

鉱害防止に関する国際学会IMWA2016参加報告

JOGMEC 金属資源技術研究所
主任研究員

金属環境事業部
調査技術課

濱井 昂弥
三浦 貴生

はじめに

2016年7月11～15日、ドイツ・ライプツィヒにて開催された鉱害防止に関する国際学会「International Mine Water Association (IMWA) 2016」に参加し、坑廃水処理技術開発に関する世界の取り組みや関連技術動向を始めとした情報収集を行った。

今年度は開催地のドイツを中心に米国、カナダ、イギリス、中国、韓国、南ア、フィンランド、フランスなどの国々から、大学教授、学生、環境コンサルタント会社、公的機関関係者など340名が参加し、合計約170の講演が行われた。

講演テーマは主に、河川に坑廃水が混入した際の影響評価、露天掘り鉱山跡に形成するpit lakeの処理、バイオテクノロジー、坑廃水からの有価物回収、リスクアセスメント、微生物学などであるが、中でも新たな動向として、坑廃水からの有価物回収にスポットがあてられていたことが特徴である。自然力活用型坑廃水処理技術については、概念的な内容の講演が多かったものの、南アやドイツなどの研究者からは具体的な試験の結果が報告された。

本稿では、本学会における講演内容および配布資料等に基づき、海外における坑廃水処理技術の考え方や、技術開発動向について紹介する。なお、本稿概要については、カレント・トピックスNo.16-31号にて報告済みであるが、ここでは反応式等を含め詳細を紹介する。

1. 硫酸還元菌を用いたバイオリアクターの寿命推定 (Sulfate Reducing Bioreactor Longevity Estimates based on Substrate Characterization and Initial Carbon Release)

コロラド鉱山大学:Linda Figueroa, Lee Landkamer,
Dina Drennan, Jonathan Sharp
フリーポート・マクモラン: Iisu Lee

背景

金属鉱床中に含まれる硫化鉱物は酸化的环境下で天水や地下水と接触し、分解されて硫酸を生成する。このようにして形成された坑廃水には金属、半金属、硫酸イオンなどが含まれており、そのまま放流すると周辺環境に悪影響を与えるため、一般的には中和剤等を用いた中和処理が行われている。

坑廃水処理技術の一つとして、硫酸還元菌を用いた処理方法がある。この方法で形成する金属硫化物は中和処理による賸物よりも体積が小さいため、中和処理の代替として適用することができれば中和賸物量の削減効果が期待できる。また、生物学的な硫酸還元を利用した坑廃水処理はメンテナンス頻度が少なく済み、運用が容易であることから、遠隔地でアクセスの悪い休廃止鉱山において長期的な処理を行うのに適している。

目的・課題

硫酸還元菌は従属栄養細菌であるため、硫酸還元反応を利用した効率的な坑廃水処理を行うには適切な有機物を利用して硫酸還元菌が利用できる低分子有機物(電子供与体)を供給する必要がある。これまでの研究では干草、ウッドチップ、おがくず、アルファルファ、牛糞、クルミ殻、穀物わらといった有機物が用いられてきたが、これらの有機物は生物学的利用能が低く、分解速度も小さいため、生物学的な坑廃水処理の効率や処理速度の制限要因となっていた。

現段階で実用化されている生物学的なパッシブ坑廃水処理システムの数はいまだ限られており、それらの設計は短期間のブラックボックス的な試験に基づいているものが多い。

講演者は、硫酸還元バイオリアクターで使用する有機物基質の特性に関して有効な設計指針に係る知見が欠けており、一般的に硫酸還元反応に伴う炭素放出量の推定に基づいて推定されているバイオリアクターの寿命は不確実性が高いことを指摘した。

有機物基質の特性と炭素放出量を関連付けること

おことわり：本レポートの内容は、必ずしも独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構としての見解を示すものではありません。正確な情報をお届けするよう最大限の努力を行っておりますが、本レポートの内容に誤りがある可能性もあります。本レポートに基づきとられた行動の帰結につき、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構及びレポート執筆者は何らの責めを負いかねます。なお、本資料の図表類等を引用等する場合には、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構資料からの引用であることを明示していただきますようお願い申し上げます。

がバイオリアクターの設計指針を改善する第一歩となることから、講演者らは次の試験を実施した。

試験方法

3本のポリエチレン製18Lカラムにそれぞれウッドチップ（ボンデローサマツ）、おがくず（マツ）、アルファルファ乾草およびアルカリ源として石灰石を重量比70：30で詰め、pH6、亜鉛170mg/L、硫酸イオン5,000mg/Lの坑廃水を0.4L/dayの初期通水速度（試験中に0.1～1.6L/dayに変動）で500日間処理した。各有機物の組成を化学抽出により分析し、基質から放出された炭素量を処理後水の炭素濃度、流量および硫酸還元を用いられた推定炭素量から計算した。

試験結果・考察

カラム（処理）の寿命は炭素流出量に影響されており、全てのカラムについて生物が利用可能な炭素量の半分が試験開始後1.2年で利用される、あるいは流出した。

硫酸還元バイオリアクターによる金属処理の寿命は、生分解性有機物の添加量、有機物からの炭素放出速度、および微生物群による炭素利用速度に依存している。

この試験結果に基づくと、バイオリアクターの寿命を数十年といったオーダーで想定するのは楽観的過ぎると思われる。控えめに推定された硫酸還元バイオリアクターの寿命は2～5年程度と推測された。

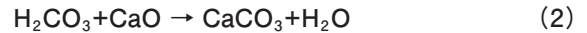
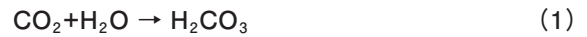
2. 坑廃水処理における複雑なCO₂の挙動 (The Complicated role of CO₂ in mine water treatment)

Hedin Environmental : Robert S Hedin and Benjamin C Hedin

概要

石炭鉱山で発生する金属や硫酸イオンを含む坑廃

水は、一般的に高濃度のCO₂を含んでおり、このCO₂は坑廃水処理システムへ集水される間に脱ガス・沈殿する、あるいは炭酸(H₂CO₃)・重炭酸イオン(HCO₃⁻)・炭酸イオン(CO₃²⁻)として処理後水に残存する。このため、生石灰や消石灰を用いた中和処理システムでは高濃度のカルシウムイオンを生成し、中和によりpHが上昇すると大量の方解石が沈殿する。坑廃水の中和処理時に方解石が形成すると、中和処理の効率が悪くなり、発生する中和産物の量も増加する。



Means et al. (2016) は、北アパラチア炭鉱地域にある中和処理場の多くは非効率的な処理が行われており、カルシウム系薬剤の29～58%が方解石の形成により消費されていることを明らかにした(図1)。最近の研究では、ペンシルベニアにある坑廃水処理施設で発生した中和産物の化学組成を分析した結果、54%が方解石であった(Trout Unlimited, 2016)。

CO₂濃度は坑廃水処理において重要な要素である。高いCO₂濃度を持つ坑廃水ではCO₂のバッファー効果である(4)式により、一般的にpHが5.5～6.5に保たれるが、このpH領域では第一鉄やマンガンイオンの酸化速度は小さい。



方解石の形成は中和処理の副反応であり、処理コスト増加の原因となっている。これを回避するにはカルシウムを含まない薬剤を用いるか、処理水中のCO₂を除去する必要がある。

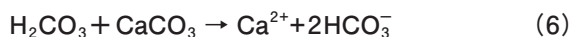
一方、CO₂による利点も存在する。多くのパッシブトリートメントシステムでは石灰石をアルカリ度形成

Site	Treatment Chemical	Avg. Daily Chemical Dose Rate	Iron Removal	Calcite Formation	Hydroxylation Reactions
Mathies	NaOH	122 gal/day	50%	4.3%	45.7%
Banning	CaOH ₂	3.7 tons	9%	58%	33%
Russellton	CaOH ₂	1 ton	14%	31%	55%
Lancashire	CaOH ₂	5 tons	36%	29%	35%
Clyde	CaO	8 tons	25%	50%	25%

図1 各坑廃水処理場における中和剤と形成する方解石の割合

(出典：Means et al., "Treatment plant optimization and cost reduction strategies at selected bankruptcy mine sites in Pennsylvania" (2016) より引用)

の手段としているが、(6)式によりCO₂は石灰石の分解を促進するため、より高いアルカリ度を得ることができる。



試験方法

講演者はCO₂による石灰石分解の効果を確認するため、CO₂濃度の異なる坑廃水を用いて石灰石が生成するアルカリ度(CaCO₃換算)を測定した。アルカリ度の形成はAlkast(140mLのシリンジに120gの石灰石(90% CaCO₃)を封入したもの。このシリンジに濾過した試料を吸引して所定時間静置する)を用いて行われ、試料のpH、温度、電気伝導度を測定した。

また、2種類の坑廃水を用い、石灰石と接触する前にCO₂を脱ガスする試験を実施し、石灰石との接触によるアルカリ度の増加量を測定した。

研究事例

Woodlandパッシブトリートメントシステムは米国ペンシルベニア州ピッツバーグ植物園内に造成され、2013年4月から稼動している。このシステムは409百万tの石灰石床と調整槽、貯水槽で構成され、アルミニウムを含んだ坑廃水を処理している。坑内水の発生源から処理システムまでの導水路は埋設されており、坑内水は大気と接触しない状態で導水されている。

Fall Brook南部および北部パッシブトリートメントシステムは米国ペンシルベニア州プロスバーグ近郊に位置し、2015年11月より炭鉱坑内水を処理している。南部システムは9,091百万tの石灰石床3系統、および2つの調整池から構成される。南部システムでは土地の権利上の問題により発生源で坑内水を集水できないため、50mほど岩場の急な水路を流下した地点から石灰石床に導入されており、坑内水は曝気された状態になっている。

北部システムは1,680百万tの石灰石床1系統、および1つの調整池から構成される。北部システムは地下で坑廃水を集水し、曝気を最小限に抑えて石灰石床に導入される。

WoodlandsおよびFall Brook北部システムでは坑廃水がそのまま用いられている一方、Fall Brook南部シ

ステムでは曝気された状態の坑廃水が処理されている。Woodlandsの坑内水を大気と平衡に置いてからアルカリ度を測定した場合、新鮮な坑廃水に対してアルカリ度が40%低下した。一方、Fall Brook南部坑内水を発生源で採取した場合、曝気後の同坑内水に比べてアルカリ度は80~110%高い値が得られた。

ペンシルベニア州Elk Countryに建設されたHollywood坑廃水処理場では酸性の坑廃水を石灰石中和している。坑廃水は中和前に激しく曝気されてCO₂が脱離するため、スラッジ中の方解石生成量は10%に過ぎない。一方、付近の2箇所の石灰石中和処理場においても類似の坑廃水を処理しているが、これらの処理場では曝気を行っていないため、スラッジ中の方解石は40~70%に達する。

CO₂の利点

CO₂がもたらす効果について、石灰石を用いるようなパッシブトリートメントシステムの場合、有利な点も存在する。CO₂は石灰石の溶解を促進するため、高濃度のCO₂を含有する坑廃水では石灰石によるアルカリ度を生成しやすい。

石灰石の馴養試験の結果、CO₂を含む坑廃水は、CO₂を含まない坑廃水に比べて93~109mg/L高いアルカリ度を生成した。石灰石を用いて坑廃水を処理し、可能な限り多くのアルカリ度を生成したい場合はCO₂を坑廃水から脱ガスさせない方法が有効である。

一方、アルカリ度を高めることが処理の優先事項でない場合、過剰なアルカリ度の形成を防ぐため、現在は石灰石の量を減らすか、石灰石との接触時間を短縮することで解決している。しかしながらこれらの方法では坑廃水の流量が増加した場合や、石灰石が溶解して量が減少した際、処理に必要なアルカリ度が不足することになる。

ペンシルベニア州の石炭地域では、鉄を100mg/L以上含んだ酸性坑廃水が石灰石を用いたパッシブシステムによって処理されている。このシステムでは石灰石による前中和を行った後に坑廃水の酸化および沈殿分離が行われる。CO₂濃度を石灰石中和処理時に可能な限り高く保つことで、アルカリ度の生成を促進する一方、鉄の酸化沈殿を防ぐことができる。次に酸化池で鉄を酸化させ、CO₂を坑廃水中から脱ガスすることによりpHを上昇させて処理を行う。

表1 Woodlands、Fall Brook南部および北部システムにおける処理原水の水質

	flow	pH	Alk	Acid	Fe	Al	Mn	SO4
	L/min		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Woodlands	30	3.2	0	143	0.6	16.3	0.8	474
Fall Brook South	3,125	3.5	0	89	0.6	10.6	13.2	360
Fall Brook North	512	3.5	0	67	2.7	11.5	9.4	213

(出典：IMWA2016論文集より引用)

結論

上述のとおり、CO₂はpHのバッファーとして働くため、坑廃水のpHは6.5未満に抑えられる。このpH条件では坑廃水に含まれる第一鉄やマンガンイオンの酸化速度は小さい。

また、CO₂の取り扱い方は坑廃水処理技術により異なる。石灰中和処理を行う場合は方解石の形成により中和効率が低下するため、CO₂は中和前に取り除くことが望ましい。一方、石灰石を用いるパッシブトリートメントでCO₂が石灰石の溶解を促進する場合、CO₂は脱ガスさせずに利用することで処理の効率を上げることができる。

3. バイオレメディエーションによる酸性坑廃水のセミ・パッシブ処理試験 (Development of a pilot-scale semi-passive system for the bioremediation of ARD)

The Moss Group、ケープタウン大学：Rob van Hille, Geoff Moss

ケープタウン大学：Neehal Mooruth, Tynan Marais, Susan Harrison

ウィットウォーターズランド大学：Nikhil Naidoo

アングロアメリカン：Ritva Muhlbauer

背景

南アでは鉱業活動により発生した酸性坑廃水が地表水や地下水を汚染し、周辺環境、農業や地域住民の健康に深刻な問題を与えている。気候、地形、鉱床の規模、人口分布の特徴から、南アの鉱業活動、特に石炭鉱山が与える長期的な影響は他の国々に比べて大きいと指摘されている (McCarthy, 2011)。

地下水等が採掘跡に流れ込むことで、坑内で発生した大量の汚染水は坑内水とよばれる。坑内水は一般に金属濃度が高いえ水量が多く、多くの場合、生物学的な坑廃水処理は困難と考えられている。

天水や地表水がズリ堆積場、尾鉱沈殿池、石炭ズリなどに浸透することで形成される水を浸透水とよぶ。浸透水の発生源は広範な地域に数多く分布し、長期にわたり環境に影響を与え続ける。坑内水に比べて浸透水の方が硫酸還元菌を用いたパッシブトリートメントあるいはセミ・パッシブトリートメントが持続可能な坑廃水処理システムとして適用できると考えられるが、硫酸還元菌を用いた処理は電子供与体(有機物など)を投入するためのコスト、微生物系による処理反応速度、生成した硫化物の処理が課題となり、適用には至っていない。

現在確立しているアクティブな酸性坑廃水の処理方法は、坑廃水の酸化・中和・沈殿・分離である。坑廃水の発生量および含まれている金属の種類やpHといった水質を考慮して適切な処理方法を選定する。坑廃水の中和処理には反応槽以外にも攪拌等の設備が必

要であり、エネルギーコスト、中和剤や凝集剤といった薬剤コストが長期的に必要となることから、持続可能性について疑問が残る (Gazea et al., 1996)。

パッシブトリートメントの種類には嫌気性石灰水路、透過性反応壁、自然湿地・人工湿地、設計作製型 (engineered) 生物学的処理システムなどがある。パッシブトリートメントによる処理は薬剤を使用した処理に比べて処理速度が小さいため、より長い滞留時間を確保する必要がある。よって同じ水量の坑廃水処理を行う場合、パッシブトリートメントではより大きな設備と広い土地が必要となる。

生物を活用した処理方法を用いることで、坑廃水処理コストを抑え、より持続可能な処理を行うことができる可能性がある。酸性坑廃水の生物学的処理には一般的に硫酸還元菌が用いられるが、これは硫酸還元菌が有機炭素分子などの電子供与体を酸化することで硫酸イオンを硫化水素イオンに還元するものである。硫酸イオンが還元されると同時に、重炭酸イオンなどのアルカリ度が生成される。

セミ・パッシブシステム

現在では従来のアクティブ/パッシブトリートメントにおける課題を解決するため、セミ・パッシブシステムあるいは管理型パッシブシステムと呼ばれる方法が開発され、特に南アの研究者たちはこの分野の研究を進めている。統合管理型パッシブ (Integrated Managed Passive: IMPI) プロセスは Pulles Howard と de Lange により開発され、電子供与体としてリグノセルロースを使用しながら高効率の硫酸還元を持続的に行うことを目標としている。この処理ではリグノセルロースの加水分解が律速反応となっており、パッシブシステム内の硫酸還元には5つの段階があることが、リアクターを用いた長期間の試験により判明している (Molwantwa et al., 2010)。

バイオマス保持に関する研究では、カーボンマイクロファイバーは硫酸還元菌の担持マトリックスとして適している (van Hille et al., 2015)。リアクター内の水面には硫黄を含んだバイオフィームが形成されたことから、硫酸還元と硫黄酸化は1つのリアクター内でも同時に生じうる現象であることが確認された。LCFR (Mooruth, 2013) による水力学的な詳細研究の結果、リアクター内の水に乱流混合は生じていないこと、およびリアクター内の大部分は嫌気的環境にあるものの、浮遊バイオフィーム内に局所的な好気環境が形成されていることが判明した。

試験方法

講演者の研究では微生物の保持材として水中にカーボンマイクロファイバーを設置し、硫酸還元に必要な電子供与体は牧草、藻類、厩肥の混合物を別のリアクターで嫌気分解した上で供された。廃水の処理により生成した処理後水中の硫化物イオンは、部分酸化

することで元素硫黄とし、有価物として回収した。

試験結果

本コンセプトに基づいて室内試験を実施した結果、カーボンマイクロファイバーを利用した微生物の効率的な保持により、体積当りの硫酸還元率は攪拌タンク式のリアクターに比べて50%高い値となった。処理原水の硫酸イオン濃度1g/Lのうち90%が硫化物イオンに還元され、処理原水の硫酸イオンのうち70%以上は生成したバイオフィームの中から元素硫黄として回収された。

硫黄の回収

van Hille et al. (査読中)による研究では、処理原水に含まれる硫化物イオン(約250mg/L)は水面からの酸素供給によって酸化され、馴養開始後1時間で急速に低下している。馴養開始後24時間以内には水面全体にバイオフィームが広がることで大気から水中への酸素の供給が妨げられるようになり、水面付近と水中で異なる酸化還元状態が形成された。水面にバイオフィームが形成されると水中は還元的な状態になり、硫酸還元菌が活動を始めることで水中の硫化物イオン濃度は次第に上昇する。硫酸イオンの85~95%が硫酸還元により硫化物イオンへと変化し、ほぼ全ての硫化物イオンがバイオフィーム内で酸化されることで処理後水には硫化物イオンが残らなかった。人工的に曝気することで硫化物の酸化率はさらに上昇させることが可能である(van Hille and Mooruth, 2013)。

おわりに

日本では厳密な水質管理のもと既に坑廃水処理が行われている現場においてパッシブトリートメントを代替手段として検討する一方、海外ではこれから新たに処理を行う現場において坑廃水処理方法を検討することが多い。このような違いはあるものの、講演や研究者との意見交換を通じ、海外の坑廃水処理事業者がいわゆるパッシブトリートメントを坑廃水処理技術における1つの選択肢として検討していることを実感した。また、パッシブトリートメントとアクティブトリートメントの中間に位置するセミ・パッシブトリートメントや、坑廃水処理はパッシブであるが坑廃水の導水にポンプを用いる複合型、バイオリアクターに栄養源(エタノールやプロピオン酸)を直接投入して処理効率を上げる方式など、様々なオプションが提案されている。

これからの坑廃水処理の考え方として、処理方法がパッシブかアクティブかの対立ではなく、自然力を活用しながらその処理場がどこまでアクティブな要素を許容できるか、すなわち現行の処理システムと比較した処理費用と自然力の導入にあたり許容できる設備投資、電力消費、メンテナンス頻度、処理性能の目標などにより様々な組み合わせと選択肢を持つことが必要であると思われた。

また、講演の中では複数の研究者が「坑廃水を資源と考えて有価物を回収する」「硫酸還元菌を用いて硫化水素を発生させ、硫化水素ガスを別のタンクで坑廃水に導入する」といった概念を提示した。現段階では経済的に成り立たないと考えられている坑廃水からの金属回収であるが、嫌気性バイオリアクターと金属硫化物を形成させるリアクターを分離することで金属の回収効率を向上し、将来的には坑廃水処理コストの削減につながる余地があると思われる。

本報告が鉱山と環境管理に関係する方々の参考になれば幸いである。(2016.8.18)

参考文献

- Hedin RS, Watzlaf GR, Nairn RW (1994): Passive treatment of acid mine drainage with limestone. *J. Environ. Qual.* 23: 1338-1345
- Jarvis AP (2006): The role of dissolved CO₂ in governing deep coal mine water quality and determining treatment process selection. In: Barnhisel RI (Ed), 7th ICARD, St. Louis, MO USA: 833-843
- McCarthy TS (2011): The impact of acid mine drainage in South Africa. *SA. J. Sci.* 107 (5/6): 1-7
- Gazea B, Adam K and Kontopoulos (1996): A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Min. Eng.* 9: 23-42
- Means B, Beam R, Charlton D (2016): Treatment plant optimization and cost reduction strategies at selected bankruptcy mine sites in Pennsylvania. In: Proceedings of 37th West Virginia Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown, WV USA
- Molwantwa JB, Coetser SE, Heath R, Pulles W, Bowker M, Rose PD (2010): Monitoring, evaluation and long-term verification of the passive water treatment plant at VCC. Report no, 1623/1/10, WRC, South Africa.
- Mooruth N (2013): PhD thesis, University of Cape Town
- Trout Unlimited (2016): Using mine drainage residuals to reduce extractable phosphorous in dairy manure. Final Report, Pennsylvania Department of Environmental Protection, Harrisburg, PA USA
- van Hille RP, Marais T, Harrison STL (2015): Biomass retention and recycling to enhance sulphate reduction kinetics. Proceedings of the 10th ICARD&IMWA Annual Conference, p. 1159.
- van Hille RP and Mooruth N (2013): Investigation of carbon flux and sulphide oxidation kinetics during passive biotreatment of mine water. Report no. 2139/1/13, WRC, Pretoria, South Africa