の抽出率は 27~60%, H は 6% (H/C=1.1), 後者の抽出率は 10~40%, H は 9% (H/C=1.5) であり, 脱炭炭抽出物の水素は減少しているが, これは酸素の増加とも考えられる。また Karavaev ら²³⁾ はオートクレーブを用いて石炭を 0.5N-KOH で処理し, 加水分解反応と脱炭酸反応が進行することによって H が増加すると考えており, Terebenina²⁴⁾ は 0.1% HCl で石炭を処理し, COOH 基の増加によって加水分解反応の進行を判断している。

我国においては横山ら^{12,13)} が Ba(OH)₂ を用いて石炭を処理し, OH 基, COOH 基の増加から不活性含酸素結合のエーテル, ラクトン構造が加水分解された結果と考えている。

次に亜炭を加水分解することによって修酸²⁴⁾ が得られ, 泥炭, 亜炭, 褐炭, 無煙炭からアミノ酸²⁵⁻²⁷⁾, 単糖類²⁸⁾ が得られているが, このことは炭化が進んでも蛋白質, 繊維素が残存していることを示唆している。

以上述べた研究を分類して Table I に示すが, 石炭を酸やアルカリで処理することによって可溶

分は増加し, 元素分析値, 含酸素基の定量, 生成物の分析結果などからも加水分解反応の進行は明らかとなつている。しかし, これらの実験結果の間にはまだ矛盾する点が含まれており, これらの糸口として加水分解後の脱炭酸, 脱水反応などが考えられる。

3. 石炭の加水分解における炭種と反応条件

若い石炭ほど酸素含量が多いので加水分解には有利であると考えられ, Table I に示すように泥炭に関する研究が多く, 特に 1969 年頃以降のソビエト, ブルガリヤにおける多くの研究が報告されている (Table I 以外にも多数あり)。しかし泥炭は繊維素物質を多量含有しているのので, 木材の加水分解と類似しているが, 石井ら²⁹⁾ は泥炭を塩酸ガス法で加水分解し, 還元糖以外の水溶性物質を約 10% 得ており, 繊維素以外の物質も加水分解されていると考えられる。Parker ら¹⁸⁾ は瀝青炭では失敗しているが亜瀝青炭を用いて成功しており, また無煙炭を用いた研究も行われている。当然のことではあるが Table I にも示すように, 炭化が進んだ石炭ほど温度, 圧力などの反応条件はきびしくなっている。

4. 加水分解反応と水素化および水素化分解反応の併用

石炭を加水分解することによる低分子化の試みについて概説したが, これらの研究は酸化反応や水素化分解反応の場合と異なり, 石炭の利用法にまで結びつかず, 加水分解反応の進行の確認や構造解析への適用に止どまっている。この理由としては研究がまだ進んでないこと他に, 試料炭がある程度酸素含量の多いものに限定されること, 加水分解剤がアルカリや酸であるために溶解後の利用に難点があること, またアルカリ, 酸に溶解する割合がそれほど多量でないこと, などが挙げられる。これらの難点を解決する一つの方法として, 加水分解反応と水素化分解反応の組み合わせが考えられる。

近年石油危機をきっかけとして世界的に石炭の利用研究, 特に石炭の流体化, 無公害化の研究が活発に行われているが, 石炭埋蔵量が膨大とはいえ, 酸素含量の多い粗悪な石炭の利用研究は今後の長期的な方向としては意味深いものと考えられる。故に酸素含量の多い石炭の液化をいかに有利

(4)

に進めるかを考えるならば、加水分解反応の利用も注目されるものの一つであり、この反応と従来の水素化分解反応の組み合わせは現実味をおびてくると思われる。

以上の考え方に関連するものとして、Harrisら⁴²⁾によるリグニンのアルカリ水溶液中での高压水素化分解反応の研究がある。リグニン 150 g, 1% NaOH 水溶液 1 l, 触媒としてラネーニッケル 5 g, 225~250°C, 100~175 atm で反応を行い、以下の三点の結論を得ている。①アルカリによってリグニン分子の開裂が起り、引き続き開裂した分子を水素化する。つまりアルカリ処理と水素化反応を同時に使用することによって、リグニンの水素化分解反応は速やかに進行する。②アルカリ水溶液はリグニンの溶媒となるので水素とリグニンの接触を良好にする。③有機溶媒を使用する場合のように、試料の乾燥が不要になる利点がある。この研究では加水分解という言葉は用いてないが、アルカリ処理は加水分解と考えることができる。

以上の研究の他に、堤^{43~45)}による不飽和油脂(鯨油)の水存在下における水素化反応、八浜ら^{46,47)}による木材の水溶液中での水素化反応、米勢⁴⁸⁾による油脂の水素加圧下における加水分解反応、また上代^{49~51)}による炭水化物の酸、アルカリ水溶液中における高压水素化分解反応の研究が行われている。

石炭に関して、加水分解と水素化分解反応を併用した報告は見られないが、森川ら⁵²⁾は石炭の高压水素化分解反応に $ZnCl_2$ 触媒を用いる時、水を加えることによって液化反応が促進されることを報告している。この理由として水溶性触媒 ($ZnCl_2$) の分散を良好にするためと考えているが、 $ZnCl_2$ は HCl を生成する酸であり、けん化触媒としても使用されているので⁵³⁾、著者らは加水分解反応の併発を推察している。

熱分解反応や高压水素化分解反応よりも温和な反応条件下で進行する加水分解反応を用いて、酸素含量の多い石炭を低分子化することは、石炭の化学構造解析の研究に対しても有効であるが、さらに工業的には高压水素化分解反応との併用において、反応温度、反応圧力の低下によるプロセスの改良が期待される。

参 考 文 献

- 1) 武上善信, 梶山茂, 横川親雄, 燃協誌, **40**, 702 (1961)
- 2) 横川親雄, 梶山茂, 武上善信, 燃協誌, **42**, 176 (1963)
- 3) L. Lazarov, G. Angelova, Fuel, **47**, 333(1968)
- 4) 上田成, 横山慎一, 中田善徳, 長谷川義久, 前河涌典, 吉田雄次, 武谷慇, 燃協誌, **53**, 977(1974)
- 5) A. Ichnatowicz, Prace Głównego Instytutu Górniczego, Katowice, Komun, No 125 (1952)
- 5) W·F·Wyss, Chem·& Ind., No 13, 1095(1956)
- 7) C·Kröger, Brennstoff-Chemie, **38**, 33(1957)
- 8) J. D. Brooks, T·P·Maher, Fuel, **36**, 51(1957)
- 9) L. Blom, D. Edelhausen, D. W. van Krevelen, Fuel, **36**, 195(1957)
- 10) M. A. Iyenger, A. Lahiri, Brennstoff-Chemie, **40**, 8 (1959)
- 11) J. N. Bhaumik, A. K. Mukherjee, P. N. Mukherjee, A. Lahiri, Fuel, **41**, 443(1962)
- 12) 武谷慇, 伊藤光臣, 牧野和夫, 横山晋, 北大工研究報告, 第35号, 113(1964)
- 13) 横山晋, 学位論文, P65(1973)
- 14) L. Lazarov, G. Angelova, Fuel, **47**, 333(1968)
- 15) J. C. Pew, J. R. Withrow, Fuel, **10**, 44(1931)
- 16) H. O. V. Bergström, K. G. Trobeck, Swed. 114, 193, June 12, (1945)
- 17) Antonie st.-Leger, Swiss. 219, 916, June 16 (1942)
- 18) F. G. Parker, J. P. Fugassi, H. C. Howard, I & EC, **47**, 1586(1955)
- 19) J. D. Brooks, S. Sternhell, Fuel, **37**, 124(1958)
- 20) B. K. Mazumdar, S. K. Chakrabartty, A. Lahiri, J. Sci. Ind. Research (India) 16 B, 519 (1957)
- 21) J. N. Sharma, M. J. G. Wilson, Fuel, **40**, 331 (1961)
- 22) W. Kuczynsky, A. Andrzejak, Fuel, **40**, 203 (1961)
- 23) N. M. Karavaer, R. A. Vener, Yu. V. Vulibekov, Uzbeksk. Khim, Zh. 6, No 4, 83(1962)
- 24) K. Higuchi, T. Arai, Y. Roguchi (to Bureau of Ind. Technics). Japan 771, Feb 12(1958)
- 25) Ch. Ivanov, E. Balabanova-Radonova, D. Ruschev, N. G. Sherrnshidze, C. R. Acad, Bulg. Sci., **20**(8), 803(1967).

- 26) E. Balabanova-Radonova, D. Panov, E. Lefter Lefterova, N. Mateev, *Khim. Ind. (Sofia)* **1970**(4), 160(Bulg).
- 27) S. N. Tolchelnikova, *Kompleks. Pererab. Rast. Syrva*, **1972**, 80(Russ).
- 28) E. Balabanova-Radonova, N. Matcer, *Khim. Ind. (Sofia)*, **1970**(7), 297(Bulg).
- 29) 石井忠雄, 森本茂樹, 武谷愷, *工化*, **69**, 279 (1966)
- 30) V. I. Zalavin, V. G. Nemtsova, *Izrest, Akad. Nauk S. S. S. R*, **1959**, No 2, 168
- 31) V. I. Zalavin, L. A. Kleimenova, A. T. streltsova, *ibid.*, **1961**, No.2, 170
- 32) V. I. Zalavin, L. A. Kleimenova, V. G. Nemtsova, *ibid.*, **1959**, No.4, 224
- 33) E. Bruder, K. Tomknow, *Prace Glownego Inst, Gornictwa, Kommun.* No.294, 6 (1962)
- 34) J. Nadziakiewicz, S. Heilpern, *Koks Smola Gaz*, **4**, 211(1959)
- 35) P. F. Sopin, *Tr. Vses. Nauchn-Issled. Torf. Prom.*, **1961**(18), 220
- 36) G. E. Friedman, I. M. Peresleni, *Tr. Inst. Goryuch. Iskop., Akad. Nauk. S. S. S. R* **17**, 47(1962)
- 37) A. Kalnins, V. K. Kalnina, *Khim. Pererabotka. Drenesing, Sb.* **1963**(27), 7
- 38) V. Krastins, A. Kalnina, M. N. Loiko, *Torf. Poom.* **43**, (5), 28(1966)
- 39) E. F. Mayakora, V. A. Proskuryakor, G. M. Batalina, *Tr. Vses. Nauck-Issled. Inst. Torf. Prom.* No.26, 100 (1966)
- 40) K. Carl, H. John, Erdoel Kohle, *Erdgas, Petrochem*, **24**(3), 155(1971)
- 41) I.V. Aleksandrov, S. I. Firgang, A. I. Kamneva, *Khim. Tverd. Topl.* **1973**(6), 20
- 42) E. E. Harris, J. Saeman, E. C. Sherrard, *I & EC*, **32**, 440(1940)
- 43) 堤繁, *日化誌*, **64**, 44(1947)
- 44) 堤繁, *高圧ガス協会誌*, **11**, 33(1947)
- 45) 堤繁, *工化誌*, **52**, 191(1949)
- 46) 八浜義和, 上代昌, 小川茂子, 富久宏太郎, *工化誌*, 916(1944)
- 47) 八代昌, *工化誌*, **52**, 158(1949)
- 48) 米勢千鶴男, *工化誌*, **49**, 133(1946)
- 49) 上代昌, *工化誌*, **52**, 160(1949)
- 50) 上代昌, *工化誌*, **52**, 196(1949)
- 51) 上代昌, *工化誌*, **52**, 248(1949)
- 52) 森川清, 岡村保, 阿部良之助, 山形一男, *工化誌*, **41**, 884(1938)
- 53) 厚木勝基, 香川毓美, *工化誌*, **45**, 376(1942)
- 54) 大内公耳, *燃協誌*, **56**, 779(1977)

技術報告

都市ごみの水分測定法および乾燥特性

細田 英雄

地方自治体では、簡便で迅速な都市ごみの水分測定法が要求されている。そこで石炭、木片のモデル試料を用い、石炭JIS、赤外線、大型乾燥器および高周波法で水分分析の比較を行った。その結果、高周波法は他の方法に比べ試料のサンプルむらを少なくし、簡便かつ迅速な都市ごみの水分測定法としてすぐれていることがわかった。

高周波による都市ごみの乾燥特性曲線は、減率乾燥期間ではいずれの物質も上に凸型になった。高周波水分計では、乾燥器内の温度分布を測定することが困難なため、測定条件をどのように標準化するか今後の課題である。

1. 緒言

都市ごみ中の水分測定は、厚生省指導演¹⁾に基づいて行うことになっているが、測定に時間を要すること、ごみの非衛生さなどにより、地方自治体ではそれぞれの簡便法を用いている²⁾。しかしながら、これまでの調査によると、ごみの水分測定法を系統的に研究した報告は見当らず、ほとんどの場合、電気熱風式乾燥器を使用して、長時間の水分蒸発を行わせる方法を用いている。

一方、都市ごみを焼却したり、これを燃料として焼却発電、熱分解などの操作を行う場合には、正確な水分量を迅速に測定する必要がある。しかし、現在行われている水分測定法は、先に述べたように、恒量になるまで24時間以上を要するので、焼却・熱分解装置の運転や制御にはほとんど役立っていない。したがって、簡便かつ短時間で可能な水分測定法を開発する必要がある。測定時間を短縮する方法としては、サンプル量を少なくすることが考えられるが、原料の代表値としては疑問がある。一方、多量のサンプル量を用いると測定に数日を要するため、測定値によるごみ処理プラントの操作条件の制御が困難となる。そこで本報

では、少量の試料によって信頼できるデータを求める方法を確認する目的で、石炭JIS法、植物水分測定法の一つである赤外線水分計、現行の大型乾燥器による方法、および、新しい分析方法である高周波水分計の四つの方法をモデルごみを使用して比較検討した。その結果、高周波水分計による方法が、正確で迅速に測定できることがわかったので、高周波水分計で実ごみによる乾燥速度を求めた。これらの結果について報告する。

2. 水分測定法の比較

2.1 試料および調整方法

各分析機器による比較を行うためのモデル試料として、石炭、および木片を用いた。その分析値をTable 1に示す。工業分析は石炭のJIS法に準じて分析し、発熱量は島津製自動ボンブ熱量計で、見かけ比重は200 ccの容器に試料を入れ、数回タッピングを与え目減りした分を加えながら測定した。

石炭、および木片は、朋来鉄工所製のX-315型によって破碎した。Fig. 1はロータップ型篩振盪機で15分間振盪を行ったときの粒径分布を篩下積

Table 1 Analyses of model samples

	Moisture [%]	Ash [%]	Volatile matter [%]	Fixed carbon [%]	Bulk density [g/cc]	Calorific values [cal/g]
Coal	5.48	30.47	36.87	27.18	0.97	4,910
Wood	11.22	0.35	76.44	11.99	0.18	4,330

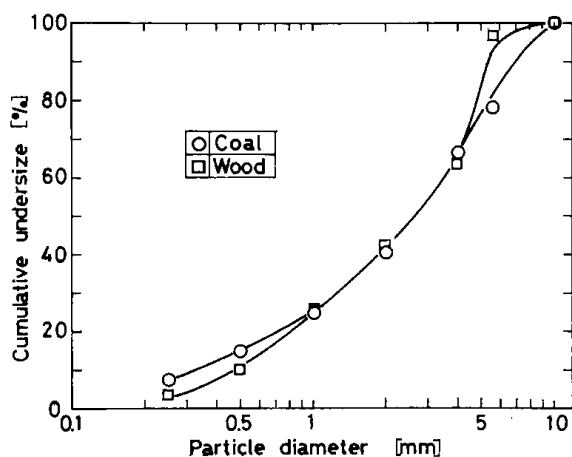


Fig. 1 Size distributions of coal and wood

算値で示す。このときの篩下50%粒径は、いずれも約2.7mmである。

2・2 水分の測定方法

2・2・1 石炭JIS法

石炭分析法のJIS・M-8812に準じて測定した。

2・2・2 赤外線水分計

赤外線水分計の概略をFig. 2に示す。島津製の

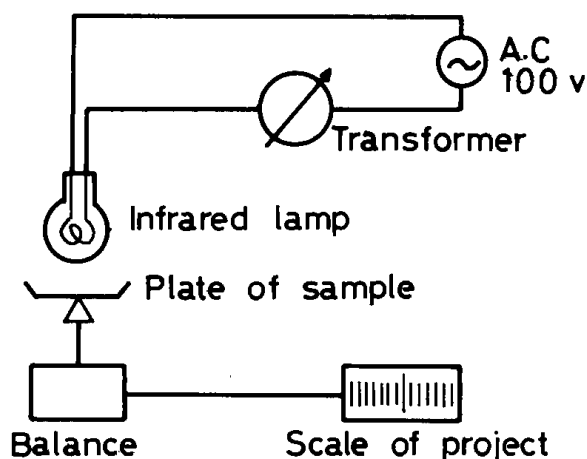


Fig. 2 Moisture meter of infrared rays

MO-1型で主に植物水分の測定用に用いられている装置である。この水分計は分析用天秤と赤外線電球を組み合わせ、試料重量の減少量を光学的に表示し、拡大投影した目盛を直読するようになっている。赤外線電球は250Wを使用した。赤外線乾燥法³⁾は広く応用されているが、光源の強さ、乾燥物の厚さとの関係が明らかにされていない。そのため、試料の測定に先だち、赤外線電球の電圧の使用範囲を決定するために予備実験を行った。赤外線電球の輻射温度と電圧の関係をFig. 3に示す。温度の測定は水銀棒状温度計を使用し、試料皿上30mmの位置で測った。温度120℃で20分以上

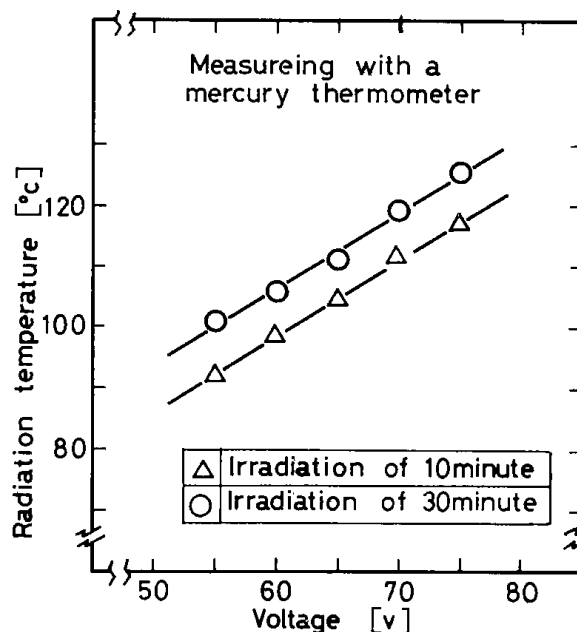


Fig. 3 The relation between radiation temperature and voltage (infrared rays)

照射を行うと、紙、木片は熱分解を起し表面から煙が発生する。一方、100℃以下では乾燥に長時間を要するので適当でない。そこで、30分以上の照射でも熱分解を起さずに乾燥が行える条件として、65V(110℃)を選んだ。測定方法は、10gの試料を厚さ約10mm以下にして皿上に拡げ、30分間照射後、減量を示す目盛が停止した点を乾燥重量%として読みとる。

2・2・3 大型乾燥器

大型乾燥器は清水理化学機械製、100cm×150cm×150cmの大きさで、電気容量は200V、10kW、最高使用温度200℃の仕様のものである。試料は48cm×33cmの金属製バット試料約2kgを分散させて乾燥器に入れる。本実験で使用した乾燥温度は105±5℃で、一定時間ごとに乾燥器から取り出し、10~15分間放冷後、重量減少量を測定し、これを72時間継続した。

2・2・4 高周波水分計

高周波水分計のブロックフローチートをFig. 4に示す。松下電器製の高周波炉と島津製の電子式天秤を組み合わせたものである。高周波炉の電気加熱容量は240Wと600Wの2レンジを使用できるが、600Wでは30分ほど加熱すると紙などは分解して変色してしまうので、本実験では240Wで行った。重量測定は電子式天秤を用いて重量変化をレコーダーに記録した。試料皿は26cm×21cmのパイレックスガラス製で、試料量は50gとし、厚さ

Table 2 Conditions for analysis of moisture

	Particle diameter [mm]	Sample weight [g]	Temperature [°C]	Drying time
Coal JIS	10 under	1	107±2	60 min
Infrared ray	10 under	10	110	30 min
Large-sized dryer	10 under	2,000	105±5	72 hr
High-frequency	10 under	50	—	30 min

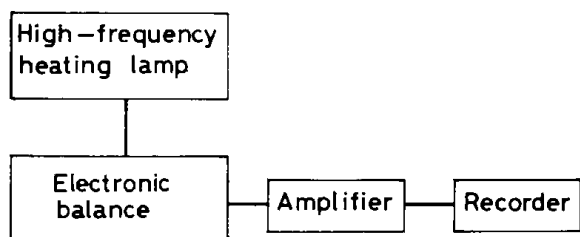


Fig. 4 Flow sheet of high-frequency moisture

10mm以下に分散させて測定した。乾燥時間はタイマーで設定(本実験は30分に設定)し、乾燥にともなう重量減少曲線を記録して水分重量%を算出した。

これらの4つの分析法による測定条件をまとめてTable 2に示す。

2.3 結果と考察

試料に含まれる水分量は、試料粒子径によって異なると考えられることから、各分析機器による石炭と木片の粒径別の水分重量%を求めたのがFig. 5である。石炭JIS法では、石炭の平均水分重量は5.27%、木片は11.30%、赤外線法では石炭は5.56%、木片は11.92%、また高周波法では、石炭は5.42%、木片で11.42%であった。木片は粒径が3mm以上になると、水分の測定値に差が現われる。その差は約1%以内であるが、高周波法、石炭JIS法、赤外線法の順に高くなっている。これは粒子径が3mm以上になると、粒子内部への熱の伝達が遅く、粒子内部の水分の蒸発が遅れるためと考えられる。大型乾燥器で木片を粒子径別に分けずに72時間乾燥を行ったところ、ほぼ高周波法と同程度の値であった。各分析機器による含水率と乾燥時間の関係の一例をFig. 6に示す。この図は木片の場合で、10mm以下の粒子を混合して測定したものである。含水率は以下によって定義した。

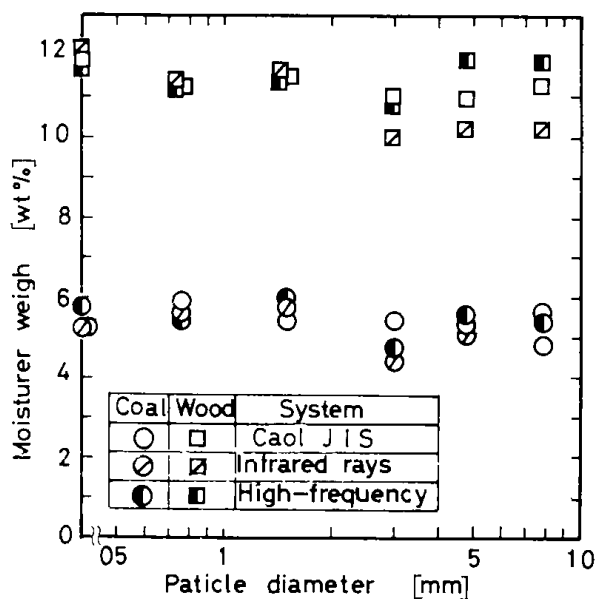


Fig. 5 Relation between the measured value of moisture and particle diameter

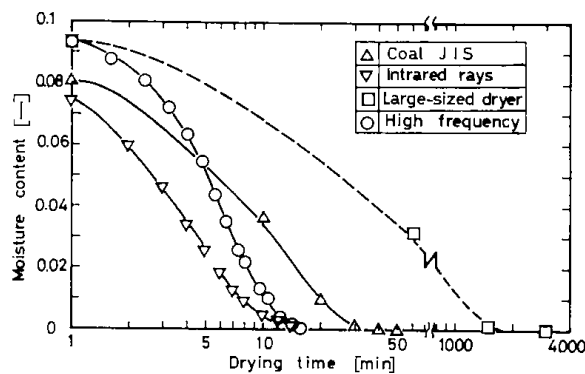


Fig. 6 The relation between moisture content and drying time (wood·bamboo)

$$\text{含水率} = \frac{\text{全水分量 [g]}}{\text{無水重量 [g]}}$$

$$\text{ただし、全水分量 [g]} = \text{全重量 [g]} - \text{無水重量 [g]}$$

石炭JIS法では試料が1gと少ないために、単一物質で微粒子の測定にはよいが、ごみのように多くの組成がいろいろ含まれるときには、バラツキが大きくなり不適當と思われる。高周波法、赤

外線法は15分ほどして乾量に達している。ただし、本実験での試料量は赤外線法では10g、高周波法では50gである。高周波法では10~1000gと試料量が多くとることができ、20~30分程で乾量に達する。大型乾燥器による方法は、多量の試料量で測定できる点では、ごみに適しているといえるが測定時間に2~3日間も要することから、ごみ処理装置の運転制御を円滑に行うための迅速な情報にはなり難い。一方、高周波法では1000gまでの測定が可能であり、測定時間も短くてすむなどの利点がある。

このように4つの方法による水分分析結果の比較から、高周波法がもっとも優れていることがわかった。そこで次に、高周波法による都市ごみの乾燥速度、乾燥特性について検討した。

3. 高周波水分計による都市ごみ水分の測定

3.1 試料および調整方法

都市ごみの分析フローシートをFig. 7に示す。サンプル方法はピット内のごみを無作為に約100kgを採取し、十分混合したのち、四分法で縮分し試料として約6kgを採取する。見かけ比重は試料を容量既知の容器に入れ、30cmのところから数回落とし、目減りしたら目減り分だけさらに加えて測定した。縮分した試料を大型乾燥器で72時間乾燥したのち取り出して組成分析した。組成分析では木・竹、紙、繊維、植物性、動物性厨芥類などに分け、その重量%割合を算出した。その結果をTable 3に示す。破碎は2・1に示した破碎機で、各組成について10mm以下に粉碎した。これらの組成の工業分析値などをTable 4に示す。この分析方法は2・1と同様の方法で行った。また、乾燥した試料に適量の水を加えて水分量を調整し、この試料の乾燥速度を高周波水分計によって測定し

た。

Table 3 Classification of component

Component	wt %	Component	wt %
Paper	47.20	Leather	2.11
Fiber	1.81	Metal	6.31
Wood and bamboo	2.66	Glass, stone and china	15.69
Vegetable garbage	7.16	Egg and shell	0.47
Animal garbage	0.31	Residue 5 mm over	0.68
Plastics	12.62	Residue 5mm under	1.38
Gum and rubber	1.60		

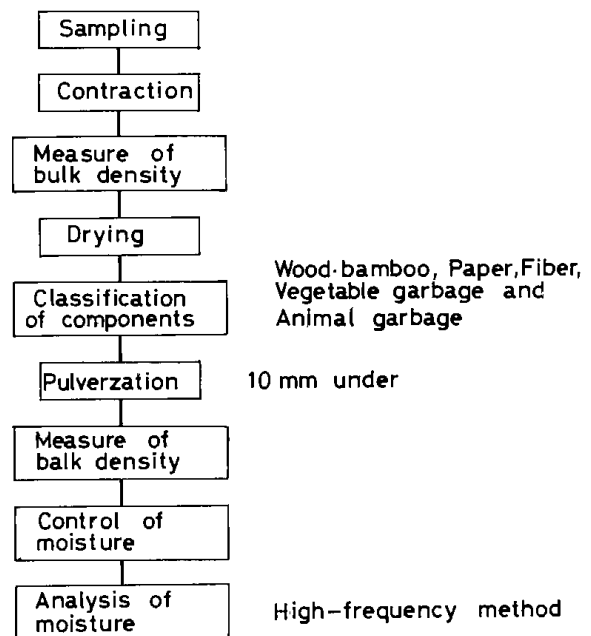


Fig 7 Flow sheet of analysis

Table 4 Analyses of municipal waste

	Moisture [%]	Ash [%]	Volatile matter [%]	Fixed carbon [%]	Bulk density [g/cc]	Calorific values [cal/g]
Paper	6.23	6.36	66.35	21.06	0.07	3,850
Wood Bamboo	4.21	3.14	84.51	8.14	0.13	4,440
Fiber	2.93	4.28	87.48	5.31	0.04	4,450
Vegetable garbage	3.17	5.65	72.01	19.17	0.30	4,190
Animal garbage	3.85	11.30	53.05	31.80	0.38	4,780

3.2 結果と考察

3.2.1 高周波法による含水率と乾燥時間

高周波法による都市ごみ中の木・竹の含水率と乾燥時間の関係を Fig. 8 に示す。この場合の試料

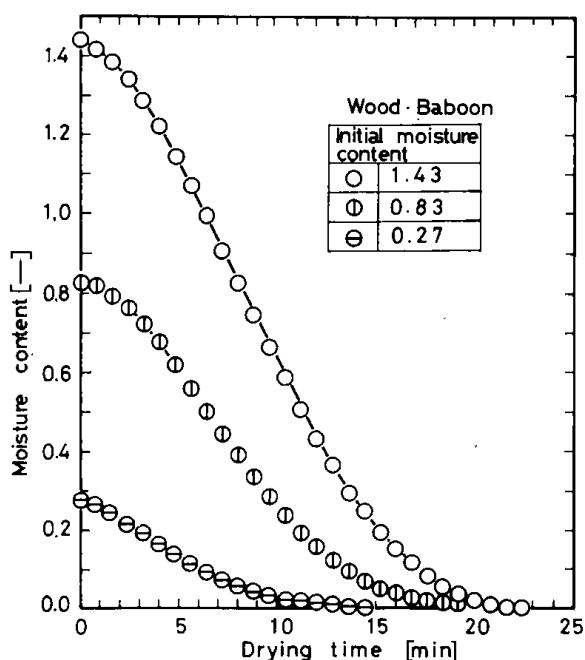


Fig. 8 The relation between moisture content and drying time

予熱期間は4分程要している。その後、試料の温度は一定となり、流入熱量はすべて水分蒸発に使用される。この期間は恒率乾燥期間と呼ばれ⁴⁾、含水率は乾燥時間に比例して減少する。その時間は9~10分程である。その後、減率乾燥期間に入り乾燥は終了する。

初期含水率が少ないと乾燥時間は短かく、初期含水率0.27では約15分で乾燥が終了する。

3.2.2 高周波法による乾燥特性曲線

乾燥速度を以下のように定義した。

$$-dw/d\theta \text{ [1/hr]}$$

w : 含水率[-]

θ : 時間[hr]

木・竹、紙、繊維、植物性、および動物性厨芥類の初期含水率を変化させたときの乾燥速度と含水率の関係を Figs. 9~13 に示す。初期含水率が大きいと試料の予熱期間は長くかかり、恒率乾燥そして減率乾燥へと移行する。しかし、初期含水率が0.5以下と小さくなると、恒率乾燥から減率乾燥への移行が不明確になり、予熱期間からすぐ減率期間へと移行する。同じ初期含水率の紙と植物性厨芥類を比較すると、紙の方が早く乾燥が終了している。これは試料への伝熱速度、および試

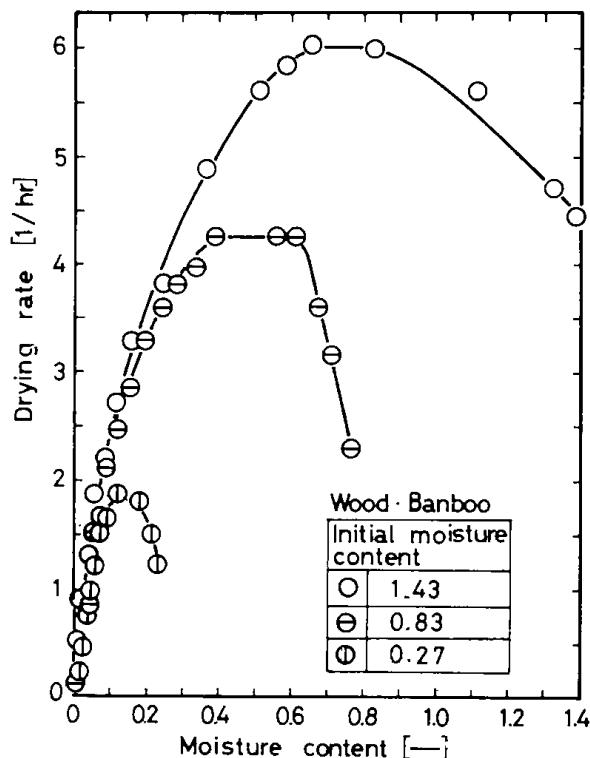


Fig. 9 The relation between drying rate and moisture content

料の内部加熱効果が異なるためと考えられる。

減率乾燥期間における乾燥曲線は、いずれの物質も上に凸型になる。これがごみ自身の特性によるものか、あるいは、乾燥装置の特性によるものかについては、今後の検討が必要である。

4. 結言

地方自治体において、簡便で迅速な都市ごみの水分測定法が要求されている。そこで石炭および木片のモデル試料を用い、石炭JIS法、赤外線法、大型乾燥器および高周波法による水分分析法の比較を行った。その結果、高周波法は石炭JIS法、赤外線法に比べ試料量が多くとれること、および粒子径による乾燥時間の差が見られないことがわかった。また、大型乾燥器の72時間に比べ、30分以内で乾燥が終了するなどの利点があり、試料のサンプルむらを少なくし、簡便かつ迅速な都市ごみ分析法として、高周波法がすぐれていることがわかった。

高周波法による都市ごみの乾燥特性曲線は、減率乾燥期間ではいずれの物質も上に凸型になった。

高周波水分計では、乾燥器内の温度分布を測定することが困難なため、測定条件をどのように標準化するのが今後の大きな課題である。

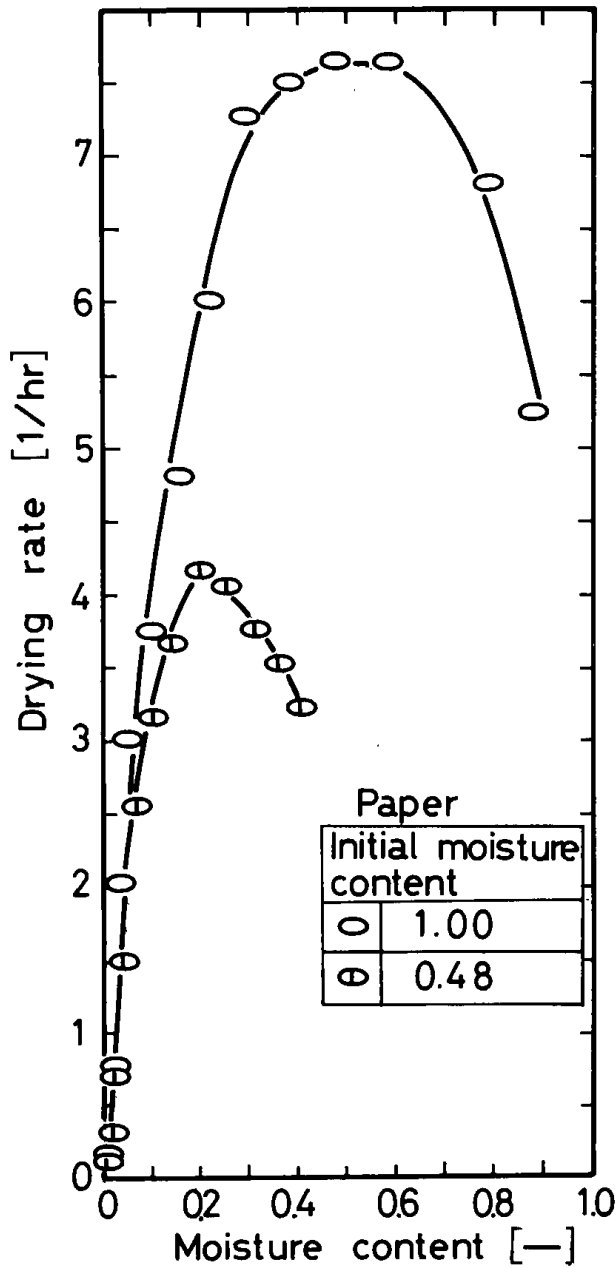


Fig.10 The relation between drying rate and moisture content

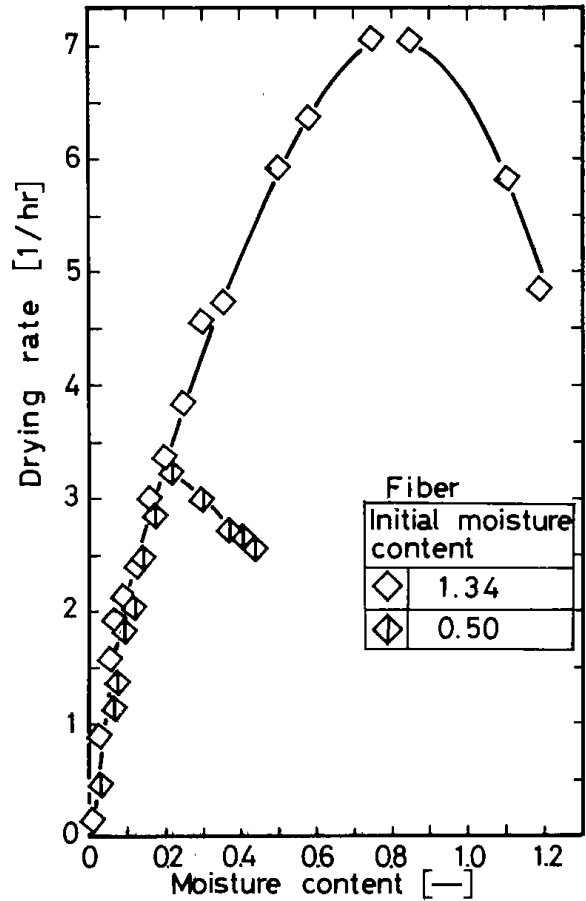


Fig.11 The relation between drying rate and moisture content

参考文献

- 1) 厚生省環境衛生局, 環整第95号(1977)
 - 2) 西崎寛樹, 吉田邦夫, 遠藤一夫, 化学工学, 第43卷, 第6号 P.24~29(1979)
 - 3) 西村 誠, “化学工学の進歩 第9集 熱プロセス工学” 榎書店
 - 4) 桐栄良三, “乾燥装置” 日刊工業新聞社
- [謝辞] 本報告を書くにあたって, 都市ごみの採取については(株)ホクネン化学の方々に多大の協力を得た。また, 種々有益な助言を当所, 主任研究官・西崎寛樹氏・平間利昌氏から得た。ここに深く感謝の意を表する。

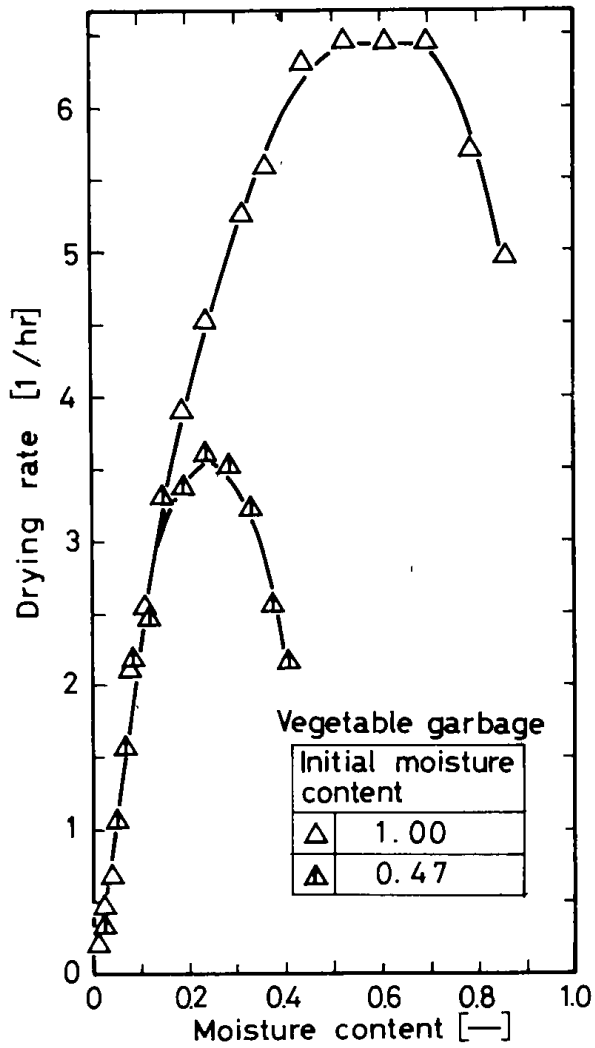


Fig.12 The relation between drying rate and moisture content

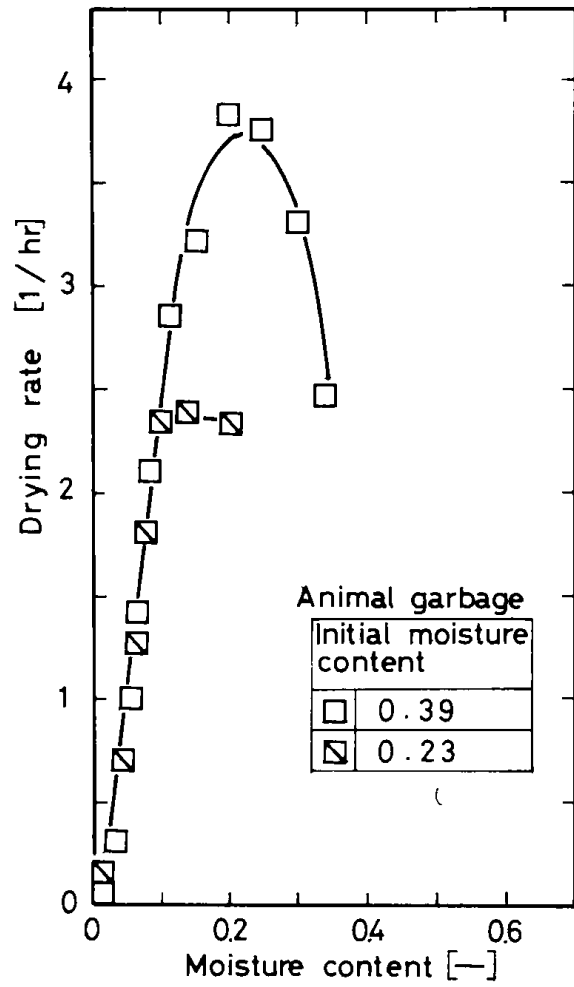


Fig.13 The relation between drying rate and moisture content

Moisture Measurement and Drying Characteristics of Municipal Waste

Synopsis

Hideo Hosoda

Treatment of municipal waste is one of the most important works of local authorities, today. The development of simple and rapid method for the moisture measurement of municipal waste is badly wanted. Therefore, we compared several methods of moisture measurement such as coal JIS, infrared rays, large-sized dryer and high-frequency methods, on coal and chips of wood as model samples. The high-frequency method provided the most even data from each sample among others, and was found superior to others as a simple and rapid method for the moisture measurement of municipal waste.

Drying characteristic curves, obtained by the high-frequency method for various kinds of municipal waste during the decreasing drying rate period, were all of upward convex. Since moisture meter with high-frequency is unsuitable for the thermal distribution measurement in the dryer, standardization of the measuring conditions remains as a future subject.

技術報告

廃金属鉱山排水処理に関する 二三の予試験

池畑 昭・石崎 紘三

はじめに

札幌市の近郊に現在廃山となっているT金鉱山がある。一時は全国屈指の産出量を誇っていたが、次第に貧鉱になり採算が合わなくなって遂に10年程前に閉山になった。しかし多年にわたって採掘したため、地下浸透水や、沢水がいたるところから旧坑道などに入り込み鉱床(主として硫化物鉱床)を洗い、更に空気酸化を伴って長い年月の間に硫化物を硫酸に変え、金属を溶出し、次第に旧坑口の側溝に集ってかなりの水量となり地表に流れ出ている。1日の流出量は1000m³前後で季節によってかなりの変動がある。この種の鉱山廃水の水質は、ほぼ共通しており、硫酸酸性でpH 1～2、Fe(Ⅱ)が1000ppm前後、Mn(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)が数10から数100ppm、Zn(Ⅱ)が数10ppm、Pb(Ⅱ)が数ppm程度でほぼ完全に硫酸塩となって溶けており、重大な環境汚染源となっている。

鉱山側では、この対策として消石灰による中和処理を行い、生成した金属水酸化物の沈殿を2基のシックナーで分離し、濃縮排泥を数10m下方にある堆積場に導いて堆積させている。処理水はpHが7になるように石灰を自動的に注入しているので、上透水の水質は良好で川に放流してもさしつかえない。しかし、狭い山間部のため堆積場のスペースが充分にとれず、次第に捨て場が少なくなって来た。鉱山側ではその現状を札幌鉱山保安監督局に報告し、対策についての指導を求めて来た。昭和56年6月のことである。局では急きょ専門委員会を組織し検討することにし筆者の一人も委員に委嘱された。8月に鉱山側の案内で現地をつぶさに調査し、必要な排水をサンプリングして実験室へ持ち帰り、種々の試験を行った。本報告は、現地の状況とこの対策を得るために行った二三の予試験的検討の結果をとりまとめたものである。

2. 現地の状況

現地では、Fig. 11に示すように、旧坑道から流出する排水をコンクリート製側溝で石灰注入口に導き、石灰の注入、攪拌を行っている。このために石灰自動注入機および2基のプロペラ攪拌機が使用されている。石灰注入後はFe(Ⅱ)の水酸化物生成のため暗緑色の濁りが生じ、約100m下流のシックナー迄側溝中を流れている間に空気酸化により、次第にFe(Ⅲ)水酸化物が生じ茶褐色の濁りとなる。注入口直後のpHは8～9である。シックナーはともに円形漏斗型をしたコンクリート製で上流のものは直径20m、円筒部の深さ2m、最深部の深さ3.4m、容積850m³で1号シックナーと呼んでいる。2号はこの30～40m下流にあり、直径30m、深さはほぼ同じで容積は約1980m³である。両者とも最底部に排泥抜取口があり、5インチφのスルースバルブを通して5インチφの硬質塩ビパイプが約200m下方の排泥堆積場に通じている。各シックナーは直列に連結され、石灰処理水は1号の上辺約1mに設けた分岐木樋から流入し、反対側のオーバーフロー口より流出し、同様の構造をした木樋から2号シックナーに流入する。2号オーバーフロー水は小さな谷川へ放流される。堆積場は素堀の溜池で下流側はコンクリートの堤で囲んである。表面積約14,500m²深さは約5mといわれるが、長年の排泥沈積のため8割ほど埋まっている。堆積場は雨水の混入のせいか、或いは土質のせいか水はけが大変悪く、泥沼の様相を呈し、排泥の自然乾燥は期待出来ない状況である。廃水の湧出流量、水質は季節、降水量などによって変動し、又、年によっても変っている。Table 1に昭和56年の坑内水の水質、Table 2に同年の月別水量及び石灰投入量を示した。なお処理水(2号シックナーオーバーフロー水)はpH6.5～7.5を維持している。排泥は、1号シックナーのみ行っており、スラジデットゾーンがオーバーフロー口近くまで上って来るとシックナー内の全

Table 1 Quality of the mine drainage. (1981)

Date	Contents (ppm)							
	pH	Σ Fe	Σ mn	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Σ As
5. 23	2.7	460	20	129	10.2	0.16	0.07 ₄	1.96
6. 2	2.7	840	28	258	12.2	0.36	0.02 ₉	0.61
7. 14	2.9	455	22	71.5	8.32	0.17	0.08 ₃	1.41

水量を引き抜き堆積場へ排出する。

て実験に供することにした。

Table 2 Monthly amount of discharged mine drainage and dosed $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (1981)

	Discharged drainage	dosed $\text{Ca}(\text{OH})_2$
	m^3	kg
Jan.	84,848	18,340
Feb.	24,192	14,100
Mar.	26,784	14,440
AP.	33,696	13,800
May	47,808	32,380
June	33,048	59,580
July.	48,672	101,440
Aug.	47,232	71,400
Sept.	40,320	28,840
Oct.	45,360	46,500
Nov.	43,200	49,540

上記のような現地状況を見て先づ感じたことは、シックナーが本来的機能を果たしていないことである。シックナーは本来沈降性スラジを濃縮分離する装置であり、従ってスラジのフロック成長を促進させて沈降速度を増大させる機能と、密度の大きな圧密スラジを形成し、流体運動によるスラジゾーンの乱れや膨張を出来るだけ少なくして明確なデッドゾーンを形成する機能が要求される。そのために原水は最底部から注入されるのが通常でありシックナー底部は乱流攪拌による微フロックの衝突・成長部分、上部は出来る限り上向き線流速が得られるように工夫されたスラジ分離部である^{注)}。これに反して現地では、前述のように原水はシックナーの上端より、しかも水面から1m離れた樋から滝のように落下している。これでは乱流によってスラジゾーンが膨張するばかりでなく、水面付近で短絡流を生じ、原水中の微フロックが直接オーバーフロー口より排出する結果となり、効率が極めて低下している。以上が現地の状況の概要であるが、この対策を検討するため原水、各シックナー放流水、および堆積物を採取し

3. 廃水対策のための予試験

休廃止鉱山排水の対策として水処理の立場から次のことが考えられる。

- (1) 沈殿物生成量の少ない中和剤および中和法の探索。
- (2) 金属水酸化物(沈殿物)の有効利用、又は資源化を目的とした分別沈殿法の検討
- (3) シックナーにおける沈殿物(スラジ)濃縮率の増大
- (4) 経済的なスラジ脱水技術の選択

(1)については従来炭酸カルシウムや消石灰などのカルシウム系が専ら中和剤として用いられてきたが、これは硫酸カルシウムの沈殿を生じ、堆積物の量を増加させることになるので、 NaOH や Na_2CO_3 などを用いた場合の効果について経済性を含めて検討することにした。

またアルカリ中和の他にpHを上昇させる方法として H^+ の還元も考えられるので、還元鉄による中和法も合わせて検討することにした。

(2)は金属水酸化物の沈殿pHが金属の種類によって異なる性質を利用し、出来る限り純度の高い水酸化物を分別沈殿させ、それぞれの目的に応じた再利用、又は資源化を計るもので、たとえば CaSO_4 は建材、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は研磨剤としての利用等である。これについても実験的に検討することにした。

(3)はスラジフロックの成長と沈降速度に関係する。すなわち、フロック粒子径を最大にして粒子間の干渉沈降速度を増大させるような流体条件や薬剤の投入条件の検討が必要で、これについても簡単な実験をすることにした。

(4)排泥の脱水技術は、近年、長足の進歩を遂げているので適当な脱水法の選択をすれば良いので、今回は濃縮スラジを廃坑内に投棄した場合排水中の金属の再溶解について検討することにした。また鉱山排水の成因に関して硫化物(鉱床を含む)

の空気酸化による酸性化説があり、坑内の空気遮断により排水の酸性化が防止されその結果、金属の溶出が抑制される場合があることが知られているので¹⁾、硫化物鉱物の空気酸化および稀酸への溶解について簡単な実験を行うことにした。実験はすべてバッチ法によるビーカーテストである。

3.1 溶存金属イオンの溶解度-pH曲線

新鮮な排水(原水)をNO. 5 C濾紙で濾別し、その1ℓをビーカーに取り攪拌しつつ中和剤(Ca(OH)₂粉末、および1N NaOH)を添加し、溶液pHとそのpHの平衡時における溶存金属イオン濃度との関係を調べ、分別沈殿処理の可否を推定することにした。Figs. 1~2はその結果の一例で、

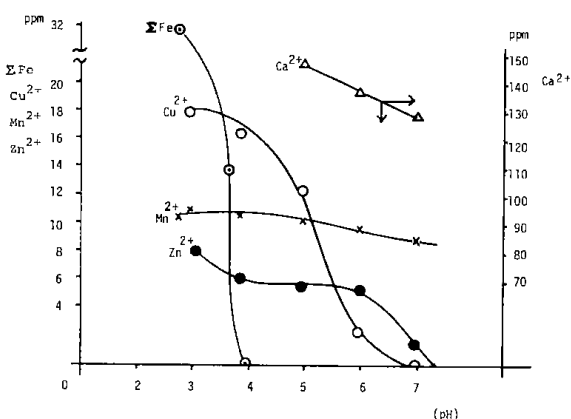


Fig. 1 Solubility-pH curves of metal ions dissolved in mine drainage. —pH adjusted with 0.1N NaOH—

Fig. 1は、全金属イオン(微量成分を除く)Fig. 2は、Fe²⁺、Fe³⁺のS-pH曲線を示したものである。得られた曲線は中和剤と無関係で同じ結果を示したが、Fig. 1に見るように金属相互が干渉し合わない沈殿領域は存在せず分別沈殿処理は有効でないことがわかった。主成分の鉄イオンは、原水中では主としてFe(II)として存在するがpHの上昇と

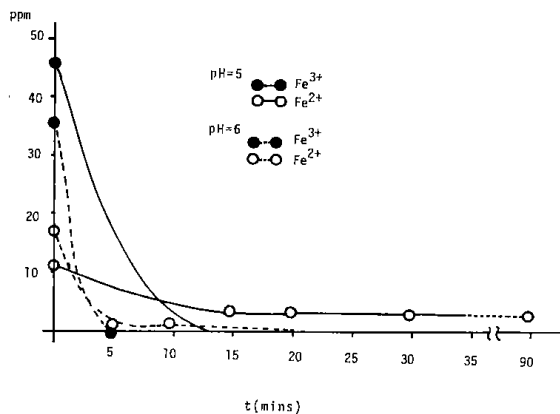


Fig. 2 Decrease of Fe(II), Fe(III) in the mine drainage at pH 5 & 6

共に減少し、pH=4で平衡濃度はFe(II)、Fe(III)ともにゼロであった。しかしFig. 2に示すように両イオンの減少速度はpH=4以上では液pHによって大きく異なる。図は液pHを5および6に維持した場合の減少速度(室温)を示したが、pH=5ではFe(III)がpH=6に比べて安定で、反応数時間後でもなおppm存在することがわかった。このことは、現地における中和剤(石灰)投入量の決定に重要な意義を持つ。すなわち、Fe(II)は、中和剤の投入により、Fe²⁺→Fe(OH)₂↓→Fe(OH)₃↓……①、およびFe²⁺→Fe³⁺→Fe(OH)₃↓……②の空気酸化を含む反応が併発して進行すると予想されるが、特に②の反応が遅いため中和剤投入直後のpHをパラメータにして投入量を決めるとしばしば反応量の不足をきたすことになる。たとえば投入直後のpHを処理水の目標pHと等しい7にした場合、シックナー放流水では5以下となり、当然鉄の分離が不良となり処理水は赤褐色に濁る。従って、中和剤の投入量はこのことを考慮して経験的に決めなければならない。Fig. 3は中和

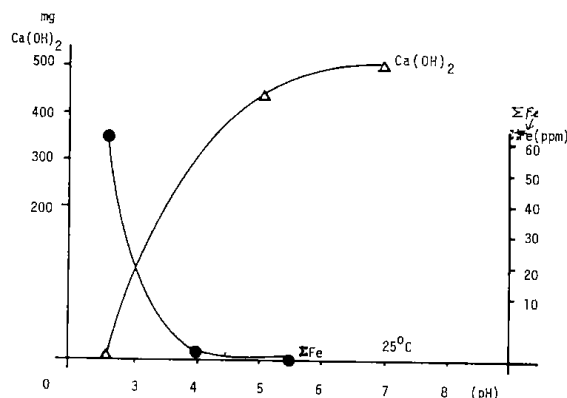


Fig. 3 Correlation between dosage of Ca(OH)₂ and pH value in the mine drainage.

剤として現地で使用している消石灰の添加量と平衡pHの関係をFe(II)+Fe(III)の濃度と対比して示したが、液中に鉄イオンが検出されないpH領域に於いてOH⁻を要求する反応が存在することを示唆している。これは恐らく生成したFe(OH)₂酸化に起因するものと思われる。すなわち、Fe(II)の水和反応では、Fe²⁺+2H₂O→Fe(OH)₂+2H⁺、Fe(III)では、Fe³⁺+3H₂O→Fe(OH)₃+3H⁺、従って水和錯体の中心Fe(II)が、Fe(III)に酸化させることにより等モルのH⁺を要求するためと推定され、排水中の鉄イオンのpH緩衝効果が排水の中和処理に大きな影響を与えていることがわかった。中和剤にNaOHを用いた場合、前述のよ

うに中和反応のプロファイルに差が見られなかったが、スラジの形状、沈殿速度、およびスラジ容積には大きな差が見られた。Table 3にその1例

Table 3 Comparison of sludge volume formed by different alkaline agents

Sample, mine drainage 1 l, pH 3; 10°C		Ca (OH) ₂	5% NaOH	10% NaOH
precipitation pH		8.0	8.3	7.2
dosage		0.35gr	7.5ml	3.1ml
Sludge volume (ml) at t (hr) after dosage	t = 1	120	190	120
	17	100	155	100
	41	100	155	100
Weight of formed sludge (gr. dried at 120°C)		0.422	0.392	0.372

を示したが、NaOHを用いた場合フロックの成長がおそく、且つ、圧密性が悪く、Ca(OH)₂と比べ密度の小さいスラジゾーンを形成する傾向が見られた。又、得られたスラジの乾燥重量はCa(OH)₂に比べ若干減少しているが、現実の沈殿物堆積場では、排泥重量より排泥容積の影響が大きいため、Na系アルカリ剤を用いるのは経済的にも効果がないと思われる。

3.2 還元反応による中和処理

酸性排水の中和には、アルカリ中和の外にH⁺の還元による方法が考えられる。すなわち、 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow \dots \textcircled{3}$ の脱プロトン反応でスラジ量を極力少なくする立場から、石灰にかわる処理として還元鉄による中和を検討した。試水1 lに還元鉄粉10 gを加え、攪拌しながら室温に放置し、pH変化と金属イオン濃度の変化を測定した結果の一例をFigs. 4~5に示す。Fig. 5は鉄粉の還元作用の持続力を調べるためFig. 4で使用した鉄粉を新たな試水(1 l)に添加し、Fig. 4との比較を行ったものである。両図は、類似の傾向を示し、pHは3から6.5迄ゆるやかに上昇し、一方Cu(II)は急速に減少した。しかし当然のことながら、Fe(II)は、pHが上昇しても減少せずむしろ増加の傾向を示し、又、他の金属には、変化が見られなかった。以上の結果から、鉄粉還元法は、排水の中性化およびCu(II)の除去には効果的であるが、増加したFe(II)の除去に新たな酸化および

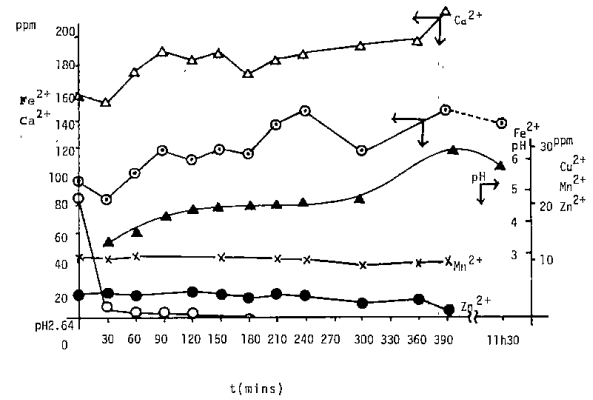


Fig. 4 Increase of pH and reduction of metal ions by reduced iron powder. (1)

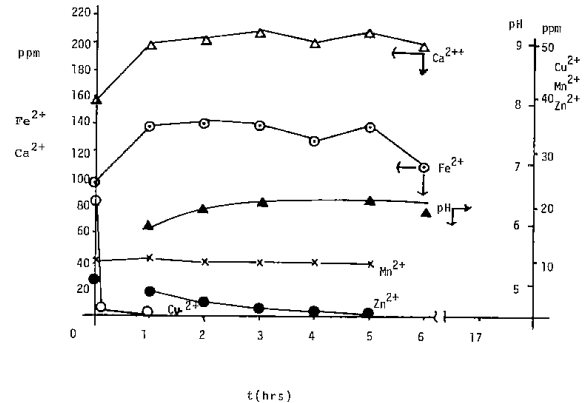


Fig. 5 Increase of pH and reduction of metal ions by reduced iron powder. (2) — effect of repeating use of the iron powder —

水酸化物生成用のOH⁻源が必要となり、結局実用に適しないと判断した。

3.3 スラジ容積の圧密性

以上化学的立場からスラジを極小にする方法がないことがわかったので、次に物理的な手段による沈降スラジの圧密性について検討することにした。前述のように現地では、2基のシックナーを直列に連結し、連続処理を行っているが、シックナー中での上昇流が乱流のためスラジゾーンが膨張し、ほぼ4日間で、デッドゾーンがキャリオーバーするため、全量を堆積場へ放流している。しかし各シックナーは現在の排水流量から見て、約1日分の滞留容積があるので、これを並列に切り替え、それぞれを交互に回分的に使用し、約1日間の静置沈降をさせることによりスラジ濃縮が期待できる。これについて次の実験を試みた。新鮮な排水1 lにCa(OH)₂を加え、スラジを生成させ、室温で平衡pHを7にした後、はげしく攪拌して250mlを300ccメスシリンダーに分取し静置す

る。スラジ容積の経時変化を測定し、容積が一定となった時(SV_{∞})上透液を静かに傾斜して捨て、新たなけん濁液250mlを加え容積の変化を測定する。このサイクルを4回繰り返して結局1l中のスラジを全部シリンダーに捕集する。この場合メスシリンダーをシックナー、1日分の処理量250mlと想定、従って最終サイクルのスラジ容積は4日間の回分処理による累積容積である。結果の一例をFig. 6に示したが、各サイクル共に数

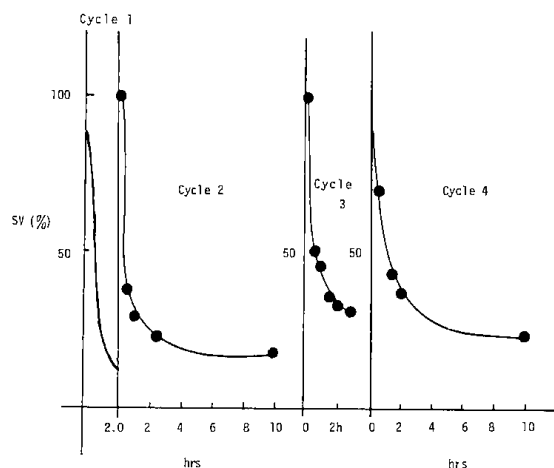


Fig. 6 Compression of sludge by accumulative sedimentation

時間で一定容積(SV_{∞})に達し、しかもサイクル1とサイクル4との SV_{∞} の値はさして変わらず30%以下であり、良好な圧密性が認められた。この結果から回分処理は現行の連続処理に比べ約3倍以上のスラジ濃縮性があり、従って堆積場へのスラリー流量を従来の $\frac{1}{3}$ 以下に減少する事が出来応急対策として最も効果的な手段であると判断した。

この結果に基づいて提案されたシックナーの改良図をFig. 11に示した。シックナーの形状、注水口および汚泥排出口は従来通りとし、新たに下部に上透流出パイプを設置し、これをユニバーサルジョイントつきパイプで水面にフロートで吊したロート状注水口につないである。従って水面が移動しても上透水を排出できる。この程度の改造であれば工事も簡単であり、費用もさして変わらないと思われる。

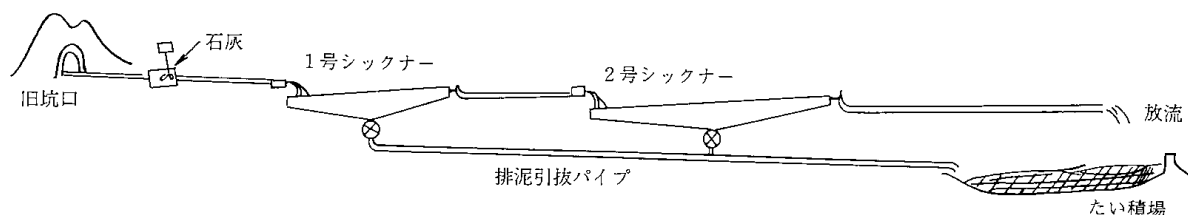


Fig. 11 Flow sheet of the disused metal mining waste water treatment system.

3・4 堆積物の坑内水への再溶解

堆積物の処分の一方法として脱水ケーキ、又はスラリーを廃坑内に埋戻すことは狭い山間部で適当な埋立地が不足している鉱山では以前から考えられていたプランである。しかし、酸性の坑内水で再溶解し再び地表に流出するおそれがあるので、経時変化を受けた古い堆積物(排泥)の稀酸に対する溶解性を調べることにした。Table 4は使用し

Table 4 Contents of mine drainage deposit Sample; dried at room temperature

Contents (grs in 10grs of the deposit)		
H ₂ O (110°C 2 h)		8.4
Fe		0.3
Ca		0.1
Cu		0.06
Mn		0.03
Zn		0.02

た試料(常温乾燥)の元素分析値及び含水量である。この試料各10gを0.1Nおよび0.01NのH₂SO₄各1lにけん濁させ、主な金属イオンの溶出を測定した例をFigs. 7~8に示す。なお、反応温度は室温である。図から解るように0.01NのH₂SO₄(坑内水とほぼ同じ酸性度)溶液でもかなりの金属イオンが溶出しており、堆積物の経時変化による稀酸への難溶解性化は見られない。従って廃坑内投棄は不適當であることがわかった。

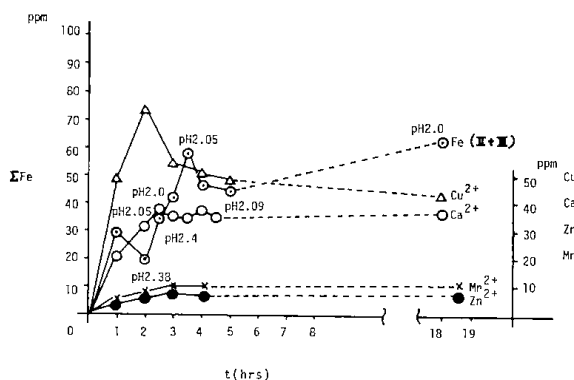


Fig. 7 Resolution of metal ions from mine drainage deposit into 0.01N sulfuric acid solution

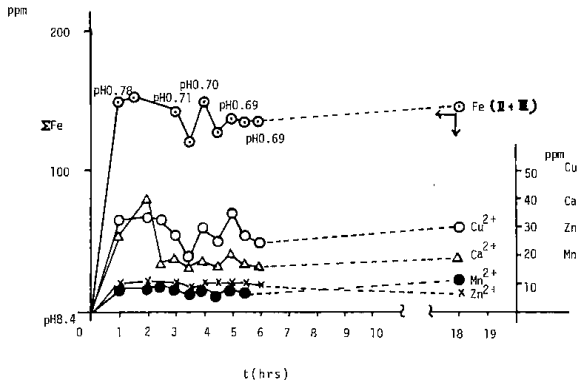


Fig. 8 Resolution of metal ions from mine drainage deposit into 1 N sulfuric acid solution.

3.5 酸性排水成因に関する予試験

坑内水の酸性化は硫化物の空気酸化に起因することが一般に知られている。従って坑内空気を遮断すれば次第に坑内水のpHが上昇し、金属溶出量が減少するといわれ実例も報告されている。空気酸化がどの程度の速度で進行するか、また鉱床の鉱物がどの程度の酸性水に溶け出すかを大まかに推定するため道内鉱山の主要鉱物を用いて予試験を行った。使用した鉱物は Pyrite (FeS_2), Chalco pyrite ($CuFeS_2$), Zincblende (ZnS), Galena (PbS), Pyrolusite (MnO_2)である。鉱物を粉末にして毎回10gを実験に使用した。空気酸化に関する実験は脱イオン水1ℓに試料をけん濁させ、酸素を瀑気させながら空温で放置し、pHの変化を観察した。また、酸性化の主要因と目される Pyrite, Chalcopyrite に対しては反応を促進するため還流冷却器付フラスコ中で加熱沸騰させて行った。また同じ粉末試料を種々の濃度の稀硫酸溶液にけん濁させ室温に於ける金属イオンの溶出試験を行った。これらの結果を Figs. 9~10 に示した。Fig. 10に見るように Pyrolusite, Zincblende, Galena は室温で安定で、水中での酸化は極めて遅いが、Pyrite, Chalco pyrite は徐々に酸化され実験開始後6日間(1日8~10時間100°C加熱)でもpH3以下を示した。これらの結果は坑内廃水に Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} が他の金属イオンに比べ極端に多い事実を裏付けるものと推定される。すなわち、坑内に於いてもこの実験結果と同じような順序で酸化が進行すると仮定すると、酸化されやすい両鉱物中の Fe^{2+} , Cu^{2+} がさきに水中に溶出します。酸化が進行するにつれpHが低下し、他の鉱物も溶出するようになる。Fig. 9は更にこれを

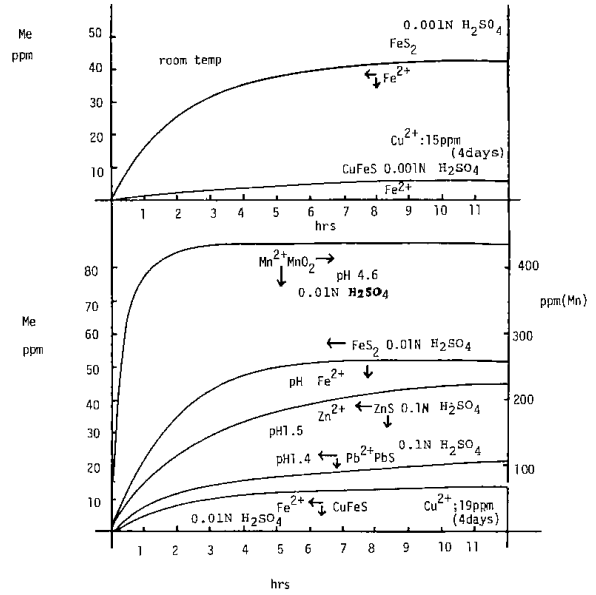


Fig. 9 Resolution of metal ions from metal ores into diluted sulfuric acid.

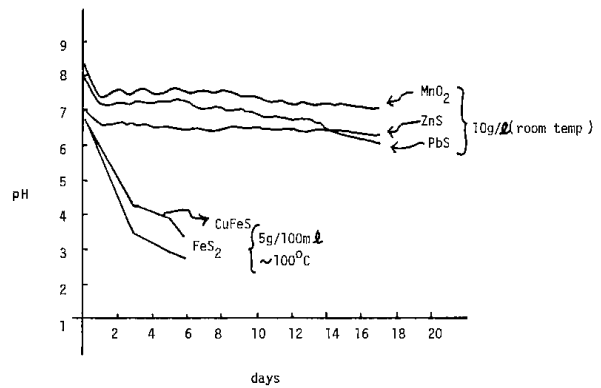


Fig. 10 Change in pH value of metal ore suspended water due to formation of acidic substances by oxydation of sulfides.

裏付けるもので、両鉱物は0.001Nの稀硫酸中でも Fe^{2+} を多量に溶出し、次いで Pyrolusite 中の Mn^{2+} も溶出するが他の鉱物ではほとんど反応せず0.1N硫酸中で $Zn^{2+} > Pb^{2+}$ の順で溶出し始める。道内の金属鉱山排出中の金属イオンの含有量は一般に $Fe^{2+} \gg Mn^{2+}$, $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$ の順で Mn^{2+} と Cu^{2+} は鉱山によって順序が入れ変わる場合がある以上の結果から酸性排水の成因は硫化物、主に Pyrite, Chalcopyrite の空気酸化によるものと大まかに推定され従って廃鉱山排水の抜本対策の1つとして坑内の空気遮断が考えられこれに関する技術的検討が必要であると判断した。

4. 結論および今後の課題

昭和56年8月より2回の現地調査およびテーブ

ルテストにより、著者らは逼迫した廃鉱山排水対策として次の結論を得た。

1) 現在直列で連続運転を行っている2基のシックナーを並列に切替え、交互に回分運転を行い、スラジの圧密濃縮化を図る。これにより堆積場へのスラリー流入量は現在の $\frac{1}{3}$ 以下に減少することが出来る。2) 中和剤の添加量は主成分のFe(II)の水和反応、酸化反応が遅いことから少くともシックナー注入口でのpHを目安にして経験的に決める必要がある。注入口でのpHは8以上が望しい。3) 現在の堆積場の排泥を適当な方法で脱水運搬し、堆積場を浚渫する必要がある。又脱水ケーキは廃坑内に埋戻さず地表に堆積しなければならない。4) 抜本対策の一つとして坑内水の酸性化防止のため廃坑口の空気遮断を検討する必要がある。

以上の結論を同年12月札幌鉱山保安監督局で開かれた対策会議で報告し提案した。種々協議の結果(1)~(3)は最も評価し得る対策であるとして早急に実施に踏切ることになった。しかし4)については採鉱専門委員から当該鉱山の坑道が比較的地表に近いので空気遮断は困難であり、むしろ土砂の崩落によって露出した坑道を完全に埋戻し地表水の浸入を防ぎ坑内水の湧出量を減少させることが得策であるとの意見が出され今後この考えにそって

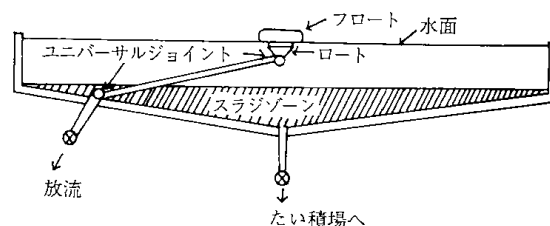


Fig. 12 Scheme of the reformed thickener. 対策を立てることになった。

休廃止鉱山廃水対策は当該鉱山のみならず全国的な問題となっており、抜本対策を含めて今後研究の積重ねが必要であるが特に筆者らは未だ明確になっていない坑内酸性水成因についてのシミュレーションモデルによる証明および堆積物の資源化などの研究に興味を持っている。最後に本調査に御協力頂いた札幌鉱山保安監督局の職員の方々および水道機工(株)西原環境研究所、新日本コア(株)各社の技術者の各位に厚く御礼を申し上げる。

参 考 文 献

- 1) 今泉常正, 重金属排水の処理について 水質汚濁研究, 4, No.3, 113~126, (1981)
- 注) 関係者の話しによると建設当初には回転翼型プレートがついた標準円形シックナーで、用法も規定通りであったが、長い年月の腐食等により、プレートが取外され現在のような用法になったという。

北海道工業開発試験所報告
第 27 号

昭和57年 3月23日 印刷

昭和57年 3月31日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0151

印刷所 富士プリント株式会社
札幌市中央区南16条西9丁目
電話 011 (531) 4711

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No. 27 March 1982

Contents

— Review —

Studies on Hydrolysis of Coal

.....Shigeru UEDA, Koji Ouchi.....(1)

— Technical Report —

Moisture Measurement and Drying Characteristics of Municipal Waste

.....Hideo HOSODA.....(7)

Preliminary Study on Treatment of Drainage from Disused Metal Mine

.....Akira IKEHATA, Kozo ISHIZAKI.....(15)

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-Jō 17-Chōme, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan