

坑水処理対策の取り組み

(接触酸化ろ過及び生物処理)

(2018.3.22 第19回鈷山跡措置技術委員会 資料)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
バックエンド研究開発部門
人形峠環境技術センター



I 坑水処理の全体像

II 露天採掘場跡地坑水個別処理実証試験

II -1 露天採掘場跡地坑水個別処理実証試験

II -2 マンガン酸化菌

本取り組みについて

【課題】

- ①安全上の観点で管理水位を下げる管理
- ②旧坑道から発生する坑水の低減
- ③跡措置として鉍さいたい積場の措置**

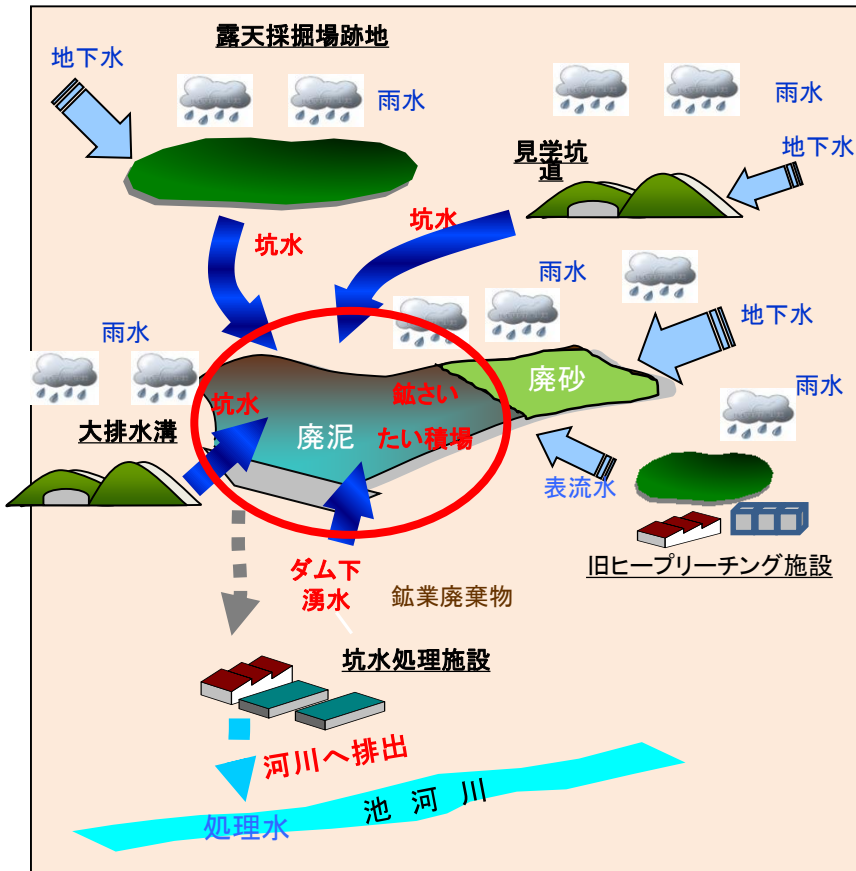


対策を実施するためには、以下の項目について把握が必要

- ・鉍さいたい積場の措置でラジウム高濃度水が発生する
- ・坑水処理全体のシステム検討

⇒露天採掘場跡地坑水の**個別処理実証試験**

I 坑水処理の全体像



現状

項目	露天採掘場跡地	見学坑道	大排水溝	ダム下湧水	法令値	排出基準値
坑水量 ^{※1}	116,019 (100%)					
(m ³ /年)	18,129	13,274	73,770	10,846		
	15.60%	11.40%	63.60%	9.40%		
²³⁸ U ^{※2}	7.03×10^{-4}	2.28×10^{-4}	1.93×10^{-4}	2.24×10^{-4}	2.0×10^{-2}	1.1×10^{-3}
(Bq/cm ³)	5.86×10^{-4}	2.00×10^{-4}	1.19×10^{-4}	9.48×10^{-5}		
²²⁶ Ra ^{※2}	1.73×10^{-3}	1.53×10^{-4}	3.23×10^{-4}	1.56×10^{-4}	2.0×10^{-3}	3.7×10^{-5}
(Bq/cm ³)	1.59×10^{-3}	1.06×10^{-4}	2.27×10^{-4}	7.92×10^{-5}		
Fe ^{※2}	18.7	0.6	5.1	0.7	10.0	1.0
(mg/L)	17	0.3	3.1	0.4		
As ^{※3}	0.11	0.0008	0.0061	0.0047	0.1	0.02
(mg/L)	0.088	0.0005	0.0051	0.0023		

注) 上段: 最大値 下段: 平均値

*1: 平成21年度～25年度の年平均値

*2: 四半期毎の分析結果: 平成22年度第4四半期～平成26年度第2四半期: 15件

*3: 四半期毎の分析結果: 平成23年度第4四半期～平成26年度第2四半期: 11件

■: 法令値を超過 ■: 排出基準を超過(協定値) ■: 排出基準を超過(届出値)

坑水量(116,019m³) + 雨水・地下水(120,490m³) → 鉱さいたい積場からの発生水(236,509m³/年)

Ⅱ 露天採掘場跡地坑水個別処理実証試験

▶ 個別処理実証試験の目的

- ・全体の坑水処理システムの検討には、現在最も影響負荷が大きい露天坑水の現実的な処理量や処理後の水質について把握しておく必要がある。

一昨年度

化学・凝集沈殿法での露天坑水の処理実験

処理能力10m³/h バッチ処理

昨年度

ろ過装置(ケミレス)での露天坑超高速水の処理実験

処理能力26m³/日 連続通水処理

NaOH添加による鉄水酸化物の生成はMn除去を妨げている可能性

今年度

昨年度続いて超高速ろ過装置(ケミレス)での露天坑水の処理実験を継続中

除鉄槽・除マンガン槽を分離して実験

原水⇒除鉄⇒除マンガン

露天坑水個別処理により全体の坑水処理負荷が軽減できる。

①一般的な化学沈澱法

- ・鉄・砒素は除去。ラジウム除去は不十分
- ・澱物の発生量 処理水1m³あたり0.2kg(脱水時)

②無薬注高速ろ過方式

- ・鉄、砒素は除去。ラジウムは基準未達

課題

上記②について

- ・安定的かつ十分なラジウム除去は可能？
- ・ろ過砂・澱物の性状、発生量など未確認
- ・アルカリ剤の使用は不可欠？
- ・アルカリ剤の影響？



今年度も実験継続



露天坑水を用いた坑水処理の実験

実験の概要

実験期間：平成29年9月～ 実験中

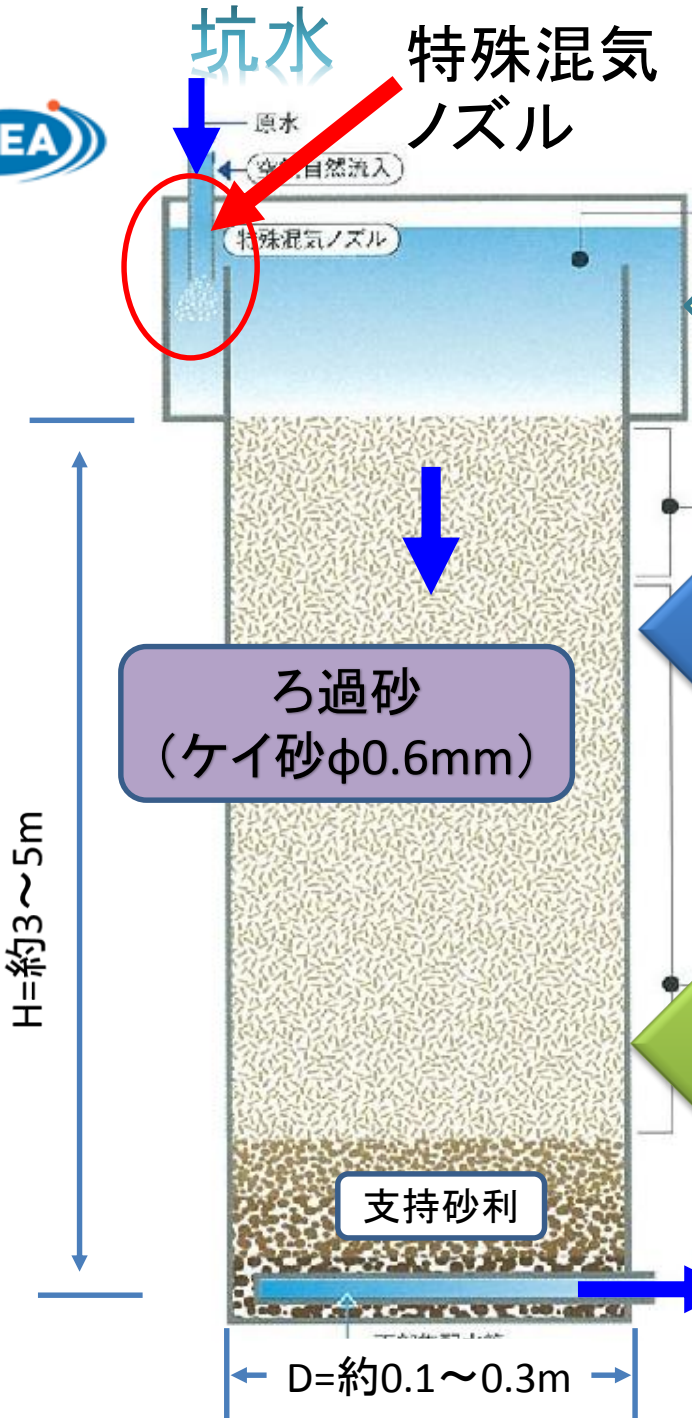
実験場所：露天採掘場跡地坑水

実験方法：

- センター内に実験機器設置/24時間連続運転
- 週1回程度 水質測定（現地測定）
- 月1回程度 水質測定（室内分析）
測定項目：Fe、Mn、As、U、Ra など
- ろ過砂、澱物の分析
測定項目：Fe、Mn、As、U、Ra など



実験設備の概要



空気を自然流入

気曝による酸化処理

ろ過槽の上層で鉄を除去
接触酸化

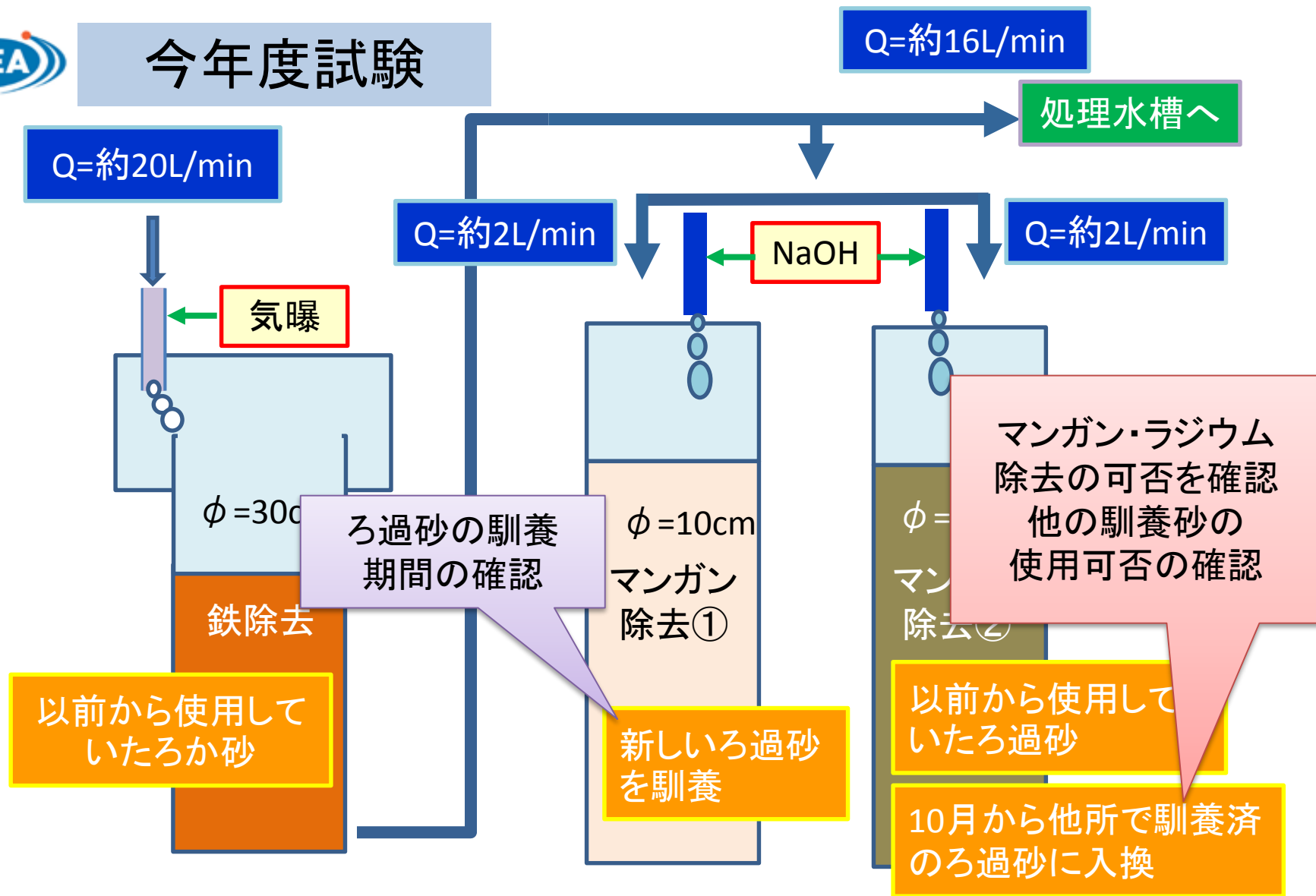
Mn、NH₃-Nを除去
運転開始、1~3カ月後

接触酸化？
生物処理？

処理水

メーカーカタログを基に作成

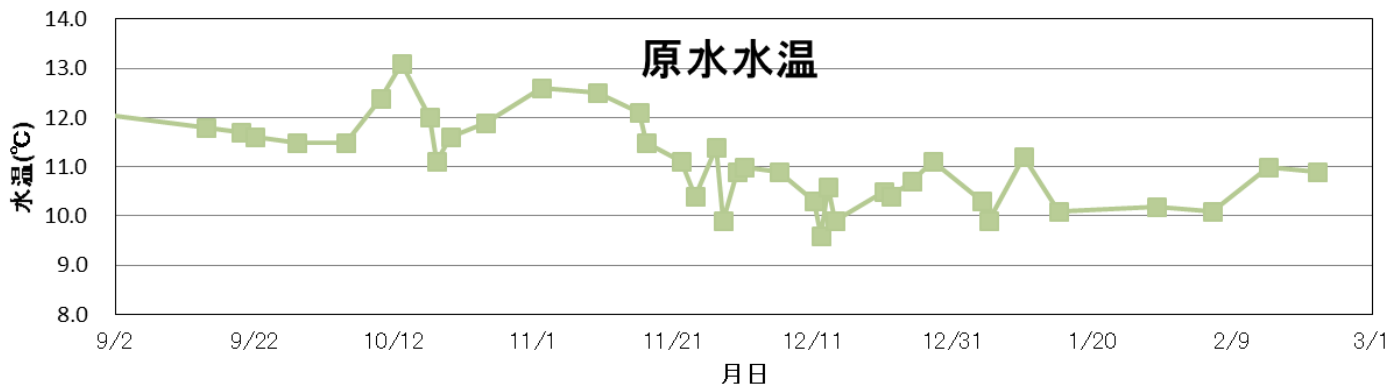
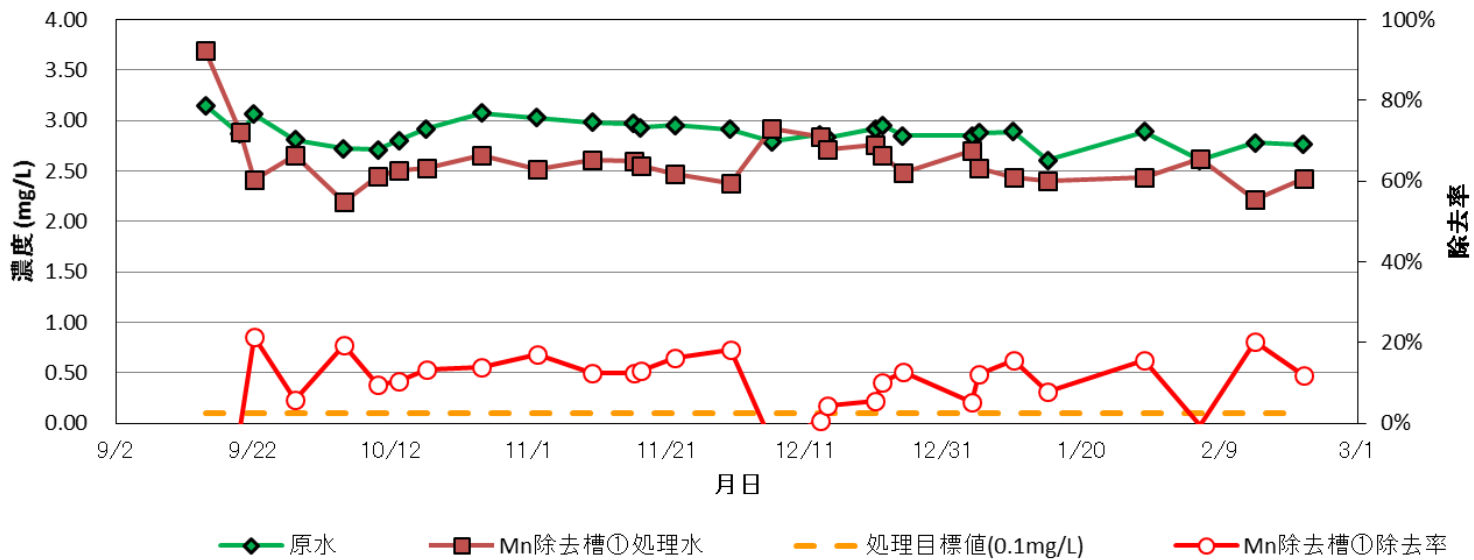
今年度試験



※昨年度の実験よりpH調整で発生する鉄水酸化物の生成は性能低下につながっている可能性がある。

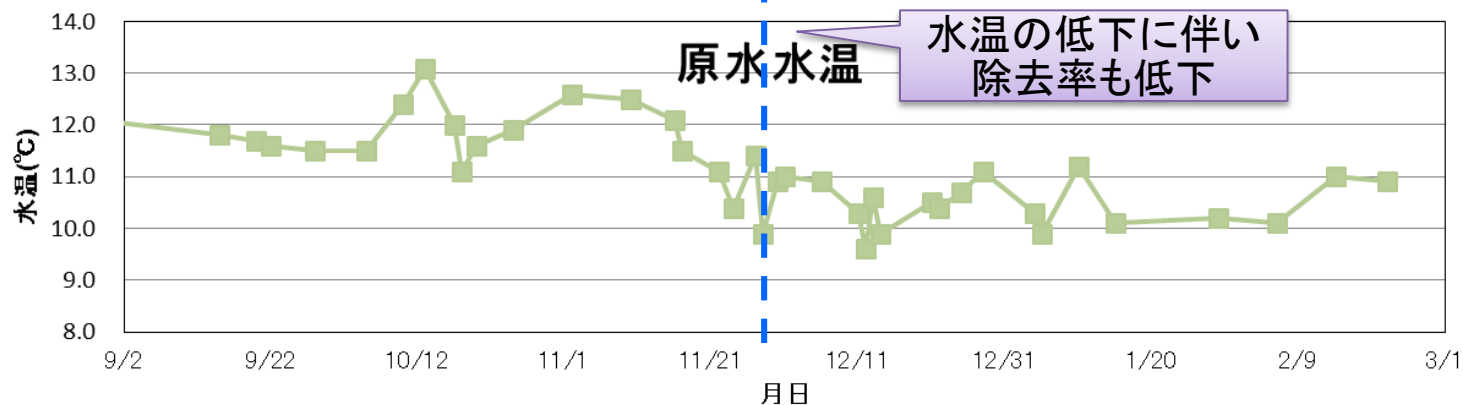
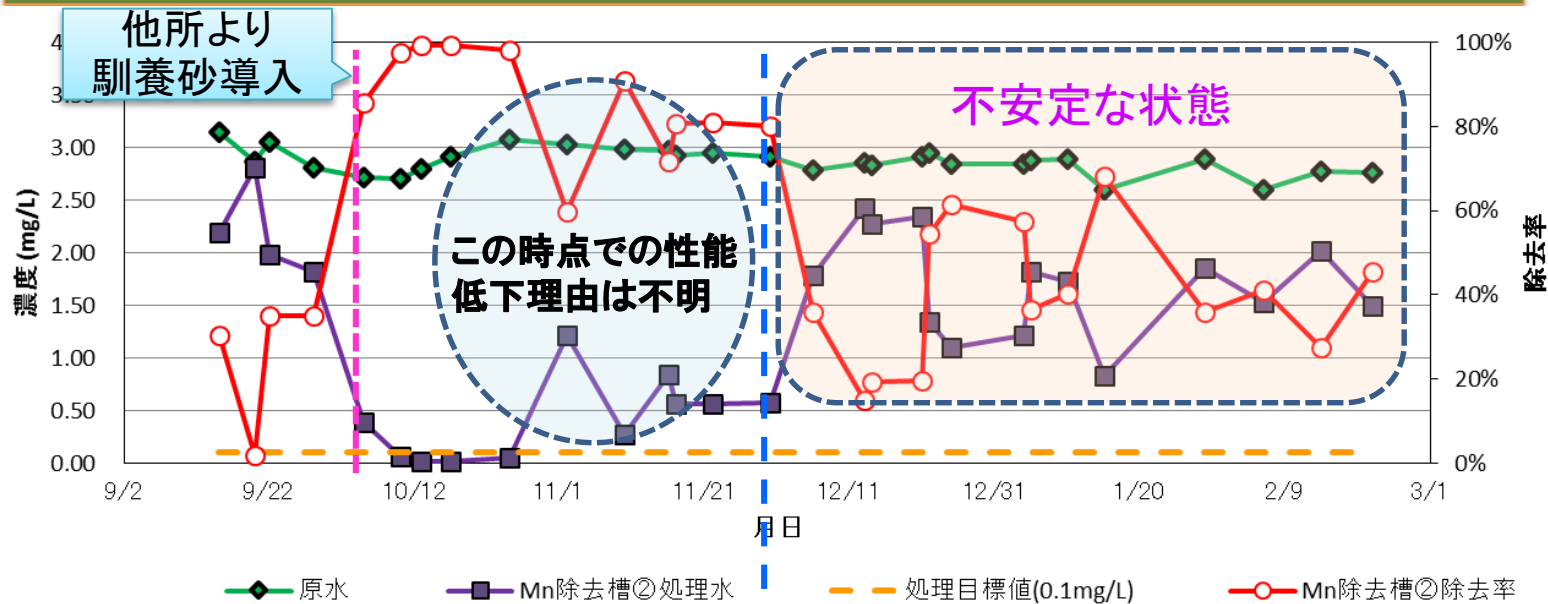
平成29年度の実験結果 マンガン濃度

Mn除去槽①(アルカリ剤添加・新砂馴養)



平成29年度の実験結果 マンガン濃度(2)

Mn除去槽②(アルカリ剤添加・馴養砂)





ラジウム濃度とマンガン濃度

	原水	処理水	除去率	凡例
H29.2.16	2.9	2.1	27.6%	マンガン mg/L
	1.46×10^{-3}	2.93×10^{-4}	79.9%	ラジウム Bq/cm ³
		処理水 2.93×10^{-4}		²²⁶ Ra排水基準値 3.7×10^{-5}

	原水	処理水① (馴養中)	除去率	処理水② (馴養砂)	除去率	処理水	²²⁶ Ra排水基準値
H29.10.18	2.9			0.49	83.1%		
	1.40×10^{-3}			4.60×10^{-5}	96.7%	4.60×10^{-5}	3.7×10^{-5}
						処理水 4.60×10^{-5}	3.7×10^{-5}
H30.1.10	1.46×10^{-3}	7.30×10^{-4}	47.9%	1.12×10^{-5}	99.2%		
	3.0	2.7	9.9%	2.1	30.8%	処理水 1.12×10^{-5}	3.7×10^{-5}

除去率 = 1 - (処理水水質 / 原水水質)

センターの排水基準 $3.7 \times 10^{-5} > 1.12 \times 10^{-5}$

平成28年度の実験結果 ろ過砂及び洗浄で生じた澱物の分析

試料別		マンガン (mg/kg 乾)	鉄 (mg/kg 乾)	砒素 (mg/kg 乾)	ラジウム226 (Bq/g乾)
ろ過砂	範囲	180～530	19,000～61,000	190～570	0.54～1.9
	平均	310.0	37,000	330	1.1
澱物	範囲	480～8,500	130,000～190,000	650～2,000	2.4～9.6
	平均	3,200	153,000	1,130	3.2



ろ過砂 (使用前)



ろ過砂 (使用後)



澱物
(ろ過槽洗浄で発生する)

↑
10Bq/g以下※

実験の成果

- ・ラジウム⇒除去可能
⇒排水基準をクリアすることも確認

現在調査中

⇒安定的除去可能？

⇒除去率が変動する理由は？

- ・澱物 ⇒澱物に高濃度にラジウムが蓄積
⇒今後廃棄方法を検討する

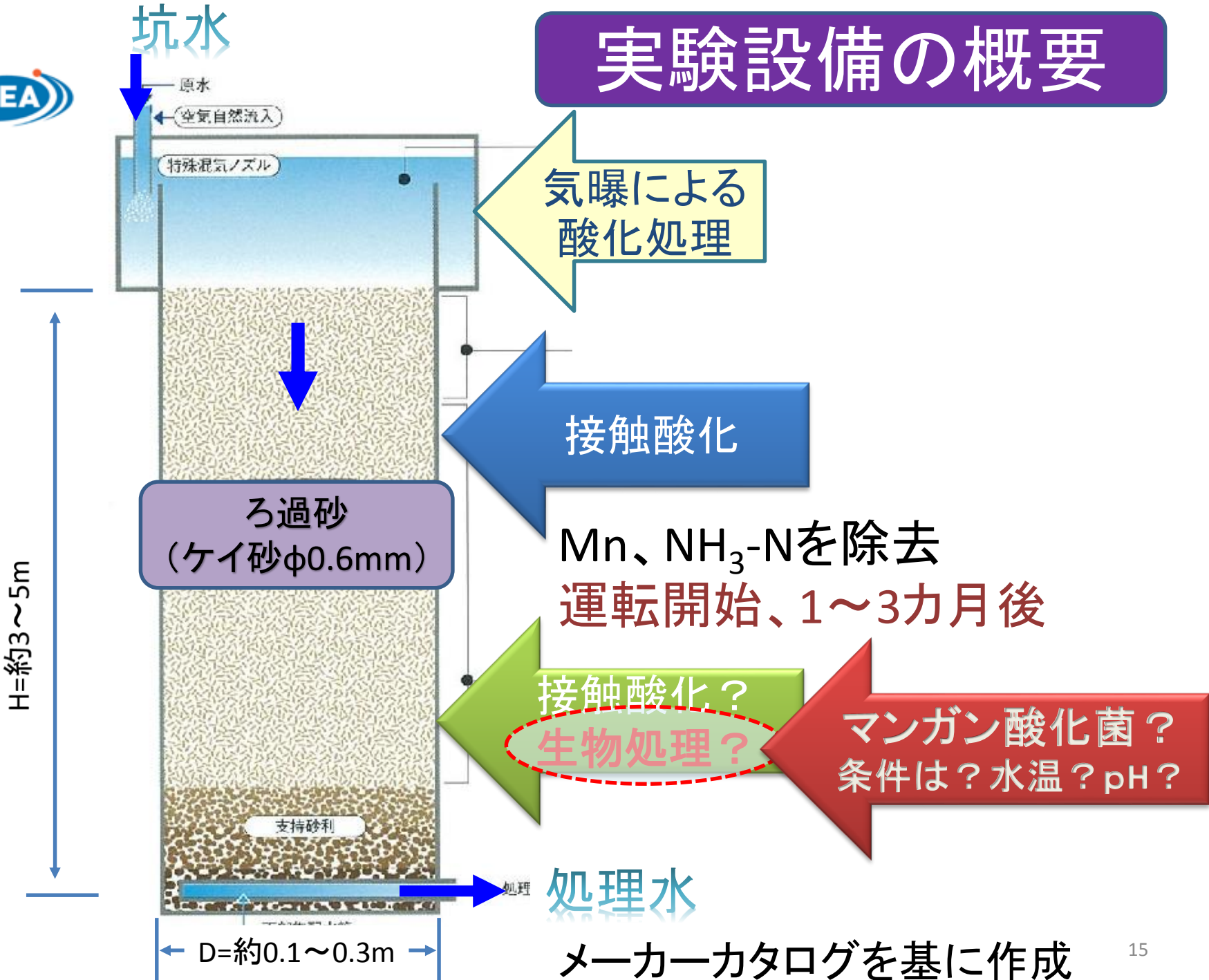
I 坑水処理の全体像

II 露天採掘場跡地坑水個別処理実証試験

II -1 露天採掘場跡地坑水個別処理実証試験

II -2 マンガン酸化菌

実験設備の概要



気曝による
酸化処理

接触酸化

ろ過砂
(ケイ砂φ0.6mm)

Mn、NH₃-Nを除去
運転開始、1~3カ月後

接触酸化?
生物処理?

マンガン酸化菌?
条件は? 水温? pH?

処理水

メーカーカタログを基に作成



Mn酸化菌とは？

●マンガンを酸化する能力を有する微生物の総称

- ・古細菌(アーキア)、真正細菌(バクテリア)、真菌類(カビ、キノコ)が含まれる。
- ・金属を酸化する微生物では、鉄を酸化する鉄バクテリア(鉄酸化菌)が有名であるが、鉄バクテリアの中にはマンガン酸化能を有するものもある。
- ・人形峠の坑水中で確認したものはすべて真菌類。

●様々な環境に分布する

- ・淡水(表流水・地下水・湖底)、汽水、海水(浅海・深海)、土壤中など

●マンガンを酸化する理由は不明

- ・鉄バクテリアは鉄を酸化することでエネルギーを生み出しているが、マンガン酸化菌がマンガンを酸化する理由は不明。

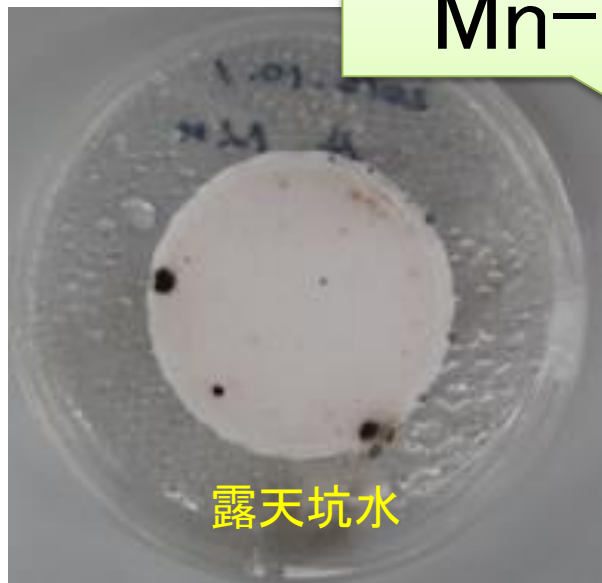
坑水処理に向けたマンガン酸化菌 共同研究の成果の紹介

～東工大・筑波大・九大・JAEA共同研究成果より～

平成28年度より、無薬注高速ろ過方式による中性域でのマンガン除去機能を解明するためにマンガン酸化菌についての共同研究を実施してきている。

マンガン酸化菌の確認

Mn-3



露天坑水

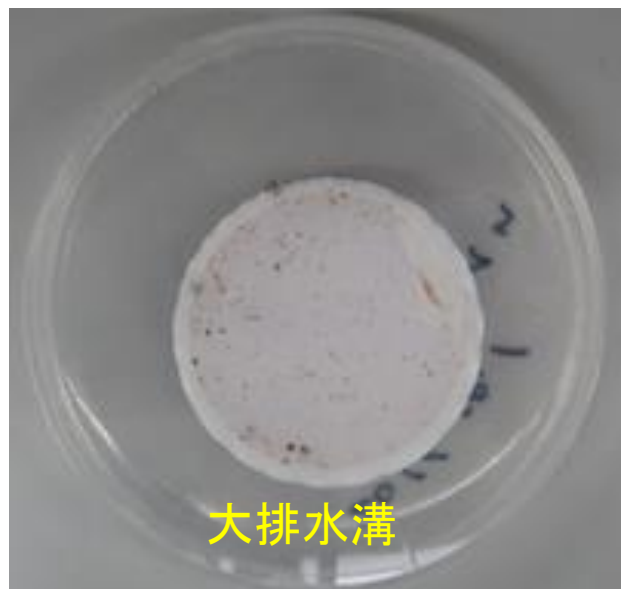
Mn-2



見学坑道坑水

Mn-3

坑水中のMn酸化菌
の培養結果
平成28年9月29日採水



大排水溝



鉦さいたい積場

写真撮影：
筑波大学 山路恵子氏

Mn酸化菌培地 HAY medium (1L) の組成

CH ₃ COONa	246 mg	金属
MgSO ₄ · 7H ₂ O	49.3 mg	同上
CaCl ₂ · 2H ₂ O	7.4 mg	同上
H ₃ BO ₃	5 mg	同上
FeCl ₃ · 6H ₂ O	2 mg	同上
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.86 mg	同上
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.58 mg	同上
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.01 mg	同上
K ₂ HPO ₄	5 mg	同上
<u>MnSO₄ · 4H₂O</u>	223 mg	マンガン 1mM=55mg/L
<u>Yeast Extract</u>	<u>100 mg</u>	酵母エキス(養分)
HEPES	4.76 g	緩衝剤
Agar	20 g	寒天


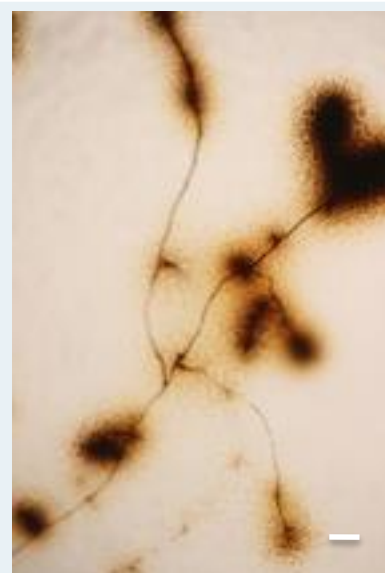
T. Tani, M. Ohashi, N. Miyata, H. Seyama, K. Iwahori, and M. Soma(2004)

“Sorption of Co(II), Ni(II), and Zn(II) on Biogenic Manganese Oxides Produced by a Mn-Oxidizing Fungus, Strain KR21-2”

J. Environmental Science and Health 39(10) Part.A : 2641-2660.

マンガン酸化菌の確認

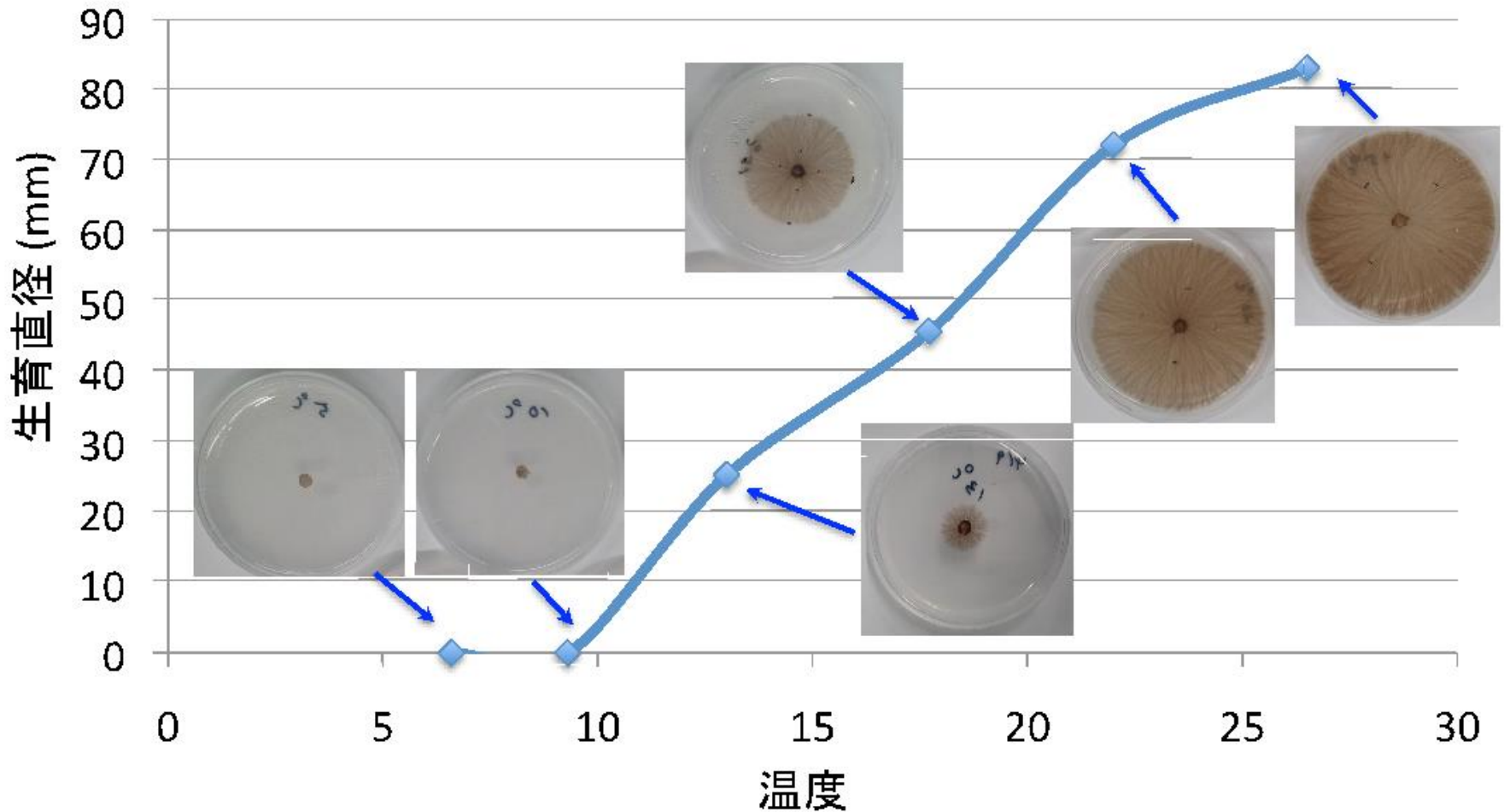
採取地点	菌株として保存したもの (Mn酸化物を産生したもの)	備考
A 露天採掘場跡地坑水 (露天坑水と略す。)	出現数が少なく、培養困難	集水井
B 見学坑道坑水	Mn-2 Mn-3 ほか	集水ピット
C 大排水溝水	出現数が少なく、培養困難	集水ピット
D 峠2号坑坑水	Mn-3 ほか	人孔 (集水ピット)
E 鉍さいたい積場 (処理水取水口)	出現数が少なく、培養困難	貯水池
鉍さいたい積場 (坑水流入口)	Mn-3	同上

菌株	写真	同定結果
Mn-2		<p>ヒトヨタケ属の一種 <i>Coprinopsis urticicola</i> の近縁種</p>
Mn-3		<p>2種が混合している状態で分離 2種が混在した時にMn酸化能を示す。</p> <p>2種のうちMn酸化能を有する糸状菌は、 <i>Microdontium</i> sp.</p> <p style="text-align: right;">写真撮影：筑波大学 山路恵子氏</p>

Mn-2菌株の生育条件

項目	特徴	備考
温度	9°C以下: 生長しない。 10°C以上: Mn酸化能可能性あり。 13°C以上: Mn酸化能確認。	露天坑水 10~12°C
pH	5.5~8.0で生育確認。 6.5~7.5で生育良好。	露天坑水 6.0~6.2
Mn濃度	0.1~1.0mMの培地で生育。	露天坑水 約0.055mM
養分	解明中。酵母エキスを養分にする ことは判明。養分が豊富な環境で はMn酸化能が低下する。	NO ₃ -N, NH ₄ -N 微量に存在

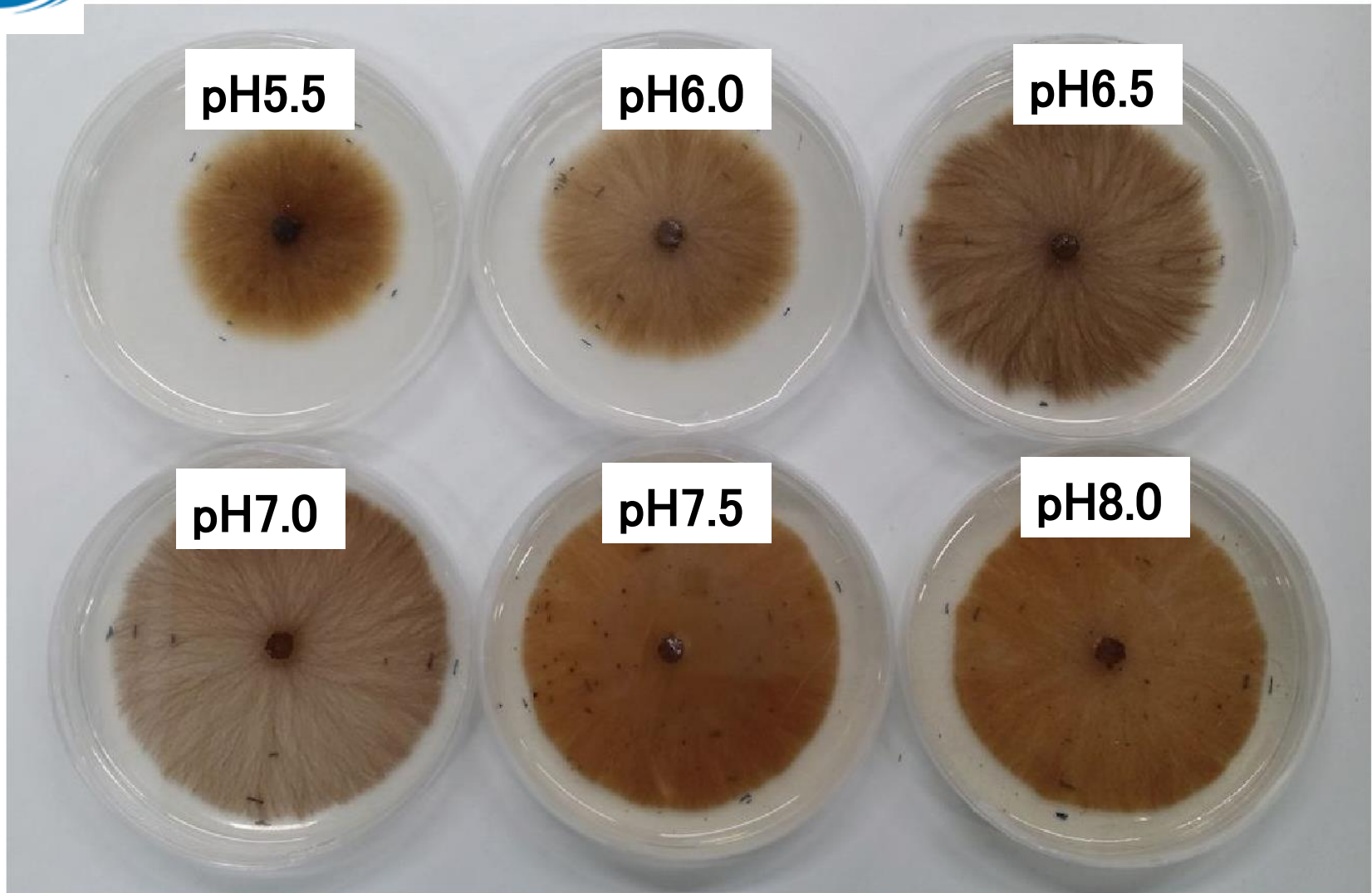
Mn-2菌株の生育条件(温度)



各培養温度における培養5日後のMn-2の生長とMn酸化能

出典: 東工大・筑波大・九大・JAEA (2018)

Mn-2菌株の生育条件(pH)

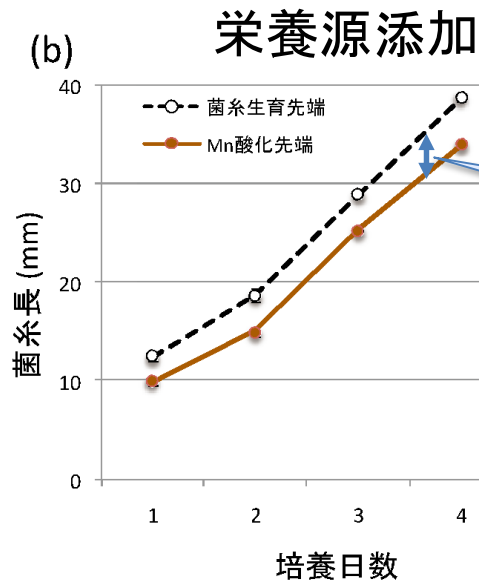
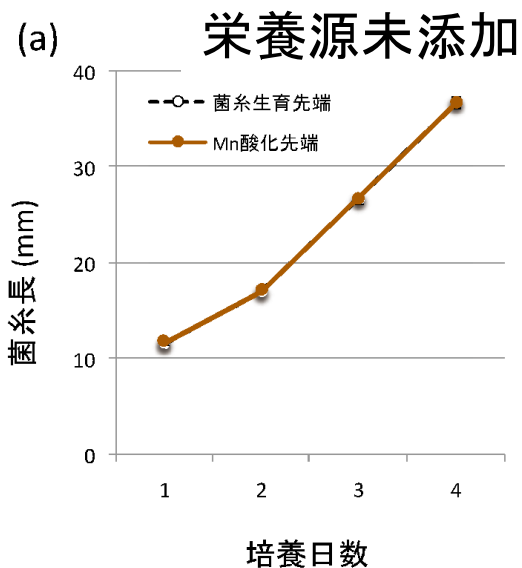


各pH における培養5 日後のMn-2 のMn 酸化能

出典: 東工大・筑波大・九大・JAEA(2018)

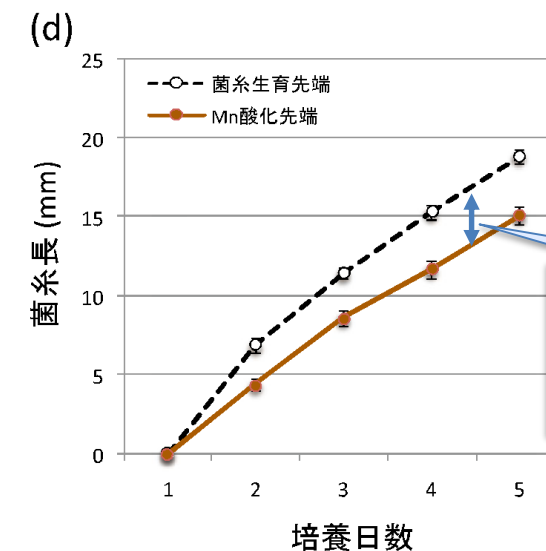
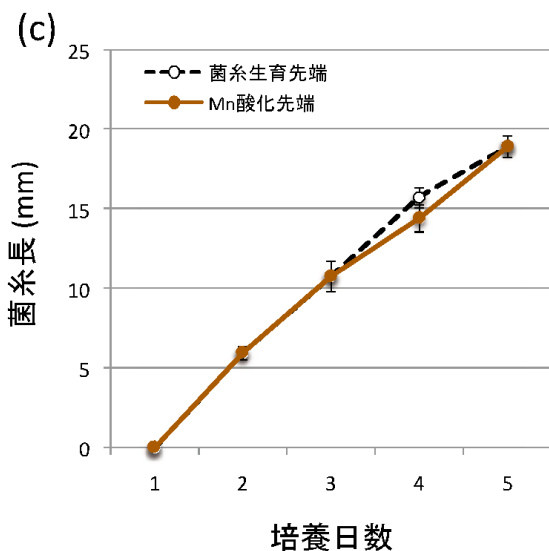
Mn-2菌株の生育条件(養分)

水温
13°C



栄養源があると
Mn酸化が低下

水温
23°C



栄養源があると
Mn酸化が低下

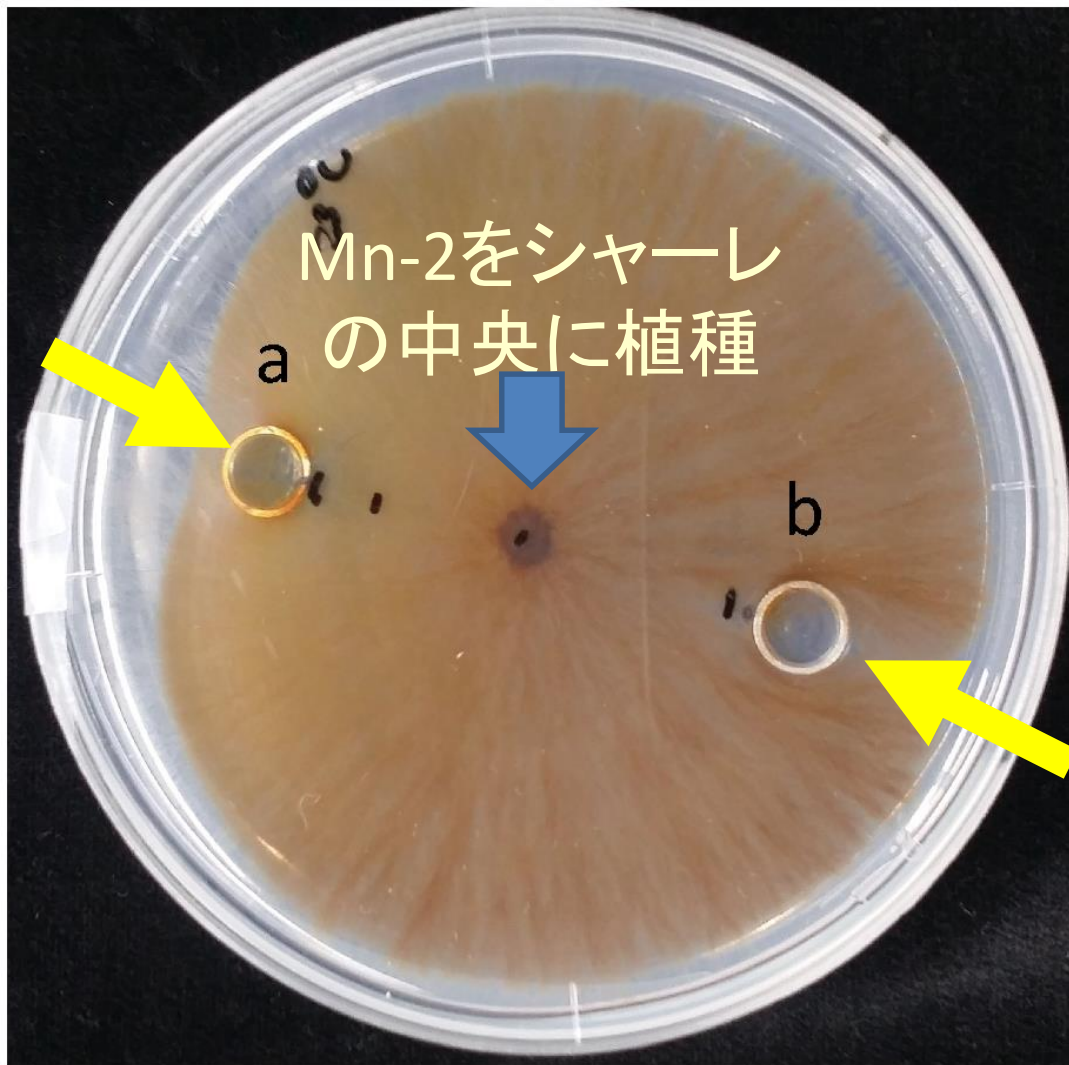
Mn-2 の生長及びMn 酸化能に対する栄養源(酵母エキス) 添加の影響

出典: 東工大・筑波大・九大・JAEA(2018)

Mn-2菌株の生育条件(養分)

ステンレスカップ
栄養源
添加

※栄養源
=酵母エキス

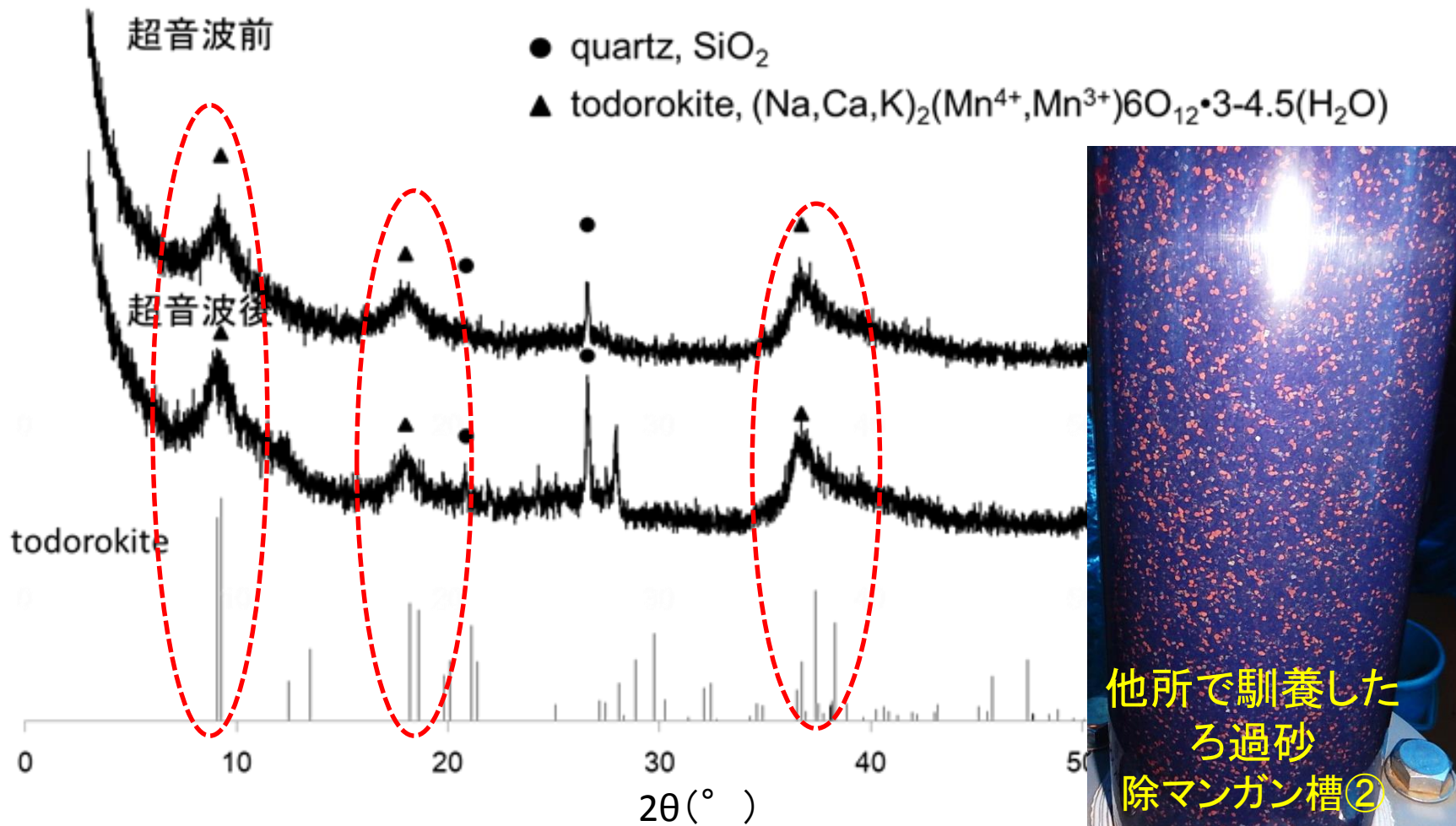


ステンレスカップ
栄養源
未添加

実験状況

ろ過砂被覆Mn酸化物の同定

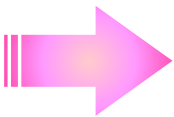
Todorokite (轟石) に同定



馴養済みろ過砂のMn酸化物被膜のXRDパターン

出典: 東工大・筑波大・九大・JAEA(2018)

まとめ

- 各坑水にMn酸化能を有する糸状菌の存在を確認
 - 糸状菌 菌株Mn-2、Mn-3 分離・同定
 - Mn-2を用いた各種実験
生育環境の確認(pH、温度、マンガン濃度について)
栄養源を与えるとMn酸化能が低下することが判明
-  これまで不明であった菌がMnを酸化する理由を
解明するヒントになる可能性
- 無薬注高速ろ過方式のろ過砂に被覆するマンガン酸化物は
Todorokite(轟石)である。

今後の予定

- マンガン酸化菌の生育条件を利用して高速ろ過方式の水処理装置へマンガン酸化菌がより早く、安定的に定着させる方法の検討