

令和 6 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 7 年 9 月

独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構

1. 業務概要

1.1. 件名

令和6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6年4月1日 ～ 令和7年9月30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。

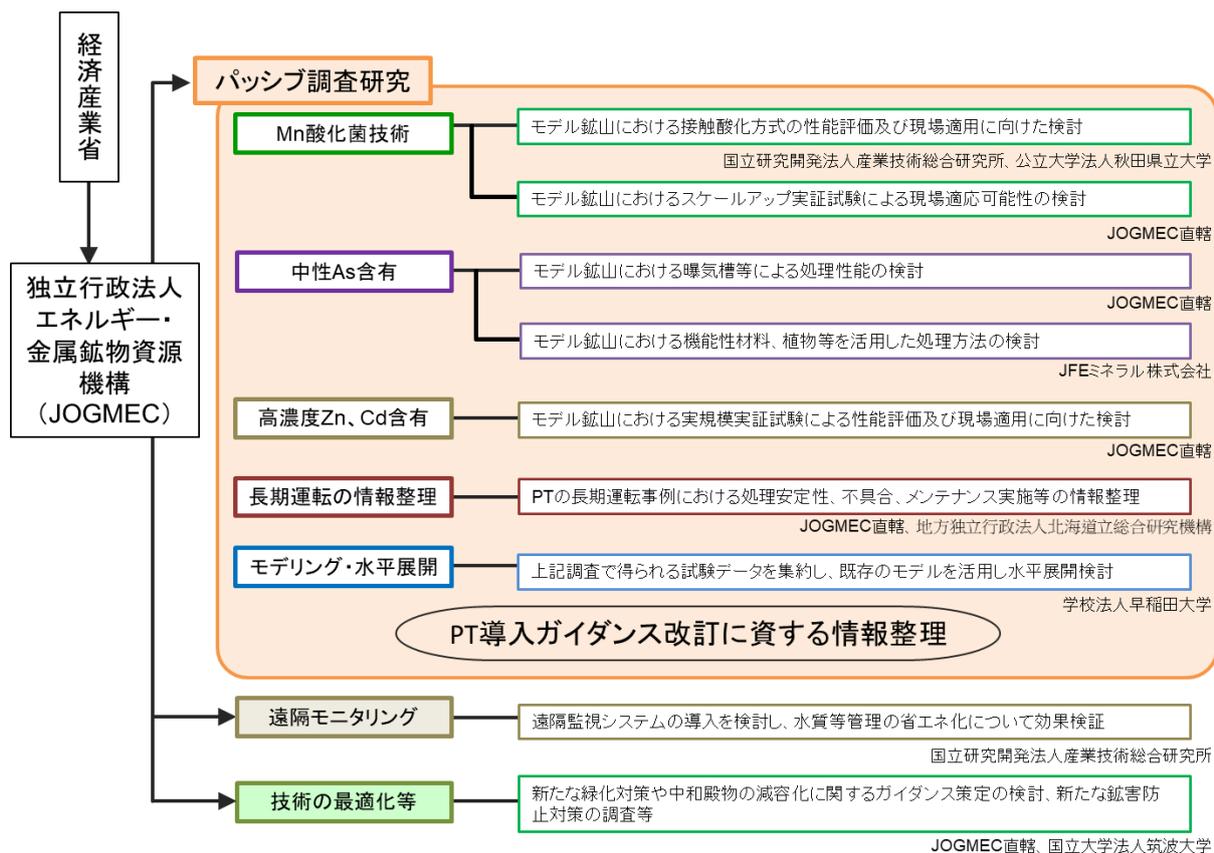


図 1-1 実施体制図

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 5 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

PT の導入に向けて、各モデル鉱山では令和 5 年度までに基礎試験に加え、実証設備を導入し一部実証試験を開始しているところであるが、令和 6 年度は全てのモデル鉱山において、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

令和5年度までにモデル鉱山で得られた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一部修正等を行ったところであるが、令和6年度はモデル鉱山での実証試験で得られる試験データを活用し令和5年度版モデルを修正、現況再現解析を行って精緻化し、PTの水平展開について検討した。

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、整理し、「PT導入ガイダンス」の改訂を行った。

そして、PT導入を検討している自治体には「PT導入ガイダンス」の説明を行うとともに、今後のPT導入の可能性等に係る意見交換等を行い、PTの水平展開に資する情報収集を行った。

(4) PTの長期運転に関する情報整理

令和5年度までにPTの実証試験等が長期間（目安として3年以上）実施された設備に関するヒアリング・現地調査等を複数鉱山において実施したところであるが、令和6年度も引き続き、ヒアリング・現地調査等を実施し、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の情報を整理し、改訂版の「PT導入ガイダンス」に盛り込んだ。

1.5.2. 遠隔監視システムの導入に向けた調査研究

令和5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、令和5年度に選定したモデル鉱山において、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たところであるが、令和6年度はこれまでに判明した運転上の課題に対応するとともに、引き続き実証試験を実施し、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と対応の方向性等を整理した。

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年度から取り組みが始まっている「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の有効利用に関するガイダンス」の策定を行った。

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（委員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・安全グループ鉱山・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。

石灰石とバイオコードを充填したラボスケール接触酸化槽を作製し、スタートアップ時の運転方法として有効である回分式試験によって、Mn 除去性能を評価した。両充填ろ材を併用したハイブリッド型接触酸化槽を用いた回分処理により、Mn を効果的に除去できることが明らかになり、目詰まりが起こりにくく、有効容積を大きくとることができる処理槽の開発につながる事が期待された。

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、溶存酸素濃度を 31% 程度に低下させると Mn 除去率は低下するものの、60% 以上の Mn 除去が可能であった。同リアクターを用い、酸性 pH の他鉱山 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。

坑道内に設置されたパイロットスケールプラント（小）を用いた連続通水試験をでは、2021 年度から運転しており、長期にわたって Mn 除去できることが示された。冬季では、12～13 g/m³/日の Mn 負荷条件であれば、除去率 94% 以上と十分な処理が可能であった。夏季は、Mn 除去速度 23～30 g/m³/日、除去率 92% 以上となり、比較的高負荷条件での運転が達成された。

Mn 酸化微生物が有する機能の解明では、Mn 酸化への関与が示唆される独立栄養細菌（OS1 細菌）及び従属栄養細菌に関して、それぞれ Mn 酸化機能を担う遺伝子 *uetJ*（OS1 細菌）、*moxA*（従属栄養細菌）がマーカー遺伝子として選出された。さらに、*uetJ* 遺伝子を標的とするプライマーを作製し、Mn スラッジから *uetJ* 遺伝子を特異的に PCR 増幅できることが示された。

堆積場に設置されたパイロットスケールプラント（大・小）では、OS1 細菌が安定かつ高い存在比で維持されており、主要な Mn 酸化細菌として機能していると推察された。さらに、OS1 細菌の存在割合は、Mn 負荷速度と正の相関、水温と負の相関があり、運転条件が OS1 細菌の消長に大きく影響を与えていることも明らかになった。

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	2.1-5
2.1.1.1.	事業背景・目的と実施概要	2.1-5
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	2.1-5
2.1.2.1.	回分式試験によるハイブリッド型接触酸化槽の性能評価	2.1-5
2.1.2.2.	レーン型ラボスケールリアクターによる水温の影響評価	2.1-6
2.1.2.3.	レーン型ラボスケールリアクターによる溶存酸素濃度の影響評価	2.1-7
2.1.2.4.	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	2.1-8
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	2.1-9
2.1.3.1.	試験概要	2.1-9
2.1.3.2.	試験結果	2.1-11
2.1.4.	Mn 酸化微生物が有する機能の解明	2.1-12
2.1.4.1.	接触酸化槽内の Mn 酸化細菌群集の構造と機能(1)	2.1-12
2.1.4.2.	接触酸化槽内の Mn 酸化細菌群集の構造と機能(2)	2.1-13
2.1.5.	総括	2.1-15

図目次

図 2.1-1	試験に用いたレーン型ラボスケールリアクター.....	2.1-7
図 2.1-2	坑道内に設置したパイロットスケールプラント（小）の装置構成.....	2.1-10
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.....	2.1-10
図 2.1-4	パイロットスケールプラント（小）の運転条件と Mn 濃度の推移.....	2.1-11
図 2.1-5	パイロットスケールプラント（小）の Mn 除去性能.....	2.1-12
図 2.1-6	パイロットスケールプラント（小）で推察された Mn 除去に関する微生物機能.....	2.1-13

表目次

表 2.1-1 X 鉱山・Y 鉱山の採水時と試験時の水質	2.1-9
------------------------------------	-------

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（ $\text{g/m}^3/\text{day}$ 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. 回分式試験によるハイブリッド型接触酸化槽の性能評価

現地で実施しているパイロットスケールの接触酸化処理は、前段に石灰石、後段に紐状ろ材（バイオコード）を充填した 2 槽直列方式としているが、石灰石槽では Mn スラッジの堆積による目詰まりが想定され、処理槽のメンテナンスが課題になると考えられる。一方で、バイオコード槽は有効容積率が 90% と高く、処理槽の容積を最大限に利用できるほか、目詰まりも起こりにくいことが利点である。しかしながら、バイオコード自体に pH 調整機能は無く、石灰石のように Mn 酸化物生成によって生じる H^+ を消費することはできないため、pH 低下により Mn 酸化が妨げられることが課題である。

そこで本試験では、石灰石とバイオコードを充填したラボスケール接触酸化槽を作製し、スタートアップ時の運転方法として有効である回分式試験によって、Mn 除去性能を評価した。坑廃水には堆積場廃水を使用した。なお、秋田県立大学で Mn 含有人工坑廃水を連続通水していた石灰石充填槽内から Mn 酸化物（及び Mn 酸化細菌）が付着した石灰石を採取し、本装置の下部に所定量を設置した。Run 1 終了時に、石灰石及びバイオコードを取り出し、上記の石灰石と新しいバイオコードに入れ替えて Run 2 を開始した。Run 3 では充填ろ材を入れ替えずに試験を継続した。

Run 1 は曝気条件で実施したが、2 回目の回分操作以降で処理が立ち上がり、回分式によるスタートアップ期間短縮の効果が窺えた。Run 2 では石灰石、バイオコードを入れ替えた後、無曝気で処理を行った。DO が枯渇することなく、Run 1 と同様に Mn 除去が立ち上がったことから、本試験では曝気による酸素供給は必須ではないことが示された。しかしながら、回分処理では槽内の混合が不十分で、廃水と石灰石との接触が制限されて石灰石の中和機能が十分に発揮されないことが危惧された。そこで、次にタイマーを使用して 12 時間当たり 15 分間曝気する間欠曝気で運転を行った。その結果、この程度の曝気時間でも DO 濃度は高く維持でき、4 日間の処理で排水基準値の 10 mg/L 程度まで Mn を除去することができた。Run 3 で攪拌機により槽内を混合しながら、再度無曝気条件での処理を検討した結果、2 日間の処理で排水基準値は達成できなかったものの、Mn 除去率 80%、Mn 除去速度 18 g/m³槽/日の比較的高い処理性能を得ることができた。

以上の結果から、石灰石及びバイオコードの充填量や曝気条件、槽内の混合方法など運転条件に検討の余地が多く残されているものの、両充填ろ材を併用したハイブリッド型接触酸化槽を用いた回分処理により、Mn を効果的に除去できることが明らかになった。目詰まりが起こりにくく、有効容積を大きくとることができる処理槽の開発につながるるとともに、無曝気または間欠曝気を採用した、よりパッシブトリートメントに近い処理が行えるようになると期待された。

2.1.2.2. レーン型ラボスケールリアクターによる水温の影響評価

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。

図 2.1-1 に、試験に用いたラボスケールのリアクターを示す。リアクターは M1～M5 レーンの 5 レーンに仕切り、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。

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。

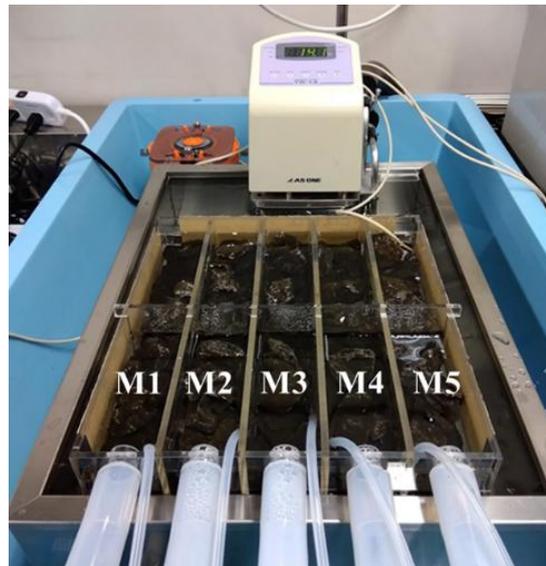


図 2.1-1 試験に用いたレーン型ラボスケールリアクター

2.1.2.3. レーン型ラボスケールリアクターによる溶存酸素濃度の影響評価

パイロットスケールプラントは、曝気により常時、酸素を供給した状態で高い Mn 除去を達成した。Mn 酸化菌の多くが好気性であることを考慮すると溶存酸素の供給は必須である。一方で、プラントの省電力化や目詰まり時の溶存酸素（DO）低下の影響を評価する上で、DO が本坑廃水処理法に与える影響を調査することは重要である。

そこで、ラボスケールのリアクター（図 2.1-1）の M1、M2、M3 レーンを用いて、リアクター内の DO 量が高い High DO 条件と DO 量が低い Low DO 条件の 2 つの通水試験を実施し、DO が Mn 除去に与える影響を評価した。High DO 条件では、リアクター内を曝気し、HRT = 0.3 day、水温 10 °C の条件で 14 日間、A 鉱山坑廃水を通水した。Low DO 条件では、リアクターに供給する A 鉱山坑廃水を N₂ ガスで曝気し、DO 量を 0.0 mg/L から 3.2 mg/L にした。また、発泡ポリポピレン製のフロートとポリ塩化ビニリデンが主成分のシートをリアクターに浮かべ、大気との接触による DO 量上昇の影響を軽減した。HRT、水温、通水期間は High DO の条件と同様にした。双方の条件で、Mn 濃度と DO 量を測定した。

High DO 条件、Low DO 条件それぞれでの、M1～M3 レーンの平均 DO 量は 9.39 mg/L、3.2 mg/L であった。10°C の水の DO 量を 11.29 mg/L として平均 DO 濃度を計算すると High DO 条件 83.2 % であり、Low DO 条件 31.0 % となる。

High DO 条件では、M1～M3 レーンの平均 Mn 除去率は 76.6% であったが、Low DO 条件では、64.9% まで減少した。各レーンで High DO 条件と Low DO 条件の Mn 除去率を比較する

と、M3 レーンでは High DO 条件から Low DO 条件で Mn 除去率が 88.2% から 68.7% と 19.5% 低下しているが、M2 レーンでは 64.0% から 62.9% と 1.1% の低下に留まる。この原因として、High DO 時の M1、M2、M3 レーンの Mn 除去率の差が 64.0% ～ 88.2% と大きいことが挙げられる。本試験により、DO 量 9.39 mg/L から 3.2 mg/L への低下により、リアクターの Mn 除去率は平均 11.7% 低下することから、曝気による溶存酸素の供給はリアクターの Mn 除去効率を高めることが示された。一方で、リアクター内の DO 量 3.2 mg/L の条件下であっても、平均 64.9% の Mn 除去が可能なが示された。

2.1.2.4. 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 鉱山のパイロットスケールプラントでは、最大 98% 以上の高い Mn 除去率を示した Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式による Mn 含有坑廃水処理法であるが、A 鉱山以外の坑廃水において適用可能かは不明である。特に、A 鉱山の坑廃水は pH7 程度の中性であるが、鉱山環境では酸性坑廃水が多く想定されるため、低 pH 坑廃水への適用可能性の調査は重要である。そこで、pH2.6 ～ pH2.9 の X 鉱山、Y 鉱山の 2 種類の坑廃水 (Mn²⁺を 10 mg/L 程度含有) を採取し (2023 年 8 月)、図 2.1-1 のレーン型ラボスケールリアクターに通水することで、低 pH の他鉱山坑廃水における本技術の適用可能性を評価した。採水直後と試験開始前の Mn 濃度、Fe²⁺濃度、pH、ORP を表 2.1-1 に示す。Fe²⁺に関しては保存期間中にそのほとんどが形態を変えた。

本試験では、X 鉱山、Y 鉱山の坑廃水を pH4 に調整した坑廃水を 28 日間通水したのち、21 日間、人工坑廃水 (A 鉱山坑廃水に組成を模したものを) を通水し、その後 pH 無調整の X 鉱山、Y 鉱山の坑廃水を 57 日間通水した。X 鉱山・Y 鉱山坑廃水はそれぞれ M4、M5 レーンに HRT = 4 day で通水したのち、HRT = 1 day に滞留時間を短くした。水温は 15°C で一定とした。Mn 濃度と pH をレーン下流の坑廃水排出坑付近で測定した。

pH4 に調整した X 鉱山坑廃水は、HRT = 1 day においても Mn 濃度は 2 mg/L 程度までの上昇にとどまり、78% 以上の高い Mn 除去率を示した。一方、pH 無調整の X 鉱山坑廃水 (pH2.7) は、HRT = 4 day においては 90% 以上の Mn 除去率であったが、HRT = 1 day に滞留時間を短くすると pH がリアクター内で 4.5 程度まで低下し、Mn 濃度も原水に近い 10 mg/L 程度まで上昇した。

Y 鉱山坑廃水においても X 鉱山と同様の傾向が得られた。しかし、X 鉱山と比較して Y 鉱山坑廃水通水試験では、リアクター内 pH が高く、Mn 濃度が低かった。

本試験から pH を高くして通水する、滞留時間を長くするといった通水をすることで、Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式は低 pH の他鉱山坑廃水からも Mn を除去可能なことが示された。

表 2.1-1 X 鉱山・Y 鉱山の採水時と試験時の水質

		Mn 濃度 (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)	pH	ORP (mV)
X 鉱山	実験時	10.5	N.D.	2.79	611
	採取直後	10.1	約 100	3.12	492
Y 鉱山	実験時	11.2	N.D.	2.93	640
	採取直後	9.2	約 100	3.59	288

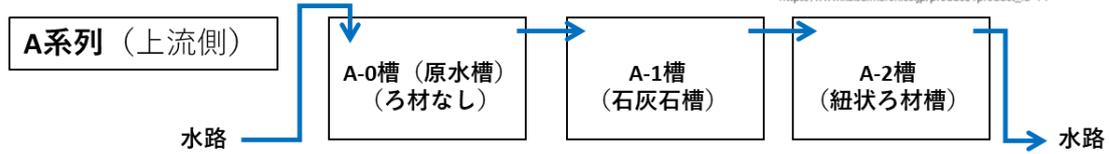
2.1.3. パイロットスケールプラント（小）による現地試験及び最適条件の評価

2.1.3.1. 試験概要

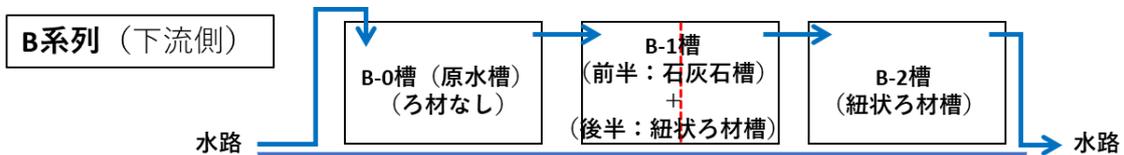
図 2.1-2 及び図 2.1-3 に、坑内水を対象としたパイロットスケールプラント（小）を用いた試験の概要や処理の様子を示す。本装置は 2021 年 7 月から稼働しているが、2021 年 11 月から 2022 年 6 月まで水を抜き停止させた。その後、2022 年 6 月から通水を再開し、2024 年 8 月 2 日まで試験データを取得することができた。この間、2023 年度には槽内の目詰まりによって水位の上昇が見られたため、6 月に A-1 槽及び B-1 槽内の石灰石を全量取り出し、坑内水で洗浄した後、再度充填した。2024 年 8 月以降は、ポンプの目詰まりによる著しい流量低下や処理槽間の接続パイプの詰りによって、データ取得が困難であった。

なお、2022 年 9 月 1 日以前のデータについては国立研究開発法人産業技術総合研究所の運営交付金により取得された。

試験期間：2021.7.21－2024.8.2
(2021.11.17－2022.6.8中断)



	A-1槽 (600 L)	A-2槽 (600 L)
投入ろ材	石灰石 30-40 mm 800 kg	紐状ろ材 TBR [®] 付コード PP+K-45 400 m
有効容積率	45%	92%
有効容積	270 L	550 L



	B-1槽 (600 L)	B-2槽 (600 L)
投入ろ材**	石灰石 (400kg) 紐状ろ材 (200m)	紐状ろ材 (400 m)
有効容積率	(45%+92%)/2=69%	92%
有効容積	410 L	550 L
Mnスラッジ植種量(乾重)	27 g + 11 g	16 g

**A系列と同じろ材を使用

図 2.1-2 坑道内に設置したパイロットスケールプラント (小) の装置構成

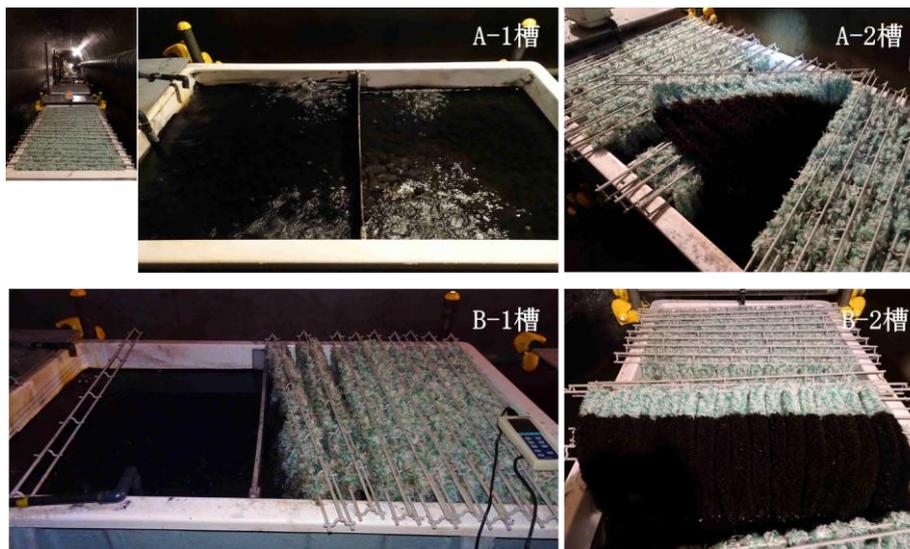


図 2.1-3 パイロットスケールプラント (小) による現地試験の様子
(各槽で黒色 Mn スラッジが生成、2024 年 6 月 13 日撮影)

2.1.3.2. 試験結果

図 2.1-4 に運転条件（流量及び水理的滞留時間（HRT））と各槽における Mn 濃度の推移を示す。2023 年 11 月～2024 年 5 月の冬季運転では、HRT を A-1 槽で 0.7 日（A 系列全体で 2.1 日）、B-1 槽で 1.1 日（B 系列全体で 2.5 日）に設定し、Mn 負荷を下げ処理を検討した。この期間、A-1 槽及び B-1 槽の Mn 負荷速度はともに $12\sim 13\text{ g/m}^3/\text{日}$ 、Mn 除去速度は $12\text{ g/m}^3/\text{日}$ （除去率 94%以上）であり、この程度の負荷であれば冬季でも十分に Mn 除去できることが明らかになった（図 2.1-5）。

2024 年 5 月～8 月の期間では、HRT を A-1 槽で 0.3～0.4 日（A 系列全体で 0.8～1.1 日）、B-1 槽で 0.4 日（B 系列全体で 1.0 日）に設定した。この間、残存 Mn は A-1 槽で最大 2 mg/L まで、B-1 槽で最大 6 mg/L まで検出されたがそれ以降は徐々に減少し、これらの残存 Mn も A-2 槽及び B-2 槽でほぼ完全に除去できていた。A-1 槽及び B-1 槽の Mn 除去速度は $23\sim 30\text{ g/m}^3/\text{日}$ 、除去率は 92%以上であり、比較的高負荷条件で十分な処理性能が得られた（図 2.1-5）。

以上より、本年度は処理装置が稼働してから 4 年目になるが、長期にわたって安定した Mn 除去を行うことができた。一方で、2022 年から 2023 年の冬季に観察されたように、Mn スラッジの蓄積による槽内の目詰まりによって処理性能が低下することや、流入ポンプや処理槽間の接続パイプの閉塞といった、処理装置の維持管理上の課題があげられた。

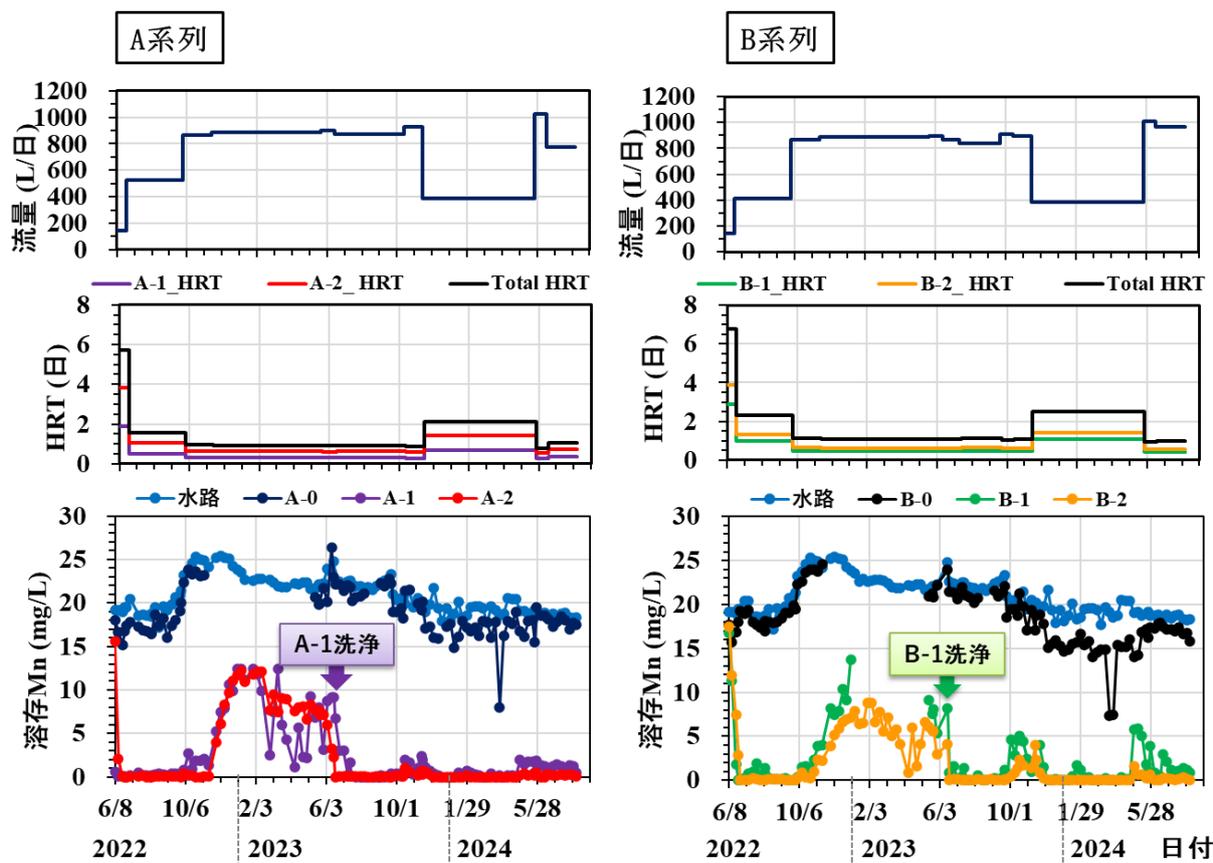


図 2.1-4 パイロットスケールプラント（小）の運転条件と Mn 濃度の推移
 (2022 年 9 月 1 日以前のデータは産業技術総合研究所の運営交付金により取得された)

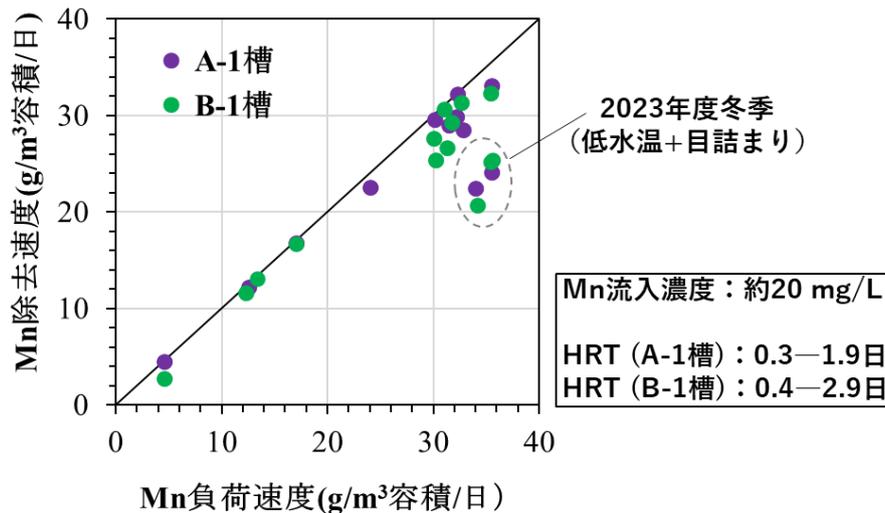


図 2.1-5 パイロットスケールプラント（小）の Mn 除去性能

2.1.4. Mn 酸化微生物が有する機能の解明

2.1.4.1. 接触酸化槽内の Mn 酸化細菌群集の構造と機能(1)

2021 年度に行った坑内設置パイロットスケールプラント（小）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 酸化に多様な細菌の関与が示唆され、特に Mn イオンをエネルギーとして利用する可能性を示す *Tenderia* 様独立栄養細菌（OS1 細菌群）*の存在が浮かび上がってきた（図 2.1-6）。

この OS1 細菌群の持つ Mn 酸化に関与する遺伝子 *uetJ* と、従来から知られている Mn 酸化菌の Mn 酸化遺伝子（*moxA*, *mnxG*, *cotA*, *mcoA*, *mofA*）について、A 系列からどのような割合で検出されているかを調べたところ、*uetJ* 及び *moxA* が全体の約 8 割を占めることが明らかとなった。この結果から、処理槽内で Mn 除去に関与する主要な細菌群を特異的にモニタリングするために、*uetJ* を独立栄養細菌、*moxA* を従属栄養細菌マーカー遺伝子として選出することができた。

* その後の解析で *Tenderia* 細菌とは系統的に異なることが判明し、「OS 細菌群」と称している。

群集構造解析—① 16S rRNA遺伝子アンプリコン解析

微生物群集からDNAを抽出 ⇒ rRNA遺伝子をPCR増幅 ⇒ 次世代シーケンサーで網羅的に解析

群集構造解析—② メタゲノム解析

微生物群集からDNAを抽出 ⇒ 直接網羅的にシーケンス解析 ⇒ 断片配列をもとにゲノム構造を構築

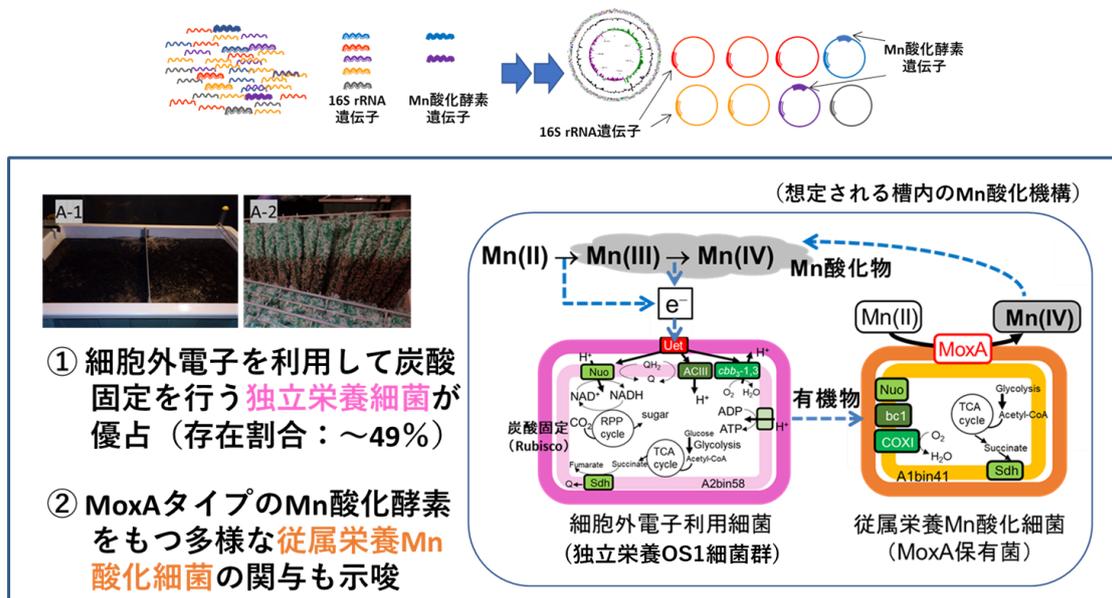


図 2.1-6 パイロットスケールプラント (小) で推察された Mn 除去に関する微生物機能

さらに、2021年度に行ったA系列のショットガンメタゲノム解析から、Mn酸化菌がどのようなエネルギー獲得様式を持つかを調べた結果、従来知られている有機物からエネルギーを獲得するMn酸化菌は少数で、それよりも上記のMnイオンを酸化してエネルギーを獲得するMn酸化菌(OS1細菌群)や一酸化炭素(CO)ガスを酸化してエネルギーを獲得するMn酸化菌が多くを占めた。これは有機物がほとんど含まれない坑廃水の環境において、有機物以外の物質、つまり、坑廃水に最も豊富に含まれるMnイオンや、曝気によって供給される大気中の微量のCOガスを有効活用して増殖するMn酸化菌が優占化したと考えられる。

2.1.4.2. 接触酸化槽内のMn酸化細菌群集の構造と機能(2)

堆積場に設置したパイロットスケールプラント(大系列及び2つの小系列)において、Mn除去への微生物の関与を調べるために、各槽で沈積したMnスラッジの粉末X線結晶回折(XRD)解析を行った。前段の石灰石を充填した大系列1-1、小系列1-1、及び小系列2-1では、pH中性付近で微生物反応によって生成するパーネス鉱(δ -MnO₂)様Mn酸化物に加えて、含亜鉛Mn酸化物鉱物であるウッドルフ鉱(ZnMn₃O₇·H₂O)様の生成が顕著であった。一方、後段のバイオコード充填槽である大系列1-2、小系列1-2、及び小系列2-2では、パーネス鉱由来の回折パターンの相対強度が高いことが示された。このプラントで処理している廃水は約60 mg/LのMnとともに約10 mg/LのZnを含むが、前段の石灰石充填槽でほとんど

の Zn が除去されるため、後段のバイオコード槽でのウッドルフ鉱の生成は限定的であったと推察される。なお、大系列 1-2 では運転開始初期において、Mn(III)酸化物鉱物であるハイドロヘテロ鉱 ($Zn_2Mn^{III}_4O_8 \cdot H_2O$) 様酸化物の生成が観察された。坑廃水の微生物処理において、このような酸化物の報告事例はないが、Mn 酸化真菌の培養液において Mn 酸化活性の低下時に生成することが報告されており、本プラントの処理条件や処理性能との関係性が示唆された。

堆積場に設置したパイロットスケールプラント（大・小）において、各処理槽における Mn 酸化細菌の消長を解析するとともに、Mn 負荷や水温、曝気などの運転条件が Mn 酸化細菌の挙動に及ぼす影響について検討した。各槽から採取した Mn スラッジから DNA を抽出した後、ユニバーサルプライマー 515F-806R を用いた 16S rRNA 遺伝子アンプリコン解析によって細菌群集構造を調査した。

各系列において存在割合が高かった主要細菌種を示す。注目すべき点として、石灰石、バイオコードを問わず、すべての処理槽において、独立栄養 Mn 酸化細菌と見られる OS1 が主要な細菌として検出された。その存在割合は、最大で 40%（小系列 1-1、2023 年 12 月 27 日採取）であった。運転開始直後の 2023 年 10 月の解析でも、OS1 細菌が高い存在割合で検出されていたことから、本プラントにおいて、OS1 細菌が安定かつ高い存在比で維持されていることが明らかになり、主要な Mn 酸化細菌として処理に関与しているものと推察された。OS 細菌以外では、機能は不明であるが、*Methylothera* 属細菌の近縁種が各槽で比較的高い存在割合で検出されていた。

一方で、OS1 細菌は何れの処理槽でも検出されたが、存在割合に変動が見られたため、プラントの運転条件による影響が考えられた。そこで、運転条件との関係性を調べたところ、Mn 負荷速度及び水温の影響を受けていることが示唆された。Mn 負荷速度が概ね $15 \text{ g/m}^3/\text{日}$ 以下では、OS1 細菌存在割合は Mn 負荷速度と正の相関が見られた ($R^2=0.5334$, $P<0.0001$)。それ以上の負荷速度では、OS1 細菌は減少傾向にあった。OS1 細菌は Mn^{2+} をエネルギー源として、独立栄養的に増殖すると見られることから、ある程度の Mn 負荷条件 ($\sim 15 \text{ g/m}^3/\text{日}$) では、Mn 供給量に依存して存在割合が増加すると推察された。 $15 \text{ g/m}^3/\text{日}$ 以下の Mn 負荷条件に限定して、OS1 細菌と水温の関係を解析した結果、負の相関が認められ ($R^2=0.2709$, $P<0.01$)、低水温期に OS1 細菌が優占化しやすいことが示された。

上記のアンプリコン解析では相対的な存在割合が求められるが、定量的な議論は困難である。そこで、OS1 細菌群の消長を定量的にモニタリングできるようにするため、Mn 酸化に関与すると見られる電子伝達系タンパク質 UetJ 遺伝子の特異的に検出するプライマーとその評価を試みた 2 つのプライマーセットを作製し、小系列 1-1 の Mn スラッジから PCR 検出した結果、何れのプライマーセットでも目的とする長さ（約 200 bp）の PCR 産物を得ることができた。これらの PCR 産物の塩基配列を解析した結果、Mn スラッジから *uetJ* を特異的に増幅できていたことが確認された。

以上より、OS1 細菌を特異的に検出するための PCR プライマーを作製できたことから、今後、定量 PCR 法の適用により、OS1 細菌の消長を定量的にモニタリングできるものと期待された。

最後に、2.1.2.1 で記載したラボスケールのハイブリッド型接触酸化槽の石灰石表面、バイオコード表面の細菌群集構造についてもアンプリコン解析を加えた。本処理装置内でも OS1 細菌が高い存在割合で出現しており、主要な Mn 酸化細菌として処理に関与していることが示唆された。石灰石とバイオコードで比較すると、OS1 細菌は石灰石の方が存在割合が高かったこと、また、石灰石とバイオコードでは主要細菌叢が異なっていたことから、同一槽内であっても充填材ごとに異なる細菌叢が形成されていたことも明らかになった。

2.1.5. 総括

(1) 石灰石とバイオコードを充填したラボスケール接触酸化槽を作製し、スタートアップ時の運転方法として有効である回分式試験によって、Mn 除去性能を評価した。石灰石及びバイオコードの充填量や曝気条件、槽内の混合方法など運転条件に検討の余地が多く残されているものの、両充填ろ材を併用したハイブリッド型接触酸化槽を用いた回分処理により、Mn を効果的に除去できることが明らかになった。目詰まりが起こりにくく、有効容積を大きくとることができる処理槽の開発につながるるとともに、無曝気または間欠曝気を採用した、よりパッシブトリートメントに近い処理が行えるようになると期待された。

(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。

(3) 坑道内に設置されたパイロットスケールプラント（小）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 12~13 g/m³/日の Mn 負荷条件であれば、除去率 94%以上と十分な処理が可能であることが明らかになった。夏季においては、Mn 除去速度は 23~30 g/m³/日、除去率は 92%以上となり、比較的高負荷条件で処理することができた。一方で、Mn スラッジの蓄積による槽内の目詰まりによって処理性能が低下することや、流入ポンプや処理槽間の接続パイプの閉塞といった、処理装置の維持管理上の課題があげられた。

(4) Mn 酸化微生物が有する機能の解明では、Mn 酸化への関与が示唆される独立栄養細菌（OS1 細菌）及び従属栄養細菌に関して、それぞれ Mn 酸化機能を担う遺伝子 *uetJ*（OS1 細菌）、*moxA*（従属栄養細菌）をマーカー遺伝子として選出した。また、以前のショットガンメタゲノム解析データから、坑廃水中の Mn のほか、曝気で供給される微量の一酸化炭素がエネルギー源として利用されていることも示された。堆積場に設置されたパイロットスケールプラント（大・小）の各処理槽では、OS1 細菌が安定かつ高い存在比で維持されていることが明らかになり、主要な Mn 酸化細菌として処理に関与しているものと考えられた。さらに、OS1 細菌の存在割合は、Mn 負荷速度と正の相関、水温と負の相関があり、運転条件が OS1 細菌の消長に大きく影響を与えていることも明らかになった。さらに、*uetJ* 遺伝子を標的とするプライマーを作製し、Mn スラッジから特異的に PCR 増幅できることが示された。

2.2. Mn 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。基本的なプロセス概念としては、Mn 酸化菌を活用しつつ Mn を Mn 酸化物として析出除去し、さらに Zn 等の金属を共沈・吸着除去する接触酸化方式による処理プロセスである。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。

現地実証試験設備にて高濃度の Mn・Zn を含む坑廃水に対して本プロセスを適用したところ、Mn 濃度としては最大 80 mg/L 程度までの適用性が確認できたことにより、実坑廃水への実用可能性が明らかとなった。また、当該プロセスにて Zn 濃度についても排水基準以下まで低減される対象坑廃水中の S-Zn/S-Mn 条件についても検討を進めることができた。また、石灰石槽における最大 Mn 除去速度も把握でき、5℃以下の低水温環境下においても当該プロセスが機能すること、Mn 負荷量の設定次第で活用可能であることが見いだされた。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.	Mn スケールアップ現地試験.....	2.2-1
2.2.1.	目的.....	2.2-5
2.2.2.	現地状況.....	2.2-5
2.2.3.	対象とする坑廃水.....	2.2-6
2.2.4.	現地実証試験.....	2.2-6
2.2.4.1.	PT の概要.....	2.2-6
2.2.4.2.	PT 実証試験概要.....	2.2-7
2.2.4.3.	試験結果（小規模実証試験）.....	2.2-10
2.2.4.4.	試験結果（大規模実証試験）.....	2.2-16
2.2.4.5.	得られた知見と課題.....	2.2-18

図目次

図 2.2-1	現地試験エリアの状況（左：2024年7月、右：2025年1月）	2.2-5
図 2.2-2	原水中の Mn 濃度と Zn 濃度の経時変化	2.2-6
図 2.2-3	処理プロセス概要	2.2-7
図 2.2-4	実証試験設備全景	2.2-8
図 2.2-5	小規模実証試験設備（左：石灰石槽、右：BC 槽）	2.2-8
図 2.2-6	大規模実証試験設備（左：石灰石槽、右：BC 槽）	2.2-9
図 2.2-7	PT 実証試験における運転条件変遷	2.2-10
図 2.2-8	小系列 1、2 における処理性能の経時変化	2.2-12
図 2.2-9	小系列 1-1、2-1 における Mn 処理性能（夏季）	2.2-13
図 2.2-10	小系列 1 における反応槽内の状態変遷	2.2-13
図 2.2-11	小系列 1-1、2-1 における Mn 除去速度 vs. Mn 負荷速度（石灰石槽）	2.2-14
図 2.2-12	小系列 1-1、2-1 における Mn 除去速度 vs. Mn 負荷速度（BC 槽）	2.2-15
図 2.2-13	大系列における水温の経時変化	2.2-16
図 2.2-14	大系列における pH の経時変化	2.2-16
図 2.2-15	大系列における S-Mn 濃度及び S-Zn 濃度の経時変化	2.2-17
図 2.2-16	大系列における Mn 除去速度 vs. Mn 負荷速度	2.2-17

表目次

表 2.2-1	A 鉦山坑廃水の水質（2023 年 4 月～2025 年 1 月）	2.2-6
---------	---	-------

2.2.1. 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、実証試験）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。今年度については、連続通水試験のデータの蓄積・評価を行った。

2.2.2. 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（左：2024 年 7 月、右：2025 年 1 月）

なお、現地試験については設備及び機器を建屋で覆っていることから問題なく運転がなされていたが、2025 年 1 月に豪雪があった直後に外気温が上昇し積雪した雪が融解したことで、配管への荷重が増して配管継手部分が一部破損してしまったことから、同月、試験設備への導水を止め、当該年度の試験は中断することとした。

2.2.3. 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 2025 年 1 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。また、原水中の Mn 濃度と Zn 濃度の経時変化も図 2.2-2 に示す。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。

表 2.2-1 A 鉱山坑廃水の水質（2023 年 4 月～2025 年 1 月）

	pH	水温 ℃	Mn mg/L	Zn mg/L	Cu mg/L	Pb mg/L	Cd mg/L	T-Fe mg/L	Al mg/L	SO42- mg/L	TOC mg/L
平均値	7.2	11.9	64	10	0.02	0.015	0.015	0.69	0.038	367	0.43
最大値	7.8	19.1	78	13	0.07	0.10	0.020	2.91	0.550	390	2.04
最小値	5.8	6.1	53	8.0	nd	Nd	0.010	0.10	nd	300	nd

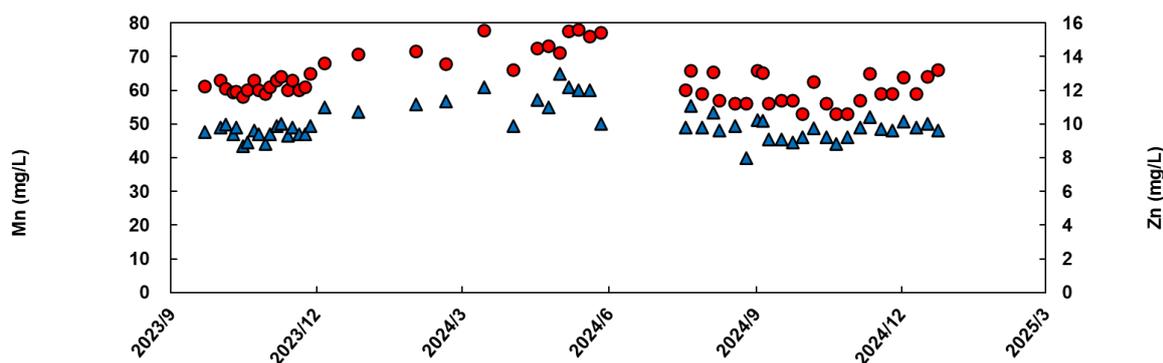
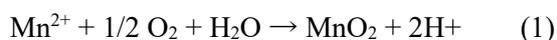


図 2.2-2 原水中の Mn 濃度と Zn 濃度の経時変化

2.2.4. 現地実証試験

2.2.4.1. PT の概要

処理対象水は、pH が中性域、溶解性 Mn 64 mg/L 程度、溶解性 Zn 10 mg/L 程度含まれることから、Mn 酸化細菌を活用した接触酸化による処理を選定した。Mn 酸化菌は pH 中性域で、(1)の反応を促進することで、溶解性 Mn(II)を Mn(IV)酸化物に酸化・不溶化することが知られており、対象水中の溶解性 Mn を除去することができる。また、Zn 等の金属イオンについては、Mn 酸化物に吸着あるいは共沈により除去されることが見込まれる。



処理プロセスを図 2.2-3 に示す。石灰石を充填した槽（以下、石灰石槽）とひも状接触ろ材（以下、BC）を充填した槽（以下、BC 槽）を、それぞれ順に直列に繋げて構成した。石

灰石は Mn 酸化菌の担持体のほか、(1)の反応に伴い生じる H⁺に対する pH 緩衝効果を想定する。一方、BC は pH 緩衝効果は見込めないものの、高い有効容積率のほか、比表面積が大きいことから単位容積あたりの微生物量が多くなることが期待される。既往報告において Mn 酸化菌は1種 (*Candidatus Manganitrophus noduliformans*) を除き従属栄養性であることから、エネルギー源として何らかの有機物 (糖類、有機酸等) が必要であるが、同様の処理プロセスに基づく試験において有機物供給なしで当該プロセスが機能することを確認しているため、特段の有機物供給は行っていない。また Mn 酸化菌が促進する(1)の反応においては酸素が必要とされる場所、対象水に含まれる溶解性 Mn 濃度を一般排水基準値以下に低減するにあたっては、溶存酸素 (DO) が飽和濃度である場合においても酸素量としては不足していることから、各槽の底部からエアポンプにより曝気を実施することで酸素の供給を図った。

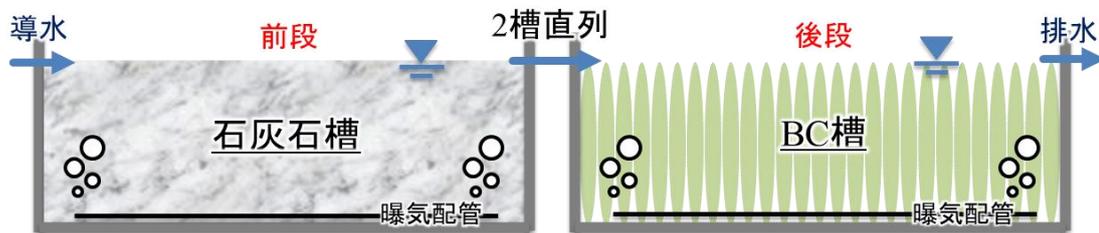


図 2.2-3 処理プロセス概要

2.2.4.2. PT 実証試験概要

(1) PT 実証試験概要

実証試験設備の全景について、図 2.2-4 に示す。PT 実証試験は大規模実証試験が 1 系列 (大系列 2) と小規模実証試験が 2 系列 (小系列 1、2) で構成されている。処理プロセスは上述のとおり。

小規模実証試験については処理プロセスの適用性検討を、大規模実証試験については処理プロセスのスケールアップ時の再現性及び影響評価を目的に実施した。



図 2.2-4 実証試験設備全景

(2) 小規模実証試験概要

小規模実証試験設備について、図 2.2-5 に示す。小規模実証試験は上述の処理プロセスに基づき、同構成の 2 つの試験系列（小系列 1、2）にて並列で試験運転を行った。各反応槽は FRP 製の矩形槽（反応槽容積 0.7 m³：幅 1600 mm×奥行 970 mm×高さ 745 mm）で 1 系列あたり反応槽が 2 槽直列に繋がっている。原水槽（小）から各試験系列の前段の反応槽（小系列 1-1、2-1）には、電磁流量ポンプにて対象水が供され、後段の反応槽（小系列 1-2、2-2）には、前段の反応槽処理水を自然流下により導水している。各反応槽における水の流れとしては、槽短辺側上部から導水された試験水が鉛直方向に浸透して各槽中央部に設置された邪魔板の下部を経由し、対面の槽短辺側上部から排水される構造となっている。小系列 1-2、2-1 には、石灰石（粒径 20-40mm）が 0.8 t、小系列 2-1、2-2 にはひも状接触ろ材（TBR 製バイオコード PP+K-45）が上部より吊り下げられる形で 400 m 充填されている。各反応槽底部には穴あき集水管が埋設されており、条件に応じてエアポンプにより一定量曝気を実施した。



図 2.2-5 小規模実証試験設備（左：石灰石槽、右：BC槽）

(3) 大規模実証試験概要

大規模実証試験設備について、図 2.2-6 に示す。大規模実証試験は上述の処理プロセスに基づき、1 つ試験系列（大系列 1）で試験運転を行った。各反応槽は鉄鋼製の矩形槽（反応槽容積 10 m^3 ：幅 $3,592 \text{ mm}$ ×奥行 $1,742 \text{ mm}$ ×高さ $1,901 \text{ mm}$ ）で反応槽が 2 槽直列に繋がっている。原水槽（大）から試験系列の前段の反応槽（大系列 1-1）には、電磁流量ポンプにて対象水が供され、後段の反応槽（大系列 1-2）には、前段の反応槽処理水を自然流下により導水している。槽における水の流れとしては、槽上部から導水された対象水が底部に敷設した集水管から排水される鉛直下降流となっている。大系列 1-1 には、石灰石（粒径 $20\text{-}40\text{mm}$ ）が 12 t 、大系列 1-2 にはひも状接触ろ材（TBR 製バイオコード PP+K-45）が上部より吊り下げられる形で $3,000 \text{ m}$ 充填されている。各反応槽底部には穴あき集水管が埋設されており、条件に応じてエアポンプにより一定量曝気を実施した。



図 2.2-6 大規模実証試験設備（左：石灰石槽、右：BC槽）

(4) 実証試験における運転方法及び条件

PT 実証試験における運転条件変遷について、図 2.2-7 に示す。PT 実証試験の運転方法として、連続運転とバッチ運転の 2 種類の検討を行った。連続運転については、電磁流量ポンプにより常時規定量の対象水を反応槽上部に導水しつつ運転を実施した。一方、バッチ運転については、大型ポンプで素早く対象水を反応槽の規定水位まで導水し、反応槽内の水を所定の HRT の間滞留させる操作を 1 つのサイクルとし、当該サイクルを繰り返して運転を実施した。なお、バッチ運転の際、各反応槽内部の水を十分に入れ替えるために、石灰石槽内の水が理論的に 2 回入れ替わる量を導水した。また、各試験における HRT については、石灰石槽における HRT として算出している。

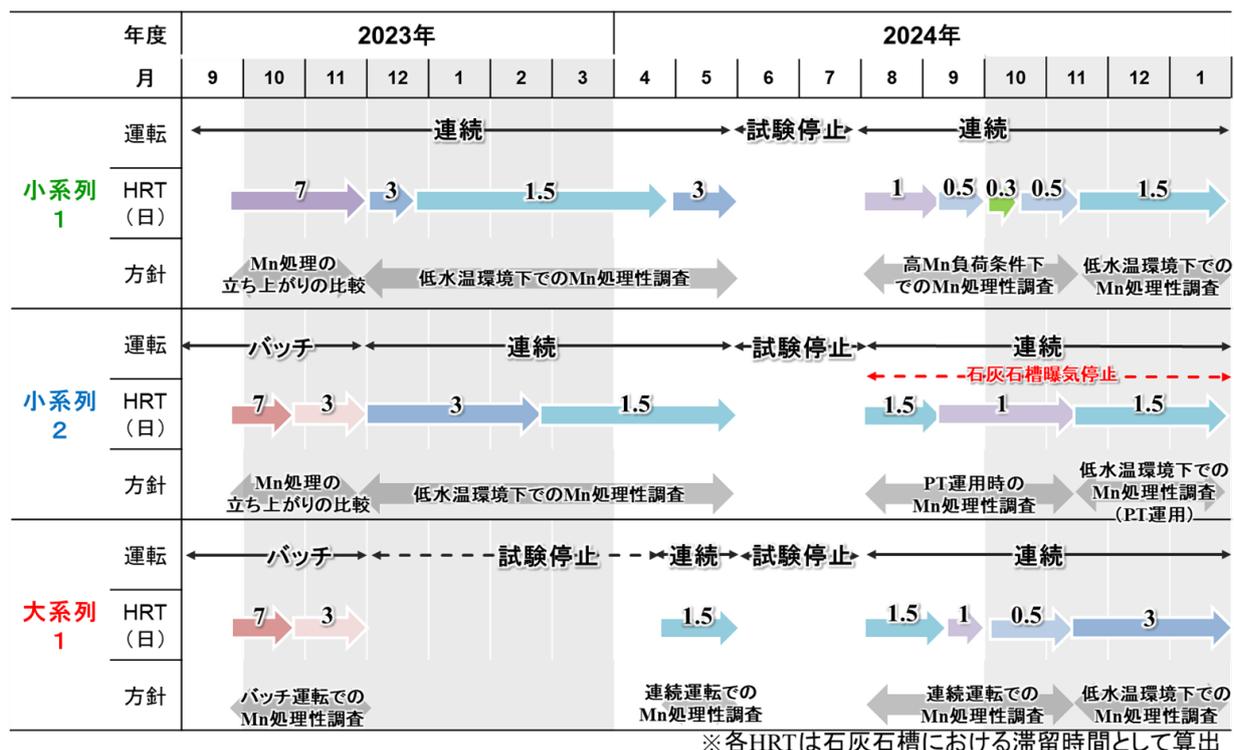


図 2.2-7 PT 実証試験における運転条件変遷

(5) 分析項目

採水は 2 週に 1 回程度の頻度で実施し、流量、pH、ORP、水温、DO など現地測定項目のほか、ICP-OES により Mn や Zn などの無機金属イオン濃度の測定を行った。試料をろ過する際には孔径 0.45 μm のフィルターを用いた。

2.2.4.3. 試験結果 (小規模実証試験)

小系列 1、2 における処理性能の経時変化、小系列 1-1、2-1 における Mn 処理性能 (夏季)、小系列 1 における反応槽内の状態変遷について、それぞれ図 2.2-8、図 2.2-9、図 2.2-10 に示す。

(1) Mn・Zn 処理性 (冬季)

小系列 1、2 における Mn 処理プロセスの立ち上げ後、冬季に差し掛かり、両系列ともに連続運転に切り替え、冬季の本処理プロセスにおける Mn、Zn 処理性の評価、検討を行った。

結果として、水温が 1 桁程度の低水温環境下において、HRT 1.5 日で運転した場合は、石灰石槽処理水において、一定の溶解性 Mn 処理性が得られるものの一律排水基準に対しては十分ではない一方、HRT 3 日で運転した場合は、同基準を安定的に下回る溶解性 Mn 処理性が得られることが明らかとなった。また、Zn 処理性については、Mn 処理性と同様の傾向を示すことが確認された。当該結果は、水温が 1 桁程度の低水温環境下において、微生物を活用する当該処理プロセスが機能するほか、適切な HRT を設定することで冬季でも当該処理プ

プロセスが適用可能であることが示唆している。なお、BC 槽を含む処理プロセス全体では、HRT 1.5 日においても十分に Mn、Zn は処理されていることから、さらに HRT を短縮できることが期待される。

(2) Mn・Zn 処理性 (冬季)

冬季の運転後、一定の運転停止期間を経て、小系列 1、2 とともに連続運転にて夏季の本処理プロセスにおける Mn、Zn 処理性の評価、検討を行った。小系列 1-1 は曝気あり、小系列 2-1 は曝気なしで運転を行い、石灰石槽における曝気の有無による Mn 処理性能への影響を確認した。

石灰石槽において曝気ありの場合は、Mn 負荷速度が概ね $30 \text{ g/m}^3/\text{day}$ までは安定的に同程度の Mn 除去速度が得られた。Mn 負荷速度が $30 \text{ g/m}^3/\text{day}$ を超え始めると、徐々に Mn 除去速度が低下する傾向が確認され、石灰石槽における最大 Mn 除去速度としては、概ね $50 \text{ g/m}^3/\text{day}$ となることが予想された。一方、石灰石槽において曝気なしの場合は、曝気ありの場合と同様に概ね $30 \text{ g/m}^3/\text{day}$ までは安定的に同程度の Mn 除去速度が得られたが、 $30 \text{ g/m}^3/\text{day}$ 以上の Mn 負荷速度での試験については未実施のため、曝気なしの場合の石灰石槽における最大 Mn 除去速度は明らかでないが、処理メカニズムを踏まえると曝気ありと比較すると Mn 処理性が劣ると予想される。なお、Zn 処理性は Mn 処理性と同様の傾向を示している。HRT の観点では、石灰石槽において、曝気の有無に由らず、HRT 1.0 日までは石灰石槽単独で溶解性 Mn を一般排水基準値以下まで低減が可能で、それ以上の HRT の場合は、BC 槽が必要であるといえる。処理プロセス全体では HRT 0.5 日まで、当該プロセスにおいて Mn 及び Zn を一般排水基準値以下まで低減可能であることが分かった。

(3) 反応槽の状況

試験開始から徐々に石灰石、BC 表面が黒くなっていく様子が確認される (図 2.2-10)。これは、Mn 処理に伴い反応槽内に析出した Mn 酸化物であることが推察された。このことから Mn が Mn 酸化物として槽内で析出・除去されたことが伺われる。Zn については、Mn 酸化物に共沈・吸着されているものと思われる。

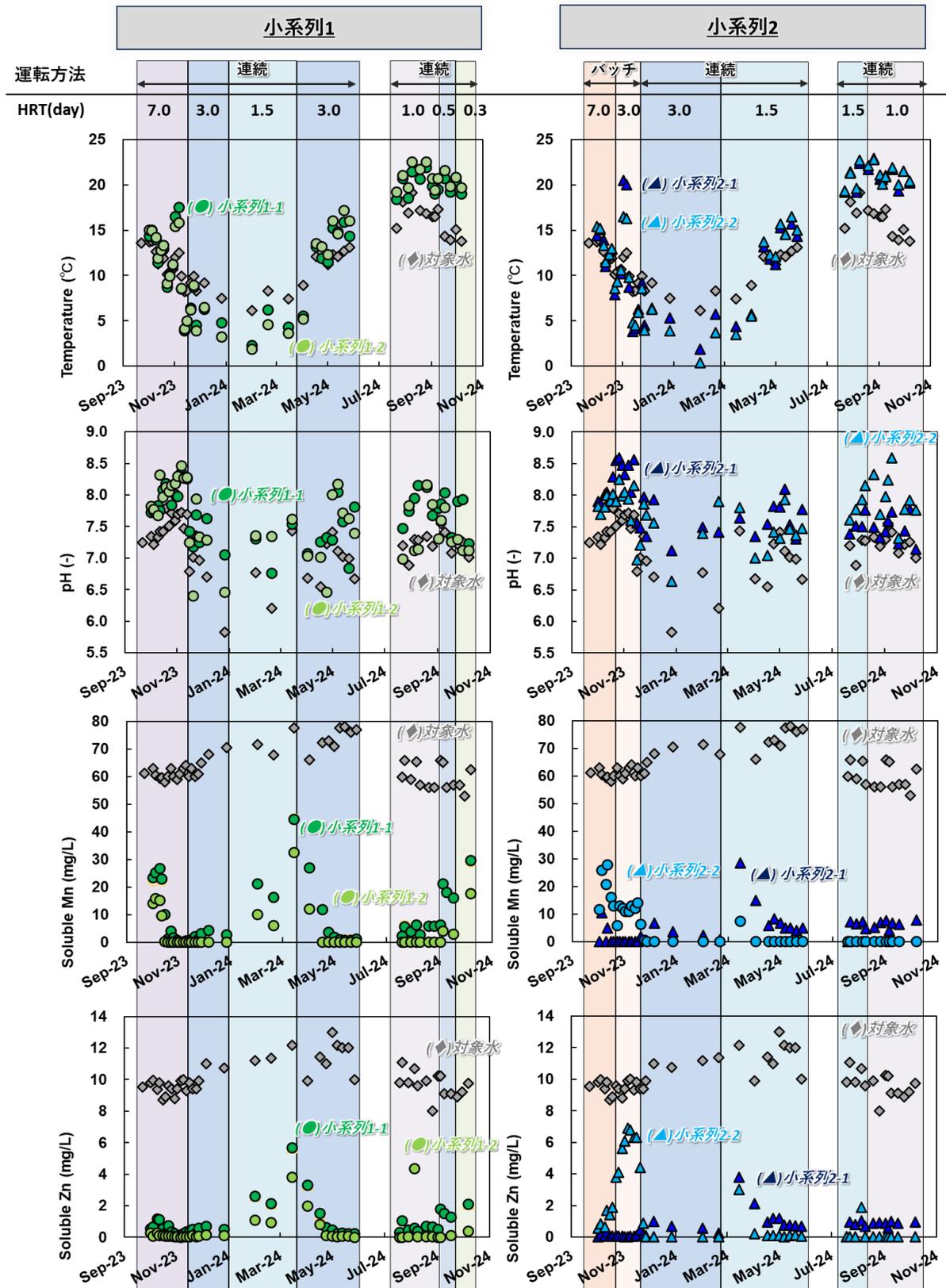


図 2.2-8 小系列 1、2 における処理性能の経時変化
 (左：小系列 1、右：小系列 2；上から水温、pH、溶解性 Mn、溶解性 Zn)

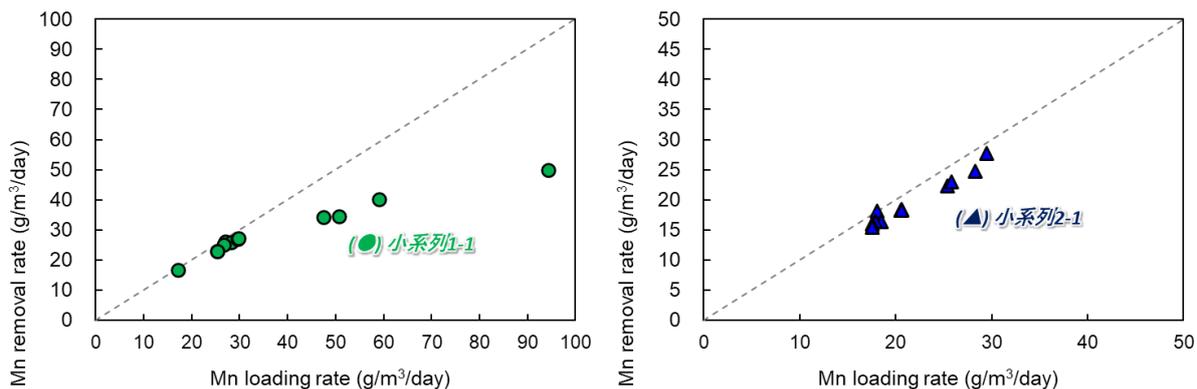


図 2.2-9 小系列 1-1、2-1 における Mn 処理性能（夏季）
 （左：小系列 1-1（曝気あり）、右：小系列 2-1（曝気なし））

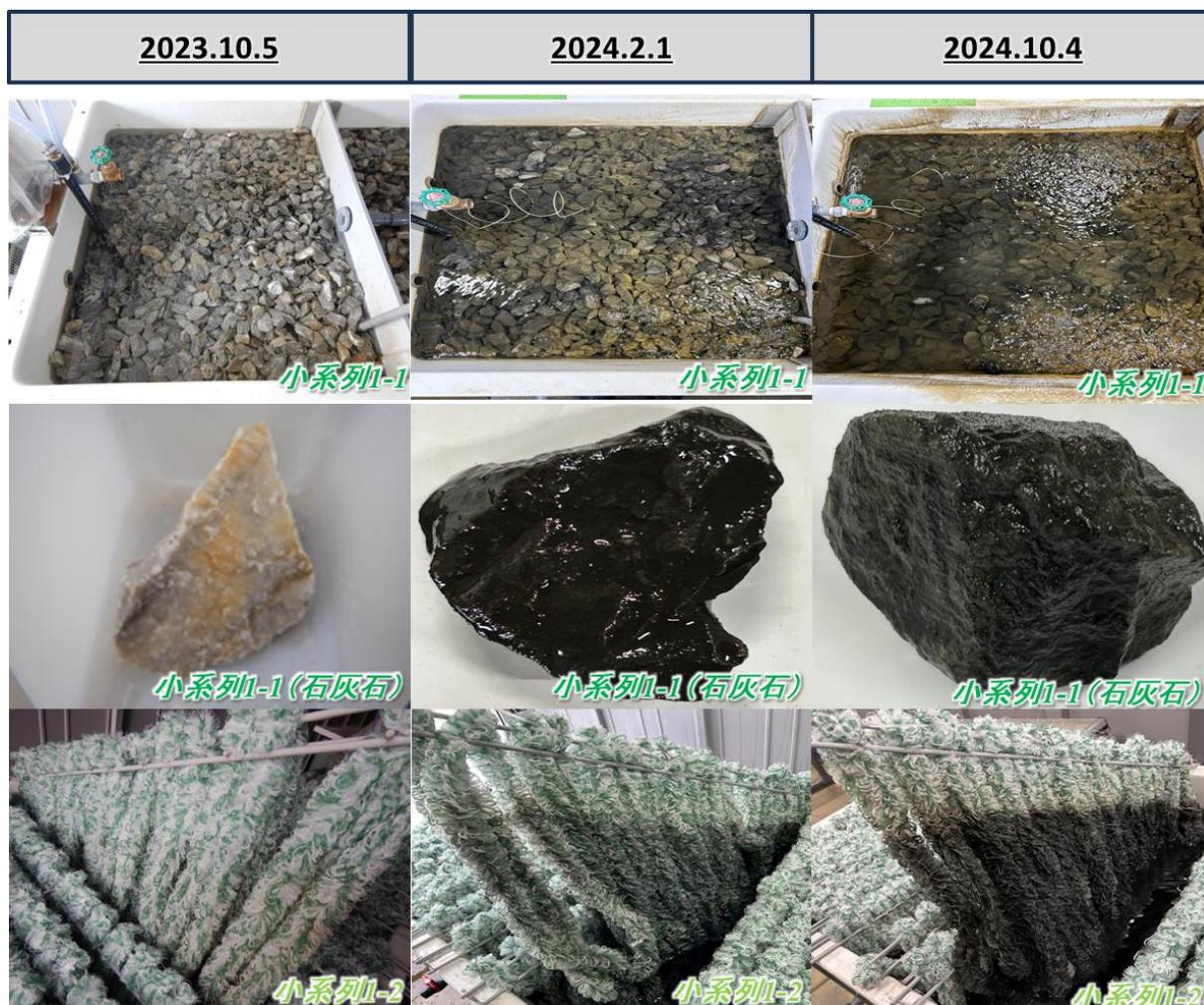


図 2.2-10 小系列 1 における反応槽内の状態変遷

(4) Mn 除去速度 vs. Mn 負荷速度

まず、石灰石槽における Mn 除去速度としては、最大 $49.7 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ まで確認（仮に Mn 濃度 60 mg/L 、HRT1 日である場合、Mn 負荷速度は $27.2 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ ）できた。また、Mn 負荷速度が $30.0 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ を超えたあたりから、Mn 除去速度が徐々に低下傾向を示すことも確認できた。石灰石槽における Mn 処理性としては、Mn 除去速度 $50 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ が概ね最大値程度かと推察された。同様の処理メカニズムに基づく海外事例においては、平均 Mn 除去速度として $25.2 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ が得られたという報告 (Hedin et al., 2024) があり、当該試験に換算すると概ね HRT1 日での Mn 負荷量に相当するものの、上回るパフォーマンスを達成した。PT により Mn 処理を行った場合、石灰石槽における Mn 除去速度としては、最大 $27.7 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ まで確認できた。本試験系においても、 $30.0 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ を超えたあたりから、Mn 除去速度が徐々に低下傾向になることが予想されるがどの程度なのかは現時点では情報が足りていない。また、厳冬期の水温 5°C 程度の条件下においても、Mn 除去速度 $15 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ 程度を見込めることが示唆された（PT 運用の場合 Mn 除去速度 $10 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ 程度）。なお、長期的に低水温である場合においては、Mn 除去速度は低下傾向を示すと考えられる。

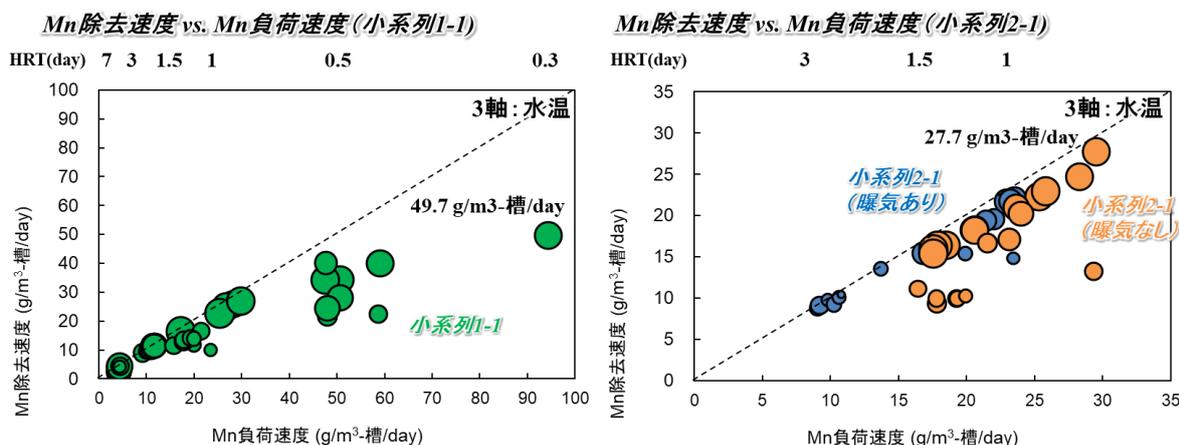


図 2.2-11 小系列 1-1、2-1 における Mn 除去速度 vs. Mn 負荷速度（石灰石槽）

一方で、BC 槽における Mn 除去速度としては、最大 $18.1 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ まで確認できた（仮に Mn 濃度 60 mg/L である場合、概ね HRT3 日相当）。試験系の兼ね合いで、これまで一定の期間中に安定して Mn が供給された期間がないため、BC 槽における最大 Mn 除去速度のあたりはつけられていないが、石灰石槽に比べて Mn 負荷速度に対する HRT が 2 倍であり、比表面積も大きいいため、現状確認できている Mn 除去速度よりは性能が見込めるものと推測された。直列の試験系において、BC 槽での Mn 酸化菌の馴養を行うという観点からは、常時 BC 槽に Mn を流入させる必要があると考えられる（BC 槽内の菌叢等への影響を低減するため）が、条件次第では前段の石灰石槽においてほとんど Mn が処理されるなど流入する Mn 濃度が一定ではないため、BC 槽の性能を維持するのが難しい状況と考えられ、運用方法については検討課題として挙げられ、検討方法に工夫が必要である。

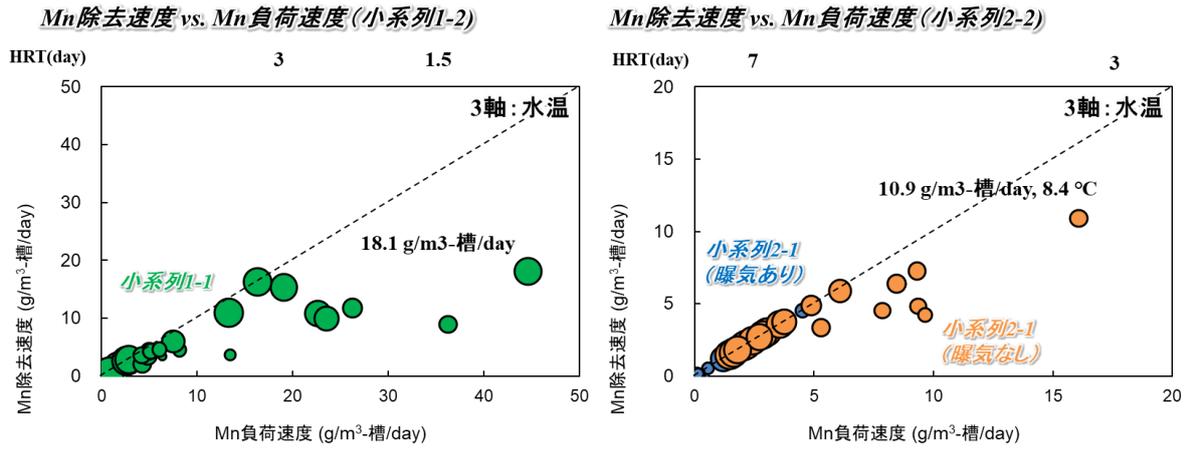


図 2.2-12 小系列 1-1、2-1 における Mn 除去速度 vs. Mn 負荷速度 (BC 槽)

2.2.4.4. 試験結果（大規模実証試験）

Mn と Zn の処理性能については、夏季及び冬季においても小系列で得られた傾向が再現され、スケールアップ時も特段の問題がないことが確認できた。先行して Mn 負荷速度を上げている小系列 1 の Mn 処理性を確認しつつ、大系列の試験では Mn 負荷量を設定する方針としており、試験を行った範囲内においては、HRT 0.5 day まで系全体として S-Mn を排水基準値以下まで処理されることを確認できた。なお、Mn 除去速度としては、 $40.6 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ まで得られた。厳冬期の水温が 5°C 程度の条件下においても、HRT 3 day の比較的低 Mn 負荷運転をすることで、安定した Mn 処理が見込めることが見いだされた。

また、小系列の結果を踏まえると、大系列についても Mn 除去速度として、石灰石槽では $50.0 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ 程度、BC 槽では少なくとも $18.1 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ 程度まで得られると推察された。

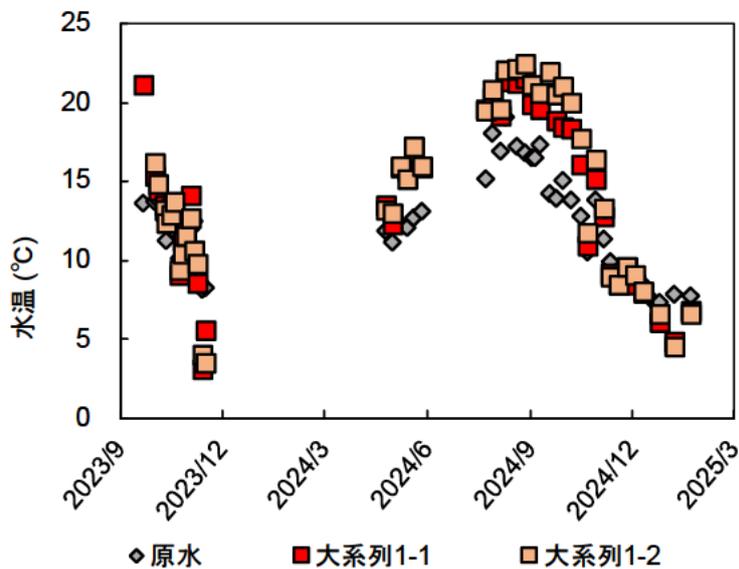


図 2.2-13 大系列における水温の経時変化

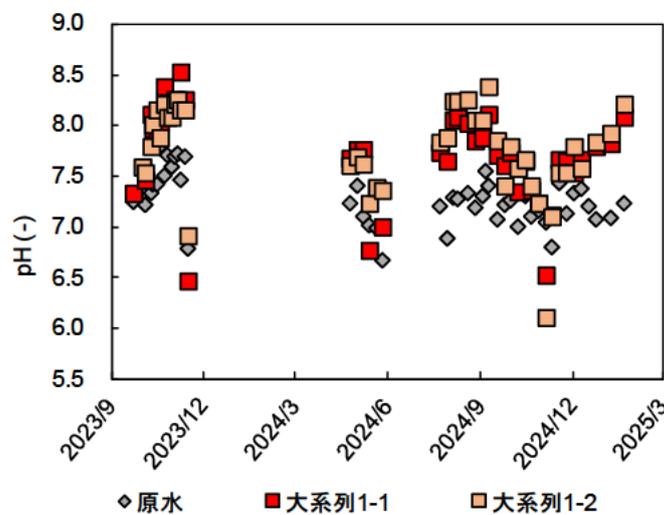


図 2.2-14 大系列における pH の経時変化

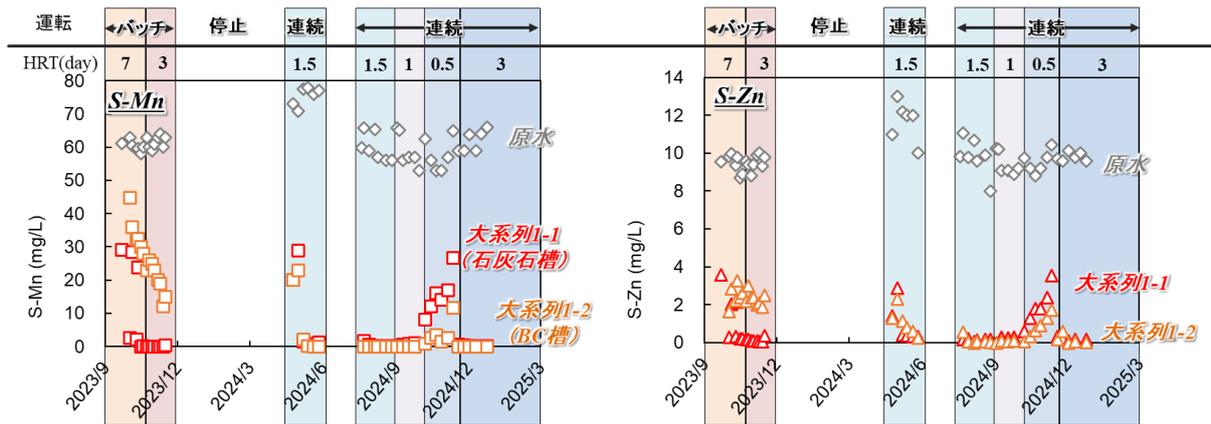


図 2.2-15 大系列における S-Mn 濃度及び S-Zn 濃度の経時変化

石灰石槽及びBC槽の Mn 負荷速度に対する Mn 除去速度としては、小系列で得られた傾向が再現された。大系列全体としては、 $30 \text{ g/m}^3\text{-槽/day}$ まで、Mn 負荷速度に対して Mn 除去速度が追従することを確認した（Mn 排水基準以下まで Mn 濃度を低減可能であった）。また、BC 槽の Mn 除去速度次第で、系全体の Mn 除去速度が向上する可能性も示唆された。

Mn 除去速度 vs. Mn 負荷速度 (大系列)

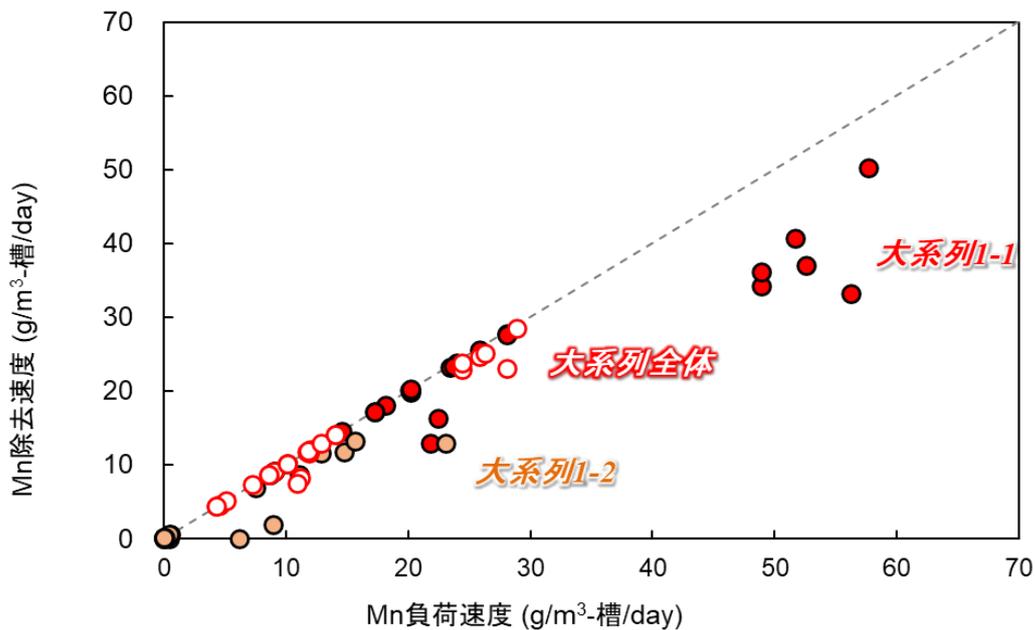


図 2.2-16 大系列における Mn 除去速度 vs. Mn 負荷速度

2.2.4.5. 得られた知見と課題

- Mn 酸化菌を活用した接触酸化による処理プロセスについては、対象水の Mn、Zn 処理に対して有効であり適用可能であることが確認された。
- 本処理プロセスの性能に対して、水温、槽内菌叢の安定化等が大きく影響することが示唆された。
- 対象水に対して本処理プロセスを適用することで、今回検討を実施した HRT の範囲内においては、夏季であれば HRT 0.5 日、冬季であれば HRT 1.5 日まで処理プロセス全体で Mn 及び Zn を一般排水基準値以下まで低減可能であることが分かった。なお、十分な Mn 酸化菌馴養期間の確保と槽内菌叢の安定化（HRT 変更後に一定期間通水）等を図ることでさらに HRT を短縮（Mn 負荷速度を増加）させられる見込みが十分にあるといえた。
- 石灰石槽において曝気ありの場合は、Mn 負荷速度が概ね 30 g/m³/day までは安定的に同程度の Mn 除去速度が得られ、Mn 負荷速度が 30 g/m³/day を超え始めると徐々に Mn 除去速度が低下し、最大 Mn 除去速度としては、概ね 50 g/m³/day となることが予想された。一方、石灰石槽において曝気なしの場合は、概ね 30 g/m³/day までは安定的に同程度の Mn 除去速度が得られたが、30 g/m³/day 以上の Mn 負荷速度での試験については未実施のため、曝気なしの場合の石灰石槽における最大 Mn 除去速度は明らかでないが、処理メカニズムを踏まえると曝気ありと比較して Mn 処理性は劣ると予想される。
- BC 槽の Mn 負荷速度に対する Mn 除去速度については、今回試験運転を実施した HRT の範囲内において、石灰石槽にて十分な Mn 処理が行われていたため、適切な評価の実施には至らなかった。

曝気についても、明確な優位性の確認には至らなかった。処理メカニズムの観点からは、曝気なしと比較すると曝気ありの方が、外部から積極的に酸素供給がなされるため、Mn 酸化菌の活性が上がることを予想される。なお、Mn 負荷速度次第では、曝気なしの場合においても、十分な Mn 処理性が得られることを確認しているため、実導入時には、使用可能エリア、Mn 負荷量、コスト等を総合的に勘案した上での判断が必要といえる。
- 石灰石槽にて処理しきれなかった溶解性 Mn が BC 槽に流入した際（Mn 負荷速度を上げた後など）、BC 槽内の菌叢が安定していなかったことなどが要因として BC 槽における Mn 処理性としては芳しくないことが散見された。このことから常時石灰石槽、BC 槽に一定の溶解性 Mn が流入するような Mn 負荷速度の設定をすることが肝要であると考えられた。なお、当該設定が難しい状況の場合は、1つの反応槽で完結する処理プロセス（石灰石槽のみ、BC 槽のみの場合は、Mn 酸化に伴う pH 低下が要因として機能しない）良い可能性もある。
- 既存の処理場では、中和剤や凝集剤、また逆中和工程が必要な場合は硫酸などの薬剤の定期的な運搬が必要であり、また、中和槽などで常時攪拌している工程も必要である。一方で、本プロセスでは薬剤運搬や攪拌などは不要となるため、それらにかかる燃料や電力が削減可能であり、相応分の省エネルギー効果が見込まれる。
- 既存の処理場では、中和剤や凝集剤、また逆中和工程が必要な場合は硫酸などの薬剤の定期的な運搬が必要であり、また、中和槽などで常時攪拌している工程も必要である。

一方で、本プロセスでは薬剤運搬や攪拌などは不要となるため、それらにかかる燃料や電力が削減可能であり、これらにかかる省エネルギー効果は大きくなると見込まれる。省エネ効果の詳細な検討としては、例えば本プロセスにおいて曝気（電力を使用）の程度やその方法なども含めて検討する必要がある。これらは PT の処理性能と直結する要素であるため中長期的な観点から判断する必要がある。そのため、継続的な試験データの蓄積がより一層重要である。

2.3 E 鉱山における中性 As 含有坑廃水処理の PT 技術

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。本項では、E 鉱山坑廃水を対象として曝気した際の Fe 及び As 除去効果について検討した結果を記している。

小規模室内連続通水試験の結果、試験開始から約 6 カ月間溶解性 Fe 濃度を排水基準値以下まで、溶解し得る As 濃度については概ね 0.3 mg/L まで低減することがわかり、3 年の計画の最後となる本年度は、スケールアップ試験での効果の実証を目的として、これまで実施してきた室内小規模試験の結果を踏まえて、屋外ベンチスケール試験設備を用いた連続通水試験も実施した。

目次

2.3	E 鉱山における中性 As 含有坑廃水処理の PT 技術	2.3-1
2.3.1	目的	2.3-6
2.3.2	実施内容	2.3-6
2.3.3	既往研究情報	2.3-7
2.3.4	As 処理プロセス概念	2.3-7
2.3.5	対象水とする地下水の水質	2.3-7
2.3.6	小規模試験	2.3-9
2.3.6.1	曝気槽通水試験	2.3-9
2.3.6.2	曝気槽ボックス試験	2.3-17
2.3.7	ベンチスケール試験	2.3-27
2.3.7.1	目的	2.3-27
2.3.7.2	試験設備について	2.3-27
2.3.7.3	試験条件等	2.3-29
2.3.7.4	結果	2.3-30
2.3.7.5	まとめ	2.3-36
2.3.8	総まとめ	2.3-36

目次

図 2.3-1	対象水の pH 推移	2.3-8
図 2.3-2	対象水の金属濃度推移	2.3-8
図 2.3-3	曝気槽通水試験実施状況	2.3-9
図 2.3-4	プレハブ室温、原水温及び曝気槽出口の水温推移	2.3-11
図 2.3-5	原水及び曝気槽出口の pH 推移	2.3-11
図 2.3-6	原水及び曝気槽出口の DO 推移	2.3-12
図 2.3-7	原水、曝気槽出口の Fe 濃度推移	2.3-13
図 2.3-8	曝気槽における Fe のマスバランス	2.3-13
図 2.3-9	pH と溶解性 Fe 濃度との相関	2.3-14
図 2.3-10	原水、曝気槽出口の As 濃度推移	2.3-15
図 2.3-11	曝気槽出口の溶解性 As 濃度と曝気槽における溶解性 Fe と As の除去割合との相関	2.3-16
図 2.3-12	原水中の溶解性 Fe 及び As 濃度の割合と曝気槽出口の溶解性 As 濃度の相関	2.3-16
図 2.3-13	曝気槽における As のマスバランス	2.3-17
図 2.3-14	曝気槽ボックス試験の実施状況	2.3-18
図 2.3-15	原水温及びボックス試験槽出口の水温推移	2.3-20
図 2.3-16	原水及びボックス試験槽出口の pH 推移	2.3-20
図 2.3-17	原水及びボックス試験槽出口の DO 推移	2.3-21
図 2.3-18	原水及びボックス試験槽出口の Fe 濃度推移	2.3-22
図 2.3-19	Fe マスバランス (C 槽)	2.3-23
図 2.3-20	Fe マスバランス (E 槽)	2.3-23
図 2.3-21	Fe マスバランス (F 槽)	2.3-24
図 2.3-22	原水、ボックス試験槽出口の As 濃度推移	2.3-25
図 2.3-23	As のマスバランス (C 槽)	2.3-25
図 2.3-24	As のマスバランス (E 槽)	2.3-26
図 2.3-25	As のマスバランス (F 槽)	2.3-26
図 2.3-26	ベンチスケール試験設備に係る土間基礎の設計図	2.3-27
図 2.3-27	ベンチスケール試験設備 (左写真) 及び同試験設備周辺状況 (右写真)	2.3-28
図 2.3-28	ベンチスケール試験設備配置	2.3-28
図 2.3-29	曝気槽 (混合槽) の外観及び設備概略図	2.3-29
図 2.3-30	曝気槽及び混合槽出口の水温推移	2.3-30
図 2.3-31	曝気槽及び混合槽出口の pH 推移	2.3-31
図 2.3-32	曝気槽及び混合槽出口の DO 推移	2.3-31
図 2.3-33	曝気槽及び混合槽出口の Fe 濃度推移	2.3-32
図 2.3-34	Fe のマスバランス (曝気槽 A)	2.3-32
図 2.3-35	Fe のマスバランス (曝気槽 B)	2.3-33
図 2.3-36	Fe のマスバランス (混合槽 A)	2.3-33

図 2.3-37	曝気槽及び混合槽出口の As 濃度推移.....	2.3-34
図 2.3-38	As のマスバランス (曝気槽 A)	2.3-34
図 2.3-39	As のマスバランス (曝気槽 B)	2.3-35
図 2.3-40	As のマスバランス (混合槽 A)	2.3-35
図 2.3-41	原水の溶解性 Fe/As モル比と各槽出口の溶解性 As 濃度の相関	2.3-36

表目次

表 2.3-1	対象水の水質（2022/8～2025/2）	2.3-7
表 2.3-2	曝気槽における試験条件.....	2.3-10
表 2.3-3	ボックス試験槽における試験条件.....	2.3-19
表 2.3-4	各反応槽の試験条件変遷.....	2.3-30
表 2.3-5	含 Fe・As 中性坑廃水を対象とした曝気処理試験結果のまとめ.....	2.3-37

2.3.1 目的

金属鉱業における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有害な元素を含む坑廃水が流出し続けており、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等の鉱害防止事業を実施している。坑廃水処理にあたっては、薬剤、電力、及び設備の維持管理等に係る莫大な費用が費やされているところ、当該処理の省エネルギー化、省力化に資する技術の開発が重要な課題となっている。本背景から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自然回帰型坑廃水浄化システム（PT）の導入が期待されている。

処理の対象となる有害元素のひとつである As に関する PT 技術の研究事例は少なく、依然と未確立であることから、本調査研究では As 含有坑廃水に対する PT 技術開発を目的とした。当該 PT 技術開発にあたっては、中性で As を含有する坑廃水を対象としたモデル鉱山において 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。

2.3.2 実施内容

中性で As を含有する E 鉱山の地下水に対して、自然曝気による Fe 酸化・析出除去に伴う As 共沈・吸着除去プロセスの適用可能性を検討するため、同鉱山敷地内で小規模試験を実施し、As 処理プロセスの有効性の確認、その効果検証を実施するほか、ベンチスケール試験にて、スケールアップ時の効果検証とエンジニアリング面に関する課題の抽出を行った。

今年度の実施内容の概要は下記のとおりである。

① 対象水の水質データの収集、整理

E 鉱山における既往の研究で取得した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及び解析

E 鉱山の敷地内に設置したプレハブ内にて、対象水を用いた小規模試験を実施し、As 処理プロセスの有効性の確認、その効果検証のほか、内容物や滞留時間（HRT）等の細かい条件検討を行った。

③ ベンチスケール試験によるデータ取得及び解析

小規模試験の結果を踏まえ、約 10 倍にスケールアップしたベンチスケール試験を実施し、スケールアップ時の As 処理プロセスの効果検証とエンジニアリング面に関する課題の抽出を行った。

2.3.3 既往研究情報

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。

- ・対象とした地下水の As 処理に対して、曝気処理が有効であることを確認。
- ・曝気処理による水質の各項目に関する効果については、以下のとおり。

pH：重炭酸イオンの平衡移動により炭酸ガスとして抜けることで、pH が上昇、中性域で緩衝。

溶解性 Fe：曝気処理により Fe 酸化・析出が促進されることで、安定した処理。

全 Fe：反応槽における析出した Fe の懸濁態 (SS) 捕捉範囲により、処理性が変動。

溶解性 As：溶解性 Fe と溶解性 As の除去比に相関。対象水の水質に応じて、処理性が変動。

全 As：析出した Fe の懸濁態 (SS) の捕捉性に応じて処理性が変動。

2.3.4 As 処理プロセス概念

鉛直下降流の曝気槽を As 処理プロセスの基本構成とし、対象水を自然曝気しつつ曝気槽に導水することで、Fe を酸化・析出除去し、As を Fe との共沈・吸着により処理することを目指したプロセスである。対象水中の Fe は主に 2 価 Fe で存在しており、曝気により酸素を供給することで、溶存酸素及び Fe 酸化菌等による Fe の酸化反応を促進させ、Fe を水酸化物として除去する。As については、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狙いとしている。対象水中には重炭酸イオンが多く含まれており、Fe 酸化・析出に伴い低下する pH を緩衝する役目を担っている。

2.3.5 対象水とする地下水の水質

E 鉦山敷地内に設置されている集水井内 (2 台の集水井のうち河川の下流側) の地下水を各試験に供した。2022 年 8 月以降、継続的に同地下水の水質調査を実施している。2022 年 8 月から 2025 年 2 月までの平均値、最大値、最小値を表 2.3-1 に、調査期間の pH の推移を図 2.3-1 に、金属濃度の推移を図 2.3-2 に示す。

表 2.3-1 対象水の水質 (2022/8~2025/2)

	pH	T-Fe	S-Fe	Fe (II)	T-As	S-As	As (III)	S-Fe/S-As	HCO ₃ ⁻
	(-)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mol/mol)	(mg/L)
平均	6.5	34	29	26	8.4	7.3	6.4	<u>5.37</u>	266.9
最大値	6.8	49	41	36	14.1	9.7	9	6136	351.5
最小値	6.3	15.5	1.6	0.6	2.9	0.01	0.0	0.89	98.3

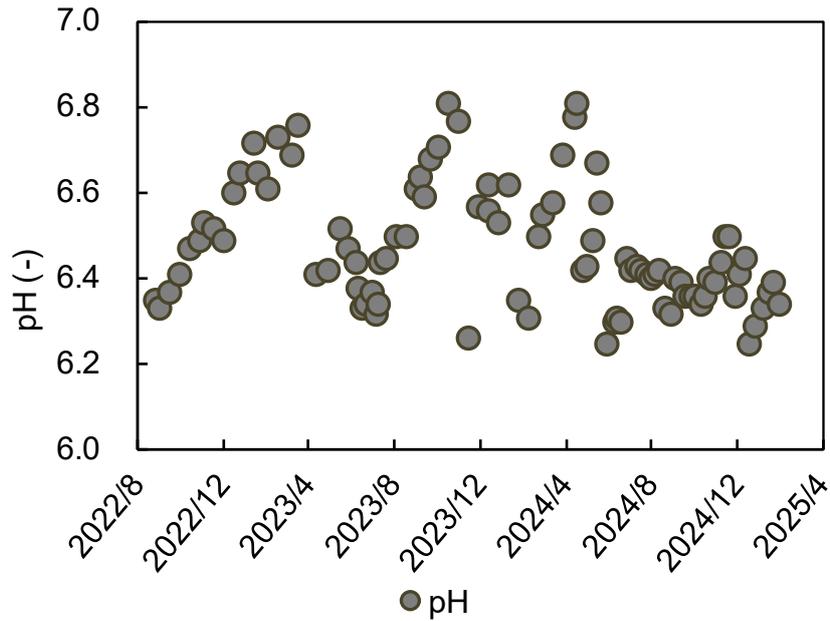


図 2.3-1 対象水の pH 推移

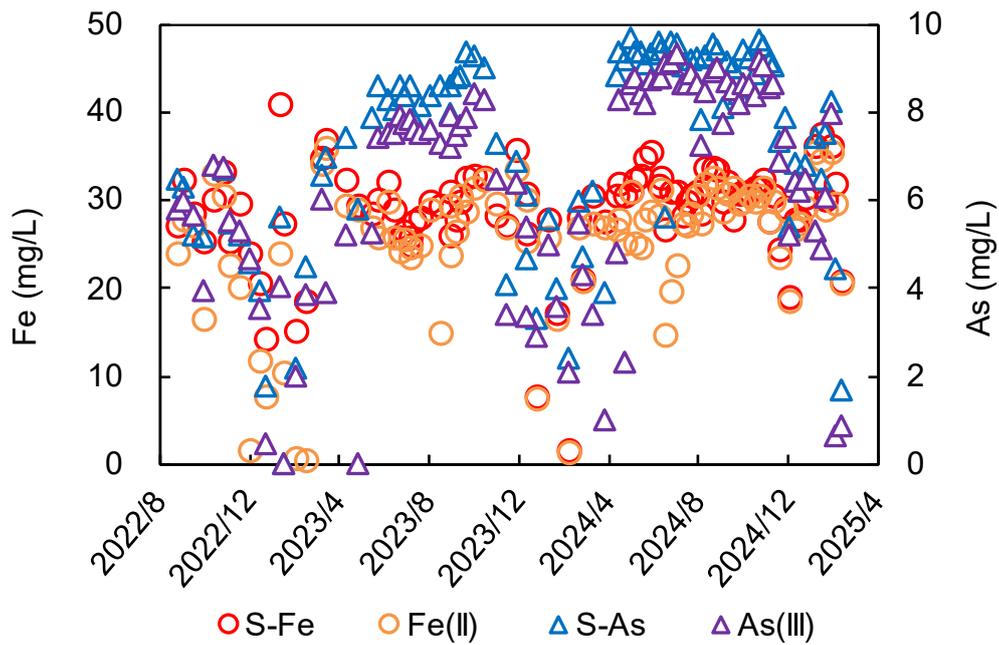


図 2.3-2 対象水の金属濃度推移

E 鉱山地下水の pH は概ね 6.2～6.8 程度で推移し、平均 pH は 6.5 程度である。夏季に pH の低下傾向、冬季に pH の上昇傾向がみられるものの、1 年を通して中性である。金属濃度については、Fe、As の 2 種の元素が排水基準値を超過している。溶解性 Fe のうち 90% が 2 価 Fe、溶解性 As のうち 88% が 3 価 As である。溶解性 Fe、As は冬季に低下傾向があり、その変動は大きく、排水基準値以下まで低下した時期もあった。また重炭酸イオン濃度が高いことが特徴で、PT 適用にあたり pH 等への影響が想定される。

2.3.6 小規模試験

2.3.6.1 曝気槽通水試験

(1) 目的

小型水槽を用いた連続通水試験を実施することで、As 処理プロセスの有効性の確認、その効果検証を行った。具体的には、HRT による Fe 及び As 処理性への影響について検討を実施しつつ、曝気槽の最適条件を模索した。

(2) 試験条件等

曝気槽通水試験の実施状況については、図 2.3-3 に示すとおり。試験設備は気温・気候等による試験への影響を抑えることを目的として、常時空調により比較的気温が一定に保たれているプレハブ内に設置した。反応槽については、鉛直下降流で上部から連続通水する方式とし、底部に敷設した集水管により集水され、排出部分の配管を立ち上げる高さで槽内水位を決定する構造とした。

200L 程度の容積の反応槽には、下部から上部にかけて、底部碎石（15～30 mm）層 3.5 cm 厚、碎石（15～30 mm）層 3.5 cm 厚、水封層 19.5 cm 厚となるよう各材を充填した。なお、集水管は底部碎石層と碎石層の間に敷設しており、実際の有効反応エリアは碎石層以上となる。反応槽底部には、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設置し、反応槽上部には、槽内の詰まり等による水位上昇で槽から水が溢れることを防ぐ目的でオーバーフロー配管を設置した。試験中は、水封層上部にエアポンプに取り付けたチューブを沈め常時空気曝気しつつ、電磁流量ポンプにより規定量の通水を行った。

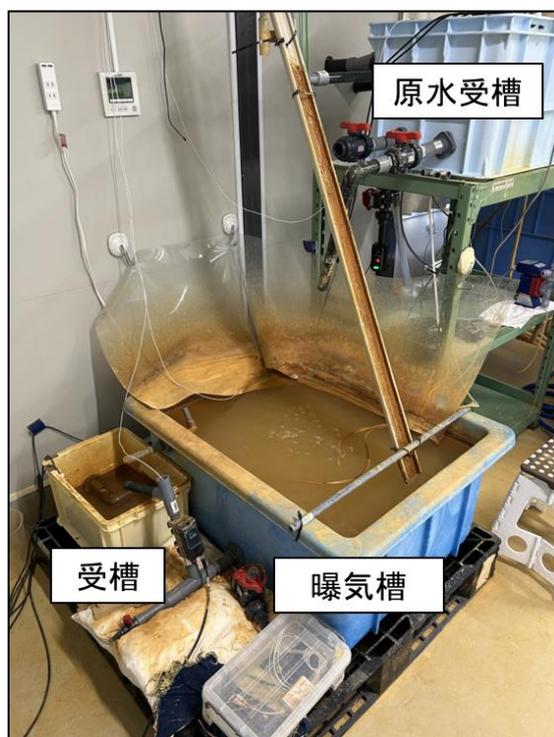


図 2.3-3 曝気槽通水試験実施状況

曝気槽における試験条件について、表 2.3-2 に示す。試験期間中、HRT を変更することで、3 つの試験条件で実施した。

表 2.3-2 曝気槽における試験条件

	試験期間	HRT (h)	流量 (ml/min)
曝気槽	2023/8/31 ~ 2024/2/25	10	180
	2024/2/26 ~ 2024/7/9	30	60
	2024/7/10 ~ 2025/11/21	5	360

過年度の試験結果から、HRT 10 h で運転を行った場合、十分に溶解性 Fe は処理されるものの、溶解性 As の処理性については、向上させる必要があることを確認した。本年度の試験では、HRT が 10h より長くまたは短く設定した場合の溶解性 Fe、As 処理性について確認することとした。

(3) 結果

① 水温、pH、DO の推移

試験期間中のプレハブ室温、原水温及び曝気槽出口の水温の推移を図 2.3-4 に、原水及び曝気槽出口の pH、溶存酸素 (DO) の推移をそれぞれ図 2.3-5 と図 2.3-6 に示す。

プレハブ室温は、年間を通じて 20℃ 台前半で推移し、日変動も 3~5℃ 程度であった。2024 年 10 月上旬から 11 月中旬にかけては、プレハブの空調が停止したことで、室温が 10~15℃ 程度に低下した。原水温も年間を通じて 15~20℃ 程度で比較的安定しており、夏季は上昇、冬季は低下する傾向を示した。曝気槽出口の水温については、プレハブ室温に近づくように原水温に比べて高くなる傾向が確認され、HRT による曝気槽出口の水温の変動については大きくない。

原水の pH については、上述のとおり。原水の pH に対し、曝気槽出口の pH は、曝気により重碳酸イオンが炭酸として抜けることで上昇し、概ね pH 7.5 程度となった。HRT 10 h、30 h での運転の場合、それぞれ曝気槽出口 pH における有意な違いは確認されなかったが、HRT 5 h での運転の場合、曝気槽出口 pH が低下する傾向が確認された。これは、水封層上部のエアポンプによる曝気量が一定のもと通水量を増加させたため、水量あたりの曝気量が減少したことで、炭酸の脱気量が減少したことによるものと推察される。2024 年 9~10 月にかけて 1 週ごとにエアポンプによる曝気量を増加させると、徐々に pH が上昇し、最終的に pH 7.5 程度まで上昇したことから、pH に対する曝気量の寄与は大きいものと考えられる。本試験系では、通水量が比較的少量であり、水頭差による十分な曝気が見込めなかったことから、エアポンプにより曝気する措置を図ったが、通水量が多い場合、水頭差による効率的な曝気が見込まれることから、影響は少ないであろうと予想される。

原水の DO は 1 年を通じて 4 mg/L 程度で推移した。曝気槽出口の DO も 1 年を通じて 10 mg/L 程度で安定しており、エアポンプによる曝気が十分に機能していたことが確認された。

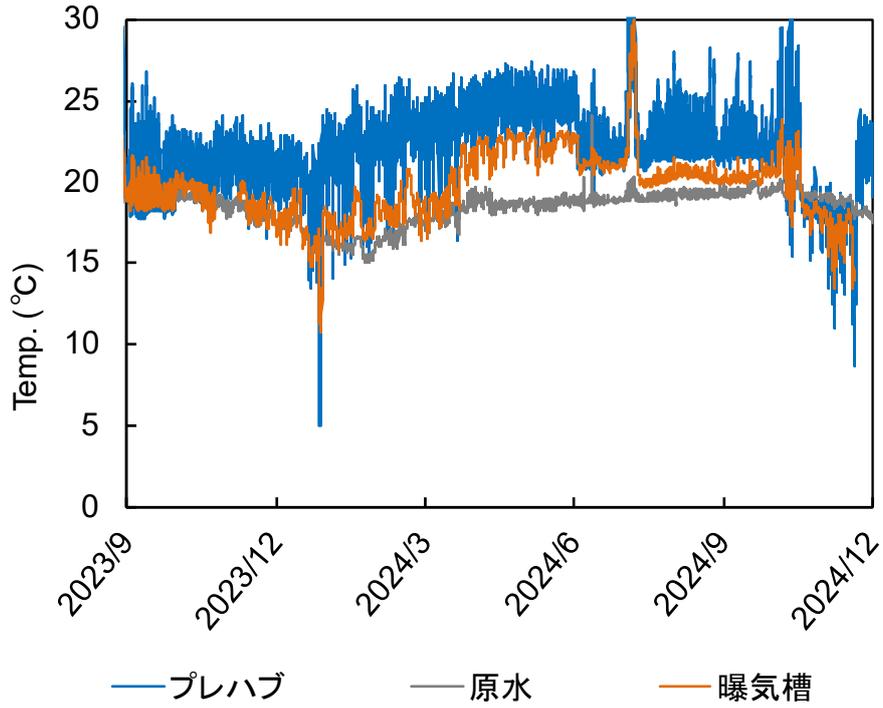


図 2.3-4 プレハブ室温、原水温及び曝気槽出口の水温推移

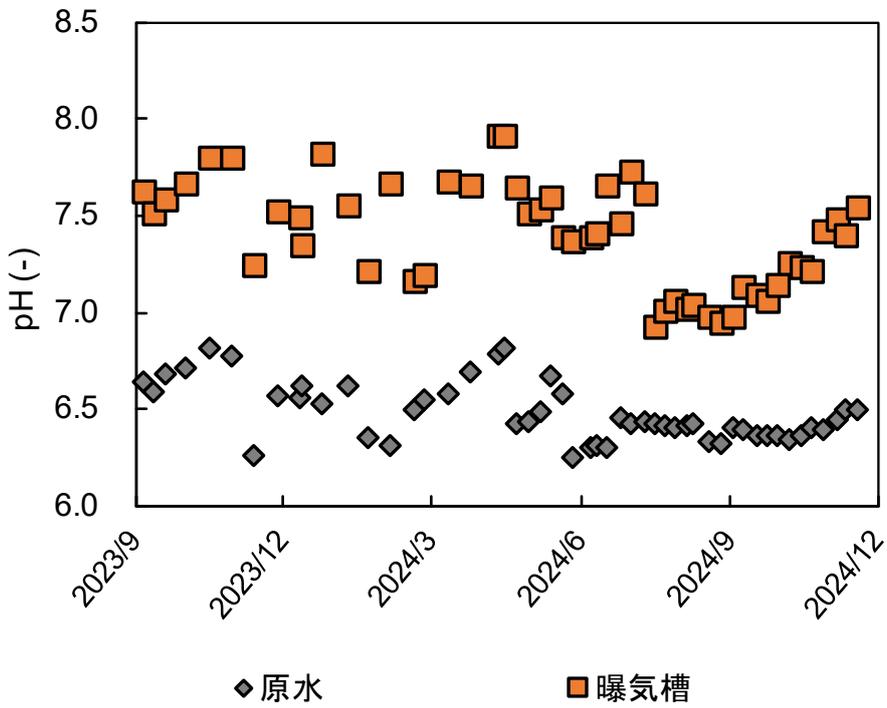


図 2.3-5 原水及び曝気槽出口の pH 推移

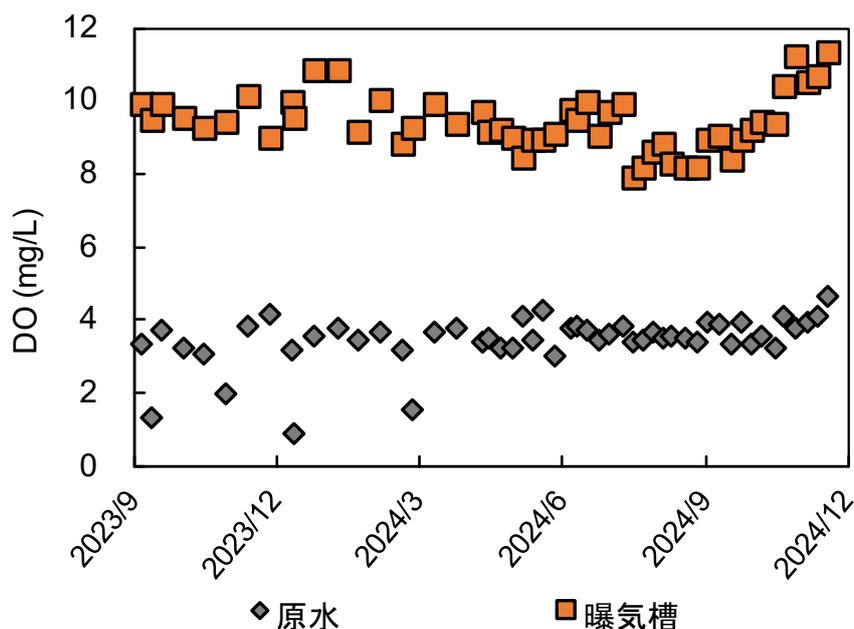


図 2.3-6 原水及び曝気槽出口の DO 推移

② Fe 処理

原水、曝気槽出口の Fe 濃度の推移を図 2.3-7 に示す。原水の溶解性 Fe 濃度は、冬季に大きく低下する傾向があるものの、27~32 mg/L 程度で推移している。曝気槽出口の溶解性 Fe 濃度は、HRT 10 h、30 h の条件では、安定して排水基準値（10 mg/L）以下まで低減された。時折溶解性 Fe がわずかに残存したが、この残存 Fe の大半が 2 価であったことから、Fe を十分処理するには、溶解性 Fe の十分な酸化が必要ということが言える。

2024 年 7 月 10 日から HRT 5 h に条件変更した後、曝気槽出口の溶解性 Fe 濃度は排水基準を満たしているものの、処理性としては低下した。これは、上述のとおり、水封層上部のエアポンプによる曝気量が一定のもと通水量を増加させたため、水量あたりの曝気量が減少したことで、Fe 酸化が不十分となったことに起因すると推察される。pH と溶解性 Fe 濃度の相関を確認したところ、概ね pH 7.2 以下の場合、曝気槽出口の溶解性 Fe が上昇傾向にあることから、曝気量が減少することで、炭酸の脱気による pH 上昇が抑制され、Fe 酸化速度が低下することも Fe 酸化不十分となった原因の 1 つであると思われる。エアポンプによる曝気量を徐々に増加させた以降、溶解性 Fe 濃度は徐々に減少していき、最終的には十分な処理性を得られた。

曝気槽出口の全 Fe 濃度については、採水毎にその値にばらつきがあり、時折高い値で検出されるなど、処理としては限定的であった。また、HRT に対する全 Fe 処理性への有意な違いは確認されず、一部期間を除く大部分においては、溶解性 Fe は基本的に処理がなされていることから、全 Fe 濃度については基本的に析出した Fe 酸化物由来の SS 流出に起因していることがわかる。曝気槽における Fe のマスバランスをとってみると、通水期間中概ね 50 %程度の Fe 酸化物由来の SS が槽外へ流出していた。曝気槽における SS 捕捉エリアは 3.5 cm 厚の碎石槽であり、充填した碎石も丸みを帯びていることから、SS 捕捉にあたっては不十分であることが可能性が高い。

以上の結果から、曝気槽における溶解性 Fe は HRT > 10 h では、十分に処理がなされ、HRT 5 h 程度では、Fe 酸化が不十分となり処理性が低下することが示された。また、全 Fe については析出した Fe 酸化物の SS 捕捉性が低く、安定した処理性が得ることができなかったことから、詳細は後述するが、当該曝気槽については SS 捕捉性の向上が課題として挙げられた。

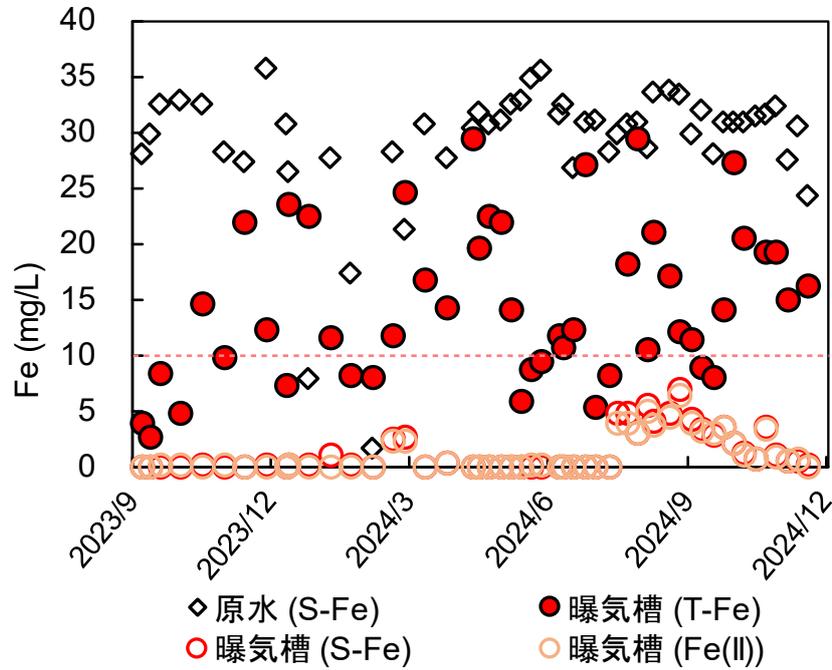


図 2.3-7 原水、曝気槽出口の Fe 濃度推移

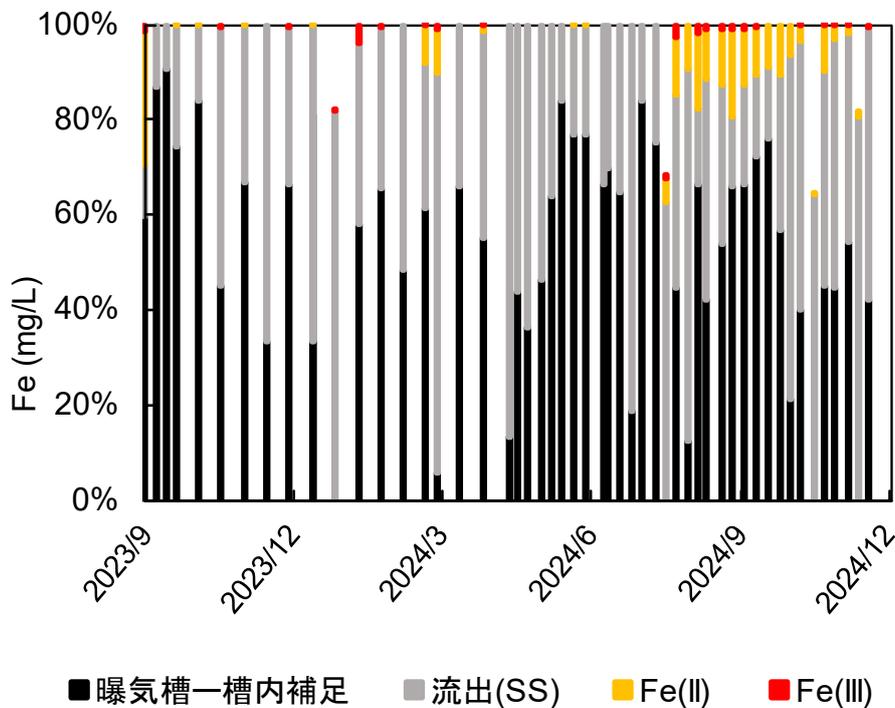


図 2.3-8 曝気槽における Fe のマスバランス

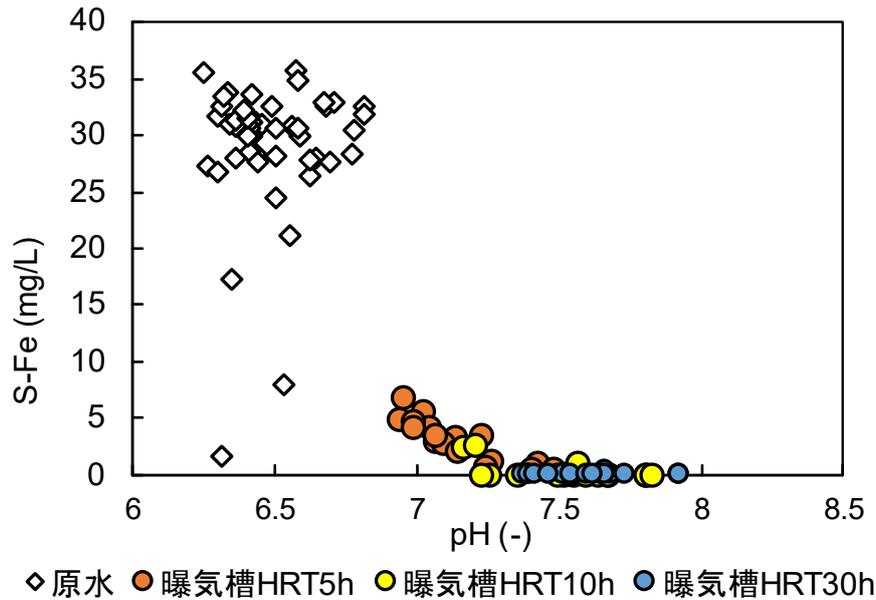


図 2.3-9 pH と溶解性 Fe 濃度との相関

③ As 処理

原水、曝気槽出口の As 濃度の推移を図 2.3-10 に示す。原水中の溶解性 As 濃度は、溶解性 Fe と同様に冬季に低下傾向を示し、1 年を通じて概ね 6.5~10 mg/L 程度で推移した。曝気槽出口の溶解性 As 濃度は、HRT 10 h、30 h の条件では、曝気槽通過後に概ね 0.1~0.4 mg/L まで低下し、処理性は良好といえる。なお、曝気槽出口の溶解性 As 濃度にばらつきが生じたのは、原水中の溶解性 Fe と溶解性 As の比率が年間を通じて変動する一方で、溶解性 Fe と溶解性 As の除去比は常に一定（詳細後述）であるためと考えられた。HRT 5 h の条件では、HRT 変更直後からエアポンプによる曝気量増加までの期間は溶解性 As 濃度の処理性が低下し、曝気量増加以降は徐々に処理性が向上することが確認され、溶解性 Fe 濃度と同様の傾向を示した。

曝気槽出口の溶解性 As 濃度と曝気槽における溶解性 Fe と As の除去割合の相関をとると、一定の傾向が確認された。曝気槽出口の溶解性 As 濃度に関わらず、曝気槽における溶解性 Fe と溶解性 As の除去比は概ね 0.2 mol/mol であり、検討した範囲においては、HRT の違いで除去比が変化するという傾向は確認されなかった。曝気プロセスにおける As 処理には、溶解性 Fe の処理が必要条件であり、通水条件については、Fe の酸化・析出除去の観点から検討する必要があることが示唆される結果となった。

原水中の溶解性 Fe 濃度と溶解性 As 濃度との割合と曝気槽出口の溶解性 As 濃度の相関について、図 2.3-12 に示した。上述のとおり、曝気槽における溶解性 Fe と As 除去比には、一定の割合があり、溶解性 As 濃度に対する溶解性 Fe 濃度が高いほど曝気槽出口の溶解性 As 濃度が減少する傾向が確認された。原水中の溶解性 As 濃度に対する溶解性 Fe 濃度が 10 mol/mol 以上であれば、溶解性 As 濃度が 0.1 mg/L 以下（全 As 濃度の排水基準値）まで低減されるであろうことが示唆され、本結果は本プロセスが他鉱山において適用可能かどうか判断する上で重要な指標であると言える。本試験で処理対象とした休廃止鉱山由来の地下水

(原水)の溶解性 As 濃度に対する溶解性 Fe 濃度は平均 5.37 mol/mol であり、比較的 As リッチであることから、曝気による As 処理効果は限定的であったものの、溶解性 As に対して十分な溶解性 Fe を含有している坑廃水を処理対象とする場合は、曝気のみで簡便な As 処理が可能と推察する。

曝気槽出口の全 As 濃度については、その値にばらつきがあり、通水期間を通じて排水基準値に対する処理性としては、良好とはいえない結果となった。全 As と溶解性 As の差分については、Fe 酸化物との共沈・吸着により処理された As であり、原因としては Fe 酸化物由来の SS 流出であると推察される。なお As のマスバランスを示した図 2.3-13 より、全体の約 50 %程度が槽外に流出していることがわかる。

以上のとおり、本処理対象水を水槽にて曝気するのみでは、溶解性 As の処理は良好であるものの、全 As については Fe 酸化物との共沈・吸着分の As が槽外に流出してしまうため、処理性能としては限定的であり、As の排水基準は全 As 濃度として満たさなければいけないことから、曝気槽を用いた As 処理においては SS を捕捉する仕組みが必要であると考えられた。

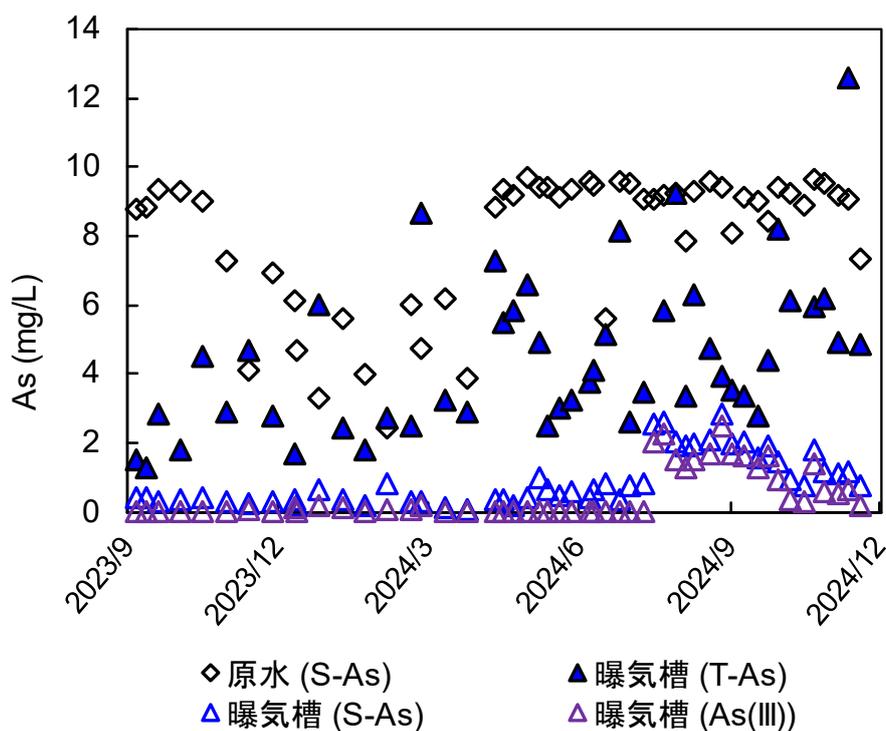


図 2.3-10 原水、曝気槽出口の As 濃度推移

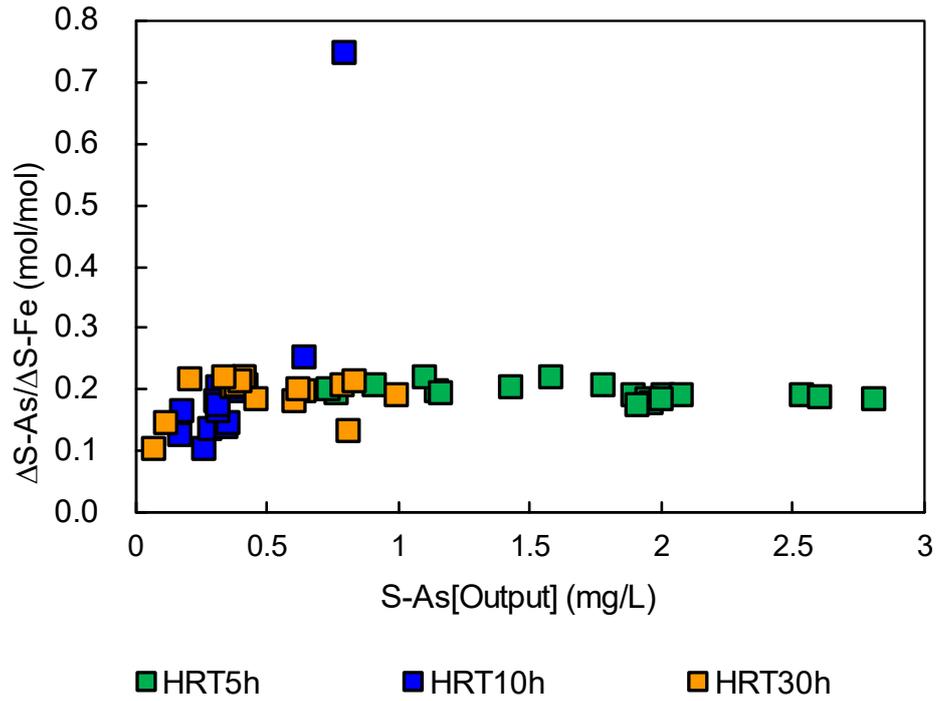


図 2.3-11 曝気槽出口の溶解性 As 濃度と曝気槽における溶解性 Fe と As の除去割合との相関

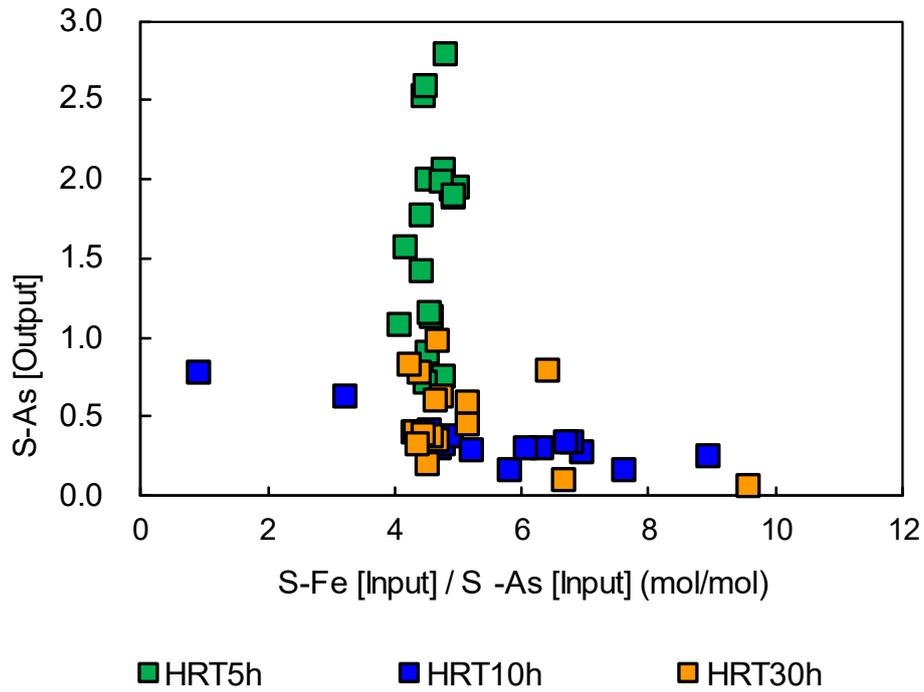


図 2.3-12 原水中の溶解性 Fe 及び As 濃度の割合と曝気槽出口の溶解性 As 濃度の相関

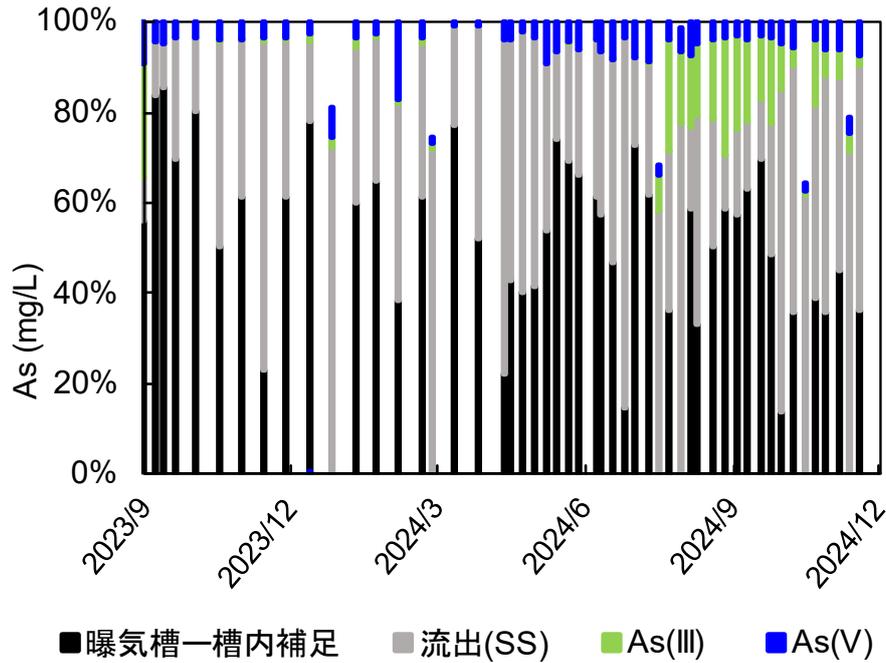


図 2.3-13 曝気槽における As のマスバランス

(4) まとめ

- ・ 溶解性 Fe は HRT > 10 h では、十分に処理がなされ、HRT 5 h 程度では、Fe 酸化が不十分となり処理性が低下することが示された。
- ・ 全 Fe については析出した Fe 酸化物の SS 捕捉性が低く、処理としては不安定であった。
- ・ 溶解性 As と溶解性 Fe の除去比は一定の割合があり、溶解性 As は溶解性 Fe との割合及びその処理性に応じて、一定の処理性が確認された。
- ・ HRT による溶解性 As への有意な影響は確認されないことから、通水条件にあたっては、溶解性 Fe の酸化・析出除去の観点から検討する必要があることが示唆される。
- ・ 全 As については、Fe 酸化物との共沈・吸着分の As が槽外に流出してしまうことで、処理としては限定的であり、As の排水基準は全 As として定められていることから、曝気槽における SS 捕捉性の向上が課題として挙げられた。

2.3.6.2 曝気槽ボックス試験

(1) 目的

曝気槽通水試験にて、曝気による As 処理プロセスの有効性が確認された一方で、以下の課題が挙げられた。

- ・ 溶解性 Fe の処理については問題なくなされるものの、反応槽における SS 捕捉エリアがほとんどないことから、析出した Fe 酸化物の捕捉ができず、SS として一部流出してしまう。
- ・ 溶解性 As の処理は概ね良好であるが、As は Fe との共沈あるいは Fe 水酸化物への吸着による処理がなされることから、Fe 由来の SS の流出に伴い As も流出してしまうこと

で、全 As としての処理は不十分。

上記の課題を受けて、全濃度を含めた処理を達成するため、従来の曝気槽に内容物を充填した試験系を構築した。内容物厚、HRT 等を検討パラメータとし、Fe 及び As 処理性への影響について検討を行う。

(2) 試験条件等

曝気槽ボックス試験の実施状況については、図 2.3-14 に示すとおり。試験設備については、気温・気候等による試験への影響を抑えることを目的として、常時空調により比較的気温が一定に保たれているプレハブ内に設置した。反応槽については、鉛直下降流で上部から連続通水する方式とし、底部に敷設した集水管により集水され、排出部分の配管を立ち上げる高さで槽内水位を決定する構造とした。

反応槽は容積 50L 程度で、内部の構成としては、下部から上部にかけて、底部碎石（15～30 mm）層、混合層、水封層となっている。なお、集水管は底部碎石層と碎石層の間に敷設しており、実際の有効反応エリアは碎石層以上となる。混合層には、もみがらと碎石を体積比 4 : 1 で混ぜたものを充填した。もみがらは一定の SS 捕捉性が知られていることから内容物として選定し、碎石は通水初期にもみがらが槽上部に浮いてしまうことを防ぐ目的で内容物としてもみがらと混合して充填した。反応槽底部には、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設置し、反応槽上部には、槽内の詰まり等による水位上昇で槽から水が溢れることを防ぐ目的でオーバーフロー配管を設置した。試験中は、水封層上部にエアポンプに取り付けたチューブを沈め常時空気曝気しつつ、電磁流量ポンプにより規定量の通水を行った。



図 2.3-14 曝気槽ボックス試験の実施状況

ボックス試験槽における試験条件について、表 2.3-3 に示す。試験期間中、内容物厚、HRT 等を検討パラメータとし、3つの試験条件で実施した。

表 2.3-3 ボックス試験槽における試験条件

	試験期間	内容物	内容物厚 (cm)	水封厚 (cm)	HRT (h)	流量 (mL/min)
C 槽	2024/2/26~2024/8/26	もみがら：砂利 (15-20mm) =4 : 1	18	2	5	78
E 槽	2024/4/12~2025/2/25	もみがら：砂利 (15-20mm) =4 : 1	18	2	10	39
F 槽	2024/4/12~2024/11/21	もみがら：砂利 (15-20mm) =4 : 1	9	1	5	39

(3) 結果

① 水温、pH、DO の推移

各試験期間中の原水温及びボックス試験槽出口の水温、pH、DO の推移をそれぞれ図 2.3-15、図 2.3-16、図 2.3-17 に示す。

プレハブ室温、原水温については上述のとおり。曝気槽出口の水温については、プレハブ室温に近づくように原水温に比べて高くなる傾向が確認され、HRT による曝気槽出口の水温の変動については大きくない。

原水の pH については、上述のとおり。ボックス試験槽出口の pH は、曝気により重炭酸イオンが炭酸として抜けることで原水の pH に対して上昇する傾向が確認された。E 槽出口の pH は、安定的に概ね pH 7.5 程度であった（曝気槽通水試験と同様の傾向）一方で、C 槽及び F 槽出口の pH は 7.0~7.3 程度であり、やや低めに推移した。これについては、各曝気槽では、エアポンプを用いで同じ曝気量で運転していることから、E 槽と比較して C 槽及び F 槽では、水量あたりの曝気量が少なく、曝気による脱炭酸量が減少したことに起因していると推察される。

原水の DO については、上述のとおり。各試験における DO については、試験での流量が少なく、正確な測定が困難であったため、値に明確な傾向は得られなかったが、pH の推移も鑑みると、エアポンプによる曝気が機能していたことは確認された。

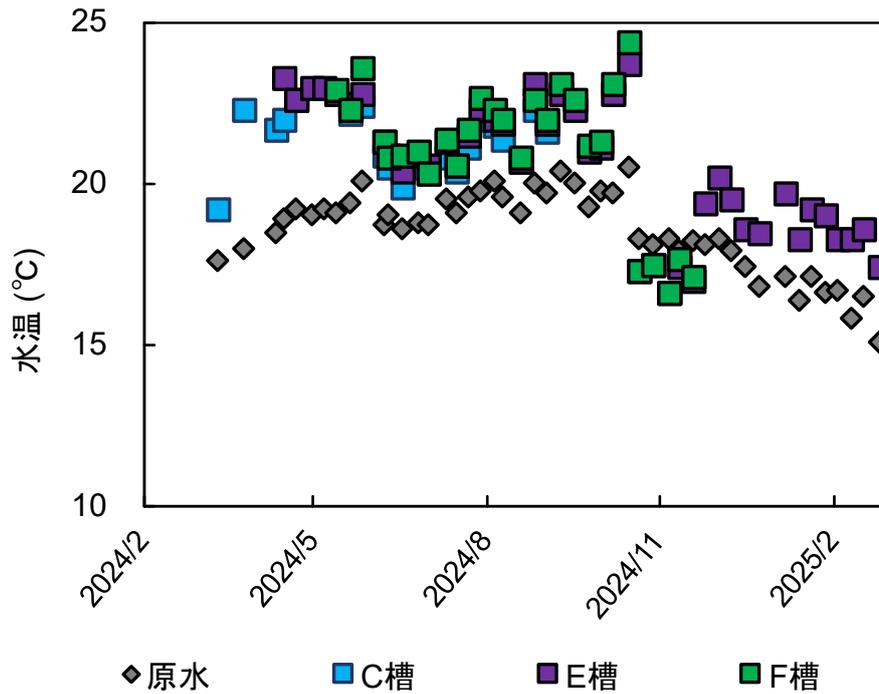


図 2.3-15 原水温及びボックス試験槽出口の水温推移

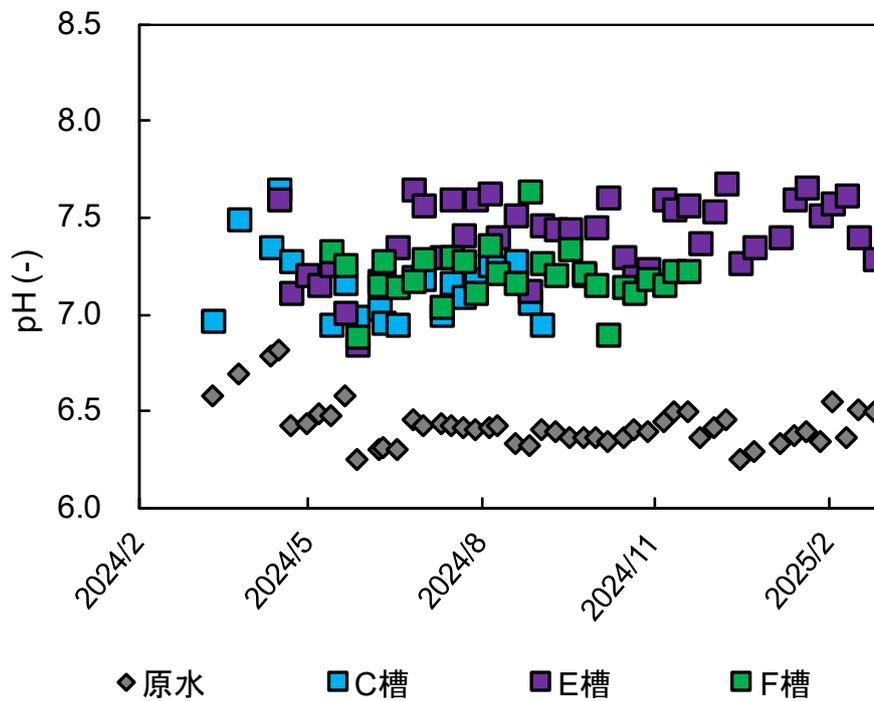


図 2.3-16 原水及びボックス試験槽出口の pH 推移

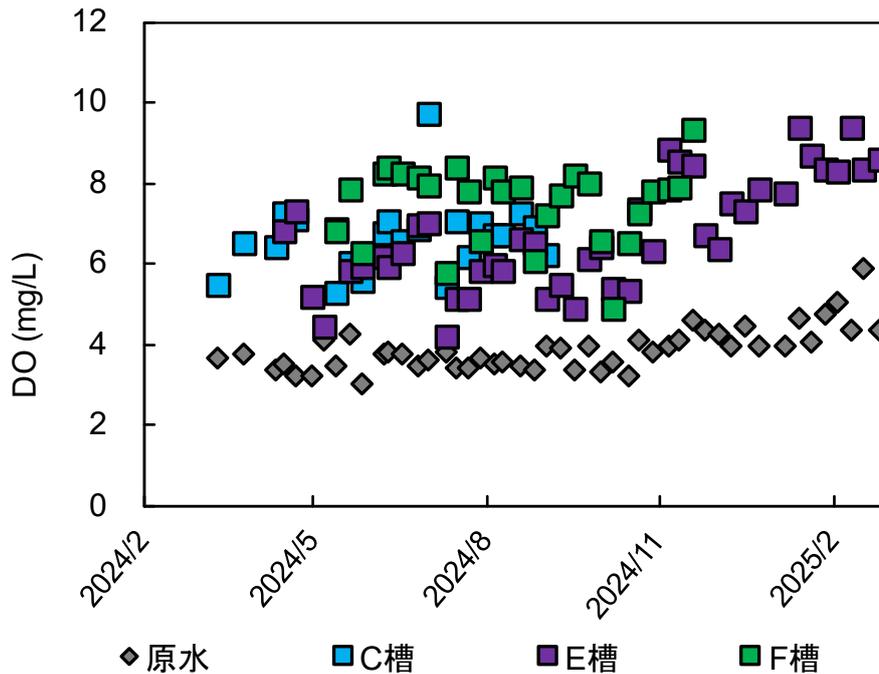


図 2.3-17 原水及びボックス試験槽出口の DO 推移

② Fe 処理

原水、ボックス試験槽出口の Fe 濃度の推移を図 2.5-18 に、各ボックス試験の Fe のマスバランスを図 2.3-19、図 2.3-20、図 2.3-21 に示す。原水の溶解性 Fe 濃度については、上述のとおり。通水初期については、C 槽出口の溶解性 Fe 濃度は安定的に 1 mg/L 以下まで低減され、全 Fe 濃度は、溶解性 Fe 濃度と概ね同等程度まで抑えられており、上述の曝気槽通水試験と比較して、全 Fe 処理性が格段に向上した。これは、内容物としてもみがらと砂利を充填したことで槽内の SS 捕捉効果が高まったことによるものであり、曝気槽に内容物を充填することで、溶解性 Fe のみならず全 Fe としても処理が可能であることが示唆される結果となった。一方で、SS 捕捉性の向上とは対照的に、SS 捕捉による槽内の詰まりも比較的発生するようになった。通水開始から約 2 ヶ月後の 2024 年 4 月 23 日には、C 槽内に詰まりが生じた結果、槽内水位が上昇し、オーバーフロー（以下、OF）した。2024 年 5 月 9 日に、もみがら砕石層表層 5 cm を手で掻き、設定水位まで水位を下げるメンテナンスを実施したものの、2024 年 6 月 5 日に再度 OF した。詳細なメンテナンス等試験運転については後述する。2024 年 5 月 9 日のメンテナンス以降の溶解性 Fe の処理性については、排水基準値を下回るものの、値としては不安定であった。これは、Fe 酸化物由来の殿物が槽内に蓄積した結果、局所的に水の流れが短絡し、見かけの HRT が減少したことで、十分な Fe 酸化時間が得られなかったためであろうと推察される。一方で全 Fe については、溶解性 Fe に追随するように推移し、比較的安定的に処理がなされており、メンテナンス以後も槽内の SS 捕捉性は高いことが伺える。

E 槽出口の溶解性 Fe 濃度、全 Fe 濃度については、通水初期は C 槽と同様の傾向を示した。その後、通水開始から約 1 カ月後の 2024 年 5 月 7 日に OF し、2024 年 5 月 9 日に C 槽と同様のメンテナンスを実施した。C 槽と E 槽の通水開始から 1 回目までのメンテナンスまでの期

間に違いがあった点については、要因が定かでない。E 槽の 1 回目のメンテナンス以降、2024 年 5 月中旬から 6 月上旬までエアポンプの故障により曝気が不十分であった期間を除くと、C 槽と比較して溶解性 Fe と全 Fe 処理性が向上し、それぞれ検出限界程度で推移したことに加え、OF も 1 回目のメンテナンス以降通水停止まで発生せず、処理の安定性も飛躍的に高まったといえる。C 槽と E 槽の違いは、流量とそれに伴う HRT（それぞれ 5 h、10 h）であるが、本結果については、C 槽に比べ E 槽は、水量あたりの曝気量が 2 倍であり Fe 酸化が促進されたこと、さらには比較的反応槽表層で Fe 酸化・析出除去反応が進行したことで、もみがら砕石層内部に SS が入り込みづらく詰まりが抑制されたことによるものであろうと予想される。

F 槽出口の溶解性 Fe 濃度、全 Fe 濃度については、通水開始から通水停止まで一貫して 2 mg/L 以下で推移しつつ、OF もなく運転がなされた。F 槽は、水量あたりの曝気量が E 槽と同様で、HRT が C 槽と同様であることから、得られた結果については上記考察と整合性がとれる。F 槽の通水期間中に OF が発生しなかったのは、C 槽と E 槽と同様の試験槽を使用しつつ、内容物厚が半分であったことから、OF までの水位に 9 cm 差があったことに起因すると思われる。

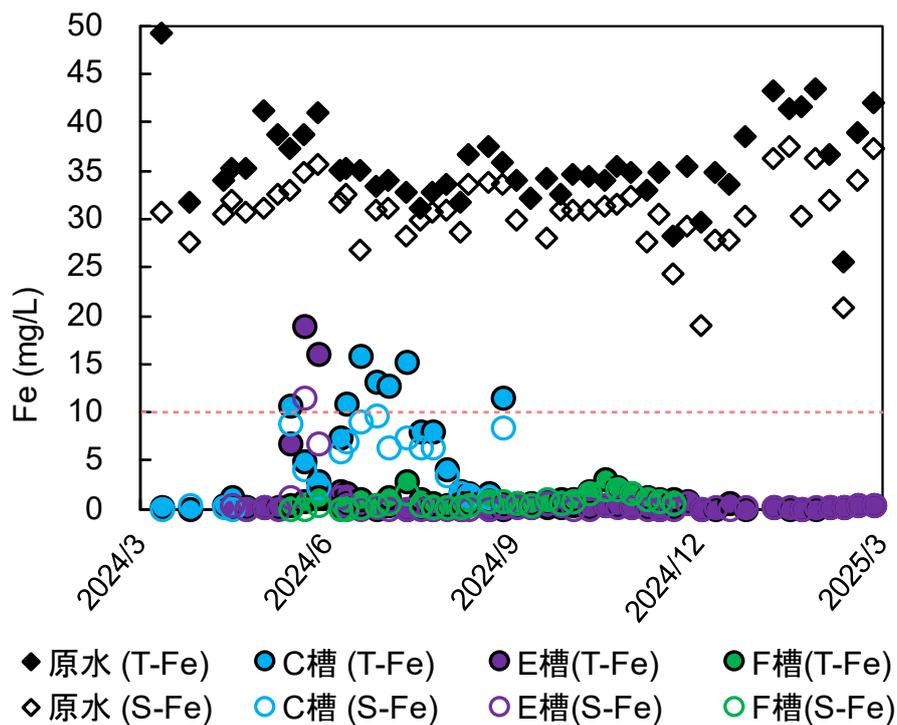


図 2.3-18 原水及びボックス試験槽出口の Fe 濃度推移

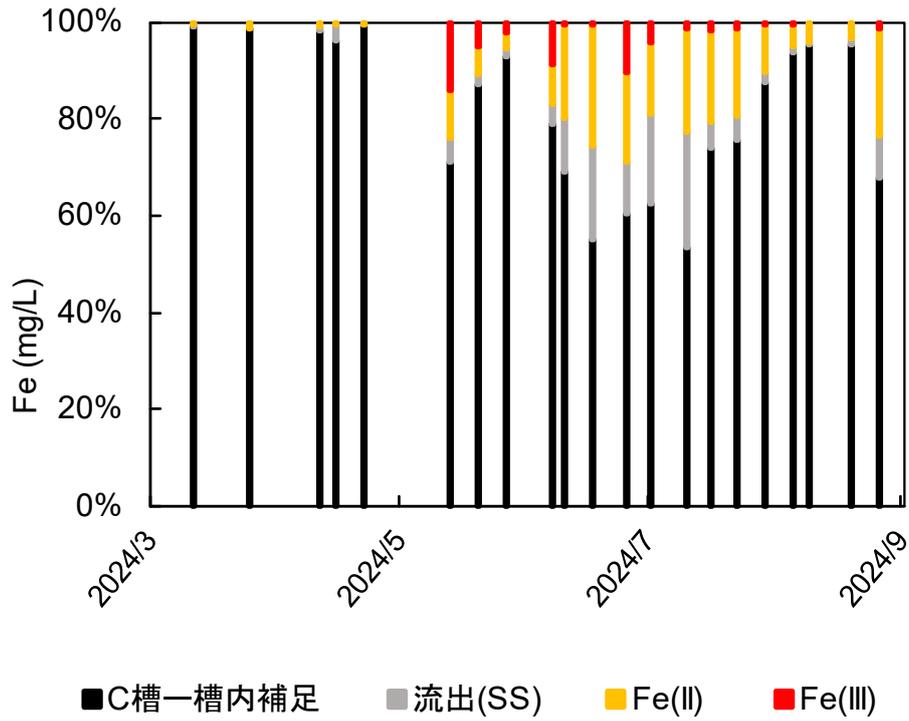


図 2.3-19 Fe マスバランス (C 槽)

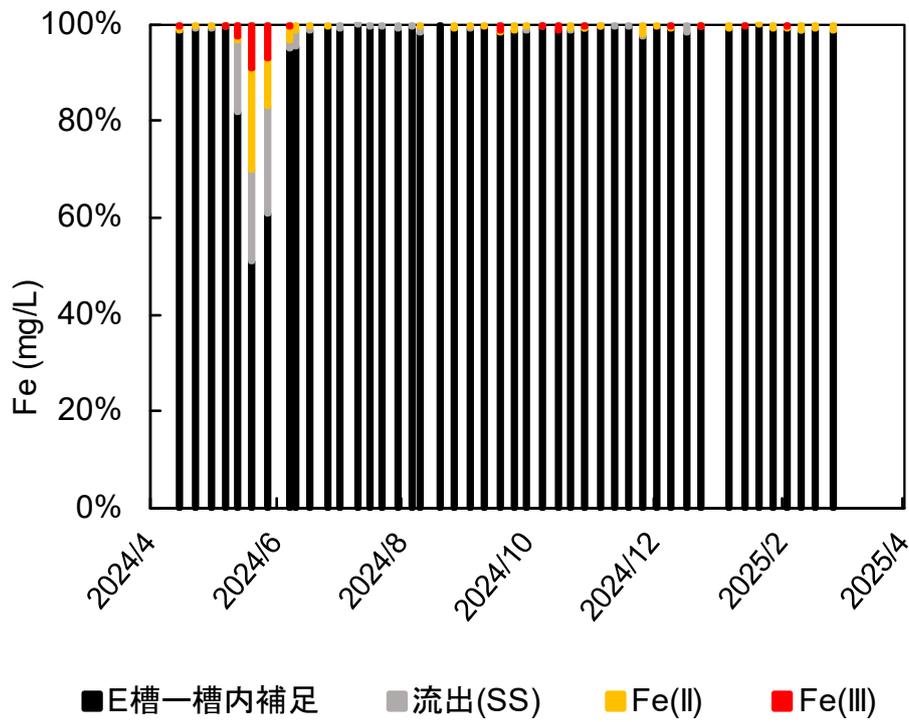


図 2.3-20 Fe マスバランス (E 槽)

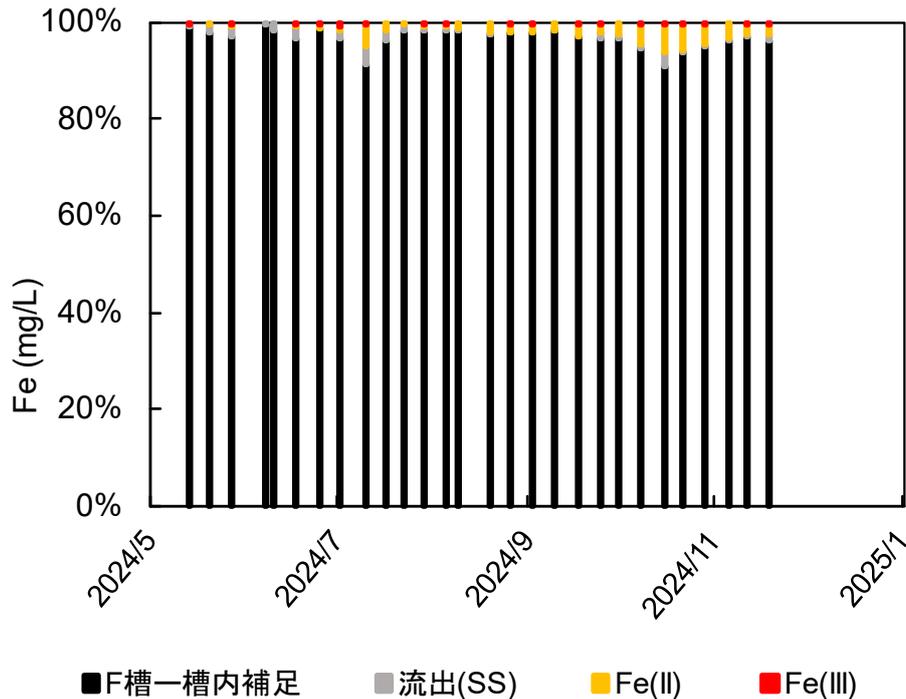


図 2.3-21 Fe マスバランス (F 槽)

③ As 処理

原水、ボックス試験槽出口の As 濃度の推移を図 2.5-22 に、各ボックス試験の As のマスバランスを図 2.3-23、図 2.3-24、図 2.3-25 に示す。原水の溶解性 As 濃度については、上述のとおり。C 槽出口の溶解性 As 濃度については、通水開始から 1 回目の OF までの期間、溶解性 Fe の処理が安定的であったことから、原水中の溶解性 Fe と溶解性 As の割合に応じて、全 As の排水基準値として規定されている 0.1 mg/L 程度まで低減され、場合によっては 0.1 mg/L 以下となることもあった。曝気プロセスにおける溶解性 As の処理については、溶解性 Fe の処理性と溶解性 As との割合に応じて変動する傾向が確認されており、曝気プロセスに基づく C 槽出口の溶解性 As 濃度は 0.2~0.4 mg/L 程度で推移すると予想される一方で、実際には想定される溶解性 As 濃度を下回る結果を示した。当該結果については、充填したもみがら等充填物に As が吸着したであろうと予想され、曝気槽に充填する内容物によっては、曝気槽での溶解性 As の処理性向上の可能性が期待された。同期間中の C 槽出口の全 As 濃度については、Fe 酸化物由来の SS が槽内で捕捉されることで、溶解性 As と概ね同等程度まで低減され、内容物なしの曝気槽と比較して、全 As 処理性も格段に向上した。また、場合によっては、曝気槽単独で全 As の排水基準値以下まで低減されることもあり、全 As を含めた As 処理にあたっては、内容物の充填が効果的であることが確認された。1 回目の OF、メンテナンス以降の C 槽における溶解性 As、全 As についてもそれぞれ溶解性 Fe、全 Fe と同様の傾向を示し、As 処理としては不安定であった。

E 槽出口及び F 槽出口における溶解性 As 濃度及び全 As 濃度については、C 槽での結果と同様の傾向を示した。E 槽における 2024 年 5 月中旬から 6 月上旬までのエアポンプ故障期間を除くと、E 槽出口及び F 槽出口にて残存する As は基本的に溶解性 As であり、曝気プロセ

スでは溶解性 As は溶解性 Fe との割合でその処理性が決まるため、現状の曝気槽における As 処理パフォーマンスとしては最大限発揮されていると言える。溶解性及び全 As 処理性を鑑みると E 槽における条件が曝気プロセスにおける 1 つの指標となりえる。

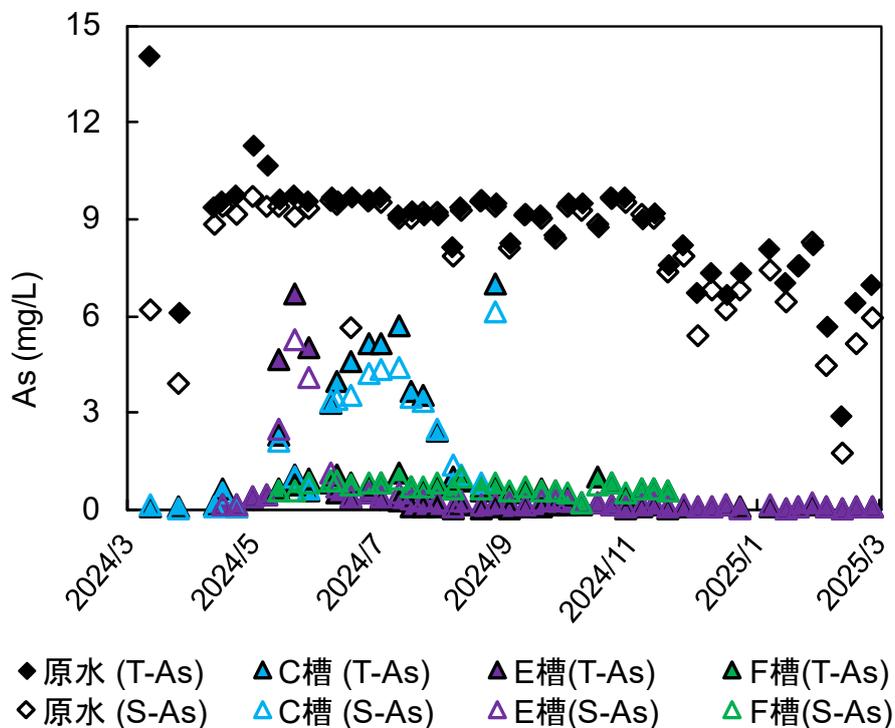


図 2.3-22 原水、ボックス試験槽出口の As 濃度推移

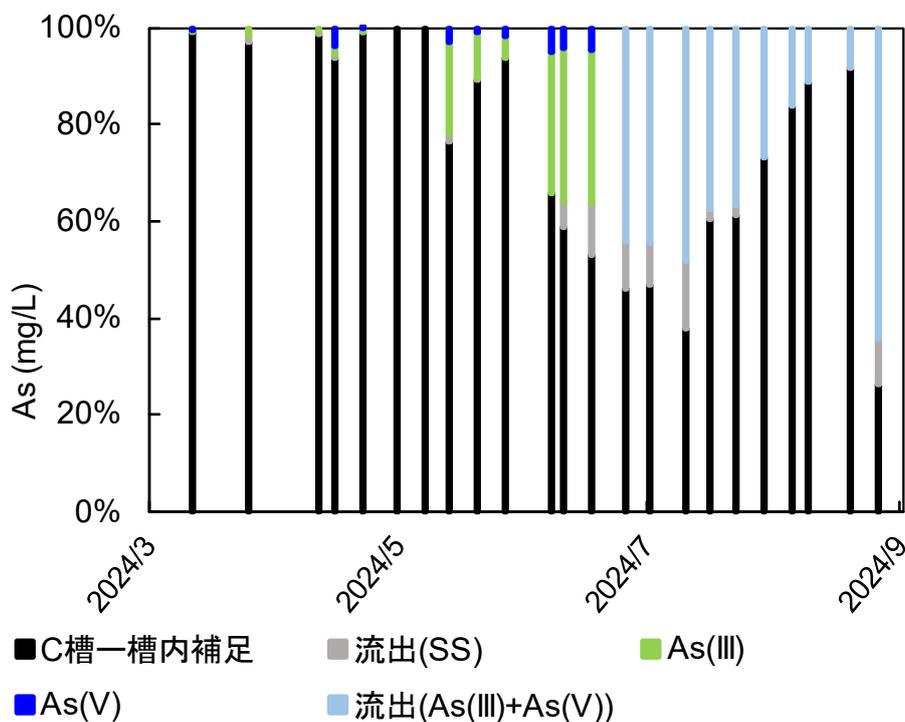


図 2.3-23 As のマスバランス (C 槽)

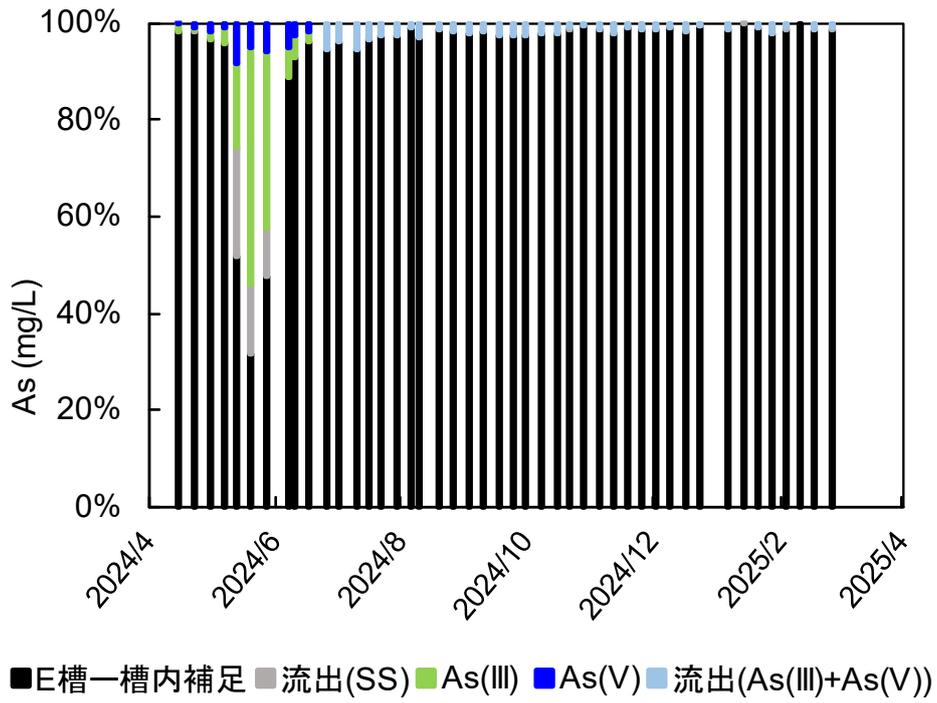


図 2.3-24 As のマスバランス (E 槽)

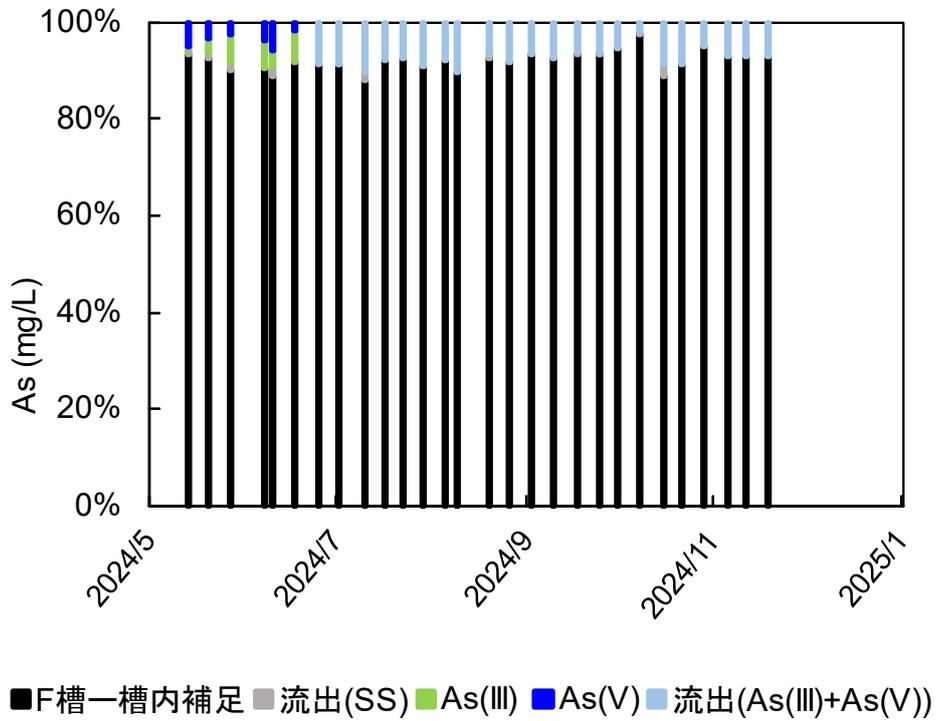


図 2.3-25 As のマスバランス (F 槽)

(4) まとめ

- ・ 曝気槽に内容物を充填することで、曝気槽において課題であった SS 捕捉性が向上し、全 Fe 及び全 As 処理性が格段に向上した。
- ・ 内容物によっては As 吸着等が見込まれ、原水中の溶解性 Fe と溶解性 As との割合から想定される溶解性 As の処理性よりも高まることが示唆された。
- ・ 内容物を充填したことで、曝気槽ではほとんどなかった槽内の詰まりのほか OF が確認され、定期的にメンテナンスが必要であることが確認された。
- ・ 内容物を充填した曝気槽の処理持続性の把握のほか、スケールアップ時の As 処理プロセスの効果検証が課題として挙げられた。

2.3.7 ベンチスケール試験

2.3.7.1 目的

小規模試験の結果を踏まえ、反応槽を約 10 倍にスケールアップしたベンチスケール試験を実施することで、スケールアップ時の As 処理プロセスの効果検証とエンジニアリング面に関する課題の抽出を行う。

2.3.7.2 試験設備について

BS 試験設備については、E 鉦山地内に設置したプレハブ横の敷地に造設した。BS 試験設備に係る土間基礎の設計図は図 2.3-26 に、ベンチスケール試験設備の設置状況は図 2.5-27 に示す。土間基礎は縦 5.2 m、横 10.2 m の長方形で、土間基礎全体を囲うようにフェンスを取り付けた。試験槽は適宜パレット等を使用しつつ土間基礎上に設置した。

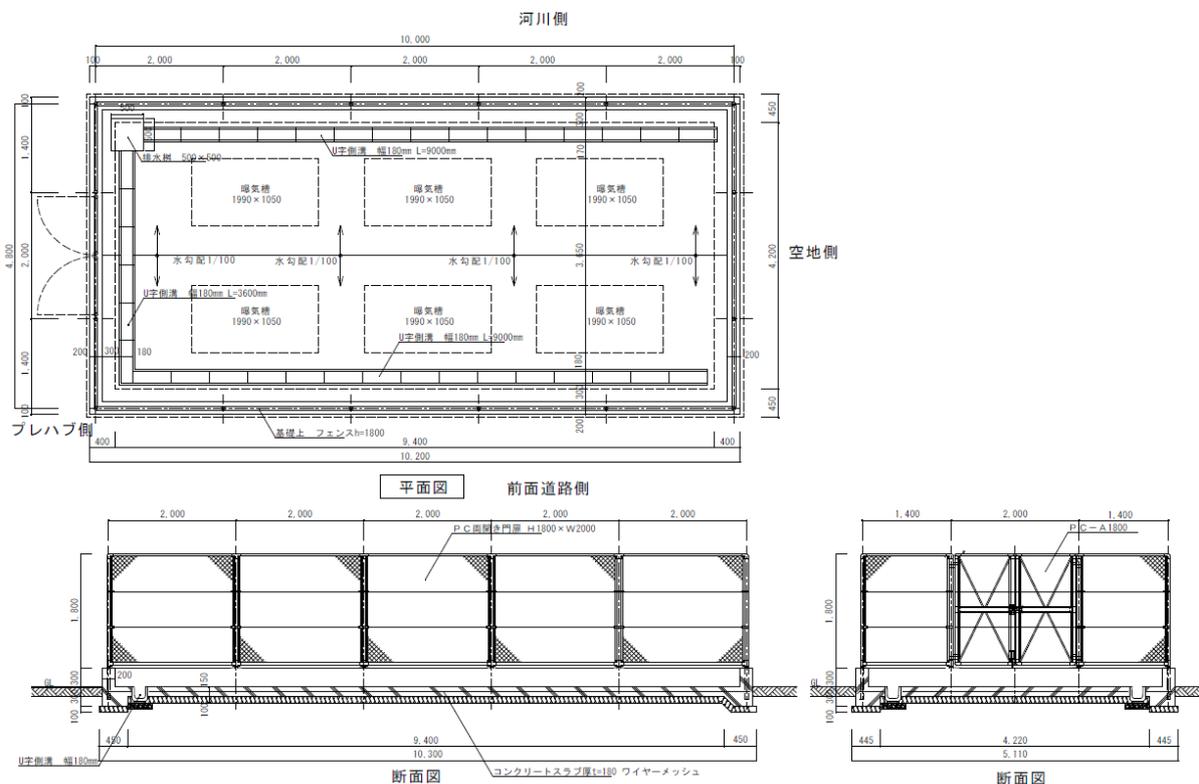


図 2.3-26 ベンチスケール試験設備に係る土間基礎の設計図



図 2.3-27 ベンチスケール試験設備（左写真）及び同試験設備周辺状況（右写真）

ベンチスケール試験設備の配置を図 2.3-28 に示す。ベンチスケール試験では、「①曝気槽→②ろ過槽→③鉄粉槽」及び「①曝気槽→②ろ過槽→③植物槽」の 2 つの As 処理プロセスを検討した。1 段目の曝気槽には、水中ポンプで汲み上げた一定量の原水を吐出口の先端に取り付けたコックで絞って流量を調整しつつ、導水した。曝気槽からろ過槽へは自然流下、ろ過槽から鉄粉槽あるいは植物槽へは電磁流量ポンプで規定量導水した。鉄粉槽及び植物槽からの排水は土間基礎横の側溝に排水し、土間基礎隅の枅まで導水して、水中ポンプで試験利用していない集水井に還流させる構造としている。鉄粉槽及び植物槽に関しては、2.6 章にて述べる。

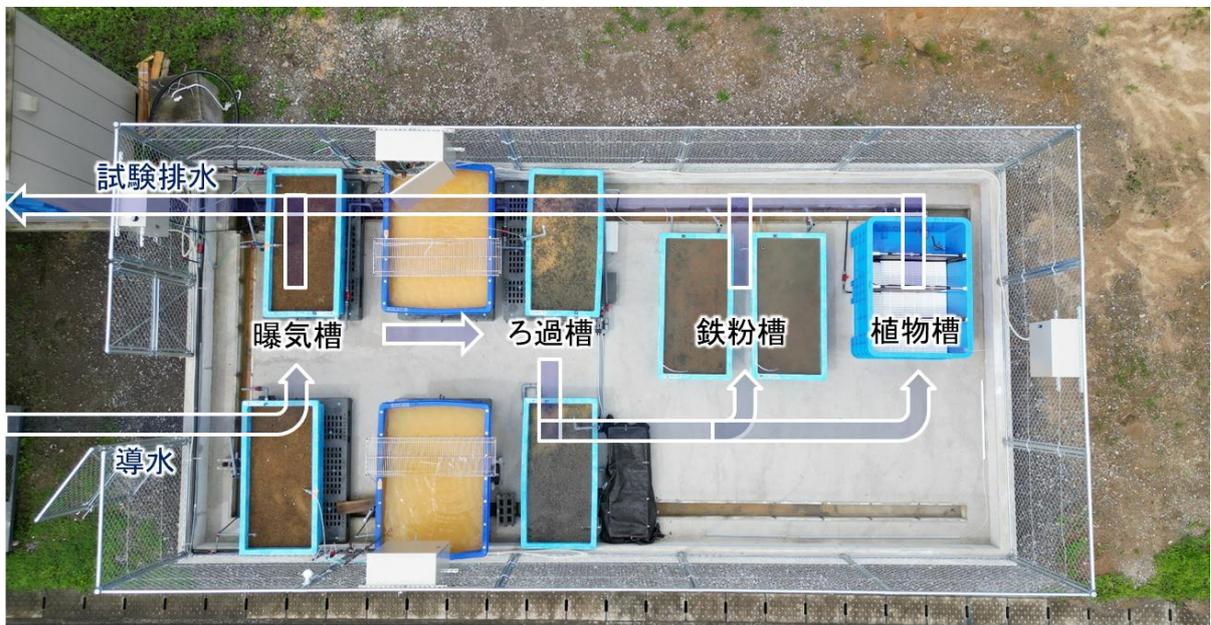


図 2.3-28 ベンチスケール試験設備配置

2.3.7.3 試験条件等

曝気槽ベンチスケール試験の実施状況について、図 2.3-29 に示す。反応槽（容積 742 L）については、鉛直下降流で上部から連続通水する方式とし、底部に敷設した集水管により集水され、排出部分の配管を立ち上げる高さで槽内水位を決定する構造とした。条件による比較検討のため、反応槽は 2 槽（曝気槽 A 及び曝気槽 B）設置し、試験は 2 系列で運転した。反応槽内部は、下部から上部にかけて、底部碎石（13~20 mm）層 8 cm 厚、水封層 40.0 cm 厚で構成されている。なお、底部集水管は底部碎石層と水封層の間に敷設しており、実際の有効反応エリアは水封層以上となる。反応槽底部には、メンテナンス時に Fe 鉄殿物等を系外に排出する目的で排水ドレーン配管を設置し、反応槽上部には、槽内の詰まり等による水位上昇で槽から水が溢れることを防ぐ目的でオーバーフロー配管を設置した。また、試験に供する流量が少なく、本試験では、自然曝気により十分な DO を確保できなかったため、水封層上部にて常時エアポンプによる曝気を行った。なお、曝気槽 B については、試験通水開始から一定期間経過後、曝気槽 B の試験通水を終了し、もみがら及びおよび碎石の混合物を充填した。これを混合槽 A として、曝気による析出物生成促進+もみがら碎石混合物による析出物の捕捉をねらった連続通水試験を再開した。混合槽 A 内部は、下部から上部にかけて、底部碎石（13~20 mm）層 8 cm 厚、もみがら碎石層 30cm 厚（体積比 4 : 1、碎石粒径 15-30 mm）水封層 10.0 cm 厚で構成した。各反応槽の試験条件変遷は表 2.3-4 のとおり。

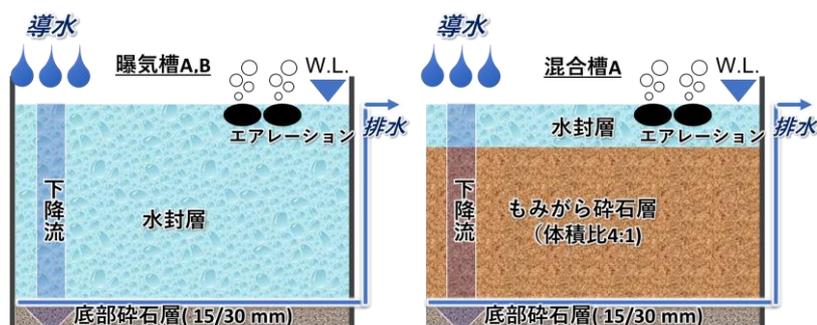


図 2.3-29 曝気槽（混合槽）の外観及び設備概略図

表 2.3-4 各反応槽の試験条件変遷

	試験期間	HRT(h)	流量(L/min)
曝気槽 A	2024/6/13 - 2025/2/26	10 h	1.24
曝気槽 B	2024/6/13 - 2024/11/21	30 h	0.412
混合槽 A	2024/11/21 - 2025/2/26	10 h	0.829

2.3.7.4 結果

① 水温、pH、DOの推移

曝気槽 A、B、混合槽 A の通水処理試験はそれぞれおよそ 8 か月、3 か月、5 か月間実施した。その間における各槽処理後水の水温変化を図 2.3-30 に示す。試験開始が 6 月中旬であったことから、各曝気槽内の水温は外気温の影響を受けて、開始から 4 か月間程度は 20~35°C の間で変動したが、そのあと徐々に低下し、冬の低温期に入ると 5~15°C で推移した。

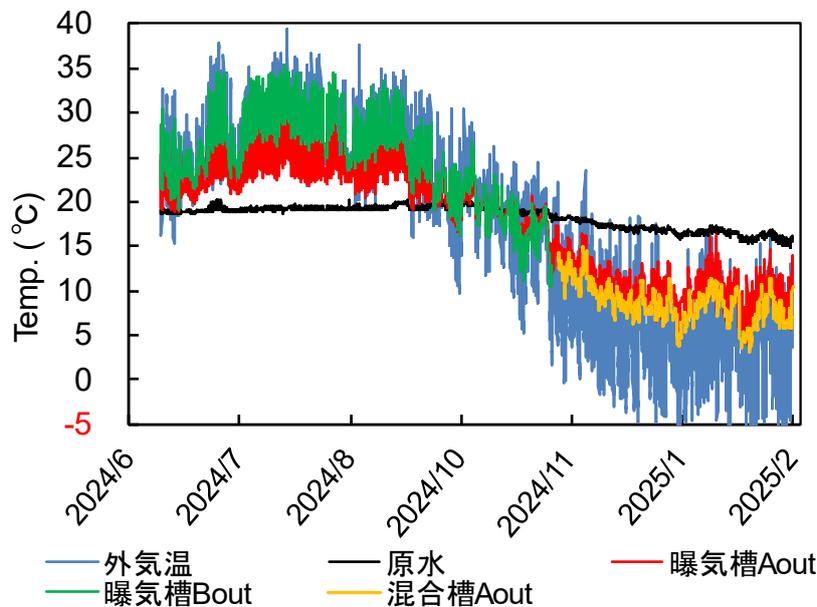


図 2.3-30 曝気槽及び混合槽出口の水溫推移

また pH 変化については図 2.3-31 のとおりであり、原水で 6.2~6.5 程度であったところ、曝気処理後の pH は原水より 0.4~1.0 ポイント程度上昇した。これは曝気槽で原水中に含まれる HCO_3^- が二酸化炭素ガスとなって除かれたためであり、曝気槽 B で比較的 pH 上昇度合いが大きかったのは滞留時間を長く設定したためと考えられ、混合槽 A の pH が曝気槽 A より若干低いレベルで推移しているのは内容物として充填したモミガラから生成する有機酸等によるものと推察された。図 2.3-32 は DO 変化を示しており、曝気槽 A 及び B においては冬場にかけて上昇傾向にあったが、これは水温低下による溶存酸素量増加のためと考えられる。また混合槽 A において比較的低い DO で推移した要因としては、有機物の分解に溶存酸素が用いられたためと考えられた。

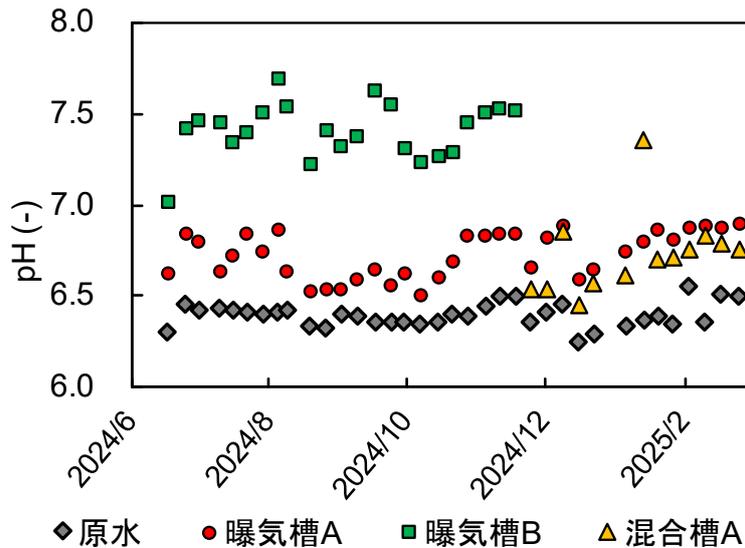


図 2.3-31 曝気槽及び混合槽出口の pH 推移

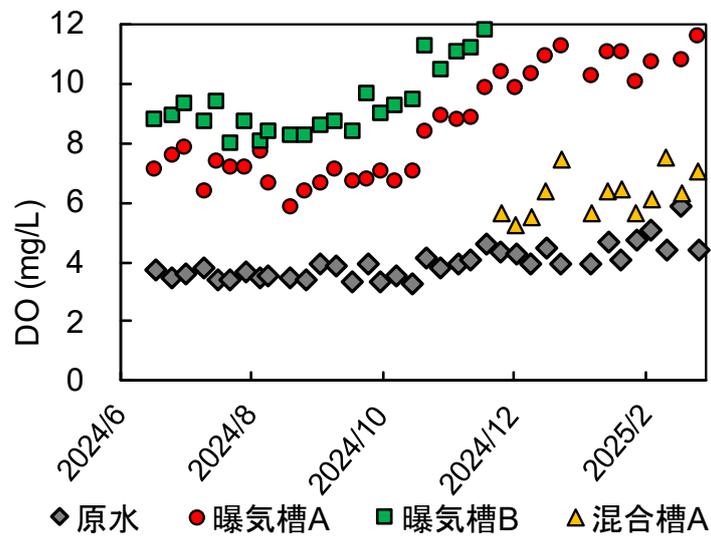


図 2.3-32 曝気槽及び混合槽出口の DO 推移

② Fe 処理

Fe 濃度に着目すると、図 2.3-33、図 2.3-34、図 2.3-35、図 2.3-36 に示すとおり、試験開始から 4 か月程度の期間において、原水に含まれるほぼすべての溶解性 Fe (Fe^{2+}) が曝気槽で酸化・析出したこと、また、曝気槽 A で設定した滞留時間（10 時間）では析出した Fe の大半が槽外へ流出することがわかった。析出物を槽内で捕捉するためには、滞留時間を曝気槽 B 並み（30 時間程度）とするか、混合槽 A で用いたもみがらのようにフィルター効果が期待できる細粒の構造材を充填することが効果的と考えられる。なお試験後半において曝気槽 A 処理後水の溶解性 Fe 濃度が上昇した要因は明らかでないが、水温低下による Fe 酸化細菌の活性低下が原因である可能性があり、同時期に試験を実施した混合槽 A で処理性が保たれたのは、充填したもみがらが担持体となり比較的濃集した同細菌が Fe 酸化を進行させた（その後もみがらにより析出物が捕捉された）ためと推察する。

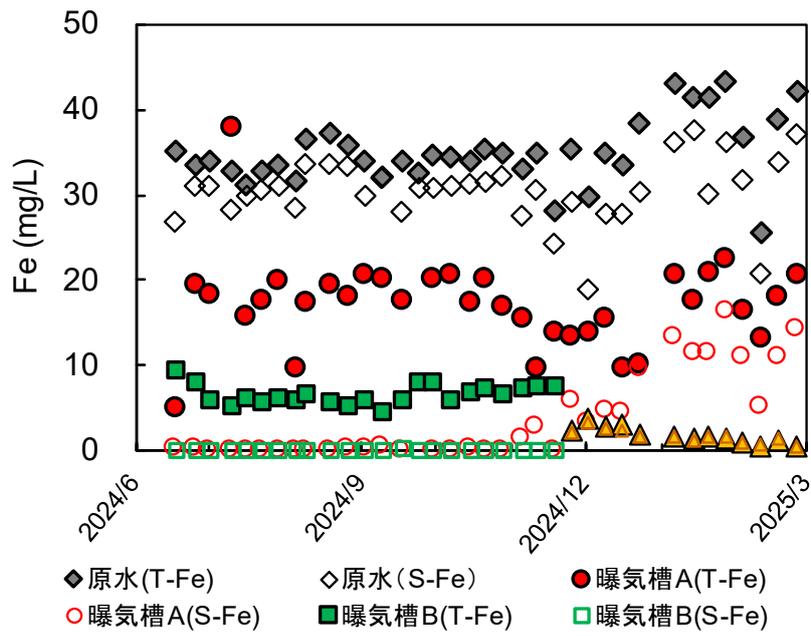


図 2.3-33 曝気槽及び混合槽出口の Fe 濃度推移

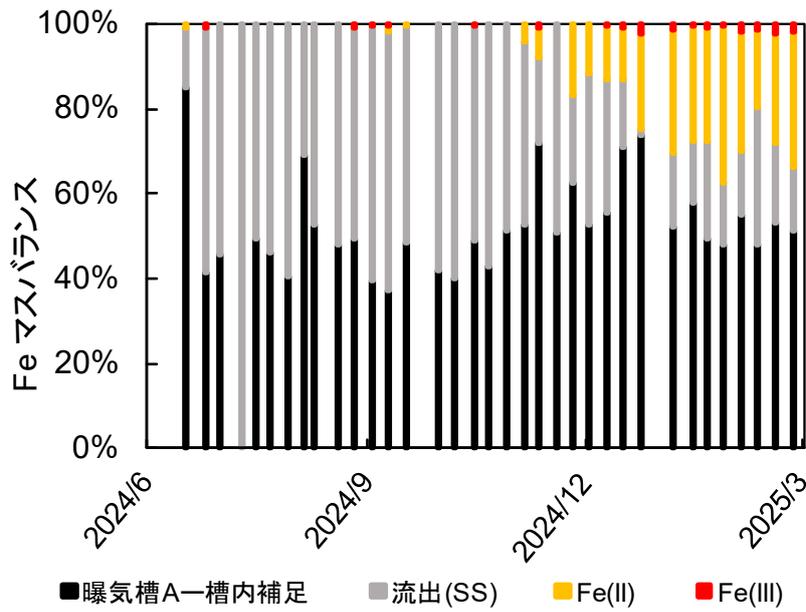


図 2.3-34 Fe のマスバランス (曝気槽 A)

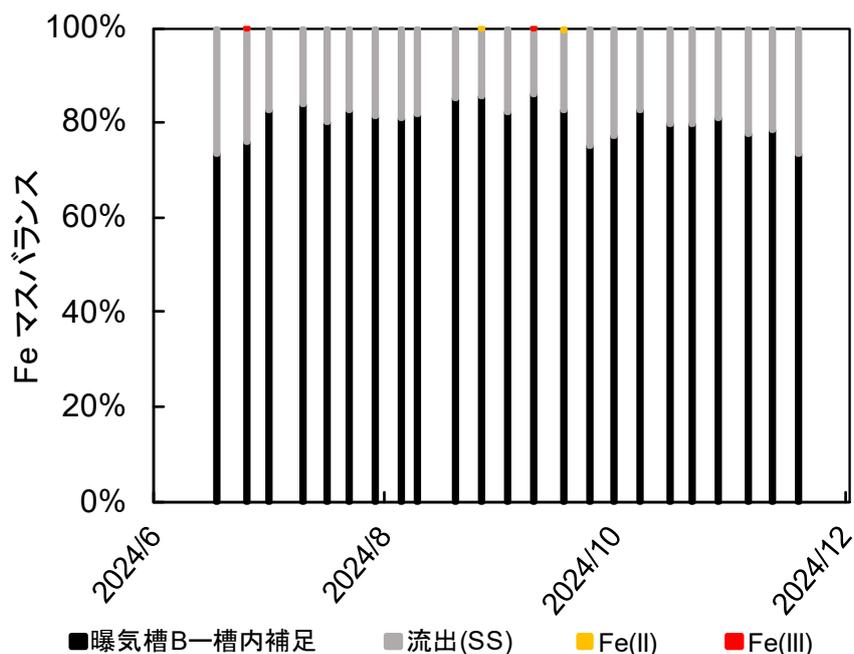


図 2.3-35 Fe のマスバランス (曝気槽 B)

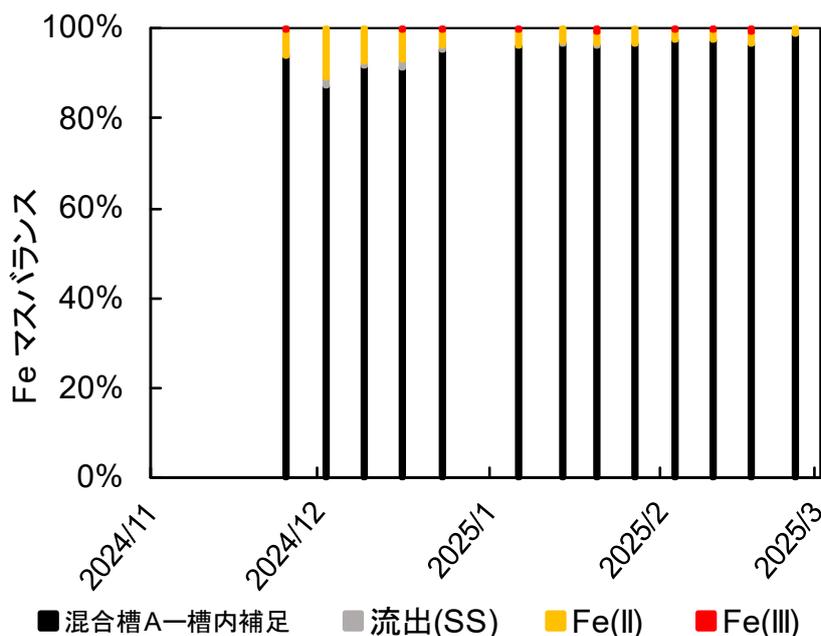


図 2.3-36 Fe のマスバランス (混合槽 A)

③ As 処理

As 濃度推移に着目すると図 2.3-37 に示すとおり Fe 濃度の挙動と類似しており、曝気槽内で Fe の酸化・析出・捕捉が十分に行われていれば、原水中に含まれる As の 99%は除去可能であることがわかった。また図 2.3-38、図 2.3-39、図 2.3-40 に示す各槽のマスバランス比較から、曝気槽内に析出物を捕捉できるもみがらのような構造材を充填すると安定的に除去できることも把握した。

図 2.3-41 のとおり、原水の溶解性 Fe/As モル比と各槽出口の溶解性 As 濃度（つまり As 処理性能）の関係について調べたところ、明確な傾向は認められなかったが、Fe/As モル比が 10 程度で

あれば、本曝気プロセスのみで、処理対象水中に含まれるAsを排水基準値である0.1mg/L以下まで低減できる可能性が考えられた。しかしながら、本試験に供した原水が同モル比 10 程度となることは少なく、多くの場合で4~6程度であり、その時における処理後水の溶解性As濃度は0.2~0.3 mg/L 程度と基準値をわずかに超過していた。これを排水基準値以下とするためには、除去しきれないAsを共沈させるためのFe成分を新たに供給する、または、Asを直接吸着するようなプロセスが必要となるものと考えられた。

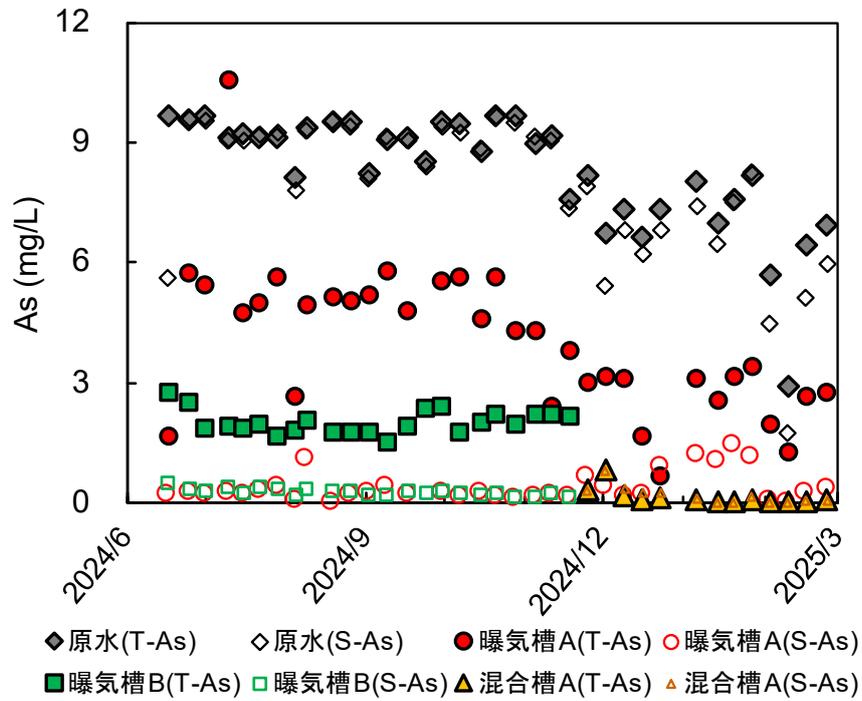


図 2.3-37 曝気槽及び混合槽出口の As 濃度推移

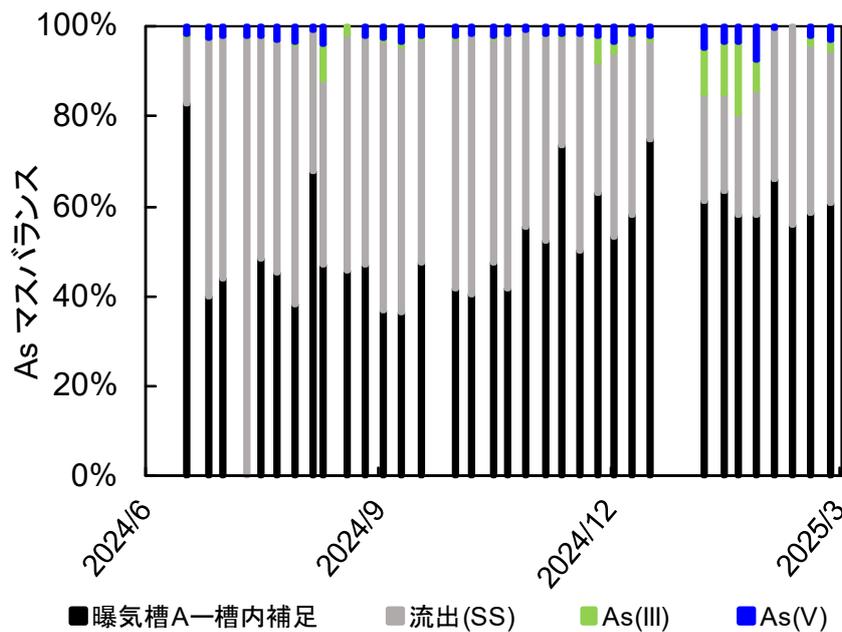


図 2.3-38 As のマスバランス (曝気槽 A)

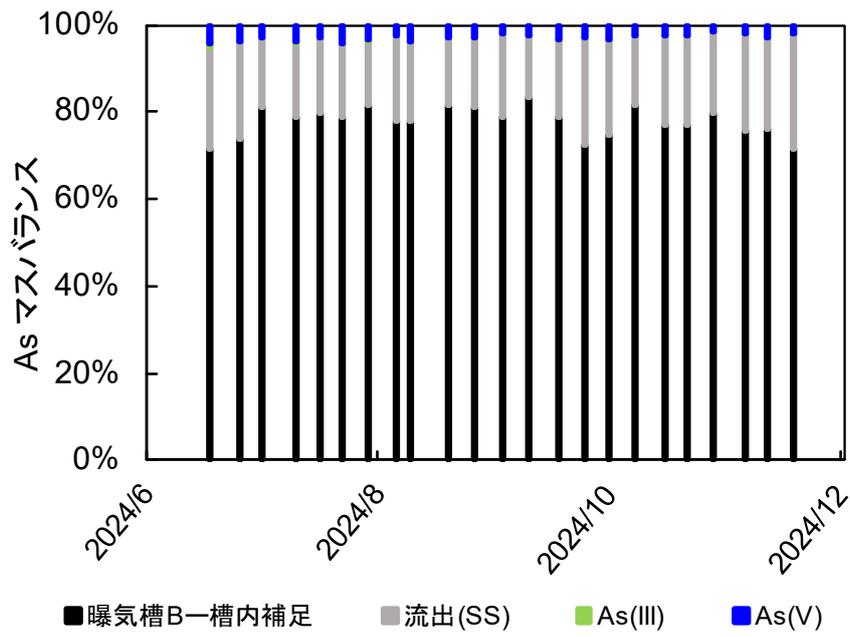


図 2.3-39 As のマスバランス (曝気槽 B)

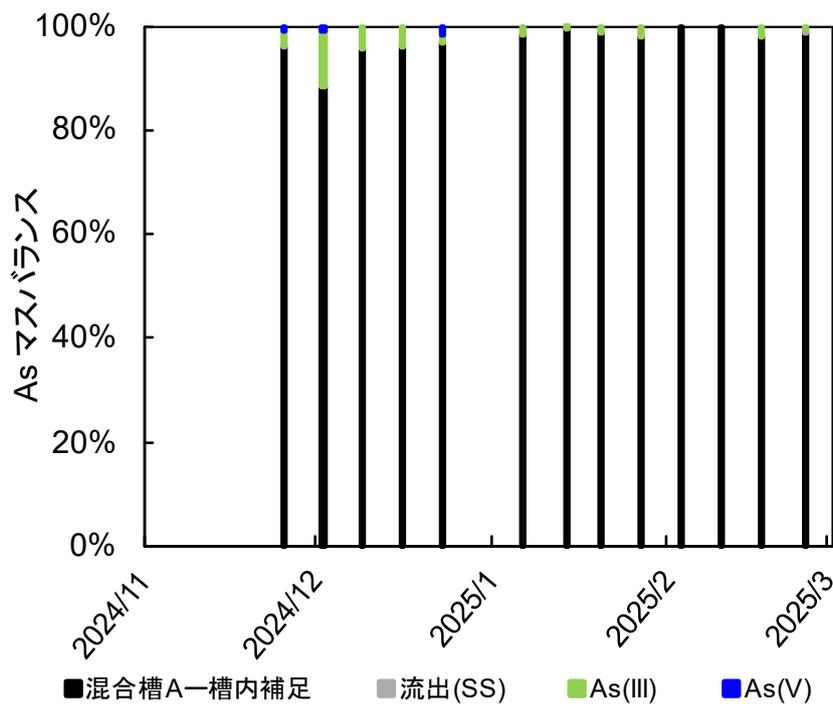


図 2.3-40 As のマスバランス (混合槽 A)

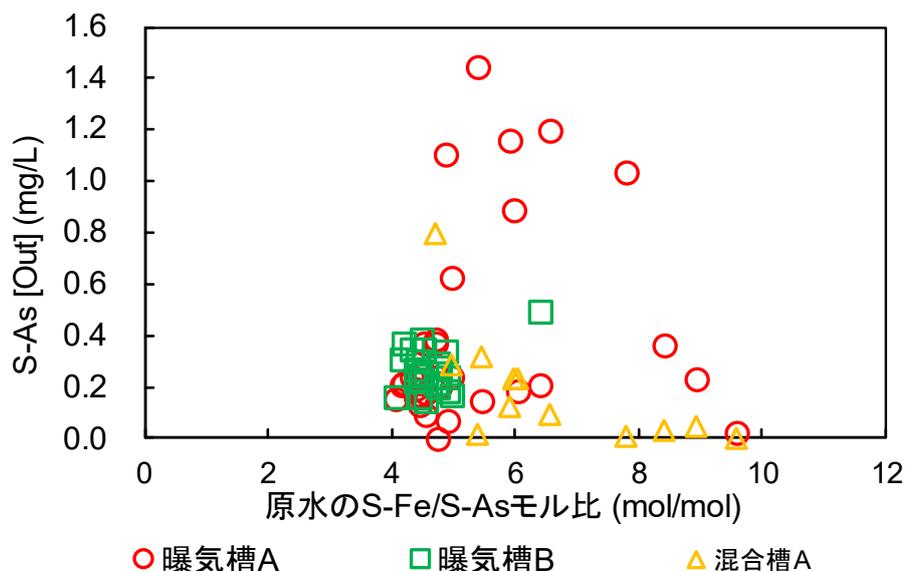


図 2.3-41 原水の溶解性 Fe/As モル比と各槽出口の溶解性 As 濃度の相関

2.3.7.5 まとめ

- ・ 曝気のみでは、溶解性 Fe の酸化析出が十分起こり、これに伴い As も共沈するものの、多くが槽外に流出する傾向、槽に内容物を充填することで SS 捕捉性が向上し、全 Fe 及び全 As 処理性が向上する傾向は小規模試験の結果と同様であった（スケールアップ試験で小規模試験結果の実証ができた）。
- ・ 原水の溶解性 Fe/As モル比と各槽出口の溶解性 As 濃度の関係について調べたところ、明確な傾向は認められなかったが、Fe/As モル比が 10 程度であれば、本曝気プロセスのみで、処理対象水中に含まれる As を排水基準値である 0.1mg/L 以下まで低減できる可能性があることについても小規模試験と概ね同様の傾向であった。
- ・ 上記に基づく、本処理対象水では同比で両元素が含まれることが少なく、曝気のみでの処理では常時 As を十分除去することができない可能性が高く、本手法の後段で、Fe 成分を供給するプロセスなど配置してバックアップする必要がある。
- ・ 内容物なしの曝気のみでの処理系において、冬場の低温期に Fe の酸化が進まなくなった要因（内容物を入れるとこれが抑制された要因）については、Fe 酸化細菌の濃集・活性度合いが関与している可能性もあるが明確ではない。
- ・ 内容物を充填した曝気槽の処理持続性の把握、メンテナンス方法や頻度、メンテナンスによっておこる問題の有無、反応槽の形状や内容物の層厚といった設備設計などについて検証の余地が残されている。

2.3.8 総まとめ

As を含有する坑廃水に対する PT 技術の開発を目的として、中性で Fe や As、HCO₃⁻を含む休廃止鉱山由来の地下水を対象に、曝気プロセスによる連続通水処理試験を 2 つの異なるスケールで実施した。その結果から得られた知見を表 2.3-5 に改めてまとめる。課題としては、曝気処理時の特に低温期における S-Fe の処理性低下に対するメカニズムの把握、また、

曝気槽に充填する最適な内容物やその充填割合、処理機能の持続性、メンテナンスの効果及びその頻度・課題の把握、さらに曝気プロセスの汎用可能性（Fe と共沈する Zn、Cu、Pb が含まれる坑廃水への適用可能性）の検証などが挙げられる。

表 2.3-5 含 Fe・As 中性坑廃水を対象とした曝気処理試験結果のまとめ

	曝気槽（内容物なし）	曝気槽（内容物あり）
S-Fe	処理性は問題なし（HRT>10 h）。 pH、水温等による処理性の低下の可能性あり。	同左
T-Fe	槽内に捕捉エリアがないことから、 Fe 殿物由来の SS が一部槽外へ流出し、T-Fe として検出される。 線速度により捕捉割合の変動あり。	発生した Fe 殿物由来の SS は概ね全てが槽内で捕捉される。
S-As	原水 S-Fe/S-As 比に応じた処理。その除去比は As/Fe 0.2 mol/mol 程度と推察（既往研究結果からも、想定される値）。 対象原水中の As の排水基準以下までの低減には S-Fe/S-As >10 mol/mol 程度必要と予想され、処理としては限定的。	原水 S-Fe/S-As に応じた処理。その除去比は As/Fe 0.2 mol/mol 程度と推察（既往研究結果からも、想定される値）。 対象原水中の As の排水基準以下までの低減には S-Fe/S-As >10 mol/mol 程度必要と予想され、処理としては限定的であるが、As 吸着材量を充填することで処理性の向上が見込める可能性。
T-As	Fe 殿物由来の SS の流出に伴い、流出 SS 量に応じて Fe 殿物への吸着・共沈分の As が検出。	発生した Fe 殿物由来の SS が概ね全て槽内で捕捉されることから、Fe 殿物への吸着・共沈分の As はほとんど処理される。
運転	槽内に捕捉エリアがないことから、詰まり等はなく安定した運転（Fe 殿物の一部は槽内で捕捉されるので、運転期間が長期化すると、メンテナンスが必要となってくる）。	定期的なメンテナンス（槽内攪拌、殿物掻き取り等）が必要。 頻度としては、槽面積によるが半年に 1 回程度と予想される。

2.4 E 鉱山における中性で 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。

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、発生させる鉄澱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指した。提案するシステムでは、処理の第一段に As 含有中性坑廃水中の溶存 Fe を用いた As 除去を行う曝気ろ過槽、第二段階に曝気で除去できなかった As 処理のための顆粒状鉄粉槽、第三段階に顆粒状鉄粉槽から流出する As の除去を目的とした、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。

今回調査における鉄粉を用いた現地通水試験のうち、プレハブ内通水試験では、鉄粉に混合するろ材が砕石か、もみ殻かによって、鉄粉の As 除去性能に差異が生じていることが明らかになった。これは固結や水みちによる流路の規制と、それによる未使用な鉄粉の発生によるものと推定される。屋外通水試験では、プレハブ内通水試験と pH や溶存 As 濃度、水温等が異なるため、固結の程度や As 除去性能に差異が生じているが、通水を続けることでプレハブ内通水試験と同様の状態になっていくと予想される。

各鉄粉槽から回収した鉄粉表面には、Ca, Si, S を主体とする被膜が形成されており、鉄粉の As 除去性能低下の一因と考えられる。また、同時に回収した砕石及びもみ殻表面の酸溶解の結果、各成分が通水前の砕石、もみ殻表面に比べ上昇していた。特にもみ殻の As 濃度が高いことから、As を吸着・共沈した Fe 澱物の捕捉能力が、砕石よりも良いと考えられる。

これらの知見から、顆粒状鉄粉槽の運用にあたっては、①ろ材の混合、②前段にろ過槽を設置、③酸性～中性 pH の通水、④滞留時間の調整、⑤攪拌メンテナンスなどを実施することが望ましいと言える。

植物を用いた現地通水試験のうち、室内試験において連続通水した結果、植物槽入口と出口の As 濃度差は最大で 180 µg/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、植物体の分析から推定される平均的な溶存 As 除去速度は 76 µg/L と見積もられた。

屋外試験では、現地屋外の気象条件で、内容積 500 L の処理槽で連続通水した結果、根のフィルター効果により懸濁態の As はほとんどすべて除去されることが明らかになった。また、冬季になると温度の低下によってシダ類の As 吸収活性が大幅に低下することが判明した。植物体の分析値から推定される平均的な溶存 As 除去速度は 29 µg/L と見積もられたが、温度条件等が植物に適していれば、2 倍程度の除去速度は達成できると推測される。

今後現地での適用を考える上では、冬季の温度対策が重要と考えられる。大規模な適用を考える上では、地中に水路あるいは湿地を作り、その中で植物を栽培する方式とし、地温を利用して処理水の水温低下を防ぐとともに、その上部を簡易なビニールハウス等で覆う形にして熱の流出を防ぐことが必要と考えられる。

目次

2.4	E 鉱山における中性で As を含有する坑廃水に対する PT の適用性調査	2.4-1
2.4.1	重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG	2.4-6
2.4.1.1	重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG の特徴.....	2.4-6
2.4.2	提案する PT.....	2.4-7
2.4.2.1	提案する PT の特徴.....	2.4-7
2.4.3	鉄粉を用いた現地通水試験	2.4-8
2.4.3.1	鉄粉を用いた現地通水試験の概要.....	2.4-8
2.4.3.2	プレハブ内通水試験 曝気槽～ろ過槽.....	2.4-11
2.4.3.3	プレハブ内通水試験 鉄粉槽.....	2.4-23
2.4.3.4	屋外通水試験 鉄粉槽.....	2.4-39
2.4.4	鉄粉、砕石、もみ殻表面状態の確認	2.4-54
2.4.4.1	プレハブ内、屋外通水試験 各鉄粉槽の鉄粉表面観察結果.....	2.4-54
2.4.4.2	プレハブ内、屋外通水試験 各鉄粉槽の鉄粉表面観察結果の考察.....	2.4-57
2.4.4.3	プレハブ内通水試験 各鉄粉槽の砕石、もみ殻酸溶解試験結果.....	2.4-60
2.4.4.4	プレハブ内通水試験 各鉄粉槽の砕石、もみ殻酸溶解結果の考察.....	2.4-66
2.4.5	顆粒状鉄粉槽の適用可能性の検討	2.4-67
2.4.6	植物を用いた現地通水試験	2.4-69
2.4.6.1	植物を用いた現地通水試験の概要.....	2.4-69
2.4.6.2	実験方法	2.4-70
2.4.6.3	実験結果及び考察.....	2.4-75
2.4.7	まとめ	2.4-85
2.4.7.1	鉄粉を用いた現地通水試験まとめ.....	2.4-85
2.4.7.2	植物を用いた現地通水試験まとめ.....	2.4-87

図目次

図 2.4-1	重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG の外観.....	2.4-6
図 2.4-2	従来の PT の模式図（上）と提案する PT の模式図（下）	2.4-7
図 2.4-3	現地通水試験用プレハブ小屋と今回調査のプレハブ内通水試験状況	2.4-9
図 2.4-4	今回調査におけるプレハブ内通水試験の試験系統.....	2.4-9
図 2.4-5	今回調査の屋外通水試験状況.....	2.4-10
図 2.4-6	今回調査における屋外通水試験の試験系統.....	2.4-10
図 2.4-7	プレハブ内通水試験に用いた曝気槽.....	2.4-12
図 2.4-8	曝気槽からろ過槽 1 への通水模式図	2.4-12
図 2.4-9	プレハブ内通水試験における 2 段のろ過槽（上）と受け槽（下）	2.4-14
図 2.4-10	ろ過槽 1 から受け槽への通水模式図.....	2.4-14
図 2.4-11	原水～ろ過槽 2 の pH 推移	2.4-15
図 2.4-12	原水～ろ過槽 2 の DO 推移	2.4-16
図 2.4-13	原水～ろ過槽 2 の水温推移.....	2.4-17
図 2.4-14	原水～ろ過槽 2 の Fe 成分の推移	2.4-19
図 2.4-15	原水～ろ過槽 2 の As 成分の推移.....	2.4-21
図 2.4-16	プレハブ内通水試験における砕石鉄粉槽（左）ともみ殻鉄粉槽（右）	2.4-24
図 2.4-17	プレハブ内通水試験における砕石鉄粉槽（左）ともみ殻鉄粉槽（右）の通水模式	2.4-24
図 2.4-18	プレハブ内通水試験における各鉄粉槽の充填状況.....	2.4-25
図 2.4-19	ろ過槽 2～各鉄粉槽の pH 推移	2.4-26
図 2.4-20	ろ過槽 2～各鉄粉槽の DO 推移	2.4-27
図 2.4-21	ろ過槽 2～各鉄粉槽の水温推移.....	2.4-28
図 2.4-22	ろ過槽 2 及び各鉄粉槽の Fe 成分の推移	2.4-30
図 2.4-23	ろ過槽 2 及び各鉄粉槽の溶存 Fe 濃度推移の拡大図	2.4-31
図 2.4-24	ろ過槽 2 及び各鉄粉槽の As 成分の推移.....	2.4-33
図 2.4-25	ろ過槽 2 及び各鉄粉槽の溶存 As 濃度推移の拡大図.....	2.4-34
図 2.4-26	プレハブ内通水試験における砕石鉄粉槽の攪拌時状況.....	2.4-36
図 2.4-27	プレハブ内通水試験におけるもみ殻鉄粉槽の攪拌時状況.....	2.4-37
図 2.4-28	砕石鉄粉槽（上）及びもみ殻鉄粉槽（下）の固結状況概念図.....	2.4-38
図 2.4-29	屋外通水試験における砕石鉄粉槽（左）ともみ殻鉄粉槽（右）	2.4-40
図 2.4-30	屋外通水試験における砕石鉄粉槽（上）ともみ殻鉄粉槽（下）の通水模式図 ..	2.4-40
図 2.4-31	屋外通水試験における各鉄粉槽の充填状況.....	2.4-41
図 2.4-32	原水槽～各鉄粉槽の pH 推移.....	2.4-42
図 2.4-33	原水槽～各鉄粉槽の DO 推移	2.4-43
図 2.4-34	原水槽～各鉄粉槽の水温推移.....	2.4-44
図 2.4-35	受け槽及び各鉄粉槽の Fe 成分の推移.....	2.4-46

図 2.4-36	受け槽及び各鉄粉槽の溶存 Fe 濃度推移の拡大図	2.4-47
図 2.4-37	受け槽及び各鉄粉槽の As 成分の推移.....	2.4-49
図 2.4-38	受け槽及び各鉄粉槽の溶存 As 濃度推移の拡大図.....	2.4-50
図 2.4-39	屋外通水試験における砕石鉄粉槽の攪拌時状況.....	2.4-52
図 2.4-40	屋外通水試験におけるもみ殻鉄粉槽の攪拌時状況.....	2.4-53
図 2.4-41	プレハブ内通水試験における砕石鉄粉槽の鉄粉の元素濃度マッピング像.....	2.4-55
図 2.4-42	プレハブ内通水試験におけるもみ殻鉄粉槽の鉄粉の元素濃度マッピング像..	2.4-55
図 2.4-43	屋外通水試験における砕石鉄粉槽の鉄粉の元素濃度マッピング像.....	2.4-56
図 2.4-44	屋外通水試験におけるもみ殻鉄粉槽の鉄粉の元素濃度マッピング像.....	2.4-56
図 2.4-45	出荷時の MSI-XG の SEM 像（左）及び元素濃度マッピング像（右）	2.4-57
図 2.4-46	プレハブ内通水試験における各槽の溶存 Ca 濃度推移.....	2.4-58
図 2.4-47	プレハブ内通水試験における各槽の溶存 Si 濃度推移.....	2.4-58
図 2.4-48	屋外通水試験における各槽の溶存 Ca 濃度推移.....	2.4-59
図 2.4-49	屋外通水試験における各槽の溶存 Si 濃度推移.....	2.4-59
図 2.4-50	プレハブ内各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の深度ごとの Ca 濃度.....	2.4-62
図 2.4-51	プレハブ内各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の深度ごとの Si 濃度.....	2.4-62
図 2.4-52	プレハブ内各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の深度ごとの Fe 濃度.....	2.4-63
図 2.4-53	プレハブ内各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の深度ごとの As 濃度.....	2.4-63
図 2.4-54	屋外各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の深度ごとの Ca 濃度.....	2.4-64
図 2.4-55	屋外各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の深度ごとの Si 濃度.....	2.4-64
図 2.4-56	屋外各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の深度ごとの Fe 濃度.....	2.4-65
図 2.4-57	屋外各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の深度ごとの As 濃度.....	2.4-65
図 2.4-58	処理槽（栽培タンク）1 槽の概要.....	2.4-72
図 2.4-59	処理槽に浮かべる水耕栽培苗.....	2.4-72
図 2.4-60	現地に設置した連続処理装置の概要（増設前）	2.4-73
図 2.4-61	現地に設置した連続処理装置の概要（増設後）	2.4-73
図 2.4-62	屋外に設置した植物槽の概要.....	2.4-74
図 2.4-63	屋外植物槽に使用した植物とその設置状況.....	2.4-75
図 2.4-64	植物槽入口と植物槽出口における溶存 As 濃度の推移.....	2.4-75
図 2.4-65	各サンプリング日におけるタンク毎の溶存 As 濃度.....	2.4-76
図 2.4-66	室内試験終了時のオオバノイノモトソウ部位別の乾燥重量.....	2.4-79
図 2.4-67	室内試験終了時のオオバノイノモトソウ部位別の As 濃度.....	2.4-79
図 2.4-68	室内試験終了時のオオバノイノモトソウ部位別の As 蓄積量.....	2.4-79
図 2.4-69	室内試験終了時のオオバノイノモトソウ全体での As 蓄積量.....	2.4-80
図 2.4-70	交換前後のオオバノイノモトソウの写真（10 月 18 日）	2.4-81
図 2.4-71	屋外試験期間における外気温と植物槽水温の測定値.....	2.4-81
図 2.4-72	屋外試験における入口と出口の As 濃度の推移.....	2.4-82
図 2.4-73	屋外試験の入口と出口における溶存 As 濃度と全 As 濃度の推移	2.4-83
図 2.4-74	屋外植物槽各区画の植物体中の部位別 As 濃度.....	2.4-84

表目次

表 2.4-1	原水槽から曝気槽 2 の pH の代表値	2.4-15
表 2.4-2	原水槽から曝気槽 2 の DO の代表値	2.4-16
表 2.4-3	原水槽から曝気槽 2 の水温の代表値	2.4-17
表 2.4-4	原水槽から曝気槽 2 の Fe 成分の代表値	2.4-18
表 2.4-5	原水槽から曝気槽 2 の As 成分の代表値	2.4-20
表 2.4-6	ろ過槽 2 から各鉄粉槽の pH の代表値	2.4-26
表 2.4-7	ろ過槽 2 から各鉄粉槽の DO の代表値	2.4-27
表 2.4-8	ろ過槽 2 から各鉄粉槽の水温の代表値	2.4-28
表 2.4-9	曝気槽 2 から各鉄粉槽の Fe 成分の代表値	2.4-29
表 2.4-10	曝気槽 2 から各鉄粉槽の As 成分の代表値	2.4-32
表 2.4-11	原水槽から各鉄粉槽の pH の代表値	2.4-42
表 2.4-12	原水槽から各鉄粉槽の DO の代表値	2.4-43
表 2.4-13	原水槽から各鉄粉槽の水温の代表値	2.4-44
表 2.4-14	受け槽から各鉄粉槽の Fe 成分の代表値	2.4-45
表 2.4-15	受け槽から各鉄粉槽の As 成分の代表値	2.4-48
表 2.4-16	通水前の砕石及びもみ殻の酸溶解試験結果	2.4-61
表 2.4-17	通水前後のプレハブ内各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の酸溶解試験結果	2.4-61
表 2.4-18	通水前後の屋外各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の酸溶解試験結果	2.4-61
表 2.4-19	提案する PT システムにおける顆粒状鉄粉槽の運用案	2.4-67
表 2.4-20	プレハブ内もみ殻鉄粉槽の結果を用いた実規模想定試算	2.4-68
表 2.4-21	室内試験開始 99 日後の植物各部位の乾燥重量、As 濃度及び As 蓄積量	2.4-77
表 2.4-22	室内試験開始 217 日後の植物各部位の乾燥重量、As 濃度及び As 蓄積量	2.4-77
表 2.4-23	室内試験開始 398 日後の植物各部位の乾燥重量、As 濃度及び As 蓄積量	2.4-78
表 2.4-24	室内試験終了時の植物各部位の乾燥重量、As 濃度及び As 蓄積量	2.4-78
表 2.4-25	屋外試験終了時の植物各部位の乾燥重量、As 濃度及び As 蓄積量	2.4-84

2.4.1 重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG

2.4.1.1 重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG の特徴

図 2.4-1 に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 を主成分とした、粒径数 mm の顆粒状の鉄粉である。表面処理を施すことで比表面積を増大させつつ透水性を確保し、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できる。また、比表面積を増大させていることで、鉄粉の水への溶解性が高い。

磁性を持つため、異素材と混合した際は磁選処理を行うことで、MSI-XG のみを取り出すことが可能である。



図 2.4-1 重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG の外観

2.4.2 提案する PT

2.4.2.1 提案する PT の特徴

本技術では、従来の石灰石を使用した PT 方法とほぼ同様のシステムを用いて、発生する Fe 殿物の量を可能な限り抑制しながら、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 2.4-2 に従来の PT 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鉄として沈殿させる。また、この過程で As を Fe 殿物に吸着させ、Fe 殿物をろ過することで、Fe と As を除去することが目的となる。

第二段階として、Fe イオンの供給能力と重金属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理由として、①鉄粉であるため比重が重く流出しにくい点、②顆粒状であるため閉塞、固結しにくく、透水性を長期間確保できる点が挙げられる。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て重金属を固定しやすく、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、顆粒状鉄粉槽を挟まない場合、排水基準値 (0.1 mg/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。

第三段階として、顆粒状鉄粉槽から流出する As の除去を目的として、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いる。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、その効果が実証されれば、世界的にみて初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 を濃縮する能力を有するため、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を使用せず、且つ人的、複雑な制御を必要としない。また、多段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処理への適用が可能と考えられる。

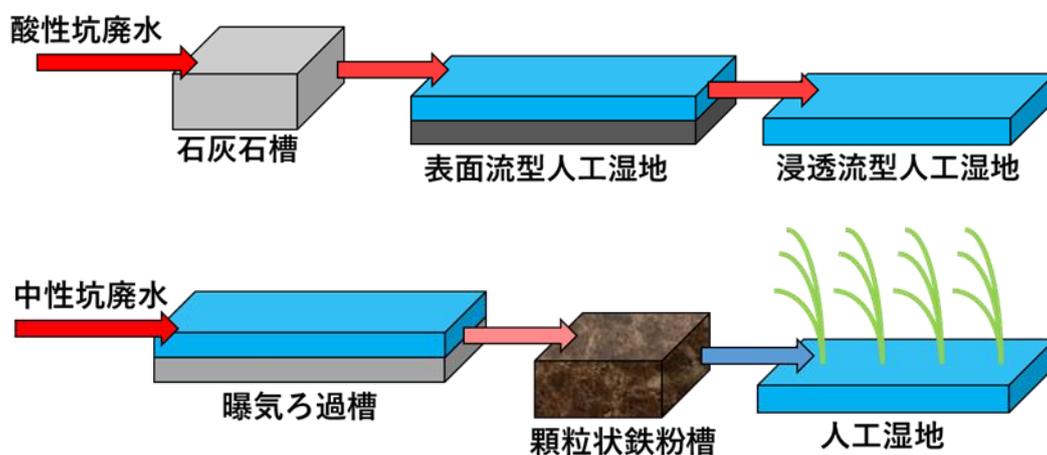


図 2.4-2 従来の PT の模式図 (上) と提案する PT の模式図 (下)

2.4.3 鉄粉を用いた現地通水試験

2.4.3.1 鉄粉を用いた現地通水試験の概要

前年度の事業（以降、前回調査）では、現地にプレハブ小屋を設けて通水試験を実施した。本年度の事業（以降、今回調査）でも引き続きプレハブ内にて通水試験を実施した。図 2.4-3 に現地通水試験用のプレハブ小屋と、今回調査におけるプレハブ内通水試験状況を示す。

前回調査において、砕石を混合した鉄粉槽における固結・閉塞の発生を確認している。そこで今回調査では、プレハブ内通水試験の試験系統を前回調査から変更し、ろ材として混合する材料が異なる鉄粉槽に対して長期連続通水した場合の鉄粉の As 除去能力や、通水性への影響を確認した。プレハブ内はエアコンで温度を一定に保ち、安定した気温環境で試験を実施した。図 2.4-4 に今回調査におけるプレハブ内通水試験の試験系統図を示す。

また、プレハブ内通水試験に加え、屋外に土間基礎を打設し、プレハブ内試験の約 10 倍にスケールアップした設備を用いて屋外通水試験を実施した。屋外通水試験では屋外環境による影響や、スケールアップに対する影響の確認を実施した。図 2.4-5 に今回調査における屋外通水試験状況、図 2.4-6 に今回調査における屋外通水試験の試験系統図を示す。

通水試験に用いる原水は、プレハブ内通水試験、屋外通水試験共に E 鉱山の坑口跡地近傍を流れる、河川の下流側に位置する集水井から、坑廃水をポンプアップして通水試験に使用した。各試験後の排水は河川の上流側の集水井に還流した。

通水データの取得においては、プレハブ内、屋外に設置した各槽の所定の取水口において、適宜採水を行った。pH、DO、水温は、採水試料に直接各電極を浸漬させて測定した。

採水試料は、親水性混合セルロースエステル（MCE）の孔径 0.45 μm のフィルターを用いてろ過し、ろ液に塩酸を 6% 添加して酸固定した。採水直後にろ過、酸固定することで、溶存成分のみを分析可能な試料とした。各種溶存成分と懸濁物成分も含めた全量分析試料は、採水試料をフィルターろ過せずに塩酸を 6% 添加して酸固定した。採水直後に塩酸を添加することで試料に含まれる懸濁物を溶解させ、溶存成分を含む全含有量を分析可能な試料とした。各種酸固定した試料は現地より発送し、JFE ミネラル株式会社にて ICP 発光分光分析装置を用いて測定した。

プレハブ内通水試験は 2024 年 4 月 22 日から 2025 年 1 月 20 日までの 273 日間通水し、274 日目にあたる 2025 年 1 月 21 日に停止した。

屋外通水試験は 2024 年 6 月 25 日から 2025 年 2 月 3 日までの 223 日間通水し、224 日目にあたる 2025 年 2 月 4 日に停止した。



図 2.4-3 現地通水試験用プレハブ小屋と今回調査のプレハブ内通水試験状況

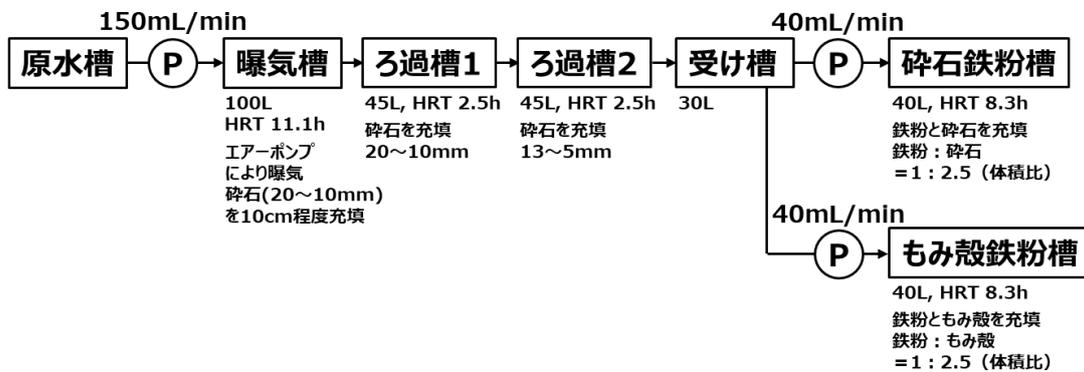


図 2.4-4 今回調査におけるプレハブ内通水試験の試験系統



図 2.4-5 今回調査の屋外通水試験状況

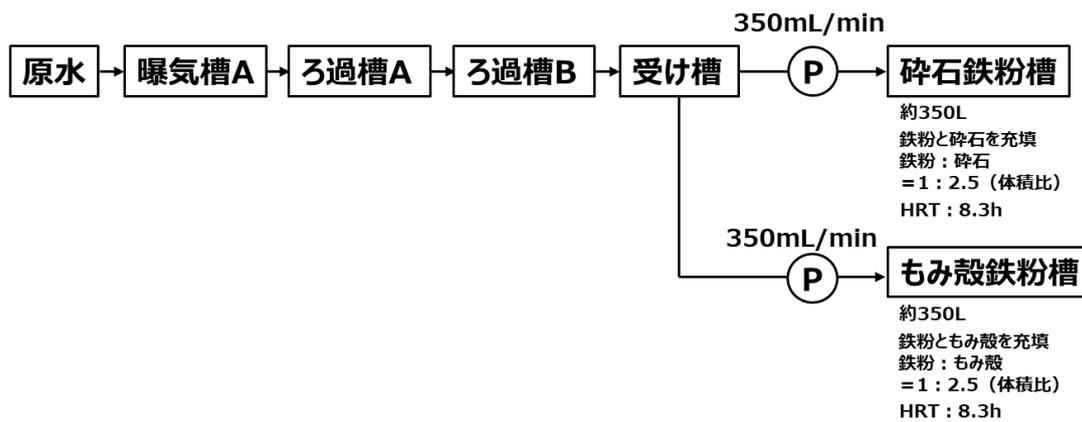


図 2.4-6 今回調査における屋外通水試験の試験系統

2.4.3.2 プレハブ内通水試験 曝気槽～ろ過槽

2.4.3.2.1 曝気槽の概要

図 2.4-7 にプレハブ内通水試験に使用した曝気槽を示す。

曝気槽に使用した容器は外寸 700×600×500 mm、内寸 640×545×488 mm で、容積は 160 L である。曝気槽内側下部に開けた穴に、集水管として直径約 5 mm の集水孔を複数設けた外径 30 mm の塩ビ配管を接続し、立上げることで水位を保つ構造とした。曝気槽下部の集水管の閉塞防止として、20～10 mm の砕石を、集水管が埋まる約 10 cm 程度まで充填した。図 2.4-8 に曝気槽からろ過槽 1 への通水模式図を示す。

曝気槽上段に位置する原水槽の水を、通水ポンプにより 150 mL/min で通水し、エアポンプを用いて 30 L/min の空気を送り込み、坑廃水を曝気した。曝気槽は、過剰に供給された水が槽側面に開けた穴から排水柵へ排水されることで、曝気槽の水位を一定に保つ構造としたため、有効容積は約 100 L 程度であり、曝気槽内の坑廃水の滞留時間（以降、HRT）は約 11.1 h である。

図 2.4-7 に示すように、曝気により多量の茶色い Fe 殿物が生成する。



図 2.4-7 プレハブ内通水試験に用いた曝気槽

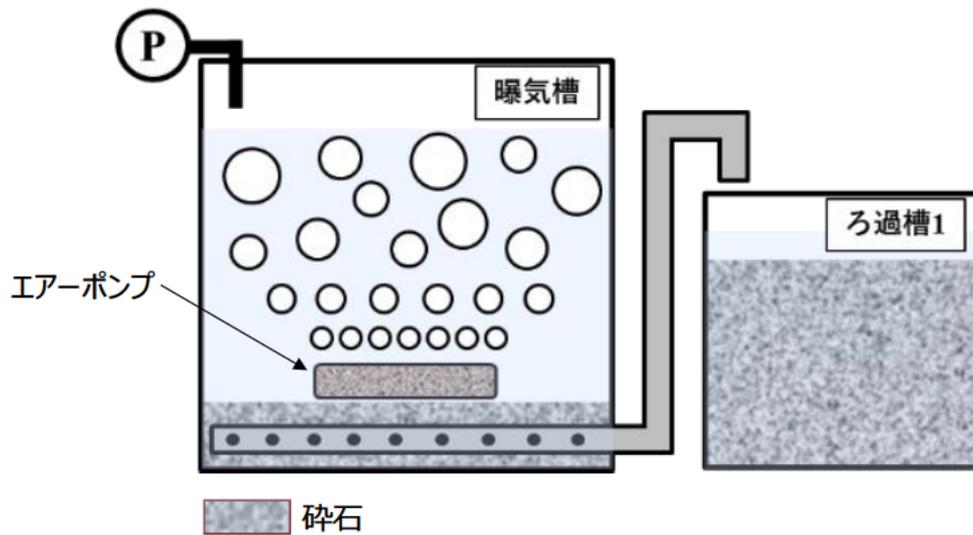


図 2.4-8 曝気槽からろ過槽 1 への通水模式図

2.4.3.2.2 ろ過槽、受け槽の概要

曝気によって生じる多量の殿物を含んだ水を、後段の鉄粉槽に直接供給すると、鉄粉槽が短期間で閉塞するため、曝気槽後段に2段のろ過槽を設け、可能な限り殿物を除去した。

図2.4-9に設置した2段のろ過槽と、ろ過槽を通過した水の受け槽を示す。また、図2.4-10にろ過槽1から受け槽への通水模式図を示す。

ろ過槽に使用した容器は外寸602×441×445 mm、内寸552×391×430 mmで、容積は91.7 Lである。容器下部に開けた穴に配管を接続し、立上げることで、容器全体の5割程度の水位を保つ構造としたため、有効容積は約45 L程度である。容器下部の穴には有孔蓋を取り付け、碎石や殿物によって排水口が閉塞しないよう工夫した。

ろ過槽1には、ホームセンターで購入した5号碎石(20~13 mm)を10 mmの篩目でふるい分け、篩下を取り除き水洗したものを45 L程度充填した。ろ過槽2には、ホームセンターで購入した6号碎石(13~5 mm)を5 mmの篩目でふるい分け、篩下を取り除き水洗したものを45 L程度充填した。各ろ過槽はコンクリートブロックで高さを調節し水頭差を付けた。

通水速度は原水槽から曝気槽へのポンプ通水速度に同じく150 mL/minで曝気槽からろ過槽1へ通水した。ろ過槽1を通過した坑廃水がろ過槽2に流入する。各ろ過槽の碎石充填率は有効容積に対して約50%であるため、有効容積中の通水容量は約22.5 Lであり、各ろ過槽のHRTは約2.5 hである。

受け槽に使用した容器は外寸551×399×307 mm、内寸513×361×301 mmで容積は54.3 Lであり、ろ過槽2を通過した水を貯水した。過剰に供給された水が槽側面に開けた穴から排水枡へ排水されることで、水位を一定に保つ構造としたため、有効容積は約30 L程度である。後段の鉄粉槽へ通水ポンプを用いて40 mL/minで送水した。



図 2.4-9 プレハブ内通水試験における 2 段のろ過槽（上）と受け槽（下）

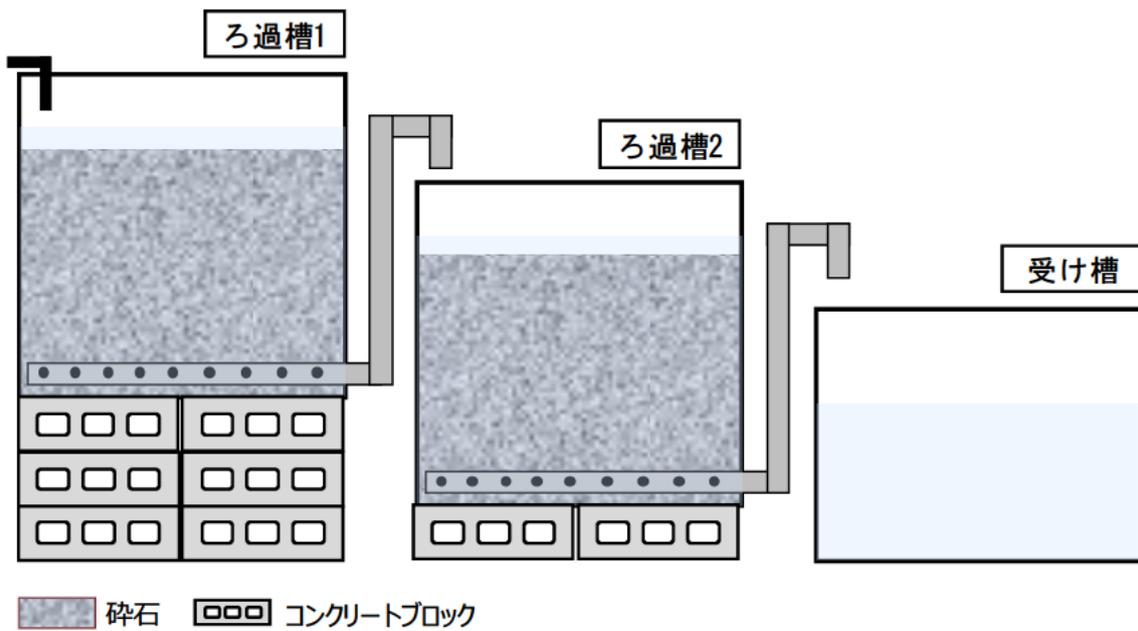


図 2.4-10 ろ過槽 1 から受け槽への通水模式図

2.4.3.2.3 曝気槽～ろ過槽の通水結果

図 2.4-11 に原水槽からろ過槽 2 における室内通水試験中の pH 推移を示す。また、各槽の pH 平均値、最大値、最小値を表 2.4-1 に示す。原水槽に対し曝気槽通水後は平均して pH 1.2 上昇した。曝気槽によって pH が上昇した後は、ろ過槽通水後も pH にほとんど変化は無かった。

表 2.4-1 原水槽から曝気槽 2 の pH の代表値

	原水槽	曝気槽	ろ過槽 2
平均	6.4	7.6	7.8
最大	6.6	7.9	8.0
最小	6.3	7.1	7.2

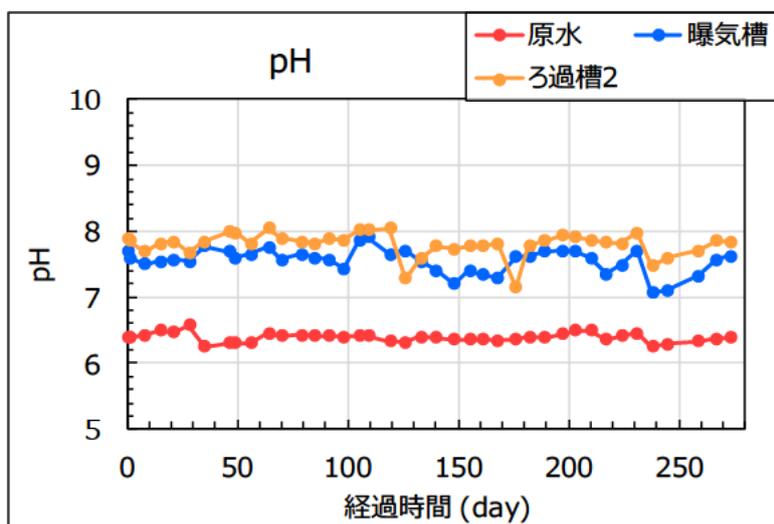


図 2.4-11 原水～ろ過槽 2 の pH 推移

図 2.4-12 に原水槽からろ過槽 2 における室内通水試験中の DO 推移を示す。また、各槽の DO 平均値、最大値、最小値を表 2.4-2 に示す。原水槽の DO は曝気槽通水後に平均 6.6 mg/L 上昇した。ろ過槽 1 通水後は 9.3~10.5 mg/L、ろ過槽 2 通水後は 9.1~12.7 mg/L と、大きな変化は見られなかった。

表 2.4-2 原水槽から曝気槽 2 の DO の代表値
(mg/L)

	原水槽	曝気槽	ろ過槽 2
平均	3.8	10.4	10.5
最大	4.7	11.9	12.7
最小	3.0	9.2	9.1

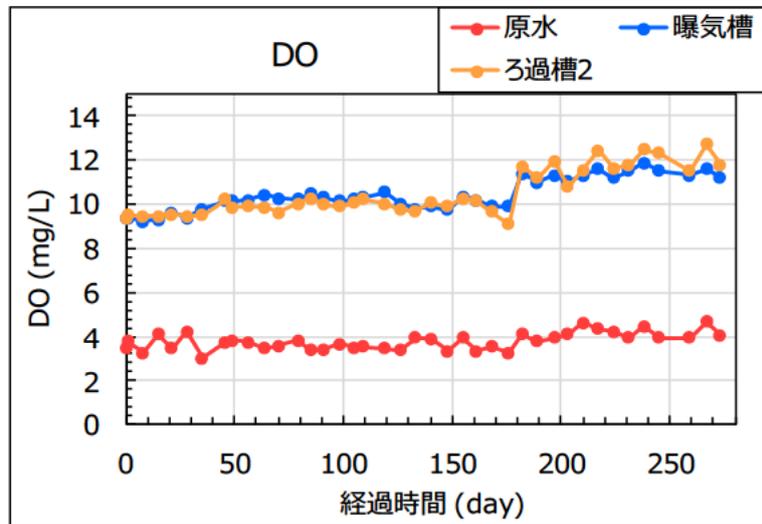


図 2.4-12 原水～ろ過槽 2 の DO 推移

図 2.4-13 に原水槽からろ過槽 2 における室内通水試験中の水温推移を示す。また、各槽の水温平均値、最大値、最小値を表 2.4-3 に示す。原水槽の水温は曝気槽通水後に平均 1.2℃上昇した。ろ過槽 1 通水後は平均 21.3℃、ろ過槽 2 通水後は平均 20.0℃であり、曝気槽以降は大きな変化は見られなかった。通水 182 日、2024 年 10 月 21 日以降の原水の水温低下に伴い、曝気槽、ろ過槽 1、ろ過槽 2 の水温は低下した。

表 2.4-3 原水槽から曝気槽 2 の水温の代表値
(℃)

	原水槽	曝気槽	ろ過槽 2
平均	18.9	20.1	20.0
最大	20.5	23.1	23.0
最小	16.4	16.6	15.6

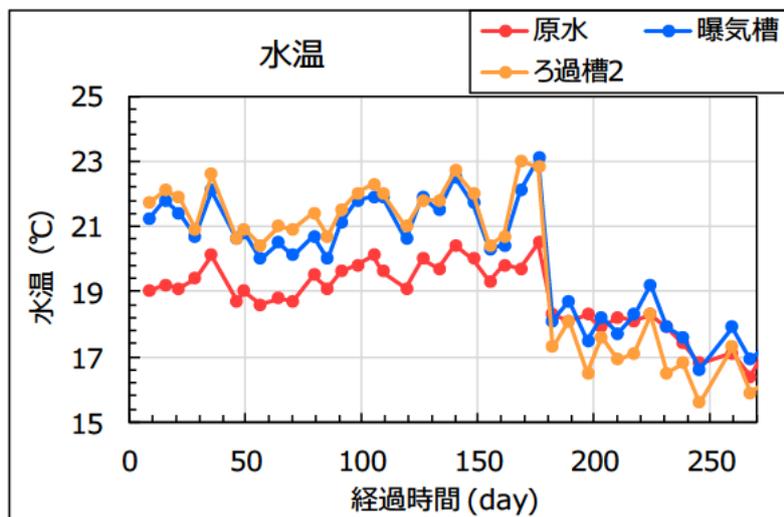


図 2.4-13 原水～ろ過槽 2 の水温推移

図 2.4-14 に原水槽からろ過槽 2 における室内通水試験中の全 Fe 濃度、溶存 Fe 濃度、殿物 Fe 濃度の推移を示す。また、各槽の全 Fe 濃度、溶存 Fe 濃度、殿物 Fe 濃度について、平均値、最大値、最小値を表 2.4-4 に示す。なお、全 Fe 濃度と溶存 Fe 濃度の差を殿物 Fe 濃度としている。

曝気槽通水後、溶存 Fe 濃度においては検出下限未満の濃度まで低下した。ろ過槽 2 の全 Fe 濃度は 0.0~14.1 mg/L、溶存 Fe 濃度は 0.0 mg/L、殿物 Fe 濃度は 0.0~14.1 mg/L であり、溶存 Fe 濃度は検出下限未満の濃度まで低下した。

表 2.4-4 原水槽から曝気槽 2 の Fe 成分の代表値

	原水槽			曝気槽			ろ過槽 2		
	全 Fe	溶存 Fe	殿物 Fe	全 Fe	溶存 Fe	殿物 Fe	全 Fe	溶存 Fe	殿物 Fe
平均	35.1	34.2	0.9	24.0	0.1	23.9	2.1	0.0	2.1
最大	47.5	44.9	2.6	62.6	2.6	60.0	14.1	0.0	14.1
最小	27.7	21.6	6.0	8.4	0.0	8.4	0.0	0.0	0.0

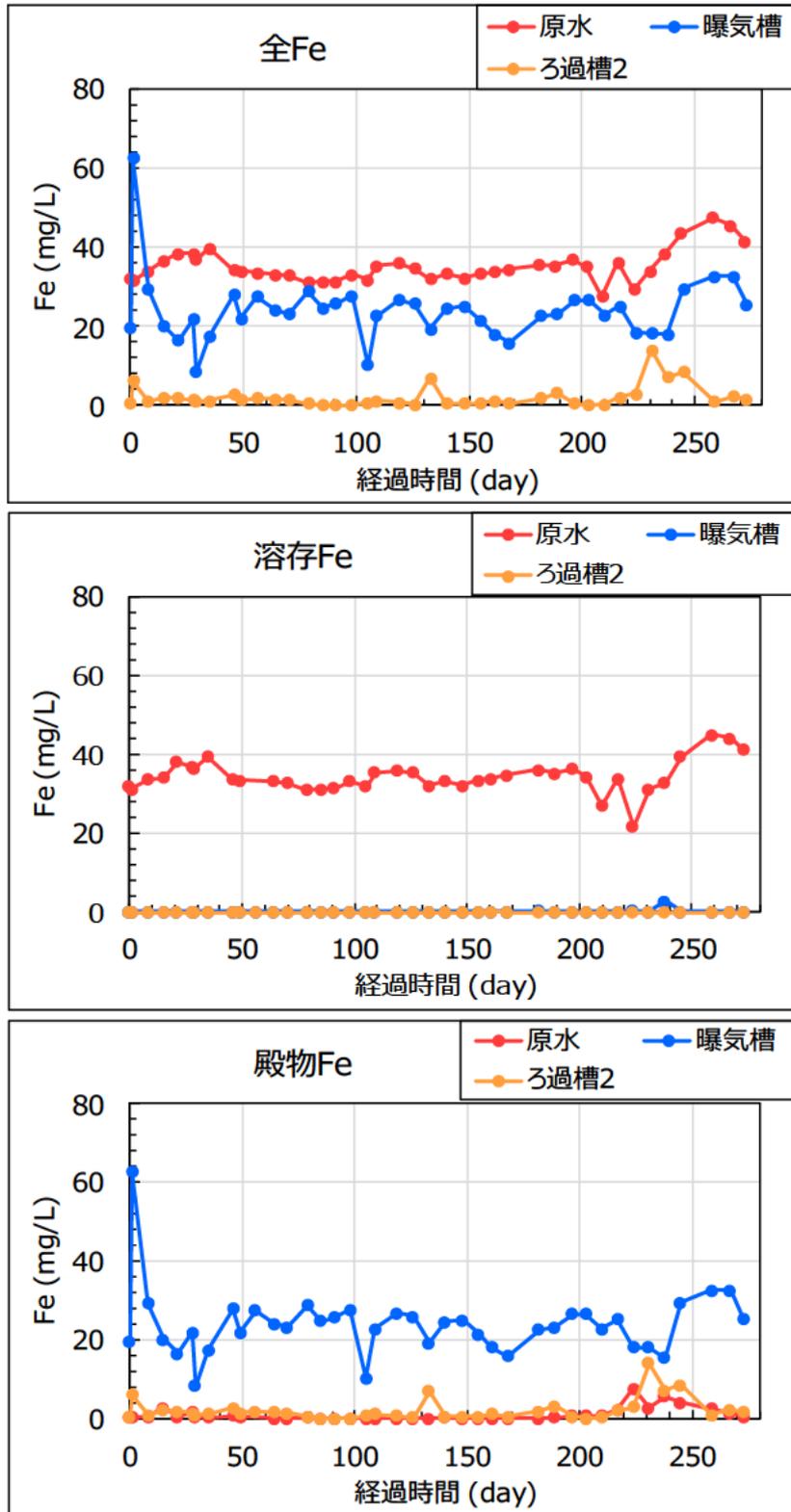


図 2.4-14 原水～ろ過槽 2 の Fe 成分の推移

図 2.4-15 に原水槽からろ過槽 2 における室内通水試験中の全 As 濃度、溶存 As 濃度、殿物 As 濃度の推移を示す。また、各槽の全 As 濃度、溶存 As 濃度、殿物 As 濃度について、平均値、最大値、最小値を表 2.4-5 に示す。なお、全 As 濃度と溶存 As 濃度の差を殿物 As 濃度としている。

原水槽から曝気槽にかけて、溶存 As 濃度は平均 7.12 mg/L 低下した。曝気槽の平均溶存 As は濃度 0.52 mg/L、ろ過槽 2 の平均溶存 As 濃度は 0.55 mg/L と、曝気槽以降の溶存 As 濃度に大きな変化は無い。一方、平均殿物 As 濃度は曝気槽で 5.23 mg/L、ろ過槽 2 で 0.45 mg/L と段階的に低下した。

表 2.4-5 原水槽から曝気槽 2 の As 成分の代表値

(mg/L)

	原水槽			曝気槽			ろ過槽 2		
	全 As	溶存 As	殿物 As	全 As	溶存 As	殿物 As	全 As	溶存 As	殿物 As
平均	7.74	7.63	0.11	5.74	0.52	5.23	1.00	0.55	0.45
最大	9.15	8.75	0.39	8.18	0.99	7.19	3.16	0.87	2.29
最小	5.77	4.84	0.93	2.50	0.23	2.27	0.56	0.14	0.42

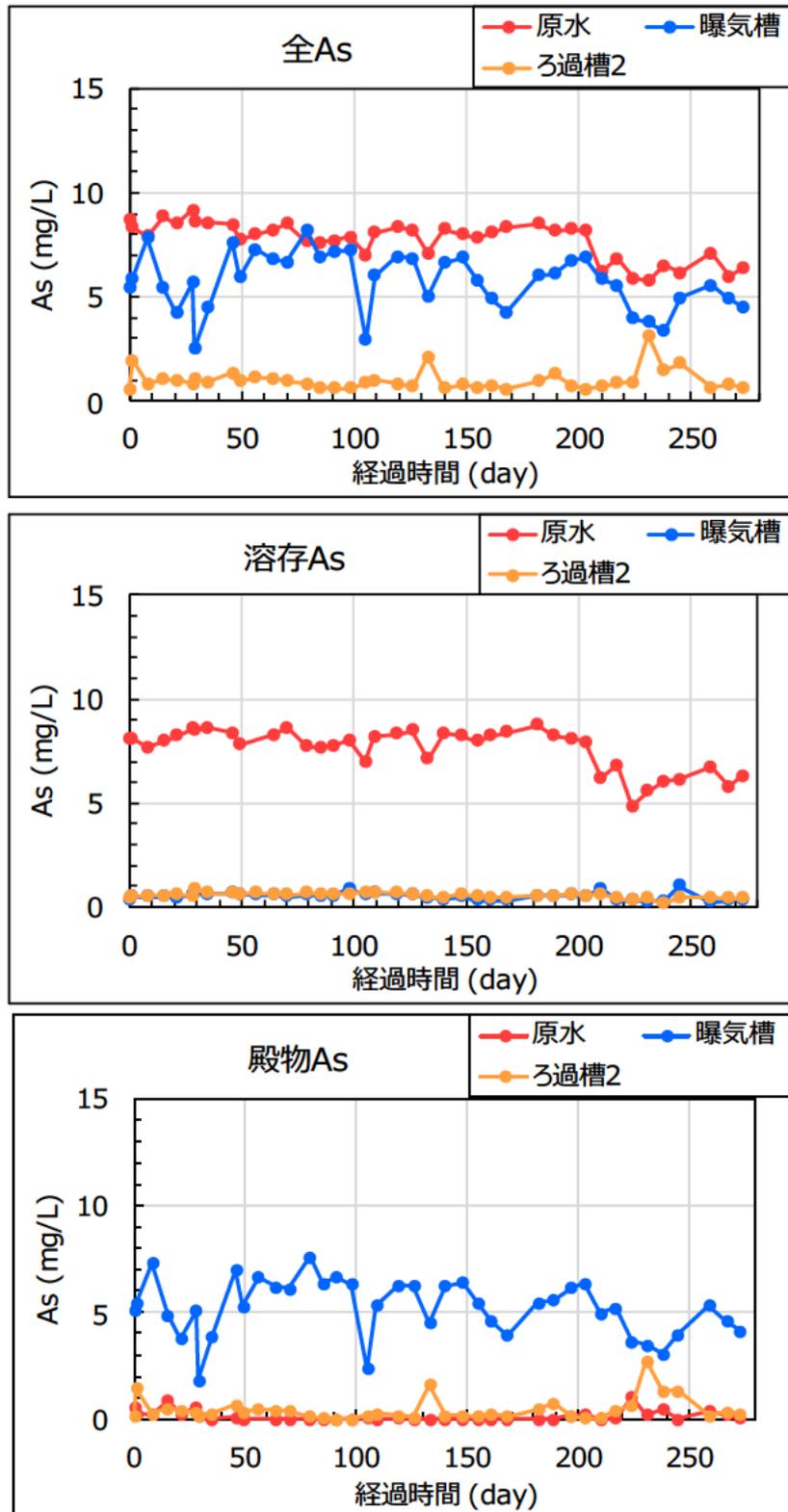


図 2.4-15 原水～ろ過槽 2 の As 成分の推移

2.4.3.2.4 曝気槽～ろ過槽通水結果の考察

原水の曝気によって原水槽から曝気槽にかけて pH は上昇するが、曝気槽からろ過槽 2 にかけての pH は中性～弱アルカリ性で変化はほとんど無く、ろ過槽に充填した砕石が pH に影響しないことを示す。

原水の DO は一定であり、曝気することで上昇し、ろ過槽 2 まではほとんど変化しないが、通水 182 日目以降、各槽の DO が上昇した。一方、水温は同じく 182 日目以降から各槽で低下しており、両者の間に相関がある。一般に DO は低温条件において上昇することが知られているため、各槽の DO 上昇は水温低下の影響によるものと考えられる。

図 2.4-14 の結果より、原水槽の Fe のほとんどが溶存 Fe として存在していたが、曝気によって原水の溶存 Fe のほぼ全量が殿物 Fe となっていると言える。曝気槽以降の平均殿物 Fe 濃度は、曝気槽で 23.9 mg/L、ろ過槽 2 で 2.1 mg/L であり、2 段のろ過槽によって殿物 Fe をろ過できていると言える。また、溶存 Fe、殿物 Fe の濃度変化と pH、DO、水温との間に顕著な相関が見られないため、影響はほとんどないと考えられる。

図 2.4-15 の結果より、原水槽の As のほとんどが溶存 As として存在する。各槽の平均溶存 As 濃度は、原水槽で 7.6 mg/L、曝気槽で 0.5 mg/L、ろ過槽 2 で 0.5 mg/L であり、曝気槽以降の溶存 As 濃度がほとんど変化していない。一方で平均殿物 As 濃度は、原水槽で 0.1 mg/L であるが、曝気槽で 5.2 mg/L、ろ過槽 2 で 0.4 mg/L とろ過工程にて減少しており、2 段のろ過槽によって殿物 As をろ過できていることが確認できた。これらの傾向は Fe 濃度と相関があることから、曝気による殿物 Fe 生成の過程で、溶存 As を吸着・共沈することができていると言える。

以上より、原水槽～ろ過槽 2 の通水において、原水の曝気による Fe 沈殿物の生成と、その過程における溶存 As の吸着・共沈にあたって、今回条件では pH や DO、水温はほとんど影響しない結果となった。また、砕石を用いたろ過槽により殿物を減少できており、顆粒状鉄粉槽通水前のろ材として適していると言える。

一方溶存 As については、原水中の溶存 Fe のほぼ全量を殿物 Fe 化しても排水基準以下に低減できなかったことから、後段での処理が必要であることを再確認した。

2.4.3.3 プレハブ内通水試験 鉄粉槽

2.4.3.3.1 鉄粉槽の概要

鉄粉槽は上段における原水の曝気で取り除くことができなかった溶存 As を、鉄粉によって取り除くことを目的としている。

前回調査において、鉄粉槽後段へ溶存 Fe が流出すること無く、溶存 As 濃度を低減できることを確認した。また、砕石混合によって通水性が改善されることを確認した。鉄粉槽の通水性は、鉄粉と砕石の混合比率が、比較的鉄粉優位になると悪化しやすいと考えられる。加えて、鉄粉の溶存 As 除去性能の低下は、連続通水によって鉄粉表面へ殿物が堆積し、鉄粉の反応が制限されたものと考察した。

今回調査では前回調査結果を鑑み、透水性維持を目的として、砕石と鉄粉を混合した砕石鉄粉槽、もみ殻と鉄粉を混合したもみ殻鉄粉槽を設け、それぞれに通水し、溶存 As 除去性能や通水性を比較した。図 2.4-16 にプレハブ内に設置した砕石鉄粉槽と、もみ殻鉄粉槽を示す。また、図 2.4-17 にプレハブ内通水試験における砕石鉄粉槽ともみ殻鉄粉槽の通水模式図を示す。

各鉄粉槽に使用した容器は外寸 602×441×445 mm、内寸 552×391×430 mm で、容積は 91.7 L である。容器内側下部に開けた穴に、集水管として約 5 mm の集水孔を複数設けた外径 30 mm の塩ビ配管を接続し、立上げることで、容器全体の 5 割程度の水位を保つ構造としたため、有効容積は約 40 L 程度である。

容器下部の集水管の閉塞防止として、ホームセンターで購入した 5 号砕石 (20~13 mm) を 10 mm の篩目でふるい分け、篩下を取り除き水洗したものを、集水管が埋まる約 5 cm 程度まで充填した。

砕石鉄粉槽には鉄粉と砕石を、有効容積 40 L に対して体積比 1:2.5 で混合したものを充填した。もみ殻鉄粉槽には鉄粉ともみ殻を、有効容積 40 L に対して体積比 1:2.5 で混合したものを充填した。図 2.4-18 に充填状況を示す。

上段に位置する受け槽から各鉄粉槽に、通水ポンプにより 40 mL/min で通水した。充填した砕石鉄粉及びもみ殻鉄粉の充填率は、有効容積に対して約 50% であるため、有効容積中の通水容量は約 20 L であり、各鉄粉槽の HRT は約 8.3 h である。



図 2.4-16 プレハブ内通水試験における碎石鉄粉槽（左）ともみ殻鉄粉槽（右）

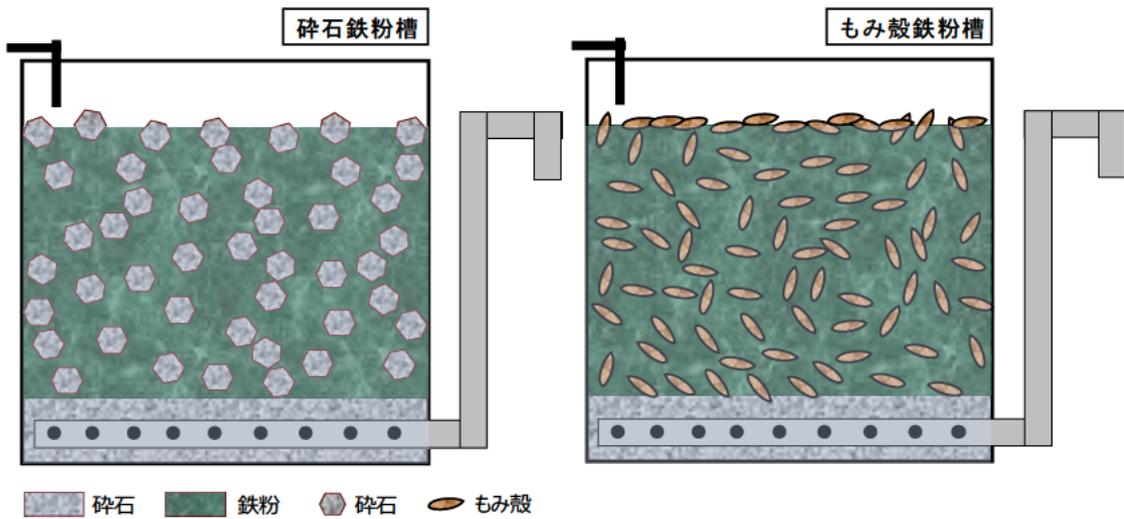


図 2.4-17 プレハブ内通水試験における碎石鉄粉槽（左）ともみ殻鉄粉槽（右）の通水模式

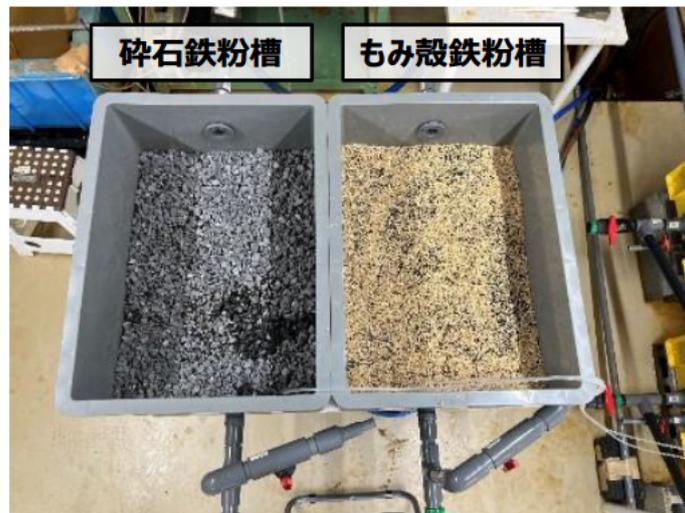


図 2.4-18 プレハブ内通水試験における各鉄粉槽の充填状況

2.4.3.3.2 各鉄粉槽通水試験の結果

受け槽の水はろ過槽 2 からの水を貯水したものであるため、ろ過槽 2 と同じと考え、グラフにはろ過槽 2 の値を記載する。

砕石鉄粉槽及びもみ殻鉄粉槽は、通水 178 日目にあたる、2024 年 10 月 17 日に、鉄粉の As 除去性能回復を期待し、攪拌作業を実施した。もみ殻鉄粉槽においては、通水 218 日目にあたる 2024 年 11 月 26 日に、再攪拌を実施した。

図 2.4-19 にろ過槽 2 から各鉄粉槽における室内通水試験中の pH 推移を示す。また、各槽の pH 平均値、最大値、最小値を表 2.4-6 に示す。砕石鉄粉槽の pH は安定せず、通水 1 日目は pH 6.6 を示したが、通水 50 日程度まで徐々に上昇し、通水 100 日程度までは pH 9.0 前後を示すことがあった。以降は pH 8~8.5 を推移した。もみ殻鉄粉槽の pH は砕石鉄粉槽に比べ安定しており、通水 1 日目は pH 6.8 を示したが、通水 21 日目以降は安定し、pH 8.3~8.8 を推移した。

表 2.4-6 ろ過槽 2 から各鉄粉槽の pH の代表値

	ろ過槽 2	砕石鉄粉槽	もみ殻鉄粉槽
平均	7.8	8.3	8.5
最大	8.0	9.6	8.8
最小	7.2	6.6	6.8

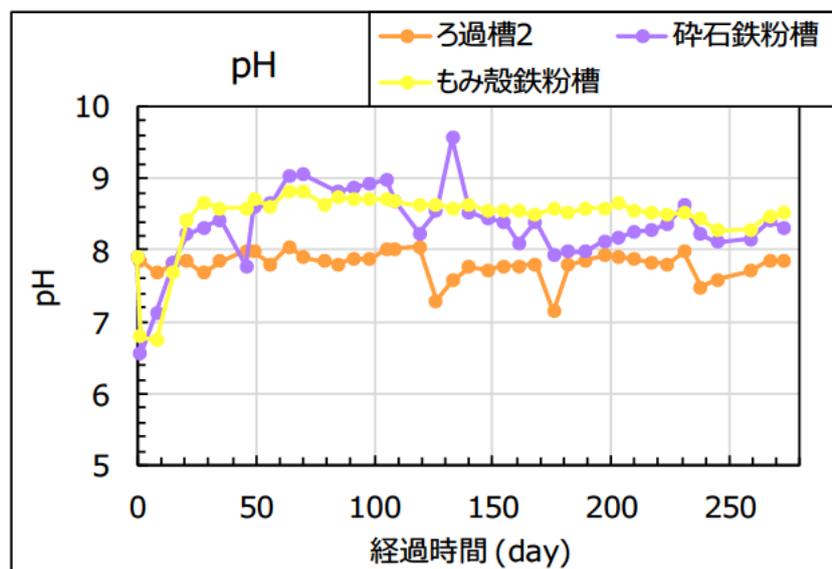


図 2.4-19 ろ過槽 2～各鉄粉槽の pH 推移

図 2.4-20 にろ過槽 2 から各鉄粉槽における室内通水試験中の DO 推移を示す。また、各槽の DO 平均値、最大値、最小値を表 2.4-7 に示す。ろ過槽 2 の DO が 9.1~12.7 mg/L であるのに対し、碎石鉄粉槽は 2.8~9.4 mg/L と、平均 6.2 mg/L 低下した。通水 182 日目以降にろ過槽 2 の DO が上昇し、碎石鉄粉槽においても同時期以降緩やかな上昇がみられた。通水 230 日以降さらに約 1~2 mg/L 上昇した。もみ殻鉄粉槽は 2.3~9.4 mg/L と、平均 7.2 mg/L 低下した。通水 182 日目以降にろ過槽 2 の DO が上昇し、もみ殻鉄粉槽においても同時期以降緩やかな上昇がみられた。通水 230 日以降、碎石鉄粉槽でみられた DO の上昇傾向は、もみ殻鉄粉では確認されなかった。

表 2.4-7 ろ過槽 2 から各鉄粉槽の DO の代表値
(mg/L)

	ろ過槽 2	碎石鉄粉槽	もみ殻鉄粉槽
平均	10.5	4.3	3.3
最大	12.7	9.4	9.4
最小	9.1	2.8	2.3

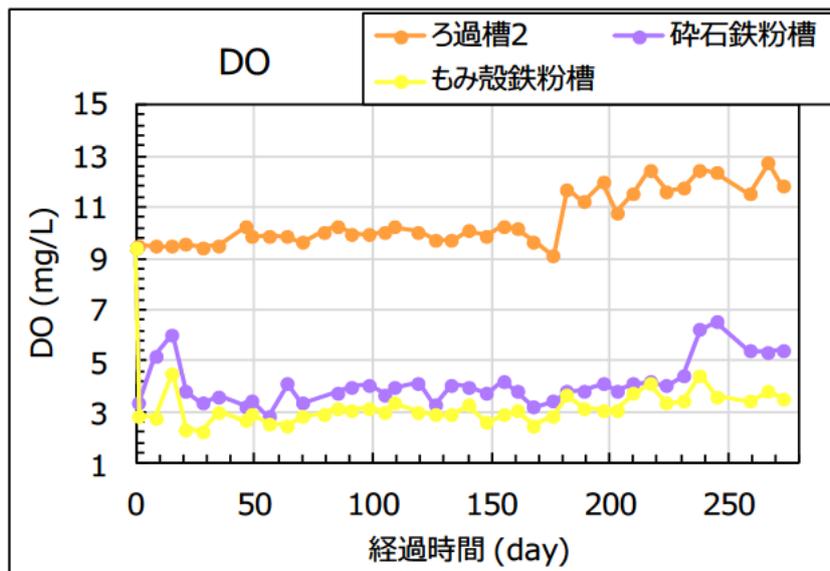


図 2.4-20 ろ過槽 2~各鉄粉槽の DO 推移

図 2.4-21 にろ過槽 2 から各鉄粉槽における室内通水試験中の水温推移を示す。また、各槽の水温平均値、最大値、最小値を表 2.4-8 に示す。ろ過槽 2 の水温が平均 20.0℃であるのに対し、碎石鉄粉槽の水温は平均 20.6℃、もみ殻鉄粉槽の水温も平均 20.6℃と大きな変化はなく、基本的にろ過槽 2 の水温に合わせて推移した。通水 182 日、2024 年 10 月 21 日以降の原水的水温低下に伴い、各鉄粉槽の水温は低下した。

表 2.4-8 ろ過槽 2 から各鉄粉槽の水温の代表値 (°C)

	ろ過槽 2	碎石鉄粉槽	もみ殻鉄粉槽
平均	20.0	20.6	20.6
最大	23.0	23.9	24.0
最小	15.6	16.4	16.6

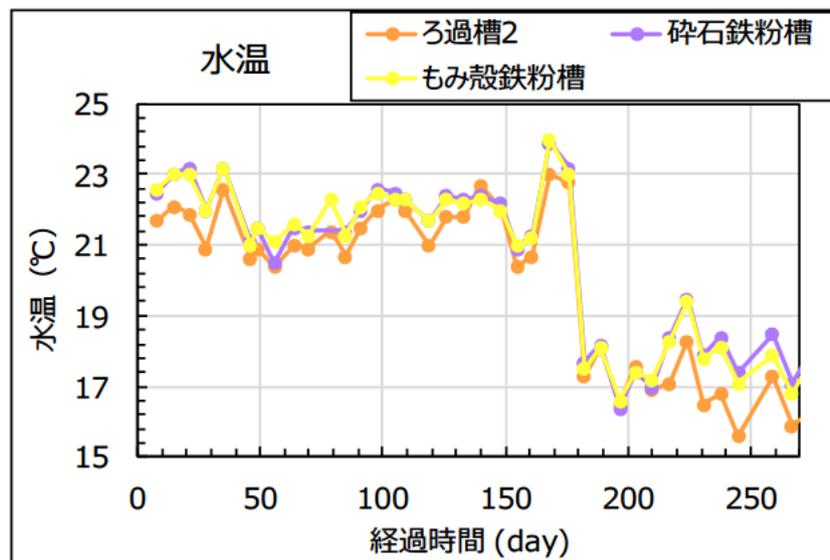


図 2.4-21 ろ過槽 2～各鉄粉槽の水温推移

図 2.4-22 にろ過槽 2 から各鉄粉槽における室内通水試験中の全 Fe 濃度、溶存 Fe 濃度、殿物 Fe 濃度推移を示す。また、各槽の全 Fe 濃度、溶存 Fe 濃度、殿物 Fe 濃度について、平均値、最大値、最小値を表 2.4-9 に示す。

ろ過槽 2 の溶存 Fe 濃度は検出下限未満の濃度だった。砕石鉄粉槽の Fe 成分は、通水当初に高い値を示したが、以降は低濃度を維持した。通水 231 日目にろ過槽 2 の殿物 Fe 濃度が 14.1 mg/L を示したが、このときの砕石鉄粉槽の殿物 Fe 濃度は 0.7 mg/L と、通水後に低下した。もみ殻鉄粉槽の Fe 成分は、砕石鉄粉槽と同じく通水当初に高い値を示したが、以降は低濃度を維持した。もみ殻鉄粉槽の通水 231 日目の殿物 Fe 濃度は 0.2 mg/L と、砕石鉄粉槽と同じく通水後に低下した。また、この値は砕石鉄粉槽よりも低いものとなった。

図 2.4-23 にろ過槽 2 から各鉄粉槽の溶存 Fe 濃度推移の拡大図を示す。砕石鉄粉槽の溶存 Fe 濃度は低濃度で推移し、通水 178 日目の攪拌作業後に上昇し、徐々に低下した。もみ殻鉄粉槽の溶存 Fe 濃度は検出下限前後で推移しており、通水 178 日目の攪拌作業後に上昇し、通水 218 日目の再攪拌によってさらに濃度が上昇したが、通水 267 日目から低下した。

表 2.4-9 曝気槽 2 から各鉄粉槽の Fe 成分の代表値

	ろ過槽 2			砕石鉄粉槽			もみ殻鉄粉槽		
	全 Fe	溶存 Fe	殿物 Fe	全 Fe	溶存 Fe	殿物 Fe	全 Fe	溶存 Fe	殿物 Fe
平均	2.1	0.0	2.1	2.0	1.1	0.9	2.3	1.7	0.6
最大	14.1	0.0	14.1	25.4	24.7	0.7	32.0	31.8	0.2
最小	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0

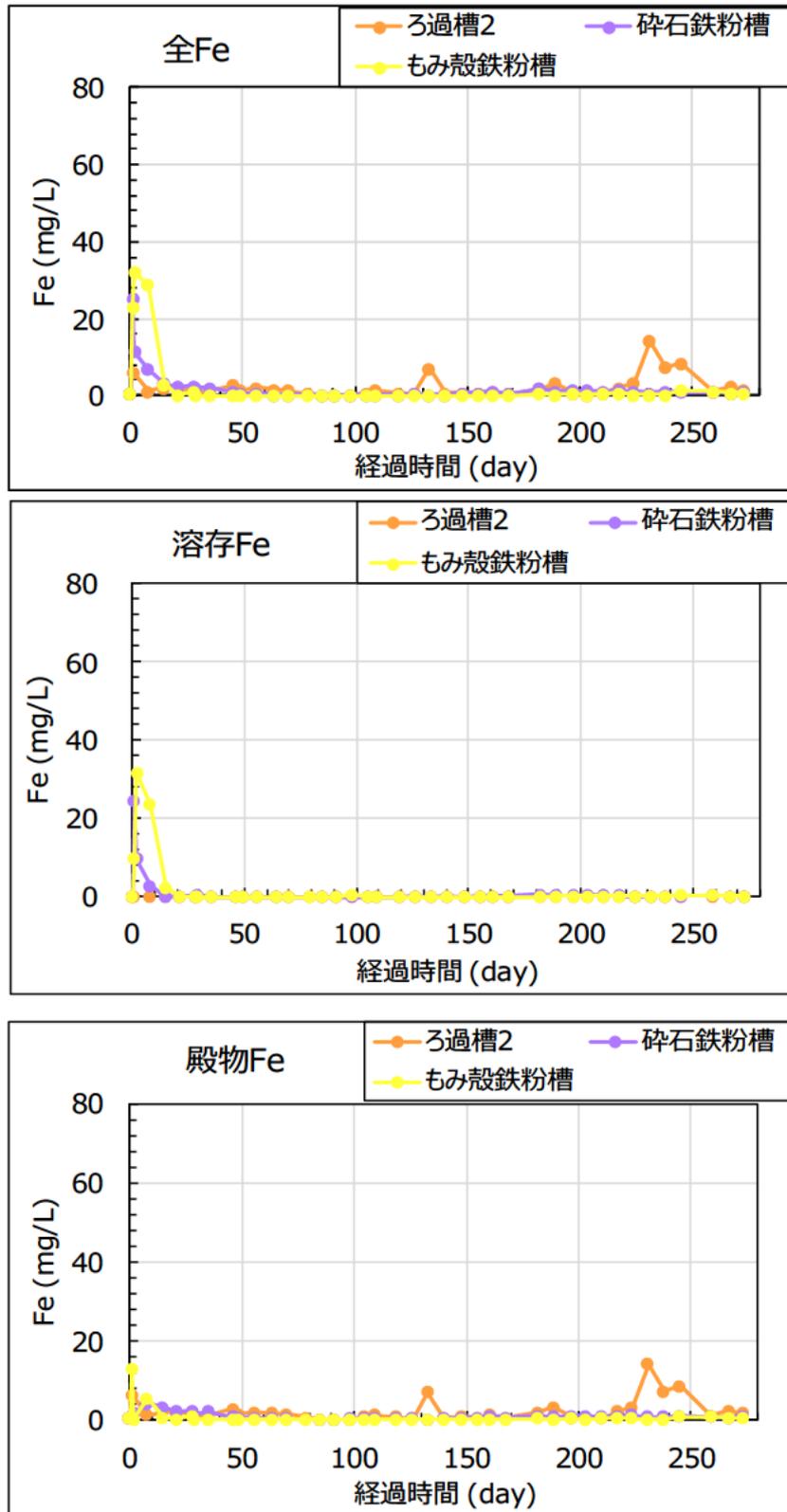


図 2.4-22 ろ過槽 2 及び各鉄粉槽の Fe 成分の推移

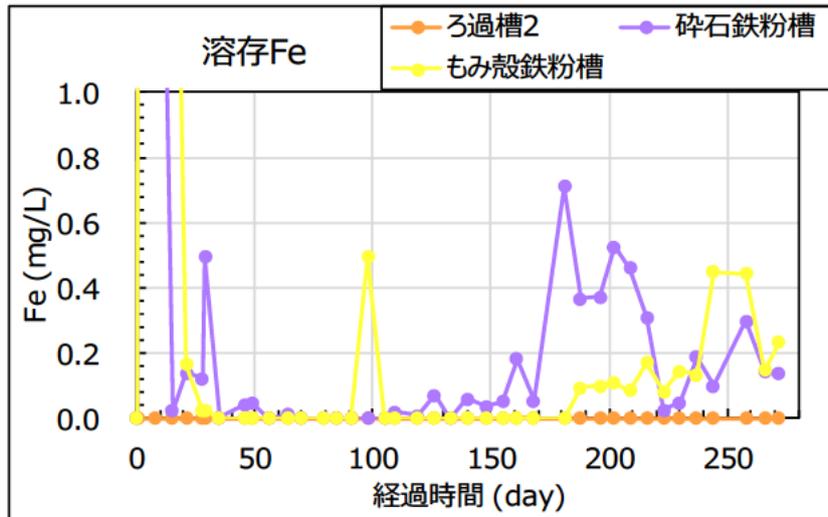


図 2.4-23 ろ過槽 2 及び各鉄粉槽の溶存 Fe 濃度推移の拡大図

図 2.4-24 にろ過槽 2 から各鉄粉槽における室内通水試験中の全 As 濃度、溶存 As 濃度、殿物 As 濃度推移を示す。また、各槽の全 As 濃度、溶存 As 濃度、殿物 As 濃度について、平均値、最大値、最小値を表 2.4-10 に示す。

碎石鉄粉槽、もみ殻鉄粉槽共に通水 0 日目に殿物 As 濃度 0.1 mg/L を示し、以降は検出下限未満まで低下した。

図 2.4-25 にろ過槽 2 から各鉄粉槽の溶存 As 濃度推移の拡大図を示す。碎石鉄粉槽は通水 0 日目に溶存 As 濃度 0.42 mg/L を示した後、一時的に検出下限未満まで低下したが、徐々に上昇し、通水 105 日目には排水基準である 0.1 mg/L を超過した。以降、通水 170 日程度まで基準超過の状態が続き、通水 178 日目の攪拌以降、溶存 As 濃度は排水基準以下まで低下した。通水 259 日目から 273 日目にかけては再び上昇した。もみ殻鉄粉槽は通水 0 日目に溶存 As 濃度 0.42 mg/L を示した後、一時的に検出下限未満まで低下し、徐々に上昇傾向にあった。通水 178 日目の攪拌直後、溶存 As 濃度は一時的に低下したが、通水 217 日目に排水基準である 0.1 mg/L を超過した。直後の通水 218 日目の攪拌後、溶存 As 濃度は低下したが、通水 273 日目に再び基準超過した。

表 2.4-10 曝気槽 2 から各鉄粉槽の As 成分の代表値

(mg/L)

	ろ過槽 2			碎石鉄粉槽			もみ殻鉄粉槽		
	全 As	溶存 As	殿物 As	全 As	溶存 As	殿物 As	全 As	溶存 As	殿物 As
平均	1.00	0.55	0.45	0.10	0.09	0.01	0.07	0.06	0.01
最大	3.16	0.87	2.29	0.56	0.42	0.14	0.56	0.42	0.14
最小	0.56	0.14	0.42	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01

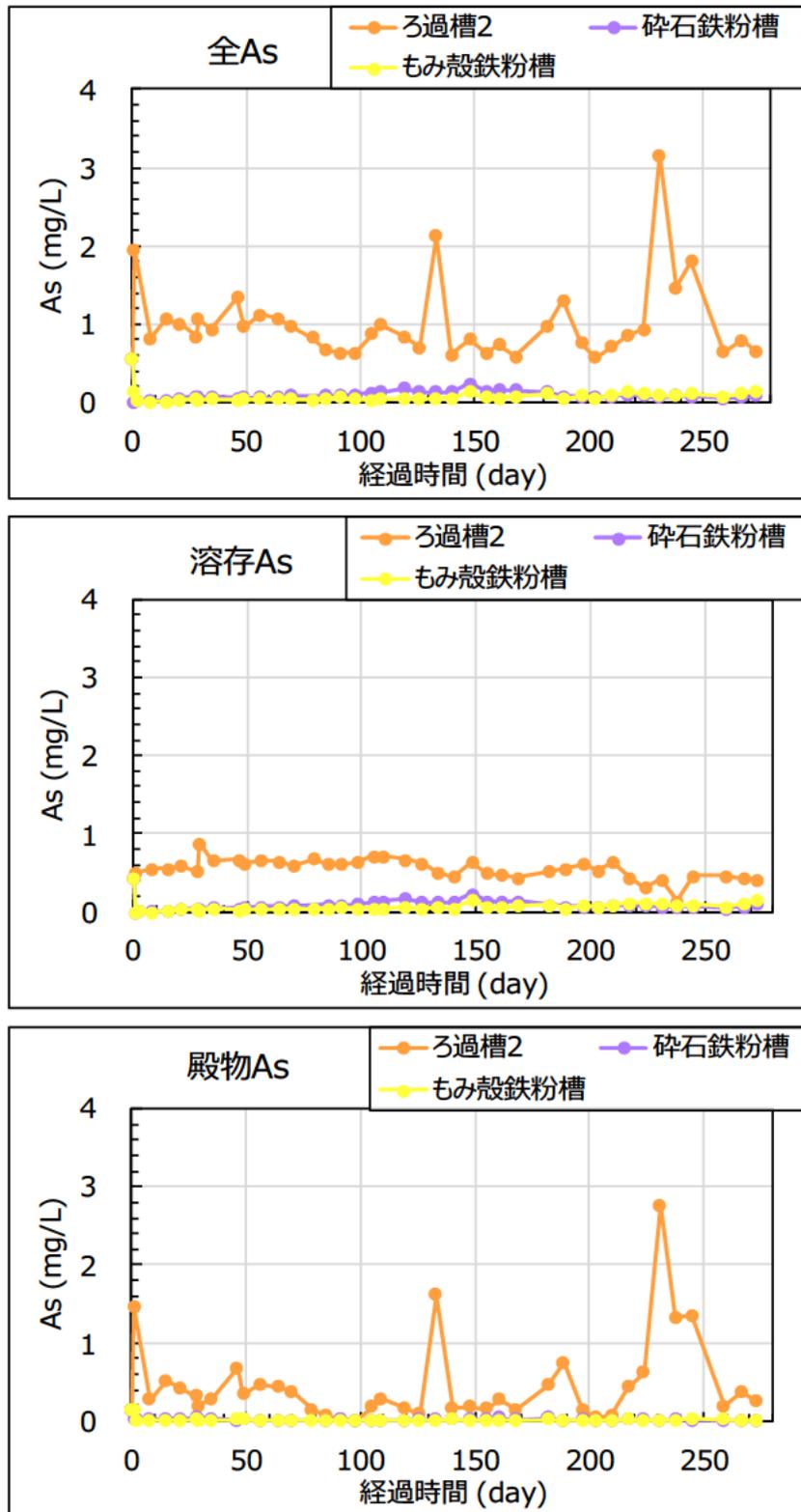


図 2.4-24 ろ過槽 2 及び各鉄粉槽の As 成分の推移

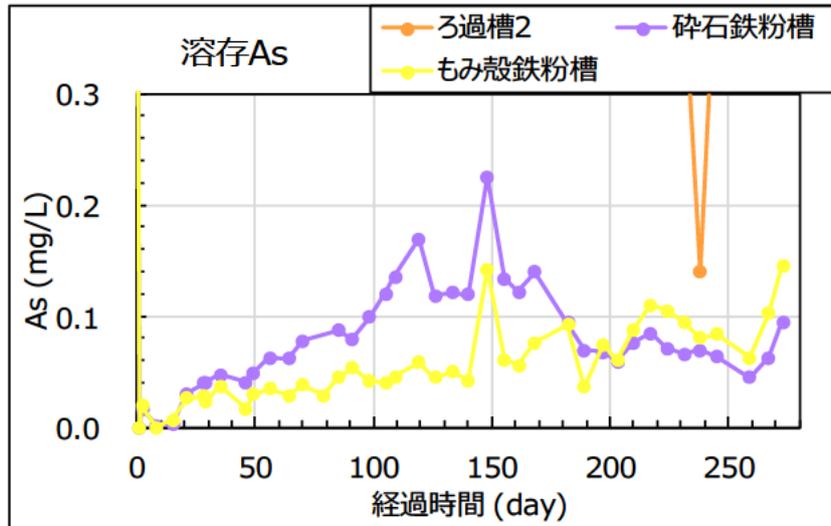
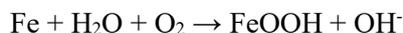


図 2.4-25 ろ過槽 2 及び各鉄粉槽の溶存 As 濃度推移の拡大図

2.4.3.3.3 各鉄粉槽通水試験結果の考察

砕石鉄粉槽、もみ殻鉄粉槽共に通水後の pH はろ過槽 2 よりも上昇した。一般的に鉄水酸化物の生成時、pHは低下すると考えられるが、鉄粉槽においては純鉄である MSI-XG から供給された Fe と水の存在により、以下に示す反応が生じ、水酸化物イオン (OH⁻) が生成され、pH が上昇した可能性がある。



ろ過槽 2 から各鉄粉槽にかけて DO は大きく低下した。上記の水酸化物イオンの生成反応が鉄粉槽内で生じているとすれば、反応の際に溶存酸素が消費されるため、各鉄粉槽の DO が低下すると考えられる。

図 2.4-23 及び図 2.4-25 より、各鉄粉槽の溶存 Fe 濃度は、砕石鉄粉槽の溶存 As 濃度が基準超過した通水 105 日目まで大きな差がほとんど無い。一方でもみ殻鉄粉槽においては、溶存 As 濃度は基準以内を維持していた。通水 178 日目の攪拌後、各鉄粉槽の溶存 Fe 濃度が上昇し、それに伴い溶存 As 濃度が減少したことから、攪拌によって Fe イオンが供給され、MSI-XG の As 除去性能が回復したと考えられる。また、砕石鉄粉槽の As 除去性能が持続したのに対し、もみ殻鉄粉槽は通水 217 日目に基準超過し、再攪拌するも 273 日目に再び基準超過した。以上から、混合するろ材によって鉄粉の As 除去性能に差異が生じていることが明らかである。

図 2.4-26 に通水 178 日目の砕石鉄粉槽攪拌時の状況、図 2.4-27 にもみ殻鉄粉槽攪拌時の状況を示す。砕石鉄粉槽の表面は殿物によって茶色く固結しており (図 2.4-26 (a))、内部の一部や壁沿いに茶色を呈する水みちが確認された (図 2.4-26 (c))。水みちは流れがあるため固結していない。一方で内部は黒く、一部の鉄粉が凝集していた (図 2.4-26 (b)、(d))。水みちになるまで酸化が進んだ場合、酸化した鉄粉同士は固結しないが、Fe 供給量が減少していると推定される。黒色部分の固結は、鉄粉槽自体から常時 Fe イオン供給されるため、酸化状態の異なる Fe イオンが共存する環境下でマグネタイト様酸化鉄が生成され、固結したと推定される。もみ殻鉄粉槽の表面はバイオフィルムに覆われており、Fe 殿物によって茶色を呈するものの、固結はごく一部に限られていた (図 2.4-27 (a))。内部は黒く水みちが見られず、固結もほとんど存在しなかったため、攪拌が容易だった (図 2.4-27 (b)、(c))。

以上の状況から、各鉄粉槽の As 除去性能の差異は、固結や水みちによる流路の規制と、それによる未使用な鉄粉の発生によるものと推定される。

図 2.4-28 に砕石鉄粉槽ともみ殻鉄粉槽の固結状況概念図を示す。砕石鉄粉槽は砕石と鉄粉の粒径差や粒子間隙が大きい。そのため砕石と鉄粉の通水性に差が生じ、砕石部分が水みちになり易かったと考えられる。Fe 溶出能力が減少した水みちを水が流れるため、槽内の鉄粉に均一に行き渡らず、未使用な鉄粉が生じたと推定される。攪拌によって未使用な鉄粉が露出したことで、砕石鉄粉槽は As 除去性能が回復したと考えられる。

一方もみ殻鉄粉槽は、もみ殻と鉄粉の粒径差や粒子間隙が小さい。そのため通水性の差が小さく水みちが生じにくいいため、全体に水が行き渡り、未使用な鉄粉が少なかったと考えられる。攪拌によって As 除去性能が一時的に回復するが、砕石鉄粉槽より持続性が無かったのは、未使用箇所が少なかったことに起因すると考えられる。

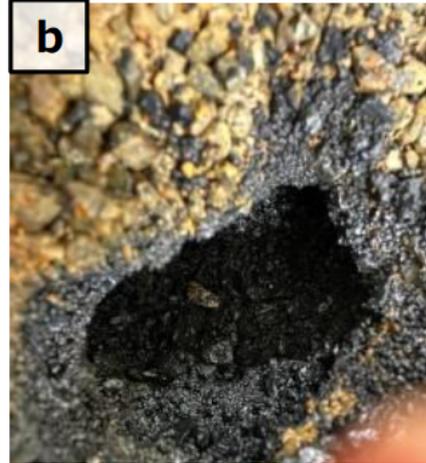
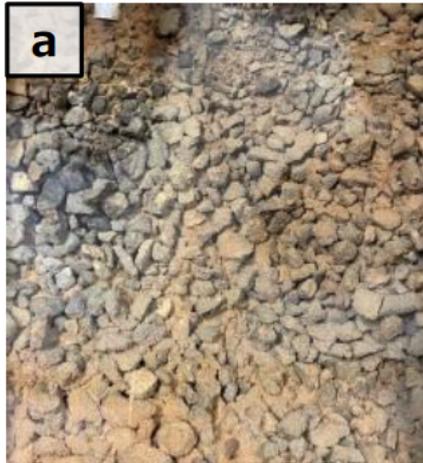


図 2.4-26 プレハブ内通水試験における砕石鉄粉槽の攪拌時状況

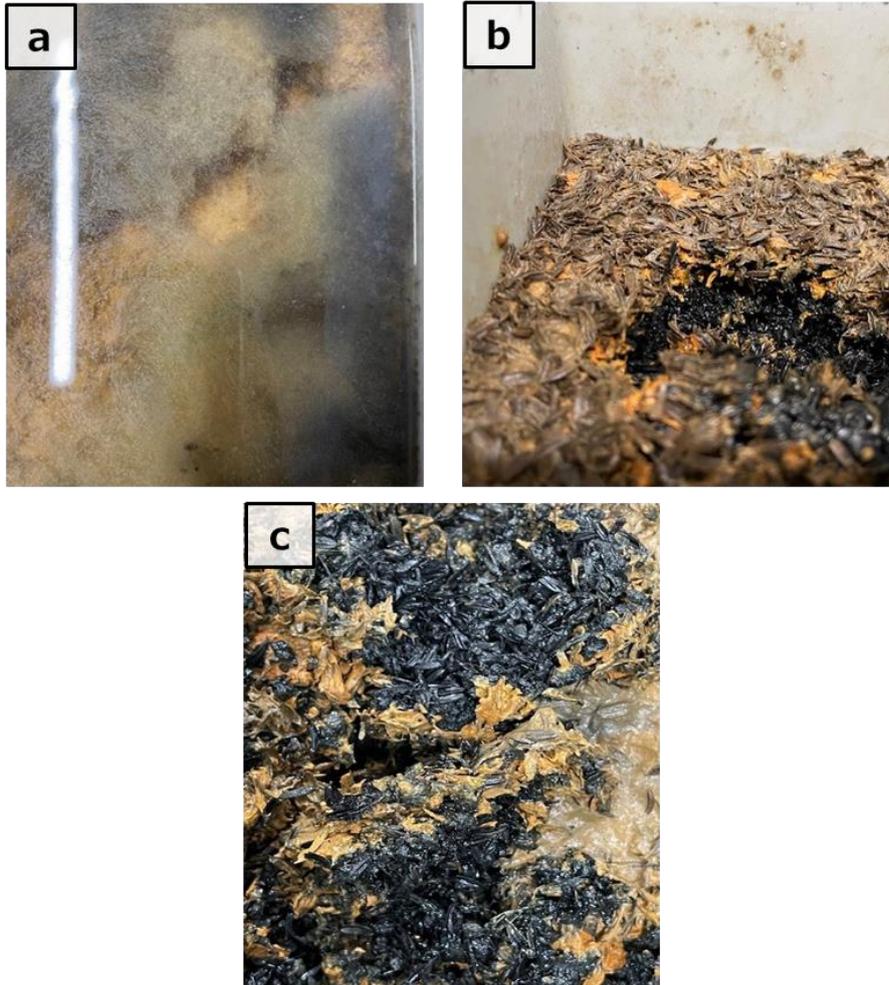


図 2.4-27 プレハブ内通水試験におけるもみ殻鉄粉槽の攪拌時状況

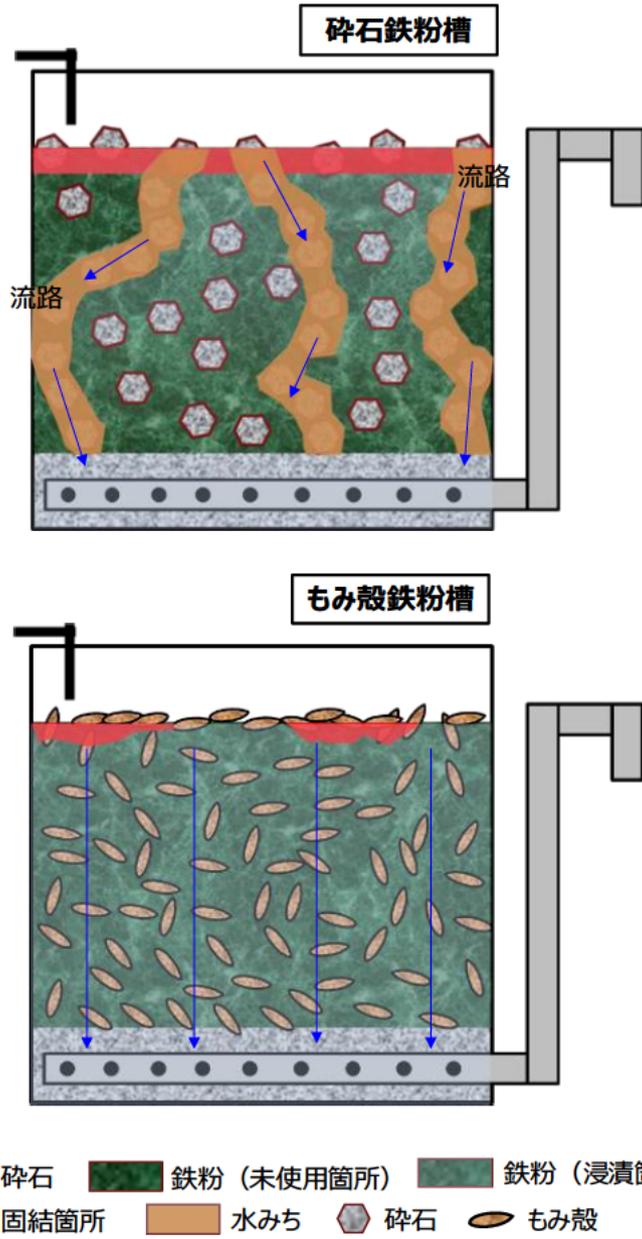


図 2.4-28 碎石鉄粉槽（上）及びもみ殻鉄粉槽（下）の固結状況概念図

2.4.3.4 屋外通水試験 鉄粉槽

2.4.3.4.1 鉄粉槽の概要

屋外鉄粉槽は、砕石鉄粉槽ともみ殻鉄粉槽をプレハブ内通水試験の約 10 倍スケールで設計した。プレハブ内通水試験に同じく As 除去性能や通水性を比較すると共に、屋外環境による影響や、スケールアップ影響を確認することを目的として実施した。図 2.4-29 に屋外通水試験における砕石鉄粉槽ともみ殻鉄粉槽を示す。また、図 2.4-30 に屋外通水試験における砕石鉄粉槽ともみ殻鉄粉槽の通水模式図を示す。

各鉄粉槽に使用した容器は外寸 1840×920×410 mm、内寸 1700×780×384 mm で、容積は 500 L である。容器内側下部に開けた穴に、集水管として約 5 mm 程度の集水孔を複数設けた外径 30 mm の塩ビ配管を接続し、立上げることで、容器全体の 7 割程度の水位を保つ構造としたため、有効容積は約 350 L 程度である。

容器下部の集水管の閉塞防止として、ホームセンターで購入した 5 号砕石 (20~13 mm) を 10 mm の篩目でふるい分け、篩下を取り除き水洗したものを、集水管が埋まる約 5 cm 程度まで充填した。

砕石鉄粉槽には鉄粉と砕石を、有効容積 350 L に対して体積比 1 : 2.5 で混合したものを充填した。もみ殻鉄粉槽には鉄粉ともみ殻を、有効容積 350 L に対して体積比 1 : 2.5 で混合したものを充填した。図 2.4-31 に各鉄粉槽への充填状況を示す。

上段に位置する受け槽から各鉄粉槽へ、通水ポンプにより 350 mL/min で通水した。充填した砕石鉄粉及びもみ殻鉄粉の充填率は、有効容積に対して約 50%であったため、有効容積中の通水容量は約 175 L であり、各鉄粉槽の HRT は約 8.3 h である。



図 2.4-29 屋外通水試験における砕石鉄粉槽（左）ともみ殻鉄粉槽（右）

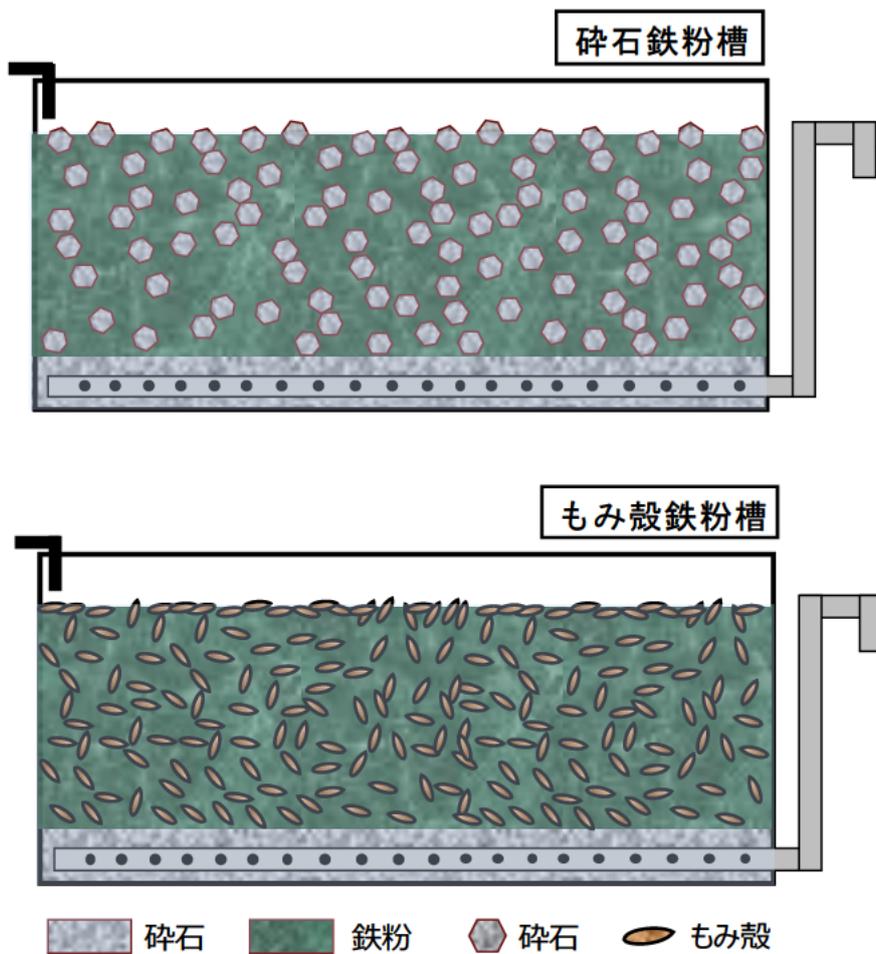


図 2.4-30 屋外通水試験における砕石鉄粉槽（上）ともみ殻鉄粉槽（下）の通水模式図



図 2.4-31 屋外通水試験における各鉄粉槽の充填状況

2.4.3.4.2 各鉄粉槽通水試験の結果

各鉄粉槽はプレハブ内通水試験と同じ攪拌時期を狙い、通水 154 日目にあたる、2024 年 11 月 26 日に攪拌作業を実施した。

図 2.4-32 に原水槽から各鉄粉槽における屋外通水試験中の pH 推移を示す。また、各槽の pH 平均値、最大値、最小値を表 2.4-11 に示す。なお、原水はプレハブ内と同じものとしている。

砕石鉄粉槽の pH は通水 1 日目に pH 6.7 を示したが、通水 15 日目には pH 8.8 まで上昇し、以降 pH 8.0～8.5 を推移した。もみ殻鉄粉槽の pH は通水 1 日目に pH 6.0 を示し、通水 27 日目には pH 8.3 まで上昇した。以降 pH 8.0～8.5 を推移し、通水 153 日目以降は pH 7.7～7.9 を推移した。

表 2.4-11 原水槽から各鉄粉槽の pH の代表値

	原水槽	受け槽	砕石鉄粉槽	もみ殻鉄粉槽
平均	6.4	7.2	8.1	7.9
最大	6.6	7.6	8.8	8.5
最小	6.3	6.9	6.7	6.0

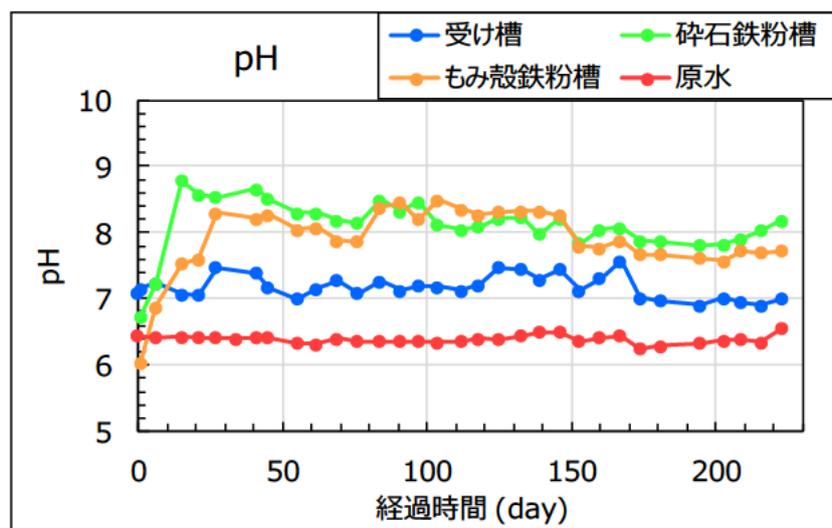


図 2.4-32 原水槽～各鉄粉槽の pH 推移

図 2.4-33 に原水槽から碎石鉄粉槽における屋外通水試験中の DO 推移を示す。また、各槽の DO 平均値、最大値、最小値を表 2.4-12 に示す。なお、原水はプレハブ内と同じものとしている。

受け槽から碎石鉄粉槽にかけて、DO は平均 4.4 mg/L 低下した。もみ殻鉄粉槽は平均 5.1 mg/L 低下した。通水 125 日目以降、受け槽の DO が上昇し、各鉄粉槽も同時期以降緩やかに上昇した。

表 2.4-12 原水槽から各鉄粉槽の DO の代表値

(mg/L)

	原水槽	受け槽	碎石鉄粉槽	もみ殻鉄粉槽
平均	3.9	11.2	6.8	6.2
最大	5.0	15.9	8.8	8.5
最小	3.2	7.6	3.6	1.3

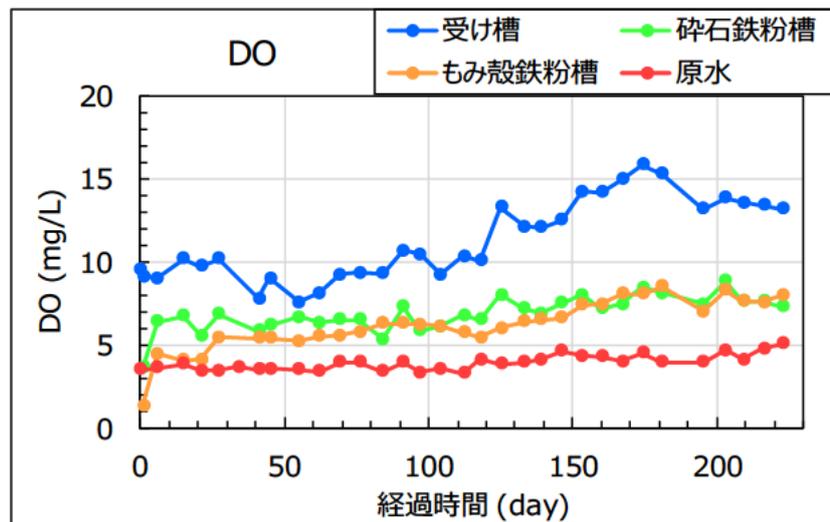


図 2.4-33 原水槽～各鉄粉槽の DO 推移

図 2.4-34 に受け槽から各鉄粉槽における屋外通水試験中の水温推移を示す。また、各槽の水温平均値、最大値、最小値を表 2.4-13 に示す。なお、原水はプレハブ内と同じものとしている。

受け槽の水温が平均 18.7°Cであるのに対し、碎石鉄粉槽の水温は平均 18.1°C、もみ殻鉄粉槽水温は平均 18.2°Cと大きく変化せず、基本的に受け槽の水温に合わせて推移した。

表 2.4-13 原水槽から各鉄粉槽の水温の代表値

(°C)

	原水槽	受け槽	碎石鉄粉槽	もみ殻鉄粉槽
平均	18.7	18.9	18.1	18.2
最大	20.5	31.8	29.8	28.9
最小	16.4	7.9	4.9	6.1

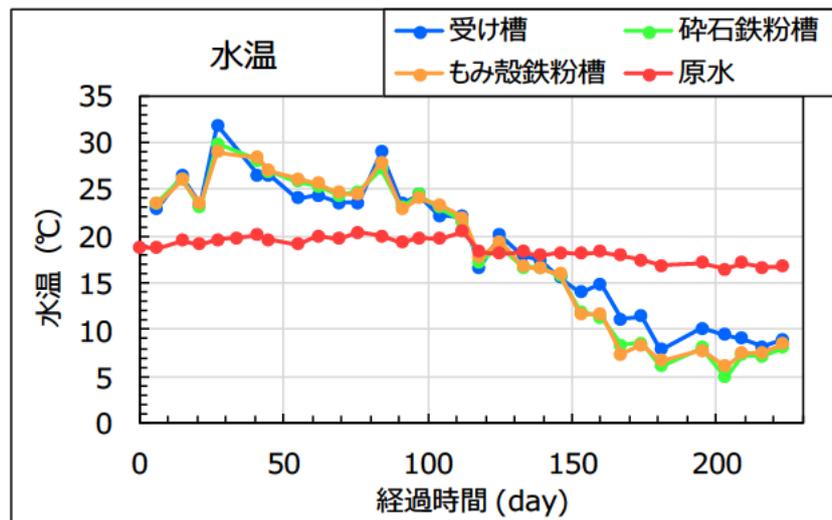


図 2.4-34 原水槽～各鉄粉槽の水温推移

図 2.4-35 に受け槽から各鉄粉槽における屋外通水試験中の全 Fe 濃度、溶存 Fe 濃度、殿物 Fe 濃度推移を示す。また、各槽の全 Fe 濃度、溶存 Fe 濃度、殿物 Fe 濃度について、平均値、最大値、最小値を表 2.4-14 に示す。

受け槽の溶存 Fe 濃度は検出下限未満の濃度だった。各鉄粉槽の全 Fe 濃度は通水当初に高い値を示したが、以降は低濃度を維持した。

図 2.4-36 に受け槽から各鉄粉槽の溶存 Fe 濃度推移の拡大図を示す。各鉄粉槽の溶存 Fe 濃度はほとんど検出下限付近で推移しているが、通水 153 日目から上昇し、通水 154 日目の攪拌以降に溶出量は更に上昇した。通水 203 日以降、溶存 Fe 濃度は徐々に減少した。もみ殻鉄粉槽においては、碎石鉄粉槽に比べ攪拌後の溶存 Fe 濃度が低かった。

表 2.4-14 受け槽から各鉄粉槽の Fe 成分の代表値

(mg/L)

	受け槽			碎石鉄粉槽			もみ殻鉄粉槽		
	全 Fe	溶存 Fe	殿物 Fe	全 Fe	溶存 Fe	殿物 Fe	全 Fe	溶存 Fe	殿物 Fe
平均	0.4	0.0	0.4	2.1	1.2	0.8	7.6	6.1	1.5
最大	3.7	0.0	3.7	20.6	20.4	0.2	127.6	127.8	0.0
最小	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1

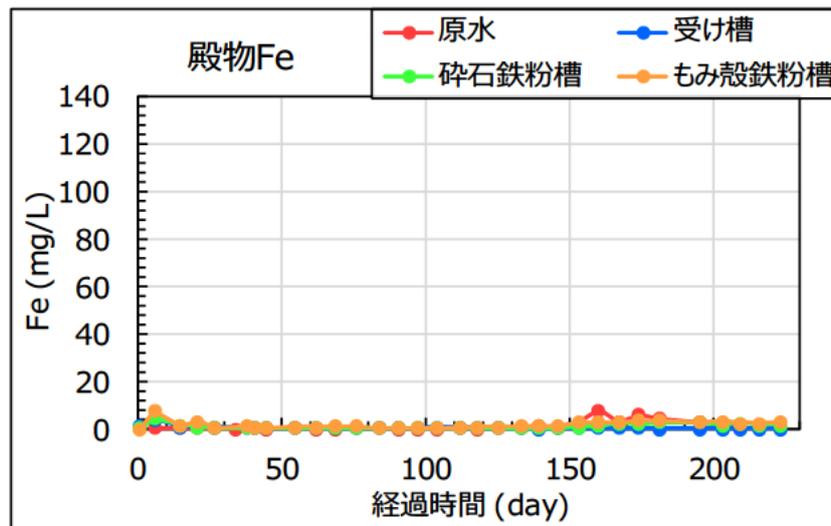
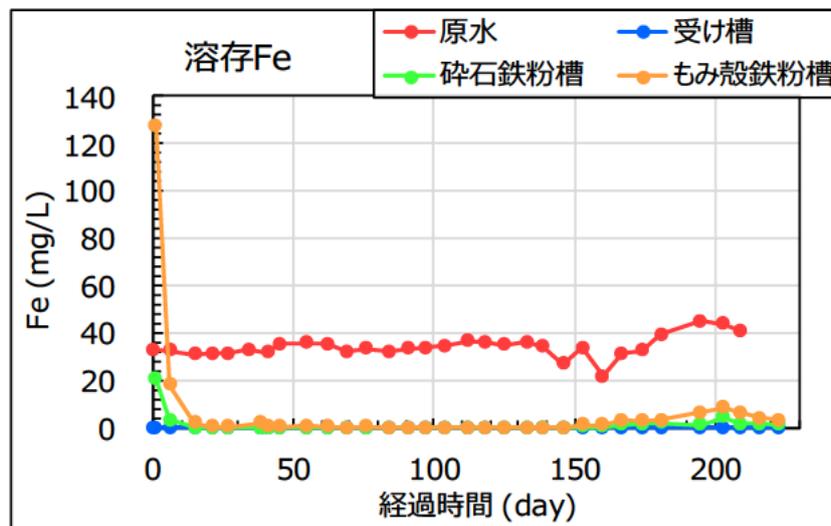
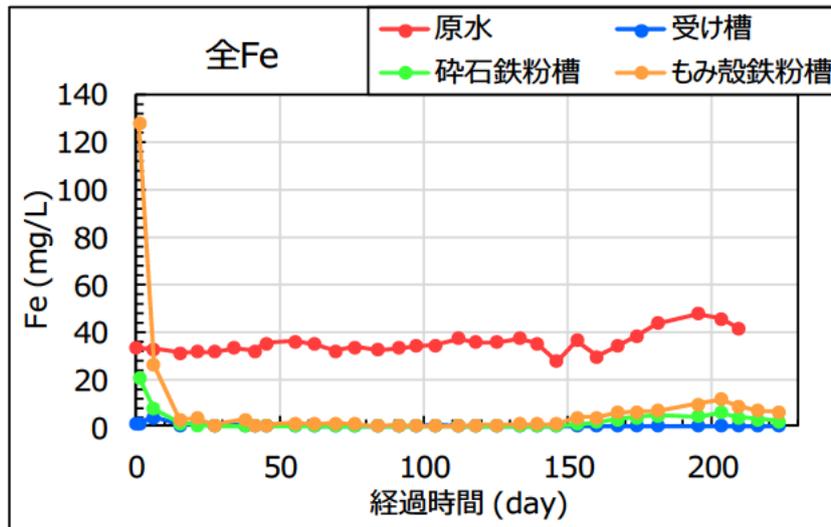


図 2.4-35 受け槽及び各鉄粉槽の Fe 成分の推移

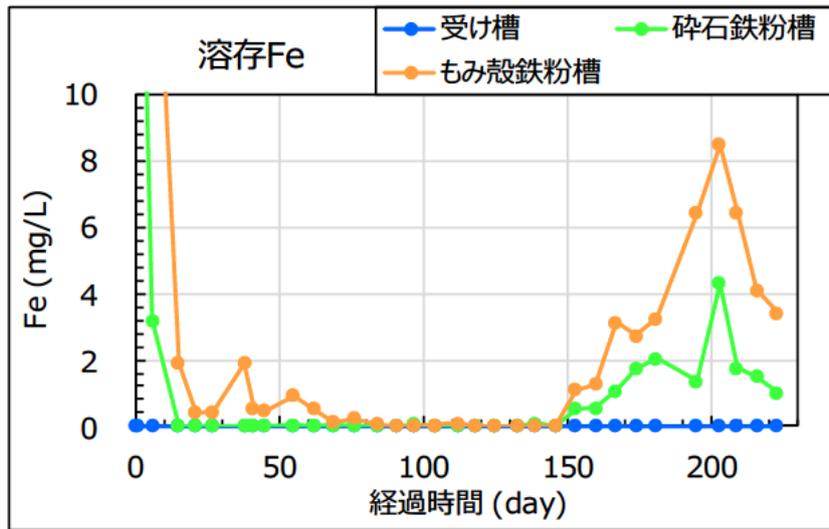


図 2.4-36 受け槽及び各鉄粉槽の溶存 Fe 濃度推移の拡大図

図 2.4-37 に受け槽から各鉄粉槽における屋外通水試験中の全 As 濃度、溶存 As 濃度、殿物 As 濃度推移を示す。また、各槽の全 As 濃度、溶存 As 濃度、殿物 As 濃度について、平均値、最大値、最小値を表 2.4-15 に示す。

受け槽の全 As 濃度は、プレハブ内通水試験におけるろ過槽 2 と比較して低濃度だった。各鉄粉の溶存 As 濃度は、通水初期から排水基準である 0.1 mg/L 以下を維持した。

図 2.4-38 に受け槽から各鉄粉槽の溶存 As 濃度推移の拡大図を示す。碎石鉄粉槽は通水当初から溶存 As 濃度を排水基準以下で維持した。もみ殻鉄粉槽は通水当初は溶存 As 濃度 0.17 mg/L を示したが、以降は排水基準以下で維持した。各鉄粉槽、通水 84 日目に一時的に濃度が上昇するが、これは上段の処理過程における清掃等の影響が考えられる。同時期までもみ殻鉄粉槽の溶存 As 濃度は、排水基準以内であるものの碎石鉄粉槽よりも高く、徐々に上昇する傾向が見られた。その後、受け槽の溶存 As 濃度は徐々に減少し、通水 167 日目以降は受け槽の時点で排水基準以下の濃度になった。

表 2.4-15 受け槽から各鉄粉槽の As 成分の代表値

(mg/L)

	受け槽			碎石鉄粉槽			もみ殻鉄粉槽		
	全 As	溶存 As	殿物 As	全 As	溶存 As	殿物 As	全 As	溶存 As	殿物 As
平均	0.29	0.19	0.10	0.06	0.04	0.01	0.07	0.06	0.01
最大	0.66	0.37	0.29	0.13	0.13	0.00	0.18	0.17	0.01
最小	0.04	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

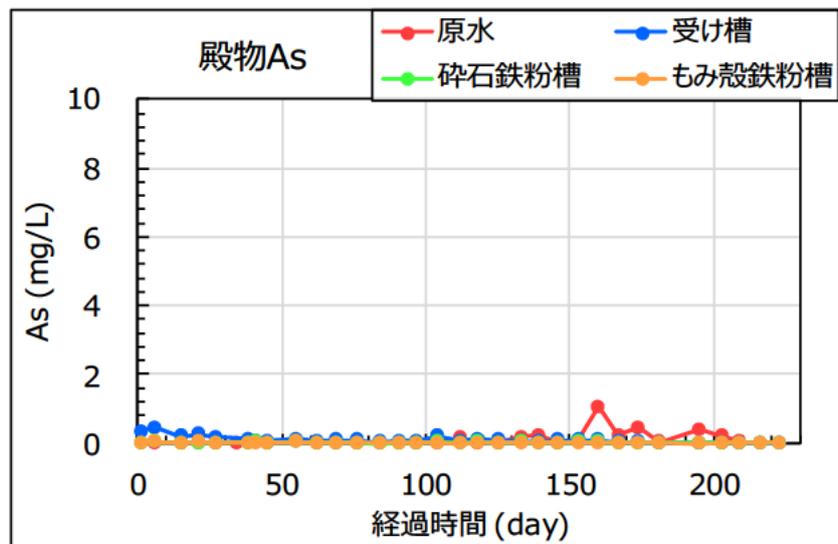
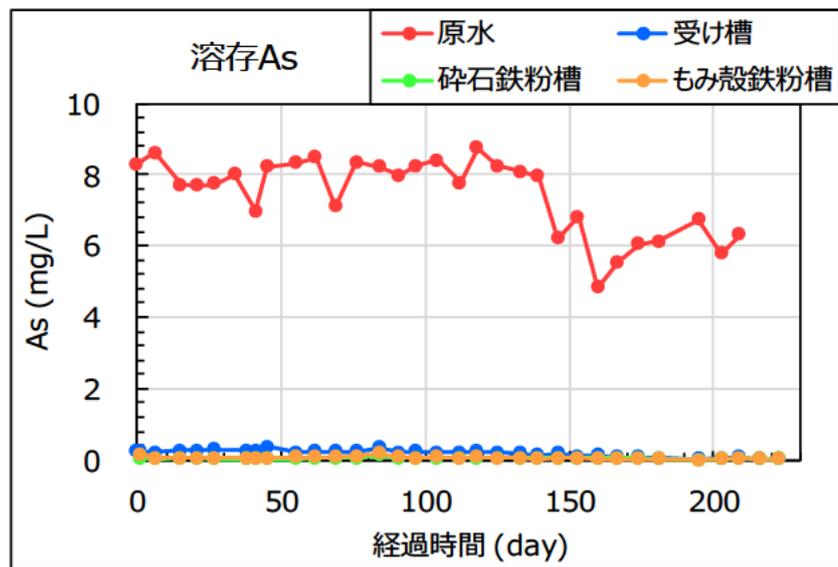
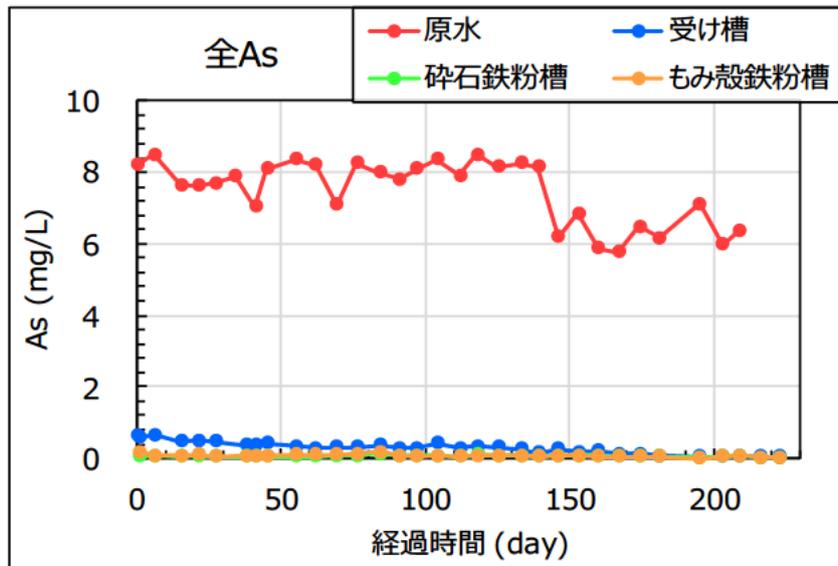


図 2.4-37 受け槽及び各鉄粉槽の As 成分の推移

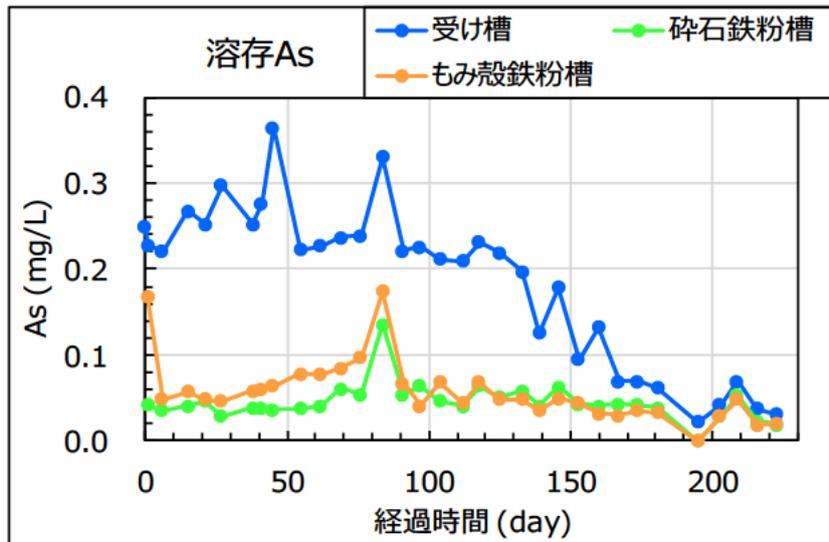


図 2.4-38 受け槽及び各鉄粉槽の溶存 As 濃度推移の拡大図

2.4.3.4.3 各鉄粉槽通水試験結果の考察

砕石鉄粉槽、もみ殻鉄粉槽を通水後、pHが受け槽より上昇する現象は、2.4.3.3.3に記載した水酸化物イオンの生成によるものと考えられる。プレハブ内通水試験の鉄粉槽と比較すると、屋外通水試験の各鉄粉槽のpHは低く、一定であると言える。流入する坑廃水のpHは、プレハブ内のろ過槽2が平均pH 7.8、屋外の受け槽が平均pH 7.2と、屋外のpHのほうが低い。

屋外通水試験の受け槽の平均溶存As濃度は0.2 mg/Lであるのに対し、プレハブ内通水試験のろ過槽2の平均溶存As濃度は0.5 mg/Lと高く直接の比較はできないが、MSI-XGは酸性～中性域のpHで除去性能を発揮しやすいため、プレハブ内に比べて屋外の鉄粉槽はAs除去性能を発揮しやすいと考えられる。よって、より長期間の通水試験を実施すれば、より高いAs除去性能を示す可能性が高いと考えられる。

図 2.4-39 に通水 154 日目の砕石鉄粉槽攪拌時の状況、図 2.4-40 にもみ殻鉄粉槽攪拌時の状況を示す。各鉄粉槽の状況はプレハブ内鉄粉槽の状況に類似していた。屋外砕石鉄粉槽の内部を断面的に確認した際、砕石と鉄粉が層状に堆積している様子が確認できた（図 2.4-39 (b)）。砕石やもみ殻の鉄粉との混合は乾燥状態で実施したため、湿式状態よりも材同士が結びつきにくく、投入時に分級した可能性がある。

屋外の各鉄粉槽は溶存As濃度が排水基準以下を維持しており、鉄粉はまだAs除去性能を発揮可能であると考えられる。プレハブ内通水試験とpHや溶存As濃度、水温等が異なるため、固結の程度やAs除去性能に差異が生じているが、通水を続けることでプレハブ内通水試験と同様の状態になっていくと予想される。



図 2.4-39 屋外通水試験における砕石鉄粉槽の攪拌時状況



図 2.4-40 屋外通水試験におけるもみ殻鉄粉槽の攪拌時状況

2.4.4 鉄粉、碎石、もみ殻表面状態の確認

プレハブ内、屋外通水試験において、通水後の碎石鉄粉槽及びもみ殻鉄粉槽の鉄粉を回収し、鉄粉表面の被覆状況を確認した。確認にあたっては、鉄粉を樹脂に埋めて研磨し、断面を露出させ、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。また、エネルギー分散型 X 線分析装置（EDS）を用いて元素濃度マッピングを実施した。

加えて、プレハブ内通水試験後の各鉄粉槽から回収した碎石、もみ殻について、表面の酸溶解を行い、表面の被覆成分を分析した。各鉄粉槽の上部（表面より 0～10 cm）、中部（表面より 10～20 cm）、下部（表面より 20～25 cm）各深度の 5 地点から、碎石鉄粉槽では碎石、もみ殻鉄粉槽ではもみ殻を採取し、深度ごとに混合してその深度の代表サンプルとした。もみ殻 0.5 g に対して 1 + 10 塩酸を 10 mL、碎石 5 g に対して 1 + 10 塩酸を 10 mL 加え、ミックスローターを用いて 1 時間以上酸溶解させた。その後、溶解液 0.5 mL に対し 1 + 10 塩酸 9.5 mL を添加した 20 倍希釈溶液を、ICP 発光分光分析装置に供し測定した。

併せて、同様の操作で通水前の碎石、もみ殻の酸溶解を実施した。サンプルによるばらつきを考慮し、各試料につき 3 回実施した。

2.4.4.1 プレハブ内、屋外通水試験 各鉄粉槽の鉄粉表面観察結果

図 2.4-41 にプレハブ内通水試験における碎石鉄粉槽の元素濃度マッピング像、図 2.4-42 にもみ殻鉄粉槽の元素濃度マッピング像の例を示す。また、図 2.4-43 に屋外通水試験における碎石鉄粉槽の元素濃度マッピング像、図 2.4-44 にもみ殻鉄粉槽の元素濃度マッピング像の例を示す。

各鉄粉表面の確認の結果、一部の鉄粉に被膜の存在が確認され、被膜中の Si、Ca、S の分布が確認され、As は見られなかった。被覆はプレハブ内、屋外に拘わらず、全ての鉄粉槽で確認された。

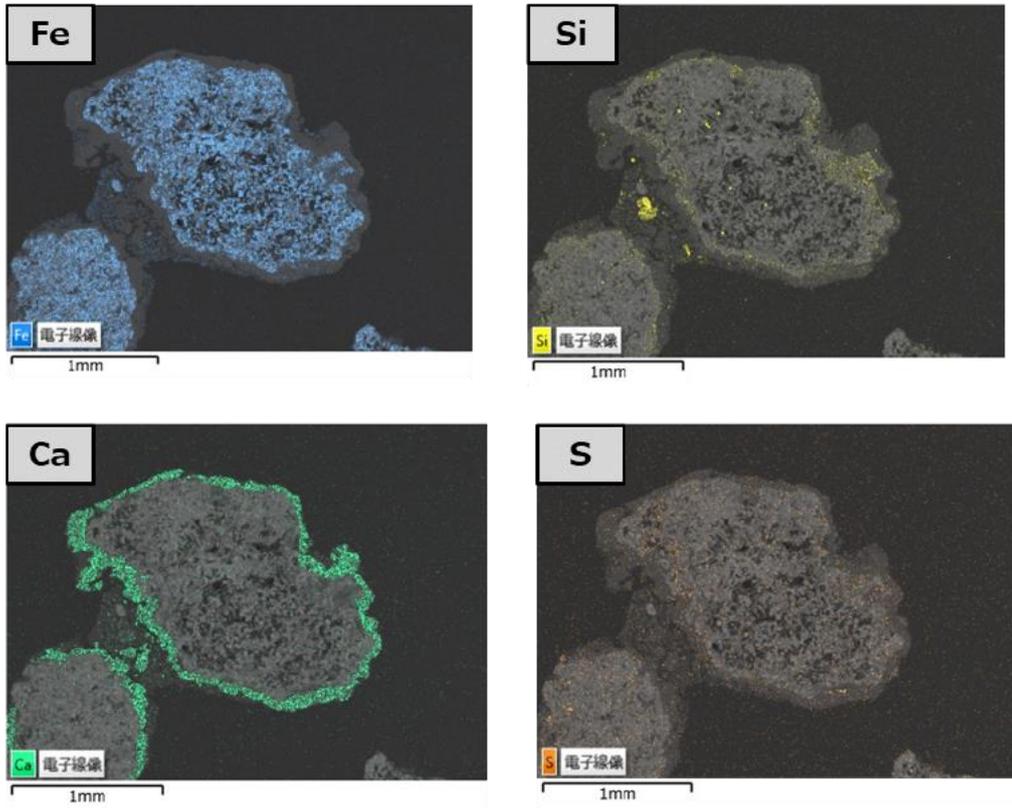


図 2.4-41 プレハブ内通水試験における砕石鉄粉槽の鉄粉の元素濃度マッピング像

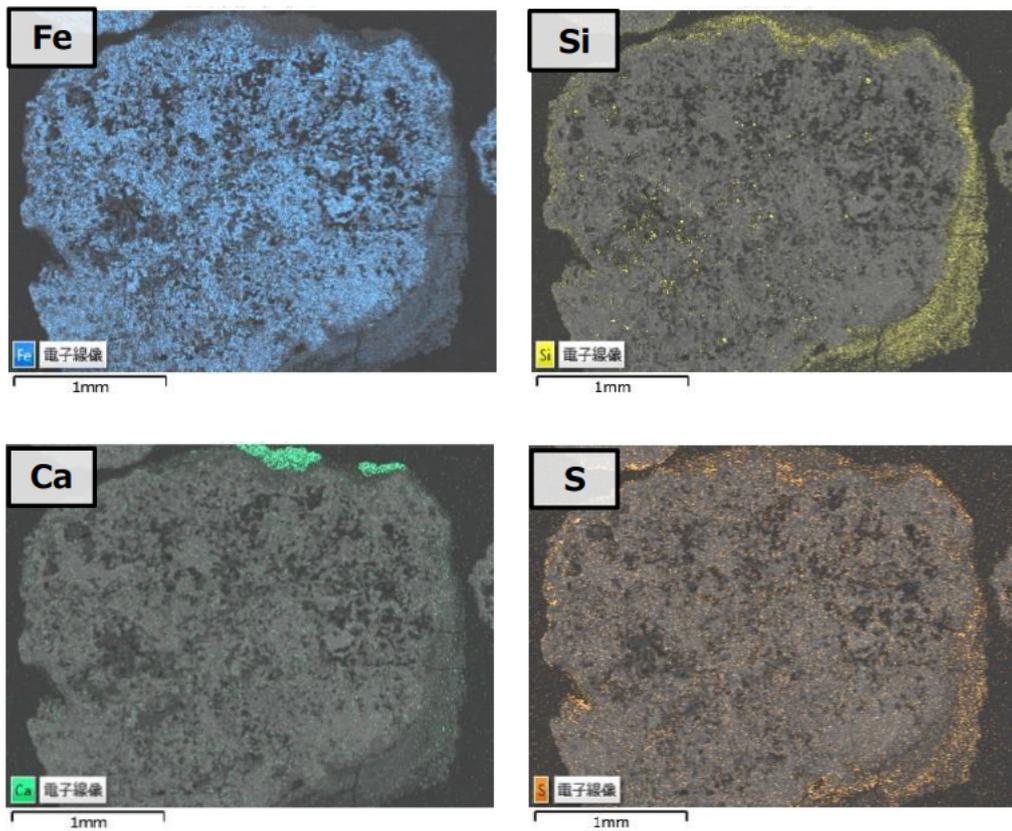


図 2.4-42 プレハブ内通水試験におけるもみ殻鉄粉槽の鉄粉の元素濃度マッピング像

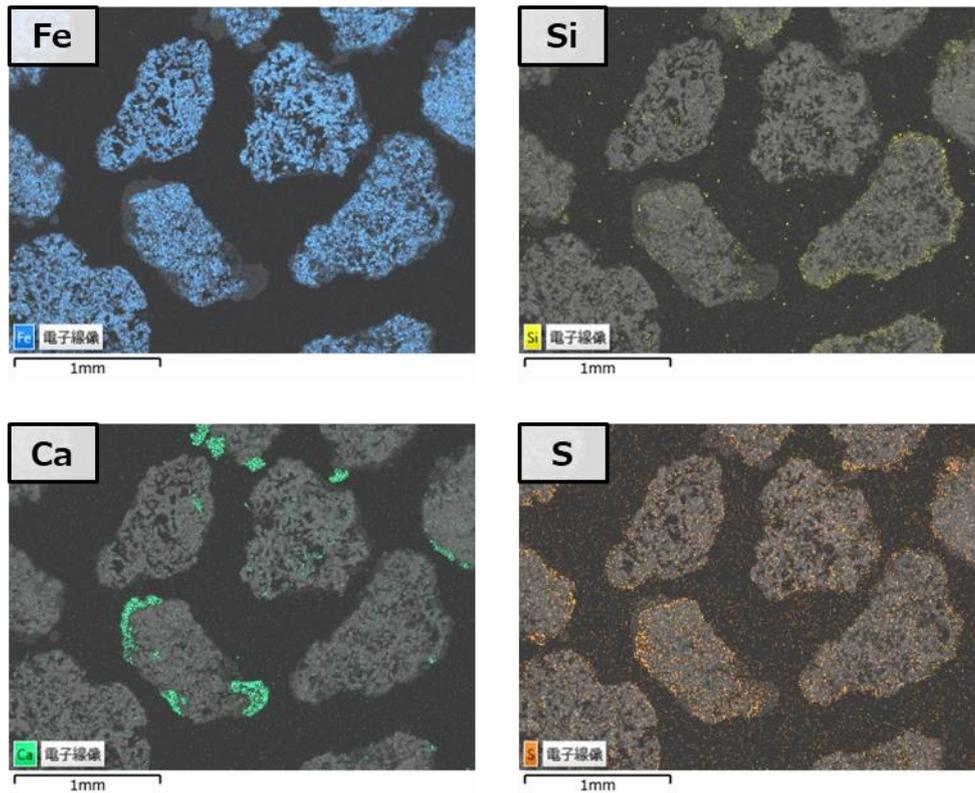


図 2.4-43 屋外通水試験における砕石鉄粉槽の鉄粉の元素濃度マッピング像

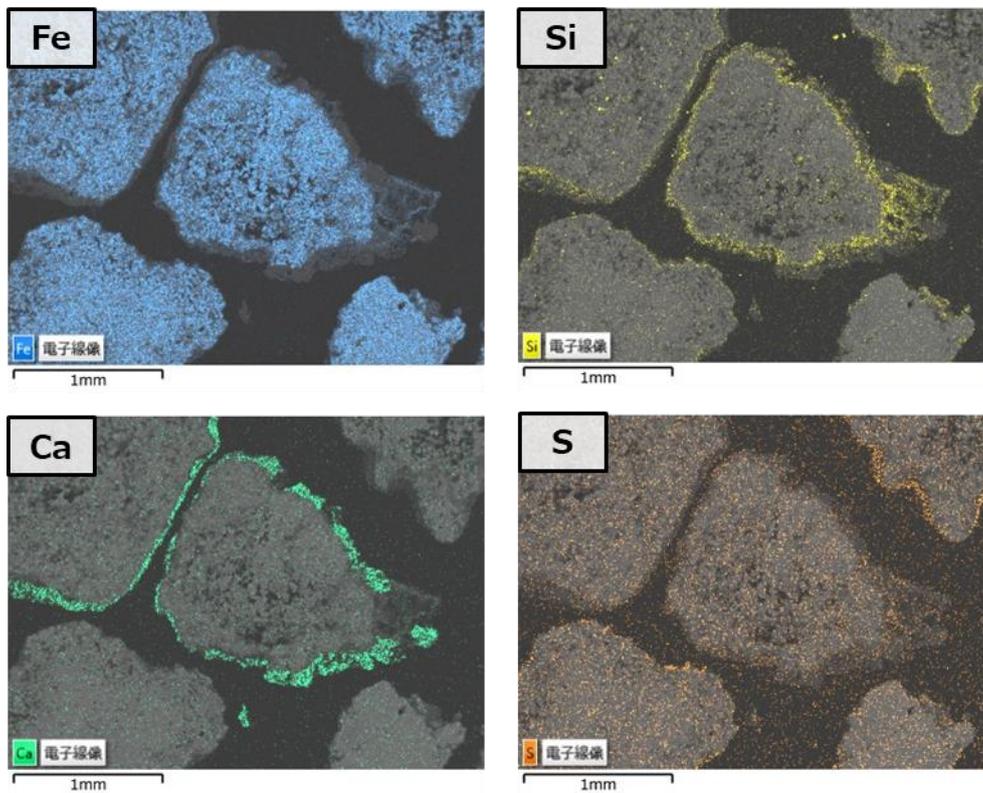


図 2.4-44 屋外通水試験におけるもみ殻鉄粉槽の鉄粉の元素濃度マッピング像

2.4.4.2 プレハブ内、屋外通水試験 各鉄粉槽の鉄粉表面観察結果の考察

図 2.4-45 に出荷時の MSI-XG の SEM 像及び元素濃度マッピング像を示す。出荷時の MSI-XG 表面に被覆は存在しない。

図 2.4-46 にプレハブ内通水試験における各槽の溶存 Ca 濃度推移、図 2.4-47 に溶存 Si 濃度推移を示す。また、図 2.4-48 に屋外通水試験における各槽の溶存 Ca 濃度推移、図 2.4-49 に溶存 Si 濃度推移を示す。溶存 Ca、Si の濃度は上段から供給される濃度に比べ低下する。これは上段からの坑廃水に含まれる溶存 Ca や溶存 Si が鉄粉槽内で消費されていることを示し、鉄粉表面への被膜形成がその一因と考えられる。

鉄粉表面の被覆は必ずしも存在するわけではなく、少なくとも観察した範囲における一部の鉄粉に確認された。被膜された鉄粉の存在割合が As 除去性能に影響を及ぼす可能性がある。

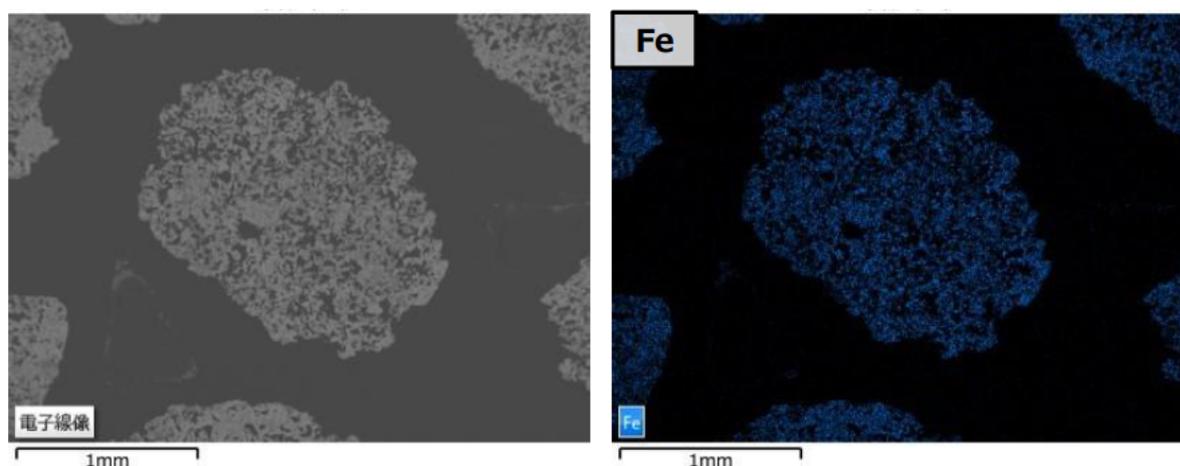


図 2.4-45 出荷時の MSI-XG の SEM 像 (左) 及び元素濃度マッピング像 (右)

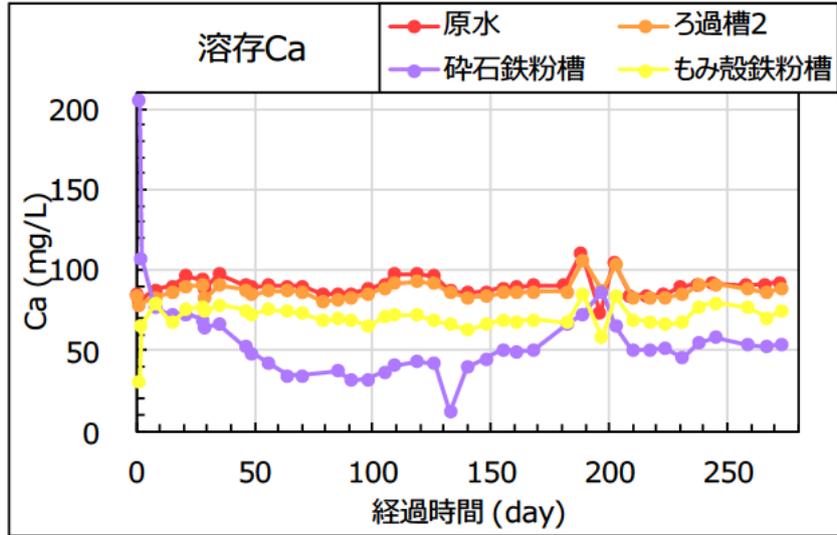


図 2.4-46 プレハブ内通水試験における各槽の溶存 Ca 濃度推移

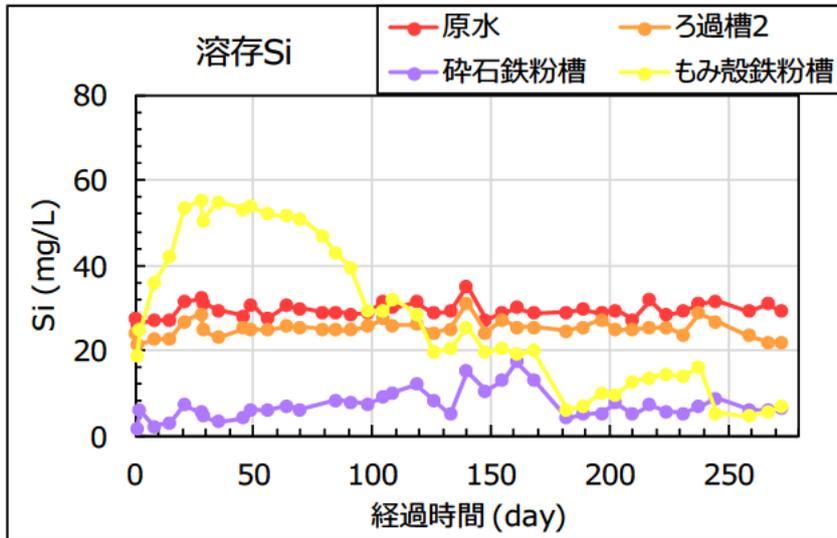


図 2.4-47 プレハブ内通水試験における各槽の溶存 Si 濃度推移

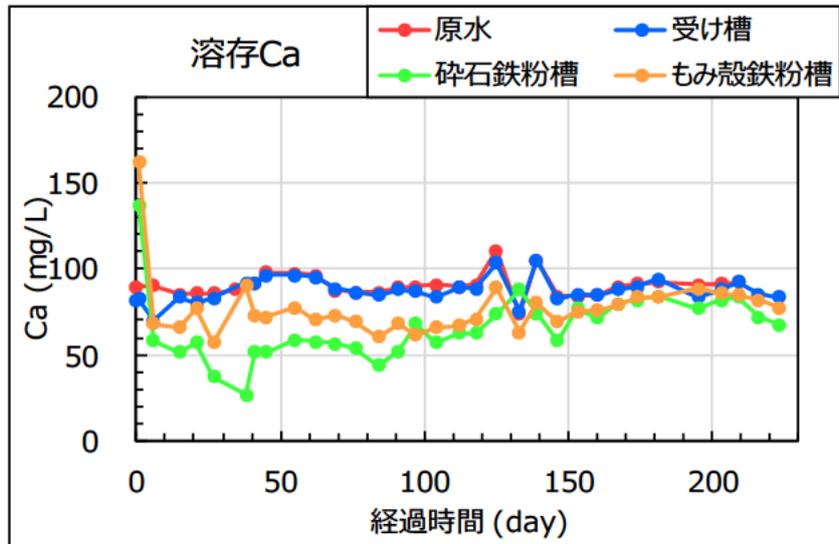


図 2.4-48 屋外通水試験における各槽の溶存 Ca 濃度推移

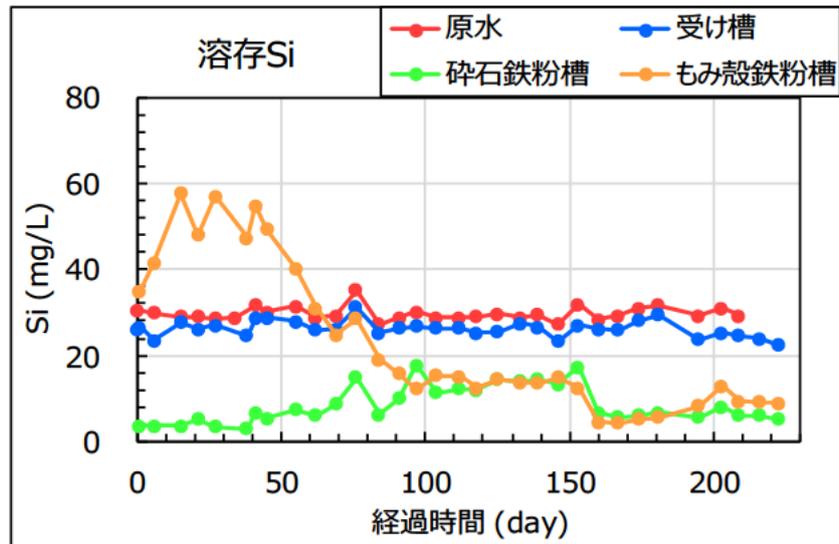


図 2.4-49 屋外通水試験における各槽の溶存 Si 濃度推移

2.4.4.3 プレハブ内通水試験 各鉄粉槽の砕石、もみ殻酸溶解試験結果

表 2.4-16 に通水前の砕石、もみ殻の酸溶解試験結果、表 2.4-17 に通水後のプレハブ内各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の酸溶解試験結果を示す。また、表 2.4-18 に通水後の屋外各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の酸溶解試験結果を示す

いずれの分析値も、ICP 発光分光分析装置により得られた値に希釈率（20 倍）を乗じたものである。なお、ICP 発光分光分析装置によって得られた値のうち、定量下限未満は N.D.（検出なし）とした。対象元素は Ca、Si、Fe、As とした。

通水前の砕石及びもみ殻に As は含まれない。砕石は天然鉱物であるため Fe を含有すると考えられる。一方もみ殻に Fe は含まれていない。

プレハブ内各鉄粉槽における、深度ごとの砕石、もみ殻の酸溶解成分について、図 2.4-50 に Ca 濃度、図 2.4-51 に Si 濃度、図 2.4-52 に Fe 濃度、図 2.4-53 に As 濃度を示す。通水後の砕石の酸溶解の結果、全ての成分の値が通水前の砕石より上昇した。Ca は上部から下部にかけて濃度にばらつきがあった。Si、Fe 共に下部では濃度が低下した。As は上部がもっとも濃度が高く、下部へ行くにつれ濃度が減少した。通水後のもみ殻の酸溶解の結果、砕石と同じく全ての成分の値が通水前より上昇した。Ca 濃度は上部から下部にかけてややばらつきがあるが、砕石と比較してその差は小さい。Si、Fe、As は上部がもっとも濃度が高く、下部へ行くにつれ濃度が減少した。いずれも砕石よりも濃度が高く、特に Fe、As の濃度の高さが顕著である。

屋外各鉄粉槽における、深度ごとの砕石、もみ殻の酸溶解成分について、図 2.4-54 に Ca 濃度、図 2.4-55 に Si 濃度、図 2.4-56 に Fe 濃度、図 2.4-57 に As 濃度を示す。通水後の砕石の酸溶解の結果、全ての成分の値が通水前の砕石より上昇した。Ca、As は上部から下部にかけての濃度差が小さく、プレハブ内に比べてほぼ一定だった。Si、Fe 共に上部から下部にかけて濃度が低下した。

通水後のもみ殻の酸溶解の結果、砕石と同じく全ての成分の値が通水前より上昇した。Ca 濃度は上部から下部にかけての濃度差が小さく、砕石の酸溶解結果の濃度と同等の濃度域だった。Si、Fe、As は上部がもっとも濃度が高く、Si、As は下部へ行くにつれ濃度が減少した。いずれも砕石よりも濃度が高いが、As については、プレハブ内のもみ殻の酸溶解結果と比較して濃度が低い。

表 2.4-16 通水前の碎石及びもみ殻の酸溶解試験結果

(mg/L)

	Ca	Fe	Si	As
碎石①	1311.9	22.6	80.6	N.D.
碎石②	341.7	24.3	86.1	N.D.
碎石③	752.3	18.5	104.7	N.D.
平均値	802.0	21.8	90.5	N.D.
もみ殻①	37.5	N.D.	8.5	N.D.
もみ殻②	35.1	N.D.	11.7	N.D.
もみ殻③	31.9	N.D.	10.9	N.D.
平均値	34.8	N.D.	10.4	N.D.

表 2.4-17 通水前後のプレハブ内各鉄粉槽の碎石及びもみ殻の酸溶解試験結果

(mg/L)

	採取位置	Ca	Fe	Si	As
プレハブ内碎石鉄粉槽 碎石	上部	2430.5	2912.4	210.9	14.9
	中部	7710.0	3221.0	288.3	8.5
	下部	1540.5	843.6	75.8	3.6
	平均値	3893.6	2325.7	191.7	9.0
プレハブ内もみ殻鉄粉槽 もみ殻	上部	672.2	5236.8	398.8	51.6
	中部	717.8	4578.6	353.5	24.6
	下部	481.2	3468.0	242.8	12.4
	平均値	623.7	4427.8	331.7	29.6

表 2.4-18 通水前後の屋外各鉄粉槽の碎石及びもみ殻の酸溶解試験結果

(mg/L)

	採取位置	Ca	Fe	Si	As
屋外碎石鉄粉槽 碎石	上部	979.3	2421.8	360.4	3.9
	中部	565.3	1343.9	232.2	4.0
	下部	784.4	713.1	181.4	2.5
	平均値	776.3	1492.9	258.0	3.4
屋外もみ殻鉄粉槽 もみ殻	上部	1107.6	4917.9	690.8	15.6
	中部	1100.4	3542.8	515.0	8.5
	下部	909.1	3807.3	437.6	6.2
	平均値	1039.0	4089.4	547.8	10.1

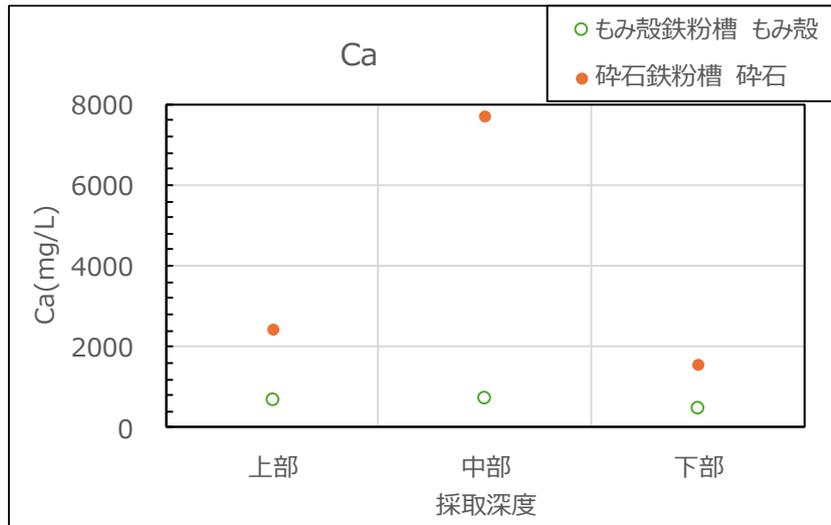


図 2.4-50 プレハブ内各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の深度ごとの Ca 濃度

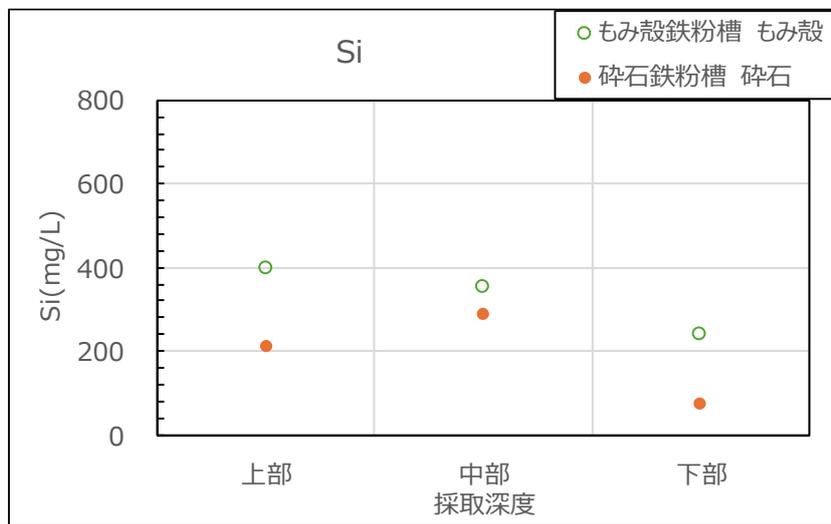


図 2.4-51 プレハブ内各鉄粉槽の砕石及びもみ殻の深度ごとの Si 濃度

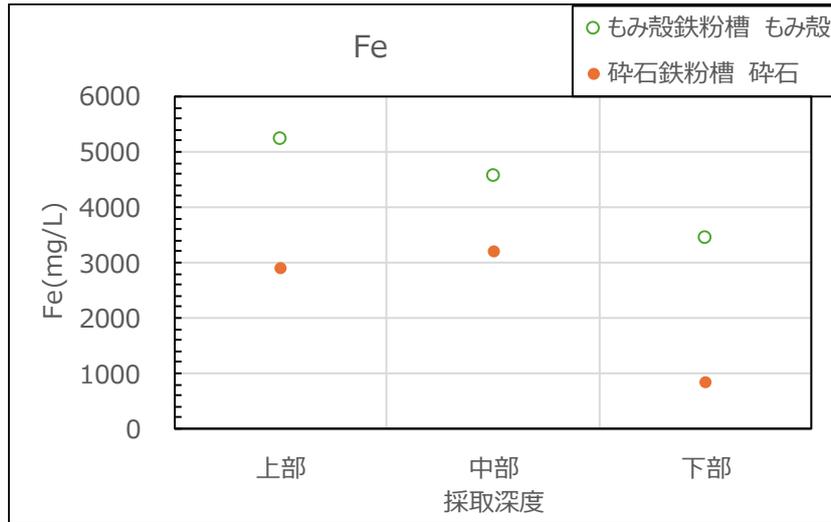


図 2.4-52 プレハブ内各鉄粉槽の碎石及びもみ殻の深度ごとの Fe 濃度

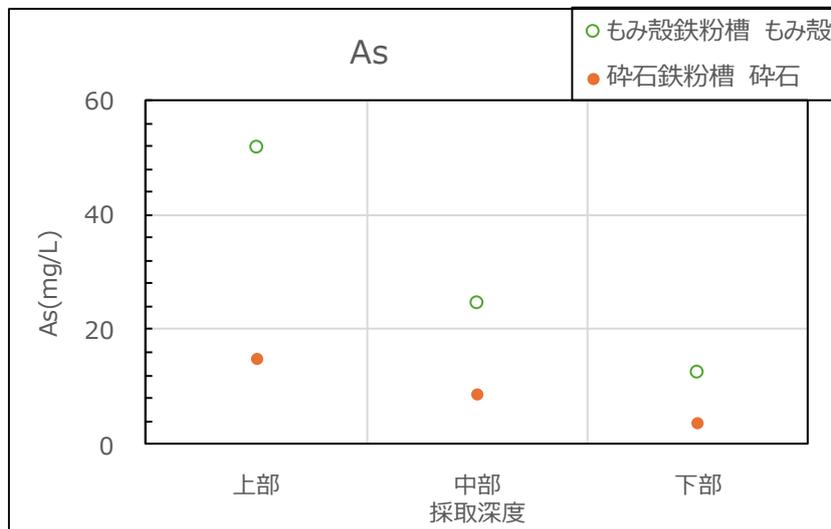


図 2.4-53 プレハブ内各鉄粉槽の碎石及びもみ殻の深度ごとの As 濃度

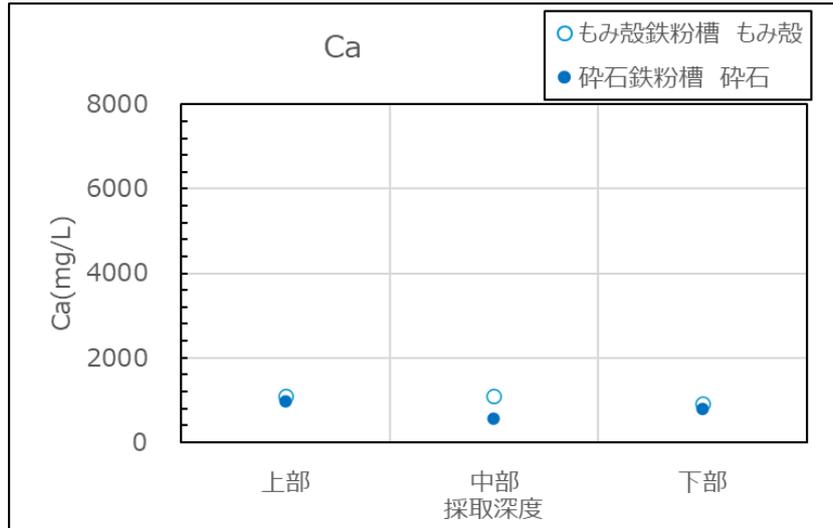


図 2.4-54 屋外各鉄粉槽の碎石及びもみ殻の深度ごとの Ca 濃度

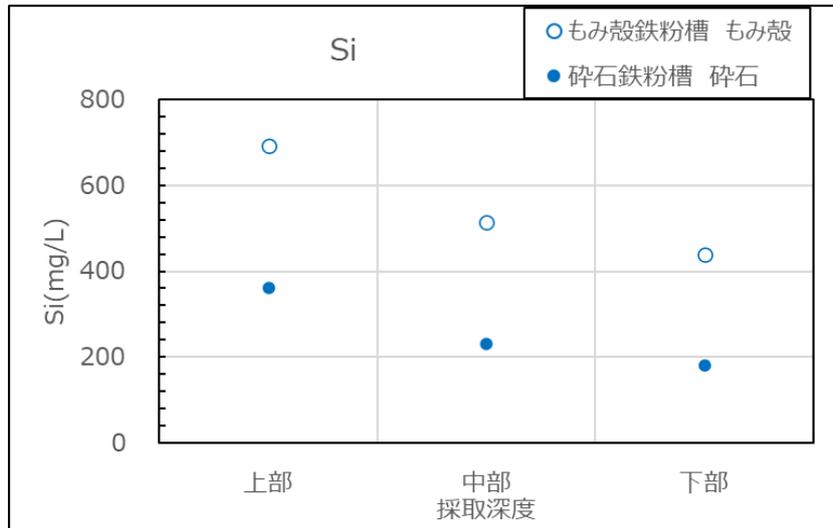


図 2.4-55 屋外各鉄粉槽の碎石及びもみ殻の深度ごとの Si 濃度

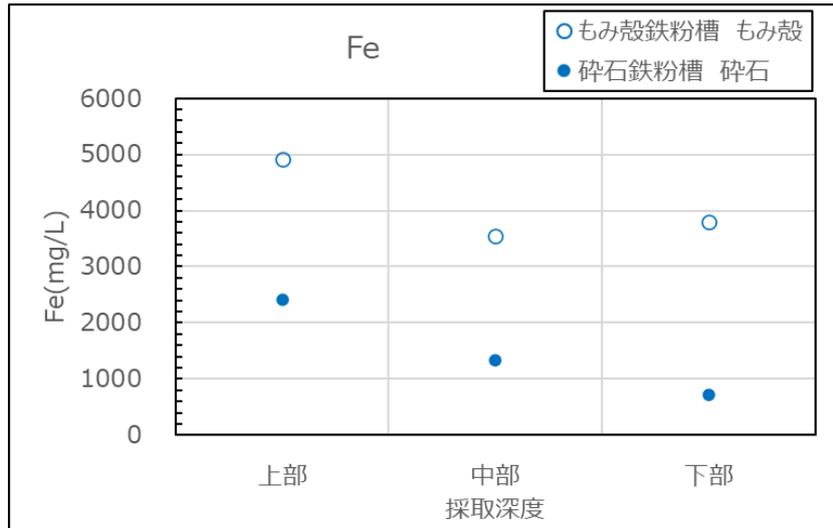


図 2.4-56 屋外各鉄粉槽の碎石及びもみ殻の深度ごとの Fe 濃度

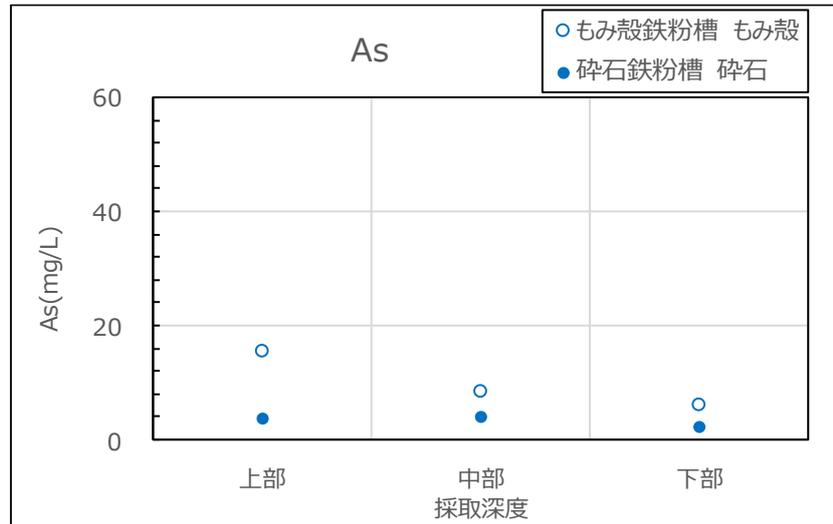


図 2.4-57 屋外各鉄粉槽の碎石及びもみ殻の深度ごとの As 濃度

2.4.4.4 プレハブ内通水試験 各鉄粉槽の砕石、もみ殻酸溶解結果の考察

プレハブ内、屋外共に通水後の砕石、もみ殻にみられる Ca、Si は、上段からの坑廃水に含まれていたものの他、砕石やもみ殻自体に含まれる成分によるところが大きいと考えられる。

通水前の砕石表面に Fe は少なく、もみ殻には含まれないことから、通水後の砕石及びもみ殻表面の Fe は、共に混合した鉄粉から溶出した Fe による殿物由来であると言える。砕石、もみ殻共に上部ほど Fe 濃度が高いことから、Fe 殿物の多くは鉄粉槽上部で析出していることが考えられる。これは 2.4.3.3.3 における各鉄粉槽の殿物の状況にも一致する。

プレハブ内砕石鉄粉槽の中部の砕石の Ca が突出しているのは、サンプルのばらつきによるところと推定される。一方で Si、Fe、As については、プレハブ内及び屋外における濃度推移の傾向は類似している。As は Fe 殿物に吸着・共沈するため、Fe と同様の濃度推移傾向である。特にもみ殻はプレハブ内、屋外共に As 濃度が砕石に比べて高いことから、As を吸着・共沈した Fe 殿物の捕捉能力が、砕石よりも良いと考えられる。

2.4.5 顆粒状鉄粉槽の適用可能性の検討

前回調査及び今回調査のプレハブ内、屋外通水試験により、酸性～中性の As 溶存坑廃水において、鉄粉を用いた Fe 供給による As 除去が適用可能であることが確認できた。

通水による鉄粉の固結や通水性の状況から、少なくとも本試験に類似する条件下での通水にあたって鉄粉槽を活用する場合、表 2.4-19 のような運用の実施が考えられる。

表 2.4-19 提案する PT システムにおける顆粒状鉄粉槽の運用案

①ろ材の混合	固結、水みちの発生による As 除去性能低下の可能性があるため、固結防止としてろ材を混合する。混合材料は鉄粉との粒径に著しい差異がなく、全体に均等に混ざりやすいものが望ましいと考えられる。
②ろ過槽の設置	SS による鉄粉槽の早期閉塞を防止するため、ろ過槽を設置するなどして可能な限り SS を除去した水を通水するのが望ましい。
③酸性～中性 pH 水の通水	MSI-XG は酸性～中性域の pH で As 除去性能を発揮しやすいため、流入する水の pH は酸性～中性域が望ましい。
④HRT の調整	流入する As 濃度に合わせて鉄粉槽の HRT を調整することで、鉄粉の効果期間の調整が可能。
⑤攪拌メンテナンス	鉄粉槽の攪拌を実施することで Fe 溶出量を回復させ、As 除去能の回復が可能。

プレハブ内通水試験のもみ殻鉄粉槽は、通水 273 日目に再び基準超過したことで、鉄粉の As 除去性能の破過相当まで通水したと考えられる。また、通水不良による As 除去性能の損失が砕石鉄粉槽よりも少なく、破過まである程度一定の As 除去性能を発揮し続けたと言える。

一方で屋外通水試験は坑廃水の As 濃度が低く、通水後期は鉄粉槽流入時点で排水基準を満足している場合が多かった。そのため鉄粉槽自体の能力低下は見られなかったものの、As 除去性能や耐久性について議論可能なデータに乏しい。

そこで、プレハブ内通水試験のもみ殻鉄粉槽の通水結果を用いて、実規模想定試算を実施した。表 2.4-20 に試算結果を示す。プレハブ内通水試験のもみ殻鉄粉槽は、平均溶存 As 濃度 0.5 mg/L 程度の坑廃水を、HRT 8.3 h で通水する場合、約 270 日間鉄粉の更新無く As 除去性能を発揮した。

今回通水条件と同じく HRT 8.3 h として実規模試算をすると、想定流量 100 L/min、鉄粉槽有効容積は 100 m³ になり、鉄粉使用量は 57 t となる。MSI-XG の嵩密度は 2 g/cm³ であるため、この時の鉄粉容積は 28.5 m³ である。

また、実規模想定流量 100 L/min で HRT を 24 h に延長するとした場合、鉄粉槽有効容積は 289 m³ になり、鉄粉使用量は 165 t、鉄粉容積は 82.5 m³ である。プレハブ内通水試験と同等の As 除去性能を発揮すると仮定した場合、鉄粉の耐用日数は 780 日と試算できる。

いずれの条件においても、鉄粉の性能維持と固結防止の観点から、半年に 1 回程度の攪拌メンテナンスを実施するのが望ましいと考えられる。

表 2.4-20 プレハブ内もみ殻鉄粉槽の結果を用いた実規模想定試算

	現地試験結果	実規模試算	実規模試算 HRT 延長
処理対象 平均溶存 As 濃度 (mg/L) ※ ¹	0.5	0.5	0.5
流量 (L/min)	0.04	100	100
HRT (h) ※ ²	8.3	8.3	24
鉄粉槽有効容積 (m ³)	0.04	100	289
使用鉄粉量 (t)	0.02	57	165
鉄粉の As 除去能 (mg-As/g-Fe) ※ ³	0.3	0.3	0.3
鉄粉更新頻度 (日)	270	270	780

※1 通水 273 日間のプレハブ内ろ過槽 2 の溶存 As 濃度平均

※2 鉄粉槽有効容積に対する充填材の充填率 50%、有効容積内水量 20 L として算出

※3 プレハブ内ろ過槽 2 と、もみ殻鉄粉槽の溶存 As 減少量に 1 日あたりの流量を乗じて、使用鉄粉量で除した値の通水 273 日間の合計

2.4.6 植物を用いた現地通水試験

2.4.6.1 植物を用いた現地通水試験の概要

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*) やイノモトソウ (*Pteris multifida*) 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。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、他の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、pH 4 以上の弱酸性坑廃水中の As を吸収除去できることが明らかにされてきた。

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。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が示されている。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見当たらない。

一方、E 鉱山では As を含有する坑廃水由来の中性の地下水が湧水として河川に流入しており、河川の As 濃度の上昇を招いている。その対策として湧水を汲み上げて Fe(II) と As(III) の酸化を行った後、生成する水酸化 Fe の沈殿物に As 吸着させて除去することが考えられるが、As を完全には除去できないことが想定されたため、As 高蓄積植物のオオバノイノモトソウにより残存する As を吸収除去し、排水基準以下の濃度まで低減させる処理プロセスの検討が必要と考えられ、令和 4 年度より研究が進められた。

令和 4 年度は、実内容積 10 L 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 200 µg/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 86 µg/L まで低減されることを明らかにした。

令和 5 年度は、オオバノイノモトソウを用いた室内通水試験として、E 鉱山現地において内容積 20 L の処理槽を 6 槽直列に設置し、脱 Fe 後の As を含有する処理原水を連続通水し、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 µg/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 2.77 mg/day、オオバノイノモトソウ 1 株あたりの蓄積速度は 0.0192 mg/day・plant となった。

3 ヶ年の計画の最後となる本年度は、前年度実施した現地室内実験を継続するとともに、

現地屋外に植物槽を設置し、脱 Fe 後の As を含有する処理原水を連続通水し、オオバノイノモトソウ及びイノモトソウによる As 除去の試験を行った。

2.4.6.2 実験方法

2.4.6.2.1 オオバノイノモトソウ及びイノモトソウの水耕栽培苗

令和5年7月及び一部は令和6年7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。また、イノモトソウのプラグ苗は令和5年7月に入手したものを使用した。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。水耕栽培液10 Lを入れた栽培タンク（表面積0.1 m²、水深0.1 m）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 KNO₃, 2.5 mM K-PO₄(pH 5.5), 2 mM MgSO₄, 2 mM Ca(NO₃)₂, 50 μM Fe-EDTA,
70 μM H₃BO₃, 14 μM MnCl₂, 0.5 μM CuSO₄, 1 μM ZnSO₄, 0.2 μM NaMoO₄, 10 μM NaCl,
0.01 μM CoCl₂

令和5年7月に入手したプラグ苗の水耕栽培は、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くことで行った。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°Cに維持した。その際は人工光を照射し、明期14時間/暗期10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、プラグ苗の水耕栽培を継続して行った。栽培を行ったオオバノイノモトソウ及びイノモトソウの水耕栽培苗は、令和6年4月と7月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 鉦山に輸送した。

なお、令和5年7月と令和6年7月に入手したオオバノイノモトソウのプラグ苗の一部は直接現地に送付し、上述した方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い、数か月に1回粒状の固形肥料2、3粒を投与した。

2.4.6.2.2 室内連続試験装置

図 2.4-58 は E 鉱山現地のプレハブ内に設置した処理槽（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 20 L（表面積 0.1 m²、水深 0.2 m）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 2.4-59 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 2.4-60（植物槽増設前）と図 2.4-61（増設後）は E 鉱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 2.4-58 に示した処理槽（栽培タンク）を 12 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 12 まで液が流れるようにしている。令和 5 年 9 月 12 日より 6 槽直列で連続運転していたものを、令和 6 年 4 月 24 日に新たに 6 槽増設し、全 12 槽に変更した。処理原水（JFE ミネラル殿の沔過槽 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 12 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 20 L であり、12 槽を直列につないでいるので、処理槽全体の内容積は 240 L 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。

連続処理装置への給液量は 30 L/day（20.8 mL/min）とした。処理水の処理装置内への滞在時間は令和 6 年 4 月 23 日までは 4 日、4 月 24 日以降は 8 日となる。

原則として 1 週間に 1 回現地でタンク 1 入口とタンク 12 出口から採水を行ってもらい、採水試料を東北大学に郵送してもらって、溶存 As 濃度の分析を行った。また 1 月に 1 回は現地に赴き、タンク 1 入口とタンク 1 から 12 の各出口から採水し、溶存 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。

また、令和 6 年 1 月 17 日（前年度事業）、令和 6 年 4 月 22 日、令和 6 年 10 月 18 日にそれぞれ一部の植物槽からオオバノイノモトソウの植物体を採取し、根、根茎、地上部（羽片）の 3 部位に分けて、乾燥重量と As 濃度を測定し、部位別の As 吸収量（乾燥重量×As 濃度）を求めた。回収した植物体の部分は、現地室内で水耕栽培したオオバノイノモトソウの水耕栽培株を補充した。

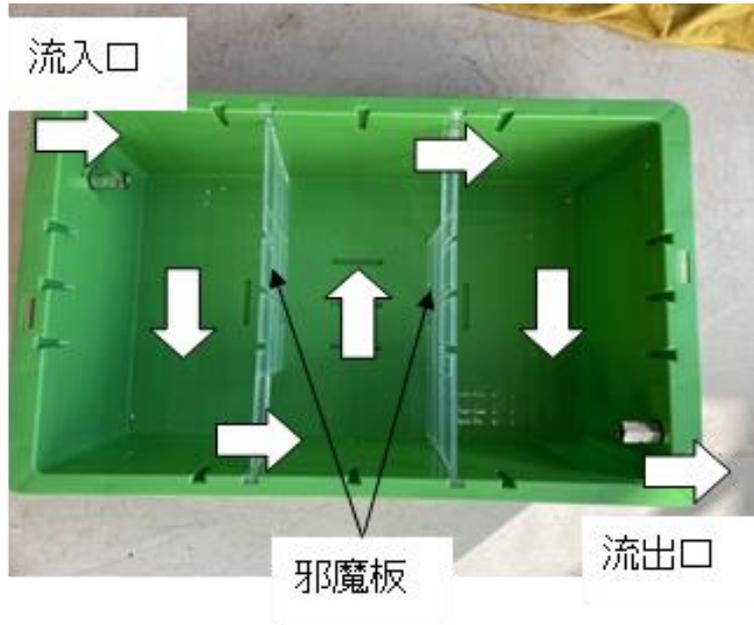


図 2.4-58 処理槽（栽培タンク）1 槽の概要



図 2.4-59 処理槽に浮かべる水耕栽培苗



図 2.4-60 現地に設置した連続処理装置の概要（増設前）

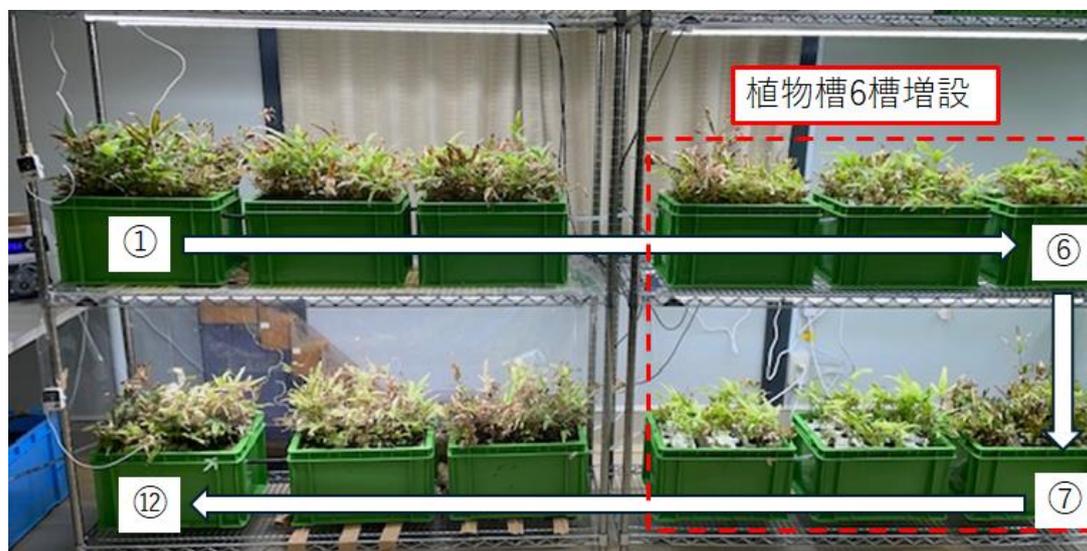


図 2.4-61 現地に設置した連続処理装置の概要（増設後）

2.4.6.2.3 屋外連続試験装置

図 2.4-62 は E 鉱山現地の屋外に設置した植物槽の概要を示したものである。この植物槽の内容積は 505 L (表面積 1.68 m²、水深 0.3 m) である。植物槽内部は邪魔板で 4 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 2.4-63 に示すようなオオバノイノモトソウとイノモトソウの水耕栽培苗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。各区画にセットした水耕栽培株はそれぞれ 240 株であった。

令和 6 年 7 月 9 日に植物槽に植物苗をセットし、通水を開始した。処理原水 (JOGMEC 殿の屋外河過槽 2 オーバーフローの受け槽の水) を定量ポンプにより植物槽に給液し、植物槽出口の水を排水路に排液した。屋外植物槽への給液量は 63 L/day (44 mL/min) とした。処理水の処理装置内への滞在時間は室内試験と同様に 8 日となる。

植物槽の上部は園芸用の遮光ネットで覆い、直射日光の照射による植物へのダメージを回避した。また冬季間は植物槽内を保温するため遮光ネットの上に寒冷紗を被せた。温度センサーを設置し、植物槽内の水温と気温、及び植物槽外部の気温を連続的に測定した。

原則として 1 週間に 1 回現地で植物槽入口と出口から採水を行ってもらい、採水試料を東北大学に郵送してもらって、溶存 As 濃度と全 As 濃度の分析を行った。また 1 月に 1 回は現地に赴き、植物槽入口と区画 1 から 4 の各出口から採水し、溶存 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。

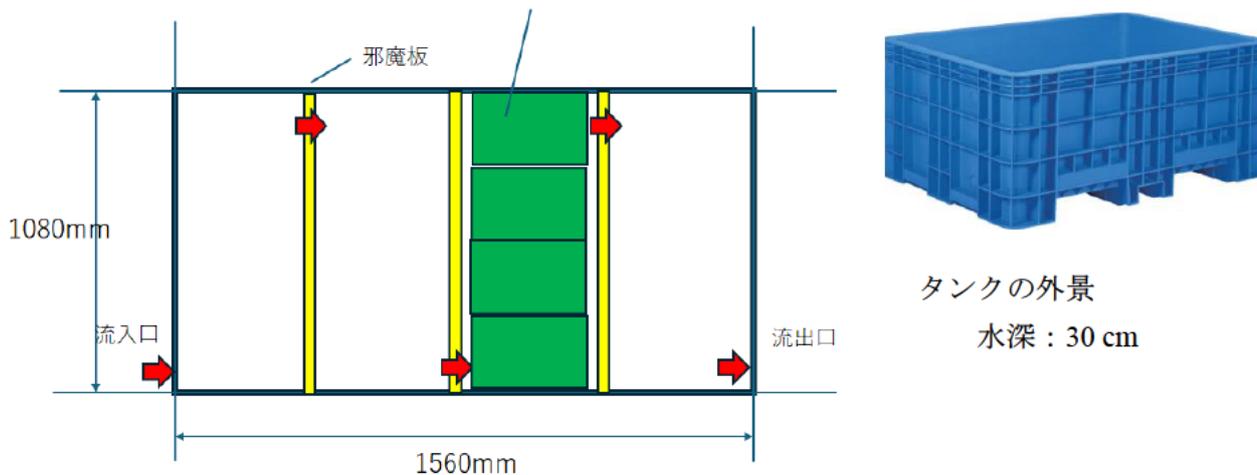


図 2.4-62 屋外に設置した植物槽の概要



図 2.4-63 屋外植物槽に使用した植物とその設置状況

2.4.6.3 実験結果及び考察

2.4.6.3.1 室内連続処理実験

図 2.4-64 に室内試験開始時（令和 5 年 9 月 19 日）から終了時（令和 6 年 12 月 17 日）までの全期間の植物槽入口（タンク 1 入口）と植物槽出口（タンク 6 ないしタンク 12 出口）における溶存 As 濃度の推移を示す。植物槽入口の As 濃度は 100 $\mu\text{g/L}$ から 600 $\mu\text{g/L}$ の範囲で変動しており、冬季に比べ夏季に As 濃度が高くなる傾向が見られた。植物槽入口と出口間で最大の As 濃度差が認められたのは実験開始 401 日目（令和 6 年 10 月 21 日）でこの時の溶存 As の濃度差は 267 $\mu\text{g/L}$ であった。一方、入口と出口の As 濃度差がマイナスの値になる現象が時々みられ、例えば実験開始 149 日目（令和 6 年 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。

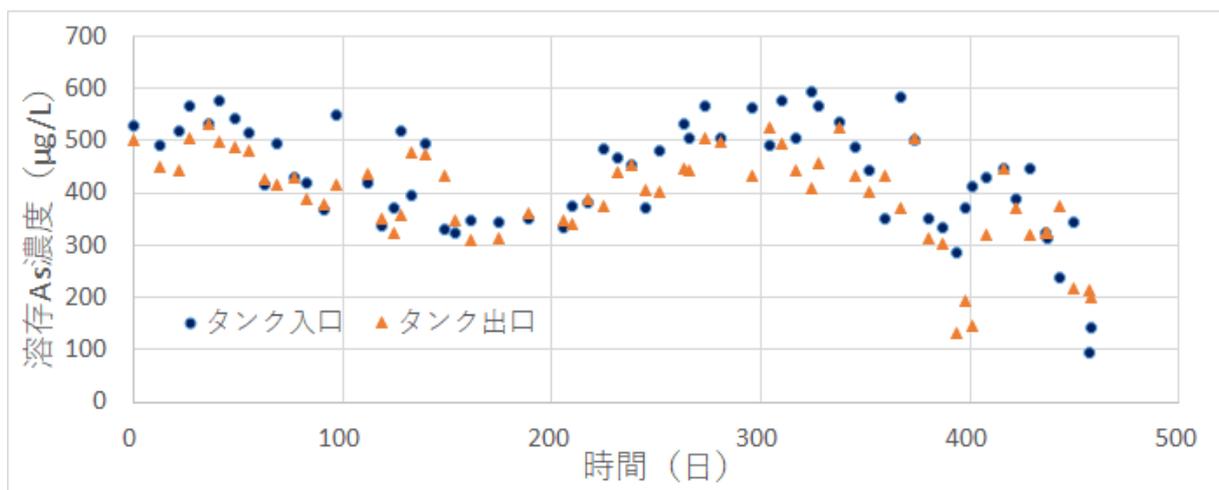


図 2.4-64 植物槽入口と植物槽出口における溶存 As 濃度の推移

月に1回の頻度で、植物槽入口と各植物槽（タンク 1-12）出口でほぼ同時刻にサンプリングを行い、それぞれの溶存 As 濃度を測定した結果の代表例を図 2.4-65 に示す。いずれの場合も入口から出口に向かって単調に As 濃度が減少していくような結果とはなっていない。例えば8月6日や9月17日では入口から数タンク目までは As 濃度が上昇し、それ以降のタンクでは徐々に As 濃度の低下がみられており、また12月17日においては入口から出口に向かって単調に As 濃度が上昇している。

後述するように、植物槽に設置したオオバノイノモトソウは体内に相当量の As を蓄積していることから、植物は As を吸収し続けていて As を放出することは考えられない。したがって入口の As 濃度が一定であれば図 2.4-65 に示したデータはすべて7月9日のデータのような As 濃度が単調に減少する傾向を示すはずである。多くの測定日で As 濃度が単調減少の傾向を示さないのは、処理原水中の As 濃度が短期間の間に大きく変動したためと考えられる。例えば8月6日のデータで、植物槽入口から3番目の植物槽出口の間までで溶存 As 濃度がおよそ 200 $\mu\text{g/L}$ 上昇しているが、植物槽 1 槽当たりの平均滞在時間は 16 時間に設定されているので、8月4日から8月6日の2日間に植物槽入口の As 濃度が 200 $\mu\text{g/L}$ 以上急激に上昇したためと推測される。

この室内試験において、植物槽全体での平均滞在時間は 8 日間に設定されており、また植物槽で期待される溶存 As 濃度の低減は最大でも 200 $\mu\text{g/L}$ 程度である。しかしながら入口の As 濃度が平均滞在時間より短い時間の中に植物槽で吸収される As 濃度を超えるような範囲で変動することが頻繁に生じていると考えられることから、図 2.4-64 で示したような同一日における植物槽入口と出口の溶存 As 濃度の測定データで植物槽における As の除去効果を定量的に評価することは難しいと考えられる。そのため、植物体に吸収された As 量の分析値から植物槽における As の除去効果を評価していく必要がある。

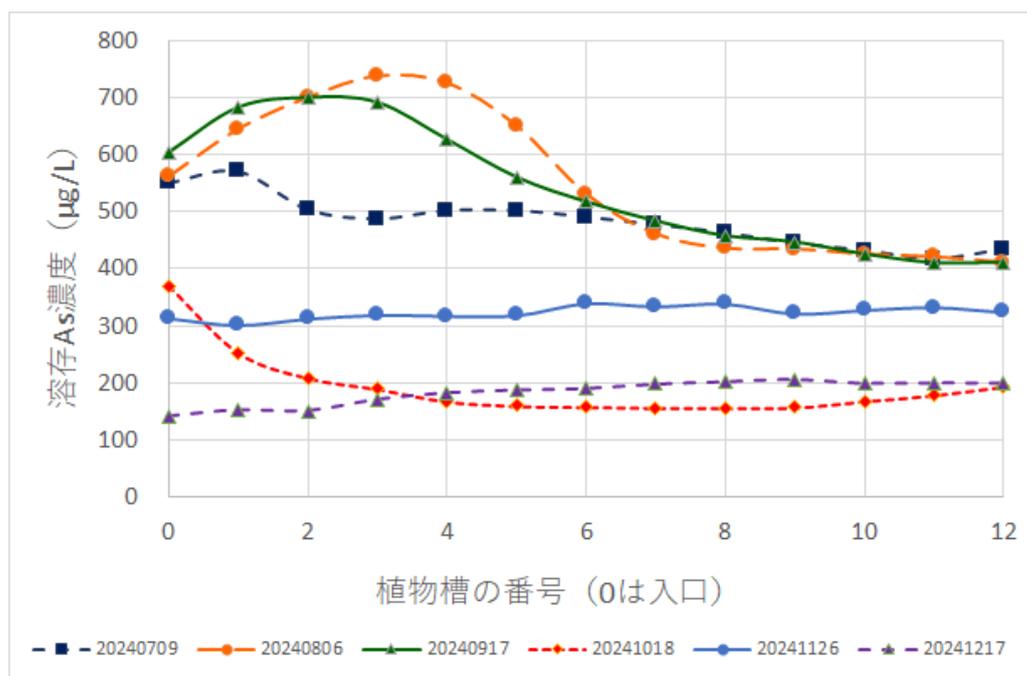


図 2.4-65 各サンプリング日におけるタンク毎の溶存 As 濃度

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（4 月 24 日の 6 タンク増設後はタンク 12 に名称変更）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。実験開始から 217 日後（令和 6 年 4 月 22 日）にタンク 2、タンク 4（増設後はタンク 10）、タンク 5（増設後はタンク 11）から発泡スチロールトレイ上のオオバノイノモトソウ各 8 株を回収し、それぞれ T-2-3（タンク 2）、T-4-3（タンク 4）、T-5-3（タンク 5）と命名した。また実験開始から 398 日後（令和 6 年 10 月 18 日）にタンク 1、タンク 4、タンク 9、タンク 12 から発泡スチロールトレイ上のオオバノイノモトソウ各 8 株を回収し、したそれぞれ T-1-1（タンク 1）、T-4-1（タンク 4）、T-9-1（タンク 9）、T-12-1（タンク 12）と命名した。

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 2.4-21 から表 2.4-23 に 99 日後、217 日後、398 日後の各トレイ 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。

表 2.4-21 室内試験開始 99 日後の植物各部位の乾燥重量、As 濃度及び As 蓄積量

	乾燥重量(g)			As濃度(mg/kg)			As蓄積量(mg)		
	羽片	根茎	根	羽片	根茎	根	羽片	根茎	根
T-1-3	10.971	2.6579	8.5716	909.5217	379.688	1531.111	9.978363	1.009173	13.12407
T-3-3	6.5149	1.6217	5.4929	1724.015	408.8868	882.25	11.23179	0.663092	4.846111
T-6-3	6.5848	1.7574	5.6179	765.08	294.4886	199.8115	5.037899	0.517534	1.122521

表 2.4-22 室内試験開始 217 日後の植物各部位の乾燥重量、As 濃度及び As 蓄積量

	乾燥重量(g)			As濃度(mg/kg)			As蓄積量(mg)		
	羽片	根茎	根	羽片	根茎	根	羽片	根茎	根
T-2-3	8.7689	2.8456	6.9442	762.7018	221.212	526.7776	6.688056	0.629481	3.658049
T-4-3	9.9717	3.5271	7.7036	1119.884	307.2357	196.5132	11.16715	1.083651	1.513859
T-5-3	10.0607	3.6776	8.3798	453.6498	287.2189	104.9935	4.564035	1.056276	0.879824

表 2.4-23 室内試験開始 398 日後の植物各部位の乾燥重量、As 濃度及び As 蓄積量

	乾燥重量(g)			As濃度(mg/kg)			As蓄積量(mg)		
	羽片	根茎	根	羽片	根茎	根	羽片	根茎	根
T-1-1	27.41	5.6949	14.5222	996.6585	628.5701	1406.955	27.31841	3.579644	20.43208
T-4-1	9.3074	1.6478	3.3969	1381.053	330.7739	34.77762	12.85401	0.545049	0.118136
T-9-1	14.8285	3.5568	7.9524	541.8579	170.0394	28.03583	8.03494	0.604796	0.222952
T-12-1	15.4268	4.0857	6.0354	826.2523	221.766	33.51708	12.74643	0.90607	0.202289

これらの表に示された通り、オオバノイノモトソウでは羽片だけでなく根と根茎の As 濃度が高くなる傾向が示され、特に 99 日後の 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。

また試験終了時に全タンクの植物体を回収し、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 2.4-24 にタンク毎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 蓄積量の結果を示す。また、図 2.4-66 にタンク毎のオオバノイノモトソウ各部位の乾燥重量、図 2.4-67 にタンク毎のオオバノイノモトソウ各部位の As 濃度、図 2.4-68 にタンク毎のオオバノイノモトソウ各部位の As 蓄積量のグラフを示す。

表 2.4-24 室内試験終了時の植物各部位の乾燥重量、As 濃度及び As 蓄積量

	乾燥重量(g)			As濃度(mg/kg)			As蓄積量(mg)		
	羽片	根茎	根	羽片	根茎	根	羽片	根茎	根
T-1	34.12	10.01	21.69	34.12	10.01	21.69	39.21	2.72	9.79
T-2	40.29	10.74	25.36	40.29	10.74	25.36	30.63	3.50	10.69
T-3	41.64	13.08	25.37	41.64	13.08	25.37	40.99	3.62	2.95
T-4	27.89	6.81	11.66	27.89	6.81	11.66	29.16	2.07	0.65
T-5	24.58	5.87	12.45	24.58	5.87	12.45	105.43	2.12	0.61
T-6	32.93	9.03	20.24	32.93	9.03	20.24	86.40	2.59	0.66
T-7	22.02	5.3	11.93	22.02	5.3	11.93	94.39	2.21	0.49
T-8	19.94	5.43	12.11	19.94	5.43	12.11	65.73	2.00	0.74
T-9	44.19	13.46	25.67	44.19	13.46	25.67	98.31	4.25	1.15
T-10	38.56	14.05	21.33	38.56	14.05	21.33	44.66	5.16	1.04
T-11	43.29	15.19	20.66	43.29	15.19	20.66	35.71	4.92	0.62
T-12	37.17	12.21	16.74	37.17	12.21	16.74	35.46	3.58	0.76

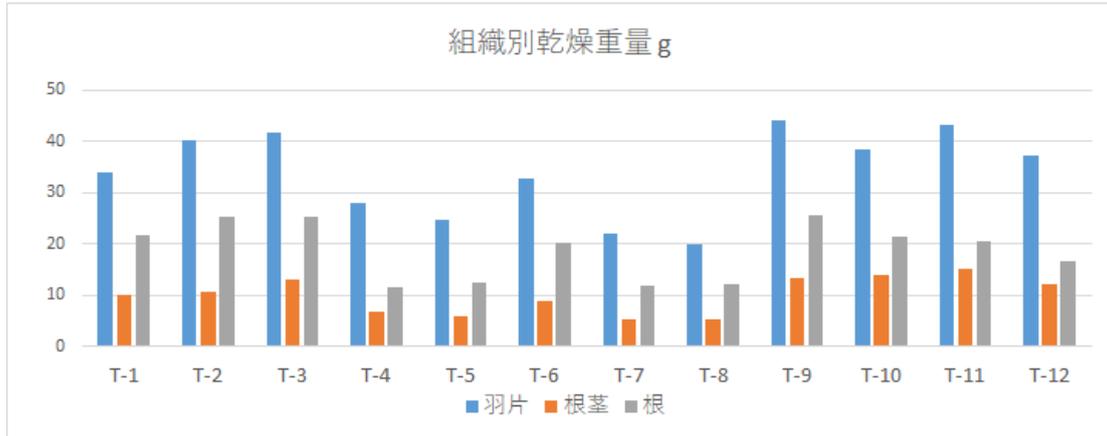


図 2.4-66 室内試験終了時のオオバノイノモトソウ部位別の乾燥重量

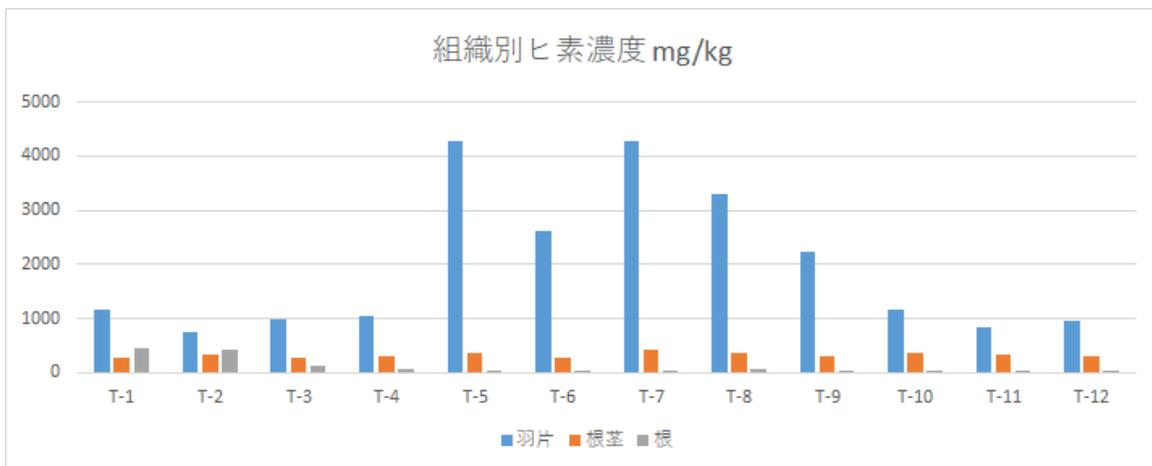


図 2.4-67 室内試験終了時のオオバノイノモトソウ部位別の As 濃度

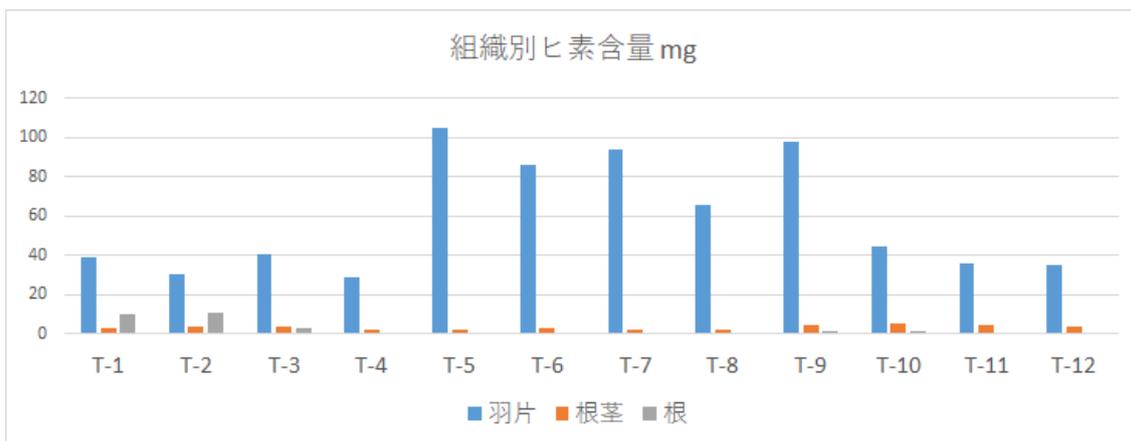


図 2.4-68 室内試験終了時のオオバノイノモトソウ部位別の As 蓄積量

図 2.4-66～図 2.4-68 の結果を見ると、試験開始時から使用していた植物体のタンク（タンク 1-3、タンク 10-12）と、219日後に追加した植物体のタンク（タンク 4-9）との間で結果の傾向が異なることがわかる。植物体の重量を見ると試験開始時から使用していた方が、追加した植物体に比べて、各部位の重量は 2 倍程度大きな値となっている。これに対し、羽片の As 濃度はほとんどのタンクで、追加した植物体の方が試験開始時からのものに比べて 3 から 4 倍程度高くなっている。試験開始時から使用していた植物体の方は成長が進んだ結果、実験の後半においては根の成長が限界に達し、As の吸収に悪影響を与えたことが推測される。

表 2.4-24 のデータは、途中で部分的に採取した植物体の結果は反映していないので、それらの測定値も加えて各タンクでの植物による As 除去量を計算した結果を図 2.4-69 に示す。

この図より、初期 99 日の段階で多量の As が除去されたタンク 1 を除き、試験の後半（219 日後）から共用したオオバノイノモトソウを設置したタンクの方が 2 倍程度多く As を除去していることがわかる。

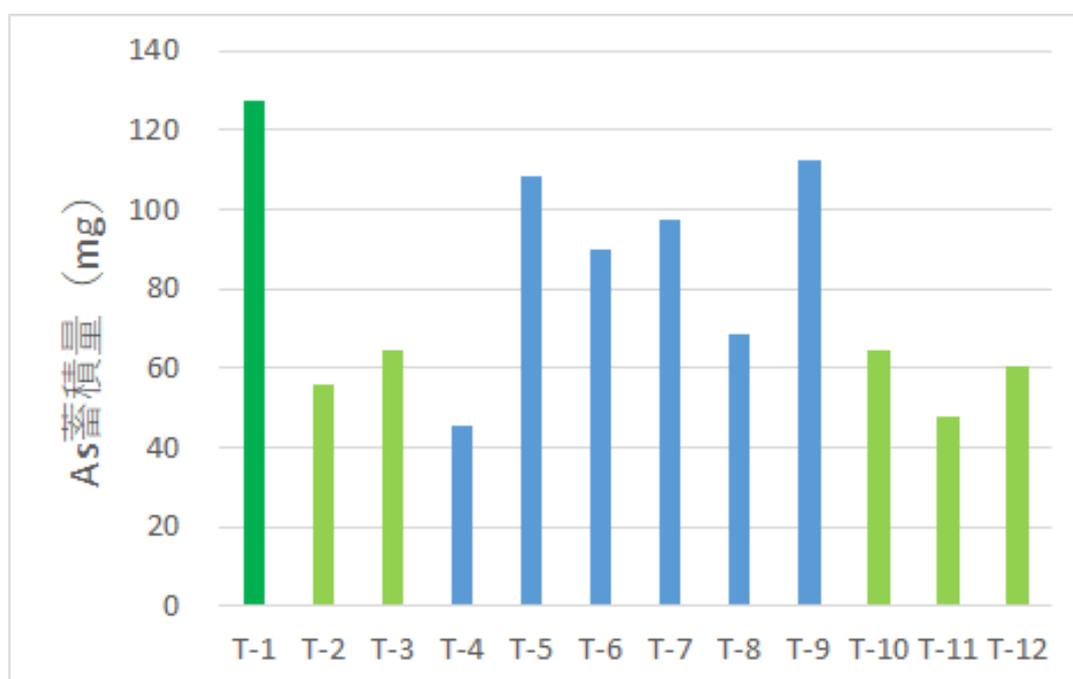


図 2.4-69 室内試験終了時のオオバノイノモトソウ全体での As 蓄積量

図 2.4-69 の結果を整理すると、全運転期間（458 日）でオオバノイノモトソウの植物体全体で吸収蓄積した As 量は 941.3 mg となる。この値から計算すると、植物槽全体での溶存態 As の除去速度は 2.06 mg/day となり、溶存 As 濃度の減少量で見ると 68.7 $\mu\text{g/L}$ という評価になる。ただしこの値は、植物の成長量が限界に達して As の吸収が悪化している実験初期から継続して使用した植物体も含んだ結果であり、植物の生育状態が良好と思われる実験後半から使用した植物体のタンク（タンク 4-9）のデータを使って同様の計算を行うと、植物槽全体での溶存態 As の除去速度は 2.28 mg/day となり、溶存 As 濃度の減少量で見ると 76 $\mu\text{g/L}$ となる。

2.4.6.3.2 屋外連続試験

令和6年7月6日、屋外試験装置に植物苗を設置し、通水を開始した。通水開始後1月以内でドレンバルブの誤操作、給液チューブの熱による変形・閉塞などのトラブルが発生し、特にオオバノイノモトソウの苗にダメージが生じて半数近くが枯死したため、10月18日にオオバノイノモトソウの苗を現地室内で水耕栽培していた苗にすべて交換した。交換前後のオオバノイノモトソウの写真を図2.4-70に示す。図2.4-71は屋外試験期間における外気温と植物槽水温の測定値を示す。試験開始時の夏季の外気温は最大39℃まで上昇しており、それに伴い水温もほぼ30℃付近で推移している。一方試験開始から120日後の12月初旬には最低気温は0℃以下まで低下するようになり、水温も10℃付近まで低下している。さらに12月後半には水温が5℃を下回るようになっている。



図 2.4-70 交換前後のオオバノイノモトソウの写真（10月18日）

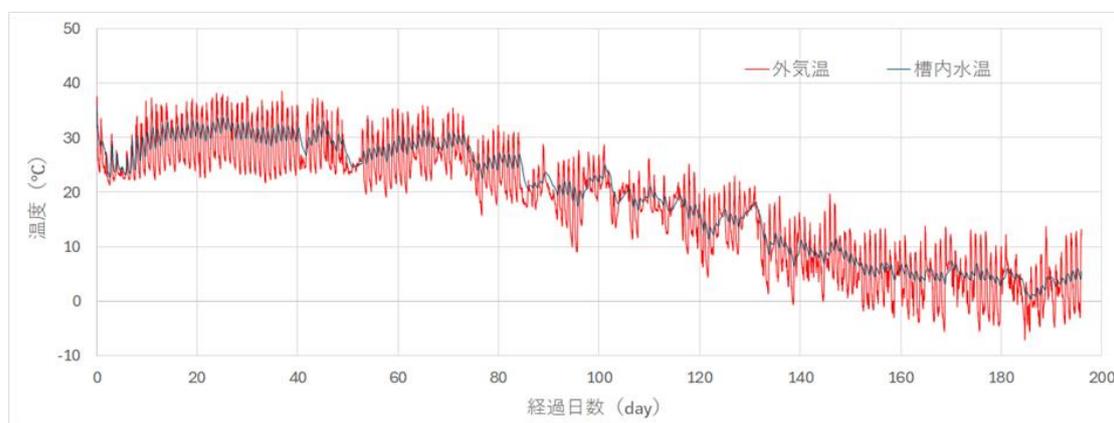


図 2.4-71 屋外試験期間における外気温と植物槽水温の測定値

図 2.4-72 は屋外試験における入口と出口の As 濃度の推移を示したものである。図中で In-TAs は入口の全 As 濃度、In-SAs は入口の溶存 As 濃度、Out-TAs は出口の全 As 濃度、Out-SAs は出口の溶存 As 濃度をそれぞれ示している。

室内試験と同様、入口の As 濃度には変動が見られ、また全 As 濃度と溶存 As 濃度の差が 100~200 $\mu\text{g/L}$ 程度認められる場合が多いことから、懸濁態の As が相当量流入していることがわかる。各測定日の入口と出口の溶存 As 濃度差に着目すると、通水開始から 60 日まではほとんど濃度差が認められていないのに対し、60 日以降 130 日にかけては数 10 $\mu\text{g/L}$ 程度の濃度差が認められている測定日が多くなっており、シダ類による As の吸収が生じているものと思われる。130 日以降ではこの濃度差の傾向は認められなくなり、むしろ出口の As 濃度の方が高くなっている測定日が多く生じている。図 2.4-71 の温度データを見ると、130 日以降の植物槽水温は 10°C 以下に低下している。この温度低下の影響でシダ類の As 吸収能力が低下したため、130 日以降出口側の As 濃度の低下が認められなくなったものと考えられる。一方で冬季に入り、植物槽入口の As 濃度の低下傾向が顕著となっており、130 日以降ではほとんどの測定日で入口の溶存 As 濃度が排水基準値の 100 $\mu\text{g/L}$ を下回っている。

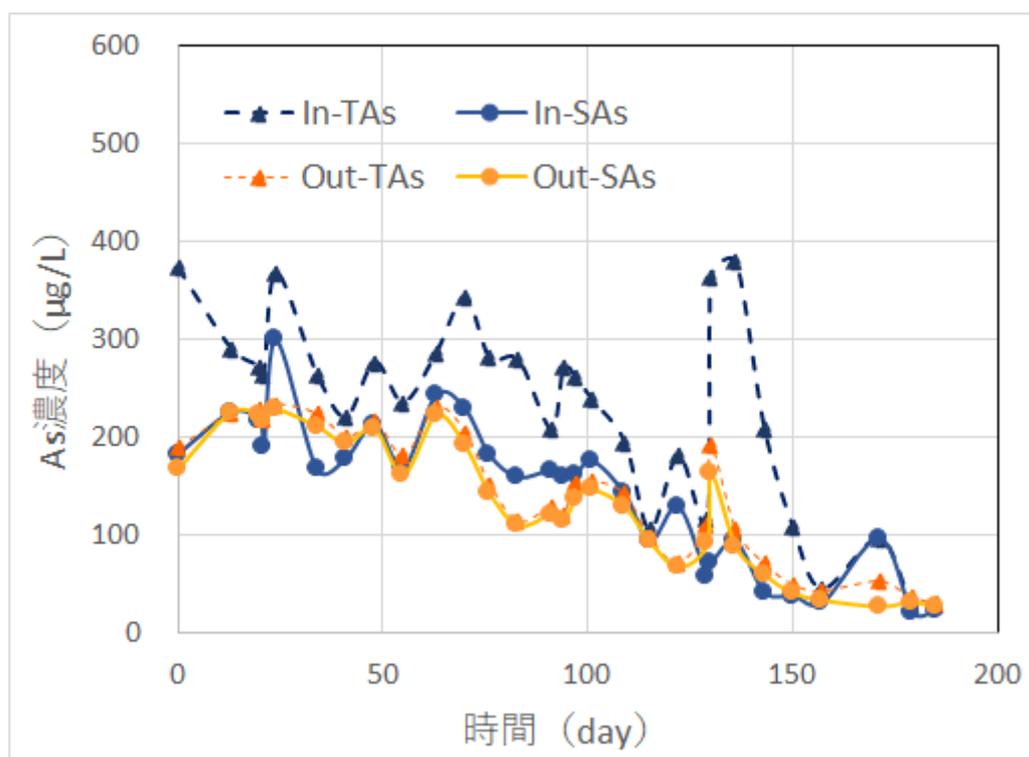


図 2.4-72 屋外試験における入口と出口の As 濃度の推移

図 2.4-73 は屋外試験で溶存 As の吸収が進行したと考えられる 9 月 30 日から 10 月 18 日の間の植物槽入口と出口における溶存 As 濃度と全 As 濃度の推移を示したものである。10 月 18 日のデータを例にとると、入口の全 As 濃度は 271 $\mu\text{g/L}$ で内訳は溶存態が 158 $\mu\text{g/L}$ 、懸濁態が 113 $\mu\text{g/L}$ 、また出口の全 As 濃度は 121 $\mu\text{g/L}$ で内訳は溶存態が 114 $\mu\text{g/L}$ 、懸濁態が 7 $\mu\text{g/L}$ である。この日の場合、植物槽で吸収された溶存態の As は 45 $\mu\text{g/L}$ となる。また懸濁態で流入した As は大半が植物槽内にとどまり（濃度として 114 $\mu\text{g/L}$ ）、出口から排水中に流出する懸濁態の As は 7 $\mu\text{g/L}$ となっている。他の測定日においても出口から流出する懸濁態の As 量は 10 $\mu\text{g/L}$ 以下の低い濃度になっていることが多く、ほとんどの懸濁態 As が屋外植物槽を通過する間に何らかの形で固定されている。この懸濁態 As 固定の機構としては、シダ類の根によるフィルター効果によるものと推定される。

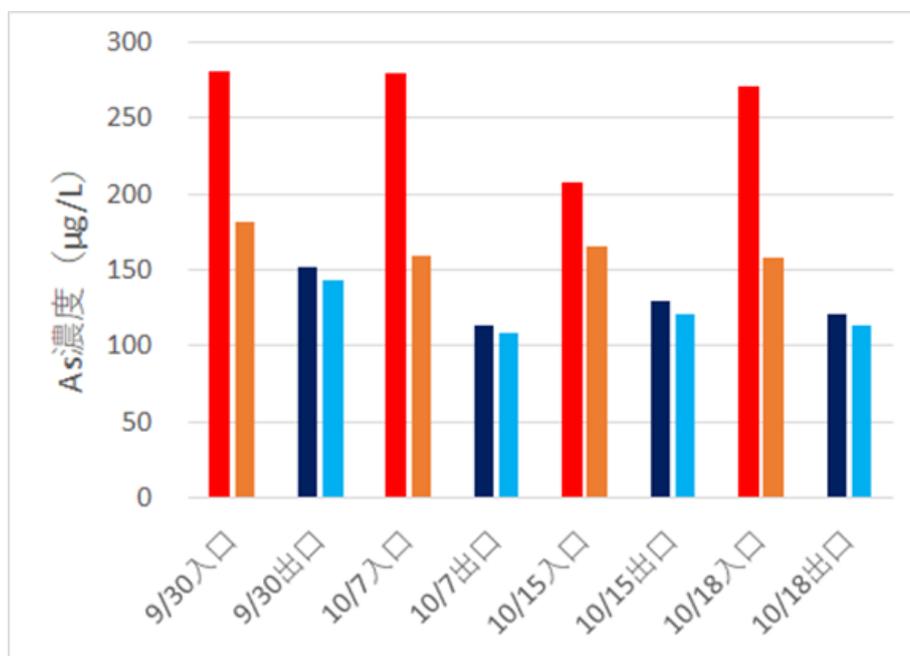


図 2.4-73 屋外試験の入口と出口における溶存 As 濃度と全 As 濃度の推移
 (各項目の左側：全 As (懸濁態+溶存態) 濃度、右側溶存 As 濃度)

次に室内試験と同様に、植物体の分析から As 除去速度の値などを推定していく。試験期間の関係上、令和 7 年 1 月 21 日（運転開始から 185 日目）に屋外植物槽の各区画からオオバノイノモトソウとイノモトソウの植物体をランダムに 8 株ずつ採取し、各部位に分割してそれぞれの As 濃度を分析した。また試験終了日の 2 月 17 日に各区画からすべての植物体を採取し、各部位に分割してそれぞれの重量を測定した。図 2.4-74 に各区画の植物体の As 濃度の分析値を示す。また、表 2.4-25 に屋外試験終了時の植物各部位の乾燥重量、As 濃度及び As 蓄積量を示す。これらの図表中で L1-PC はオオバノイノモトソウの 1 区画目、L2-PC はオオバノイノモトソウの 2 区画目、L3-PM はイノモトソウの 1 区画目、L4-PM はイノモトソウの 2 区画目をそれぞれ示す。

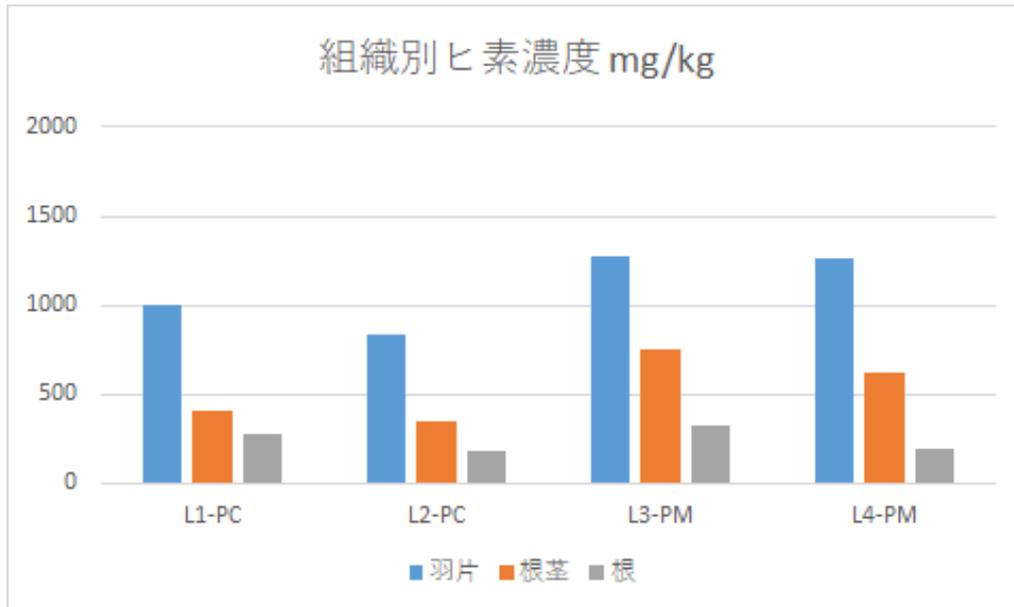


図 2.4-74 屋外植物槽各区画の植物体中の部位別 As 濃度

表 2.4-25 屋外試験終了時の植物各部位の乾燥重量、As 濃度及び As 蓄積量

	乾燥重量(g)			As conc(mg/kg)			As amount (mg)		
	羽片	根茎	根	羽片	根茎	根	羽片	根茎	根
L1-PC	55.22	14.86	188.20	998.22	405.57	275.70	55.12	6.03	51.89
L2-PC	44.46	15.07	15.44	838.88	353.74	188.12	37.30	5.33	2.90
L3-PM	74.32	33.64	24.36	1269.31	756.29	323.51	94.34	25.44	7.88
L4-PM	57.72	36.92	26.14	1261.46	617.91	196.12	72.81	22.81	5.13

表 2.4-25 の結果を整理すると、全運転期間（213 日）でオオバノイノモトソウ及びイノモトソウの植物体全体で吸収蓄積した As 量は 387 mg となる。この値から計算すると、植物槽全体での溶存態 As の除去速度は 1.81 mg/day となり、溶存 As 濃度の減少量で見ると 28.8 µg/L という評価になる。ただしこの値は、気温と水温の低下した 140 日目以降、及び運転開始初期にトラブルが多発した時期にはほとんど植物による As 吸収が起こらなかったと推定されること、また運転開始 94 日目にオオバノイノモトソウを全て入れ替えたことを考えると、低めの評価となっていることが考えられ、運転条件が良好な場合には 2 倍程度の As 吸収速度や As 濃度の減少は期待できる。

2.4.7 まとめ

2.4.7.1 鉄粉を用いた現地通水試験まとめ

プレハブ内通水試験における原水槽～ろ過槽2の通水では、原水の曝気によるFe沈殿物の生成と、その過程における溶存Asの吸着・共沈にあたって、pHやDO、水温はほとんど影響しないことが確認できた。また、砕石を用いたろ過槽は顆粒状鉄粉槽通水前のろ材として適していると言える。

プレハブ内通水試験において、砕石鉄粉槽及びもみ殻鉄粉槽は鉄粉のAs除去性能に差異が生じていた。この差異は、固結や水みちによる流路の規制と、それによる未使用な鉄粉の発生によるものと推定される。砕石鉄粉槽は砕石と鉄粉の粒径差や粒子間隙が大きいため、砕石と鉄粉の通水性に差が生じ、砕石部分が水みちになり易かったと考えられる。Fe溶出能力が減少した水みちを水が流れるため、水が槽内の鉄粉に均一に行き渡らず、未使用な鉄粉が生じたと推定される。一方もみ殻鉄粉槽は、もみ殻と鉄粉の粒径差や粒子間隙が小さいため、通水性の差が小さく水みちが生じにくいいため、全体に水が行き渡り、未使用な鉄粉が少なかったと考えられる。

屋外通水試験における各鉄粉槽は溶存As濃度が排水基準以下を維持しており、鉄粉はまだAs除去性能を発揮可能であると考えられる。プレハブ内通水試験とpHや溶存As濃度、水温等が異なるため、固結の程度やAs除去性能に差異が生じているが、通水を続けることでプレハブ内通水試験と同様の状態になっていくと予想される。

プレハブ内、屋外各鉄粉槽のから回収した鉄粉の表面観察の結果、鉄粉表面にCa、Si、Sを主体とする被覆が確認された。鉄粉表面の被覆は必ずしも存在するわけではなく、少なくとも観察した範囲における一部の鉄粉に確認された。被膜された鉄粉の存在割合がAs除去性能に影響を及ぼす可能性がある。

プレハブ内、屋外各鉄粉槽の通水後の砕石、もみ殻の酸溶出の結果、各成分の濃度が通水前の砕石やもみ殻よりも上昇していた。通水前の砕石表面にFeは少なく、もみ殻には含まれないことから、通水後の砕石及びもみ殻表面のFeは、共に混合した鉄粉から溶出したFeによる殿物由来であると言える。AsはFe殿物に吸着・共沈するため、Feと同様の濃度推移傾向だった。特にもみ殻はプレハブ内、屋外共にAs濃度が砕石に比べて高いことから、Asを吸着・共沈したFe殿物の捕捉能力が、砕石よりも良いと考えられる。

前回調査及び今回調査のプレハブ内、屋外通水試験により、酸性～中性のAs溶存坑廃水において、鉄粉を用いたFe供給によるAs除去が適用可能であることが確認できた。通水による鉄粉の固結や通水性の状況から、少なくとも本試験に類似する条件下での通水にあたって顆粒状鉄粉槽を活用する場合、①ろ材の混合、②ろ過槽の設置、③酸性～中性pHの通水、④滞留時間の調整、⑤攪拌メンテナンスなどを実施することが望ましいと言える。

本プロセスでは、一般的な坑廃水処理場で行うような薬剤の常時添加や反応性を高めるための常時攪拌などを必要としないため、運搬に係る燃料費や攪拌のための電力費の削減が期待できる。特に、低濃度のAsを除去するために鉄系凝集剤などを外部添加する場合は発生する殿物量が多くなり、ポンプによる送泥頻度が高くなることによって電力費も増してしまうが、本プロセスの場合はランニングコスト上の電力費用がかからないため、処理方式としては省エネルギー化に資するものであることも分かった。ただし、本プロセスでは内容物の

入れ替え（全量なのか一部なのかも含めて）などは運転期間の経過とともに必要となるのでそのタイミングでの内容物の運搬などで燃料がかかることは考慮すべきであり、その点も含めた検討をするためにはさらに大きな規模の試験設備による試験が必要である。その場合の試験期間についても内容物の入れ替えが必要となる以上の期間で実施する必要があるため、今後の検討課題として考えられる。

2.4.7.2 植物を用いた現地通水試験まとめ

温度がオオバノイノモトソウの生育に最適な 20°C前後に保たれた室内実験において、内容積 20 L 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 12 槽直列に設置し、脱 Fe 後の As を含有する処理原水を流量 30 L/day（平均滞在時間 8 日間）で連続通水し、約 1 年半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 180 µg/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、植物体の分析から推定される平均的な溶存 As 除去速度は 76 µg/L と見積もられた。水深 20 cm の植物槽で 1 年以上栽培を続けた場合、根の成長が進みすぎてオオバノイノモトソウによる As 吸収に障害が生じてしまうことが判明し、栽培密度や水深等の栽培条件をさらに検討していく必要があることが判明した。

一方、屋外試験では、7 月から 2 月までの約半年間、現地屋外の気象条件で、内容積 500 L の処理槽（4 区画に分割、各区画に 120 株のオオバノイノモトソウとイノモトソウのプラグ苗を設置）で、脱 Fe 後の As を含有する処理原水を流量 63 L/day（平均滞在時間 8 日間）で連続通水した。根のフィルター効果により懸濁態の As はほとんどすべて除去されることが明らかになった。また秋季は最大で 50 µg/L 程度の溶存 As が除去されたが、冬季になると温度の低下によってシダ類の As 吸収活性が大幅に低下することが判明した。植物体の分析値から推定される平均的な溶存 As 除去速度は 29 µg/L と見積もられたが、温度条件等が植物に適したものになっていれば 2 倍程度の除去速度は達成できると推測される。

今後現地での適用を考える上では、冬季の温度対策が重要と考えられる。大規模な適用を考える上では、地中に水路あるいは湿地を作り、その中で植物を栽培する方式とし、地温を利用して処理水の水温低下を防ぐとともに、その上部を簡易なビニールハウス等で覆う形にして熱の流出を防ぐことが必要と考えられる。

一般に、希薄濃度の物質（今回の場合は As）をさらに低濃度まで処理する場合は、高濃度を中程度の濃度まで低減する場合と比較して、用いる薬剤の量を含めた処理工程負荷は大きくなることが想定される。今回のケースでは、前段の曝気槽で除去しきれなかった非常に低濃度の As を除去するというので、植物を用いたプロセスであれば基本的には運転するための電力は必要としないため、既存の坑廃水処理で対処するよりも電力費用は大幅に削減可能であり、省エネルギー化に資する技術であることが示された。

2.5. F 鉱山における高濃度 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 6 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て、高 pH のアルカリ水を長期間安定的に供給することをプロセスの基本概念とし検討を進めた。PAdeCS をウッドチップと混合した条件については、pH 上昇効果が徐々に低下する傾向が認められるものの、重機による充填物の全層攪拌を行うことによって一時的な回復効果は確認できたが、pH 上昇効果を低減しているであろう PAdeCS 表面の析出物の除去などの効果はそれほど高くなく、メンテナンスの回数を重ねるごとにその効果は減衰していった。これにより、検討の方向性として、PAdeCS 表面の被覆の課題に対しては、事後対応ではなく、そもそも被覆が形成されにくい条件設定が必要であり、ウッドチップではなくもみがらと混合する条件での試験について、より詳細に試験を行った。実際に、坑道内試験では PAdeCS ともみがらを混合することで、pH 上昇効果が著しく長期安定化することが分かっており、この条件を実証規模の設備で試験を行った。結果は非常に良好で、スケールメリットにより、坑道内試験の同条件よりもさらに高い pH 上昇効果を確認することができた。また、もみがらはウッドチップよりも比表面積が大きく、充填時にできる空隙一つ一つの大きさも小さくなるため、フィルター効果がより高い性能で発揮され、懸濁体の捕捉性能も非常に高いものであることが確認できた。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、特に、もみがら混合条件の実証規模試験でのメンテナンスの情報を蓄積することが求められる。

目次

2.5.	F 鉱山における高濃度 Zn、Cd 処理の PT 技術.....	2.5-1
2.5.1.	目的.....	2.5-6
2.5.2.	実施内容.....	2.5-6
2.5.3.	既往の研究情報.....	2.5-6
2.5.4.	鉱山現地の環境データ.....	2.5-7
2.5.5.	坑廃水の種類と対象とする坑内水.....	2.5-9
2.5.6.	坑道内試験.....	2.5-13
2.5.6.1.	目的.....	2.5-13
2.5.6.2.	試験条件等.....	2.5-13
2.5.6.3.	結果.....	2.5-16
2.5.6.4.	坑道内試験まとめ.....	2.5-26
2.5.7.	実証試験.....	2.5-27
2.5.7.1.	目的.....	2.5-27
2.5.7.2.	試験設備.....	2.5-27
2.5.7.3.	内容物及び通水条件.....	2.5-29
2.5.7.4.	実証試験結果／水温.....	2.5-31
2.5.7.5.	実証試験結果／HRT、pH.....	2.5-32
2.5.7.6.	実証試験結果／金属濃度.....	2.5-38
2.5.7.7.	実証試験まとめ.....	2.5-44
2.5.8.	総括.....	2.5-45

図目次

図 2.5-1	処理場における最高・最低気温推移	2.5-7
図 2.5-2	処理場における降水量推移	2.5-8
図 2.5-3	処理場における積雪量推移	2.5-8
図 2.5-4	処理場における積雪量（積算）推移	2.5-9
図 2.5-5	処理場の集水桝	2.5-10
図 2.5-6	集水桝における各坑廃水の流量	2.5-10
図 2.5-7	集水桝における各坑廃水の流量割合	2.5-11
図 2.5-8	集水桝における各坑廃水の pH	2.5-11
図 2.5-9	坑内水の流量推移	2.5-12
図 2.5-10	坑内水の pH 推移	2.5-12
図 2.5-11	坑内水の金属濃度推移	2.5-12
図 2.5-12	坑道内試験実施状況	2.5-14
図 2.5-13	坑道内試験条件（2024 年 6 月時点）	2.5-15
図 2.5-14	坑内の気温及び各反応槽出口の水温	2.5-16
図 2.5-15	坑道内試験の石灰石槽と PA 槽の HRT	2.5-18
図 2.5-16	坑道内試験の原水、石灰石槽、PA 槽の出口 pH	2.5-19
図 2.5-17	PA11 のメンテナンス（内容物の取り出し&再充填）（2025 年 3 月）	2.5-19
図 2.5-18	溶解性 Fe 濃度の推移	2.5-20
図 2.5-19	石灰石槽メンテナンス前後の様子（2024 年 6 月）	2.5-21
図 2.5-20	溶解性金属濃度（ろ過サンプル）	2.5-23
図 2.5-21	pH と溶解性金属濃度との相関	2.5-24
図 2.5-22	全濃度（未ろ過サンプル）	2.5-25
図 2.5-23	各条件要素の比較	2.5-26
図 2.5-24	実証規模試験設備（中身は空の様子）	2.5-27
図 2.5-25	実証規模試験 導水経路	2.5-28
図 2.5-26	実証規模試験 冬季の積雪状況	2.5-28
図 2.5-27	内容物の混合から投入、通水開始までの様子	2.5-30
図 2.5-28	充填後の槽内断面図等	2.5-31
図 2.5-29	水温の変動	2.5-31
図 2.5-30	HRT の経時変化（石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1 及び 2）	2.5-32
図 2.5-31	石灰石槽の見た目の変化	2.5-33
図 2.5-32	pH の経時変化（原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1）	2.5-34
図 2.5-33	バッチ試験の結果（黒実線：新品 PAdeCS、実線：1 回目サンプル、点線：2 回目サンプル）	2.5-35
図 2.5-34	pH の経時変化（原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 2）	2.5-36
図 2.5-35	坑道内試験 PA9（PAdeCS 粒径 10-20 mm、HRT 12 h）、坑道内試験 PA15（PAdeCS 粒径 5-10 mm、HRT 12 h）、実証試験 PAdeCS 反応槽 2 の pH 挙動の比較	2.5-37

図 2.5-36	溶解性 Fe 濃度の経時変化（原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1 及び 2）	2.5-38
図 2.5-37	溶解性濃度（Zn、Cd、Cu、Pb）の経時変化（原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1 及び 2）	2.5-39
図 2.5-38	pH と溶解性濃度（Zn、Cd、Cu、Pb）との相関（原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1 及び 2）	2.5-40
図 2.5-39	全濃度（Zn、Cd、Cu、Pb）の経時変化（原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1 及び 2）	2.5-41
図 2.5-40	PAdeCS 反応槽 2 の深度別採水管設置の様子（-25 cm、-50 cm、-75 cm、-100 cm＝出口）	2.5-42
図 2.5-41	各深度のサンプルとバッチ試験の様子	2.5-43
図 2.5-42	PAdeCS 反応槽 2 の深度別 pH の経時変化（石灰石槽出口、port1：-25 cm、port2：-50 cm、port3：-75 cm、出口：-100 cm）	2.5-43

表目次

表 2.5-1	坑内水の流量及び水質（2018/9～2025/8）	2.5-11
表 2.5-2	坑道内試験条件.....	2.5-15
表 2.5-3	実証規模試験設備の概要まとめ.....	2.5-28
表 2.5-4	実証試験の運転条件.....	2.5-29
表 2.5-5	試験全体のまとめ.....	2.5-45
表 2.5-6	PAdeCS プロセスの総まとめ	2.5-46

2.5.1. 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。

2.5.2. 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、同鉱山敷地内で坑道内小規模試験及び屋外実証試験を実施し、処理プロセスの最適化に資する検討及び課題の整理を行った。

今年度の実施内容の概要は下記のとおりである。

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 坑道内試験によるデータ取得及び解析

坑道内に設置した小規模試験設備で実坑内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うことで現状の最適条件の検討を行った。

③ 実証試験によるデータ取得及び解析

屋外に設置した実証試験設備により、スケールアップした際の処理性能やその持続性、またメンテナンスの方法や効果、その頻度について知見を蓄積し、情報を整理した。

2.5.3. 既往の研究情報

過年度事業以前に得られた代表的知見としては以下が挙げられる。

- pH 上昇効果及びコスト面から高 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、 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、その表面が主に金属析出物によって被覆されてしまい、pH 上昇効果が低下する傾向があるが、ウッドチップやもみがらと混合して充填することで、詰まりの防止や pH 上昇効果の長期持続化が可能。特に、もみがらと混合することにより、

ウッドチップ混合時よりも大幅に pH 上昇効果の長期持続性が発揮された。

本年度の調査研究では、石灰石と PAdeCS を用いた二段階プロセスを基本構成とし、プロセスの概念は次のとおりである。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_3^- を供給する。その後、後段では槽内に PAdeCS をもみがらなどの構造体と混合して充填した反応槽でさらに pH を上昇させ、前段で供給された HCO_3^- により炭酸塩や水酸化物として析出除去を目指した。しかし、研究の進捗とともに、PAdeCS 反応槽の pH 制御が極めて難しく、パッシブ的な長期運転としての実用性が低い可能性が示唆されたため、その代替法として、PAdeCS 反応槽（もみがら等の構造体と混合するとなお良い）により安定的に高 pH のアルカリ水を持続的に生成し、このアルカリ水を鉱山の他の処理原水の処理に利用することで鉱山全体の坑廃水をパッシブ的に処理できる可能性についても検討を進めた。

2.5.4. 鉱山現地の環境データ

処理場における、最高・最低気温の推移を図 2.5-1 に、降水量推移を図 2.5-2 に、積雪量推移を図 2.5-3 に、また積雪量（積算）推移を図 2.5-4 に示す。鉱山及びその坑廃水処理場は、山奥に位置しており、年間最高／最低気温は 35°C / -10°C 前後である。降水については、夏季に短時間でまとまった雨が降ることがしばしばあり、冬季は積雪があり、多い年で積算深度は 2.5m に達することもある。2023-2024 年シーズンの冬季は全国的に記録的に積雪が少なかったものの、基本的には豪雪地域であるため、PT のシステムや設備は積雪を考慮する必要がある。

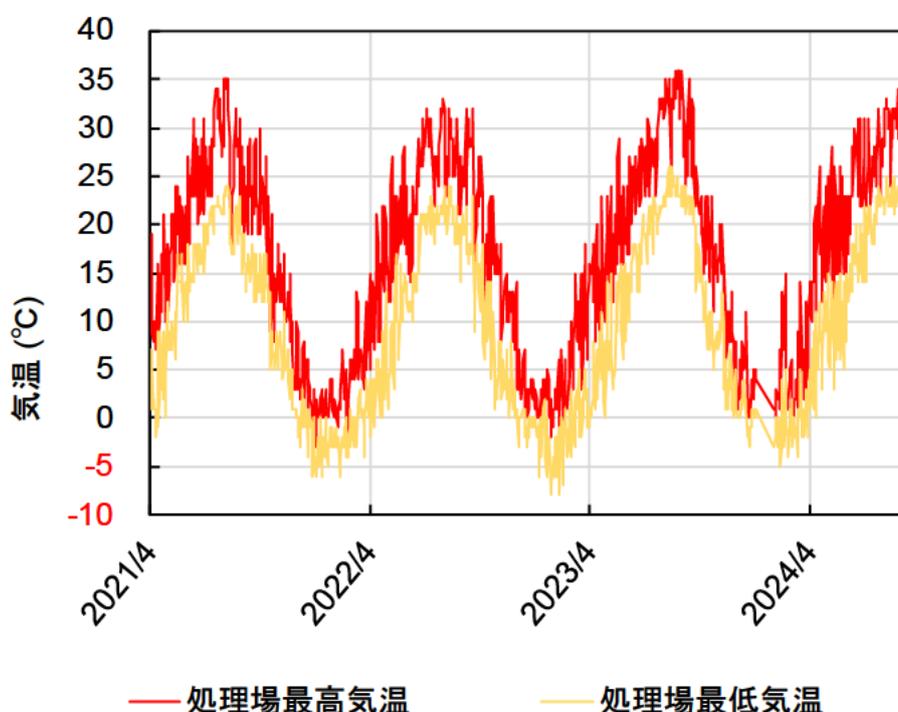


図 2.5-1 処理場における最高・最低気温推移

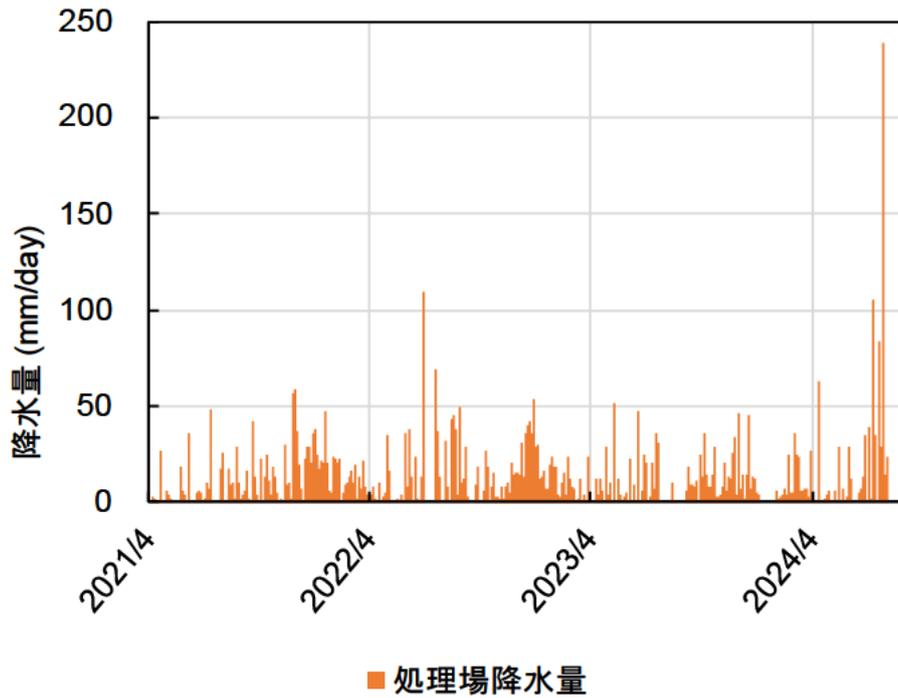


図 2.5-2 処理場における降水量推移

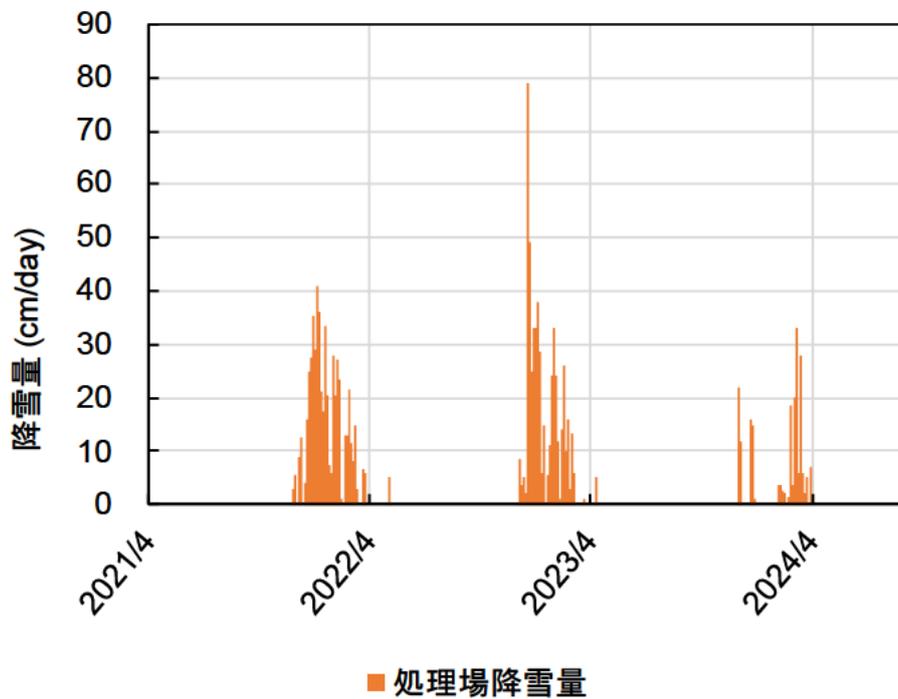


図 2.5-3 処理場における積雪量推移

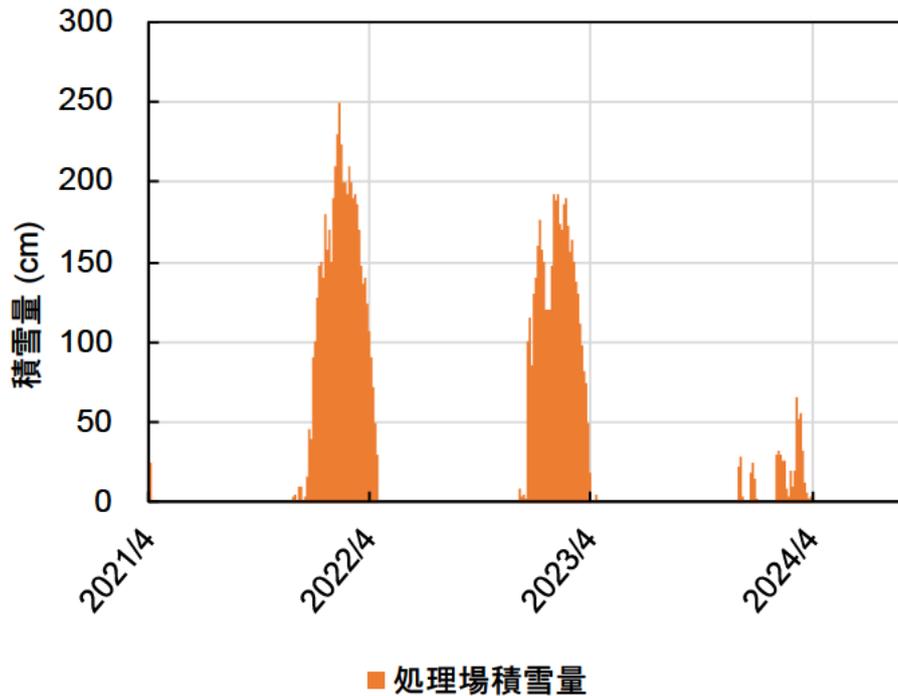


図 2.5-4 処理場における積雪量（積算）推移

2.5.5. 坑廃水の種類と対象とする坑内水

F 鉱山では、複数の坑廃水を 1 か所に集水し（図 2.5-5）、原水槽で水質を均一化して処理場に導水している。一部、集水桝には集水されずに直接原水槽に導水されるものもあるが、これは間欠導水のため現況把握の対象外とした。集水桝における坑廃水 6 種類の流量を図 2.5-6 に、流量割合を図 2.5-7 に、また、pH を図 2.5-8 に示す。



図 2.5-5 処理場の集水桝

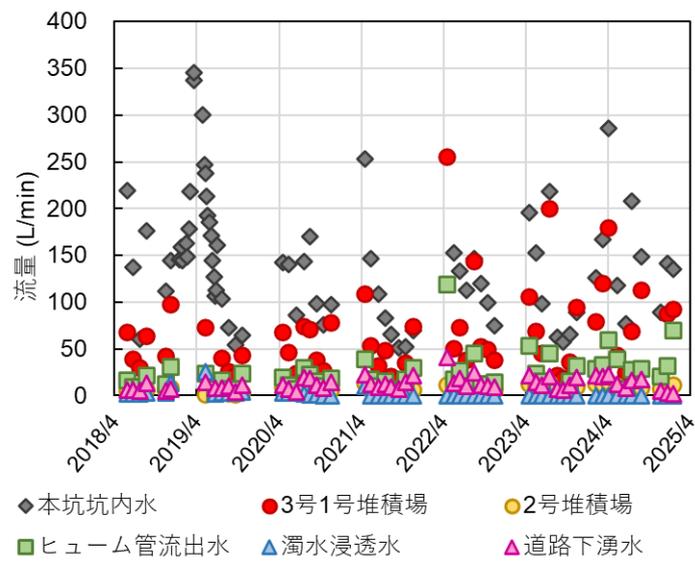


図 2.5-6 集水桝における各坑廃水の流量

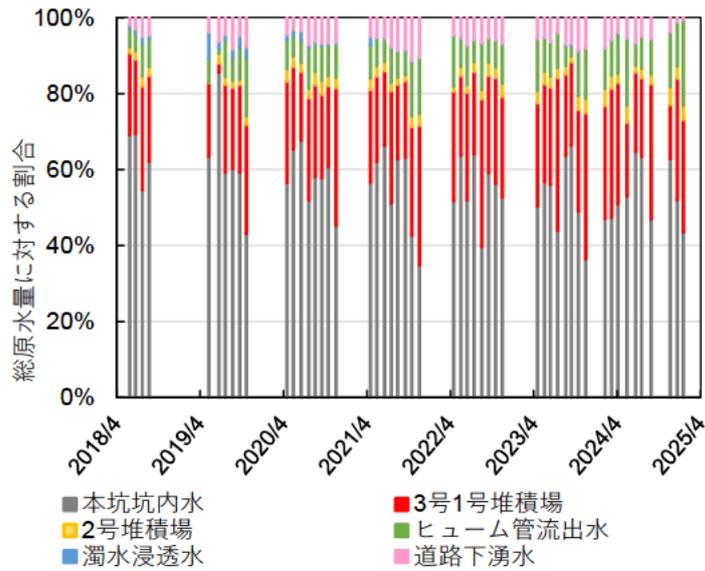


図 2.5-7 集水樹における各坑廃水の流量割合

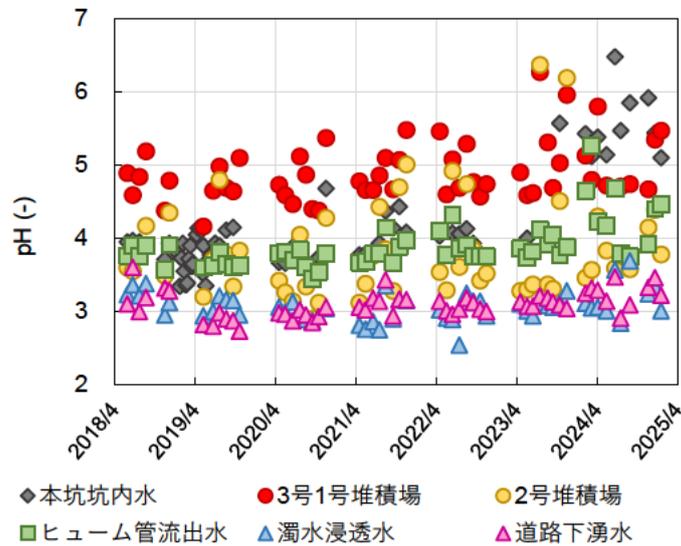


図 2.5-8 集水樹における各坑廃水の pH

既往の試験では、複数ある坑廃水の中でおおよそ 50%の流量割合を占める本坑坑内水（厳密には坑内から出てくる坑内水と、坑内壁面からの湧水及び坑口周辺の浸透水を含んだ水）のうちの、坑内から出てくる坑内水（以降、坑内水と称す）を処理対象としており、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2025年の平均値・最大値・最小値を表 2.5-1 に、流量の推移を図 2.5-9 に、pH の推移を図 2.5-10 に、金属濃度の推移を図 2.5-11 に示す。

表 2.5-1 坑内水の流量及び水質（2018/9～2025/8）

	pH	流量	Zn	Cu	Pb	Cd	Fe	Al	Ca	Si
	-	L/min	mg/L							
平均	4.1	79	19	9	2.1	0.21	1.8	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	3.1	0.7	0.11	0.1	1.7	4.7	10

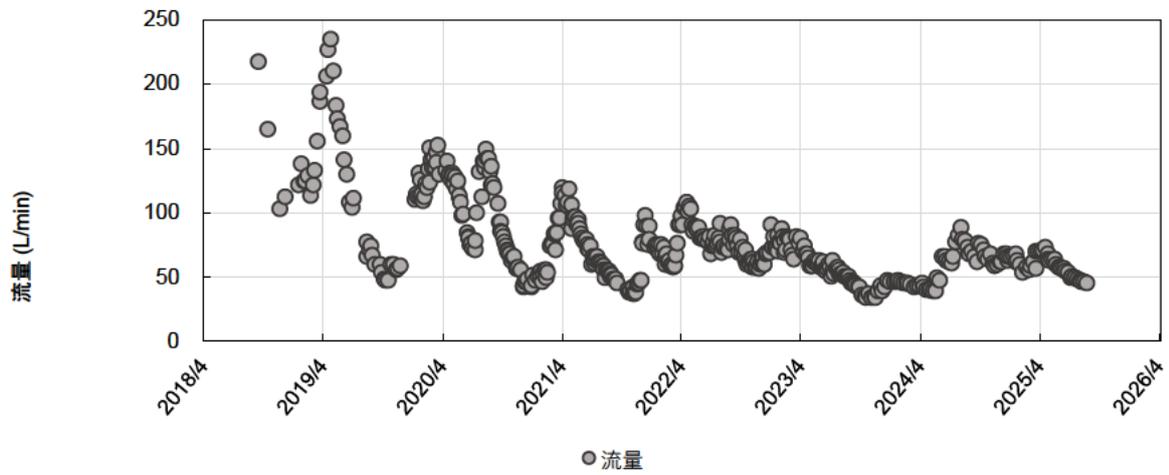


図 2.5-9 坑内水の流量推移

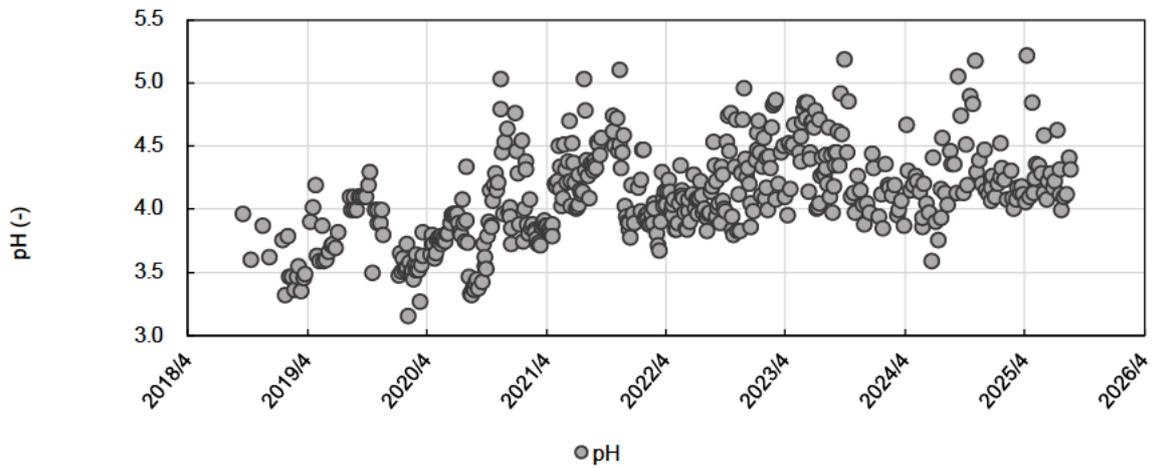


図 2.5-10 坑内水の pH 推移

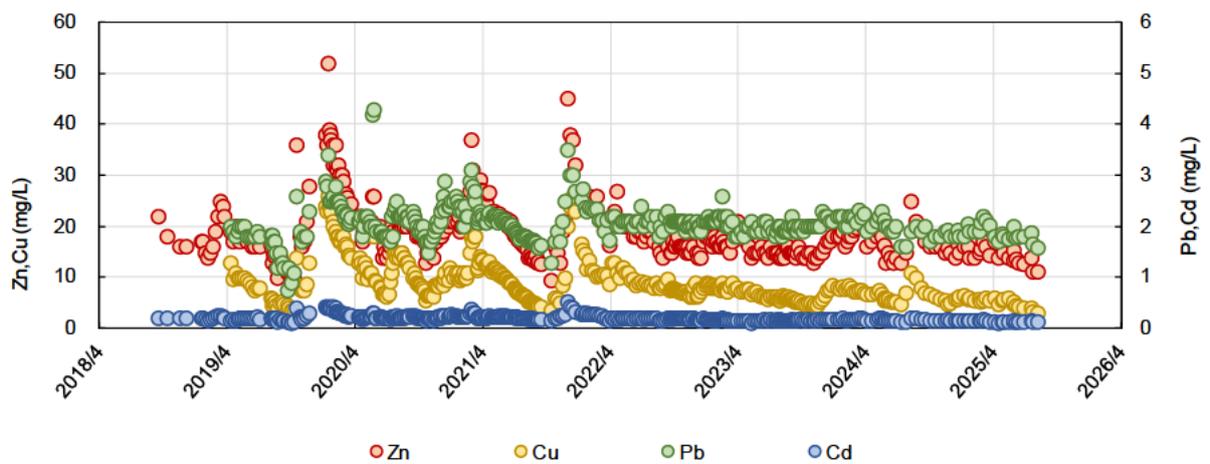


図 2.5-11 坑内水の金属濃度推移

F 鉱山の坑内水は、平均して 100 L/min を下回る流量であり、湯水期、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が、直近 3 年ではこの傾向は確認されていない。

2.5.6. 坑道内試験

2.5.6.1. 目的

坑道内で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 反応槽の内容物及び HRT の検討を行う。また、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や対処法、その効果についても情報を整理する。

2.5.6.2. 試験条件等

試験の実施状況については図 2.5-12 に示すとおり。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鉦山坑道内に設置した。反応槽については前段の石灰石槽、後段の PAdeCS 反応槽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。坑内水の原水受槽から前段の石灰石槽に導水し、その出口の水を一度中間受槽に溜め、そこから後段の PAdeCS 槽へ定量ポンプで導水した。前段の石灰石槽は容積 85.8 L（底面積 2,145 cm²、深さ 40 cm）の槽に内容物厚 30 cm、水封厚 5 cm、後段の PAdeCS 槽は容積 26.4 L（底面積 660 cm²、高さ 40 cm）の槽に内容物厚 30 cm（一部 25 cm もあり）、水封厚 5 cm 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 2.5-12 坑道内試験実施状況

各反応槽に充填した内容物及び HRT 等の試験条件を表 2.5-2 と図 2.5-13 に示した。既往の試験の経緯としては、PAdeCS 単独の内容物で運転した場合、槽内で生じた析出物による詰まりにより pH 上昇効果の低減が確認されたため、PAdeCS をウッドチップと混合して反応槽に充填して試験を実施していた。しかし、ウッドチップ混合条件でも安定的な処理性能は 4～5 か月程度しか持続しなかったため、ウッドチップの代わりにもみがらを PAdeCS と混合して試験を行うと、処理性能が劇的に改善した。これは、PAdeCS の被覆のメカニズムと関係しており、PAdeCS の被覆は Zn のケイ酸塩を主成分とする被膜形成によるものであると考えられているが、Si の供給源となるもみがらを一緒に混合した場合は、もみがら表面も Zn のケイ酸塩の析出場となるため、Zn のケイ酸塩による被膜形成が PAdeCS 表面に集中することを軽減することができる。これにより、もみがらと混合することで PAdeCS の被覆される表面積が減少し、pH 上昇効果の長期化に貢献したと考えられる。このような背景により、PAdeCS ともみがらの混合物を基本の内容物として選定し、PAdeCS 粒径と HRT の組み合わせを変えて比較試験を行った。

表 2.5-2 坑道内試験条件

内容物、混合比	底面積 cm ²	充填 層厚 cm	充填 体積 L	空隙 率 -	HRT h	流量 mL/min	試験 期間
石1 石灰石 5-20mm	2,145	30	64.4	0.45	3	160	2022/6-
PA9 PAdeCS(10/20) : もみがら =1 : 1 (体積比)	660	30	19.8	0.5	12	13.7	2023/10-
PA11 PAdeCS(10/20) : もみがら =1 : 1 (体積比)	660	30	19.8	0.5	6	27.5	2024/1-
PA13 PAdeCS(5/10) : もみがら =1 : 1 (体積比)	660	30	19.8	0.47	6	25.9	2024/3-
PA15 PAdeCS(5/10) : もみがら =1 : 1 (体積比)	660	25	16.5	0.47	12	10.8	2024/4-

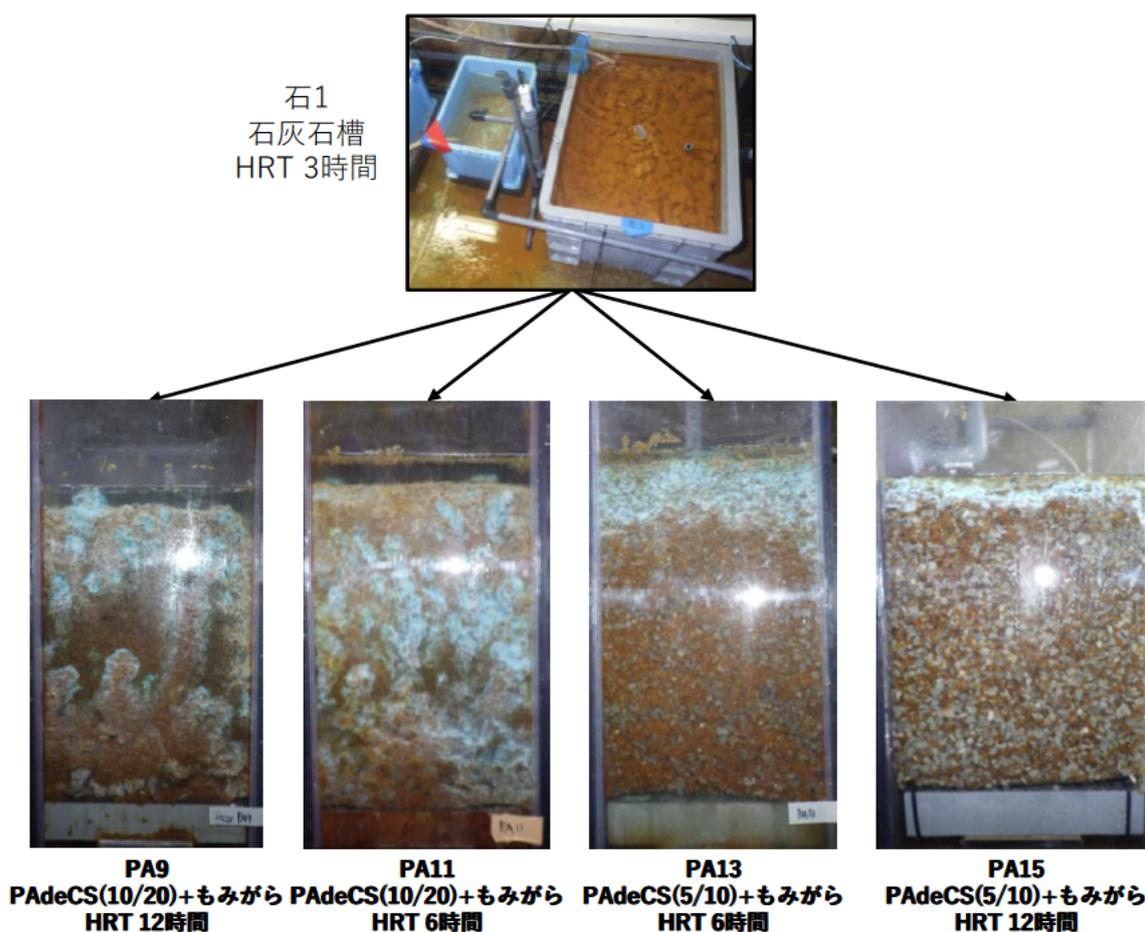


図 2.5-13 坑道内試験条件 (2024年6月時点)

2.5.6.3. 結果

(1) 水温、HRT、pHの推移

試験期間中の坑道内気温及び水温を図 2.5-14 に示す。坑道内の気温は 7~15°Cで年間変動しており、各試験槽出口の水温は坑内気温及び槽内の HRT に呼応して変動した。例えば PA9 における最低水温は 8°C、最高水温は冬期の水温低下は 18°Cであった。ここで、坑道内試験については、後述する屋外実証試験ほど水温変動が激しくないこと、また、それぞれの試験条件を開始した時期が異なるため、後述するグラフの横軸は年月日ではなく経過日数で表すこととする。

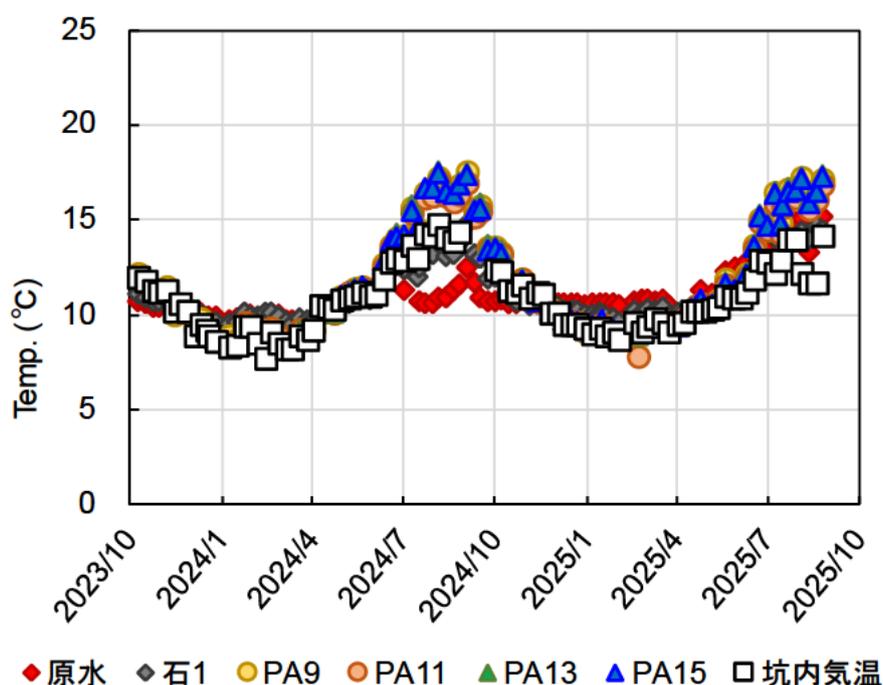


図 2.5-14 坑内の気温及び各反応槽出口の水温

各試験条件における HRT を図 2.5-15 に、pH を図 2.5-16 に示した。PAdeCS 槽の前段には石灰石槽を設置しており（図 2.5-13 のとおり）、pH 4 程度の原水が石灰石槽の出口では pH 6 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期化でき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る。石灰石槽の詳細については金属濃度と一緒に後述する。

PA9、PA11、PA13、PA15 の試験条件のポイントとしては、PAdeCS 粒径の比較（5-10 mm または 10-20 mm）と HRT の比較（6h または 12 h）である。PA11 及び PA13 は設定 HRT が 6 h であり、試験期間中の HRT 変動は少なく安定して一定流量が通水できた。一方で、PA9 及び PA15 は設定 HRT が 12 h であり、通水流量が低いため、一定量での通水調整が難しく、実際の HRT としては比較的ばらつきが出たが、平均して概ね HRT 12 h 程度とすることができた。また、全 PA 槽において、試験途中における試験条件の変更や中長期的な通水停止などは行っておらず、常に一定条件で試験を運転することができた。

pH の挙動については、基本的にどの条件でも通水期間が長くなるに伴って出口 pH の低下

傾向が認められることは変わりなかったが、その低下傾向が生じるまでの経過日数や、低下の傾きに顕著な差がみられた。試験を立ち上げる際に、PAdeCS ともみがらを体積比 1 : 1 で一緒に混合するが、この際使用する PAdeCS は事前洗浄などはしていないため（実際のスケールアップ条件での立ち上げ手順を考慮）、PAdeCS 表面に微細な粉末などが付着しているままの状態であったことにより、通水初期はこの影響があったと考えられる。特に小さい粒径（5-10 mm）の PAdeCS を使用した PA13 と PA15 では、通水初期には pH 13 を超える値となっており、その後 pH 12 前後までの急激な低下傾向が確認された。一方で、大きい粒径（10-20 mm）の PAdeCS を使用した PA9 と PA11 では、通水初期にそこまでの過剰な pH 上昇は確認されなかったため、PAdeCS 表面に付着した微粉が通水初期の pH に与える影響は、粒径が小さい PAdeCS を使用した条件の方が大きい、ということも確認できた。

●粒径の比較

同 HRT 条件で粒径が異なる PA9（10/20、HRT 12 h）と PA15（5/10、HRT 12 h）を比較すると、特に試験開始後およそ 200 日以降の pH 上昇効果の持続性に明確な差異がみられた。粒径が大きい PA9 では pH の低下傾向が確認され、試験開始後約 300 日で pH は 11.0 前後まで低下し、450 日以降では pH 10 程度になる場合もあった。一方で小さい粒径の PA15 では、PA9 の pH の低下傾向の分岐点となった試験開始後 200 日を過ぎても安定して pH 12 前後を維持することができ、試験開始後およそ 360 日以降に推移範囲が pH 11 点台になったが、それでも低下傾向は緩やかであり、比較的安定してアルカリ供給の役割を果たしていた。

また、HRT 6 h 条件で粒径が異なる PA11（10/20、HRT 6 h）と PA13（5/10、HRT 6 h）を比較しても基本的な傾向は同上である。ただ、HRT が半分になっているため、低下傾向が表れる分岐点は試験開始後約 110 日であり、HRT ではなく積算通水量で考えると比較的整然とした結果となっていると考えられる。

●HRT の比較

粒径が 10-20 mm の条件で HRT が異なる PA9（10/20、HRT 12 h）と PA11（10/20、HRT 6 h）を比較すると、やはり HRT の長い PA9 の方が pH 上昇効果の長期持続性が高く維持できていることが分かる。粒径が小さい 5-10 mm の条件である PA13（5/10、HRT 6 h）と PA15（5/10、HRT 12 h）を比較しても、同様に HRT が長い方が安定してより高アルカリを維持している結果が得られた。HRT の差（12 h と 6 h）による影響は、粒径の差（10-20 mm と 5-10 mm）による影響よりも大きく現れたと考えられる。

●メンテナンスの効果

PA9（10/20、HRT 12 h）と PA11（10/20、HRT 6 h）において、pH 上昇効果が低下してきたため、内容物の全量攪拌のメンテナンスを行った。メンテナンスは、まず槽内の水をすべて排水し、その後槽内の内容物（PAdeCS ともみがらの混合物）をすべてバケツに取り出し、ある程度人力で攪拌した後、特に洗浄などは行わずに、再度槽内に充填する方法で行った（図 2.5-17）。

PA11（10/20、HRT 6 h）については、340 日後以降で全 Zn 濃度が 2 mg/L を超えるようにな

ったため、402日後にメンテナンスを行った。結果としては、ほんの一時的な pH 上昇効果の回復が見られたものの、2週間程度で再度 pH はメンテナンス前の水準まで戻り、全 Zn 濃度も再度徐々に上昇していった。その後、496 日後に再度同様の方法でメンテナンスを行ったが、pH 上昇効果の顕著な回復傾向は確認できなかった。PA11 は、PAdeCS の粒径が大きいため、特に PAdeCS 周辺の空隙が大きく、生じた殿物が下層に移動するような現象が示唆され、メンテナンス実施前から全深度で青白色の析出物が特に PAdeCS の周辺に分布している様子が見られたので、メンテナンスを行った段階ではすでに大半の PAdeCS の表面の反応性が失われており、攪拌メンテナンスではそれを効果的に打開することができなかった。

PA9 (10/20、HRT 12 h) は PA11 よりも HRT が長いいため、メンテナンスが必要になるまでの期間が長く、566 日後に行った。しかし、メンテナンスにより pH 上昇効果が改善されるような傾向は見られなかった。

粒径が小さい条件である PA13 (5/10、HRT 6 h) と PA15 (5/10、HRT 12 h) については、それぞれ 530 日と 500 日ほど試験を継続したが、その間に全 Zn 濃度は 2 mg/L を超過することがなかったため、メンテナンスは実施しなかった。今後、小さい粒径の PAdeCS を使用した条件でメンテナンスをした場合の結果も得られれば改めて整理したいと考えている。

以上のさまざまな比較から、今回試験を行った 4 条件の中で、pH 上昇効果を最も安定して持続的に発揮できたのは粒径が小さく HRT の長い PA15 (5/10、HRT 12 h) であることが確認できた。この条件では、試験を行った全期間 (約 500 日間) で pH 11 以上を維持し、各金属濃度も懸濁体含めて良好に処理できることが分かった。

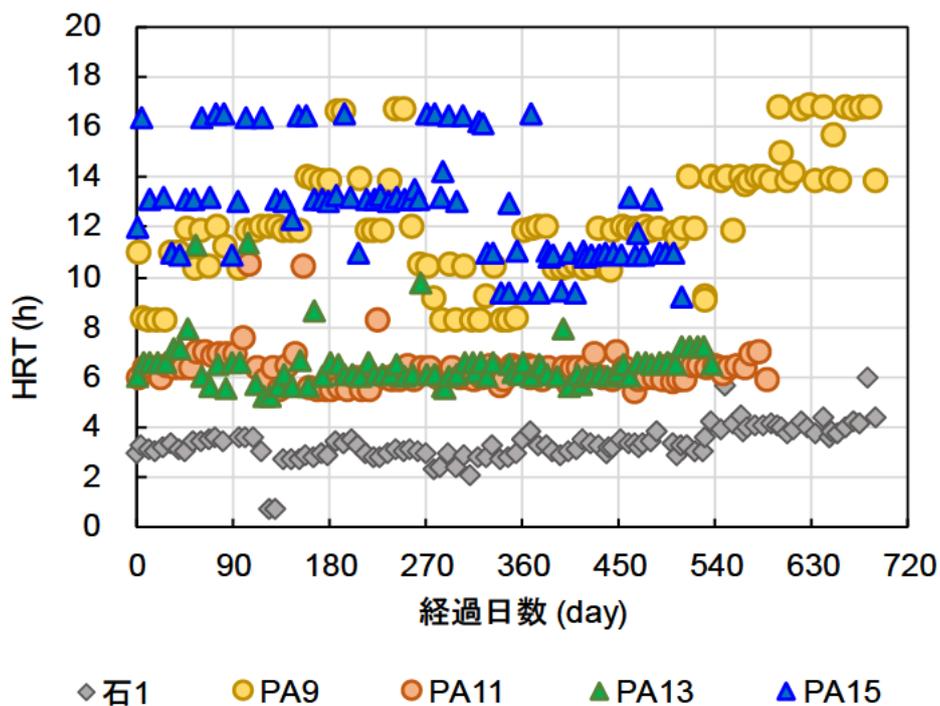
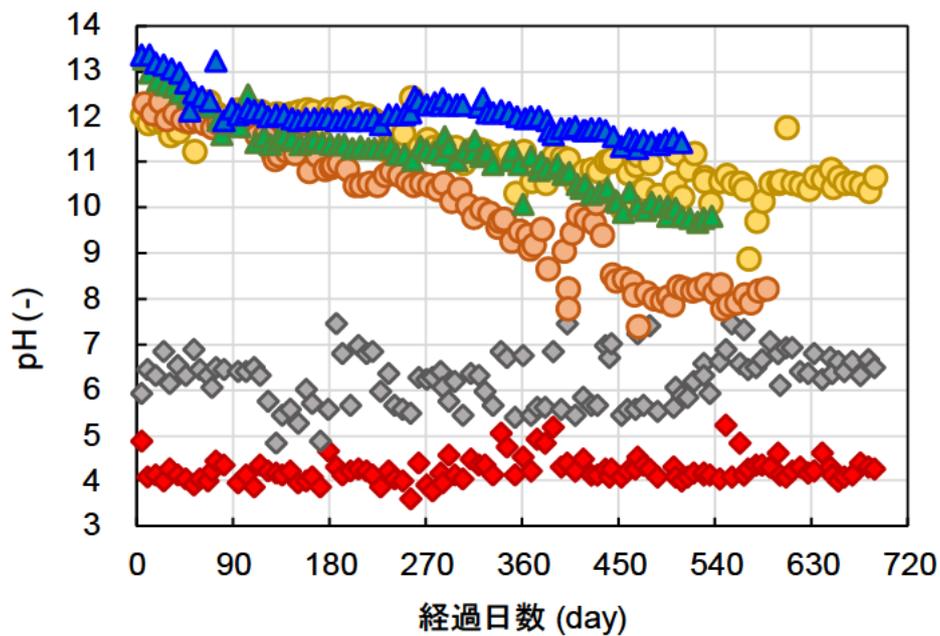


図 2.5-15 坑道内試験の石灰石槽と PA 槽の HRT



◆ 原水 ◆ 石1 ● PA9 ● PA11 ▲ PA13 ▲ PA15

図 2.5-16 坑道内試験の原水、石灰石槽、PA 槽の出口 pH

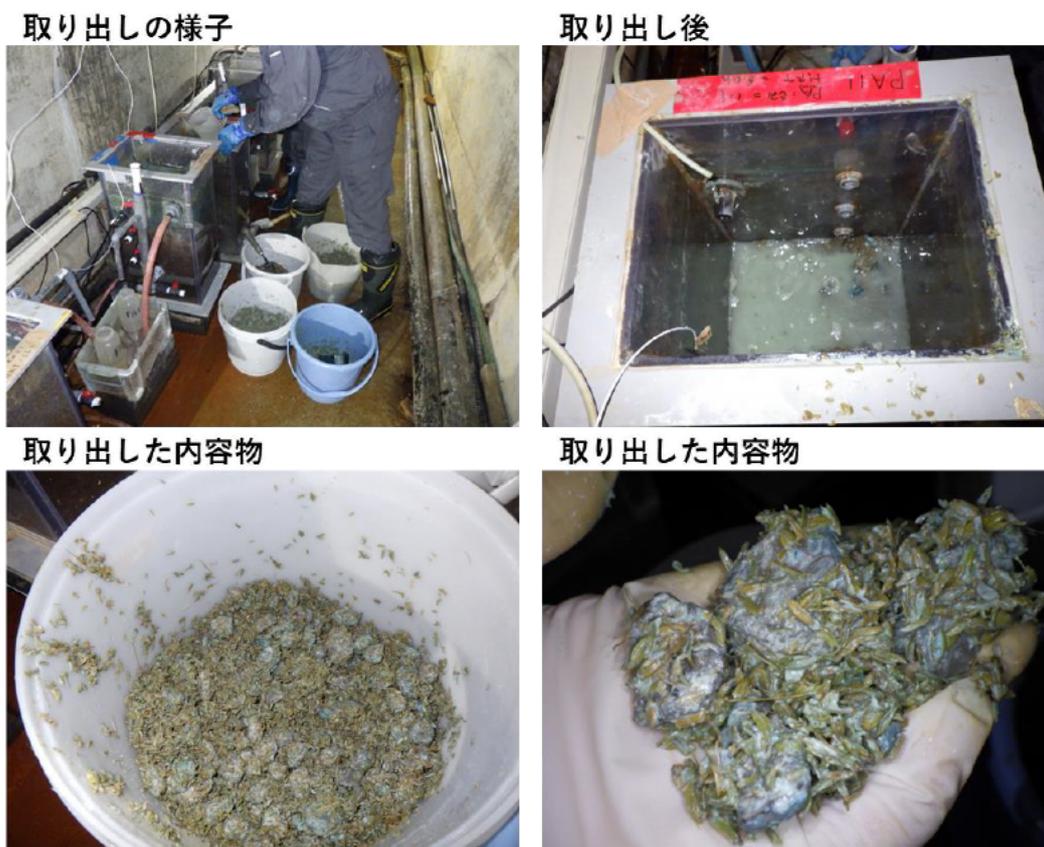


図 2.5-17 PA11 のメンテナンス (内容物の取り出し&再充填) (2025年3月)

(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）は平均 1.9 mg/L 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は大きい。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析出物に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ポイントである。溶解性 Fe 濃度を図 2.5-18 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 2.5-16 に示すとおり安定して pH 6 程度まで中和できており、急激な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。

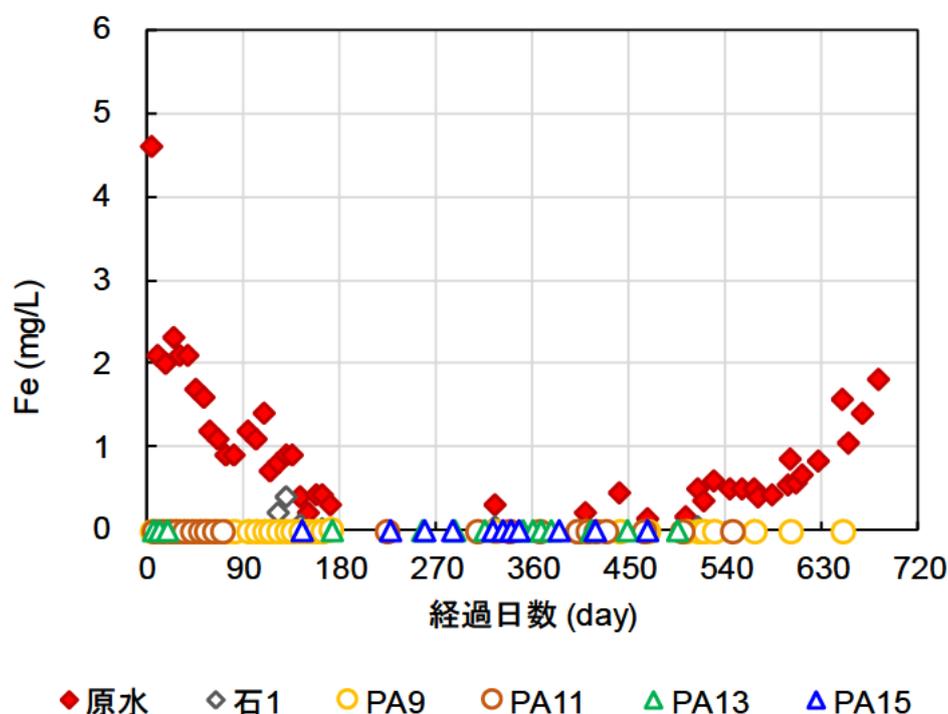


図 2.5-18 溶解性 Fe 濃度の推移

石灰石槽は 2022 年 6 月に試験開始を開始しており、ドレーンによるメンテナンスなどを何度か実施しているが、試験開始から 3 年以上が経過していても、安定して期待した処理ができています。直近のメンテナンスでは、2024 年 6 月に内容物（石灰石）をすべて取り出し、槽内底部の褐色沈殿物の除去を行った。その時の様子を図 2.5-19 に示す。取り出した石灰石は、表層のもの、深部のものに限らず、鉄沈殿物は付着しているもののそれが沈着しているということはなく、水中で少し動かすだけで簡単に鉄沈殿物は取れた。取り出した石灰石のすべてを、特段洗浄することなく、再度槽内に充填した。これにより表層の見た目も鉄沈殿物は除去されており、石灰石槽の pH 挙動を見るとメンテナンスの前後で pH 5.5 から pH 6.3 まですぐに回復する効果も確認できた。

取り出し前



取り出した石灰石



再投入後



取り出し後



取り出した石灰石



再投入後（水中）



図 2.5-19 石灰石槽メンテナンス前後の様子（2024年6月）

(3) 金属濃度

各槽の溶解性金属（Zn、Cd、Cu、Pb）濃度を図 2.5-20 に示す。前段の石灰石槽を通過後は pH 6 前後まで上昇するが Zn、Cd は殆ど減少せず、Cu は僅かに減少し、Pb は約 50 % 程度が除去される結果となった。Pb は特に炭酸塩で析出しやすいことが要因と考えられる。この 4 元素の中では、Cu が最も低い pH 域で析出するため、溶解性 Cu の処理性能は非常に良好である。また、溶解性 Pb についても、水酸化物に加えて PA 槽の中でも炭酸塩として析出する

ことも考えられ、処理性は良好であった。一方で、溶解性 Zn と溶解性 Cd について、PA9 (10/20、HRT 12 h)、PA13 (5/10、HRT 6 h)、PA15 (5/10、HRT 12 h) では処理性は良好であったが、PA11 (10/20、HRT 6 h) で試験開始から 270 日以降、出口の濃度が上昇する傾向がみられた。これは pH 上昇効果が低くなったことが要因と考えられ、この確認のために pH と溶解性金属濃度の相関を図 2.5-21 に示す。図 2.5-21 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、炭酸塩としても析出している可能性も示唆している。PA11 (10/20、HRT 6h) のプロットでは、pH が上がらなくなってきたことに伴って、溶解性 Zn と溶解性 Cd が排水基準値を上回ることが確認できており、溶解性 Zn については pH 9.5 前後、溶解性 Cd については、pH 9.8 前後を下回るとそれぞれの排水基準値を上回る結果が得られた。

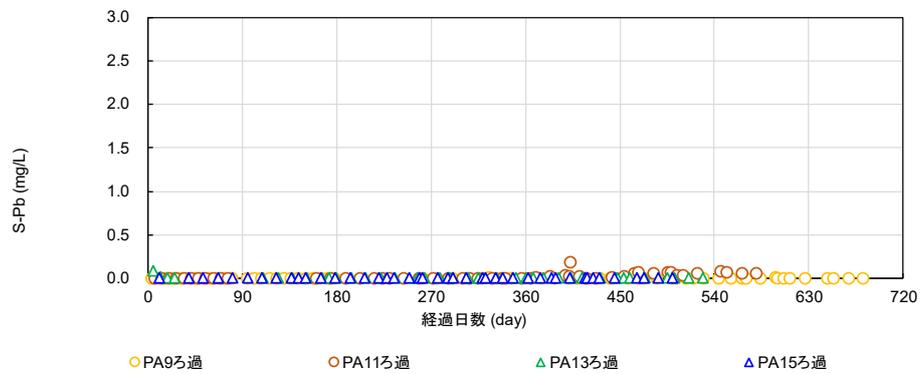
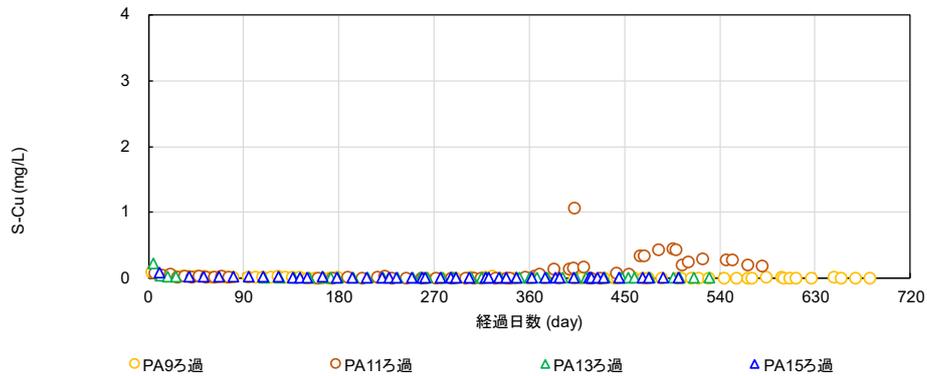
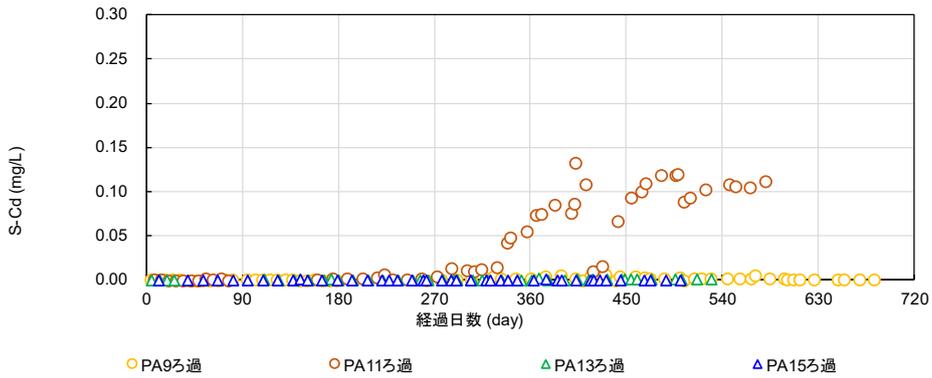
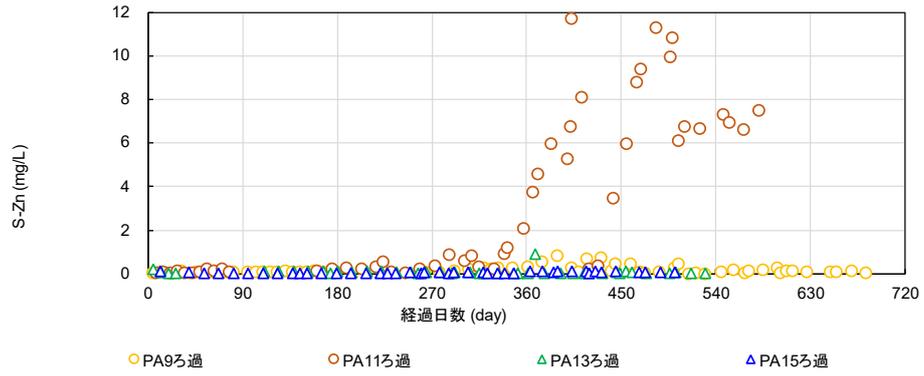


図 2.5-20 溶解性金属濃度 (ろ過サンプル)

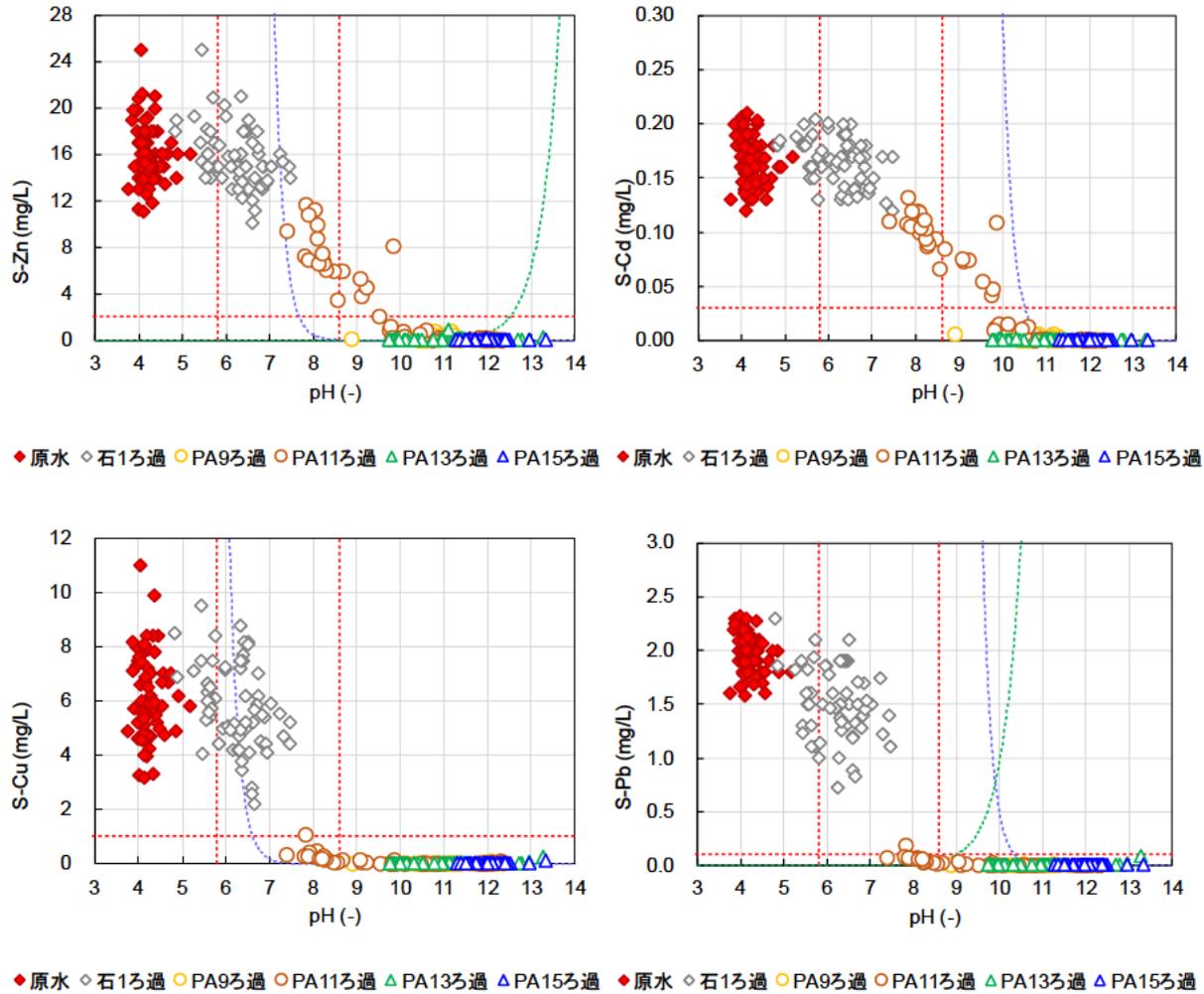


図 2.5-21 pH と溶解性金属濃度との相関

また、各槽の金属（Zn、Cd、Cu、Pb）の全濃度を図 2.5-22 に示す。ここでは、懸濁体として流出したかどうかの議論をするが、特に本プロセスの処理性を代表的に表している全 Zn 濃度について以下のとおり記載する。PA13（5/10、HRT 6 h）と PA15（5/10、HRT 12 h）は溶解性濃度としてもほとんど出てきておらず、全濃度としても良好に処理されているため、槽内で析出した懸濁体は槽内で捕捉されたことが確認できた。この両条件では、小さい粒径の PAdeCS を使用しておりもみがらとサイズ差も大きくないため、一つ一つの空隙の大きさが比較的大きくなく、内容物のフィルター効果でうまく捕捉できたのではないかと見られる。

一方で、大きい粒径の PAdeCS を使用している PA11（10/20、HRT 6 h）では、全濃度の上昇がみられるタイミングが確認できた。HRT が短い条件である PA11（10/20、HRT 6 h）では、試験開始後 300 日程度を経過すると全 Zn 濃度が排水基準値を超える様子が確認でき、その後も前述のメンテナンス等で一時的な回復挙動は見たものの、基本的には大幅な状況改善は見られなかった。ただこれは、出てきている全 Zn 濃度の大半が溶解性 Zn 濃度であり、懸濁体が大量に流出しているという状況ではなかった。そもそも pH もあまり上昇していなかったため、金属の析出があまり起こらず、生じる懸濁体も少ないので懸濁体はあまり出ていなかったと推察できる。PA9（10/20、HRT 12 h）については、HRT が長い条件というこ

ともあり、長期間安定して処理ができた。試験開始後およそ 500 日経過後に全 Zn 濃度が排水基準値を超える様子を確認したが、これは前述のメンテナンス実施によって生じた一時的な流出であり、その後すぐに懸濁体は流出しなくなった。

これらのことから、槽内で生じた懸濁体を効果的に捕捉するには、PAdeCS 粒径は大きいことが望ましく、HRT も長い方がより長期間安定した処理が可能であることが確認できた。

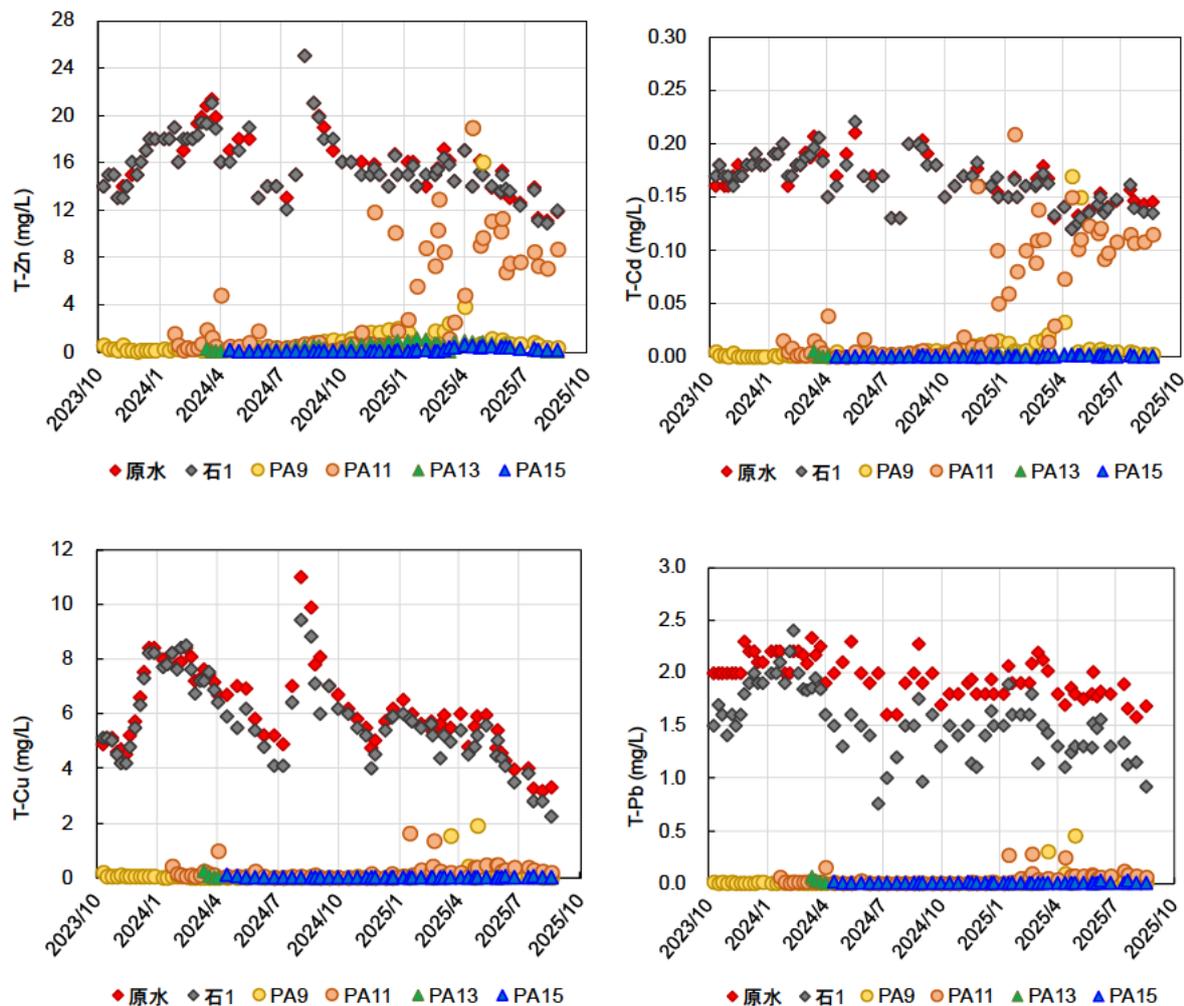


図 2.5-22 全濃度 (未ろ過サンプル)

2.5.6.4. 坑道内試験まとめ

- 前段の石灰石槽は HRT が 2~4 h の運転条件で、数回のメンテナンスを行うことで、2 年間中和効果を維持できることが分かった。
- 後段の PAdeCS 槽では内容物にもみがらを混ぜると、pH 上昇効果の持続性が改善され、使用する PAdeCS の粒径が小さい方が pH 上昇効果の持続性能は良好であった。また、HRT についても比較を行い、6 h よりも 12 h の方が処理性能の安定性が良好であることを確認した（図 2.5-23 に傾向をまとめた）。
- PAdeCS 槽では運転期間に伴って pH 上昇効果の低下傾向が見込まれるが、攪拌等の物理的な外力を与えるメンテナンスを行うことによって、pH 上昇効果の回復挙動は確認できた。ただ、1 度メンテナンスが必要な状態になると、2 回目、3 回目のメンテナンスが必要になるまでの期間が徐々に短くなる傾向があり、可能な限りメンテナンスを前提としないような内容物の構成で運転することが望ましいと考えられる。
- 今回行った試験条件の中では、PA15（5/10、HRT 12 h）が最も処理性能が安定していた。
- 槽内で生じた析出物は、PAdeCS の表面のみならず、構造体であるもみがら表面でも捕捉できていることが示唆されたため、PAdeCS ともみがらの組み合わせは、本プロセスの長期安定運転を実現するには有効であると考えられる。

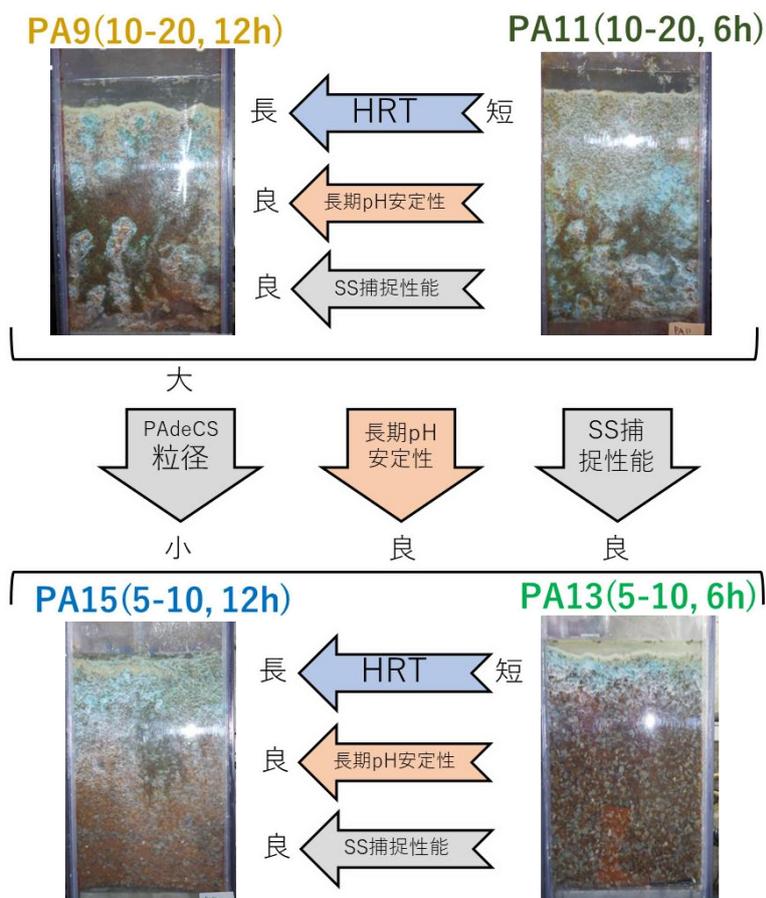


図 2.5-23 各条件要素の比較

2.5.7. 実証試験

2.5.7.1. 目的

坑道内試験で非常に良好な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メンテナンス方法などについても整理する。

2.5.7.2. 試験設備

実証規模試験設備の外観については図 2.5-24 に示す。また、各試験槽の大きさ等は表 2.5-3 に整理した。石灰石槽から反応槽 1 及び反応槽 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 及び 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。各槽の導水経路については、図 2.5-25 に整理した。



図 2.5-24 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。配管は坑内水分分配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 2.5-3 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 ²				
槽の深さ	1.3 m	1.6 m	1.6 m	1.6 m	1.6 m

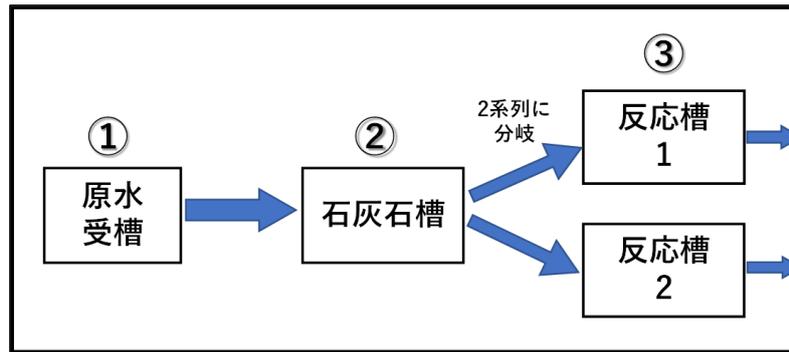


図 2.5-25 実証規模試験 導水経路



図 2.5-26 実証規模試験 冬季の積雪状況

2.5.7.3. 内容物及び通水条件

内容物やHRT等の初期条件は表2.5-4に整理した。石灰石槽は5-20mmの石灰石を充填し、反応槽1は2023年7月に通水開始して以降、内容物のメンテナンスも取り出しも行わないまま運転を継続している。一方で反応槽2は、2023年度に内容物の取り出しを行い、2024年5月に新たな内容物を投入し、新条件での運転を行った。投入した内容物としては、10-20mmのPAdeCSともみがらを体積1:1で混合したものであり、詳細は表2.5-4のとおりである。新条件の内容物の投入については、まず、鉱山ではなく発注先業者の敷地内でPAdeCSともみがらをバックホウで混ぜ、それをトラックで鉱山まで運搬し、鉱山では別のバックホウがトラックから反応槽2に内容物を充填した。内容物の混合から投入、通水開始までの様子を図2.5-27に示す。また、充填した後の反応槽2他の断面図等は図2.5-28のとおり。

表 2.5-4 実証試験の運転条件

	石灰石槽	PAdeCS 反応槽 1	PAdeCS 反応槽 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(10-20mm) : WC =1 : 1	PAdeCS(10-20mm) : もみがら=1 : 1
石灰石充填量	20 m ³	-	-
PAdeCS 充填量	-	10 m ³	11.1 m ³
WC 充填量	-	10 m ³	-
もみがら充填量	-	-	11.1 m ³
層厚	1 m	0.9 m	1 m
容積	20 m ³	18 m ³	20 m ³
空隙率	0.465	0.50	0.50
HRT	4-10 h	6-24 h	12 h
流量	14-45 L/min	6-24 L/min	14 L/min

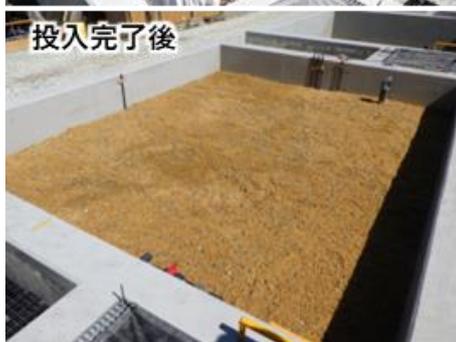


図 2.5-27 内容物の混合から投入、通水開始までの様子

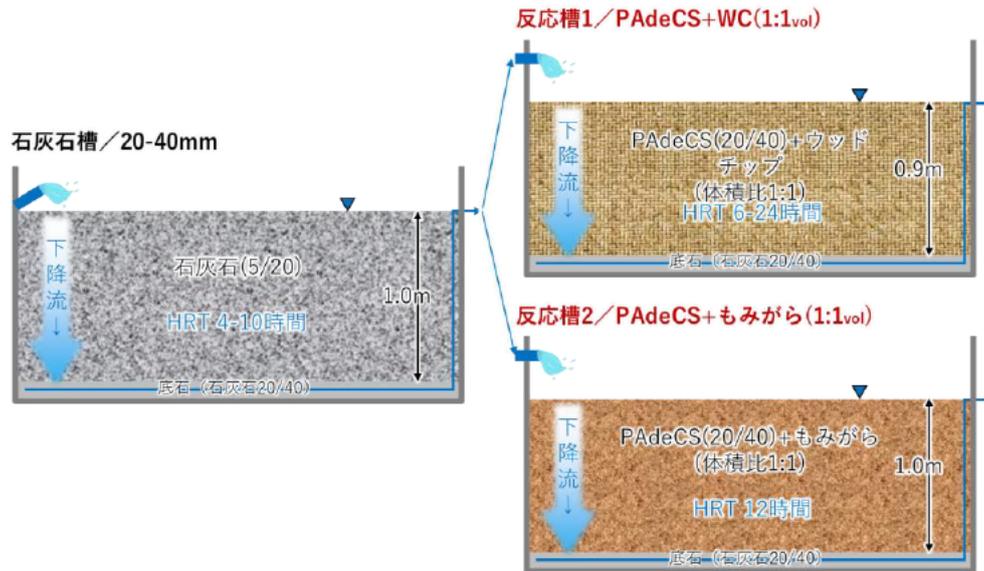


図 2.5-28 充填後の槽内断面図等

2.5.7.4. 実証試験結果／水温

原水、実証試験の石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1 及び 2 の水温変動を図 2.5-29 に示す。原水水温は 10～15℃程度で年間変動しており、石灰石槽（HRT 4～10 h）に導水された後は大気暴露されているため槽出口では 6～17℃程度で推移した。PAdeCS 反応槽（HRT 12～24 h）ではさらに変動幅は大きくなり、最低水温は 2 月頃の 4℃程度であった。本プロセスは微生物反応を活用するものではないため、厳冬期の水温低下は問題とはならないことが強みの一つである。

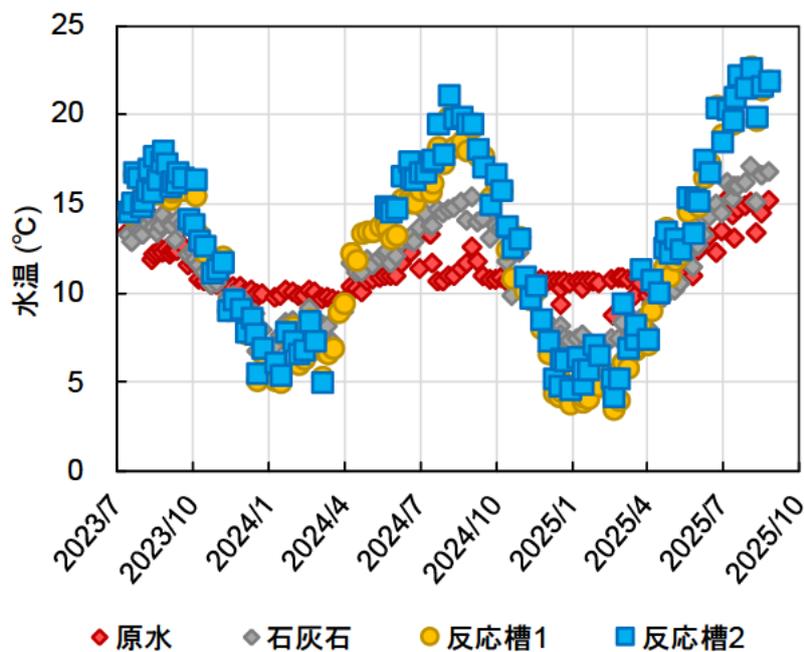


図 2.5-29 水温の変動

2.5.7.5. 実証試験結果／HRT、pH

(1) 石灰石槽

当初は PAdeCS 反応槽の前段処理として石灰石槽を設置して、除鉄をしながら炭酸イオンを供給することで、PAdeCS 反応槽内で金属イオンを炭酸塩として析出除去することを意図していたが、前述のとおり PAdeCS 反応槽をアルカリ供給装置として運用する検討を進めるにあたり、石灰石槽での炭酸イオンの供給という役割は必須ではなくなり、除鉄が主な役割となった。石灰石槽に入った水はその全量を PAdeCS 反応槽 1 及び 2 に導水しているため、PAdeCS 反応槽の運転条件により石灰石層の流量や HRT は変動しているが、HRT は 4～10 h 程度で運転を継続した（図 2.5-30）。2023 年 7 月に試験を開始して以降、石灰石槽出口の pH はおおむね 6～7 を維持することができた。また、石灰石槽では著しい水位上昇が起こらず、2 年強に渡り一度もメンテナンスは行う必要がなかった。これは、原水中の Fe 濃度が平均で 1.8 mg/L 程度しか入っていないことから、Fe 負荷量が比較的低いことが効いていると考えられる。図 2.5-31 に石灰石槽の見た目の変化を示す。pH 4 程度で石灰石槽に入った原水は中和されて石灰石槽の出口で pH 6～7 になり、この水を PAdeCS 反応槽に導水した。

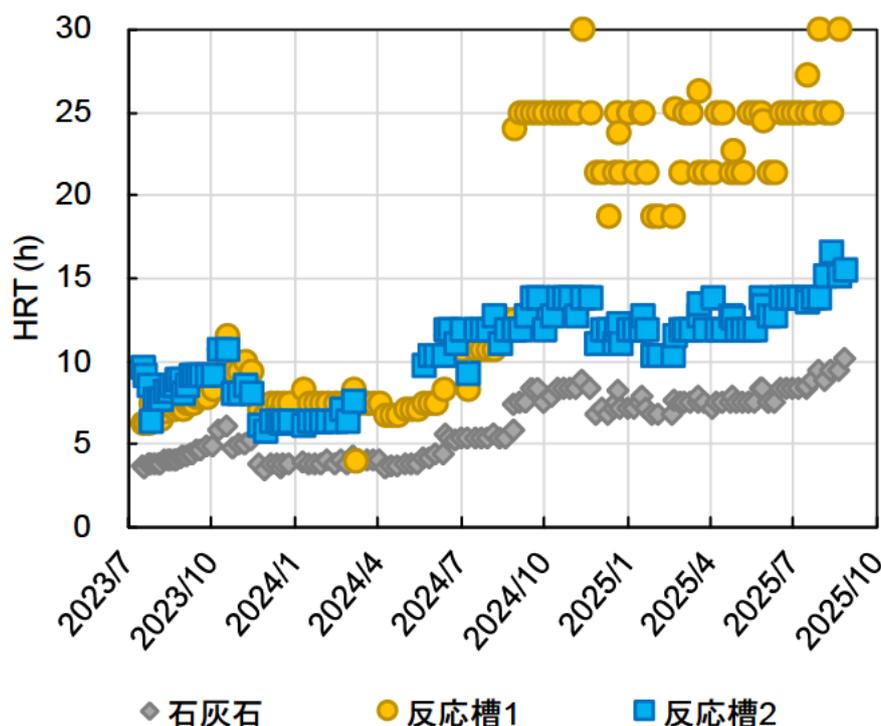


図 2.5-30 HRT の経時変化（石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1 及び 2）

2023/7/12 (1日後)



2024/1/16 (6か月経過)



2024/7/19 (1年経過)



2025/1/14 (1年6か月経過)



2025/9/11 (2年2か月経過)



図 2.5-31 石灰石槽の見た目の変化

(2) PAdeCS 反応槽 1

図 2.5-32 に、原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1 の pH の経時変化を示す。まず、2023 年 7 月から試験を開始している PAdeCS 反応槽 1 だが、PAdeCS (粒径 10-20 mm) とウッドチップが体積比 1 : 1 で混合充填されている。試験開始して 4 か月程度で pH が著しく低下するようになったため、2024 年 3 月に内容物 90 cm 厚すべてを重機で攪拌した。この時の様子や結果については令和 5 年度版の事業報告書を参考されたい。その後、pH が 10 点台まで回復したものの、低下傾向は変わらなかったため、2024 年 5 月に再度、重機による攪拌メンテナンスを同様の手法で行った。これにより再度 pH は 10 程度まで回復し、2 か月程度は pH 9 点台を維持したものの、その後は pH 上昇効果の低下傾向を示し、2024 年 8 月には pH 7 点台まで落ち込んだ。2 回目のメンテナンスでは、1 回目よりも、PAdeCS 反応槽内で生じる金属の析出物や、ウッドチップが一部分解されてドロドロになったようなものが PAdeCS の表層を覆うように沈着している程度が激しく、また全深度で起こっており、PAdeCS の反応性が著しく妨害されていることが示唆された。これを確認するために、2 回目のメンテナンス実施時に、PAdeCS 反応槽 1 の表層から 0 cm (表層)、30 cm、60 cm、90 cm (内容物最下部) で採取したサンプルを洗浄したものから、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。試験条件等は令和 5 年度版の事業報告書に記載したものと同様であり、1 回目のメンテナンス時に採取したサンプルで行った結果と併せて図 2.5-33 に示す。

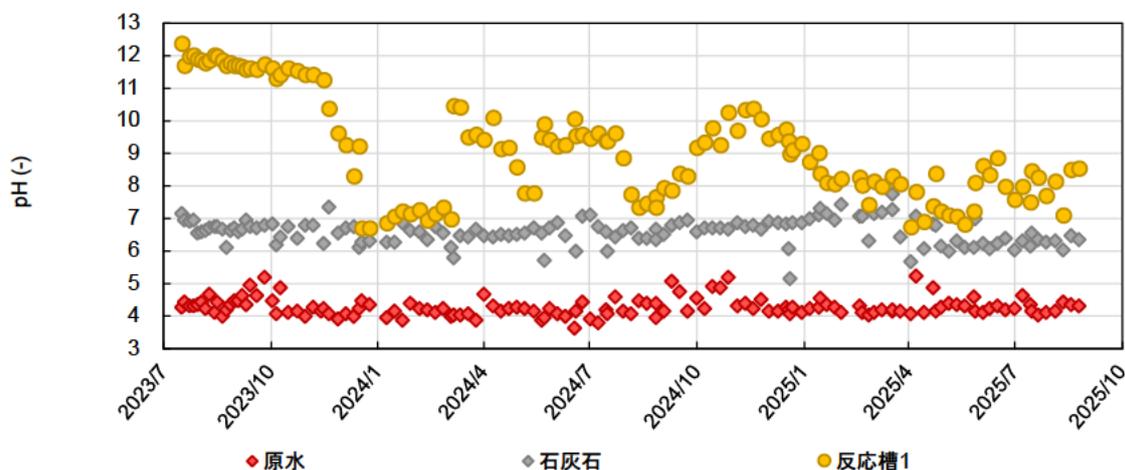


図 2.5-32 pH の経時変化 (原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1)

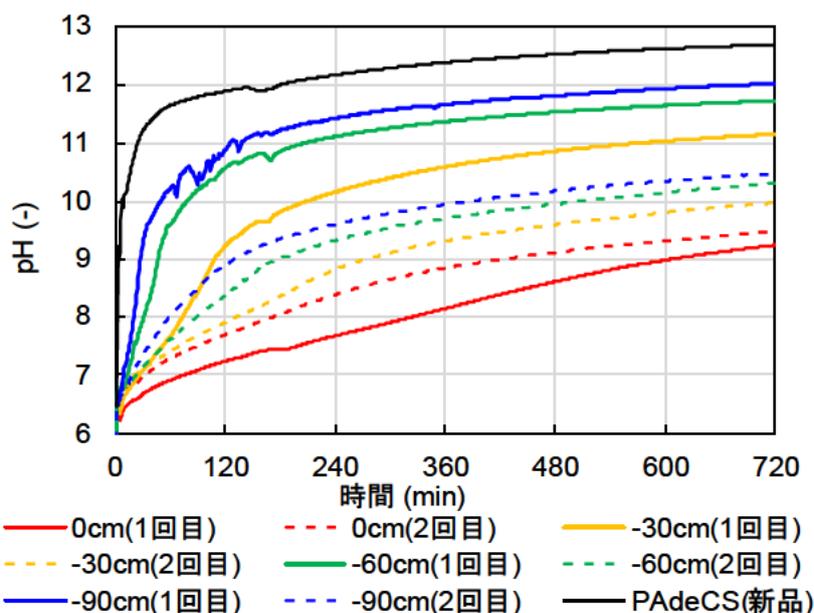


図 2.5-33 バッチ試験の結果（黒実線：新品 PAdeCS、実線：1 回目サンプル、点線：2 回目サンプル）

2 回目のメンテナンスで各深度で得られた PAdeCS サンプルでの結果はどれも、1 回目のメンテナンスで-30cm 深度で得られた PAdeCS サンプルの結果よりも pH 上昇効果が低くなっていることが確認できる。また、2 回目メンテナンスの各深度の結果の幅は、1 回目メンテナンスの各深度の結果の幅よりも大幅に小さくなっており、これは、各深度で pH 上昇効果に違いは見られるものの、それほど大きな差にはなっていないことを示しており、1 回目メンテナンスで 1 度全層がよく混合されていることも再確認できた。仮に 3 回目の重機メンテナンスを実施した場合、各深度サンプルでのバッチ試験の結果はより狭い範囲に収まっていくと考えられ、メンテナンスの効果は回数を追うごとに損なわれると考えられる。本来であればこの後に 3 回目の重機メンテナンスを実施する予定であったが、2024 年 7 月の豪雨災害により鉱山へのアクセス路で崩落が起こり、その後の工事進捗の具合もあり、重機でのメンテナンスを実施するに至らなかった。その代替として、2025 年 5 月に約半分の層厚（50 cm 分）のメンテナンスを人力で行った。しかし、pH 上昇効果の回復はほんのわずかであり、これにより、PAdeCS とウッドチップを混合充填している反応槽の pH 上昇効果が低下した際、メンテナンスを実施することで pH 上昇効果の回復は一時的に期待できるものの、PAdeCS 表面の被覆物を剥がすなどの根本解決には不十分であることが分かった。メンテナンス後の一時的な pH 上昇効果については、槽内の異なる深度で異なる被覆の程度を持った PAdeCS の位置替えに起因していると考えられ、メンテナンス回数を重ねるごとに反応槽内で被覆の程度の異なる PAdeCS の分布が平均化されていくことも分かった。小さい塊状 PAdeCS を用いた PT 処理を検討する上で、如何に PAdeCS 表面の被覆を最低限に抑制することができるかが重要であることが示された。

(3) PAdeCS 反応槽 2

坑道内試験ではウッドチップではなくもみがらを PAdeCS と混合する構造体として使用しており、その結果が著しく良好であることにより、PAdeCS 反応槽 2 では、2024 年 3 月に内容物（PAdeCS とウッドチップの体積比 1 : 2 での混合条件）を取り出し、2025 年 5 月に PAdeCS ともみがらを体積比 1 : 1 で混合充填し、坑道内試験の PA9 と同様の条件で試験を行った。図 2.5-34 に、原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 2 の pH の経時変化を示す。

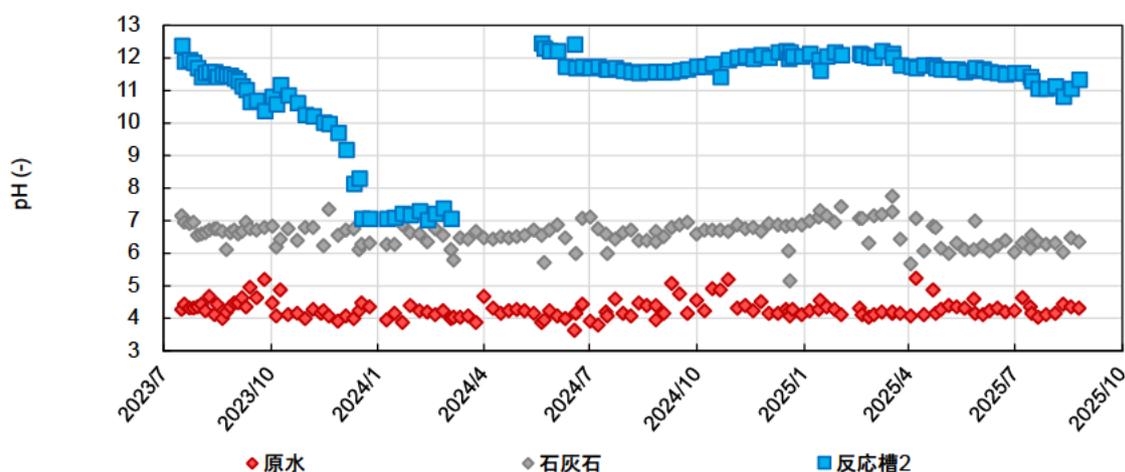


図 2.5-34 pH の経時変化（原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 2）

2024 年 3 月までの、内容物が PAdeCS とウッドチップの混合物の条件での結果は、令和 5 年度版の事業報告書を参考されたい。2024 年 5 月にもみがら混合条件に変更した直後、PAdeCS 粒子に付着している微粉などの影響で一時的に pH が 12.5 程度まで上昇する期間があり、これは約 1 か月継続した。その後は 2025 年 4 月頃までの約 1 年間、pH 12 前後を非常に安定して推移しており、pH 上昇効果の持続性がウッドチップ混合条件と比較して著しく改善されたことを確認できた。2025 年 4 月以降、若干の pH の低下傾向が確認できるものの、2025 年 9 月の時点でもまだ pH 11 を安定的に維持しており試験結果は非常に良好である。また、ウッドチップ混合条件では、pH 上昇効果を維持するために定期的なメンテナンスが必要であったが、もみがら混合条件では、試験開始から約 1 年半が経過してもメンテナンスを一切しない状態で pH 11 以上を安定維持できるということで、メンテナンスによる作業負荷も著しく改善できた結果となった。

ここで、もみがら混合条件について、坑道内試験と実証試験を比較し、スケールアップすることの影響について考えた。PA で CS ともみがらを体積比 1 : 1 で混合充填した条件である坑道内試験 PA9（PAdeCS 粒径 10-20 mm、HRT 12 h）、坑道内試験 PA15（PAdeCS 粒径 5-10 mm、HRT 12 h）、実証試験 PAdeCS 反応槽 2（PAdeCS 粒径 10-20 mm（少し 10 mm 寄り）、HRT 12 h）の 3 つについて、スケールの違いを標準化するために積算通水量を内容物の充填体積で除した値を、図 2.5-35 に示す。また、試験開始時期が異なるため、横軸は日付ではなく試験開始日数とした。粒径が 10-20 mm であるのは、坑道内試験 PA9 と実証 PAdeCS 反応槽 2 であり、これらを比較すると、実証 PAdeCS 反応槽 2 の方が pH 上昇効果が高い傾

向がみられる。一つの要因としては、壁面短絡のしやすさ／しにくさが挙げられると考えられる。坑道内試験 PA9 及び実証 PAdseCS 反応槽 2 の（4 辺の壁の全長）÷（平面積）は、それぞれ、15.75 m/m² 及び 0.9 m/m² であり、スケールの小さい前者の方が、全体面積に占める壁面付近のエリアの割合が大きいため、壁面短絡をする水量割合が大きくなる可能性が考えられる。これにより、坑道内試験 PA9 よりも実証 PAdseCS 反応槽 2 の方がより安定して pH 上昇効果を維持できたのではないかと考察した。また、坑道内試験 PA15 は PAdseCS の粒径を 5-10 mm のものを使用しており、坑道内試験 PA9 よりも大幅に pH 上昇効果の改善がみられるため、壁面短絡の影響を考慮すると、坑道内試験 PA15 の条件を実証規模で実施することにより、より高性能な pH 上昇効果が期待できる。

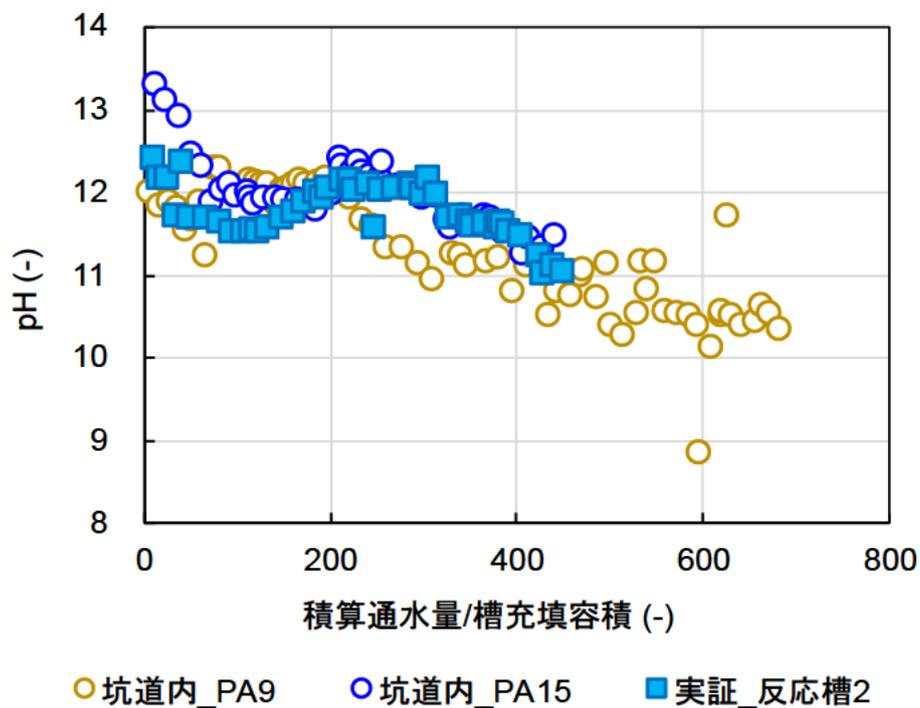


図 2.5-35 坑道内試験 PA9（PAdseCS 粒径 10-20 mm、HRT 12 h）、坑道内試験 PA15（PAdseCS 粒径 5-10 mm、HRT 12 h）、実証試験 PAdseCS 反応槽 2 の pH 挙動の比較

2.5.7.6. 実証試験結果／金属濃度

(1) 溶解性 Fe 濃度

試験期間中、原水中には最大で 5 mg/L 弱の Fe が含まれており、その平均値は 1.8 mg/L 程度であり、比較的低濃度ではあるものの、長期的な運転を考えた場合、この Fe 負荷量が PAdeCS 反応槽に流入して PAdeCS 表面で析出するなどした場合、pH 上昇効果の著しい阻害が予測できるため、基本的には前段の石灰石槽で除鉄をすることを意図としている。図 2.5-36 に示すとおり、石灰石槽の出口で溶解性 Fe はほぼ除去できていることが分かる。PAdeCS 槽の表層には鉄殿物様の褐色析出物などは一切見られないため、石灰石槽内部（主には表層付近）で十分に析出除去できていると考えられる。

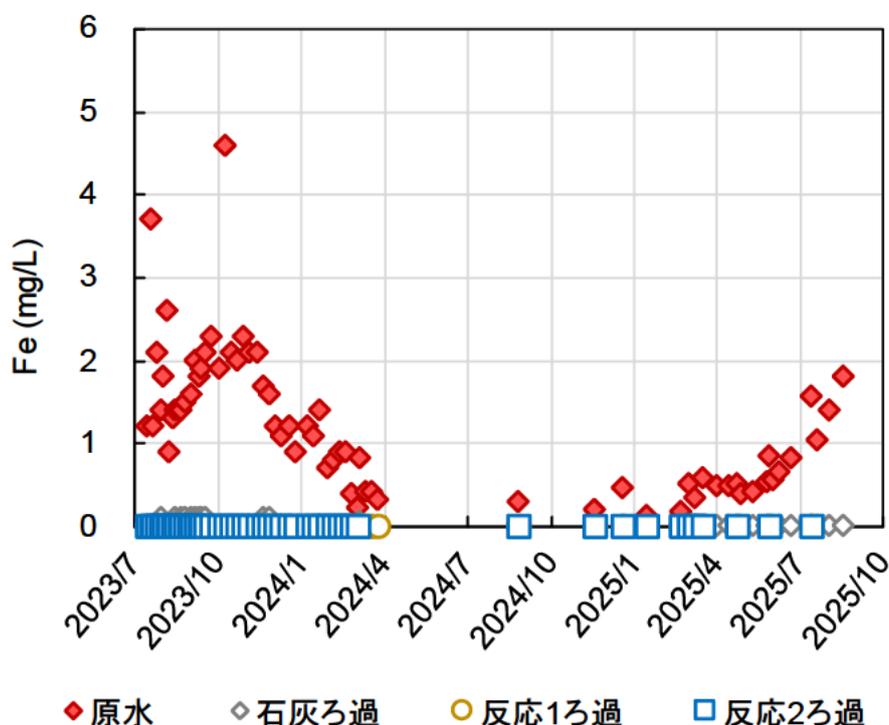


図 2.5-36 溶解性 Fe 濃度の経時変化（原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1 及び 2）

(2) 溶解性金属濃度（Zn、Cd、Cu、Pb）

原水、石灰石槽、反応槽 1、反応槽 2 それぞれにおける溶解性 Zn、溶解性 Cd、溶解性 Cu、溶解性 Pb の濃度の経時変化を図 2.5-37 に示す。前段の石灰石槽では、pH は 6~7 まで上がっているため、特筆すべき点としては溶解性 Pb 濃度の 40~80 %程度が除去されている点である。これは、Pb は炭酸塩で析出しやすいためと考えられる。また、溶解性 Cu 濃度も 5~40 %析出しているが、Zn と Cd はほとんど濃度変化がない。

ウッドチップ混合条件である PAdeCS 反応槽 1 では、pH の上昇度合いに応じて、各金属の溶解性濃度も低減できているものの、やはり Zn と Cd は基準値を超過する期間も確認された。一方で、もみながら混合条件である PAdeCS 反応槽 2 では、溶解性 Zn、溶解性 Cd、溶解性 Cu、溶解性 Pb のすべてで良好に基準値以下まで析出させることができていることができており、これは、pH 上昇効果が安定的に維持できたことによるものである。図 2.5-38 に示す、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坑道内試験で得られたものと同様であった。

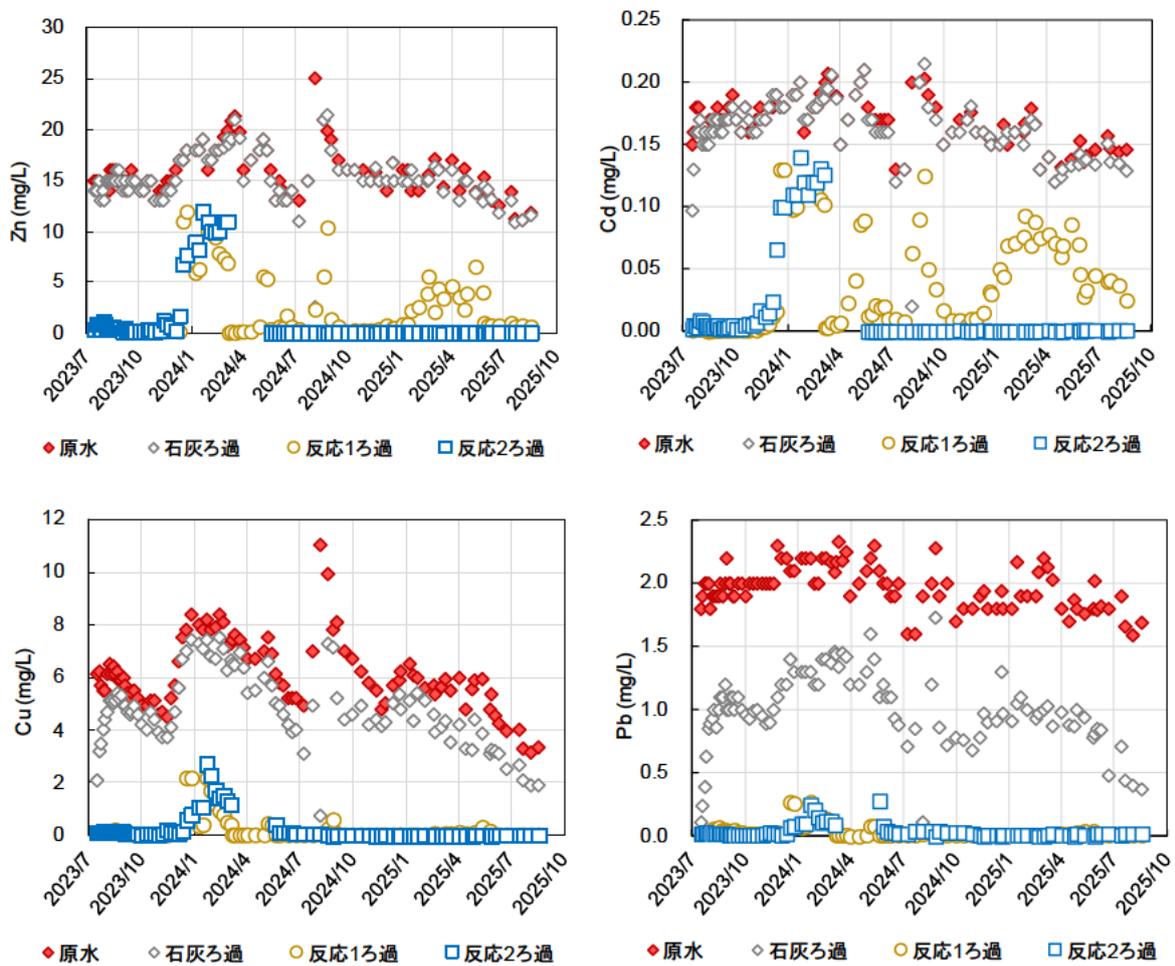


図 2.5-37 溶解性濃度 (Zn、Cd、Cu、Pb) の経時変化 (原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1 及び 2)

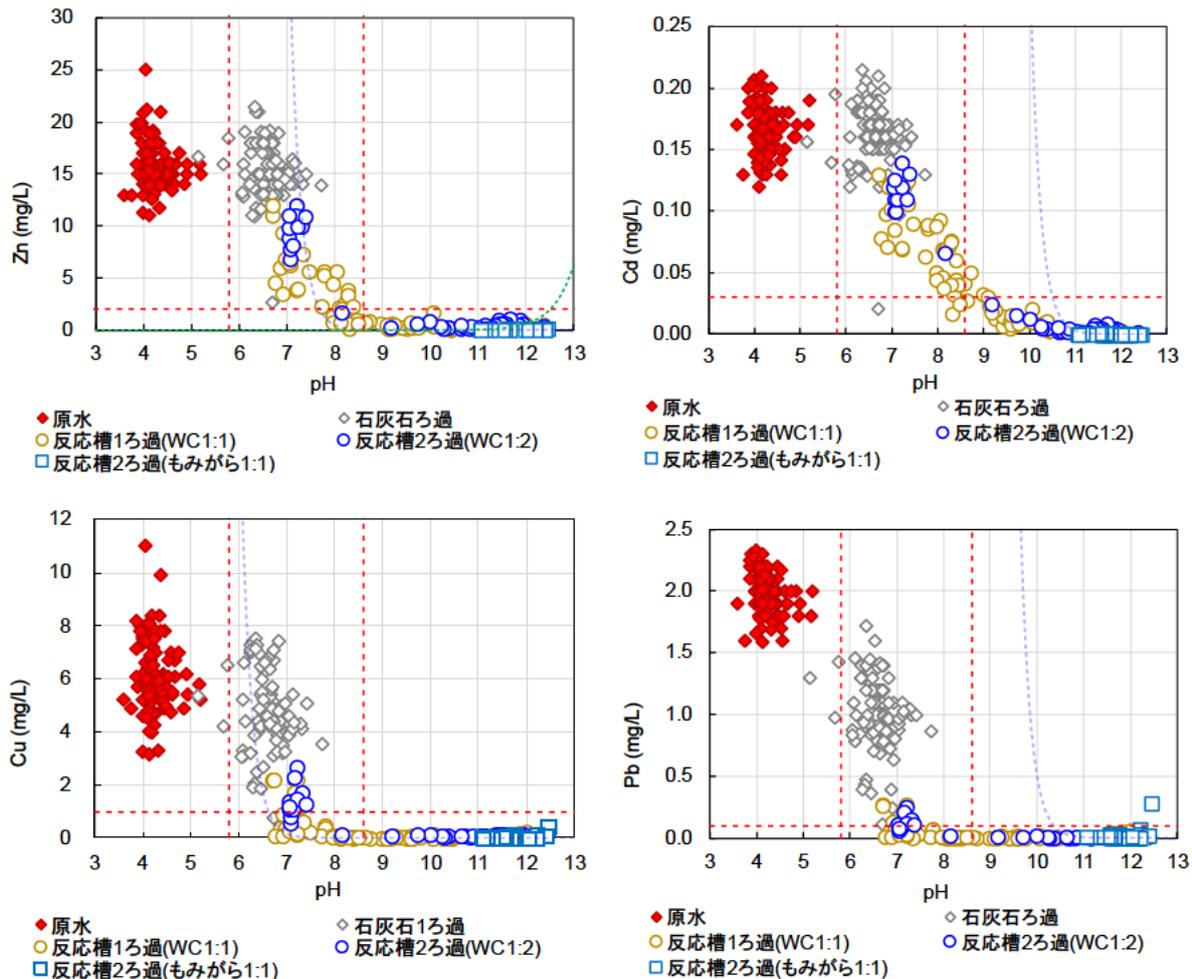


図 2.5-38 pHと溶解性濃度 (Zn、Cd、Cu、Pb) との相関 (原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1 及び 2)

(3) 全金属濃度 (Zn、Cd、Cu、Pb)

Zn、Cu、Pb、Cd の懸濁体も含めた全濃度の経時変化を図 2.5-39 に示す。ウッドチップ混合条件である PAdeCS 反応槽 1 では、前述のとおり pH の上昇度合いによって析出反応が十分に起きなくなり溶解性濃度が上昇し、それに伴って全濃度も上昇している、それに加えて、懸濁体としても流出しており、PAdeCS と構造体であるウッドチップの混合物によるフィルター効果が十分に機能していないことが認められる。また、重機メンテナンスを行った 1 回目と 2 回目の直後は、Zn と Cd は懸濁体が流出する傾向にあり、これは、重機攪拌により空隙などに蓄積していた析出物が出てくることによるものである。ただ、原水濃度を超えるようなレベルで懸濁体が出てくるなどの現象は確認されなかったため、析出物の大部分は PAdeCS かウッドチップの表面に沈着しているか、通水開始してすぐに流出しきってしまうかが予想された (採水間隔が週 1 回のため、メンテナンス実施後の採水は最大で 1 週間程度の時間が空いているため)。また、3 回目のメンテナンスは人力で且つ 90 cm ある充填物層の約半分 (50 cm) しか攪拌できなかったため、メンテナンスの前後で全濃度に大きな変化は見られなかった。

一方で、もみがら混合条件である PAdeCS 反応槽 2 では、特段懸濁体が出てくような現象は

確認されず、槽内で析出したものが、槽内で安定的に捕捉されていることが確認できた。もみからはウッドチップと比較してサイズが小さいので、空隙1つ1つのサイズが小さくなる。そのため、フィルター効果がより機能して、懸濁体の高い捕捉性能を実現していると考えられる。

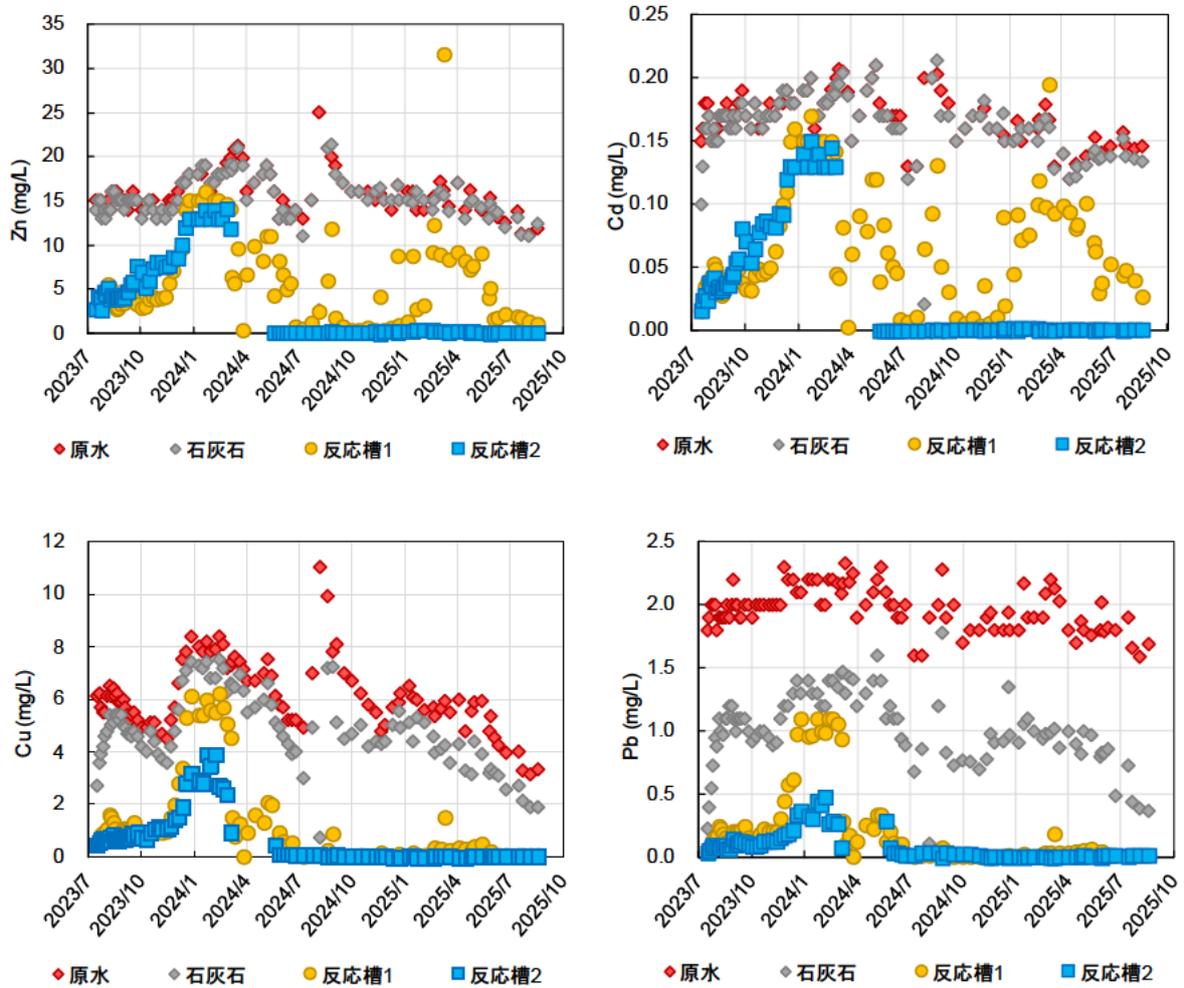


図 2.5-39 全濃度 (Zn、Cd、Cu、Pb) の経時変化 (原水、石灰石槽、PAdeCS 反応槽 1 及び 2)

(4) 深度別の採水

もみがら混合条件である PAdeCS 反応槽 2 では、図 2.5-40 のように深度別の採水管を設置しており、各深度（-25 cm、-50 cm、-75 cm、-100 cm＝出口）で得られたサンプルを図 2.5-41 のようにバッチ試験を行い、pH の経時変化を図 2.5-42 のように取得した。

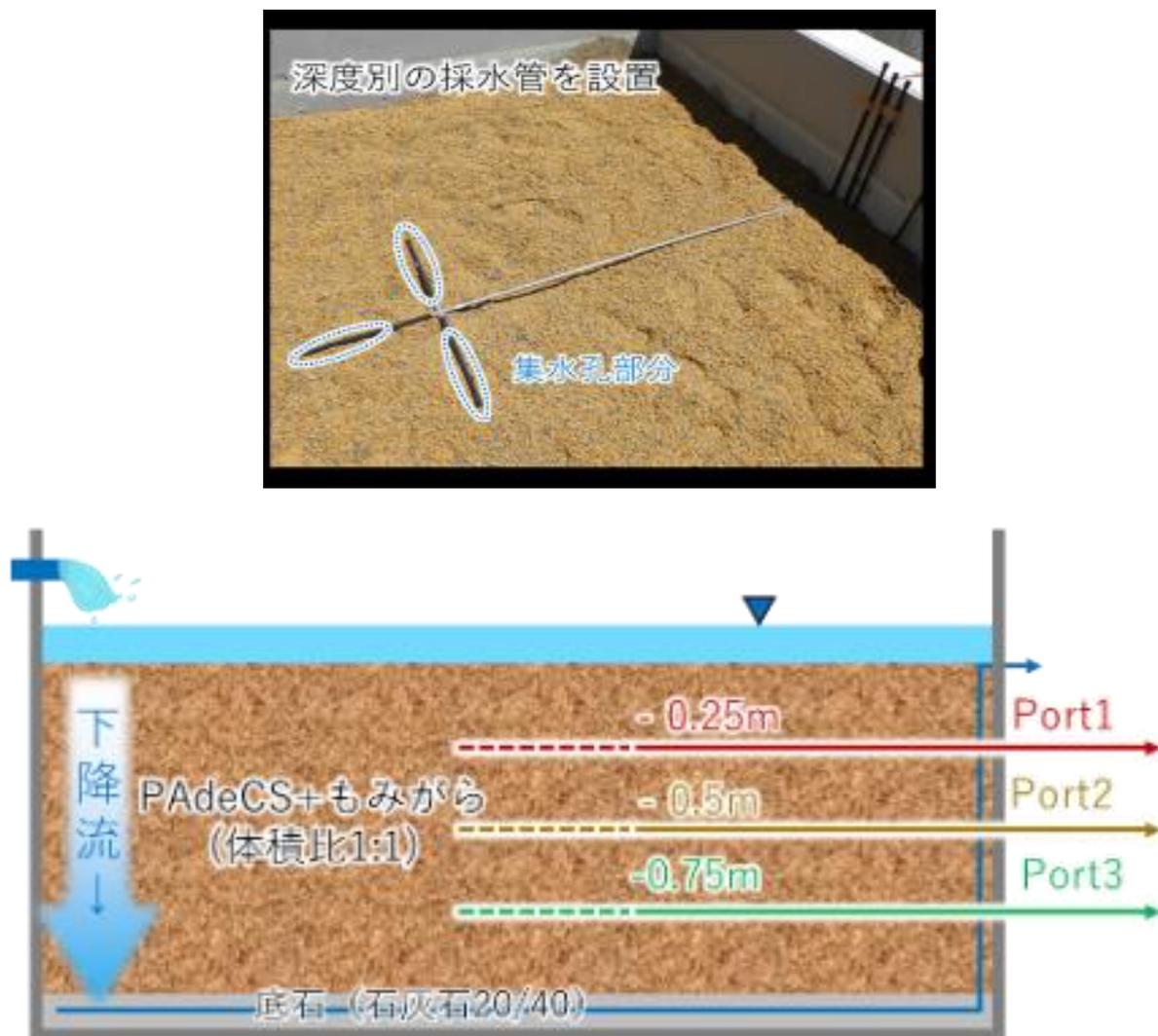


図 2.5-40 PAdeCS 反応槽 2 の深度別採水管設置の様子（-25 cm、-50 cm、-75 cm、-100 cm＝出口）

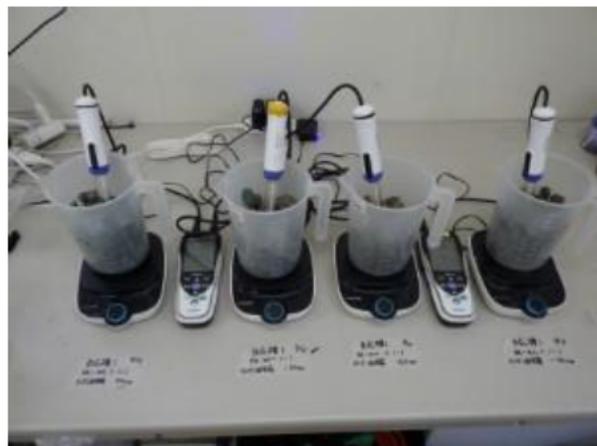
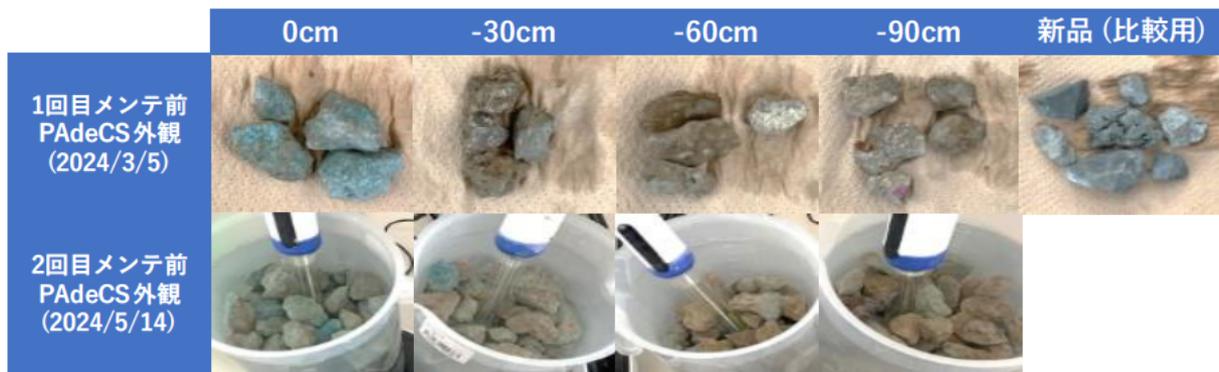


図 2.5-41 各深度のサンプルとバッチ試験の様子

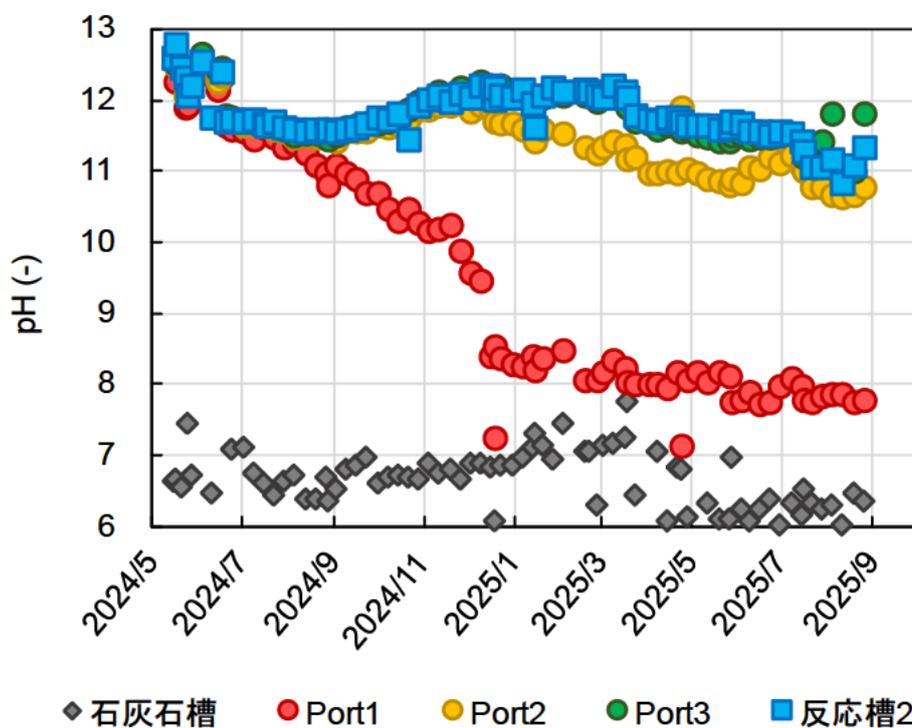


図 2.5-42 PAdeCS 反応槽 2 の深度別 pH の経時変化 (石灰石槽出口、port1 : -25 cm、port2 : -50 cm、port3 : -75 cm、出口 : -100 cm)

2.5.7.7. 実証試験まとめ

- ・ 石灰石槽は HRT 4～10 h の運転条件で、約 2 年強、メンテナンスなしで中和効果が維持され、pH 6～7 を維持できた。また、Fe の除去も十分にでき、著しい詰まりも生じなかった。
- ・ ウッドチップ混合条件の実証試験により、試験開始から時間が経過するほど、メンテナンス（槽内攪拌）による pH 回復・維持効果は減衰することが確認できた。攪拌+滞留時間を長くすることで、ある程度維持できる可能性もあるが、pH 上昇効果の低減に対する根本的な打開策としては難しい。
- ・ もみがら混合条件では、pH 上昇効果が長期間安定的に維持されやすく、試験開始後 1 年 4 か月もの間、一切のメンテナンスなしで pH 11 以上を維持することができた。また、原水中に含まれる金属濃度も低減でき、懸濁体の流出もなく、排水基準値以下を安定維持することが達成できた。同条件で実施している坑道内試験の結果から、上記実証試験では引き続き処理性能が持続すると見込まれ、用いる PAdeCS をより細粒にすると、より高い pH 上昇・維持効果が得られる可能性がある。
- ・ 今後は、もみがらを混合した PAdeCS 反応槽を基軸として、内容物の仕様を変えた実証試験、処理系列を拡充した実証試験の実施を目指し、検討を進めることで、メンテナンスの効果やメンテナンス時の課題を把握できると考えられる。
- ・ 今年度も実証試験を継続することで、また、メンテナンスを実施することで坑道内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。

2.5.8. 総括

表 2.5-5 試験全体のまとめ

	石灰石槽	PAdeCS+ウッドチップ	PAdeCS+もみがら
詰まり等	・原水中の鉄濃度が 2 mg/L 程度であり、表層に鉄殿物は蓄積するが、それによる水位上昇はなかった。	・上層空隙に殿物が溜まり、水位上昇はないが壁面短絡を起こしたとみられる。 ⇒実質 HRT の低下	・水位上昇は見られないが、徐々に壁面短絡するようになってきている（埋め込み EC 電極により確認）。
pH 上昇効果	・pH 4.1 の原水を安定的に pH 6.5 まで上昇させた。 ※HRT は 4~8 h ・IC 換算で約 15 mg/L の炭酸イオン供給が安定的に可能 (Pb 析出であれば 51 mg/L 分)。	・PAdeCS のみを内容物とする場合よりも pH 上昇効果の長期化が確認でき、4 か月程度は pH 12 程度を維持できた。 ・メンテナンスで回復もするが効果は一時的。	・WC 混合条件と異なり、現状 8 か月間は pH 12 まで上昇しており、上昇効果の著しい低下が確認されずに処理性は良好。
金属成分の除去	・Zn 及び Cd はほぼ析出しない。 ・Pb は 50 %、Cu は 10 % 程度が析出除去できた。	・Cd と Pb は特に水酸化物として析出する pH よりも低い pH で除去できた。 ・SS 捕捉効果が不十分で、pH が十分上昇していても、全濃度としては出てきていた。	・Cd と Pb は特に水酸化物として析出する pH よりも低い pH で除去できた。 ・SS 捕捉効果が良好で、現状 8 か月間経過してもほとんど金属成分は出てこない。

- ・ 検討当初は、前段で石灰石により炭酸イオンを供給し後段で PAdeCS により pH 9 前後まで上昇させることで、金属を水酸化物や炭酸塩等として析出させることを目指したが、PAdeCS 反応槽の pH 制御が極めて難しく、パッシブ的な長期運転としての実用性が十分でないことが明らかになった。
- ・ 代替法として、PAdeCS（もみがら等の構造体と混合するとなお良い）により安定的に高 pH のアルカリ水を持続的に生成し、このアルカリ水を鉱山の他の処理原水の処理に利用することで鉱山全体の坑廃水をパッシブ的に処理できる可能性が見出された。
- ・ PAdeCS 反応槽の特にもみがら混合条件において、pH 上昇効果の長期持続性（どの程度の通水期間で損なわれるか）やメンテナンスによる効果検証及びその必要頻度については、いまだ実施できていないので確認が必要。
- ・ PAdeCS による pH 上昇効果の持続性は比表面積による面が大きく、使用する粒径のサイズは小さければ小さいほど良いと考えられるが、粉末ほどになると流路確保の別の問題が生じるため、適切な粒径検討ができれば最善。
- ・ PAdeCS プロセスは、薬剤の添加や中和反応槽の攪拌など、既存の坑廃水処理場で必要

となっている工程が不要となるため、薬剤（中和剤や凝集剤）の定期的な鉱山への運搬に伴う燃料は削減可能であり、また攪拌機で使用している電力費も削減可能である。PT処理は水量の急激な変動に対処するのが課題であるため、融雪期についてはその全量をPT処理することが困難な可能性もあるが、融雪期以外の平時や渇水期については鉱山全体の坑廃水の全量をPT処理できる可能性もある。このような場合、平時や渇水期は相当な電力費の削減につながり、融雪期についても処理場の負荷軽減が可能であり一定の電力費削減効果は見込めるため、本プロセスの運用を想定した場合、省エネルギー効果は非常に大きいと考えられる。その具体的な効果検証については、引き続き現地試験のデータ取得を継続し、より大きい規模での試験設備における運転成績なども蓄積した上で引き続き検討が必要である。

表 2.5-6 PAdeCS プロセスの総まとめ

プロセス概要	<ul style="list-style-type: none"> 前段に石灰石槽を設置し、鉄の除去や必要に応じて炭酸イオンの供給を行う。 後段で固形アルカリ材（PAdeCS等の平衡pHがアルカリ域のもの）を利用した反応槽を設置し、pHを高アルカリ域まで上昇させ、アルカリ水を生成し、他の坑廃水と混ぜることによりパッシブ的なアルカリ供給を行う。
内容物	<ul style="list-style-type: none"> PAdeCS（廃コンクリートが原料）ともみがらを体積比1：1で混合したものをを用いると処理性能が良好。 ※固形アルカリ材のみを反応槽に充填すると被覆によるH₂上昇効果の低下や詰まりが生じるため、ウッドチップやもみがらなどの構造体と所定の混合率で混ぜて充填すると処理性能が長期化できる。特に、もみがらと混ぜることによってPAdeCS表面の被覆が抑制され、pH上昇効果がより安定的に長期間発揮でき、もみがらのフィルター効果によりSSの捕捉性能も高くなる。
対象金属イオン	<ul style="list-style-type: none"> 石灰石槽 : Fe、Al、Pb PAdeCS 反応槽 : Zn、Cu、Pb、Cd、(Fe、Al) アルカリ水での混合処理 : Fe、Al、Zn、Cu、Pb、Cd、Mn、(As ※Feとの共沈)
反応槽の構造	<ul style="list-style-type: none"> 反応槽内部に徐々にSSが蓄積することで水位上昇ではなく壁面短絡をする傾向があるため、深度方向よりも水平方向に大きくする方が有利。
立ち上げ時	<ul style="list-style-type: none"> 通水初期にPAdeCSの微粉の影響で一時的にpH12.5程度になるが、1週間程度で落ち着く。 もみがらやウッドチップを混合充填した場合、出口の水が茶色等に着色し、1週間程度TOC濃度が数十mg/Lとなる。
気温・水温	<ul style="list-style-type: none"> 微生物反応を利用しないため冬季でも処理性に大きな影響はない。※水温が低い方がpHはより上昇する。
滞留時間	<ul style="list-style-type: none"> 12時間程度であれば安定して処理できる。6時間でも処理はできるが、長期持続性は劣る。
メンテナンスの方法・頻度	<ul style="list-style-type: none"> ウッドチップ条件では、全体攪拌を行い、一時的なpH上昇効果の回復を確認。 もみがら条件ではまだメンテナンスを実施していないため、メンテナンスをした後の回復挙動やその必要頻度は要確認。
想定される導入例	<ul style="list-style-type: none"> 複数の坑廃水が生じている鉱山で、金属負荷量の少ない坑廃水をPAdeCS反応槽でアルカリ水にし、それを他の金属負荷量の多い坑廃水を混合し、含有金属成分を除去する。

2.6. 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

要旨

本事業では、国内における休廃止鉱山の酸性坑廃水処理に関わる PT 技術の本格導入に向け、PT 技術を適用した際の水質予測及び当該技術の有効性の検討を行い、他鉱山への当該技術の水平展開に資するモデル構築を目的とする。

令和 6 年度事業では、F 鉱山の坑道内で検証されている PAdeCS と 靱殻混合槽を用いた金属沈澱処理における PAdeCS の持続効果の予測モデルの構築に向けて、PAdeCS の被膜現象の解明と靱殻の効果について検討した。反応槽の上部の被膜化した PAdeCS 断面の SEM-EDX により、被膜中に Cu 及び Zn が局在していることを見出した。さらに、PAdeCS 表面に近いほど Zn の濃度は上昇しており、Si の分布と一致していた。靱殻は外殻に Si が多く分布しており、反応槽から採取した試料では外殻に Zn と Si からなる沈殿物が付着していることがわかった。バッチ試験では PAdeCS 靱殻混合により、靱殻からの Si の溶出が促進されることが確認された。これらのことから、PAdeCS の被膜化現象は Zn ケイ酸塩によるものであり、靱殻混合によって Zn ケイ酸塩の析出面積が拡大したために PAdeCS の被膜化を抑制できたものと考えられる。これに基づき、予測モデルに靱殻の代替としてアモルファスシリカを Si 源として加えたところ、Zn 及び Cu の除去挙動は再現できた。しかし、Si の溶出挙動が再現できておらず、実際の Si 溶出の現象の速度論的な解釈が課題として残った。また、PAdeCS の被膜化による中和効果の減少について、実際の現象に合わせたモデルへの改良も課題として残った。これについては、Zn ケイ酸塩生成に伴う PAdeCS の表面積減少の補正が必要と考えられる。

令和 6 年度事業では、令和 5 年度事業で検討対象とした E 鉱山について、鉄 (Fe) を用いたヒ素 (As) の除去機構のモデル構築を行った。As(III)と As(V)の共存条件において、ラボスケールでの Fe 吸着試験及び Fe 共沈試験を行い、共存系における As(III)及び As(V)の溶液からの除去挙動を把握した。Fe 吸着試験では As(III)及び As(V)ともに表面錯体形成による除去の効果がみられたが、As(III)は As(V)共存によって表面錯体形成量が単一系と比べて減少したのに対して、As(V)は共存による影響は見られなかった。一方、Fe 共沈試験では、表面沈澱形成による As(V)の除去量が As(III)共存により阻害を受けることが明らかとなった。ここで得られた沈殿物の EXAFS 解析から、As/Fe 比 (0.25 – 5.0) が大きいほど As(V)の表面沈澱物 (FeAsO₄) の溶解度積 ($K_{spFeAsO_4(s)(suf)}$) が小さくなることを見出した。As/Fe 比に対応する $K_{spFeAsO_4(s)(suf)}$ を用いた表面錯体・表面沈澱モデルにより、実験値をよく再現できた。しかし、このモデルを現地データに用いたところ、As(III)・As(V)の除去挙動は再現できたものの、除去量には差が生じていた。これは実験系では As(III)/As(V)比を 1 で行っていたが、現場条件では As(III)過多の条件であったため、共存系による As(III)及び As(V)それぞれの阻害影響に差が生じたためと考えられる。実際の As(III)/As(V)比に対応する補正係数リストを補完することで、当該モデルは水平展開のための実用的な予測モデルになると考えられる。

目次

2.6.	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	2.6-1
2.6.1.	本事業の目的と実施事項	2.6-5
2.6.2.	F 鉱山現地試験データへのモデル適用検討	2.6-6
2.6.2.1.	対象鉱山及び中和剤	2.6-6
2.6.2.1.1.	対象鉱山と坑廃水組成	2.6-6
2.6.2.1.2.	中和剤	2.6-7
2.6.2.2.	中和処理予測モデルの概要	2.6-7
2.6.2.3.	現地試験概要	2.6-10
2.6.2.4.	PAdeCS ウッドチップ混合反応槽で用いた PA deCS の表面分析	2.6-10
2.6.2.5.	PAdeCS 粗殻混合槽及びその被膜分析	2.6-12
2.6.2.6.	PAdeCS—粗殻を用いた Si 溶出試験	2.6-16
2.6.2.7.	F 鉱山現地試験データへのモデル適用検討まとめ	2.6-19
2.6.3.	E 鉱山における As 含有坑廃水を対象とした PT 導入検討	2.6-20
2.6.3.1.	対象鉱山及び坑廃水組成	2.6-20
2.6.3.2.	Fe-As 吸着・共沈除去モデルの概要	2.6-21
2.6.3.2.1.	表面錯体モデル	2.6-21
2.6.3.2.2.	表面沈殿モデル	2.6-23
2.6.3.3.	ラボスケールでの Fe-As 吸着・共沈実験	2.6-24
2.6.3.3.1.	試薬	2.6-24
2.6.3.3.2.	Ferrihydrite による As 吸着実験	2.6-24
2.6.3.3.3.	Ferrihydrite による As 共沈実験	2.6-24
2.6.3.4.	沈殿物の XAFS 分析	2.6-25
2.6.3.5.	共沈実験殿物の XANES スペクトル解析	2.6-25
2.6.3.6.	共沈実験殿物の EXAFS スペクトル解析	2.6-25
2.6.3.7.	表面錯体・表面沈殿モデルとラボ試験及び現地データとの比較	2.6-25
2.6.3.8.	E 鉱山を例とした As(III)・As(V)共存系における Fe を用いた沈殿除去モデル構築のまとめ	2.6-26
2.6.4.	参考文献	2.6-27

図目次

図 2.6-1	試験後の PAdeCS+ウッドチップ	2.6-10
図 2.6-2	反応槽中の PAdeCS の断面 SEM-EDX 画像（赤丸は EDX 分析箇所）	2.6-11
図 2.6-3	坑道内試験槽の概略図と PAdeCS 粗殻混合槽の写真	2.6-13
図 2.6-4	坑道内試験槽表層 PAdeCS の断面 SEM-EDX 画像（橙色円は EDX 元素分析箇所）	2.6-13
図 2.6-5	坑道内試験槽表層から採取した沈殿物の SEM-EDX 画像（円 1-4 は EDX 元素分析 箇所）	2.6-14
図 2.6-6	未使用の RH 及び PAdeCS—RH 混合反応槽表層から採取した RH の断面 SEM-EDX 画像（黄色スポット 1-3 は EDX による元素組成分析箇所）	2.6-15
図 2.6-7	硫酸（pH 3.6）への PAdeCS 及び RH 添加による pH 及び Si 濃度の変化	2.6-17
図 2.6-8	模擬坑廃水を用いた PAdeCS+粗殻添加試験による pH 及び各元素濃度の変化... 2.6- 18	
図 2.6-9	模擬坑廃水の実験結果とモデル計算値の比較	2.6-19

表目次

表 2.6-1F 鉱山の坑廃水組成 (Rearranged from Takaya et al., (2002))	2.6-6
表 2.6-2 石灰石及び PAdeCS の化学組成 (Rearranged from Takaya et al., (2002))	2.6-7
表 2.6-3 各鉱物の溶解速度パラメータ (Rearranged from Takaya et al., 2002)	2.6-9
表 2.6-4 反応槽の PAdeCS 表面の EDX 分析結果	2.6-12
表 2.6-5 EDX 分析からもとめた試験槽表層部の PAdeCS 及び沈殿物の元素組成	2.6-14
表 2.6-6 EDX 分析からもとめた RH (使用前・使用後) の元素組成	2.6-16
表 2.6-7 Si 溶出検討に用いた模擬坑廃水の化学組成	2.6-17
表 2.6-8 E 鉱山坑廃水の坑廃水組成	2.6-21
表 2.6-9 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)	2.6-22
表 2.6-10 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)	2.6-22

2.6.1. 本事業の目的と実施事項

金属資源は我々の生活において必要不可欠だが、資源採掘は環境への負荷が大きく、開発後の鉱山からは高濃度の重金属を含む酸性坑廃水が半永久的に流出する。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。近年では、低コストで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）として PT 技術の導入が求められている（Johnson & Halberg, 2005; Taylor et al., 2005; Fu & Wang, 2011）。本事業では、より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に向けて、適用する PT 技術を用いた際の金属除去現象解明とともに水質予測を可能とするモデルの構築を目指す。

前年度（令和5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 PT 技術を対象に、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現象の把握と被膜形成による PAdeCS の中和能の低下のモデル化を試みた。本年度（令和6年度）の事業では、さらなる被膜抑制の効果が確認された PAdeCS 粗殻混合条件において、被膜成分の特定と被膜化抑制の理由を明らかにした（2.6.2 章）。昨年度事業において示唆されたように、PAdeCS 中のポートルンダイト（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の反応によって溶液の pH が強アルカリ条件になった際に Si が溶出するが、PAdeCS 表面において局所的に Zn のケイ酸塩が析出し、これが被膜の第一成分となっていることがわかった。粗殻（RH）は非晶質なケイ酸を豊富に含むが、PAdeCS に RH を混合した場合、pH 上昇に伴い粗殻からも Si が溶出されることをラボスケールの実験から確認した。現地反応槽に用いた RH 表面からも Zn ケイ酸塩の付着が確認されており、RH 混合により PAdeCS 表面で局所的に起きていた Zn ケイ酸塩生成が RH 表面及び溶液全体でも起きることで被膜化が抑制されたと考えられる。またラボスケール実験の結果を基に、RH として非晶質シリカを組み込んだモデルを構築し、金属の除去挙動を再現したが、Si の溶出挙動と被膜化現象のモデル化が課題として残った（2.6.2 章）。

また昨年度から検討対象となった E 鉱山における PT に関してもモデルの高精度化を試みた。現地 PT 技術での現象をもとに、Fe 沈殿に伴う As の共沈実験から、As(III)・As(V)共存系における As の沈殿挙動を再現するモデルを作成した。沈殿種の XAFS 分析により、As(V) の表面沈殿物である FeAsO_4 の存在比を算出し、それに基づき原水の As/Fe 比に対応する FeAsO_4 の溶解度積を求めた。As/Fe 比が大きいほど溶解度積は大きくなり、As/Fe 比に応じたパラメータ設定の必要があることがわかった。現地データを用いた計算結果と現地での As(III)・As(V)の除去挙動の比較を行い、モデルの高精度化を試みた（2.6.3 章）。

2.6.2. F 鉱山現地試験データへのモデル適用検討

昨年度事業では、被膜項を用いて PAdeCS が減少することにより中和能が低下するモデルとしたが、これは実際の坑廃水組成とは無関係のモデルとなっており、被膜化現象の再現はできていなかった。そのため、本年度事業では、PAdeCS の被膜成分を特定するとともに、被膜化現象の解明を行い、モデルの高精度化を目指した。

2.6.2.1. 対象鉱山及び中和剤

2.6.2.1.1. 対象鉱山と坑廃水組成

本事業では、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 2.6-1 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 2.6-1 の値は 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。

表 2.6-1F 鉱山の坑廃水組成 (Rearranged from Takaya et al., (2002))

	坑廃水	一律排水基準値
Floe rate (m3/h)	11	-
pH	3.56	5.8-8.6
ions (mg/L)		
T-Fe	9.56	10
As	0	0.1
Zn	61	2
Pb	2.6-	0.1
Cu	44.7	3
Cd	0.64	0.03
Mn	0.67	10
Al	11	-
HCO ₃ ⁻	29	-
SO ₄ ²⁻	263	-

表 2.6-1 に示す通り、F 鉱山から排出される坑廃水は pH 及び 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、O₂(aq)、SiO₂) の濃度を、任意の値に設定している。

2.6.2.1.2. 中和剤

利用する中和剤として、本事業では石灰石及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。石灰石及び PAdeCS の化学組成を表 2.6-2 に示す。

表 2.6-2 石灰石及び PAdeCS の化学組成 (Rearranged from Takaya et al., (2002))

	石灰石	PAdeCS
SiO ₂	0.39	21.1
TiO ₂	n.d.	0.42
Al ₂ O ₃	0.04	5.97
Fe ₂ O ₃	0.23	4.01
MgO	0.64	1.16
CaO	98.1	60.9
Na ₂ O	n.d.	0.42
K ₂ O	0.01	0.63
P ₂ O ₃	0.05	0.5
SO ₃	0.04	4.4
LOI	43.4	32.3

n.d.: Not detected

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」、「令和 5 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」及び Takaya et al., (2022) による報告を参照されたい。

2.6.2.2. 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 5 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、反応速度定数及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 (2.6.1) を用いた (Oelkers et al., 1994; Shikazono et al., 2014)。

$$R = k * A * M * \left(1 - \frac{IAP}{K}\right) \quad (2.6.1)$$

ここで、 R は反応速度 [mol/s]、 k は反応速度定数 [mol/m²/s]、 A は反応比表面積 [m²/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及びアルカリによる反応促進項から求まる以下の式 (2.6.2) を使用した (Palandri & Kharaka, 2004)。

$$k = k_{25}^{acid} \exp \left[-\frac{E_a^{acid}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{H^+}^n + k_{25}^{neut} \exp \left[-\frac{E_a^{neut}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^{OH} \exp \left[-\frac{E_a^{OH}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{OH}^{n_{OH}} \quad (2.6.2)$$

炭酸塩鉱物についてはアルカリ条件及び、CO₂ 分圧に依存する反応促進項が加わった以下の式 (2.6.3) を使用した (Palandri & Kharaka, 2004; Chou et al. 1989)。

$$k = k_{25}^{acid} \exp \left[-\frac{E_a^{acid}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{H^+}^n + k_{25}^{neut} \exp \left[-\frac{E_a^{neut}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^{CO_2} \exp \left[-\frac{E_a^{CO_2}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] P_{CO_2}^n \quad (2.6.3)$$

式 (2.6.2)-(2.6.3) 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 2.6-3 に示す (Palandri & Kharaka, 2004; Raoof et al., 2012)

表 2.6-3 各鉱物の溶解速度パラメータ (Rearranged from Takaya et al., 2002)

炭酸塩	Acid Mechanism			Neutral Mechanism		Carbonate Mechanism		
	log <i>K</i>	<i>E</i>	<i>n</i>	log <i>K</i>	<i>E</i>	log <i>K</i>	<i>E</i>	<i>n</i>
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 <i>K</i>	<i>E</i>	<i>n</i>	log <i>K</i>	<i>E</i>	log <i>K</i>	<i>E</i>	<i>n</i>
曹長石	-10.16	65	0.45 7	-12.56	69.8	-15.6	71	-0.572
鉄雲母	-9.84	22	0.52 5	-12.55	22	-	-	-
灰長石	-3.5	16.6	1.41 1	-9.12	17.8	-	-	-
石膏	-	-	-	-2.6-9	-	-	-	-
会雲母	-9.84	22	0.52 5	-12.55	22	-	-	-
ポートルンダイ ト	-	-	-	-3.26	75	-	-	-
石英	-	-	-	-13.4	90.9	-	-	-

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: CdCO₃) 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。

2.6.2.3. 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、①鉄酸化槽、②石灰石槽、③PAdeCS 槽から構成されており、①の鉄酸化槽で、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。これらの反応槽の詳細条件及び現地データについては「令和 5 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」を参照されたい。

2.6.2.4. PAdeCS ウッドチップ混合反応槽で用いた PA deCS の表面分析

PAdeCS の被膜化現象の把握のため、現地試験において PAdeCS ウッドチップ混合反応槽で使用した PAdeCS を用いて、PAdeCS の表面被覆の成分及びその分布を SEM-EDX により分析した。使用した PAdeCS の写真を図 2.6-1 に示す。反応槽表層 (0 m) から-90 cm までの深さ別に採取した試料を用いた。

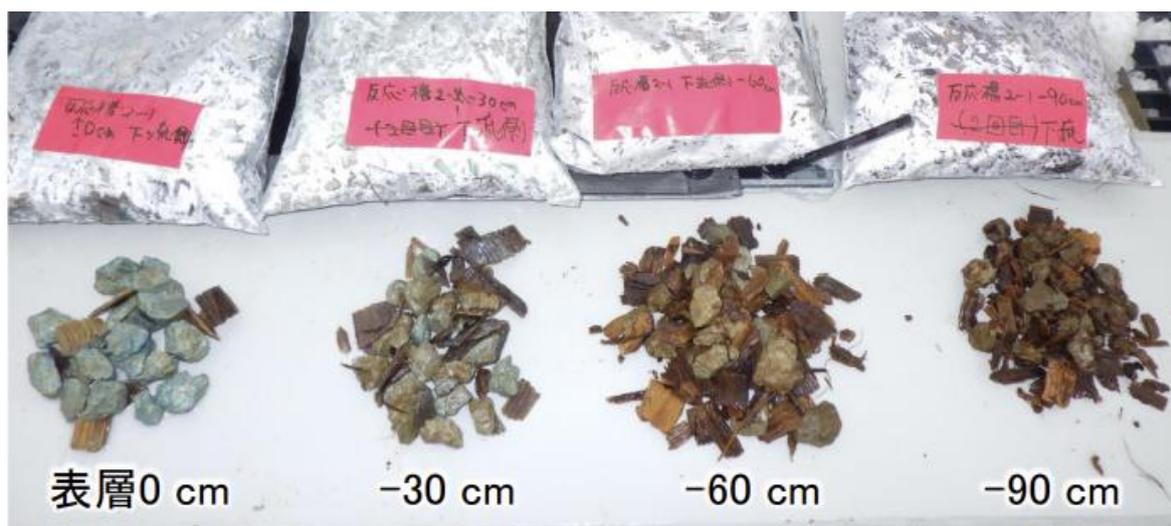


図 2.6-1 試験後の PAdeCS+ウッドチップ

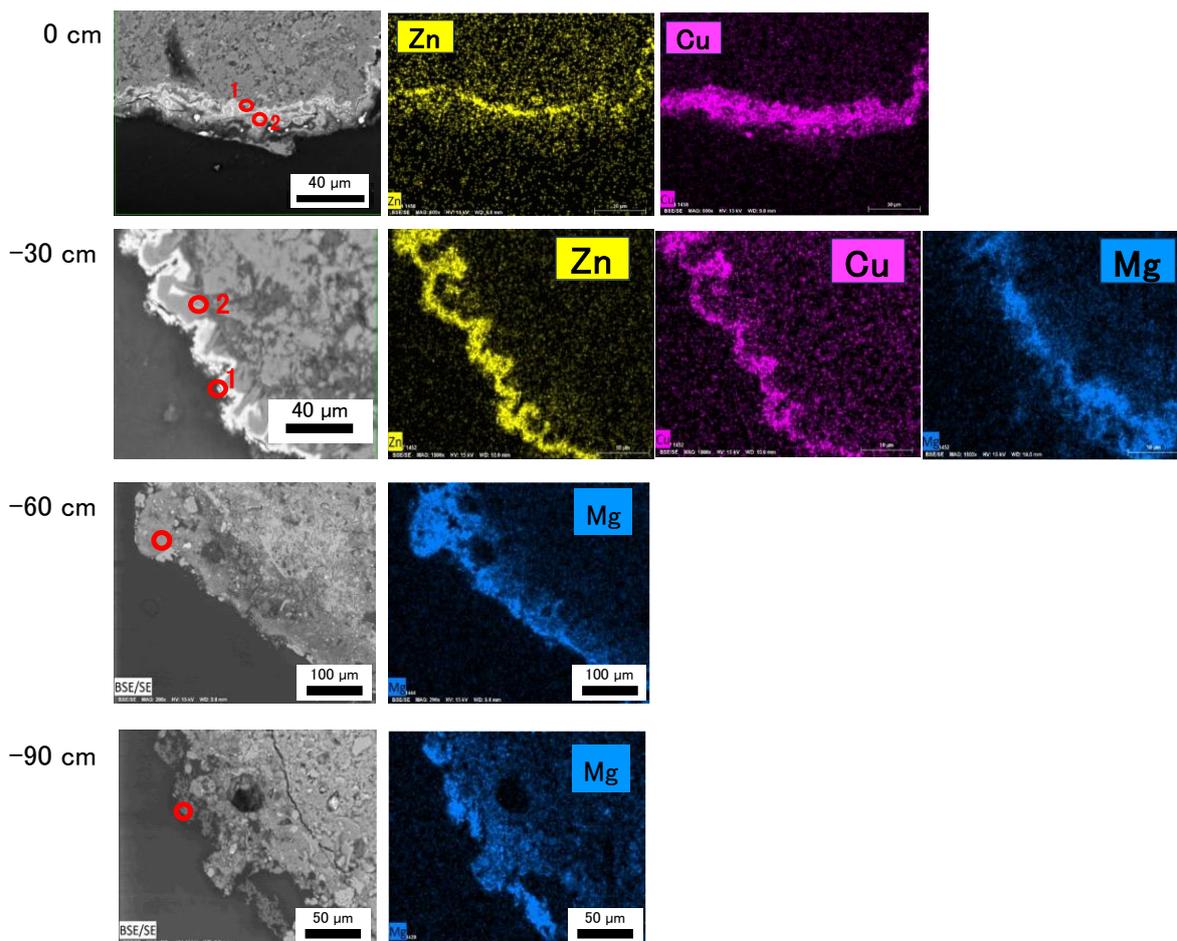


図 2.6-2 反応槽中の PAdeCS の断面 SEM-EDX 画像（赤丸は EDX 分析箇所）

図 2.6-2 に反応槽 PAdeCS の SEM-EDX 画像を、表 2.6-4 にそれぞれの深さ試料の PAdeCS 表面の EDX 分析結果を示す。昨年度事業では、Al が被膜の成分の一つとして予想されていたが、今回の分析により被膜は Zn と Cu を含む鉱物で構成されており、Si も局在していることからこれらのケイ酸塩として付着していることが予想される。さらに、PAdeCS 表面に近いほど Zn が局在しており、被膜の第一層目は Zn ケイ酸塩であると考えられる。-30 m でも同様の分布が確認され、Mg も表層付近で多く検出された。-60 m 及び 90 m 深さの試料では、目視では被膜は確認できず、EDX 分析では表面に Mg が沈着しているのみだった。これらの試料が反応槽壁面付近から採取されたものであり、坑廃水との接触が不十分であったと考えられる。そのため、深さ方向が増すほど坑廃水由来の被膜が減り、PAdeCS 自体から溶出した Mg が沈着しやすくなっていたと予想される。

表 2.6-4 反応槽の PAdeCS 表面の EDX 分析結果

元素	原子数濃度 (%)					
	表層 (0 m)		-30 m		-60 m	-90 m
	スポット 1	スポット 2	スポット 1	スポット 2		
C	56.9	53.2	50.0	47.2	62.3	59.2
O	26.2	29.9	38.2	40.6	26.1	31.9
Na	n.d.	n.d.	2.11	n.d.	n.d.	0.21
Mg	n.d.	n.d.	0.25	2.84	2.83	3.48
Al	0.26	0.31	n.d.	0.50	0.59	0.94
Si	1.72	2.17	3.05	2.59	3.88	1.94
S	n.d.	0.1	0.01	n.d.	0.13	0.07
Ca	5.34	5.08	2.31	5.10	3.72	1.68
Fe	0.11	0.12	0.04	0.06	0.12	0.07
Cu	4.54	8.30	1.07	0.17	n.d.	0.06
Zn	1.33	0.55	5.26	0.73	0.36	0.50
Cd	n.d.	0.03	0.09	0.01	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	0.33	0.01	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. : Not detected

2.6.2.5. PAdeCS 靱殻混合槽及びその被膜分析

PAdeCS に靱殻 (RH) を混合した反応槽では、ウッドチップ混合の場合と比べて PAdeCS の被膜化が抑制され、中和効果がより持続することが確認されている。今年度事業では、RH 混合による PAdeCS 被膜化抑制の機構についても検討した。図 2.6-3 に坑道内試験における反応槽の模式図を示す。これまでの処理と同様に、坑廃水は石灰石槽を通じた後、PAdeCS 反応槽を通して排水される。ここで用いられている PAdeCS は、0.5-1 cm 粒径のものを使用している。例として、PAdeCS : 靱殻 = 1 : 1 (vol/vol) の混合比、坑廃水滞留時間 6h で行った試験槽について、表層の試料を採取し、SEM-EDX による断面の元素分布を分析した。

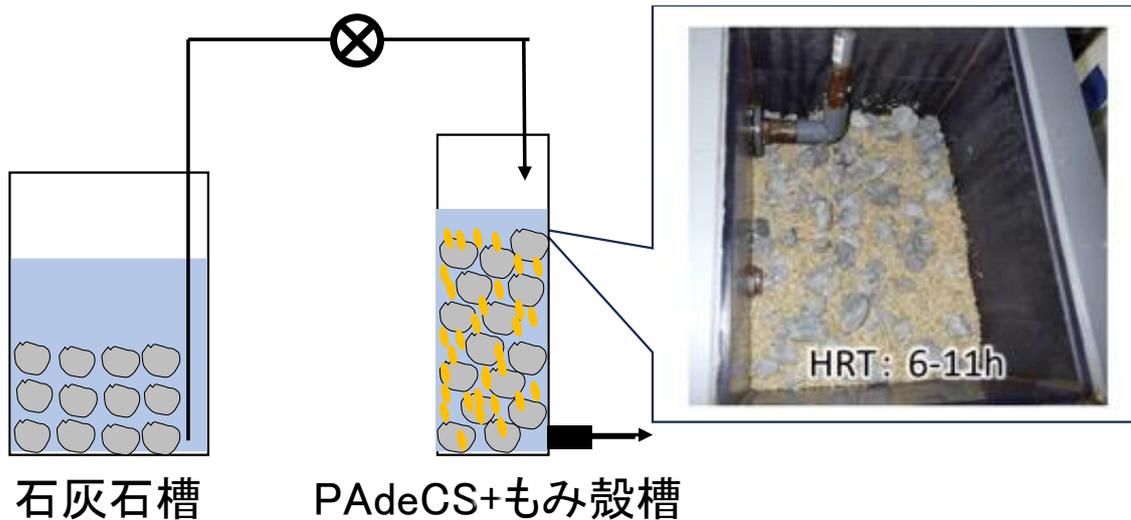


図 2.6-3 坑道内試験槽の概略図と PAdeCS 粃殻混合槽の写真

図 2.6-4 に被膜化された PAdeCS の断面 SEM-EDX 画像を、図 2.6-5 には試験表層に堆積していた沈殿物の SEM-EDX 画像を、表 2.6-5 にこれらの EDX 分析の結果得られた元素組成を示す。PAdeCS では、ウッドチップ混合反応槽のものと同様、Cu、Zn、及び Mg からなる被膜が検出された。Mg は PAdeCS 内部にも分布しており、表面に局在している。これは先に考察したように、PAdeCS 内部から滲出したためと考えられる。沈殿物でも同様の元素が目立って検出されているが、興味深いことに沈殿物中の Zn は Si と同様の分布をしており、Cu や Mg は Si とは別々に沈殿していることが推察できる。沈殿物のエリア 2 の元素組成は PAdeCS の被膜部外表面の組成とほぼ一致しており、PAdeCS の被膜の外表面のものは坑廃水の中和で生じた沈殿物が付着したものと考えられる。

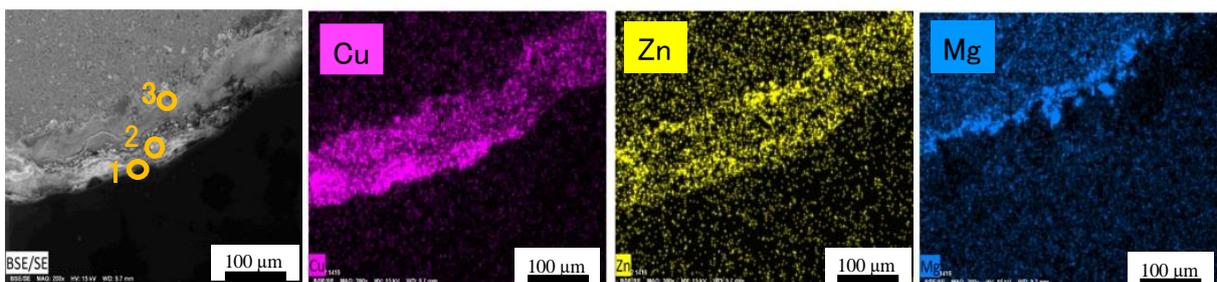


図 2.6-4 坑道内試験槽表層 PAdeCS の断面 SEM-EDX 画像（橙色円は EDX 元素分析箇所）

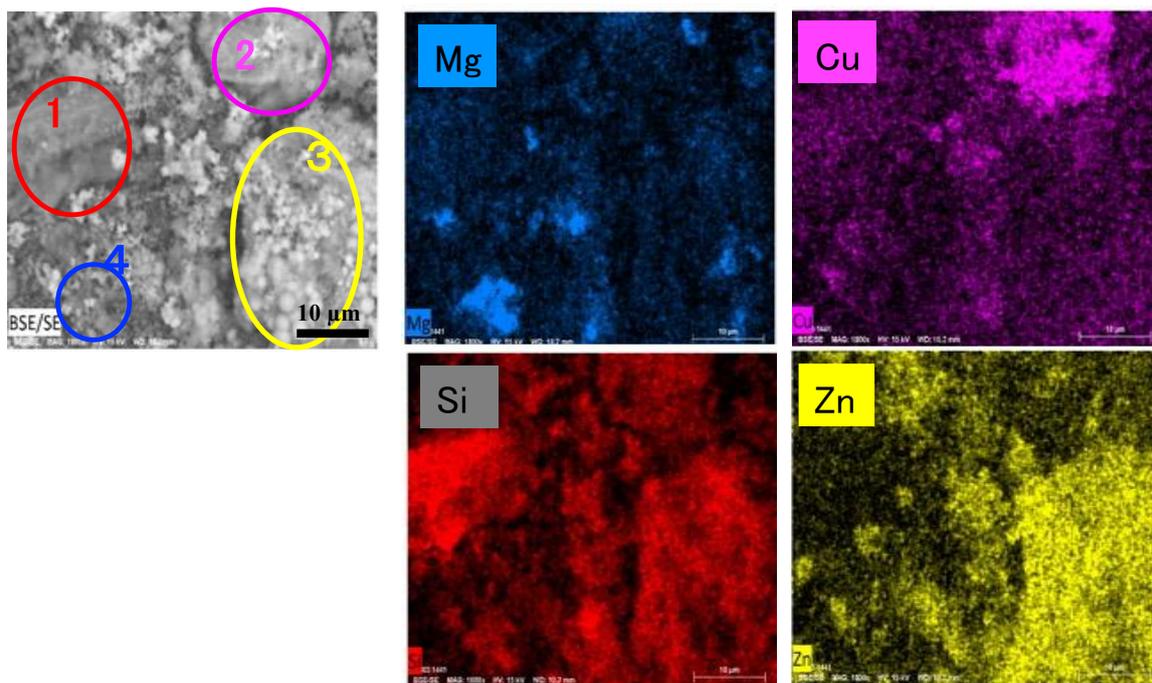


図 2.6-5 坑道内試験槽表層から採取した沈殿物の SEM-EDX 画像（円 1-4 は EDX 元素分析箇所）

表 2.6-5 EDX 分析から求めた試験槽表層部の PAdeCS 及び沈殿物の元素組成

元素	原子数濃度 (%)						
	PAdeCS				沈殿物		
	スポット 1	スポット 2	スポット 3	エリア 1	エリア 2	エリア 3	エリア 4
C	61.1	60.5	48.8	26.8	61.1	14.2	23.0
O	26.7	23.9	32.4	49.1	26.8	53.8	56.1
Na	n.d.	n.d.	0.01	1.05	n.d.	8.42	1.16
Mg	n.d.	0.22	1.54	1.32	n.d.	0.85	8.78
Al	1.32	0.66	0.60	2.26	1.32	1.00	0.89
Si	1.67	2.16	3.03	10.2	1.67	7.64	6.55
S	0.47	0.36	0.39	n.d.	0.47	n.d.	n.d.
Ca	1.90	6.72	8.16	1.22	1.90	0.47	0.61
Fe	0.15	0.18	n.d.	0.51	0.15	n.d.	n.d.
Cu	2.68	2.04	1.85	3.39	2.68	1.00	0.72
Zn	0.37	3.71	2.58	3.52	0.37	13.6	2.26
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	0.17	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	0.13	n.d.	n.d.	0.39	0.13	n.d.	n.d.

n.d. : Not detected

図 2.6-6 に未使用の籾殻及び PAdeCS 反応槽で使用した RH の断面 SEM-EDX 画像を、表 2.6-6 にそれらの EDX による元素組成分析の結果を示す。RH の 20% は非晶質シリカで構成されていると言われており (Chandrasekhar et al., 2003)、その断面 SEM-EDX 分析から Si は RH 表面に局在していることがわかる。使用後の RH では、凹凸のある外皮表面に Si が局在し、凹部に Zn の沈殿物が付着している様子が確認された。この凹部には Si も沈積しており、PAdeCS や水槽内沈殿物同様 Zn のケイ酸塩が析出したと考えられる。PAdeCS 同様に、RH も Si の供給源となっており、PAdeCS のみの場合よりもケイ酸塩生成が促進されると予想される。被膜生成の主要因として考えられる Zn ケイ酸塩は、溶液内沈殿物からも多く検出されていたことや、RH 表面にも付着していることから、Zn ケイ酸塩生成の場が PAdeCS 表面だけでなく溶液内や籾殻表面も含め非局在化されていたことが推察される。その結果、PAdeCS 上の被膜成長が抑制され、RH 混合により PAdeCS の中和能がより持続したと考えられる。

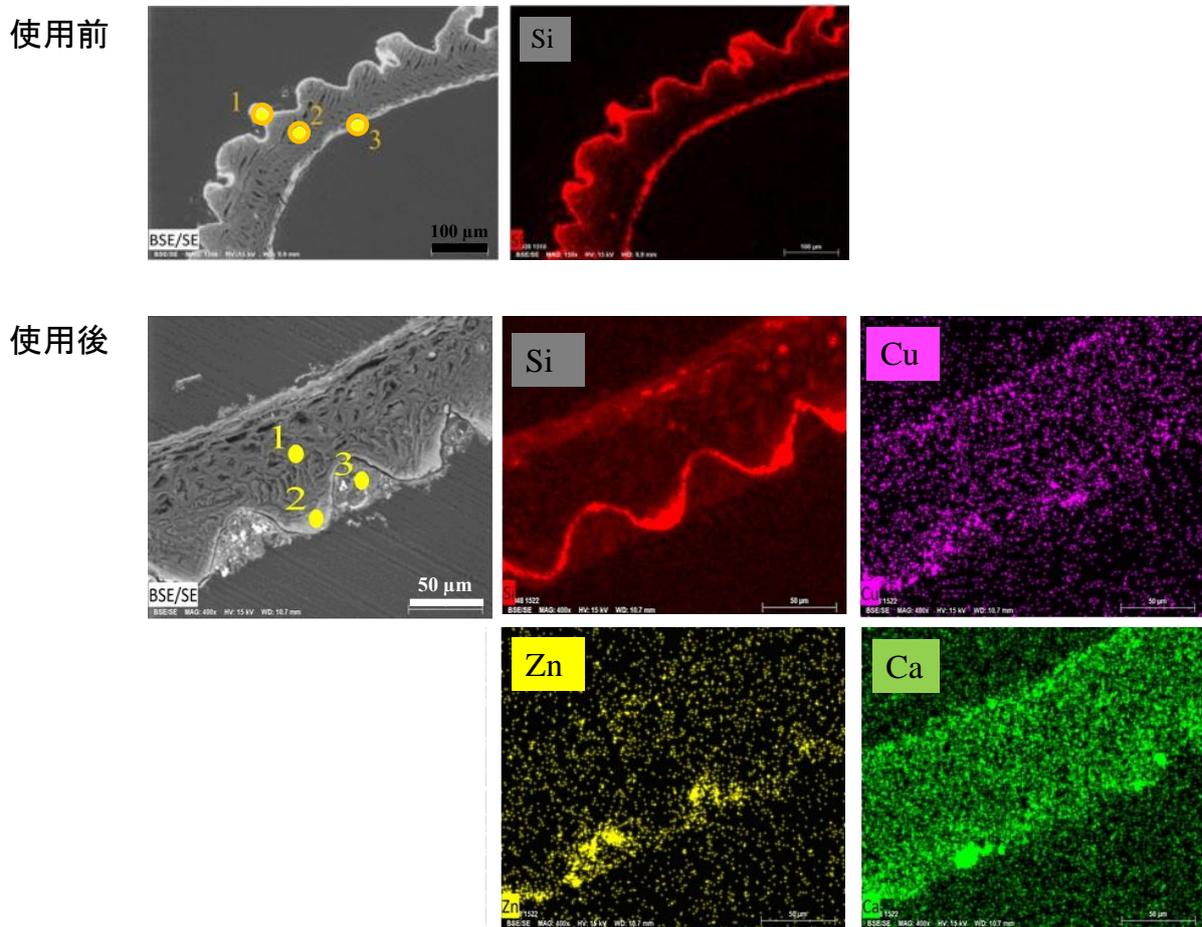


図 2.6-6 未使用の RH 及び PAdeCS—RH 混合反応槽表層から採取した RH の断面 SEM-EDX 画像 (黄色スポット 1-3 は EDX による元素組成分析箇所)

表 2.6-6 EDX 分析から求めた RH（使用前・使用後）の元素組成

元素	原子数濃度 (%)					
	使用前			使用後		
	スポット 1	スポット 2	スポット 3	スポット 1	スポット 2	スポット 3
C	41.7	65.7	44.2	67.3	43.8	63.8
O	39.8	28.9	39.7	24.6	37.2	21.5
Na	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.06	0.32
Mg	n.d.	n.d.	n.d.	0.14	n.d.	0.26
Al	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	0.48
Si	18.5	5.40	16.1	3.66	18.2	2.68
S	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	n.d.	0.01
Ca	n.d.	n.d.	n.d.	1.64	0.53	2.23
Fe	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	0.51
Cu	n.d.	n.d.	n.d.	1.45	0.23	2.6-0
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	0.40	n.d.	5.00
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	0.08	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	0.62	n.d.	0.52

2.6.2.6. PAdeCS—粉殻を用いた Si 溶出試験

RH からの Si 供給を確かめるため、バッチ試験にて Si 濃度の変化を次の手順で確認した。pH 3.6 に調整した硫酸と PAdeCS、RH、及び PAdeCS+RH (1:1, v/v) をそれぞれ固液比 1:10 (v/v) になるように混合し、5 時間攪拌した。その間、上澄液を回収し、濾過 (0.45 μm) した後、pH を 9 程度に調整して ICP-OES により Si 濃度を測定した。ここで用いた PAdeCS は、0.5 – 1 cm 粒径に粉砕されたものを用いた。

図 2.6-7 に上述の硫酸系での Si 溶出実験における pH 及び Si 濃度 (mg/L) の時間変化を示す。RH のみの場合、pH は 6 程度まで上昇し、1 時間以降は安定して変化が見られなくなった。また、1.5 時間以降で Si が徐々に溶出することが確認されたが、その濃度は 5 時間目でも 1 mg/L 以下と低かった。PAdeCS のみの場合、実験直後に pH は 12 程度まで急上昇し、その後安定した。Si 濃度は、実験直後から溶出が確認され、1.1 – 1.5 mg/L の濃度で安定して溶出され続けることがわかった。PAdeCS と RH 混合条件では、pH は PAdeCS のみの場合と同様で実験直後から急上昇し、12 程度で安定した。このことから、RH 混合による逆中和効果は無視できるといえる。Si 濃度は、実験直後は PAdeCS のみの場合と同程度のレベルであったが、その濃度は増加し続け、2 時間以降は 4 倍以上の濃度になった。これは、PAdeCS により pH が強アルカリ域まで増加したため、RH から Si の溶出が促進されたことを意味している。

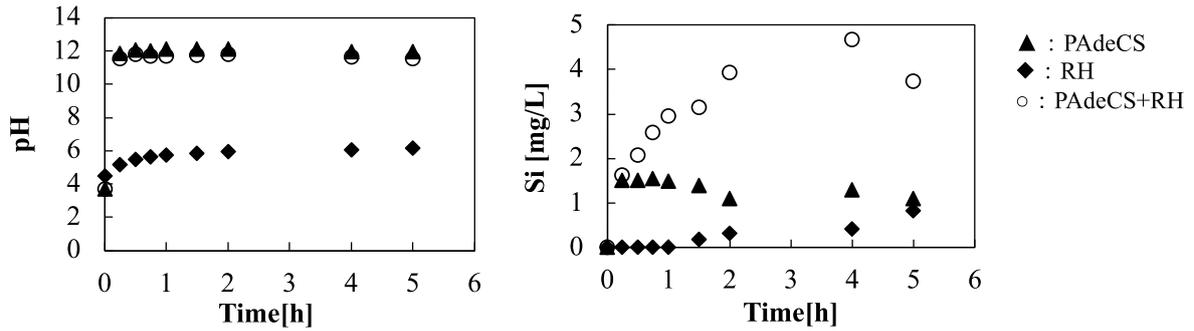


図 2.6-7 硫酸 (pH 3.6) への PAdeCS 及び RH 添加による pH 及び Si 濃度の変化

次に、F 鉱山の坑廃水を参考に調製した模擬坑廃水 (表 2.6-7) を用いて、PAdeCS+籾殻添加による同様の Si 溶出試験を行った。5 時間の攪拌実験における pH 及び各元素の濃度変化を図 2.6-8 に示す。溶液の pH は、PAdeCS+籾殻を添加後、すぐに 3.36 から 12 程度まで急上昇し、各種金属は沈殿除去された。主要含有金属であった Zn 及び Cu についても、他の金属元素同様に試験開始直後にほぼ完全に沈殿除去された。Al は一時的に濃度が上昇したが、1 時間後からは次第に再沈殿する様子が確認された。これは、Al が水酸化物として沈殿後、高 pH により再溶出したためと考えられる。Si 濃度は、硫酸での溶出試験と異なりすぐには濃度が増加せず、徐々に溶出され始め、5 時間後には硫酸のみで行った実験の濃度と同程度まで回復した。これは、溶出した Si がケイ酸塩として沈殿除去されたことに起因する。

表 2.6-7 Si 溶出検討に用いた模擬坑廃水の化学組成

pH	濃度 [mg/L]								
	T-Fe	Zn	Pb	Cu	Cd	Mn	Al	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
3.56	9.59	61	2.7	44.7	0.64	0.67	11	29	263

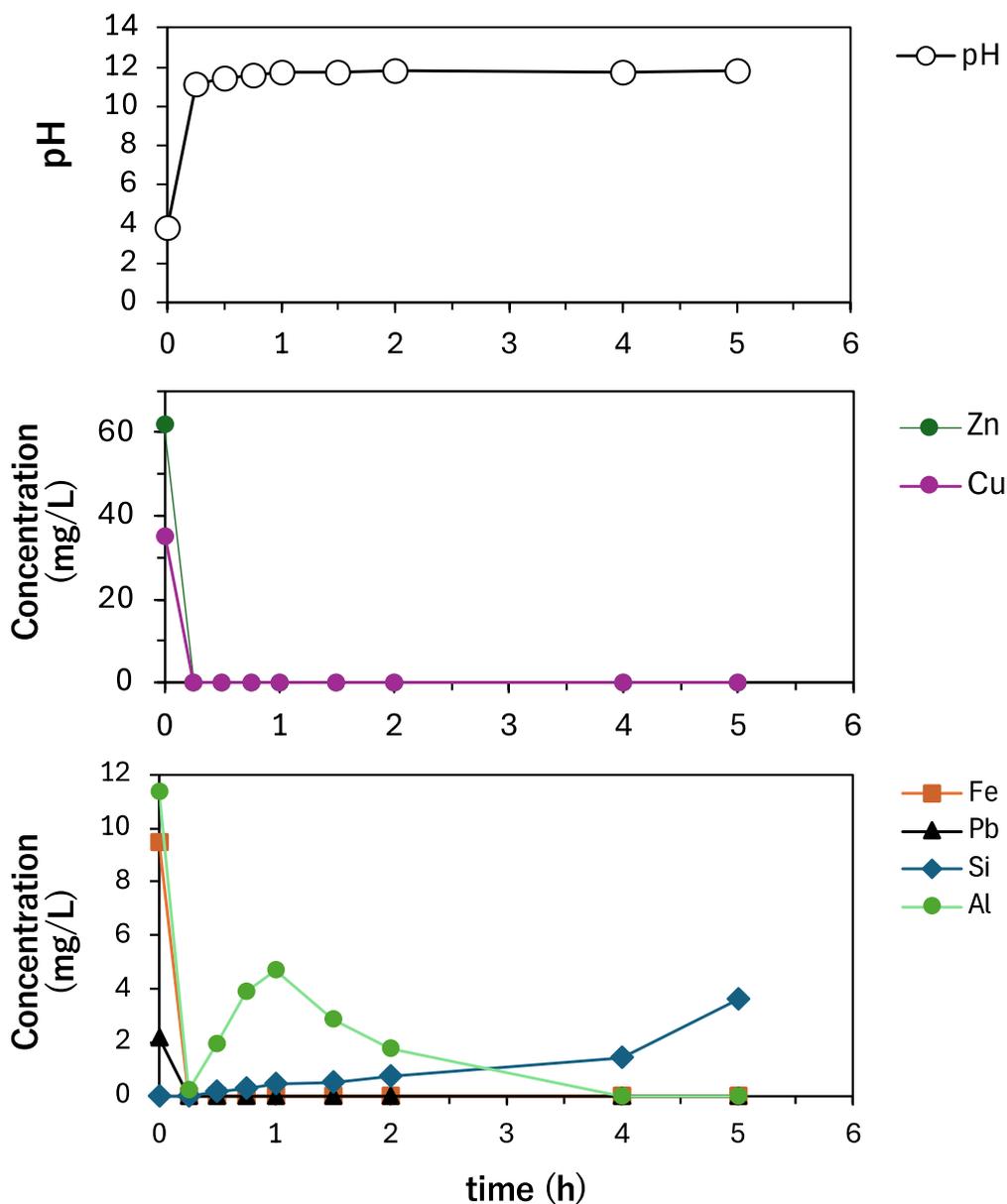


図 2.6-8 模擬坑廃水を用いた PAdeCS+籾殻添加試験による pH 及び各元素濃度の変化

この模擬坑廃水での実験結果とモデル計算値の比較を図 2.6-9 に示す。pH は、実験値よりもモデル計算結果の方が上昇が緩やかだった。これは、実験では 0.5-1.0 cm 粒径に粉砕した PAdeCS を用いていたことから、実際の PAdeCS の表面積がモデル内の数値よりも大きくなっていったためと考えられる。Cu 及び Zn 濃度は、モデルでもすぐに沈殿除去される様子が再現され、Al についても再溶出と再沈殿の挙動は再現された。Si 濃度は、実験値と異なり、モデル上では 1 時間以内に濃度が急上昇し、その後緩やかに減少した。モデル上では籾殻を非晶質シリカとして導入しているが、Si の溶出速度に大きな差があったことが考えられる。以上の検討から、PAdeCS の表面積の設定及び Si の溶出速度に改良が必要と考えられる。

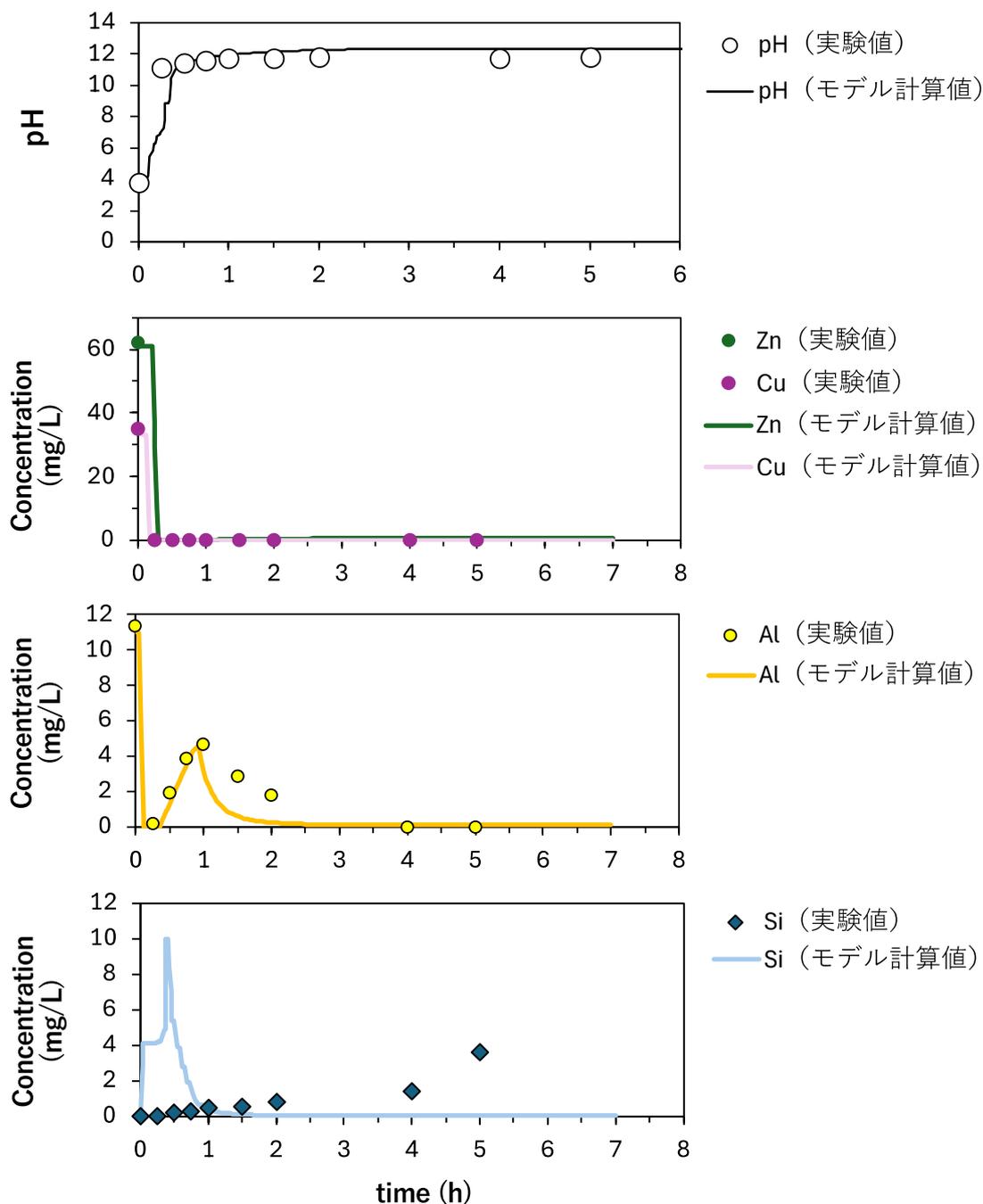


図 2.6-9 模擬坑廃水の実験結果とモデル計算値の比較

2.6.2.7. F 鉱山現地試験データへのモデル適用検討まとめ

今年度事業では、F 鉱山を対象に PAdeCS+ 粉殻混合反応槽による中和処理及び被膜化による効果減少のモデル化を検討した。実際に使用し被膜化された PAdeCS 及び粉殻の断面分析から、被膜は Zn のケイ酸塩であることを見出した。この被膜成分は粉殻の外郭凹部にも付着しており、反応槽内の沈殿物中からも検出された。硫酸及び模擬坑廃水を用いたバッチ試験により、PAdeCS からの Si の溶出を確認し、粉殻混合により Si 濃度がさらに増加することがわかった。以上のことより、PAdeCS 表面で Zn ケイ酸塩の析出が被膜の原因となっていたと結論づけた。このケイ酸塩の析出は PAdeCS 表面で局所的に起きていたと考えられる。

一方、粃殻混合の反応槽では、PAdeCS による pH 上昇に伴い粃殻から多量の Si が溶出し、局所的に起きていた Zn ケイ酸塩の析出が粃殻表面や溶液内でも起きるようになり、その結果、PAdeCS 表面で被膜となる Zn ケイ酸塩の析出量が少なくなるために PAdeCS の中和効果が持続したと考えられる。粃殻として非晶質シリカをモデル計算に導入したが、実験値よりも Si の溶出量が多く、実験値の再現はできなかった。また、PAdeCS による pH 増加はモデル計算の方が緩やかであり、PAdeCS の表面積の適正値の模索が課題として残った。各種金属の除去挙動は再現できていたことから、粃殻からの Si 溶出速度の再現と、Zn ケイ酸塩生成に伴い PAdeCS の有効表面積が減少する計算式の導入で当該 PT 技術の予測モデルの高精度化が期待できる。

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

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 技術の導入及びその水平展開を検討する。対象の坑廃水は、As は 3 価と 5 価が共存する。これまで坑廃水処理のモデリングにおいて、As(V)もしくは As(III)単一系の条件での Fe による As 固定化機構を検討した先行研究はあるが、As(III)と As(V)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が必要である。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、現地試験における水質を再現できるモデルへ高度化することを最終目標とする。

2.6.3.1. 対象鉱山及び坑廃水組成

E 鉱山は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、公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 2.6-8 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 価及び 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。当該廃水の pH は 7 程度で、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。そのため、坑廃水原水に対して曝気処理を施し溶存酸素濃度を上げるだけで Fe(II)は酸化され水酸化第二鉄の沈殿を生成すると考えられる。As は Fe 沈殿物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 鉱山では曝気と沈降槽を用いた PT の導入が可能になると期待される。この手法では、薬剤添加を想定していないため、As(III)を As(V)へ酸化する特段のプロセスの追加は不要になることも期待できる。これらのことから、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が、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く、その除去挙動のモデル化は困難である。そこで、本事業において As(III)・As(V)共存状態での水酸化第二鉄による除去挙動を検討し、共存系に適用できるモデルを構築した。

表 2.6-8 E 鉱山坑廃水の坑廃水組成

pH	6.8
濃度 [mg/L]	
Total-Fe	28.5
Fe ²⁺	2.7
Fe ³⁺	1.49
As ³⁺	5.28
As ⁵⁺	2.58
Si	23.6
Ca	72
HCO ₃ ⁻	150
SO ₄ ²⁻	170

2.6.3.2. 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 (Parkhurst & Appelo, 2013)。データベースには 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。

2.6.3.2.1. 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吸着現象を 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(V) の濃度がヒ酸鉄 (FeAsO₄) 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基に改良をおこなった。

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が必要となる。表面錯体モデルに必要なパラメータは、吸着媒体の表面特性、交換容量、各種吸着反応の吸着平衡定数である。本実験における吸着媒体は、曝気により生成される鉄の水酸化物として含水の非晶質水酸化第二鉄 (Ferrihydrite) を想定した。一般的に吸着媒体の比表面積は N₂ 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り、Ferrihydrite は多孔質媒体となるため BET 測定に不向きであるため、Ferrihydrite に関しては 600 m² g⁻¹ の一定値を使うことが推奨されている。また、吸着サイト密度については、実システムへの適用性を高めるために 2.31 nm⁻² が推奨されている。これらに従い、吸着媒体の比表面積及び吸着サイト密度は上述の推奨値を用いた。Ferrihydrite の表面水酸基の H⁺ 吸着脱着反応、Ferrihydrite 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を表 2.6-9 に示す。

表 2.6-9 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 ^{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

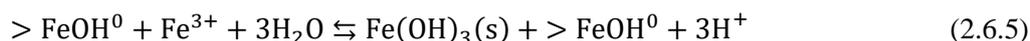
表面錯体モデルや表面沈殿モデルに関する過去の研究ではこれらの値が使われることが多いが、本検討では D&M モデルではなく、Dixit らによって提唱されたサイト密度及び吸着平衡定数を使用した。表 2.6-10 に Dixit らによって提唱された反応式と平衡定数値を示す。Dixit らによって提唱されたサイト密度は As(V)と As(III)に対してそれぞれ異なる値を採用しており (As(V)に対しては 2.6 nm², As(III)に対して 3.5 nm²)、本事業で検討する共存系での反応をモデル化するのに適していると判断した (Dixit et al., 2003)。昨年度事業にて、予備実験結果に対するモデル計算の再現性は検証されており、D&M モデルよりも Dixit らによって提唱されたものがより再現性がよいことも確認済みである。

表 2.6-10 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 ^{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

2.6.3.2.2. 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。これに基づき、本研究において元の固相を Ferrihydrite、表面沈殿物を FeAsO₄ として、以下の表面沈殿反応をモデル上で想定した。



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それぞれの固体種の活量によって決定される。固溶体の理論からそれぞれの固体種の活量は以下のように表される。

$$\{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})\} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})] + [\text{FeAsO}_4(\text{s})]} \quad (2.6.7)$$

$$\{\text{FeAsO}_4(\text{s})\} = \frac{[\text{FeAsO}_4(\text{s})]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})] + [\text{FeAsO}_4(\text{s})]} \quad (2.6.8)$$

ここで、各沈殿反応の溶解度積は以下のように表せる。

$$K_{\text{spFe}(\text{OH})_3(\text{s})(\text{suf})} = \frac{\{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})\}\{\text{H}^+\}^3} \quad (2.6.9)$$

$$K_{\text{spFeAsO}_4(\text{s})(\text{suf})} = \frac{\{\text{Fe}^{3+}\}\{\text{AsO}_4^{3-}\}}{\{\text{FeAsO}_4(\text{s})\}} \quad (2.6.10)$$

それぞれの固体の活量は 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。また、式(2.6.7)–(2.6.10)から理解できるように、表面沈殿モデルにおける各固体種の溶解度積は一定ではなく、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。

2.6.3.3. ラボスケールでの Fe-As 吸着・共沈実験

2.6.3.3.1. 試薬

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (> 99% purity) 及び NaAsO_2 (> 90% purity) を富士フィルム和光純薬（大阪、日本）から購入し、それぞれ As(V)及び As(III)源として実験に使用した。Fe(III)、及び Fe(II)は、富士フィルム和光純薬（大阪、日本）から入手した $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 0.05 M HCl に溶解し、実験に使用した。pH 調整には 0.05 M HCl 及び 1 M NaOH 水溶液を用いた。

2.6.3.3.2. Ferrihydrite による As 吸着実験

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 0.05M HCl 水溶液に溶解し、1M NaOH 水溶液で pH を約 7 に調整した。これを室温 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) で約 1 時間攪拌し、Ferrihydrite (FHD) の懸濁液とした。 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び NaAsO_2 をそれぞれ 40 mg/L As となるように超純水に溶解し、E 鉱山の坑廃水と同様に、1M NaOH 水溶液で pH を 7 に調製した。これをメスフラスコに移し、超純水を加えて 100 mL に定容し、20 mg/L As の水溶液を得た。As(III)・As(V)共存系の場合は、As(III):As(V) = 1 となるように As(III)及び As(V)を混合し、合計 As 濃度が 20 mg/L の水溶液を調整した。

100 mL メスフラスコに調製した As 水溶液を 50 mL 加え、As/Fe モル比が 0.125 – 10 となるように FHD を添加した後、超純水で 100 mL に定容し、As 濃度が 10 mg/L の FHD 混合懸濁液を調製した。この懸濁液を室温 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) で約 1 時間攪拌し、FHD への As を吸着させた。吸着反応中は希釈した NaOH 水溶液を加えることで pH を 7.00 ± 0.05 に維持した。反応後に溶液をろ過（孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 、PTFE）し、濾液の一部を 1wt% HNO_3 水溶液で約 100 倍に希釈し、ICP-OES（iCAP 6400 型、Thermo Science、米国）で総溶存 As 及び Fe 濃度を測定した。溶解した As (V) の濃度は、モリブデン酸塩を用いた比色法で測定した。初期値との差から As 吸着量を算出した。濾紙上に残った固相は、凍結乾燥を得た後、固体分析に使用した。

2.6.3.3.3. Ferrihydrite による As 共沈実験

上述の吸着実験と同様に、 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び NaAsO_2 をそれぞれ 40 mg/L As となるように超純水に溶解し、M NaOH 水溶液で pH を 7 に調製した。これをメスフラスコに移し、超純水を加えて 100 mL に定容し、20 mg/L As の水溶液を得た。As(III)・As(V)共存系の場合は、As(III):As(V) = 1 となるように As(III)及び As(V)を混合し、合計 As 濃度が 20 mg/L の水溶液を調整した。 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 0.05M HCl 水溶液に溶解し、Fe(II)の水溶液を調製した。

100 mL メスフラスコに調製した As 水溶液を 50 mL 加え、As/Fe モル比が 0.125 – 10 となるように Fe(II)水溶液を加えた。超純水で 100 mL に定容し、As 濃度が 10 mg/L の Fe(II)混合水溶液を調製した。この懸濁液を室温 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) で攪拌しながら pH を 7.00 ± 0.05 に調製し、FHD の懸濁液として約 1 時間攪拌し、FHD 生成に伴う As の共沈除去を行った。反応中は希釈した NaOH 水溶液を加えることで pH を 7.00 ± 0.05 に維持した。反応後に溶液をろ過（孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 、PTFE）し、濾液の一部を 1wt% HNO_3 水溶液で約 100 倍に希釈し、ICP-OES（iCAP 6400 型、Thermo Science、米国）で総溶存 As 及び Fe 濃度を測定した。溶解した As (V) の濃度は、モリブデン酸塩を用いた比色法で測定した。初期値との差から As 吸着量を算出した。濾紙上に残った固相は、凍結乾燥を得た後、固体分析に使用した。

2.6.3.4. 沈殿物の XAFS 分析

除去実験で生成された FHD 中の As の化学種を、XAFS 分光法により分析した。As K 端 (11867 eV) の XAFS スペクトルを、愛知県シンクロトロン放射光センターの BL5S1 のビームラインを使用して測定した。乾燥した沈殿物の粉末サンプルを窒化ホウ素で 10 倍に希釈し、メノウ乳鉢でよく混合・粉砕した後、20 kN で圧縮して測定用タブレット (厚さ 1 mm) を作製した。XAFS 測定は室温 (20–23°C) で実施した。

2.6.3.5. 共沈実験沈殿物の XANES スペクトル解析

As(III)・As(V) 共存系における共沈沈殿物 (As/Fe 比=0.25、1、2、及び 5)、As(III)、As(V) それぞれでの FHD 吸着沈殿物、及び参照サンプル (FeHsO₄) の As-K 端 XANES スペクトルから、As(III)表面錯体では 11867 eV に、As(V)の表面錯体では 11871 eV にピークを持つことが確認された。初期の As/Fe 比が小さいほど、11867 eV のショルダー ピークが顕著に現れた。このことから、共沈沈殿物では、As(V)は主に FHD 表面に吸着されているが、初期の As/Fe モル比が減少するにつれて As(III)の吸着量が増加することがわかった。

2.6.3.6. 共沈実験沈殿物の EXAFS スペクトル解析

As(III)・As(V)共存系における共沈実験沈殿物の As-K 端での k³加重 EXAFS 振動関数を計算した。初期の As/Fe モル比が減少するにつれて、4.1Å に現れる吸着体 As(III)のピークが増加しており、As/Fe 比が減少すると As(III)吸着がより顕著になった。一方、初期の As/Fe 比が増加すると、5.2Å の FeAsO₄の表面沈殿のピークが強くなり、表面沈殿による As(V)除去が促進されていることが分かった。

ここで得られた共沈実験沈殿物中には、吸着 As(III)、吸着 As(V)、及び表面沈殿種として FeAsO₄の 3 種が混在すると考えられる。そこで、これら 3 成分のスペクトルを共沈実験沈殿物スペクトルに対して曲線フィッティングし、それぞれの含有比を算出した。As/Fe 比が低い領域 (0.25) では、As は主に表面錯体として沈殿しており、As/Fe 比が増加するにつれて As(III)の吸着割合は減少した。一方、As(V)の吸着割合は大きく変化しなかった。表面沈殿 As(V)の割合は増加し、As/Fe 比=5 では表面沈殿種が支配的となった。ここで算出した存在比を用いて、各 As/Fe 比条件における As(V)除去量から表面沈殿種である FeAsO₄の生成量をもとめる。この FeAsO₄生成量から各条件における log $K_{spFeAsO_4(s)(suf)}$ を求めた。As/Fe 比が増加するにつれて溶解度積は増加するため、モデルには As/Fe 比に応じた溶解度積を用いる必要がある。

2.6.3.7. 表面錯体・表面沈殿モデルとラボ試験及び現地データとの比較

As(III)・As(V)共存系における共沈実験結果と、対応する $K_{spFeAsO_4(s)(suf)}$ を用いたモデルに導入したところ、モデル計算結果は実験値をよく再現しており、本モデルは沈殿反応前の As/Fe に応じて適切な表面沈殿種の溶解度積を用いることで As(III)・As(V)共存系の Fe による除去予測が十分可能であることが示された。

構築したモデルによる実験値の再現が確認できたため、E 鉱山の現地原水データを用いたモデル計算の結果を、現地処理後の As 濃度から試算される As 除去量 (As/Fe, mol/mol) と比較した。As(III)及び As(V)ともに、モデルで計算された As の吸着密度の変化は、現地での変動をよく再現していた。しかし、As(III)では実際よりも吸着密度を低く見積もっており、As(V)に対しては若干過剰に吸着する計算結果となっており、現地データとの差が現れた。モデル構築の際、As(III)/As(V)=1 での共存系での実験値に基づいて検討をしてきた。上述の結果から、As(III)は As(V)共存により吸着が阻害され、As(V)では表面沈殿生成が阻害されることがわかっている。現地原水の観測値では、As(III)/As(V)=9 程度と As(III)過多の条件になっている。そのため、As(III)吸着除去量はモデル計算よりも As(V)共存による阻害を受けないと予想できる。As(V)では、現地では As(III)共存の影響がモデル計算より大きくであるため、表面沈殿形成がより阻害され、その結果計算値よりも観測値の除去量が小さくなったと考えられる。

2.6.3.8. E 鉱山を例とした As(III)・As(V)共存系における Fe を用いた沈殿除去モデル構築のまとめ

本事業では、E 鉱山の環境条件を例として、曝気槽と沈降槽を用いた As(III)・As(V)共存系における As 除去の PT 技術の水平展開に資する水質予測モデルの構築を行った。ラボスケール実験から、As(III)・As(V)共存系における FHD 吸着試験では As(III)の吸着は単一系と比べて阻害されるが、As(V)の吸着は影響を受けないことを見出した。一方、FHD 生成に伴う共沈実験から、As(V)の表面沈殿形成が As(III)共存により阻害されることがわかった。XAFS 解析より共沈沈殿物中の As の存在形態及びそれぞれの存在比を試算したところ、As/Fe 比が低いほど As(III)吸着が優勢であり、As/Fe 比が増加するほど As(V)表面沈殿が増加することを見出した。ここでの試算結果に基づき、実際の As 表面沈殿生成量を算出し、そこから表面沈殿物種である FeAsO_4 の溶解度積を求めたところ、その値は As/Fe 比によって異なっており、原水の As/Fe 比に対応した $\log K_{\text{spFeAsO}_4(\text{s})}$ をモデル計算で採用する必要があることがわかった。対応する溶解度積を使用して、表面錯体・表面沈殿モデルを PHREEQC で計算したところ、共存条件における共沈実験の結果をよく再現できた。しかし、現地観測データとこのモデルを用いた計算結果は、As(III)・As(V)の沈殿挙動はうまく再現できたものの、As(III)では除去密度 (As/Fe, mol/mol) を過小評価、As(V)では若干の過大評価する結果となった。これは、現地における As(III)/As(V)比が実験条件と比べて大きくなってしまったためと考えられる。これは、As(III)/As(V)比の異なる条件における実験を行い、その実験値とモデル結果の差から As(III)・As(V)それぞれの共存系における除去挙動の補正係数を設定する、ことで対処できると考えられる。以上のことから、本モデルの使用には、PT 技術の適用を考える現地原水の As/Fe 比と As(III)/As(V)の把握は必要であり、それらに対応する溶解度積及び補正係数を選択することで予測が可能になると考えられる。As/Fe 比に対応する FeAsO_4 の溶解度積のリストは本事業にて提示された。共存系による As(III)・As(V)それぞれの除去への影響の補正係数のリストの作成は今後の課題であり、追加実験とモデル検討を続ける。補正係数リストの補完により、より高精度な予測が可能になるモデルとして実用性が高まることが期待できる。

2.6.4. 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 CO₂ 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 CO₂ Behavior for Underground Sequestration of CO₂ 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), 19-26.
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
17. Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Techniques and Methods 6-A43.
18. Chandrasekhar, S. Satyanarayana, K.G., Pramada, P.N., Raghavan, P., & Gupta, T.N. (2003) Review processing, properties and applications of reactive silica from rice husk-an review. Journal of Material Sciences, 38, 3159-3168.

2.7. PTの持続性、長期運用管理及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など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

2.7.	PTの持続性、長期運用管理及びリスク等に関する情報整理.....	2.7-1
2.7.1.	目的.....	2.7-5
2.7.2.	実施内容.....	2.7-5
2.7.3.	調査対象候補とする休廃止鉱山について.....	2.7-5
2.7.4.	G鉱山の調査結果.....	2.7-6
2.7.5.	人工湿地Hの調査結果（参考フィールド）.....	2.7-11
2.7.6.	I鉱山の調査結果.....	2.7-14
2.7.7.	J鉱山の調査結果.....	2.7-16
2.7.8.	海外情報収集.....	2.7-18
2.7.8.1.	IMWA (International Mine Water Association) 2023での情報収集.....	2.7-18
2.7.8.2.	イギリス旧炭鉱でのPT導入事例の現地見学.....	2.7-19
2.7.9.	今後の検討の方向性.....	2.7-22
2.7.10.	引用文献.....	2.7-22

図目次

図 2.7-1	調査対象候補とする休廃止鉱山等.....	2.7-5
図 2.7-2	人工湿地の様子（赤枠：実規模、黄枠：小規模）	2.7-6
図 2.7-3	表面流型人工湿地の運用状況（左：表面流型、右：表面流型（冬季））	2.7-8
図 2.7-4	浸透流型人工湿地流出口の柵.....	2.7-8
図 2.7-5	小規模人工湿地の運用状況（左：表面流型、右：浸透流型）	2.7-9
図 2.7-6	流出口付近の改修.....	2.7-9
図 2.7-7	浸透流型内部の水位変動状況（改修前（2020年）から改修後（2024年）） ..	2.7-10
図 2.7-8	滲出水の状況（左：流出地点、中：沢水混合後、右：開水路）	2.7-11
図 2.7-9	人工湿地処理の状況.....	2.7-12
図 2.7-10	人工湿地処理の効果（左図：Fe、右図：Mn）	2.7-13
図 2.7-11	I 鉱山における PT 実規模相当実証試験設備	2.7-14
図 2.7-12	①PT プロセスの様子 1：カスケード＋沈殿池＋人工湿地	2.7-20
図 2.7-13	①PT プロセスの様子 2：カスケード	2.7-20
図 2.7-14	①PT プロセスの様子 3：沈殿池	2.7-21
図 2.7-15	①PT プロセスの様子 4：人工湿地	2.7-21

表目次

表 2.7-1	酸性滲出水（荻野ほか（2003）より抜粋）	2.7-11
表 2.7-2	I 鉱山における PT 導入状況記録シート	2.7-15
表 2.7-3	J 鉱山における PT 導入状況記録シート	2.7-17
表 2.7-4	イギリス旧炭鉱での PT 導入事例の現地調査先	2.7-19

2.7.1. 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。

2.7.2. 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6年度については、令和5年度に引き続き、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などについて関係機関の協力を得て整理した。

2.7.3. 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 2.7-1 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)
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 2.7-1 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。

2.7.4. 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 10 年以上にわたり実施されており、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 2.7-2 に示す。

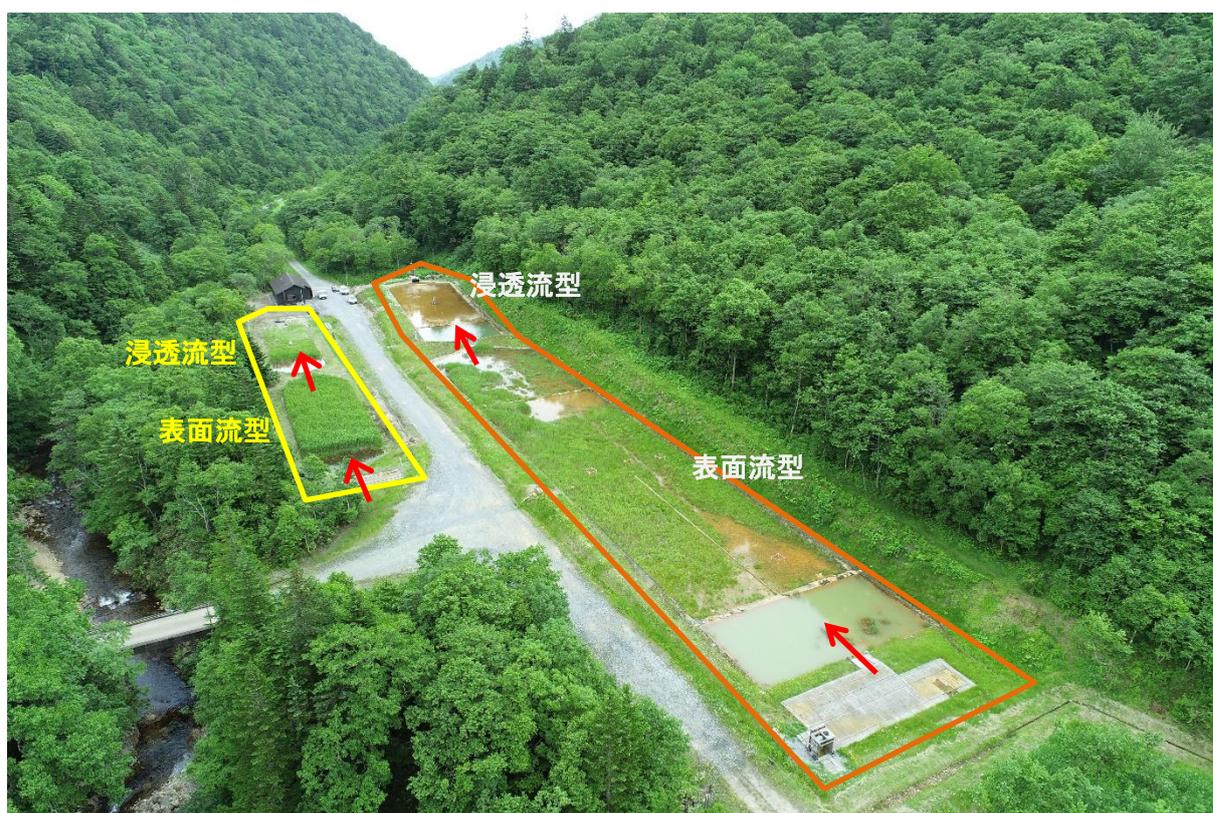


図 2.7-2 人工湿地の様子（赤枠：実規模、黄枠：小規模）

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。

小規模人工湿地では、ヨシは順調に生育し、当初は2 m以下の高さが主流だったが、現在では、ほぼ全域で2 mを超えるまでに成長し、特に流出部では2.7 mを超える高さまで成長している。一方で、より密生することによるリスクとして、1) 流速がより遅くなる（淀む）ことで還元的環境へと進行し、Feの溶出の可能性がある、2) ヨシの根圏の発達で、かさ上げの進行が見られており、越流の発生が危惧される。これらの事案は、処理効果などへの影響が考えられるので、今後も継続した情報収集が必要である。

植生状況の把握は、長期的な人工湿地管理では重要な要素となる可能性が高い。今後、G 鉦山では、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、ヨシの適正密度など、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 鉦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。当鉦山は、義務者不存鉦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 2.7-3 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 2.7-3 表面流型人工湿地の運用状況（左：表面流型、右：表面流型（冬季））

表面流人工湿地ではヨシが生育していない場所（図 2.7-3 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。冬期間の状況（図右）を見ると、積雪がなく水面が見えている部分がヨシの生育していない部分とほぼ重なっている。これは、常時水が流れ、流速が比較的早くなっているためと考えられ、この影響でヨシの生育が悪くなっている可能性が示唆される。ヨシの生育が悪い場所が増えると、処理効果への影響が懸念される。また、石灰質砂利を充填している浸透流型人工湿地においては、2023 年 9 月の大雨時に破損した流出口の木製マスを 2024 年 6 月に、コンクリート製の柵に改築した（図 2.7-4）。これにより流出口付近で確認されていた湧水が停止し、改修の効果が見られた。今回の改修は、大雨の影響が大きいものの、約 10 年経過後に実施された。また、下記の小規模人工湿地でも木製柵の補修は、造成後 14 年経過後に行われている。コンクリート製柵は木製よりも耐久性があり、長期間の運用に適していると考えられるが、後述（2.7.5 章）する人工湿地 H では、造成時（2002 年）からコンクリート製が用いられ、23 年間経過した現在も造成時のままの状態を維持している。パッシブトリートメント導入に際しては、流入・流出口などは、耐久性のあるコンクリート製の柵・水路で設計することが必要であろう。



図 2.7-4 浸透流型人工湿地流出口の柵
（左：2023 年大雨後の木製柵の状況、右：2024 年 6 月にコンクリート製へと改修）

【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 2.7-5 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 2.7-6 に示す。



図 2.7-5 小規模人工湿地の運用状況（左：表面流型、右：浸透流型）



図 2.7-6 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。図 2.7-7 に改修前後の浸透流型内部の水位の変動状況（2020 年～2024 年）を示す。

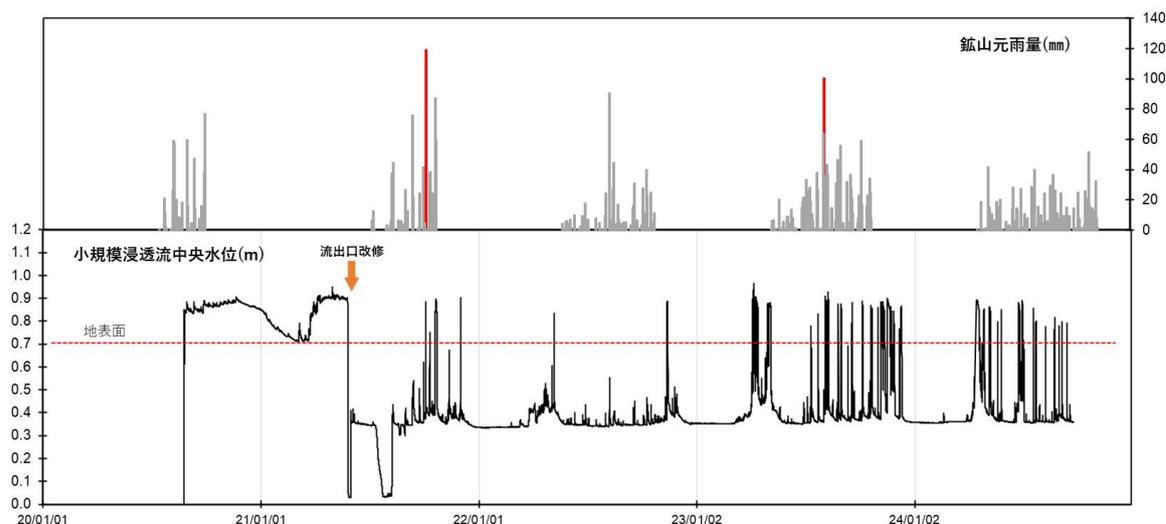


図 2.7-7 浸透流型内部の水位変動状況（改修前（2020 年）から改修後（2024 年））

この図から、改修によって、水位が大きく低下していることは明らかであり、また改修後の水位変動は、改修前と比較し、降雨への応答が早く、水位の上昇・降下が短時間で終了していることが確認できる。いわゆる水はけのよい状態となっている。これは、集水パイプのつまりの改修に加え、水位を下げる改修も同時に行ったことが影響していると思われる。改修前（2018～2020 年）と改修後（2021～2024 年）の浸透流型流出水の pH（平均値）を比較すると、改修前 6.7 よりも改修後：7.4 のほうがより高くなっており、pH の上昇においても効果が確認できる。

これまで、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。

以上のようにモデル鉦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自治体から提供及び使用許可を受けたものを使用している。

2.7.5. 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（面積約 400m²）を 2001 年に造成している。その当時の滲出水の状況を図 2.7-8 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 2.7-9）。

この滲出水の流量は 12～18 L/min で、水質は表 2.7-1 に示すとおり、SO₄、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 2.7-8 滲出水の状況（左：流出地点、中：沢水混合後、右：開水路）

表 2.7-1 酸性滲出水（荻野ほか（2003）より抜粋）

	mS/m		mg/L					
	pH	EC	Ca	SO ₄	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 2.7-9 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（面積：529m²）及び表面流型人工湿地 2 号（面積：231m²）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 2024 年度の調査結果を図 2.7-10 に示す。4 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。

この人工湿地の管理者から、定期的実施している水質調査等の報告書を提供していただいた。この報告書によれば、人工湿地の管理においては、日々の見回り等の管理以外にも、年2回（通常時・出水時）の水質等の調査を行い、その結果から、メンテナンス時期の目安を定めている。

メンテナンスは以下の状況が確認された場合としており、多段式に変更後から現在までの約8年間でこれらの状況は確認されておらず、メンテナンスは実施されていない。

1. 底質分析により溶出量・含有量試験において基準値を超過
2. 水質分析により除去率が低下
3. 既設人工湿地流出部以外からの越流

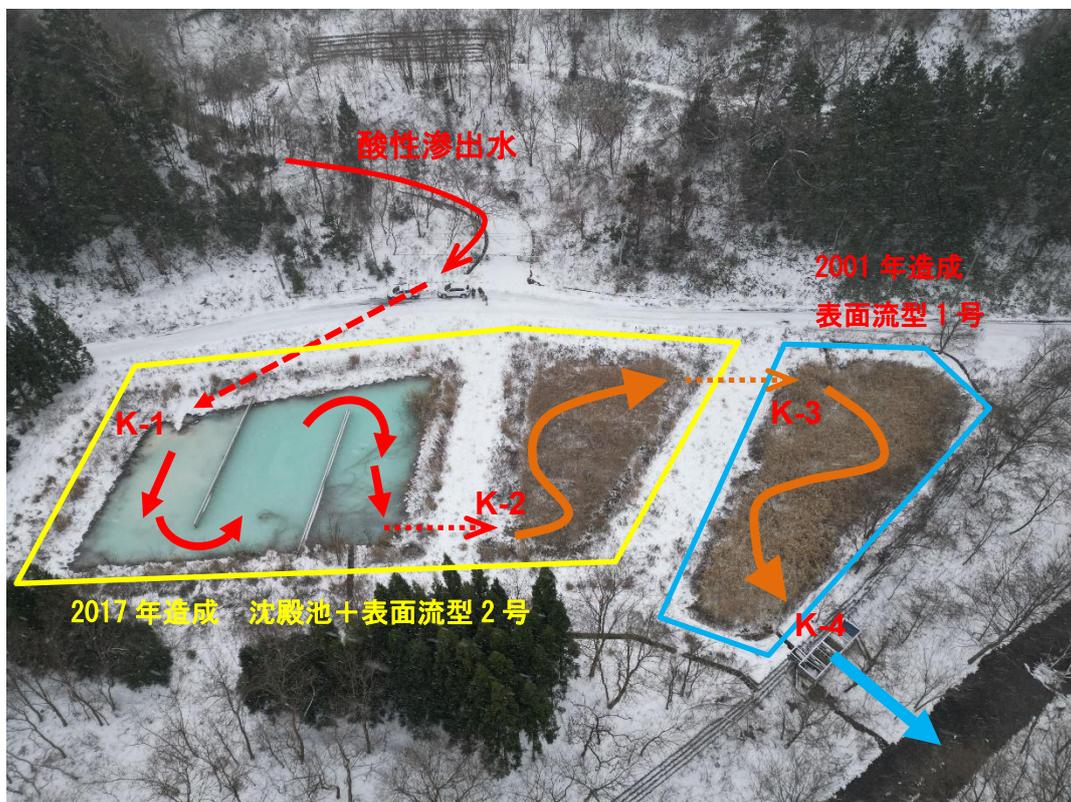


図 2.7-9 人工湿地処理の状況

(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)

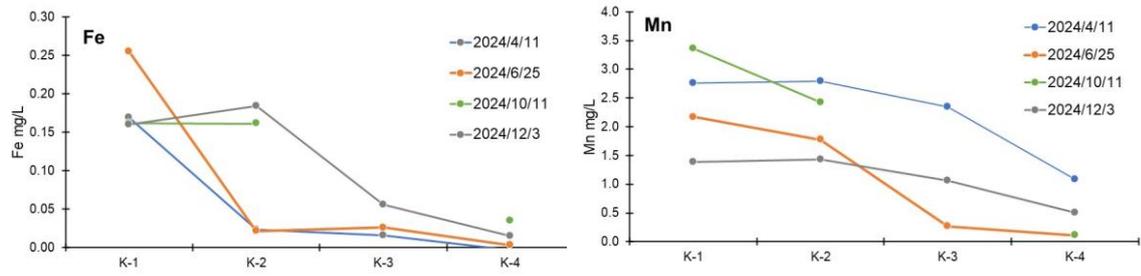


図 2.7-10 人工湿地処理の効果（左図：Fe、右図：Mn）

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23年経過している貴重なフィールドである。また人工湿地の管理者による定期的な調査が行われており、人工湿地処理の管理運用に関する貴重な情報が得られる。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。

2.7.6. 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 2.7-11 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。

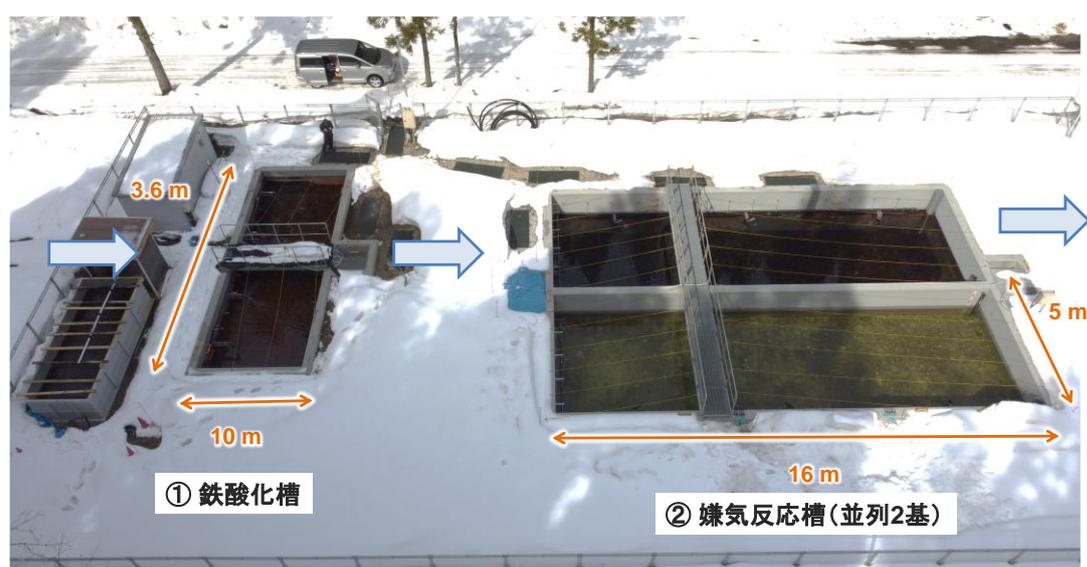


図 2.7-11 I 鉱山における PT 実規模相当実証試験設備

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 2.7-2 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 2.7-2 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) →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) →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	

2.7.7. 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。年間の坑廃水処理費用としては約 600 万円~700 万円程度であるとのことで、殿物浚渫に関する費用が多くを占めることを確認した。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。今後補修が必要であるが、2 面全体を更新するのに概算で 6 千万円程度が見込まれている。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 2.7-3 のとおり整理した。

表 2.7-3 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	

2.7.8. 海外情報収集

2.7.8.1. 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係する研究者、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、pH 9~10 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。

2.7.8.2. イギリス旧炭鉱での PT 導入事例の現地見学

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 2.7-4 に整理した。

表 2.7-4 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をすることで、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 及び 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 2.7-12 ①PT プロセスの様子 1 : カスケード+沈殿池+人工湿地



図 2.7-13 ①PT プロセスの様子 2 : カスケード



図 2.7-14 ①PT プロセスの様子 3 : 沈殿池



図 2.7-15 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。

2.7.9. 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。

2.7.10. 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.

2.8. パッシブトリートメント導入に向けたガイダンス

目次

2.8.	パッシブトリートメント導入に向けたガイダンス	2.8-1
2.8.1.	作成方針	2.8-3
2.8.2.	章構成	2.8-3

表目次

表 2.8-1 パッシブトリートメント導入に向けたガイダンス目次と構成内容	2.8-3
---	-------

2.8.1. 作成方針

鉍害防止事業者が、パッシブトリートメント導入を検討する際にまず参照する「導入ガイダンス」を改訂した。また、これまでに PT が導入された現場、あるいは実証試験を実施した現場、さらには海外の現場の事例を紹介することで、事業者が導入のイメージを把握しやすくなるよう策定した。

ガイダンスは、別添 1-1 に本編、別添 1-2 に事例集、別添 1-3 に概要版として作成した。

2.8.2. 章構成

パッシブトリートメントのガイダンスの目次と構成内容は表 2.8-1 に示すとおりである。

表 2.8-1 パッシブトリートメント導入に向けたガイダンス目次と構成内容

章・節		概要
1 章 はじめに	1.1 本ガイダンス策定の背景 1.2 本ガイダンス策定の目的 1.3 内容と構成	本ガイダンスの位置付け PT の利点紹介
2 章 PT の概要	2.1 PT の総論 2.2 PT の主要プロセスの紹介 2.3 PT の国内事例と海外事例の比較	PT 各プロセスの紹介
3 章 PT 適用に向けた現状把握	3.1 総論 3.2 水量・水質の把握 3.3 地形（立地）条件の把握 3.4 気象条件の把握 3.5 法規制関係の把握	既存のデータ把握方法等について
4 章 PT に向けた事前調査	4.1 PT 導入に向けた事前調査の手順 4.2 導入可能な PT プロセスの候補選定 4.3 室内試験、シミュレーションによる平衡計算 4.4 現地試験 4.5 現状把握及び各種試験を踏まえた導入システムの検討 4.6 リスク評価	実際の導入検討の手法について
5 章 コストに関する検討	5.1 海外事例におけるコスト検討の紹介 5.2 コスト試算 5.3 コスト試算のケーススタディ	コストの検討について
6 章 PT の実導入	6.1 関係者とのコミュニケーション及び合意形成 6.2 設計・施工 6.3 システムの立ち上げ 6.4 維持管理 6.5 想定される不具合と対処方法	実導入にあたって留意する点について

7章 おわりに		本ガイダンスの締め
8章 参考文献等		
9章 引用文献		

3. 遠隔監視システムの導入に向けた調査研究

要旨

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る中、このような坑廃水を放置し河川等に流出した場合、健康被害をはじめ、農作物被害や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。これらの被害を回避するにあたり、休廃止鉱山を管理する地方公共団体等は坑廃水処理を昼夜問わず継続しているところ、本処理には大量の電力を消費するため、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した。

具体的には、令和4年度、令和5年度に選定した4か所程度に加え、令和6年度に選定する1箇所を加えて、5箇所のモデル鉱山を対象に、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た。令和4年度、令和5年度に設置を行ったモデルとなる4鉱山においては、必要に応じて令和4年度の運用で発生した課題解決のためのシステム設計・改良を行った。

L鉱山、N鉱山、M鉱山では2024年2月から2025年2月まで、P鉱山は2024年9月から2025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る。このことから、遠隔監視システムの基盤技術は確立できたとと言える。

寒冷地の冬季のバッテリー及び電力供給については、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。A鉱山は、2024年5月から2025年2月まで継続して遠隔モニタリングができている。このことから、寒冷地における遠隔監視システムの基盤技術は確立できたとと言える。

データ送受信不具合については、G鉱山では、通信距離が15kmになるため、データ送受信の不具合が僅かではあるが確認されている。これらの不具合については、通信距離の長さ及び山岳地帯（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。これ以上の安定した通信が必要な場合は中継機の増設、使用電波帯の変更等の対応が必要であろう。

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. 遠隔モニタリングシステムの概要.....	3-7
3.2.1.3. 運用で発生した課題解決のためのシステム設計・改良内容.....	3-10
3.2.2. 実証試験	3-14
3.2.2.1. G 鉱山における遠隔監視システムの継続運転・改良	3-14
3.2.2.2. L 鉱山における遠隔監視システムの継続運転・改良	3-17
3.2.2.3. M 鉱山における遠隔監視システムの設置	3-20
3.2.2.4. N 鉱山における遠隔監視システムの設置.....	3-22
3.2.2.5. モデル鉱山へのプロトタイプ機器の導入（1 鉱山）	3-24
3.3. 遠隔監視システムの水平展開に資する情報整理.....	3-27

図目次

図 3-1	遠隔監視システム概念図	3-5
図 3-2	様々な通信方法の特徴（総務省「平成 29 年版情報通信白書」を参考に加筆）	3-7
図 3-3	本研究開発の全体概要	3-8
図 3-4	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 3-5	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）	3-9
図 3-6	充電経路へのサーモスタットの導入	3-10
図 3-7	製作したスマートバッテリー	3-11
図 3-8	スマートバッテリーを冷凍庫内で動作確認した様子	3-12
図 3-9	時刻同期のため外部クロックと GPS アンテナを導入した送信機・中継機	3-13
図 3-10	G 鉱山 遠隔監視システムネットワーク図	3-14
図 3-11	G 鉱山における水質モニタリングと送信機設置の様子、左：外観、中：水質センサ、右：冬季の様子	3-15
図 3-12	中継機及びスマートバッテリー設置	3-15
図 3-13	G 鉱山のモニタリングデータ（上：EC、下：バッテリー電圧）	3-16
図 3-14	L 鉱山 遠隔監視システムネットワーク図	3-17
図 3-15	L 鉱山における水質モニタリングと送信機設置の様子、左：外観、右：冬季に中継機を設置したときの様子	3-18
図 3-16	L 鉱山のモニタリングデータ（上：EC、下：バッテリー電圧）	3-19
図 3-17	M 鉱山 遠隔監視システムネットワーク図（地理院地図 Vector を加工して作成）	3-20
図 3-18	受信機	3-20
図 3-19	M 鉱山のモニタリングデータ（上：EC、下：バッテリー電圧）	3-21
図 3-20	N 鉱山遠隔監視システムネットワーク図（地理院地図 Vector を加工して作成）	3-22
図 3-21	受信機	3-22
図 3-22	N 鉱山のモニタリングデータ（EC と水位）	3-23
図 3-23	P 鉱山 遠隔監視システムネットワーク図	3-24
図 3-24	超音波水位センサによるモニタリング地点	3-25
図 3-25	管理棟 2 階に設置した第二中継機	3-25
図 3-26	P 鉱山のモニタリングデータ（上：水位、下：バッテリー電圧）	3-26

表目次

表 3-1 モデル鉱山の条件.....	3-6
---------------------	-----

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る中、このような坑廃水を放置し河川等に流出した場合、健康被害をはじめ、農作物被害や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。これらの被害を回避するにあたり、休廃止鉱山を管理する地方公共団体等は坑廃水処理を昼夜問わず継続しているところ、本処理には大量の電力を消費するため、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、令和4年度、令和5年度に選定した4か所程度に加え、令和6年度に選定する1箇所を加えて、5箇所のモデル鉱山を対象に、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する。令和4年度、令和5年度に設置を行ったモデルとなる4鉱山においては、必要に応じて令和4年度の運用で発生した課題解決のためのシステム設計・改良を行う。



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、5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、冬季バッテリー対策を中心に対応した。また、令和 5 年度に新規に設置した 2 鉱山（M 鉱山、N 鉱山）については、令和 5 年度に通信プログラム改修（自動リセット）に取り組んだ。

令和 6 年度に新規設置した P 鉱山については、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、モニタリング対象としては、遠隔モニタリングのニーズがあった水位を対象として、遠隔モニタリングシステムを設置した。

表 3-1 モデル鉱山の条件

	G 鉱山	L 鉱山	M 鉱山	N 鉱山	P 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	令和 6 年度
義務者	不存在	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	一部無し
電波	無し	一部無し	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	超音波水位計
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	車：10 分
通信距離	15 km	2 km	4.5 km	7 km	2 km
中継機	2 台	1 台（予備）	0 台	1 台	2 台
積雪	2 m	1.5 m	なし	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	太陽光&バッテリー
令和 6 年度主な実施内容	メンテナンス スマートバッテリー開発 低電力時間同期方法の開発 (RTC)	メンテナンス 通信プログラム改修（自動リセット）	メンテナンス 通信プログラム改修（自動リセット）	通信プログラム改修（自動リセット）	新規設置 超音波水位計

3.2.1.2. 遠隔モニタリングシステムの概要

(本内容は令和4・5年度報告と同じ内容である。)

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、もしくは電力供給及び有線・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・集結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。図 3-2 に様々な通信方法の特徴を示す。

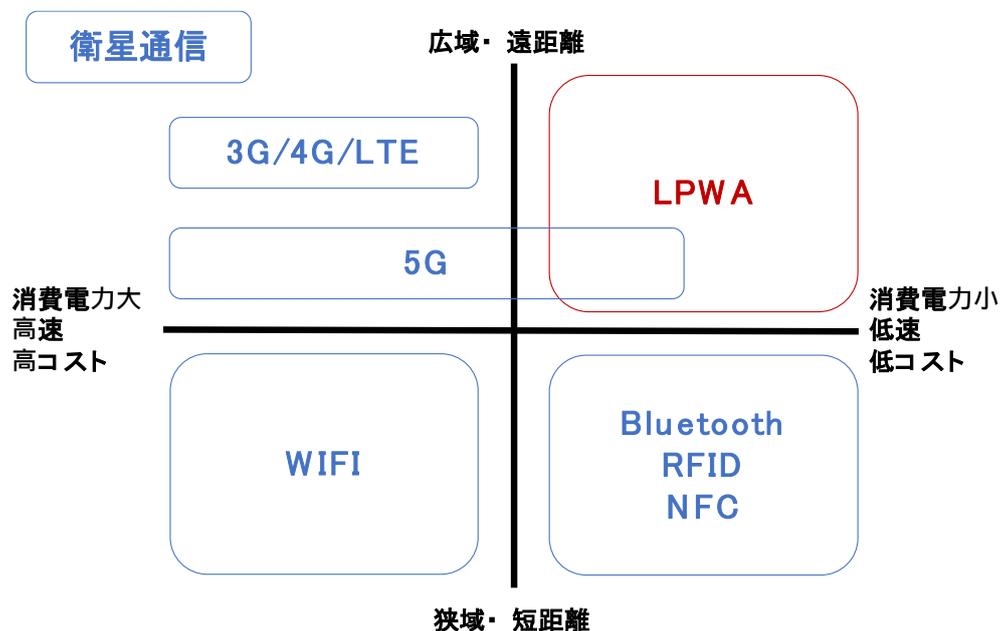


図 3-2 様々な通信方法の特徴（総務省「平成 29 年版情報通信白書」を参考に加筆）

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 3-3 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

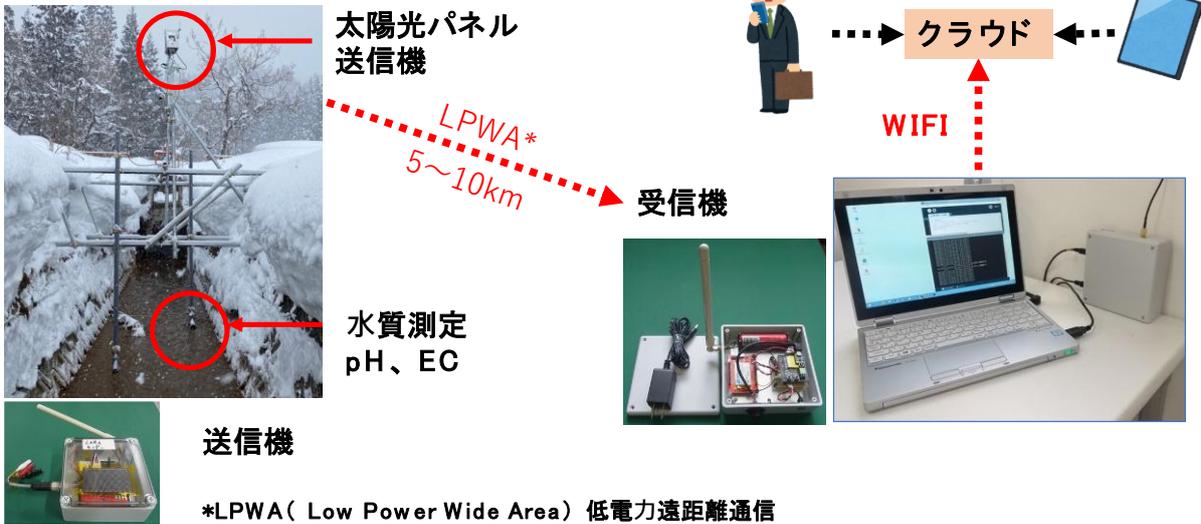


図 3-3 本研究開発の全体概要

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、電力は太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 20 mAh 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 3-4 に示す。

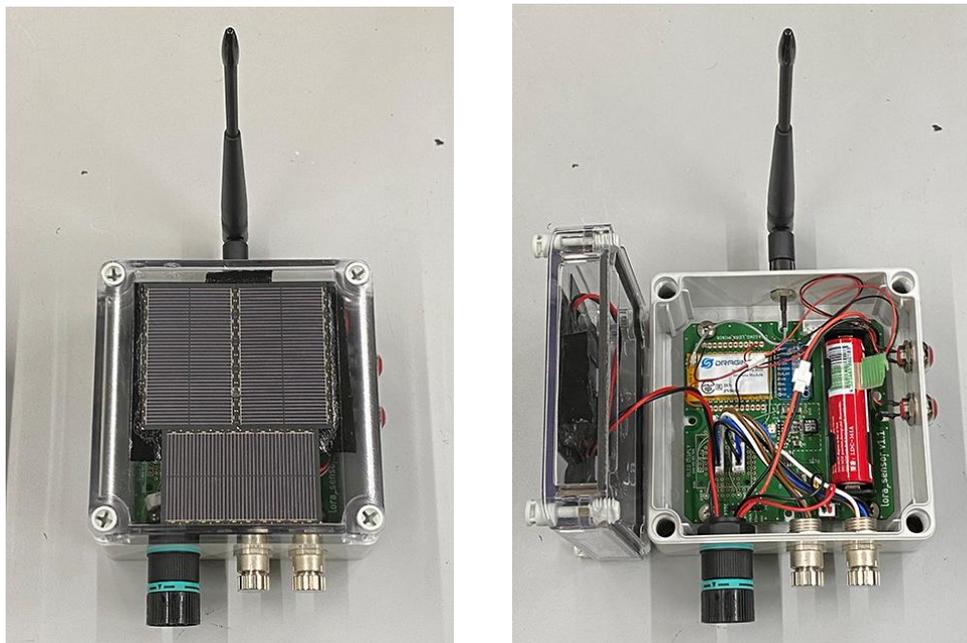


図 3-4 通信ユニット (左：通信ユニット 右：通信ユニットの内部回路の様子)

積雪地域への設置には、積雪による本体及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 3-5 に示す。



図 3-5 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）

3.2.1.3. 運用で発生した課題解決のためのシステム設計・改良内容

(1) 寒冷地対策1 (サーモスタット：令和5年度報告と同じ内容である。)

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3-6)。



図3-6 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°C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。

令和6年度は本技術をG鉱山に適用して、冬季の運用を成功させた。

(2) 寒冷地対策2 (スマートバッテリー：令和5年度報告と同じ内容である。)

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°C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3-7のようなスマートバッテリーを製作した。

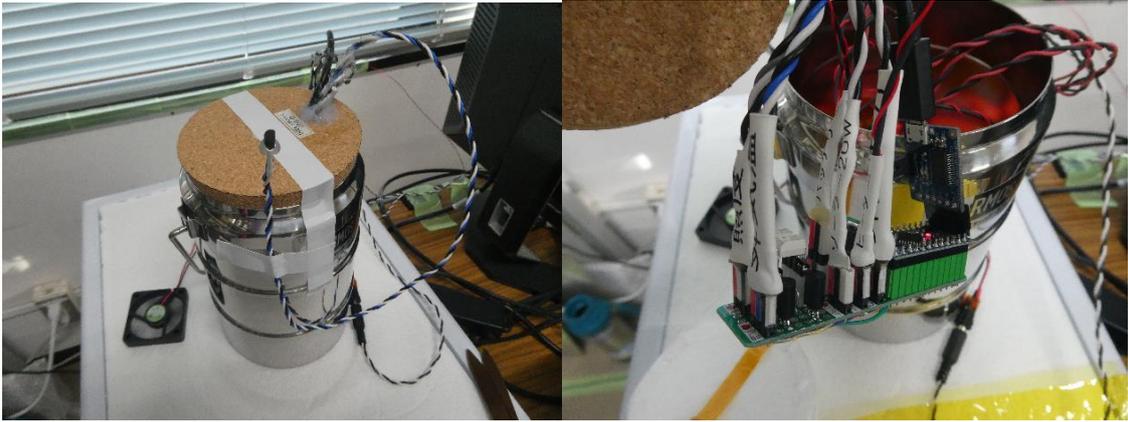


図 3-7 製作したスマートバッテリー
(左：使用時の外観、右：内部に設置した制御回路と断熱材料)

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 3-8 に示す。

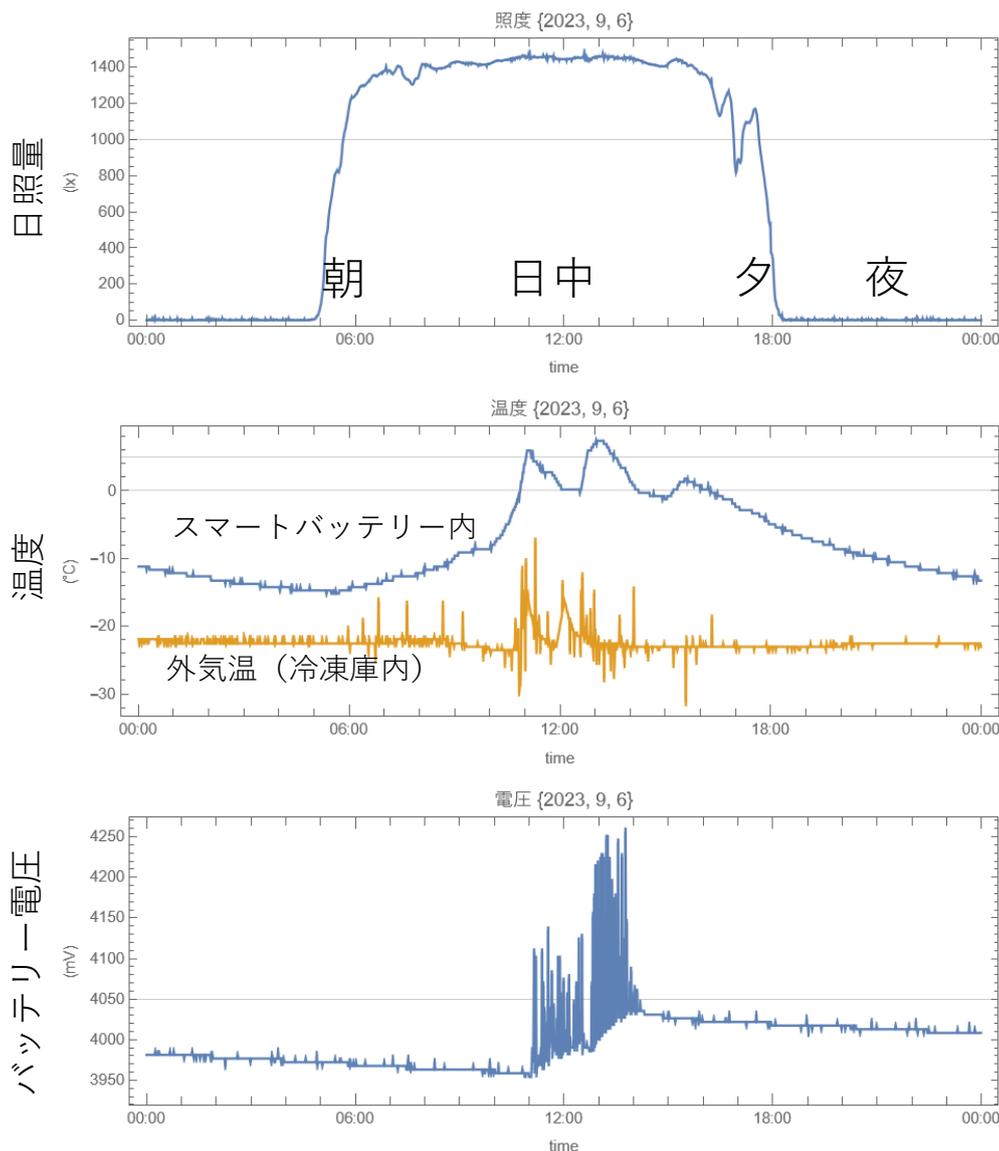


図 3-8 スマートバッテリーを冷凍庫内で動作確認した様子

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°C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°C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°C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°C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。

令和 6 年度は本技術を G 鉱山に適用して、冬季の運用を成功させた。

(3) 中継機の省電力化

中継機は、省電力化が難しい。送信機については自己のタイミングでスリープから復帰してデータ計測及びデータ送信を行えばよいから、スリープによる省電力化が行いやすい。しかしながら、中継機については時刻を決めて送信機データを待ち受けても、各マイコンごとにクロックには誤差があるため、1日で数秒のズレが生じてくるので、長期に渡ってこれを補正することは難しい。そこで、GPSによる時刻同期を行って、送受信のタイミングでのみ中継機を稼働させることを行った。図3-9に正確な外部クロック（RTC）とGPSアンテナとを組み込んだ装置を示す。

- 外部クロック（RTC）とGPS時間を同期させ、LoRa送信タイミングの調整に使用するプログラムを作成。
- RTC-GPSの同期プログラムを作成して動作確認をおこなった。

DS3231搭載のモジュールを使用。

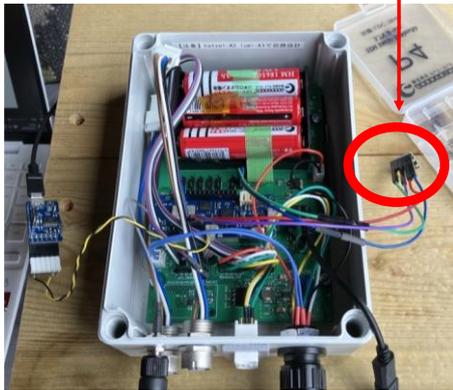


図 3-9 時刻同期のため外部クロックと GPS アンテナを導入した送信機・中継機

(4) 自動リセット機能

主として受信地点などの設置場所では、その場の管理者の都合や WiFi 不調などにより WiFi 接続が途切れることがある。この場合は、受信機プログラムを再起動させなければ WiFi 接続されないため、データに途切れが生じていた。そこで、たとえ WiFi 接続が途切れたときにも、受信機等に自動リセットされる機能を組み込めば、自動で復帰される。これまで開発した装置に適合しやすい自動リセット回路を製作した。自動リセットはおおよそ24時間ごとに行われることとした。上記の GPS を組み込んだ場合には、定時に1日1回のリセットが行われる。これにより、データの途切れを防ぐことができることを確認した。

3.2.2. 実証試験

3.2.2.1. G 鉱山における遠隔監視システムの継続運転・改良

(1) G 鉱山の機器設置概要（本内容の一部は令和 5 年度報告と同様である。）

図 3-10 に G 鉱山の周辺地形図と遠隔監視システムネットワーク図を示す。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 計及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 15 km 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。図 3-11 に、PT 処理水モニタリング地点（送信（2））に設置した水質モニタリングと送信機設置の様子を示す。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 2 m 以上出会ったため送信機は高所に設置した。



図 3-10 G 鉱山 遠隔監視システムネットワーク図



図 3-11 G 鉱山における水質モニタリングと送信機設置の様子、左：外観、中：水質センサ、右：冬季の様子

(2) G 鉱山の過年度の課題と令和 6 年度の対応

令和 4 年度、5 年度の G 鉱山における遠隔モニタリングの課題として、冬季のバッテリー切れによる装置の停止が挙げられる。調査の結果、冬季に電力が途絶える要因は、寒冷時の充電にあることが判明した。このため、前述の寒冷地対策 1（サーモスタット）及び 2（スマートバッテリー）を G 鉱山に適用した。特に 2 箇所の中継地点でスマートバッテリーを設置した。この際、スマートバッテリーは断熱容器に収めているが、材質が金属であるため断熱が不完全で漏れの大きい構造になっていることは避けられない。このため、スマートバッテリー自体を木製の箱に入れて、耐寒性と作業性を向上させた。下図に設置写真を示す。また、中継機の省電力化も進めて、前述の省電力化（時刻同期）を全ての通信機器に施した（図 3-12）。

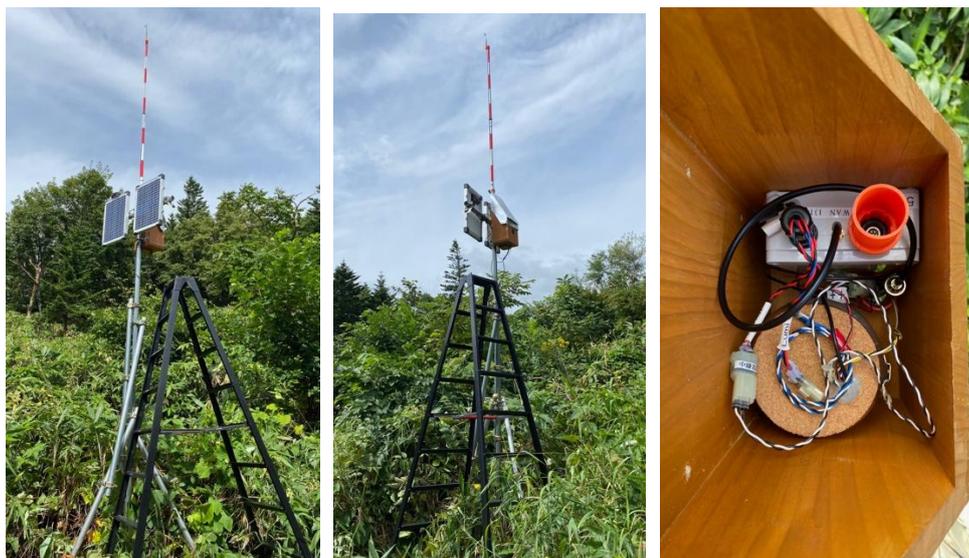


図 3-12 中継機及びスマートバッテリー設置

(3) G 鉱山のモニタリング状況

図3-13にG 鉱山のモニタリングデータ（EC、バッテリー電源 2024年2月～2025年2月）を示す。サーモスタッド、スマートバッテリー等の導入により、2024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。なお、ECデータを見て頂くとわかるが、一部データで通信エラーが発生しており、一時的に通信状態が悪化する状況が確認された。

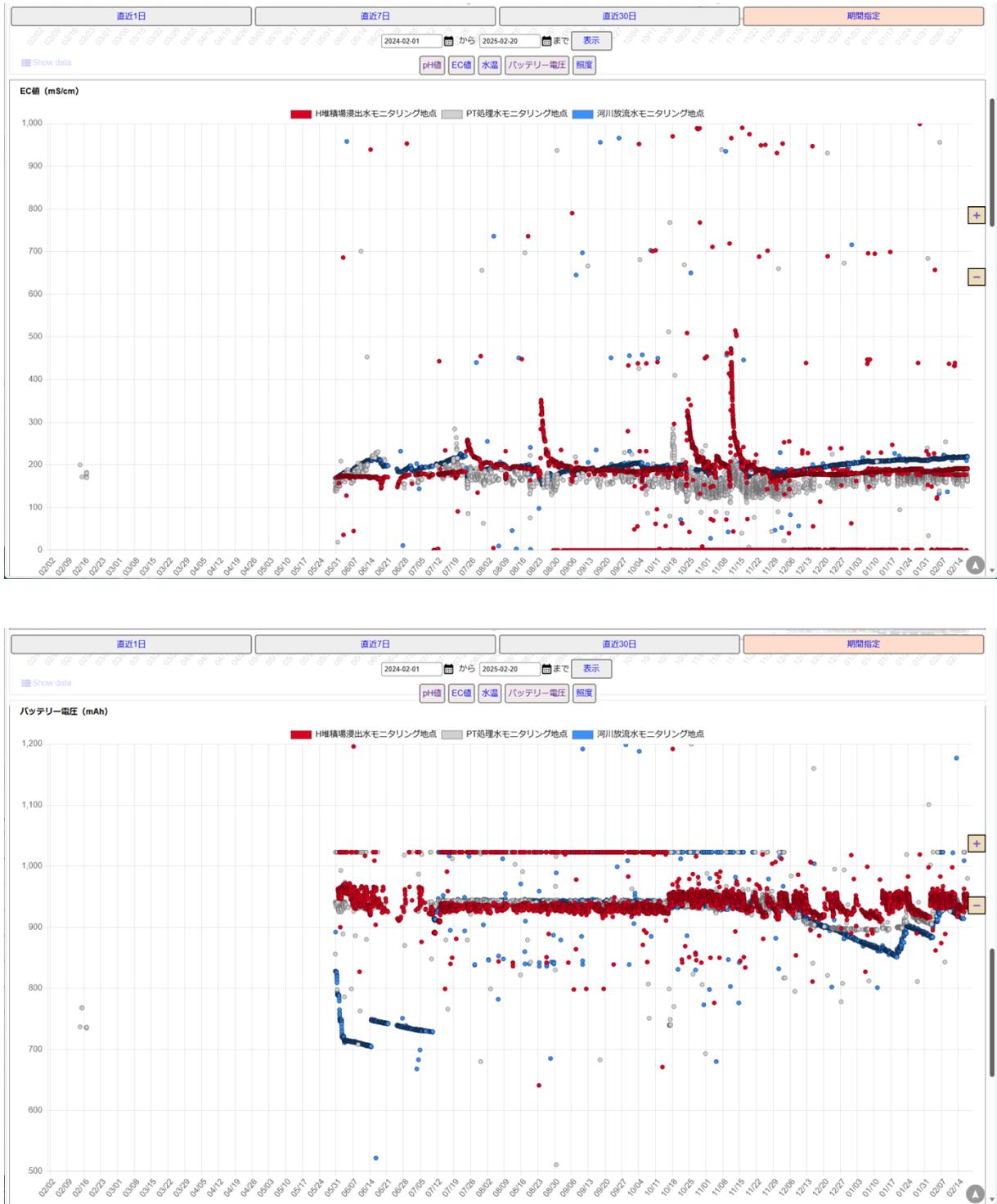


図3-13 G 鉱山のモニタリングデータ（上：EC、下：バッテリー電圧）

3.2.2.2. L 鉱山における遠隔監視システムの継続運転・改良

(1) L 鉱山の機器設置概要（本内容の一部は令和 5 年度報告と同様である。）

図 3-14 に L 鉱山の遠隔監視システムネットワーク図を示す。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。

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 600 m 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。

図 3-15 に、中和処理水地点に設置した水質モニタリングと送信機設置の様子を示す。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。



図 3-14 L 鉱山 遠隔監視システムネットワーク図



図 3-15 L 鉦山における水質モニタリングと送信機設置の様子、左：外観、右：冬季に中継機を設置したときの様子

(2) L 鉦山の過年度の課題と令和 6 年度の対応

L 鉦山では 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、2024 年 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。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 月にサーモスタッドの導入を実施し解決を図った。

さらに令和 6 年度は、受信地点で利用していた JOGMEC 管理棟内の WiFi が時折り動作を停めることがあったため、前述した自動リセット機能を施した。当該期間中に、自動リセット機能が働いて、通信が自動的に開始されることが確認できた。

(3) L 鉱山のモニタリング状況

図3-16にL鉱山のモニタリングデータ（EC、バッテリー電圧：2024年2月～2025年2月）を示す。サーモスタットの導入により、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。

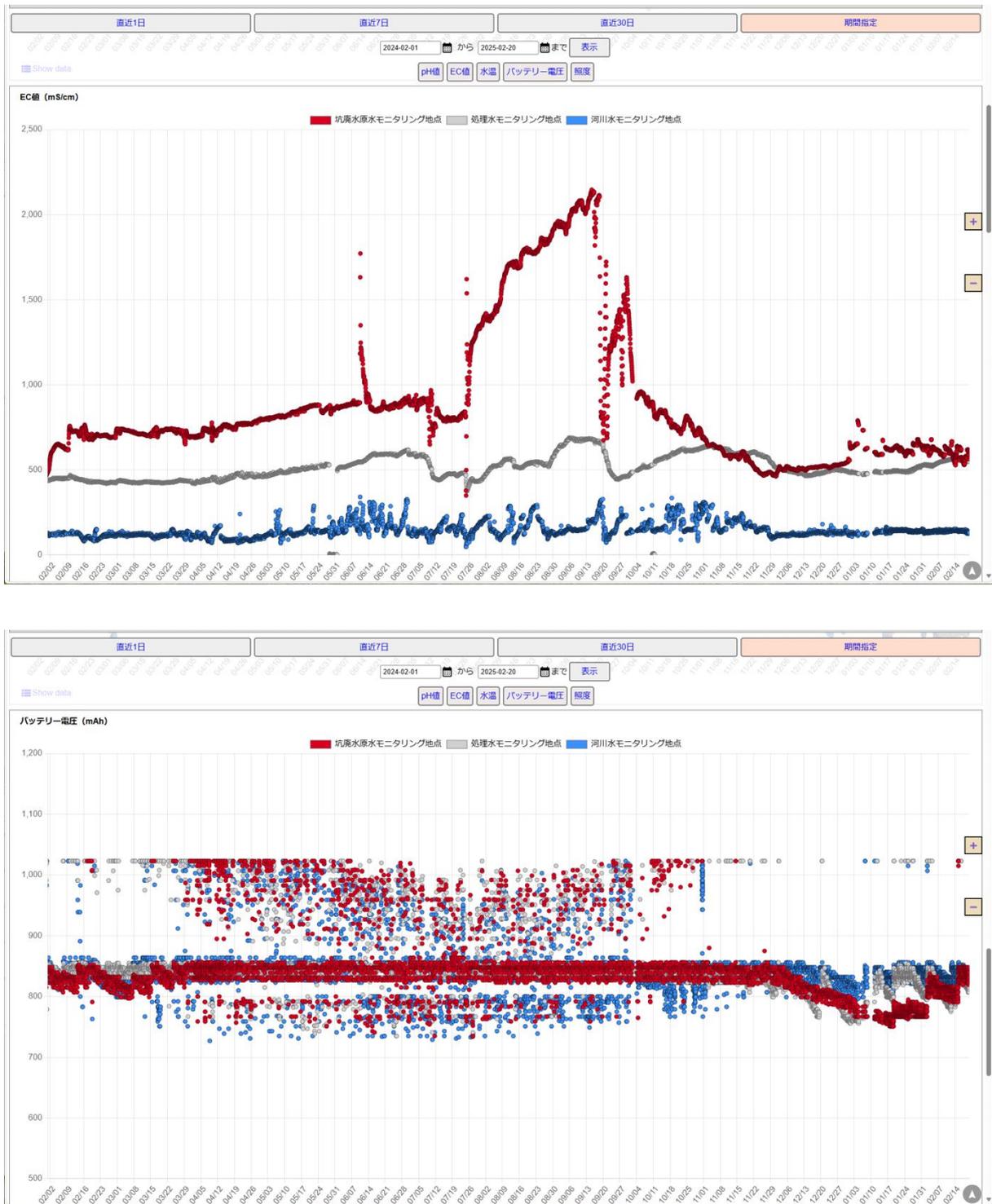


図3-16 L 鉱山のモニタリングデータ（上：EC、下：バッテリー電圧）

3.2.2.3. M 鉱山における遠隔監視システムの設置

(1) M 鉱山の機器設置概要（本内容の一部は令和 5 年度の報告と同様である。）

図 3-17 に M 鉱山の周辺地形図と遠隔監視システムネットワーク図を示す。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。

設置状況を図 3-18 に示す。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。

(2) M 鉱山の令和 6 年度に発生した課題と対応

自動リセット機能の追加後は、1 年を通じて安定して動作しており、特に課題は発見できなかった。

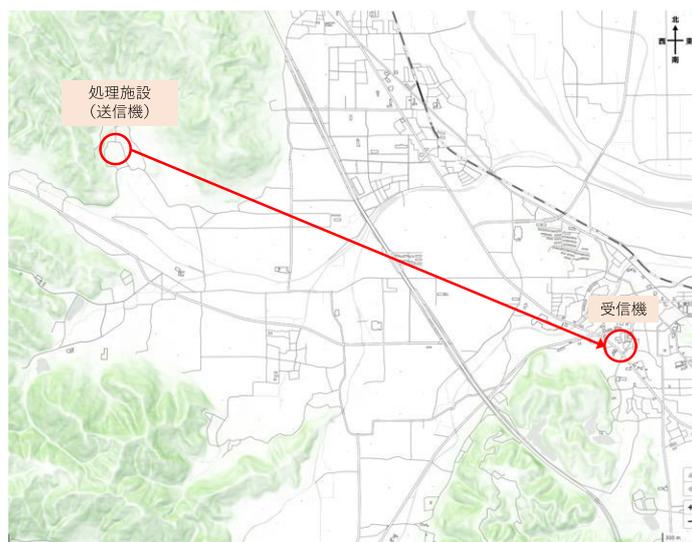


図 3-17 M 鉱山 遠隔監視システムネットワーク図（地理院地図 Vector を加工して作成）



図 3-18 受信機

(3) M 鉱山のモニタリング状況

M 鉱山での遠隔モニタリングの結果を図 3-19 に示す。継続して遠隔モニタリングができて
いる。

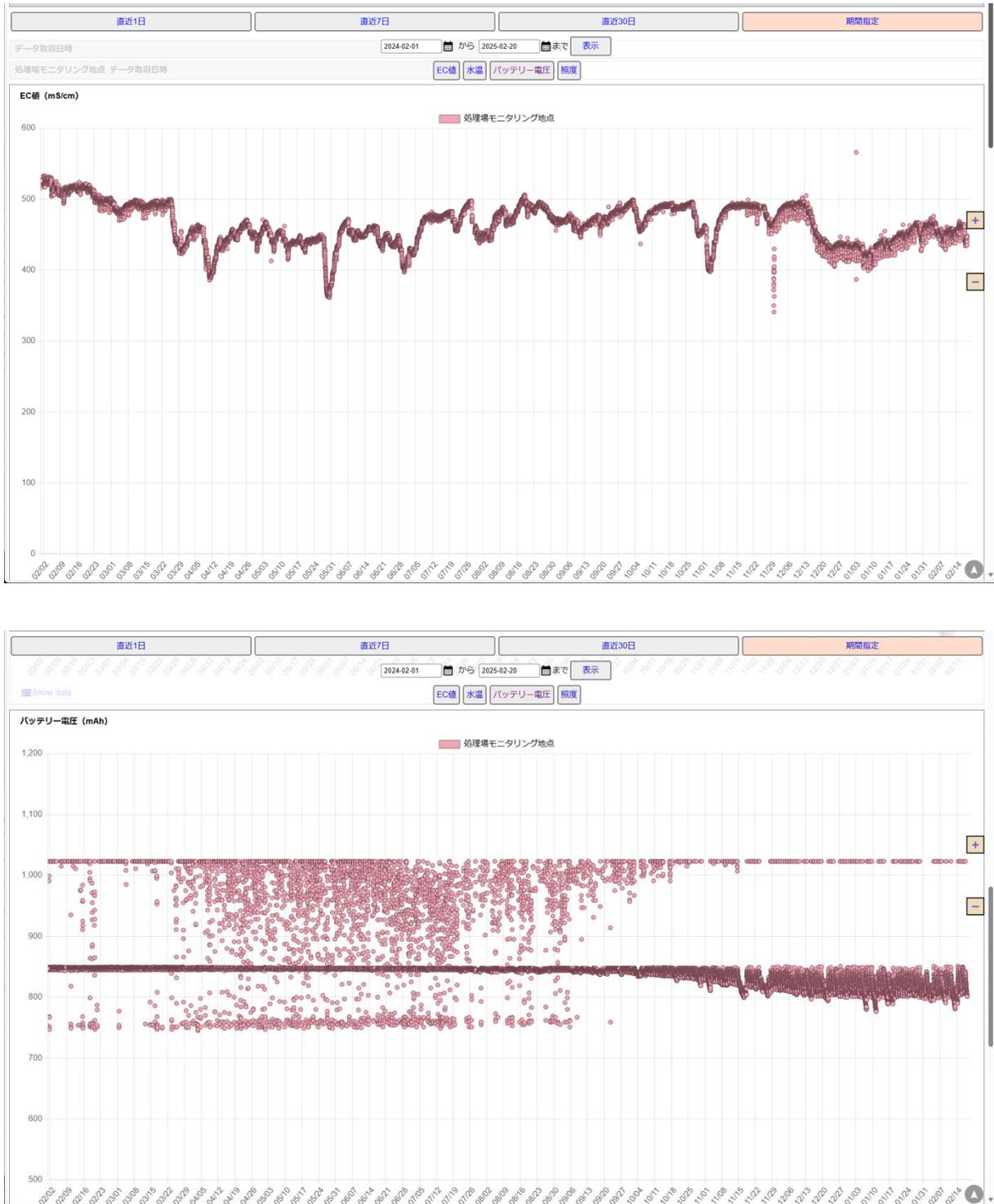


図 3-19 M 鉱山のモニタリングデータ (上 : EC、下 : バッテリー電圧)

3.2.2.4. N 鉱山における遠隔監視システムの設置

(1) N 鉱山の機器設置概要（本内容の一部は令和 5 年度報告と同様である。）

図 3-20 に N 鉱山の周辺地形図と遠隔監視システムネットワーク図を示す。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、ECに加えて水位をモニタリング項目とした。設置状況を図 3-21 に示す。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。

(2) N 鉱山の令和 6 年度に発生した課題と対応

自動リセット機能の追加後は、1 年を通じて安定して動作しており、特に課題は発見できなかった。



図 3-20 N 鉱山遠隔監視システムネットワーク図（地理院地図 Vector を加工して作成）

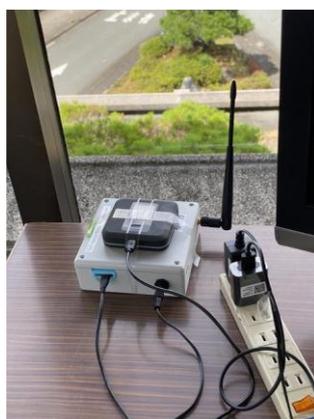


図 3-21 受信機

(3) N 鉱山のモニタリング状況

N 鉱山での遠隔モニタリングの結果を図 3-22 に示す。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ます。

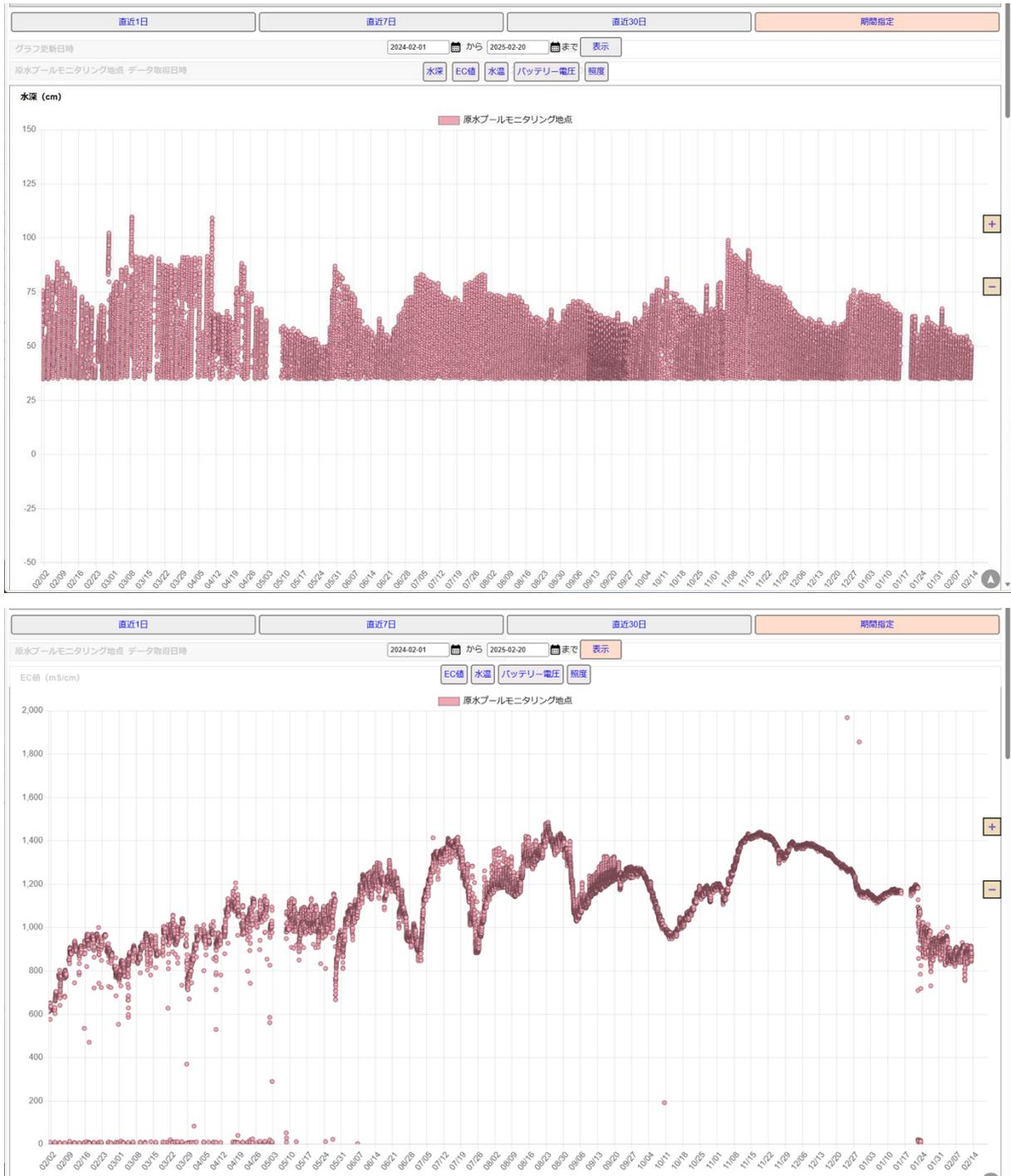


図 3-22 N 鉱山のモニタリングデータ (EC と水位)

3.2.2.5. モデル鉱山へのプロトタイプ機器の導入 (1 鉱山)

(1) P 鉱山における遠隔監視システムの設置

図3-23にP鉱山の周辺地形図と遠隔監視システムネットワーク図を示す。通信環境については、送信点となる第二ダム湧水モニタリング場所から、受信点となる管理棟まで約2kmである。受信点である管理棟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。第二ダムと管理棟とを見下ろす位置にある山頂付近では電波が届くことを確認したため、当該場所付近で日照の良い場所も勘案しつつ中継機を設置した。

P 鉱山は夏の台風等で坑廃水量が急激に増加し、各モニタリング機器が流されるリスクがあったため、比較的高い場所から水位を確認できるようにする必要があり、新たに超音波水位センサの接続を検討した。第二ダム2か所に水位計、送信機を設置し(図3-25)、中継地点に中継機を、管理棟に受信機を設置した。受信点となる管理棟1階は地形的に谷間にあり、電波強度が減少しやすい。このため、図3-26に示すように管理棟2階に2台目の中継器を設置して遠隔モニタリングを開始した。データは管理棟のWiFiを用いてアップロードした。

P 鉱山での遠隔モニタリングの結果を図3-26に示す。設置以降、継続して遠隔モニタリングができています。



図3-23 P 鉱山 遠隔監視システムネットワーク図

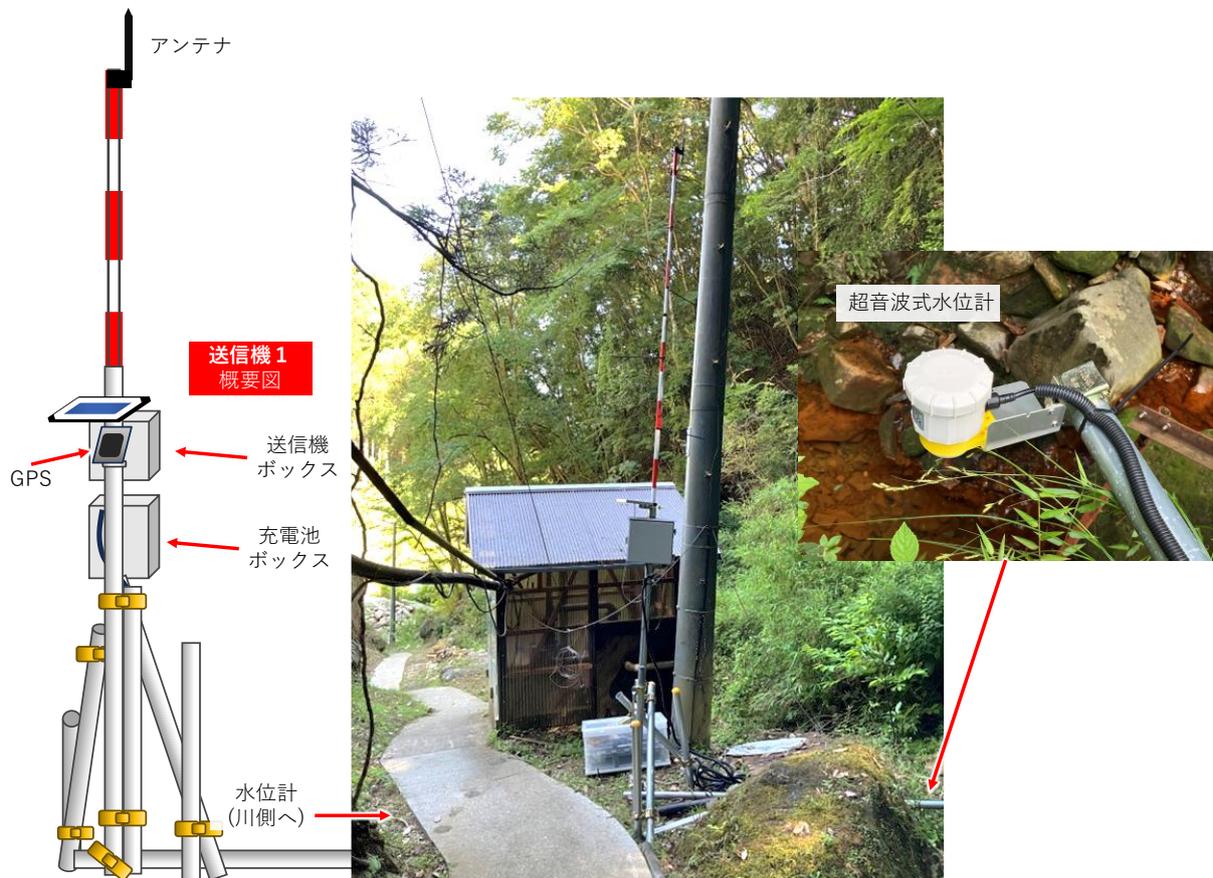


図 3-24 超音波水位センサによるモニタリング地点

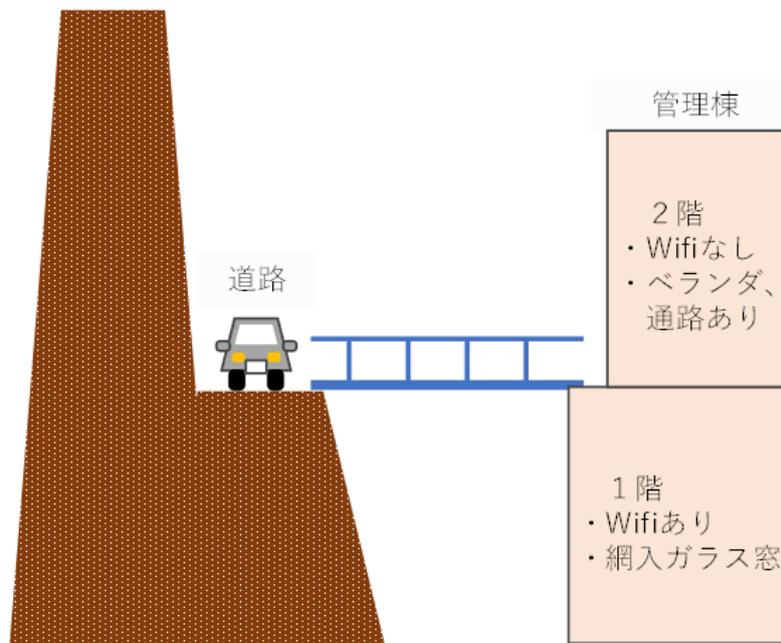


図 3-25 管理棟 2 階に設置した第二中継機

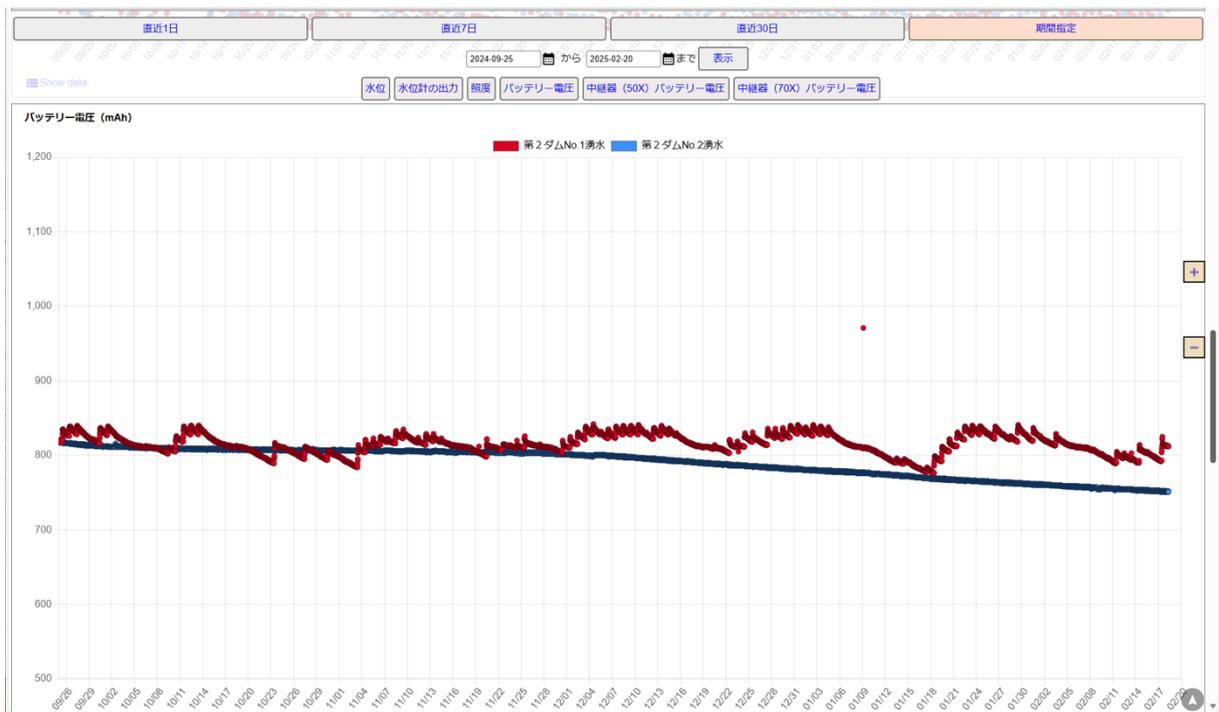
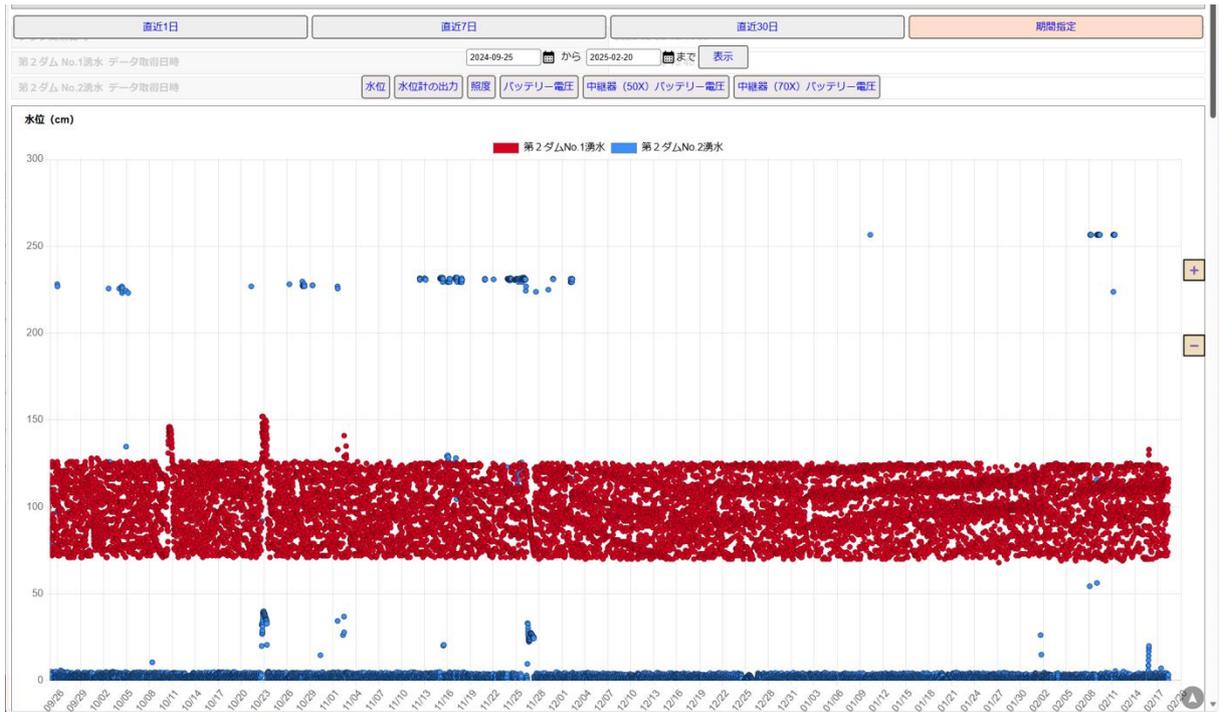


図 3-26 P 鉱山のモニタリングデータ (上：水位、下：バッテリー電圧)

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：L 鉱山、M 鉱山、N 鉱山では 2024 年 2 月から 2025 年 2 月まで、P 鉱山は 2024 年 9 月から 2025 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、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及び電力供給：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。G 鉱山は、2024 年 5 月から 2025 年 2 月まで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、寒冷地における遠隔監視システムの基盤技術は確立できたと言える。
- 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僅かではあるが確認されている。これらの不具合については、通信距離の長さ及び山岳地帯（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。これ以上の安定した通信が必要な場合は中継機の増設、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

要旨

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、Mn、Pb 等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、坑廃水処理を昼夜問わず継続して行っている。

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。今般、その方針に基づき、中和殿物処理に係るガイダンスの策定に向けた情報収集等、調査を経済産業省の委託事業である「休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化技術調査事業」にて実施した（令和6年度）。

当該ガイダンスの策定にあたり、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。「減容化」については、個々の休廃止鉱山に特化した技術であり、水平展開が見込めない一方、「中和殿物の有効利用」については、休廃止鉱山関係者からのヒアリングにて鉱山敷地内で利用する土木材料としてのニーズが示された。

よって、当該ガイダンスについては、「有効利用」をテーマとし情報を取りまとめた。なお、平成24～26年度に実施した、休廃止鉱山の疎水坑道レベル以上の採掘跡や坑道等の坑内空洞を、中和殿物等鉱業廃棄物を含む充填材で埋め戻し、地下に浸透した雨水と鉱石等との接触を減らすことにより、坑内水量を減少、水質を良化させ、併せて坑内空洞の安定化、中和殿物等鉱業廃棄物の外部排出量の削減により、坑廃水処理事業コストの低減を図ることを目的とした「先進型坑廃水処理技術開発事業」において、中和殿物を利用した充填材による坑内充填に係る法律的課題の整理を行っており、本ガイダンス内にて再度整理の上、内容を記載している。

休廃止鉱山における中和殿物処理の課題に関し、本ガイダンスが有効に活用され、現場等の関係者に有益な情報となることを期待したい。また、本ガイダンスの刊行にあたって御指導を賜った関係各位に対して感謝申し上げる。

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
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	4-1
4.1.1. 作成方針	4
4.1.2. 章構成	4

表目次

表 4.1-1 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の目次と 構成内容	4
--	---

4.1.1. 作成方針

休廃止鉱山における中和殿物処理の課題に関し、関係各所へのヒアリング等を通じて、鉱害防止事業者が発生させた中和殿物を有効利用する際の情報をとりまとめた。また、現場の事例を紹介することで、他の鉱山に有益な情報となるよう策定した。

作成したガイダンスは別添2に添付した。

4.1.2. 章構成

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目次と構成内容は表 4.1-1 に示すとおりである。

表 4.1-1 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の目次と構成内容

章・節		概要
1 章 休廃止鉱山における 中和殿物処理の状況	1.1 背景 1.2 減容化の技術開発に対する取り組み	本ガイドラインの 背景 減容化の技術開発 に対する取り組み 紹介
2 章 有効利用に向けた 調査研究	2.1 有効利用の技術開発に対する取り組み 2.2 金属回収の検討 2.3 平成 24～26 年度先進型坑廃水処理技術開発事業	有効利用の技術開 発に対する取り組 み紹介 金属回収の検討の 紹介 過年度事業の紹介
3 章 中和殿物の有効利用	3.1 メーカー等による殿物の有効利用事例 3.2 旧岩美鉱山での事例 3.3 外部での有効利用についての総括 3.4 土木系資材への利用可能性	中和殿物の有効活 用の事例の紹介 土木系資材への利 用可能性の検討
4 章 総論	4.1 中和殿物の有効利用に向けた整理 4.2 総論	総論
5 章 引用文献		

4.2. 鉱山跡地緑化工事の評価に資する調査

要旨

本研究では、緑化工事の記録がある L 鉱山・第一堆積場を調査地として、1) 現在の植生や土壌の状況を把握し、2) 定着している植物の状況を明らかにすることで、現在の植生の成立要因を明らかにすることを目的とした。また、海外の鉱山における緑化ガイドラインにおいては「植物の蒸発散による坑廃水量減少への寄与」も指摘されている。以上から、現地に定着している自生植物としてススキ、緑化植物としてヨモギを選択し、これら植物における夏の蒸発散量や保水量を把握することで、緑化が坑廃水処理量の減少にどの程度寄与するのかについて、知見を得ることとした。

2006 年度に実播工を実施した調査地では、緑化植物から自生植物である草本、樹木への植生遷移が確認された。また現在でも、緑化植物であるヨモギとクリーピングレッドフェスクの定着が確認された。緑化植物の定着は土壌の流出を抑制し土壌の安定化に貢献したと考えられた。その後、周囲から種子の飛散により定着したススキやヨシの植被率が上昇したと考えられた。ススキの定着は気相率や有機物量が多い A 層を発達させ、アカマツやイタチハギなどの樹木の定着を促進したと考えられた。以上から、植生遷移は順調に進んでいると考えられた。

本調査地のススキは細根に高濃度の Al 及び Fe を、ヨシは細根に高濃度の Al を、アカマツは細根に高濃度の Al 及び Fe を蓄積していた。ススキ、ヨシ及びアカマツは鉱山跡地に自生し、根に金属元素を蓄積しても問題なく生育できる耐性機構を有しているため、調査地にも定着ができたと考えられた。また、ススキ及びアカマツは A 層のみに細根を発達させていたが、ヨシは A 層及び Bg1 層に根を発達させていた。本調査地の Bg1 層は滞水しやすい還元環境であり、生物利用性が高い Al や Fe が多く存在する。また、A 層と比べると気相率も低いことから低酸素状態であると考えられる。ヨシは通気組織や根端へ酸素を輸送できる ROL バリアを有しているため、Bg1 層で根を発達できたと考えられた。

調査地において自生植物として植被率の高かったススキ、緑化植物として植被率の高かったヨモギを対象植物として、夏の日の蒸散量及び植物の含水量を調べた。ススキ及びヨモギの蒸散量や保水量、植物が発達させた A 層の保水量を考慮して解析を行った結果、植物の定着とともに植物の蒸散量・保水量が増加し、坑廃水量の低減に寄与している可能性が考えられた。

以上に示した本研究調査地の L 鉱山での緑化事例は、緑化植物や自生植物の利点を活かした鉱山跡地の緑化の成功例として、モデル事例となることが期待される。

目次

4.2.	鉱山跡地緑化工事の評価に資する調査.....	i
4.2.1.	L 鉱山・第一堆積場の緑化状況.....	4.2-5
4.2.1.1.	L 鉱山の歴史 (「L 鉱山展」展示物より抜粋).....	4.2-5
4.2.1.2.	緑化方法と緑化植物 (独立行政法人 エネルギー・金属鉱物資源機構, 2024).....	4.2-5
4.2.1.3.	本研究の目的.....	4.2-7
4.2.2.	現地調査及び分析.....	4.2-8
4.2.2.1.	植生調査.....	4.2-8
4.2.2.2.	土壌断面調査.....	4.2-10
4.2.2.3.	土壌コアの三相分布の分析.....	4.2-11
4.2.2.4.	植物周囲の土壌分析及び植物体分析.....	4.2-12
4.2.3.	現地植物の蒸散量及び含水量の解析.....	4.2-16
4.2.3.1.	方法.....	4.2-16
4.2.3.2.	結果及び考察.....	4.2-16
4.2.4.	引用文献.....	4.2-19

図目次

図 4.2-1	L 鉱山第一堆積場	4.2-8
図 4.2-2	L 鉱山第一堆積場に設置したライン A の空撮写真 (2024 年 7 月撮影).....	4.2-9
図 4.2-3	L 鉱山第一堆積場に設置したライン B の空撮写真 (2024 年 7 月撮影).....	4.2-9
図 4.2-4	L 鉱山第一堆積場の写真	4.2-10
図 4.2-5	まとめ.....	4.2-12
図 4.2-6	本研究のまとめ.....	4.2-18

表目次

表 4.2-1	緑化に使用された吹き付け材.....	4.2-5
表 4.2-2	緑化に使用された吹き付け材の機能.....	4.2-6
表 4.2-3	現地で使用された緑化植物.....	4.2-6
表 4.2-4	現地で使用された緑化植物の生態学的特性.....	4.2-7

4.2.1. L 鉱山・第一堆積場の緑化状況

4.2.1.1. L 鉱山の歴史(「L 鉱山展」展示物より抜粋)

本研究の調査地は、1957年に閉山したL 鉱山(義務者不存在の廃止鉱山)である。L 鉱山は1720年に開坑し、1915年から大日本鉱業株式会社の経営になった。大日本鉱業株式会社はL 鉱山やその他の鉱山も対象として探鉱・採鉱する鉱山会社であった。1917年には全盛期を迎え、1941年から1944年にかけて銅鉱の年間生産量は2万トンを維持したとされる。L 鉱山の鉱床は黒鉱鉱床と網状鉱脈の2種類あり、主要鉱床は熊の沢の網状鉱床で母岩は石英粗面岩である。鉱石は黄銅鉱、斑銅鉱を主とする。

1979年以降、休廃止鉱山鉱業防止工事に関する長期計画において、「L 鉱山鉱害防止工事全体計画(1979年-1991年)」をもとに山元対策が実施された。対策内容としては、1)ズリ排工、ズリ堆積場の柵工、土留工、覆土植栽工、集排水路工、2)坑口閉そく工、3)沈殿池埋戻工、4)山腹工などがあげられる(能登屋・佐々木, 1988)。2001年度から2007年度にかけては、堆積場を対象とした緑化工事を実施している(独立行政法人 エネルギー・金属鉱物資源機構, 2024)。2001年度には実播工・水路設置・整地工を行い、50 cm 厚の覆土工事を実施した。2002年度には実播工・道路、2003年度には実播工・整地、2004年度には安定処理・水路設置、2005-2006年度には実播工・水路、2007年度には実播工・整地・水路、に関する工事を行った。2001年度以降の緑化工事には総額3.5億円投じている。

4.2.1.2. 緑化方法と緑化植物(独立行政法人 エネルギー・金属鉱物資源機構, 2024)

実播工の実施例として、2006年度及び2007年度における吹き付け材の種類、量及び単価を表4.2-1に示した。また、緑化に使用された資材の機能を表4.2-2に示した。表4.2-2は金属鉱業事業団(1983)及びカネコ種株式会社HPを参考にまとめた。

表 4.2-1 緑化に使用された吹き付け材

吹き付け材/m ³	2006年度		2007年度	
	数量	単価	数量	単価
岩盤緑化用バーク堆肥	600 L	12 円	600 L	12 円
保水材・ボンテンラン土	200 L	20 円	200 L	18 円
土壌改良材・ケービーグリーン	200 L	60 円	200 L	52 円
土壌微生物・キンコンクリアー	5 kg	2000 円	5 kg	1800 円
無機質高度化成	4.5 kg	79 円	4.5 kg	79 円
浸食防止材・高分子系	3 kg	1340 円	3 kg	1500 円

表 4.2-2 緑化に使用された吹き付け材の機能

吹き付け材	機能
岩盤緑化用バーク堆肥	水はけ、水もち、通気性、土壌保肥力が良好、土壌微生物活性の上昇
保水材・ボンテンラン土	保水力、保肥力、透水性、通気性が良好
土壌改良材・ケービーグリーン	不明
土壌微生物・キンコンクリアー	不明 (微生物資材：共生菌を利用?)
無機質高度化成	化成肥料 (窒素・リン酸・カリウムを合計した成分有率が30%を超過するもの)
浸食防止材・高分子系	団粒形成促進

例として、2006年度及び2007年度における実播工の際に使用した緑化植物種子を表 4.2-3 に示し、緑化植物の生態学的特性を表 4.2-4 に示した。表 4.2-4 は金属鉱業事業団(1983)及びカネコ種株式会社 HP を参考にまとめた。

表 4.2-3 現地で使用された緑化植物

吹き付け種子/m ³	2006年度		2007年度	
	数量	単価	数量	単価
トールフェスク	0.295 kg	540 円	0.295 kg	540 円
クリーピングレッドフェスク	0.065 kg	520 円	0.065 kg	520 円
オーチャードグラス	0.1 kg	590 円	0.1 kg	590 円
ヨモギ	0.01 kg	2090 円	0.01 kg	2090 円
メドハギ	0.045 kg	2000 円	0.045 kg	2000 円

表 4.2-4 現地で使用された緑化植物の生態学的特性

吹き付け種子	生態学的特性
トールフェスク	寒地型草種の中では、最も耐暑性、耐乾燥性に優れる。土壌適応性も高い。
クリーピングレッドフェスク	耐寒性、耐陰性、耐瘦地性に優れる。耐乾性があるが耐暑性、耐湿性は他フェスクに比べ劣る。冬型(3-5月、9-10月に成長がピーク)で夏の高温期には成長を休止する。
オーチャードグラス	耐陰性、耐寒性、土壌適応性に優れる。乾燥にやや弱い。寒冷地では混植が推奨される。冬型(3-5月と9-10月に成長がピーク)である。
ヨモギ	耐寒性・耐湿性に優れ、瘦地、乾燥地、陽地にも定着する。種子及び地下茎で繁殖する。全国に広く分布し、成長期間は5月-9月である。
メドハギ	瘦地、乾燥地、酸性土壌にも定着する。種子及び地下茎で繁殖する。 根系の発達が良い。

4.2.1.3. 本研究の目的

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る中、このような坑廃水を放置し河川等に流出した場合、健康被害をはじめ、農作物被害や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。これらの被害を回避するにあたり、休廃止鉱山を管理する地方公共団体等は坑廃水処理を昼夜問わず継続しているところ、本処理には大量の電力を消費するため、当該処理の省エネ化の対策が求められている。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の検討を踏まえつつ、「休廃止鉱山の新たな緑化対策等に関するガイドンス」の改訂に資する鉱山跡地の緑化状況の調査を行い情報整理をする必要がある。そこで本研究では、緑化工事の記録があるL鉱山・第一堆積場を調査地として、1)現在の植生や土壌の状況を把握し、2)定着している植物の状況を明らかにすることで、現在の植生の成立要因を明らかにすることを目的とする。また、オーストラリア政府は緑化に関するガイドラインにおいて、鉱山跡地における植生の機能として「植物の蒸発散による坑廃水量減少への寄与」を指摘している(Australian Government, Department of Industry Tourism and Resources, 2006)。以上から、現地に定着している自生植物としてススキ、緑化植物としてヨモギを選択し、これら植物における夏場の蒸発散量や保水量を把握することで、緑化が坑廃水処理量の減少にどの程度寄与するのかについて、知見を得ることとした。

4.2.2. 現地調査及び分析

4.2.2.1. 植生調査

4.2.2.1.1. 方法

調査地である L 鉱山第一堆積場では、2001 年度から 2007 年度にかけて実施された緑化工事の施工方法や植栽植物の種類に関する記録が詳細に残っている。本研究では 2006 年に施工された箇所を対象として、1) 緑化植物 (クリーピングレッドフェスク、トールフェスク、オーチャードグラス、ヨモギ、メドハギ) の生残状況、2) 周囲から供給された種子の定着による自生植物の定着状況に着目し、コドラート法により地表から 1 m 高における植被率を算出した。2024 年 6 月の事前調査において代表的な植生が確認された 2 地点において、道路から西方向に 120 m のライン A 及び B を設置した (図 4.2-1、図 4.2-2 及び図 4.2-3)。植生調査は 2024 年 7 月に実施し、ライン A 及び B に 1 m×1 m のプロットを設定し、プロット内の植被率、深度 13 cm の土壌体積含水率及び EC を測定した。コドラート内の 2 箇所を無作為に選び、土壌水分センサー (WET150, Delta-T Devices Ltd., Cambridge, UK) で土壌体積含水率及び EC を測定し、2 点のデータの平均値を 1 プロットのデータとして算出した。植生調査と同時にレベル測定による微地形の把握も行った。2024 年 10 月調査時にライン A 及び B の起点から 3 m が刈り込まれたため、植生調査及び土壌体積含水率の解析には道路側から 3 m 西側のプロットを 1 としプロット 117 までのデータを使用した。

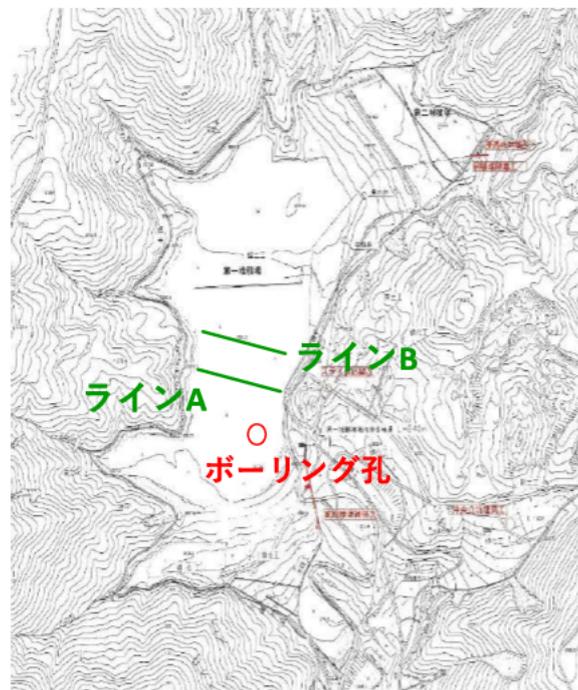


図 4.2-1 L 鉱山第一堆積場

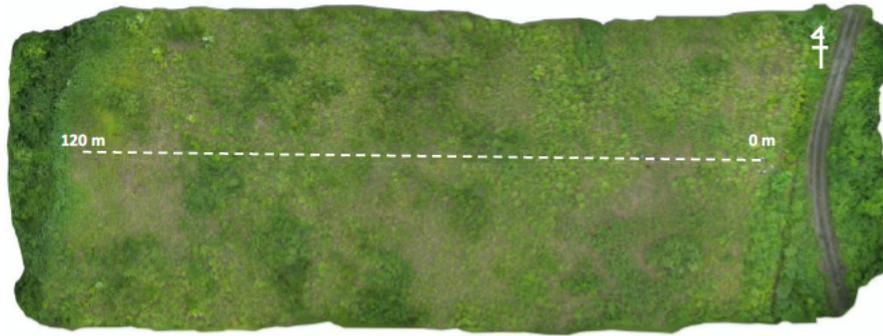


図 4.2-2 L 鉱山第一堆積場に設置したライン A の空撮写真 (2024 年 7 月撮影)
白い点線はライン A を示す。



図 4.2-3 L 鉱山第一堆積場に設置したライン B の空撮写真 (2024 年 7 月撮影)
白い点線はライン B を示す。

4.2.2.1.2. 結果及び考察

ライン A の土壌体積含水率は 16.2%–65.0%の間であり、ライン B の土壌体積含水率は 17.3%–59.4%の間であった。また、ライン A の土壌体積含水率の平均値 ± 標準誤差は 39.6 ± 0.94 %、ライン B は 41.9 ± 0.86 であった。以上の結果から、調査地の土壌は植物の生育には十分な水を含んでいると考えられた。また、地形と土壌体積含水率の間には明瞭な関係性は確認できなかった。

ライン A の EC (平均値 ± 標準誤差) は 57.3 ± 1.21 mS/m、ライン B の EC (平均値 ± 標準誤差) は 72.8 ± 2.42 mS/m であった。EC に対する農作物の抵抗性のデータ (JA 全農 肥料農薬部編, 2014) によると、ライン A 及び B の EC は植物の生育には問題ない値であると考えられた。

ライン A 及びライン B において植被率が最も高かった植物はススキであり、次にヨシであった。樹木の定着としてはライン A ではアカマツ、ライン B ではイタチハギ、アカマツが確認された。緑化植物としてはライン A ではクリーピングレッドフェスク、ヨモギが確認されたが、植被率は低かった。一方、ライン B では緑化植物としてヨモギが確認され、植被率は 4 番目に高かった。以上から、2001 年度以降 2007 年度まで毎年実施された実播工により緑化植物が良好に定着していた (図 4.2-4b) が、その後、周囲から種子の飛散により定着した自生植物であるススキやヨシの植被率が上昇したと考えられた。現在は周囲の森林から供給された種子により、樹木の定着が進んでいると考えられた。

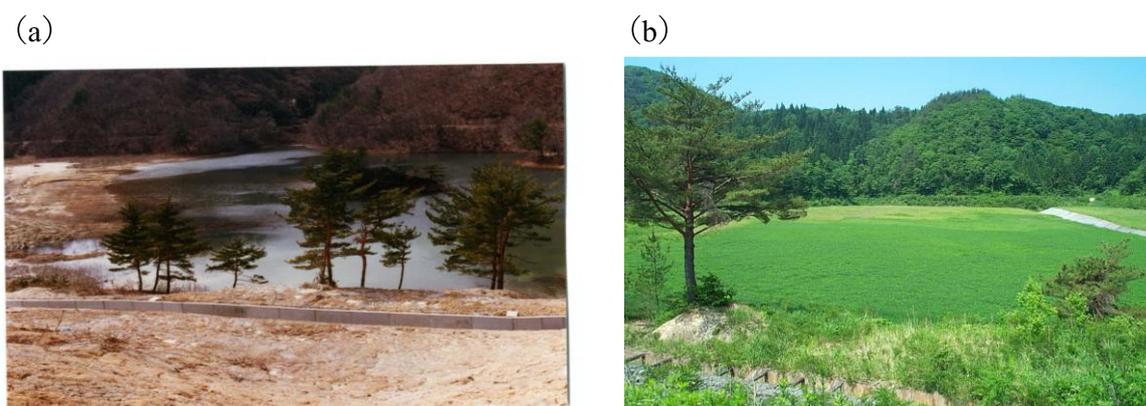


図 4.2-4 L 鉱山第一堆積場の写真

(a) 1985 年 4 月当時の様子 (b) 2008 年 6 月当時の様子

(独立行政法人 エネルギー・金属鉱物資源機構, 2024)

4.2.2.2. 土壌断面調査

4.2.2.2.4. 方法

土壌調査は日本ペドロロジー学会編 (1997) に基づき、2024 年 10 月に行った。調査地点は植生調査結果を基に、ライン A の起点付近のススキが生育している地点、ライン B の起点付近のヨシが生育している地点を選択した。

4.2.2.2.5. 結果及び考察

土壌断面形態の記載は日本ペドロロジー学会編 (1997) に従った。A 層は最表層にあって生物の影響をもっとも強く受けている層位であり、腐植によって暗色～黒色に着色された無機質層位 (有機物含量 30%未満) である (中塚, 2014)。本調査地で A 層はライン A 起点付近で 0–12 cm、ライン B 起点付近で 0–14 cm に確認され、深度はほぼ一致していた。また、どちらの A 層も土色から「有機物に富む (5–10%)」と判定された。土壌有機物 (腐植物質) の機能としては、1) 植物や微生物への栄養供給源になること、2) 土壌の養分保持と緩衝能に寄与すること、3) 元素とのキレート能による養分供給・毒性軽減をすること (酸性土壌で Al と結合し毒性を軽減させたり、P との結合が低下することで P の利用性を増加させるなど)、4) 植物の生育促進をすること、5) 団粒形成及び土壌構造の安定化に関わること、が知られている (松中, 2003)。以上のことから、植物が発達させた A 層は、定着している植物の生育にとっても重要な層であると言える。調査地点では 50 cm の覆土がされた場所であることから、実播工を行った後、覆土に定着した緑化植物や、黒ボク土で A 層を発達させることが知られるススキ (山根, 1973) が覆土に A 層を発達させたと考えられた。覆土に使用した土壌の種類も A 層の発達に影響を与えると考えられるため、今後の文献調査が必要である。

一般に B 層は A 層と C 層の間において、両者の中間的な性質を占める部分である (中塚, 2014)。また、A 層から溶脱してきた様々な物質が集積する場所でもあり、B 層の赤みは溶脱してきた Fe や Al などが集積する場所でもある (松中, 2003)。添字である g は、季節的停滞水による酸化、還元の後により三二酸化物の斑紋を生じた層であることを示す。ススキ及び

ヨシの Bg 層ではジピリジル試薬により Fe(II)が検出されたことから、両方とも排水が不良な還元環境と考えられたが、ヨシの Bg 層はススキの Bg 層と比べるとより長期的な湛水環境にあったと考えられた。Bg1 層から Bg4 層はライン A 起点付近で 12-75+cm、ライン B 起点付近で 14-80+ cm に確認され、深度はほぼ一致しており、50 cm の覆土処理を考慮すると Bg3 層までが覆土層と推測された。

植物根の量は A 層と比べ Bg 層で低下していた。土壌のち密度は植物根の成長にも影響する。三好 (1972) は農作物 29 種類を対象に土壌ち密度 (土壌硬度) が根の伸長への影響を調べているが、ち密度が 18 mm を超えると根の伸長が低下し、多くの植物種では 22-23 mm が上限値になることを示している。ライン A 起点付近の Bg1 層のち密度は 25 mm、ライン B 起点付近の Bg1 層のち密度は 18 mm であり、植物根が Bg1 層で発達するのは土壌硬度の点から困難であると考えられた。

4.2.2.3. 土壌コアの三相分布の分析

4.2.2.3.4. 方法

2024 年 10 月初旬に、ライン A 及びライン B に沿って、プロット 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、117 における土壌コアをライナー採土器 (DIK-110C, Daiki, 鴻巣) を使って採取した。採取した土壌コアは A 層、Bg1 層、Bg2 層に分け、層界 (土壌層位の境界) から 1-3 cm 程度離してステンレス試料円筒 100 mL (DIK-1801, Daiki) あるいはステンレス試料円筒 50 mL (DIK-1803, Daiki) に入れデジタル実容積測定装置 (DIK-1150, Daiki) で三相分布を測定した。気相率、液相率、固相率の算出にあたっては、土壌の新鮮重量及び乾燥重量の値を使用した。

4.2.2.3.5. 結果及び考察

採取した土壌コア全体に渡ってほぼ同様の三相分布の傾向が確認された。A 層の固相率は Bg1 層及び Bg2 層に比べて有意に低く、気相率は有意に高かった。液相率には有意な差が確認されなかった。以上のことから、気相が発達した A 層は排水がよく酸素の供給が十分な土壌環境であり、Bg1 層及び Bg2 層は排水が悪く低酸素になりやすい環境であると示唆された。

4.2.2.3.6. まとめ

上記の結果と考察を図 4.2-5 にまとめた。2006 年度に実播工を実施した調査地では、緑化植物から自生植物である草本、樹木への植生遷移が確認された。現在でも、緑化植物であるヨモギとクリーピングレッドフェスクの定着が確認された。緑化植物の定着は土壌の流出を抑制し土壌の安定化に貢献したと考えられた。その後、周囲から種子の飛散により定着したススキやヨシの植被率が上昇したと考えられた。ススキの定着は気相率や有機物量が多い A 層を発達させ (山根, 1973; Doyama et al., 2024)、アカマツやイタチハギなどの樹木の定着を促進したと考えられた。以上から、植生遷移は順調に進んでいると考えられた。



図 4.2-5 まとめ

4.2.2.4. 植物周囲の土壌分析及び植物体分析

4.2.2.4.4. 方法

2024年10月に、ラインA及びBで植被率が高かったススキ、アカマツ及びヨシを無作為に3個体ずつ採取した。植物体を採取すると同時に、各植物の周囲20 cm x 20 cmにおいて土壌も採取した。各植物の土壌のA層は約10 cm、Bg1層はA層直下の10 cmを採取した。

A層及びBg1層の土壌は風乾し2 mm篩を通過させた後、各種分析に供した。土壌のpH (H₂O)、陽イオン交換容量(CEC)、交換性Ca、Mg、K及びNa濃度、トルオーグ法による可給態P濃度、硝酸-過塩素酸分解で抽出された金属元素濃度、植物が利用しやすい形態のFe及びAl濃度(可給態Fe及び交換性Al濃度)の分析を行った。分析方法は土壌環境分析法編集委員会編(1997)及び土壌養分測定法委員会(1970)に従った。pHの測定にはpHメーター(F-22, HORIBA, 京都)を使用した。溶出液や分解液に含まれる元素の定量には誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES; Optima 7300 DV, PerkinElmer, Waltham, USA)を使用した。

採取したススキ及びアカマツの根はA層で横方向に広がっており、Bg1層には達していなかった。ヨシの根も同様にA層で横方向に広がっていたが、Bg1層でも生育が確認された。採取した植物体は各組織に分断し水道水及びMillipore水で洗浄した。ススキは、地上部、枯死した地上部、細根(Feプラーク有・無)、根皮(Feプラーク有・無)に分けた。ヨシは、地上部、枯死した地上部、A層の細根、Bg1層の細根に分けた。アカマツは葉、枝、細根に分けた。洗浄した各組織は80°Cで2日間乾燥し、瑪瑙乳鉢で粉碎した後、硝酸分解を行った。分解液はICP-OESに供し、元素濃度を定量した。また、アカマツについては地際部の組織を用いて年輪解析を行った結果、7.3 ± 0.3年生(平均値 ± 標準誤差)であった。

4.2.2.4.5. 土壌分析の結果及び考察

植物体と同時に採取したA層及びBg1層の土壌pH(H₂O)は弱酸性であった。pH6未満の酸性土壌においてはFeやMnの溶解度が高まり、pH5以下ではAlの溶解度が高まる(Brady and Weil, 2002)ことが知られていることから、調査地において植物体可以利用できるAlやFe濃度が増加する可能性が考えられた。

植物体と同時に採取したA層及びBg1層の陽イオン交換容量(CEC)を測定した。土壌に含まれる粘土や有機物は負電荷を帯びており、栄養元素になる陽イオンを静電的に結合している。CECは陽イオン交換容量は土壌の潜在的な養分保持能の指標となる。ススキ、ヨシ、

アカマツの A 層の CEC それぞれの Bg1 層と比べて高い値を示したことから、A 層の養分保持能は Bg1 層に比べて高いことが判明した。

植物が吸収しやすい形態の栄養元素 (Ca、Mg、K、Na、P) を分析したが、可給態 P 及び交換性 Na は検出されなかった。P は多量必須栄養元素として知られている。pH 6 未満の酸性土壌においては Fe や Mn の溶解度が高まり、pH 5 以下では Al の溶解度が高まる (Brady and Weil, 2002) ことが知られているが、溶解した Fe や Al は P と結合し不溶化するため、植物が利用可能な形態の P (可給態 P) が減少する (松中, 2003)。本調査地土壌は pH 5.1 以下の弱酸性土壌であったため可給態 P 濃度が低く、本分析条件での検出は困難だった可能性が考えられた。以上のことから、A 層及び Bg1 層ともに生物利用性の高い P の不足が考えられた。

畑の作土を対象とした土壌診断の基準値として、交換性 CaO は 800–6,000 mg/kg (土壌によって範囲が異なる)、交換性 MgO は 250–450 mg/kg、交換性 K₂O は 150–300 mg/kg が示されている (松中, 2003)。交換性 Ca 濃度はヨシの Bg1 層、アカマツの A 層及び Bg1 層の基準値より低く、交換性 Mg 濃度はヨシの A 層 (298 mg/kg) 以外の全ての層で基準値より低かった。また、交換性 K 濃度はヨシ A 層及び Bg1 層でのみ基準値以上に検出され、ススキ及びアカマツの A 層及び Bg1 層では検出されなかった。畑の作土は施肥を行う環境であり、作土を対象とした基準値と本調査地の土壌データと直接比較することは難しいが、少なくとも生物利用性が高い P や K、Mg が不足した土壌環境であると考えられた。

硝酸-過塩素酸分解で抽出された Al 及び Fe 濃度は土壌での Al の平均濃度、Fe の平均濃度 (Larcher, 2004) と比較して低かった。土壌の Cu の平均濃度、Zn の平均濃度、Mn の平均濃度、Pb の平均濃度 (Larcher, 2004; 土壌環境分析法編集委員会編, 1997) と比較すると、A 層及び Bg1 層で、Cu、Pb 及び Zn 濃度が高かった。

ススキの Bg1 層において、A 層に比べて可給態 Fe 及び交換性 Al 濃度が高い傾向が確認された。ヨシの Bg1 層において、A 層に比べて可給態 Fe 及び交換性 Al 濃度が有意に高かった。アカマツの Bg1 層において、A 層に比べて交換性 Al 濃度は有意に高く、可給態 Fe 濃度は有意に低かった。

4.2.2.4.6. 植物体分析の結果及び考察

鉱山跡地の土壌環境に多い元素である重金属元素である Fe、Mn、Cu、Zn、Ni などは、植物にとって微量必須栄養元素であり生育に必要な元素であるが、適正な濃度範囲が狭く、吸収量によっては著しい障害を与える (テイツ・ザイガー, 2014)。また Al は酸性環境では土壌中での移動性が高くなり植物に過剰に吸収されやすいため、特に根が Al 毒性を生じやすいことが知られており (森ら, 2001)、鉱山跡地の土壌環境では植物に対する影響を考慮すべき元素と考えられる。一般的な植物における Al の濃度範囲、Cu の濃度範囲、Fe の濃度範囲、Mn の濃度範囲、Zn の濃度範囲 (Larcher, 2004) の最大値と比較して、ススキは高濃度の Fe 及び Al を死細胞である根皮に蓄積していた。ススキは高濃度で毒性を生じる Fe 及び Al を死細胞に蓄積することで過剰の Fe 及び Al を体外へ排出し、毒性を軽減していると考えられた。ススキは国内の多くの鉱山跡地で自生が確認される植物種であるが (広井, 1974; 1980)、本現象は国内の集積場に自生するススキにおいても確認されている (Haruma et al., 2023)。他の既往報告において、鉱山跡地に自生するススキは高濃度の Al を細根に蓄積しているが、1) 抗

酸化物質である chlorogenic acid を産生し、2) Al を根の細胞壁に局在することによって、Al 毒性を軽減していることが示されている (Haruma et al., 2018)。本調査地におけるススキの定着にはススキ自身が有する耐性機構が影響していると考えられた。一方で、ススキの根は Bg1 層での生育が抑制されていることが確認された。Bg1 層は滞水しやすい還元環境であり、生物利用性が高い Al や Fe が多く存在する層である。また、A 層と比べると気相率も低いことから酸素が不足しやすい環境と考えられる。以上の要因が影響し、Bg1 層におけるススキ根の成長が抑制されたと考えられた。

ススキの栄養元素濃度を調べたところ、一般的な植物における Ca の濃度範囲、K の濃度範囲、Mg の濃度範囲、Na の濃度範囲、P の濃度範囲、S の濃度範囲 (Larcher, 2004) と比較して、Ca、K、Na、P 及び S 濃度はほぼ範囲内であった。Mg 濃度は細根及び根皮において通常の濃度範囲よりも低かった。Mg は植物にとって多量必須栄養元素であり、リン酸転移反応に関わる酵素やクロロフィルの構成成分として知られ、Mg 欠乏は葉色の変化 (黄色や白色) や成熟前の落葉を引き起こす (テイツ・ザイガー, 2014)。調査地で生育するススキは細根において Mg 不足であるが、地上部への Mg の移行はなされており、地上部については不足状態ではないと考えられた。細根における Mg 不足には、ススキの A 層の交換態 Mg 濃度が影響している可能性が示唆された。また、他の栄養元素に関しては欠乏状態ではないと考えられた。

ヨシの金属元素濃度を調べたところ、一般的な植物における含有元素濃度の最大値と比較して、ヨシは高濃度の Al 及び Fe を根に蓄積していた。地上部、地上部・枯死部、A 層及び B 層の細根に含まれる Cu 濃度は一般的な植物における濃度の最大値よりは高かったが、鉾山跡地に自生する他の植物における Cu 濃度 (国立大学法人筑波大学生命環境系 他, 2022) と比較すると高濃度とは言えなかった。ヨシも国内の多くの鉾山跡地で自生が確認される植物種であり (広井, 1974; 1980)、多くの論文で重金属や放射性核種を蓄積すること (Peverly et al., 1995; Shitaka et al., 2002; Wang and Dudel, 2017) や、重金属耐性機構の報告がある (Ederli et al., 2004; Jiang and Wang, 2007; Jiang and Wang, 2008)。また、国内の鉾山跡地に生育するヨシは根にフェリハイドライドである Fe プラークを形成し、重金属の体内への吸収を抑制する機構を有することが報告されている (Nakamoto et al., 2021) が、本調査地のヨシの根の表面には Fe プラークは確認されなかった。

ヨシはススキやアカマツと異なり、Bg1 層にも根を発達させていた。先に述べた通り、Bg1 層は酸素が不足しやすい環境であると考えられるが、ヨシは通気組織を発達させ、根端へ酸素を供給できる ROL バリア (塩野, 2016) を有しているため、ヨシは Bg1 層で根を発達できたと考えられた。

ヨシの栄養元素濃度を調べたところ、一般的な植物における Ca の濃度範囲、K の濃度範囲、Mg の濃度範囲、Na の濃度範囲、P の濃度範囲、S の濃度範囲 (Larcher, 2004) と比較して、Ca、K、Mg、Na、P 及び S はその範囲内であった。以上から、調査地で生育するヨシは地上部及び Bg1 層の細根において他の栄養元素に関しては欠乏状態ではないと考えられた。

アカマツの金属元素濃度を調べたところ、一般的な植物における含有元素濃度の最大値と

比較して、アカマツは高濃度の Al 及び Fe を細根に、Mn を葉及び枝に蓄積していた。アカマツも国内の多くの鉱山跡地で自生が確認される植物種である (広井, 1974; 1980)。国内の集積場に自生するアカマツは高濃度の Fe を細根に蓄積しているが、抗酸化物質である catechin を産生し耐性を有していることが報告されている (Haruma et al., 2023)。さらに、集積場で定着したアカマツは、先に定着したススキのパッチ内で良好に成長することが確認されている (Haruma et al., 2023)。本調査地においても、ススキが A 層を発達させ、その後にアカマツが定着できた可能性が考えられた。

また、アカマツの根は Bg1 層での生育が抑制されていることが確認された。先に述べた通り、Bg1 層は滞水しやすい還元環境であり、生物利用性が高い Al や Fe が多く存在する層である。また、A 層と比べると気相率も低いことから酸素が不足しやすい環境であると考えられる。以上の要因が影響し、Bg1 層におけるアカマツの根の成長が抑制されたと考えられた。調査地で確認されたアカマツの根の状況は、鉱山跡地の露天掘り跡地の覆土層に定着したアカマツ、イヌツゲ、タニウツギの根の状況と類似しており (Doyama et al., 2024)、覆土層の直下に形成された還元及び酸素が不足しやすい環境は樹木の定着を抑制する要因になると考えられた。一方で、ススキによる A 層の発達が進めば、樹木の遷移が良好に進行すると考えられた。

アカマツの栄養元素濃度を調べたところ、一般的な植物における Ca の濃度範囲 (400–13,000 mg/kg)、K の濃度範囲 (1,000–68,000 mg/kg)、Mg の濃度範囲 (700–9,000 mg/kg)、Na の濃度範囲 (20–1,500 mg/kg)、P の濃度範囲 (100–10,000 mg/kg)、S の濃度範囲 (600–8,700 mg/kg) (Larcher, 2004) と比較して、全ての栄養元素濃度はほぼその範囲内であった。以上から、調査地で生育するアカマツは栄養欠乏状態ではないと考えられた。

4.2.2.4.7. まとめ

本調査地において、ススキは細根に高濃度の Al 及び Fe を、ヨシは細根に高濃度の Al を、アカマツは細根に高濃度の Al 及び Fe を蓄積していた。ススキ、ヨシ及びアカマツは鉱山跡地に自生し、根に金属元素を蓄積しても問題なく生育できる耐性機構を有していることが既往報告で明らかになっているため、調査地にも定着ができたと考えられた。また、ススキ及びアカマツは A 層のみに細根を発達させていたが、ヨシは A 層及び Bg1 層に根を発達させていた。本調査地の Bg1 層は滞水しやすい還元環境であり、生物利用性が高い Al や Fe が多く存在する。また、A 層と比べると気相率も低いことから酸素不足の環境であると考えられる。ヨシは通気組織や根端へ酸素を輸送できる ROL バリア (塩野, 2016) を有しているため、Bg1 層で根を発達できたと考えられた。

4.2.3. 現地植物の蒸散量及び含水量の解析

4.2.3.1. 方法

本実験では自生植物として植被率の高かったススキ、緑化植物として植被率の高かったヨモギを対象植物とした。現地で2024年7月に採取したススキ及びヨモギ各5個体を、学内の日陰のベランダで1ヶ月近くポット栽培した。2024年8月13日(晴れ)に、筑波大学理科系棟A棟の屋上にススキ及びヨモギの栽培ポットを設置し、秤量法による蒸散量の測定を行った。土壌からの蒸発散を防ぐために、栽培ポットはビニール袋で覆った。最初の重量測定は10:30に行い、その後1時間おきに17:30までポットの重量を測定し、減少量を蒸散量とした。現地では自然通風フィルター内に温湿度データロガー(TR72A, ティアンドデイ, 長野)を設置し、温度及び湿度の測定を行った。測定前には、各ポットのススキ及びヨモギの植被率(地面から1m高、1m²)を測定した。

蒸散量を測定した植物体は、十分に給水をし学内の日陰のベランダで約1週間栽培をした後、採取した。植物体は水道水及びMillipore水で洗浄し、各組織に分別し新鮮重量を測定した。その後、各組織は80°Cで2日間乾燥し、乾燥重量を測定した。得られた新鮮重量及び乾燥重量をもとに、各植物体の葉、根及び個体の含水量を算出した。

4.2.3.2. 結果及び考察

ススキ及びヨモギの日中の蒸散量の変化には多少変動が確認されたが、16:30以降には全個体で減少した。そこで、12:30–15:30に測定した蒸散量を1日当たりの蒸散量とし、各個体の植被率のデータを元に、植被率1%あたりの1日の蒸散量を算出し平均した。その結果、ススキ1%の植被率の蒸散量/日(平均値±標準誤差)は、 10.2 ± 2.2 mL、ヨモギ1%の植被率の蒸散量/日(平均値±標準誤差)は 7.8 ± 0.9 mLと算出された。

また、ススキ及びヨモギの含水量を調べたところ、個体当たりの含水量を両植物で比較すると、ススキの含水量はヨモギの約10倍であった。

各個体の植被率のデータを元に、各個体の植被率1%の含水量を算出し平均した。その結果、ススキ1%の植被率の含水量/個体(平均値±標準誤差)は、 13.9 ± 2.7 mL、ヨモギ1%の植被率の蒸散量/個体(平均値±標準誤差)は 1.9 ± 0.2 mLと算出された。

以上の結果を基に、調査地において植物が影響する水量に関して考察をする。1m²におけるススキあるいはヨモギの植被率を100%と仮定し、夏場の30日間の蒸散量を算出すると、ススキの蒸散量は30.6 L/m²、ヨモギの蒸散量は23.4 L/m²となる。1m²におけるススキあるいはヨモギの植被率を100%と仮定し、かつ植物体の含水量は30日間一定と仮定すると、ススキの含水量は1.39 L/m²、ヨモギの含水量は0.19 L/m²となる。これらの結果を1ha当たりに換算すると、ススキ植被率が100%の場合、蒸散量(夏場30日間)は306t、ススキの含水量は13.9tとなる。ヨモギ植被率が100%の場合、蒸散量(夏場30日間)は234t、ヨモギの含水量は1.9tになる。ここに、ラインA及びBの土壌体積含水率から算出した「植物が発達させたA層(深度13cm)の1ha当たりの保水量533t」をそれぞれに加えると、ススキ植被率が100%の場合(夏場30日間)は852.9t/ha、ヨモギ植被率が100%の場合(夏場30日間)は768.9t/haが、植物が関与する水量の総計と結論した。

蒸散とは、植物の根から吸収された水が茎や幹、枝の道管を上昇して葉に輸送され、気化

して大気へ拡散する水の移動をさす(町村, 2021)。山腹植栽が水収支に及ぼす影響を解明した研究(福嶋, 1987)によると、山腹植栽が行われると洪水流出が小さくなり、植物の定着とともに蒸発散量が増加するとしている。一方で、植栽から20年後以降に森林が安定化すると蒸発散量には大きな変化がなく、年間雨量に占める蒸散量の割合は50%弱と算出されている。オーストラリア政府が発行した鉱山でのリハビリテーション(緑化を含む)のガイドラインでは、鉱山跡地における植生の機能として「植物の蒸発散による坑廃水量減少への寄与」を示している(Australian Government, Department of Industry Tourism and Resources, 2006)。鉱山跡地においても、植栽による蒸散が坑廃水量減少への寄与が示唆され、緑化の利点として、坑廃水量減少への低減を含めて良いと考える。

Australian Government, Department of Industry Tourism and Resources (2006) はリハビリテーション(緑化)の際に必要な事前検討事項として、1) 鉱物学的分析(保管物の特性)、2) 物理的分析(植物成長に影響する水分や酸素に影響する要因: 粒度分布、密度・空隙率、強度と圧縮性、保水能力、透水係数)、3) 侵食性、4) 化学分析(植物成長に関わるpH、塩分、栄養素)、5) 植物の栄養条件(植物種にあった施肥条件の把握)、6) 生物学的分析(微生物量・活性、菌根菌、土壌有機物の量、覆土層での種子の保存状態)を示している。これらの項目の中で、本研究では2)の一部、4)、5)及び6)の一部に関して明らかにしたが、これらの項目は緑化の達成度や今後の植生遷移を評価する上で重要な項目であると判断された。

海外では、鉱山跡地利用の目的や保管物の特性に応じて、緑化の到達目標(遷移段階: 草本あるいは樹木の定着)を設定し、覆土方法や覆土厚を変えている(International Network for Acid Prevention, 2017)。国内の鉱山跡地での緑化においても、草本の定着までとするか、樹木の定着までとするかについて検討し、覆土層の設置を検討する必要があるだろう。本調査地の場合、覆土厚は50 cmと樹木根の発達には十分な厚さであり、今後の森林回復を目的とするのであれば良い条件であると考えますが、Bg1層で根をどのように発達させていくのが今後の課題となる。

本研究の成果を図4.2-6にまとめた。2006年度に実播工を実施した調査地では、緑化植物から自生植物である草本、樹木への植生遷移が確認された。緑化植物やススキの定着は土壌の安定化、気相率や有機物量が多いA層を発達させ、樹木の定着を促進したと考えられた。L鉱山の植生発達の状況は良好であり、今後の樹木定着が見込まれた。また、植物の定着とともに増加した植物の蒸散量・保水量が坑廃水量の低減に寄与していると考えられた。海外では、フィリピン政府が鉱山の緑化を法律で義務化、アメリカ・チリ・カナダ・オーストラリアなどでは鉱山開設時の許認可取得時に環境保全を念頭においた緑化は必須、など、温室効果ガスの削減や生物多様性を意識した緑化に対する対応が進んでいる。本研究調査地のL鉱山での緑化事例は、緑化植物や自生植物の利点を活かした鉱山跡地の緑化の成功例として、日本における緑化のモデル事例となることを期待する。

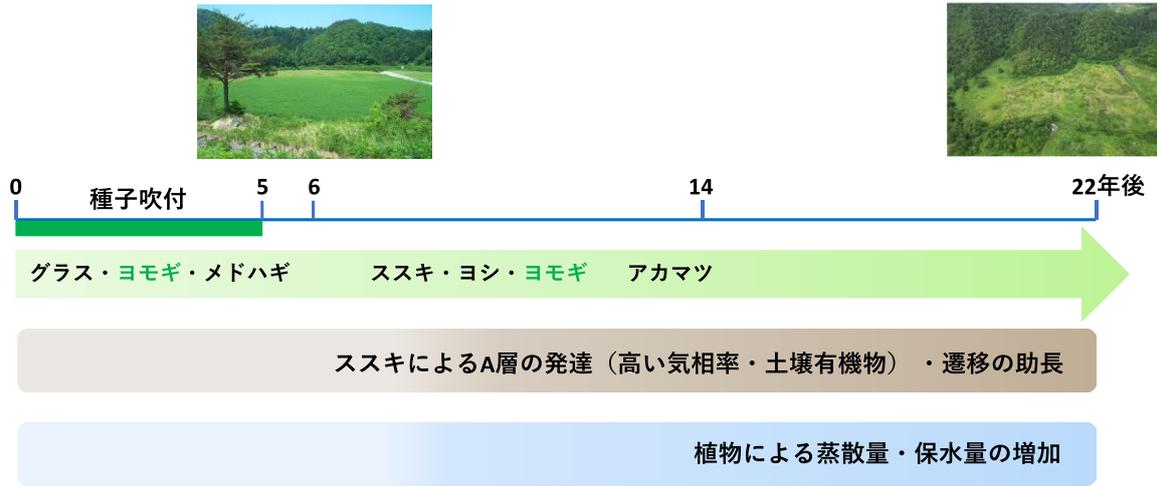


図 4.2-6 本研究のまとめ

4.2.4. 引用文献

- Australian Government, Department of Industry Tourism and Resources (2006) Mine rehabilitation. https://nt.gov.au/_data/assets/pdf_file/0016/203416/mine-rehabilitation.pdf (閲覧日 : 2025/2/23)
- Brady and Weil (2002) The nature and properties of soils. 13th edition. Prentice Hall.
- Doyama et al. (2024) Journal of Environmental Management 362: 121292.
- Ederli et al. (2004) Physiologia Plantarum 121: 66–74.
- Haruma et al. (2018) Plant Species Biology 33: 109–122.
- Haruma et al. (2023) PLoS ONE 18(5): e0286203.
- International Network for Acid Prevention (2017) Global cover system design, technical guidance document. <https://www.inap.com.au/wp-content/uploads/global-cover-system-design.pdf> (閲覧日 : 2025/2/23)
- Jiang and Wang (2007) Aquatic Botany 86: 353–360.
- Jiang and Wang (2008) Journal of Plant Physiology 165: 697–704.
- Larcher (2004) 植物生態生理学, シュプリンガー・フェアラーク東京.
- Nakamoto et al. (2021) Minerals 11, 1337. <https://doi.org/10.3390/min11121337>
- Peverly et al. (1995) Ecological Engineering 5: 21–35.
- Shitaka et al. (2002) Journal of Nuclear Science and Technology 39: 958–961.
- Wang and Dudel (2017) Environmental Science and Pollution Research 24: 12185–12194.
- カネコ種株式会社 HP <https://www.kanekoseeds.jp> (閲覧日 : 2025/2/23)
- 金属鉱業事業団 (1983) 捨石・鉱さいたい積場の手引.
- 国立大学法人筑波大学 生命環境系, 国立研究開発法人産業技術総合研究所, 地質調査総合センター地圏資源環研究部門, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 経済産業省 産業保安グループ. 2022. 休廃止鉱山の新たな緑化対策等に関するガイダンス.
- JA 全農 肥料農薬部編 (2014) よくわかる土と肥料のハンドブック 土壌改良編. 農林漁村文化協会, 東京. pp. 54–56.
- テイツ・ザイガー (2014) 植物生理学 第3版. 培風館.
- 独立行政法人 エネルギー・金属鉱物資源機構 (2024) 資料 4-2 鉱害防止技術の最適化、管理の高度化等に関する方向性の検討. ②新たな緑化対策等に関するガイダンスの改訂の検討.
- 土壌環境分析法編集委員会 (1997) 土壌環境分析法. 博友社, 東京.
- 土壌養分測定法委員会 (1970) 土壌養分分析法. 養賢堂, 東京.
- 中塚 (2014) 土壌生成分類学. 養賢堂, 東京.
- 日本ペドロロジー学会編 (1997) 土壌調査ハンドブック. 博友社, 東京.
- 能登屋・佐々木 (1988) 農業土木学会誌 56: 567–572.
- 広井 (1974) 東京経済大学人文自然科学論文集 38: 177–226.
- 広井 (1980) 東京経済大学人文自然科学論文集 55: 63–98.
- 福嶋 (1987) 水利科学 31: 17-34.
- 町村 (2021) 植物の光合成および蒸散と気象環境. 2. 蒸散作用と水. 鮫島良次 (編) 農業気象学入門. 文英堂出版, 東京. pp.111-121.

松中 (2003) 土壌学の基礎: 生成・機能・肥沃度・環境 農山漁村文化協会.
三好 (1972) 土壌肥料学会誌 43: 92-97.
山根 (1973) ペドロジスト 17: 84-94.

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)
(～令和7年3月31日) 国立高専機構 旭川工業高等専門学校 校長 (令和7年4月1日～) 公益財団法人北海道科学技術総合振興センター 幌延地圏環境研究所 所長	五十嵐 敏文
早稲田大学 創造理工学部環境資源工学科 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
(～令和7年3月31日) 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 (令和7年4月1日～) 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 研究推進室研究情報グループ 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
2024年5月22日	現地検討会	大分県内・WEB
2024年6月21日	現地検討会	山形県内・WEB
2024年10月30日	第1回パッシブトリートメント等技術推進WG	秋田県内・WEB
2024年10月31日	第1回親委員会	秋田県内・WEB
2025年1月28日 2025年1月31日	第2回パッシブトリートメント等技術推進WG	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2025年2月25日	第2回親委員会	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2025年9月8日	第3回パッシブトリートメント等技術推進WG	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2025年9月9日	第3回親委員会	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB