

令和 4 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 5 年 9 月

独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構

目次

1.	業務概要.....	1
1.1.	件名.....	1
1.2.	背景及び目的.....	1
1.3.	事業実施期間.....	1
1.4.	実施体制.....	1
1.5.	実施内容.....	2
1.5.1.	P T導入に向けた調査研究.....	2
1.5.2.	遠隔監視システムの導入に向けた調査研究.....	3
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.....	3
1.5.4.	委員会の設置、報告書の作成等.....	3
2.	パッシブトリートメント導入に向けた調査研究.....	2.1-1
2.1.	モデル鉱山における 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.....	2.1-2
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.....	2.1-3
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.....	2.1-5
2.1.4.	パイロットスケールプラント（大）に関する運転条件の整理.....	2.1-8
2.1.5.	Mn 酸化微生物が有する機能の解明.....	2.1-9
2.1.6.	総括.....	2.1-11
2.1.7.	参考資料.....	2.1-12
2.2.	ラボ試験を中心とした Mn 酸化菌の接触酸化方式の処理メカニズムの解明.....	2.2-1
2.2.1.	ラボスケール水槽を用いた J 鉱山 Mn/Zn 含有坑廃水処理試験：液体パラメータ挙動.....	2.2-2
2.2.2.	ラボスケール水槽を用いた J 鉱山 Mn/Zn 含有坑廃水処理試験：固体分析.....	2.2-3
2.2.3.	結言.....	2.2-4
2.3.	Mn を含有する坑廃水に対するパッシブトリートメントの適用性調査-人工湿地方式のメカニズム解明と処理条件の最適化の検討.....	2.3-1
2.3.1.	緒言.....	2.3-2
2.3.2.	ヨシ植栽系における模擬坑廃水処理.....	2.3-4
2.3.3.	オオカナダモ植栽系・ホテイアオイ植栽系における模擬坑廃水処理.....	2.3-13
2.3.4.	結言.....	2.3-20
2.3.5.	参考文献.....	2.3-21
2.4.	中性で As を含有する坑廃水に対するパッシブトリートメントの適用性調査.....	2.4-1
2.4.1.	対象となる坑廃水.....	2.4-2
2.4.2.	重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG.....	2.4-3

2.4.3.	提案するパッシブトリートメント	2.4-4
2.4.4.	室内通水試験	2.4-5
2.4.5.	植物を用いた室内通水試験	2.4-15
2.4.6.	坑廃水の曝気試験	2.4-28
2.4.7.	新提案するパッシブトリートメント	2.4-30
2.4.8.	まとめ	2.4-31
2.5.	高濃度 Zn、Cd 処理技術	2.5-1
2.5.1.	目的	2.5-2
2.5.2.	実施内容	2.5-2
2.5.3.	既往の研究情報	2.5-2
2.5.4.	対象とする坑廃水の水質調査	2.5-3
2.5.5.	小規模連続試験設備	2.5-4
2.5.6.	現地試験で得られた殿物の組成分析	2.5-15
2.5.7.	実規模相当実証試験の準備	2.5-19
2.5.8.	参考文献	2.5-22
2.6.	パッシブトリートメント長期運転に関する情報整理	2.6-1
2.6.1.	目的	2.6-2
2.6.2.	実施内容	2.6-2
2.6.3.	調査対象候補とする休廃止鉱山について	2.6-2
2.6.4.	調査結果	2.6-3
2.6.5.	今後の検討の方向性	2.6-5
2.7.	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	2.7-1
2.7.1.	本事業の目的と実施事項	2.7-2
2.7.2.	石灰石、PAdeCS の中和効率に及ぼす水温の影響評価 (ラボスケールバッチ試験)	2.7-3
2.7.3.	PAdeCS の中和効率に及ぼす水温の影響評価 (連続通水カラム試験)	2.7-12
2.7.4.	現地試験結果へのモデル適用検討	2.7-15
2.7.5.	次年度の検討事項	2.7-25
2.7.6.	参考文献	2.7-26
2.8.	モデル鉱山における PT 実証試験設備設置工事	2.8-1
2.8.1.	モデル鉱山における PT 実証試験実施のための各種工事	2.8-2
3.	令和 4 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に係る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	3-3
3.1.1.	事業背景・目的と実施概要	3-3
3.2.	遠隔監視システムの整備に向けた取組み	3-4
3.2.1.	構成検討・システム開発	3-4
3.2.2.	実証試験	3-13
3.3.	遠隔監視システムの水平転換に資する情報整理	3-21

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.	事業概要	4-2
4.2.	モデル鉱山における総合的な鉱害防止対策の検討	4-2
4.2.1.	パッシブトリートメント導入に関する検討	4-2
4.2.2.	処理水量削減に資する調査	4-4
4.2.3.	利水点等管理に関する検討	4-6
5.	総論	5-1
5.1.	モデル鉱山における 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	5-1
5.2.	ラボ試験を中心とした Mn 酸化菌の接触酸化方式の処理メカニズムの解明	5-1
5.3.	Mn を含有する坑廃水に対するパッシブトリートメントの適用性調査-人工湿地方式のメカニズム解明と処理条件の最適化の検討	5-1
5.4.	中性で As を含有する坑廃水に対するパッシブトリートメントの適用性調査	5-2
5.5.	高濃度 Zn、Cd 含有坑廃水のモデル鉱山現場適用に向けたパッシブトリートメントの検討	5-2
5.6.	パッシブトリートメントの長期運転に関する情報整理	5-3
5.7.	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	5-3
5.8.	モデル鉱山における PT 実証試験設備設置工事	5-3
5.9.	遠隔監視システムの導入に向けた調査研究	5-4
5.10.	鉱害防止対策の最適化、管理の高度化等に関する方向性の検討	5-4

図目次

図 1-1	実施体制図.....	2
図 2.1-1	レーン型ラボスケールリアクターを用いた坑廃水処理試験.....	2.1-3
図 2.1-2	パイロットスケールプラント（小）の装置構成.....	2.1-5
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.....	2.1-6
図 2.1-4	パイロットスケールプラント（小）の運転条件.....	2.1-6
図 2.1-5	パイロットスケールプラント（小）による坑廃水処理結果—Mn 除去.....	2.1-7
図 2.1-6	パイロットスケールプラント（小）設置場所の近郊都市の平均・最低気温.....	2.1-12
図 2.3-1	Mn 除去のメカニズム.....	2.3-3
図 2.3-2	人工湿地の概略図.....	2.3-5
図 2.3-3	人工湿地の外観.....	2.3-5
図 2.3-4	人工湿地に植栽したヨシ.....	2.3-8
図 2.3-5	実験開始時 2022 年 5 月 22 日におけるヨシ植栽後の人工湿地の様子.....	2.3-8
図 2.3-6	人工湿地に用いたオオカナダモ（左）、ホテイアオイ（中）中和槽容器（右）.....	2.3-14
図 2.3-7	人工湿地の概略図.....	2.3-14
図 2.4-1	モデル鉱山跡地の集水井とボーリング孔から採水したサンプルの分析結果.....	2.4-2
図 2.4-2	重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG の外観.....	2.4-3
図 2.4-3	従来の PT の模式図と提案する PT の模式図.....	2.4-4
図 2.4-4	室内通水試験の様子と模式図と採水箇所（模式図中）.....	2.4-6
図 2.4-5	室内通水試験水準と MSI-XG を充填したカラム.....	2.4-6
図 2.4-6	通水条件①による pH, As, Fe の経過時間推移.....	2.4-8
図 2.4-7	通水条件①による Fe 懸濁物の酸溶解による分析結果.....	2.4-9
図 2.4-8	通水条件②による pH, As, Fe の経過時間推移.....	2.4-10
図 2.4-9	通水条件③による pH, As, Fe の経過時間推移.....	2.4-11
図 2.4-10	通水条件④による pH, As, Fe の経過時間推移.....	2.4-12
図 2.4-11	通水条件⑤による pH, As, Fe の経過時間推移.....	2.4-13
図 2.4-12	回分吸収試験用の 10L 容器.....	2.4-16
図 2.4-13	初期 As 濃度 10 μ g/L の結果（予備試験）.....	2.4-17
図 2.4-14	初期 As 濃度 100 μ g/L の結果（予備試験）.....	2.4-18
図 2.4-15	初期 As 濃度 1000 μ g/L の結果（予備試験）.....	2.4-18
図 2.4-16	初期 As 濃度 10 μ g/L の結果（10L タンク）.....	2.4-18
図 2.4-17	初期 As 濃度 100 μ g/L の結果（10L タンク）.....	2.4-18
図 2.4-18	初期 As 濃度 1000 μ g/L の結果（10L タンク）.....	2.4-19
図 2.4-19	回分吸収実験データの片対数プロット.....	2.4-19
図 2.4-20	As 初期濃度と速度定数の関係.....	2.4-19
図 2.4-21	連続処理試験装置の全体像.....	2.4-21
図 2.4-22	連続処理試験装置中の栽培タンク部分を拡大した写真.....	2.4-22
図 2.4-23	連続吸収試験の結果、タンク入口と各タンク出口の As 濃度の推移.....	2.4-24

図 2.4-24	タンクごとの As 吸収量	2.4-24
図 2.4-25	各タンクにおける As 吸収量の期待値と実測値.....	2.4-24
図 2.4-26	As 吸収量の期待値と実測値（期間 1 の場合）	2.4-25
図 2.4-27	採水サンプルの曝気試験における曝気後 Fe, As 濃度、Fe, As 除去率.....	2.4-28
図 2.4-28	集水井における As ⁵⁺ 率と As 除去率の関係	2.4-29
図 2.4-29	新提案する PT の模式図	2.4-30
図 2.5-1	二段階中和プロセスの概要.....	2.5-3
図 2.5-2	坑内水の金属濃度推移.....	2.5-4
図 2.5-3	小規模連続試験実施状況.....	2.5-5
図 2.5-4	反応槽に充填する内容物.....	2.5-6
図 2.5-5	各反応槽の pH 推移	2.5-7
図 2.5-6	各反応槽の水温、及び坑内の気温推移.....	2.5-8
図 2.5-7	石灰石槽での Fe 濃度推移.....	2.5-8
図 2.5-8	各反応槽の HCO ₃ 推移	2.5-9
図 2.5-9	pH と金属濃度の相関.....	2.5-10
図 2.5-10	各後段反応槽における Zn の濃度推移.....	2.5-11
図 2.5-11	各後段反応槽における Cu の濃度推移	2.5-11
図 2.5-12	各後段反応槽における Pb の濃度推移.....	2.5-12
図 2.5-13	各後段反応槽における Cd の濃度推移	2.5-12
図 2.5-14	各後段反応槽での内容物の殿物付着状況.....	2.5-13
図 2.5-15	各反応槽の殿物堆積状況.....	2.5-14
図 2.5-16	XRD 分析結果	2.5-15
図 2.5-17	XRF 分析結果.....	2.5-16
図 2.5-18	MLA 分析結果.....	2.5-17
図 2.5-19	MLA から推定される鉱物種の割合	2.5-17
図 2.5-20	殿物の SEM 画像及び元素マッピング画像.....	2.5-18
図 2.5-21	実証規模試験概要.....	2.5-19
図 2.5-22	実証規模試験設備の計画図.....	2.5-19
図 2.5-23	倒壊家屋撤去状況.....	2.5-20
図 2.5-24	実証規模試験設備設置状況.....	2.5-21
図 2.5-25	実証規模試験設備配置.....	2.5-21
図 2.6-1	調査対象候補とする休廃止鉱山.....	2.6-2
図 2.6-2	人工湿地の様子.....	2.6-3
図 2.6-3	人工湿地の運用状況.....	2.6-4
図 2.6-4	小規模人工湿地の運転状況.....	2.6-5
図 2.7-1	硫酸酸性溶液に石灰石を添加した場合の pH および水温変化（プロット：pH、破線：水 温）	2.7-6
図 2.7-2	硫酸酸性溶液に PAdeCS を添加した場合の pH および水温変化（プロット：pH、破線： 水温）	2.7-7

図 2.7-3	硫酸酸性溶液に石灰石を添加した場合の pH の実験値と計算値の比較	2.7-7
図 2.7-4	硫酸酸性溶液に PAdeCS を添加した場合の pH の実験値と計算値の比較	2.7-8
図 2.7-5	国内 O 鉱山模擬坑廃水に石灰石を添加した場合の pH および水温変化（プロット：pH、 破線：水温）	2.7-9
図 2.7-6	国内 O 鉱山模擬坑廃水に PAdeCS を添加した場合の pH および水温変化（プロット：pH、 破線：水温）	2.7-9
図 2.7-7	国内 O 鉱山模擬坑廃水に石灰石を添加した場合の pH の実験値と計算値の比較.....	2.7-10
図 2.7-8	国内 O 鉱山模擬坑廃水に PAdeCS を添加した場合の pH の実験値と計算値の比較..	2.7-10
図 2.7-9	各種溶液に対する試験後の PAdeCS 試料（左：未処理、中央：硫酸酸性溶液試験後、 右：国内 O 鉱山模擬坑廃水試験後）	2.7-11
図 2.7-10	カラム通水試験前および試験後における水温の経時変化.....	2.7-13
図 2.7-11	連続通水カラム試験における pH の実験値と計算値の比較	2.7-14
図 2.7-12	図 2.7-11 中の黒線部（pH 10 - 12）拡大図.....	2.7-14
図 2.7-13	国内 O 鉱山現地試験データ（上段：pH、下段：水温）	2.7-16
図 2.7-14	原水及び石灰石槽通水後の水温.....	2.7-17
図 2.7-15	石灰石槽通水後の pH のモデル計算結果.....	2.7-17
図 2.7-16	石灰石槽通水後の Fe 濃度のモデル計算結果.....	2.7-17
図 2.7-17	石灰石槽通水後の Zn 濃度のモデル計算結果.....	2.7-18
図 2.7-18	石灰石槽通水後の Pb 濃度のモデル計算結果.....	2.7-18
図 2.7-19	石灰石及び PAdeCS 槽通水後の水温（石灰石槽通水後の水温を平滑化）	2.7-19
図 2.7-20	石灰石及び PAdeCS 槽通水後の水温（PAdeCS 槽通水後の水温を平滑化）	2.7-19
図 2.7-21	PAdeCS 槽通水後の pH のモデル計算結果.....	2.7-20
図 2.7-22	各モデルにおける比表面積の経時変化.....	2.7-21
図 2.7-23	各モデルにおける溶解反応速度の経時変化.....	2.7-21
図 2.7-24	PAdeCS 槽通水後の pH のモデル計算結果（被覆モデルも考慮）	2.7-22
図 2.7-25	PAdeCS 槽通水後の Zn 濃度のモデル計算結果（被覆モデルも考慮）	2.7-22
図 2.7-26	PAdeCS 槽通水後の Cu 濃度のモデル計算結果（被覆モデルも考慮）	2.7-23
図 2.7-27	PAdeCS 槽通水後の Pb 濃度のモデル計算結果（被覆モデルも考慮）	2.7-23
図 2.7-28	PAdeCS 槽通水後の Ca 濃度のモデル計算結果（被覆モデルも考慮）	2.7-23
図 2.8-1	土間基礎工事の計画図 1.....	2.8-2
図 2.8-2	土間基礎工事の計画図 2.....	2.8-2
図 2.8-3	土間基礎工事の計画図 3.....	2.8-3
図 2.8-4	土間基礎工事前後の現地状況.....	2.8-3
図 2.8-5	PT 実証試験概要	2.8-4
図 2.8-6	PT 実証試験設備の計画図	2.8-4
図 2.8-7	試験槽（大系列）の計画図.....	2.8-5
図 2.8-8	試験槽（小系列）の計画図.....	2.8-5
図 2.8-9	PT 実証試験設備製作設置工事前後の現地状況	2.8-6
図 2.8-10	PT 実証試験設備設置状況	2.8-6

図 2.8-11	PT 実証試験設備配置	2.8-7
図 3-1	遠隔監視システムの概念図.....	3-3
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）	3-8
図 3-3	本研究開発の全体概要.....	3-9
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）	3-9
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）	3-10
図 3-6	データ確認画面の例.....	3-11
図 3-7	数値データのグラフ表示の例.....	3-12
図 3-8	鉱山 A 遠隔監視システムネットワーク図.....	3-13
図 3-9	鉱山 A 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（PH センサと EC センサ）を塩ビパイプ内に設置、右：冬季の様子	3-14
図 3-10	鉱山 A のモニタリングデータ（pH、EC、水温）	3-15
図 3-11	鉱山 B 遠隔監視システムネットワーク図	3-16
図 3-12	鉱山 B 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	3-17
図 3-13	鉱山 B のモニタリングデータ（pH、EC、水温）	3-18
図 3-14	鉱山 A の EC と Zn、硫酸イオン、Pb、As 濃度との関係性	3-19
図 3-15	鉱山 B の EC と Zn、Pb 濃度との関係性	3-20
図 4-1	モデル鉱山における PT 小規模実証試験の様子	4-3
図 4-2	モデル鉱山における PT 実導入試験設備の工事の様子	4-4
図 4-3	モデル鉱山における調査ボーリング位置図.....	4-5
図 4-4	調査ボーリングで得られたボーリングコア試料.....	4-6

表目次

表 1-1	委員会開催.....	4
表 1-2	本委員会 委員リスト.....	4
表 1-3	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	5
表 2.1-1	パイロットスケールプラント（大）の立ち上げ時に想定される運転条件	2.1-8
表 2.3-1	人工湿地による模擬坑廃水の処理の実験条件	2.3-6
表 2.3-2	模擬坑廃水濃度と排水基準.....	2.3-6
表 2.3-3	実験条件.....	2.3-15
表 2.4-1	初期 As 濃度と速度定数 k との関係.....	2.4-19
表 2.4-2	回分試験結果のまとめ.....	2.4-20
表 2.4-3	各試験期間におけるタンク入口と出口の As 濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）	2.4-25
表 2.4-4	タンク 1-3 全体を 30L の反応槽とみなした場合の結果の解析.....	2.4-25
表 2.4-5	タンク 1-3 を独立した反応槽とした場合の期間 1 における解析結果	2.4-25
表 2.4-6	タンク 1-3 を独立した反応槽とした場合の期間 2 における解析結果	2.4-25
表 2.4-7	タンク 1-3 を独立した反応槽とした場合の期間 3 における解析結果	2.4-26
表 2.4-8	試験終了時のタンクごとのバイオマス重量の比較.....	2.4-26
表 2.4-9	期間 1 でタンク 1 と同じ反応速度定数で As 吸収が進行した場合の推定値	2.4-26
表 2.4-10	期間 2 でタンク 1 と同じ反応速度定数で As 吸収が進行した場合の推定値	2.4-26
表 2.4-11	期間 3 でタンク 1 と同じ反応速度定数で As 吸収が進行した場合の推定値	2.4-26
表 2.5-1	坑内水の流量及び水質（2019/1/1～2023/1/31）	2.5-3
表 2.5-2	小規模連続試験条件.....	2.5-5
表 2.5-3	反応槽に充填する中和剤、ウッドチップの概要.....	2.5-6
表 2.5-4	実証規模試験の実施条件案.....	2.5-20
表 2.7-1	国内 O 鉱山の坑廃水組成 (高谷ほか(2022)より改訂).....	2.7-3
表 2.7-2	石灰石および PAdeCS の化学組成 (高谷ほか (2022) より改訂)	2.7-3
表 2.7-3	石灰石および PAdeCS の鉱物組成 (高谷ほか (2022) より改訂)	2.7-3
表 2.7-4	各鉱物の溶解速度パラメータ (高谷ほか (2022)より改訂).....	2.7-5
表 3-1	遠隔モニタリング技術のニーズ.....	3-4
表 3-2	遠隔モニタリング項目に関するニーズ.....	3-4
表 3-3	遠隔モニタリング項目別の実施希望場所.....	3-5
表 3-4	各鉱山の電力・電波状況.....	3-5
表 3-5	無給電・無電波エリアにおける環境モニタリングや日常の目視確認の有無	3-6
表 3-6	無給電・無電波エリアにおける環境モニタリングや目視確認時の移動距離	3-6
表 3-7	モデル鉱山の条件.....	3-7

【事業目的】

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ヒ素、カドミウム、鉛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等の自然力を活用したパッシブトリートメント（以下「P T」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P T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。

【要旨】

・ P T 調査研究

P Tの導入の検討事例とするモデル鉱山を選定した上で、最適なP T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、P T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。

・ 遠隔監視システムの導入に向けた調査研究

モデル鉱山において、P T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。

・ 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に関する研究フレームワークを踏まえ、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、新たな鉱害防止対策に関する調査等を実施した。

- ・ 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 名を選任）を設置し、3 回実施した。また、委員会の下に P T 導入に向けた調査研究ワーキンググループ（委員 3 名を選任）を設置し、3 回実施した。

1. 業務概要

1.1. 件名

令和4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等の自然力を活用したパッシブトリートメント（以下「P T」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 P T 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作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4年5月24日 ～ 令和5年9月29日

1.4. 実施体制

本事業の実施体制について、図 1-1 に示す。

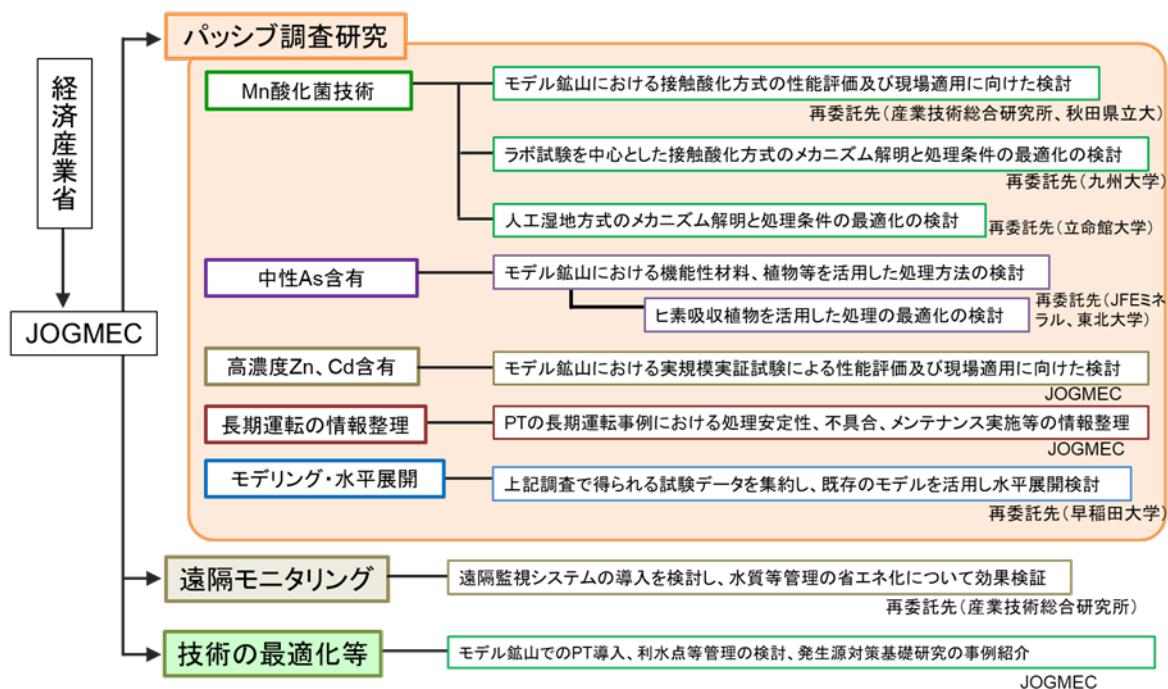


図 1-1 実施体制図

1.5. 実施内容

1.5.1. P T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、P Tの導入の検討事例とするモデル鉱山を選定したうえで、最適なP T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、P T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

P Tの導入の検討事例とするモデル鉱山及び将来的にP Tの導入の可能性のある鉱山を選定し、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) P Tの整備に向けた取組み

モデル鉱山においてP Tの導入に向けて、基礎試験に加え必要に応じ現場での実規模相当の実証試験を実施するとともに、P T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) P Tの水平展開に資する情報整理

モデル鉱山における試験データを活用し、P Tによる坑廃水処理に係る既存の水質予測モデルを用いて、P Tの水平展開、特に「P T導入ガイダンス」に事例として紹介されている、P Tの選定フローチャートの改訂について検討した。

また、モデル鉱山における検討で得られる知見や、特にAs、Mn、Zn、Cd等を高濃度で含有する坑廃水へのP T導入に資する情報を中心に収集し、「P T導入ガイダンス」の改訂に資する情報を整理した。

(4) P Tの長期運転に関する情報整理

P Tの実証試験等が長期間（目安として3年以上）実施された設備において、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、「P T導入ガイダンス」の改訂に資する情報を整理した。

1.5.2. 遠隔監視システムの導入に向けた調査研究

モデル鉱山において、P T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り組み

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必要な構成について検討を行うとともに、水量、水質、温度等の坑廃水処理施設の運転管理に資する点検項目について遠隔監視の実証試験を実施し、遠隔監視システムの導入による省エネルギー効果や異常気象時の適用可能性、利水点等管理への応用等について検討した。

（2）遠隔監視システムの水平展開に資する情報整理

（1）で得られた知見を基に、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、P Tや利水点等管理への活用を視野に、休廃止鉱山への水平展開に向けた課題等を検討した。

1.5.3. 鉱害防止対策技術の最適化、管理の高度化等に関する方向性の検討

休廃止鉱山の鉱害防止対策のリスク評価・管理アプローチによるグリーン・レメディエーション(元山回帰)に関する研究フレームワークを踏まえ、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、新たな鉱害防止対策に関する調査等を実施した。

1.5.4. 委員会の設置、報告書の作成等

本調査事業について評価、助言等を行う委員会（委員6名）を設置し3回実施した。委員会の下にP T導入に向けた調査研究ワーキンググループ（3名）を設置し3回実施した（表1-1）。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（表1-2、表1-3）。

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

表 1-1 委員会開催

日程	委員会・現地調査等	実施場所
2022 年 6 月 30 日	第 1 回委員会	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2022 年 8 月 19 日	第 1 回パッシブトリートメント等技術推進 WG (前半)	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2022 年 8 月 22 日	第 1 回パッシブトリートメント等技術推進 WG 後半)	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2022 年 10 月 25 日	第 2 回委員会 (本庫鉦山)	うたのぼりグリーンパークホテル会議室・WEB
2022 年 12 月 6 日	第 2 回パッシブトリートメント等技術推進 WG (前半)	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2022 年 12 月 7 日	第 2 回パッシブトリートメント等技術推進 WG (後半)	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2023 年 2 月 9 日	第 3 回パッシブトリートメント等技術推進 WG (前半)	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2023 年 2 月 15 日	第 3 回パッシブトリートメント等技術推進 WG (後半)	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB
2023 年 2 月 28 日	第 3 回委員会	JOGMEC 虎ノ門本部・WEB

表 1-2 本委員会 委員リスト

所属・役職	委員氏名(敬称略)
国立高専機構 旭川工業高等専門学校 校長	五十嵐 敏文 (委員長)
国立大学法人九州大学大学院 工学研究院 地球資源システム工学部門 教授	笹木 圭子
国立大学法人北海道大学 大学院工学研究院 環境循環システム部門 客員教授	富山 眞吾
国立大学法人横浜国立大学大学院 環境情報研究院 自然環境と情報部門 教授	松田 裕之
国立大学法人東北大学 多元物質科学研究所 金属資源プロセス研究センター 金属資源循環システム研究分野 准教授	飯塚 淳
日本鉱業協会 理事 技術部長 兼 環境保安部長	坂井 敏彦

表 1-3 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 多元物質科学研究所 金属資源プロセス研究センター 金属資源循環システム研究分野 准教授	飯塚 淳 (座長)
地方独立行政法人北海道立総合研究機構 産業技術環境研究本部 エネルギー・環境・地質研究所 地域地質部 地質環境グループ 研究主幹	荻野 激
日本鉱業協会 環境保安部 兼 技術部 次長 (任期：2022 年 4 月 1 日～2022 年 9 月 30 日)	片岡 卓
日本鉱業協会 環境保安部 兼 技術部 次長 (任期：2022 年 10 月 1 日～2023 年 9 月 30 日)	井阪 浩通

2. パッシブトリートメント導入に向けた調査研究

2.1. モデル鉱山における 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。

モデル鉱山の坑廃水や堆積場浸出水を対象とし、Mn 酸化菌付着石灰石を充填した小型接触酸化槽を用いて通水試験を実施した。Mn 酸化菌付着石灰石は現地パイロットスケールプラント(小)より採取し、ラボスケールリアクター (825 mL (有効容積 357 mL) x 3 レーン) に現地坑廃水を通水して、Mn 酸化菌の適用性、基礎的な処理性能及び最適処理条件 (HRT、負荷量) を室内試験で明らかにした。すなわち、滞留時間 (HRT) =1 日で設定した連続流入式の試験では、通水開始から 60 日間では Mn 濃度が低下せず処理が十分に立ち上がらない結果 (除去率 50%~75% 程度) であったが、55-58 日目に流入をストップさせると Mn 濃度が急激に低下したことで、連続流入方式ではなく、バッチ方式が効果的である可能性が示唆された。そこで、バッチ方式で試験を実施したところ、HRT=1 日でも 95%以上の Mn 除去率が確認され、回分方式の有効性が示された。

モデル鉱山の坑廃水を対象としたパイロットスケールプラント (小) (反応槽：容積 600L) を用いた試験を実施した。約 20 mg/L の溶存 Mn と約 6 mg/L の溶存 Zn を含有する坑内水 (pH 6.5, 水温 15~16°C) を対象とし、処理試験を行った。処理施設は坑道内に接触酸化槽 2 系列 (A 系列及び B 系列) を設置しており、A 系列では、坑内水路から水中ポンプで引き上げた坑内水を接触ろ材無充填の原水槽 (A-0 槽)、石灰石を充填した A-1 槽、紐状ろ材を充填した A-2 槽に順次通水した。また B 系列では、原水槽 (B-0 槽) に次いで、前半に石灰石、後半に紐状ろ材を充填した B-1 槽、紐状ろ材を充填した B-2 槽に順次通水した。試験においては、HRT を減少させ (例えば、A-1 槽では HRT=1.9 日、0.51 日、0.31 日と低下させた)、処理効率を確認した。その結果、秋季までの試験において、A-1 槽の HRT=0.51 日の場合では、A-1 槽のみで Mn 除去率 95% 以上、Zn 除去率約 80%、HRT=0.31 日では Mn 除去率約 90%、Zn 除去率約 70%であることを確認した。また、HRT=0.31 日でも A-1 槽だけでなく A-2 槽を通過させることで、Mn 除去率 95%以上、Zn 除去率 90%以上を達成できることを確認した。冬季は Mn 及び Zn の除去率が大きく低下し、低水温への対策が必要であると考えられた。

モデル鉱山を対象として、パイロットスケールプラント (大) を対象にして、既往の知見を元にして、現地試験の運転条件等やモニタリング項目について素案を整理した。

装置内で析出した Mn 酸化物の化学特性を解析し、A-1 槽および A-2 槽の沈殿物にバーネス鉱またはウッドルフ鉱様 MnO_2 が生成していることを確認し、微生物的 Mn 酸化が進行していることを明らかにした。さらに次世代シーケンサーを用いて Mn 酸化細菌等、Mn 酸化に関与する微生物群について槽内での挙動を検討し、主要な Mn 酸化細菌を推定できたほか、処理の過程で Mn 酸化細菌群は大きく変動することが示された。

2.1.1. 事業概要

2.1.1.1. 事業背景・目的と実施概要

休廃止鉱山では、鉱害の原因となる酸性で重金属を含む坑廃水が産出されるため、薬剤を坑廃水に投入して重金属の除去及び中和処理を行っている。休廃止鉱山を管理する地方公共団体等において、坑廃水の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含有坑廃水の場合、アルカリ条件下にてMnを沈殿させるためにより多くの薬剤を投入するため、PT技術が特に有効であると期待されるが、未だ技術は確立されていない。そこで、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。

モデル鉱山（pH6.5程度、Mn濃度は約60 mg/L、Zn濃度は約20 mg/L）を対象として、Mn酸化菌を活用した接触酸化方式の性能評価、特にMn除去の負荷速度（ $\text{g}/\text{m}^3/\text{day}$ 等）の確認や、発生するMnスラッジの性状、さらには連続処理を想定した現場適用に向けた課題整理を実施する。また、必要に応じ基礎試験を実施し、Mn酸化菌を活用した接触酸化方式の最適な運転条件を検討する。Mn酸化菌を活用した接触酸化方式の性能評価では、モデル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て、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ついてガイダンス等が提示できるようになると期待される。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につながることを期待される。

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. レーン型ラボスケールリアクターによる評価

R5 年度に設置予定のパイロットスケールプラント（大）が対象とする坑廃水（堆積場浸出水）について、ラボスケールリアクターを用いて接触酸化方式の適用可能性を評価した。

図 2.1-1 にレーン型リアクターを使用した試験の様子を示す。各レーンの容積は 825 mL で、流入側には Fe 除去及び中和を目的として未使用の石灰石（5～15 mm）を、流出側には現地パイロットスケールプラント（小）の反応槽から採取した Mn 酸化菌付着石灰石（20～40 mm、2022 年 9 月 29 日に A-1 槽で採取）を充填した。各レーンの有効容積は 357 mL で、水温は 15℃に設定した。各レーンに適宜希釈した坑廃水を平均水理学的滞留時間（HRT）が 1.0 日となるように連続通水したほか、一定の時間経過後に槽内の廃水を全量入れ替えるバッチ式の処理も検討した。溶存 Mn 及び Zn の流出濃度は ICP-MS または ICP-OES により定量した。Mn については比色法による定量も行った。

坑廃水を 2 倍または 4 倍希釈して連続流入させたときの試験結果を示す。初期の 22 日間は低負荷条件にもかかわらず Mn 除去率は 45～50%で推移した。その後 60 日までに Mn 除去率は 80～90%まで上昇したが、数 mg/L 程度は残存し、安定した処理を行うことはできなかった。このことから、処理の立ち上がりには多くの時間を要することが明らかになった。一方で、Zn では概ね 95%以上と高い除去率が得られた。上記の連続処理の途中で、レーン 3 の流入を停止したとき Mn 濃度の一時的な減少が観察されたため、一定時間後に全量を入れ替えるバッチ処理の有効性が示唆された。

リアクター内の石灰石を入れ替え、バッチ処理を検討した結果を示す。試験開始直後から Mn 濃度は 1 mg/L 以下に減少し、無希釈の坑廃水でも十分な処理が行えることが明らかになった。Zn についても高い除去率であった。

レーン型ラボスケールリアクターの連続及びバッチ処理試験で得られた Mn の最大除去速度を示した。

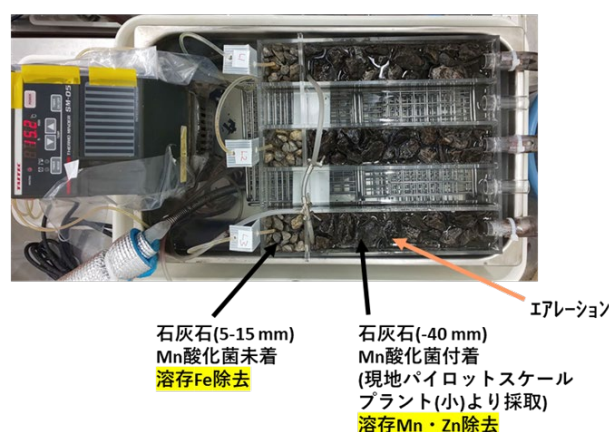


図 2.1-1 レーン型ラボスケールリアクターを用いた坑廃水処理試験

2.1.2.2. ジャーファーマンターによる評価

ジャーファーマンターを用いた試験を実施した。実験室内で模擬坑廃水を処理していた接触酸化リアクターから採取した Mn 酸化菌付着石灰石 (20~40 mm) を充填した。有効容積は 450 mL で、槽内の水温は 15°C に設定した。1 台は坑廃水を HRT 1.0 日または 0.5 日で通水する連続処理を、もう 1 台は 1~3 日ごとに全量を入れ替えるバッチ処理を行った。槽内の微生物活性の指標として、菌体内のエネルギー貯蔵物質である ATP (アデノシン三リン酸) をルミノメーターで定量した。

無希釈の坑廃水を連続処理したときの Mn 除去の結果として、HRT を 3 日、1 日、0.5 日と短縮しても Mn 除去率は 95% 以上で、試験開始直後から良好な処理を行うことができた。レーン型処理槽を用いた連続処理では、処理の立ち上げに時間を要し、十分な Mn 除去速度が得られなかったが、この要因として、充填した石灰石に付着していた Mn スラッジ量が大きく異なっていたことが挙げられた。

試験開始時に石灰石に付着していた Mn スラッジ量としては、ジャーファーマンター装置に充填した石灰石はレーン型リアクターと比較して約 2 倍の Mn スラッジが付着し、その分 Mn 酸化菌の導入量が多くなったため、高い処理性能が得られたと推察された。

無希釈の坑廃水をバッチ処理したときの Mn 除去の結果としては、連続処理では HRT 0.5 日において 2~3 mg/L の Mn が流出し、高負荷時の安定性はやや低いと考えられた。一方でバッチ処理では、1 日の処理で Mn はほぼ完全に除去されていた。さらに、経時変化を詳細に検討した結果、Mn は 10 時間以内に除去されていた。

ジャーファーマンターを用いた連続及びバッチ処理における Mn 除去性能から、連続処理では、HRT 0.5 日の結果から算出したが、処理結果から見ると HRT をさらに短縮することが可能であり、Mn 除去速度はさらに増大させる余地がある。

連続処理及びバッチ処理時の槽内の ATP 量を測定した。本試験は、バッチ式で高い Mn 除去性能が得られた要因を探るため、ATP 量に基づいて微生物活性を比較しようとした予備的検討である。処理水中の ATP 量は両処理方式で非常に低く (相対蛍光強度 RLU : ほぼゼロ)、ほとんどの微生物は遊離ではなく固相表面でバイオフィームを形成していると考えられた。両処理方式で処理水中の ATP 量に有意な差は見られなかった。そこでバイオフィーム量を評価するため処理槽内壁表面の ATP 量を測定した結果、高い ATP 量が検出され、さらに僅かではあるがバッチ式の処理槽の方が多いとの結果が得られた。予備検討の段階ではあるが、ATP 量により微生物活性を評価できることが示唆されたことに加え、バッチ式の高い処理能力が微生物活性に起因する可能性があることも示された。

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

2.1.3.1. 試験概要

図 2.1-2、図 2.1-3、図 2.1-4 にモデル鉱山の坑内水を対象としたパイロットスケールプラント（小）（反応槽容積 600 L）を用いた試験の様子や概要を示した。本装置は 2021 年 7 月から 11 月に稼働した後、冬季の間水を抜き停止させておいた。2022 年 6 月から通水を再開し、Mn 等の処理性能を検討した。坑内水の性状として、pH 6.5、水温 15～16℃、溶存 Mn 及び Zn 濃度は各々約 20 mg/L、約 6 mg/L であった。処理施設は坑道内に接触酸化槽 2 系列（A 系列及び B 系列）を設置しており、A 系列では、坑内水路から水中ポンプで引き上げた坑内水を接触ろ材無充填の原水槽（A-0 槽）、石灰石を充填した A-1 槽、紐状ろ材を充填した A-2 槽に順次通水した。また B 系列では、原水槽（B-0 槽）に次いで、前半に石灰石、後半に紐状ろ材を充填した B-1 槽、紐状ろ材を充填した B-2 槽に順次通水した。試験においては、HRT を減少させて処理効率を確認した。

なお、本試験の 2022 年 9 月 1 日以前のデータについては本プロジェクト開始前のデータとなり、産業技術総合研究所の運営交付金により取得されたものである。本プラントの性能評価においては、データの連続性が重要であることから当該データも含めて掲載した。

■ 2021年7月21日－11月17日運転／冬季停止後、2022年6月8日通水を再開

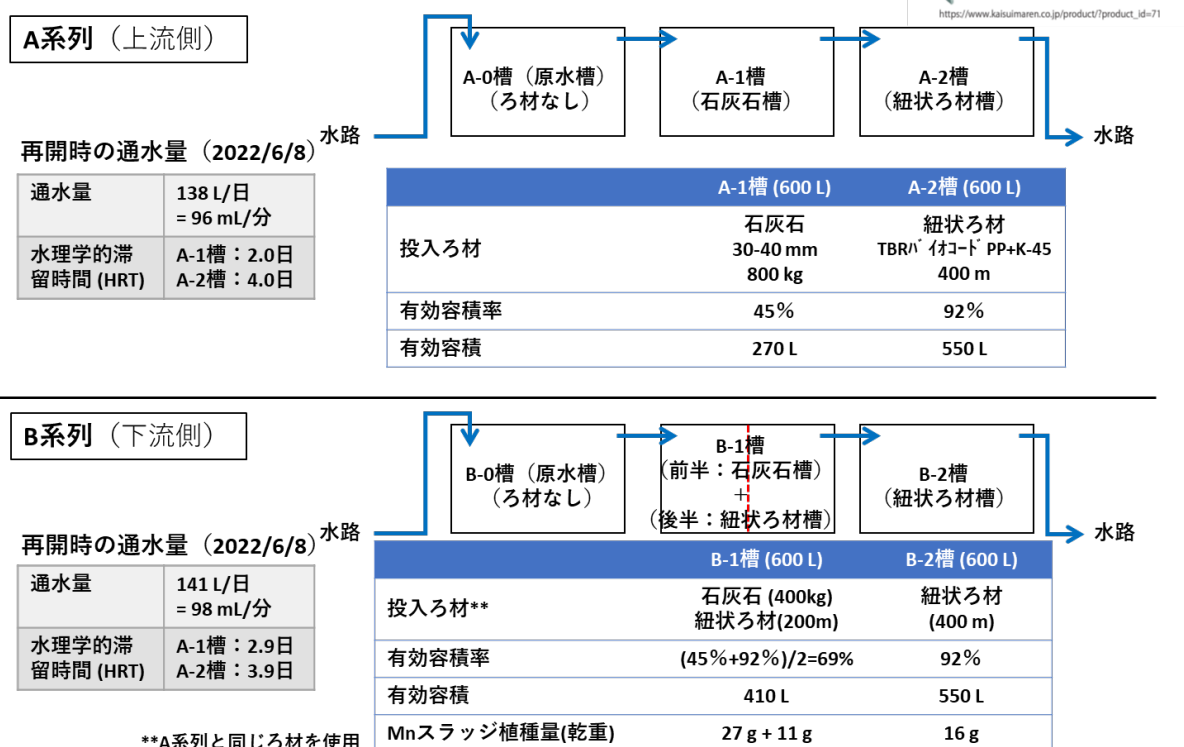


図 2.1-2 パイロットスケールプラント（小）の装置構成

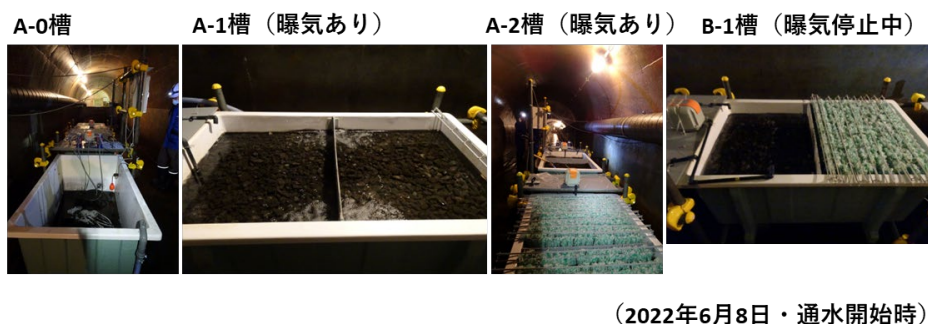


図 2.1-3 パイロットスケールプラント（小）による現地試験の様子

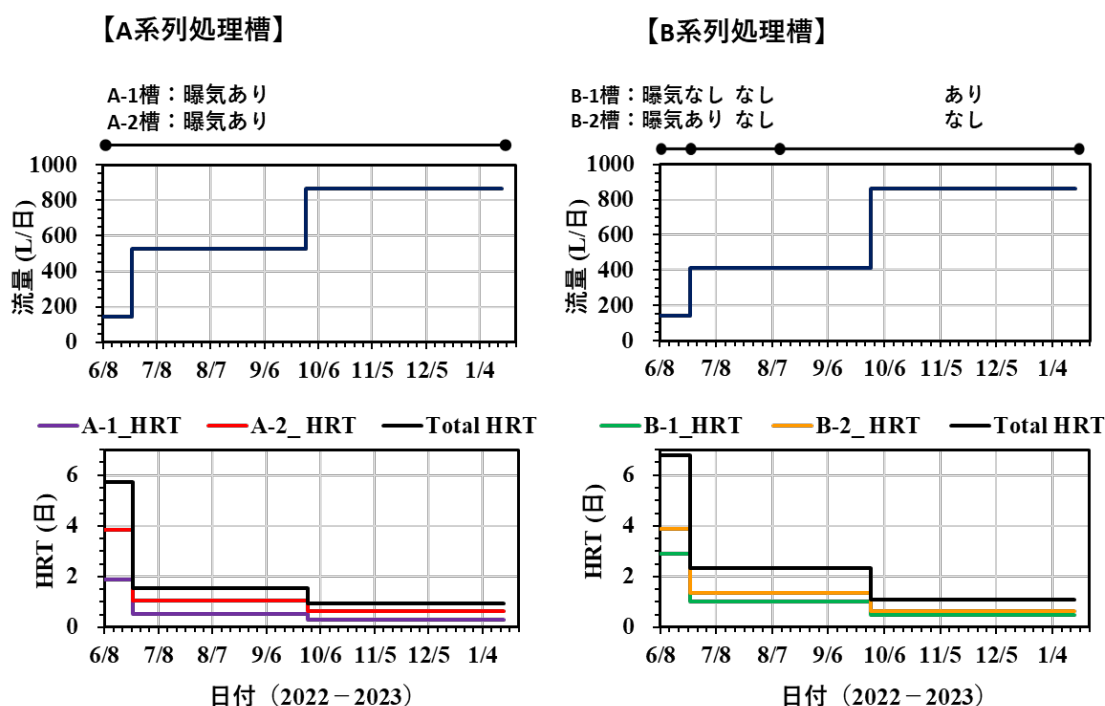


図 2.1-4 パイロットスケールプラント（小）の運転条件

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

2.1.3.2. 試験結果

A 系列及び B 系列における Mn 除去の結果を図 2.1-5 に示した。A 系列、B 系列ともに全 HRT を 1 日まで短縮した (A-1 槽 0.3 日 + A-2 槽 0.6 日、B-1 槽 0.5 日 + B-2 槽 0.6 日)。なお、11 月 16 日の現地調査時において、A-1 槽と A-2 槽の連結パイプ内に Mn スラッジが詰まり A-2 槽への流入が停止していた。処理試験の結果、A 系列では 10 月初旬まで 95%以上、11 月初旬まで 90%以上の除去率が得られた。また B 系列では 10 月初旬まで 93%以上、11 月初旬まで 83%以上の除去率が得られた。平均 Mn 除去速度は双方で 31 mg Mn/L-槽容積/日に達したが、上記 2.2 で記載したラボスケールリアクターで得られた処理性能と比較するとかなり低い値であり、今後処理性能の向上を図ることは可能であると考えられる。

図 2.1-6 (参考資料) にプラント設置場所近郊都市の気温を示した。10 月以降気温が徐々に低下し、11 月以降は最低気温が 2℃を下回るようになっていた。今年度の試験では、現地の土砂災

害の影響により 8 月以降立ち入りが制限され、処理槽内の水温の計測はできなかったが、冬季の気温低下による Mn 処理性能への影響が推察された。

A 系列及び B 系列の両系列ともに全 HRT を 1 日に短縮した 10 月以降、処理水中の Zn 濃度が上昇した。A 系列では、A-1 槽で一律排水基準の 2 mg/L を超過し始めたが A-2 槽で排水基準値以下まで除去できていた。前述の通り、この時期は Mn 除去もできており、A 系列全体として見たときに十分な処理性能を発揮できていた。しかし 11 月以降、Mn と同様に Zn の除去性能も大きく低下した。これは気温の低下に伴う水温の低下が微生物の Mn 酸化活性に大きく影響したと考えられた。B 系列も同様の結果であり、10 月以降 Zn 残存濃度は徐々に上昇していた。

A-1 槽及び B-1 槽における Mn 残存濃度と Zn 残存濃度の関係性からは、Mn 残存濃度の上昇に伴って Zn 残存濃度も上昇することが示唆された。Zn イオンは Mn 除去で生成する Mn 酸化物に取り込まれるが、残存する Mn イオンと競合関係にあると考えられ、Zn 除去を達成するためには Mn 濃度を十分に低く保つ必要があると推察された。具体的には、Zn 残存濃度を排水基準値以下に保持するには、Mn 残存濃度は概ね 1 mg/L 以下に抑える必要がある。

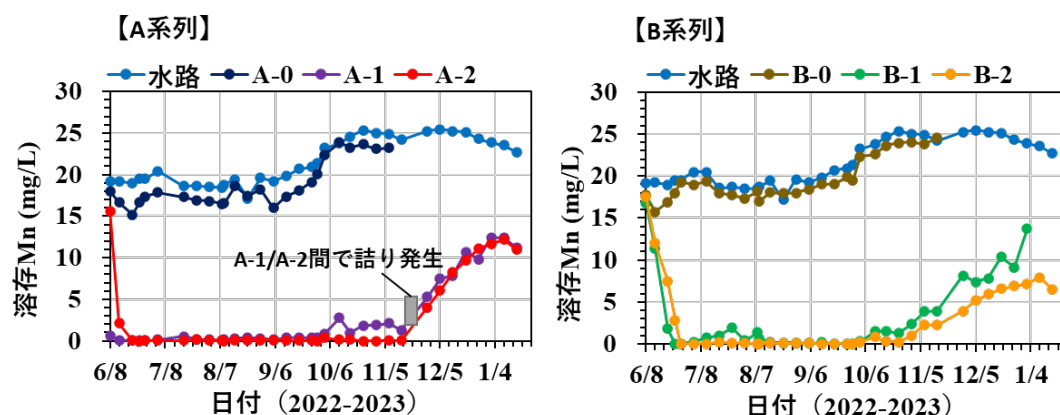


図 2.1-5 パイロットスケールプラント（小）による坑廃水処理結果－Mn 除去
(2022 年 9 月 1 日以前のデータについては産業技術総合研究所の運営交付金により取得された。)

2.1.4. パイロットスケールプラント（大）に関する運転条件の整理

2.1.4.1. 処理立ち上げ時の運転条件

令和 5 年度に建設されるパイロットスケールプラント（大）の処理対象となる坑廃水について、先に述べたラボスケールリアクター試験によって、接触酸化処理方式の適用可能性を示すことができた。ここでは、2.1.2.1、2.1.2.2 及び 2.1.3.2 で得られた研究成果をもとに、パイロットスケールプラント（大）の運転条件について考察する。

表 2.1-1 にパイロットスケール（大）の立ち上げ時に想定される運転条件の一例を示した。2021 年のパイロットスケールプラント（小）の立ち上げ時に、Mn 酸化菌の植種源として坑内で採取した Mn スラッジを A-1 槽の有効容積 270 L 当たり 28 g（乾重）添加した。HRT を 2 日に設定して通水した結果、約 50 日後に Mn が除去され、処理の立ち上がりが確認された。その後、A-1 槽では冬季以外は HRT を 0.3 日まで短縮しても処理が可能であった。

2021 年の Mn 負荷条件に従って処理を開始する場合、対象坑廃水の Mn 濃度が 3.5 倍程度高いため、初期 HRT は 7 日に設定される。これまでの経験から、立ち上げ時には低負荷運転が効果的であり、HRT をこのような長時間に設定することが必要であろう。植種源として先行研究で用いた坑内 Mn スラッジの利用が想定されるが、添加量を増加させることで初期の Mn 酸化菌量が増加するため、立ち上がりまでの時間を短縮化できる可能性はある。

運転方式について、これまでは連続処理のみを試験してきたが、本研究によりバッチ式の有効性が明らかになった。本研究では Mn スラッジを植種とした処理の立ち上げは検討していないが、試験開始直後から安定して Mn 除去できていたことから、バッチ処理の適用性は高いと推察される。

表 2.1-1 パイロットスケールプラント（大）の立ち上げ時に想定される運転条件

	運転条件
プラント（小） （2021 年現地試験、 A-1 槽実績）	- 坑内 Mn スラッジ添加量：乾重 28 g/有効容積 270 L（0.12 g/L） - 坑廃水 Mn 濃度：約 20 mg/L、HRT 2 日 ＝ Mn 負荷速度 4.5 mg Mn/L 槽容積/日 - 処理が立ち上がるまでに要した時間：48 日
プラント（大）	- 坑廃水 Mn 濃度：約 70 mg/L - プラント（小）の負荷速度 4.5 mg Mn/L 槽容積/日で運転する場合 → $(70 \text{ mg/L} \div 20 \text{ mg/L}) \times \text{HRT } 2 \text{ 日} = \text{HRT } 7 \text{ 日に設定}$

2.1.4.2. 処理立ち上げ後の運転条件

ジャーファーマンターを用いて得られた結果から、石灰石表面に Mn 酸化物が十分付着した状態であれば（20 g 前後のサイズの石灰石 1g 当り Mn として 1.2 mg 程度）、連続及びバッチ処理ともに 1 日の HRT で十分処理できると推察された。しかしパイロットスケールプラント（小）による現地試験で冬季に処理性能が低下したことから、水温低下の運転には十分な注意が必要である。また高負荷運転時、槽内では短時間に多くの Mn 酸化物が沈積するため、目詰まり等による処理障害にも注意しておく必要がある。

2.1.5. Mn 酸化微生物が有する機能の解明

2.1.5.1. 接触酸化処理槽内で生成する Mn 酸化物の構造

処理槽内で沈積した Mn 酸化物を粉末X線結晶回折法 (XRD) で解析し、Mn 酸化菌の働きにより生成したものであることを確認した。パイロットスケールプラント (小) の試験において、2022 年 9 月と 11 月に坑内水路及び各槽から Mn スラッジを回収し、凍結乾燥後に Rigaku MiniFlex 600 を用いて 15 mA、40 kV にて解析を行った。

Mn スラッジの XRD パターンから、9 月に採取した坑内水路の Mn スラッジは層状 Mn(IV)酸化物であるバーネス鉱 (δ -MnO₂) のパターンと一致したが、11 月採取時にはバーネス鉱に加えて、3 x 4 トンネル構造を有する含亜鉛 Mn(IV)鉱物、ウッドルフ鉱 (ZnMn₃O₇·H₂O) に類似したパターンが見られた。採取時期の違いによって酸化物構造に差異が見られた理由は不明であるが、両鉱物とも pH 中性付近において Mn²⁺イオンの微生物酸化によって生成することが知られており、Mn 及び Zn を含む坑廃水中での微生物酸化の主要な生成物であると推察された。処理槽内では、A-2 槽以外においてウッドルフ鉱様酸化物の生成が見られたが、特に 11 月の各試料ではウッドルフ鉱由来の回折ピークがシャープであり、結晶性が高くなっていた。ウッドルフ鉱生成は処理槽による Zn の除去機構の 1 つであるといえる。一方で A-2 槽ではバーネス鉱として沈積しており、ウッドルフ鉱の生成は見られなかった。なお、9 月の A-1 槽、A-2 槽試料では各々 CaCO₃ と CaSO₄ の混入が確認された。

以上の XRD 解析結果から、パイロットスケールプラント (小) の Mn 酸化物は、pH 中性付近、Zn 存在下で微生物による Mn 酸化が進行することで生成したものと結論付けた。

2.1.5.2. 接触酸化槽内の Mn 酸化細菌群集の構造と機能

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

同じく 2021 年の調査において、処理槽内で機能していると推察された 1 つの Mn 酸化酵素遺伝子 (マルチ銅オキシダーゼ) の構造を示した。また、その遺伝子を保有する細菌の帰属分類群を併せて記載した。

本研究では、処理を継続していたパイロットスケールプラント (小) の各槽から 2022 年 9 月 29 日と 11 月 16 日に Mn スラッジを回収し、再度、16S rRNA 遺伝子の V4 領域を標的としたシーケンス解析により細菌叢を調査した。その結果、2021 年に分離された Mn 酸化細菌 6 株と一致する配列、もしくは相同性の高い配列は全く検出されず、槽内で機能する Mn 酸化細菌群の構成は大きく変遷したと推察された。

各槽の細菌叢解析で得られた主要細菌群について述べる。A-1 槽、A-2 槽、B-1 槽及び B-2 槽で共通して存在量が比較的多かった ASV_001,002 及び 005 は帰属分類群をもとに、鉄または硫黄酸化に関わる細菌であると推察された。これらの主要細菌の中で既知の Mn 酸化細菌の近縁種は見出されなかったが、ASV_011 は 2021 年のショットガンメタゲノム解析で Mn 酸化酵素を保有すると推察された菌種と一致していた。この ASV_011 が帰属された細菌種は未培養であるため実際

に Mn 酸化を行うかは不明であるが、Mn 酸化機能を有する有力な候補菌種であると考えられた。

本研究により、2021 年の試験で分離された Mn 酸化細菌のいずれもが細菌叢解析で検出できなかったことから、処理槽内において Mn 酸化細菌群は大きく変遷していることが示唆された。一方で、以前の研究で Mn 酸化細菌の候補として挙げられた未培養細菌は本研究の菌叢解析でも主要細菌として検出されたため（ASV_011）、処理槽中で安定に維持されていると推察された。このような菌種、またはその Mn 酸化酵素遺伝子をターゲットとすることによって、坑廃水処理の過程で Mn 酸化機能をモニタリングすることが可能になるだけでなく、Mn 酸化活性向上のための基盤的な知見を蓄積することができる。

2.1.6. 総括

(1) ラボスケールリアクター（レーン型、ジャーファーメンター）を用いた試験によって、Mn 酸化菌を活用した接触酸化処理の対象坑廃水への適用性を確認することができた。処理の立ち上げ時期は Mn 除去性能が低く不安定であるが、バッチ方式で運転することにより効果的に処理できると期待された。また、バッチ方式の適用により、高負荷条件で安定した Mn 処理も可能であることが明らかになった。

(2) パイロットスケールプラント（小）による Mn 含有坑内水の現地処理試験を行い、夏季から冬季にかけて処理性能を調査した。夏季から秋季の期間、HRT 1 日において、A 系列では 90%以上、B 系列では 83%以上の Mn 除去率が得られ、良好な処理が行えた。最大 Mn 除去速度（平均値）は双方で 31 mg Mn/L-槽容積/日であった。Zn は Mn 除去で生成する Mn 酸化物に取り込まれるが、残存する Mn イオンと競合関係にあり、Zn 残存濃度を排水基準値以下に保持するには Mn 残存濃度は概ね 1 mg/L 以下に抑える必要があると考えられた。また、冬季は Mn 及び Zn の除去率が大きく低下したため、低水温への対策が必要であると考えられた。

(3) パイロットスケールプラント（大）の処理対象となる坑廃水について、ラボスケールリアクター試験によって、接触酸化処理方式の適用可能性を示すことができた。これまでの研究結果から、立ち上げ時において、植種として坑内 Mn スラッジを一定量添加した後、低負荷運転（HRT 7 日程度）で試験を開始することが望ましいと考えられた。また、バッチ式運転の適用が効果的であると考えられた。処理が立ち上がった後では、連続式またはバッチ式の運転により HRT 1 日での処理も可能であると推察された。

(4) Mn 酸化微生物が有する機能の解明として、パイロットスケールプラント（小）で生成する Mn スラッジの構造及び Mn 酸化に関与する細菌群の解析を行った。槽内の Mn 酸化物はバーネス鉱またはウッドルフ鉱様鉱物であることが明らかになり、pH 中性付近、Zn 存在下で微生物による Mn 酸化が進行することで生成したと推察された。また細菌叢解析により、Mn 酸化細菌群は時間経過とともに大きく変遷すること、その中でも比較的安定して維持される菌種が存在することが示唆された。安定に維持されていた菌種、またはその Mn 酸化酵素遺伝子をターゲットとして微生物モニタリング手法を構築できると考えられた。

2.1.7. 参考資料

2.1.7.1. パイロットスケールプラント（小）設置場所の近郊都市の気温

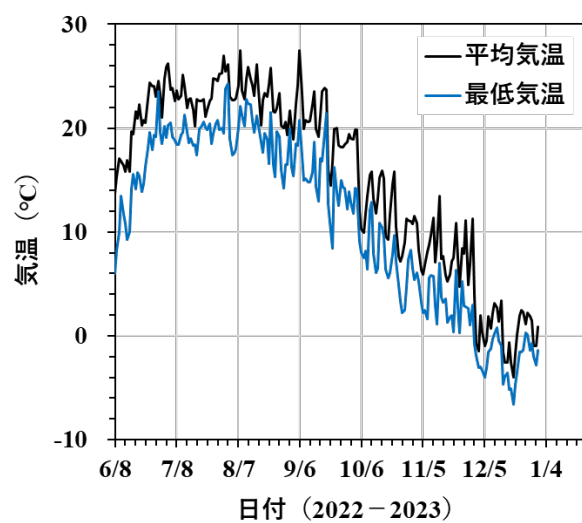


図 2.1-6 パイロットスケールプラント（小）設置場所の近郊都市の平均・最低気温
(気象庁データ)

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

要旨

本研究では、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 含有坑廃水が発生する国内 J 鉱山に対して最終的には微生物学的 PT を導入することを目指し、ラボスケールの小型水槽を用いた 2 系列の連続通水 Mn 除去を試みた。担持体の種類 (系-I: ゼオライト, 系-II: 半焼成ドロマイト) と層厚、保水量、滞留時間 (HRT)、植菌方法 (J 鉱山 Mn スラッジ由来土着菌+*Pseudomonas* SK3 単離株)、合成坑廃水 vs 実坑廃水、共存重金属イオン (Zn^{2+})、添加剤 (CaCO_3) 等の種々のパラメータが各系へ与える影響を評価することを目的とした。

各系にて一定期間の試運転を経た後、本運転に切り替え最適 HRT を評価した。合成廃水通水時では、一旦 CaCO_3 を添加すると、系-I は HRT 17 h で Mn 除去 $\geq 97\%$ ($81 \text{ mg/L} \rightarrow < 2.6 \text{ mg/L}$)、Zn 除去 $\geq 80\%$ ($1.7 \text{ mg/L} \rightarrow < 0.34 \text{ mg/L}$) が連続 90 日可能であった。系-II は HRT 50 h で Mn 除去 $\geq 87\%$ ($70 \text{ mg/L} \rightarrow < 8.9 \text{ mg/L}$)、Zn 除去 $\geq 79\%$ ($2.65 \text{ mg/L} \rightarrow < 0.55 \text{ mg/L}$) が連続 60 日可能であった。両系の傾向として、良好に進行する微生物 Mn^{2+} 酸化 ($\text{Mn}^{2+} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$) により (i) 発生した H^+ による pH 下降、(ii) Zn 除去率低下、(iii) Mn 除去率低下が見られたものの定期的な CaCO_3 添加により系は安定に維持できた。溶液分析から見た各系の Mn/Zn 除去効率の変動は、平均 Mn 酸化数 (XANES 分析) に逐次反映されていた。半焼成ドロマイト表面は比較的初期に Mn 酸化物被膜を受けることでアルカリ活性を失い (EPMA 観察)、ゼオライト使用時と同様に定期的な CaCO_3 添加を必要とした。また、生成した Mn 酸化物は両系で異なり、系-I では初期より生体鉱物 Birnessite ($(\text{Na}_7\text{Ca}_3)\text{Mn}^{\text{IV}}_7\text{O}_{14}$) のみが検出され、初期の微生物活性 (ATP 濃度) が高いことと一致した。系-II では初期は化学鉱物 Manganite ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$) と Hetaerolite ($\text{ZnMn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$)、そして徐々に生体鉱物 Birnessite ($(\text{Na}_7\text{Ca}_3)\text{Mn}^{\text{IV}}_7\text{O}_{14}$) に加え、Woodruffite ($\text{ZnMn}^{\text{IV}}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が検出され、初期の化学 Mn 酸化が優位であったことと一致した。層状に Zn^{2+} を吸着する Birnessite と異なり、Woodruffite はトンネル構造内部に Zn^{2+} を取り込むため安定性が高いとされ、溶存 Zn^{2+} による Mn 酸化活性阻害を防ぐためにも Zn 不動態化に効果的である可能性が高い。しかし、各系の Mn 酸化物の安定性は溶出毒性 (TCLP) 試験において有意な差は見られなかった。系-II での Woodruffite 生成の理由は、半焼成ドロマイトによる初期 pH 上昇 (pH 7.5~8) や菌叢の違い等が要因かもしれない。菌叢の変遷は両系で異なり、Mn 酸化可能性のある属として系-I では主に *Bacillus* 属が、系-II では *Rhizobium* 属と *Rhodobacter* 属が J 鉱山由来 Mn スラッジ中より発展した一方、系-I のみに外部植菌した *Pseudomonas* 属の単離株はその後検出されなかった。なお、途中で実坑廃水 (炭酸含有) に変えてからは、各系はより安定し、系-I は HRT 10 h にて Mn 除去 $\geq 99\%$ 、Zn 除去 $\geq 99\%$ を、系-II は HRT 17 h にて、Mn 除去 $\geq 99\%$ 、Zn 除去 $\geq 99\%$ を現時点までに 100 日間維持した。

本稿では、以下にその詳細データを示し、今年度明らかになった成果を纏める。

2.2.1. ラボスケール水槽を用いた J 鉱山 Mn/Zn 含有坑廃水処理試験：液体パラメータ挙動

2.2.1.1. 方法

系-I: アクリル製水槽 (9.5 cm×15 cm×高さ 12 cm)に底面より順に粒状 α -MnO₂ 層 (2 cm)、ゼオライト層 (2 cm)、粒状 α -MnO₂ 層 (0.5 cm)を敷き詰め、滞留時間 (HRT) 4~50 h、保持容量 240~300 mL、20°Cにて通水試験を行った。植菌には J 鉱山 Mn スラッジに加え、*Pseudomonas* SK3 単離株が生成した Birnessite ((Na, Ca, K)_{0.5} Mn^{III, IV}O₄·1.5 H₂O)を付着細胞ごと用いた。

系-II: 同水槽 (15 cm×15 cm×高さ 15 cm)に底面より順に粒状半焼成ドロマイト層 (3.5 cm)、生物ろ材を敷き詰め、HRT 12.5 h~12 days、保持容量 1400 mL、室温にて連続通水した。植菌には J 鉱山 Mn スラッジのみを用いた。両系にて J 鉱山坑廃水を模した合成 Feed 水 (Mn²⁺ 70 mg/L; Zn²⁺ 2 mg/L; Ca²⁺ : 430 mg/L; Mg²⁺ : 240 mg/L; pH 7)または実坑廃水を通水し、Mn/Zn 濃度、pH、Eh vs SHE の経時変化を追った。

2.2.1.2. 結果・考察

系-I：本運転期間（Day 159 以降）

HRT 40 h での連続通水開始により、Mn 除去率 99~100%、Zn 除去率 100%を達成した [Day 159-209]。Day 209-223 で HRT を 2 倍速 (20 h) とすると Mn 除去率は 99~100%、Zn 除去率は 80~100%であった。Day 223 で HRT をさらに 10 h に短縮すると、Zn²⁺の溶出をきっかけとした Mn 除去率低下が見られた [Day 231-277]。その後機器の故障期間を挟み、Day 364 にて HRT を再び 17 h まで増加したところ、約 90 日間良好な Mn 除去率 (≥97%) が維持できたため、再度ここから HRT の短縮可能性を評価した。HRT 13 h では 50 日間排水基準以下をクリアでき [Day 451-501]、その後炭酸カルシウムを再添加の上 HRT 8 h まで短縮すると、排水基準以下が 50 日間続いた [Day 553-608]。なお、HRT 4 h では排水基準以下での Mn 処理はできなかった [Day 543-551]。なお、Day 720 より実坑廃水 (炭酸含有)に変えてからは、金属除去はより安定し、HRT 10 h で Mn 除去 ≥99%、Zn 除去 ≥99%を現時点で 100 日維持している。

系-II：本運転期間（Day 104 以降）

HRT を 50 h としたところ、徐々に Mn 除去率が低下した (Day 120: 71%)。Day 119 に Mn スラッジで再植菌を行ったところ、90 日後には Mn 除去率 94%まで回復したため、再植菌が有効であったと考えられる [Day 119-208]。しかし機器故障による HRT の乱れで著しく Mn 除去率が低下した後は系の回復が困難となった [Day 210: 57%]。この際、pH が Day 140 を境に下降傾向になったことも系の回復を難しくした要因の一つと考えられる。つまり、担持体である半焼成ドロマイト表面が二次鉱物被膜により不活性化した可能性が高い [Day 140 -250]。そこで、Day 253 に粉状の炭酸カルシウムを水槽上層に添加した直後から Mn/Zn 除去率が改善し (Mn: 96%/ Zn: 70%, Day 258)、反応槽内溶液 pH も 5.5→7.8 まで上昇した。HRT 50 h においては約 70 日間排水基準以下での処理を達成した [Day 160-208, 255-281]。HRT 12.5 h へ短縮すると Mn 除去率は最終的に 58%まで低下してしまったため [day 281-292]、再度 Day 359 に HRT 50 h に戻し、排水基準以下で 60 日間処理を継続した [Day 369-429]。なお、Day 520 にて実坑廃水 (炭酸含有)に変えてからは、HRT 17 h にて、Mn 除去 ≥99%、Zn 除去 ≥99%を現在までに 100 日間維持している。

両系の傾向として、良好に進行する微生物 Mn²⁺酸化 ($\text{Mn}^{2+} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$) によ

り(i)発生した H^+ によるpH下降、(ii)Zn除去率低下、(iii)Mn除去率低下が見られたものの定期的な炭酸カルシウム添加により系は安定に維持できた。また、炭酸含有実坑廃水を通水した場合は、pH緩衝作用も働き、両金属の除去挙動はより安定し速やかに進行した。

2.2.2. ラボスケール水槽を用いたJ鉱山Mn/Zn含有坑廃水処理試験：固体分析

2.2.2.1. 方法

1.1. 上記2水槽(系-I, 系-II)における連続通水試験にて、適宜、固体試料(Mn酸化物)を採取し各種固体分析に供した：X-Ray Diffraction (XRD); X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES); Electron Probe Micro Analyzer (EPMA); Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)。さらに固体試料は微生物活性(ATP濃度)分析および微生物群集構造解析(生物技研)に供した。

2.2.2.2. 結果・考察

系-I：Day 183-225において、Birnessiteピークが立ち上がり結晶化の促進が伺える。これは炭酸カルシウムを添加後、本運転に切り替え、順調にMn/Zn除去が進行した期間と一致する。しかしその後炭酸カルシウムピークの消失[Day 267-326]を受けてDay 327で炭酸カルシウムを再添加することで系の安定化を促した。その後も同様の傾向が見られ、系のMn/Zn除去率やpH安定化には炭酸カルシウムなどの中和剤を定期添加する必要があるが示された。Mn酸化物をEPMA観察すると、生体鉱物特有の非晶質繊維状構造が見られた。水槽担持体であるZeolite粒子表面全体に均一層としてMn酸化物が生成するのではなく、複数の結晶核が分散して生成したように見受けられる。また、ZnがMn酸化物の分布と一致していることからBirnessiteが共存 Zn^{2+} の化学吸着に有効であることがわかる。溶液分析から見た各系のMn/Zn除去効率の変動は、平均Mn酸化数(XANES分析)に逐次反映されていた。

系-II：半焼成ドロマイト成分中のMgOは、アルカリ剤として有効であり重金属陽イオンを化学除去することが知られている。半焼成ドロマイトの化学的Mn酸化活性は、Day 115に回収した半焼成ドロマイトの粒子断面にMgの選択的溶解が顕著に見られたことから分かった(data not shown)。EPMA観察において明るい二次鉱物層はMn酸化物であり、ドロマイト表面に近い方がより Mn^{2+} 酸化反応が進行していることが分かる。XRD解析結果によると、運転初期は化学鉱物Manganite($Mn^{III}O(OH)$)とHetaerolite($ZnMn^{III}_2O_4$)、そして徐々に生体鉱物Birnessite($(Na_7Ca_3)Mn^{IV}_7O_{14}$)に加え、Woodruffite($ZnMn^{IV}_3O_7 \cdot 2H_2O$)が検出され、運転初期に化学的Mn酸化が優位であったことと一致した。層状に Zn^{2+} を吸着するBirnessiteと異なり、Woodruffiteはトンネル構造内部に Zn^{2+} を取り込むため安定性が高いとされ、溶存 Zn^{2+} によるMn酸化活性阻害を防ぐためにもZn不動化に効果的である可能性が高い。本系においても、溶液分析から見た各系のMn/Zn除去効率の変動は、平均Mn酸化数(XANES分析)に逐次反映されていた。

上記各種固体分析の結果は、系内ATP濃度変化からも分かるように、微生物活性が総じて系-Iの方が高く、系-IIでは微生物活性が後期にかけて上昇してくることも辻褄があっている。

系-IIで生成したWoodruffiteはトンネル構造内部に Zn^{2+} を取り込むため安定性が高いとされ、溶存 Zn^{2+} によるMn酸化活性阻害を防ぐためにもZn不動化に効果的である可能性が高いと考え

られたが、各系の Mn 酸化物の安定性は溶出毒性 (TCLP)試験において有意な差は見られなかった (Mn 溶出何れも 0%, Zn 溶出何れも 1.9%)。

菌叢の変遷は両系で異なり、Mn 酸化可能性のある属として系-I では主に *Bacillus* 属が、系-II では *Rhizobium* 属と *Rhodobacter* 属が J 鉱山由来 Mn スラッジ中より発展した一方、系-I のみに外部植菌した *Pseudomonas* 属の単離株はその後検出されなかった。

2.2.3. 結言

異なる担持体を使用した水槽二系の長期運転において、J 鉱山スラッジ由来の Mn 酸化菌叢はそれぞれ独自に発展し、いずれの系でも排水基準 (Mn: ≤ 10 mg/L、Zn: ≤ 2 mg/L) を満たす Mn/Zn 除去率を達成した。担持体自身のアルカリ活性の有無は Mn/Zn 除去効率に大きく影響せず、炭酸を含有しない廃水では定期的な CaCO_3 添加による系の安定化が必要であった。炭酸を含有する実坑廃水の場合は pH 緩衝効果も加わり、各系はより安定し、系-I は HRT 10 h にて Mn 除去 $\geq 99\%$ 、Zn 除去 $\geq 99\%$ を、系-II は HRT 17 h にて、Mn 除去 $\geq 99\%$ 、Zn 除去 $\geq 99\%$ を現時点までに 100 日間維持したことから、実坑廃水に対して本法はより効果的かつ短時間での Mn/Zn 除去を可能とすると考えられる。各系で生成した Mn 酸化物の鉱物種には担持体のアルカリ活性有無等による違いが見られたが、その安定性は同等であった。総じて、比較的高濃度で Mn, Zn を含有する J 鉱山坑廃水に対して、微生物学的 PT は有効な手段として導入できる可能性が示された。

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

要旨

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

本研究では高濃度の Mn や Zn を含む酸性坑廃水を模擬した廃水を作製し、ラボスケールの人工湿地による処理実験によって、効果的な処理技術の開発を目指し、人工湿地における処理メカニズムの仮説の検証を行った。その中で代表的な抽水植物であり、金属の除去能力に優れているヨシ、沈水植物であり、陸生の重金属超集積植物に匹敵する量の Mn が植物体から検出されるなど、重金属除去に長けたオオカナダモ、浮遊植物であり、ファイトエクストラクションによる Mn 除去が確認されているホテイアオイといった植物の種類の影響や、石灰石や軽石といった土壌の影響、さらには、土着の Mn 酸化菌の活性が低い場合の対策として、系外から微生物を添加するバイオオーグメンテーション (bioaugmentation) として、活性汚泥法の処理水に含まれる微生物を人工湿地に導水し、その役割や影響を評価することを目的とした。

ヨシ植栽系においては、概ね排水基準を満たすことができたが、非植栽系では排水基準を満たすことができなかった。さらに、実験期間を延長しても、引き続き非植栽系、微生物を植種した非植栽系で排水基準を満たす除去ができない中、ヨシ植栽系と微生物を植種したヨシ植栽系は、いずれも排水基準を満たすことができた。

中和槽を前処理として設置したオオカナダモ植栽系、ホテイアオイ植栽系における実験では、植物に土着の微生物の活性が Mn 除去に影響を及ぼすことが示された。中和槽で多くの金属が除去されたものの、それだけでは排水基準を満たせなかった。微生物を植種していない植栽系では、半数程度の処理でしか排水基準を満たさなかった一方、微生物を植種することによって、安定して排水基準を満たすことができた。Zn 除去についても、植栽の有無が影響を与えることが示唆された。このことから、バイオオーグメンテーションの有効性が検証できた。また処理水中の Mn 濃度と Zn 濃度には、いずれの期間においても正の相関が確認され、Mn 酸化物によって Zn が吸着されていることが示唆された。汚泥中に加え、オオカナダモとホテイアオイの根の Mn 含有量が高く、 100mg/g-dry 程度になるものも確認された。Zn 含有量も、オオカナダモとホテイアオイの根の値が高かった。沈水植物と浮遊植物の回収は容易であり、バイオマスごと金属回収が可能となる利点が示された。

2.3.1. 緒言

2.3.1.1. 研究背景

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

鉱山の中には義務者不存在の休廃止鉱山も存在しており、義務者存在の鉱山と合わせ、現在約 80 か所において坑廃水が処理されている（独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、2017）。国も鉱害防止や坑廃水処理に積極的で昭和 46～平成 28 年度にかけて補助金を合計で約 1,100 億円、投資してきた（原子力安全・保安院 鉱山保安課、2010）。しかし、ここ 10 年程は補助金の拡充が見込めない状況になっており既存の処理技術に加え、処理コストを抑えた新たな処理技術の開発が求められている。このような問題に対し、薬剤や電力をできるだけ用いない PT 技術は解決の糸口になるだろう。坑廃水の PT は主に米国において石炭鉱山の坑廃水処理を目的として発達した技術であり、既に実用化も進んでいる。例えば、米国のペンシルヴェニア州では 1990 年から 2007 年までの間に少なくとも 259 箇所で PT の施設が造成されている（遠藤ら、2014）。

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

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

2.3.1.2. 人工湿地による Mn 除去のメカニズムの仮説

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

このような Mn 酸化菌を人工湿地の植物根圏において優占化し、水溶性 Mn (Mn^{2+}) を不溶性の Mn 酸化物 (MnO_2) として酸化除去する方法の開発を目指す (図 2.3-1)。Mn 酸化菌は研究があまり進んでいないが、外部炭素源を用いず、植物が根から分泌する有機物と酸素を基質・電子受容体として増殖できるものを集積する。また、Mn や Fe は酸化的条件下において、その大部分は酸化物であり、重金属を高濃度に収着している (須田ら、2015) とされ、Mn 酸化菌によって形成された Mn 酸化物は水溶性 Mn を吸着除去し、さらに吸着された Mn は酸化物に変化し、他の金属を吸着・酸化しつつ、目詰まりしない範囲では Mn の MnO_2 の飽和吸着量が維持できる。また、Mn 酸化菌の酵素反応による Mn 酸化は、酸性状態においても効率的に進行することが期待できる。

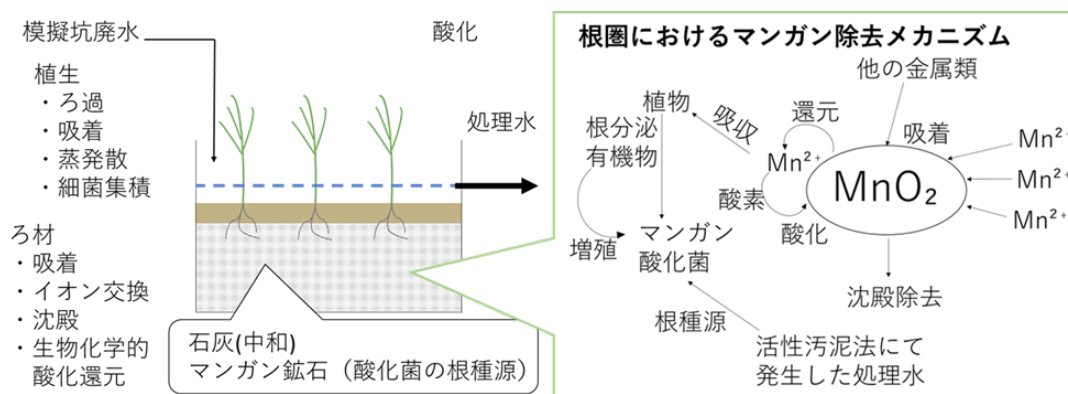


図 2.3-1Mn 除去のメカニズム.

2.3.1.3. 目的

本研究では高濃度の Mn や Zn を含む酸性坑廃水を模擬した廃水を作製し、ラボスケールの人工湿地による処理実験によって、効果的な処理技術の開発を目指し、人工湿地における処理メカニズムの仮説の検証を行った。その中で代表的な抽水植物であり、金属の除去能力に優れているヨシ (Dunbabin et al., 1988)、沈水植物であり、陸生の重金属超集積植物に匹敵する量の Mn が植物体から検出されるなど、重金属除去に長けたオオカナダモ (Tsuji et al., 2017)、浮遊植物であり、ファイトエクストラクションによる Mn 除去が確認されているホテイアオイ (Foluso et al., 2009) といった植物の種類の影響や、石灰石や軽石といった土壌の影響、さらには、土着の Mn 酸化菌の活性が低い場合の対策として、系外から微生物を添加するバイオオーグメンテーション (bioaugmentation) として、活性汚泥法の処理水に含まれる微生物を人工湿地に導水し、その役割や影響を評価することを目的とした。

本章では、緒言として背景、仮説、目的を、次にヨシを用いた模擬坑廃水処理の実験について、続いてオオカナダモ、ホテイアオイを用いた模擬坑廃水処理の実験について、最後に結言として結論を述べた。

2.3.2. ヨシ植栽系における模擬坑廃水処理

2.3.2.1. はじめに

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

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

2.3.2.2. 実験材料と方法

2.3.2.2.1. 人工湿地の構成

ラボスケール人工湿地として、非植栽系とヨシ植栽系を設けた。ヨシ (キフイリヨシ) は、(株) 杜若園芸から購入した。プラスチック容器 (非植栽系 W16 cm×L33.5 cm×H15 cm、ヨシ植栽系 W19 cm×L42 cm×H17 cm) に石灰石 (東海砂利 (株) : 白玉石 : 10 mm) を (非植栽系 5 kg、ヨシ植栽系 8 kg) 充填した。人工湿地にヨシ (第Ⅲ期、第Ⅳ期 : 地上部 35.8 cm のものと地上部 38.6 cm) を 6 月 30 日に植栽し、図 2.3-2 のように人工湿地の上部から模擬坑廃水を非植栽系には 3 L、ヨシ植栽系には 5 L 流入させた。5 日間後、ORP を測定し、下部から処理水を全量排出した。排水量を測定した後、新たな模擬坑廃水を流入させる手順を繰り返すシーケンシングバッチ方式による処理を行った。

降雨の影響を避けるため、人工湿地を図 2-2 に示す温室 ((株) ピカコーポレイション、プチカ WP-05) に設置した。温湿度データロガー ((株) ティアンドデイ、TR-74Ui) を設置し、酸化還元 (ORP) 計 (Lutron、YK-23RP) を設置し、温室内の夏季の極度な気温上昇を防ぐため、すだれも設置した。

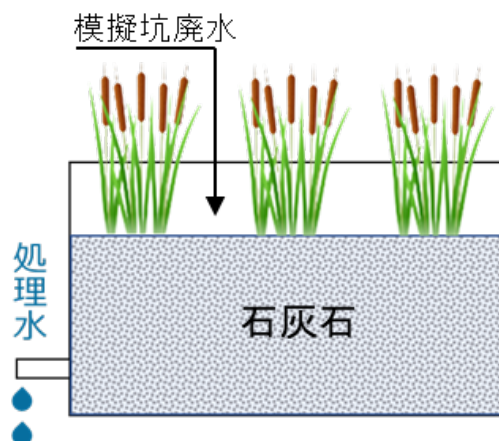


図 2.3-2 人工湿地の概略図.



図 2.3-3 人工湿地の外観

2.3.2.2.2. 実験期間と実験条件

表 2.3-1 に示す実験条件を設定した。2022 年 5 月 22 日～7 月 31 日までを第Ⅲ期、9 月 14 日～12 月 13 日までを第Ⅳ期と設定し、処理をそれぞれ 16 回、14 回行った。

第Ⅲ期、第Ⅳ期ではヨシ植栽系を 2 系と非植栽系を 1 系用いた。第Ⅲ期と第Ⅳ期の間では、ヨシが枯れないよう適宜、重金属や酸を含まない水道水を追加した。第Ⅳ期では、合成下水を処理する実験用の活性汚泥の処理水を 5 日間滞留させることで微生物を植種したヨシ植栽系を 1 系と、第Ⅲ期と同じヨシ植栽系を 1 系用いた。処理水に含まれる微生物の植種による金属除去への効果を比較するため全 14 回実験を行った。ただし、非植栽系は 1 系のみであるため、微生物を加えてない 2022 年 9 月 14 日～10 月 24 日をⅣ-I、微生物を植種した以降の 10 月 29 日～12 月 13 日をⅣ-IIとした。実験データの拡充のため、第Ⅳ-II期は非植栽系のみ追加で 2 回実験を行い、非

植栽系では計 16 回処理を行った。また、処理回数 11 回目、21 回目、52 回目は、実験の都合上、滞留時間が通常の 5 日でなく 10 日になっている。

2.3.2.2.3. 模擬坑廃水

表 2.3-2 に示すように排水基準(Mn 10 mg/L, Zn 2 mg/L)を大きく上回る Mn と Zn を含む A 鉱山の坑廃水の組成を模した模擬廃水を作成した。硫酸(1+30)を、模擬坑廃水 1 L 分につき 0.5mL 投入させ、pH4.0 に調節した。

表 2.3-1 人工湿地による模擬坑廃水の処理の実験条件

	期間	ヨシ植栽系 (処理回数)	非植栽系 (処理回数)	模擬坑廃水
III 期	2022/5/22-7/31	2 系 (16 回)	1 系(16 回)	Mn 66.25 mg/L
		ヨシ維持		
	2022/9/9-9/14	微生物植種		
IV-I期	2022/9/14-10/24	1 系、微生物植 種系 1 系 (7 回)	1 系(7 回)	Mn 66.25 mg/L
	2022/10/24-10/29		微生物植種	
IV-II期	2022/10/29-12/13	1 系、微生物植 種系 1 系 (7 回)	微生物 植種系 1 系 (9 回)	Mn 66.25 mg/L

表 2.3-2 模擬坑廃水濃度と排水基準

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

2.3.2.2.4. 分析方法

各系、採水した処理水 50mL を使用し、pH と TDS（全溶解固形物質）を測定したのち、TSS（浮遊物質）を測定した。pH は pH メーター（LAQUA、堀場製作所(株)）を、TDS 濃度は TDS 計（ASTDS 1、アズワン(株)）を、ORP(酸化還元電位)は ORP メーター(ORP57, Milwaukee Electronics Co., OR, USA)を用いて、測定した。TSS は採水した処理水を 3000rpm で 10 分間の遠心分離を行ったのち、分離した土壌を白磁皿に取り出し、105℃の恒温条件において 5 日間乾燥させて測定した。その際に生じた上澄み液を用いて Mn、Fe、Zn、Cu、Pb、Cd の金属イオン

濃度を誘導結合プラズマ発光分光(ICP-OES)装置 (700 series ICP-OES、アジレント・テクノロジー(株)) を用いて分析した。

排水処理実験の終了後、人工湿地から回収したヨシを水洗いし、地上部と根に分け、乾燥させたのち、2 mm 未満の大きさに裁断してから 0.1 g の試料あたり 1 mL の HNO_3 (65%) に 2 日間浸漬した。土壌試料も同様に乾燥させたのち、1mm 未満になるよう、すり鉢で粉碎し、3.75mL の HCl (35-37%) と 1.25mL の HNO_3 (65%) を加え、95°Cで 1 時間加熱し、常温まで冷ました後、2 日間溶解を行った。その後、純水で希釈、1 μm のろ紙でろ過を行い、上記の金属同様、誘導結合プラズマ発光分光(ICP-OES)装置 (700 series ICP-OES、アジレント・テクノロジー(株)) を用いて分析を行った。第Ⅲ期と第Ⅳ期の物質収支は、容器内部とヨシを水洗いした際に発生した汚泥水を足し合わせ、ろ過し乾燥させたものを汚泥とし、分析した。また、SS に含まれる金属含有量は、溶解させた系内の汚泥のものと等しいと仮定して計算した。

また、2 区間の平均値の比較には t 検定 ($P < 0.05$) を用いて検定を行った。また、3 区間以上の各系の平均値の比較には、対応のない一元配置分散分析により有意差を確認したのち、多重比較として R Commander を用いて検定を行った ($P < 0.05$)。

また、各種の計算方法を以下に示す。

① 模擬坑廃水の蒸発散率は次のように計算した。

$$\text{蒸発散率(\%)} = (Q_{\text{inf}} - Q_{\text{eff}}) / Q_{\text{inf}} \times 100 \quad (\text{式 1})$$

式 1 では、 Q_{inf} (L)、 Q_{eff} (L) は、それぞれ模擬坑廃水の投入量と処理水量を表す。

② 金属除去率は蒸発散による水量の変化を考慮して計算した。

$$\text{除去率(\%)} = (C_{\text{inf}} \times Q_{\text{inf}} - C_{\text{eff}} \times Q_{\text{eff}}) / (C_{\text{inf}} \times Q_{\text{inf}}) \times 100 \quad [\%] \quad (\text{式 2})$$

C_{inf} は模擬坑廃水濃度 (mg/L)、 C_{eff} は処理水の金属濃度 (mg/L)、 Q_{inf} は模擬坑廃水投入量(L)、 Q_{eff} は処理水量(L)を表す。

③ 人工湿地に投入した模擬坑廃水中の合計金属量は次のように計算した。

$$\text{人工湿地に投入した模擬坑廃水中の金属量(mg)} = C_{\text{inf}} \times Q_{\text{inf}} \quad (\text{式 3})$$

C_{inf} は模擬坑廃水中の金属濃度 (mg/L)、 Q_{inf} は模擬坑廃水投入量(L)を表す。

④ 人工湿地内の土壌中に含まれる重金属量は次のように計算した。

$$M_s(\text{mg}) = (C_{sa} m_{sa} - C_{si} m_{si}) \quad (\text{式 4})$$

C_{si} (mg/g) と C_{sa} (mg/g) は実験前後の土壌中の金属濃度、 m_{si} (g) と m_{sa} (g) は実験前後の土壌の重量を表す。

⑤ 植物に含まれる重金属量は次のように計算した。

$$M_p(\text{mg}) = (C_{pa} m_{pa} - C_{pi} m_{pi}) \quad (\text{式 5})$$

C_{pi} (mg/g) と C_{pa} (mg/g) は実験前後の植物に含まれる金属濃度、 m_{pi} (g) と m_{pa} (g) は実験前後の植物の重量を示した。

2.3.2.3. 実験結果と考察

2.3.2.3.1. 気象条件

第Ⅲ期の平均気温は 29.7℃であった。第Ⅳ期の平均気温は 19.6℃であった。

2.3.2.3.2. ヨシの背丈

図 2.3-4 に示すような 2 系のヨシを図 2.3-5 のように 2022 年 5 月 22 日に 2 系植栽した。第Ⅲ期の 5 月下旬から 7 月末にかけて、ヨシ地上部が顕著に成長した。第Ⅳ期は 9 月中旬から 12 月中旬に実施され、10 月頃からヨシの地上部の高さに大きな変化はなく、徐々に緑色から薄茶色に変化し、枯れていった。



図 2.3-4 人工湿地に植栽したヨシ.



図 2.3-5 実験開始時 2022 年 5 月 22 日におけるヨシ植栽後の人工湿地の様子.

2.3.2.3.3. 処理水の各水質項目

pH の平均値は、第Ⅲ期は模擬坑廃水が 4.28、非植栽系処理水は 6.62、ヨシ植栽系処理水は 6.78 であった。また、第Ⅳ期の模擬坑廃水は 4.13、ヨシ植栽系処理水は 7.16、微生物を植種したヨシ植栽系では 7.06 であった。さらに、第Ⅳ-I期の模擬坑廃水は 4.28、非植栽系処理水は 6.72、第Ⅳ-II期の模擬坑廃水は 4.02、微生物を植種した非植栽系は 6.70 であった。酸性である模擬坑廃水は石灰石の効果もあり、中性付近まで上昇したが、植栽系よりも非植栽系の pH が低い傾向があり、第Ⅳ期において非植栽系とヨシ植栽系、非植栽系と微生物を植種したヨシ植栽系の間に有意差が確認された。

ORP の平均値は、第Ⅲ期において非植栽系の処理水では 273mV、ヨシ植栽系の処理水では 303 mV であった。また、第Ⅳ期はヨシ植栽系の処理水が 294 mV、微生物を植種したヨシ植栽系の処理水では 299 mV であった。さらに非植栽系の処理水では第Ⅳ-I期において 271 mV、第Ⅳ-II期において 263 mV であり好気的な環境が維持されていた。また、全ての期間において、非植栽系よりもヨシ植栽系、微生物を植種したヨシ植栽系の値が高くなっており、植栽間に有意な差が確認された。

TDS 濃度の平均は第Ⅲ期において模擬坑廃水では 229 mg/L、非植栽系の処理水では 287 mg/L、ヨシ植栽系の処理水では 311 mg/L であった。また、第Ⅳ期においては模擬坑廃水では 232 mg/L、ヨシ植栽系の処理水では 307 mg/L、微生物を植種したヨシ植栽系の処理水では 310 mg/L であった。さらに、第Ⅳ-I期において模擬坑廃水では 227 mg/L、非植栽系の処理水では 270 mg/L、第Ⅳ-II期において模擬坑廃水の処理水では 235 mg/L、微生物を植種した非植栽系の処理水では 281 mg/L であった。また、同一植栽間における期間ごとの有意差は確認されなかったものの、非植栽系よりも植栽系の濃度が高い傾向があり各期間とも植栽間に有意な差が確認された。

SS は、処理回数によって変動が大きく、第Ⅲ期では非植栽系が 101 ± 81 mg/L、ヨシ植栽系が 85 ± 62 mg/L であった。また、第Ⅳ期ではヨシ植栽系が 56 ± 67 mg/L、微生物を植種したヨシ植栽系では 61 ± 62 mg/L であった。さらに、第Ⅳ-I期において非植栽系では 92 ± 59 mg/L、第Ⅳ-II期において微生物を植種した非植栽系では 52 ± 48 mg/L であった。また、植栽間の有意差や期間ごとの有意差は確認されなかった。

夏季に実施された第Ⅲ期の蒸発散率は、処理回数を重ねるごとに高くなり、ヨシ植栽系では第Ⅲ期と第Ⅳ期で有意差があった。実験の都合上、蒸発散率が高かった 52 回目の処理の値を除くと、蒸発散率は、第Ⅲ期の非植栽系は $24.1 \pm 9.9\%$ 、ヨシ植栽系は $22.0 \pm 10.0\%$ であり、第Ⅳ期のヨシ植栽系は $17.0 \pm 4.0\%$ 、微生物を植種したヨシ植栽系は $15.4 \pm 4.4\%$ であった。非植栽系では第Ⅳ-I期に $21.6 \pm 3.5\%$ 、第Ⅳ-II期に $13.3 \pm 3.7\%$ であり、第Ⅳ-II期と第Ⅲ期の間に有意差が確認された。

2.3.2.3.4. 金属イオン濃度 (Mn,Zn,Fe,Cu,Pb) と除去率

Mnの除去率は、第Ⅲ期の非植栽系では $57\pm 22\%$ とばらつきが大きく、排水基準を満たすことができなかったが、ヨシ植栽系では88%を記録し、概ね排水基準を満たし、植栽の有無に有意差が確認された。第Ⅳ期の平均除去率はヨシ植栽系において99%、微生物を植種したヨシ植栽系において94%を記録し、安定して排水基準を満たした。一方で第Ⅳ-I期の非植栽系、第Ⅳ-II期の微生物を植種した非植栽系では、第Ⅲ期同様、ばらつきが多く、除去率はそれぞれ $67\pm 15\%$ 、 $55\pm 21\%$ であった。

第Ⅳ期では、非植栽系と微生物を植種した非植栽系、ヨシ植栽系と微生物を植種したヨシ植栽系の間に有意差が確認され、Mn除去には植栽の有無が影響することが示唆された。また、第Ⅲ期のヨシ植栽系、第Ⅳ期のヨシ植栽系、微生物を植種したヨシ植栽系の三者間にそれぞれ有意差が確認されたが、微生物を植種したヨシ植栽系の除去率が低下した。

Znは、第Ⅲ期の非植栽系では除去率が $78\pm 15\%$ であり、概ね排水基準を満たすことができなかった。ヨシ植栽系の平均除去率は94%であり、排水基準を満たし、非植栽系とヨシ植栽系の間に有意差が確認された。第Ⅳ-I期の非植栽系は排水基準を安定に満たした一方で、第Ⅳ-II期の微生物を植種した非植栽系では、排水基準を概ね満たせず、有意差が確認された。また、ヨシ植栽系、微生物を植種したヨシ植栽系は、排水基準を安定して満たし、平均除去率はそれぞれ98.8%、97.5%であった。第Ⅳ期でも、非植栽系と微生物を植種した非植栽系、ヨシ植栽系と微生物を植種したヨシ植栽系に有意差が確認された。Zn除去には植栽の有無が影響することが示唆された。

Feは、第Ⅲ期、第Ⅳ期の全ての系において平均除去率が98%以上を記録、安定して排水基準を満たした。

Cuの平均除去率は、第Ⅳ-I期の非植栽系は85%、第Ⅳ-II期の非植栽系では80%、ヨシ植栽系では89%、微生物を植種したヨシ植栽系では87%であった。非植栽系とヨシ植栽系、非植栽系と微生物を植種したヨシ植栽系に有意差が確認され、第Ⅲ期、第Ⅳ期の全ての系において安定して排水基準を満たした。

処理水のPb濃度は第Ⅲ期、第Ⅳ期の全ての系において概ね排水基準を満たした。平均除去率は、第Ⅲ期の非植栽系は $82\pm 17\%$ 、ヨシ植栽系は $83\pm 13\%$ 、第Ⅳ期の非植栽系では $70\pm 9\%$ 、微生物を植種した非植栽系は $58\pm 11\%$ 、ヨシ植栽系は $69\pm 5\%$ 、微生物を植種したヨシ植栽系は $68\pm 7\%$ であった。

2.3.2.3.5. Mn と他の金属の相関

Mn と Zn では、非植栽系で第Ⅲ期と第Ⅳ-I期に強い正の相関が、ヨシ植栽系で第Ⅲ期に強い正の相関、第Ⅳ期に正の相関が確認された。微生物を植種したヨシ植栽系に強い正の相関が確認さ

れた。Mn と Pb も、非植栽系の第Ⅲ期、第Ⅳ-II期、微生物を植種したヨシ植栽系の第Ⅲ期と第Ⅳ期に弱い正の相関が確認された。これらのことから Mn 酸化物によって他の金属が吸着されていることが示唆された。

また、Pb はヨシ植栽系において相関が確認されなかった一方で、微生物を植種したヨシ植栽系に弱い正の相関が確認され、微生物が Mn 酸化物の吸着を補助したことが示唆された。

2.3.2.3.6. pH と金属濃度の相関

非植栽系の第Ⅲ期と第Ⅳ期、ヨシ植栽系の第Ⅲ期に負の相関が、微生物を植種したヨシ植栽系の第Ⅳ期に弱い負の相関が確認された。このことから第Ⅲ期と第Ⅳ期では、pH が高くなり、Zn の水酸化物の沈殿することが確認された。

2.3.2.3.7. 人工湿地内の金属の蓄積濃度

Mn 含有量は、非植栽系の汚泥が 16.5 mg/g、ヨシ植栽系の汚泥が 20.5 mg/g、微生物を植種したヨシ植栽系が 17.9 mg/g、ヨシ地下部が 131.9 mg/g、微生物を植種したヨシ植栽系地下部が 34.1mg/g と、汚泥と地下部が高くなった。Zn 含有量は、非植栽系の汚泥が 6.8 mg/g、ヨシ植栽系の汚泥が 2.8 mg/g、微生物を植種したヨシ植栽系が 3.4 mg/g、ヨシ地下部が 2.4 mg/g、微生物を植種したヨシ植栽系地下部が 6.7 mg/g と汚泥と地下部が高くなった。

2.3.2.3.8. 物質収支

ヨシ植栽系と微生物を植種したヨシ植栽系では、Mn の多くは汚泥とヨシの地下部に含まれていた。Mn 同様、Zn の多くは汚泥とヨシの地下部に含まれていた。

2.3.2.4. まとめ

ヨシ植栽系において概ね排水基準を満たすことができたが、非植栽系では排水基準を満たすことができず、ヨシ植栽系と非植栽の間に有意差があった。さらに、第Ⅳ期では、引き続き非植栽系、微生物を植種した非植栽系で排水基準を満たす除去ができていない中、ヨシ植栽系と微生物を植種したヨシ植栽系は、いずれも排水基準を満たすことができ、有意差が確認された。これらの結果から Mn 除去には植栽の有無が影響を及ぼすことが示された。第Ⅱ期に非植栽系とヨシ植栽系いずれも排水基準を満たすことができなかったことの原因として、ヨシの根圏に土着の Mn 酸化菌の活性が低かったことが考えられる。

Zn は水酸化物として沈殿 ($\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$) したと考えられる。また、Mn 同様、第Ⅲ期の非栽系とヨシ植栽系の間に有意差が、第Ⅳ期において、非植栽系と微生物を植種した非植栽系、ヨシ植栽系と微生物を植種したヨシ植栽系に有意差が確認された。このことから Zn 除去には、Mn 同様、植栽の有無が影響することが示唆された。さらに、いずれの期間の植栽系における Zn 濃度は、Mn 濃度との間に正の相関があり、Mn 酸化物によって Zn が吸着されていることが示唆された。Mn や Zn は、汚泥にも多く蓄積された。実験を通して、植栽の有無は各値に影響を及ぼすことが示唆されたものの、植栽系への微生物植種は各値に影響を及ぼすとは言えない結果になった。

2.3.3. オオカナダモ植栽系・ホテイアオイ植栽系における模擬坑廃水処理

2.3.3.1. はじめに

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

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

また、これら植物による Mn の除去には、その体表面に付着している微生物の Mn 酸化能力も大きく寄与していると考えられる。本実験の後期には、人工湿地に活性汚泥法の処理水を投入し、微生物を植種するバイオオーグメンテーションの効果を検証した。本章では、このような人工湿地のデザインのもと、各植物のはたらきや吸着の効果、植栽の有無や微生物添加の影響、実験デザインの有効性などについて評価した。

2.3.3.2. 実験材料と方法

2.3.3.2.1. 人工湿地の構成

ラボスケール人工湿地として、非植栽系、オオカナダモ植栽系、ホテイアオイ植栽系を中和槽とともに立命館大学 BKC の温室に設置した。

プラスチック容器（非植栽系 W16cm×L33.5cm×H15cm、オオカナダモ植栽系、ホテイアオイ植栽系 W19cm×L42cm×H17cm）に軽石（トチミグリーンサービス：焼軽石中粒）を（非植栽系 0.8 kg、ヨシ植栽系：第Ⅲ期、第Ⅳ期 1.5 kg）充填した。図 2.3-6 のようなオオカナダモ（第Ⅲ期 81.5 g-wet、第Ⅳ期 83.4 g-wet）とホテイアオイ（第Ⅲ期 95.0 g-wet、第Ⅳ期 98.5 g-wet）を植栽した。ホテイアオイは（株）ケーヨーデーツー、オオカナダモは（株）オフィスピースワンで販売されているものを購入した。

中和槽として蓋つきバケツ型容器（W30cm×L30cm×H37cm）に石灰石（東海砂利（株）：白玉石：10mm）を 11kg 充填させたものを用意した。

図 2.3-7 のように作製した模擬坑廃水を中和槽に投入し、1 日間滞留させた。その後、中和槽下部から採水した水を非植栽系には 3L、オオカナダモ植栽系、ホテイアオイ植栽系には 5L 流入

させた。4 日間後、ORP を測定し、下部から処理水を全量排出した。排水量を測定した後、新たな模擬坑廃水を流入させる手順を繰り返すシーケンシングバッチ方式による処理を行った。



図 2.3-6 人工湿地に用いたオオカナダモ（左）、ホテイアオイ（中）中和槽容器（右）。

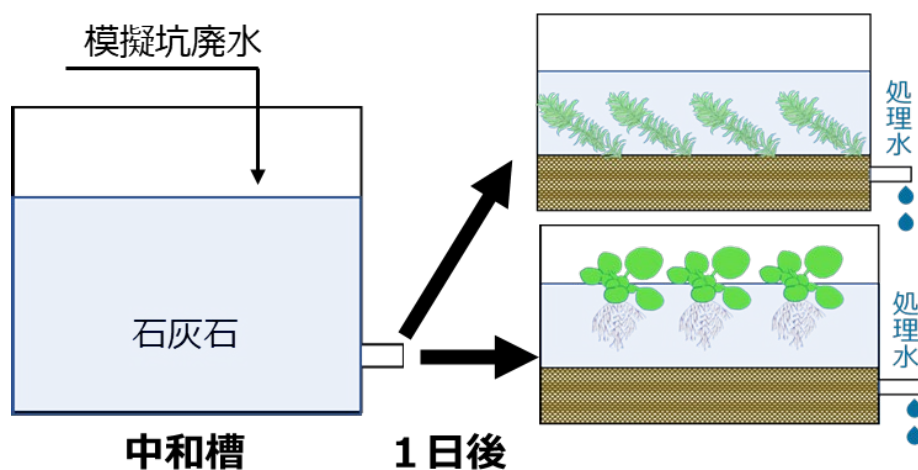


図 2.3-7 人工湿地の概略図。

2.3.3.2.2. 実験期間と実験条件

表 2.3-3 に示す実験条件を設定した。2022 年 5 月 24 日～7 月 28 日までを第Ⅲ期、9 月 16 日～10 月 25 日までを第Ⅳ期と設定し、処理をそれぞれ 7 回、16 回、16 回、15 回行った。

第Ⅲ期、第Ⅳ期ではオオカナダモ植栽系とホテイアオイ植栽系を 2 系ずつと非植栽系を 1 系用いた。植物は第Ⅰ期と第Ⅱ期で同じオオカナダモ、ホテイアオイを用いた。第Ⅲ期では新たなオオカナダモ、ホテイアオイを用いたが、第Ⅲ期の途中、2022 年 6 月 22 日に植物が弱ったため、植替を行った。さらに、新たなオオカナダモ、ホテイアオイを第Ⅳ期で用いた。

第Ⅳ期では、合成下水を処理する実験用の活性汚泥の処理水を 5 日間滞留させることで微生物を植種したオオカナダモ植栽系とホテイアオイ植栽系を 1 系と、第Ⅲ期と同じオオカナダモ植栽

系とホテイアオイ植栽系を1系用い、処理水に含まれる微生物の植種による金属除去への効果を比較するため全15回実験を行った。ただし、非植栽系は1系のみであるため、微生物を加えない2022年9月16日～10月25日をIV-I、微生物を植種した以降の10月28日～11月30日をIV-IIとした。また、実験データの拡充のため、第IV-II期は非植栽系のみ追加で2回実験を行い、非植栽系では計17回処理を行った。

2.3.3.2.3. 模擬坑廃水

排水基準(Mn 10 mg/L, Zn 2 mg/L)を大きく上回るMnとZnを含むA鉱山の坑廃水の組成を模した模擬廃水を作成し、硫酸(1+30)を、模擬坑廃水1L分につき0.5mL投入させ、pH4.0に調節した。

2.3.3.2.4. 分析方法

第2章と同様の操作による分析を行った。ただし、TSSの遠心分離後、5日間ではなく、4日間の乾燥を行った。実験終了後、回収したホテイアオイは水上部と根に分け、オオカナダモでは植物全体の金属含有量を分析した。

2区間の平均値の差の比較にt検定($P < 0.05$)を用いた。3区間以上の各系の平均値の比較には、対応のない一元配置分散分析により有意差を確認したのち、多重比較としてR Commanderを用いて検定を行った($P < 0.05$)。

また、第2章と同様に式1～式5を用いた。

表 2.3-3 実験条件

	期間	オオカナダモ 植栽系 (処理回数)	ホテイアオイ 植栽系 (処理回数)	非植栽系 (処理回数)	模擬 坑廃水
III期	2022/5/24- 7/28	2系(16回)	2系(16回)	1系(16回)	Mn 66.25 mg/L
	2022/6/22	植替			
		植替			
	2022/9/11- 9/16	微生物植種			
IV-I期	2022/9/16- 10/25	1系、微生物植種系 1系(9回)		1系(9回)	Mn 66.25 mg/L
	2022/10/25- 10/29			微生物植種	
IV-II期	2022/10/28- 11/30	1系、微生物植種系 1系(6回)		微生物植種系 1系(8回)	Mn 66.25 mg/L

2.3.3.3. 結果と考察

2.3.3.3.1. 気象条件

第Ⅲ期の平均気温は 30.2℃であった。第Ⅳ期の平均気温は 19.3℃であった。

2.3.3.3.2. 処理水の各水質項目

pH の平均値は、第Ⅲ期は模擬坑廃水が 4.24、中和槽は 6.72、非植栽系の処理水は 6.70、オオカナダモ植栽系の処理水は 6.75、ホテイアオイ植栽系の処理水は 6.70 であった。また、第Ⅳ期の模擬坑廃水は 4.09、中和槽は 6.70、オオカナダモ植栽系、微生物を植種したオオカナダモ植栽系の処理水ではいずれも 6.86、ホテイアオイ植栽系の処理水では 6.88、微生物を植種したホテイアオイ植栽系の処理水では 6.87 であった。さらに、第Ⅳ-I期の模擬坑廃水は 4.13、中和槽は 6.85、非植栽系の処理水は 6.82、第Ⅳ-II期の模擬坑廃水は 4.03、中和槽は 6.89、微生物を植種した非植栽系の処理水は 7.10 であった。酸性である模擬坑廃水は石灰石の効果もあり、1 日間の中和槽を経て、pH は中性付近まで上昇していた。

ORP の平均値は、第Ⅲ期は非植栽系の処理水は 271mV、オオカナダモ植栽系の処理水は 274mV、ホテイアオイ植栽系の処理水は 276mV であった。第Ⅳ期のオオカナダモ植栽系は 288mV、微生物を植種したオオカナダモ植栽系の処理水は 305mV、ホテイアオイ植栽系の処理水では 279mV、微生物を植種したホテイアオイ植栽系の処理水では 284mV であった。第Ⅳ-I期の非植栽系の処理水は 282mV、第Ⅳ-II期の微生物を植種した非植栽系の処理水は 287mV であった。第Ⅳ期は、微生物を植種したオオカナダモ植栽系の処理水の ORP が、いずれの系よりも有意に高かった。

TDS 濃度の平均は、第Ⅲ期の模擬坑廃水が 272 mg/L、中和槽は 286 mg/L、非植栽系の処理水は 271 mg/L、オオカナダモ植栽系の処理水は 265 mg/L、ホテイアオイ植栽系の処理水は 272 mg/L であった。第Ⅳ期の模擬坑廃水は 254 mg/L、中和槽は 236 mg/L、オオカナダモ植栽系は 231 mg/L、微生物を植種したオオカナダモ植栽系の処理水では 230 mg/L、ホテイアオイ植栽系の処理水では 218 mg/L、微生物を植種したホテイアオイ植栽系の処理水では 228 mg/L であった。第Ⅳ-I期の模擬坑廃水は 247 mg/L、中和槽は 228 mg/L、非植栽系の処理水は 218 mg/L、第Ⅳ-II期の模擬坑廃水は 262 mg/L、中和槽は 244 mg/L、微生物を植種した非植栽系の処理水は 241 mg/L であった。全ての植栽系、中和槽において、第Ⅳ期よりも第Ⅲ期の濃度が有意に高い傾向があった。

SS の平均値は、第Ⅲ期では中和槽は 76 ± 64 mg/L、非植栽系は 96 ± 71 mg/L、オオカナダモ植栽系が 97 ± 53 mg/L、ホテイアオイ植栽系が 94 ± 45 mg/L であった。また、第Ⅳ期では中和槽は 53 ± 37 mg/L、オオカナダモ植栽系では 74 ± 56 mg/L、微生物を植種したオオカナダモ植栽系では 60 ± 49 mg/L、ホテイアオイ植栽系が 63 ± 44 mg/L、微生物を植種したホテイアオイ植栽系では 41 ± 20 mg/L であった。第Ⅳ-I期の中和槽は 49 ± 42 mg/L、非植栽系は 49 ± 39 mg/L、第Ⅳ-II期の中

和槽は 52 ± 43 mg/L、微生物を植種した非植栽系では 52 ± 35 mg/L であった。植栽間の有意差や期間ごとでの有意差は確認されなかった。

蒸発散率の平均は、第Ⅲ期では非植栽系は 30.0 ± 6.4 %、オオカナダモ植栽系が 29.0 ± 5.6 %、ホテイアオイ植栽系が 28.9 ± 5.6 % であった。第Ⅳ期ではオオカナダモ植栽系では 21.1 ± 5.1 %、微生物を植種したオオカナダモ植栽系では 19.8 ± 4.6 %、ホテイアオイ植栽系が 20.9 ± 6.0 %、微生物を植種したホテイアオイ植栽系では 19.3 ± 5.8 % であった。第Ⅳ-I期の非植栽系では 22.2 ± 4.0 %、第Ⅳ-II期において微生物を植種した非植栽系では 14.2 ± 4.5 % であった。夏季に実施された第Ⅲ期において処理回数を重ねるごとに蒸発散率は高くなり、全ての植栽系で第Ⅲ期と第Ⅳ期の間に有意差があった。

2.3.3.3.3. 金属イオン濃度 (Mn,Zn,Fe,Cu,Pb) と除去率

Mn は、第Ⅲ期の平均除去率が非植栽系で 77 ± 14 %、オオカナダモ植栽系が 66 ± 26 %、ホテイアオイ植栽系が 55 ± 21 % であり、ばらつきが大きく、一部のオオカナダモ植栽系の処理を除いて排水基準を満たせなかった。第Ⅳ期は非植栽系で 90 ± 8 %、微生物を植種した非植栽系で 92 ± 4 %、オオカナダモ植栽系で 75 ± 11 %、微生物を植種したオオカナダモ植栽系で 87 ± 9 %、ホテイアオイ植栽系で 89 ± 12 %、微生物を植種したホテイアオイ植栽系で 92 ± 6 % の平均除去率であった。微生物を植種していない植栽系では、半数程度の処理でしか排水基準を満たさなかった一方、微生物を植種した植栽系では安定して排水基準を満たし、オオカナダモ系では微生物の植種の有無で有意差があった。また、ホテイアオイ植栽系は第Ⅲ期と第Ⅳ期の間に有意差があり、根圏の Mn 酸化菌の活性が高まったことが要因として考えられる。

Zn は、中和槽における平均除去率は第Ⅲ期が 68 %、第Ⅳ期が 73 % であり、中和槽だけでは除去が不十分であった。しかし、第Ⅲ期、第Ⅳ期のいずれの人工湿地においても排水基準を満たすことができた。第Ⅲ期ではオオカナダモ植栽系、ホテイアオイ植栽系、非植栽系の順に除去が進行しており、オオカナダモ植栽系と非植栽の間に有意差があり、植栽の有無が金属濃度に影響を与えた。第Ⅳ期では、微生物を植種したオオカナダモとホテイアオイの両植栽系において Zn が除去され、Mn と同様に、オオカナダモ植栽系が微生物の植種の有無に有意差があった。

Fe は、第Ⅲ期、第Ⅳ期の全ての系において平均除去率が 99 % 以上であり、安定して排水基準を満たした。

Cu は安定して排水基準を満たす除去ができており、平均除去率は、第Ⅲ期、第Ⅳ期の全ての系において 87 % を記録した。

Pb は第Ⅲ期、第Ⅳ期の全ての系において概ね排水基準を満たしたが、ばらつきが大きく、平均除去率は、第Ⅲ期の非植栽系は 77 ± 15 %、オオカナダモ植栽系は 73 ± 21 %、ホテイアオイ植栽系では 67 ± 21 %、第Ⅳ期の非植栽系では 74 ± 15 %、微生物を植種した非植栽系は 65 ± 16 %、オオ

カナダモ植栽系は $60 \pm 18\%$ 、微生物を植種したオオカナダモ植栽系は $42 \pm 21\%$ 、ホテイアオイ植栽系は $57 \pm 26\%$ 、微生物を植種したホテイアオイ植栽系は $54 \pm 19\%$ であった。

2.3.3.3.4. Mn と他の金属の相関

中和槽、オオカナダモ植栽系では、いずれの期間においても強い正の相関が、微生物を植種したオオカナダモ植栽系では正の相関が、ホテイアオイ植栽系では第Ⅳ期に正の相関があった。このことから、中和槽、オオカナダモ植栽系、微生物を植種したオオカナダモ植栽系、ホテイアオイ植栽系では、Mn 酸化物によって他の金属が吸着されていることが示唆された。また、非植栽系に比べ、植栽系の相関が明確であり、植栽の有無が Mn 酸化物の吸着に影響を及ぼすことが示唆された。

2.3.3.3.5. pH と金属濃度の相関

中和槽では第Ⅲ期において弱い負の相関が、第Ⅳ期において負の相関が、オオカナダモ植栽系では第Ⅲ期で負の相関が、ホテイアオイ植栽系では第Ⅲ期では負の相関が、第Ⅳ期では強い負の相関が、微生物を植種したホテイアオイ植栽系では弱い負の相関が確認された。すなわち、ホテイアオイ植栽系の Zn 除去は、pH の上昇による水酸化物の沈殿の寄与が多さいと言える。

2.3.3.3.6. 金属の蓄積濃度

Mn 含有量は、汚泥とオオカナダモ、ホテイアオイの根が高い値になった。特に、ホテイアオイの根は含有量が多く、100 mg/g を超えたものも確認された。Zn 含有量は、Mn 同様、汚泥とオオカナダモ、ホテイアオイの根が比較的高い値になった。また、ホテイアオイの水上部と根の質量から、導出したバイオマス全体での平均含有量は、ホテイアオイ植栽系において分類 1 のホテイアオイの Mn が 45.00mg/g、Zn が 3.60mg/g、分類 2 のホテイアオイの Mn が 62.82mg/g、Zn が 4.95mg/g、分類 3 のホテイアオイの Mn が 43.26mg/g、Zn が 5.23mg/g、微生物を植種したホテイアオイ植栽系において分類 1 のホテイアオイの Mn が 30.51mg/g、Zn が 6.93mg/g、分類 2 のホテイアオイの Mn が 36.09mg/g、Zn が 8.78mg/g、分類 3 のホテイアオイの Mn が 36.63mg/g、Zn が 5.24mg/g だった。

2.3.3.3.7. 物質収支

総投入量のうち、中和槽では Mn は 41%、Zn は 68% が石灰石に蓄積し、除去された。汚泥の金属含有量は多かったものの、重量は少なく小さな割合になった。また、オオカナダモやホテイアオイの根に Mn や Zn が含まれており、ホテイアオイ植栽系の Mn 蓄積量は 12% であった。

2.3.3.4. まとめ

ホテイアオイ植栽系は、第Ⅲ期よりも第Ⅳ期に Mn 除去率が有意に向上し、排水基準を満たせるようになり、根圏に土着の Mn 酸化菌の活性が向上したことが示唆された。また、第Ⅳ期では、微生物を植種していない植栽系では、半数程度の処理でしか排水基準を満たさなかった。一方、微生物を植種した植栽系は、安定して排水基準を満たし、特にオオカナダモ植栽系では、微生物を植種することで、排水基準を満たせるようになった。このことから、微生物植種によって Mn 酸化が促進され、バイオオーグメンテーションの有効性が検証できた。

Zn は、概ね排水基準を満たした。中和槽で pH が上昇し、Zn が水酸化物として沈殿したと考えられる。また、第Ⅲ期ではオオカナダモ植栽系と非植栽の間に有意差があり、植栽によって金属除去が向上した。第Ⅳ期ではオオカナダモ植栽系において微生物を植種することで除去が有意に進行した。さらに、pH と処理水中の Zn 濃度の相関では、第Ⅲ期において中和槽、オオカナダモ植栽系、ホテイアオイ植栽系、第Ⅳ期において中和槽、ホテイアオイ植栽系、微生物を植種したホテイアオイ植栽系で負の相関が確認された。このことから Zn 除去は、pH の上昇によって水酸化物としての沈殿が生じることが示唆された。

Mn と Zn の濃度は、第Ⅲ期と第Ⅳ期では中和槽、オオカナダモ植栽系、微生物を植種したオオカナダモ植栽系、ホテイアオイ植栽系では第Ⅳ期にでは正の相関が確認された。これらのことから Mn 酸化物によって他の金属が吸着されていることが示唆された。第Ⅲ期、第Ⅳ期において、非植栽系に比べ、植栽系において相関が強く、植栽の有無が Mn 酸化物の吸着に影響を及ぼすことが示唆された。

Mn 含有量は、汚泥に加え、オオカナダモとホテイアオイの根の値が高かった。これらの Mn 含有量は 100mg/g-dry 程度になるものも確認された。Zn 含有量についても Mn 同様、オオカナダモとホテイアオイの根の値が高かった。沈水植物と浮遊植物の回収は容易であり、バイオマスごと金属回収が可能となる利点が示された。

物質収支については、第Ⅲ期、第Ⅳ期では Mn では 61%、Zn では 81%分の金属量が含まれており、中和槽で多く除去がされていた。また、各植栽系における汚泥の Mn 含有量は多かったものの、重量は少なく、小さな割合になった。

2.3.4. 結言

本研究では高濃度の Mn や Zn を含む酸性坑廃水を模擬した廃水を作製し、ラボスケールの人工湿地による処理実験によって、効果的な処理技術の開発を目指し、人工湿地における処理メカニズムの仮説の検証を行った。その中で抽水植物であるヨシ、沈水植物であるオオカナダモ、浮遊植物であるホテイアオイといった植物の種類の影響や、土着の Mn 酸化菌の活性が低い場合の対策として、系外から微生物を添加するバイオオーグメンテーション (bioaugmentation) の効果を評価した。

第 2 章におけるヨシ植栽系における実験では、Mn 除去には植栽の有無や植物根圏に土着の Mn 酸化菌の活性が影響を及ぼすことが示唆された。Zn 除去も、植栽の有無が影響することが示唆された。さらに、いずれの期間の植栽系においても Zn 濃度は、Mn 濃度と正の相関があり、Mn 酸化物によって Zn が吸着されていることが示唆された。植栽の有無は水質に影響を及ぼしたものの、バイオオーグメンテーションした植栽系の金属除去能は高上しなかった。また Mn や Zn は、ヨシの根、石灰石、汚泥にも多く蓄積された。

第 3 章における中和槽を前処理として設置したオオカナダモ植栽系、ホテイアオイ植栽系における実験では、植物に土着の微生物の活性が Mn 除去に影響を及ぼすことが示唆された。中和槽で多くの金属が除去されたものの、それだけでは排水基準を満たせなかった。微生物を植種していない植栽系では、半数程度の処理でしか排水基準を満たさなかった一方、微生物を植種することによって、安定して排水基準を満たすことができた。Zn 除去についても、植栽の有無が影響を与えることが示唆された。このことから、バイオオーグメンテーションの有効性が検証できた。また処理水中の Mn 濃度と Zn 濃度には、いずれの期間においても正の相関が確認され、Mn 酸化物によって Zn が吸着されていることが示唆された。汚泥中に加え、オオカナダモとホテイアオイの根の Mn 含有量が高く、100mg/g-dry 程度になるものも確認された。Zn 含有量も、オオカナダモとホテイアオイの根の値が高かった。沈水植物と浮遊植物の回収は容易であり、バイオマスごと金属回収が可能となる利点が示された。

今後の課題として、実坑廃水を用いて処理を行うことや、連続処理実験による滞留時間の及ぼす金属除去への影響を明らかとすることが考えられる。また、高濃度の金属を蓄積した植物体からの効率的な金属回収方法の確立が考えられる。

2.3.5. 参考文献

荒井重行, 中野和典, 西村修, 相川良雄: 酸化還元電位を指標として乳酸添加した植栽人工湿地による鉱山水の亜鉛除去. /土木学会論文集 G (環境), 71,III_297-III_307. (2015)

遠藤祐司, 荻野激, 野呂田晋: 坑廃水のパッシブトリートメントの概要とその適用, 北海道地質研究所報告. 第 86 号, 25—35. (2014)

荻野激, 遠藤祐司, 高橋良: 人工湿地を用いた重金属含有酸性廃水の処理について. 寒地土木研究所平成 20 年度技術研究発表会(環-39). (2009)

経済産業省商務流通保安グループ鉱山・火薬類監理官付, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱山資源機構, 三菱マテリアル株式会社, 鹿島建設株式会社, 応用地質株式会社 (2015) 坑廃水水質改善技術開発事業 事業成果 (詳細版) 3-4

原子力安全・保安院鉱山保安課(2010) 休廃止鉱山鉱害防止事業の新たな方向性—国民経済的負担の軽減を目指して— (休廃止鉱山鉱害防止対策研究会 中間報告概要) 4

笹木圭子、堀修、荻野激、高野敬志、遠藤祐司、恒川昌美、平島剛北海道上ノ国人工湿地における重金属処理. 重金属の土壌への固定形態と土壌微生物の役割. Journal of MMIJ、125、445-452 (2009)

下飯坂潤三, 松岡功: 重金属を含む鉱業廃水の処理. 安全工学, Vol 15, No.4. 215-224. (1976)

須田碧海, 牧野知之: 土壌における Mn/Fe 酸化物と重金属との関係, 日本土壌肥料学雑誌, 86, 324-331 (2015)

谷幸則、宮田直幸: 微生物によるマンガン酸化物の形成とレアメタル回収への応用. 山下光雄、清和成『地球を救うメタルバイオテクノロジー 微生物と金属資源の話』, 成山堂, pp, 55-56. (2014)

厨川道雄, 駒井武, 張銘: パッシブトリートメントの導入に向けて—休廃止鉱山の坑廃水処理. (独) 産業技術総合研究所. (2013)

https://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industrial_safety/sangyo/mine/portal/shincyaku/201703_pt_aistdounyu.pdf

Agunbiade, F. O., Olu-Owolabi, B. I., Adebawale, K. O.: Phytoremediation potential of *Eichornia crassipes* in metal-contaminated coastal water. Bioresour. Technol., 100, 4521-4526 (2009)

Blandino, A., Macias, M., Cantero, D.: Formation of calcium alginate gel capsules : Influence of sodium alginate and CaCl₂ concentration on gelation kinetics. J. Biosci. Bioeng., 88, 686-689 (1999)

Dunbabin, J.S., Pokorný, J., Bowmer, K.H.: Rhizosphere oxygenation by *Typha domingensis* Pers. in miniature wetland filters used for metal removal from wastewaters. Aquat. Bot., 29, 303-317 (1988)

Kularatne, R. K. A., Kasturiarachchi, J. C., Manatunge, J. M. A., Wijeyekoon, S. L. J.: Mechanisms of manganese removal from wastewaters in constructed wetlands comprising water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) grown under different nutrient conditions. Water Environ. Res., 81, 165-172 (2009)

Miyata, N., Tani, Y., Sakata, M., Iwahori, K. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions. J. Biosci. Bioeng., 104, 1-8 (2007)

Toner, B., Fakra, S., Villalobos, M., Spatially resolved characterization of biogenic manganese oxide production within a bacteria biofilm. Appl. Environ. Microbiol., 71, 1300-1310 (2005)

Tsuji, K., Asayama, T., Shiraki, N., Inoue, S., Okuda, E., Hayashi, C., Nishida, K., Hasegawa, H., Harada. E.: Mn accumulation in a submerged plant *Egeria densa* (Hydrocharitaceae) is mediated by epiphytic bacteria. Plant, Cell&Environ., 40, 1163-1173 (2017)

2.4. 中性で As を含有する坑廃水に対するパッシブトリートメントの適用性調査

要旨

JOGMEC では重金属を含有する酸性坑廃水を薬剤やエネルギーをかけずに自然の原理にならって処理する PT 方法を検討、実用化している。また従来から問題となっている酸性坑廃水中の As について、石灰石を利用する PT 方法が検討されている。この方法のメカニズムは、酸性坑廃水に含まれる Fe イオンが石灰石による中和によって水酸化鉄主体の中和殿物となり、その中和殿物に As が吸着・共沈することによって除去されるものである。酸性坑廃水中に大量の Fe イオンが含まれていれば排水基準以下まで As の濃度を低下させることは可能であるが、反面 Fe イオンの濃度が高いと大量に発生する殿物処理の問題が生じる。一方、本研究で対象とするモデル鉱山（pH6 程度、As 濃度 2～3 mg/L、T-Fe 濃度 5～25 mg/L）では中性坑廃水中に 2～3 mg/L もの As が含まれる一方で、相対的に Fe 濃度は高くはない。そのため石灰石を利用する PT で pH の操作により廃水中に含まれる Fe から殿物を生成させるだけでは、As が除去できない可能性が高い。

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、発生させる鉄殿物の量を極力抑制しながら As と pH の排水基準を同時に満たすことを目的としている。本技術では、従来の石灰石充填槽に顆粒状鉄粉を充填し、その後段に曝気ろ過槽を設け、最終段には As 高蓄積植物を植えた人工湿地を設けた PT 方法を提案する。

本年度は室内通水試験を通じて、鉄粉と植物の As 除去能を評価する。鉄粉通水後は As 濃度 1.0 mg/L 以下を目標値とし、植物通水後は As の排水基準である 0.1mg/L 以下を目指す。

鉄粉を用いた室内通水試験結果として、空間速度（SV）を 1h^{-1} とした条件で 100 日程度は As 濃度の目標値を達成できた。鉄粉カラムを通る過程で溶存 Fe は消費され、Fe 濃度 3mg/L 未満（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 換算で 5.7mg/L）未満の Fe 懸濁物が流出することも明らかとなった。カラム形状が As 濃度と詰まりやすさに影響を及ぼしていると考えられ、カラムが長い方が As 濃度を低下させ、カラムが長い方が詰まりやすく、通水溶液の DO が詰まりやすさと As 吸着能力に影響を及ぼしていると考えられ、DO が高い方が鉄粉の酸化を促進させ詰まりやすくし、DO が高い方が As 吸着能力を若干低下することが示唆された。

植物を用いた室内通水試験結果として、実容積 10L の反応槽を 3 槽直列に配置し滞在時間を 3 日とした場合、給液 As 濃度 $200\mu\text{g/L}$ を 1/4 以下の濃度まで低減可能なことが示された。反応槽の水深が植物の成長と植物による As 吸収を制限しており、装置の形状の変更により As 除去能力を向上させる可能性が考えられた。

現地坑廃水の分析結果として、処理対象となる集水井の水質は 2022 年 8 月～2023 年 2 月までの間大きく変化することなく、As 濃度 6～8 mg/L、T-Fe 濃度 27～35mg/L であった。また、集水井の水を 1 晩振とうすることで曝気し、溶存する Fe を全て懸濁物として処理した後の As 濃度は 3～1 mg/L となり、60～80%の As 除去率となった。

以上より、3 段処理は変わらないが、1 段目に集水井の水を曝気する曝気ろ過槽、2 段目に顆粒状鉄粉を充填した鉄粉槽、3 段目に As 高蓄積植物を植えた人工湿地を設けた方が効果的であると判断した。

2.4.1. 対象となる坑廃水

2.4.1.1. 対象となる坑廃水の水質

モデル鉱山は休廃止鉱山となり、坑口跡地付近には川が流れており As 汚染が確認されているため水質調査のため直径 3.5m、深さ 10m の集水井が 2 つ設置されている。また、坑道まで届くように直径 10cm、深さ 43m のボーリング孔も存在する。2022 年 8 月～2023 年 2 月の間、この集水井とボーリング孔から採水しその水質を分析した。図 2.4-1 は T-Fe、T-As、 As^{3+} 、 As^{5+} 、 As^{5+} 率を分析した結果を示す。集水井において、1 と 2 の間に大きな差は確認されなかった。pH について、集水井では 6.4～6.7、ボーリング孔では 6.2～6.5 となり、共に 5 か月間で 0.3 程度の上昇傾向となった。T-Fe について、集水井では 30～45mg/L、ボーリング孔では 45～55mg/L となり、12 月以降に若干の上昇傾向となった。T-As について、集水井では 2～8mg/L、ボーリング孔では 17～21mg/L となり、採水期間中に集水井 2 とボーリング孔では安定していたが、集水井 1 では 12 月以降にバラつきが大きくなった。As の価数について、ボーリング孔では採水期間中は As^{3+} が支配的であるのに対し、集水井では 12 月以降に As^{5+} 率が急上昇した。

以上より、採水期間中はボーリング孔の水質に変化は無いが、12 月以降の集水井の水質の As の価数に大きな変化があった。

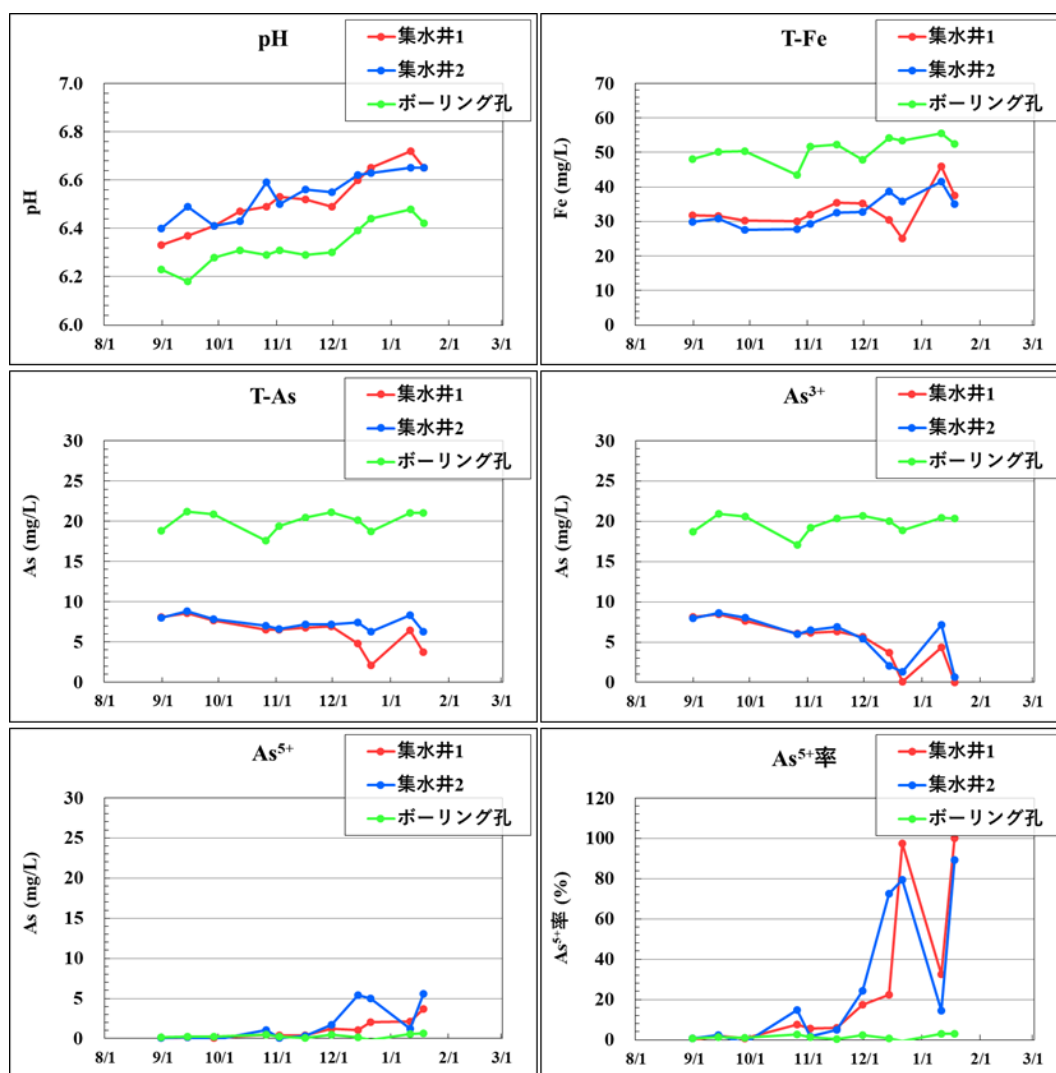


図 2.4-1 モデル鉱山跡地の集水井とボーリング孔から採水したサンプルの分析結果

2.4.2. 重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG

2.4.2.1. 重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG の特徴

図 2.4-2 は重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG（以降、MSI-XG と記載）の外観を示す。MSI-XG は、0 価の Fe を主成分とし、平均粒径が数 mm の顆粒状の鉄粉に表面処理を施すことで比表面積を増大させ、透水性を確保しつつ水中の重金属イオンとの反応領域を広くすることで効果的に重金属を固定する。また、比表面積を増大させることで鉄粉の水への溶解性を向上させたものである。



図 2.4-2 重金属吸着顆粒状鉄粉 MSI-XG の外観

2.4.3. 提案するパッシブトリートメント

2.4.3.1. 提案するパッシブトリートメントの特徴

本技術では、これまでの石灰石を利用する PT 方法とほぼ同様のシステムを用いて、発生させる鉄殿物の量を極力抑制しながら As と pH の排水基準を同時に満たすことを目的としている。図 2.4-3 は従来の PT の模式図と提案する PT の模式図を示す。

提案する PT では、まず、As 含有中性坑廃水の処理工程の第一段階として、Fe イオンの供給能力と重金属類の固定化能力を有する顆粒状鉄粉槽を設ける。顆粒状鉄粉を用いる特徴として、①鉄粉であるため自重があり流出しにくく、②顆粒状であるため閉塞、固結せず透水性を長期間確保できる。また、顆粒状鉄粉は表面処理を施しているため比表面積が大きく一般的な鉄粉に比べ①重金属類を固定しやすい、②定常的に Fe を供給することが可能である。

次に、第二段階として、曝気ろ過槽を設ける。顆粒状鉄粉槽を通過した中性坑廃水中には Fe(II)イオンと第一段階で除去されなかった As が溶存することが考えられるため、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、また As を Fe 沈殿物に吸着させ、それぞれ除去することが目的となる。廃棄物量低減の観点から第二段階において発生させる Fe 殿物量を極力少なくすることが望ましいが、その場合排水基準値 (0.1mg/L) を超過する As が曝気ろ過槽から流出する可能性が高い。

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

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

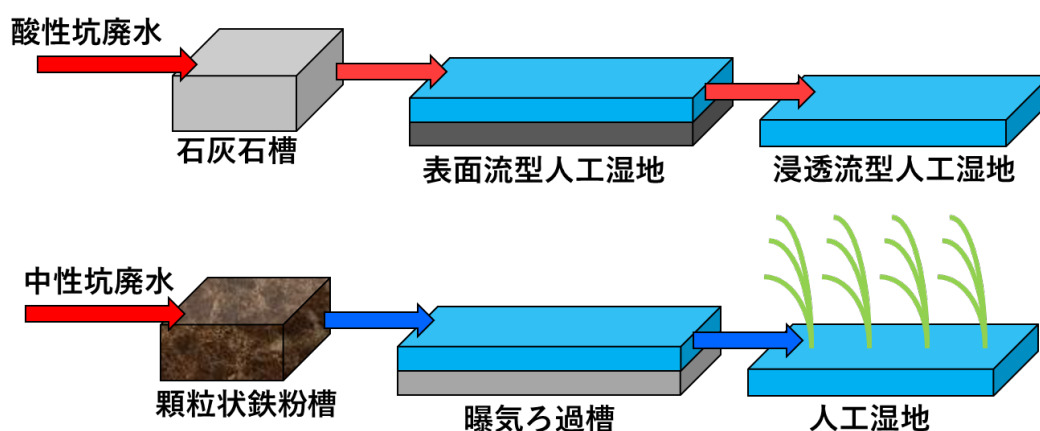


図 2.4-3 従来の PT の模式図と提案する PT の模式図

2.4.4. 室内通水試験

2.4.4.1. MSI-XG を用いた室内通水試験

図 2.4-4 は室内通水試験の様子と模式図と採水箇所（模式図中）を示す。通水溶液をチュービングポンプで MSI-XG 充填カラム上部に送り、カラム下部から滴下した液は曝気容器内でエアバブリングによって滞留時間 5 時間で処理される。採水箇所は 2 ヶ所で、MSI-XG 充填カラム通水後のものを 1 段目、曝気容器通水後のものを 2 段目とした。通水溶液は富士フイルム和光純薬株式会社の As 標準液 1 を用いて As 濃度を 5mg/L に調整し、NaOH 溶液を用いて pH6 程度に調整したものをを用いた。通水溶液に N₂ バブリングを施したものは、現地の集水井の水を汲み上げて直接処理をすることをイメージしており、通水溶液に N₂ ガスをバブリングすることで脱酸素を行うことで地下水を模擬している。一方、大気中で行ったものは現地の集水井の水を汲み上げて処理をするイメージは同じだが、汲み上げた水を一度貯水槽等に貯めてから処理することを想定している。窒素ガス通気量は 2~3 L/min、ポンプ流速は 0.5~1.0 mL/min、鉄粉量は 30~60 g、SV は 1~4 h⁻¹ として様々な試験条件で試験を行った。図 2.4-5 は室内通水試験水準と MSI-XG を充填したカラムを示す。試験水準は通水条件①~⑤の 5 水準、カラムは 60mL、30mL の各シリンジと 12mL のシリンジ 2 つを組み合わせたものの 3 種類を用いた。（以降 60mLS、30mLS、12+12mLS と記載）MSI-XG を充填するカラムは滞留時間を設けず上から下への自由滴下とし、一旦ろ過を考えず、曝気のみでどの程度溶存 Fe を処理できるかを確認した。また、最終段の As 高蓄積植物を植えた人工湿地での処理もあるため、この通水試験での As 濃度の目標値を 1.0 mg/L 以下とした。



図 2.4-4 室内通水試験の様子と模式図と採水箇所（模式図中）

- | | |
|------------------|---|
| ① 60mLシリンジ-①, | 鉄粉60g, 流速0.5mL/min, SV1, N ₂ バブリング |
| ② 60mLシリンジ-①, | 鉄粉60g, 流速0.5mL/min, SV1, 大気中 |
| ③ 30mLシリンジ-②, | 鉄粉30g, 流速1.0mL/min, SV4, N ₂ バブリング |
| ④ 12+12mLシリンジ-③, | 鉄粉30g, 流速1.0mL/min, SV4, N ₂ バブリング |
| ⑤ 12+12mLシリンジ-③, | 鉄粉30g, 流速1.0mL/min, SV4, 大気中 |

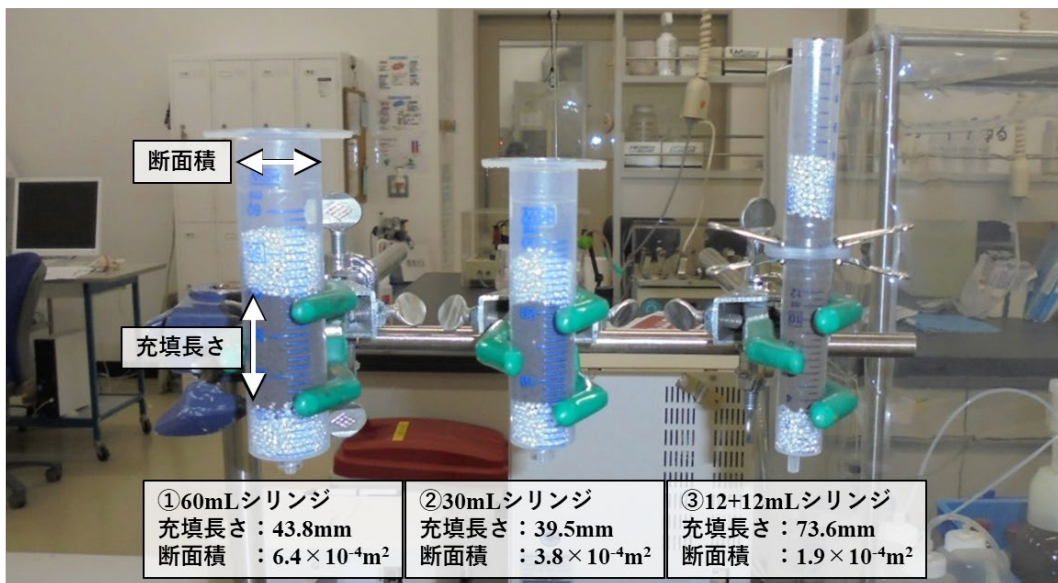


図 2.4-5 室内通水試験水準と MSI-XG を充填したカラム

2.4.4.2. MSI-XG を用いた室内通水試験の結果

1 段目、2 段目の 2 ヶ所から採水し pH を測定し、0.45 μ m のフィルターでろ過したものを検液として各種成分分析を行った。また、一部の通水条件では曝気容器を省略し、MSI-XG 充填カラムのみの通水試験（1 段目のみ）とした。

2.4.4.2.1. 通水条件①：60mLS, 鉄粉 60g, 流速 0.5mL/min, SV1, N₂ バブリング

図 2.4-6 は通水条件①における pH、As 濃度、Fe 濃度の経過時間推移を示す。pH 測定結果の図中の黒破線は pH の排水基準値（pH 5.8～8.6）を示す。As 濃度測定結果の図中の青破線は As の目標値（As 1.0mg/L）、赤破線は As の排水基準値（As 0.1mg/L）を示す。Fe 濃度測定結果の図中の赤破線は Fe の排水基準値（Fe 10mg/L）を示す。以降の図も同様の破線となる。

pH において、1 段目では通水 30～50 日で比較的高い値となるが概ね排水基準値内を推移し、2 段目では 1 段目よりも低い値を推移し通水 20 日までと 100 日を過ぎたところで排水基準値を下回った。As において、1 段目と 2 段目に大きな差は無く、通水 50 日までは排水基準値を下回りほとんど検出されず、通水 100 日で目標値を超過した。Fe において、1 段目と 2 段目に大きな差は無く、通水初期に非常に高い値となったが通水 5 日で排水基準値を下回り、通水 10 日以降は 0～1mg/L となった。

図 2.4-7 は通水条件①において 1 段目より採水したサンプル 5mL に塩酸 1+1 を 5mL 添加し軽く攪拌し 1 晩静置したものも検液として Fe 濃度、As 濃度を測定した結果と Fe、As 濃度において酸を添加したものから採水したサンプルに対してろ過のみ実施したもの（図 2.4-6 に記載のもの）を差し引いた結果（以降、As 差、Fe 差と記載）を示す。1 段目通水後の液に Fe 懸濁物が存在する場合、酸を添加することで溶解させ、どの程度の Fe 懸濁物が流出し、その流出した Fe 懸濁物中にどの程度 As が存在していたかを確認した。

Fe 差において、通水初期から 3mg/L 未満の濃度で推移しているため、3mg/L 未満の Fe が懸濁物として MSI-XG 充填カラムから流出しているものと考えられる。As 差において、目標値を超過する通水 100 日前後で 1mg/L 程度の濃度を示し、その後はその半分程度の 0.5mg/L で推移した。

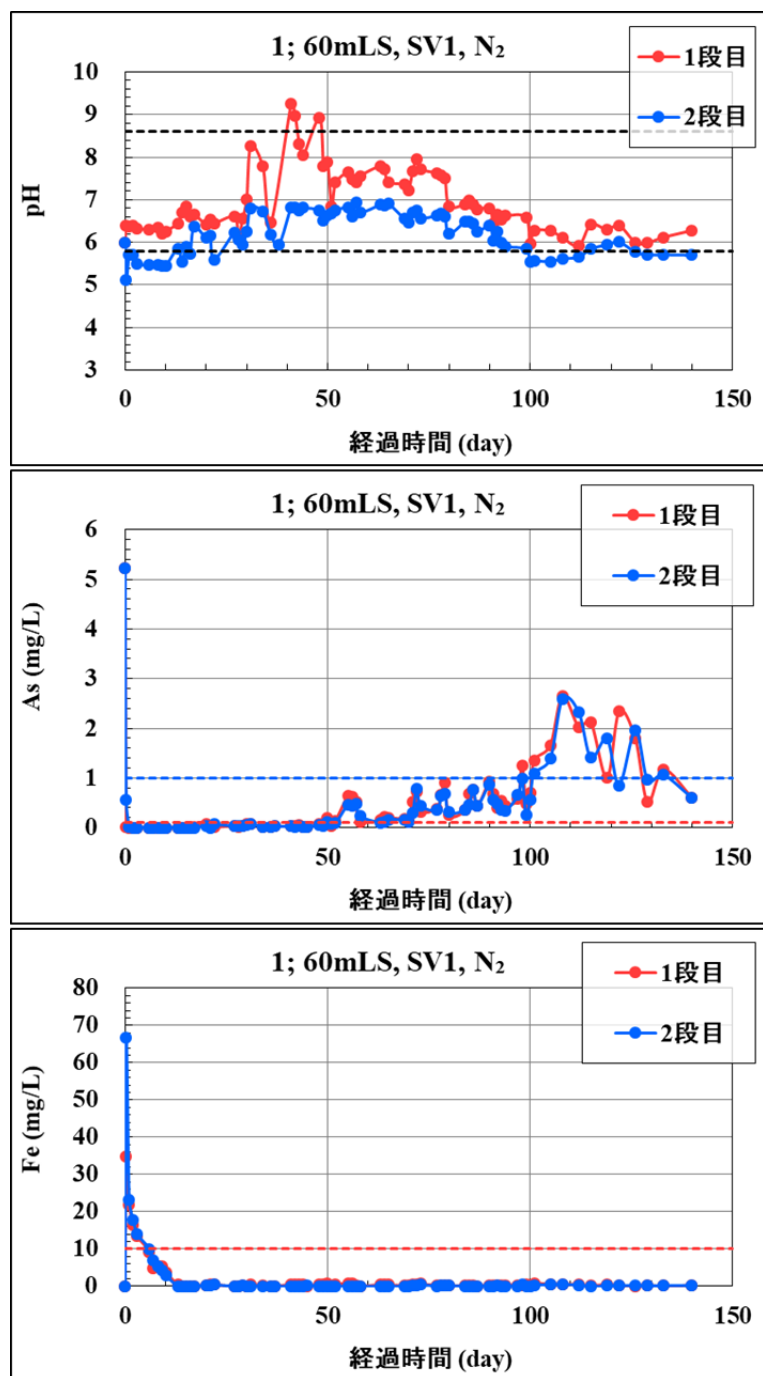


図 2.4-6 通水条件①による pH, As, Fe の経過時間推移

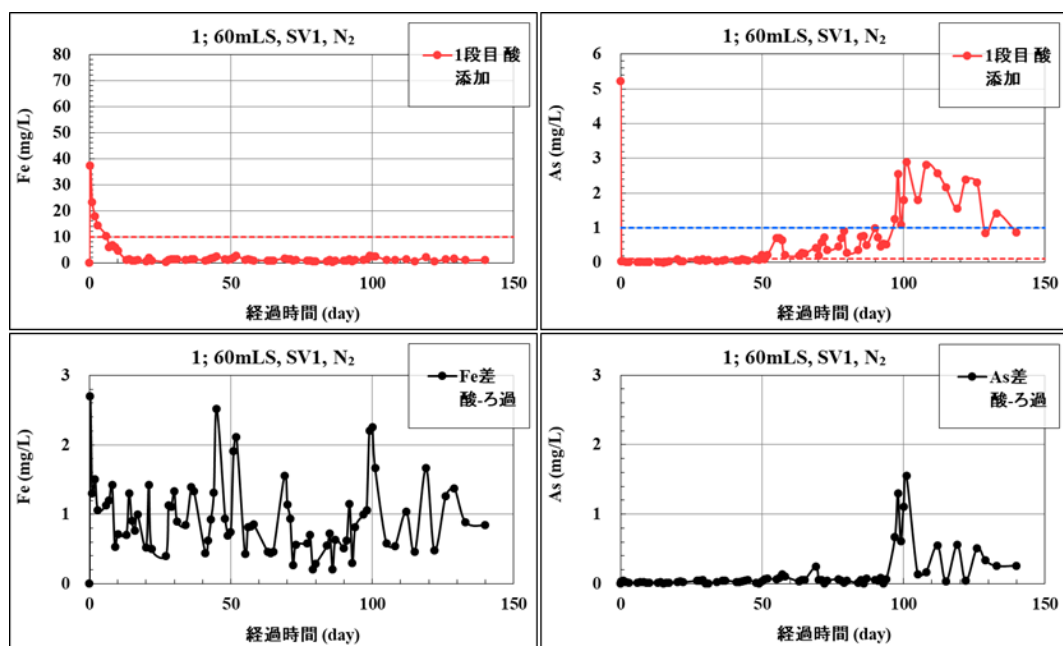


図 2.4-7 通水条件①による Fe 懸濁物の酸溶解による分析結果

2.4.4.2.2. 通水条件②：60mLS, 鉄粉 60g, 流速 0.5mL/min, SV1, 大気中

図 2.4-8 は通水条件②における pH、As 濃度、Fe 濃度の経過時間推移を示す。図中に黒丸で”詰”と白字で記載し黒線を施した箇所は MSI-XG 充填カラムの上部から通水溶液がオーバーフローした時点を示し、Fe 殿物等がカラム内で生成しカラムを閉塞させたことによる詰まりによって発生していると考えられる。この詰まりが発生した際は、シリンジのピストンを上部から挿入して圧力をかけて詰まりの原因であろう Fe 殿物を排出して通水試験を継続した。以降の図も同様の記載となる。

pH において、概ね排水基準値内を推移し、2 段目では 1 段目よりも低い値を推移した。As において、1 段目と 2 段目に大きな差は無く、通水 40 日までは排水基準値を下回りほとんど検出されず、通水 80 日で目標値を超過した。Fe において、1 段目と 2 段目に大きな差は無く、通水初期に非常に高い値となったが通水 5 日で排水基準値を下回り、通水 10 日以降は 0～1mg/L となった。詰まりにおいて、通水 3 日目に一度だけ発生しており、継続して頻発しないことから突発的に発生した原因不明のものである。

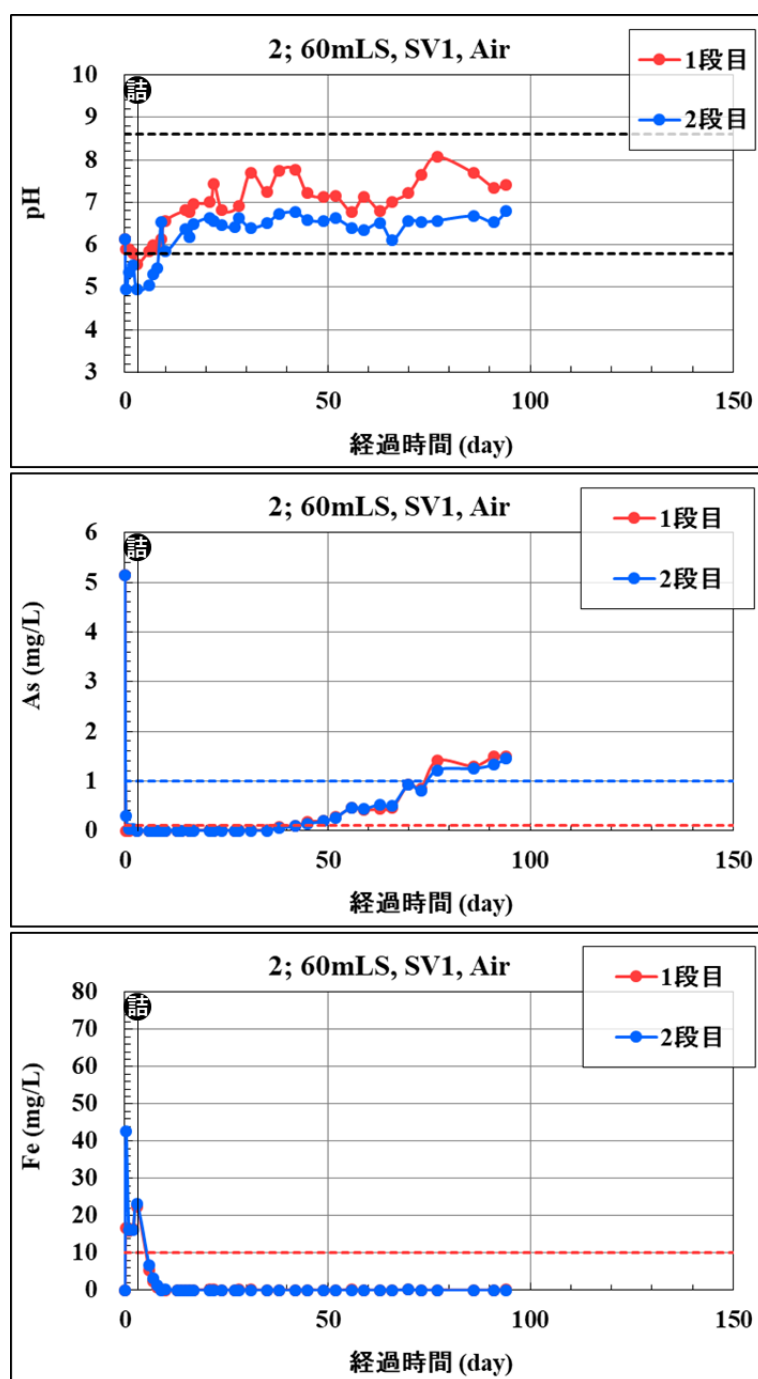


図 2.4-8 通水条件②による pH, As, Fe の経過時間推移

2.4.4.2.3. 通水条件③ : 30mLS, 鉄粉 30g, 流速 1.0mL/min, SV1, N₂ バブリング

図 2.4-9 は通水条件③における pH、As 濃度、Fe 濃度の経過時間推移を示す。
 pHにおいて、概ね排水基準値内を推移し、2 段目では 1 段目よりも低い値を推移した。As において、1 段目と 2 段目に大きな差は無く、通水初期から排水基準値を下回らず、通水 10 日で目標値を超過した。Fe において、1 段目と 2 段目に大きな差は無く、通水初期に非常に高い値となったが通水 2 日で排水基準値を下回り、通水 5 日以降は 0~1mg/L となった。

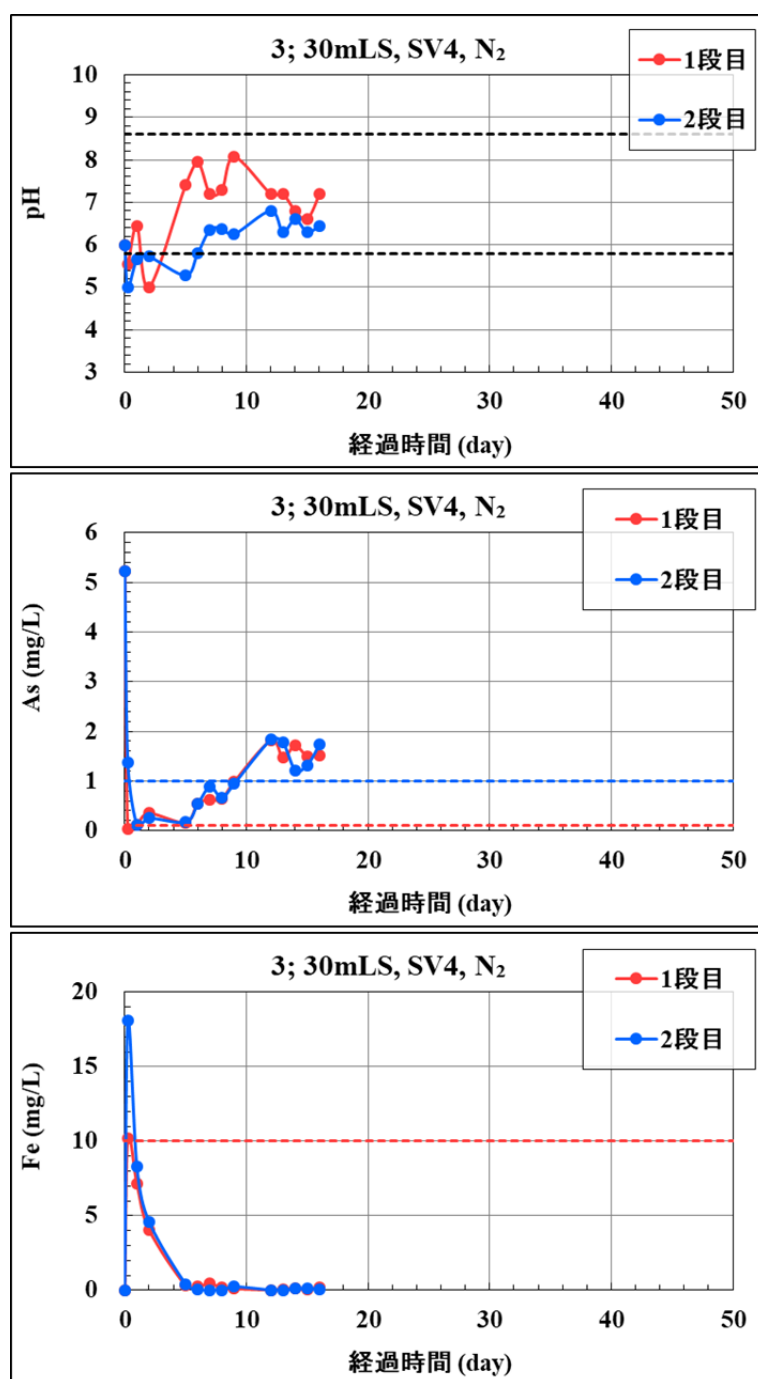


図 2.4-9 通水条件③による pH, As, Fe の経過時間推移

2.4.4.2.4. 通水条件④ : 12+12mLS, 鉄粉 30g, 流速 1.0mL/min, SV1, N₂バブリング

図 2.4-10 は通水条件④における pH、As 濃度、Fe 濃度の経過時間推移を示す。

pH において、排水基準値内を推移し、通水 10 日以降はほぼ一定で pH6.6 を推移した。As において、通水 13 日までは排水基準値を下回りほとんど検出されず、通水 40 日で目標値を超過した。

Fe において、通水初期に高い値となったが通水 1 日で排水基準値を下回り、通水 3 日以降は 0～1mg/L となった。詰まりにおいて、通水初期には発生しなかったが、13 日目に発生して以降 1～2 回/週 の頻度で発生した。

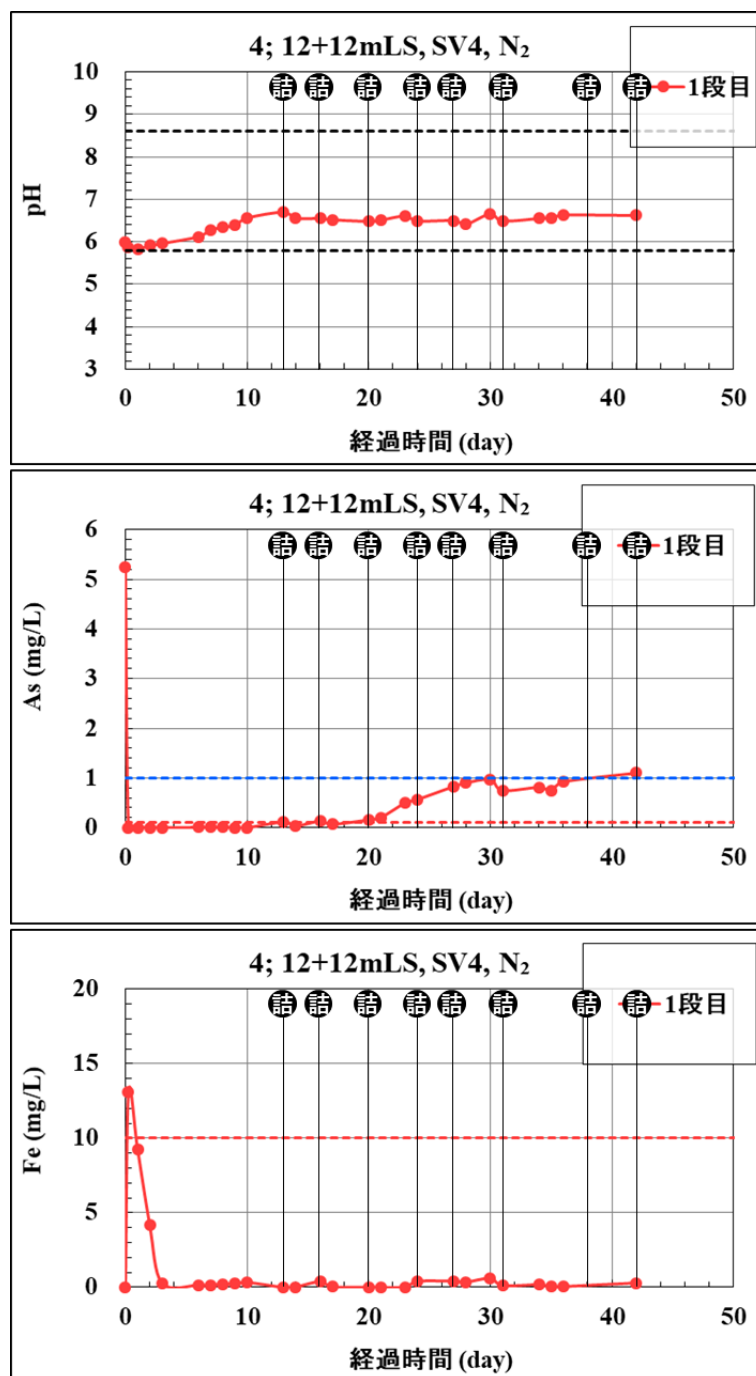


図 2.4-10 通水条件④による pH, As, Fe の経過時間推移

2.4.4.2.5. 通水条件⑤ : 12+12mLS, 鉄粉 30g, 流速 1.0mL/min, SV1, 大気中

図 2.4-11 は通水条件⑤における pH, As 濃度、Fe 濃度の経過時間推移を示す。

pH において、排水基準値内を推移し、通水 5 日以降はほぼ一定で pH6.9 を推移した。As において、通水 10 日までは排水基準値を下回りほとんど検出されず、通水 35 日で目標値を超過した。Fe において、通水初期に高い値となったが通水 1 日で排水基準値を下回り、通水 3 日以降は 0～1mg/L となった。詰まりにおいて、通水 1 日目に発生して以降 1～2 回/週 の頻度で発生した。

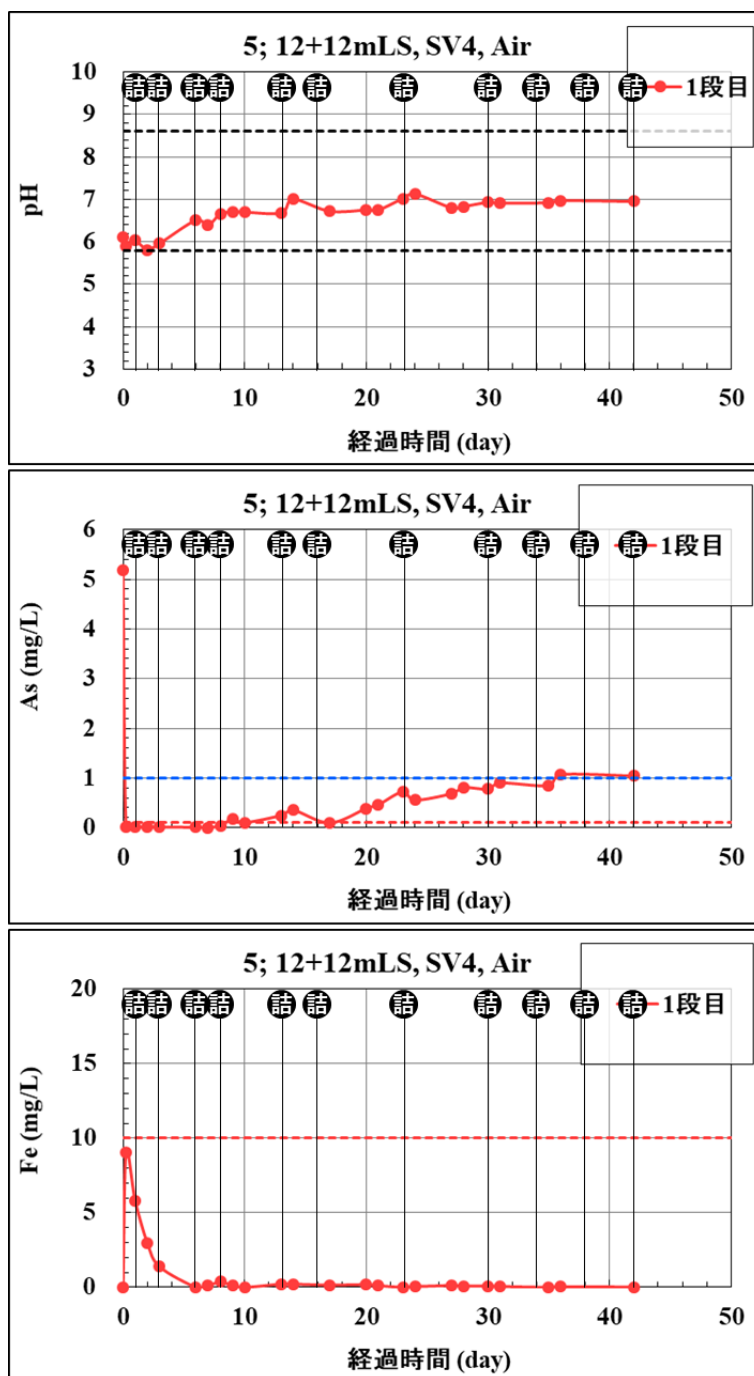


図 2.4-11 通水条件⑤による pH, As, Fe の経過時間推移

2.4.4.3. MSI-XG を用いた室内通水試験の考察

通水条件①～⑤の全てにおいて、1 段目の溶液をろ過したものの Fe は通水初期こそ高い値となるが、すぐに検出下限未満となった。そのため、MSI-XG 充填カラムを通水する過程で溶存する Fe は全て沈殿物として固体となり、Fe は溶存していないものと考えられる。以上より、提案する PT では 2 段目に曝気ろ過槽を提案したが、顆粒状鉄粉槽を通水する過程で溶存 Fe が消費されてしまうため、溶存 Fe を曝気により殿物として処理する目的であった 2 段目の曝気ろ過槽は不要であると考えられる。

pH において、通水条件①～⑤の全てで概ね排水基準値内を推移していたため、顆粒状鉄粉槽を通水しても pH に大きな影響を与えず中性を保ったまま As 処理が可能であると考えられる。

通水条件①と②、また、通水条件④と⑤の比較では通水溶液中の DO の違いを比較でき、pH や Fe 濃度には大きな影響を与えていないが、大気中で実施した場合 As 濃度において早期に基準値や目標値を超過しており、詰まりやすさについても早期から頻発した。以上より、通水溶液の DO が詰まりやすさと As 除去能力に影響を及ぼしていると考えられ、DO が高い場合は As 吸着能力が低下し、鉄粉の酸化を促進させることでカラムを詰まりやすくするものと考えられる。

通水条件③と④の比較では通水するカラムの形状の違いを比較でき、pH や Fe 濃度には大きな影響を与えていないが、細長い 12+12mLS を用いた場合 As 濃度において通水初期から基準値を満足し目標値も長期間下回り、詰まりやすさについては早期から頻発した。以上より、通水するカラムの形状が詰まりやすさと As 除去能力に影響を及ぼしていると考えられ、カラムが細長い方場合は As 吸着能力が向上するのに対し、カラムを詰まりやすくするものと考えられる。

2.4.5. 植物を用いた室内通水試験

2.4.5.1. As 高蓄積植物オオバノイノモトソウ

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

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

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

2.4.5.2. 回分 As 吸収実験

2.4.5.2.1. 概要

実内容積 10L の吸収槽を作成して、As 濃度を 10, 100, 1,000 $\mu\text{g/L}$ とした模擬坑廃水を入れ、その中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 吸収速度を測定し、回分処理による As 除去の検討を行った。

2.4.5.2.2. 実験方法

オオバノイノモトソウのプラグ苗を入手し、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。この発泡スチロール板を水耕栽培液で満たした栽培タンク上に浮遊させた。水耕栽培液として、一般的に水耕栽培で用いられている Hoagland 溶液を、蒸留水で 5 倍希釈したものを使用した。Hoagland 溶液の組成は以下のとおりである。

5 mM KNO_3 , 2.5 mM $\text{K-PO}_4(\text{pH } 5.5)$, 2 mM MgSO_4 , 2 mM $\text{Ca(NO}_3)_2$ 50 μM Fe-EDTA,
70 μM H_3BO_3 , 14 μM MnCl_2 , 0.5 μM CuSO_4 , 1 μM ZnSO_4 , 0.2 μM NaMoO_4 , 10 μM NaCl ,
0.01 μM CoCl_2

栽培タンクは冬季以外は東北大学環境科学研究科の建物のベランダに置いた。また冬季は栽培タンクを室内に置き、栽培温度は室温とシェアコンで 20~25°C に維持した。光の条件は人工光で明期 16 時間/暗期 8 時間とした。また、藻や苔の発生を防ぐため、培養液面に光が当たらないようにアルミホイルで適宜遮光処理を施した。2 週間に 1 回ほどの頻度で培地を交換しながら、水耕栽培を約 1 年間継続して行った。予備吸収試験に使用した容器は 250mL のポリ瓶を用い、液量は 200mL とし、初期 As 濃度が 10,100,1000 $\mu\text{g/L}$ となるよう As(V)溶液を添加した。容器にオオバノイノモトソウの水耕栽培苗 1 株をセットし、試験を開始した。試験期間は 7 日間とし、1 日 1 回溶液を採取し As 濃度を測定した。温度条件は 25°C とし、人工気象器中で明期 16 時間/暗期 8 時間とした。回分吸収試験で使用した処理槽は図 2.4-12 に示したプラスチック製容器であり、表面積は 0.1m² である。また、水深 0.1m の位置に抜き出し用の穴を開けており、実内容積は 10L (0.01m³) である。回分試験ではこの穴を塞ぎ、水深 0.1m まで模擬坑廃水を入れ、発泡スチロール板で生育させたオオバノイノモトソウの水耕栽培株 24 株を浮かべて実験を行った。



図 2.4-12 回分吸収試験用の 10L 容器

2.4.5.2.3. 実験結果および考察

図 2.4-13～図 2.4-15 は 250mL のポリ瓶を用いて行った 7 日間の予備吸収実験の結果で、図 2.4-13 は初期 As 濃度 10 μ g/L、図 2.4-14 は初期 As 濃度 100 μ g/L、図 2.4-15 は初期 As 濃度 1000 μ g/L の結果である。

この予備試験の結果より、今回使用したオオバノイノモトソウの水耕栽培苗の大まかな傾向が把握できたので、次に 10L の容器を用いた回分吸収試験を行った。

図 2.4-16～図 2.4-18 はその結果で、図 2.4-16 は初期 As 濃度 10 μ g/L、図 2.4-17 は初期 As 濃度 100 μ g/L、図 2.4-18 は初期 As 濃度 1000 μ g/L の結果である。各濃度とも同一の試験条件で 3 回繰り返しの実験を行い、その平均値をグラフに図示した。いずれの場合も、As は時間の経過に従って吸収され、図 2-1 から図 2-3 の予備試験の場合とほぼ同様の傾向を示している。図 2-4 の初期 As 濃度 10 μ g/L の場合、7 日後の As 濃度は 1 μ g/L 以下まで低下している。また図 2-5 の初期 As 濃度 100 μ g/L の場合は、21 μ g/L、図 2.4-18 の初期 As 濃度 1000 μ g/L の場合は 670 μ g/L までそれぞれ濃度が低下している。

図 2.4-16 から図 2.4-18 の各時間 (t) の As 濃度のデータ (C) を初期の As 濃度 (C0) で割り、その自然対数値を縦軸にとってプロットした結果を図 2-7 に示す。図 2-7 より濃度ごとのデータはほぼ直線で近似できることから、各濃度の結果は(2.1)式で表現される擬一次反応で整理できることがわかる。

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (2.1) \text{式}$$

図 2.4-19 の各直線の傾き -k は一次反応速度定数であり、各初期 As 濃度に対するそれぞれの k の値をプロットした結果を図 2-8 に示す。また初期 As 濃度における速度定数 k の値を表 2-1 に示す。図 2.4-20 および表 2.4-1 初期 As 濃度と速度定数 k との関係から明らかなように、速度定数 k の値には初期濃度依存性があり、10-1000 μ g/L の範囲では初期濃度の値が高くなるにつれて k の値は小さくなっている。したがって速度定数には濃度依存性があり、今回の実験結果は全体としては一次反応で整理することはできないが、狭い濃度範囲では速度定数の値は一定とみなしてよいと考える。

表 2.4-2 回分試験結果のまとめは 10L の処理槽を使用し、24 株のオオバノイノモトソウの水耕栽培株を用いた場合の回分吸収試験の結果のまとめである。地上部と根の重量は試験終了後の水耕栽培株 24 株の合計の量で、乾燥重量で表記している。

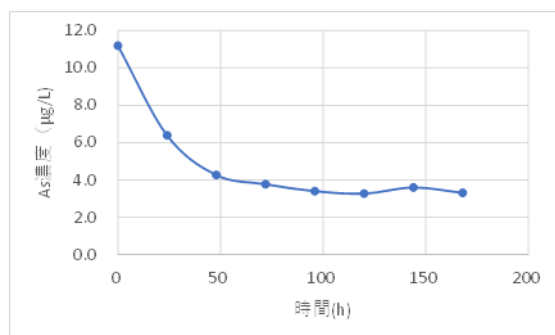


図 2.4-13 初期 As 濃度 10 μ g/L の結果 (予備試験)

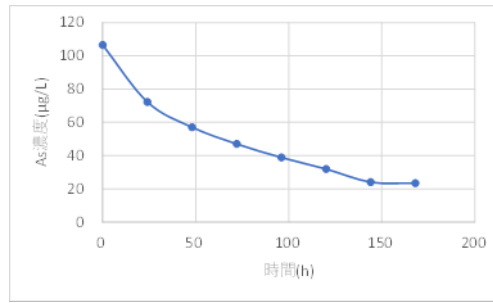


図 2.4-14 初期 As 濃度 100μg/L の結果（予備試験）

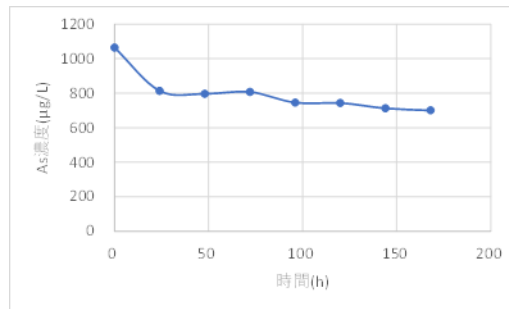


図 2.4-15 初期 As 濃度 1000μg/L の結果（予備試験）

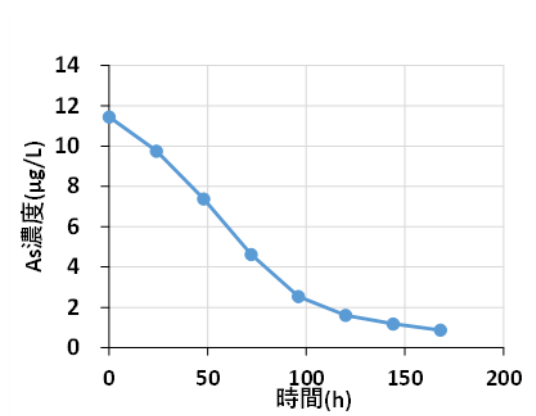


図 2.4-16 初期 As 濃度 10μg/L の結果（10L タンク）

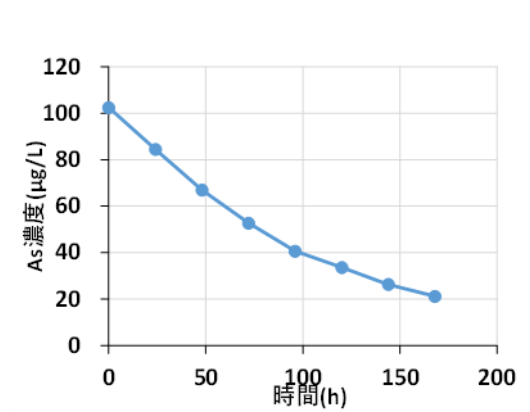


図 2.4-17 初期 As 濃度 100μg/L の結果（10L タンク）

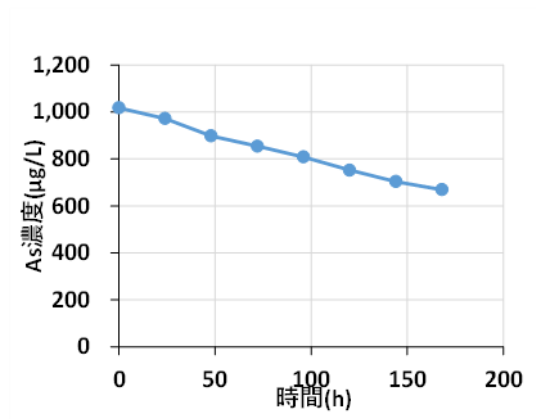


図 2.4-18 初期 As 濃度 1000μg/L の結果 (10L タンク)

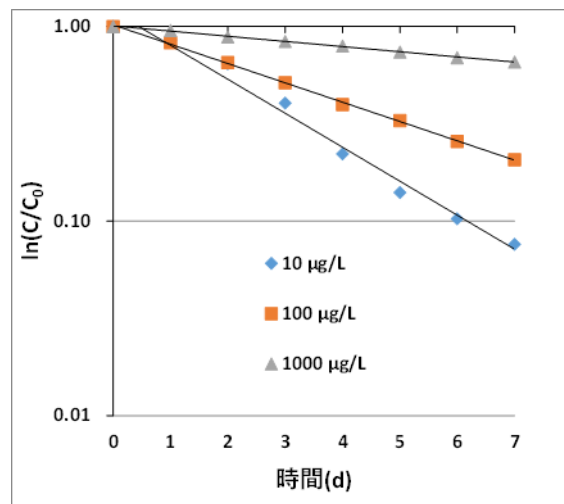


図 2.4-19 回分吸収実験データの片対数プロット

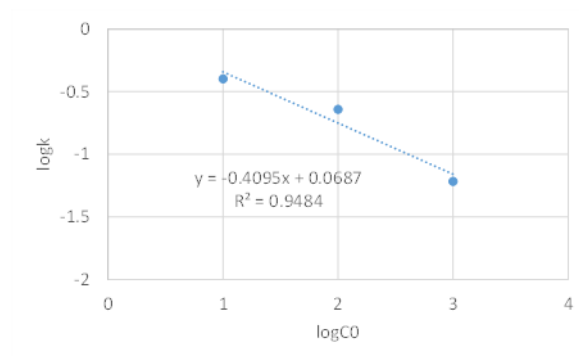


図 2.4-20 As 初期濃度と速度定数の関係

表 2.4-1 初期 As 濃度と速度定数 k との関係

初期 As 濃度	速度定数
10 μg/L	0.402 (1/d)
100 μg/L	0.229 (1/d)
1000 μg/L	0.061 (1/d)

表 2.4-2 回分試験結果のまとめ

初期 As 濃度(μg/L)	最終 As 濃度(μg/L)	地上部全重量(g)	根全重量(g)
10	0.9	40.9	6.2
100	21	41.1	7.9
1000	669	44.1	6.1

2.4.5.3. 連続 As 吸収実験

2.4.5.3.1. 概要

回分実験で用いた実内容積 10L の吸収槽を 3 槽直列につないだ連続処理装置を作成し、As 濃度を 10, 100, 1,000 $\mu\text{g/L}$ とした模擬坑廃水を連続通水して、各槽におけるオオバノイノモトソウによる As 吸収速度を測定し、連続処理による As 除去の検討を行った。

2.4.5.3.2. 実験方法

オオバノイノモトソウのプラグ苗の準備方法は 2.4.5.2.2 実験方法と同一である。回分吸収試験で使用した処理槽と同一の処理槽を 3 槽用意し、その中に、発泡スチロール板で生育させたオオバノイノモトソウの水耕栽培株を 1 槽あたり 24 株分浮かべた。連続処理実験は給液タンク (300L) から供給ポンプで 1 槽目の処理槽に給液し、そのオーバーフローを 2 槽目、3 槽目に順次ポンプで流入させ、3 槽目のオーバーフローを廃液タンクに流出させることで行った。供給液は As 濃度を 10, 100, 1,000 $\mu\text{g/L}$ とした模擬坑廃水（水道水に As が所定濃度になるようヒ酸を溶解させたもの）であり、流量は 10L/day、10.9L/day、12L/day の 3 段階に変化させて実験を行った。1 流量条件あたりおよそ 300L の模擬坑廃水を通水した。

連続処理試験装置の全容と栽培タンクの全体像を図 2.4-21 および図 2.4-22 に示す。



図 2.4-21 連続処理試験装置の全体像

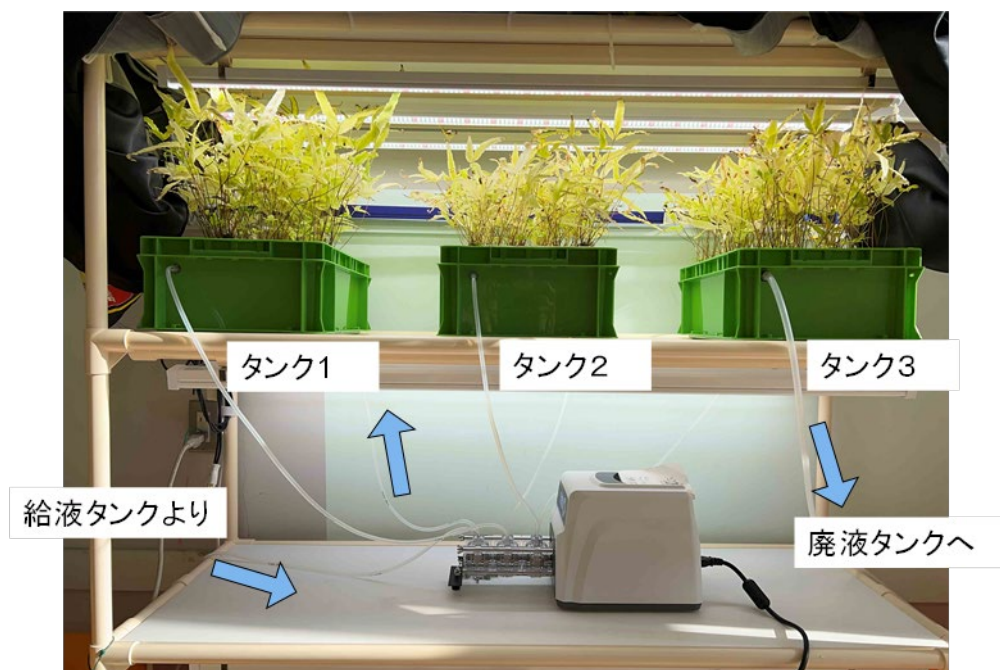


図 2.4-22 連続処理試験装置中の栽培タンク部分を拡大した写真

2.4.5.3.3. 実験結果および考察

図 2.4-23 は約 1 月間にわたり連続吸収試験を行った際のタンク 1 入口およびタンク 1～3 出口の As 濃度を図示したものである。

図 2.4-23 において試験開始時から 9 日目まで（期間 1）は、流量 10L/day（装置全体での滞在時間 3 日）、9 日目以降 16 日目まで（期間 2）は流量 12L/day（滞在時間 2.5 日）、16 日目以降 27 日目まで（期間 3）は流量 10.9L/day（滞在時間 2.75 日）としている。

図 2.4-23 において、各設定流量においてタンク 1-3 の出口の As 濃度が比較的安定した値をとっている部分のデータを平均してそれぞれの出口濃度とした。採用した濃度の値を表 2.4-3 に示す。

まず、タンク 1-3 全体を 30L の反応槽とみなした場合の結果について検討する。この場合、評価するデータは表 2.4-3 のタンク入口とタンク 3 出口の As 濃度のみとなる。表 2.4-4 に各期間で得られたデータの解析結果を示す。このうち As 負荷量は流量と入口の As 濃度の積であり、As 吸収量（1 日あたり）は入口と出口の As の濃度差と流量の積である。また速度定数は出口 As 濃度（C）を入口 As 濃度（C0）で割った値（ $\ln(C/C_0)$ ）の自然対数値を滞在時間（t）で割ることで得た値である。

As 吸収量で比較すると滞在時間 2.5 日と 3 日の間では 15%程度の差異しか見られていない。一方、速度定数では滞在時間 2.5 日の場合、3 日のときより 25%程度小さな値となっている。またこれらの値は回分実験で得られた初期 As 濃度 100 $\mu\text{g/L}$ のときの速度定数（0.229(1/day)）と同程度の値となっている。

なお、この条件ではオオバノイノモトソウ 72 株による As 吸収を評価しており、滞在時間 3 日の場合、オオバノイノモトソウ 1 株当たりの As 吸収量は 15.8 $\mu\text{g/day}\cdot\text{plant}$ という値になる。

次にタンク 1-3 をそれぞれ独立した反応槽として検討する。この場合の各タンクごとの解析結果を表 2.4-5（期間 1 の結果）、表 2.4-6（期間 2 の結果）、表 2.4-7（期間 3 の結果）に示す。

表 2.4-5 から表 2.4-7 の結果のうち、各期間（設定流量）におけるタンクごとの 1 日あたりの As

吸収量をまとめて図示した結果を図 2.4-24 に示す。図から明らかなように、As の吸収は主にタンク 1 で行われ、タンク 2 と 3 ではあまり As が吸収されていない。このうち期間 1（流量 10L/day）においては、タンク 1 では As 濃度 200→121 µg/L を達成、1 株あたり As 吸収量は 32.9 µg/day・plant、As の 69% がタンク 1 で吸収されている一方で、タンク 2 では As の 11%、タンク 3 では 20% しか吸収されていない。他の期間でも同様の傾向となっている。

図 2.4-25 はタンク 2 とタンク 3 において、タンク 1 と同じ As 吸収速度定数で反応が進行した場合の、As 吸収量の期待値（タンク 1 と同じ速度定数で反応が進行すると仮定して計算した値）と実測値を比較したものである。実測値は期待値を大幅に下回っており、特にタンク 2 における吸収が悪くなっていることが明らかである。

タンク 2 における As 吸収効率の理由としては、表 2.4-8 に示したようにバイオマス重量が他の 2 タンクに比べて小さくなっていたことが考えられる。試験期間中にタンク 2 ではバイオマスが成長しなかったと考えられるが、なぜそうなったかの理由は不明である。なお、終了時の各タンクの pH 値や有機物濃度（TOC）などに差異は認められなかった。

次にタンク 1 と同じ As 吸収効率（同じ速度定数で吸収が進行）と仮定した場合の、タンク 2 とタンク 3 における結果の推定を行った。結果を表 2.4-9 から表 2.4-11 に示す。赤字で書かれた部分が推定された数値である。

表 2.4-9 の期間 1（流量 10g/L）の場合における As 吸収量の実測値と期待値の比較を図 2.4-26 に示す。タンク 1-3 での 1 日あたりの As 吸収量は 1.14mg/day（実測値）から 1.56mg/day（期待値）となり 37% 増加する。またタンク 3 出口の As 濃度は 86µg/L から 44µg/L と約半分に減少することが期待できる。結果は省略するが他の期間でも同様となっている。

以上これまでの結果をまとめると、本年度の模擬坑廃水を用いた小規模な室内での連続試験により、一部推定値はあるものの以下の実績が得られたことになる。

- ・ 反応槽の形状：表面積 0.1m²×水深 0.1m（実容積：0.01m³=10L）
- ・ 反応槽の数：3 槽（直列）
- ・ 植物の栽培密度：240 株/m²
- ・ 流量 0.01m³/day（滞在時間 3 日）で入口 As 濃度 200µg/L→出口 As 濃度 44µg/L
- ・ 反応槽における As 吸収の速度定数：0.503 (1/day)

この結果に基づいて、モデル鉱山における推定湧水量（200L/min）の 1/400 の流量（0.5L/min=0.72m³/day）で、あらかじめ Fe と大部分の As を除去したのちの処理水（As 濃度：200µg/L）を対象としたパイロットプラントの概念的な設計を行う。この場合、オオバノイノモトソウによる処理後の目標 As 濃度は排水基準の 1/2 の 50µg/L とする。

処理水の As 濃度を 200 から 50µg/L まで低下させるのに必要な滞在時間を計算すると 2.76 日（= $\ln(200/50)/0.503$ ）となるため、反応槽の総容積は 1.98m³（=0.72×2.76）となる。本年度の試験で使用した装置（水深 10cm）を用いた場合、198 個を直列に配置することになり、また必要なオオバノイノモトソウの株数は 4800 株となる。

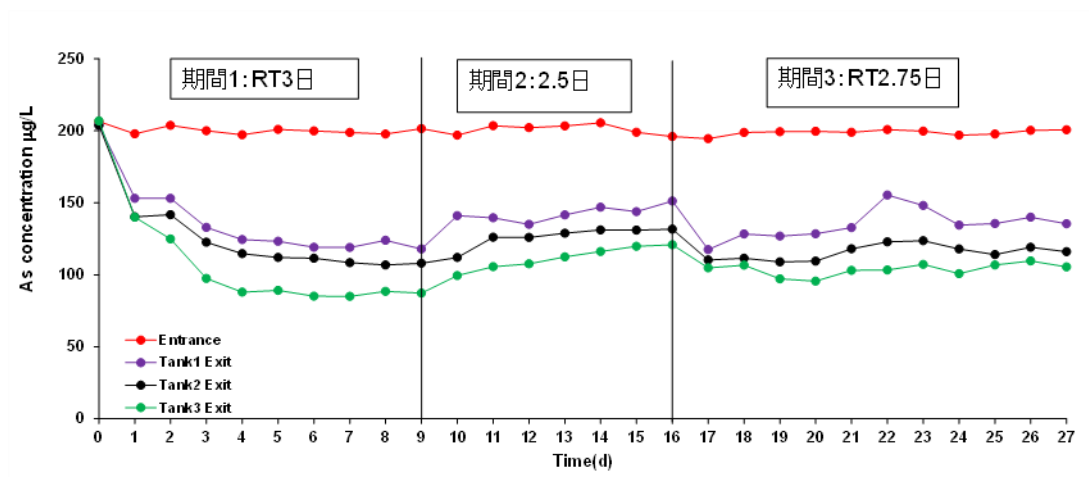


図 2.4-23 連続吸収試験の結果、タンク入口と各タンク出口の As 濃度の推移

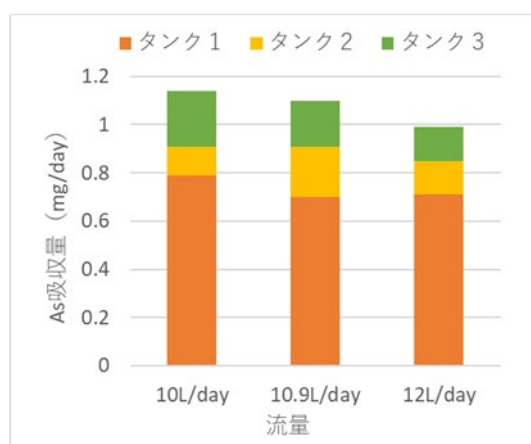


図 2.4-24 タンクごとの As 吸収量

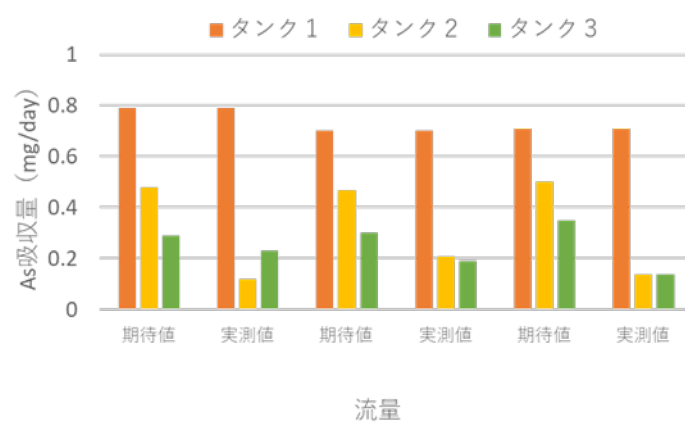


図 2.4-25 各タンクにおける As 吸収量の期待値と実測値

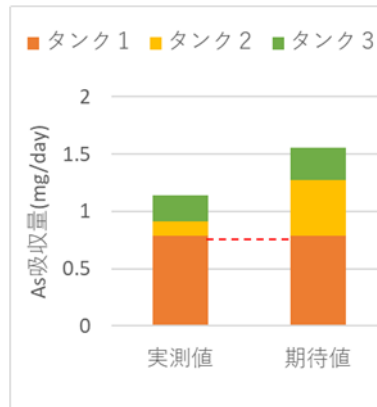


図 2.4-26 As 吸収量の期待値と実測値（期間 1 の場合）

表 2.4-3 各試験期間におけるタンク入口と出口の As 濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）

	タンク入口	タンク 1 出口	タンク 2 出口	タンク 3 出口
期間 1（10L/day）	200	121	109	86
期間 2（12L/day）	200	141	129	119
期間 3（10.9L/day）	200	136	117	100

表 2.4-4 タンク 1-3 全体を 30L の反応槽とみなした場合の結果の解析

	As 負荷量 (mg/day)	タンク出口 As 濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）	As 吸収量 (mg/day)	速度定数 (1/day)
期間 1（10L/day）	2	86	1.14	0.281
期間 2（12L/day）	2.4	119	0.97	0.207
期間 3（10.9L/day）	2.18	100	1.09	0.253

表 2.4-5 タンク 1-3 を独立した反応槽とした場合の期間 1 における解析結果

期間 1 (1.0 日)	流量 (L/day)	タンク入口濃度 ($\mu\text{g/L}$)	タンク出口濃度 ($\mu\text{g/L}$)	As 負荷量 (mg/day)	1 日当たりの 吸収量 (mg/day)	速度定数 k(1/day)
タンク 1	10	200	121	2	0.79	0.503
タンク 2	10	121	109	1.21	0.12	0.104
タンク 3	10	109	86	1.09	0.23	0.237

表 2.4-6 タンク 1-3 を独立した反応槽とした場合の期間 2 における解析結果

期間 2 (0.83 日)	流量 (L/day)	タンク入口濃度 ($\mu\text{g/L}$)	タンク出口濃度 ($\mu\text{g/L}$)	As 負荷量 (mg/day)	1 日当たりの 吸収量 (mg/day)	速度定数 k(1/day)
タンク 1	12	200	141	2.4	0.71	0.42
タンク 2	12	141	129	1.69	0.14	0.107
タンク 3	12	129	117	1.55	0.14	0.118

表 2.4-7 タンク 1-3 を独立した反応槽とした場合の期間 3 における解析結果

期間3(0.92日)	流量 (L/day)	タンク入口濃 度 (μg/L)	タンク出口濃 度 (μg/L)	As 負荷量 (mg/day)	1日当たりの 吸収量 (mg/day)	速度定数 k(1/day)
タンク 1	10.9	200	136	2.18	0.7	0.421
タンク 2	10.9	136	117	1.48	0.21	0.164
タンク 3	10.9	117	100	1.28	0.19	0.171

表 2.4-8 試験終了時のタンクごとのバイオマス重量の比較

	地上部全重量(g)	根全重量(g)
タンク 1	39.1	14.1
タンク 2	28.0	7.9
タンク 3	43.1	12.3

表 2.4-9 期間 1 でタンク 1 と同じ反応速度定数で As 吸収が進行した場合の推定値

期間1(1.0日)	流量 (L/day)	タンク入口濃 度 (μg/L)	タンク出口濃 度 (μg/L)	As 負荷量 (mg/day)	1日当たりの 吸収量 (mg/day)	速度定数 k(1/day)
タンク 1	10	200	121	2	0.79	0.503
タンク 2	10	121	73.2	1.21	0.48	0.503
タンク 3	10	73.2	44.3	0.73	0.29	0.502

表 2.4-10 期間 2 でタンク 1 と同じ反応速度定数で As 吸収が進行した場合の推定値

期間2(0.83日)	流量 (L/day)	タンク入口濃 度 (μg/L)	タンク出口濃 度 (μg/L)	As 負荷量 (mg/day)	1日当たりの 吸収量 (mg/day)	速度定数 k(1/day)
タンク 1	12	200	141	2.4	0.71	0.42
タンク 2	12	141	99.4	1.69	0.5	0.42
タンク 3	12	99.4	70.1	1.19	0.35	0.42

表 2.4-11 期間 3 でタンク 1 と同じ反応速度定数で As 吸収が進行した場合の推定値

期間3(0.92日)	流量 (L/day)	タンク入口濃 度 (μg/L)	タンク出口濃 度 (μg/L)	As 負荷量 (mg/day)	1日当たりの 吸収量 (mg/day)	速度定数 k(1/day)
タンク 1	10.9	200	136	2.18	0.7	0.421
タンク 2	10.9	136	92.5	1.48	0.47	0.42
タンク 3	10.9	92.5	62.9	1.01	0.3	0.421

2.4.5.4. 検討課題

今後の検討課題として、以下の点があげられる。

①タンクの水深（現状 10cm）

オオバノイノモトソウの根は 20cm 以上伸長しており、タンクの底で根同士が絡み合っている状態であり、根からの As 吸収効率の低下をもたらしていると考えられるため、タンクの水深を深くする必要がある。R5 年度の試験ではタンクの水深を 20cm として検討したい。

②オオバノイノモトソウのサイズと栽培密度

現状の地上部の体長は 30cm 以上で、栽培密度は 240 株/m² である。さらに地上部を成長させた場合、過密栽培の恐れがある。そのため R5 年度は体長を 40-50cm まで成長させたオオバノイノモトソウを用いて栽培密度の適正範囲を検討する。

2.4.6. 坑廃水の曝気試験

2.4.6.1. 坑廃水の曝気試験とその結果

集水井とボーリング孔より採水したサンプルが到着した後に 1 晩振とうすることで曝気を促し、溶存する Fe を全て懸濁物として処理する曝気試験を行った。

図 2.4-27 は採水サンプルの曝気試験における曝気後 Fe, As 濃度、Fe, As 除去率を示す。Fe 濃度において、集水井とボーリング孔において曝気後の濃度は検出下限未満となっており、Fe 除去率も概ね 100% であることから溶存 Fe を曝気により完全に処理できたと考えられる。集水井の As 濃度において、曝気後は 0~3 mg/L となり、未処理のものの As 濃度は 2~8 mg/L であるため、60~100% の As 除去率となった。また、ボーリング孔の As 濃度において、曝気後は 5~7 mg/L となり、未処理のものの As 濃度は 18~21 mg/L であるため、60~75% の As 除去率となった。

以上より、対象となる坑廃水を曝気することで大部分の As が除去可能であると考えられる。従って、鉄粉槽に通水する前に曝気処理を施すことで溶存 Fe を殿物として処理し、さらに As 濃度を低下させることができるため、鉄粉槽の負荷を低減させることができると考えられる。

また、図 2.4-28 は集水井における As^{5+} 率と As 除去率の関係を示す。集水井 1, 2 において、 As^{5+} 率と As 除去率の間に正の相関関係があることから、 As^{5+} 率が高ければ曝気による As の除去効率が大きいものと考えられる。

また、 As^{5+} 率が比較的低い場合は 60% 程度の As 除去率であり曝気後の As 濃度も 1mg/L 以上となり、As 高蓄積植物を植えた人工湿地だけでは処理の難しい濃度となる。従って、集水井の水質によっては曝気と人工湿地のみでは As 処理は難しく、顆粒状鉄粉槽により Fe を供給する必要があるものと考えられる。

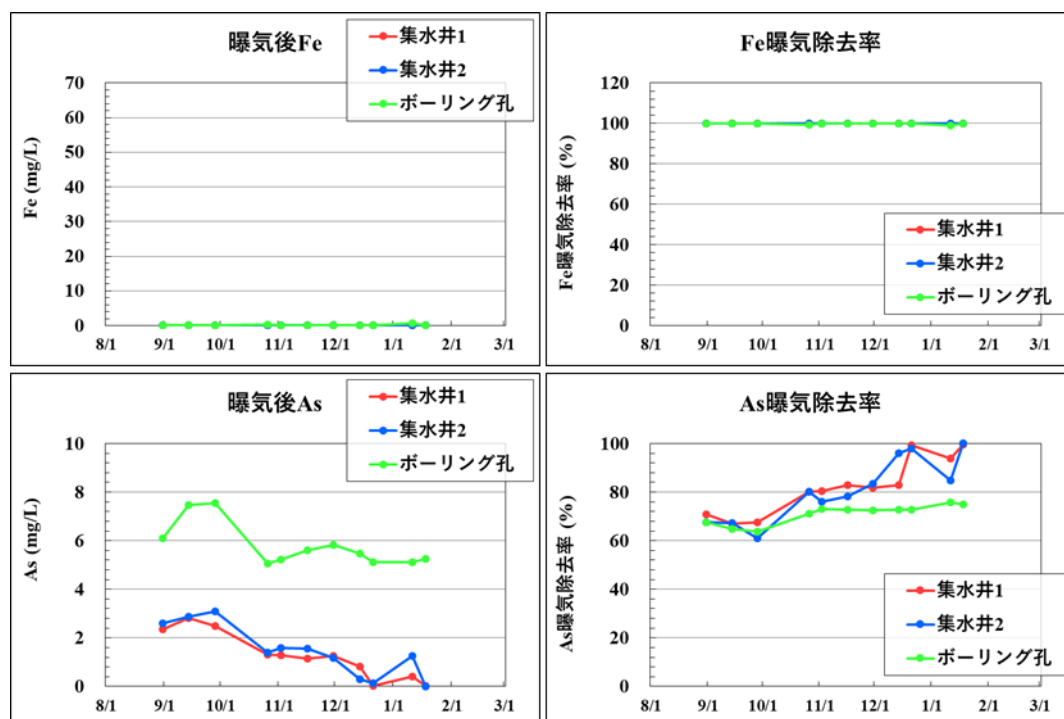


図 2.4-27 採水サンプルの曝気試験における曝気後 Fe, As 濃度、Fe, As 除去率

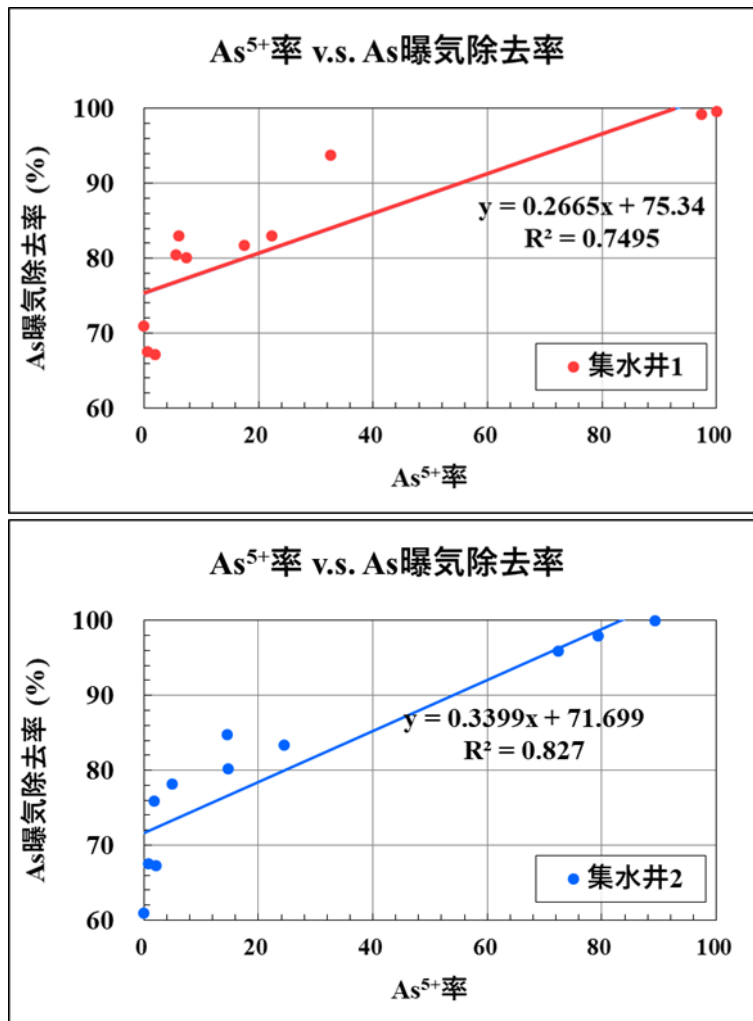


図 2.4-28 集水井における As^{5+} 率と As 除去率の関係

2.4.7. 新提案するパッシブトリートメント

2.4.7.1. 新提案するパッシブトリートメントの概要

本技術では、1 段目に鉄粉槽、2 段目に曝気ろ過槽、3 段目に As 高蓄積植物を植えた人工湿地を提案した。しかし、MSI-XG の室内通水試験の結果より、鉄粉通水後に植物の生育阻害の恐れがある溶存 Fe が存在しないことから、鉄粉槽の後段に曝気ろ過槽を設ける必要はないと判断した。また、集水井の水を曝気することで溶存 Fe を完全に処理すると同時に 60～100% の大部分の As を除去することができた。

以上より、3 段処理は変わらないが、1 段目に曝気ろ過槽、2 段目に鉄粉槽、3 段目に As 高蓄積植物を植えた人工湿地とすることで効率よく As を除去することができるものと考えられる。図 2.4-29 はその模式図を示す。ただし、次年度事業においては、鉄粉槽の詰まりや内容物の交換などの情報も踏まえて、引き続き同様の水質の坑廃水に対するプロセスについて検討を進める。

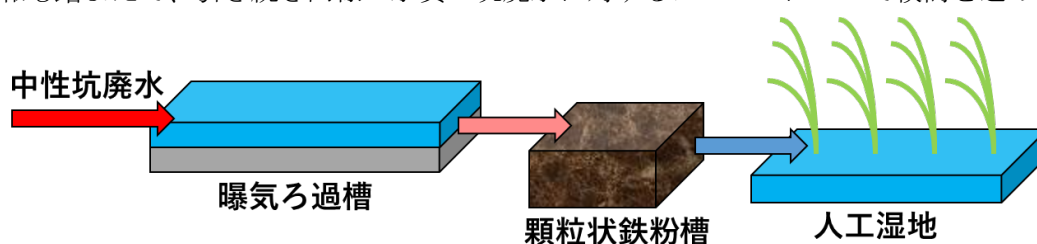


図 2.4-29 新提案する PT の模式図

2.4.8. まとめ

2.4.8.1. 本技術のまとめ

鉄粉を用いた室内通水試験結果として、SV1 の条件で 100 日程度は As 濃度の目標値を達成でき、鉄粉カラムを通る過程で溶存 Fe は消費されることも明らかとなった。通水溶液の DO が詰まりやすさと As 除去能力に影響を及ぼしていると考えられ、DO が高い場合は As 吸着能力が低下し、鉄粉の酸化を促進させることでカラムを詰まりやすくするものと考えられる。通水するカラムの形状が詰まりやすさと As 除去能力に影響を及ぼしていると考えられ、カラムが細長い場合は As 吸着能力が向上するのに対し、カラムを詰まりやすくするものと考えられる。

植物を用いた室内通水試験結果として、実容積 10L の反応槽を 3 槽直列に配置し滞在時間を 3 日とした場合、給液 As 濃度 200 μ g/L を 1/4 以下の濃度まで低減可能なことが示された。反応槽の水深が植物の成長と植物による As 吸収を制限しており、装置の形状の変更により As 除去能力を向上させる可能性が考えられた。

現地坑廃水の分析結果として、処理対象となる集水井の水質は 2022 年 8 月～2023 年 2 月までの間、T-As 濃度 2～8 mg/L、T-Fe 濃度 30～45 mg/L であり、12 月以降は As⁵⁺が支配的になり As の価数に大きな変化があった。また、集水井の水を 1 晩振とうすることで曝気し、溶存する Fe を全て懸濁物として処理した後の As 濃度は 0～3 mg/L となり、60～100% の As 除去率となった。従って、集水井の水質によっては曝気と人工湿地のみでは As 処理は難しく、顆粒状鉄粉槽により Fe を供給する必要があるものと考えられる。

以上より、3 段処理は変わらないが、1 段目に集水井の水を曝気する曝気ろ過槽、2 段目に顆粒状鉄粉を充填した鉄粉槽、3 段目に As 高蓄積植物を植えた人工湿地を設けた方が効果的であると今年度事業では判断した。ただし、次年度事業においては、鉄粉槽の詰まりや内容物の交換などの情報も踏まえて、引き続き同様の水質の坑廃水に対するプロセスについて検討を進める。

2.5. 高濃度 Zn、Cd 処理技術

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する。

令和 4 年度事業では、モデル鉱山の坑道内において、前段に石灰石、後段に PAdeCS (Phosphorus Absorbent derived from Concrete Sludge) を充填した 2 つの中和槽からなる小規模連続試験を実施し、石灰石と PAdeCS を組み合わせた二段階中和プロセスの最適な処理条件と長期的な運用を見越したメンテナンス方法等の検討を行った。後段の PAdeCS 槽を通過した処理水で Cu と Pb は pH7~8 程度、Zn と Cd には pH9~10 程度で概ね排水基準値を下回り各金属の処理が可能であった。各槽における滞留時間 (HRT) は、石灰石槽で 2 時間以上、PAdeCS 槽で 3~4 時間程度確保する必要がある。また、後段反応槽への充填物として PAdeCS に石灰石、もしくはウッドチップを混ぜることで pH を調整しやすく、系内に殿物を捕捉できる点で有効であることが示された。水温低下による影響について、7°C 以上の水温下では PAdeCS による pH 上昇・処理性を失わないことが示唆された。

次に、小規模連続試験で得られた各反応槽の中和殿物について固体分析を実施した。殿物は非晶質であり、PAdeCS 槽の充填物による殿物組成の違いは小さいとみられる。XRF によって得られた元素組成から、発生する殿物は炭酸塩、ケイ酸塩を含むことが示唆された。一部の条件では XRD において ZnSiO_3 のピークが確認されたことから Zn についてはケイ酸塩としても除去されている可能性が高い。

最後に、小規模連続試験の結果を踏まえ、来年度にモデル鉱山で実施予定の通水量 50L/min 規模の実証規模試験の試験計画について記載する。実証規模試験では石灰石槽、反応槽、沈降槽の 3 槽を設置して試験を実施する計画で、反応槽には PAdeCS とウッドチップを混合したものを充填する計画。今年度は反応槽の造成、配管・給排水の設備工事、内容物の充填を行った。

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、重金属素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する。

2.5.2. 実施内容

高濃度の Zn、Cd を含むモデル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、同鉱山内敷地内で現地試験を実施し、処理プロセスの最適化を行う。更に既往の研究で得られた知見も踏まえて、実証規模試験に向けての詳細設計、試験設備の設置を行った。

今年度の実施内容の概要は下記の通りである。

① 坑廃水データの収集、及び解析

既往の研究で取得したデータに加え、処理プロセスの最適化に資する水量・水質等のデータを取得し、評価を実施した。

② 小規模連続試験

モデル鉱山の坑道内に設置した小規模連続試験設備で実坑廃水を用いた試験を行い、既往の研究で構築したプロセスの評価、および最適化を実施した。

③ 実証規模試験の準備

小規模連続試験の結果を踏まえ、実証規模試験を実施するための準備を実施した。具体的には処理プロセスの検討、試験設備の設計を実施した。

2.5.3. 既往の研究情報

過年度（令和 2 年度）事業の検討から、金属濃度の高い坑廃水は開放型水路で一般的に用いられる石灰石中和槽は通過後も pH6 程度に留まり、後処理として想定される人工湿地（表面流型湿地、及びに浸透流型湿地）を通過しても重金属処理は困難であることがわかっている。このことから金属濃度の高い坑廃水に対して人工湿地を導入するための課題として、中和槽における処理性を高めることが重要である。

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候補となった。PAdeCS はコンクリート成形する際に発生するコンクリートスラッジを再資源化したものである。PAdeCS には CaCO_3 に加えて Ca(OH)_2 が含まれており、石灰石と比較して高い pH 上昇効果が見込まれる。また、石灰石による中和の際に槽内に HCO_3^- が供給され、Cu、Pb 等は水酸化物や水酸化物より低い pH 帯で沈殿する

炭酸塩としての処理が可能であることが示唆されている。

一方で、pH の過剰な上昇と殿物蓄積に伴う水路の閉塞による中和効果の低減が PAdeCS の課題として挙げられる。PAdeCS の反応性を抑えるため、石灰石やウッドチップを混合し、PAdeCS と坑廃水の接触面積の低減が試みられたが、検討は十分に行われていない。特にウッドチップについては、Dispersed Alkaline Substrate (DAS) と呼ばれる、比表面積が大きく反応性の高い石灰石粉末とウッドチップを組み合わせた中和プロセスにおいて、水路の閉塞を低減する効果が認められている。(Delgado et al., 2019; Bonnail et al., 2023)

本年度の調査研究では、石灰石と PAdeCS を組み合わせた二段階中和プロセスの最適化と実証規模試験に向けての検討を実施する。図 2.5-1 に二段階中和プロセスの概要を示す。

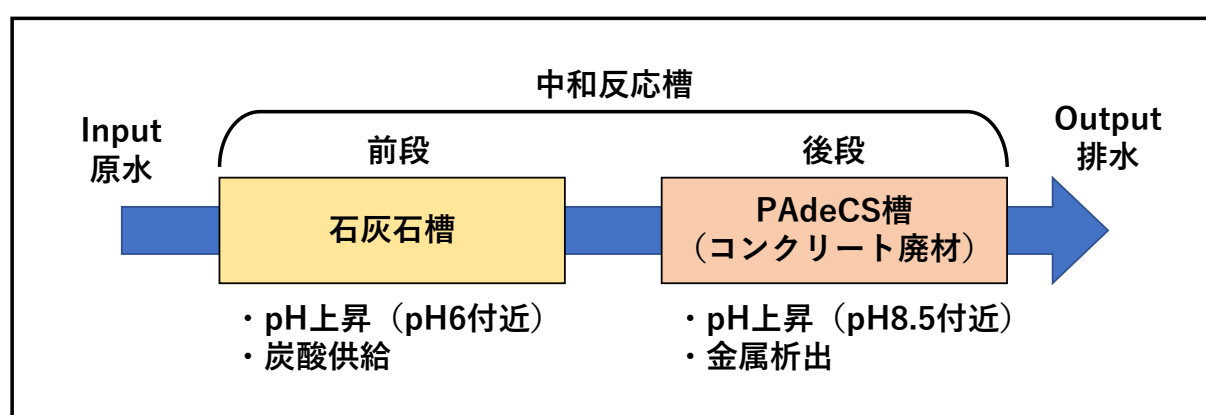


図 2.5-1 二段階中和プロセスの概要

二段階中和プロセスは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 を沈殿させることで後段での負荷量と pH 上昇に必要な中和剤量を抑制しつつ、HCO₃⁻を供給する。後段では槽内に PAdeCS を充填してさらに pH を上昇させ、前段で供給された HCO₃⁻による炭酸塩や水酸化物として沈殿除去を目指したプロセスである。

2.5.4. 対象とする坑廃水の水質調査

2019 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。2019 年から 2023 年の平均値・最大値・最小値を表 2.5-1 に、金属濃度の推移を図 2.5-2 に示す。

表 2.5-1 坑内水の流量及び水質（2019/1/1～2023/1/31）

	pH	流量 (L/min)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Si (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
平均値	4.0	87	20	10	2.1	0.23	1.9	4.7	7.2	15	134
最大値	5.1	235	52	26	4.3	0.54	18	11	9.3	26	300
最小値	3.2	38	9.4	3.6	0.7	0.11	0.3	1.7	4.9	10	94

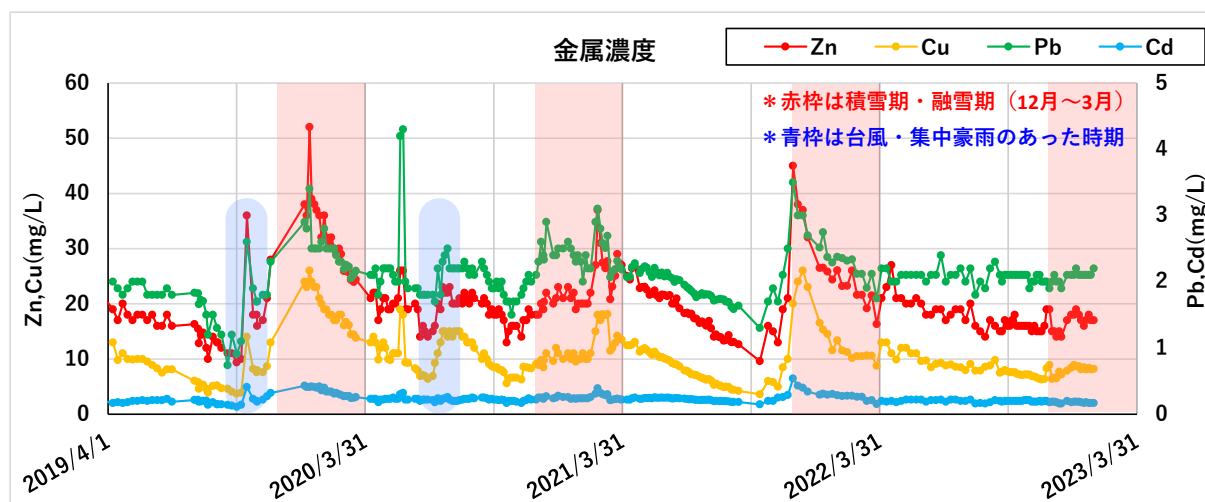


図 2.5-2 坑内水の金属濃度推移

モデル鉱山では Zn、Cu、Pb、Cd の 4 種の金属で排水基準値を超過しており、期間平均が pH4 前後の酸性坑廃水である。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。また、年度によって差が大きく、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 倍を超える年もある。モデル鉱山において通年での PT 処理を適用する際には、冬季の大幅な金属濃度上昇への対応が課題である。

2.5.5. 小規模連続試験設備

2.5.5.1. 目的

実証規模試験設備の設計と運用管理手法の確立のため必要となる情報の取得を目的とし、以下の事項に対し検討を行う。

① 最適条件の検討

後段の PAdeCS 槽で複数の混合物の組み合わせ条件を実施することにより、最適な充填物条件・滞留時間（HRT）条件の評価を実施する。

② 運用データの取得

通年の試験を実施することにより、発生殿物による被覆等の影響・水温変化による反応性への影響・メンテナンス等の長期的な運用に必要なデータを取得する。

2.5.5.2. 実施概要

現地試験の実施状況について図 2.5-3 に示す。試験設備は気温の変化による PAdeCS の反応性への影響や冬季配管凍結を防ぐため鉱山坑道内に設置した。反応槽については前段、後段共に鉛直流で槽の上方から下方へ連続通水する方式とした。坑廃水の原水受槽から前段の石灰石槽、及び中間受槽から後段の PAdeCS 槽への送水と流量設定は通水ポンプで行った。前段の石灰石槽は容積 85.8L（底面積 2145cm²、高さ 40cm）の槽に内容物厚 30cm、水位 35cm、後段の PAdeCS 槽は容積 24L（底面積 600cm²、高さ 40cm）の槽に内容物厚 30cm、水位 30cm とした。後段の PAdeCS 槽は槽内の殿物堆積状況が判るように透明な反応槽とし、メンテナンス時に殿物を系外に排出す

る目的で排水ドレン配管を、殿物被覆抑制の目的でバブリング配管をそれぞれ槽の下部に設置した。

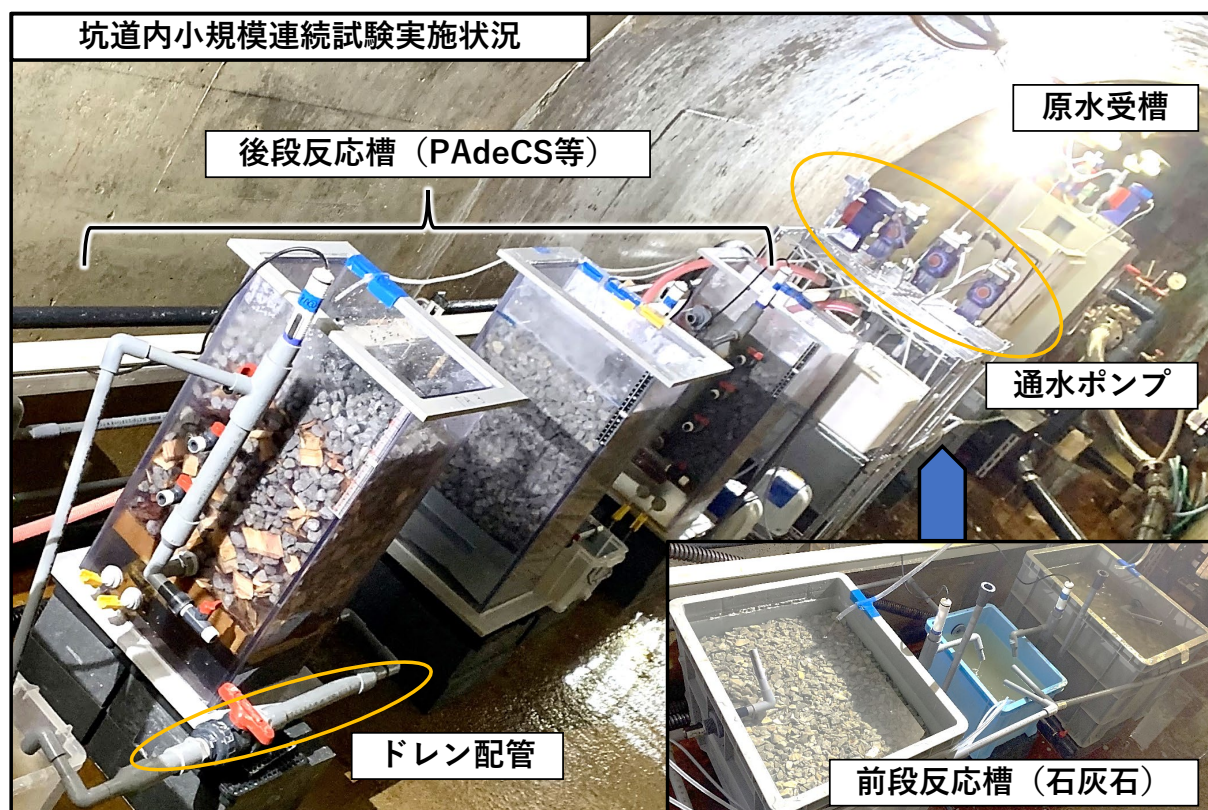


図 2.5-3 小規模連続試験実施状況

各反応槽に充填する内容物と試験条件を表 2.5-2 と図 2.5-4 に示した。前段には粒径が 5～20 mm の石灰石を充填し、HRT 及び粒径による検討を行った。後段の PA1 には PAdeCS のみ、PA2 には PAdeCS と石灰石、PA3 と PA4 には PAdeCS とウッドチップを異なる混合比率で充填し反応処理性、メンテナンス性等の検討を行った。

表 2.5-2 小規模連続試験条件

条件	充填物	HRT(h) (PAdeCS充填量換算)	流量 (mL/min)
石1	石灰石	2	240
石2	石灰石	4	120
PA1	PAdeCS	3→4 (12/2以降)	48→36 (12/2以降)
PA2	PAdeCS (50%) 石灰石 (50%)	3→4 (12/2以降)	24→18 (12/2以降)
PA3	PAdeCS (50%) ウッドチップ (50%)	3→4 (12/2以降)	24→18 (12/2以降)
PA4	PAdeCS (33.3%) ウッドチップ (66.7%)	3	16

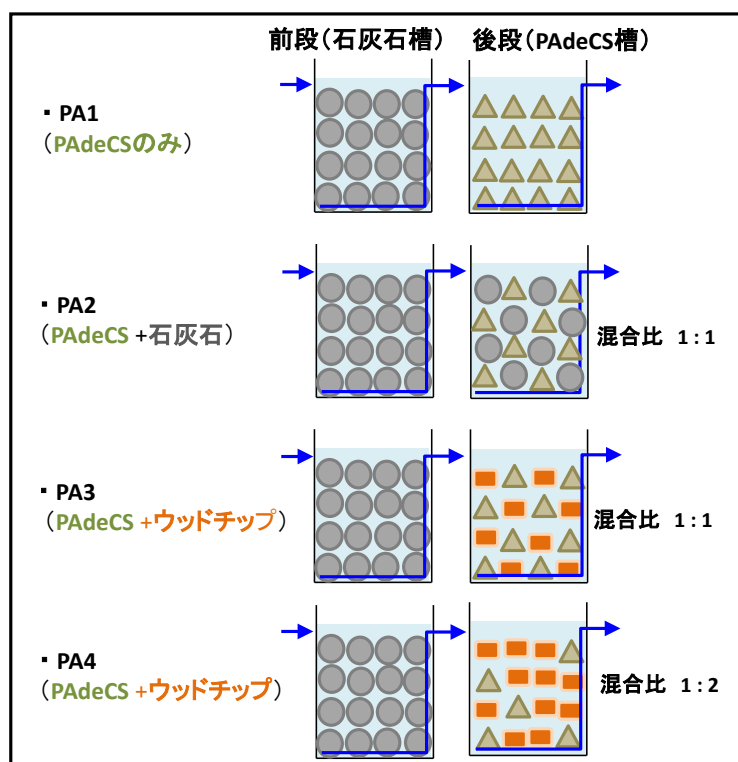


図 2.5-4 反応槽に充填する内容物

反応槽で使用する充填物の概要を表 2.5-3 に示した。PAdeCS の平衡 pH は pH12 程度のため単独で運用する場合、過剰に pH が上昇する可能性が高い。そのため、PAdeCS による過剰な pH 上昇の抑制を目的として後段反応槽には石灰石、もしくはウッドチップを混合し、その効果について検討した。原水や処理水中の金属元素濃度は ICP-OES、及び ICP-MS で測定を行い、 HCO_3^- 濃度は無機炭素分析計 (IC) にて測定した溶存炭素量から換算した。

表 2.5-3 反応槽に充填する中和剤、ウッドチップの概要

種類	石灰石	PAdeCS	ウッドチップ
平衡pH	pH7~7.5	pH12~12.5	pH4.5~5
平衡時の炭酸イオン濃度	20~25mg/L	8~12mg/L	—
主な構成成分 (XRD)	CaCO_3	CaCO_3 、 Ca(OH)_2	—
主な構成元素 (mass%) (XRF)	Ca : 70.1% Mg : 0.386% Si : 0.182% Al : 0.0212%	Ca : 43.5% Mg : 0.7% Si : 9.87% Al : 3.16%	—
空隙率	0.45 (5-20mm)	0.48 (20-40mm)	0.63 (20-40mmで破碎)
取り扱い・調達コスト	・単価が安く、調達は容易 ・粒径の自由度は高い ・バッシュでの使用実績も多い	・コンクリート廃材から製造 ・粒径の調整は比較的容易 ・密度もある程度調整可能	・木の幹を破碎して加工 ・樹皮と木材部分両方を含む ・自然乾燥したものを使用
試験への使用目的 (期待される事項を含む)	・pH6程度までの上昇 (Fe、Alの除去) ・炭酸イオンの供給 ・PAdeCSのpH上昇の抑制	・pH8~10程度までの上昇 (Zn、Cu、Pb、Cdの除去)	・PAdeCSのpH上昇の抑制 ・槽内での殿物蓄積の抑制

2.5.5.3. 結果

(1) pH・水温の推移

試験期間中の pH を図 2.5-5 に、水温を図 2.5-6 に示した。前段の石灰石槽では HRT が 2 時間の条件で、7 か月経過後も pH6 を維持していた。ゆえに、殿物の被覆等による影響は少ないと考えられる。後段の PA1～3 は約 2 か月程度で pH が低下して pH8 を下回り、処理が不安定となった。メンテナンスとして排水ドレンを実施し、槽内の殿物を槽の系外へと排出したことで pH が約 1 か月程度保持された。2 度実施した排水ドレンについて、槽内に滞留している殿物を排出する目的で実施した 1 回目の効果は pH が大幅に回復したことから非常に効果的であったものの、短期間の頻度での実施を想定した 2 回目は pH の回復傾向は顕著にみられなかった。PA1～3 については HRT の設定条件がやや短い可能性があったため、HRT を 3 時間から 4 時間に変更したところ pH は安定的に推移するようになった。また、PA4 はメンテナンス無しで約 7 か月間 pH が維持されている状況であった。pH が 10 程度でやや高い傾向が継続している課題点もあるが、HRT を微調整すれば対応できる可能性が高いと考えられる。

通年で試験をする際の懸念事項として冬季の水温低下による反応性低下が挙げられる。試験期間中の水温は 11 月以降 10℃を下回り、冬季期間では 8℃前後で推移しているが、後段の PA1～4 において冬季期間中も大きな pH の低下などは確認されていない。このことから、水温が 7～10℃程度の低温状況下でも PAdeCS による反応性への影響は小さいとみられる。

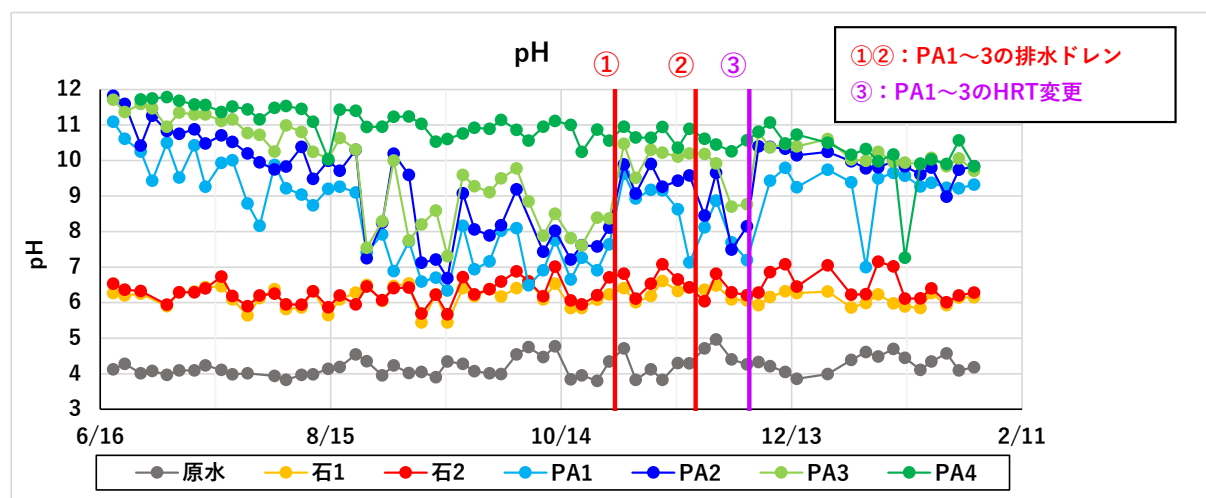


図 2.5-5 各反応槽の pH 推移

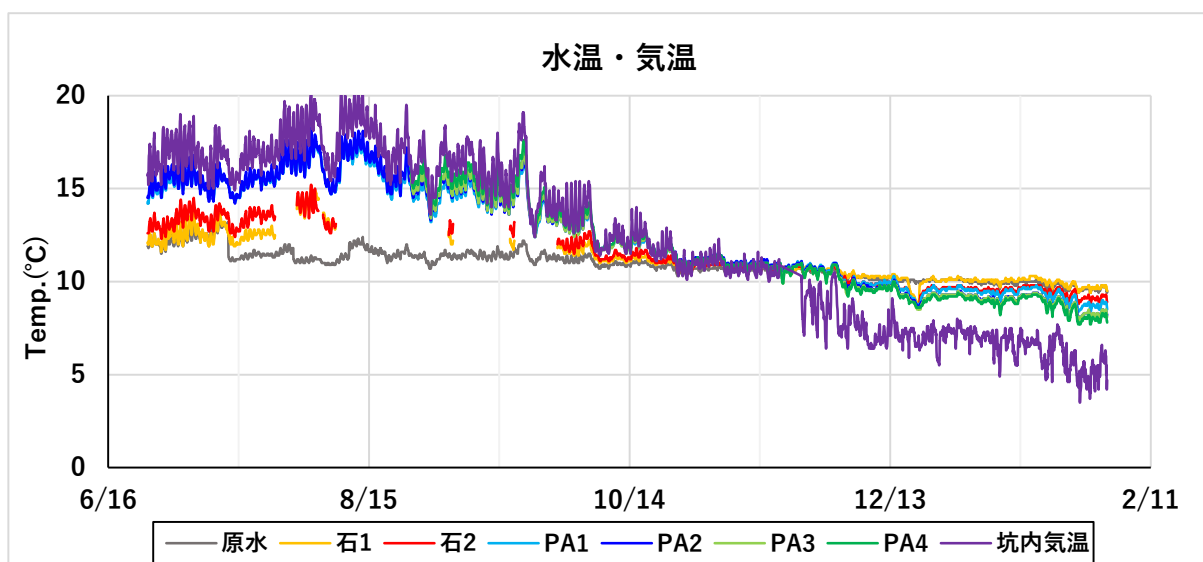


図 2.5-6 各反応槽の水溫、及び坑内の氣溫推移

(2) 前段反応槽の Fe 濃度

前段の石灰石槽における Fe の濃度推移を図 2.5-7 に示した。Fe のろ過分の濃度が概ね 0～0.5mg/L で推移する一方で、未ろ過の Fe 濃度が試験開始から 2 か月程度は高い状況が継続し、懸濁物質として確認されている。このことから、試験開始から 2 か月程度は Fe が前段反応槽内で析出するものの、系内で捕捉するには至っていないとみられる。2 か月目以降、未ろ過の Fe 濃度も低下しているため石灰石槽で Fe はほぼ捕捉されている。ある程度の Fe が析出し、系内に滞留することで、捕捉しやすくなると考えられる。

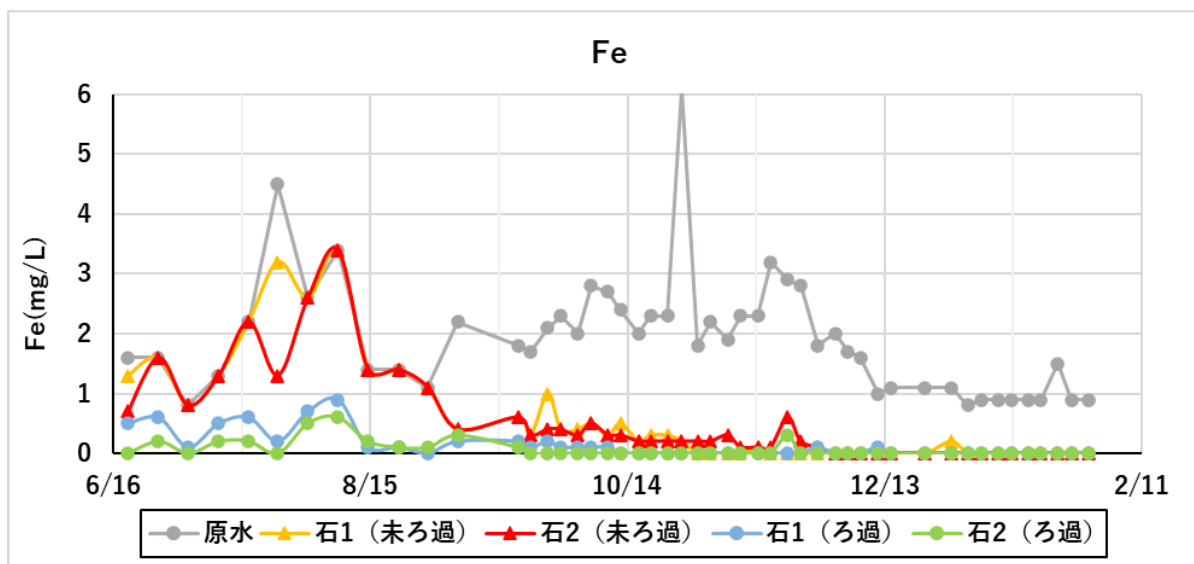


図 2.5-7 石灰石槽での Fe 濃度推移

(3) 各反応槽での炭酸供給

各反応槽における HCO_3^- 濃度の換算値を図 2.5-8 に示した。前段の石灰石槽での炭酸供給の目標値を 20mg/L として設定し、長期的な炭酸供給状況の推移を確認したが、HRT が 2 時間の条件

では約 6 か月で目標値を下回るようになった。通年で炭酸塩析出のために十分な炭酸供給の維持を想定するのであれば、少なくとも 2 時間以上は HRT を確保する必要があると推定される。また、後段ではウッドチップを混合した系である PA3 と PA4 において HCO_3^- 濃度が高い傾向にある。長期的にみると HCO_3^- 濃度は減少傾向にあるが常に PA1 と PA2 より濃度が高いため、ウッドチップ自体からの炭酸供給以外に前段で供給された HCO_3^- を保持する役割があると考えられる。

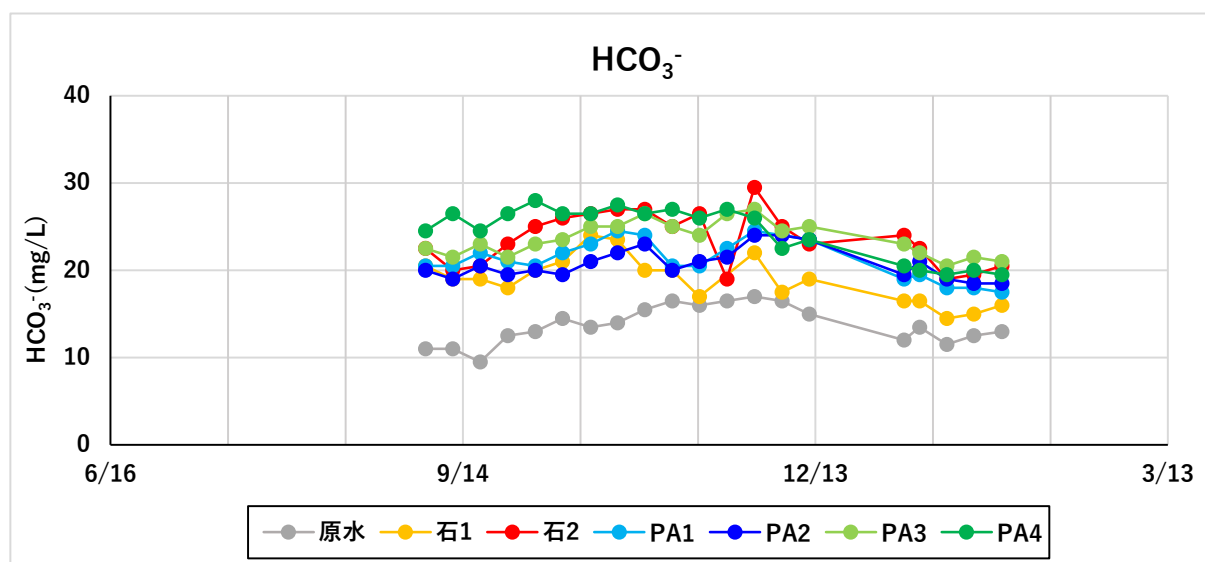


図 2.5-8 各反応槽の HCO_3^- 推移

(4) 各反応槽の金属濃度

原水及び各反応槽の処理水についてろ過後の pH と金属濃度の相関を図 2.5-9 に示した。前段の反応槽の石 1 と石 2 を通過後は pH6~7 となるが Zn、Cu、Cd は殆ど減少せず、Pb はわずかに減少する程度であった。後段反応槽を通過後は Cu と Pb については pH7~8 程度で、Zn と Cd については pH9~10 程度で概ね排水基準値を下回った。Pb については水酸化物として沈殿し排水基準値の 0.1mg/L を下回る理論上の pH は 9.47 であり、Pb は炭酸塩としても沈殿しやすいことから石灰石の炭酸供給により炭酸塩として沈殿していると考えられる。Cd についても水酸化物として沈殿し排水基準値の 0.03mg/L を下回る理論上の pH は 10.2 であるため、石灰石の炭酸供給によって炭酸塩として沈殿している可能性がある。同 pH 帯で金属濃度を比較した場合、PA3 と PA4 のウッドチップを含む系列では PA1 と PA2 よりも金属濃度が低いため、PAdeCS にウッドチップを混ぜることでより低い pH 帯での効果的な沈殿除去を目指すことが可能であると考えられる。

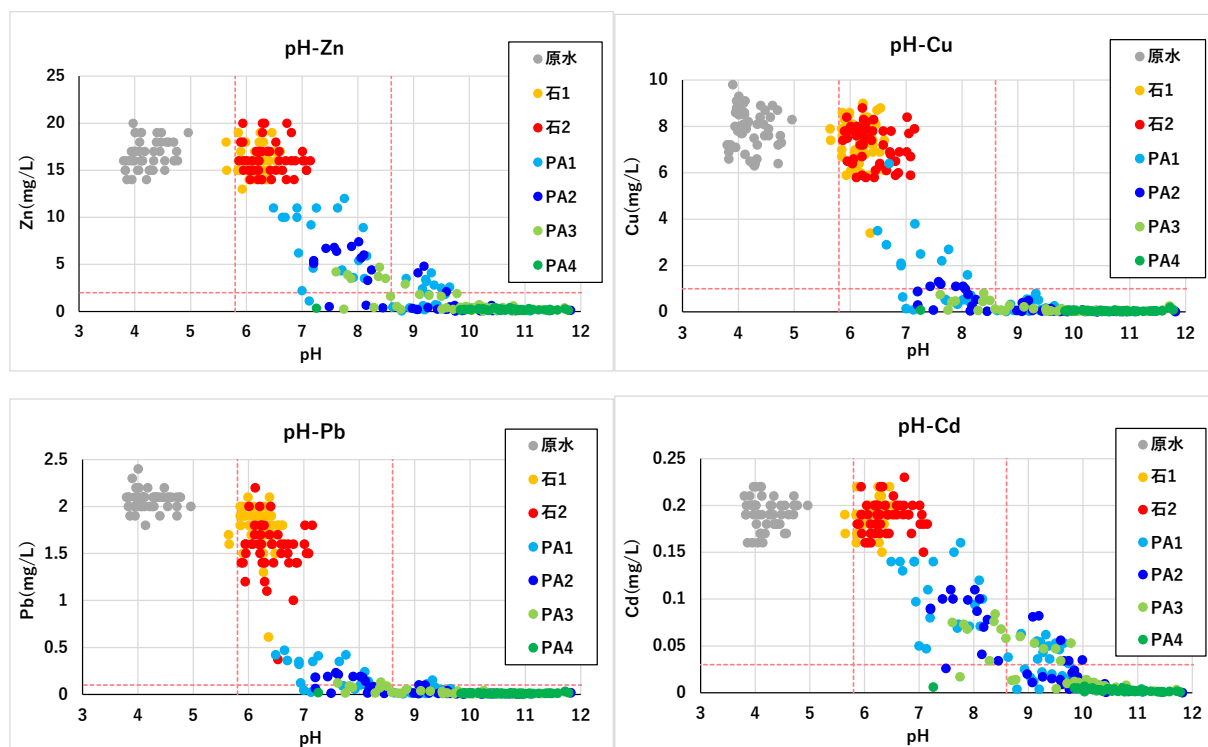


図 2.5-9 pH と金属濃度の相関

Zn、Cu、Pb、Cd の後段反応槽通過後の濃度について、それぞれ図 2.5-10、図 2.5-11、図 2.5-12、図 2.5-13 に示した。反応槽内において各金属元素が沈殿したかどうかを確認するため、処理水についてはろ過、未ろ過両方の測定を行った。PA1～3 について図 2.5-5 の pH 推移より、試験開始から 2 か月程度で pH が低下・不安定化するのに伴い、各金属が沈殿しにくくなり、排水基準値を超過する傾向が確認された。10 月下旬の排水ドレン実施後にはいずれの槽についても金属の処理性が改善している。排水ドレン実施後や HRT を 4 時間変更後も PA1 では Zn、Cd の処理性は改善されなかった。一方、PA2 と PA3 については、排水ドレン後の金属の処理性は安定していた。PAdeCS のみの PA1、PAdeCS に石灰石を混ぜた PA2 よりも、PAdeCS にウッドチップを混合した PA3 では未ろ過の値が全体的に低い傾向にあり、系内での殿物捕捉効果が高いと考えられる。PA4 については各金属のろ過の値が排水基準値未満で、長期間処理性が安定している。未ろ過の値についても他の系列と比較すると低く、発生殿物が槽内に捕捉されていると考えられる。直近データでは未ろ過の数値が上昇傾向のため、今後も処理性を継続的に確認し、PA4 についてもメンテナンスが必要になる時期の検討を行う予定である。また、PA1～4 の全ての反応槽において、未ろ過の金属濃度が排水基準値を超過し、懸濁物質（SS）が系外に排出されていることから、PAdeCS 槽通過後に沈降槽の設置が必要になると考えられる。

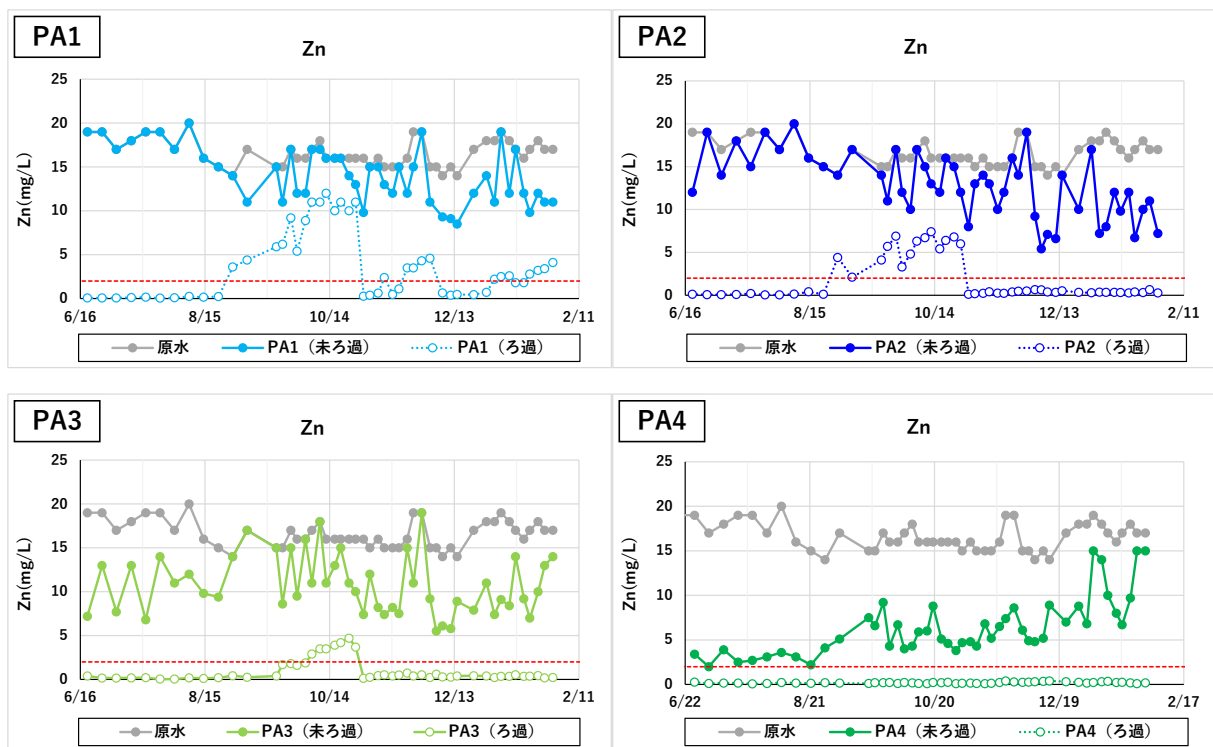


図 2.5-10 各後段反応槽における Zn の濃度推移

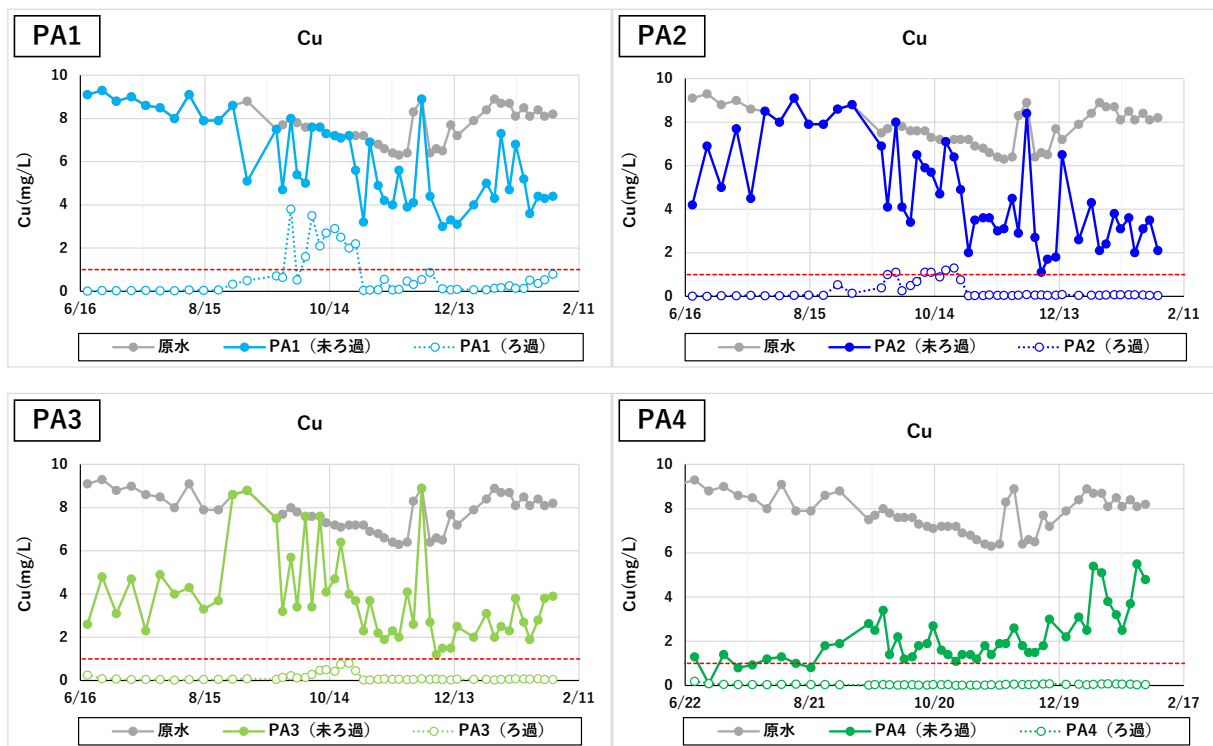


図 2.5-11 各後段反応槽における Cu の濃度推移

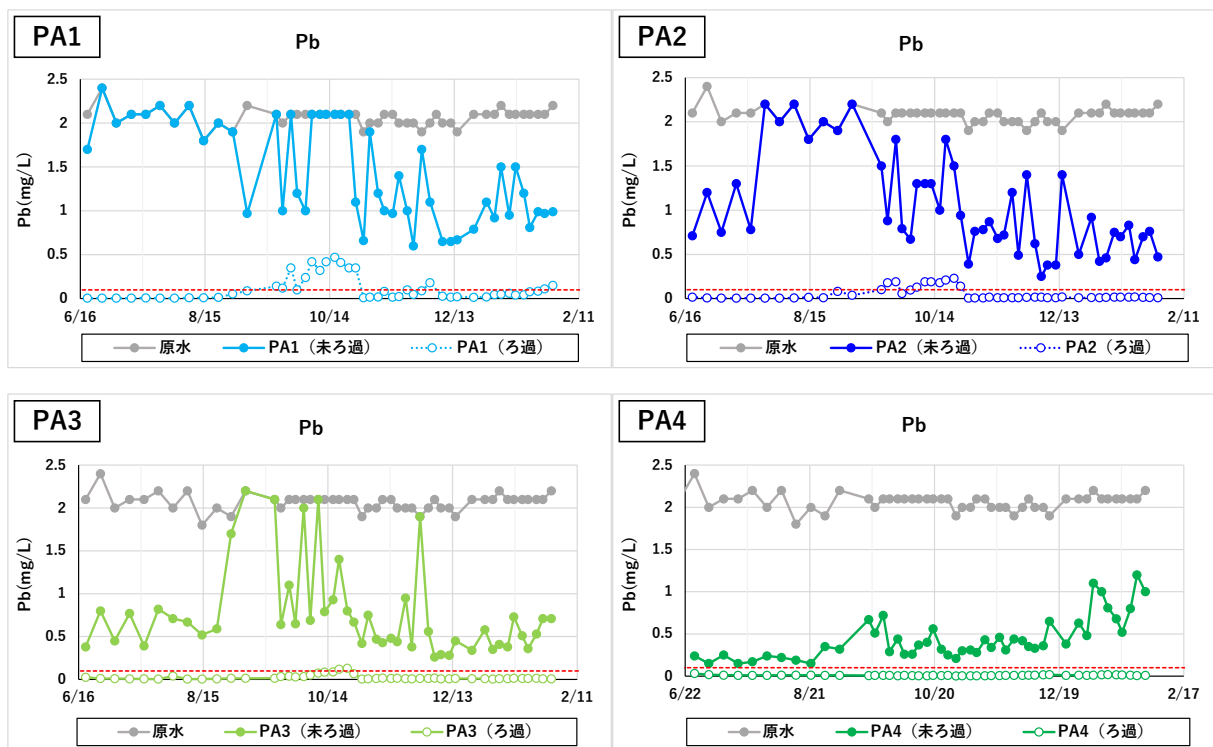


図 2.5-12 各後段反応槽における Pb の濃度推移

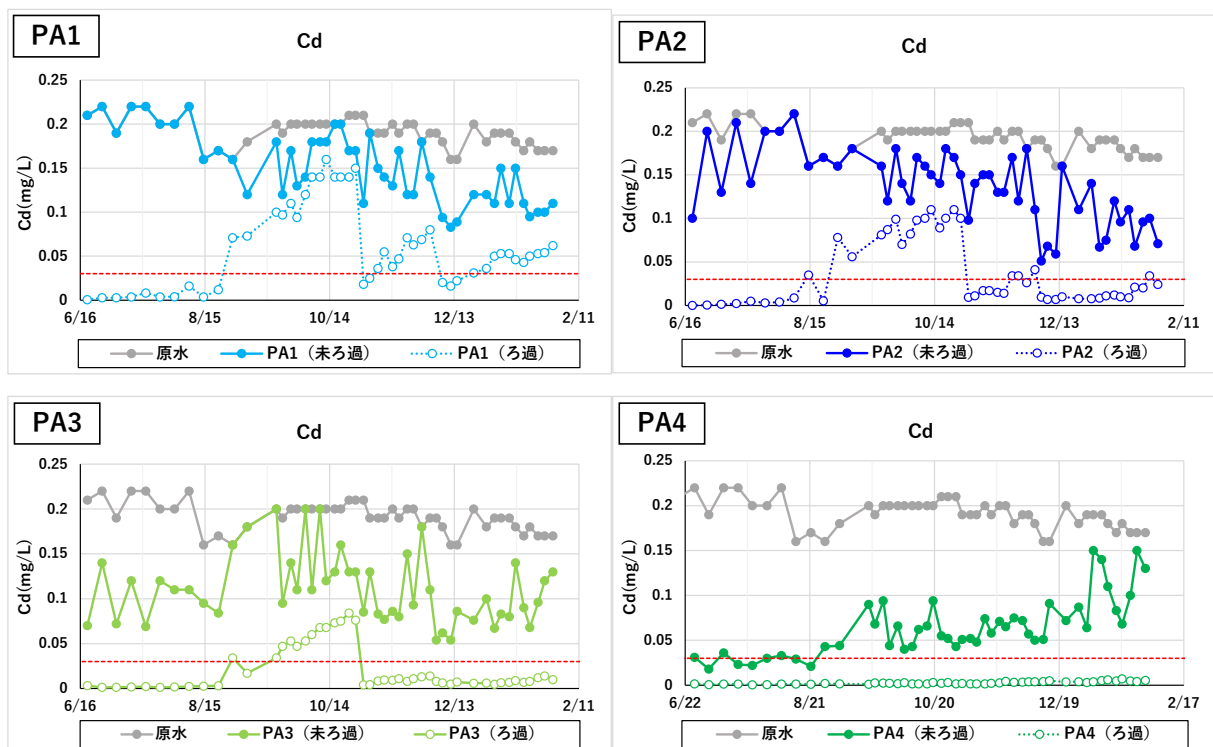


図 2.5-13 各後段反応槽における Cd の濃度推移

(5) 試験後の後段反応槽充填物

試験開始から約4.5か月後の後段のPAdeCS槽における内容物の殿物被覆状況について図2.5-14に示した。PA1～4の全ての条件でCu由来と考えられる青緑色の殿物がPAdeCS表面に被覆している様子が確認された。特にPA1の青緑色被覆がPA2～4と比較して全体的に色濃く、殿物による被覆が他の条件よりも進行しているとみられる。試験の長期運用に伴うPAdeCS表面の殿物被覆は来年度も試験を継続して確認する予定だが、試験開始から約8か月後もHRTを大幅に下げることなくpH8以上、かつ溶存金属濃度が排水基準値を超えていないことから、PAdeCSによるpH上昇効果についてはある程度の持続性があるとみられる。試験継続中のため内容物の回収・分析は実施していないが、来年度PAdeCSとウッドチップを回収して走査電子顕微鏡（SEM）による表面・断面の観察等を検討している。

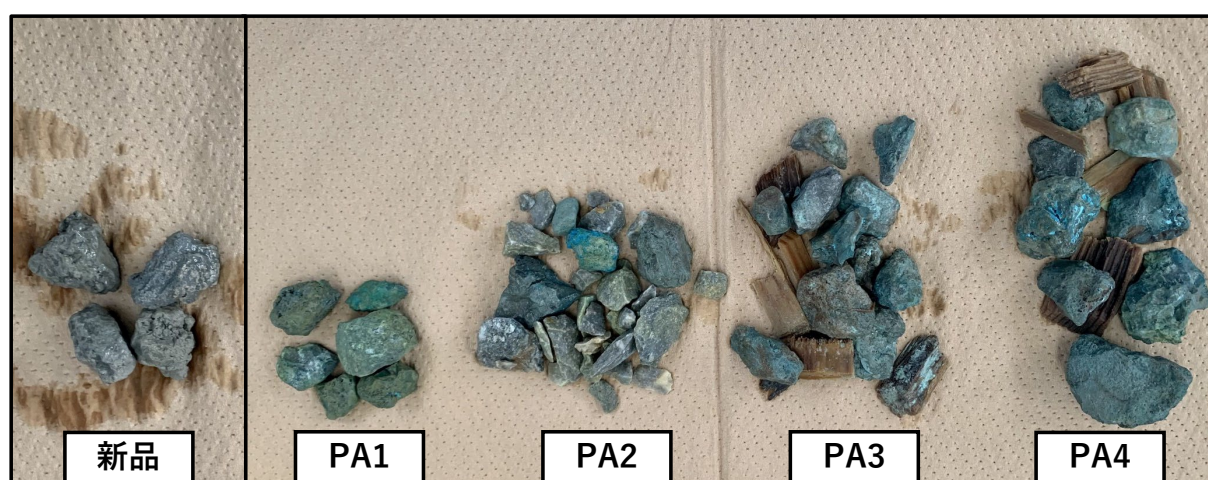


図 2.5-14 各後段反応槽での内容物の殿物付着状況

(6) 各反応槽での殿物滞留状況、及びメンテナンス効果

試験開始時と開始から約2か月、約4か月、ドレン実施後（約4.5か月）の石灰石槽とPAdeCS槽の殿物堆積状況について図2.5-15に示した。石灰石槽ではFeによる茶色の殿物が確認され、特に石灰石の上層に堆積していることが確認された。試験開始から8か月経過後も水位の上昇は特に確認されていないことから、現状で殿物による詰まり等はないとみられ、鉄酸化槽による前処理等は必要ないものと考えられる。

PAdeCS槽について、PA1、2では試験開始から約2か月で槽内に青緑色の殿物が多く堆積しており、堆積状況が著しい箇所があることが確認された。このことは（4）で示した、PA1、2においてろ過の各金属濃度の上昇が起きたことと一致する。一方で、PAdeCSにウッドチップを混合した系列のPA3、4では青緑色の殿物量はPA1、2と比較すると非常に少なく、堆積状況が著しい箇所はみられなかった。ウッドチップで何らかの重金属イオンの吸着、もしくは殿物の堆積を抑制する効果があると考えられる。試験開始から約4か月にPAdeCS槽のPA1～3で処理性能が低下していたことからメンテナンスとして1回目の殿物ドレンを実施した。その結果、いずれの槽においても殿物を系外に排出可能で、槽内に残存している殿物についても堆積状況が著しい箇所は解消された。PA1～3の処理性能について、殿物による短絡がドレンの実施により解消された

ことで、処理性能が回復したとみられる。以上のことから殿物ドレンによる 1 回目のメンテナンスは有効な手段であると考えられる。

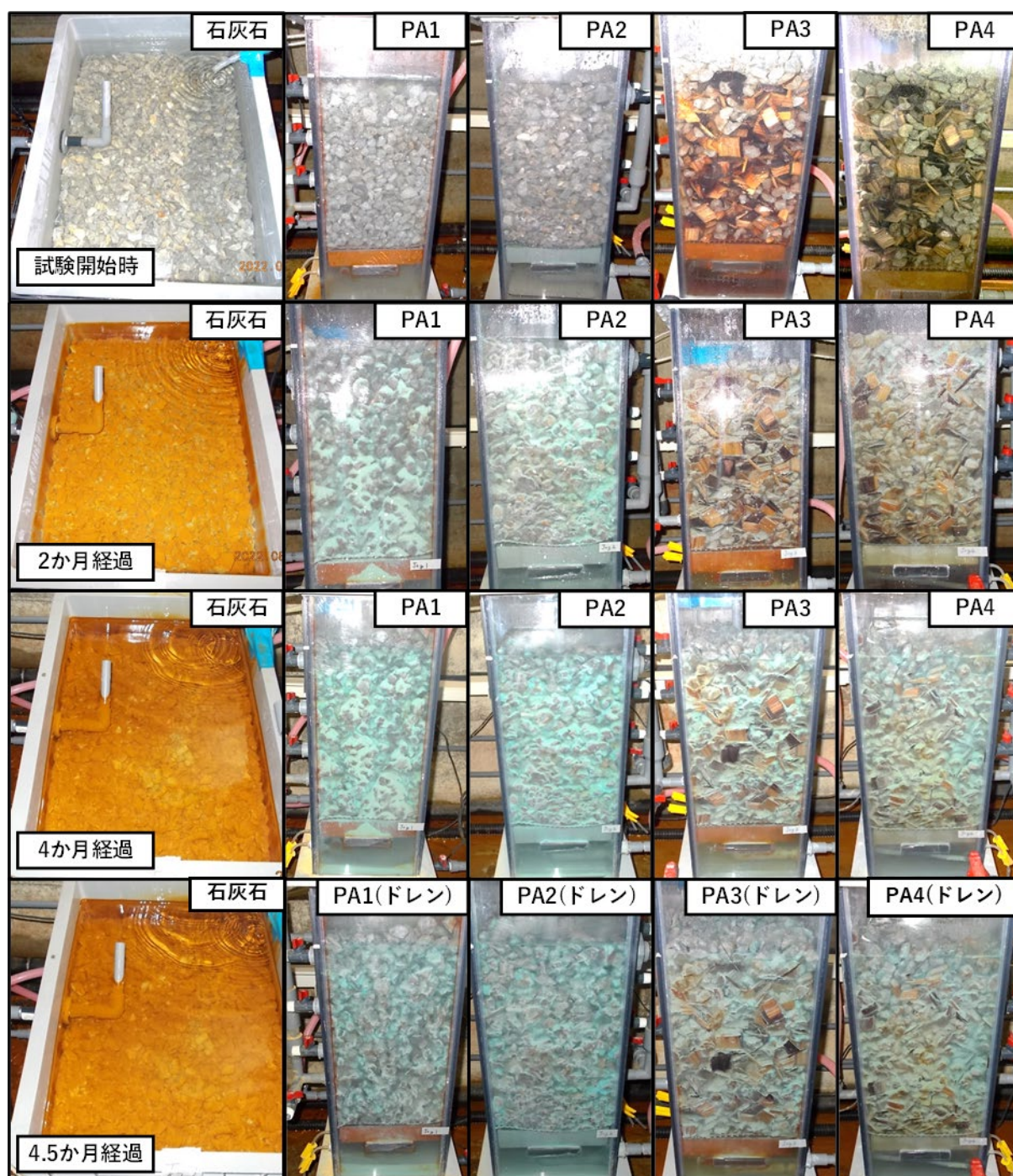


図 2.5-15 各反応槽の殿物堆積状況

2.5.5.4. 試験まとめ

- ・ 前段の石灰石槽では HRT2h 以上の確保が必要である。
- ・ 後段の PAdeCS 槽では PAdeCS 単体では長期的には pH 等の挙動が不安定なので石灰石やウッドチップを混合するとよい (pH 調整がしやすい、水温変化に伴う pH 変動が小さい、系内で殿物を捕捉できる)。
- ・ 後段の HRT は混合比が 1:1 であれば 4h 程度、ウッドチップを混合した系列でウッドチップの比率が 1:2 と多く設定した場合は 3h 程度と見込まれる。
- ・ 前段の石灰石槽から炭酸が供給されることで、水酸化物のみならず水酸化物よりも低い pH で沈殿する炭酸塩としても沈殿し、処理性の向上が見込まれる。
- ・ 後段通過後も懸濁物質は生じてしまうため、さらに沈降槽を設置した方がよいと考えられる。
- ・ PAdeCS の反応性は 7~10°C 程度の低水温下でも問題なく適用可能である。

2.5.6. 現地試験で得られた殿物の組成分析

2.5.6.1. 実施内容

小規模連続試験の後段反応槽 PA1~PA3 で 2 回目のドレンの際に殿物を回収し、X 線回析分析 (XRD)、蛍光 X 線分析 (XRF)、鉍物単体分離解析装置 (MLA) による固体分析を実施した。

2.5.6.2. 分析結果

(1) XRD 分析結果

XRD の分析結果を図 2.5-16 に示す。各条件でほとんど有意なピークが無いことから中和殿物は非晶質として存在していると考えられる。PA1、2 では ZnSiO_3 とみられるピークが存在している。PA3 でも同様に ZnSiO_3 は存在すると考えられるが、ピークは確認できなかった。

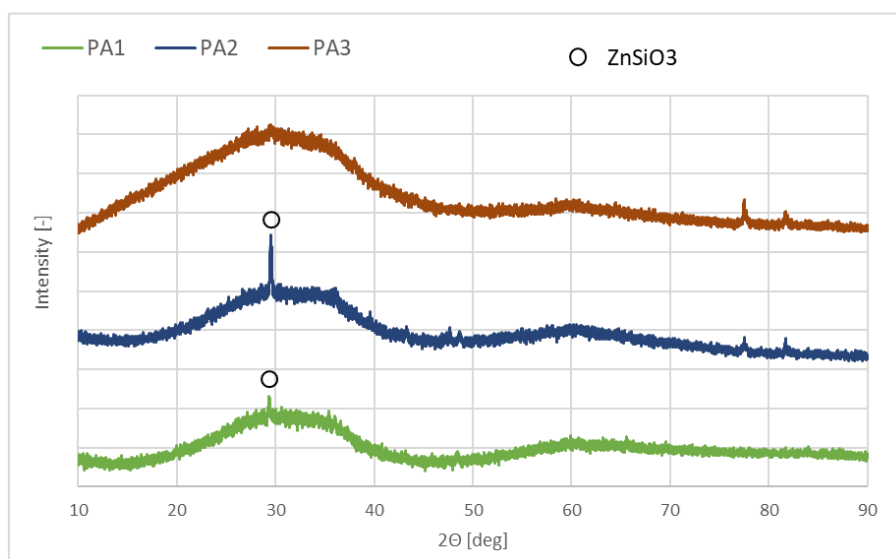


図 2.5-16 XRD 分析結果

(2) XRF 分析結果

XRF の分析結果を図 2.5-17 に示した。元素組成については各条件で有意な差は確認できず、発生する殿物にほとんど違いは無いと考えられる。殿物の形態については存在する C と Si の比率から推察すると、炭酸塩 (ZnCO_3 、 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 、 PbCO_3)、ケイ酸塩 (ZnSiO_3 、 Zn_2SiO_4)、水酸化物 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$)等が考えられる。

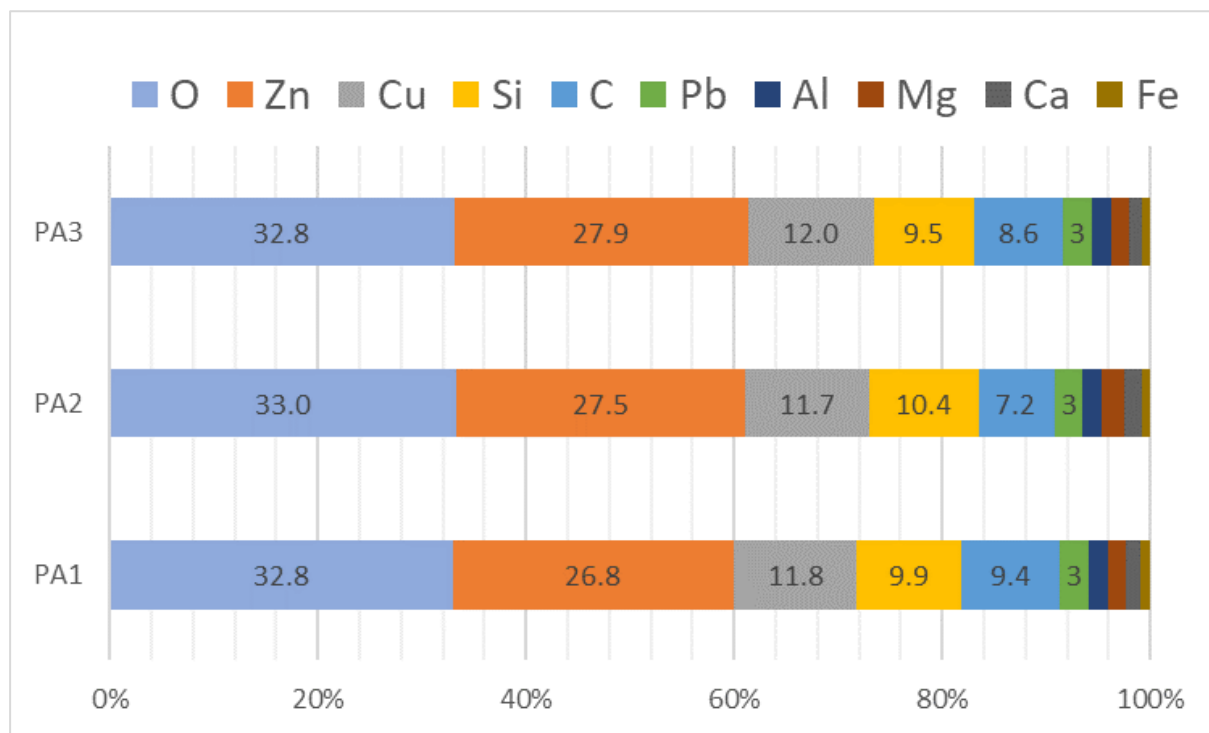


図 2.5-17 XRF 分析結果

(3) MLA 分析結果

中和殿物の中でも特に Zn の殿物の形態や存在割合について検討するため、対象元素を Zn、Cu、Pb、Cd に絞り MLA (Mineral Liberation Analyzer) で判別可能な鉱物を抽出した。MLA の分析結果を図 2.5-18 と図 2.5-19 に示した。結果として、Zn や Cu は単独鉱物として判別することが困難で、Zn 鉱物と Cu 鉱物が密に合わさって存在していることが示唆され、Zn の厳密な存在形態の解析は出来なかった。ただ、Zn の多い鉱物、Cu の多い鉱物、Si の多い鉱物、とその傾向までは判別は可能であった。鉱物中に含まれる Si が Zn_2SiO_4 と SiO_2 のみで Cu 鉱物はケイ酸塩として存在しない (炭酸塩もしくは水酸化物として存在する) と仮定した場合、①と②は ZnO や ZnCO_3 、③は Zn_2SiO_4 、④と⑤は Cu、⑥は Pb の鉱物が主として存在すると推定される。

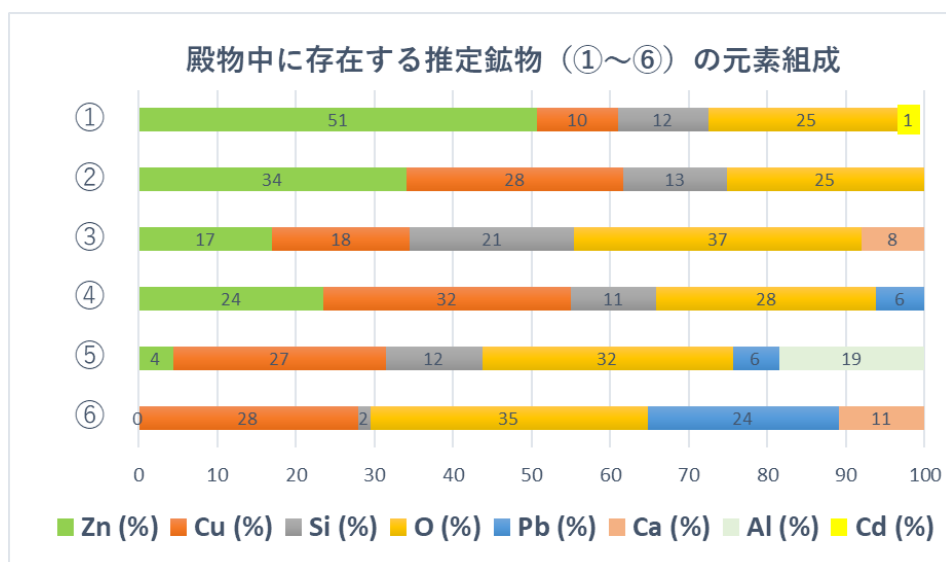


図 2.5-18 MLA 分析結果

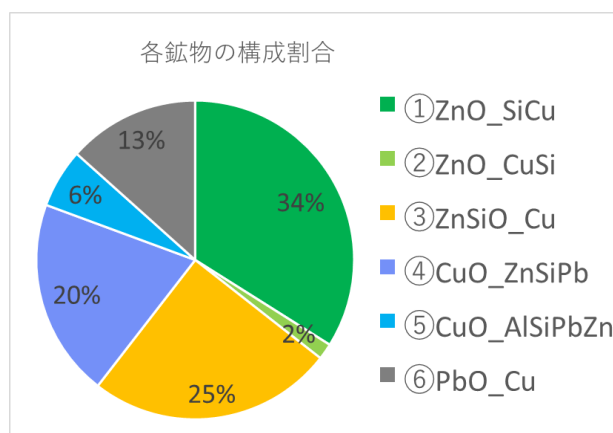


図 2.5-19 MLA から推定される鉱物種の割合

(4) SEM による殿物の観察

中和殿物を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、エネルギー分散型 X 線分光法（EDS）による元素マッピングを行い、各元素の分布を確認した。図 2.5-20 に中和殿物の観察結果（SEM 画像及びマッピング画像）を示す。殿物中で Zn と Si は同一箇所が存在しており、Zn はケイ酸塩としても存在することが示唆された。

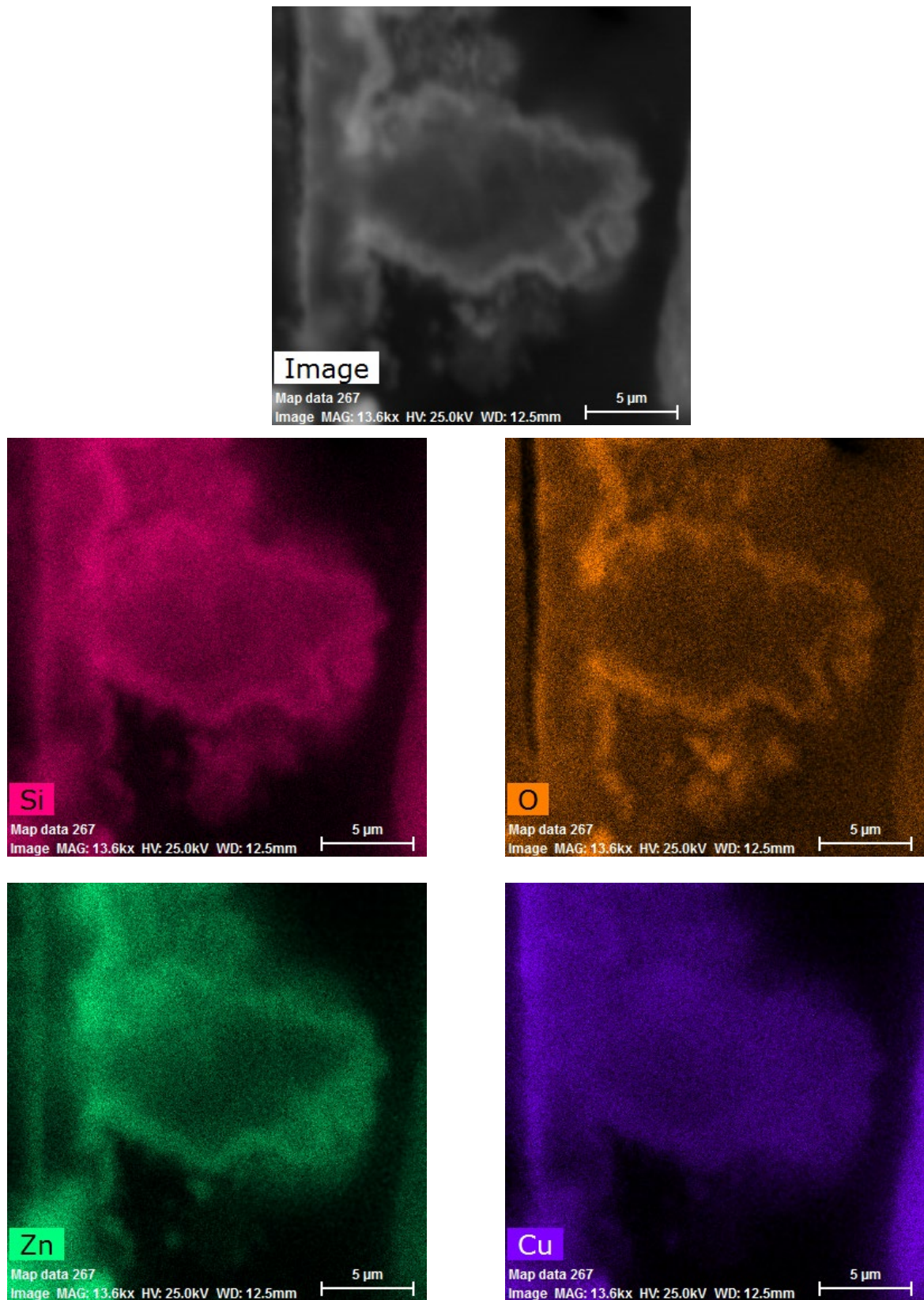


図 2.5-20 殿物の SEM 画像及び元素マッピング画像

2.5.7. 実規模相当実証試験の準備

2.5.7.1. 試験設備について

実証規模試験設備について、原水受槽からの流入水は最大 50L/min、石灰石・PAdeCS 等を充填する反応槽は 22m³ 規模での試験とした。図 2.5-21 に示す通り「①原水受槽→②石灰石槽→③反応槽（PAdeCS+ウッドチップ）→④沈殿槽」、の流れで処理プロセスを検討した。

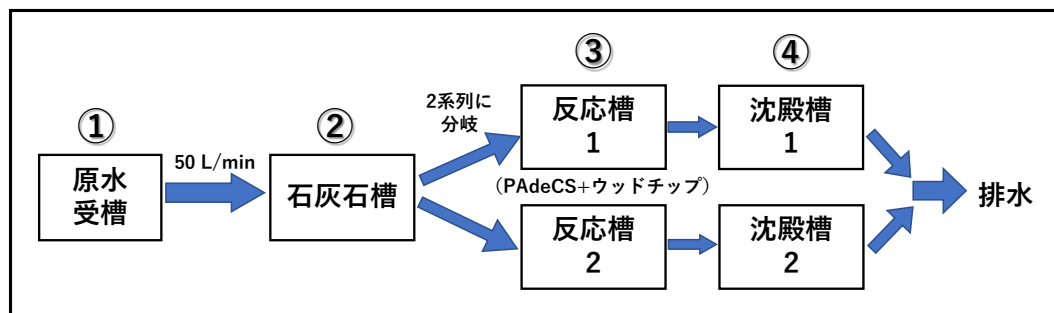


図 2.5-21 実証規模試験概要

原水は既存の坑内水の導水管を分岐して原水受槽へ導水する。石灰石槽から反応槽への導水については 2 系列に分配して試験を実施する。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。実証規模試験設備の計画図を図 2.5-22 に示す。

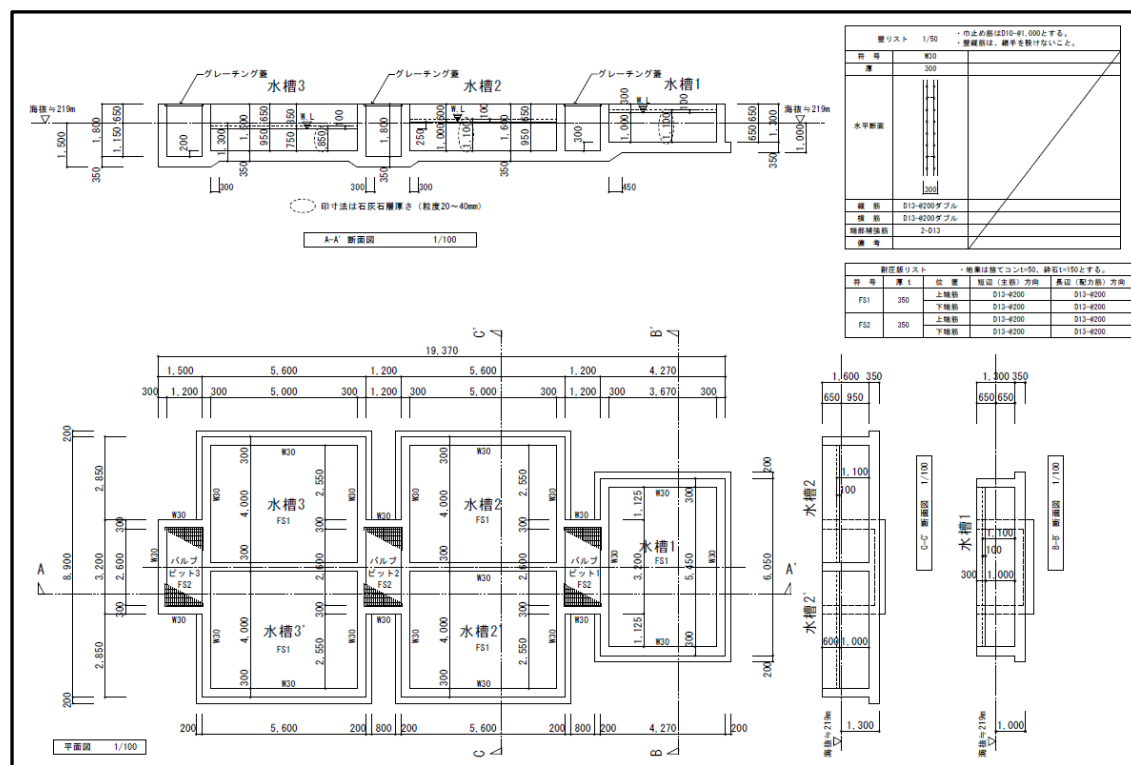


図 2.5-22 実証規模試験設備の計画図

2.5.7.2. 試験条件の検討

実証試験の試験条件について、表 2.5-4 に示す。小規模試験の結果から、石灰石槽の HRT は 2 時間の条件下で長期的に安定的な炭酸供給は厳しいと想定されるため、初期条件を 3 時間以上に設定し、pH6 程度の pH 上昇と 20mg/L 程度の炭酸供給の維持を目標に試験を実施する。反応槽の内容物は小規模試験で PAdeCS とウッドチップを混ぜた系列の試験結果が良好であったことから PAdeCS に混合物としてウッドチップを混ぜた系列とした。試験条件は PAdeCS とウッドチップの混合比を反応槽 1 では 1 : 1、反応槽 2 では 1 : 2 とし、PAdeCS を通過する HRT を 3 時間に合わせて試験を実施する。沈降槽については、小規模試験ではいずれの条件でも懸濁物質が反応槽から排水されるため、懸濁物質を沈降させる目的で設置する。

表 2.5-4 実証規模試験の実施条件案

系列	内容物	混合比	流量 (L/min)	底面積 (m ²)	深さ (m)	体積 (m ³)	空隙率	有効容積 (m ³)	HRT (h)
石灰石槽	石灰石 5-20mm	100%	40	20	1.00	20	0.45	9	3.8
反応槽1	PAdeCS 20-40mm	50%	-	20	0.45	9	0.48	4.3	3.0
	ウッドチップ	50%	-	20	0.45	9	0.63	5.7	3.9
	(合計)		24	20	0.9	18	0.56	10	6.9
反応槽2	PAdeCS 20-40mm	33%	-	20	0.3	6.0	0.48	2.9	3.0
	ウッドチップ	67%	-	20	0.6	12.0	0.63	7.6	7.9
	(合計)		16	20	0.9	18	0.58	10.4	10.9
沈降槽1	無し		24	20.0	0.85	17	1	17	11.8
沈降槽2	無し		15	20.0	0.85	17	1	17	18.9

2.5.7.3. 試験設備の設置状況

今年度の実証規模試験設備の設置状況について、モデル鉱山坑口付近の試験設備設置予定地に残存していた倒壊した旧管理小屋の撤去と整地を実施し、約 200m² の試験設備設置用地、及び周囲を内容物等の運搬やメンテナンスの際に重機が通行可能なスペースを確保した。図 2.5-23 に倒壊家屋の撤去状況を示す。



図 2.5-23 倒壊家屋撤去状況

図 2.5-24 に実証規模試験設備の設置状況を造成状況を、図 2.5-25 に実証規模試験設備の配置を示す。今年度は試験設備の造成・配管の設置まで実施完了した。来年度は実証試験設備で通水試験を実施する計画である。

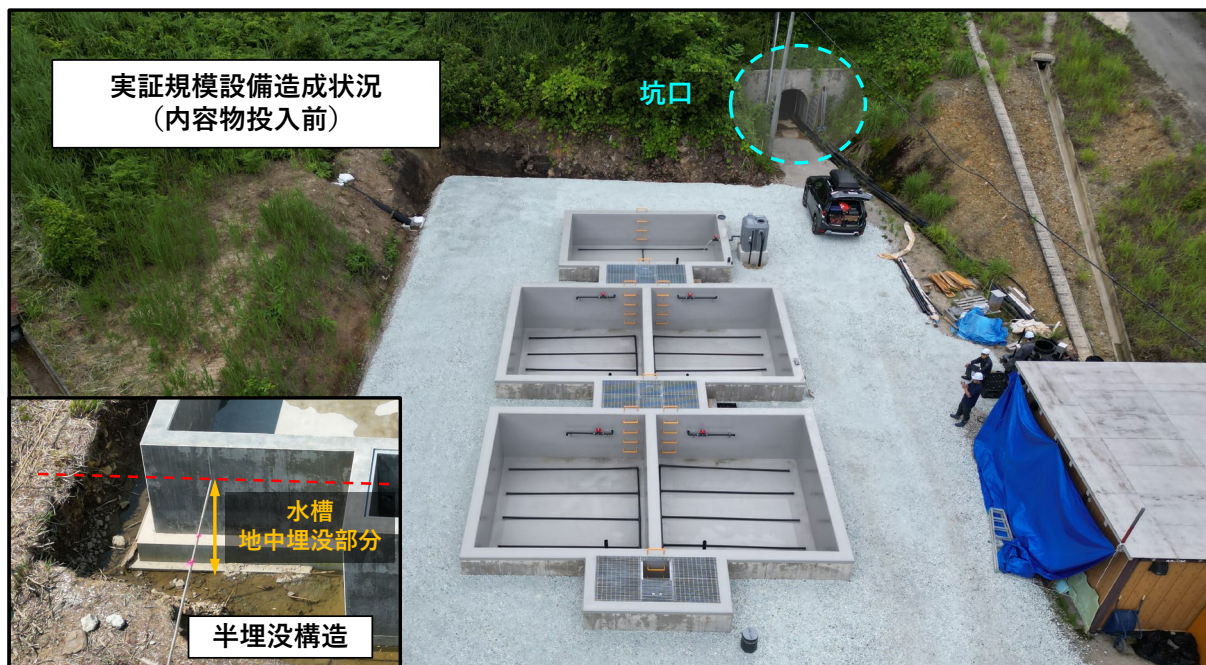


図 2.5-24 実証規模試験設備設置状況

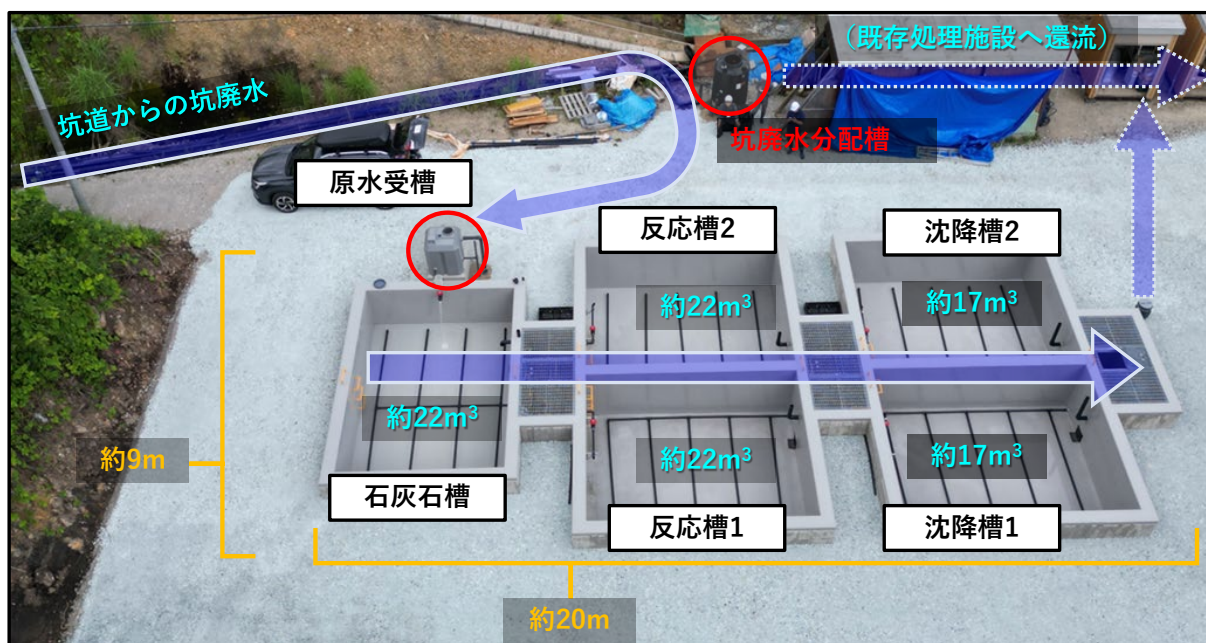


図 2.5-25 実証規模試験設備配置

2.5.8. 参考文献

- Bonnail E, Vera S, Blasco J, Conradi-Barrena M, DelValls A. (2023). Metal Pollution and Mining in the Iberian Pyrite Belt: New Remediation Technologies to Improve the Ecosystem Services of the River Basins. *Water*. 17. 1302.
- Delgado J, Barba-Brioso C, Ayala D, Boski T, Torres S, Calderón E, López F. (2019). Remediation experiment of Ecuadorian acid mine drainage: geochemical models of dissolved species and secondary minerals saturation. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 26(34):34854-34872.

2.6. パッシブトリートメント長期運転に関する情報整理

要旨

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

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

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

2.6.1. 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。

2.6.2. 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4年度については、その中でも特に長期にわたり人工湿地を運転し、良好な処理性能を維持しているモデル鉱山について関係機関の協力を得て整理した。

2.6.3. 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2.6-1にリストアップした。

	所在	PT状況	PT種類	PT開始年	主な 処理対象	流量規模 (L/min)
1	北海道	実導入試験	人工湿地	小規模:2006～ 実導入試験:2013～	Pb、Zn	200～400
2	秋田	実規模 相当試験	微生物 (鉄酸化＋硫酸還元)	2020～	Fe、Zn、 Cd、Cu	100
3	秋田	実証試験	微生物(硫酸還元)	2019～	Pb、Zn	10～15
4	秋田	実導入	カスケード曝気 ＋人工湿地	1987～	Fe	2000
5	島根	実導入	散水ろ床＋人工湿地	2011～	Fe	5～10
6	佐賀	実導入	人工湿地	2016～	Fe	50
7	福岡	実導入 (ハイブリッド)	人工湿地	2015～	Fe	150
8	米国 オクラホマ	実導入	人工湿地＋硫酸還元	2008～	Fe、Zn	500～1000

図 2.6-1 調査対象候補とする休廃止鉱山

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。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。今後は、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する。今回は、国内において長期にわたり導入試験を実施しているモデル鉱山の調査を実施した。

2.6.4. 調査結果

当該モデル鉱山では亜鉛や鉛を含む坑廃水に対し人工湿地（表面流湿地と浸透流湿地の組み合わせ）の適用を検討し、2006 年から小規模試験を、2013 年には実導入試験を開始している。実導入試験については、これまで約 10 年実施されており、良好な処理成績を示し、亜鉛や鉛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 2.6-2 に示す。



図 2.6-2 人工湿地の様子

小規模人工湿地と実導入試験の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、実導入試験の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、実導入試験の人工湿地ではヨシが一部生育していないエリアがあり、坑廃水がショートパスする可能性も考えられる。生育度合いの差は試験開始当初からみられたとのことで、試験開始の時期や日当たりが影響している可能性が考えられる。今後、このようなヨシの生育状況の差異が長期的な処理性に影響を及ぼすかどうか確認が必要であると考えられる。結果によっては、人工湿地での処理を開始する時期について今

後のガイダンスの改定の際に言及できる可能性が考えられる。

次に人工湿地の運用状況について図 2.6-3 に示す。



図 2.6-3 人工湿地の運用状況

休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化技術調査事業第 2 回委員会資料を引用

北海道立総合研究機構から提供された資料では、実導入試験の人工湿地についてヨシが生育していない場所が確認され、そのような場所に鉄の殿物が蓄積している様子が見てとれる。また、石灰質砂利を充填している浸透流型湿地においては、本来は水面は石灰質砂利の表層よりも低いはずであるが、水面が石灰質砂利の表層よりも高いレベルにあることが確認できる。湿地の水頭差を確認するためのパイプの内部の水面がかなり低いレベルに確認できたことから、湿地の表層部で透水性が低く水頭差がつきやすい状況になっていることが推定される。これについては、これまでに発生した中和殿物の蓄積による影響や砂埃の飛来や落ち葉が腐食したことによる詰まりが生じている可能性が考えられる。現時点で水頭差は生じているが、それにより処理性能が大幅に低下しているということではなく、引き続き経過観察が必要であると考えられる。

また、小規模人工湿地において運転開始から 10 年が経過した際の状況を整理した写真等を図 2.6-4 に示す。小規模人工湿地の浸透流型では運転開始から 10 年が経過した際に表層が粘土化し透水性が低下したということであった。長年の運転により砂埃等が蓄積したことやヨシの根等の蓄積により腐葉土化したものと考えられた。一方で、土壌より下の部分の石灰質砂利については目立った変化がなく原型を維持していることが確認された。また石灰質砂利の中には、表面に茶褐色の鉄殿物が付着したと思われるものも存在していた。

小規模浸透流型：10年経過(2016年)

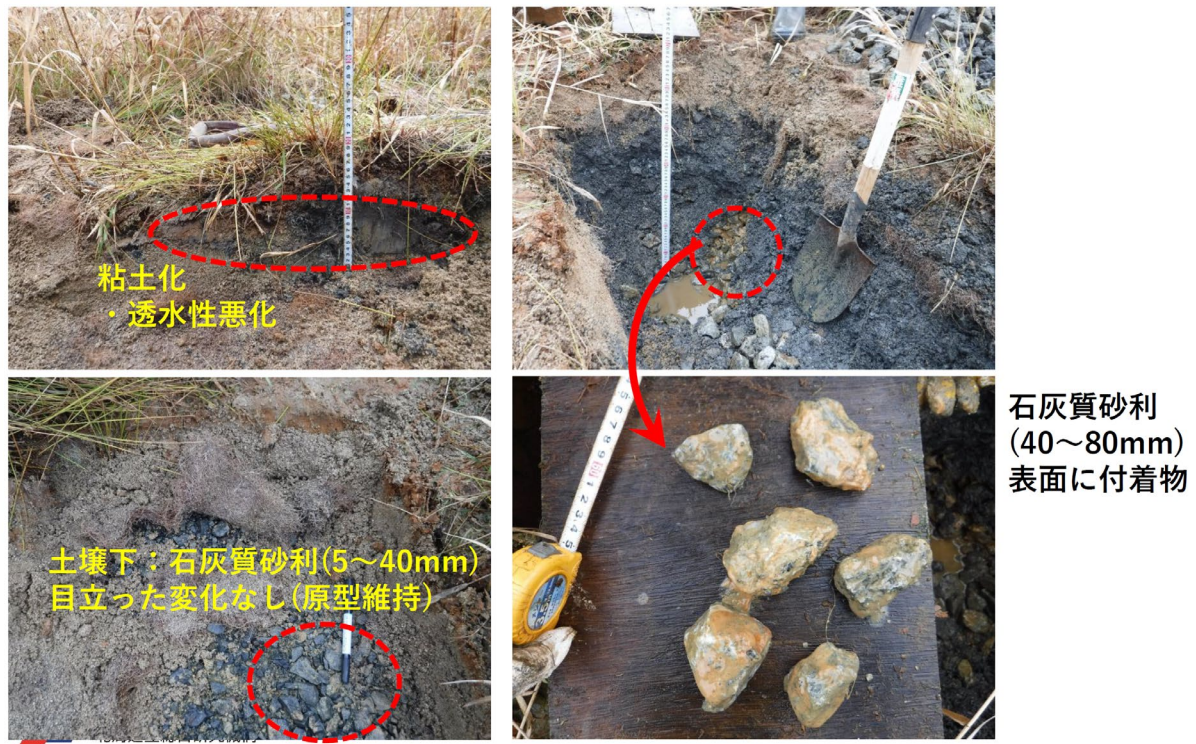


図 2.6-4 小規模人工湿地の運転状況

休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化技術調査事業第2回委員会資料を引用

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ということであるが、これについても引き続き長期的な評価が必要となると考えられる。

モデル鉱山の人工湿地については小規模及び実導入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としてどの程度のコストが必要となるのかを検討する。

2.6.5. 今後の検討の方向性

今回はモデル鉱山の人工湿地について現地調査を実施したが、今後はリストアップした他の鉱山においても現地調査及びヒアリングを進める必要がある。ここで、複数の鉱山で得られた情報を比較検討するため、評価シートを作成する必要があると考えた。シートには以下の項目を記載し、複数の鉱山で比較することが有益であると考えられる。

- ・サイト名
- ・所在地
- ・事業実施主体（義務者存在 or 不存在）
- ・主な坑廃水の水量、水質

- ・既存の坑廃水処理方法
- ・既存の坑廃水処理における維持管理の主たるもの（スケール清掃、等）
- ・適用する PT のプロセス
- ・PT の状況（実導入、実証試験、等）
- ・PT 導入（試験開始）年
- ・PT の概況
- ・PT における維持管理
- ・PT における不具合
- ・メンテナンス履歴（費用含む）
- ・図面、写真等

以上のような情報を定型の様式で記録することで、複数の鉱山での比較検討が可能になると考えられる。次年度以降、当該モデル鉱山を含めて現地調査、ヒアリングを実施し情報整理を進める。

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

令和 4 年度事業では、令和 3 年度の事業で作成した石灰石水路および PAdeCS 水路における酸性坑廃水処理予測モデルを用い、水温の変化に伴う処理効率の変化をラボスケール試験において実験的に検討した。硫酸酸性溶液、国内 O 鉱山の酸性坑廃水を模擬した溶液（国内 O 鉱山模擬坑廃水）を対象に、石灰石および PAdeCS を添加するラボスケールバッチ試験を 5℃～25℃の領域で実施した結果、石灰性は水温の影響をほぼ受けず、モデル計算により良好に再現できた一方で、PAdeCS 添加系では溶解に伴い生じる反応熱の影響で、PAdeCS 界面の温度とバルク水温に乖離が生じ、モデル計算では実験値をうまく再現できない結果となった。これに加え、模擬坑廃水の中和に PAdeCS を用いた場合は、中和に伴い生じる重金属の二次鉱物沈殿が被膜となることで、PAdeCS の中和効率を著しく低下させていることを明らかとした。以上の結果から、以降、系内の水温変化を定量化しやすく、被膜の影響も低減化できると期待される、連続通水カラム試験を実施した。連続通水カラム試験では、純水を対象に、PAdeCS を充填したカラムを低温恒温槽に埋没する形で静置することで、温度制御を行いつつ中和特性の評価を行った。結果として、水温低下に伴う PAdeCS の中和性能の低下が小さいこと、前年度までに作成したモデルで溶液の pH 変化挙動を再現可能であること、を実験的に明らかとした。

上記を踏まえ、国内 O 鉱山で実施されている現地試験で得られた水質データを対象に、モデル適用検討を行った。石灰石槽に関しては、前年度作成したモデルでおおよそ再現可能である一方で、PAdeCS 槽に関しては、槽通水後の水温を input 情報としてモデル計算を行うとより精度よく実測値を再現可能であることを確認し、原水の水温から PAdeCS 槽通水後の水温を予測する計算式の確立が必要であると考えられた。これに加えて、PAdeCS の被覆による影響を現状のモデルでは再現しきれないことも明らかとなり、これを解決するために、被覆の生成とその減少を勘案する新規“被覆項”なるものを確立する必要があることが示された。

2.7.1. 本事業の目的と実施事項

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

前年度 (令和 3 年度) の事業では、石灰石や高アルカリ環境浄化剤 (PAdeCS) の複合水路を用いた酸性坑廃水の PT を例に、水質予測が可能となる汎用的モデルを作成し、これを基に、中和剤の性能に及ぼす水温の影響を計算的に評価した。令和 4 年度の事業では、前年度に実施したモデル計算による水温の影響評価をラボスケールの試験結果と比較し、モデルの再現性の評価およびその高精度化を目指した。まずラボスケールバッチ試験における評価を行い、前年度までのモデルが実験系に適応できるか評価を行った(2 章)。ここで生じた課題点を踏まえ、連続通水カラム試験を実施することで、ラボスケールバッチ試験で生じた問題を解決しつつ、より現場試験に近い条件でのモデル評価を行った (3 章)。さらに、現在国内 O 鉱山にて行われている坑廃水処理水路試験で得られている試験データを対象にモデル計算を拡張し、現場規模でモデル計算が活用可能か検討した(4 章)。比較から得られた情報をもとに、現行モデルの改善点を探求した。

2.7.2. 石灰石、PAdeCS の中和効率に及ぼす水温の影響評価 (ラボスケールバッチ試験)

冬季の気温低下は鉱物溶解速度の低下をもたらし、PT による酸性坑廃水処理効率を大きく低減させる恐れがある。現に、国内の坑廃水処理試験施設においては、冬季の気温低下、それに伴う水温低下の影響により中和効率が著しく低下することが確認されている。寒冷地では特にその影響は顕著となることが予想されるため、この影響を考慮に入れた水路設計が今後必須になると考える。そこで、本事業では水温の変動に対してどの程度処理効率が変化するかを、令和 3 年度の事業で作成した開放型水路による坑廃水中和処理予測モデルをベースとして検討した。

2.7.2.1. 対象鉱山および中和剤

2.7.2.1.1. 対象鉱山と坑廃水組成

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

表 2.7-1 国内 O 鉱山の坑廃水組成 (高谷ほか(2022)より改訂)

	flow rate [m ³ /h]	pH	T.Fe [mg/L]	As [mg/L]	Zn [mg/L]	Pb [mg/L]	Cu [mg/L]	Cd [mg/L]	Mn [mg/L]	Al [mg/L]	HCO ₃ ⁻ [mg/L]	SO ₄ ²⁻ [mg/L]
尾花沢鉱山	11	3.56	9.59	0	61	2.7	44.7	0.64	0.67	11	29	263
一律排水基準値	-	5.8-8.6	10	0.1	2	0.1	3	0.03	10			

表 2.7-1 に示す通り、国内 O 鉱山から排出される坑廃水は pH および Zn、Pb、Cu、Cd の 4 元素が排水基準を満たしていない。特に Zn、Cu、Pb は排水基準値の 10 倍を超える極めて高い値を示しており、適切な処理が求められる。なお、シミュレーション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、任意の値に設定した。

2.7.2.1.2. 中和剤

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

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

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

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

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

石灰石および PAdeCS の粒径は、10-20 mm である。中和試験との比較により求められた各構成鉱物の反応比表面積は、石灰石が 0.80 cm²/g、PAdeCS 中のポートルンダイトが 1.19 cm²/g、石膏が 0.01 cm²/g、その他の鉱物が 1.00 cm²/g である。

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

2.7.2.2. 中和処理予測モデルの概要

中和処理予測モデルの作成には地球化学反応シミュレーションパッケージである The Geochemist's Workbench (GWB ver. 17.0) の内臓プログラムである React を使用した (Bethke et al. (2021))。モデルは令和 3 年度報告書および高谷ほか (2022) で作成されたものと同様である。以下にモデル内で採用した反応速度則、反応速度定数および使用したデータベースの概要を記す。

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

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

ここで、 R は反応速度 [mol/s]、 k は反応速度定数 [mol/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およびアルカリによる反応促進項から求まる以下の式 (2.2) を使用した (Palandri & Kharaka, (2004))。

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

炭酸塩鉱物についてはアルカリ条件および、CO₂ 分圧に依存する反応促進項が加わった以下の式 (2.3) を使用した (Palandri & Kharaka, 2004; Chou et al. 1989)。

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

$$+ k_{25}^{neut} \exp \left[-\frac{E_a^{neut}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^{CO2} \exp \left[-\frac{E_a^{CO2}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] P_{CO2}^n$$

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

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

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

また、熱力学データベースには“thermo.com.V8.R6+ database”を使用した。同データベース内では、Cd の炭酸塩鉱物である菱カドミウム鉱 (otavite: $CdCO_3$) に対しては、25℃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。

2.7.2.3. 各温度条件下における中和特性評価試験（ラボスケールバッチ試験）

2.7.2.3.1. 対象溶液

本試験では、各種中和剤を①硫酸酸性溶液、②国内 O 鉱山模擬坑廃水の 2 種類の溶液を対象に添加することで、それぞれの中和特性をラボスケールバッチ試験により把握することを目的とした。①の硫酸酸性溶液は、pH および SO_4^{2-} 濃度が表 2.7-1 の組成と一致するように作製した。②の国内 O 鉱山模擬坑廃水は表 2.7-1 と同様の組成になるように、各種金属イオンも添加した (HCO_3^- は添加していない)。

2.7.2.3.2. 試験条件

各種溶液 300 mL が入ったビーカーに対し、中和剤充填率が体積率で 6.0 vol%となるように石灰石および PAdeCS を添加した。なお、系内の物質拡散を促進する目的で、100 rpm で溶液の攪拌を行った。この際、攪拌子の上に網をかぶせることで攪拌子の回転が中和剤に妨害されないようにしながらスターラー攪拌を行った。このビーカーを、水温を 5, 15, 25℃に設定した低温恒温槽内に静置することで、系内の温度調節を行った。なお、使用した中和剤および溶液は事前に任意

の温度環境で保管して使用した。攪拌時間は1時間に設定した。

2.7.2.4. 各温度条件下における中和剤添加試験結果およびモデル計算の比較

地下から流れ出る坑廃水の水温は比較的安定しており、周辺気温より冬季の温度低下は抑えられる。しかし、寒冷地においては外気との接触により急速に水温が低下することも考えられる。本検討では、水温 5°C、15°C、25°C の 3 条件で、上記のバッチ試験における中和効率がどの程度変化するかを確認し、またその結果をモデル計算結果と比較することで前年度作成したモデルの再現性評価に取り組んだ。

2.7.2.4.1. 硫酸酸性溶液を対象とした場合

図 2.7-1 および図 2.7-2 に各温度条件における硫酸酸性溶液を対象とした際の石灰石および PAdeCS による中和に伴う pH 変動および水温の変化を示す。左縦軸に溶液の pH、右縦軸に水温、横軸に時間を示す。プロットが pH、破線が水温の実験値を示しており、5, 15, 25°C をそれぞれ、青、緑、赤色で示している。

両条件において、実験経過に伴う水温の大きな変化は見受けられず、おおよそ温度制御が順調に行われたことを示した。石灰石を添加した系では、15°C および 25°C で 1 時間攪拌後の最終 pH が 9.2 程度、5°C では 8.1 程度となった。経時的な pH 上昇に伴う大きな水温変化は確認されず、試験開始後 10 分以内にはどの条件でも pH が 7 程度まで上昇した。

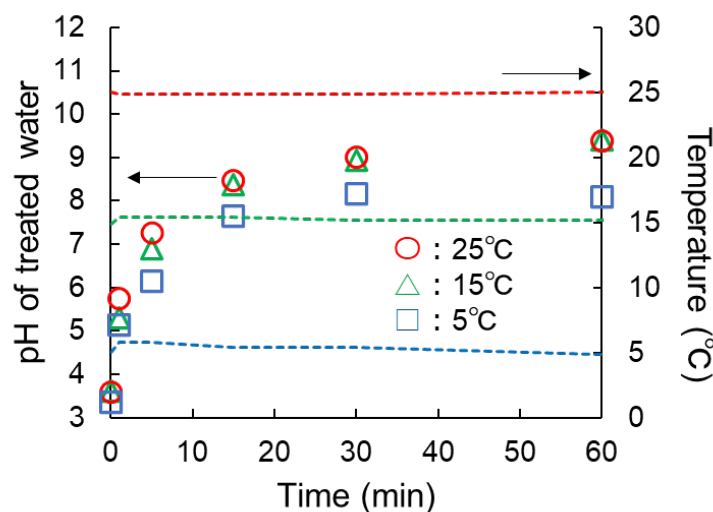


図 2.7-1 硫酸酸性溶液に石灰石を添加した場合の pH および水温変化（プロット：pH、破線：水温）

PAdeCS を添加した系においても石灰石を添加した系同様に、水温の変化に伴う中和能への影響は顕著でないことが示された。反応時間 1 時間後の最終 pH はどの系においても 11 を超えており、硫酸酸性溶液を対象とした場合には、PAdeCS が中和剤（アルカリ剤）として高い性能を有することを改めて試験的に確認した。硫酸酸性溶液のような重金属イオンを含んでいないイオン強度の低い溶液中では石灰石および PAdeCS とともに高い中和能を示すことが試験的に確認された。

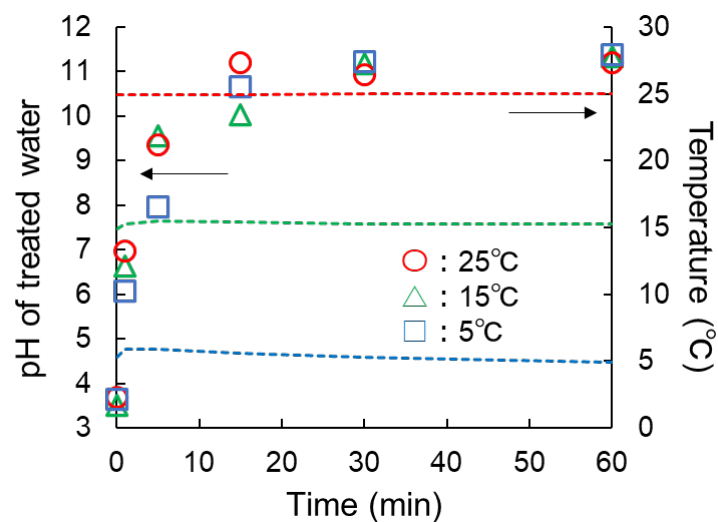


図 2.7-2 硫酸酸性溶液に PAdCS を添加した場合の pH および水温変化（プロット：pH、破線：水温）

図 2.7-3 および図 2.7-4 に各温度条件における硫酸酸性溶液を対象とした際の石灰石および PAdCS による中和に伴う pH 変動実験結果とモデル計算結果の比較を示す。縦軸に溶液の pH、横軸に時間を示す。プロットが実験値、実線がモデル計算値を示しており、5, 15, 25°Cをそれぞれ、青、緑、赤色で示している。

石灰石を添加した系の実験値と計算値を比較すると、多少の乖離はあるものの、水温条件の変化に関わらず、計算結果が実験結果をおおよそ再現している傾向が見受けられた。この結果から、硫酸酸性溶液においては、昨年度までで構築した石灰石による中和モデルが再現性の高いものであることを確認した。

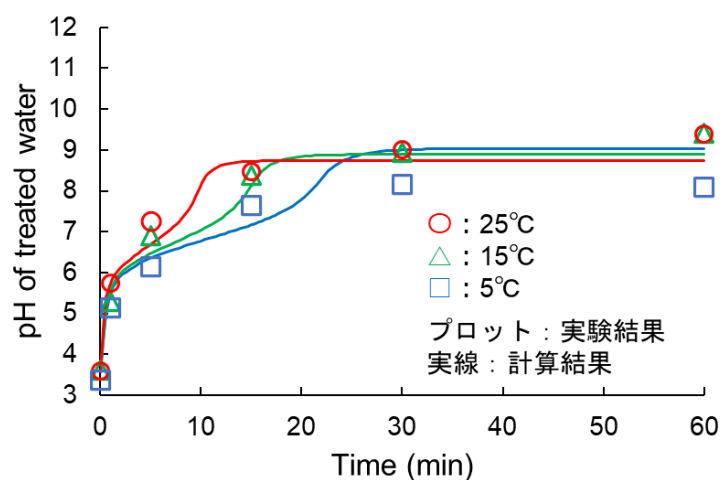


図 2.7-3 硫酸酸性溶液に石灰石を添加した場合の pH の実験値と計算値の比較

一方で、PAdeCS を添加した系では、15℃および 25℃条件ではおおそ実験値を計算値が再現するものの、5℃の条件では大きく乖離する結果が得られた。この要因として、PAdeCS 中の主成分であるポートランダイトが溶液と中和反応する際に生じる反応熱が強く関係すると思われる。図 2.7-2からはバルク溶液中の水温は正常に制御されているように見て取れるが、実際のところは、ポートランダイトの表面最近傍で反応熱が生じ、その周囲にて局所的に水温上昇が起こっていると予想される。つまり実際は、実測した水温よりも高い温度でのポートランダイト溶解反応が起こっていると予想され、これにより実験値と計算値の乖離がもたらされていると思われる。本試験はバッチ式試験のため、水温が上昇したとしても低温恒温槽による冷却の影響でどの程度の温度上昇が生じたのかを確認できないため、水温変化の影響をさらに議論するのは難しい。この問題を解決するため、3 章以降では連続通水カラム試験方式を採用することにより、この反応熱の影響をより深く議論した。

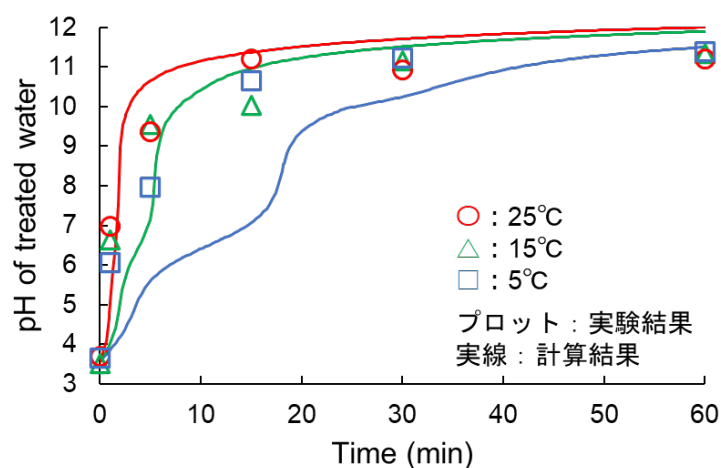


図 2.7-4 硫酸酸性溶液に PAdeCS を添加した場合の pH の実験値と計算値の比較

2.7.2.4.2. 国内 O 鉱山模擬坑廃水を対象とした場合

図 2.7-5 および図 2.7-6 に各温度条件における国内 O 鉱山模擬坑廃水を対象とした際の石灰石および PAdeCS による中和に伴う pH 変動および水温の変化を示す。左縦軸に溶液の pH、右縦軸に水温、横軸に時間を示す。プロットが pH、破線が水温の実験値を示しており、5, 15, 25℃をそれぞれ、青、緑、赤色で示している。

硫酸酸性溶液を対象とした場合と同様に、両条件において、実験経過に伴う水温の大きな変化は見受けられず、おおそ温度制御が順調に行われたことを示した。石灰石を添加した系では、すべての系において 1 時間攪拌後の最終 pH が 6.0 程度となった。模擬坑廃水中に含まれる種々の重金属イオンの存在によりイオン強度が上昇、系内のイオン活量が低下し、これに伴い石灰石の中和性能が低下したと考えられる。前述の硫酸酸性溶液での検討同様、石灰石の中和性能における水温変化の影響は大きくないことが確認された。

PAdeCS を添加した場合には、石灰石同様、水温変化の影響が確認されなかったが、どの温度条件においても想定より最終 pH が高くない（～ 6.0）という結果になり、そもそも PAdeCS の中和反応が十分に進まなかった結果、温度変化による差異が認められなかった可能性を示した。

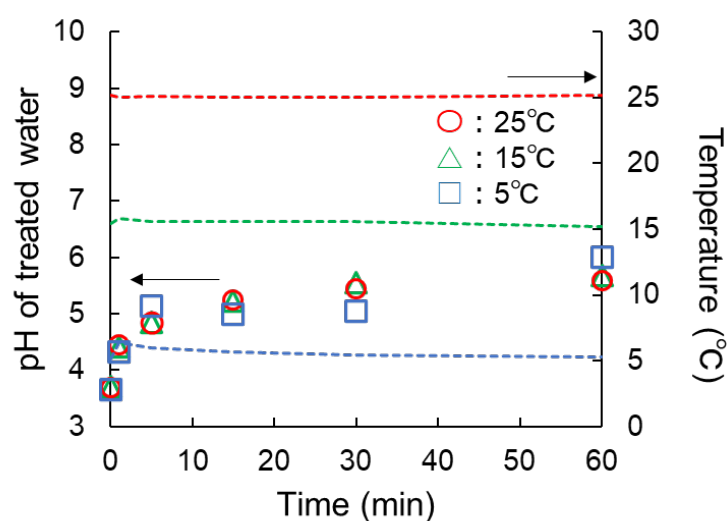


図 2.7-5 国内 O 鉱山模擬坑廃水に石灰石を添加した場合の pH および水温変化（プロット：pH、破線：水温）

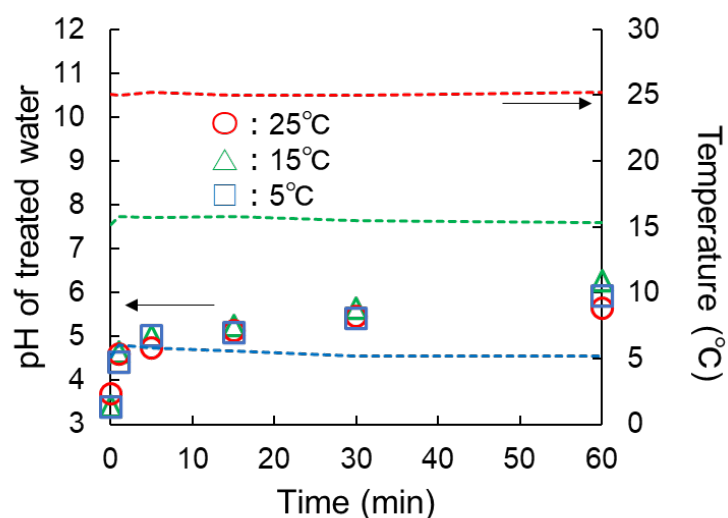


図 2.7-6 国内 O 鉱山模擬坑廃水に PAdCS を添加した場合の pH および水温変化（プロット：pH、破線：水温）

図 2.7-7 および図 2.7-8 に各温度条件における国内 O 鉱山模擬坑廃水を対象とした際の石灰石および PAdCS による中和に伴う pH 変動実験結果とモデル計算結果の比較を示す。縦軸に溶液の pH、横軸に時間を示す。プロットが実験値、実線がモデル計算値を示しており、5, 15, 25°C をそれぞれ、青、緑、赤色で示している。

石灰石を添加した系の実験値と計算値を比較すると、多少の乖離はあるものの、水温条件の変化に関わらず、計算結果が実験結果をおおよそ再現している傾向が見受けられた。この結果から、昨年度までで構築した石灰石による中和モデルが現地の坑廃水を対象とした場合にも十分に適用可能であることが確認された。

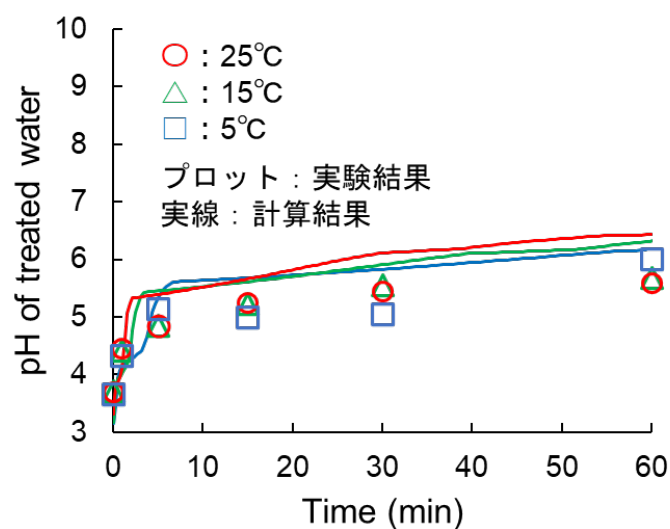


図 2.7-7 国内 O 鉱山模擬坑廃水に石灰石を添加した場合の pH の実験値と計算値の比較

一方で、PAdeCS を添加した系では、5°C以外の条件において実験値と計算値が大きく乖離することを明らかとした。前述の、PAdeCS 中の主成分であるポートランダイトの反応熱が関与していると思われるが、それに加え、図 2.7-9 のように PAdeCS 表面に黄緑色の二次鉱物が被膜様に付着している様子も確認された。そもそも反応熱の影響を受けにくい 25°C 条件において最も乖離が大きいことを踏まえると、後者の二次鉱物の生成による PAdeCS 表面（ポートランダイト表面）の被覆が、その中和性能を著しく低下させている要因であると考えられる。

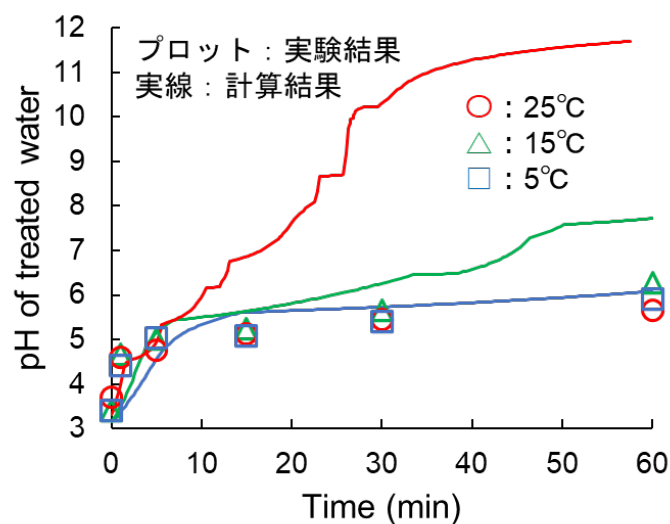


図 2.7-8 国内 O 鉱山模擬坑廃水に PAdeCS を添加した場合の pH の実験値と計算値の比較

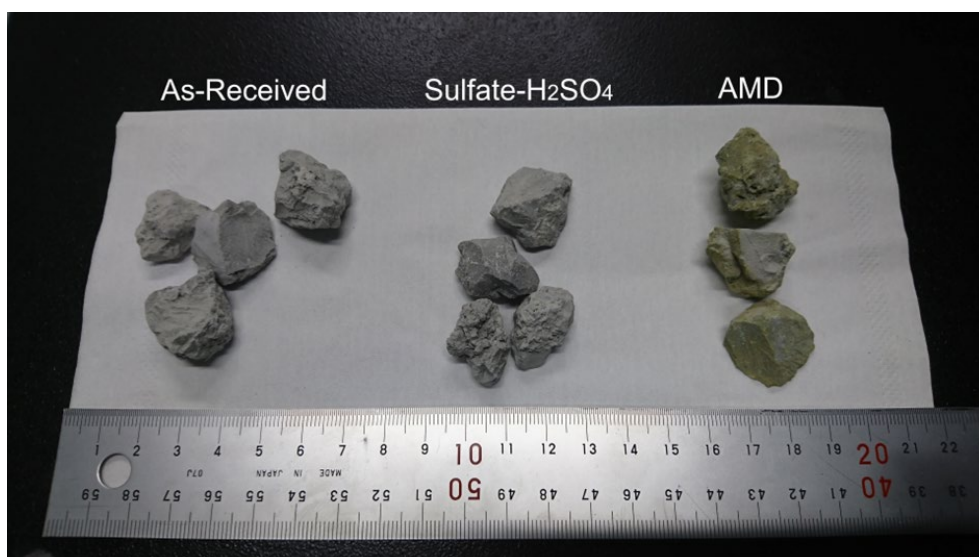


図 2.7-9 各種溶液に対する試験後の PAdCS 試料（左：未処理、中央：硫酸酸性溶液試験後、右：国内 O 鉱山模擬坑廃水試験後）

2.7.2.5. ラボスケールバッチ試験における中和性能への温度影響評価試験まとめ

以上の検討から、①石灰石の中和挙動はあまり水温変化の影響を受けず、昨年度に作成した中和モデルで十分再現可能であること、②PAdCS の主成分であるポートランドイトと溶液との反応熱の影響が大きく、バッチ試験では水温の影響評価を十分に行えないこと、③模擬坑廃水を対象として PAdCS を用いた場合には生成する二次鉱物が被膜となって PAdCS の溶解反応を阻害してしまうこと、を試験的に明らかとした。これらを踏まえ、次章以降では、反応熱および沈殿被膜の影響を低減化できると予想される連続通水カラム試験を実施することとした。

2.7.3. PAdeCS の中和効率に及ぼす水温の影響評価 (連続通水カラム試験)

前述の通り、ラボスケールバッチ試験では①反応熱および②沈殿被膜の影響により、十分に水温変化の影響を評価できない結果となった。これを踏まえ、反応熱の影響を観察しやすく（カラム通過時に反応熱によって水温が上昇した場合、カラム出口にてその温度上昇をそのまま計測可能）、また、重金属の沈殿に伴う二次鉱物の被膜による影響を低減化できると考えられる、連続通水カラム試験方式を採用することとした。まだ予備的検討段階での報告にはなるものの、水温 5°C、15°C、25°C の 3 条件で、連続通水カラム試験における中和効率がどの程度変化するかを確認し、またその結果をモデル計算結果と比較することで前年度作成したモデルの再現性評価に取り組んだ。

2.7.3.1. 中和剤

本試験では中和剤として、PAdeCS を使用した（詳細は 2.7.2.1.2 を参照）。

2.7.3.2. 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))。本試験で採用したモデルでは、2.7.2.2 章で説明したものと同様の反応速度式を組み込んだ。

2.7.3.3. 各温度条件下における中和特性評価試験 (連続通水カラム試験)

2.7.3.3.1. 対象溶液

本試験では純水を対象に試験を行った。

2.7.3.3.2. 試験条件

塩ビ製カラム（内径：6.5 cm、長さ：13 cm）に中和剤充填高さが 12.5 cm となるように PAdeCS 試料を投入した（空隙率：0.48）。このカラムを所定の温度に設定した低温恒温槽内の水中に埋設する形で静置した。同様に純水に関しても低温恒温槽に一定時間埋設することで、設定した温度に事前に調整した。この純水溶液試料をペリスタリックポンプによって、カラム上部から 30 mL/min の流速で投入した（Hydraulic retention time (HRT)：7.2 min）。なお、通水時間は 1 時間と設定した。

2.7.3.4. 各温度条件下における連続通水カラム試験結果およびモデル計算の比較

図 2.7-10 にカラム通水前後の純水の水温の経時変化を示す。縦軸に水温、横軸に時間を示す。プロットがカラム通水試験後の水温、実線がカラム通水試験後の水温を示しており、5、15、25°C をそれぞれ、青、緑、赤色で示している。

25°C 条件においてはカラム通水前後で水温の変化は認められなかったが、15°C 条件では 1 時間通水後の最終水温が 18°C、5°C 条件では 10.5°C へと上昇し、低温になるほど水温上昇が大きい傾向を確認した。予想通り、PAdeCS 中のポートランダイトが中和反応する際の溶解熱による水温上昇が認められ、この水温上昇が PAdeCS の中和効率に影響している可能性が改めて示唆された。

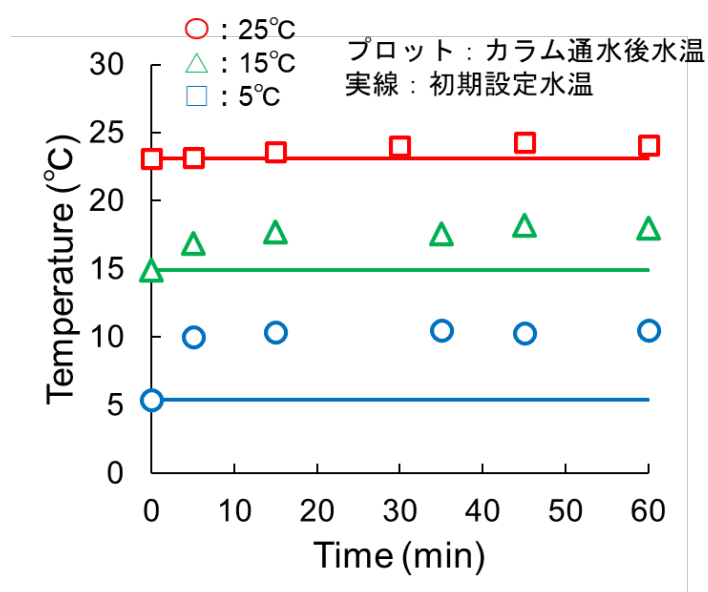


図 2.7-10 カラム通水試験前および試験後における水温の経時変化

図 2.7-11 および図 2.7-12 に連続通水カラム試験における pH の実験値と計算値の比較、およびその拡大図を示す。縦軸にカラム通水後の溶液の pH、横軸に時間を示す。プロットがカラム通水試験後の pH の実験値、破線がモデル計算値を示しており、5, 15, 25°C をそれぞれ、水、緑、赤色で示している。なお、図 2.7-10 においてカラム通水後の明らかな水温変化が確認されたことを踏まえ、通水後の水温（18°C および 10.5°C）での計算結果も併せて記載している（それぞれ黄緑、青色で表示）。

これらの結果を確認すると、すべての実験系において 1 時間通水後の最終 pH が 10 以上になっており、水温の変化による中和効率への影響はそこまで大きくないことが見て取れる。カラム通水前後での水温変化を加味した計算結果を比較しても、5°C と 10.5°C、15°C と 18°C のそれぞれの条件において、最終 pH の値はほとんど差異がない。このことから、あくまで純水という重金属を含有していない条件での議論においては、水温そのものは PAdeCS の溶解性に大きく影響を及ぼさないことが確認された。また、計算結果は実験値を比較的良好に再現しており、溶液の pH を予測するという点においては、前年度までに作成したモデルが十分効果的であると言える。ここに重金属が入ってくると、活量の変化や沈殿被膜の影響が関与するようになり、より複雑な反応機構になると考えられる。国内 O 鉱山模擬坑廃水を用いた連続通水カラム試験に関しては、次年度以降も引き続き検討を続けていく予定である。

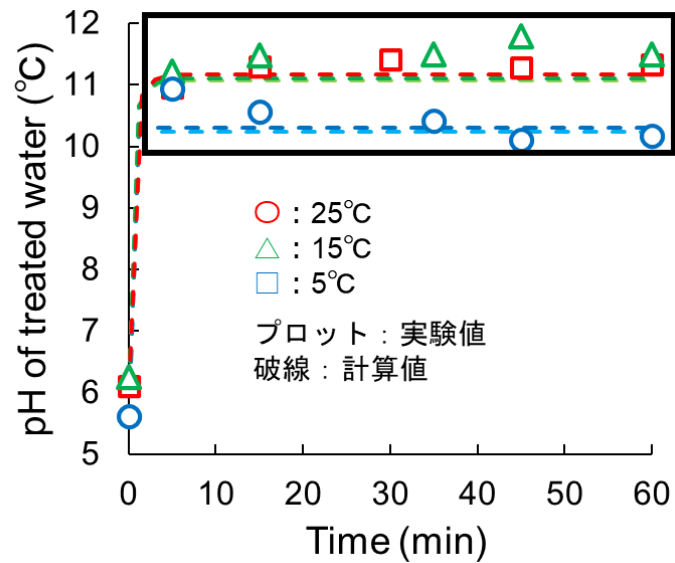


図 2.7-11 連続通水カラム試験における pH の実験値と計算値の比較

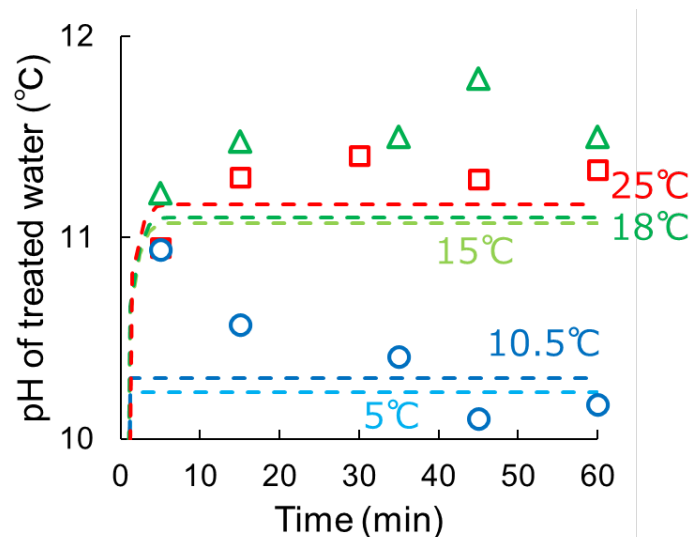


図 2.7-12 図 2.7-11 中の黒線部 (pH 10 - 12) 拡大図

2.7.3.5. 連続通水カラム試験における中和性能への温度影響評価試験まとめ

まだ予備的検討段階ではあるが、連続通水カラム試験により①予想よりも水温による PAdeCS の中和性能の低下が小さいこと、②前年度までに作成したモデルで溶液の pH 変化挙動を再現可能であること、を実験的に明らかとした。次年度では、国内 O 鉱山模擬坑廃水を対象とした連続通水カラム試験を実施することのより、さらに詳細な中和性能評価および反応機構解明を行っていく。

2.7.4. 現地試験結果へのモデル適用検討

ここまでの検討で、前年度作成した中和モデルが石灰石および PAdeCS の中和反応を再現できる可能性が示されたため、国内 O 鉱山で実施されている現地試験のデータを対象に中和モデルを適用し、現地での実測試験データを再現できるか検証した。

2.7.4.1. 国内 O 鉱山現地試験

2.7.4.1.1. 現地試験概要

国内 O 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、ここではほぼすべての Fe や Al を除去、また炭酸イオンを供給する。その後、PAdeCS 槽内で pH を 9 以上に上昇させることにより、その他重金属の除去を達成している。なお、石灰石槽及び PAdeCS 槽は鉛直流型試験を採用しており、中和剤充填高さは 30 cm に設定されている。石灰石槽のカラム底面積は 2145 cm²、流量は 240 mL/min、HRT は 2 時間である。PAdeCS 槽のカラム底面積は 600 cm²、流量は 36 もしくは 48 mL/min、HRT は 4 時間もしくは 3 時間に設定している（試験途中に HRT を変更、詳細は後述）。

2.7.4.1.2. 現地試験データ

本検討で対象とする試験データを図 2.7-13 に示す。原水、石灰石槽通水後、PAdeCS 槽通水後の pH および水温を縦軸に示しており、横軸に時間（日時）を取っている。2022 年 6 月 16 日の試験開始以降、現在も試験が継続されている。原水の水温は、夏季は 12°C 程度で安定しているが、冬季の気温の低下が進むに伴い徐々に低下し、11 月頃には 10°C 程度となる。この季節性の水温変化は PAdeCS 槽通水後のほうがより顕著であり、夏季には 15°C を推移するが、冬季には原水同様 10°C 程度まで減少する。この水温の低下に伴い PAdeCS 槽通水後の中和効率が著しく低下する時期が存在する（図 2.7-13 中の 8 月 21 日～10 月 20 日を参照）。なお、8 月 21 日には PAdeCS 槽の HRT を 4 時間から 3 時間に変更しており、水温の低下に加え、この HRT の変更も PAdeCS の中和効率低下に影響していると考えられる。なお、10 月 28 日には PAdeCS 槽にて廃水ドレーンを実施しており、その影響で、低水温でも、その後比較的高い pH を達成できている。

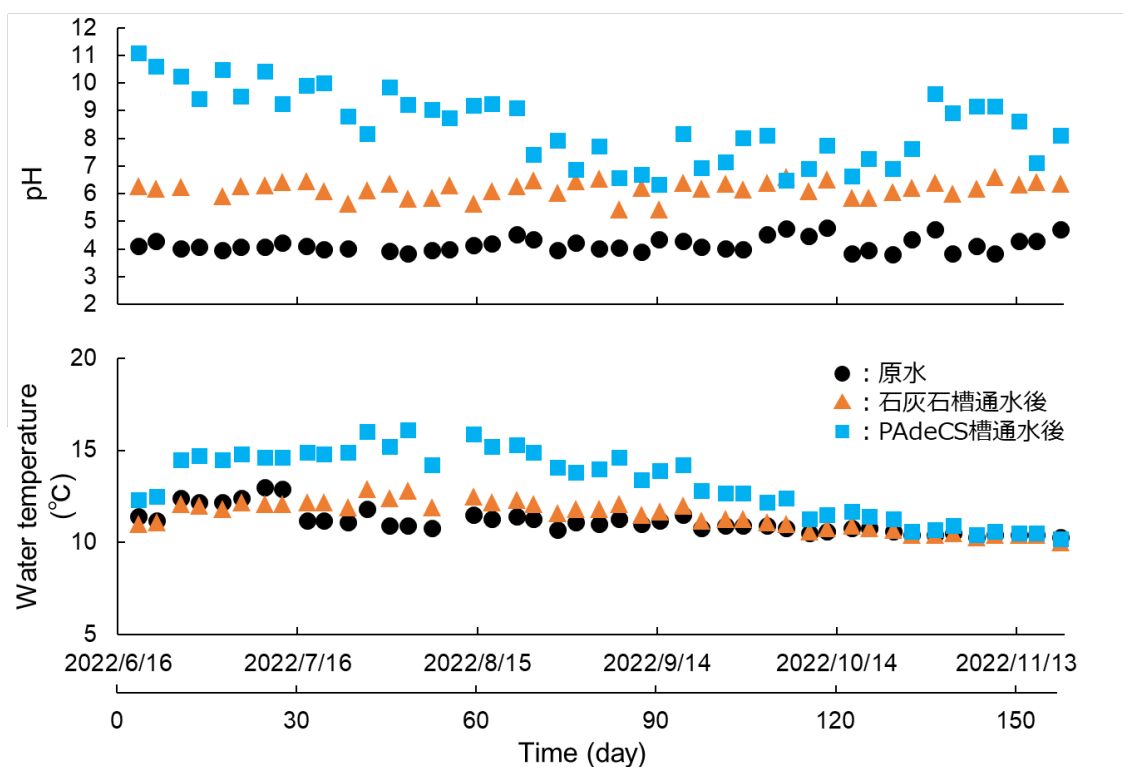


図 2.7-13 国内 O 鉱山現地試験データ（上段：pH、下段：水温）

2.7.4.2. 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) の内蔵プログラムである X1t を使用した (Bethke et al. (2021))。本試験で採用したモデルでは、2.7.2.2 で説明したものと同様の反応速度式を組み込んだ。

2.7.4.3. 現地試験データとモデル計算結果との比較

2.7.4.3.1. 石灰石槽

図 2.7-14 に図 2.7-13 中の原水および石灰石通水後の水温を抜粋したものを示す。また図中に示す赤線は、原水の水温をモデル計算の input 情報として使用するための平滑化温度であり、おおまかに 100 日前後で 2 段階に分割して平滑化している。前段の水温は 11.3°C、後段は 10.6°C となっており、この 2 区間で水温を変化させて input 情報とすることでモデル計算に組み込んだ。

図 2.7-15、図 2.7-16、図 2.7-17 および図 2.7-18 に石灰石槽通水後の pH、Fe、Zn、Pb 濃度のモデル計算結果を示す。図中赤線がモデル計算結果を示している。結果を確認すると、pH、Fe および Zn 濃度はモデル計算結果が実測値を良好に再現している。この結果より、前年度作成した中和モデルによって、石灰石水路に関しては十分にモデル化可能と言える。またその際に input 情報として利用する水温は、原水の水温（石灰石通水前の水温）でよいことを明らかとした（石灰石による中和が水温の影響を強く受けないため）。一方で、Pb 濃度だけわずかに実測値と計算値の間に乖離があるが、これは石灰石表面への Pb の吸着に基づく差異であると考えられ、さらなる精度向上のためには、石灰石表面への Pb の表面錯体形成モデルを現行モデルに組み込む必要があると思われる。

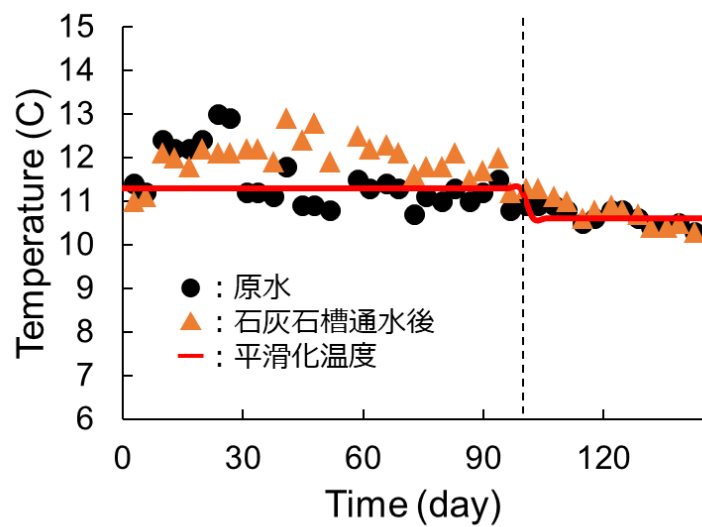


図 2.7-14 原水及び石灰石槽通水後の水温

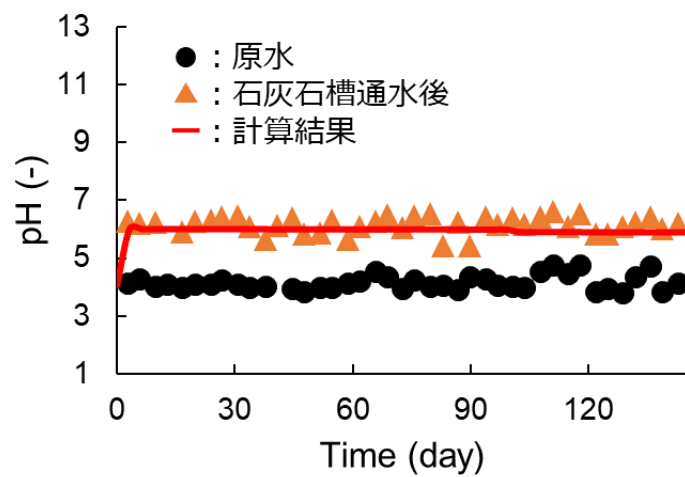


図 2.7-15 石灰石槽通水後の pH のモデル計算結果

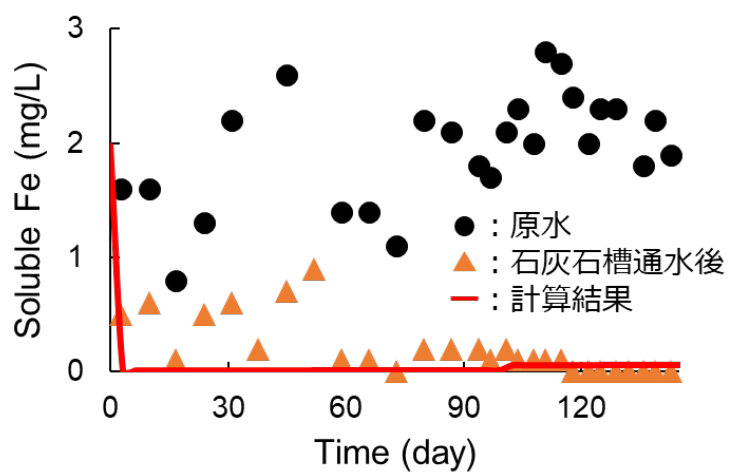


図 2.7-16 石灰石槽通水後の Fe 濃度のモデル計算結果

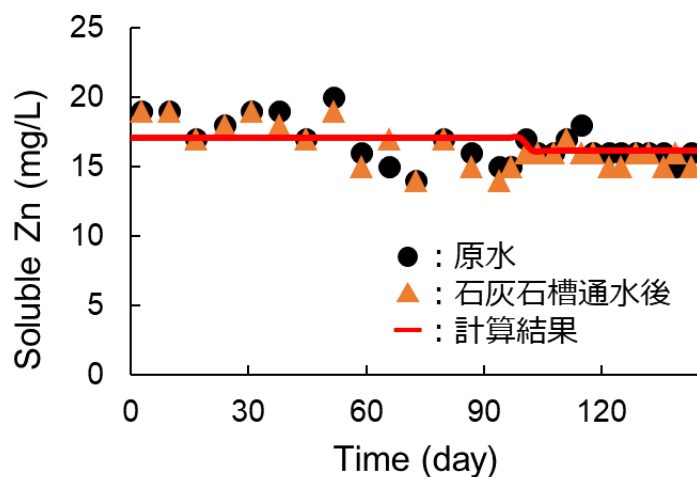


図 2.7-17 石灰石槽通水後の Zn 濃度のモデル計算結果

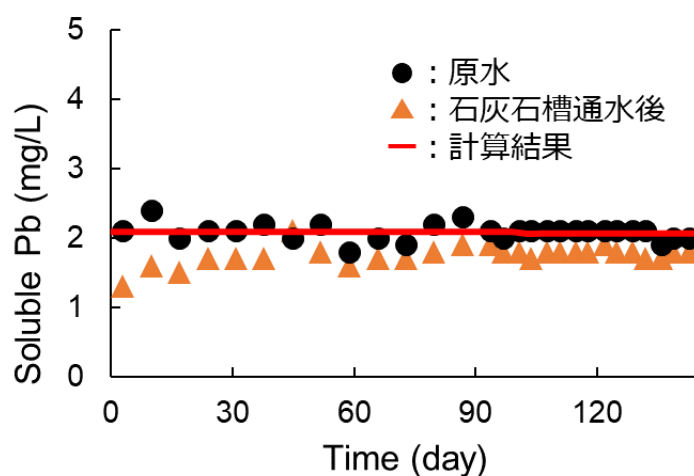


図 2.7-18 石灰石槽通水後の Pb 濃度のモデル計算結果

2.7.4.3.2. PAdeCS 槽

図 2.7-19 および図 2.7-20 に図 2.7-13 中の石灰石通水後および PAdeCS 槽通水後の水温を抜粋したものを示す。また図中に示す赤線は石灰石通水後の水温をモデル計算の input 情報として使用するための平滑化温度（以後、通水前モデルと呼称）、青線は PAdeCS 槽通水後の水温をモデル計算の input 情報として使用するための平滑化温度（以後、通水後モデルと呼称）である。PAdeCS 槽に関しては、PAdeCS 中のポートランダイトが反応するに従い反応熱を生じ、水温が大きく上昇する。そのため、槽通水前後の水温が大きく異なっており、どちらの水温がモデルへの input 情報としてより適切かを評価するために、それぞれを平滑化しモデルに組み込むことで比較した。なお、どちらも 4 区間に分割して平滑化されており、1 区間目と 2 区間目の分割点においては、HRT も 4 時間から 3 時間へと変更がなされている。

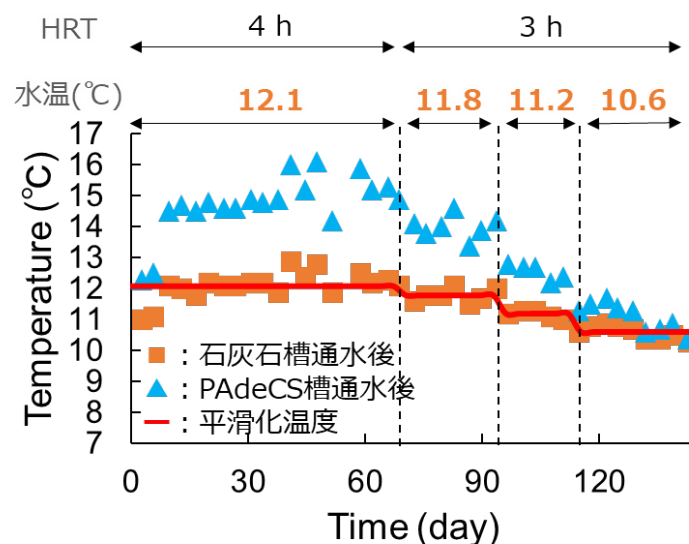


図 2.7-19 石灰石及び PAdeCS 槽通水後の水温（石灰石槽通水後の水温を平滑化）

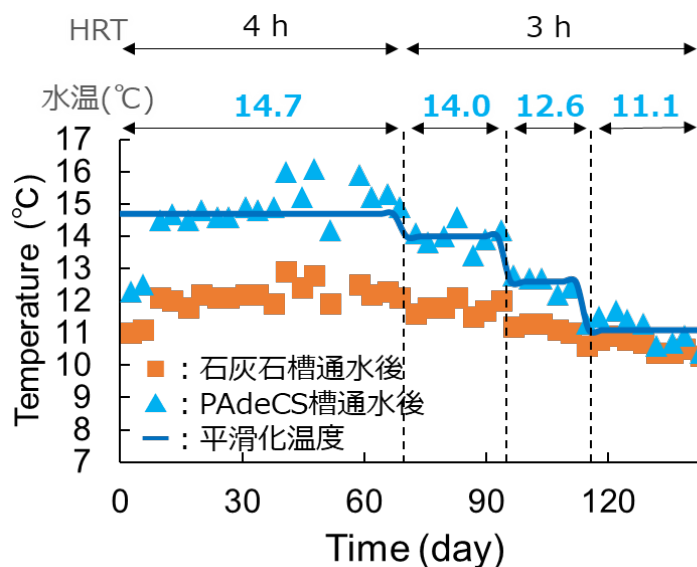


図 2.7-20 石灰石及び PAdeCS 槽通水後の水温（PAdeCS 槽通水後の水温を平滑化）

図 2.7-21 に PAdeCS 槽通水後の pH の実測値とモデル計算結果の比較を示す。図中赤線が通水前モデル計算結果、青線が通水後モデル計算結果を示している。この結果を確認すると、通水後モデルのほうが、試験開始直後の pH 上昇をより精度よく再現していることが見て取れ、input 情報として利用する水温は PAdeCS 槽通水後の水温である必要性が示された。しかし、現状この通水後の水温は試験的に得られているものであり、モデルの水平展開の際には何かしら通水後の水温を予測する方法が必要となる。次年度においては、原水の水温から PAdeCS 槽通水後の水温を予測するための計算式の確立を課題としたい。

また、通水後モデルが初期の pH 上昇を再現できている一方で、時間経過共に減少する pH 挙動を再現できていない。この要因として、実際の試験では中和の結果生じる二次鉱物の沈殿被覆により経時的に減少する反応比表面積をモデル計算では勘案できていないことが挙げられる。

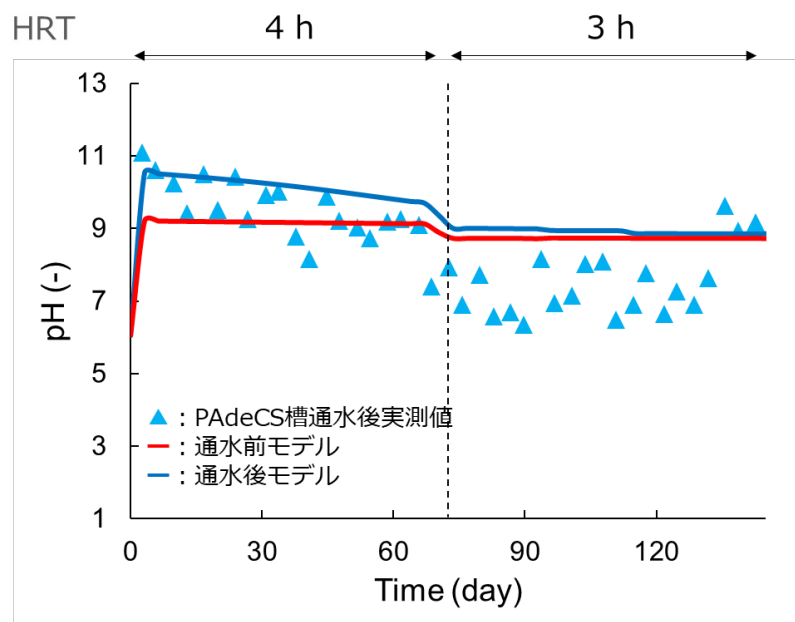


図 2.7-21 PAdeCS 槽通水後の pH のモデル計算結果

被覆に伴う PAdeCS の反応表面積の経時的変化を再現するために、式 (2.1) 中の表面積 A を求める式に被覆を勘案する項（以後、被覆項と呼称）を式 (4.1) の通り導入した。

$$A = A' * \left(\frac{M}{M_{ini}} \right)^n \quad (4.1)$$

ここで、 A は反応比表面積 [m^2/mol]、 A' は初期反応比表面積 [m^2/mol]、 M は現在存在する中和剤の量 [mol]、 M_{ini} は初期中和剤量 [mol]、 n は次数である。これにより、中和剤消費に伴う反応表面積の減少速度よりも迅速に減少する表面積を計算的に再現することができるようになり、被覆による反応表面積の減少を疑似的に表現可能とする。図 2.7-22 の紫の線は $n = 2$ に設定した際の被覆項を考慮したモデル（以後、被覆モデルと呼称）における反応表面積の計算結果であり、従来の通水前後モデルと比較してより速く表面積が減少していく様子が再現できていることがわかる。また、それに伴って溶解反応速度も大きく低下する様子が図 2.7-23 の計算結果からも確認できる。

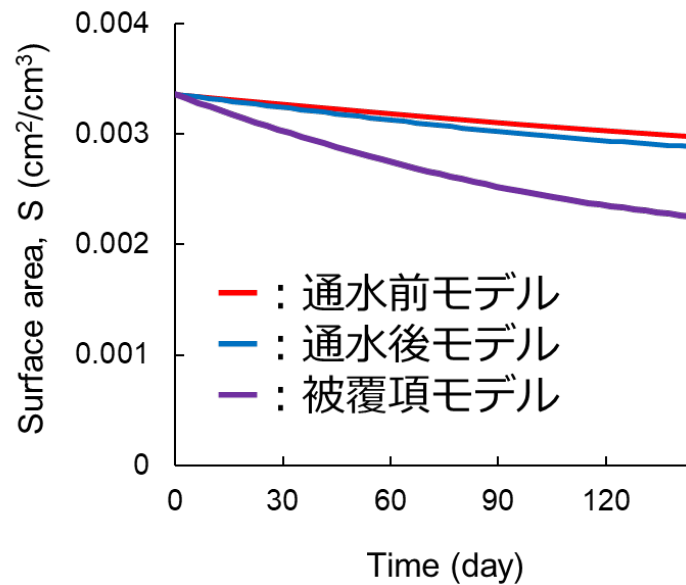


図 2.7-22 各モデルにおける比表面積の経時変化

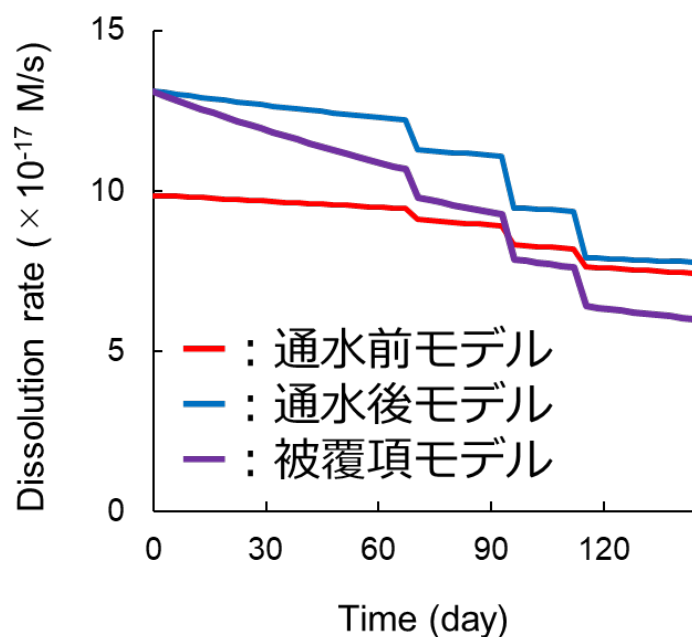


図 2.7-23 各モデルにおける溶解反応速度の経時変化

PAdeCS 槽通水後の pH 実測値および被覆項モデルを採用したモデル計算結果を図 2.7-24 に示す。被覆項の導入により、HRT の変更点以前においては pH が時間経過とともに減少し、実測値をよく再現する計算結果となっている。つまり、バッチ試験でも観察された PAdeCS 表面の被覆が現地試験においても実際に起こっており、これによって徐々に反応比表面積が減少していることをモデル計算からも確認した。一方で、HRT 変更点以降は依然として実測値と計算結果が大きく乖離する結果となった。そもそも PAdeCS 中のポートランダイトが少しでも溶解した際にはすぐに pH が 9 程度まで上昇するという予備計算結果も踏まえると、現地試験において pH が 7 程度を推移した期間においては、PAdeCS (ポートランダイト) 表面がほぼ完全に被覆されていた可

能性が考えられる。また図 2.7-25、図 2.7-26、図 2.7-27 および図 2.7-28 に PAdeCS 槽通水後の各種金属イオン濃度の実測値と被覆項モデルを考慮した場合の計算結果を示す。図 2.7-24 同様、被覆項モデルによる計算結果は HRT 変更点の前ではおおよそ良好に各種濃度を再現する一方で、変更点後は大きく乖離した。

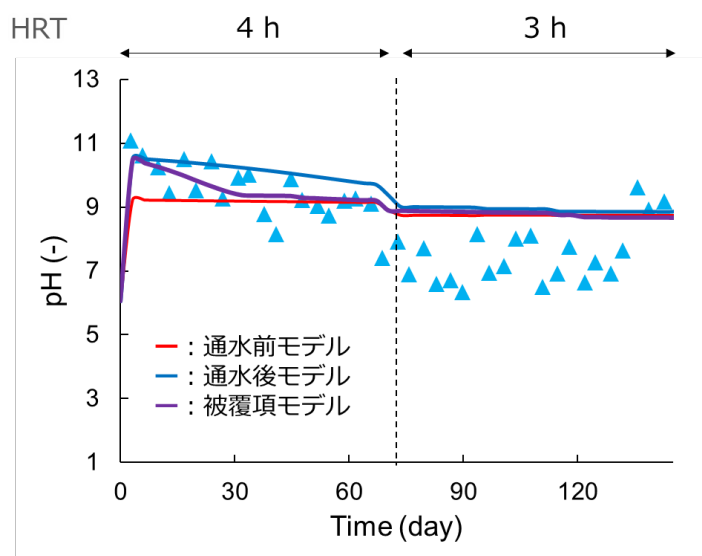


図 2.7-24 PAdeCS 槽通水後の pH のモデル計算結果（被覆モデルも考慮）

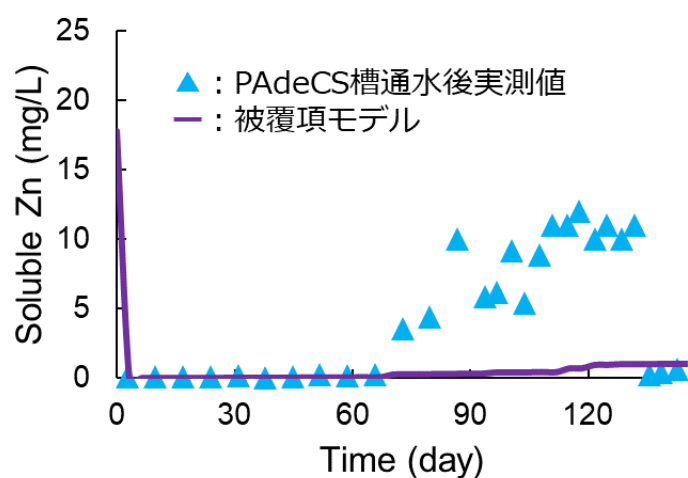


図 2.7-25 PAdeCS 槽通水後の Zn 濃度のモデル計算結果（被覆モデルも考慮）

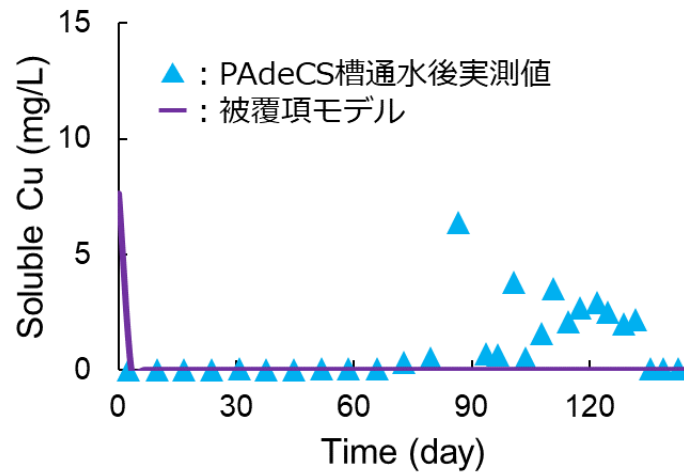


図 2.7-26 PAdeCS 槽通水後の Cu 濃度のモデル計算結果（被覆モデルも考慮）

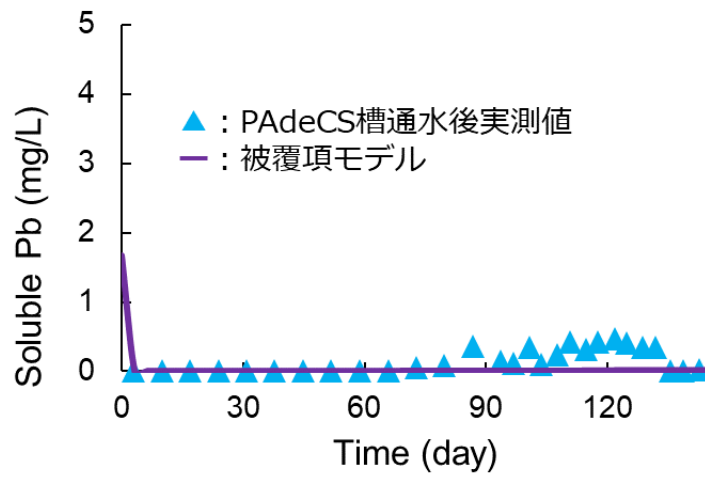


図 2.7-27 PAdeCS 槽通水後の Pb 濃度のモデル計算結果（被覆モデルも考慮）

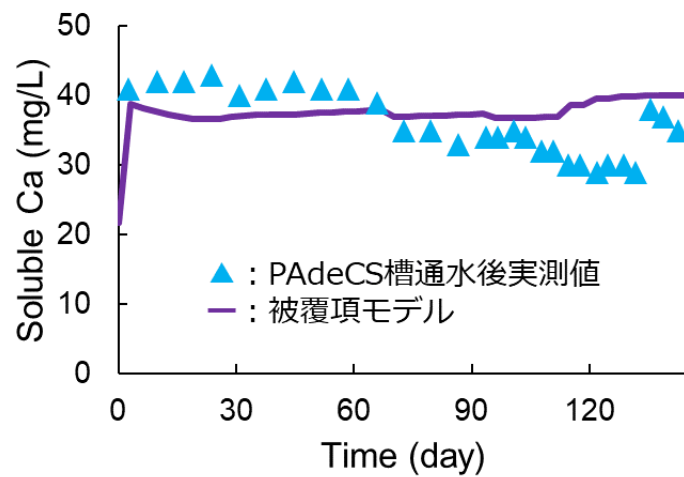


図 2.7-28 PAdeCS 槽通水後の Ca 濃度のモデル計算結果（被覆モデルも考慮）

2.7.4.4. 現地試験結果へのモデル適用検討まとめ

現地試験へのモデル適用の結果、石灰石槽に関しては、前年度作成したモデルでおよそ再現可能であるが、Pbの挙動をより精度よく再現するためには、石灰石上での表面錯体形成をモデルに組み込む必要があることを明らかとした。一方、PAdeCS槽に関しては、PAdeCS槽通水後の水温をinput情報としてモデル計算を行うとより精度よく実測値を再現可能であることを確認し、原水の水温からPAdeCS槽通水後の水温を予測する計算式の確立が必要であると考えられた。これに加えて、PAdeCSの被覆による影響を現状のモデルでは再現しきれないことも明らかとなり、これを解決するために、被覆の生成とその減少を勘案する新規“被覆項”なるものを確立する必要があることが示された。次年度では、これら課題点を解決するために、ラボスケールでの試験で得られた情報をもとにした各種計算式の確立に取り組んでいく。

2.7.5. 次年度の検討事項

次年度の検討事項として、以下を挙げる。

- ・ PAdeCS 槽通過に伴う水温上昇予測式の確立

本年度の検討により、PAdeCS 槽通水前と通水後の水温をモデル計算の input 情報としてそれぞれ入力した場合、後者がよりよく実測値を再現することを明らかとした。しかし実際にモデルを他鉱山へ適用することを考えた場合、原水の水温は測定可能なものの、PAdeCS 槽通水後の水温情報は得ることができない（処理槽を実際に作らないと実測できない）。つまり、原水の水温から、PAdeCS 槽を通水した後の水温を予測する計算式の確立が必要となる。次年度は、HRT や初期水温を変化させて実験的に得られた水温変化から、この予測式確立を試みる。

- ・ PAdeCS 表面での被膜生成およびその減少を勘案する被覆項の確立

現地試験データとモデル計算値の比較の中で提案した被覆項では、PAdeCS の反応性低下を表現しきれない結果となった。これに加え、被覆項では反応表面積の低下は考慮できるが、pH が低下した際に起こりうる反応表面積の復活（被膜影響の減少）を考慮することはできない。以上のことから、次年度は上記のどちらの現象も再現する新規被覆項の確立を目指す。このためには、生成被膜物質の化学的分析および pH および温度依存性の評価も実施する。

- ・ 生成被膜に影響を受ける物質拡散を考慮した反応モデルの構築

上記の被膜が生成した際には、被膜を介した溶液と PAdeCS 表面間の物質拡散が律速となり、PAdeCS の溶解速度が決定されることが考えられる。つまりこの被膜を介した PAdeCS－溶液間での物質拡散を考慮したモデル構築が必要であると考えられる。具体的には shrinking core model を用いた評価により反応速度を定量し、それに基づきモデルの改良を行う。

2.7.6. 参考文献

Bethke, C. M., Farrell, B., & Sharifi, M. (2021). The Geochemist's Workbench Release 15: GWB Essentials Guide. Aqueous Solutions, LLC, Champaign, IL, 203p.

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.

Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.

Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the total environment*, 338(1-2), 3-14.

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.

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.

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.

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* Vol, 130(7), 396-403.

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*. (in press)

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).

「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>

2.8. モデル鉱山における PT 実証試験設備設置工事

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、2.1.モデル鉱山における 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、Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式による Mn 含有坑廃水処理法の開発を目的とし、調査研究を実施している。当該調査研究においては、PT の導入の検討事例とするモデル鉱山を選定したうえで、最適な PT について検討を行うため、基礎試験を実施するとともに、現場での実規模相当の実証試験を実施し、PT の導入による効果を検討することとしている。本年度においては、2.1.の基礎試験の結果をもとに、モデル鉱山現地にて来年度に PT 実証試験を実施することを目的として、各種工事を行った。

モデル鉱山現地に設置する PT 実証試験設備について、2.1.の基礎試験の結果を踏まえ、設計・現地に設置を行った。また、同設備を現地に設置するための土間基礎工事も併せて行った。

本稿では、以下にその詳細を示し、今年度の成果を纏める。

2.8.1. モデル鉱山における PT 実証試験実施のための各種工事

2.8.1.1. 土間基礎工事

PT 実証試験を設置する敷地について、同試験設備が設置しうる十分な地耐力を持つ構造とするため、現地にコンクリート土間及び基礎を打設する土間基礎工事を行った。土間基礎の計画図を図 2.8-1、図 2.8-2、図 2.8-3 に示す。

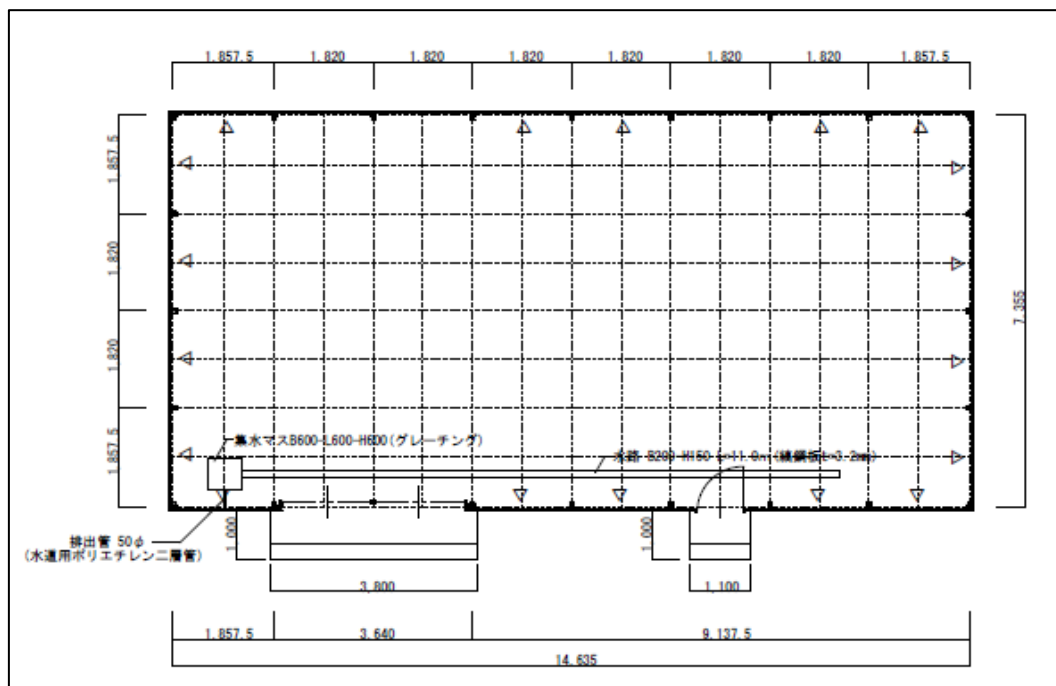


図 2.8-1 土間基礎工事の計画図 1

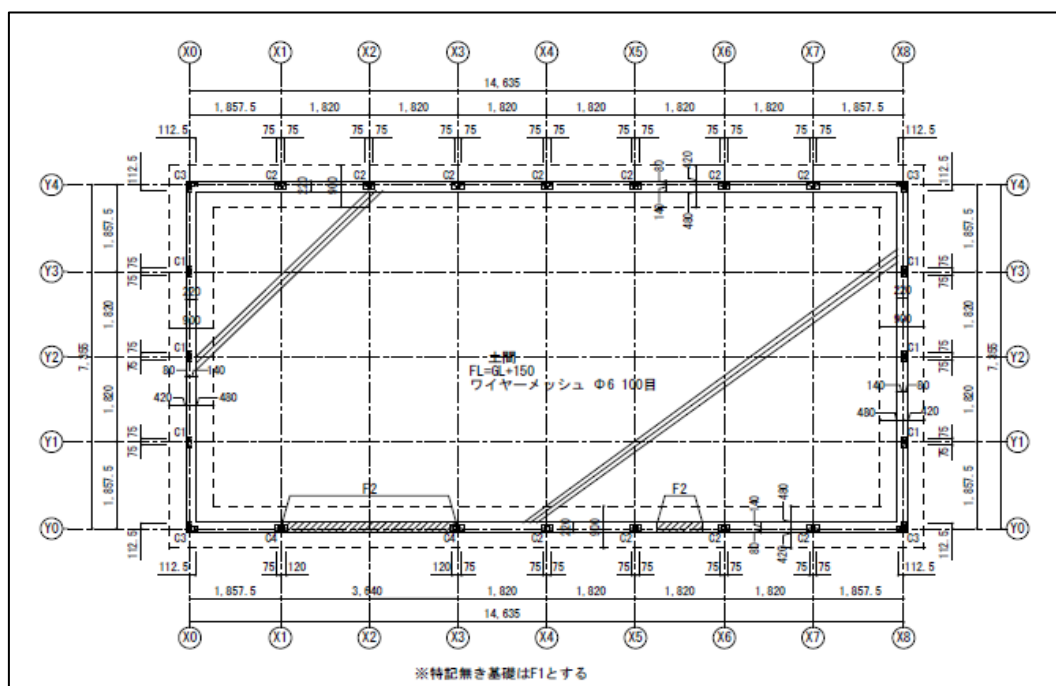


図 2.8-2 土間基礎工事の計画図 2

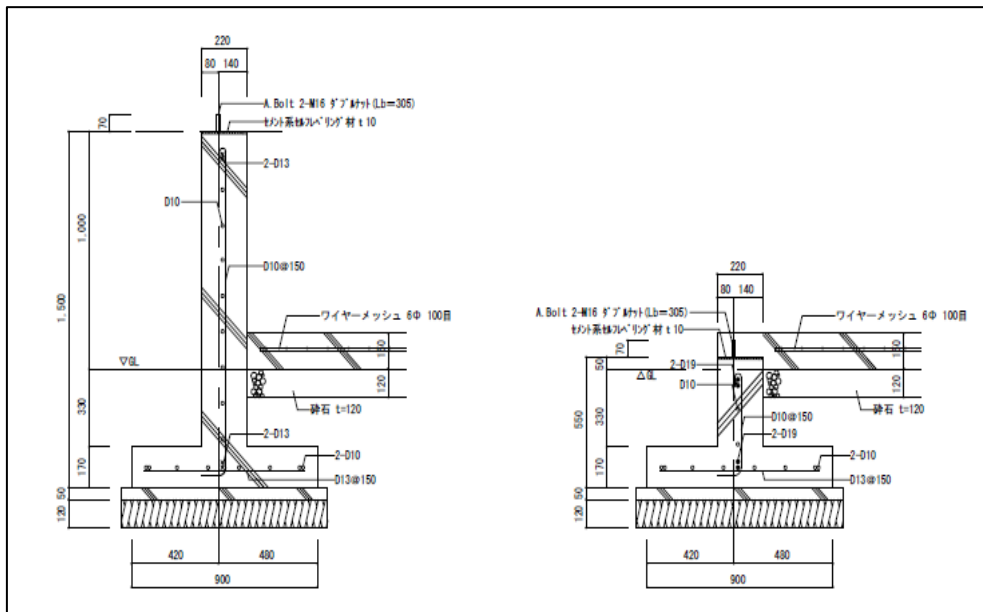


図 2.8-3 土間基礎工事の計画図 3

本工事は問題なく計画図の通り完工した。土間基礎工事前後の現地状況を図 2.8-4 に示す。



図 2.8-4 土間基礎工事前後の現地状況

2.8.1.2. PT 実証試験設備製作設置工事

PT 実証試験設備について、製作設置工事を行った。図 2.8-5 に示す通り、2.1.の結果を踏まえ、「①原水受槽→②第 1 反応槽→③第 2 反応槽→④排水受槽」の流れで処理プロセスを検討した。また、第 1 反応槽には石灰石、第 2 反応槽にはバイオコードを充填することとした。PT 実証試験は大系列が 1 つと小系列が 2 つの計 3 つの系列で構成されており、それぞれの反応槽の素材は鉄鋼、FRP とした。PT 実証試験設備の計画図を図 2.8-6 に示す。

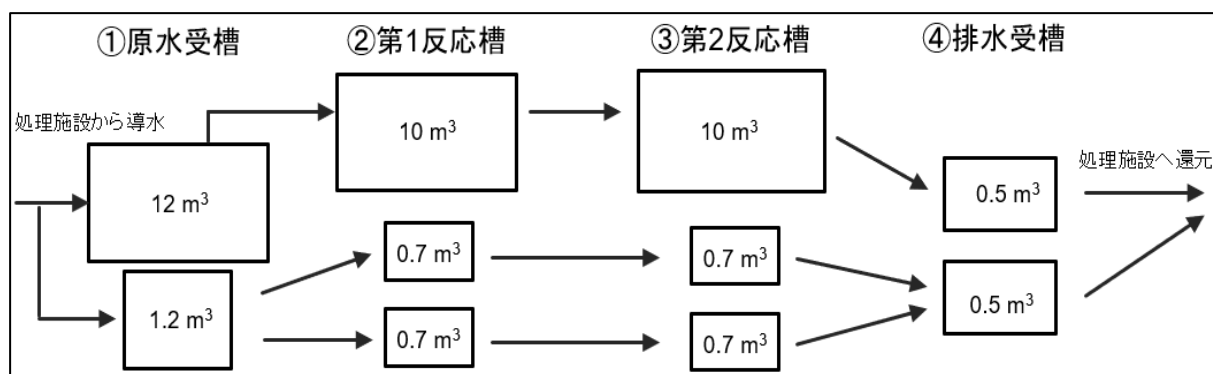


図 2.8-5 PT 実証試験概要

原水は既存の処理場へ坑廃水を導水しているポンプを一部分岐させることで原水受槽に導水する。原水受槽から第1反応槽への導水については、それぞれポンプにより行う。第1反応槽から第2反応槽、第2反応槽から排水受槽への導水は自然流下とした。排水受槽からの排水は、自然流下で処理場へ還流する。各系列の試験槽の計画図は図 2.8-7、図 2.8-8 に示す。

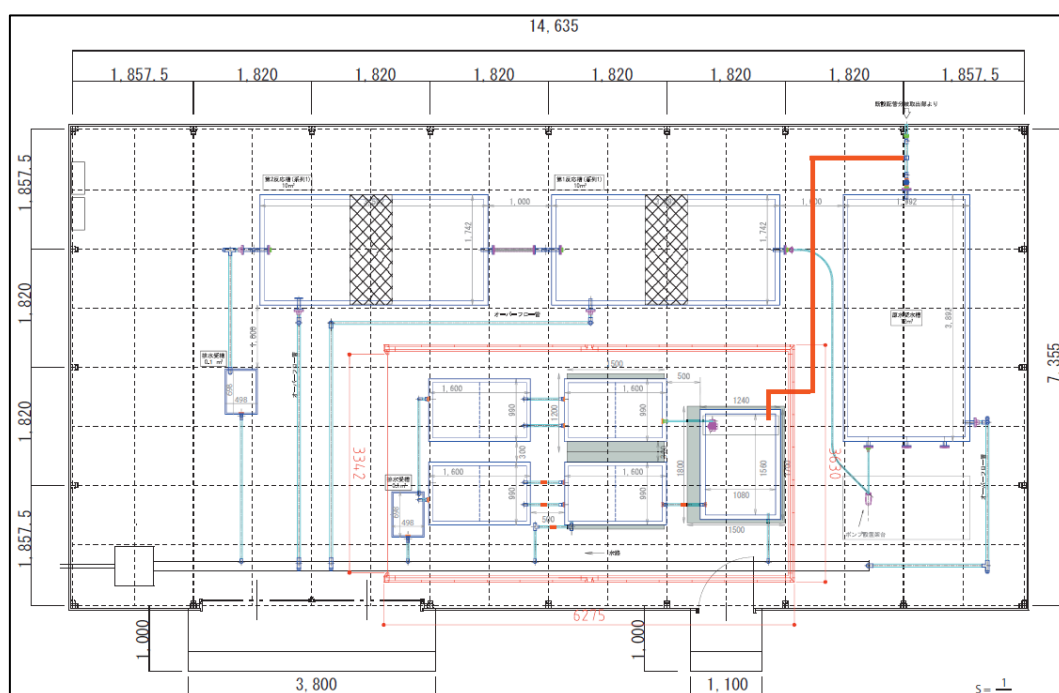
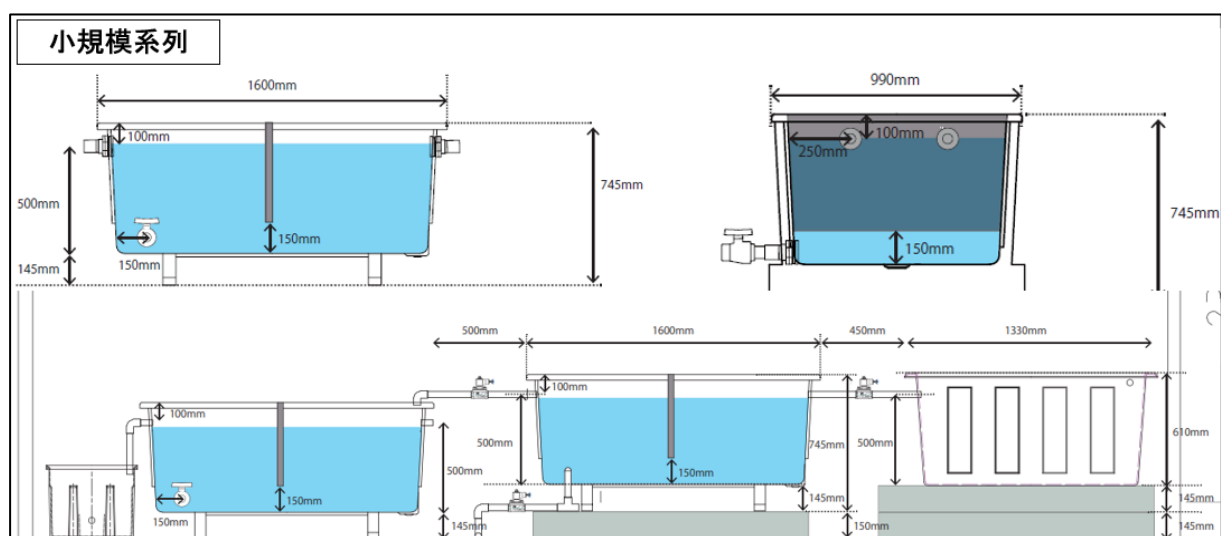
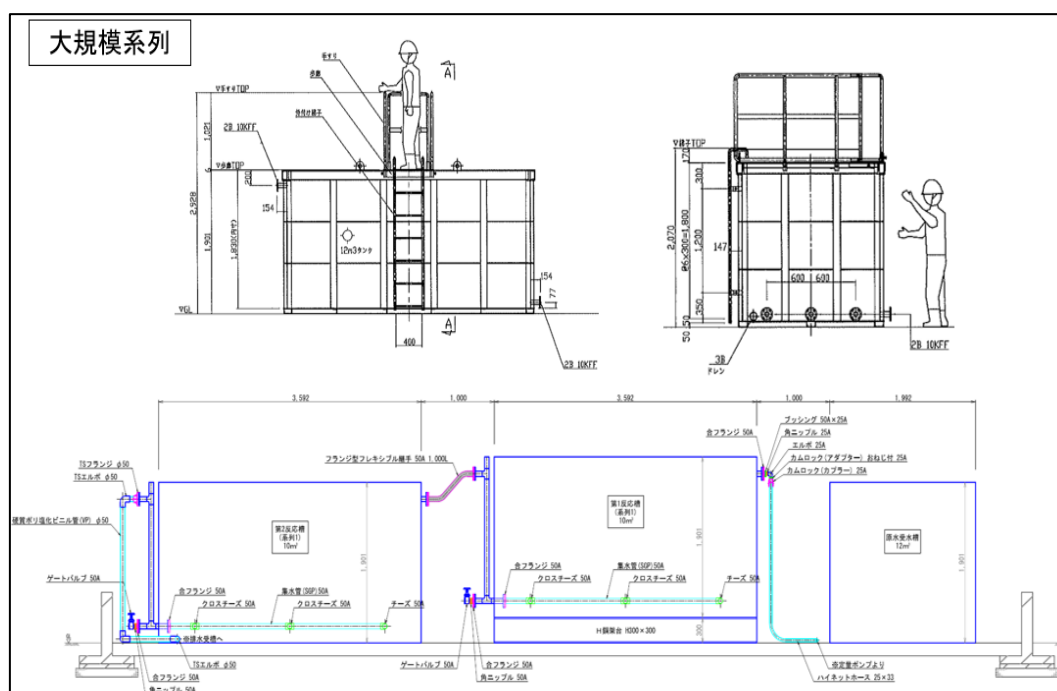


図 2.8-6 PT 実証試験設備の計画図



本工事は問題なく計画図の通り完工した。PT 実証試験設備製作設置工事前後の現地状況を図 2.8-9 に、PT 実証試験設備設置状況及び同試験設備配置を図 2.8-10、図 2.8-11 に示す。令和 5 年度は、PT 実証試験の運転方法・試験条件・管理に係る詳細を検討し、通水試験を開始する計画としている。



図 2.8-9 PT 実証試験設備製作設置工事前後の現地状況



図 2.8-10 PT 実証試験設備設置状況

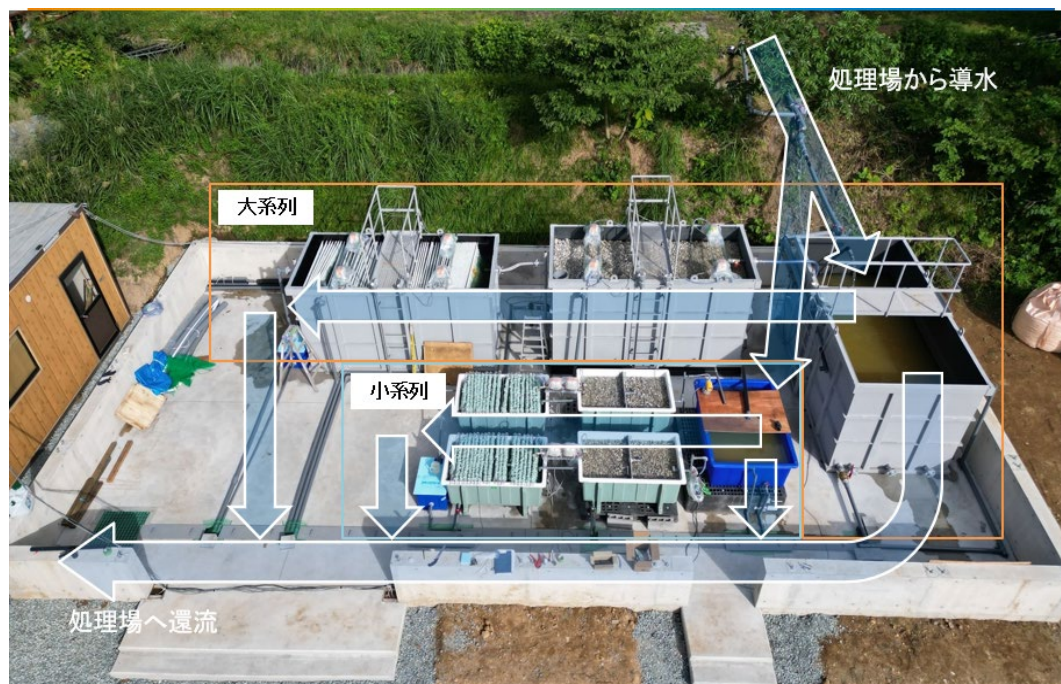


図 2.8-11 PT 実証試験設備配置

3. 令和4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に係る遠隔監視システムの導入に向けた調査研究

要旨

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

(1) 遠隔監視システムの整備に向けた取り組み

(1) — 1 構成検討・システム開発

・自治体・民間企業ヒアリング

無給電かつ長距離での遠隔監視システムの導入に必要な構成を検討するため、鉱山、坑廃水処理施設を有する自治体・企業へのアンケートおよびヒアリング（一部自治体・企業）を実施し、遠隔モニタリングのニーズを把握した。

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

遠隔監視の実証試験を実施するため、無電波エリアや無給電エリアが存在し、遠隔モニタリングのニーズがある4つのモデル鉱山の選定を行った（北海道、東北地方2箇所、近畿地方1箇所）。選定においては、気候や地域の特性、PTや利水点管理の適用可能性等を考慮した。さらに、その中から2つの鉱山において、その場所の年間を通じた気候、地形、観測点、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・選択した。モデル鉱山A、Bともに坑廃水や処理水等のpH、電気伝導度（以下、EC）、水温等を測定対象として、それぞれ3箇所に設置する設計とした。また、地図等を用いて机上で電波が確保できる地点まで通信できるよう中継機・受信機の設置地点を選定した。

さらに、産総研が開発してきた配電不要かつ小型のスタンドアロンのセンサを用いた超省電力遠隔モニタリング技術を基盤として、現地状況に合わせたシステムのカスタマイズおよびデータ可視化システムの開発を行った。

(1) — 2 実証試験

・モデル鉱山へのプロトタイプ機器の導入

モデル鉱山A、Bにおいて、開発したプロトタイプの遠隔監視システムの有効性を確かめる実証試験を開始した。モデル鉱山Aでは、9月～10月にかけて、3箇所の遠隔監視地点にpH計、EC計、送信機、太陽光パネル、バッテリーを設置、中継機の設置および電波が確保できる地点への受信機設置を実施し、通信状態、クラウド上へのデータ送信、可視化システムにおけるデータ表示をできることを確認した。しかしながら、現地実証試験の中で冬季に通信が途切れる状態が確認された。室内試験を実施した結果、これは低温状態におけるバッテリーの急激な電圧低下に起因することが確認できたため、来年度以降、改良を実施する予定である。

モデル鉱山Bでは、3箇所の遠隔監視地点にpH計、EC計、送信機、太陽光パネル、バッテリーを設置、電波が確保できる地点への受信機設置を実施し、通信状態、クラウド上へのデータ送信、可視化システムにおけるデータ表示をできることを確認した。

(2) 遠隔監視システムの水平転換に資する情報整理

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等を検討するため、既存技術について整理を行った。

3.1. 事業概要

3.1.1. 事業背景・目的と実施概要

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

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

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

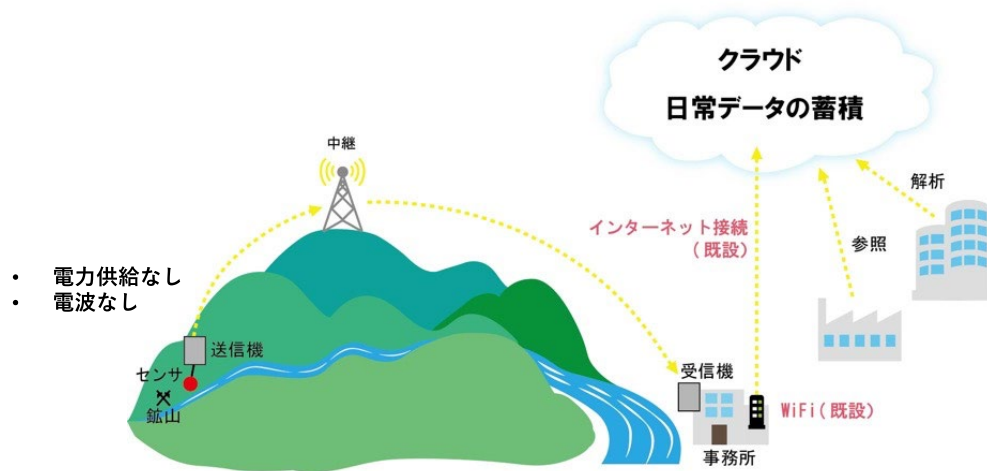


図 3-1 遠隔監視システムの概念図

3.2. 遠隔監視システムの整備に向けた取組み

3.2.1. 構成検討・システム開発

3.2.1.1. 義務者不存在鉱山・義務者存在鉱山へのアンケート

義務者不存在鉱山、義務者存在鉱山へのアンケート結果を以下に示す。

(1) 回答鉱山数

義務者不存在の 21 鉱山、義務者存在の 29 鉱山、合計 50 鉱山から回答があった。

(2) 遠隔モニタリング技術のニーズ

50 鉱山の遠隔モニタリング技術のニーズについて整理をした。無給電・無電波地域における遠隔モニタリング技術のニーズの結果を表 3-1 に示す。全 50 鉱山のうち「ニーズがある」と回答した鉱山は約 30%、「将来的にはニーズが出るかもしれない」と回答した鉱山が約 38%であり、一定のニーズがあることが確認された。

表 3-1 遠隔モニタリング技術のニーズ

	ある		将来的にはニーズが出るかもしれない		ない		回答鉱山数
合計	15	30%	19	38%	16	32%	50
義務者不存在	3	14%	7	33%	11	52%	21
義務者存在	12	41%	12	41%	5	17%	29

次に遠隔モニタリングをする項目の整理結果を表 3-2 に示す。回答鉱山数が限定的であるものの、水質、流量、画像のモニタリングを希望する鉱山は 70%以上あり、遠隔操作に関しても一定のニーズが確認された。

表 3-2 遠隔モニタリング項目に関するニーズ

	水質		流量		画像		遠隔操作		回答鉱山数
合計	13	72%	15	83%	13	72%	6	33%	18
義務者不存在	4	80%	5	100%	2	40%	3	60%	5
義務者存在	9	69%	10	77%	11	85%	3	23%	13

また、それぞれの遠隔モニタリング項目について実施希望場所の整理結果を表 3-3 に示す。堆積場や坑廃水処理場、坑口等を含む多くの場所でニーズがあることが確認された。

表 3-3 遠隔モニタリング項目別の実施希望場所

		遠隔モニタリングしたい場所等
① 水質	義務者不存在	堆積場、中和処理棟前、坑内水
	義務者存在	集積場、坑口、坑水処理場、製錬所跡地、排水口、沈澱池に流入する前
② 流量	義務者不存在	堆積場、中和処理棟前、水源池、着配水池、貯水槽
	義務者存在	集積場、坑口、坑水処理場、製錬所跡地、坑内
③ 画像	義務者不存在	堆積場、貯水槽、用水水源、堆積場付近の山腹水路における大雨時等の増水状況
	義務者存在	集積場、坑口、坑水処理場、排水路、流木止、坑内水位、排水口、沈澱池流入直前
④ 遠隔操作	義務者不存在	堆積場
	義務者存在	坑水処理場、処理施設内、電動弁・エアー弁

(3) 鉱山の電力・電波の状態と環境モニタリング

次に各鉱山の坑道・本山付近、集積場付近、水処理施設付近における電力・電波状況のアンケート結果を表 3-4 に整理した。坑道や集積場付近においては（一部でも）電力や電波がない場所が存在する鉱山が 80% 近くあることが確認された。

表 3-4 各鉱山の電力・電波状況

		電力・電波あり		電力・電波場所によってなし		電力・電波なし		合計
坑道・本山付近	合計	11	22%	17	34%	22	44%	50
	義務者不存在	1	5%	12	57%	8	38%	21
	義務者存在	10	34%	5	17%	14	48%	29
集積場付近	合計	8	17%	21	46%	17	37%	46
	義務者不存在	2	10%	11	55%	7	35%	20
	義務者存在	6	23%	10	38%	10	38%	26
水処理施設	合計	26	54%	11	23%	11	23%	48
	義務者不存在	9	45%	5	25%	6	30%	20
	義務者存在	17	61%	6	21%	5	18%	28

また、電力・電波がないエリアにおいて環境モニタリングや日常の目視確認の有無の整理結果を表 3-5 に示す。電力・電波がないエリアにおいて環境モニタリングや日常の目視確認を実施している鉱山は全体の 76%（38 鉱山）と多いことが確認された。また、無給電・無電波エリアにおける環境モニタリングや目視確認時の移動距離の整理結果を表 3-6 に示す。徒歩圏内で移動可能な鉱山がある一方、車で 1 時間以上かかる鉱山が 8 鉱山（冬季は雪上車で 2 時間以上する事例も

あった) あることも確認された。

表 3-5 無給電・無電波エリアにおける環境モニタリングや日常の目視確認の有無

	している		合計
合計	38	76%	50
義務者不存在	10	48%	21
義務者存在	28	97%	29

表 3-6 無給電・無電波エリアにおける環境モニタリングや目視確認時の移動距離

	徒歩 15 分以内	車 15 分以内	車 1 時間以内	車 1 時間以上
合計	5	4	21	8
義務者不存在	4	2	3	1
義務者存在	1	2	18	7

(5) 自由記述

アンケートに記載を頂いた自由記述内容を以下に示す。

- ロボット技術等で坑道内部の調査をお願いしたい。
- 積雪・寒冷等に負けないものを期待する。
- 両鉱山とも電気もあり、電波も悪いながらもなんとかつながる。しかし管理担当者 1 人で別々の場所 2 か所の施設を管理しているので無給電・無電波地域ではないが、将来的に遠隔モニタリングの技術が出来ればと思っている。
- 平日のみ中和処理事業を実施しているが、休日等に台風が来た場合は、現場職員が現地へ行き、予備貯水槽の水位を確認した上で、休日に中和処理を実施するか判断している。上記、課題を解決するために予備貯水槽については、有線ケーブルにより、R4 年度に遠隔監視カメラを設置し、スマホ等から貯水槽の水位を確認できるよう対策予定。しかし、堆積場の湧水量や用水の水源（パイプにごみが詰まってないか）の確認等は、職員が毎日現場に行くことで目視での確認となっている。（一部、ソフトバンクの電波のみあり）
- 現地職員の高齢化が進む中、遠隔モニタリングによるニーズはとて高い。また、坑内水の水質が改善している中で、水質のリアルモニタリングは、今後の処理継続の検討も踏まえ、とても重要なデータになる。

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

(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、北海道、東北地方2箇所、近畿地方1箇所の4箇所の鉱山を選定した（表3-7）。令和4年度は積雪及び低温地域における導入検討を主眼に置き、冬季に1mを超える積雪がある2鉱山（北海道の鉱山Aおよび東北地方の鉱山B）を選定し、気候、地形、観測点、中継点の必要性、管理ポイント、環境などを考慮して、適切な遠隔監視システムを検討した。モニタリング対象としては、鉱山A、Bともに現地における水質の遠隔モニタリングのニーズがあったためpHおよびECを対象とし、それぞれ3箇所でpH計およびEC計を設置することとした。なお、令和5年度以降は、残りの2鉱山および他の鉱山におけるニーズを踏まえて対象鉱山を選定する。

表 3-7 モデル鉱山の条件

	モデル鉱山 A	モデル鉱山 B	鉱山 C（予定）	鉱山 D（予定）
設置予定	令和4年度	令和4年度	令和5年度以降	令和5年度以降
義務者	不存在	不存在	不存在	不存在
地域	北海道	東北	東北	近畿
電力	無し	一部無し	無し	一部無し
電波	無し	一部無し	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	来年度検討	来年度検討
監視移動距離	夏季：車40分 冬季：車120分	車：5分	車：30分	確認中
通信距離	15 km	2 km	－	－
中継機	2台	1台（予備）	－	－
積雪	2 m	1.5 m	1～1.5 m	－
電力	太陽光＆バッテリー	バッテリー	－	－

(2) 遠隔監視システムの設計・システム開発

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

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）に様々な通信方法の特徴を示す。

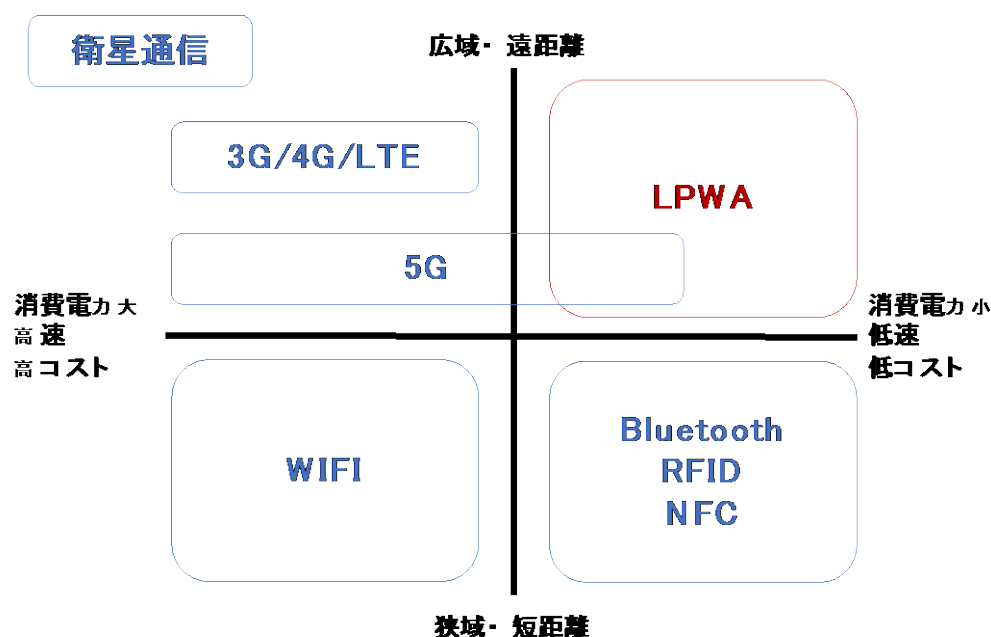


図 3-2 様々な通信方法の特徴（総務省「平成 29 年版情報通信白書」を参考に加筆）

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。

鉾山 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

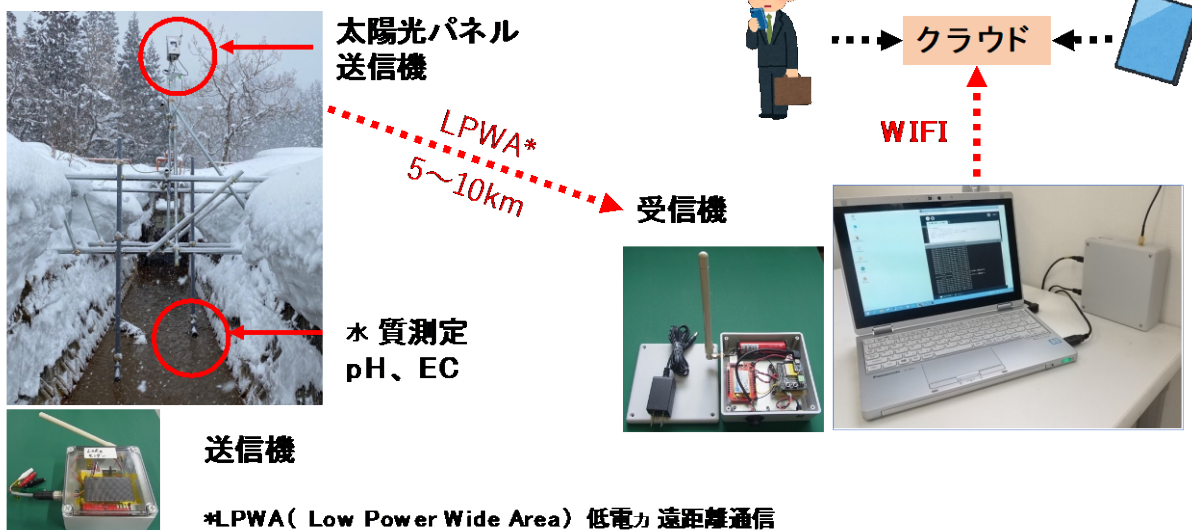


図 3-3 本研究開発の全体概要

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 20mAh となっており、市販品等と比較して 1/10 以下の超省電力化に成功した。これらを一体化したものを図 3-4 に示す。

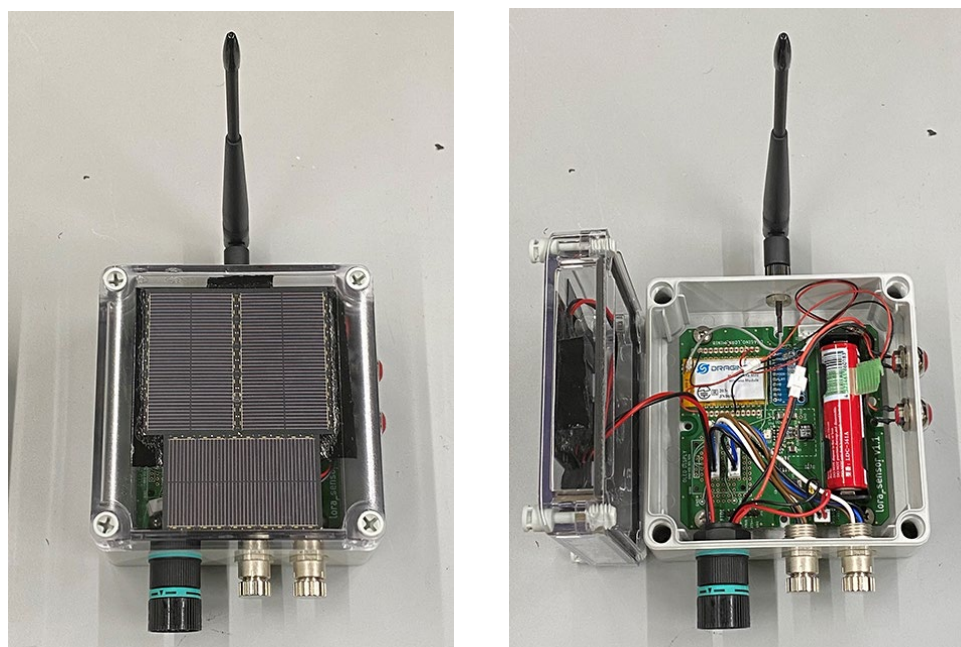


図 3-4 通信ユニット (左：通信ユニット 右：通信ユニットの内部回路の様子)

積雪地域への設置には、積雪による本体および太陽光パネルの遮蔽が懸念される。このため、雪除けの製作を行った。当初はアクリルパネルを用いて製作したが、夏季には太陽光に熱せられ

て通信ユニット内部が高温になるため、バッテリー劣化、マイコン誤動作が生じることがあった。これを低減するため、雪除けはアルミニウム板を用いて製作し、熱の遮蔽にも対応させている。製作した雪除けの例を図 3-5 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）可視化方法の検討

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

可視化システムによる視認性および即時性を有するために、遠隔監視システムで用いられている IoT データ可視化サービスに所定の時間間隔でアクセスし、最新のモニタリングデータを取得してグラフに表示可能とした。

可視化システムは、一般的な Web システム構成とした。具体的には、システムを Apache 等の Web サーバの公開領域に設置し、グラフはクライアント端末の Web ブラウザ上での動作となるようにした。この構成を採用することで、システムは Web サーバ以外のミドルウェア（例えば、リレーショナルデータベース等）やスクリプト言語（例えば、PHP 等）などの制約を受けることなく、Web サーバが稼働する環境であればシステムを設置することが可能となる。

グラフは、２つの機能に分割される。トレンドグラフ表示機能は、各モニタリング地点で計測された時系列の環境データをトレンドグラフ（折れ線グラフ）として表示する。可視化システムのグラフは、クライアント端末の Web ブラウザ上で所定の URL を入力することで動作する。

グラフ表示の URL に Web ブラウザを介して接続すると、図 3-6 に示す画面を表示する。初期

画面からモデル鉱山の全モニタリング地点の pH、EC、水温グラフページに遷移できる。モデル鉱山の全モニタリング地点の pH、EC、水温グラフを表示可能とした。「直近 1 日」、「直近 7 日」、「直近 30 日」のリアルタイムデータ表示、もしくは期間を指定してリアルタイムを表示することができる。リアルタイムデータ表示中のデータ更新頻度を 30 秒で設定する。指定した時間範囲にデータが存在しない場合、グラフが表示しない。

全モニタリング地点：pH、EC、水温グラフ		
坑廃水原水モニタリング地点：計測内容		
坑廃水原水モニタリング地点：pH、EC、水温等グラフ		
計測値	最新数値	データ取得日付
最新pH値	5.03	2023-02-28
最新EC値	411	14:20:14
処理水モニタリング地点：計測内容		
処理水モニタリング地点：pH、EC、水温等グラフ		
計測値	最新数値	データ取得日付
最新pH値	8.28	2023-02-28
最新EC値	445	14:22:34
河川水モニタリング地点：計測内容		
河川水モニタリング地点：pH、EC、水温等グラフ		
計測値	最新数値	データ取得日付
最新pH値	5.12	2023-02-28
最新EC値	132	13:59:55

図 3-6 データ確認画面の例

初期画面から全モニタリング地点のデータおよび各モニタリング地点のグラフページに遷移できる。直近 1 日、直近 7 日、直近 30 日の計測データ、もしくは期間を指定した計測データの表示を可能とした。直近のデータを表示中は、グラフ表示を所定の時間間隔で更新して表示する。

全モニタリング地点のグラフページについては、図 3-7 に示すように pH、EC および水温について計測されたデータをグラフで確認が可能である。

各モニタリング地点のグラフページでは、選定したモニタリング地点での経時的な pH 値、EC 値、水温(度)、水深(m)、バッテリー電圧(mAh)、照度(lx)のグラフ図を表示する。

各グラフ図左下にある「Show data」のリンクをクリックすることで、対応するモニタリング地点の数値データを表示可能とした。また、グラフシステムはスマートフォン等で表示することも可能である。

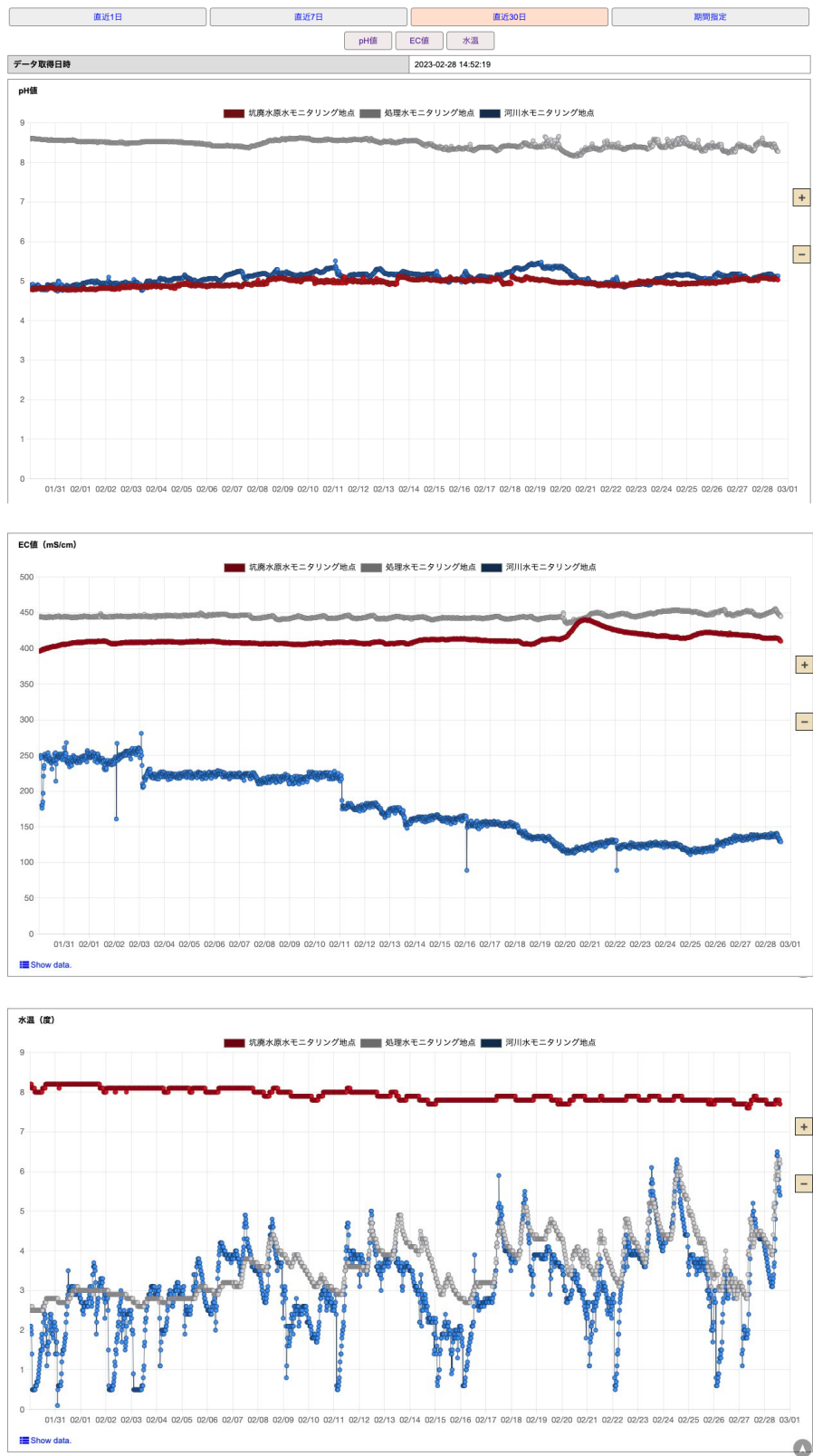


図 3-7 数値データのグラフ表示の例

3.2.2. 実証試験

3.2.2.1. モデル鉱山へのプロトタイプ機器の導入

鉱山 A における遠隔監視システムの設置にあたり、地形図による検討を行い、設置地点のおおよその周辺地形を把握する。電波は直進性が高く、土・水・コンクリートなどへの浸透性が低いため、山・建物などを迂回して送信点と受信点とが見通しの良い位置関係である必要がある。しかしながら、ほとんどの地形において山・丘などによる遮蔽が避けられないため、その影響が少なくなるように配置を考慮する必要がある。このように地形図による検討のうえで、現地において地形および電波状況の確認を行った。

以下、令和 4 年度に実施選定した 2 鉱山（鉱山 A：北海道、鉱山 B：東北）についてそれぞれ実施概要を記載する。

（1）鉱山 A（北海道）における遠隔監視システムの設置

図 3-8 に鉱山 A の遠隔監視システムネットワーク図を示す。鉱山 A 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。このため、スタンドアロンで動作する開発機器が有効となる。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））設定し、pH 計、EC 計および送信機を設置した。これらの 3 地点からの情報を受信するのは約 15km 離れた場所であり、この受信点には電力が供給されており、携帯電話網内であったが、常設のインターネット環境は無かった。このため、モバイル WiFi によって受信情報をデータクラウドにアップロードすることを試みることにした。

現地調査の結果、送信点からの直接波は時折届くこともあるが、基本は届かないと判断し、中継器を設置した。地形図から中継点の候補地を 3 か所取り上げ、現地調査によって中継点を決めた。

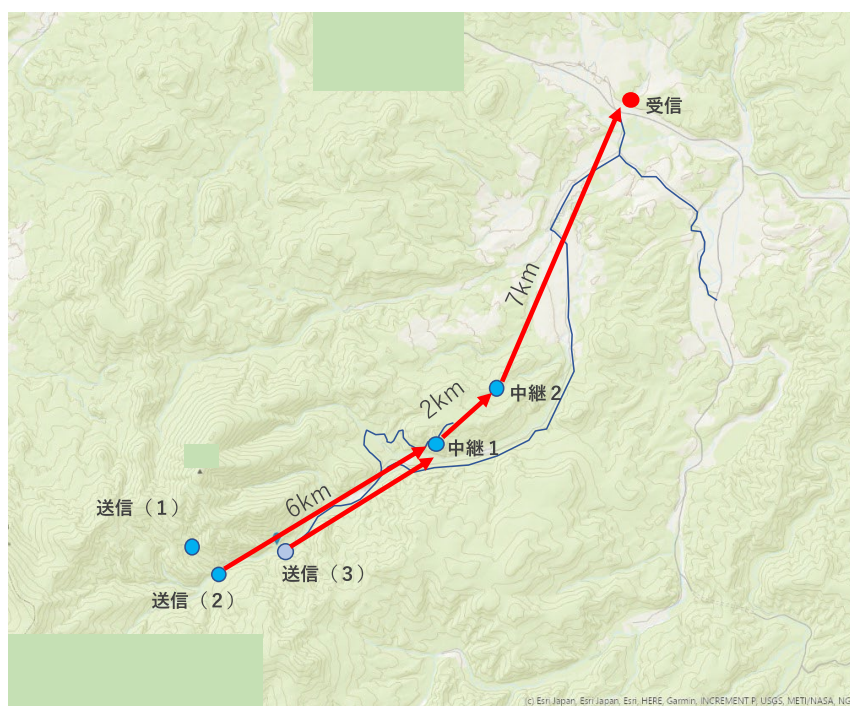


図 3-8 鉱山 A 遠隔監視システムネットワーク図

図 3-9 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 EC 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 以上と聞いていたため、図のように送信機は高所に設置した。後日に撮影された冬季の様子も示している。

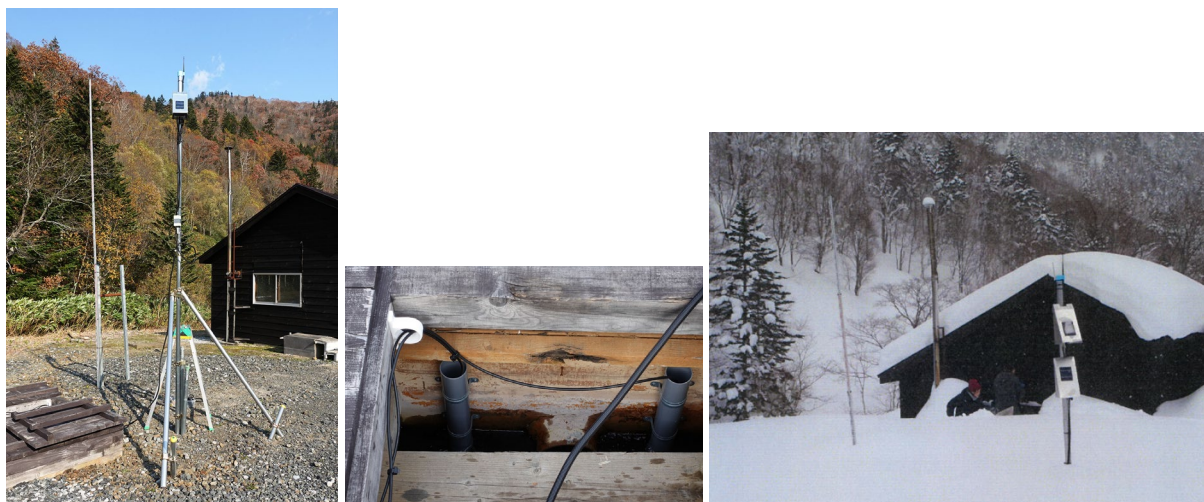


図 3-9 鉱山 A における水質モニタリングと送信機設置の様子、左：外観、中：水質センサ（PH センサと EC センサ）を塩ビパイプ内に設置、右：冬季の様子

図 3-10 に鉱山 A のモニタリング結果を示す。2022 年 10 月 24 日に設置を行い、10 月 31 日まで順調にモニタリングできていたが、次第に夜間にはモニタリングが中断し、日中には復活するという問題が生じた。11 月 12 日に不具合の原因調査および復旧作業を実施し、一時的に復旧したが 11 月 26 日から再びデータ取得が停止した。現地は 12 月から積雪（図 3-9 右）があり活動が困難な状態になったため、ラボ内において現地環境を模した実験を行い、低温状態におけるバッテリーの急激な電圧低下時に、太陽光による充電実施がバッテリー不良を引き起こすことが確認できた。本年度は現地に行くことは難しいが、来年度以降、改良を実施する予定である。

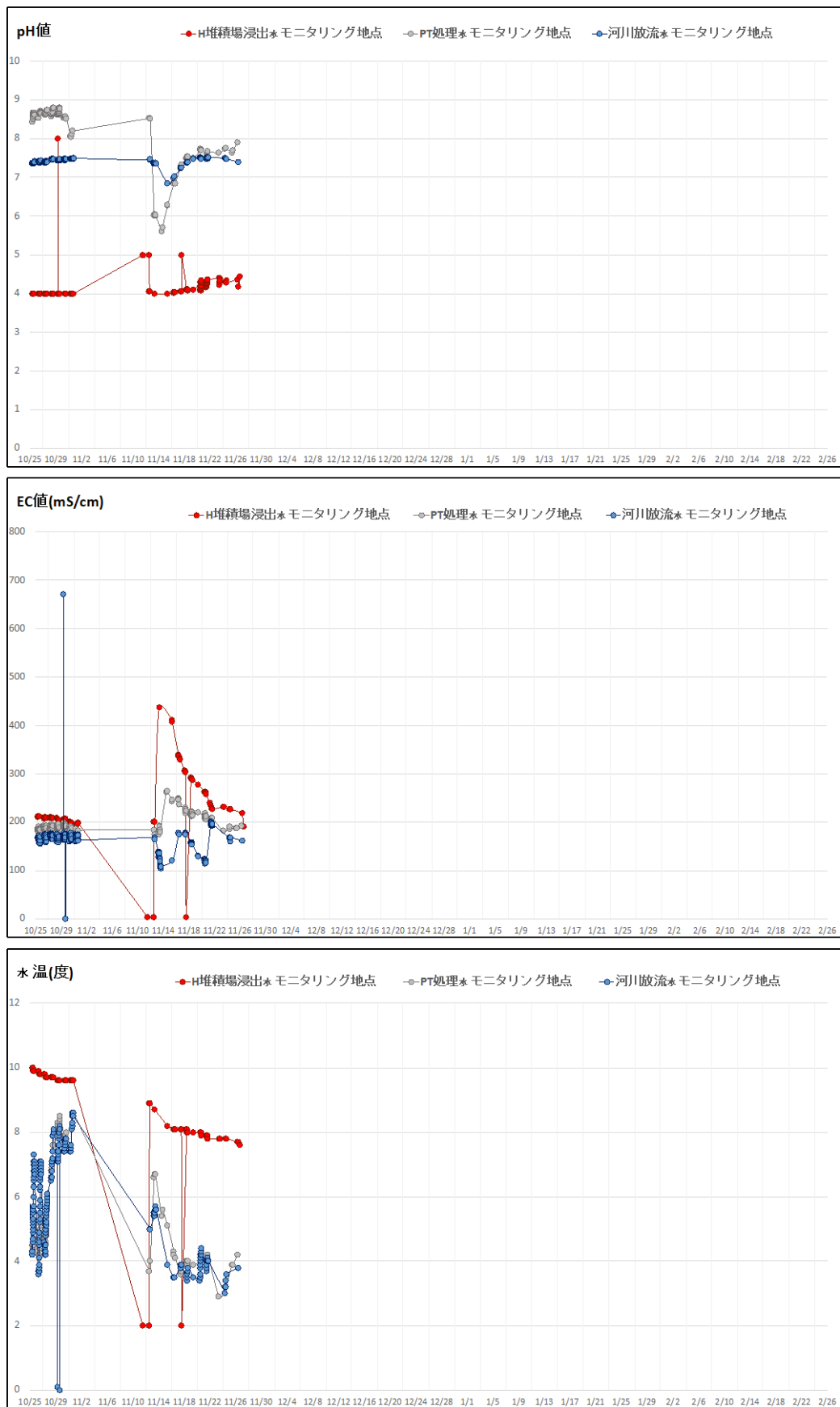


図 3-10 鉱山 A のモニタリングデータ (pH、EC、水温)

（２）鉱山 B（東北）における遠隔監視システムの設置

図 3-11 に鉱山 B の遠隔監視システムネットワーク図を示す。鉱山 B 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。電力は無いため、鉱山 A と同様に、スタンドアロンで動作する開発機器を用いた。モニタリングを行う地点は 3 地点（原水モニタリング地点、処理水モニタリング地点、河川水モニタリング地点）を選定し、pH 計、EC 計を設置した。この送信 3 地点は、比較的近い距離にあり、直径 600m 程度の円内に入っている。受信するのは、原水地点に近い場所であり、この受信点には電力と常設のインターネット環境が設置されている。インターネット環境への接続は WiFi によって行い、受信情報をデータクラウドにアップロードした。

現地を予備調査した結果では、送信点からの直接波はほとんどの場合で受信点に届くと考えられたが、実際の装置設置はプレハブ建屋内に受信機を設置するため、一番遠い送信点からの信号が不安定になることが想定されたので、予備的に中継器を設置した。



図 3-11 鉱山 B 遠隔監視システムネットワーク図

図 3-12 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 EC 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 3-12 鉱山 B 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

鉱山 B におけるモニタリングデータを図 3-13 に示す。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、2 月 27 日まで順調にリアルタイムモニタリングが継続され、クラウドにデータが上がっている。鉱山 A での冬季の通信不良問題（低温状態におけるバッテリーの急激な電圧低下時の太陽光による充電に起因するバッテリー不良）が確認されたことを受け、鉱山 B では冬季は太陽光発電による充電を実施しない設定としたことで、本課題を解消した。

なお、鉱山 B も鉱山 A と同様、積雪がありかつ低温地域であるが、モニタリング実施エリアは除雪車は除雪を実施するエリアから比較的近いため、1 月でも作業が可能であった。

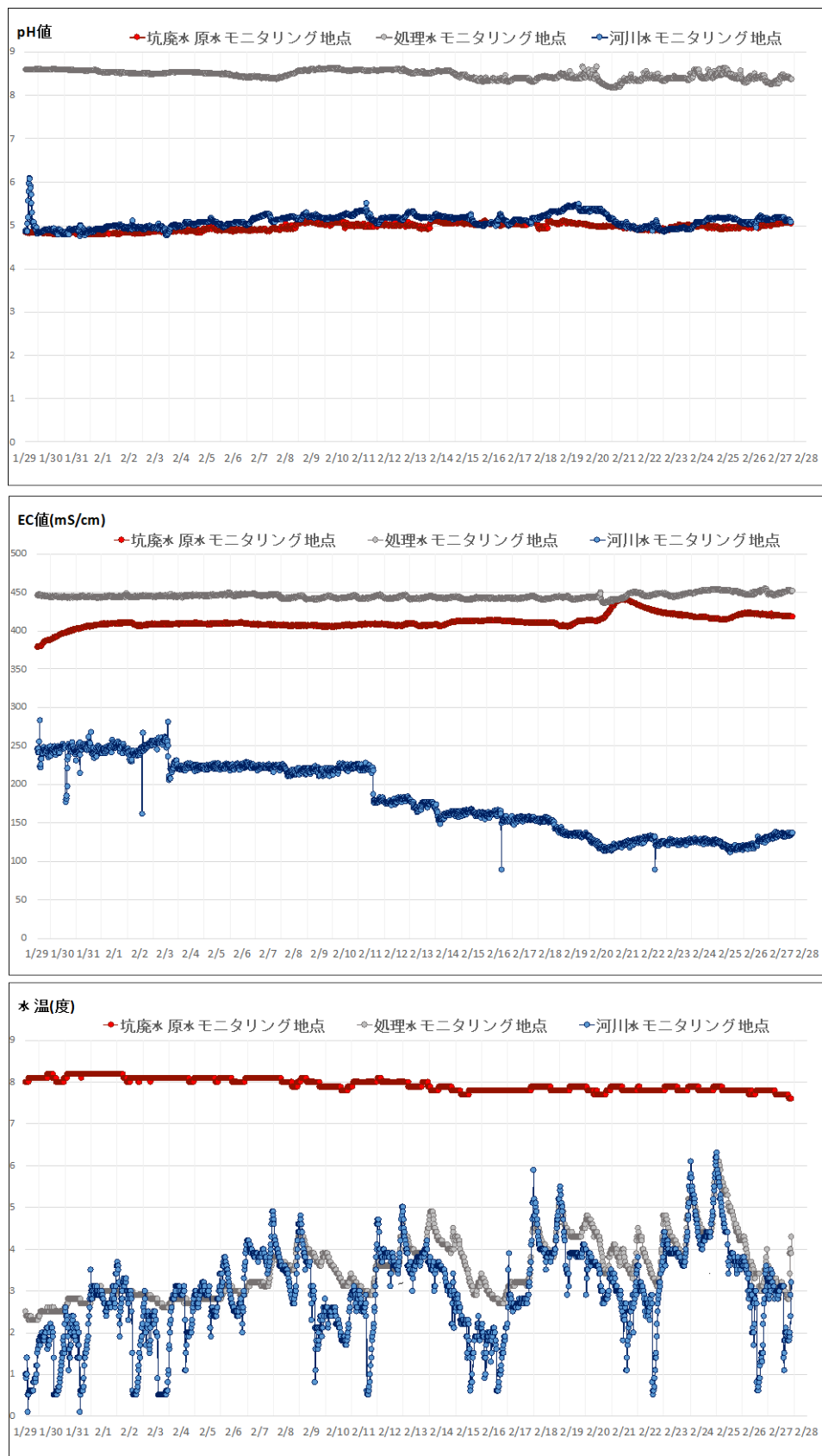


図 3-13 鉱山 B のモニタリングデータ (pH、EC、水温)

(3) 河川水質と EC の関係

休廃止鉱山における坑廃水処理においては、pH および対象となる重金属濃度を確認することが重要となる。しかしながら、現地に設置可能な機材で重金属濃度を直接測定することは難しいことから、現地における重金属濃度の代替指標として EC の活用可能性を検討した。

本年度は、現地に自動採水器を設置し、一定期間ごとに採水を実施し、採水した水の重金属濃度と EC の関係を確認した。その結果を図 3-14 と図 3-15 に示す。鉱山 A、B の両者において、処理前の坑廃水中の Zn 濃度（当該鉱山の対象物質）と EC の間には正の相関が確認された。一方で、Pb や As については EC との間に明確な相関は確認されなかった。

一方、処理後の坑廃水中の亜鉛濃度は坑廃水原水の濃度と比較して 1/100 以下まで低下していたため、濃度と EC の間には明確な相関は確認されなかった。来年度は、処理施設に異常が生じ坑廃水処理ができなくなった場合に EC が当該指標になりうるかを検討するため、室内において処理水に未処理の原水を一定割合混合して、EC と重金属濃度を測定する試験を実施予定である。

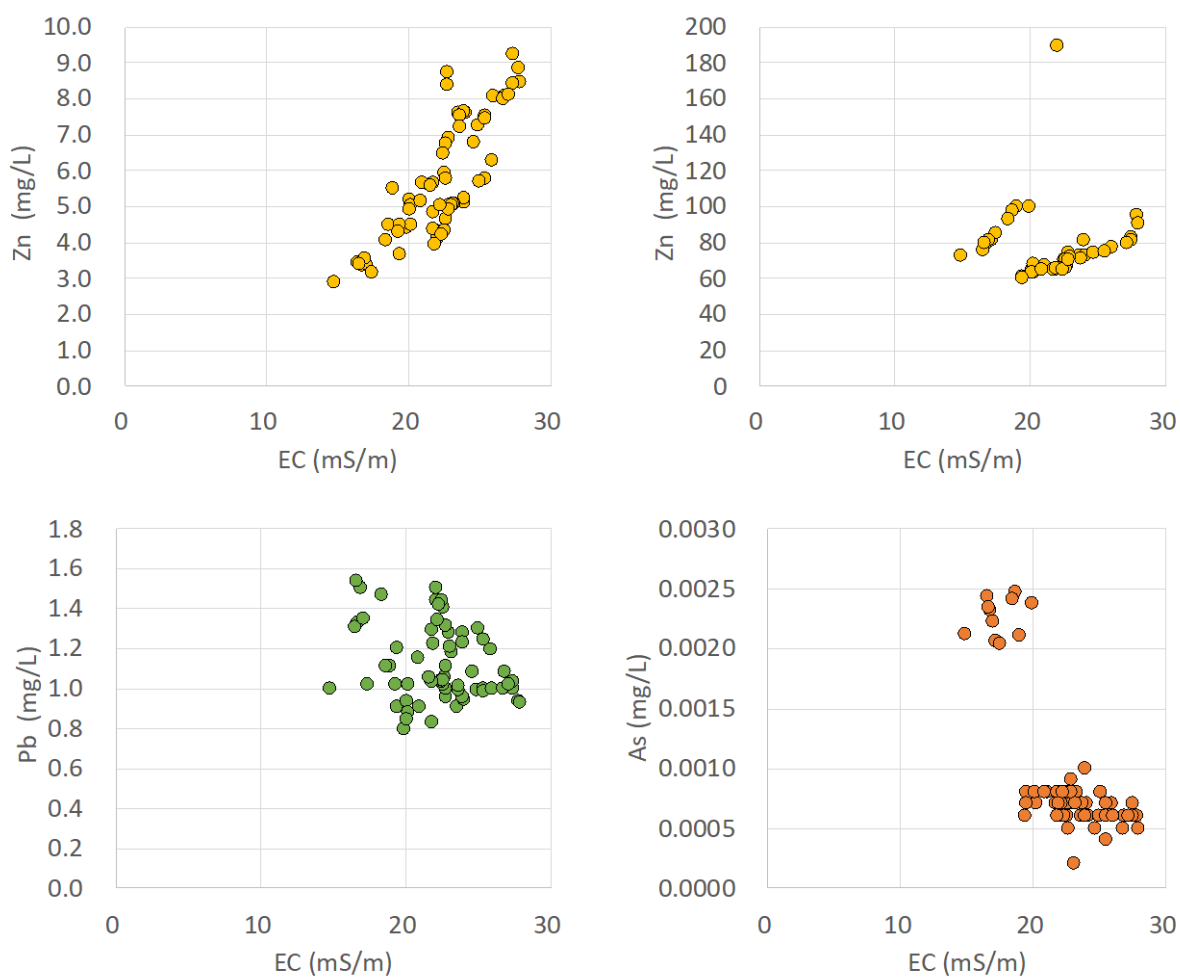


図 3-14 鉱山 A の EC と Zn、硫酸イオン、Pb、As 濃度との関係性

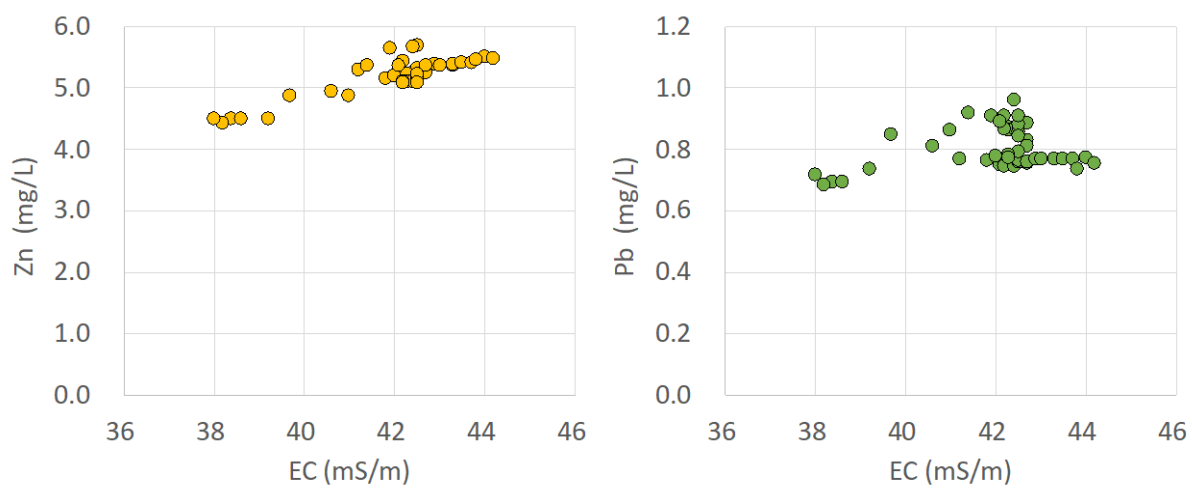


図 3-15 鉾山 B の EC と Zn、Pb 濃度との関係性

3.3. 遠隔監視システムの水平転換に資する情報整理

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等を検討するため、既存技術について整理を行った。電波が届かない地域における遠隔監視システムの既存技術としては、大きく以下の3つに大別される。

1 つ目は、スタンドアロン型である。スタンドアロン型では、通信設備を設置せず、データはメモリや SD カード等に保管するものである。測定機器等の電力はリチウム電池と太陽光発電のセットが活用される。これらの測定装置は民間企業等から提供されており、電波・電源がない僻地で活用されているが、リアルタイムのモニタリングには対応できない。

2 つ目は、通信に LoRA を活用したものであり、送信機・受信機ともに AC/DC 電源が必要なものである。この方法の場合、2 km 程度の距離で無線通信が可能であるためリアルタイムのモニタリングが可能であるが、受信機側だけでなく送信機側にも AC/DC 電源が必要となるため、送信機側にも電源がある地域では活用が可能である。既存技術としては、A 社が提供する LoRa 無線機*などが該当する。

3 つ目は、通信に LoRA を活用したものであり、受信機側、送信機側に AC/DC 電源が不要な必要なものである。この方法の場合、受信機側、送信機側の電源は、リチウム電池と太陽光発電の組合せとなる。そのため、送信機、受信機の省電力化が極めて重要である。既存技術としては、株式会社 GISupply 社が提供する通信装置が該当する。B 社**の製品の消費電力は LoRa 送信電力：45mA、LoRa 受信電力：16mA となっており、充電無しでの通信時間は 1 週間程度となっている。また、通信可能距離も 2-7km（環境による）となっている。

本プロジェクトで応用を検討している遠隔監視システムの原理は基本的に 3 つ目の方法と同じである。休廃止鉱山への対応として、太陽光発電が使用できなくなった場合の対応を主眼においた送信・受信同期プログラムの検討による LoRa 送信電力の省電力化（3.3mA：充電なしでも 400 日程度通信が可能）、および通信を妨害する山への対応や 10km 以上の遠隔モニタリングを主眼においた中継機の導入（通信可能距離は現時点で最大 15km 程度）を主眼にして研究・開発を進めている。

*https://energy-measuring.jp/wp-content/uploads/2019/03/LoRa_無線機カタログ_202206.pdf

**https://www.trackers.jp/download/water-quality_system2022.pdf

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

要旨

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に関する研究フレームワークを踏まえ、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、新たな鉱害防止対策に関する調査等を実施した。具体的には、国内モデル鉱山において PT の適用検討、利水点等管理の適用可能性の検討、さらには発生源対策に関する基礎的調査を進めている進捗等を紹介し、関係者間において新たな鉱害防止対策に関する検討を実施することを目的として情報整理を行うこととしている。

PT 導入に関する検討では、既往の小中規模の現場試験のデータを参考に、実導入レベルの試験設備を設置しており、令和 6 年度に運転開始する予定である。同時に検討している発生源対策に関する調査で坑廃水量を削減し得る対策工等を検討しつつ、より清濁分離された状態で、安定した PT 技術による処理を検討していく。一方で PT による処理では集中豪雨などによる急激な坑廃水量の変動に対応することは容易ではないことから、当該モデル鉱山では処理水の放流先が流量豊富な 1 級河川であることも考慮して、利水点等管理に関する基礎検討をシミュレーションや河川の底生生物の調査などにより実施している。

これらの調査検討項目については、今後の効率的な鉱害防止の実現に向けて極めて重要な項目であり、モデルケースの検討を進めることで他鉱山での適用検討にも波及し、将来的に国内休廃止鉱山への展開が大いに期待できるところである。

4.1. 事業概要

令和 3 年度には休廃止鉱山におけるグリーン・レメディエーション（元山回帰）の調査研究事業において、第 6 次鉱害防止における基本方針策定に向けた課題と対応策を整理したところで、今後は令和 5 年度より開始される第 6 次基本方針に沿って着実に鉱害防止事業を進めることが鉱害防止事業者には求められる。一方で、今後の鉱害防止事業に実施においては、中長期的視点に立った総合的な対策が求められると考えられ、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、新たな鉱害防止対策に関する調査等は継続して実施する必要があると考えられる。

よって、本事業においては、モデル鉱山を設定し、同鉱山において実施される PT の適用検討、利水点等管理の適用可能性の検討、さらには発生源対策に関する基礎的研究について進捗等を紹介し、関係者間において新たな鉱害防止対策に関する検討を実施することを目的とする。

秋田県横手市に位置するモデル鉱山では、横手市が鉱害防止事業を実施している。横手市は同鉱山での鉱害防止対策について、JOGMEC に調査指導（JOGMEC が実施する支援枠組みの一つで、義務者不存在鉱山を管理する地方公共団体の依頼に応じ、個々の休廃止鉱山の鉱害発生（またはその恐れ）の現況調査や鉱害防止対策の必要性及び、対策方針の検討・提言を行うもの）を依頼し、以下の内容について検討を続けているところである。

- ・ PT 導入に関する検討
- ・ 処理水量削減に資する調査
- ・ 利水点等管理に関する検討

以上の点については、今後の効率的な鉱害防止の実現に向けて極めて重要な項目であり、モデルケースの検討を進めることで、他の鉱山での適用についても検討が波及し、将来的に国内休廃止鉱山への展開が大いに期待できる。そこで、モデル鉱山での取組について本事業の中で関係者に紹介することとした。

4.2. モデル鉱山における総合的な鉱害防止対策の検討

4.2.1. パッシブトリートメント導入に関する検討

当該モデル鉱山ではこれまで PT、特に硫酸還元菌を活用する処理プロセスについて、処理水量数 L/min 程度の小規模実証試験を実施してきた。試験の様子を図 4-1 に示す。同試験では冬季には外気温は-10℃程度まで低下するが、反応槽内の温度は低くても 4～5℃に維持され、冬季も硫酸還元菌による硫酸還元が継続したと考えられ、坑廃水に含まれる亜鉛や鉛は低濃度まで除去されていた。

モデル鉱山では、坑廃水に亜鉛や鉛が含まれ、それらの元素は硫化物として析出しやすいことから硫酸還元菌を活用した処理プロセスが適用しやすいと考えられる。

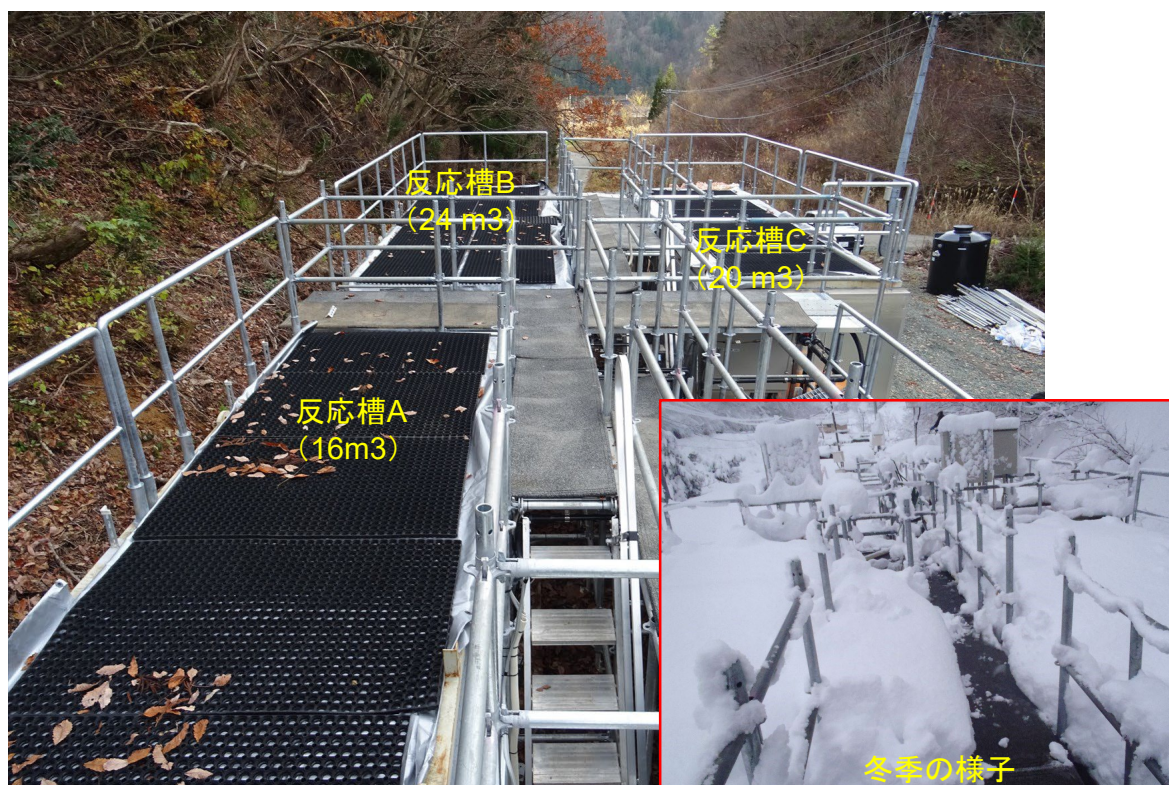


図 4-1 モデル鉱山における PT 小規模実証試験の様子

小規模の実証試験 PT については水質面では適用できる可能性が考えられた。次の検討段階として、この結果について実際に導入することを想定した規模での試験が必要と考えられたため、水量 150 L/min 程度となる実導入試験を実施することとした。モデル鉱山の平時の坑廃水の水量は約 120 L/min 程度であることから、平時であれば発生する坑廃水の全量を PT で処理可能な試験規模となる。試験設備については現在設置工事中であり、令和 6 年度初頭からの通水開始を計画している。図 4-2 に設備設置工事の様子を記す。



図 4-2 モデル鉱山における PT 実導入試験設備の工事の様子

4.2.2. 処理水量削減に資する調査

当該モデル鉱山では前項に示したとおり、硫酸還元菌を活用する PT の適用性が高まっている。坑廃水の水量としては平時は 120 L/min 程度でさほど多くなく、PT 導入に適していると考えられる。一方で、同鉱山は積雪量が多く、融雪期である 3 月下旬から 4 月下旬にかけては水量が 1 m³/min に迫ることもあり、平時の 10 倍程度となることもあると言われている。PT では、水量の急激な増加には追従性が弱く、反応時間が十分確保できないために処理性能が低下することが考えられる。水量の増加を見越して、PT の反応槽を広大な物にすれば、初期コストやメンテナンス等のコストがかかりすぎ、コスト面での優位性が得られない可能性が高い。

そこで、モデル鉱山に PT を導入するにあたり、大きな課題は融雪期に水量が増加した場合への対処であると考えられる。PT 導入に向けては、可能な限り融雪期の水量増加を抑制する必要があることから、PT 導入の検討とあわせて処理水量削減に関する検討も進められている。

モデル鉱山においても過去に発生源対策に関する検討が行われ、場内の地下水の流動についてトレーサー試験等により検討されたことはあったが、具体的な対策の実施には至っていないのが現状である。そこで、本調査では、現状の技術レベルを活用し、場内の地下水流動について改めて調査を行い、将来的な発生源対策に資する基礎的調査を実施している。

具体的には、令和 4 年度にはモデル鉱山の敷地内に調査ボーリングを実施し、4 箇所の地下水観測孔を設置した。過去に実施された調査ボーリングで設置された地下水観測孔も活用し、水位や水質の測定を実施した。さらにはモデル鉱山の敷地内に留まらず、より広域な地下水の流動状

況を推定するため、鉱山周辺で湧水が採取できる地点において水質測定を実施した。図 4-3 に調査ボーリングの実施場所を示す。



図 4-3 モデル鉱山における調査ボーリング位置図

また、各ボーリング実施地点において得られたボーリングコアについて溶出試験や金属含有量調査を実施し、得られた結果について、地下水位や水質のデータとあわせて今後シミュレーションモデルを活用した計算を行い、地下水の流動について解析を進める計画である。一例として得られたボーリングコアの様子を図 4-4 に示す。



図 4-4 調査ボーリングで得られたボーリングコア試料

4.2.3. 利水点等管理に関する検討

モデル鉱山では PT 適用の検討を進めているが、一方で PT は水量や水質の急激な変動には追従しにくく、昨今の急激な気象の変化を鑑みると、場合によっては PT では処理が不十分になる場面が考えられる。モデル鉱山の場合、坑廃水の処理水については鉱山近くの成瀬川に放流しており、成瀬川は非常に水量が豊富であることから、利水点等管理が適用できる可能性について従前より期待されているところである。

利水点等管理の考え方が適用できれば、PT の導入の可能性は高まると考えられる。これについては、現状の坑廃水の水量・水質、PT の処理性能、処理水が放流される河川の水量・水質等の情報を整理する必要がある。

本事業では、これらを総合的に整理し、利水点等において水質目標値をクリアできる可能性について検討を行う。

5. 総論

5.1. モデル鉱山における 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

モデル鉱山の Mn を含有する坑廃水や堆積場浸出水を対象とし、Mn 酸化菌付着石灰石を充填した小型接触酸化槽を用いて通水試験を実施した。ラボスケールリアクターに坑廃水を通水して、Mn 酸化菌の適用性、基礎的な処理性能及び最適処理条件（HRT、負荷量）を室内試験で明らかにした。特に、連続流入方式ではなく回分方式が効果的である可能性が示唆された。

パイロットスケールプラント（小）を用いた試験を行ったところ、HRT=0.51 日の場合には、Mn 除去率 95%以上、Zn 除去率約 80%、HRT=0.31 日では Mn 除去率約 90%、Zn 除去率約 70%であることを確認した。また、HRT=0.31 日でも 2 段階水槽を通過させることで、Mn 除去率 95%以上、Zn 除去率 90%以上を達成できることを確認した。冬季は Mn 及び Zn の除去率が大きく低下し、低水温への対策が必要であると考えられた。

既往の知見および（１）及び（２）で得られる知見を元にして、パイロットスケールプラント（大）の現地試験の運転条件等やモニタリング項目について素案を整理した。

また、装置内で析出した Mn 酸化物の化学特性を解析し、沈殿物にバーネス鉱またはウッドルフ鉱の MnO₂ が生成していることを確認し、微生物的 Mn 酸化が進行していることを明らかにした。さらに次世代シーケンサーを用いて Mn 酸化細菌等、Mn 酸化に関与する微生物群について槽内での挙動を検討し、主要な Mn 酸化細菌を推定できたほか、処理の過程で Mn 酸化細菌群は大きく変動することが示された。

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

Mn 含有坑廃水を対象として、ラボスケールの小型水槽を用いた 2 系列の連続通水 Mn 除去を試みた。担持体の種類と層厚、保水量、滞留時間（HRT）、植菌方法、合成坑廃水 vs 実坑廃水、共存重金属イオン（Zn²⁺）、添加剤（CaCO₃）等の種々のパラメータが各系へ与える影響を評価することを目的とした。

合成廃水通水時では、一旦 CaCO₃ を添加すると、条件 I では HRT 17 h で Mn 除去 $\geq$ 97%、Zn 除去 $\geq$ 80%が連続 90 日可能であった。条件 II では HRT 50 h で Mn 除去 $\geq$ 87%、Zn 除去 $\geq$ 79%が連続 60 日可能であった。良好に進行する微生物 Mn²⁺酸化により (i) 発生した H⁺による pH 下降、(ii) Zn 除去率低下、(iii) Mn 除去率低下が見られたものの定期的な CaCO₃ 添加により系は安定に維持できることが確認された。

実坑廃水（炭酸含有）に条件変更してからは、各系はより安定して、条件 I は HRT 10 h にて Mn 除去 $\geq$ 99%、Zn 除去 $\geq$ 99%、条件-II は HRT 17 h にて、Mn 除去 $\geq$ 99%、Zn 除去 $\geq$ 99%を 100 日間維持した。

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

Mn 含有坑廃水を対象として、ラボスケールによる人工湿地方式の処理メカニズム解明を行った。植物を用いない非植栽系では排水基準を満たすことができなかったが、一方でヨシ植栽系や

微生物を植種した系においては、処理後の対象金属濃度は概ね排水基準を満たすことが確認された。オオカナダモ植栽系、ホテイアオイ植栽系における実験系では、植物に土着した微生物の活性が Mn 除去に有効な影響を及ぼすことが示された。微生物を植種していない植栽系の多くは排水基準を満たさなかった一方で、微生物を植種することによって、安定して排水基準を満たすことが確認された。さらに、Zn 除去についても植栽の有無が影響を与えることが示唆され、バイオオーグメンテーションの有効性が検証できた。また処理水中の Mn 濃度と Zn 濃度には、いずれの期間においても正の相関が確認され、Mn 酸化物によって Zn が吸着されていることが示唆された。汚泥中に加え、オオカナダモとホテイアオイの根の Mn 含有量が高かく、100mg/g-dry 程度になるものも確認された。Zn 含有量も、オオカナダモとホテイアオイの根の値が高かった。沈水植物と浮遊植物の回収は容易であり、バイオマスごと金属回収が可能となる利点が示された。

5.4. 中性で As を含有する坑廃水に対するパッシブトリートメントの適用性調査

As 含有中性坑廃水に対して、人工湿地方式による PT を検討した。プロセスとしては、石灰石充填槽に顆粒状鉄粉を充填し、その後段に曝気ろ過槽を通し、最終段には As 高蓄積植物を植えた人工湿地を設けた。

鉄粉を用いた室内通水試験結果では、SV1 の条件で 100 日程度は As 濃度の目標値を達成できた。鉄粉カラムを通る過程で溶存 Fe は消費され、Fe 濃度 3mg/L 未満の Fe 懸濁物が流出することを確認された。カラム形状が As 濃度と詰まりやすさに影響を及ぼしていると考えられ、カラムが長い方が As 濃度を低下させるが詰まりやすかった。

植物を用いた室内通水試験結果として、実容積 10L の反応槽を 3 槽直列に配置し滞在時間を 3 日とした場合、給液 As 濃度 200 μ g/L を 1/4 以下の濃度まで低減可能なことが示された。反応槽の水深が植物の成長と植物による As 吸収を制限しており、装置の形状の変更により As 除去能力を向上させる可能性が考えられた。

現地坑廃水の分析結果として、処理対象となる水質は 2022 年 8 月～2023 年 2 月までの間大きく変化することなく、As 濃度 6～8 mg/L、T-Fe 濃度 27～35mg/L であった。また、坑廃水を 1 晩振とうして曝気だけ実施した結果、As 濃度は 3～1 mg/L となり、60～80%の As 除去率を達成することを確認した。

以上より、1 段目に坑廃水を曝気する曝気ろ過槽、2 段目に顆粒状鉄粉を充填した鉄粉槽、3 段目に As 高蓄積植物を植えた人工湿地を設けた場合、有効なプロセスであることが示唆された。

5.5. 高濃度 Zn、Cd 含有坑廃水のモデル鉱山現場適用に向けたパッシブトリートメントの検討

高濃度の Zn や Cd 等含有坑廃水を対象として、モデル鉱山の実証規模試験を想定した人工湿地型の PT を検討するため、処理プロセスの最適化や実証規模試験に向けた詳細設計、試験設備の設置を実施した。小規模試験では、前段に石灰石、後段に PAdeCS やウッドチップを投入した 2 段処理プロセスによって連続的に Zn や Cd 等の対象金属を概ね排水基準値以下まで除去できることを確認した。試験条件としては、滞留時間 (HRT) は石灰石槽で 2 時間以上、PAdeCS 槽で 3～4 時間程度確保する必要がある。また、後段反応槽への充填物として PAdeCS にウッドチップを混ぜることで pH を調整しやすく、ウッドチップの効果で系内に殿物を捕捉できる可能性が示唆

された。また、水温による影響は、7°C以上の水温下では PAdeCS による pH 上昇・処理性を失わないことが示唆された。実規模相当実証試験については、小規模試験の結果に基づき、スケールアップした設計条件でモデル鉱山現地に水槽を設置した。

5.6. パッシブトリートメントの長期運転に関する情報整理

PT 技術は国内外で実証試験や実導入がなされている状況で、近年では処理性能の持続性や必要なメンテナンス、そのランニングコストなど、長期運転に関する情報が蓄積されてきたところである。本事業では、国内で人工湿地による坑廃水処理が実導入されている鉱山についてヒアリングを行い、約 10 年間にわたる長期運転に伴う処理性能の変化、植生の変遷や透水性の低下等について情報を収集した。表面流型人工湿地の植生については、ヨシの生育が不十分な状態が長期間にわたって確認されている場所があり、そこを坑廃水がショートパスするという現象も確認されているものの、処理性能に著しく影響を与えるものではなかった。また、浸透流型人工湿地では、表層の石灰質砂利で透水性の低下が認められ、発生した中和殿物の蓄積、砂埃の飛来や落ち葉が腐食したことによる詰まりが生じている可能性が考えられた。今後は、これらの不具合の解消に必要なメンテナンス情報を整理し、人工湿地の長期的な維持管理としてどの程度のコストが必要となるのかを検討する。また、他鉱山での導入事例についても体系的に情報を収集し、比較検討できるように整理していく。

5.7. 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

PT を休廃止鉱山へ適応した際の水質予測が可能となる汎用的モデルの作成とその有効性の検討、これを用いた他鉱山への水平展開の検討材料整理を実施した。

モデル鉱山の酸性坑廃水を模擬した溶液を対象に、石灰石および PAdeCS を添加するラボスケールバッチ試験を 5°C~25°C の領域で実施した結果、石灰石は水温の影響をほぼ受けず、モデル計算により良好に再現できた。一方で、PAdeCS 添加系では溶解に伴い生じる反応熱の影響で、モデル計算では実験値をうまく再現できない結果となった。これに加え、模擬坑廃水の中和に PAdeCS を用いた場合は、中和に伴い生じる二次鉱物沈殿が被膜となることで、PAdeCS の中和効率を著しく低下させることを明らかとした。また、連続通水カラム試験を実施したところ、水温低下に伴う PAdeCS の中和性能の低下が小さいこと、前年度までに作成したモデルで溶液の pH 変化挙動を再現可能であること、を実験的に明らかとした。これを踏まえ、モデル鉱山で実施されている現地試験で得られた水質データを対象に、モデル適用検討を行った。石灰石槽に関しては凡そ再現可能である一方で、PAdeCS 槽に関しては槽通水後の水温を input 情報としてモデル計算を行うとより精度よく実測値を再現可能であることを確認し、原水の水温から PAdeCS 槽通水後の水温を予測する計算式の確立が必要であると考えられた。これに加えて、PAdeCS の被覆による影響を現状のモデルでは再現しきれないことも明らかとなり、これを解決するために、被覆の生成とその減少を勘案する新規“被覆項”なるものを確立する必要があることが示された。

5.8. モデル鉱山における PT 実証試験設備設置工事

Mn 酸化菌を活用した接触酸化方式による PT の処理性能等の評価を行うために、2.1.の基礎試験の結果をもとに現地実証試験を実施することとし、モデル鉱山現地に必要な試験設備を設置し

た。具体的には、試験設備の設置場所で土間基礎工事を行い、工場で製作した実証試験槽を設置し、導水配管工事も行った。

5.9. 遠隔監視システムの導入に向けた調査研究

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

無給電かつ長距離での遠隔監視システムの導入に必要な構成を検討するため、鉱山、鉱廃水処理施設を有する自治体・企業へのアンケートおよびヒアリングを実施し、遠隔モニタリングのニーズを把握した。

また、遠隔監視の実証試験を実施するため、無電波エリアや無給電エリアが存在し、遠隔モニタリングのニーズがある 4 つのモデル鉱山の選定を行った。さらに、その中から 2 つの鉱山において、その場所の年間を通じた気候、地形、観測点、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・選択した。電波が確保できる地点まで通信できるよう中継機・受信機の設置地点を選定した。さらに、現地状況に合わせたシステムのカスタマイズおよびデータ可視化システムの開発を行った。

モデル鉱山 A、B において、開発したプロトタイプ of 遠隔監視システムの有効性を確かめる実証試験を開始した。モデル鉱山 A では、通信状態、クラウド上へのデータ送信、可視化システムにおけるデータ表示をできることを確認したが一方で、現地実証試験の中で冬季に通信が途切れる状態が確認された。これは低温状態におけるバッテリーの急激な電圧低下に起因することが確認できたため、来年度以降、改良を実施する予定である。モデル鉱山 B では、各値がデータ表示できたことを確認した。また、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等を検討するため、既存技術について整理を行った。

5.10. 鉱害防止対策の最適化、管理の高度化等に関する方向性の検討

新たに第 6 次鉱害防止における基本方針が策定され、鉱害防止事業者は本基本方針に沿って着実に鉱害防止事業を進めることが求められる。その中で、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、新たな鉱害防止対策に関する調査等についても引き続き継続する必要があると考えられる。本事業では、JOGMEC が地方自治体から依頼を受けて鉱害防止対策の総合検討（発生源対策に関する基礎検討や PT 適応性検討のための実導入試験、また利水点等管理の適応可能性の評価）を行っている事例を紹介し、新たな鉱害防止対策の検討材料とすることを目的とした。

PT 導入に関する検討では、これまで実施してきた基礎試験等の結果を踏まえて、坑廃水の平時流量（120 L/min）全量を処理可能な規模の試験設備を設置中であり、令和 6 年度より運転開始予定である。発生源対策については、東北に位置する当該モデル鉱山の融雪期の坑廃水量が平時の 10 倍程度となることも考慮し、融雪期の水量増加を抑制する効果的な対策案の基礎検討を実施中である。また、近年の線状降水帯などの豪雨などによる坑廃水量の急激な水量に対して PT

での処理が不十分となる可能性も考えられ、当該モデル鉱山の処理水を放流している 1 級河川の豊富な水量を考慮すると利水点等管理も期待されているところである。今後、現状の坑廃水の水量・水質、PT の処理性能、処理水が放流される河川の水量・水質等の情報を整理し、基礎検討材料としていく。

二次利用未承諾リスト

報告書の題名 令和4年度休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化技術調査事業報告書

委託事業名 令和4年度休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化技術調査事業

受注事業者名 独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構

[illegible]