

令和5年度休廃止鉱山における  
坑廃水処理の高度化技術調査事業

調査報告書

令和6年3月

独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構



## 業務概要

### 1.1. 件名

令和5年度休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化技術調査事業

### 1.2. 背景及び目的

金属鉱業等の休廃止鉱山は、事業活動終了後も、坑口や集積場等から As、Cd、Pb といった重金属等を含む坑廃水が流出し続ける状況にある。このような坑廃水を放置し河川等に流出した場合、健康被害、農作物被害、漁業被害等が発生し、深刻な社会問題を引き起こすことがあるため、そのような休廃止鉱山を管理する地方公共団体等は、多くのエネルギーを消費し、坑廃水処理を昼夜問わず継続して行っていることから、当該処理の省エネ化の対策が求められている。

このため、休廃止鉱山における坑廃水処理の省エネルギー対策として期待される重金属除去作用を有する植物や微生物を利用した自然回帰型坑廃水浄化システム（パッシブトリートメント（以下、「PT」という。））に関して、坑廃水の状況や立地条件等を勘案した最適な PT を検討するとともに、水質改善がどのようなメカニズムで行われているかの効果検証等を実施する。また、電力供給が困難な山間部等に位置する坑廃水処理施設では、坑廃水の水量・水質把握や処理施設の運転管理のための操業コストが負担となっていることから、新技術の導入や利水点等管理の適用を促進するため、無給電かつ長距離での遠隔監視システムの導入手法を検討する等これら技術の実証調査を実施する。

さらに、休廃止鉱山の鉱害防止対策については、坑廃水処理を半永久的に行う必要も予測されることから、将来的なグリーン・レメディエーション（元山回帰）など中長期的視点に立った鉱害防止対策技術の最適化、管理の高度化等に関する方向性について検討を行うことで、休廃止鉱山における坑廃水処理の恒久的なエネルギー消費量の削減を目的とする。

### 1.3. 事業実施期間

令和5年4月3日 ～ 令和6年3月29日

### 1.4. 実施体制

本事業の実施体制について、図 1-1 実施体制に示す。

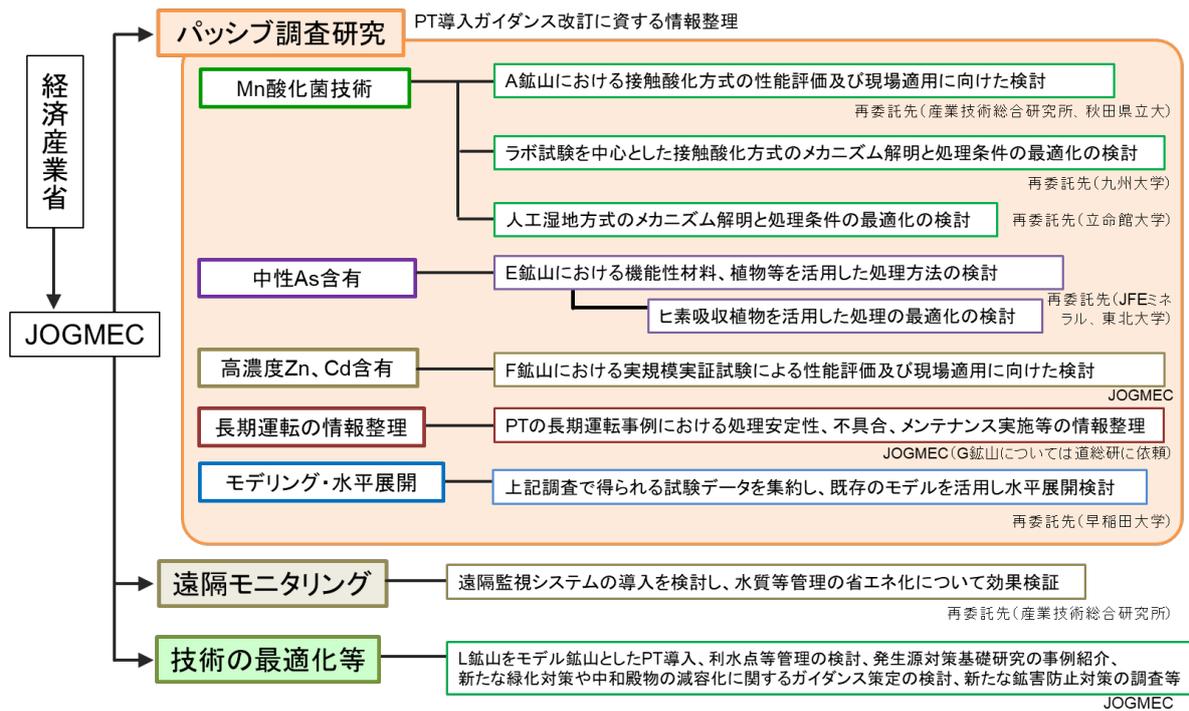


図 1-1 実施体制図

## 1.5. 実施内容

### 1.5.1. PT 導入に向けた調査研究

坑廃水処理を行っている休廃止鉱山のうち、令和4年度に選定したモデル鉱山において、引き続き最適な PT について検討し、導入された場合における水質変化の把握や水質改善のメカニズム解明等、PT 導入に向けた効果検証を行うとともに、検証結果をふまえた水質予測モデルを用いて、他の休廃止鉱山への水平展開に資する情報の整理を行った。

#### (1) 鉱山関連データ等の収集

モデル鉱山及び将来的に PT の導入の可能性のある鉱山について、既存の鉱山関連データ等の収集・整理を行うとともに、水量測定、水質分析及び導入検討に向けた現地調査等によるデータ収集を行った。

#### (2) PT の整備に向けた取組み

モデル鉱山において PT の導入に向けて、基礎試験に加え必要に応じ現場での実規模相当の実証試験を実施するとともに、PT の導入による効果（電力や薬剤削減量に基づく省エネ効果、維持管理費やそれに付随する工事費の低減等）を検討した。

#### (3) PT の水平展開に資する情報整理

モデル鉱山における試験データを活用し、PT による坑廃水処理に係る既存の水質予測モデルの修正、現況再現解析を行って精緻化し、PT の水平展開、特に「PT 導入ガイダンス」に事例として紹介されている、PT の選定フローチャートの改訂について検討した。

また、モデル鉱山における検討で得られる知見や、特に As、Mn、Zn、Cd 等を高濃度で含

有する坑廃水への PT 導入に資する情報を中心に収集し、「PT 導入ガイダンス」の改訂に資する情報を整理した。

#### (4) PT の長期運転に関する情報整理

PT の実証試験等が長期間（目安として 3 年以上）実施された設備において、収集すべき坑廃水の水量や水質等の基礎データ、処理性能の安定性に加え、発生した不具合、メンテナンス頻度、運転に要した費用、省エネルギー効果等、「PT 導入ガイダンス」の改訂に資する情報を整理した。

### 1.5.2. 遠隔監視システムの導入に向けた調査研究

令和 4 年度に選定したモデル鉱山において、PT や利水点等管理への活用を視野に、坑廃水処理施設の運転管理に資する水量・水質等に関する無給電かつ長距離での遠隔監視システムの導入について検討し、水質等管理の省エネルギー効果の検証を行った。また、気候や地域の特性を踏まえた休廃止鉱山への水平展開に資する情報を整理した。

#### (1) 遠隔監視システムの整備に向けた取組み

モデル鉱山において、無給電かつ長距離での遠隔監視システムの導入に向けて得られた課題へ対処すべく必要な構成について検討を行った。また新たなモデル鉱山を選定し、水量、水質、温度等の坑廃水処理施設の運転管理に資する点検項目について遠隔監視の実証試験を実施し、遠隔監視システムの導入による省エネルギー効果や異常気象時の適用可能性、利水点等管理への応用等について検討した。

#### (2) 遠隔監視システムの水平展開に資する情報整理

(1) で得られる知見を基に、気候や地域の特性などを踏まえた無給電かつ長距離での遠隔監視システムの導入に関する情報を整理し、PT や利水点等管理への活用を視野に、休廃止鉱山への水平展開に向けた課題等を検討した。

### 1.5.3. 鉱害防止対策技術の最適化、管理の高度化等に関する方向性の検討

休廃止鉱山の鉱害防止対策のリスク評価・管理アプローチによる「グリーン・レメディエーション(元山回帰)」に関する研究フレームワーク、令和 5 年度から新たに実施される「特定施設に係る鉱害防止事業の実施に関する基本方針（第 6 次基本方針）」を踏まえ、中長期的視点に立った総合的な鉱害防止対策として、既存の対策技術の課題を整理し、その最適化を検討するとともに、「休廃止鉱山の新たな緑化対策等に関するガイダンス」の改訂及び「休廃止鉱山の坑廃水処理に係る中和殿物処理ガイダンス（仮称）」の策定に向けた情報収集等、新たな鉱害防止対策に関する調査等を実施した。

### 1.5.4. 委員会の設置、報告書の作成等

本調査事業について評価、助言等を行う委員会（委員 6 名）を設置し 3 回実施した。委員会の下に PT 導入に向けた調査研究ワーキンググループ（3 名）を設置し 3 回実施した。それぞれの構成員は、鉱害防止関連の分野の学識経験者、研究者、業界関係者等により構成した（詳細は 5 章に記載）。

また、本調査の実施に当たり、委員会及びワーキンググループ参加者の選定、開催時期、進め方、報告書の作成等については、あらかじめ産業保安グループ鉱山・火薬類監理官付担当者に十分に連絡・相談を行い、進捗を報告した。

## 2. PT 導入に向けた調査研究

### 2.1. A 鉱山における Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式の性能評価及び現場適用に向けた検討

#### 要旨

休廃止鉱山を管理する地方公共団体等において、坑廃水処理の省エネルギー化、省力化は重要な課題であり、植物や微生物を活用した PT 技術の開発・導入が求められている。Mn 含有坑廃水の PT 技術は未確立であることから、本業務では Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式による Mn 含有坑廃水処理を開発することを目的とする。

A 鉱山の坑廃水や堆積場浸出水を対象とし、Mn 酸化菌付着石灰石を充填した小型接触酸化槽を用いて通水試験を実施した。2023 年度からの堆積場浸出水を対象としたパイロットスケールプラントの設置に先駆けて、スタートアップのための運転条件を室内試験で検討した。連続運転では水学的滞留時間（HRT）を 3～4 日に設定しても 50 日以内では処理が立ち上がらなかったが、回分運転を行うことで 30 日以内に速やかな Mn 除去が見られるようになり、スタートアップ時には回分運転が効果的であることを明らかにした。この成果をもとに堆積場のパイロットスケールプラントを運転し、実際にスタートアップに要する時間を短縮できることが示された。回分運転で Mn 除去率が高くなった理由として、連続運転時よりも槽内微生物の存在量または代謝活性が高まっていることが示唆された。

A 鉱山の坑廃水を対象としたパイロットスケールプラント（小、反応槽：容積 600L）を用いた連続通水試験を実施した。2021 年度から長期にわたって運転しており、冬季であっても HRT を 0.6 日（A-1 槽）～0.9 日（B-1 槽）に設定すれば流入 Mn 濃度のほぼ全量を除去できることが示された。種々の Mn 負荷条件での試験結果から、10℃を下回る低水温期であっても Mn 負荷量を考慮すれば、十分に Mn 除去可能であるとの結果を得ることができた。一方で、槽内での Mn スラッジの堆積によって目詰まりが生じると Mn 除去性能に影響を及ぼすことが示唆され、接触酸化処理の維持管理として重要な課題になると考えられた。

堆積場廃水を対象としたパイロットスケール（大系列及び小系列）では、回分式及び連続式運転で通水を開始し、回分式において Mn 処理の早い立ち上がりが見られた。HRT が 3 日程度と低負荷運転を行っているが、所定の成果が得られており、今後の処理試験により、ガイドライン作成が行えるものと期待された。

Mn 酸化微生物が有する機能の解明では、前年度までに明らかにしてきた Mn 酸化への関与が示唆される従属栄養細菌及び独立栄養細菌の処理槽内での消長を明らかにした。特に独立栄養細菌は機能が未解明であるが、多くの時期に処理槽内で優占化し、さらに石灰石の目詰まりに反応して存在比が低下するとの結果が得られ、接触酸化処理の指標細菌として利用できると考えられた。

## 目次

2.	PT 導入に向けた調査研究 .....	2.1-1
2.1.	A 鉱山における Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式の性能評価及び現場適用に向けた検討	2.1-1
2.1.1.	事業概要 .....	2.1-4
2.1.1.1.	事業背景・目的と実施概要 .....	2.1-4
2.1.2.	室内試験による Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式の適用可能性評価 .....	2.1-4
2.1.2.1.	ジャーファーメンターを用いた回分式・連続式試験による評価 .....	2.1-4
2.1.2.2.	レーン型ラボスケールリアクターによる温度変化試験 .....	2.1-5
2.1.2.3.	レーン型ラボスケールリアクターによる他鉱山坑廃水への適用 .....	2.1-5
2.1.3.	パイロットスケールプラント（小）による現地試験及び最適条件の評価 .....	2.1-7
2.1.3.1.	試験概要 .....	2.1-7
2.1.3.2.	試験結果 .....	2.1-9
2.1.4.	パイロットスケールプラント（大）に関する運転条件の整理 .....	2.1-10
2.1.4.1.	運転条件 .....	2.1-10
2.1.5.	Mn 酸化微生物が有する機能の解明 .....	2.1-11
2.1.5.1.	接触酸化槽内の Mn 酸化細菌群集の構造と機能(1) .....	2.1-11
2.1.5.2.	接触酸化槽内の Mn 酸化細菌群集の構造と機能(2) .....	2.1-12
2.1.6.	総括 .....	2.1-13

## 図目次

図 2.1-1	他鉱山坑廃水の pH 調整と通水過程の模式図 .....	2.1-6
図 2.1-2	パイロットスケールプラント（小）の装置構成.....	2.1-7
図 2.1-3	パイロットスケールプラント（小）による現地試験の様子.....	2.1-8
図 2.1-4	パイロットスケールプラント（小）の運転条件.....	2.1-8
図 2.1-5	堆積場浸出水を対象としたパイロットスケール試験の運転実績.....	2.1-10

## 2.1.1. 事業概要

### 2.1.1.1. 事業背景・目的と実施概要

休廃止鉱山を管理する地方公共団体等において、坑廃水処理の省エネルギー化、省力化は重要な課題であり、植物や微生物を活用した PT 技術の開発・導入が求められている。Mn 含有坑廃水の PT 技術は未確立であることから、本業務では Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式による Mn 含有坑廃水処理を開発することを目的とする。

本調査研究では、A 鉱山（Mn 濃度は約 60 mg/L、Zn 濃度は約 20 mg/L）を対象として、Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式の性能評価、特に Mn 除去の負荷速度（ $\text{g}/\text{m}^3/\text{day}$  等）の確認や、発生する Mn スラッジの性状、さらには連続処理を想定した現場適用に向けた課題整理を実施する。また、必要に応じ基礎試験を実施し、Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式の最適な運転条件を検討する。

本調査研究のうち、Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式の性能評価では、A 鉱山の各種坑廃水を対象とした室内試験及び現地試験により、Mn 及び Zn の負荷条件や曝気条件等の運転因子が処理性能に及ぼす影響を明らかにし、効果的な運転条件の特定を目指す。これらの検討により、Mn 酸化菌を利用した接触酸化方式の処理方法に関するガイダンス等が提示できるようになるものと期待される。

また基礎試験では、Mn 酸化に関与する微生物機能を解析することにより、接触酸化方式による Mn 含有坑廃水処理に関して理論的な裏付けを与えることができる。さらに、鍵となる Mn 酸化菌等を特定することができれば、微生物モニタリングによる処理状況の診断方法を提案できるほか、微生物機能の強化を図ることで、処理の効率化を行えることが期待される。

## 2.1.2. 室内試験による Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式の適用可能性評価

### 2.1.2.1. ジャーフェーメンターを用いた回分式・連続式試験による評価

堆積場浸出水を対象としたパイロットスケール（大）の運転に先立ち、処理のスタートアップ条件について、ジャーフェーメンターを用いた室内試験で検討した。2022 年度の模擬坑廃水の処理試験において、スタートアップ時では連続式より回分式（バッチ式）の方が効果的であった。今年度は、対象とする堆積場浸出水を用いて回分式運転の効果を明らかにしようとした。3 基のジャーフェーメンターに未使用の石灰石を充填し、坑内水路から採取した Mn スラッジを所定量植種した。そして 15°C、滞留時間（HRT）3 日にて連続または回分運転を行った。

試験結果を以下に示す。連続運転（CFR-1）では HRT を 4 日まで増加させたが、54 日まででは低い Mn 除去に留まった。一方、回分運転（SBR-1、SBR-2）では 2 週間程度経過した後、処理水の Mn 濃度が大きく減少しはじめ、特に Mn スラッジの植種量を増やした SBR-2 では排水基準値程度まで除去されることが示された。回分式運転の効果は未だ不明であるが、前年度試験では処理槽内で形成したバイオフィーム（生物膜）の ATP 濃度が回分式運転時の方が高いことが示されていた。本研究でも槽内のバイオフィームの ATP 濃度を測定した結果、

回分式運転時の方が全体的に高い傾向にあり、CFR-1 と SBR-2 では SBR-2 の方が有意に高かった ( $P=0.009$ )。ATP 濃度が高いことは微生物量が多い、または代謝活性が高いことを示しており、これにより回分式運転時の処理効率が高くなる可能性が考えられた。

#### 2.1.2.2. レーン型ラボスケールリアクターによる温度変化試験

A 鉱山に設置し、坑廃水中の有害重金属の除去試験を行っているパイロットスケール (小) において、冬季 (特に 2022 年 12 月～2023 年 2 月) に、30%以上の大幅な Mn 除去率の低下が認められた。冬季の Mn 除去率の大幅な減少は、プラントの水温の低下時期と重なっており、水温の降下がパイロットスケール (小) の Mn 除去率を低下させた可能性が考えられた。そこで、本試験では、レーン型ラボスケールリアクターを用いて、Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式による Mn 含有坑廃水処理における、水温と Mn 除去率の関係を調査した。

リアクターは M1～M5 レーンの 5 レーンに仕切られており、本試験は M1～M3 レーンにて実施した。リアクターの各レーンには石灰石が充填されており、石灰石表面には、Mn 酸化菌を含む微生物群が黒色の Mn 酸化物のスラッジを形成している。発泡スチロールをかぶせ暗条件下にし、曝気を行いながらリアクターを運転した。

温度は冷却器により調整し、6°C、10°C、15°C の 3 条件にて実施した。現地に設置されているパイロットスケール (小) の冬季の運転条件と室内試験の条件をそろえるため、水理学的滞留時間 (HRT) は 0.3 day にし、パイロットスケール (小) が設置されている A 鉱山の坑廃水を通水した (2023 年 9 月に採水)。Mn 濃度はレーン下流の坑廃水排出口付近の水から測定した。

試験結果は、15°C から 6°C への水温の低下に伴い、Mn 除去率は 93% から 82% へと最大 10% 以上低下した (M1 レーン)。低水温による Mn 除去率の低下は一定程度認められるが、現地のパイロットスケール (小) で見られるような 30% 以上の大幅な Mn 除去率の低下は見られなかった。

本試験の結果から、パイロットスケール (小) において冬季に確認された Mn 除去率の大幅な低下は温度に起因していない可能性が高いことが示された。現地のパイロットスケール (小) において、温度が上昇した 2023 年 4 月からリアクターの目詰まりのメンテナンスが行われる 2023 年 6 月まで、依然として Mn 除去率が夏季に比べて低いことを考慮すると、温度の影響のほかに目詰まりがリアクターの Mn 除去率を低下させた可能性が考えられる。

#### 2.1.2.3. レーン型ラボスケールリアクターによる他鉱山坑廃水への適用

A 鉱山にて適用された Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式による Mn 含有坑廃水処理法が他鉱山においても適用可能か調査するため、レーン型ラボスケールリアクターを用いて、他鉱山坑廃水の通水試験を行った。

他鉱山の坑廃水として B 鉱山 (Mn 濃度 10.5 mg/L、pH 2.79)、C 鉱山 (Mn 濃度 11.2 mg/L、

pH2.93) の 2 種類を採水した (2023 年 8 月)。採水したサンプルに関しては、試験開始日である 2024 年 1 月までそれぞれ約 20°C (室温) と 5°C (冷蔵庫) で保存した。採水直後と試験開始前で、Mn 濃度は変化がないものの、Fe<sup>2+</sup>に関しては保存期間中にそのほとんどが形態を変えた。また、pH はわずかに下がり、ORP は大幅に上昇した。

低 pH の坑廃水を通水することで、微生物の群集構造が大幅に変化し、試験レーンにおける Mn 除去性能の崩壊が懸念されたため、本試験においては pH2.7 付近である原水を NaOH の液体で約 pH4 に中和し、上澄み液のみをリアクターに通水した (図 2.1-1)。試験条件は HRT=4day と HRT=1day の 2 条件で行い、水温は 15°C で一定とした。レーン型ラボスケールリアクターにおいて、M4 レーンに B 鉱山の坑廃水、M5 レーンに C 鉱山の坑廃水を通水した。Mn 濃度はレーン下流の坑廃水排出坑付近で測定し、pH はレーン上流と下流の 2 か所で測定した。

試験結果を示す。HRT = 4 day の条件では 0.5mg/l 程度まで除去されており、95% 程度の高い Mn 除去率が確認された。しかし、HRT = 1 day においては、除去率は 87% 程度へ低下した。HRT=4day においては通水前 pH4 であった坑廃水がレーン内で pH7 程度まで上昇した。しかし、HRT=1day においては、特に上流において pH が低下し、pH5 程度になった。いずれの条件においても、レーンの下流の方が上流より pH が高かった。HRT の依存性はあるものの、レーン型ラボスケールリアクターにおいては、80% 以上の高い Mn 除去率が維持されており、Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式の他鉱山への適用可能性が示唆された。

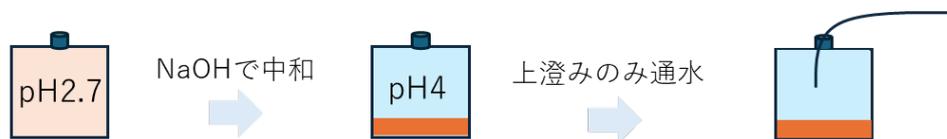


図 2.1-1 他鉱山坑廃水の pH 調整と通水過程の模式図

## 2.1.3. パイロットスケールプラント（小）による現地試験及び最適条件の評価

### 2.1.3.1. 試験概要

図 2.1-2、図 2.1-3、図 2.1-4 に坑内水を対象としたパイロットスケールプラント（小）を用いた試験の概要や様子を示した。本装置は 2021 年 7 月から稼働しているが、2021 年 11 月から 2022 年 6 月まで水を抜き停止させた。その後、2022 年 6 月から通水を再開し、現時点まで長期連続運転を行っている。2023 年度は、槽内の目詰まりによって水位の上昇が見られたため、6 月に A-1 槽及び B-1 槽内の石灰石を全量取り出し、坑内水で洗浄した後、再度充填した。後述するように、槽内部の石灰石を採取して菌叢解析を行い、微生物群集の鉛直分布を調べた。さらに各槽とも 2023 年 11 月から HRT を 2 倍に増加させて Mn 負荷量を低減し（図 2.1-4）、運転を実施している。

#### 両系列：2021.7.21－2024.2.18現在連続運転中 (2021.11.17－2022.6.8中断)

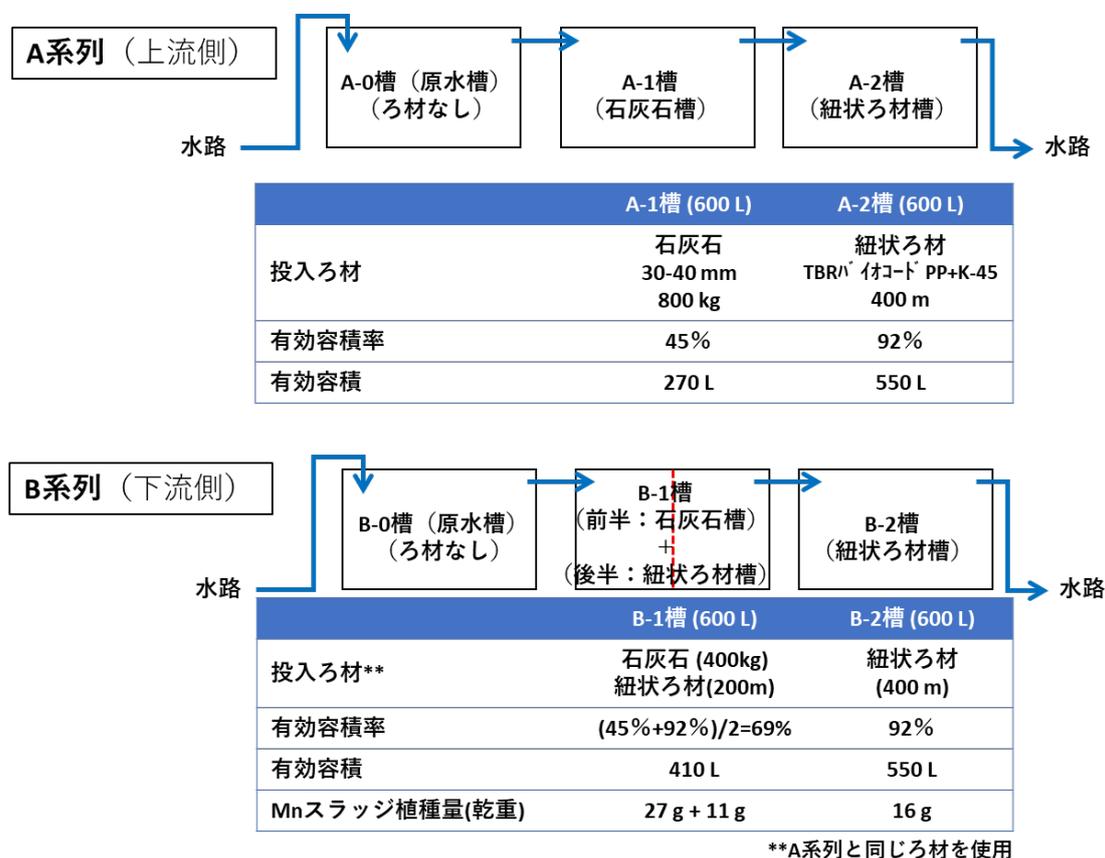


図 2.1-2 パイロットスケールプラント（小）の装置構成

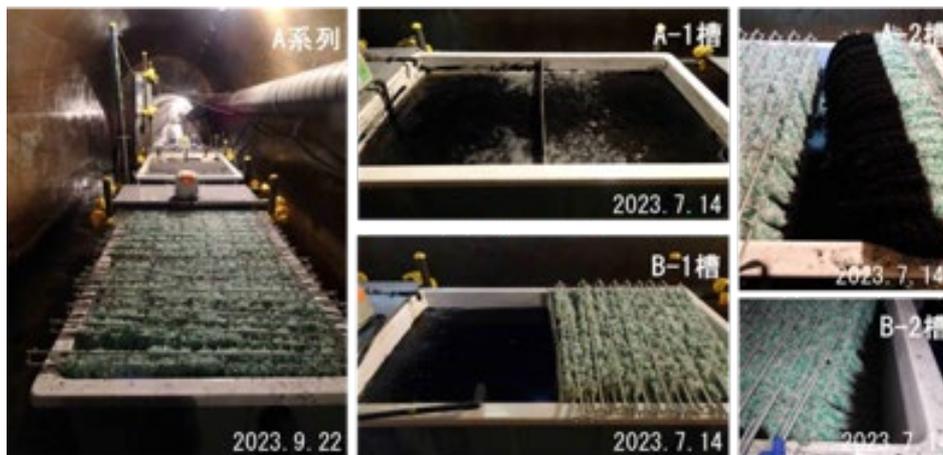


図 2.1-3 パイロットスケールプラント（小）による現地試験の様子

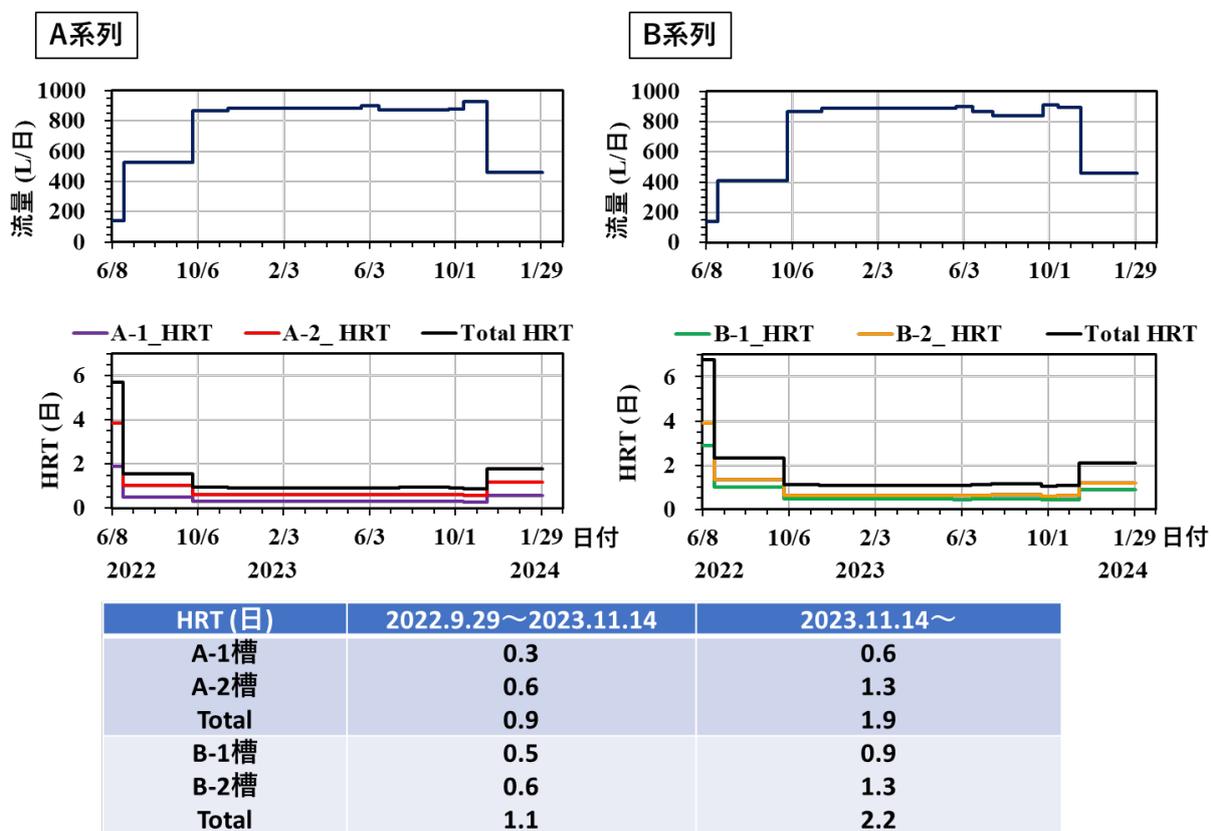


図 2.1-4 パイロットスケールプラント（小）の運転条件

(2022年9月1日以前のデータについては産業技術総合研究所の運営交付金により取得された。)

### 2.1.3.2. 試験結果

A 系列及び B 系列における Mn 除去の結果を示す。A 系列の A-1 槽では、冬季運転を経て 2023 年 6 月まで Mn 除去が安定せず、基準値の 10 mg/L を超過することがあった。6 月に槽内の石灰石を取り出して洗浄した結果、Mn 濃度は速やかに減少しそれ以降はほぼ 100% の除去率が達成された。B 系列では B-1 槽の流出水に Mn スラッジが混入したため、溶存 Mn の測定が困難となった。しかし B-2 槽では A 系列と同様に冬季運転を経て Mn 濃度の上昇が見られ、その後 6 月の洗浄で十分な処理が回復していた。

当初この冬季から春季にかけての流出 Mn 濃度の上昇は、低水温期における微生物の Mn 酸化活性の低下が原因と考えられた。しかし、2023 年度冬季に Mn 負荷量を 1/2 に低減したが、A 系列、B 系列ともに少なくともこの負荷量であれば Mn 除去性能は全く低下せず、十分な Mn 除去が見られた。また、2022 年 12 月で水温は 12°C 以上であり、また堆積場に設置した小系列では Mn 負荷量が低いものの 5°C~10°C の水温でも十分な Mn 除去が見られたことから、A 系列及び B 系列で見られた Mn 除去率の低下は、内部の詰まりが大きな要因になっていたと推察された。

槽内で Mn スラッジの沈積により目詰まりが生じると、有効容積（石灰石間隙）が小さくなるため、同じ流量で通水した場合、HRT が短くなる（Mn 負荷が増える）ことになる。また、槽内で部分的に酸素不足のゾーンが形成すると、Mn 酸化物の溶解が進行する可能性もある。特に冬季の低水温期には Mn 負荷の影響を受け易くなるため、Mn 除去率が大きく低下した可能性がある。今後、接触酸化槽の維持管理において目詰まりが重要な課題になると考えられ、詳細に検討する必要がある。

## 2.1.4. パイロットスケールプラント（大）に関する運転条件の整理

### 2.1.4.1. 運転条件

2023年度9月より堆積場浸出水を対象としたパイロットスケール試験を開始した。同試験では、将来的に流量を数L/min程度で運転可能な系列（「大系列」と呼ぶ）と、前項に記載の坑内水を対象とした試験で使用したものと同一規模の系列（「小系列」と呼ぶ）を用意した。

大系列では2024年度から本格的な連続通水試験を行うこととし、2023年度は反応槽の立ち上げを行いつつ、今後の運転条件について検討した。小系列は2023年9月より通年で運転を行い、大系列の運転条件検討に資するデータを収集した。具体的には、図2.1-5に示すように大系列はバッチ方式で馴養を行い3日に一度槽内の水を入れ替えることで石灰石槽及びバイオコード槽ともにMnの除去が行われることが確認された。小系列は2系列あり1系列は当初から連続運転（1系列と呼ぶ）とし、もう1系列（2系列と呼ぶ）は当初はバッチ運転、その後連続運転に切り替えた。滞留時間（HRT）について、1系列は石灰石槽を基準にして当初は7日間→3日間→1.5日間と徐々に負荷を高めた。2系列については同様に石灰石槽を基準にして当初は7日に一度水を入れ替える方式、続いて3日に一度水を入れ替える方式とし、最終的には連続運転に切り替え3日間とした。それぞれの反応槽におけるMnを含む金属除去性についてはJOGMECが取得したデータによれば非常に良好であったことが確認された。

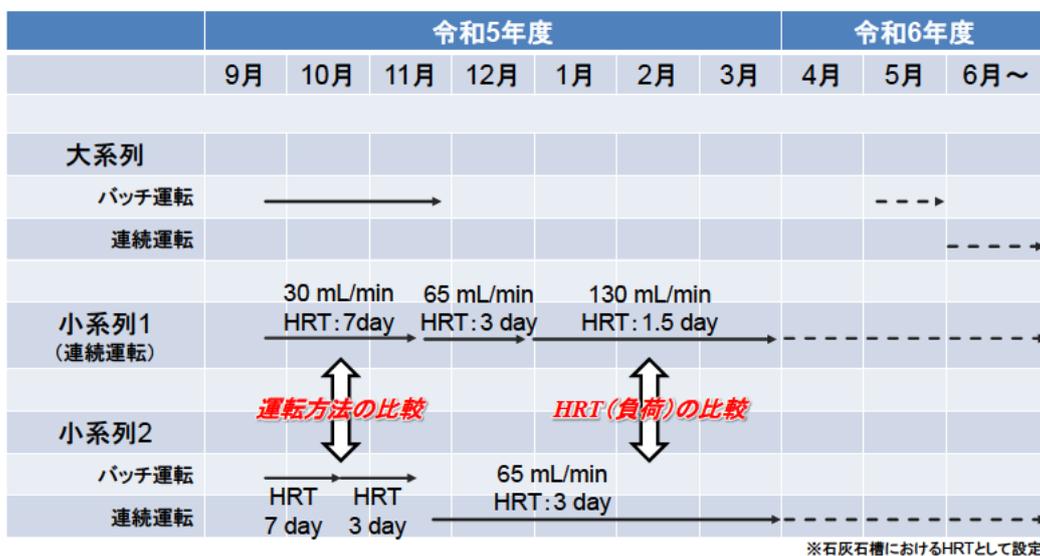


図 2.1-5 堆積場浸出水を対象としたパイロットスケール試験の運転実績

以上のように2023年度は様々な運転条件で大系列及び小系列の連続試験を実施した。小系列の連続試験では冬季に水温が3°C程度であってもHRT1.5日で良好にMn及びZnの処理が継続したことから、2024年度に本格運転する大系列においてもHRT1.5日という運転条件が基準になると考えられる。

## 2.1.5. Mn 酸化微生物が有する機能の解明

### 2.1.5.1. 接触酸化槽内の Mn 酸化細菌群集の構造と機能(1)

2021 年度に行った A 系列及び B 系列の菌叢解析（16S rRNA 遺伝子アンプリコン解析及びショットガンメタゲノム解析）では、Mn 酸化に多様な従属栄養細菌の関与が示唆され、同時に、機能は不明であるが細胞外電子を利用する *Tenderia* 様独立栄養細菌の存在が浮かび上がってきた。

本研究では以前に検出されたこれらの細菌種が 2023 年度も維持され、Mn 除去機能に関与しているかについて検討した。以前分離された従属栄養 Mn 酸化細菌 6 菌株は、2023 年度も幾つかの菌株がアンプリコン解析で検出された。個々の菌株の存在比は槽内で大きく変動し、またそれらの存在比は多くないものの、槽内で維持されていることがわかり、Mn 酸化に関与していると推察された。

ショットガンメタゲノム解析で検出されていた従属栄養細菌 (*Elusimicrobia*) 及び独立栄養細菌 (*Tenderia* 様) は検出されない試料もあったが、概して以前分離した他の従属栄養細菌と比較して存在比が高く（特に石灰石槽）、主要な従属栄養 Mn 酸化細菌として機能している可能性がある。一方、*Tenderia* 様細菌は多くの試料で優占化していることが明らかになった。さらに、2023 年 6 月に槽内の石灰石を取り出した際、内部の菌叢を解析した結果、石灰石槽の表面で多く存在する傾向があること、石灰石洗浄後の 7 月に存在比が大きく増加していることが明らかになった。石灰石表面で Mn スラッジが沈積してくると存在比が低下するように見受けられたことから、処理装置の維持管理において指標細菌となり得る可能性がある。今後の詳細な解析が必要である。

最後に、2023 年度に堆積場に設置したパイロットスケール（大系列、小系列）において、坑内の処理で見られた菌叢が同様に見られるかについて調査した。先に検討してきた坑内水路の Mn スラッジを植種した後、処理が立ち上がってきた時期（10 月 31 日）に各槽から石灰石及び紐状ろ材の Mn スラッジを回収し、アンプリコン解析による調査を行った。その結果、坑内設置の処理槽（A、B 系列）とは菌叢が大きく異なっていたが、全ての試料において *Tenderia* 様細菌が優占していることが明らかになった。前述したように本菌は Mn スラッジの沈積があまり進んでいない、新しい濾材表面で活発に増殖することが示唆されていたが、この可能性は堆積場処理装置での結果からも支持された。一方で *Elusimicrobia* 細菌は検出されず、別の従属栄養細菌が機能していたと考えられた。

#### 2.1.5.2. 接触酸化槽内の Mn 酸化細菌群集の構造と機能(2)

2021 年に行ったパイロットスケールプラント（小）での細菌調査で分離培養された Mn 酸化細菌とそれらの細菌群集内での存在割合（細菌叢解析）では、A-1 槽から Mn 酸化細菌が 6 株分離され、それらの Mn 酸化細菌は A 系列及び B 系列に広く分布することが示された。それらの内、群集内での存在割合が比較的高いものは（0.06～2.55%）、主要な Mn 酸化細菌として機能していたと推察されていた。

分離された Mn 酸化細菌の内、最も Mn 酸化活性の高かった OP1021MB 株についてゲノム解析を行った。OP1021MB 株のゲノムサイズは 4.58 Mbp で、遺伝子は 4482 個検出された。その中には、一酸化炭素デヒドロゲナーゼをコードする遺伝子が存在し、一酸化炭素を酸化して二酸化炭素に変換することでエネルギーを獲得していると推定された。実際、OP1021MB 株は有機物を添加しない培地においても増殖し、Mn 酸化活性を示す。従って、大気中に微量に含まれる一酸化炭素をエネルギー源として利用し、Mn 酸化を行っていることが推察された。パイロットスケールプラント（小）の設置した坑廃水にも有機物はほとんど含まれていないことから、OP1021MB 株のように無機物をエネルギー源とする Mn 酸化細菌が現場の処理槽内に多く存在し、Mn 除去に寄与していると考えられる。一酸化炭素以外にも大気中に含まれる微量のメタンガスを酸化してエネルギーとする微生物が存在している。従って、この観点では、処理槽における曝気は、酸素だけでなく、微量の一酸化炭素やメタンといった微生物のエネルギー源を処理槽内に送り届ける点が重要であると言える。

### 2.1.6. 総括

(1) 堆積場浸出水を対象としたパイロットスケールプラントの設置に先駆けて、スタートアップのための運転条件を室内試験で検討した。連続運転では水理的滞留時間 (HRT) を 3~4 日に設定しても 50 日以内では処理が立ち上がらなかったが、回分運転を行うことで 30 日以内に速やかな Mn 除去が見られるようになり、スタートアップ時には回分運転が効果的であることを明らかにした。この成果をもとに堆積場のパイロットスケールプラントを運転し、実際にスタートアップに要する時間を短縮できることが示された。回分運転で Mn 除去率が高くなった理由として、連続運転時よりも槽内微生物の存在量または代謝活性が高まっていることが示唆された。

(2) レーン型ラボスケールリアクターを用いた試験により、接触酸化槽は 6°C の条件でも Mn 除去率は大きく低下せず、低水温に対して高い耐性を有することが示された。また、同リアクターを用い、他の鉱山の Mn 含有坑廃水に対しても本接触酸化槽が適用できることが明らかになった。

(2) A 鉱山の坑廃水を対象としたパイロットスケールプラント (小、反応槽：容積 600L) を用いた連続通水試験を実施した。2021 年度から長期にわたって運転しており、冬季であっても HRT を 0.6 日 (A-1 槽) - 0.9 日 (B-1 槽) に設定すれば流入 Mn 濃度のほぼ全量を除去できることが示された。種々の Mn 負荷条件での試験結果から、10°C を下回る低水温期であっても Mn 負荷量を考慮すれば、十分に Mn 除去可能であるとの結果を得ることができた。一方で、槽内での Mn スラッジの堆積によって目詰まりが生じると Mn 除去性能に影響を及ぼすことが示唆され、接触酸化処理の維持管理として重要な課題になると考えられた。

(3) A 鉱山の坑廃水を対象としたパイロットスケールプラント (小、反応槽：容積 600L) を用いた連続通水試験を実施した。2021 年度から長期にわたって運転しており、冬季であっても HRT を 0.6 日 (A-1 槽) - 0.9 日 (B-1 槽) に設定すれば流入 Mn 濃度のほぼ全量を除去できることが示された。種々の Mn 負荷条件での試験結果から、10°C を下回る低水温期であっても Mn 負荷量を考慮すれば、十分に Mn 除去可能であるとの結果を得ることができた。

(4) Mn 酸化微生物が有する機能の解明では、前年度までに明らかにしてきた Mn 酸化への関与が示唆される従属栄養細菌及び独立栄養細菌の処理槽内での消長を明らかにした。特に独立栄養細菌は機能が未解明であるが、多くの時期に処理槽内で優占化し、さらに石灰石の目詰まりに応答して存在比が低下するとの結果が得られ、接触酸化処理の指標細菌として利用できると考えられた。さらに以前に分離した細菌株のゲノム解析により、坑廃水という貧栄養環境において従属栄養 Mn 酸化細菌は CO などの微量ガス状基質を利用して槽内で増殖、機能していることが示唆された。

## 2.2. A 鉱山における PT スケールアップ現地試験

### 要旨

坑廃水処理の対象となる金属のひとつである Mn については、現状 PT 技術が未確立であることから、本調査研究では Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式による Mn 含有坑廃水処理プロセスを開発することを目的とする。

既往研究等から得られた知見をもとに、鉛直流で 2 槽直列、前段を石灰石槽、後段をバイオコード槽とする構成で Mn 酸化菌を活用したスケールアップ試験を実施し、当該プロセスの効果検証を実施しつつ、現場適用に向けた精緻な検討・技術の適用範囲・性能の評価を行った。

通水試験を実施したところ、Mn 酸化菌の馴養後、本プロセスにて原水の Mn 濃度を排水基準以下に低減できたことから、Mn 処理に対するプロセスの有効性が確認できた。運転方法で比較し、Mn 酸化菌の馴養速度を確認したところ、連続式の運転に比べ、バッチ式の運転において 1 週間程度、Mn 酸化菌の立ち上がりを短縮できることが明らかとなり、既往研究と整合性がとれる結果となった。Mn 酸化菌を十分に馴養した後、連続運転により冬季の低温環境における Mn の処理性を確認したところ、3°C 程度の低水温下にて HRT3 日程度あれば、Mn 濃度を排水基準値以下まで低減できたことから、Mn 負荷量を調節することで低水温下での Mn 酸化菌による微生物処理が可能であることを明らかとした。Mn 含有坑廃水の処理に本プロセスを導入することで、従来の処理に比べ、省エネルギー化、省力化ができるものと期待される。

## 目次

2.2.	A 鉱山における PT スケールアップ現地試験 .....	2.2-1
2.2.1.	事業概要 .....	2.2-5
2.2.1.1.	目的 .....	2.2-5
2.2.1.2.	実施内容 .....	2.2-5
2.2.2.	PT スケールアップ現地試験 .....	2.2-5
2.2.2.1.	目的 .....	2.2-5
2.2.2.2.	実施概要 .....	2.2-5
2.2.3.	結果 .....	2.2-11
2.2.3.1.	温度・水温の状況 .....	2.2-11
2.2.3.2.	各反応槽における pH・ORP 等の推移 .....	2.2-11
2.2.3.3.	各反応槽における Mn・Zn の処理性 .....	2.2-14
2.2.3.4.	各反応槽の状況 .....	2.2-15
2.2.4.	まとめ .....	2.2-17

## 図目次

図 2.2-1	現地試験エリアの状況.....	2.2-6
図 2.2-2	現地試験設備の全景.....	2.2-7
図 2.2-3	試験プロセス概念図.....	2.2-7
図 2.2-4	大系列の設備状況.....	2.2-8
図 2.2-5	小系列の設備状況.....	2.2-9
図 2.2-6	現地試験運転状況.....	2.2-10
図 2.2-7	現地試験条件.....	2.2-10
図 2.2-8	試験設備周辺の外気温、ガレージ室温並びに各試験槽における水温の推移.....	2.2-11
図 2.2-9	大系列における pH・ORP・EC・DO の推移.....	2.2-12
図 2.2-10	小系列 1 における pH・ORP・EC・DO の推移.....	2.2-13
図 2.2-11	小系列 2 における pH・ORP・EC・DO の推移.....	2.2-13
図 2.2-12	大系列における Mn 及び Zn 濃度の推移.....	2.2-14
図 2.2-13	小系列 1 及び 2 における Mn 及び Zn 濃度の推移.....	2.2-15
図 2.2-14	小系列 1 及び 2 における各反応槽の経時変化.....	2.2-16

## 表目次

表 2.2-1	A 鉾山坑廃水の水質 (2023/4/20 ~ 2024/2/20)	2.2-5
---------	------------------------------------	-------

## 2.2.1. 事業概要

### 2.2.1.1. 目的

休廃止鉱山を管理する地方公共団体等においては、坑廃水処理の省エネルギー化、省力化は重要な課題となっている。このため、休廃止鉱山における坑廃水処理の省エネルギー対策として期待される重金属除去作用を有する植物や微生物を活用した PT 技術について、開発・導入が求められている。処理対象となる重金属のひとつである Mn については、現状 PT 技術が未確立であることから、本調査研究では Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式による Mn 含有坑廃水処理プロセスを開発することを目的とする。

当該プロセスの開発にあたっては、2.1.A 鉱山における Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式の性能評価及び現場適用に向けた検討にて、基礎試験を通じて Mn 酸化菌の性能評価及び最適な PT 運転条件の検討を行っていく一方で、本業務においては Mn 含有坑廃水を対象とした A 鉱山において PT スケールアップ現地試験（以下、現地試験）を実施することで、当該プロセスの効果検証を実施するものである。

### 2.2.1.2. 実施内容

Mn を含有する A 鉱山の坑廃水に対して、Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式による処理プロセスの導入を検討するため、同鉱山における敷地内で現地試験を実施し、処理プロセスの最適化を行う。

今年度については、現地試験の設置の完了を受けて、実際に連続通水試験を開始、データの取得・評価を行った。

## 2.2.2. PT スケールアップ現地試験

### 2.2.2.1. 目的

Mn 含有坑廃水を対象とした A 鉱山において現地試験を実施することにより、Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式による PT 技術の効果検証を実施しつつ、現場適用に向けた精緻な検討・技術の適用範囲・性能を評価する。

### 2.2.2.2. 実施概要

#### (1) 対象とする坑廃水

A 鉱山において、実際に処理がなされている坑廃水（堆積場からの浸透水）を対象とする。2023 年以降、継続的に同坑廃水の水質調査を実施している。2023 年 4 月から 2024 年 2 月までの同鉱山における水質の平均値・最大値・最小値を表 2.2-1 に示す。

表 2.2-1 A 鉱山坑廃水の水質（2023/4/20～2024/2/20）

	pH	水温	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	T-Fe	Al	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TOC
	(-)	(°C)	(mg/L)	(mg/L)							
平均値	7.2	11.1	64	10	0.02	0.019	0.016	0.8	0.1	368	0.54
最大値	7.8	18.6	73	12	0.07	0.059	0.020	2.9	0.6	383	2.0
最小値	5.8	6.1	55	8.9	0	0	0.013	0.1	0	300	0.23

A 鉱山では、Mn（平均 64 mg/L）、Zn（平均 10 mg/L）の 2 種の金属が排水基準値を超過しており、調査期間においては、平均 pH 7 程度の中性の坑廃水である。

## (2) 現地状況

現地試験エリアの状況について図 2.2-1 に示す。現地試験設備は日本の北部に位置しており、夏季と冬季の気温差が大きく、国内有数の豪雪地帯であることから、多くの積雪が見込まれる。本年度は全国的に積雪量が少なく、当該設備周辺の積雪量についても例年を下回っていたものの、試験の継続的な運転にあたっては、無視できない量であった。



図 2.2-1 現地試験エリアの状況

## (3) 試験設備概要

### ① 試験設備基本構成

現地試験設備の全景について図 2.2-2 に示す。試験設備については、A 鉱山の敷地内において限られたスペースから作業性を確保可能な箇所に設置した。試験は大系列が 1 つと小系列が 2 つの計 3 つの系列で構成されており、それぞれ図 2.2-3 試験プロセス概念図に示す通り、「①原水槽→②第 1 反応槽→③第 2 反応槽」の流れで処理プロセスを検討した。処理プロセス概念、大系列及び小系列の詳細については、後述する。槽や配管については、冬季に槽内の水や配管内の水の凍結や水温低下により試験に影響を受ける可能性を鑑みて、原水槽内の水はオーバーフロー方式にすることで常に水の流動性を確保し、配管は断熱材に加え、ベルトヒーター等で保温・加温を行った。原水については、既存の処理場へ坑廃水を導水している配管の一部を分岐させることで自然流下により原水槽まで導水し、試験でを使用した。試験後の処理水については、自然流下により既設処理場に還流した。



図 2.2-2 現地試験設備の全景

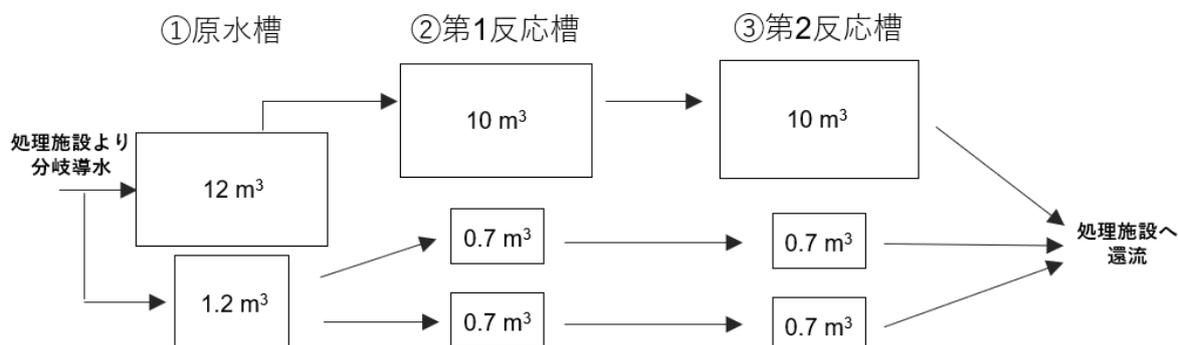


図 2.2-3 試験プロセス概念図

## ② 処理プロセス概念

Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式における現地試験については、Mn 酸化菌の働きを活用し、Mn を Mn 酸化物として析出・除去し、さらに析出した Mn 酸化物による Mn の触媒酸化のほか、Zn 等の金属を吸着除去することを目指したプロセスとなっている。既往研究等で得られた知見を踏まえて、試験設備の構成は2槽直列、前段を石灰石槽、後段をバイオコード（ひも状ろ材）槽とした。前段の石灰石槽では、Mn 酸化菌の酸化反応に伴い低下する pH を補填する役目のほか、石灰石を Mn 酸化菌の担持体とする狙いがある。後段のバイオコード槽では、体積当たりの表面積が大きいひも状ろ材を活用することで、Mn 酸化菌の反応場となる場所を増やし、Mn 酸化効率を上げる役目のほか、密に詰まったろ材で懸濁体を捕捉する狙いがある。

### ③ 大系列

大系列の設備状況について図 2.2-4 に示す。大系列は鉛直流の鉄鋼水槽（各容積 10 m<sup>3</sup>）が 2 槽（大系列 1-1 及び大系列 1-2）直列で構成されている。大系列 1-1 には、石灰石（粒径 20-40 mm）を 12 t、大系列 1-2 にはバイオコードを 3,000 m それぞれ充填した。各槽間は電磁流量ポンプにより上部から通水を行った。槽内に酸素を供給するため、各槽 4 台のエアポンプを設置し、底部から常時曝気している。また、槽上部にはオーバーフロー管、槽底部にはドレーン管を設置した。試験の運転については、連続運転（常時規定水量を連続して通水）とバッチ運転（槽内の水をためた状態で規定時間水を滞留させ入れ替える）の 2 種類の方法で実施した。



図 2.2-4 大系列の設備状況

### ④ 小系列

小系列の設備状況について図 2.2-5 に示す。小系列は 2 系列（小系列 1 及び小系列 2）あり、それぞれ鉛直流の FRP 槽（各容積 0.7 m<sup>3</sup>）が 2 槽直列（それぞれ小系列 1-1 及び 1-2、小系列 2-1 及び 2-2）で構成されている。小系列 1-1 及び 2-1 には、石灰石（粒径 20-40 mm）を 0.8 t、小系列 1-2 及び 2-2 にはバイオコードを 400 m それぞれ充填した。各槽間は電磁流量ポンプにより上部から通水を行った。大系列と同様に、酸素を供給するため、各槽 1 台のエアポンプを設置し、底部から常時曝気している。また、槽の基本構造も大系列と同様で、槽上部にはオーバーフロー管、槽底部にはドレーン管を設置した。運転方法についても、連続運転とバッチ運転の 2 種類の方法で実施した。

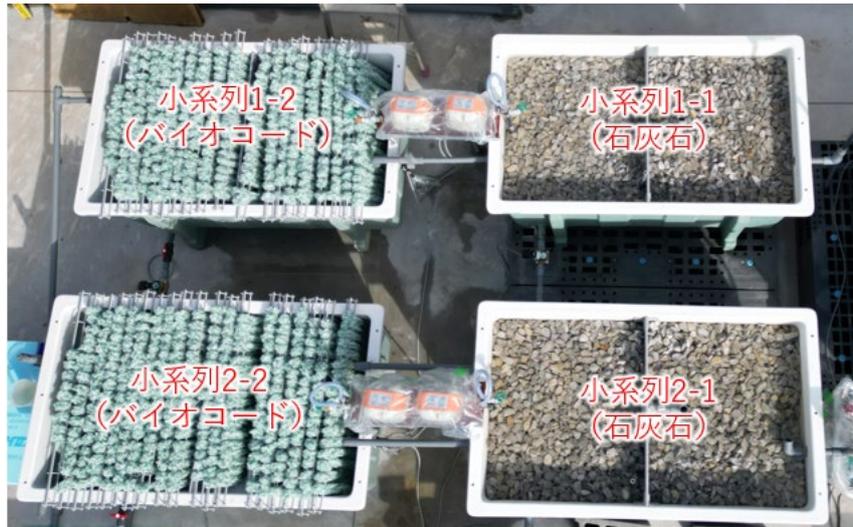


図 2.2-5 小系列の設備状況

#### ⑤ 現地試験運転状況及び試験条件

現地試験運転の推移を図 2.2-6 に示す。大系列・小系列の通水試験については、試験設備設置工事等の作業完了を受け、9月22日より開始した。既往研究の結果から、Mn 処理の立ち上げ時の槽内の Mn 酸化菌の馴養にあたっては、連続式による運転に比べ、バッチ式による運転の方が効果的であることが示されていることから、大系列の立ち上げはバッチ式の運転により行い、スケールアップ時の効果検証を行った。その後、バッチ運転による処理の立ち上がりを確認しつつ、バッチ運転時の負荷量を増加させ、処理性への影響を確認した。大系列については、自然環境に晒された状態で運転しており、試験実施場所が有数の豪雪地帯のため冬季の水温低下により槽内が凍結してしまう恐れがあったことから、11月16日をもって通水を停止し、試験を中断した。小系列については、小系列1を連続式の運転、小系列2をバッチ式の運転により立ち上げを行い、運転方法による Mn 酸化菌の馴養への影響を確認した。その後、両系列の Mn 酸化菌の十分な馴養を確認した後、11月16日より運転方法を連続運転へ切り替え、冬季の低温環境における通水量 (Mn 負荷量) の違いによる Mn 処理性への影響について比較・検証した。小系列の試験については、系全体をガレージで覆い、積雪等の対策を実施した上で、冬季においても運転を継続した。詳細な試験条件については図 2.2-7 に示す。なお、当該試験における HRT については、大系列 1-1、小系列 1-1、小系列 2-1 における滞留時間として算出している。

原水や処理水中の pH、ORP、EC、DO 及び金属元素濃度の測定にはそれぞれポータブル測定器、ICP-OES を使用し、温度、水温については、温度ロガーで測定を行った。

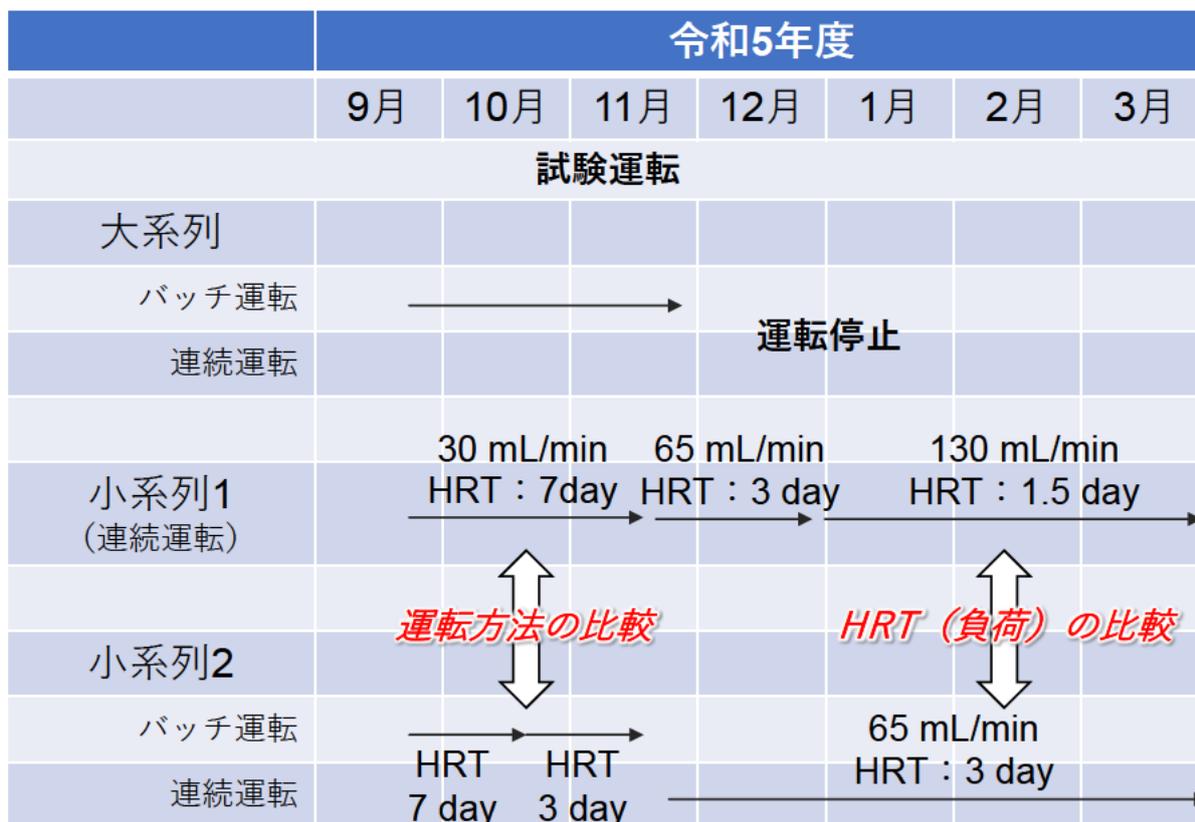


図 2.2-6 現地試験運転状況

	期間	運転方法	通水量 (mg/L)	HRT (h)
大系列	2023/9/22~ 2023/10/20	バッチ	—	7
	2023/10/20~ 2023/11/16	バッチ	—	3
小系列1	2023/9/22~ 2023/10/20	連続	30	7
	2023/10/20~ 2023/11/16	連続	65	3
	2023/11/16~	連続	130	1.5
小系列2	2023/9/22~ 2023/10/20	バッチ	—	7
	2023/10/20~ 2023/11/16	バッチ	—	3
	2023/11/16~	連続	65	3

図 2.2-7 現地試験条件

## 2.2.3. 結果

### 2.2.3.1. 温度・水温の状況

試験設備周辺の外気温、ガレージ室温並びに各試験槽における水温の推移について、図 2.2-8 に示す。外気温については、冬季に近づくにつれ徐々に低下していき、12月上旬あたりから氷点下を下回ることもしばしばあった。ガレージ内はエアコンを常時運転させているものの、ガレージの断熱性が高くないことから、時折氷点下近くまでのガレージ内の室温低下が見られた。原水温については、冬季の 5°C程度を下限として 10°C程度を推移した。各系列における水温については、系の後段に進むにつれて、水温が外気温とバランスしていき、最低 2°C近くまで低下した。当該試験のプロセスでは微生物を活用しており、とりわけ水温低下については Mn の処理性に影響することから、実際の安定的な運用にあたっては、反応槽を地下に埋没させ地温を利用するなど、水温低下への対策が必要と示唆される。

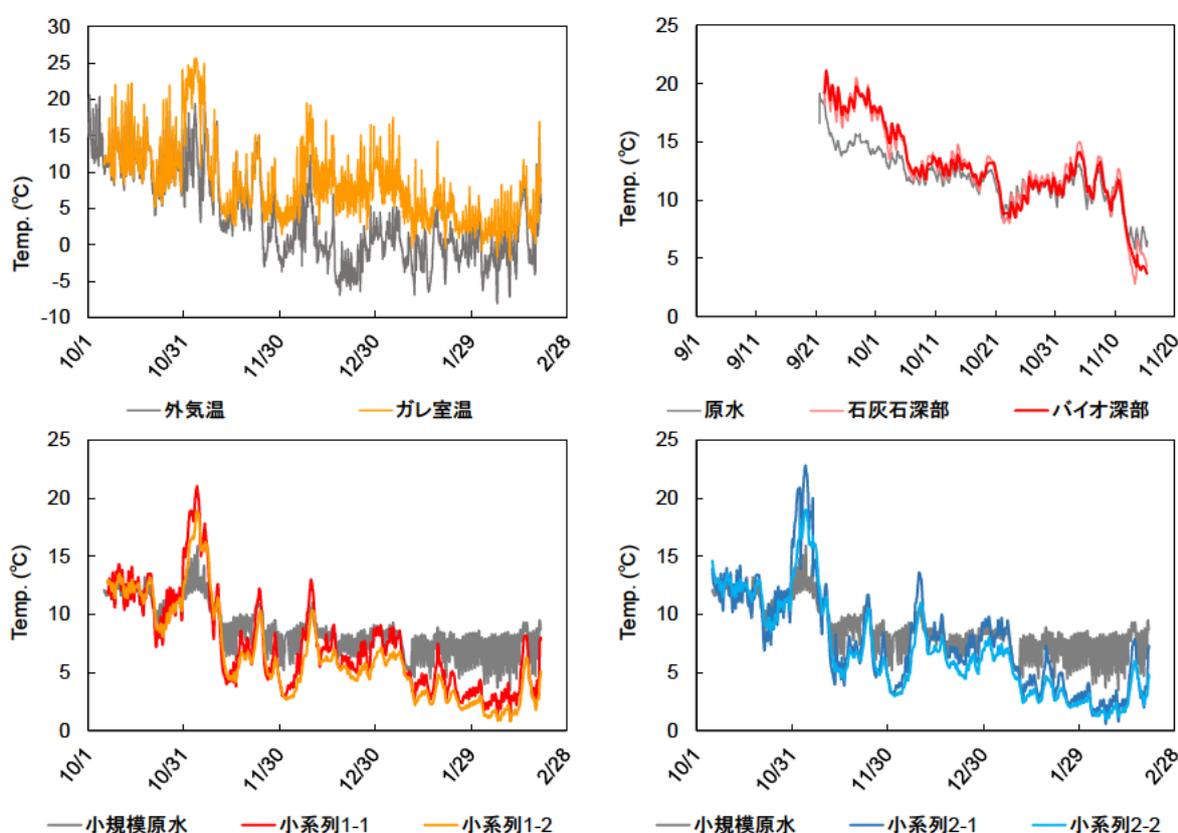


図 2.2-8 試験設備周辺の外気温、ガレージ室温並びに各試験槽における水温の推移

### 2.2.3.2. 各反応槽における pH・ORP 等の推移

#### (1) 大系列

大系列における pH・ORP・EC・DO の推移を図 2.2-9 に示す。大系列 1 の通過後水は石灰石による中和効果により、安定して pH 7.5 以上で推移した。今回実施した試験における HRT においては、Mn 酸化菌による pH 低下を補填するには十分量であったことが確認できた。ORP については Mn 酸化菌の馴養に伴い 250 mV 程度を最大値として高い値で推移した。10 月後半の ORP の局所的な低下については、HRT 増加により Mn 負荷量が増加したことで、Mn 酸

化菌の活性が低下したことに起因するものと推察される。DO については通水期間中、飽和状態であったことから、本系列における曝気量としては十分であったものと考えられる。

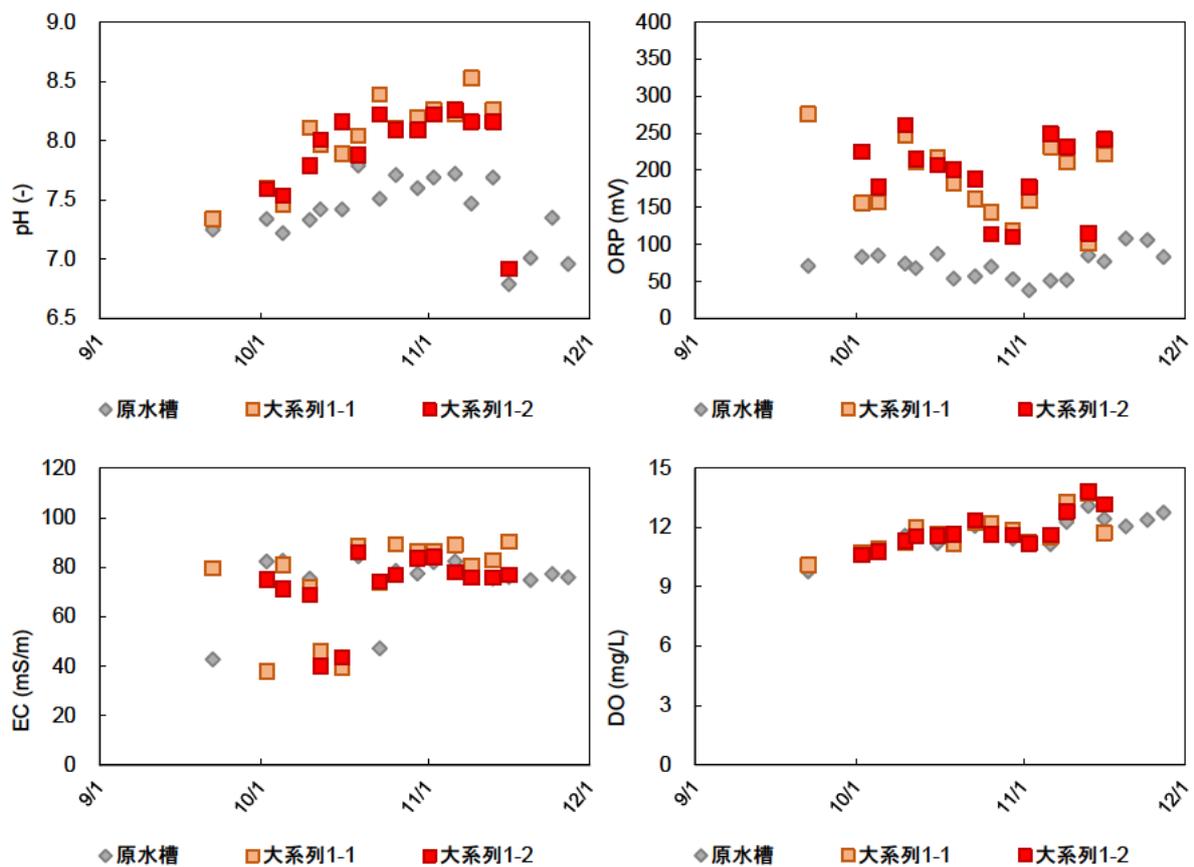


図 2.2-9 大系列における pH・ORP・EC・DO の推移

## (2) 小系列

小系列 1 及び 2 における pH・ORP・EC・DO の推移を図 2.2-10、図 2.2-11 に示す。小系列 1 及び 2 の通水期間中の pH、ORP、EC、DO については、それぞれ大系列同様に推移した。バッチ運転、連続運転で比較したところ、連続運転に比べ、バッチ運転では ORP がやや高い値となることが確認できたものの、有意な差であるかについては今後確認する必要があるものと考えられる。

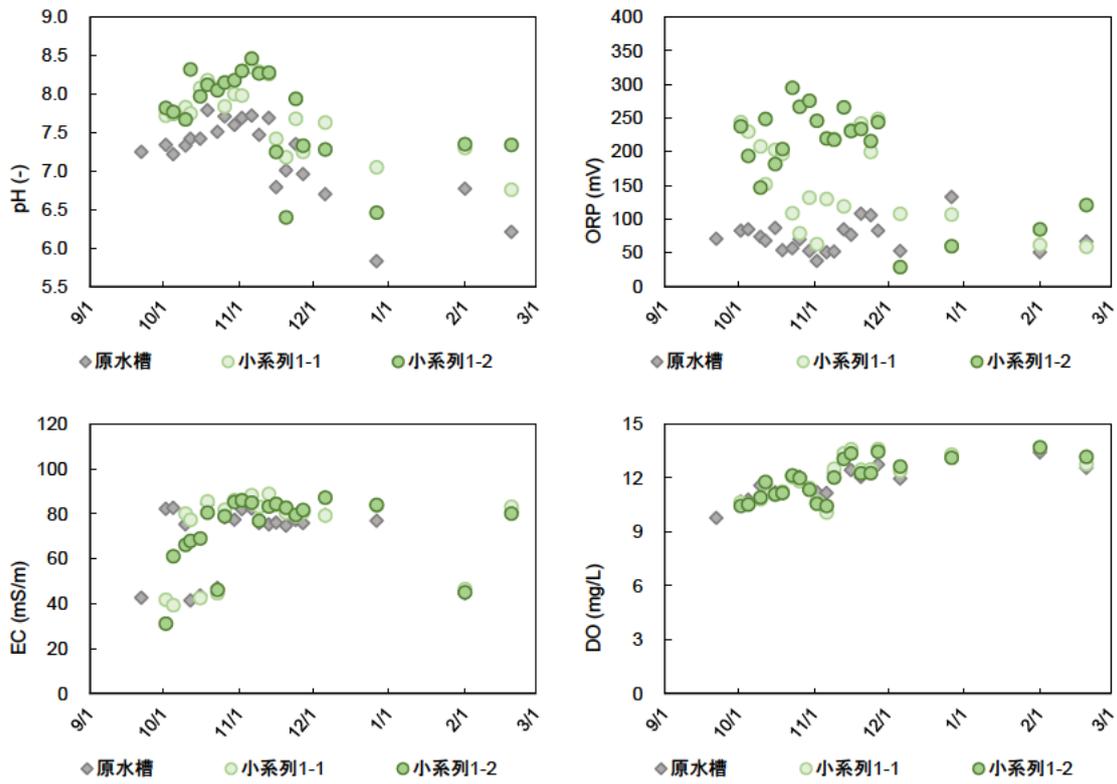


図 2.2-10 小系列 1 における pH・ORP・EC・DO の推移

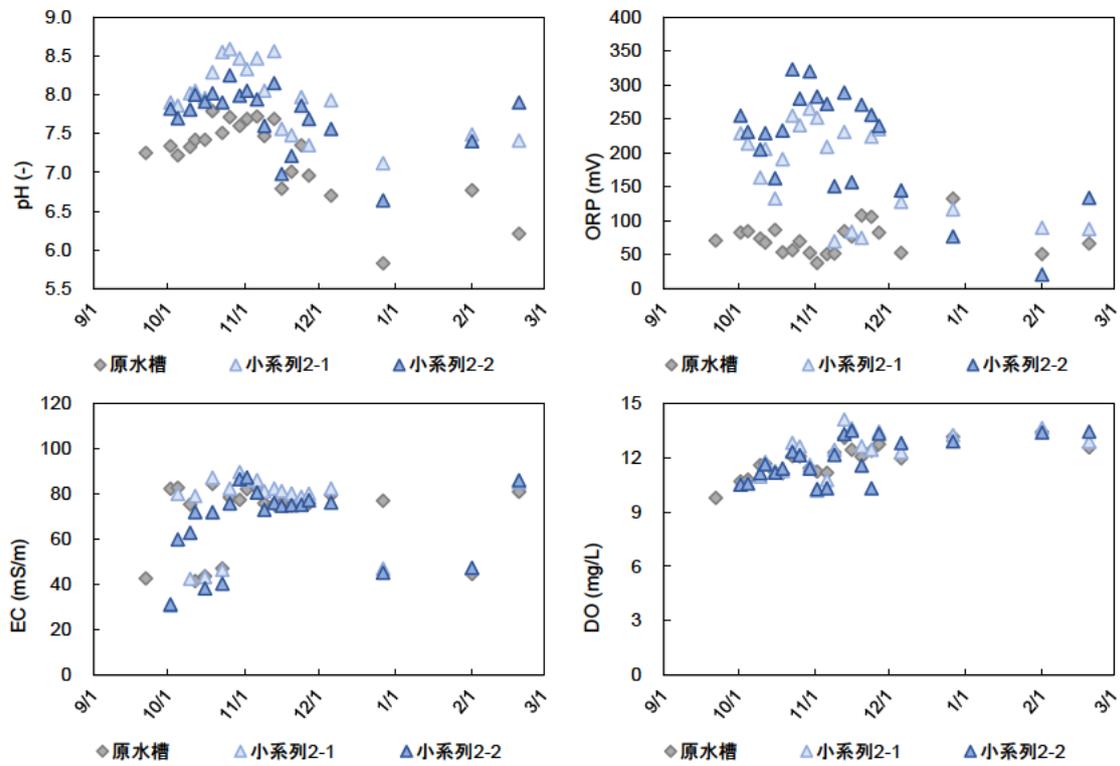


図 2.2-11 小系列 2 における pH・ORP・EC・DO の推移

### 2.2.3.3. 各反応槽における Mn・Zn の処理性

#### (1) 大系列

大系列における Mn 及び Zn 濃度の推移を図 2.2-12 に示す。大系列 1-1 における Mn 濃度については、試験開始初期は槽内の Mn 酸化菌の馴養が不十分なため、Mn 処理性は低く推移したものの、3 週間程度経過した後、系が立ちあがり、安定して Mn 濃度が排水基準以下まで低減した。また Zn 濃度については Mn 濃度と相関が確認され、Mn 濃度の低下に伴い、Zn 濃度も低下した。これらのことから、本プロセスについては、Mn 酸化菌の馴養後においては、Mn 処理に対し有効であることを確認するとともに、バッチ運転で立ち上げた場合、HRT 7 日であれば 3 週間程度で Mn 酸化菌の馴養が可能であることが示唆された。その後、HRT を 3 日に短縮したが、十分に系が立ち上がっていたことから、Mn、Zn の処理性は十分であった。一方、後段である大系列 1-2 については、バッチ運転時に大系列 2-1 の槽内の水が完全に入れ替わるよう、水量として大系列 1-2 の容積の 2 倍量の通水を行ったため、原水の一部が大系列 1-2 に流入し、Mn 濃度、Zn 濃度が前段よりも検出された。同系列において、大系列 1-1 に比べて Mn 濃度の排水基準値までの低下に時間を要した要因としては、バッチ運転時の槽内の初期 Mn 濃度が低く、Mn 酸化菌の馴養に時間がかかったためであると推察される。

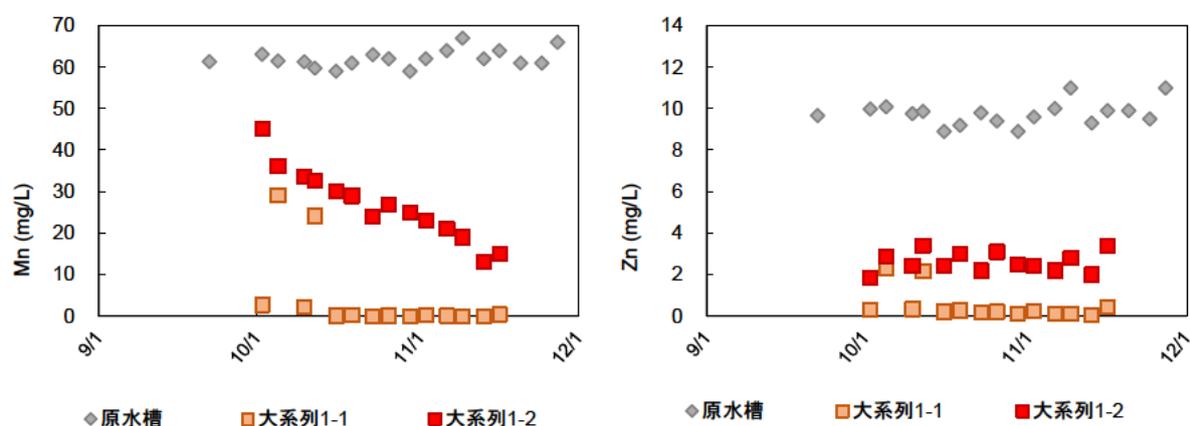


図 2.2-12 大系列における Mn 及び Zn 濃度の推移

#### (2) 小系列

小系列 1 及び 2 における Mn 及び Zn 濃度の推移を図 2.2-13 に示す。Mn 濃度を排水基準値以下まで低減するのに要した期間は、小系列 1-1 では 3 週間程度、小系列 2-1 では 4 週間程度であり、運転方法の違いによる有意な差を確認した。このことから、Mn 酸化菌の馴養にあたっては、連続運転に比べバッチ運転の方が期間が短縮されることが明らかとなり、既往研究との整合性が取れる結果となった。なお、実際の導入にあたっては、運転方法については、エンジニアリング的な観点等を勘案した上で、選択することが肝要と考えられる。冬季に入り各系列において Mn 酸化菌の十分な馴養を確認した後、連続運転に切り替えた。冬季の低温環境における Mn 負荷量の違いによる Mn 処理性への影響を確認したところ、3°C 程度の低水温下にて HRT3 日で Mn 濃度を排水基準値以下まで低減できた。HRT1.5 日では、Mn

濃度を排水基準値以下まで低減するに至らなかったものの、3°C程度の低水温下であっても、Mn 負荷量を調節することで低水温下にて Mn 酸化菌による微生物処理が適用可能であることが示唆された。

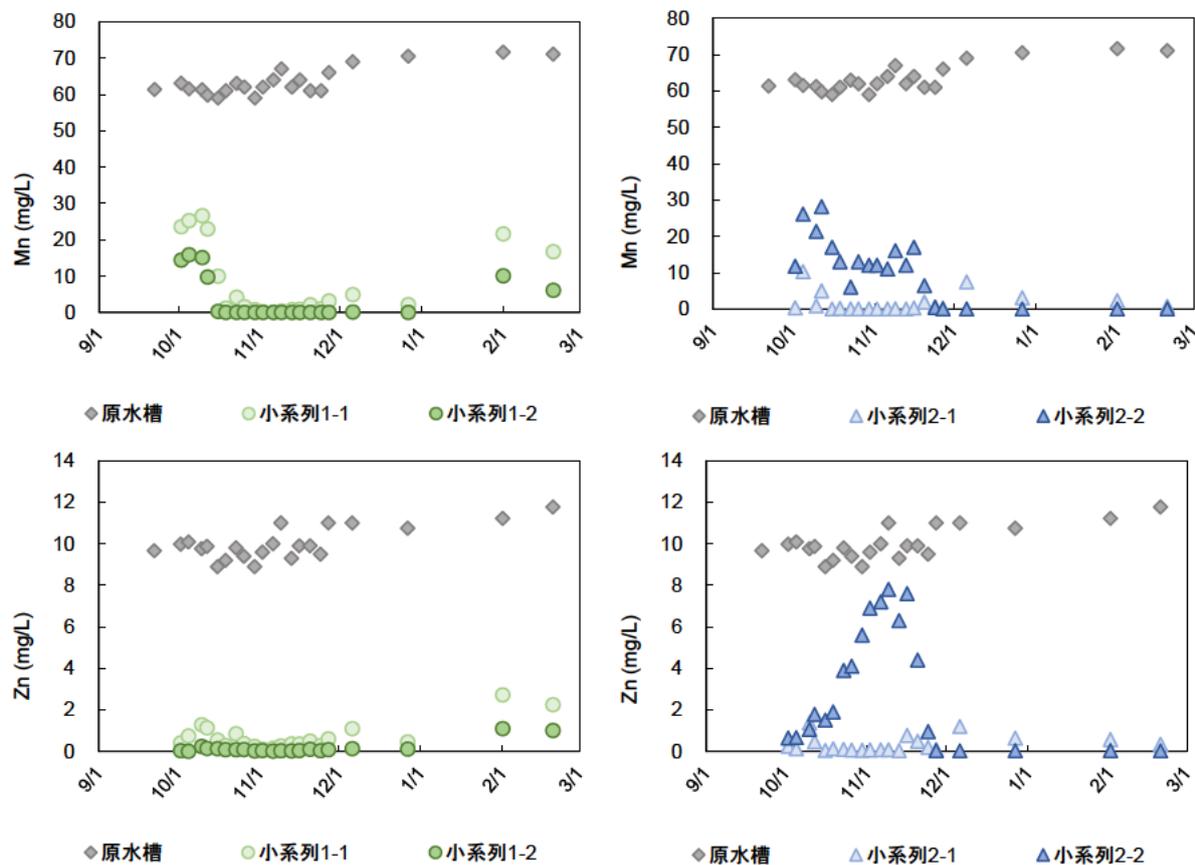


図 2.2-13 小系列 1 及び 2 における Mn 及び Zn 濃度の推移

#### 2.2.3.4. 各反応槽の状況

小系列 1 及び 2 における各反応槽の経時変化を図 2.2-14 に示す。通水期間の経過に伴い、各反応槽内の石灰石及びバイオコードが黒色沈殿物に覆われていく様子が確認された。黒色沈殿物については、各槽内における Mn 処理に伴い発生した微生物由来の Mn 酸化物 ( $MnO_2$ ) であると推察される。当該結果は、各槽における Mn 濃度の低下と整合性がとれる。小系列 1-1 及び 2-1 の表面に確認された赤褐色沈殿物については、原水に低濃度であるが含まれている Fe 酸化物由来のものであると推察される。Fe 酸化物による反応性への影響については、今後確認していく必要があるものと考えられる。

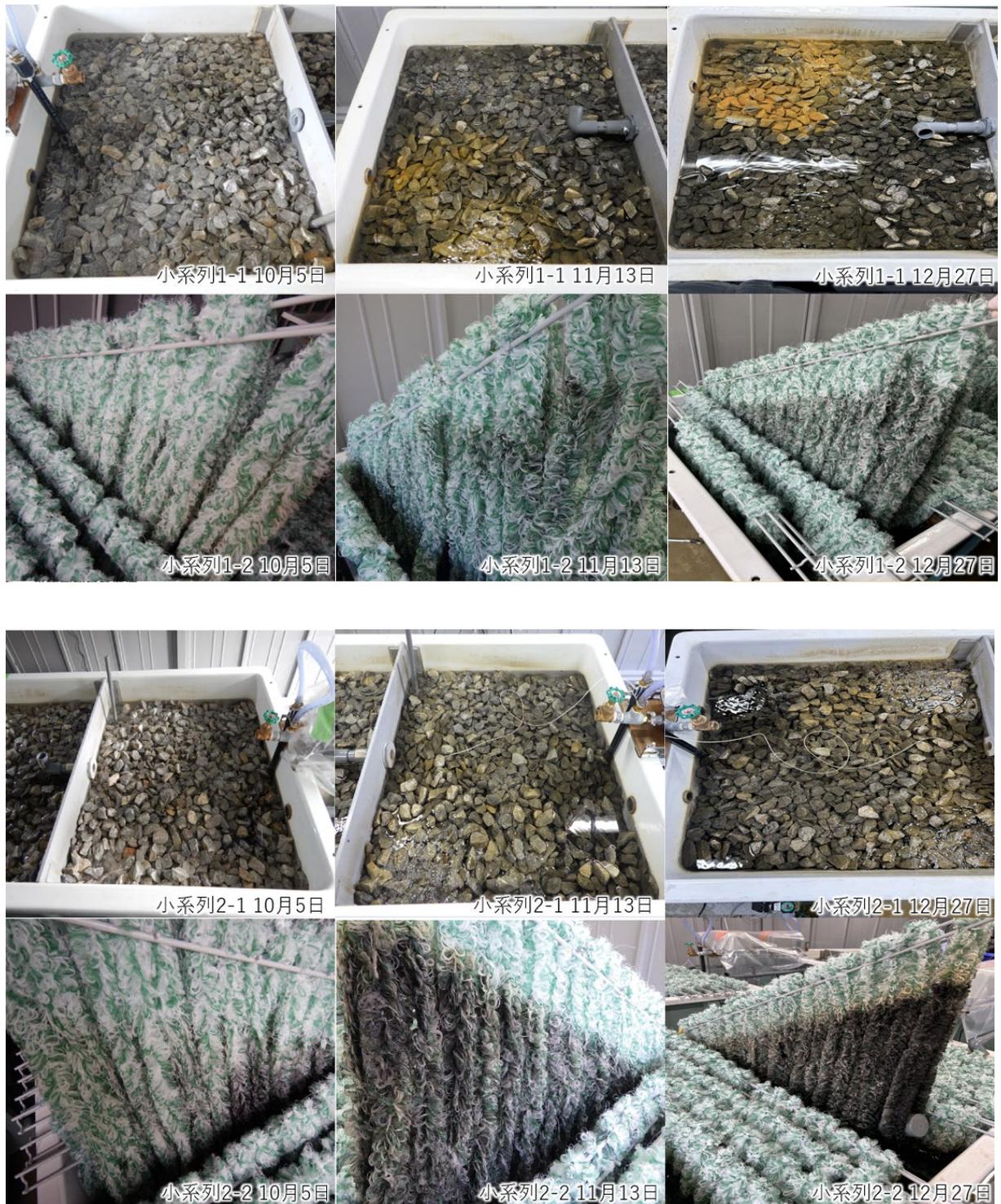


図 2.2-14 小系列 1 及び 2 における各反応槽の経時変化

#### 2.2.4. まとめ

- ・ Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式による処理プロセスとして、前段石灰石槽、後段バイオコード槽とする本プロセスの有効性を確認した。
- ・ Mn 酸化菌を利用した本プロセスはバッチ式運転であれば 3 週間程度、連続式運転であれば 4 週間程度で系が立ち上がり、Mn 濃度を排水基準以下まで低減できることを確認した。また、Mn 酸化菌を活用したプロセスの立ち上げにあたっては、バッチ式運転での立ち上げにより、連続式運転に比べ期間が短縮されることが明らかとなり、既往研究と整合性がとれる結果となった。
- ・ Mn 酸化菌を活用した本プロセスでは、3°C程度の低水温下であっても、HRT3 日程度あれば、Mn 濃度を排水基準以下まで低減できることが明らかとなり、冬季における処理にあたっては、HRT を調節することで Mn 酸化菌による微生物処理が適用可能であることが示唆された。
- ・ 来年度は大系列の試験の運転を再開し、処理のスケールアップを実施した際の運転時の課題等を抽出しつつ、小系列の試験にて、Mn 負荷量を指標の 1 つとし、水温・外気温を加味した高 Mn 負荷での運転時の処理性について確認していくこととしている。

## 2.3. ラボ試験を中心とした Mn 酸化菌の接触酸化方式の処理メカニズムの解明

### 要旨

深刻な鉱害問題として国内外多数の休廃止鉱山から発生する坑廃水問題がある。坑廃水に含まれ得る種々の重金属種の中でも、Mn は広い pH-Eh 域で  $Mn^{2+}$  として溶存するため除去の困難な金属の 1 つである。坑廃水処理においては、薬剤や電力を積極的に用いる従来型の「Active 処理」に対し、自然力を最大限に活用する代替型の「Passive 処理」が近年注目されている。化学的に  $Mn^{2+}$  をアルカリ pH 下で  $Mn^{III,IV}$  酸化物として沈殿除去する為には多量の中和剤・酸化剤・凝固剤が必要となる一方、Mn 酸化細菌を利用すれば中性 pH にて  $Mn^{2+}$  酸化が促されるため大幅な薬剤削減が期待できる。

昨年度までの研究成果にて、D 鉱山における Mn/Zn 含有坑廃水に対し人工湿地型設備を仮定した場合、水理的滞留時間 (HRT) 8 h にて微生物学的に Passive 処理できる可能性を示した。これに続き本研究では、D 鉱山の Active 処理設備に既存の中和攪拌槽をバイオリアクターに用途変更することで“Semi-passive”処理設備に改変したと仮定し、実験室スケールの連続通水リアクターを設計した。D 鉱山で採取した、生物活性をもつ Mn 殿物をリアクター内で攪拌培養し、そこに Mn/Zn 含有模擬坑廃水を連続通水することで、本 Semi-passive プロセスの金属除去効果を評価した。さらに、先行研究における Passive プロセスと比較考察することを目的とした。

【通水試験 I】では、計 107 日の運転期間中、リアクターから 3 度 Mn 殿物が多量に流出した。この際の Mn 除去率は 60%程度まで減少したものの、それ以外の期間では Mn 除去は >90%であり日本の排水基準 (<10 mg/L) を満たした。HRT の短縮に伴い Mn 殿物の流出量が増大したため、最終的に HRT=8 h までの運転が限界であった。

【通水試験 II】では、Mn 殿物の流出は大幅に抑制され、両 System ともに Day 30 までに HRT=6 h まで短縮したものの Mn 除去率 >90%を維持できた。そこで System 2 の Feed 水にのみ 2~10 mg/L の  $Zn^{2+}$  を添加し System1 と比較した。結果として  $Zn^{2+}$  の有無に依らず両 System における Mn 除去効率に大きな差はなく、HRT=6 h (Day 52~72) で Mn 除去率 >80%を維持し排水基準 (<10 mg/L) を満たした。この期間、System 2 における  $Zn^{2+}$  の inlet 濃度は 0~4 mg/L に振れたものの、 $Zn^{2+}$  除去率は常時 100%近くを維持し排水基準 (<2 mg/L) を満たした。運転初期の Mn 殿物に見られた Birnessite ( $(Na, Ca)_5Mn_2^{III,IV}O_4 \cdot 1.5H_2O$ ) の XRD ピークは、Day 58 以降は非晶質沈殿の被覆により消失した。先行研究との比較からも Feed 水中の炭酸イオンが非晶質沈殿の生成に起因すると予想される。Mn 殿物中の Mn 平均酸化数 (AOS) は、両 System ともに Day 0 における 3.6 から Day 20 時点では 2.6 にまで下降し、その後 3.6-3.7 と再上昇した。これは、運転初期に Birnessite の溶解が一時的に進行したものの実験の経過に伴い微生物活性が立ち上がったことを示唆している。Mn 殿物中の ATP 濃度は HRT を 4-5 h まで短縮した期間に下降し、Mn 除去率の下降と一致した。それ以外は実験経過に伴い上昇、つまりリアクター内の微生物活性が上昇したことを示す。SEM 観察では、表面が鉱物で被覆された細胞が Mn 殿物中に確認できた。微生物菌叢解析から、Mn 酸化能を有する *Nitrospira*, *Pseudonocardia* 等の細菌属が検出された。本稿では、以下にその詳細データを示し、今年度明らかになった成果を纏める。

## 目次

2.3.	ラボ試験を中心とした Mn 酸化菌の接触酸化方式の処理メカニズムの解明 .....	2.3-1
2.3.1.	攪拌リアクター連続通水試験 I.....	2.3-4
2.3.1.1.	方法.....	2.3-4
2.3.1.2.	結果・考察.....	2.3-5
2.3.2.	攪拌リアクター連続通水試験 II .....	2.3-7
2.3.2.1.	方法.....	2.3-7
2.3.2.2.	結果・考察.....	2.3-7
2.3.3.	結言 .....	2.3-11

## 図目次

図 2.3-1 通水試験 System の全体構成（上）および Mn 殿物攪拌槽/回収槽（下） .....	2.3-4
図 2.3-2 試験 I: System 1 および System 2 における Mn 濃度および Mn 除去率の推移（上）とそれぞれの運転条件のまとめ（下） .....	2.3-6
図 2.3-3 System 1, System 2 から採取した Mn 殿物の経時的 XRD ピーク変化 .....	2.3-8
図 2.3-4 System 1, System 2 から採取した Mn 殿物の Mn 価数分布（左軸）、ATP 濃度（右軸）および AOS 値の経時的変化 .....	2.3-9
図 2.3-5 System 1, System 2 から採取した Mn 殿物の SEM 観察 .....	2.3-9
図 2.3-6 System 1, System 2 から採取した Mn 殿物（Day 43）の菌叢解析（Phylum） .....	2.3-10
図 2.3-7 昨年度までに報告した Passive プロセスと今年度報告する Semi-passive プロセスの比較 .....	2.3-11

## 2.3.1. 攪拌リアクター連続通水試験 I

### 2.3.1.1. 方法

本研究では D 鉱山の実廃水の代用として、模擬廃水を調整し通水した。実廃水の金属組成については先行研究で分析済であったため、それを模した模擬廃液を作成した。模擬廃液の組成は  $\text{CaCl}_2$ : 430 mg/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 240 mg/L、 $\text{NaHCO}_3$ : 630~210 mg/L、 $\text{Mn}^{2+}$ : 70 mg/L、 $\text{Cu}^{2+}$ : 1 mg/L である。 $\text{NaHCO}_3$  は当初 630 mg/L での添加を行っていたが、Feed 水タンク中で Mn と反応し沈殿を形成した。その結果、Feed 水中の Mn 濃度が大幅に低下したため、 $\text{NaHCO}_3$  添加量を 310 mg/L へと減量した。試験 I では、Zn は添加していない。

図 2.3-1 に示すとおり、本実験は System1 と System2 から成る二つの完全に同一のつくりの System を用いて行った。模擬廃水はチューブ（ポンプ用チューブ, EYELA）を通り Feed 水タンク（5,10 L DURAN ねじ口瓶）から送液ポンプ（マイクロチューブポンプ MP-2000, EYELA）によって攪拌槽（バイオリアクター）へと運搬される。その後、処理水はオーバーフローとして処理水タンク（ヘンペイ瓶, AXEL）へと送り出される。サンプリングは Inlet と Outlet より 2 日おきに行った。

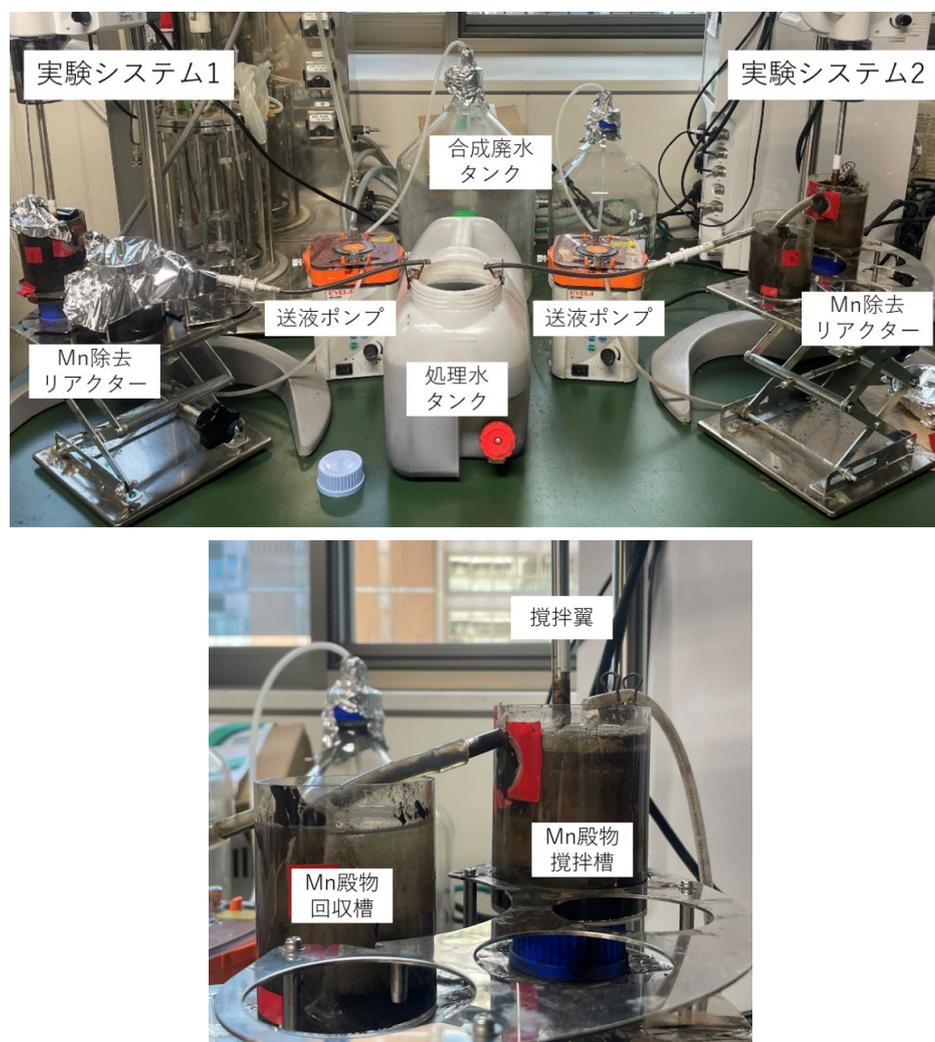
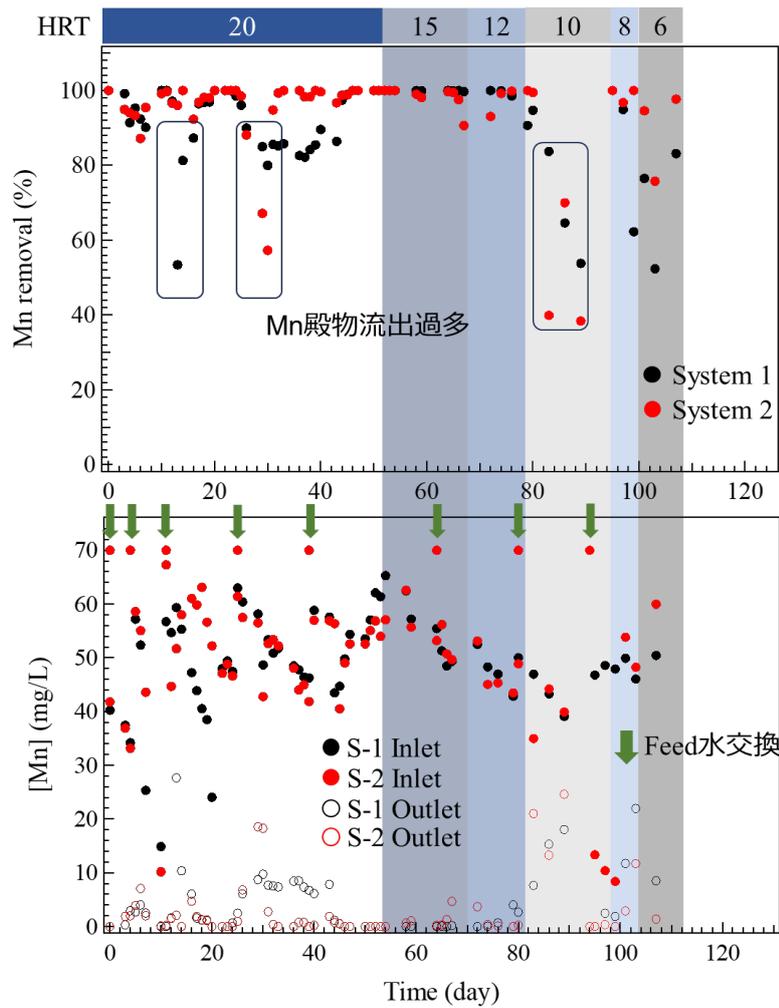


図 2.3-1 通水試験 System の全体構成（上）および Mn 殿物攪拌槽/回収槽（下）

Mn 除去 System は、バイオリアクター内で Mn 殿物と坑廃水とを攪拌翼で攪拌することで Mn 酸化微生物および Mn 酸化物による自己触媒により Mn を除去する。Mn 殿物粒子の流出を最小限にとどめるために攪拌槽と回収槽との間にフィルター（ステンレスメッシュフィルター SUS304, AXEL）を設置した。回収槽に流れ出た少量の Mn 殿物はサンプリング毎に攪拌槽へと戻した。実験を行っている間はビーカー上部をパラフィルム（Bemis）で覆い、ビーカー中を清潔に保った。攪拌槽の容積 300 mL に対し、Mn 殿物を 100 g 添加した。その結果、実際に攪拌槽に添加可能な模擬坑廃水は 200 mL であった。本実験での HRT は攪拌槽に添加可能な水量、単位出力あたりに送液ポンプが一時間あたりに送液可能な液量、の二つのパラメータを用いて計算した。HRT を 20 h で運転開始し、Mn が満足に除去出来ていた場合 HRT を短縮した。途中で HRT を 8~20 h、攪拌速度を 70~100 rpm に増減した。室温で運転し、pH、Eh (vs SHE)、Mn 濃度 (ICP-OES)、炭酸イオン濃度 (TOA-DKK ポータブル炭酸ガス濃度計 CGP-31 型) の経時間変化を追った。

#### 2.3.1.2. 結果・考察

試験 I における Mn 濃度および Mn 除去率の推移を図 2.3-2 に示す。黒色は System 1、赤色は System 2 を示す。試験 I では両 System における運転条件の差は、攪拌速度および炭酸水素ナトリウム添加量の微調整のみであり、大きな差異はなかった。そのため、Mn 濃度変化に大きな差はなかった。系の立ち上げよりしばらくは HRT=20 h に固定し通水した。HRT=20 h での Mn 除去が安定したため HRT=15 h に短縮した。その後も Mn 除去が安定した段階で HRT の短縮を繰り返した。HRT=8 h で >95% の Mn 除去が可能であった。しかし、図 2.3-2 にて青枠で囲んだ期間では攪拌槽から大量の Mn 殿物が流出してしまい、Mn 除去率が大幅に減少してしまった。HRT の短縮によってリアクターへの水の流入量が増加するにつれて Mn 殿物の流出量は増加し、HRT=6 h での Mn の除去は困難となった。試験 I では攪拌をスムーズにするため、鉱山由来の Mn 殿物を使用前に粉砕していた（平均粒径 3-4  $\mu\text{m}$ ）。これにより微粒子が流出してしまうことが課題となったため、次の実験 II では未粉砕の Mn 殿物を用いることとした。



Time (Day)	HRT (h)	String speed (rpm)		[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg/L)				
		System1	System2	S-1	S-2			
0 ~ 11	20	100		630				
~ 16				320	210			
~ 22		50   75		210				
~ 30						60   70		
~ 37								70   100
~ 44		70   70						
~ 50						60		
~ 63		15						
~ 67						12		
~ 78		10						
~ 94	8							
~ 99								80
~ 107	6							

図 2.3-2 試験 I: System 1 および System 2 における Mn 濃度および Mn 除去率の推移 (上) とそれぞれの運転条件のまとめ (下)

## 2.3.2. 攪拌リアクター連続通水試験 II

### 2.3.2.1. 方法

試験 I では、HRT の短縮に伴い Mn 殿物粒子が流出してしまうという課題があったものの、Mn 除去 System は運転初期より模擬坑廃水からの Mn 除去が可能であった。試験 II では、Mn 殿物の流出を最小限に抑えるために鉱山から新たに採取した Mn 殿物（2023 年 10 月に D 鉱山にて採取）を未破砕で使用した（平均粒径:  $1.1 \times 10^{-3}$   $\mu\text{m}$ ）。攪拌速度は 100 rpm 一定、HRT 4~10 h で通水した。Day 30 までは System 1, 2 共に非 Zn 含有 Feed 水を、Day 30 以降は System 2 のみに 2~10 mg/L の  $\text{Zn}^{2+}$  を添加した。試験 I にて行った液体分析の他に、Mn 殿物を経時的に各種固体分析に供した：X-Ray Diffraction (XRD); X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES); 走査型電子顕微鏡 (SEM)。さらに固体試料は微生物活性 (ATP 濃度) 分析および微生物群集構造解析（テクノスルガラボ）に供した。

### 2.3.2.2. 結果・考察

**[Day 0 ~ Day 29]** Mn 殿物の流出は大幅に抑制され、両 System とともに Day 30 までに HRT=6 h まで短縮したものの Mn 除去率 >90% を維持できた。

**[Day 30 ~ Day 54]** HRT=6 h までは安定した Mn 除去が行われていたため、System 2 の Feed 水にのみ  $\text{Zn}^{2+}$  を添加し System 1 と比較することにした。しかし、Day 40 までの間、タンク内で  $\text{Zn}^{2+}$  が沈殿してしまったため、バイオリアクターにまで  $\text{Zn}^{2+}$  を供給することが出来なかった。そのため、Day 40 からは供給する  $\text{Zn}^{2+}$  の量を 10 mg/L に増加して通水を行った。また、HRT=4 h にまで短縮した結果、両 System とともに Mn 除去率が低下したため、HRT=5 h に延長した。しかし Mn 除去は不十分であった。

**[Day 54 ~ Day 74]** HRT=5 h での Mn 除去が不十分であったことから、再度 HRT=6 h に戻した。結果として  $\text{Zn}^{2+}$  の有無に依らず両 System における Mn 除去効率に大きな差はなく、HRT=6 h で Mn 除去率 >80% を維持し排水基準 (<10 mg/L) を満たした。この期間、System 2 における  $\text{Zn}^{2+}$  の inlet 濃度は 0~4 mg/L に振れたものの、 $\text{Zn}^{2+}$  除去率は常時 100% 近くを維持し排水基準 (<2 mg/L) を満たした。

**[Day 75 ~ Day 88]** HRT=6 h での稼働では  $\text{Zn}^{2+}$  の存在に左右されず、排水基準以下までの Mn/Zn 除去に成功したため、HRT=5 h にまで再度短縮した。その結果、Mn 濃度は排水基準を上回る結果となった。したがって、本系においては、HRT=6 h が最短の運転条件となった。

図 2.3-3 に、System 1, System 2 から採取した Mn 殿物の経時的 XRD ピーク変化を示す。運転初期の Mn 殿物に見られた Birnessite ( $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.5}\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ) の XRD ピークは、Day 58 以降は非晶質沈殿の被覆により消失した。そのため、Zn 添加による鉱物生成への影響も判断することができなかった。昨年度までの先行研究との比較からも Feed 水中の炭酸イオンが非晶質沈殿の生成に起因すると予想される。

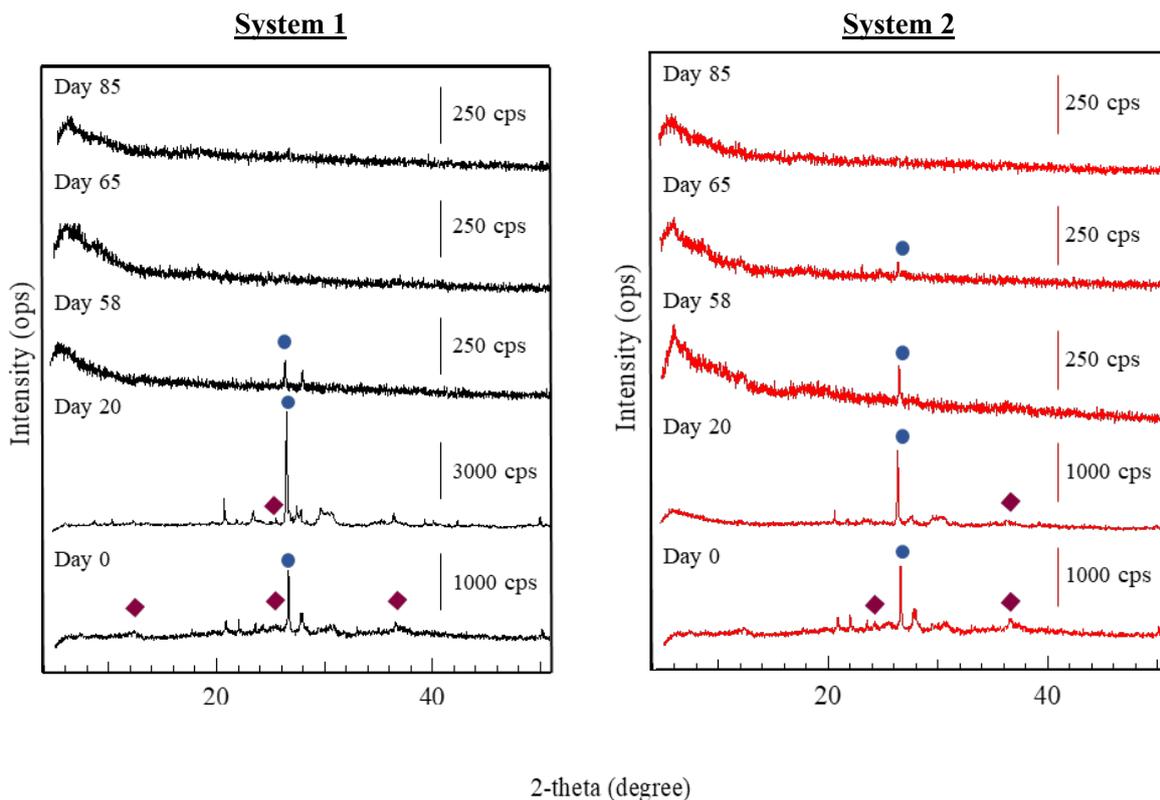


図 2.3-3 System 1, System 2 から採取した Mn 殿物の経時的 XRD ピーク変化  
(◆ Birnessite; ● Silica)

図 2.3-4 に、各 System から採取した Mn 殿物の Mn 価数分布（左軸）、ATP 濃度（右軸）および AOS 値の経時的変化を示す。Mn 殿物中の Mn 平均酸化数 (AOS) は、両 System ともに Day 0 における 3.6 から Day 20 時点では 2.6 にまで下降し、その後 3.6-3.7 と再上昇した。これは、運転初期に Birnessite の溶解が一時的に進行したものの実験の経過に伴い微生物活性が立ち上がったことを示唆している。Mn 殿物中の ATP 濃度は HRT を 4-5 h まで短縮した期間に下降し、Mn 除去率の下降と一致した。それ以外は実験経過に伴い上昇、つまりリアクター内の微生物活性が上昇したことを示す。

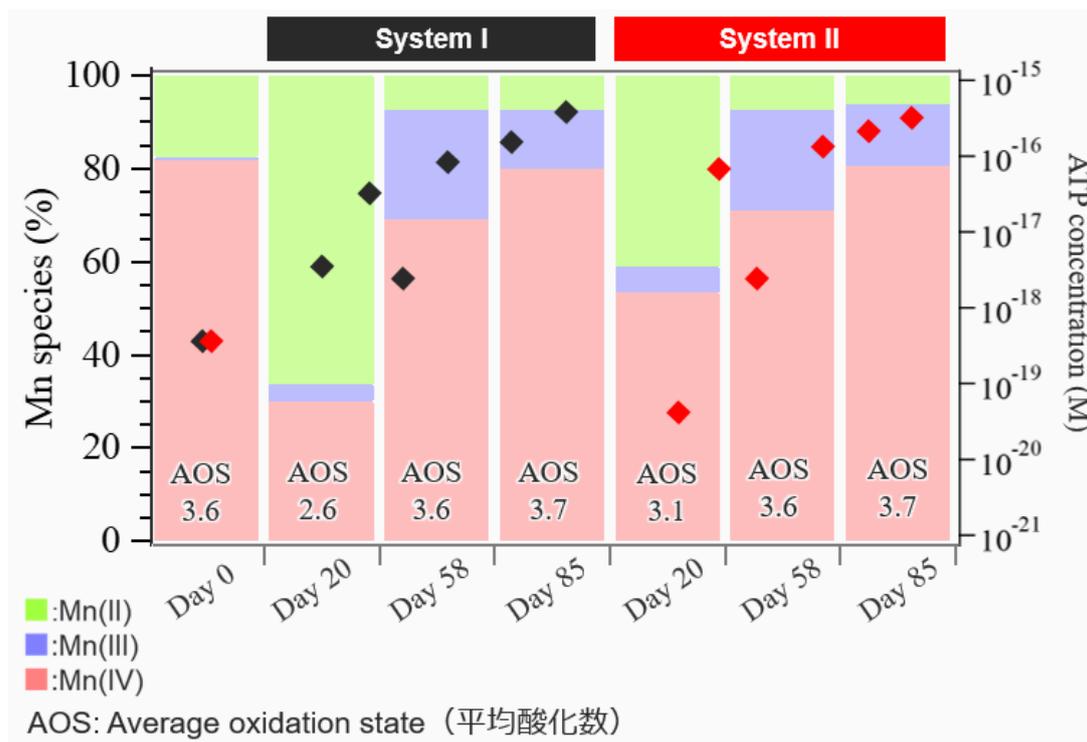


図 2.3-4 System 1, System 2 から採取した Mn 殿物の Mn 価数分布 (左軸)、ATP 濃度 (右軸) および AOS 値の経時的変化

図 2.3-5 に SEM 観察写真を示す (細胞サイズの粒子を赤丸で囲んである)。両 System SEM 観察では、表面が鉱物で被覆された細胞が Mn 殿物中に確認できる。細胞担持体となる材料を使用していないためか、細胞密度自体は多くないよう見受けられる。

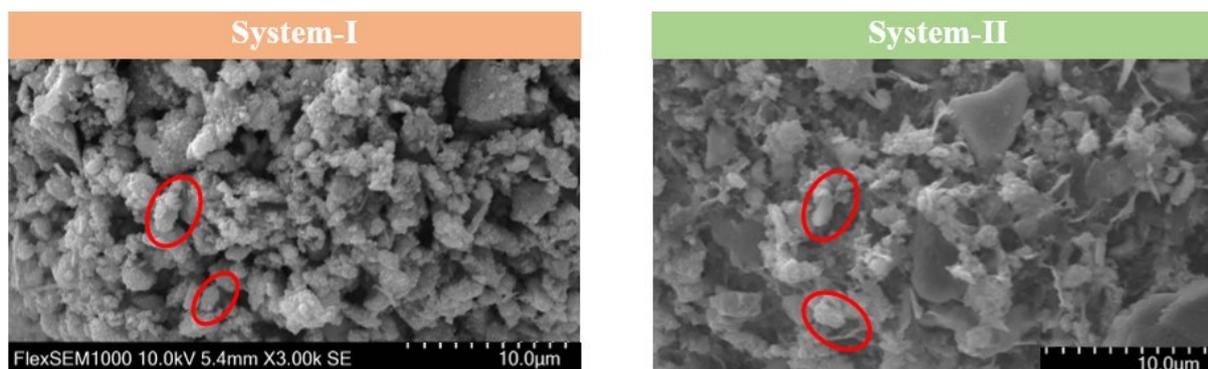


図 2.3-5 System 1, System 2 から採取した Mn 殿物の SEM 観察

図 2.3-6 に示す菌叢解析結果より、★のマークがついている微生物門 (Phylum) には Mn 酸化微生物が存在する可能性があり、図中赤色の Rhodobacter 門が最も存在割合が大きい。両 System の Mn 殿物中の微生物門のレベルにおいては、大きな違いは見られなかった。

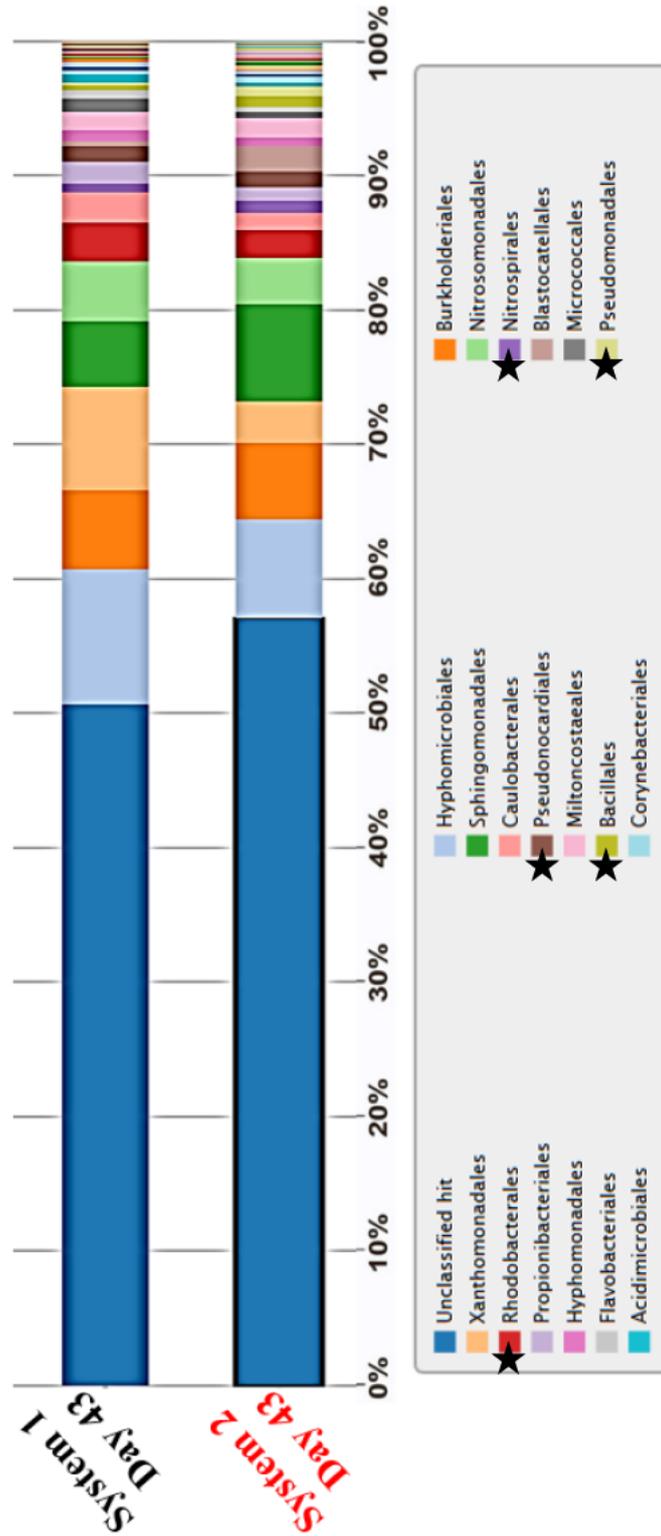


図 2.3-6 System 1, System 2 から採取した Mn 殿物 (Day 43) の菌叢解析 (Phylum)

### 2.3.3. 結言

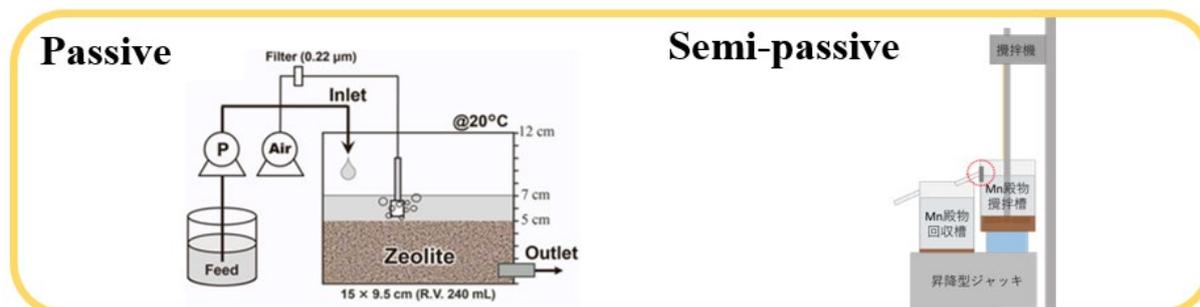


図 2.3-7 昨年度までに報告した Passive プロセスと今年度報告する Semi-passive プロセスの比較

本研究では Semi-passive バイオプロセスの開発・性能評価を行った。HRT=6 h にて模擬坑廃水中の  $Mn^{2+}$  (70 mg/L) および  $Zn^{2+}$  (10 mg/L) を日本の排水基準以下にまで酸化・吸着除去できた。ATP 濃度および Mn AOS が運転中に上昇、つまり Mn 酸化微生物の活性が上昇したことが分かり、リアクター内には複数の Mn 酸化細菌が検出された。昨年度までの研究成果にて、D 鉱山における Mn/Zn 含有坑廃水に対し人工湿地型設備を仮定した場合、HRT=8 h にて微生物学的に Passive 処理できる可能性を示した。これに続き本研究では、D 鉱山の Active 処理設備に既存の中和攪拌槽をバイオリアクターに用途変更することで“Semi-passive”処理設備に改変したと仮定し、実験室スケールの連続通水リアクターを設計した。先行研究の Passive プロセスと比べ、本プロセスは運転初期から高い Mn 除去効率を示し、より短時間での処理が可能であった。しかし ATP 濃度や Mn 酸化細菌の存在割合は意外にも本プロセスの方が低い結果となった。つまり、本プロセスに先行研究で使用した細胞担持体等を導入すれば、全体の細胞密度が上がり更に Semi-passive バイオプロセスのパフォーマンスを向上できる可能性が十分あると考えられる。

## 2.4 Mn を含有する坑廃水に対するパッシブトリートメントの適用性調査-人工湿地方式のメカニズム解明と処理条件の最適化の検討-

### 要旨

坑廃水は一般的に酸性で金属を含有しているため、人体や水生生物に悪影響を与える恐れがあり、対策を講ずる必要がある。坑廃水は一般的に中和や凝集沈殿によって処理されているが、陽イオン  $Mn^{2+}$  が水酸化物  $Mn(OH)_2$  として沈殿する速度は小さく、除去が困難である。そこで、Mn 酸化菌を人工湿地の植物根圏において優占化することができれば、 $Mn^{2+}$  が不溶性の Mn 酸化物  $Mn(OH)_2$  として除去されることが期待できる。

本研究ではラボスケールの人工湿地による処理実験によって、効果的な処理技術の開発を目指し、人工湿地における処理メカニズムの仮説の検証を行った。基質として石灰石と抽水植物としてヨシを用い、坑廃水の中和と金属除去を単一槽で同時に行う抽水植物人工湿地を実験に用いた。この人工湿地では、根圏に Mn 酸化菌が定着し、Mn 酸化物が沈殿する。また、沈水植物であるオオカナダモ、浮遊植物であるホテイアオイを用いる中和-浮遊・沈水植物人工湿地も提案した。オオカナダモは葉や茎に、ホテイアオイは根に Mn 酸化菌を定着し、その酸化物を蓄積することを想定した。前処理として中和槽が必要となるが、これらは基質に根を張らないため、人工湿地から Mn 酸化物を植物体とともに容易に回収することができる。

抽水植物人工湿地によって模擬坑廃水 ( $Mn\ 67\pm 3\ mg/L$ 、 $Zn\ 10\pm 2\ mg/L$ ) と実坑廃水 ( $Mn\ 65\pm 40\ mg/L$ 、 $Zn\ 14\pm 2\ mg/L$ ) を連続処理した結果、流量を 1L/日 (蒸発散がなければ滞留時間 2 日) に設定した場合、Mn はヨシを植栽していない対照系では除去率  $53\pm 10\%$  であり、濃度は  $49\pm 5\ mg/L$  までしか低下しなかったが、ヨシの植栽によって除去率は  $88\pm 10\%$  となり、濃度は  $12\pm 8\ mg/L$  まで低下し、排水基準 ( $10\ mg/L$ ) を満たす期間が多かった。Zn は、対照系では除去率  $64\pm 17\%$  であり、濃度は  $7.4\pm 3.3\ mg/L$  までしか低下しなかったが、ヨシの植栽によって除去率が  $90\pm 12\%$  となり、濃度は排水基準 ( $2\ mg/L$ ) を満たす  $1.9\pm 1.9\ mg/L$  まで低下した。また、排水基準と同程度の濃度で含まれる Cd、Pb、Fe の除去も達成できた。

中和-浮遊・沈水植物人工湿地で模擬坑廃水と実坑廃水を流量 1 L/日 (蒸発散がなければ滞留時間 5 日) で連続処理したが、Mn と Zn の排水基準は達成できなかった。模擬坑廃水の pH は、中和槽では排水基準を満たす  $5.9\sim 7.0$  となったが、人工湿地では  $5.9\sim 7.4$  までしか変化しなかった。中和槽において、Mn と Zn はそれぞれ  $25\sim 30\%$  と  $10\sim 30\%$  が、人工湿地ではさらにそれぞれ  $10\sim 30\%$  と  $10\sim 40\%$  が除去された。オオカナダモ人工湿地では、Mn 濃度の減少は顕著でなかったものの、Zn 濃度が他の人工湿地よりも有意に減少し、吸着による除去効果が示唆された。

坑廃水の大量処理のためには、水温が低下する冬季にも連続式処理による安定な Mn 除去方法の確立が引き続き課題であり、除去した Mn 酸化物を回収する容易な方法も必要である。

## 目次

2.4	Mn を含有する坑廃水に対するパッシブトリートメントの適用性調査-人工湿地方式のメカニズム解明と処理条件の最適化の検討-	2.4-1
2.4.1	緒言	2.4-1
2.4.1.1	研究背景	2.4-1
2.4.1.2	人工湿地による Mn のメカニズムの仮説	2.4-2
2.4.1.3	目的	2.4-2
2.4.2	抽水植物人工湿地による模擬坑廃水と実坑廃水の連続処理	2.4-3
2.4.2.1	はじめに	2.4-3
2.4.2.2	実験材料と方法	2.4-3
2.4.2.3	実験結果と考察	2.4-5
2.4.2.4	まとめ	2.4-8
2.4.3	中和-浮遊植沈水植物人工湿地による模擬坑廃水と実坑廃水の連続処理	2.4-9
2.4.3.1	はじめに	2.4-9
2.4.3.2	実験材料と方法	2.4-9
2.4.3.3	実験結果と考察	2.4-10
2.4.3.4	まとめ	2.4-12
2.4.4	結言	2.4-13
2.4.5	参考文献	2.4-14

## 図目次

図 2.4-1 人工湿地による Mn 除去のメカニズム.....	2.4-2
----------------------------------	-------

## 表目次

表 2.4-1 抽水植物人工湿地による坑廃水の処理条件 .....	2.4-4
表 2.4-2 模擬坑廃水濃度と排水基準 .....	2.4-5
表 2.4-3 中和-浮遊・抽水植物人工湿地による坑廃水の処理条件 .....	2.4-10

## 2.4.1 緒言

### 2.4.1.1 研究背景

日本国内に鉱山は数多く存在し、鉱床に存在する鉱石が掘削され、鉱石に含まれる金属硫化鉱物が酸素と結合して酸化すると、金属を含んだ水が坑廃水として流出してしまう。金属を含有する上、水素イオンや硫酸イオンも溶け出しているため、坑廃水は一般的に酸性である。そのため人体や生物にとって有害であり、未処理のまま放流すると近隣住民の健康被害や農作物被害などの鉱害を引き起こす可能性があり、対策を講ずる必要がある。

鉱山の中には義務者不存在的の休廃止鉱山も存在しており、義務者存在の鉱山と合わせ、現在約 80 ヶ所において坑廃水が処理されている (独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構、2022)。国も鉱害防止や坑廃水処理に積極的で昭和 46 以降、補助金として毎年度数十億円を投じてきた (鉱山・火薬類監理官付、2022)。しかし、ここ 10 年程は補助金の拡充が見込めない状況になっており既存の処理技術に加え、処理コストを抑えた新たな処理技術の開発が求められている。このような問題に対し、薬剤や電力をできるだけ用いない PT 技術は解決の糸口になるだろう。坑廃水の PT 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、米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 PT 施設が造成されている (遠藤ら、2014)。

PT の処理技術は、重金属を土壌や植物によって濾過・吸収したり、微生物の力で沈殿除去しやすい状態に変化させたりするなど、自然界の浄化能力を活性化するのが多い。電力や薬剤消費量を抑えることができ、維持管理が容易である人工湿地もその一つであり、坑廃水処理に必ずしも単独で使用されるだけでなく、物理化学処理の前処理や後処理に用いられる場合がある。前処理で利用される場合、蒸発散によって水量を削減し、金属濃度を濃縮することで、処理プロセスのコスト削減に繋がる。一方で後処理として利用される場合、処理プロセスで十分に除去することのできなかつた金属類を除去することが期待される。

Mn は坑廃水に含まれる代表的な金属であり、人体にとって必須元素であるが、過剰に摂取すると、中毒を引き起こす可能性がある。現在、坑廃水中の Mn 濃度が排水基準 (10 mg/L) を超える休廃止鉱山が国内に 10 か所以上確認されており、処理を講ずる必要がある (Soda, Nguyen, 2013)。Mn や Fe を含有する坑廃水の処理は、空気や塩素の注入によって不溶性の酸化物に変換する方法や、中和反応を利用して水酸化物を沈殿除去する方法、硫化物として除去する物理化学的処理が主流であり、凝集沈殿法や浮選分離法なども開発されている (下飯坂, 松岡, 2013)。しかし、これらの方式は、対策の確実さや短時間の処理に優位性はあるものの薬剤や電気エネルギーを多量に使用するため、コスト面で見合わないケースが多いのが実状である (厨川、2013)。さらに、水溶性 Mn ( $Mn^{2+}$ ) は中性 pH 以下では酸化反応の速度は極めて遅く (谷ら、2014)、酸性坑廃水には適用が難しい。水酸化物  $Mn(OH)_2$  が沈殿する速度は小さく、難溶性の硫化物も形成しにくいいため、Cd や Zn と比べると除去が困難である。人工湿地によって Mn をはじめとした金属を含む廃水を処理する報告例 (荻野ら、2009; 笹木ら、2009a) (Ranil et al, 2009) はある一方で、廃水の化学組成や人工湿地に用いられた植物や土壌、水理学的滞留時間など、当地の地勢や気象条件がそれぞれ大きく異なるため、得ら

れた知見が必ずしも他の事例に適用できるとは限らず、効果的、効率的に坑廃水処理を行うための人工湿地のデザインや運転に関して、体系的な知見が得られているとはいえない現状である。

#### 2.4.1.2 人工湿地による Mn のメカニズムの仮説

Mn 酸化菌には、淡水環境に存在しており、生成した Mn 酸化物を細胞外鞘に沈着する *Leptothrix discophora* (Betaproteobacteria 綱) (Blandino et al, 1999) や、胞子を通じて水溶性 Mn ( $Mn^{2+}$ ) を酸化する *Pedomicrobium manganicum* (Alphaproteobacteria 綱) (Toner et al, 2005)、Mn 酸化能をもつ担子菌類、子囊菌類 (Miyata et al, 2007) などがある。しかし、これらの微生物が Mn 酸化によって得られる利益は不明確であり、その選択的な集積方法は確立していない。

このような Mn 酸化菌を人工湿地の植物根圏において優占化し、水溶性 Mn ( $Mn^{2+}$ ) を不溶性の Mn 酸化物 ( $MnO_2$ ) として酸化除去する方法の開発を目指す (図 2.4-1)。Mn 酸化菌は研究があまり進んでいないが、外部炭素源を用いず、植物が根から分泌する有機物と酸素を基質・電子受容体として増殖できるものを集積する。また、Mn や Fe は酸化的条件下において、その大部分は酸化物であり、重金属を高濃度に収着している (須田ら、2015) とされ、Mn 酸化菌によって形成された Mn 酸化物は水溶性 Mn ( $Mn^{2+}$ ) を吸着除去し、さらに吸着された Mn は酸化物に変化し、他の金属を吸着・酸化しつつ、目詰まりしない範囲では Mn の  $MnO_2$  の飽和吸着量が維持できる。また、Mn 酸化菌の酵素反応による Mn 酸化は、酸性状態においても効率的に進行することが期待できる。

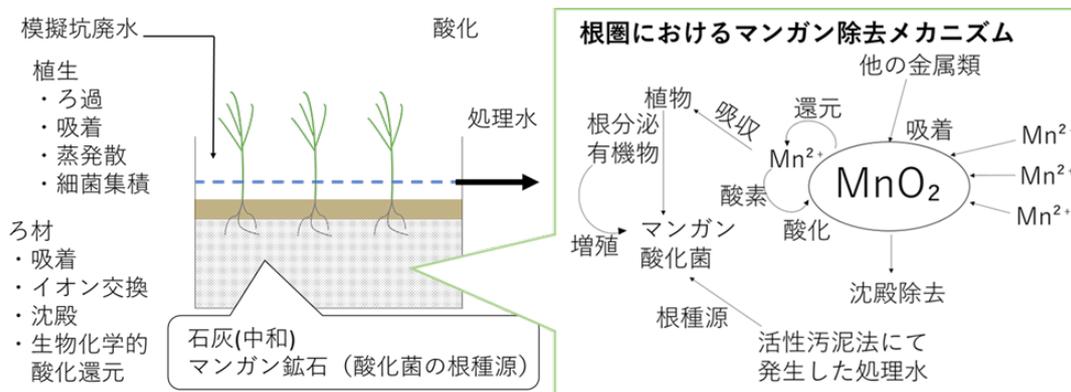


図 2.4-1 人工湿地による Mn 除去のメカニズム。

#### 2.4.1.3 目的

本研究では高濃度の Mn や Zn を含む酸性坑廃水を模擬した廃水を作製し、ラボスケールの人工湿地による処理実験によって、効果的な処理技術の開発を目指し、人工湿地における処理メカニズムの仮説の検証を行った。金属の除去能力に優れているヨシ (Dunbabin et al., 1988) は代表的な抽水植物であり、根が張る基質に石灰石を用い、坑廃水の中和と金属除去

を単一槽で同時に行う抽水植物人工湿地を実験に用いた。この人工湿地では、根圏に Mn 酸化菌が定着し、Mn 酸化物が沈殿する。

また、沈水植物であり、陸生の重金属超集積植物に匹敵する量の Mn が植物体から検出されるなど、重金属除去に長けたオオカナダモ (Tsuji et al., 2017)、浮遊植物であり、ファイトエクストラクションによる Mn 除去が確認されているホテイアオイ (Foluso et al., 2009) を用いる人工湿地も提案した。オオカナダモは葉や茎に、ホテイアオイは根に Mn 酸化菌を定着し、その酸化物を蓄積することを想定した。これらは、基質に根を張らないため、人工湿地から Mn 酸化物を植物体とともに容易に回収することができる。ただし、前処理として中和槽が必要となる。令和 4 年度では、模擬坑廃水を対象とし、これら抽水植物人工湿地と中和・浮遊・沈水植物人工湿地を用い、シーケンシングバッチ方式で模擬坑廃水の処理実験を行ったが、令和 5 年度は、連続流入式処理実験を模擬坑廃水と実坑廃水を対象に実施した。

## 2.4.2 抽水植物人工湿地による模擬坑廃水と実坑廃水の連続処理

### 2.4.2.1 はじめに

本実験では人工湿地の基質として石灰石を充填させ、ヨシを植栽したものと何も植栽していない無植栽系を作成した。石灰石は酸性坑廃水の pH を上昇させ、Zn や Pb の水酸化物 ( $Zn(OH)_2$ 、 $Pb(OH)_2$ ) の沈殿除去が期待できる。ヨシ (*Phragmites australis*) は代表的な抽水植物であり、冬期に地上部が枯れてしまうが、春には根から新芽が伸びる多年草であり、金属の除去能力に優れている (Dunbabin et al., 1988; 荻野ら、2009)。さらに、ヨシは酸に対しても耐性を持ち、根によるろ過効果や、湿地の目詰まりの防止効果、土壤微生物への栄養の供給効果も期待される (荒井ら、2015)。

人工湿地による Mn の除去には、植物の根圏の微生物の能力も大きく寄与する。実験後期には、活性汚泥法の処理水を投入し、人工湿地に外来微生物を植種するバイオオーグメンテーションを試みた。活性汚泥の処理水には、活性の高い多様な微生物が含まれており、Mn 酸化活性の高いものも存在し、Mn 除去が進行することが期待できる。さらに、Mn 酸化物には Zn をはじめとした他の金属を吸着、除去することが期待されており、本章ではこのような人工湿地のデザインのもと、ヨシのはたらきや吸着の効果、植栽の有無や微生物植種の影響を評価した。

### 2.4.2.2 実験材料と方法

#### 2.4.2.2.1 人工湿地の構成

ラボスケール人工湿地として、無植栽系とヨシ植栽系を設けた。ヨシ (キフイリヨシ) は、(株) 杜若園芸から購入した。プラスチック容器 (W 19 cm×L 42 cm×H17 cm) に石灰石 (東海砂利 (株) : 白玉石 : 大粒 5kg, 小粒 10 mm 3kg) を充填し、実用積 2L とした。人工湿地にヨシ (地上部 45 cm、根 13 cm、約 230 g×4 株) を 2023 年 6 月 4 日に植栽し、人

工湿地の上部から模擬坑廃水をポンプで連続的に流入させた。

降雨の影響を避けるため、人工湿地を温室（（株）ピカコーポレイション、プチカ WP-05）に設置した。温湿度データロガー（（株）ティアンドデイ、TR-74Ui）を設置し、酸化還元（ORP）計（Lutron、YK-23RP）を設置し、温室内の夏季の極度な気温上昇を防ぐため、すだれも設置した。

#### 2.4.2.2.2 実験期間と実験条件

表 2.4-1 に示す実験条件を設定した。2023 年 6 月 4 日～8 月 29 日までを第 I 期、8 月 29 日～9 月 14 日までを第 II 期、9 月 14 日～10 月 6 日までを第 III 期、10 月 6 日～10 月 25 日までを第 IV 期、10 月 25 日～11 月 21 日までを第 V 期、11 月 21 日～12 月 26 日までを第 VI 期とした。第 I～III、V 期は、蒸発散がなければ滞留時間 2 日間に相当するように処理水量を 1 L/d とし、第 IV 期は処理水量を 2 L/d とした。第 VI 期の 170～185 日は、活性汚泥の処理水を滞留させて、微生物の植種をし、185～205 日目までは処理水量を 2 L/d とした。第 I, III, VI, VI 期は模擬坑廃水を処理し、第 II, V 期は実坑廃水を処理した。

#### 2.4.2.2.3 坑廃水

表 2.4-2 に示すように排水基準（Mn 10 mg/L, Zn 2 mg/L）を大きく上回る Mn と Zn を含む東北地方の A 鉱山の坑廃水の組成を模した模擬坑廃水を作成した。ただし、実坑廃水の pH は中性～弱酸性であるが、硫酸(1+30)を、模擬坑廃水 1 L 分につき 0.5 mL 投入し、酸性に調節した。実坑廃水は 2023 年 8 月と 10 月に採水されたものが分与された。

表 2.4-1 抽水植物人工湿地による坑廃水の処理条件

	処理水量 (L/d)	滞留時間 (d)	廃水
第 I 期 (Day0) 2023 年 6 月 4 日～	1	2	模擬坑廃水
第 II 期 (Day86-) 2023 年 8 月 29 日～			実坑廃水
第 III 期 (Day102-) 2023 年 9 月 14 日～			模擬坑廃水
第 IV 期 (Day122-) 2023 年 10 月 6 日～	2	1	模擬坑廃水
第 V 期 (Day143-) 2023 年 10 月 25 日～	1	2	実坑廃水
第 VI 期 (Day170-) 2023 年 11 月 21 日～			模擬坑廃水

表 2.4-2 模擬坑廃水濃度と排水基準

成分	模擬坑廃水濃度(mg/L)	排水基準(mg/L)
Mn	66.25	10
Fe	9	10
Zn	11.73	2
Cu	0.02	3
Pb	0.11	0.1
Cd	0.02	0.03

#### 2.4.2.2.4 分析方法

各系、採水した処理水 50mL を使用し、pH と TDS（全溶解固形物質）を測定したのち、TSS（浮遊物質）を測定した。pH は pH メーター（LAQUA、堀場製作所(株)）を、TDS 濃度は TDS 計（ASTDS 1、アズワン(株)）を、ORP(酸化還元電位)は ORP メーター(ORP57, Milwaukee Electronics Co., OR, USA)を用いて、測定した。TSS は採水した処理水を 3000rpm で 10 分間の遠心分離を行ったのち、分離した土壌を白磁皿に取り出し、105°C の恒温条件において 5 日間乾燥させて測定した。その際に生じた上澄み液を用いて Mn、Fe、Zn、Cu、Pb、Cd の金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光(ICP-OES)装置（700 series ICP-OES、アジレント・テクノロジー(株)）を用いて分析した。

#### 2.4.2.3 実験結果と考察

##### 2.4.2.3.1 気象条件と流量

第 I 期（0～86 日）は、滞留時間が 2 日であり、無植栽人工湿地の蒸発率が 50±13%、ヨシ植栽人工湿地の蒸発散率は 60±14% であり、植栽による水量の低下が顕著であった。実坑廃水を処理した第 II 期（86～102 日）は、無植栽人工湿地の蒸発率が 41±9%、ヨシ植栽人工湿地は 45±12% であった。模擬坑廃水の処理に戻した第 III 期（102～122 日）は、無植栽人工湿地の蒸発率が 38±5%、ヨシ植栽人工湿地は 44±5% であった。流量を 1 日に短縮した第 VI 期（122～143 日）は、10 月に入って気温が低下し始めたこともあり、無植栽人工湿地の蒸発率が 31±6%、ヨシ植栽人工湿地は 38±8% と低下した。実坑廃水の処理をした第 V 期（143～170 日）は、気温がさらに下がり、無植栽人工湿地の蒸発率が 28±5%、ヨシ植栽人工湿地は 31±5% であった。模擬坑廃水の処理に戻した第 VI 期（170～205 日）は、12 月になり、気温がさらに低下したため、無植栽人工湿地の蒸発率が 21±3%、ヨシ植栽人工湿地は 22±2% となり、両者に有意差がなくなった。

#### 2.4.2.3.2 処理水の各水質項目

第Ⅰ期は、流量を 1L/日（蒸発散がなければ滞留時間 2 日）に設定し、模擬坑廃水を処理した。4～6 であった模擬坑廃水の pH は、無植栽人工湿地では排水基準を満たす  $6.9\pm 0.2$  となり、充填した石灰石の効果が確認された。ヨシ植栽人工湿地でも pH は  $7.9\pm 0.3$  となり、ヨシによって pH が上昇した。模擬坑廃水中で  $68.0\pm 3.0$  mg/L であった Mn 濃度は、無植栽人工湿地において  $50.6\pm 5.8$  mg/L と低下したが、排水基準値（10 mg/L）を満たせなかった。一方、ヨシ植栽人工湿地では Mn 濃度は  $7.6\pm 3.2$  mg/L となり、排水基準値を満たした。模擬坑廃水中で  $15.0\pm 2.6$  mg/L であった Zn 濃度は、無植栽人工湿地において  $7.3\pm 2.6$  mg/L と低下したが、排水基準値（2 mg/L）は満たせなかった。一方、ヨシ植栽人工湿地では Zn 濃度は  $0.6\pm 0.4$  mg/L となり、排水基準を満たした。

第Ⅱ期は、実坑廃水を処理対象とした。 $6.6\pm 0.6$  であった実坑廃水の pH は、無植栽人工湿地において  $6.9\pm 0.1$ 、ヨシ植栽人工湿地でも  $7.9\pm 0.2$  となった。実坑廃水中で  $64.1\pm 2.7$  mg/L であった Mn 濃度は、無植栽人工湿地において、 $48.9\pm 1.8$  mg/L に低下した。ヨシ植栽人工湿地では、Mn 濃度は  $5.9\pm 2.7$  mg/L となり、実坑廃水でも排水基準値を満たすことができた。実坑廃水中の Zn 濃度は、模擬坑廃水より低い  $8.9\pm 2.6$  mg/L であった。Zn 濃度は無植栽人工湿地において  $1.9\pm 1.2$  mg/L、ヨシ植栽人工湿地では  $0.2\pm 0.2$  mg/L となり、両湿地で排水基準を満たすことができた。

第Ⅲ期は、再び模擬坑廃水を処理対象とした。 $5.2\pm 0.9$  であった実坑廃水の pH は、無植栽人工湿地において  $6.7\pm 0.2$ 、ヨシ植栽人工湿地でも  $7.5\pm 0.2$  となった。模擬坑廃水中で  $66.6\pm 3.2$  mg/L であった Mn 濃度は、無植栽人工湿地において  $53.1\pm 4.6$  mg/L、ヨシ植栽人工湿地では  $13.7\pm 2.9$  mg/L となり、排水基準値を満たせなくなった。模擬坑廃水中で  $14.5\pm 2.0$  mg/L であった Zn 濃度は、無植栽人工湿地において  $8.4\pm 2.4$  mg/L に低下した。ヨシ植栽人工湿地では  $1.1\pm 0.6$  mg/L となり、排水基準値を満たすことができた。

第Ⅳ期は、流量を 2 L/日（蒸発散がなければ滞留時間 1 日）に短縮して模擬坑廃水の処理をした。 $5.1\pm 0.7$  であった実坑廃水の pH は、無植栽人工湿地において  $6.5\pm 0.3$ 、ヨシ植栽人工湿地でも  $7.1\pm 0.3$  となった。模擬坑廃水中で  $66.7\pm 4.0$  mg/L であった Mn 濃度は、無植栽人工湿地において  $52.2\pm 3.6$  mg/L と低下し、ヨシ植栽人工湿地では  $18.9\pm 5.4$  mg/L となった。模擬坑廃水中で  $13.8\pm 1.8$  mg/L であった Zn 濃度は、無植栽人工湿地では  $9.6\pm 1.8$  mg/L、ヨシ植栽人工湿地では  $2.8\pm 1.2$  mg/L に低下した。連続処理では、流量 2 L/d では、Mn と Zn の排水基準を満たせなかった。

第Ⅴ期は、流量を 1 L/日に戻し、実坑廃水の処理をした。 $6.4\pm 0.3$  であった実坑廃水の pH は、無植栽人工湿地において  $7.2\pm 0.4$ 、ヨシ植栽人工湿地でも  $7.6\pm 0.2$  となった。模擬坑廃水中で  $66.2\pm 3.6$  mg/L であった Mn 濃度は、無植栽人工湿地において  $45.9\pm 1.9$  mg/L と低下した。ヨシ植栽人工湿地では Mn 濃度が  $11.3\pm 4.4$  mg/L となり、わずかに排水基準を満たせなかった。模擬坑廃水中で  $10.7\pm 0.9$  mg/L であった Zn 濃度は、無植栽人工湿地では  $5.9\pm 1.1$  mg/L となり、やはり排水基準を満たせなかった。ヨシ植栽人工湿地では Zn 濃度は  $1.7\pm 1.2$  mg/L に低下し、排水基準値をほぼ満たすことができた。

第 VI 期は、活性汚泥微生物のバイオオーグメンテーションの後、模擬坑廃水を処理した。6.5±0.1 であった模擬坑廃水の pH は、無植栽人工湿地において 7.0±0.2、ヨシ植栽人工湿地でも 7.2±0.3 となった。模擬坑廃水中で 66.5±21.1 mg/L であった Mn 濃度は、無植栽人工湿地において 51.5±2.4 mg/L、ヨシ植栽人工湿地では 25.9±5.7 mg/L となった。模擬坑廃水中で 13.4±3.0 mg/L であった Zn 濃度は、無植栽人工湿地では 10.6±1.9 mg/L、ヨシ植栽人工湿地では Zn 濃度は 5.4±1.0 mg/L となった。温度が低下したためか、期待に反し、植種した微生物が Mn 酸化物を溶解させたためか、Mn と Zn の濃度は第 V 期よりも上昇してしまった。

#### 2.4.2.3.3 Mn と Zn の除去率

Mn 除去率は、無植栽人工湿地でも 38～61% となり、ヨシ植栽人工湿地では 69～95% であった。ヨシの存在によって 30% ほど除去率が上昇し、根圏において Mn 酸化物が形成されたことが示唆された。Zn 除去率は、無植栽湿地で 36～85% となり、ヨシ植栽湿地では 65～97% であった。

流量が 1 L/d の第 III 期と 2 L/d の第 IV 期は、温度分布も比較的近く、Mn と Zn の除去は、滞留時間 2 日程度（流量 1 L/d）が望ましいことが示された。模擬坑廃水を処理対象とした秋の第 III 期と冬の第 VI 期は、除去率が温度とともに低下することが示された。実坑廃水を処理対象とした夏の第 II 期と秋の第 V 期からも、除去率が温度とともに低下することが示された。第 II 期と第 III 期、第 V 期と第 VI 期は、模擬坑廃水と実坑廃水の差を示している。pH が低いためか、Mn の除去率は、模擬坑廃水の場合が低かった。また、pH に加え、模擬坑廃水のほうが濃度が高かったこともあり、Zn 除去率が低かった。

#### 2.4.2.3.4 pH と金属濃度の相関

坑廃水の pH は 3.9～6.9、Mn 濃度は 59～72 mg/L の狭範囲に、Zn 濃度は 6～66 mg/L の広範囲に分布した。無植栽人工湿地の処理水では、pH は 6.1～7.7 に上昇し、Mn 濃度は 30～60 mg/L、Zn 濃度は 1～23 mg/L に低下した。ヨシ植栽人工湿地の処理水では、pH は 6.7～8.2 に上昇し、Mn 濃度は 0.8～32 mg/L、Zn 濃度は 0.1～8 mg/L にさらに低下した。Mn と Zn の濃度は、pH 6.5～8.2 の範囲で、pH と強い負の相関があったといえる。したがって、Mn と Zn の濃度には、弱い正の相関が認められた。Zn (OH)<sub>2</sub> の溶解度積によると、Zn の排水基準 2 mg/L を満たすには、pH 8.5 以上が必要となる。これらのことから Mn 酸化物によって Zn が吸着されていることが示唆された。

Cd の排水基準は 0.03 mg/L であり、実坑廃水には 0.021±0.004 mg/L に含まれ、模擬坑廃水での濃度は 0.023±0.006 mg/L であった。Cd 濃度は、無植栽人工湿地とヨシ植栽人工湿地において、それぞれ 0.01±0.005 mg/L と 0.004±0.003 mg/L に低下させることができた。Cu の排水基準は 3 mg/L であり、実坑廃水には 0.02±0.01 mg/L しか含まれていなかった。模擬坑廃水の Cu 濃度は 0.028±0.019 mg/L であった。無植栽人工湿地とヨシ植栽人工湿地において、それぞ

れ Cu 濃度を  $0.0043\pm 0.0041$  mg/L と  $0.0028\pm 0.0023$  mg/L に低下させることができた。Pb の排水基準は 0.1 mg/L であり、実坑廃水にはそれをわずかに超える  $0.13\pm 0.03$  mg/L で含まれていた。模擬坑廃水も Pb 濃度を 0.11 mg/L に設定し、実際に  $0.11\pm 0.04$  mg/L であった。無植栽人工湿地とヨシ植栽人工湿地において、それぞれ Cu 濃度を  $0.016\pm 0.006$  mg/L と  $0.011\pm 0.06$  mg/L に低下させることができた。Fe の排水基準は 10 mg/L であり、現地からの搬送中に沈殿した可能性もあるが、実坑廃水には  $3.7\pm 1.2$  mg/L で含まれていた。模擬坑廃水は Fe 濃度を 9 mg/L に設定していたが、実際に  $6.7\pm 2.3$  mg/L であった。無植栽人工湿地とヨシ植栽人工湿地において、どちらも Fe 濃度を  $0.05\pm 0.02$  mg/L に低下させることができた。

#### 2.4.2.4 まとめ

代表的な抽水植物であるヨシを植栽した人工湿地によって排水基準を大きく超過する Mn と Zn を含む模擬坑廃水 (Mn  $67\pm 3$  mg/L、Zn  $10\pm 2$  mg/L) と実坑廃水 (Mn  $65\pm 40$  mg/L、Zn  $14\pm 2$  mg/L) を連続流入式によって処理を試みた。流量を 1L/日 (蒸発散がなければ滞留時間 2 日) に設定した場合、Mn は、ヨシを植栽していない対照系では除去率  $53\pm 10\%$  であり、濃度は  $49\pm 5$  mg/L までしか低下しなかったが、ヨシの植栽によって除去率は  $88\pm 10\%$  となり、濃度は  $12\pm 8$  mg/L まで低下した。Zn は、対照系では除去率  $64\pm 17\%$  であり、濃度は  $7.4\pm 3.3$  mg/L までしか低下しなかったが、ヨシの植栽によって除去率が  $90\pm 12\%$  となり、濃度は  $1.9\pm 1.9$  mg/L まで低下した。また、排水基準と同程度の濃度で含まれる Cd、Pb、Fe の除去も達成できた。pH が 7.5 以上になった場合、ヨシ根圏の Mn 酸化菌が酸化物を活発に形成して他の金属も沈殿させ、模擬坑廃水でも実坑廃水でも Mn と Zn の排水基準 10 mg/L と 2 mg/L を満たすことが示された。

## 2.4.3 中和-浮遊植沈水植物人工湿地による模擬坑廃水と実坑廃水の連続処理

### 2.4.3.1 はじめに

オオカナダモ (*Egeria densa*) は、陸生の重金属超集積植物に匹敵する量の Mn が植物体に蓄積され、重金属除去に長けた植物である (Tsuji et al., 2017)。ホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*) もファイトエクストラクションによる Mn 除去が確認されており、(Foluso et al., 2009)、坑廃水処理に適した植物だと考えられる。沈水植物であるオオカナダモと浮遊植物であるホテイアオイは、基質に根を張る抽水植物のヨシと異なり、Mn を蓄積したバイオマスを容易に回収できる利点がある。これらの植物は、繁殖力が強い外来種であるが、金属の除去・回収を目的とした半閉鎖系である人工湿地における有益な存在になる可能性がある。

本章では、オオカナダモとホテイアオイを植栽した人工湿地の Mn 除去能力の評価を目的としたラボスケール実験の結果をまとめた。沈水植物や浮遊植物の植栽系では、人工湿地内に基質石を水面にまで満たすことができない。本実験では、坑廃水を人工湿地に投入する前処理として中和槽を設けた。中和槽で坑廃水の pH を中性に調整した後に湿地に導水し、さらに一定期間、滞留させた後に処理水を排出する構成を採用した。

### 2.4.3.2 実験材料と方法

#### 2.4.3.2.1 人工湿地の構成

ラボスケール人工湿地として、無植栽系、オオカナダモ植栽系、ホテイアオイ植栽系を中和槽とともに立命館大学 BKC の温室内に設置した。プラスチック容器 (W 19 cm×L42 cm×H17 cm) に石灰石 (東海砂利 (株) : 白玉石 : 大粒 5kg, 小粒 10 mm, 3kg) 充填し、オオカナダモ (48 g-wet×4 株) とホテイアオイ (120 g-wet×4) を植栽した。ホテイアオイは (株) ケーヨーデーツー、オオカナダモは (株) オフィスピースワンで販売されているものを購入した。中和槽として 2L のプラスチック容器に石灰石 (東海砂利 (株) : 白玉石 : 10mm) を 1 kg 充填させたものを用意した。

#### 2.4.3.2.2 実験期間と実験条件

表 2.4-3 に示す実験条件を設定した。2023 年 6 月 4 日～7 月 20 日までを第 I 期、7 月 20 日～8 月 27 日までを第 II 期、8 月 27 日～9 月 14 日までを第 III 期、9 月 14 日～10 月 25 日までを第 IV 期、10 月 25 日～11 月 21 日までを第 V 期、11 月 21 日～12 月 26 日までを第 VI 期とした。第 I 期は、蒸発散がなければ滞留時間 2 日に相当するように処理水量を 2.5 L/d とし、第 II～V 期は処理水量を 1 L/d とした。第 VI 期の 170～185 日は、活性汚泥の処理水を滞留させて、微生物の植種をし、185～205 日目までは処理水量を 1 L/d とした。第 I, II, VI, VI 期は模擬坑廃水を処理し、第 III, V 期は実坑廃水を処理した。

### 2.4.3.2.3 坑廃水

排水基準 (Mn 10 mg/L, Zn 2 mg/L) を大きく上回る Mn と Zn を含む東北地方の A 鉱山の坑廃水の組成を模した模擬坑廃水を作成した。ただし、実坑廃水の pH は中性～弱酸性であるが、硫酸(1+30)を、模擬坑廃水 1 L 分につき 0.5 mL 投入し、酸性に調節した。実坑廃水は 2023 年 8 月と 10 月に採水されたものが分与された。

### 2.4.3.2.4 分析方法

第 2 章と同様の操作による分析を行った。

表 2.4-3 中和-浮遊・抽水植物人工湿地による坑廃水の処理条件

	処理水量 (L/d)	滞留時間 (d)	廃水
第 I 期(Day0) 2023 年 6 月 4 日～	2.5	2	模擬坑廃水
第 II 期(Day46-)2023 年 7 月 20 日～	1	5	模擬坑廃水
第 III 期(Day84-)2023 年 8 月 27 日～			実坑廃水
第 IV 期 (Day102-)2023 年 9 月 14 日～			模擬坑廃水
第 V 期 (Day141-) 2023 年 10 月 25 日～			実坑廃水
第 VI 期 (Day170-) 2023 年 11 月 21 日～			模擬坑廃水

### 2.4.3.3 実験結果と考察

#### 2.4.3.3.1 気象条件と流量

第 I 期 (0～46 日) は、流量 2.5 L/d (滞留時間 2 日) であり、3 系の人工湿地の蒸発率の有意差はなく、 $48\pm 8\%$ であった。流量 1 L/d とした第 II 期 (46～84 日) は、中和槽を 0.5 日で通過した後、人工湿地に 4.5 日滞留する計算だが、実際は蒸発率が  $28\pm 18\%$ となった。蒸発率は、実坑廃水を処理した第 III 期 (84～102 日) は  $16\pm 8\%$ 、模擬坑廃水に戻した第 VI 期 (102～141 日) は  $13\pm 7\%$ 、実坑廃水を処理した第 V 期 (141～170 日) は  $12\pm 3\%$ 、模擬坑廃水の処理に戻した第 VI 期 (170～205 日) は  $21\pm 3\%$ となった。

#### 2.4.3.3.2 処理水の各水質項目

第 I 期は、流量を 2.5 L/日 (蒸発散がなければ滞留時間 2 日) に設定し、模擬坑廃水を処理した。4～6 であった模擬坑廃水の pH は、中和槽では排水基準を満たす  $6.6\pm 0.4$  となり、充填した石灰石の効果が確認されたが 7.0 には達しなかった。中和槽を通過後の無植栽湿地、オオカナダモ湿地、ホテイアオイ湿地の pH に有意差はなく、6.6～6.8 であった。模擬坑廃水中

で  $66.2 \pm 3.3$  mg/L であった Mn 濃度は、中和槽で  $48.0 \pm 2.4$  mg/L に低下し、3系の人工湿地で有意差はなく、 $47 \sim 50$  mg/L であり、排水基準を満たすことはできなかった。模擬坑廃水中で  $14.5 \pm 2.7$  mg/L であった Zn 濃度は、中和槽で  $10.5 \pm 1.7$  mg/L に低下し、3系の人工湿地で有意差はなく、 $10 \sim 12$  mg/L であり、排水基準を満たせなかった。

第 II 期以降は、流量を 1 L/日（蒸発散がなければ滞留時間 5 日）に設定し、模擬坑廃水を処理した。4~6 であった模擬坑廃水の pH は、中和槽では排水基準を満たす  $6.4 \pm 0.5$  となった。pH は無植栽人工湿地では  $6.5 \pm 0.1$  となり、オオカナダモ湿地とホテイアオイ湿地では  $6.8 \sim 6.9$  になった。模擬坑廃水中で  $69.0 \pm 1.8$  mg/L であった Mn 濃度は、中和槽で  $49.3 \pm 2.1$  mg/L に低下し、無植栽人工湿地とホテイアオイ人工湿地では、 $52 \sim 56$  mg/L であったが、オオカナダモ人工湿地では、 $44.3 \pm 3.5$  mg/L に微減した。模擬坑廃水中で  $16.7 \pm 2.2$  mg/L であった Zn 濃度は、中和槽で  $12.0 \pm 1.8$  mg/L に低下し、無植栽人工湿地とホテイアオイ人工湿地では、 $11 \sim 14$  mg/L であったが、オオカナダモ人工湿地では、 $2.3 \pm 1.1$  mg/L となり、排水基準近くにまで減少し、オオカナダモの表面に Zn が吸着した可能性が示唆された。

第 III 期に処理した実坑廃水の pH は  $6.6 \pm 0.6$  であり、中和槽での変化はなく、人工湿地でも約 6.8 と変化はなかった。実坑廃水中で  $63.3 \pm 3.1$  mg/L であった Mn 濃度は、中和槽で  $45.6 \pm 2.2$  mg/L に低下し、無植栽人工湿地とホテイアオイ人工湿地では、 $51 \sim 53$  mg/L に微増したが、オオカナダモ人工湿地では、 $45.7 \pm 2.0$  mg/L であった。実坑廃水中の Zn 濃度は、模擬坑廃水よりわずかに低い  $8.9 \pm 1.8$  mg/L であった。Zn 濃度は、中和槽で  $6.3 \pm 1.3$  mg/L に低下し、無植栽人工湿地とホテイアオイ人工湿地では、 $5.8 \sim 6.3$  mg/L であったが、オオカナダモ人工湿地では、 $4.3 \pm 0.8$  mg/L に微減した。

模擬坑廃水に戻した第 IV 期では、4~6 であった模擬坑廃水の pH は、中和槽では排水基準を満たす  $6.8 \pm 0.3$  となり、人工湿地では  $6.4 \sim 6.5$  となった。模擬坑廃水中で  $66.1 \pm 3.1$  mg/L であった Mn 濃度は、中和槽で  $52.1 \pm 3.0$  mg/L に低下し、3系の人工湿地に有意差はなく、 $51 \sim 54$  mg/L であった。模擬坑廃水中で  $14.3 \pm 1.8$  mg/L であった Zn 濃度は、中和槽で  $11.2 \pm 2.0$  mg/L に低下し、3系の人工湿地に有意差はなく、 $10 \sim 11$  mg/L であった。

第 V 期に処理した実坑廃水の pH は  $6.4 \pm 0.3$  であり、中和槽で  $6.8 \pm 0.4$ 、人工湿地で  $6.9 \sim 7.0$  となった。実坑廃水中で  $66.6 \pm 3.7$  mg/L であった Mn 濃度は、中和槽で  $45.5 \pm 3.9$  mg/L に低下し、3系の人工湿地に有意差はなく、 $42 \sim 47$  mg/L であった。実坑廃水中の Zn 濃度は  $10.7 \pm 0.9$  mg/L であり、中和槽で  $7.3 \pm 1.1$  mg/L に低下し、3系の人工湿地に有意差はなく、 $6.8 \sim 7.1$  mg/L であった。

第 VI 期は、活性汚泥微生物のバイオオーグメンテーションの後、模擬坑廃水の pH を  $6.5 \pm 0.1$  に設定した。pH は中和槽で  $6.8 \pm 0.1$  となり、人工湿地では  $6.8 \sim 7.0$  となった。 $66.5 \pm 2.1$  mg/L であった Mn 濃度は、中和槽で  $48.9 \pm 1.4$  mg/L に低下し、3系の人工湿地に有意差はなく、 $47 \sim 53$  mg/L であった。 $13.5 \pm 2.9$  mg/L であった Zn 濃度は、中和槽で  $11.2 \pm 1.2$

mg/Lに低下し、無植栽系人工湿地で  $8.9 \pm 1.2$  mg/L、オオカナダモ人工湿地で  $11.3 \pm 1.1$  mg/L、ホテイアオイ人工湿地で  $10.0 \pm 1.0$  mg/L となった。期待に反し、植種した微生物による Mn と Zn の除去の促進効果は認められなかった。

#### 2.4.3.3.3 Mn と Zn の除去率

実験期間を通じて Mn は、中和槽で 25~30% が除去され、人工湿地でさらに 10~30% が除去された。Zn は、中和槽において第 I, II, III, IV 期は約 30%、第 IV、VI 期は 10~20% が除去された。さらに人工湿地で 10~40% が除去された。第 II 期におけるオオカナダモ人工湿地では、例外的に Zn の除去が 60% に達した。

#### 2.4.3.3.4 pH と金属濃度の相関

坑廃水の pH は 3.9~6.9、Mn 濃度は 59~72 mg/L の狭範囲に、Zn 濃度は 6~66 mg/L の広範囲に分布した。中和槽と人工湿地で pH は 5.3~7.5 にまでしか上昇せず、Mn の濃度との有意な相関はなかった。一方、pH 6.5~7.5 にかけて Zn 濃度は急激に減少した。

Cd 濃度は、実坑廃水は  $0.021 \pm 0.004$  mg/L、模擬坑廃水は  $0.023 \pm 0.006$  mg/L であり、中和槽で  $0.013 \pm 0.005$  mg/L に低下し、無植栽人工湿地で  $0.013 \pm 0.006$  mg/L、オオカナダモ人工湿地で  $0.010 \pm 0.005$  mg/L、ホテイアオイ人工湿地で  $0.012 \pm 0.005$  mg/L に微減した。Cu の濃度は、実坑廃水は  $0.022 \pm 0.01$  mg/L、模擬坑廃水は  $0.028 \pm 0.019$  mg/L であり、中和槽で  $0.017 \pm 0.010$  mg/L に減少し、無植栽人工湿地で  $0.008 \pm 0.008$  mg/L、オオカナダモ人工湿地で  $0.008 \pm 0.007$  mg/L、ホテイアオイ人工湿地で  $0.006 \pm 0.002$  mg/L となった。Pb の濃度は、実坑廃水は  $0.13 \pm 0.03$  mg/L、模擬坑廃水は  $0.11 \pm 0.04$  mg/L となり、中和槽で  $0.11 \pm 0.006$  mg/L に減少し、いずれの人工湿地でも  $0.017 \pm 0.006$  mg/L となった。Fe の濃度は、実坑廃水は  $3.7 \pm 1.2$  mg/L、模擬坑廃水は 9 mg/L であり、中和槽で  $0.104 \pm 0.017$  mg/L に減少し、いずれの人工湿地でも 0.01~0.18 mg/L となった。

#### 2.4.3.4 まとめ

浮遊植物ホテイアオイと沈水植物オオカナダモを植栽した人工湿地の前処理に中和槽を設置し、排水基準を大きく超過する Mn と Zn を含む模擬坑廃水 (Mn  $67 \pm 3$  mg/L、Zn  $10 \pm 2$  mg/L) と実坑廃水 (Mn  $65 \pm 40$  mg/L、Zn  $14 \pm 2$  mg/L) を連続流入式によって処理を試みた。流量を 1 L/日 (蒸発散がなければ滞留時間 5 日) に設定したが、Mn と Zn の排水基準は達成できなかった。模擬坑廃水の pH は、中和槽では排水基準を満たす 5.9~7.0 となったが、人工湿地では 5.9~7.4 までしか変化しなかった。中和槽において、Mn と Zn はそれぞれ 25~30% と 10~30% が、人工湿地では、Mn と Zn はさらにそれぞれ 10~30% と 10~40% が除去された。模擬坑廃水を処理した第 II 期と実坑廃水を処理した第 III 期において、オオカナダモ人工湿地では、Mn 濃度の減少は顕著でなかったものの、Zn 濃度が他の人工湿地よりも有意に減少し、吸着による除去効果が示唆された。

#### 2.4.4 結言

本研究では高濃度の Mn や Zn を含む模擬坑廃水と実坑廃水を対象とし、ラボスケールの人工湿地による連続処理実験を行った。坑廃水の中和と金属除去を単一槽で同時に行う抽水植物人工湿地と中和と金属除去を別槽で行う中和—浮遊・沈水植物人工湿地を用いた。

抽水植物人工湿地では、令和 4 年度はシーケンシングバッチ処理によって、滞留時間 5 日間で模擬坑廃水から Mn と Zn の排水基準を満たすことができた。令和 5 年度は連続式処理によって、滞留時間 1 日ではできなかったものの、滞留時間 2 日では模擬坑廃水と実坑廃水から Mn と Zn の排水基準を満たすことができた。処理水の Mn と Zn の濃度には相関があり、Mn 酸化物が他の金属類の除去に寄与していることが示唆された。また、根圏に Mn 酸化菌を定着するなど、人工湿地における抽水植物ヨシの役割は大きいといえる。

中和—浮遊・沈水植物人工湿地では、令和 4 年度は中和槽で 1 日、人工湿地で 4 日の滞留時間のシーケンシングバッチ処理を行った。Mn の排水基準は、無植栽人工湿地とホテイアオイ人工湿地では満たせなかったが、オオカナダモ人工湿地で達成できた。Zn の排水基準は無植栽、ホテイアオイ、オオカナダモ人工湿地で達成できた。令和 5 年度は、中和槽で 0.5 日、人工湿地で 4.5 日の滞留時間の連続式処理を行ったが、オオカナダモ人工湿地による Zn の排水基準を満たすことができたが、他の人工湿地では Mn と Zn のどちらの排水基準も満たせなかった。オオカナダモは、Mn 酸化物による除去以外にも、吸着等による Zn の除去機構があることが示唆された。滞留時間が同じであっても、シーケンシングバッチ式では、中和槽や人工湿地内での金属の初期濃度が高く、連続式では中～低濃度になり、濃度変化の違いが植物や微生物の増殖に影響を及ぼしている可能性がある。

シーケンシングバッチ式は、坑廃水の大量処理は不向きであり、連続式処理による安定な Mn 除去方法の確立が引き続き課題である。

#### 2.4.5 参考文献

- 荒井重行, 中野和典, 西村修, 相川良雄: 酸化還元電位を指標として乳酸添加した植栽人工湿地による鉱山水の亜鉛除去. /土木学会論文集 G (環境), 71,III\_297-III\_307. (2015)
- 遠藤祐司, 荻野激, 野呂田晋: 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, 25—35. (2014)
- 荻野激, 遠藤祐司, 高橋良: 人工湿地を用いた重金属含有酸性廃水の処理について. 寒地土木研究所平成 20 年度技術研究発表会(環-39). (2009)
- 経済産業省商務流通保安グループ鉱山・火薬類監理官付, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱山資源機構, 三菱マテリアル株式会社, 鹿島建設株式会社, 応用地質株式会社 (2015) 坑廃水水質改善技術開発事業 事業成果 (詳細版) 3-4
- 原子力安全・保安院鉱山保安課(2010) 休廃止鉱山鉱害防止事業の新たな方向性—国民経済的負担の軽減を目指して— (休廃止鉱山鉱害防止対策研究会 中間報告概要) 4
- 笹木圭子, 堀修, 荻野激, 高野敬志, 遠藤祐司, 恒川昌美, 平島剛北海道上ノ国人工湿地における重金属処理. 重金属の土壌への固定形態と土壌微生物の役割. Journal of MMIJ, 125, 445-452 (2009)
- 下飯坂潤三, 松岡功: 重金属を含む鉱業廃水の処理. 安全工学, Vol 15, No.4. 215-224. (1976)
- 須田碧海, 牧野知之: 土壌における Mn/Fe 酸化物と重金属との関係, 日本土壌肥料学雑誌, 86, 324-331 (2015)
- 谷幸則, 宮田直幸: 微生物によるマンガン酸化物の形成とレアメタル回収への応用. 山下光雄, 清和成『地球を救うメタルバイオテクノロジー 微生物と金属資源の話』, 成山堂, pp,55-56. (2014)
- 厨川道雄, 駒井武, 張銘: パッシブトリートメントの導入に向けて—休廃止鉱山の坑廃水処理. (独) 産業技術総合研究所. (2013)
- [https://www.meti.go.jp/policy/safety\\_security/industrial\\_safety/sangyo/mine/portal/shincyaku/201703\\_pt\\_aistdounyu.pdf](https://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industrial_safety/sangyo/mine/portal/shincyaku/201703_pt_aistdounyu.pdf)
- Agunbiade, F. O., Olu-Owolabi, B. I., Adebawale, K. O.: Phytoremediation potential of *Eichhornia crassipes* in metal-contaminated coastal water. Bioresour. Technol., 100, 4521-4526 (2009)
- Blandino, A., Macias, M., Cantero, D.: Formation of calcium alginate gel capsules : Influence of sodium alginate and CaCl<sub>2</sub> concentration on gelation kinetics. J. Biosci. Bioeng., 88, 686-689 (1999)
- Dunbabin, J.S., Pokorný, J., Bowmer, K.H.: Rhizosphere oxygenation by *Typha domingensis* Pers. in miniature wetland filters used for metal removal from wastewaters. Aquat. Bot., 29, 303-317 (1988)
- Kularatne, R. K. A., Kasturiarachchi, J. C., Manatunge, J. M. A., Wijeyekoon, S. L. J.: Mechanisms of manganese removal from wastewaters in constructed wetlands comprising water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) grown under different nutrient conditions. Water Environ. Res., 81, 165-172 (2009)
- Miyata, N., Tani, Y., Sakata, M., Iwahori, K. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions. J. Biosci. Bioeng., 104, 1-8 (2007)

- Soda, S. and Nguyen, T. T.: Classification of mine drainages in Japan based on water quality: Consideration for constructed wetland treatments. *Water*, 15(7), 1258 (2023)
- Toner, B., Fakra, S., Villalobos, M., Spatially resolved characterization of biogenic manganese oxide production within a bacteria biofilm. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71, 1300-1310 (2005)
- Tsuji, K., Asayama, T., Shiraki, N., Inoue, S., Okuda, E., Hayashi, C., Nishida, K., Hasegawa, H., Harada, E.: Mn accumulation in a submerged plant *Egeria densa* (Hydrocharitaceae) is mediated by epiphytic bacteria. *Plant, Cell&Environ.*, 40, 1163-1173 (2017)

## 2.5 中性で As を含有する坑廃水に対する PT の適用性調査

### 要旨

休廃止鉱山を管理する地方公共団体等においては、坑廃水処理の省エネルギー化、省力化は重要な課題となっている。このため、休廃止鉱山における坑廃水処理の省エネルギー対策として期待される重金属除去作用を有する植物や微生物等を活用した PT 技術について、開発・導入が求められている。処理対象となる有害元素のひとつである As については、現状 PT 技術が未確立であることから、本調査研究では中性で As を含有する坑廃水を対象とした処理プロセスを開発することを目的とする。

本研究においては、中性で As を含有する坑廃水を対象とした処理プロセスとして、曝気ろ過槽、顆粒状鉄粉槽、As 高蓄積植物を植えた植物槽の 3 段階で構成される PT プロセスについて現地試験を実施することで、そのプロセスについて個別に検討を実施した。

曝気槽通水試験を実施したところ、E 鉱山坑廃水への曝気処理だけで、試験開始から約 6 カ月間溶存 Fe 濃度を排水基準値以下まで、溶存 As 濃度については概ね 0.3 mg/L まで低減できることが明らかとなり、曝気処理の有効性が確認できた。

模擬坑廃水と MSI-XG を用いた室内通水試験結果として、As 濃度の目標値である 1mg/L を 70 日間超過しない通水条件を確立し、pH において概ね排水基準値内を推移していたため、MSI-XG に通水しても pH に大きな影響を与えず中性を保ったまま As 処理が可能であると考えられる。

鉄粉槽を用いた現地パイロット通水試験結果として、全 As 濃度は As の排水基準値 0.1mg/L を 77 日間超過しない通水条件を確立した。通水開始直後から溶存 Fe 濃度が鉄粉槽通水後も検出下限未満の濃度となり、溶存 As 濃度も鉄粉槽による As 濃度の低減効果が確認されたが、鉄粉槽に充填した MSI-XG から Fe が溶出していないのではなく、MSI-XG から Fe が溶出し鉄粉槽を通過する過程で溶出した Fe が殿物を形成することでその殿物に溶存 As が何らかの形で取り込まれている (Fe と As が共沈している) ものと考えられる。

また、現地パイロット試験において発生した殿物の分析結果として、各槽の殿物の大部分が非晶質な Fe 殿物であると考えられ、含有量のモル比で Fe : As = 4 : 1 ~ 7.7 : 1 程度の As が含まれた。

植物を用いた室内通水試験結果として、E 鉱山現地において内容積 20L の処理槽 (オオバノイノモトソウの水耕栽培株を 1 槽当たり 24 株設置) を 6 槽直列に設置し、約半年間 As 除去の試験を行った結果、植物槽入口と出口の As 濃度差は最大で 140 $\mu$ g/L を達成した。一方、植物体の分析から、処理槽全体での As 除去速度は 2.77mg/day、オオバノイノモトソウ 1 株あたりの蓄積速度は 0.0192mg/day $\cdot$ plant となった。

3 ヶ年の計画の最後となる来年度は、本年度実施した現地パイロット試験をスケールアップさせることを目的とし、通水量を 5L/min まで増加させ屋外での通水試験を実施する予定である。

## 目次

2.5	中性で As を含有する坑廃水に対する PT の適用性調査.....	2.5-1
2.5.1	E 鉱山における PT 現地試験 .....	2.5-6
2.5.1.1	事業概要.....	2.5-6
2.5.1.2	曝気槽通水試験.....	2.5-6
2.5.1.3	バッチ試験.....	2.5-13
2.5.1.4	曝気ろ過槽通水試験.....	2.5-14
2.5.2	重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG.....	2.5-15
2.5.2.1	重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG の特徴.....	2.5-15
2.5.3	提案する PT.....	2.5-15
2.5.3.1	提案する PT の特徴.....	2.5-15
2.5.4	室内通水試験.....	2.5-17
2.5.4.1	室内通水試験の概要.....	2.5-17
2.5.4.2	室内通水試験の結果.....	2.5-21
2.5.4.3	室内通水試験の考察.....	2.5-25
2.5.5	現地パイロット試験.....	2.5-26
2.5.5.1	現地パイロット試験の概要.....	2.5-26
2.5.5.2	階段曝気槽による通水試験.....	2.5-27
2.5.5.3	曝気槽による通水試験.....	2.5-31
2.5.5.4	鉄粉槽による通水試験.....	2.5-40
2.5.5.5	鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験.....	2.5-44
2.5.5.6	各槽に発生した殿物.....	2.5-51
2.5.6	植物を用いた現地通水試験.....	2.5-58
2.5.6.1	植物を用いた現地通水試験.....	2.5-58
2.5.6.2	実験方法.....	2.5-60
2.5.6.3	実験結果および考察.....	2.5-66
2.5.6.4	まとめ.....	2.5-76
2.5.7	屋外通水試験.....	2.5-77
2.5.7.1	屋外通水試験の概要.....	2.5-77
2.5.8	まとめ.....	2.5-79

## 目次

図 2.5-1	pH、水温、溶存 Fe 濃度、溶存 As 濃度の推移（2022/8/25～2024/2/19）	2.5-7
図 2.5-2	曝気槽通水試験設備の全景	2.5-9
図 2.5-3	曝気槽の断面図	2.5-9
図 2.5-4	曝気槽通水試験における pH・水温等の推移	2.5-10
図 2.5-5	曝気槽通水試験における溶存 Fe 濃度の推移及び処理水の全 Fe 濃度	2.5-11
図 2.5-6	曝気槽通水試験における溶存 As 濃度の推移及び原水の Fe・As 濃度のモル比と曝気槽 処理水中の溶存 As 濃度の相関	2.5-11
図 2.5-7	曝気槽の経時変化	2.5-12
図 2.5-8	バッチ試験における溶存 As 濃度の経時変化	2.5-13
図 2.5-9	曝気ろ過槽通水試験設備	2.5-14
図 2.5-10	重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG の外観	2.5-15
図 2.5-11	従来の PT の模式図と提案する PT の模式図	2.5-16
図 2.5-12	室内通水試験の様子	2.5-18
図 2.5-13	室内通水試験の模式図と採水箇所（模式図中）	2.5-19
図 2.5-14	室内通水試験に使用した砕石	2.5-20
図 2.5-15	室内通水試験水準と MSI-XG を充填したカラム	2.5-20
図 2.5-16	通水条件①による pH, As, Fe の経過時間推移	2.5-22
図 2.5-17	通水条件②による pH, As, Fe の経過時間推移	2.5-24
図 2.5-18	現地パイロット試験のために設けたプレハブ小屋と通水試験の様子	2.5-26
図 2.5-19	現地パイロット試験開始時の試験系統図	2.5-27
図 2.5-20	現地パイロット試験に使用した階段曝気槽とその図面	2.5-28
図 2.5-21	500mL/min. で 1 ヶ月間の通水（約 21,600L）した後の階段曝気槽の様子	2.5-29
図 2.5-22	階段曝気槽を用いた通水試験の pH、溶存 As 濃度、溶存 Fe 濃度の経過時間推移	2.5-30
図 2.5-23	現地パイロット試験に使用した曝気槽	2.5-31
図 2.5-24	設置したろ過槽と受け槽	2.5-33
図 2.5-25	曝気槽からろ過槽 1 への通水をポンプ不要とする対策前後の模式図	2.5-34
図 2.5-26	3 つの不具合と対策を施した後の試験系統図	2.5-35
図 2.5-27	3 つの不具合と対策の後の各槽通水後の水の見た目の変化	2.5-35
図 2.5-28	曝気槽とろ過槽を用いた通水試験の pH の経過時間推移	2.5-36
図 2.5-29	曝気槽とろ過槽を用いた通水試験の溶存 Fe と全 Fe の経過時間推移	2.5-37
図 2.5-30	曝気槽とろ過槽を用いた通水試験の溶存 As と全 As の経過時間推移	2.5-38
図 2.5-31	現地パイロット試験に使用した鉄粉槽とその図面	2.5-40
図 2.5-32	鉄粉槽を用いた通水試験の pH の経過時間推移	2.5-41
図 2.5-33	鉄粉槽を用いた通水試験の溶存 Fe と全 Fe の経過時間推移	2.5-42
図 2.5-34	鉄粉槽を用いた通水試験の溶存 As と全 As の経過時間推移	2.5-43
図 2.5-35	鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の様子	2.5-44
図 2.5-36	鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の試験系統図	2.5-45

図 2.5-37	鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の pH の経過時間推移 .....	2.5-46
図 2.5-38	鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の溶存 Fe と全 Fe の経過時間推移.....	2.5-47
図 2.5-39	鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の溶存 As 経過時間推移.....	2.5-48
図 2.5-40	鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の全 As の経過時間推移.....	2.5-49
図 2.5-41	曝気槽に発生した殿物を乾燥させたサンプル.....	2.5-51
図 2.5-42	曝気槽に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRD 分析結果.....	2.5-52
図 2.5-43	ろ過槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプル .....	2.5-53
図 2.5-44	ろ過槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRD 分析結果 .....	2.5-54
図 2.5-45	鉄粉槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプル .....	2.5-55
図 2.5-46	鉄粉槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRD 分析結果 .....	2.5-56
図 2.5-47	オオバノイノモトソウのプラグ苗.....	2.5-61
図 2.5-48	栽培に用いたタンク（表面積 0.1m <sup>2</sup> 、水深 0.1m） .....	2.5-61
図 2.5-49	栽培中のオオバノイノモトソウのプラグ苗.....	2.5-62
図 2.5-50	現地に搬出直前のオオバノイノモトソウのプラグ苗.....	2.5-62
図 2.5-51	処理槽（栽培タンク）1 槽の概要.....	2.5-64
図 2.5-52	処理槽に浮かべる水耕栽培苗.....	2.5-64
図 2.5-53	現地に設置した連続処理装置の概要.....	2.5-65
図 2.5-54	処理原水中の溶存 As 濃度の推移.....	2.5-66
図 2.5-55	処理原水中の全 As（懸濁態＋溶存態）および溶存 As 濃度の推移 .....	2.5-67
図 2.5-56	植物槽入口と植物槽出口における溶存 As 濃度の推移.....	2.5-69
図 2.5-57	植物槽入口と出口の溶存 As 濃度差の推移.....	2.5-69
図 2.5-58	各サンプリング日におけるタンク 1－6 間の溶存 As 濃度の値.....	2.5-70
図 2.5-59	令和 6 年 1 月 16 日 20:30 と 1 月 17 日 10:30 時点の植物槽入口と各植物槽出口の溶存 As 濃度の測定値.....	2.5-71
図 2.5-60	植物槽入口に供給される処理原水中の As 濃度の推測結果（1 月 17 日 10:30 を基準に過 去 110 時間分を推定） .....	2.5-71
図 2.5-61	植物分析用に回収したトレイの位置.....	2.5-73
図 2.5-62	回収時のオオバノイノモトソウの状態.....	2.5-73
図 2.5-63	オオバノイノモトソウ部位別の As 濃度.....	2.5-74
図 2.5-64	オオバノイノモトソウ部位別の As 蓄積量.....	2.5-74
図 2.5-65	土間基礎を設けた試験エリアの設置予定地とそのイメージ .....	2.5-78
図 2.5-66	屋外通水試験のレイアウトのイメージ図.....	2.5-78

## 表目次

表 2.5-1	E 鉱山坑廃水の水質（2022/8/25～2024/2/19）	2.5-7
表 2.5-2	曝気槽に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRF 分析結果	2.5-52
表 2.5-3	ろ過槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRF 分析結果	2.5-54
表 2.5-4	鉄粉槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRF 分析結果	2.5-56
表 2.5-5	オオバノイノモトソウ各部位の乾燥重量、As 濃度および As 蓄積量	2.5-75
表 2.5-6	各タンクおよび植物槽全体における As 除去速度の推定	2.5-75
表 2.5-7	令和 5 年度と令和 6 年度のスケジュール案	2.5-79

## 2.5.1 E 鉱山における PT 現地試験

### 2.5.1.1 事業概要

#### (1) 目的

休廃止鉱山を管理する地方公共団体等においては、坑廃水処理の省エネルギー化、省力化は重要な課題となっている。このため、休廃止鉱山における坑廃水処理の省エネルギー対策として期待される重金属除去作用を有する植物や微生物等を活用した PT 技術について、開発・導入が求められている。処理対象となる有害元素のひとつである As については、現状 PT 技術が未確立であることから、本調査研究では中性で As を含有する坑廃水を対象とした処理プロセスを開発することを目的とする。

当該プロセスの開発にあたっては、本業務にて中性で As を含有する坑廃水を対象とした E 鉱山において PT 現地試験（以下、現地試験）を実施することで、適用可能な PT 技術を検討するものである。

#### (2) 実施内容

中性で As を含有する坑廃水に対して、自然曝気による Fe 酸化・除去に伴う As 共沈・吸着除去処理プロセスの適用可能性を検討するため、E 鉱山における敷地内に設置したプレハブで現地試験を実施し、曝気処理の有効性について検証した。また、簡易的なバッチ試験を実施することで、プロセスの細部検討を行った。曝気処理試験にて得られた課題を踏まえ、新規曝気ろ過試験を立ち上げた。

### 2.5.1.2 曝気槽通水試験

#### (1) 目的

中性で As を含有する坑廃水を対象とした E 鉱山において現地試験を実施することにより、自然曝気による Fe 酸化・除去に伴う As 共沈・吸着除去処理プロセスの適用可能性を検討しつつ、プロセスにおける課題の整理を実施した。

#### (2) 実施概要

##### ① 対象とする坑廃水

E 鉱山における坑廃水を対象とする。

2022 年 8 月以降、継続的に E 鉱山坑廃水の水質調査を実施している。2022 年 8 月から 2024 年 2 月までの E 鉱山における坑廃水の水質の平均値・最大値・最小値を表 2.5-1 に、調査期間の pH、水温、溶存 Fe 濃度、溶存 As 濃度の推移について、図 2.5-1 に示す。

表 2.5-1 E 鉱山坑廃水の水質 (2022/8/25 ~ 2024/2/19)

日付	pH	水温 °C	S-Fe mg/L	Fe(II) mg/L	Fe(III) mg/L	S-As mg/L	As(III) mg/L	As(V) mg/L	IC mg/L
平均値	6.5	18	27	23	4.0	6.4	5.5	0.82	53
最大値	6.8	23	41	36	22	9.4	8.4	5.8	70
最小値	6.3	13	1.6	0.6	0	0.01	0.002	0	20

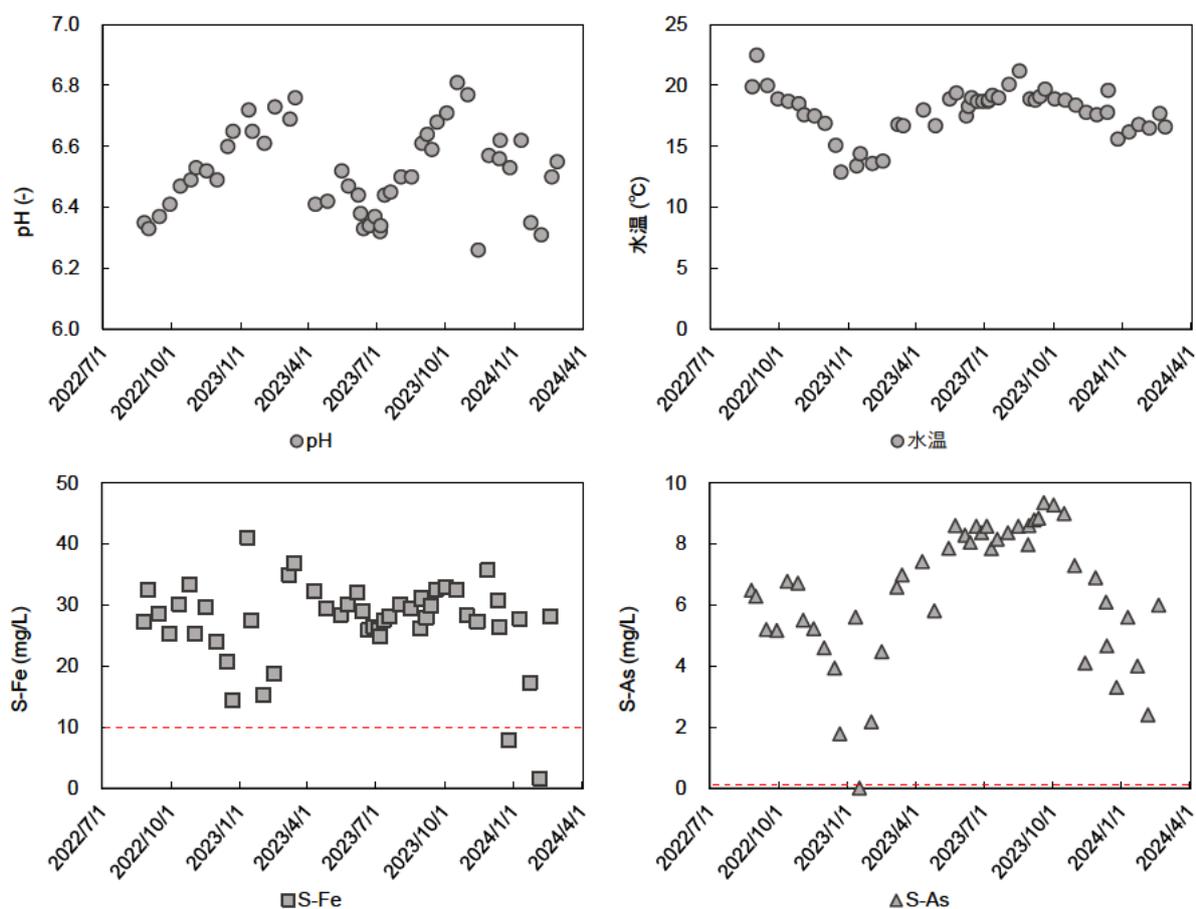


図 2.5-1 pH、水温、溶存 Fe 濃度、溶存 As 濃度の推移 (2022/8/25 ~ 2024/2/19)

E 鉱山では、Fe、As の 2 種の金属で排水基準値を超過しており、調査期間においては、平均 pH 6.5 程度の中性の坑廃水である。また溶存 Fe と As の価数の内訳としては、それぞれ Fe は 2 価として平均 88.9%、As は 3 価として平均 87.3%であった。E 鉱山坑廃水の特徴としては、冬季かけて pH が上昇し、溶存 Fe 及び As 濃度が減少する傾向があり、年間でみると水質が不安定である。また、重炭酸イオン濃度が高く、PT の適応にあたり pH 等への影響が考えられる。

## ② 試験設備概要

### A. 処理プロセス概念

中性で Fe と As を含有する E 鉱山坑廃水への PT 適用にあたっては、Fe については、自然曝気による Fe 酸化・析出除去、As については、Fe との共沈、Fe 酸化物への吸着による処理を目指してプロセスを検討した。Fe については、E 鉱山坑廃水中には主に 2 価として存在していることから、Fe を水酸化物として処理するため、曝気により酸素供給を行い、溶存酸素及び Fe 酸化菌により 2 価 Fe を 3 価 Fe に酸化させ、Fe 水酸化物として除去することを考えた。E 鉱山坑廃水中には、重碳酸イオンが多く含まれていることから、曝気により重碳酸イオンが炭酸ガスとして抜け、pH が上昇するため、Fe 酸化・析出の際に低下する pH のバッファとなる。As については、一般的に知られる Fe の析出に伴う共沈、あるいは析出した Fe 水酸化物への吸着により除去することを考えた。

### B. 試験設備基本構成及び試験条件

曝気槽通水試験設備の全景について図 2.5-2 に示す。試験設備は原水槽、曝気槽、受槽の 3 槽で構成されている。原水は下流側集水井からポンプで原水槽まで導水しており、原水槽内での Fe 酸化の影響を抑制するため、槽内の水が入れ替わるよう試験使用量よりも多くの原水を原水槽に引き込み、オーバーフロー分を槽外に排出するように設計した。曝気槽の断面図について図 2.5-3 に示す。曝気槽（容積 107.2 L）は鉛直流で槽内は底部から砕石層 4.5 cm、水封層 19.5 cm で構成した。試験で利用する原水については、原水槽から電磁流量ポンプにより規定量を曝気槽の上部から導水した。槽への酸素供給のため、砕石層上部にエアポンプを設置し、常時曝気を行った。処理水については、受槽に導水し、上流側の集水井に還流した。試験については、流量 180 ml/min、HRT 10 h に設定して実施し、曝気処理プロセスの適用可能性を検討しつつ、課題の整理を行った。



図 2.5-2 曝気槽通水試験設備の全景

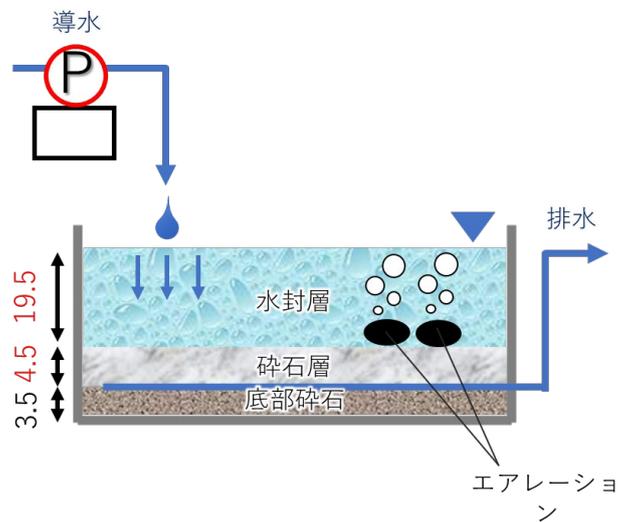


図 2.5-3 曝気槽の断面図

### (3) 結果

#### A. 曝気槽通水試験における pH・水温等の推移

曝気槽通水試験における pH・水温等の推移を図 2.5-4 に示す。プレハブ内の気温については、常時エアコンにより温度調節していることから、年間を通して概ね 22 °C程度で推移し

た。曝気槽流入水の水温は、冬季に局所的な低下はみられるものの、大きな変動はなく 18~20 °C で推移した。プレハブ内の気温が 22°C 程度で推移していることから、気温低下による水温低下への影響は少なく、曝気槽処理水についても曝気槽流入水からの水温変動はほとんどみられなかった。曝気槽処理水の pH については現地試験開始より、原水から 1 ポイント程度増加し、pH 7.5 程度で推移した。これは溶存している重炭酸イオンが曝気により炭酸ガスとして抜けたためだと考えられる。この結果から、原水中の Fe 酸化・析出に伴い pH が低下するものの、重炭酸イオンが炭酸ガスとして抜けることによる pH 上昇によって、原水中の pH は十分に保持されることが確認できた。

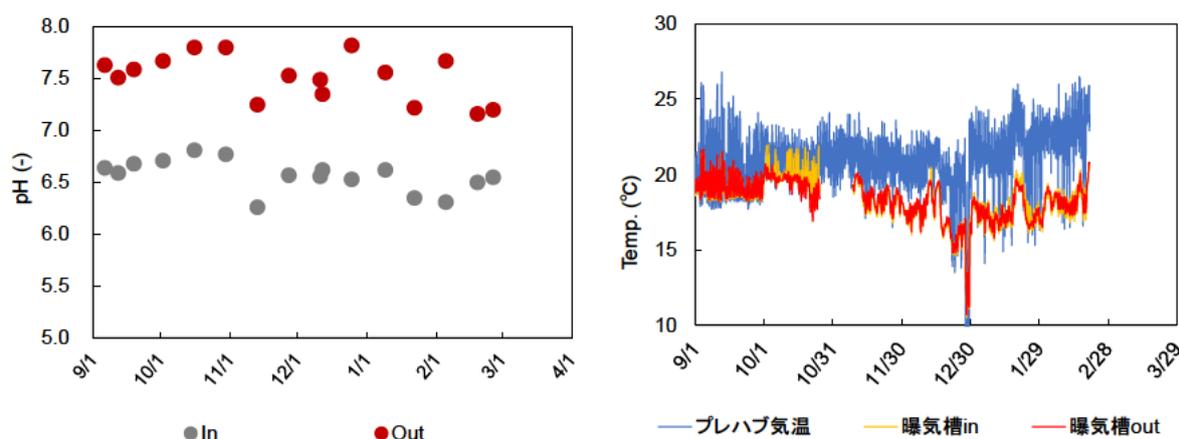


図 2.5-4 曝気槽通水試験における pH・水温等の推移

## B. 曝気槽通水試験における Fe・As の処理性

曝気槽通水試験における溶存 Fe 濃度の推移及び処理水の全 Fe 濃度について図 2.5-5 に示す。曝気槽処理水の溶存 Fe 濃度は、通水開始から 5 カ月間は概ね検出限界以下で推移し、処理性は良好であった。2 月後半より曝気による槽内の対流を抑制するため、エアポンプを水封層天面に設置し、曝気方法を変更した。2 月後半から徐々に処理水の溶存 Fe 濃度が上昇傾向にあるものの、最大 2 mg/L 程度に留まっている。曝気槽処理水中の溶存 Fe は 2 価で存在していることから、この結果については曝気方法の変更により Fe の酸化が不十分となったためであると考えられる。全 Fe 濃度は通水期間の経過とともに、上昇傾向にあった。Fe の懸濁態を捕捉するエリアが曝気槽底部の砕石層に限られるため、通水期間の経過とともに捕捉可能エリアが減少したことから、全 Fe 濃度が上昇したものと推察される。今後は曝気槽内部に砕石等充填物を充填し、懸濁体を捕捉するなど対策を講じる必要があるものと考えられる。

曝気槽通水試験における溶存 As 濃度の推移及び原水の Fe・As 濃度のモル比と曝気槽処理水中の溶存 As 濃度の相関について図 2.5-6 に示す。曝気槽による As 処理によって、通水期間中平均 92.6 % の溶存 As が除去された。これは As が原水中の Fe との共沈あるいは Fe 水酸化物への吸着したためであると考えられる。一方で曝気槽処理水中の溶存 As 濃度としては、通水期間中概ね 0.3 mg/L 程度残存していたことから、排水基準値を超過する結果となった。

曝気槽処理水中に残存する溶存 As 濃度については、原水中の溶存 Fe 濃度と溶存 As 濃度のモル比との相関が確認でき、溶存 Fe 濃度と溶存 As 濃度のモル比の増加に伴い、残留溶存 As 濃度が減少傾向にある。この結果は、As の処理が原水中の Fe との共沈、Fe 水酸化物への吸着によるものであることと整合性がとれる。したがって、曝気処理プロセスにおいては原水中の溶存 Fe 濃度と溶存 As 濃度のモル比を鑑みると、溶存 As 濃度の排水基準値以下までの処理は見込めないことが推察された。今後は As を吸着する材料などを曝気槽内に充填し、As の処理性の向上を図る予定である。

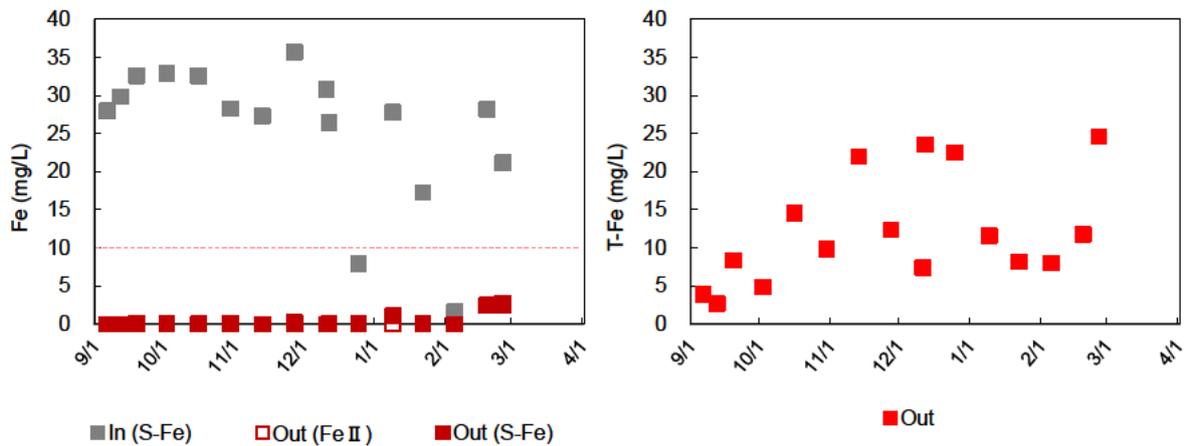


図 2.5-5 曝気槽通水試験における溶存 Fe 濃度の推移及び処理水の全 Fe 濃度

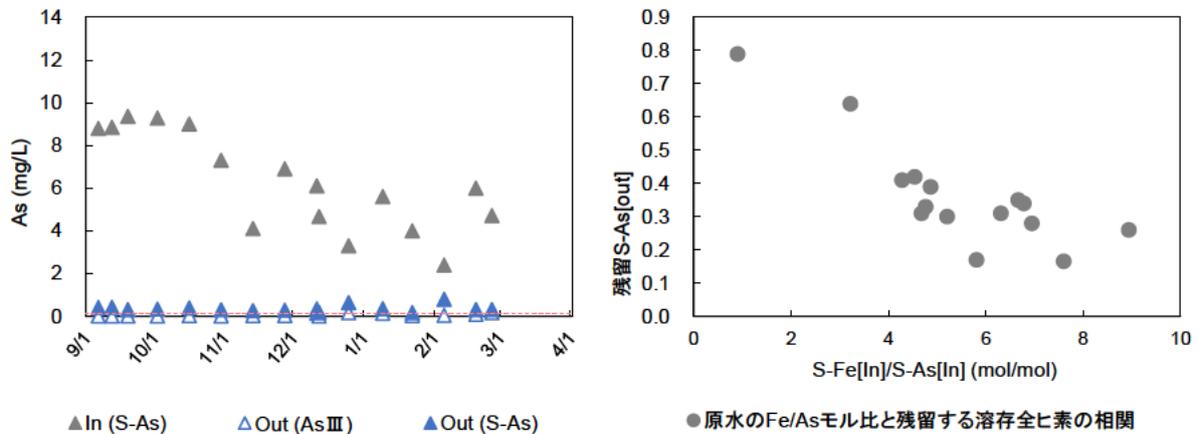


図 2.5-6 曝気槽通水試験における溶存 As 濃度の推移及び原水の Fe・As 濃度のモル比と曝気槽処理水中の溶存 As 濃度の相関

### C. 曝気槽の状況

曝気槽の経時変化について図 2.5-7 に示す。通水期間の経過とともに、槽内が赤褐色になっていく様子が確認された。これは Fe の処理に伴い、Fe 水酸化物が槽内に沈積していったためだと考えられる。通水開始から約 6 カ月経過後も槽内の水位の上昇は見られないことから、槽内において詰まりは発生していないものと推察される。



図 2.5-7 曝気槽の経時変化

### 2.5.1.3 バッチ試験

#### (1) 目的

曝気槽通水試験の結果から、曝気槽処理水中の溶存 As 濃度を排水基準以下まで低減することが直近の課題となっている。As の処理メカニズムの 1 つとして Fe 水酸化物への吸着を考えているところ、Fe 水酸化物への As の吸着容量については不明であることからバッチ試験により確認することを目的とする。

#### (2) 試験方法

ビーカーに 1L の E 鉱山原水を入れ、室温下 500 rpm で攪拌した。3 時間経過後、原水中の溶存 Fe 濃度が 0 mg/L になったことを確認し、規定量の 5 価の As を添加した。1 時間経過後のビーカー中の溶存 As 濃度を測定し、Fe 酸化物への吸着容量について確認した。

#### (3) 結果

バッチ試験における溶存 As 濃度の経時変化を図 2.5-8 に示す。原水を 3 時間攪拌後、溶存 Fe は検出限界以下、溶存 As 濃度は 1.23 mg/L となった。この溶液中に 5 価の As をそれぞれ 1 mg/L と 5 mg/L ずつ添加し、1 時間攪拌したところ、5 価の As を添加した場合においては、As の Fe 水酸化物への吸着が認められた。この結果から、曝気槽中の Fe 水酸化物は As の吸着容量は残っているものの、残留する溶存 As 濃度が希薄なことから、液中において Fe 水酸化物への吸着確率が低下し、曝気槽処理水中に一部溶存 As が残留してしまうことが示唆された。

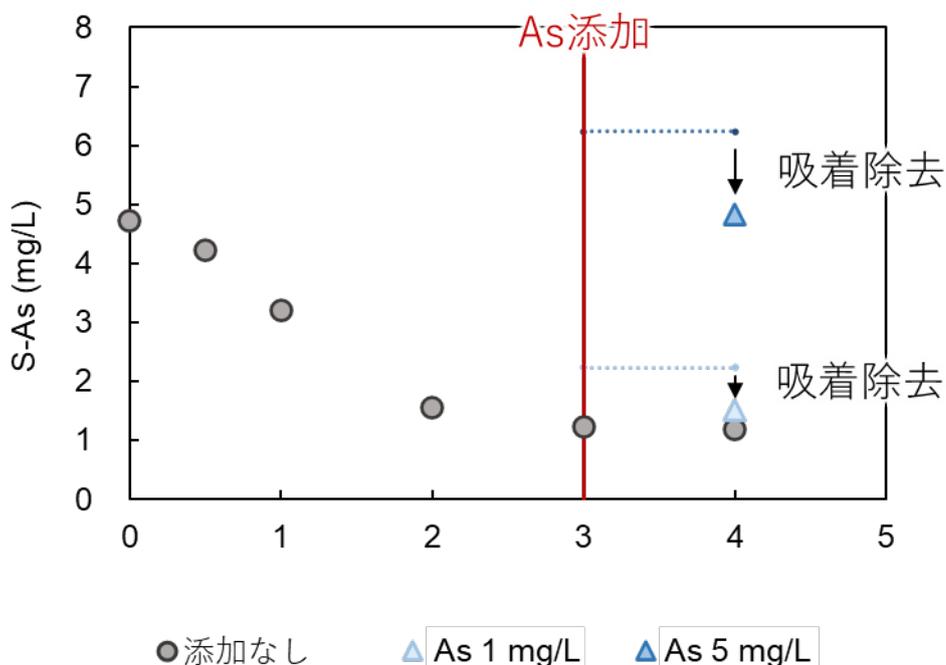


図 2.5-8 バッチ試験における溶存 As 濃度の経時変化

#### 2.5.1.4 曝気ろ過槽通水試験

##### (1) 目的

曝気槽通水試験の結果から、曝気による処理では、Fe の懸濁体の捕捉が不十分であること、As 濃度の排水基準値を超過してしまうことが課題となった。本試験では、曝気槽内に内容物を充填し、現地で通水試験を実施することで、ろ過効果による懸濁体の捕捉と As の Fe 殿物への接触確率の向上による溶存 As 濃度の低減が可能かどうか検討を行う。

充填材としては、もみがら、As の吸着性能が知られている Fe 酸化水酸化物であるシュベルトマナイト、酸化剤として知られている Mn 砂（フェロライト MC1（株式会社トーケミ製）、表面が  $MnO_2$  でコーティングされている）を選定した。

本試験は現在立ち上げ中であり、運転については今後実施予定。

##### (2) 実施概要

曝気ろ過槽通水試験設備について、図 2.5-9 に示す。曝気ろ過槽通水試験は曝気槽通水試験と同様、原水槽、曝気ろ過槽、受槽の 3 つで構成した。曝気ろ過槽は鉛直流で上部から電磁流量ポンプで規定量の原水を通水する。曝気ろ過槽には内容物としてもみがら、Fe 酸化水酸化物（シュベルトマナイト）、Mn 砂等を充填しており、曝気ろ過槽の充填物を変更することで 3 系列の試験を実施する予定としている。



図 2.5-9 曝気ろ過槽通水試験設備

## 2.5.2 重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG

### 2.5.2.1 重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG の特徴

図 2.5-10 は重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG（以降、MSI-XG と記載）の外観を示す。MSI-XG は、0 価の Fe を主成分とし、平均粒径が数 mm の顆粒状の鉄粉に表面処理を施すことで比表面積を増大させ、透水性を確保しつつ水中の重金属イオンとの反応領域を広くすることで効果的に重金属を固定する。また、比表面積を増大させることで鉄粉の水への溶解性を向上させたものである。



図 2.5-10 重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG の外観

## 2.5.3 提案する PT

### 2.5.3.1 提案する PT の特徴

本技術では、これまでの石灰石を利用する PT 方法とほぼ同様のシステムを用いて、発生させる Fe 殿物の量を極力抑制しながら As と pH の排水基準を同時に満たすことを目的としている。図 2.5-11 は従来の PT の模式図と提案する PT の模式図を示す。

提案する PT では、As 含有中性坑廃水の処理工程の第一段階として、曝気ろ過槽を設ける。坑廃水中には多量の溶存 Fe が Fe(II)イオンとして含まれ、曝気することで Fe(II)イオンを酸化して水酸化 Fe として沈殿させ、また As を Fe 沈殿物に吸着させ、Fe 殿物をろ過することで Fe と As をそれぞれ除去することが目的となる。

次に、第二段階として、Fe イオンの供給能力と重金属類の固定化能力を有する顆粒状鉄粉槽を設ける。顆粒状鉄粉を用いる特徴として、①鉄粉であるため自重があり流出しにくく、②顆粒状であるため閉塞、固結せず透水性を長期間確保できる。また、顆粒状鉄粉は表面処理を施しているため比表面積が大きく一般的な鉄粉に比べ①重金属類を固定しやすい、②定常的に Fe を供給することが可能である。廃棄物量低減の観点から第二段階において発生さ

せる Fe 殿物量を極力少なくすることが望ましいが、その場合排水基準値 (0.1mg/L) を超過する As が曝気ろ過槽から流出する可能性が高い。

最後に、第三段階として、曝気ろ過槽から流出する As を除去することを目的として、オオバノイノモトソウの水耕栽培株を浮遊させた人工湿地を設ける。オオバノイノモトソウは As 含有中性坑廃水の As を吸収することが知られており日本国内に自生する温帯性のシダであるが、これまで坑廃水処理への適用は行われておらず、その効果を実証されれば世界的にみて初めての例となるものである。また、この植物は葉に乾燥重量当たり数千 mg/kg の濃度まで As を濃縮させる能力を有するので、Fe 殿物による As 除去に比べて有害廃棄物量を大幅に縮減させることが可能となる。

本技術は、従来の石灰石を利用する PT 方法とほぼ同様のシステム構成であり、人工的なエネルギーは使用せず且つ人的、複雑な制御も必要とせず、また多段の処理工程を有するため As 含有量や坑廃水量を安定させることが難しい坑廃水の処理にも適用可能と考えられる。

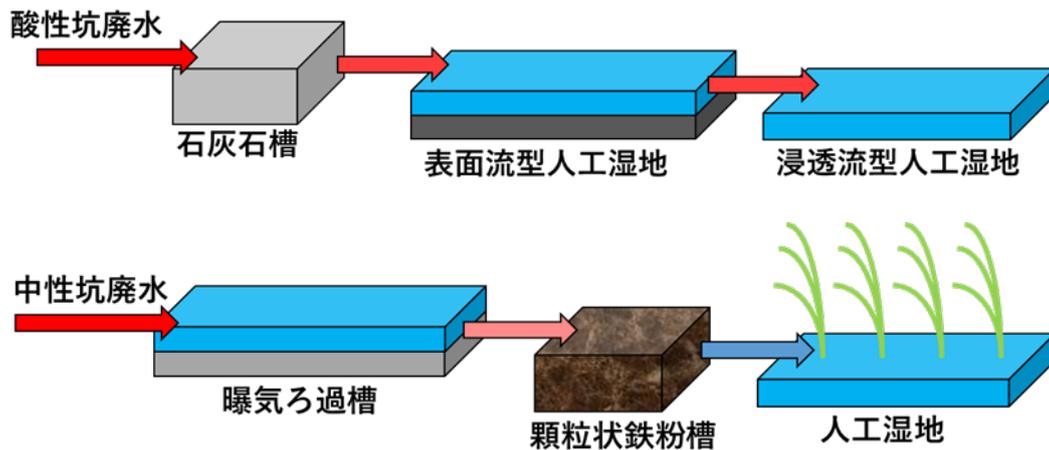


図 2.5-11 従来の PT の模式図と提案する PT の模式図

## 2.5.4 室内通水試験

### 2.5.4.1 室内通水試験の概要

後述の 2.5.5 現地パイロット試験に先立ち試験条件を検討するため、模擬坑廃水を用いて室内通水試験を実施した。図 2.5-12 は室内通水試験の様子を示し、図 2.5-13 は室内通水試験の模式図と採水箇所（模式図中）を示す。カラムの上下には深さ 2cm 程度になるように 2～5g の直径 2mm のガラスビーズを充填し、ガラスビーズの間に所定量の MSI-XG を充填した。通水溶液をチュービングポンプで MSI-XG 充填カラム上部に送り、カラム下部から滴下した液は曝気容器内でエアバブリングによって滞留時間 5 時間で処理される。採水箇所は 2 ヶ所で、MSI-XG 充填カラム通水後のものを 1 段目、曝気容器通水後のものを 2 段目とした。通水溶液は E 鉦山の坑廃水を模擬し、富士フィルム和光純薬株式会社の As 標準液 1 を用いて As 濃度を 5mg/L に調整し、NaOH 溶液を用いて pH6 程度に調整したものを用いた。通水試験は現地の集水井の水を汲み上げて処理をすることをイメージしている。

一部の試験条件において、カラム詰まり対策のためにカラムに MSI-XG と碎石の体積割合が 1:1 となるように充填した。使用した碎石を図 2.5-14 に示し、ホームセンターで購入した 40～0mm の路盤材を水洗し、1～2 mm にふるい分けしたものを使用した。

図 2.5-15 は室内通水試験水準と MSI-XG を充填したカラムを示す。ポンプ流速は 1.0 mL/min、MSI-XG 量は 30～15g、碎石量は 10g、SV は 4 h-1 として試験を行った。カラムは 12mL のシリンジ 2 つを組み合わせたものを用いた。MSI-XG を充填するカラムは滞留時間を設けず上から下への自由滴下とし、一旦ろ過を考えず、曝気のみでどの程度溶存 Fe を処理できるかを確認した。また、最終段の As 高蓄積植物を植えた人口湿地での処理もあるため、この通水試験での As 濃度の目標値を 1.0 mg/L 以下とした。

1 段目、2 段目の 2 ヶ所から採水し pH を測定し、親水性混合セルロースエステル (MCE) の孔径 0.45 $\mu$ m のフィルターによってろ過したものを検液として各種成分分析を行った。

また、MSI-XG 充填カラムの上部から通水溶液がオーバーフローすることがあったが、Fe 殿物等がカラム内で生成しカラムを閉塞させたことによる詰まりによって発生していると考えられる。この詰まりが発生した際は、シリンジのピストンを上部から挿入して圧力をかけて詰まりの原因であろう Fe 殿物を排出して通水試験を継続した。この詰まりが発生した場合、以降の図中で黒丸に”詰”と白字で記載し黒線を施した。



図 2.5-12 室内通水試験の様子

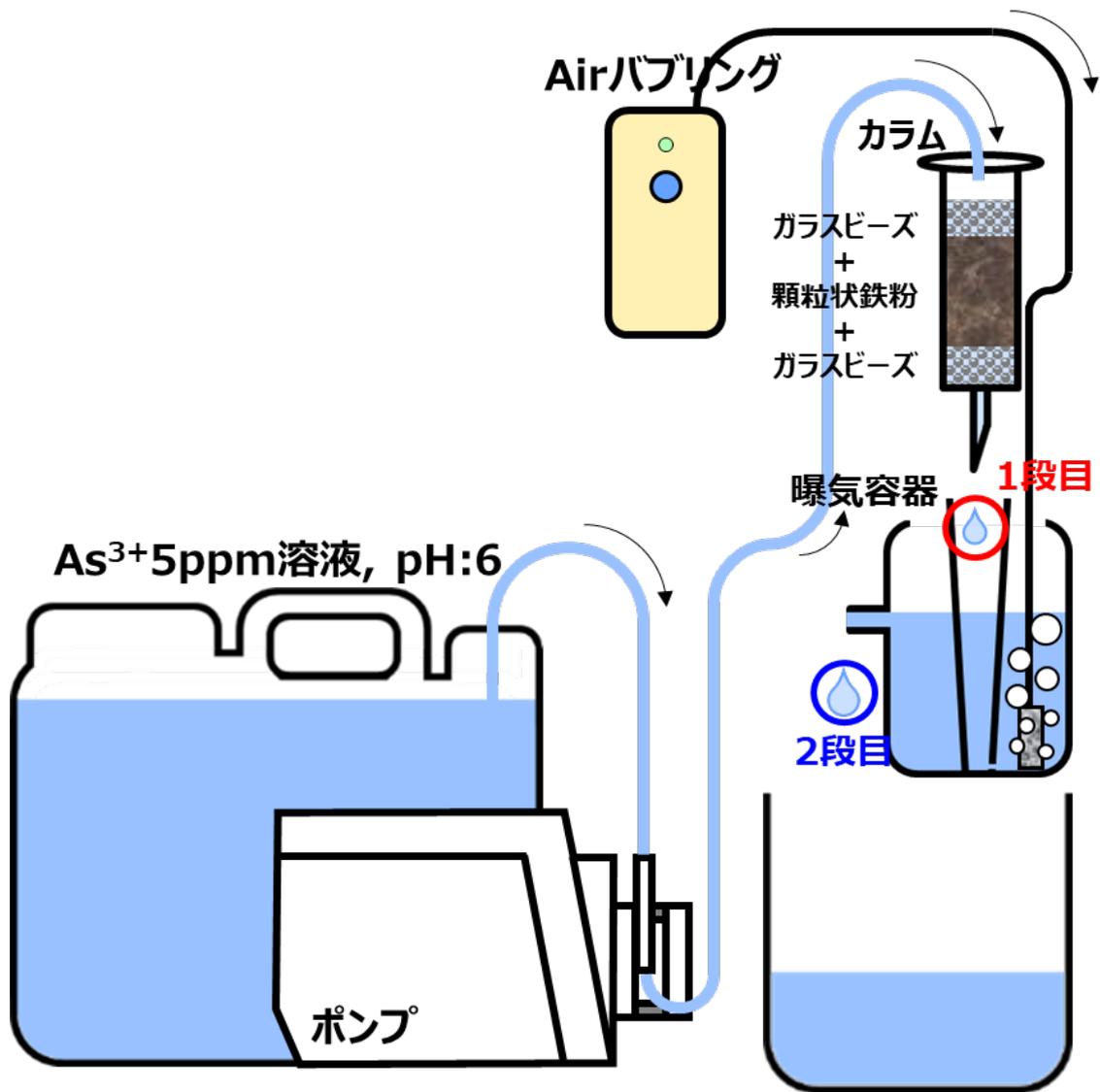


図 2.5-13 室内通水試験の模式図と採水箇所（模式図中）



図 2.5-14 室内通水試験に使用した碎石

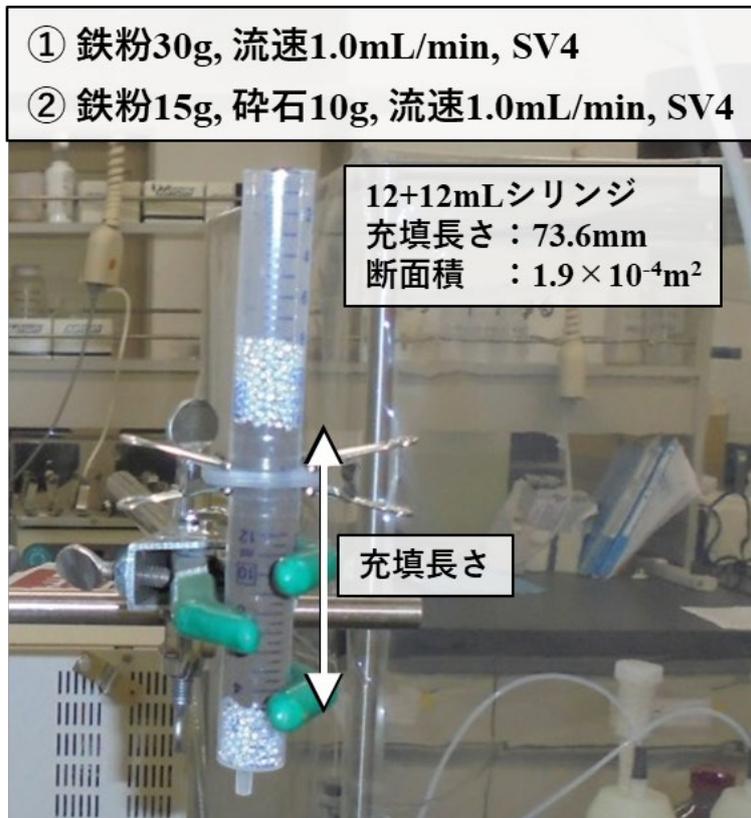


図 2.5-15 室内通水試験水準と MSI-XG を充填したカラム

#### 2.5.4.2 室内通水試験の結果

##### (1) 通水条件①：鉄粉 30g, 流速 1.0mL/min, SV4

図 2.5-16 は通水条件①における pH、As 濃度、Fe 濃度の経過時間推移を示す。pH 測定結果の図中の緑色破線は pH の排水基準値上限 (pH 8.6)、オレンジ色破線は pH の排水基準値下限 (pH 5.8) を示す。Fe 濃度測定結果の図中の緑色破線は Fe の排水基準値 (Fe 10mg/L) を示す。As 濃度測定結果の図中の緑色破線は As の排水基準値 (As 0.1mg/L)、オレンジ色破線は As の目標値 (As 1mg/L) を示す。以降の図も同様の破線となる。

pH において、1 段目では通水初期から徐々に上昇し、通水 10 日以降は pH 7.0 程度を推移し、2 段目では 1 段目よりも pH 0.5 程度低い pH6.5 程度を推移する。通水直後は排水基準値を下回るが、通水 5 日以降は 1 段目、2 段目において排水基準値内を推移する。

Fe において、1 段目と 2 段目に大きな差は無く、通水初期に非常に高い値となったが通水 5 日で排水基準値を下回り、通水 10 日以降は 0~1mg/L となった。

As において、1 段目と 2 段目に大きな差は無く、通水初期に高い値となったが通水 2 日から 10 日までは 2 段目で排水基準値である 0.1 mg/L を下回ったが、その後徐々に上昇し、通水 40 日で目標値である 1 mg/L を超過した。

カラムの詰まりについて、1, 3, 6, 8, 13, 16, 23, 30, 34, 38, 42 日目にて発生しており、通水初期から試験終了まで定期的に高頻度で発生している。

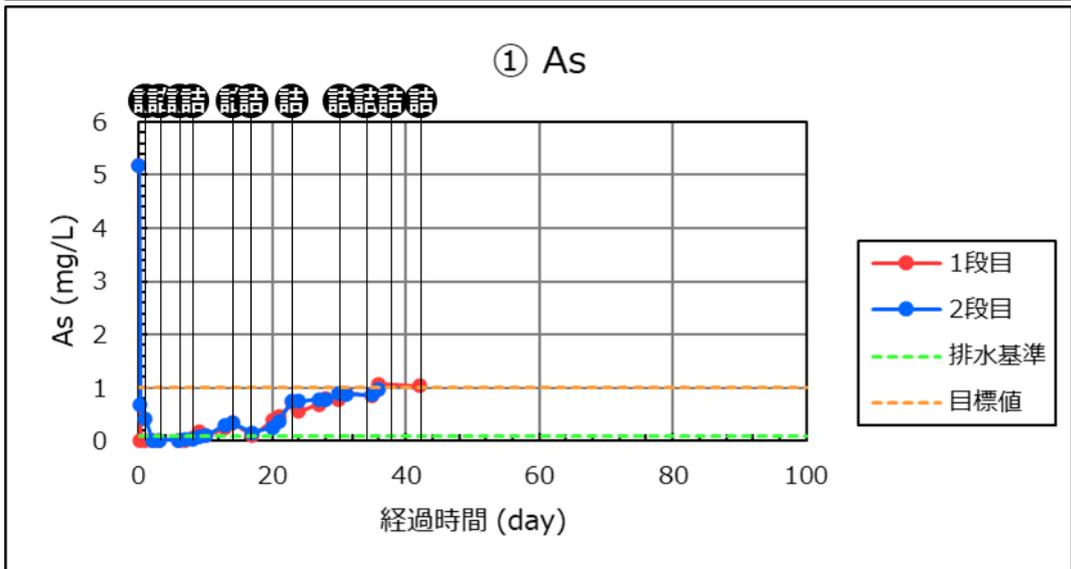
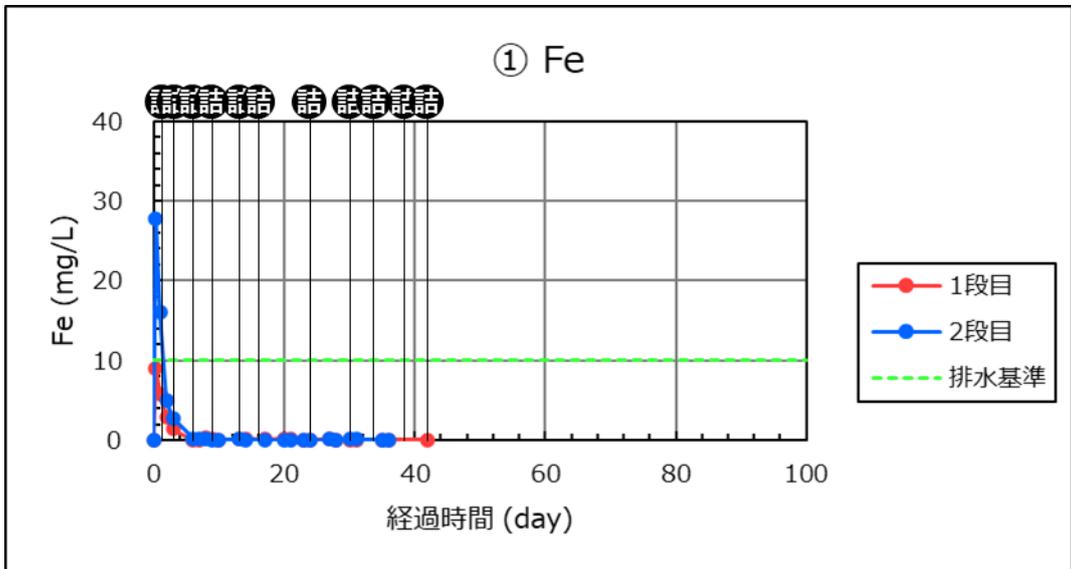
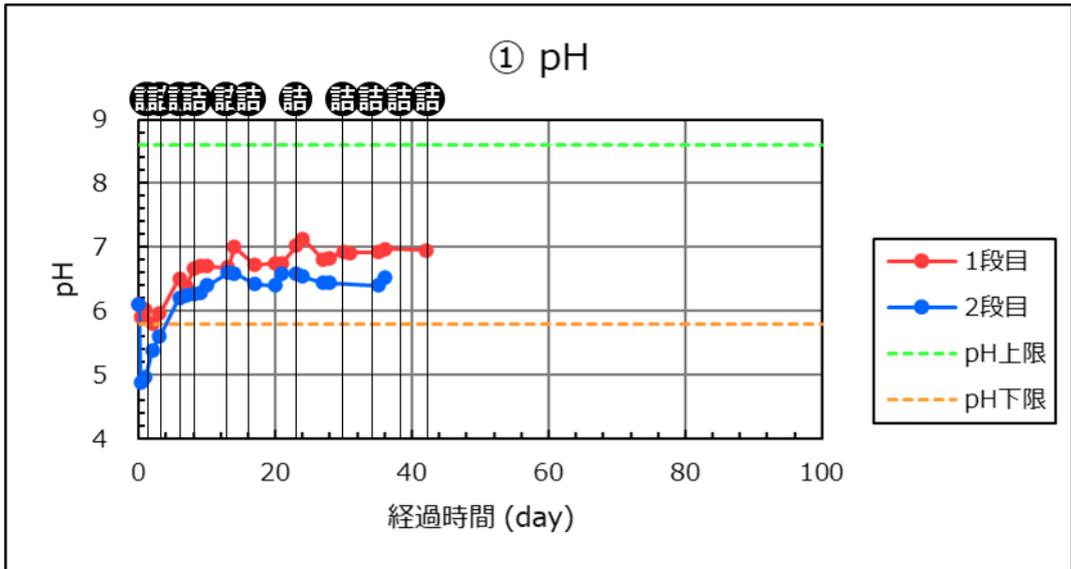


図 2.5-16 通水条件①による pH, As, Fe の経過時間推移

(2) 通水条件②：鉄粉 15g, 砕石 10g, 流速 1.0mL/min, SV4

図 2.5-17 は通水条件②における pH、As 濃度、Fe 濃度の経過時間推移を示す。

pH において、1 段目では通水初期から徐々に上昇し、通水 10 日以降は pH 8.0～7.0 を推移し、2 段目では 1 段目よりも低い pH7.0 程度を推移する。通水直後は排水基準値を下回るが、通水 5 日以降は 1 段目、2 段目において排水基準値内を推移する。

Fe において、1 段目と 2 段目に大きな差は無く、通水初期に非常に高い値となったが通水 5 日で排水基準値を下回り、通水 10 日以降は 0～1mg/L となった。

As において、1 段目と 2 段目に大きな差は無く、通水初期に高い値となったが通水 6 日までは排水基準値を下回りほとんど検出されず、通水 70 日で目標値を超過した。

カラムの詰まりについて、1, 55, 65, 76, 83, 90, 99 日目にて発生しており、通水初期では発生せず、通水後半で 10～7 日に 1 度の頻度で発生している。

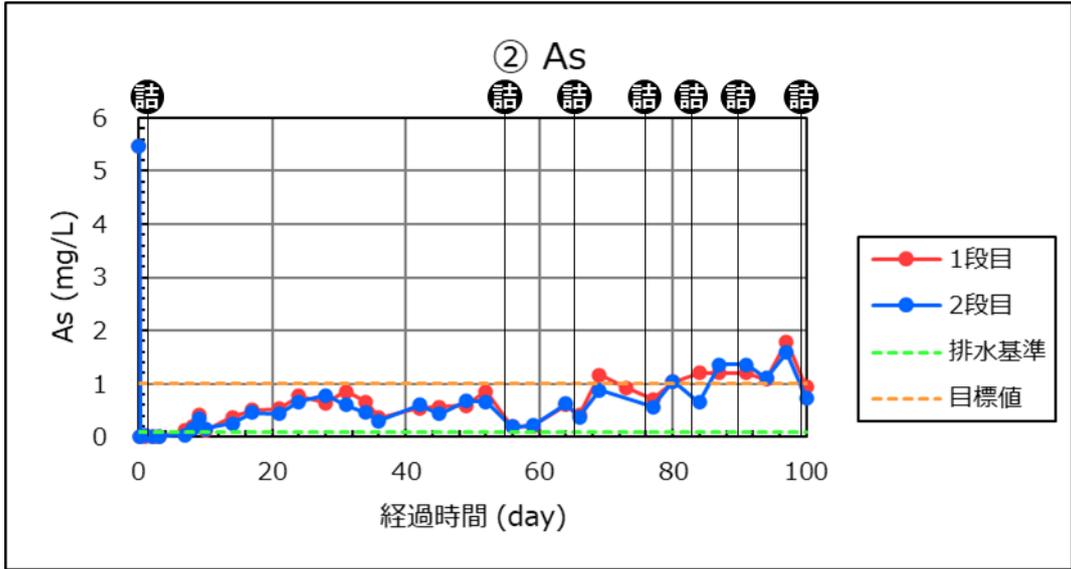
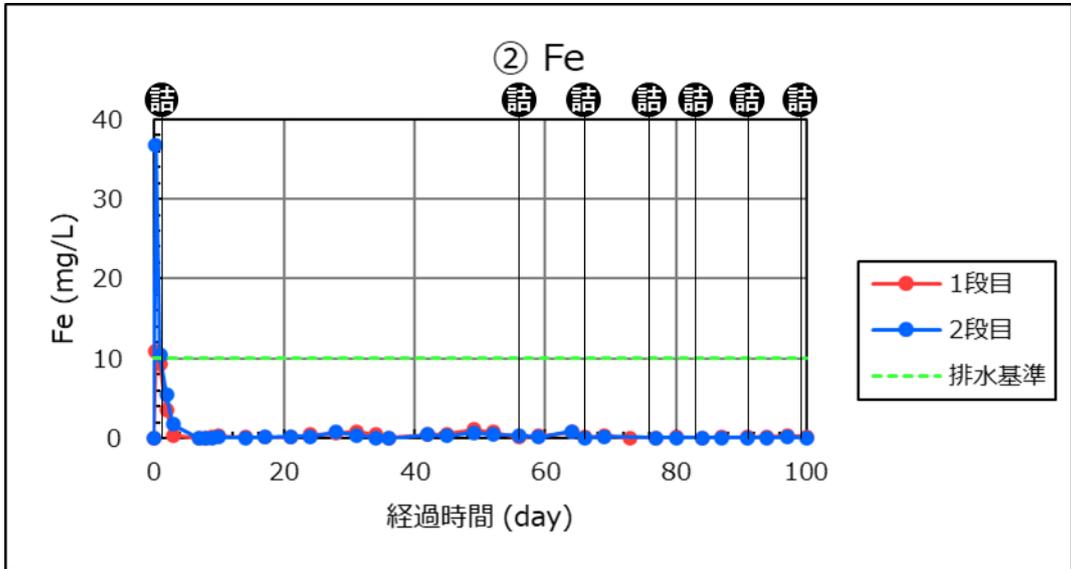
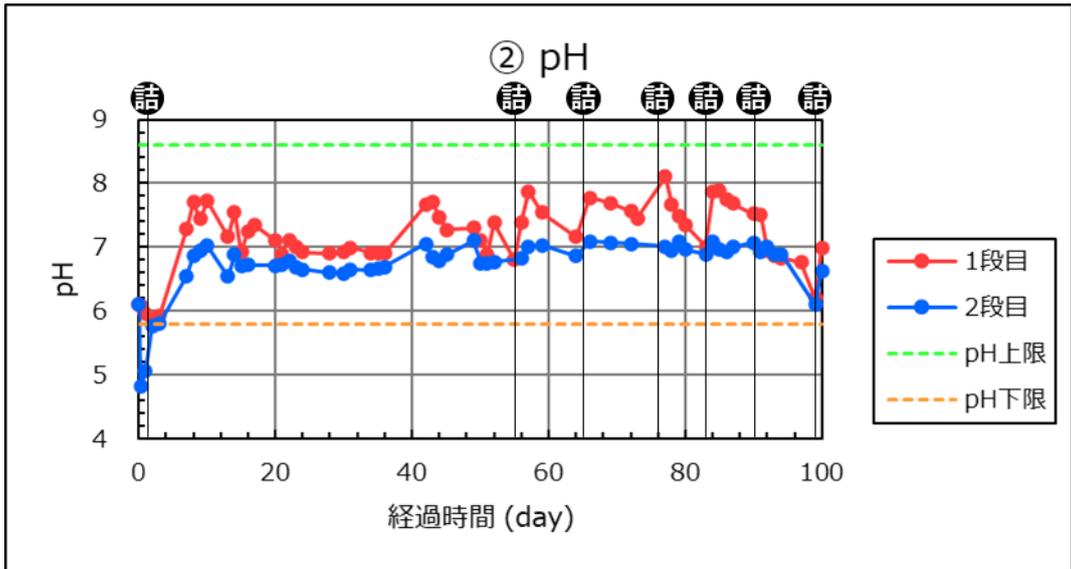


図 2.5-17 通水条件②による pH, As, Fe の経過時間推移

#### 2.5.4.3 室内通水試験の考察

pH において、通水条件①②で概ね排水基準値内を推移していたため、顆粒状鉄粉に通水しても pH に大きな影響を与えず中性を保ったまま As 処理が可能であると考えられる。

通水条件①と②の比較では鉄粉充填カラムへの砕石混合の有無による違いを比較でき、pH や Fe 濃度には大きな影響を与えていない。詰まりやすさについては鉄粉のみを充填した通水条件①では頻発したが、砕石も充填した通水条件②では①に比べて発生するまでの経過日数も遅く、発生し始めても頻度が少なかった。以上より、通水するカラムに砕石を混合することで詰まりやすさを解消できるものと考えられる。

カラム通水前後の As 濃度の差より充填した MSI-XG の重量当たりの As の吸着量を計算したところ、排水基準値である 0.1mg/L を超過するまでに 3.6mg/g、目標値である 1mg/L を超過するまでに 33.1mg/g の As を吸着した計算となった。

## 2.5.5 現地パイロット試験

### 2.5.5.1 現地パイロット試験の概要

現地パイロット試験を実施するにあたり、現地にプレハブ小屋を設けた。図 2.5-18 は現地パイロット試験のために設けたプレハブ小屋と通水試験の様子を示す。対象となる E 鉦山の坑口跡地付近の川の下流側に位置する集水井から坑廃水をプレハブ小屋内にポンプアップして引き込み通水試験に使用し、各試験後の排水は川の上流側の集水井に還流する。

図 2.5-19 は現地パイロット試験開始時の試験系統図を示す。原水槽から曝気槽、その後鉄粉槽に通水する系統と原水槽を階段曝気槽に通水する 2 系統を用意した。

各槽の出口において適宜採水を行った。pH 測定用サンプルについて、採水したものに直接 pH 電極を浸漬させ測定した。各種溶存成分の分析について、採水後に親水性混合セルロースエステル (MCE) の孔径  $0.45\mu\text{m}$  のフィルターによってろ過したものに硝酸を 6%程度添加したものを現地より発送し、JFE ミネラル株式会社にて分析した。現地にて採水直後にろ過することで、溶存成分のみを分析可能なサンプルとした。各種溶存成分も含めた全量の分析について、現地にて採水後、硝酸を 6%程度添加したものを現地より発送し、JFE ミネラル株式会社にて分析した。現地にて硝酸を添加することでサンプルに含まれる懸濁物を溶解させ、溶存成分を含めた全含有量を分析可能なサンプルとした。

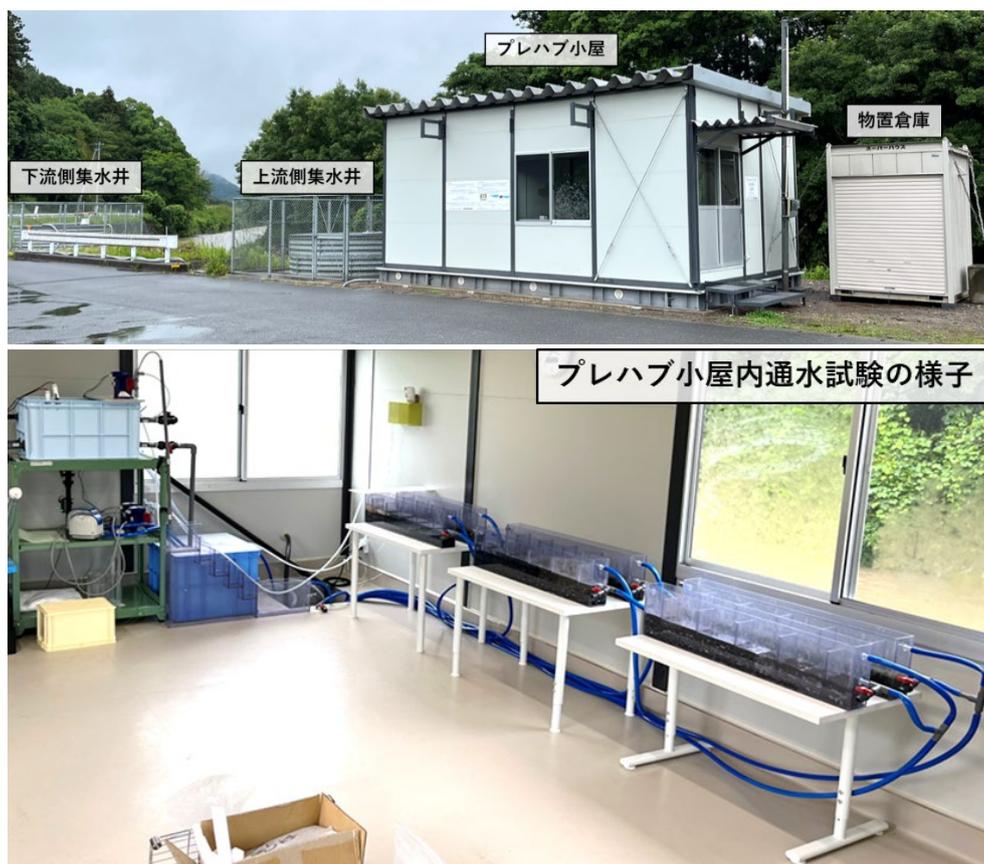


図 2.5-18 現地パイロット試験のために設けたプレハブ小屋と通水試験の様子

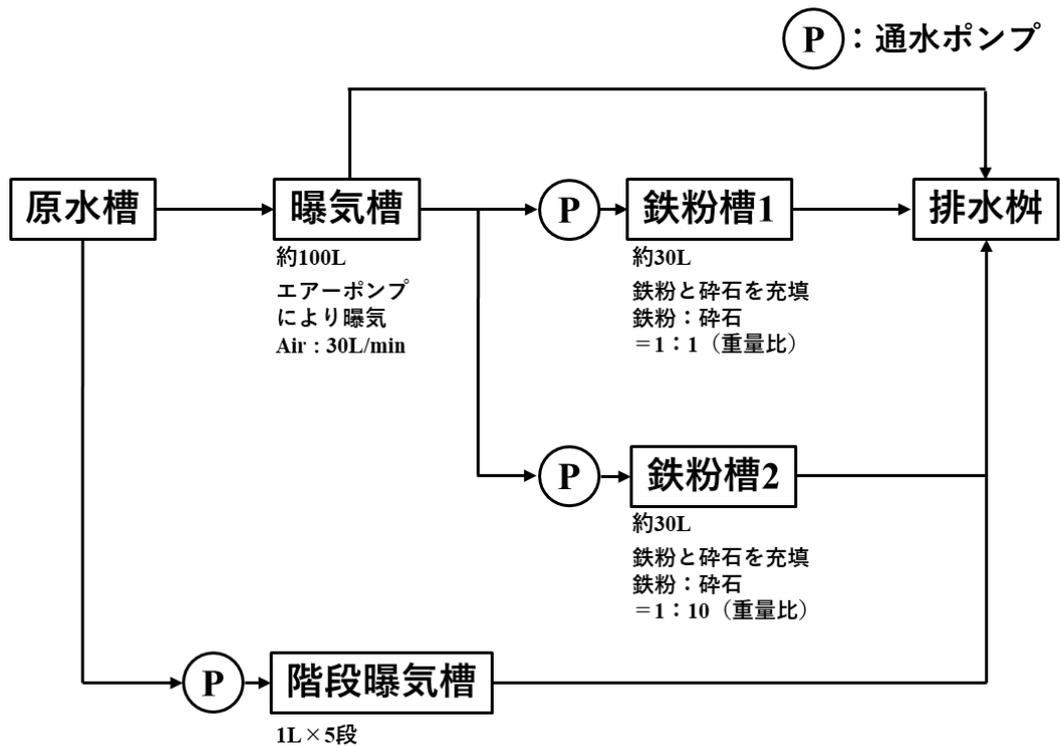


図 2.5-19 現地パイロット試験開始時の試験系統図

## 2.5.5.2 階段曝気槽による通水試験

### (1) 階段曝気槽の概要

階段曝気槽ではポンプ等の動力を使用せず坑廃水が自重で落下するエネルギーで曝気することで、坑廃水中の溶存 Fe をどれだけ殿物化できるかを確認した。図 2.5-20 は現地パイロット試験に使用した階段曝気槽とその図面を示す。階段曝気槽には 10cm の段差が 5 つ設けられており、この段差を坑廃水が落下することで坑廃水を曝気する。階段曝気槽の容積は上段側から 2L, 1L, 1L, 1L, 1L, 4L となり、合計 10L となる。最上段の 2L の槽に原水槽の水を通水ポンプにより一定量の通水を行い、10cm の段差を流れ落ちながら次の槽へ流れるようになっている。

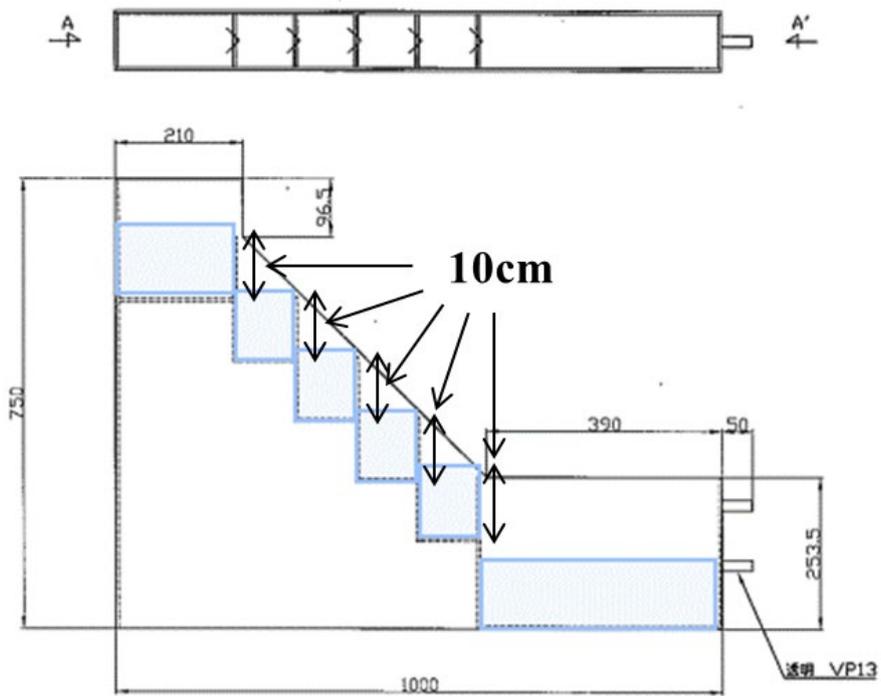


図 2.5-20 現地パロット試験に使用した階段曝気槽とその図面

## (2) 階段曝気槽を用いた通水試験結果

図 2.5-21 は 500mL/min. で 1 ヶ月間の通水 (約 21,600L) した後の階段曝気槽の様子を示す。殿物で階段曝気槽が埋まり、槽から水が溢れるため通水不可となった。想定よりも大量の殿物が生成することから、階段曝気槽への通水量を変更しながら試験を継続することとした。

図 2.5-22 は階段曝気槽を用いた通水試験の pH、溶存 As 濃度、溶存 Fe 濃度の経過時間推移を示す。原水槽から階段曝気槽への流量は 500→100→50mL/min と変更した。

pH において、原水槽が pH6.4~6.8 であったのに対し、階段曝気槽通水後は pH6.9~7.2 となり平均して pH0.4 程度上昇した。

溶存 Fe において、原水槽が 25~33mg/L であったのに対し、階段曝気槽通水後は 6~17mg/L となり平均して 14mg/L 程度減少し、ほぼ半減した。

溶存 As において、原水槽が 6.5~8.8mg/L であったのに対し、階段曝気槽通水後は 2.2~4.9mg/L となり平均して 3.8mg/L 程度減少し、ほぼ半減した。

以上の pH や溶存 Fe、溶存 As の傾向は流量の変化によって変化しなかった。

以上より、今回製作した階段曝気槽の構造である 10cm の段差 5 つだけでは Fe が溶存してしまい、Fe 殿物を生成しきれなかったため多くの As が溶存してしまったものと考えられる。

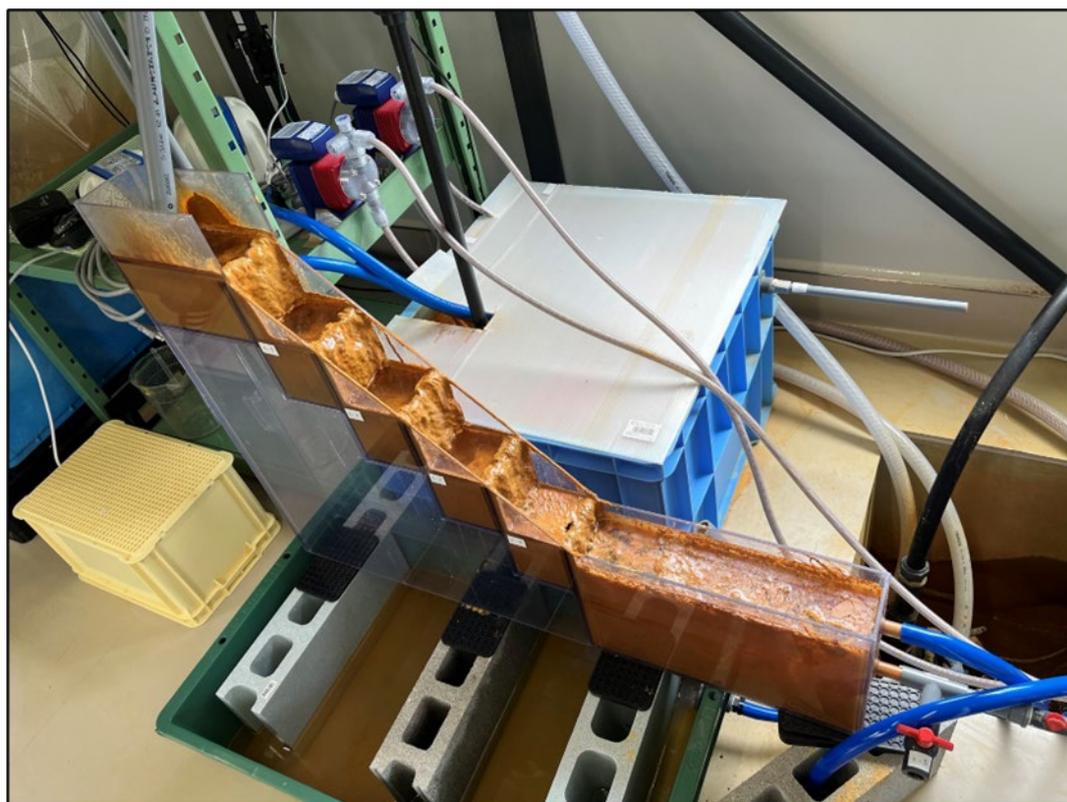


図 2.5-21 500mL/min. で 1 ヶ月間の通水 (約 21,600L) した後の階段曝気槽の様子

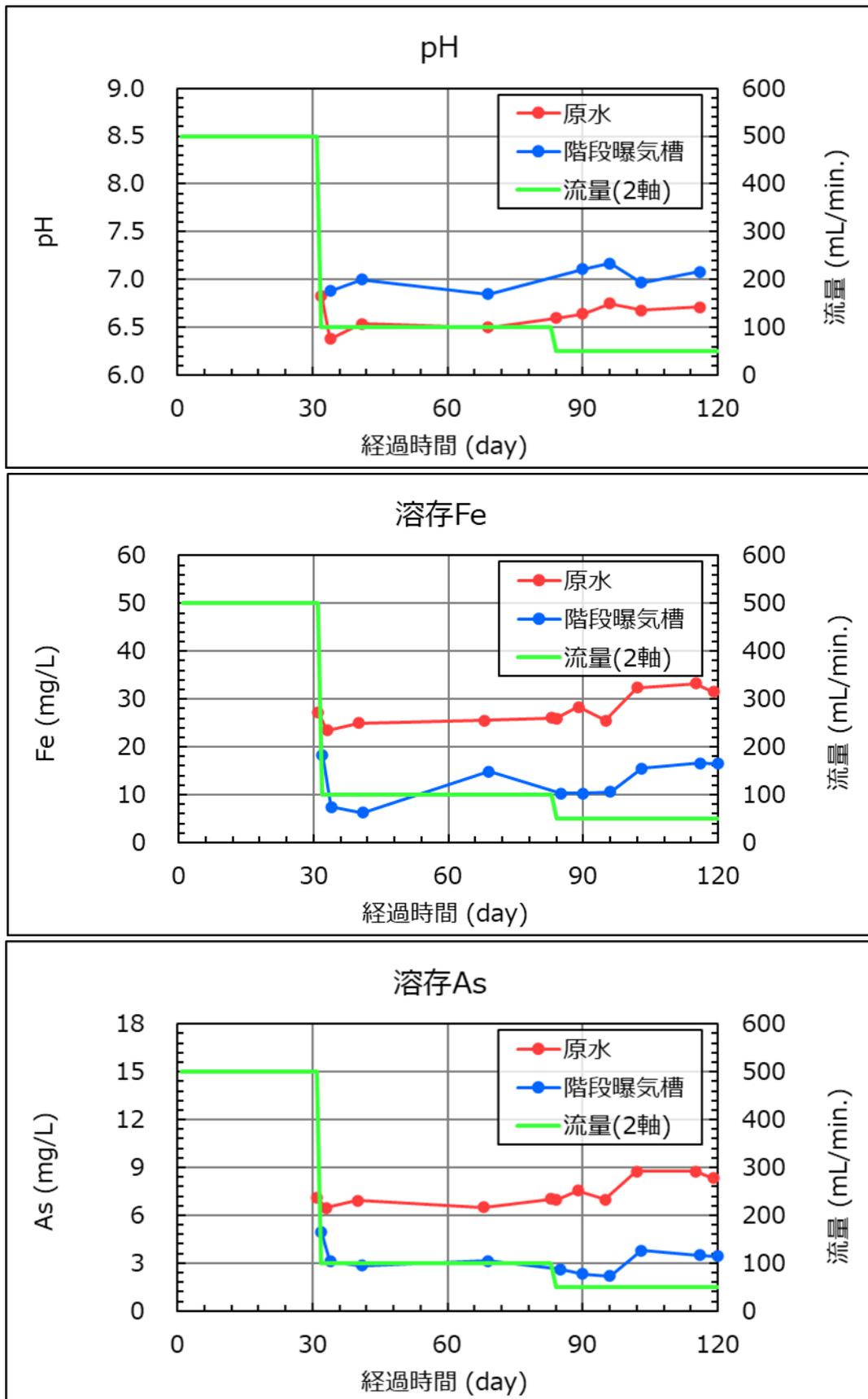


図 2.5-22 階段曝気槽を用いた通水試験の pH、溶存 As 濃度、溶存 Fe 濃度の経過時間推移

### (3) 階段曝気槽を用いた通水試験結果の考察

溶存 Fe と溶存 As において、原水から半分程度は減少したが、残り半分は溶存したままとなった。従って、今回製作した階段曝気槽の構造である 10cm の段差 5 つだけでは Fe が溶存してしまい、Fe 殿物を生成しきれなかったため多くの As が溶存してしまったものと考えられる。

坑廃水に含まれる溶存 Fe を全量殿物化しようとした場合、10cm の段差 5 つの合計 50cm の段差では不十分であり、シャワー状にして坑廃水を供給したり、さらに大きな段差としたり、滞留時間をより長く取る等の対策が必要であると考えられる。

#### 2.5.5.3 曝気槽による通水試験

##### (1) 曝気槽の概要

階段曝気槽ではポンプ等の動力を使用し坑廃水中の溶存 Fe を全量殿物化できるかを確認した。図 2.5-23 は現地パイロット試験に使用した曝気槽を示す。曝気槽にはエアポンプを用いて 30L/min.の空気を送り込み坑廃水を曝気する。曝気槽に使用した容器は外寸 700×600×500mm、内寸 640×545×488mm で容積は 160L となる。槽上部から原水槽の水を通水ポンプにより一定量の通水を行う。曝気槽の水は通水ポンプを用いて鉄粉槽に通水されるが、過剰に供給された水が槽側面に開けた穴から排水桝へ排水されることで曝気槽の水位を一定に保つようにしたため、有効容積は 100L 程度となる。図 2.5-23 でも確認できるが、エアポンプによる曝気によって多量の茶色の Fe 殿物が生成する。



図 2.5-23 現地パイロット試験に使用した曝気槽

## (2) 曝気槽を用いた通水試験における不具合とその対応

不具合の 1 つ目として、通水試験開始直後から多量の殿物が生成することが確認され、多量の殿物を含む水を後段となる鉄粉槽に供給することで鉄粉槽が短期間で詰まってしまった。対策として、曝気槽の後段にろ過槽を設けることで可能な限り殿物を除去することとした。図 2.5-24 は設置したろ過槽とろ過槽を通過した水を受ける受け槽を示す。ろ過槽に使用した容器は外寸 602×441×445mm、内寸 552×391×430mm で容積は 91.7L となる。容器下部に開けた穴に配管を接続し持ち上げることで容器全体の 6 割程度の水位を保つ構造とするため、有効容積は 50L 程度となる。ろ過槽 1 にはホームセンターで購入した 5 号砕石 (20~13mm) を 10mm の篩目のふるいでふるい下を取り除き水洗したものを 45L 程度充填し、曝気槽を通過した水を供給する。ろ過槽 2 にはホームセンターで購入した 6 号砕石 (13~5mm) を 5mm の篩目のふるいでふるい下を取り除き水洗したものを 45L 程度充填し、ろ過槽 1 を通過した水を供給する。受け槽に使用した容器は外寸 551×399×307mm、内寸 513×361×301mm で容積は 54.3L となり、ろ過槽 2 を通過した水を貯めておくために利用する。

不具合の 2 つ目として、原水槽から曝気槽への通水の流量調節にバルブを用いていたが、設置した流量計のログを確認すると流量が安定していなかった。原因は定かではないが、原水槽に含まれる殿物がバルブに詰まる等の悪影響を及ぼしたものと推定している。対策として、原水槽から曝気槽への通水をポンプ化することで安定した流量で水を供給できるようにした。

不具合の 3 つ目として、曝気槽からろ過槽 1 への通水にポンプを用いていたが、曝気槽で発生する多量の殿物によって通水ポンプがすぐに閉塞し、詰まり除去清掃等のメンテナンスが頻繁に必要となった。対策として、曝気槽からろ過槽 1 への通水をポンプ不要の形式とした。図 2.5-25 は対策前後の模式図を示す。対策前は曝気槽下部から通水ポンプによってろ過槽 1 に通水していたが、対策後は曝気槽下部に開けた穴に配管を接続し持ち上げることで水位を保つ構造とし、曝気槽下部には集水管と集水管の詰まり防止として集水管が埋まる程度の 20~10mm の砕石を充填した。

以上、3 つの不具合と対策を施した。図 2.5-26 は 3 つの不具合と対策を施した後の試験系統図を示す。また、3 つの不具合と対策の後、各槽通水後の水の見た目に変化した。図 2.5-27 はその変化を示す。各槽通水後の水の透明度が上がっており、大きな影響を与えた対策として曝気槽からろ過槽 1 への通水をポンプ不要の形式としたことが挙げられ、集水管の詰まり防止として充填した砕石により曝気槽からの Fe 殿物の流出が抑えられたものと考えられる。



図 2.5-24 設置したろ過槽と受け槽

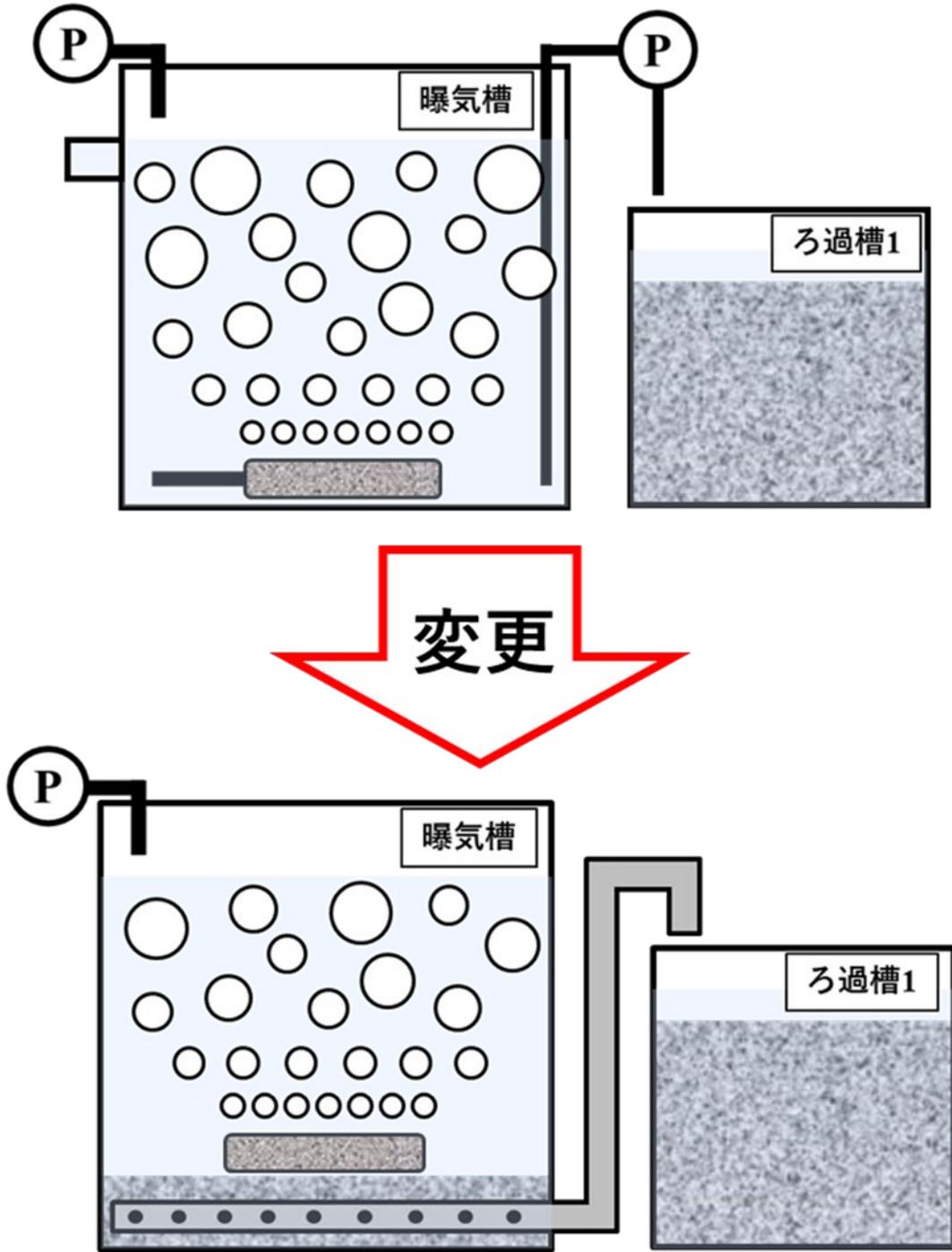


図 2.5-25 曝気槽からろ過槽 1 への通水をポンプ不要とする対策前後の模式図

Ⓟ : 通水ポンプ

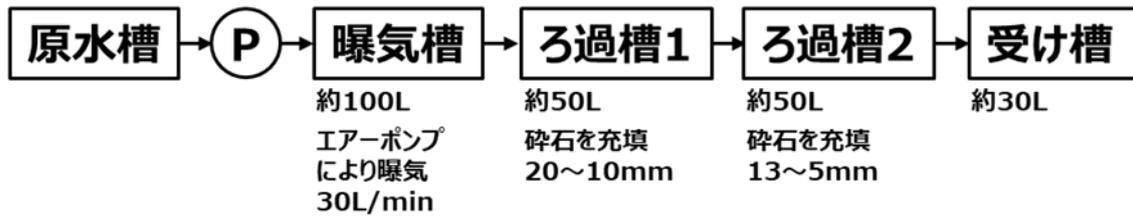


図 2.5-26 3つの不具合と対策を施した後の試験系統図

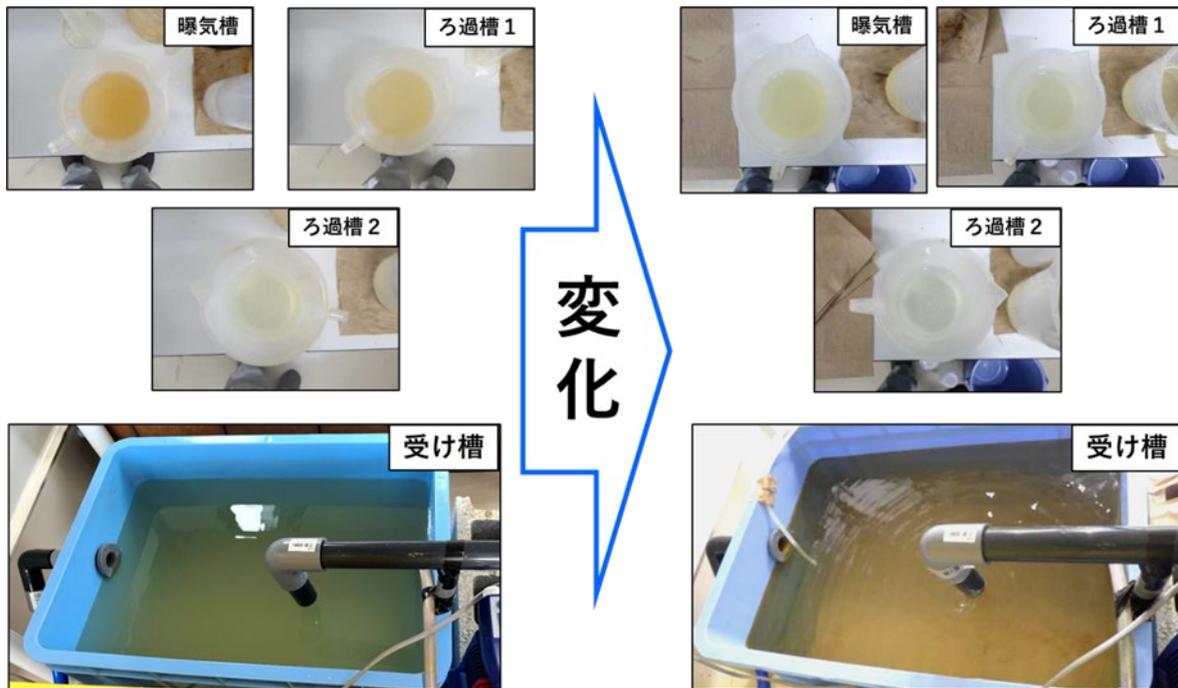


図 2.5-27 3つの不具合と対策の後の各槽通水後の水の見た目の変化

### (3) 曝気槽とろ過槽を用いた通水試験結果

原水槽から曝気槽への流量は 2000→500→200→100mL/min と変更した。

図 2.5-28 は曝気槽とろ過槽を用いた通水試験の pH の経過時間推移を示す。原水槽が pH6.2～6.9 であったのに対し、曝気槽通水後は pH7.4～8.3、となり平均して pH1.2 程度上昇した。ろ過槽 1 通水後は pH7.4～8.4、ろ過槽 2 通水後は pH7.3～8.4 となり、曝気槽によって pH が上昇した後はろ過槽を通っても pH にほとんど変化は無かった。

図 2.5-29 は曝気槽とろ過槽を用いた通水試験の溶存 Fe と全 Fe の経過時間推移を示す。溶存 Fe において、原水槽が 23～36mg/L であったのに対し、曝気槽通水後は検出下限未満の濃度となった。ろ過槽 1 通水後とろ過槽 2 通水後も共に検出下限未満の濃度となった。全 Fe において、曝気槽からろ過槽 1 への通水をポンプ不要とする対策以前（通水 120 日以前）は全体的に高い値でバラツキも大きいものとなったが、対策以降（通水 120 日以降）は比較的低

い値で安定した。対策以降（通水 120 日以降）では、原水槽が 23～37mg/L であったのに対し、曝気槽通水後は 9～23mg/L、ろ過槽 1 通水後は 3～6mg/L、ろ過槽 2 通水後は 1～4mg/L となった。

図 2.5-30 は曝気槽とろ過槽を用いた通水試験の溶存 As と全 As の経過時間推移を示す。溶存 As において、原水槽が 4.1～8.8mg/L であったのに対し、曝気槽通水後は 0.3～1.3mg/L となり平均して 6.5mg/L 程度減少した。ろ過槽 1 通水後は 0.3～1.1mg/L、ろ過槽 2 通水後は 0.4～1.3mg/L となり、曝気槽によって溶存 As 濃度が減少した後はろ過槽を通っても溶存 As 濃度にほとんど変化は無かった。全 As において、曝気槽からろ過槽 1 への通水をポンプ不要とする対策以前（通水 120 日以前）は全体的に高い値でバラツキも大きいものとなったが、対策以降（通水 120 日以降）は比較的低い値で安定した。対策以降（通水 120 日以降）では、原水槽が 5.2～8.9mg/L であったのに対し、曝気槽通水後は 2.0～5.7mg/L、ろ過槽 1 通水後は 1.1～2.5mg/L、ろ過槽 2 通水後は 0.6～1.6mg/L となった。

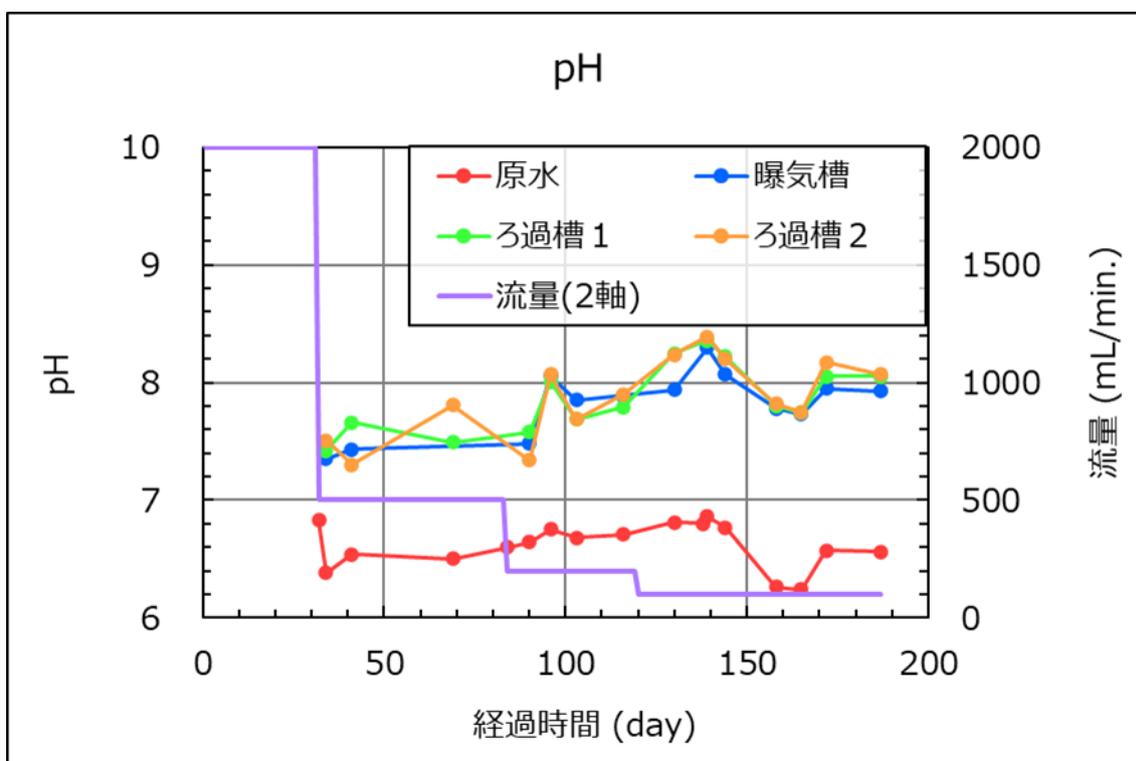


図 2.5-28 曝気槽とろ過槽を用いた通水試験の pH の経過時間推移

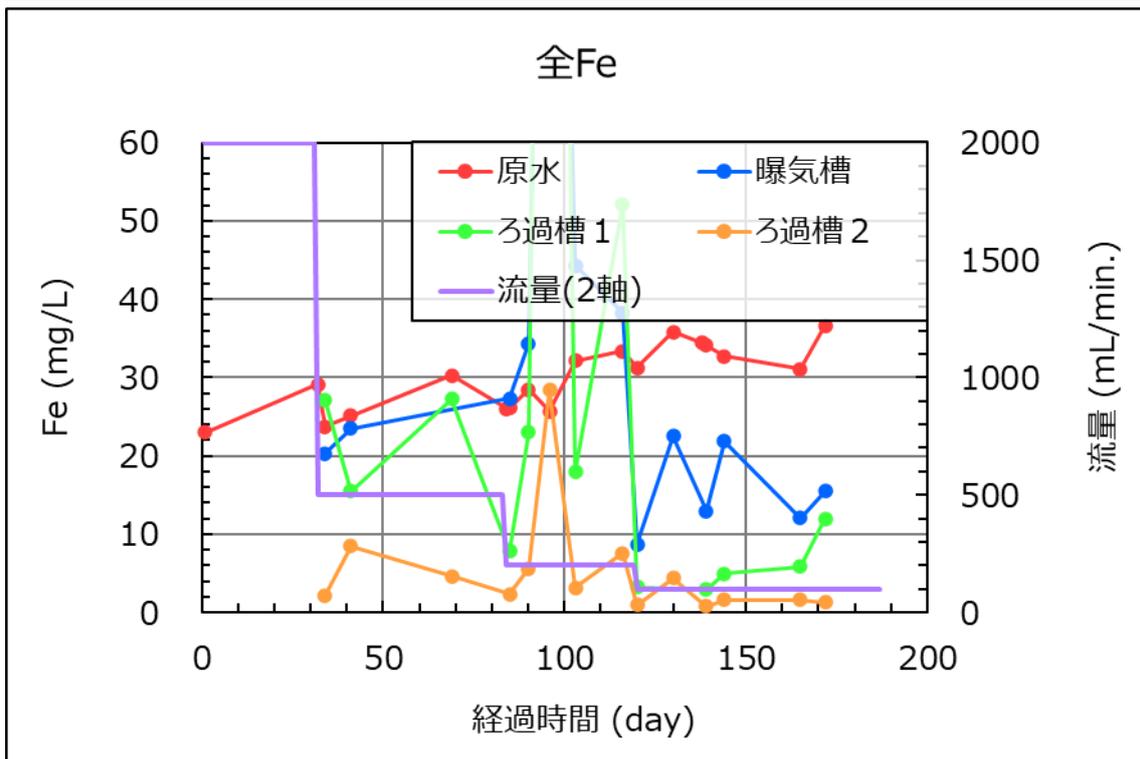
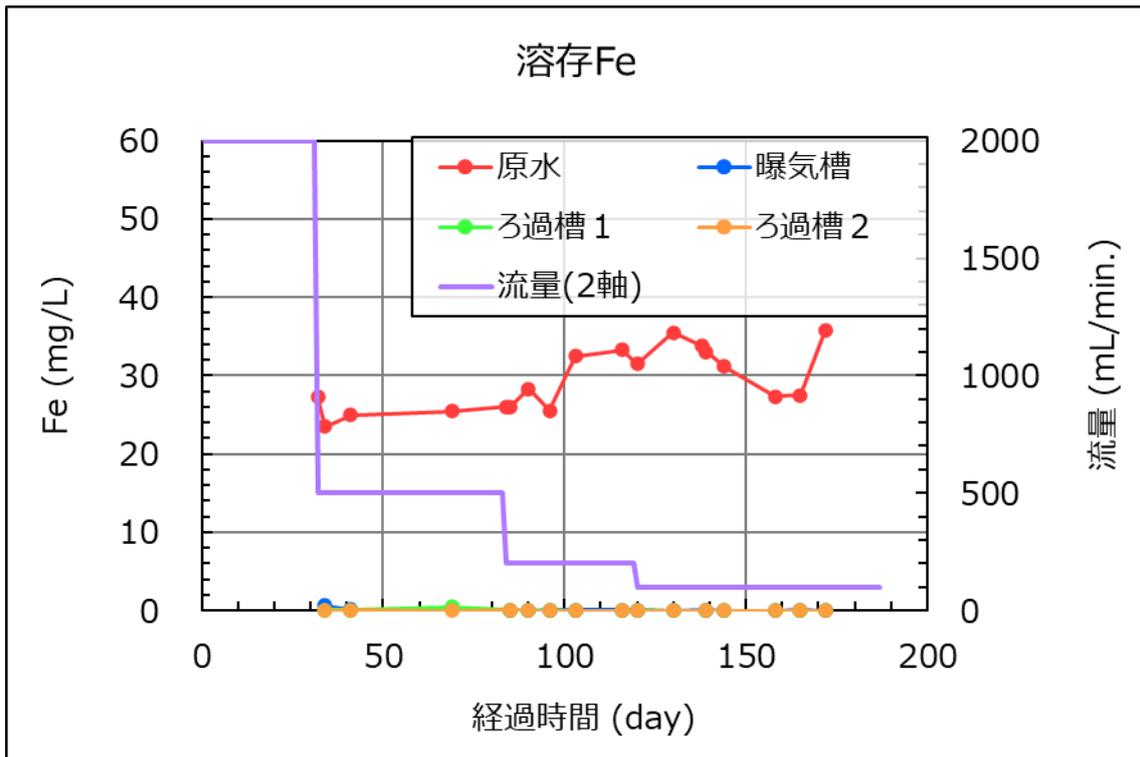


図 2.5-29 曝気槽とろ過槽を用いた通水試験の溶存 Fe と全 Fe の経過時間推移

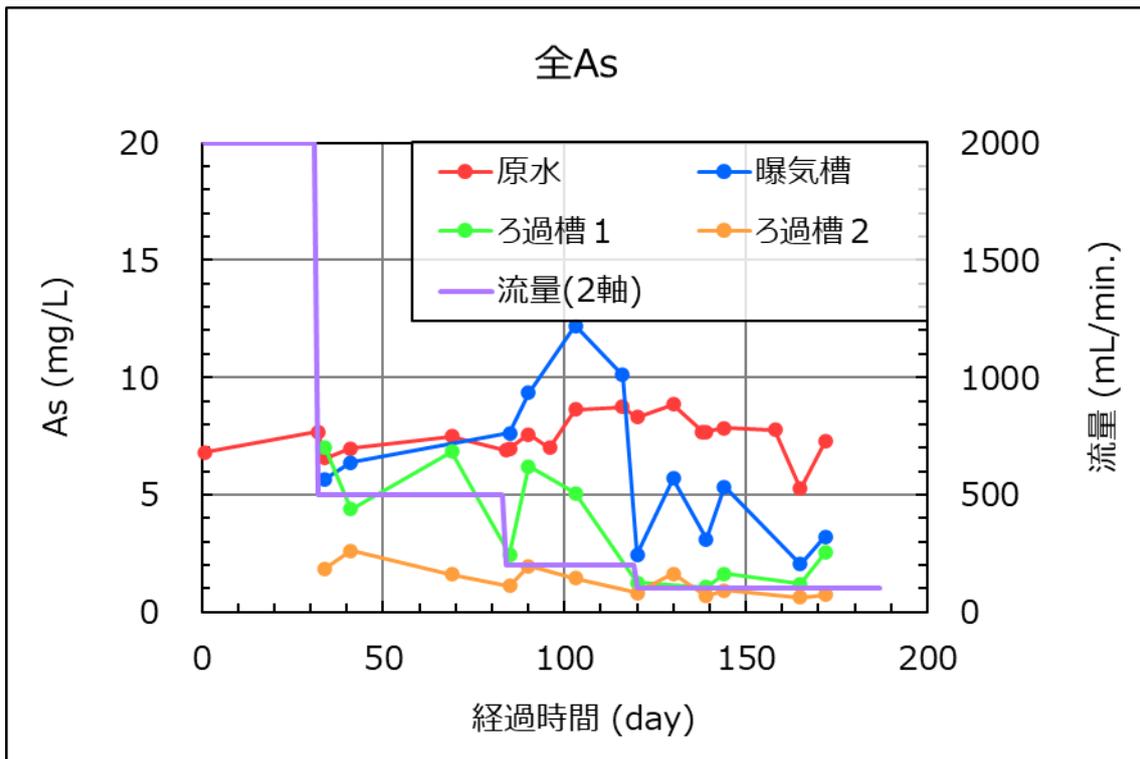
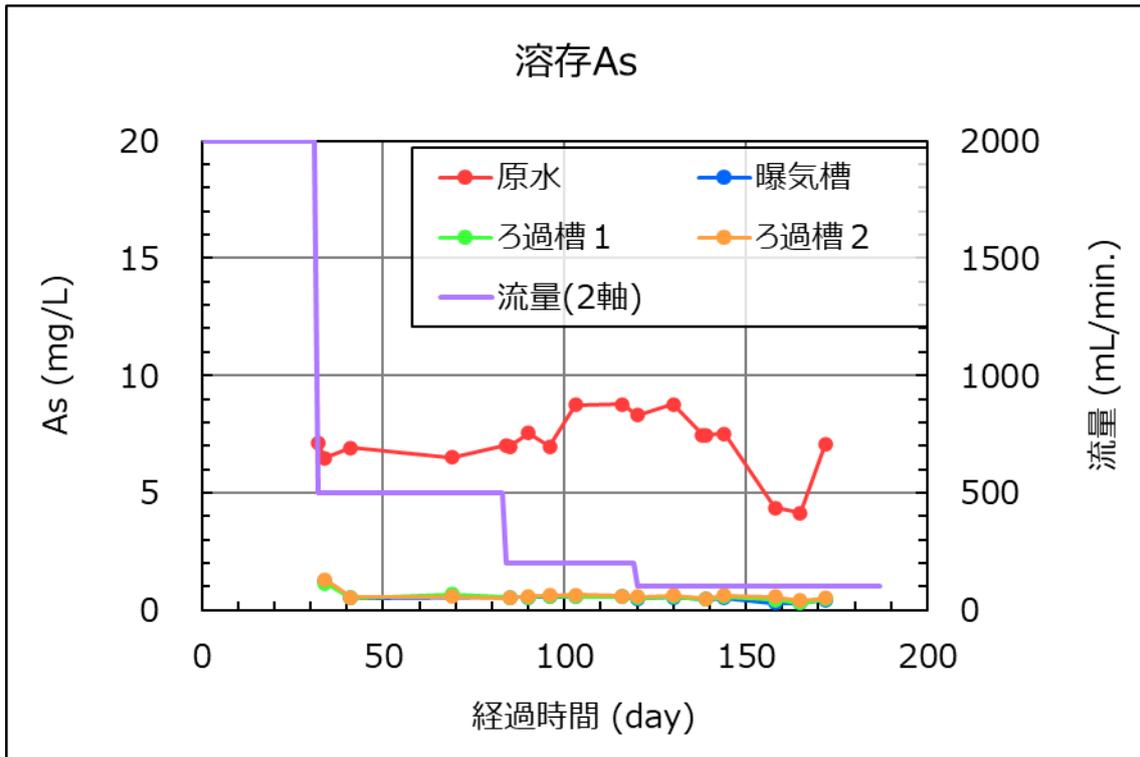


図 2.5-30 曝気槽とろ過槽を用いた通水試験の溶存 As と全 As の経過時間推移

#### (4) 曝気槽とろ過槽を用いた通水試験結果の考察

溶存 Fe において、曝気槽通水後は検出下限未満の濃度となっているため、坑廃水に含まれる溶存 Fe を曝気槽の曝気によって全量殿物として処理できたものと考えられる。

全 Fe と全 As において、曝気槽からろ過槽 1 への通水をポンプ不要とする対策以前（通水 120 日以前）は全体的に高い値でバラつきも大きいものとなっていたが、対策以降（通水 120 日以降）が全体的に低い値でバラつきは抑えられていた。全体的に高い値から低い値となったのは、対策によってポンプ通水と比べて槽下部から配管を持ち上げて通水しているため殿物が次の槽に送られにくくなったことと、曝気槽下部に砕石を充填したことで曝気槽の殿物がろ過されたことによるものと考えられる。また、バラつきが抑えられたのは、採水方法を変更していたためである。対策以前は槽に接続された配管に設けたバルブを開けて採水していたため、採水者によってバルブの開け方が異なることで採水時の流量が変化し、採水液に含まれる殿物量にバラつきが生じていた。（勢いよくバルブを開ければ溜まっていた殿物も勢いよく流出するが、ゆっくり開けると殿物の流出も抑えられる）対策以降（通水 120 日以降）は採水方法をバルブ開閉によるものではなく、次の槽に繋がる配管出口から直接採水することで水質の安定した採水を行えるようにした。

また、全 Fe と全 As において、各槽を通水後に徐々に値が減少するが、ろ過槽 2 まで通水した後も全 Fe で 2.0mg/L 程度、全 As で 0.9mg/L 程度が検出されている。各槽を通水後に徐々に値が減少しているのは、各槽によって殿物がろ過されているものと考えられるが、今回設置した曝気槽とろ過槽では殿物全てをろ過しきることはできず、殿物として全 Fe で 2.0mg/L 程度、全 As で 0.9mg/L 程度が流出するものと考えられる。

#### 2.5.5.4 鉄粉槽による通水試験

##### (1) 鉄粉槽の概要

鉄粉槽では坑廃水の曝気では取り除くことができなかった溶存 As を鉄粉によってどの程度取り除くことができるか確認した。図 2.5-31 は現地パイロット試験に使用した鉄粉槽とその図面を示す。

室内通水試験結果より、鉄粉に通水する場合は鉄粉から溶解した Fe が鉄粉周辺に沈殿物を形成することで詰まりを起こすことがあるため、鉄粉槽には MSI-XG だけを充填せず、所定の割合で碎石も充填することで詰まりの抑制を図った。鉄粉は MSI-XG を使用し、碎石はホームセンターで購入した 5 号碎石 (20~13mm) を 10mm の篩目のふるいでふるい下を取り除き水洗したものを使用した。鉄粉と碎石の重量比が 2 : 10 となるように充填したもので、その他 1 : 10 や 5 : 10 といった条件で試験を行った。鉄粉槽の容積は 1L のものが 10 個並ぶような形となり、合計 10L となるが、上下交互に 1cm の隙間を設けることで充填する鉄粉と通水液が十分に接触するように工夫した。

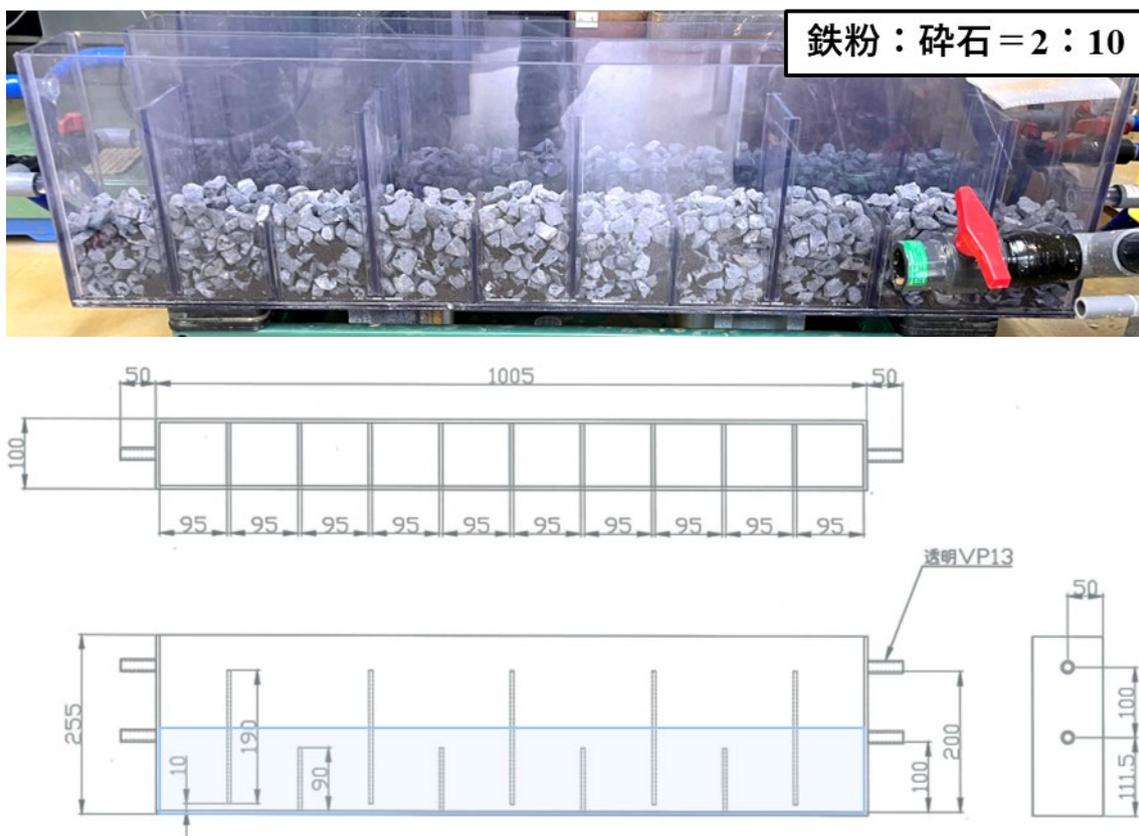


図 2.5-31 現地パイロット試験に使用した鉄粉槽とその図面

## (2) 鉄粉槽を用いた通水試験結果

曝気槽とろ過槽 1、ろ過槽 2 を通過し受け槽に貯めたものを鉄粉槽にポンプを用いて供給するため、ろ過槽 2 の水質の水を鉄粉槽に供給することとなる。流量は 500→40→20mL/min と変更した。鉄粉槽には鉄粉：碎石が 1：10 となるように充填した。

図 2.5-32 は鉄粉槽を用いた通水試験の pH の経過時間推移を示す。ろ過槽 2 が pH7.3～8.2 であったのに対し、鉄粉槽通水後は pH7.5～8.5 となり平均して pH0.3 程度上昇した。

図 2.5-33 は鉄粉槽を用いた通水試験の溶存 Fe と全 Fe の経過時間推移を示す。溶存 Fe において、ろ過槽 2 が検出下限未満の濃度であったのに対し、鉄粉槽通水後も検出下限未満の濃度となった。全 Fe において、ろ過槽 2 が 1.0～8.5mg/L であったのに対し、鉄粉槽通水後は 0.2～5.2mg/L となり平均して 1.2mg/L 程度減少した。

図 2.5-34 は鉄粉槽を用いた通水試験の溶存 As と全 As の経過時間推移を示す。溶存 As において、ろ過槽 2 が 0.5～1.3mg/L であったのに対し、鉄粉槽通水後は 0.2～0.6mg/L となり平均して 0.2mg/L 程度減少した。しかし、通水開始直後では差があったものの、通水を 1 週間程度続けるとろ過槽 2 と鉄粉槽通水後の溶存 As 濃度にほとんど差は無かった。全 As において、ろ過槽 2 が 0.8～2.6mg/L であったのに対し、鉄粉槽通水後は 0.6～1.2 となり平均して 0.8mg/L 程度減少した。

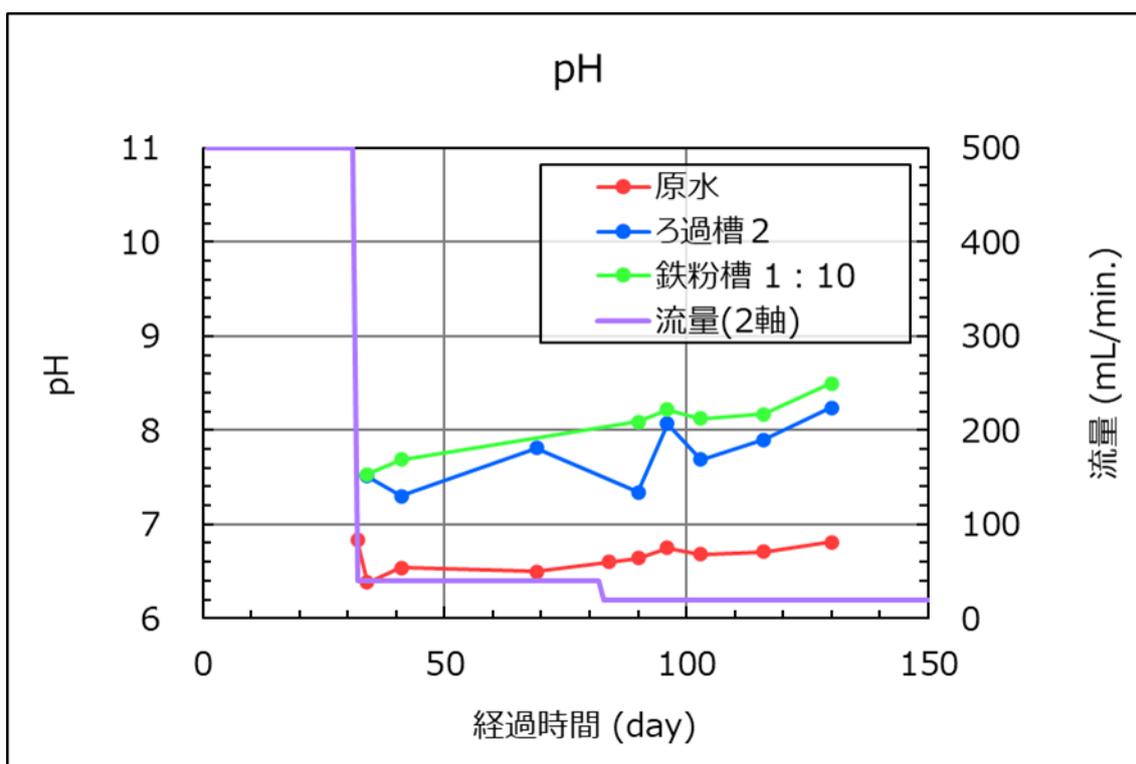


図 2.5-32 鉄粉槽を用いた通水試験の pH の経過時間推移

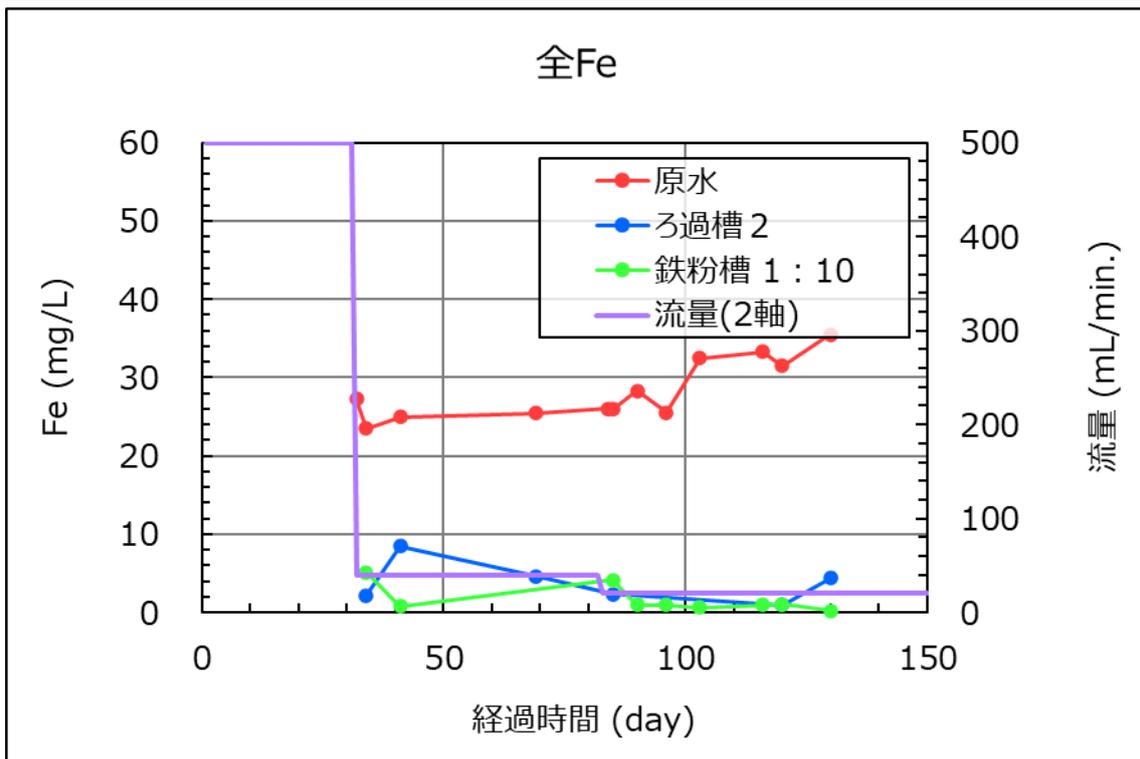
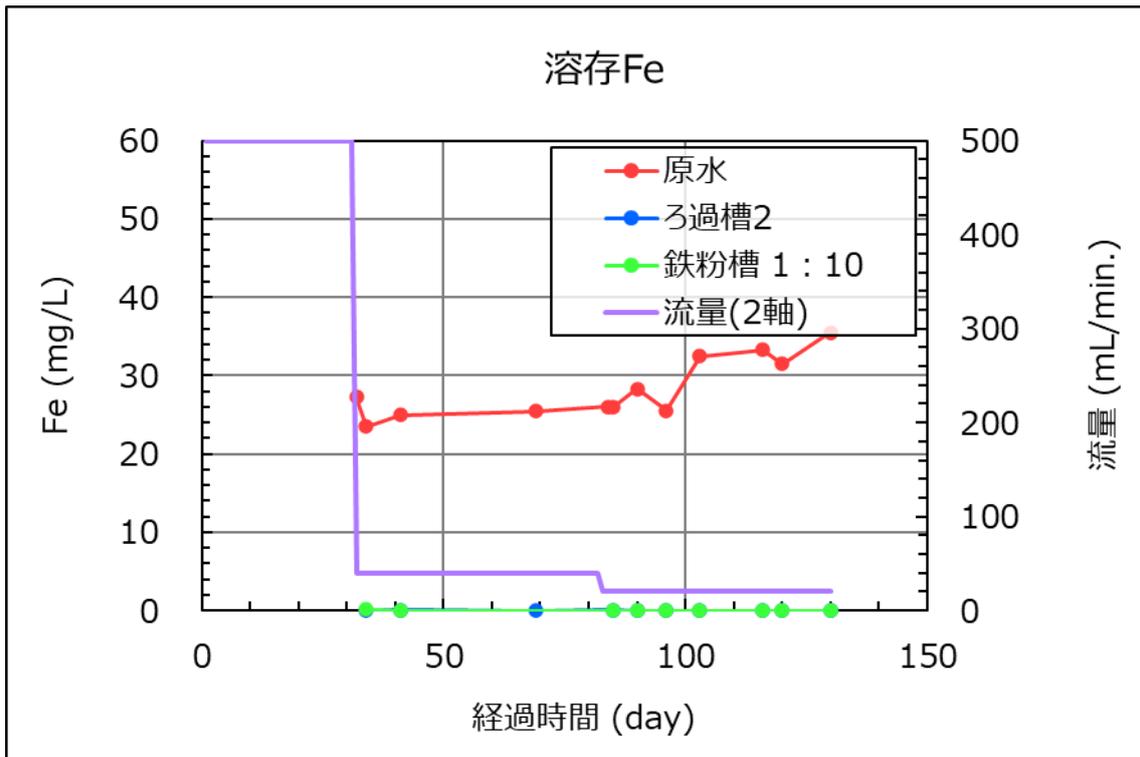


図 2.5-33 鉄粉槽を用いた通水試験の溶存 Fe と全 Fe の経過時間推移

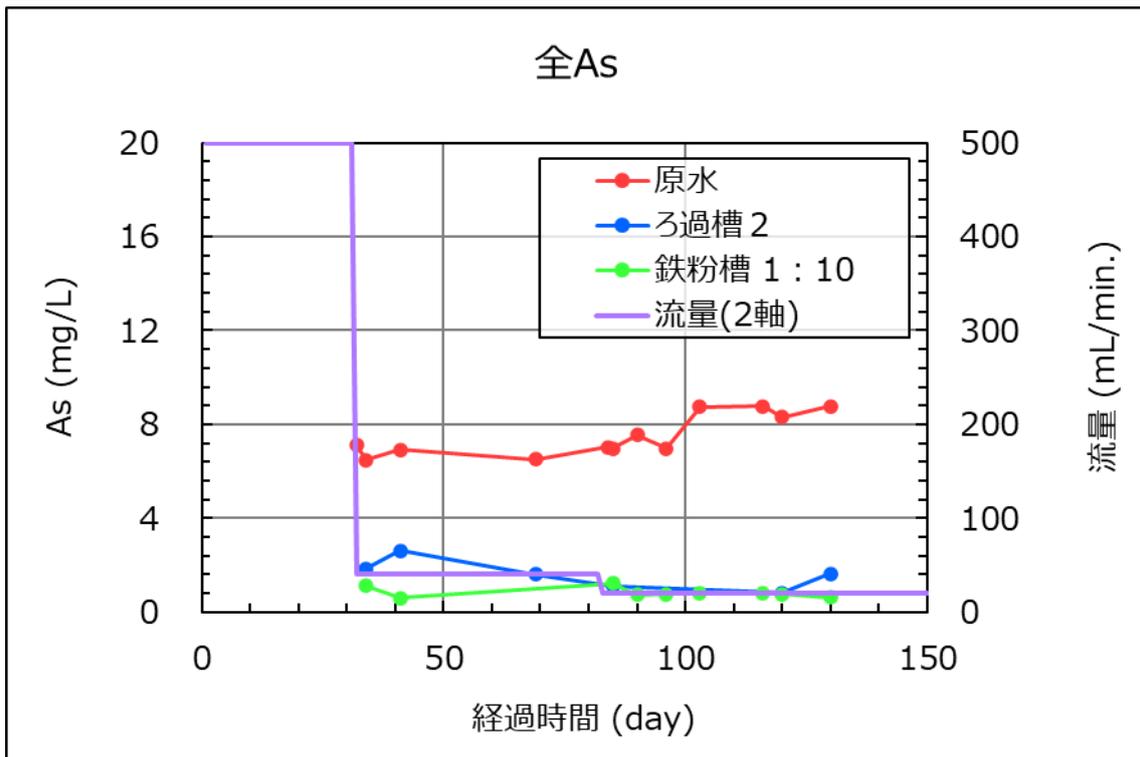
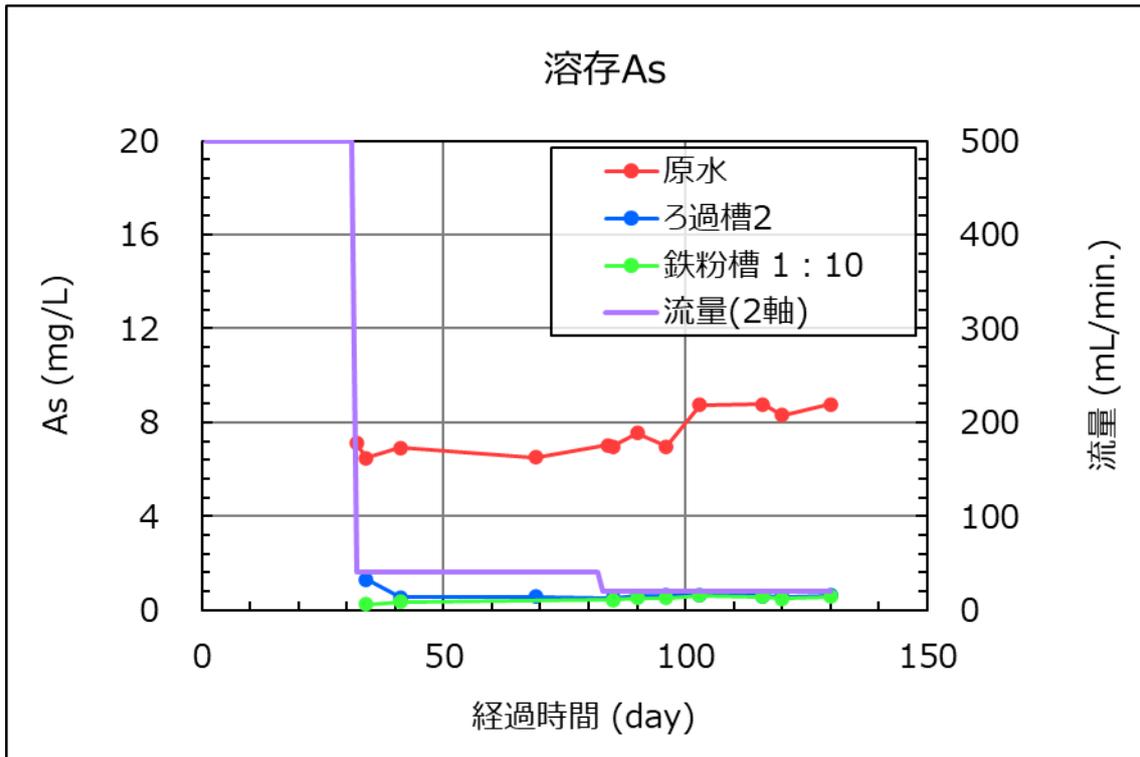


図 2.5-34 鉄粉槽を用いた通水試験の溶存Asと全Asの経過時間推移

### (3) 鉄粉槽を用いた通水試験結果

溶存 Fe において、鉄粉槽通水後も検出下限未満の濃度となっているため、鉄粉槽からの溶存 Fe の流出はないものと考えられる。

溶存 As において、通水開始直後では差があったものの、通水を 1 週間程度続けるとろ過槽 2 と鉄粉槽通水後の溶存 As 濃度にほとんど差は無かった。これは、鉄粉槽に鉄粉：碎石を 1：10 で充填したため、鉄粉量が少なく十分な As 除去が行うことができなかつたため、また、通水を続けることで鉄粉表面に殿物が堆積すること等によって鉄粉の反応が制限されたためだと考えられる。

溶存 Fe において、鉄粉槽通水後も検出下限未満の濃度となっており、溶存 As において、通水開始直後ではろ過槽 2 と鉄粉槽通水後の溶存 As 濃度に差が生じていた。これは、鉄粉槽に充填した MSI-XG から Fe が溶出していないのではなく、MSI-XG から Fe が溶出し鉄粉槽を通過する過程で溶出した Fe が殿物を形成することでその殿物に溶存 As が何らかの形で取り込まれている (Fe と As が共沈している) ものと考えられる。

#### 2.5.5.5 鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験

##### (1) 鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の概要

鉄粉槽を用いた通水試験結果の考察より、鉄粉：碎石を 1：10 で充填した鉄粉槽 1 槽では鉄粉量が不足していると考えられた。

図 2.5-35 は鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の様子を示す。鉄粉：碎石を 2：10 で充填した鉄粉槽を鉄粉槽 1、鉄粉：碎石を 5：10 で充填した鉄粉槽を鉄粉槽 2 として直列に接続して通水試験を実施した。

図 2.5-36 は鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の試験系統図を示す。



図 2.5-35 鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の様子

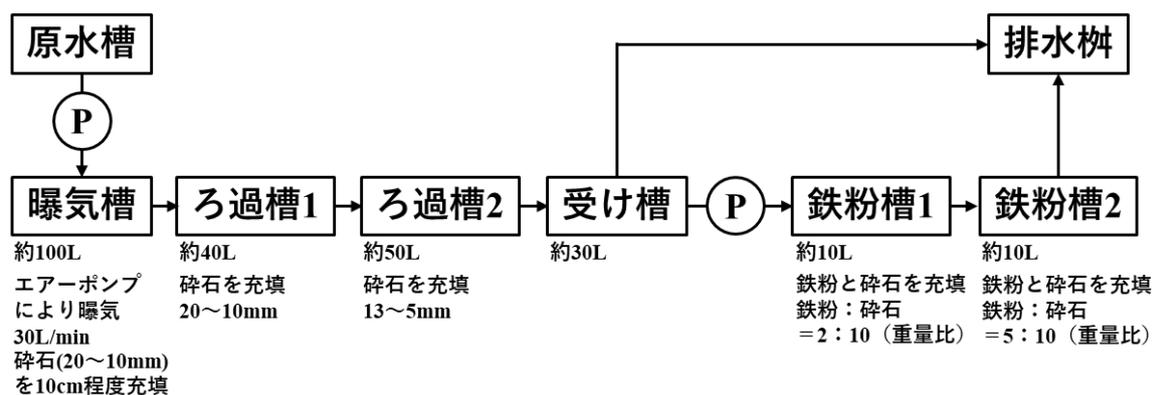


図 2.5-36 鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の試験系統図

## (2) 鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験結果

鉄粉槽による通水試験と同様、曝気槽とろ過槽 1、ろ過槽 2 を通過し受け槽に貯めたものを鉄粉槽にポンプを用いて供給するため、ろ過槽 2 の水質の水を鉄粉槽に供給することとなる。流量は 20mL/min とした。

また、鉄粉槽の水位が上昇し仕切り板を通水液がオーバーフローすることがあったが、室内通水試験の結果と同様、Fe 殿物等が鉄粉槽内で生成し鉄粉槽を閉塞させたことによる詰まりによって発生していると考えられる。この詰まりが発生した際に、エアポンプに直径 5mm のステンレス製のノズルを取り付け、鉄粉槽にノズルを差し込みポンプでエアを送り込むことで詰まっている殿物を取り除こうとしたが、鉄粉槽の充填深さ 10cm に対して 5cm 程度しかノズル先端が差し込めず十分に攪拌できなかつたためか詰まりは解消できなかつた。この詰まりが発生した場合、以降の図中で詰まり発生箇所の色丸に”詰”と白字で記載した。

図 2.5-37 は鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の pH の経過時間推移を示す。ろ過槽 2 が pH7.8~8.4 であったのに対し、鉄粉槽 1 通水後は pH7.8~8.5、鉄粉槽 2 通水後は pH7.3~8.3 となり、鉄粉槽 1 または鉄粉槽 2 を通っても pH にほとんど変化は無かつた。

図 2.5-38 は鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の溶存 Fe と全 Fe の経過時間推移を示す。溶存 Fe において、ろ過槽 2 が検出下限未満の濃度であったのに対し、鉄粉槽 1 または鉄粉槽 2 通水後も検出下限未満の濃度となった。全 Fe において、ろ過槽 2 が 0.8~4.1mg/L であったのに対し、鉄粉槽 1 通水後は 0.5~1.9mg/L、鉄粉槽 2 通水後は 1.3~2.3mg/L となり、鉄粉槽 1 または鉄粉槽 2 を通っても全 Fe に大きな変化は無かつた。

図 2.5-39 は鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の溶存 As の経過時間推移を示す。溶存 As において、ろ過槽 2 が 0.3~0.6mg/L であったのに対し、鉄粉槽 1 通水後は 0.2~0.4mg/L となり平均して 0.2mg/L 程度減少し、鉄粉槽 2 通水後は検出下限未満~0.2mg/L となり平均して 0.3mg/L 程度減少した。鉄粉槽 1 (2 : 10) を通るだけでは目標である排水基準値 (As : 0.1mg/L) を下回らないが、鉄粉槽 2 (5 : 10) を通ることで溶存 As 濃度は排水基準値を下回った。しかし、通水 77 日続けるとろ過槽 2 と鉄粉槽 1 通水後の溶存 As 濃度にほとんど差は無かつた。

図 2.5-40 は鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の全 As の経過時間推移を示す。全 As において、ろ過槽 2 が 0.6~1.2mg/L であったのに対し、鉄粉槽 1 通水後は 0.3~0.5mg/L となり平均して 0.3mg/L 程度減少し、鉄粉槽 2 通水後は検出下限未満~0.2mg/L となり平均して 0.3mg/L 程度減少した。溶存 As 同様、鉄粉槽 1 (2 : 10) を通るだけでは目標である排水基準値 (As : 0.1mg/L) を下回らないが、鉄粉槽 2 (5 : 10) を通ることで通水 49 日目までは全 As 濃度は排水基準値を下回った。

鉄粉槽の詰まりについて、鉄粉槽 5 : 10 にて 49 日目に詰まりを確認でき、詰まりを解消できなかつたため 77 日目に鉄粉槽 5 : 10 への通水を停止した。

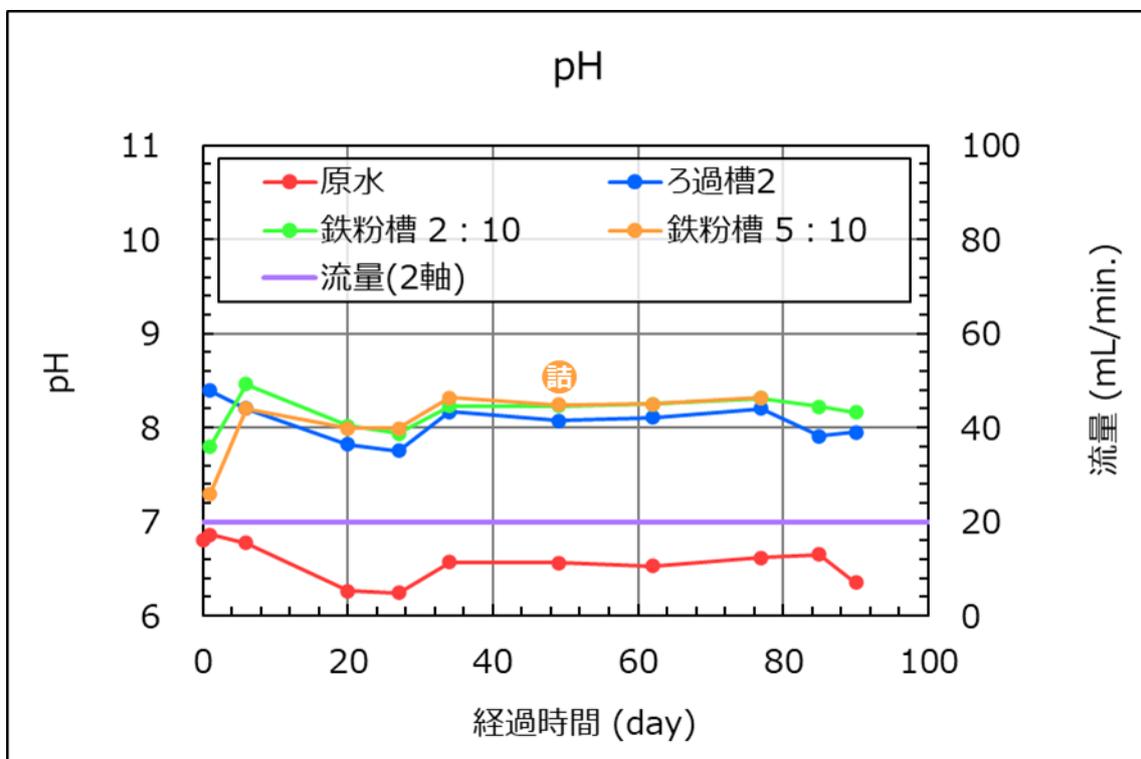


図 2.5-37 鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の pH の経過時間推移

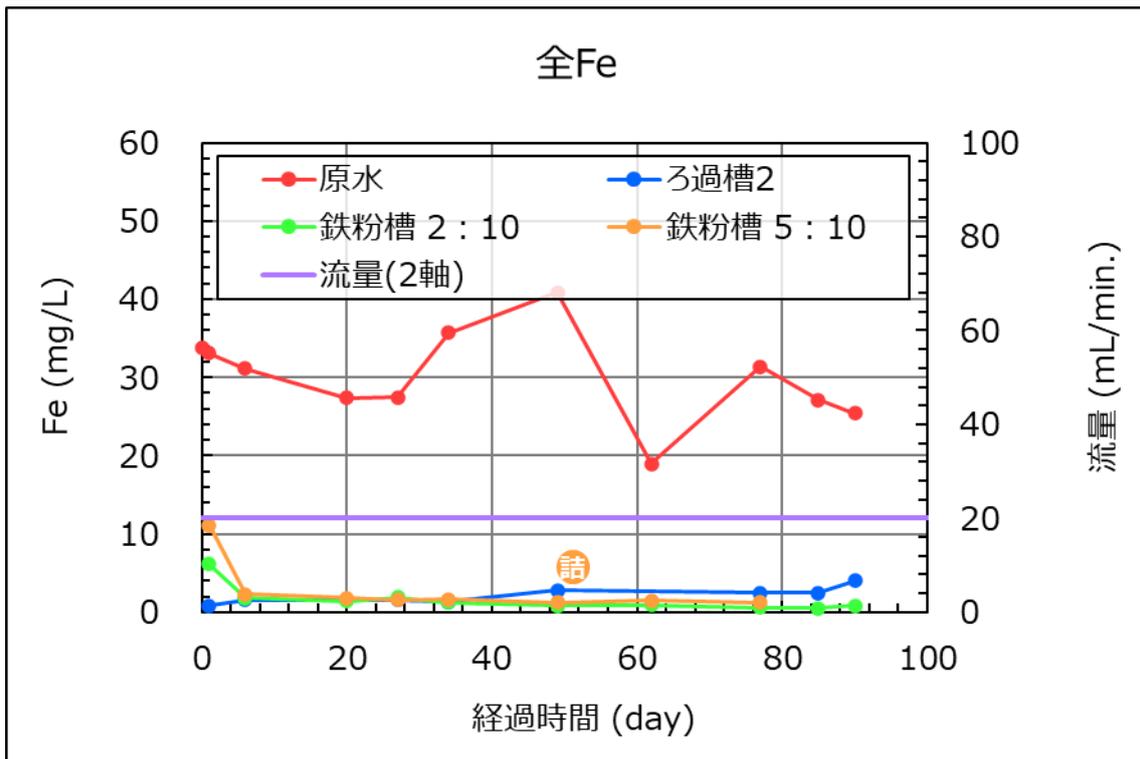
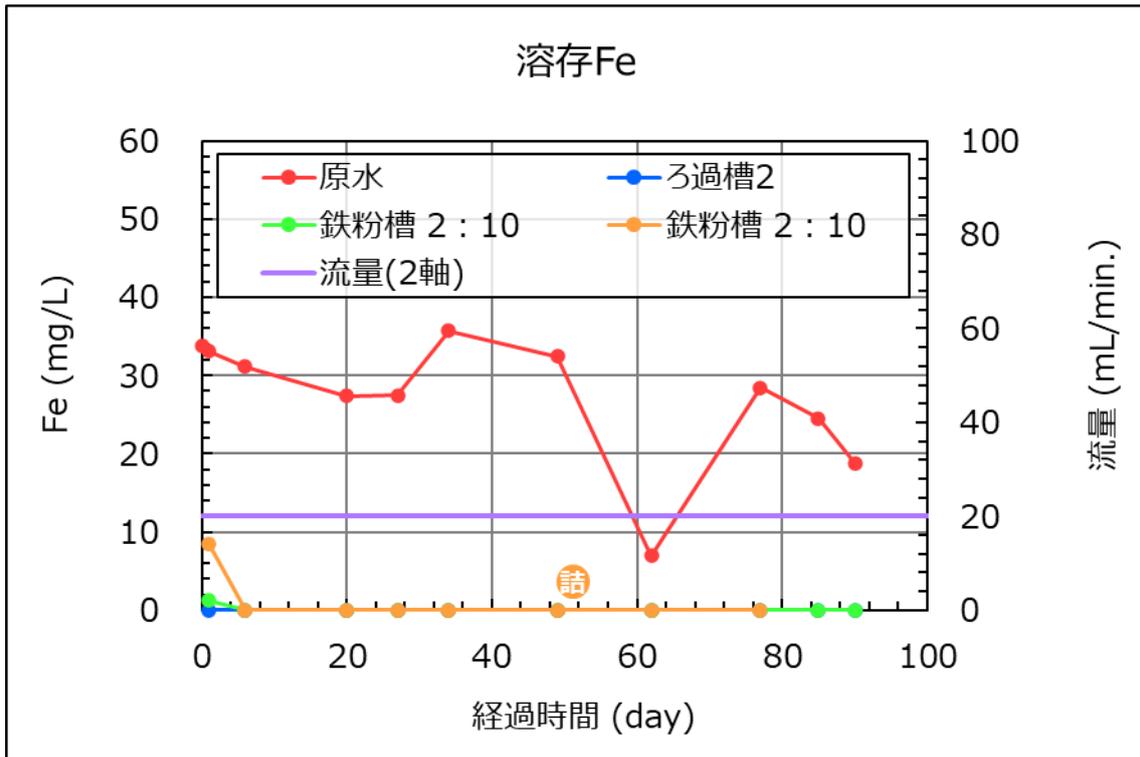


図 2.5-38 鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の溶存 Fe と全 Fe の経過時間推移

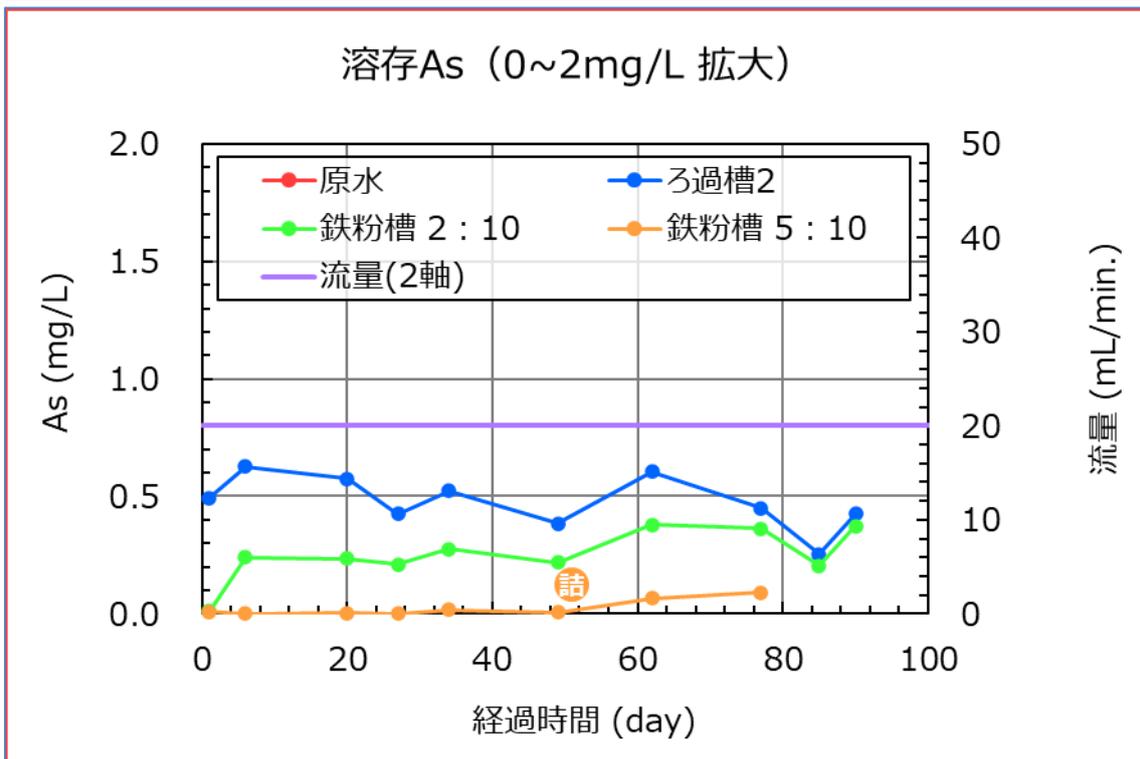
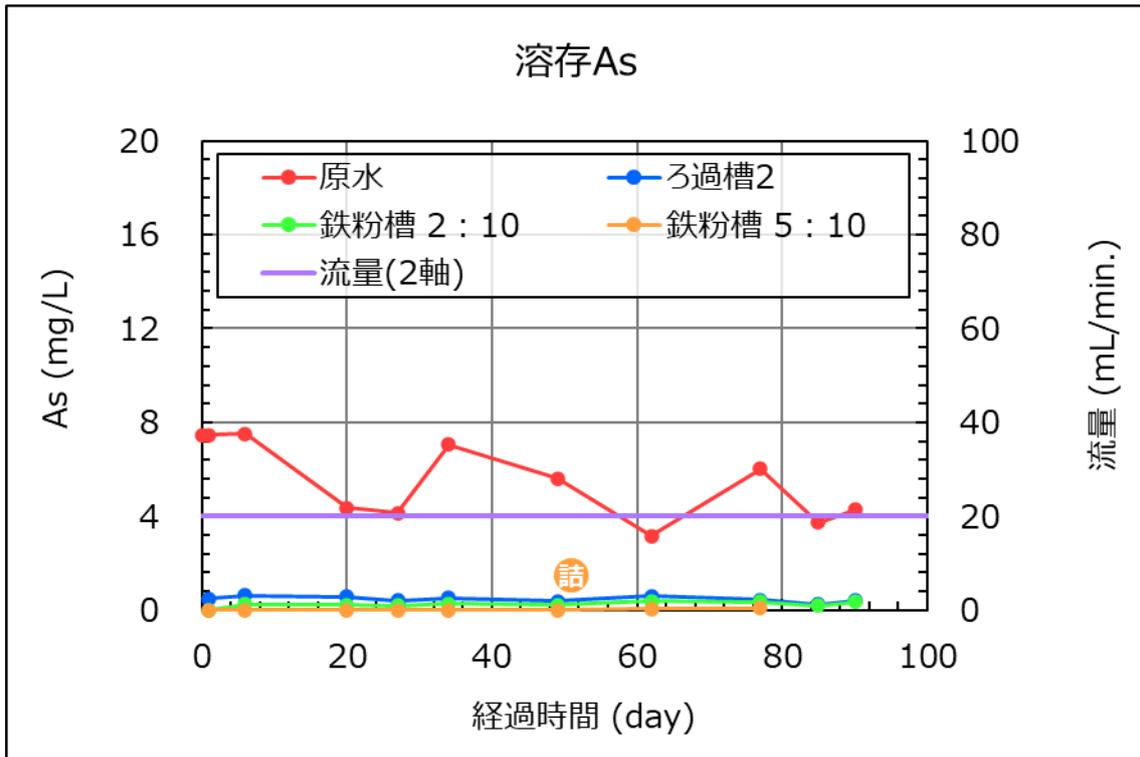


図 2.5-39 鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の溶存 As 経過時間推移

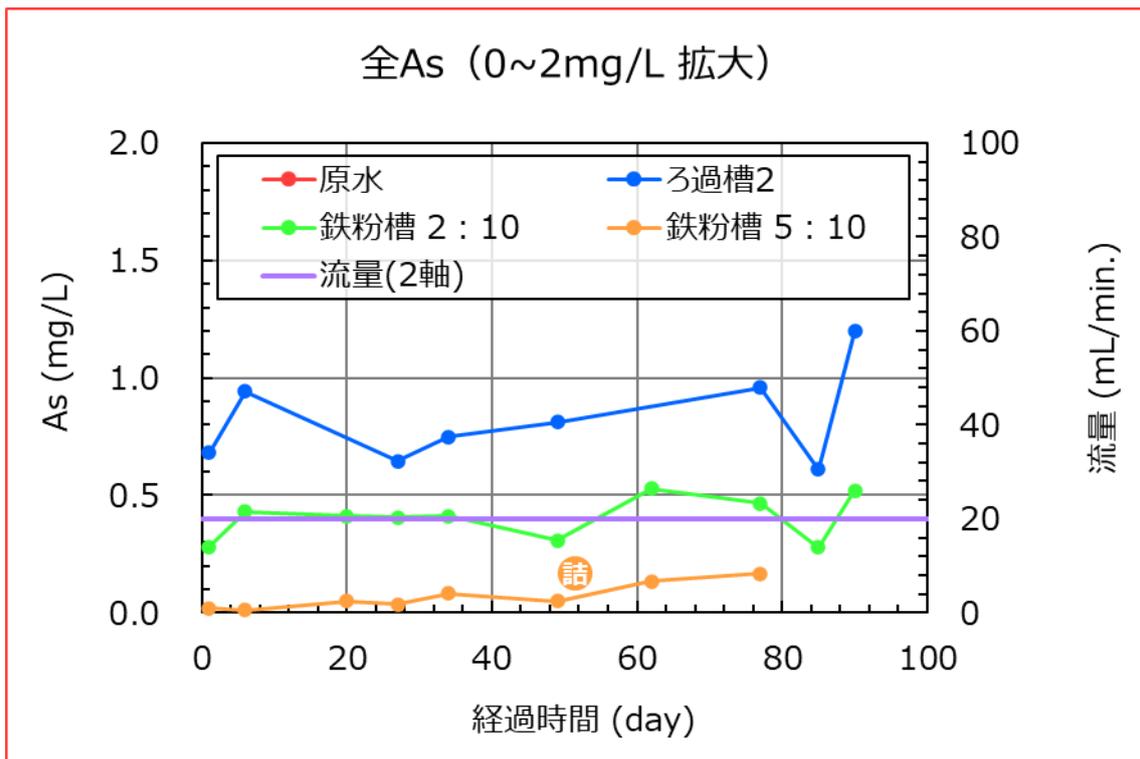
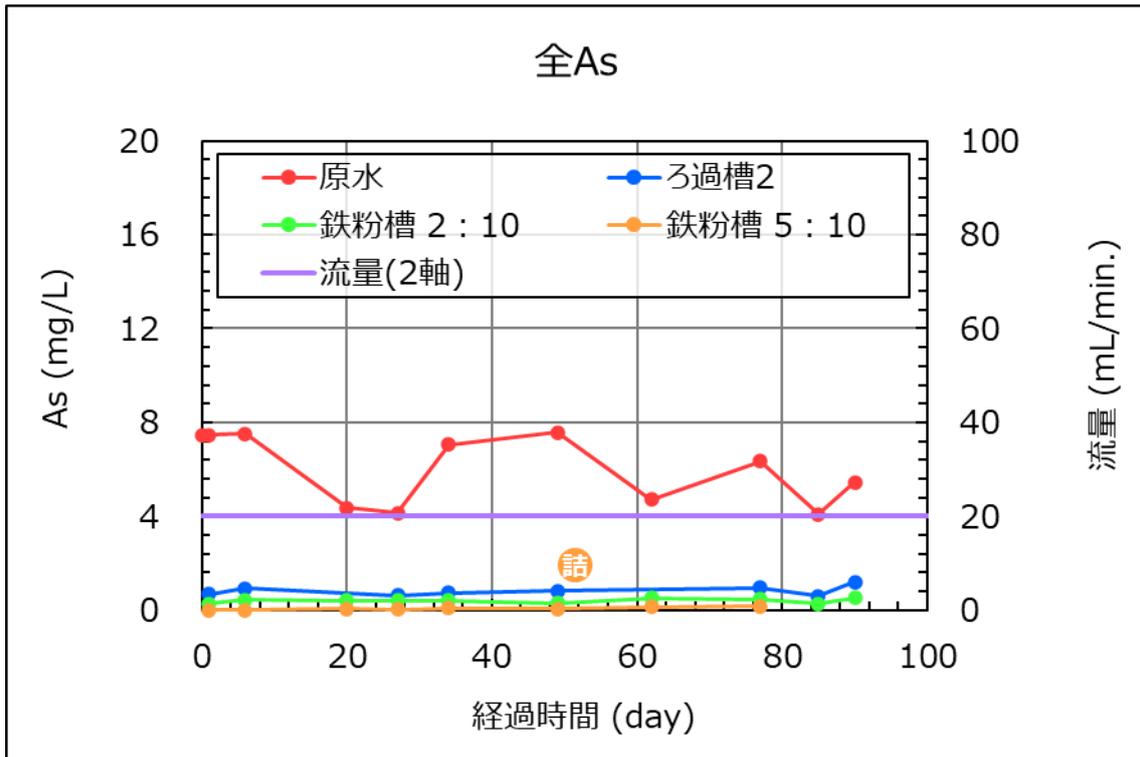


図 2.5-40 鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験の全 As の経過時間推移

### (3) 鉄粉槽 2 槽を用いた通水試験結果の考察

溶存 Fe において、鉄粉槽通水後も検出下限未満の濃度となっているため、鉄粉槽に充填する鉄粉量が増えても鉄粉槽から溶存 Fe の流出はないものと考えられる。

溶存 As において、通水 77 日続けるとろ過槽 2 と鉄粉槽 1 通水後の溶存 As 濃度にほとんど差は無かった。鉄粉の充填量を増やしたため、鉄粉槽に鉄粉：砕石を 1：10 で充填した場合と比べて長期間 As 除去を継続できたが、やはり通水を続けることで鉄粉表面に殿物が堆積すること等によって鉄粉の反応が制限されることで As 除去能を失ってしまうものと考えられる。

詰まりについて、4.3. 室内通水試験の考察 より砕石の充填により詰まりやすさを解消できるものと考えられ、鉄粉充填量が多く砕石充填量の少ない鉄粉槽 2 (5：10) では早期に詰まりが発生したものと考えられる。

鉄粉槽通水前後の As 濃度の差より充填した MSI-XG の重量当たりの As の吸着量を計算したところ、鉄粉槽 1 (2：10) で As 除去能を失うまで (77 日目まで) に 0.28mg/g、鉄粉槽 2 (5：10) で通水停止まで (77 日目まで) に 0.13mg/g の As を吸着した計算となった。

### 2.5.5.6 各槽に発生した殿物

#### (1) 各槽に発生した殿物の分析

現地パイロット試験を進めていくにつれて、各槽において茶色の Fe 殿物と思われる殿物が堆積した。それら殿物を回収し 60°C の乾燥炉にて乾燥させたサンプルに対して、XRF 分析と XRD 分析を実施した。

#### (2) 曝気槽に発生した殿物の分析結果

図 2.5-41 は曝気槽に発生した殿物を乾燥させたサンプルを示す。見た目は茶色をしており、かなり軽量の粉末である。

表 2.5-2 は曝気槽に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRF 分析結果を示す。主成分は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{As}_2\text{O}_3$  であり、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{CaO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  を含み  $\text{SO}_3$  を微量に含む。

図 2.5-42 は曝気槽に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRD 分析結果を示す。非常にブロードなハローパターンとなった。

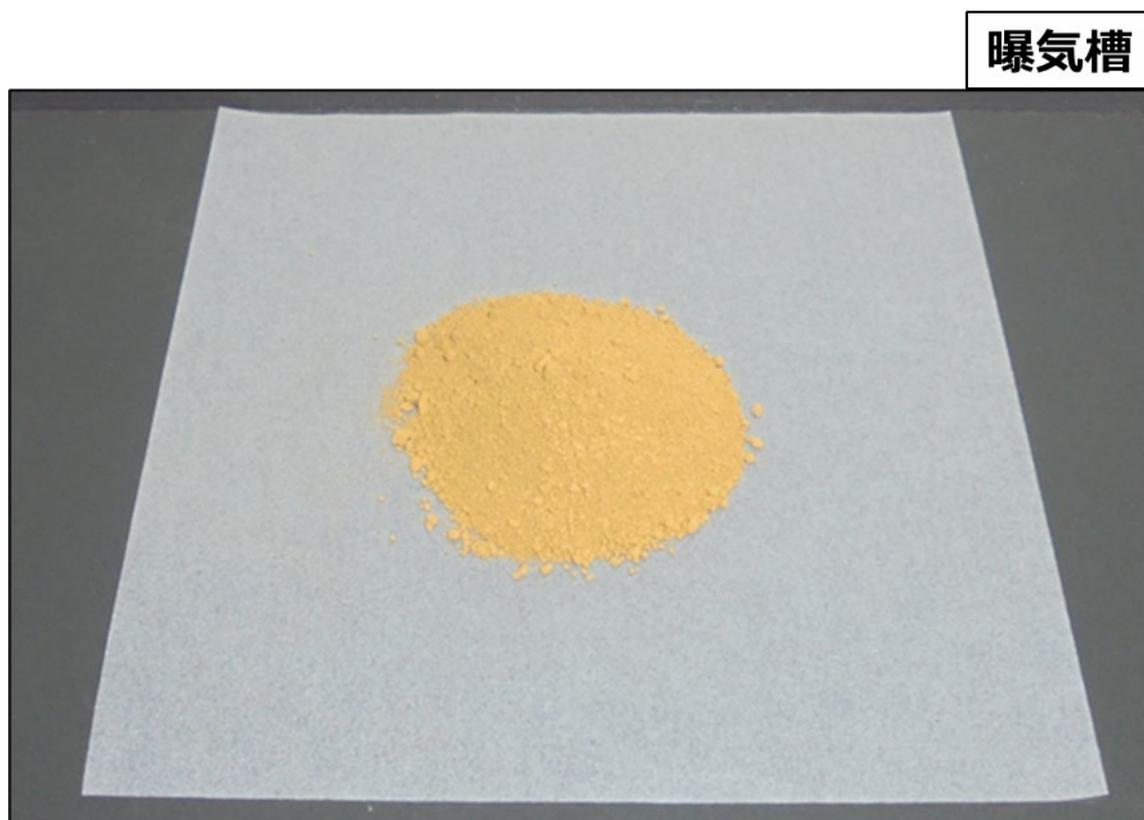


図 2.5-41 曝気槽に発生した殿物を乾燥させたサンプル

**曝気槽**

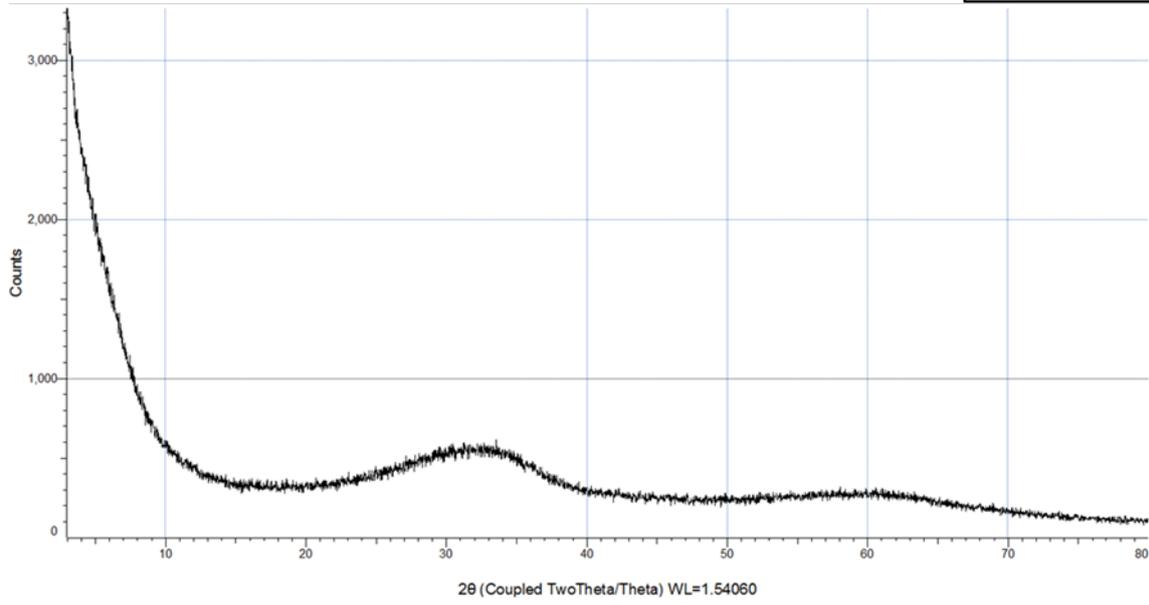


図 2.5-42 曝気槽に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRD 分析結果

表 2.5-2 曝気槽に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRF 分析結果

	wt%					
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
<b>曝気槽</b>	<b>71.9</b>	<b>16.8</b>	<b>3.8</b>	<b>3.0</b>	<b>3.8</b>	<b>0.3</b>

### (3) ろ過槽に発生した殿物の分析結果

図 2.5-43 はろ過槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルを示す。曝気槽のものと同様、見た目は茶色をしており、かなり軽量の粉末である。

表 2.5-3 はろ過槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRF 分析結果を示す。主成分は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  であり、 $\text{As}_2\text{O}_3$  や  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、を含み  $\text{P}_2\text{O}_5$  や  $\text{SO}_3$  を微量に含む。

図 2.5-44 はろ過槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRD 分析結果を示す。ろ過槽 1 のサンプルは非常にブロードなハローパターンを示したが、ろ過槽 2 のサンプルはハローパターンの中に  $\beta\text{-FeOOH}$  や Calcite の小さなピークが確認された。

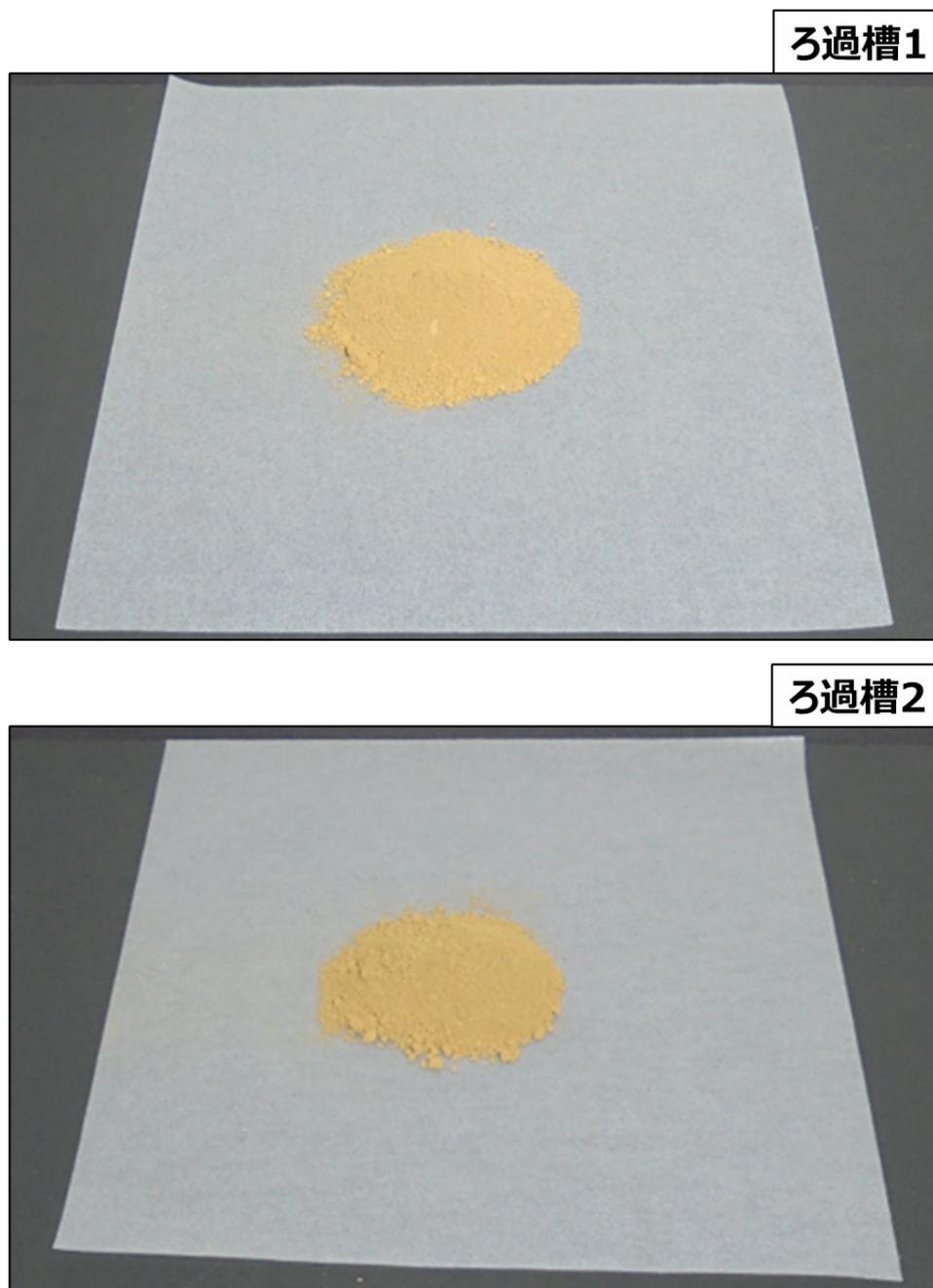
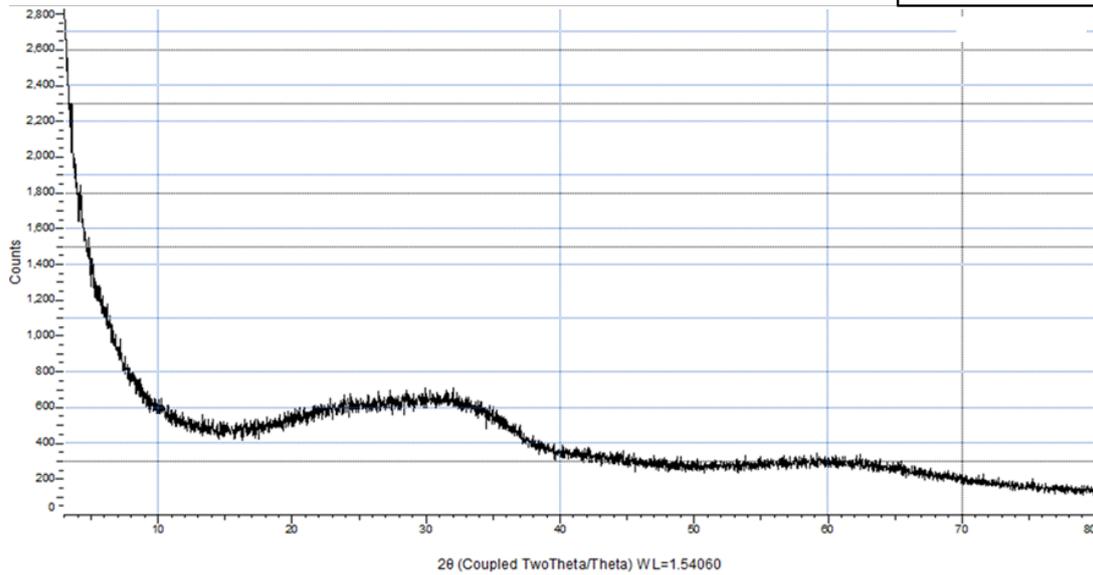


図 2.5-43 ろ過槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプル

### ろ過槽1



### ろ過槽2

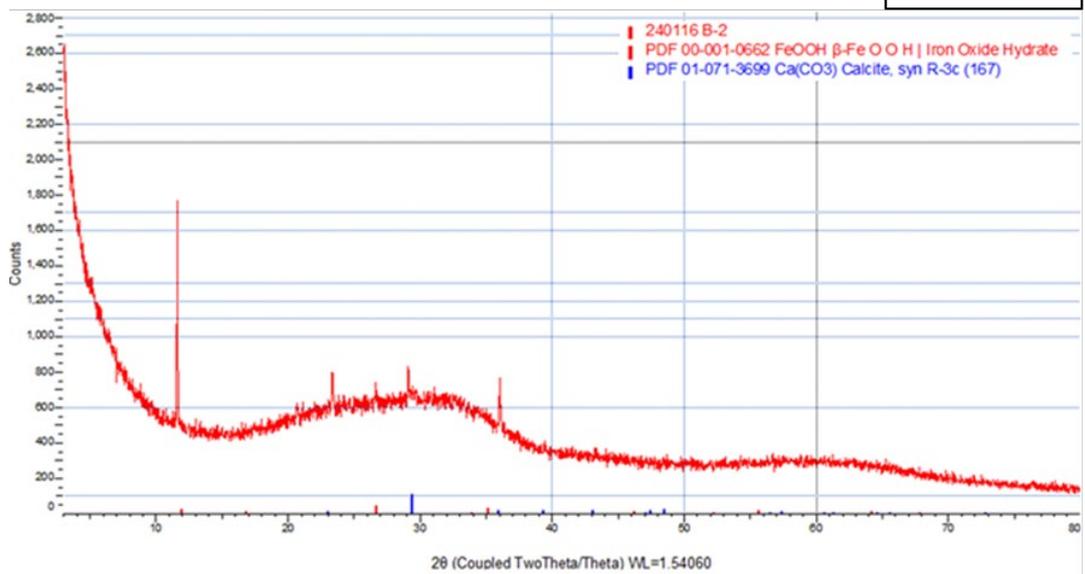


図 2.5-44 ろ過槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRD 分析結果

表 2.5-3 ろ過槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRF 分析結果

	wt%					
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
ろ過槽1	67.1	12.2	11.2	7.0	1.1	0.3
ろ過槽2	65.5	11.9	11.7	7.5	1.1	0.9

#### (4) 鉄粉槽に発生した殿物の分析結果

図 2.5-45 は鉄粉槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルを示す。なお、回収したサンプル量が少量であったため、鉄粉槽 1 から回収した殿物と鉄粉槽 2 から回収した殿物を混ぜ合わせて分析を行った。曝気槽、ろ過槽 1、ろ過槽 2 のものと同様、見た目は茶色をしており、かなり軽量の粉末である。

表 2.5-4 は鉄粉槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRF 分析結果を示す。主成分は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  であり、 $\text{As}_2\text{O}_3$  や  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、を含み  $\text{P}_2\text{O}_5$  や  $\text{SO}_3$  を微量に含む。

図 2.5-46 は鉄粉槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRD 分析結果を示す。非常にブロードなハローパターンの中に  $\beta\text{-FeOOH}$  や  $\alpha\text{-Fe}$ 、Quartz、Calcite の小さなピークが確認された。



図 2.5-45 鉄粉槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプル

## 鉄粉槽1と2

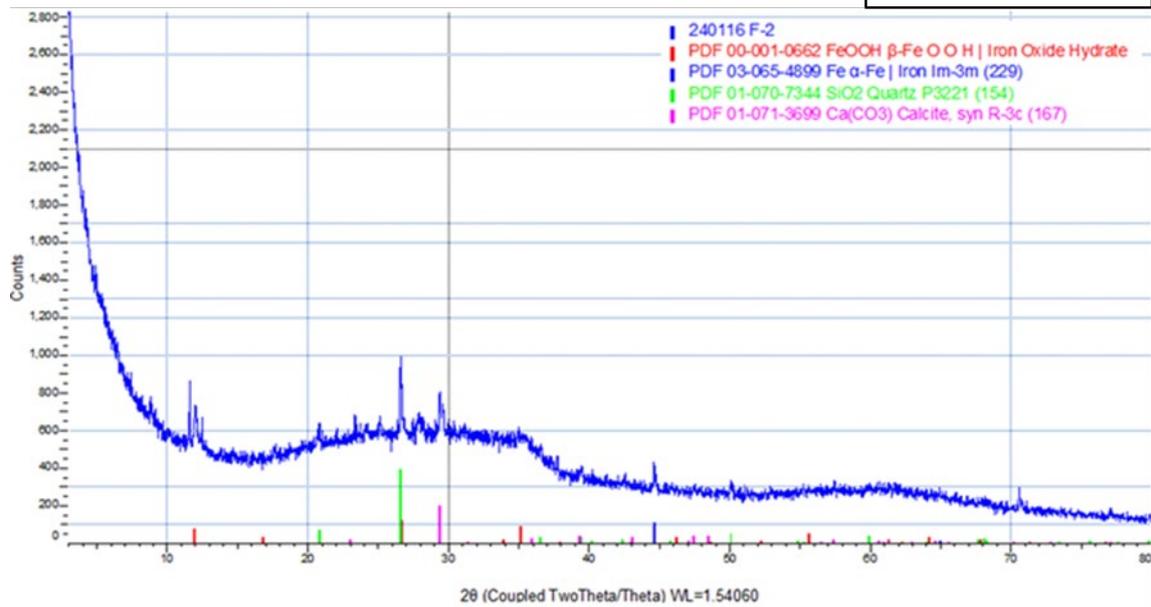


図 2.5-46 鉄粉槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRD 分析結果

表 2.5-4 鉄粉槽 1 と 2 に発生した殿物を乾燥させたサンプルの XRF 分析結果

	wt%					
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
<b>鉄粉槽1と2</b>	<b>67.7</b>	<b>8.0</b>	<b>13.3</b>	<b>6.8</b>	<b>1.0</b>	<b>0.5</b>

#### (5) 各槽に発生した殿物の分析結果の考察

各槽の殿物の XRF 分析結果より、主成分が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  であるため、各槽の殿物の大部分が Fe 殿物であると考えられる。

各槽の殿物の XRD 分析結果より、非常にブロードなハローパターンが得られていたため、各槽の殿物の大部分が非晶質であると考えられる。

ろ過槽 1 や 2、鉄粉槽 1 や 2 のサンプルに  $\text{SiO}_2$  や  $\text{CaO}$  が含まれていたが、これらは各槽に充填した砕石由来の成分であると考えられる。

各槽の殿物の XRF 分析結果より、Fe と As の含有量のモル比を計算したところ、曝気槽で  $\text{Fe} : \text{As} = 4 : 1$ 、ろ過槽 1 とろ過槽 2 で  $\text{Fe} : \text{As} = 5 : 1$ 、鉄粉槽で  $\text{Fe} : \text{As} = 7.7 : 1$  となった。鉄粉槽での Fe と As の含有量のモル比が比較的高くなったのは、殿物採取の際に殿物だけでなく微細な鉄粉も採取してしまったためであると考えられ、XRD 分析結果からも  $\alpha\text{-Fe}$  の小さなピークが確認されている。

## 2.5.6 植物を用いた現地通水試験

### 2.5.6.1 植物を用いた現地通水試験

イノモトソウ属のシダ植物であるオオバノイノモトソウ (*Pteris cretica*) は同属のモエジマシダ (*Pteris vittata*) と同様に、地上部に As を高濃度で蓄積できる As 高蓄積植物である。モエジマシダを用いた As 汚染土壌や汚染水からのファイトエクストラクション (植物による根からの吸収と植物体内への蓄積による環境からの有害元素の除去) の研究は数多く行われている。提案者らはこれまでにモエジマシダを排水中の As 除去に適用するための検討を進め、モエジマシダの水耕栽培苗を浮かべた屋外設置のノッチタンクに仙台市地下鉄東西線建設発生土処理地から排出される As 含有アルカリ性浸出水 (As 濃度 0.03 mg/L 程度) を連続的に供給した場合、処理水中の As 濃度を 0.01 mg/L 以下まで低下させることが可能であることを示してきた。またこれまでの研究で、休廃止鉱山の酸性坑廃水に As を添加した廃水を用いた室内実験により、pH4 以上の弱酸性坑廃水中の As を吸収除去できることを明らかにしてきた。

モエジマシダは亜熱帯性植物で耐寒性を有しないため、日本のような温帯性で冬期間に最低気温が氷点下になるような環境条件では生育不能であり、実用化を図る上での大きな障害となってしまう。これに対しオオバノイノモトソウはモエジマシダとは異なり温帯性植物のため日本国内のほとんどの場所で自生可能であり、栽培環境や条件によっては冬期間も特別な対策なしで生長可能である。提案者のグループではこれまでにオオバノイノモトソウによる温度別 As 吸収実験を行い、このシダが 10°C といった低温環境下においても生育が阻害されず、また As 吸収活性がさほど低下しないことを示している。しかしながら、これ以外にオオバノイノモトソウに着目した研究は、基礎研究、並びにファイトエクストラクションに向けた応用研究のいずれも見当たらない。

一方、九州地方の E 鉱山では As(III)と Fe(II)が主体となっている坑廃水が湧水として河川に流入しており、その対策が必要となっている。このような処理原水をそのまま中和処理して As 濃度を排水基準以下にすることは難しいため、あらかじめ Fe(II)と As(III)の酸化を行った後、Fe(III)を水酸化 Fe として沈殿除去するとともに As(V)を水酸化 Fe に吸着させてある程度除去し、水酸化 Fe で吸着除去できなかった As は As 高蓄積植物のオオバノイノモトソウにより吸収除去し排水基準以下の濃度まで低減させるような処理プロセスの適用が可能と考えられた。

令和 4 年度は、実内容積 10L の処理槽にオオバノイノモトソウの水耕栽培株 24 株を浮かべて As を吸収させる方式を検討し、実験室内でその処理槽を 3 槽直列につなぎ、E 鉱山から流出する坑廃水の組成を模擬した人工坑廃水 (As 濃度を 200µg/L に設定、As(V)として添加) を用いた連続処理実験を実施した。その結果、滞在時間を 3 日間と設定した場合、処理原水の As 濃度を排水基準以下の 86µg/L まで低減されることを明らかにした。またこの時のオオバノイノモトソウ 1 株あたりの As 吸収速度は 16µg/day・plant となったが、実際の坑廃水を用いて連続処理した場合に同等以上の効果が発揮できるかどうか検証する必要がある。一方、実験に使用したオオバノイノモトソウは地上部の体長が最大でも 30cm 程度、根の長さも最大 20cm 程度であり、実際の処理プラントで使用するのに十分なサイズとはいえず、また処

理槽の水深も 10cm しかなく、植物の根を成長させるには水深を増やす必要があった。

本年度の研究では、現地の実坑廃水を用い、あらかじめ曝気処理により Fe(II)を酸化して生成する Fe(III)水酸化物に As の大部分を吸着除去させた後の As を含む処理水を用い、オオバノイノモトソウによる As 除去の検討を行った。具体的には E 鉱山の集水井近傍に設置した実験室内に実内容積 20L の処理槽を 6 槽直列に設置し、そこに As を含む処理水を連続通水し、各槽にオオバノイノモトソウ 24 株を浮かべて As を吸収させた。実験は、令和 5 年 9 月から令和 6 年 2 月までの 6 ヶ月間、現地プレハブ内で実施した。

## 2.5.6.2 実験方法

### (1) オオバノイノモトソウの水耕栽培苗

令和4年度8月に入手したオオバノイノモトソウのプラグ苗を使用した。プラグ苗の根に付着している土などの担体を十分水道水で洗い流した後、ロックウールを根の周りに巻き付けで保護し、孔の空いた発砲スチロール板に1株ずつ移植した。発砲スチロール板1枚当たりにオオバノイノモトソウのプラグ苗を8株ずつ移植した。移植した直後のオオバノイノモトソウのプラグ苗の状況を図 2.5-47に示す。水耕栽培液10Lを入れた栽培タンク（表面積0.1m<sup>2</sup>、水深0.1m）上に、この発砲スチロール板を浮遊させた。水耕栽培液として、一般的に水耕栽培で用いられているHoagland 溶液を、蒸留水で5倍希釈したものを使用した。Hoagland 溶液の組成は以下のとおりである。

5 mM KNO<sub>3</sub>  
2.5 mM K-PO<sub>4</sub>(pH 5.5)  
2 mM MgSO<sub>4</sub>  
2 mM Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
50μM Fe-EDTA  
70μM H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>  
14 μM MnCl<sub>2</sub>  
0.5μM CuSO<sub>4</sub>  
1μM ZnSO<sub>4</sub>  
0.2 μM NaMoO<sub>4</sub>  
10 μM NaCl  
0.01μM CoCl<sub>2</sub>

栽培タンクを東北大学環境科学研究科の建物のベランダに置きプラグ苗の水耕栽培を行った（図 2.5-49）。冬季は栽培タンクを室内に置き、栽培温度は室温としエアコンで20～25℃に維持した。その際は人工光を照射し、明期 16 時間/暗期 8 時間とした。また、藻や苔の発生を防ぐため、培養液面に光が当たらないようにアルミホイルで適宜遮光処理を施した。2週間に1回ほどの頻度で培地を交換しながら、水耕栽培を約1年間継続して行った。栽培を行ったオオバノイノモトソウの水耕栽培苗は、令和5年9月9日に東北大学内の栽培タンクから取り出し、根の部分に十分水分が保持されるように、水で湿らせたキムタオルで根を覆った状態で発砲スチロール箱に入れ、宅配便でE 鉾山に輸送した。送付したオオバノイノモトソウの水耕栽培苗は約200株で、そのうち144株を現地試験で使用した。

なお、令和5年8月に入手したオオバノイノモトソウのプラグ苗約200株も同時に現地に送付し、前年度入手したプラグ苗と同様の手法で水耕栽培に移行させた。なお、その際現地の水道水に処理原水を適宜混合したものをを用いて水耕栽培を行った。



図 2.5-47 オオバノイノモトソウのプラグ苗



図 2.5-48 栽培に用いたタンク（表面積  $0.1\text{m}^2$ 、水深  $0.1\text{m}$ ）



図 2.5-49 栽培中のオオバノイノモトソウのプラグ苗



図 2.5-50 現地に搬出直前のオオバノイノモトソウのプラグ苗

## (2) 連続試験装置

図 2.5-51 は E 鉦山現地に設置する処理槽（栽培タンク）1 槽の概要を示したものである。このタンク 1 槽の内容積は 20L（表面積 0.1m<sup>2</sup>、水深 0.2m）であり、前年度に使用した処理槽の水深を 2 倍にしたものである。処理槽内部は邪魔板で 3 区画に分割し、液の流れの短絡を防ぐようにしている。それぞれの区画に図 2.5-52 に示すようなオオバノイノモトソウの水耕栽培苗 8 株をセットした発泡スチロール板を浮かべ、連続処理試験に供した。

図 2.5-53 は E 鉦山現地のプレハブ内に設置した連続処理装置の概要である。図 2.5-51 に示した処理槽（栽培タンク）を 6 槽直列に連結し、各処理槽間は透明なチューブで接続し、自然ヘッドでタンク 1 からタンク 6 まで液が流れるようにしている。処理原水（JFE ミネラル殿の汙過槽 2 オーバーフローの受け槽の水）を定量ポンプによりタンク 1 に給液し、タンク 6 の出口の水を排水枡に排液している。処理槽 1 槽当たりの内容積は 20L であり、6 槽を直列につないでいるので、処理槽全体の内容積は 120L となる。植物に照射する光は植物栽培用の LED 光を用い、処理槽の上部から 1 日 14 時間（午前 6 時から午後 8 時）照射した。

連続処理装置への通水は令和 5 年 9 月 12 日に開始した。給液量は 9 月 12 日から 11 月 21 日までは 40L/day（27.8mL/min）、11 月 21 日以降は 30L/day（20.8mL/min）とした。処理水の処理装置内への滞在時間は 11 月 21 日までは 3 日、11 月 21 日以降は 4 日となる。

原則として 2 週間に 1 回現地に赴き、タンク 1 入口とタンク 1 から 6 の各出口から採水し、溶存 As 濃度と全 As 濃度の分析を行った。必要に応じて、As 分別カートリッジを用い As の価数別分析も行った。

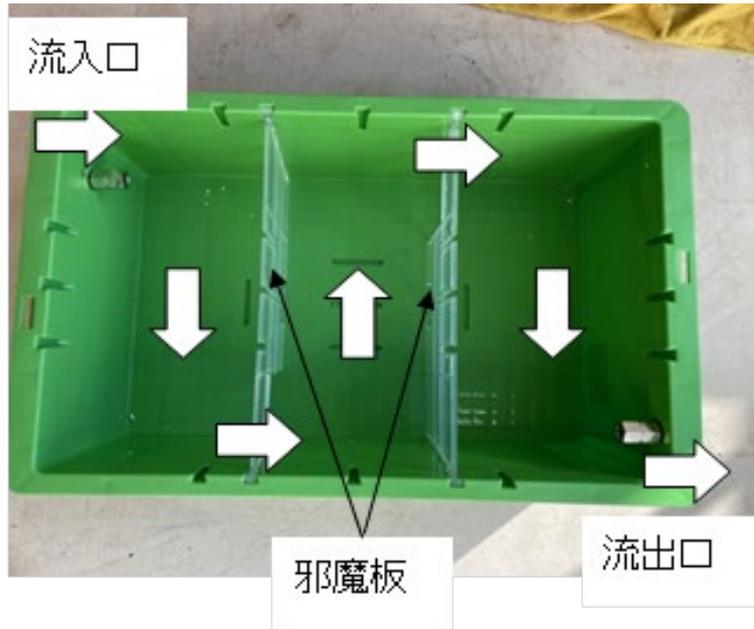


図 2.5-51 処理槽（栽培タンク）1槽の概要



図 2.5-52 処理槽に浮かべる水耕栽培苗



図 2.5-53 現地に設置した連続処理装置の概要

### 2.5.6.3 実験結果および考察

#### (1) 処理原水の As 濃度の推移

図 2.5-54 は植物タンクの処理原水（JFE ミネラル殿の沝過槽 2 オーバーフローの受け槽の水）の溶存 As 濃度の推移を示したものである。通水開始から 50 日程度まで（11 月初旬までの期間）では溶存 As 濃度は 500 から 600 $\mu\text{g/L}$  の範囲を推移し比較的安定であるが、それ以降は短い期間で 300 から 550 $\mu\text{g/L}$  の範囲で濃度が変動している。また、後述するようにその激しい濃度変動は 1 日の間でも生じている可能性がある。この変動は、集水井から処理プラントに導入しているおおもとの処理原水の変動と推測され、今後検討が必要と思われる。

また、植物タンクの処理原水中の溶存 As 濃度は、前年度までの予備的な検討で推定された 200 $\mu\text{g/L}$  程度よりもかなり高い値となっている。

図 2.5-55 には植物タンクの処理原水中の全 As 濃度（溶存態＋懸濁態）と溶存 As 濃度の推移を比較したものである。前工程における処理状況によって異なってくるが、溶存態 As の他に概ね数百  $\mu\text{g/L}$  の懸濁態 As が処理原水に含まれていると考えられる。この懸濁態 As の大部分は水酸化 Fe の沈殿物に付着しているものと想定され、実際に懸濁物の色は水酸化 Fe 特有の赤褐色である。

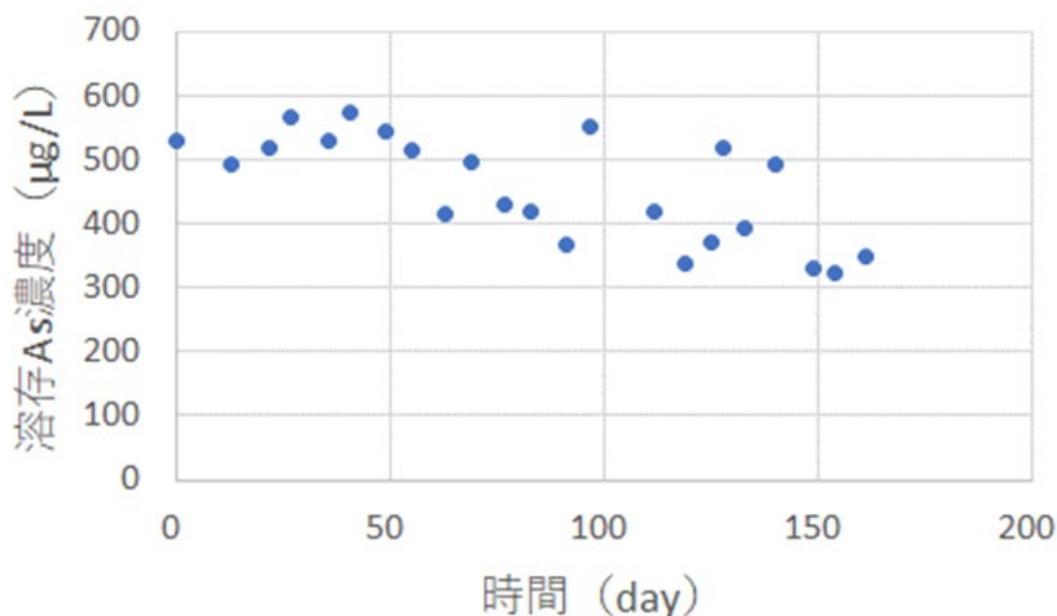


図 2.5-54 処理原水中の溶存 As 濃度の推移

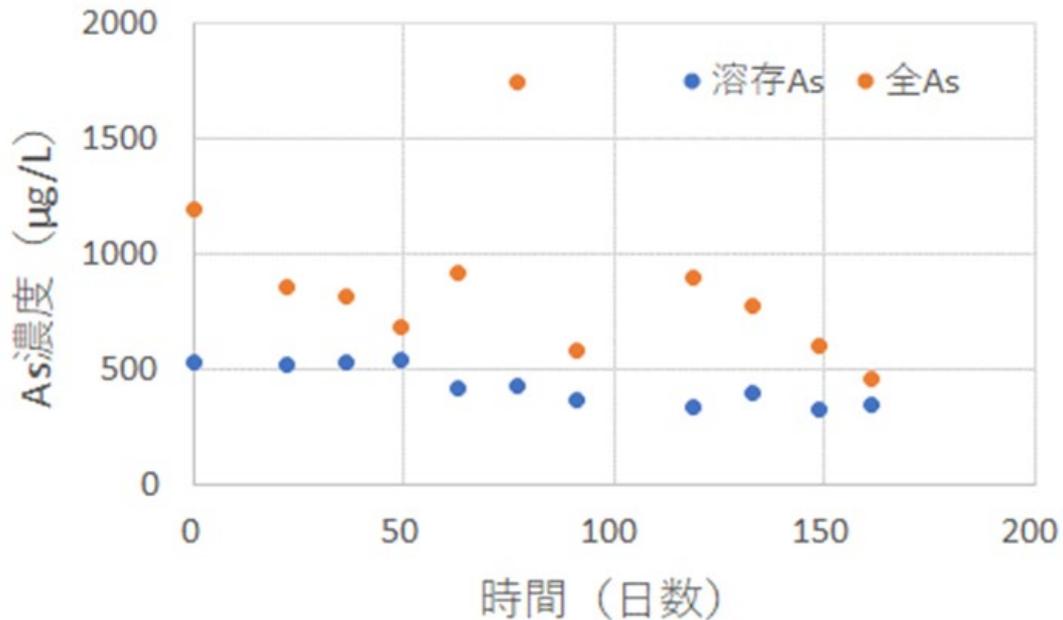


図 2.5-55 処理原水中の全 As（懸濁態+溶存態）および溶存 As 濃度の推移

## (2) オオバノイノモトソウを用いた連続 As 吸収実験の結果

図 2.5-56 に植物槽入口（タンク 1 入口）と植物槽出口（タンク 6 出口）における溶存 As 濃度の推移を示す。また、図 3-4 は図 3-3 に示した植物槽入口と出口の溶存 As 濃度の差を取って図示したものである。最大の As 濃度差が認められたのは実験開始 128 日目（1 月 25 日）でこの時の溶存 As の濃度差は 158 $\mu\text{g/L}$ であった。

一方、図 2.5-57 から明らかなように、入口 As 濃度が比較的安定な実験開始から 50 日頃（11 月初旬）までは、入口と出口の As 濃度差はプラスの値となっているが、それ以降はたびたびマイナスの値が見られている。実験開始 149 日目（2 月 14 日）には入口濃度より出口濃度の方が 102 $\mu\text{g/L}$  も高いという現象が生じている。実験期間を通じて、オオバノイノモトソウが枯死するような現象は見られておらず、植物からの急激な As の溶出の可能性は考えにくい。

このような As 濃度が逆転する現象は、入口 As 濃度の短期間での急激な変動によるものではないかと考え、いくつかの検討を行った。図 2.5-58 は、あるサンプリング日における植物槽入口（タンク 1 入口）と各植物槽（タンク 1-6）出口の溶存 As 濃度を図示したものである。サンプリング日としては、入口 As 濃度が比較的安定な 11 月初旬までの 4 日分と、As 濃度の変動が激しくなる 11 月中旬以降の 3 日分を選び、それぞれの結果を同一図上にプロットした。11 月初旬までの 4 日分のデータはいずれもタンクの上流側から下流側に向かって溶存 As 濃度の低下がみられるが、11 月中旬以降の 3 日分のデータでは溶存 As 濃度は一定、もしくは下流側に向かって濃度が上昇していく傾向が見られる。

次に、連続する2日間で植物槽入口（タンク1入口）と各植物槽（タンク1-6）出口の溶存As濃度を測定し、図2.5-59に結果を示した。サンプリングの日時は令和6年1月16日の20:30と1月17日の10:30で14時間の時間間隔を置いている。図2.5-58の結果と同様に、両者の溶存As濃度は横ばいかタンク1からタンク6に向かってやや濃度が上昇していく傾向となっている。両者のデータを比較すると1月16日の方が1月17日に比べて全般的にAs濃度が高くなっており、このことから1月16日から1月17日にかけて処理原水のAs濃度の低下が進行していることが推測された。両日の植物槽各槽のデータをもとに、その槽に到達した原水が植物槽入口においてどのようなAs濃度だったのか推定を行ってみた。その際、タンク1からタンク6に向かって原水が流下していく過程で、植物槽各槽ごとにオオバノイノモトソウによるAs吸収によって15 $\mu$ g/Lずつの濃度低下が生じるものという単純な仮定をおいて計算した。なおこの仮定についての検証は後述する。植物槽入口に供給される処理原水のAs濃度の推移の推測結果を図2.5-60に示すが、各時間におけるAs濃度の推定値はほぼ一定の直線上にプロットされており、110時間前（1月12日の20:30）から現時点（1月17日の10:30）までの間に溶存As濃度が約100 $\mu$ g/L急激に減少したことになる。後述するように処理槽全体におけるAs除去能力は90-120 $\mu$ g/L程度の濃度低下をもたらす程度と推定されるので、図2.5-60に示すようなAs濃度の急激な低下が起こると、各槽におけるAs濃度がほぼ横ばいを示すものと考えられる。

これまで述べてきた結果より、特に11月中旬以降の処理原水のAs濃度の変動が急激に生じている期間においては、各タンクのAs濃度の測定ではオオバノイノモトソウによるAs除去効果を評価することは難しいと考えられる。そこで次節ではオオバノイノモトソウの植物体の分析値から、期間全体におけるAs除去効果の評価を試みた。

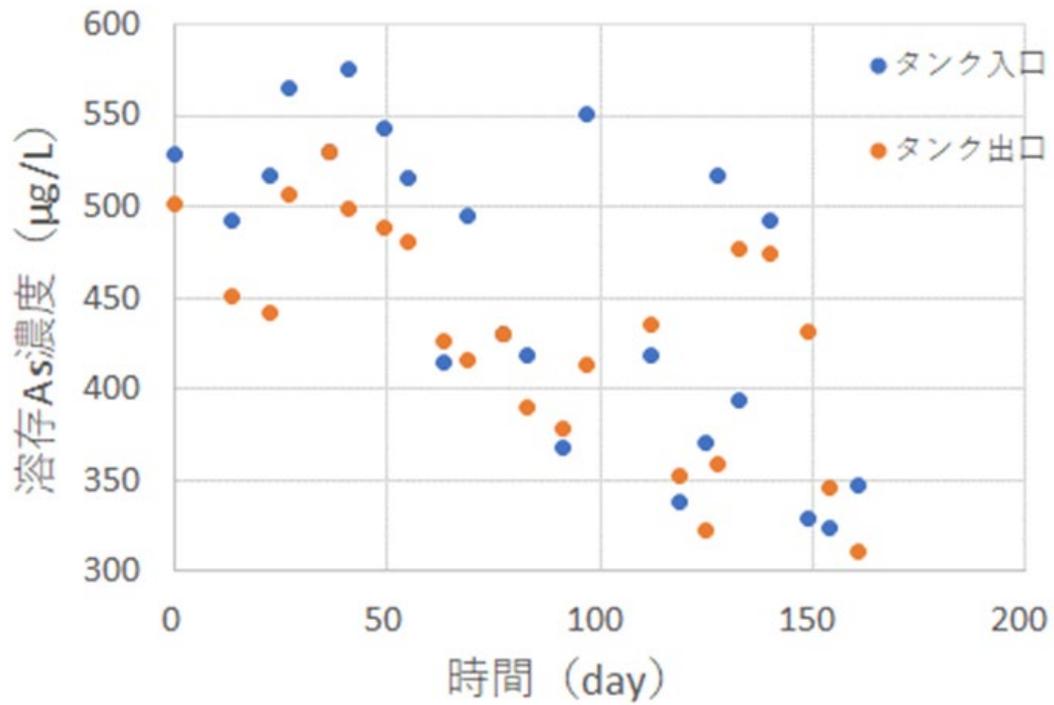


図 2.5-56 植物槽入口と植物槽出口における溶存 As 濃度の推移

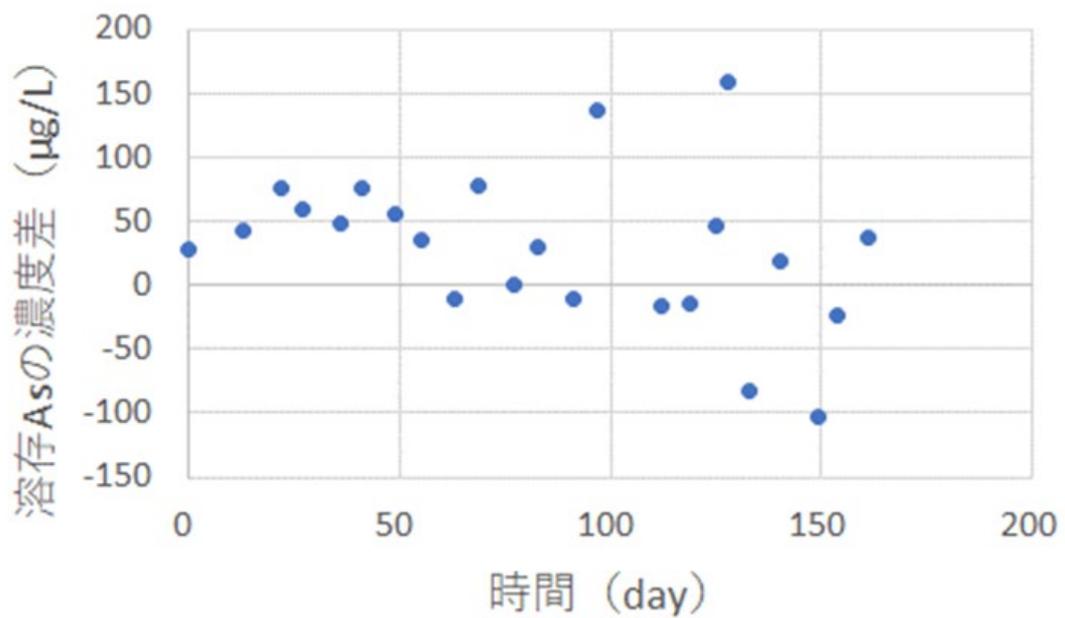


図 2.5-57 植物槽入口と出口の溶存 As 濃度差の推移

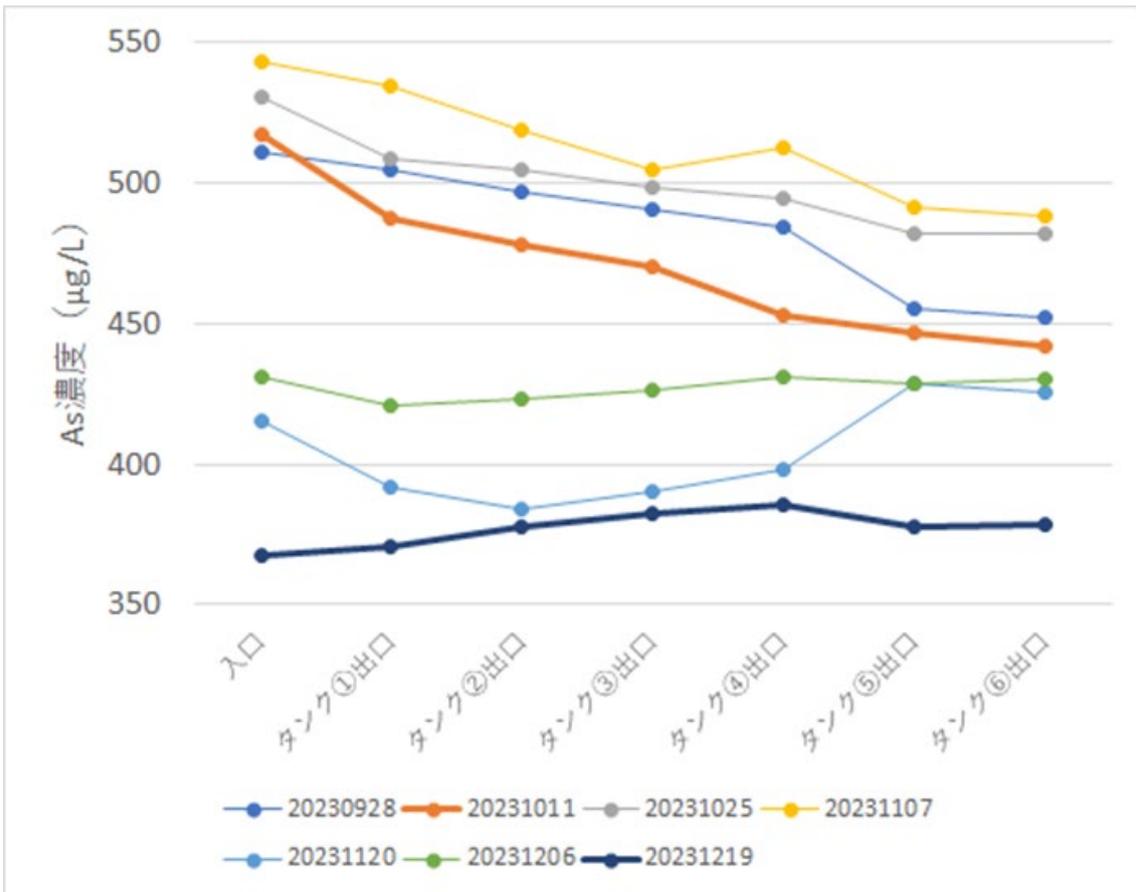


図 2.5-58 各サンプリング日におけるタンク 1 –6 間の溶存 As 濃度の値

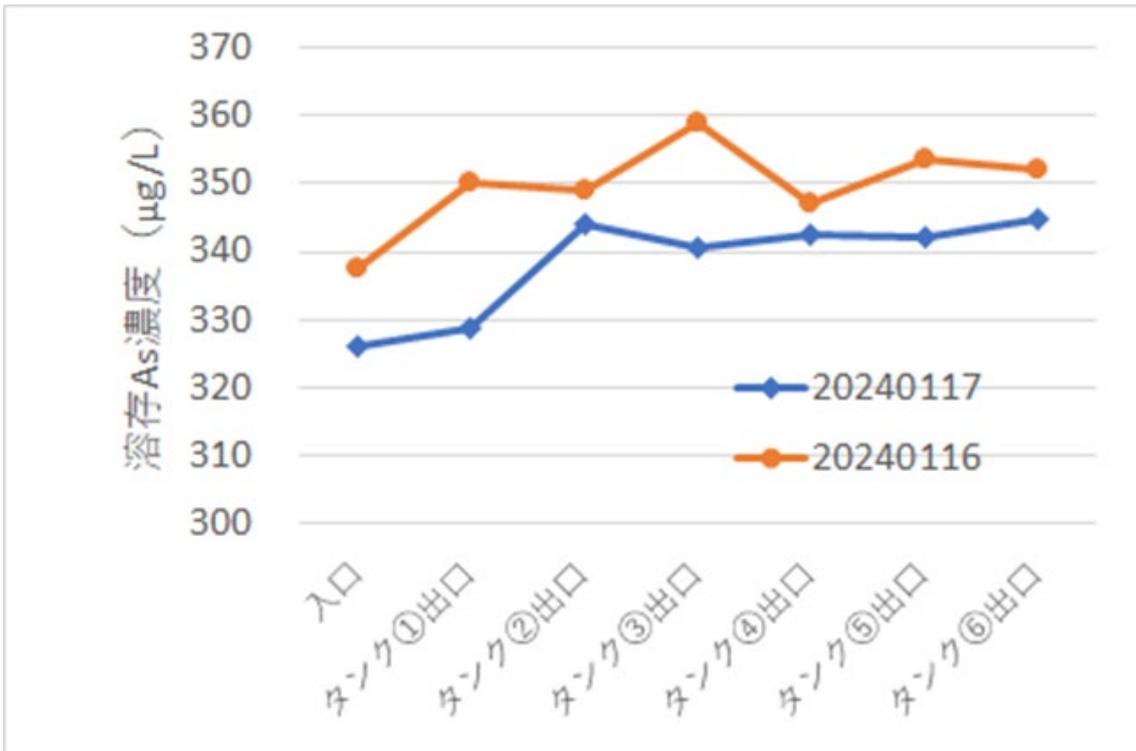


図 2.5-59 令和 6 年 1 月 16 日 20:30 と 1 月 17 日 10:30 時点の植物槽入口と各植物槽出口の溶存 As 濃度の測定値

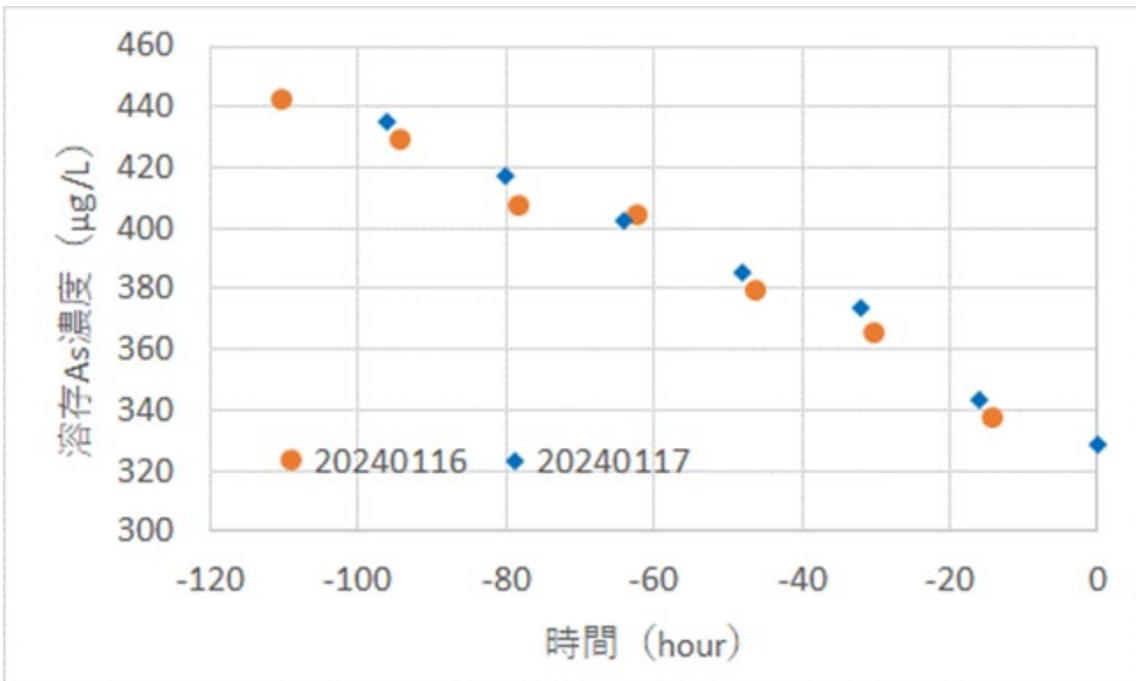


図 2.5-60 植物槽入口に供給される処理原水中の As 濃度の推測結果 (1 月 17 日 10:30 を基準に過去 110 時間分を推定)

### (3) オオバノイノモトソウの分析値からの As 吸収量の推定

実験開始から 99 日後（令和 6 年 1 月 17 日）の時点でタンク 1、タンク 3、タンク 6 の 3 つの植物槽から発泡スチロールトレイを各 1 トレイずつ取り出し、オオバノイノモトソウ各 8 株を回収した。回収したトレイはそれぞれ T-1-3（タンク 1）、T-3-3（タンク 3）、T-6-3（タンク 6）と命名した。図 2.5-61 に各トレイの位置を示し、また図 2.5-62 に回収時のオオバノイノモトソウの状態を示した（T-1-3 のトレイ）。実験開始 99 日後のオオバノイノモトソウの地上部は実験初期に入れ替わりが生じ、最長で 30cm まで伸長していた。また、根は高密度で根同士が互いに絡み合った状態となっており、最長 50cm の長さまで成長していた。

各トレイから回収したオオバノイノモトソウを地上部（羽片）、根茎、根の 3 つの部位に分割し、乾燥後それぞれの重量を測定し、その後硝酸で分解し ICP-MS により As 濃度を測定した。表 2.5-5 に各トレイ 8 株分のオオバノイノモトソウ各部位の乾燥重量、As 濃度並びに As 濃度に乾燥重量を乗じることによって得られる As 蓄積量の結果を示す。また図 2.5-63 と図 2.5-64 にオオバノイノモトソウ各部位別の As 濃度と As 蓄積量のグラフをそれぞれ示す。これらの図表に示された通り、オオバノイノモトソウでは根と根茎の As 濃度が高くなる傾向が示され、特に T-1-3 においては根の As 濃度の方が羽片の As 濃度より高い値となっている。既往の研究で同じ *Pteris* 属に属するモエジマシダで同様の実験を行った場合では羽片の As 濃度が圧倒的に高くなることが知られており、オオバノイノモトソウはモエジマシダとは多少異なる As の蓄積挙動を示すことが明らかとなった。

次に植物の分析データからタンクごとの As 除去量の推定を行い、さらに植物槽全体での As 除去量を推定する。まず、表 2.5-5 のデータより T-1-3 の発泡スチロールトレイでは羽片に 9.98mg、根茎に 1.01mg、根に 13.12mg の As が蓄積されており、合計で 24.11mg の As が蓄積されている。タンク 1 には合計で 3 枚のトレイが設置されており、各トレイに設置されているオオバノイノモトソウが同量の As を蓄積したと仮定すると、タンク 1 合計で 72.33mg の As が蓄積されたことになる。同様に T-3-3 と T-6-3 のデータからタンク 3 とタンク 6 のオオバノイノモトソウに蓄積された As 量を計算すると、それぞれ 50.22mg、20.04mg となる。タンク 2、タンク 4、タンク 5 に関しては実測していないが、タンク 2 はタンク 1 とタンク 3 の値の平均値、タンク 4 とタンク 5 はタンク 3 とタンク 6 のデータから按分した値を採用し、それぞれのタンクにおける As 蓄積量を求め、表 2.5-6 にその結果をまとめた。この表に示すように連続処理開始から植物試料を採取した 1 月 17 日までの 99 日間における植物槽全体としての As 蓄積量は 274.13mg と求められた。また、表 2.5-6 にはこの 99 日間での各タンクおよび植物槽全体における平均 As 蓄積速度の値も示した。植物槽全体では 1 日あたり 2.77mg の As を蓄積しており、オオバノイノモトソウ 1 株あたりの蓄積速度は 0.0192mg/day・plant となる。この値は前年度、模擬坑廃水を用いて得られた値（0.0158mg/day・plant）を上回るものになっている。

2.5.6.3(1)節で示したように、特に 11 月中旬以降、処理原水の As 濃度の変動が激しくなり、その結果本章の前節で示したように、処理水の As 濃度の方が処理原水の As 濃度を上回るような現象がしばしば発生しているため、両者の濃度の比較から植物槽の運転状況を評価するのは困難になっている。そのため、表 2.5-6 に示した植物分析からの As 除去効果の検証は、

比較的処理原水の As 濃度が安定していた 10 月 11 日のデータ（図 2.5-58）を用いて行う。この日の処理原水の溶存 As 濃度は  $517.0\mu\text{g/L}$ 、処理水の溶存 As 濃度は  $441.8\mu\text{g/L}$  で、濃度差は  $75.2\mu\text{g/L}$  である。またこの日の処理原水の流量は  $40\text{L/day}$  なので、植物槽全体の As 蓄積速度は  $3.008\text{mg/day}\cdot\text{tank}$  となり、表 2.5-6 に示した値とほぼ同じ値となる。

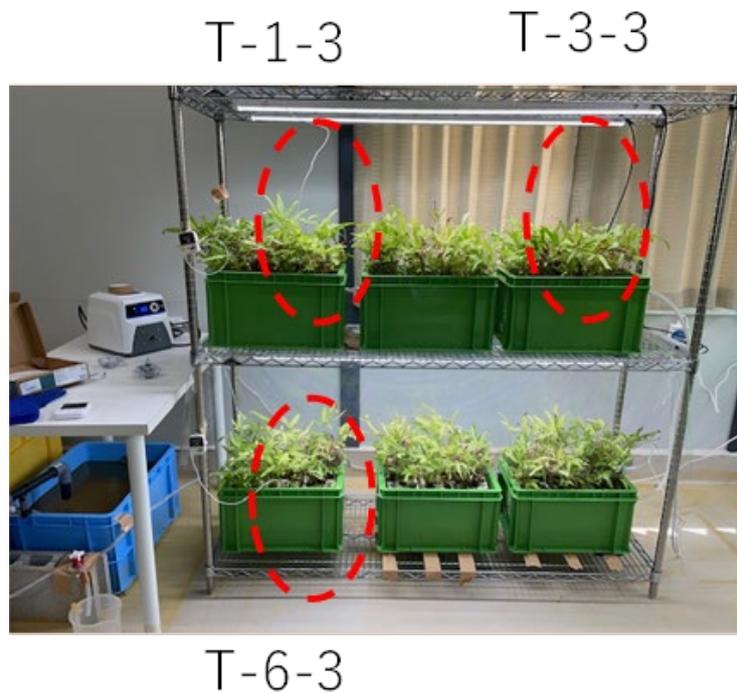


図 2.5-61 植物分析用に回収したトレイの位置



図 2.5-62 回収時のオオバノイノモトソウの状態

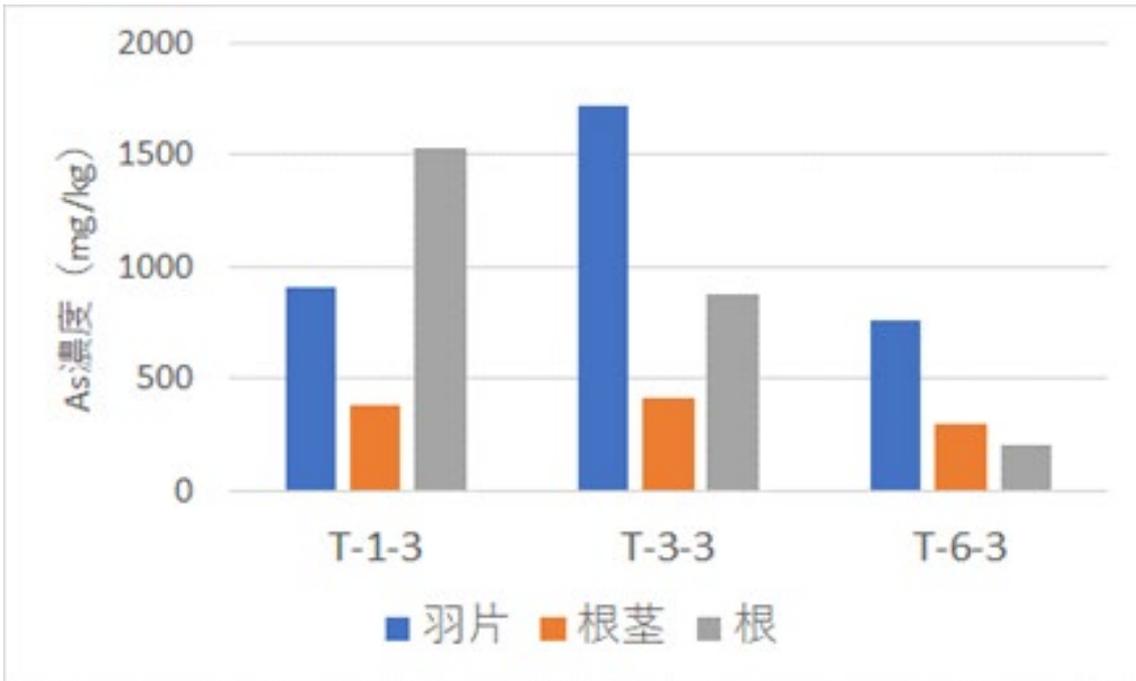


図 2.5-63 オオバノイノモトソウ部位別の As 濃度

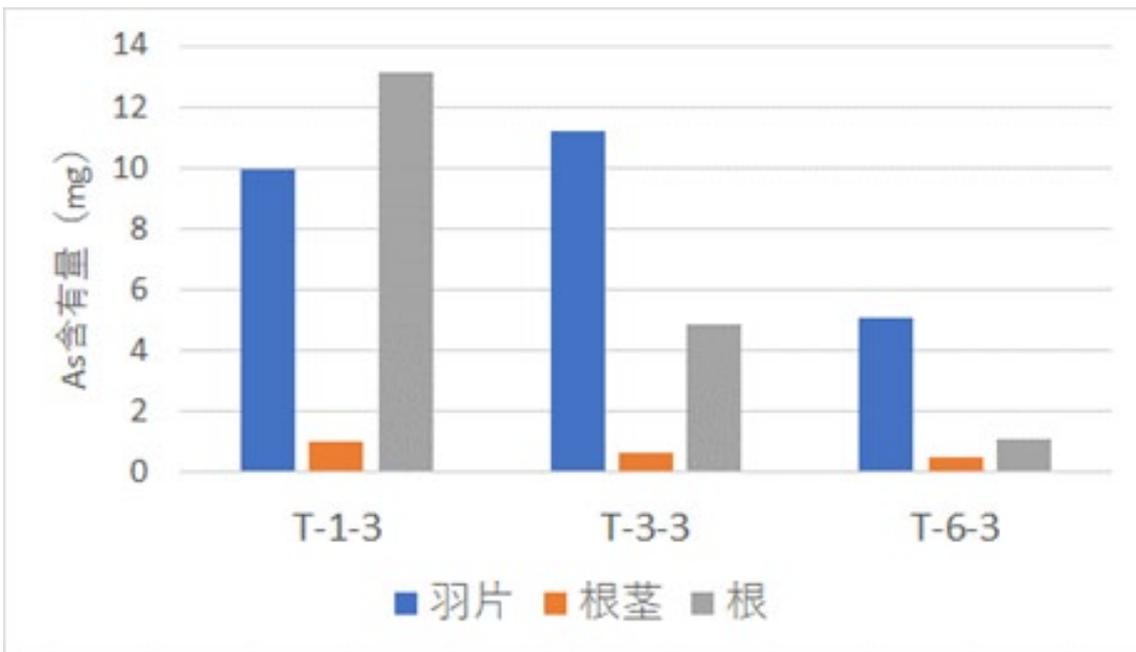


図 2.5-64 オオバノイノモトソウ部位別の As 蓄積量

表 2.5-5 オオバノイノモトソウ各部位の乾燥重量、As 濃度および As 蓄積量

T-1-3	乾燥重量(g)	As濃度 (mg/kg)	As蓄積量 (mg)
羽片	10.971	909.5	9.978
根茎	2.6579	379.7	1.009
根	8.5716	1531	13.124
T-3-3	乾燥重量(g)	As濃度 (mg/kg)	As蓄積量 (mg)
羽片	6.5149	1724	11.231
根茎	1.6217	408.9	0.663
根	5.4929	882.3	4.846
T-6-3	乾燥重量(g)	As濃度 (mg/kg)	As蓄積量 (mg)
羽片	6.5848	765.1	5.038
根茎	1.7574	294.5	0.518
根	5.6179	199.8	1.123

表 2.5-6 各タンクおよび植物槽全体における As 除去速度の推定

	As蓄積量 (mg)	As蓄積速度 (mg/day・tank)	備考
タンク1	72.33	0.731	実測値
タンク2	61.28	0.619	
タンク3	50.22	0.507	実測値
タンク4	40.16	0.406	
タンク5	30.1	0.304	
タンク6	20.04	0.202	実測値
植物槽全体	274.13	2.769	

#### 2.5.6.4 まとめ

本年度の研究では、E 鉱山現地において、内容積 20L の処理槽（オオバノイノモトソウの水耕栽培株を 1 槽当たり 24 株設置）を 6 槽直列に設置し、脱 Fe 後の As を含有する処理原水を流量 40 および 30L/day で連続通水し、約半年間オオバノイノモトソウによる As 除去の試験を行った。

その結果、植物槽入口と出口の As 濃度差は最大で 140 $\mu$ g/L を達成した。ただし実際の原水の As 濃度の変動が激しいため、処理水の As 濃度の分析からの運転状態の評価は困難であった。一方、植物体の分析から、処理槽全体での As 除去速度は 2.77mg/day、オオバノイノモトソウ 1 株あたりの蓄積速度は 0.0192mg/day $\cdot$ plant となった。

次年度の予定としては、植物槽を 6 槽増設するとともに、オオバノイノモトソウの株元に少量の固形肥料を定期的に投与し植物地上部の成長を促し、As の除去速度を向上させることを目指す。また、現地の屋外にも植物槽を設置して同様の除去試験を行い、室内実験の比較検討を行う。さらにオオバノイノモトソウの残渣の有効利用について検討する。

## 2.5.7 屋外通水試験

### 2.5.7.1 屋外通水試験の概要

3カ年の計画の最後となる来年度は、本年度実施した現地パイロット試験をスケールアップさせることを目的とし、通水量を5L/minまで増加させ屋外での通水試験を実施する。

図2.5-65は土間基礎を設けた試験エリアの設置予定地とそのイメージを示す。現地に設けたプレハブ小屋付近に土間基礎を設け、試験エリアを設置して通水試験を実施する。

図2.5-66は屋外通水試験のレイアウトのイメージ図を示す。実施する試験は、(1)曝気ろ過槽を用いた通水試験、(2)オオバノイノモトソウを用いた通水試験、(3)顆粒状鉄粉槽を用いた通水試験の大きく3つに分かれる。

表2.5-7は令和5年度と令和6年度のスケジュールを示す。本年度から仕様検討を始め、試験設備工事が完了次第、連続通水試験を開始する。



図 2.5-65 土間基礎を設けた試験エリアの設置予定地とそのイメージ

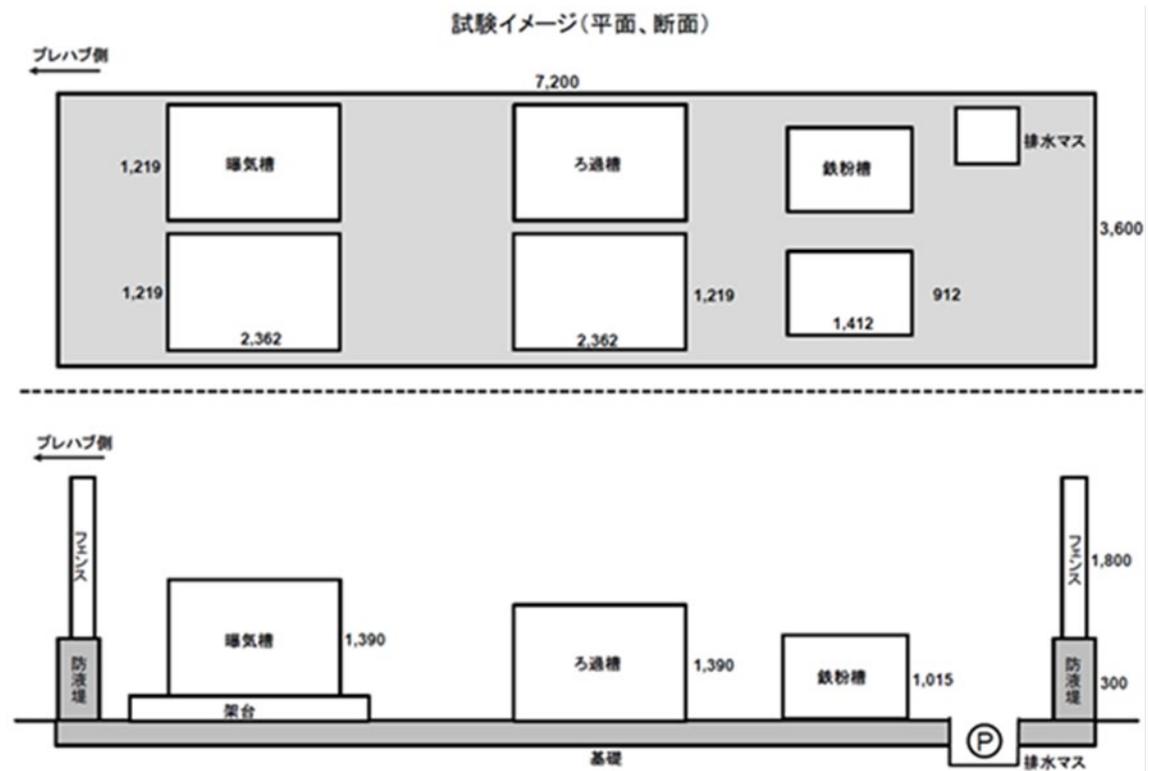


図 2.5-66 屋外通水試験のレイアウトのイメージ図

表 2.5-7 令和 5 年度と令和 6 年度のスケジュール案

計画	令和5年度		令和6年度			
		1Q	2Q	3Q	4Q	
仕様検討 (地耐力調査等含む)	→	→				
試験設備工事 (水槽調達、土間工事)		→				
連続通水			→			

### 2.5.8 まとめ

本研究においては、中性で As を含有する坑廃水を対象とした処理プロセスとして、曝気ろ過槽、顆粒状鉄粉槽、As 高蓄積植物を植えた植物槽の 3 段階で構成される PT プロセスについて現地試験を実施することで、そのプロセスについて個別に検討を実施した。

曝気槽通水試験を実施したところ、E 鉱山坑廃水への曝気処理だけで、試験開始から約 6 カ月間溶存 Fe 濃度を排水基準値以下まで、溶存 As 濃度については概ね 0.3 mg/L まで低減できることが明らかとなり、曝気処理の有効性が確認できた。

模擬坑廃水と MSI-XG を用いた室内通水試験結果として、As 濃度の目標値である 1mg/L を 70 日間超過しない通水条件を確立し、pH において概ね排水基準値内を推移していたため、MSI-XG に通水しても pH に大きな影響を与えず中性を保ったまま As 処理が可能であると考えられる。また、通水を続けることで MSI-XG 充填カラムに詰まりが発生するが、MSI-XG への碎石混合の有無による違いを比較し、碎石も充填した通水条件では詰まりが発生するまでの経過日数も遅く、発生し始めても頻度が少なかったため、碎石を混合することで詰まりやすさを解消できるものと考えられる。

実坑廃水を用いた現地パイロット試験として、階段曝気槽を用いて坑廃水が自重で落下するエネルギーで曝気することで、坑廃水中の溶存 Fe をどれだけ殿物化できるかを確認し、曝気槽とろ過槽を用いてポンプ等の動力を使用し坑廃水中の溶存 Fe を全量殿物化しその殿物をろ過できるかを確認し、鉄粉槽を用いて、曝気槽とろ過槽で除去しきれなかった As を鉄粉によってどの程度取り除くことができるか確認した。

階段曝気槽を用いた通水試験結果として、溶存 Fe と溶存 As の濃度の半分は溶存したままとなったため、今回製作した階段曝気槽の構造である 10cm の段差 5 つだけでは Fe が溶存してしまい、Fe 殿物を生成しきれず As が溶存してしまったものと考えられる。

曝気槽とろ過槽を用いた通水試験結果として、溶存 Fe 濃度は曝気槽通水後に検出下限未満の濃度となったため、坑廃水に含まれる溶存 Fe をポンプによる曝気によって全量殿物として処理できたものと考えられる。溶存 As 濃度は曝気槽通水後に平均値で 0.4mg/L となり、大部分は殿物との共沈によって除去できるが、As の排水基準値 0.1mg/L 以下とはならなかった。全 Fe と全 As 濃度は曝気槽とろ過槽通水後も全 Fe で 2.0mg/L 程度、全 As で 0.9mg/L 程

度が検出されているため、今回設置した曝気槽とろ過槽では殿物全てをろ過しきることはできず、殿物としてある程度が流出するものと考えられる。

鉄粉槽を用いた通水試験結果として、溶存 Fe 濃度は鉄粉槽通水後も検出下限未満の濃度鉄粉槽からの溶存 Fe の流出はないものと考えられ、鉄粉槽に充填する鉄粉量が増えても鉄粉槽から溶存 Fe の流出はないものと考えられる。溶存 As 濃度は通水を続けることで上昇する傾向となったが、鉄粉表面に殿物が堆積すること等によって鉄粉の反応が制限されることで As 除去能を失ってしまった結果であると考えられる。全 As 濃度は As の排水基準値 0.1mg/L を 77 日間超過しない通水条件を確立した。通水開始直後から溶存 Fe 濃度が鉄粉槽通水後も検出下限未満の濃度となり、溶存 As 濃度も鉄粉槽による As 濃度の低減効果が確認されたが、鉄粉槽に充填した MSI-XG から Fe が溶出していないのではなく、MSI-XG から Fe が溶出し鉄粉槽を通過する過程で溶出した Fe が殿物を形成することでその殿物に溶存 As が何らかの形で取り込まれている (Fe と As が共沈している) ものと考えられる。

また、現地パイロット試験において各槽に発生した殿物の分析結果として、各槽の殿物の大部分が非晶質な Fe 殿物であり、含有量のモル比で Fe : As = 4 : 1 ~ 7.7 : 1 程度の As が含まれた。

植物を用いた室内通水試験として、E 鉦山現地において内容積 20L の処理槽 (オオバノイノモトソウの水耕栽培株を 1 槽当たり 24 株設置) を 6 槽直列に設置し、脱 Fe 後の As を含有する処理原水を流量 40 および 30L/day で連続通水し、約半年間オオバノイノモトソウによる As 除去の試験を行った。その結果、植物槽入口と出口の As 濃度差は最大で 140 $\mu$ g/L を達成した。ただし実際の原水の As 濃度の変動が激しいため、処理水の As 濃度の分析からの運転状態の評価は困難であった。一方、植物体の分析から、処理槽全体での As 除去速度は 2.77mg/day、オオバノイノモトソウ 1 株あたりの蓄積速度は 0.0192mg/day $\cdot$ plant となった。

3 ヶ年の計画の最後となる来年度は、本年度実施した現地パイロット試験をスケールアップさせることを目的とし、通水量を 5L/min まで増加させ屋外での通水試験を実施する予定である。

## 2.6. 高濃度 Zn、Cd 処理の PT 技術

### 要旨

本事業では、国内における PT 技術の本格導入に向けて、Zn や Cd を高濃度に含む酸性坑廃水にも適応可能な PT 技術の有効性の検討を目的とし、モデル鉱山として F 鉱山を選定し、坑道内での小規模試験や屋外での実証規模試験により知見を蓄積し、最適な処理条件の模索を始め、運転管理時の課題等を整理することを行った。

過年度得られた成果を元に、令和 5 年度事業ではコンクリート廃材から製造された PAdeCS をアルカリ材として用いることをプロセスの基本概念とし、pH 上昇効果をより安定的に、より長期的に維持するために、ウッドチップと混合させる条件について、その混合比や HRT について条件検討を進めてきた、また、その中で良好な試験結果を占めた条件については数十/min 規模の実証試験設備にスケールアップさせて屋外連続試験を行った。WC と混合した場合、混合比や HRT で多少の違いは出るものの、半年程度経過すると pH 上昇効果が著しく低下するという課題が明確になった。要因としては PAdeCS（コンクリート成形する際に発生するコンクリートスラッジを再資源化したもの、Phosphorous Adsorbent derived from Concrete Sludge）と WC からなる内容物の空隙や PAdeCS 自体の表面に槽内で生じた金属析出物が被覆をすることが予想された。対処策として、実証試験では底部からのドレーン作業を行ったものの pH 序章効果の改善は見られなかったが、重機で内容物を攪拌することで、pH 上昇効果の改善が確認された。ただ、一度被覆された PAdeCS の被覆をメンテナンス等で剥がすことは容易ではなく、PAdeCS に被覆が付着しにくい条件を考案する必要があるが出てきた。そこで、WC よりも非表面積の大きいもみ殻を混合材として用いることとした。結果は良好で、pH 上昇効果も WC 条件よりも長期間維持できており、その高いフィルター効果により槽内で生じた懸濁体の捕捉も十分できていることが確認された。今後は、PAdeCS をもみがらと混合させることを主軸として、プロセスの最適な条件の検討を行っていくことが求められる。また、良好な試験結果を示す小規模試験の条件を実証試験で運転することで、スケールアップした試験での運転管理時の課題などを整理していく必要があると考える。

## 目次

2.6.	高濃度 Zn、Cd 処理の PT 技術.....	2.6-1
2.6.1.	目的.....	2.6-6
2.6.2.	実施内容.....	2.6-6
2.6.3.	既往の研究情報.....	2.6-6
2.6.4.	対象とする坑内水の水質データの蓄積.....	2.6-7
2.6.5.	小規模連続試験（前半）.....	2.6-8
2.6.5.1.	目的.....	2.6-8
2.6.5.2.	試験条件等.....	2.6-9
2.6.5.3.	結果.....	2.6-11
2.6.5.4.	小規模連続試験（前半）まとめ.....	2.6-15
2.6.6.	実証試験.....	2.6-16
2.6.6.1.	目的.....	2.6-16
2.6.6.2.	試験設備.....	2.6-16
2.6.6.3.	内容物投入および通水条件.....	2.6-17
2.6.6.4.	通水開始後の各試験槽の様子.....	2.6-19
2.6.6.5.	結果.....	2.6-24
2.6.6.6.	深度別内容物サンプルを用いたバッチ試験.....	2.6-31
2.6.6.7.	実証試験まとめ.....	2.6-33
2.6.7.	小規模連続試験（後半）.....	2.6-35
2.6.7.1.	目的.....	2.6-35
2.6.7.2.	試験条件等.....	2.6-35
2.6.7.3.	結果.....	2.6-36
2.6.7.4.	小規模連続試験（後半）まとめ.....	2.6-40
2.6.8.	総括.....	2.6-40

## 目次

図 2.6-1	坑内水の流量推移.....	2.6-7
図 2.6-2	坑内水の pH 推移.....	2.6-8
図 2.6-3	坑内水の金属濃度推移.....	2.6-8
図 2.6-4	小規模連続試験実施状況.....	2.6-9
図 2.6-5	小規模連続試験条件（前半）.....	2.6-10
図 2.6-6	坑内の気温および各反応槽出口の水温.....	2.6-11
図 2.6-7	PA3、PA4 の流量及び HRT.....	2.6-12
図 2.6-8	原水、石灰石槽 1、PA3、PA4 の出口 pH.....	2.6-12
図 2.6-9	溶解性 Fe 濃度の推移.....	2.6-13
図 2.6-10	溶解性金属濃度（ろ過サンプル）.....	2.6-14
図 2.6-11	pH と溶解性金属濃度との相関.....	2.6-14
図 2.6-12	全濃度（未ろ過サンプル）.....	2.6-15
図 2.6-13	実証規模試験設備（中身は空の様子）.....	2.6-16
図 2.6-14	実証規模試験 導水経路.....	2.6-17
図 2.6-15	実証規模試験 冬季の積雪状況.....	2.6-17
図 2.6-16	内容物投入の様子.....	2.6-18
図 2.6-17	充填後の槽内断面図等.....	2.6-19
図 2.6-18	通水開始後 1 日後の様子.....	2.6-19
図 2.6-19	石灰石槽の様子の経時変化.....	2.6-20
図 2.6-20	PAdeCS 反応槽 1 の様子の経時変化.....	2.6-20
図 2.6-21	PAdeCS 反応槽 2 の様子の経時変化.....	2.6-21
図 2.6-22	沈降槽 1 の様子の経時変化.....	2.6-22
図 2.6-23	沈降槽 2 の様子の経時変化.....	2.6-22
図 2.6-24	TOC の経時変化.....	2.6-23
図 2.6-25	PAdeCS 反応槽出口（＝沈降槽入口）の配管内のスケール.....	2.6-23
図 2.6-26	気温および各反応槽の水温の経時変化.....	2.6-24
図 2.6-27	流量実測値および HRT.....	2.6-24
図 2.6-28	pH の経時変化.....	2.6-25
図 2.6-29	反応槽 1 の断面等.....	2.6-26
図 2.6-30	反応槽 1 の深度別サンプル（洗浄前）.....	2.6-27
図 2.6-31	反応槽 1 の深度別サンプル（洗浄後）.....	2.6-27
図 2.6-32	反応槽 1 の深度別サンプルのうち PAdeCS1 粒だけを取り出し比較.....	2.6-28
図 2.6-33	反応槽 1 内容物の攪拌中、攪拌後の様子.....	2.6-28
図 2.6-34	溶解性金属濃度（ろ過サンプル）.....	2.6-29
図 2.6-35	pH と溶解性金属濃度との相関.....	2.6-30
図 2.6-36	全金属濃度（未ろ過サンプル）.....	2.6-30
図 2.6-37	バッチ試験の様子.....	2.6-31

図 2.6-38	バッチ試験の pH 挙動.....	2.6-32
図 2.6-39	バッチ試験の pH 挙動（最初 60 分拡大） .....	2.6-32
図 2.6-40	フェノールフタレインによる PAdeCS 表面のアルカリ性度合いの確認.....	2.6-33
図 2.6-41	小規模連続試験条件（後半） .....	2.6-36
図 2.6-42	各反応槽出口の水温.....	2.6-37
図 2.6-43	各反応槽の流量及び HRT.....	2.6-37
図 2.6-44	各反応槽出口の pH.....	2.6-38
図 2.6-45	溶解性金属濃度（ろ過サンプル） .....	2.6-39
図 2.6-46	全金属濃度（未ろ過サンプル） .....	2.6-39

## 表目次

表 2.6-1	坑内水の流量及び水質（2018/9～2024/2） .....	2.6-7
表 2.6-2	小規模連続試験条件（前半） .....	2.6-10
表 2.6-3	実証規模試験設備の概要まとめ .....	2.6-17
表 2.6-4	実証試験の初期条件 .....	2.6-18
表 2.6-5	バッチ試験の条件 .....	2.6-31
表 2.6-6	小規模連続試験条件（後半） .....	2.6-35

### 2.6.1. 目的

一部の休廃止鉱山では、事業活動終了後も坑口や集積場等から Zn、Cu、Cd などの有害な重金属を含む坑廃水が流出し続けている状況にある。坑廃水が河川等に流出した場合、健康被害や農作物被害等の深刻な社会問題を引き起こす可能性があるため、地方公共団体等は坑廃水処理設備等の鉱害防止事業を実施している。坑廃水処理設備では、重金属除去のための薬剤、運転のための電力消費、及び設備の維持管理等のコストが発生し、当該処理のコストの低減が国民経済負担の観点からも重要な課題である。このため、省コスト化の対策として、重金属除去作用を有する植物や廃材・天然材料等を活用する自然回帰型坑廃水浄化システム（PT）が期待でき、導入するのであれば坑廃水の状況や立地条件等を勘案した最適な浄化システムを検討する必要がある。

本業務では Zn や Cd 等を高濃度に含む坑廃水を対象としたモデル鉱山における PT 導入による効果検証を実施した。

### 2.6.2. 実施内容

高濃度の Zn、Cd を含む F 鉱山の坑廃水に対して、人工湿地型の浄化システムの導入を検討するため、同鉱山敷地内で小規模試験および実証試験を実施し、処理プロセスの最適化に資する検討および課題の抽出を行った。

今年度の実施内容の概要は下記の通りである。

#### ① 坑廃水データの収集、整理

F 鉱山の既往の研究で取得した水量・水質等データに加えて、継続的に取得したデータの整理を行った。

#### ② 小規模試験によるデータ取得および解析

F 鉱山の坑道内に設置した小規模連続試験設備で実坑廃水を用いた試験を行い、内容物の種類や滞留時間（HRT）等の細かい条件検討を行った。

#### ③ 実証試験の準備によるデータ取得および解析

小規模試験の結果を踏まえ、約 1300 倍にスケールアップした実証試験を実施し、処理性能の確認や課題の抽出・整理を行った。

### 2.6.3. 既往の研究情報

過年度事業で得られた代表的知見としては以下が挙げられる。

- ・ pH 上昇効果およびコスト面から高 pH まで上昇可能な中和剤を検討した結果、セメント由来の環境浄化剤である PAdeCS が効果的な中和剤として選定された。
- ・ 前段処理として石灰石を充填した槽を設置することで、 $\text{HCO}_3^-$  が供給され、Cu、Pb 等は水酸化物での析出に加えて、水酸化物より低い pH 帯で析出する炭酸塩等としての析出除去が可能。
- ・ PAdeCS を用いた場合、pH の過剰な上昇と殿物蓄積に伴う水路の閉塞による pH 上昇効果の低減が課題として挙げられ、PAdeCS の反応性を抑えるためにウッドチップ（WC）等を混合し、その混合割合によっては一定の効果が確認できた。

本年度の調査研究では、石灰石と PAdCS を用いた二段階プロセスを基本構成とし、次のようなプロセス概念である。前段では槽内に石灰石を充填することで pH を 6 程度まで上昇させ、Fe を析出除去させることで後段での Fe の負荷量と pH 上昇に必要な中和剤量を抑制しつつ、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> を供給する。その後、後段では槽内に PAdCS を充填してさらに pH を上昇させ、前段で供給された HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> による炭酸塩や水酸化物として析出除去を目指す。

#### 2.6.4. 対象とする坑内水の水質データの蓄積

2018 年以降継続的に坑口前の坑内水を対象に水量・pH・金属濃度の水質調査を実施している。2018 年から 2024 年の平均値・最大値・最小値を表 2.6-1 に、流量の推移を図 2.6-1 に、pH の推移を図 2.6-2 に、金属濃度の推移を図 2.6-3 に示す。

表 2.6-1 坑内水の流量及び水質 (2018/9~2024/2)

	pH	流量	Zn	Cu	Pb	Cd	Fe	Al	Ca	Si
	-	L/min	mg/L							
平均	4.1	81	19	10	2.1	0.22	1.9	4.7	7.0	15
最大	5.2	235	52	26	4.3	0.54	37	11	9.3	32
最小	3.2	35	9.4	3.6	0.7	0.11	0.3	1.7	4.9	10

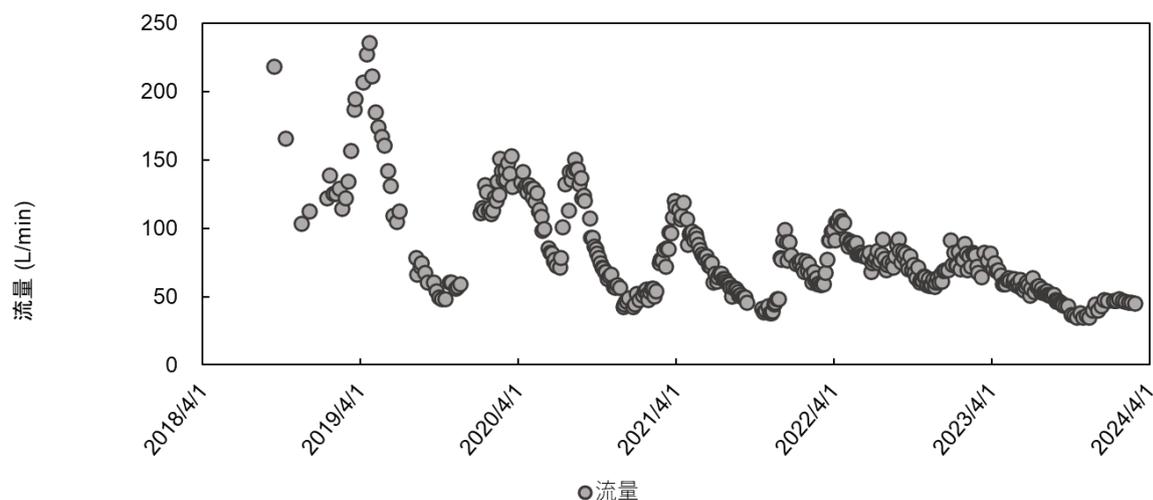


図 2.6-1 坑内水の流量推移

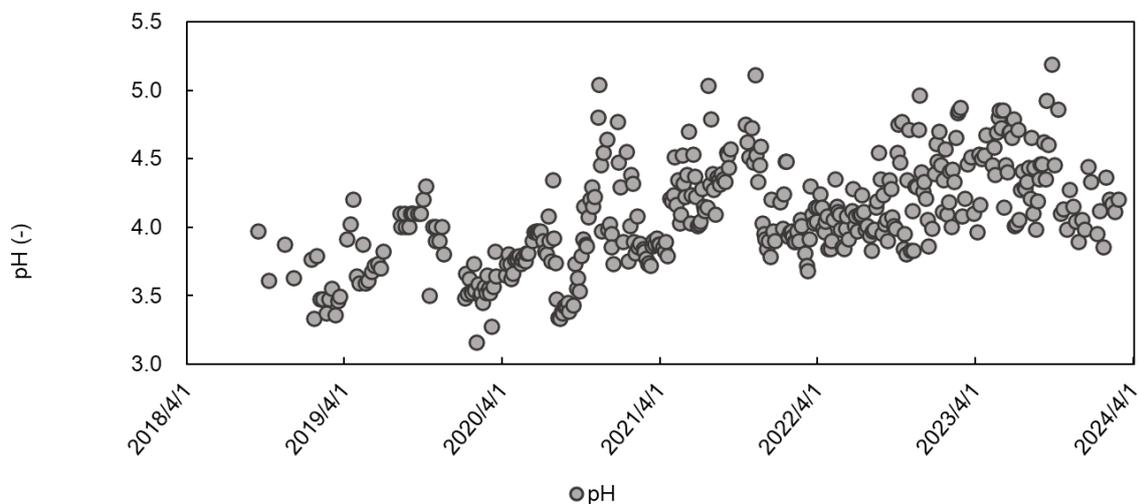


図 2.6-2 坑内水の pH 推移

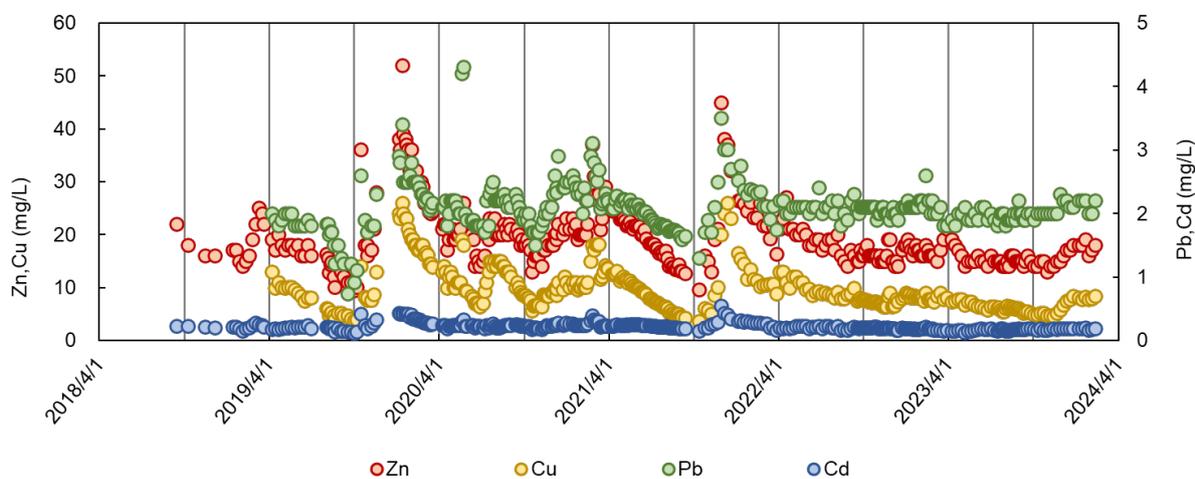


図 2.6-3 坑内水の金属濃度推移

F 鉱山の坑内水は、平均して 100 L/min を下回る流量であり、湧水期、融雪期などの季節変動が確認できる。また水質については、pH は概ね 4 前後を推移しておりここ数年では僅かな上昇傾向がみられる。また、金属濃度では Zn、Cu、Pb、Cd の 4 種の元素で排水基準値を超過している。一年を通した流量・処理対象金属濃度については、冬の積雪期から春頃の融雪期にかけて高く、秋頃に低い傾向がみられる。年による差は大きく、特に冬季期間中では重金属濃度の最大値が平均値の約 2 倍を超える年もあった。F 鉱山において通年での PT 処理を適用する際には、冬季の大幅な金属濃度上昇への対応が課題である。

## 2.6.5. 小規模連続試験（前半）

### 2.6.5.1. 目的

小型水槽を用いた連続通水試験を複数条件実施することにより、PAdeCS 槽の内容物の選定および HRT の検討を行う。また、いくつかの条件については長期的に試験を継続することによって、長期運転の際の課題等も抽出する。

### 2.6.5.2. 試験条件等

現地試験の実施状況については図 2.6-4 に示す通り。試験設備は気温の変化による PAdeCS の反応性への影響や冬季配管凍結を防ぐため鉱山坑道内に設置した。反応槽については前段、後段共に鉛直流で槽の上方から下方へ連続通水する方式とした。坑廃水の原水受槽から前段の石灰石槽、及び中間受槽から後段の PAdeCS 槽への送水と流量設定は通水ポンプで行った。前段の石灰石槽は容積 85.8L (底面積 2145cm<sup>2</sup>、高さ 40cm) の槽に内容物厚 30cm、水位 35cm、後段の PAdeCS 槽は容積 26.4L (底面積 660cm<sup>2</sup>、高さ 40cm) の槽に内容物厚 30cm、水位 30cm とした。後段の PAdeCS 槽は槽内の殿物堆積状況が判るように透明な反応槽とし、メンテナンス時に殿物を系外に排出する目的で排水ドレーン配管を槽の下部に設置した。

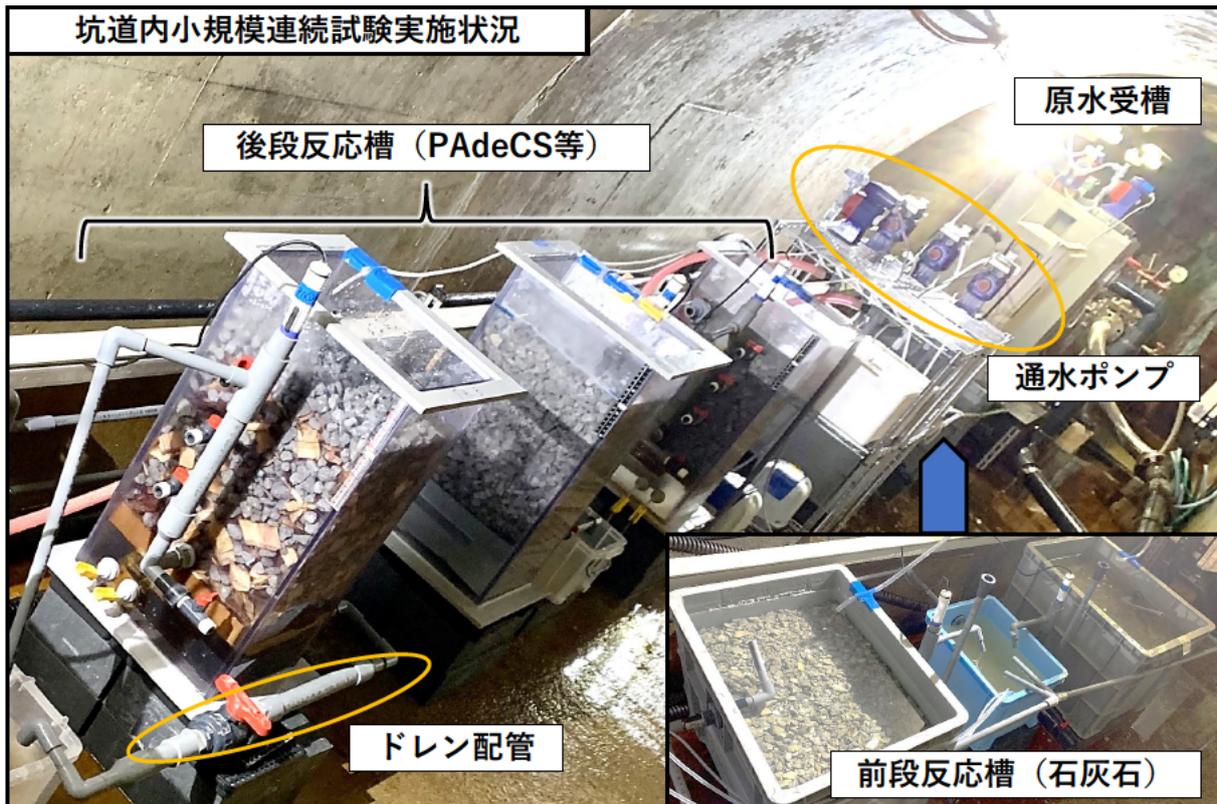


図 2.6-4 小規模連続試験実施状況

各反応槽に充填した内容物および HRT 等の試験条件を表 2.6-2 と図 2.6-5 に示した。

過年度の試験結果より、PAdeCS 単独の内容物で運転した場合、生じる析出物による詰まりが pH 上昇効果の低減が確認されたため、PAdeCS は他の反応に寄与しない材料と混合して使用することを基本線とし、過年度に多少の pH 干渉効果を期待して混合物として選定した WC を用いた。PA3 と PA4 は PAdeCS を WC と混合しており、異なる混合比での比較を行った。

表 2.6-2 小規模連続試験条件 (前半)

内容物、混合比		空隙率	HRT	流量	試験期間
		-	h	mL/min	
石 1	石灰石 5/20	0.45	2	240	2022/6-
PA3	PAdeCS(10/20, 密度 0.9 kg/L) : WC=1 : 1	0.5	7-15	13-24	2022/6-2024/1
PA4	PAdeCS(10/20, $\rho$ 0.9 kg/L) : WC=1 : 2	0.55	10-15	11-16	2022/6-2024/2



図 2.6-5 小規模連続試験条件 (前半)

### 2.6.5.3. 結果

#### (1) 水温、HRT、pHの推移

試験期間中の坑道内気温および水温を図 2.6-6 に、HRT および流量を図 2.6-7 に、pH を図 2.6-8 に示した。

坑道内の気温は 3～21℃で年間変動しており、それに伴って各試験槽出口の水温変動も認められたものの、冬期の水温低下は 2℃程度に収まっており限定的であった。また、PAdeCS 槽の HRT は適宜変更しており、PA3 では 7-15 h、PA4 では 10-15 h で運転した。

PAdeCS 槽の前段には石灰石槽を設置しており、pH4 程度の原水が石灰石槽の出口では pH6 程度まで上昇しており、この中和効果は試験期間中安定していた。石灰石槽の中和効果が長続きした理由としては金属析出物等による被覆が少なかったことが挙げられ、詳細については金属濃度と一緒に後述する。

PAdeCS 槽については、PA3 と PA4 の両条件において試験開始直後より pH 上昇効果の低減が認められたが、WC と 1:1 で混合している PA3 の方が、WC と 1:2 で混合している PA4 よりも pH の低下傾向が顕著であった。これは、WC が混合されていることで PAdeCS 表面が析出物に覆われる割合が減少したことによるものと推察される。PA3 では pH の低下傾向が顕著であったため、底部排水用配管から水槽の中を全部抜き、殿物も一緒に引き抜く作業（ドレーン）を何度か行ったが、それにより pH 上昇効果が改善する挙動が確認できている（本事業令和 4 年度報告書）。ただ、その改善の度合いも徐々に弱くなっていき、PA3 の pH 挙動は、pH 上昇効果の低下と改善を繰り返しながら全体的に右肩下がりとなっている。一方の PA4 については、pH 上昇効果の低下傾向が比較的緩やかで、メンテナンスなしで長期間高い pH を維持することができた。試験開始後 1 年が経過した頃（2023 年 6 月）に pH 上昇効果の改善を目的として 1 回目のドレーンを行うと、pH 上昇効果が大幅に改善した。2 回目のドレーンは 2023 年 12 月に行ったが、その後は pH 上昇効果の低下傾向がそれまでと比較して急であったため、2 回目のドレーンの効果が 1 回目よりも弱くなっていることも確認できた。

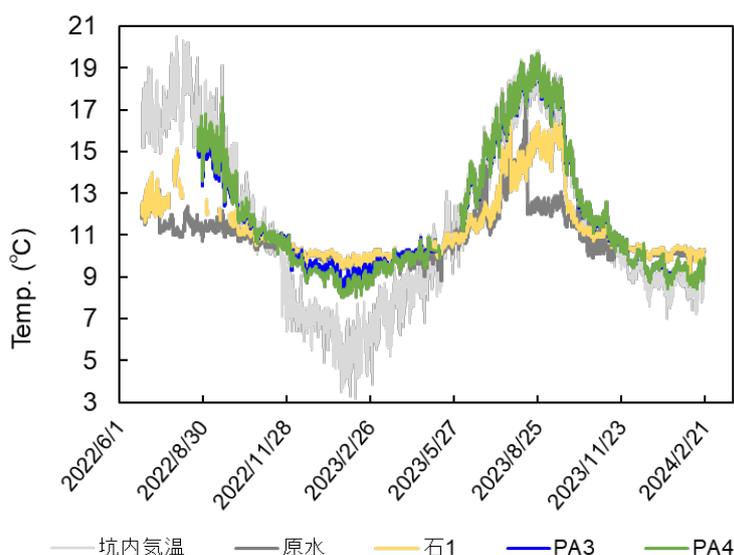


図 2.6-6 坑内の気温および各反応槽出口の水温

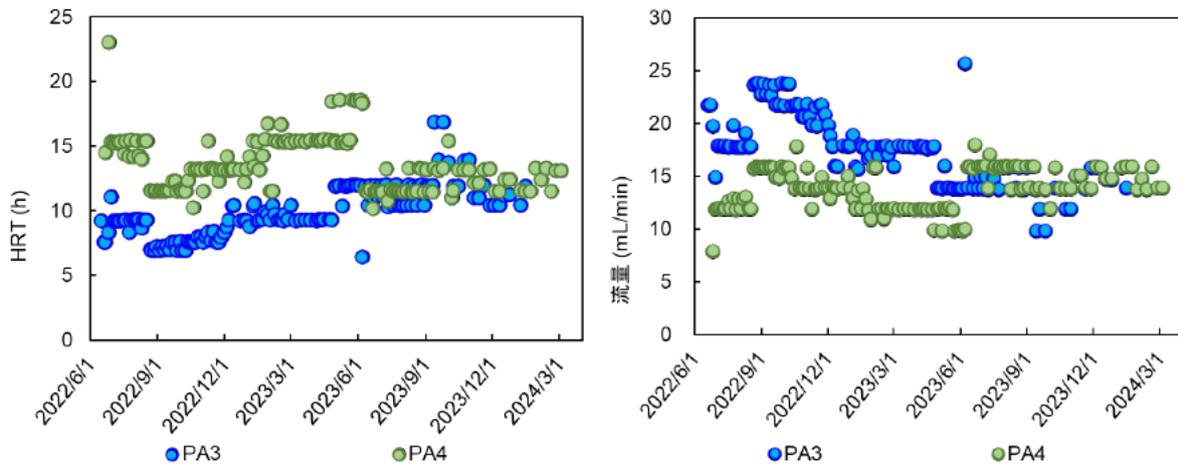


図 2.6-7 PA3、PA4 の流量及び HRT

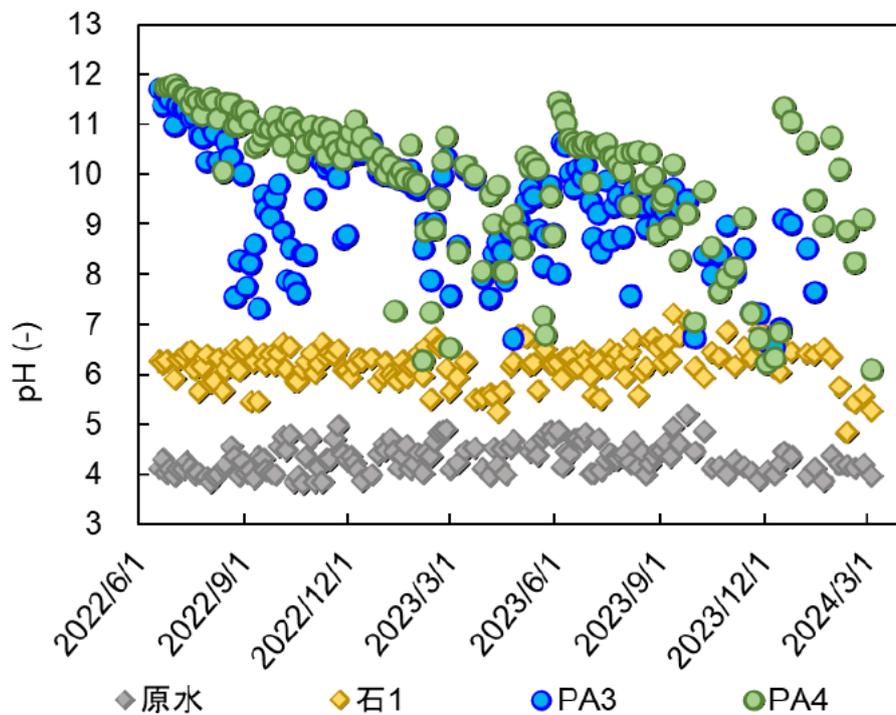


図 2.6-8 原水、石灰石槽 1、PA3、PA4 の出口 pH

pH 上昇効果の低下については、過年度事業で得られた結果と同様で、槽内で生じる析出物が PAdeCS 表面を被覆することで PAdeCS の溶解 (pH の上昇) を阻害していることが考えられる。PAdeCS 表面の被覆を阻止することは容易ではないので、被覆される PAdeCS の割合を減らして pH 上昇効果をより長期間維持できるようにすることが現実的な案であり、その一つとして PAdeCS と混合する混合物として、WC よりも比表面積の大きいものを選定することが挙げられる。この条件については、2.6.7 で後述する。

## (2) Fe 濃度

原水（坑内水）の溶解性 Fe 濃度（主に Fe(II)として存在）は 1-2 mg/L 程度であり、排水基準値は十分下回っているものの、酸化・析出が常時起こることで褐色沈殿物が目立ってくるので、数値以上に見た目のインパクトが大きい。また、濃度自体は少量であっても継続して処理を行うことで内容物の表面が水酸化鉄の被覆されてしまう可能性もあり、PAdeCS による pH 上昇効果を維持したい本プロセスでは、PAdeCS 槽の前段の石灰石槽で除鉄を行うことも重要なプロセスである。溶解性 Fe 濃度を図 2.6-9 に示すとおり、石灰石槽の出口で溶解性 Fe は安定的に除去されており、Fe が PAdeCS 槽で悪影響を生じさせることは回避できている。石灰石槽の中和能力についても、図 2.6-8 に示す通り安定して pH6 程度まで中和できており、特段の水位上昇も確認されていないことから、Fe の負荷量に対する石灰石槽の条件設定で十分前処理として機能していることが分かる。

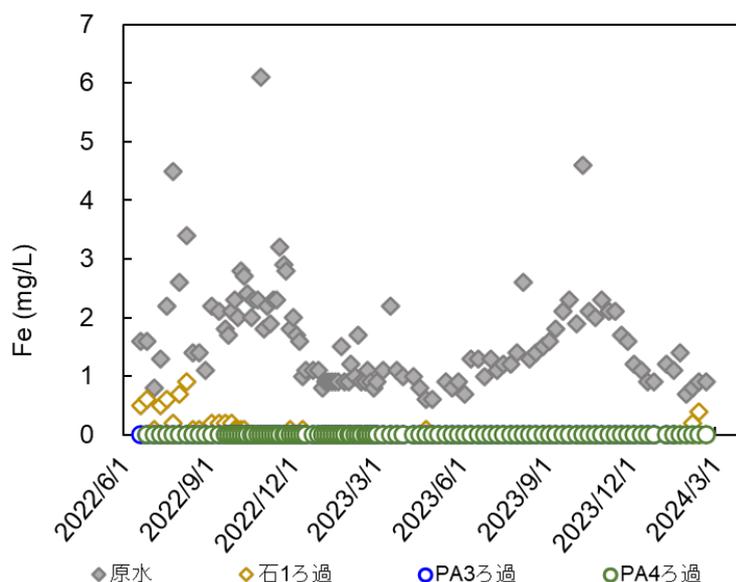


図 2.6-9 溶解性 Fe 濃度の推移

## (3) 金属濃度

原水、石灰石槽、PA3、PA4 各槽の溶解性金属濃度を図 2.6-10 に示す。前段の石灰石槽を通過後は pH6-7 程度となるが Zn、Cd は殆ど減少せず、Cu は僅かに減少し、Pb は 5-20%程度が除去されていた。後段の PAdeCS 槽を通過後は Cu と Pb については pH7~8 程度で、Zn と Cd については pH9~10 程度で概ね排水基準値を下回る結果が得られた。析出の形態についての考察をするため、pH と溶解性金属濃度の相関を図 2.6-11 に示す。図 2.6-11 には、赤点線で一律排水基準値（Cu は県の上乗せ基準値 1 mg/L）と青点線で各金属イオンが水酸化物として析出する際の溶解度積による理論値を示している。特に Pb と Cd については、それぞれが水酸化物として析出する理論値よりも低い pH で析出していることが分かる。これは、PAdeCS 槽の前段に設置している石灰石槽で供給された炭酸水素イオンによって、炭酸塩等で析出している可能性を示唆している。

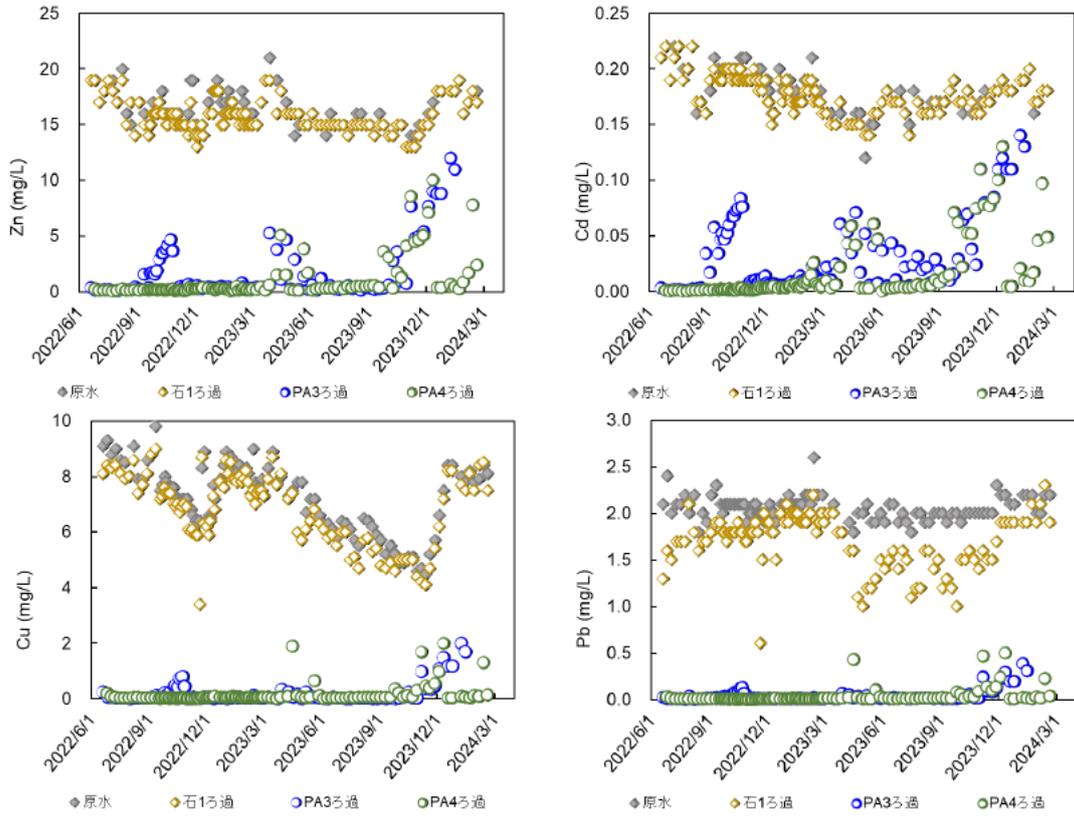


図 2.6-10 溶解性金属濃度 (ろ過サンプル)

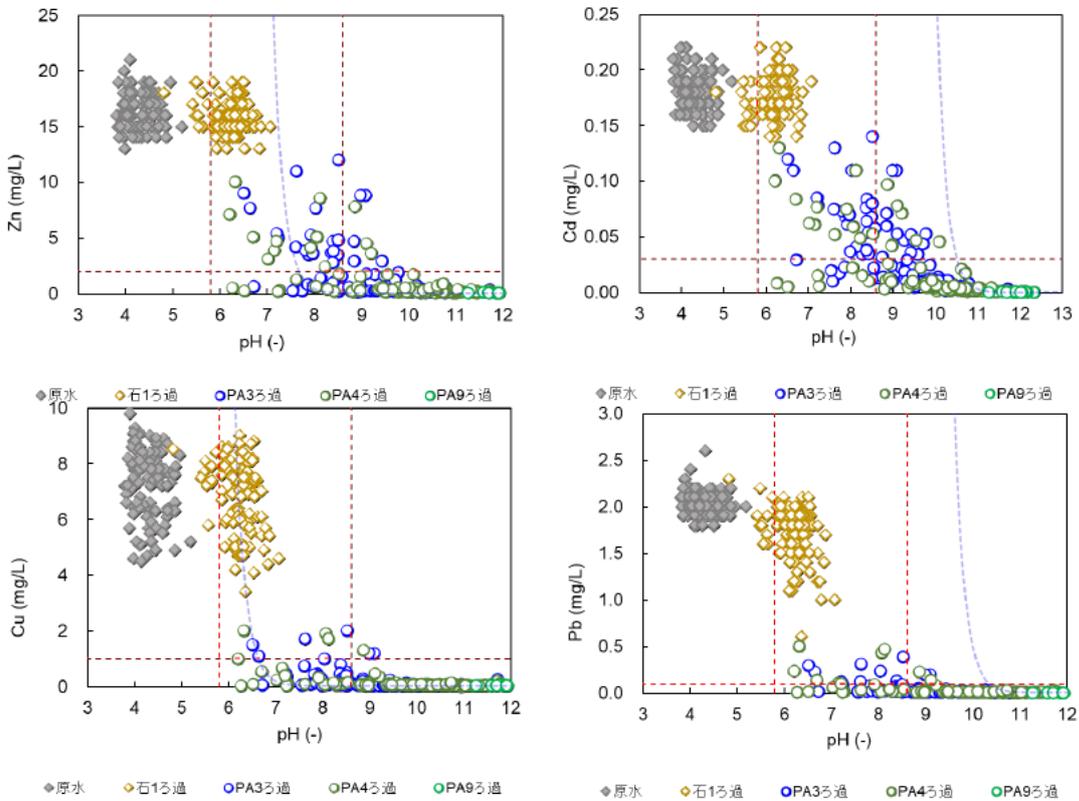


図 2.6-11 pH と溶解性金属濃度との相関

PA3 と PA4 における Zn、Cu、Pb、Cd の全濃度について図 2.6-12 に示した。両条件で、pH が十分に上がっている時期については溶解性濃度も低く、この場合は懸濁体も含めた全濃度は比較的低い傾向にあった。ただ、どちらの条件でも全濃度はほとんどの期間で排水基準値を超過しており、PAdeCS と WC を混合した内容物では、析出はできるが、懸濁体の系内捕捉が難しいことが課題として挙げられた。対応策としては、PAdeCS 槽通過後に沈降槽を設置することが考えられる。また、PAdeCS との混合物として、さらに比表面積の大きいもみがらなどを選定することも効果的であると考えられる。

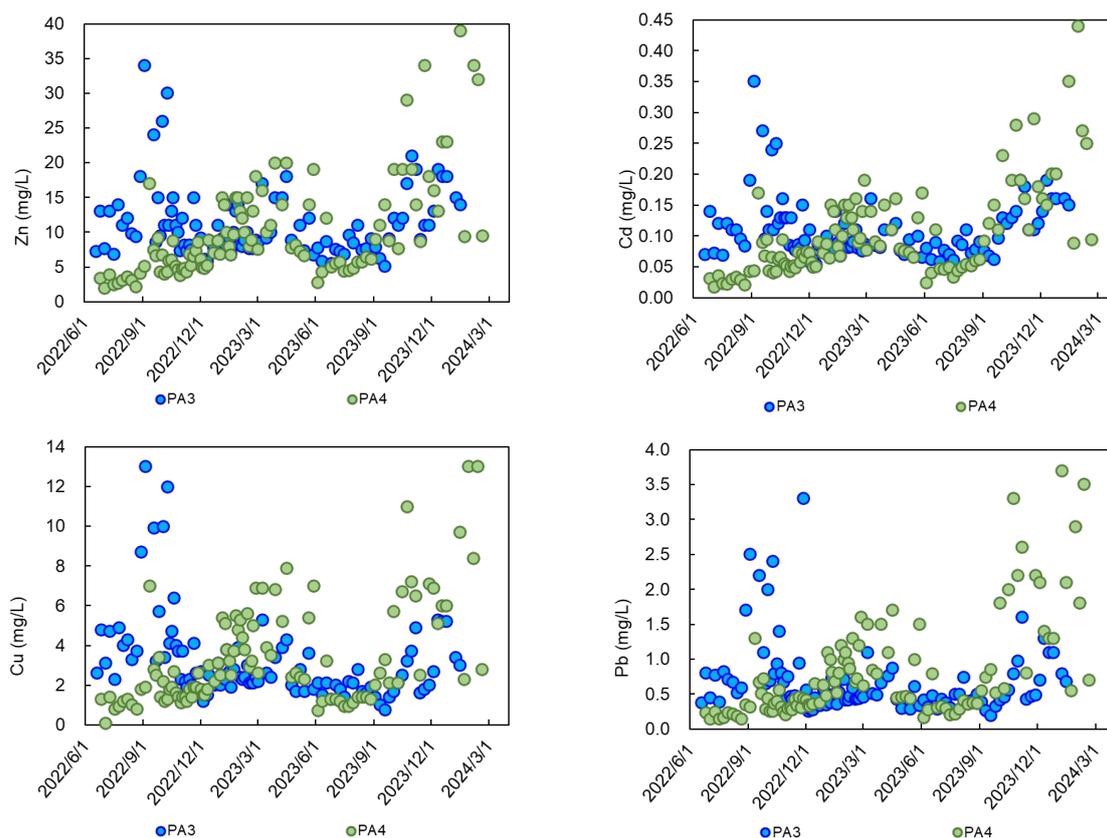


図 2.6-12 全濃度（未ろ過サンプル）

#### 2.6.5.4. 小規模連続試験（前半）まとめ

- 前段の石灰石槽は HRT が 2-4 h の運転条件で、1 年 9 か月間の間、中和効果が維持された。
- 後段の PAdeCS 槽では内容物に WC を混ぜると、pH 上昇効果の持続性が改善され、PAdeCS に対する WC 混合比は 1:1 よりも 1:2 の方が、持続性能は良好であった。
- PAdeCS 槽では pH 上昇効果の低下傾向が見込まれるが、底部からのドレーン作業を行うことにより槽内で生じた沈殿物がある程度は抜き出すことができ、ドレーン後に pH 上昇効果の改善が確認できた。しかし、回数を重ねるごとに改善効果の度合いは小さくな

っていくことも確認できた。

- ・ 前段の石灰石槽から炭酸が供給されることで水酸化物のみならず水酸化物よりも低い pH で析出する炭酸塩としても析出し、Pd や Cd については処理性の向上が見込まれる。
- ・ WC を混合材として使用した場合、PAdeCS 槽内で生じた懸濁体は槽内での捕捉が難しいため、後段に沈降槽等を設置するか、混合材を粒径の細かいものに変更することで改善が予想される。

## 2.6.6. 実証試験

### 2.6.6.1. 目的

小規模連続試験で一定の成果を確認できた条件について、スケールアップした設備での試験を行うことで、実証規模設備での処理性能やスケールアップ試験で生じるメンテナンス等の課題の抽出を行う。また、重機を用いた内容物の投入方法などについても整理する。

### 2.6.6.2. 試験設備

実証規模試験設備の外観については図 2.6-13 に示す。また、各試験槽の大きさ等は表 2.6-3 に整理した。石灰石槽から反応槽 1 および反応槽 2 に分岐導水する構造になっており、その後はそれぞれ沈降槽 1 と沈降槽 2 に導水される。石灰石槽と反応槽 1 および 2 の槽内の水の流れは鉛直下降流であり、底部に敷設した集水管により集水され、出口部分で配管を立ち上げるその高さで槽内の水面を決定する構造になっている。沈降槽 1 および 2 は、表層からオーバーフローして排水される構造になっている（反応槽等として使用する可能性も考えられることから、底部集水管は設置しているが通常時は使用しない）。各槽の導水経路については、図 2.6-14 に整理した。



図 2.6-13 実証規模試験設備（中身は空の様子）

なお、槽や配管の設置については冬季に槽や配管などの凍結や水温低下による影響を受ける可能性があることを鑑みて、石灰石槽では約 5 割、反応槽では約 8 割を地表面より下に埋没する半埋没構造とした。配管は坑内水分槽から原水受槽までの配管、及び槽からの排水管を地中に埋没する構造とした。また、排水後の処理水については排水管から自然流下で既存処理施設へ還流する。

表 2.6-3 実証規模試験設備の概要まとめ

	石灰石槽	PAdeCS 反応槽 1	PAdeCS 反応槽 2	沈降槽 1	沈降槽 2
槽の縦長さ	5.45 m	4 m	4 m	4 m	4 m
槽の横長さ	3.67 m	5 m	5 m	5 m	5 m
槽内底面積	20 m <sup>2</sup>				
槽の深さ	1.3 m	1.6 m	1.6 m	1.6 m	1.6 m

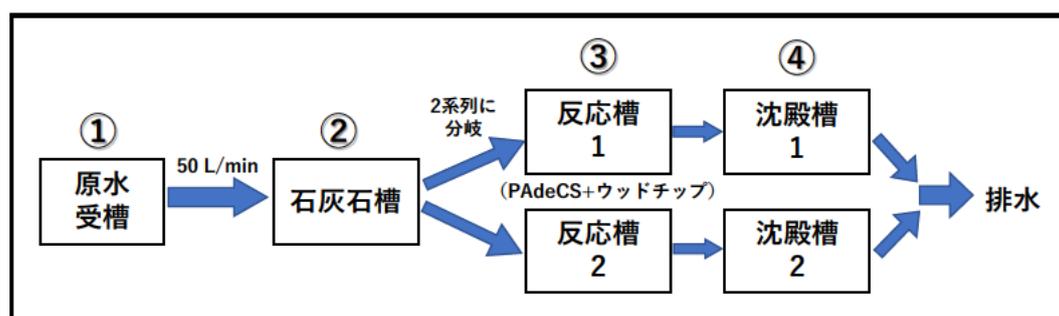


図 2.6-14 実証規模試験 導水経路



図 2.6-15 実証規模試験 冬季の積雪状況

### 2.6.6.3. 内容物投入および通水条件

内容物や HRT 等の初期条件は表 2.6-4 に整理した。石灰石槽は 5-20 mm の石灰石を充填し、反応槽は PAdeCS と WC を所定の混合割合（体積比）で混ぜたものを充填した。

内容物の投入については、石灰石槽は所定の充填物を所定の層厚で投入して表面を均した。PAdeCS 反応槽は、敷鉄板やトラック荷台で PAdeCS と WC をバックホウで混合しつつ、槽内に充填した。投入の様子を図 2.6-16 に示す。また、充填した後の槽内の断面図等は図 2.6-17 のとおり。

表 2.6-4 実証試験の初期条件

	石灰石 槽	PAdeCS 反応槽 1	PAdeCS 反応槽 2	沈降槽 1	沈降槽 2
底部集水管周り					
種類	石灰石 (20/40)	石灰石(20/40)	石灰石(20/40)	-	-
層厚	0.1 m	0.1 m	0.1 m	-	-
充填物等					
種類	石灰石 (5/20)	PAdeCS(10/20,ρ0.9 kg/L) : WC=1 : 1	PAdeCS(10/20,ρ0.9 kg/L) : WC=1 : 2	-	-
石灰石充填量	20 m <sup>3</sup>	-	-	-	-
PAdeCS 充填量	-	10 m <sup>3</sup>	3.3 m <sup>3</sup>	-	-
WC 充填量	-	10 m <sup>3</sup>	6.7 m <sup>3</sup>	-	-
層厚	1 m	0.9 m	0.9 m	0.75 m (水位)	0.75 m (水位)
容積	20 m <sup>3</sup>	18 m <sup>3</sup>	18 m <sup>3</sup>	15 m <sup>3</sup>	15 m <sup>3</sup>
空隙率	0.465	0.50	0.5523	-	-
HRT	4 h	6 h	10 h	10 h	16 h
流量	40 L/min	24 L/min	16 L/min	24 L/min	16 L/min



図 2.6-16 内容物投入の様子

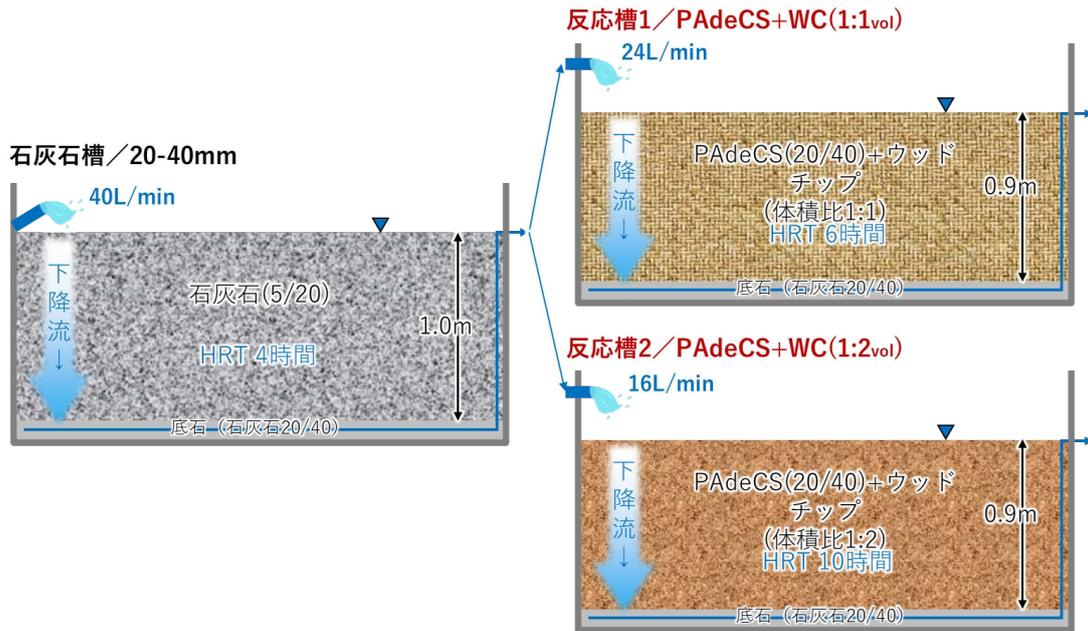


図 2.6-17 充填後の槽内断面図等

#### 2.6.6.4. 通水開始後の各試験槽の様子

通水開始 1 日後の様子を図 2.6-18 に示す。ここで、通水開始後の各試験槽の様子を観察したところ、石灰石槽は開始 1 か月後には、表層に Fe 析出物の色がはっきりと現れており、経過期間とともにその範囲が広がっていった (図 2.6-19)。PAdeCS 反応槽 1 および 2 では、通水開始直後から表層に WC は浮いていたものの、徐々に沈んでいった (図 2.6-20、図 2.6-21)。しかし、沈まない WC もある地土残っていたため、通水開始後 2 か月経過した時点で浮いているものは取り除いた。3 か月後の写真を見ると、PAdeCS が青みがかった色をしているのが分かり、青白色析出物の被覆によるものであると考えられる。



図 2.6-18 通水開始後 1 日後の様子



図 2.6-19 石灰石槽の様子の変遷



図 2.6-20 PAdCS 反応槽 1 の様子の変遷



図 2.6-21 PAdeCS 反応槽 2 の様子の経時変化

沈降槽については、通水開始直後より槽内の水の色が黒くなる現象を確認しており、これは WC からの有機酸等の溶出に起因していると考えられる（図 2.6-22、図 2.6-23）。入っている WC の絶対量が多い反応槽 2 の方が沈降槽の水が濃い色をしていたことも整合的である。この現象は期間経過に伴って徐々に薄くなっていき、半年以上経過した時点では水の色は薄くなっていた。図 2.6-24 に示す TOC の挙動からも、石灰石槽出口の値と比べて反応槽 1 および 2 の値が通水開始初期に高くなっていることも確認でき、さらに反応槽 2 の方が高い値を示すことも整合的な結果となった。



図 2.6-22 沈降槽 1 の様子の経時変化

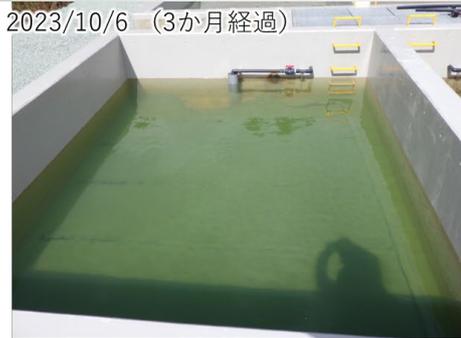


図 2.6-23 沈降槽 2 の様子の経時変化

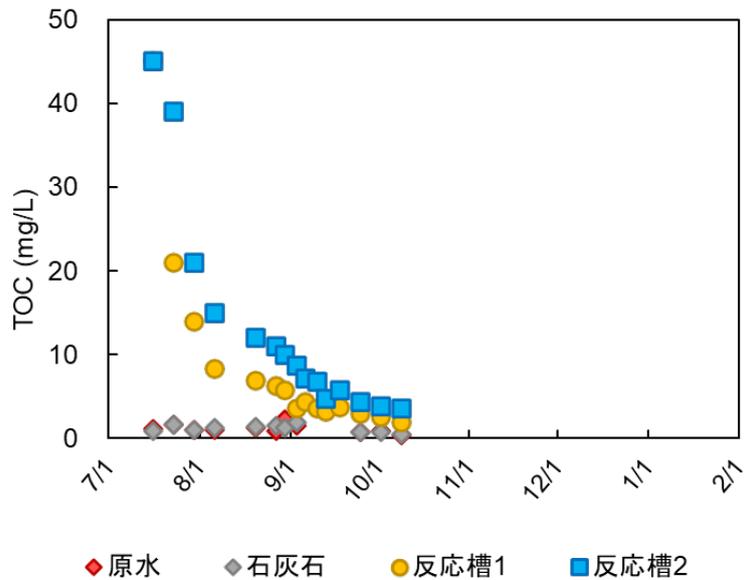


図 2.6-24 TOC の経時変化

通水開始から 1 か月後に PAdCS 反応槽 1 および 2 の出口配管を確認すると、図 2.6-25 のように配管内にスケールが流路を塞ぐように付着していることが確認された。また、同様のスケールが pH 電極や水温センサにも付着していた。配管内をブラシ等で洗浄することでスケールの除去はでき、その後少なくとも 8 か月の間、新たにスケールが著しく成長することはなかったため、内容物の初期投入に伴って生じたものであると推定され、性状からして WC 由来の有機物ではないかと想定された。

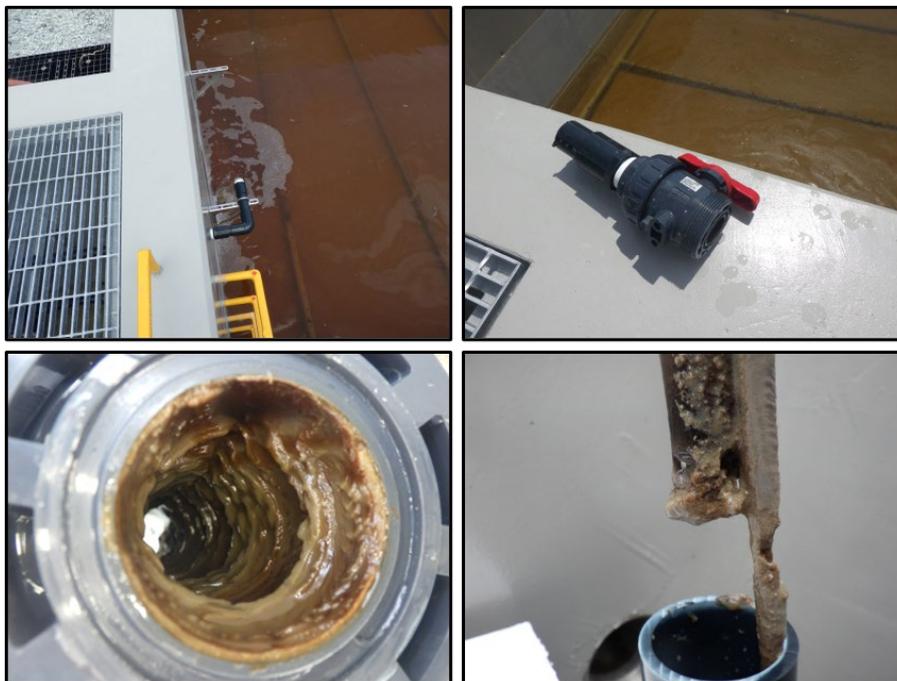


図 2.6-25 PAdCS 反応槽出口 (=沈降槽入口) の配管内のスケール  
 (左上：沈降槽入口のバルブを外した状態、右上：沈降槽入口のバルブ、  
 左下：バルブの中、右下：配管内に設置していた pH 電極と水温センサ)

## 2.6.6.5. 結果

### (1) 水温、HRT、pHの推移

小規模試験は坑道内で実施したが、実証試は屋外で実施した。そのため、図 2.6-26 に示す通り気温の変動が激しく夏季最高値は 35°C程度、冬季最低値は-7°C程度であった。ただ、試験に使用している原水は坑内水であるため、年間の水温変動は限定的で概ね 11°C前後であった。冬季石灰石槽、反応槽 1、反応槽 2 の出口水温は、各槽の HRT やその水封層厚に応じて低下しており、たとえば反応槽 1 での冬季最低水温は 3.4°Cであった。

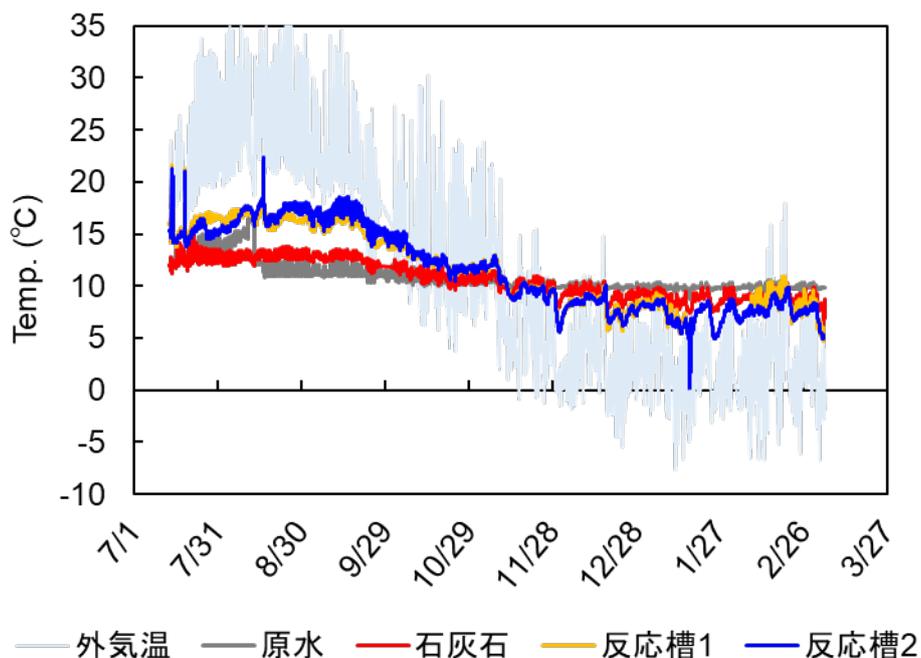


図 2.6-26 気温および各反応槽の水温の経時変化

石灰石槽の設定流量は 40 L/min であるが、湧水期ということに加えて導水タンクの構造上の問題から実流量が減少傾向であったため、11 月下旬にフローターポンプ等を用いて導水流量の安定化を図った。反応槽 1 と反応槽 2 の当初の設定 HRT は小規模試験の結果を参考にそれぞれ 6h と 10h としたが、両系列の比較のために 11 月に 7h とした。

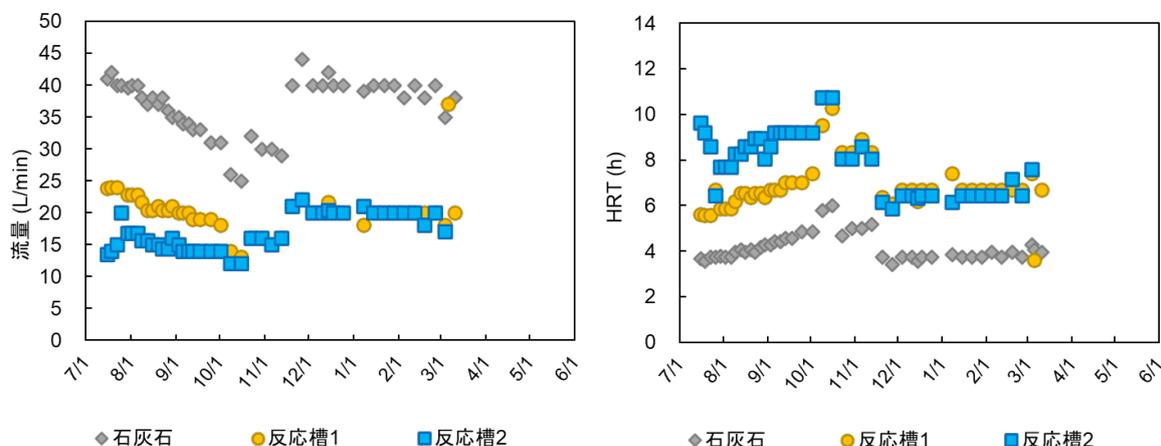


図 2.6-27 流量実測値および HRT

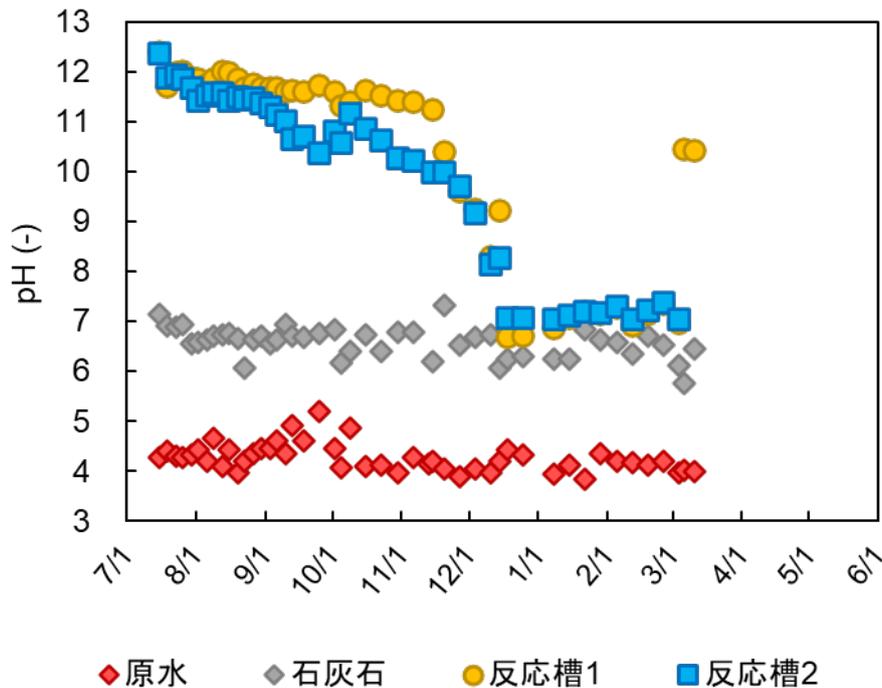


図 2.6-28 pH の経時変化

pH4 程度で石灰石槽に入っている原水は、中和されて石灰石槽の出口で pH6.5 程度になり、この中和効果は少なくとも 9 か月間は持続した。また、試験開始当初は PAdeCS の pH 上昇効果が発揮されて pH は 12 程度まで上がっていた。その後試験継続に伴い、PAdeCS 槽の両条件で出口 pH の低下傾向が認められた。ただ、小規模試験では WC 混合比が大きい条件の方が pH の低下傾向は緩やかであったのに対し、実証試験では WC 混合比が大きい条件（反応槽 2）の方が pH の低下傾向は急であった。また、3-4 か月が経過して以降は両条件共に著しく出口 pH が低下するようになり、6 か月が経過したことには、PAdeCS 槽の両条件でほとんど pH が上がらなくなった。これは、PAdeCS 表面の被覆により影響であると思われたため、小規模試験でしたのと同じように、1 月に反応槽 2 で底部からの槽内のほぼすべての水のドレーンを行ったが、ドレーン配管から青白色の殿物は出てきたものの、再度運転開始した際の pH 上昇効果の改善は全く見られなかった。

また、反応槽 1 については、3 月まで何もしない状態で様子を見ており特段の変化が見られなかったことから、3 月に重機で内容物全体（層厚 0.9m）の攪拌作業を行った。その時に内容物の断面を観察した様子は図 2.6-29 に示す通り、上層の PAdeCS は青白色の析出物が多量に付着しているものの、下層の PAdeCS には青白色析出物はほとんど見られず、WC 由来と思われる茶色の泥状のものが付着していた。層厚 90cm を 4 分割して深度別のサンプリングを行ったものを図 2.6-30 に、それらを水で洗浄して泥状の付着物を落としたものを図 2.6-31 に示す。さらに PAdeCS1 粒だけを比較した様子が図 2.6-32 であり、上層では青白色の被覆が確認できるが、下層にかけて青白色の被覆は薄くなり、最下層では青白色の被覆はほとんど認められなかった。



図 2.6-29 反応槽 1 の断面等  
 (右列上から 0-15cm、15-30cm、30-45cm、60-75cm 深度 / 全体層厚 90cm)



図 2.6-30 反応槽 1 の深度別サンプル (洗浄前)  
(左から、0cm、30cm、60cm、90cm 深度)



図 2.6-31 反応槽 1 の深度別サンプル (洗浄後)  
(左から、0cm、30cm、60cm、90cm 深度)



図 2.6-32 反応槽 1 の深度別サンプルのうち PAdCS1 粒だけを取り出し比較  
(左から、0cm、30cm、60cm、90cm 深度)

これら内容物の深度別観察結果から、層厚 90cm の PAdCS (+WC) 層において、上層で特に析出物が生じており、これは上層で急速に pH が上がり Cu などの金属イオンが水酸化物等の形態で析出していることが考えられる。前述のとおり反応槽 2 の内容物を攪拌してこれら上層の被覆された PAdCS を下層の茶色の PAdCS をできる限り均一にして通水を再開した結果、図 2.6-28 に示す通り、反応槽 2 の pH は 10.5 程度まで上がるようになり、pH 上昇効果の改善が認められた。今後この pH が再度低下するのかどうかは一つの確認事項となる。また、これら深度別サンプリングで得られた PAdCS の個々の pH 上昇効果を確認するためにバッチ試験を行ったが、その結果は 2.6.6.6 で後述する。

なお、反応槽 1 の攪拌中や攪拌後の様子は図 2.6-33 に示す通り。

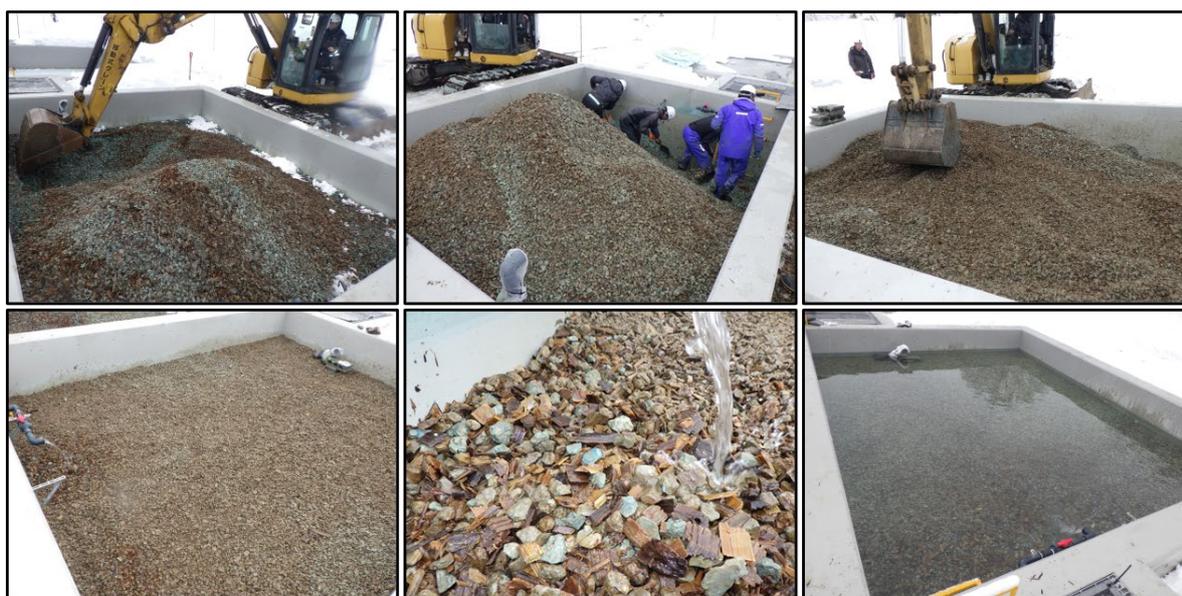


図 2.6-33 反応槽 1 内容物の攪拌中、攪拌後の様子

## (2) 金属濃度

原水、石灰石槽、反応槽 1、反応槽 2 の溶解性金属濃度を図 2.6-34 に示す。前段の石灰石槽では、pH は 6.5 程度まであがっており、特筆すべき点としては溶解性 Pb 濃度の 40-50% 程度が除去されている点である。溶解性 Cu 濃度は 5% 程度除去されているが、Zn と Cd はほとんど濃度変化がない。

PAdeCS 反応槽では、両槽で 11 月頃までは pH も良好に上がっており、各金属の溶解性濃度も基準値以下まで低減されていた。しかし、経過日数と共に pH 上昇効果が弱くなり、金属濃度もそれに応じて高くなっていった。図 2.6-35 に示す通り、各金属の溶解性濃度は pH と相関関係が確認でき、その関係性は前述の小規模試験で得られたものとほとんど同様であった。

Zn、Cu、Pb、Cd の懸濁体も含めた全濃度の経時変化を図 2.6-36 に示す。図 2.6-34 を見ると反応槽 1 と反応槽 2 において、pH が上がらなくなり、各金属が出口で出てき始めた 12 月以降、Cu と Pb の溶解性濃度はほとんど同程度であった。一方で、図 2.6-36 のとおり、それぞれの全濃度は、反応槽 1 (PAdeCS : WC=1:1) よりも反応槽 2 (PAdeCS : WC=1:2) の方が低い結果となっている。これは、Cu と Pb の析出物が WC に捕捉されやすい可能性がある。

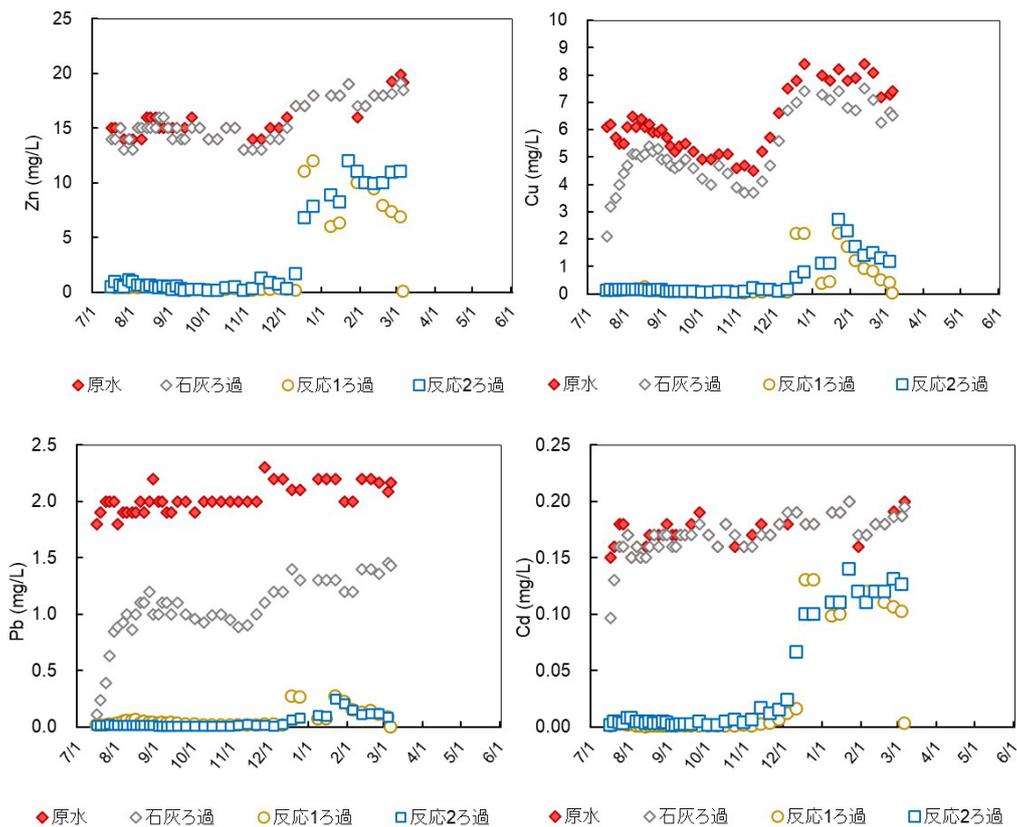


図 2.6-34 溶解性金属濃度 (ろ過サンプル)

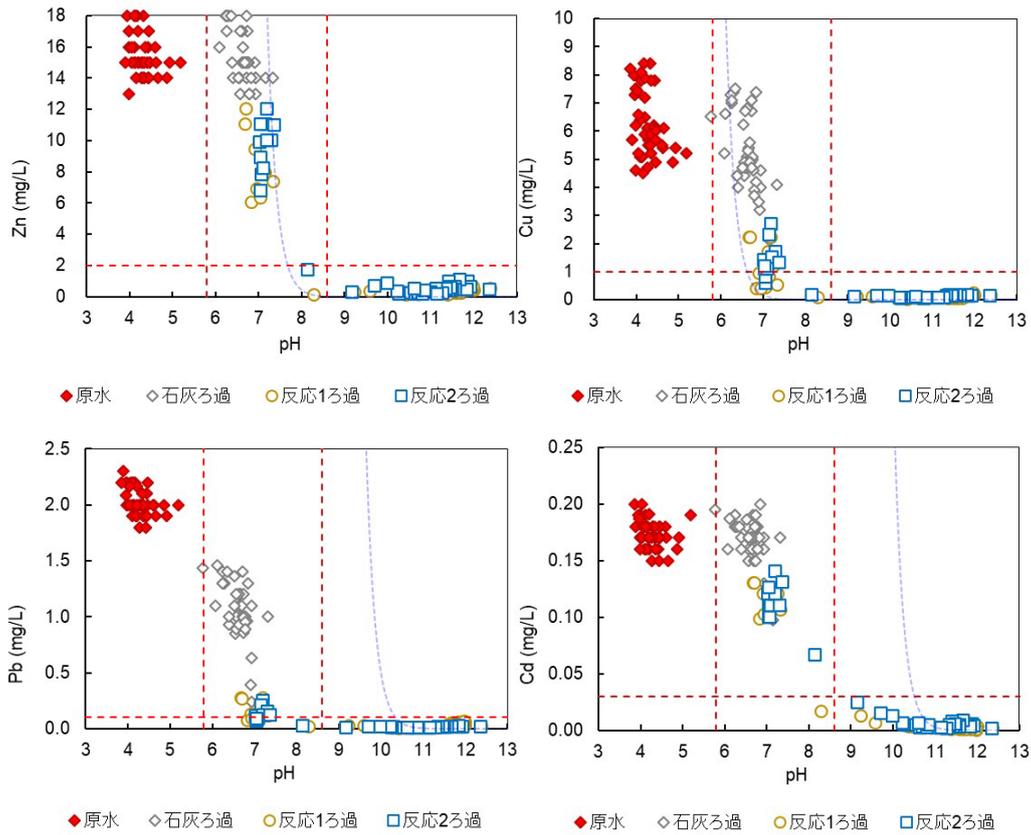


図 2.6-35 pH と溶解性金属濃度との相関

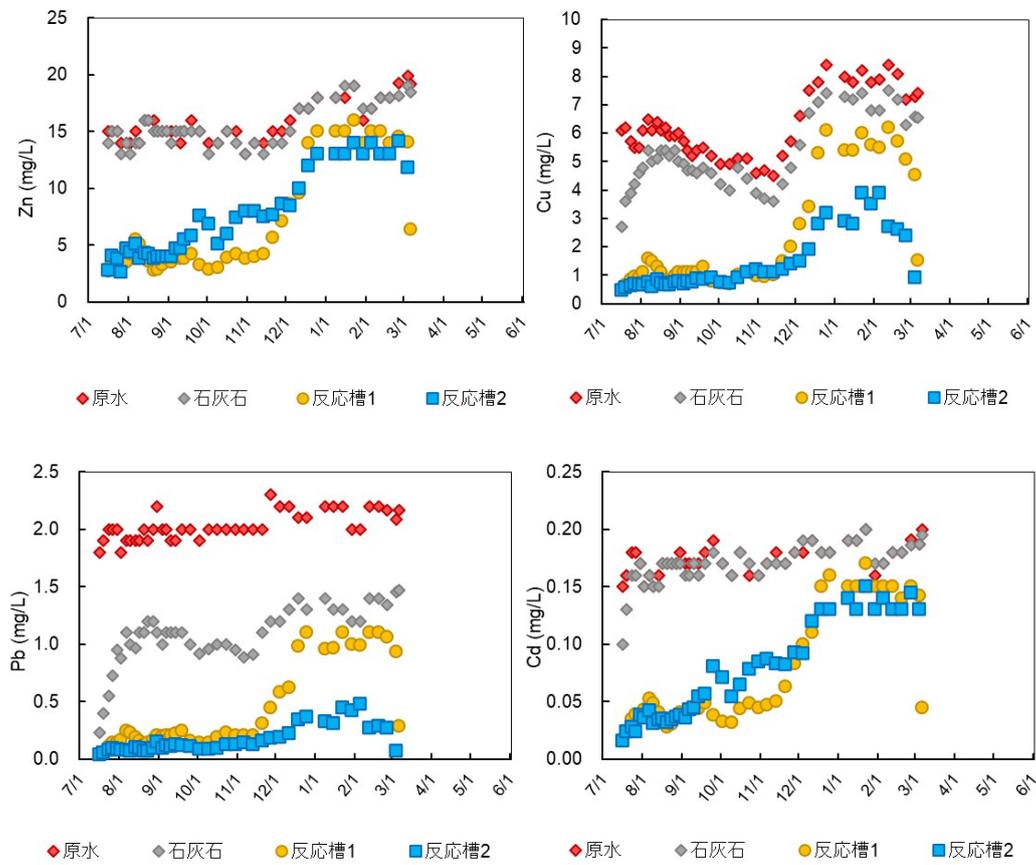


図 2.6-36 全金属濃度 (未ろ過サンプル)

### 2.6.6.6. 深度別内容物サンプルを用いたバッチ試験

反応槽 1 の表層から 0cm（表層）、30cm、60cm、90cm（内容物最下部）から採取したサンプルを洗浄したもの（図 2.6-31）から、PAdeCS だけを取り出して、ビーカーに入れる PAdeCS の容積と水（石灰石槽の出口の水＝反応槽に入るの水）の量を揃えて、pH を 1 分間隔でログしながら pH の上昇挙動を経時的に確認するためのバッチ試験を行った。条件は表 2.6-5 に整理した。また、参考として、未使用 PAdeCS を使った試験も行った。

表 2.6-5 バッチ試験の条件

	PAdeCS 嵩体積	試験水	水位
0cm（表層）PAdeCS	0.5 L	石灰石槽出口	1 L 目盛り
30cm 深度 PAdeCS	同上	同上	同上
60cm 深度 PAdeCS	同上	同上	同上
90cm 深度 PAdeCS	同上	同上	同上
未使用 PAdeCS	同上	同上	同上



図 2.6-37 バッチ試験の様子

（上段／左から 0cm、30cm、60cm、90cm PAdeCS、  
下段／左から 0cm、30cm、60cm、90cm、未使用 PAdeCS）

バッチ試験は図 2.6-37 のようにし、室温（15°C程度）で実施した。プラスチックビーカーに攪拌子を入れ、その上にゴミ取りなどで使われるステンレス網をおいて、その上に PAdeCS を置くことで、PAdeCS を入れた状態でも緩やかな攪拌ができるようにした。攪拌速度は 50-100 rpm 程度で合わせて行った。

以下に結果を示す（図 2.6-38、最初 60 分拡大版は図 2.6-39）。まずは未使用 PAdeCS を使用した場合、30 分程度で pH 11 まで上昇し、3 時間程度で pH 12 まで上昇した。各深度別の PAdeCS を用いた場合、深度が深くなるにつれて pH 上昇効果が低くなっていることが確認できた。

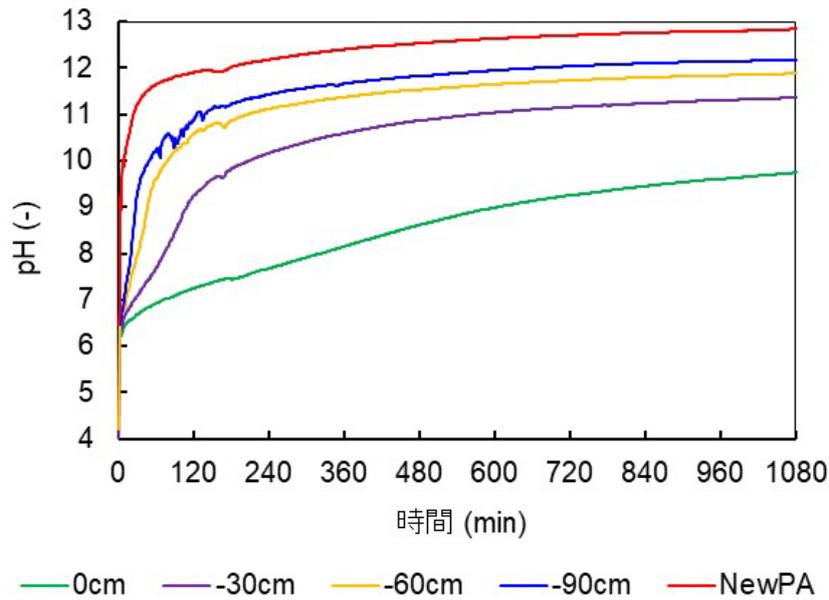


図 2.6-38 バッチ試験の pH 挙動

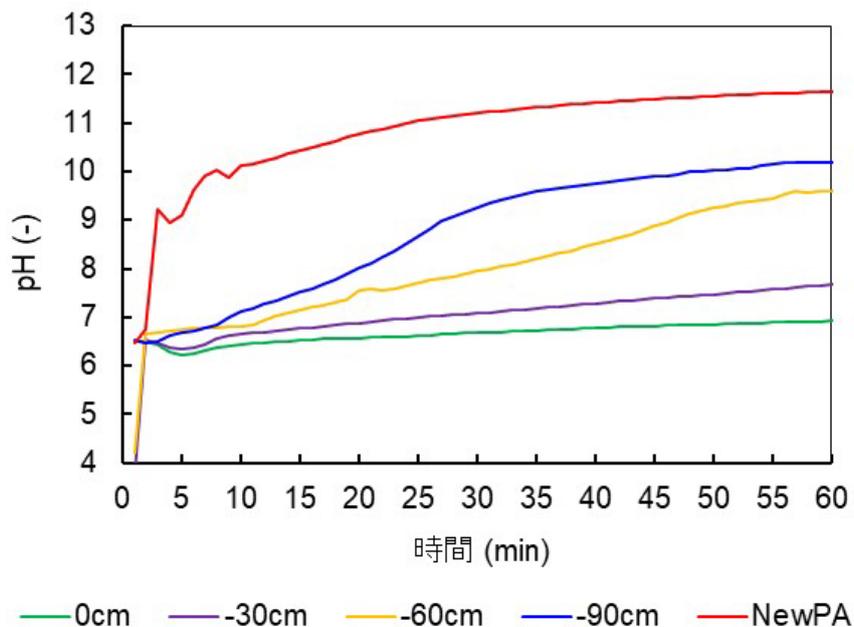


図 2.6-39 バッチ試験の pH 挙動（最初 60 分拡大）

1 時間後以降の pH の上昇挙動は、60cm 深度と 90cm 深度の PAdeCS で似ている傾向が見られた。また、0cm（表層）PAdeCS は 10 時間たっても pH 9 弱までしか上がっておらず、被覆による反応面積の現象が顕著であることが予想された。ここで、それぞれの PAdeCS 表面のアルカリ性度合いを目視で確認するために、フェノールフタレイン溶液を吹き付けた様子をまとめたものを図 2.6-40 に示す。



図 2.6-40 フェノールフタレインによる PAdeCS 表面のアルカリ性度合いの確認  
 (左から、0cm（表層）、30cm、60cm、90cm 深度、未使用 PAdeCS  
 上段はフェノールフタレイン塗布後、下段は塗布前)

#### 2.6.6.7. 実証試験まとめ

- ・ 石灰石槽は HRT4 h の運転条件で、8 か月間の間、中和効果が維持され、Fe の除去もでき、詰まりも生じることはなかった。
- ・ PAdeCS と WC を混合して反応槽に投入して通水を開始すると、通水開始初期に茶褐色に着色した水が出てくることが分かり、これはおそらく WC 由来の有機物の洗い出しによるものであると推察された。また、通水初期に配管内の流路を閉塞するようにスケールが付着するが、配管洗浄後はそのようなトラブルはなかった。
- ・ 反応槽 1 (PAdeCS : WC=1:1) と反応槽 2 (PAdeCS : WC=1:2) で pH の上昇効果が大きかったのは反応槽 1 であり、両槽ともに約半年経過したころから pH 上昇効果が低下し、坑道内試験で効果が認められたドレーンをして改善が見られなかった。しかし、試験開始 8 か月経過後に内容物を重機で攪拌することで pH 上昇効果は改善し、今後の確認事項の一つとしては攪拌メンテナンス後の持続性が挙げられる。
- ・ 内容物を攪拌した際に深度別に観察すると、上層と下層で様相が異なり、上層では青白色の析出物が多量に確認されたものの、下層ではほとんど確認されなかった。バッチ試験等により、下層の PAdeCS は pH 上昇効果を有していることが確認されたが、それらが入っていたにもかかわらず内容物の攪拌をする前に pH が 7.5 程度までしか上がっていなかったことを考えると、何らかの理由で下層のまだ pH 上昇効果を有している PAdeCS が十分に水と接触できていなかったと推測できる。このようなことが起こる要因としては、槽内の水の短絡や PAdeCS 周辺に析出物が多量に詰まっていたなどが考えられる。水の短絡については、上層と下層で析出物の付着状況が違った様子が、平面方向で比較的一様

に確認されたことから可能性は低いと考えられる。となると何らかの沈殿物が下層に分布する PAdeCS の周辺に存在していた可能性が高いが、金属析出物は確認されなかったため、WC 由来の何かが起因している可能性も考えられる。実際に WC 由来の茶色の皮状のものが PAdeCS 表面を覆っていた様子は確認できたため、現象としてはあり得ると考えられる。

- スケールアップ試験を行うことで、坑道内の小規模の試験では確認できなかったことが起こり、その対応策を検討し、実効性を確認することができたことは非常に有意義な知見の蓄積につながったと考える。

## 2.6.7. 小規模連続試験（後半）

### 2.6.7.1. 目的

坑道内での小規模試験（前半）および実証試験では、PAdeCS を WC と混ぜた条件で混合比や HRT を変えるなどして試験を実施した。これらの結果を受けて、PAdeCS 反応槽の課題としては以下3つが挙げられる。

- ・ PAdeCS は使用期間に応じて青白色の被覆が生じ、pH 上昇効果が低減する。
- ・ WC と混合した際、槽内で生じた懸濁体のうち 20～80%は槽内で捕捉することができず、槽外に流れ出てしまう。
- ・ WC は調達コストが比較的高価で混合材として選定するにはそれ相応の機能性が必要。
- ・ 通水初期に配管内にスケールが生じる原因は“おそらく”WC 由来の有機物の可能性がある。

よって、混合材としては WC の代わりにもみがら（調達コストは安価で、軽くて取り扱いもしやすく、空隙率も比較的高い※もみがら単独の空隙率は 60%程度）を用いることとする。また、PAdeCS の粒径を検討パラメータとする。これらの条件でいくつかの試験条件を組み、pH 上昇効果の持続性が高く懸濁体等も捕捉できる条件を選定することを目的とする。

### 2.6.7.2. 試験条件等

坑道内で実施する小規模試験の各反応槽に充填した内容物および HRT 等の試験条件を表 2.6-6 と図 2.6-41 小規模連続試験条件（後半）に示した。

なお、参考として、小規模連続試験条件（前半）の情報も一緒に載せている。

表 2.6-6 小規模連続試験条件（後半）

内容物、混合比		空隙率	HRT	流量	試験期間
		-	h	mL/min	
石 1	石灰石 5/20	0.45	2	240	2022/6-
PA3	PAdeCS(10/20, 密度 0.9 kg/L) : WC=1 : 1	0.5	7-15	13-24	2022/6-2024/1
PA4	PAdeCS(10/20, ρ0.9 kg/L) : WC=1 : 2	0.55	10-15	11-16	2022/6-2024/2
PA9	PAdeCS(10/20, ρ0.9 kg/L) : もみがら=1 : 1	0.5	11	16	2023/10-
PA11	同上	0.5	6	32	2024/1-
PA12	同上	0.5	3-5	38-64	2024/1-

PA3 と PA4 は PAdeCS を WC と混合しており、異なる混合比での筆面を行った前半の条件である。PA9、PA11、PA12 は PAdeCS をもみがらと 1:1 で混合しており、異なる HRT での比較を行った。

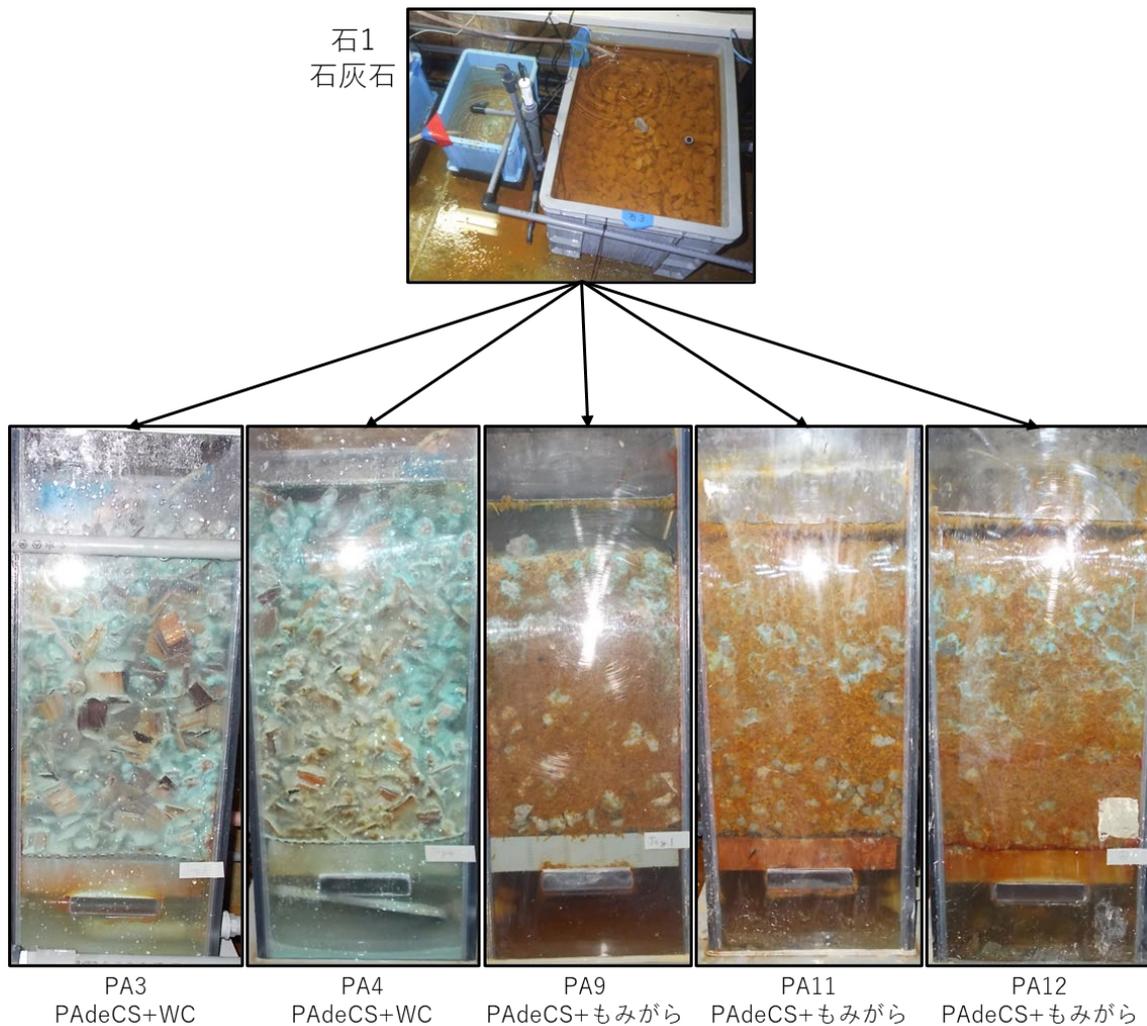


図 2.6-41 小規模連続試験条件（後半）

### 2.6.7.3. 結果

#### (1) 水温、HRT、pH の推移

試験期間中の坑道内気温および水温を図 2.6-42 に、HRT および流量を図 2.6-43 図 2.6-7 に、pH を図 2.6-44 に示した。

試験開始当初、PA9 は HRT 11h、PA11 は HRT 6h、PA12 は HRT 3h で運転をしていたが、PA12 は内容物の抵抗により 3h で安定的に流すことができずに OF してしまったため、その後流量を落とし、HRT を 4.5h、5.5h と長くして運転した。

pH については、PA9 (HRT11h) と PA11 (HRT6h) では pH 上昇の挙動に違いは見られず、安定して pH12 前後を維持していた。PA12 (HRT3-5h) は HRT3h の期間は pH が低下若干傾向であったが、HRT を 5.5h にして以降は安定して pH12 程度まで上昇している。PAdeCS を WC と混合した PA3 や PA4、実証試験では通水開始後に pH が低下傾向であることには変わりなく、半年程度で pH が上がらなくなる条件が多かった。一方でもみがらと混ぜている PA9 は pH12 で非常に安定しており、その安定期間は 5 か月を超えている。また、HRT が PA9 の半分である PA11 でも pH は 2 か月以上安定している。これは、PAdeCS の表面に析出物が

沈積するのではなく、もみがらの表面に沈積していることが推察され、比表面積の大きいもみがらを使った優位性が表れている結果となったと考えられる。2024年3月時点で底部ドレーンなどのメンテナンスは一切しておらず、今後、持続性を確認していくことになる。

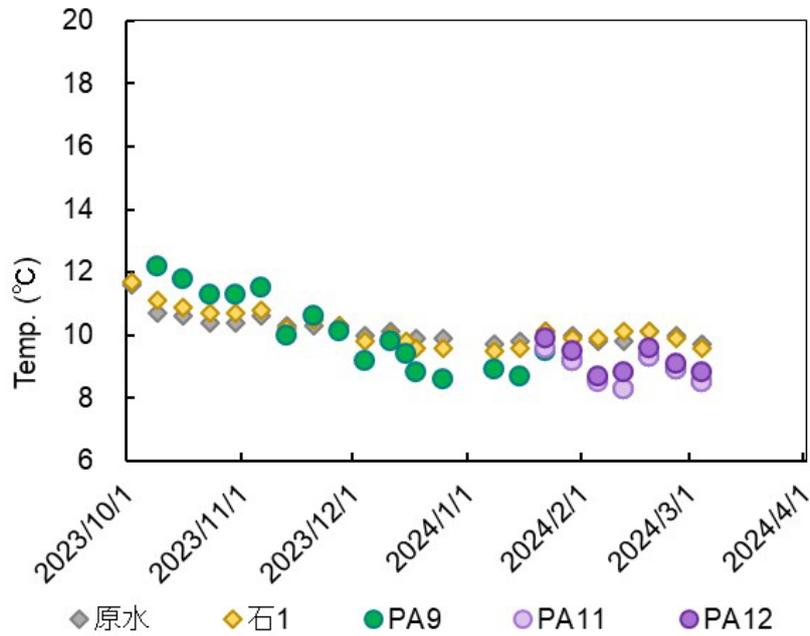


図 2.6-42 各反応槽出口の水温

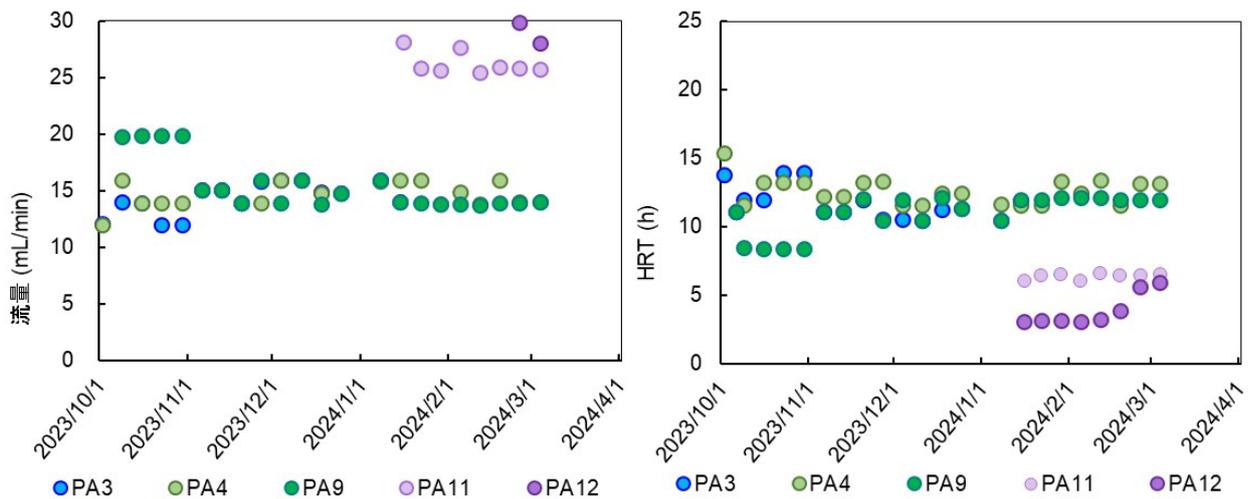


図 2.6-43 各反応槽の流量及び HRT

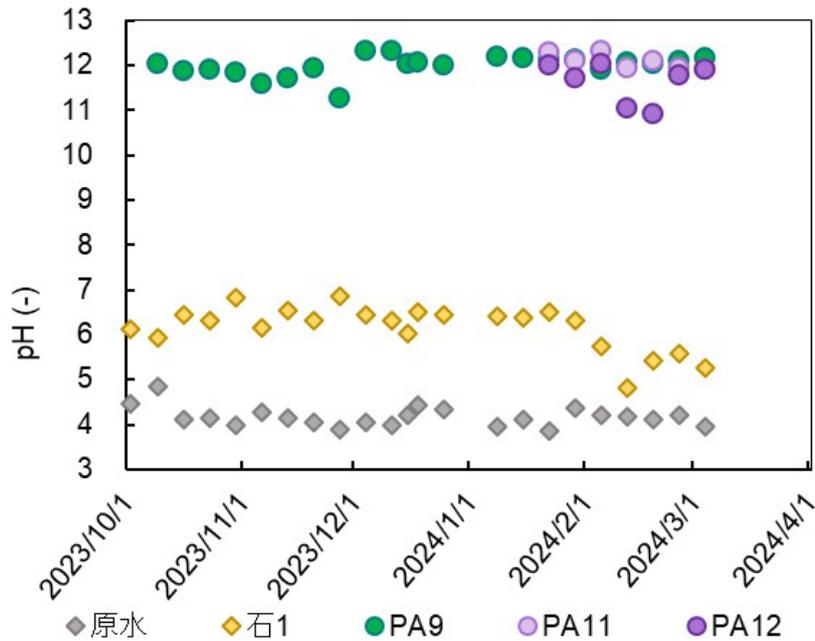


図 2.6-44 各反応槽出口の pH

## (2) 金属濃度

PA9、PA11、PA12 とすべての HRT 条件で pH は上がっているのので、各金属の溶解性濃度は非常に安定的に除去できている（図 2.6-45）。懸濁体含めた全濃度については、図 2.6-46 に示すが、PA9 および PA11 については全く問題なく処理ができています。これは、図 2.6-41 の写真からもわかるように、もみがらの単位空隙当たりの大きさが WC と比較して小さいので、フィルター効果が高いことに起因すると考えられる。PA12 では HRT が 3h の期間に少し pH が低下するに伴って各金属の懸濁体が出口で検出されているが、これは HRT が短いことで深度方向の線速度が大きくなるため、もみがらでの析出物の捕捉（ろ過）が間に合わないことを示していると考えられる。このことから、もみがらを混ぜた条件での HRT の下限値は 3-6h の間にあると考えられる。現状、HRT が 6h か 11h であれば pH 上昇効果の持続性は WC 条件よりも良好で、今後も持続性能を確認していく必要がある。

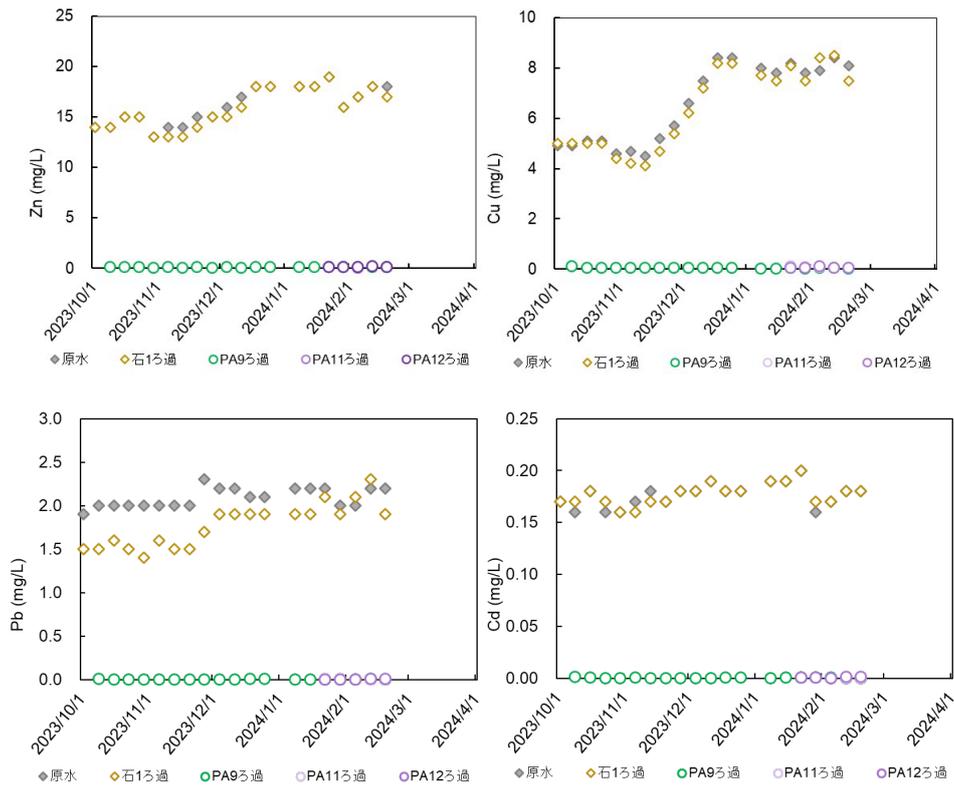


図 2.6-45 溶解性金属濃度 (ろ過サンプル)

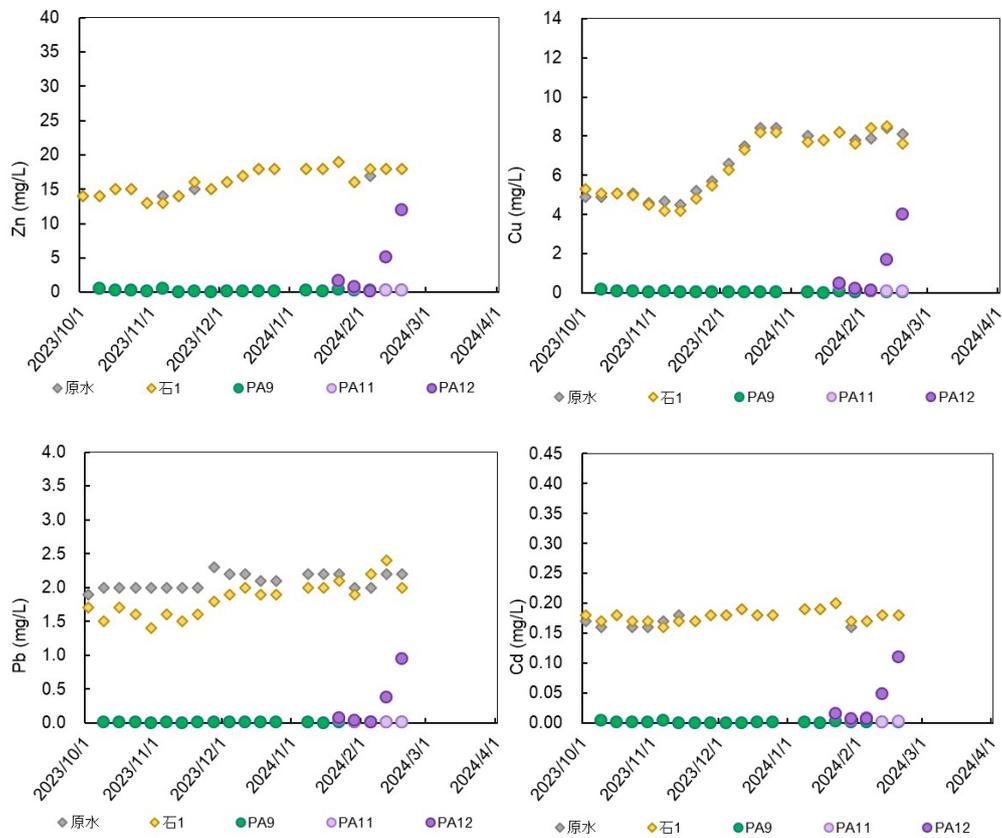


図 2.6-46 全金属濃度 (未ろ過サンプル)

#### 2.6.7.4. 小規模連続試験（後半）まとめ

- ・ PAdeCS にもみがらを混ぜることで pH 上昇効果の持続性が飛躍的向上し、HRT11 h の条件では少なくとも 5 か月もの間、pH を安定して維持することができた。また、HRT6 h の条件でも現状で少なくとも 2 か月の間、pH の安定維持が可能ということが分かり、今後も持続性について確認していく。
- ・ WC よりも比表面積の大きいもみがらを混合することで、槽内で生じる析出物の捕捉効果が高まり、HRT が 6 h の条件でも出口で Zn、Cu、Pb、Cd の懸濁体がほとんど出てこないことが確認できた。一方で、HRT が 3 h の場合は 50~70%の懸濁体が出てくることもわかり、もみがらを混合した条件での HRT の設定可能下限値は 3-6 h の間にあることが分かった
- ・ もみがら混合条件はまだ半年以上継続したデータがないので、今後継続してデータを蓄積し、長期的に運転した場合の処理性能などを確認していく必要がある。

#### 2.6.8. 総括

F 鉱山をモデル鉱山として、Zn および Cd を含む坑廃水の PT の調査研究を実施した。主成分が水酸化カルシウムからなるコンクリート廃材由来の PAdeCS というアルカリ材を用いて金属の析出除去を目指すのが、過年度の研究成果より、前段に石灰石槽を設置し炭酸水素イオンを供給することで、Pb や Cd といった pH を排水基準値以上にまで上げなければ水酸化物として析出しにくい金属元素を炭酸塩として析出させることができることを活用している。さらに、後段で PAdeCS を充填した反応槽に導水することで、pH をさらに上げて、金属を完全に除去することを目指すプロセスであるが、PAdeCS の主成分が水酸化カルシウムであることからその固液平衡の pH は 12 以上であり、これまで、PAdeCS 反応槽の HRT を調整することで pH の排水基準値上限の少し低いところまで pH を上げる条件を探ってきた。それと同時に、pH 上昇材である PAdeCS の表面が析出物等により被覆されてしまい、pH 上昇効果が低減することもわかってきた。今年度の試験では、特に PAdeCS の pH 上昇効果の持続性を高める、つまり長期運転に耐えうる条件設定を探るということに焦点を当てて試験およびデータ解析を進めてきた。その結果、過年度に PAdeCS との混合材として選定していた WC よりももみがらの方が機能性に優れていることが確認できた。具体的には、もみがらと混合することで PAdeCS の pH 上昇効果の持続性能が高まり、また、槽内で生じる懸濁体の捕捉効果も高まるというものである。次年度は、PAdeCS をもみがらと混ぜることを基本軸として実証試験を含めて進めていくことで、有用な知見の蓄積が期待できると考えられる。なお、PAdeCS を用いて pH 上昇効果の持続性が十分担保できる条件が得られた後、pH を排水基準上限値以下に収めることができる HRT 等の条件を模索する必要はあるため、引き続きその方向性での検討も継続することが求められると考える。

## 2.7. 水質予測モデルを用いた PT 水平展開検討

### 要旨

本事業では、国内における PT 技術の本格導入に向け、PT 技術を休廃止鉱山へ適応した際の水質予測が可能となる汎用的モデルの作成とその有効性の検討、これを用いた他鉱山への水平展開の検討材料整理を目的とする。

令和 5 年度事業では、令和 4 年度の事業で作成した PAdeCS 水路における坑廃水中和処理モデルを用い、F 鉱山にて実施されている小規模現地試験のデータを再現可能か検討した。昨年度作成した被覆項を含むモデルにより現地試験データを再現できることを明らかとし、PAdeCS とウッドチップの混合比率が変化した場合でも、被覆項の次数を変化させることで精度よく再現可能であることを見出した。また現地試験沈殿物の XAFS 分析結果から、モデル計算によって生じるとされた沈殿物とおおよそ同様の沈殿種が現地試験でも生じていることを確認し、モデルの確度を評価出来た。一方で定量的に比較すると依然として乖離が見られることから、モデル計算の中で用いている各種パラメータの情報更新や補完が今後の課題となると考えられた。ウッドチップの XRF 分析から Si や Al が多く補足されていることも明らかにし、ウッドチップが PAdeCS の被覆を抑制する機構に、Si や Al が関与している可能性が高いことも示唆する知見を得た。

また令和 5 年度事業では、E 鉱山も新たに検討対象とし、Fe による As の吸着・共沈機構の解明およびモデル化に取り組んだ。E 鉱山現地にて得られた沈殿物の XAFS 分析結果から、Fe 沈殿中に As が 3 価と 5 価が同時に存在していることを明らかにし、これまで別途に検討されてきた Fe と As(III)、Fe と As(V)の吸着・共沈現象両方を複合的に考慮する必要があることを見出した。ラボスケール試験へのモデル適用の結果、表面錯体モデルおよび表面沈殿モデルを含むモデル計算により試験データをおおよそ再現できることを明らかとした。一方で、(i) As(III)の吸着挙動が再現しきれない、(ii)共沈処理における As(III)と As(V)の相互作用を再現しきれない、などの課題もあり、ラボスケール試験に基づくさらなる現象理解が必要であることが示された。

## 目次

2.7.	水質予測モデルを用いた PT 水平展開検討.....	2.7-1
2.7.1.	本事業の目的と実施事項.....	2.7-5
2.7.2.	F 鉱山現地試験データへのモデル適用検討.....	2.7-6
2.7.2.1.	対象鉱山および中和剤.....	2.7-6
2.7.2.1.1.	対象鉱山と坑廃水組成.....	2.7-6
2.7.2.1.2.	中和剤.....	2.7-6
2.7.2.2.	中和処理予測モデルの概要.....	2.7-7
2.7.2.3.	現地試験概要.....	2.7-9
2.7.2.4.	現地試験データ.....	2.7-9
2.7.2.5.	現地試験データとモデル計算結果の比較.....	2.7-10
2.7.2.5.1.	石灰石槽.....	2.7-10
2.7.2.5.2.	PAdeCS 槽.....	2.7-10
2.7.2.6.	モデル計算における推定沈殿物種と XAFS 分析による現地試験での生成沈殿物種の比較	2.7-14
2.7.2.7.	試験前後のウッドチップ表面の XRF 分析結果.....	2.7-20
2.7.2.8.	F 鉱山現地試験データへのモデル適用検討まとめ.....	2.7-21
2.7.3.	E 鉱山における As 含有坑廃水を対象とした PT 導入検討.....	2.7-21
2.7.3.1.	対象鉱山および坑廃水組成.....	2.7-22
2.7.3.2.	Fe-As 吸着・共沈除去モデルの概要.....	2.7-23
2.7.3.2.1.	表面錯体モデル.....	2.7-23
2.7.3.2.2.	表面沈殿モデル.....	2.7-24
2.7.3.3.	ラボスケールでの Fe-As 吸着・共沈実験.....	2.7-25
2.7.3.3.1.	試薬.....	2.7-25
2.7.3.3.2.	水酸化第二鉄による As 吸着実験.....	2.7-25
2.7.3.3.3.	水酸化第二鉄による As 共沈実験.....	2.7-26
2.7.3.4.	E 鉱山現地集水井で得られた沈殿物の XAFS 分析.....	2.7-26
2.7.3.5.	ラボスケール試験結果とモデル計算結果の比較.....	2.7-28
2.7.3.6.	E 鉱山における As 含有坑廃水を対象とした PT 導入検討まとめ.....	2.7-31
2.7.4.	次年度の検討事項.....	2.7-31
2.7.5.	参考文献.....	2.7-32

## 目次

図 2.7-1	F 鉱山現地試験データ（上段：pH、下段：水温）	2.7-10
図 2.7-2	石灰石及び PAdeCS 槽（PA4 槽）通水後の水温（PAdeCS 槽通水後の水温を平滑化）	2.7-11
図 2.7-3	PAdeCS 槽（PA4 槽）通水後の pH のモデル計算結果と現地試験データとの比較（プロット：実験値、実線：計算値）	2.7-12
図 2.7-4	石灰石及び PAdeCS 槽（PA1、PA3、PA4 槽）通水後の水温（PAdeCS 槽通水後の水温を平滑化）	2.7-12
図 2.7-5	PAdeCS 槽（PA1、PA3、PA4 槽）通水後の pH のモデル計算結果と現地試験データとの比較（プロット：実験値、実線：計算値）	2.7-13
図 2.7-6	被覆項次数 $n$ とウッドチップ混合比率の関係性	2.7-14
図 2.7-7	350 日目における PA4 槽内の Zn の沈殿物種の計算値	2.7-14
図 2.7-8	350 日目における PA4 槽内の Cu の沈殿物種の計算値	2.7-15
図 2.7-9	350 日目における PA4 槽内の Pb の沈殿物種の計算値	2.7-15
図 2.7-10	350 日目における PA4 槽内の Cd の沈殿物種の計算値	2.7-16
図 2.7-11	Zn K 吸収端の XAFS スペクトル	2.7-17
図 2.7-12	Cu K 吸収端の XAFS スペクトル	2.7-17
図 2.7-13	Pb L3 吸収端の XAFS スペクトル	2.7-18
図 2.7-14	Cd K 吸収端の XAFS スペクトル	2.7-18
図 2.7-15	試験前（左）および試験後（右）ウッドチップ	2.7-21
図 2.7-16	E 鉱山集水井外観（左）および内観（右）	2.7-27
図 2.7-17	Fe K 吸収端の XAFS スペクトル	2.7-27
図 2.7-18	As K 吸収端の XAFS スペクトル	2.7-28
図 2.7-19	As(III)吸着試験における試験結果とモデル計算結果の比較（プロット：実験値、点線：計算値）	2.7-29
図 2.7-20	As(V)吸着試験における試験結果とモデル計算結果の比較（プロット：実験値、実線：計算値）	2.7-29
図 2.7-21	As(III)、As(V)共存系における吸着試験結果とモデル計算結果の比較（プロット：実験値、実線・点線：計算値）	2.7-30
図 2.7-22	As(III)、As(V)共存系における共沈試験結果とモデル計算結果の比較（プロット：実験値、実線・点線：計算値）	2.7-30

## 表目次

表 2.7-1	F 鉱山の坑廃水組成 (高谷ほか(2022)より改訂).....	2.7-6
表 2.7-2	石灰石および PAdeCS の化学組成 (高谷ほか (2022) より改訂) .....	2.7-7
表 2.7-3	石灰石および PAdeCS の鉱物組成 (高谷ほか (2022) より改訂) .....	2.7-7
表 2.7-4	各鉱物の溶解速度パラメータ (高谷ほか (2022)より改訂).....	2.7-8
表 2.7-5	Zn K 吸収端における LCF 解析結果 .....	2.7-19
表 2.7-6	Cu K 吸収端における LCF 解析結果 .....	2.7-19
表 2.7-7	Pb L3 吸収端における LCF 解析結果 .....	2.7-20
表 2.7-8	Cd K 吸収端における LCF 解析結果 .....	2.7-20
表 2.7-9	試験前ウッドチップの XRF 測定結果 (単位 : wt%) .....	2.7-21
表 2.7-10	試験後ウッドチップの XRF 測定結果 (単位 : wt%) .....	2.7-21
表 2.7-11	E 鉱山坑廃水の坑廃水組成.....	2.7-22
表 2.7-12	水酸化第二鉄沈殿に対する As(V)表面錯体形成における吸着平衡定数 (D&M モデル) .....	2.7-23
表 2.7-13	水酸化第二鉄沈殿に対する As 表面錯体形成における吸着平衡定数 (Dixit et al., 2003) .....	2.7-24

### 2.7.1. 本事業の目的と実施事項

国内に多数存在する休廃止鉱山では、現在でも排水基準を超過する As・Zn 等の重金属を含む坑廃水が流出し続けている。このような坑廃水が河川等に流出した場合、周辺環境の汚染が生じ、深刻な社会問題を引き起こす可能性があるため、休廃止鉱山を管理する地方公共団体等は現在も多大な労力とコストを支払いながら坑廃水処理を継続している。本事業では、より持続可能性の高い処理手法と考えられる自然回帰型坑廃水浄化システム（金属除去作用を有する植物や天然材料等を活用する処理システム）に関して (Johnson & Halberg, 2005; Taylor et al., 2005; Fu & Wang, 2011)、坑廃水の状況や立地条件等を勘案した最適な浄化システムの導入を検討する。

前年度 (令和 4 年度) の事業では、石灰石や高アルカリ環境浄化剤 (PAdeCS) の複合水路を用いた酸性坑廃水の PT を対象に、水質予測が可能となる汎用的モデルを作成し、モデル計算による水温の影響評価結果をラボスケール試験および F 鉱山での現地試験の結果と比較することで、モデルの再現性の評価およびその高精度化を目指した。本年度 (令和 5 年度) の事業では、さらなるモデルの高精度化を狙い、引き続き F 鉱山での現地試験結果との比較を実施した(2.7.2 章)。また、ここで得られたモデル計算結果の確度を評価するために、現地試験にて得られた沈殿物の固体分析を実施することでその組成を明らかにし、モデル計算の結果生じるとされた沈殿種との整合をとった。比較により得られた情報をもとに、現行モデルの問題点を明示した。また昨年度は検討の対象とされていなかった E 鉱山における PT についてもモデル作成を試みた。E 鉱山の水質および現地で生じている沈殿種の情報からモデル計算のための基礎情報を収集し、現象を再現する基礎的なモデルの構築およびラボスケール試験との比較によるモデルの高精度化を試みた (2.7.3 章)。

## 2.7.2. F 鉱山現地試験データへのモデル適用検討

冬季の気温低下は鉱物溶解速度の低下をもたらし、PT による酸性坑廃水処理効率を大きく低減させる恐れがある。現に、国内の坑廃水処理試験施設においては、冬季の気温低下、それに伴う水温低下の影響により中和効率が著しく低下することが確認されている。寒冷地では特にその影響は顕著となることが予想されるため、この影響を考慮に入れた水路設計が今後必須になると考える。令和 4 年度の事業で作成した開放型水路による坑廃水中和処理予測モデルにおいて、温度影響を加味した予測が可能である可能性が示されたため、F 鉱山で実施されている現地試験のデータにこのモデルを適用し、現地での試験データを再現できるか検証した。

### 2.7.2.1. 対象鉱山および中和剤

#### 2.7.2.1.1. 対象鉱山と坑廃水組成

本事業では、東北地方の F 鉱山を対象として各種検討を行った。F 鉱山から排出される酸性坑廃水の組成値を表 2.7-1 に示す。坑廃水の組成は、季節や雨量などによっても大きく変動するが、表 2.7-1 に示す値は F 鉱山で観測された最高値 (最も水質が悪い時の値) となっている。なお、表中の網掛けは、当該元素が一律排水基準値を超えることを示す。

表 2.7-1 F 鉱山の坑廃水組成 (高谷ほか(2022)より改訂)  
(上段：F 鉱山の水質、下段：一律排水基準)

flow rate [m <sup>3</sup> /h]	pH	T.Fe [mg/L]	As [mg/L]	Zn [mg/L]	Pb [mg/L]	Cu [mg/L]	Cd [mg/L]	Mn [mg/L]	Al [mg/L]	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/L]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]
11	3.56	9.59	0	61	2.7	44.7	0.64	0.67	11	29	263
-	5.8-8.6	10	0.1	2	0.1	3	0.03	10			

表 2.7-1 に示す通り、F 鉱山から排出される坑廃水は pH および Zn、Pb、Cu、Cd の 4 元素が排水基準を満たしていない。特に Zn、Cu、Pb は排水基準値の 10 倍を超える極めて高い値を示しており、適切な処理が求められる。なお、モデル計算では電荷のバランスを整えるため、表中に示されていない元素 (Ca、Cl、P、K、Mg、Na、O<sub>2</sub>(aq)、SiO<sub>2</sub>) の濃度を、任意の値に設定している。

#### 2.7.2.1.2. 中和剤

利用する中和剤として、本事業では石灰石およびセメント由来の環境浄化剤である PAdeCS (日本コンクリート工業株式会社製) を想定した。石灰石および PAdeCS の化学組成および鉱物組成を表 2.7-2、表 2.7-3 に示す。

表 2.7-2 石灰石および PAdeCS の化学組成 (高谷ほか (2022) より改訂)

[wt%]	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	LOI
石灰石	0.39	-	0.04	0.23	0.64	98.12	-	0.01	0.05	0.04	43.4
PAdeCS	21.11	0.42	5.97	4.01	1.16	60.93	0.42	0.63	0.50	4.40	32.3

表 2.7-3 石灰石および PAdeCS の鉱物組成 (高谷ほか (2022) より改訂)

[mol/kg-rock]	石灰石	PAdeCS
曹長石	-	0.0916
鉄雲母	-	0.0252
灰長石	-	0.305
石灰石	9.99	1.02
石膏	-	0.372
金雲母	-	0.0649
ポートルンダイト	-	5.65
石英	-	1.83
菱鉄鉱	-	0.264

石灰石および PAdeCS の粒径は、共に 10-20 mm である。中和試験との比較により求められた各構成鉱物の反応比表面積は、石灰石が 0.80 cm<sup>2</sup>/g、PAdeCS 中のポートルンダイトが 1.19 cm<sup>2</sup>/g、石膏が 0.01 cm<sup>2</sup>/g、その他の鉱物が 1.00 cm<sup>2</sup>/g である。

なお、鉱物組成や反応比表面積の決定に関する詳細は、「令和 2 年度休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化調査研究事業報告書」および高谷ほか (2022) による報告を参照されたい。

#### 2.7.2.2. 中和処理予測モデルの概要

中和処理予測モデルの作成には地球化学反応シミュレーションパッケージである The Geochemist's Workbench (GWB ver. 17.0) の内臓プログラムである X1t を使用した (Bethke et al., 2021)。なお、ここで用いた X1t は一次移流拡散を考慮することができる汎用プログラムである。また、用いたモデルは令和 4 年度報告書で作成されたものと同様である。以下にモデル内で採用した反応速度則、反応速度定数および使用したデータベースの概要を記す。

鉱物の反応速度則には、以下の式 (2.1) を用いた (Oelkers et al., 1994; Shikazono et al., 2014)。

$$R = k * A * M * \left(1 - \frac{IAP}{K}\right) \quad (2.1)$$

ここで、 $R$  は反応速度 [mol/s]、 $k$  は反応速度定数 [mol/m<sup>2</sup>/s]、 $A$  は反応比表面積 [m<sup>2</sup>/mol]、 $M$  は中和剤の量 [mol]、 $IAP$  はイオン活量積、 $K$  は溶解度積である。また、各鉱物の反応速度定数は、中性条件における反応速度と酸およびアルカリによる反応促進項から求まる以下の式 (2.2) を使用した (Palandri & Kharaka, 2004)。

$$k = k_{25}^{acid} \exp \left[ -\frac{E_a^{acid}}{R} \left( \frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{H^+}^n + k_{25}^{neut} \exp \left[ -\frac{E_a^{neut}}{R} \left( \frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^{OH} \exp \left[ -\frac{E_a^{OH}}{R} \left( \frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{OH}^{nOH} \quad (2.2)$$

炭酸塩鉱物についてはアルカリ条件および、CO<sub>2</sub>分圧に依存する反応促進項が加わった以下の式(2.3)を使用した(Palandri & Kharaka, 2004; Chou et al. 1989)。

$$k = k_{25}^{acid} \exp \left[ -\frac{E_a^{acid}}{R} \left( \frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{H^+}^n + k_{25}^{neut} \exp \left[ -\frac{E_a^{neut}}{R} \left( \frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^{CO_2} \exp \left[ -\frac{E_a^{CO_2}}{R} \left( \frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] P_{CO_2}^n \quad (2.3)$$

式(2.2)-(2.3)において、 $k_{25}$ は25°Cにおける各項の反応速度定数、 $E$ は活性化エネルギー[kJ/mol]、 $R$ は気体定数[J/K・mol]、 $TK$ は絶対温度[K]、 $n$ は反応次数を示す。上記式に代入される各パラメータを表2.7-4に示す(Palandri & Kharaka, 2004; Raouf et al., 2012)。

表 2.7-4 各鉱物の溶解速度パラメータ (高谷ほか(2022)より改訂)

炭酸塩	Acid Mechanism			Neutral Mechanism		Carbonate Mechanism		
	$\log k$	$E$	$n$	$\log k$	$E$	$\log k$	$E$	$n$
石灰石	-0.3	-14.4	1	-5.81	23.5	-3.48	35.4	1
菱鉄鉱	-3.19	36.1	0.5	-7.53	52.2	-5.11	34.8	0.5
他の鉱物	Acid Mechanism			Neutral Mechanism		Base Mechanism		
	$\log k$	$E$	$n$	$\log k$	$E$	$\log k$	$E$	$n$
曹長石	-10.16	65	0.457	-12.56	69.8	-15.6	71	-0.572
鉄雲母	-9.84	22	0.525	-12.55	22	-	-	-
灰長石	-3.5	16.6	1.411	-9.12	17.8	-	-	-
石膏	-	-	-	-2.79	-	-	-	-
金雲母	-9.84	22	0.525	-12.55	22	-	-	-
ポートルンダイト	-	-	-	-3.26	75	-	-	-
石英	-	-	-	-13.4	90.9	-	-	-

また、熱力学データベースには“thermo.com.V8.R6+ database”を使用した。同データベース内では、Cdの炭酸塩鉱物である菱カドミウム鉱(otavite: CdCO<sub>3</sub>)に対しては、25°Cの温度条件下でのデータしかなかったため、本検討では全温度領域で同じデータを使用した。

被覆に伴うPAdeCSの反応表面積の経時的変化を再現するために、令和5年度報告書内にて式(2.1)中の表面積Aを求める式に被覆を勘案する項(以後、被覆項と呼称)を式(2.4)の通り導入した。

$$A = A' * \left( \frac{M}{M_{ini}} \right)^n \quad (2.4)$$

ここで、 $A$ は反応比表面積[m<sup>2</sup>/mol]、 $A'$ は初期反応比表面積[m<sup>2</sup>/mol]、 $M$ は現在存在する中

和剤の量 [mol]、 $M_{ini}$  は初期中和剤量 [mol]、 $n$  は次数である。これにより、中和剤消費に伴う反応表面積の減少速度よりも迅速に減少する表面積を計算的に再現することができるようになり、被覆による反応表面積の減少を疑似的に表現可能とした。

### 2.7.2.3. 現地試験概要

F 鉱山では、継続的に排出される坑廃水の処理のため、現地において小規模連続試験が実施されている。この試験は、①Fe 酸化槽、②石灰石槽、③PAdeCS 槽から構成されており、①の Fe 酸化槽で、約 8 割の Fe イオンを除去したのちに、石灰石槽、PAdeCS 槽と連続的に通水している。石灰石槽では pH を 6 程度まで上げることができ、ここでほぼすべての Fe や Al を除去、また炭酸イオンを供給する。その後、PAdeCS 槽内で pH を 9 以上に上昇させることにより、その他重金属の除去を達成している。なお、石灰石槽及び PAdeCS 槽は鉛直流型試験を採用しており、中和剤充填高さは 30 cm に設定されている。石灰石槽のカラム底面積は 2145 cm<sup>2</sup>、流量は 240 mL/min、HRT は 2 時間である。PAdeCS 槽のカラム底面積は 660 cm<sup>2</sup>、流量は 12~48 mL/min、HRT は 3.3~15.2 時間に設定している（試験途中に HRT を変更、詳細は後述）。また、PAdeCS 槽に関しては、ウッドチップの混合比率が異なる 3 種類の PAdeCS 槽を試験対象としており、PAdeCS とウッドチップの体積混合比率が 1:0、1:1、1:2 のものをそれぞれ PA1、PA3、PA4 と以後呼称する。

### 2.7.2.4. 現地試験データ

本検討で対象とする試験データを図 2.7-1 示す。原水、石灰石槽通水後、PA1、PA3、PA4 槽通水後の pH および水温を縦軸に示しており、横軸に時間（日時）を取っている。2022 年 6 月 16 日の試験開始から 2023 年 9 月 6 日までのデータを本検討の対象とする。原水の水温は、夏季は 12°C 程度で安定しているが、冬季の気温の低下が進むに伴い徐々に低下し、11 月頃には 10°C 程度となる。この季節性の水温変化は PAdeCS 槽通水後のほうがより顕著であり、夏季には 15°C を推移するが、冬季には 7°C 程度まで落ち込む。ここで PAdeCS 槽のほうがより水温変化が顕著なのは、反応槽への運搬の過程において外気の影響をより強く受けているためである。この水温の低下に伴い PAdeCS 槽通水後の中和効率が著しく低下する時期が存在する（図 2.7-1 中の 8 月 21 日~10 月 20 日を参照）。なお、随時石灰石槽および PAdeCS 槽の HRT を変更しており、水温の低下に加え、この HRT の変更も PAdeCS の中和効率低下に影響している。

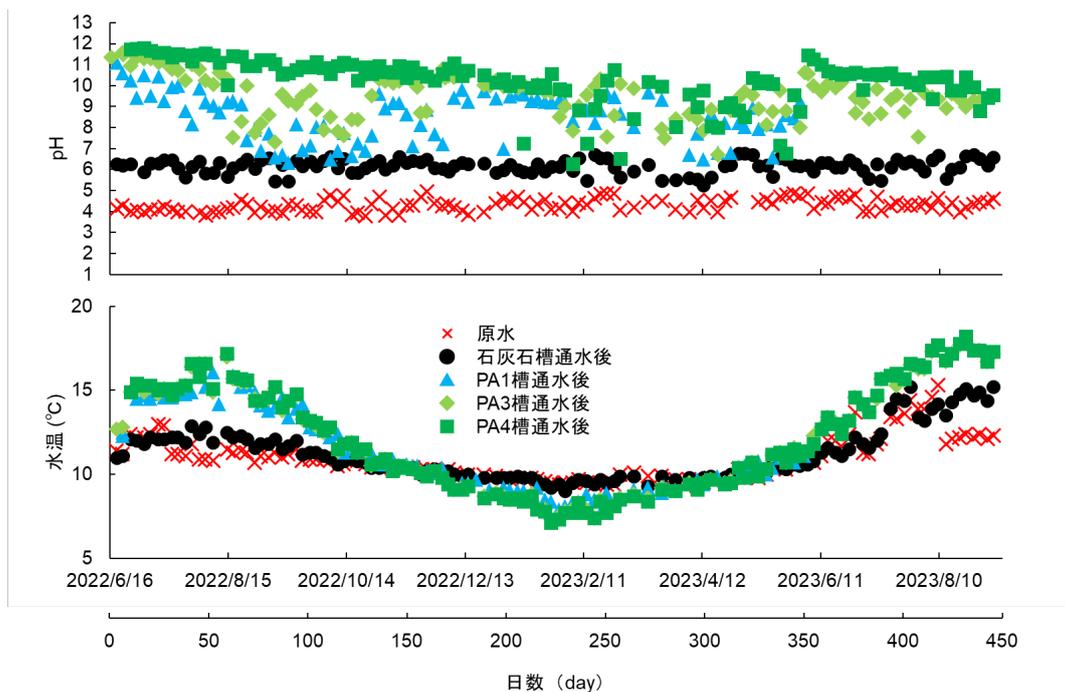


図 2.7-1 F 鉱山現地試験データ（上段：pH、下段：水温）

## 2.7.2.5. 現地試験データとモデル計算結果の比較

### 2.7.2.5.1. 石灰石槽

昨年度の検討より、石灰石による中和は水温の影響を強く受けないことを見出しており、モデル計算によって pH、Fe および Zn 濃度を再現することができた。以上より、本年度は石灰石槽に関する検討は省略することとした。

### 2.7.2.5.2. PAdeCS 槽

図 2.7-2 に図 2.7-1 中の石灰石通水後および PAdeCS 槽（PA4 槽）通水後の水温を抜粋したものを示す。なお、ドレンによる詰まりの除去とそれに伴う反応性の向上はモデル計算で再現できないため、PA4 槽のドレンを実施する前までのデータ期間を検討対象として取り扱うこととした。また図中に示す赤線は PAdeCS 槽通水後の水温をモデル計算の input 情報として使用するための平滑化温度である。これは、実測の温度情報をそのままモデル計算に使用できない（温度情報がある点数分の初期溶液をモデル計算の中で作成する必要があり、計算負荷が極めて大きくなってしまう）ためであり、簡便のために赤線のように温度を段階的に変化させることで計算負荷を減らしている（図上の水温が各段階での平滑化後水温）。また、各期間における HRT についても図上に併記している。

PAdeCS 槽に関しては、PAdeCS 中のポートランダイトが反応するに従い反応熱を生じ、水温が大きく上昇する。そのため、槽通水前後の水温が大きく異なっており、どちらの水温がモデルへの input 情報としてより適切か評価する必要がある。昨年度の検討の中で、槽通水後の水温を input 情報として用いた場合のほうがよりモデル計算と実測データが一致する結果が得られており、本年度の検討では、PAdeCS 槽通水後の水温を平滑化し input 情報として

用いて検討した。なお、現状この通水後の水温は試験的に得られているものであり、モデルの水平展開の際には通水後の水温を予測する何かしらの方法が必要となる。次年度以降の検討の中で、原水の水温から PAdeCS 槽通水後の水温を予測するための計算式を確立したいと考えている。

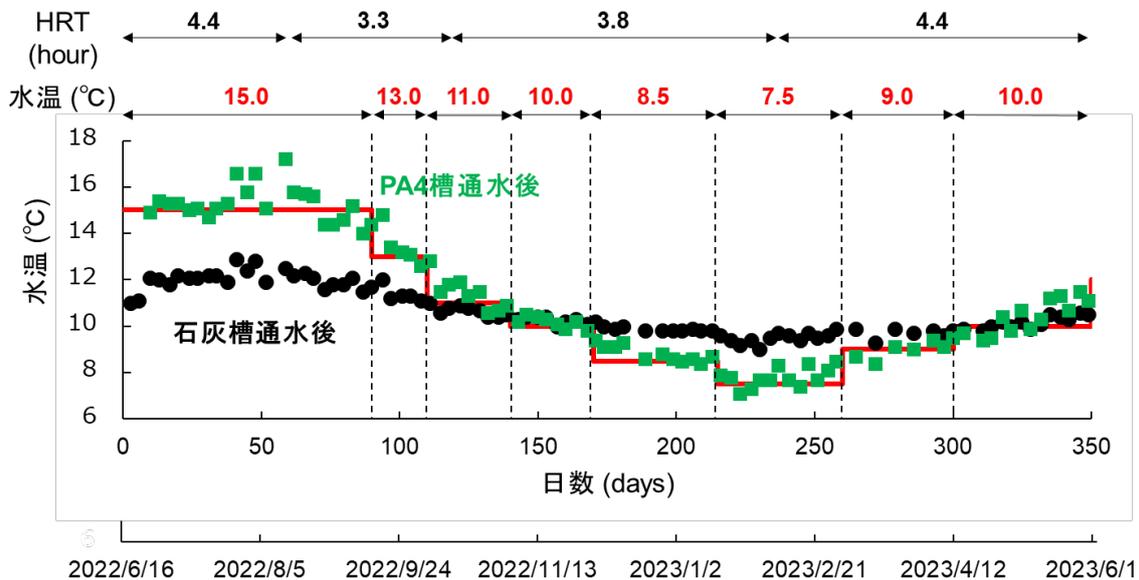


図 2.7-2 石灰石及び PAdeCS 槽 (PA4 槽) 通水後の水温 (PAdeCS 槽通水後の水温を平滑化)

図 2.7-3 に PAdeCS 槽 (PA4 槽) 通水後の pH の現地試験データとモデル計算結果の比較を示す。図中緑実線がモデル計算結果を示している。なお、このモデル計算における被覆項の次数  $n$  は 1 に設定されている。モデル計算結果が現地試験データをおおむね良好に再現しており、昨年度構築したモデルの有用性が示された結果となった。また、被覆項の次数  $n$  を 1 に設定することで実験結果を良好に再現できたことは、PA4 槽において、PAdeCS 被覆の影響が比較的小さいことを示している。これは PA4 層に PAdeCS : ウッドチップ体積比 = 1 : 2 で含まれているウッドチップの存在によって、PAdeCS の被覆が十分に抑制されていることを示している。

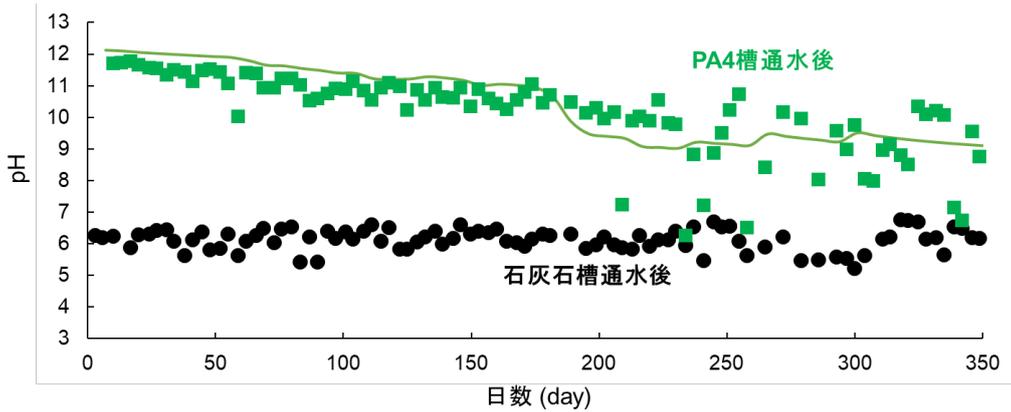


図 2.7-3 PAdeCS 槽（PA4 槽）通水後の pH のモデル計算結果と現地試験データとの比較  
（プロット：実験値、実線：計算値）

ウッドチップの混合比率を変化させた場合においても、同様に現地試験データをモデル計算によって再現できるか検証した。図 2.7-4 に図 2.7-1 中の石灰石通水後および PAdeCS 槽（PA1、PA3、PA4 槽）通水後の水温を抜粋したものを示す。PA1 および PA3 槽においてドレンを実施する前までのデータ期間を検討対象として取り扱うこととした。また図中に示す赤線は PAdeCS 槽通水後の水温をモデル計算の input 情報として使用するための平滑化温度である。図 2.7-1 に示す通り、PAdeCS 槽の水温はどれも同様の値を示していたため、同一の平滑化温度を input 情報として利用した。また、各期間における HRT についても図上に併記している。

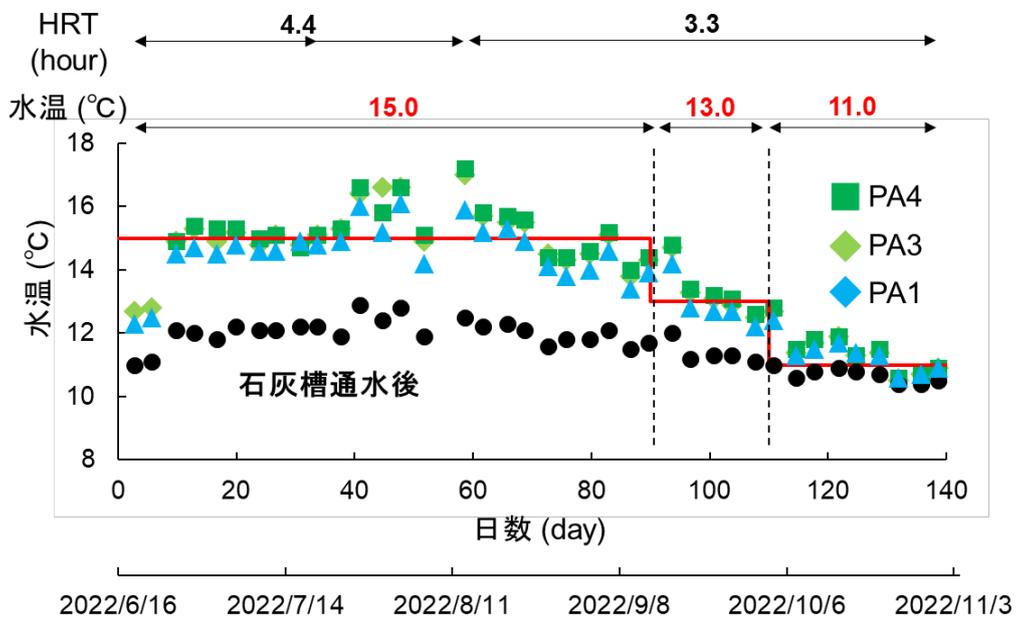


図 2.7-4 石灰石及び PAdeCS 槽（PA1、PA3、PA4 槽）通水後の水温（PAdeCS 槽通水後の水温を平滑化）

図 2.7-5 に PAdeCS 槽 (PA1、PA3、PA4 槽) 通水後の pH の現地試験データとモデル計算結果の比較を示す。図中実線がモデル計算結果を示している。PA4 のモデル計算の際には被覆項の次数  $n$  を 1 に設定することで現地試験データ良好に再現したが、PA1 および PA3 に関しては  $n$  をそれぞれ 50、10 に設定することで試験データを良好に再現した。PA1 および PA3 は PAdeCS : ウッドチップ体積比がそれぞれ 1:0 および 1:1 であり、ウッドチップの混合比率が小さくなるほどに次数  $n$  の値が大きくなることから、ウッドチップの量が増えるほど PAdeCS の被覆が抑制されていることを改めて確認できた。ここでウッドチップの混合比率と次数  $n$  の関係性をより定量的に評価するために、図 2.7-6 のように値をプロットした。その結果、 $n$  が 0 に漸近する指数関数でフィッティング可能であることを明らかにした。これに基づいて考えると、PAdeCS の被覆が起こらないように  $n$  を限りなく小さく、例えば 0.1 にしたい場合は、PAdeCS : ウッドチップ体積比は 1:3.2 程度にする必要があると算出でき、適切なウッドチップ混合比率を予測可能とできた。

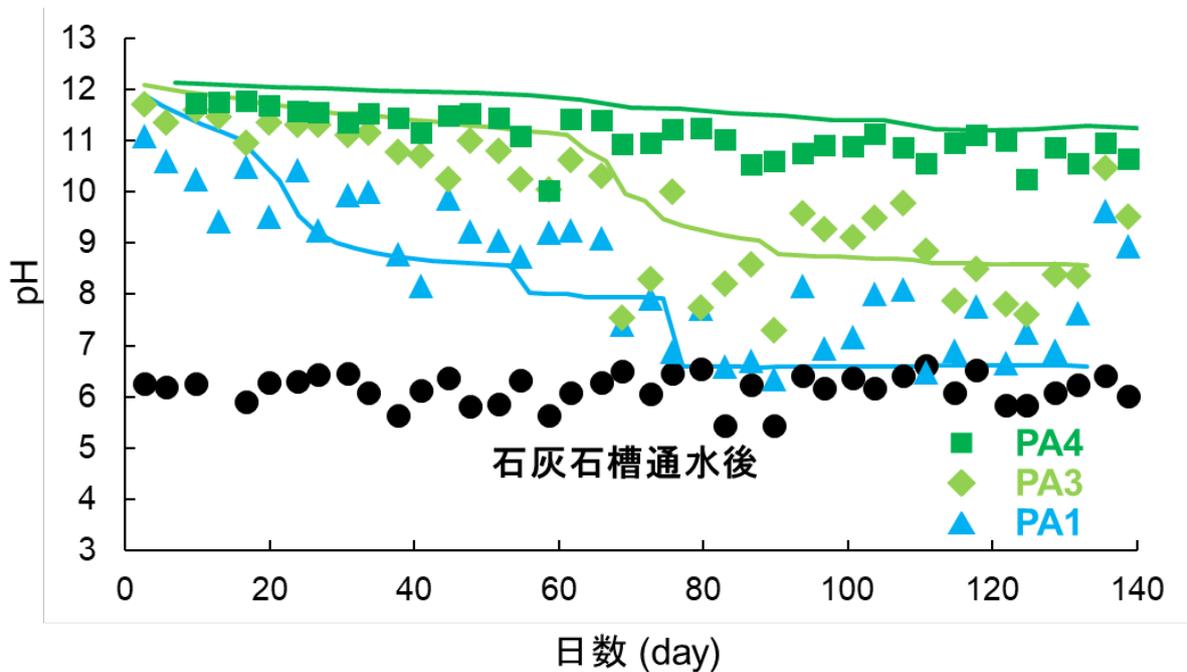


図 2.7-5 PAdeCS 槽 (PA1、PA3、PA4 槽) 通水後の pH のモデル計算結果と現地試験データとの比較 (プロット : 実験値、実線 : 計算値)

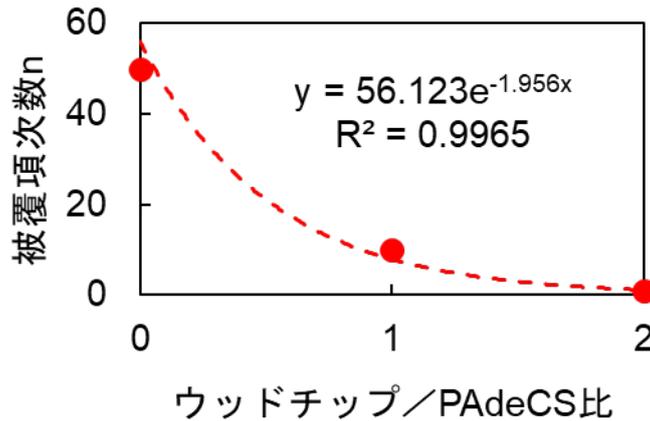


図 2.7-6 被覆項次数 n とウッドチップ混合比率の関係性

### 2.7.2.6. モデル計算における推定沈殿物種と XAFS 分析による現地試験での生成沈殿物種の比較

前章におけるモデル計算において、PAdeCS 槽におけるウッドチップの混合比率を変化させた場合でも、現地試験データを良好に再現できることを報告した。さらなるモデルの確度検証のために、モデル計算の結果生じると判定された各種重金属の沈殿種と、実際の現地試験において認められた沈殿種の比較を行った。図 2.7-7、図 2.7-8、図 2.7-9、図 2.7-10 にモデル計算によって得られた 350 日目の PA4 層における各深度の Zn、Cu、Pb、Cd の沈殿物種と生成量を示す。Zn に関しては、ケイ酸塩鉱物と水酸化物塩が生じ、Cu、Pb、Cd に関しては主に炭酸塩として重金属が沈殿する計算結果となった。

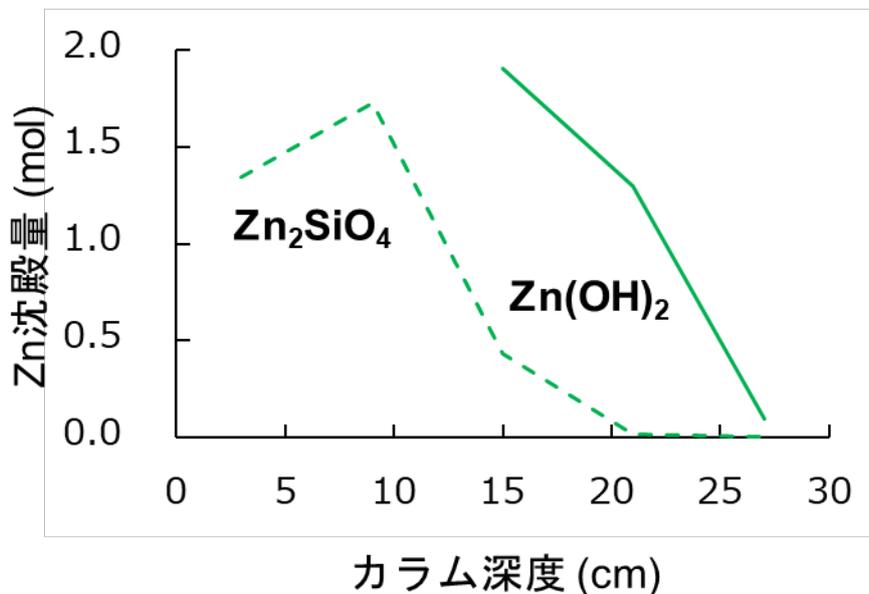


図 2.7-7 350 日目における PA4 槽内の Zn の沈殿物種の計算値

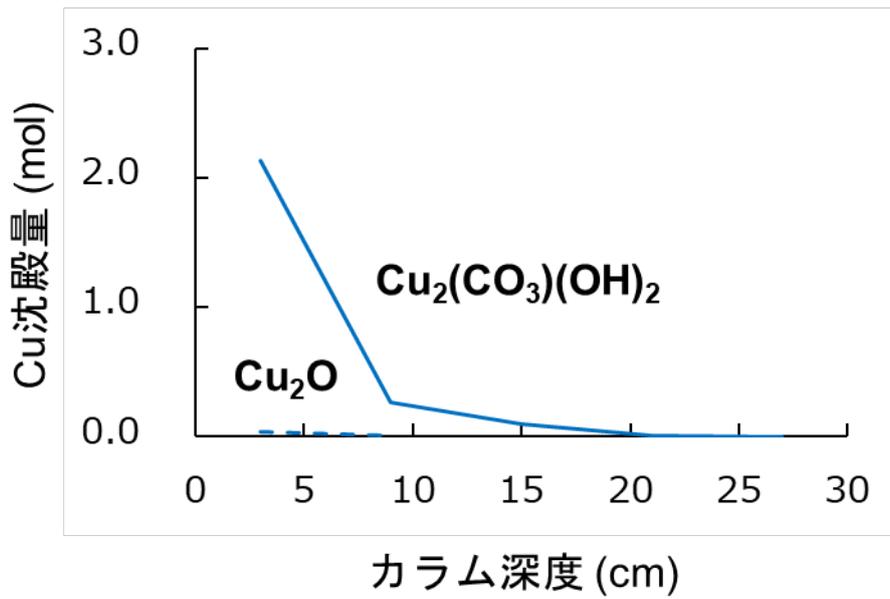


図 2.7-8 350 日目における PA4 槽内の Cu の沈殿物種の計算値

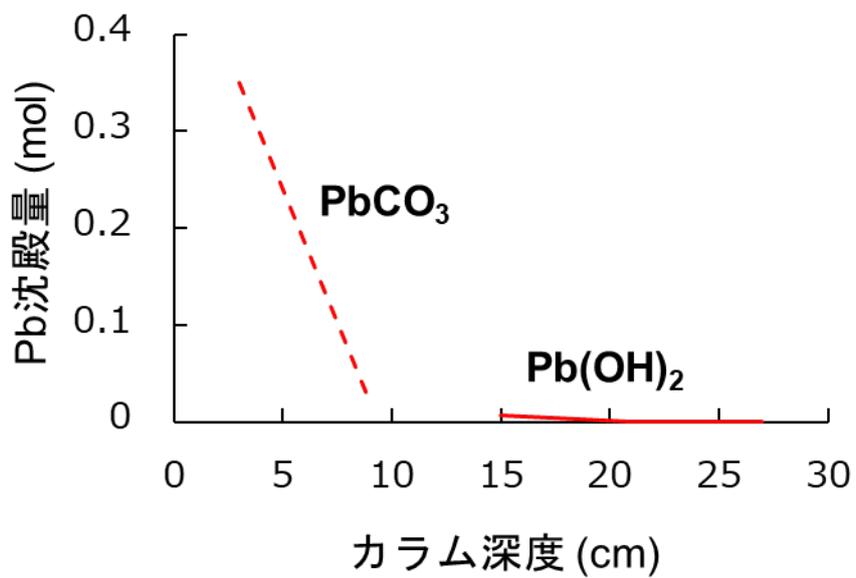


図 2.7-9 350 日目における PA4 槽内の Pb の沈殿物種の計算値

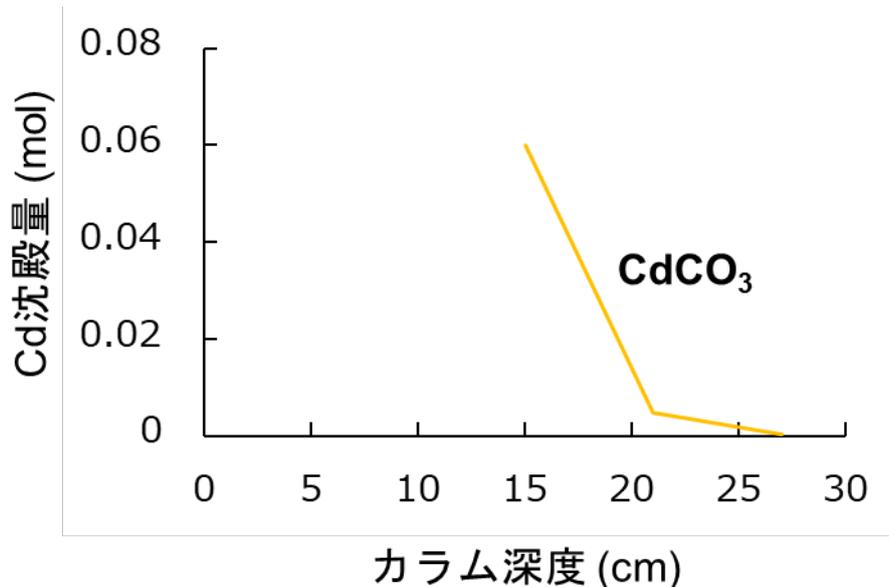


図 2.7-10 350 日目における PA4 槽内の Cd の沈殿物種の計算値

上記のモデル計算の結果得られた沈殿種と現地試験で実際に生成している沈殿物の比較のため、現地試験において得られた重金属沈殿物の XAFS 分析を実施した。なお、分析はあいちシンクロトロン光センターの BL11S2 にて実施し、沈殿物サンプルの XAFS スペクトルを対象に標準試料の線形結合による Linear Combination Fitting (LCF) 解析を適用することによって、沈殿種の同定を行った。図 2.7-11、図 2.7-12、図 2.7-13、図 2.7-14 に Zn、Cu、Pb、Cd の K 吸収端における PAdCS 槽で得られた沈殿物 (PA 沈殿) および標準試料の XAFS スペクトルを、表 2.7-5、表 2.7-6、表 2.7-7、表 2.7-8 に Zn、Cu、Pb、Cd の K 吸収端における LCF 解析結果を示す。なお、図中の赤線は LCF 解析におけるフィッティング曲線を示す。結果として、Zn が主にケイ酸塩として存在していること、Cu、Pb、Cd が炭酸塩として沈殿していることを明らかとし、モデル計算によって生じるとされた沈殿種とおおむね一致する結果となった。これにより構築したモデルが現地試験の実現象を再現することができていることを確認する一方で、定量的に比較すると、各沈殿物種の生成割合に乖離が見られた。この要因としては、①計算負荷の都合上 350 日の条件に絞って沈殿種情報の出力を行っていること、②モデル計算に利用した反応平衡定数等のデータベースが十分に拡充できておらず、仮定を含んだ計算になってしまっていること、などが挙げられ、これらの情報更新が次年度の課題になると考えている。また Cd に関しては、Mn 酸化物など他元素への吸着によって除去されている可能性も考えられ、現状のモデルではこれらの影響を考慮できていない点も解決すべき課題となりうる。

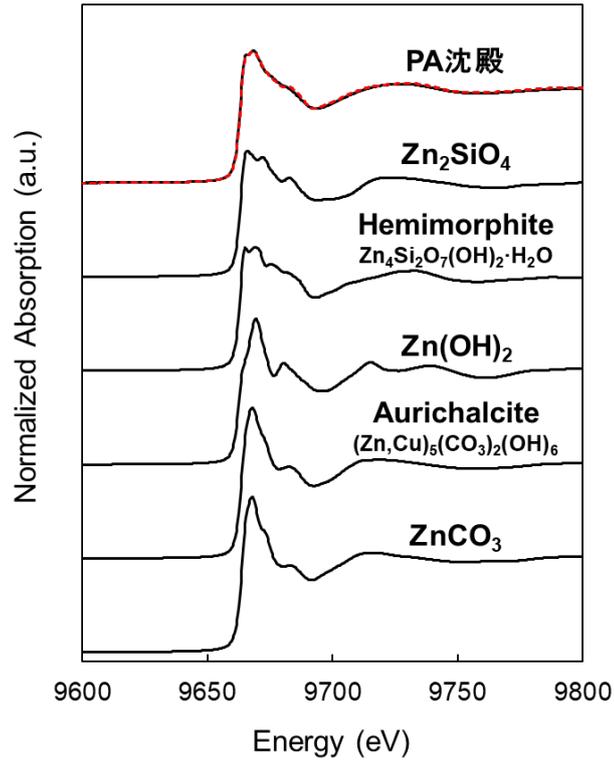


図 2.7-11 Zn K 吸収端の XAFS スペクトル

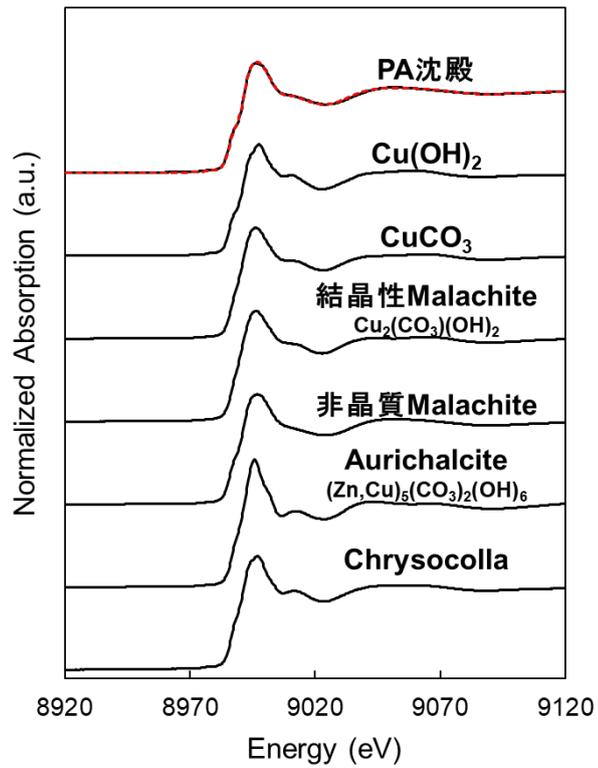


図 2.7-12 Cu K 吸収端の XAFS スペクトル

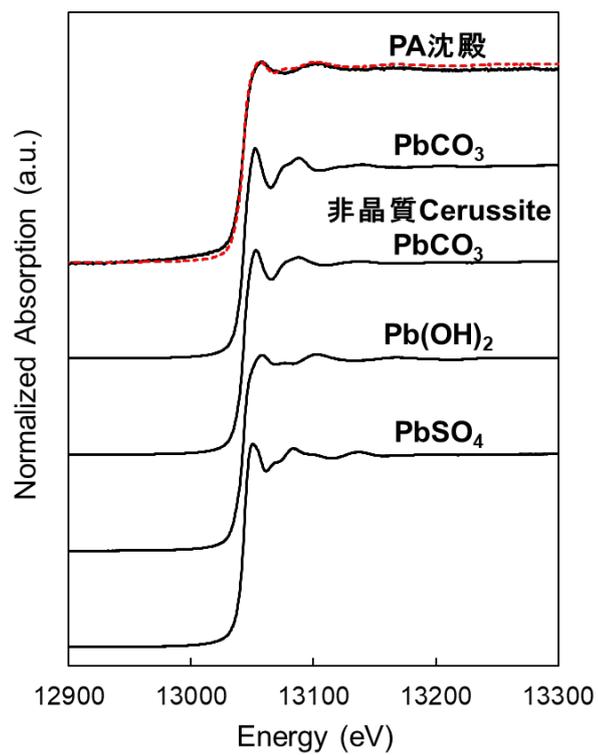


図 2.7-13 Pb L3 吸収端の XAFS スペクトル

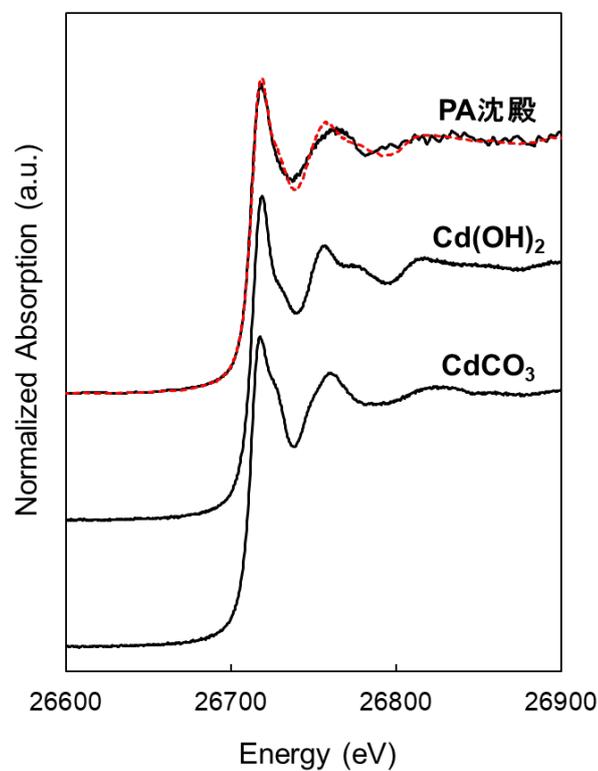


図 2.7-14 Cd K 吸収端の XAFS スペクトル

表 2.7-5 Zn K 吸収端における LCF 解析結果

沈殿種	PA沈殿中の割合 (%)
$Zn_2SiO_4$	14.1
Hemimorphite $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$	59.6
$Zn(OH)_2$	2.2
Aurichalcite $(Zn,Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$	25.1
$ZnCO_3$	0.0

表 2.7-6 Cu K 吸収端における LCF 解析結果

沈殿種	PA沈殿中の割合 (%)
$Cu(OH)_2$	19.6
$CuCO_3$	0.0
結晶性Malachite $Cu_2(CO_3)(OH)_2$	0.0
非晶質Malachite	73.3
Aurichalcite $(Zn,Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$	7.2
Chrysocolla $(Cu_{2-x}Al_x)H_{2-x}Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$	0.0

表 2.7-7 Pb L3 吸収端における LCF 解析結果

沈殿種	PA沈殿中の割合 (%)
PbCO <sub>3</sub>	0.0
非晶質Cerussite PbCO <sub>3</sub>	18.8
Pb(OH) <sub>2</sub>	83.8
PbSO <sub>4</sub>	0.0

表 2.7-8 Cd K 吸収端における LCF 解析結果

沈殿種	PA沈殿中の割合 (%)
Cd(OH) <sub>2</sub>	60.5
CdCO <sub>3</sub>	39.0

#### 2.7.2.7. 試験前後のウッドチップ表面の XRF 分析結果

現地試験において、ウッドチップを PAdeCS 槽に添加することで PAdeCS の被覆が抑制されている理由を把握するために、試験前後のウッドチップの XRF 分析を実施した。図 2.7-15 に試験前後のウッドチップの写真を、表 2.7-9、表 2.7-10 にそれぞれ試験前・試験後のウッドチップの XRF 分析結果を示す。試験前のウッドチップからは特に重金属や Al、Si などの元素は多く検出されなかったが、試験後のウッドチップからは重金属はもちろんのこと、Al や Si が多く検出される結果となった。坑廃水中に Si や Al はそこまで多く含まれないことを考慮すると、Si や Al の供給源としては、セメント系廃棄物由来の PAdeCS 中の骨材などが考えられる。PAdeCS 中のポルトランドイト (Ca(OH)<sub>2</sub>) の反応によって溶液の pH が強アルカリ条件になった際、Si や Al が骨材から溶出してくるが、これがウッドチップの表面で補足されたものと思われる。反応に伴う PAdeCS の被覆は従来重金属沈殿に起因すると考えてられていたが、Si や Al も PAdeCS の被覆要因になっていた可能性を示すものであり、それがウッドチップを添加することで優先的にウッドチップ表面に固定されることで、PAdeCS の被覆が抑制されている新たな可能性を示唆した。Si や Al と PAdeCS の被覆の関係性に関する詳細な調査は次年度の検討課題としたい。

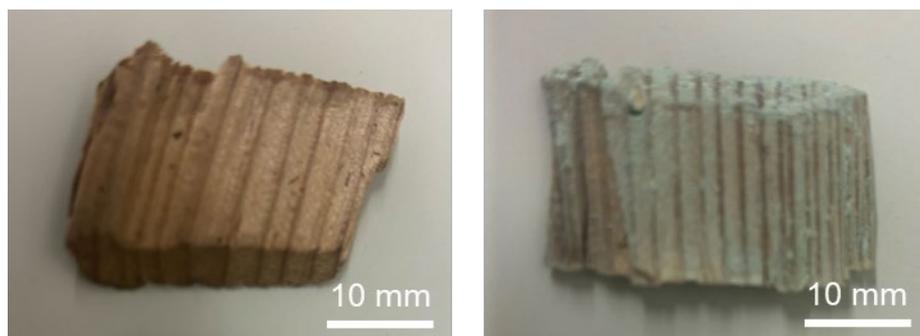


図 2.7-15 試験前（左）および試験後（右）ウッドチップ

表 2.7-9 試験前ウッドチップの XRF 測定結果（単位：wt%）

Al	Si	S	Ca	Cu	Zn	Pb
0.45	0.62	0.03	0.52	0.00	0.00	0.00

表 2.7-10 試験後ウッドチップの XRF 測定結果（単位：wt%）

Al	Si	S	Ca	Cu	Zn	Pb
2.52	5.91	1.38	1.27	1.45	0.76	0.25

#### 2.7.2.8. F 鉱山現地試験データへのモデル適用検討まとめ

現地試験へのモデル適用の結果、昨年度作成した被覆項を含むモデルにより現地試験データを再現できることを明らかとし、PAdeCS とウッドチップの混合比率が変化した場合でも、被覆項の次数を変化させることで対応できることを見出した。また現地試験沈殿物の XAFS 分析結果から、モデル計算によって生じるとされた沈殿物とおよそ同様の沈殿種が現地試験でも生じていることを確認し、モデルの確度を評価出来た。一方で定量的に比較すると依然として乖離が見られることから、次年度では、モデル計算の中で用いている各種パラメータの情報更新や補完が課題となる。またその際には、PAdeCS から溶出する Si や Al がどのような挙動を示しているのかに関しても、議論の必要があると考えられる。

#### 2.7.3. E 鉱山における As 含有坑廃水を対象とした PT 導入検討

本年度より E 鉱山を対象として、Fe と As を含有する坑廃水に対する PT 導入およびその水平展開を検討する。詳細は後述するが、対象の坑廃水は As を 3 価と 5 価で同時に含有する。これまで坑廃水処理のモデリングにおいて、Fe と As(V) 単独系、Fe と As(III) 単独系それぞれを対象に、Fe による As 固定化機構を検討した先行研究はあるものの、これらが共存する条件での検討事例はほとんど存在しない。将来的な E 鉱山での PT 技術の水平展開のためには、この As(III)、As(V) 共存系のモデル構築は急務であり、ラボスケール試験等を踏まえた基礎的な検討を元にモデルを構築しつつ、最終的には現地試験を再現するモデルへと高度化することを最終目標とする。

### 2.7.3.1. 対象鉱山および坑廃水組成

E 鉱山は九州地方に位置し、浅熱水性金鉱床を有する金鉱山としてかつて採掘がおこなわれていた。現在では操業が終了しているが As の濃度は環境基準を数倍上回っている。E 鉱山は義務者不在で、鉱害防止工事などが国の管理下で行われているが、E 鉱山周辺の土壌からの As の溶出が認められることから、今後も継続して十分な対策を行っていくべき地域であると判断される。E 鉱山坑廃水の水質を表 2.7-11 に示す。特徴として、As が比較的高濃度で含有されていること、その形態として 3 価および 5 価の両方の溶存種が存在していることが挙げられる。また、溶存酸素濃度が小さいため、通常では pH 4~5 で水酸化物を形成する Fe が沈殿せず、Fe(II)イオンとして存在していることも重要な特徴である。pH が 7 と、Fe を含有する坑廃水としては高く、中和処理の必要がないため、坑廃水に対して曝気処理を施し溶存酸素濃度を大きくするだけで、Fe(II)の酸化を促しつつ水酸化第二鉄沈殿を生成させることができるかと期待される。また、As は Fe 沈殿と高い親和性を示すため、共沈法によって除去できる可能性がある。このような特徴から E 鉱山において PT の導入を検討する余地があることがわかる。薬剤添加を極力抑えるため、特段 As(III)を As(V)に酸化するプロセスを用意することは想定していないが、それにより As は As(III)と As(V)が共存する状態で処理される必要がある。しかし、As(V)と As(III)が共存した状態での水酸化第二鉄沈殿による除去機構に関する研究は少ない。そのため As(III)・As(V)共存状態での水酸化第二鉄による除去機構を検討する必要がある。

表 2.7-11 E 鉱山坑廃水の坑廃水組成

pH	6.8
濃度 [mg/L]	
Total-Fe	28.5
Fe <sup>2+</sup>	27
Fe <sup>3+</sup>	1.49
As <sup>3+</sup>	5.28
As <sup>5+</sup>	2.58
Si	23.6
Ca	72
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	170

### 2.7.3.2. Fe-As 吸着・共沈除去モデルの概要

Fe-As 吸着・共沈除去モデルの作成には地球化学コードである PHREEQC (ver. 3、USGS) を使用した。またデータベースとしては、PHREEQC 内に格納されている minteq.v4 を使用し、必要に応じてデータベース内の情報を変更・更新した。以下にモデル内に組み込んだ表面錯体モデル・表面沈殿モデルの説明を記す。

#### 2.7.3.2.1. 表面錯体モデル

表面錯体モデルとは各イオン種の金属沈殿表面への収着現象を 2 次元的な吸着現象（表面錯体形成）として取り扱いモデル化したものである。Fe と As の濃度がヒ酸鉄 ( $\text{FeAsO}_4$ ) 沈殿を形成するのに不十分な条件では、水酸化第二鉄による As の共沈除去は表面錯体形成と表面沈殿によって説明されるため、表面錯体モデルは共沈処理を定量モデル化するにあたってベースのモデルとなる。表面錯体モデルに関してはすでに既存のものが広く知られており (Tokoro and Kato, 2021)、本研究では既存の表面錯体モデルを使用した。

表面錯体モデルを実施するにあたって各種パラメータの設定を行う必要がある。表面錯体モデルに必要なパラメータは吸着媒の表面特性、交換容量、各種吸着反応の吸着平衡定数である。本実験では吸着媒は鉄の水酸化物である水酸化第二鉄である。一般的に吸着媒の比表面積は  $\text{N}_2$  吸着による BET 測定によって求められるが、Dzombak and Morel (1990) は BET 測定では測定試料を乾燥させる必要があること、水酸化第二鉄は多孔質媒体であるため BET 測定に不向きであることを理由に水酸化第二鉄に関しては  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の一定値を使うことを推奨している。また、サイト密度に関しても実システムへの適用性を高めるために  $2.31 \text{ nm}^2$  を推奨している。水酸化第二鉄の表面水酸基の  $\text{H}^+$  吸着脱着反応、水酸化第二鉄への As(V) の表面錯体反応などの吸着平衡定数についても Dzombak and Morel (1990) によって報告されており、これらの値を使用したモデルは D&M モデルと呼称されている。D&M モデルにおける反応式と平衡定数値を表 2.7-12 に示す。表面錯体モデルや表面沈殿モデルに関する過去の研究ではこれらの値が使われることが多い。

表 2.7-12 水酸化第二鉄沈殿に対する As(V) 表面錯体形成における吸着平衡定数 (D&M モデル)

Reaction	Log $K^{\text{int}}$
$>\text{FeOH}^0 + \text{H}^+ \rightleftharpoons >\text{FeOH}_2^+$	7.29
$>\text{FeOH}^0 \rightleftharpoons >\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8.93
$>\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons >\text{FeH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5.41
$>\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_4^0 \rightleftharpoons >\text{FeH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	8.61
$>\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_4^0 \rightleftharpoons >\text{FeHASO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	2.81
$>\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_4^0 \rightleftharpoons >\text{FeOHASO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	-10.12

一方で、本検討では D&M モデルではなく、Dixit らによって提唱されたサイト密度および

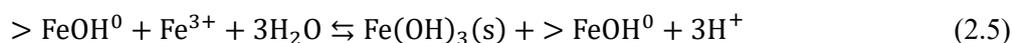
吸着平衡定数を使用した。これは、予備的にラボスケール試験結果とモデル比較をした際、D&Mモデルよりも Dixit らによって提唱されたものがより良い整合を示したためである。なお、Dixit らによって提唱されたサイト密度は As(V)と As(III)に対してそれぞれ異なる値を採用しており、As(V)に対しては  $2.6 \text{ nm}^{-2}$ 、As(III)に対しては  $3.5 \text{ nm}^{-2}$  である(Dixit et al., 2003)。また、表 2.7-13 に Dixit らによって提唱された反応式と平衡定数値を示す。

表 2.7-13 水酸化第二鉄沈殿に対する As 表面錯体形成における吸着平衡定数 (Dixit et al., 2003)

Reaction	Log $K^{\text{int}}$
$>\text{FeOH}^0 + \text{H}^+ \rightleftharpoons >\text{FeOH}_2^+$	7.29
$>\text{FeOH}^0 \rightleftharpoons >\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8.93
$>\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons >\text{FeH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	4.02
$>\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons >\text{FeHASO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-2.87
$>\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_4^0 \rightleftharpoons >\text{FeH}_2\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	9.28
$>\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_4^0 \rightleftharpoons >\text{FeHASO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	3.83
$>\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_4^0 \rightleftharpoons >\text{FeHASO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-2.5
$>\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_4^0 \rightleftharpoons >\text{FeOHASO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	-10.12

#### 2.7.3.2.2. 表面沈殿モデル

表面沈殿モデルとは表面錯体モデルに固体表面上で起きる表面沈殿生成を組み込み拡張したものである。表面沈殿モデルでは表面錯体反応に加え、元の固相に収着した金属イオンが連続的に沈殿に変化する相の形成を考慮する。原口ら (2013) は Fe の沈殿生成物とその上に新たに生成する固相を固溶体として扱うことで表面沈殿現象をモデル化した。本研究において元の固相は水酸化第二鉄、表面沈殿はヒ酸鉄である。以下に表面沈殿反応による反応式を表す。



固溶体の理論により、表面沈殿モデルにおける各固体種の挙動は、モル分率によって与えられる各固体種の活量によって決定される。したがって、固溶体の理論から各固体種の活量は以下のようにあらわされる。

$$\{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})\} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})] + [\text{FeAsO}_4(\text{s})]} \quad (2.7)$$

$$\{\text{FeAsO}_4(\text{s})\} = \frac{[\text{FeAsO}_4(\text{s})]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})] + [\text{FeAsO}_4(\text{s})]} \quad (2.8)$$

これらの式から、固体の活量が 1 以下となる。ここで各沈殿反応の溶解度積を考えると以下のように表せる。

$$K_{\text{spFe}(\text{OH})_3(\text{s})(\text{suf})} = \frac{\{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})\}\{\text{H}^+\}^3} \quad (2.9)$$

$$K_{\text{spFeAsO}_4(\text{s})(\text{suf})} = \frac{\{\text{Fe}^{3+}\}\{\text{AsO}_4^{3-}\}}{\{\text{FeAsO}_4(\text{s})\}} \quad (2.10)$$

固体の活量が 1 以下となることにより、 $K_{\text{spFe}(\text{OH})_3(\text{s})(\text{suf})}$ と $K_{\text{spFeAsO}_4(\text{s})(\text{suf})}$ は見かけ上小さくなるためバルク溶液中における沈殿生成に先駆けて収着イオンによる表面沈殿反応が起こりうると理解できる。なお表面沈殿モデルにおいては、各固体種の溶解度積は一定ではなく、式(2.7)–(2.10)から理解できるように、各条件における固体総量に対する各固体のモル分率によって変化する。それと同時に、そのモル分率を決定する表面沈殿生成の挙動は、各固体種の溶解度積によって決定される。

### 2.7.3.3. ラボスケールでの Fe-As 吸着・共沈実験

#### 2.7.3.3.1. 試薬

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaAsO}_2$ 、および  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を超純水にそれぞれ溶解して As(V)、As(III)、Fe(III)の各溶液を作製した。また、模擬坑廃水の pH 調整剤として、HCl を超純水に溶解し調整した 2 mass% 塩酸と、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を使用した。イオン強度調整 (0.05 mol/L) には NaCl を超純水に溶解して作成した溶液を使用した。

#### 2.7.3.3.2. 水酸化第二鉄による As 吸着実験

本実験では、対象とする坑廃水を基準として pH を 7 に設定した。また、As は 10 mg/L と設定し、初期溶液中の As/Fe モル比が 5、3、1、0.5、0.25、0.15、0.075、0.05 となるように Fe の濃度を変化させた。なお、As(III)単独系および As(V)単独系の場合はそれぞれ 10 mg/L になるように、混合系の場合は As(III)および As(V)がそれぞれ 5 mg/L、合計 10 mg/L の濃度になるように As(III)および As(V)を添加した。

初めに 100 mL メスフラスコ内に所定の pH となるように HCl および NaOH を入れ、所定の濃度の 2 倍となるように As(III)および As(V)を添加し、超純水で定容した。別の 100 mL メスフラスコ内に所定の濃度の 2 倍となるように Fe(III)を添加し、沈殿が発生しないように HCl および NaOH で pH を 1.5 に調整して定容した。これらの溶液を別々の 100 mL ビーカーに移し、HCl および NaOH を用いて pH を 7 に調整した。pH が安定したのを確認した後、これら

の溶液を 200 mL ビーカーにまとめ、マグネチックスターラーにて攪拌しながら HCl および NaOH を用い、所定の pH に調整し続けた。1 時間の反応時間経過後、孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターにて溶液をろ過した。得られたろ液については、全 As 濃度を ICP 発光分光分析装置によって、As(V)濃度をモリブデンブルー吸光光度法によって定量分析した。

#### 2.7.3.3.3. 水酸化第二鉄による As 共沈実験

本実験では、対象とする坑廃水を基準として pH を 7 に設定した。また、As は 10 mg/L と設定し、初期溶液中の As/Fe モル比が 5、3、1、0.5、0.25、0.15、0.075、0.05 となるように Fe の濃度を変化させた。なお、As(III)および As(V)がそれぞれ 5 mg/L、合計 10 mg/L の濃度になるように As(III)および As(V)を添加した。

100 mL メスフラスコ内に所定の pH となるように HCl および NaOH を入れ、所定の濃度の 2 倍となるように As(III)および As(V)を添加し、超純水で定容した。別の 100 mL メスフラスコ内に所定の濃度の 2 倍となるように Fe(III)を添加し、沈殿が発生しないように HCl および NaOH で pH を 1.5 に調整して定容した。これらの溶液を 200 mL ビーカーにまとめ、マグネチックスターラーにて攪拌しながら HCl および NaOH を用い、pH を 7 に調整した。1 時間の反応時間経過後、孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターにて溶液をろ過した。得られたろ液については、全 As 濃度を ICP 発光分光分析装置によって、As(V)濃度をモリブデンブルー吸光光度法によって定量分析した。

#### 2.7.3.4. E 鉱山現地集水井で得られた沈殿物の XAFS 分析

E 鉱山の現地集水井において沈殿物が生じている様子が見受けられたため、得られた沈殿物の XAFS 分析を実施し Fe および As の存在形態の把握に取り組んだ。なお、分析はあいちシンクロトロン光センターの BL11S2 にて実施した。図 2.7-16 に E 鉱山現地集水井の外観および内観を、図 2.7-17 および図 2.7-18 に集水井で得られた沈殿物の Fe K 吸収端および As K 吸収端における XAFS 分析結果を示す。なお沈殿物は集水井の水面付近のもの (Fe 沈殿 (表面)) および集水井底部のもの (Fe 沈殿 (底部)) の 2 試料を対象とした。

Fe K 吸収端における XAFS 分析の結果、Fe 沈殿は水酸化第二鉄沈殿である ferrihydrite およびヒ酸鉄沈殿である非晶質  $\text{FeAsO}_4$  と類似したスペクトルを示した。特に表面の Fe 沈殿は非晶質  $\text{FeAsO}_4$  と、底部の Fe 沈殿は ferrihydrite と類似していることを確認し、Fe の存在形態として、水酸化第二鉄とヒ酸鉄の両方が同時に生成している可能性を示した。これは As K 吸収端における分析からも確認されており、表面の Fe 沈殿中の As は 5 価のヒ酸鉄として存在している一方で、底部の Fe 沈殿中の As は 3 価と 5 価の両形態で同時に存在している結果を示した。As の 3 価は Fe と結晶性鉱物を生成しにくいを踏まえると、As の 3 価は水酸化第二鉄に吸着する形で、As の 5 価はヒ酸鉄沈殿もしくは水酸化第二鉄に吸着する形で存在していると考えられた。このことは、As(III)と As(V)が共存する場合の Fe との吸着・共沈による As 除去を検討する際、それぞれを複合的に考慮して考察する必要があることを示している。



図 2.7-16 E 鉦山集水井外観（左）および内観（右）

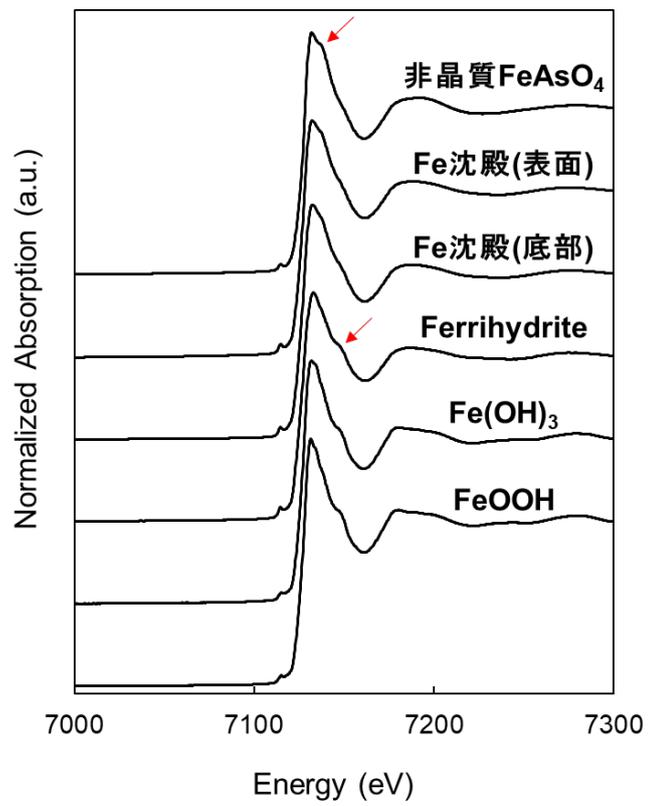


図 2.7-17 Fe K 吸収端の XAFS スペクトル

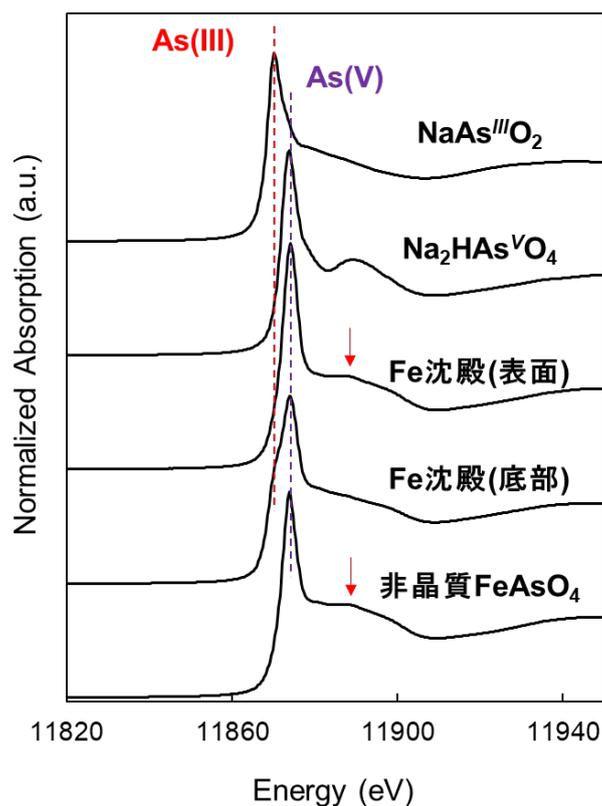


図 2.7-18 As K 吸収端の XAFS スペクトル

### 2.7.3.5. ラボスケール試験結果とモデル計算結果の比較

図 2.7-19 および図 2.7-20 に As(III)単独系もしくは As(V)単独系における吸着試験結果とモデル計算結果の比較を示す。また、図 2.7-21 に As(III)・As(V)共存系における吸着試験結果とモデル計算結果を示す。単独系であれば、As(III)、As(V)どちらの条件においても、構築したモデルによって実験値をよく再現できることを確認した。一方で As(III)・As(V)共存系においては、As(V)濃度はモデル計算値が実験値を良好に再現しているものの、As(III)濃度に関しては乖離している様子が見て取れる。このことは As(III)と As(V)が共存することにより、水酸化第二鉄に対する As(III)の吸着が As(V)に影響を受けている可能性を示している。この共存系における As(III)の吸着現象に関しては、次年度引き続き現象理解に努める。

図 2.7-22 に As(III)・As(V)共存系における共沈試験結果とモデル計算結果を示す。なお、ここで使用したモデルは、As(III)・As(V)共存状態における表面錯体モデルに表面沈殿モデルを組み合わせたものである。As(III)については共存系における吸着現象と同様にモデル計算結果は実際より吸着量を過小評価していることがわかる。As(V)については Fe/As モル比が小さい領域においてモデル計算が実験値を表せないことが確認されている。このことは、As(III)が As(V)と共存すると、As(V)の表面沈殿反応、つまりヒ酸鉄生成反応が阻害される可能性を示している。これに関しても次年度より詳細な検証が必要ではあるが、As(III)の存在が As(V)除去にも悪影響を及ぼす可能性を考えると、As(III)を As(V)に酸化するプロセスを導入検討する必要がある可能性が示唆される結果となったと言える。

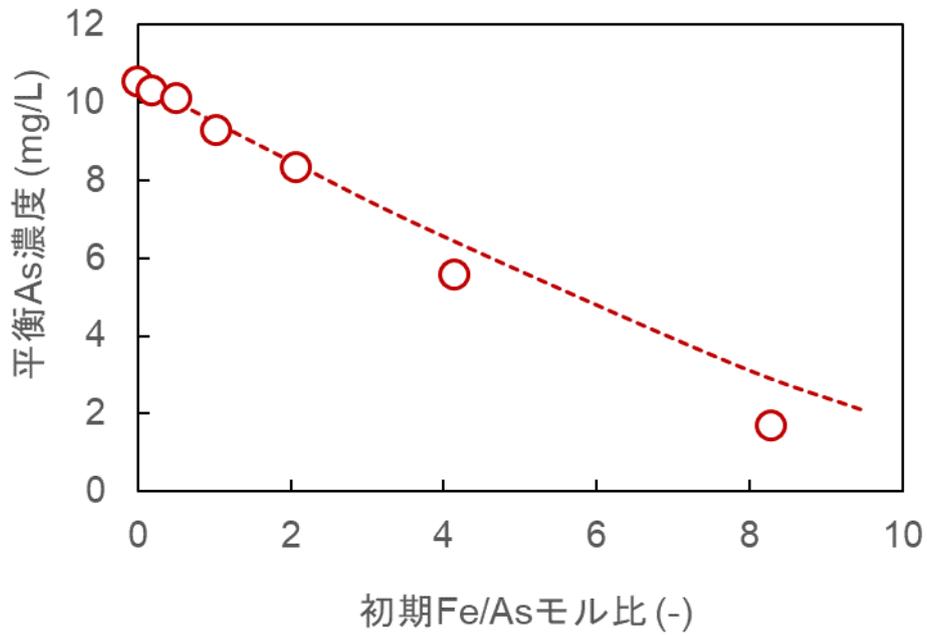


図 2.7-19 As(III)吸着試験における試験結果とモデル計算結果の比較 (プロット：実験値、点線：計算値)

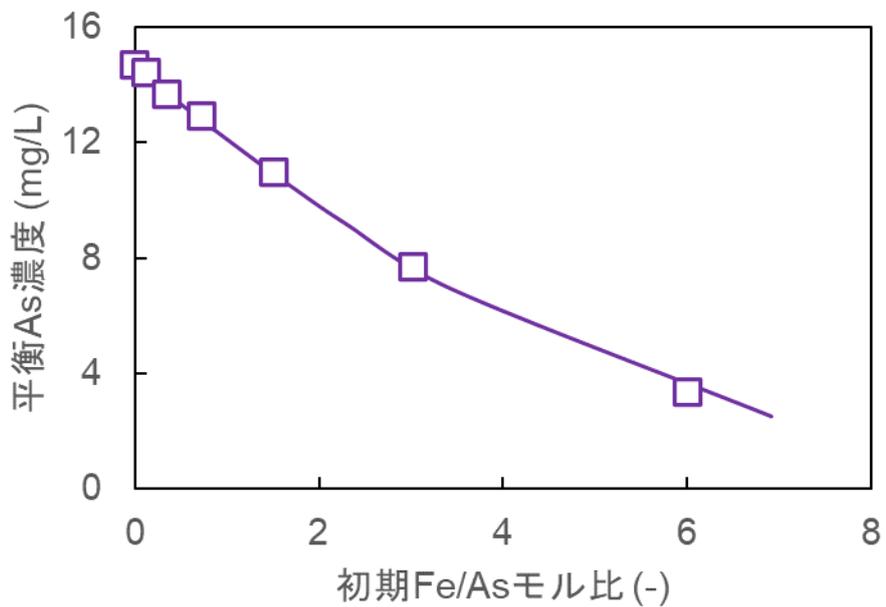


図 2.7-20 As(V)吸着試験における試験結果とモデル計算結果の比較 (プロット：実験値、実線：計算値)

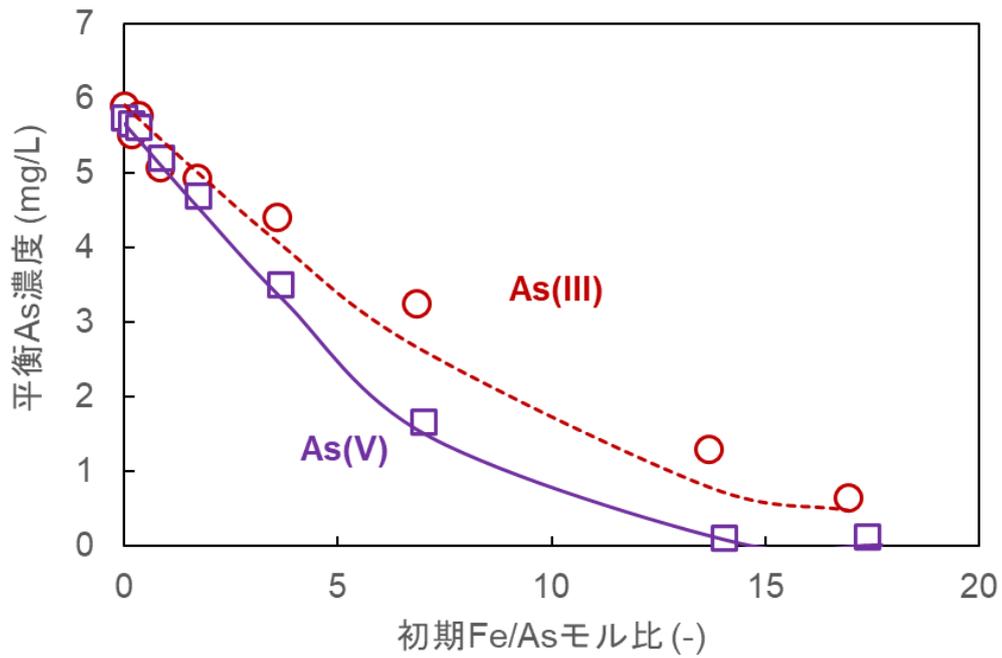


図 2.7-21 As(III)、As(V)共存系における吸着試験結果とモデル計算結果の比較（プロット：実験値、実線・点線：計算値）

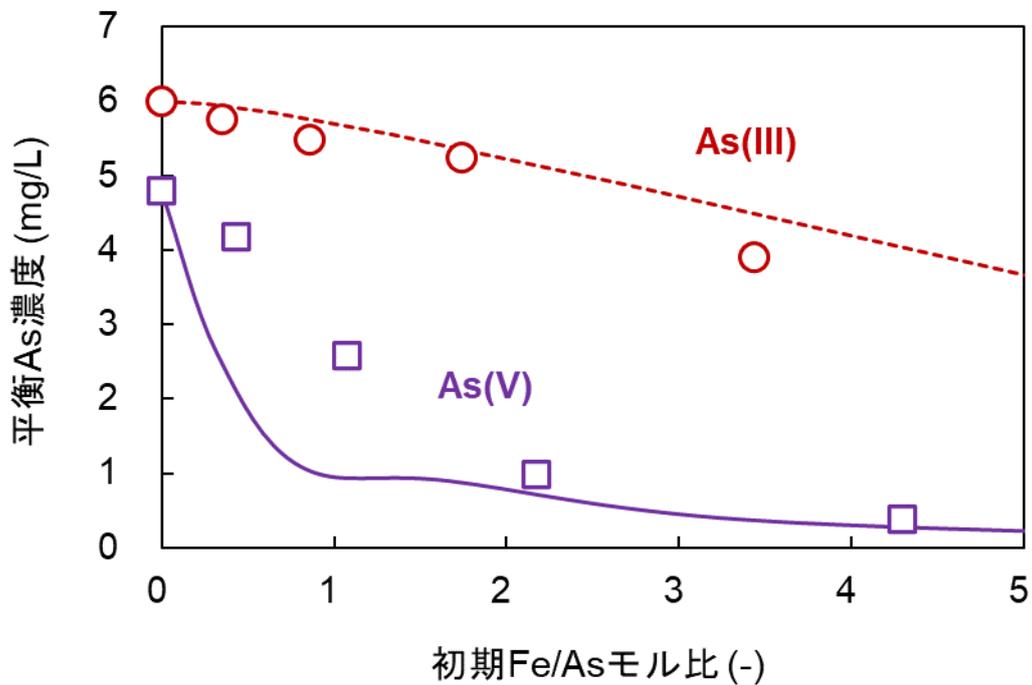


図 2.7-22 As(III)、As(V)共存系における共沈試験結果とモデル計算結果の比較（プロット：実験値、実線・点線：計算値）

#### 2.7.3.6. E 鉱山における As 含有坑廃水を対象とした PT 導入検討まとめ

E 鉱山現地にて得られた沈殿物の XAFS 分析結果から、Fe 沈殿中に As が 3 価と 5 価が同時に存在していることを明らかにし、これまで別途に検討されてきた Fe と As(III)の吸着・共沈現象、Fe と As(V)の吸着・共沈現象を複合的に考慮する必要があることを見出した。ラボスケール試験へのモデル適用の結果、表面錯体モデルおよび表面沈殿モデルを含むモデル計算により試験データをおおよそ再現できることを明らかとした。一方で、(i) As(III)の吸着挙動が再現しきれない、(ii)共沈処理における As(III)と As(V)の相互作用を再現しきれない、などの課題があり、次年度では、引き続きラボスケール試験に基づく現象理解を進める必要がある。また E 鉱山における現地試験も進んでいるため、そこで得られた現地試験データとモデル計算の比較から、モデルの高精度化にも取り組む必要がある。

#### 2.7.4. 次年度の検討事項

次年度の検討事項として、以下を挙げる。

- ・ F 鉱山現地試験データとモデルの比較による高精度化

本年度の実施事項を継続する形で、F 鉱山現地試験データとモデル計算の比較を行い、モデルのさらなる高精度化を目指す。また現地において実規模相当試験が開始され、徐々にデータが蓄積されつつある。このデータを利用し、より実証に近い条件でのモデル計算を実施する。これにより、PT 技術の水平展開をより現実視した検討ができると期待している。

- ・ ラボスケール試験による As(III)・As(V)共存影響の理解

現在のモデルでは再現しきれない、(i) As(III)の吸着挙動、(ii)共沈処理における As(III)と As(V)の相互作用などの現象理解を深めるために、ラボスケール試験を継続して実施する。得られた知見をモデルに反映させ、実現象を再現するモデルの完成を目指す。

- ・ E 鉱山現地試験データとモデルの比較

本年度ラボスケール試験結果を元に作成したモデルを用い、現地試験のデータを再現可能か検証し、比較からモデルの高精度化を図る。現地試験で得られた沈殿物の化学構造解析と、モデル計算によって沈殿しうると判定された沈殿種の比較を行い、モデルの確度を検証する。

### 2.7.5. 参考文献

1. Bethke, C. M., Farrell, B., & Sharifi, M. (2021). The Geochemist's Workbench Release 15: GWB Essentials Guide. Aqueous Solutions, LLC, Champaign, IL, 203p.
2. Chou, L. E. I., Garrels, R. M., & Wollast, R. (1989). Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical geology*, 78(3-4), 269-282.
3. Dixit, S., & Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*, 37(18), 4182-4189.
4. Dzombak, D. A., & Morel, F. M. M. (1990) *Surface Complexation Modeling*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 9-102.
5. Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
6. 原口大輔、所千晴、大和田修二、井澤彩 (2013) 表面沈殿モデルを用いた希薄 As(V) 廃水の水酸化第二鉄共沈処理に対する定量モデル化. *Journal of MMIJ*, 129, 158-164.
7. Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338(1-2), 3-14.
8. Oelkers, E. H., Schott, J., & Devidal, J. L. (1994). The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9), 2011-2024.
9. Palandri, J. L., & Kharaka, Y. K. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. Geological Survey Menlo Park CA.
10. Raoof, A., Nick, H. M., Wolterbeek, T. K. T., & Spiers, C. J. (2012). Pore-scale modeling of reactive transport in wellbore cement under CO<sub>2</sub> storage conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 11, S67-S77.
11. Shikazono, N., Okuyama, Y., Umemura, T., & Kashiwagi, H. (2014). Dissolution Experiments of Serpentine and Kinetic Modeling of CO<sub>2</sub> Behavior for Underground Sequestration of CO<sub>2</sub> in Deep Serpentine Aquifers. *Journal of MMIJ*, 130(7), 396-403.
12. Tokoro, C., & Kato, T. (2021). Arsenate removal by resin-supported ferric ions: Mechanism, modeling, and column study. *Advance Powder Technology*, 32(6), 1943-1950.
13. 高谷雄太郎、淵田茂司、濱井昂弥、堀内健吾、正木悠聖、所千晴 (2022) 開放型石灰路ーアルカリ路による酸性坑廃水の処理予測とパッシブトリートメント導入に向けた示唆. *Journal of MMIJ*, 138(2), 19-27.
14. Taylor, J., Pape, S., & Murphy, N. (2005, August). A summary of passive and active treatment technologies for acid and metalliferous drainage (AMD). In *Fifth Australian workshop on acid drainage (Vol. 2931)*.
15. 「令和 2 年度休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化調査研究事業に係る水質予測モデルを用いたパッシブトリートメント水平展開検討に関する情報整理業務報告書」  
<https://www.meti.go.jp/topic/data/e90622aj.html>

16. 「表層土壌評価基本図～九州・沖縄地方～」産業技術総合研究所地質調査総合センター  
[https://www.gsj.jp/Map/JP/soils\\_assessment.html](https://www.gsj.jp/Map/JP/soils_assessment.html)

## 2.8. PTの持続性、長期運用管理およびリスク等に関する情報整理

### 要旨

PTについては海外のみならず国内でも実証研究が進捗し、現在も複数の休廃止鉱山で実証試験が行われている状況である。PTの処理性能については短期・長期的な評価もなされつつあるが、一方で導入の検討に必要な長期的な維持管理の情報、具体的なメンテナンスの方法やかかるコスト等についての情報が整理されていない状況である。そこで、本事業では、国内におけるPT技術の本格導入に向けて、これまでに実証試験等を実施してきた現場において、単なる処理性能だけでなく試験に際して発生した不具合やそれを解消するために実施したメンテナンス等についての情報を整理することを目的に現地調査及びヒアリングを実施した。

今回は国内モデル鉱山における人工湿地について調査を実施し、処理としては良好な結果が得られている一方で、湿地の一部で植生の育ちが悪かったり、透水性が低下したりという情報が得られた。現時点ではそれらが処理性能に与える影響は明らかとなっていないが、今後はそれらを解消するためのメンテナンスの情報や、これまでの10年以上にわたる運転に際しての細かな維持管理等の情報を収集する計画である。

また、各鉱山における情報を統一的に整理するため、評価シートの素案を検討した。評価シートに記載する具体的な項目を検討し、今後は各鉱山で得られた情報をシートに記載し、比較検討を行えるように情報整理を進める。

## 目次

2.8.	PTの持続性、長期運用管理およびリスク等に関する情報整理.....	2.8-1
2.8.1.	目的.....	2.8-5
2.8.2.	実施内容.....	2.8-5
2.8.3.	調査対象候補とする休廃止鉱山について.....	2.8-5
2.8.4.	G 鉱山の調査結果.....	2.8-6
2.8.5.	人工湿地 H の調査結果（参考フィールド）.....	2.8-10
2.8.6.	I 鉱山の調査結果.....	2.8-13
2.8.7.	J 鉱山の調査結果.....	2.8-15
2.8.8.	海外情報収集.....	2.8-17
2.8.8.1.	IMWA (International Mine Water Association) 2023 での情報収集.....	2.8-17
2.8.8.2.	イギリス旧炭鉱での PT 導入事例の現地調査.....	2.8-18
2.8.9.	今後の検討の方向性.....	2.8-21
2.8.10.	引用文献.....	2.8-21

## 図目次

図 2.8-1	調査対象候補とする休廃止鉱山等.....	2.8-5
図 2.8-2	人工湿地の様子（赤枠：実規模、黄枠：小規模） .....	2.8-6
図 2.8-3	実規模人工湿地の運用状況（左：表面流型、右：浸透流型） .....	2.8-7
図 2.8-4	小規模人工湿地の運用状況（左：表面流型、右：浸透流型） .....	2.8-8
図 2.8-5	流出口付近の改修.....	2.8-8
図 2.8-6	改修前後の様子（左：改修前（2016）、右：改修後（2022）） .....	2.8-9
図 2.8-7	小規模浸透流型の内部状況.....	2.8-9
図 2.8-8	滲出水の状況（左：流出地点、中：沢水混合後、右：開水路） .....	2.8-10
図 2.8-9	人工湿地処理の状況（左側：沈砂地、中央：表面流型 2 号、右側：表面流型 1 号） 図中の K-1～K-4 は採水地点、矢印は流動方向（K-1→K-2→K-3→K-4） .....	2.8-12
図 2.8-10	人工湿地処理の効果（左図：Fe、右図：Mn） .....	2.8-12
図 2.8-11	I 鉱山における PT 実規模相当実証試験設備 .....	2.8-13
図 2.8-12	①PT プロセスの様子 1：カスケード＋沈殿池＋人工湿地.....	2.8-19
図 2.8-13	①PT プロセスの様子 2：カスケード .....	2.8-19
図 2.8-14	①PT プロセスの様子 3：沈殿池 .....	2.8-20
図 2.8-15	①PT プロセスの様子 4：人工湿地 .....	2.8-20

## 表目次

表 2.8-1	酸性滲出水（荻野ほか（2003）より抜粋） .....	2.8-11
表 2.8-2	I 鉱山における PT 導入状況記録シート .....	2.8-14
表 2.8-3	J 鉱山における PT 導入状況記録シート .....	2.8-16
表 2.8-4	イギリス旧炭鉱での PT 導入事例の現地調査先 .....	2.8-18

### 2.8.1. 目的

PT についてはこれまでに基礎研究、実証研究が進められ現状の技術レベルが整理され、令和3年12月に「導入ガイダンス」が公表された。しかし、坑廃水に Mn が含まれる場合や As を含む場合など、PT の適用が技術面で確立していないものもあり、引き続き技術開発が必要な状況である。また、一部の休廃止鉱山では、PT の適用について実証試験が行われているところであるが、実際に坑廃水処理として導入するには短期的な処理性能のみならず、長期的な処理の性能に加え、必要なメンテナンスや想定される不具合、さらには運転コストに関する情報を整理し、総合的に既存の坑廃水処理手法との比較を行う必要がある。

ここでは、鉱害防止事業の実施者が、将来的に PT 導入の検討がしやすくなるよう、これまでに PT に関する実証試験が実施された現場や現在実施中の現場について、現地調査及び担当者へのヒアリング等を実施し、単なる処理性能だけでなく、これまでに実施されてきたメンテナンスや発生した不具合等に関する情報を整理し、運転コストに関する情報も把握し取りまとめることとした。以上を整理し最終的には既存の導入ガイダンスを改定する際に、それらの情報を加えることを目的とする。

### 2.8.2. 実施内容

調査対象となる休廃止鉱山を絞り込み、各鉱山における PT 導入のための検討について整理した。また、令和5年度については、その中でも特に長期にわたり人工湿地を運転し、良好な処理性能を維持しているモデル鉱山について関係機関の協力を得て整理した。

### 2.8.3. 調査対象候補とする休廃止鉱山について

これまでに PT 導入に関する実証試験が実施中あるいは実施された休廃止鉱山、及び実際に坑廃水処理プロセスとして導入されていると考えられる休廃止鉱山を図 2.8-1 にリストアップした。

	鉱山名	PT状況	PT種類	PT開始年	主な処理対象	流量規模 (L/min)	R5年度調査実績
1	G鉱山	実導入試験	人工湿地	小規模:2006~ 実導入試験:2013~	Pb, Zn	200~400	○
2	人工湿地 H※	実導入	人工湿地	小規模:2000~ 実導入:2002~	SS Fe, Al	20~1000	○
3	I鉱山	実規模相当試験	微生物 (鉄酸化+硫酸還元)	2020~	Fe, Zn, Cd, Cu	100	○
4	L鉱山	実証試験	微生物(硫酸還元)	2019~	Pb, Zn	10~15	
5	J鉱山	実導入	カスケード曝気 +人工湿地	1987~	Fe	2000	○
6	K鉱山	実導入	散水ろ床+人工湿地	2011~	Fe	5~10	○
7	O鉱山 (米国)	実導入	人工湿地+硫酸還元	2008~	Fe, Zn	500~1000	

図 2.8-1 調査対象候補とする休廃止鉱山等  
(※は建設残土堆積場滲出水を処理対象(鉱山以外))

ここでは、休廃止鉱山の位置、PTの導入状況、導入（試験）されているPTの種類、開始年、主な処理対象、大まかな流量規模を整理した。このリストには米国の事例も含めているが、当該事例はこれまでに長期間の運転実績を有し、国外の坑廃水処理関係の学会等で多く発表されており、本事業における事例の一つとして適当であると考えられたため、リストに加えている。本事業では、ここでリストアップした休廃止鉱山を中心に現地調査及び関係者へのヒアリング等を実施した。以下に調査結果を記す。

#### 2.8.4. G 鉱山の調査結果

##### 【人工湿地の現状】

G 鉱山では Zn や Pb を含む坑廃水に対し人工湿地（表面流型と浸透流型の組み合わせ）の適用を検討し、2007年から小規模試験を、2013年には実導入試験（一部）を開始している。実導入試験については、これまで約 10 年実施されており、良好な処理成績を示し、Zn や Pb は概ね除去されているという状況である。小規模及び実導入試験における人工湿地の様子を図 2.8-2 に示す。



図 2.8-2 人工湿地の様子（赤枠：実規模、黄枠：小規模）

矢印：坑廃水の流向

小規模人工湿地と実導入試験人工湿地（以下実規模人工湿地）は大まかな構成は同様であるが、見た目としては湿地で生育しているヨシの生育密度が異なり、実規模人工湿地では獣道のような跡もみられる。このことによる処理性の差は大きくは確認されていないが、実規模人工湿地ではヨシが一部生育していないエリアがあり、坑廃水がショートパスする可能性も考えられる。生育度合いの差は試験開始当初からみられたとのことで、試験開始の時期や

日当たりが影響している可能性が考えられる。今後、このようなヨシの生育状況の差異が長期的な処理性に影響を及ぼすかどうか確認が必要と考えられる。結果によっては、人工湿地での処理を開始する時期について、今後のガイダンスの改定の際に言及できる可能性が考えられる。

#### 【人工湿地の管理】

G 鉱山の人工湿地の管理は、通常の坑廃水処理業務の中で行われている。当鉱山は、義務者不存鉱山であることもあり、地元自治体の担当者が週 2～3 回ほど現地に入り（12 月～4 月までの冬期間は月 2 回程度）、巡回、水質測定、中和処理施設整備などの管理業務を行っている。この中で人工湿地の通常の管理は、湿地周囲の巡回・点検（目視）・清掃（流出口）、流入・流出水の水質（pH）管理、導水管・法面の点検（目視）が実施されている。また年数回定期的に、草刈り、側溝清掃、導水管清掃（スケール除去）を実施している。これらの業務においては、特に人工湿地処理に関する専門的な知識がなくても支障なく行われている。

このような管理状況下でも、時々落ち葉、枝などによる導水管閉塞などの軽微な不具合は発生し、人工湿地処理の運用に少なからず影響を与えている。このため安定した処理を持続するには、一定の管理体制の下での運用が必要と考えられる。

#### 【実規模人工湿地の運用状況】

実規模人工湿地の運用状況について図 2.8-3 に示す。実規模人工湿地では試験運用開始（2014 年 11 月）から現在までの約 10 年間で、浚渫や石灰質砂利の更新など規模の大きな改修は実施されていない。



図 2.8-3 実規模人工湿地の運用状況（左：表面流型、右：浸透流型）

表面流人工湿地（図左）ではヨシが生育していない場所（図中赤枠）が確認されており、そのような場所に Fe の殿物が蓄積している様子が見てとれる。また、石灰質砂利を充填している浸透流型人工湿地（図右）においては、本来、水面は石灰質砂利の表層よりも低いはずであるが、水面が石灰質砂利の表層よりも高いレベルにあることが確認できる。一方で、

人工湿地の水頭差を確認するためのパイプの内部では、水面が数十 cm ほど低いレベルに確認できたことから、人工湿地の表層部の透水性が低く水頭差がつきやすい状況になっていることが推定される。これについては、2019 年から実規模人工湿地に導入する坑廃水量を増やしたことによる影響や、この他、これまでに発生した中和殿物の蓄積による影響や砂埃の飛来や落ち葉が腐食したことによる詰まりが生じている可能性が考えられる。現時点で水頭差は生じているが、それにより処理性能が大幅に低下しているということはなく、引き続き経過観察が必要と考えられる。

【小規模人工湿地の運用状況】

小規模人工湿地の運用状況を図 2.8-4 に示す。小規模人工湿地は、試験開始（2007 年）から現在まで約 18 年間坑廃水処理に使用されているが、これまで大規模改修は行われていない。表面流型のヨシも試験開始以降順調に生育し、全面を覆っており、実規模人工湿地と異なる。部分的な改修は、2021 年に浸透流型人工湿地の集水エリアにおける柵の補修・遮水シート補修、集水パイプ交換・砂利交換といった小規模の改修に限られている。その時の様子を図 2.8-5 に示す。



図 2.8-4 小規模人工湿地の運用状況（左：表面流型、右：浸透流型）



図 2.8-5 流出口付近の改修  
（左：流出口三角堰、中：集水パイプ、右：集水エリア砂利交換）

集水パイプの交換時には、1) パイプ内部に土砂堆積、2) パイプ孔の目詰まり、が確認された（地元自治体担当者確認）。また柵の補修の際に流出口の三角堰を数 cm 下げて、浸透流型内部の水位をさらに低くなるように改修した。これらにより、浸透流型内部の水位は低下し、集水エリアの砂利上部に水面が来ることが解消されるなど、一定の効果が確認されている（図 2.8-6）。



図 2.8-6 改修前後の様子（左：改修前（2016）、右：改修後（2022））

この他に、小規模人工湿地における運転開始から 10 年が経過した際の状況を整理した写真等を図 2.8-7 に示す。小規模の浸透流型では運転開始から 5～6 年経過した頃から、表層の透水性の悪化が見られていたが、そのまま運用を継続していた。その後、運用が 10 年を経過した際に、浸透流型中央部の開削調査を行っている。その結果では、表層部分が粘土化しており、これにより透水性が低下したと考えられた。また長年の運転により砂埃等が蓄積したことやヨシの根等の蓄積により腐葉土化したものの影響も見られた。一方で、土壌より下の部分の石灰質砂利については目立った変化がなく原型を維持していることが確認された。また石灰質砂利の中には、表面に茶褐色の Fe 殿物が付着したと思われるものも存在していた。



図 2.8-7 小規模浸透流型の内部状況

小規模人工湿地の処理の性能としては特段の不具合は起きていないが、これについても調査を継続し、引き続き長期的な評価が必要と考えられる。

以上のように G 鉱山の人工湿地については小規模及び実規模それぞれに関して、処理性能は長期にわたって安定的に良好に維持されている。一方で、ここ数年は、ヨシが一部の場所で育たないという現象や浸透流型湿地の一部で透水性が低下するなどの不具合も生じてきている。今後は、これらの不具合が処理性に与える影響や、解消に必要なメンテナンスの情報を把握し、人工湿地の長期的な維持管理のコストについても検討する。

なお、ここまで示した図や写真については、地方独立行政法人北海道立総合研究機構が北海道から提供及び使用許可を受けたものを使用している。

#### 2.8.5. 人工湿地 H の調査結果（参考フィールド）

鉱山以外でも金属成分を対象とした人工湿地処理が導入されている事例についても、情報を収集・整理している。当該の人工湿地は、建設残土堆積場から滲出する酸性廃水を処理対象としており、湿地表面を流下する表面流型人工湿地を 2001 年に造成している。その当時の滲出水の状況を図 2.8-8 に示す。まず滲出水を周辺の沢水に混合し、pH の上昇を図り、開放水路を流下させながら、曝気効果により Al・Fe の酸化を促進させる。その後、沈殿池～表面流型人工湿地 2 基（1 号・2 号）を通過させることで処理が行われている（図 2.8-9）。

この滲出水の流量は 12～18 L/min で、水質は表 2.8-1 に示すとおり、SO<sub>4</sub>、Cu、Ca、Fe 及び Mn 濃度が高く（荻野ほか，2003）、鉱山廃水と良く似た水質組成となっている。



図 2.8-8 滲出水の状況（左：流出地点、中：沢水混合後、右：開水路）

表 2.8-1 酸性滲出水（荻野ほか（2003）より抜粋）

	mS/m		mg/l					
	pH	EC	Ca	SO <sub>4</sub>	T-Fe	Mn	Cu	Zn
1999年8月	3.1	288	313	2820	17.5	128	4.17	0.58

当該の人工湿地処理施設では、2002年～2016年度の期間は、図 2.8-9 に示す表面流型 1 号単独で処理が行われていた。旧北海道立地質研究所（現：地方独立行政法人北海道立総合研究機構エネルギー・環境・地質研究所）ほか（2005）によれば、当時（2002年～2004年）の処理効果などは、1) 表面流型の pH の改善効果は小さく、金属成分の除去効果は成分により異なる、2) Fe・Al の除去効果は大きく、Cu・Zn・Mn の効果は小さい、ことが示されている。

この表面流型 1 号に 2017年度から沈殿池および表面流型人工湿地 2 号が追加され、現在のような多段式の人工湿地処理システムとなっている。地方独立行政法人北海道立総合研究機構による 2023 年度の調査結果を図 2.8-10 に示す。3 回の現地調査の結果、いずれにおいても一定の除去効果が得られており、特に不具合は見られていない。また植生についても人工湿地全面にヨシが生育しており、生育不良の場所は確認されていない。

また、この人工湿地の管理者からの聞き取り調査を実施した結果は以下の通りとなっている。

1. 2001 年造成の表面流型人工湿地 1 基でも特に問題の発生はなかった
2. ただし大雨時では、白色沈殿物の流出が懸念され、実際に流出が確認される場合もあった
3. このため、下流にある水産孵化場対策などから沈殿池と表面流型人工湿地 1 基を追加した
4. 通常の方法は、定期的に沈殿池流入口付近の土砂流入状況を確認し、必要であれば流入口付近の溜まった土砂・枯れ葉などを移動させる（沈殿池内に）
5. 年 1 回程度沈殿池の土砂堆積状況（嵩の実測）を確認し、嵩の余裕が無くなれば土砂の撤去（浚渫）を行うこととしている。ただし、造成から現在までの 7 年間で一度も実施していない
6. 水質の定期検査（年 1 回ほど）でもこれまで問題は確認されていない

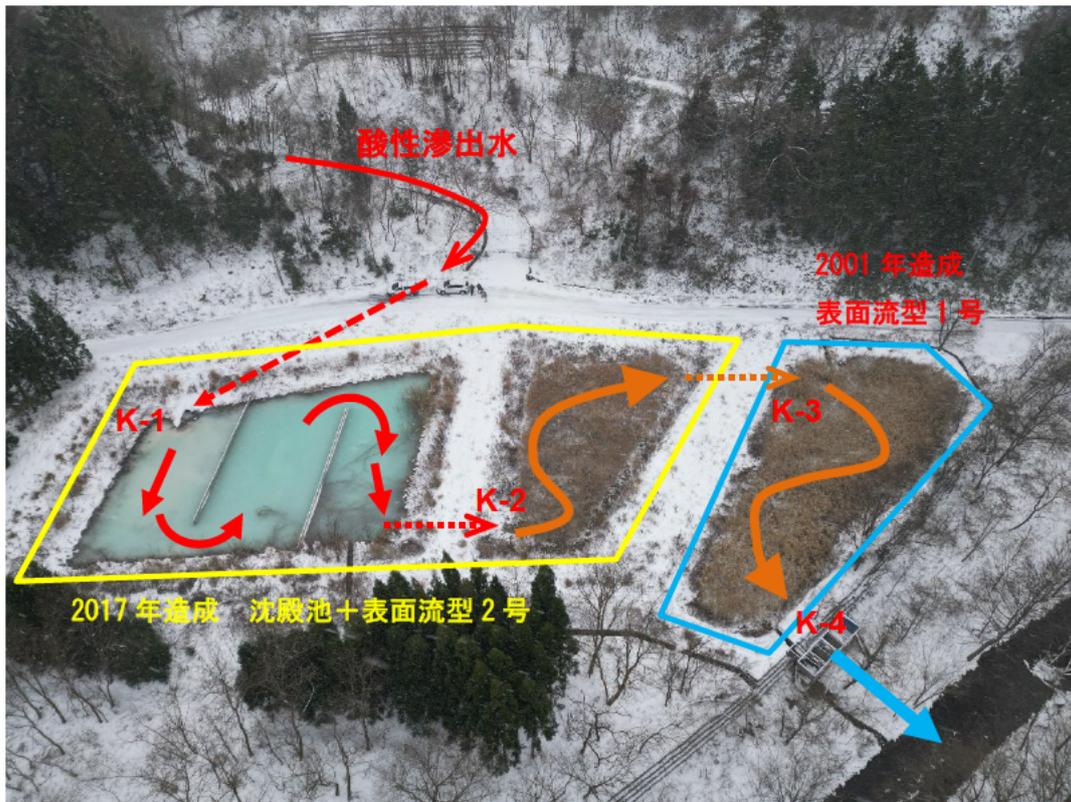


図 2.8-9 人工湿地処理の状況（左側：沈砂地、中央：表面流型 2 号、右側：表面流型 1 号）図中の K-1～K-4 は採水地点、矢印は流動方向（K-1→K-2→K-3→K-4）

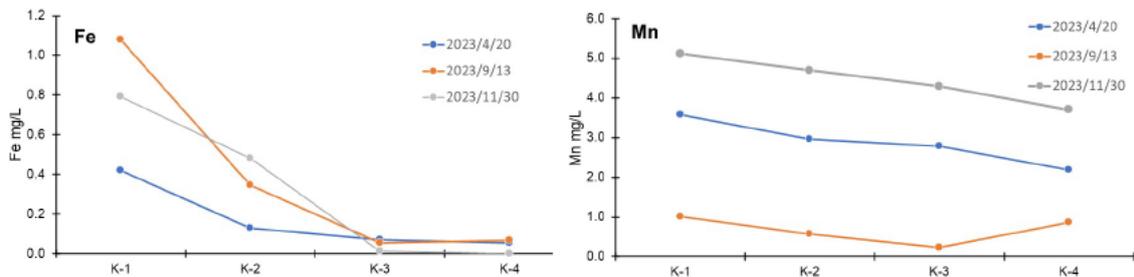


図 2.8-10 人工湿地処理の効果（左図：Fe、右図：Mn）

当該の人工湿地処理施設では、表面流型人工湿地 1 号の運用が開始されてから約 22 年経過している貴重なフィールドである。しかし、特に 2007 年以降の処理状況、管理状況などの情報が少ない。このため引き続き管理状況などの情報収集・整理を進めるとともに、処理効果の持続性などの調査継続が必要である。

### 2.8.6. I 鉱山の調査結果

I 鉱山では JOGMEC により Fe 酸化細菌と硫酸還元菌の働きを活用した PT プロセスについて実規模相当実証試験が実施されている。同試験は 2020 年より実施され、これまで約 4 年間にわたり継続されている。試験の規模としては通水量は 100 L/min であり、実際の坑廃水量の数分の 1 程度の規模となっている。試験として約 4 年間継続されていることから、PT の長期運転に資する情報が得られると考え、これまでの運転条件や処理成績、さらに試験を継続するために実施してきたメンテナンスについての情報を整理した。

試験設備の様子を図 2.8-11 に示す。ここでは、酸性で Fe を 40 mg/L 程度、Zn を 20 mg/L 程度含む坑廃水を対象に PT プロセスについて Fe 酸化細菌を活用した Fe 酸化工程及び硫酸還元菌を活用した硫酸還元工程について試験を実施している。

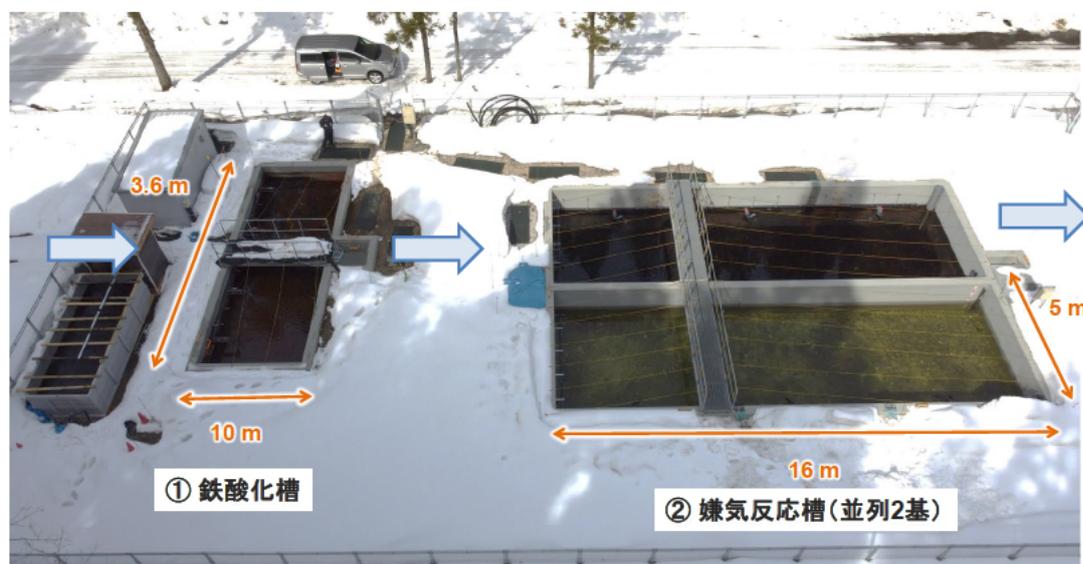


図 2.8-11 I 鉱山における PT 実規模相当実証試験設備

Fe 酸化工程では坑廃水に含まれる Fe が主にシュベルトマナイトとして析出することが確認されている。析出したシュベルトマナイトは反応槽に蓄積し、次第に槽の透水性を低下させることが明らかになっている。これについて解消法としては定期的に重機（バックホウ）のバケットで槽内を攪拌することや人力で攪拌することが提唱されており、長期間の試験の中でメンテナンスの適切な頻度についても検討された。その結果、処理開始からおよそ半年程度はメンテナンス不要であるが、徐々にメンテナンスが必要となる期間は短くなり、最終的には約 2 年程度で頻繁に詰まってしまうことが確認された。これにより PT 長期運転の際に、メンテナンスとして必要なコストについての試算が可能となった。

また、硫酸還元工程では硫酸還元菌の栄養源として米ぬかやエタノール等の有機物の添加が必要となるが、これらの有機物を資化する微生物のうち、粘性のあるバイオフィルムを生成する微生物の存在も知られており、それによって反応槽の透水性が阻害されていると考えられる現象が起きた。これについても定期的に槽の表層を攪拌するメンテナンスを実施する

ことが効果的であることが確認されており、これまでの長期運転の結果およそ年1回の頻度で表層を攪拌するメンテナンスが必要であることが確認されている。

この他にも長期間安定して運転するために必要な細かなメンテナンスや点検項目などについて整理し、表2.8-2のようなPT導入状況記録シートを作成した。今後はこのようなシートをPT導入現場ごとに作成することで、長期性について評価することを目指す。

表 2.8-2 I 鉱山における PT 導入状況記録シート

PT導入状況記録シート

2024年1月時点

サイト名	I 鉱山
所在地	
事業実施主体	
主な坑廃水の水量・水質	
既存処理方法	
既存処理における維持管理	
PTプロセス	鉄酸化細菌を活用する鉄酸化・除去
プロセス選定の考え方	<p>原水に含まれる鉄イオンはほぼ全量が2価鉄イオンであることが確認され、その酸化が進めばpHと3価鉄イオンの溶解度から、水酸化鉄として析出すると想定。鉄以外の金属はpHの値から析出することは考えにくく、本プロセスでは鉄のみを除去することとした。</p> <p>反応槽の内容物としては、鉄酸化細菌の担持体として水質に影響を与えない砂利を選定。粒径は20-40 mm程度とした。</p> <p>滞留時間としてはこれまでの基礎試験の結果から2~2.5時間程度となるように調整。</p> <p>鉄酸化細菌の働きを活性化するには反応場を好気化する必要があり、本プロセスでは原水をシャワー状に水面に導水することで曝気を行うこととした。</p>
PTプロセス導入年	2019年4月
事前に想定された課題	<p>鉄が反応槽で析出することから目詰まりが想定された。目詰まりすると、透水性が低下し、槽の水位が上昇することが予想され、原水の落水により曝気していたものが落差がなくなることで曝気効果が弱まり槽内が十分な好気環境にならない事態を引き起こすことが想定された。それらに対しては定期的なメンテナンス(重機や人力による攪拌)を想定した。</p> <p>また、一定期間経過すると、槽内に大量の鉄酸化物が蓄積し、攪拌によるメンテナンスを実施しても目詰まりが解消されない可能性があり、その場合は内容物の全交換が必要になると想定された。</p>
PT処理の概況	<p>反応槽の内容物として砕石(建築・土木工事向け)やもみがらを充填し、鉛直流で坑廃水を通水し鉄酸化細菌による鉄酸化・除去を進める。</p> <p>坑廃水は落差をつけてシャワー上に導水することで曝気作用により、槽内の溶存酸素濃度を高め、鉄酸化細菌が活性化する環境となる。</p> <p>溶解性鉄は平均して約85%除去され、処理水の鉄濃度は安定的に10 mg/Lをクリアしている。</p> <p>内容物に石灰石を1/4程度(もみがらとの重量比)混合すると、槽内のpH低下が抑制され、鉄除去性が向上。現状では鉄は100%近く除去されている。</p>
PT処理における維持管理	<p>流量確認(週1回程度)</p> <p>処理水pH、ORP測定(週1回程度)</p> <p>処理水鉄濃度測定(週1回程度)</p> <p>槽内水位確認(週1回程度)</p> <p>監視カメラによる状況確認(適宜)</p>
PT処理における不具合	<p>鉄析出物による詰まり(酸化水酸化鉄(シュバルトマナイト)が槽内に析出することで、水の流路が限定され、透水性が低下し槽内の水位が上昇する)</p> <p>→水位が上昇することで、シャワー導水の落差が小さくなり曝気作用が弱まり、槽内の溶存酸素濃度が上昇せず鉄酸化が抑制されてしまう。</p> <p>反応槽排水管へのスケール付着による詰まり(排水管内部に鉄スケールが付着し排水能力が低下することで、槽内の水位が上昇する)</p> <p>→水位が上昇することで、シャワー導水の落差が小さくなり曝気作用が弱まり、槽内の溶存酸素濃度が上昇せず鉄酸化が抑制されてしまう。</p>
PTメンテ履歴(費用)	<p>重機による内容物攪拌(詰まりの解消): 10万円/回 →年間4回程度実施</p> <p>排水配管の高圧洗浄: 10万円/回 →3年に1回程度実施</p>
PT写真	

### 2.8.7. J 鉱山の調査結果

J 鉱山は Fe を含む坑廃水が地下で炭酸泉と混合し、坑口から流出していると言われている。鉱山で、坑廃水の pH が 6.5 程度、Fe が 10～15 mg/L であるが、炭酸水素イオンを 200～500 mg/L 程度含むとされ、曝気により脱炭酸させ pH の上昇及び 2 価鉄の酸化を促進させ、薬剤添加無しで水酸化鉄として析出、沈殿させている。昭和 62 年から現在の方式で坑廃水処理が行われており、無給電かつ薬剤添加無しで処理が行われている現場である。処理設備としては、坑口からの導水路と小規模の沈殿池、大規模の沈殿池 2 面を有している。

これまで 35 年以上、上述の方式で坑廃水処理が行われており、PT の概念がなかった時代から無給電での処理が行われていることから、これまで管理のポイントや日々のメンテナンス等についてヒアリングを実施した。

日常の管理としては、導水路の清掃（Fe 殿物が付着するため）を年数回実施し、また草刈りや除雪を年数回、沈殿池の殿物浚渫を年 1 回実施していることが確認された。施設全体として老朽化が進んでおり、沈殿池の遮水ゴムシートが破損している。ゴムシートは平成 13 年度に一度更新されており、20～25 年に一度更新が必要であると考えられる。

J 鉱山では 35 年以上、先述の方式での処理が行われており、長期にわたり非常に安定して処理が行われている PT 処理の好例であると考えられる。ヒアリングを通して得たメンテナンス等の情報については以下の表 2.8-3 のとおり整理した。

表 2.8-3 J 鉱山における PT 導入状況記録シート

PT導入状況記録シート

2024年1月時点

サイト名	J 鉱山
所在地	
事業実施主体	
主な坑廃水の水量・水質	
既存処理方法	
既存処理における維持管理	導水路清掃、草刈り、除雪、沈殿池浚渫
PTプロセス	導水路の落差を利用した自然曝気、沈殿池での鉄の自然沈降
プロセス選定の考え方	坑内で温泉水(炭酸泉)と混合することで、重碳酸イオン濃度が非常に高い状態で大切坑より流出。曝気により重碳酸イオンを気化することで、原水のpHは上昇し、鉄の自然酸化及び水酸化鉄としての析出が進む。 当初は薬剤を添加するアクティブ処理を検討していたが、重碳酸イオン濃度が高いことで、カルシウム系の中和剤を添加すると炭酸カルシウムが多量に析出し、殿物発生量が増えることが試験により確認されたため、アクティブ処理は採用されなかった。
PTプロセス導入年	1987年
事前に想定された課題	
PT処理の概況	反応としては現在も良好に機能しており、pHの上昇、鉄の酸化・析出は安定して発現している。 沈殿池での鉄殿物の沈降も良好で、問題は発生していない。
PT処理における維持管理	施設巡視(週1回2時間) 水路清掃(年3回) 草刈り(年3回) 除雪(適宜) 沈殿池浚渫(年1回):坑内還元
PT処理における不具合	●沈殿池のゴムシートの破損(20年に一度程度)
PTメンテ履歴	●施設巡視(週1回2時間) →平成17年当時は週6日、令和元年度は週3日、令和2年度から週1日) ●水路清掃(年3回) ●草刈り(年3回) ●除雪(適宜) ●沈殿池浚渫(年1回)
PT写真	

## 2.8.8. 海外情報収集

### 2.8.8.1. IMWA (International Mine Water Association) 2023 での情報収集

IMWA は、坑廃水処理に関する学会であり、その年会は各国から坑廃水処理に関する研究者、コンサルタント、政府系機関等が例年約 150 名参加するものである。2023 年の年会はイギリスのウェールズで開催された。欧米からの参加者が多く、今回はアフリカ圏（特に南アフリカ）やアジア圏（中国、韓国、インドネシア）から数名が参加していた。

発表としては、坑廃水処理技術のレビュー、坑廃水からの金属回収、坑廃水処理の新技術等に関する発表が多く、中でも新手法として PT 関連の発表が多くあった。具体的には、Mn 処理に着目したもの、Fe の共沈に着目（Ni や Co 等の除去）したものが多く、更には W（タングステン）や Be（ベリリウム）を処理対象とした研究紹介もあった。Mn 処理については一部 Mn 酸化菌に触れた研究事例も紹介があったが先進的なものではなく、本事業にて実施中の Mn 処理技術開発については、特にメカニズム解明も並行して研究を進めており、世界的な先行事例になる可能性がある大変有意義なものになりえると考えられる。

JOGMEC からは、硫酸還元菌を活用した PT 実証試験における栄養条件（エタノール、米ぬか、ハイブリッド）の違いによる処理パフォーマンスの比較を長期的な運転評価の観点から口頭発表し、また、コンクリート廃材 PAdeCS を利用した PT 多段処理に関する評価についても口頭発表を行った。

前者の硫酸還元菌についての発表後には、いくつかの質問があり、例えば「溶解性 Zn は除去できている一方で冬期に全 Zn が出てくるのはなぜか」といった質疑があった。後者の PAdeCS の発表については、「低温環境下でもシステムは機能するのか」、「韓国でもコンクリート廃材を使用しているが、pH9~10 までしかあがらないが使用しているコンクリート廃材はどのようなものか」、また、「槽が詰まった場合、どのようなメンテナンスを考えているか」などの質疑があった。特に PAdeCS を利用した PT については、「カーボンニュートラルに資する取り組みとしてとても素晴らしい」と参加者から高い評価を得て、海外研究者と活発な議論が交わされた。

### 2.8.8.2. イギリス旧炭鉱での PT 導入事例の現地調査

今回、CoalAuthority（政府系公的機関で Department for Energy Security and Net Zero (DESNZ) の管轄下）により管理されている旧炭鉱での PT の導入事例の現地調査を実施した。現地調査先を表 2.8-4 に整理した。

表 2.8-4 イギリス旧炭鉱での PT 導入事例の現地調査先

サイト	PT の段階	pH	対象元素濃度	PT/AT プロセス	平均処理水量	特記事項
①	実導入	6.8	Fe 18 mg/L	カスケード＋沈殿池＋人工湿地	2,100 L/min	炭酸を含有
②	実導入	7.0	Fe 30 mg/L	カスケード＋沈殿池＋人工湿地	360 L/min	炭酸を含有
③	実導入	6.0	Fe 16 mg/L	カスケード＋沈殿池＋人工湿地	720 L/min	炭酸を含有
④	実導入	4.5	Fe 10 mg/L	カスケード＋沈殿池＋人工湿地	36,000 L/min	水量が膨大・広大な土地の利用
⑤	パイロット試験	6.0	Fe 1 mg/L Zn 0.8 mg/L Mn 1.2 mg/L	Fe 酸化槽 ＋Mn 酸化槽	120 L/min	3 系列の試験

①～④は規模・水質の違いはあるものの、基本的には同様のプロセスを用いている。酸性及び中性で Fe を含む坑廃水に対して、カスケード（段差）を有する水路から沈殿池に導水し曝気することで、沈殿池内での Fe の酸化・析出反応を促進し、Fe の除去を図っている。沈殿池内において、析出した Fe 殿物と水の固液分離が不十分であるため、後段にヨシ・ガマ等を植えた人工湿地を設置し、残った Fe 殿物を補足している。Fe 酸化・析出反応により pH は低下するものの、いずれの坑廃水も炭酸水素イオン（以下、炭酸）を多く含有しているため、曝気時に炭酸が抜け pH が上昇することで、処理水の pH としては上昇している。本事業で実施中の Fe および As の処理プロセスの検討に大いに参考になるものであった。



図 2.8-12 ①PT プロセスの様子 1 : カスケード+沈殿池+人工湿地



図 2.8-13 ①PT プロセスの様子 2 : カスケード



図 2.8-14 ①PT プロセスの様子 3 : 沈殿池



図 2.8-15 ①PT プロセスの様子 4 : 人工湿地

⑤は中性で Fe・Mn を含む坑廃水に対して、2 つの鉛直流型槽を直列につなげ（前段：Fe 酸化槽（内容物：砂利）、後段：Mn 酸化槽（内容物：石灰石））、Fe 除去と Mn 除去を図っている。前段では Fe の酸化と析出、後段では pH の上昇と Mn の酸化と析出を目的としている。また、鉛直流槽 1 つで同プロセスによる処理が可能かどうかを検討するため別途 2 系列の試験も実施している（系列 1：砂利＋石灰石、系列 2：石灰石）。本パイロット試験は、ラボ試験を経て 2018 年から設計を開始し、2023 年 7 月に完成。同年 8 月から本格的に試験を開始するとのことで、見学時には導水方法、排水方法など最終調整を実施していた。本プロセスでは前段における十分な Fe の除去がポイントになるとのこと（後段に Fe が流れると、Fe により Mn 酸化が阻害されてしまうため）。本事業で実施中の Mn 酸化菌による処理プロセスの検討に大いに参考になるものであった。

#### 2.8.9. 今後の検討の方向性

本事業では複数の鉱山における PT 長期性を評価した。今後も引き続き PT 導入鉱山について単なる坑廃水処理の性能だけでなく、PT を導入するのに必要なメンテナンス等の情報の整理を進める。また、海外には PT を長期間導入している現場があり、それらについても調査を進める。

#### 2.8.10. 引用文献

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.

北海道立地質研究所・北海道立衛生研究所・小樽商科大学・株式会社ドーコン（2005）：平成 16 年度 重点領域研究課題 報告書，p88.

### 3. 遠隔監視システムの導入に向けた調査研究

#### 要旨

山間部に存在する坑廃水処理施設では、坑廃水の水量・水質把握や処理施設の運転管理のための操業コストが負担となっていることから、PT 等の新技術の導入や利水点等管理の適用を促進するため、坑廃水処理施設の運転管理や利水点管理時のモニタリングに資する水量・水質等に関する無給電かつ長距離での遠隔監視システムの導入について以下の研究を推進した。

#### (1) 遠隔監視システムの整備に向けた取り組み

##### (1) — 1 構成検討・システム開発

・モデル鉱山の選定・モニタリング項目および遠隔監視システムの設計・システム開発

遠隔監視の実証試験を実施するため、無電波エリアや無給電エリアが存在し、遠隔モニタリングのニーズがある鉱山として令和4年に選定した2鉱山に加えて、2つのモデル鉱山を選定し、モニタリング項目等を選定した。選定においては、気候や地域の特性、PT や利水点管理の適用可能性等を考慮した。産総研が開発してきた配電不要かつ小型のスタンドアロンのセンサを用いた超省電力遠隔モニタリング技術を基盤として、現地状況に合わせたシステムのカスタマイズを実施した。特に昨年度発生した寒冷地におけるバッテリーの不具合を解決するため、スマートバッテリーおよびサーモスタッドの導入検討を進めた。

##### (1) — 2 実証試験

・G 鉱山（通信距離 15km 程度）は、携帯電話網から 10km 以上離れている無電波地域に位置しており、電力も無い。令和4年度に3箇所にて pH 計、EC 計、送信機太陽光パネル、バッテリーおよび中継機、受信機を設置したが、現地実証試験の中で冬季に通信が途切れる状態が確認された。本年度は、スマートバッテリーを導入し冬季のバッテリー問題は解決したが、日照不足による電力供給に関する課題が生じた。また、弱電波による文字化けも時々発生しており、来年度の課題となった。

・L 鉱山（通信距離 2km 程度）には、令和4年度に3箇所にて pH 計、EC 計、送信機太陽光パネル、バッテリーおよび受信機を設置した。冬季の低温状態のバッテリーの劣化のため3月に通信が途絶えた。本年度は、サーモスタッドを導入することで、冬季のバッテリー問題は解決され、順調に遠隔モニタリングを継続している。

・M 鉱山、N 鉱山では、令和5年度に M 鉱山（通信距離 4.5km 程度）では EC 計と受信機、N 鉱山（通信距離 7km 程度）では EC 計、水位計、中継機、受信機を設置した。現時点で順調に遠隔モニタリングは継続されている。

##### (2) 遠隔監視システムの水平転換に資する情報整理

遠隔監視システムの実証試験結果等を踏まえ、気候や地域の特性などを踏まえた無給電かつ長距離での遠隔監視システムの導入に関する情報を整理し、休廃止鉱山への水平展開に向けた課題として、基盤技術の確立、寒冷地の冬季のバッテリーおよび電力供給、データ送受信の不具合、廉価な pH 計等の活用、画像モニタリングや遠隔操作への応用の観点で整理した。

## 目次

3. 遠隔監視システムの導入に向けた調査研究.....	3-1
3.1. 事業概要.....	3-5
3.1.1. 事業背景・目的と実施概要.....	3-5
3.2. 遠隔監視システムの整備に向けた取組み.....	3-6
3.2.1. 構成検討・システム開発.....	3-6
3.2.1.1. モデル鉱山の選定・モニタリング項目の検討.....	3-6
3.2.1.2. モデル鉱山の選定・モニタリング項目の検討.....	3-7
3.2.1.3. 可視化方法の検討.....	3-12
3.2.2. 実証試験.....	3-13
3.2.2.1. モデル鉱山へのプロトタイプ機器の継続運転・改良.....	3-13
3.2.2.2. モデル鉱山へのプロトタイプ機器の導入.....	3-15
3.3. 遠隔監視システムの水平展開に資する情報整理.....	3-16

## 図目次

図 3-1	遠隔監視システムの概念図.....	3-5
図 3-2	本研究開発の全体概要.....	3-7
図 3-3	通信ユニット（左：通信ユニット 右：通信ユニットの内部回路の様子） .....	3-8
図 3-4	通信ユニットの雪除け対応（左：アクリル板，右：アルミニウム板） .....	3-8
図 3-5	充電経路へのサーモスタットの導入.....	3-9
図 3-6	製作したスマートバッテリー.....	3-10
図 3-7	スマートバッテリーを冷凍庫内で動作確認した様子 .....	3-11

## 表目次

表 3-1	モデル鉱山の条件.....	3-6
表 3-2	G 鉱山の課題と対応.....	3-14

### 3.1. 事業概要

#### 3.1.1. 事業背景・目的と実施概要

金属鉱業等の休廃止鉱山では、As、Cd、Mn、Pb等の有害元素を含む坑廃水が流出し続ける状況にあり、このような坑廃水を放置し河川等に流出した場合、健康被害、農作物被害、漁業被害等が発生し、深刻な社会問題を引き起こすことがあるため、休廃止鉱山を管理する地方公共団体等は、大量の電力を消費し、坑廃水処理を昼夜問わず継続して行っていることから、当該処理の省エネ化の対策が求められている。

山間部に存在する坑廃水処理施設では、坑廃水の水量・水質把握や処理施設の運転管理のための操業コストが負担となっていることから、PT等の新技術の導入や利水点等管理の適用を促進するため、坑廃水処理施設の運転管理や利水点管理時のモニタリングに資する水量・水質等に関する無給電かつ長距離での遠隔監視システムの導入について検討する。

具体的には、図3-1に示すような乙が開発してきた配電不要かつ小型のスタンドアロンのセンサを用いた超省電力遠隔モニタリング技術を基盤として、モデル鉱山において遠隔監視システムの導入に必要な構成について検討を行うとともに、水量、水質、温度等の坑廃水処理施設の運転管理や利水点管理に資する点検・モニタリング項目について遠隔監視の実証試験を実施し、遠隔監視システムの導入による省エネルギー効果や異常気象時の適用可能性、利水点等管理への応用等について検討する。また、気候や地域の特性を踏まえた休廃止鉱山への水平展開に資する情報を整理する。



図 3-1 遠隔監視システムの概念図

## 3.2. 遠隔監視システムの整備に向けた取組み

### 3.2.1. 構成検討・システム開発

#### 3.2.1.1. モデル鉱山の選定・モニタリング項目の検討

遠隔監視の実証試験を実施するため、無電波エリアや無給電エリアの存在の有無、積雪等の地域性を考慮して、計4箇所の鉱山を選定した（表3-1）。令和4年度に設置したG鉱山・L鉱山については、令和4年度に確認された冬季バッテリー対策を中心に対応し、令和5年度に新たに発生した課題についても取り組んだ。また、令和5年度に新規に設置した2鉱山（C、D）については、気候、地形、観測点、中継点の必要性、管理ポイント、環境などを考慮して、適切な遠隔監視システムを検討した。モニタリング対象としては、M鉱山はEC、N鉱山はECに加えて、遠隔モニタリングのニーズがあった水位を対象とした。

表3-1 モデル鉱山の条件

	G 鉱山	L 鉱山	M 鉱山	N 鉱山
設置予定	令和4年度	令和4年度	令和5年度	令和5年度
義務者	不存在	不存在	不存在	不存在
電力	無し	一部無し	一部無し	一部無し
電波	無し	一部無し	一部無し	一部無し
モニタリング機器	pH計、EC計 3地点	pH計、EC計 3地点	EC計	水位計、EC計
監視移動距離	夏季：車40分 冬季：車120分	車：5分	車：30分	車：30分
通信距離	15 km	2 km	4.5 km	7 km
中継機	2台	1台（予備）	0台	1台
積雪	2 m	1.5 m	なし	なし
電力	太陽光&バッテリー	太陽光&バッテリー	太陽光&バッテリー	太陽光&バッテリー
令和4年度の発生した課題	冬季バッテリー対策	冬季バッテリー対策	新規	新規

### 3.2.1.2. モデル鉱山の選定・モニタリング項目の検討

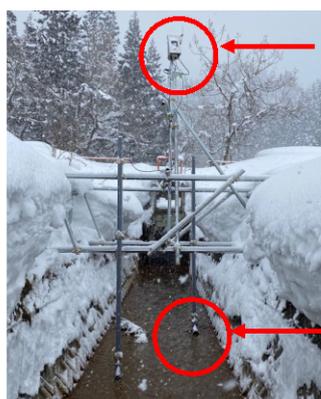
(1) 概要 (本内容は令和4年度報告と同様の内容である。)

遠隔監視システムの設計・システム開発の検討結果を説明する。休廃止鉱山においては、電力供給が無く、無電波の場合において、遠隔モニタリングシステムを導入する場合、衛星電話による通信、もしくは電力供給および有線・無線による通信をする必要があったが、非常に高価であり実導入は現実的ではなかった。これらの地域において無電波・無電力の状態のまま遠隔モニタリングを導入するためには、遠距離かつ消費電力が小さい通信方法を活用する必要がある。そこで、本遠隔監視システムでは、低電力長距離通信技術 (LPWA: Low Power Wide Area) を基本通信方針として、近年のマイコン IoT 技術・集積した専用機器の開発によって、「誰でも・どこでも・置くだけで」その場の水質データを遠隔モニタリングできることを目標とした。

先程述べた通り、通信方式は低電力長距離通信技術 (LPWA: Low Power Wide Area) をベースとしたプライベートネットワークにより構築した。高出力通信を行うならば遠隔地でも通信可能にはなるが、無線免許の取得や設置登録が必要となり、誰でも気軽に設置できなくなる。このため、免許が不要の特定小電力無線局と呼ばれるネットワーク構築の開発を目指した。また、微電力通信では商業ベースの LPWA 通信も利用できるようになってきているが、カバーエリアが狭く、鉱山が位置する地域では適切ではない。このため、プライベートネットワークが比較的容易に構築できる LoRa 通信を選定した。図 3-2 に本研究・開発の全体概要を示す。

#### 鉱山周辺無電波・無電力地域

太陽光パネルのみで通信できるようにプログラム作成し、超省電力化を達成



\*LPWA (Low Power Wide Area) 低電力遠距離通信

LPWA\*  
5~10km



どこからでも  
データアクセス可能

クラウド

WIFI



図 3-2 本研究開発の全体概要

通信ユニットは 2019 年から産業技術総合研究所が民間企業と開発してきた装置をベースとした。基本ユニットは、省電力マイコンとし、長距離通信 LoRa を組み合わせ、電力は大

陽光パネルにより供給する。開発したプログラムを搭載した送信機の消費電力は 3.3mAh、中継機の消費電力は 20mAh となっており、市販品等と比較して 1/10 以下の超省電力化に成功した。これらを一体化したものを図 3-3 に示す。

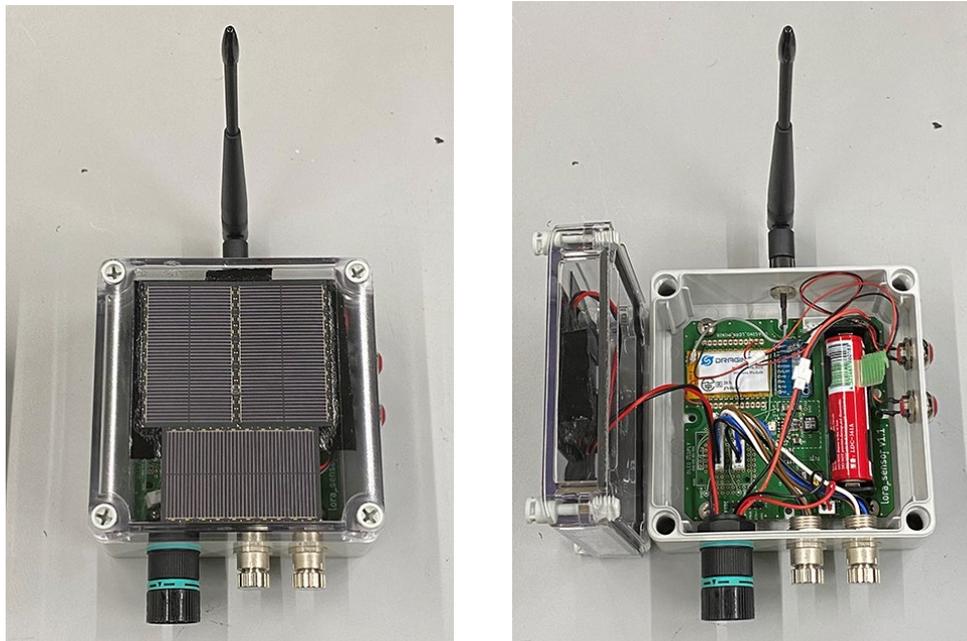


図 3-3 通信ユニット (左：通信ユニット 右：通信ユニットの内部回路の様子)

積雪地域への設置には、積雪による本体および太陽光パネルの遮蔽が懸念される。このため、雪除けの製作を行った。当初はアクリルパネルを用いて製作したが、夏季には太陽光に熱せられて通信ユニット内部が高温になるため、バッテリー劣化、マイコン誤動作が生じることがあった。これを低減するため、雪除けはアルミニウム板を用いて製作し、熱の遮蔽にも対応させている。製作した雪除けの例を図 3-4 に示す。



図 3-4 通信ユニットの雪除け対応 (左：アクリル板, 右：アルミニウム板)

## (2) 寒冷地対策1 (サーモスタット)

夏季に通信ユニットを稼働させたあとに、バッテリーチェックを行うと劣化が進んでいることが判明した。また、冬季にも特に積雪地域でのバッテリー劣化が激しいことが判明してきた。この理由を調査したところ、日中に太陽光パネルからバッテリーへの充電が行われるが、その時の気温が高すぎたり低すぎたりする条件下で充電を行うと、リチウムイオンバッテリーのバッテリー内電極にダメージが生じることが懸念された。この対策のため、適温時以外の充電を遮断する必要がある、これを実現するために充電経路に温度で回路スイッチをON/OFFできるサーモスタットを導入した(図3-5)。



図 3-5 充電経路へのサーモスタットの導入

これにより、日本では一部の寒冷地方を除いて、通年のIoT機器の動作が行えるようになった。一方で、一部の寒冷地方では、日中の最高気温が0度を下回る日が1か月以上継続する。そのような環境では、1か月以上サーモスタット回路がONにならないため、バッテリー充電が不可能となる。そこで、次に、スマートバッテリーの開発に取り組んだ。

## (3) 寒冷地対策2 (スマートバッテリー)

太陽光パネルを用いてリチウムイオンバッテリーを充電させるときに、気温が低いと電極に金属析出が生じて以後も回復しない現象がある。そこで日中の最高気温が0度を下回る日が続く環境下での充電を実現させる対策に取り組んだ。必要な要素として以下の点を精査した。

- a) 断熱性能の良いケース
- b) 低温下で動作する電子回路
- c) バッテリーを使わずに太陽光パネルでバッテリー温度を上げること

各点に付いての実験を繰り返して、最終的に図3-6のようなスマートバッテリーを製作した。

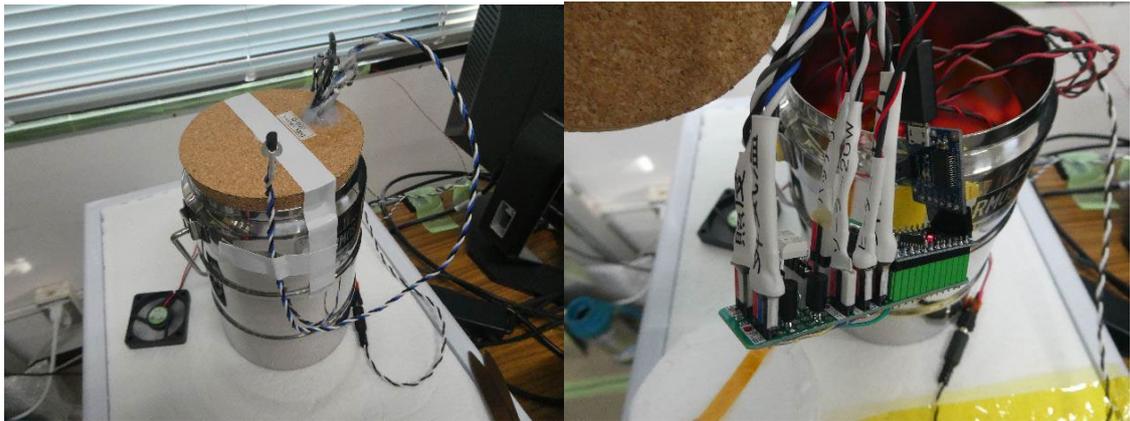


図 3-6 製作したスマートバッテリー  
(左：使用時の外観、右：内部に設置した制御回路と断熱材料)

開発機器を冷凍庫内に設置し、寒冷地環境をシミュレートしたときの結果を示す。実使用においては、スマートバッテリーは通信装置のバッテリーとして利用するのであるが、通常の通信機は1日でのバッテリー使用量が小さくて充電効果を確認しにくいいため、試験ではファンモーターに接続して負荷とした。数日に渡る試験を行ったなかで、晴天時1日のスマートバッテリーの動作状況を図 3-7 に示す。

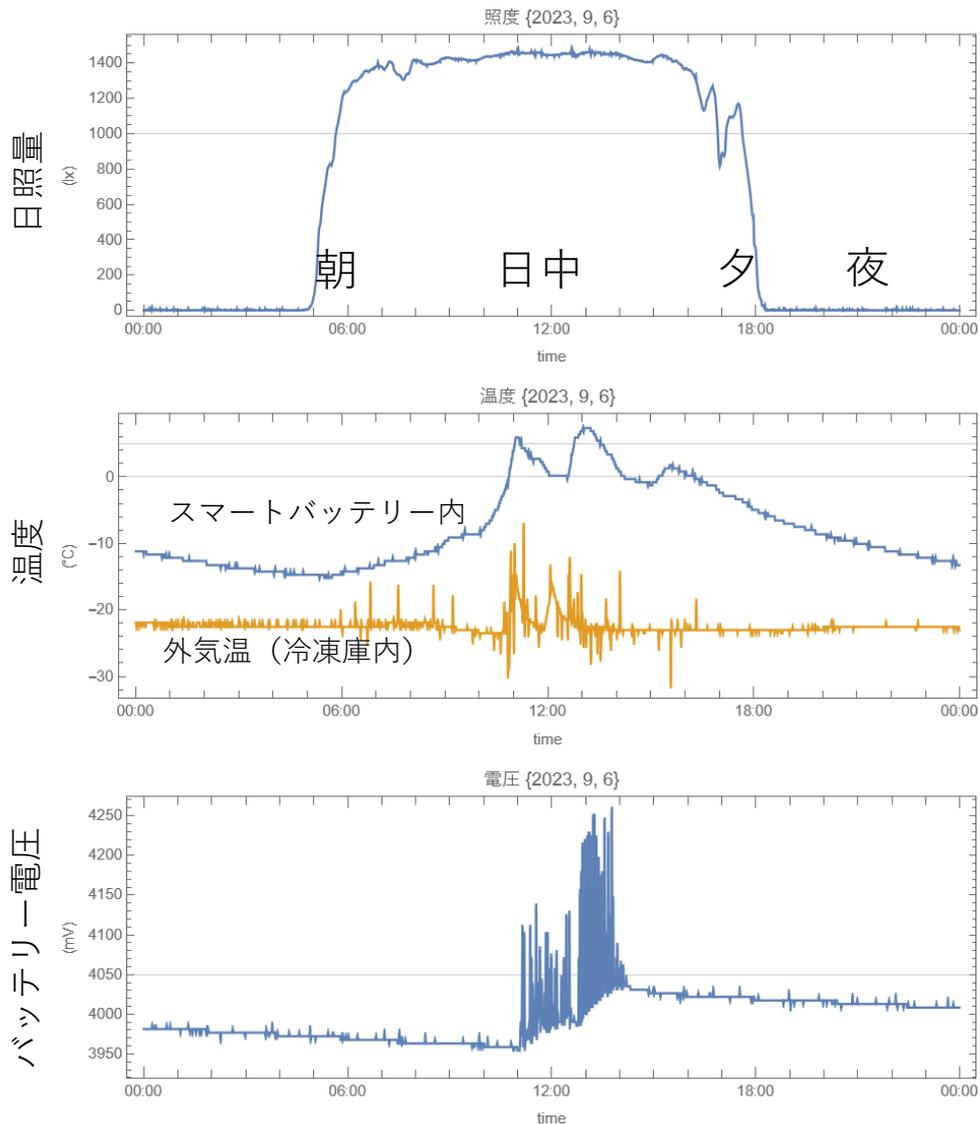


図 3-7 スマートバッテリーを冷凍庫内で動作確認した様子

朝に太陽光パネルに日があたり始めると、【日照量】グラフの照度が増加し、太陽光パネルの電圧を利用してヒーターが ON となり、【温度】グラフのスマートバッテリー内温度が上がり始める。このとき、太陽光パネルはヒーター制御に利用されているため、【バッテリー電圧】グラフはまだ上昇せず、負荷によってバッテリーが消費されている。

次に、ヒーター加熱が進み、【温度】のスマートバッテリー内温度が 5 度を超えると（11 時頃）、太陽光パネルはヒーター接続を切り、バッテリー接続に切り替わって、充電が開始される。充電は温度が 0 度を下回るまで行われる（12 時半頃）。スマートバッテリー内温度が 0 度に降下すると、再び充電回路は遮断され、ヒーター加熱に切り替えられる。5 度を超えると充電が再開される。そしてバッテリーはほぼ満充電状態（4050mV, 14 時頃）となる。

夕刻を過ぎると、太陽光パネルが機能しなくなるため、ヒーター加熱も充電も行われずに、翌日朝まで負荷によるバッテリー消費が行われる。このように、寒冷地においてもバッテリー充電が行えるスマートバッテリーを開発できたため、日本で最も厳しい環境となる G 鉱山に設置を行った。

### 3.2.1.3. 可視化方法の検討

休廃止鉱山およびその周辺地域の環境への影響を調査するため、鉱山や近隣の河川等の水質データといった環境データの継続的な計測（モニタリング）が必要となる。計測された環境データの即時的、経時的な評価を行うにあたり、遠隔地で得られたモニタリングデータのリアルタイムでの表示や、蓄積された経年データの可視化が必要不可欠である。そこで、遠隔監視システムにより得られたモニタリングデータの可視化方法を検討し、視認性、汎用性、即時性を有する可視化システムの開発、導入を行なった。

令和4年度は、可視化システムによる視認性および即時性を有するために、遠隔監視システムで用いられているIoTデータ可視化サービスに所定の時間間隔でアクセスし、最新のモニタリングデータを取得して、G 鉱山、L 鉱山のデータをグラフに表示可能とした。一方で、データ数が多い場合、表示に時間が掛かる等の課題があった。グラフは、2つの機能に分割される。トレンドグラフ表示機能は、各モニタリング地点で計測された時系列の環境データをトレンドグラフ（折れ線グラフ）として表示する。可視化システムのグラフは、クライアント端末のWebブラウザ上で所定のURLを入力することで動作する。

令和5年度は、M 鉱山、N 鉱山についてもグラフ表示を可能とするとともに、データ数が多く表示時間が長い場合、表示データ数を少なくして表示時間短縮を実施する対応を実施した。

### 3.2.2. 実証試験

#### 3.2.2.1. モデル鉱山へのプロトタイプ機器の継続運転・改良

令和4年度に遠隔モニタリングを設置した2鉱山（G 鉱山、L 鉱山）の継続運転・改良についてそれぞれ実施概要を記載する。

##### (1) G 鉱山における遠隔監視システムの継続運転・改良

(1) G 鉱山の概要と令和4年度の設置状況（本内容の一部は令和4年度報告と同様である。）

G 鉱山は携帯電話網から10km以上離れている無電波地域であり、電力も無い。

令和4年度は、遠隔モニタリングシステムを設置した。このため、モニタリングを行う地点は3地点（それぞれ堆積場浸出水モニタリング地点（送信（1））、PT 処理水モニタリング地点（送信（2））、河川放流水モニタリング地点（送信（3））を設定し、pH 計、EC 計および送信機を設置した。これらの3地点からの情報は、2台設置した中継機を経由し、約15km離れた受信機に届く。受信機に届いたデータは、モバイルWiFiによってクラウドにアップロードするシステムを構築した。水質のモニタリングには、PH センサと電気伝導度センサとを接続し、水路内に設置した。この地点は積雪が2m以上出会ったため送信機は高所に設置した。

(2) G 鉱山の令和4年度に発生した課題

G 鉱山の令和4年度のモニタリングでは、2022年10月24日に設置を行い、10月31日まで順調にモニタリングできていたが、次第に夜間にはモニタリングが中断し、日中には復活するという問題が生じた。11月12日に不具合の原因調査および復旧作業を実施し、一時的に復旧したが11月26日から再びデータ取得が停止した。ラボ内において現地環境を模した実験を行ったところ、低温状態におけるバッテリーの急激な電圧低下時に、太陽光による充電実施がバッテリー不良を引き起こすことが確認された。

(3) G 鉱山の令和5年度の継続運転・改良

また、令和5年度にG 鉱山で発生した課題および対応を表3-2に示す。課題は大きく電力、データ送受信の2つに分類された。

まず電力の課題について述べる。令和4年度に発生した冬季バッテリー切れについては、2.1.2.(3)寒冷地対策1（スマートバッテリー）の導入によって解決し、2023年10月末～冬季でもモニタリングが実施できた。一方、G 鉱山付近では冬季に日照がほとんどないことから太陽光発電による電力供給が不十分となり、2024年1月26日以降、通信が途絶えることが確認された。次年度は微風力発電と太陽光とのハイブリッドの検討を進め、当該課題の解決を図る予定である。

データ送受信の課題は、主に、GPS 時刻取得の失敗および弱電波時の文字化けによるデータ復元不可の2つであった。GPS 時刻取得の失敗については、現在、送信機・受信機・中継機の送受信時刻合わせについて、GPS を用いて時刻の同期をしているが、GPS 時刻取得失敗した場合、送受信がストップするケースが発生したため、プログラムの改良により対応をし

ている。また、弱電波時の文字化けによるデータ復元不可については、G 鉱山は通信距離が長い為、どうしても受信できる電波が弱いタイミングがあり、そのタイミングでデータに文字化けが発生し、復元が不可になる問題である。この課題については、2023年6月～10月末まで発生していたが、プログラムの書き換え、BandWidth を 125 KHz から 62.5 KHz に変更、さらに受信機の場所の変更することで、2023年10月末以降、一定の改善が見られた。しかしながら、2023年10月末以降も、時々、文字化けによるデータ復元不可が生じるケースがあり、来年度は電波域の変更やプログラムの改良に取り組む予定である。

表 3-2 G 鉱山の課題と対応

課題	令和5年度対応	令和6年 実施予定内容	
電力	冬季バッテリー対策	・ 解決済：スマートバッテリーを用いた動作試験・適用および寒冷に強いマイコンへの置き換え	—
	冬季日照不足による太陽光発電機能不全	・ 未解決：冬に発生したため未対応	・ 微風力発電と太陽光とのハイブリッドの検討
データ送受信	GPS 時刻が取得失敗時の対応 (LoRa 送受信のタイミングにずれが生じる)	・ 一部解決：GPS 時刻が取得できず 40 秒 (秒数は書換え可) を超過した場合、取得処理を中断し、LoRa 通信処理に移行。	・ 最適なGPSの選定 ・ プログラム改良
	弱電波時の文字化けによるデータが復元不可	・ 一部改善：プログラム書き換えで対応中。電波受信感度 (RSSI) の向上として、BW (BandWidth; 帯域幅) を 125 KHz から 62.5 KHz に変更。また、受信機の場所を移動	・ 電波域の変更 ・ プログラムの改良

## (2) L 鉱山における遠隔監視システムの継続運転・改良

(1) L 鉱山の概要と令和4年度の設置状況 (本内容の一部は令和4年度報告と同様である。)

L 鉱山は携帯電話網から数百メートル程度離れており、時折携帯電波を受信可能になることもあるが、ほぼ無電波地域である。また、電力は無い。

令和4年度は、G 鉱山と同様に、スタンドアロンで動作する開発機器を用いた。モニタリングを行う地点は3地点 (原水モニタリング地点、処理水モニタリング地点、河川水モニタリング地点) を選定し、pH 計、EC 計を設置した。この送信3地点は、比較的近い距離にあり、直径 600m 程度の円内に入っている。受信するのは、原水地点に近い場所であり、この受信点には電力と常設のインターネット環境が設置されている。インターネット環境への接続は WiFi によって行い、受信情報をデータクラウドにアップロードした。現地を予備調査した結果では、送信点からの直接波はほとんどの場合で受信点に届くと考えられたが、実際の装置設置はプレハブ建屋内に受信機を設置するため、一番遠い送信点からの信号が不安定になることが想定されたので、予備的に中継器を設置した。

水質のモニタリングには、pH センサと電気伝導度センサとを接続し、塩ビパイプを通す

ようにして中和水槽内に設置した。この地点も積雪量が多いと聞いていたため、送信機は高所に設置した。支柱設置後に通信機器を設置した際の冬季の様子も示している。

#### (2) L 鉱山の令和 4 年度に発生した課題と対応

L 鉱山では 2023 年 1 月 28 日に設置を行い、同日から遠隔監視モニタリングを開始した。順調にリアルタイムモニタリングが継続されていたが、3 月 21 日にデータ通信が途絶えた。これは冬季の低温状態に起因するバッテリーの劣化が原因と推察された。

#### (3) L 鉱山の令和 5 年度の継続運転・改良

令和 4 年度に発生した冬季バッテリー劣化については、2023 年 5 月に 2.1.2.(2) 寒冷地対策 1 (サーモスタッド) の導入を実施し解決を図った。サーモスタッドの導入により、2023 年 5 月～現在までリアルタイムモニタリングが継続して実施できている。

### 3.2.2.2. モデル鉱山へのプロトタイプ機器の導入

#### (1) M 鉱山における遠隔監視システムの設置

M 鉱山の通信環境については、送信点となる処理場モニタリング場所から、受信点となる市役所まで約 4 km であるが、その直線経路において比較的処理場に近い側で、山の裾野が見通しを遮断している。調査の結果、山の裾野によって電波は減衰するものの、中継の必要は無く、通信環境としては市役所で受信可能であった。

処理場に EC 計と送信機を設置し、市役所にモバイル WiFi ルーターと受信機を設置して遠隔モニタリングを開始した。一定期間モニタリングを続けたが、本研究終了後も継続してモニタリングを続けるためには、日常利用できる WiFi ルーターへの接続が好ましいため、市役所に設置した WiFi ルーターから処理場の WiFi ルーターへ接続を変更した。現地 WiFi ルーターが不調の期間を除いて、継続して遠隔モニタリングができている。

#### (2) N 鉱山における遠隔監視システムの設置

N 鉱山の通信環境については、送信点となる処理場モニタリング場所から、受信点となる市役所まで約 7 km であった。受信点である市役所まで山により電波が遮られることを確認したため、中継点の設置を検討した。鉱山と市役所と間に位置する山頂付近では電波が届くことを確認したため、当該場所に中継機を設置した。

N 鉱山は過去に坑廃水量が急激に増加したことがあるため、水位測定の要望があった。そのため、ECに加えて水位をモニタリング項目とした。処理場に EC 計と水位計、送信機を設置し、中継地点に中継機を、市役所に受信機を設置して遠隔モニタリングを開始した。データは市役所の WiFi を用いてアップロードした (WiFi の接続操作自体は市役所に依頼して接続を完了)。

現地 WiFi ルーターが不調の期間を除いて、継続して遠隔モニタリングができている。なお、モニタリング期間中、数週間で WiFi 接続解除される現象が複数回見られた。これは市

役所 WiFi の状態が変更されたことに起因するため、受信機を再起動すれば解決するが、自動化の対応を検討中である。

### 3.3. 遠隔監視システムの水平展開に資する情報整理

遠隔監視システムの実証試験結果等を踏まえ、気候や地域の特性などを踏まえた無給電かつ長距離での遠隔監視システムの導入に関する情報を整理し、休廃止鉱山への水平展開に向けた課題を整理した。

- 基盤技術の確立：M 鉱山、N 鉱山では 2023 年 8 月から 2024 年 2 月まで、WiFi ルーターの接続不良時期を除いて、継続して遠隔モニタリングができています。このことから、非寒冷地においては、遠隔監視システムの基盤技術は確立できたと言える。
- 寒冷地の冬季のバッテリーおよび電力供給：G 鉱山、L 鉱山が位置する寒冷地では冬季のバッテリー不具合については、開発をしたスマートバッテリーやサーモスタッドを用いることで対応が可能となった。一方、寒冷地では、冬季に日照が少ない地域もあることから、太陽光発電以外の発電システムの検討が必要である。
- データ送受信不具合：G 鉱山では、通信距離が 15 km になるためデータ送受信の不具合が確認されている。これらの不具合については、通信距離の長さおよび山岳地帯（電波妨害が多い）であることが影響をしていると考えられる。安定した通信を実施するためには中継機の増設、プログラムの改良、使用電波帯の変更等の対応が必要であろう。
- 廉価な pH 計等の活用：現在使用している pH 計は 1 台あたり数十万円と高価であるが、汎用性を高めるためには、より廉価な pH 計を用いることも重要であろう。
- 画像モニタリングや遠隔操作への応用：昨年度のニーズ調査においては、画像の遠隔モニタリング、そして遠隔の機材操作への要望が一定程度あった。技術的な困難は複数あると考えられるが、将来的には、画像モニタリングや遠隔操作への応用も重要と考えられる。

## 4. 鉱害防止対策技術の最適化、管理の高度化等に関する方向性の検討

### 4.1. 休廃止鉱山の坑廃水処理に係る中和殿物の有効利用に関するガイダンス策定

#### 要旨

多くの金属鉱業等の休廃止鉱山では、石灰などの中和材を添加する中和処理を行っているが、本処理過程で発生する中和殿物については、集積する用地の確保や処理費の負担が課題となっている。本課題に対し、「特定施設に係る鉱害防止事業の実施に関する基本方針（第6次基本方針）」では、「中和殿物の減容化等の新たな技術開発に取り組むとともに、国、鉱害防止事業を実施すべき者その他の関係者が連携して、中和殿物の減容化等の処理に係るガイダンスを整備し、活用すること。」としており、本事業では当該ガイダンスの策定に向け、「中和殿物の有効利用」をテーマとし、ヒアリングによる情報収集を行い、ガイダンスの構成案を検討した。

ヒアリングの結果、多くの休廃止鉱山において、中和殿物の処理に関して課題があるものの、減溶化による対策を中心とした検討がほとんどで、有効利用を検討している鉱山はごく一部であり、Fe主体殿物を対象としたもののみであった。また、有効利用を行うにあたり、いかにコストを低減できるかもしくは現状よりも削減できるか、中和殿物に含まれる重金属等の課題をクリアし安全性を確保できるかが事業者にとって重要となることが明らかとなった。

今回調査した事例を中心にガイダンスの構成案を構成したが、今後はその補完情報として、Fe主体殿物以外の殿物の利用可能性や土木系材料としての利用に関する性能及び法的整理を行い、「休廃止鉱山の坑廃水処理に係る中和殿物の有効利用に関するガイダンス」を策定する。

## 目次

4.	鉱害防止対策技術の最適化、管理の高度化等に関する方向性の検討	4.1-1
4.1.	休廃止鉱山の坑廃水処理に係る中和殿物の有効利用に関するガイダンス策定	4.1-1
4.1.1.	事業概要	4.1-3
4.1.1.1.	事業背景・目的	4.1-3
4.1.1.2.	実施概要	4.1-3
4.1.2.	関係機関及び企業へのヒアリング	4.1-4
4.1.2.1.	中和殿物排出元へのヒアリング	4.1-4
4.1.2.2.	中和殿物有効利用企業へのヒアリング	4.1-5
4.1.2.3.	ヒアリング結果総括	4.1-6
4.1.3.	中和殿物の有効利用に関するガイダンス策定に向けた整理	4.1-6
4.1.3.1.	今後の確認事項	4.1-6
4.1.3.2.	ガイダンス構成案	4.1-7

#### 4.1.1. 事業概要

##### 4.1.1.1. 事業背景・目的

金属鉱業等の休廃止鉱山では、As、Cd、Mn、Pb等の有害元素を含む坑廃水が流出し続ける状況にあり、休廃止鉱山を管理する地方公共団体等は、坑廃水処理を継続して実施している。

多くの休廃止鉱山では、石灰などの中和材を添加する中和処理を行っているが、本処理過程で発生する中和殿物については、集積する用地の確保や処理費の負担が課題となっている。本課題に対し、政府が、特定施設に係る鉱害防止事業の計画的な実施を推進するとともに、鉱害防止工事を早期に終了することを目的とし定めた「特定施設に係る鉱害防止事業の実施に関する基本方針（第6次基本方針）」では、「中和殿物の減容化等の新たな技術開発に取り組むとともに、国、鉱害防止事業を実施すべき者その他の関係者が連携して、中和殿物の減容化等の処理に係るガイダンスを整備し、活用すること。」としている。

本方針等を踏まえ、本事業においては、中長期的視点に立った総合的な鉱害防止対策として、既存の対策技術の課題を整理し、その最適化を検討するとともに、「休廃止鉱山の坑廃水処理に係る中和殿物処理ガイダンス（仮称）」の策定に向けた情報収集等、新たな鉱害防止対策に関する調査等を実施する。

##### 4.1.1.2. 実施概要

「休廃止鉱山の坑廃水処理に係る中和殿物処理ガイダンス（仮称）」を策定するにあたり、想定されるテーマとしては、新技術等により中和処理で発生する殿物量削減を目的とした「中和殿物の減容化」と発生した中和殿物を有効利用し、集積場に集積する殿物量の削減を目的とした「中和殿物の有効利用」が挙げられる。

「中和殿物の減容化」について、本技術要素の開発・研究等は過去にJOGMECにて複数実施されているものの、直近ではその実績を有してしない。また、民間企業において、数件の研究開発事例があるものの、個々の休廃止鉱山に特化した技術であり、他鉱山への水平展開は見込めない。一方、「中和殿物の有効利用」については、直近で様々な実用化例が確認されている。

休廃止鉱山関係者に上記2件のテーマにつき、事前ヒアリングを行った結果、「中和殿物の減容化」については、具体的な技術開発要素としてのニーズを持ち合わせていないが、「中和殿物の有効利用」については、鉱山敷地内における道路の路盤材や採掘跡地の充填材等の土木材料としてニーズがあることが示された。ただし、本利用用途については、土木材料としての性能（強度等）や安全性の面での調査・検討が必要であり、「休廃止鉱山の坑廃水処理に係る中和殿物処理ガイダンス（仮称）」にて法令の観点にも鑑みた整備ができれば、各現場における実用性・実効性の向上につながると想定される。

よって本事業においては、本ガイダンスのテーマを「中和殿物の有効利用」とするとともに、今年度においては、当該テーマにかかる情報収集等の調査を行い、ガイダンスの構成案を検討した。

#### 4.1.2. 関係機関及び企業へのヒアリング

「中和殿物の有効利用」に関し、先行実用化事例における状況・課題等の把握や本技術に対する個別ニーズ等を調査するため、非鉄金属各社やその他関連企業、団体等に対するヒアリングを実施した。

##### 4.1.2.1. 中和殿物排出元へのヒアリング

###### (1) 坑廃水処理を実施する企業

坑廃水処理を実施し、中和殿物の処理を行っている企業（非鉄金属各社）に対し、現状の処理状況、殿物の有効利用検討事例およびニーズに関してヒアリングを行った。各社のヒアリング内容は以下のとおり。

有効利用の検討事例：

グループ内の製錬所で回収できないか検討したが断念した。  
坑廃水及び中和殿物からの金属回収について試験及び検討を行ったが実用化には至っていない。

坑廃水からAsを取り除き、Fe系殿物を民間企業に有価販売している。  
発生した水酸化鉄を脱硫化水素剤の原料としてメーカーに販売している。発生する殿物中のFe含有量が増えことに加え、殿物中のペナルティ的な元素も少ないため、有価物として販売が可能。

現在は処分を外部委託しているが、将来的に引き取りを拒否される等の不安要素はある。

減容化を中心に検討しているものの、具体的な検討までは至っていない。

今後の方針、課題等：

中和殿物の利用については、付加価値を使えることが難しいと感じている。

現状では、殿物の有効利用よりも殿物の発生量を抑えることに着目して対応を行っている。

現状では検討できていないが、将来的に対処すべき課題となると想定されるため、検討は必要と感じている。

###### (2) 中和殿物の有効利用を実施した自治体

坑廃水処理を実施し、中和殿物の処理を行っている自治体の中で、中和殿物の有効利用を実施したもしくは実施している自治体に対してヒアリングを行った。各自治体のヒアリング内容は以下のとおり。

有効利用の事例：  
以前は処理場で発生した中和殿物はすべて集積場に処分していたが、フェロニッケル製造の際の鉄源として処理可能となり、売却が可能となった。しかしながら、受け入れ側の事情により受け入れが不可となり、現在は取引が中止されている。  
処理コストの低減について検討が必要である。  
今後の方針、課題等：  
本来であれば、全量リサイクル処理に回すことが望ましいが、処理単価が高く、予算の制限から全量のリサイクル処理はもちろんのこと、現状の処理量を増やすことも難しい。少しでも集積場の延命につなげていければという考えのもと実施している。

#### 4.1.2.2. 中和殿物有効利用企業へのヒアリング

既知の情報及び 4.2.1 のヒアリングによる情報から、中和殿物を有効利用し、製品を製造している企業に対し、受入れ基準等についてヒアリングを行った。

受入れ基準：  
硫化水素の吸着性能が十分にあるか。中和殿物が法令に基づき基準（含有量等）を満たしているか。  
鉱山由来の殿物としてよく含有される金属については、脱硫能力への影響等は関係なく、製品中に入っていると購入側が嫌厭することや、リサイクル原料として使用できないこともあり、受入れは難しい。  
石灰での中和処理で発生した殿物については、Ca や Mg 分が悪影響になることが多く、嫌厭している（それらの中和材を使用することを嫌厭しているというより、余剰に添加されることで相対的に Fe 濃度が下がることが問題）。苛性ソーダで中和しているものについては、Fe 濃度が比較的高いため、受入れしやすい。  
将来的な工場の新設（関東・東北近辺）については、原料の確保や顧客、費用対効果等を考慮し、検討したいと考えている（具体的に進めているわけではない）。

今後の方針等：  
脱硫化水素剤は日本各地に需要がある。  
Fe 濃度が高いものであれば、検討の余地がある。  
供給先として検討するためには、中和殿物の成分表や排出量、処理方法等の基本情報と分析・試験のためのサンプルが必要となる。

#### 4.1.2.3. ヒアリング結果総括

坑廃水処理における中和殿物の処理については、集積場の寿命や処理コストの面で喫緊の課題となっている鉱山も少なくない。現状の対応策としては、フィルタープレスの導入検討や中和剤の効率化等の減溶化を主としたものであり、中和殿物の有効利用について検討を行っているもしくは実施している鉱山はごく一部に留まる。また、現在有効利用されている中和殿物は、Fe 主体殿物であり、ペナルティ元素を含まないことが前提となっている。本前提条件は、金属鉱山由来の中和殿物には厳しい条件であり、今後、有効利用を検討する際に大きな課題となることが想定される。ヒアリングにおいても、中和殿物排出側、受入れ側の双方より、当該元素を含んでいることによる安全性の懸念が示されていた。

一部の鉱山では、中和殿物からの金属回収（製錬所での処理も含む）が検討されていたが、どの事例も中和殿物中の金属含有量が、回収できるほど高くなく、採算性が取れないとの結論であった。これらの事例から中和殿物からの金属回収はコストの面で困難であると推測される。

これらの結果を踏まえ、今後、中和殿物の有効利用にあたり、いかにコストを低減できるかもしくは現状よりも削減できるか、中和殿物に含まれる重金属等の課題をクリアし安全性を確保できるかが事業者にとって重要となることが示された。

#### 4.1.3. 中和殿物の有効利用に関するガイダンス策定に向けた整理

##### 4.1.3.1. 今後の確認事項

今年度の調査では、Fe 主体の中和殿物に関して有効利用されている事例を確認したが、それ以外の殿物に関して、有効利用の可能性はないか、研究事例等の調査を行う。

また、休廃止鉱山関係者への事前ヒアリングにて示された、鉱山敷地内における道路の路盤材や採掘跡地の充填材等の土木材料としてニーズについて、関係企業へのヒアリングにより、製品の性能（強度、安全性等）の情報収集を行うとともに、土木材料として使用する際の法的規制等の調査を行い、各現場における実用性・実効性の向上につながるガイダンスとなるよう情報を整理する。

#### 4.1.3.2. ガイダンス構成案

今年度の調査結果を踏まえた「休廃止鉱山の坑廃水処理に係る中和殿物の有効利用に関するガイダンス」の構成案は以下のとおり。

### 中和殿物の有効利用に関するガイダンス

1. 中和殿物の発生状況
  - 1-1 年間発生量
  - 1-2 中和殿物処理
    - 1-2-1 集積場への処分
    - 1-2-2 産業廃棄物として処分
  - 1-3 処理コスト比較
  - 1-4 減容化に対する取り組み
2. 有価物としての有効利用
  - 2-1 国内での事例
  - 2-2 有価物としての取引基準
3. 産業廃棄物処理での有効利用
  - 3-1 国内での事例
  - 3-2 産業廃棄物処理での有効利用基準
4. 中和殿物からの金属回収の検討事例
  - 4-1 国内での事例
5. 土木系資材としての有効活用の検討
  - 5-1 土木系資材への技術の整理
  - 5-2 法的整理
    - 5-2-1 中和殿物利用に関する法的整理
    - 5-2-2 自鉱山での利用に関する法的整理

休廃止鉱山における中和殿物の発生状況をまとめるとともに、今回ヒアリングを行った有効利用の検討もしくは実施事例を紹介し、今後調査予定の土木系資材としての有効利用について情報を整理し、ガイダンスとして策定する。

ただし、調査した事例については、秘匿情報を含むものもあるため、どの程度ガイダンスに掲載可能かという点について、各企業や自治体等と調整を行う必要がある。

## 4.2. 新たな緑化対策等に関するガイダンスの改訂の検討

### 要旨

休廃止鉱山の緑化については、約 40 年前に緑化の手引きが発行されて以来、同手引きに沿った緑化が行われてきたものと推察するが、近年では技術レベルの向上もあり、令和 3 年度には新たなガイダンスが発行されたところである。しかし、休廃止鉱山の鉱害防止対策については、坑廃水処理を半永久的に行う必要があり、中長期的視点に立った鉱害防止対策技術の最適化、管理の高度化等に関する方向性について検討を行うことが重要である。そこで、本章では「休廃止鉱山の新たな緑化対策等に関するガイダンス」の改訂に関する調査等を実施した。

具体的には、実際の休廃止鉱山において過去に実施された緑化工事について、当時の仕様書や報告書を確認し、どのような設計思想で緑化工事が実施されたのかを推察した。また、休廃止鉱山を管理する事業者ヒアリングを実施し、過去に実施された緑化工事の詳細やガイダンス作成に期待することなどを把握した。

最後に、文献調査やヒアリングから得られた情報をもとに、ガイダンス事例集の構成案について検討した。

## 目次

4.2.	新たな緑化対策等に関するガイドンスの改訂の検討 .....	4.2-1
4.2.1.	事業概要 .....	4.2-4
4.2.1.1.	事業背景・目的 .....	4.2-4
4.2.1.2.	実施概要 .....	4.2-4
4.2.2.	過去に行われた緑化工事の文献調査 .....	4.2-4
4.2.3.	休廃止鉱山緑化に関する事業者等へのヒアリング .....	4.2-8
4.2.4.	ガイドンス（事例集）の構成案 .....	4.2-9

## 図目次

図 4.2-1	L 鉱山の緑化工事の様子 .....	4.2-5
図 4.2-2	L 鉱山における坑廃水量と pH の推移 .....	4.2-7

## 4.2.1. 事業概要

### 4.2.1.1. 事業背景・目的

休廃止鉱山の鉱害防止対策については、坑廃水処理を半永久的に行う必要も予測されることから、将来的なグリーン・レメディエーション（元山回帰）など中長期的視点に立った鉱害防止対策技術の最適化、管理の高度化等に関する方向性について検討を行うことが重要である。そこで、休廃止鉱山の鉱害防止対策のリスク評価・管理アプローチによる「グリーン・レメディエーション(元山回帰)」に関する研究フレームワーク、令和5年度から新たに実施される「特定施設に係る鉱害防止事業の実施に関する基本方針（第6次基本方針）」を踏まえ、中長期的視点に立った総合的な鉱害防止対策として、「休廃止鉱山の新たな緑化対策等に関するガイダンス」の改訂に関する調査等を実施する。

### 4.2.1.2. 実施概要

休廃止鉱山に関係する緑化ガイダンスとしては、昭和58年度に金属鉱業事業団（当時：現JOGMEC）が作成した「捨石・鉱さいたい積場緑化の手引」があり、当時の技術レベルにおいて、緑化の手順や工法等について取りまとめた。

令和3年度には、経済産業省が「植物－微生物複合共生系を利用した新たな緑化ガイダンス」を作成し、高濃度の有害金属への耐性植物、自生植物を利用した植物の導入について整理した。さらに、国内外で金属を含有する土壌等に自生する金属蓄積植物に関するデータを取りまとめたものとなっている。一方で、ガイダンス中では実際の休廃止鉱山で取り組まれた緑化の事例は紹介できていないことから、今回の改訂では既存のガイダンスに事例集を加えることを想定し、過去にどのような緑化工事を実施し、現在の状況から過去の工事を評価し、参考にして今後の緑化対策に展開しやすくすることを目的とする。また、施工業者としてどういった会社があり、最新の技術がどのようなものかも取りまとめて記載する。

## 4.2.2. 過去に行われた緑化工事の文献調査

L鉱山では平成13年度～19年度にかけて堆積場の整形・緑化工事が実施された。当時の工事の仕様書や報告書等から施工方法などを把握した。また施工前後における浸透水の水量・水質を調査し、発生源対策としての有効性も検討した。L鉱山第一堆積場は面積約6万m<sup>2</sup>であり、平成13年度から徐々に緑化工事が行われた。施工前及び施工中、施工後の様子を図4.2-1に示す。また、緑化工事の年度毎に工事内容をまとめたものを表4.2-1に示す。



図 4.2-1 L 鉦山の緑化工事の様子  
(左下は 1985 年の様子、右下は 2008 年の様子)

表 4.2-1 L 鉦山緑化工事の詳細

年度	工期	工事内容
H13	10/15-3/27	実播工・水路設置
H13	10/15-3/27	整地工
H14	9/24-1/6	実播工・道路
H15	7/18-10/31	実播工・整地
H16	7/16-12/20	安定処理・水路設置
H17	7/22-12/19	実播工、水路
H18	7/28-12/20	実播工、水路
H19	8/3-12/18	実播工、整地、水路

次に表 4.2-2 に平成 14 年度の緑化工事で種子吹きつけされた、吹き付け材について取りまとめたものを示す。

表 4.2-2 吹き付け材 10 m<sup>3</sup>あたりの材料構成 (平成 14 年度施工)

材料	数量	単位	単価
黒土	7.5	m <sup>3</sup>	5200
土壤ユーキ	5000	L	32
有効土壤菌	1000	kg	315
無機質高度化成	45	kg	81.5
侵食防止材	10	kg	2260
養生材	100	kg	110
トールフェスク	2.95	kg	540
クリーピングレッドフェスク	0.65	kg	520
オーチャードグラス	1.0	kg	590
よもぎ	0.1	kg	2030
メドハギ	0.45	kg	2330
合計		m <sup>3</sup>	55,503

また、平成 19 年度に使用された吹き付け材について取りまとめたものを表 4.2-3 に示す。

表 4.2-3 吹き付け材 10m<sup>3</sup>あたりの材料構成 (平成 19 年度施工)

材料	数量	単位	単価
岩盤緑化用パーク堆肥	600	L	12
保水材 ボンテンラン土	200	L	18
土壤改良材 ケービーグリーン	200	L	52
土壤微生物 キンコンクリアー	5	kg	1800
無機質高度化成	4.5	kg	79
浸食防止材 高分子系	3	kg	1500
トールフェスク	0.295	kg	540
クリーピングレッドフェスク	0.065	kg	520
オーチャードグラス	0.1	kg	590
よもぎ	0.01	kg	2090
メドハギ	0.045	kg	2000
合計		m <sup>3</sup>	35,416

これらによると、5年のうちに若干の構成変化はあるが、吹き付けられている植物種については変化がないことが分かる。これらの植物種は、「捨石・鉱さい堆積場緑化の手引き」にて寒冷地向きの草本として紹介されているもので、事業者は同手引きを参考に緑化工事の設計を実施したと推察された。L 鉱山では緑化工事の施工から約 15 年が経過しており、現時点でどのような植物種が繁茂しているのかは明らかとなっていない。ただし、積雪が多い地域であり、冬季には積雪により草本類は枯れ、翌春以降に再び草本類が繁茂し、再度冬に枯れるというサイクルを繰り返しているようである。次年度の調査では植物遷移の専門家による調査を実施することとした。

また緑化工事による発生源対策としての効果について、L 鉱山の水量・水質のデータを検証した。図 4.2-2 に過去 30 年程度の L 鉱山の坑廃水の水量と pH の年平均値の推移を示す。

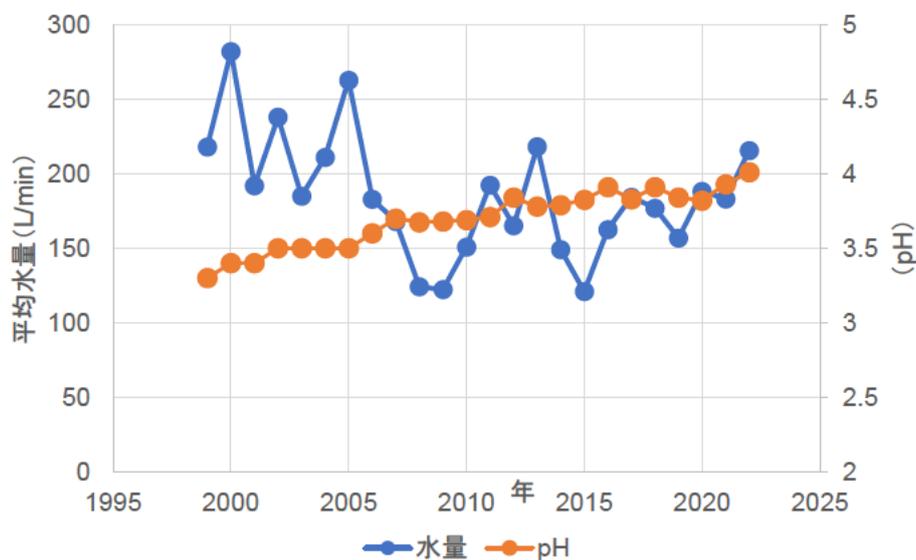


図 4.2-2 L 鉱山における坑廃水量と pH の推移

これによると、水量については、ピークは 2000 年で約 300 L/min 程度となっている。これに対して 2008 年、2009 年には水量は 120 L/min となっており、2000 年に比べると 1/2 以下となっている。この水量削減が緑化工事による影響かどうかは明らかではないが、堆積場の緑化により水量が削減された可能性は考えられる。

また、pH については、30 年程度かけて徐々に上昇傾向で、1999 年当時は 3.3 程度であったが 2022 年には 4 まで上昇している。この水質改善については緑化工事が完了した 2008 年以降顕著というわけではないので、緑化工事によるものかどうかは明らかではないものである。

#### 4.2.3. 休廃止鉱山緑化に関する事業者等へのヒアリング

休廃止鉱山を管理する事業者に対し、緑化に関するヒアリングを実施した。事業者がガイドランス改訂に期待することや、これまでに実施してきた緑化対策等についてヒアリングしたものである。以下に得られた意見を列挙する。

- ✓ 堆積場において、ほぼ地山化したところもあれば、植生が乏しくほとんど植生がない場所がある。地山化した堆積場からは浸透水の水量が減少したような印象はあり、植生がない場所が緑化できればさらに浸透水が削減できるのではないかと期待はある
- ✓ 堆積場においては緑化したいところではあるが、あまり地山化が進むと山腹水路が機能しなくなるなど管理面で不具合がある場合もあり、悩ましい
- ✓ 周辺の地山との見た目の問題もあり、基本的には在来種で緑化できると良い
- ✓ 他の鉱山での緑化に成功した事例があれば、是非ガイドランスで紹介してもらいたい
- ✓ 全社的な方針として、見た目の緑化というよりもカーボンニュートラルの取組という着眼点が強く、集積場の緑化により CO<sub>2</sub> 削減に貢献したいという発想。植樹等によって集積場の安定性に問題がないかという点や吸収可能な CO<sub>2</sub> 量を事前に把握できると良いが。
- ✓ 緑化にあたっては鹿や猪による食害の影響が大きい。鹿が食べない草本を集積場でテスト中で、実際に目立った食害はでていない。
- ✓ ガイドランスの事例作成にあたっては、課題ごとに事例を整理すると使いやすいのではないか。例えば寒冷地の場合や、ズリ堆積場（岩）の場合、あるいは酸性土壌の場合といったように現場の課題ごとに整理できると良いのではないか。
- ✓ 成功事例のみにこだわらず、失敗事例もあると事業者としては使いやすいガイドランスになる。

これまでのヒアリング結果、実際に休廃止鉱山跡地において緑化の成功事例と言える例が確認されたことから、次年度の調査でも引き続きヒアリングを実施し、緑化の成功事例あるいは失敗事例についてとりまとめを進める。

#### 4.2.4. ガイダンス（事例集）の構成案

これまでの文献調査やヒアリングから得られた情報をもとに、ガイダンス（事例集）の構成案として以下に示すものを検討した。

1. 背景
  - ・事例集作成の背景について
  - ・緑化に関係する既存手引き等について
2. 事例
  - ・L 鉱山の事例（選鉱廃滓集積場）
  - ・鉱害防止事業者からヒアリングした事例
3. 現状の緑化技術
  - ・緑化メーカーからヒアリングする技術を紹介
4. カーボンニュートラルへの貢献
  - ・CO<sub>2</sub> 固定の評価方法を記載

このうち、令和 6 年度は緑化事業を実施する事業者から現状の緑化技術についてヒアリングを実施し、さらにカーボンニュートラルの観点からもヒアリングを実施し、実際に休廃止鉱山跡地を緑化することで二酸化炭素固定に繋がるかどうか、どのように評価するのかについて取りまとめる計画である。

また L 鉱山については植生遷移の専門家に調査を依頼し、過去に実施された緑化工事に対して現状の植生がそれを反映したものになっているのか、あるいは独自の変遷で形成された植生なのかどうか等について調査を実施する計画である。

## 5. 委員会開催履歴

表 5-1 親委員会 委員リスト

所属・役職	委員氏名(敬称略)
国立高専機構 旭川工業高等専門学校 校長	五十嵐 敏文
国立大学法人九州大学大学院 工学研究院 地球資源システム工学部門教授	笹木 圭子
国立大学法人北海道大学 大学院工学研究院 環境循環システム部門客員教授	富山 眞吾
国立大学法人横浜国立大学 名誉教授・学長特任補佐	松田 裕之
国立大学法人東北大学 大学院環境科学研究科 資源循環・環境応用学分野 教授	飯塚 淳
日本鉱業協会 理事 技術部長兼環境保安部長	櫻井 康祐

表 5-2 パッシブトリートメント等技術推進ワーキンググループ 委員リスト

所属・役職	委員氏名(敬称略)
国立大学法人東北大学 大学院環境科学研究科 資源循環・環境応用学分野 教授	飯塚 淳
日本鉱業協会 環境保安部 兼 技術部 次長	井阪 浩通
地方独立行政法人北海道立総合研究機構 産業技術環境研究本部 エネルギー・環境・地質研究所 地域地質部 地質環境グループ 研究主幹	荻野 激

表 5-3 委員会開催概要

日程	委員会・現地調査等	実施場所
2023年6月26日	第1回委員会	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2023年8月25日	第1回パッシブトリートメント等技術推進WG（前半）	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2023年8月25日	第1回パッシブトリートメント等技術推進WG（後半）	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2023年10月30日	第2回パッシブトリートメント等技術推進WG（現地委員会@青森県）	弘前文化交流館・WEB
2023年10月31日	第2回委員会（現地委員会@青森県）	西目屋村公民館・WEB
2024年1月24日	第3回パッシブトリートメント等技術推進WG（前半）	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2024年2月8日	第3回パッシブトリートメント等技術推進WG（後半）	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2024年2月15日	第3回委員会	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB

## 二次利用未承諾リスト

報告書の題名 令和5年度休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化技術調査事業報告書

委託事業名 令和5年度休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化技術調査事業

受注事業者名 独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構

頁	図表番号	タイトル
2.3-6	図 2.3-2	試験I: System 1 および System 2におけるMn濃度およびMn除去率の推移（上）とそれぞれの運転条件のまとめ（下）
2.3-8	図 2.3-3	System 1, System 2から採取したMn殿物の経時的XRDピーク変化 (◇ Birnessite; ● Silica)
2.3-9	図 2.3-4	System 1, System 2から採取したMn殿物のMn価数分布（左軸）、ATP濃度（右軸）およびAOS値の経時的変化
2.3-10	図 2.3-6	System 1, System 2から採取したMn殿物（Day 43）の菌叢解析（Phylum）