鉱業排水処理*

松岡 功¹

Mine Drainage Treatment

by Isao MATSUOKA¹

1. Prof., Dr., Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-77

Acid mine drainage is generally treated by neutralization process in which metal ions are precipitated as metal hydroxides, followed by settling of the precipitates. The treatment cost and the settling characteristics of the precipitates, such as settling velocity and sludge volume, depend on not only the concentration of metal ions, especially ferrous irons, but also the kind of neutralizing agent used and the introduction of various steps including oxidation, sludge recycle, etc. Neutralization process for mine drainage is outlined paying attention to the treatment cost and the sludge volume.

KEY WORDS: Mine Drainage Treatment, Neutralization, Oxidation of Ferrous Iron, Sludge Densification

1. 緒言

酸性鉱業排水の生成は鉱石と自然水、空気との接触による硫化鉱物の酸化溶解に基づくものであるが、特に重要なものは Fe^{2+} および硫酸を生成する黄鉄鉱、白鉄鉱の酸化溶解である。すなわち、硫酸は他の硫化鉱物、脈石鉱物の溶解を促進し、 Fe^{2+} がさらに酸化されて Fe^{3+} となり、これが他の硫化鉱物に対する酸化剤として作用し、その溶解を促進する。酸性鉱山排水中に含まれる重金属の主成分は鉄イオン、特に Fe^{2+} である場合が多く、 Fe^{2+} の挙動が鉱業排水の処理に重要な影響を与える。

また鉱山排水は一般の産業排水と異なり、操業停止後も引き続き流出する場合が多く、鉱石採掘後をそのまま放置すれば半恒久的に処理を続けていかねばならないことになる。したがって、休廃止鉱山に対して坑道閉塞法など¹⁾⁻⁷⁾の排水抑制対策が講じられており、水質の改善、水量の削減に効果をあげている。さらに、排水抑制対策として鉱体シール法⁸⁾、地表被覆法²⁾⁹⁾、硫酸還元バクテリアによる水質改善¹⁰⁾¹²⁾、滅菌剤によるバクテリアの酸化作用の抑制¹³⁾¹⁴⁾などの研究が行われている。しかし、現実には排水を未処理のまま河川に放流できるまでに至っておらず、通常、中和処理をして、放流しているのが現状である。したがって、ここでは、 Fe^{2+} の中和処理の問題を中心に述べることにする。

2. 中和処理法

2・1 重金属水酸化物の沈殿生成

中和法は重金属を含む鉱業排水の処理法として最も広く実用化されているもので、排水の pH を調整して重金属を水酸化物として沈殿除去するものである。重金属水酸化物の沈殿しはじめる pH はその溶解度積により決定されるが、実際には共存するイオ

ンによって影響され、例えば、水酸化物の溶解度積の大きい Cd^{2+} は Fe^{3+} の共存下では比較的低い pH で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と共沈し¹⁵⁾、この共沈現象が Cd^{2+} の除去法として使用されている¹⁶⁾。また、排水中の As の除去に対しても $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沈法が有力な方法となっている¹⁷⁾。

2・2 CaCO_3 中和の適用性

鉱業排水の中和剤としては通常消石灰が用いられている。これは消石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 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、消石灰中和において、得られる賸物の固体濃度が約 1% と小さく、その容積が大きいために、特に排水量の多い鉱山においては広大な堆積場を必要とすることが問題視される¹⁸⁾。

一方、石灰石 $[\text{CaCO}_3]$ は消石灰よりも安価であるが、中和反応によって生成する 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、 Fe^{2+} を多く含む排水の中和剤として用いるとき Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化しなければならないという欠点をもっている。しかし、 Fe^{3+} を含む排水を石灰石中和した場合、得られる賸物の沈降速度がきわだって大きく、沈降容積も非常に小さいという利点をもっている。石灰石中和における賸物のこのような良好な沈降特性は CaCO_3 の小さな溶解度に起因していると考えられる。すなわち、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による中和では、その溶解度が大いために、沈殿核が無数にばらまかれ、生成する $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が沈降特性の悪いゲル状構造をとるのに対し、 CaCO_3 中和では、反応はその表面でのみ起こり、その結果 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が CaCO_3 粒子表面に生ずる石膏粒子に付着、凝集してゲル状構造が断ち切られるために良好な沈降特性を示すものと考えられる¹⁹⁾²⁰⁾。

柵原鉱山においては昭和 26 年の早くから石灰石中和の操業を行った²¹⁾。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+} 濃度の増加に伴い、昭和 31 年に反応槽で鉱水にタワーミルで粉碎した -325 mesh の石灰石を加え、さらに反応槽内での酸化・中和反応を促進する目的で、反応後に生成した賸物を繰り返し加えて、コンプレッサで空気を吹き込む

* 1996 年 1 月 30 日受付 3 月 12 日受理

1. 正会員 工博 東北大学教授 工学部資源工学科

[著者連絡先] FAX 022-217-7390 (東北大・資源)

キーワード: 鉱山排水処理, 中和, 第 1 鉄イオンの酸化, 賸物の緻密化

Table 1 The results obtained by neutralization test for A mine water.

Method	CaCO ₃		Ca(OH) ₂			pH	Settling velocity (mm/min)	Residual concentration (mg/l)	
	powder (g/l)	pH	powder (g/l)	milk (g/l)	pH			Zn	Fe
(Feed)									
1			0.3			3.3	36.6	115.0	258.0
2			0.4			7.3	29.4	12.7	< 1
3			2.0			8.2	3.4		
4	0.5	4.9	0.2		6.6	12.7	41.3	50.8	< 1
5	0.5	4.9	0.4		7.4	6.6	43.4	10.8	< 1
6				0.3	7.1	7.4	20.4		< 1

方式に切り替えた。試験により石灰石中和において問題となるFe²⁺の空気酸化は20℃以下では反応が進行し難いことが指摘された。なお、柵原鉱山ではこの石灰石共存下でのFe²⁺の空気酸化を昭和36年にNaNO₂²²⁾、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Fe²⁺の酸化に切り替え、経済性を高めた²³⁾²⁴⁾。

以上に述べたように、石灰石共存下でのFe²⁺の空気酸化は液温が低いと困難であり、バクテリア酸化法が実用化される以前は、冬季液温が低下する東北地方においてはCa(OH)₂中和によらざるをえない状況にあった。

Ca(OH)₂で中和を行う場合、通常ミルク状で添加されるが、上述のCaCO₃中和の考え方からすれば、Ca(OH)₂を粉末状で添加することによって沈降特性の向上が期待できる。Table 1はA鉱山 坑内水の中和処理試験結果であるが、手法1のCa(OH)₂を粉末で添加した場合の沈殿物の沈降特性は手法6のミルク状添加の場合に比較してはるかに優れていることが認められる²⁰⁾。

また、排水をCa(OH)₂のみで中和せずに、まず、若干量の石灰石でH⁺、Fe³⁺などを除去した後に、Ca(OH)₂でFe²⁺を沈殿させる、いわゆる二段中和法を行うことによって沈殿物の沈降特性を改善することができる。Table 1の手法4と手法5の試験は二段中和によるもので、一度に中和を行った場合に比較して、沈殿物の沈降速度が著しく速くなっている。二段中和法はFe²⁺の除去に対してのみならず、他の重金属イオン、例えばZn²⁺の除去に対しても有効である。二段中和法による沈降特性の改善の理由は、石灰石による処理後、石膏の過飽和溶液ができており、ついで消石灰を加えることによって直ちに石膏が析出し、生成する水酸化物のゲル状構造が断ち切られるためと考えられる。

石灰石中和法は試薬費が安価であることとスラッジの容積が小さいということで、その適用性については海外においても多くの研究がなされている^{25)–30)}。

これらはいずれも空気混和を伴う石灰石中和の研究であるが、石灰石を構成する鉱物の中で中和効果の高い順序は方解石(CaCO₃)、白雲石[(CaMg(CO₃)₂)]、菱苦土(MgCO₃)であり、表面積の大きいもののほど中和効果が大きいこと²⁵⁾、石灰石中和により固体%の高いスラッジが得られるが、石灰石の使用量が多く、消石灰中和と競合させるにはスラッジの繰り返し等により利用効率を高める必要があること²⁶⁾、Fe²⁺の空気酸化は石灰石の過剰添加量に依存し、過剰量が小さいと酸化に長時間必要であり、空気酸化による石灰石処理のコストは消石灰による中和コストを上回り、最初に石灰石で遊離酸を中和し、Fe³⁺を沈殿させた後、消石灰でFe²⁺を沈殿させるのが最良の方法であろうこと²⁷⁾²⁸⁾、もし鉱水がプラントに導入される前に1週間ないし10日間滞留できる貯留池が用意できるならば、その間にバクテリア

の作用によりFe²⁺がFe³⁺に酸化されて、石灰石による処理が可能であろうこと²⁷⁾が示された。最近、Mareeら²⁹⁾³⁰⁾は石灰石を装填したコーンあるいはカラムに鉱水を下部から注入し、石灰石を流動状態で鉱水と反応させる方法について検討を行っている。この方法は過剰量の石灰石を鉱水と接触させることによる反応時間の短縮と石灰石表面に付着した水酸化鉄や石膏による反応性の劣化を流動床内での粒子間の摩擦によって克服することを意図したものである。室内実験およびパイロットプラント研究の結果、Fe³⁺ 580 mg/l、遊離酸4 g/lの鉱水に対しては処理水のpHを7.5に維持するのに接触時間(流動床内の鉱水の通過

時間)は4分間で充分であり、生成水酸化第2鉄スラッジは上昇流とともに溢流し、石灰石のほぼ100%が利用されるが、Fe³⁺をFe²⁺に置き換えた鉱水に対しては石膏と水酸化第2鉄*およびそれらに被覆された石灰石が流動床中に蓄積し、石灰石の約70%が利用され、必要な接触時間は40分間と長くなることを示している。なお、未利用の石灰石の一部は逆流操作によって回収できるだろうと彼らは述べている。

以上に述べたように、CaCO₃中和においてFe²⁺のFe³⁺への酸化の問題が非常に重要な要素となっていることが分かる。この意味において、次に述べる柵原鉱山におけるバクテリアによるFe²⁺酸化の工業化への成功は大きな意義をもつものといえる。

2・3 Fe²⁺のバクテリア酸化

坑内水中にはエネルギーを無機化合物の酸化反応から得ている種々のバクテリアが棲息しており、水と酸素と接触した硫化鉱物の酸化溶解を促進する大きな原因となっている。一方、このバクテリアの酸化促進力を積極的に利用しようとするのがバクテリア・リーチングであり、ここに述べるFe²⁺の酸化である。Fe²⁺をFe³⁺に酸化するバクテリアは鉄バクテリア(Thiobacillus Ferrooxidance)と呼ばれ、耐酸性が強く、その酸化反応は次式で示される。

細倉鉱山では、ほとんどの鉄分がFe²⁺として存在するZn²⁺濃度の高い排水にバクテリア酸化法を適用してFe²⁺をFe³⁺に酸化後、CaCO₃で除鉄し、上澄液にCa(OH)₂を加え、Zn²⁺を水酸化物として回収したが³¹⁾、冬季、排水温度の低下によりバクテリア酸化が劣化するために同法の操業は中止された。

柵原鉱山では、Fe²⁺を酸化するときに増殖した鉄バクテリアがFe³⁺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だし、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、Fe²⁺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節減を行った³²⁾。

Fig. 1に当時の柵原鉱山における鉄バクテリア酸化法による排水処理系統図を示す。バクテリア酸化槽は水深4mの角槽で、内部を短絡防止壁で4区に分け、1in. φの曝気管80本を挿入して槽底に放気するようになっている。バクテリア酸化槽を通過した排水はバクテリア沈降槽でバクテリアを吸着した塩基性硫酸鉄が沈降され、バクテリア酸化槽に戻される。バクテリア泥沈降槽の溢流には石膏が析出しない程度のCaCO₃を添加し、塩基性硫酸鉄を沈殿させ、1次中和沈降槽で鉄分の回収を行う(1次中和)。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する。1次中和沈降槽の溢流は2次

Fig. 1 Flow sheet of the drainage treatment at Yanahara Mine.

中和槽に導かれ、その後の CaCO_3 中和工程により生ずる塩基性硫酸アルミニウムおよび未反応の CaCO_3 で沈殿させる（2次中和）。2次中和で生成した沈殿物を除いた排水は CaCO_3 により中和される。この際、次の石膏沈降槽から繰り返されてくる石膏種晶の成長を行って、同時に生成する塩基性硫酸アルミニウム沈殿物との分級槽による分離を可能としている。分離された石膏はセメント用として販売されていたが、その後坑内充填に用いられた。石膏沈降槽溢流中のアルミニウム沈殿物と未反応の CaCO_3 は沈降槽で分離され、2次中和工程に繰り返される。沈降槽の溢流は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えて、 Zn^{2+} などを沈殿、除去した後、河川に放流されている。

柵原鉱山における鉄バクテリア酸化法の成功により、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³³⁾³⁴⁾。Table 2 は旧松尾鉱山および柵原鉱山坑内水の水質と水量を示す。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、まず適当着床担体の選定が行われた。その結果、耐酸性があること、繰り返し使用するために流動性がよいこと、酸化水と分離するた

Table 2 Characteristics of Matsuo Mine water and Yanahara Mine water.

Parameter	Matsuo (1973)	Matsuo (1974)	Yanahara
pH	1.50	1.63	2.50
Acidity as CaCO_3 (mg/l)	6086	4950	8200
Fe^{2+} (mg/l)	1167	932	2100
Fe^{3+} (mg/l)	0	28	300
Al (mg/l)	224	226	510
As (mg/l)	10.76	7.27	3
Cu (mg/l)	0.020	0.022	25
Zn (mg/l)	0.40	0.33	1.45
Bacteria (cell/ml)	25×10^4	25×10^4	25×10^5
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	20.00	19.55	25
Flow rate ($\text{m}^3/\text{min.}$)	20	20	2

Fig. 2 Efficiency of Fe^{2+} oxidation with rotating biological contactors. Operating condition: peripheral disk velocity, 19 m/min; hydraulic loading, 0.16 and 0.22 $\text{m}^3/\text{day} \cdot \text{m}^2$. Arrow denotes increase in hydraulic loading.

めに沈降性がよいこと、着床として比表面積が大きいこと、安価であることなどの条件から着床担体として珪藻土が選ばれた。もう一つの問題は、冬期坑内水の水温が相当低下することであったが、連続試験の結果、水温が 10°C と低下しても、98% 程度の Fe^{2+} 酸化率が維持されることが分かった。さらに、バッチ試験においても、水温が 1.35°C まで低下しても 60 分間の酸化で、97% の Fe^{2+} 酸化率が得られることが確認された。このような実験結果から、旧松尾鉱山排水の処理に珪藻土を着床担体として用いる鉄バクテリア酸化- CaCO_3 中和設備が計画され、1977 年から工事が始められ、1981 年 11 月に完成し³⁵⁾現在操業中である。

以上のバクテリア酸化は酸化槽での空気吹き込みによって行われるが、回転円板接触法による Fe^{2+} の酸化効果が Olem と Unz³⁶⁾によって検討された。使用された回転円板装置は槽の容積が 140 l で、4 段に仕切られ、それぞれに 8 枚の 0.5 m 直径の回転円板が取り付けられており、円板の全表面積は 22.3 m^2 である。実験に用いられた Proctor No. 2 炭鉱排水の水質は、温度 $9.0 \sim 12^{\circ}\text{C}$ 、pH 2.6~3.2、 Fe^{2+} 16~313 mg/l である。Fig. 2 に実験結果を示すが、実験開始後 13 日目には 91% の Fe^{2+} 酸化率に達し、4 週間後にはほぼ 100% の酸化率が得られている。この Fe^{2+} 酸化率の変化は回転円板表面に濃縮される鉄バクテリアの濃度に対応しており、平衡状態では、円板表面上の鉄バクテリアは平均 7,000 MPN/ cm^2 となっている。同法はバクテリアの接種、栄養源の添加、温度調整などを特に必要とせず、比較的短期間 (20~80 min.) で、 Fe^{2+} を効率よく酸化し得る点で、前述の柵原方式に劣らぬ魅力ある方法といえる。

3. 中和殿物の容積減少対策

中和法によって生ずる殿物の主体はゲル状構造の金属水酸化物であり、 CaCO_3 中和によって比較的緻密な沈殿物になるが、それにしても 90% 以上が水である。そのためダムの寿命を短くし、日本では既に寿命が限界近くにきている鉱山も多い。また、立地条件、環境問題のためにダムの新設が困難な状況にあり、殿物処理に苦慮している。ダムの延命をはかるには中和殿物の容積を減らすことであるが、そのためには殿物中に含まれる成分を分離して有効利用する方法と、殿物をより一層緻密化する方法が考えられる。

3・1 中和殿物の緻密化

3・1・1 殿物の繰り返し処理

(a) HDS プロセス バツレハム鉄鋼会社とその

Fig. 3 HDS (High-Density Sludge) process³⁷⁾.

子会社であるベツレヘ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) とは Fig. 3 に示すように、処理原水の中和に先立って、繰り返し廃物を石灰スラリーと混合して、それでエアレーションしている処理原水と中和する方法で、廃物の固体濃度を 15~50 % まで高めることができると報告されている¹⁸⁾³⁷⁾。

研究の対象とされた鉱水は、ベツレヘム鉱山の No. 32 のサービスタ坑から排出される鉱水であり、Table 3 に示す成分のものである。最初に、同表に示すように、これと同様な組成の合成鉱水を調製して HDS プロセスのベンチテストが行われた。Fig. 4 に示すように、廃物を繰り返すにつれてその緻密化が進み、廃物の固体濃度は約 50 % までに上昇することが認められた。次に、実鉱水に対してパイロットプラント試験が行われたが、同図に示すように、合成鉱水に対するよりも廃物の固体濃度の増加の速度が遅く、最大の廃物固体濃度は 15 % であった。また、実鉱水に対するベンチテストも行われたが、パイロットプラント試験で得られたと同様に廃物の固体濃度の増加の速度が遅く、合成鉱水と実鉱水の結果の違いはスケールアップによるものではなく、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の比の違いによるものであることが推察された。

Table 4 は T. Fe に対する Fe^{2+} の比と廃物の最大固体濃度の関係を示している。同表から、 Fe^{2+} の比が低い場合は、 Fe^{2+} の

Table 3 Chemical analysis of AMD used in HDS process test (mg/l)¹⁸⁾.

Component	Synthetic AMD (pH=2.8-3.1)	Mine 32 Supply shaft AMD (pH=2.8-2.9)
Fe^{2+}	300	60-120
T. Fe	300	200-320
Al_2O_3	200	170-330
CaO	250	230-270
MgO	50	10-120
Mn	—	7-9
SiO_2	—	40-70
SO_4^{2-}	2,100	1,900-2,200

Fig. 4 Sludge density as a function of operating time in HDS test³⁷⁾.Table 4 Influence of Fe^{2+} /T. Fe ratio on concentration of settled solids in HDS process¹⁸⁾.

Water source	Ferrous irons, Avg. % of total iron	Maximum concentration of settled solids, %
Mines 32-33 AMD (source discharge)	90	40
Synthetic AMD	>95	50
Synthetic steel plant waste	>95	45
Steel plant waste	>95	45
Mines 32-33 AMD (shipped samples)	70 (range 45-90)	22
Mine 32 supply shaft AMD	30	15
Mine 31 AMD (shipped samples)	2	18

比に関係なく、廃物の固体濃度は 20 % 程度であるが、 Fe^{2+} の比がある値以上になると、 Fe^{2+} の比の増加によって廃物の固体濃度が急激に増加することが分かる。このことは、32-33 鉱水に対する結果からも明瞭である。すなわち、32-33 鉱水の Fe^{2+} の比が 45~90 %、平均 70 % で、得られる廃物の固体濃度は 22 % であるが、排出源で Fe^{2+} の比が 90 % のものに対しては廃物の固体濃度はほぼ倍の 40 % になる。また鉄以外の陽イオンあるいは陰イオンの種類、濃度が廃物の固体濃度に著しい影響を与えるというデータは出ていない。

新たに沈殿される廃物量に対する繰り返し廃物量の比が 20 : 1 以下では、その比の増加によって廃物の固体濃度は急激に増加し、それ以上の比では廃物の固体濃度の増加割合は比較的小さくなり、最適な繰り返し廃物量の比は 25 : 1~30 : 1 である。この最適な繰り返し廃物量の比は鉱水中の T. Fe に対する Fe^{2+} の比が異なっていってもほぼ同じであるということは注目されるべきである。

また、高い固体濃度の廃物を得るためには、鉱水を中和する前に、石灰を繰り返し廃物と混合することが基本であって、もし、一つのタンクで石灰スラリー、繰り返し廃物および鉱水を混合するならば、得られる廃物の固体濃度は半分に減少することがデモンストレーションプラントで確かめられている。また、鉱水と繰り返し廃物を混合してから石灰を添加した場合も同様に廃物の固体濃度の減少が認められている。

最適な中和は pH 7.2~7.7 であり、pH が 6.0~6.5 では鉄の酸化と沈殿の速度が遅く、大きな中和槽を必要とし、pH 8.5 では沈降槽のオーバーフローの濁度は減少するが、廃物の固体濃度は 35 % から 20 % に減少する。pH 9.0~9.5 ではゴム状の廃物が生成し、大きなトルクのためにシックナのレーキ操作が不能になる。

廃物と石灰の反応時間は 1 min で最大密度の廃物が得られる。中和-酸化槽の滞留時間は pH 7.2 以上では 10 min で充分であるが、これは初期 Fe^{2+} 濃度と中和 pH の関数である。

1966 年に建設されたデモンストレーションプラントにおいて同プロセスの有効性が実証されたが、石灰の使用量が予測されたよりも多く、これが鉱水中に溶解している CO_2 により石灰が消費されるためであることが分かり、石灰を添加する前に鉱水をエアレーションすることによってこの問題を解決している。

以上は 1970 年、Kostenbader と Haines¹⁸⁾³⁷⁾ により発表された論文の内容であるが、その後、南アフリカの Kromdraai 休止鉱山の排水に同法の試験が行われ、その結果が Bosman³⁸⁾ によって報告されている。排水の pH は 2.7 で、 Fe^{2+} 0~140 mg/l、 Fe^{3+}

Table 5 Pilot-plant results for AMD sludge densification³⁸⁾.

Run	1	2	3	4	5	6	7	8
Alkali used	lime	lime	lime	lime	lime	lime	lime	lime-stone
Thickener loading, kg solids/m ³ day	240	285	250	240	235	230	240	215
Flocculant dosage, mg/l							0.5	
Conditioner retention time, min.	85	10	15	22	48	41	41	24
Stirrer peripheral velocity, m/s	1.5	4.0	4.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Sludge density, % solids	23.0	11.5	15.0	21.0	22.5	18.5	19.5	12.0

Recirculation ratios, mass of solid recycled/mass of solid precipitated were 21:1 in all Runs except Run 6 in which it was 16:1.

30~200 mg/l である。試験結果を Table 5 に示す。試験 1~5 は 賸物と石灰を混合する条件槽の滞留時間と攪拌強さの影響を示したもので、Kostenbader らが充分であるとしている滞留時間、1 min では不充分であり、滞留時間が長いほど賸物の固体濃度は高くなっており、少なくとも 20 min 以上、好ましくは 30 min 必要であること、また、条件槽の急速な攪拌は好ましくなく、周速度 1.3 m/sec 程度が適当であることが示されている。試験 1~5 では賸物繰返し量は新しく生成される賸物量の 21 倍としているが、それを 16 倍に減少した試験 6 では賸物の固体濃度は明らかに減少している。試験 7 では凝集剤の添加は賸物の固体濃度を減少させること、試験 8 では、Ca(OH)₂ の代わりに CaCO₃ を用いた場合、賸物の固体濃度は Ca(OH)₂ の場合ほど高くないことが分かる。

Bosman はこの方法による賸物の緻密化の原因として、石灰スラリーを処理原水に直接加える通常の方法では、石灰スラリーの pH は約 12 であるのに対して、石灰スラリーと繰返し賸物との混合スラリーの pH は 10 であり、OH⁻イオン濃度が低いために、金属水酸化物の生成反応が遅くなり、密な沈賸物が得られるだろうこと、石灰スラリーを直接加える時よりも系中の Ca²⁺ 濃度が高く、イオン雰囲気より強く圧縮し、粒子間の電気 2 重層の相互作用を強めるだろうこと、賸物が系内に長く滞留することによって、金属水酸化物の脱水和および重合反応が起こるだろうことなどを挙げている。

なお、Bosman³⁹⁾は南アフリカにおける HDS プロセスのその後の実例を別の論文で紹介している。

Parekh と Aplan⁴⁰⁾は賸物による緻密化に対する機構として以下のような見解を示している。このような系には重金属水酸化物と微粒子（鉱水中に存在する SS、中和反応によって生成する石膏など）を含んでいる。Fig. 5 は微粒子、金属水酸化物および金属イオンを含む系での微粒子の ζ 電位を示したものである。微粒子は CR-1 の pH に等電点があるとする。重金属イオンを含む系では、pH の上昇とともに重金属のヒドロキシ錯体、水酸化物の強い吸着が起こり、微粒子の ζ 電位の符号は CR-2、CR-3 の pH で逆転される。CR-3 付近では微粒子の表面が重金属水酸化物で完全に覆われた状態で、そのような条件で賸物の緻密化が起こるというのが彼らの見解である。彼らは微粒子として平均粒径 0.8 μm の SiO₂ と 0.09 μm の Fe₂O₃ を用い、Fe²⁺、Fe³⁺ および Co²⁺ 溶液の pH を上昇させたときの賸物の沈降速度、賸物の固体濃度および上澄み液の濁度を調べ、CR-3 領域で賸物

 Fig. 5 James-Healy model for charge reversal⁴⁰⁾.

 Fig. 6 Final % solids for a recycled sludge (10 cycles) precipitated from a 5×10^{-2} mol/l Co^{2+} solution in the presence and absence of 1% SiO_2 . Curve A, Co^{2+} alone. Curve B, $\text{Co}^{2+} - \text{SiO}_2$. Curve C, SiO_2 subtracted⁴⁰⁾.

の固体濃度および沈降速度が最大となることを確認した上、次に低速の遠心分離により 24 時間沈降したときと同様な固体濃度の賸物を得て、その賸物を石灰スラリーと混合して金属溶液を中和する操作を 10 回繰返しした。Fig. 6 は 5×10^{-2} mol/l の Co^{2+} 溶液の中和処理によって得られる賸物を 10 回繰返ししたときの最終の賸物の固体濃度を中和 pH の関数として示している。曲線 A は溶液中に SiO_2 を含まない場合、曲線 B は 1% の SiO_2 を含む場合であり、いずれの場合も CR-3 の pH 11 付近で賸物の固体濃度が最大となっているが、 SiO_2 を含む方が、高い固体濃度が得られており、系に存在する微粒子が賸物の緻密化に寄与していることを示している。なお、曲線 C は曲線 B から SiO_2 の固体濃度に寄与している分を差し引いた値である。

(b) 賸物を原水を混合してから中和する方法 金属鉱業事

 Fig. 7 Solids concentration of recycled sludge precipitated from Horobetsu Mine water as a function of operating time⁴²⁾.

業団は休廃止鉱山鉱水に対して賡物を中和槽に繰り返すことによる緻密化の効果を試験した⁴¹⁾⁴²⁾。最初の試験は北海道、幌別鉱山の鉱水 (pH 1.9, T. Fe 450 mg/l, うち 9 割が Fe^{2+}) に対して行われた。鉱水は中和槽において 10 % 消石灰スラリーで pH 8 に調整される。中和反応時間は約 30 分で、凝集反応槽で高分子凝集剤を添加し、沈降槽に導かれる。試験開始 4 日目から沈降槽に溜まった賡物を鉱水中和によって新たに生ずる賡物の 40 倍に相当する量抜き出して中和槽に返混した。Fig. 7 はそのときの繰り返し賡物の固体濃度の経時変化を示している。賡物の固体濃度は繰り返しに伴い上昇の傾向を示し、試験終了時 (40 日目) には、170.5 g/l (繰り返し開始時の約 17 倍) となった。また脱水ケーキの水分低下など、脱水性の向上が認められた。幌別鉱山鉱水を 4 倍 (T. Fe 100 mg/l), あるいは 8 倍 (T. Fe 50 mg/l) に希釈して鉄濃度の低い鉱水に対しての試験も行われたが、高濃度鉱水の方がその上昇速度が大きいことが認められた。また、鉄および銅濃度が著しく高い赤山鉱山の鉱水、および鉄濃度が低く、亜鉛とマンガン濃度の高い尾太鉱山鉱水に対しても試験が行われ、それぞれ効果が確認されている。

なお、Knocke と Kelley⁴³⁾ は Ni^{2+} 300 mg/l を含む溶液を NaOH で中和したとき、賡物の固体濃度は 10 g/l であるが、賡物を中和槽に繰り返すと 60 g/l まで増加することを認めている。この固体濃度はこれまで述べてきたものと比べて低いが、石膏の生成あるいは $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化という反応を伴わない系においても、繰り返しにより賡物の緻密化が認められたことは注目されるべきである。

中和賡物の繰り返し処理は賡物の緻密化によりダムの延命に効果があるばかりでなく、ダムへの輸送費も節減される。またこの処理プロセスのもう一つの利点としては装置、パイプへのスケールの付着速度が遅いことが挙げられている³⁹⁾⁴²⁾。この理由としては、Bosman³⁹⁾ は繰り返される賡物中の硫酸カルシウム結晶が種晶として作用するためであると推察している。なお、Bosman³⁹⁾ は Fe 濃度が 50~100 mg/l で、沈殿固体濃度が 100~200 mg/l の低濃度鉱水に対しては HDS プロセスによって良好な緻密化は行われるけれども、より単純な溶解空気浮選の適用を考慮する必要があることを指摘している。すなわち空気溶解浮選によって得られる賡物の固体濃度は HDS プロセスによるよりも小さいが、繰り返しをしない沈降分離によるよりも高い固体濃度の賡物が得られ、浮選セルは沈降槽よりも著しく小さくてよいと述べてい

る。このことは既に筆者らの実験結果によっても確かめられている⁴⁴⁾。

3・1・2 マグネシウム系中和剤の使用 Schiller と Khalafalla⁴⁵⁾ は MgO は溶解度が小さく、反応が表面で起こるために、中和剤として用いると、より緻密な賡物を生成し、Table 6 に示すように、MgO 中和は石灰中和に比べて賡物の容積を 1/3~1/5 にすることができると述べている。MgO で中和した場合、賡物を 1 日以上放置しておくと、固化してしまい、沈降管を水平に傾けると、水だけが流れ出てくるという。MgO 中和の主たる短所は MgO の価格が石灰の 8 倍と高いことであるが、彼等は、重金属濃度の低い排水 (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、賡物の脱水の容易さ、そのコンパクトさ、安定性などによって充分補われるだろうと述べている。

Heunisch⁴⁶⁾ は石灰炭鉱山排水 (pH 4.2, T. Fe 549 mg/l (98 % が Fe^{2+})) に対して Table 7 に示すような化学組成の工業プロセスから生ずる副産物の中和特性を石灰のそれと比較、検討した。その結果、Neutra-Fix を用いたときに得られる賡物が最も沈降速度が速く、沈降容積が小さいことを見いだした。Neutra-Fix 中の水分が最も小さいことから、賡物の容積は試薬に含まれる水酸化物イオンの濃度 (水分) に関係しており、水酸化物イオンがゲル状の水酸化物を生成し、酸化カルシウムがより緻密な酸化第 2 鉄あるいは結晶性の水酸化第 2 鉄を生成することが Neutra-Fix による賡物の良好な沈降特性の理由であると彼らは述べている。この理由は筆者の理解を超えるところであるが、賡物の容積は MgO の含有量に関係していると思えることもできよう。Neutra-Fix は新しい原油燃焼—ガス化プロセスの副産物であり、そのコストは石灰の半分であり、その中には有害な成分が含まれていない。また、この中和剤の反応速度が遅いので、中和とエアレーションを同時に行うような大規模の排水処理の使用に適していると述べられている。

3・2 鉱水からの金属の回収

鉱水中には有用金属が含まれることが多いが、これを経済的に回収できれば、資源の有効利用という面からだけでなく、中和賡物の容積を削減できるという面でも重要である。典型的な例は前述した柵原鉱山における鉄分の硫酸鉄、酸化鉄、硫酸の石膏としての回収である。なお、鉱業活動が活発であった過去においては Cu^{2+} の沈殿⁴⁷⁾⁴⁸⁾、硫化銅^{49)~51)}、水酸化銅の回収⁵²⁾、 Cd^{2+} のイオン浮選による回収⁵³⁾などが行われた。

鉱水中の有価物の回収に関する研究例は多くあるが^{54)~57)}、ここでは、紙面の都合上、2 つの研究例についてのみ紹介する。

Table 6 Sludge volumes for treatment of process waters with MgO and Lime⁴⁵⁾.

	sludge volume, % *	
Abandoned metal acid drainage	Lime (0.14 g/l)	MgO (0.55 g/l)
	2.4	0.6
Beneficiation process waste-BM	Lime (0.025 g/l)	MgO (0.1 g/l)
	0.9	0.2

* Volume of sludge per 100 volumes of untreated water

Table 7 Chemical composition of reagents used as neutralizing agents⁴⁶⁾.

Reagent	CaO	MgO	CaCO_3	CaSO_4	H_2O *	Total
Lime	65.7		8.0	<1	25.6	99.3
Neutra-Fix	43.3	16.3	17.9	17.4	9.2	104.4
Neutra-Ment	41.4	16.4	17.5	16.6	10.0	101.9
Alkament	62.2	1.0	17.7	1.4	13.4	95.7

* Loss on ignition at 650°C

Table 8 Average chemical characteristics of the influent, recycle sludge, ICE, AMDS-R, and final effluent produced during recycle testing in Runs 4 and 5 (all values except pH in mg/l)⁵³⁾.

	Recycle sludge	Influent	ICE	AMDS-R *	Effluent
pH	8.40	2.27	3.39	3.56	7.87
Acidity (as CaCO_3)	—	4,600	3,310	—	0
Fe	4,800	1,500	1,125	6,750	0.2
SO_4	11,000	4,815	4,680	9,500	2,790
Al	900	200	204	760	1.5
Ca	4,650	200	483	2,050	1,155
Mg	260	<50	107	120	37

* The AMDS-R from Runs 4 and 5 was composited and analyzed.
**lime required for neutralization (CaO mg/l) = 2,075.

Fig. 8 Selective desorption of metals in displacement chromatography⁶⁰⁾.

最初は Keefer と Sack⁵⁸⁾⁵⁹⁾の研究例で、これは石灰中和で生ずる賸物中には未反応の石灰が残っているの、沈降槽からの賸物を繰り返して処理原水と混合して未反応石灰を完全に利用するとともに、その際溶解せずに残存する水酸化鉄を中間沈降槽で沈降分離して、それに硫酸を加えて硫酸第2鉄溶液として回収し、廃水処理用凝集剤に利用するというものである。最初に用いられた鉱水は pH が 2.16、 Fe^{2+} が 1,500 mg/l の合成鉱水で、賸物を繰り返さない通常の石灰中和を行うと石灰を 3,000 mg/l 必要とする。Table 8 は賸物を 5 回繰り返して中和を行ったときの 4 回目と 5 回目の結果の平均値を示したものである。中間沈降槽溢流水 (ICE) と処理原水の pH、Fe および Ca 濃度の比較から、繰り返し賸物中の未反応の石灰が原水の中和に利用されたことが明らかであり、石灰の使用量は 2,075 mg/l と 30 % 減少されている。また、中間沈降槽で沈降する賸物を硫酸第2鉄溶液として回収する場合、この賸物 (AMDS-R) の pH が 3.56 と低いために、硫酸の使用量も少なくて済む。彼らは 2 つの鉱山排水の中和賸物からの回収液を都市排水処理プラントの 1 次沈降排水の磷除去に対する凝集剤として用い、その効果を検討し、回収液中に含まれる Al、Ca も凝集効果を有するために、回収液の凝集効果は試薬から調製された硫酸第2鉄溶液のそれよりも大きく、回収液には有害物質が使用を妨げるレベルでは含まれていないことを示している。

2 番目は Hammen ら⁶⁰⁾の研究で、交換クロマトグラフィーにより鉱水中的金属を分別回収しようとするものである。キレート基 (ポリエチレンジアミン) を導入した、親水性の長い結合剤分子の共有結合によって改質した 105 μm 平均粒径のシリカ粒子を充填したカラム (19 ml) に鉱水を通過させるとキレート基が飽和するまで金属が結合される。さらに通過を続けると、鉱水に存在する結合の強い金属がより弱く結合している金属と置換し始め、カラムを通過した水はより強く結合する金属に富むフラクションを生ずる。Fig. 8 は合成鉱水を通過させたときの時間ごとの各フラクション (10 ml) の金属イオン濃度を示したものである。Mn、Zn、Al、Cu の順に溶離して、各々に富むフラクションが得られることが分かる。最後に Fe が置換して 1 サイクルが終わる。その後、希硫酸溶液で結合した金属を溶離し、カラムから濃縮液として放出し、カラムはアンモニア水で再生される。各々の金属に富むフラクションは金属濃度に依存して電解あるいは沈殿によって金属が回収されるか、別のカラムでさらに濃縮・分離が行われるだろう。またこのユニットは少なくとも 1,500 サイクルに耐えることができるという。このプロセスの経済性と他の金属含有液への適用性についての研究が進行中とのことである。

4. 省力型低コスト鉱山排水処理

前述のように、鉱山排水は、その中に有害成分が含まれていれば、閉山後も処理を継続しなければならないという宿命を背負っている。そのためできるだけ経費が安価で、省人力型の処理技術が望ましい。

コロラド州にある休廃止鉱山の多くは遠隔地にあり、冬季の厳しい気候は年中を通しての処理が困難な状態にある。天然の湿地帯に通常見られるミズゴケのような微生物が金属を吸着する能力を有することから、これらの排水が人工的に作られた泥炭地、石灰石を充填した水路、数個の滝を組合せた設備により処理されており、Holm と Jones⁶¹⁾により 2 つの休廃止鉱山排水の処理例が紹介されている。Marshall #5 の排水は pH 4.8 で、Fe、Mn、Zn、Cd を含み、その流量は 0.23 m³/hr であり、長さ 16.8 m、幅 7.6 m、深さ 1.1 m の溝を掘り、これに 26.8 m³ のミズゴケを充填した人工の泥炭地により処理されている。鉄の除去率は 99 % で、そのほとんどが泥炭地で行われていることが注目される。泥炭の陽イオン交換容量を 200 meq/100 g とすると約 3 年間泥炭を交換しなくてもよい計算になる。石灰中和に比べて設備費、年間経費とも 1 桁安価であると試算されている。

鉱水中的マンガンの除去は通常過剰アルカリの添加によって行われるが、沈殿したマンガンは pH が下がると再溶解される⁶²⁾。KMnO₄ を使用すると中性付近で安定な MnO₂ として沈殿除去できるが、過剰のアルカリを用いるときよりも経費が高い。米国、鉱山局はマンガンの処理法として 2 つの方法を提案している。

一つは鉱山局で開発した管路内空気混和処理系 (In-Line Aeration and Treatment System, ILS) での処理である⁶³⁾。この系はジェットポンプとスタティックミキサからなっており、鉱水がジェットポンプに入るとノズルにより高速流に変えられ、ベンチュリー作用によって空気が吸い込まれる。中和剤の添加が必要なときはサクシオンチャンバから注入される。ジェットポンプ通過後、鉱水はスタティックミキサに入る。これは順番に流れの方向が逆転するように螺旋が内部に取りつけられた 1 ft のパイプを 8 本連結したものである。西バージニアの約 1,000 mg/l Fe^{2+} と 70 mg/l Mn^{2+} を含み、pH が 2.6 の鉱山排水は貯水池に集水され、約 2 日間の滞留時間の第 2 池に流され、19 日間の滞留時間の第 3 池に導入されているが、それぞれの池の間に ILS が取り付けられた。その結果、ILS 通過によって Fe^{2+} および Mn^{2+} の濃度はほとんど変化しないが、池に滞留している間に濃度の減少が認められ、第 3 池通過後には Fe^{2+} 濃度は 3.8 mg/l に、 Mn^{2+} 濃度は 1.3 mg/l に減少することが認められた。なお、そのときの pH は 8.5 であった。ILS は可動部分がなく、維持費、操業費が安いばかりでなく、マンガンを比較的低い pH で除去できると述べている。

もう一つの方法は作られた湿地帯での処理である⁶²⁾。この場合はミズゴケはマンガンよりも鉄をよく吸着するためにマンガンの除去には寄与しないらしい。マンガンの除去とマンガン酸化バクテリアの間に相関関係が認められているが、湿地帯には農業用石灰石が混合されているので炭酸マンガンの沈殿も考えられる。湿地帯の 1 年間の観察によると、14~30 mg/l のマンガン濃度の場合、排水基準あるいはそれ近くまで上首尾に除去されている。

わが国における休廃止鉱山の中には 10 mg/l 程度で、pH が 6.0 程度の排水基準を満たしている鉱水でも住民とのコンセンサスが得られないために高度な処理を実施しているものも多い。そ

Fig. 9 Experimental apparatus for iron removal from mine drainage with low iron concentration.

Table 9 Iron removal obtained by using an apparatus as shown in Fig.10, after passing Myoho Mine water through a limestone filling bed.

Days	Water	pH	DO (mg/l)	T. Fe (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)
2	Untreated	6.3	4.9	5.3	5.1
	Bed passed	6.8	5.6	1.5	1.1
	Aerated	7.1	7.5	7.4	1.2
	Overflowed	6.4	7.8	3.1	0.2
8	Untreated	6.3		7.0	5.9
	Bed passed	6.8		8.2	0.7
	Aerated	7.1		0.5	0.3
	Overflowed	7.1		2.8	0.3
18	Untreated	6.1		5.6	4.8
	Bed passed	6.7		7.3	2.2
	Aerated	7.0		0.7	0.7
	Overflowed	6.9		3.3	0.8
24	Untreated		5.1	5.1	4.7
	Bed passed		5.0	1.1	0.8
	Aerated		7.7	1.1	0.8
	Overflowed		8.1	3.5	0.8

のような鉱水に対して日本鉱業協会内に委員会を設けて簡易な方法でFe²⁺を酸化して除鉄する方法が検討された。その方法はFig. 9に示すように曝気樋を流下させた後、隔壁を付けた沈降槽に通し、殿物層をくぐらせて溢流させるものである⁶⁵⁾。隔壁を付けた沈降槽を用いたのは上北鉱山の鉱水処理において沈降槽に隔壁を取り付けたことによりコロイド状の殿物が殿物層に捕捉され、清澄な溢流水が得られたという実績⁶⁴⁾と溶存酸素によるFe²⁺の酸化に対する殿物層の触媒効果が期待されることによる。試験の結果、曝気樋を流下させるだけで溶存酸素は飽和近くまで増加するが、Fe²⁺は酸化されないこと、Fe²⁺の酸化は殿物層を通過するとき起こるが、酸化速度は鉱水のpHにより著しく影響され、6.5以上のpHが必要であることが分かった。鉱水のpHを消石灰により6.5以上に調整した場合、溢流水のFe²⁺濃度は0.5 mg/l以下になるが、溢流水中には水酸化鉄が若干懸濁しており、T. Fe濃度は2~3 mg/lとなることが認められた。また、鉱水を石灰石を充填したカラムを通過させた後に、上記の方法で処理する実験も行ったが、石灰石を充填したカラムを通過させることによりpHの上昇、一部のFe²⁺の酸化が起こるが、上記と

同様な処理水が得られることが認められた。Table 9は妙法鉱山に対する石灰石充填カラム通水による試験結果である。溢流水中の懸濁水酸化鉄の除去には佐々木⁶⁶⁾が提案しているカラムベッドによる迅速除去法が有効であろう。

なお、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、鉱水処理にキレート樹脂法を採用し、業務は業者が代行している。樹脂の再生サイクルは1~2カ月であり、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。

5. ま と め

鉱業排水は操業停止後も引き続き処理せねばならないことが多く、できるだけ低コスト、かつ簡易で小容積の発生殿物を生ずるプロセスが望まれる。これまでバクテリア酸化による石灰石中和、殿物の繰返しを伴う石灰石中和等が開発されてきたが、どのようなプロセスが最適かは当該鉱山の種々の条件によって決定されるだろう。

引 用 文 献

- 1) 石原 透：PPM, Vol. 7, No. 2, p. 25-30, (1976)
- 2) 石原 透：昭和54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, R-3, (1979)
- 3) 石原 透：地下水ハンドブック（地下水ハンドブック編集委員会編），p. 1101-1110, (1979)，建設産業調査会
- 4) 山崎 拓・岡田豊明・鷺見新一・小野寺嘉郎：環境保全研究成果集（環境庁企画調整局研究調整課編）昭和54年度第2集，p. 15-24, (1979)
- 5) 石原 透・山崎 拓・岡田豊明・鷺見新一・小野寺嘉郎：東北工試報告，No. 10, p. 31-58, (1979)
- 6) 山田俊郎：地下水ハンドブック（地下水ハンドブック編集委員会編），p. 1111-1119, (1979)，建設産業調査会
- 7) 後藤克己・塩沢孝之・坂橋 弘・種村藤吉・佐々木定之・山崎邦雄・宇野豊子・佐藤秀雄：水処理技術，Vol. 14, p. 453-456, (1973)
- 8) 竹島敏正・萱原徹男：昭和54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，R-1, (1979)
- 9) Williams, R. E. : Waste Production & Disposal in Mining, Milling, and Metallurgical Industry, p. 38-85, (1975), Miller, Freeman Pub.
- 10) King, D. L., Simmler, J. J., Decker, C. S. and Ogg, C. W. : J. WPCF, Vol. 46, p. 2301-2315, (1974)
- 11) Sisler, F. D., Senftle, F. E. and Skinner : J. WPCF, Vol. 49, p. 369-374, (1977)
- 12) 西田米治：昭和54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，R-5, (1979)

- 13) Fox, L. A. and Rostogi, V. : 1983 Symposium on Surface Mining, Hydrogy, Sedimentology and Reclamation, p. 447-455, (1983)
- 14) Sobek, A. A., Shellhorn, M. A. and Rostgi, V. : Mine Water, Vol. 2, p. 817-827, (1985)
- 15) 九工試ニュース, Vol. 4, 1, (1970)
- 16) 山内晃吉：浮選, No. 49, p. 31-34, (1973)
- 17) 公害防止の技術と法規, 水質編 (公害防止の技術と法規編集委員会編), p. 273, (1979)
- 18) Kostenbader, P. D. and Haines, G. F. : III Symposium on Coal Mine Drainage Research, (1970), p. 12-26
- 19) 大山 正・下飯坂潤三・白井進之助：東北鉱山, Vol. 4, p. 21-26, (1958)
- 20) 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)
- 21) 室山卓之：用水と廃水, Vol. 1, No. 6, p. 37-42, No. 7, p. 44-46, (1959)
- 22) 室山卓之・高田慎也：用水と廃水, Vol. 4, p. 121-128, (1962)
- 23) 室山卓之・高田慎也：用水と廃水, Vol. 7, p. 318-322, (1965)
- 24) 野上恵次：浮選, No. 35, p. 33-37, (1968)
- 25) Ford, C. T. : III Symposium on Coal Mine Drainage Research, Pittsburgh, p. 27-51, (1970)
- 26) Wilmoth, R. C. and Scott, R. B. : III Symposium on Coal Mine Drainage Research, Pittsburgh, p. 66-93, (1970)
- 27) Holland, C. T., Berkshire, R. C. and Golden, D. F. : III Symposium on Coal Mine Drainage Research, Pittsburgh, p. 52-65, (1970)
- 28) Pearson, F. H. and McBride, S. J. : 1988 Symposium on Surface Mining, Hydrogy, Sedimentology and Reclamation, p. 67-72, (1988)
- 29) Maree, J. P., du Plessis, P. and van der Walt, C. J. : Wat. Sci. Tech., Vol. 26, p. 345-355, (1992)
- 30) Maree, J. P. and du Plessis, P. : Wat. Sci. Tech., Vol. 9, p. 285-296, (1994)
- 31) 伊東 一：日本鉱業会昭和 45 年度秋季大会分科研究会資料, F-12, (1970)
- 32) 小原芳夫・福田勉丈：日鉱誌, Vol. 92, p. 306-310, (1976)
- 33) Yabuuchi, E. and Imanaga, T. : World Mining and Metals Technology (ed. by A. Weiss), Vol. 2, AIME, p. 943-956, (1976)
- 34) 塩見津可・福田勉丈：昭和 53 年度全国地下資源関係学協会合同秋季大会分科研究会資料, B-5, (1978)
- 35) 玉山康雄：昭和 53 年度全国地下資源関係学協会合同秋季大会分科研究会資料, O-1, (1978)
- 36) Olem, H. and Unz, R. F. : Biotech. Bioengng., Vol. 19, p. 1475-1491, (1977)
- 37) Kostenbader, P. D. and Haines, G. F. : Coal Age, Vol. 75, p. 90-97, (1970)
- 38) Bosman, D. J. : J. S. Afr. Inst. Min. Metall., Vol. 74, p. 340-346, (1974)
- 39) Bosman, D. J. : wat. Sci. Tech., Vol. 15, p. 71-84, (1983)
- 40) Parekh, B. K. and Aplan : XVI International Mineral Processing Congress (ed. E. Frossberg), p. 1917-1928, Elsevier, Amsterdam, (1988)
- 41) 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-敷物造粒技術, 平成 2 年 3 月, (1990)
- 42) 笹本邦夫：平成 5 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会分科研究会資料, U-2, (1993)
- 43) Knocke, W. R. and Kelley, R. T. : J. WPCF, Vol. 59, p. 86-91, (1987)
- 44) 松岡 功・青木 薫：下飯坂潤三：水質汚濁研究, Vol. 3, p. 43-48, (1980)
- 45) Schiller, J. E. and Khalafalla, S. E. : Min. Eng., Vol. 36, p. 171-173, (1984)
- 46) Heunisch, G. W. : Min. Eng., Vol. 39, p. 33-36, (1987)
- 47) 三好正治：東北大学選研彙報, Vol. 6, p. 193-200, (1950)
- 48) 鎌田 稔・清滝龍馬：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. 733-745, (1959)
- 49) 猪俣一郎・島田 良：日鉱協誌, Vol. 6, p. 14-20, (1953)
- 50) 久保田友信・吉田 稔：日鉱誌, Vol. 864, p. 692-695, (1970)
- 51) 山田 稔：日鉱誌, Vol. 81, p. 554-562, (1965)
- 52) 須田和男・八柳孝二・三浦 博・桜庭正則：日鉱誌, Vol. 94, p. 250-254, (1978)
- 53) 石井五郎・杉本伊二郎：日鉱誌, Vol. 88, p. 285-291, (1972)
- 54) 下飯坂潤三：浮選, No. 49, p. 16-22, (1973)
- 55) 下飯坂潤三・松岡 功：安全工学, Vol. 15, p. 215-224, (1976)
- 56) 下飯坂潤三・松岡 功：環境技術, Vol. 18, No. 12, p. 1-10, (1980)
- 57) 真宮三男・薛玉蘭：浮選, Vol. 29, p. 76-83, (1982)
- 58) Keefer, G. B. and Sack, W. A. : J. WPCF, Vol. 55, p. 278-284, (1983)
- 59) Keefer, G. B. and Sack, W. A. : Chem. Eng. Commun., Vol. 35, p. 305-314, (1985)
- 60) Hammen, R. F. et al. : Min. Eng., Vol. 45, p. 58-61, (1993)
- 61) Holm, J. D. and Jones, S. : 1985 Symposium on Surface Mining, Hydrogy, Sedimentology and Reclamation, p. 115-120, (1985)
- 62) Kleinman, R. L. P., Waltzla, G. R. and Ackman, T. E. : 1985 Symposium on Surface Mining, Hydrogy, Sedimentology and Reclamation, p. 9-13, (1985)
- 63) Ackman, T. E. and Kleinman, R. L. P. : 1984 Symposium on Surface Mining, Hydrogy, Sedimentology and Reclamation, p. 29-34, (1984)
- 64) 松岡 功：平成 5 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会分科研究会資料, U-3, (1993)
- 65) 入江 造：平成 5 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会分科研究会資料, U-4, (1993)
- 66) 佐々木弘：平成 5 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会分科研究会資料, U-5, (1993)