

休廃止鉱山における坑廃水
処理の高度化技術調査
令和6年度 別添 1-2

休廃止鉱山における自然回帰型坑廃水浄化システム
(パッシブトリートメント) の導入ガイダンス
(別冊) 導入・試験事例集
改訂版

令和7年9月

経済産業省

独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構

目次

概要	1
1 (参考1) ①鉍山-1 (微生物活用型/Mn、Zn)	2
1.1 鉍山の概要	2
1.2 気象の概要	2
1.3 坑廃水の概要	2
1.4 PTの概要	3
1.5 PT実証試験概要	4
(1) PT実証試験概要	4
(2) 小規模実証試験概要	4
(3) 大規模実証試験概要	5
(4) 実証試験における運転方法及び条件	6
(5) 分析項目	6
1.6 試験結果	6
(1) 小規模実証試験	6
(2) 大規模実証試験	10
1.7 得られた知見と課題	12
2 (参考2) ①鉍山-2 (微生物活用型/Mn、Zn)	14
2.1 鉍山の概要	14
2.2 気象の概要	14
2.3 坑廃水の概要	14
2.4 PTの概要	15
(1) 実験装置概要及び実施方法	16
(2) 試験結果及び考察	18
2.5 得られた知見と課題	30
(1) 得られた知見	30
(2) 課題	30
3 (参考3) ②鉍山 (人工湿地型/Pb、Zn、Cd、Cu)	32
3.1 鉍山の概要	32
3.2 気象の概要	32
3.3 坑廃水の概要	32
3.4 PTの概要	33
(1) 水路型	33
(2) 水槽型	38
3.5 得られた知見と課題	45
4 (参考4) ③鉍山 (人工湿地/Fe、As)	47
4.1 鉍山の概要	47
4.2 気象の概要	47
4.3 坑廃水の概要	47
4.4 PTの概要	48

4.5	PT 実証試験概要	49
(1)	全体概要	49
(2)	曝気槽	50
(3)	顆粒状鉄粉槽	52
(4)	人工湿地	53
4.6	試験結果	54
(1)	曝気槽	54
(2)	鉄粉プロセス	56
(3)	植物 As 吸収プロセス	59
4.7	得られた知見と課題	61
5	(参考 5) ④ 鉱山 (人工湿地型/Fe、Pb、Zn、As)	62
5.1	鉱山の概要	62
5.2	気象の概要	62
5.3	坑廃水の概要	63
5.4	PT の概要 (全体)	63
5.5	PT の概要 (小規模)	64
(1)	表面流型人工湿地	65
(2)	浸透流型人工湿地	66
(3)	評価	67
5.6	PT の概要 (実規模)	69
(1)	石灰石槽	70
(2)	表面流型人工湿地	71
(3)	浸透流型人工湿地	72
(4)	評価	73
(5)	コスト比較	75
5.7	長期性評価	76
(1)	人工湿地の現状	76
(2)	人工湿地の管理	77
(3)	実規模人工湿地の運用状況	77
(4)	小規模人工湿地の運用状況	78
5.8	得られた知見と課題	79
6	(参考 6) ⑤ 鉱山 (微生物活用型/Fe、Pb、Zn、Cd、Cu)	80
6.1	鉱山の概要	80
6.2	気象の概要	80
6.3	坑廃水の概要	80
6.4	PT の概要	81
(1)	鉄酸化槽	82
(2)	嫌気反応槽	87
6.5	実証試験に要したコスト	93
6.6	得られた知見と課題	96

7	(参考7) ⑥鉍山 (微生物活用型/Pb、Zn)	98
7.1	鉍山の概要	98
7.2	気象の概要	98
7.3	坑廃水の概要	98
7.4	PT の概要	99
	(1) 石灰石水路	100
	(2) 嫌気反応槽	102
	(3) コスト比較	105
7.5	得られた知見と課題	108
8	(参考8) ⑦鉍山 (その他の型/Fe、Zn)	110
8.1	鉍山の概要	110
8.2	気象の概要	110
8.3	坑廃水の概要	110
8.4	PT の概要	111
	(1) 接触酸化槽	111
	(2) 天然材充填槽	114
8.5	得られた知見と課題	118
9	(参考9) ⑧鉍山 (人工湿地型/Fe)	119
9.1	鉍山の概要	119
9.2	気象の概要	119
9.3	坑廃水の概要	120
9.4	PT の概要	120
	(1) 実証試験設備	120
	(2) 評価	122
9.5	得られた知見と課題	124
10	(参考10) ⑨鉍山 (旧炭鉍) (人工湿地型/Fe)	125
10.1	PT 試験実施の経緯	125
10.2	気象の概要	125
10.3	坑廃水の概要	126
10.4	PT の概要 (現地実証試験)	126
	(1) 試験設備	126
	(2) 評価	127
10.5	PT の概要 (実導入)	129
	(1) 施設概要	129
	(2) 評価	131
10.6	得られた知見と課題	131
11	(参考11) ⑩鉍山 (旧炭鉍) (人工湿地型/Fe)	132
11.1	PT 試験実施の経緯	132
11.2	気象の概要	132
11.3	坑廃水の概要	133

11.4	PT の概要	133
(1)	主要処理施設	134
12	(参考 12) ⑪鉍山 (人工湿地型/Fe)	135
12.1	鉍山の概要	135
12.2	気象の概要	135
12.3	坑廃水の概要	135
12.4	PT の概要	136
12.5	維持管理	137
13	(参考 13) ⑫鉍山-1 (微生物活用型/Zn、Cd)	138
13.1	鉍山の概要	138
13.2	気象の概要	138
13.3	坑廃水の概要	138
13.4	PT の概要	139
(1)	反応槽	140
(2)	処理槽※・貯留槽	141
(3)	試験結果	141
13.5	得られた知見と課題	146
14	(参考 14) ⑬鉍山-2 (その他の型/Zn、Cd)	147
14.1	鉍山の概要	147
14.2	気象の概要	147
14.3	坑廃水の概要	148
14.4	PT の概要	148
14.5	得られた知見と課題	150
15	(参考 15) ⑭鉍山 (海外事例：微生物活用型/Fe、Zn)	151
15.1	鉍山の概要	151
15.2	坑廃水の概要	151
15.3	PT の概要	151
15.4	得られた知見と課題	153
16	(参考 16) その他の海外事例	154

概要

PT の導入ガイダンス本編では複数の PT タイプについて特徴を記載し導入に向けての検討事項等について整理した。ただし、それらの情報はあくまで一般論であり、実際には導入する現場さらには導入する処理対象水によって検討のフローや導入の絵姿は固有のものとなると考えられる。ここでは、これまでに PT が導入された現場あるいは実証試験等が実施された現場について、水量や水質の情報に加え、どのように導入あるいは試験が実施されている（された）かを具体的に記載する。また各個別の現場で得られた課題等についても整理し、今後の水平展開に資する事例集とする。

ここでは、下表の現場について個別に解説し、また付録としてこれまでに情報収集した海外の事例一覧や報告書等のリンク情報も記載する。なお本改訂版では、令和 3 年度の本ガイダンス作成時以降に得られた②鉍山、⑤鉍山での試験結果等を追記するとともに、新たに①鉍山及び②鉍山で実施した試験 3 事例を追加した。なお、本ガイダンス作成にあたり、①鉍山では国立研究開発法人産業技術総合研究所及び公立大学法人秋田県立大学と実証試験を、②鉍山及び③鉍山では学校法人早稲田大学とメカニズムの解明を、③鉍山では JFE ミネラル株式会社と国立大学法人東北大学と実証試験を、⑤鉍山では独立行政法人エネルギー・金属鉍物資源機構（以下、JOGMEC）金属資源技術研究所と実証試験を行った。なお、④鉍山では地方独立行政法人北海道立総合研究機構（以下、北海道立総合研究機構）に PT の長期性評価に資する情報をまとめていただいた。

表 PT 導入事例一覧

現場呼称	PT タイプ	主な処理対象金属	導入（試験）状況
①鉍山-1	微生物活用品 (マンガン酸化細菌)	Mn、Zn	実証試験
①鉍山-2	微生物活用品 (マンガン酸化細菌)	Mn、Zn	パイロット試験
②鉍山	人工湿地型	Pb、Zn、Cd、Cu	実証試験
③鉍山	人工湿地型 (曝気槽＋顆粒状鉄粉槽＋人工湿地)	Fe、As	実証試験
④鉍山	人工湿地型 (表面流＋浸透流)	Fe、Pb、Zn、As	実証試験
⑤鉍山	微生物活用品 (鉄酸化＋硫酸還元)	Fe、Pb、Zn、Cd、Cu	実証試験
⑥鉍山	微生物活用品 (硫酸還元菌)	Pb、Zn	実証試験
⑦鉍山	その他の型 (腐葉土等)	Fe、Zn	実証試験
⑧鉍山	人工湿地型 (散水ろ床＋石灰石水路＋表面流)	Fe	導入
⑨鉍山	人工湿地型 (表面流)	Fe	導入
⑩鉍山	人工湿地型 (表面流)	Fe	導入
⑪鉍山	人工湿地型 (自然曝気水路＋沈殿池)	Fe	導入
⑫鉍山-1	微生物活用品 (硫酸還元菌)	Zn、Cd	パイロット試験
⑫鉍山-2	その他の型 (植物活用)	Zn、Cd	パイロット試験
⑬鉍山 (海外事例)	微生物活用品 (鉄酸化＋硫酸還元)	Fe、Zn	導入

1 (参考1) ①鉍山-1 (微生物活用型/Mn、Zn)

1.1 鉍山の概要

- 鉍種 : Ag、Cu、Pb
- 義務者不存在
- 処理方法：消石灰単純中和
- PT 試験実施の経緯

年	経緯
令和4年 (2022年)	Mn 酸化菌を活用した PT プロセスの実証試験を開始 通水量：5 L/min 程度

1.2 気象の概要

①鉍山付近の気象庁の観測所における平年値（1991～2020）は図 1-1 に示すとおりである。冬季の平均気温はマイナスを記録し、最深積雪 50 cm を超える月がある。

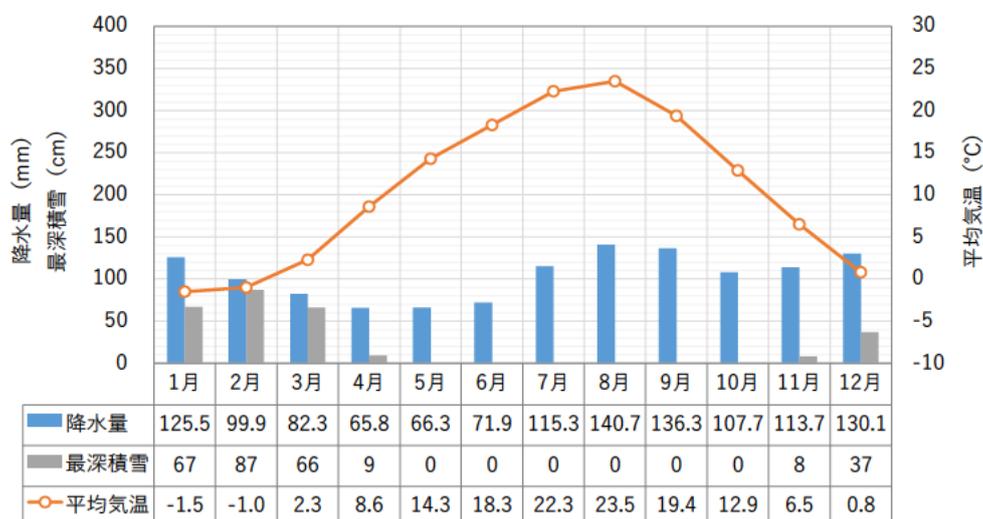


図 1-1 気象データの平年値（1991～2020）
(気象庁 HP より作成)

1.3 坑廃水の概要

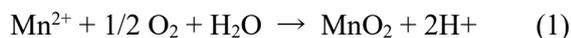
①鉍山では、Mn 及び Zn を含む中性の集積場浸出水を対象に PT 実証試験を実施している。試験実施期間中（2023年9月22日～2025年1月21日）の当該浸出水における水質の平均値・最大値・最小値を表 1-1 に示す。

表 1-1 水質まとめ（2023年9月22日～2025年1月21日）

	pH(-)	Soluble Mn (mg/L)	Soluble Zn (mg/L)	Total Fe (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
平均値	7.18	64.1	10.1	0.633	370
最大値	7.79	78.0	13.0	2.91	441
最小値	5.83	53.0	8.0	0.102	300

1.4 PT の概要

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



処理プロセスを図 1-2 に示す。石灰石を充填した槽（以下、石灰石槽）とひも状接触ろ材（以下、BC）を充填した槽（以下、BC 槽）を、それぞれ順に直列に繋げて構成した。石灰石は Mn 酸化菌の担持体のほか、(1)の反応に伴い生じる H⁺に対する pH 緩衝効果を想定する。一方、BC は pH 緩衝効果は見込めないものの、高い有効容積率のほか、比表面積が大きいことから単位容積あたりの微生物量が多くなることが期待される。既往報告において Mn 酸化菌は 1 種 (*Candidatus Manganitrophus noduliformans*) を除き従属栄養性であることから、エネルギー源として何らかの有機物（糖類、有機酸等）が必要であるが、同様の処理プロセスに基づく試験において有機物供給なしで当該プロセスが機能することを確認しているため、特段の有機物供給は行っていない。また Mn 酸化菌が促進する(1)の反応においては酸素が必要とされることから、対象水に含まれる溶解性 Mn 濃度を一般排水基準値以下に低減するにあたっては、溶存酸素 (DO) が飽和濃度である場合においても酸素量としては不足していることから、各槽の底部からエアポンプにより曝気を実施することで酸素の供給を図った。

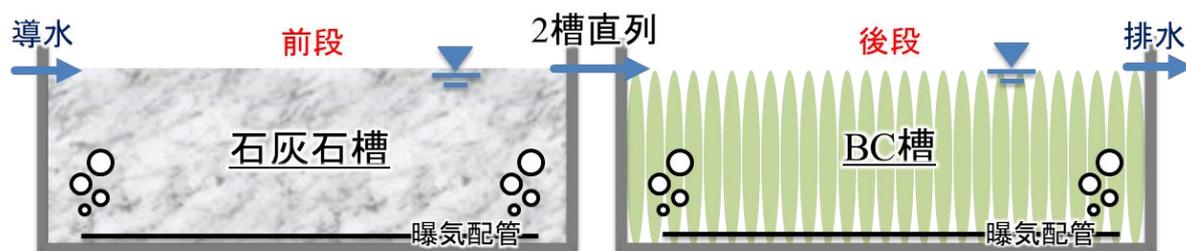


図 1-2 処理プロセス概要

1.5 PT 実証試験概要

(1) PT 実証試験概要

実証試験設備の全景について、図 1-3 に示す。PT 実証試験は大規模実証試験が 1 系列（大系列 2）と小規模実証試験が 2 系列（小系列 1、2）で構成されている。処理プロセスは上述のとおり。

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



図 1-3 実証試験設備全景

(2) 小規模実証試験概要

小規模実証試験設備について、図 1-4 に示す。小規模実証試験は上述の処理プロセスに基づき、同構成の 2 つの試験系列（小系列 1、2）にて並列で試験運転を行った。各反応槽は FRP 製の矩形槽（反応槽容積 0.7 m^3 ：幅 1600 mm ×奥行 970 mm ×高さ 745 mm ）で 1 系列あたり反応槽が 2 槽直列に繋がっている。原水槽（小）から各試験系列の前段の反応槽（小系列 1-1、2-1）には、電磁流量ポンプにて対象水が供され、後段の反応槽（小系列 1-2、2-2）には、前段の反応槽処理水を自然流下により導水している。各反応槽における水の流れとしては、槽短辺側上部から導水された試験水が鉛直方向に浸透して各槽中央部に設置された邪魔板の下部を經由し、対面の槽短辺側上部から排水される構造となっている。小系列 1-2、2-1 には、石灰石（粒径 $20\text{-}40\text{mm}$ ）が 0.8t 、小系列 2-1、2-2 にはひも状接触ろ材（TBR 製バイオコード PP+K-45）が上部より吊り下げられる形で 400 m 充填されている。各反応槽底部には穴あき集水管が埋設されており、条件に応じてエアポンプにより一定量曝気を実施した。



図 1-4 小規模実証試験設備（左：石灰石槽、右：BC槽）

(3) 大規模実証試験概要

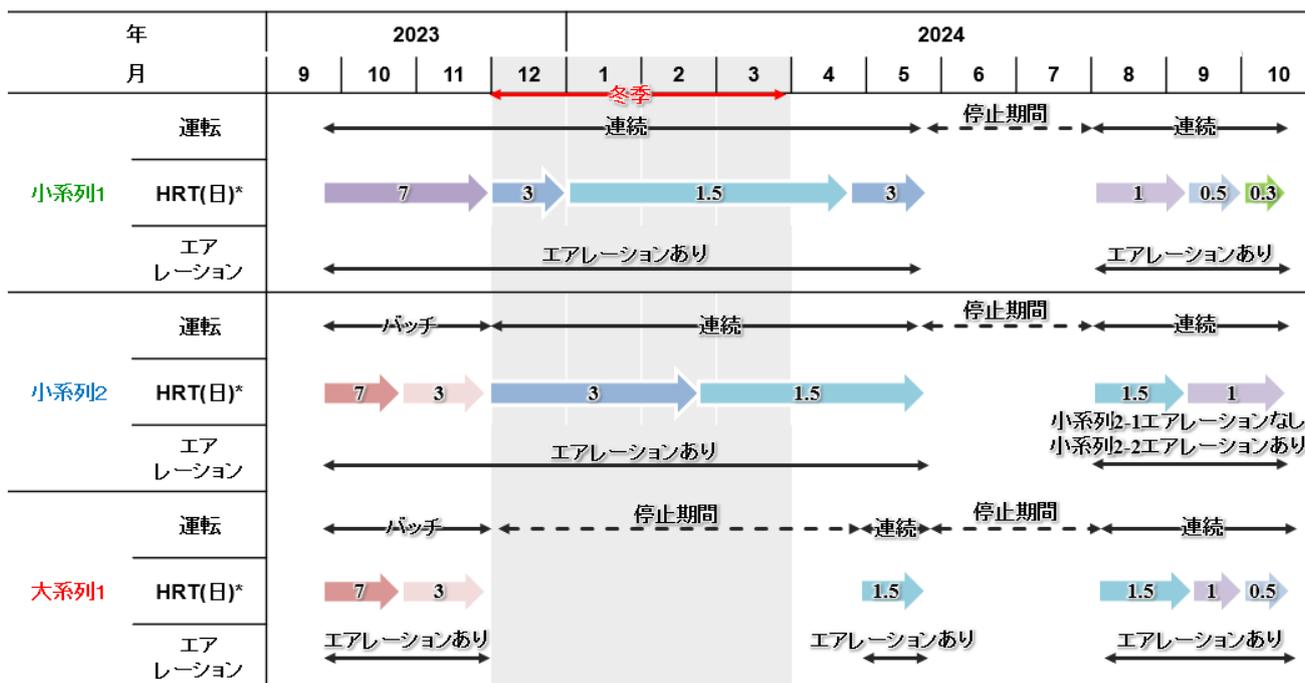
大規模実証試験設備について、図 1-5 に示す。大規模実証試験は上述の処理プロセスに基づき、1 つ試験系列（大系列 1）で試験運転を行った。各反応槽は鉄鋼製の矩形槽（反応槽容積 10 m^3 ：幅 $3,592\text{ mm}$ ×奥行 $1,742\text{ mm}$ ×高さ $1,901\text{ mm}$ ）で反応槽が 2 槽直列に繋がっている。原水槽（大）から試験系列の前段の反応槽（大系列 1-1）には、電磁流量ポンプにて対象水が供され、後段の反応槽（大系列 1-2）には、前段の反応槽処理水を自然流下により導水している。槽における水の流れとしては、槽上部から導水された対象水が底部に敷設した集水管から排水される鉛直下降流となっている。大系列 1-1 には、石灰石（粒径 $20\text{-}40\text{ mm}$ ）が 12 t 、大系列 1-2 にはひも状接触ろ材（TBR 製バイオコード PP+K-45）が上部より吊り下げられる形で $3,000\text{ m}$ 充填されている。各反応槽底部には穴あき集水管が埋設されており、条件に応じてエアポンプにより一定量曝気を実施した。



図 1-5 大規模実証試験設備（左：石灰石槽、右：BC槽）

(4) 実証試験における運転方法及び条件

PT 実証試験における運転条件変遷について、図 1-6 に示す。PT 実証試験の運転方法として、連続運転とバッチ運転の 2 種類の検討を行った。連続運転については、電磁流量ポンプにより常時規定量の対象水を反応槽上部に導水しつつ運転を実施した。一方、バッチ運転については、大型ポンプで素早く対象水を反応槽の規定水位まで導水し、反応槽内の水を所定の HRT の間滞留させる操作を 1 つのサイクルとし、当該サイクルを繰り返して運転を実施した。なお、バッチ運転の際、各反応槽内部の水を十分に入れ替えるために、石灰石槽内の水が理論的に 2 回入れ替わる量を導水した。また、各試験における HRT については、石灰石槽における HRT として算出している。



*HRTは石灰石槽あたりとして算出

図 1-6 PT 実証試験における運転条件変遷

(5) 分析項目

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

1.6 試験結果

(1) 小規模実証試験

小系列 1、2 における処理性能の経時変化、小系列 1-1、2-1 における Mn 処理性能（夏季）、小系列 1 における反応槽内の状態変遷について、それぞれ図 1-7、図 1-8、図 1-9 に示す。

① Mn 処理プロセスの立ち上げ

Mn 酸化菌を活用する本処理プロセスにおいては、プロセスを十分に機能させるにあたり、Mn 酸化菌の馴養が必要であり、Mn 処理の立ち上げには一定の期間がかかる。当該試験では、小系列 1 を連続運転、小系列 2 をバッチ運転にて、同一 HRT の下で Mn 処理プロセスの立ち上げを図ることで、

運転方法による Mn 処理スタートアップに対する影響について比較検討を行った。

結果として、バッチ運転では HRT 7 日での運転において、約 3 週間で安定的に石灰石槽処理水の溶解性 Mn が一般排水基準値以下までに低減され、Mn 処理が立ち上がることを確認したほか、連続運転と比較してその期間が 1 週間短縮されることが示された。当該結果は、連続運転と比較してバッチ運転では反応槽内において水の流出入がなく、安定した微生物環境が維持されたことから、より早い菌叢の構築に至ったことに起因すると推察される。

② Mn・Zn 処理性 (冬季)

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

結果として、水温が 1 桁程度の低水温環境下において、HRT 1.5 日で運転した場合は、石灰石槽処理水において、一定の溶解性 Mn 処理性が得られるものの一般排水基準に対しては十分ではない一方、HRT 3 日で運転した場合は、同基準を安定的に下回る溶解性 Mn 処理性が得られることが明らかとなった。また、Zn 処理性については、Mn 処理性と同様の傾向を示すことが確認された。当該結果は、水温が 1 桁程度の低水温環境下において、微生物を活用する当該処理プロセスが機能するほか、適切な HRT を設定することで冬季でも当該処理プロセスが適用可能であることが示唆している。なお、BC 槽を含む処理プロセス全体では、HRT 1.5 日においても十分に Mn、Zn は処理されていることから、さらに HRT を短縮できることが期待される。

③ Mn・Zn 処理性 (夏季)

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

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

④ 反応槽状況

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

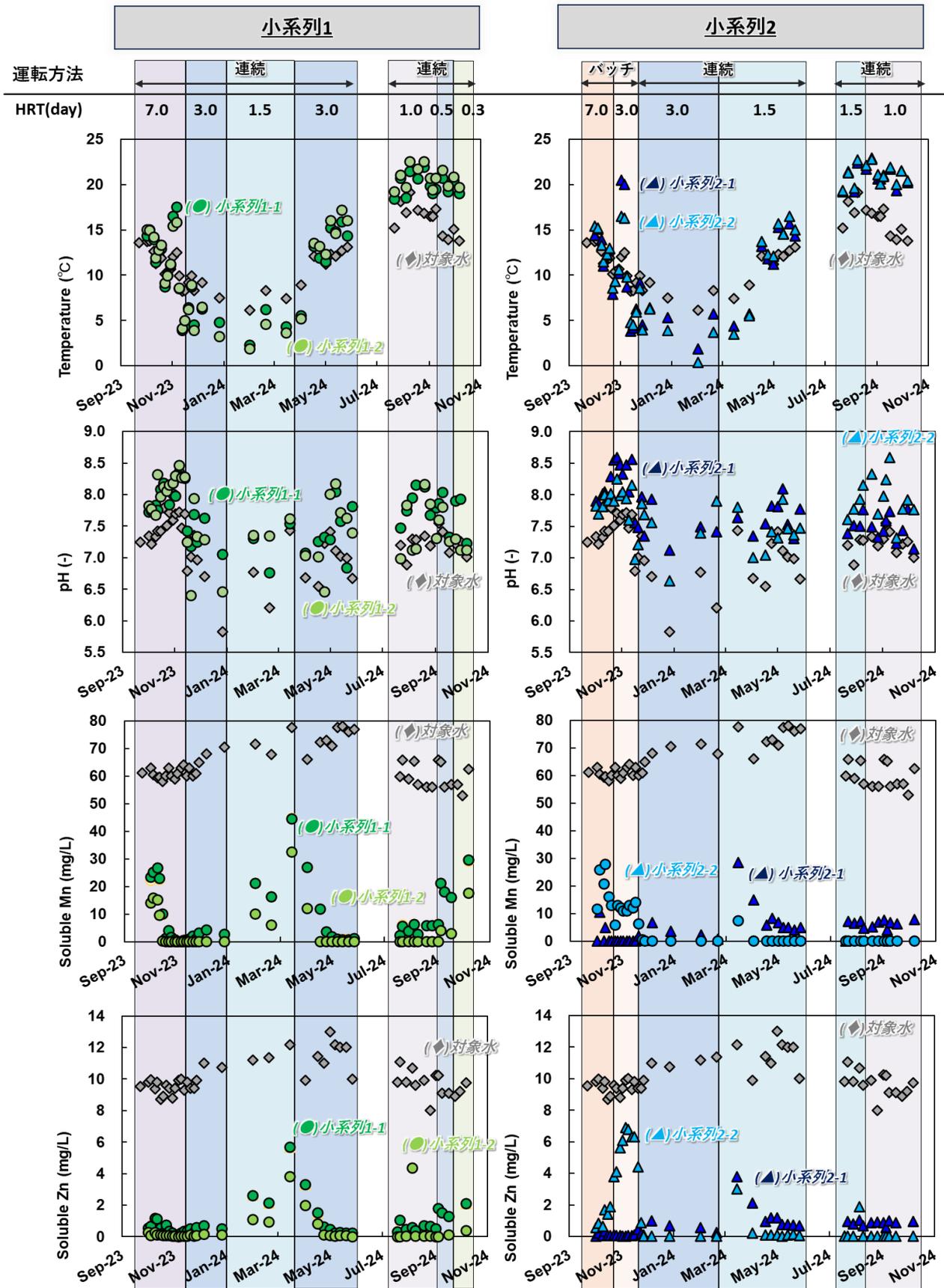


図 1-7 小系列 1、2 における処理性能の経時変化
 (左：小系列 1、右：小系列 2；上から水温、pH、溶解性 Mn、溶解性 Zn)

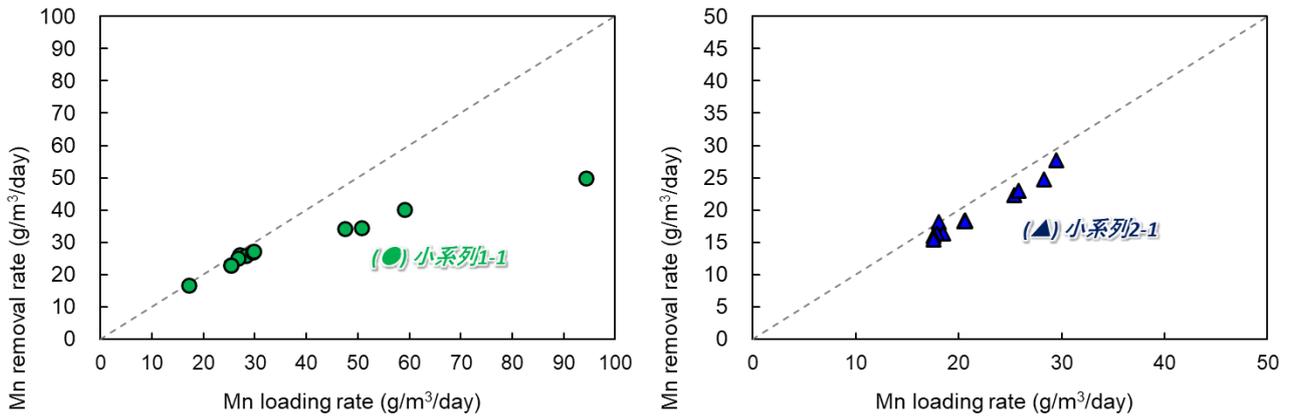


図 1-8 小系列 1-1、2-1 における Mn 処理性能（夏季）
 (左：小系列 1-1（曝気あり）、右：小系列 2-1（曝気なし）)

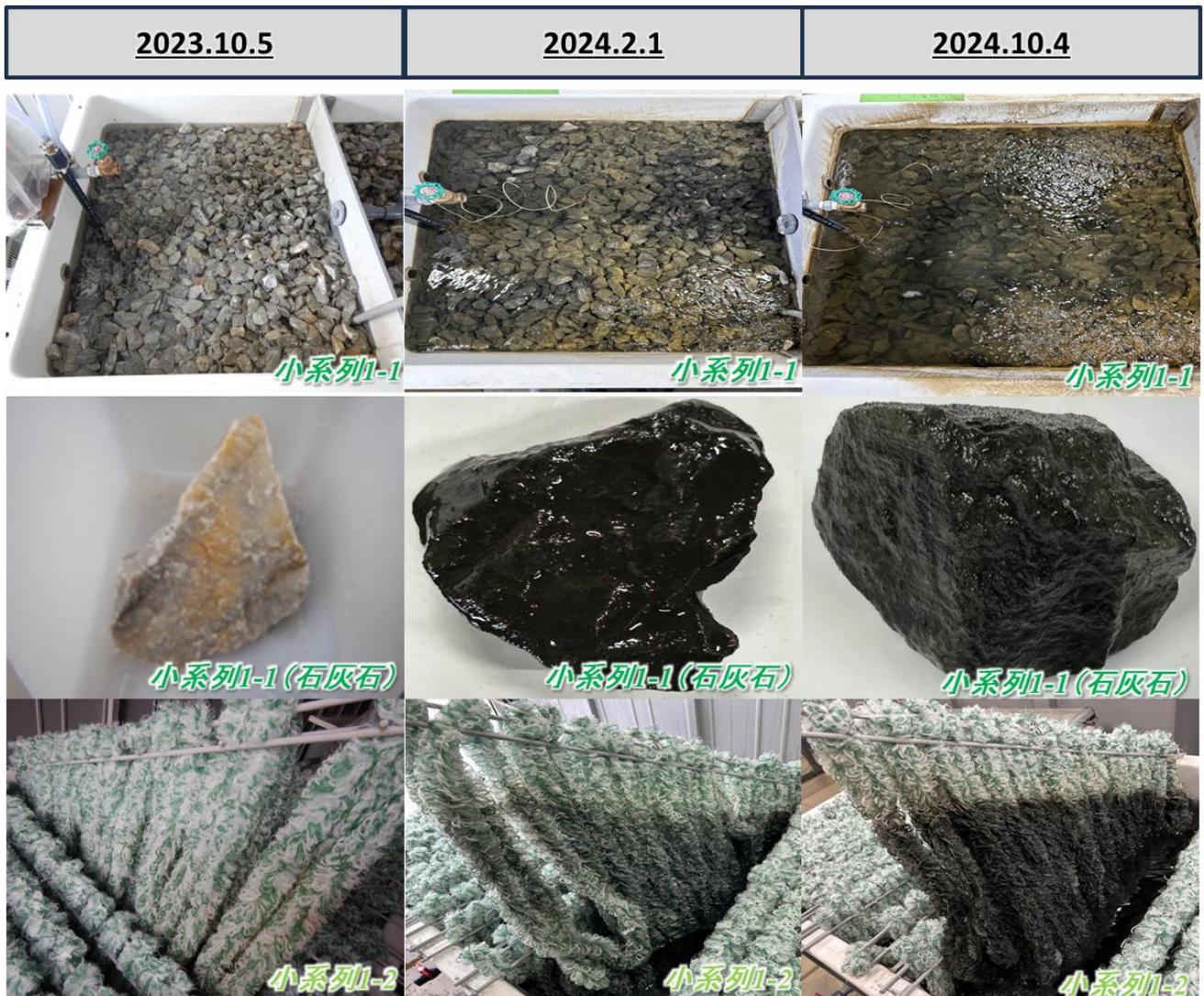


図 1-9 小系列 1 における反応槽内の状態変遷

(2) 大規模実証試験

大系列 1 における処理性能の経時変化について、図 1-10 に示す。

① Mn 処理プロセスの立ち上げ

大系列 1 においては、小系列 2 と同様にバッチ運転にて、同一 HRT の下で Mn 処理プロセスの立ち上げを図った。

結果として、バッチ運転では HRT 7 日での運転において、約 3 週間で安定的に石灰石槽処理水の溶解性 Mn が一般排水基準値以下までに低減され、Mn 処理が立ち上がることを確認したほか、Mn 処理プロセスの立ち上げに要した期間が小規模実証試験での結果と整合的であったことから、バッチ運転の有効性はその反応槽のサイズに由らないことが認められた。

② Mn・Zn 処理性（夏季）

Mn 処理プロセスの立ち上げ後、2 回の運転停止を経て、夏季の運転再開後、本処理プロセスにおける Mn、Zn 処理性の評価、検討のほか、スケールアップ時の再現性、影響評価を実施した。

結果として、HRT 1 日においても石灰石槽単独で溶解性 Mn を一般排水基準値以下まで低減が可能で、小規模実証試験で得られた結果と整合的であることが確認できたほか、HRT 0.5 日においても石灰石槽単独での Mn 処理がなされたことから、処理プロセス全体ではさらなる Mn 処理性が見込めると言える。なお、Zn 処理性についても Mn 処理性と同様の傾向を示し、再現性が得られることも認められた。

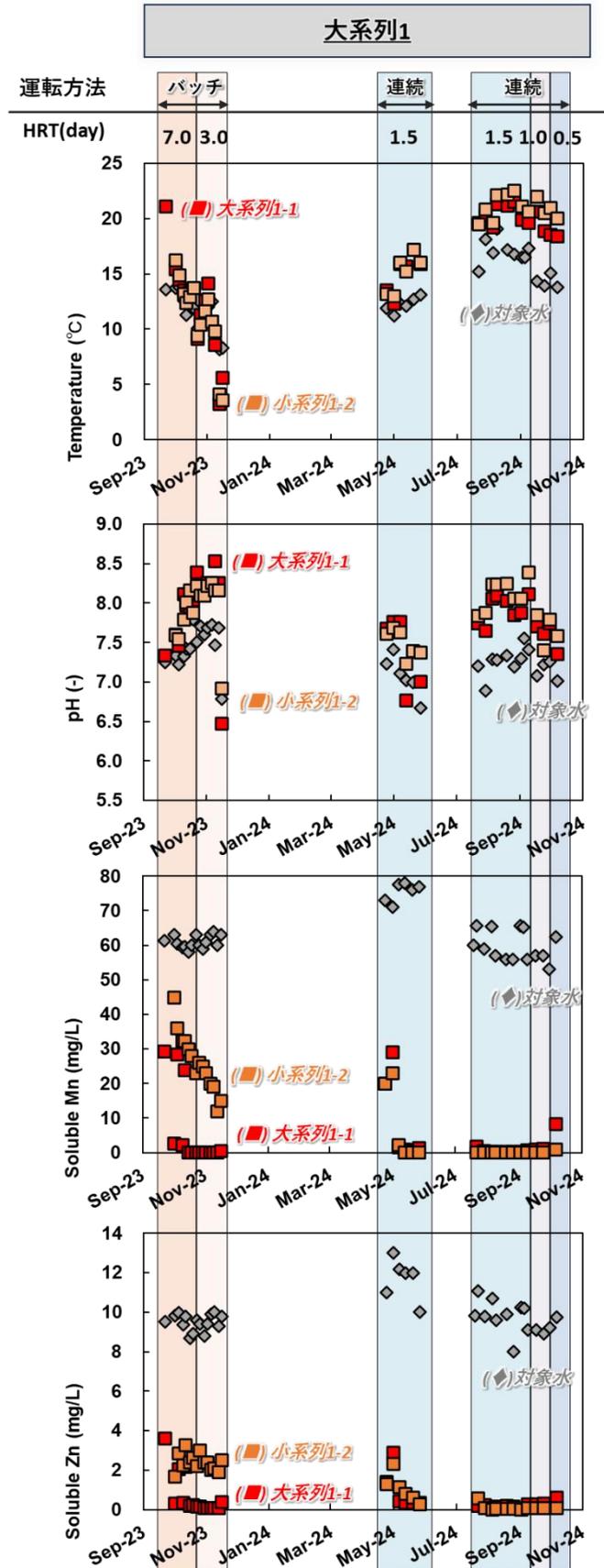


図 1-10 大系列 1 における処理性能の経時変化
(上から水温、pH、溶解性 Mn、溶解性 Zn)

1.7 得られた知見と課題

- Mn 酸化菌を活用した接触酸化による処理プロセスについては、対象水の Mn、Zn 処理に対して有効であり適用可能であることが確認された。
- 本処理プロセスの性能に対して、水温、槽内菌叢の安定化等が大きく影響することが示唆された。
- Mn 処理プロセスの立ち上げにあたっては、連続運転と比較してバッチ運転では、必要期間が 1 週間程度短縮されることが明らかとなった。なお、実導入時の本処理プロセスの立ち上げ方法の選定については、立ち上げ期間、コスト、取り回し等の観点から総合的に判断する必要があるといえる。
- 対象水に対して本処理プロセスを適用することで、今回検討を実施した HRT の範囲内においては、夏季であれば HRT 0.5 日、冬季であれば HRT 1.5 日まで処理プロセス全体で Mn 及び Zn を一般排水基準値以下まで低減可能であることが分かった。なお、十分な Mn 酸化菌馴養期間の確保と槽内菌叢の安定化（HRT 変更後に一定期間通水）等を図ることでさらに HRT を短縮（Mn 負荷速度を増加）させられる見込みが十分にあるといえた。
- 石灰石槽において曝気ありの場合は、Mn 負荷速度が概ね 30 g/m³/day までは安定的に同程度の Mn 除去速度が得られ、Mn 負荷速度が 30 g/m³/day を超え始めると徐々に Mn 除去速度が低下し、最大 Mn 除去速度としては、概ね 50 g/m³/day となることが予想された。一方、石灰石槽において曝気なしの場合は、概ね 30 g/m³/day までは安定的に同程度の Mn 除去速度が得られたが、30 g/m³/day 以上の Mn 負荷速度での試験については未実施のため、曝気なしの場合の石灰石槽における最大 Mn 除去速度は明らかでないが、処理メカニズムを踏まえると曝気ありと比較して Mn 処理性は劣ると予想される。
- BC 槽の Mn 負荷速度に対する Mn 除去速度については、今回試験運転を実施した HRT の範囲内において、石灰石槽にて十分な Mn 処理が行われていたため、適切な評価の実施には至らなかった。
- 曝気についても、明確な優位性の確認には至らなかった。処理メカニズムの観点からは、曝気なしと比較すると曝気ありの方が、外部から積極的に酸素供給がなされるため、Mn 酸化菌の活性が上がることが予想される。なお、Mn 負荷速度次第では、曝気なしの場合においても、十分な Mn 処理性が得られることを確認しているため、実導入時には、使用可能エリア、Mn 負荷量、コスト等を総合的に勘案した上での判断が必要といえる。
- 石灰石槽にて処理しきれなかった溶解性 Mn が BC 槽に流入した際（Mn 負荷速度を上げた後など）、BC 槽内の菌叢が安定していなかったことなどが要因として BC 槽における Mn 処理性としては芳しくないことが散見された。このことから常時石灰石槽、BC 槽に一定の溶解性 Mn が流入するような Mn 負荷速度の設定をすることが肝要であると考えられた。なお、当該設定が難しい状況の場合は、1 つの反応槽で完結する処理プロセス（石灰石槽のみ、BC 槽のみの場合は、Mn 酸化に伴う pH 低下が要因として機能しない）良い可能性もある。
- 既存の処理場では、中和剤や凝集剤、また逆中和工程が必要な場合は硫酸などの薬剤の定期的な運搬が必要であり、また、中和槽などで常時攪拌している工程も必要である。一方で、本プロセスでは薬剤運搬や攪拌などは不要となるため、それらにかかる燃料や電力が削減可能であり、これらにかかる省エネルギー効果は大きくなると見込まれる。省エネ効果の詳細な検討としては、例えば本プロセスにおいて曝気（電力を使用）の程度やその方法なども含めて検討する必要がある。

り、これらは PT の処理性能と直結する要素であるため中長期的な観点から判断する必要がある。そのため、継続的な試験データの蓄積がより一層重要である。

2 (参考2) ① 鉱山-2 (微生物活用型/Mn、Zn)

2.1 鉱山の概要

- 鉱種 : Ag、Cu、Pb
- 義務者不存在
- 処理方法：消石灰、殿物繰り返し中和法、砂ろ過

2.2 気象の概要

① 鉱山付近の気象庁の観測所における平年値（1991～2020）は図 2-1 に示すとおりである。冬季の平均気温はマイナスを記録し、最深積雪 50 cm を超える月がある。

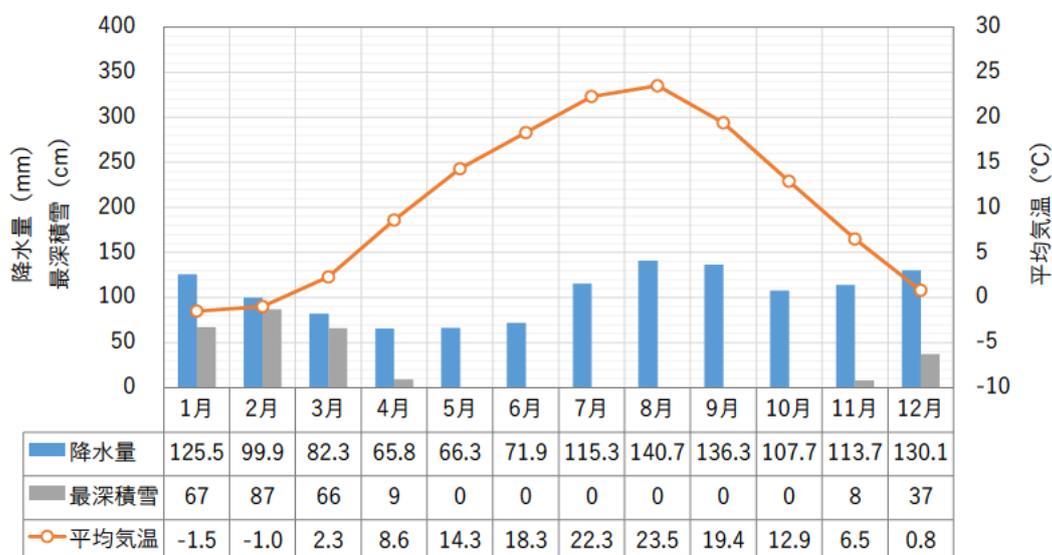


図 2-1 気象データの平年値（1991～2020）
（気象庁 HP より作成）

2.3 坑廃水の概要

処理対象とした坑内水の水量は平均約 270 L/min で、2021 年度～2022 年度の水質の平均値は表 2-1 のとおりである。pH は中性であり、Mn 及び Zn が排水基準値を超過している。

表 2-1 処理原水（坑内水）の水質

	平均値	最小値	最大値	排水基準値
pH	6.6	6.2	6.8	5.8～8.6
Mn (mg/L)	21	16	26	10.0
Zn (mg/L)	7.5	5.8	9.6	5.0
Cd (mg/L)	0.016	0.010	0.020	0.030
Ca ²⁺ (mg/L)	226	143	394	—
Mg ²⁺ (mg/L)	31	20	54	—
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	552	470	742	—
Cl ⁻ (mg/L)	7.9	5.7	9.4	—

2021.7～2023.1 測定データ（Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、Cl⁻は 2021.7～2022.11）

2.4 PT の概要

処理対象とした坑内水は pH 中性で、Mn が 20 mg/L 程度含まれることから、Mn 酸化細菌を活用した接触酸化方式の処理プロセスの適用が想定された。Mn 酸化菌は pH 中性条件で、溶存 Mn(II) を Mn(IV) 酸化物に酸化して不溶化するため、廃水中の Mn を除去することができる。この坑廃水には、Zn も 8 mg/L 程度含まれるが、Zn や Cd などの金属陽イオンは Mn 酸化物に吸着、共沈するため、Zn の同時除去も見込まれた。

本 PT 試験は 2021 年 7 月から 2024 年 8 月まで実施した。前段に石灰石充填槽、後段にひも状ろ材充填槽を直列に配置し、各槽に坑内水路に堆積していた Mn スラッジを添加した (図 2-2)。この Mn スラッジには Mn 酸化細菌が生息すると考えられ、微生物の植種源として使用した。各槽の下部からエアポンプで曝気しながら、石灰石槽の平均水理学的滞留時間 (HRT) を約 2 日に設定して通水した結果、原水中の Mn は石灰石槽でほぼ全量が除去された。また Zn の除去も確認された。この後、石灰石槽の HRT を 0.5 日まで短縮したが、Mn 及び Zn 除去性能は低下せず十分な処理が行えた。石灰石槽の Mn 除去性能として、最大で 33 g/m³-槽容積/日の Mn 除去速度を得ることができた。これまでに報告されている Mn 酸化細菌は 1 種 (*Candidatus Manganitrophus noduliformans*) を除いて従属栄養性であり、増殖のためのエネルギー源として有機物 (糖類、有機酸など) が必要である。しかし本試験では処理槽への有機物供給は不要であった。各槽内には、多様な従属栄養性 Mn 酸化細菌群が検出されたほか、独立栄養性と見られる細菌群が優占しており、両細菌群の働きによって処理が行われていたと推察された。

以下に試験の詳細を記載する。

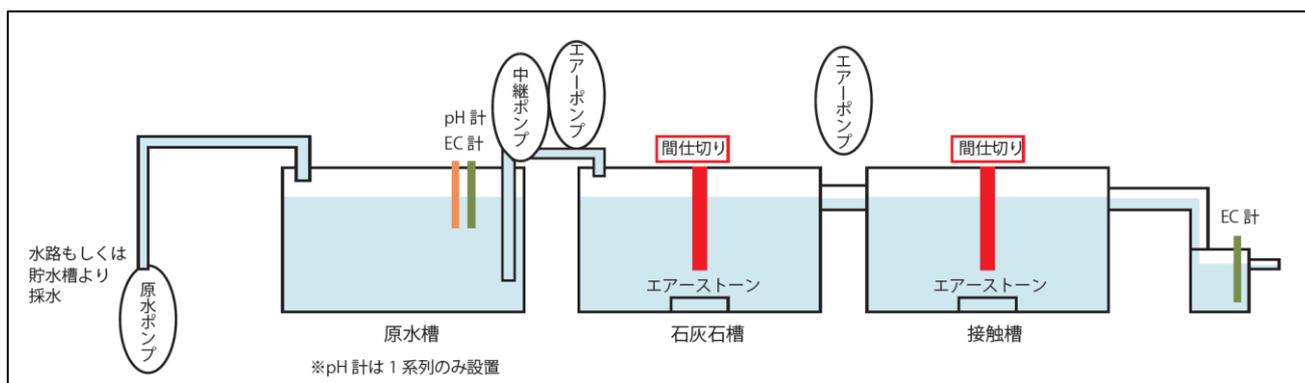


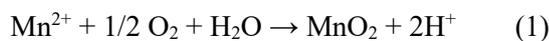
図 2-2 接触酸化方式の Mn 含有坑廃水処理プロセス

(1) 実験装置概要及び実施方法

① 試験装置概要

坑道内に設置した試験装置の構成を図 2-3 に示す。700 L 容 FRP 製タンク（幅 1600 mm×奥行 970 mm×高さ 745 mm）を使用し、A 系列及び B 系列の 2 系列を作製した。各系列の 1 槽目（A-0 槽、B-0 槽）はろ材無充填の原水槽とした。2 槽目は、A-1 槽では石灰石を、B-1 槽では前半に石灰石、後半に紐状ろ材（TBR 製バイオコード PP+K-45）を充填した。3 槽目（A-2 槽、B-2 槽）は紐状ろ材を充填した。各系列ともろ材充填槽では、下部よりエアポンプを用いて曝気した。坑内水路から採取した Mn スラッジをそれぞれのろ材充填槽に所定量添加し、Mn 酸化細菌の植種源とした。

2 槽目で石灰石を充填したのは、反応式 (1) で示されるように、Mn 酸化によって生じる H⁺ の中和を想定したことによる。また、バイオコードには酸中和能力はないが、90%以上の高い有効容積率があり、さらに表面積が大きく容積当りの微生物バイオマス量も多くなると考えられたため、3 槽目で使用した。



② 装置運転条件

A-0 槽から A-1 槽、B-0 槽から B-1 槽への原水の流入はそれぞれ定量ポンプを使用し、A-1 槽から A-2 槽、B-1 槽から B-2 槽へは塩ビパイプを通して自然流下により行った。定量ポンプの流量を変えることで HRT をコントロールした。

③ 分析方法

Mn、Zn 及び Cd の測定では、現地にて採水した試料に 0.5 M となるように硝酸を添加し、実験室に送付した。0.2 μm メンブランフィルターでろ過後、適宜希釈して ICP 発光分光分析または ICP 質量分析により定量した。Mn はホルムアルドキシム試薬を用いた比色法によっても定量した。槽内で生成した Mn 酸化物の構造特性は、走査型電子顕微鏡観察 (SEM) 及び粉末 X 線結晶回折解析 (XRD) によって調べた。

処理槽内の微生物群集構造は、採取した Mn スラッジより、試薬キット（バイオダイナミクス、Extrap Soil DNA Kit Plus Ver.2）を用いて DNA を抽出し、ユニバーサルプライマー 515F-806R を用いた 16S rRNA 遺伝子アンプリコンシーケンス解析によって分析した。また Mn スラッジより抽出した DNA のショットガンメタゲノムシーケンス解析を実施し、Mn 除去に関与する微生物機能についても知見を収集した。

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



A系列 (上流側)

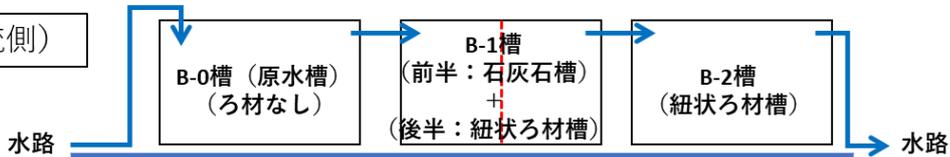


	A-1槽 (600 L)	A-2槽 (600 L)
投入ろ材	石灰石 30-40 mm 800 kg	紐状ろ材 TBR [®] バイオコード PP+K-45 400 m
有効容積率	45%	92%
有効容積	270 L	550 L



TBR(株) バイオコード
PP+K-45

B系列 (下流側)



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

**A系列と同じろ材を使用

図 2-3 現地試験装置の概要

(2) 試験結果及び考察

① Mn 及び Zn の処理状況 (1 年目)

(i) Mn

2021 年度試験の運転条件を表 2-2 に示す。A 系列では設置後 48 日目まで A-1 槽 (石灰石充填槽) の HRT を 2 日に設定した。この間、図 2-4 に示すように処理槽内に黒色の Mn スラッジが沈積するようになり、流入 Mn のほぼ全量が除去されたため、Mn 処理が立ち上がったことがわかった。その後、A-1 槽の HRT を 1 日、0.5 日と短縮して処理を継続した。

一方、B 系列では、B-1 槽の HRT を 29 日目まで 2 日、その後 92 日目まで約 4 日で処理を継続したが、A 系列とは異なって Mn 酸化は観察されなかった (表 2-2、図 2-5)。B-1 槽は石灰石と紐状ろ材を容積の半分ずつ充填していたため、A-1 槽と同じ曝気量では槽内の攪拌強度が大きくなり過ぎ、Mn 酸化菌の定着や働きが抑制された可能性が考えられた。そこで、92 日目に B-1 槽の曝気を停止した結果、Mn スラッジの沈積が観察されるようになり、処理の立ち上がりが確認された。

その後、冬季間に凍結による装置の破損の恐れがあったため、11 月中旬に装置を停止し、槽内の廃水を下部ドレーンより排水した。各槽にはビニールシートをかけ、微生物保護のため槽内の乾燥を防ぐようにした。

表 2-2 試験装置の運転条件 (2021.7~2021.11)

A系列				B系列			
日付 (日数)	平均流量 (L/日)	平均HRT* (日)		日付 (日数)	平均流量 (L/日)	平均HRT (日)	
		A-1槽	A-2槽			B-1槽	B-2槽
7/21-8/4 (1-15)	153	1.8	3.6	7/21-8/4 (1-15)	219	1.9	2.5
8/4-8/18 (15-29)	139	1.9	3.9	8/4-8/18 (15-29)	205	2.0	2.7
8/18-9/6 (29-48)	135	2.0	4.1	8/18-9/6 (29-48)	94.5	4.3	5.8
9/6-9/27 (48-69)	264	1.0	2.1	9/6-9/27 (48-69)	91.7	4.5	6.0
9/27-10/20 (69-92)	539	0.50	1.0	9/27-10/20 (69-92)	95.3	4.3	5.8
10/20-11/17 (92-120)	527	0.51	1.0	10/20-11/17 (92-120)	97.8	4.2	5.6

*HRT: 水理学的滞留時間

※ この期間B-1槽の曝気を停止

<p>8月18日 (29日目) A-1槽滞留時間(HRT) = 1.9日, 全HRT=5.8日</p>	<p>9月6日 (48日目) A-1_HRT=2.0日, 全HRT=6.1日</p>
<div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div> <ul style="list-style-type: none"> ・ A-0でMn酸化物が沈積 ・ A-1、A-2の外観に変化はなかったがMn濃度は減少 (後述) 	<div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div> <ul style="list-style-type: none"> ・ A-1、A-2で黒色スラッジ (Mn酸化物) が沈積し、Mn除去が進行 ・ A-1のHRTを1日に短縮
<p>9月27日 (69日目) A-1_HRT=1.0日, 全HRT=3.1日</p>	<p>10月20日 (92日目) A-1_HRT=0.5日, 全HRT=1.5日</p>
<div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div> <ul style="list-style-type: none"> ・ A-1、A-2で黒色スラッジ (Mn酸化物) の沈積が進行 ・ この日以降、A-1のHRTを0.5日に短縮 	<div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div> <ul style="list-style-type: none"> ・ 9/27以降、A-1のHRTを0.5日で維持

図 2-4 通水開始後の A 系列の状況 (2021 年)

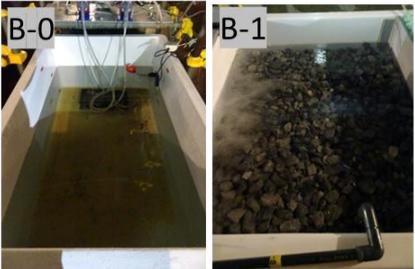
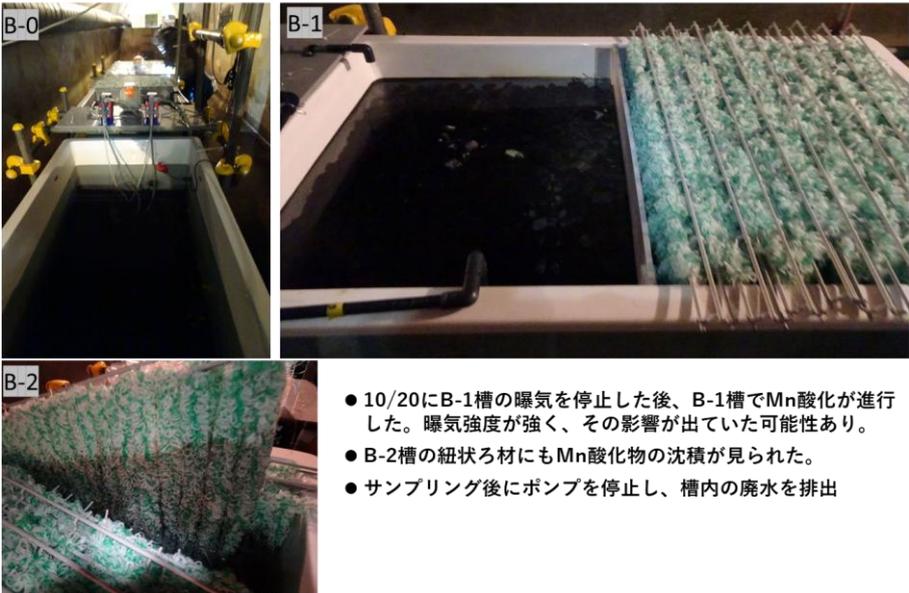
<p>8月18日 (29日目) B-1槽滞留時間(HRT) = 2.0日, 全HRT=4.7日</p>	<p>9月6日 (48日目) B-1_HRT=4.3日, 全HRT=10日</p>
 <ul style="list-style-type: none"> ・ B-0～B-2でMn酸化物の沈積は観察されず ・ この日以降、B-1のHRTを4日に変更 (低負荷運転) 	 <ul style="list-style-type: none"> ・ B-0槽で黒色のMn酸化物が沈積し始めた ・ B-1槽以降ではMn酸化物は沈積せず ・ このまま低負荷運転を維持
<p>9月27日 (69日目) B-1_HRT=4.5日, 全HRT=10.5日</p>	<p>10月20日 (92日目) B-1_HRT=4.3日, 全HRT=10日</p>
 <ul style="list-style-type: none"> ・ B-0槽でMn酸化物が沈積 ・ B-1槽以降ではMn酸化物は沈積せず ・ 低負荷運転を維持 	 <ul style="list-style-type: none"> ・ B-1槽以降ではMn酸化物は沈積せず ・ B-1槽の曝気が過剰である可能性 (写真左) → B-1槽の曝気を停止して、処理を継続 (右)
<p>11月17日 (120日目) B-1_HRT=4.2日, 全HRT=9.8日 →装置停止</p>  <ul style="list-style-type: none"> ● 10/20にB-1槽の曝気を停止した後、B-1槽でMn酸化が進行した。曝気強度が強く、その影響が出ていた可能性あり。 ● B-2槽の紐状ろ材にもMn酸化物の沈積が見られた。 ● サンプルング後にポンプを停止し、槽内の廃水を排出 	

図 2-5 通水開始後の B 系列の状況 (2021 年)

通水開始後の Mn の処理状況を図 2-6 に、A-1 槽での水温及び溶存酸素 (DO) の状況を図 2-7 に示す。A 系列では 48 日目までに A-1 槽で除去されていた。この後、通水量を段階的に 4 倍量まで増加させ、A-1 槽の HRT を 0.5 日まで短縮したが、Mn 除去性能は低下せず十分な処理が行えた。A-1 槽の Mn 除去性能として、12℃までの水温下、Mn 負荷速度 14 g/m³-槽容積/日に対して 97%以上の

除去率を得ることができた (Mn 除去速度 : 13.5 g/m³-槽容積/日)。

B 系列では、A 系列と比較して低負荷条件にもかかわらず、92 日目までは Mn スラッジの沈積は観察されず、溶存 Mn の除去率は 33%以下に留まっていた。92 日目以降、B-1 槽の曝気を停止した結果、B-1 槽、次いで B-2 槽で Mn 濃度が減少し、Mn 除去率は 97%以上に達した。上記の式(1)で示したように、微生物による Mn 酸化反応では酸素が不可欠であるが、20 mg/L Mn²⁺ (=0.36 mM) に対して 5.8 mg/L の溶存酸素があればよく、原水中の溶存酸素で十分に足りていると考えられた。この程度の Mn 負荷であれば、曝気操作は不要であるばかりでなく、過剰の曝気は処理性能の低下を招く可能性が示された。

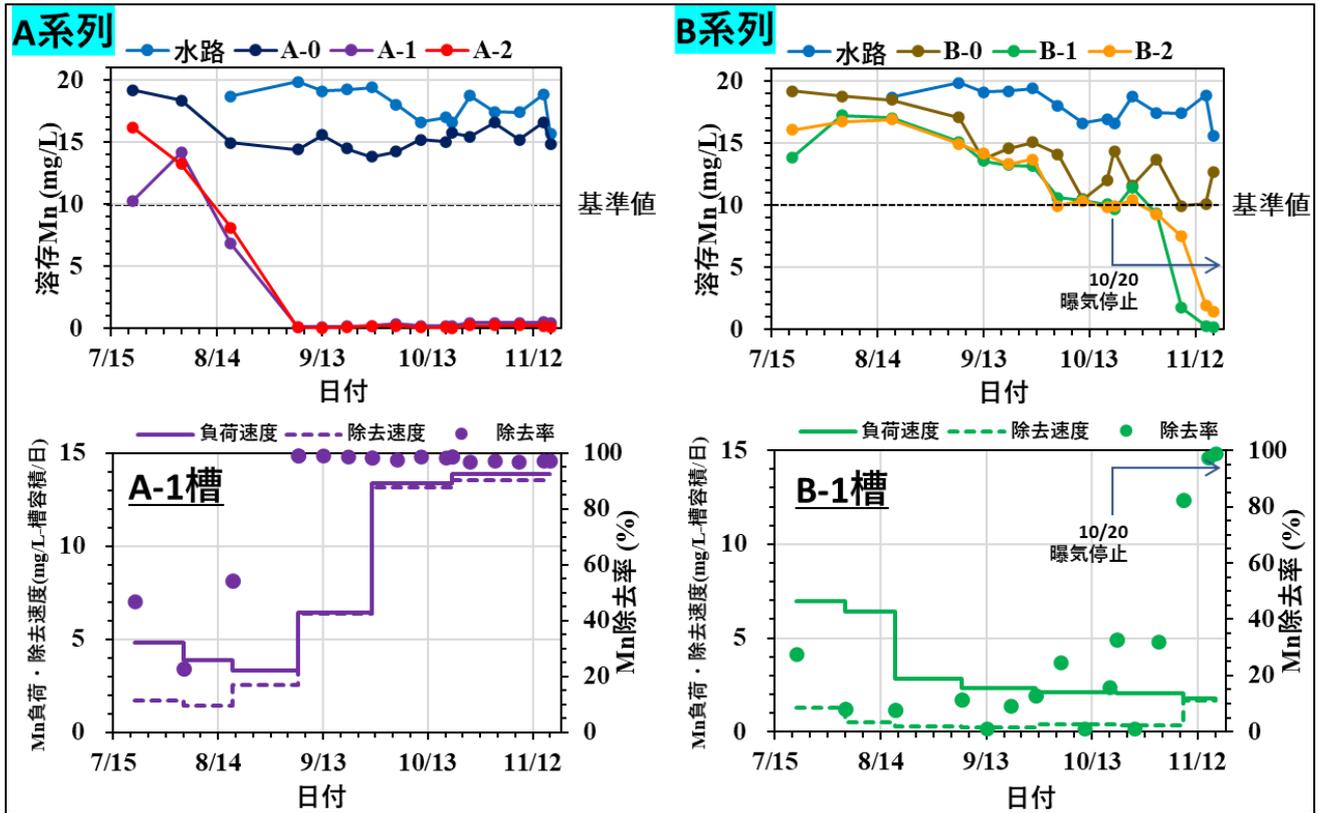


図 2-6 通水開始後の Mn 処理状況 (2021 年)

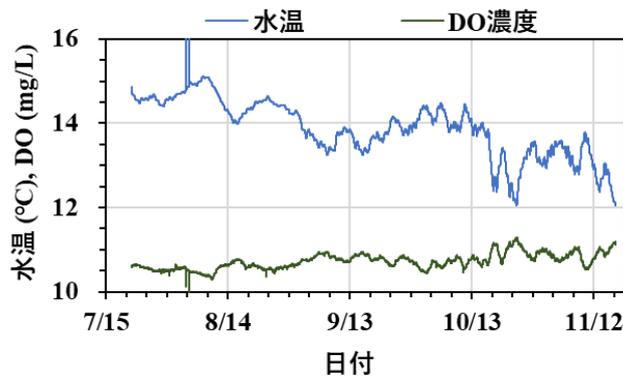


図 2-7 A-1 槽における水温と溶存酸素濃度の状況 (2021 年)

(ii) Zn

通水開始後の Zn の処理状況を図 2-8 に示す。A-1 槽では、Mn 除去が立ち上がった 48 日目以降、6 mg/L 程度含まれていた Zn は、暫定排水基準値 5 mg/L や一律排水基準値 2 mg/L 以下まで低下し、Mn 酸化物による吸着・共沈反応の寄与が推察された。A-1 槽では、1 mol の Mn 酸化物 (MnO₂) に対して 0.28 mol の Zn が吸着していると算出された。Zn 除去率は 85~90% であり、溶存 Zn は僅かに残存するものの、Mn 及び Zn を同時除去できることが示された。

B-1 槽では 92 日目までは Mn と同様に Zn 除去も不十分であったが、Mn 酸化が進行した 92 日目以降は Zn 除去率も 72% 程度にまで上昇した。

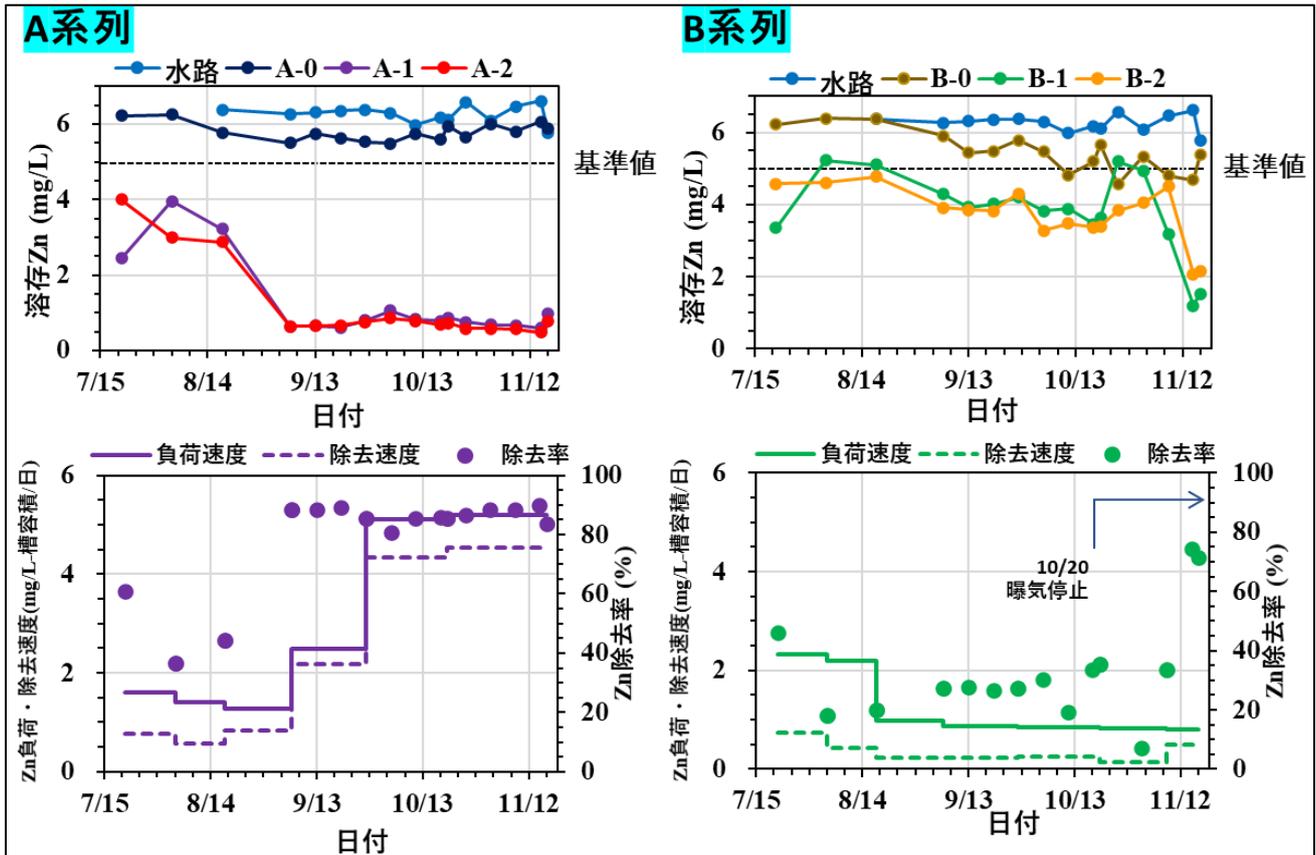


図 2-8 通水開始後の Zn 処理状況 (2021 年)

(iii) Cd

坑廃水中の Cd 濃度は 10~20 $\mu\text{g/L}$ であり、排水基準値 (30 $\mu\text{g/L}$) 以下であったが、接触酸化処理による低減効果が認められた。Mn 除去が立ち上がる前から、A-1 槽及び B-1 槽で溶存 Cd は 8 $\mu\text{g/L}$ 以下に減少し、石灰石表面による反応の寄与が考えられた。図 2-9 に示したとおり、A-1 槽で十分に Mn が除去されていた期間と、B-1 槽で Mn が除去されていなかった期間で比較すると、A-1 槽の方が残存 Cd 濃度はより低下していたことから、Zn の除去と同様に Mn 酸化物の寄与が推察された。B-1 槽では Mn 濃度が低下した終盤に Cd 濃度は 10 $\mu\text{g/L}$ 以下に低下した。

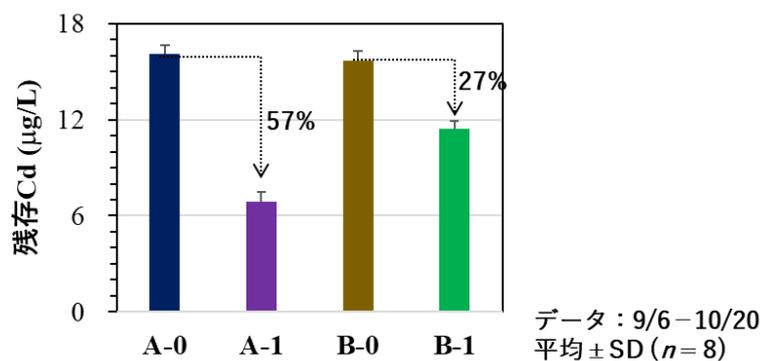


図 2-9 Cd 処理状況 (2021 年)

② Mn 及び Zn の処理状況 (2 年目以降)

冬季間運転を停止した後、2022 年 6 月から運転を再開した。図 2-10 に運転条件 (2022.6~2024.8) を、図 2-11 に Mn 処理状況 (2022.6~2023.1) を示す。2022 年以降、冬季は断熱シートで各槽を覆い、2024 年 8 月までデータを取得した。

A 系列では、通水開始後 16 日間は A-1 槽の HRT を 2 日に設定したが、この期間内に Mn は速やかに除去されるようになり、処理の立ち上がりが確認できた。槽内に保持されていた Mn 酸化細菌が働いたものと推察された。B 系列でも、通水開始後から Mn 除去が徐々に進行し、16 日以内には処理の立ち上がりが確認された。2022 年は通水開始時から B-1 槽の曝気を停止していたため、良好な処理が行えたと考えられた。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)。その結果、A 系列では 2022 年 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 A-1 槽、B-1 槽双方で $31 \text{ g/m}^3\text{-槽容積/日}$ に達した。

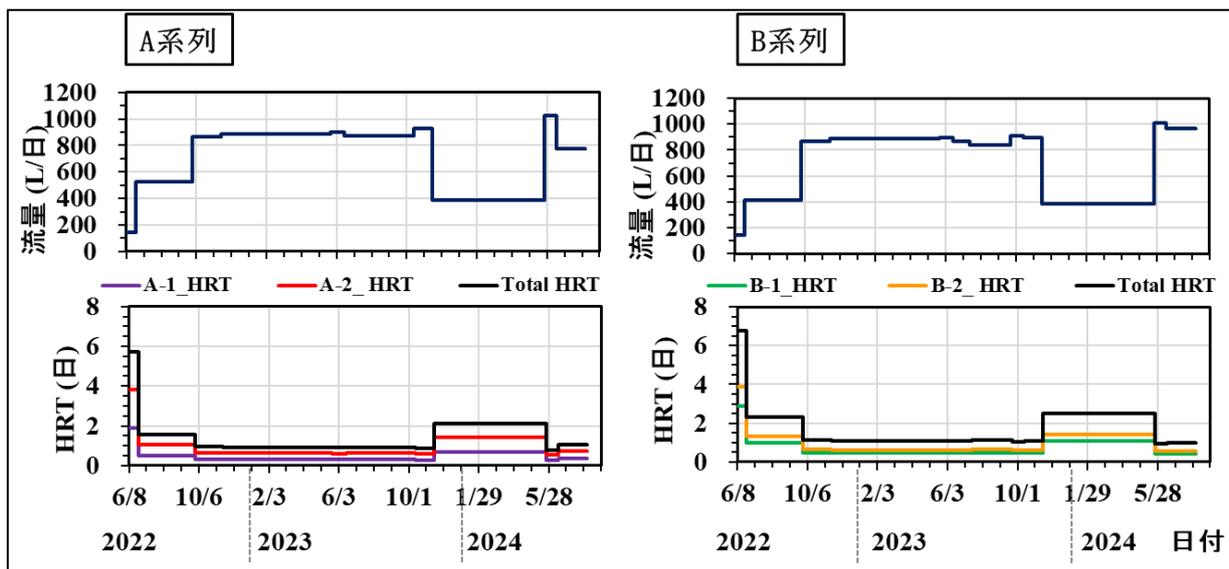


図 2-10 試験装置の運転条件 (2022.6~2024.8)

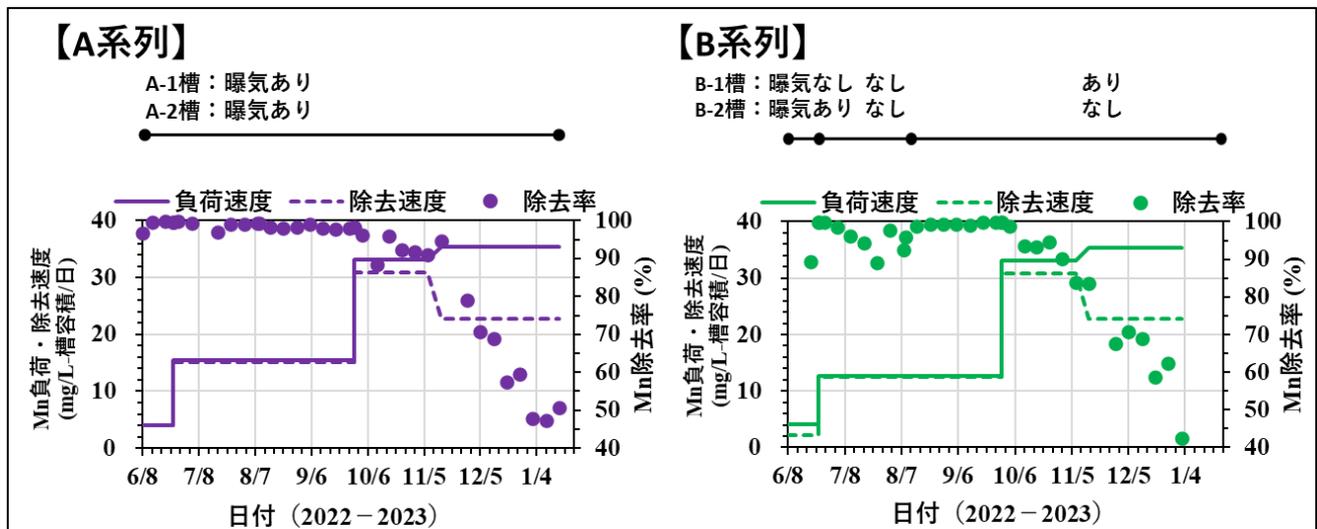


図 2-11 Mn 処理状況 (2022.6~2023.1)

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ことが分かった。その後も、第2槽と第3槽間の連結パイプの詰りが度々起こり、メンテナンスを実施した。

Znに関して、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2mg/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。前述のとおり、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。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残存濃度の関係性を図2-12に示した。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酸化物に取り込まれるが、このときの取り込みは、残存するMnイオンと競合関係にあると考えられ、高い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。本図からは、Zn残存濃度を2mg/L以下で維持するには、Mn残存濃度は概ね1mg/L以下に抑える必要がある。

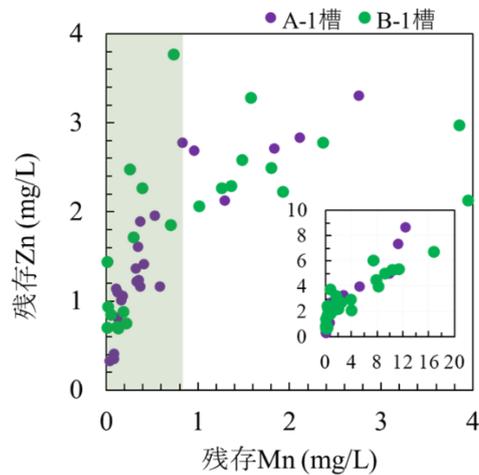


図 2-12 Znの流出特性（残存Mn濃度との関係）

図2-11に示したように、2022年11月中旬以降Mn除去率が急速に低下し、その後、2023年6月までの期間A-2槽、B-2槽の出口においてMn濃度は各々最大12mg/L、9mg/Lまで上昇した。この理由として、冬季の低水温によるMn除去性能の低下に加えて、石灰石を充填したA-1槽及びB-1槽内での目詰まりの影響が考えられた。槽内でMnスラッジが蓄積することで有効容積が減少し、HRTが設定値よりも短く（すなわち高負荷運転に）なっていた可能性がある。2023年6月にA-1槽及びB-1槽の石灰石を取り出して水洗し、余剰のMnスラッジを除去したところ、速やかにMn除去性能が回復した。

2023年11月～2024年5月の冬季運転では、HRTをA-1槽で0.7日（A系列全体で2.1日）、B-1槽で1.1日（B系列全体で2.5日）に設定し、Mn負荷を下げて検討した。この期間、A-1槽及びB-1槽のMn負荷速度はともに12～13g/m³/日、Mn除去速度は12g/m³/日（除去率94%以上）であり、この程度の負荷であれば冬季でもMnは十分に除去されていた。

2024年5月～8月の期間では、HRTをA-1槽で0.3～0.4日（A系列全体で0.8～1.1日）、B-1槽で0.4日（B系列全体で1.0日）に設定した。この間、残存MnはA-1槽で最大2mg/Lまで、B-1槽で最大6mg/Lまで検出されたがそれ以降は徐々に減少し、これらの残存MnもA-2槽及びB-2槽では

ば完全に除去できていた。A-1 槽及び B-1 槽の Mn 除去速度は 23~30 g/m³/日、除去率は 92%以上であり、比較的高い Mn 除去性能が得られた。

以上より、本年度は処理装置が稼働してから 4 年目になるが、長期にわたって Mn 除去を行うことができた。石灰石充填槽 (A-1 槽及び B-1 槽) における Mn 除去性能をとりまとめた結果を図 2-13 に示す。最大 Mn 除去速度は 33 g/m³-槽/日であった。

なお、A-1 槽において Mn 処理が十分に立ち上がるまで 1 カ月以上の期間を要した。別途行った室内試験によって、運転開始初期では回分式運転が有効であることが示された (文献 3 参照)。連続式運転では開始から 4 週間後の Mn 除去率は 14%に留まっていたが、同じ Mn 負荷になるように設定した回分式運転では 4 週間後に 67%の除去率が得られた。生物膜の ATP 含量の測定結果から、回分式では付着微生物のバイオマス量またはその活性が高く、このことが処理の立ち上りを早めたものと考えられた。

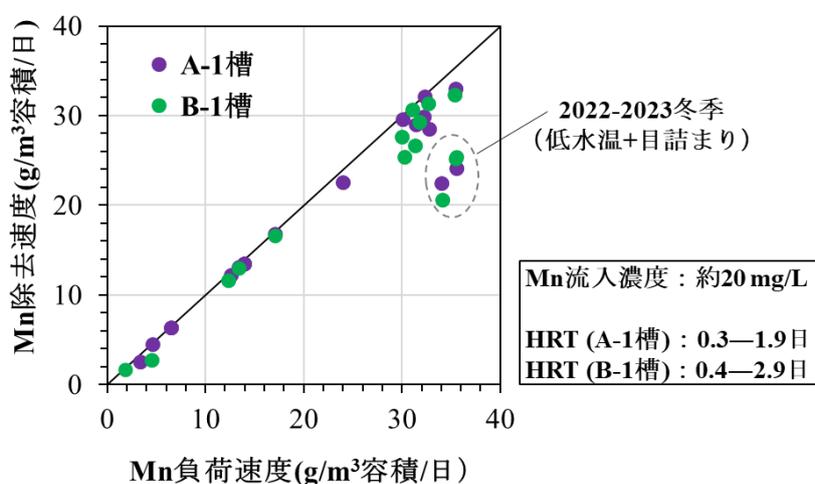


図 2-13 石灰石充填槽の Mn 除去速度 (2021.9~2024.8)

③ 槽内で沈積する Mn スラッジの性状

(i) 構造特性

処理プロセスで沈積した Mn 酸化物の特徴付けを行った。SEM 観察の結果、微生物形成した Mn 酸化物に特徴的なフレーク状構造をもつ球状粒子で構成されていた (図 2-14)。

得られた XRD パターンからは、バーネス鉱 ($\delta\text{-MnO}_2$) またはウッドルフ鉱 ($\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 様鉱物の生成が示唆された (図 2-15)。ウッドルフ鉱様酸化物の生成は、Mn 酸化に伴って Zn^{2+} が共沈したことを示している。

これらの試料について、X 線吸収分光法 (Zn K 端 EXAFS) で詳細に解析した結果では、流入 Zn の約 45% が共沈により、約 45% が表面吸着により、残り約 10% が炭酸塩 (ZnCO_3) として除去されていた (文献 6 参照)。さらに、処理槽内の Mn 酸化について地球化学モデルを作成して解析した結果からは、Mn 酸化は主として微生物反応によること、HRT が重要な運転因子であり、対象とした坑廃水では HRT 0.5 日の処理で Mn と Zn の排水基準値を満たすことが示されている (文献 6)。

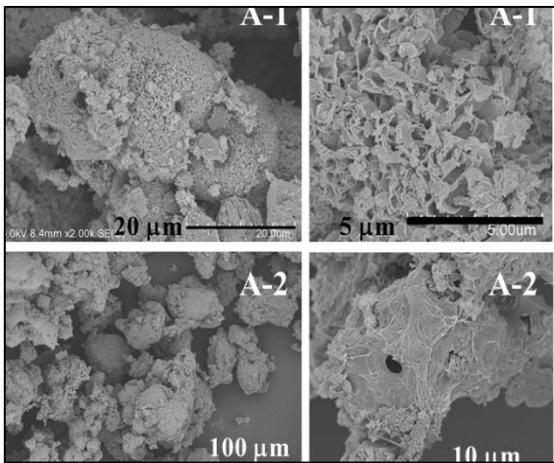


図 2-14 A-1 槽及び A-2 槽で沈積した Mn スラッジの SEM 像

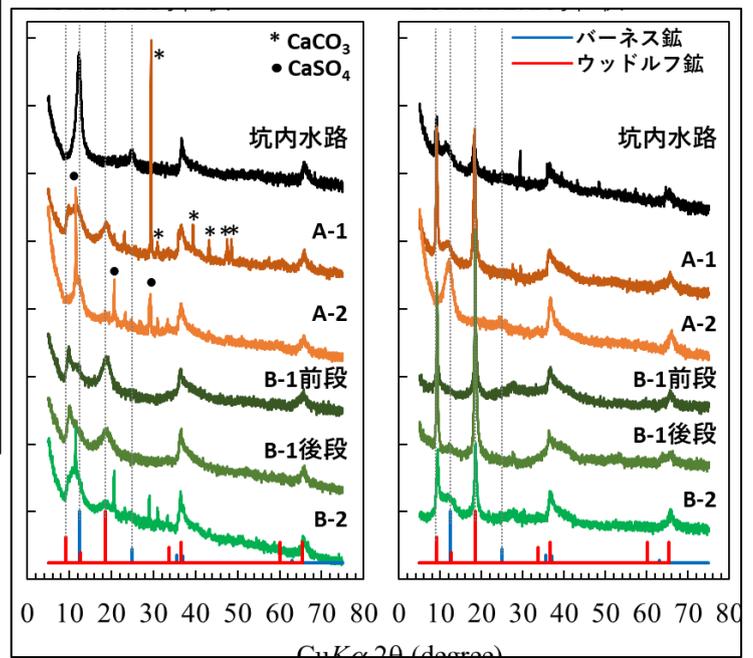


図 2-15 沈積した Mn スラッジの XRD パターン

(ii) Mn スラッジ発生特性

2020年に現地で実施した小規模試験（石灰石槽容積 26 L）で得られた知見として、Mn 酸化細菌を利用した接触酸化方式では、Mn スラッジ発生量の削減効果が見込まれた（図 2-16）。石灰石槽で発生した Mn スラッジを回収し、同じ鉱山の坑廃水処理施設で発生した中和処理殿物の性状と比較した。中和処理施設では他の坑廃水が合流した総合原水を処理しており、対象廃水の組成が異なるため厳密な比較は難しいが、主成分の Mn に着目するとおよその比較は可能である。その結果、Mn スラッジ発生量は乾燥重量ベースで 54%削減できると見積もられた。中和処理では中和剤、凝集剤の添加により余剰のスラッジが発生していると推察された。さらに、接触酸化方式で発生する Mn スラッジの高い沈降性を考えると、脱水ケーキの含水率の観点でも優位性が生じる可能性がある。

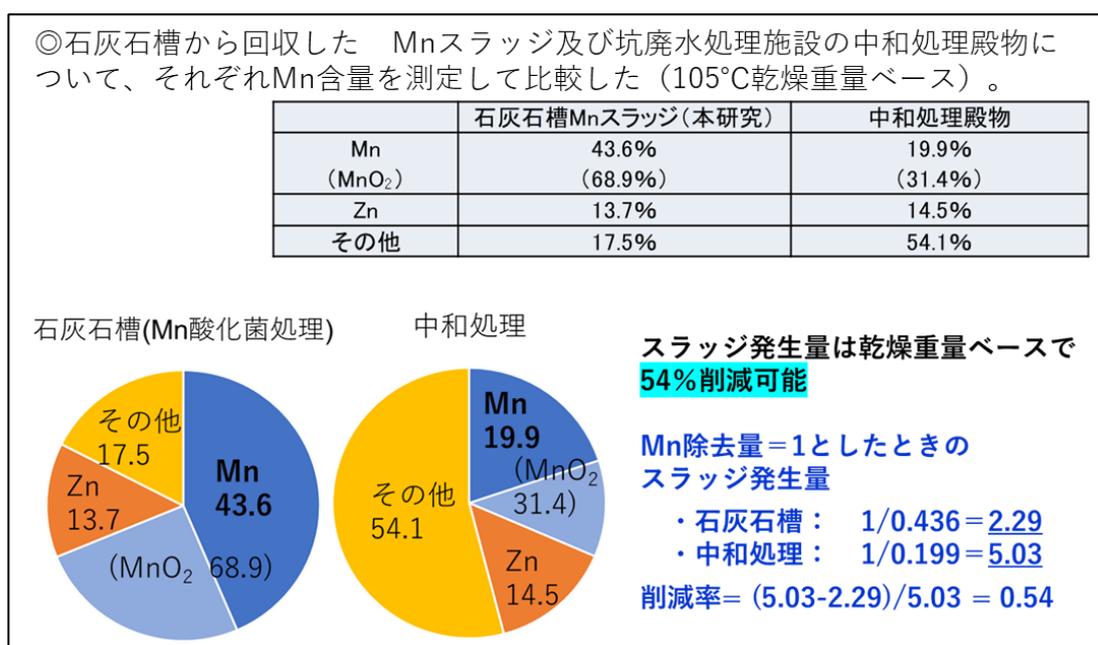


図 2-16 Mn 酸化細菌を利用した接触酸化処理方式における Mn スラッジ発生量の削減効果

④ Mn 除去に關与する微生物群

2021 年に実施した A-1 槽及び A-2 槽内の微生物の培養実験により、各処理槽において、Mn 酸化細菌は全従属栄養細菌数の 0.3~3% であると見積もられた。さらに、Mn 酸化細菌の分離培養を行った結果、*Pseudonocardia* 属、*Blastococcus* 属、*Variovorax* 属、*Asprobacter* 属、*Hyphomicrobium* 属、*Tabrizicola* 属に分類される従属栄養 Mn 酸化細菌が得られた。アンプリコンシーケンス解析によって、これらの分離株またはその近縁種の存在割合を調査した結果、各処理槽で 0.3~3% であり、希釈平板法の結果とよく一致していた。多様な従属栄養 Mn 酸化細菌が細菌群集の一面を占めていることがわかった。

A-1 槽及び A-2 槽の Mn スラッジのショットガンメタゲノムシーケンス解析を行った結果、A-1 槽の細菌群集の 33% 及び A-2 槽の細菌群集の 4% を占める細菌群が、以下の 2 つの機能を有することが示唆された (図 2-17)。①細胞外電子伝達系を有し、固相から電子を取り込んでエネルギー代謝を行う。②獲得したエネルギーを使い、CO₂ を固定する。特に前段の A-1 槽で独立栄養性の細菌群が優占していると考えられ、CO₂ 固定の働きにより、処理槽内に有機物が供給されていると考えられた。このような微生物生態系が構築されることにより、有機物が乏しい坑廃水中において、多様な従属栄養 Mn 酸化細菌が増殖していると考えられた。なお、独立栄養性と見られる細菌群はそのエネルギー代謝経路から、Mn(II, III)→Mn(IV) の酸化過程でエネルギーを獲得していると考えられ、主要な Mn 酸化細菌として機能している可能性がある。なお、既知の独立栄養 Mn 酸化細菌として唯一報告されている '*Ca. Manganitrophus noduliformans*' はその近縁種も含め、上記の処理槽では検出されなかった。

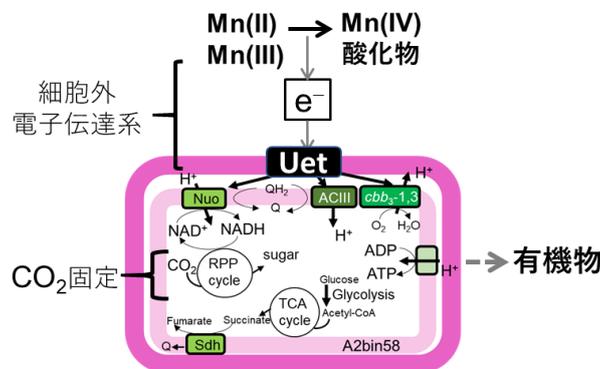


図 2-17 A 系列処理槽で優占する細菌において推定された Mn 酸化機能

2.5 得られた知見と課題

(1) 得られた知見

- Mn 酸化細菌を利用した接触酸化方式の現地試験を反応槽容積 700 L の規模で実施し、有機物供給を行わずに坑廃水中の Mn 及び Zn を高度に除去することができた。
- 石灰石充填槽に対して HRT 2 日で通水した結果、48 日程度で処理が立ち上がり、その後、HRT を 0.5 日まで短縮しても 97% 以上の Mn 除去率が得られた。
- 別途実施された室内試験の結果から、運転開始初期では回分式運転を行うことで、処理の立ち上がりに要する時間を短縮できる可能性が示された。
- 冬季は水温低下によって処理性能が低下するが、石灰石充填槽において HRT 1 日で運転することで、Mn 負荷速度 12~13 g/m³/日に対して Mn 除去速度 12 g/m³/日（除去率 94% 以上）が得られた。
- 本試験で得られた石灰石充填槽の Mn 除去速度は最大で 33 g/m³-槽/日であった。
- Mn 酸化物の生成に伴って、Zn は吸着・共沈反応によって除去された。Zn 除去量としては、Mn 酸化物 (MnO₂) : 1 mol に対して Zn : 0.28 mol と算出された。
- 処理水の Zn 残存濃度を 2 mg/L 以下で維持するには、Mn 残存濃度は概ね 1 mg/L 以下に抑える必要があった。
- 処理槽で沈積する Mn スラッジは、バーネス鉱またはウッドルフ鉱様であった。中和処理殿物で発生する Mn スラッジと比較して Mn 含量が高いため、Mn スラッジ発生量は乾重ベースで 54% の削減効果が見込まれた。
- Mn 除去機構として、有機物に乏しい坑廃水中において、独立栄養性 Mn 酸化細菌と従属栄養性 Mn 酸化細菌が協同的に働くことが示唆された。

(2) 課題

- 過曝気状態では Mn 処理が立ち上がらず、曝気を停止すると Mn 除去が進行するようになった。過剰の曝気は処理性能の低下を招く可能性が示されたため、その要因を明らかにするとともに、最適の曝気量を検討する必要がある。
- 石灰石充填槽では、Mn スラッジの蓄積による処理性能の悪化が示されたため、目詰まり時の処理特性を十分に把握する必要がある。さらに、処理槽間の接続パイプ内や定量ポンプ内の目詰まりも生じており、Mn スラッジの蓄積に対するメンテナンス方法を検討する必要がある。目詰まりが起こりにくい処理槽構造の開発も課題である。
- 冬季の低水温時に Mn 処理性能が低下するため、低水温時の処理の効率化が求められる。
- 生物処理を維持管理するため、さらには処理の効率化を図るために、Mn 酸化を担う微生物について十分な情報を収集する必要がある。Mn 酸化を担う細菌群をモニタリングする手法の確立も課題である。

【本 PT 試験に関連する発表論文】

① 室内での基礎実験

- 1) K. Sunouchi, M. Watanabe, K. Okano, Y. Masaki, M. Sakoda, N. Miyata, Removal of Mn(II) and Zn(II) ions from synthetic mine drainage using a laboratory-scale Mn(II)-oxidizing bioreactor, *Japanese Journal of Water Treatment Biology*, 58, 1, 25-34 (2022)
- 2) N. Miyata, R. Suganuma, K. Sunouchi, K. Okano, S. Fuchida, M. Watanabe, M. Fujibayashi, Y. Sato, C. Tokoro, Biological Mn(II) oxidation under organic substrate-limited conditions and its application in mine drainage remediation. *Biochem. Eng. J.*, 203, 109187 (2024)
- 3) O. Gotore, M. Watanabe, K. Okano, N. Miyata, T. Katayama, T. Yasutaka, Y. Semoto, T. Hamai, Effects of batch and continuous-flow operation on biotreatment of Mn(II)-containing mine drainage, *J. Environ. Sci.*, 152, 401-415 (2025)

② 現地試験

- 4) 宮田直幸、渡邊美穂、オベイ・ゴトレ、岡野邦宏、トゥム・セレイロワット、片山泰樹、保高徹生、マンガン酸化細菌による坑廃水処理：有機物無供給で機能する新しい微生物利用技術の開発、環境と測定技術、印刷中 (2025)
- 5) M. Watanabe, S. Tum, T. Katayama, O. Gotore, K. Okano, S. Matsumoto, T. Yasutaka, N. Miyata, Accelerated manganese(II) removal by in situ mine drainage treatment system without organic substrate amendment: metagenomic insights into chemolithoautotrophic manganese oxidation via extracellular electron transfer, *J. Environ. Chem. Eng.*, 12, 5, 113314 (2024)
- 6) S. Tum, T. Katayama, N. Miyata, M. Watanabe, Y. Hashimoto, M. Nishikata, T. Yasutaka, Geochemical insights and model optimisation for pilot-scale passive treatment of manganese and zinc in a legacy mine in Japan, *Heliyon*, 10, 22, e40363 (2024)

3 (参考3) ② 鉱山 (人工湿地型/Pb、Zn、Cd、Cu)

3.1 鉱山の概要

- 鉱種 : Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Fe
- 義務者不存在
- 処理方法：消石灰、凝集剤を用いた中和処理
- PT 試験実施の経緯

年	経緯
平成 30 年 (2018 年)	人工湿地型を活用した PT プロセスの実証試験を開始 (経済産業省の「休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化調査研究事業」の一環として、水路型設備による試験を実施) 通水量：約 3 L/min
令和 4 年 (2022 年)	人工湿地型を活用した PT プロセスの実規模相当実証試験を開始 (経済産業省の「休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化技術調査事業」の一環として、水槽型設備による試験を実施) 通水量：約 20~40 L/min

3.2 気象の概要

② 鉱山付近の気象庁の観測所における平年値 (1991~2020) は図 3-1 に示すとおりである。冬季の平均気温はマイナスを記録し、最深積雪が 100 cm を超える月がある。

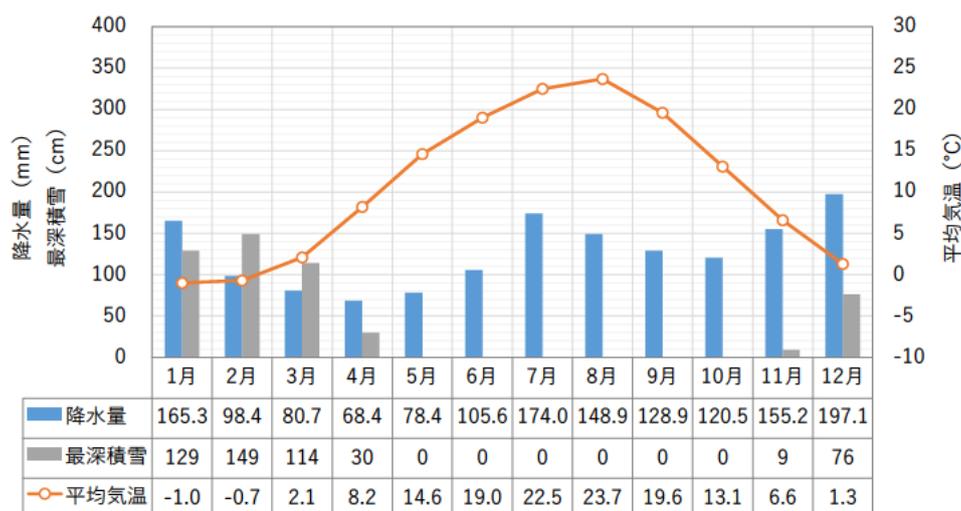


図 3-1 気象データの平年値 (1991~2020)

(気象庁 HP より作成)

3.3 坑廃水の概要

処理対象とした坑内水の水量は平均約 77 L/min (JOGMEC 調査) で、平成 30 年度~令和 6 年度の水質は表 3-1 のとおりであり、pH、Zn、Cu、Pb、Cd 濃度が排水基準値を超過している。

表 3-1 流量及び水質 (2019/4~2025/3)

	流量(L/min)	pH(-)	Fe(mg/L)	Zn(mg/L)	Cu(mg/L)	Pb(mg/L)	Cd(mg/L)
平均	77	4.1	1.9	19	9	2.1	0.21
最高値	235	5.2	37	52	26	4.3	0.54
最低値	35	3.2	0.1	9.4	3.6	0.7	0.11

3.4 PT の概要

(1) 水路型

前段に石灰石水路、後段に pH 上昇水路（中和剤としてコンクリート廃材の PAdeCS を充填した）を組み合わせた開放型水路を用いて、通水試験を実施した。

処理フローは図 3-2 のとおりである。pH 4 程度の坑廃水原水は、石灰石水路を通過させて pH 6 程度に中和した後、pH 上昇水路にて pH を 8~10 程度に上げて溶存金属を析出除去させる。

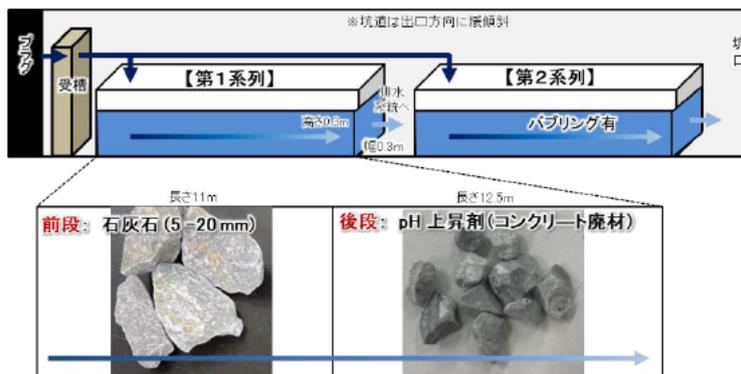


図 3-2 試験概要（前段に石灰石、後段にコンクリート廃材を充填した水路）

① 石灰石水路

(i) 目的

酸性坑廃水を対象とした場合、石灰石水路に通水すると pH を 6 程度まで上昇できる。また、石灰石から炭酸水素イオンが溶出するため、後段の pH 上昇水路へ炭酸水素イオンを供給することができる。炭酸水素イオンが供給されれば、炭酸塩として溶存金属を析出させることが可能なため、水酸化物で析出させるよりも低い pH で処理できる利点がある。

(ii) 試験方法

- 水路サイズ：12 m×0.3 m×0.3 m
- 石灰石充填量：約 0.5 m³
- 石灰石サイズ：5/20 mm
- 想定流量：10 L/min

設備全景	開始直後	半年後（褐色の鉄殿物）

(iii) 試験結果

毎分 2.3 L で通水試験した際の石灰石水路通過後の pH 経時変化を図 3-3 に示す。原水は試験期間中 pH 3.9 程度で推移し、石灰石槽通水後の pH は 6 程度を推移した。石灰石通水後は約半年間は安定的に pH 6 程度を継続維持できることが確認された。定期的なメンテナンスを実施すれば、このまま長期間安定的に pH 6 程度を維持可能と考えられる。

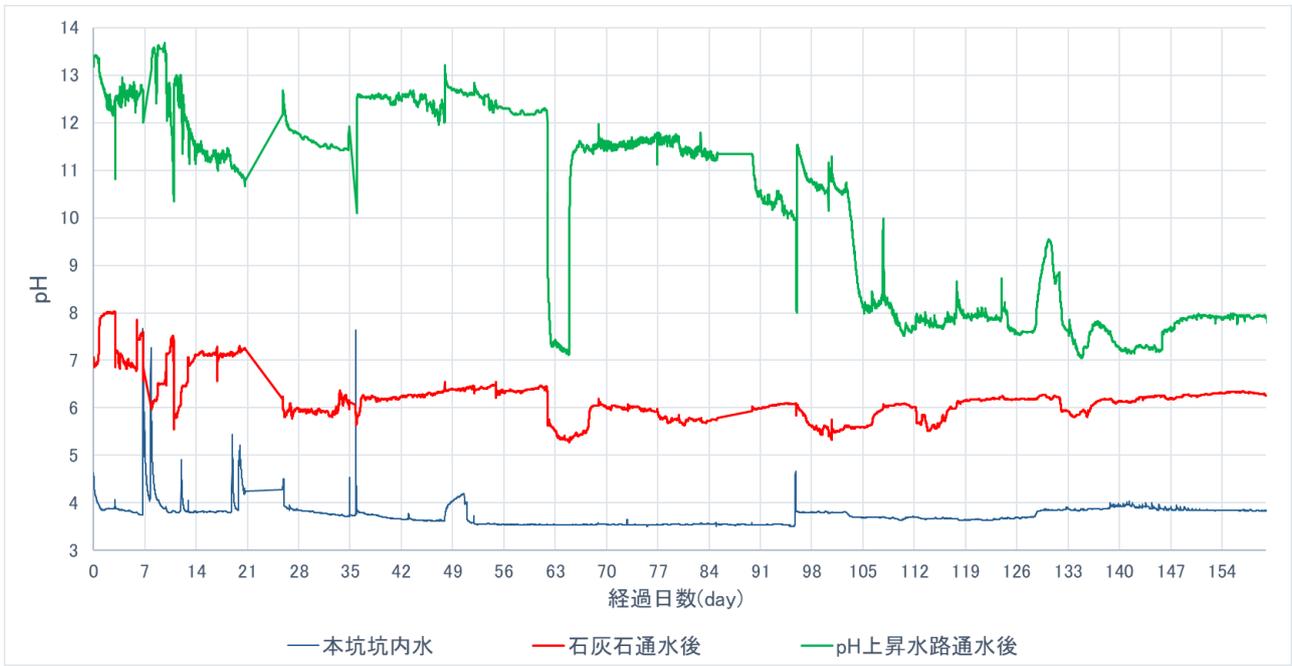


図 3-3 水路通過後の pH 経時変化

同様に、毎分 2.3 L で通水した際の石灰石通水後の炭酸水素イオン濃度変化を図 3-4 に示す。通水初期には高い値を示し、その後も 3 か月間程度は 15 mg/L 程度以上溶出維持できることが確認された。なお、バッチ試験からは、15 mg/L 程度供給できれば、溶存金属を炭酸塩の形態として十分析出除去できることが確認されている。

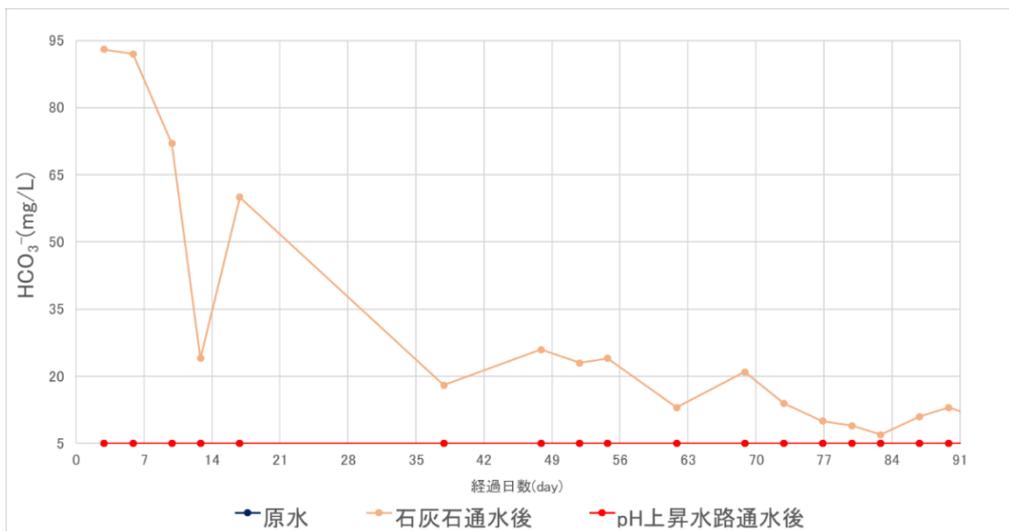


図 3-4 水路通過後の HCO₃⁻濃度変化

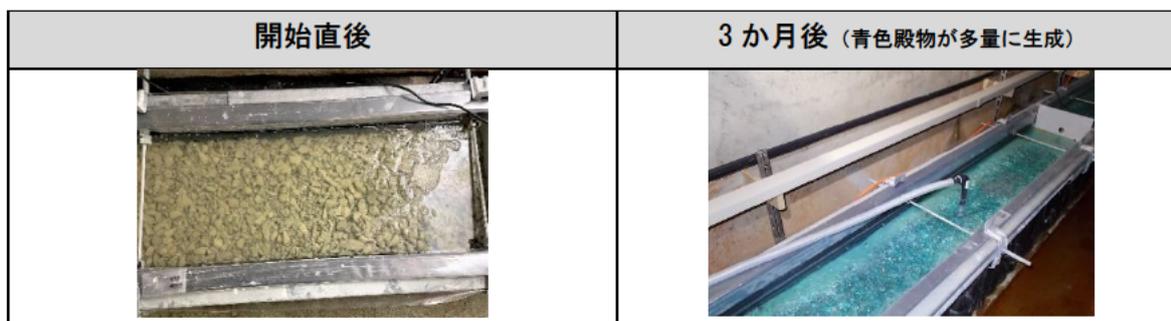
② pH 上昇水路（コンクリート廃材充填）

(i) 目的

コンクリート廃材を用いて pH を上昇させ、溶存金属を除去する。対象金属を Cu、Pb、Zn、Cd とした場合、全ての重金属イオンを水酸化物の形態で除去するためには pH 10 程度まで上昇させる必要がある。しかしながら前段に石灰石水路を設けたことによって、pH 上昇水路の原水には石灰石由来の炭酸水素イオンが 15 mg/L 程度溶存している。その炭酸水素イオンによって、各溶存金属の一部は炭酸塩として除去することが可能であり、pH 10 より低い pH 帯で全ての重金属イオンを排水基準値以下に除去することをねらうものである。

(ii) 試験方法

- 水路サイズ：12 m×0.3 m×0.3 m
- PAdeCS 充填量：約 0.5 m³
- PAdeCS サイズ：10/20 mm
- 想定流量：10 L/min



(iii) 試験結果

pH 上昇水路では pH 8.5 程度まで高めて同値付近を維持できることが理想であるが、処理手法上、精密な調整は困難であるため、pH 8.5～10 程度を目標 pH として連続通水試験を実施した。試験期間中における pH 上昇水路通過後水の pH 経時変化を図 3-5 に示す。試験開始から 2 か月間は pH 11～13 と目標よりも高めで推移し、その後 pH 10～11 台に低下、試験開始から 3.5 か月経過後には pH 7～8 台に急落し、同値付近を 1.5 か月間程度維持した。これは、PAdeCS と処理対象水中の溶存金属が反応して生じる析出物により同材表面が徐々に被膜され、これに伴い pH 上昇効果が低下したことを示している。図 3-6～図 3-9 は、処理原水、石灰水路通過後水、pH 上昇水路通過後水の pH と溶存金属濃度（Zn、Cu、Pb、Cd＝処理対象金属元素）の関係をプロットしたものであるが、これによると、pH 上昇水路通過後において、およそ pH を 8.5 以上に上昇させることができれば、全ての溶存金属濃度を排水基準値以下まで低減することが可能であることがわかる。課題は、PAdeCS の pH 上昇効果が長期間継続しないこと、析出物により設備の流路が頻繁に閉塞する懸念があることであり、高頻度または労力を要するメンテナンスが必要とならない設備構造とする必要がある。

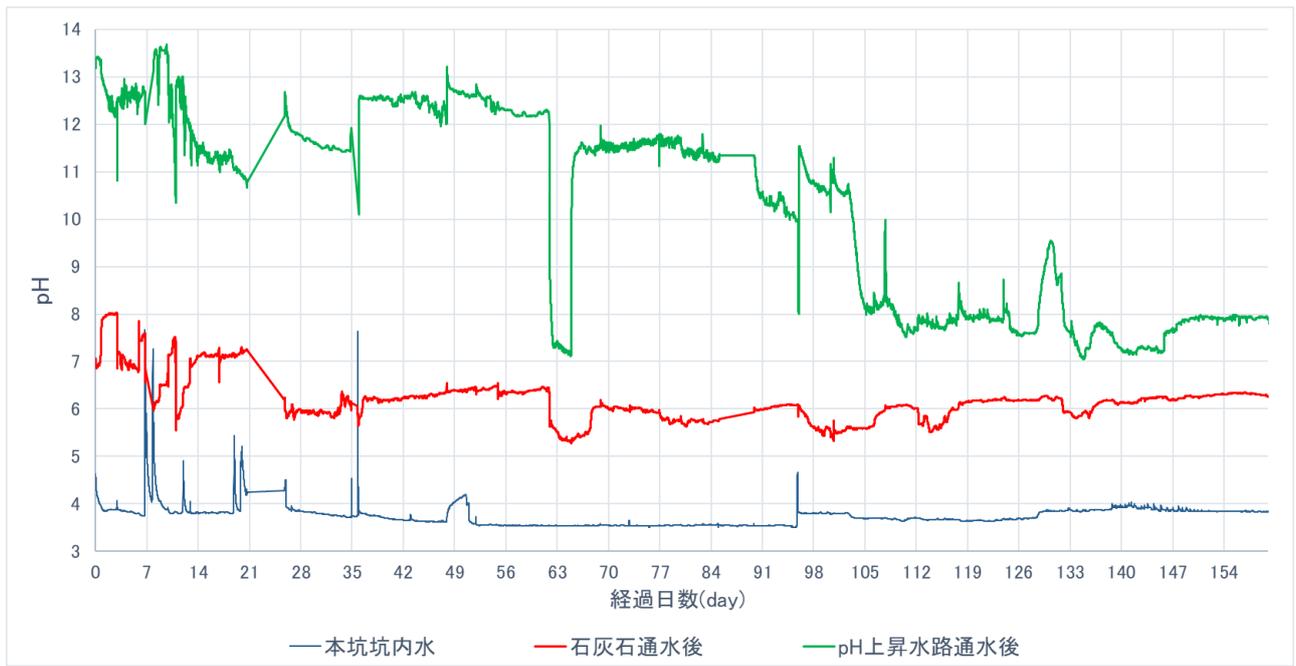


図 3-5 水路通過後の pH 経時変化 (再掲)

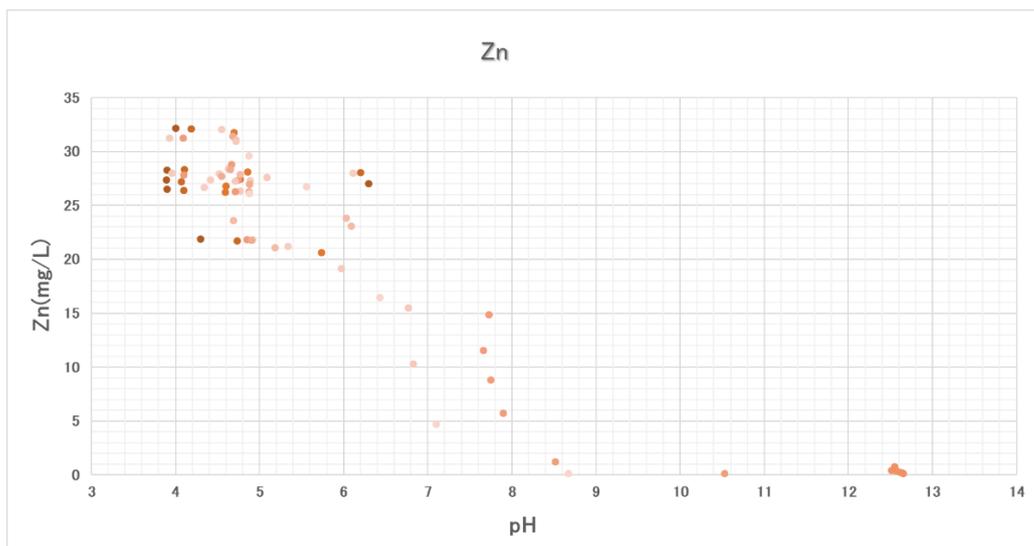


図 3-6 Zn 濃度と pH の関係

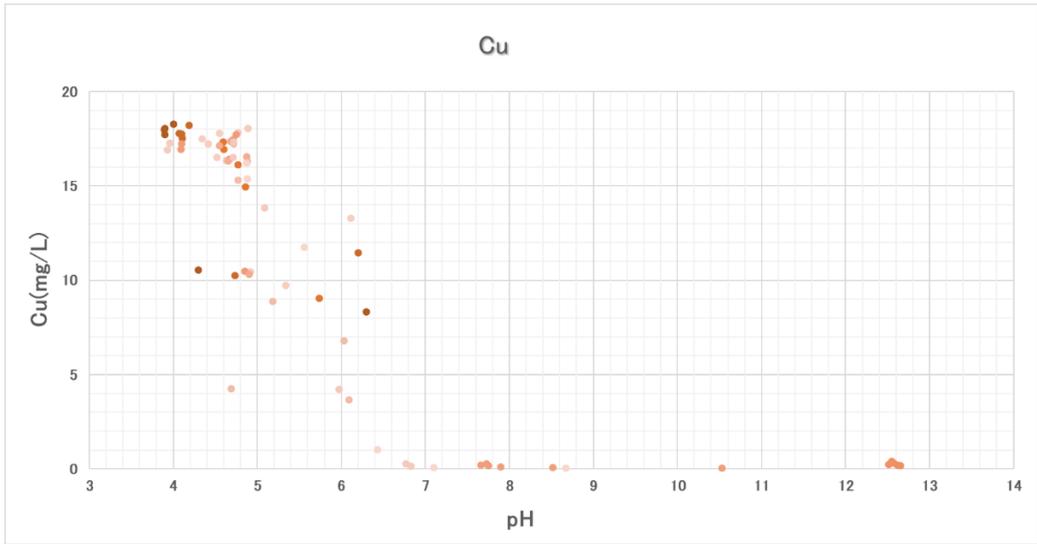


図 3-7 Cu濃度と pH の関係

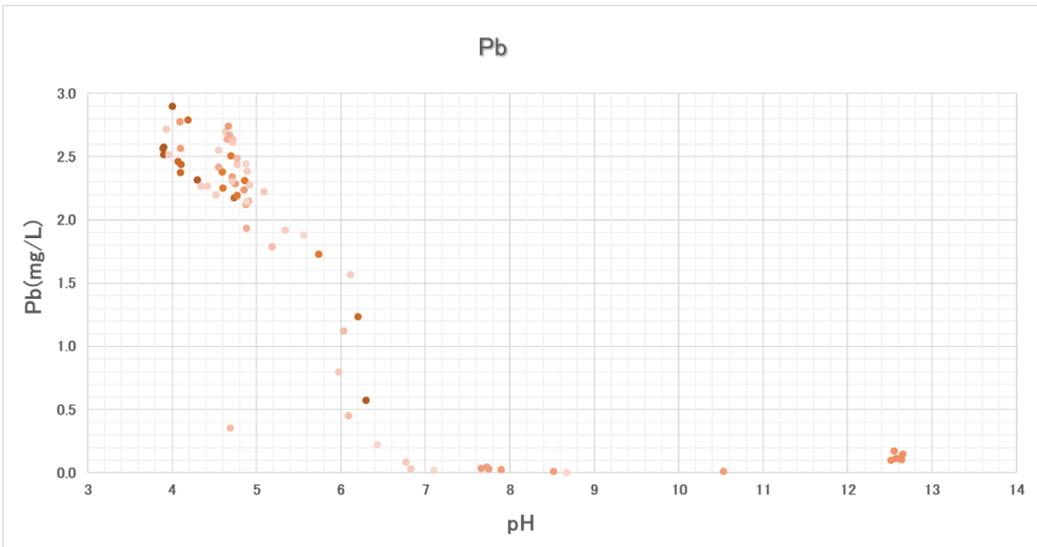


図 3-8 Pb濃度と pH の関係

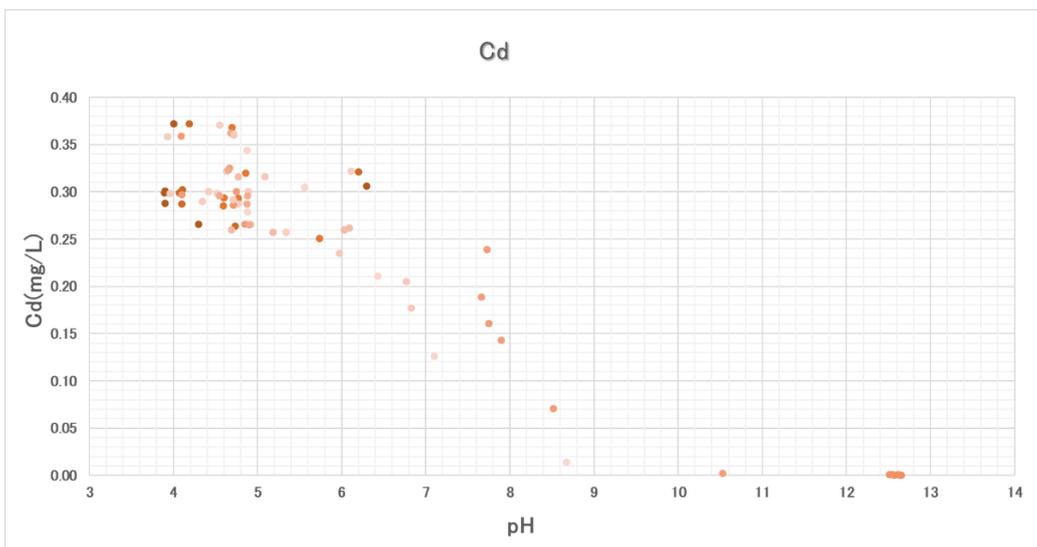


図 3-9 Cd濃度と pH の関係

(2) 水槽型

(i) 目的

水路型 PT 試験の結果、析出物による PAdeCS 表面の急速な被膜、析出物蓄積による流路閉塞が課題として挙げられたことを踏まえて、PT 設備を水槽型として、ドレーン可能な重力方向への浸透流れとする連続通水処理試験を実規模スケールで実施した。設備概観は図 3-10 に示すとおりであり、低温期における保温のため半埋設構造としている。また、生成殿物を捕捉しつつ一定の透水性も確保することをねらい、構造材(ウッドチップまたはもみがら)と PAdeCS の混合物を槽の内容物として充填した。

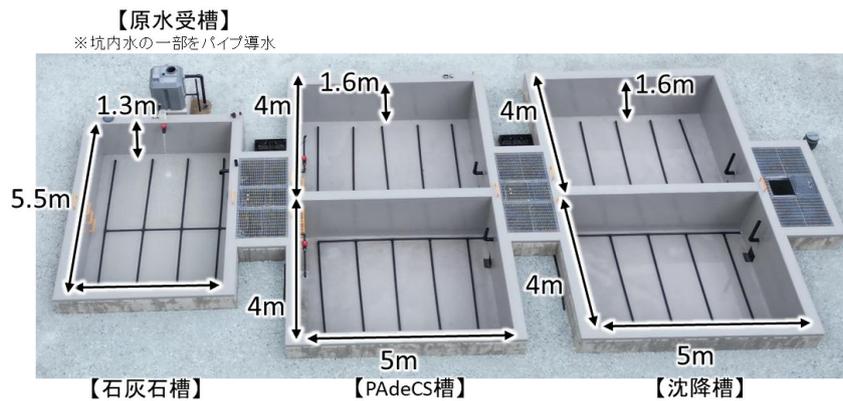


図 3-10 実規模実証試験設備概観

(ii) 試験方法

- プロセス：原水→石灰石槽→PAdeCS 槽 (→沈降槽)
- 水槽サイズ：図 3-10 のとおり
- 各槽初期設定条件：図 3-11 のとおり

※反応槽 1 は通水開始 11 か月後に滞留時間を 12 時間、その 2 か月後に 24 時間に変更

※反応槽 2 は 8 か月間試験実施。その後 PAdeCS+もみがら混合物 (体積比 1 : 1) に入れ替えて、滞留時間 12 時間で試験再開。

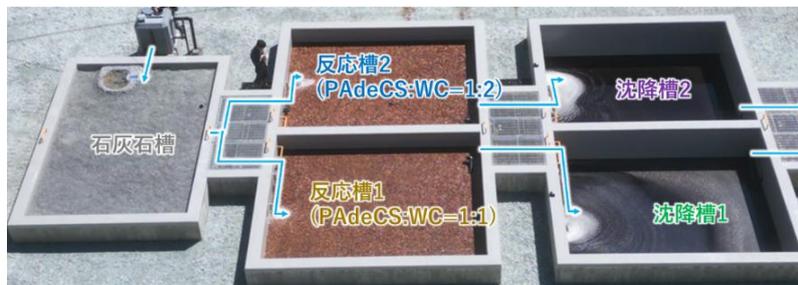
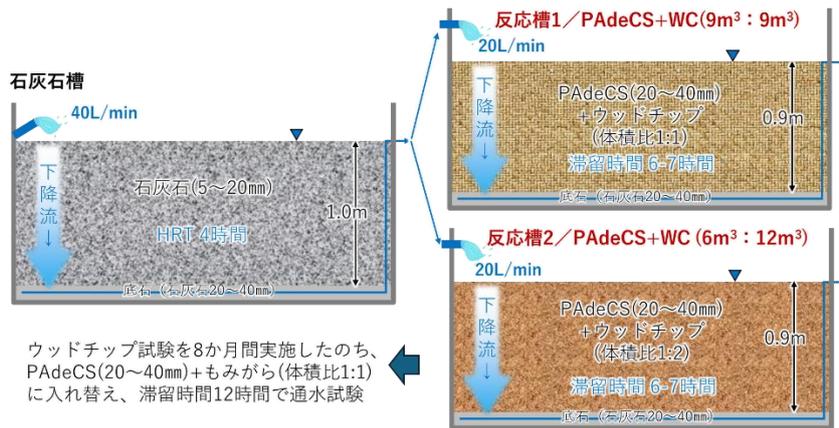


図 3-11 実規模実証試験の概要

(iii) 試験結果

試験結果を図 3-12 及び図 3-13 に示す。反応槽 1 については、通水開始 4 か月後までの試験初期において pH 12 から 11 へ緩やかに低下し、その後 1 か月間で pH 7 付近まで急落した。pH 11 台を維持していた期間の処理後水金属濃度に着目すると、Zn、Cu、Pb、Cd 全ての元素で溶存濃度は排水基準値以下で推移したものの全濃度は同基準値以上であり、これは析出した金属成分が PAdeCS 槽内で十分捕捉されず流出したことを示している。

pH 急落後は特に Zn、Cd の析出度合いが低下し、全濃度、溶存濃度ともに大きく基準値を超過したことから、主に槽下部に残る未反応 PAdeCS を槽全体に分散させるために重機で内容物を 2 度攪拌したところ、金属濃度は全濃度、溶存濃度ともに攪拌前より低下したが、長期間の pH 改善効果は認められず、特に Zn、Cd の全濃度は排水基準値を下回ることはなかった。

なお滞留時間を 7 時間から 12 時間に変更すると、全ての元素の全濃度及び溶存濃度が基準値を下回ったが、2 か月程度で pH 低下が起これり、Zn、Cd 濃度は原水レベル近くまで上昇した。その後、表層 20 cm まで人力攪拌し、滞留時間を 24 時間に設定すると、再び pH は 10 台まで上昇し、全ての元素で全濃度が排水基準値を下回ったが、やはり数か月後には pH は低下傾向で推移し、pH 8.5 付近を下回ったあたりから Zn、Cd 濃度は大きく上昇した。この対応として、通水開始 21 か月後に表層 50 cm を人力攪拌したが、pH は 7 から 9 台への小幅な上昇に留まり、1 か月程度で pH 8 前後まで低下した。ただし Cd 以外の金属元素の全濃度は排水基準値以下となった。ちなみに、先述のとおり Zn、Pb、Cd については理論的に pH 10~11 付近で水酸化物として析出するが、処理後水 pH が同値以下となった期間でも、溶存濃度は原水レベルを下回っており、前段の石灰石槽で供給される炭酸水素イオンとの反応による析出など、水酸化物として析出する以外の形で処理対象水中から除去されたと推測された。

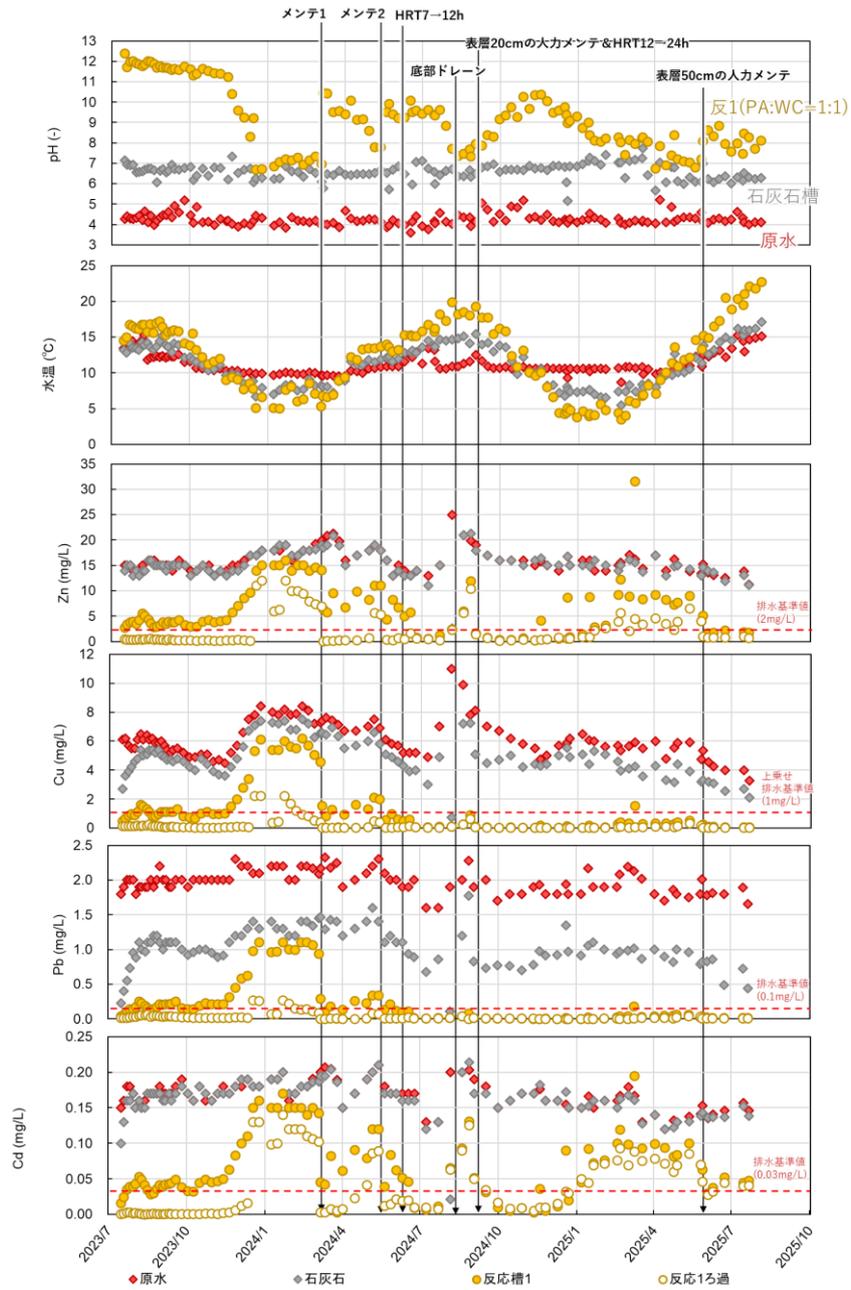


図 3-12 規模実証試験の結果（反応槽 1 処理後水）

反応槽 2 について、PAdeCS とウッドチップを体積比 1 : 2 で混合した条件で行った試験では、反応槽 1 の試験と比較して通水開始からの pH 挙動に違いがあるものの、試験開始当初 pH 12 程度であったものが 4 か月経過後に pH 7 付近まで低下する傾向は同様であった。また、溶存濃度が試験開始当初は排水基準値以下であったところ、pH 急低下に伴い同基準値を上回った点、また、全濃度は原水レベルより低くなるものの、試験開始当初から同基準値を超過しており、槽内で析出した殿物が捕捉しきれていない点も反応槽 1 と同様であった。以上より、ウッドチップを構造材として混合した PAdeCS 槽については、できるだけメンテナンス頻度を低くし、槽内 pH を安定的に 8.5 以上で保つためには、滞留時間を 24 時間程度は確保することが望ましく、特に通水初期においては析出物が流出するため後段にこれを捕捉するプロセスが必要となると考えられた。ちなみに本試験では PAdeCS 槽後段に設置した沈降槽（何も充填していない単純な水槽）で処理後水を滞留させて析出物の沈降分離を試みたが、全濃度は低下するものの溶存濃度レベルには至らず概ね排水基準値を上回った。

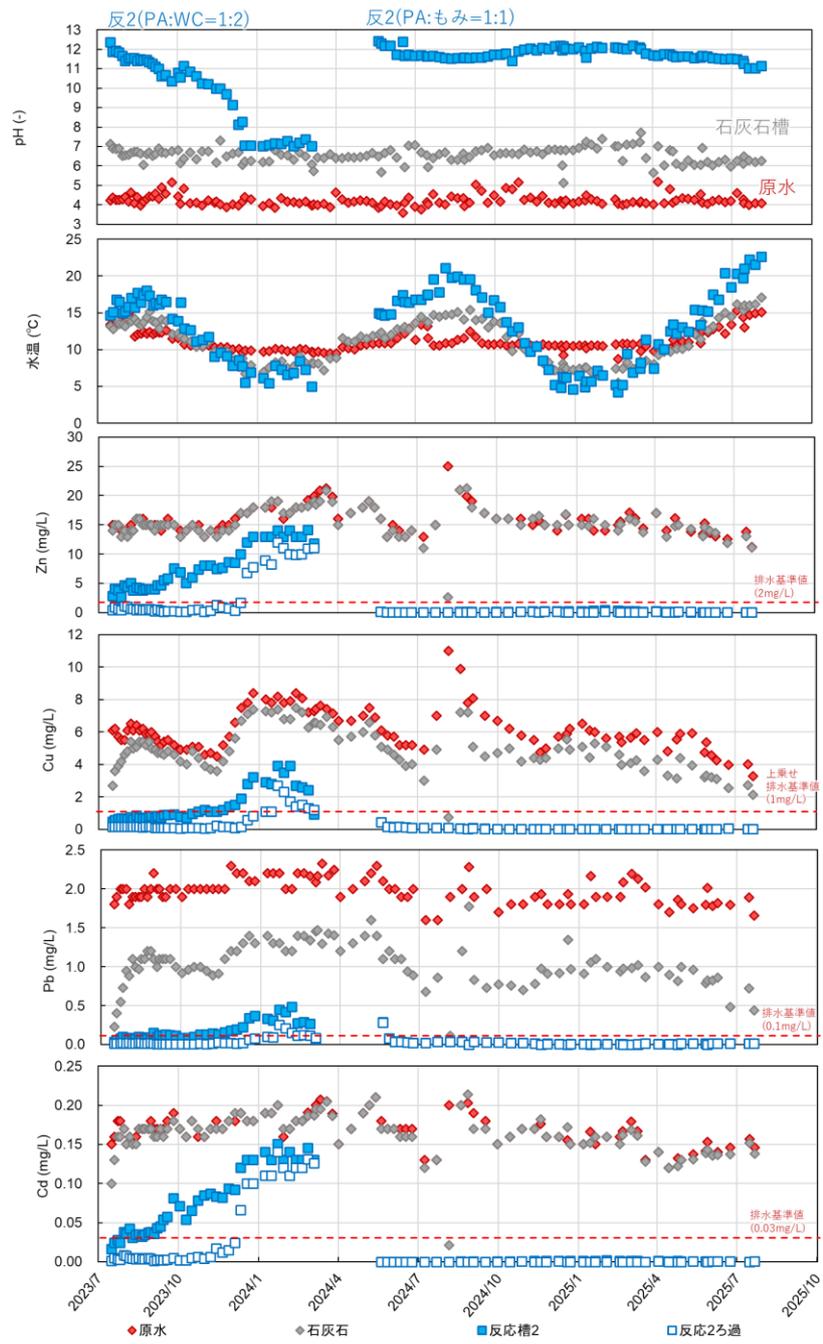


図 3-13 実規模実証試験の結果（反応槽 2 処理後水）

他方、ウッドチップ混合物の試験終了後に行ったもみガラ混合物の試験では、1年間以上メンテナンスなしで、槽内 pH が 11 以上で保たれ、全ての処理対象金属元素の全濃度が排水基準値を下回るレベルで推移するなど良好な結果を得た。なお本試験を実施するにあたっては、図 3-14 に示すように反応槽の深度方向に一定間隔で採水管を配置し、槽内部の水質変化も把握している。



図 3-14 もみガラ+PAdeCS 混合物への入れ替えと深度別採水管の配置

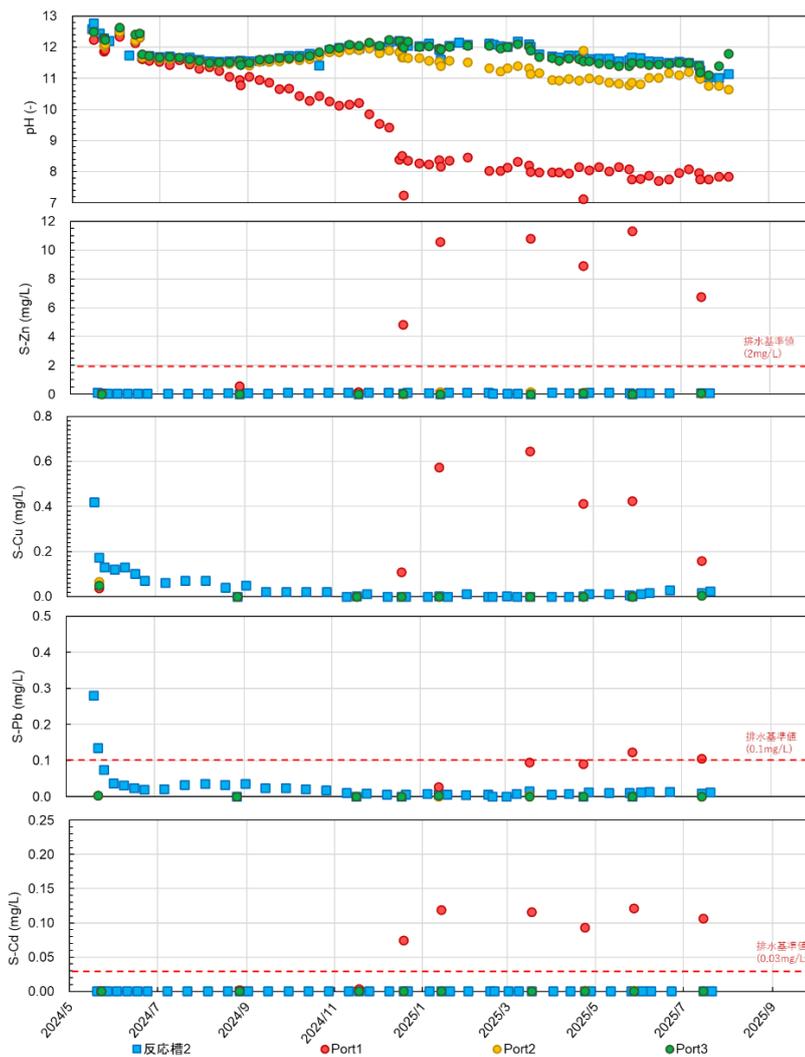


図 3-15 実規模実証試験の結果（反応槽 2 処理後水）

図 3-15 のとおり pH は Port1 で比較的大きく変化しており、通水開始当初 pH 12 台であったものが 7 か月経過後に pH 8 付近まで低下し、全ての金属元素の溶存濃度が上昇した。この結果は表層から 25 cm 深さまでの PAdeCS が先行して溶存金属成分の析出に作用し、PAdeCS の表面被覆が進行したことを示している。通水開始 14 か月経過後現在、表層から 50 cm までの部分でも溶存金属の析出及び蓄積が生じていると推測されるが、Port2 の pH はゆるやかな下降傾向にあるものの pH 10 台後半で推移しており、槽全体としての処理機能はメンテナンスを実施せずとも引き続き維持されるものと考えられる。

3.5 得られた知見と課題

- 石灰石とコンクリート廃材 (PAdeCS 等) を組み合わせた PT により、高濃度の Zn や Cd を含む酸性坑内水を中和処理できることを実証。本手法は非バイオプロセスであり、特に冬季の処理など低温下であっても処理性の著しい低下は起こらないため、硫酸還元プロセスの導入が難しい現場に適用できる。ただし安定的に排水基準値以下まで金属濃度を低下させるには系内 pH を 8.5 程度以上に維持することが必要となる。
- 水路型 PT における前段の石灰石水路では、滞留時間を 2 時間程度確保すれば、pH を 6 程度に上げることができ、6 か月以上メンテナンスなしで処理継続可能であることを確認。また、水酸化物としてだけでなく炭酸塩としても溶存金属を析出させるために必要な HCO_3^- が供給可能であることも把握。ただし原水中に溶存鉄が多く含まれる場合は、生じた Fe 析出物による水路閉塞を防ぐため、前段に鉄酸化槽を設置するなど対応が必要となる可能性がある。
- 後段の pH 上昇水路 (PAdeCS 充填水路) では、滞留時間を 2 時間程度確保することで、pH を十分に上昇させ、処理対象元素である Zn、Cu、Pb、Cd を除去できることを把握。ただし、析出物により流路が閉塞する懸念があること、PAdeCS のみ水路に充填すると、同材表面への析出物の急速な被膜で処理に必要な pH が長期間維持されないことから、ドレーン機能を有する設備構成としたり、比表面積の大きい構造材を混合充填したりするなど対策が必要となる。
- 重力方向へ通水する水槽型 PT における前段の石灰石槽では、滞留時間 4 時間程度に設定したところ、2 年間以上メンテナンスなしでも処理後水 pH が 6~7 程度を維持することを確認 (この間、析出物による閉塞なし)。
- 後段の PAdeCS 槽については、PAdeCS+もみがら混合物を体積比 1 : 1 で充填し、滞留時間 12 時間で通水処理したところ、メンテナンスなしで 1 年以上、処理に必要な pH を保つことができ、Zn、Cu、Pb、Cd を排水基準値以下まで除去することができた (析出物の槽外への流出もなし)。
- 水路型、水槽型いずれにしても、溶存金属を排水基準値以下まで処理するためには、系内 pH を 8.5 以上に維持する必要があるが、また設備構成上、特に通水開始時など、溶存金属の析出に直ちに使われない設備下流側の PAdeCS からのアルカリ溶出によって過剰な pH 上昇が起こるが、これをコントロールすることは困難なため、排出される高 pH 処理後水については、PT 設備で処理しきれない坑廃水と混合して中和処理に活用する、またはヨシなどの植物槽 (弱酸性土壌) に導水して pH を排水基準値以内に調整したのち放流するなど検討が必要となる。
- PAdeCS プロセスは、薬剤の添加や中和反応槽の攪拌など、既存の坑廃水処理場で必要となっている工程が不要となるため、薬剤 (中和剤や凝集剤) の定期的な鉱山への運搬に伴う燃料は削減可能であり、また攪拌機で使用している電力費も削減可能である。PT 処理は水量の急激な変動

に対処するのが課題であるため、融雪期についてはその全量を PT 処理することが困難な可能性もあるが、融雪期以外の平時や湧水期については鉱山全体の坑廃水の全量を PT 処理できる可能性もある。このような場合、平時や湧水期は相当な電力費の削減につながり、融雪期についても処理場の負荷軽減が可能であり一定の電力費削減効果は見込めるため、本プロセスの運用を想定した場合、省エネルギー効果は非常に大きいと考えられる。その具体的な効果検証については、引き続き現地試験のデータ取得を継続し、より大きい規模での試験設備における運転成績なども蓄積した上で引き続き検討が必要である。

4 (参考4) ③ 鉱山 (人工湿地/Fe、As)

4.1 鉱山の概要

- 鉱種 : Au、Ag
- 義務者不存在
- 処理方法：発生源対策工事の実施のみ（中和処理は行われていない）
- PT 試験実施の経緯

年	経緯
令和4年 (2022年)	機能性材料、植物等を活用した PT プロセスの基礎試験及びパイロット試験を開始（経済産業省の「休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化技術調査事業」の一環として実施）

4.2 気象の概要

③ 鉱山付近の気象庁の観測所における平年値（1991～2020）は図 4-1 に示すとおりである。冬季の平均気温は 5℃以上を示す。

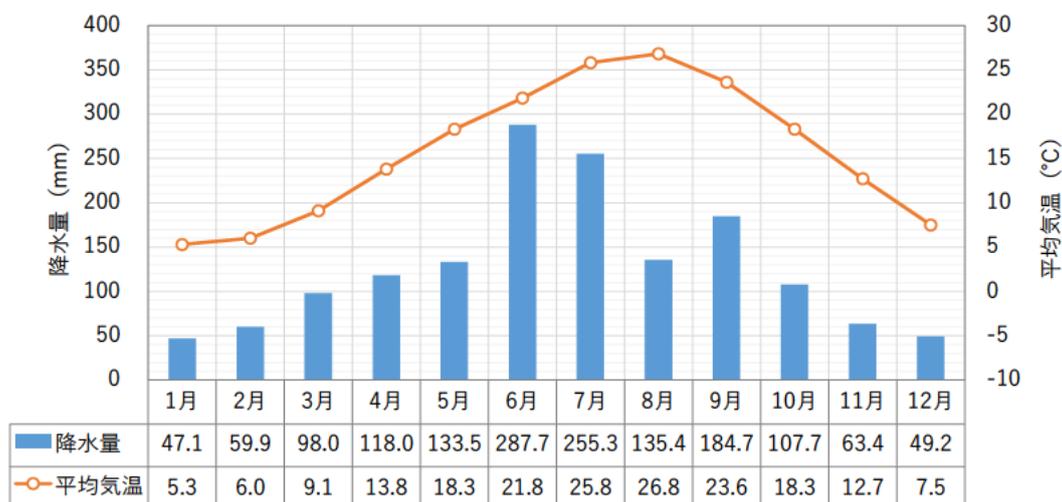


図 4-1 気象データの平年値（1991～2020）
（気象庁 HP より作成）

4.3 坑廃水の概要

③ 鉱山では、Fe 及び As を含む中性の地下水を対象に PT 実証試験を実施している。当該地下水における水質の平均値・最大値・最小値（2022年8月～2025年2月）を表 4-1 に示す。

表 4-1 水質まとめ（2022年8月～2025年2月）

	pH (-)	全 Fe (mg/L)	溶解性 Fe (mg/L)	Fe(II) (mg/L)	全 As (mg/L)	溶解性 As (mg/L)	As(III) (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
平均値	6.5	33.9	28.9	25.7	8.4	7.3	6.4	321.4
最大値	6.8	49.35	41.1	36.1	14.1	9.7	9.3	374.4
最小値	6.3	15.5	1.6	0.6	2.9	0.01	0.0	254.3

4.4 PTの概要

処理対象水は、pHが中性域、溶解性Fe 29 mg/L程度、溶解性As 7 mg/L程度のほか、 HCO_3^- が含まれることから、曝気槽、顆粒状鉄粉槽、人工湿地で構成する多段プロセスによる処理を選定した。

曝気槽においては、反応槽表層で自然曝気による酸素供給を行い、対象水中に含まれるFeの酸化反応を促進することで、Feを酸化・析出除去しつつ、同時にAsをFeとの共沈・吸着により除去を行うというものである。一般にFeの酸化・析出反応に伴いpHは低下するものの、対象水中に含まれる HCO_3^- による緩衝作用により、pHは常時中性域で保持される。

顆粒状鉄粉槽においては、反応槽内にFe供給能を有する顆粒状鉄粉(図4-3)が充填することで、反応槽内でFe溶出・酸化・再析出に伴い曝気プロセスにて処理しきれなかったAsをFeとの共沈・吸着により除去を行うというものである。顆粒状鉄粉については、鉄粉であることから比重が高く槽内から流出しにくいほか、顆粒状であることから槽内閉塞・固結のリスクが比較的 low、透水性を長期間確保できる、反応槽に充填することから外部エネルギーを必要としないことなど、多くの利点を有する。また、使用した顆粒状鉄粉については、別途表面処理を施していることから比表面積が大きく、一般的な鉄粉と比較して定常的なFe供給が見込まれる。

人工湿地においては、反応槽内にAs吸収能・蓄積能を有することで知られているオオバノイノモトソウ(図4-3)を植栽することで、曝気槽と鉄粉槽でも処理しきれなかったAsを吸収・蓄積除去を行うというものである。オオバノイノモトソウは上記のほか、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という特徴も持つ。またオオバノイノモトソウを水耕栽培とすることで、曝気槽、鉄粉槽にて析出したFe殿物をオオバノイノモトソウの根により捕捉することも期待される。

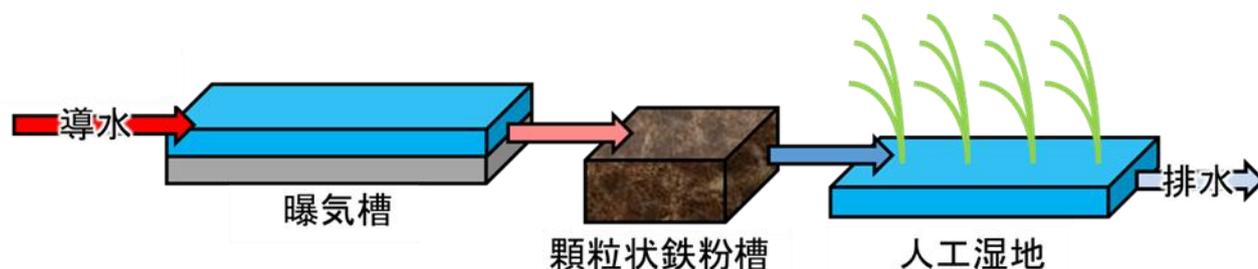


図 4-2 処理プロセス概要



図 4-3 顆粒状鉄粉(右)及びオオバノイノモトソウ(左)

4.5 PT 実証試験概要

(1) 全体概要

PT 実証試験設備は、屋外に敷設した土間基礎上に造設し、気候等の影響を受けるなど、より実導入時の状況に近い形とした。試験設備の配置は図 4-4 及び図 4-5 のとおりとし、実証試験においては、「①曝気槽→②砂ろ過槽→③顆粒状鉄粉槽」及び「①曝気槽→②砂ろ過槽→③人工湿地」の 2 つの As 処理プロセスを検討した。最終的な処理プロセスとしては、上述のものを想定しているが、顆粒状鉄粉槽と人工湿地の評価を実施するため、それぞれ個別検討を行った。各曝気槽には、下流側集水井から水中ポンプで汲み上げた一定量の原水を吐出口の先端に取り付けたバルブの開閉により流量を調整して導水した。曝気槽から砂ろ過槽へは自然流下、ろ過槽から顆粒状鉄粉槽あるいは人工湿地へは電磁流量ポンプで規定量導水した。顆粒状鉄粉槽及び人工湿地からの排水は土間基礎横の側溝に排水し、土間基礎隅の枅まで導水して、上流側集水井に還流させる構造としている。なお、曝気槽 B/混合槽 A については、その処理水を直接土間基礎横の側溝に排水した。



図 4-4 実証試験設備全景

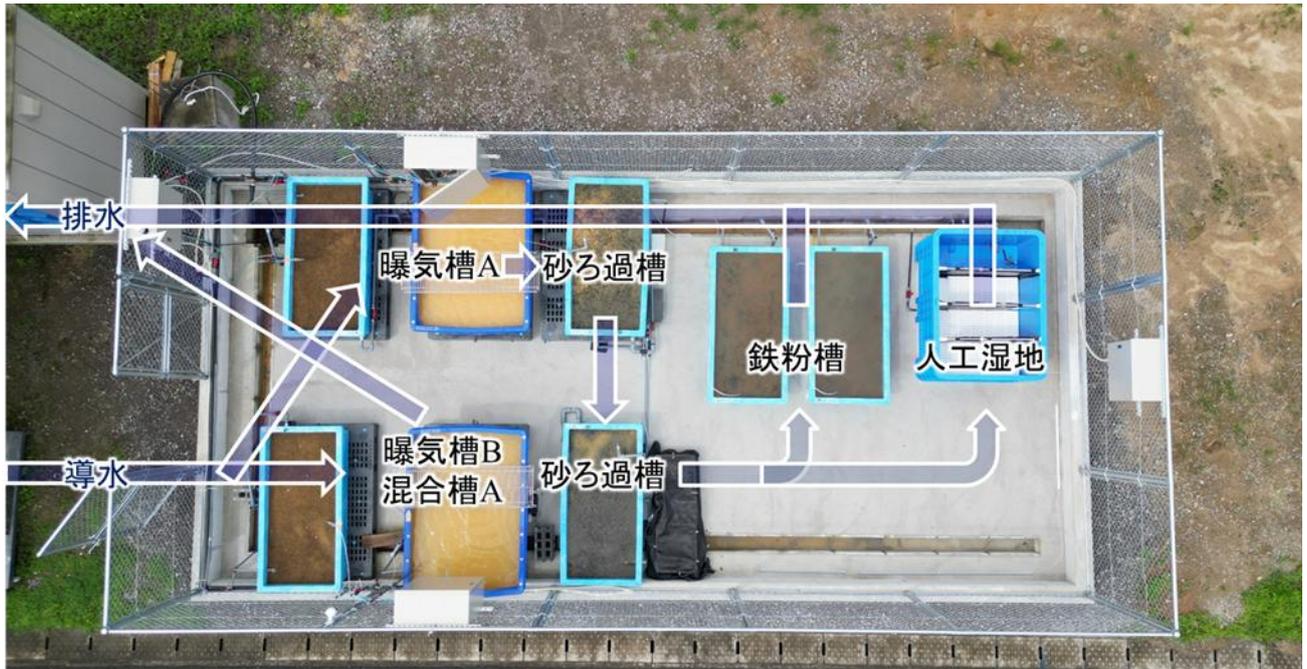


図 4-5 実証試験設備詳細

(2) 曝気槽

反応槽（容積 742 L（底面積 18,549 cm²、高さ 48 cm））については、鉛直下降流で上部から連続通水する方式とし、底部に敷設した集水管により集水され、排出部分の配管を立ち上げる高さで槽内水位を決定する構造とした。条件による比較検討のため、反応槽は 2 槽（曝気槽 A 及び曝気槽 B）設置し、試験は 2 系列で運転した。反応槽内部は、下部から上部にかけて、底部碎石（13～20 mm）層 8 cm 厚、水封層 40.0 cm 厚で構成されている。なお、底部集水管は底部碎石層と水封層の間に敷設しており、実際の有効反応エリアは水封層以上となる。反応槽底部には、メンテナンス時に Fe 殿物等を系外に排出する目的で排水ドレーン配管を設置し、反応槽上部には、槽内の詰まり等による水位上昇で槽から水が溢れることを防ぐ目的でオーバーフロー配管を設置した。また、試験に供する流量が少なく、本試験では、自然曝気により十分な DO を確保できなかったため、水封層上部にて常時エアポンプによる曝気を行った。なお、曝気槽 B については、試験通水開始から一定期間経過後、曝気槽 B の試験通水を終了し、もみがら及び碎石の混合物を充填した。これを混合槽 A として、曝気による析出物生成促進＋もみがら碎石混合物による析出物の捕捉をねらった連続通水試験を再開した。混合槽 A 内部は、下部から上部にかけて、底部碎石（13～20 mm）層 8 cm 厚、もみがら碎石層 30cm 厚（体積比 4：1、碎石粒径 15-30 mm）水封層 10.0 cm 厚で構成した。各反応槽の試験条件変遷は表 14-2 のとおり。

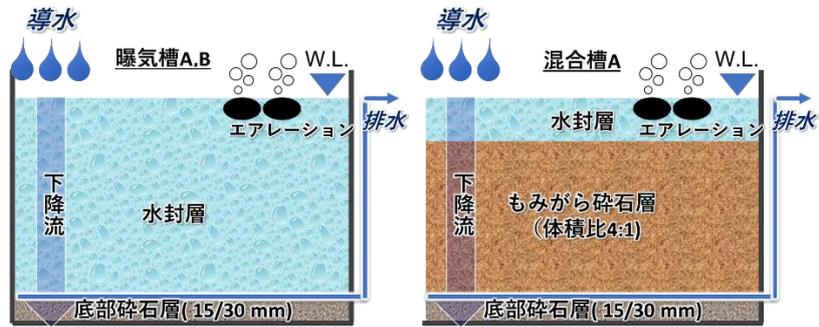


図 4-6 曝気槽（混合槽）の外観及び設備概略図

表 4-2 各反応槽の試験条件変遷

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

(3) 顆粒状鉄粉槽

顆粒状鉄粉槽へは、曝気槽 A 処理水を砂ろ過槽 2 槽にて Fe 殿物を除去した水を電磁流量ポンプにて供した。反応槽（容積 500 L（底面積 13,260 cm²、高さ 38.4 cm））については、鉛直下降流で上部から連続通水する方式とし、底部に敷設した集水管により集水され、排出部分の配管を立ち上げる高さで槽内水位を決定する構造とした。条件による比較検討のため、反応槽は 2 槽（碎石鉄粉槽及びもみがら鉄粉槽）設置し、試験は 2 系列で運転した。各反応槽下部には、集水管閉塞防止のため、碎石（10~20 mm）5 cm 厚充填し、その上部には、碎石鉄粉槽では碎石と顆粒状鉄粉を体積比 1 : 25 で混合した混合物を、もみがら鉄粉槽ではもみがらと顆粒状鉄粉を体積比 1 : 25 で混合した混合物を有効容積 350 L 分充填した。各試験流量は 350 mL/min、HRT は約 8.3 h で 2024 年 6 月 25 日より通水試験を実施した。

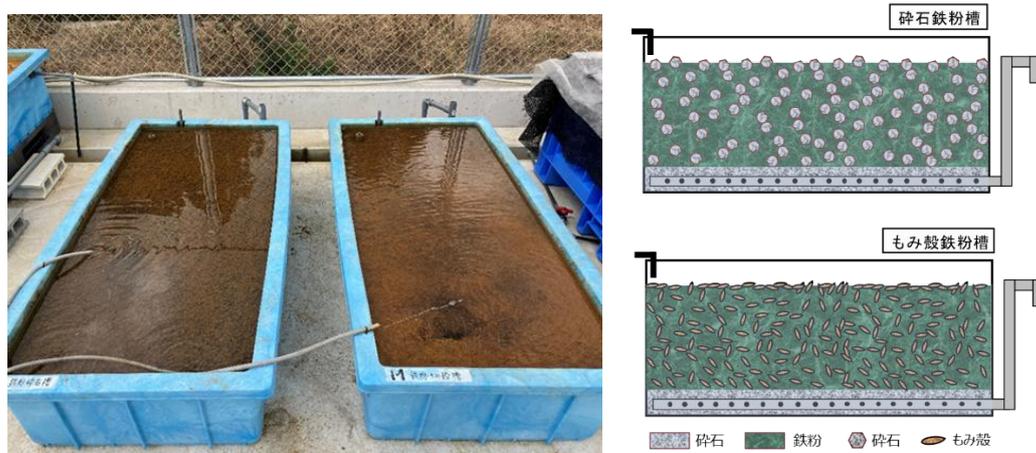


図 4-7 顆粒状鉄粉槽の外観（左：碎石鉄粉槽、右：もみがら鉄粉槽）及び設備概略図

(4) 人工湿地

人工湿地へは、曝気槽 A 処理水を砂ろ過槽 2 槽に通水して Fe 析出物を除去したのち、電磁流量ポンプを用いて導水した。人工湿地には容積 505 L (底面積 $16,800 \text{ cm}^2 \times$ 高さ 30.0 cm) の水槽を用い、水平流で片側上部から連続導水する方式とした。人工湿地内部を邪魔板で 4 区画に分割して蛇腹に水が流れることで短絡を防ぐような仕組みとし、もう一方の上部から排水される構造とした (排水口の位置で水位を決定)。人工湿地には、オオバノイノモトソウ、イノモトソウといったシダ類の水耕栽培苗を発泡スチロール板に挿し込んで、根部分が水中に浸かるようにした形で浮かべた。両シダ類はそれぞれ 240 株ずつ用意し、オオバノイノモトソウは導水側 2 区画、イノモトソウは排水側 2 区画に設置した。各試験流量は 69 L/day (44 mL/min)、HRT は約 8 day で 2024 年 7 月 6 日より通水試験を実施した。

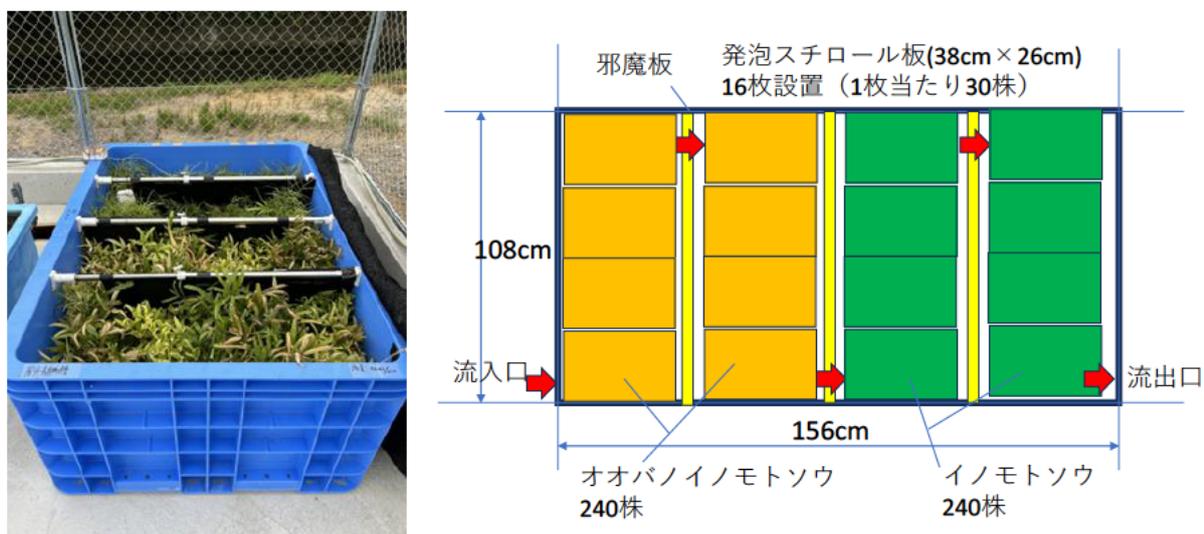


図 4-8 人工湿地の外観と設備概略図

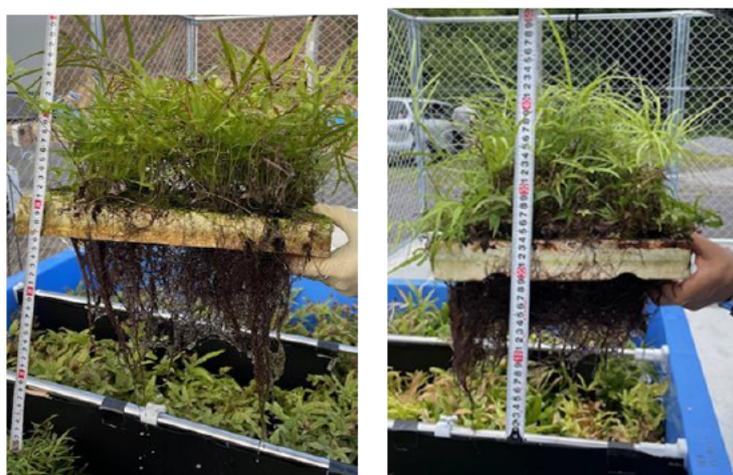


図 4-9 配置したシダ類の外観 (左 : オオバノイノモトソウ、右 : イノモトソウ)

4.6 試験結果

(1) 曝気槽

曝気槽 A、B、混合槽 A の通水処理試験はそれぞれおよそ 8 か月、3 か月、5 か月間実施した。その間における各槽処理後水の水質変化を図 4-10 に示す。試験開始が 6 月中旬であったことから、各曝気槽内の水温は外気温の影響を受けて、開始から 4 か月間程度は 20~35°C の間で変動したが、そのあと徐々に低下し、冬の低温期に入ると 5~10°C で推移した。また pH については原水で 6.2~6.5 程度であったところ、曝気処理後の pH は原水より 0.4~1.0 ポイント程度上昇した。これは曝気槽で原水中に含まれる HCO_3^- が二酸化炭素ガスとなって除かれたためであり、曝気槽 B で比較的 pH 上昇度合いが大きかったのは滞留時間を長く設定したためと考えられる。Fe 濃度に着目すると、原水に含まれるほぼすべての溶存 Fe (Fe^{2+}) が曝気槽で酸化・析出したこと、また、曝気槽 A で設定した滞留時間 (10 時間) では析出した Fe の大半が槽外へ流出することがわかった。析出物を槽内で捕捉するためには、滞留時間を曝気槽 B 並み (30 時間程度) とするか、混合槽 A で用いたもみがらのようにフィルター効果が期待できる細粒の構造材を充填することが効果的と考えられる。なお試験後半において曝気槽 A 処理後水の溶存 Fe 濃度が上昇したのは、水温低下による Fe 酸化細菌の活性低下が原因である可能性があり、同時期の混合槽 A で処理性が保たれたのは、充填したもみがらが担持体となり比較的濃集した同細菌が Fe 酸化を進行させた (その後もみがらにより析出物が捕捉された) ためと推察する。As 濃度に着目すると Fe 濃度の挙動と類似しており、曝気槽内で Fe の酸化・析出・捕捉が十分に行われていれば、原水中に含まれる As の 99% は除去可能であること、前述のとおり曝気槽内に析出物を捕捉できるもみがらのような構造材を充填すると安定的に除去できることがわかった。ただ、処理後水の「As 濃度」としては 0.2~0.3 mg/L 程度検出されることがしばしばあり、これを排水基準値以下とするためには、後述するように、除去しきれない As を共沈させるための Fe 成分を新たに供給する、または、As を直接吸着するようなプロセスが必要となる。

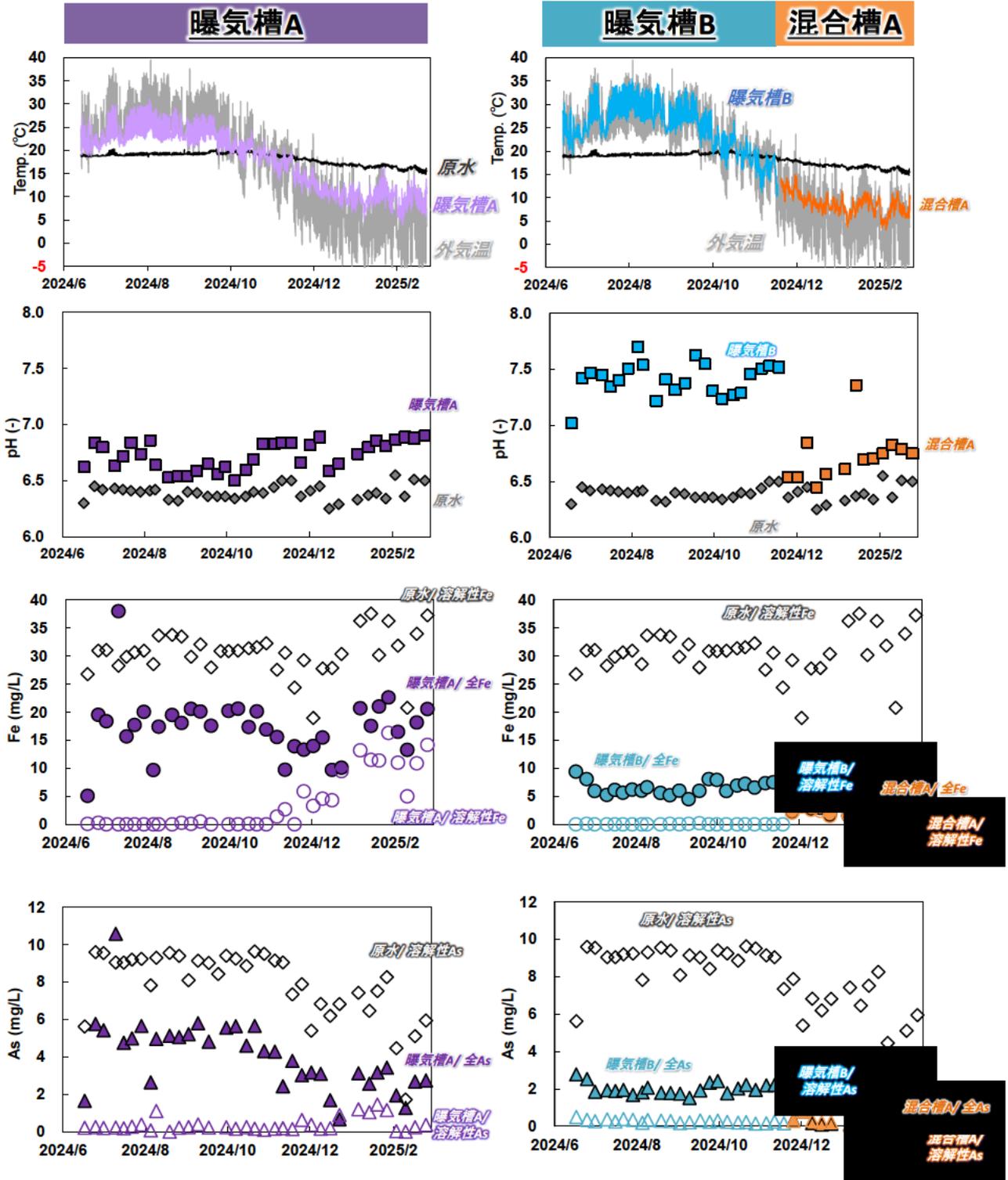


図 4-10 処理性能の経時変化

(2) 鉄粉プロセス

砕石鉄粉槽、もみがら鉄粉槽による処理後水質に関する経時変化を、処理前（砂ろ過槽処理水）の水質と併せて図 4-11 に示す。pH については、砕石鉄粉槽では通水 1 日目に pH 6.7 を示したが、通水 15 日目には pH 8.8 まで上昇し、以降 pH 8.0～8.5 を推移した。他方、もみがら鉄粉槽では通水 1 日目に pH 6.0 を示し、通水 27 日目には pH 8.3 まで上昇した。以降 pH 8.0～8.5 を推移し、通水 153 日目以降は pH 7.7～7.9 を推移した。両鉄粉槽の処理後水 pH が処理前より上昇するのは、鉄粉からの Fe イオンの溶出によるもので、通水初期のもみがら鉄粉槽で pH 上昇度合いが比較的低いのは、有機物由来の酸の生成などによるものと考えられる。

Fe 濃度に着目すると、鉄粉槽処理前の全 Fe 濃度は概ね 1 mg/L 以下で推移しており、ほぼ同元素が含まれていないことや、両鉄粉槽処理後水の全 Fe 濃度は溶存 Fe 濃度と同程度であり、鉄粉槽からの懸濁態 Fe の流出はわずかであったことがわかる。通水開始直後において、砕石鉄粉槽では 20.6 mg/L、もみがら鉄粉槽では 128 mg/L と高い溶存 Fe 濃度を示したが、これは顆粒状の鉄粉にもともと付着していた微細な鉄粉粒子が剥離し、早いタイミングで反応・溶出、槽外へ流出したことによるものと考えられ、両者ともに 2 週間程度で一桁 mg/L まで急低下し、それ以降はほとんど検出下限付近で推移した。なお通水開始から 153 日経過すると溶存 Fe 濃度がわずかに上昇し、この翌日、槽内の通水性確保のため両槽の内容物を攪拌すると 203 日経過後まで上昇が続いたが、それ以降は再び低下した。この時の濃度上昇は、水みちの形成などによりこれまであまり使われなかった鉄粉が攪拌により反応したために起こったと考えられる。

As 濃度について着目すると、鉄粉槽処理前の全 As 濃度は通水開始直後から 133 日経過後までは 0.2～0.3 mg/L で推移したが、その後低下傾向となり、167 日経過後以降は排水基準値 0.1 mg/L 以下で推移した。また鉄粉槽処理前の溶存 As 濃度については、概ね全濃度を下回る値で推移しており、微量ながら処理前水には懸濁態 As が含まれていたことがわかる。両鉄粉槽の処理後水の溶存 As 濃度については処理前よりも低く、0.1 mg/L を下回る値で概ね推移しており、鉄粉から溶出した Fe イオンの析出に伴う共沈や、内容物によるフィルター効果により、As 成分が安定的に除去されることを確認することができた（前述のとおり、鉄粉槽処理後水からはほぼ Fe 成分は検出されなかったが、槽内部においては As 除去に必要な Fe イオンが鉄粉から供給されていたと推察される）。以上の結果より、処理対象水の溶存 As 濃度が 0.2～0.3 mg/L 程度であれば、少なくとも半年程度は攪拌等メンテナンスなしでも、鉄粉槽による As 除去効果は継続すると考えられる。

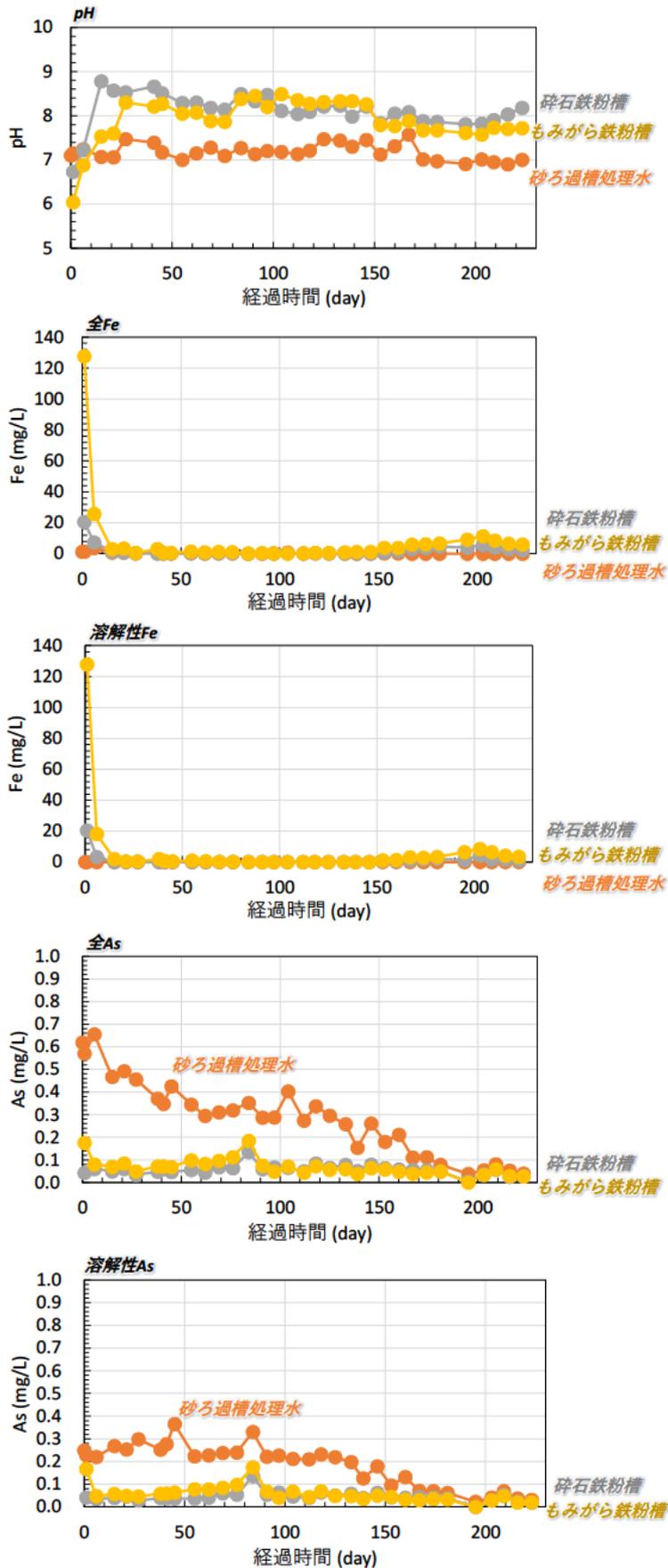


図 4-11 処理性能の経時変化 (鉄粉槽)

なお、鉄粉と混ぜる構造材が碎石、もみがら、いずれであっても As 除去効果はほぼ同様という結果となったが、メンテナンスのしやすさの観点では、もみがらの方が優位と考えられた。通水 154 日後における各鉄粉槽攪拌時の様子を図 4-12 及び図 4-13 に示す。碎石鉄粉槽では表層が固結しておりスコップが容易に入らない状態で、内部では碎石と鉄粉が層状に堆積している様子や、碎石部分に沿った水みちが確認された。これは碎石と鉄粉の粒径差によって鉄粉が槽内で一様に分布しなかったためであり、鉄粉からの Fe イオン供給の維持や流路閉塞の解消のため、重量があり固結の強い鉄粉及び碎石を攪拌する必要が生じる。他方、もみがら鉄粉槽については、表層・内部ともに固結なく軽量ということもあり、容易に攪拌可能で水みちも確認されなかった。これは、粒径差が小さく鉄粉と比較的均一に混ざり合うため、また、碎石とは異なりもみがら自体に多少透水性があるためであり、もみがら鉄粉層のほうが流路は閉塞しにくく槽全体で反応が進み、鉄粉から Fe イオンが供給されやすいと考えられる。ただ、槽全体で反応が進むということは、鉄粉が消費されやすいということでもあり、処理水の水量水質に応じた適切な設備構成や滞留時間等の設定が必要となる。



図 4-12 碎石鉄粉槽のメンテナンス時の様子



図 4-13 もみがら鉄粉槽のメンテナンス時の様子

(3) 植物 As 吸収プロセス

図 4-14 に人工湿地入口及び出口の As 濃度推移を示す。人工湿地に導水される「砂ろ過槽処理水」の As 濃度には変動が見られ、また全 As 濃度と溶存 As 濃度の差が 100～200 $\mu\text{g/L}$ 程度認められることが多くあった。これは一部の As が懸濁態 (As を吸着した Fe 析出物) の形で流入していることを示しており、人工湿地出口の全 As 濃度は入口の全濃度を下回る傾向にあったことから、懸濁態 As が水中に浸かっているシダ類の根部分によって捕捉されたと考えられる。

人工湿地入口及び出口の溶存 As 濃度差に着目すると、通水開始から 60 日まではほとんど濃度差がない状態であったが、通水開始 60 日後から 130 日後にかけては数 10 $\mu\text{g/L}$ 程度の濃度差が認められた (なお通水開始が夏期で、図 4-15 のとおり水温が 30 $^{\circ}\text{C}$ 付近まで達したこともあり、導水側に設置したオオバノイノモトソウの大半が通水開始 90 日後までに枯死したため、新しい株に交換している)。しかしながら 130 日以降では冬期のため水温が 10 $^{\circ}\text{C}$ を下回るようになり、シダ類の活性が低下したためか、再び濃度差が見られなくなった。また通水開始 187 日後に、各区画からオオバノイノモトソウとイノモトソウの植物体をランダムに 8 株ずつ採取し、各部位 (羽片・根茎・根) に分割してそれぞれの As 濃度を分析したところ、図 4-16 に示すように各部位から As が検出され、処理対象水中に含まれる一部の溶存 As はシダ類によって吸収されていたことを確認することができた。

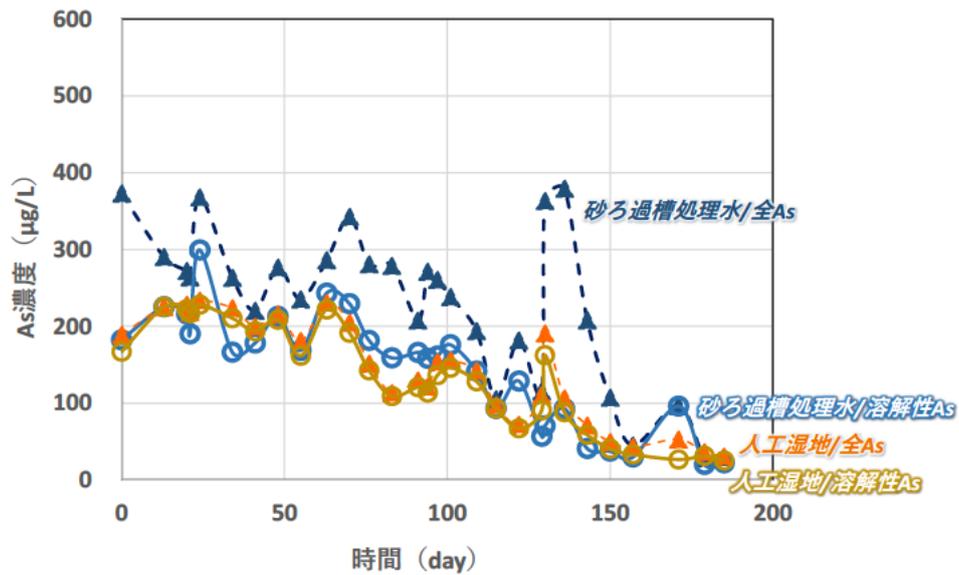


図 4-14 処理性能の経時変化 (人工湿地)

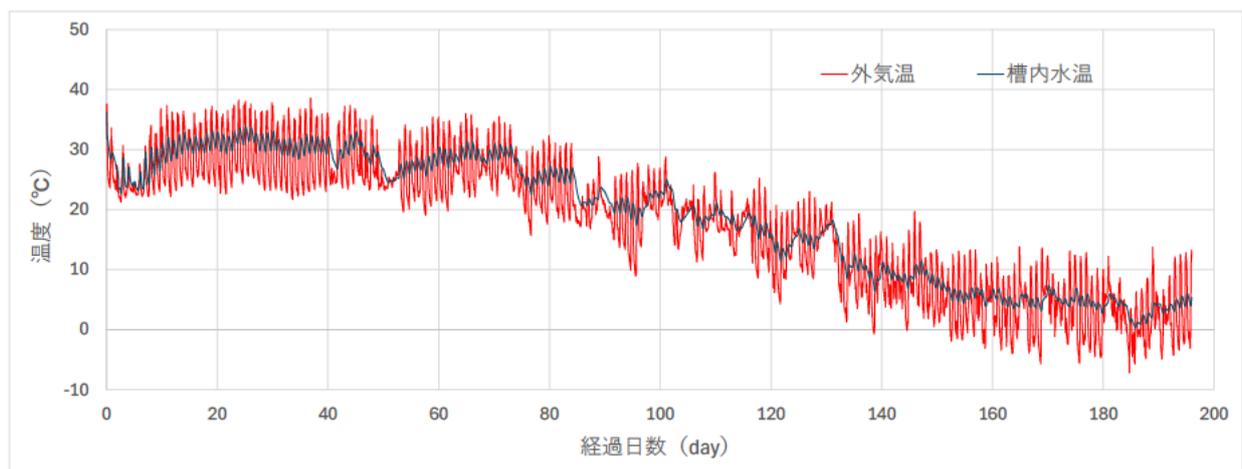


図 4-15 気温及び水温の経時変化 (人工湿地)

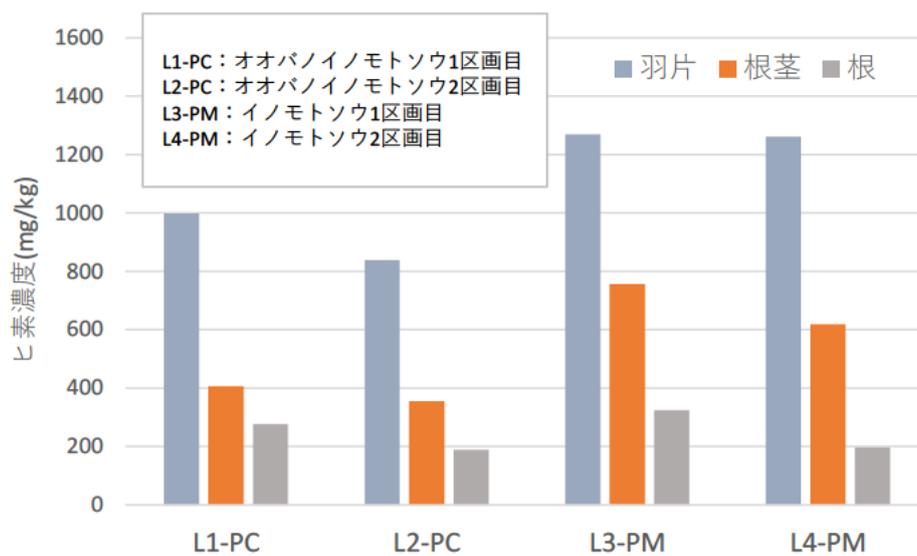


図 4-16 植物槽各区画から採取した植物体の各部位における As 濃度

4.7 得られた知見と課題

- ▶ pH が中性域、溶解性 Fe 29 mg/L 程度、溶解性 As 7 mg/L 程度のほか、 HCO_3^- が含まれる坑廃水に対して、曝気槽、顆粒状鉄粉槽で構成する PT 処理試験を実施したところ、原水中に含まれる As を排水基準値以下の濃度まで低下させることができ、この効果が半年以上継続することを確認できた。
- ▶ 曝気槽では単純に原水を滞留させて曝気するよりも、槽内にもみがら等細粒の構造材を充填したほうが、槽内で Fe と As を含む析出物を十分捕捉することができ、また、Fe 酸化細菌を濃集させることができる可能性も考えられた。
- ▶ 鉄粉槽においても鉄粉固着による流路閉塞抑制のため、構造材と混合した鉄粉を充填することが必要であるが、鉄粉との粒径差が比較的小さいもみがらのような細粒物を構造材として用いることにより、水みちの形成が抑制されて槽全体で反応が進むことで As を除去するための Fe 成分が十分供給され、材質として比較的軽量であることからメンテナンス負荷も低くできるものと考えられた。ただし、槽全体で反応が進むということは鉄粉が消費されやすいということでもあり、長期的なモニタリング結果を踏まえ、処理水の水量水質に応じた適切な設備構成や滞留時間等の設定が必要となる。
- ▶ 鉄粉を用いたプロセスでは、一般的な坑廃水処理場で行うような薬剤の常時添加や反応性を高めるための常時攪拌などを必要としないため、運搬に係る燃料費や攪拌のための電力費の削減が期待できる。特に、低濃度の As を除去するために鉄系凝集剤などを外部添加する場合は発生する殿物量が多くなり、ポンプによる送泥頻度が高くなることによって電力費も増してしまうが、本プロセスの場合はランニングコスト上の電力費用がかからないため、処理方式としては省エネルギー化に資するものであることも分かった。ただし、本プロセスでは内容物の入れ替え（全量なのか一部なのかも含めて）などは運転期間の経過とともに必要となるのでそのタイミングでの内容物の運搬などで燃料がかかることは考慮すべきであり、その点も含めた検討をするためにはさらに大きな規模の試験設備による試験が必要である。その場合の試験期間についても内容物の入れ替えが必要となる以上の期間で実施する必要があるため、今後の検討課題として考えられる。
- ▶ オオバノイノモトソウなどシダ類の水耕栽培苗を設置した人工湿地でも、微量ではあるものの溶存 As 成分がシダ類に直接吸収される可能性、また、前段のプロセスまでに懸濁態となったものの捕捉しきれなかった As についてはシダ類の根部分でこれを捕捉できる可能性を確認することができ、一連のプロセスの確実な As 処理を担保するため、例えば本手法をプロセスの最後段に配置するのも一案と考えられた。
- ▶ 一般に、希薄濃度の物質（今回の場合は As）をさらに低濃度まで処理する場合は、高濃度を中程度の濃度まで低減する場合と比較して、用いる薬剤の量を含めた処理工程負荷は大きくなることが想定される。今回のケースでは、前段の曝気槽で除去しきれなかった非常に低濃度の As を除去するという点で、植物を用いたプロセスであれば基本的には運転するための電力は必要としないため、既存の坑廃水処理で対処するよりも電力費用は大幅に削減可能であり、省エネルギー化に資する技術であることが示された。

5 (参考5) ④ 鉱山 (人工湿地型/Fe、Pb、Zn、As)

5.1 鉱山の概要

- 鉱種 : Au、Ag、Cu、Pb、Zn
- 義務者不存在
- 処理方法：人工湿地主体で水量に応じて消石灰添加装置も稼働
- PT 試験実施の経緯

年	経緯
平成 14 年 (2002 年)	PT に向けた調査開始(事前調査)
平成 18 年 (2006 年)	小規模表面流型人工湿地設置
平成 19 年 (2007 年)	小規模浸透流型人工湿地設置
平成 25 年 (2013 年)	石灰石中和反応槽設置 実規模表面流型人工湿地設置
平成 26 年 (2014 年)	実規模浸透流型人工湿地設置

- 参考資料：・平成 24 年度 休廃止鉱山鉱害防止技術等調査研究事業報告書
・平成 25 年度 休廃止鉱山鉱害防止技術等調査研究事業報告書

5.2 気象の概要

④ 鉱山付近の気象庁の観測所における平年値 (1991～2020) は図 5-1 に示すとおりである。冬季の平均気温はマイナスを記録し、最深積雪が 100 cm を超える月がある。

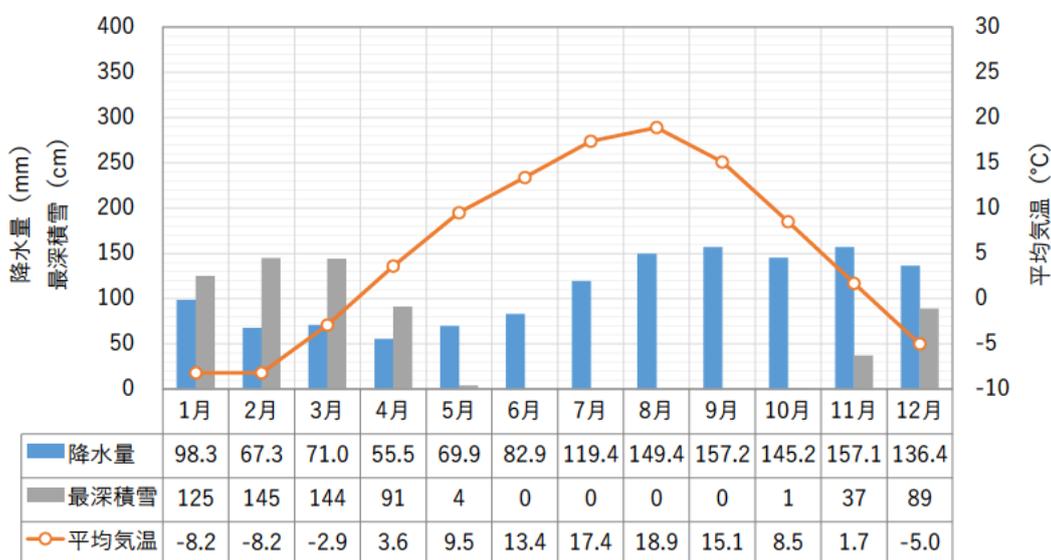


図 5-1 気象データの平年値 (1991～2020)
(気象庁 HP より作成)

5.3 坑廃水の概要

現在、坑内水 5 か所及び堆積場 2 か所からの酸性の滲出水の流出を確認している。

処理原水量は平均約 200 L/min である。2012 年～2013 年の水質の平均値は表 5-1 のとおりであり、pH、Fe、Pb、Zn、As で排水基準値を超過している。

表 5-1 坑内水・坑廃水の水質

	pH(-)	T-Fe(mg/L)	Cu(mg/L)	Pb(mg/L)	Zn(mg/L)	Cd(mg/L)	As(mg/L)
坑内水①	5.2	8.78	0.01	0.15	0.62	<0.005	0.070
坑内水②	6.3	9.45	<0.01	0.09	1.54	<0.005	0.156
坑内水③	4.8	0.76	0.07	0.52	0.67	<0.005	<0.005
坑内水④	5.8	11.0	0.15	0.14	3.07	0.009	0.231
坑内水⑤	6.8	12.0	0.25	0.13	2.66	0.011	0.282
堆積場滲出水①	4.0	0.51	0.68	1.32	6.56	0.045	<0.005
堆積場滲出水②	6.0	2.15	<0.01	0.06	0.48	<0.005	<0.005
排水基準値	5.8～8.6	10.0	3.0	0.10	5.00	0.10	0.10

(平成 25 年度 休廃止鉱山鉱害防止技術等調査研究事業報告書より作成)

5.4 PT の概要 (全体)

2002 年度から、人工湿地の坑廃水処理への導入を目的とした調査・研究が行われている。

現在、④鉱山における坑廃水処理は、人工湿地による処理を中心に行っており、融雪時期や降雨時における坑廃水の増水時には、従来の中和処理施設を補助的に使用している (図 5-2)。この処理システムは、2015 年から順調に運用されており、薬剤 (消石灰) 使用量も大きく減少している。

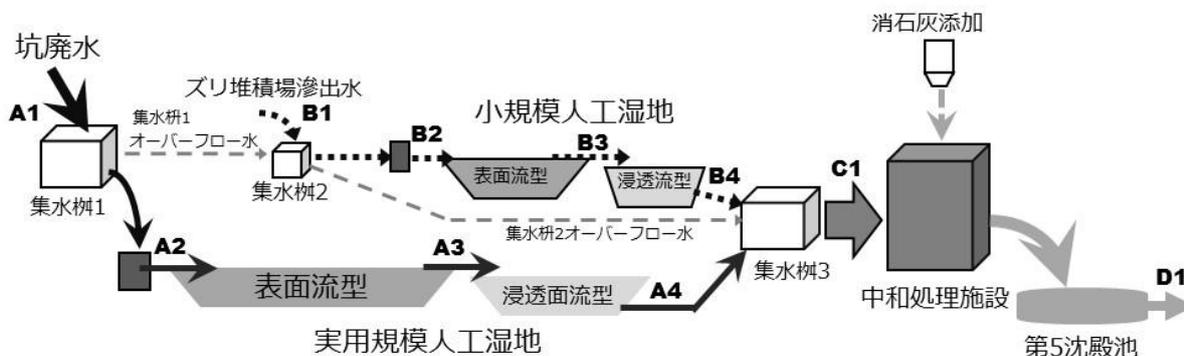


図 5-2 現在の④鉱山における坑廃水処理フロー

※図中の A1～A4、B1～B4、C1 及び D1 は採水地点・pH 等の測定地点を示す

(出典：2018 年度資源素材学会要旨)

5.5 PT の概要 (小規模)

④ 鉱山では、小規模の実規模の石灰石槽、表面流型人工湿地、浸透流型人工湿地の 3 種類を設置しており、坑廃水原水を石灰石槽に導入し、通過させた後、直列に接続した 2 タイプの人工湿地を流下させている。

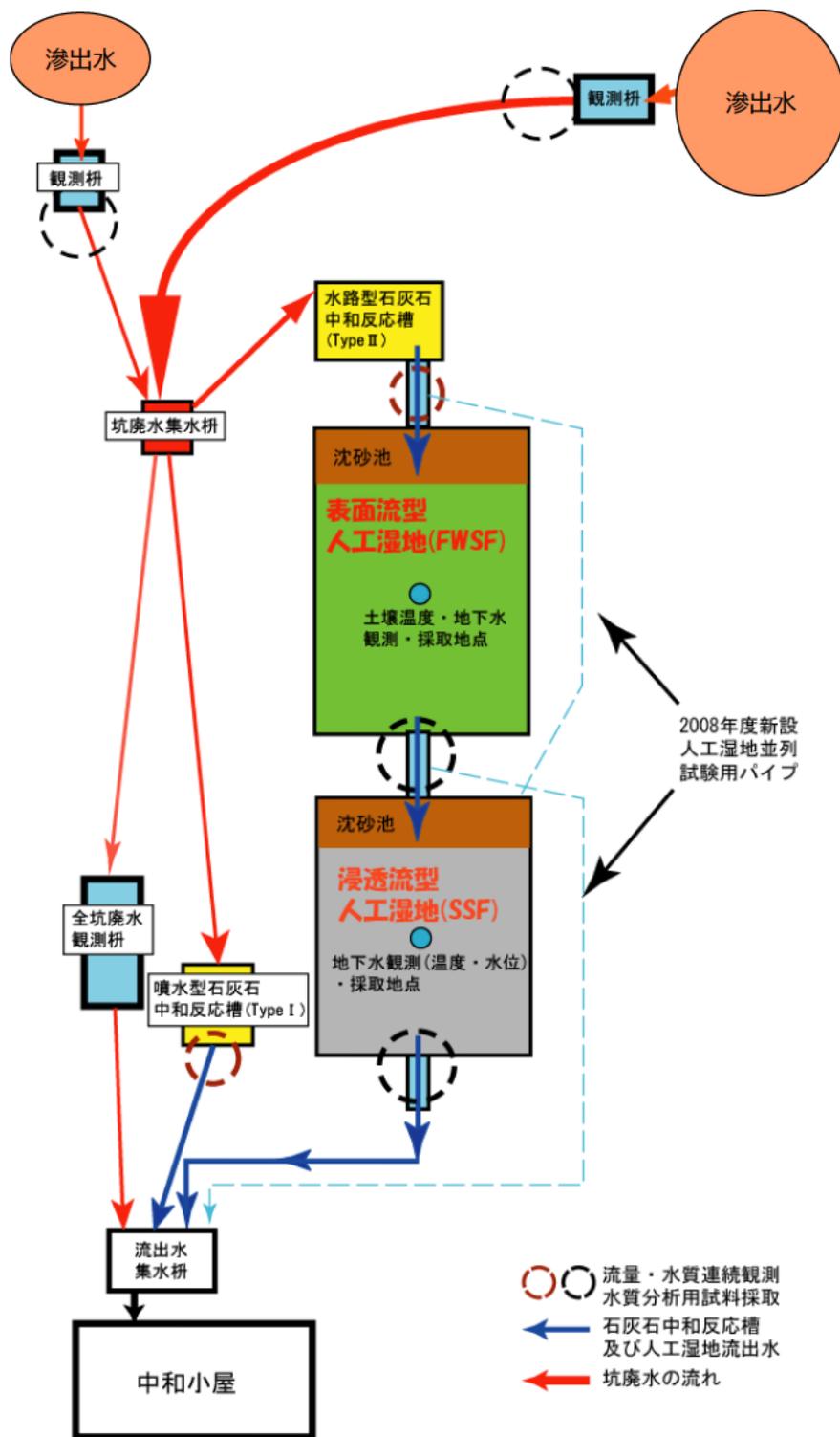
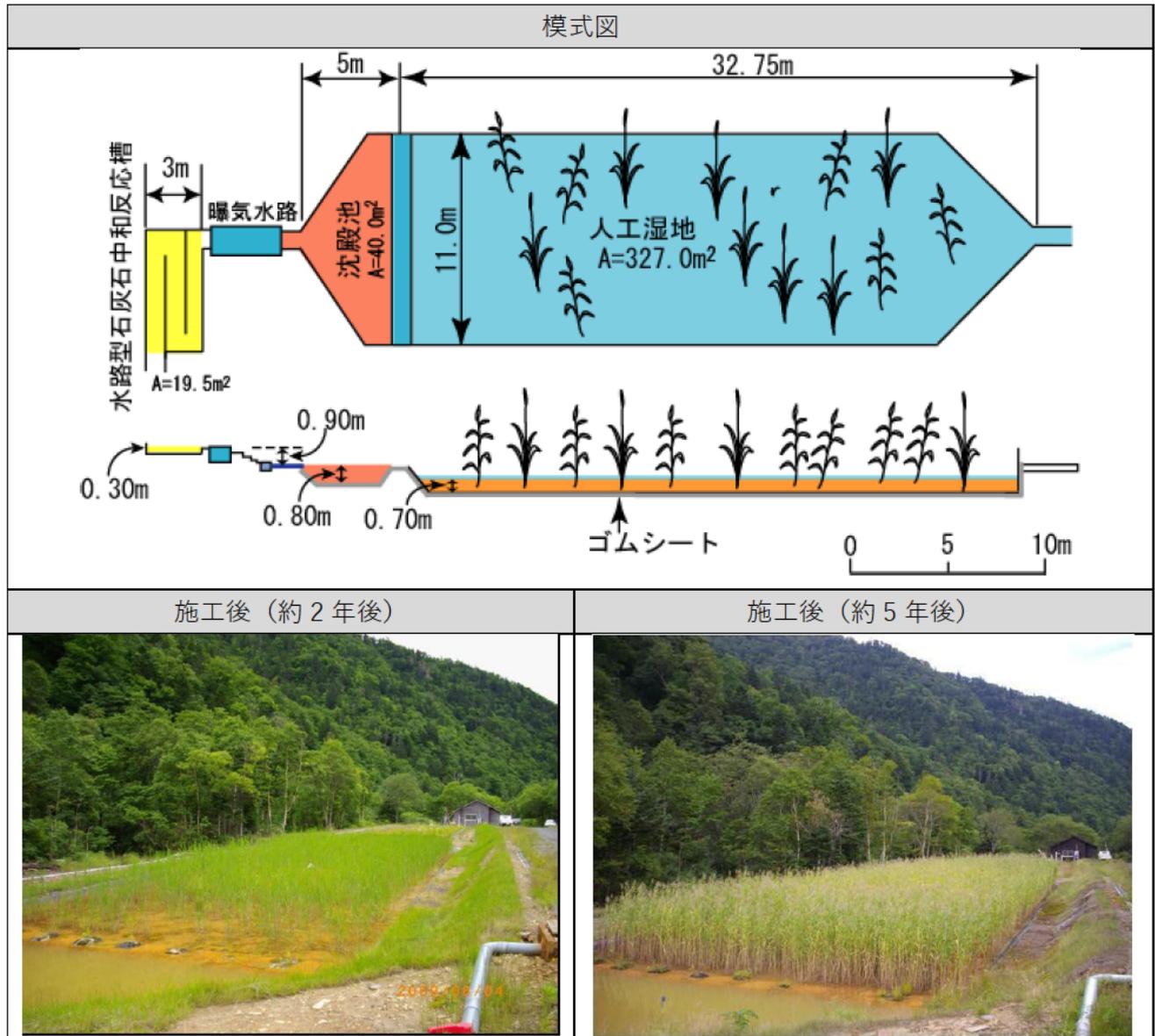


図 5-3 小規模人工湿地の概要
(北海道立総合研究機構より提供を加工)

(1) 表面流型人工湿地

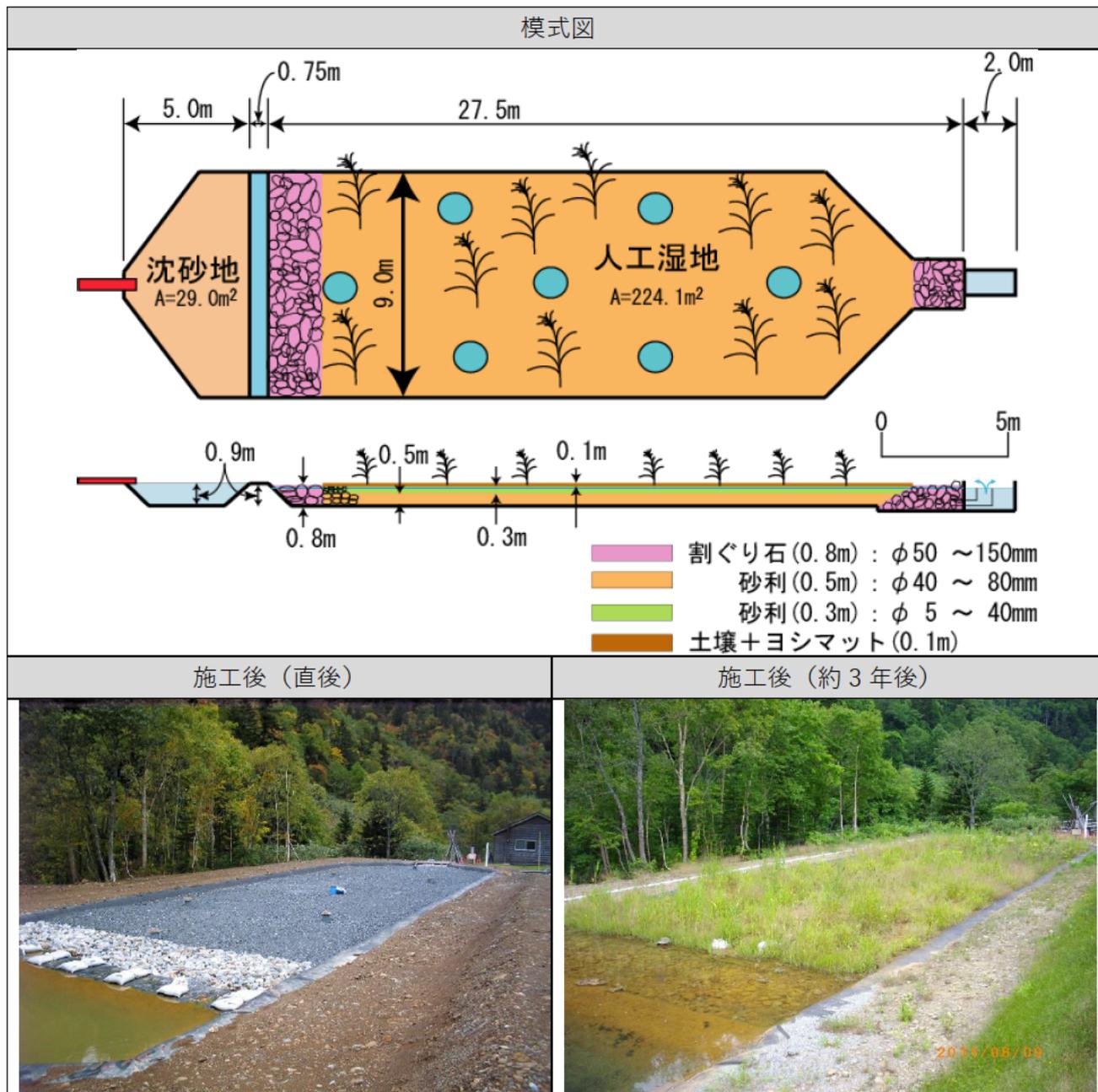
- 湿地導入時水量：平均 68 L/min
- 幅：11 m、長さ：約 38 m、深さ：0.7 m
- 面積：367 m²（沈殿池：40 m²、湿地部：327 m²）
- 植生：ヨシ
- 土壌：鉱山周辺地域から採取したもの



（北海道立総合研究機構より提供）

(2) 浸透流型人工湿地

- 湿地導入時水量：平均 68 L/min
- 幅：9 m、長さ：約 33 m、深さ：0.9 m
- 面積：約 253 m²（沈殿池：29 m²、湿地部：224 m²）
- 基材：試験地近郊で採取される石灰質砂利 上部：5～40 mm、下部：40～80 mm（厚さ：約 1.0 m、650 m³）



（北海道立総合研究機構より提供）

(3) 評価

- 表面流型人工湿地では、人工湿地からの流出水（図 5-2 の B3）の pH は人工湿地流入水（同 B2）の pH よりも低下した。
- 浸透流型人工湿地は、2007 年度から pH の上昇効果は高く、流出水（同 B4）の pH は、流入水（同 B3）よりも高い値となっている。この傾向は 2017 年度まで継続している。
- 浸透流型人工湿地は、内部基材に石灰質砂利を使用しており、流入水が砂利に含まれる石灰分と反応し、pH の上昇効果が顕著に表れたものと考えられる。
- 表面流型人工湿地の場合、Zn 濃度は、流出水（同 B3）が流入水（同 B2）よりも高い場合が多くなっている。As 濃度は、流出水（同 B3）が流入水（同 B2）よりも大きく低下しており、高い As の除去効果が確認できる。その他の成分は、Fe が As と同程度の濃度の低下があり、Pb は、Fe・As よりも濃度の低下は小さいものの、ある程度の濃度低下が確認できる。Cu、Mn 及び Cd は、Zn と同様に濃度の低下は小さいかほとんど確認できなかった。
- 浸透流型人工湿地からの流出水（同 B4）は、図 5-4 に示すとおり Zn 濃度及び As 濃度の低下が認められる。表面流型人工湿地において濃度の低下がほとんど確認できなかった Zn 濃度も大きく低下し、ほとんどが排水基準値以下や定量下限値以下にまで低下している。また、Fe、Mn、Cu、Pb 及び Cd についても、排水基準値以下や定量下限値以下にまで低下したことが確認されている。
- 浸透流型人工湿地において、高い濃度低下が得られた要因として、浸透流型人工湿地で見られる大幅な pH の上昇が考えられる。浸透流型人工湿地では、先述べたように流出水の pH はほとんどの場合で 7 以上となっており、表面流型人工湿地よりも大きく上昇している。この条件下では、1)Fe は酸化物（例えば $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）の形になっている、2)Pb 及び Zn は一定の条件（低濃度、pH5 以上）の下で Fe の酸化物（水酸化物など）等に容易に吸着する、などの反応・吸着等が生じていると考えられる。これらの反応・吸着等によって、各成分の溶存態が除去しやすい状態（懸濁状態・コロイド状など）に変化し、顕著な濃度の低下効果がもたらされたと推測される。
- 表面流型・浸透流型人工湿地ともに一定の濃度低下が確認できる。ただし、浸透流型人工湿地は、湿地表面に水面が確認できることが多くなっており、湿地内部の流れが悪くなっている可能性が高い。また長期的に見ると Zn 濃度は、2014 年頃から濃度低下の効果が小さくなっており、注視が必要である。

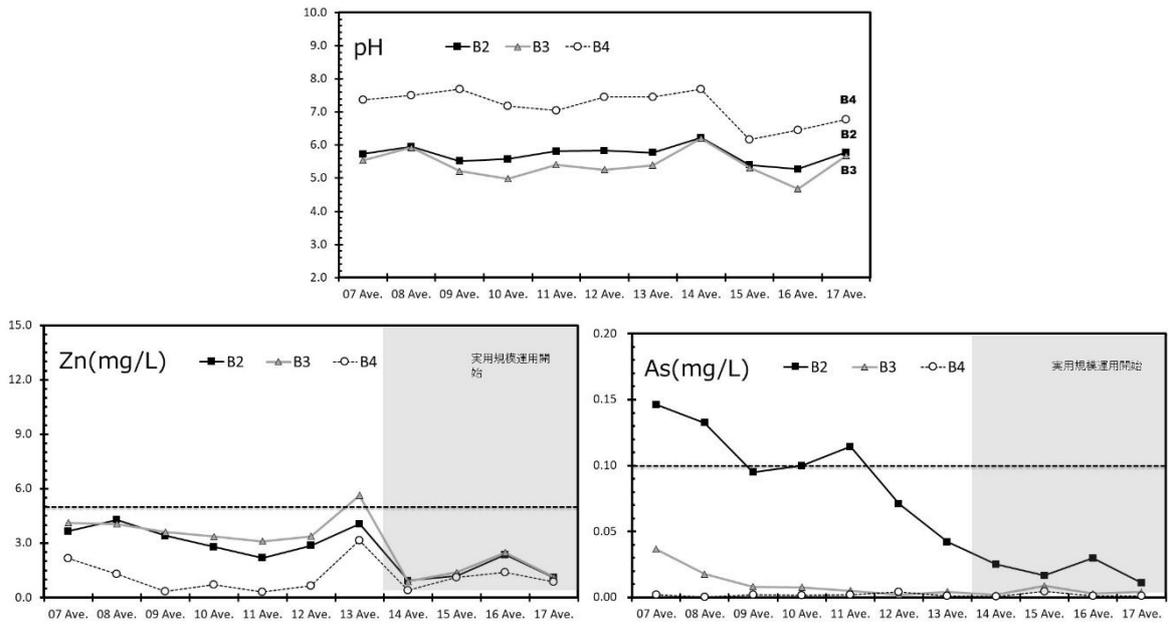


図 5-4 小規模人工湿地における pH、Zn、As の変化
 ※2007 年度から 2017 年度までの各年度の平均値の変化
 (出典：2018 年度資源素材学会要旨)

5.6 PTの概要（実規模）

④鉦山では、実規模の石灰石槽、表面流型人工湿地、浸透流型人工湿地の3種類を設置している。

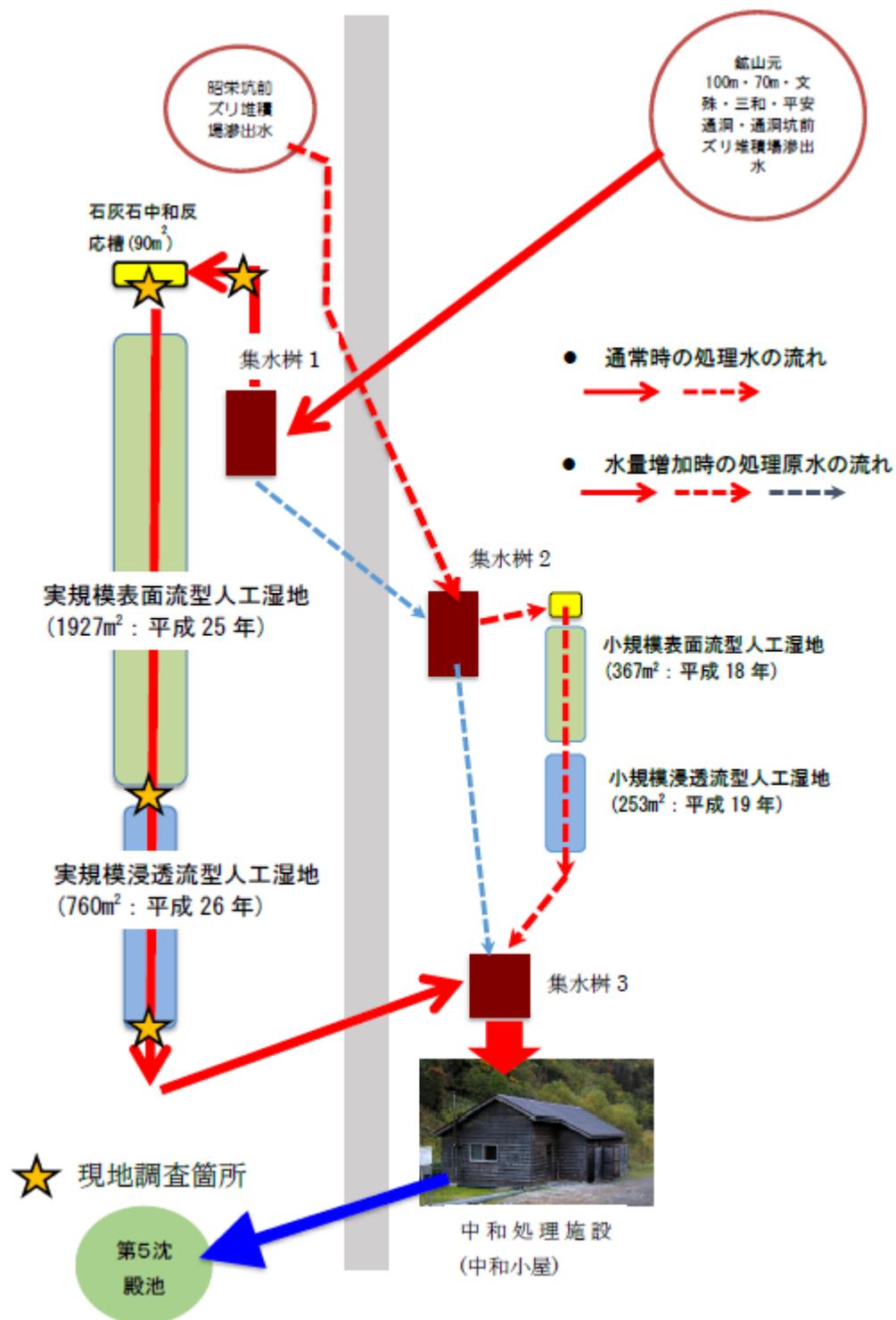
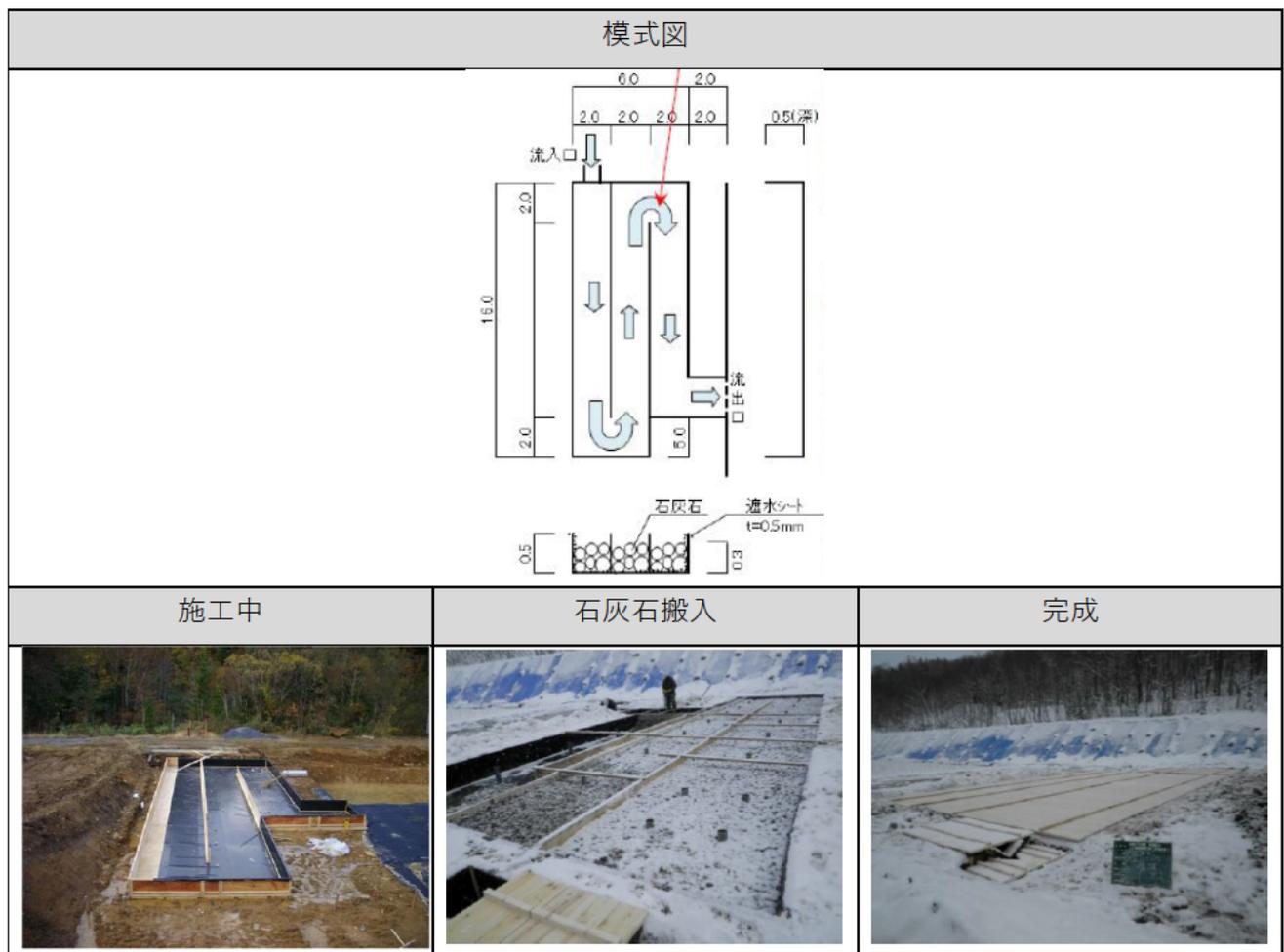


図 5-5 実証試験概略図と現地調査地点
 (平成 25 年度 休廃止鉦山鉦害防止技術等調査研究事業報告書より引用)

(1) 石灰石槽

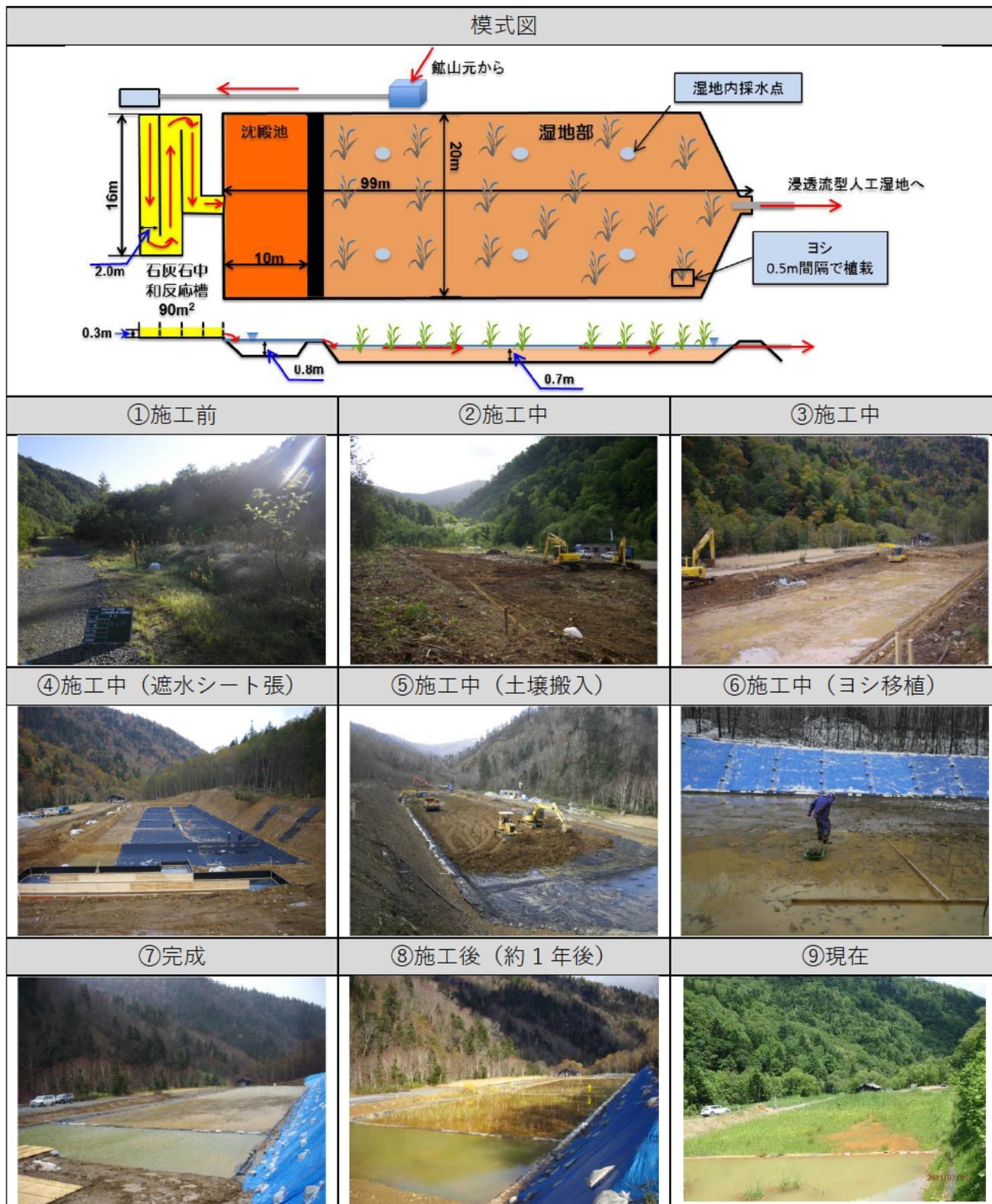
- 目的：後段の表面流型人工湿地には坑廃水の pH を上げる能力がほとんどないことから簡易な方法で処理原水の pH を上昇させるため、また後段の表面流型人工湿地に移植したヨシの保護のために pH の低い処理原水の流入を避けるため
- 幅：6 m (2m×3 基)、長さ：16 m
- 深さ：0.3 m (石灰石部分)
- 面積：約 90 m²
- 石灰石：枝幸町歌登産出 30 m³ (粒形：40～80 mm、概ね 80 mm に統一)
- 備考：自然流下、水路の底面及び側面に遮水シートを張り周囲への漏水を防止



(平成 25 年度 休廃止鉱山鉱害防止技術等調査研究事業報告書より引用)

(2) 表面流型人工湿地

- 幅 : 20 m、長さ : 約 99 m (幅 : 長さ = 約 1 : 5)、深さ : 0.7 m (水深 0.1 m、湿地部)
- 面積 : 1,927 m² (沈殿池 : 200 m²、湿地部 : 約 1,712 m²、越流部 : 15 m²)
- 植生 : ヨシ (自生しているヨシを 0.5 m 間隔で移植、総本数 : 約 1,640 本)



(平成 25 年度 休廃止鉱山鉱害防止技術等調査研究事業報告書より作成)

(3) 浸透流型人工湿地

- 滞留時間：15 時間
- 幅：16 m、長さ：約 54 m（幅：長さ＝約 1：3）、深さ：1.2 m
- 面積：約 760 m²（沈殿池：約 150 m²、石灰質砂利部：約 610 m²）
- 容積：約 820 m³（沈殿池：約 180 m³、石灰質砂利部：約 670 m³）※足して 820 m³にならない。
- 基材：歌登産石灰質砂利 上部：0～40 mm（厚さ：約 0.2 m、145 m³）、下部：40～80 mm（厚さ：約 1.0 m、650 m³）

模式図		①施工前
		②施工中（掘削）
③施工中	④施工中（遮水シート張）	⑤施工中（砂利搬入）
⑥完成	⑦施工後（通水開始）	⑧現在

（平成 25 年度 休廃止鉱山鉱害防止技術等調査研究事業報告書より作成）

(4) 評価

- ▶ 表面流型人工湿地において融雪及び降雨により、1000 L/min を超える水量を観測
- ▶ 表面流型人工湿地における pH の変動は、人工湿地流出水（図 5-2 の A3）の pH が人工湿地流入水（同 A2）の pH よりも高くなっている場合が多く確認されている。この pH が上昇する原因の一つとして考えられるのが、実用規模人工湿地のわきの斜面からの湧水の流入である。人工湿地流入・流出水の流量は、流入水量よりも流出水の流量が増加している場合が多く、湧水等が人工湿地に流入していると考えられ、これにより pH が上昇している可能性が高い。
- ▶ 浸透流型人工湿地は小規模と同様に pH 上昇効果は高く、浸透流型人工湿地からの流出時の pH（同 A4）は流入時（同 A3）よりも 2.1～3.5 ほど高くなっている。実用規模の浸透流型人工湿地の pH 上昇効果は小規模と同程度かそれ以上を示しており、当初の期待通りの成果が得られている。
- ▶ 表面流型人工湿地は、Zn・As 濃度ともに流出水（同 A3）が流入水（同 A2）より低下している。特に As 濃度は、濃度の低下が顕著となっている。他の成分については、Fe は As と同程度の濃度低下、Pb はある程度の濃度低下があり、Cu、Mn 及び Cd は、Zn と同様に濃度低下が小さいことも確認している。表面流型人工湿地は、斜面からの湧水の流入の影響により、各成分が希釈され、濃度がある程度低下していることもあり、小規模人工湿地よりもやや大きい濃度低下幅となっている。
- ▶ 浸透流型人工湿地については、小規模の浸透流型人工湿地と同様の結果となっており、各成分において高い濃度の低下効果が確認されている。
- ▶ 浸透流型人工湿地において、高い濃度低下が得られた要因として、浸透流型人工湿地で見られる大幅な pH の上昇が考えられる。浸透流型人工湿地では、先述べたように流出水の pH はほとんどの場合で 7 以上となっており、表面流型人工湿地よりも大きく上昇している。この条件下では、1) Fe は酸化物（例えば $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）の形になっている、2) Pb 及び Zn は一定の条件（低濃度、pH 5 以上）の下で Fe の酸化物（水酸化物など）等に容易に吸着する、などの反応・吸着等が生じていると考えられる。これらの反応・吸着等によって、各成分の溶存態が除去しやすい状態（懸濁状態・コロイド状など）に変化し、顕著な濃度の低下効果がもたらされたと推測される。
- ▶ 第 5 沈殿池放流水（図 5-2 : D1）の Fe・Pb・Zn・As 濃度について、枝幸町が分析した小規模人工湿地造成前の 5 年間（2002 年～2006 年）の平均値と実用規模人工湿地導入後の 2015 年度～2017 年度の年平均値を図 5-7 に示す。人工湿地処理の導入後の第 5 沈殿池からの放流水と中和処理を行っている期間の放流水を比較すると、Fe・As 濃度は同程度かそれ以下の成分濃度により放流されていることが分かる。Pb と Zn 濃度についても台風による大雨の影響があった 2016 年度を除けば中和処理期間と同程度となっており、通常時における坑廃水処理の効果は十分基準を満たしている。また pH は、ここでは詳しく述べないが、2015 年度～2017 年度において、融雪期や大雨時以外は排水基準（5.8～8.6）を満たしている。
- ▶ なお、第 5 沈殿池からの放流水が合流する河川の水質については、年数回ほど環境基準点及び準基準点において金属成分等を確認している。その結果、2015 年度～2017 年度のいずれの年度も pH・金属成分濃度は環境基準を満たした。

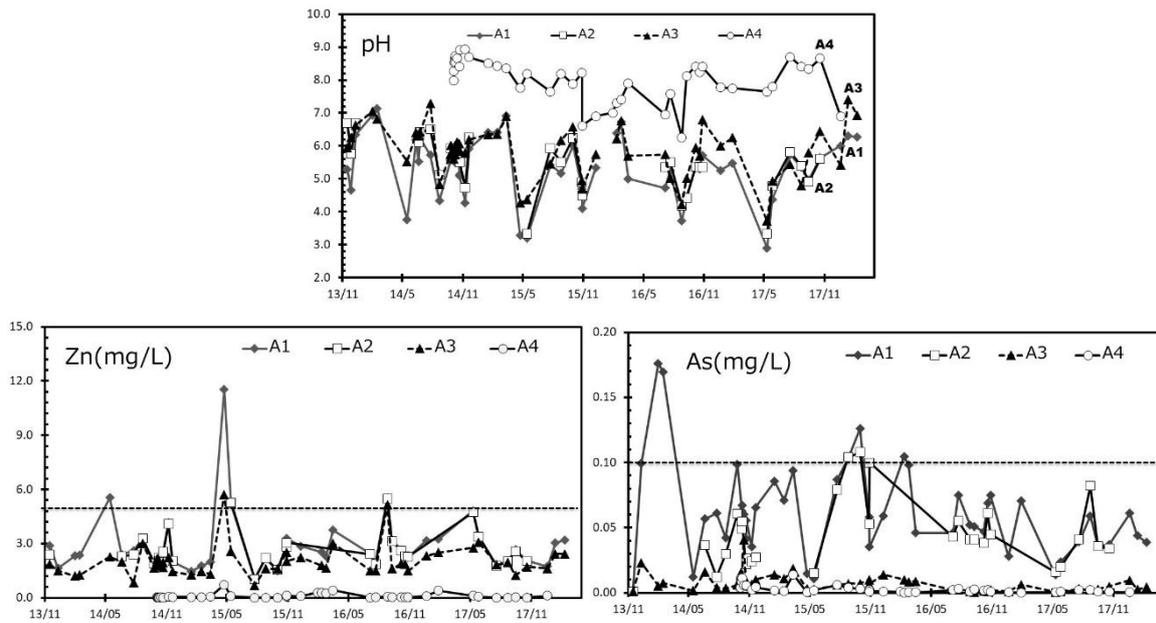


図 5-6 実規模人工湿地における pH、Zn、As の変化
 ※2013 年 11 月から 2018 年 2 月までの経時変化
 (出典：2018 年度資源素材学会要旨)

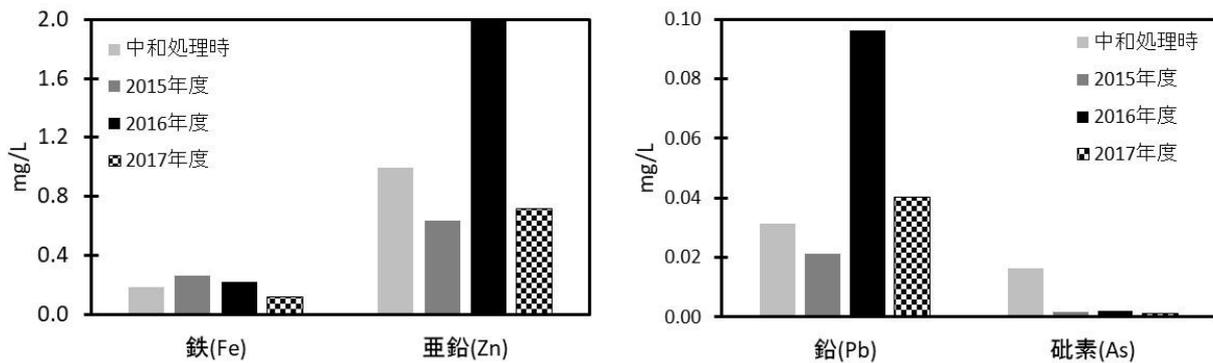


図 5-7 人工湿地導入前後の第 5 沈殿池放流水の Fe、Zn、Pb 及び As の平均濃度の比較
 ※中和処理時は人工湿地導入前の 5 年間 (2002 年～2006 年) の平均値
 (出典：2018 年度資源素材学会要旨)

(5) コスト比較

④ 鉦山の消石灰使用量の推移を図 5-8 に示す。小規模人工湿地による実証試験の開始後(2007年)から薬剤の使用量は減少しており、実用規模人工湿地の運用開始後(2015年)からの3年間の年平均使用量は約 233 kg となった。これは、実証試験開始前(2000~2007年)の年平均使用量: 約 8500 kg の約 3% である。

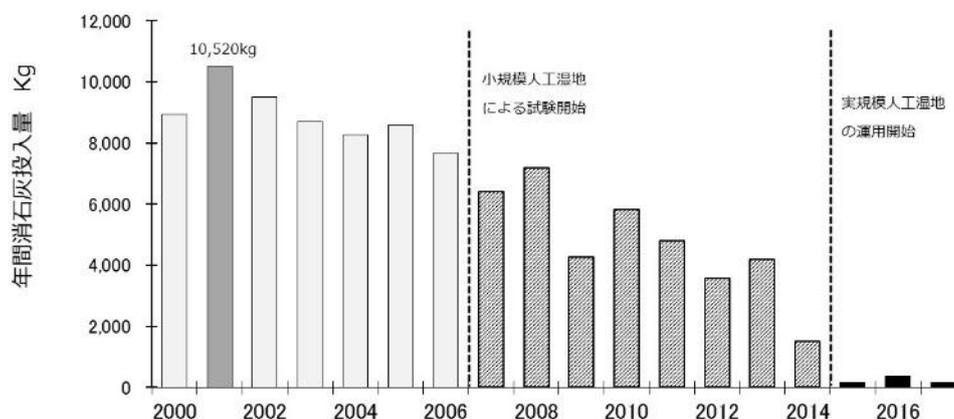


図 5-8 消石灰の年間使用量 (kg) の推移 (2000~2017年)
(出典: 2018年度資源素材学会要旨)

④ 鉦山では PT 導入により、以下のコスト削減が考えられた。

- ▶ 薬剤費の削減 (消石灰使用量の削減) : 全体の 6% のため、削減効果は小さい
- ▶ 労務費の削減 (管理日数・人員の削減) : 全体の 40% であるため、削減効果は高い
- ▶ 中和小屋の維持費削減 (冬期・通常期の維持減) : 全体の 37% であるため、削減効果は高い

人工湿地処理を導入し、さらに将来的に現行の中和処理を廃止する方針でコスト削減についての検討を行った。コスト比較は表 5-2 に示すとおりである。

人工湿地処理を導入した場合は、中和処理を継続した場合と比較し、年間約 1,825 千円の削減が見込まれる。今回の人工湿地造成費は総額 30,306 千円であることから、約 17 年で造成費を回収することができる。

表 5-2 コスト比較

現行		人工湿地処理導入		
中和処理	約 7,000 千円/年	①人工湿地・河川等 モニタリング委託費 (5年程度)	7,000 千円/5年	
		②中和小屋維持費 (5年程度)	500 千円/5年	
		③湿地維持管理費	6,000 千円/20年	
		④人工湿地の再生費	約 90,000 千円/20年	
		20年間の総費用 (①~④の合計)	約 103,500 千円/20年	
年間処理費	約 7,000 千円/年	年間処理費	約 5,175 千円/年	
			差額	約 1,825 千円/年

(平成 25 年度 休廃止鉦山鉦害防止技術等調査研究事業報告書より作成)

5.7 長期性評価

(1) 人工湿地の現状

2007年から小規模試験を、2013年には実導入試験（一部）を開始している。実導入試験については、これまで10年以上にわたり実施されており、良好な処理成績を示し、ZnやPbは概ね除去されているという状況である。小規模及び実導入試験における人工湿地の様子を図5-9に示す。



図 5-9 人工湿地の様子（赤枠：実規模、黄枠：小規模、矢印：坑廃水の流向）

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

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

植生状況の把握は、長期的な人工湿地管理では重要な要素となる可能性が高い。今後、④鉦山では、ヨシの生育状況の差異が長期的な処理性に影響を及ぼすかどうか確認が必要と考えられる。

(2) 人工湿地の管理

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

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

(3) 実規模人工湿地の運用状況

実規模人工湿地の運用状況について図 5-10 に示す。実規模人工湿地では試験運用開始（2014 年 11 月）から現在までの約 10 年間で、浚渫や石灰質砂利の更新など規模の大きな改修は実施されていない。



図 5-10 表面流型人工湿地の運用状況（左：表面流型、右：表面流型（冬季））

表面流人工湿地ではヨシが生育していない場所（図 5-10 赤枠）が確認されており、そのような場所に Fe の殿物が蓄積している様子が見てとれる。冬期間の状況（図右）を見ると、積雪がなく水面が見えている部分がヨシの生育していない部分とほぼ重なっている。これは、常時水が流れ、流速が比較的早くなっているためと考えられ、この影響でヨシの生育が悪くなっている可能性が示唆される。ヨシの生育が悪い場所が増えると、処理効果への影響が懸念される。また、石灰質砂利を充填している浸透流型人工湿地においては、2023 年 9 月の大雨時に破損した流出口の木製マス を 2024 年 6 月に、コンクリート製の柵に改築した（図 5-11）。これにより流出口付近で確認されていた湧水が停止し、改修の効果が見られた。今回の改修は、大雨の影響が大きいものの、約 10 年経過後に実施された。また、下記の小規模人工湿地でも木製柵の補修は、造成後 14 年経過後に行われている。コンクリート製柵は木製よりも耐久性があり、長期間の運用に適していると考えられるが、他鉦山の人工湿地では、造成時（2002 年）からコンクリート製が用いられ、23 年間経過した現在も造成時のままの状態を維持している。PT 導入に際しては、流入・流出口などは、耐久性のあるコンクリート製の柵・水路で設計することが必要であろう。



図 5-11 浸透流型人工湿地流出口の柵
 (左：2023 年大雨後の木製柵の状況、右：2024 年 6 月にコンクリート製へと改修)

(4) 小規模人工湿地の運用状況

小規模人工湿地の運用状況を図 5-12 に示す。小規模人工湿地は、試験開始（2007 年）から現在まで約 18 年間坑廃水処理に使用されているが、これまで大規模改修は行われていない。表面流型のヨシも試験開始以降順調に生育し、全面を覆っており、実規模人工湿地と異なる。部分的な改修は、2021 年に浸透流型人工湿地の集水エリアにおける柵の補修・遮水シート補修、集水パイプ交換・砂利交換といった小規模の改修に限られている。その時の様子を図 5-13 に示す。



図 5-12 小規模人工湿地の運用状況（左：表面流型、右：浸透流型）



図 5-13 流出口付近の改修
 (左：流出口三角堰、中：集水パイプ、右：集水エリア砂利交換)

集水パイプの交換時には、1) パイプ内部に土砂堆積、2) パイプ孔の目詰まり、が確認された（地元自治体担当者確認）。また柵の補修の際に流出口の三角堰を数 cm 下げて、浸透流型内部の水位をさらに低くなるように改修した。図 5-14 に改修前後の浸透流型内部の水位の変動状況（2020 年～2024 年）を示す。

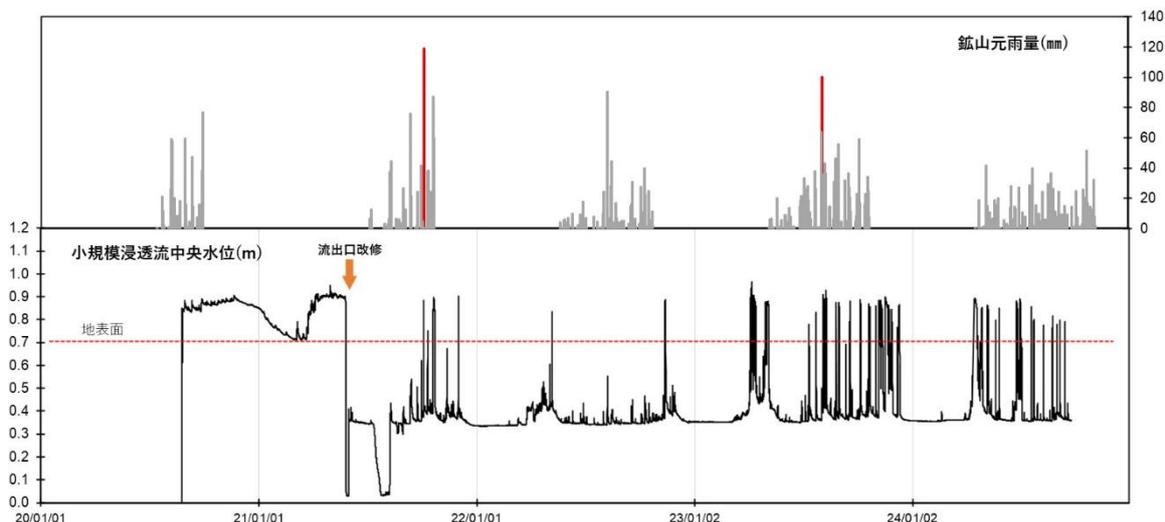


図 5-14 浸透流型内部の水位変動状況（改修前（2020 年）から改修後（2024 年））

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

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

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

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

5.8 得られた知見と課題

造成工事時、掘削の際に多くのコンクリート塊、巨石、柱などが出現し、これらの処分に費用と時間を割いた。また、掘削後には湧水も多く出現し、掘削面の成型や遮水シート張の際に障害となった。他地域で人工湿地処理の導入を検討する際には、造成候補地において、過去の土地利用状況、地下水の状況などの調査を十分に行ってから設計等を行うことが重要である。

6 (参考6) ⑤ 鉱山 (微生物活用型/Fe、Pb、Zn、Cd、Cu)

6.1 鉱山の概要

- 義務者存在
- 処理方法：消石灰による中和、高分子凝集剤による固液分離促進、殿物は坑内還元
- PT 試験の経緯

年	経緯
平成 23 年 (2011 年)	室内カラム試験開始 (流量規模は 1 mL/min 程度)
平成 25 年 (2013 年)	現地連続試験開始 (流量規模は 10~50 mL/min 程度)
平成 26 年 (2014 年)	現地ベンチスケール試験開始 (流量規模は 200~400 mL/min 程度)
平成 28 年 (2016 年)	現地パイロットスケール試験開始 (流量規模は 10 L/min 程度)
平成 31 年 (2019 年)	実規模相当実証試験の一部工程を開始 (流量規模は 100 L/min)
令和 2 年 (2020 年)	実規模相当実証試験の全工程を開始 (流量規模は 100 L/min)

6.2 気象の概要

⑤ 鉱山付近の気象庁の観測所における平年値 (1991~2020) は図 6-1 に示すとおりである。冬季の平均気温はマイナスを記録し、最深積雪 50 cm を超える月がある。

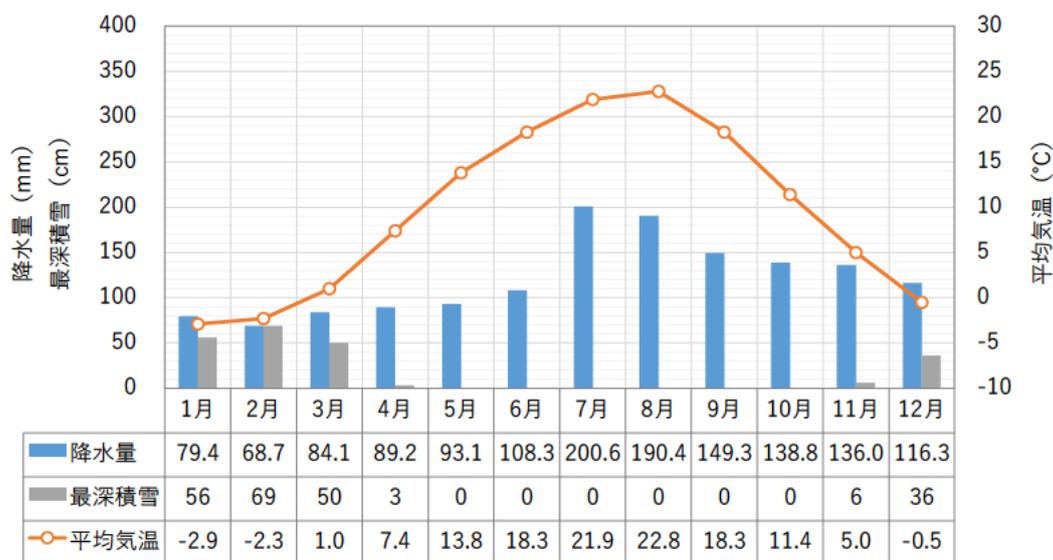


図 6-1 気象データの平年値 (1991~2020)
(気象庁 HP より作成)

6.3 坑廃水の概要

⑤ 鉱山では坑内水及び集積場浸透水を集水し中和処理している。今回はそのうち坑内水のみを試験対象とした。JOGMEC が調査した水質は以下のとおり。

表 6-1 処理対象の水質

pH(-)	T-Fe(mg/L)	Zn(mg/L)	Cu(mg/L)	Cd(mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	DO(mg/L)
3.5~3.8	35~40	15~20	1~10	0.03~0.08	250~350	≒0

6.4 PT の概要

処理対象となる金属として Fe が 40 mg/L 程度含まれることから、まず鉄酸化細菌によるプロセスを考え、さらに Zn、Cu、Cd が含まれることから硫酸還元菌によるプロセスと組み合わせた多段プロセスとすることとした。さらに、坑廃水の pH が 3.5~3.8 程度であることから、Fe の水酸化物の溶解度を考慮すると、事前に pH 調整をせずとも、鉄酸化・除去プロセスで Fe の酸化が進行すれば水酸化物として析出すると想定された。

現地試験を実施した結果、同プロセスでは坑廃水中に鉄酸化細菌が多く存在することが確認され、曝気することで Fe の酸化・析出が進行し、処理水の Fe 濃度は概ね 5 mg/L 程度となることが確認された。一方で、同プロセスでは Zn、Cu、Cd は除去されなかった。そこで、これらの金属は硫酸還元菌のプロセスで除去することを考え、硫酸還元菌は中性 pH で活性化することから、硫酸還元菌のプロセスの前段（つまり鉄酸化・除去プロセスの後段）に石灰石による中和プロセスを設置することを試みた。

しかし、実際に試験を実施した結果、石灰石を充填した反応槽に多量の Fe が析出し、目詰まりにより透水性が低下しオーバーフローした（鉄酸化・除去プロセスの処理水に Fe が 5 mg/L 程度含まれることの影響と思われる）。期間としては1~2ヶ月程度しか透水性は維持できない状況であった。このことから石灰石による中和プロセスの導入は適切でない判断し、Fe は 5 mg/L 程度残存するものの、鉄酸化・除去プロセスの後段には中和プロセスは設けず、硫酸還元菌のプロセスを設けることとした。硫酸還元菌のプロセスでは、反応槽に米のもみがらと石灰石を混合して充填し、槽内で pH の中和も行いつつ硫酸還元させる設計とした。その結果、反応槽で pH は上昇し、硫酸還元が発現し、Zn 等の金属が除去されたことが確認された。反応槽の表層に一部の Fe は析出するが、石灰石中和プロセスに比べ硫酸還元菌のプロセスは滞留時間が長いこと、透水性が低下するような悪影響はなく、透水性は長期間維持された。従って、本現場では、処理プロセスとして、鉄酸化細菌による鉄酸化・除去プロセス、次に硫酸還元菌による硫酸還元プロセスの二段構成とした。

これまでカラム試験からパイロットスケール試験へと徐々に規模を拡大させてきた中、実規模相当実証試験では大きく規模を拡大し、100 L/min 以上を導水可能とした。試験設備として、鉄酸化槽（前処理工程）、嫌気反応槽（本工程）を設置した。試験対象は⑤鉦山の坑内水であり、自然流下で設備内に連続的に導水するものである。2019年4月に鉄酸化槽の運転を開始、嫌気反応槽については2020年7月に1系列目を、10月に2系列目の運転を開始し、全ての試験設備による本格稼働を開始した後、現在も実証試験を実施中である（令和7年9月時点）。

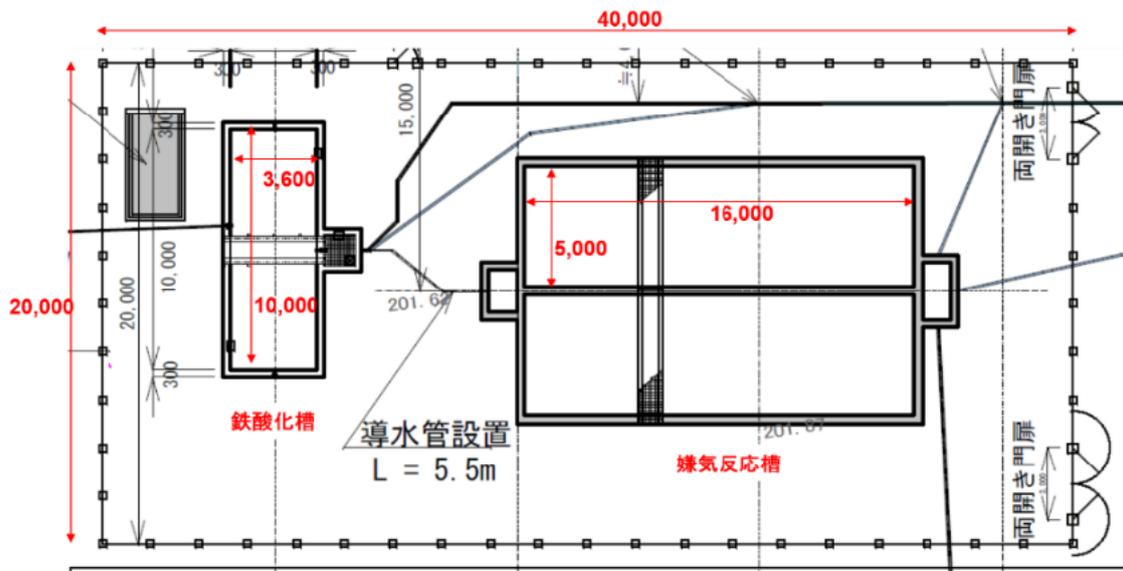


図 6-2 試験設備の平面図 (拡大)

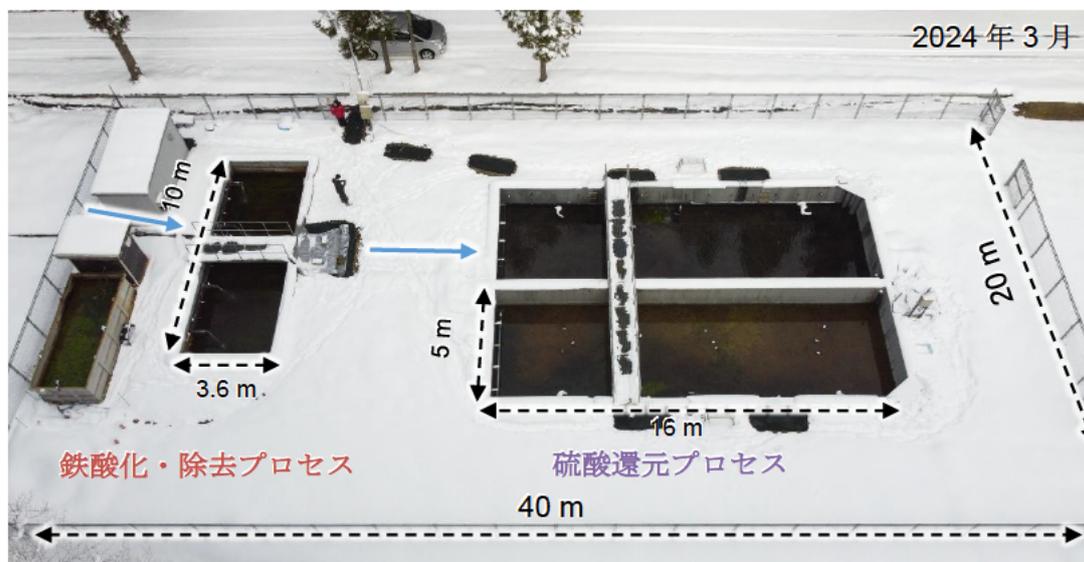


図 6-3 実規模試験設備全体 (JOGMEC 撮影)

(1) 鉄酸化槽

① 反応槽の構造と内容物

鉄酸化槽は1面で、寸法はW 10 m×D 3.6 m×H 1.6 mのコンクリート製矩形構造物で、半埋設構造とした。外観の様子を図 6-4 に、設計図の一部を図 6-5 に、槽内容物の様子を図 6-6 に示す。処理流量が 100 L/min に満たなかったため、2021 年 7 月に鉄鋼製の小規模な鉄酸化槽を補助的に増設し、それぞれの処理流量を 75 L/min、25 L/min とした。HRT (水理学的滞留時間) はともに 2 時間程度。ここではコンクリートで造成されたメインの鉄酸化槽の結果について主に述べる。



図 6-4 (a) 実規模相当実証試験の鉄酸化槽



(b) 鉄酸化槽導水部の様子

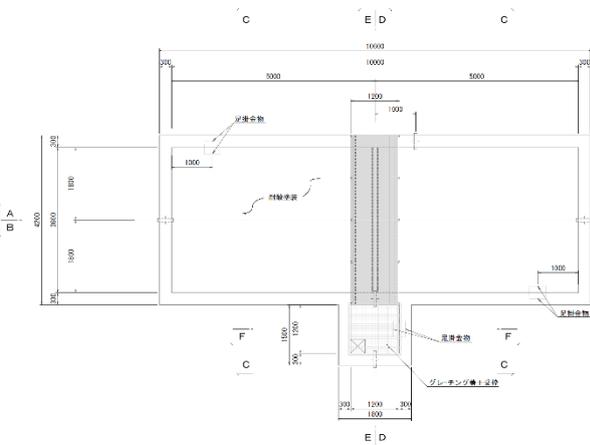
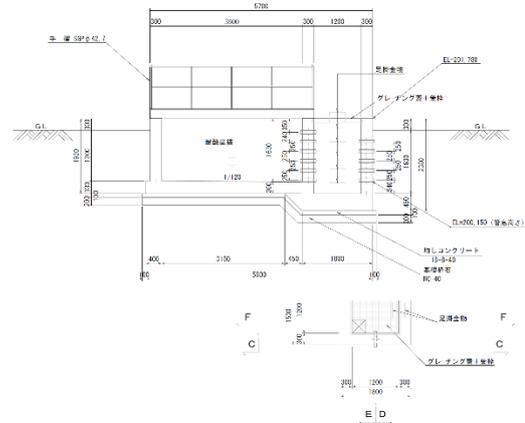


図 6-5 (a) 鉄酸化槽の平面図



(b) 鉄酸化槽の断面図 (D-D 断面)

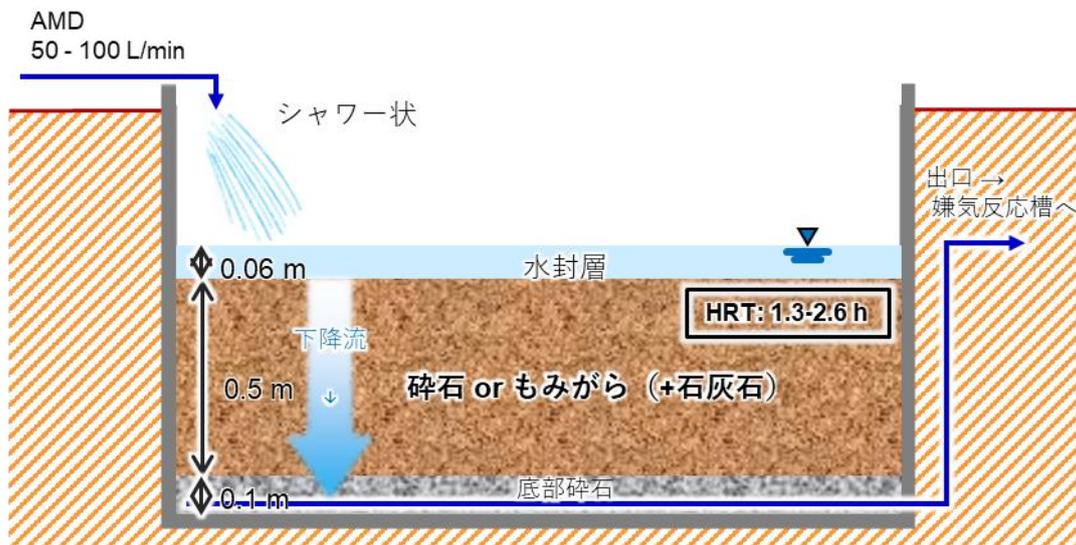


図 6-6 鉄酸化槽の内容物構成

② 鉄酸化槽の運転条件

鉄酸化槽では好気性の鉄酸化細菌を活用し坑廃水中の2価鉄イオンを3価鉄イオンへと酸化させ、主に水酸化物（シュベルトマナイト等）として析出させるため、槽内、特に槽の表層部を好気環境に維持することが重要である。これまでのパイロットスケール試験等の結果から、表層部のDO（溶存酸素濃度）は6 mg/L以上に維持するのが望ましいことが示唆されており、本試験では導水部に細孔（直径3 mm）を多数（100個程度）保有するキャップを接続し、シャワー状に落水させる方式とした。試験初期ではさらに受け部を複数段のカスケード式としており、表層のDOは概ね6 mg/L以上を確保できる状況となった。

槽内の内容物は、鉄酸化細菌の担持体及び析出したFe澱物の捕捉を目的として、汎用性があり安価に入手が可能で反応への影響が小さいと考えられる土木・建築工事用の碎石（ $\phi 13 - 20$ mm）を充填した。碎石は槽底部から厚み47 cm程度で充填し、その上3 cm程度が水面となるように、つまり槽の水位は約50 cmとなるように設定した。槽の底部には、処理後水を槽全体から極力均一に集水できるように直径15 mmの孔を多数有する有孔管ネットワークを設置した。内容物を碎石とした場合はFeの析出物によって詰まりが発生し、処理性を維持できないことや、内容物重量が重く、メンテナンスが困難であるという課題が生じた。この課題を解消するために、充填されていた碎石を全量取り出し、農業副産物で安価なもみがらを次の内容物として充填した。もみがらを充填した条件では、メンテナンス性の向上と懸濁態分の流出抑制が確認できた一方、出口のpHが3.0を下回り、Feの酸化が十分でも析出が不十分で溶解性濃度が十分に低減しないことが見受けられた。そのため、Feの析出率をさらに向上させるため、わずかにpHを上昇させることを目的として、槽の内容物はもみがらと石灰石を重量比で1:4に混合したものとした。その結果、溶解性Fe濃度はほとんどの期間で5 mg/Lを下回り、良好な処理性を維持した。石灰石は徐々に溶解し消費されていくことから、約1年3か月後に消費分の石灰石を内容物の上層25 cmの深さ（層厚の半分）に追加・混合した。

また、槽内の遮光のために、図6-7のように農業資材である遮光ネットを設置した。遮光しない場合、槽の表層に藻が繁茂することがこれまでの試験により確認されており、透水性に悪影響を及ぼす可能性も考えられたため、それを防止することが目的である。遮光ネットは遮光率90%の網目状ネットを採用した。



図 6-7 遮光ネットを設置した鉄酸化槽

③ 分析項目

分析項目は、温度、pH、酸化還元電位（以下、ORP）、溶存酸素濃度（DO）、金属濃度（Fe、Cu、Zn、Cd 等）、 SO_4^{2-} 濃度である。Fe 濃度についてはフェナントロリン吸光光度法を用いて価数別分析を実施している。

④ 試験結果及び考察

これまで砕石条件では、第 1 期試験として通水量約 100 L/min で約 1 年間運転し、次に内容物を総入れ替えしたあと、第 2 期試験として通水量約 50～75 L/min の範囲で約 250 日間運転した。その後、内容物をもみがらに変更して通水量約 75 L/min で 730 日程度運転し、再度内容物を取り出した後、もみがらと石灰石を重量比 1：4 で混合した混合物を内容物として 390 日程度運転した。

鉄酸化槽は槽内の表層に Fe の水酸化物（主にシュベルトマナイト）が析出することで、槽の透水性が徐々に低下する。従って定期的に表層を攪拌するようなメンテナンスが必要であり、砕石条件ではバックホウにより表層の砕石を攪拌するメンテナンスを定期的に行い、もみがら及びもみがらと石灰石の混合物条件では人力の足ふみまたはスコップで表層を攪拌するメンテナンスを月に 1 回程度実施した。表 6-2 に砕石条件におけるメンテナンス実施頻度を示す。100 L/min 程度で導水した第 1 期は頻繁にメンテナンスを実施したが、流量を少なくした第 2 期はメンテナンスの間隔が長くなったことが確認された。このことから、メンテナンス頻度は Fe の析出物量によると考えられ、流量の他、槽内の Fe の除去効率にも依存すると考えられる。

表 6-2 メンテナンス実施日

	第 1 期試験 (Q : 100 L/min)	第 2 期試験 (Q : 50 - 75 L/min)
1 回目	34	43
2 回目	140	144
3 回目	194	221
4 回目	237	
5 回目	272	
6 回目	313	

次に処理水の pH、ORP の推移を図 6-8 及び図 6-9 示す。図中の点線で区切られている期間は各内容物条件での試験期間を示している。pH は砕石条件、もみがら条件ともに処理水で 3.0 程度となっており、これは原水中の溶解性 Fe が水酸化物（主にシュベルトマナイト）として析出したことによるものであると考えられる。一方、もみがらに石灰石を混合した 1525 日以降では、内容物の入替え直後に pH は 4 以上まで上昇し、その後 3.4 程度となった。砕石、もみがら条件と比較しておよそ 0.4 程度処理水の pH は高くなることが確認された。ORP については砕石、もみがら条件とも長期間安定的に 500～550 mV 程度を示し、2 価鉄イオンが酸化されたことが確認できた。砕石条件では上述のメンテナンス実施後に一時的に ORP が 500 mV を下回ることが確認された。もみがらに石灰石を混合した条件では内容物の入替え直後の期間は ORP が上昇せず、400 mV を上回るまで 150 日程度を要した。

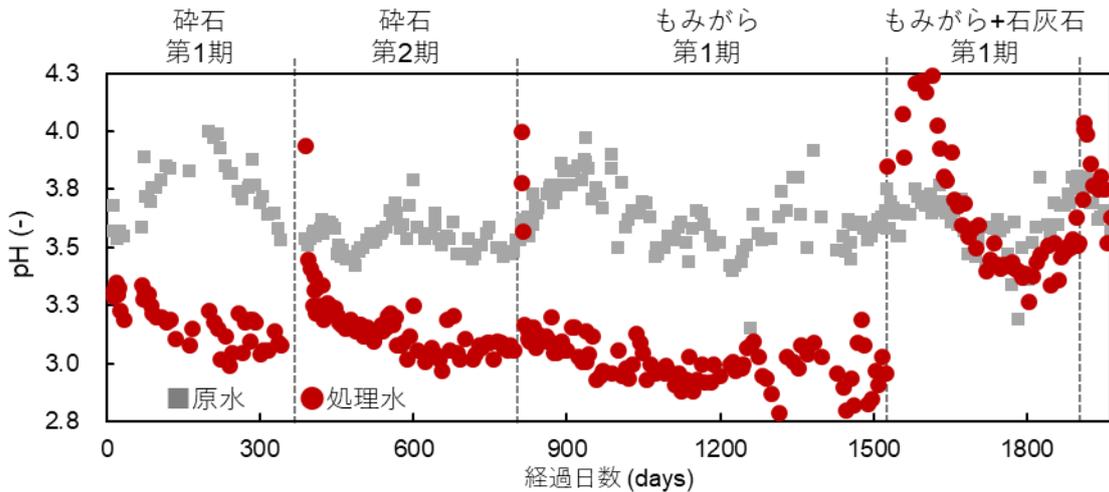


図 6-8 鉄酸化槽処理水の pH の推移

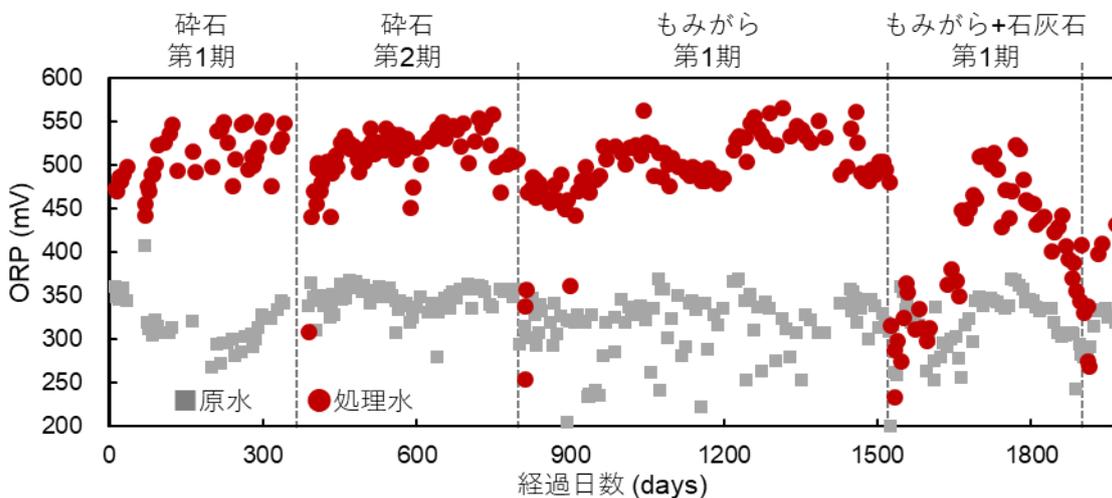


図 6-9 鉄酸化槽処理水の ORP の推移

次に処理水の Fe 濃度を価数別に図 6-10 に示す。図中の赤色が処理水中の 2 価鉄イオン濃度を示し、黄色が 3 価鉄イオン濃度を示し、それらの合計が溶解性 Fe 濃度である。灰色のプロットは原水の溶解性 Fe 濃度を示している。Fe の除去率は砕石、もみがら条件で 7~8 割、もみがらと石灰石の混合条件で 8~9 割となっていた。砕石条件では試験期間の後半に処理水の Fe 濃度が 10 mg/L 以上となる傾向が確認された。一方でもみがら条件、もみがらと石灰石の混合条件では通水初期以外は試験期間を通じて処理水の Fe 濃度は 10 mg/L 以下となった。特にもみがらと石灰石の混合条件では処理性の安定している期間において処理水中の溶解性 Fe 濃度は 3 mg/L を下回っていた。2 価鉄イオンと 3 価鉄イオンの存在比は内容物条件によらず季節性が確認され、外気温の低い冬季は 3 価鉄イオンの割合が高く、外気温の高い夏季は 2 価鉄イオンの割合が高い傾向となっていた。これは大気中の酸素の溶解度が水温に依存し、外気温の低い冬季は酸素の飽和溶解度が高いことで原水中の溶存酸素濃度が高くなり Fe の酸化が進みやすく、外気温の高い夏季は酸素の飽和溶解度が低いことで原水中の溶存酸素濃度が低くなり Fe の酸化が進みにくかったことによると考えられる。

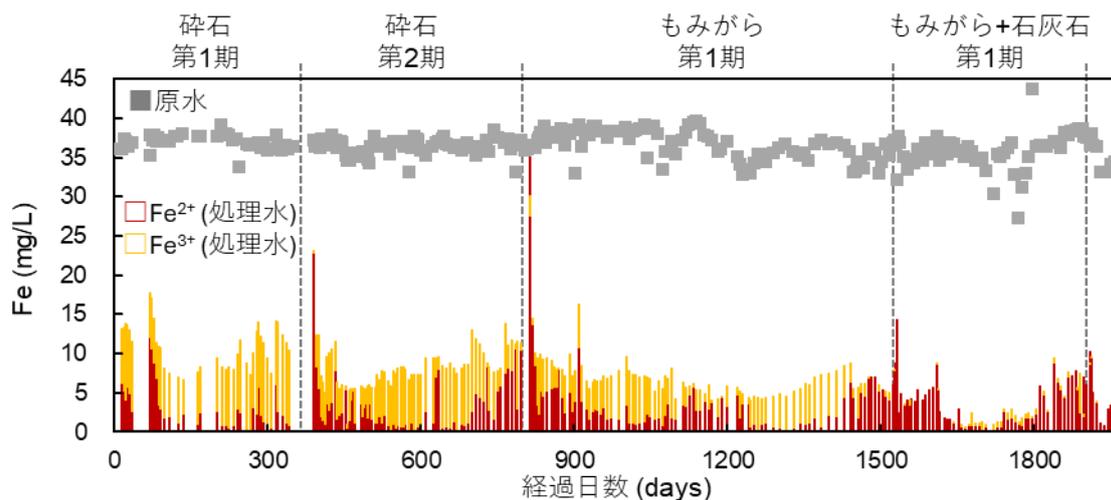


図 6-10 処理水の価数別 Fe 濃度

(2) 嫌気反応槽

① 反応槽の構造と内容物

嫌気反応槽の外観の様子、設計図面、内容物の様子をそれぞれ図 6-11～図 6-13 に示す。槽は 2 面並列構造として、各面に鉄酸化槽の処理水を流量 50 L/min 程度で導水し、HRT は各面とも 22.5 時間となる。槽は鉄酸化槽同様にコンクリート矩形構造物の半埋設構造とした。設計時は海外の PT 導入現場で一般的な素掘り+遮水シートで四角錐台の反応槽を造成することも検討したが、今回検討した設備深度 (約 3.5 m) では設備の法面角度を 45 度に設定した場合において面積が一面あたり約 240 m² と広大になるため、造成費用、メンテナンス性等も含め総合的に検討した結果、鉄酸化槽同様にコンクリート矩形構造物とすることとした。面積は一面あたり約 80 m² (W 16 m×D 5 m)、深さは 3.5 m となる。ここにもみがら・石灰石を充填し、さらに米ぬかあるいはエタノールを充填・添加し SRB を活性化させるものである。



図 6-11 実規模相当実証試験の嫌気反応槽外観

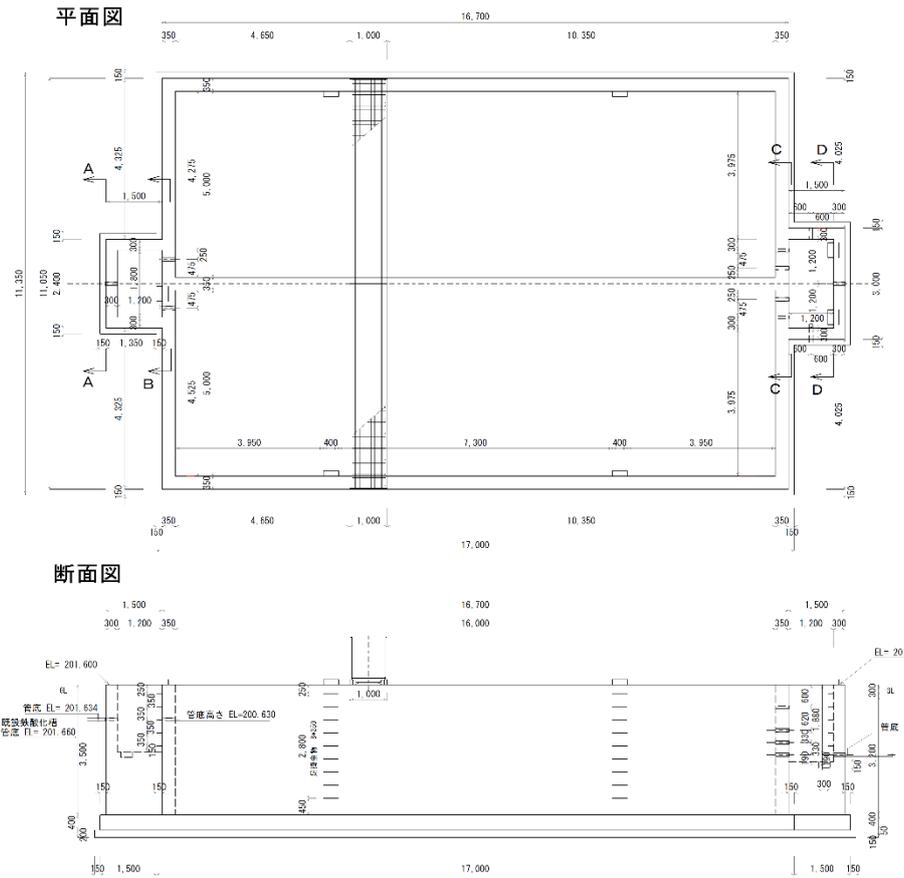


図 6-12 実規模相当実証試験の嫌気反応槽の平面及び断面図

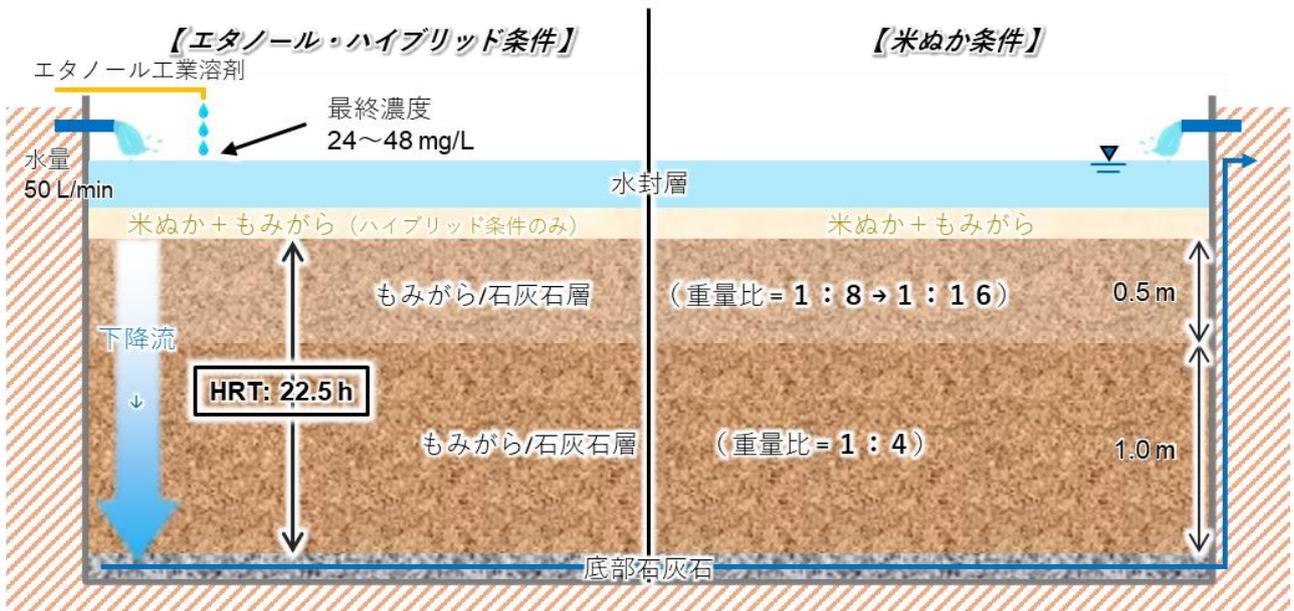


図 6-13 嫌気反応槽の内容物構成

② 嫌気反応槽の運転条件

槽内の底部に集水管を配し、その保護を目的として石灰石（粒径 20 - 40 mm）を層厚 15 cm 程度で充填し、主要な内容物としてもみがらと石灰石の混合物を層厚 1.5 m 分充填した。1.5 m のうち、底部付近からの 1 m 分はもみがらと石灰石の混合比（重量）を 1 : 4 とし、表層付近の 0.5 m 分は混合比を 1:8 とした。これは槽内の pH を表層付近で速やかに中性付近に調整することが目的である。2022 年には表層付近の 0.5 m 厚に石灰石を追加し、もみがらと石灰石の混合比を 1:16 に変更した。

2 面のうち、1 面には低分子有機物源としてエタノール溶剤を滴下する構造とした（以下 A 系列と呼ぶ）。もう 1 面には米ぬか約 4 t を 3 回に分割して充填し、試験を開始した（以下 B 系列と呼ぶ）。有機物源の条件は①エタノールを単独で添加、②米ぬかを単独で充填、③米ぬかを充填しエタノールも添加（ハイブリッド条件）の 3 つに大別され、試験期間における各条件を図 6-14 に示す。A 系列においてはエタノール条件を基本とし、2022 年からは少量の米ぬかとエタノールを併用するハイブリッド条件とした。B 系列においては米ぬか条件を基本としていたが、2021 年の夏に交換用の米ぬかが熊による獣害を受けたことから、2021 年から 2022 年までの期間を少量の米ぬかとエタノールを併用するハイブリッド条件として運用した。その後 2022 年からは再び米ぬか条件とした。2022 年からの米ぬか条件では米ぬかをもみがらと混合し 30 cm 厚の層として敷設することで透水性の悪化を低減させた。

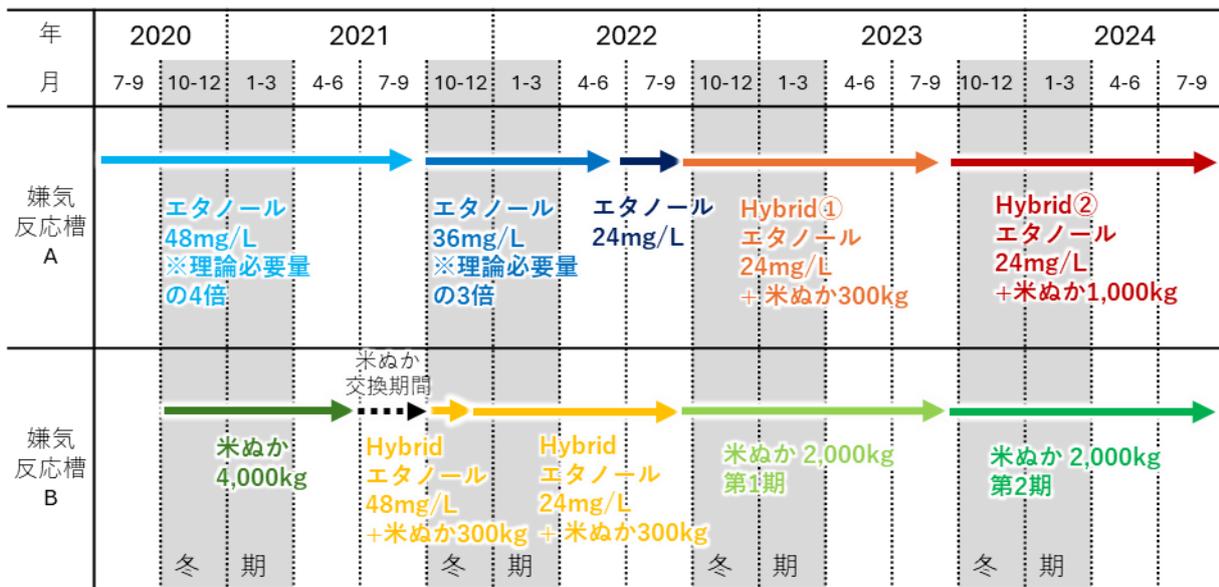


図 6-14 嫌気反応槽における有機物条件の変遷

③ 分析項目

分析項目は、温度、pH、酸化還元電位（以下、ORP）、溶存酸素濃度（DO）、金属濃度（Fe、Cu、Zn、Cd 等）、 SO_4^{2-} 濃度、 S^{2-} 濃度、有機酸濃度（酢酸、プロピオン酸、乳酸、酪酸、等）、エタノール濃度である。 S^{2-} 濃度についてはメチレンブルー吸光度法を用いた。

④ 試験結果及び考察

(i) A 系列

図 6-15～図 6-17 に A 系列の処理水の ORP、 SO_4^{2-} 濃度、Zn 濃度を示す。A 系列では試験立ち上げ 35 日以降に ORP が -100 mV を下回り、初期から非常に安定的に槽内は還元雰囲気を維持し、 SO_4^{2-} は約 70～80 mg/L 程度減少、Zn は懸濁態含めて低濃度まで除去されていた。エタノール単独条件ではエタノール濃度を 36 mg/L に下げた期間において、 SO_4^{2-} の減少量が少なくなり、懸濁態の Zn の流出が確認された。少量の米ぬかを補助的に添加したハイブリッド①条件では、冬期間における一時的な懸濁態 Zn の流出が確認されたものの、その濃度はエタノール単独条件時と比較して低く、米ぬか量を増やしたハイブリッド②の期間ではほとんど確認されなくなった。このことから、少量の米ぬかを添加することで良好な処理性を維持することができ、エタノール単独時よりもエタノール濃度を低く設定することが可能であることが示唆された。

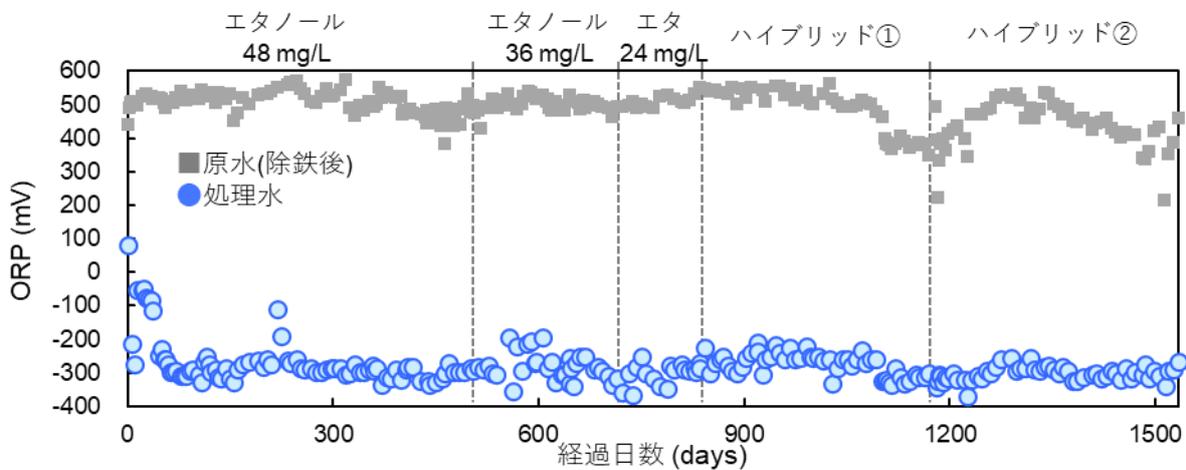


図 6-15 A 系列処理水の ORP

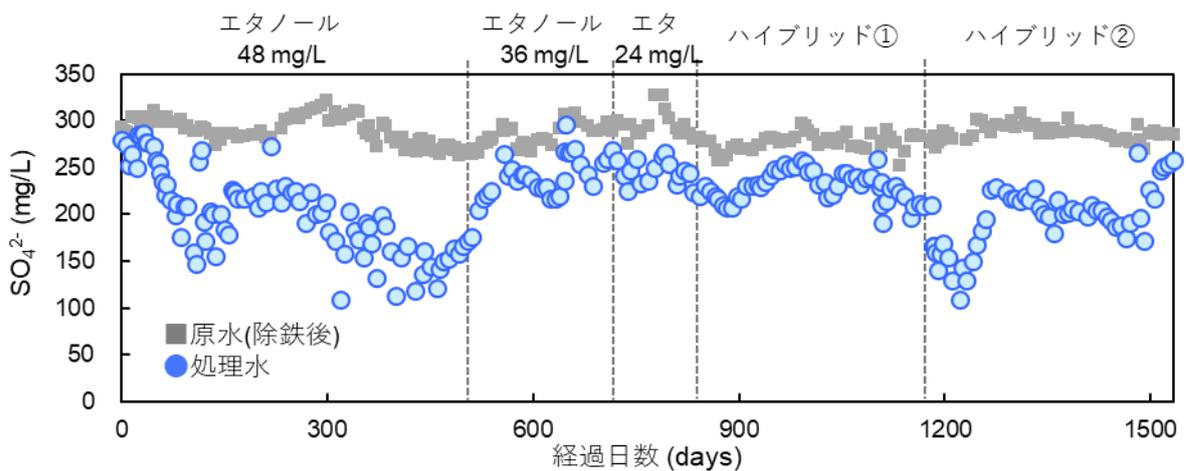


図 6-16 A 系列処理水の SO_4^{2-} 濃度

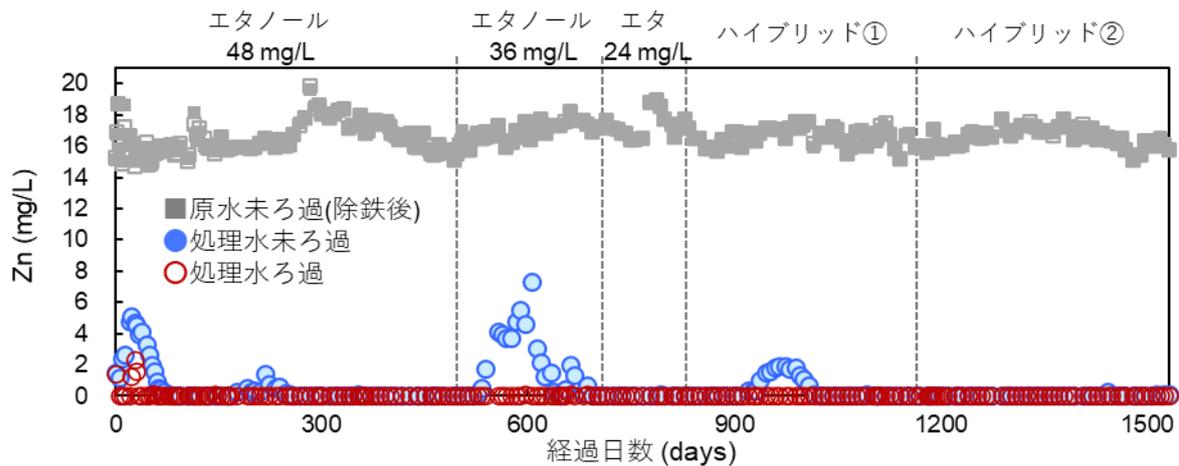


図 6-17 A 系列処理水の Zn 濃度

(ii) B 系列

図 6-18～図 6-20 に B 系列の処理水の ORP、 SO_4^{2-} 濃度、Zn 濃度を示す。B 系列では試験立ち上げから約 30 日後に ORP は -100 mV 以下を示し、安定して還元雰囲気であったことが示唆されたが、 SO_4^{2-} 濃度及び Zn 濃度は不安定な傾向を示した。特に最初の米ぬか 4 t 条件時の全 Zn 濃度は不安定な挙動で、試験期間を通して 2 mg/L を超過することが多かった。B 系列の立ち上げは 10 月で、水温低下の大きい冬季の直前であったことから、高分子有機物である米ぬかの分解がうまく進まず槽内の硫酸還元活性が低かったと考えられる。その後、ハイブリッド条件では懸濁態の Zn の流出は年間を通してほとんど確認されず、その後の米ぬか 2 t 条件第 1 期では水温の低い冬期間に全 Zn 濃度の上昇が確認されたものの、排水基準値である 2 mg/L を上回ることはなく年間を通して良好な処理性を維持した。さらに米ぬかを 2 t 追加した米ぬか 2 t 条件第 2 期では年間を通してほとんど全 Zn 濃度の上昇は起こらなかった。本試験を通し、硫酸還元プロセスの立ち上げは冬季直前ではなく、数か月の猶予をもって遅くとも 9 月頃に行うことが槽内の微生物環境を安定させるために適切であることが示唆された。

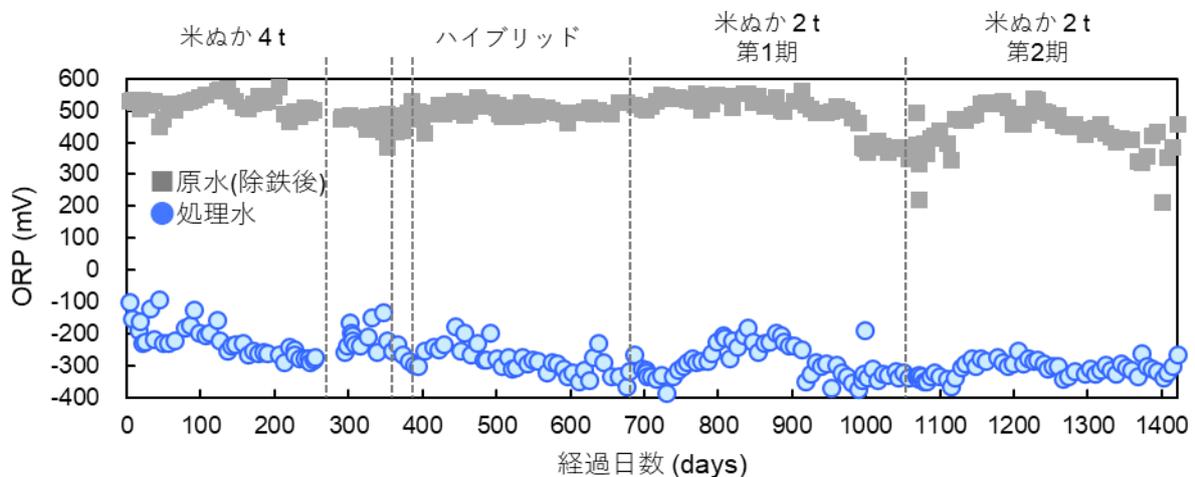


図 6-18 B 系列処理水の ORP

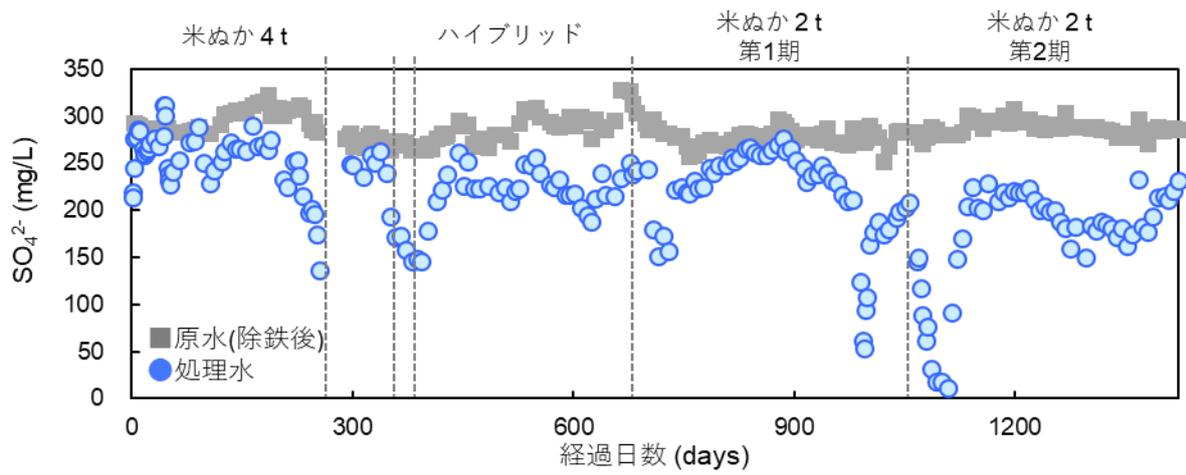


図 6-19 B 系列処理水の SO_4^{2-} 濃度

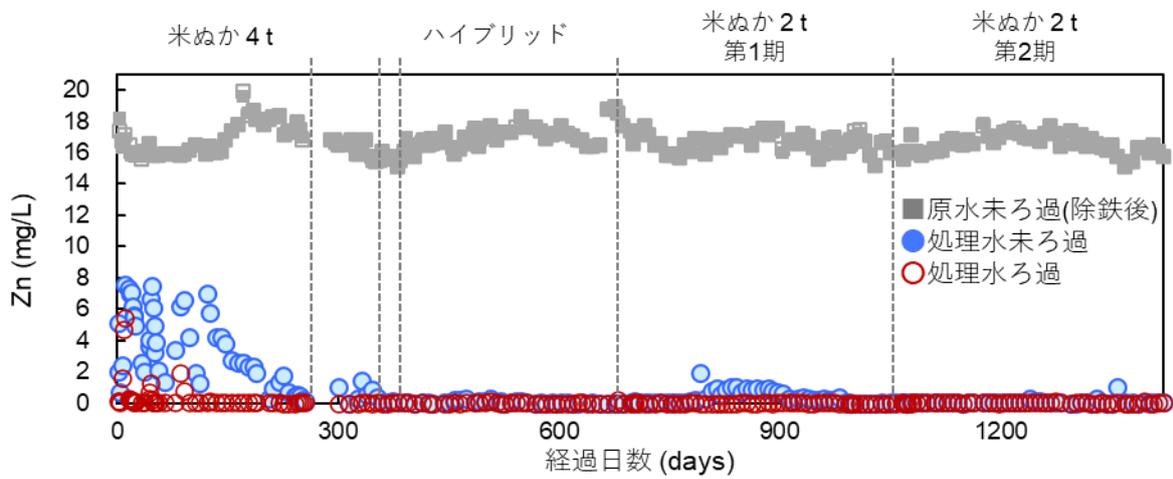


図 6-20 B 系列処理水の Zn 濃度

6.5 実証試験に要したコスト

実規模相当実証試験で要した初期費用及びこれまでの運転に要する操業費用は以下のとおりである。各設備の概要仕様は以下のとおりであり、全体の図面は図 6-12 を参考にされたい。

・鉄酸化・除去槽

反応槽面積：3.6 m× 10 m、深さ：1.6 m

反応槽構造：コンクリート矩形構造

原水導水距離：約 100 m、 処理水排水距離：約 400 m

点検用歩廊あり、耐酸塗装、導水・集水管加工有り

内容物は一般土木工事用砕石（φ 13～20 mm） 約 20 m³

連続モニタリング項目：流量、水位、温度、カメラによる目視

定期監視項目：pH、ORP、DO、Fe²⁺、Fe³⁺

・嫌気反応槽

反応槽面積：5 m×16 m×2 面、深さ：3.5 m

反応層構造：コンクリート矩形構造

原水導水距離：約 20 m、 処理水排水距離：約 350 m

点検用歩廊あり、耐酸塗装、導水・集水管加工有り

内容物：もみがら 240 m³、石灰石 250 t、米ぬか 4 t、エタノール溶剤 約 1.5 t

連続モニタリング項目：流量、水位、温度、カメラによる目視

定期監視項目：pH、ORP、DO、Cu、Pb、Zn、Cd、T-Fe、SO₄²⁻、S₂⁻、他

表 6-3 鉄酸化・除去槽に関するコスト

コスト区分	項目	金額 (千円)	摘要
初期	測量調査、試掘調査	1,000	試験実施の事前検討 地元の土木コンサル企業に発注
初期	基本設計	—	自社実施
初期	詳細設計	1,000	地元の土木コンサル企業に発注
初期	造成工事（総額）	11,800	地元企業に発注
	うち直接工事費	6,000	総額から経費、消費税を減じたもの
	☆土工	400	
	☆塗装工	450	
	☆導水・集水加工	600	
	☆歩廊	700	鋼製、手摺付き歩廊
	☆現場内除雪	500	冬期間工事だったため計上
初期	計測機器	1,000	機器材料費、設置工含む
操業	巡視、分析	—	自社実施（後述の嫌気反応槽と共通）
操業	冬季除雪委託	1,000	機械（ローダー）・人力合算。地元企業に発注 後述の嫌気反応槽と共通
砕石条件			
初期	砕石投入工	650	20 m ³ 分の調達、運搬含む
操業	砕石攪拌工	150 / 回	年 4～5 回実施 重機リース損料、回送費含む 作業員 2 名（手元、オペ）含む
操業	砕石入替工	650	年 1 回実施 20 m ³ 分の調達、運搬含む 処分費は含まず
操業	砕石産廃処理	1,000	収集運搬、処分含む
もみガラ条件			
初期	もみガラ投入工	550	20 m ³ 分の調達、運搬含む
操業	もみガラ攪拌工	150 / 回	年 2～3 回実施 重機リース損料、回送費含む 作業員 2 名（手元、オペ）含む
操業	もみガラ入替工	700	2 年に 1 回実施 20 m ³ 分の調達、運搬含む 処分費は含まず
操業	もみガラ産廃処理	1000	収集運搬、処分含む
もみガラ+石灰石条件			
初期	もみガラ+石灰石投入工	1100	20 m ³ 分の調達、運搬含む
操業	もみガラ+石灰石攪拌工	150 / 回	年 2～3 回実施 重機リース損料、回送費含む 作業員 2 名（手元、オペ）含む
操業	石灰石追加工	200	年 1 回実施 1.4 t 分の調達、運搬含む 処分費は含まず

これによれば、鉄酸化・除去プロセスについては、初期費用として準備工を含め約 16,000 千円程度かかり、操業コストとしては内容物の表層を攪拌する作業及び内容物を総入れ替えする作業、さらにここでは取り出した砕石などの内容物の産廃処理を委託するとして概算で 1,000 千円計上し、年間約 3,400 千円程度要していることが分かる。操業コストのうち、砕石攪拌については重機（バックホウ）を保有する業者に都度発注しているが、実際に PT が導入される際に、現場で重機を保有し

ている場合は、損料や回送費が大きく低減化できると考えられ、自社職員が作業に従事する場合、当該作業にかかる特別なコストはほとんど発生しない可能性がある。また、産廃処理も毎年必要という前提としているが、そもそも集積場に使用済み砕石を保管する場合は処分費がほとんど発生しない。以上のように前提条件次第では、操業コストは内容物入替のみとなり、約 650 千円と安価となる。この、内容物入替についても、滞留時間を見直したり、内容物材料を別のものにしたるなどして、内容物の交換に関するメンテナンス、処分の頻度を落とすことが操業コスト改善に大きく影響することが分かる。

表 6-4 嫌気反応槽に関するコスト

コスト区分	項目	金額 (千円)	摘要
初期	基本設計	—	自社実施
初期	詳細設計	—	自社実施
初期	造成工事（総額）	54,200	地元企業に発注
	うち直接工事費	29,400	総額から経費、消費税を減じたもの
	☆槽造成	19,400	塗装工など含む
	☆場内整備	2,400	進入禁止柵、槽周辺地盤の安定化等含む
	☆導水・集水加工	2,200	
	☆歩廊	2,200	鋼製、手摺付き歩廊
	☆排水管清掃口設置	1,100	
初期	内容物投入工（総額）	9,700	
	うち直接工事費	7,200	総額から経費、消費税を減じたもの
	☆石灰石	3,250	250 t、運搬費込み
	☆もみがら	900	240 m ³ 地元農家から無償調達 搬出・運搬費
	☆米ぬか	250	4 t JA 精米センターから調達 運搬費込み
	☆混合、攪拌工	500	石灰石ともみがらの混合攪拌作業
	☆投入	2,000	
初期	計測機器	1,000	機器材料費、設置工含む
操業	米ぬか攪拌工	150 /回	年 1 回実施を想定 重機リース損料、回送費含む 作業員 2 名（手元、オペ）含む
操業	米ぬか入替工	650 /回	年 1 回実施 4 t 分の調達、運搬含む 処分費は含まず
操業	米ぬか産廃処理	1,000	収集運搬、処分含む（追加のみの場合は不要）
操業	もみがら攪拌工	210 /回	年 1 回実施を想定 重機リース損料、回送費含む 作業員 2 名（手元、オペ）含む
操業	エタノール溶剤	500 /年	年間 1.5 t を滴下
操業	巡視、分析	—	自社実施 鉄酸化槽と共通
操業	排水管洗浄工	250 /回	年 2～3 回実施を想定 放流管・オーバーフロー管 2 系統 高圧洗浄機リース損料、回送費含む 作業員 4 名（手元、オペ）含む
操業	冬季除雪委託	1,500 /年	機械（ローダー）・人力合算。地元企業に発注 後述の鉄酸化槽と共通

嫌気反応槽については処理のキャパシティとしては最大で約 300 L/min 程度まで対応できるような規模である。ここでは、初期コストとして約 65,000 千円を要したことが分かる。また今回の試験では嫌気反応槽を 2 系列造成し、1 系列を米ぬか充填、もう 1 系列をエタノール溶剤滴下の系としており、操業コストはこれまでの結果から、透水性の低下したもみがら石灰石層の攪拌に年間 210 千円程度を要する。これに加え、エタノール溶剤滴下の系列ではエタノールの調達費用として年間 500 千円程度と滴下用ポンプのわずかな電気代がかかり、米ぬか系列では、米ぬかの調達費用として年間 350 千円程度かかる見込みとなっている。上述の鉄酸化・除去プロセスと同様に米ぬかの更新・処分頻度を減らすことができれば大幅なコストダウンが見込め、本実証試験において米ぬかの取り出しを実施したのは計 2 回であり、直近 3 年間は米ぬかを追加のみとすることで処分費を大幅に削減できている。また、どちらの系列にしても、殿物は槽内に蓄積し徐々に目詰まりすることから、およそ 10 年に一度程度を目安に、内容物であるもみがらの総入れ替えが必要になると考えられる。その場合、10 年に一度、約 10,000 千円程度を要する大規模なメンテナンスが行われることとなる。しかし、一般的な AT に比べると同じ 10 年間の運転にかかる費用としては大幅に安価にできる可能性が示されつつある。

6.6 得られた知見と課題

令和 2 年度からの約 5 年間の実証試験を通して、鉄酸化・除去プロセスと硫酸還元プロセスを組み合わせた多段プロセスによって 100 L/min 規模の坑廃水処理が可能であることを実証してきた。本試験によって得られた知見と課題を以下に示す。本試験を通して得られた課題と対策については表 6-5 にまとめた。

鉄酸化・除去プロセスでは槽の表層に析出する澱物のメンテナンスが定期的に必要であり、内容物は碎石よりももみがらのような軽量な内容物の方がメンテナンスしやすいメリットがあることがわかった。また、石灰石を一定量混合することで pH をわずかに上昇させ、Fe の除去率を向上できることもわかった。

硫酸還元プロセスでは槽内に添加する栄養源の適切な条件が明らかになってきており、本試験で対象とした坑廃水に対してはエタノール単独では最終濃度 48 mg/L、米ぬか単独では投入量 2 t、これらを組み合わせたハイブリッド条件ではエタノール最終濃度 24 mg/L と米ぬか 300 kg とすることで年間の処理性を維持できることがわかった。また、少なくとも 5 年間は槽内容物の入れ替えをせず処理性を維持できているが、本試験では約 10 年の耐用年数を見込んでいたため、今後試験を継続して槽内容物の入れ替え時期を確認していく予定である。他に今後解決すべき課題として、米ぬかの投入初期の BOD、COD の上昇抑制や内容物全量を取り出した後の内容物の資源化または処分の方法等が挙げられ、これらについても今後検討を進めていく予定である。

表 6-5 実規模相当実証試験において得られた課題と対策

項目	摘要	対策
鉄酸化槽		
水封層での藻の発生	直射日光による発生量の増加 (水封層での酸素消費や詰まりを起こす可能性)	遮光ネットの設置
シャワーヘッド表面での Fe スケールの析出	酸素との接触	6 か月に 1 回の掃除
曝気効率の季節性	気温変動による飽和酸素溶解度の変化	自然導水の場合、十分な落水差の確保
石灰石の追加	石灰石の溶解による消費	1 年に 1 回の石灰石追加
嫌気反応槽		
排水配管の閉塞	硫黄を含むバイオフィームのような閉塞物	3 か月から 6 か月に 1 回の高圧配管洗浄
導水管内の閉塞 (Fe スケール)	Fe スケールによる流量低下	4 年に 1 回程度の高圧配管洗浄
導水配管内の閉塞 (管内でエタノール添加時)	エタノールによるバイオフィームの発生	水封層でのエタノール添加
米ぬか層での詰まり	バイオフィームの発生	原水を中和せず酸性のままでの導水 もみがらと混合することで透水性改善 (特許出願中)
もみがら層での詰まり	バイオフィームや金属析出物の堆積	1 年に 1 回の重機メンテナンス
エタノール添加用チューブの劣化	熱や紫外線による劣化	2 年程度で交換
エタノールの取り扱い、濃度調整	60wt% 以上では消防法の危険物に該当	添加用エタノールは工業用の 50wt% のものを使用
米ぬかの投入時期	冬季直前では分解が不十分	9 月までの投入

7 (参考7) ⑥鉍山 (微生物活用型/Pb、Zn)

7.1 鉍山の概要

- 鉍種 : Au、Ag、Cu、Pb、Zn、硫化鉄、重晶石
- 義務者不存在
- 処理方法：消石灰、鉄系凝集剤（硫酸第二鉄）、高分子凝集剤を用いた中和処理
- PT 試験実施の経緯

年	経緯
平成 27 年 (2015 年)	硫酸還元菌を活用した PT プロセスの基礎試験を開始 通水量：400～800 mL/min
平成 30 年 (2018 年)	硫酸還元菌を活用した PT プロセスの実証試験を開始（経済産業省の「休廃止鉍山における坑廃水処理の高度化調査研究事業」の一環として） 通水量：約 15 L/min

7.2 気象の概要

⑥鉍山付近の気象庁の観測所における平年値（1991～2020）は図 7-1 に示すとおりである。冬季の平均気温はマイナスを記録し、最深積雪が 100 cm を超える月がある。

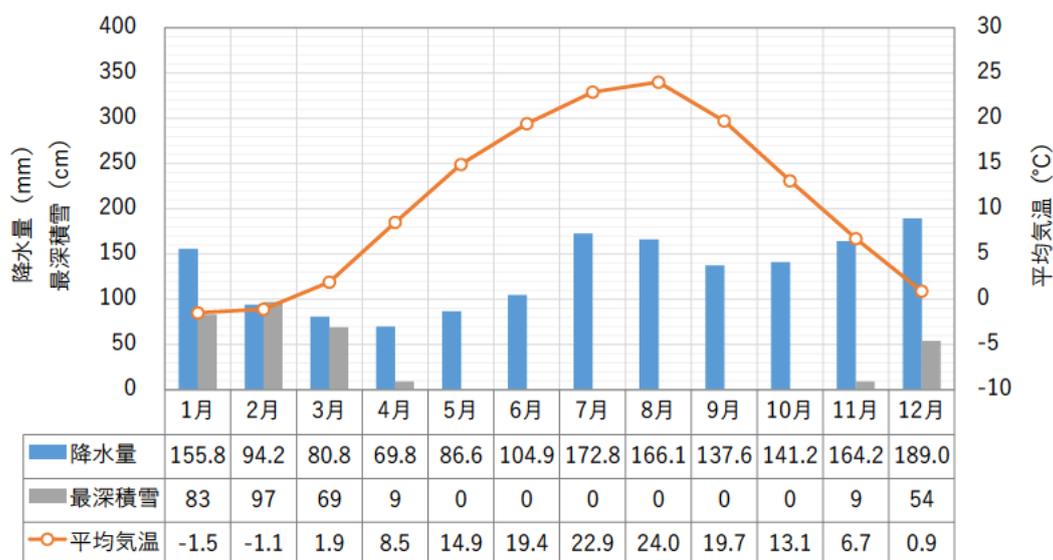


図 7-1 気象データの平年値（1991～2020）
（気象庁 HP より作成）

7.3 坑廃水の概要

現在、主に3か所（浸透水2か所、坑内水1か所）からの酸性の滲出水の流出を確認している。

処理原水量は平均約 126 L/min である。平成 28 年度の水質の平均値（JOGMEC 調査）は表 7-1 のとおりであり、pH、Cu、Pb、Zn、Cd で排水基準値を超過することがある。

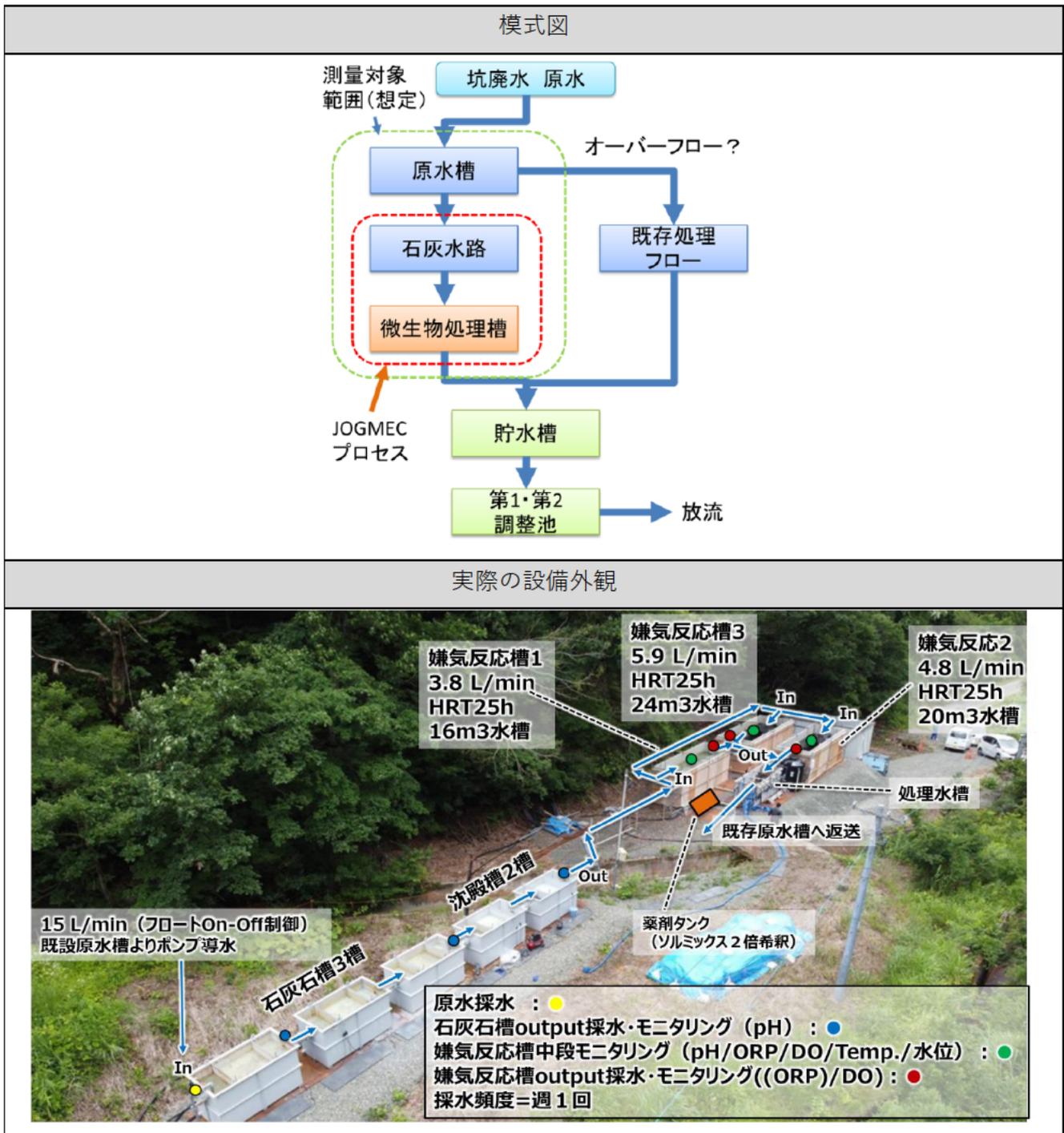
表 7-1 平成 28 年度原水水質実績

	pH(-)	Cu(mg/L)	Pb(mg/L)	Zn(mg/L)	Cd(mg/L)
排水基準値	5.8～8.6	3.00	0.10	2.00	0.03
原水	3.8～4.2	1.08～3.38	0.230～0.860	2.02～6.04	0.0132～0.0442

7.4 PTの概要

⑥鉾山では、石灰石水路、微生物処理槽に対して実証試験を実施した。全体の処理フローは以下のとおりである。

処理原水は一旦原水槽に貯留され、石灰石水路を通過させて pH 3~4 程度の坑廃水原水を pH 6~7 程度に中和した後、微生物処理槽にて溶存金属を除去し、調整池を通過してから放流させる。融雪や突発的な豪雨に伴う水量増加時や定期修繕時には、原水槽からオーバーフローさせて、既存の坑廃水処理施設にて処理を行った後、放流することを想定している。各試験の概要を以降に示す。



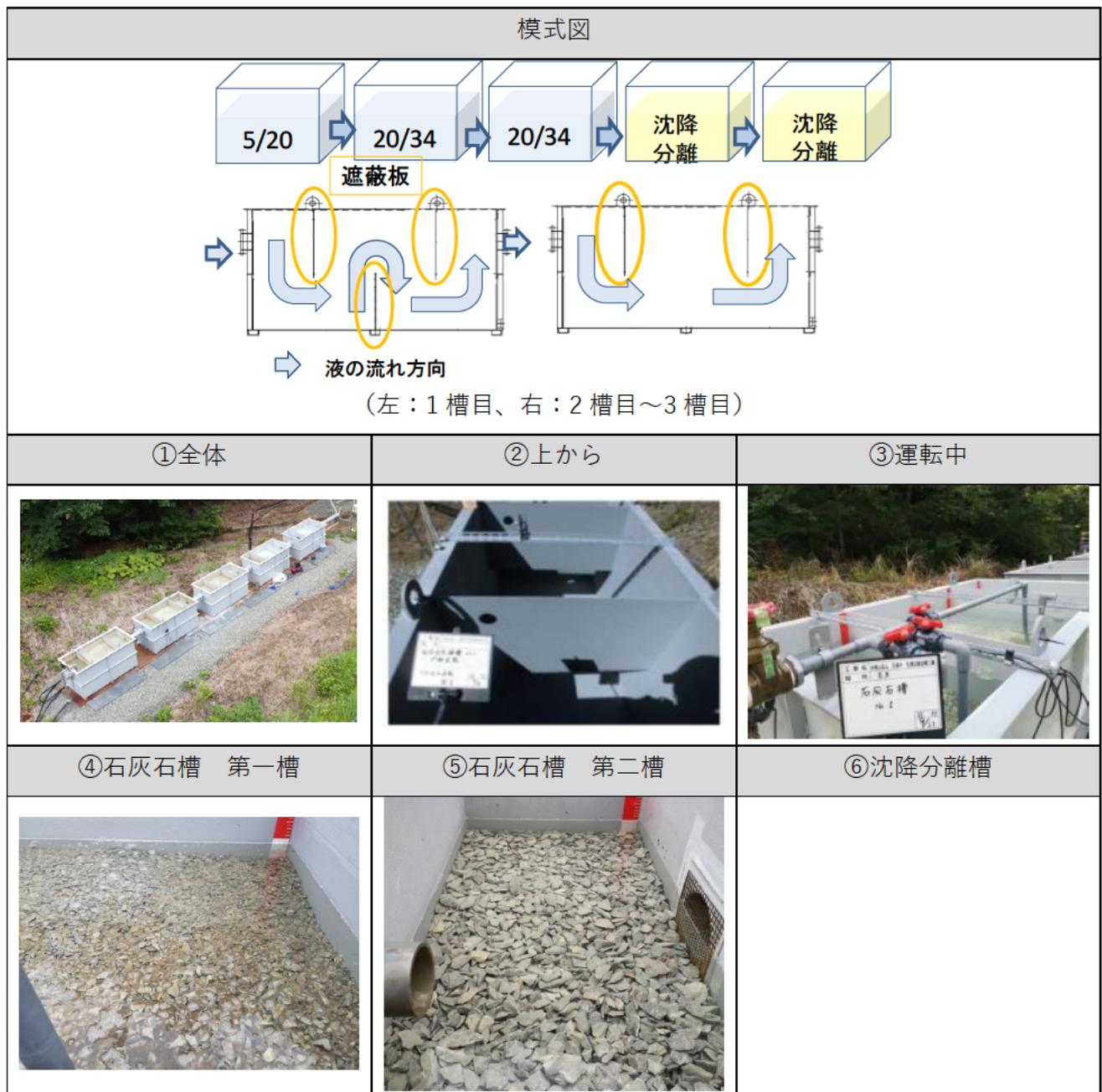
(1) 石灰石水路

① 目的

石灰石の反応により pH を上昇させる (pH 3~4 程度の原水を pH 6~7 程度まで上昇)。

② 試験方法

- 水槽サイズ：2,250 mm×1,107 mm×1,275 mm (3 m³)
- 石灰石充填量：約 2.2 m³/槽
- 石灰石サイズ：5/20 mm (1 槽目)、20/34 mm (2~3 槽目)
- 槽数：5 槽 (直列、1~3 槽目：石灰石充填槽、4~5 槽目：沈降分離槽)



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より引用

③ 試験結果

(i) 通水量

通水開始の9月から約3か月間は21.8 L/min を処理、冬季12月に配管凍結が発生し通水速度は9.7 L/min に低下した。3月以降温暖になると藻が発生したため通水速度は低下。4月末に枯葉や藻が配管に入って閉塞した。配管凍結や枯葉・藻の対策をすれば長期間通水ができると推測される。



図 7-2 通水量（石灰石槽）経時変化

(ii) pH 経時変化

原水 pH は試験期間中 3.6~4.5 の範囲を推移し、石灰石槽通水後の pH は 5.2~7.1 の間を推移した。

目標の pH 6.0 以上を維持できなくなったところで、橙色●部でバブリング(12月以降は毎週1回)を実施、橙色▼部ではドレーンを実施。これら定期的に通水性を確保して pH 回復を試みた。このようにメンテナンスをすることで長期間目標である pH 6 程度を維持することが可能と考えられる。

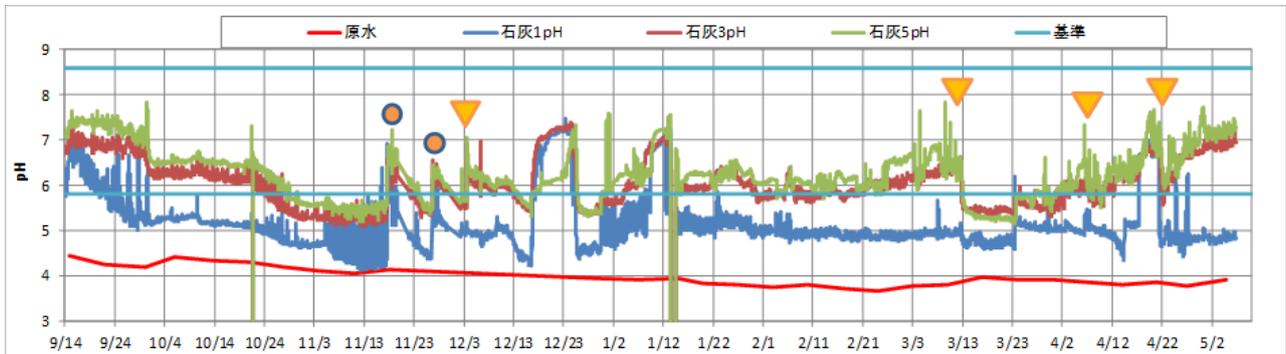


図 7-3 pH 経時変化

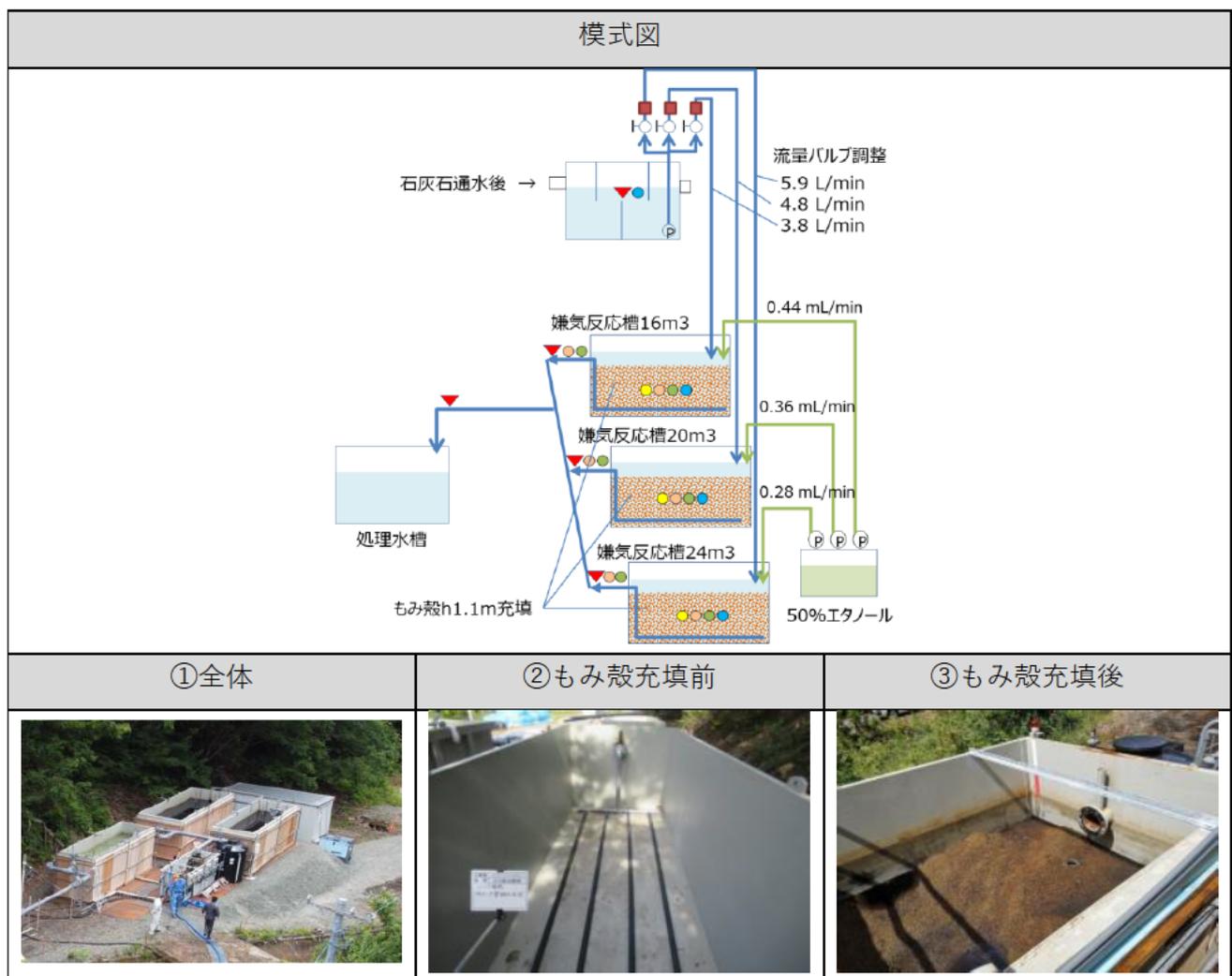
(2) 嫌気反応槽

① 目的

硫酸還元菌等による微生物反応と化学反応を活用して、坑廃水中の溶存重金属（対象：Cu、Pb、Zn、Cd）を除去する。

② 試験方法

- 水槽サイズ：16 m³ / 20 m³ / 24 m³
- 充填物：もみがらのみ
- もみがら充填厚：1.1 m



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より引用

③ 試験結果

(i) 通水量

各嫌気反応槽への石灰中和処理水の通水速度について、9月から12月の凍結までは各嫌気反応槽16 m³、20 m³及び24 m³の設計水量3.8 L/min、4.8 L/min及び5.9 L/minに対して、それぞれ実績2.9 L/min、4.1 L/min及び6.1 L/minであった。16 m³において多少減ではあるものの、概ね同等の水量を通水することができた。

一方、12月以降は石灰石槽の通水性低下に伴い、嫌気反応槽へ送水する水量の確保が出来ず、凍結が落ち着いて以降の実績はそれぞれ2.0 L/min、3.1 L/min及び3.7 L/minと実証試験条件の50～65%程度の通水量であった。この間、石灰石槽で見られたような殿物による目詰まりはいずれの嫌気反応層においても認められなかった。

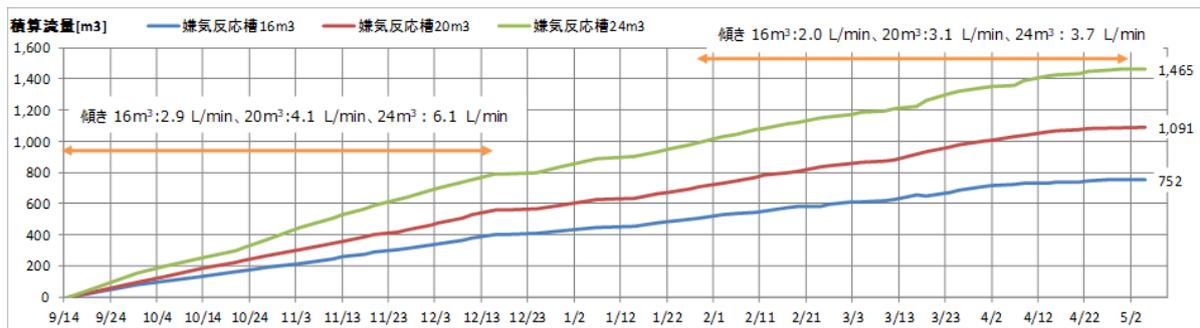


図 7-4 通水量 (嫌気反応槽) 経時変化

(ii) pH、水温、ORP、DO の各推移

各槽の水温推移、嫌気反応槽各槽の pH 推移、ORP 推移、DO 推移をそれぞれ示す。

水温は気温に連動し、9月開始当初15～20℃であったのに対し、12月に向けて徐々に低下し冬季間は2～5℃前後を推移し、春にかけて上昇した。12月から3月の間は5℃を下回る低温であった。

pHは、嫌気反応槽の原水となる石灰石槽 (No.5) の pH 6.0 を目標とし、一部達成できなかった期間もあったが、概ね6.0以上を推移した。ただ、各嫌気反応層を通過した処理水の pH が石灰石槽よりも酸性化して排水されてしまった時期もあった (嫌気反応層内浅部に生息する好気微生物の影響で、pH が低下したものと考えられる)。

各嫌気反応槽の嫌気状態について、ORP は試験開始時、各槽は目標の-300 mV 程度を推移し還元性を示した。しかしながら水温が10℃を下回り始めた10月末から徐々にORPは上昇し、12月末から0 mV以上の比較的高い値を推移してしまった。水温が10℃を上回り始めた4月以降は、24 m³においては顕著な低下傾向を示し、4月末には再び-300 mV を達成することができた。DO は11月末まで低い値1 mg/L以下を達成できたが、12月より乱高下し比較的高い値を推移した。その後再び4月以降特に24 m³において低い値2 mg/L前後を推移した。

これらより、総じて嫌気状態は水温の低下期間に崩れていることが確認された。しかし、嫌気環境が壊れても条件を整えれば、重金属を除去できる環境が復活することが分かった。

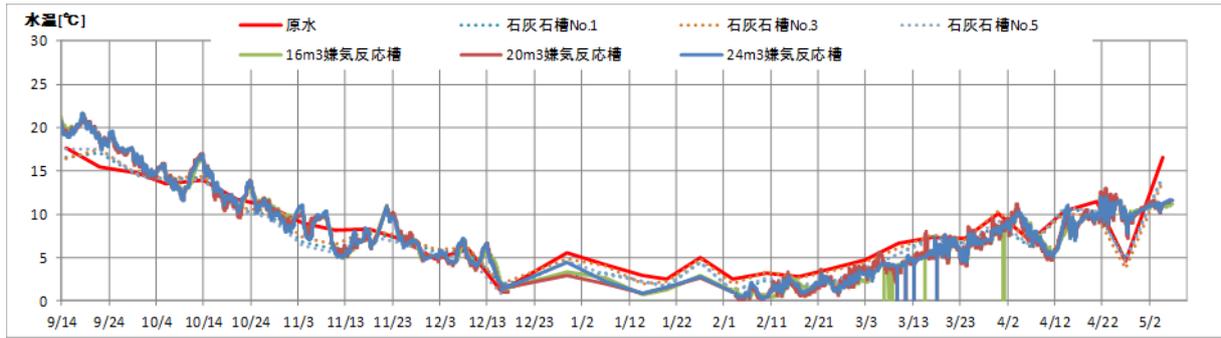


図 7-5 各槽の水温推移

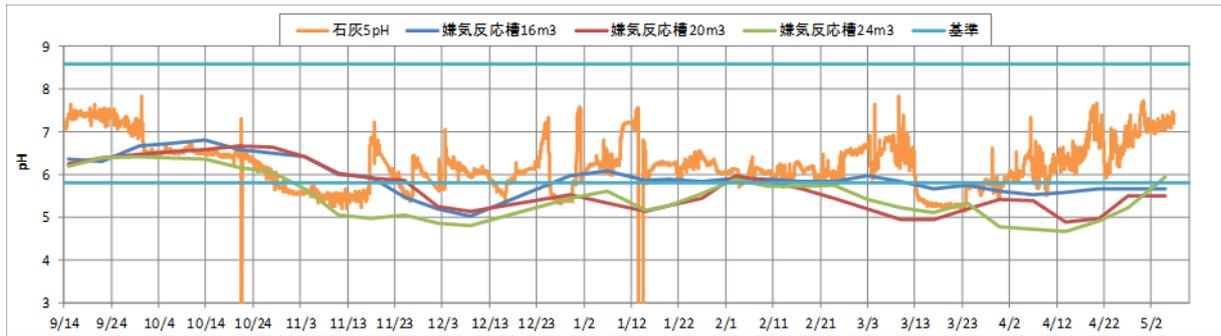


図 7-6 各嫌気反応槽の pH 推移

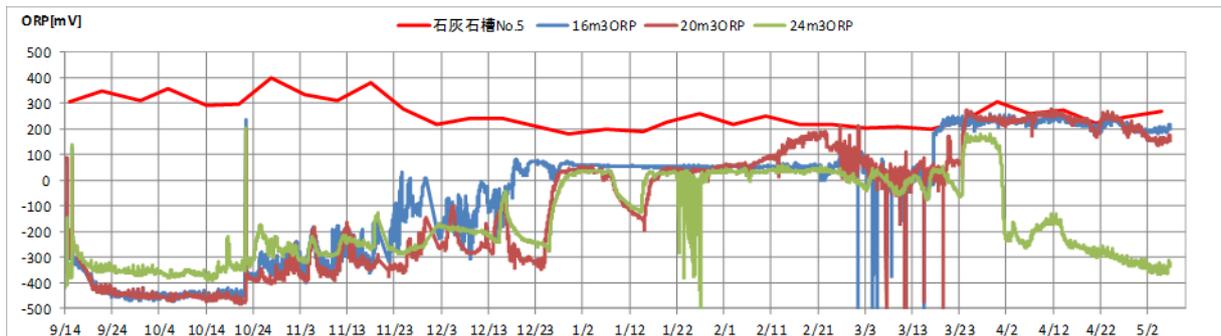


図 7-7 各嫌気反応槽の ORP 値推移

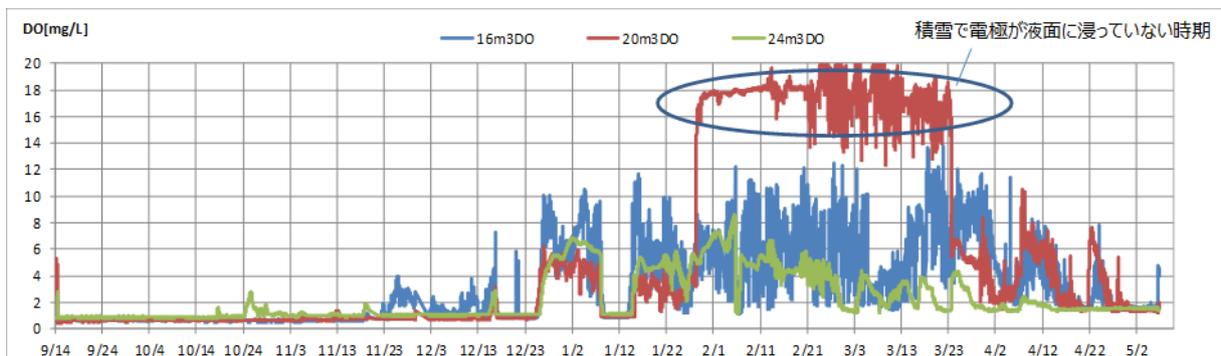


図 7-8 各嫌気反応槽の DO 推移

(iii) 溶存重金属の処理

嫌気反応槽で処理後の重金属イオン濃度の推移について、試験開始当初は Cu、Zn、Pb 及び Cd はいずれも定量下限未満程度まで低下させることができた。

10 月末以降は、水温低下が起因と考えられる還元雰囲気崩れに伴い、Zn、Cd、Cu 次いで Pb の順に濃度が上昇する傾向が確認された。特に水温が底を打った 12 月末以降、当初嫌気環境状態で硫化物として嫌気反応槽内に沈積していた Zn は、槽内の好気化に伴って硫酸化して再溶解し、Zn 濃度は高い値を示すこともあった。

なお、3 月末以降水温が上昇し始めて 10℃程度に達した 4 月以降は、各槽の DO や ORP を低下させることができ、各重金属（Cu、Zn、Pb、Cu）濃度は低下傾向が確認でき、処理性は復活することが確認された。

(3) コスト比較

⑥鉦山では PT 導入により、以下のコスト削減が考えられた。

- 電力費の削減（消石灰使用量の削減）：全体の 6%のため、削減効果は小さい
 - 修繕費の削減（管理日数・人員の削減）：全体の 40%であるため、削減効果は高い
 - 設備償却費削減（管理日数・人員の削減）：全体の 37%であるため、削減効果は高い
- 一方で数年に一回程度発生するもみ殻の処分費用が追加となることが想定される。

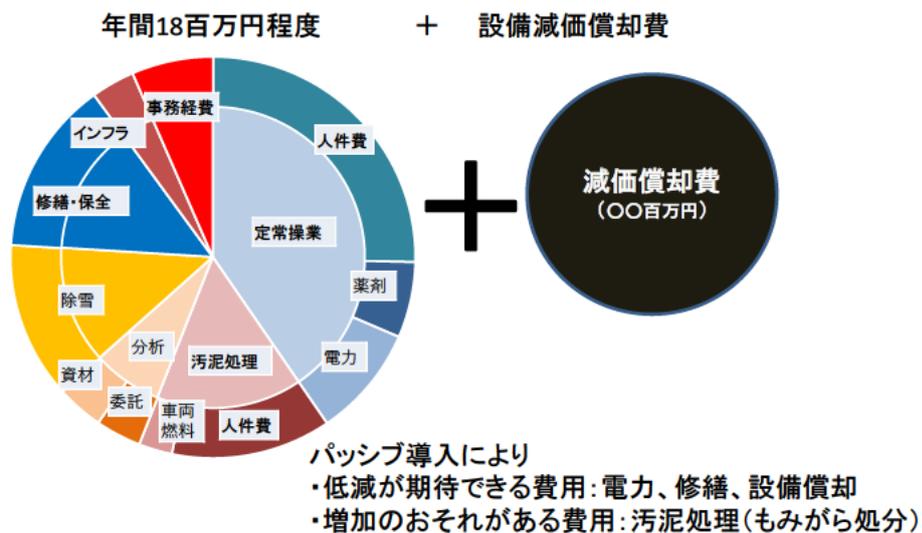


図 7-9 ⑥鉦山における坑廃水処理の費用構成

実証試験の検討結果の範囲で最適化した処理フローを想定し、図 7-10 に示す設計条件を基にコスト試算をした。

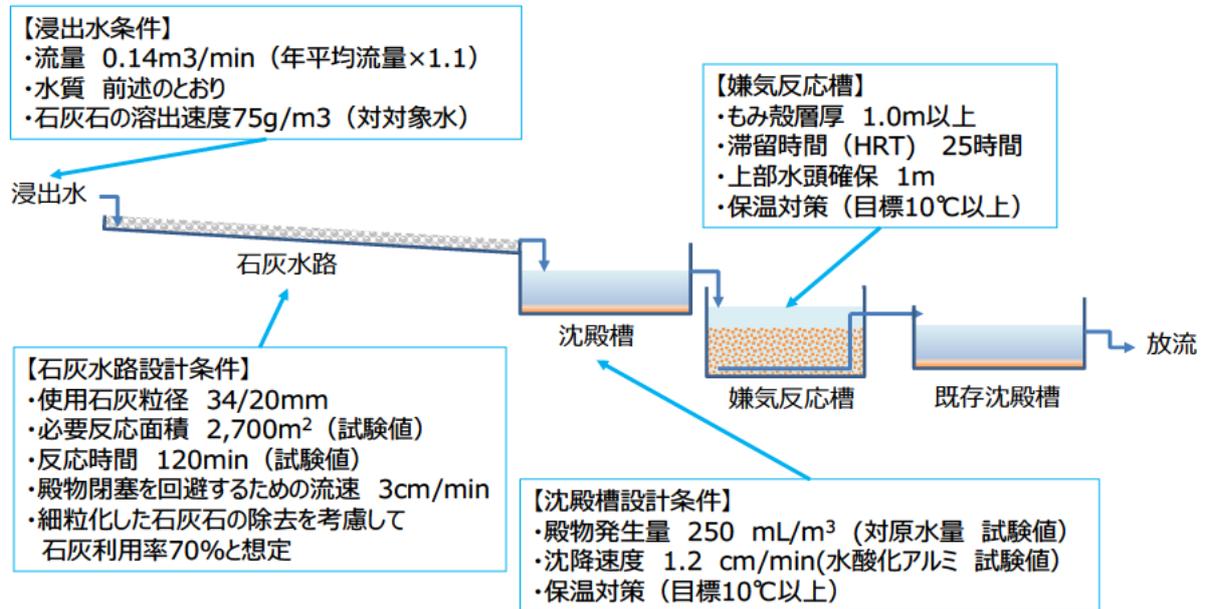


図 7-10 想定処理フローと基本設計条件

前述の基本設計を基に、コスト検討した仕様を図 7-11 に示す。

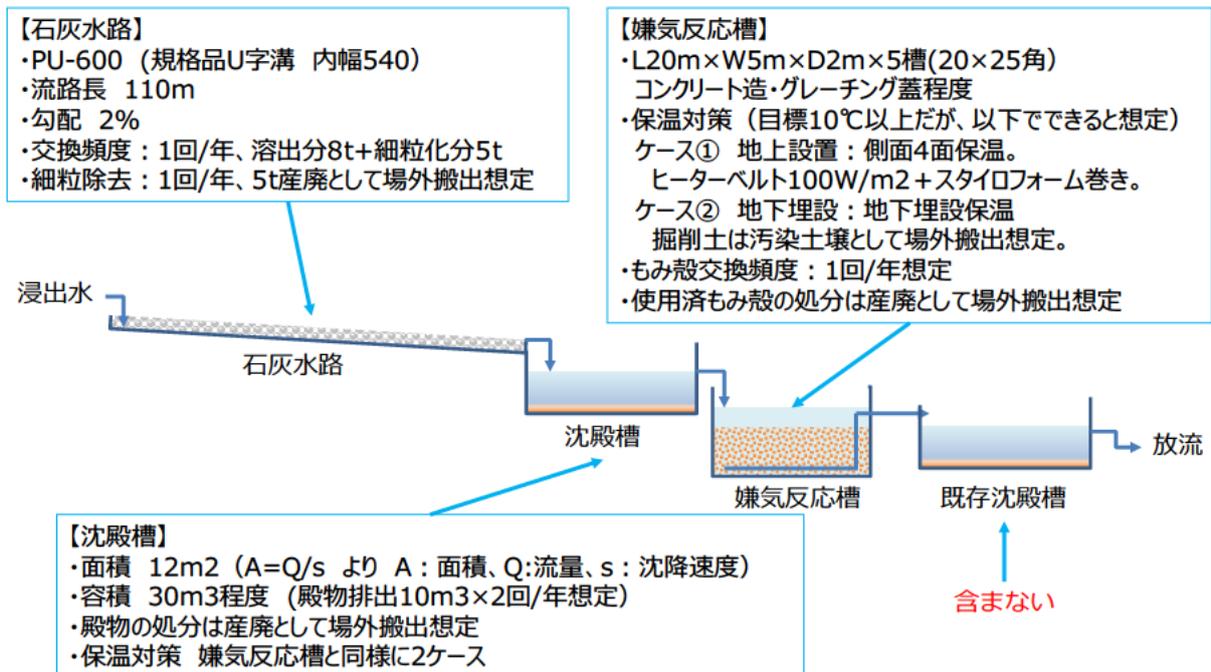


図 7-11 基本設計を基に検討した仕様

(i) 建設費の試算結果

試算にあたり整地工事が必要であるが、本コスト試算では含んでいない。嫌気反応槽及び沈殿槽は保温のため、ケース①ヒーターによる保温した場合、ケース②地下埋設した場合の2ケースで試算し、総額としてケース①約1億円、ケース②約1.8億円と試算した。なお、掘削した土壌は汚染土壌として場外搬出する想定で算出しており、特にケース②において工事費の大半を占めた。これについては土壌汚染対策法に準じて現地内に盛土管理する方法などにより、コスト低減は十分可能と考えられる。

表 7-2 建設費の試算結果

項目	ケース① 沈殿槽・嫌気反応槽 地上（ヒーターあり）		ケース② 沈殿槽・嫌気反応槽 埋設（ヒーターなし）		備考
	一式	千円	一式	千円	
石灰石水路設置	一式	6,500	一式	6,500	PU-600、L110 m
石灰石 44t 充填 (材工共)	一式	2,920	一式	2,920	34/20 mm
沈殿槽設置	一式	12,000	一式	13,500	30m ³ 水槽
嫌気反応槽設置 費	一式	62,000	一式	72,500	もみがら充填含む
電気・計装・通信	一式	3,000	一式	3,000	今回実績から
冬季対策設備	一式	8,200	—	—	ヒーターベルト 100 W/m ² + スタイロフォーム巻き。
掘削土処理 (汚染土想定)	270 t	5,940	3,700t	81,400	汚染土壌処理許可施設
合計		100,560		179,820	

(ii) 年間運転管理費の試算結果

年間運転管理費の試算結果を示す。ケース①は約16百万円、ケース②は約14百万円であった。もみ殻の交換頻度は実証できていないため、海外事例を参考に10年に一度で想定した。殿物、交換したもみ殻、細粒化した石灰石の処分費は産廃処分を想定している。要検討であるが、山元還元で現地陥没地に埋め戻してよい場合は大幅に削減可能と考えられる。

表 7-3 年間運転管理費の試算結果

項目	仕様・数量	試算結果	備考
石灰石追加添加・細粒除去	13 t/年 (材工とも)	3,500 千円	試験結果より 30 mg/L 溶解想定
エタノール	ソルミックス A-7	3,192 千円	336 缶
電力 計装	pH・ORP 計 13×6 W、ロガー 3W、薬注ポンプ 5×20 W	22 千円	想定電力単価 25 円/kW
同上 保温	沈殿槽 側面積 40 m ² 嫌気反応槽 側面積 180 m ²	①1,584、②0 千円	同上 100 w/m ² 冬季 4 か月のみ
分析費	1 回/月 pH、重金属 4 項目×6 検体 (処理前・処理水)	360 千円	Cu,Zn,Pb,Cd 送料込み
巡視・点検	1 名×2 hr×毎日	1,935 千円	今回実績より
殿物処分費	2 回/年×15 m ³ (計 40 t、 $\rho=1.3$)	2,000 千円	バキューム回収・産廃処分
石灰石処分	5 t/年	300 千円	細粒産廃処分
修繕費	建設費 3%	①2,839、②2,593 千円	
合計		①15,732、②13,902 千円	
以下は 10 年に一度の実施を想定した			
もみ殻交換	500 m ³	6,800 千円	10 年に一度を想定
もみ殻 処分費	1 回/10 年×500 m ³ 計 550 t、 $\rho=1.1$ 想定	27,500 千円	10 年に一度を想定 バキューム回収・産廃処分

7.5 得られた知見と課題

実証試験の結果、中和殿物が石灰石間隙に沈殿堆積し、透水性を著しく低下させることが分かった。

この殿物は、石灰石槽内のバブリングあるいは石灰石槽底部からドレーン排出することで、特に後者において槽内の水とともに押し流され、透水性が一時的に改善することも確認できた。ただし、数日のうちに殿物が堆積し、透水性は低下することが分かった。これを受けて設計条件を検討にあたっては「pH 調整に必要な滞留時間」に加え、生成する殿物の沈降速度を考慮し、殿物沈降速度よりも速い水流を石灰石槽内に形成することが望ましい。また、嫌気反応槽の目詰まり防止のため、石灰石槽の後段は殿物を除去するための沈殿槽を設けると良い。今回、嫌気反応槽の設計では、もみ殻厚さ 1.0 m、滞留時間 (HRT) 25 時間以上、pH 6.0 以上、エタノール添加量 64 mg/L であった。水温による影響は明確ではないが、各槽断熱材を槽側面に設置し、水温 10°C 以上を保つことが肝要と考えられる。また、嫌気反応槽中の微生物の有機酸生成による槽内 pH 低下を防止するために、pH 緩衝材として嫌気反応槽中に石灰石を混合することが、嫌気反応の不良に対しては (少なくとも pH を回復させるために) 望ましい。PT 導入にあたって得られた知見や課題を以下表に示す。

項目	基本設計について(事前調査事項)	詳細設計・設置工事にあたって	運転管理について	その他留意事項について
対象水について	<ul style="list-style-type: none"> ◆対象水の水量、水質及び排水基準を確認する。 ・複数年のデータを確認し、最大負荷を取ることが望ましいが、水量の多い季節が限定的な場合は既存設備と併用することも考えられる。 ・水量の季節変動・水質の季節変動(対象重金属、pH 値)。 	<ul style="list-style-type: none"> ◆管理のため、流量計をつけるとよい。 酸性のため、非接触型の者が良い。 ◆水質以上検知のため、pH、濁度計を設置するとよい 	<ul style="list-style-type: none"> ◆分析頻度・分析項目を決め定期的にサンプル採取分析する。 ◆水質・流量の異常があった場合の対応方法を決めておく。例えば、既存設備へ流路を切り替えられる設備を具備する。 	
石灰石水路について	<ul style="list-style-type: none"> ◆使用する石灰石の入手先及び粒度の確認。 ◆水路のディメンション ・使用する石灰石の透水係数の確認。 ・中和に必要な滞留時間 ・中和殿物の沈降速度の確認。 ・対象水量と上記の内容により、石灰石水路の形状が決まる(水路断面積、勾配、長さ)。 ◆石灰石の補充計画 ・石灰石溶出量の確認。 ・細粒化した石灰石の除去方法について決めておく。 	<ul style="list-style-type: none"> ◆発生する残土の処分をどうするか決めておく(土対法)。 ◆石灰の補充がしやすい形状とする。 ◆閉塞時点検しやすい形状とする。 ◆コンクリート製の場合、対象水導入部にて酸浸食が懸念されるため、ライナー等に対策をする。 ◆pH 異常を確認できるよう、pH 計を設置するとよい 	<ul style="list-style-type: none"> ◆pH が目標 pH になっていることを確認する。 ◆石灰石の補充頻度、細粒化した石灰石の除去方法を決めておき、無理のない計画を立てる。 ◆目標 pH に達しない場合の対応を考えておく。 ◆殿物閉塞時、殿物が流水により除去できる場合は、高圧洗浄機を具備しておく。またはレンタルできるようにしておく。定期的に清掃することとしてもよい。 	<ul style="list-style-type: none"> ◆今回の試験では連続的な石灰石水路の実証が出来ていない状況。 左記は想定。 ◆石灰石槽について、藻類発生による閉塞等への対応の仕方は実証できていない。 ◆石灰石の細粒化について、透水係数低下の恐れがあるため計画した。実証データはない。
沈殿槽について	<ul style="list-style-type: none"> ◆沈殿槽のディメンション ・沈降速度→対象流量と沈降速度の関係から沈殿槽面積が計算される。 ・中和殿物の発生量。殿物の回収頻度により貯留量が決まり、沈殿槽深さが決まる。 ◆殿物処分先の確認をしておく。 	<ul style="list-style-type: none"> ◆保温対策で地中に埋設する場合は発生する残土の処分をどうするか決めておく(土対法)。 ◆殿物の回収方法を決めておき、作業が容易な形状・アクセス・付帯設備を具備する(梯子・タラップ・作業台/ポンプ抜出等)。 ◆沈殿不良を確認できるよう、カメラ監視または濁度計等を設置するとよい。 	<ul style="list-style-type: none"> ◆殿物が沈降分離していることを確認する。 ◆殿物の回収頻度を決めておき、無理のない計画を立てる。 ◆沈殿が不良の場合の対応を考えておく。例えば高分子凝集剤を添加する等。 	
嫌気反応について	<ul style="list-style-type: none"> 嫌気反応が起こる環境条件を室内試験により確認しておく。 もみ殻の入手先、使用後の処分先を決めておく。 ◆反応槽のディメンション ・必要滞留時間 ・もみ殻必要層厚 ◆保温工の必要性の検討 ・水温 ◆石灰石水路の目標 pH ・pH ◆嫌気状態を保つためのエタノール量 ・エタノール添加量 	<ul style="list-style-type: none"> ◆保温対策で地中に埋設する場合は発生する残土の処分をどうするか決めておく(土対法)。 ◆もみ殻の回収・充填方法を決めておき、作業が容易な形状・アクセス・付帯設備を具備する(梯子・タラップ・作業台/ポンプ抜出等)。 ◆嫌気環境が保たれていることを確認できるように、温度計、pH 計、ORP 計を設置するとよい。 	<ul style="list-style-type: none"> ◆処理水の分析頻度・分析項目を決め定期的にサンプル採取分析する。 ◆pH、温度、ORP が至適範囲に入っていることを確認する。 ◆もみ殻の回収・重点頻度を決めておき、無理のない計画を立てる。 ◆嫌気反応が崩れた場合、崩れる兆候があった場合の対応を決めておく。 ◆水質の異常があった場合の対応方法を決めておく。 	<ul style="list-style-type: none"> ◆以下の事項については実証確認できていない。 左記は想定を含む。 ・水温変化に対する性能変化の定量的な把握 ・硫化物による還元槽閉塞の有無 ・還元過剰となった時の放流手段
その他		<ul style="list-style-type: none"> ◆寒冷地区では除雪・凍結対策が必要。 ・当該作業のためのアクセス確保 		

8 (参考8) ⑦鉱山 (その他の型/Fe、Zn)

8.1 鉱山の概要

- 義務者存在
- 坑廃水処理方法：中和処理
- PT 試験：腐葉土を用いた重金属の吸着処理に関する試験（「休廃止鉱山における坑廃水処理の高度化調査研究事業」の一環として実施）

8.2 気象の概要

⑦鉱山付近の気象庁の観測所における平年値（1991～2020）は図 8-1 に示すとおりである。冬季の平均気温はマイナスを記録し、最深積雪が 100 cm を超える月がある。

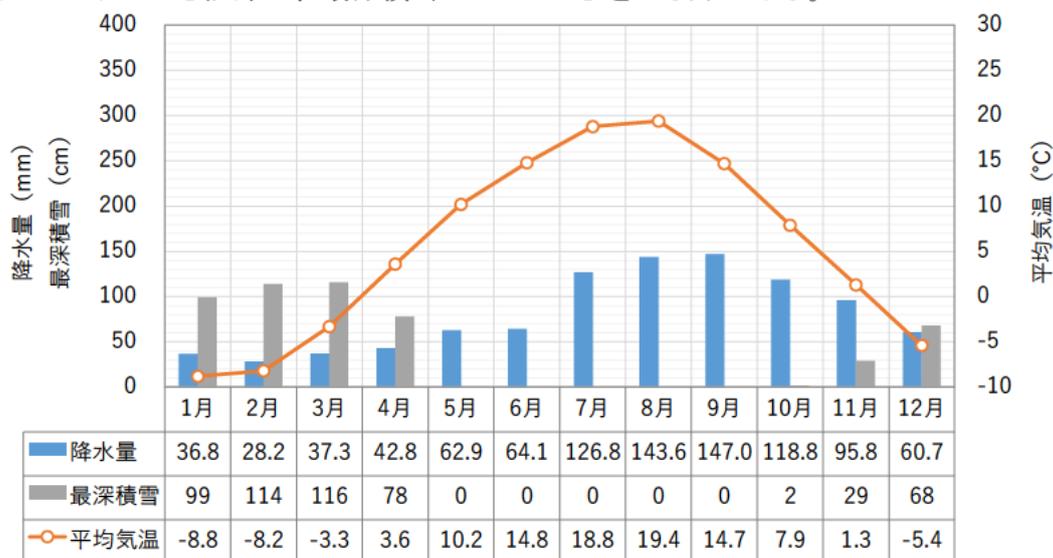


図 8-1 気象データの平年値（1991～2020）
（気象庁 HP より作成）

8.3 坑廃水の概要

PT の処理対象となる原水は坑水であり、処理原水量 Q は平均約 200 L/min である。平成 27 年～平成 30 年の水質の平均値は表 8-1 のとおりであり、Zn が暫定排水基準を超過する場合がある。また、Fe 濃度が高いことから PT 処理に際しては Fe 除去の前処理が必要となる。

表 8-1 処理原水の主要成分

項目	平均	最大	最小
Q (L/分)	217	429	109
pH	6.5	7.1	5.4
Zn (mg/L)	4.6	9.1	2.1
Cu (mg/L)	0.46	1.3	0.09
T-Fe (mg/L)	49	83	35
S-Fe (mg/L)	8.9	40.9	2.5
Pb (mg/L)	<0.01	0.03	<0.01
S-Mn (mg/L)	1.3	1.7	0.8
SS (mg/L)	104	150	82

2015.10-2018.4 の測定結果 (S-Fe のみ 2017.4～2018.3)

① 目的

溶存 Fe を酸化させることを目的とし、ここで Fe を除くことで後段の天然材充填槽の詰まりを事前に抑制する。接触酸化槽では、S-Fe (Fe²⁺) の酸化を促進するため、2 時間の散気ゾーンと凝集ゾーン、及び発生殿物の固液分離ゾーンを組合せている。

② 試験方法

通水量は 25～40 L/min で実施した。設備設計について表 8-2 に示す。また、接触酸化槽の図面を図 8-4 に示す。

表 8-2 設備設計一覧

処理水槽	設計基準	容量計算	槽数
・接触酸化槽	最大 40 L/分想定	W1140×L3640×H1400 (有効水深 1000)	全 4 槽
・散気ゾーン	接触時間 1.33 時間 (H31 年実績より 50 L/分迄処理可能)	40 L/分×60 分/時×1.33 時間×10 ⁻³ ≒3.2 m ³ 実容積=W1.14 m×L3.64 m×1mH=4.00 m ³ >3.2 m ³	第 1 槽
・凝集ゾーン	攪拌時間 10 分間	40 L/分×10 分×10 ⁻³ ≒0.4 m ³ 実容積=W1.14 m×L0.8 m×1 mH=0.91 m ³ >0.4 m ³	第 2 槽の一部 流入側
・固液分離ゾーン	沈降速度 0.15m/h 沈降時間 4 時間	①沈降速度 ・必要沈降時間 0.5 m÷0.15 m/h≒3.33 h ・接触酸化槽第 2 槽の流速 40 L/分×60 分/時×10 ⁻³ ÷(W1.14 m×1.0 m 水深) =2.11 m/h ・接触酸化槽第 3 槽・第 4 槽の流速 20 L/分×60 分/時×10 ⁻³ ÷(W1.14 m×1.0 m 水深) =1.05 m/h ・実沈降時間=2.84 m÷2.11 m/h+3.64 m÷1.05 m/h =4.8 h>3.33 h ②沈降時間 必要容積=40 L/分×60 分/時×4 時間×10 ⁻³ ≒9.6 m ³ 実容積=W1.14 m×L (2.84+3.64×2) m×1 mH=11.54 m ³ >9.6 m ³	殿物海面が 0.5 m 以上沈 降する時間 第 2 槽の流出 側+第 3-4 槽 の全量
・凝集剤添加量	添加率 1mg/L	40 L/分* ×1 mg/L×1440 分/日×10 ⁻³ =57.6 g/日	液体高分子凝 集剤 A52M
・凝集剤貯槽	溶解濃度 0.2%	57.6 g/日×100/0.2×1 mL/g×10 ⁻³ =28.8 L/日 28.8 L/日×10 日=288 L	凝集剤貯槽 300 L 3 回/月の補充
・凝集剤ポンプ	連続運転	28.8 L/日÷1440 分/日×10 ³ =20 mL/分	ダイヤフラム ポンプ

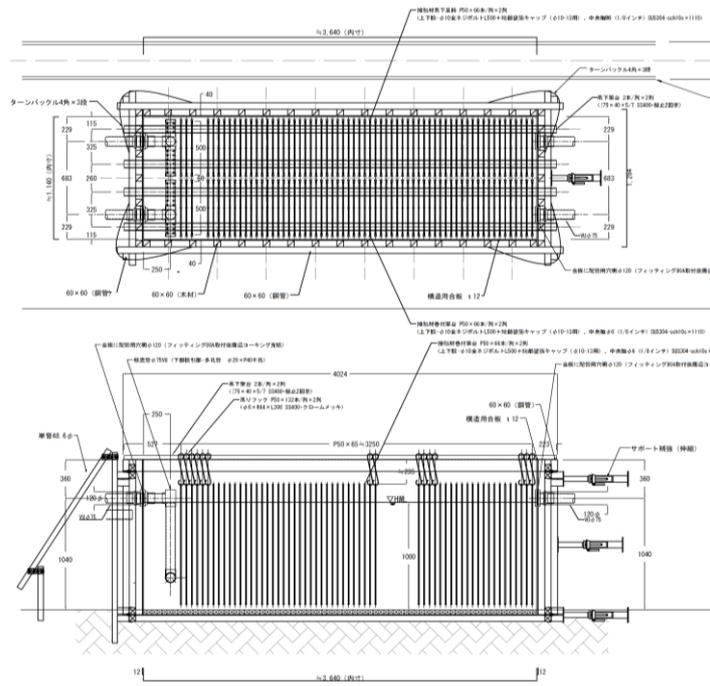


図 8-4 接触酸化槽図面 (1 槽)

③ 結果

原水濃度の急激な上昇時は除くものの、接触酸化槽で原水中の Fe を酸化させることによって、約 S-Fe<0.5 mg/L で推移させることができ、天然材充填槽の資材の閉塞を改善することができた。資材の閉塞の改善によって短絡流の発生を抑制できることが分かったが、PT として実用化には除鉄工程の改良が必要であることも分かった。

(2) 天然材充填槽

① 目的

対象である Zn を天然材充填槽（腐葉土＋石灰石＋鉄粉＋接触材）で除去する。最適試験条件を探索するために、天然材 1～天然材 4 の 4 条件に振って試験を実施した。

② 試験方法

- ・通水量：2.5～12.5 L/min （1 槽当たり）

表 8-3 試験条件一覧

処理水槽	設計基準（案）	容量計算	槽数
天然材充填槽	-	W1140×L3640×H720（充填厚 500） 資材容積 V=2.075 m ³ 通水面積 S=4.15 m ² 充填資材比率=腐葉土：鉄粉：石灰石（体積比） =73.4：9：26.6（資材中の鉄粉容積は無視） ≒24：33：43（資材の重量比） 充填資材嵩比重≒1.0（平成 31 年度調査実績） 短絡防止：四辺 2 段シート張り	4 槽
（容量計算）			
天然材充填槽 1		通水量 Q=2.5 L/分（3.6 m ³ /日）	1 槽
・通水期間	通水回数 1200 回 又は 6 ヶ月	2.075 m ³ ÷ (2.5/分 × 1440 分/日 × 10 ⁻³) × 1200 回 ≒ 690 日	-
・通水速度	3 m/日	(2.5/分 × 1440 分/日 × 10 ⁻³) ÷ 4.15 m ² =0.87 m/日	-
・充填資材		1.14 × 3.64 × 0.5 × 1t/m ³ = 2.075t	-
腐葉土	重量比 24% (嵩比重 ≒ 0.3)	2.075t × 24/100 × ≒ 0.50t 0.50 t ÷ 0.3 t/m ³ ≒ 1.67 m ³	-
鉄粉	重量比 33% (嵩比重 ≒ 3.4)	2.075 t × 33/100 ≒ 0.68 t	-
石灰石	重量比 43% (嵩比重 ≒ 1.5)	2.075 t × 43/100 ≒ 0.89 t	-
天然材充填槽 2		通水量 Q=12.5 L/分（18.0m ³ /日）	1 槽
・通水期間	通水回数 1200 回 又は 6 ヶ月	2.075 m ³ ÷ (12.5/分 × 1440 分/日 × 10 ⁻³) × 1200 回 ≒ 140 日	-
・通水速度	4.3 m/日	(12.5/分 × 1440 分/日 × 10 ⁻³) ÷ 4.15 m ² =4.33 m/日	-
・充填資材		1.14 × 3.64 × 0.5 × 1 t/m ³ = 2.075 t	-
腐葉土	重量比 24% (嵩比重 ≒ 0.3)	2.075 t × 24/100 ≒ 0.50 t 0.45 t ÷ 0.3 t/m ³ ≒ 1.67 m ³	-
鉄粉	重量比 33% (嵩比重 ≒ 3.4)	2.075 t × 33.1/100 ≒ 0.68 t	-
石灰石	重量比 43% (嵩比重 ≒ 1.5)	2.075 t × 43.1/100 ≒ 0.89 t	-

天然材充填槽 3		通水量 Q=5-12.5 L/分 (7.2-18.0 m ³ /日)	1 槽
・通水期間	通水回数 1200 回 又は 6 ヶ月	$2.075 \text{ m}^3 \div (5/\text{分} \times 1440 \text{ 分/日} \times 10^{-3}) \times 1200 \text{ 回} \div 350 \text{ 日}$	-
・通水速度	3 m/日	$(5-12.5/\text{分} \times 1440 \text{ 分/日} \times 10^{-3}) \div 4.15 \text{ m}^2$ =1.73-4.33 m/日	-
・網状接触材	資材中間部容積の 20%	ヘチマロン 255 (φ 50×L50 切断) $1.14 \times 3.64 \times 0.25 \times 20/100 \div 0.2 \text{ m}^3$	
・充填資材		$(1.14 \times 3.64 \times 0.5 - 0.2 \text{ m}^3) \times 1 \text{ t/m}^3 = 1.875 \text{ t}$	-
腐葉土	重量比 24% (嵩比重≒0.3)	$1.875 \text{ t} \times 24/100 \div 0.3 \text{ t/m}^3 \div 0.3 \text{ t/m}^3 \div 1.50 \text{ m}^3$	-
鉄粉	重量比 33% (嵩比重≒3.4)	$1.875 \text{ t} \times 33/100 \div 0.62 \text{ t}$	-
石灰石	重量比 43% (嵩比重≒1.5)	$1.875 \text{ t} \times 43/100 \div 0.81 \text{ t}$	-
天然材充填槽 4		通水量 Q=5-12.5 L/分 (7.2-18.0 m ³ /日)	1 槽
・通水期間	通水回数 1200 回 又は 6 ヶ月	$2.075 \text{ m}^3 \div (5/\text{分} \times 1440 \text{ 分/日} \times 10^{-3}) \times 1200 \text{ 回} \div 350 \text{ 日}$	-
・通水速度	3 m/日	$(5-12.5/\text{分} \times 1440 \text{ 分/日} \times 10^{-3}) \div 4.15 \text{ m}^2$ =1.73-4.33 m/日	-
・網状接触材	資材中間部容積の 20%	テラレット S-S (φ 35×H11) $1.14 \times 3.64 \times 0.25 \times 20/100 \div 0.2 \text{ m}^3$	
・充填資材		$(1.14 \times 3.64 \times 0.5 - 0.2 \text{ m}^3) \times 1 \text{ t/m}^3 = 1.875 \text{ t}$	-
腐葉土	重量比 24% (嵩比重≒0.3)	$1.875 \text{ t} \times 24/100 \div 0.45 \text{ t}$ $0.45 \text{ t} \div 0.3 \text{ t/m}^3 \div 1.50 \text{ m}^3$	-
鉄粉	重量比 33% (嵩比重≒3.4)	$1.875 \text{ t} \times 33/100 \div 0.62 \text{ t}$	-
石灰石	重量比 43% (嵩比重≒1.5)	$1.875 \text{ t} \times 43/100 \div 0.81 \text{ t}$	-

③ 結果

- ・ 通水速度 0.87 - 4.3 m/日で処理水 Zn≦2 mg/L を達成した。
- ・ 装置内の短絡流の発生を抑制すること、及び装置内に発生した固化資材を破砕することにより、通水回数 1200 回において処理水 Zn≦2 mg/L を達成した (天然材 2)
- ・ 通水期間 6 ヶ月間以上で処理水 ≦2 mg/L を達成した (天然材 1、4)
- ・ 接触材の効果は小さく、短絡流の発生により Zn 除去性能が低下することが分かった。
- ・ 資材の閉塞による水頭上昇、短絡流の発生を抑制するのが課題である (装置規模、メンテナンスの検討必要)

一例として、天然材 1 の試験結果を図 8-5～図 8-11 にそれぞれ示す。

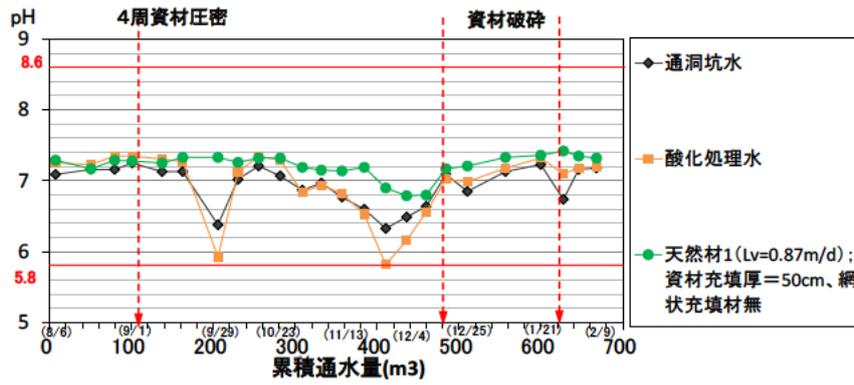


图 8-5 pH 経時変化

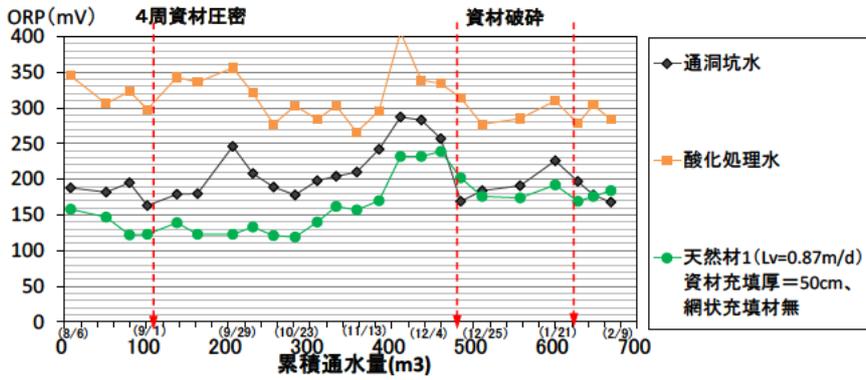


图 8-6 ORP 経時変化

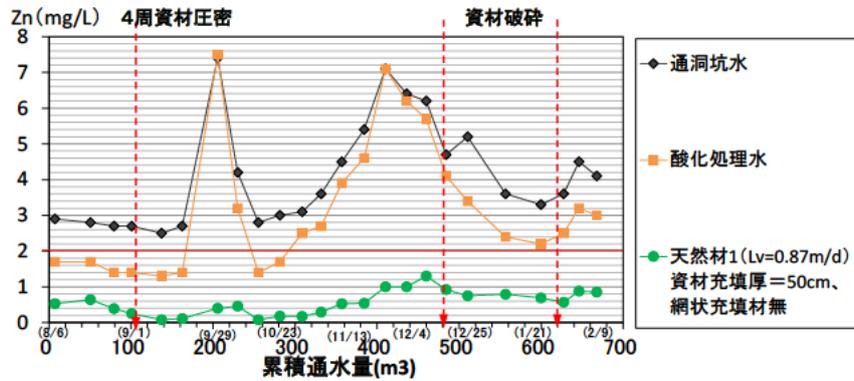


图 8-7 Zn 濃度経時変化

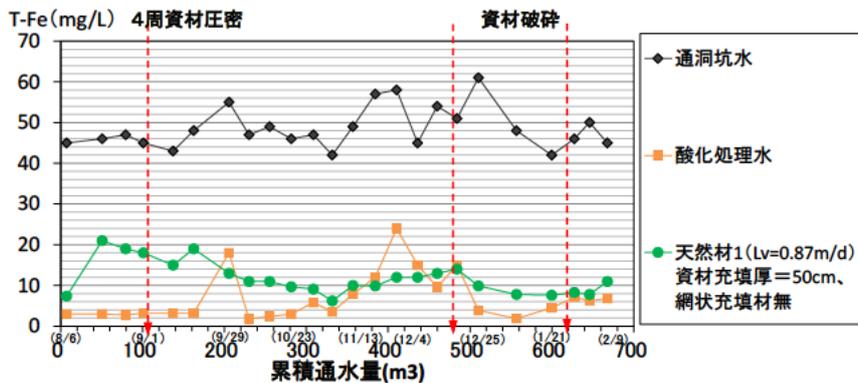


图 8-8 T-Fe 濃度経時変化

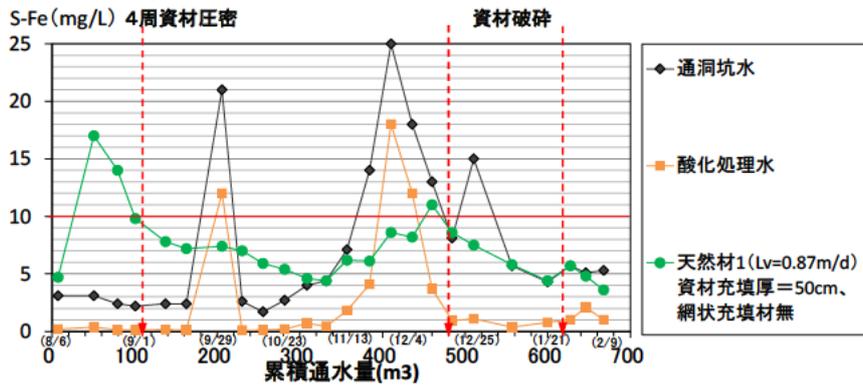


図 8-9 S-Fe 濃度経時変化

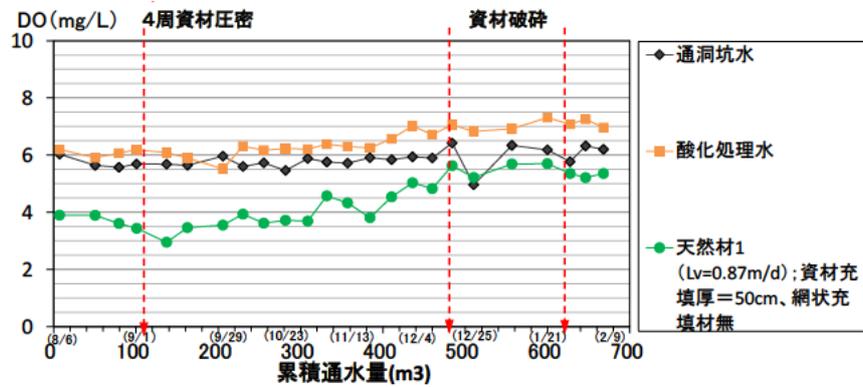


図 8-10 DO 経時変化

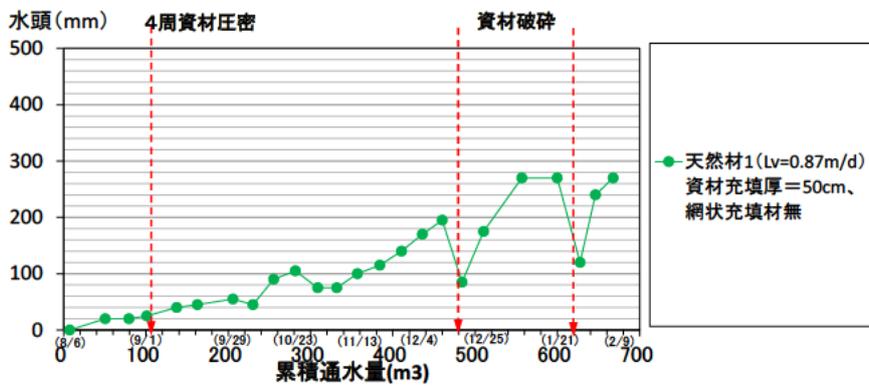


図 8-11 水頭の経時変化

8.5 得られた知見と課題

腐葉土に鉄粉と石灰石をブレンドすることにより、Zn の除去性能を高める効果が得られることを確認しているが、腐葉土は原料となる植物が生産地により異なること等から、その種類と坑廃水の性状には相性があり、Zn 除去性能に差異が生じる可能性がある。また、腐葉土は、同じ製品・生産者であっても、原料となる腐葉土は育成条件が変わると品質に差異が生じ、生産年によって処理性能に差異が生じる可能性はある。

試験結果によると、装置の通水面積が大きくなると、充填した資材の不均一性や原水と資材の反応による資材の固化が生じ、それらに起因して装置や資材内に短絡流が発生し易くなることを確認できた。この短絡流の発生は Zn 処理性能の低下を引き起こす大きな要因となっており、生産年の異なる資材の処理性能の違いより影響が大きいと考えられる。

しかしながら、生産者や生産地の異なる腐葉土について、処理性能を比較できる試験を実施しておらず、他鉱山に本方式を導入するにあたっては、原位置で調達可能な腐葉土を用いることが望ましいことから、その鉱山の坑廃水に対する処理性能を予め確認する必要がある。

実証試験結果を基に、本方式を対象鉱山へ導入するに当たって必要となる情報を整理し、以下表 8-4 に示す。なお、本方式は、動力を利用しない方式として対象鉱山へ適用することを原則とする。

表 8-4 実証処理試験と実施設導入における留意事項

項目	設計諸元	備考
1.接触酸化処理		
①S-Fe の除去性能	酸化時間は自然曝気による酸化試験の結果を考慮して設定する	原水 S-Fe ≤ 10 mg/L を対象
②静置時間	24 時間以上	殿物貯留容量は含まず
③殿物貯留	発生殿物量の 3 ヶ月～1 年以上	殿物管理計画に準じて決定
2.天然材処理		
①通水速度	最大原水量に対して 4 m/日以下 平均原水量に対して 0.8-1.5 m/日以下	最大原水量は、原水の変動量を考慮して設定 (日最大又は時間最大)
②接触時間	最大原水量に対して 3 時間以上	
③資材充填高さ	0.5 m 程度	固化資材の破碎作業を考慮して設定する
④交換頻度	半年又は通水回数 1200 回程度	複数系列による逐次交換
⑤資材混合比率	腐葉土：鉄粉：石灰石=73.4：9.0：26.6 (容積比)	腐葉土の傘比重に関わらず容積管理とする
⑥水温	5℃以上 (水温低下により処理性能が低下する可能性)	凍結しないこと

9 (参考9) ⑧鉍山 (人工湿地型/Fe)

9.1 鉍山の概要

- 義務者存在
- 処理方法：PT 設備 (散水ろ床＋石灰石水路＋人工湿地)
- PT 試験実施の経緯

年	経緯
平成 20～22 年度 (2008～2010 年度)	休廃止鉍山鉍害防止技術等調査研究事業 (パッシブトリートメントの適用可能性調査に係るもの)
平成 22～24 年度 (2010～2012 年度)	上記事業終了後 3 年間の施設の管理、及びモニタリング調査の実施

- 参考資料：・平成 22 年度休廃止鉍山鉍害防止技術等調査研究事業報告書

9.2 気象の概要

⑧鉍山付近の気象庁の観測所における平年値 (1991～2020) は図 9-1 に示すとおりである。冬季の平均気温は 0℃以上であり、最深積雪も 10 cm 程度と少ない。

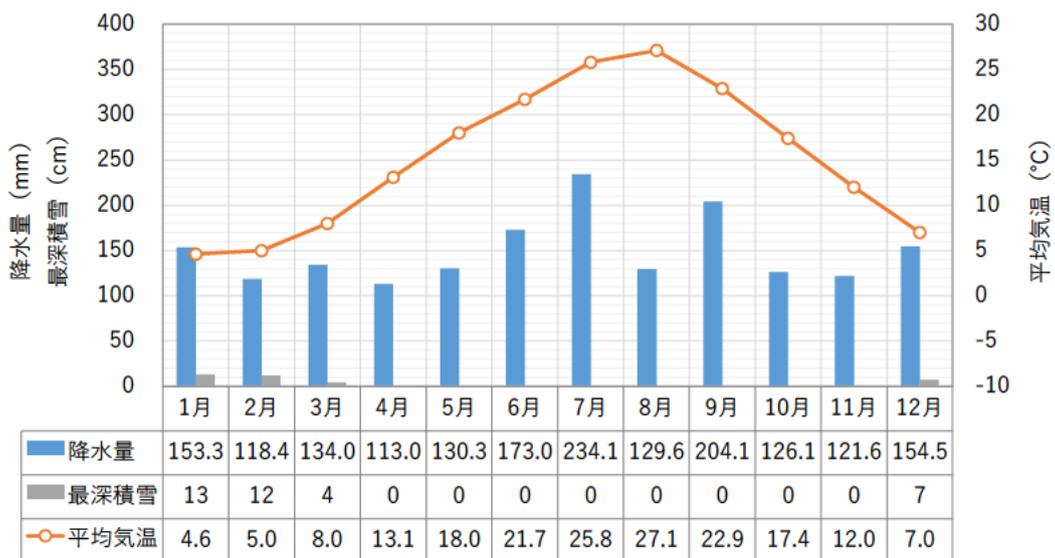


図 9-1 気象データの平年値 (1991～2020)
(気象庁 HP より作成)

9.3 坑廃水の概要

坑内水に鉄分が約 20 mg/L 存在し、その大部分が第一鉄であった。浸透水の鉄分はわずかで、処理対象項目は pH だけであった。坑内水も浸透水も溶存酸素が約 5 mg/L 存在し、Al も 4~6 mg/L 含有していた。坑内水に比べて浸透水の水量の変動が大きい。

表 9-1 坑内水・浸透水の水質（平成 20 年度平均）

廃水	水量 (L/min)	pH	DO (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	T-Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Al (mg/L)	Mn (mg/L)
坑内水	14	4.9	5.0	18.1	20.8	0.06	0.27	3.9	0.9
浸透水	15	3.3	5.1	0.4	1.2	0.08	0.39	6.5	0.8

（平成 24 年度資源素材学会秋季講演資料より作成）

9.4 PT の概要

坑内水は第一鉄を含有しているが浸透水は含有していないので、坑内水と浸透水を別のシステムで処理することにした。

(1) 実証試験設備

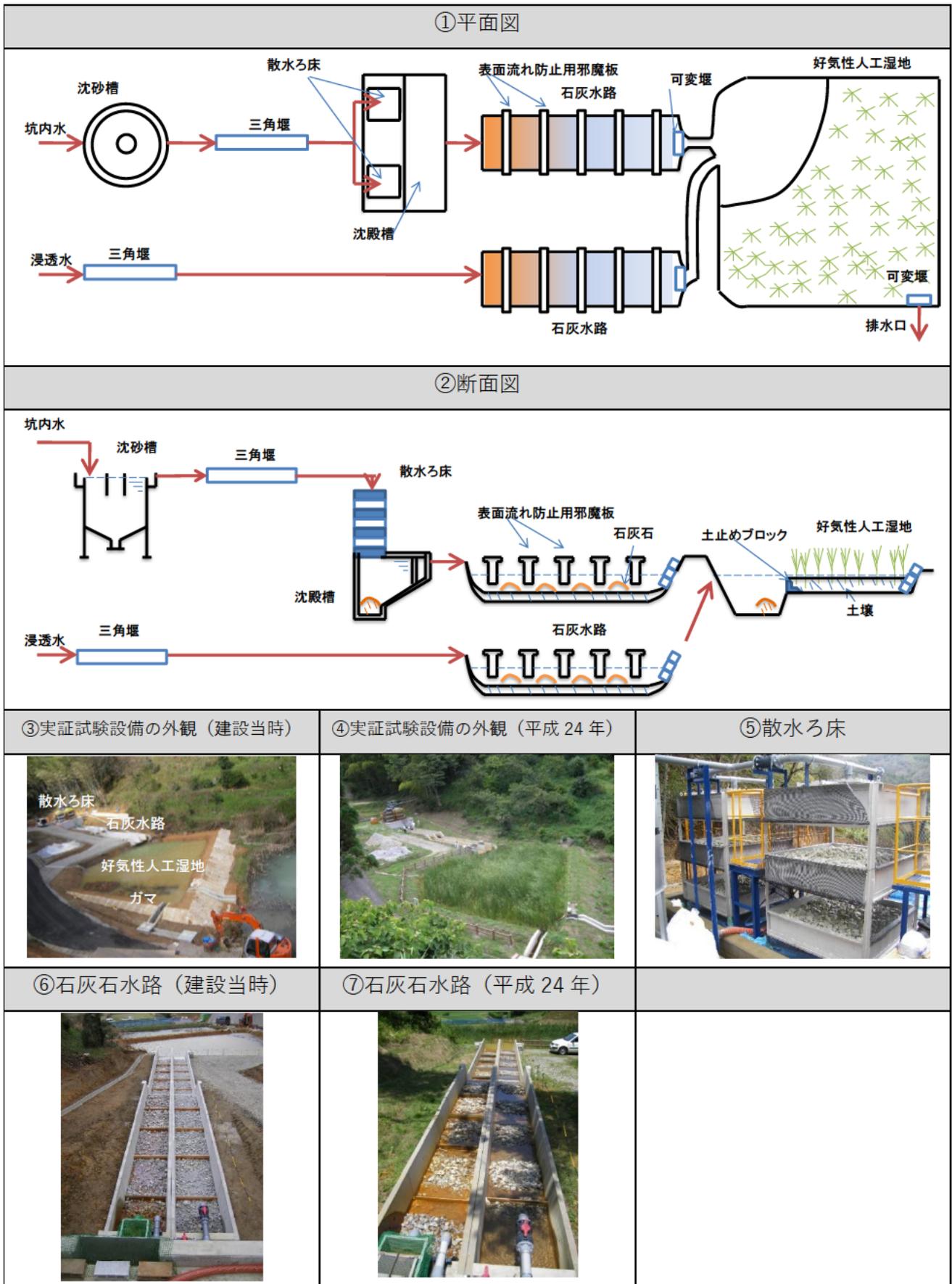
坑内水は、導水管－沈砂槽－散水ろ床－沈殿槽－（三角堰）石灰石水路、一方、浸透水は、導水管－（三角堰）石灰石水路という設備の並びで実証試験を実施した。

また、2つの石灰石水路から排出される水の平準化、及び Fe 以外に微量に存在する重金属（Cu と Zn）の更なる低濃度化を目的に、好気性人工湿地を設けた。この好気性人工湿地には、2つの水路から排出される水の整流化と重金属の吸収及び微生物の生息環境の整備のため、挺水植物である蒲を植栽する。なお、隣接地に池があり、ヒメガマが自生している。

表 9-2 実証試験設備の仕様

設備	坑内水	浸透水
沈砂槽	6 m ³ PE タンク	無し
散水ろ床	1500 mm×300mm H×3 段 1 段目：樹脂製充填材（700 L） 2 と 3 段目：石灰石（1,350 L） 2 式設置し交互使用	無し
沈殿槽	約 40 m ³ 、概寸 5 m×4 m×2 mH	無し
堰	三角堰	三角堰
石灰石水路	1.0 mW×20 mL×0.2~0.5 mH×2 系列 2~3 h 滞留（堰板の高さで水位を調節） 40~80 mm 径の石灰石を各々約 4,000 L 充填	
好気性人工湿地	0.2 m/d、約 250 m ² 、最深部 1 m、最浅部 0.3 m 約 75 m ³ 、1.5 d 滞留	

（平成 24 年度資源素材学会秋季講演資料より作成）



（「平成 22 年度休廃止鉱山鉱害防止技術等調査研究事業報告書」及び「平成 24 年度資源素材学会秋季講演資料」より作成）

(2) 評価

① pHの改善効果

- 湿地への平均流入水量は、平成22年度29 L/min、平成23年度31 L/minであり、平成23年度の方が多かった。
- 湿地の平均pHは、平成22年度6.5、平成23年度5.8であった。
- 平成24年度はここまでの平均流入水量が約18 L/minと少なく、pHは約7.0で推移している。

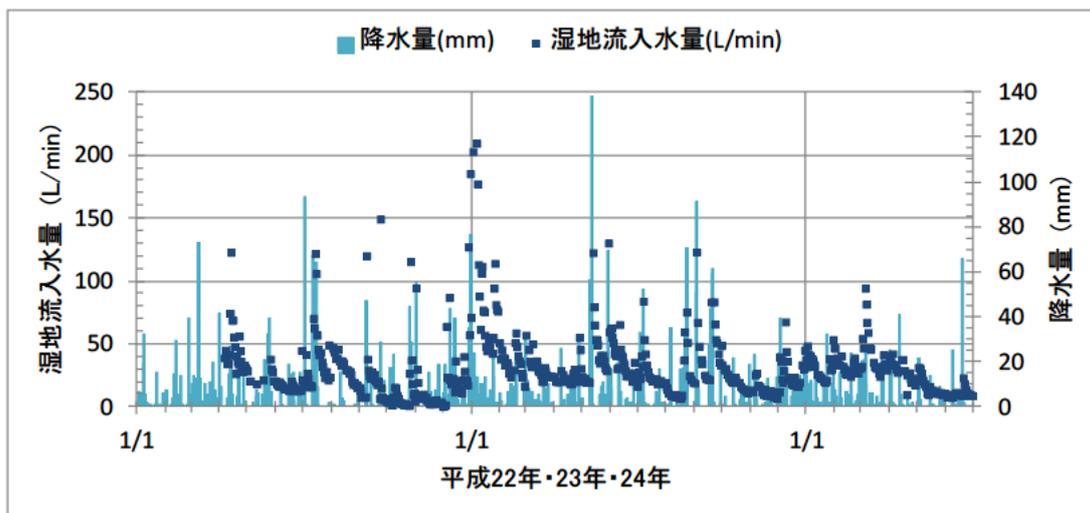


図 9-2 湿地流入水量と降水量
(出典：「平成24年度資源素材学会秋季講演資料」)

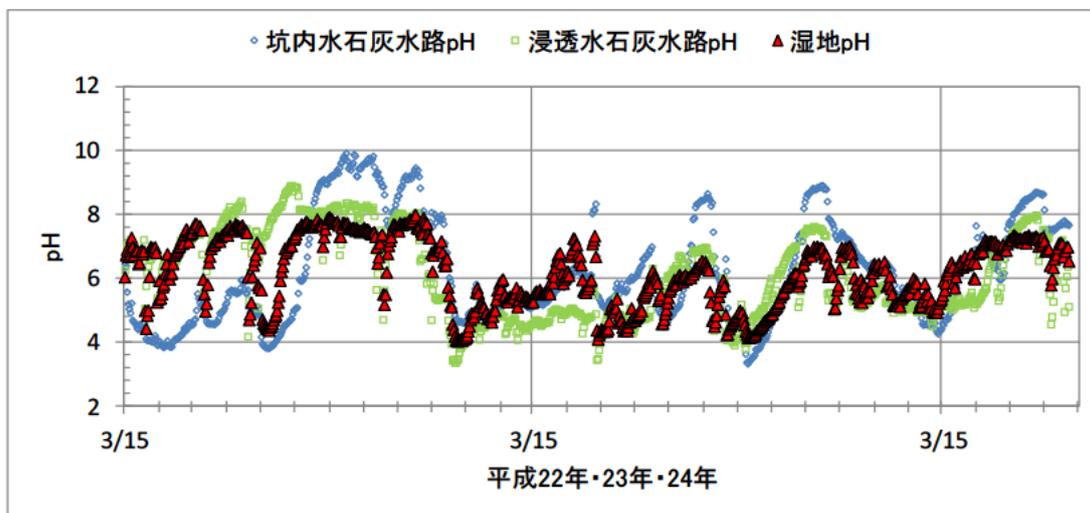


図 9-3 pHの推移
(出典：「平成24年度資源素材学会秋季講演資料」)

② T-Fe の挙動

- 試験設備への Fe の負荷は、坑内水が約 88%、浸透水が約 12% (平成 22～23 年度加重平均)
- Fe の除去は散水ろ床+沈殿槽で最も行われている。

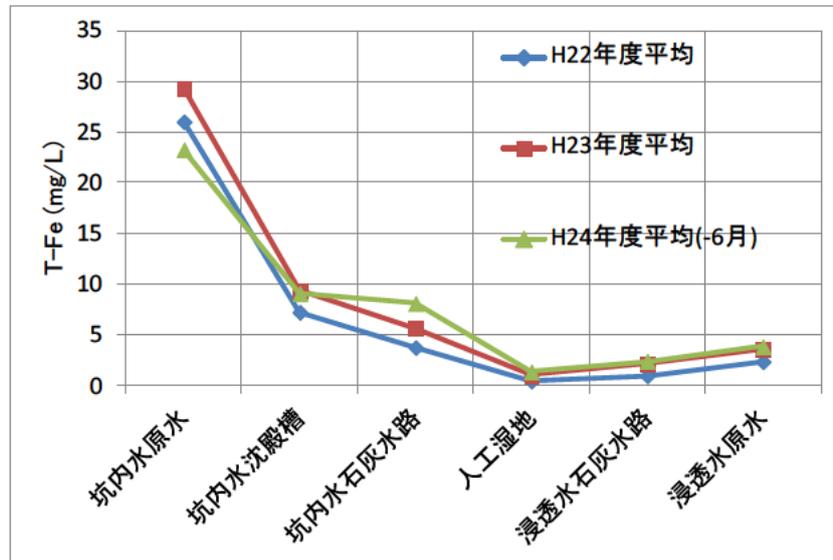


図 9-4 T-Fe の挙動
(出典：「平成 24 年度資源素材学会秋季講演資料」)

③ その他金属の挙動

- 設備全体での除去率は、Al が約 59%、Cu が約 49%、Zn が約 30%であった。
- 人工湿地内の植物や土壌により金属が吸着されると、金属濃度と pH の相関図が、左下方方向に移動する。
- 人工湿地の主な効果は、水質の平準化及び清澄化と考えられる。

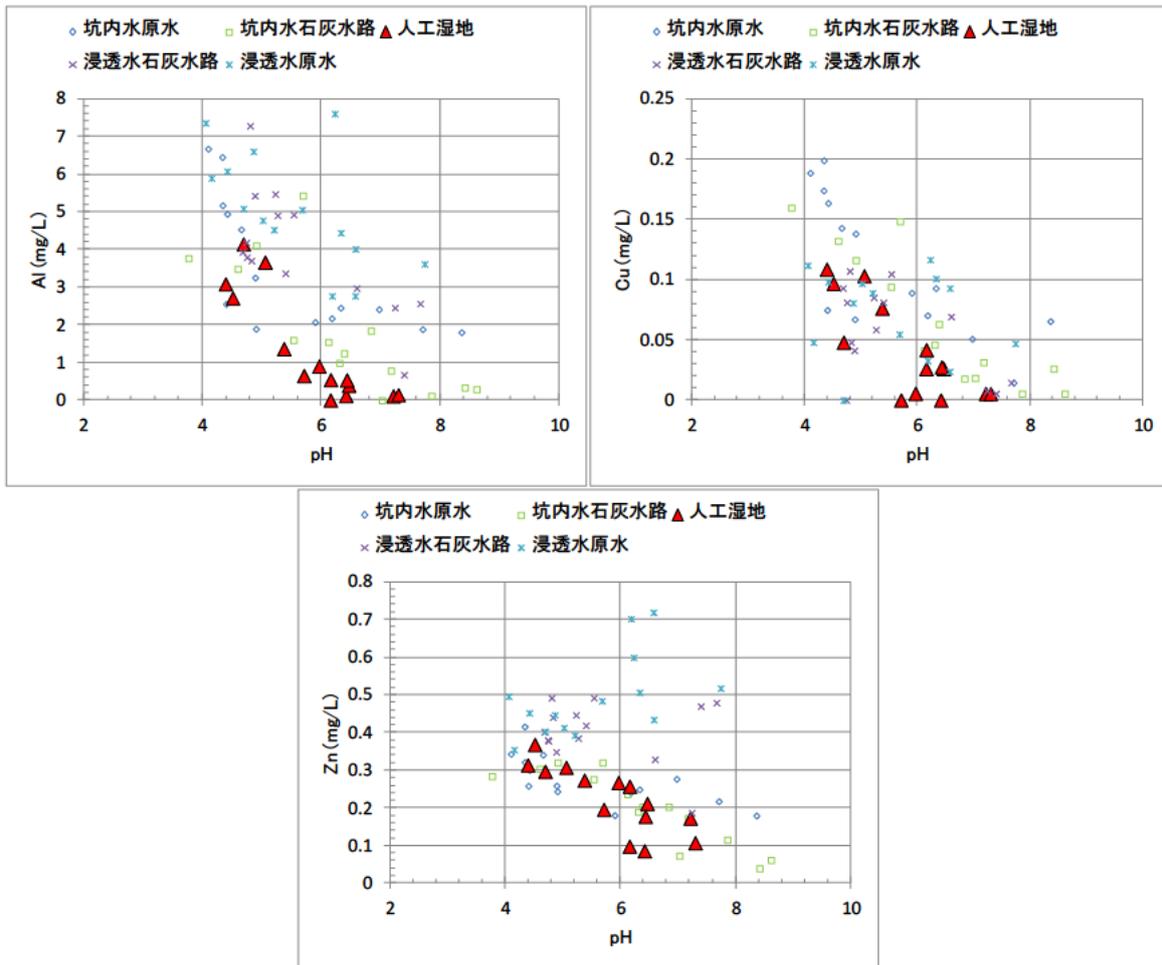


図 9-5 pH と Al、Cu、Zn の相関図
(出典：「平成 24 年度資源素材学会秋季講演資料」)

9.5 得られた知見と課題

- 設備を通過することで、坑内水と浸透水が含有する Fe の約 94% を除去できた (試験開始～平成 24 年 8 月現在までの平均値)。散水ろ床+沈殿槽のシステムが目論見通り機能していると考えられる。
- 人工湿地の pH は流入水量に影響を受け変動した。特に設計水量 (35 L/min) を超えると pH が基準値を下回ることもあった。しかし従前の水車方式に比較すると、処理成績は安定した。
- 人工湿地の蒲が繁茂している間は、特に処理水の清澄性が高かった。

10 (参考 10) ⑨ 鉾山 (旧炭鉾) (人工湿地型/Fe)

10.1 PT 試験実施の経緯

年	経緯
平成 19 年度 (2007 年度)	水量・水質調査を開始
平成 20 年度 (2008 年度)	人工湿地による自然酸化及び自然曝気などによる現地実証試験 (豊水期)
平成 21 年度 (2009 年度)	人工湿地による自然酸化及び自然曝気などによる現地実証試験 (渇水期)
平成 22 年度 (2010 年度)	実証試験施設の改修、実証試験 (豊水期)
平成 22～23 年 (2010～2011 年)	施設の基本方針・計画を策定
平成 23 年 (2011 年)	改善施設設置に向けた実施設計の策定
平成 26～27 年 (2014～2015 年)	坑廃水改善対策工事
平成 28 年 (2016 年)	運転開始

10.2 気象の概要

⑨ 鉾山付近の気象庁の観測所における平年値 (1991～2020) は図 10-1 に示すとおりである。冬季の平均気温は 0℃ 以上であり、降水量が 300 mm 以上を超える月もある。

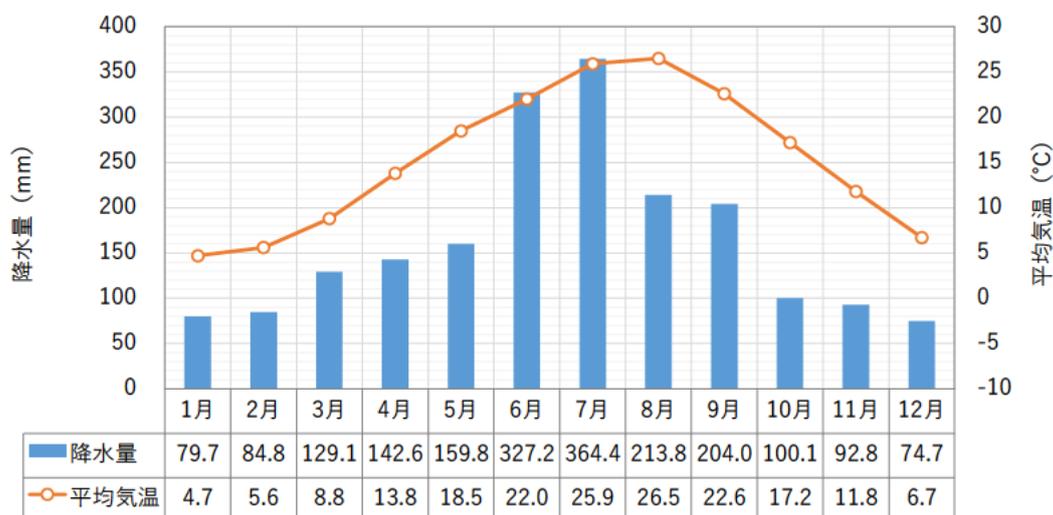


図 10-1 気象データの平年値 (1991～2020)
(気象庁 HP より作成)

10.3 坑廃水の概要

⑨鉱山では、鉄分を多く含む坑廃水が流出しており、浸透水湧出箇所は2箇所である。水質としてはS-Feが20 mg/LとFeの排水基準を超過している。

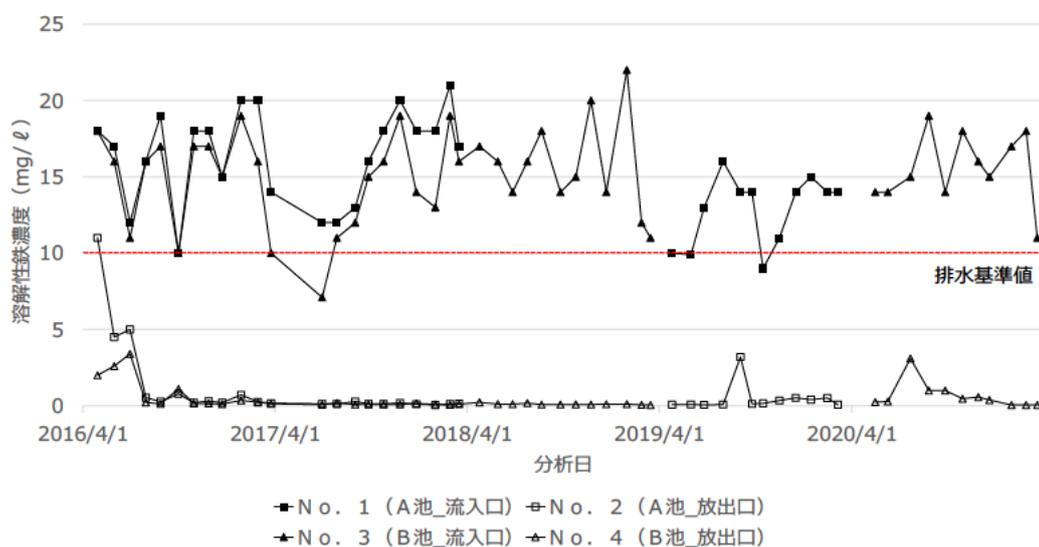


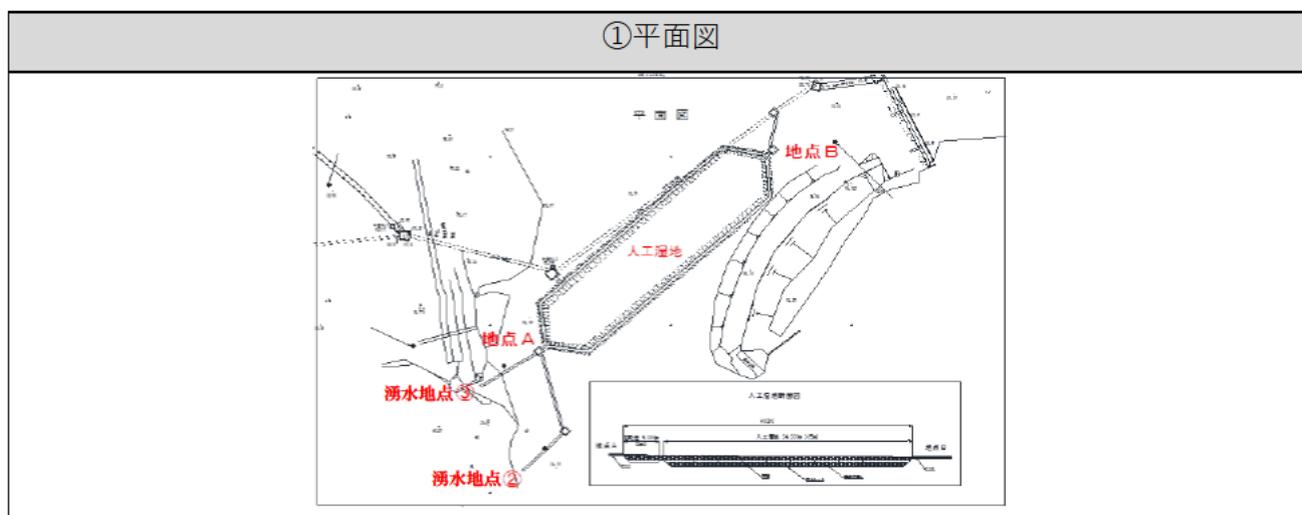
図 10-2 坑廃水処理状況（平成 28～令和 2 年度）

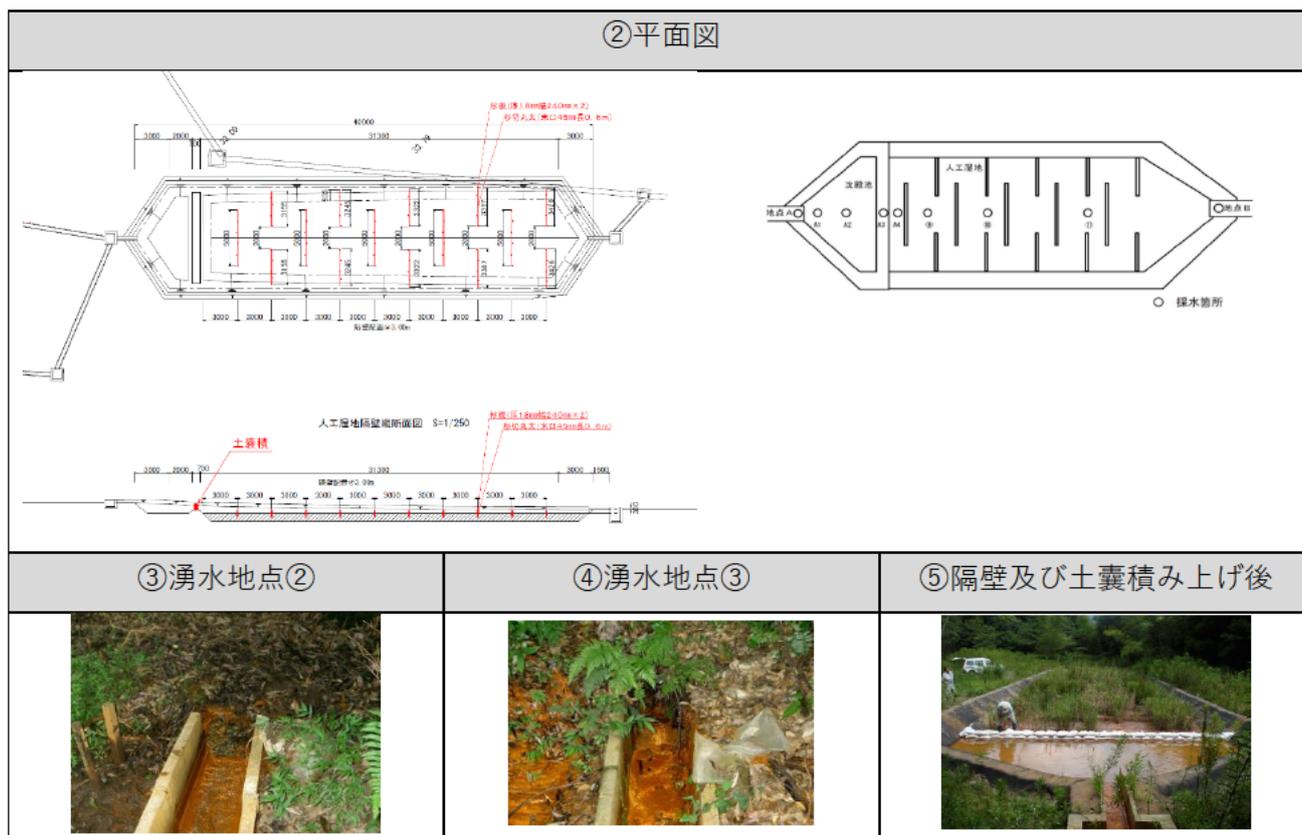
10.4 PT の概要（現地実証試験）

坑廃水を人工湿地に導水し、人工湿地（バクテリア+自然流下）による酸化によりS-Feを除去する計画である。

(1) 試験設備

- 旧保有鉱区のJOGMEC所有地内に防水シートによる人工湿地
- 幅：9m、長さ：11m
- 面積：337m²（沈殿池：32m²、人工湿地：305m²）
- 植生：ヨシ等
- 備考：湧水地点②、③より導水路を設置し自然流下でA地点から人工湿地の沈殿池に導水





(「石炭鉱山における人工湿地方式を用いた坑廃水処理の実導入事例に関する現状と課題」より作成)

(2) 評価

- 平成 20 年度（渇水期）：滞留時間が 15 時間以上で推移
→地点 B の溶 S-Fe 濃度は排水基準（10 mg/L）以下で推移
- 平成 21 年度（豊水期）：滞留時間の変動が大きく一定期間で 10 時間を下回る
→地点 B で S-Fe 濃度は排水基準を超過
- 平成 22 年度（豊水期）：滞留時間が一定期間で 10 時間を下回る
→地点 B で S-Fe 濃度は排水基準以下で推移
- 平成 22 年度の地点 B において S-Fe が排水基準を超過しなかったのは人工湿地内に隔壁等を設置したことにより排水の流れに抵抗（乱流構造）が発生し空気との接触時間が増加し酸化作用により S-Fe が減少したものと推測される。
- 人工湿地方式における S-Fe 濃度の低下には、坑廃水の滞留時間の確保が必要
- 実験結果より、滞留時間を 15 時間程度確保すると、S-Fe 濃度は概ね 6 mg/L 以下に低減
- 坑廃水処理施設の建設にあたっては、滞留時間を 20 時間以上確保すること念頭に設計を行うことが望ましい。
- 実証試験の結果、人工湿地方式による坑廃水処理で排水基準を満たすことが可能であることが判明した。
- 現地の用地的制約条件などを加味して、設計方針を次のように設定し建設工事を行った。
- 人工湿地はコンクリート貯水槽方式とする。
- 湿地帯における坑廃水の設計水量は 0.052 m³/分とする。
- 湿地帯における坑廃水の水深は概ね 10.0～20.0 cm し、滞留時間は 20 時間以上を目安とする。

- 人工湿地帯の形状・配置は、現地に設置している実証試験設備を参考に、湿地帯の管理（沈殿物の処理）等を考慮し、最適な配置とする。

滞留時間と溶解性鉄(A-B間)の関係
(滞留時間は体積約36.9m³で算出)

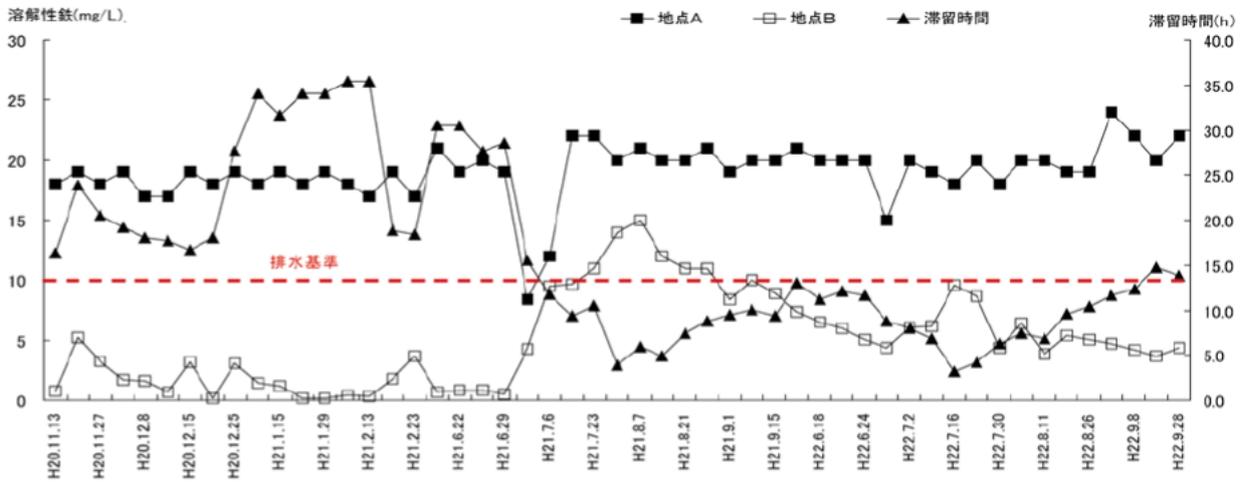


図 10-3 湧水の滞留時間と除鉄効果

(出典：「石炭鉱山における人工湿地方式を用いた坑廃水処理の実導入事例に関する現状と課題」)

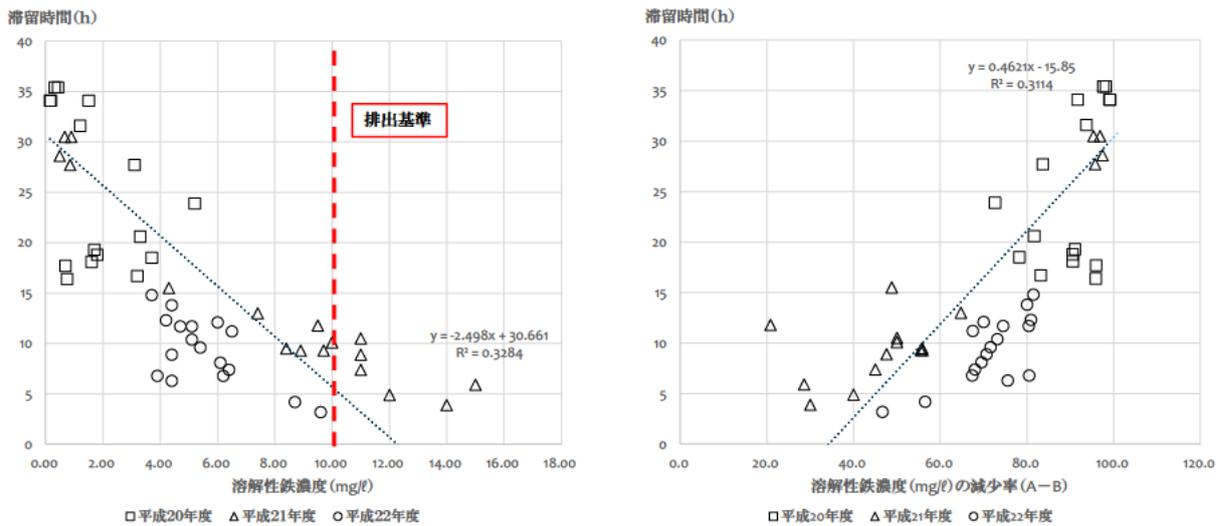


図 10-4 滞留時間と S-Fe 濃度及び S-Fe 濃度の減少率

(出典：「石炭鉱山における人工湿地方式を用いた坑廃水処理の実導入事例に関する現状と課題」)

10.5 PTの概要（実導入）

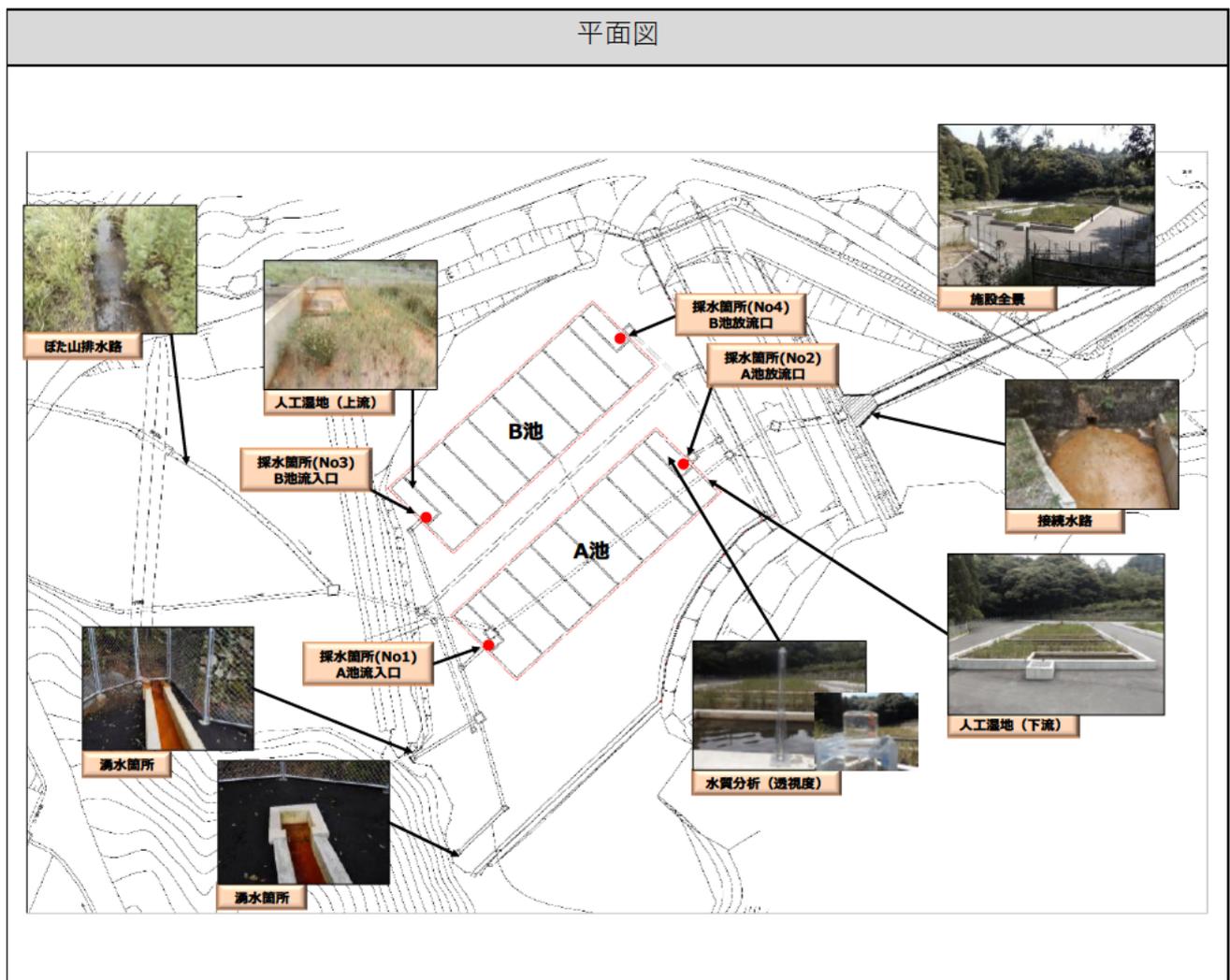
⑨ 鉾山の坑廃水は、排水基準を超過する鉄分を含んでいるものの、流量が少ないこと、比較的分の含有量が少ないことから、ブローヤによる曝気や、薬剤添加等の人工的な処理を行わず、人工湿地を坑廃水が滞留する間の空気酸化の作用や人工湿地内に存在する鉄バクテリアの作用などを利用して、坑廃水処理を実施している。

(1) 施設概要

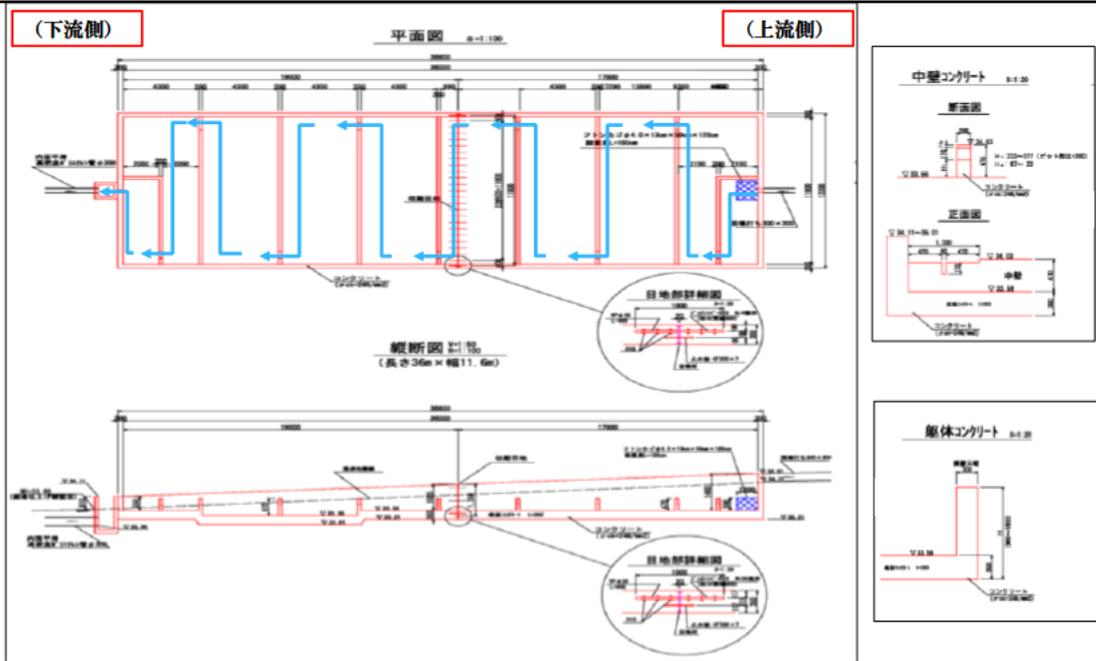
➤ 処理能力：74.88 m³/day (0.052 m³/min)

(主要設備)

- 人工湿地（鉄筋コンクリート貯水槽 有効面積 400 m²）
A池 (B) 11.60 m × (L) 36.00 m × (h) 0.55～1.45 m
B池 (B) 11.60 m × (L) 36.00 m × (h) 0.55～1.45 m
- 原水流入施設
無筋コンクリートU型水路、集水柵、溜柵
- 場内排水施設
無筋コンクリート溜柵、U型側溝、ポリエチレン管



①人工湿地の概要



②着工前



③完成後



④施設全体像



⑤人工湿地 A (完成直後)



⑥人工湿地 A (平成 30 年)



⑦人工湿地 B (完成直後)



⑧人工湿地 B (平成 30 年)



⑨原水流入水路 (完成直後)



⑩原水流入水路 (平成 30 年)



(「石炭鉱山における人工湿地方式を用いた坑廃水処理の実導入事例に関する現状と課題」及び「⑨ 鉱山坑廃水処理施設の概要」より作成)

(2) 評価

- 基準値（10 mg/L 以下）を超える処理水は発生しておらず、適切な処理を実施している。
- 平成 31 年度より、清掃等の維持管理業務は外部委託し、2 回/月の頻度で実施しており、採水等については機構職員が 1 回/月で実施している。
- 平成 28～29 年度は、適切に坑廃水処理ができるかどうかを実施に確認する必要があったこと、人工湿地の植生や鉄バクテリアの定着のために 2 系統で運転をしていたが、平成 30 年から当初の設計どおり 1 系統の運転に変更した。
- 湿地メンテナンスを行いつつ、年度末には次年度に使う湿地の状況を確認するために一時的に 2 系統運転を行い、人工湿地が十分に Fe の除去を行っていることを確認して、運転する池を切り替えている。

10.6 得られた知見と課題

効果的な管理手法の確立が必要である。

- A 池、B 池を効果的に使い分けた管理（殿物の浚渫等）
- 人工湿地の植生管理
- 処理施設維持管理費用の低コスト化

11 (参考 11) ⑩鉾山 (旧炭鉾) (人工湿地型/Fe)

11.1 PT 試験実施の経緯

年	経緯
平成 19～22 年 (2007～2010 年)	水量・水質調査・実証試験の実施
平成 23 年 (2011 年)	施設の基本計画を策定
平成 24 年 (2012 年)	改善施設設置に向けた実施設計の策定
平成 25～27 年 (2013～2015 年)	坑廃水改善対策工事
平成 27 年 (2015 年)	運転開始

11.2 気象の概要

⑩鉾山付近の気象庁の観測所における平年値 (1991～2020) は図 11-1 に示すとおりである。冬季の平均気温は 0℃以上であり、積雪はほとんどなく、降水量が 300 mm 以上を超える月もある。

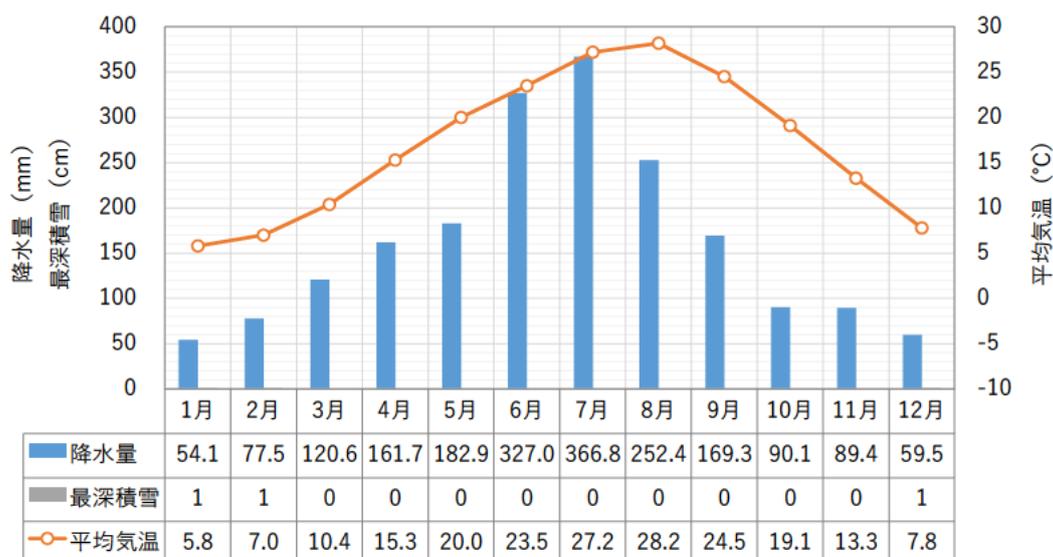


図 11-1 気象データの平年値 (1991～2020)
(気象庁 HP より作成)

11.3 坑廃水の概要

S-Fe 濃度 25 mg/L 程度であるため、処理施設で曝気処理などを施し、基準値である S-Fe 濃度 10 mg/L 以下で処理水を放流している。

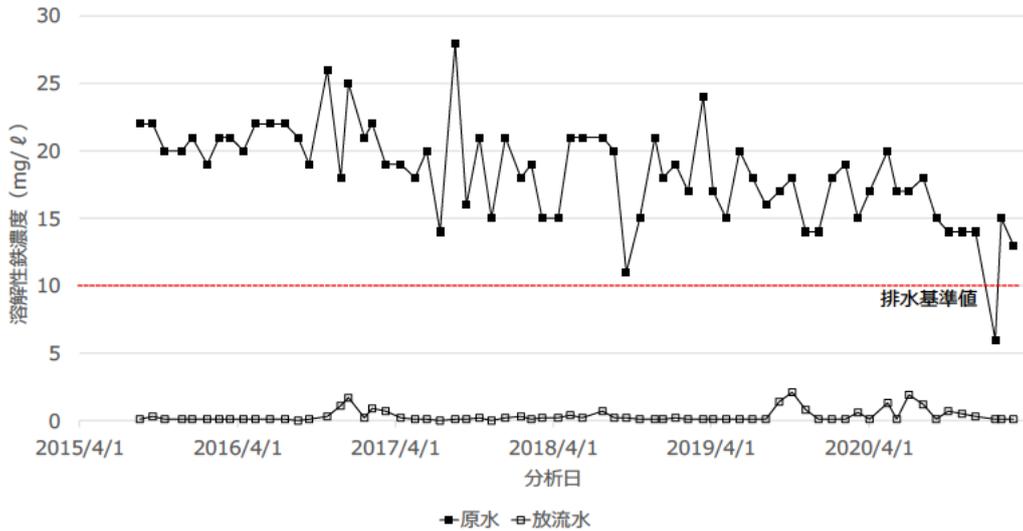


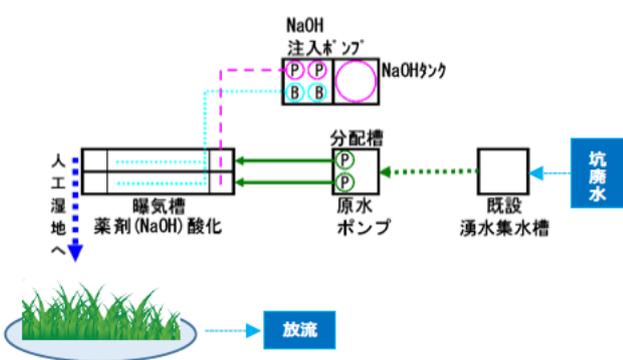
図 11-2 坑廃水処理状況（平成 27～令和 2 年度）

11.4 PT の概要

坑廃水処理施設での処理フローは、図 11-3 のとおりである。湧水箇所から出る坑廃水を集水槽に引き込んで薬剤添加やブローアによる曝気などの酸化処理を行い、人工湿地に鉄分を沈殿させて、最終的に処理水を河川に放流している。

坑廃水の流量に応じて、曝気処理のみ実施して人工湿地に流したり、直接人工湿地に流したり、処理方法を変えることで、効率的な処理を実施している。具体的には、年間の 7 割が酸化処理無し、3 割がブローアによる曝気処理を実施している。これまで、薬剤添加による処理はほとんど実施していない。また、遠方管理システムを活用して、事務所から施設における処理状況を確認することができ、随時異常が発生していないかなどを監視している。

薬剤添加・曝気処理による処理フロー



曝気処理による処理フロー

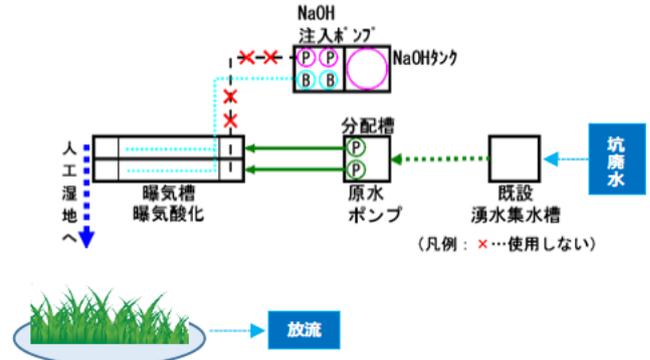
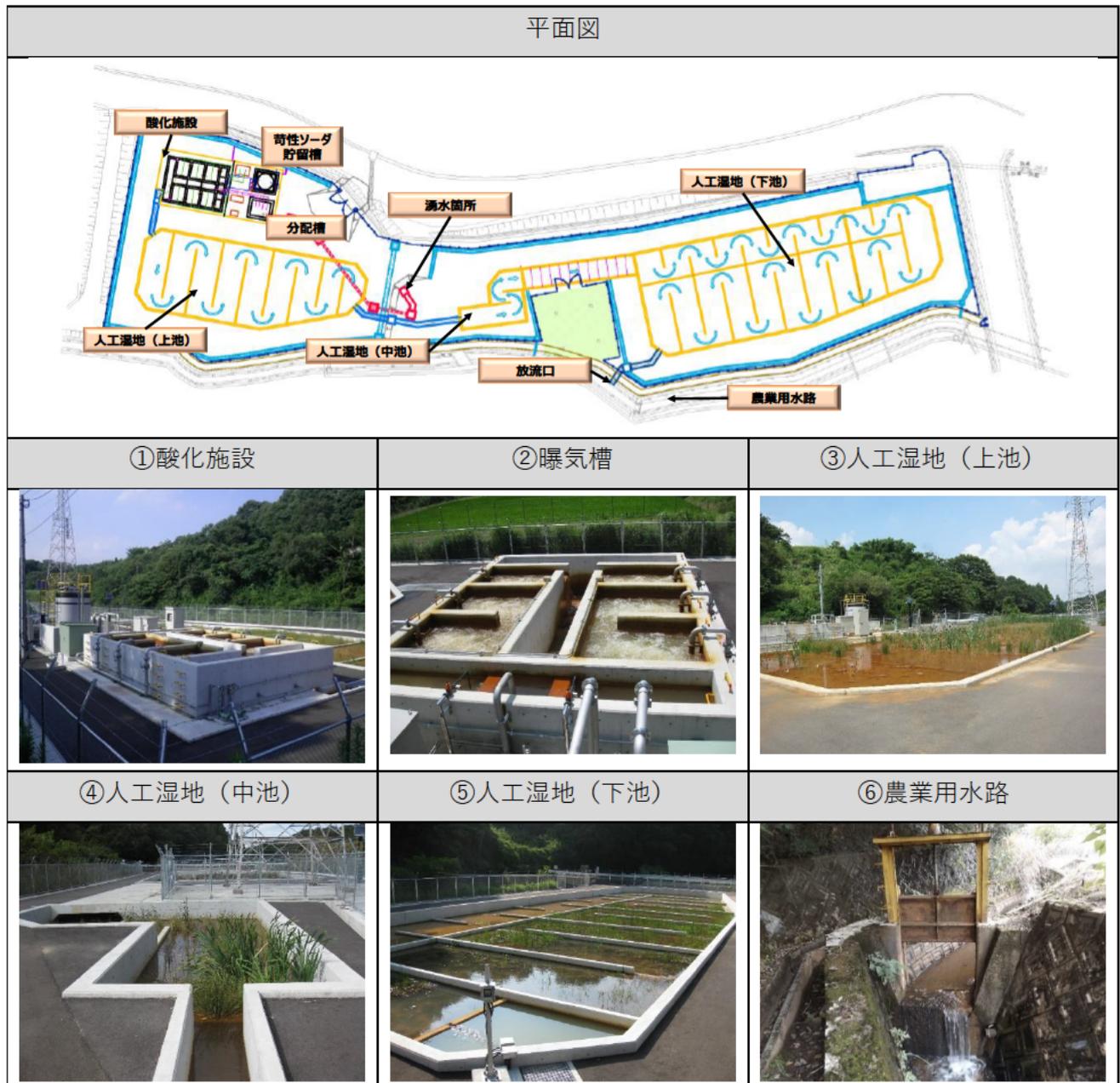


図 11-3 処理フロー図（「⑩鉦山 坑廃水処理施設の概要」より）

(1) 主要処理施設

- 処理能力：0.86 m³/min（1240 m³/日）
- ①原水ポンプ：4台、②苛性ソーダ貯留タンク、③分配槽、④曝気槽、⑤人工湿地（上池、中池、下池）、合計1160 m²
- 処理方式：坑廃水の流量により、処理方式を変更し、処理を実施
 - ・ 0 ～0.14 m³/min：人工湿地
 - ・ 0.14 ～0.57 m³/min：曝気処理＋人工湿地
 - ・ 0.57 ～0.86 m³/min：中和剤（水酸化ナトリウム）＋曝気処理＋人工湿地



（「⑩鉦山坑廃水処理施設の概要」より作成）

12 (参考 12) ⑪鉍山 (人工湿地型/Fe)

12.1 鉍山の概要

- 鉍種：Cu、Pb、Zn
- 義務者不存在
- 処理方法：導水路及び集水槽で自然酸化させて、沈殿池で滞留させ Fe を沈降除去

12.2 気象の概要

⑪鉍山付近の気象庁の観測所における平年値（1991～2020）は図 12-1 に示すとおりである。冬季の平均気温はマイナスを記録し、最深積雪 50 cm を超える月がある。

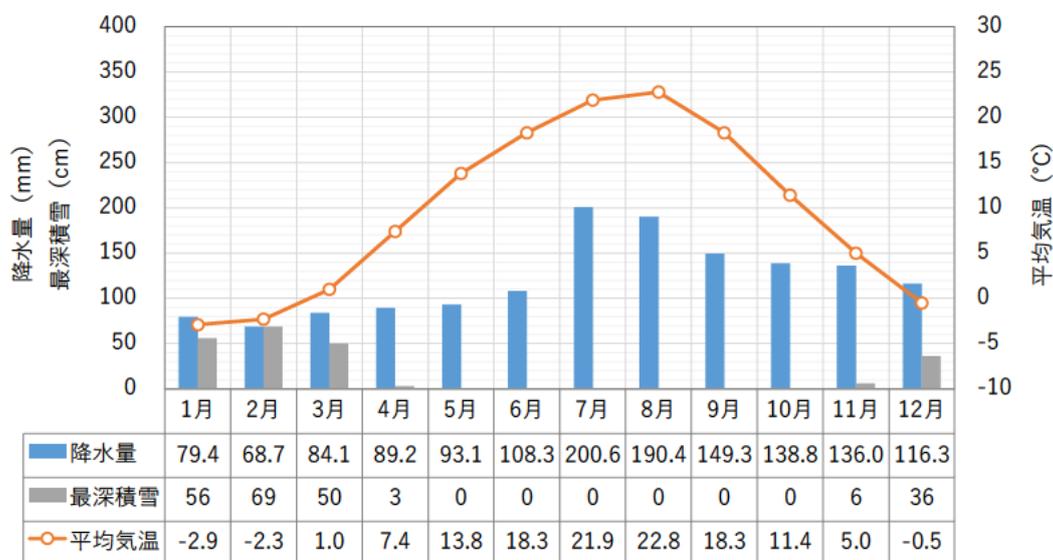


図 12-1 気象データの平年値（1991～2020）
（気象庁 HP より作成）

12.3 坑廃水の概要

平成 21 年平均で坑内水量は、2.1 m³/min 程度で推移しており、大きな変動はない。水質は Fe 濃度が排水基準値を超えている。

表 12-1 坑内水の水質（平成 21 年度平均）

	水量	pH	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)
原水 (坑口)	1.81 m ³ /min	6.2	0.25	12.3
処理水	-	7.9	0.19	<0.1

12.4 PTの概要

①鉦山の特徴として、坑内水が地下で重炭酸イオンを含有する温泉水と混合していると考えられている点であり、そのため坑内水の重炭酸イオン濃度は数百 mg/L を示す。これにより、坑内水を集水柵（1 m×1 m×1 m×6 箇所、10 m×10 m×1 m×1 箇所）や水路を通過させ自然酸化させることで、水中の重炭酸イオンが二酸化炭素として大気中に抜ける過程で pH が上昇する。自然酸化と pH 上昇により坑内水に含まれる Fe が析出しやすくなり、沈殿池（2 面：約 100 m×13 m×2 m）で滞留させて Fe を沈降除去し、排水基準以下になった上水を河川へ放流している。

処理方法の検討時には、中和剤投入による中和処理も検討されたが、坑廃水中の重炭酸イオン濃度が高いことで、Ca 系の中和剤を投入しても CaCO₃ として析出してしまい効果的な pH 上昇が期待できず、自然酸化により重炭酸イオンを二酸化炭素として大気中に放出させる方法が効率的であると考えられ、導入されたものである。



図 12-2 沈殿池にて酸化鉄を沈降処理（長さ 115 m、幅 13 m、深さ 2 m）

(JOGMEC 撮影)

12.5 維持管理

設備は昭和 62 年から稼働しており、維持管理として、沈殿池周辺の除草、導水路周辺の除草、導水路内や坑内の清掃（蓄積する酸化鉄の除去）、沈殿池に蓄積した殿物の浚渫（坑内還元）、除雪作業を実施している。



図 12-3 導水路内の清掃の様子

(小坂町から提供)



図 12-4 沈殿池の浚渫の様子

(小坂町から提供)

13 (参考 13) ⑫鉱山-1 (微生物活用型/Zn、Cd)

13.1 鉱山の概要

- 鉱種 : タングステン (Au、Ag、Cu、Pb、モリブデン、Zn)
- 義務者不存在
- 処理方法: 苛性ソーダ、高分子凝集剤、硫酸による中和処理
- PT 試験実施の経緯

年	経緯
平成 21 年 (2009 年)	硫酸還元菌を活用した PT プロセスの実証試験を開始
平成 22 年～25 年 (2010 年～2013 年)	上記試験のモニタリングを実施

13.2 気象の概要

⑫鉱山付近の気象庁の観測所における平年値 (1991～2020) は図 13-1 に示すとおりである。冬季の平均気温は 0℃以上であり、積雪は若干あるものの少ない。

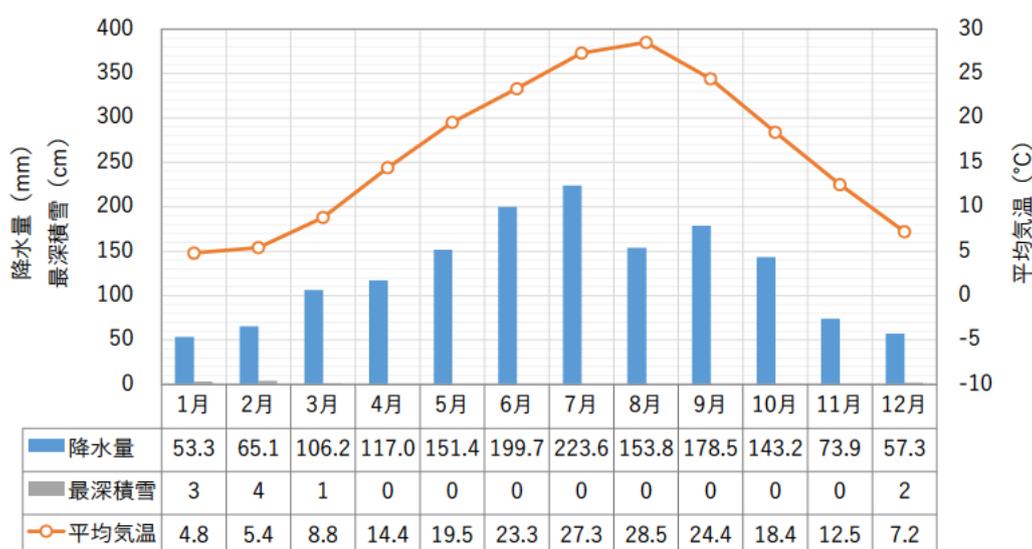


図 13-1 気象データの平年値 (1991～2020)
(気象庁 HP より作成)

13.3 坑廃水の概要

現在、処理対象としている坑廃水は 3 種類である。処理原水量は平均約 390 L/min であり、水質の平均値は Cd で排水基準値を超過している (表 13-1)。微生物活用型での処理の試験対象とした坑廃水は、実証試験開始時期付近 (平成 18～22 年度) の水量は平均約 13.4 L/min、Zn と Cd で排水基準値を超過していた。

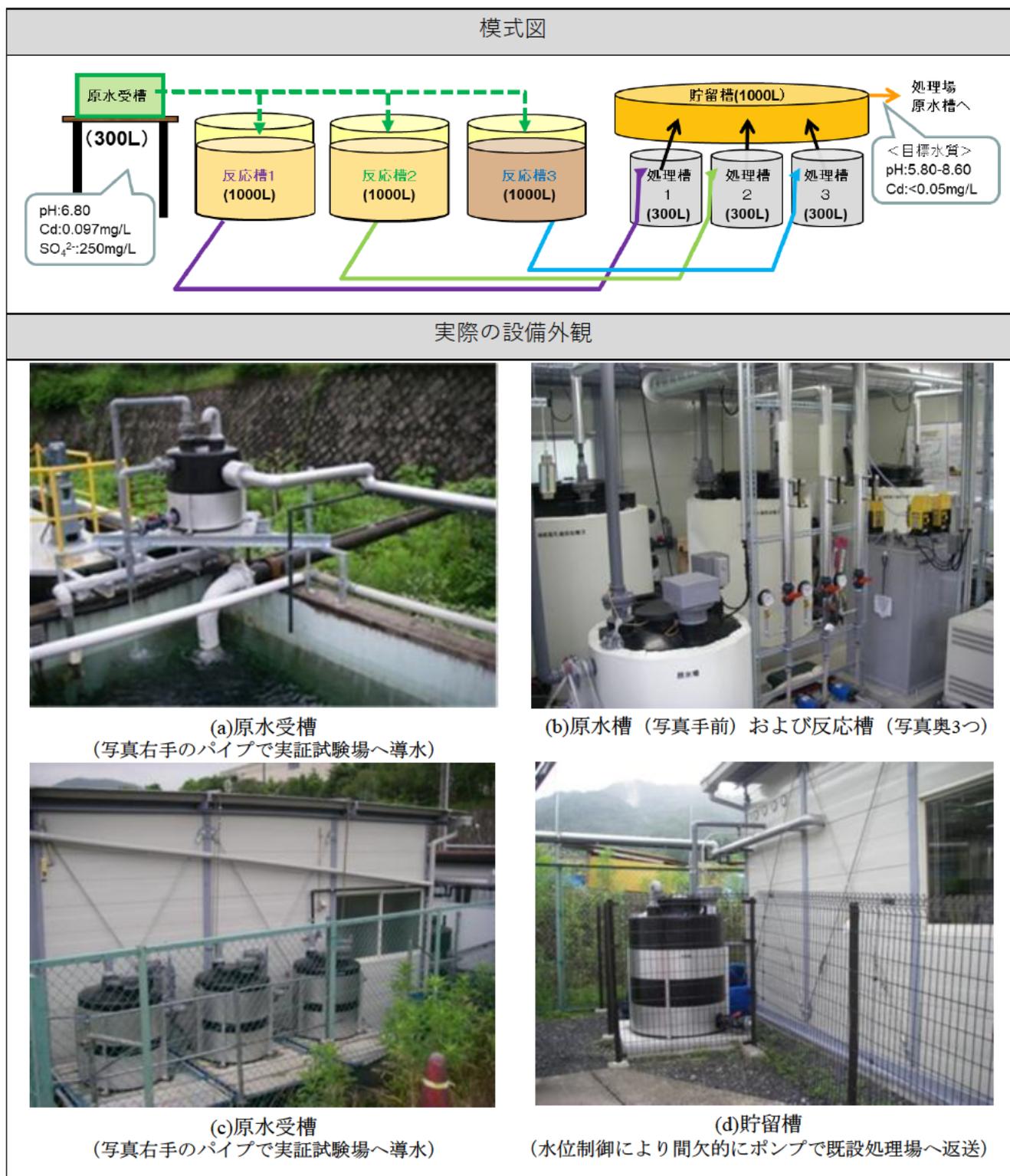
表 13-1 総合原水水質平均

	pH(-)	Zn(mg/L)	Cd(mg/L)
排水基準値	5.8～8.6	2.00	0.03
原水	7.15	0.39	0.03

13.4 PTの概要

微生物処理槽に対して実証試験を実施した。全体の処理フローは以下のとおりである。

坑廃水原水は一旦原水受槽に貯留され、反応槽にて硫酸還元菌による硫酸還元反応により溶存金属を除去し、処理槽及び貯留槽にて活性炭等により反応槽で発生した有機物を除去する。試験の概要を以降に示す。



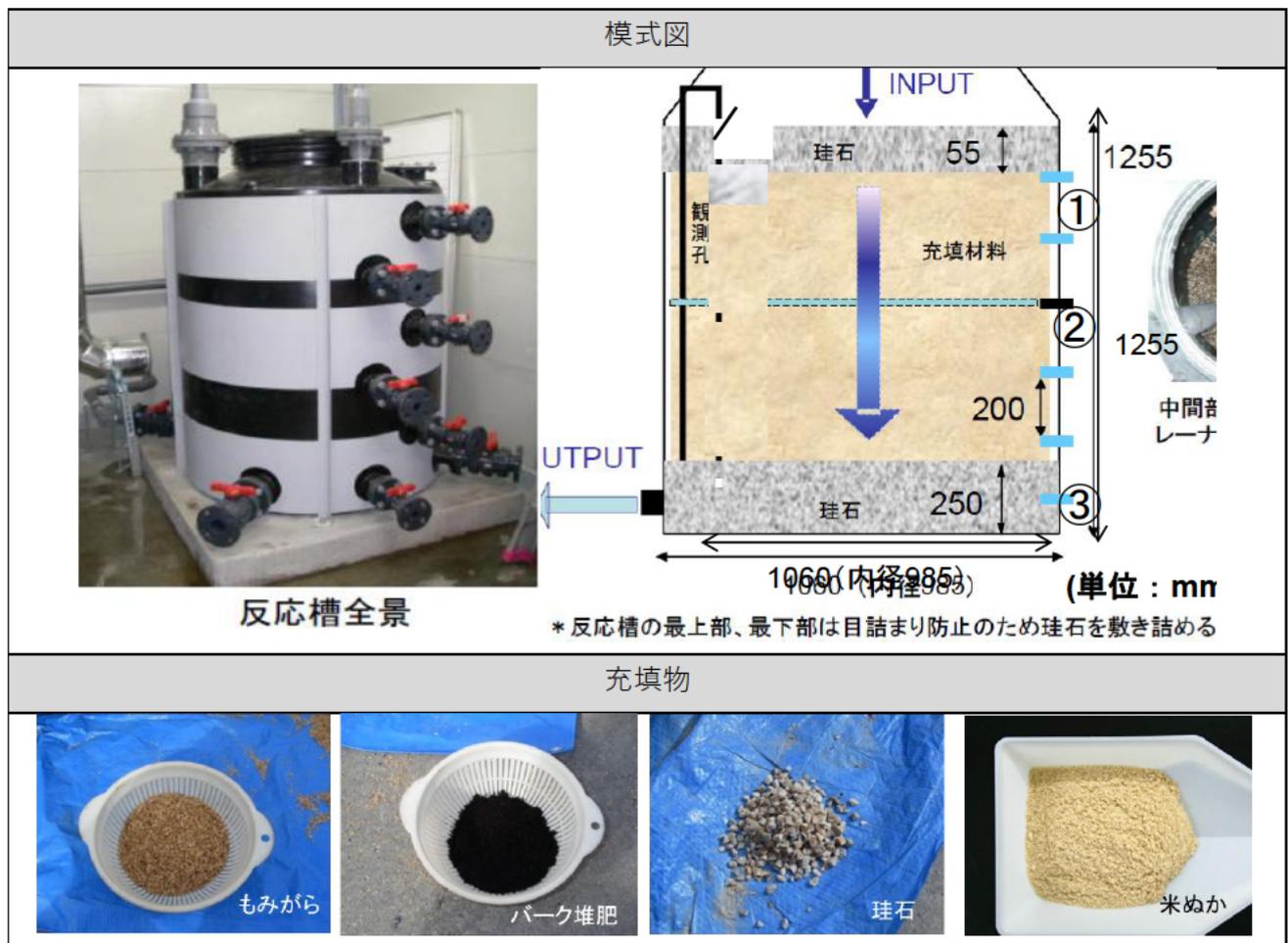
(1) 反応槽

① 目的

硫酸還元菌による微生物反応と化学反応を活用して、坑廃水中の溶存重金属（対象：Zn、Cd）を除去する。

② 試験方法

- 水槽サイズ：1,000 L
- 充填物：もみがら+珪石（反応槽 1※・反応槽 2）
パーク堆肥+もみがら+珪石（反応槽 3）
- 体積割合：もみがら：珪石=50%：50%（反応槽 1※・反応槽 2）
もみがら：パーク堆肥：珪石=25%：25%：50%（反応槽 3）
※反応槽 1 は試験途中で米ぬかを 1 kg 添加



(2) 処理槽※・貯留槽

① 目的

活性炭等により反応槽で処理された水に含まれる有機汚染物質を除去する。

② 試験方法

- 水槽サイズ：処理槽※300 L、貯留槽 1,000 L
- 充填物：活性炭、鹿沼土を体積比 3：1 で層状に充填

※処理槽は、平成 25 年 4 月以降は中身を入れず、反応槽を通過した水のみで満たしており、水質検査用のサンプリングのために使用

実際の設備外観		
①処理槽	②処理槽～貯留槽	③貯留槽
		

(3) 試験結果

① 滞留時間（通水量）及び試験期間

滞留時間（通水量）及び試験期間は表 13-2 に示すとおりであり、反応槽 2 については滞留時間 50 時間、反応槽 1、3 については試験中に流量を変化させた。試験期間は、反応槽 1 が 968 日、反応槽 2 が 1128 日、反応槽 3 が 1158 日となっているが、途中通水を停止した期間があり、上記の日数は連続通水期間ではない。

表 13-2 試験条件

		反応槽1	反応槽2	反応槽3
反応槽 (容量:1m ³)	有機物	新もみがら(H22.10/8入替、12月末まで馴養、1/5から通水開始) 米ぬか(H25.4月より上部に添加)	もみがら	パーク+もみがら
	滞留時間	12.5, 17, 25, 50時間 で変動設定 (流量0.8, 0.6, 0.4, 0.2L/min程度)	50時間	50時間(~H25.4) 25時間(H25.4~)
	通水開始時期 および通水量	(1)H23.1/5~ 3/23 (78日間) :0.4L/min (2) ~ 4/25(33日間) :再馴養(停止) (3) ~ 5/23 (28日間) :0.2L/min (4) ~ 8/29 (98日間) :0.4L/min (5) ~ 11/1 (64日間) :0.6L/min (6) ~ 11/29(28日間) :0.2L/min (7) ~H24.4/16 (140日間) :0.4L/min (8) ~ 7/18 (93日間) :0.6L/min (9) ~ 11/21(125日間) :0.8L/min (10) ~11/29(8日間) :0.2L/min (11) ~H25.3/6 :再馴養(停止) (12) ~4/26 (51日間) :0.2L/min (13) ~11/22(210日間) :0.4L/min H25.11.20 試験終了(通水停止)	H22.9.17~H24.12.27 :0.2L/min H24.12.27~H25.3.6 :再馴養(停止) H25.3.6~H25.4.26 :0.2L/min	H25.4.26~ H26.1.26 : 0.4L/min H25.12.27 試験終了(通水停止) H26.1.26 試験終了(通水停止)
	試験期間	968日	1128日	1158日
2次処理	貯留槽(1m ³)	活性炭75vol.%+鹿沼土25vol.%		
最終処理		既存の処理設備へ		

② 溶存金属の処理

各モニタリング箇所(反応槽は下部より採水)のCd濃度及びZn濃度の測定結果を図13-2、図13-3にそれぞれ示す。水温15℃以上の条件下において、滞留時間50時間に設定した反応槽2では、全試験期間(1128日)を通じてCdは排水基準値以下まで除去された。またZnについては、1100日を経過後に処理能力の低下が確認された。(ただし、試験期間中に約70日間の通水停止期間あり)

滞留時間については、50時間から25時間に変化させた反応槽3では、約9ヵ月程度安定した処理を確認した。また、滞留時間を変えている反応槽1では、滞留時間を12.5時間にした直後十分な処理効果が確認できなかった。

さらに、処理能力が低下した際に、処理後水より原水に含まれる金属濃度以上の金属が検出された。

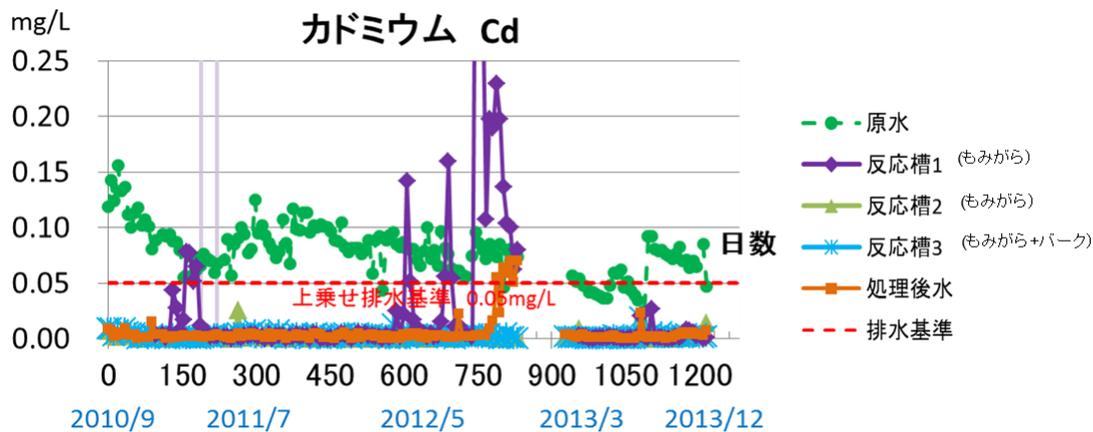


図 13-2 Cd 濃度測定結果

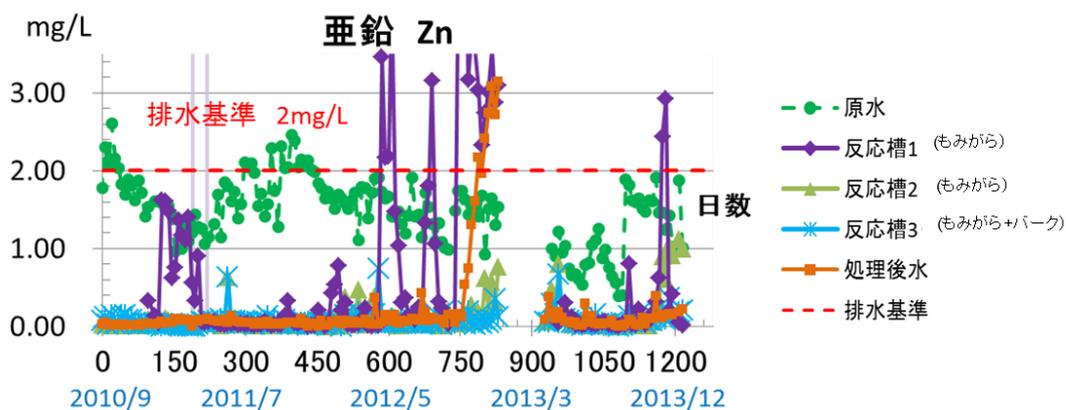


図 13-3 Zn 濃度測定結果

③ 水温、 SO_4^{2-} 濃度、ORP、COD、BOD の各推移

各反応槽の水温、 SO_4^{2-} 濃度、ORP、COD、BOD の各推移を図 13-4～図 13-8 にそれぞれ示す。

水温は、pH 計の簡易測定による値である。平成 23 年 1 月までは温度コントロールしておらず、それ以降 15°C 以上にコントロールした。平成 23 年度は 15°C 以上 28°C 以下にコントロールし、平成 24 年度には夏季は 28°C 以下にコントロールをし、冬季はコントロールをしなかった。 15°C 以下の期間は通水停止までの約 2 か月のみである。平成 25 年度には温度コントロールはしなかった（反応槽 1、2 の水質悪化に伴い、 15°C 以下になって約 50 日間で通水停止）。

SO_4^{2-} 濃度については、原水と反応槽最下底から採取した試料における差（ SO_4^{2-} 消費量）を図 13-5 で示す。 SO_4^{2-} 消費量が 0 mg/L に近くなるほど SO_4^{2-} 濃度は原水と同程度ということの意味し、硫酸還元反応があまり起こっておらず、差が大きいほど原水中の SO_4^{2-} が硫酸還元反応に使用されたと考えられる。いずれの条件においても、全体的に冬季はその差が減少傾向、夏季は増加傾向にある。

各反応槽の嫌気状態について、ORP 値は反応槽 2 及び反応槽 3 では、硫酸還元菌が活性化する最適な ORP とされる $-400\sim-100\text{ mV}$ の範囲内でほぼ維持した。また、流量を変化させた反応槽 1 では、流量増加時に ORP がプラス（酸化雰囲気）となった。

COD 測定結果を図 13-7 に示す。反応槽後には試験開始当初や夏場の気温が高い時期等に高い値が出るがあったが、処理後水については、試験期間中は常に自治体の上乗せ排水基準値（ 20 mg/L ）を下回る濃度を維持しており、処理槽及び貯留槽での処理が効果的に行われていた。COD について

も、 SO_4^{2-} 消費量と同様に、冬季は減少傾向、夏季は増加傾向であった。

BOD は COD と同様に、バーク堆肥の影響で、試験開始後に反応槽 3 で高い値を示した。また、夏季に上昇傾向が見られた。

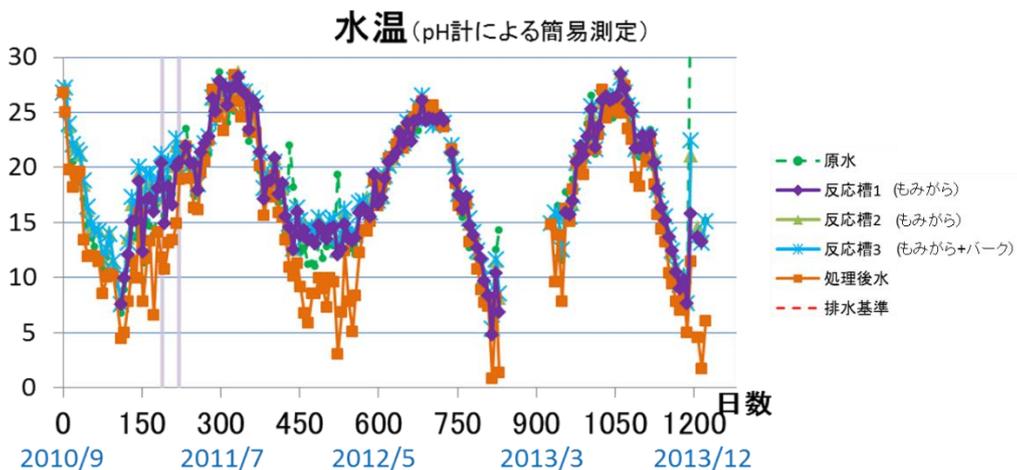


図 13-4 水温の推移

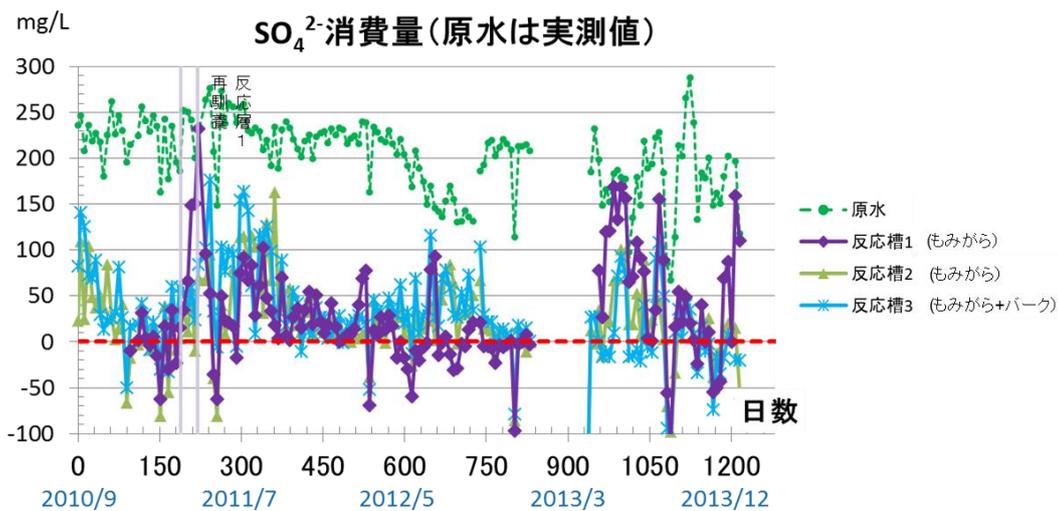


図 13-5 SO_4^{2-} 濃度の推移

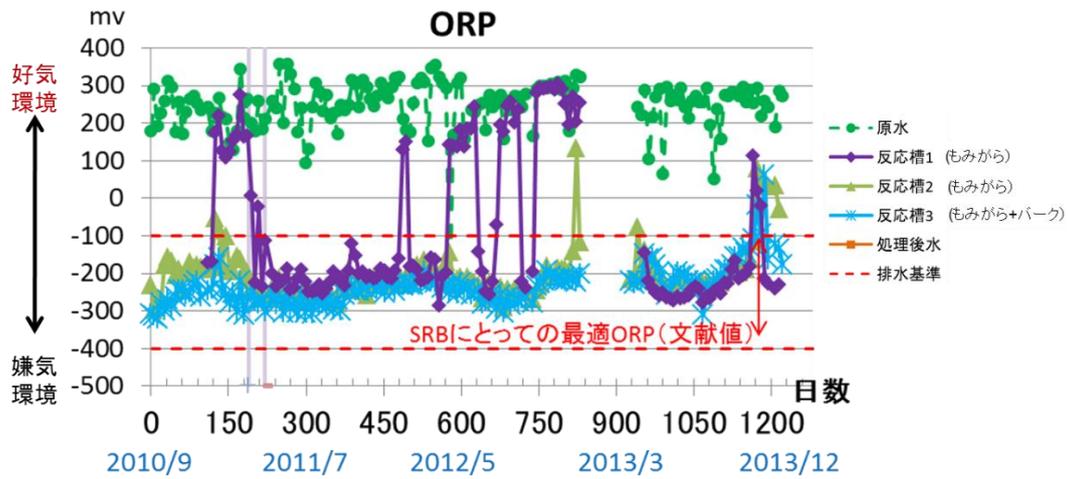


図 13-6 ORP の推移

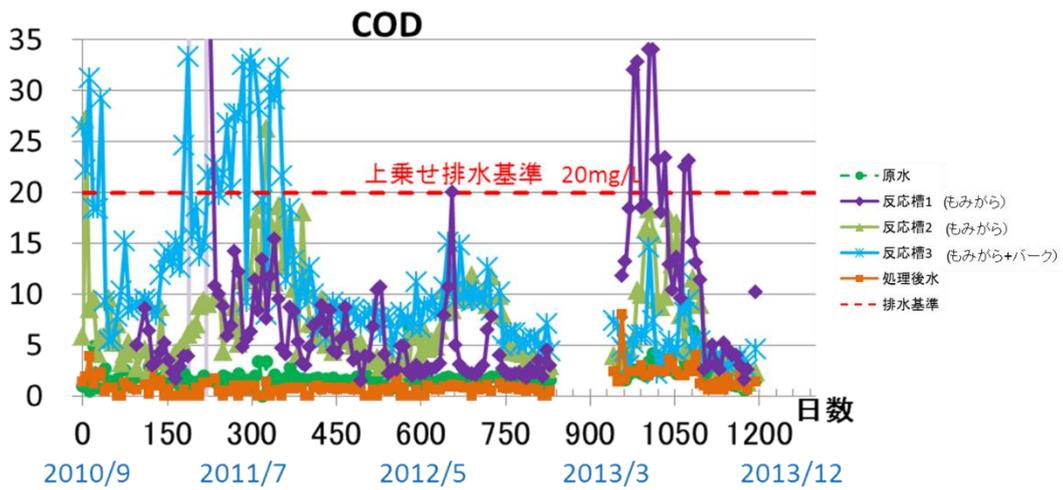


図 13-7 COD の推移

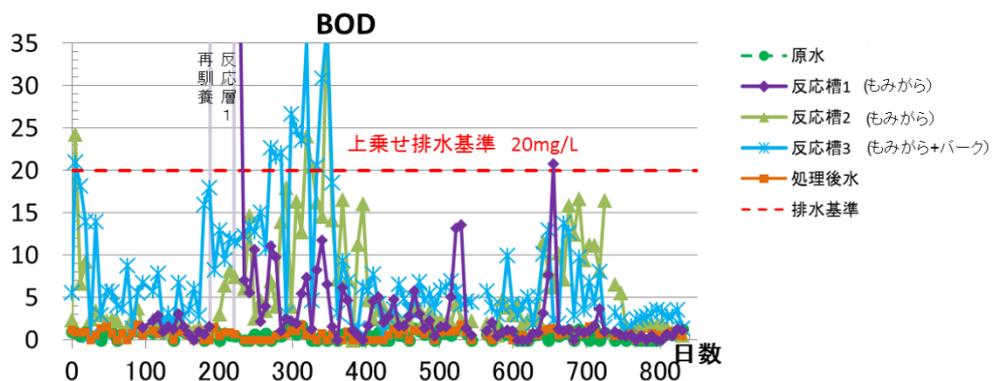


図 13-8 BOD の推移

13.5 得られた知見と課題

実証試験の結果、本試験の処理プロセスでは流量を 0.2 L/min での試験では、坑廃水中の Cd・Zn を 1100 日間排水基準値以下まで除去することができ、本処理における長期安定性を確認するとともに、本試験の実施条件下では、処理継続期間は 3~4 年であると推測された。

また、もみがら+パーク堆肥を用いたプロセスでは、滞留時間 25 時間で安定的に金属除去が可能であり、もみがらを用いたプロセスでは、滞留時間 12.5 時間では安定処理が困難であることが示唆された。滞留時間が短い場合には、坑廃水と微生物の接触時間が短く、十分な反応が起きていない可能性が考えられる。

さらに、処理能力が低下時の、原水濃度以上の金属含有処理後水の発生について、考えられる原因としては、微生物の菌叢が変化することで金属除去が行われず、これまでに蓄積した金属が再溶解した可能性がある。

温度コントロールせず、水温が 15°C を下回ると金属処理能力の悪化が確認された。これにより、本試験の実施条件下では処理可能温度は 15°C 以上ということが示唆された。

SO₄²⁻消費量については、いずれの条件においても、全体的に冬季は減少、夏季は増加傾向にあり、水温変化に影響を受けていると考えられる。つまり、気温が低い時期には硫酸還元菌の活性が低くなっていると考えられる。

反応槽 2、3 については最適 ORP を維持しており、その期間は金属処理が安定的に行われた。一方で反応槽 1 は流量増加時に ORP がプラス（酸化雰囲気）となり、その時期は、Cd・Zn の処理効果が低下した時期とほぼ一致することから、硫酸還元菌の活性が低下し、SO₄²⁻還元量が減少し金属硫化物生成反応が進まなくなったものと推察される。

これらの結果から ORP の変動は硫酸還元菌の活性、すなわち金属除去効果との相関があることから、ORP のモニタリングを行うことで金属除去効果のある程度想定することが可能であると示唆された。

14 (参考 14) ⑫鉱山-2 (その他の型/Zn、Cd)

14.1 鉱山の概要

- 鉱種 : タングステン (Au、Ag、Cu、Pb、モリブデン、Zn)
- 義務者不存在
- 処理方法: 苛性ソーダ、高分子凝集剤、硫酸による中和処理
- PT 試験実施の経緯

年	経緯
平成 25 年 (2013 年)	植物を活用した PT プロセスの基礎試験を開始
平成 31 年 (2019 年)	植物を活用した PT プロセスの実証試験を開始

14.2 気象の概要

⑫鉱山付近の気象庁の観測所における平年値 (1991~2020) は図 14-1 に示すとおりである。冬季の平均気温は 0℃以上であり、積雪は若干あるものの少ない。

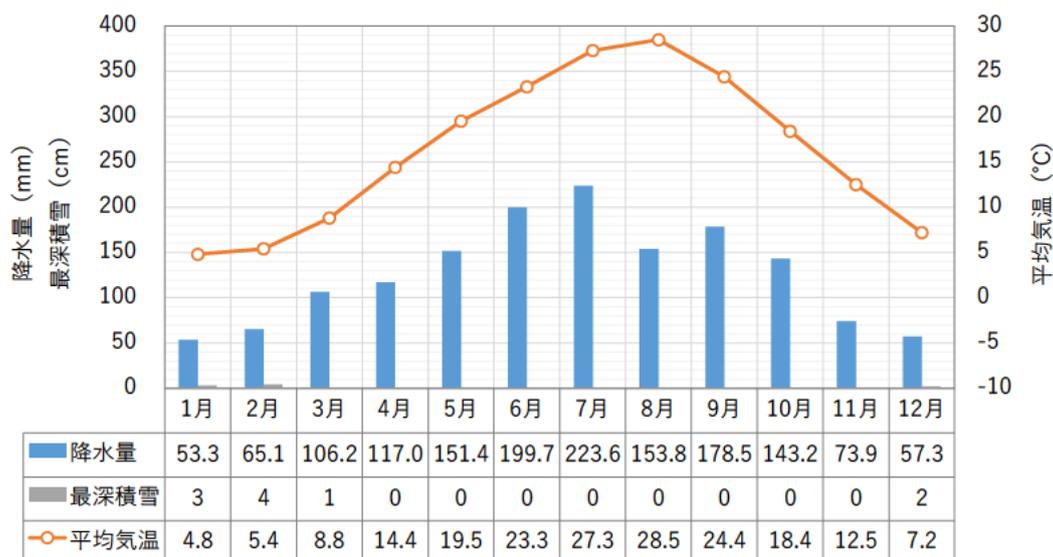


図 14-1 気象データの平年値 (1991~2020)
(気象庁 HP より作成)

14.3 坑廃水の概要

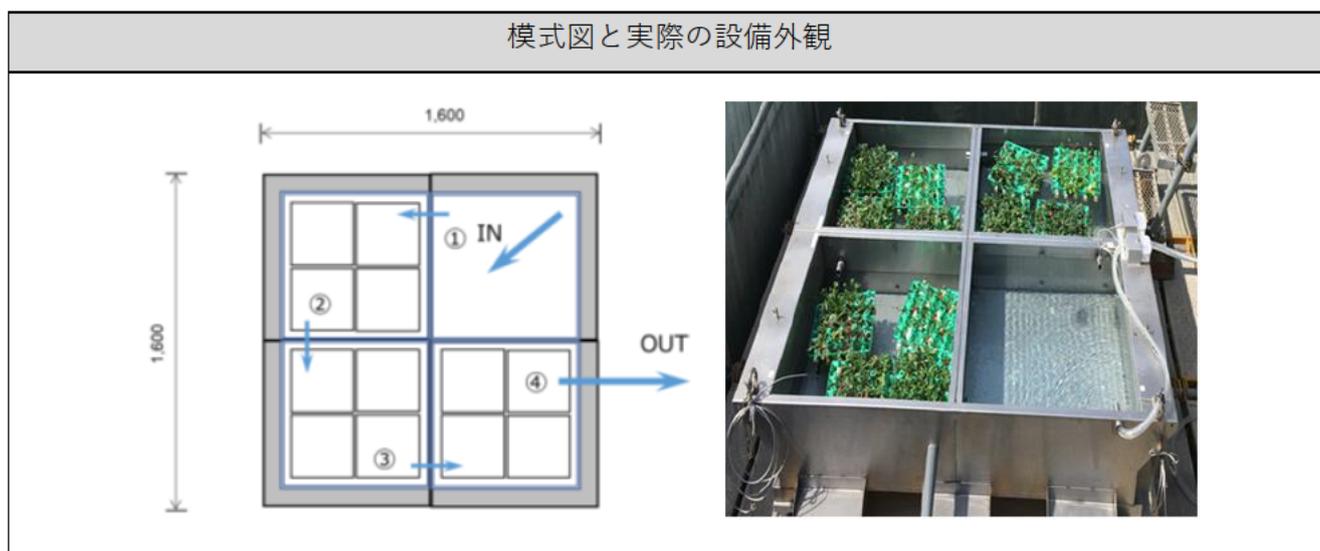
現在、処理対象としている坑廃水は3種類である。処理原水量は平均約 390 L/min であり、水質の平均値は Cd で排水基準値を超過している(表 14-1)。植物を活用した PT プロセスの実証試験では、砂川浸透水を対象としたが、同浸透水の試験期間中(令和元年6月～令和2年2月)の水質は Cd 濃度が排水基準値前後で推移していた。

表 14-1 総合原水水質平均

	pH(-)	Zn(mg/L)	Cd(mg/L)
排水基準値	5.8～8.6	2.00	0.03
原水	7.15	0.39	0.03

14.4 PT の概要

水耕栽培ユニットを浮かべた試験水槽に対して実証試験を実施した。全体の処理フローは以下のとおりである。坑廃水原水は一旦原水槽に貯留され、試験水槽にて溶存金属を除去し、放流させる。試験の概要を以降に示す。



① 目的

ハクサンハタザオの Cd・Zn の吸収特性を活用して、坑廃水中の溶存金属を除去する。

② 試験方法

- 水槽サイズ：1,600 mm×1,600 mm
- 区画数：4区画(区画1：バッファー、区画2～4：水耕栽培ユニットの設置)
- 水耕栽培ユニット：各区画4トレイ(10株/トレイ(夏季)※、20株/トレイ(秋以降))
※高温環境下での酸素供給不足の懸念により、トレイあたりの株数を半減

③ 試験結果

(i) 通水量

原水通水量は 100～150 mL/min (144～216 L/day) の範囲としたが、実際の流量値は試験後半では設定値より 1.3 倍程度大きくなった。10 月初旬から流量計のトラブルによりしばらく原水が供給されない状況が続き、10/18 に流量計を取り替え、以降は正常に原水が供給されるようになった。

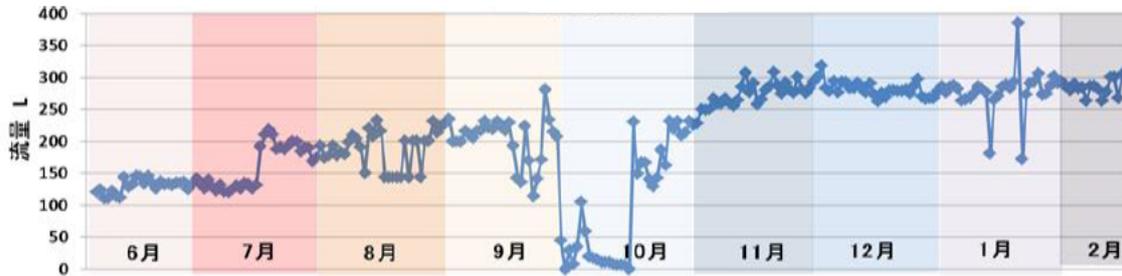


図 14-2 1日あたりの積算流量

(ii) 水温経時変化

水温に関しては外気温と連動して変動幅が大きくなっている。図 14-3 には夏 (7/28～8/4) と冬 (1/2～1/10) の約 1 週間の外気温と試験水槽内の気温及び水温の関係を 10 分毎の温度変化のデータで示した。この図に示すように、夏季の特に猛暑の時期においては、試験水槽内の気温は 40℃を超えており、それに連動して水温も 35℃まで上昇していること、一方で夜間は外気温の低下とともに水温も 25℃付近まで低下しており、1 日の間で水温が 10℃程度変動していることが分かる。このように試験水槽内の水温が外気温の変動の影響を大きく受けた原因としては、試験水槽を原水槽の上部の水面から離れた位置に設置したため原水槽の大量の水による保温効果が働かなかったこと、また大谷浸透水の送水パイプ吐出口から試験水槽まで導水する水路が長くとられたため送液中に外気温により加温あるいは冷却されたことが挙げられる。

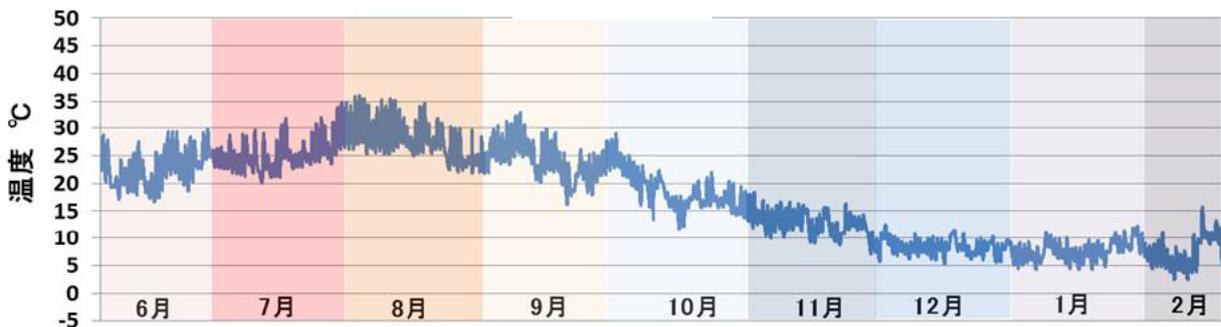


図 14-3 試験水槽の水温の推移

(iii) Cd・Zn 濃度変化

原水の Cd と Zn 濃度に関しては、試験期間中における変動の幅が大きく、夏から秋にかけての期間の Cd 濃度は最大 0.038 mg/L まで上昇する一方で、それ以外の季節には 0.030 mg/L を下回り、最も低下した場合に 0.020 mg/L にまで到達した。また区画 1 出口における Cd と Zn の濃度変化は短い時間の間にも生じており、週 2 回の測定日の間に Cd 濃度の場合で 0.005 mg/L 以上変動することもあった。Zn 濃度の変動の傾向は Cd 濃度の変動とほぼ一致するものであった。



図 14-4 試験水槽区画 1 及び区画 4 の Cd 濃度の推移

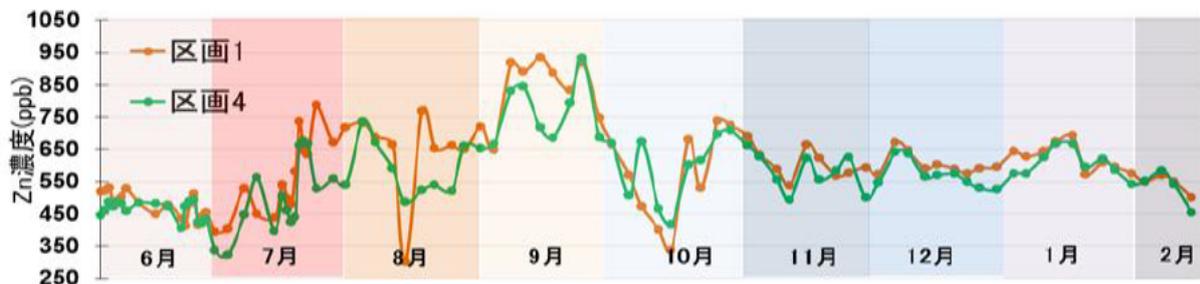


図 14-5 試験水槽区画 1 及び区画 4 の Zn 濃度の推移

表 14-2 各試験期間における試験条件及び結果

期間	実流量 (L/day)	水温 (°C)	原水 Cd 濃度 (µg/L)	処理水 Cd 濃度 (µg/L)	Cd 除去率 (%)	Cd 除去速度 (mg/day)
6/5-6/30	140	17-30	24.5	22.1	9.8	0.34
7/1-7/16	140	22-29	23.0	18.4	20	0.64
7/22-7/30	200	24-35	34.0	30.3	11	0.74
8/1-8/13	190	25-35	33.7	32.4	3.9	0.25
8/20-8/27	180	22-30	35.0	26.0	25	1.62
9/1-9/17	220	20-33	33.0	30.9	6.4	0.46
11/1-11/30	270	8-18	29.8	27.6	7.4	0.59
12/1-12/31	280	5-11	27.0	25.5	5.6	0.42
1/1-1/31	280	5-11	26.1	24.3	6.1	0.45
2/1-2/18	280	2-15	22.2	20.5	7.7	0.48

14.5 得られた知見と課題

実証試験の結果、適切なハクサンハタザオの苗を設置した栽培ユニットを用いることにより、一律排水基準（0.03 mg/L）を若干上回る程度の Cd を含む坑廃水処理が可能であることが分かった。その際の平均滞留時間は 40 時間程度見込めばよいと想定される。装置の設計にあたっては、処理水槽を埋め込むなどの方式とし、また坑廃水の出口に近接したところに処理槽を設ける、更に冬季の低温対策として小型のビニールハウスを設置するなどを行い、できるだけ坑廃水の水温（通常 15～20°C 程度のものが多い）を保つ工夫が必要である。使用する栽培ユニット中のハクサンハタザオの苗を現地で成長させるためには、春と秋の水温が 15～20°C を保たれる時期を利用すること。今回は検討を行わなかったが、水槽内に邪魔板等を設置して槽内で完全混合が起こりやすくすることなどがあげられる。

15 (参考 15) ⑬鉱山 (海外事例：微生物活用型/Fe、Zn)

15.1 鉱山の概要

- 鉱種 : 方鉛鉱、閃亜鉛鉱等
- 処理方法 : 多段プロセス (鉄酸化除去、SRB 嫌気リアクター、有機物汚染処理)
- PT 試験実施の経緯

年	経緯
1891~1971 年	坑内掘りで鉛・亜鉛を採掘 (累計 Pb: 300 万 t、Zn: 900 万 t)
1998 年~	室内試験 (43 か月程度)、現場試験 (6 か月程度)
2008 年	実証試験設備を建設し、試験開始

- 参考資料 : Robert W. Nairn, Center for Restoration of Ecosystems and Watersheds University of Oklahoma

15.2 坑廃水の概要

処理原水の水質は、表 15-1 に示すとおり。

表 15-1 坑廃水の水質

pH	Fe(mg/L)	Zn(mg/L)	Pb(mg/L)	Cd(mg/L)	Ni(mg/L)	As(mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
5.95 ±0.06	192 ±3	11	60	17	0.97	64	2239 ±26

15.3 PT の概要

坑廃水処理対象の元素は、Fe、Zn、Pb、Cd である。処理フローを図 15-1 に示す。

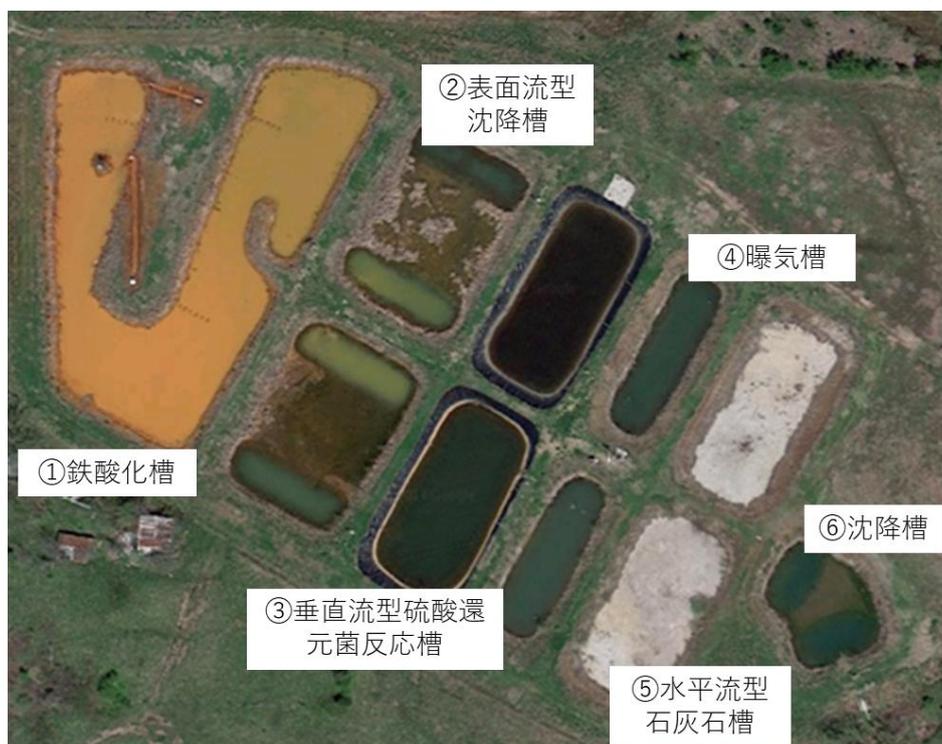


図 15-1 処理フロー

① 鉄酸化槽 (約 4,200m²)

Fe の酸化や沈殿・沈降を目的としている。U 字型の流れにして通水時間を確保している。原水中の炭酸水素イオン濃度が高いので pH は若干上昇し、出口 pH は 7 程度である。処理開始から 6 年間、殿物の浚渫等のメンテナンスは実施しておらず、設計上 30 年間浚渫予定はない。

② 表面流型沈降槽 (約 1,650 m²×2 面)

Fe の沈殿・沈降を目的としている。

③ 垂直流型硫酸還元菌反応槽 (約 1,100 m²×2 面)

硫酸還元菌によって Pb、Cd、Zn を硫化物として析出させる。出口の ORP は-200 mV 程度。内容物はマッシュルームコンポスト 45%、ウッドチップ 45%、石灰石 10% である。

設計上、有機物 (コンポストやウッドチップの分解分) が無くなるまでの期間は 20 年間。有機物が無くなれば新たに追加する。

④ 曝気・攪拌槽 (約 790 m²×2 面)

BOD、硫化水素の除去、DO の上昇を目的としている。自然エネルギー (風力・太陽光発電) を使って曝気を行っている。実際のところ、BOD は 20 mg/L 程度なので曝気処理は不要な場合もある。

⑤ 水平流型石灰石槽 (約 1,000 m²×2 面)

炭酸亜鉛鉱物を生成させる。実際のところ、既に重金属イオンは除去されていて槽自体不要な場合もある。

⑥ 最終沈降槽 (約 700 m²)

最終段階として、残りの固体分を沈殿させる。



① 鉄酸化槽



② 表面流型沈降槽



③ 垂直流型硫酸還元菌反応槽



④ 曝気・攪拌槽



水平流型石灰石槽



最終沈降槽

15.4 得られた知見と課題

鉄酸化槽で Fe を除去した後、硫酸還元菌で各重金属イオンを除去することで、PT を上手く達成している。建設費用は設計コストも含め\$1,196,000 であり、年間の維持費は\$10,000 程度。設計時点でのデザインライフは 30 年を想定しており、現在 6 年経過しているが、メンテナンス等を行っておらず、順調に全ての対象金属は除去しつつ、処理を継続している。

16 (参考 16) その他の海外事例

表 16-1 海外における PT 事例リスト (過去に JOGMEC が訪問あるいは文献調査したもの) ①

No	サイト名	場所	PTの型	水量(L/min)	pH	水質	試験開始時期	処理フロー	滞留時間
1	Anna Smine	米国 ペンシルベニア州	人工湿地	700~800 L/min	pH 2.8	Fe 38mg/L	2004年	鉛直流型湿地 人工湿地	
2	Botanic Garden	アメリカ ピッツバーグ	石灰石水路	約30L/min	pH3程度	Al 25mg/L	2013年	・地中に粒径5~7.5cm程度の石灰石450を コンクリートのタンク(30'x6.1.5)に充填し、 その中を廃水が通りpHが上昇することによって Alを除去。 ・石灰石の表面に付着したAlの沈殿物は、 週に1度水で表面をブラッシングし、除去。	約20~30時間
3	Campbell Mine	カナダ オンタリオ	人工湿地	約7,000 L/min	6-7	NH3-N 10-15 mg/L As 0.04-0.16 mg/L	2002年	・Wetland (160,000m ²) 好気性人工湿地	6-7日
4	Carnoules mine	フランス モンペリエ近郊		1L/min	pH 3以下	As 350mg/L Fe 750~2700mg/L 少量のPb、Zn、Cdを含む		①酸化槽 ②沈殿池 ③(嫌気性湿地)の小規模バッチリトリートメント	0.5~3時間程度
5	Cwm Rheidol	イギリス	微生物(鉄酸化)	0.34 L/min	2.97±0.63	Fe 100 mg/L Zn 100 mg/L	2011年8月-2012年7月	① VFR (50mx35m) 鉄酸化細菌を利用した鉄酸化・除去	39時間
6	Cwmhedol mine	イギリス	微生物(硫酸還元)			Zn 17mg/L(旧坑No6)、76mg/L(旧坑No9)	2010年9月	嫌気性システム(RAPS: Reducing and Alkalinity Producing System)	24時間以上
7	Dalsung	韓国 テグ市	微生物(鉄酸化+硫酸還元)		pH 3.2~4.1	Fe 100mg/L(Fe2+:20mg/L) Zn 10mg/L Cu 4mg/L Mn 40mg/L		①酸化槽及び嫌気性バイリアクター ②沈殿池 ③好気性湿地	
8	Destival Tratment Plant	フランス アレス近郊	人工湿地	(乾季)8,300L/min	pH 7	Fe 20mg/L Mn マンガン4.5mg/L	2006年	①電動ポンプ揚水 ②カスケード(鉄酸化促進) ③沈殿池(生成物の沈降除去) ④人工湿地(生成物の最終除去+微生物処理)	
9	Esperanza	スペイン ウエルバ北部	人工湿地	30L/min	pH 2.4~3	Fe 755-1100mg/L Al 128-167mg/L As 357-692 mg/L (2008年データ)		①カスケード(鉄酸化促進) ②CAS反応槽(pH上昇:細粒石灰石と木屑の混合物を充填) ③沈殿池(生成物の最終除去)	2.5~5日
10	Force Crag Mine	イギリス ニューキャッスル	微生物(硫酸還元)	500 ~ 1500 L/min	pH 5.7~7.0	Zn 1.5 ~4.5 mg/L	2014年4月	□ 嫌気反応槽にはコンポストを充填 □ 試験設備には一定量の坑廃水(約360 L/min)を導水	18.5 時間
11	Iron King/Copper Chief	アメリカ フェニックス	微生物(硫酸還元)			Cu 1.17mg/L Zn 14.0 mg/L Cd 0.047 mg/L		①嫌気性バイリアクター ②調整池 ③階段状好気性調整池	
12	Jacobina mine	ブラジル ハイア州	微生物(硫酸還元)	0.02 L/min	3.03	Al 20.7 mg/L Fe 1.44 mg/L Mn 1.95 mg/L SO4 209.21 mg/L	2011年8月	① Wetland ② Bio Reactor (250L x 5基)	
13	Jennings Environmental Education Center	アメリカ ピッツバーグ	人工湿地	約50 L/min	pH3程度	Fe 40mg/L, Al15mg/L, Mn15mg/L	1997年	【人工湿地による処理】 ①嫌気性石灰石水路(VFP: Vertical Flow Pond) にてpHを上昇。 (上部に有機物、下部に石灰石) ②鉄の酸化(湿地) ③残存した金属等の除去(好気性湿地)	
14	kongens mine	ノルウェー	微生物(硫酸還元)		pH3	Zn, Cu	2006年	嫌気性システム	
15	Loperec mine site	フランス	微生物(鉄酸化)	約700 L/min	中性 pH 6~7	As 250~1000µg/L(目標100µg/L) Fe 10µg/L(同2µg/L) Mn 1µg/L(同<1µg/L)		①坑廃水を高所から導水し鉄を酸化 ②酸化槽(自然:鉄酸化促進) ③反応槽	約1時間
16	Lorraine Site	カナダ ケベック	微生物(硫酸還元)	最大5 L/min (春の雪解け時)	pH 3程度 (2011年現在pH5)	Fe 2000 mg/L	2011年	【3つのセクションにより処理】 ①SRPB1 (sulfate-reducing passive biochemical filters) 容量: 50 m ³ (うち内容物36) 目的: 廃水の中和、硫酸還元反応、 吸着、沈殿による金属の除去 ②Wood ash filter 容量: 50 m ³ (うち内容物30) 目的: 吸着と沈殿による鉄の除去 ③SRPB2 内容物: 混合有機物のみ 容量: 60m ³ (うち内容物29) 目的: 残存した金属および硫化物の除去	12日間

表 16-2 海外における PT 事例リスト (過去に JOGMEC が訪問あるいは文献調査したもの) ②

No	サイト名	場所	PTの型	水量(L/min)	pH	水質	試験開始時期	処理フロー	滞留時間
17	Mayer Ranch	アメリカ オクラホマ	微生物(鉄酸化+硫酸還元)	最大 1000L/min (見字時300L/min)	pH 5.95±0.06	Fe 200mg/L, Zn10mg/L Cd約0.02mg/L, Pb約0.06 mg/L	2008年12月	【人工湿地による多段階プロセス】 ① Oxidation pond(約4,200m ²) 鉄の酸化・沈殿・沈降 ② Surface flow wetlands (約1,650 m ² ×2面) 鉄の沈殿・沈降 ③ Vertical flow bioreactors (約1,100 m ² ×2面) SRBIによるPb, Cd, Znの硫化物生成 ④ Re-aeration ponds (約790 m ² ×2面) BOD、硫化水素の除去、DOの上昇 ⑤ Horizontal flow limestone beds (約1,000 m ² ×2面) 炭酸塩鉛鉱物の生成 ⑥ Polishing wetland/pond (約700 m ²) 最終固形物沈降、バフター	設計上18日 (実際は21日程度) SRB→80時間程度
18	Metsämontu mine	フィンランド サロ	微生物(鉄酸化)	0.6~34.6 L/min	pH 7前後	Fe 6.7~15.6 mg/L As 0.052~0.055 mg/L	平成28年8月	VFP ① Feを酸化(Fe ²⁺ → Fe ³⁺) ② 水酸化物として析出したFeを下部の砂利層で捕捉し除去するシステム	48時間
19	Monte Romero	スペイン ウエルバ北部	人工湿地	60 L/min	pH 3.3	Fe 300mg/L Zn 300mg/L Al 70mg/L		①沈殿池(鉄酸化促進:自然+バクテリア酸化、生成物除去) ②DAS反応槽(pH上昇:細粒石灰石と木屑の混合物を充填) ③沈殿池(同左) ④MgOタンク(pH上昇)	
20	Montrambert Treatment Plan	フランス サンティエニス近郊	人工湿地	(乾季)500 L/min	pH 7.2~7.3	Fe 20mg/L (環境基準は5mg/L) Mn 4.5mg/L	2008年	①カスケード(鉄酸化促進) ②沈殿池(生成物の沈降除去) ③人工湿地(生成物の最終除去+微生物処理)	約2日
21	North Fork Montour Run Passive Treatment System	米国 ペンシルベニア州	石灰石水路+微生物(硫酸還元)	約400 L/min(平時)	pH 3.9~6.5	S-Fe 最大200 mg/L	2008年	複数段階池 鉛直流の嫌気反応槽(有機物と石灰石を混合したものが充填) 人工湿地	15時間程度
22	Phu Kham	ラオス	人工湿地	870 L/min	6.4	Fe 2.3 mg/L Mn 3.0 mg/L	2013年6月	① Fe pond (1,800m ²) 噴水場気による鉄酸化・除去 ② Granite Aggregate Bed (4,200m ²) (=花崗岩透水層) 好気性石灰石透水層・本産浸透流型に似た構成	
23	South Crofty	イギリス	じん		Dolcoath坑廃水: pH 6.3 Red River坑廃水: pH 7.5	Dolcoath坑廃水: Fe 12.2mg/L, As 0.3mg/L, Cu 0.1mg/L Red River坑廃水: Cu 0.6mg/L	2007年	好気性湿地と嫌気性石灰水路	
24	Southeast Commerce Passive Treatment System (SECPTS)	アメリカ合衆国 オクラホマ州 コマース	微生物(硫酸還元)	最大400 L/min	弱酸性 pH 6.0	Fe 190 mg/L Zn 10 mg/L Ni 1.0 mg/L Cd 0.02 mg/L Pb 0.06 mg/L As 0.06 mg/L SO ₄ ²⁻ 2250 mg/L	2017年2月	① 酸化槽(溶解鉄の酸化、析出)、深さ300 cm ② 表面流型人工湿地(SS分の除去)、深さ60 cm ③ 嫌気反応槽(SRBIによるPb, Zn, Cdの硫化物析出)、深さ400 cm ④ 調整槽(曝気攪拌、沈降槽、バフター)、深さ180 cm	
25	Stockton Coal Mine	ニュージーランド	微生物(硫酸還元)	300 L/min	pH 2.6	Fe 120 mg/L Zn 6 mg/L	2017年後半	□ 嫌気反応槽にはイガイ(mussel shell)の貝殻のみを充填 □ 酸度の中和も貝殻が担う □ 嫌気反応槽の流向は上昇流	30時間
26	Stockton Coal Mine/Manchester Street Reactor	ニュージーランド	微生物(硫酸還元)		2.8	Fe 29 mg/L Al 51 mg/L	2009年6月	① Bioreactor (pond) (L35m×W2.7-10.2m×D2m) SRBIによるFe, Alの処理	24時間
27	Stockton Coal Mine/Whirlwind Reactor	ニュージーランド	微生物(硫酸還元)	300-360 L/min	3.3	Fe 1.1 mg/L Al 7.3 mg/L	2012年	① Settling pond ② Bioreactor (pond) (L14.0m×W21.5m×D1.2m) SRBIによるFe, Alの処理	0.44-2.2日
28	Terrco A	アメリカ合衆国	人工湿地		pH 4程度	FeおよびMn	2007年	①ALD (Anoxic Lime Drain=嫌気性石灰水路) ②沈殿池 ③好気性人工湿地 ④石灰水路	
29	Terrco B	アメリカ合衆国	人工湿地		中性	Mn 30ppm程度 FeやAlも希薄ではあるが、含有	2014年?	①石灰石の湿地 ②沈殿池	
30	Trail	カナダ バンクーバー	微生物(硫酸還元)			Zn 355 ppm Cd 5.1 ppm As 69.5 ppm		①嫌気性バイリアクター ②好気性処理池 ③沈殿池 ④最終調整池	
31	Tulsequah Chief Mine	カナダ BC州	嫌気石灰水路とSRB		pH 3程度	Fe, Al, Zn, Cd, Cu			
32	Waihi Gold Mine	ニュージーランド	人工湿地		弱酸性~中性域 pH 5.2~6.5	Fe 約10 mg/L Mn 約110 mg/L			4~5時間
33	West Fork	アメリカ ミズーリ州	微生物(硫酸還元)	4500 L/min		Pb 0.4 ppm Zn 0.36 ppm		①沈砂池 ②嫌気性バイリアクター ③好気性調整池 ④最終調整池	
34	Wingfield Pines	アメリカ合衆国	人工湿地	5600~7600 L/min	中性	Fe 15ppm程度	2009年	①好気性沈殿池 ②好気性人工湿地	約40時間

本ガイダンス策定に関する問い合わせ先

経済産業省 産業保安・安全グループ 鉱山・火薬類監理官付

〒100-8912 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

TEL : 03-3501-1870

事例や技術開発等に関する問い合わせ先

独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構 金属環境事業部 調査技術課

TEL : 03-6758-8032 メール : chosa-tech@jogmec.go.jp