開放型石灰路-アルカリ路による酸性坑廃水の処理予測と パッシブトリートメント導入に向けた示唆*

高谷 雄太郎¹ 淵田 茂司² 濱井 昂弥³
堀内 健吾⁴ 正木 悠聖⁵ 所 千晴⁶

Prediction of Acid Mine Drainage Treatment by Open Limestone-Alkaline Material Channel and Implications for the Large Scale Implementation of Passive Treatment

by Yutaro TAKAYA^{a,b}, Shigeshi FUCHIDA^b, Takaya HAMAI^c, Kengo HORIUCHI^c,
Yusei MASAKI^d and Chiharu TOKORO^{b*,a}

- a. Department of Systems Innovation, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo
b. Faculty of Science and Engineering, Waseda University (*Corresponding author, E-mail: tokoro@waseda.jp)
c. Metals Environment Management Department, Japan Oil, Gas and Metals National Corporation
d. Metals Technology Center, Japan Oil, Gas and Metals National Corporation

In decades, various studies on passive treatment methods of acid mine drainage (AMD) have been actively conducted in order to reduce the cost of AMD treatment. Open limestone channel is one of the most common methods and has already been implemented mainly in overseas. On the other hand, it is difficult to secure large channels in Japan due to its topography, we need to consider the use of alkaline materials with higher acid neutralization potential which enables successful treatment with narrower space. In this study, therefore, PAdeCS, a cement-derived environmental remediation agent, was used to remove the harmful metal elements by neutralization treatment. Then, we developed a simulation model assuming a combined system of open limestone channel and alkaline material (PAdeCS) channel and predicted the behavior of harmful metal elements within the combined channel. The simulation results showed that PAdeCS has extremely high acid neutralization potential, that high temperature is advantageous for neutralization treatment of harmful metal elements, and that the channel design needs to be changed depending on the initial drainage composition. Finally, a new flowchart for selecting the appropriate passive treatment method was proposed, which consists of three steps of the preferential removal of Fe, neutralization by limestone, and additional treatments.

KEY WORDS: Acid Mine Drainage, Passive Treatment, Geochemical Modeling, Geochemist's Workbench, PAdeCS

1. はじめに

日本列島には、別子型鉱床、黒鉱型鉱床、スカルン鉱床、鉱脈鉱床など様々なタイプの鉱床が存在し、かつては金属硫化物の鉱石が採掘されてきた¹⁻⁵⁾。これらの金属鉱山は資源の枯渇や海外鉱山との価格競争の中、1990年代までにほとんど全てが閉山したものの⁶⁻⁷⁾、現在も多くの休廃止鉱山から金属硫化物の酸化溶解に伴う酸性坑廃水 (AMD: Acid Mine Drainage) が発生し、その

処理が続けられている。酸性坑廃水は硫化物の酸化によって生成した硫酸によって強酸性を示すだけでなく、金属硫化物由来の銅、鉛、亜鉛、カドミウム、ヒ素など、多くの有害金属元素を含むため、周辺環境の汚染を引き起こす可能性がある⁸⁻¹²⁾。通常、酸性坑廃水の処理には生石灰や消石灰などの薬剤が使用され、中和によって凝集沈殿させた汚泥を固液分離したのち、河川等に放流される¹³⁻¹⁵⁾。薬剤の調達や処理施設の運転、メンテナンスに一定のコストを必要とするため、閉山後も長く続く坑廃水処理は事業者や行政の負担となっている。

一方、国外ではパッシブトリートメント (passive treatment) と呼ばれる自然力を活用した処理技術の導入により、これらの中和処理にかかる日常的な管理やエネルギーコストを削減できる例が報告されている^{13, 16-17)}。パッシブトリートメントには、植生を利用する好気性湿地、微生物活動を利用する硫酸還元菌反応槽や鉛直流中和池など、様々なタイプが存在するが、この中でも最も一般的に採用されている手法が開放型石灰路 (open limestone channel) である¹⁸⁻²⁰⁾。これは、その名の通り地表の水路中に石灰石を敷き詰め、ここに坑廃水を流下させることで中和処理を行うという手法である。非常に単純な構造であり、大規模な水路の設置が可能な場合には有用な手法となることが期待される。一方

*2021年8月20日受付 2022年1月7日受理

1. 正会員 博士 (工学) 東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻 准教授/早稲田大学理工学術院総合研究所 招聘研究員
2. 正会員 博士 (理学) 早稲田大学創造理工学部環境資源工学科 講師
3. 正会員 博士 (学術) 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
4. 正会員 修士 (工学) 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
5. 正会員 博士 (工学) 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
6. 正会員 博士 (工学) 早稲田大学創造理工学部環境資源工学科 教授/東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻 教授
[著者連絡先] FAX: 03-5286-3320 (早大・所)

E-mail: tokoro@waseda.jp (早大・所)

キーワード: 酸性坑廃水, パッシブトリートメント, 地球化学モデリング, Geochemist's Workbench, PAdeCS

Table 1 Water chemistry of AMD collected from 11 mines in Japan.
T-Fe means the amount of total dissolved Fe (Fe(II) and Fe(III)).

mine name	flow rate [m ³ /h]	pH	T-Fe [mg/L]	As [mg/L]	Zn [mg/L]	Pb [mg/L]	Cu [mg/L]	Cd [mg/L]	Mn [mg/L]	Al [mg/L]	HCO ₃ ⁻ [mg/L]	SO ₄ ²⁻ [mg/L]
A	11	3.56	9.59	0	61	2.7	44.7	0.64	0.67	11	29	263
B	8.0	2.58	66	0.34	37	0.02	0.37	0.25	1.8	4.8	0.0	330
C	42	2.78	18.3	9.7	1.3	1.0	0.24	0.042	1	1.1	7.0	119
D	0.8	6.32	0.2	0.35	3.8	0.00	0.12	0.026	0.02	0.06	96	30.1
E	26	3.21	9.6	0.002	8.1	0.00	6.2	0.019	1.2	45	27	592
F	2.9	6.11	5.6	0.00	4.8	0.003	8.9	0.010	0.63	17	71	260
G	4.6	3.12	92	0.138	85	0.98	0.88	0.17	2.4	16	0.0	500
H	44	6.63	0.2	0.008	0.66	0.00	0.27	0.050	0.00	0.04	85	200
I	180	3.27	20.8	0.015	7.6	0.043	0.43	0.049	6.5	11	2.5	483
J	38	3.10	17	0.00	26	0.080	4.0	0.10	1.8	37	0.0	687
K	5.4	2.78	124	0.002	3.0	0.011	2.6	0.008	2.8	35	0.0	1180
effluent standard	-	5.8-8.6	10	0.1	2	0.1	3	0.03	10			

Table 2 Chemical compositions of neutralizers (limestone and PAdeCS) determined by XRF. LOI means Loss On Ignition.

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

で、我が国のように鉱山の多くが急峻な山中に存在し、広い水路を準備できない(十分な滞留時間を確保できない)場合には pH が十分に上昇せず、重金属元素を十分に除去できないことも危惧される。そこで、本研究では石灰路に、より強い中和能を有する高アルカリ環境浄化剤(コンクリート廃材)である PAdeCS(日本コンクリート工業株式会社製)の水路を組み合わせることで、適切な坑廃水処理が可能となるかを中和試験および反応シミュレーションから明らかにした。1D の反応移送シミュレーションを実施するにあたり、石灰石および PAdeCS による坑廃水の中和試験を実施し、それぞれの中和能や構成鉱物の反応比表面積を算出した。さらに、国内 11 の鉱山に対して石灰石・PAdeCS の複合水路による処理予測を実施し、初期坑廃水組成の違いによる重金属元素挙動の変化を可視化するとともに、坑廃水組成を判断基準として最適なパッシブトリートメントの手法選択ができるフローチャートを作成した。石灰石路の長期的な運用に際しては、沈殿物の生成と中和剤の被覆やつまりが課題とされていることから²¹⁻²²⁾、フローチャートの作成に当たっては、処理能力の持続性の観点も考慮した。

2. 研究手法

2・1 対象鉱山と坑廃水組成

本研究では、国内 11 鉱山を対象として反応移送シミュレーションによる中和予測を実施した。それぞれの鉱山の坑廃水組成を Table 1 に示す。坑廃水の流量や組成は、雨量や周辺温度の変化などによって変化するが、Table 1 に示した値はそれぞれの鉱山で観測された最高値(最も水質が悪い時)の値となっている。表中で網掛けになっている部分が一律排水基準値を超える元素であり、Fe に加え Cu や Pb, Cd, Zn, As に関して基準を大きく上回る値が確認される。

2・2 中和剤組成

本研究では、中和剤に石灰石および日本コンクリート工業株式会社が製造・販売する環境浄化剤の PAdeCS を使用した。PAdeCS はセメント由来の高アルカリ廃棄物であり、酸性坑廃水処理への適用可能性についても少数ながら検討事例がある²³⁾。蛍光 X 線分析(XRF)により求められた石灰石および PAdeCS の主成分元素

Table 3 Calculated mineral compositions of neutralizers (limestone and PAdeCS) determined based on the chemical composition data (shown in Table 3) and XRD data.

[mol/kg-rock]	limestone	PAdeCS
Albite	-	0.0916
Annite	-	0.0252
Anorthite	-	0.305
Calcite	9.99	1.02
Gypsum	-	0.372
Phlogopite	-	0.0649
Portlandite	-	5.65
Quartz	-	1.83
Siderite	-	0.264

組成を Table 2 に、XRD による鉱物同定の対比から決定した各中和剤の鉱物組成について Table 3 に示す。なお、Table 2 に示した値は、1000℃に加熱した際の灼熱減量(LOI: Loss On Ignition)測定後の組成である。本研究で使用した石灰石は、僅かに SiO₂ (0.39wt%) や MgO (0.64wt%) を含むものの純度は高く(CaO: 98.12wt%)、鉱物組成は純粋な石灰石(calcite: CaCO₃)に近似した。一方、PAdeCS はポルトランドイト(portlandite: Ca(OH)₂)を主成分とするものの、これに加えて石英(quartz: SiO₂)、石灰石、石膏(gypsum: CaSO₄・2H₂O)、菱鉄鉱(siderite: FeCO₃)、斜長石(albite-anorthite: NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈)と微量の雲母類を含有する。雲母類に関しては、金雲母(phlogopite: KMg₃AlSi₃O₁₀(OH)₂)と鉄雲母(annite: KFe₃AlSi₃O₁₀(OH)₂)に分けてその組成を近似した(Table 3)。

2・3 中和バッチ試験による中和剤反応特性の把握

各中和剤の反応特性と、反応移送シミュレーションの入力条件となる構成鉱物の反応比表面積を明らかにするため、A 鉱山より採取した実際の坑廃水を用いて中和バッチ試験を実施した。中和試験は 1L の PE 製ビーカーを用い実施した。石灰石は粒径 5-20mm, PAdeCS は粒径 10-20mm のものを用い、それぞれ 6vol% (175g) と 940ml の坑廃水、8.5vol% (75g) と 915ml の坑廃水

Table 4 Dissolution rate parameters of constituent minerals of neutralizers (limestone and PAdeCS).
The data are from Palandri & Kharaka, (2004) and Raoof et al. (2012).

carbonate	Acid Mechanism			Neutral Mechanism		Carbonate Mechanism		
	$\log k$	E	n	$\log k$	E	$\log k$	E	n
Calcite	-0.3	-14.4	1	-5.81	23.5	-3.48	35.4	1
Siderite	-3.19	36.1	0.5	-7.53	52.2	-5.11	34.8	0.5
other minerals	Acid Mechanism			Neutral Mechanism		Base Mechanism		
	$\log k$	E	n	$\log k$	E	$\log k$	E	n
Albite	-10.16	65	0.457	-12.56	69.8	-15.6	71	-0.572
Annite	-9.84	22	0.525	-12.55	22	-	-	-
Anorthite	-3.5	16.6	1.411	-9.12	17.8	-	-	-
Gypsum	-	-	-	-2.79	-	-	-	-
Phlogopite	-9.84	22	0.525	-12.55	22	-	-	-
Portlandite	-	-	-	-3.26	75	-	-	-
Quartz	-	-	-	-13.4	90.9	-	-	-

を混合することで実施した。反応溶液は pH の経時変化をモニタリングするとともに、定期的に採水し誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) によって金属元素濃度の分析を実施した。

2・4 反応予測シミュレーション

各中和剤と坑廃水の反応予測には、地化学反応シミュレーションパッケージである The Geochemist's Workbench (GWB ver. 14.0) を使用した²⁴⁾。GWB では、鉱物の溶解速度則や反応速度定数を自由に設定することができる。本研究では希薄溶液中における鉱物の溶解速度だけでなく、沈澱や再溶解までの反応を模擬する必要があるため、鉱物の溶解速度反応則には鉱物飽和指数を考慮可能な以下の式 (1) を用いた²⁵⁻²⁶⁾。

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

ここで R は反応速度 [mol/s], k は反応速度定数 [mol/m²/s], A は反応比表面積 [m²/g], M は中和剤の量 [g], であり活性度積 (IAP) と溶解度積 (K) の比として求まる飽和指数 (Saturation Index) に対して負の相関を持つ反応速度となる。また、反応速度定数は Palandri & Kharaka, (2004)²⁷⁾ による鉱物溶解速度定数データベースを利用するため、本文献中で使用された中性条件における反応速度と酸およびアルカリによる反応促進項から求まる以下の式 (2) を採用した。

$$k = k_{25}^{acid} \exp \left[-\frac{E_a^{acid}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{H^+}^n + k_{25}^{neut} \exp \left[-\frac{E_a^{neut}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^{OH} \exp \left[-\frac{E_a^{OH}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{OH}^{n_{OH}} \quad (2)$$

なお、炭酸塩鉱物に関してはアルカリ条件での反応促進項の代わりに、CO₂ 分圧に依存する反応促進項が加わり以下のように表現される²⁷⁻²⁸⁾。

$$k = k_{25}^{acid} \exp \left[-\frac{E_a^{acid}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{H^+}^n + k_{25}^{neut} \exp \left[-\frac{E_a^{neut}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^{CO_2} \exp \left[-\frac{E_a^{CO_2}}{R} \left(\frac{1}{TK} - \frac{1}{298.15} \right) \right] P_{CO_2}^{n_{CO_2}} \quad (3)$$

式 (2)-(3) において、 k_{25} は 25℃ における各項の反応速度定数、 E は活性化エネルギー [kJ/mol], R は気体定数 [J/K・mol], TK は絶対温度 [K], n は反応次数を示す。式 (2)-(3) に代入される各鉱物

の定数は Palandri & Kharaka, (2004) によるコンパイルから Table 4 のように定めた²⁷⁾。なお、Palandri & Kharaka, (2004) で溶解速度データの示されていない菱鉄鉱については苦灰石 (dolomite: CaMg(CO₃)₂) の、鉄雲母および酸の反応促進項が示されていない金雲母については黒雲母 (biotite: K(Mg,Fe)₃(AlSi₃O₁₀)(F,OH)₂) の速度データでそれぞれ代用した。また、ポートルランダイトについては Raoof et al. (2012) による推測値を使用した²⁹⁾。

GWB による反応の再現は、以下の 2 段階に分けて実施した。まず、中和パッチ試験の結果を、GWB 内臓プログラム “React” を用いて再現した。2・3 節に記載した中和パッチ試験と同様の条件を設定したのち、pH や重金属元素の挙動が正確に再現されるよう各構成鉱物の反応比表面積を設定した。次に、設定した反応比表面積データをもとに、反応移送モデリング用のプログラム “X1t” で 1D の反応移送シミュレーションを実施した。このシミュレーションでは、前段に石灰石、後段に PAdeCS となる複合型の水路を設定した。これは、前段の石灰石で十分な量の重炭酸イオンを供給し、後段の PAdeCS で pH を上げることで、重金属元素が水酸化物よりも低い pH 領域で沈澱可能な炭酸塩鉱物として効率的に除去されることを期待したものである。水路サイズは、幅 1m、深さ 0.5m、開放型石灰路および PAdeCS 水路の長さはそれぞれ 12m、6m 1 とし、1m ごとに分割 (計 18 区画) して計算した。坑廃水の流量は 1.2m³/hour、各水路の中和剤充填率は 50% (石灰石)、10 % (PAdeCS) とした。ここから計算される滞留時間は石灰路で 2.5 時間、PAdeCS 水路で 2.25 時間となるため、シミュレーションは 3 時間を上限として計算を行った。計算に使用する熱力学データベースには米国ローレンス・リバモア国立研究所 (Lawrence Livermore National Laboratory) が提供する LLNL database の拡張版となる thermo.com.V8.R6+ database を使用した。なお、Cd の炭酸塩鉱物である菱カドミウム鉱 (otavite: CdCO₃) に対しては、25℃ の温度条件下でのデータしかなかったため、10-25℃ の領域で同じ熱力学データを使用した。なお、反応温度は 18℃ としたが、温度の変化に対する元素挙動の変化についても 4・3 節で議論する。

3. 結果

3・1 中和試験との対比による構成鉱物反応比表面積の決定

シミュレーションによる中和試験データの再現にあたり、各鉱物の存在量比やその反応速度パラメータは全て既知の値として入力済である。そこで、中和試験の結果を再現可能なように、各鉱物の反応比表面積をフィッティングパラメータとして調整しその値を決定した。石灰石の比表面積は 0.80cm²/g、PAdeCS 中のポートルランダイトは 1.19cm²/g、石膏は 0.01cm²/g、その他の鉱物は

1.00cm²/gと定まった。この条件で再現されたpH、有害金属元素であるZnとPbの時間変化と、中和パッチ試験の比較をFig. 1 (I)–(III)に示す。なお、PAdeCSを用いた中和パッチ試験では、反応開始時に極めて急激なpHの上昇が確認された（中和剤に坑廃水を投入した時点で3.8から4.8程度まで上昇）。これは、PAdeCS表面に付着していた微粉の急速な溶解に伴うものと推察されるが、長期的な反応に寄与することはないためシミュレーションでは初期pHを4.8と設定した。この影響から反応初期に実験結果と多少の乖離は確認される（シミュレーションがやや高いpHを示す）が、これを除くとおおむね良好にpH変化を再現できている（Fig. 1 (I)）。また、Fig. 1 (II)–(III)に示す通りZnおよびPbの時間変化についても、石灰石、PAdeCSのいずれのケースでも濃度低下挙動が良好に再現されている。

3・2 反応移送シミュレーションの結果

A～Kまでの計11鉱山に対する反応移送シミュレーションの結果をFig. 2–3に示す。Fig. 2 (A)–(K)にはpHの変動、Fig. 3 (A)–(K)には中和処理によって沈殿除去が期待されるCd、Cu、Pb、Znの濃度変化を示し、図番の(A)–(K)がそれぞれの鉱山名に対応している。Fig. 2の縦軸はpH、横軸は水路出口からの距離（0–12m：開放型石灰路、12–18m：PAdeCS水路）を意味する。なお、PAdeCS水路部分は網掛けで表示してある。PAdeCS水路へは、定常（反応開始から2.5時間以上）に達した石灰路経由坑廃水が導入されるよう設定してある。図中では反応開始時、反応開始から0.3時間、0.6時間、0.9時間、1.2時間、3時間経過時のpH分布を示してあり、3時間経過時のpHがこの複合水路で期待される定常的な処理結果となる。おおむねすべての鉱山廃水に対して、石灰路の出口で6–7程度、PAdeCS水路の出口では12程度までpHが上昇した。PAdeCS水路の充填剤は10%、かつ水路長も半分であるに関わらず大幅なpHの上昇が確認されており、PAdeCSの高いアルカリ供給ポテンシャルを示している。Fig. 3には、反応開始から3時間後の有害金属元素濃度分布を示してある。横軸はFig. 2と同様であるが、縦軸は一律排水基準値（Cd：0.03mg/L、Cu：3mg/L、Pb：0.1mg/L、Zn：2mg/L）によって基準化した相対的な濃度を示す。つまり、縦軸の1の値が各元素の一律排水基準値を示す。CuおよびPbは石灰路への導入直後から濃度低下が始まっており、石灰路のみで排水基準値を下回ることが分かる。一方でCdはPAdeCSの追加処理がないと排水基準値を満たすことはなかった。Znも基本的にはPAdeCSによる処理が必要だが、例外的にD鉱山では石灰路のみの処理で排水基準値を下回り、その他の鉱山でも石灰路で有意な濃度低下が確認されたものがあった（F鉱山、I鉱山）。濃度低下が開始するタイミングから、沈殿除去に必要なpHはPb≒Cu<Zn≒Cdのように表現されるが、これは先行研究とも調和的な結果である³⁰⁻³¹⁾。

4. 考 察

以下4・1節–4・3節では、鉱山Aを例として石灰石とPAdeCSの複合水路中における各元素の挙動、酸素供給速度、坑廃水温度変化による元素挙動への影響を議論する。また、4・4節–4・5節では、3・2節に記載した複数鉱山に対するシミュレーション結果から推察される初期坑廃水組成による元素挙動の違いや水路設計への示唆と、坑廃水組成を判断基準とするパッシブトリートメント手法選択のフローシート作成に向けた議論を行う。

4・1 複合水路中における各元素の挙動

まず、主成分元素の挙動を確認する。Feは坑廃水に含まれる主要な元素だが、初期的な組成の時点で赤鉄鉱（hematite: Fe₂O₃）や針鉄鉱（Goethite: FeO(OH)）に飽和した状態であり、平衡を仮定するとそのほとんどが沈殿する。事実、石灰石を用いた中和試験

Fig. 1 Comparison of the results of AMD neutralization between batch reaction test and simulation. (I) pH, (II) Zn concentration, and (III) Pb concentration.

においても反応開始時点で Total Fe の値は 0.06mg/L まで低減しており、主要元素の中でも極めて沈殿しやすい元素であることが分かる。また Al についても、初期坑廃水組成がすでにダイアスポア (diaspore: AlO(OH)) に飽和しており、石灰路の前半部でほぼ全量が沈殿除去される。石灰路、PAdeCS 水路のいずれにおいても主要な溶出元素は石灰石およびポルトランドイトに由来する Ca である。そのため、基本的に Ca の溶存量は水路を進むにつれて増えていくが、PAdeCS 水路で pH が上昇すると、石灰石の溶解に伴って坑廃水中に供給された HCO₃⁻ が反応し再沈殿する。この反応は以下の式 (4) で示される。

この際、Mg も同様に炭酸塩鉱物（苦灰石）として沈殿することから、PAdeCS 水路においては Mg 濃度も低減する。K や Na の濃度変化は確認されなかった。溶存シリカは、PAdeCS 水路の前半部で Zn のケイ酸塩鉱物 (Zn₂SiO₄) として沈殿した。

次に、有害金属元素濃度の挙動を確認する。Pb および Cu は石灰路でその大部分が炭酸塩鉱物である白鉛鉱 (cerussite: PbCO₃) およびクジャク石 (malachite: Cu₂(CO₃)(OH)₂) として沈殿除去さ

Fig. 2 pH distribution of the treated AMD from 11 mines ((A)–(K)) in Japan within the combined channel of limestone and PAdeCS calculated by reactive transport modeling (X1t).

Fig. 3 Harmful elements' (Cd, Cu, Zn, and Pb) concentration distribution of the treated AMD from 11 mines ((A)-(K)) in Japan within the combined channel of limestone and PAdeCS calculated by reactive transport modeling (X1t).

Fig. 4 The effect of temperature on the neutralization reaction progress within the combined channel of limestone and PAdeCS.

(I) and (III) show the calculated pH and harmful elements' (Cd, Cu, Zn, and Pb) concentration results at 12°C and (II) and (IV) show the results at 24°C.

れる。PAdeCS 床水路では Cu の残量が酸化物として沈殿する。Zn や Cd は、PAdeCS 水路の前半部で、石灰路から供給された HCO_3^- との反応により、菱亜鉛鉱 (smithsonite: ZnCO_3)、菱カドミウム鉱 (otavite: CdCO_3) として沈殿除去される。また、Zn は溶存シリカとの反応により Zn_2SiO_4 として沈殿するほか、一部は酸化物としても沈殿する。また、石灰石・苦灰石の生成によって坑廃水中の HCO_3^- が枯渇すると、Cd は水酸化物 ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) としても沈殿することが予測された。これらの元素は中和処理によって十分に除去されることが明らかとなったが、As についてはその一部が酸化物として沈殿するだけで有意な濃度低下は確認されなかった。そのため、As は中和処理ではなく、鉄系吸着材などの利用といった異なる手法での除去を検討する必要がある。

4・2 坑廃水温度の影響

Fig. 4 に、反応温度を 12°C および 24°C に変化させた場合の、A 鉱山の坑廃水処理予測結果を示す。18°C の条件では、3 時間経過時の開放型石灰路出口 pH は 6.40 だったが (Fig. 2 (A)), 12°C では 6.06, 24°C では 6.74 と、温度の上昇に伴い明瞭に pH も上昇していることが分かる (Fig. 4 (I)–(II))。また、有害金属元素挙動も変化しており、上記のような pH 分布の変化に伴い温度が高いほど元素濃度の低減も早く進むことが示されている。特に Pb, Cu については 18°C–24°C では石灰石床水路のみで一貫排水基準値を下回っていたものが、12°C では基準を満たすことができていない。逆に 24°C では、基準値には至っていないものの Zn, Cd も炭酸塩鉱物 (菱亜鉛鉱, 菱カドミウム鉱) として沈殿除去が進み、石灰路でも有意な濃度低下が確認された。PAdeCS 水路ではさらに大きな変動が確認されており、水路出口における pH は 12°C で 8.01, 18°C で 12.06, 24°C で 12.35 と変化する (Fig. 2 (A), Fig. 4 (I)–(II))。これは PAdeCS の主要構成鉱物であるポートラングライト溶解速度定数が、12°C で $2.295 \times 10^{-9} [\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}]$, 18°C で $1.030 \times 10^{-8} [\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}]$, 24°C で $4.347 \times 10^{-8} [\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}]$ と、極めて大きく変動することに起因する。12°C の温度条件では 18°C の 1/4 程度、24°C の 1/20 程度となっており、これを反映して十分に pH が上昇せず、Zn, Cd は排水基準値を下回らなかった (Fig. 4 (III))。鉱山

の現場においても 12–24°C 程度の気温・水温の変化は十分に想定される。本シミュレーションから、周辺環境の温度が坑廃水処理の結果に鋭敏に影響することが明らかとなった。そのため現場では、坑廃水取水部と水路までを物理的に近づけることで外気との接触による温度低下を防止する、日当たりの良い場所を選定するなど、水温を高く維持するための処置が非常に重要となる。

4・3 酸素供給速度の影響

上記のシミュレーションでは、空気 (酸素分圧 0.2 気圧) との接触面から $2.5 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2/\text{s}$ の速度で酸素が供給されると仮定した。酸素の供給速度は、石灰路、PAdeCS 水路のいずれでも pH 挙動に大きな影響は及ぼさないが、Mn 挙動には強く影響した。酸素供給速度を 1/10 倍および 10 倍にしたケースの、Mn 濃度、溶存酸素量のシミュレーション結果を Fig. 5 に示す。石灰路の 0–4m までの変化から、Mn 濃度低下は系内への酸素供給速度に依存していることが分かる。つまり、酸素供給速度が速いほど Mn の沈殿が進みやすく、Mn は主に 4 価の軟マンガン鉱 (pyrolusite: MnO_2) として除去されることが予測された。一方、PAdeCS 水路では酸素供給速度と関係なく Mn の沈殿が進行しており、事実、軟マンガン鉱に加え 2–3 価の Mn を含むハウスマン鉱 (hausmannite: $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$) などとしても沈殿除去されることが示された。ただし、実地においては酸化的な環境で直ちに Mn の酸化が進むわけではなく³²⁻³³⁾、Mn の酸化速度を考慮する必要があるため石灰路における Mn 除去は予測よりも進行しにくい可能性が高い。

4・4 初期坑廃水組成の影響

3・2 節にも記載した通り、いずれの坑廃水組成でも、Pb, Cu は開放型石灰路で除去される。また、Zn, Cd は基本的には PAdeCS による処置が必要となる。しかし、初期坑廃水の pH が 6 程度と高い鉱山 (D 鉱山, F 鉱山) については、石灰路で pH が 7 を超え菱亜鉛鉱が沈殿するため、その組成によっては PAdeCS の処置を必要としないケースも想定される。

初期坑廃水組成の違いによって、大きな変化が見られたのが、PAdeCS 水路中における pH 上昇の形態である。例えば、H 鉱山

Fig. 5 The effect of oxygen dissolution rate on the Mn concentration within the combined channel of limestone and PAdeCS.

(I) and (II) show the Mn and the aqueous O₂ concentration distribution within the channel under the oxygen dissolution rate of 2.5×10^{-11} mol/cm²/s (shown as 1/10 in the figure), 2.5×10^{-10} mol/cm²/s (shown as 1), and 2.5×10^{-9} mol/cm²/s (shown as 10).

Fig. 6 Flowchart for selecting the appropriate passive treatment method based on the water chemistry.

ではPAdeCSの1区画目(12–13 m)で9.93, 2区画目(13–14 m)で11.46までpHが上昇しているのに対し, K 鉱山ではそれぞれ6.75, 6.99と, K 鉱山の坑廃水はpHが上昇しにくいことが分かる(Fig. 2 (H), (J))。これは, 溶存元素量の大小によって説明される。K 鉱山の坑廃水は硫酸イオンを1180mg/L含有しており, 中性領域ではこれと釣り合う量の陽イオンが含まれる。式(4)にも記載した通り, PAdeCS水路ではpHの上昇に伴い炭酸塩鉱物の沈殿が生じるが, この沈殿生成反応はプロトンを放出するため, pH上昇に対する強いバッファーとなる。そのため, 初期pHが低い, もしくは硫酸イオン濃度の高い坑廃水は強いバッファー効果を持つことから, 水路設計(滞留時間や中和剤充填率)に際して考慮すべき条件となる。

4・5 パッシブトリートメント適用に向けたフローチャート作成

本研究で実施した中和試験および複合水路における坑廃水中和シミュレーションの結果から, 坑廃水組成を判断基準として最適なパッシブトリートメント手法の選定が可能となるフローチャートを作成した(Fig. 6)。このようなフローチャートは, Ziemkiewicz et al. (2003) や Skousen et al. (2017) が米国や欧州の鉱山に導入されたパッシブトリートメントの実績をもとに作成したものであるが, 本研究ではZiemkiewicz et al. (2003)を改訂する形で作成した(以下, 従来案と記載)^{17, 34)}。従来案では, 坑廃水のMn, Al, Fe濃度とpHを基準としたアルカリ度・酸度の判定に続いて, 溶存酸素, Fe, Al濃度が1mg/L以上の場合には開放型石灰路, 嫌気性人工湿地, 硫酸還元バイオリアクターといった手法選択となっ

ていたのに対し、本案ではFe濃度を判断基準として1mg/Lを超える場合には全て微生物処理・鉄酸化槽によって鉄濃度を低減させるプロセスを組み込んだ。中和バッチ試験、シミュレーションのいずれにおいても、Feの大部分が初期的に沈殿することが確認され、中和試験ではFeの沈殿物が中和剤表面を被覆しその後の反応を抑制してしまうことが確認された。このような影響を抑制するため、まずFeの優先除去プロセスが必要であると判断した。また、中和処理では十分に除去することのできなかったAsについても、この段階でFeの酸化物や水酸化物との共沈や表面吸着によって除去されることが期待される。事実、鉄系吸着材によるAs除去の有効性については、筆者らの研究グループによる先行研究を含めて確認されており、As/Feモル比が0.21以下の条件で十分な除去が認められる実験結果が得られている³⁵⁻⁴²⁾。Feの除去後、石灰石を利用する中和プロセス（開放型石灰路、石灰添加型好気性湿地）に導入する。さらにここで排水基準値を満たさなかったものは、追加処理として本研究で検討した開放型アルカリ路（PAdeCS等の強アルカリ物質を用いた水路）、Mn負荷の高いものについてはMn酸化菌や浸透型湿地、流量の少ないものは硫酸還元バイオリアクターや腐葉土による吸着を利用することで、有害金属元素の除去が達成されと考えられる。

5. 結 論

本研究では、パッシブトリートメントの有効な手法と目される開放型石灰路に高アルカリ材料であるPAdeCSの水路を組み合わせた複合水路による有害金属元素除去の手法検討を行った。中和バッチ試験の結果から、各構成鉱物の反応比表面積を決定し、この数字を用いて1Dの反応移送シミュレーションを実施した。一連のシミュレーション結果から、Pb、Cuについては開放型石灰路のみの処理で十分に低減可能であること、Zn、CdについてはPAdeCSによる追加処理が必要となることが明らかになった。また、このような中和処理に対しては温度が極めて大きな影響を持つため、現場での運用に際しては温度を高く保つ処置が必須となるであろうことが明らかになった。このほか、初期坑廃水組成によって炭酸塩鉱物沈殿によるバッファが効きPAdeCS水路でのpH挙動が変わることを示した。最後に、中和試験やシミュレーションの結果を基に、Feの優先除去、石灰石の利用による中和処理、追加処理、という3段階からなるパッシブトリートメント手法選択のための新たなフローチャートを提案した。このフローチャートを基に、各鉱山の坑廃水の水質水量や使用可能な周辺用地面積に応じて、最適なパッシブトリートメント技術選択の事前検討が可能になると考えられる。

謝辞 本研究は、経済産業省委託業務「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」の一環として実施した。

References

- 1) T. Nozaki, K. Fujinaga and Y. Kato: J. Geol. Soc. Japan, **124**(2018), 995-1020.
- 2) M. Yamashina, S. Ogasawara and T. OGATA: Journal of MMIJ, **83**(1967), 1746-1751.
- 3) S. Saito: Annals of the Tohoku Geographical Association, **24**(1972), 154-162.
- 4) E. Uchida, T. Nakano: Chikyukagaku, **52**(2018), 149-169.
- 5) H. Imai: Mining Geology, **17**(1967), 69-70.
- 6) R. Yamada and T. Yoshida: **119**(Supplement)(2013), S168-S179.
- 7) T. Nozaki, K. Hatsuya, A. Yamaguchi: Shigen-Chishitsu, **60**(2010), 239-243.
- 8) B.A. Kimball, E. Callender and E.V. Axtmann: Appl. Geochem., **10**(1995), 285-306.
- 9) N.F. Gray: Environ. Geol., **30**(1997) 62-71.
- 10) A. Akcil and S. Koldas: J. Clean. Prod., **14**(2006), 1139-1145.
- 11) G.S. Simate and S. Ndlovu: J. Environ. Chem. Eng. **2**(2014), 1785-1803.
- 12) C. Tokoro, T. Kato: Chikyukagaku, **54**(2020), 5-14.
- 13) J. Taylor, S. Pape and N. Murphy: Fifth Australian workshop on acid drainage (Vol. 2931) (Fremantle, Australia, 2005, August), 1p-49p.
- 14) F. Fu and Q. Wang: J. Environ. Manage., **92**(2011) 407-418.
- 15) C. Tokoro: Chemistry & Education, **62**(2014), 190-191.
- 16) D.B. Johnson and K.B. Hallberg: Sci. Total Environ., **338**(2005) 3-14.
- 17) J. Skousen, C.E. Zipper, A. Rose, P.F. Ziemkiewicz, R. Nairn, L.M. McDonald and R.L. Kleinmann: Mine Water Environ., **36**(2017) 133-153.
- 18) P.F. Ziemkiewicz, J.G. Skousen, D.L. Brant, P.L. Sterner and R.J. Lovett: J. Environ. Qual., **26**(1997), 1017-1024.
- 19) P.F. Ziemkiewicz, J.G. Skousen and J. Simmons: Mine Water Environ., **22**(2003), 118-129.
- 20) A. Alcolea, M. Vázquez, A. Caparrós, I. Ibarra, C. García, R. Linares and R. Rodríguez: Miner. Eng., **26**(2012), 86-98.
- 21) C.E. Zipper and J.G. Skousen: Mine Water Environ., **29**(2010), 135-143.
- 22) W. Sandlin, J. Langman and J. Moberly: Int. J. Min. Reclam. Environ., **35**(2021), 34-47.
- 23) A. Iizuka, T. Sasaki, T. Hongo, M. Honma, Y. Hayakawa, A. Yamasaki and Y. Yanagisawa: Ind. Eng. Chem. Res., **51**(2012), 11266-11273.
- 24) C.M. Bethke, B. Farrell and M. Sharifi: GWB Essentials Guide, (Aqueous Solutions, LLC, Champaign, IL, 2021), 203p.
- 25) E.H. Oelkers, J. Schott and J.L. Devidal: Geochim. Cosmochim. Acta, **58**(1994), 2011-2024.
- 26) N. Shikazono, Y. Okuyama, T. Umemura and H. Kashiwagi: Journal of MMIJ, **130**(2014), 396-403.
- 27) J.L. Palandri and Y.K. Kharaka: A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling, (Geological Survey Menlo Park, CA, 2004), 64p.
- 28) L.E.I. Chou, R.M. Garrels and R. Wollast: Chem. Geol., **78**(1989), 269-282.
- 29) A. Raoof, H.M. Nick, T.K.T. Wolterbeek and C.J. Spiers: Int. J. Greenh. Gas Control, **11**(2012), S67-S77.
- 30) C.B. Tabelin, T. Igarashi, M. Villacorte-Tabelin, I. Park, E.M. Opiso, M. Ito and N. Hiroyoshi: Sci. Total Environ., **645**(2018), 1522-1553.
- 31) S. Bortnikova, O. Gaskova, N. Yurkevich, O. Saeva and N. Abrosimova: **10**(2020), 867.
- 32) J.J. Morgan: Geochim. Cosmochim. Acta, **69**(2005), 35-48.
- 33) P.J. von Langen, K.S. Johnson, K.H. Coale and V.A. Elrod: Geochim. Cosmochim. Acta, **61**(1997), 4945-4954.
- 34) P.F. Ziemkiewicz, J.G. Skousen and J. Simmons: **22**(2003), 118-129.
- 35) O.S. Thirunavukkarasu, T. Viraraghavan and K.S. Subramanian: Water Qual. Res. J., **36**(2001), 55-70.
- 36) W.R. Richmond, M. Loan, J. Morton and G.M. Parkinson: Environ. Sci. Technol., **38**(2004), 2368-2372.
- 37) D. Haraguch, C. Tokoro, Y. Oda and S. Owada: J. Chem. Eng. Jpn., **46**(2013), 173-180.
- 38) D. Haraguchi, C. Tokoro, S. Owada, S. Izawa: Journal of MMIJ, **129**(2013), 158-164.
- 39) Y.O. Zubair, S. Fuchida and C. Tokoro: ACS Appl. Mater. Interfaces, **12**(2020), 49755-49767.
- 40) C. Tokoro, M. Kadokura and T. Kato: Adv. Powder Technol., **31**(2020), 859-866.
- 41) C. Tokoro and T. Kato: Adv. Powder Technol., **32**(2021), 1943-1950.
- 42) Y. Takaya, M. Kadokura, T. Kato and C. Tokoro: J. Environ. Chem. Eng., **9**(2021), 105819.