

〔テーマ〕 休止鉱山排水処理副産物の有効利用方法および機能性材料の開発

柵原休止鉱山（岡山県美咲町）では、坑排水の環境流出を防ぐため排水処理が日々行なわれ、その処理副産物として水酸化鉄硫酸塩化合物「シュベルトマナイト」、および中和処理後の「中和澱物」が大量に産生する。中和澱物の年間産出量は3,000トン、貯留ダムでの管理総量は20万トンに達し、その蓄積減容化に改善がなされない場合、集積ダムの増設などに莫大な費用が必要となり、岡山県としても大きな課題となっている。

申請者は、シュベルトマナイトおよび中和澱物が有する機能を活かした新たな産業資材としての開発、製品化、実用化と販路開拓を検討する。本調査試験研究において、澱物貯留問題の軽減策、産業副産物の有効利用による新たな機能性材料開発や環境保全技術の提供を行い、循環型社会形成への貢献を目指す。

試験研究成果および用途調査

（１）副産物の機能を活かしたヒ素、リン、アンモニア吸着剤開発と用途開発

本試験研究において、シュベルトマナイトおよび中和澱物は、ヒ素、リン吸着に関して、汎用されている既存の陰イオン吸着剤（グルカミン系等）の機能を上回ることを明らかにしている。シュベルトマナイトおよび中和澱物は乾燥状態で微粉末であるため、単純な濾過材としての使用は可能なものの、その機能を利用し材料開発を行うには成型方法の開発が必要である。これまでに有機高分子複合材料の作成と機能評価を行い、新たな吸着脱臭機能材料（繊維あるいはスポンジ状材料）を提供した（本助成2019年度成果報告）。これら新材料の用途開発を検討中であるが、上記の方法で複合材料とする場合、材料表面は高分子で覆われることになり、高分子に透水性を持たせたとしても、いわゆる「マスキング効果」により、シュベルトマナイトおよび中和澱物本来の機能は低下する。これは開発した複合材料機能に根本的な問題をもたらすものではないが、材料本来の機能を損なわない成型方法を開発する機会でもあった。本年度は、既存のバインダーパルプを利用したシート状材料の作成と機能評価を行った。シュベルトマナイトの部分中和により得られる中和澱物を粉碎、細粒化し、水中で既存のバインダーパルプと混合することにより、中和澱物含有シートを作成した（図1）。

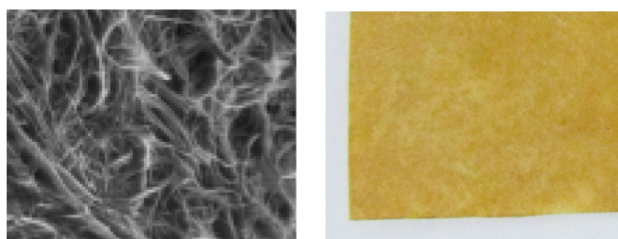


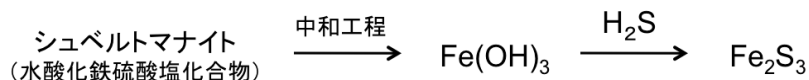
図1 バインダーパルプのSEM写真、および中和澱物含有脱臭シート

作製したシートのアンモニア吸着機能評価の結果、汎用される鉄系脱臭剤以上のアンモニア吸着機能を有すること、また中和澱物を繊維に補足する加工において、材料本来の機能低下は最小限に抑えられることも明らかとなり、本材料はヒ素、リン吸着に関しても高機能であることが推測される。現在、作成したシート状材料の用途開発について、販路として日用品（ペット用商品、紙おむつなど）を想定し検討している。

（２）発酵メタンガス生産における脱硫剤開発と用途開拓

近年、発酵生産によるメタンガス利用が産業規模で進んでおり、それは下水道汚泥の有効利用と水蒸気接触改質による水素製造（水素ステーション等への供給）等である。下水道汚泥利用によるメタンガス生産工程では、水蒸気接触改質の触媒毒となる硫化水素が副生するため、大量の吸着除去用脱硫剤を必要としている。

本研究ではシュベルトマナイトを利用した産業用脱硫剤開発を行い、その脱硫反応の原理を下式に示した。



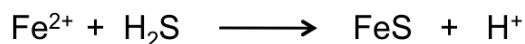
開発に関する検討結果は以下のように要約される。

- ・シュベルトマナイト中和における適切な方法、水酸化鉄化合物の生成とその脱硫機能を評価した。
- ・脱硫後に生成する硫化鉄化合物は水酸化鉄に再生可能であり、リサイクルシステム構築が可能である。

現在用いられる産業用脱硫剤は大部分が鉄系資材であり、本法による大規模な脱硫剤提供が可能と考えられ、今後製造コストの精査など、経済性も含めて開発を進める予定である。本年度の試験研究により、副産物貯留問題改善に関し有用な成果が得られた。

(3) 水田稲作における脱硫剤としての用途開拓

老朽化水田では、水稻の生育初期は順調であるのが後期に至ると不良になる、いわゆる「秋落ち」という現象が古くから知られている。その原因は土壌中遊離酸化鉄の貧化により、盛夏の時期に硫化水素発生が過剰となり、養分吸収の阻害や、極端な場合には根腐れ等の障害が起こる。その解決策は、還元条件で発生する硫化水素を硫化鉄化合物として固定し、土壌改善を行うことである（次式）。



硫化水素を固定するために鉄資材の施用が必要となっているが、経済性および資材確保の両面で十分な脱硫剤施用が困難になっている。一方、柵原休止鉱山の水処理副産物は、有害重金属を殆ど含まない特長があり、すでに農業用資材としての利用が認められており、本試験研究では水田稲作用脱硫剤の開発も行うこととした。この資材作製において、鶏糞焼却灰の利用を併せて検討した。鶏糞焼却灰は、リン成分およびミネラルを豊富に含む強アルカリ物質でもあり、シュベルトマナイトの中和剤として利用価値がある。

この農業用資材開発に関する検討結果は以下のように要約される。

- ・成分分析の結果、シュベルトマナイト中和において鶏糞焼却灰を利用することで、リン成分、およびミネラルが提供されることを確認し、農業用資材としての特徴が得られた。
- ・鶏糞焼却灰中和殿物の脱硫機能、2価鉄およびリン成分の溶出を実験的に確認し、これは脱硫機能および植物が利用し得る成分提供が可能であることを示す。

試験結果より、本法による新たな農業用資材提供が可能と考えられ、経済性も含めて販路開発を進める。

今後の課題と展望

本試験研究は2019年度からの継続課題であるが、これまでの研究成果より、今後の展望は以下のように集約されていると考えている。引き続き機能性材料開発と併せて用途等の調査研究も行い、また成果については特許出願を順次行い、実用化に向けた産学連携を進める。

- (1) 有機高分子複合材料の開発と用途開発：副産物の機能を活かしたヒ素、リン、アンモニア吸着剤
- (2) 産業用鉄系脱硫剤の開発と販路開拓
- (3) 水稻用脱硫剤の開発と販路開拓

以上