硫酸還元菌を用いた自然力活用型坑廃水処理技術による 酸性坑廃水の連続通水実験*

濱井 昂 弥¹ 小寺 拓 也² 小林 幹 男³
増田 信 行³ 酒田 剛³

The Sequential Tests about Passive Treatment for Acid Mine Drainage Using Sulfate Reducing Bacteria

by Takaya HAMAI^a, Takuya KODERA^b, Mikio KOBAYASHI^c,
Nobuyuki MASUDA^c and Takeshi SAKATA^c

- a. Metals Technology Center, Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Furudate 9-3, Kosaka-kozan, Kosaka, Akita, 017-0202, Japan (Corresponding author, E-mail: hamai-takaya@jogmec.go.jp)
b. Graduate School of Biomedical Engineering, Tohoku University, 6-6-12, Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579, Japan
c. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, 10-1, Toranomon 2-chome, Minato-ku, Tokyo, 105-0001, Japan

In order to prevent the mine pollution caused by the acid mine drainage (AMD) from abandoned metal mines in Japan, the treatment of AMD has been conducted with neutralization using a significant number of reagents. Passive treatment processes are attractive as an alternative because of an energy and cost saving one. Although the passive treatment processes using sulfate-reducing bacteria (SRB) have been investigated widely in the United States and Europe, many of those processes require a huge area that is necessary for a long hydraulic retention time (HRT). So, in this research, the mechanism, influential factors and performance of metal removal using SRB have been investigated in the column test to develop it as a prospective, effective and compact process. The results showed that sulfate reduction by SRB had continued for 140 days under the condition of a 50-hour HRT, and that metals had been removed as sulfides in a column. In addition, it is apparent that the positions where each metal sulfide was precipitated were different. This means that the quality of AMD is an important factor when the treatment facility is designed.

KEY WORDS: Acid Mine Drainage, Passive Treatment, Sulfate Reducing Bacteria

1. 緒 言

本邦ではかつて非鉄金属等を採掘した休廃止鉱山が多数存在し、大小あわせて 5,000 箇所にも及ぶと言われている¹⁾。これらの休廃止鉱山では、坑道などの採掘場や、廃石、選鉱廃滓などの集積場から有害金属を含有する坑廃水が継続して発生し、対策が必要となる場合がある²⁾。坑廃水が河川等の公共水系に流入することによる水質汚染等の鉱害を防止するため、休廃止鉱山周辺には坑廃水処理施設が設けられることが多く、経済産業省によると、本邦では現在 79 箇所において坑廃水処理が実施されている³⁾。坑廃水処理では一般的には、坑廃水に消石灰や苛性ソーダ等のアルカリ剤を投入することで、有害金属を主に水酸化物として析出させ、凝集剤等により固液分離を促進し、清澄水を放流する中和プロセスが採用される⁴⁾。現在、本邦では年間約 30 億円が坑廃水処理にかかっており³⁾、事業主体である地方自治体や民間企業の大きな負担となっている一方、補助金を交付する国にとって

も、そのコスト削減が喫緊の課題である。

これまで様々な改善がなされた現状の坑廃水処理プロセスにおいては⁵⁾、大幅なコスト削減は困難になってきており、更なるコスト削減のためには抜本的なプロセスの変更が求められる。また、休廃止鉱山は山間僻地に存在することが多く、既存の坑廃水処理施設を大幅に拡張するような土地が無いという制約もある。これら背景を踏まえ、本邦坑廃水処理に適用できる低コストでコンパクトな新たな坑廃水処理プロセスの研究が必要である。

低コストな廃水処理技術として海外、特に欧米を中心として研究が進められている手法⁶⁾が“パッシブトリートメント (passive treatment)”であり⁷⁾、これは自然環境に存在する物質およびエネルギー（微生物の代謝、重力による水の流れ、植物体による吸収・固定、等）を人工的に設置した施設を用いて利活用し、廃水を処理するものである⁷⁾。本邦では JOGMEC により、特に坑廃水処理に関わる手法について“自然力活用型坑廃水処理”と表現されている⁸⁾。自然力活用型坑廃水処理技術のうち、硫酸還元菌 (Sulfate Reducing Bacteria, 以下 SRB)。(1) 式から分かるように、硫酸イオンが還元されており、本来は“硫酸塩還元菌”あるいは“硫酸イオン還元菌”と呼ぶことが正確であると考えられるが、既に長らく、慣用的に“硫酸還元菌”という用語が使用されており、本論文においても“硫酸還元菌”と呼ぶことにする)を活用する技術は、坑廃水中に含まれる金属を硫化物として析出させるもの

*2016 年 3 月 29 日受付 2016 年 10 月 7 日受理

1. 正会員 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 金属資源技術研究所

2. 東北大学 医工学研究科

3. 正会員 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 金属環境事業部 [著者連絡先] FAX: 0186-29-3849

E-mail: hamai-takaya@jogmec.go.jp

キーワード: 酸性坑廃水, 自然力活用型坑廃水処理, 硫酸還元菌

Fig.1 Column equipment.

であり、また、その反応に必要な硫化水素イオンはSRBの働きを活用し坑廃水にもともと含まれる硫酸イオンを還元して生成するプロセスである。したがって、化学薬品の連続投入が不要であり、また坑廃水に通常含まれる金属の溶解度積を考慮すると、中和法によって生成する当該水酸化物に比べて、硫化物の溶解度積は非常に低く、結果として、極めて低濃度まで除去することができるものである^{9,10)}。

SRBは次のように硫酸イオンを還元し、硫化水素を発生するとされ¹⁰⁾、SRBを利用する硫化物生成過程でも基本的な反応として広く受け入れられている。

この反応において、 SO_4^{2-} が電子受容体となり、 CH_2O が電子供与体となる。 CH_2O は乳酸、酢酸等の低分子有機物を代表して示す化学式である（本来、化学式としては $(\text{CH}_2\text{O})_n$ が用いられ、 $n=2$ の時は酢酸の、 $n=3$ の時は乳酸の化学式となる。これらはSRBの存在下で(1)式にそって反応する。表記を簡便にするため、低分子有機物を代表する化学式として、 CH_2O が用いられることが多い⁹⁾）。小林、Lewisらによると、引き続き水中において、

なる反応が生じ、生成した硫化水素イオンが坑廃水に含まれる各金属イオンと反応し、各金属イオンは硫化物となり析出する^{11,12)}。

SRBによる反応を円滑に進めるためには、機能別に分類すると、①菌源、②栄養源、③SRBの担持体、④構造材、⑤アルカリ度生成材が必要であるとされる¹³⁾。Neculita⁹⁾、ITRC¹³⁾等によると、海外の研究事例では、以下のようなものが使用されている。①菌源としては、牛糞、鶏糞など家畜の糞類が多く、また、植物起源のコンポスト、生活起源のコンポストなども使用される。SRBに十分な活性を起こさせるためには②栄養源が必要であり、SRBは低分子有機物を栄養源とすることから分解性の高い有機物が栄養源として利用される。牧草類や葉、腐葉土、植物起源のコンポストなどや、乳清なども用いられる。③担持材はSRBを担持する効果があるものとされ、のこぎり屑などが使用される場

合がある。また、長期間放置するものであることから圧縮されてしまうことをさけるために使用するのが④構造材であり、木材系のものがよく使われる。さらには坑廃水の酸性度の除去を促進、補助するために、⑤アルカリ度生成材が用いられる。特に酸性坑廃水には必須であり、石灰石が多用されるが、貝殻なども使われる。ただし、コンポストや石灰石など①～④の機能のうち複数の機能を併せ持っていると考えられるものも多く使用されている。

このようにSRBを活用する坑廃水処理プロセスは海外では複数の研究事例はあるが、それらの事例は広大な敷地を用意し、リアクターを造成し上述の内容物を充填し、処理を行うものであり、リアクターの滞留時間は1～2週間程度とする事例も多い^{13,14)}。本邦では坑廃水処理に使用できる敷地面積は海外に比べて狭くする必要が生じることが想定されるため、坑廃水処理にSRBを活用するプロセスを適用するためには、よりコンパクトなプロセスにする必要がある。しかしながら、このようなSRBを利用する坑廃水処理プロセスの有用性が想定されるにもかかわらず、これまでに同プロセスについて具体的な金属除去メカニズムを検討する研究はあまりなされておらず、また、同プロセスのコンパクト化、有効活用、処理後水のBOD/COD対策、硫化水素ガス対策等の実用に向けた知見も集積されていない。

本論文においては、とりわけ、コンパクト化に関して重要な影響因子となる坑廃水の金属イオンとSRBとの反応の傾向を把握すべく、カラムを用いた基礎試験を行い、その結果を報告する。すなわち、本論文では、SRBを活用するコンパクトな坑廃水処理プロセスについて、酸性の実坑廃水を用い、とりわけ多量に含まれる亜鉛に注目することによって、金属除去のメカニズム、特にリアクター内部における金属の析出挙動を明らかにし、またその処理性能を実験的に把握することを目的とした。具体的には、カラムを用いて酸性坑廃水を対象とした連続通水実験を実施し、実験期間における金属除去性能の変化を調査、検討した。また、連続通水実験終了後のリアクターから取り出した内容物を深度ごとに分割して採取し、酸抽出を実施し、同内容物をSEM-EDXで観察することで、析出した金属の形態を推定した。

2. 実験方法

2・1 カラムを用いた連続通水実験

実験に用いたカラムの概要をFig. 1に示す。カラムは塩ビ製で内径10 cm、高さ50 cmの円筒形であり、5ヵ所に採水孔を設けた（上部から順に1段目、2段目、3段目、4段目、5段目と呼ぶことにする。Fig. 1に示されるように、入水部に最も近いものが

Table 1 Weight and volume of column contents.

Rice husk (g)	Bark with cow manure (g)	Limestone (g)	Crushed silica stone (g)	Mine water (L)
350	17.5	1050	350	3

Table 2 Raw water quality.

pH	ORP (mV)	DO (mg·dm ⁻³)	Zn (mg·dm ⁻³)	Cu (mg·dm ⁻³)	Fe (mg·dm ⁻³)	Al (mg·dm ⁻³)	Cd (mg·dm ⁻³)	SO ₄ ²⁻ (mg·dm ⁻³)
3.1	450	> 8.0	18	6.0	7.0	8.0	0.08	350

Table 3 Initial water quality at bottom part of column.

pH	ORP (mV)	SO ₄ ²⁻ (mg·dm ⁻³)
6.4	-195	237

1 段目、出水部に最も近いものが 5 段目である)。

カラムの構造材及び SRB の菌源及び栄養源としてもみがらを充填し、さらに確実に SRB を馴養するための菌源という位置づけで市販の牛ふん入りパーク堆肥を充填した。また、もみがらは水に浮きやすくカラム上部におけるもみがらの浮遊を防止するため、またカラム下部の出水孔の目詰まりを防止するため、水質に影響を与えないケイ石をカラム上部及び下部に集中的に約 1 cm の厚さで充填した。さらに処理対象水が酸性坑廃水であることからアルカリ度生成材として石灰石 (粒径: 3 ~ 20 mm) を充填した。それぞれの充填量は Table 1 のとおりである。体積割合では、もみがらが約 95 % を占める。なお、もみがら、牛ふん入りパーク堆肥及び石灰石は混合し、カラム全体に満遍なく存在するように充填した。上述の内容物をカラムに充填したところ、高さ 40 cm まで充填された。内容物を充填後、処理対象水である酸性坑廃水で内容物を水封したところ、水量は 3 L となった。処理対象水である酸性の実坑廃水の平均水質を Table 2 に示す。

水封後、SRB を馴養するため、室温で静置したところ、約 2 週間後にカラム内部が還元環境となり硫酸イオン濃度が処理原水と比べて 100 mg·dm⁻³ 程度低下したことから、SRB による硫酸イオン還元が発現したと判断し、通水実験を開始した。実験を開始した際のカラム底部における水質を Table 3 に示す。通水は処理対象水をダイアフラムポンプを用いてカラム上方から滴下した。通水量は 1 mL/min であり、計算上の滞留時間は 50 時間である。なお、実験は室温 25 °C 程度の実験室内で実施した。

カラム各段における pH は東亜 DKK 製 HM-20P、ORP は東亜 DKK 製 RM-20P で測定した。硫酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ (東亜 DKK 製 ICA-2000) で、各金属濃度は ICP-AES (日立ハイテクノロジーズ製 ICS-3100) で測定した。

また、カラム処理後水中に含まれる硫酸イオン還元生成物として、中性分子として溶存している硫化水素 (H₂S)、硫化水素イオン (HS⁻)、狭義の硫化物イオン (S²⁻) が考えられ、本実験では試料採取直後に水酸化ナトリウムを加え、pH を強アルカリにして、S²⁻ として固定した後、メチレンブルー吸光度法により測定した。溶解度、pKa 値を考えると、本実験中、主として存在、関与する化学種は HS⁻ と考えられる。しかしながら、HS⁻ は中性域では容易に化学種が変化し、定量が困難であるため、HS⁻ そのものの濃度ではなく、S²⁻ 濃度を定量した。

2・2 通水実験終了後のカラム内容物の分析

前項で使用したカラムについて、通水実験を終了した後、内容

Fig.2 The segmentation of column.

物が充填されたままの状態、石材カッターを用いて 2 分割し、Fig. 2 のように内容物を 4 区画に区分けし採取した。採取した内容物 1 g に対し、以下の手順で酸抽出を行い、得られた抽出液に含まれる金属濃度を ICP-AES で測定し、各区画の内容物総量を乗じて、各区画に析出した金属量を算出した。また、採取した内容物について、SEM-EDX (エネルギー分散型 X 線分析、オックスフォード・インストルメンツ製) による観察を行った。

【酸抽出手順】

1. 試料 1 g に対し、1+1 硝酸 30 ml を加え 45 °C 程度に加温しながら 20 分間抽出
2. 抽出液を 5C ろ紙でろ過し、抽出残渣を分離
3. 抽出の際に使用したピーカー及びろ紙を 1+1 硝酸 5 ml で洗浄し、ろ液は検体に付加
4. ろ液を 100 倍 ~ 1000 倍に希釈し、ICP-AES にてろ液に含まれる金属濃度を測定

3. 実験結果

3・1 通水日数と処理後水の金属濃度の推移

Fig. 3 に通水日数と処理後水 (カラム通過水) の銅及び亜鉛濃度の推移を示す。実験開始からしばらくは処理後水の亜鉛濃度は低く、安定的にカラム内で亜鉛が除去されていたことが分かるが、実験開始から 90 日を経過した頃から徐々に処理後水の亜鉛濃度が上昇し、137 日後には一律排水基準値である 2.0 mg·dm⁻³ を超

Fig.3 Changes of Zinc and Copper concentrations of effluent.

Fig.4 Changes of concentrations of sulfate and sulfide ions of effluent.

Fig.5 Changes of pH values at measuring points in column.

Fig.6 Changes of ORP values at measuring points in column.

過し $3.8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ となった。一方、処理後水中の銅濃度については、実験期間を通じて低く、最も高い値でも $0.056 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ と一律排水基準値である $3.0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ を大幅に下回っており、カラム内で良く除去されていたことが分かる。

また処理後水の硫酸イオン濃度の推移及び硫化物イオン濃度の推移を Fig. 4 に示す。なお、2・1 項で述べたように、ここで硫化物イオンとして測定された濃度は、 HS^- 濃度と考えることができる。処理後水の硫酸イオン濃度は実験開始直後は $200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度であり、処理原水と比較し $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上減少していることが確認され、一方で硫化物イオン濃度は約 $20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度検出された。この関係により、SRB による硫酸イオンの還元が起こり、 HS^- が発生していると判断できる。しかし、通水開始から 50 日を経過した頃から、徐々に硫化物イオン濃度は減少する傾向が生じた。本実験条件での還元作用の低下を示すものと考えられる。

3・2 カラム内の pH と ORP の推移

Fig. 5 に通水日数とカラム内の pH の推移を示す。カラムの 1 段目の pH は、通水開始直後から 3.5 程度と低く、2 段目も 30 日以降 4 程度と低い値で推移している。しかし、3 段目～5 段目については、実験期間を通して 7 前後で大きな変動は無く安定的に推移していることが分かる。酸性坑廃水の導入域に近い 1 段目、2 段目においては、酸性であるものの、下段のカラム内の 3 段目～5 段目においては中性を示す。

次に、Fig. 6 に通水日数とカラム内の ORP の推移を示す。カラム内の ORP は、酸性坑廃水導入域近傍の 1 段目及び 2 段目は実験開始直後から酸化環境である正の値を示したものの、カラム 3 段目、4 段目、5 段目の ORP は、実験開始直後から 25 日程度までは -200 mV 程度を示した。3 段目、4 段目については、日数が経過するに従い徐々に上昇し、3 段目については約 30 日経過後、4 段目については約 70 日経過後に正の値に転じた。一方、5 段目

Fig.7 Amount of metal precipitate in column.
(a) Copper, (b) Zinc

の ORP は、長く -200 mV 近傍にあり、実験期間を通じて還元環境であった。ただし、実験期間の後半においては、徐々に上昇する傾向が確認された。

3・3 カラム内容物の酸抽出分析

Fig. 7 にカラム内容物に対する酸抽出結果を示す。ここでは、酸抽出により各区画の内容物 1 g あたりに析出していた金属量を分析し、各区画の内容物総量を乗じ、各金属がカラム内の高さごとにどれだけ析出していたかを示す。ここで比較した銅、亜鉛については、カラム内の析出領域の傾向が明確に異なることが分かり、銅はカラム上部に、亜鉛は中部から下部にかけて集中的に析出していることが確認された。

3・4 カラム内容物の SEM 観察及び EDX による元素分析

Fig. 8 に 2・2 項でカラムの上部から採取したもみ殻及びケイ石に対して実施した SEM 画像及び画像中に示した位置にお

Fig.8 Spectrum of SEM observation and elemental analysis at upper part of column.
(a) rice husk , (b) silica

Fig.9 Spectrum of SEM observation and elemental analysis at bottom part of column.
(a) rice husk , (b) silica

るEDXによる元素分析のスペクトルを示す。Fig. 8- (a) がもみから、(b) がケイ石の結果である。Fig. 8- (a) では、明度が高い部分 (Spectrum B) は銅と硫黄が高強度で検出され、一方明度が低い部分 (Spectrum A) は炭素、酸素、ケイ素の強度が高いことが確認できる。また、Fig. 8- (b) では、明度が高い部分 (Spectrum D) は亜鉛、硫黄が高強度で検出され、明度が低い部分 (Spectrum C) は酸素、

ケイ素の強度が目立って高いことが分かる。

次に、Fig. 9 にカラムの底部から採取したもみがら及びケイ石に対して同様に実施した SEM-EDX 分析の結果を示す。Fig. 9- (a) がもみから、(b) がケイ石の結果である。Fig. 9- (a) では、明度が高い部分 (Spectrum E, Spectrum F) は亜鉛、硫黄の強度が高いことが分かり、明度が低い部分 (Spectrum G) は炭素、酸素、ケイ素

Fig.10 Changes of concentration of Zinc ion at measuring points in column.

の強度が高く、鉄や亜鉛、硫黄は検出されていないことが確認できる。Fig. 9- (b) では、明度が高い部分 (Spectrum H, Spectrum I) は亜鉛と硫黄の強度が高く、明度が低い部分 (Spectrum J) は酸素とケイ素の強度が高く、亜鉛と硫黄は検出されていないことが分かる。

これらの結果のうち、(a) については対象試料がもみからであるため、もみから表面を分析した場合は炭素、酸素、ケイ素の強度が高いと考えられ、(b) については対象試料がケイ石であるため、ケイ石表面を分析した場合は酸素とケイ素の強度が高いと考えられる。つまり、それぞれの分析結果について、明度が高い部分は坑廃水に含まれていた各金属が析出している部分であるとと考えられ、鉄や亜鉛、銅が硫黄と共に存在していることが確認できる。

4. 考 察

4・1 本プロセスによる金属除去のメカニズム

Fig. 3 によると、本実験条件においては約 140 日間に亘り処理後水の金属濃度 (亜鉛、銅) は排水基準値を満足した。ここで、カラム処理後水に含まれる亜鉛濃度の推移の傾向と、実験期間中のカラム内の環境とを合わせて下記のように考察する。

pH 及び ORP は、Fig. 5 及び Fig. 6 にそれぞれ示されている。酸性坑廃水の導入域に近い 1 段目、2 段目においては、酸性であるものの、下段のカラム内の 3 段目～5 段目においては中性を示す。この中性化は、充填物として石灰石を使用していることと SRB 生成反応で炭酸水素イオンが生成することによるものであると考えられる。その結果、カラム内の 3 段目～5 段目においては、一般に SRB が増殖可能と考えられる pH 領域¹⁵⁾を維持していたことが確認された。

また、ORP は、酸性坑廃水導入域近傍の 1 段目及び 2 段目は酸化環境である正の値を示したものの、カラム 3 段目、4 段目の ORP は、実験初期においては SRB 活動に適しているとされる -200 mV 近傍^{16,17)}にあり、SRB は十分に働いていたと考えられる。ただし、本実験条件では、日数が経過するに従い徐々に上昇した。一方、5 段目の ORP は、長く -200 mV 近傍にあり、実験期間を通じて還元環境であり、SRB には適した環境を保つことを示した。

これらのことは、SRB が十分に活動する環境が、領域、時期双方から見て存在していたことを示している。したがって、Fig. 4 に示されるように、SRB による硫酸イオンの還元が起こり、硫化水素イオンが発生したと判断できる。しかし、通水開始から 50 日を経過した頃から、徐々に硫化物イオン濃度は減少する傾向が生じた。本実験条件での還元作用の低下を示すものと考えられ、実際に Fig. 6 に示されるように、通水開始から 50 日を経過

した頃にはカラム 3 段目の ORP が正の値へと転じている。これらの傾向は、Fig. 3 及び Fig. 10 に示される亜鉛の除去の傾向とよく一致している。また Fig. 5 に示されるように、50 日を経過した頃には 2 段目の pH が 5 を下回っており、pH の観点からもカラム内が SRB に適した環境ではなくなりつつあることが推定できる。

次に、実際のカラム内での析出物について測定した結果を考察する。Fig. 7 において、金属ごとにカラム内で析出する位置が明確に異なることが示され、具体的にはカラム上部から銅、亜鉛の順に析出することが確認された。これは各金属の硫化物の溶解度の差によると考えられる。つまり、中性域における各金属の硫化物の溶解度を比較すると、銅、亜鉛の順に高くなることが知られており¹⁰⁾、カラム内部では溶解度が低い順にカラム上部から順に析出したと考えられる。さらに、Fig. 8 及び Fig. 9 から、カラムの上部に充填された内容物表面には特に銅と硫黄が共存していることが示され、一方カラムの下部に充填された内容物表面には特に亜鉛と硫黄が共存していることが示され、これらの結果は、本方法において、処理の過程で硫化物が生成していることの証左であると考えられる。以上の結果から、本プロセスにおける金属除去のメカニズムとしては、カラム内で SRB による硫酸イオン還元が起こり、生成した硫化水素イオンと金属イオンが反応することで、金属イオンが硫化物として析出し、その反応は各金属の硫化物の溶解度が低いものから進行するものであることが推察される。

さらに、上記の結果及び考察より、本プロセスでは坑廃水に含まれる金属は、その溶解度が低い順にカラムの上部から析出することが推定され、このことは実導入を見据えると、処理対象の坑廃水の水質 (金属イオンの種別及び濃度) は必要な処理設備の規模を検討する一つの指標となり得ることを示唆していると考えられる。つまり、亜鉛を含まず、銅を含む坑廃水であれば、本実験条件より短い滞留時間条件でも処理が行える可能性が考えられ、設備規模はコンパクトなものとなる可能性が考えられる。

次に、Fig. 10 に実験の通水日数とカラム各段における亜鉛イオンの濃度の推移を示す。これによると、カラムの 1 段目では実験開始当初から亜鉛イオン濃度は高く処理原水の亜鉛イオン濃度とほぼ同様であるが、2 段目以降は実験開始当初は低く、日数の経過に伴い徐々に亜鉛イオンの濃度が上昇する傾向が確認できる。これは Fig. 6 に示すカラム各段における ORP の推移の傾向と相関があると考えられ、具体的にはカラム 1 段目では実験開始当初から ORP は正の値であり亜鉛イオン濃度は 15 mg/L 程度と高い値であり、カラム 2 段目以降では ORP が正の値に転じると亜鉛イオンが検出されるようになる傾向が確認された。実験開始当初はカラム内の大部分で SRB が活動し、還元環境であり金属

は除去されていたものの、徐々にカラムの上部から SRB の活動が弱まり酸化環境となり、金属も除去されなくなるという状況が推察される。つまり、カラム内で SRB が活動するエリアが、実験開始当初はカラム全体であったものの、日数の経過に伴い、徐々にカラム下部に限定されるようになり、最終的にはカラム最下部のみとなり、原水に含まれる金属を硫化物として析出させるだけの硫酸イオン還元が行えなくなったことが示唆される。その要因の一つとしてカラム内の低分子有機物の濃度が低いことが推定される。本実験で用いたカラムの内容物の中では、SRB への低分子有機物の供給源としてもみがら及び牛ふん入りパーク堆肥が考えられ、それらの有機物が微生物に分解され、低分子有機物となり SRB へ供給されていることが考えられる。もみがら及び牛ふん入りパーク堆肥はカラム全体にほぼ均等に存在しており、それらの微生物による分解はカラム全体で進行していると想定される。カラム内では水は上方から下方へと流下していることから、カラム下部では低分子有機物濃度が高まることが考えられ、そのためカラム下部では SRB が安定的に働いたため ORP は安定し、金属除去が長く継続したと考えられる。また、カラムの上部から SRB の活動が弱まったことの要因としてカラム内の pH の低下も考えられる。Fig. 5 によると、カラム 1 段目は実験開始当初から pH は 3.5 程度と酸性であり、カラム 2 段目の pH も日数の経過に伴い低下していることが確認でき、50 日経過した頃には 5 を下回っており、さらに 70 日経過した頃には 4 を下回っている。SRB は一般的に中性 pH 域で働くことが知られており¹⁵⁾、本実験ではカラムの上部は酸性となっており、そのためカラム上部では SRB が活性を維持することができなかったと推定される。実際に Fig. 6 及び Fig. 10 によると、50 日経過した頃には 3 段目の ORP が正に転じ 3 段目の亜鉛イオンが 5 mg/L 程度となり、さらに 70 日経過した頃には 4 段目の ORP が正に転じ亜鉛イオン濃度が同様に 5 mg/L 程度となっていることが確認できる。これらのことから、カラム内部の pH・ORP と金属イオンの除去性は密接に関連していると考えられ、カラム内の pH を石灰石等により維持することはプロセスの安定性確保の観点から重要であることが示唆される。

4・2 SRB を活用するコンパクトなプロセスの金属除去性能について

前項のとおり、本実験の条件ではカラム内で SRB によって硫酸イオンが還元され、亜鉛や銅など坑廃水に含まれる金属は硫化物として析出し、約 140 日間に亘り処理後水の金属濃度は排水基準を満足したと考えられた。本実験の条件では、滞留時間 50 時間の条件で金属の処理が継続したことは、本プロセスの本邦酸性坑廃水処理への適用可能性が示唆されたと言える。この知見を展開することにより、金属除去の持続化、コンパクト化を目指すことができると考える。

さらに、多くの SRB は低分子有機物を利用し硫酸イオン還元を行うとされるため、SRB の活動を維持するためには SRB に低分子有機物が継続的に供給される必要があり⁷⁾、多糖類やタンパク質、脂質等の高分子有機物を低分子有機物に分解・発酵する微生物がその役割を担っていると考えられる。本実験では、カラムに充填したもみがら、牛ふん入りパーク堆肥が SRB 以外の微生物により分解されることで低分子有機物が SRB に供給されたと考えられる。このことは、もみがら及び牛ふん入りパーク堆肥

に比べ、微生物に分解されやすい有機物を新たな内容物としてカラム内に充填することで、さらに短い滞留時間の条件においても処理が行える可能性や、処理が継続する日数が延長する可能性を示唆していると考えられる。

5. 結 論

カラムを用いた連続実験により、もみがら及び牛ふん入りパーク堆肥を充填したリアクターの滞留時間 50 時間の条件における酸性坑廃水の処理性を検討し、また、通水実験が終了した後のカラムを解体し、内容物の分析を行うことでカラム内における金属除去のメカニズムを推定した。

本カラムに滞留時間 50 時間で pH 3 程度の酸性坑廃水を通水すると、約 140 日間金属除去は継続し、本プロセスの酸性坑廃水処理への適用可能性が示唆された。また、カラム内では SRB によると考えられる硫酸イオン還元が起こることが確認された。坑廃水に含まれる銅、亜鉛等の金属イオンは硫化物としてカラム内に析出することが確認され、各金属の硫化物の溶解度積が低い順にカラム上部から析出することが明らかになった。

さらに、本論文においては、有機物濃度についての系統的な検討は行っていないが SRB の活性の変化の傾向等から、本プロセスの処理性には、SRB へ供給される低分子有機物濃度やカラム内の pH が大きく影響していることが推定された。

謝辞 本研究を実施するにあたり、東北大学大学院環境科学研究科土屋範芳教授、井上千弘教授、駒井武教授、須藤孝一准教授には多大なるご助言を賜った。ここに記して感謝の意を表します。

また、JOGMEC 金属環境事業部、金属資源技術研究所関係各位には、本研究の実施にあたり多大なご助言及び討論を賜った。ここに記して感謝の意を表します。

References

- 1) JOGMEC: JOGMEC NEWS Vol.35 (2013).
- 2) K. Otsuka, S. Murakami, J. Yamamoto, R. Koide and C. Tokoro : Journal of MMIJ, **130** (2014), 483-493.
- 3) METI: 特定施設に係る鉱害防止事業の実施に関する基本方針について (2013).
- 4) C. Haraguchi, C. Tokoro, S. Owada and A. Izawa : Journal of MMIJ, **129** (2013), 158-164.
- 5) H. Ueda and N. Masuda : Shigen - to - Sozai, **121** (2005), 323-329.
- 6) B. Gazea, K. Adam and A. Kontopoulos : Mineral Engineering, **9** (1996), 23-42.
- 7) J. J. Gusek and T. R. Wildman : Proc. National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation, (Breckenridge, Colorado, 2005), pp.443-453.
- 8) T. Hamai, Y. Sato, K. Takamoto, M. Ikeda, K. Hatsuya, M. Kobayashi, K. Hayashi, H. Tendo, T. Sakata, M. Sakoda and N. Masuda : 資源・素材学会 2015 年度春季大会講演要旨 講演 1302.
- 9) C. M. Neculita and G. J. Zagury : Journal of Environmental Quality, **36** (2007), 1-16.
- 10) A. E. Lewis : Hydrometallurgy, **104** (2010), 222-234.
- 11) F. Widdel and J. B. A. Zehnder : *Biology of anaerobic microorganisms*, (John Wiley & Sons Inc., New York, 1988), pp.469-586.
- 12) M. Kobayashi, M. Ikeda, K. Sunda, T. Hamai, T. Kodera, K. Takamoto, T. Miura, M. Sakoda, T. Sakata and N. Masuda : 資源・素材学会 2014 年度秋季大会講演要旨 講演 C3-2.
- 13) The Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC): *Biochemical Reactors for Mining-Influenced Water*, (ITRC, Washington DC, 2013), pp.35-41.
- 14) R. W. Nairn, J. A. LaBar, K. A. Strevett, W. H. Strosnider, D. Morris, A. E. Garrido, C. A. Neely and K. Kauk : Proc. National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation, (Pittsburgh, Pennsylvania, 2010), pp.635-649.
- 15) M. A. Willow and R. R. Cohen : Journal of Environmental Quality, **32** (2002), 1212-1221.
- 16) Y. W. Cheong, J. S. Min and K. S. Kwon : Journal of Geochemistry and Exploration, **64** (1998), 147-152.
- 17) R. W. Reisinger, J. J. Gusek and T. C. Richmond : Proc. 5th International Conference on Acid Rock Drainage, (Denver, Colorado, 2000), pp.1071-1078.