

# 休廃止鉱山中和殿物を原料とする脱硫化水素剤の開発 (中和殿物の押出成形技術の研究)

研究企画課 阿部 久雄  
環境・機能材料科 木須 一正

## 要 約

休廃止鉱山坑廃水中和殿物の脱硫化水素剤への活用を目的として、押出成形のための成形助剤等の配合条件を、同じ鉄化合物資源であるリモナイトを比較試料として検討した。中和殿物、リモナイトはともに主成分は鉄で、アルミニウム、ケイ素等を30wt%余り含み、平均粒径はそれぞれ3 $\mu$ m、12 $\mu$ mであった。中和殿物の粒子は凝集構造を持ち、10MPa以下の圧力ではリモナイトよりも含水率が0.40~0.55(水分%で29~35%)多かった。中和殿物を含む練土は、押出成形時の圧力やスクリュートの摩擦によって脱水し、液状化を来すことがあったが、練土の保水性や滑りを改善する無機、有機の成形助剤を配合することにより、円柱状試料の押出成形が可能となった。

キーワード：リモナイト、中和殿物、押出成形、保水性、液状化

## 1. はじめに

わが国の休廃止鉱山の一部では、残存する硫化鉱物と地下水が酸素の存在下において反応し、金属を含む酸性の抗排水が発生している。こうした抗排水は、下流域の環境問題とならないよう、中和処理によって金属を析出・沈殿させ、その上澄み液が放流されている。一方、この処理によって発生する析出・沈殿物(以下中和殿物)は、地元公共団体や鉱業権者によって処分が行われている<sup>1)</sup>。筆者らは、こうした中和殿物のうち、鉄を主成分とするもの入手し、熊本県阿蘇市に産出する褐鉄鉱のリモナイト(日本リモナイト)との比較において、押出法による柱状成形品の作製を試みた。中和殿物の物理的性質と成形補助剤等の関係について得られた結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 原材料及び成形助剤

実験には中和殿物(日本リモナイト提供)及びリモナイト(日本リモナイト)を主な原材料として用

いた。また、その成形を補助するために、無機成形助剤としてカオリン(SPカオリン・共立窯業原料扱い)、生タルク(中国産・五島鉱山扱い)を、有機成形助剤としてポリビニルアルコール(東レ製・ポパール)、カルボキシメチルセルロース(信越化学製・メトローズ)、セララン(ユケン工業製・有機系配合結合材)、KCフロック(日本製紙グループ製・セルロースパウダー)、結晶性セルロース(旭化成製・コロイダルグレード)を用いた。

### 2.2 成形用坯土の調製と試料の成形

上記の原材料及び成形助剤を種々配合し、プラネタリミキサ中、乾式で5min混合した後、徐々に水を加えつつ攪拌・混合を繰り返した。配合物に水を加えて5min混合する度に、配合物を指間で延ばして、原材料の適度な可塑性が発現する添加水量を求めた。その後、羽根攪拌速度を速くして、配合物に対してより強い混練を加え、配合物を練土状態に変化させた。この練土を押出成形機(宮崎鉄工製MV-30)にとり、直径12mmの円柱状に成形し、長さ50mmに切断したものを、60℃で乾燥し、成

形試料とした。

### 2.3 原材料及び試料の評価

中和殿物及びリモナイトの化学組成を、波長分散型蛍光 X 線分析装置により FP 法にて測定した。両試料の真比重をヘリウムピクノメーター (Micromeritics 社製 Acupic1330) により、粒度分布をレーザー回折型粒度分布測定装置 (CILAS 社製 850B) によりそれぞれ測定した。また、既述の円柱試料の硬さを粘土硬度計 (NGK 製 NGK-01) により評価した。さらに、円柱試料を 1 昼夜風乾した後、送風乾燥器中 60℃で 5h 乾燥し、乾燥試料の測寸 (ノギス) と重量測定により嵩密度を算出した。同試料の強度 (硬度) を木屋式硬度計 (藤原製作所製) により測定するとともに、万能強度試験機 (島津製作所製) にて 3 点曲げ強さ (支点間距離 30mm) を測定した。

実際の成形圧に近い 10MPa 以下の成形圧における、原材料等の保水性を評価するために、計量した原材料等を円板成形用の金型 (内径 45mm) にとり、これに適量の純水を加えて飽水させた後、万能強度試験機 (島津製作所製 AG-2000D) にて、クロスヘッド速度 0.5mm/min で加圧し、粒子間の水を金型の隙間から押し出した。ロードセルに掛かる応力とクロスヘッドの下降距離を記録するとともに、加圧後に金型から取り出した成形体 (含水状態) の秤量と測寸を行った。成形体の秤量値  $W_w$  と測寸値 (半径  $r$ 、厚み  $t$ ) を元に、加圧中の原材料等の嵩密度  $D_{BW}$  (以下、含水嵩密度) と圧力  $P$  の関係を求め、さらに含水率  $C_w$  と圧力との関係に変換した。本研究では、この圧力と含水率の関係を、加圧下にある原材料等の保水性を表す尺度として扱うこととした\*1。含水嵩密度  $D_{BW}$  と含水率  $C_w$  は次式により求めた。

$$D_{BW} = \frac{W_w}{\pi r^2 \cdot t}$$

$$C_w = \frac{(G_s - 1) \cdot D_{BW}}{G_s \cdot (D_{BW} - 1)} \quad (G_s: \text{粒子の真比重})$$

中和殿物及びリモナイト試料を前記の金型にとり、純水を加えて飽水させた後、10、15、20、50、75及び100MPaの圧力で一軸加圧し、円板試料を作製した。円板試料の直径、厚み、重量から、それぞれの含水嵩密度  $D_{BW}$  を求め、次式により水分容積率  $V_w$  (体積分率) 及び相対密度  $D_R(\%)$  を計算し充填性を評価した。

$$V_w = \frac{G_s - D_{BW}}{G_s - 1}$$

$$D_R(\%) = (1 - V_w) \cdot 100$$

(※1: 粘土の保水性については、2 段階の乾燥温度による水分率の差を保水率とする方法<sup>2)</sup> や、シリンダー内に練土をとり圧縮試験装置のピストンで圧力を掛けて分離水量を計る方法<sup>3)</sup> があり、本稿では後者に近い方法を採用した)

## 3. 結果及び考察

### 3.1 原材料の性質

#### (1) 化学分析値

リモナイト及び中和殿物の化学分析値を表1に示す。両試料とも主成分は  $Fe_2O_3$  であるが、中和殿物は  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SO_3$  の順に多く、リモナイトは  $SiO_2$ 、 $SO_3$ 、 $Al_2O_3$  の順に多い。上位 5 成分の合計は中和殿物が 96.5wt%、リモナイトが 98wt% である。

表 1 中和殿物及びリモナイトの化学分析値 (FP 法。上位 9 成分。各成分は酸化物として表示)

中和殿物	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$SO_3$	CaO	ZnO	CuO	MgO	$Na_2O$
	67.7	10.1	9.4	6.5	2.8	1.4	0.6	0.3	0.2
リモナイト	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$SO_3$	$Al_2O_3$	CaO	$P_2O_5$	$K_2O$	$TiO_2$	MgO
	66.6	18.1	6.7	3.9	2.7	0.6	0.5	0.3	0.2

(試料は微量の水分を含む。灼熱減量未実施)

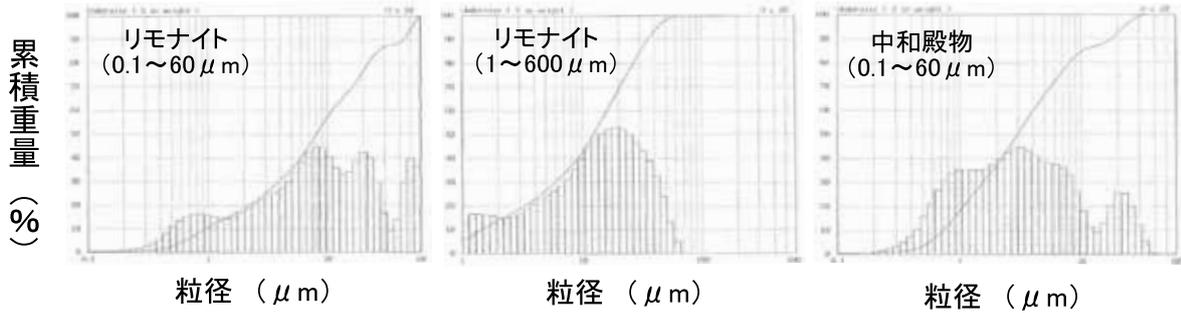


図1 原材料の粒度分布

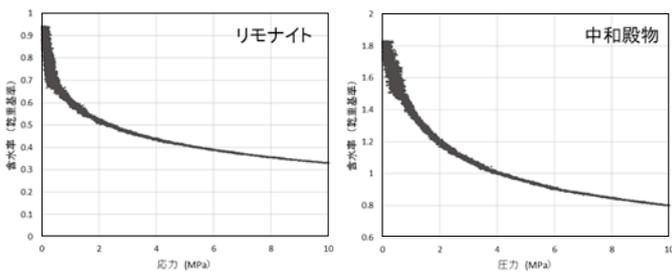


図2 原材料の成形圧力と含水率の関係

(2) 原材料の密度と粒度分布

原材料の粒度分布を図1に示す。中和殿物の平均粒径は3.0μm、リモナイトのそれは約10μmと、中和殿物はリモナイトよりも構成粒子がかなり小さい。原材料の粒度分布(ヒストグラム表示)は、ともに分布の山が分離しており、構成粒子が凝集状態にあるものと考えられる。

原材料の真比重は、中和殿物が2.59(σ<sub>n-1</sub>:0.001)、リモナイトが2.99(σ<sub>n-1</sub>:0.003)であった。中和殿物是非晶質<sup>※2</sup>であることや、化学分析値から推測されるように、鉄化合物以外にケイ酸塩や硫酸塩を含むことから、真比重が小さくなっているものと考えられる。(※2:日本リモナイトデータ)

(3) 加圧による原材料の充填構造変化

実際の押出成形圧に近い10MPa以下の圧力<sup>3),4)</sup>で圧縮したときの、中和殿物及びリモナイトの含水率(%)<sup>※3</sup>の変化を図2に示す。中和殿物の含水率は、

加圧開始時の1.8から0.6MPaの1.5まで、圧力に対して直線的な減少を示した。その後、1MPaから10MPaの圧力範囲においては、含水率の減少幅は次第に小さくなり、4MPaで1.0、10MPaで0.8であった。

一方、リモナイトの含水率は中和殿物と同様に、加圧開始時の0.9から0.5MPaの0.7まで直線的に減少し、その後は指数関数的に減少し、4MPaで0.44、10MPaで0.33であった。

両者の圧力-含水率曲線を比べると、中和殿物の含水率は、0.77(1MPa)~0.56(10MPa)と同じ圧力におけるリモナイトと比べて高い。この含水率は水分%で表すと44~36%に相当し、中和殿物がリモナイトよりも大きな保水性をもっていることを示している。中和殿物、リモナイトの粒子はいずれも凝集状態にあることを既に述べたが、中和殿物はリモナイトに比べてより小さな粒子から構成されており、加圧によって容易に壊れない凝集構造をもつことが示唆される。なお、中和殿物、リモナイトいずれも、加圧開始から0.5MPaの範囲で見られた直線的な含水率の減少は、主に凝集構造の周囲にある自由水が押し出された結果と考えられる。

次に両原材料を10~100MPaの圧力でプレス成形した直後の成形体(飽水状態)の含水嵩密度を表2に、また、含水嵩密度から求めた含水率及び相対密度の変化を図3に示す。成形直後の成形体は、

表2 中和殿物及びリモナイト圧粉体の含水嵩密度 G<sub>BW</sub> (g/cm<sup>3</sup>)

試料名	成形圧力(MPa)					
	10	15	20	50	75	100
中和殿物	1.54	1.57	1.64	1.74	1.79	1.80
リモナイト	1.81	1.88	1.94	2.02	2.06	2.05

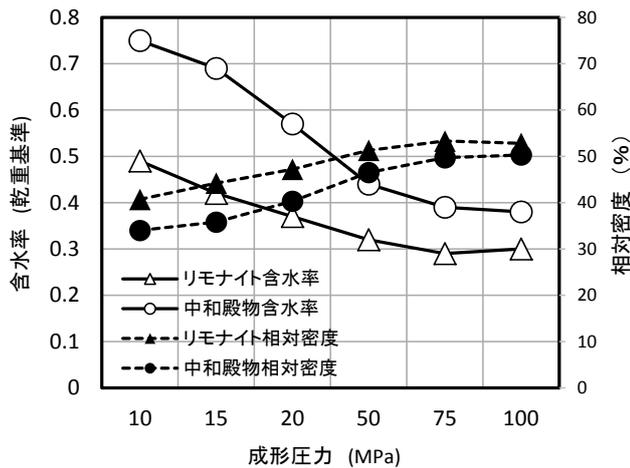


図3 原材料の成形圧力と含水率及び相対密度の関係

粒子以外の空間を水が満たした状態のため、含水嵩密度は成形圧力に対する原材料の保水性に対応しており、中和殿物はリモナイトと比べて粒子間により多くの水を保持していることを示している。両者の含水率の変化を図3で見ると、中和殿物がリモナイトより減少幅が多く、水を保持している構造に変化があったことを示唆している。図3に示した相対密度は水分容積率と背反の関係にあり、中和殿物とリモナイトの真比重差の影響を除いたものである。成形圧力が10MPaのときの相対密度は、中和殿物が34%、リモナイトが41%と、7%程度の差があるが、圧力の増加とともに両者の相対密度は接近し、最終的に中和殿物が50.3%、リモナイト52.8%となった。リモナイトの相対密度の変化に比べて、中和殿物の変化量は多く、それだけ凝集構造の変化が継続していたことが窺われる。なお、金型を用いた上記の実験における成形圧力は、いずれも水を含む原材料に対して加えられており、静水圧の性質に近いものであったと考えられる。

(※3：本稿では水分値を表すのに、主に乾重基準の含水率を用いており、湿重基準の水分は水分%と表記している。含水率は水分の変化に対して直線性や加減則が成り立つが、水分%は分母に水分重量が加わり、水分変化に対して直線性がなく加減則が成立しない)

### 3.2 押出成形試験

中和殿物及びリモナイトに成形助剤及び水分を加えて円柱試料の押出成形試験を行った。試料の配合

を表3に、配合により得られた練土と成形体の性質を表4に示すとともに、練土の成形性状を一連の観察結果として以下に説明する。

#### (1) リモナイトの押出挙動

リモナイトを原材料に配合した実験のうち、L1はリモナイトに対し、成形助剤として市販押出成形用バインダーのセラダーを9.1wt%加えた配合である。成形性は良好で乾燥強度も7.3N/mm<sup>2</sup>と充分であった※4。L2はリモナイトにメトローズ2.0wt%、KCフロックを0.5wt%加えている。練土の含水率がやや多かったが成形は可能であった。成形試料の表面に若干のヒビが発生したにも拘わらず、曲げ強さは充分にあり、これはパルプ粒子の添加効果と考えられる。L3は無機成形助剤としてカオリン及びタルクをいずれも5wt%、ポパールを1wt%加えている。練土の硬度はL1に近かったが、成形体表面にヒビが発生し、曲げ強さは前二者に比べ小さく、ポパールの結合材としての効果は小さかった。また、曲げ強さが2.8N/mm<sup>2</sup>以上の試料では、木屋式硬度がいずれも測定上限の196N/mm<sup>2</sup>を超えていた。以上、リモナイトは有機成形助剤の他、無機可塑性の配合により成形が可能であった。リモナイトの押出成形上の障害は少ないと考えられる。

(※4：脱硫化水素剤の規格はなく、本研究では、「白墨」(JIS S6009)の曲げ強さ1.5N/mm<sup>2</sup>の2倍である3N/mm<sup>2</sup>を基準として表現した)

#### (2) 中和殿物の押出挙動

既述のように、中和殿物粒子の凝集はリモナイトよりも顕著で、一般的な押出成形圧である1~4MPaの圧力範囲を含め、100MPaまでの圧力範囲で、含水率の減少と相対密度の増加が継続的に観察された。中和殿物の凝集構造と保水性は成形圧力に伴って大きく変化することが予想される。本研究の押出成形品が脱硫化水素剤として用いられる場合、粒子の凝集構造は気体の粒内拡散を助けるので、凝集構造を残して成形した方が、吸着剤の物性上は期待できる。一方、充填密度が低過ぎると成形品の強度低下を招くので、その点を配慮する必要がある。

P0は中和殿物にメトローズを2wt%加えて調製したが、押出口金から成形品が25cm出た時点で、押出が停止した。投入した練土は含水率が0.63と高く、NGK硬度は8と軟質であった。押出成形機

表3 成形用試料の配合割合

試料名	原材料		無機成形助剤		有機成形助剤				
	リモナイト	中和殿物	カオリン	タルク	セラランダー	メトローズ	ポバール	パルプ	セルロース
L1	90.9	0	0	0	9.1	0	0	0	0
L2	97.6	0	0	0	0	2	0	0.5	0
L3	90	0	5	5	0	0	1	0	0
P0	0	98	0	0	0	2	0	0	0
P1	0	72.7	18.2	0	9.1	0	0	0	0
P2	0	72.7	0	18.2	9.1	0	0	0	0
P3	0	76.2	9.5	9.5	0	4.8	0	0	0
P4	0	76.2	4.8	14.3	0	4.8	0	0	0
P5	0	76.2	0	19	0	4.8	0	0	0
P6	0	77.7	4.9	14.6	0	1.9	0	0	1
P7	0	78.4	4.9	14.7	0	0	2	0	0
P8	0	89.1	5	5	0	0	1	0	0
P9	0	89.6	5	5	0	0	0.5	0	0
P10	0	94.8	2.5	2.5	0	0	0.2	0	0

表4 押出成形試料の性質

試料名	原材料	含水率	練土硬度	硬度/水分	嵩密度	木置式硬度	曲げ強度	練土・成形体の状態
L1	リモナイト	0.256	12.0	0.59	1.67	196	7.31	成形性良好
L2	リモナイト	0.294	13.1	0.58	1.74	196	6.24	成形可。成形体表面にヒビが入る
L3	リモナイト	0.308	12.4	0.53	1.59	196	2.79	成形可。成形体は表面にヒビが入り脆い
P-01	中和殿物	0.626	8.0	0.21	/	/	/	成形不可。押出が途中で停止
P1	中和殿物	0.523	8.3	0.25	1.22	196	8.17	成形可。機体への付着あり
P2	中和殿物	0.468	9.0	0.29	1.32	196	12.9	成形性良好。坏土はやや柔らかい。機体付着なし
P3	中和殿物	0.485	12.9	0.4	1.48	196	5.61	成形可。坏土は硬く、押出速度が小さい
P4	中和殿物	0.528	11.8	0.35	1.33	196	16.0	成形可。練土が硬く、押出速度が小さい
P5	中和殿物	0.509	12.2	0.37	/	/	/	成形不可。ダイス内で練土が液状化
P6	中和殿物	0.578	9.9	0.28	1.23	196	5.62	成形性良好。成形体は強度あり。機体への付着なし
P7	中和殿物	0.593	8.0	0.22	1.16	190	2.27	成形可。成形品は強度なくもろい
P8	中和殿物	0.640	7.2	0.19	1.1	196	1.80	成形可。成形体はもろくヒビ発生
P9	中和殿物	0.526	13.3	0.39	1.27	158	2.19	成形性良好。成形体は硬く曲がりがない。機体付着なし
P10	中和殿物	0.510	13.8	0.41	1.29	142	1.45	成形可。10cmでヒビが発生

内を観察すると、練土が押出ノズル内で硬化しており、ノズル手前の押出室では一部が液状化していた。これは、練土が圧縮されて脱水し、その浸出水分によって、後続の練土が水分過多となった結果と考えられた。

図2で見たように、成形圧 2~4MPa に対応する中和殿物の含水率は 1.2~1 であり、P0の含水率 0.63 よりも十分に大きく、この圧力条件で練土の脱水は起こらないように思える。この点については、金型内での圧力が静水圧に近い性質であったのに対し、押出成形機内では静水圧以外の強い応力がスクリューによって練土に加えられていると考えられることにより理解できる。すなわち、練土の可塑性が十分に存在するときは、スクリューの表面は練土に対し主に押出方向の力を与えているが、一旦、練土の動きがノズル部分で停滞すると、練土がスクリューに押し付けられる。スクリューの表面では押し付けられた練土に対して、摩擦によるずり応力（剪断応力）が繰り返し働くことになり、やがて練土中の中和殿物の凝集構造が壊れ、保持されていた水分が浸出したのではないかと考えられる。

従って、中和殿物を配合した練土には、余剰水分を吸収し保水する性質をもった成形助剤の配合が必要となる。また、スクリューによる粒子構造の剪断は、スクリュー表面との摩擦によって生じることから、摩擦を生じ難い成形助剤、すなわち滑材の配合が必要と考えられる。そこで次に、中和殿物を配合した練土については、可塑性、保水性、滑り性を補う助剤を加え、その効果を調べた。

### (3) 中和殿物の液状化対策と成形品の物性

前項の考察から、本研究では可塑性をもつカオリンと、粒子間の滑りを助けるタルク（滑石）を無機系成形助剤として用いた。成形助剤としてカオリンを加えた P1 は、タルクを加えた P2 よりも含水率が 0.055（水分 5.2%）多く、その結果として P2 の練土の硬度、高密度、曲げ強度はいずれもより大きくなっている。成形性は P1 より P2 がより優れており、P1 は成形機内への付着が見られるなど練土の結合性が弱かった。しかしながら、P2 の練土は軟質で成形性が充分とは言えない。SP カオリンとタルクの金型内での圧力-含水率曲線を図 4 に示すが、1MPa 未満の成形圧力ではタルクがより多く保水しており、上記の現象に対応している。

P3 はカオリン、タルクをいずれも 9.5wt% 配合し、さらにメトローズを 4.5wt% 加えた。また、P4 はカオリンを P3 の半分の 4.8wt% に、タルクを 1.5 倍の 13.3wt% に増やした。P3、P4 の練土の含水率は、それぞれ 0.47、0.63 と差が大きい。練土硬度は 12.9、11.8 と比較的大きく、両者とも押出時間を要したが、押出成形は可能であった。

P5 はメトローズを 4.8wt% に保ち、タルクをさらに 19wt% まで増やしたが、練土硬度が 12.8 と、P4 よりも高くなり、押出室で練土が液状化した。このように、メトローズ、タルクを併用しても、練土が硬く、保水性に乏しいと、液状化が起こることがあった。

P6 は P4 の配合をベースとして結晶性セルロースを 1wt% 添加した。練土の含水率は 0.58 と大きく、硬度は 2 段階低くなった。また、練土の結合性もよく機体への付着がないなど、成形性は大幅に改善した。乾燥後の曲げ強さも 5.6N/mm<sup>2</sup> と十分に大きい。

P7 は、P4 の配合をベースとして、メトローズをポパールに替えたものである。練土硬度は P4 の 11.8 から 8 まで低くなり、成形性は改善したが、一方で、乾燥後の硬度、曲げ強さは低下し、成形品に脆さがあった。実用上の問題は比較的に少ないと考えられる。P8 は実用上の観点から、P7 のポパール配合量をさらに半減させ、タルク配合量を 3分の1に減らしている。練土硬度はさらに低く押出成形の障害は少なかったが、成形体の結合力が低く、長さ 10cm 程度でヒビが入るなどの問題が出た。

P9 は、P8 のポパールを半減させると同時にメトローズを同量加え、成形体の強度を改善した。ポパールが減ることにより、配合水分量が大幅に減少し、練土硬度は 13.3 まで増加したものの、押出成

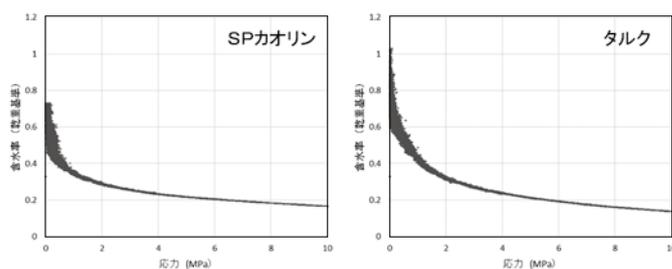


図4 成形補助剤の成形圧力と含水率の関係

形性は良好で、ノズルから出てきた試料は曲がらずに真っすぐに伸びた。曲げ強さは P8 より 20% 改善している。P10 は P9 のポパール、メトローズをさらに半減させ、カオリン、タルクも半減させている。含水率はさらに少なくなり、練土硬度が 13.8 に達したものの、成形性は維持されていた。一方、成形体はノズルから 10cm 程度の長さでヒビが入り折れるなど、練土の結合力は弱く、成形体の曲げ強さが 1.45MPa まで低下した。以上、本研究では P9 の配合条件が最善と判断される。

#### 4. まとめ

休廃止鉱山抗廃水の中和殿物の押出成形を可能とするために、練土の作製、成形性、成形品の物性等について具体的に検討した。本研究を総括すると以下のとおりである。

- (1) 中和殿物、リモナイトは、主成分はともに鉄酸化物であるが、それ以外の成分を 30wt% 余り含み、中和殿物では  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  の順に割合が多い。構成粒子の真比重は中和殿物が 2.59、リモナイトが 2.99 と異なり、また両者の平均粒径は中和殿物が  $3.0\mu\text{m}$ 、リモナイト  $12.3\mu\text{m}$  と、中和殿物がより小さかった。
- (2) 中和殿物及びリモナイトを飽水させた後、金型内で加圧し、成形圧力と含水率の関係を調べると、10MPa 以下の圧力では、中和殿物の含水率はリモナイトのそれよりも 0.40~0.55 高く維持されていた。この原因は中和殿物粒子が凝集構造をもち、その中に水分を保持しているためと考えられた。一方、中和殿物は 1MPa 以上の加圧により継続的に含水率を減少させたことから、実際の成形においても、中和殿物の粒子構造の変化が起こったものと考えられる。
- (3) 中和殿物を配合した練土が押出ノズル内で停滞すると、その手前の押出室で練土が液状化することがあった。これはノズル内で練土の脱水と硬化が進み、練土が押出室のスクリューに押し付けられた結果と考えられた。すなわち、練土とスクリューの摩擦によって練土に強い剪断力が加えられ、練土の凝集構造が壊れるために、凝集構造の中から水分が浸出し液状化が起こるものと推察される。その抑制の観点から、保水

性や滑りをもたらす無機、有機の成形助剤を配合し、円柱状試料の押出成形が可能となった。

#### 付 記

本研究は独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構の平成 28 年度鉱害防止技術に係る先導的調査研究事業に関連して、株式会社リモナイトが実施した「休廃止鉱山坑廃水中和殿物の減容化、あるいは中和殿物の有効利用法の開発」の一部を受託研究として行ったものである。

#### 文 献

- 1) 経済産業省 HP、原子力安全・保安院鉱山保安課、鉱害防止事業の取り組みについて、平成 24 年 8 月
- 2) 福永均、榊原一彦、安井克幸、愛知県常滑窯業技術センター研究報告、2、76-79(2003)
- 3) 福永均、榊原一彦、安井克幸、愛知県常滑窯業技術センター研究報告、3、72-75(2004)
- 4) 芝崎靖男、人口粘土、139-146 (1999)
- 5) 早川和久、助剤でこんなに変わるセラミックス、ティー・アイ・シー、73-85 (1998)