

平成 30 年度鉛害防止技術に係る先導的調査研究事業 成果概要

テーマ A 休廃止鉛山坑廃水と河川水混合後の下流河川における水質予測モデルの作成

休廃止鉛山坑廃水と河川水混合後の下流河川における水質予測モデルの作成

実施者 株式会社日水コン

概 要

(1) 研究目的

重金属を含む坑廃水処理の終了に向けた地元理解を得るには、坑廃水の無処理放流を実施した場合の放流先となる下流河川への影響、例えば、環境基準等を満足するか否かを科学的に説明できる水質解析モデルの構築が不可欠である。

従来、河川における重金属を対象にした水質解析モデルに関して、単一の化学種で化学反応が無視できる場合、移流拡散方程式を用いて適切な拡散係数や物理学的な作用としての沈降や巻上げ速度を設定すれば十分な成果が得られている。しかしながら、河川の流下過程で沈殿生成等が生ずる場合、流下過程だけでなく複数の化学種の化学的な相互作用を考慮する、すなわち、移流拡散方程式と化学平衡計算をカップリングした水質解析モデルが必要となるものの、その研究事例は限定的である。さらに、この水質解析モデルを実環境場へ適用するには、流れ場の条件となる河川の水位、流速および流量を推定するための流れ解析モデルと連成する必要があるものの、今のところ、この要件を満足する完成されている解析モデルは見当たらない。

このため、本研究では上記の視点を特に重視し、坑廃水処理を実施している休廃止鉛山における過去に得られた坑廃水の水量・水質データや付近の気象データを用い、鉛山下流河川の水量・水質を再現できる解析モデルを構築する。

(2) 研究概要

河川の水量を再現する解析モデルに関して、流域諸元(流域面積、土地利用等)、気象および水文条件に係るデータ収集が困難であることを考慮し、これに対応できる機能(日本域における 250 m メッシュ落水線、任意水系の抽出)を導入する。また、河川の水質を再現する解析モデルには、移流拡散方程式と化学平衡計算をカップリングした水質解析モデルを構築する。

これら解析モデルを用いて得られた本研究の検討結果は、以下の通りである。

- ① 流れ場の推定を容易に実現：実環境の流れ場の推定に関して、本研究の解析モデルによるシミュレーションは、比較的容易である。
- ② 解析モデルに係るソースコードの作成：溶液平衡、沈殿平衡を対象に、移流拡散解析と化学平衡計算とのカップリングを図り、数値計算のためのソースコードを作成した。
- ③ 解析モデルの検証：坑廃水処理施設から「処理水放流条件下」にて、下流河川の水量・水質に係る解析モデルを構築し、現況解析より妥当性を検証した。
- ④ 水平展開への道筋：任意の休廃止鉛山における坑廃水による下流河川への影響を定量的に評価する場面において、水平展開の道筋を付けたものとする。

平成 30 年度鉱害防止技術に係る先導的調査研究事業 成果概要

テーマ A 休廃止鉱山坑廃水と河川水混合後の下流河川における水質予測モデルの作成

休廃止鉱山坑廃水と河川水との混合による下流河川の水質予測モデルの構築

実施者 国立大学法人北海道大学 環境循環システム部門 五十嵐 敏文 教授

概 要

休廃止鉱山の元山回帰に向けた取り組みでは、発生源対策と併せて、現状の排出点における管理から将来的な利水点管理への切り替えに向けて検討が必要となる。そこで本研究では、坑廃水処理の出口管理から利水点管理への切り替えに向けた、坑廃水が処理不十分なまま流出した場合等を想定した下流河川水へ与え得る影響の評価手法の構築を目的とした。以下に主な成果を示す。

(1) 鉱山周辺河川等の水量・水質評価

義務者不存在休廃止鉱山である北海道伊達鉱山を対象に、モニタリング地点として処理水放流口の①気門別川上流、②東関内橋、③関内橋、④利水点の計 4 地点を選定し、pH 等の現地測定、採水および分析を実施した。その結果、調査時期によって水量、水質の変動はあるが、坑廃水が 100 倍以上希釈される河川水量となることがわかった。また、坑廃水排出点から利水点までの時間は 8 時間前後となった。

(2) 坑廃水原水と河川水の混合試験

pH3 程度の坑廃水と河川水との混合試験の結果、混合によって pH が上昇し、鉄の酸化速度が増加することがわかった。また、溶存鉄濃度に関する一次反応式を仮定すると、pH とともに速度定数が上昇した。共存する銅についても鉄と同様な傾向が認められた。

(3) 地球化学モデルによる重金属類に対する河川浄化作用に関する評価

混合試験結果を踏まえ、坑廃水原水と河川水の水質データを地球化学解析コードの PHREEQC に入力して混合水の水質を評価した。その際、鉄やアルミニウムの沈殿生成の影響を評価した。

(4) 調査・試験結果の評価

河川流量変化および水質の変動を評価し、混合試験の条件を設定した。

(5) 坑廃水と河川水とが混合する場合の下流河川の水質変化予測手法の構築

坑廃水原水と河川水の水質データを用いて地球化学解析コードの PHREEQC によって混合水の水質を評価した。混合水の鉄やアルミニウムの沈殿生成を考慮することによって、合流直後の遷移領域の水質を評価でき、それらの沈殿生成が終了した後の評価結果によって十分下流の河川水の評価できることが示唆された。

今後は他の沈殿物の生成、初期の Fe の化学形態、溶存二酸化炭素や沈殿速度などの影響を考慮することが必要である。

平成 30 年度鉱害防止技術に係る先導的調査研究事業 成果概要

テーマB	坑廃水処理に関する微生物や植物を活用したパッシブトリートメント技術の金属除去能力の検証やそのモデル化
硫酸還元菌活用型坑廃水処理プロセスにおける水質予測モデルの作成	
実施者	学校法人早稲田大学 理工学術院 所 千晴 教授
概 要	
<p>JOGMEC が研究開発している自然力活用型坑廃水処理プロセスを対象に、硫酸還元菌による処理プロセスおよびその前処理である鉄酸化菌による処理プロセスの両者について、金属除去機構の解明と地球化学コード PHREEQC を用いた定量モデル化を意図した基礎研究を実施した。両処理プロセスのモデル化については、秋田県に位置する鉱山での実証試験で得られたデータを用い、また別途基礎試験も行った。</p> <p>鉄酸化菌による処理プロセスのモデル化をするに当たっては、溶液平衡計算、一次移流解析および Fe 酸化速度を考慮した。Fe 酸化速度については特に検討を行い、現地の鉄酸化速度が一般的な化学的酸化に比べて 10^5 倍のオーダーであることを確認した。また、Fe 酸化速度定数を求めるピーカー試験では、現地実証試験の廃水および澱物を用いることにより、原水中よりも澱物中に存在する鉄酸化細菌の方が活性化しやすいこと、さらに模擬廃水よりも原水の方がその活性化を促進することなどを確認した。今後は、Fe 酸化速度定数を求める試験を現地で行うことを予定している。また、現地実証試験の処理過程で生成した澱物が ferrihydrite ではなく schwertmannite を主成分としていることも明らかになっており、今後はその生成条件の解明に向けた検討も行う予定である。</p> <p>硫酸還元菌による処理プロセスのモデル化に当たっては、溶液平衡計算、一次移流解析およびエタノールの分解速度を考慮した。現地実証試験では、硫酸還元菌の有機物源として米ぬかを利用して試験を実施しているが、米ぬかの分解に係る諸反応が非常に複雑であることが推測された。一方で、有機物源としてエタノールを利用した試験も実施しており、モデル化の際に考慮する反応系の単純化のために、まずはエタノールを用いた試験で得られたデータを用いることとした。具体的には、エタノールの酢酸への分解や、エタノールと酢酸による硫酸還元反応の反応速度等を、現地試験データにフィッティングすることにより求め、定量モデルの基本的な枠組みを構築した。本処理プロセスでは、これら有機酸の分解と硫酸還元が律速段階であり、一方で金属の硫化反応は十分に速く平衡を仮定できることが確認された。今後は、モデルの再現性を改善するために必要な反応系をさらに整理すること、並びに、米ぬかを利用した場合の諸反応の整理を進める予定である。</p>	

平成 30 年度鉱害防止技術に係る先導的調査研究事業 成果概要

テーマB	坑廃水処理に関する微生物や植物を活用したパッシブトリートメント技術の金属除去能力の検証やそのモデル化
ハクサンハタザオの低温におけるカドミウム吸収活性および栄養要求性に関する基礎研究	
実施者	国立大学法人東北大学大学院 環境科学研究科 井上 千弘 教授
概 要	
<p>ハクサンハタザオは Cd と Zn の高蓄積植物として知られており、この能力を利用して Cd 汚染土壌でのファイトレメディエーションに関する研究が進んでいる。一方、水耕栽培を用いたハクサンハタザオによる排水中からの Cd や Zn の除去はこれまで検討が行われていなかった。</p> <p>研究代表者らは平成 25 年度より開始した石油天然ガス・金属鉱物資源機構との間の共同研究で、Cd 濃度 100 µg/L、Zn 濃度 1000 µg/L 程度の坑廃水から Cd を効率的に除去できることを、模擬坑廃水を用いた実験室における連続処理試験により示してきた。しかしながら、これまで行われてきた室内実験のうち、回分試験は室温 20-25℃の環境で行われ、ハクサンハタザオの Cd 吸収に及ぼす温度の影響については調べられていない。またハクサンハタザオが窒素・リンをはじめとする栄養塩濃度が低いいくつかの坑廃水中で阻害なく生育されることは確認されているものの、これらの栄養塩濃度の適正範囲に関しては検討が加えられていない。</p> <p>そこで本年度の研究では、ハクサンハタザオの Cd 吸収特性に及ぼす温度の影響、ハクサンハタザオの成長に及ぼす温度の影響、ハクサンハタザオの成長に及ぼす栄養塩類の影響、の 3 項目について室内での回分実験による検討を実施し、以下の結論を得た。</p> <p>ハクサンハタザオによる Cd 吸収速度は 5-20℃の範囲では温度の上昇とともに増加するが 25℃になると速度が低下する傾向が認められた。また、5℃の環境でも 20℃の半分程度の Cd 吸収が見込まれることが分かった。ハクサンハタザオの成長は温度に大きく影響され、人工気象器中の一定温度の環境下では 20℃付近に最適値があることが分かった。5℃と 10℃では低温による障害がみられ、25℃では高温による生育抑制が認められた。ハクサンハタザオは成長のためにリン酸に比べて窒素分を多めに必要とすることが分かった。N と P を制限した培地での生育試験でハクサンハタザオの成長の制限因子となっているのは N であり、P は Hoagland 培地の 1/100 の濃度でも、ハクサンハタザオの成長にそれほど影響は与えないことが分かった。</p>	

平成 30 年度鉍害防止技術に係る先導的調査研究事業 成果概要

テーマB	坑廃水処理に関する微生物や植物を活用したパッシブトリートメント技術の金属除去能力の検証やそのモデル化
人工湿地による坑廃水処理のためのラボスケール実験系の開発	
実施者	学校法人立命館 理工学部環境都市工学科 惣田 訓 教授
概 要	
<p>鉍山坑廃水の人工湿地処理の適用性を体系的に評価するための実験系を構築し、ラボスケールの人工湿地を用いた模擬坑廃水（Cd,Zn 系および Fe,As 系）の処理実験を行うことにより、土壌や植物の果たす役割を評価した。</p> <p>まず、カドミウムや亜鉛を含む模擬坑廃水の春夏期の処理実験を行った。ろ材として、下層から軽石、金属吸着のための赤玉土中粒、小粒を円柱型容器(内径 12.5 cm,高さ 50 cm)に充填した。何も植栽しない非植栽系に加え、ヨシとヒメガマをそれぞれ 1 株植栽したものを二系ずつ用意し、2018 年 5 月からシーケンシングバッチ方式で処理実験を実施した。2 L の模擬坑廃水を人工湿地に上部から流入させ、1～2 週間後に人工湿地の下部から処理水を排出し、処理水量を測定した。その後、新たな模擬坑廃水を人工湿地に流入させた。この手順を繰り返し、計 13 回の処理を行った。ヨシとヒメガマは順調に成長し、模擬坑廃水中に 0.11 mg/L 含まれていたカドミウムの処理水中の濃度は、10 回目のヒメガマ植栽系と 12 回目のヨシ植栽系の処理水を除いて、大幅に低下した。模擬坑廃水中の亜鉛は、排水基準と同濃度の 2.0 mg/L であったが、人工湿地によって良好に除去された。さらにヒメガマ植栽系における亜鉛の除去が顕著であり、1～7 回目と 10、11 回目は、水生生物保全環境基準である 0.03 mg/L まで除去できた。非植栽系でも良好に除去されたことから、カドミウム、亜鉛は、土壌吸着によって除去されたことが示された。また、ORP は-200 mV 以下となり、非植栽系よりもヨシ・ヒメガマ植栽系の土壌の硫酸還元菌数が多かった。これは抽水植物の根による吸着や定着した硫酸還元菌による硫化物形成によって金属が除去されたことを示唆している。</p> <p>また、ヒ素・鉄を含む模擬坑廃水の人工湿地による坑廃水処理の秋冬期の処理実験を行った。ろ材として、下層に軽石、中層に中和処理のための石灰石、上層に鉄酸化菌が定着しているアンスラサイトを充填し、2018 年 12 月からシーケンシングバッチ方式の処理実験を実施した。1 L の模擬坑廃水を人工湿地に上部から流入させ、1～2 週間後に人工湿地の下部から処理水を排出し、処理水量を測定した。その後、新たな模擬坑廃水を人工湿地に流入させた。この手順を繰り返し、計 7 回の処理を行った。模擬坑廃水の流入後、人工湿地の水相の pH は 1 日後には 6 程度になり、7 日後には 7 付近にまで増加した。土壌の ORP は+200 mV 以上であった。坑廃水の Fe 濃度は 50 mg/L であったが、人工湿地内に水酸化鉄の形成を示す赤茶色の沈殿が形成され、処理水濃度は全ての系で 0.5 mg/L 以下になった。坑廃水のヒ素濃度は 1 mg/L であったが、処理水濃度は、1、2 回目の非植栽系を除き、排水基準の 0.1 mg/L を下回った。このことから、ヒ素が鉄による共沈法で除去されたことが示唆された。顕著な植物による吸収はなかったものの、鉄酸化菌が根に付着し、鉄とヒ素の共沈を促進したことが考えられる。</p>	

平成 30 年度鉱害防止技術に係る先導的調査研究事業 成果概要

テーマC	重金属耐性を保有する植物および土壌微生物を利用した鉱山跡地緑化対策技術の開発
松尾鉱山跡地の定着植物における内生微生物の関与した重金属耐性機構の解明	
実施者	国立大学法人筑波大学 生命環境系 山路 恵子 教授
概 要	
<p>昨年度行った研究では、B 堆積場のミネヤナギは Al 及び Fe を細根に過剰に蓄積することが明らかとなった。本植物は鉱山植生における先駆種であることが知られており、金属耐性を獲得している種と考えられた。また根から内生菌を分離し、内生菌のシデロフォア（金属と錯体形成する有機化合物の総称）産生能を解析した結果、内生菌 <i>Pezicula</i> sp. 及び <i>Pezicula ericae</i> にシデロフォア産生能が確認された。ミネヤナギはこれらの内生菌の化学的機能により金属耐性を獲得している可能性が示唆された。以上を踏まえ本年度の研究目的は、B 堆積場での緑化促進を目的として、ミネヤナギに着目した調査・実験を遂行し、内生菌の関与した重金属耐性メカニズムを解明することとした。</p> <p>まず、現地の植物が旺盛に繁茂する 2018 年 8 月に植生調査を行い、ミネヤナギの優占度を明らかにした。その結果、調査地の裸地を除いた生育する植物の平均被度は、ススキが 56.0% で最も高く、ミネヤナギは 14.3% であった。その他は 14 種あり、いずれも被度 1.0% 以下であった。</p> <p>B 堆積場で採取したミネヤナギのフェノール性化合物及び縮合タンニンなどの二次代謝産物の測定を実施した結果、catechin 類縁体が 2 種類確認され、標品である(+)-catechin に換算すると、細根には catechin①は 2.76 ± 0.37 mg/g FW、catechin②は 4.15 ± 0.75 mg/g FW 含まれることが確認された。また、縮合タンニンの濃度は 6.12 ± 0.57 mg/g FW であった。Catechin 類やタンニンは抗酸化作用を示し、金属元素との錯形成により植物体内の解毒に寄与する可能性が示唆された。</p> <p>次に、分離された内生菌株におけるシデロフォアの産生能の確認を行った。その結果、ミネヤナギから分離された 10 種の内生菌のうち <i>Pezicula</i> sp. のシデロフォア活性が最も高かった。ミネヤナギは <i>Pezicula</i> sp. の化学的機能により金属耐性を獲得している可能性が示唆された。また、シデロフォア活性が最も高かった <i>Pezicula</i> sp. JN89 株のミネヤナギへの接種試験を行うにあたり、<i>Pezicula</i> sp. の培養期間の決定及び分離条件の決定を行った。25～30 日間を <i>Pezicula</i> sp. の最適な培養期間と判断し、分液操作の結果、培養濾液に含まれるシデロフォアは EtOAc 層に移行したと考えた。今後、EtOAc 層から <i>Pezicula</i> sp. が産生するシデロフォアを同定する予定である。さらに、接種試験の実施に向けて、2018 年 6 月に調査地内で採取したミネヤナギの種子の発芽条件の検討を行った。その結果、短期間で発芽率が低下すること、ミネヤナギの種子は滅菌処理に弱い滅菌苗の確保が困難であることが分かった。そこで滅菌処理を行わずに多くの種子を発芽させ、菌のコンタミネーションが確認されなかった個体を選別し、それらに対して内生菌の接種試験を行う予定である。</p>	

テーマD 休廃止鉍山坑廃水中和殿物の減容化、あるいは中和殿物の有効利用法の開発

休廃止鉍山坑廃水処理における殿物減容化を目的とした層状複水酸化物の処理剤としての利用

実施者	国立大学法人東北大学 大学院工学研究科 亀田 知人 准教授
-----	-------------------------------

概 要

本研究は、休廃止鉍山の坑廃水処理事業におけるコスト削減並びに中和殿物の減容化を目的に、アニオン交換能を有する Mg-Al 系層状複水酸化物 (Mg-Al LDH) の処理剤としての利用について研究する。Mg-Al LDH は、水溶液中の様々なアニオンを、アニオン交換反応によってその層間にインターカレート (取り込む) することができる。中和剤としても機能するため、水溶液中の重金属のカチオンも水酸化物として取り除くことができる。坑廃水の中和に、従来どおりの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と Mg-Al LDH とを使用した場合の発生殿物の沈降試験により、Mg-Al LDH を用いた方が殿物容量は少なくなることがわかった。本研究ではさらなる殿物減容化に向けて、Mg-Al LDH の適用可能性を詳細に検討することにより、有効性の向上を期待する。さらに、連続処理試験を行うことで、坑廃水処理プロセスへの Mg-Al LDH の実用化に必要な課題が見出されることを期待する。

【殿物減容化への有効性の検討】

Mg-Al LDH による坑廃水処理における凝集剤適用の有効性、並びに、最適条件を調査した。Mg-Al LDH による坑廃水処理に対して凝集剤を適用することにより、上澄み溶液中の浮遊物質 (SS) が減少し、凝集剤適用の有効性を確認した。凝集剤はアコフロック A-110 を使用し、添加量は 8 mL、凝集剤添加後の攪拌速度は 120 rpm が最適条件であると決定した。このとき、処理溶液はすべて基準値を満たし、殿物量は 15 mL、SS は 4.7 mg/L、含水率は 58.0 % となった。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による坑廃水処理に対して、120 rpm を凝集剤添加後の最適攪拌速度と決定した。このとき、殿物量は 95 mL、SS は 2.7 mg/L、含水率は 83.3 % となった。

【Mg-Al LDH による坑廃水の連続処理試験】

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、Mg-Al LDH それぞれを用いて連続処理試験を行った。それぞれの試験で処理した溶液はいずれも排水基準を満たし、連続処理が可能であることを確認した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた連続処理では坑廃水 1 L あたりの殿物量が 68.2 mL/L であったのに対し、Mg-Al LDH を用いた連続処理では坑廃水 1 L あたりの殿物量が 40.3 mL/L であり、連続処理においても殿物の減容化が確認できた。

【コスト比較】

バッチ試験、連続処理試験の結果をもとに薬剤費と殿物運搬費についてコストを算出した。実際の処理場での処理実績をもとに薬剤費と殿物運搬費も算出した。バッチ試験、連続処理試験ともに、殿物運搬費は Mg-Al LDH による処理の方が低いコストとなった。しかし、Mg-Al LDH の単価が高いため薬剤費が高くなり、トータルのコストとしては $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による処理の方がコスト面では優れているという結果になった。実際の処理実績をもとに算出したコストは、バッチ、連続の実験結果から算出したコストのどれよりも低いコストとなった。

平成 30 年度鉱害防止技術に係る先導的調査研究事業 成果概要

テーマD 休廃止鉱山坑廃水中和殿物の減容化、あるいは中和殿物の有効利用法の開発

酸性坑廃水中和殿物を利用した六方晶フェライトの合成とその再利用方法の検討

実施者 国立大学法人東北大学 多元物質科学研究所 飯塚 淳 准教授

概 要

本研究では、国内の坑廃水処理施設から採取した実際の中和殿物を原料として M 型六方晶フェライト合成に関する検討を行った。

平成 30 年度の共同研究では、まず、酸性坑廃水の中和殿物中の不純物（特に Si, Al, S）が M 型六方晶フェライトの合成に及ぼす影響を確認するため、2 つのアプローチで検討を行った。1 つ目は、異なる坑廃水処理施設から発生する中和殿物の利用である。新たに 1 種の中和殿物を原料に加え、M 型六方晶フェライトの合成実験を行った。その結果、酸性坑廃水中和殿物の化学組成および鉱物組成が、反応経路および最終焼成生成物に大きな影響を及ぼすことが示された。中和殿物中の鉄については、加熱によって $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中間体が形成され、その後 M 型六方晶フェライトの製造に使用される。硫黄分が多い中和殿物を原料とした場合には、原料混合のための湿式ボールミル処理中に硫酸バリウムまたは硫酸カルシウム中間体が形成され、M 型六方晶フェライトが合成される最低温度が上昇する。アルミニウムやケイ素の不純物は、 $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の化合物生成を促進するため、M 型六方晶フェライト合成に使用される Ca と Ba の利用効率に悪影響を与える。

また、2 つ目のアプローチとして、混合試薬を用いた検討を行った。この実験からも中和殿物に含有される珪素、アルミニウム、硫黄が M 型六方晶フェライト生成の阻害要因になることが確認された。

また、得られた M 型六方晶フェライトを含有する混合物の再利用用途開発のため、その電波吸収・シールド特性の把握を行った。いずれの試料においても約 4 GHz と 18 GHz の周波数で電磁波のロスが生じていることが分かった。より正確な性能の把握には今後の更なる測定が必要であると考えられるが、酸性坑廃水中和殿物から焼成によって合成した M 型六方晶フェライト試料は GHz 帯の電波吸収材料として利用できる可能性があると期待される。

更に、中和殿物から M 型六方晶フェライトを合成するための工程の簡易なコスト試算を行った。焼成コストと比較すると、電波吸収材料の市場価格は非常に高いため、酸性坑廃水中和殿物からの M 型六方晶フェライト製造は、最終生成物の性状（純度、形態、性能等）を適切に制御することによって、経済的に成り立つ可能性があると期待される。