日本における坑廃水処理の変遷と今後の方向*

松 岡 功**

The Transition of Mine Water Treatment in Japan and These Coming Course

Isao MATSUOKA

1. は じ め に

明治10年代に入って足尾鉾山から流出した含銅排水が渡良瀬川領域に度重なる被害をもたらした事件がわが国の公害の原点とされている。被害を受けた農民の激しい反発が続き、明治29年～30年に亘って、政府は足尾鉾山に対して3回の鉾毒予防工事の実施を命令するに至った。特に第3回目の命令は工事期限を指定し、これに違背するときは鉾業を停止すべしという厳しいものであった。このようにして指定された鉾毒予防工事が施工され、その一環として、わが国で初めて生石灰乳攪拌による中和設備が建設された。他の鉾山においてもこれに刺激を受けて石灰中和法が次第に採用されるようになった。

中和法は酸性排水にアルカリを加えて含まれる重金属を水酸化物として沈殿除去する方法である。

中和法によって有害重金属の除去の目的が達せられるが、昭和30年代に入ると排水中に含まれる有用金属を資源として回収しようとする努力が多くなされてきた。

その後、鉾山の閉山が相継ぎ、それにより休廃止鉾山鉾水対策として坑道封鎖などが施工され、その結果として排水の量と濃度が減少してきたことにも原因があると思われるが、このような価値物の回収という考え方が次第に薄らぎ、排水処理によって生ずるスラッジ容積の減少による輸送費の削減およびダムへの延命あるいは省資源省力化を意図した処理法の開発が重要視されるようになってきた。

坑廃水処理の目的は坑廃水を環境に適した排水として水域に流出することがあるが、この目的を果たすための最も経済的な方法の選択が鍵となっている。この選択は坑排水の水質、流量によってばかりでなく、その取り巻く種々の状況によって影響されるため、種々の処理法が

提案され、実用化されてきた。

ここでは、上記のような観点から、わが国における坑廃水処理法の変遷について最も普遍的な中和法を中心に述べることにする。

2. 炭カル中和法の発展

中和法におけるアルカリ剤として一般に消石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ あるいは生石灰 $[\text{CaO}]$ が用いられているが、石灰石（炭酸カルシウム $[\text{CaCO}_3]$ 、以下炭カルと略）は安価であり、得られるスラッジの沈降特性が良好であるという点から注目され、昭和26年に柵原鉾山においてわが国ではじめて炭カル中和法が採用された。炭カル中和の場合、中和によって生ずる CO_2 の緩衝作用により pH を 7 以上に上げることが困難であり、従って、鉾業排水の主要成分である Fe^{2+} を水酸化物として沈殿させることが出来ないため、 Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化しなければならず、その適用に当たっては Fe^{2+} の酸化が重要な鍵となる。

(a) 炭カル存在下での空気酸化

柵原鉾山においては古くから生石灰による鉾水の中和処理を行っていたが、昭和26年、他鉾山に先駆けて炭カル中和の操業を行った¹⁾。最初、酸化濾床と空気攪拌によって Fe^{2+} の酸化を行っていたが、排水中の Fe^{2+} 濃度の増加にともない、 Fe^{2+} の十分な酸化率を得ることが困難になってきたため、昭和31年にタワーミルで粉砕した -325 mesh の石灰石粉末を鉾水に加え、コンプレッサーで空気を吹き込む方式に切り替えた。この場合、反応槽内での酸化反応を促進する目的で、反応後に生成した酸物を繰り返し加えた。また、同鉾山では昭和32年、33年の坑内火災に要因して Fe^{2+} 濃度が著しく増加したことにより、 Fe^{2+} の酸化を酸化濾床と空気酸化だけに頼ることができなくなり、炭カル中和後に生石灰処理をして完全に期した。なお、試験により炭カル中和において問題となる Fe^{2+} の空気酸化は 20°C 以下では反応が

* 平成10年6月4日本会第100回例会において発表

** 東北大学工学部

平成10年3月27日受理

進行し難いことが指摘された。柵原鉱山での炭カル中和の成功は炭カル微粉末の使用と殿物の繰返しという技術的要素によるが、鉱水の平均温度が 22°C と冬季でも低温にならないという恵まれた条件を見逃すことは出来ない。このような殿物を繰返して炭カル存在下で空気酸化を行う方法は昭和28年に小真木鉱山における操業に取り入れられた。

以上に述べたように、炭カル存在下での Fe^{2+} の空気酸化においては Fe^{2+} 濃度が高過ぎたり、液温が低くなると、高い Fe^{2+} 酸化率が得られなくなる。そのような場合、柵原鉱山の例におけるように炭カル中和後に石灰中和を行い、未酸化の Fe^{2+} を $\text{Fe}(\text{OH})_2$ として沈殿除去する方法が取られるが、直接石灰中和する場合よりも沈降特性の優れた殿物が得られる²⁾。

(b) 酸化剤による酸化

なお、柵原鉱山ではこの石灰石共存下での Fe^{2+} の空気酸化を昭和36年に NaNO_2 ³⁾、昭和37年にアンモニアの酸化によって得られる NO による Fe^{2+} の酸化に切り替え、経済性を高めた^{4,5)}。その反応は

のように考えられている。空気量は理論量の1.5倍、酸化に必要なアンモニアの量は鉄量の 1/40～1/30 である。

(c) 生物学的酸化

前述の酸化濾床法は適当な大きさの砕石あるいはその他の濾材を充填した濾床に、前処理をほどこして懸濁物質を除いた排水を連続的に撒布するもので、濾材の表面に発生したゼラチン状の微生物膜が流下してくる排水と接触するときに Fe^{2+} が微生物の作用で Fe^{3+} に酸化される。 Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化するバクテリアは鉄バクテリア (Thiobacillus Ferrooxidans) と呼ばれる。

細倉鉱山では、殆どの鉄分が Fe^{2+} として存在する Zn^{2+} 濃度の高い廃水にバクテリア酸化法を適用し、酸化後、 CaCO_3 で除鉄し、上澄み液に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加え、 Zn^{2+} を水酸化物として回収したが⁶⁾、冬期、廃水温度の低下によりバクテリア酸化が劣化するため、中止した。

柵原鉱山では、 Fe^{2+} を酸化するときに増殖した鉄バクテリアが Fe^{3+} の加水分解により生成する塩基性硫酸鉄によく吸着して濃縮されることを見出し、バクテリアを吸着した塩基性硫酸鉄を沈降分離して酸化槽内に戻すことによって、酸化槽内のバクテリア濃度を高く保ち、 Fe^{2+} を効率よく酸化するバクテリア酸化法を開発して、1974年、NO による触媒酸化法をバクテリア酸化法に切

り替え、酸化処理費の大幅な削減を行なった⁷⁾。

柵原鉱山における鉄バクテリア酸化法の成功に引き続き、旧松尾鉱山排水を処理するために同法の適用性が検討された^{8,9)}。柵原鉱山坑内水の pH 2.5 と比べて旧松尾鉱山坑内水の pH は1.5と低く、柵原鉱山におけるようにバクテリアを濃縮する着床担体として鉄の塩基性塩が用いられない (Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化しても、pH が低いために加水分解反応が起こらない) ことから、着床担体として珪藻土が用いられた。冬期坑内水の水温が相当低下しても Fe^{2+} の高い酸化率が得られることが確認され、旧松尾鉱山に新しい中和設備が建設され、1981年11月以来、操業中である¹⁰⁾。なお、操業開始後、坑水の pH が次第に上昇し、バクテリア酸化槽で塩基性硫酸鉄が沈殿するようになったため、珪藻土着床担体を使用せず、塩基性硫酸鉄の繰返しにより操業している。

3. 石灰中和の発展

上述するように鉱業排水の中和剤として従来より生石灰あるいは消石灰が用いられ、これらを水と反応させてスラリーとして排水に添加していた。これは消石灰あるいは生石灰が水酸化ナトリウム $[\text{NaOH}]$ よりも安価で、かつ、水に対する溶解度が大で、反応性に富むためである。しかし、石灰中和において、得られる殿物の沈降速度が遅く、沈降容積も大きいという欠点を有している。

消石灰あるいは生石灰をホスラリーとしてでなく、粉末状で添加する時は殿物の沈降特性が改善される。上北鉱山では、昭和30年、沈殿銅採取後の尾液の鉄の除去に消石灰の粉末添加を行い殿物の水分を半減させた¹¹⁾。炭カル中和—石灰中和の2段中和法においても消石灰の粉末添加は殿物の沈降特性を改善する²⁾。

石灰中和法の際立った発展は昭和55年に報告されたベツレーム鉄鋼会社とその子会社であるベツレーム鉱山会社の共同研究により開発された HDS プロセス (High Density Sludge Process) である^{12,13)}。これは、消石灰中和によって限られた殿物を消石灰スラリーと混合して、それにより空気吹き込みを行っている処理原水を中和することを繰返す方法 (図 1a) で、得られる殿物の固体濃度が15～50%と著しく高いことを特徴としている。なお、殿物の繰返しを行わない通常の消石灰中和で得られる殿物の固体濃度は約1%である。排水中の T. Fe に対する Fe^{2+} の比が20%以上で殿物の固体濃度が急激に増加すること、新たに沈殿される殿物量に対する繰返し殿物量の最適比は25:1～30:1であること、最適な中和 pH は 7.2～7.7 であること等が示されている。

金属鉱業事業団においてもこの殿物繰返しによる殿物の緻密化に注目し、国内の数ヶ所の休廃止鉱山の坑水に対し、上述の繰返し殿物を消石灰と混合し、これで

図1 賸物繰返し中和法

原坑水を中和する方式に加えて、繰返し賸物を原坑水と混合してから中和する方式（図1b）を試験し、それぞれ賸物緻密化に効果のあることを確認し、試験方法のマニュアルを作成した¹⁴⁾。

八谷鉱山では pH 5.6, Zn 86.53 mg/l, T. Fe 109.28 mg/l, Mn 99.68 mg/l を含む坑水を消石灰中和により処理していたが、平成2年1月より賸物繰返し方式に切り替え、賸物のダムへの送泥濃度を従来の 7.0 g/l から 248 g/l に高めた¹⁵⁾。

この賸物繰返し法は、特に、ダムの寿命が短い（容積が小さい）か、あるいは賸物のダムまでの輸送距離が長い鉱山においてダムの延命あるいは賸物輸送費の削減に有効である。

上北鉱山では高濃度の鉄イオン（1200-2000 mg/l）と銅、亜鉛を含む坑水を排出するが、消石灰ミルクの2段添加により処理していたが、1段目の pH により賸物の沈降速度が影響され、pH が5.7のとき沈降速度が最大になることを見だし、昭和59年にこれまで手動で添加していた1段目の消石灰添加を自動制御方式に切り替えた。また粗粒の消石灰、未焼成の石灰石（混入物）を完全に反応させるために従来の1段目の前にサイクロンで分級した粗粒の消石灰を pH 4.5 になるように添加し、シックナー上澄水の pH の安定化、賸物抜出管の閉塞防止を図った。さらに、シックナーの給水口に静置槽、フィードウエルを取り付け、微粒沈賸物の溢流を防ぐことに成功した¹⁶⁾。

4. 有価物の回収

坑内水中に含まれる Cu^{2+} イオンの回収法として最も一般的な方法は屑鉄を作用させて Cu と Fe のイオン化傾向の差を利用して Cu^{2+} を金属銅（沈殿銅）として採取するセメンテーション法である。土畑鉱山では昭和4年からこの方法により沈殿銅を採取した¹⁷⁾。また、この方法は、小坂鉱山（昭和21年）¹⁸⁾、上北鉱山（昭和30年）¹¹⁾ 等において操業された。

沈殿銅採取後の尾液には 10 mg/l 程度の Cu^{2+} イオンが残存している。これらの Cu^{2+} の回収には硫化物沈殿法が適用されるが、通常は Fe^{2+} などと共に中和法により除去される。

小坂鉱山では沈殿銅採取後の尾液に対して H_2S を作用させて硫化銅として回収した。

足尾鉱山では含銅坑水（Cu: 15-90 mg/l, Fe: 50-250 mg/l）に対して従来より石灰中和処理を行っていたが、Cu を回収するため、初段で生石灰により pH を 4.8 程度に調整して鉄の大部分を沈殿させてから Na_2S を添加して、Cu を硫化銅として沈殿させる分別沈殿法を昭和27年から実施し、Cu 品位20%に近い沈殿物を得た¹⁹⁾。なお、 Na_2S は芒硝（ Na_2SO_4 ）に木炭と骸炭を加えて電気炉で還元して製造し、コストの削減を図った。

花岡鉱山の坑水の組成は Cu 47.68 mg/l, T. Fe 721 mg/l, Fe^{2+} 342 mg/l であり、多量の Fe^{3+} を含んでいる。 Fe^{3+} の存在は沈殿銅採取においては式（5）により屑鉄を消費し、硫化物沈殿法においては式（6）により硫化物イオンを消費する。

そのため予め Fe^{3+} を除去する必要があるが、この Fe^{3+} 除去に最も経済的とされる炭カル中和法を適用して沈殿銅採取を行った場合、鉄屑の表面に石膏のスケールが付着し、沈殿銅析出反応の進行を妨げる。花岡鉱山では、昭和37年、上記の坑水に対して、炭カルにより Fe^{3+} を沈殿除去した後、硫化水素を添加して、 Cu^{2+} を硫化銅（Cu 品位51%）として回収した²⁰⁾。足尾鉱山では Na_2S を用いたのに対して、花岡鉱山では H_2S を用いた理由は Cu に対する Fe の比が花岡鉱山の方がはるかに高いためであろう。

柵原鉱山においては炭カル中和法に切り替えて以来、賸物の繰返しにより成長してくる石膏を水酸化第2鉄、水酸化アルミニウムから沈降分離によって回収してきた。さらに、昭和36年、亜酸化窒素による Fe^{2+} の酸化に成功してからは酸化水に石膏が析出しない程度の炭カル（0.1~0.3 当量）を添加し、塩基性硫酸第二鉄

を沈殿分離し⁴⁾、鉄の沈殿物の一部は硫酸を加えて硫酸第2鉄とし、他はそのまま乾燥して弁柄原料として販売した⁶⁾。

相内鉱山においては pH 11 の選鉱排水中にシアン錯体として含まれる Au, Ag および Cu を回収するために、昭和41年、排水に硫酸を加え、pH を2.2とし、これら金属を不溶性化合物として沈降分離する方法を企業化した²¹⁾。同法は昭和42年、小坂鉱山の選鉱排水の処理に用いられた。

神岡鉱山では、亜鉛精鉱シックナー溢流を硫酸で pH 2~3 とし、ついで Na_2S を加え、生成する $\text{CuC}_2\text{H}_3\text{OCSS}$, Cu_2S , CuCN を微細な閃亜鉛鉱と共に、浮選により除去、回収した上、その処理水の大部分を従来不可能視されていた選鉱用水の繰返しに利用することに成功し、IPU 浮選法 (Ion flotation, Precipitate flotation, Ultra fine particle flotation) と名づけた²²⁾。

硫化鉱物の捕収剤として用いられているザンセートは Cu^{2+} , Cd^{2+} などとは難溶性の塩を形成するが、 Fe^{2+} と Zn^{2+} の塩は比較的溶け易い。従って、ザンセートを用いると、多量の Fe^{2+} と Zn^{2+} を含む溶液から Cu^{2+} や Cd^{2+} を選択的に疎水性粒子として沈殿させることが可能である。ラサ工業・宮古工場では昭和46年に製錬排水中の Cd^{2+} の除去にザンセートを用いる浮上法を工業化し、従来の中和法に比べて僅かなスカムとして重金属を濃縮し、同浮選精鉱と共に脱水して資源化することに成功した²³⁾。

小坂鉱山では坑水中の Cu^{2+} の H_2S による回収を昭和52年に中止し、消石灰による中和処理に切替えたが、得られる中和殿物が亜鉛浮選における硫酸銅の代替として使用し、浮選に用いられる硫酸銅と消石灰の節減を行った²⁴⁾。

九州の山野地区閉山炭鉱坑水の曝気処理により生ずる水酸化鉄殿物がコークス工場の排煙脱硫剤として有効利用された²⁵⁾。

5. その他の処理法の改善

大谷鉱山では従来より Cd^{2+} を含む坑水と選鉱排水を消石灰と高分子凝集剤を用いる方法で処理していたが、昭和46年に FeCl_3 を添加し、 NaOH と Na_2CO_3 により pH を10に調整し、 Cd^{2+} を $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と共沈させる方法に切り替え、処理水の水質を安定に規制値以下にすることに成功した²⁶⁾。

対州鉱山では昭和48年9月に閉山したが、休山時の坑水は重金属イオン濃度が高く、従来の弱アルカリ域での中和法では排出基準を維持することが難しかったため、消石灰中和 (pH 8.5) の後、 Na_2S を添加して残存イオンを沈殿除去した²⁷⁾。

福岡県の中河内、完成両鉱山は鉱業権者不在の鉱山であるが、昭和58年より鉱水処理にキレート樹脂法を採用した。業務は業者が代行し、樹脂の再生サイクルは1~2ヶ月であり、通常は無人運転で、月に2~3回の巡回検査が行われている。運転費は従来の苛性ソーダ中和法の60%とされている。

6. 今後の方向

前述したように、坑廃水は閉山後も流出を続け、坑道封鎖などの対策が講じられ、水質が改善されるが、ある程度改善が進行すると、その速度は著しく低下し、未処理のまま放流できるまでにはなかなか到らない。一例として、旧松尾鉱山の坑水の流量、pH、および T. Fe の経年変化を図2に示す。松尾鉱山では昭和45年(1970年)にオーバーフロー型坑道密閉法が施工された。翌年に落盤が起り、坑水が下部坑道を迂回して流出したため、一時水質の顕著な低下が起こったが、経年とともに水質は改善されていることが同図から分る。流量は操業当時の約2/3に減少し、ほぼ一定となっているが、今なお T. Fe の減少傾向、pH の上昇傾向を示している。このような水質改善の傾向は他の鉱山においても同様と考えられる。

そのため、坑廃水処理を長期間に亘って行わなければならないので、その処理法は出来るだけ低コストで、省力、省エネルギー型の処理が望ましい。

(a) MgO あるいは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ による中和

MgO あるいは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を中和剤とした時に得られるスラッジの密度も HDS プロセスで得られるそれにははるかに及ばないまでも消石灰あるいは炭カルによるそれよりも緻密であることが認められている²⁸⁾。この試薬の欠点は試薬費が高いことと反応時間に多くの時間を要することであり、実用化はされていない。しかし、Sciller と Khalafalla²⁸⁾ が述べているように、重金属濃度

図2 旧松尾鉱山の坑水水質の推移

の低い廃水 (50 mg/l が上限) に対しては、全処理費に対する試薬費の占める割合が低いために、MgO による試薬費の増加は、殿物の脱水の容易さ、そのコンパクトさ、安定性などによって充分補われると考えられる。

最近、MgO が中国から比較的安価に輸入されるようになり、これによる坑廃水の中和処理がわが国において注目されている。

(b) 省力型低コスト処理法

米国においては、休廃止鉱山が遠隔地にあり、その上、厳寒地帯であることが多いことから省力型低コストの処理法の開発が進んでいる。そのような例として、人工湿地帯における微生物の金属の吸着と酸化の能力の利用^{29,30)}、管路内空気混和と広大な沈殿池の組合せ³¹⁾が挙げられる。わが国においても特定の重金属を選択的に吸着する能力をもつ微生物に関する研究が行われているし、管路内空気混和の効果についても試験されている³²⁾。

以上に述べたことから分るように、坑廃水処理における主役は消石灰を用いる中和法であった。前述したように、坑道封鎖などの坑水抑制対策の効果による水質の改善が進み、重金属濃度が相当低下してくることが期待される。従って、今後の水質の変化を長期的に予測し、周辺の環境を保護する上で、最も経済的な処理法を選択する必要がある。

低濃度坑廃水の処理に適している方法として、前述した MgO を用いる中和法、キレート樹脂によるイオン交換法、微生物による吸着法などの他、膜濾過法、あるいは炭カル充填カラム通過法³³⁾など種々の方法が挙げられ、状況如何によっては従来の石灰あるいは炭カルによる中和法に代わるものとして期待できよう。

参 考 文 献

- 1) 室山卓之：用水と廃水，Vol. 1, No. 6, p. 37-42, No. 7, p. 44-46 (1959)
- 2) 大山 正，下飯坂潤三，松岡 功，加藤義重，高橋知行：東北鉱山，Vol. 13, p. 64-67 (1966)
- 3) 室山卓之，高田慎也：用水と廃水，Vol. 4, p. 121-128 (1962)
- 4) 室山卓之，高田慎也：用水と廃水，Vol. 7, p. 318-322 (1965)
- 5) 野上恵次：浮選，No. 35, p. 33-37 (1968)
- 6) 伊東 一：日本鉱業会昭和45年秋季大会分科研究会資料，F-12 (1970)
- 7) 小原芳夫，福田勉丈：日鉱誌，Vol. 92, p. 306-310 (1976)
- 8) Yabuuchi, E. and Imanaga, T.: World Mining and Metals Technology (ed. by A. Weiss), Vol. 2, AIME, p. 943-956 (1976)
- 9) 塩見津可，福田勉丈：昭和53年度全国地下資源関係学会合同秋季大会分科研究会資料，B-5
- 10) 玉山康雄：昭和53年度全国地下資源関係学会合同秋季大会分科研究会資料，O-1
- 11) 高野直治，渡辺保正：鉱害に関する文献集，第3輯坑廃水処理編，通商産業省鉱山保安局，p. 148-177 (1959)
- 12) Kostenbader, P. D. and Haines, G. F.: III. Symposium on Coal Mine Drainage Research, p. 12-26 (1970)
- 13) Kostenbader, P. D. and Haines, G. F.: Coal Age, Vol. 75, p. 90-97 (1970)
- 14) 金属鉱業事業団技術開発部：平成元年度公害防止技術調査研究報告書，坑廃水対策技術—殿物造粒技術，平成2年3月
- 15) 田代 亮，根本直俊，根岸 一：鉱山，Vol. 46, No. 9, p. 26-32 (1993)
- 16) 入江 造，前田忠之：鉱山，Vol. 44, No. 3, 15-24 (1991)
- 17) 三好正治：東北大学選研彙報，Vol. 6, p. 193-200 (1950)
- 18) 阿部政雄：鉱山，Vol. 23, No. 1, p. 46-48 (1970)
- 19) 猪俣一郎，島田 良：日鉱協誌，Vol. 6, p. 14-20 (1953)
- 20) 山田 稔：日鉱誌，Vol. 81, p. 554-562 (1965)
- 21) 菊地正男：鉱山，Vol. 10, No. 10, p. 29-31 (1967)
- 22) 長浜達也：日鉱誌，Vol. 88, p. 407-409 (1972)
- 23) 石井五郎，杉本伊二郎：日鉱誌，Vol. 88, p. 285-291 (1972)
- 24) 須田和男，八柳孝二，三浦 博，桜庭正則：日鉱誌，Vol. 94, p. 250-254 (1978)
- 25) 古賀久弘：三井鉱山技術ダイジェスト，Vol. 13, No. 12, p. 19-22 (1977)
- 26) 山内晃吉：浮選，No. 49, p. 31-34 (1973)
- 27) 匂坂和夫，野寄剋彦：鉱山，Vol. 36, No. 9, 31-39 (1983)
- 28) Schiller, J. E. and Khalafalla, S. E.: Min. Eng., Vol. 36, p. 171-173 (1984)
- 29) Holm, J. D. and Jones, S.: Symposium on Surface Mining, Hydrogy, Sedimentology and Reclamation, p. 115-120 (1985)
- 30) Kleinman, R. L. P., Waltzla, G. R. and Ackman, T. E.: Symposium on Surface Mining, Hydrogy, Sedimentology and Reclamation, p. 9-13 (1985)
- 31) Ackman, T. E. and Kleinman, R. L. P.: Symposium on Surface Mining, Hydrogy, Sedimentology and Reclamation, p. 29-34 (1984)
- 32) 松隈喜総，他：公害と対策，Vol. 12, 1121-1127 (1976)
- 33) Maree, J. P. and du Plessis, P.: Wat. Sci. Tech., Vol. 9, p. 285-296 (1994)