

# 坑廃水処理の原理

独立行政法人

石油天然ガス・金属鉱物資源機構



## 序

金属鉱山の坑口等から排出される坑廃水は、一般的に強酸性であり、また、有害金属を含有していることから、これらによる鉱害を防止するため、中和処理等による坑廃水処理を行っている。

また、坑廃水は鉱山の閉山後も排出されるため、生産活動を伴わない坑廃水処理が半永久的に必要である。

したがって、鉱山鉱害防止対策では、永続する坑廃水の処理対策がきわめて重要な課題である。

このようななか、将来各坑廃水処理場の老朽化・陳腐化は進み、順次、新設または改修等が必要となってくる。一方、坑廃水処理に係る技術は、一般産業の処理と異なり特殊な技術である。また、技術者の高年齢化による人材不足が予想されることから、人材育成のために坑廃水処理の理解を深める技術的な解説書が求められている。

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構は、昭和 48 年度から鉱害防止支援事業に携わっており、坑廃水処理の鉱害防止技術ノウハウを蓄積してきている。

本書は、機構の有しているノウハウの一例を解説書としてテキスト化することにより、鉱害防止事業関係者の技術の一層の向上を目的としているものである。

平成 17 年度においては「坑廃水処理の原理」、「坑廃水処理施設試運転」及び「坑廃水処理施設導入」について解説書を作成した。

関係業務に携わる方々の坑廃水処理施設の解説書として有効に活用されることを願うものである。

また、本書の刊行にあたって御指導を賜った関係各位に対して感謝申し上げる次第である。

平成18年2月

独立行政法人

石油天然ガス・金属鉱物資源機構

鉱害防止支援業務グループ



## 目次

1. 坑廃水の性質と扱い .....	1
(1)坑廃水の性質 .....	1
1)水の性質とpH.....	1
2)坑廃水の発生メカニズム .....	4
3)坑廃水の起源と水質の種類 .....	5
(2)坑廃水処理に関する基準 .....	9
1)環境基準 .....	9
2)排水基準 .....	10
3)有害物質の処分 .....	11
(3)廃棄物発生と処分の実情 .....	12
2. 中和プロセス .....	13
(1)中和の原理 .....	13
1)中和のメカニズム .....	13
2)中和剤の種類と性質 .....	14
3)溶存金属の除去 .....	16
(2)標準工程とオプション .....	18
1)標準的なフロー .....	19
2)オプション工程を含む処理フロー .....	20
3. 固液分離プロセス .....	25
(1)凝集 .....	25
1)粒子の凝集 .....	25
(2)沈殿 .....	29
1)沈降分離の原理 .....	29
2)固液分離の効率化 .....	32
参考文献 .....	34
坑廃水処理用語解説 .....	35
あとがき .....	37



## 1. 坑廃水の性質と扱い

本稿では、坑廃水処理を行う際に利用される現象や技術の原理・メカニズムについて解説します。ここで言う「坑廃水」とは、地下資源を採掘する現場(稼行鉱山) 或いはその跡地(休廃止鉱山)から地表に流出する地下水全般を意味します。一般的な水処理の対象には他に、工場廃水や下水、土木工事現場の廃水などがありますが、坑廃水は発生形態や水質に特徴があるため、その処理技術は水処理技術全般の中でも一種独特なものになっています。

同じ坑廃水でも稼行鉱山から排出されるものと休廃止鉱山から自然に流出するものとは、発生形態が多少異なります。本稿は、特に過去に金・銀や銅、鉛・亜鉛などの金属を含む鉱石を採掘した休廃止鉱山から流出する坑廃水を対象としています。



写真 1 - 1 : 旧坑坑口からの坑廃水流出現場

### (1)坑廃水の性質

坑廃水は、酸性であったり金属を多く含んでいたりなど、人体や生物に有害な性質を示すものが多く、そのまま放流すると河川の水質を汚染し、環境に悪影響を与える恐れがあります。多くの休廃止鉱山で過去に坑廃水の流出を抑制する試みがなされた結果、こうした水質汚染の恐れが回避された現場も多くありますが、どうしても流出が止まらない場合もあり、このような坑廃水に対して水処理が行われます。坑廃水処理は産業活動に伴い発生する廃水と違って、その流出量や水質の変動を制御できないため、その基本的な発生メカニズムを理解し、個々の現場における坑廃水の流出特性を十分把握して、その特性を考慮した処理を行う必要があります。

### 1)水の性質と pH

#### ①水の性質

自然界に存在する水には様々な種類があり、それぞれ特徴的な水質を持っています。その中で坑廃水は、(1)多くの場合酸性である、(2)金属イオンを多く含む、という2つの性質で特徴付けられます。そこで、まず酸性水の性質や定義について解説します。

水は水素原子2個と酸素原子1個が合体した  $H_2O$  という分子で構成されています。この分子は一回り大きな酸素原子に2つの水素原子が非対称にへばり付いたような形になっていて、酸素原子側が-、水素原子側が+の電気を帯びています(図1-1左上参照)。そのため水分子は互いの+の側と-の側とが引き合う性質があります。温度が高いと個々の水分子が動く力が引き合う力より大

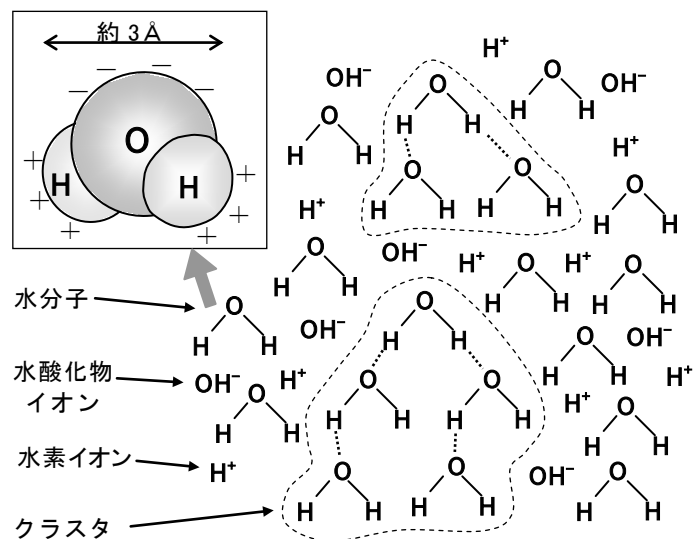


図 1 - 1 : 水の分子状態のイメージ

きくなり、100℃を超えるとバラバラになって飛び回る気体(水蒸気)になります。一方温度が下がると分子の動きが減り、分子同士が寄り集まります。摂氏0度以下では全ての分子が互いに繋がって動かない固体(氷)になります。液体の水は両者の間で、単独の水分子と複数の水分子が寄り集まった「クラスタ」とが共存してうごめいている状態です(図1-1)。

さらに水には、水分子が酸素と水酸化物のイオン(電気を帯びた原子・分子)に分かれたものが混じっています。多くの物質が水に溶けるとイオンに分解します(これを電離と呼びます)が、水分子自身もその一部が酸素イオン( $H^+$ )と水酸化物イオン( $OH^-$ )に電離します。

水には酸性とアルカリ性という2つのタイプがあることが知られています。一般的に言えば、酸性の水とは塩酸、硫酸、酢酸などの酸を含んだ酸味のある水、アルカリ性の水はナトリウム、カリウム、カルシウムなどのアルカリ元素の水酸化物や炭酸塩に代表されるアルカリ(塩基)を含んだ灰汁のような苦い味の水です。酸は水に溶けると電離して水素イオン( $H^+$ )を作り、これがその水を酸性にします。アルカリは水に溶けると水酸化物イオン( $OH^-$ )を形成し、これが水のアルカリ性を強めます。水素イオンと水酸化物イオンの量が等しければその水は中性です。酸やアルカリを大量に含んでも、両イオンの濃度がほぼ等しければ、その水は中性になります。



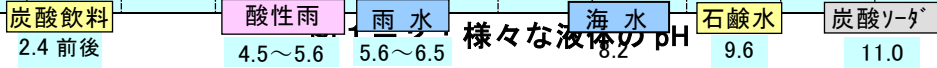
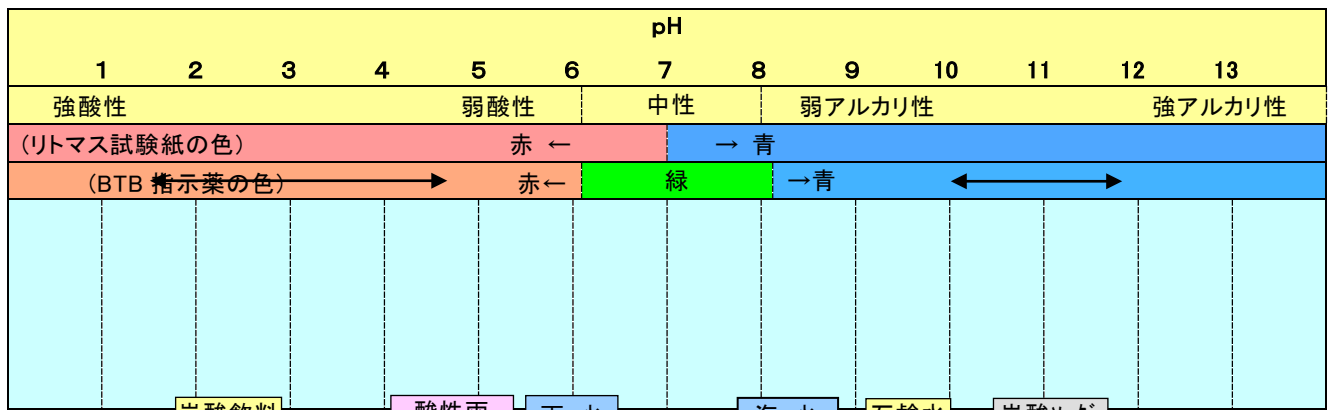
写真1-2 : 坑内水の pH 測定

酸性水もアルカリ性水も、その度合いが強いと非常に反応性が高く、周囲の物質に大きな影響を与えます。特に酸性水は物質をイオンの形に分解して溶かし込む能力が高く、有害金属を洗い出し、コンクリートを溶かし、水棲生物のえら呼吸を阻害します。通常の河川水や地下水はほぼ中性ですが、雨水は空気中の二酸化炭素が少量溶け込んで弱酸性を示します。大気汚染の影響でその酸性度が強まったのが「酸性雨」です。また、一部の温泉水(例えば草津温泉など)は強い酸性を示します。これに対し、海水はナトリウムやマグネシウムを初めとした様々な物質が溶け込んで、弱アルカリ性になっています(図1-2参照)。

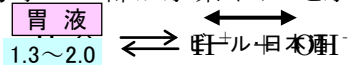
## ②pH による酸性/アルカリ性の度合いの表現

上述のとおり、水溶液の酸性・アルカリ性の度合いは、水素イオンと水酸化物イオンの量の割合で決まるので、これらのイオンの濃度を測れば、酸性・アルカリ性の度合いが判ります。しかし、両イオンの濃度の値は非常に小さく数字として扱いにくいので、その電離の性質を反映した指数表示をもとに酸性・アルカリ性の度合いを表現する尺度として、pH(パーハー/ピーエッチ、又は水素イオン濃度指数)が使われます。身の回りに存在する液体の pH を以下の図1-2に示します。





水分子の一部分が、 $H^+$ イオンと水酸化物イオンに電離する反応は以下の式で示されます。



この式は、一つの水分子が電離して一つの水素イオンと一つの水酸化物イオンが生じる反応と、これらのイオン一つずつが合体して水分子が一つ形成される反応とが同時に同じスピードで起こる状態にある(これを「平衡状態」と呼びます)という意味です。平衡状態では見掛け上は反応が止まったようになり、式の両辺の物質の存在量が一定になります。この状態は、水の中に分子の状態で存在する  $H_2O$  のモル濃度(溶液1ℓあたりの分子の数)と、電離した水素イオンと水酸化物イオンのモル濃度の積との割合がある決まった値になった時に起こることが知られています。これを式で示すと以下のようになります。

$$\frac{[H^+]_{eq} [OH^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}} = k(\text{一定}) \quad \text{ただし}$$

$[H_2O]_{eq}$  : 水の平衡状態での濃度(mol/ℓ)  
 $[H^+]_{eq}$  : 水素イオンの平衡状態での濃度(mol/ℓ)  
 $[OH^-]_{eq}$  : 水酸化物イオンの平衡状態での濃度(mol/ℓ)

水分子のうち電離するものはごく僅かなので、 $[H_2O]_{eq}$  は事実上水そのもののモル濃度となり、その値は一定です。そこで上式の  $[H_2O]_{eq}$  を右項に移して新たな定数と置くことができます。

$$[H^+]_{eq} [OH^-]_{eq} = k \cdot [H_2O]_{eq} = K_w(\text{一定})$$

したがって、水素イオンと水酸化物イオンの平衡状態でのモル濃度の積は常に  $K_w$  になります。この定数  $K_w$  は水のイオン積と呼ばれ、その値は水の温度で決まります。温度  $25^\circ C$  の純粋の水の  $K_w$  の値は  $0.00000000000001$ 、つまり  $10^{-14}$  であることが確かめられています。

純粋な水の場合、水分子一つから水素イオンと水酸化物イオンが一つずつ発生しますから、水分子がどの程度電離しても2つのイオンのモル濃度は常に等しくなります。平衡状態であれば両者の積は  $10^{-14}$  ですから、それぞれのイオンの濃度は常に  $10^{-7} \text{ mol/ℓ}$  になります。しかし酸やアルカリが添加されて一方のイオンの濃度が上昇すると、他方の濃度も影響を受けます。例えば、中性の水に塩酸を溶かすと、塩酸が水素イオンと塩素イオンに電離するため水素イオンの量が増え、水素イオンと水酸化物イオンの濃度の積が上述のイオン積の値である  $10^{-14}$  を超えます。すると平衡状態が崩れ、 $H_2O$  が  $H^+$  と  $OH^-$  に電離する反応より、 $H^+$  と  $OH^-$  が合体して  $H_2O$  ができる反応の方が多く起こるようになり、 $H^+$  と  $OH^-$  が同じ数ずつ減ってゆきます。その結果両イオンの濃度の積が再び  $10^{-14}$  になると、水分子の電離反応は再び平衡状態に達して動きが止まります。塩酸の添加により増えるのは水素イオ

ンだけですが、その調整で減るのは両イオン同数ですから、結果として添加後は水素イオン濃度の水酸化物イオンの濃度に対する割合が高くなります。

こうした変化を判りやすく表現する指標として、水素イオン濃度の尺度である pH が使われます。水のイオン積  $K_w$  を  $10^{-14}$  と置いた式の両辺の対数を取ると、次のように変形できます。

$$\begin{aligned}\text{Log}([\text{H}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{eq}}) &= \text{log}K_w = \text{log}10^{-14} \\ \text{log}[\text{H}^+]_{\text{eq}} + \text{log}[\text{OH}^-]_{\text{eq}} &= -14\end{aligned}$$

ここで、厳密には「水素イオンの相対活量の逆数の常用対数」と定義される pH を、希薄溶液では相対活量はモル濃度にごく近いことを利用して  $\text{pH} = -\text{log}[\text{H}^+]_{\text{eq}}$  と置いて上の式に代入し、両辺にマイナスを掛けると、

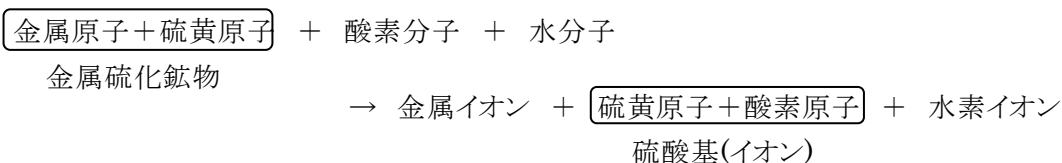
$$\text{pH} - \text{log}[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 14$$

$\text{log}[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$  は常に負の値で、かつ絶対値は 0 から 14 の間を採ります。従って pH も 0 から 14 の間の値を採り、溶液が酸性の時  $\text{pH} < 7$ 、中性で  $\text{pH} = 7$ 、アルカリ性るとき  $\text{pH} > 7$  になります。 $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$  が 10 倍になると pH が 1 下がり、 $[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$  は 10 分の一になります。 $-\text{log}[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$  は 14 から pH を引いた残りに相当し、アルカリ濃度指数と呼ばれる場合もあります。

水の酸性度やアルカリ性の度合いを pH を用いて単純な数字で表現することは、坑廃水処理に限らず水質記載において広く行われます。元が指数ですから pH が 1 違えば実際の水素イオン濃度は 10 倍違うこと、マイナスを掛けてあるので数字が小さいほど水素イオンの濃度が高いこと、などに注意が必要です。

## 2) 坑廃水の発生メカニズム

坑廃水は、休廃止鉱山の地下や地表に今も残されている鉱石やその周囲の変質岩が地下水に洗われることにより発生します。鉱石や変質岩には、鉄やその他の金属が硫黄と結合した金属硫化鉱物が含まれています。硫化鉱物はそのままの状態では地下水とは反応しませんが、硫化鉱物が酸素と結合して酸化されると、金属イオンや水素イオン、硫酸イオンの形で水に溶け出します。この変化を化学反応式風に示せば、以下のようになります。



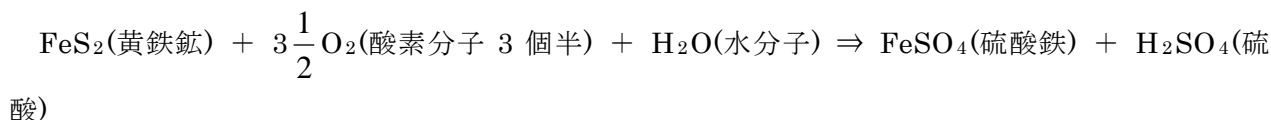
金属硫化物はまず酸素を含んだ水と反応して、金属原子と硫酸基( $\text{SO}_4$ )とが結合した金属硫酸塩が形成されます。これが水に溶けると電離して金属イオンと硫酸イオンになります。こうした化学反応が起こるためには幾つかの条件があり、その条件がどの程度満たされるかによって、坑廃水が発生するかどうかが決まる訳です。

### ① 硫化鉱物の酸化による硫酸塩化

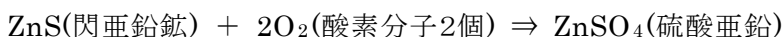
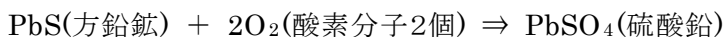
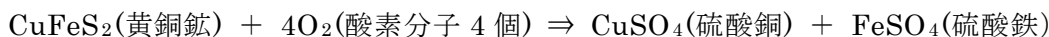
天然に産する鉱石や変質岩、これらを破碎・処理したズリ・捨石や選鉱廃滓などに含まれる金属硫化鉱物の代表的なものは、黄鉄鉱( $\text{FeS}_2$ )、黄銅鉱( $\text{CuFeS}_2$ )、方鉛鉱( $\text{PbS}$ )、閃亜鉛鉱( $\text{ZnS}$ )などです。金は硫化鉱物を作りませんが、金の鉱石はしばしば他の金属の硫化鉱物を伴うので、結果として金鉱山の跡地にも硫化鉱物を含む岩石が見られます。ただし岩石中に存在する量で見ると、鉄の硫化鉱物である黄鉄鉱( $\text{FeS}_2$ )が大部分を占めます。

黄鉄鉱が酸素や水と接触すると、鉄と結合していた硫黄に酸素が結びついて(=硫化鉱物が酸化して)硫酸基( $\text{SO}_4$ )が形成され、これが鉄や水素と結合して硫酸鉄や硫酸となります。この反応を

反応式で示すと以下のようになります。



この式から判るように、硫酸鉄や硫酸が発生するには黄鉄鉱が水が接触するだけではだめで、フリーの酸素分子が共存していなければなりません。酸素分子は空気ないし水に溶けた酸素の形で供給されます。同じ岩石に鉄以外の金属の硫化鉱物が含まれていれば、これらも下記の反応で金属硫酸塩に変化します。



これらは化学反応式の上では水無しで起こる形になっていますが、実際には酸素分子が水に溶けた形で供給される場合が多いので、水との反応だと思えることができます。またこうした硫化鉱物の酸化はある種のバクテリアの活動によって促進されると考えられています。

## ②硫酸塩の地下水への溶解

黄鉄鉱の酸化によってできた硫酸鉄や硫酸は水に溶解し、酸化した黄鉄鉱を含む岩石や廃棄物が水に洗われるとその水に溶解し、電離して鉄イオン( $\text{Fe}^{2+}$ )、水素イオン( $\text{H}^+$ )及び硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )になります。その結果、酸化した岩石や廃棄物を洗った水は溶存イオンに富むようになり、水素イオン濃度が上昇して酸性化します。坑廃水はこうして発生します。

黄鉄鉱以外の金属硫化鉱物が酸化した金属硫酸塩も水に溶解し、電離して金属イオンと硫酸イオンになりますが、この場合は水素イオンが発生しないので、金属イオンは溶解しますが水を酸性化させる効果は大きくありません。そのため、黄鉄鉱を多く含む岩石を産する鉱山で発生する坑廃水は pH が低く(酸性度が強く)なる傾向があります。実際に pH2.5 以下の強酸性を示す坑廃水は全て 200mg/l 以上の鉄イオン濃度を示し、全体として pH の高い坑廃水は鉄濃度が低くなる傾向があります(図1-3参照)。

## 3)坑廃水の起源と水質の種類

我が国で坑廃水の流出が認められる稼行鉱山・休廃止鉱山の数は、恐らく数百箇所になると思われます。そのうち 80 箇所余りで坑廃水処理が行われています。これらの坑廃水の流出形態や水量・水質は現場によってかなり異なっていますが、その多様さを幾つかの観点から分類・グループ化することができます。

### ①発生源による分類

まず、坑廃水をもその発生場所で分類します。坑廃水の中でも、鉱山跡の地下の鉱石採掘跡に湧出し地表に通じる坑道から流出するものを「坑内水」、地下から掘り出した岩石を処理した残り滓を地表に積み上げた山

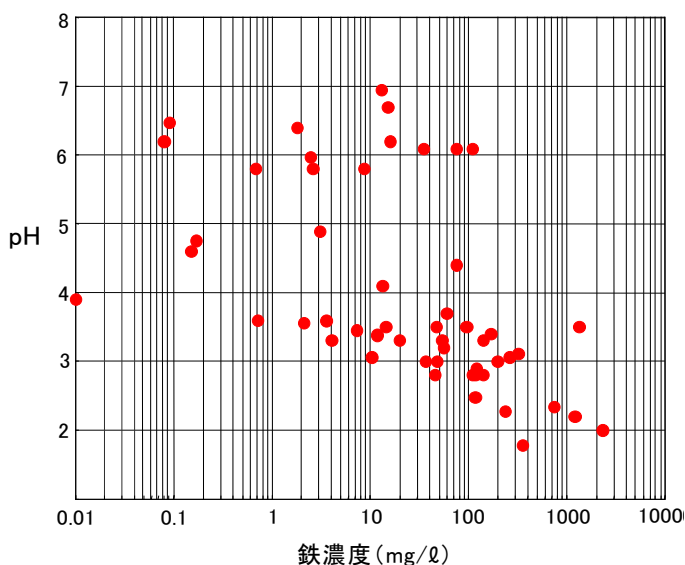


図1-3 : 坑廃水の鉄濃度と pH との関係

の中から滲み出すものを「浸透水」と呼びます。

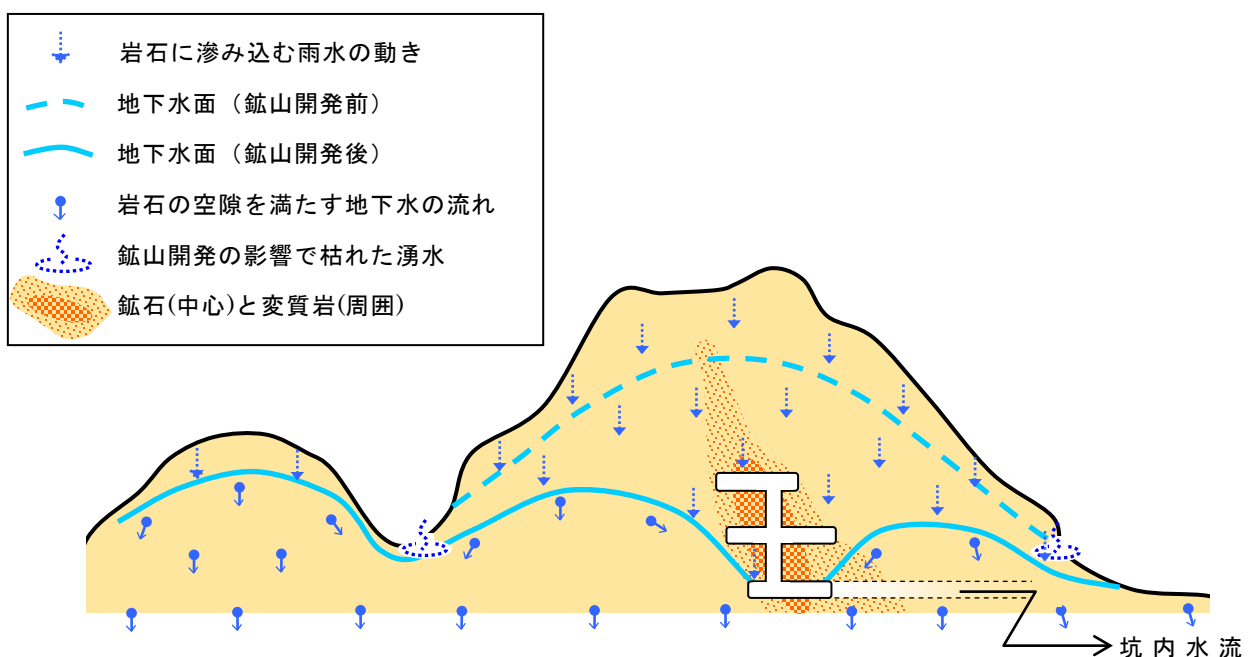
#### A: 坑内水

地面に降った雨水の一部は蒸発し、他の一部は地表を流れて川や池に入り遠方へ流れ去りますが、残りの一部は地下へ滲み込んで行きます。滲み込んだ水は土粒子の隙間や岩石の割れ目の中を重力落下するように深部へ潜ってゆきますが、ある程度以上深くなると空隙の中に以前に滲み込んだ水が残っていて、やがて空隙が水で満たされて飽和状態になります。こうなると水はもはや自由に動けず、全体が圧力の低い方に向かってゆっくりと移動します。地下の岩石の空隙を満たし圧力勾配に応じて移動する水が地下水で、これが岩石の空隙を満たしている範囲の上面を地下水面と呼びます。

鉱山では金属を最も多く含む岩石(鉱石)だけを選んで採掘するので、金属鉱山跡地の地下の採掘跡の周囲には、鉱石としては品位が低く採掘しても採算に合わないものの、通常の岩石に比べればまだかなり高濃度で金属を含んでいるものが残されています。こうした岩石は鉱山が開発されるまでは地下水面の下で動きの遅い地下水に浸っており、酸素の供給もないので、含まれる金属硫化鉱物が酸化することはありません(図1-4の鉱山開発前の状態)。

しかし、鉱石採掘のため地表から坑道が開削され空気が送り込まれると、空気から地下水に酸素が溶け込みます。また岩石の空隙を満たしていた地下水が排水されると地下水面が下がり、空いた空隙に向かって周囲から新しい地下水が集まるようになり、金属硫化鉱物を含む岩石は常に新鮮な地下水に洗われるようになります。その結果酸素を含む地下水と接触した金属硫化鉱物が酸化し、金属イオンや水素イオンが溶け出して周囲の地下水を酸性で金属イオンを大量に含む状態にします。この地下水が坑道を通して地表に流出したのが「坑内水」です。地下水面の上に出た採掘跡には地表から新たな地下水が次々と供給され、酸化→溶出が繰り返され、坑内水が流出し続けることとなります(図1-4の鉱山開発後の状態)。

坑内水は一般的な深部地下水と同様に年間を通じて水温が一定で、流出量も次に述べる浸透水と比べるとゆっくり変化します。表流水が地下に浸透して坑内に達するまでにはある程度の時間を要するので、地表の降雨がピークに達してから流出量のピークが来るまでに数時間から数日の時間差があるのが普通です。もし、坑内水の水量が降雨後直ちに増水したり、増水と共に水温が変化するようならば、それは地表の水が短時間で坑内に流入する水の通り道(通気縦坑や上部の開口坑口、採



掘跡の天井が崩れて地表が陥没した場所など)がどこかに存在する可能性があります。

金属鉱石は鉄の硫化鉱物である黄鉄鉱を多く含む場合が多いので、坑内水はしばしば強酸性で大量の鉄を溶かしたものになります。しかし、金属鉱山の中には金属を硫化鉱物以外の形(炭酸塩鉱物、酸化鉱物など)で含む鉱石を採掘していた鉱山もあり、この場合坑内水はそれほど酸性化はしません。また金属硫化鉱物の周りに石灰岩がある鉱床では、発生した酸性水がアルカリ物質である石灰岩と反応して中和されます。このような坑内水は中性水には余り溶けない鉄の濃度は低く、比較的高い pH の水にも溶ける鉛、亜鉛、カドミウムを多く含む傾向があります。

#### B:たい積場(浸透水)

鉱山跡地の地表には、地下から掘り出された鉱石以外の岩石(ズリ、捨石)や、鉱石から金属を取り除いた残り滓(選鉱廃滓、スライム、精錬カラミなど)がしばしば残置されています。これらの多くは谷や斜面を土手やえん堤で仕切られた置場(「たい積場」と呼ばれます)に集められています。こうした「鉱山廃棄物」は、地下から掘り出された鉱石の中の金属含有量が少ない部分ですが、それでも硫化鉱物に富む岩石であることに変わりはありません。こうした廃棄物の置き場から染み出してくる坑内水を、浸透水と呼びます。

鉱山廃棄物には様々な物質や粒度のものがあありますが、中でもズリ、捨石と呼ばれる粗粒の廃棄物は、無秩序にばら撒かれたルーズな状態で放置され、粒間を埋める細粒物を欠くので、内部に空隙が多く通気性・通水性が良い状態になっています。その結果、水と空気が豊富に供給されるので含まれる硫化鉱物が酸化し易く、たい積場内を通過する地下水は短時間で著しく酸性化し、金属分が溶け出して、坑内水と同様の悪い水質の水になります。特にズリや捨石が表流水の集まり易い谷の中に置かれている場合は、降雨開始後短時間で周囲から表流水や地下水が浸入し、置場の末端から流出する浸透水の量も多くなります。逆に、長期間降雨が無いと水量が減り、流出が止まる場合もあるなど、流出量の変動が大きくなる傾向があります。

坑内水と浸透水は、その起源が同じ鉱山の同じ種類の鉱石であれば、水質的には似ていますが、流出水量の変動の仕方は両者で大きく異なっています。実際の休廃止鉱山にはこれら両方の発生源があり、両者から流出する二種類の坑内水を同時に処理している場合が少なくありません。こうした場合には、発生源毎の流出特性を把握し、処理原水全体の挙動を 2 つの要因に分解できるようにしておくことが望まれます。

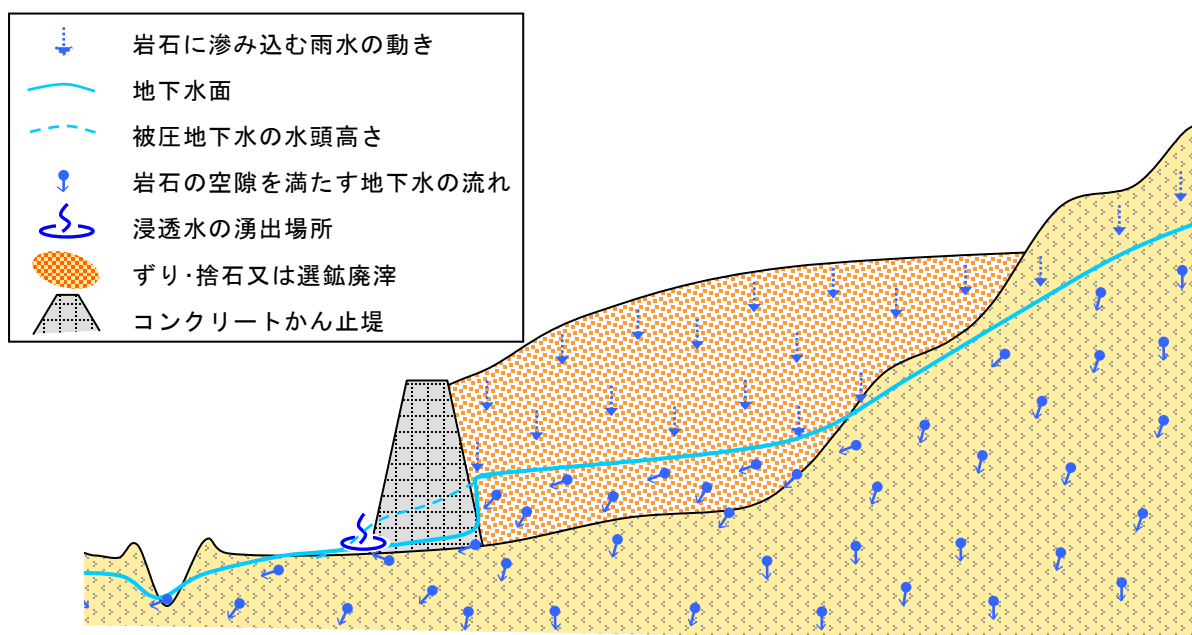


図 1-4 : たい積場での坑内水の発生

## C: 自然汚染

硫化鉱物の酸化分解は鉱山という人発以前でも、また鉱山の存在しない場所の硫化鉱物も、それが地表近くにあれば火山の周辺や温泉地帯には黄鉄鉱を多く含む岩石が多く分布し、これが地表に露出して空気や雨水に曝されると、黄鉄鉱の酸化により鉄分に富む酸性水が発生します。

こうした地域では、地下深部で形成された高温の酸性地下水(いわゆる温泉水です)が岩石から直接金属を溶かし出す場合もあります。一般に火山の周辺では、鉄分に富む酸性の温泉が原因であるために、河川水が酸性化したり、鉄の沈殿で河原が赤くなる現象が見られる場合があります。鉱山や温泉の下流にある「赤川」、「酢川」、「渋川」などと呼ばれる河川では、実際には鉱山開発以前からこうした河川の酸性化が起こっていたと考えられます。



写真 1 - 3 : 赤茶色を呈する酸性河川

## ②水質による分類

鉱山跡地から地表に流出する坑廃水は、普通の河川水や一般の土壌・岩石の中を通過して湧き出る地下水に比べ、酸性度が強かったり金属イオンを多く含んでいたりする場合があります。その度合いは現場によって様々です。その中でも特に酸性度や一部の金属の濃度が高く、そのまま流出させると周囲の水質環境に悪影響が及ぶと考えられるものが、坑廃水処理の対象になります。実際に処理対象となっている坑廃水の水質は、その pH や濃度の高い金属の組み合わせにより、大きく以下のように分類できます。

### A: 酸性－鉄・ベースメタル卓越型

酸性で、鉄とベースメタル(銅、鉛、亜鉛)の濃度が高い。銅や鉛・亜鉛の鉱山に多い。

### B: 強酸性－鉄・砒素卓越型

強酸性で、鉄の濃度が著しく高く、砒素も多い。硫黄・褐鉄鉱や金を掘っていた鉱山に多い。

### C: 弱酸性－マンガン・ベースメタル卓越型

弱酸性ないし中性で、マンガンやベースメタルが多い。一部の鉛・亜鉛鉱山やマンガン鉱山に見られる。

### D: 中性－砒素卓越型

弱酸性から中性で、砒素の濃度が高い。一部の金鉱山や砒素鉱山に見られる。

### E: 中性－カドミウム・亜鉛卓越型

中性で、カドミウムや鉛・亜鉛の濃度が高い。一部の鉛・亜鉛や錫・タングステン鉱山に見られる。

このように、坑廃水の水質は、基本的にはその鉱山がかつて採掘していた金属鉱物の種類で決まります。わが国でかつて操業していた金属鉱山の多くは銅、鉛・亜鉛などのベースメタルを採掘していたので、坑廃水も A や C のタイプのものが最も多く、次いで多かった硫黄や褐鉄の鉱山跡に B のタイプが見られます。

ただしここで言う濃度とは、絶対濃度ではなく、排水基準値に対する相対的な割合です。例えば鉄やマンガンの濃度の排水基準値(上限値)は砒素やカドミウムの上限値の100倍の値なので、これらの金属の含有濃度が同じであれば、基準の低い(厳しい)砒素やカドミウムの方が相対的に濃度が高いこととなります。砒素や鉛、カドミウム、水銀などは、人の健康に対する有害性が大きいため、坑廃水中にごく微量含まれるだけで、排水基準を超える高濃度の汚染水になってしまいます。

## (2)坑廃水処理に関係する基準

多くの休廃止鉱山で、鉱山操業中に施設全体から出る廃水を処理していた施設が、閉山後も流出し続ける坑廃水のために維持され運転され続けています。処理の継続が必要となるのは、坑廃水をそのまま河川等に放流すると環境に悪影響を与える恐れがある場合です。環境に悪影響を与えるかどうかを判断するための法的な基準・考え方としては、(1)坑廃水の水質が排水基準をクリアしているか、(2)坑廃水が流入した河川の水質が環境基準を満足するか、すなわち水質が利水目的(農業用水、水道水など)の要件を満たすか、の2種類があります。従って坑廃水処理の目的は、原則としてこの両者の条件を満足することにあります。ただし、こうした法的基準の具体的な数値は現場の水理状況やその地域に適用される法律によって違ってきます。本章では、こうした基準に関する一般的な状況を解説します。

### 1)環境基準

環境基準は、環境基本法第16条(環境基準)に係る環境上の条件について、それぞれ定めることが望ましい基準を定めるものとすることを、全上の支障を防止するため規制の措置として、大気、土壌など対象毎に定めています。環境基準は、安であり、もし実際にこの基準が満たされない状況が認められた場合に、それだけを理由に誰かが直接処罰されることはありません。

水質に関する環境基準は「水質汚濁に係る環境基準(昭和46年12月28日 環境庁告示第59号)」で定められています。表1-1にそのうち坑廃水処理に関係する金属の項目を示しました。基準が設けられている水質項目は大きく「人の健康の保護に関する環境基準」と「生活環境の保全に関する環境基準」の二種類に区分され、各々基準の定め方や適用水域が違ってきます。

前者は金属や化学物質、最近話題になる「環境ホルモン」など、過度の摂取が人体にとって有害な物質の濃度が許容される範囲の上限を示しており、「そのまま飲み続けても健康を害さない水」と言えるための条件を示したものです。この種の基準は全国全ての水域に一律に適用されます。これに対して後者は、水素イオン濃度(pH)や有機物濃度など、水環境の景観やそこに棲む生物の生存・食物連鎖に悪影響を与えないと言える水質の目安を示すもので、水域の種類(類型)に応じて適用さ



写真1-4：坑廃水の河川への流入

れる項目や基準値が異なっています。

水質に関する環境基準の項目は、物質の有害性に関する社会的意識の高まりや科学的データの蓄積に応じて常に見直されており、基準の上限値を下げることで規制が強化されたり、新たな物質に関する基準が追加されたりします。坑廃水処理に関係のある金属としては、平成5年に砒素の基準値がそれまでの 0.05mg/l から 0.01mg/lに強化され、休廃止鉱山に起因する砒素による水質汚染への取り組みに大きな影響を与えました。また新たにセレンやホウ素、フッ素の環境基準が定められたことにより、一部の現場では処理コストや上昇やプロセス見直しの必要が生じました。更に、平成 15 年に水生生物の保全に関する水質環境基準として亜鉛の環境基準が設定され、これに伴い亜鉛に関する排水基準値も強化される可能性が生じています。その結果如何によっては、今後一部の坑廃水処理現場に影響が出るかも知れません。平成18年亜鉛の排水基準値が 2 mg/l に強化されました(平成21年追記)。

## 2)排水基準

排水基準は、水質汚濁防止法第3条に「排水基準は、排出水の汚染状態について、環境省令で定める。」と規定されており、その具体的な数値は、「排水基準を定める省令(昭和46年6月21日 総理府令第35号)」で定められています。環境基準と同様に、健康項目に係る排水基準と生活環境項目に係る排水基準の二種類があります。

排水基準は法律に基づいて国が定めた基準で、日本国内であればどこでも満たさねばならない最低限の条件です。事業所からの排水がこの基準を満たさない場合、その水を排出した事業者は法律で罰せられます。また地方公共団体が国の基準よりも更に低い許容濃度上限(上乘せ基準)を適用している場合もあり、その場合事業者はこの基準を守る義務があります。上乘せ基準の詳細については、告示、省令等を参照して下さい。

表 1 - 1 : 坑廃水に含まれる可能性のある有害金属等に関する各種水質基準

項目	環境基準	排水基準	水道水質基準	WHO ガイドライン
鉄(溶解性)	—	10 mg/l以下	0.3 mg/l以下	0.3 mg/l以下
銅	—	3 mg/l以下	1 mg/l以下	1 mg/l以下
カドミウム	0.01mg/l以下	0.1mg/l以下	0.01mg/l以下	0.003mg/l以下
砒素	0.01mg/l以下	0.1mg/l以下	0.01mg/l以下	0.01mg/l以下
鉛	0.01mg/l以下	0.1mg/l以下	0.01mg/l以下	0.01mg/l以下
亜鉛	0.03 mg/l以下	2 mg/l以下	1mg/l以下	3mg/l以下
マンガン(溶解性)	—	10mg/l以下	0.05 mg/l以下	0.1 mg/l以下
全クロム	—	2.0 mg/l以下	—	—
六価クロム	0.05mg/l以下	0.5mg/l以下	0.05mg/l以下	0.05mg/l以下
総水銀	0.0005mg/l以下	0.005mg/l以下	0.0005mg/l以下	0.001mg/l以下
セレン	0.01mg/l以下	0.1 mg/l以下	0.01 mg/l以下	0.01 mg/l以下
ふっ素	0.8mg/l以下	8 mg/l以下	0.8 mg/l以下	1.5 mg/l以下
ほう素	1mg/l以下	10 mg/l以下	1 mg/l以下	0.5 mg/l以下
全シアン	検出されないこと	1 mg/l以下	0.01 mg/l以下	0.07 mg/l以下
アルミニウム	—	—	0.2 mg/l以下	0.2 mg/l以下
SS(浮遊物質)	—	200 mg/l以下	—	—
pH(水素イオン濃度)	6.5 以上 8.5 以下	5.8 以上 8.6 以下	5.8 以上 8.6 以下	—



流出し続ける坑廃水の水質が上述の排水基準を満足しない場合に、坑廃水処理の実施が検討されます。基準を満足しない項目として最も多いのは酸性度、すなわち pH です。pH の排水基準の下限は 5.8 で、それ未満のものがいわゆる酸性坑廃水です。また坑廃水の多くは排水基準を超える濃度の金属を含んでいます。中でも鉄、銅、鉛、亜鉛、砒素、カドミウム、マンガンの中の幾つかの金属の濃度が排水基準を超える場合が多いようです。その他の有害金属のうち水銀、ホウ素、フッ素については一部の坑廃水で基準を超える例がありますが、六価クロム、セレンについては基準超過の実例は把握されていません。

休廃止鉱山における坑廃水処理の場合、鉱山を操業していた事業者が既に消滅しているため、水質汚濁法を遵守する義務を負う事業者が存在しない「義務者不存鉱山」が少なくありません。しかしこうした場合でも、公共水域に放流される処理後放流水がこの排水基準値を満足することが、国の鉱害防止補助金の交付を受けるための条件になります。排水基準では重金属の濃度などは超えてはいけな上限だけが示されていますが、pH については上限 8.6、下限 5.8 の範囲内で排出するよう決められています。

有害物質に係る排水基準の上限値は、基本的に環境基準の 10 倍になっています。これは河川に排出される水は河川水により最低でも 10 倍程度には希釈され、有害物質の濃度は排水中の濃度の 10 分の 1 以下になるだろうという考え方です。実際には、放流量と河川水量との割合はケースによって様々で、水量の少ない小さな河川に比較的多くの処理水を放流する場合は、放流水が排水基準を満たしていても河川水が環境基準を満たさない事態が起こり得ます。山奥の川の上流に位置することの多い休廃止鉱山の坑廃水処理場では、このような事態が生じる可能性があります。こうした場合には、個々の現場の実情を踏まえて関係者が協議し、放流水質や河川水質をどこまで改善すべきかの目安を定めることが望まれます。

### 3)有害物質の処分

坑廃水処理の第一の目的は、言うまでもなく坑廃水の水質を排水基準等を満たす水準まで改善して放流することです。しかし、水質浄化を行うと必然的に、坑廃水から除去した有害な金属物質が後に残ります。これを環境に散逸させてしまえば、坑廃水処理を行った意味が有りません。除去した有害物質を環境から確実に隔離される形で維持保存して初めて、坑廃水処理が完結すると言えます。

次章で述べるように、坑廃水処理では坑廃水に含まれる有害金属を金属水酸化物の形で分離します。これは中和された坑廃水から析出した細粒固形物を沈降分離して集めた含水率 97%以上の泥状の沈殿物で、「中和殿物」ないしは単に「殿物」と呼ばれます(漢字は慣例的に「澱」ではなく「殿」を使います)。更にこの中和殿物を加圧脱水装置(フィルタープレス)にかけて含水率 50~70%程度まで水分を取り除くと赤茶色の粘土のようになり、「脱水ケーキ」と呼ばれます。

中和殿物や脱水ケーキの固体成分は主に鉄、アルミニウム、SiO<sub>2</sub>などで構成されていますが、坑廃水の水質、処理プロセスの種類、添加薬剤の種類に応じて様々な量と形態の有害金属を含んでおり、その濃度は化学工場や製鉄所などで発生する「有害産業廃棄物」と同じレベルです。坑廃水処理は廃棄物処理に関する法令が定める「事業所」ではないため、中和殿物は法的には産業廃棄物ではありませんが、その物質の性格としては、有害産業廃棄物と同様の注意深さで処分すべきものと言えます。産業廃棄物の処分方法は、産業廃棄物の「廃棄物の処理及び清掃に関する法律(廃掃法)」により、廃棄物の溶出試験結果に応じて異なる処分方法(埋立処分場の施設要件)が指定されており、鉱山跡地から持ち出して産廃処分する中和殿物もこれに準じて処分せねばなりません。

坑廃水処理は、坑廃水の水質を改善して放流するだけで終わりではなく、処理に伴い発生する有害物質を安全確実に処分して初めて完結すると認識する必要があります。近年では、有害物質を安全確実に処分するために必要な条件や基準が年々厳しくなっているため、これをいかに達成し続け

るかが坑廃水処理の大きな課題となっています。

### (3) 廃棄物発生と処分の実情

金属鉱山には通常採掘した鉱石から硫化鉱物の部分を抽出する設備があり、後に残った鉱石粉(「選鉱廃滓」ないし「尾鉱」と呼ばれます。)を沈殿処分するためのダムないし沈殿池を持っていました。鉱山が閉山した後も坑廃水処理を続けた場合、処理により発生する中和殿物はこうしたダムや沈殿池で沈殿・堆積処分されるのが一般的でした。中には閉山時点で既に鉱滓たい積場が満杯で中和殿物を処分できない場合もあり、そういうケースでは地下の鉱石採掘空洞に中和殿物を注入したり、脱水設備を導入して殿物を脱水ケーキにした上でピットを掘って埋立て処分したりしていました(図1-5参照)。



写真1-5 : 鉱山跡地に仮置きされた中和殿物脱水ケーキ

しかし閉山後も長年坑廃水処理を続けた結果、鉱山時代の鉱滓たい積場や陸上埋立場の処分余地が残り少なくなった現場が増えています。小規模な鉱山の跡地では新たに殿物処分施設を建設する土地は無い場合が多く、また例え土地がある場合でも、有害物質の処分に関する規制強化で鉱山時代のような比較的簡便な施設での処分は認められず、産廃処分場並みの立地条件と構造・設備を備えることを求められるため、なかなか新たな処分施設は造れません。近年は新たに地下空洞への注入処分を始めることも許可されなくなりました。その結果、鉱山跡地内での殿物処分ができずに場外へ持ち出して産業廃棄物として処分せざるを得ない現場が増えつつあります。この傾向が今後とも続くことは必至の情勢です。

中和殿物を産業廃棄物として処分するためには、発生する殿物の成分や溶出度の把握・管理が必要となる上に、限られた処分場への長距離運搬費や処分委託費がかかるなど、場内埋立処分よりかなり大きなコストがかかります。利益を生む事業ではない坑廃水処理にとって、処理コストの増大は深刻な問題です。現在の坑廃水処理のプロセスが根本的に変わらない限り中和殿物の発生自体は避けられませんが、その発生量を極力小さくする技術・工夫の導入をこれからも続けねばなりません。その上で、殿物の性状を安価な処分が可能なレベルにまで改善し、更には金属原料などとして再利用できるレベルまで高めることを目指した技術的な研究開発を進める事が望まれています。

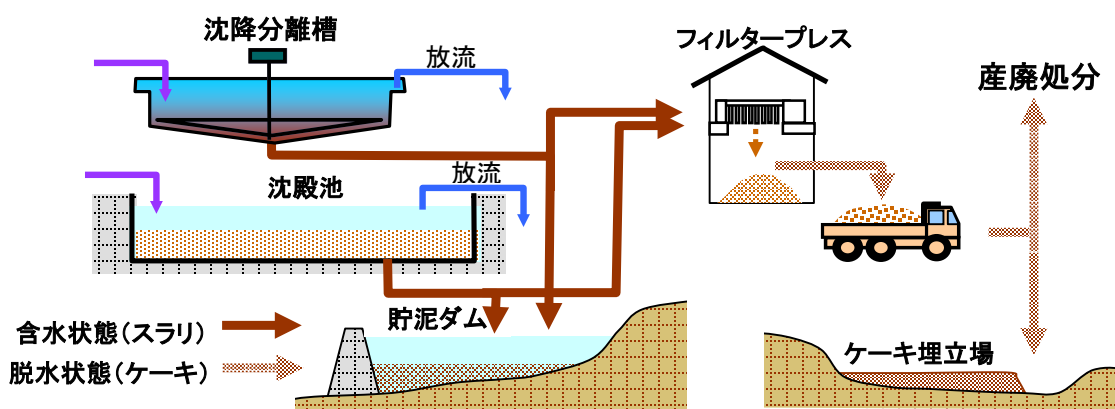


写真1-5 : 中和殿物の発生と処分に関する作業フロー

## 2. 中和プロセス

標準的な坑廃水処理の作業は、酸性で金属を含む坑廃水を、①中性にする、②重金属を除去する、の2つです。その手法には様々なものがありますが、実際の現場の大部分でいわゆる「中和法」が用いられています。中和法は、酸性坑廃水をアルカリ薬剤で中和する中和プロセスと、水酸化物の形で析出した金属を沈殿除去する固液分離プロセスから構成されます。本稿では前者の中和プロセスについて解説します。このプロセスには、上述の①の作業の役割に加え、上述の②の作業のための前処理の役割もあります。そういう意味で、中和プロセスは坑廃水処理の核心部だと言えます。

### (1)中和の原理

中和プロセスは、酸性坑廃水にアルカリ性の中和剤を添加して中和し、放流可能な程度まで中和する作業です。作業自体は単純で、これに必要な設備も処理施設全体の中では比較的小さいものです。しかしこのプロセスには、酸性水を中和するだけでなく、その後の固液分離プロセスで重金属を除去するために必要な状態を作っておく役割もあります。特にこの後者の役割のためには、個々の坑廃水の性質と放流条件に最も適した中和 pH、中和剤の選定と必要添加量、中和反応時間等の最適条件を求め、これを基本とした施設設計や運転管理を行わねばなりません。ここでは、こうした最適中和条件の導出根拠として利用される中和プロセスの原理について解説します。

#### 1)中和のメカニズム

中和とは、酸性溶液とアルカリ溶液を混合して中性水を作ることです。坑廃水の中和処理では、弱～強酸性を示す坑廃水にアルカリ薬剤を添加し、その pH を7ないしそれ以上の弱アルカリ性にします。これは、水素イオンを多く含む酸性坑廃水に水酸化物イオンを発生させる薬剤を加え、水酸化物イオンの濃度を水素イオンの濃度より高くしてやる作業です。

添加する薬剤(中和剤)としては、主にアルカリ金属(カルシウム、ナトリウム、マグネシウム)の水酸化物が使用されます。これらは水に溶解すると金属イオンと水酸化物イオンに電離するので、投入量に応じた量の水酸化物イオンを坑廃水に加えることができます。またアルカリ金属の酸化物や炭酸塩も、水と反応すると水酸化物イオンを作るので、結果として水酸化物と同様の中和効果を持ちます。

中和剤の添加により水酸化物イオン濃度が上がることで、中和が進みます。しかし坑廃水を所定の pH まで中和するには、そのために必要な濃度分の水酸化物イオンを加えるだけでは足りず、それ以上に余分な量を添加せねばなりません。

水は常に水素イオンと水酸化物イオンのモル濃度を掛け合わせた値がイオン積の値(=10<sup>-14</sup>)に等しくなるように電離します。中和剤の添加で水酸化物イオンの濃度が上がると、両者の積の値が10<sup>-14</sup>を超えるので、超過分の水酸化物イオンと水素イオンが結合して H<sub>2</sub>O に戻ります。また水酸化物イオンは pH 上昇により溶解度が低下した金属イオンと結合して金属水酸化物を作ります。中和剤として供給される水酸化物イオンの一部はこのような形で消費され、残りが水酸化物イオン濃度を上昇させ坑廃水を中和することになります。

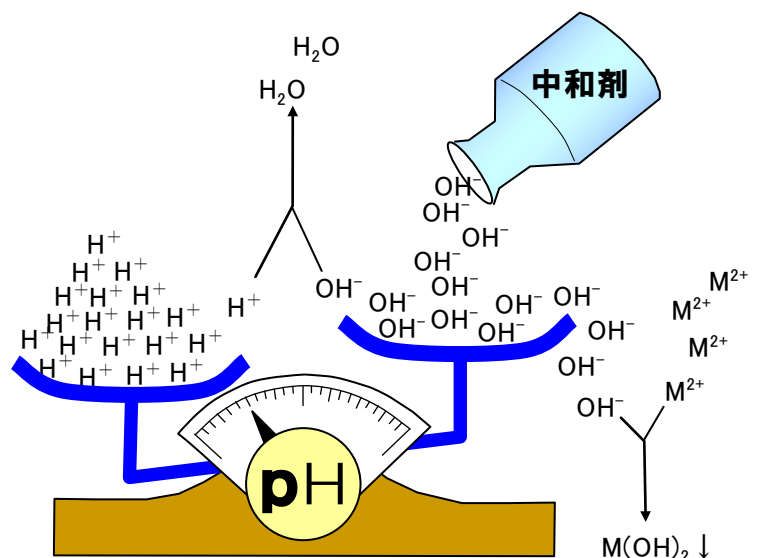


図 2 - 1 : 酸性水の中和のイメージ

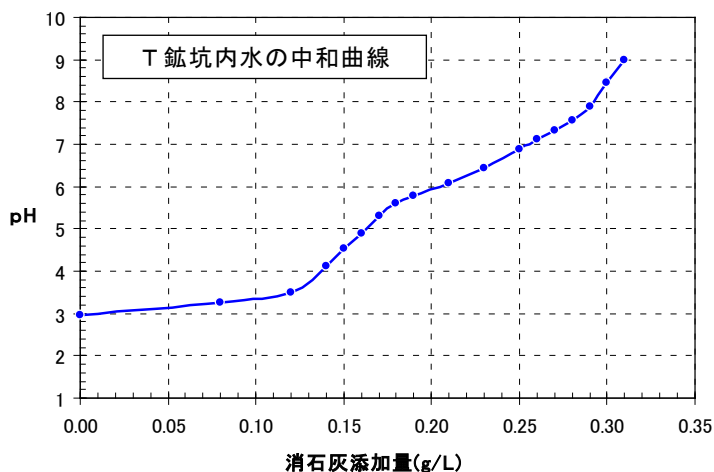


図 2-2 : 酸性坑廃水の中和曲線の例

坑廃水に中和剤を徐々に加えていき、添加量と pH 上昇との関係をグラフ化したものを中和曲線と呼びます。図 2-2 はある鉱山の坑廃水におけるその実例です。坑廃水の中和曲線には、横軸の中和剤添加量の増加に対する縦軸の pH の上昇の割合が一定にならず、薬剤を添加しても pH が余り上昇しない(=中和曲線が緩傾斜になる)部分ができます。図 2-2 では、pH が 3 付近と 6 付近にその傾向が認められます。こうした状況は、その坑廃水に多く含まれる金属イオンが水酸化物となって析出する pH の付近で生じます。添加

した中和剤が金属水酸化物の形成に消費されてしまい、pH 上昇に貢献できないのです。当該金属イオンがあらかた析出してしまうと、再び中和剤から添加された水酸化物イオンが pH を上昇させます。

## 2)中和剤の種類と性質

中和処理を行うための中和剤には多くの種類があります。ここでは一般的によく使用される中和剤の特徴について説明します。表 2-1 にはその一覧表を示します。

### ①消石灰（水酸化カルシウム；Ca(OH)<sub>2</sub>）

水に溶けるとカルシウムイオンと水酸化物イオンに電離し、酸性水を中和します。設備設計上の必要反応時間は余裕を見て 20 分、実質は 10 分程度で済みます。中和能力も十分で pH を 10 以上まで上げることができます。溶解時の発熱も無く取り扱いが容易で、しかも我が国ではどの地域でも比較的安価に入手できるため、坑廃水処理において最も多く使用されています。ただし水への溶解度は小さく、濃縮液(ミルク)は常時攪拌しないと固形分が沈殿してしまいます。また、坑廃水中の硫酸イオン濃度が高い場合には、カルシウムと硫酸イオンと水が結合して石膏(CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O)が析出し、槽の壁に付着したり、殿物に混じったりする場合があります。生じる中和殿物の脱水性は中位といったところです。

### ②生石灰（酸化カルシウム；CaO）

石灰石を砕いた粉を焼いて酸化させたもので、水に溶ける  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$  という反

表 2-1 : 各種中和剤の特性比較

中和剤	溶解性	沈降・脱水性	反応の速さ	中和能力	コストの安さ
① Ca(OH) <sub>2</sub>	○	△	○	○	△
② CaO	○	△	○	○	○
③ CaCO <sub>3</sub>	△	◎	△	△	◎
④ NaOH	◎	×	◎	◎	×
⑤ Mg(OH) <sub>2</sub>	△～○	△～○	△～○	○	△～○
⑥ MgO	△～○	△～○	△～○	○	△～○

◎ : 極めて良好、○ : 使用に耐える程度に良好、△ : 中位、× : 悪い

応を起こして消石灰になります。この反応の際に発熱するため取り扱いに注意を要すること、水に溶けにくいため反応が遅く溶け残り易いなどの難点があるため、これまで坑廃水処理には余り使用されませんでした。しかし消石灰より価格が安いので、コスト削減のため中和剤を消石灰から生石灰に切替えた処理場もあります。

### ③炭酸カルシウム（石灰石； $\text{CaCO}_3$ ）

マグネシウム分の少ない石灰石を細かく砕いた粉で、水と反応すると

$$\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{OH}$$

、二酸化炭素と水酸化物イオンを発生します。中和剤として最も価格が安く、生じる殿物の沈降性・脱水性が良いという長所があります。ただし、水への溶解度が低く中和反応に30分以上を要するため、過剰添加されて水に溶けないまま殿物と共に沈殿する未反応粒子が多く、殿物の体積を増やしてしまう傾向があります。殿物の脱水性が良い理由も、溶け残った粒子が多く混じるためというのが実情です。また水との反応で生じた二酸化炭素が水に溶けると水素イオンを遊離させ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ )、これが中和効果を弱めるため、現実的には pH5程度までの中和にしか使えません。そのため、第二鉄イオンのような低い pH で析出する金属イオンを多く含む強酸性の坑廃水を二段階に分けて中和する際に、その1段目の中和剤として使用されるのが普通です。

### ④苛性ソーダ（水酸化ナトリウム； $\text{NaOH}$ ）

白色粒状の固体ですが、水に良く溶けて  $\text{Na}^+$  と  $\text{OH}^-$  に電離し、攪拌無しで液体保存できるのが利点です。液体で添加できるので中和反応に要する時間も短くて済み、中和攪拌槽を設けずに水路に直接添加される場合もあります。また非カルシウム系なので、硫酸イオン濃度が高い坑廃水に添加しても石膏のスケールが発生しません。ただし水に溶かした際に発熱するので取り扱いに注意が必要です。また価格が消石灰の倍以上で、生成殿物の脱水性が悪いなど、大量の坑廃水を大規模に処理する施設には導入しにくい面があります。現状では主に小規模な処理場で使用されています。

### ⑤水酸化マグネシウム ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )

水に溶かすとマグネシウムイオンと水酸化物イオンに電離し、消石灰と同様に酸性水を中和できます。カルシウムを含まず石膏が発生しない上に、生じる殿物の体積が消石灰や苛性ソーダのものに比べ小さくなるという利点があります。値段がやや高く、溶解度が低いので中和反応時間に60分程度を要するなどの難点もありますが、工場廃水の処理などでは盛んに使用されています。今のところ坑廃水処理での使用実績はありませんが、石膏スケール発生防止や殿物発生量削減が必要な現場に導入すればメリットは大きいと思われます。

### ⑥酸化マグネシウム（マグネシア 又は 苦土； $\text{MgO}$ ）

生石灰と同様に水と反応して  $2\text{OH}^-$  が生じ、水酸化マグネシウムと同じ形になります。原料や製法によって多様な性質を示すのが特徴で、例えば炭酸マグネシウムからなる岩石を焼いて作る軽焼酸化マグネシウムは長い反応時間が必要ですが、海水中のマグネシウムから作る活性酸化マグネシウムは消石灰並みの反応性を示します。水酸化マグネシウムの長所を活かし短所を解消した中和剤となる可能性を追求するための、性能・コスト実証データの蓄積が望まれます。

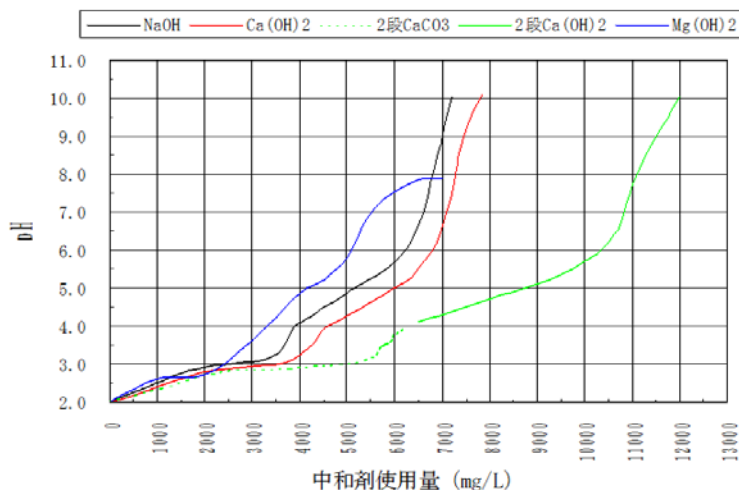


図 2 - 3 : 中和剤の違いによる中和曲線の差

### 3) 溶存金属の除去

坑廃水を中和すると、酸性水の有害な性質が消えるのに加え、含まれる金属の状態も変化させます。坑廃水中にイオンの形で溶けている金属分を、不溶性の固体粒子の形に変えることが、中和プロセスのもう一つの役割です。ここではこの役割に関係する幾つかの原理を解説します。

#### ① 金属水酸化物の溶解度積

金属イオンと水酸化物イオンとは、両者がイオンの状態で水に溶けていられる濃度に上限があり、 $H_2O$  が  $H^+$  と  $OH^-$  に電離する場合のイオン積と同様に、両者の濃度の積がこの上限を超えた分だけ金属イオンと水酸化物イオンが結合して金属水酸化物分子を形成し、両イオンの水溶液中の溶存濃度が下がります。金属がイオンの状態で溶けていられる濃度の上限がその金属の水に対する溶解度で、その大きさは、金属イオンの種類と水溶液の温度、水酸化物イオンの濃度に応じて決まります。

ここで原子価  $n$  の金属イオンを  $M^{n+}$ 、その水酸化物分子を  $M(OH)_n$  とすると、この金属の水酸化物の解離平衡式は次のようになります。



このとき、原子価  $n$  の金属イオンの溶解度をモル濃度 ( $mol/l$ ) で示したものを  $[M^{n+}]$ 、水酸化物イオンのモル濃度 ( $mol/l$ ) を  $n[OH^-]$  とすると、両者の値を掛けた値 (これをこの金属水酸化物の溶解度積と呼びます) は、温度変化がなければ常に一定になります。その値を  $K$  とおき、水のイオン積が  $10^{-14}$  であることから  $[OH^-] = 10^{-14}/[H^+]$  を代入すると、

$$K = [M^{n+}] \cdot [OH^-]^n = 10^{-14n} ([M^{n+}] / [H^+]^n)$$

この式の両辺の対数を取り、 $-\log[H^+] = pH$  を代入し整理すると、金属  $M$  の溶解度の対数は以下の式で表現されます。

$$\log K = \log[M^{n+}] - 14n - n \log[H^+] = \log[M^{n+}] - 14n + n pH$$

$$\therefore \log [M^{n+}] = \log K + 14n - n pH$$

ここで  $K$  と  $n$  は各金属に固有の定数ですから、 $\log[M^{n+}]$  (= 金属イオンの溶解度の常用対数) は  $pH$

表 2-2 : 金属水酸化物の溶解度積等一覧表

金属	水酸化物	金属イオン	$M^{n+} \cdot n(OH^-)$ 溶解度積	排水基準 上限値 ( $mg/l$ )	溶解度 = 排水基準 となる pH	水酸化 錯イオン	$H_{n-1}MO_n \cdot H^+$ 溶解度積
銅	$Cu(OH)_2$	$Cu^{2+}$	$2.8 \times 10^{-20}$	3	6.77	$HCuO_2$	$10^{-17.6}$
亜鉛	$Zn(OH)_2$	$Zn^{2+}$	$7.0 \times 10^{-18}$	2	7.87	$HZnO_2$	$10^{-17.6}$
鉛	$Pb(OH)_2$	$Pb^{2+}$	$4.0 \times 10^{-15}$	0.1	9.47	$HPbO_2$	$10^{-17.6}$
鉄	$Fe(OH)_2$	$Fe^{2+}$	$8.0 \times 10^{-16}$	10 (Total)	8.41	(-)	(-)
	$Fe(OH)_3$	$Fe^{3+}$	$6.0 \times 10^{-38}$		2.84	(-)	(-)
カドミウム	$Cd(OH)_2$	$Cd^{2+}$	$2.8 \times 10^{-14}$	0.1	10.2	(-)	(-)
マグネシウム	$Mg(OH)_2$	$Mg^{2+}$	$1.1 \times 10^{-11}$	(-)	(-)	(-)	(-)
アルミニウム	$Al(OH)_3$	$Al^{3+}$	$2.0 \times 10^{-32}$	(-)	(-)	$H_2AlO_3$	$10^{-17.6}$
マンガン	$Mn(OH)_2$	$Mn^{2+}$	$1.6 \times 10^{-13}$	10	9.52	$HMnO_2$	$10^{-17.6}$
ニッケル	$Ni(OH)_2$	$Ni^{2+}$	$6.5 \times 10^{-18}$	(-)	(-)	$HniO_2$	$10^{-18.2}$
クロム	$Cr(OH)_3$	$Cr^{2+}$	$7.0 \times 10^{-31}$	0.5	5.6	$H_2CrO_3$	$10^{-17.6}$

の一次関数になります。濃度の対数を縦軸、pH を横軸に採ったグラフの上では、この関数は右下がりの直線で示されます。表2-2に、各金属の水酸化物の形と 25℃における金属イオンと水酸化物イオンの溶解度積の値を示しました。溶解度積と電荷の値を上記の  $K$  に代入して得られる各金属イオンの溶解度と pH との関係を表したのが図2-4の酸性側にある右下がりの実線です。

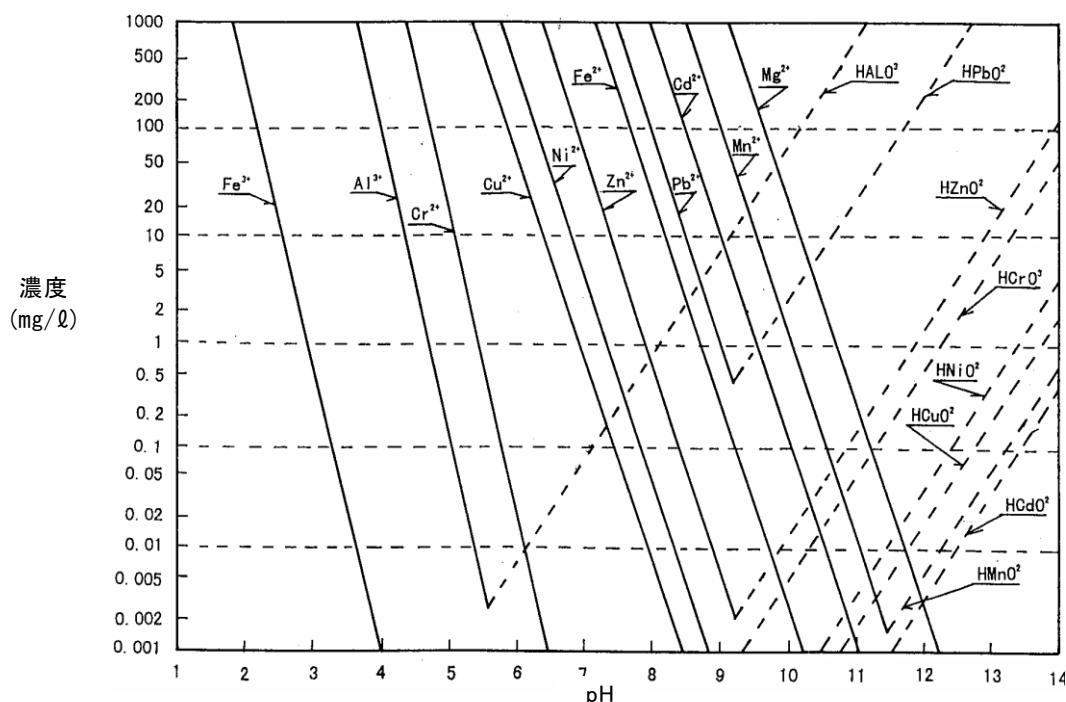


図2-4:各種重金属イオンとpHの関係図

## ②中和による金属水酸化物の析出

金属は水酸化物の濃度が低い酸性水中ではイオンの形で高濃度まで水に溶けますが、これに中和剤が添加され pH が上昇すると水酸化物イオンの濃度が上昇し、金属イオンと水酸化物イオンの濃度の積がその金属水酸化物の溶解度積を越えてしまいます。その結果余分になった金属イオンと水酸化物イオンが結合して金属水酸化物分子を作り、固体粒子として析出します。イオンの形で水に溶けていた金属を金属水酸化物の固体粒子に変えることにより、凝集・沈降分離によって金属を水から分離することが可能になります。従って坑廃水を中和することは、その酸性度を下げることだけでなく、金属を水から物理的に分離・除去可能な状態に変化させる作業でもあります。

酸性条件下では非常に大きい金属イオンの溶解度は、pH が上がるにつれて小さくなり、やがて廃水基準を超える濃度の金属イオンは水に溶けて居られない状態になります。表2-2の中ほどには、各金属の排出基準値と、その金属の溶解度が排水基準と同じになる pH の値を示してあります。

坑廃水に最も一般的に含まれる鉄についてみると、もし坑廃水に含まれる鉄が 2 価のイオン(第一鉄イオン、 $\text{Fe}^{2+}$ )の状態ならば、その濃度を基準値以下まで溶解度を下げるのに pH を 8.41 まで上げる必要がありますが、もしこれが十分に酸化して全て 3 価のイオン(第二鉄イオン、 $\text{Fe}^{3+}$ )に変わっていれば、pH を 2.84 まで上げるだけで溶解度が基準値まで下がるので、少ない中和剤添加量で処理が出来て経済的です。また鉛、マンガン、カドミウムのように弱アルカリ性の水にもある程度溶けることのできる金属の濃度を排水基準値以下まで下げるためには、pH を排水基準値の上限(河川で 8.6、海域で 9.0)より更に高くせねばならず、こうして浄化した処理後水はそのままでは pH の排出基準を満たさないことが判ります。

ただし、一般に坑廃水中には特定の金属イオンだけではなく多様な金属イオンが共存しているので、あるイオンの挙動が他のイオンの挙動に大きく影響します。例えば酸性坑廃水を中和してゆくと、pHがそれ程高くない段階で析出する金属(鉄やアルミなど)が、本来そのpHではまだイオンとして溶存しているはずの金属(例えば砒素、カドミウムなど)を道連れにして一緒に析出・沈殿する「共沈現象」が起こります。この現象は、先に析出した水酸化物粒子の表面にまだ水に溶けている金属イオンが吸着され、そのまま粒子に取り込まれてしまうために起こると考えられます。

砒素の場合、溶液のpHが多少上がっても自らは水酸化物を作りませんが、同じ溶液中に砒素の10倍以上の濃度の鉄イオンがあれば、これが水酸化鉄となって析出・沈殿する際に共沈し、ほぼ全量除去されてしまいます。こうした性質を利用して鉄やアルミを添加することにより他の金属を「絡め捕る」のが、後述の鉄共沈法と呼ばれる処理方法です。

### ③金属の溶解度の実態

アルミニウムや鉛、亜鉛、銅、カドミウム、マンガンなどの金属は「両性金属」と呼ばれ、酸性条件下では金属イオンの形で、アルカリ条件下では水酸化錯イオンの形で水に溶ける性質があります。酸性水中に溶けていた金属イオンは中性になると水酸化物として析出しますが、pHが更に高くなると今度は水酸化錯イオンと水素イオンに分解して再び水に溶けてしまいます。この時n価の両性金属Mの水酸化物と錯イオン、水素イオンとの間には次のような解離平衡式が成り立ちます。



この平衡式についても、金属錯イオン濃度と水素イオン濃度との溶解度積は一定の値になります。この値をKとおいて溶解度積の式を作り、その両辺の対数をとってpHを代入し変形すると、金属錯イオンの溶解度を示す式が得られます。

$$K = [H_{n-1}MO_n^-] \cdot [H^+]$$

$$\log K = \log [H_{n-1}MO_n^-] + \log [H^+] = \log [H_{n-1}MO_n^-] - \text{pH}$$

$$\therefore \log [H_{n-1}MO_n^-] = \log K + \text{pH}$$

この場合も溶解度の対数がpHの一次関数になりますが、金属イオンの場合とpHの項の符号が逆なので、濃度の対数を縦軸、pHを横軸にとったグラフ上では右上がりの直線になります。表2-2に主な金属の錯イオンの形と、これと水素イオンとの溶解度積の値を示しました。この溶解度積を上式の式に代入して得られる金属錯イオンの溶解度は、図2-4のアルカリ側に右上がりの点線で示されています。

実際には、多数の金属イオンやそれ以外の様々な溶存成分を含む坑廃水中では元素間の作用・反応が複雑に起こるので、その中和に伴う金属イオンの溶解度の変化は、上述の式やグラフほど単純ではありません。金属イオンは、水酸化物イオン以外に硫黄(硫化物)、炭酸イオン(炭酸塩)と結合して不溶性の沈殿物を作る場合もあり、また先に析出した他の金属の水酸化物に取り込まれて取り除かれる共沈現象も起こります。逆に金属イオンや錯イオンの他にも有機錯体や化合物の状態の水に溶ける場合もあります。このような場合、その金属の実際の溶解度とpHとの関係は図2-4に示された直線のとおりにはなりません。どこがどのように違ってくるかは、その坑廃水の性質によって千差万別です。個々の坑廃水の金属溶解度とpHとが実際にどのような関係になるかを正確に知るためには、実際の坑廃水を試験的に中和処理して確かめてみる必要があります。

### (2)標準工程とオプション

中和プロセスの具体的な作業内容は、坑廃水に中和剤を添加することだけです。しかし個々の坑廃水の性質や水処理施設の事情に応じて使用される中和剤や添加手順に多くの種類があり、その



違いに応じて後に続く固液分離プロセスの工程・手順も違ってきます。本項では、中和プロセスの作業フロー上のバリエーションについて解説します。

### 1)標準的なフロー

酸性坑廃水処理の標準的な作業フローを図2-5に示します。処理対象となる坑廃水は原水貯槽に集められ、場合によってはここでしばらく貯留され、その後に中和攪拌槽へ送られて中和剤が添加されます。中和攪拌槽内で攪拌されるうちに中和反応が進み、金属水酸化物の析出が始まります。この状態の中和水が中和攪拌槽を出るまでが中和プロセスで、それ以降は固液分離プロセスとして凝集反応槽での凝集剤添加、沈降分離槽での沈降分離などが行われます。沈降分離槽の上澄水は放流され、沈殿した中和殿物は貯泥ダムへ送られたり、フィルタープレスで脱水されたりします。

このプロセスにおける最大のポイントは、水量や水質が頻繁に変化する坑廃水を常に一定の条件まで中和することにあります。これが達成されないと、その後の固液分離プロセスで得られる上澄水(=放流水)と中和殿物の水質や性状が一定にならず、安定した水処理になりません。これを実現するための具体的な課題は、以下の3つです。

#### ①処理原水の水質と水量を可能な限り平準化し、急激な変動をなくす

一つの処理施設で複数の坑廃水(例えば坑口から流出する坑内水とたい積場から排出される浸透水)を併せて処理しているケースは珍しくありません。例え同じ鉱山の跡地内の坑廃水でも、発生源が違えば水質が異なる場合があり、更に季節や天候による水量の変動パターンも違います。これらの坑廃水が中和施設に直接供給されると、中和槽に流入する処理原水の水質・水量は不規則に変動します。現場によっては原水を揚水するポンプが時折止まるために、原水の供給が断続的になる場合もあります。このような原水供給の変動を少しでも平準化・均質化する役目を果たす原水貯水槽の役割は、安定した中和処理の実現にとって非常に重要です。

#### ②必要な量の中和剤を常時安定的に添加

中和設備自体の信頼性、安定性も重要です。坑廃水は多くの場合 24 時間休み無く流出するので、中和設備は休み無く稼働し続けねばならないため、薬剤等の安定補給や添加機能維持のための配慮が欠かせません。特に中和剤は常時添加可能な状態(薬剤自体は粉状ですが、濃厚に懸濁させた乳状溶液(ミルク)の形にして添加される場合もあります)で必要量を確保しておかねばならず、ホッパー内での粉体の高吊りやスケール付着によるパイプの目詰まり等の発生を予防・感知し、万一こうした事態が発生した場合は素早く対処できるような装置機能と管理体制を確立せねばなりません。

#### ③添加条件の変化に迅速に察知し対応する

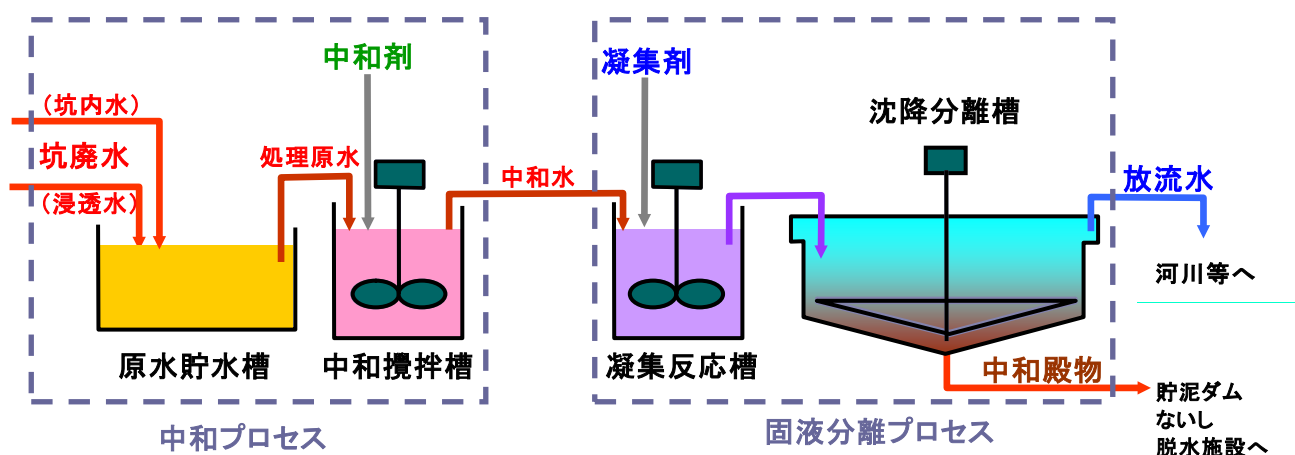


図2-5：中和処理の標準的なフロー

原水供給の平準化のために発生源対策に最大限努力しても、発生する坑廃水の水量・水質を完全に一定に保つことは不可能です。増水した坑廃水を一時貯留する設備や、複数の処理系統を並列運転できる設備体制を備えていれば、処理量を平準化させることができますが、多くの現場ではそこまでの平準化は行えないのが現状です。そのため、処理負荷の変動に柔軟かつ迅速に対応して常に最適の中和剤添加を行う努力が必要になります。これは工場廃水処理等には無い坑廃水処理に特有の、かつ非常に難しい課題です。

原水の水量や pH が変化すれば、その水を所定の状態まで中和するために必要な中和剤の必要添加量が変わります。こうした中和剤必要添加量の変化を感知し、これに応じて添加量を自動的に調節するシステムが、各現場の実情に基づいて確立されています。基本的には中和後水の pH の値と中和目標 pH との大小に応じて中和剤添加量が調節されていると言えますが、pH を測定する位置の選定、添加量判断閾値の設定、薬剤添加量の調整方法などは、現場によって千差万別です。これらが適切に設定・調節されていないと、水量・水質が変化してから調整されるまでに長い時間を要したり、中和剤添加量調節が不適切で pH が周期変動してしまう(中和後水 pH のハンチング現象)などの問題が発生し、放流水質の水質にまで影響する場合があります。

## 2)オプション工程を含む処理フロー

こうした標準的なフローは、ごく一般的な水質の坑内水を処理する場合に最も普遍的に見られるものです。実際には各現場の坑内水の流出特性や水質などに応じて様々なオプション工程があり、これらが標準フローに付け加えられたり一部を置き換えたりしながら、様々な形で組合せられています。

### ①二段中和法

二段中和法は、原水を中性にするまでの中和を一段目と二段目に分割して行うものです。強酸性で溶存金属イオンの濃度が高い坑廃水を原水から一気に中性まで中和するためには大量の中和剤を添加する必要があり、その結果発生する中和殿物の量が非常に多くなります。このような中和を消石灰で行うと大きなコストがかかります。より価格の安い中和剤である炭酸カルシウムを使えば良いのですが、この中和剤は前述のように中性領域まで pH を上げることが出来ません。そこで、まず最初の中和槽で炭酸カルシウムを添加し坑廃水を弱酸性程度にまで中和し、次にこれを二つ目の中和槽で消石灰により目標 pH まで中和するのが、二段中和法の基本的なパターンです。

二段中和法は中和槽を2つ設けるために設備は多少増えますが、薬剤コストは全体を消石灰で中和するよりも少なくなるので、ランニングコストが節約できます。また炭酸カルシウムによる中和で生じる殿物は脱水性が良いので、殿物の性状改善も図れます。強酸性で鉄などの金属濃度が高い坑廃水が大量に発生する現場では、ランニングコストに占める薬剤コストが大きく、かつ発生した中和殿物の処分に手間と費用がかかるため、二段中和法によるコスト削減の余地が大きいと言えます。

また二段中和法のバリエーションとして、一段目の中和の後に沈降分離槽で発生殿物を分離し、その上澄み液を二段目の中和槽に送って再度中和・固液分離する「完全二段処理」があります。この場合、一段目の殿物は比較的低い pH で析出沈殿する第二鉄やこれと共沈する砒素などが主体となり、二段目殿物にはより高い pH で析出沈殿する第一鉄やアルミ、鉛、亜鉛などが多くなります。原水の溶存金属組成に応じて一段目と二段目の中和 pH をうまく設定すれば、発生する殿物の組成を調整

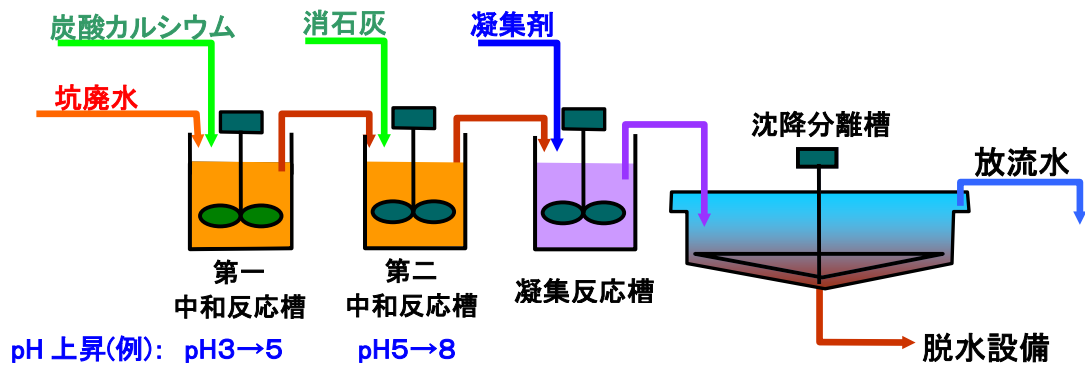


図 2 - 6 : 二段中和法

することも可能です。実際に一段目で鉄だけを沈殿させて純粋な水酸化鉄殿物を作り、これを無機凝集剤の原料として利用している処理場もあります。

## ②鉄共沈法

坑廃水中に含まれる砒素や鉛、カドミウム等は pH をアルカリ側にまで上げないと十分に除去できません。しかし鉄が共に溶存している場合、中和により鉄が低い pH で沈殿除去される時に他の金属イオンがこれと一緒に沈降して除去される共沈現象が利用されます。例えば砒素を含む坑廃水の場合、砒素の 10 倍以上の濃度の鉄が溶存していれば、この鉄を沈降分離することで共沈により砒素もほぼ除去することができます。

しかし、中には原水の pH が比較的高く鉄濃度が低いために、共沈で他の元素を除去することができない場合があります。こうした坑廃水を処理する方法として、坑廃水に硫酸鉄や塩化鉄の形で鉄を添加してから pH を上げ、一旦溶けた鉄をすぐに析出・沈降させることで共沈により砒素などを除去するという方法があります。一般には鉄を添加してから共沈させる場合を鉄共沈法と呼びますが、始めから鉄を多く含む坑廃水を中和して他の金属を鉄と共沈させる場合も、原理は全く同じです。

また、除去する金属によっては鉄ではなくアルミニウムを添加して他の金属を共沈させる場合もあります。ホウ素やフッ素は水酸化鉄とは余り共沈せず、水酸化アルミニウムとの共沈効果が高いためです。アルミニウムの添加剤としては硫酸ばん土(硫酸アルミニウム)が使われます。

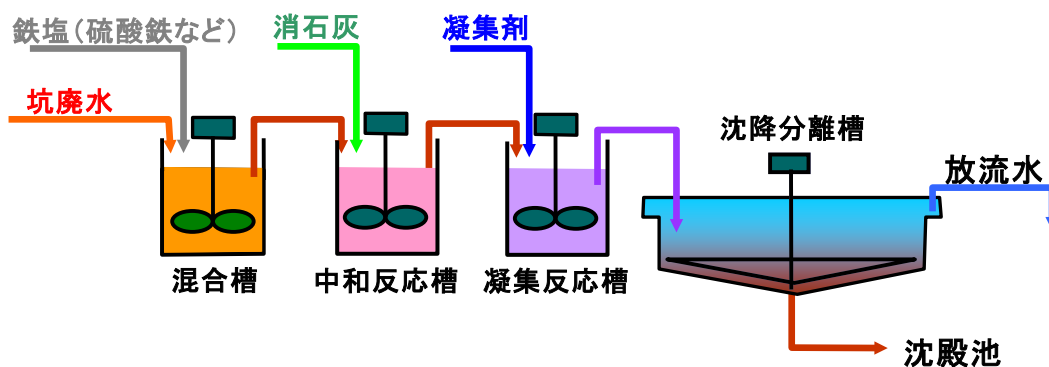


図 2 - 7 : 鉄共沈法

### ③ 殿物繰返し中和法

これまでに述べてきたオプション的なプロセスは、添加する薬剤を安く済ませてより効率的に処理を行うことを目的としたものです。しかし実際に坑廃水処理を行うと、発生する殿物の処分が大きな課題となることがあります。例えば中和殿物を処分するたい積場の残り容量が少ない、廃棄物として有償で場外処分しているなどの場合に、殿物の減容化が大きな課題になります。このような場合に用いられる処理プロセスのオプションが、殿物繰返し中和法です。

殿物繰返し中和法は、沈降分離槽(シクナ)で分離された沈殿物の一部をスラリーの状態のまま再び中和攪拌槽に添加し、中和を続けて行く方法です。殿物の一部が中和槽と沈降分離槽との間をぐるぐる循環する形になることからこの名があります。中和された坑廃水から水酸化鉄が析出する際に、そこに既に凝集が進んだ水酸化鉄粒子を供給することで、これが核となって凝集が促進され、粒径が大きく密度の高い中和殿物を作ることが狙いです。粒度の大きな殿物は固液分離し易く脱水性にも優れているので、体積も小さくなり、その後の処分が楽になります。更に中和殿物自体は通常溶け残った中和剤を多少なりとも含んでいるので、これを原水に添加すると含まれる中和剤成分が原水の中和に寄与して、中和剤の節約・有効利用にもなります。

殿物繰返し中和法には、スラリーを中和攪拌槽へ戻す工程(「返泥」と呼ばれます)のどの段階でスラリーを坑廃水や中和剤と混合するかによって、以下の3つの種類があります(図2-8~10参照)。

HDS 法:調整槽を設けてスラリーと中和剤を先に混合してから、中和攪拌槽へ送って坑廃水に添加

MMA 法:スラリー、坑廃水及び中和剤を全て同時に中和攪拌槽で混合する

MMC 法:調整槽を設けてスラリーと坑廃水を先に混合してから、中和攪拌槽へ送って中和剤を添加

坑廃水処理では HDS 法が最も多く使用されていますが、個々の坑廃水に対してどの方法が最適かは、繰返し中和試験を実施して決める必要があります。多くの現場でこうした試験が行われた結果、殿物繰返しによる発生殿物の減容化効果は坑廃水中に鉄が多いほど、特に第一鉄が多いほど大きくなるという傾向が得られています。

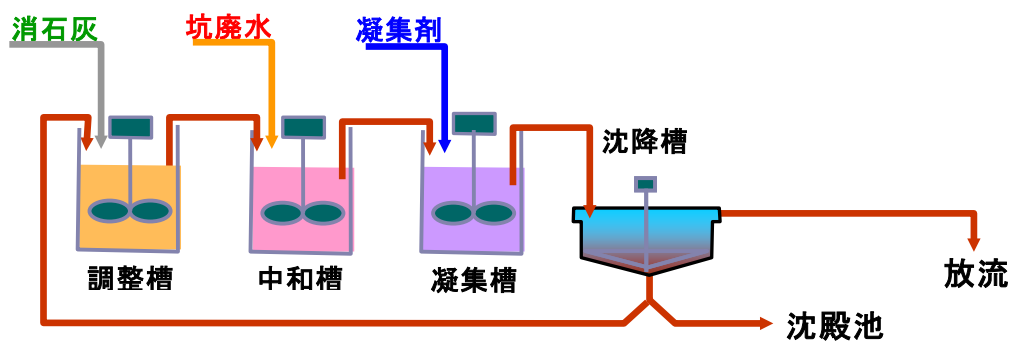


図 2 - 8 : HDS 法

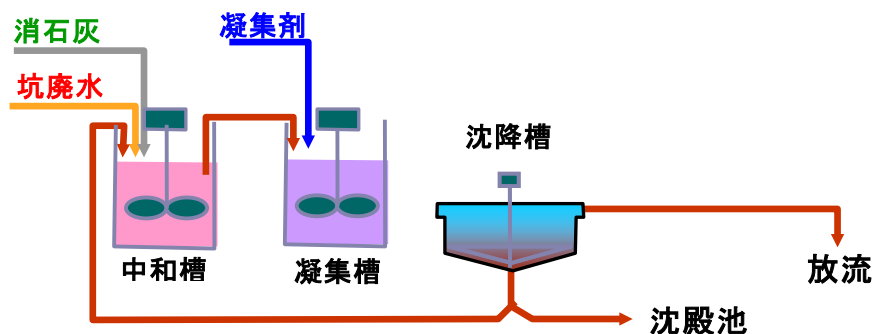


図 2 - 9 : MMA 法

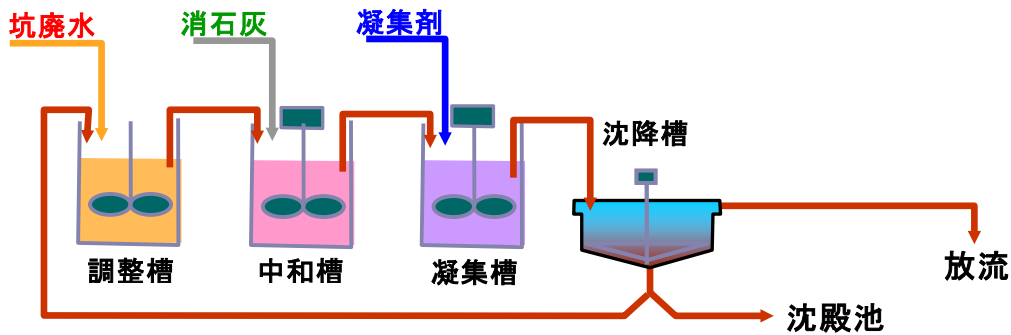


図 2 - 1 0 : MMC 法

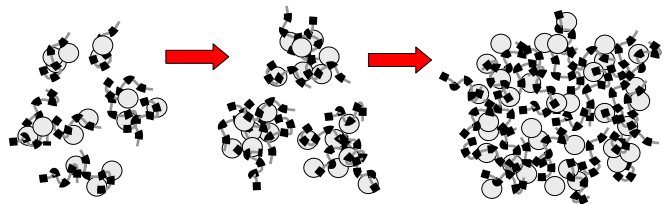
金属水酸化物の密度は水よりかなり大きいのですが、その小さな粒子同士が結合してゆくにつれて粒子と粒子の間に隙間が多くなり、この隙間に水を多く抱え込むために密度の小さい緩い殿物になってしまうことが経験的に判っています。このような殿物は脱水しても水分がなかなか抜けず、処分する際に重くかさ張るものになってしまいます。中和殿物の脱水性向上、体積減容化のためには、粒が大きく密度の高い殿物を作ることが求められます。そのために採られる手段として、殿物繰返し中和法があります。これはシクナの中で一旦沈殿した中和殿物の一部を凝集前の懸濁液に添加することで、体積が小さく水の抜け易い粒状の殿物を作ることを目的としているので、「造粒沈殿法」と呼ばれる場合もあります。

通常の凝集沈殿と造粒沈殿との違いは、図2-11のように説明されます。通常の中和法では個々の微小な粒子が徐々に凝集して次第に大きくなってゆくので、比較的多くの空隙を持った粒子の集まりがそのまま無秩序に折り重なった無構造なものです。一方殿物繰返し中和法では、先に生じた粒子の集合体が再び懸濁液中に戻され、その表面にまだ集合体を形成していない小さな粒子が直接凝集して緻密な殻を作る形で大きくなります。こうして形成された殿物が再び中和槽に戻されることで、薄い皮が何枚も重なった玉ねぎ状の内部構造を持った水酸化物粒子の集合体が形成され、これが大きく成長しても密度はそれ程小さくなりません。

このような形で中和殿物をより粒子が粗く密度の高いものにすれば、沈降分離の効率が上がり、発生殿物の脱水性が向上し、脱水後の容積が減るといったメリットがあります。発生する中和殿物の安全で安価な処分手段の確保が重要な課題である坑廃水処理にとって、これは非常に有益です。

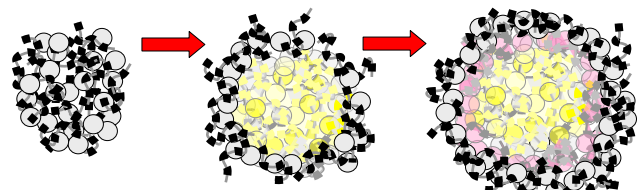
ただしこの方法も万能とは言えません。殿物減容効果の大きさは、坑廃水の量や性質によって大きく左右されます。また殿物を返泥することにより、粗く緻密な粒子が出来る一方で、沈降分離層の上澄水の濁度(SS)が高くなる場合があるのです。坑廃水を中和した懸濁水には常に凝集沈降しにくい微小な粒子が含まれていると

① 通常の凝集



全ての粒子が同時並行で凝集して徐々に大きなクラスタが形成される。こうしたクラスタ同士が緩く凝集して成長し、空隙の多い緩い殿物ができる

② 殿物繰返しによる凝集



粒子の集合体の表面に単独の粒子が結合して薄い殻を作る。新たな粒子・凝集剤が供給される度に殻が塗り重ねられながら成長し、緻密なフロックになる。

図 2 - 1 1 : 凝集プロセスの種類

考えられますが、殿物繰返しでは返泥を続けるうちにその量が次第に多くなり、上澄水の濁度(SS)が通常の処理よりも高くなる傾向があります。SSを作るような微小な粒子は通常の固液分離槽では完全に沈降分離することは非常に困難です。凝集剤を使用して沈降を促すことも考えられますが、凝集剤を多く添加すると殿物の脱水性が悪くなってしまいます。

こうしたSSを除去する最も確実な方法は、砂ろ過法です。殿物繰返し中和法を導入した現場では、そうでない処理場に比べ、沈降分離槽の上澄み水を砂ろ過槽に送りSSを除去してから放流しているケースが多くなる傾向があります。

殿物繰返し中和法を導入することで坑廃水処理全体がどの程度効率化されるかは、実際の坑廃水を用いた試験を行った結果を基に、個々の現場の設備や操業の状況を考慮して、十分に検討して結論する必要があります。

#### ④逆中和工程

表2-2に示したとおり、坑廃水中に含まれる重金属は種類によって排水基準値を満足するレベルまで溶解度を下げるのに必要なpHが異なっており、特に鉛、マンガン、カドミウムはpHをかなり高くしないと排水基準値以下の濃度まで除去できません。その結果、これらの金属を含む坑廃水の処理後水のpHは、排水基準値のpHの許容範囲の上限(8.6)を超えてしまいます。このような処理水はこのままでは放流することはできないので、そのpHを8.6以下に下げするために処理フローの最後に追加されるのが逆中和工程です。この工程では中和攪拌槽とは逆にアルカリ性になった処理水に通常は硫酸が添加されます。

### 3. 固液分離プロセス

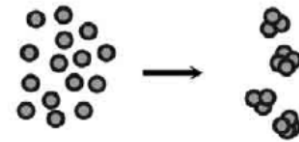
中和プロセスにおいて、坑廃水に溶けていた金属イオンは水中に漂う金属水酸化物の固体微粒子に变化します。この金属を含む微粒子を水から分離する工程が、固液分離プロセスです。中和処理法による坑廃水処理では、このプロセスの具体的手段として凝集沈殿法が用いられます。これは、微粒子を寄せ集めて大きな粒子を作り(凝集工程)、これをタンクや池の底に沈殿させて澄んだ水を得る(沈降分離工程)という方法です。

固液分離の効率は、微粒子をどこまで大きく凝集させ早く沈降させるかで決まります。そのため攪拌や凝集剤添加が行われ、様々な工夫の施されたシクナや沈殿池が利用されます。本章はこれらの効果を考える上で必要な粒子の凝集沈殿に関する原理を解説します。

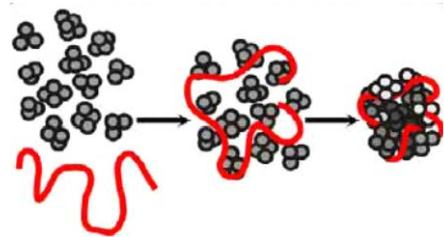
#### (1)凝集

中和後の坑廃水中に生じる金属の水酸化物は、ごく小さな微粒子の形をとります。この微粒子は水より比重が大きいのですが、粒子が非常に小さいのでほとんど沈降せず、水中を漂っています。そこで水酸化物粒子が互にくっ付き合って大きな粒子を作る(=凝集する)よう仕向けてやる必要があります。多くのコロイド粒子は時間と共に凝集してゆく性質があり、金属水酸化物の粒子もそうなのですが、このゆっくりとした凝集を悠長に待つためには巨大な沈降分離設備が必要になります。そこでコロイド粒子の凝集がより早く進むよう人為的に条件を整えてやるのが、凝集沈殿法の第一段階である凝集工程です。

水酸化物粒子の凝集は2つのメカニズムから成り立っています(図3-1)。一つは微粒子同士が水の中で衝突・結合しながら大きくなってゆく形の凝集で、これを「凝結」と呼ぶ場合もあります。もう一つは、有機高分子凝集剤の長い紐のような分子が小さな粒子を引き寄せて絡み合いより大きな粒子を作る「吸着架橋作用」による凝集です。本項ではこれら2種類の凝集のメカニズムについて解説します。



粒子同士の凝集



高分子凝集剤による吸着架橋

図3-1：二種類の凝集メカニズム

#### 1)粒子の凝集

中和水の中に懸濁状態で存在する金属水酸化物粒子は、物理化学的な作用により自然に粒子同士が寄り集まる性質があり、時間と共に粒子同士が衝突・結合して次第に大きな集合体を形成します。凝集工程では、これをいかに効率的に進めるかが重要となります。

##### ①金属水酸化物粒子の性質

酸性坑廃水の中和により、イオンの形で溶けていた鉄やその他の金属は  $\text{OH}^-$ (水酸化物イオン)と結合して金属水酸化物の固体粒子となります。実際には水分子や酸素分子を含む複雑な組成の粒子が生じるのですが、便宜上単純に金属水酸化物と呼びます。こうした析出が静かな環境で長時間かけてゆっくり起こると、金属原子と水酸基や酸素分子、水分子が一定の規則に従い立体的に結合してゆき、三次元的に整然と並んだ結晶構造を作ります。しかし坑廃水処理では急速な中和で一気に大量の水酸化物を析出させ、これを即座に凝集させるため、水酸化物は粒子が雑然と折り重なった非結晶質の物質になります。

多くの坑廃水中では溶存する金属イオンの大部分が鉄なので、中和水から析出する金属水酸

表 3-1 : 粒子の大きさの比較

大きさ	$10^{-10}m$	$10^{-9}m$	$10^{-8}m$	$10^{-7}m$	$10^{-6}m$	$10^{-5}m$	$10^{-4}m$	$10^{-3}m$	$10^{-2}m$	$10^{-1}m$	1m
単位	1 Å	10 Å 1nm	10nm	100nm	1000nm 1 μm	10 μm	100 μm	1000 μm	1mm	10mm 1cm	10cm 100cm 1m
碎屑物粒子											
懸濁性粒子											
分子/鉱物											
生物											

化物の主体は水酸化鉄で、他の金属の水酸化物はその中に埋もれるように混じっていると考えられます。また鉄より溶解度が大きいので本来であれば鉄と一緒に析出しないはずの金属(砒素、亜鉛、カドミウムなど)が、水酸化鉄粒子の表面に吸着されて一緒に除去されるという好都合な現象(共沈現象)も起こります。

析出した水酸化鉄は幾つかの分子が寄り集まった固体粒子の状態、コロイド粒子と呼ばれる大きさです(表3-1)。一般に径が1nm(ナノメートル、=1メートルの十億分の1)から 0.1 μm(マイクロメートルまたはミクロン、=1メートルの 100 万分の1)の範囲の粒子がコロイド粒子と呼ばれます。これらは水分子(直径約 0.3nm)よりはかなり大きいものの、細かい砂(直径 100 μm=0.1 ミリ)よりはるかに小さく、肉眼では個々の粒子は見えません。こうした微粒子が水の中に多く漂っていると、水に薄い色がついて見えます。

## ②粒子同士の凝集のメカニズム

水中を漂うコロイド粒子は、周りで熱運動する水分子に小突き回されて不規則に動き回ります(これを「ブラウン運動」と呼びます。)。また水が乱れた状態で動いていると、微粒子もその動きに乗って移動します。水中に漂う粒子の量が多ければ、こうして動く微粒子同士が接近し衝突する頻度も多くなります。衝突した粒子はそのまま離れずに結合し一つの塊として振舞うようになります。これが凝集の第一段階である粒子同士の凝集のメカニズムです。

一般にコロイド粒子同士の間には、全ての質量物質が持つ引力(ファン・デル・ワールス力)と、粒子の表面が電氣的に正ないし負に帯電していることによる静電気力が働きます。引力は常に互いが引き合う力ですが、静電気力は粒子同士の表面電荷が逆であれば引力、同じであれば斥力(反発し離れようとする力)になります。

水中に表面電荷の異なる様々な種類のコロイド粒子が混在していれば、引力と静電気力の両方で引き合うような組み合わせの粒子同士が衝突・結合し易くなります。一般に表面に正負いずれかの電気を帯びたコロイド粒子(疎水コロイド)は、例え逆電荷を帯びた粒子が共存していなくても、逆電荷を帯びたイオンがあればこれを仲立ちにして同種の粒子同士が静電気力で結合するので速やかに凝集します。しかし坑廃水中水から析出する水酸化物粒子は水や酸素と結合しているため表面電荷が一樣にならず、イオンに富む坑廃水中でも凝集はそれほど早くは進みません。

このようなコロイド粒子(水と馴染み易いので「親水コロイド」と呼ばれます。)の凝集は、粒子同士が衝突する事で進みます。粒子同士が物理的に引き合う引力は両者の表面が近付けば近付くほど大きくなり、粒子間の距離が極めて近くなると静電氣的斥力を上回るため(図3-2参照)、粒子同士が何らかの力で近付いて衝突すると、引力が斥力に卓越して互いにくっ付いたまま離れなくなります。



### ③クラスタの成長

こうした粒子の凝集によりフロックが形成される過程を模式的に示したのが図3-3です。一般にコロイド粒子が凝集すると、1~2箇所の接点で他の粒子と結合し鎖状ないし樹枝状に繋がった形になります。その形成は単独の微粒子やそれが凝集した集合体(小さなものはクラスタ又はマイクロフロック、大きくなるとフロックと呼ばれます)が互いに衝突する頻度が高いほど早くなります。また鎖状ないし樹枝状に成長したクラスタは内部に隙間が多く密度が小さいのですが、他の粒子やクラスタとの衝突を繰り返すうちに次第に多くの接点で結合し合うようになり、隙間が少なく密度の高いフロックになって行きます(図3-3)。

したがって、坑廃水中和水中の金属水酸化物粒子同士の凝集を進めるためには、粒子同士が頻繁に衝突するよう仕向ける必要があります。そのためには微粒子を含む水に乱れた流れや渦を起こしてやること、つまり攪拌が効果的です。坑廃水処理では中和剤添加後に中和槽内の坑廃水を攪拌しますが、これには中和剤を均等に行き渡らせる効果だけでなく、析出した水酸化物微粒子の凝集を促進する効果もあるのです。

しかし、凝集だけで形成されるフロックの大きさには限界があります。フロックが大きくなるとそれが流れの中で揉まれるうちに壊れて小さなクラスタに分解する頻度も多くなり、ある段階でフロックの成長と分解が釣り合ってしまうからです。フロックを更に大きく成長させるには、高分子凝集剤を利用する必要があります。

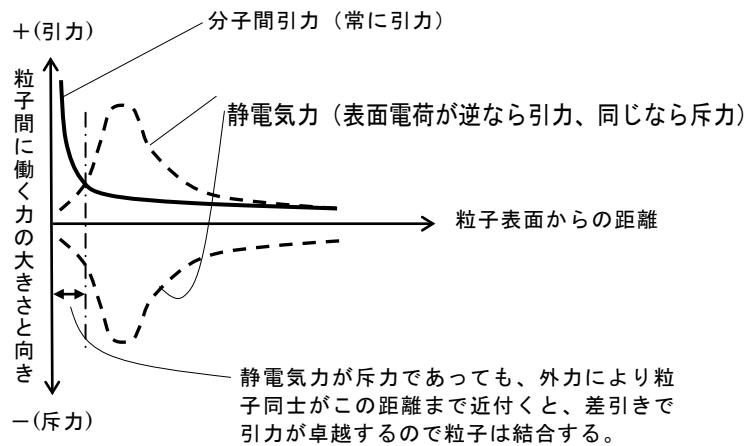


図3-2 : コロイド粒子の間に働く力

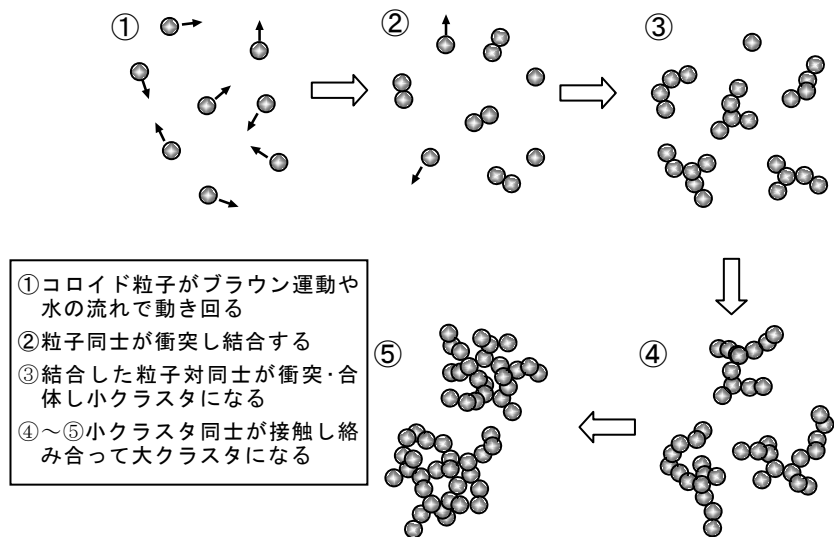


図3-3 : コロイド粒子の凝集によるクラスタ形成

### 2)凝集剤の性質と機能

一般的な凝集沈殿法で使用される凝集剤は、大きく無機凝集剤と有機高分子凝集剤の二種類に分けられます。

### ①無機凝集剤

無機凝集剤は、疎水コロイド粒子が静電的に強く反発し合って凝集が全く起こらない状態(これを分散状態と呼びます。)を解消する目的で使用され、アルミや鉄の硫化物、塩化物が広く使われます。これらの金属塩は水に溶けると電離して金属原子が陽イオン、硫酸基や塩素が陰イオンになり、これらのイオンが疎水コロイド粒子の間に入って両者を結合させたり、粒子の表面電荷を打ち消し静電気力的な斥力を弱めるなどして、分散状態を解消し、粒子の凝集を促進します。



写真 3-1 : 凝集剤の効果の例 (右端は無添加)

しかし坑廃水処理における中和水は前述のように必ずしも分散状態ではなく、時間さえかければ凝集は進みます。また既に金属イオンに飽和しているため、ここに金属イオンを添加してもすぐに水酸化物になって析出してしまいます。そのため坑廃水処理では無機凝集剤は添加されません。

### ②有機高分子凝集剤

有機高分子凝集剤は、ある程度凝集の進んだクラスタを更に寄せ集めてより沈降速度の大きい大きなフロックを作るために利用されます。その長い紐のような分子構造が多くの粒子を引き寄せ絡み合う「吸着架橋作用」により、大きくて強度的に強いフロックを作ります。

有機高分子凝集剤は、何種類かの分子構造単位(セグメント)が幾つも繰り返し繋がって鎖状に伸び、分子量が数百万に達する巨大な分子を作っています。そのため一つの分子がコロイド粒子

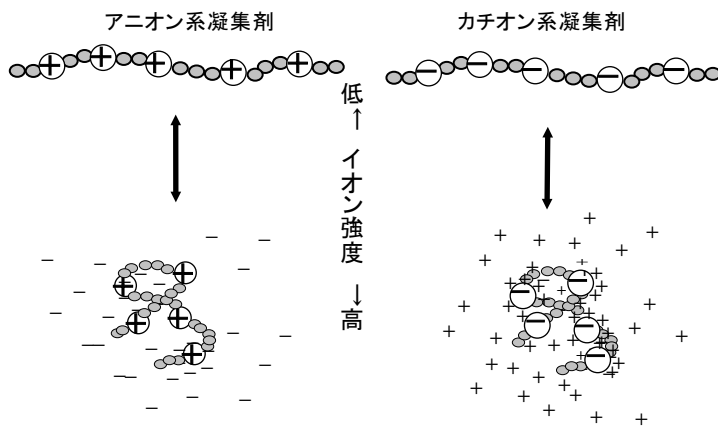


図 3-4 : 有機高分子の分子構造

並みの大きさです。セグメントには水中で電子を放出/受容して電荷を帯びる性質を持つもの(電解質セグメント)があり、電子を放出して正に帯電するセグメントを持つものをアニオン系、電子を受容して負に帯電するセグメントを持つものをカチオン系の凝集剤と呼びます。こうした有機高分子をイオン濃度の低い水に溶かすと、鎖の途中にある電解質セグメントが同じ電荷を帯びて互いに反発し離れようとするため鎖が伸びて棒のような形になります。しかしイオン濃度の高い水の中ではイオンが電解質セグメントの電荷を打ち消すため、鎖を伸ばす力が緩んで全体が小さく丸まった形になります(図3-4)。なお電解質セグメントを持たない高分子凝集剤はノニオン系凝集剤と呼ばれます。

このような長い鎖状の高分子は、電解質セグメントの部分でコロイド粒子ないしはそのクラスタの表面に結合します。他の部分は粒子表面から髪の毛のように溶液中にたなびく形になり、その途中

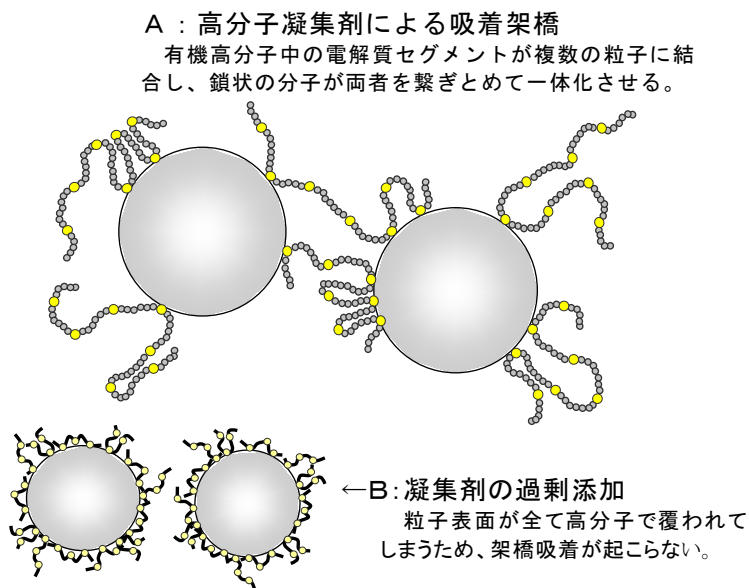


図3-5 : 吸着架橋作用のイメージ

B)。そのため有機高分子凝集剤の添加量には適量があり、それ以上添加するとかえって凝集促進効果が落ちてしまいます。

実際には、金属水酸化物と水分子が無秩序に入り混じった粒子・クラスタの表面電荷は極めて不均質だと考えられます。また吸着架橋作用の起こり具合は粒子の表面電荷の正負だけでなく、化学的な結合力が働くかどうか、懸濁液の攪拌の度合い等によっても影響されます。こうした複雑な条件下では、吸着架橋作用を最大化する有機高分子凝集剤の種類と添加量を理論的に決めるのは困難で、最適添加条件は実坑廃水を使った凝集試験の結果に基づいて決めるのが普通です。



写真3-2 : 高分子凝集剤により形成されたフロック

## (2)沈殿

中和剤が添加され、攪拌され、凝集剤が添加された坑廃水をシックナ、沈殿池などの沈降分離槽に送り、その中で粒子の凝集・沈殿を進め、上澄水と沈殿物とに分離するのが、固液分離プロセスの後半の沈殿工程です。本項ではその基本原理と、作業効率を上げるメカニズムについて解説します。

### 1)沈降分離の原理

#### ①粒子の沈降速度

水より密度の大きい固体で出来た粒子は水中を重力により沈降しますが、重力加速度により沈降速度が増すにつれて水の抵抗力も大きくなり、やがて重力と抵抗力とが釣り合っただけでそれ以上加速しなくなり、一定速度で沈降するようになります。この速度を終末沈降速度と呼びます。

密度  $\rho$  ( $\text{kg/m}^3$ )、粘度  $\mu$  ( $\text{kg/m}\cdot\text{秒}$ )の溶液中を直径 $d$ ( $\text{m}$ )、密度  $\rho_s$  ( $\text{kg/m}^3$ )の粒子が沈降する時の終末沈降速度  $v$  は、沈降分離工程で扱うような小さな(直径数  $\mu\text{m}$ ～数十  $\mu\text{m}$ )粒子の場合、Stokes の式と呼ばれる次の数式で表される大きさになります。

$$v = \frac{g(\rho_s - \rho)d^2}{18\mu} \text{ (m/秒)} \quad \text{ただし } g \text{ は重力加速度 (kg/秒}^2\text{)}$$

同じ物質で出来た大きさの違う粒子が同じ溶液の中を沈降する場合、粒子の直径 $d$ が 2 倍になれば終末沈降速度  $v$  は 4 倍になります。このことから、粒子を大きくすることが、沈降分離の効率を高める上で非常に重要であることが判ります。

実際の懸濁溶液は粒径の異なる粒子が混じっているので、直径の大きな粒子が先に(早く)沈降し、細かい粒子は遅れて(ゆっくり)沈降します。直径が $1\mu\text{m}$ 以下のコロイド粒子はこの終末沈降速度が非常に遅いので、これを沈降分離するには非常に長い時間を要します。原水が 24 時間流出し続ける坑廃水処理の場合、沈降に時間を要する粒子を沈降分離するにはそれだけ大きな設備が必要になります。そこで固液分離工程では、小さな設備で高い沈降分離効率を実現するために、様々な努力や工夫がなされるのです。

## ②固液分離設備の水面積負荷

図3-6は、坑廃水処理において固液分離を効率的に行うために良く使われる上昇流式沈降分離槽(シックナ)です。水酸化物の粒子を含んだ中和水が中央の筒(フィードウェル)の中へ供給され、筒の底から槽の周辺部へ広がって水面が上昇し、槽の縁から溢流するしくみになっています。

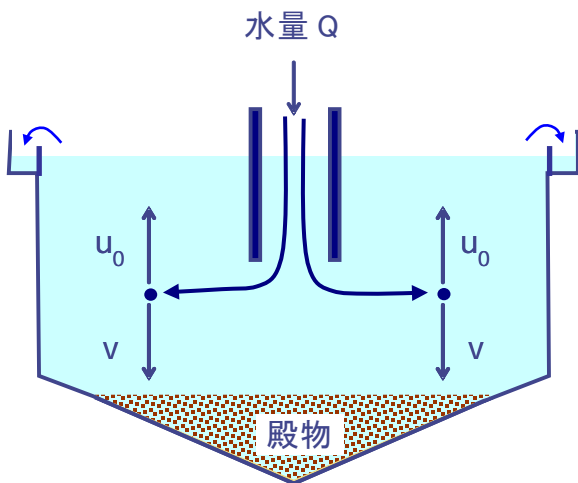


図3-6 : シックナの原理



写真3-3 : 上昇流型沈降分離槽

この槽に単位時間に流入する水量を  $Q$ ( $\text{m}^3/\text{秒}$ )、槽の水面の面積を  $A$ ( $\text{m}^2$ )、ここへ連続して懸濁液が供給されることで槽内に生じる上昇流の速度を  $u_0$ ( $\text{m}/\text{秒}$ )とすると、 $Q$ と同量の水が槽の水面から溢流するので、

$$u_0 = \frac{Q}{A} \text{ (m/秒)}$$

となります。この時懸濁液中の粒子でその終末沈降速度  $v$  が  $u_0$ よりも大きいものは、上昇流の中を下向きに沈降して槽の底に溜まり分離されますが、 $v$  が  $u_0$ よりも小さい粒子は沈降する以上に上昇流に押し上げられ、やがて水面に達して溢流水と共に流出してしまいます。

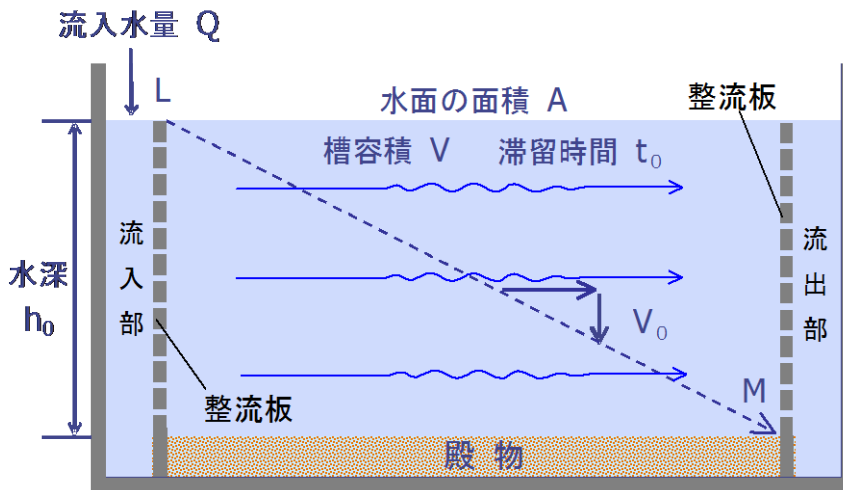


図 3 - 7 : 横流れ式沈降槽

一方図3-7に示すような、左から懸濁液が流入し、右から処理水が流出する横流れ式の固液分離槽（プール式の沈殿池）の場合には、流入部の整流壁から流出部の整流壁に向かう乱れの無い横向きの流れが生じます。この時、流入部の L 点から流入した粒子のうち  $t_0$  時間後に M 点より手前に沈んだ粒子は沈降除去されますが、M 点まで沈降しなかった粒子は流出部の整流壁を通過して流出します。ここで L 点から流入後  $t_0$  分後にちょうど M 点に達する粒子の終末沈降速度  $v_0$  (m/秒) は、流入水量  $Q$  (m<sup>3</sup>/秒)、槽の容積を  $V$  (m<sup>3</sup>)、水面の面積を  $A$  (m<sup>2</sup>)、水深を  $h_0$  (m) とすると、

$$t_0 = \frac{V}{Q} \quad , \quad h_0 = \frac{V}{A} \quad \text{より} \quad v_0 = \frac{h_0}{t_0} = \frac{V/A}{V/Q} = \frac{Q}{A} \quad (\text{m/秒})$$

となり、シクナの場合と同様に、終末沈降速度が  $\frac{Q}{A}$  より大きな粒子が沈降除去されることとなります。ただし横流れ式では L 点より低い位置で流入部整流壁を通過する場合は沈降速度が  $v_0$  より小さくても除去されるので、 $v_0 > \frac{Q}{A}$  はその大きさの粒子が 100% 除去されるための条件だということになります。

$\frac{Q}{A}$  は速度の単位を有し、固液分離槽の水面面積当たりの処理水量を示すことから、水面積負荷（または表面積負荷）と呼ばれます。水の流れが理想状態（乱れや短絡がない）と仮定すると、シクナでも沈殿池でも、固液分離の効率は、粒子の終末沈降速度と固液分離槽の水面積負荷との関



写真 3 - 4 : 横流れ式沈殿池

係によって決まります。一定の水量の原水からより小さな粒子まで除去するためには、より水面の面積の大きな固液分離装置が必要になります。また同じ沈降分離装置を使った場合、処理水量が多いほど分離出来る粒子は大きなものに限られ、水量が少ないほどより細かな粒子まで分離できるのです。

## 2)固液分離の効率化

固液分離プロセスは、処理水量に対して十分に大きな設備さえあれば、必要な効率を確実に得ることが可能です。しかし現実の休廃止鉱山の坑廃水処理では、施設を設置する平坦な土地の確保にすら事欠く状況がしばしば見られ、必要十分な大型固液分離設備を持つことは非常に困難です。そのため、限られた大きさの規模の施設で如何に効率良く固液分離を行うかが課題になります。本項ではそうした技術や工夫の例として、傾斜板をご紹介します。

通常の沈降分離設備では、終末沈降速度  $v_0$  が水面積負荷 (=処理量/槽の表面積)より大きい水酸化物粒子フロックしか分離できないために、大きな設備が必要となります。もし設備の構造等を工夫することでこの制約を超えて固液分離の効率を高めることが出来れば、より小さな設備で沈降速度の遅いフロックも分離できることとなります。その試みの一つが、傾斜板付きシクナです。

図3-8に示すような表面上昇流の無い単純な沈降分離槽を考えます。槽を沈降速度  $V_s$ (m/秒)の粒子を含む懸濁液で満たすと、 $t$  秒後に水面から深さ  $V_s \cdot t$  mまでの範囲で粒子が沈降除去され清澄水が生じます。

ここで、沈降分離槽の中段に水平な仕切りを入れ、二階建てにした場合を考えます。するとこの板の下に清澄水が生じる範囲がもう一つできます。仕切板より上の懸濁水から沈降したフロックは仕切板の上に、仕切板より下から沈降したものは槽の底に溜まり、仕切板の下に出来る分だけ仕切板が無い場合より速く清澄水が出来るはずですが。

しかし水平な仕切板では、その上に溜まった敷物を効率的に集めることが出来ません。そこで仕切板に対し

水平角度  $\theta$  の傾きを持たせて挿入し、その上面に溜まった敷物が坂の上を滑って片側に集まるようにします。この時 $t$ 秒後に得られる清澄水量  $q$  は、面積  $A$  の水面付近に生じる量に面積  $S$  の傾斜板の下面に生じる量に加わり、次のようになります。

$$q = A \cdot V_s \cdot t + S \cos \theta \cdot V_s \cdot t = (A + S \cos \theta) V_s \cdot t$$

この清澄水を排出すれば、この槽に新たに毎秒  $q/t$  の懸濁水を供給できるので、この時沈降槽の水面積負荷は、次のように表せます。

$$\frac{Q}{A} = \frac{q/t}{A} = \left(1 + S \frac{\cos \theta}{A}\right) V_s$$

傾斜板が無ければ  $\frac{Q}{A} = V_s$  ですから、傾斜板を入れることで水面積負荷が  $1 + S \frac{\cos \theta}{A}$  倍になり、その分処理できる水量が増える事になります。

実際の坑廃水処理では図3-6のような上昇流型の沈降分離槽(シクナ)が使用されるので、清澄水は傾斜板の上面に生じます。この場合も、計算過程は省略しますが、結論としてやはり上と

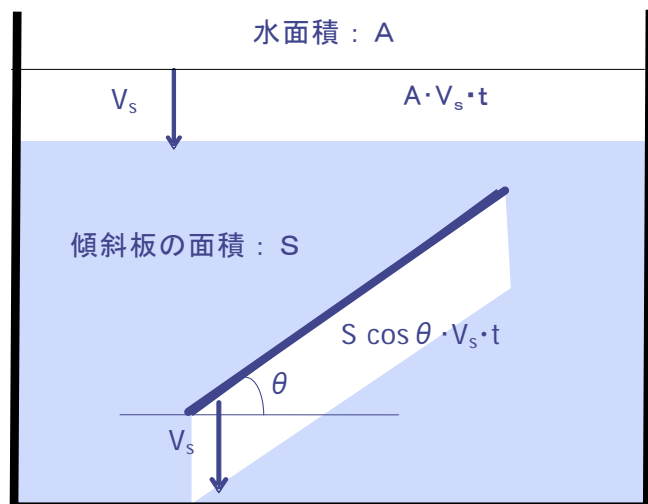


図3-8：傾斜板の効果

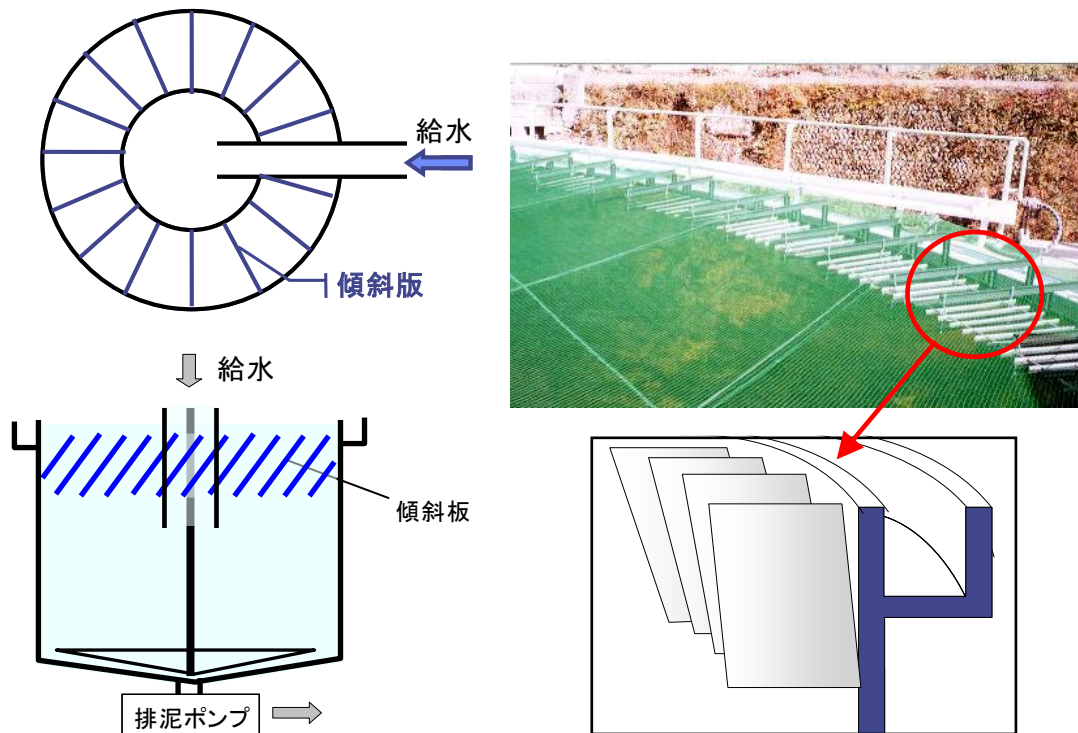


図3-9：傾斜板付きシクナの例

同様に水面積負荷は  $(1 + S \frac{\cos \theta}{A}) V_s$  になります。水面面積  $A$  のシクナに面積  $S$ 、角度  $\theta$  の傾斜板を挿入すると、水面積負荷が  $S \frac{\cos \theta}{A} V_s$  だけ増え、その分小さな粒子まで分離できる訳です。

したがって、 $S$  が大きく  $\theta$  が小さい ( $= \cos \theta$  が大きい) 構造を持った傾斜版ほど、沈降分離効率を高める効果が大きくなります。実際にはこうした観点だけでなく、上澄水の放流や沈殿物抜き取りの効率なども考慮され、様々な構造の傾斜版付きシクナが考案されています。図3-9は坑廃水処理の現場に導入されているものの例です。

しかし坑廃水処理施設への傾斜板導入は、処理施設の運転管理全体から総合的に見た場合、常に有益であるとは限りません。傾斜板導入の実際の効果の大きさは殿物発生量や付着特性等にも左右される上に、シクナの構造が複雑になり設備メンテナンスが面倒になるデメリットもあるためです。個々の現場への導入には、各現場の事情を踏まえた試験や検討が必要です。

## 参考文献

- ・「鉍害防止の技術と法規(水質編)」(鉍害防止の技術と法規編集委員会編、産業環境管理協会)
- ・「水処理工学 ー理論と応用ー」(井出哲夫 編著、技報堂出版株式会社)
- ・「地盤と地下水汚染の原理」(Yong 他 2 名 著、福江・加藤・小松田 訳、東海大学出版会)
- ・「土のコロイド現象 ー土・水環境の物理化学と工学的基礎」(足立・岩田 編著、学会出版センター)



## 坑廃水処理用語解説

本紙では解説書に記載されている基本的な用語の解説を付したが、一般的に使用されている用語と異なる場合も有り得ます。

用語	用語解説
坑水	坑内から湧き出る水。
廃水	選鉱場、製錬場その他鉱山の諸施設等において使用し、排水される水。
坑廃水	坑水と廃水の混合した水。
原水	処理施設に導水した未処理の坑廃水。
中和水	中和槽において中和剤を添加された中和反応後の坑廃水。
上澄水	中和処理後に沈殿池、シクナ等で微粒子状の固形物を沈降分離した後のオーバーフロー水。
処理水	坑廃水に中和剤添加等の水処理を行い、河川に放流する前の水。
放流水	施設から河川に放流する排水基準を満たしている処理水。
坑廃水処理施設	坑廃水を処理するための原水槽、中和反応槽、たい積場等の施設すべてを含んだ処理施設の総称。
中和処理施設	坑水、廃水が極端な酸性の場合に薬剤等による中和を行うための施設。
沈殿池	中和反応後の坑廃水を固液分離(固形物を沈殿させ、上澄水を溢流させる)するための池。
集水槽	各所からの坑廃水を処理施設の手前で集めるための水槽。
原水槽	処理施設で最初に坑廃水を受け入れる水槽。
原水貯水槽	設計水量を超える原水あるいは坑廃水処理施設の故障時に原水を一時的に貯める水槽。
中和反応槽	中和反応促進目的の攪拌機を有し、中和剤(消石灰等)と坑廃水の中和反応時間が十分確保されている大きさの槽。
条件槽	殿物繰返し中和法のととき、繰返し殿物と消石灰を中和反応槽の手前であらかじめ混合させるための槽。
酸化中和反応槽	坑廃水に空気を吹き込み、酸化反応を起こさせると共に、中和剤を添加し中和反応を起こさせ重金属の水酸化物を形成させる槽
中和剤溶解槽	中和剤溶液(懸濁液)を作るための、攪拌機を有し、中和剤(消石灰等)と水を混合させる槽。

用語	用語解説
消石灰溶解槽	中和剤が消石灰の場合の中和剤溶解槽。
導水受槽	中和槽とシクナ間の中継槽。
凝集剤溶解槽	凝集剤粉末に一定割合の水を加え一定濃度の凝集剤溶液を作る槽。
沈降分離槽 (シクナ)	中和水を自然沈降により固液分離する殿物の集泥と自動排出機能を有する槽。
砂ろ過槽	シクナまたは沈殿池で固液分離された上澄水の浮遊粒子をろ過により除去する槽。
中和剤	坑廃水に添加して中和反応を起こさせる薬剤。
スラリー	微粒子状の固形物と水が混合されたもの。
殿物	シクナまたは沈殿池で固液分離され沈降した金属水酸化物。
中和殿物	酸性の坑廃水に溶存している重金属イオンが、アルカリ中和剤の添加により、水に不溶性の水酸化物として析出したもの。
二段中和	低 pH の坑廃水に対して、二段で2種類の中和剤を添加して中和反応を起こさせる方法。
殿物繰返し中和法	たい積場の延命化等の目的で殿物濃度を高め殿物の脱水性を良くするため、シクナ等で固液分離した殿物の一部を中和反応槽に戻し、新たな坑廃水と中和剤を加えて中和反応を起こさせる方法。
粉じん	岩石などが粉碎されるときに発生して空中に舞い上がる微細な物質。
pH	水中の水素イオン濃度指数であり、7が中性を、0に近いほど酸性が強く、14に近いほどアルカリ性が強いことを示す。
環境基準	環境基本法に基づいて、大気汚染・水質汚濁・騒音などから人の健康を守り、生活環境を保全するために設けられた環境上の基準。
排水基準	事業所などの排水に含まれる有害物質等の量に対する許容限度。水質汚濁防止法で規定され、遵守が義務づけられている。
上乘せ基準	大気汚染あるいは水質汚濁を防止するため国が定めた排出・排水基準より厳しい基準。自治体が条例で定める。

## あとがき

本「坑廃水処理の原理」は鉱害防止技術ノウハウ・テキスト化事業の一環として、坑廃水処理の基本的な原理等を解説したものである。

本書は、坑廃水処理事業関係者等を対象とし、坑廃水処理の理解を深めることに重点をおいて記載した。記載に際しては、主要な事項は十分考慮したつもりであるが、坑廃水処理については各処理場において状況がまったく異なっているため、本書ではすべての事例を網羅しているものではない。したがって、本書はあくまでも坑廃水処理関係の一例における解説書として取り扱ってもらいたい。

また、本書に記載の無い事項や実際の施工にあたっては、いたずらに文言の解釈にとらわれることなく、工事等の担当者の創意、工夫及び経験並びに現場の状況を加味し、各処理場にあった事業を進めることは当然のことである。

最後に、本書が鉱害防止事業関係者に広く用いられ、坑廃水処理への理解が深まることを願うものである。



### 「坑廃水処理の原理」

平成 18 年 2 月 発行（平成 21 年 2 月 増刷）

発行 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構  
鉱害防止支援部

〒212-8554

神奈川県川崎市幸区大宮町 1310 番

ミュージア川崎セントラルタワー7F

電話 044-520-8640（代表） FAX 044-520-8730

<http://www.jogmec.go.jp>

印刷 株式会社 サンワ

〒102-0072 東京都千代田区飯田橋2-11-8

電話 03-3265-1816