

もみがら及び石灰石を充填した反応槽で、 酸性坑廃水中の鉄イオンを酸化/除去する方法

独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構
正木悠聖

2023年7月27日

- 
- ✓ 概要 ／ 坑廃水とは？ パッシブトリートメントとは？
 - ✓ 実証試験での課題とその改善策案
 - ✓ 小規模試験での改善効果の事前検証
 - ✓ 実証試験での改善効果の実証
 - ✓ 想定される応用例

✓ 概要 / 坑廃水とは？ パッシブトリートメントとは？

✓ 実証試験での課題とその改善策案

✓ 小規模試験での改善効果の事前検証

✓ 実証試験での改善効果の実証

✓ 想定される応用例

坑廃水処理における国の方針

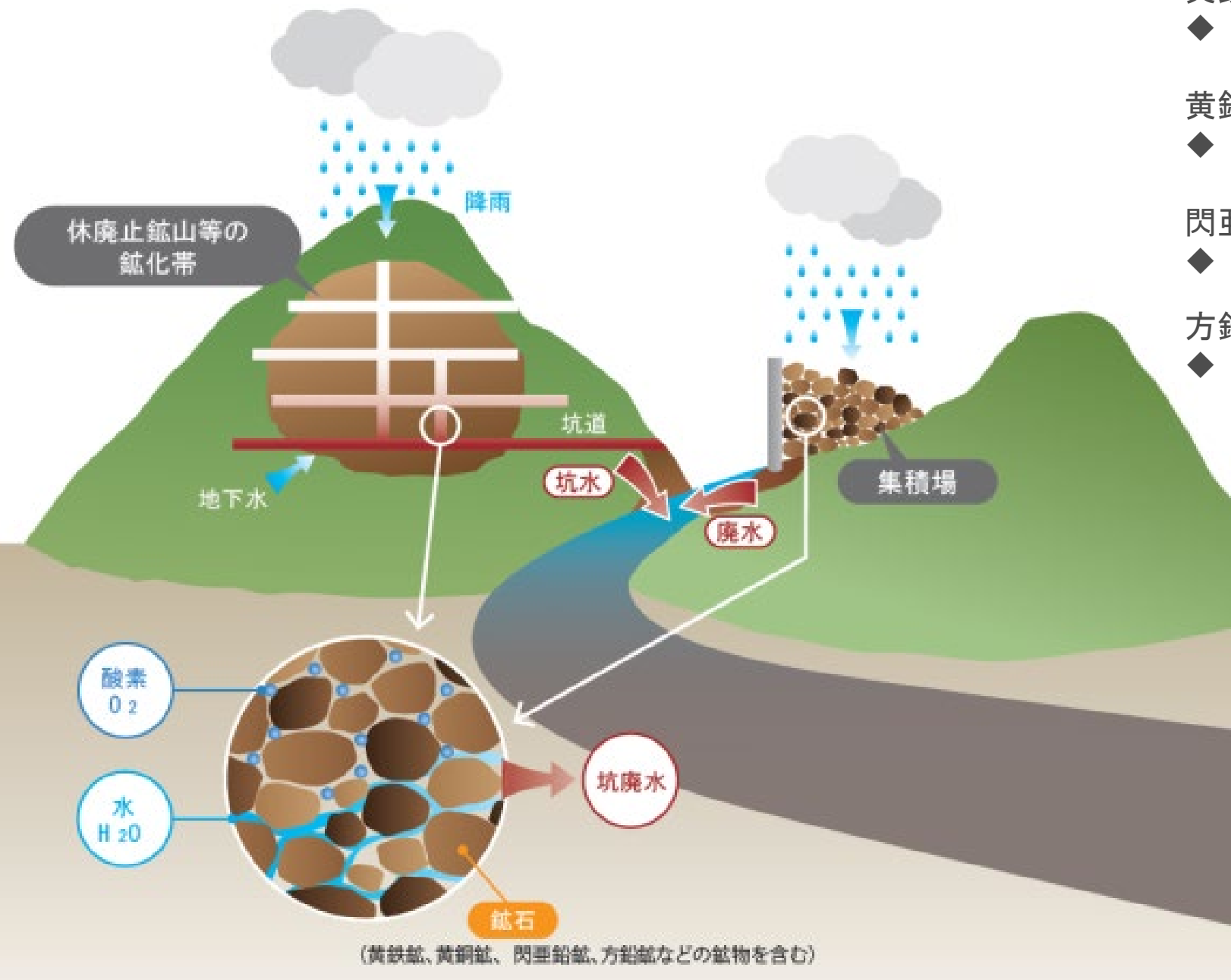
・金属鉱業等における**鉱害**は、事業終了後も坑口や集積場から生じる**坑廃水に含まれるCdやPbなどの有害元素**等が、**人の健康被害**や**農作物被害**等を引き起こすことになるため、閉山後の鉱害防止措置の実施のために、昭和48年に金属鉱業等鉱害対策特別措置法が制定され、同法に基づき10年毎に基本方針を策定している。

・第6次基本方針(令和5年度～令和14年度)において、鉱害防止工事の早期完了や**坑廃水処理のコスト削減の加速化**に加え、これまで培ってきた**パッシブトリートメントの社会実装**や利水点等管理の導入の推進のほか、2050年のカーボンニュートラル実現を見据えた鉱害防止事業の付加価値向上といった新たな取組を目指すこととなっている。

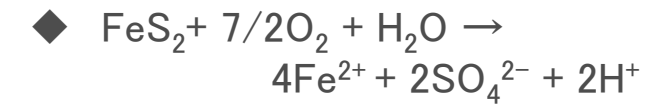
・**鉱害防止事業**を確実に実施するために、実施主体(鉱害防止義務者が**不存在の場合は地方自治体**)に対して、補助金等を交付し支援している。

・JOGMECは実施主体に対する**技術支援**や**技術開発**を行っている。

酸性坑廃水 とは



黄鉄鉱



黄銅鉱



閃亜鉛鉱



方鉛鉱



国内休廃止鉱山とその水処理費用

第6次基本方針対象休廃止鉱山位置図

◆対象鉱山数◆

＞「義務者不存在」：32鉱山

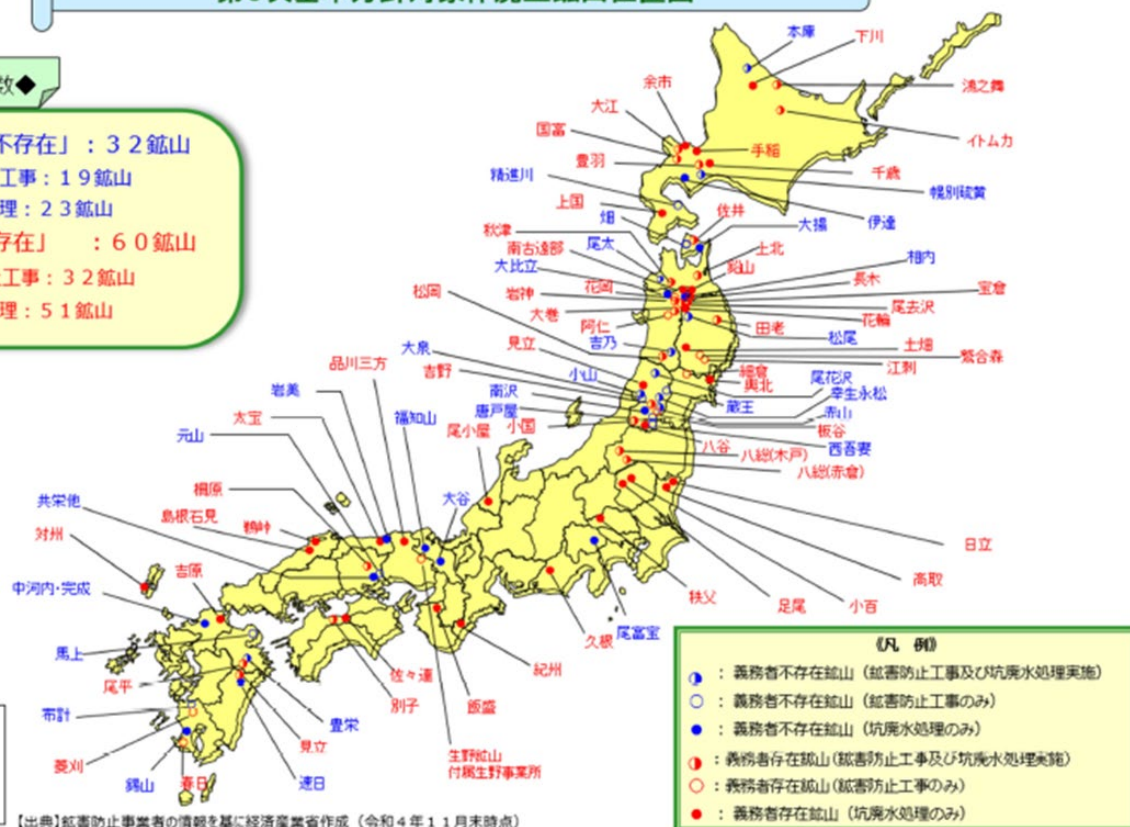
・鉱害防止工事：19鉱山

・坑廃水処理：23鉱山

＞「義務者存在」：60鉱山

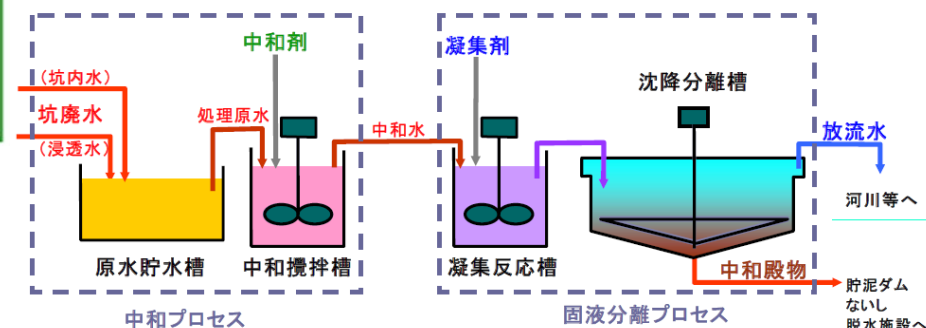
・鉱害防止工事：32鉱山

・坑廃水処理：51鉱山



【出典】鉱害防止事業者の情報を基に経済産業省作成（令和4年11月末時点）

- 第6次基本方針の対象となっている坑廃水処理施設は74箇所
- 坑廃水処理は半永久的に行う必要があり、その費用は人件、電力、薬剤費等で年間数十億円。
- 多くは中和・固液分離処理による金属処理を実施（以下が一般的な処理プロセス）

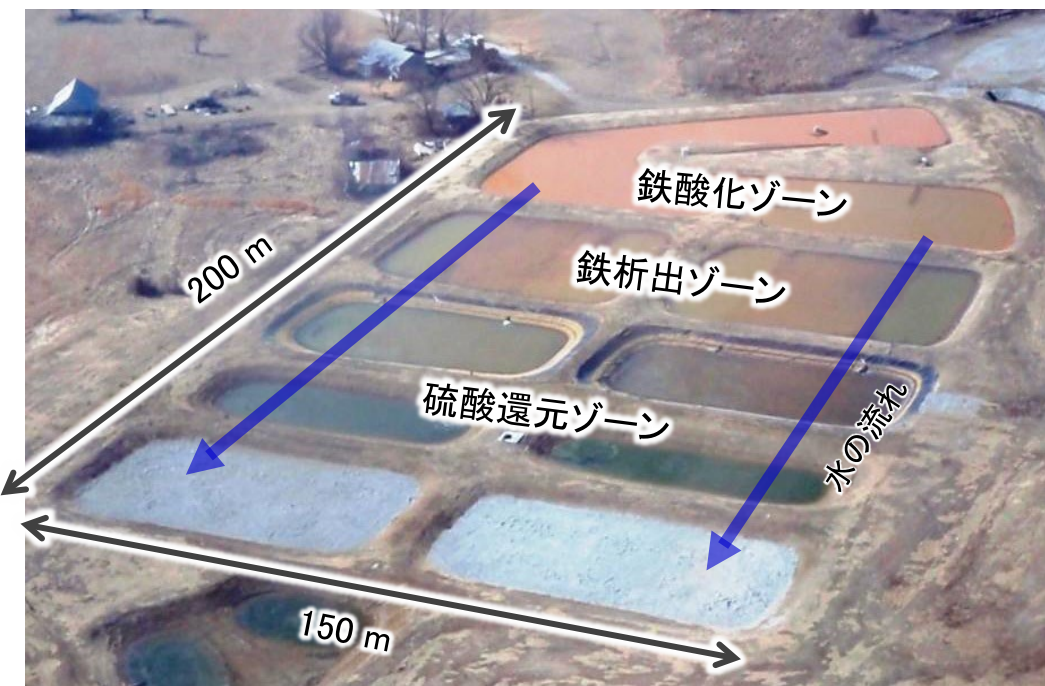


引用元：経済産業省HP

https://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industry1_safety/sangyo/mine/2017_newpage/kogaiboshi.html

パッシブトリートメント とは

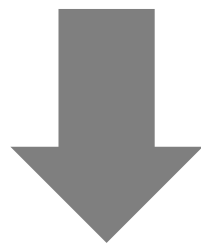
- 自然環境で得られるエネルギー（微生物の活動や植物による吸着作用など）を最大限活用する坑廃水処理技術
- 既存の坑廃水処理（Active treatment）に比べ、**人件費・薬剤費・電力費の削減**など、**低コスト・低環境負荷プロセス**として導入が期待される



▲ 海外における実規模試験事例外観

Robert W.Nairn "Implementation of Passive Treatment for Irreversibly Damaged Waters" @ASMR2014 meeting より引用

- 欧米では石炭鉱山廃水を中心に、実規模の事例が複数存在
- ただし、そのほとんどで滞留時間が長い（7日～）



国土の7割が山地の日本で
適応するには…

プロセスのコンパクト化及び
日本の気候条件への適応が課題

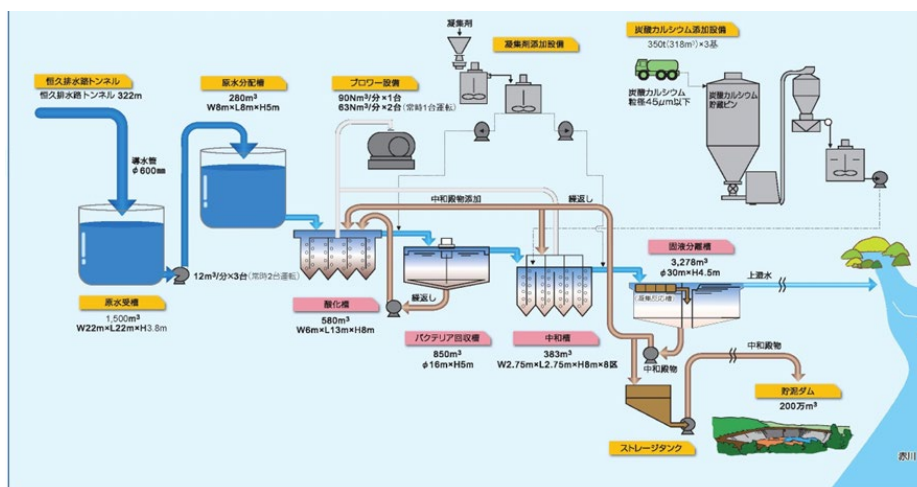
アクティブ処理とパッシブ処理の比較

既存のアクティブ処理

微生物等を活用したパッシブトリートメント

設備(Initial)	建設費用が高額	比較的安価
電力	攪拌機等を常時使用	無給電処理が可能
薬剤	中和剤、凝集剤を常時供給	原則不用
導水等のプロセス	複雑	単純
処理の安定性	一定水準を維持可能	低温環境や水量/水質変動に弱い

処理フローの一例



原水槽

鉄酸化槽

嫌気反応槽

沈殿槽

アクティブ処理とパッシブ処理の比較

鉄除去プロセスに関して言えば・・・

既存のアクティブ処理

微生物等を活用したパッシブトリートメント

処理方式	・中和剤添加によりpHを上昇させ、$\text{Fe}(\text{OH})_3$として析出除去 ・その後、固液分離	・Fe酸化菌の働きでFe^{2+}を効率的にFe^{3+}に酸化し、酸性pHでシュベルトマナイトとして析出除去 ・充填物によりSSとして捕捉
反応式	・鉄酸化(空気酸化、pHを上げることで促進) $\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$ ・鉄析出(中性pH域で析出) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	・鉄酸化(鉄酸化菌が媒介促進) $\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$ ・鉄析出(pH 2～4 で析出) $16\text{Fe}^{3+} + 3.2\text{SO}_4^{2-} + 35.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{9.6}(\text{SO}_4)_{3.2} \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 41.6\text{H}^+$
鉄析出物の種類	水酸化鉄	シュベルトマナイト
鉄析出物の特性	低密度、低脱水性	高密度、高脱水性



✓ 概要 / 坑廃水とは？ パッシブトリートメントとは？

✓ 実証試験での課題とその改善策案

✓ 小規模試験での改善効果の事前検証

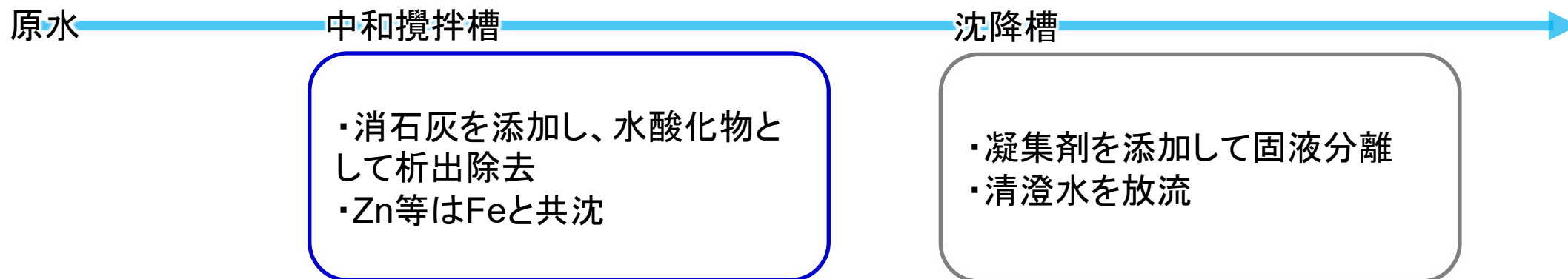
✓ 実証試験での改善効果の実証

✓ 想定される応用例

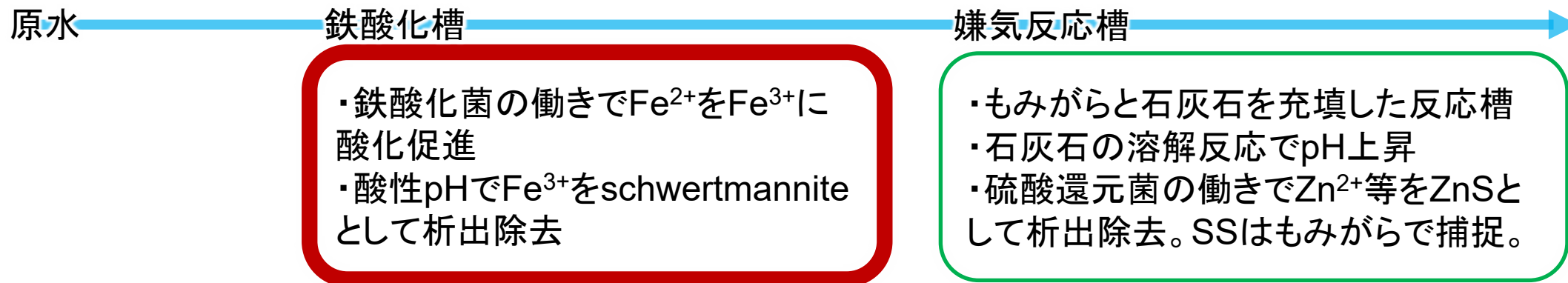
原水水質と処理機構

流量	pH	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	SO ₄ ²⁻	DO
400 L/min	3.6	40 mg/L	17 mg/L	5 mg/L	0.04 mg/L	300 mg/L	≒0

●既存のアクティブ処理



●パッシブトリートメント



実証試験設備

水の流れ

鉄酸化/除去プロセス

嫌気反応プロセス

鉄酸化/除去プロセスの反応槽構造

坑廃水
50-100 L/min

シャワー状



水封層

50 cm

もみがら or 砕石

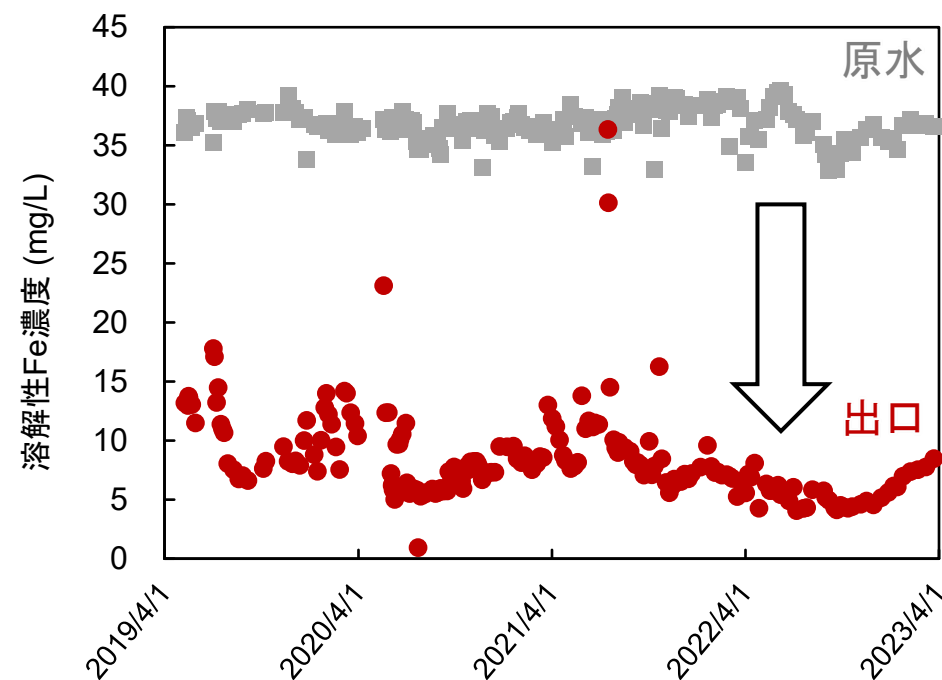
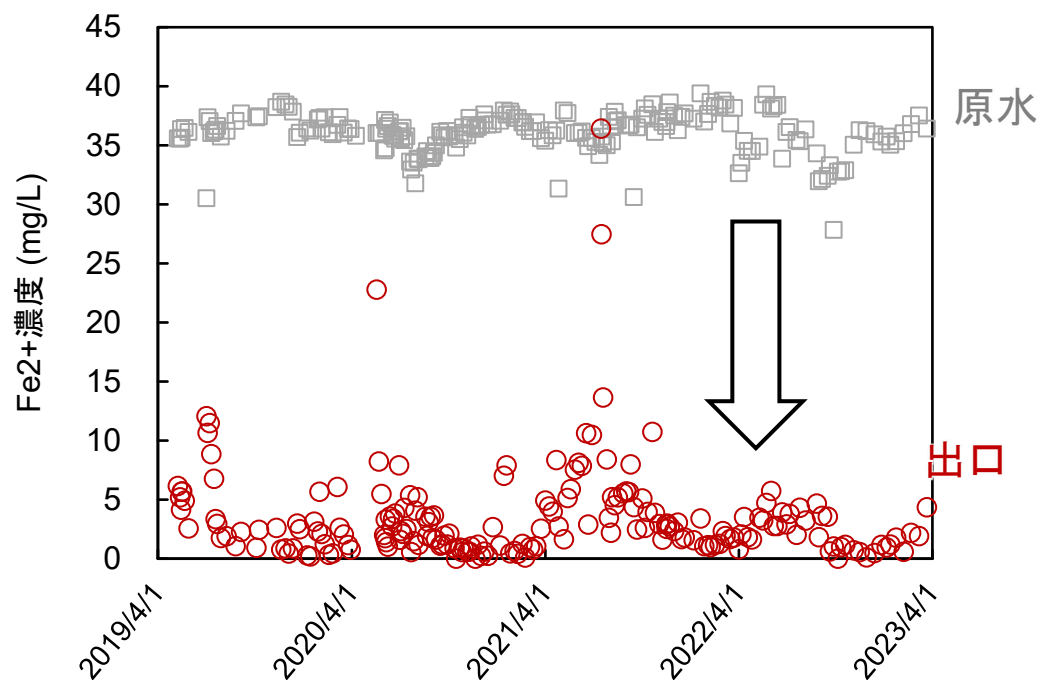
(鉄酸化菌の担持体 & 鉄析出物の捕捉)

下降流
↓

10 cm

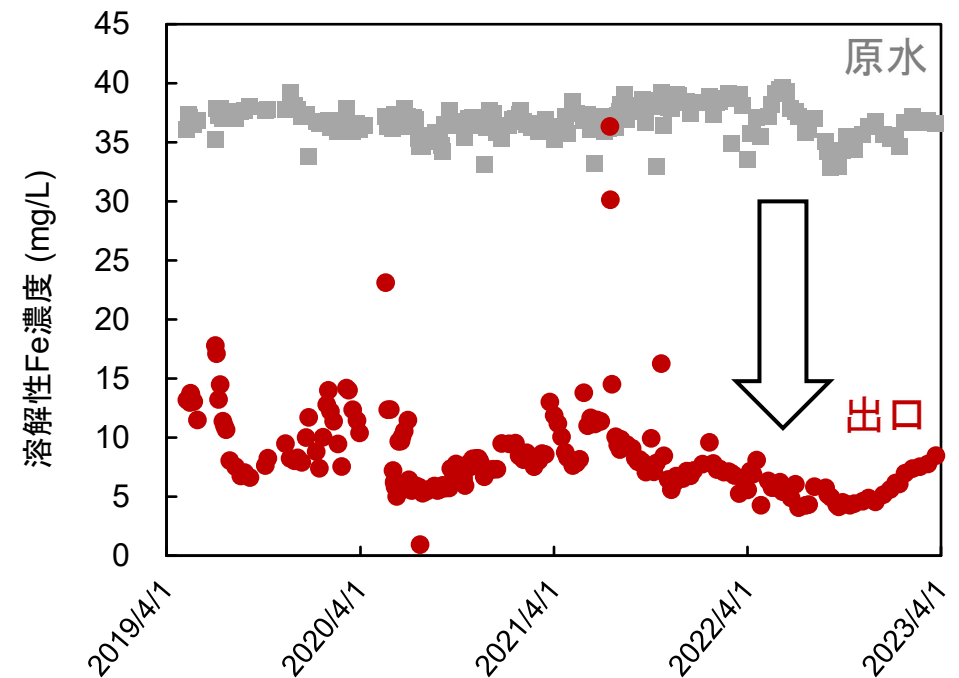
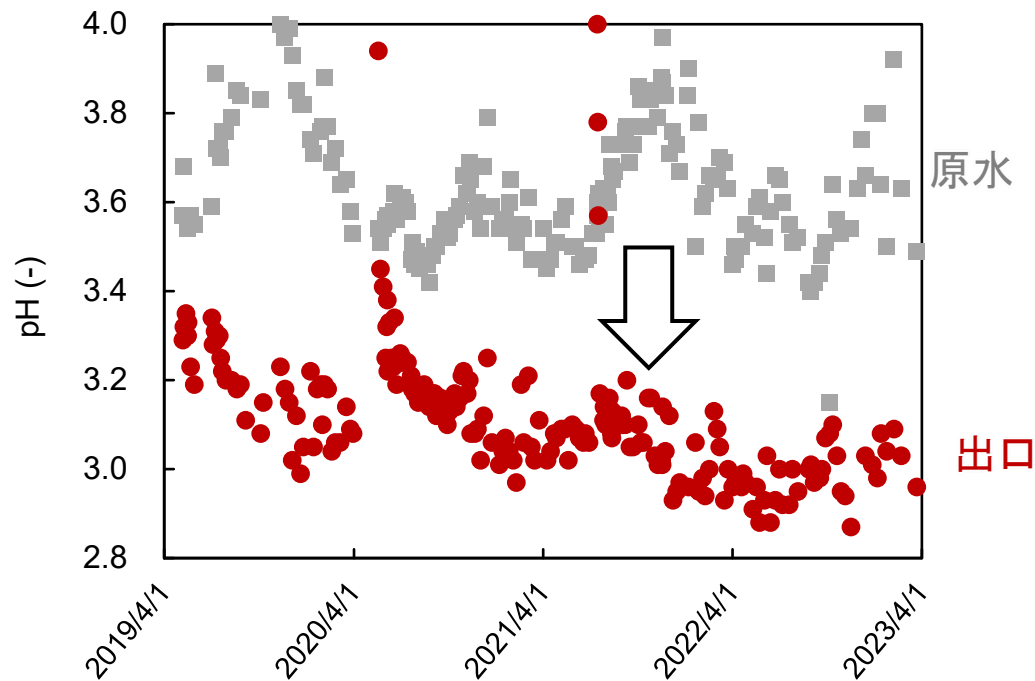
底部砕石

従来の鉄酸化/除去プロセスの処理性能



- 原水中のFe濃度は38 mg/L程度で、その99%がFe²⁺として存在している。
- 担持体であるもみがら(or碎石)を足場として増殖した鉄酸化菌の働きによって、Fe²⁺はFe³⁺に酸化され、鉄酸化槽出口でFe²⁺濃度は3 mg/L程度まで減少する。
- Fe³⁺はシュベルトマナイトとして析出し、鉄酸化槽出口での溶解性Fe濃度は7 mg/L程度まで減少した。

従来の鉄酸化/除去プロセスの処理性能と課題

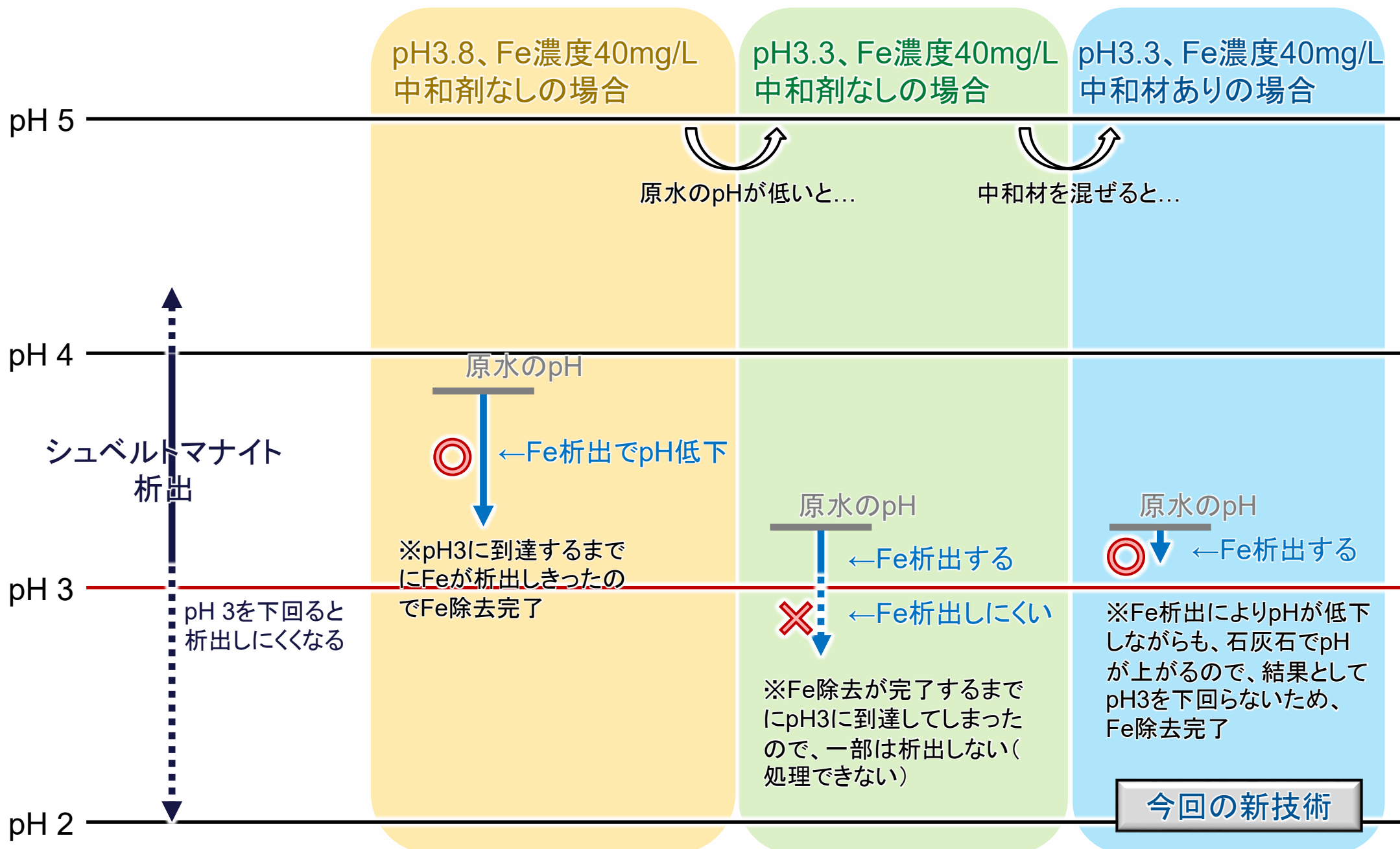


- 下記のシュベルトマナイトの析出反応に伴いpHが低下する。

$$16\text{Fe}^{3+} + 3.2\text{SO}_4^{2-} + 35.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{9.6}(\text{SO}_4)_{3.2} \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 41.6\text{H}^+$$
- 原水pHは3.7程度であったが、鉄酸化槽出口ではpH3.0程度まで低下する。

課題：鉄析出反応に伴うpH低下により、鉄析出反応が起こりにくくなる。

課題：鉄析出反応に伴うpH低下により、鉄析出反応が起こりにくくなる



✓ 概要 / 坑廃水とは？ パッシブトリートメントとは？

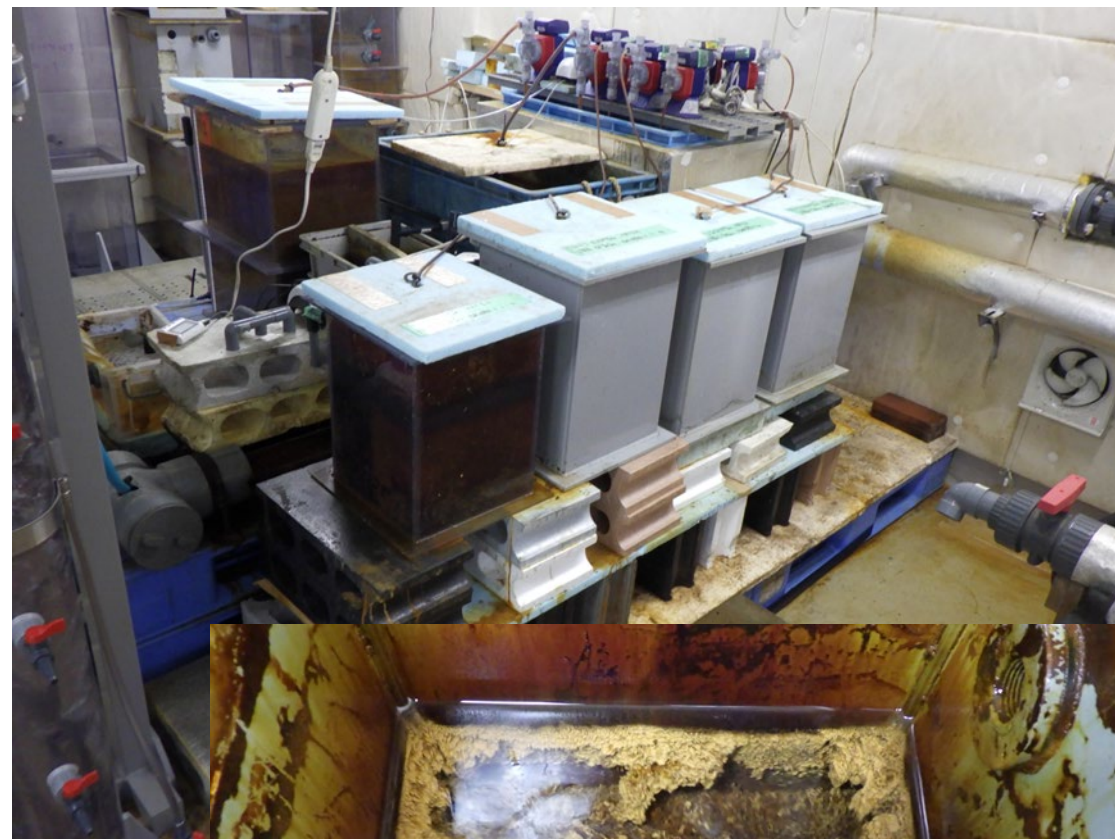
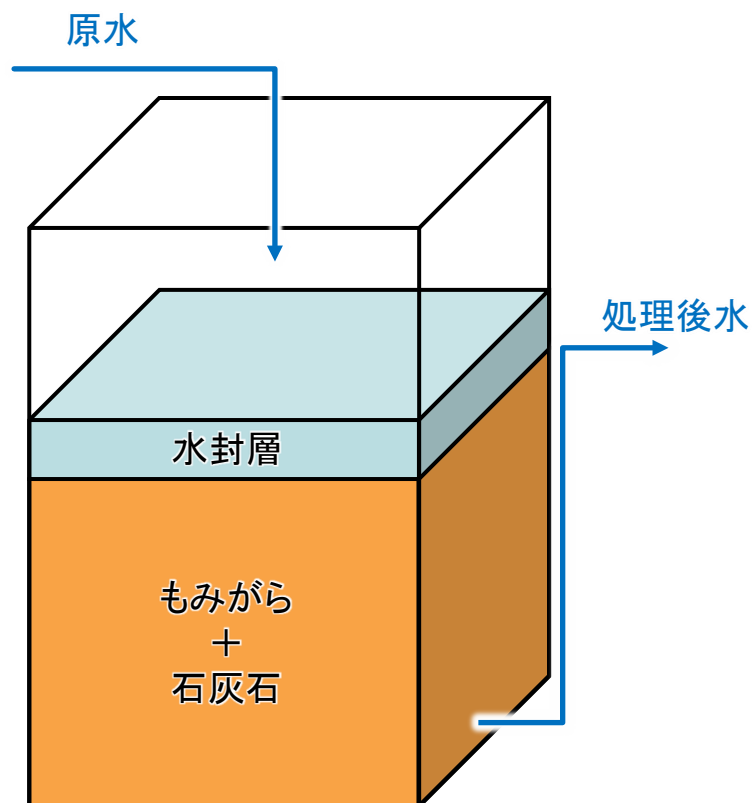
✓ 実証試験での課題とその改善策案

✓ 小規模試験での改善効果の事前検証

✓ 実証試験での改善効果の実証

✓ 想定される応用例

改善案の効果確認のための小規模試験 条件



もみがら:石灰石(重量比)

1:0 ※もみがらのみ

1:2

1:4

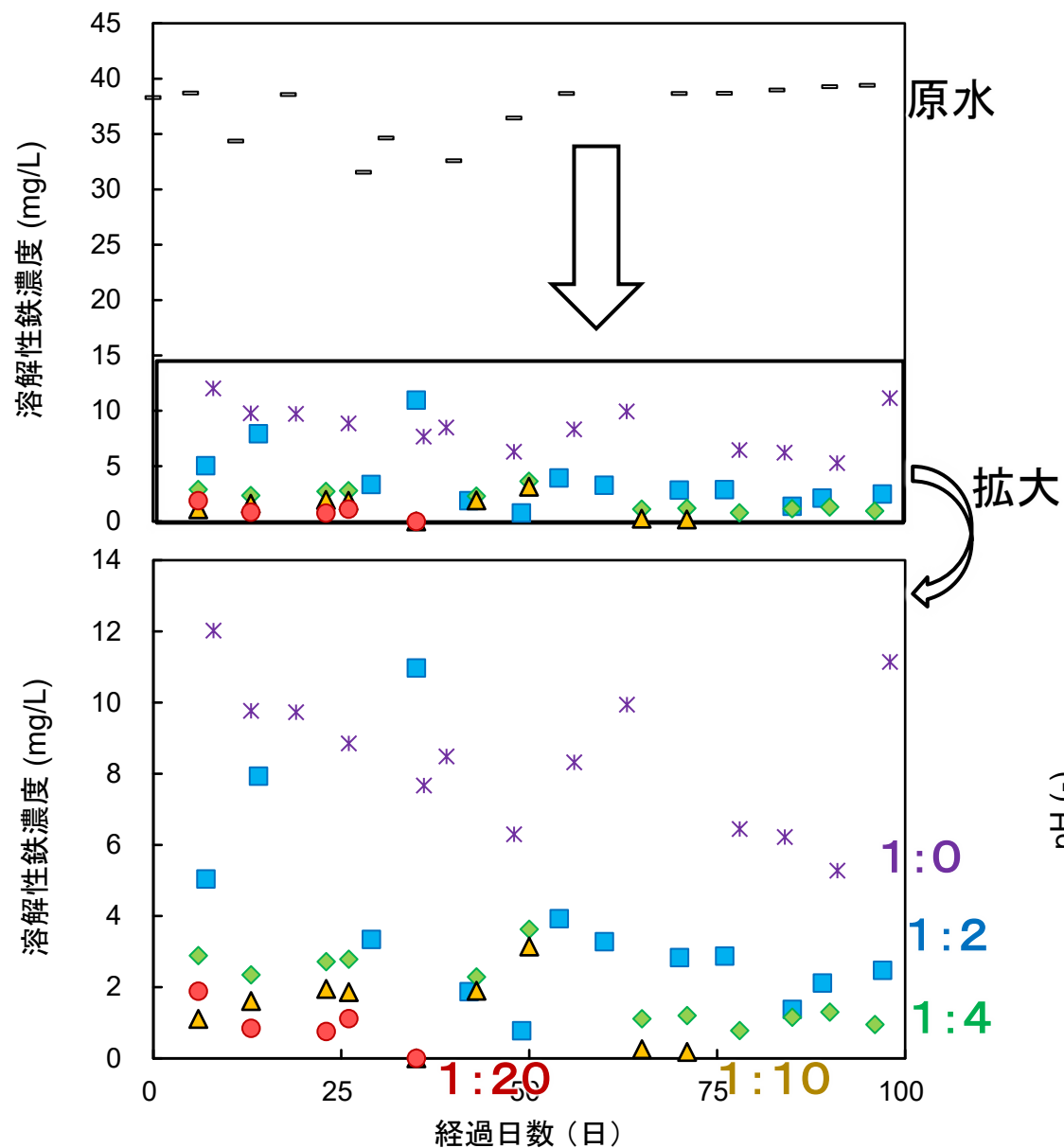
1:10

1:20

異なる石灰石比率で
中和効果を確認

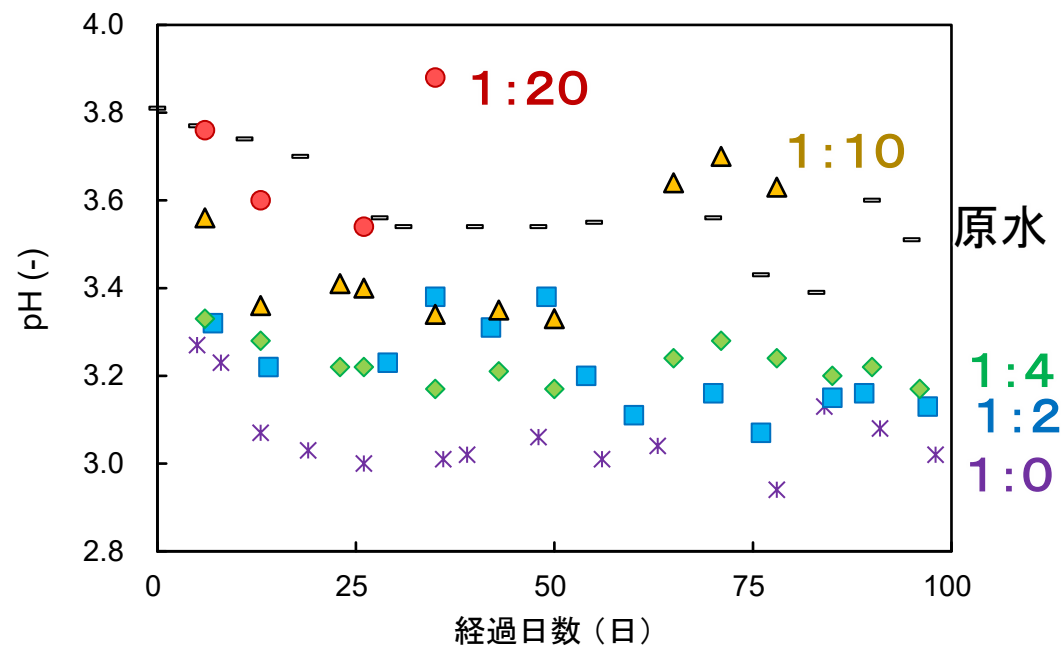


改善案の効果確認のための小規模試験 結果



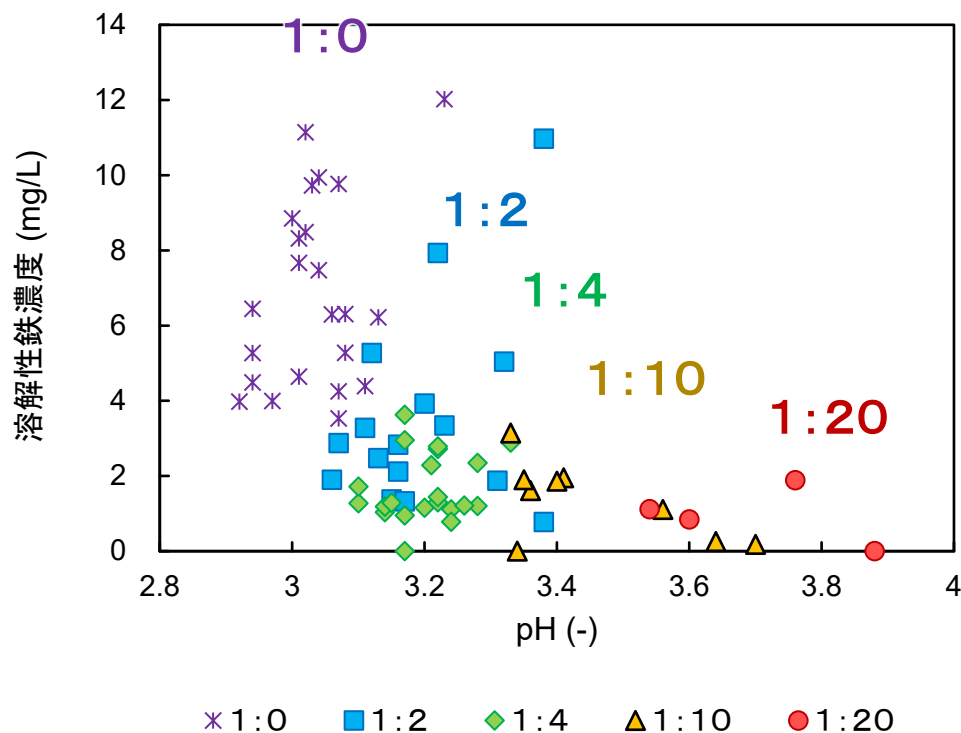
— 被処理水 * 1:0 ■ 1:2 ◆ 1:4 ▲ 1:10 ● 1:20

- 石灰石が入っていない条件では、pHは3.0程度まで低下し、それにより約7mg/Lの溶解性Feが未析出の状態で残存していることを確認。
- 石灰石が多い条件の方が、pH低下も抑制できており、溶解性Fe濃度も低く維持できることが確認できた。



— 被処理水 * 1:0 ■ 1:2 ◆ 1:4 ▲ 1:10 ● 1:20

改善案の効果確認のための小規模試験 結果



少ない	石灰石	多い
低い	pH	高い
高い	溶解性Fe濃度	低い
×		◎

ただし、混合比を0:1、つまり、もみがらなしで全量石灰石にすると、層内が詰まりやすくなり、メンテナンス頻度が高くなる。

溶解性Fe濃度の低減
(石灰石混合によるpH低下抑制)

トレードオフ

透水性の維持

✓ 概要 / 坑廃水とは？ パッシブトリートメントとは？

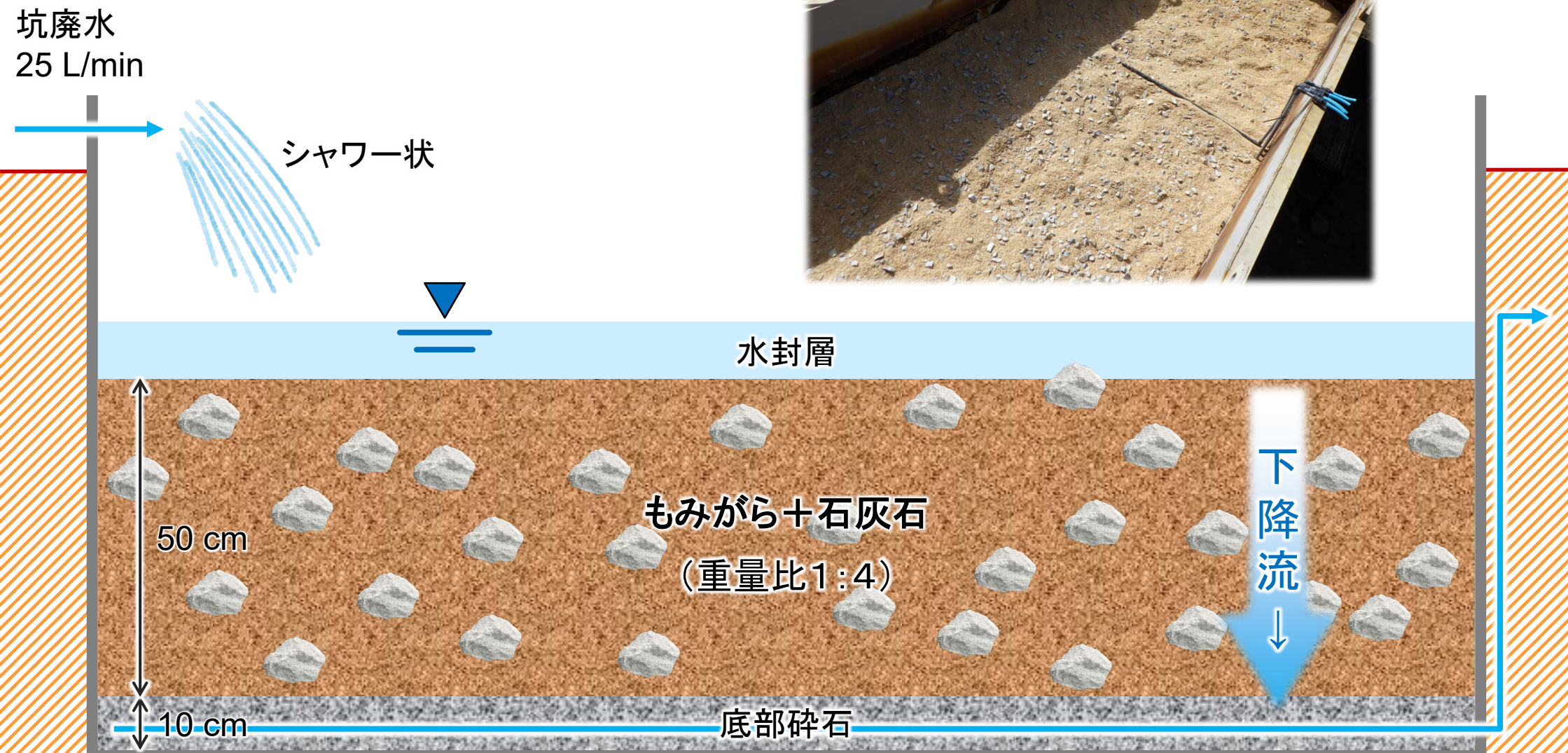
✓ 実証試験での課題とその改善策案

✓ 小規模試験での改善効果の事前検証

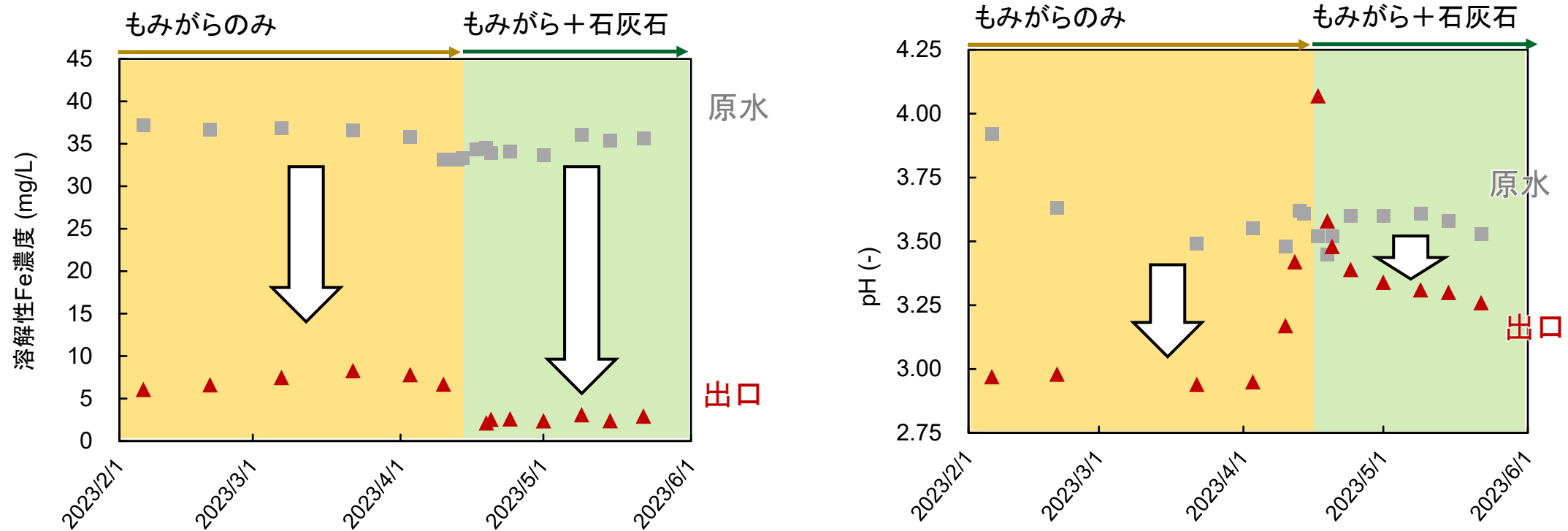
✓ 実証試験での改善効果の実証

✓ 想定される応用例

実証試験でのもみがら+石灰石の条件

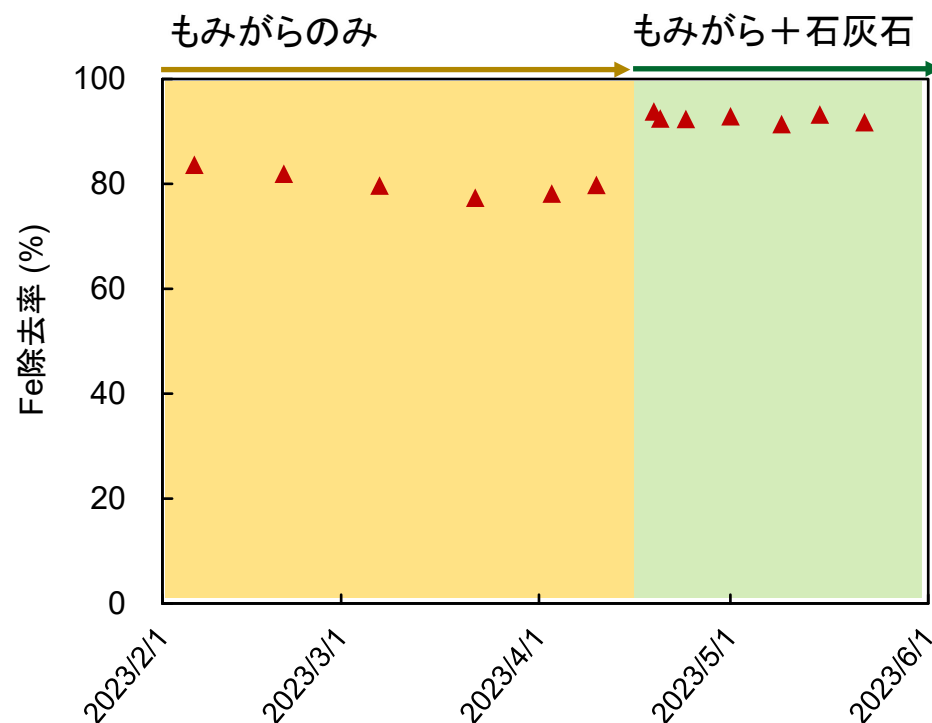


実証試験でのもみがら＋石灰石の結果



- 内容物が**もみがらのみ**の場合、出口のpHは3弱まで低下し、それにより7mg/L程度の溶解性Fe濃度が残存していた。
- 4月中旬に内容物を**もみがらのみ**から**もみがら＋石灰石**に入れ替えて以降は、pHの低下幅が縮小され、出口でもpH3.2以上を維持するようになった。
- それに伴い、溶解性Fe濃度も2mg/L程度まで除去できたことを確認した。

実証試験でのもみがら＋石灰石の結果



- 4月中旬の入れ替え以前のFe除去率は80%程度であったが、入れ替え以降は平均93%と改善された。

⇒石灰石を混ぜて鉄酸化槽内のpH低下を抑制することにより、溶解性Feの除去効率が改善された。
⇒メンテナンス頻度が高くても問題ない現場では、石灰石比率をもう少し高くして溶解性Fe濃度の更なる低減が可能。

✓ 概要 ／ 坑廃水とは？ パッシブトリートメントとは？

✓ 実証試験での課題とその改善策案

✓ 小規模試験での改善効果の事前検証

✓ 実証試験での改善効果の実証

✓ 想定される応用例

今回の実証試験での試験例の他に想定される応用例

●適応対象水としては坑廃水に限らず、工業廃水や地下水への適応可能

○応用例1 鉄イオンを含んだ水で、pHが3以下のもの。

問題点：原水がpH3を下回っているので、鉄イオンを酸化しても鉄の析出反応が非常に起こりにくいいため、効率的に除鉄ができない。

⇒対策：内容物に石灰石を所定の割合で混ぜることによって、鉄の析出反応が起きやすいpH3以上に維持して除鉄する。

○応用例2 高濃度の鉄イオンを含んだ水。

問題点：鉄イオンの濃度が高いため（例えば100mg/Lや200mg/Lなど）、鉄の析出反応で低下するpH幅が大きいいため、すぐにpHが3を下回ってしまい、鉄の全量を除去できない。

⇒対策：内容物に石灰石を所定の割合で混ぜた反応槽を多段直列に構成することで、鉄の析出反応によりpHが低下した水を、同様に石灰石を混ぜた次の反応槽に導水し、再度pHが下がらないように鉄の析出を促す。鉄の濃度次第で多段の構成数を決定する。

※多段にする理由は、反応槽への導水時の自然曝気で確保できる鉄酸化槽水封層DO値に限りがあり、それにより鉄酸化槽1槽で除去できるFe濃度の上限が40～50mg/L程度なため。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：被処理水の生物学的浄化方法およびシステム
- 出願番号：特願2023-89685
- 出願人：独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構
- 発明者：濱井 昂弥、正木 悠聖

お問い合わせ先

独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構
総務部 知的財産推進課

T E L 03-6758 - 8020

e-mail patent@jogmec.go.jp