

共通診断調査の結果報告

(坑廃水処理脱水ケーキからの砒素等金属の懸濁態溶出)

平成19年10月4日

鉍害防止支援部企画課

長江 晋

坑廃水処理中和殿物の外部処分



フィルタープレス



脱水ケーキ

- 鉱山場内で処分できない場合、脱水ケーキ化して場外(産廃等)処分
- S48.2.17 環境庁告示第13号(溶出試験) - S48.2.17 総理府令第5号(判定基準)

環境庁告示13号

試料と水 (pH5.8-6.3) の重量体積比10%, 500mL以上

200rpm, 6h振とう

の試料液を1 μ m GFPろ過 or 3000rpm, 20分遠心分離の上澄液 (+1 μ m GFPろ過; 廃棄物検定方法検討会)

総理府令第5号

	基準値 (mg/L)
Pb	0.3
Cd	0.3
As	0.3

A鉦山での脱水ケーキ外部処分



A鉦山坑廃水処理場



A鉦山脱水ケーキ

- A鉦山坑廃水処理場では中和殿物を脱水ケーキ化して、年1回場外処分
- 平成16年度搬出分ケーキについて実施した溶出試験の結果、砒素と鉛が基準値を超過

A鉦山脱水ケーキの溶出試験結果

年度		13	14	15	16
溶出 濃度 (mg/L)	As	<0.01	<0.01	0.09	1.3
	Pb	<0.01	<0.01	0.07	0.61
	Cd	<0.005	<0.005	0.035	0.27

- 原因究明と対策立案を目的として調査に着手

A鉍山脱水ケーキの組成と溶出濃度 (1/3)

A鉍山脱水ケーキ成分の平均値と標準偏差

n =22	主成分 (%)					微量成分 (ppm)						Total (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	LOI	S	Cu	Pb	Zn	Cd	As	
平均	18.5	7.0	44.4	2.2	19.3	1450	630	600	24432	173	982	94.1
	1.6	0.7	2.5	0.3	4.2	235	80	82	2139	22	159	

A鉍山脱水ケーキ溶出濃度の平均値と標準偏差

n =22	溶出濃度 (mg/L)									
	T-Fe	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Al	Ca	SiO ₂	SO ₄ ²⁻
平均	50.7	0.11	0.09	4.08	0.038	0.061	5.55	18	16.7	23.9
	32.6	0.07	0.059	2.66	0.025	0.037	3.7	3.3	6.8	3.6

- A鉍山脱水ケーキはFe、Si、Alを主成分とし、各成分の標準偏差は平均値の10%程度と組成のバラツキは小さい。

- 上記脱水ケーキの溶出濃度では、Ca、SO₄²⁻、SiO₂に比べ、Fe、Cu、Pb、Zn、Cd、As、Al等金属元素のバラツキが大きい。

A鉍山脱水ケーキの組成と溶出濃度 (2/3)

A鉍山脱水ケーキ溶出濃度の相関係数

n=22	T-Fe	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Al	Ca	SiO ₂	SO ₄ ²⁻
T-Fe	1.00									
Cu	0.99	1.00								
Pb	0.97	0.98	1.00							
Zn	1.00	0.99	0.98	1.00						
Cd	0.99	1.00	0.98	1.00	1.00					
As	0.93	0.91	0.91	0.92	0.91	1.00				
Al	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00	0.99	1.00			
Ca	-0.06	-0.05	-0.13	-0.05	-0.04	-0.18	-0.05	1.00		
SiO ₂	0.67	0.63	0.59	0.66	0.66	0.44	-0.18	0.27	1.00	
SO ₄ ²⁻	-0.82	-0.80	-0.81	-0.81	-0.81	-0.76	-0.81	-0.09	-0.44	1.00

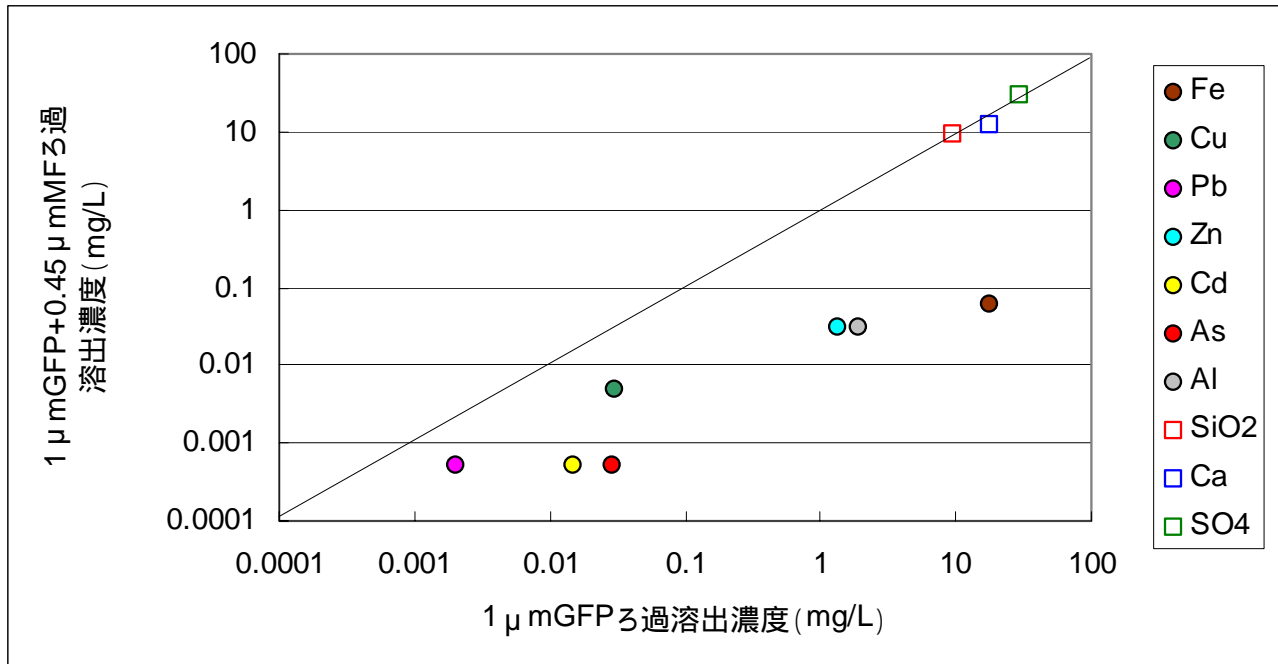
- Fe、Cu、Pb、Zn、Cd、As、Al等金属元素は相関が強く、溶出試験の操作において密接に関連して挙動していることを示す。

A鉍山脱水ケーキ成分の金属元素間存在比

n=22		7元素間存在比 (%)						
		T-Fe	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Al
成分	平均	83.0	0.17	0.161	6.52	0.046	0.263	9.89
		1.2	0.02	0.022	0.41	0.005	0.044	1.12
溶出濃度	平均	83.6	0.19	0.133	6.73	0.062	0.105	9.14
		1.4	0.06	0.054	0.39	0.007	0.025	0.99

- 成分及び溶出濃度の両者において、金属7元素の存在比はほぼ一致。

A鉍山脱水ケーキの組成と溶出濃度 (3/3)

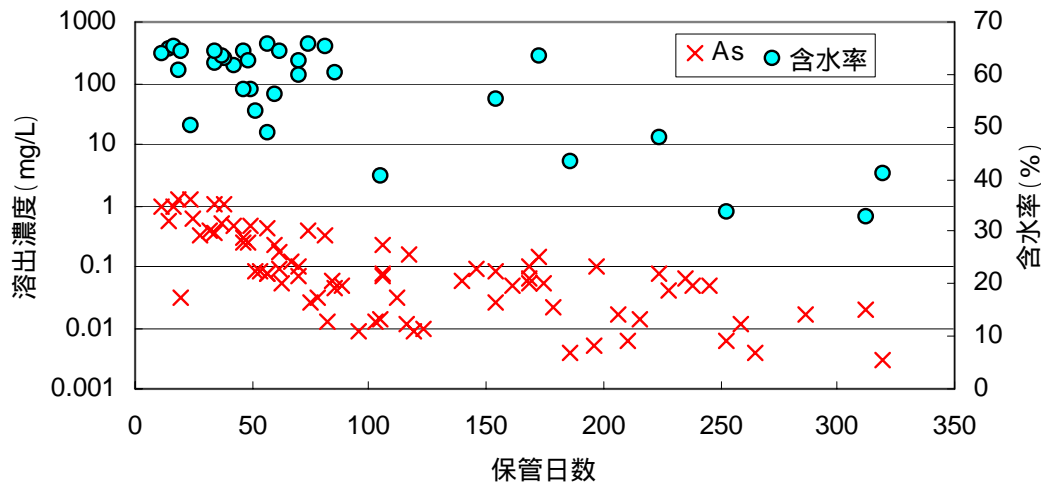


溶出検液のろ過サイズによる溶出濃度差

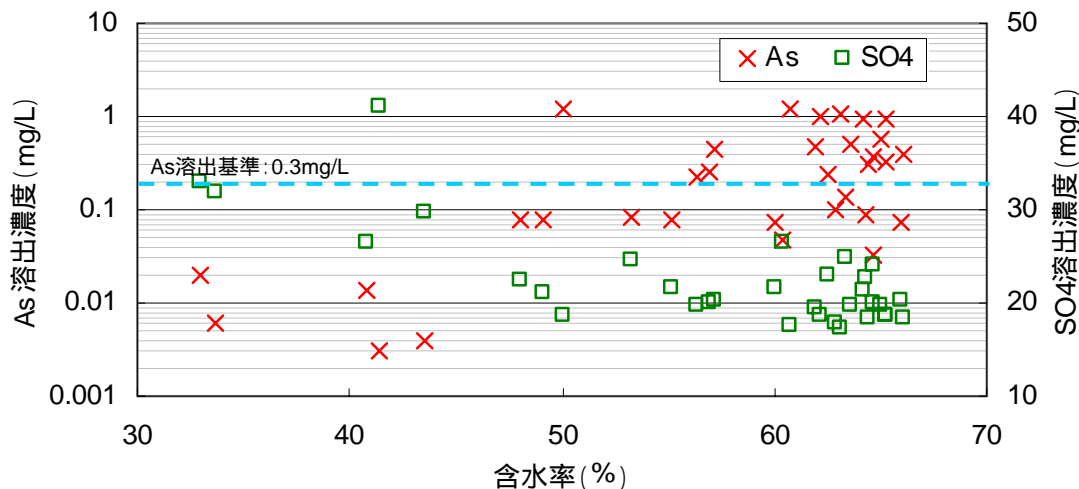
A鉍山脱水ケーキからの金属溶出は、1μm ~ 0.45μmの微粒子が溶出検液中に多量に含まれることによる懸濁態溶出

- SiO₂、Ca、SO₄²⁻の溶出濃度は、検液のろ過サイズに依存せずほぼ一定(溶存態溶出)。
- 一方、Fe、Cu、Pb、Zn、Cd、As、Al等金属元素の溶出濃度は、最終ろ過サイズに大きく依存し、0.45μmメンブランフィルターろ過すると非常に小さな値をとる(懸濁態溶出)。

含水率と脱水ケーキの溶出濃度 (1/2)



A鉱山脱水ケーキの保管期間とAs溶出濃度・含水率

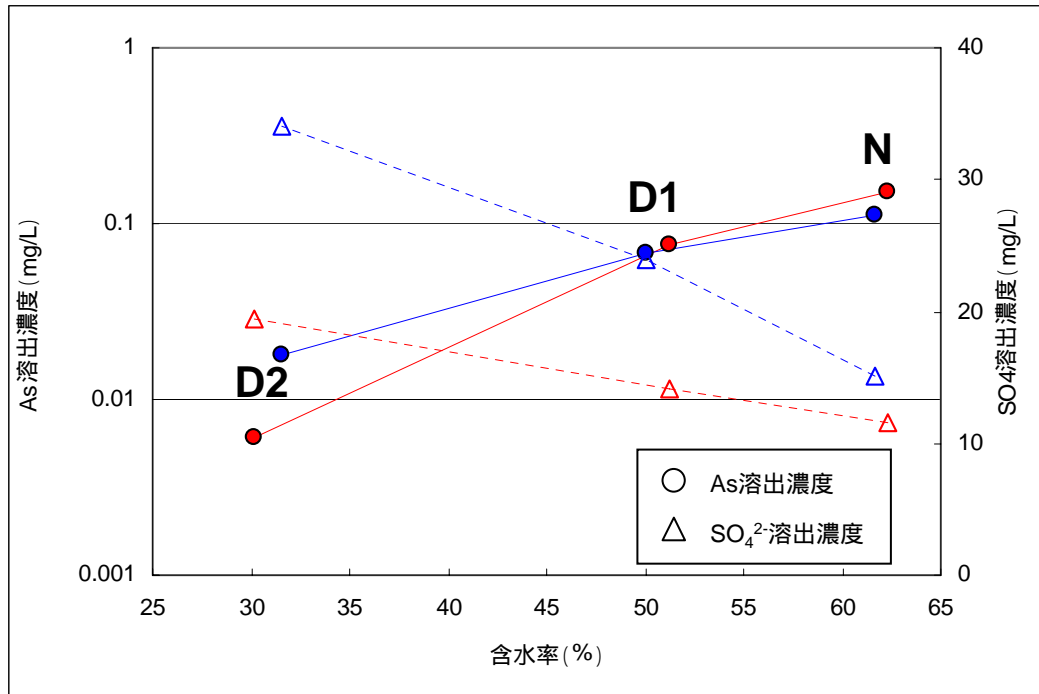


A鉱山脱水ケーキの含水率とAs・SO₄²⁻溶出濃度

- A鉱山脱水ケーキは試料の保管期間が長くなるほど含水率とAs溶出濃度が低下する傾向を示す。
- 保管期間中には、自然乾燥による含水率の低下が推定される。

- As濃度は含水率と比例関係にあるが、SO₄²⁻濃度は含水率低下に伴って上昇傾向を示す。一般に、含水率低下は溶出試験に供される固体(非蒸発成分)割合の増加を意味し、溶出濃度の増をもたらす; SO₄²⁻の含水率依存傾向はこれによって説明可。

含水率と脱水ケーキの溶出濃度 (2/2)



同一脱水ケーキ試料の含水率変化とAs・SO₄²⁻溶出濃度

- 含水率とAs溶出濃度の比例関係及び含水率とSO₄²⁻との反比例関係は、同一試料の乾燥試験によっても確認される。

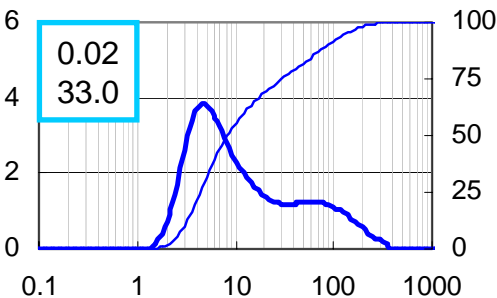
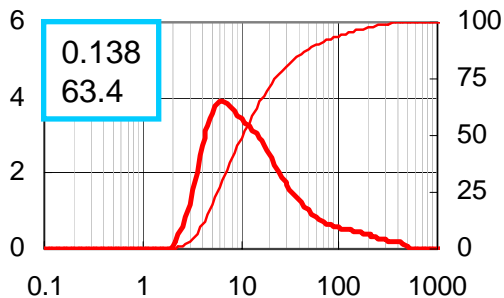
乾燥条件

脱水後数ヶ月間、ビニール製サンプル袋に保管した2件の脱水ケーキそれぞれ200gを1～2cm大の小割として、プラスチックトレイ上で自然乾燥

N D1: 夜間室内で約13時間、D1 D2: 夏季晴天時天日乾燥約4時間

【As等高溶出対策】 A鉦山脱水ケーキの場合外処分にあたっては、ケーキを乾燥することでその溶出特性を改善し、安定に処分することが出来る。

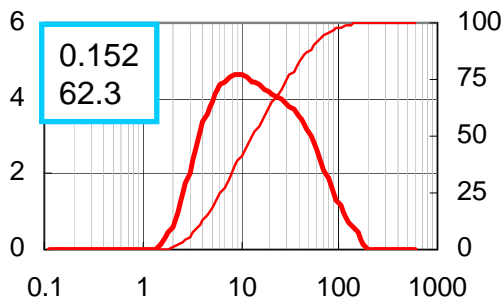
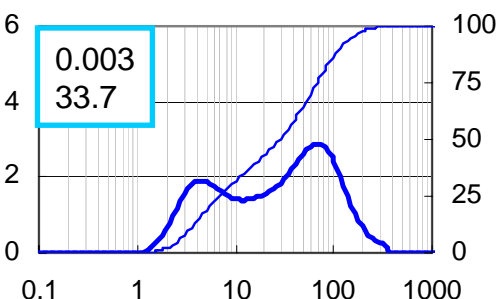
溶出濃度・含水率低下に伴う性状変化



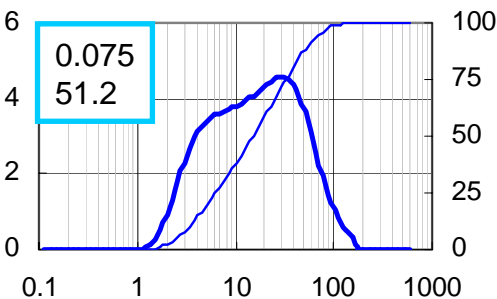
- 溶出操作を経た脱水ケーキ懸濁液の粒度分布は、As溶出濃度及び含水率の変化に伴う傾向を示す。
- 粒度分布は、高溶出濃度・高含水率の溶出懸濁液において単一のピークを示すが、溶出濃度・含水率の低下に伴い二峰分布となる。
- 溶出懸濁液中におけるケーキ粒子の粗粒化を示す？

As溶出濃度 (mg/L)
含水率 (%)

- 1 縦軸(左): 頻度 (%)
- 2 縦軸(右): 累積頻度 (%)
- 3 横軸: 粒径 (μm)



→
同一試料
を乾燥

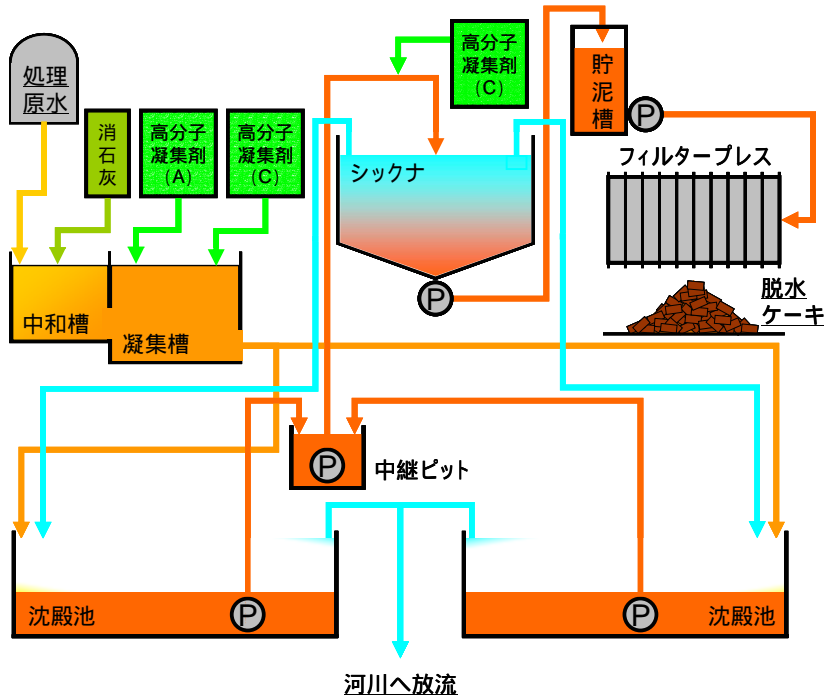


測定条件

レーザー回折式
屈折率: 1.81 (真値未確認)
振とう後懸濁液の縮分試料
を希釈使用

A鉱山脱水ケーキ溶出懸濁液の粒度分布曲線

初成低溶出の脱水ケーキ生成



A鉱山坑廃水処理フロー

生成したケーキの乾燥による高溶出対策は見出されたが、初成的に低溶出の脱水ケーキを生成できれば、より確実。

- 懸濁態溶出 溶出検液中に $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子が存在することに加え、それらが凝集・沈降しないことが必要条件となる。
- 溶出操作における脱水ケーキ懸濁液の固液分離特性の改善を狙い、操業条件の変更と脱水ケーキ溶出濃度の変化について検討。



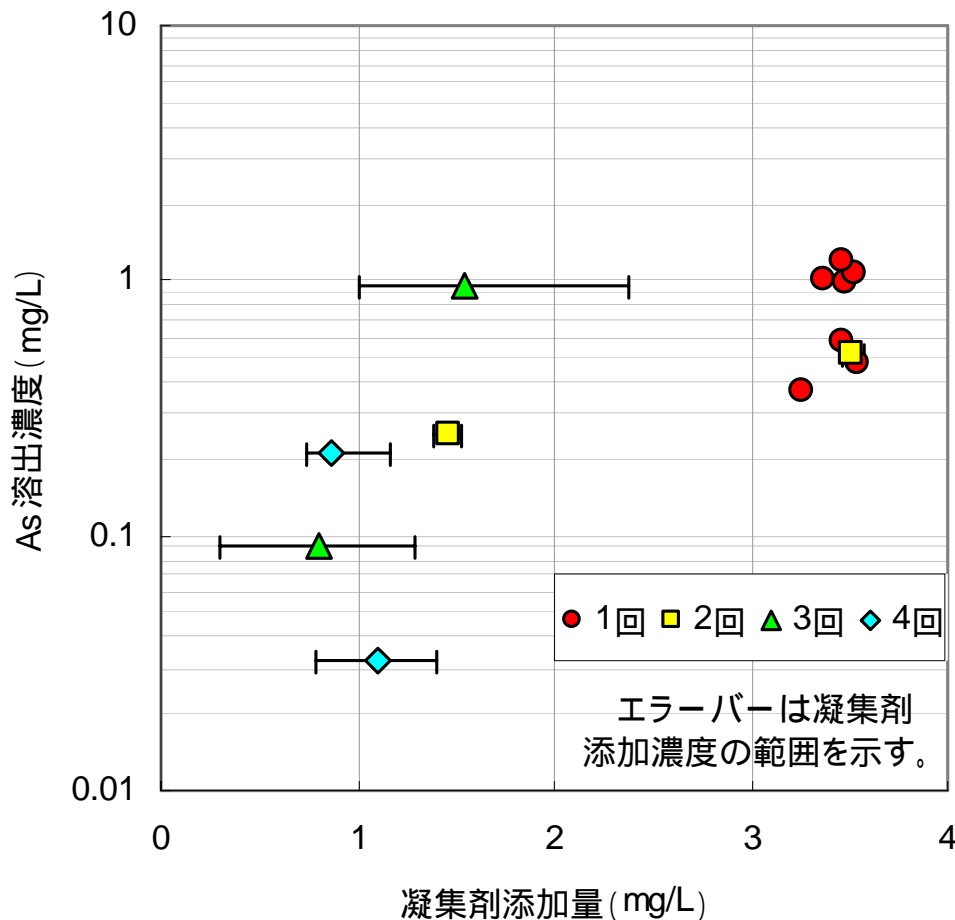
沈殿池と揚泥ポンプ



バッチ使用のシクナ

沈殿池からの揚泥殿物をシクナへ投入する際の凝集剤添加量を適正化(削減)。毎回の揚泥後に実施していた脱水作業を、数回の揚泥毎に1回に変更。

揚泥後の固液分離条件と溶出濃度



凝集剤添加濃度・1脱水あたり揚泥回数とAs溶出濃度

- 凝集剤添加量が1mg/L程度になると、溶出濃度が低下し判定基準値 (As: 0.3mg/L) 以下となる傾向を示す。現在は添加量1mg/Lで操業中。
- 1脱水あたりの揚泥回数とAs溶出濃度との関係は不明瞭。現在は3～4回の揚泥に1回の脱水サイクルで操業中。
- 上記条件変更は、コスト削減及びケーキの乾燥促進効果を伴う。
- 凝集剤添加量の削減とAs溶出濃度低下の因果関係は不明だが、凝集剤添加条件を最適化することにより、溶出懸濁液中におけるケーキ微粒子の分散が抑制された可能性がある。

まとめ

- A鉍山脱水ケーキはAs等重金属の懸濁態溶出を生じている。
- A鉍山脱水ケーキのAs等溶出濃度は、ケーキの含水率や凝集剤添加条件に依存する傾向を示す。
- 上記性質を利用してA鉍山脱水ケーキ溶出問題の解決策を見出すことができた。
- 懸濁態溶出を引き起こす根本原因は明らかとなっていない。
- A鉍山以外の脱水ケーキから高濃度の懸濁態溶出は報告されていないが、今後新たに脱水ケーキ化を導入する坑廃水処理場等において、同様の問題が生じた際には本報告が対策検討の基礎となる。