

地球化学モデルを活用した休廃止鉱山坑廃水処理技術の検討:

Mn・Cd・Znに着目した最適処理方法の検討

Consideration of AMD treatment techniques using geochemical modeling:  
introduction of optimal removal processes of Mn, Zn, and Cd

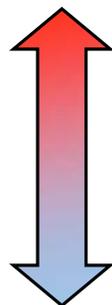
早稲田大学 淵田茂司, 田嶋翔太, 所千晴

国内鉱山の酸性坑廃水処理への対策

坑廃水処理にかかる費用削減を達成するために、現在～将来の環境負荷量変化を把握し、最適な処理方法を選択する必要

高負荷廃水

金属濃度高  
流量大



低負荷廃水

金属濃度低  
流量小

● 発生源対策

- 土木工事による鉱山周辺地下水流系の制御
- 発生源となる鉱石・尾鉱の除去

将来予測モデル

● 高効率な処理法

- 添加薬剤の選択による中和処理最適条件の検討
- 中和処理施設の維持・改良

中和モデル

● 持続可能な処理法(=パッシブトリートメント)

- 石灰石水路や人工湿地を利用
- 植物や微生物等の生物を活用した処理法

中和モデル

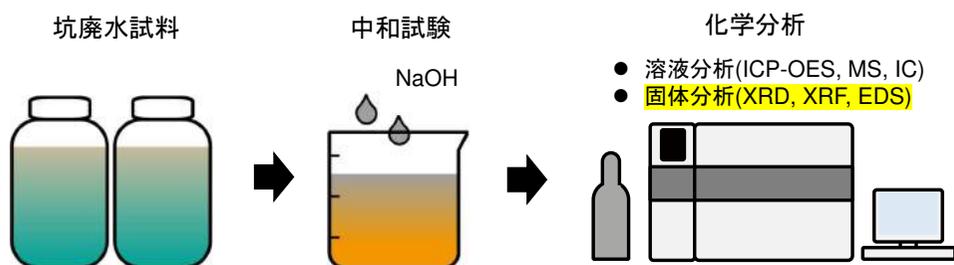
将来予測モデル

● 柔軟な管理(利水点管理等)

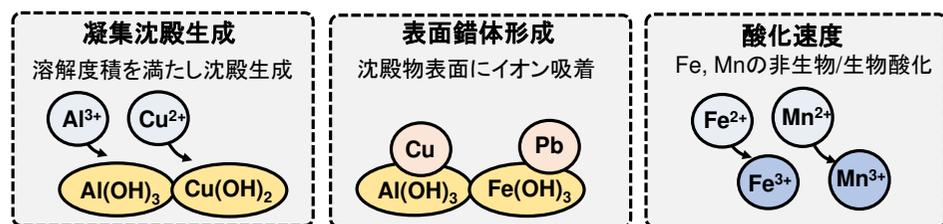
- リスクガバナンスに基づいたリスクコミュニケーション
- そのためのデータ取得

酸性坑廃水処理の中和モデル構築

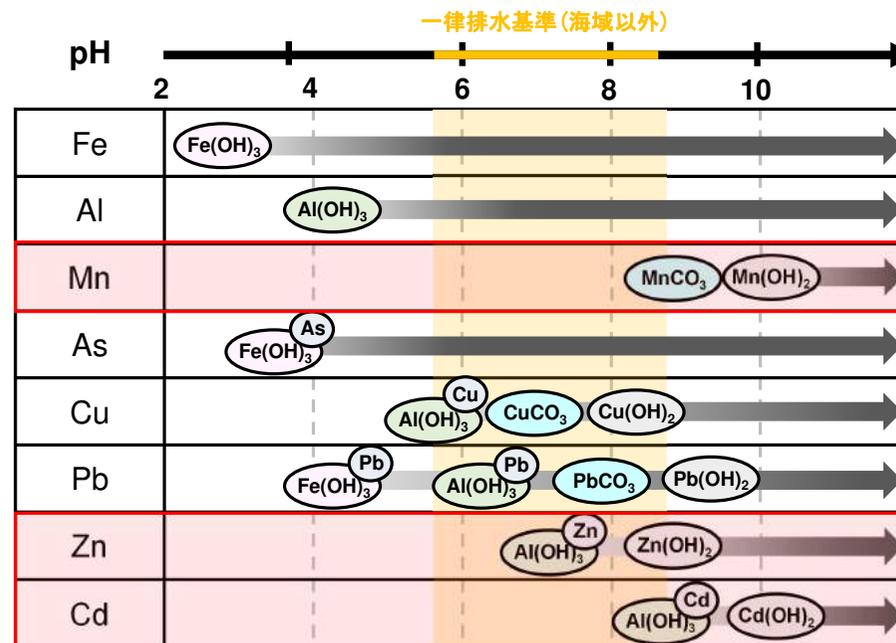
■ 実廃水を使用した中和試験や現場での試料採取



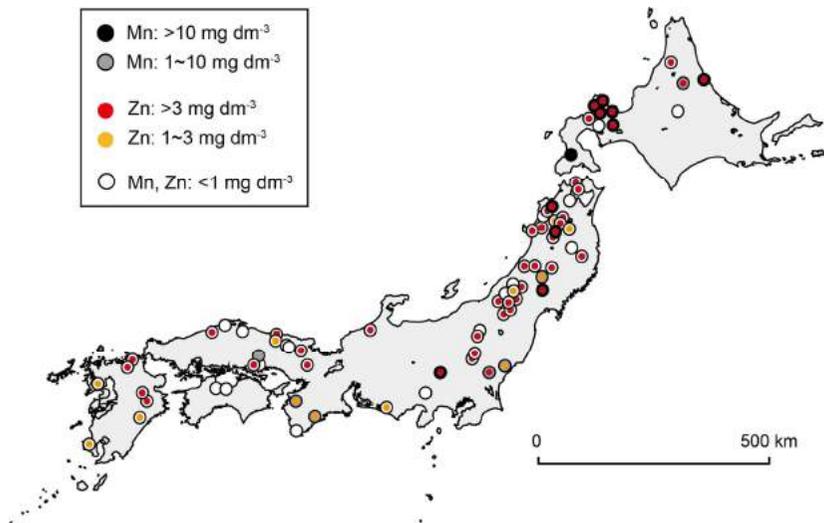
■ PHREEQC(ver.3, USGS)による中和モデル構築



坑廃水の中和における各元素の沈殿挙動



# MnおよびZnを含む坑廃水の分布



一律排水基準値以上のMn(10 mg/L)を含む箇所は比較的少ないが、Znは多くの箇所で基準値(3 mg/L)を超過

## X鉱山を例とした中和モデルの適用

### X鉱山の坑廃水

pH	溶存態濃度 (mg/L)						
	Mn	Fe	Al	Cu	Zn	Cd	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
4.5	38.5	*BD	2.99	0.812	24.2	0.0767	454

淵田 他, 環境資源工学会誌, 2021



### 中和モデルに考慮する沈殿化学種(平衡)

沈殿種	反応式	Log K
Al(OH) <sub>3</sub> (gibbsite)	Al(OH) <sub>3</sub> + 3H <sup>+</sup> ⇌ Al <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	8.11
Fe(OH) <sub>3</sub> (ferrihydrite)	Fe(OH) <sub>3</sub> + 3H <sup>+</sup> ⇌ Fe <sup>3+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	3.19
Pb(OH) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	8.15
Manganite	MnOOH + 3H <sup>+</sup> ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	25.3
Zn(OH) <sub>2</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ Zn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	11.5
Mg(OH) <sub>2</sub> (brucite)	Mg(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ Mg <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	16.8
Cu(OH) <sub>2</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ Cu <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	8.67
Cd(OH) <sub>2</sub>	Cd(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ Cd <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	13.6
Mn(OH) <sub>2</sub> (pyrochroite)	Mn(OH) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	15.2
MnCO <sub>3</sub> (rhodochrosite)*	MnCO <sub>3</sub> ⇌ Mn <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-10.6
PbCO <sub>3</sub> (cerussite)*	PbCO <sub>3</sub> ⇌ Pb <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-13.1
Pb <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (hydrocerussite)*	Pb <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ 3Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-18.8
ZnCO <sub>3</sub> (smithsonite)*	ZnCO <sub>3</sub> ⇌ Zn <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-10.0
ZnCO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O*	ZnCO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O ⇌ Zn <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	-10.3
CdCO <sub>3</sub> (otavite)*	CdCO <sub>3</sub> ⇌ Cd <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-12.0
CuCO <sub>3</sub> *	CuCO <sub>3</sub> ⇌ Cu <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-11.5
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (malachite)*	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> ⇌ 2Cu <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-5.31

## 中和モデルに考慮する表面錯体種

- 水酸化第二鉄に対する表面錯体形成

交換容量: 0.205 [mol / mol-Fe]

	反応種
≡Fe	H <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> , Zn <sup>2+</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Cd <sup>2+</sup> , H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>

- 水酸化アルミニウムに対する表面錯体形成

交換容量: 0.58 [mol / mol-Al]

	反応種
≡Al	H <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> , Zn <sup>2+</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Cd <sup>2+</sup> , H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , K, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

- マンガナイトに対する表面錯体形成

交換容量: 0.205 [mol / mol-Mn]

	反応種
≡Mn	H <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>

8

## 中和モデルに考慮する酸化速度式

- 鉄酸化速度

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = -(k_1 + k_2[\text{OH}^-]^a P_{\text{O}_2})[\text{Fe(II)}]$$

$$k_1 = 2.9 \times 10^{-9}, k_2 = 1.3 \times 10^{12}, a = 2 \quad (\text{Singer and Stumm, 1970})$$

- マンガン酸化速度

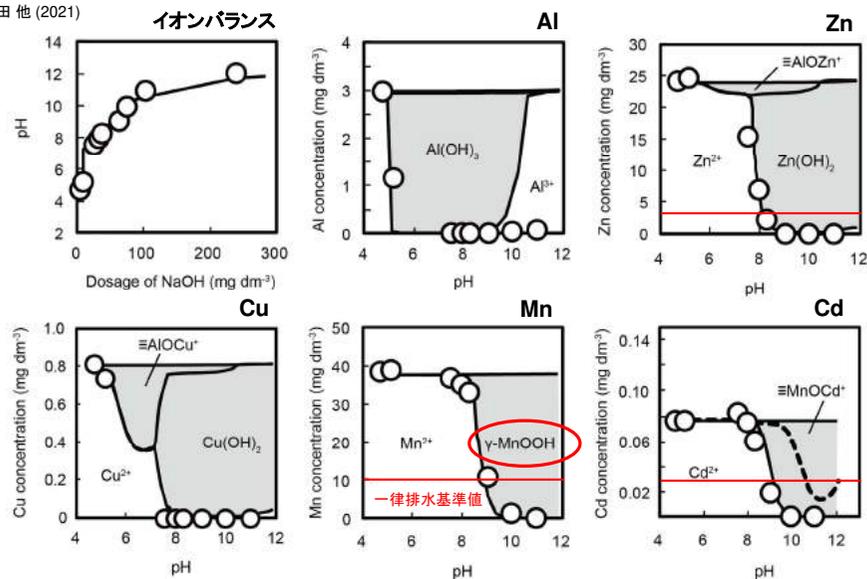
$$\frac{d[\text{Mn(II)}]}{dt} = -(k_3 + k_4[\text{OH}^-] P_{\text{O}_2})[\text{Mn(II)}]$$

$$k_3 = 4.9 \times 10^{-7}, k_4 = 2.1 \times 10^5 \text{ (fitting)}$$

9

## X鉱山を例とした中和モデルの適用

淵田 他 (2021)



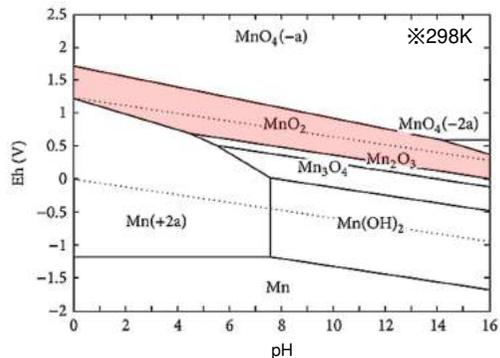
- ZnやCu濃度に対してAl濃度が低いため、一部のみ表面錯体で除去
- CdはMnOOHに対する表面錯体反応を考慮することで実験値と一致

10

## 酸化剤を使用した処理方法の検討

# バーネス鉱 ( $\delta\text{-MnO}_2$ )

## MnのpH-Eh図



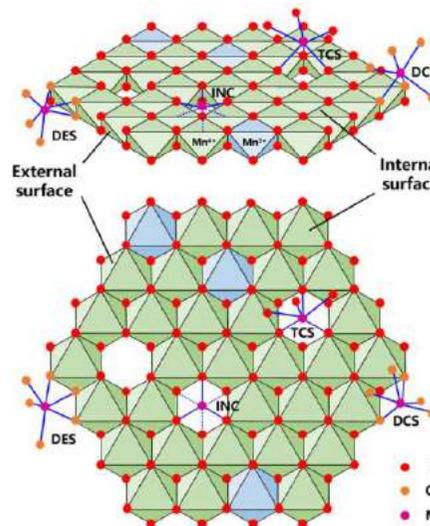
## 鉱山坑口で見られるMn鉱物



$\text{MnO}_2$   
 ・層状構造を持つため比表面積が大きい(>700  $\text{m}^2/\text{g}$ )  
 ※ $\gamma\text{-MnOOH}$  (87  $\text{m}^2/\text{g}$ )に比べて約10倍  
 ・等電点が2-3と低いため、酸性pH領域でも金属除去  
 ・Mn酸化菌の活性によっても生成する

# $\delta\text{-MnO}_2$ 表面における金属元素の収着

$\delta\text{-MnO}_2$ 表面ではTCS, DCS, DES, INCの4サイトで金属イオンとの表面錯体形成が生じる (Li et al., 2020)



- Triple corner sharing (TCS) サイト
- Double corner sharing (DCS) サイト
- Double edge sharing (DES) サイト
- Incorporated within vacancies (INC)

EXAFSの結果をもとに様々な金属元素吸着の選択性を評価

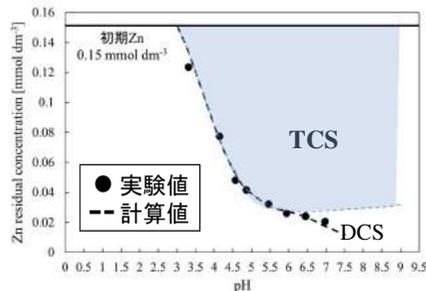


- (TCS) サイト(層間):**  
 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$
- (DCS) サイト(エッジ):**  
 $\text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$

# CD-MUSICによるZn表面錯体モデル

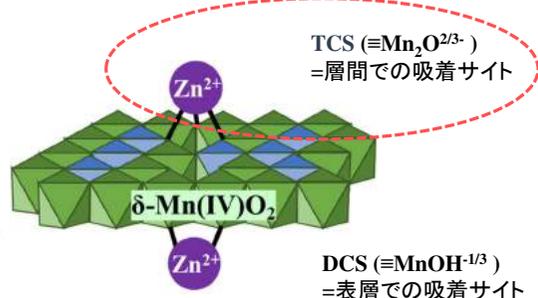
## 電荷分布マルチサイト錯体モデル=CD-MUSIC

Reaction	$\Delta Z_0$	$\Delta Z_1$	$\Delta Z_2$	logK
$2 \equiv \text{MnOH}^{-1/3} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = (\equiv \text{MnOH})_2\text{MnOH}^{+1/3} + \text{H}^+$	0.57	0.43	0	-1.04
$2 \equiv \text{MnOH}^{-1/3} + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = (\equiv \text{MnOH})_2\text{ZnOH}^{+1/3} + \text{H}^+$	0.51	0.49	0	-3.54
$3 \equiv \text{Mn}_2\text{O}^{-2/3} + \text{Mn}^{2+} = (\equiv \text{Mn}_2\text{O})_3\text{Mn}_0$	2	0	0	0.47
$3 \equiv \text{Mn}_2\text{O}^{-2/3} + \text{Zn}^{2+} = (\equiv \text{Mn}_2\text{O})_3\text{Zn}_0$	2	0	0	-0.36



pH3-7における $\text{MnO}_2$ に対するZnの吸着実験結果 (初期Zn濃度=0.15  $\text{mmol dm}^{-3}$ , Zn/Mn=0.125)

TCS:  $7.53 \text{ nm}^2$ ,  $C_1=C_2=2.5 \text{ F m}^{-2}$ , DCS:  $4.95 \text{ nm}^2$ ,  $C=2.0 \text{ F m}^{-2}$

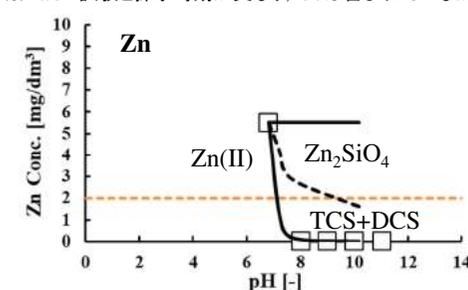
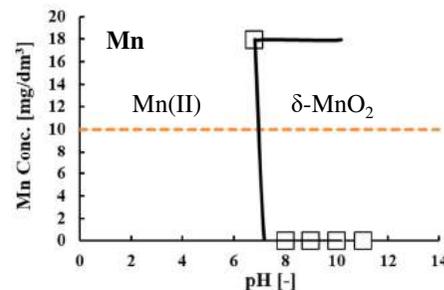


本モデルの結果から、いずれのpH条件においてもZnは主に $\delta\text{-MnO}_2$ 層間のTCSサイトへの内圏錯体生成により除去される機構が説明される

# 酸化剤中和法による試験結果

NaOHに代えて酸化力のあるNaClOを用いて中和試験を実施

※NaOH試験と採水時期が異なり、Cdは含まれていなかった



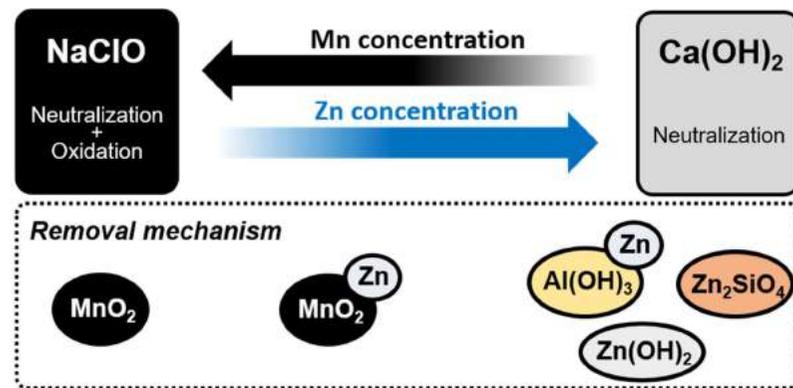
- 沈殿物のエックス線吸収微細構造(XAFS)分析の結果から、Mnの大部分は4価まで酸化され、 $\delta\text{-MnO}_2$ として沈殿
- Znは $\delta\text{-MnO}_2$ への表面錯体により除去 $\Rightarrow$ NaOHではpH 8-9でMnとZnが基準値以下となったが、NaClOではpH 7-8.

発生殿物量を比較すると...

NaOH中和法  $\Rightarrow 0.28 \text{ kg/m}^3 \gg$  NaClO中和法  $\Rightarrow 0.052 \text{ kg/m}^3$

# 中和モデルから予想される最適処理方法のまとめ

※いくつかのMn, Zn含有坑廃水の処理実験結果からまとめたもの



- 大量のFeが含まれている坑廃水を酸化剤で処理する場合、より効果的にMnを酸化させるために事前中和でFeを除去する必要  
⇒NaClOを使用する場合、酸性条件でClガス発生の可能性もある
- Zn (Cd) 濃度とMn濃度が低い場合、MnO<sub>2</sub> 添加法が有効な場合もある

# パッシブトリートメント処理力評価への利用

## 本庫鉱山の概要

### ■ 本庫鉱山の坑廃水

平均水量: 0.21 m<sup>3</sup>/min 濃度: mg/L

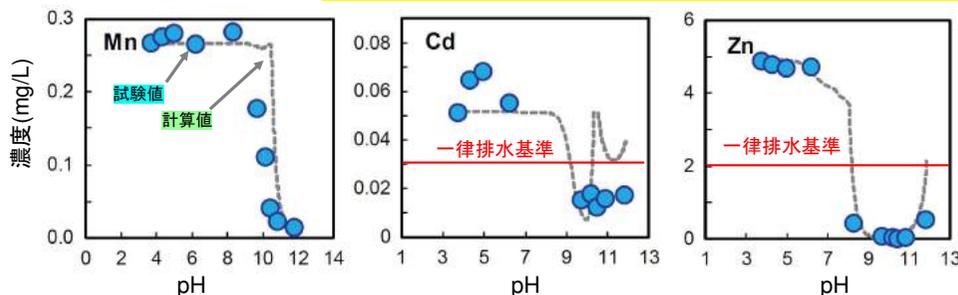
pH	Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	SO <sub>4</sub>
3.7	0.23	2.9	0.19	4.8	0.05	90



- 銅, 亜鉛, 鉛などが採掘対象
- 1967年に閉山後、中和処理施設で坑廃水が処理されている

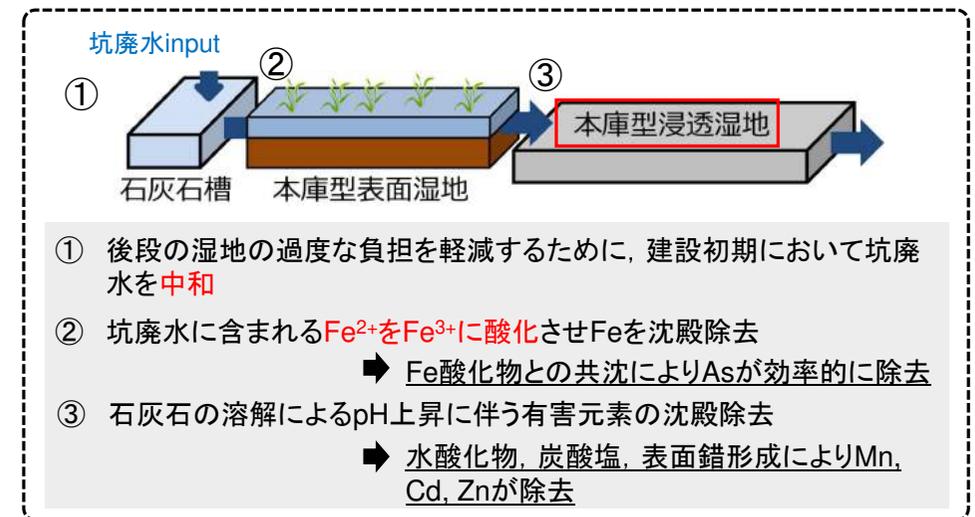
### ■ 坑廃水の中和モデル

Cd, Znを確実に処理するにはpH 9~10にする必要



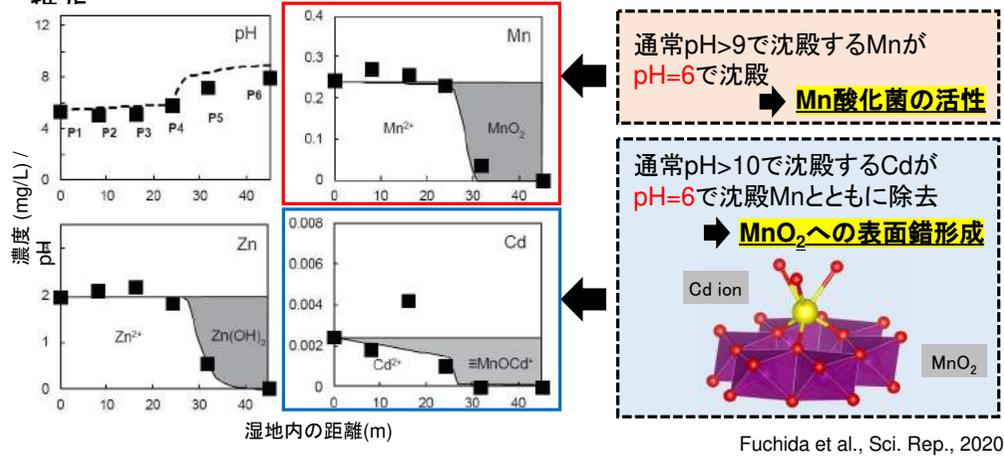
## 本庫鉱山に導入されたパッシブトリートメント

本庫鉱山で試験導入された人工湿地(浸透流)を対象に、現地調査で得られた湿地内の各元素挙動を調査



- ① 後段の湿地の過度な負担を軽減するために、建設初期において坑廃水を中和
- ② 坑廃水に含まれるFe<sup>2+</sup>をFe<sup>3+</sup>に酸化させFeを沈殿除去  
➡ Fe酸化物との共沈によりAsが効率的に除去
- ③ 石灰石の溶解によるpH上昇に伴う有害元素の沈殿除去  
➡ 水酸化物, 炭酸塩, 表面錯形成によりMn, Cd, Znが除去

固体分析結果(SEM, XAFS)と溶液化学分析結果をもとに、測定値(プロット)に対するフィッティングから浸透流湿地内のMn, Zn, Cd除去機構を推定



- 各鉱山の水質・水量に適した滞留時間・湿地面積を算出
- 浸透流型人工湿地の設置可否の検討材料となる

- Mn, Zn, Cdなどの高pH条件(pH>9~10)で水酸化物として沈殿する金属元素の効率的な処理方法について検討した
- NaOHの代わりにNaClOを中和剤に使用することで、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>生成(共沈効果)によりX鉱山坑廃水中のMn及びZnがpH 7-8で基準値以下まで除去された
- 人口湿地内でもMn酸化細菌が生息することで、NaClO酸化剤を使用した場合と同様に $\delta$ -MnO<sub>2</sub>が生成し、中性pH領域でMnおよび他金属元素が除去された
- Mn酸化速度の向上に酸化剤(ケミカルプロセス)あるいはMn酸化菌(バイオプロセス)を活用できれば、添加する薬剤量や環境負荷量を削減できる可能性がある

## 課題

- 現状の中和処理施設でNaClOなどの酸化剤が使用できるか検討が必要
- 坑廃水の化学組成によってはNaClOなどの酸化剤の使用は難しい可能性  
⇒酸性の場合Clガス発生, Feを含む場合は薬剤使用量増加
- NaClOなどの酸化剤(active)に代えてMn酸化菌(passive)の利用も考えられるが、安定した処理条件(有機物の連続的な供給)の検討が必要

# 関連論文

- S. Tajima, S. Fuchida, C. Tokoro. "Coprecipitation mechanisms of Zn by birnessite formation and its mineralogy under neutral pH conditions" *Journal of Environmental Sciences*, **2022**, 121, pp. 136-141.
- 淵田 茂司, 田嶋 翔太, 所 千晴. "マンガンオキシ水酸化物( $\gamma$ -MnOOH)に対するカドミウム表面錯体モデルの構築と酸性坑廃水中和モデルへの応用" *環境資源工学*, **2021**, 67(3), pp. 117-121.
- S. Fuchida, K. Suzuki, T. Kato, M. Kadokura, C. Tokoro. "Understanding the biogeochemical mechanisms of metal removal from acid mine drainage with a subsurface limestone bed at the Motokura Mine, Japan" *Scientific Reports*, **2020**, 10, 20889231.
- K. Suzuki, T. Kato, Shigeshi Fuchida, and Chiharu Tokoro\*, "Removal mechanisms of cadmium by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> in adsorption and coprecipitation processes at pH 6", *Chemical Geology* **2020**, 550, 119744.
- 所 千晴. "国内における坑廃水処理の現状と展望". *エネルギー・資源*. **2015**, 36(4), pp. 241-245
- 加藤 達也, 八木澤 真, 松岡 光昭, 所 千晴, 榎原 泰佑, 林 健太郎. "表面錯体形成を考慮した酸性坑廃水処理の定量モデル化". *化学工学論文集*. **2017**, 43(4), pp. 207-212.
- C. Tokoro, T. Sakakibara, S. Suzuki. "Mechanism investigation and surface complexation modeling of zinc sorption on aluminum hydroxide in adsorption/coprecipitation processes". *Chemical Engineering Journal*. **2015**, 279, pp. 86-92.

ご清聴ありがとうございました