

酸性地下水に対する炭酸カルシウムバリア内における石膏析出条件の実験的検討

大成建設株式会社 正会員 ○根岸 昌範  
大成建設株式会社 正会員 海野 円  
大成建設株式会社 正会員 小松 寛

1. はじめに

休廃止鉱山における坑廃水やたい積場等における硫化鉱物由来の酸性排水の処理について、パッシブトリートメントの導入がわが国においても検討されてきた<sup>1)</sup>。坑廃水の中和には主に石灰石が用いられ、開水路の路床材として使用するものや人工湿地に組込んだ方式などが提案されている<sup>2)</sup>。  
筆者らは、酸性化した帯水層に対する拡散防止対策として、石灰石ではなく炭酸カルシウム粉末を利用し、中和反応ゾーン（浄化壁など）を構築することによるアルカリバリアについて検討を進めている。  
本報告では、実際の地下水を使用した室内カラム試験を実施し、炭酸カルシウムによる中和効果に加えて、硫酸カルシウム（石膏）が析出する条件について検討した結果をとりまとめた。

2. 中和反応ゾーンにおける反応生成物

酸性化した地下水では金属イオンが多く溶解し、pH が中和されることでその一部が金属水酸化物として析出することが考えられる。また、より大きな影響として、硫化鉱物に由来する硫酸イオンが陰イオンとして高濃度で含まれる場合が多く、反応材として使用する炭酸カルシウムに由来するカルシウムイオンと石膏を析出する可能性が考えられる。更に、黄鉄鉱に起因する酸性水の中和に石灰石を使用した際に、石膏が析出する条件に近づくことによる中和反応の阻害なども報告されている<sup>3)</sup>。  
帯水層における拡散防止対策として一定の深さにバリアを構築する場合には、開水路や人工湿地などと異なり、設置後の維持管理が容易でないため、長期的な反応性や透水性に影響を与える反応生成物については事前に十分な検討が必要となる。

3. 試験方法

3.1 供試地下水

カラム試験で通水溶媒として使用した地下水の性状を表1に示す。鉱さいたい積場の地下水であり、pH が低く Fe 濃度が高い地下水で、硫化鉱物由来の硫酸イオンが高濃度で含有されていた。なお、表中の Fe 濃度は Fe<sup>2+</sup> 濃度であるが、全鉄濃度もほぼ同様であった。カルシウムイオンも一定濃度含まれており、その他の陽イオンとしては、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>などであった。

3.2 カラム試験条件

カラム試験条件を表2に示す。試験に使用する炭酸カルシウムは、平均粒径 8 μm、45 μm 通過残留分 8%の粉末状の工業製品とした。母材は透水性が高い砂礫層を想定した構成とし、重量比で 5.3 %の炭酸カルシウムを混合した。  
溶媒の通水速度は、開始から累積 7 L を通水するまでは 0.1 mL/min であり、カラム内間隙体積から計算した滞留時間は 26.8h であった。その後、通水速度を 4 倍まで増加し、滞留時間 6.7h の条件で連続通水した。

キーワード 炭酸カルシウム、酸性地下水、石膏、鉱さい堆積場

連絡先 〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町 344-1 大成建設（株）技術センター TEL045-814-7226

表 1 供試地下水の性状

| 項目                            | 単位   | 範囲      |
|-------------------------------|------|---------|
| pH                            | —    | 2.5～3.5 |
| Fe                            | mg/L | 17～86   |
| EC                            | mS/m | 190～210 |
| Ca <sup>2+</sup>              | mg/L | 180～190 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | mg/L | 820～940 |

表 2 カラム試験条件

|                       |                                            |
|-----------------------|--------------------------------------------|
| 反応材                   | 炭酸カルシウム (CaCO <sub>3</sub> )               |
| 母材                    | 7号砕石:4号珪砂=7:3で混合物に、シルト質土壌10%を加えたもの         |
| CaCO <sub>3</sub> 配合率 | 5.3 wt-%<br>※CaCO <sub>3</sub> としてカラム内に32g |
| カラムサイズ                | φ 40mm×300mm                               |
| 通水速度                  | 条件1:0.1mL/min(～7L)<br>条件2:0.4mL/min        |
| 滞留時間                  | 条件1:26.8h(～7L)<br>条件2:6.7h                 |

## 4. 試験結果および考察

### 4.1 中和効果と Fe 濃度抑制効果

図 1 に pH の推移を、図 2 に Fe 濃度の推移を示す。破線で示した流入 pH の変動は、供試地下水ロットの変更に伴うものである。強酸性の流入 pH がカラム出口では中和されて pH7 前後となり、数 10mg/L オーダーの流入 Fe 濃度は 0.01 mg/L 以下で推移している。流速を速めた場合（累積通水流量 7L 以降）でも中和機能と Fe 濃度の抑制が継続しており、一定の通水条件下で酸性水の中和とバリア材への鉄水酸化物の固定が可能であることがわかった。

### 4.2 硫酸イオンとカルシウムイオンの挙動

図 3 に硫酸イオンとカルシウムイオンの挙動を示す。カルシウムイオンはカラム流出濃度が 300~400 mg/L 程度となっており、炭酸カルシウムと酸性水の接触により、カルシウムイオンが生じることで流入濃度から増加している。一方で、硫酸イオンはカラム流入と流出濃度に大きな差異は生じておらず、石膏などの析出は見られないことがわかった。

### 4.3 石膏の析出条件に関する考察

図 4 に示した曲線は、硫酸カルシウムすなわち石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) の溶解度積を  $K_{sp}=3.15 \times 10^{-5}$  として<sup>4)</sup> 計算し、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンおよび  $\text{SO}_4^{2-}$ イオンの関係を重量濃度に換算して示したものである。今回のカラム試験における流出濃度のデータは、溶解度積で示した曲線の外側にプロットされており、化学平衡論からは石膏が析出してもおかしくない条件であった。このことは、通水条件下で接触時間が比較的小さいために、石膏の析出がみられなかったものと考えている。

一方で、石膏の 20℃における飽和溶解度 2,020 mg/L<sup>4)</sup> から計算した、 $\text{Ca}^{2+}$ イオン濃度と  $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度はそれぞれ、594 mg/L と 1,430 mg/L であり、カラム流出濃度のデータはそれらの 60% 程度の範囲であった。

## 5. まとめと今後の展開

今回対象とした供試地下水性状の酸性水に対して、炭酸カルシウムを含んだ反応ゾーン（アルカリバリア）により、pH の中和や鉄濃度抑制が可能であった。また、中和によるカルシウムイオン濃度の上昇により溶解度積を上回るような状態になっても、接触時間が限定的であるため、懸念した石膏の析出はみられなかった。今後も酸性化した帯水層に対するアルカリバリア技術に関して、詳細な検討を進めていく予定である。

## 参考文献

- 1) 厨川 道雄ほか: 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, 2013
- 2) 遠藤祐司ほか: 坑廃水のパッシブトリートメントの概要とその適用, 北海道地質研究所報告, 第 86 号, pp.25-35, 2014
- 3) 五十嵐敏文ほか: 黄鉄鉱起因酸性水の抑制のための方解石含有岩石の利用に関する実験的研究, 応用地質, 第 44 巻, 第 4 号, pp.234-242, 2003
- 4) Handbook of chemistry and physics, 87th edition, CRC press, 2006-2007

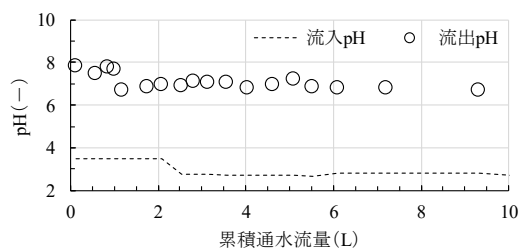


図 1 pH 値の推移

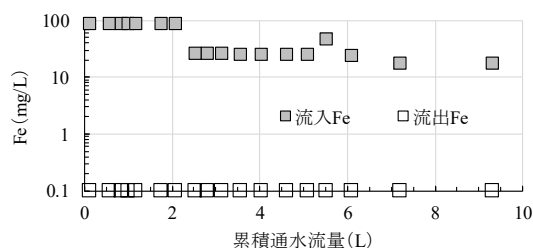


図 2 鉄濃度の推移

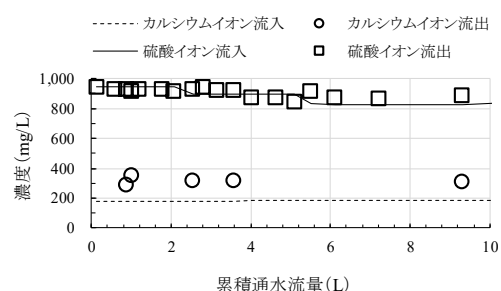


図 3 硫酸イオンとカルシウムイオンの推移

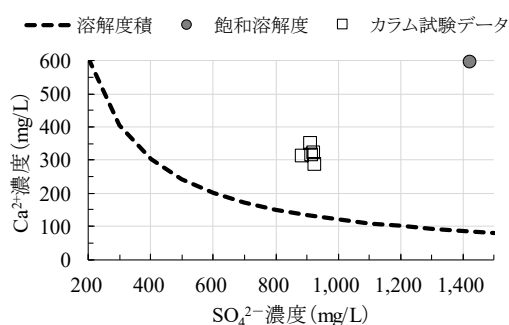


図 4 石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) の析出条件