(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6316100号
(P6316100)

(45)発行日　平成30年4月25日(2018.4.25)　(24)登録日　平成30年4月6日(2018.4.6)

(51)Int.Cl.		F I		
C02F 1/70	(2006.01)	C02F	1/70	A
C02F 1/62	(2006.01)	C02F	1/62	Z
C22B 7/00	(2006.01)	C22B	7/00	Z
C22B 15/00	(2006.01)	C22B	15/00	107
C22B 19/20	(2006.01)	C22B	19/20	

請求項の数 5　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2014-112367(P2014-112367)
(22)出願日　平成26年5月30日(2014.5.30)
(65)公開番号　特開2015-226860(P2015-226860A)
(43)公開日　平成27年12月17日(2015.12.17)
審査請求日　平成29年2月1日(2017.2.1)

(73)特許権者　514136624
原澤　勇
栃木県小山市美しが丘１－９－１７
(73)特許権者　514136635
柏木　崇哉
栃木県宇都宮市今宮１－９－１９プライマリー今宮台弐番館１０３号室
(74)代理人　100075177
弁理士　小野　尚純
(74)代理人　100113217
弁理士　奥貫　佐知子
(74)代理人　100186897
弁理士　平川　さやか
(72)発明者　原澤　勇
栃木県小山市美しが丘１－９－１７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】鉱山廃水または浸透水の処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）少なくとも、銅イオンと、鉄イオンおよび／または亜鉛イオンとを含有する酸性坑廃水を、第１の容器中で還元剤の存在下に還元処理して金属銅を析出・回収し、次いで

（ｂ）該第１の容器で金属銅を析出・回収処理した後に得られた水溶液を還元雰囲気に保持しつつ第２の容器中で塩基を添加して、鉄イオンおよび／または亜鉛イオンを水酸化物として沈殿・回収する酸性坑廃水の処理方法。

【請求項２】

（ａ）少なくとも、銅イオン、鉄イオンおよび亜鉛イオンを含有する酸性坑廃水を、第１の容器中で還元剤の存在下に還元処理して金属銅を析出・回収し、次いで

（ｂ）該第１の容器で銅を析出・回収処理した後に得られた水溶液を還元雰囲気に保持しつつ第２の容器中で塩基を添加して、亜鉛イオンを水酸化物として沈殿・回収し、さらに

（ｃ）該第２の容器で亜鉛イオンを水酸化物として沈殿・回収した後に得られた水溶液を還元雰囲気に保持しつつ第３の容器中で塩基を添加して水酸化第一鉄$Fe(OH)_2$を沈殿・回収する酸性坑廃水の処理方法。

【請求項３】

該還元雰囲気が、容器の気相部に酸素分子が存在しない状態にするか、および／または気液界面に酸素分子遮断剤を使用する請求項１～２の何れか一項に記載の酸性坑廃水の処理方法。

【請求項４】
該酸素分子遮断剤が、流動パラフィンである請求項３に記載の酸性坑廃水の処理方法。
【請求項５】
該還元剤が、亜二チオン酸ナトリウム（$Na_2S_2O_4$）である請求項１～４の何れか一項に記載の酸性坑廃水の処理方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、鉱山廃水または浸透水の処理方法に関する。
詳しくは本発明は、Ｃｕイオン，Ｚｎイオンおよびｆｅイオンを含有する鉱山廃水または浸透水から、これら有用金属を回収する方法および処理後の廃水を無公害化する方法に関する。
より具体的には、本発明は、金属鉱山から流出する坑内廃水または金属鉱山処理の堆積場または集積場から流出する浸透水から、有用金属を高い回収率で回収し、かつ回収後の処理水を無公害化する実用的で経済的な方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
金属鉱山、殊に日本の多くの鉱山では、鉱物が硫化鉱物からなるため、鉱物が空気中の酸素で酸化されて硫酸イオンと金属イオンが生成し、これらが雨水や地下水等に溶解して酸性坑廃水となることが知られている。
この酸性坑廃水は、そのまま、湖、河川または海に流すことはできない。
【０００３】
従来から、酸性坑廃水の処理技術として、第１段階で酸性坑廃水に含まれている２価の鉄イオンFe^{2+}を強制的に酸化して３価の鉄イオンFe^{3+}とし、ついで、もしくは同時に塩基を加えて酸性坑廃水を中性ないし塩基性にすることにより、Fe^{3+}を水酸化第二鉄（$Fe(OH)_3$）として析出・沈殿させ、さらに水酸化第二鉄の強い共沈作用の特性を利用して、他の全ての金属イオンを金属水酸化物の混合物として一挙に析出・沈殿させていることは、汎く知られ、殆どの鉱山で実施されている。
金属鉱山は、採掘を中止した後であっても、前述した鉱山からの坑廃水および浸透水（以下これらを“酸性坑廃水”と総称することがある）が半永久的に発生する。酸性坑廃水を中和処理した沈澱物は増加傾向であり、その貯蔵ダムの用地確保および環境破壊・公害、さらにその保守・管理の煩雑さ等の観点からダムの建設は大きな社会問題となっている。
【０００４】
また従来より、酸性坑廃水から有用金属を回収する方法がいくつか提案されている。例えば、特許文献１には、酸性鉱山廃水から従来技術による廃水処理工程で発生する中和殿物に含まれている砒素及び硫黄を溶出除去するため、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム溶液でアルカリ性とした後の残渣を鉄製錬に利用する方法が記載されている。
【０００５】
特許文献２には、重金属を含む酸性の金属鉱山排水を第１容器～第４容器に順次投入し、酸化処理、ＰＨコントロール、鉄酸化細菌処理および再ＰＨコントロールして、鉄、銅および亜鉛を回収する方法が記載されている。
【０００６】
特許文献３には、鉱山発生水を酸基を有する吸水性樹脂で吸着させてゲル化する方法が記載されているが、この方法は、鉱山廃水から有用金属の回収を目的としたものではない。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開２００６－３２８４９８号公報

【特許文献２】特開２００４－２０２４８８号公報
【特許文献３】特開２００４－１４８１４０号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
前記特許文献１には、従来から行われている酸性鉱山廃水の水処理工程で発生する中和殿物から砒素や硫黄を除去し鉄を資源化する方法が開示されているだけで、酸性鉱廃水から直接有用金属の回収方法について何等の教唆もなく、また処理水の無公害化についても何等の教示もなされていない。前記特許文献２には、鉱山排水を第１段階から酸化することによって鉄、銅および亜鉛の回収について記載されているがその工程が煩雑であり、その管理および操作が複雑であり費用がかかり経済的プロセスとは云えない。しかもより価値のある銅および亜鉛は回収率および純度が不充分であるという欠点を有している。
【０００９】
そこで本発明者等は、酸性坑廃水から、銅、亜鉛および鉄のそれぞれの金属を比較的純度よく、しかも高い回収率で回収できる方法について研究を進めた。その結果、本発明によれば、酸性坑廃水から、銅、亜鉛および鉄がそれぞれ純度よく、再資源化可能な金属として高収率で回収しうる経済的な方法が見出され、さらに処理後の排水も清浄水として無公害化できることも見出された。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明によれは、下記の酸性坑廃水の処理方法が提供される。
（１）（ａ）少なくとも、銅イオンと、鉄イオンおよび／または亜鉛イオンとを含有する含有する酸性坑廃水を、第１の容器中で還元剤の存在下に還元処理して金属銅を析出・回収し、次いで
（ｂ）該第１の容器で金属銅を析出・回収処理した後に得られた水溶液を還元雰囲気に保持しつつ第２の容器中で塩基を添加して、鉄イオンおよび／または亜鉛イオンを水酸化物として沈殿・回収する酸性坑廃水の処理方法。
（２）（ａ）少なくとも、銅イオン、鉄イオンおよび亜鉛イオンを含有する酸性坑廃水を、第１の容器中で還元剤の存在下に還元処理して金属銅を析出・回収し、次いで
（ｂ）該第１の容器で銅を析出・回収処理した後に得られた水溶液を還元雰囲気に保持しつつ第２の容器中で塩基を添加して、亜鉛イオンを水酸化物として沈殿・回収し、さらに
（ｃ）該第２の容器で亜鉛イオンを水酸化物として沈殿・回収した後に得られた水溶液を還元雰囲気に保持しつつ第３の容器中で塩基を添加して水酸化第一鉄Ｆｅ（ＯＨ）$_2$を沈殿・回収する酸性坑廃水の処理方法。
（３）前記酸性坑廃水の処理方法の発明において、該還元雰囲気が、容器の気相部に酸素分子が存在しない状態にするか、および／または気液界面に酸素分子遮断剤を使用する酸性坑廃水の処理方法。
（４）上記酸性坑廃水の処理方法の発明において、該酸素分子遮断剤が、流動パラフィンである酸性坑廃水の処理方法。
（５）前記酸性坑廃水の処理方法の発明において、該還元剤が、亜二チオン酸ナトリウム（Ｎａ$_2$Ｓ$_2$Ｏ$_4$）である酸性坑廃水の処理方法。
（６）前記酸性坑廃水の処理方法の発明において、該塩基が水酸化ナトリウムである酸性坑廃水の処理方法。
【発明の効果】
【００１１】
本発明の方法によれば、酸性坑廃水から価値ある金属、具体的には銅、亜鉛および鉄を比較的高い純度でしかも高い回収率で回収でき、そのプロセスも簡便なプロセスであって経済的かつ実用的である。その上、本発明の好ましい実施態様によれば、金属回収後の処理を終了した水は、有害な物質を殆んど含まない清浄水として排水可能なものとなるとい

う利点も有している。
さらに従来技術で大きな問題となっていた、中和による沈殿物、堆積物が殆どなくなるという利点がある。
本発明方法において、特に好ましい実施態様は、回収する金属が、銅；亜鉛；鉄の順序が望ましい。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
本発明において、鉱山とは、金属を産出している鉱山のみならず、休止、廃止している鉱山であってもよい。
本発明において、有用金属の回収の対象となる“酸性坑廃水”は、少なくとも銅イオン、亜鉛イオンおよび鉄イオンを含有する酸性の抗廃水である限り特に制限されるものではない。前述したように“酸性坑廃水”は、金属鉱山の抗道から流出する抗廃水であってもよく、採屈された鉱石を処理した処理物もしくは堆積物などから発生する浸透水であってもよい。
【００１３】
これら酸性坑廃水は、種々の金属を主として硫酸塩の形態で含有していて、酸性であって多くは、約２～６、殊に約３～５．５のｐＨ値を有している。我国では、鉄鉱山や銅鉱山を中心として亜鉛鉱山、金鉱山、銀鉱山などが古来多く存在していたが、現在では、一部を除き殆んど廃山になっている。特に本発明は、銅鉱山に由来する酸性坑廃水について有利に適用できる。酸性坑廃水中には、銅、亜鉛、鉄以外にも、ニッケル、アルミニウム、マンガン、鉛、銀、カドミウム、ヒ素などの他の金属が含有する場合であっても、本発明の方法を適用することができる。
また、本発明で使用する酸性坑廃水は、その発生時から酸化雰囲気を避け、できるだけ還元雰囲気を保持されたまま、第１の容器中に流入されることが好ましい。
【００１４】
本発明者等は、銅イオン、鉄イオンおよび亜鉛イオンを少なくとも含有する酸性坑廃水を、還元剤の存在下で還元処理し、銅イオン、鉄イオン、亜鉛イオンをそれぞれ金属単体もしくはその化合物として析出・回収することを特徴とする酸性坑廃水の処理方法を見出したのである。
【００１５】
ここで還元処理の度合いを水溶液中のＤＯ値で示すことができる。ＤＯ値は少ない程、好ましいが一般的には５ｍｇ／Ｌ以下、好適には１ｍｇ／Ｌ以下、特に好適には０．３ｍｇ／Ｌ以下に保持することが実用的である。
【００１６】
また、本発明者等は、最適な還元剤を見出すため、種々の還元剤を添加し、金属イオンとの反応性を調べた。例えば還元剤として、亜二チオン酸ナトリウム（$Na_2S_2O_4$）、亜硫酸水素ナトリウム（$NaHSO_3$）、亜硫酸ナトリウム（Na_2SO_3）、ヒドラジン－水和物（N_2H_4・H_2O）、１－アミノ－４－メチルピペラジン、エリソルビン酸ナトリウムなどを添加すると金属イオンの種類により、若干反応性に差が認められるものの、いずれも還元作用が認められた。
【００１７】
これら還元剤のうち、亜二チオン酸ナトリウムおよびヒドラジンの反応性は良好であり、特に銅イオンとの反応性が特異的であり、銅イオンが金属銅として収率よく折出することが認められた。中でも亜二チオン酸ナトリウムは、銅イオンの金属銅として選択的に折出するのに作用に優れていることが認められた。また亜二チオン酸ナトリウムは、折出した金属銅を回収した後の残液を次の工程の処理する効果、および最終工程からの処理水の排水の容易性の点からも最も優れた還元剤である。
【００１８】
また、還元剤の添加量によっては、複数の金属を順次析出することが可能になる添加剤もある。例えば、ヒドラジン－水和物を銅イオン、亜鉛イオンおよび鉄イオンを含有する

酸性坑廃水に添加すると最初、銅が析出し、さらにヒドラジン－水和物を添加すると鉄が析出する。

また、水溶液の組成が異なると、ｐＨや析出するに要する還元剤の添加量が異なることがある。各組成においてｐＨや析出するに要する還元剤の添加量を決定するには、予め小実験をすることで容易に判断できる。

【００１９】

以下、酸性坑廃水に含有されている銅イオン、亜鉛イオンおよび鉄イオンをそれぞれの金属単体もしくはその化合物として析出・回収する酸性坑廃水の処理方法について詳細に説明する。

【００２０】

銅イオン、亜鉛イオンおよび鉄イオンを含有する酸性坑廃水の処理方法は、従来の処理方法とは全く異なり、第１の容器中で、還元剤の存在下で還元処理し、銅イオンだけを金属銅として析出・回収することを特徴とする酸性坑廃水の処理方法である。

【００２１】

ここで還元処理の度合いを水溶液中のＤＯ値で示すことができる。ＤＯ値は少ない程、好ましいが一般的には５ｍｇ／Ｌ以下、好適には１ｍｇ／Ｌ以下、特に好適には０．３ｍｇ／Ｌ以下に保持することが実用的である。

【００２２】

還元剤としては例えば、亜二チオン酸ナトリウム（$Na_2S_2O_4$）、亜硫酸水素ナトリウム（$NaHSO_3$）、亜硫酸ナトリウム（Na_2SO_3）、ヒドラジン－水和物（$N_2H_4・H_2O$）、１－アミノ－４－メチルピペラジン、エリソルビン酸ナトリウムなどを添加すると金属イオンの種類により、若干反応性に差が認められるものの、いずれも還元作用が認められた。

【００２３】

これら還元剤のうち、亜二チオン酸ナトリウムおよびヒドラジンの反応性は良好であり、特に銅イオンとの反応性が特異的であり、銅イオンが金属銅として収率よく折出することが認められた。中でも亜二チオン酸ナトリウムは、銅イオンの金属銅として選択的に折出するのに作用に優れていることが認められた。また亜二チオン酸ナトリウムは、折出した金属銅を回収した後の残液を次の工程の処理する効果、および最終工程からの処理水の排水の容易性の点からも最も優れた還元剤である。

【００２４】

第１の容器中において、酸性坑廃水を還元剤の存在下に還元処理すれば、銅イオンが金属銅として折出するが、その際坑廃水のＰＨを約２．０～３．５、好ましくは約２．５～３．３に調整することが有利である。ＰＨの調整に当り塩基を添加する場合には、通常苛性ソーダ（ＮａＯＨ）が使用される。また還元処理は、第１の容器中の気相部に酸素分子（O_2）が存在しても、存在しなくてもよいが、存在しない状態で実施するのが好適である。そのため気相部に酸素分子を含まないガスを充填するか或いはヘンリーの法則に従って気相部から液相部に酸素分子が溶解するのを防ぐために気液界面に酸素分子遮断剤（例えば、流動パラフィン）を存在させてもよい。

【００２５】

還元剤は、その種類によって添加すべき量が左右されるが、その量は酸性坑廃水の種類や銅イオンの濃度によっても変る。その好ましい量は簡単な実験により確認することができる。亜二チオン酸ナトリウム（$Na_2S_2O_4$）を還元剤として使用する場合、その濃度は、酸性坑廃水中において５０ｐｐｍ以上であることが有利であり、好適には、約７０～２００ｐｐｍ特に好適には、約８０～１７０ｐｐｍの範囲であるのが実用的である。

【００２６】

亜ニチオン酸ナトリウムは吸水性が高い粉末であるため、実用場面では固結により供給管が閉塞する問題も生じる虞がある。この問題を解決するため、亜ニチオン酸ナトリウム粉末を予めエチルアルコール、アセトンの有機溶媒に懸濁もしくはスラリーの状態にして添加した際でも同様の効果があることを確認している。また、水中に高濃度で直接懸濁さ

せると亜ニチオン酸ナトリウムが分解するので使用できない場合もある。

【００２７】

前述した処理方法により、酸性坑廃水から銅イオンが金属銅として折出するので、固・液分離することによって銅（Ｃｕ）を回収することができる。この工程を以下“Ｃｕ回収工程”と略称することがある。回収された銅は、高純度であり、またその回収率は９０％以上と高い。

【００２８】

金属銅を分離した後の水溶液は、亜鉛イオンおよび鉄イオンの大部分が残存し、その他の金属イオンが含まれている。Ｃｕ回収工程から分離された水溶液は、還元雰囲気を保持しつつ、第２の容器中において、塩基を添加し、ＰＨを７．５～８．５に上昇させることによって、亜鉛イオンを白色の水酸化物（$Zn(OH)_2$）として沈澱・回収することができる。以下この工程を“Ｚｎ回収工程”と略称することがある。

【００２９】

このＺｎ回収工程において還元雰囲気下とするには、気相部に酸素分子を含まない気相（例えば、窒素ガス、アルゴンガス）で置換するか、或いは／さらにヘンリーの法則に従って気相部から液相部に酸素分子が溶解するのを防ぐために気液界面に酸素分子遮断剤を存在させることが有利である。酸素分子遮断剤としては、流動パラインの使用が簡便である。

【００３０】

Ｚｎ回収工程において還元雰囲気下にしないで、酸化雰囲気にすると$Zn(OH)_2$が析出する前に、２価の鉄イオンFe^{2+}が優先的に酸化されて３価の鉄イオンFe^{3+}となりｐＨの上昇により、水酸化第二鉄$Fe(OH)_3$が析出・沈殿するため、$Zn(OH)_2$単独の回収は困難になる。さらに水酸化第二鉄が析出する際、他の金属イオンとの共沈作用が強いため他の金属イオンも同時に析出し、亜鉛のみならず他の金属も単独に回収ことは不可能になるので還元雰囲気を保持することが肝要となる。

【００３１】

Ｚｎ回収工程における酸化雰囲気の度合いを水溶液中のＤＯ値で示すことができる。ＤＯ値は少ない程、好ましいが、一般的には１０ｍｇ／Ｌ以下、好適には２ｍｇ／Ｌ以下、特に好適には０．３ｍｇ／Ｌ以下に保持することが実用的である。

【００３２】

Ｚｎ回収工程では、亜鉛イオンが水酸化亜鉛（$Zn(OH)_2$）として単独で折出・沈澱するので、これを固液分離により分離すればよい。回収された水酸化亜鉛は高純度であり、回収率も高いという利点を有している。

【００３３】

また、第２の容器中に含まれる金属イオンの種類とその溶解量によって析出する金属水酸化物の順序とｐＨが多少異なる場合があるが、金属水酸化物の沈殿平衡および各種金属イオン濃度とｐＨの関係等の文献により、小実験をすることによって容易に決定することができる。

【００３４】

水酸化亜鉛を分離した後の水溶液は、鉄イオンおよび他の金属イオンが残存している。Ｚｎ回収工程から分離された水溶液は、還元雰囲気を保持しつつ、第３の容器中において、塩基を添加し、ＰＨ８．５～９．０に上昇させると、淡緑色の水酸化第一鉄（$Fe(OH)_2$）が折出・沈澱するので、これを固液分離により分離・回収することができる。回収された水酸化第一鉄は高純度であり、回収率も高いという利点を有している。

【００３５】

$Fe(OH)_2$回収工程において還元雰囲気下とするには、気相部に酸素分子を含まない気相（例えば、窒素ガス、アルゴンガス）で置換するか、或いは／さらにヘンリーの法則に従って気相部から液相部に酸素分子が溶解するのを防ぐために気液界面に酸素分子遮断剤を存在させることが有利である。酸素分子遮断剤としては、流動パラインの使用が簡便である。

【００３６】
Ｆｅ（ＯＨ）$_2$回収工程において還元雰囲気下にしないで、酸化雰囲気にすると溶解しているＦｅ$^{2+}$イオンが他の金属イオンより先に酸化されて水酸化第二鉄Ｆｅ（ＯＨ）$_3$が析出・沈殿し、Ｆｅ（ＯＨ）$_2$の単独の回収は困難になる。さらに水酸化第二鉄が析出する際、他の金属イオンとの共沈作用が強いため他の金属も同時に析出し、鉄のみならず他の金属も単独に回収ことは不可能になるので還元雰囲気を保持することが肝要となる。
【００３７】
Ｆｅ（ＯＨ）$_2$回収工程における酸化雰囲気の度合いを水溶液中のＤＯ値で示すことができる。ＤＯ値は少ない程、好ましいが一般的には１０ｍｇ／Ｌ以下、好適には２ｍｇ／Ｌ以下、特に好適には０．３ｍｇ／Ｌ以下に保持することが実用的である。
【００３８】
Ｆｅ回収工程では、鉄イオンが水酸化第一鉄Ｆｅ（ＯＨ）$_2$として単独で折出・沈澱するので、これを固液分離により分離すればよい。回収された水酸化鉄は比較的高純度であり、回収率も高いという利点を有している。
【００３９】
また、第３の容器中に含まれる金属イオンの種類とその溶解量によって析出する金属水酸化物の順序とｐＨが多少異なる場合があるが、金属水酸化物沈殿平衡、各種金属イオン濃度とｐＨの関係等の文献により、小実験をすることによって容易に決定することができる。
【００４０】
以上、主に銅イオン、亜鉛イオン、鉄イオンを含む酸性坑廃水から価値ある金属である銅、亜鉛および鉄を従来方法とは全く異なり、全工程を還元雰囲気中で分離・回収することを説明した。
また、この方法で得られた金属は高い純度で、しかも高い回収率で回収でき、そのプロセスも簡便なプロセスであって経済的かつ実用的である。
【００４１】
Ｆｅ（ＯＨ）$_2$を分離した後の水溶液に残存している他の金属イオンがほとんど微量であるときには、Ｆｅ（ＯＨ）$_2$を分別・回収する前に酸素分子を含む空気を供給すると、容易にＦｅ$^{2+}$をＦｅ$^{3+}$に酸化することができる。これによりＦｅ（ＯＨ）$_3$が生成・析出し、Ｆｅ（ＯＨ）$_3$の強い共沈作用により、残存している他の金属イオンもほとんど沈殿させることができる。
【００４２】
Ｆｅ（ＯＨ）$_3$と微量金属を分離・回収した後の水溶液を、ｐＨ調整等の後処理をすることで、有害な物質を殆んど含まない清浄水として排水可能なものとなる。
【００４３】
また、Ｆｅ（ＯＨ）$_2$は磁化性を有しないため、鉄成分を磁化性を利用して分別・回収することは不可能である。
以下、鉄成分を磁化性を利用して分別・回収する方法を簡単に説明する。
【００４４】
水酸化第一鉄を析出させた水溶液の一部を、第４の容器にて酸化雰囲気下で、塩基を添加してＰＨ９．０～９．３に上昇させ、オキシ水酸化鉄（ＦｅＯＯＨ）を折出させる。次に前記第３の容器で得られた水酸化第１鉄を含む水溶液と、前記第４の容器で得られたオキシ水酸化鉄を含む水溶液とを、鉄のモル比が１：１～２：３の比率となるように第５の容器中で酸化雰囲気下、塩基を添加し、ＰＨ９．３～９．６に上昇させると鉄イオンが四三酸化鉄（Ｆｅ$_3$Ｏ$_4$）となり沈澱・折出する。Ｆｅ$_3$Ｏ$_4$回収工程では、第５容器の反応は酸化剤の存在下酸化雰囲気下に実施される。そのため第５容器では、気相部に酸素分子（Ｏ$_2$）を含有するガス（好ましくは空気）を充填し、撹拌しながらＰＨを調整することが望ましい。塩基としては水酸化ナトリウムを使用するのが好適である。以上、鉄を析出・回収する工程を“Ｆｅ回収工程”と略称することがある。
【００４５】

前記Ｆｅ回収工程において、最終的に鉄イオンが四三酸化鉄（Fe_3O_4）として折出することは、工業的にその価値は甚大である。すなわち折出した四三酸化鉄は、磁気吸着により強力に磁石に結合し、他の金属と区別して容易に回収できる。すなわち折出した四三酸化鉄は、第５の容器中に磁石（例えば、ネオジム磁石）を挿入すると四三酸化鉄が磁石に選択的に吸着し容易に回収される。磁石の利用によりＦｅ成分が四三酸化鉄として純度よく高回収率でしかも簡単に分離可能となる。

【００４６】

本発明の方法において、Ｆｅ回収工程において鉄成分を回収した後水溶液中には、他の金属成分が含有されていることがある。従ってその場合には、Ｆｅ回収工程において回収した水酸化第一鉄を水溶液に添加し、これを酸化することで生じる水酸化第二鉄の共沈作用により、またＰＨをさらに上昇させたり、またキレート剤の使用等、従来技術により残余の金属イオンを必要により除き排水可能な清浄水として排出することが望ましい。

【００４７】

以上本発明の方法における各工程の固・液分離は、通常の固体と液体とを分離する手段であれば種々の操作で実施できる。例えば折出乃至沈澱した固体成分から上清の液体を除去してもよく、またフィルターを使用した固・液分離法であってもよい。また各工程のＰＨ調整、撹拌および分離の操作は、特別の温度管理は必要がなく、常温例えば５～４０℃好ましくは１０～３５℃の温度で実施することができる。

【００４８】

以下実施例を掲げて本発明方法を説明する。

[実施例]

本発明の酸性坑廃水の処理方法の実施例を挙げるが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

本実施例に使用した酸性坑廃水は、各地の鉱山から排出されている酸性坑廃水と相関関係をとりながら、実験室で人工的に調製したものである。

【００４９】

実施例１～２および比較例１～２

（亜ニチオン酸ナトリウムによる金属銅の回収）

酸性坑廃水を調製するため試薬第一級の硫酸銅$CuSO_4$、硫酸亜鉛$ZnSO_4$および硫酸第一鉄$FeSO_4$を使用して表１の水溶液を得た。調製時の水溶液のｐＨとＤＯ（ｍｇ／Ｌ）を併せて表１に示した。

【表１】

		$CuSO_4$（ｍｇ／Ｌ）	$ZnSO_4$（ｍｇ／Ｌ）	$FeSO_4$（ｍｇ／Ｌ）	ｐＨ	ＤＯ（ｍｇ／Ｌ）
実施例１	水溶液１	50	0	0	5.23	8.9
実施例２	水溶液２	50	49	271	4.00	8.8
比較例１	水溶液３	0	49	0	5.15	8.7
比較例２	水溶液４	0	0	271	5.00	8.8

水溶液１～４にそれぞれ試薬第一級の亜ニチオン酸ナトリウム（$Na_2S_2O_4$）の粉末を１２０ｐｐｍ添加した結果、各水溶液のＤＯは０．１～０．３ｍｇ／Ｌとなり、直ちに金属銅が析出した。析出した銅を濾過分別・乾燥し、回収率を算出した結果を表２に示した。また、銅以外の金属の沈殿は見られなかった。

【００５０】

【表２】

		銅回収率（％）	銅以外の沈殿
実施例１	水溶液１	９９．８	－
実施例２	水溶液２	９９．５	なし
比較例１	水溶液３	０	なし
比較例２	水溶液４	０	なし

また、実施例１～２において、亜ニチオン酸ナトリウムの粉末を少量のエチルアルコールおよびアセトンに高濃度で懸濁もしくはスラリーの状態として添加しても、同様の結果を得た。

【００５１】

実施例３～６

（ヒドラジンによる銅および鉄の回収）

表３に記載した水溶液にそれぞれ酸素分子遮断剤として、試薬第一級の流動パラフィンを水面に約５ｍｍの厚さになるように添加し、ついで試薬第一級の濃度２００ｍｇ／Ｌのヒドラジン一水和物（N_2H_4・H_2O）を添加し、銅および鉄を析出・分離することができた。その結果を表３に示した。水溶液の組成が異なると、析出するに要するヒドラジン一水和物の添加量が異なることがわかる。

【表３】

	水溶液	水溶液組成　（ｍｇ／Ｌ）				沈殿金属
		$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$FeSO_4$	N_2H_4・H_2O	
実施例　３	水溶液５	50	0	0	246	Ｃｕ
実施例４	水溶液２	50	49	271	120	Ｃｕ
実施例５	水溶液４	0	0	271	590	Ｆｅ
実施例６	水溶液２	50	49	271	350	Ｆｅ

【００５２】

実施例７

（亜鉛の回収）

表４に記載したように実施例２で銅を分離・回収処理をした後の水溶液に酸素分子遮断剤として、試薬第一級流動パラフィンを気液界面に約５ｍｍの厚さになるように添加した。このときの水溶液のＤＯは、０．２ｍｇ／Ｌであった。次いで濃度2.5×10^{-2}mol/Lの試薬第一級の水酸化ナトリウム水溶液を添加して、ｐＨを８．０すると白色の$Zn(OH)_2$が沈殿し、Ｚｎを分離・回収することができた。このときのＺｎの回収率は９６．５％であった。

比較例３～４

また、流動パラフィンを添加しないこと、また強制的に外部から空気を容器の底部から泡状に吹き込み供給したこと以外、実施例４と同様に処理すると黄～赤褐色の$Fe(OH)_3$の沈殿と共に、$Zn(OH)_2$が沈殿し、Ｚｎを単独に分離・回収することはできなかった。その結果を表４に示した。

【表４】

	流動パラフィン層	空気の供給	ＤＯ(mg/L)	Ｚｎ回収率(%)
実施例７	有	無	０．２	９６．５
比較例３	有	有	７．９	単独回収不可能
比較例４	無	無	５．５	単独回収不可能

【００５３】

実施例８

（水酸化第一鉄の回収）

実施例４でＺｎ（ＯＨ）$_2$を分離・回収した後の水溶液に酸素分子遮断剤として、試薬第一級流動パラフィンを水面に約５ｍｍの厚さになるように添加した。このときの水溶液のＤＯは、０．１ｍｇ／Ｌであった。次いで濃度2.5×10^{-2}mol/Lの試薬第一級の水酸化ナトリウム水溶液を添加してｐＨを８．５として淡緑色のＦｅ（ＯＨ）$_2$を析出させた（水溶液－１）。この時の収量を算出したところ実施例２で調製したときの鉄分の８１．５％に相当するＦｅ（ＯＨ）$_2$であった。

【００５４】

実施例９

（Fe_3O_4の回収）

実施例８で得られた、溶液－１の１／２量を別容器に分取して空気を導入して酸化雰囲気下とし、濃度2.5×10^{-2}mol/Lの試薬第一級の水酸化ナトリウム水溶液を添加してｐＨを９．０としてオキシ水酸化鉄ＦｅＯＯＨの析出させた（水溶液－２）。

前記水溶液－１と水溶液－２を別容器で混合し、酸化雰囲気を保持して、微細で黒色のFe_3O_4を析出させた。この水溶液中にポリエチレン袋で包んだネオジム磁石を投入してFe_3O_4を磁気吸着・取り出し、洗浄・乾燥して収量を算出したところ実施例２で調製したときの鉄分の７２．３％に相当するFe_3O_4を選別することができた。

フロントページの続き

(72)発明者　柏木　崇哉
栃木県宇都宮市今宮１－９－１９プライマリー今宮台弐番館１０３号室

審査官　富永　正史

(56)参考文献　特開２０１０－０１２４４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０４７３８５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－００９１６１（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２３７０５４（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２０２４８８（ＪＰ，Ａ）
特表平０９－５１２７８０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０３７０８９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０２Ｆ　　１／７０－１／７８
Ｃ０２Ｆ　　１／６２
Ｃ２２Ｂ　　７／００
Ｃ２２Ｂ　１５／００
Ｃ２２Ｂ　１９／２０