

## 坑廃水のパッシブトリートメントの概要とその適用 Outline of passive treatment and its application

遠藤祐司・萩野 激・野呂田 晋  
Endou Yuuji, Ogino Tagiru, Norota Susumu

キーワード：坑廃水, パッシブトリートメント

Key words : mine drainage, passive treatment

### I はじめに

硫黄や鉄・銅等の金属を採掘していた鉱山では、その操業終了後においても、地下から鉱石を採掘するために設けられた坑道や掘削ズリの堆積場から、砒素や鉛等の有害な物質を含む坑廃水の流出が続く場合がある。これを放置すれば、周辺の河川水などの水質悪化の原因となるため、坑廃水の処理(浄化)が必要となる。坑廃水の源は降水及び地下水であり、その流出が自然に止まることは無く、また、これを物理的に止めることも困難である。このため、有害な坑廃水の流出が続く休廃止鉱山では、その処理を半永久的に継続していくことが必要となる。現在、北海道では13箇所の休廃止鉱山において坑廃水処理が実施されており、今後ともそれを継続せざるを得ない状況に置かれている。

このため、坑廃水処理の実施においては、確実な水質の改善に加え、そのランニングコストの低減も重要となる。その一つの方法として、最近、注目されているのが、パッシブトリートメント(passive treatment)である。

坑廃水処理は、通常、炭酸カルシウムや消石灰等の薬剤を坑廃水に混入する方法が取られる。これには機械的な施設が必要であり、その運転及びメンテナンスには一定の経費と労力を要する。一方、パッシブトリートメントは、人工湿地等の中で自然に、かつ自律的に継続する化学的・生物学的・物理学的プロセスによって行われる処理方法であり、電力などの人為的なエネルギーの供給や連続的な薬剤等の添加を必要としない。このため、その運転やメンテナンスに要する経費や労力は通常の処理方法に比較して小さい。

なお、従来型の処理法は、パッシブトリートメントとの対比によりアクティブトリートメント(active treatment)とも呼ばれるようになってきている(Skousen et al., 1998)。

坑廃水のパッシブトリートメントは、主に米国において石炭鉱山の坑廃水処理を目的として発達した技術であり、既に実用化も進んでいる。例えば同国のペンシルヴェニア州では、1990年から2007年までの間に

少なくとも259箇所でパッシブトリートメントの施設が造成されている(AMD treatability and project selection workgroup, 2008)。

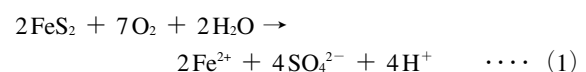
一方、日本においても萩野ほか(2001)の自然湿地における坑廃水の浄化状況の確認を契機に、人工湿地を中心としたパッシブトリートメントに関する研究が始まり、基礎的研究、海外技術の紹介、並びにパイロット試験などが各所で行われてきている(独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構ほか, 2011; 厨川ほか, 2013; 笹木ほか, 2009; 萩野ほか, 2001; 萩野ほか, 2003; 萩野・野呂田, 2013)。しかし、その実用化という観点では、米国に比べ大きく遅れていると言わざるを得ない。

本報告では、国内へのパッシブトリートメントの導入の一助とすることを目的に、その基本的考え方や各種手法を概説し、北海道に所在する休廃止鉱山をモデルにそれらの導入の可能性と所要の規模等を提示する。

### II パッシブトリートメントの基本的考え方

#### II.1 坑廃水の水質とパッシブトリートメントによる水質浄化の基本的メカニズム

坑廃水は多くの場合、酸性を示す。その主な原因は坑道周辺の地層中に含まれる硫化鉄( $\text{FeS}_2$ )の酸化である。硫化鉄が(1)式のように水( $\text{H}_2\text{O}$ )及び酸素( $\text{O}_2$ )と反応することにより、硫酸( $\text{SO}_4^{2-}$ )とプロトン( $\text{H}^+$ )が生成し、坑廃水のpHが低下する。また、坑廃水のpHの低下は同時に地層中に含まれる種々の鉱物の溶解を進行させる。このような過程で、酸性を示し、硫酸や鉄のほか、岩石の主成分であるアルミニウムなどの種々の物質を含む坑廃水特有の水質が形成され、場合によっては、人体への毒性が高い砒素、鉛、カドミウムなどの濃度も高くなる。



第1表 排水基準 (pH 以外の項目の単位は「mg/L」)  
Table 1 Water quality standards for all effluents

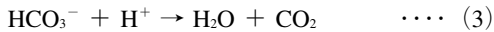
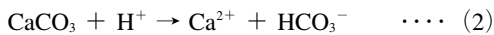
項目	pH	砒素	鉛	カドミウム	水銀
排水基準	5.8~ 8.6	0.1	0.1	0.1	0.005
項目	銅	亜鉛	鉄	マンガン	セレン
排水基準	3	2	10	10	0.1

各種排水の水質基準として環境省により一律排水基準が定められているが、坑廃水の場合には、第1表に示す pH, 鉄, 砒素, 鉛, カドミウム, 水銀, 銅, 亜鉛, マンガン等の項目が対象となる。従って、パッシブトリートメントを導入する場合においても、坑廃水の水質を排水基準に適合するよう、その pH を上昇させるとともに、基準の濃度を超える物質については、それを除去し濃度を下げることが必要となる。

以下に、坑廃水の pH の上昇とそこに含まれる物質の除去について、それぞれのメカニズムを概説する。

### II.1.1 pH の上昇

パッシブトリートメントにおいては、坑廃水の pH 上昇には主に石灰石が用いられる。坑廃水を石灰石に触れさせると、(2)式の石灰石の主成分である炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) が溶解しカルシウム ( $\text{Ca}^{2+}$ ) と重炭酸 ( $\text{HCO}_3^-$ ) に分解する反応と、(3)式の重炭酸が水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) と二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) に分解する反応が進む。これらの過程で坑廃水中のプロトン ( $\text{H}^+$ ) が消費され、その結果、pH が上昇する。



pH を上昇させるという点では、水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) や苛性ソーダ ( $\text{NaOH}$ ) を用いた方が効率的である場合もある。しかし、パッシブトリートメントにおいては、安価であることに加え、下記のようにその取扱いが容易であるため石灰石が主に用いられる。

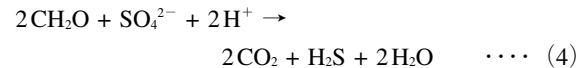
水酸化カルシウムや苛性ソーダを過剰に坑廃水に加えると、排水基準に定められる pH の上限を簡単に超える場合がある。しかし、大気環境下で純水に石灰石を浸した場合の pH の上昇の上限は 8.26 に留まるため (Drever, 1997)、坑廃水を必要な時間以上、石灰石と触れさせても、その pH が排水基準を超える恐れはない。

坑廃水の水質変化を監視しながら処理を行うアクティブトリートメントにおいては、水酸化カルシウムや苛性ソーダを使用しても、適正かつ安全な処理が可能である。しかし、常時の水質監視という概念を持たないパッシブトリートメントでは、石灰石を用いる方が安全と言える。

実際には石灰石と坑廃水の接触時間が限られることなどにより、pH の上昇はさらに抑制される。Skousen and Ziemkiewicz (2005) が米国内の多数のパッシブトリ-

トメント施設の状況を調べた結果、石灰石による処理後の坑廃水の pH は最大で 7.5 であり、多くの場合 6~7 に留まることが明らかになっている。

このほか、還元的な条件下で有機物と坑廃水を触れさせて pH を上昇させる方法もある。このような環境では、硫酸還元菌の働きにより (4) 式に示されるような硫酸を還元する反応が進む。この際にプロトンが消費され、結果として坑廃水の pH は上昇することとなる。



### II.1.2 物質の除去

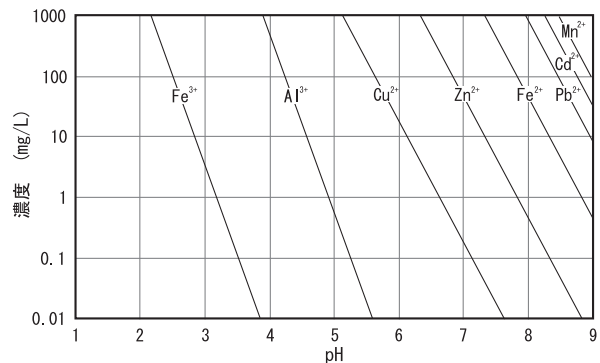
第1表に示した物質のうち、鉄は次節で詳述しており、パッシブトリートメントの仕組みの中で、水酸化物の沈殿物として比較的容易に除去することが可能である。

一方、砒素は鉄及びアルミニウムの水酸化物への吸着性がその除去に大きく関与する。

松岡ほか (1980) は、鉄及びアルミニウム水酸化物による砒素の共沈除去の効果を検討し、水酸化鉄の場合、溶液中の鉄と砒素の濃度比 (鉄濃度/砒素濃度) が 1.5 程度あれば砒素の大部分が鉄水酸化物に吸着することを明らかにしている。さらに、所ほか (2005 a, 2005 b) は、水酸化物への砒素の吸着の化学的機構を明らかにし、鉄水酸化物による砒素の共沈除去の効果は溶液の pH が 5.5 前後で最も高くなり、アルミニウム水酸化物の場合はこれよりやや高い pH 領域で除去効果が高くなることを指摘している。

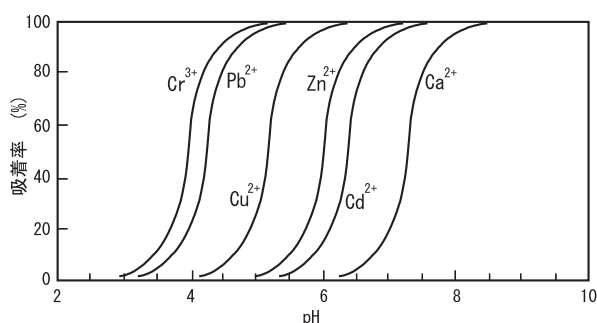
さらに、鉛の場合、その溶解度は pH が 8 以上となっても高いレベルにあり (第1図)、中性領域では水酸化物は生成されにくい。しかし、鉄水酸化物への吸着性は銅や亜鉛に比べると低い pH のもとでも高く (第2図)、鉄水酸化物と共に坑廃水から除去され易いと言える。

荻野・野呂田 (2013) により、好気性湿地を通過する際、坑廃水に含まれる鉄の濃度が低下し、同時に砒素



第1図 pH による溶解度の変化  
アルカリ側で溶解度が上がる部分は省略している。

Fig. 1 The solubility of metal ions.



第2図 各種金属の鉄水酸化物への吸着特性  
Drever (1997)より引用。

Fig. 2 Adsorption of metal ions on hydrous ferric oxide  
(after Drever, 1997).

と鉛の濃度も低下する状況が明らかにされているが、これは主に鉄水酸化物に砒素と鉛が吸着し、共沈した結果であると考えられる。

上述した鉄水酸化物等との共沈のほか、銅・鉛・亜鉛・カドミウムは硫化物、マンガンは水酸化物あるいは酸化物としてバッシブトリートメントの仕組みの中で除去可能なこと、さらに亜鉛・銅・カドミウム・砒素は炭酸塩の沈殿物の発生による除去の可能性のあることが既往の研究により指摘されている(Watzlaf et al., 2004; PIRAMID Consortium, 2003)。

## II.2 鉄とアルミニウムの挙動

前節で述べた通り、バッシブトリートメントにおいては坑廃水の pH を上げるために石灰石が主に用いられる。しかし、不用意に坑廃水と石灰石を触れさせると、坑廃水に含まれる鉄とアルミニウムの水酸化物による沈殿物が発生し、石灰石表面に付着する。この付着物は石灰石と坑廃水の接触の妨げとなり、その量が増すと石灰石による坑廃水の pH を上昇させる効果が徐々に失われる。

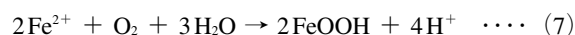
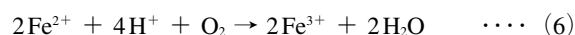
このため、バッシブトリートメントの導入にあたっては、鉄及びアルミニウムの水酸化物の生成要件の理解が特に重要となる。

鉄は、坑廃水中には通常、 $\text{Fe}^{2+}$  (2価鉄)あるいは $\text{Fe}^{3+}$  (3価鉄)の状態でも溶存する。このうち3価鉄が水酸化物へ変化する反応式は(5)の通りである。この場合、第1図に示すとおり pH が2前後では、その溶解度は高く水酸化物は形成されにくい。しかし、pH が3以上の領域では溶解度は低く、水酸化物が生成されやすくなる。



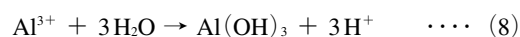
一方、2価鉄の状態では、たとえ pH が7であっててもその溶解度は1,000mg/Lを超え、そのままの状態でも沈殿物は発生しにくい。このため、pH が3~7を示す坑廃水では、そこに溶存する鉄は2価鉄の形態をと

るものが主となる。しかし、この場合でも坑廃水中に十分な酸素が含まれていると、(6)式のように酸化し3価鉄へ変化する反応が進み、水酸化物が生成するようになる。ここで、(5)式と(6)式を組み合わせると、(7)式のような2価鉄、酸素及び水から、鉄水酸化物とプロトンが生成される反応式が得られる。



また、2価鉄から3価鉄への変化は化学的な酸化作用(自然酸化)のほか、微生物の作用も重要となる。鉄を酸化させることにより生命維持のエネルギーを得る細菌は鉄酸化バクテリアと総称され、幾種類もの存在が知られている(U.S. EPA, 1994)。pH が4以上である場合には自然酸化と鉄酸化バクテリアによる酸化作用が共に働くが、pH が4以下である場合には自然酸化は進みにくく、2価鉄の酸化はもっぱら鉄酸化バクテリアの活動によってなされる(Johnson and Hallberg, 2005)。

アルミニウムは、通常、坑廃水中に $\text{Al}^{3+}$ の状態でも溶存する。また、その水酸化物への変化は(8)式の反応式のように行われる。坑廃水の pH が4程度であると水酸化物は形成されにくいですが、pH が5程度まで上昇すると $\text{Al}^{3+}$ の溶解度が下がり(第1図)、水酸化物が生成されやすくなる。



また、アルミニウムは環境省が示す一律排水基準の項目には含まれないが、魚毒性がありサケ等の稚魚に対しては特に高い毒性を示すことが知られている(橋本, 1989a; 橋本, 1989b)。このため、水産用水基準の中で、淡水域においては「検出されないこと」が基準として示されており(日本水産資源保護協会, 2006)、坑廃水処理においても留意されるべき項目と言える。

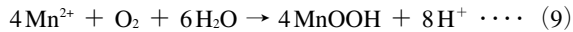
## II.3 酸度とアルカリ度

酸度は溶液に含まれる酸の量を示す尺度であり、炭酸カルシウムの濃度で表される。具体的には、溶液の pH を所定の値まで上昇させるために要するアルカリ量により求められる。目標とする pH として、JIS(日本工業規格)では4.3あるいは8.3の値が取られ、前者の場合の酸度は鉍酸酸度、後者の場合の酸度は総酸度とも呼ばれる。このうち、酸性の坑廃水を中和することを目的とするバッシブトリートメントでは、総酸度が重要となる。

坑廃水の酸度は、その pH の値が小さいほど大きくなるが、これに加えて坑廃水に含まれる鉄、アルミニウム及びマンガンの濃度も影響する。

(5)、(7)及び(8)式に示されるように鉄やアルミニウムを含む坑廃水の場合、それらが水酸化物に変化する

る際にプロトンが生成される。同じくマンガンも(9)式のように水酸化物に変化する際にプロトンが生成される。このため、坑廃水に含まれる鉄、アルミニウム及びマンガンの濃度が高いほど酸度も高くなる。



酸度の測定は、溶液にアルカリの液を少量ずつ混入させる滴定試験によって行われる。しかし、坑廃水における酸度を求める場合、そこに含まれる鉄、アルミニウム及びマンガンの影響も考慮し、滴定試験に先立って、それらを酸化させて水酸化物に変化させる操作が必要となる(脚注参照)。

また、滴定試験の代わりに、(10)式のように坑廃水中の鉄、アルミニウム及びマンガンの濃度と pH の値を用いて酸度を算出する方法も提案されている(Hedin et al., 1994; Cravotta and Kirby, 2004; Kirby and Cravotta, 2004)。

$$\text{酸度} = 50(2\text{C}[\text{Fe}^{2+}]/56 + 3\text{C}[\text{Fe}^{3+}]/56 + 3\text{C}[\text{Al}^{3+}]/27 + 2\text{C}[\text{Mn}^{2+}]/55 + 1000(10^{-\text{pH}})) \cdots (10)$$

ただし、 $\text{C}[\text{Fe}^{2+}]$ 、 $\text{C}[\text{Fe}^{3+}]$ 、 $\text{C}[\text{Al}^{3+}]$ 、 $\text{C}[\text{Mn}^{2+}]$ はそれぞれの濃度(mg/L)を示す。また酸度の単位は炭酸カルシウム濃度(mg/L)である。

一方、アルカリ度は溶液中に含まれるアルカリの量を示し、酸度と同様に炭酸カルシウムの濃度で表される。具体的には、溶液の pH を所定の値まで低下させるのに必要な酸の量により求められる。坑廃水の場合、pH の値のほか主にそこに含まれる重炭酸の濃度が影響する。JIS では目標とする pH として、4.8と8.3の値が取られるが、酸性の坑廃水を対象とする場合、もっぱら pH4.8のアルカリ度が重要となる。この場合、pH が4.8以下の坑廃水のアルカリ度は0とされる。

これら酸度とアルカリ度の差は、「net acidity」あるいは「net alkalinity」と呼ばれ、次式のように定義される(Cravotta and Kirby, 2004)。

$$\text{net acidity} = \text{酸度} - \text{アルカリ度}$$

$$\text{net alkalinity} = -\text{net acidity}$$

以下では、「net acidity」を「実効酸度」、「net alkalinity」を「実効アルカリ度」と表記することとする。

実効酸度及び実効アルカリ度は、パッシブトリートメントの具体的手法を選択する際の重要な指標とされるほか、坑廃水の pH を上昇させる目的で用いられる石灰石の所要量算定の基礎ともなる重要な数値である(Hedin et al., 1994; PIRAMID Consortium, 2003; Skousen and Ziemkiewicz, 2005; Rose, 2010)。

なお、以下では実効酸度が正である場合には「実効酸度を持つ(有する)」, 逆に実効アルカリ度が正である場合には「実効アルカリ度を持つ(有する)」と表現することとする。

坑廃水の処理は、多くの場合それが有する高い実効酸度を低下させる操作であると言える。実効酸度の低下は坑廃水の pH の上昇と、そこに含まれる鉄やアルミニウムなどの水酸化物への変化を意味する。坑廃水に含まれる砒素や鉛などの除去も、鉄やアルミニウムなどの水酸化物への吸着等により、同時に進行することとなる。

また、以下では坑廃水の実効酸度を低下させる、あるいはその pH を排水基準のレベルに向けて上昇させることを「中和」と表現することとする。加えて、中和するために坑廃水に加えられるアルカリ量を「アルカリ付加量」と表現し、その単位は酸度やアルカリ度と同様、炭酸カルシウム濃度換算値(mg/L)で表すほか、場合によっては炭酸カルシウムの溶解量(g)も用いる。

### Ⅲ パッシブトリートメントの具体的手法

米国では、坑廃水そのものの水質をその流出源近くで改善する以外に、坑廃水が流れ込んで酸性化した河川水の中和にも、パッシブトリートメントが導入されており、それぞれについて様々な手法が提案されている。これらについては、既に、厨川ほか(2013)が詳細な解説を行なっている。

ここでは、坑廃水そのものの水質をその流出源近くで改善する手法をその機能から分類し、機能ごとにその代表的な手法を取り上げて簡単な解説を行う。

パッシブトリートメントの各手法はその機能から大きく次の4つに分類される。

- ①坑廃水を中和する手法。
- ②坑廃水に含まれる鉄や砒素などを除去し貯留する手法。
- ③上記①と②の両者の機能を有する手法。
- ④坑廃水に含まれる2価鉄の酸化を促進する補助的

手法。

次節以降、上記の分類ごとに概説していくが、各手法の日本語名称は、参考とした英文原著に記載されている名称とその機能や構造を基に筆者らが意識したものである。

#### Ⅲ.1 坑廃水を中和する手法

パッシブトリートメントにおいては、坑廃水の中和

#### 脚注

JIS(K 0101及びK 0102)では、酸度は「アルカリ消費量」、アルカリ度は「酸消費量」として定義され、前者は硫酸、後者は水酸化ナトリウム溶液の滴定による試験方法が規定されている。一方、米国では酸度を求める方法として、過酸化水素水を添加し、試料水に含まれる鉄、アルミニウム及びマンガンを強制的に酸化させ、さらに加温して試料水に過剰に含まれる二酸化炭素を放出させた後に滴定を行う方法も示されている。このような操作で求められた酸度は「hot acidity」と呼称されている(Cravotta and Kirby, 2004)。

には前述したとおり主に石灰石が用いられ、以下に述べる「嫌気性石灰石暗渠」、「好気性石灰石透水層」、「石灰石床水路」、「鉛直流中和池」、「自動洗浄石灰石中和槽」が代表的手法として挙げられる。

#### 【嫌気性石灰石暗渠】

英文原著では一般に「anoxic limestone drain」と表記される(Skousen and Ziemkiewicz, 2005; Hedin and Watzlaf, 1994; Watzlaf et al., 2000; Watzlaf et al., 2004)。

地面に掘削した溝に石灰石を埋設し、暗渠状としたものである(第3図)。この中を坑廃水を通過させ、石灰石の溶解によって坑廃水を中和する。坑廃水の漏えい防止のほか、外気と坑廃水の接触を防ぐため、石灰石の周りは防水シート等で覆われる。

構造上、坑廃水に含まれる鉄やアルミニウムの水酸化物による詰まりなどの障害が発生しやすい。このため、嫌気性石灰石暗渠が適用可能な坑廃水の水質は制限され、溶存酸素、3価鉄及びアルミニウムの濃度がいずれも1mg/L以下であることが要求される。なお、2価鉄は坑廃水中の溶存酸素が少なければ、3価鉄へ変化する酸化が抑制される。このため、2価鉄の濃度が多少高い坑廃水であっても問題となることは少ない。

#### 【好気性石灰石透水層】

英文原著では「limestone leach bed」あるいは「limestone bed」などと表記される(Black et al., 1999; Rose, 2010; Ziemkiewicz et al., 2002)。

地表の窪地に石灰石を層状に敷き詰めた構造を持つ(第3図)。坑廃水を石灰石層の中を通過させるという点では嫌気性石灰石暗渠と同様であるが、石灰石層の上面は通常、外気に曝され、また、坑廃水は石灰石層の上面を流れることなく、その全量が石灰石層の間隙を流れる。

嫌気性石灰石暗渠では問題となることが少ない2価鉄も、好気性石灰石透水層の場合には、石灰石層中を通過する間に酸化が進行し水酸化物が形成され、詰まりや中和効果の低減等の障害の原因となる。このため、3価鉄とアルミニウムに加え2価鉄の濃度も低いことが必須条件となる。

バッシブトリートメントの最終段階の仕上げ工程として用いられるほか、清浄な水を通してその実効アルカリ度を高め、坑廃水を中和するための用水とすることを目的に採用される場合もある。

このほか、石灰石層中にマンガ酸化細菌を移植し、マンガンの除去を効果的に行う方法(Pyrolusite Process: 軟マンガニウムプロセス)も確立されている(Rose, 2010)。

このほか、石灰石の代わりに、よりアルカリ付加量の大きい鉄鋼スラグを用いる方法(steal slag bed)も提案されている(Rose, 2010)。

#### 【石灰石床水路】

英文原著では一般に「open limestone channel」と表記される(Skousen, 1996; Skousen and Ziemkiewicz, 2005; Zipper et al., 2011)。

地表の水路に石灰石を敷き詰めるという単純な構造を持ち(第3図)、坑廃水はここを流下する間に中和される。

水路を流れる坑廃水の流速が遅いと鉄やアルミニウムの水酸化物が石灰石表面へ付着し、中和能力が早期に減少する。このため、坑廃水の流速を適当な速さ以上に保つことが必要とされる。

#### 【鉛直流中和池】

英文原著では「vertical flow pond」、「vertical flow system」、「successive alkalinity producing system」、「reducing and alkalinity producing system」などと表記される(Rose, 2010; Skousen et al., 1998; Watzlaf and Hyman, 1995; Watzlaf et al., 2004; Zipper et al., 2011)。

上位に有機物層、下位に石灰石層の2層からなる基盤の上に水を貯める池のような構造を持つ(第3図)。鉛直流中和池の水面へ導入された坑廃水は、その基盤の有機物層と石灰石層を下方に向けて浸透し、石灰石層の底部に設けられた管を通じて排出される。

坑廃水に含まれる酸素は、有機物層の中を通る間に微生物等の働きにより消費される。このため、石灰石層の中では2価鉄の酸化が進みにくくなり、石灰石表面への鉄水酸化物の沈着が抑制される。

有機物層の厚さは0.1~0.3m、石灰石層の厚さは0.5~1mとされる場合が多い。

また、坑廃水を有機物層と石灰石層を通過させるために、池の水面とその排出口との間にはある程度の水頭差が必要となる。所要の水頭差を保つために、池の底(有機物層上面)までの水深は2m以上とされることが多い。

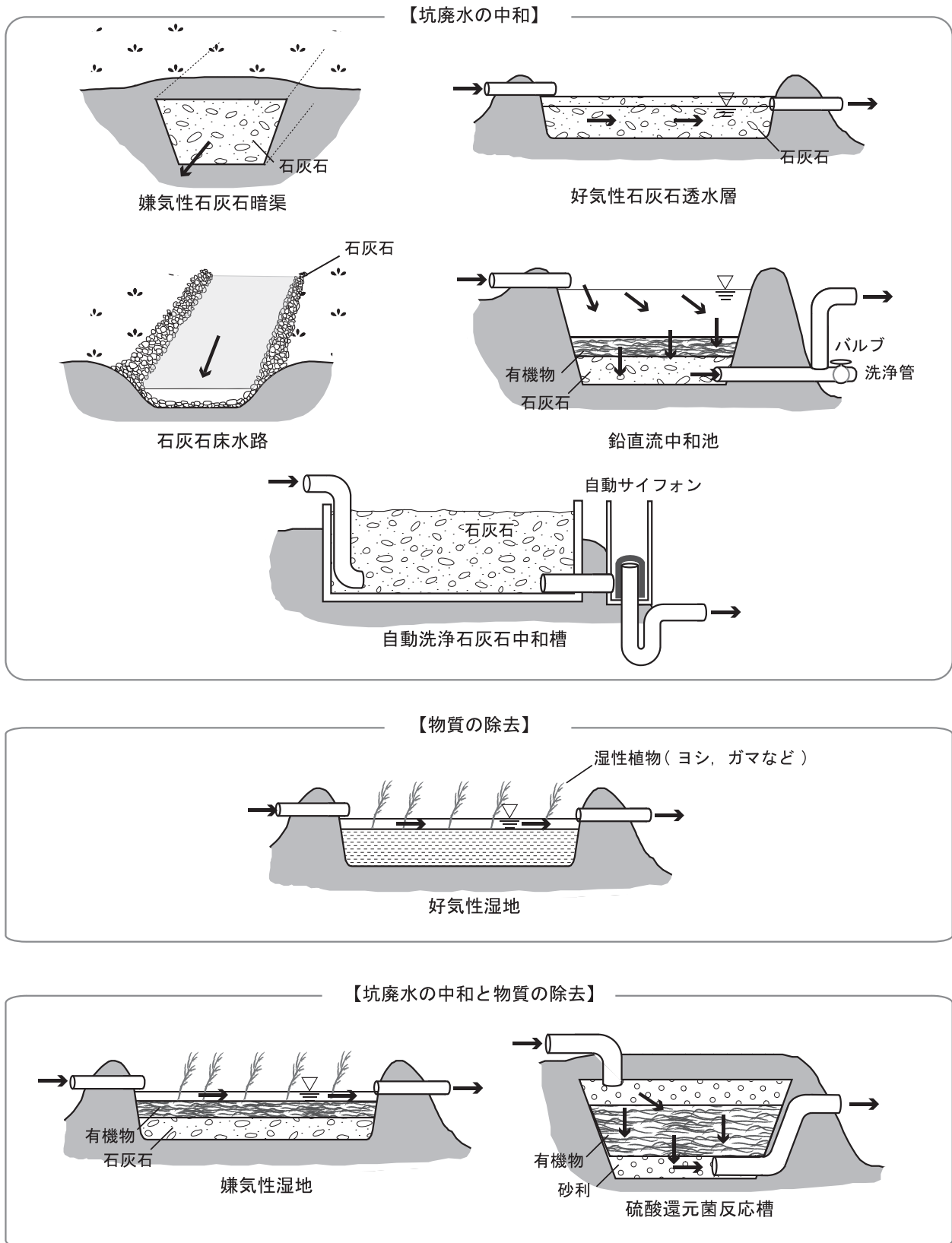
上述したように石灰石層での鉄の水酸化物の発生は抑制されるが、アルミニウムの水酸化物の発生を防ぐことはできない。このため、鉛直流中和池の底部に排水管(洗浄管: flushing pipe)を設け、坑廃水を急速に排水し、アルミニウムの水酸化物を坑廃水と共に洗い流す仕組みが必要とされる。

このほか、池に導入される坑廃水のpHや鉄濃度の条件によっては、有機物層の上面に水酸化鉄が厚く沈殿し、坑廃水の有機物層への浸透が阻害される場合もある。

なお、やや深い水深とするため、後述の好気性湿地や嫌気性湿地と異なり、一般に池の中に植生は設けられない。

#### 【自動洗浄石灰石中和槽】

英文原著では「self-flushing limestone system」あるいは



第3図 パッシブトリートメントの各種手法の概念図  
 図中の矢印は坑廃水の流動方向を示す。

Fig. 3 Schematic diagram of passive treatment systems.

は「automatic flushing system」などと表記される(Hedin Environmental, 2008; Rose, 2010).

石灰石を詰めた槽に自動サイフォンあるいは電動排水バルブを備えた構造を持つ(第3図). 鉛直流中和池で用いられる急速排水による沈殿物の排出の考えをさらに進め, 半日~1日程度の間隔で急速排水を自動的に行う.

また, バックホー等の重機を用いて槽中の石灰石を掘返すことも容易に行えるため, 石灰石表面の付着物の直接的な洗浄が可能となる.

このため, 鉛直流中和池などでは沈殿物による目詰まり等の障害の発生の可能性が高くなるような, 鉄やアルミニウムの濃度がより高い坑廃水に対しても適用性が高い.

電動排水バルブを設けた場合も, 太陽光発電システムを併設することにより, 外部からの電力の供給を受けずに長期に渡っての自立的稼働が可能となる.

### Ⅲ.2 坑廃水に含まれる物質を除去する手法

坑廃水に含まれる物質を除去する手法には以下の好気性湿地と沈殿池がある.

#### 【好気性湿地】

英文原著では一般に「aerobic wetland」と表記される(Hedin et al., 1994; Johnson and Hallberg, 2005; PIRAMID Consortium, 2003; Watzlaf et al., 2004; Zipper et al., 2011).

好気性湿地はヨシやガマ等の湿生植物を人為的に繁茂させた人工湿地であり, 坑廃水は湿地の表面を流れる(第3図).

好気性湿地における植生の働きは, 湿地内の流れの均一化, 湿地土壌への酸素の供給, 微生物の生活環境の保持, 湿地土壌及び湿地内に沈殿した金属等の保持など, 坑廃水に含まれる物質の沈殿除去が進みやすい環境を整えるという, 言わば間接的な機能が主であり, 植物自身の体内への吸収などによる直接的な除去機能は限定的である. このほか, 植生の繁茂による自然景観の保持もその機能の一つに挙げられる.

好気性湿地の水深は, 植生の生育環境も考慮し, 一般に10~50cmとされる. また, 湿地内には鉄などの水酸化物のほか植生の遺骸も蓄積され, その水深は徐々に浅くなる. このため, 20年以上の運用を図るには, 湿地の周囲を取囲む土手の水面からの高さを, その造成時において1m以上とし, 余裕を持った設計とすることが望ましい.

湿地の所要の面積の算定基準として, 湿地に導入される坑廃水に含まれる鉄の1日あたり, 湿地面積1m<sup>2</sup>あたりの量として, 10~20g/day/m<sup>2</sup>の値が示されている.

ただし, これは導入される坑廃水が実効アルカリ度

を持つという条件に加え, 米国内の鉄濃度に関する基準値3.5mg/Lを満たすことを目指す場合に有効な数値である. 砒素等が含まれる金属鉱山の坑廃水に対して, この数値を直接用いるには注意を要する.

#### 【沈殿池】

英文原著では「settling pond」あるいは「settling lagoon」と表記される(Rose, 2010; PIRAMID Consortium, 2003).

沈殿池はアクティブトリートメントにおいても, その処理の最終工程に用いられる.

しかし, バッシブトリートメントでは, 好気性湿地や鉛直流中和池等への余分な沈殿物の流入を防ぐことを目的に, それらの前段に配置される場合もある.

### Ⅲ.3 坑廃水の中和と物質の除去を同時に行う手法

坑廃水の中和とそれに含まれる物質の除去を同時に行う手法には, 以下の嫌気性湿地と硫酸還元菌反応槽がある.

#### 【嫌気性湿地】

英文原著では「anaerobic wetland」あるいは「compost wetland」と表記される(Hedin et al., 1994; Skousen and Ziemkiewicz, 2005; Watzlaf et al., 2004).

その外観は好気性湿地と同様であるが, 湿地基部の基盤に石灰石を加えることにより, 坑廃水の中和機能を持たせた湿地である. 第3図に示すように湿地の基盤を上位が有機物層, 下位が石灰石層の2層構造とする場合のほか, 両者を混合して一層構造とする場合がある.

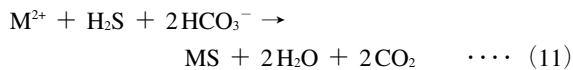
有機物の分解により湿地土壌内には還元的環境が形成され, 酸素が少ない状態となる. この結果, (6)式に示される2価鉄の酸化(3価鉄への変化)が抑制される. このため, 石灰石表面への鉄水酸化物の沈着が起こりにくくなり, 長期間に渡って石灰石の溶解とそれによる坑廃水へのアルカリ分の供給の継続が可能となる.

しかし, 坑廃水と石灰石が直接接触する形となっていないため, 鉛直流中和池と比べると中和能力は格段に小さく, 広い湿地面積が必要となる.

#### 【硫酸還元菌反応槽】

英文原著では一般に「sulfate reducing bioreactor」と表記される(Kuyucak et al., 2006; Rose, 2010).

第3図に示すように地下に埋設した有機物層の中で, 硫酸還元菌の活動を活性化させ強い還元環境とする. このような環境下では(4)式のような反応に加え, (10)式のような坑廃水に含まれる銅や鉛などの金属元素(M)が硫化物に変化する反応が起こる.



銅や鉛などの金属硫化物は一般に不溶性で、沈殿物として硫酸還元菌反応槽中に蓄積され、坑廃水から除去される。しかし、これらの反応が十分に進むには、数日程度の時間を要する。また、場合によっては硫酸還元菌反応槽を通過した坑廃水は硫化水素臭や黒い濁りを伴うこともあり、その際はこれらの浄化を目的とする処理の仕組みが必要となる。

#### III.4 補助的手法

パッシブトリートメントにおいては、坑廃水に含まれる2価鉄の酸化を促進するために、様々な補助的手法が取られる場合もある。

その代表例は坑廃水の水路に設ける段差工である。坑廃水が段差を落下することにより曝気される。曝気により大気中の酸素が坑廃水中に取り込まれ、2価鉄の酸化促進につながる。段差工の坑廃水が落下する箇所に窪みを設けて滝壺状にすることにより、曝気効果がより高まる(PIRAMID Consortium, 2003)。

このほか、「SCOOFI reactor」, 「low-pH Fe(II) oxidation」などの手法も提案されている。

前者の「SCOOFI」は、「Surface-Catalysed Oxidation Of Ferrous Iron(2価鉄の表面触媒による酸化)」の略で、多孔質で比表面積の大きい部材を坑廃水の流路に沈めるなどして、坑廃水中の2価鉄の酸化を促進させる手法である。実効アルカリ度を持ち、鉄濃度が50mg/L以下の坑廃水に有効であるとされている(Moorhouse et al., 2013; Younger, 2000)。

後者は、直訳すると「低pHにおける2価鉄の酸化」となる。具体的には、坑廃水を鉄水酸化物の沈殿物を集めた水路の中を流し、沈殿物中に生息する鉄酸化バクテリアの活動により2価鉄の酸化を促進させるものである(DeSa et al., 2010)。pHが4以下の坑廃水では、曝気を行っても2価鉄の自然酸化は促進されにくく、このような場合には、鉄酸化バクテリアの利用が有効な方法となる。

#### IV パッシブトリートメントの適用の可能性

休廃止鉱山の一つである北海道伊達市喜門別町の旧伊達鉱山を例として、パッシブトリートメントの適用の可能性を検討する。

同鉱山は金、銀、銅、硫化鉄を採掘していたが、1974年3月に鉱業権が放棄された。しかし、坑道跡などから坑廃水の流出が続き、北海道が実施主体となって、国の補助のもと消石灰を用いた坑廃水処理(アクティブトリートメント)が継続されている。

坑廃水の流量や水質(2012年度の平均値)は第2表に

示すとおりであり、pHのほか、銅、鉛、鉄、砒素の各濃度が排水基準を満たしていない。また、実効酸度と鉄濃度が高いことが特徴である。なお、この処理のため、2012年度には25.5tの消石灰が消費されている。

ここにパッシブトリートメントの適用を考える場合も、中和による浄化が基本となると考えられる。

中和機能を有するパッシブトリートメントの各手法のうち、嫌気性石灰石暗渠は坑廃水に含まれる鉄の濃度が高いことから適用は困難であると考えられる。また、鉛直流中和池についても、このように鉄濃度が高い場合、有機物層の上面への鉄水酸化物の沈殿により、坑廃水の浸透が阻害される恐れがある。このため、鉛直流中和池の適用を考える場合には、その前段で鉄濃度を下げる工程の必要性も検討しなければならない。

嫌気性湿地は、実効酸度が高いことから広大な面積を持つ湿地の建設が必要となり、その実現性は低いと考えられる。

Watzlaf et al.(2004)によれば、嫌気性湿地の1日あたり、単位面積あたりのアルカリ付加量は2~12g/day/m<sup>2</sup>程度の値に留まるとされている。仮にアルカリ付加量を7g/day/m<sup>2</sup>として、旧伊達鉱山の坑廃水の実効酸度と流量を当てはめた場合、その1日当たりの総酸度量123kg/day(=実効酸度と流量の積)をアルカリ付加量で割ることにより、嫌気性湿地の所要の面積として約17,600m<sup>2</sup>の値が得られる。

このほか、銅の除去という観点から、硫酸還元菌反応槽の適用も考えられる。しかし、旧伊達鉱山の坑廃水に高い濃度で含まれる鉄は、その硫化物の溶解度が銅や鉛に比べ高く、還元環境では比較的除去されにくいと言える。このため、硫酸還元菌反応槽単体では十分な浄化が行えない可能性がある。加えて、硫酸還元菌反応槽の中では鉄硫化物の沈殿は発生しにくいとしても、同槽への坑廃水の流入部において、鉄水酸化物が発生し坑廃水の流路の詰まりの原因となる恐れもある。

以上から、単体でも一定の効果が見込める方法として、石灰石床水路と自動洗浄石灰石中和槽を取り上げ、検討を行った。

第2表 伊達鉱山における坑廃水の流量と水質  
(北海道経済部環境・エネルギー室産炭地・保安グループ提供)

Table 2 Flow rate and water quality of the mine drainage of the Date mine

流量	実効酸度	pH	硫酸	銅	鉛	鉄 (溶解性)	砒素
m <sup>3</sup> /min	mg/L	-	mg/L				
0.09	951	3.1	880	13.0	0.28	241	0.578



### Ⅳ.1 石灰石床水路の適用

石灰石床水路は前章でも解説したとおり単純な構造であり、設置も比較的容易である。しかし、本手法では、石灰石表面への鉄水酸化物等の沈着による中和効果の低減が懸念される。

Ziemkiewicz et al.(1997)は、長期の使用で石灰石表面が鉄水酸化物によって覆われてしまった米国内の7か所の石灰石床水路を対象として、中和効果の検証を行った。この結果、石灰石床水路通過後の坑廃水の実効酸度は、水路に入る前に比べ4~62%とばらつくもののいずれの場合も低下し、ある程度の中和効果が持続していることを明らかとした。これら7か所の水路の勾配は9~60%であり、流入する坑廃水の流量も76~1,323L/minと様々である。

一方、鉄水水酸化物の石灰石への沈着を防ぎ中和効果を長く保つには、水路の勾配を20%以上とすることが望ましいとする見解もある(Skoussen, 1996; Zipper et al., 2002)。

以上から、Ziemkiewicz et al.(1997)が示した7事例の中から、水路の勾配が20%前後であり、坑廃水の流量が旧伊達鉱山の場合に近い「Morg Airport E」と名称される石灰石床水路の事例を抜き出し、それを基に所要の石灰石床水路の延長を検討した。

参考とした石灰石床水路の規模と実効酸度の減少状況は第3表に示すとおりである。実効酸度の減少量と石灰石床水路の延長より、水路1m当たりの実効酸度の低下量を求めると、その値は0.93mg/L/mとなる。この値が旧伊達鉱山の坑廃水に対しても適用可能とすると、旧伊達鉱山の坑廃水の実効酸度951mg/Lに等しいアルカリ付加を行うには、約880mの水路延長が必要となる。

従って、この延長の石灰石床水路を設けることが出来れば、計算上、現在行われている消石灰による坑廃水の中和工程は不要となり、石灰石床水路を通過した坑廃水を沈殿池に流入させるだけで処理が済むこととなる。

実際にはこれだけの延長の石灰石床水路の造成は、現地の地形条件等の制約により困難と考えられる。し

第3表 Morg Airport Eにおける石灰石床水路の規模と浄化効果

Ziemkiewicz et al.(1997)による。  
Table 3 Characteristics and performance of an open limestone channel at Morg Airport E site (after Ziemkiewicz et al., 1997)

坑廃水の流量	石灰石床水路の規模		坑 廃 水 の 実 効 酸 度			
	延長	傾斜	水路通過前	水路通過後	減少量	減少率
L/min	m	%	mg/L			
76	27	20	355	330	25	7

かし、現在の中和処理施設の前段に、ある程度の延長の石灰石床水路を組み込むことにより、中和に要する消石灰の消費量を低減させることが可能となる。

### Ⅳ.2 自動洗浄石灰石中和槽の適用

自動洗浄石灰石中和槽(以下では、中和槽とする。)は、前述したとおり石灰石層などの中の詰まりの原因となるアルミニウムや鉄の濃度が高い坑廃水へ対処するために開発された手法である。

Hedin Environmental(2008)により、高さ2.4m、直径15.2m、底面積181.4m<sup>2</sup>のコンクリート製の槽の中に、石灰石625tを詰め中和槽とした事例の運用結果が報告されている。

この事例では、中和槽の底部から坑廃水を導入し、中和槽内の水位が所定の高さ(およそ2m)に達するごとに自動サイフォンが働き、急速排水される仕組みが取られている。

2006年に運用を開始し、2007年と2008年に1回ずつ、中和槽の中にバックホーを乗り入れさせ、石灰石の洗浄が行われている。

運用開始から2年を経た2008年の実績でも、pHは3前後であったものが6.2程度まで上昇したほか、実効酸度もマイナスの値を示すようになっていることが確認されている(第4表)。

ここで、中和槽に流入する坑廃水の1日当たり、中和槽の単位底面積当たりの実効酸度量(以下では、単位実効酸度量とする。)と、1日当たり、中和槽の単位底面積当たりのアルカリ付加量(以下では、単位アルカリ付加量とする。)の値を比べると、単位アルカリ付加量は中和槽に入る坑廃水の単位実効酸度量に応じて、増減することが判る(第4表)。

得られた2つの単位アルカリ付加量のうち、高い値である352g/day/m<sup>2</sup>を旧伊達鉱山の坑廃水に適用し、所要の中和槽のサイズを検討した結果を第5表に示す。

旧伊達鉱山の場合、その実効酸度と流量から、1日当たりの総酸度量は123kg/dayとなる。これを単位アルカリ付加量で割ることにより、所要の中和槽の底面積350m<sup>2</sup>が求められ、その直径は21mとなる(第5表)。

計算上、このサイズの中和槽を設けることにより、

第4表 自動洗浄石灰石中和槽による水質変化  
Hedin Environmental(2008)による。

Table 4 Change of water quality of the mine drainage (after Hedin Environmental, 2008)

調査年月日	流 量		pH	実効酸度	単位実効酸度量	単位アルカリ付加量
				mg/L	g/day/m <sup>2</sup>	g/day/m <sup>2</sup>
2008/7/20	185	流入前	3.01	220	323	—
		通過後	6.18	-20	—	352
2008/8/19	106	流入前	2.98	229	193	—
		通過後	6.18	-6	—	198

## 第5表 中和槽の所要サイズ

Table 5 Size of the neutralization tank to treat the mine drainage

1日当たり 総酸度量	単位アルカリ 付加量	中和槽の所要サイズ		
		底面積	直径	高さ
kg/day	g/day/m <sup>2</sup>	m <sup>2</sup>	m	m
123	352	350	21	2.4

坑廃水の実効酸度を十分に低下させることが可能となる。

しかし、Hedin Environmental (2008) が示した事例では、中和槽通過後の pH は上昇するものの、その値は 6.18 にとどまっている (第4表)。旧伊達鉱山の坑廃水に含まれる銅について考えると、この pH 値では排水基準レベルまで低下させることが困難な可能性がある。その場合、消石灰等の添加によって pH を必要な値にまでさらに上げる工程が必要となる。

## V 終わりに

パッシブトリートメントに関するレビュー的な文献を中心に参考として、その浄化の基本メカニズムや具体的な手法の解説を行った。また、北海道にある旧伊達鉱山をモデルとして、パッシブトリートメントの適用性について、簡単な検討を行った。

パッシブトリートメントは、米国を中心に主に酸度の低下と坑廃水に含まれる鉄、アルミニウム、マンガンの除去を目的として発達してきた技術である。一方、日本の場合、坑廃水に砒素や鉛などの有害物質が含まれることが多く、パッシブトリートメントだけでは十分な浄化が出来ない場合も想定される。しかし、既存の処理施設の前段にパッシブトリートメントの手法を導入することによっても、処理のランニングコストの削減が可能となる。

今後、各地の坑廃水の発生場所ごとで、パッシブトリートメント導入の検討が進むことが望まれる。

## 謝 辞

本報告の作成にあたり、北海道経済部環境・エネルギー室産炭地・保安グループには、坑廃水の水質データの提供等の便宜をはかっていただきました。ここに記して謝意を表します。

## 文 献

- AMD treatability and project selection workgroup (2008) : Mine drainage treatability and project selection guidelines, Pennsylvania Department of Environmental Protection, 42p.
- Black, C., P. Ziemkiewicz, and J. Skousen (1999) : Adding alkalinity

to water by limestone leach beds, West Virginia University Extension Service, at <http://anr.ext.wvu.edu/resources/295/1256049361.pdf>.

Cravotta, C.A., and Kirby, C.S. (2004) : Acidity and alkalinity in mine drainage : practical considerations, Proc. 21st annual meetings of the ASMR, 334-365.

DeSa, T.C., Brown, J.F., and Burgos, W.D. (2010) : Laboratory and field-scale evaluation of low-pH Fe(II) oxidation at several sites in Pennsylvania, Proc. 2010 joint mining reclamation conference, 190-203.

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 三菱マテリアルテクノ株式会社, DOWA テクノエンジニアリング株式会社(2011) : 平成22年度休廃止鉱山鉱害防止技術等調査研究-パッシブ・トリートメント技術-報告書, 経済産業省, 499p.

Drever, J.I. (1997) : The geochemistry of natural waters, Prentice Hall, 436p.

橋本 進(1989a) : 温泉廃水による環境破壊-I, 北海道さけ・ますふ化場研究業績, 316, 29-38.

橋本 進(1989b) : 温泉廃水による環境破壊-II, 北海道さけ・ますふ化場研究業績, 317, 39-51.

Hedin Environmental (2008) : Optimizing the design and operation of self-flushing limestone systems for mine drainage treatment, 80p., at [http://www.hedinenv.com/pdf/flushing\\_final\\_report.pdf](http://www.hedinenv.com/pdf/flushing_final_report.pdf).

Hedin, R.S., Nairn, R.W., and Kleinmann, R.L.P. (1994) : Passive treatment of coal mine drainage, U.S. Bureau of Mines, Information Circular 9389, 35p.

Hedin, R.S., and Watzlaf, G.R. (1994) : The effects of anoxic limestone drains on mine water chemistry, Proc. The International Land Reclamation and Mine Drainage Conference, 186-194.

Johnson, D.B., and Hallberg, K.B. (2005) : Acid mine drainage remediation options: a review, Science of the Total Environment, 338, 3-14.

Kirby, C.S., and Cravotta, C.A. (2004) : Acidity and alkalinity in mine drainage : theoretical considerations, Proc. 21st annual meetings of the ASMR, 1076-1093.

厨川道雄, 駒井 武, 張 銘(2013) : パッシブ・トリートメントの導入に向けて, (独)産業技術総合研究所, 51p.

Kuyucak, N., Chabot, F., and Martschuk, J. (2006) : Successful implementation and operation of a passive treatment system in an extremely cold climate, northern Quebec, Canada, Proc. 7th International Conference on Acid Rock Drainage, 980-992.

松岡 功, 久保田 寛, 中沢 広, 下飯坂潤三(1980) : 廃水中の As の金属水酸化物共沈法による除去に関する研究, 日本鉱業会誌, 96, 1107, 325-329.

Moorhouse, A.M.L., Wyatt, L.M., and Hill, S. (2013) : A high surface area media treatment trial of a circum-neutral, net alkaline mine discharge in the South Derbyshire Coal Field (UK) using hydrous oxide, Proc. 2013 annual conference of the IMWA, 667-672.

日本水産資源保護協会(2006) : 水産用水基準(2005年版), 95p.

荻野 激, 遠藤祐司, 黒沢邦彦(2001) : 坑内水が流入する湿地における水, 土壌および植物の重金属濃度, 北海道立地質

- 研究所報告, **72**, 115–120.
- 荻野 激, 遠藤祐司, 黒沢邦彦, 野呂田 晋(2003): 人工湿地による酸性廃水の浄化, 北海道立地質研究所報告, **74**, 107–115.
- 荻野 激, 野呂田 晋(2013): 酸性坑廃水が流入する好気性人工湿地における金属成分の挙動, 平成25年度資源・素材学会秋季大会講演集, 433–434.
- PIRAMID Consortium (2003): Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters, European Commission 5th Framework RTD, 166p.
- Rose, W. (2010): Advances in passive treatment of coal mine drainage 1998–2009, 2010 West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium Papers.
- 笹木圭子, 堀 修, 荻野 激, 高野敬志, 遠藤祐司, 常川昌美, 平島 剛(2009): 北海道上ノ国人工湿地における重金属処理, *Journal of MMIJ*, **125**, **8**, 445–452.
- Skousen, J. (1996): Overview of passive systems for treating acid mine drainage, West Virginia University Extension Service, at <http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/passtrt/passtrt.htm>.
- Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R., Hellier, W., and Members of the Avoidance and Remediation Working Group of the ADTI (1998): Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage, West Virginia Water Research Institute, 131p.
- Skousen, J., and Ziemkiewicz, P.F. (2005): Performance of 116 passive treatment systems for acid mine drainage, Proc. 22nd annual meetings of the ASMR, 1100–1133.
- 所 千春, 清水伴紀, 平井健二, Badulis, G.C., 佐々木 弘(2005a): As(V)希薄含有廃水における Fe(III), Al および Pb 塩による As(V)除去および迅速固液分離, *資源と素材*, **121**, **8**, 399–406.
- 所 千春, 丸山陽子, Badulis, G.C., 佐々木 弘(2005b): As 希薄含有廃水における Fe(III)および Al(III)による As 除去への表面錯体モデルの適用, *資源と素材*, **121**, **10**・**11**, 532–537.
- U.S. EPA (1994): Acid mine drainage prediction, U.S. Environmental Protection Agency, Technical Document, EPA 530–R–94–036, 48p.
- Watzlaf, G.R., and Hyman D.M. (1995): Limitation of passive systems for the treatment of mine drainage, Proc. 17th annual conference of the National Association of Abandoned Mine Land Programs, 186–199.
- Watzlaf, G.R., Schroeder, K.T., and Kairies, C.L. (2000): Long-term performance of anoxic limestone drains, *Mine Water and the Environment*, **19**, **2**, 98–110.
- Watzlaf, G.R., Schroeder, K.T., Kleinmann, R.L.P., Kairies, C.L., and Nairn, R.W. (2004): The passive treatment of coal mine drainage, The National Energy Technology Laboratory, 66p.
- Younger, P.L (2000): The adoption and adaptation of passive treatment technologies for mine waters in the United Kingdom, *Mine Water and the Environment*, **19**, **2**, 84–97.
- Ziemkiewicz, P.F., Skousen, J.G., Brant, D.L., Sterner, P.L., and Robert, R.J (1997): Acid mine drainage treatment with armored limestone in open limestone channels, *The Journal of Environmental Quality*, **26**, **4**, 1017–1024.
- Ziemkiewicz, P.F., Skousen, J.G., and Simmons, J.S. (2002): Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems, 2002 West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium Papers, 98–108.
- Zipper, C., Skousen, J., and Jage, C. (2011): Passive treatment of acid-mine drainage, Virginia cooperative extension, at [http://pubs.ext.vt.edu/460/460-133/460-133\\_pdf.pdf](http://pubs.ext.vt.edu/460/460-133/460-133_pdf.pdf).