

夜次鉍滓堆積場への流入水の調査及び
処理方法の検討（その1）

1999年4月

核燃料サイクル開発機構
人形峠環境技術センター
環境保全課

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒708-0698 岡山県苫田郡上斎原村1550

核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター

施設管理部 管理課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:Co-ordination Section. Facility Management Division. Ningyo-Toge Environmental Engineering Center. Japan Nuclear Cycle Development Institute 1550, Kamisaibarason, Tomada-gun, Okayama-ken, 708-0698, Japan

核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 1999

目 次

1. 緒 言	1
2. 排水処理の基本的な考え方	1
3. 排水の流入経路	1
4. 現状の問題点	1
5. これまでの実施概要	2
6. 排水の水質調査及び減量化対策	2
6.1 排水の水質調査方法	
6.2 結果と考察	
7. 排水の処理試験	3
7.1 化学沈殿法によるラジウム除去試験	
7.1.1 次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量の違いによる影響	
7.1.2 塩化バリウム水溶液の添加量の違いによる影響	
7.1.3 pH調整による影響	
7.2 樹脂法によるラジウム除去試験	
7.2.1 通液速度の違いによるラジウム吸着性能	
7.2.2 液温の違いによるラジウム吸着性能	
7.2.3 溶離条件の検討	
7.3 試験結果のまとめ	
8. 結言	9
参考文献	9

表一覧

表3-1	鉍滓ダムへ流入している排水の年間水量及びダム排水処理量	1 0
表6-1	鉍滓ダムへ流入している排水の水量・水質分析結果	1 1
表6-2	鉍滓ダムへ流入している排水及び鉍滓ダム排水の水質分析結果	1 2
表7-1	露天採掘場跡地からの排水化学分析値	1 3
表7-2-1	通液速度の違いによるラジウム吸着性能試験に用いた 試験液中の化学分析値	1 4
表7-2-2	液温の違いによるラジウム吸着性能試験に用いた 試験液中の化学分析値	1 4
表7-2-3	各種溶離剤によるラジウム溶離試験結果	1 5
表7-3-1	排水中のラジウム処理法の違いによる試薬コストと スラッジ（殿物）の発生量の算出	1 6

図一覧

図3-1	鉍滓ダムへ流入している排水の流入経路	1 7
図5-1	大排水溝を流末端とする水系の模式図	1 8
図6-1	降雨量と排水量との関係	1 9
図6-2	降雨量と排水量との関係	2 0
図6-3	降雨量と排水量との関係	2 1
図7-1-1	次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量の 違いによる鉄、マンガン、ラジウムの挙動	2 2
図7-1-2	次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量の 違いによる沈殿物の生成量	2 3
図7-1-3	塩化バリウム水溶液の添加量の違いによる 硫酸バリウムの生成量とラジウムの挙動	2 4
図7-1-4	pH調整による鉄、マンガン、ラジウムの挙動	2 5
図7-2-1	通液速度の違いによるラジウム漏出曲線	2 6
図7-2-2	液温の違いによるラジウム漏出曲線	2 7

夜次鉍滓堆積場への流入水の調査及び

処理方法の検討（その1）

長沼政喜*⁻¹，滝 富弘*⁻¹

滝本定男*⁻¹，牧田彰典*⁻¹

要 旨

センター敷地内にある夜次鉍滓堆積場は、昭和45年に建設され人形峠鉍石を用いて粗製錬試験を行った後の鉍滓を堆積するために造られたものである。しかし、昭和53年にその試験は終了しており、現在は旧坑道等からの坑水と雨水が流入している。

鉍滓ダムの上澄水に微量含まれるウラン、ラジウムは、坑水処理施設で樹脂法あるいは化学沈殿法により処理を行い、岡山県との環境保全協定で定められている敷地境界における管理目標値を満足していることを確認した後河川へ放流している。

すでに夜次鉍滓堆積場の使命は終了していることから、環境への負荷を軽減させるために、場内の鉍滓は恒久的な安定化処置を施し、覆土、植栽等の環境回復を行った後に、措置後は環境監視を行い、環境に影響がないことを確認してできるだけ管理不要の状態にすべきと考えられる。

そこで、夜次鉍滓堆積場に流入している排水については、各水系の水質・水量を調査することによって、排水処理を行わなくてもよい水を分別し、この水を遮水又は直接河川へ放流することができれば、処理水量の負荷を大幅に減量することが期待される。また、処理の必要なものについては、既存の処理設備の改造あるいは新たに処理設備を設けて処理後河川へ放流することになる。

本報では、夜次鉍滓堆積場に流入している排水のこれまでの水量・水質調査結果と排水中のラジウムの除去に関する処理試験結果について報告する。

1. 緒言

昭和45年に建設された夜次鉍滓堆積場（以下「鉍滓ダム」という）は、人形峠鉍石を用いて粗製錬試験を行った後の鉍滓を堆積するために造られたものである。しかし、昭和53年にその試験は終了しており、現在は旧坑道等からの坑水と雨水（以下「排水」という）が流入している。

鉍滓ダム堤体そのものは水平震度0.2で設計しており、当センター周辺の活断層（山崎断層系）で地震が発生しても、崩壊等の危険性は無いと考えている。しかし、鉍滓ダムの使命は終了していることから、鉍滓ダムを閉鎖して安定化させる方向で措置したいと考えている。

本報では、鉍滓ダムへの流入水対策として、鉍滓ダムに流入してくる排水のこれまでの水量・水質調査結果と、排水中のラジウムの除去に関する処理試験結果について報告する。

2. 排水処理の基本的な考え方

鉍滓ダムへ流入してくる坑水、地表水、伏流水等の発生源を把握し、水質を調査することにより減量化対策を施し、処理不要な排水は、関係部署の了解を得て遮水あるいは河川へ直接放流する。また処理の必要なものについては、鉍滓ダムを経由しない経路で既存の処理設備の改造あるいは新たな坑水処理設備を設けて処理後河川へ放流する。

3. 排水の流入経路

水量が把握されている鉍滓ダムへの流入水は、①大排水溝、②見学坑道、③露天採掘場跡地、④ダム下湧水、⑤鉍滓ダムへの降雨を起点とした5つの経路である。また、水量は把握されていないが鉍滓ダム周辺からの伏流水も鉍滓ダムに流れ込んでいると考えられる。排水の流入経路を図3-1に示す。これら5つの経路の鉍滓ダムに流入する排水の年間水量及び坑水処理設備で処理したダム排水処理量を表3-1に示す。

この表から分かるように鉍滓ダムへの水量比率は、鉍滓ダムへの降雨の占める比率が最も高く約35%、順に大排水溝の約32%、露天採掘場跡地で約13%、見学坑道で約13%、ダム下漏湧水で約7%である。また、鉍滓ダムへ流入している排水の年間水量とダム排水処理量はほぼ同量であることから、ダム集水面積から計算により求めた流入雨量は妥当な値といえる。

4. 現状の問題点

坑水処理施設で排水の処理を行っているが、現状における排水処理上の問題点は以下のとおりである。

- (1) 鉍滓ダムは当センター内の坑水を一時的に受け入れて、坑水処理施設に流すバッファ的な役割を担っている。
- (2) 坑水処理施設で処理している処理水の多くの部分は、雨水、沢の伏流水等と考えられ、処理する必要の無い水である。
- (3) 排水中のウランは坑水処理施設で樹脂に吸着させて除去しているが、樹脂に吸着されたウランの溶離液を処理・回収する施設がないため、ヒープリーチング施設で保管

している。

- (4) 排水中のラジウムは塩化バリウムを加えて共沈による除去を行っているが、生成した沈殿物の粒子径が非常に細かい(1~2 μ)ため、沈殿池、砂濾過設備にかなりのスペースを必要とする。また、砂濾過設備で濾過した後のラジウムを含む砂は、鉍滓ダムへ返送している。

5. これまでの実施概要

排水の処理対策について、これまでの実施状況の概要を以下に述べる。

- (1) 坑水を遮水することを目的に坑口の閉塞の可能性について調査した結果、仮に坑口を閉塞しても他の箇所からの漏出が起こり得ることから、坑口の閉塞は困難であることがわかった。
- (2) 露天採掘場跡地の雨水(地表表流水)は、関係部署の了解が得られたので平成10年12月末から直接河川に放流している。
- (3) 大排水溝に流入する雨水(地表表流水)は、関係部署の了解が得られたので平成11年6月末を目標に工事を行い、直接河川へ放流する。
- (4) 大排水溝を流末端とする水系(水収支)を把握することを目的に、旧峠2号坑集水ピットから仮設の水中ポンプで坑水を鉍滓ダムへ直接送水し、峠2号坑水及び大排水溝の流量及び水質測定を行い、峠2号坑との因果関係を調べた。

しかし、調査期間が短かったために(約1ヶ月)因果関係を明らかにすることはできなかった。大排水溝を流末端とする水系を図5-1に示す。

- (5) 坑水処理施設で回収されたウラン溶離液の処理方法の確立に向けて、現在試験を実施している。

6. 排水の水量・水質調査

6.1 調査方法

排水の水質調査を実施するにあたって、過去5年間の降雨量と各月の排水量との関係から、サンプリング時期と頻度を検討した。降雨量と各月の排水量との関係を図6-1~3示す。

この図から、露天採掘場跡地、見学坑道及び大排水溝とも降雨量が多いと排水量も増えていることから、降雨量に依存して排水量は変化していると考えられる。また、3月から5月にかけては降雨量に関係なく排水量が増加しているが、これは雪解け水の影響によるものといえる。

次に降雨量の多い月と少ない月をみると、その年によって変化はあるものの降雨量の多い月は7月で、少ない時期は10月といった傾向にあることが分かった。

以上のことから、降雨量(排水量の変化)の違いによる水量・水質の変化を把握することを目的に調査を行う。

具体的には、定期的なサンプリングとともに、3~4日間雨が継続して降り続いた後、もしくは局所的な雨が降った後、また、3~4日間晴天が続いた後にサンプリングを行う。

全 α の分析は低バックグラウンド放射能自動測定装置で、ウランはアルファ線測定

装置で分析を行った。ラジウムの定量はエマネーション法により行った。

6.2 結果と考察

水量・水質の測定結果を表6-1 に示す。

この表から、岡山県との環境保全協定で定められているウラン、ラジウムの数値と比べて、分析件数は少ないがラジウムはダム下湧水を除く経路で越えており、ウランは各経路とも協定値を下回っていることがわかる。

今後の調査結果にもよるが、ウランの除去処理は合理化できる可能性がある。

次に鉾津ダムへ流入してくる排水及び鉾津ダム排水の水質分析結果を表6-2 に示す

この表から分かるように、鉾津ダムへ流入してくる排水と鉾津ダムから直接採取した排水中のウラン、ラジウム量を平成8年度から10年度までに得られた化学分析値の平均値と比較すると、鉾津ダムから直接採取した排水中のウラン、ラジウム量の方が少し低い傾向にあった。このことから、坑水処理施設で処理しているウラン、ラジウムは、旧坑道からの坑水に含まれているものであり、鉾津ダムの堆積物からの溶出はないものとする。鉾津ダムの堆積物に含まれるウラン、ラジウムは水に対して非常に難溶性といえる。

今後も水質調査を継続することによって排水処理を行わなくてもよい水を分別し、この水を遮水または直接河川へ放流することができれば、処理水量の負荷を大幅に減量することが期待される。特に大排水溝については、峠2号坑水との因果関係を明らかにすることにより、大幅な減量化対策が講じられるものと考えられる。露天採掘場跡地についても、降水の地下浸透をなくすために露天採掘場跡地全面を不透水性のシートあるいは、粘性土と薬剤を混合した土質等で覆うことにより雨水の浸透を遮断することにより、大幅な水量の減量化が期待される。また、ヒープリーチング施設部分への雨水を河川へ排出することにより、鉾津ダムの集水面積を減少させることになり水量の減量化が図られる。鉾津ダムに直接流入する製錬転換施設側からの雨水（地表表流水）は、関係部署の了解が得られれば平成11年度に排水工事を行い、直接河川へ放流する計画である。

7. 排水の処理試験

排水中のウラン除去を行う場合は、処理実績のある既存の処理システム（樹脂による吸着除去）を活用する。樹脂に吸着されたウランは溶離して、新たにウラン溶液処理設備を設けてイエローケーキとして回収し、有効利用できる方策が見いだされるまで施設内で保管する。

一方ラジウムについては、排水中に塩化バリウムを加えて共沈による除去を行っているが、生成した沈殿物の粒子径が非常に細かいことと、1日当たりの処理量が多いことから、沈殿池、砂濾過設備にかなりのスペースを必要とする。また、濾過工程で発生するラジウムを含む砂を鉾津ダムへ返送しており（約2.7 m³ /月）、鉾津ダムを措置するにあたり処理法の改善を必要とする。

既存のラジウムの処理法で発生する固形分粒子の濃度は、非常に小さいことから濾材（砂）の内部の空隙に固形分粒子をとりこませる濾過方式が用いられている。一般的に

固形分粒子の濃度によって濾過機構が異なることから、以下の処理方法について試験を行い、技術的、経済性の観点から処理法を選定したいと考えている。

- (1) 既存の処理法で発生する沈殿物（硫酸バリウムの粒子）の濾過特性を把握し、その結果を基に選定された濾過法による現場適用性試験を行い、既存の砂濾過法と比較し優位性を評価する。
- (2) 既存の処理法に変わる新たな処理法として、ラジウム吸着用として新規に開発した樹脂による除去試験を行い、既存の処理法と比較し優位性を評価する。

7.1 化学沈殿法によるラジウム除去試験

現状各水系の排水は、鉍滓ダムに一旦貯留され雨水等により希釈されている。しかし、鉍滓ダムを経由しない処理法においては、各水系は直接処理されることになり現状の処理排水の水質と異なる。

そこで、濾過対象となる排水の性状を把握することを目的に、鉍滓ダムへの流入水を直接採取し、化学沈殿法の処理条件の違いによるラジウム、マンガン、鉄の挙動及び沈殿物の生成量を調べた。

ラジウムの分析はエマネーション法で、金属イオンの分析は高周波アルゴンプラズマ発光分光分析装置により行った。

7.1.1 次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量の違いによる影響

既存の処理プロセスでは、排水中のウランを樹脂で吸着させる前に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加して、排水中の微生物の繁殖を抑制するとともに、鉄、マンガン等を酸化させて水酸化物として沈殿させ砂濾過塔で除去している。鉄、マンガン等が排水中に溶解した状態で樹脂に通液すると、空気酸化により鉄、マンガン等が酸化されて樹脂表面に付着し、樹脂の吸着性能を劣化させる原因となるからである。

そこで、次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量の違いによってラジウムの挙動にどのような影響を及ぼすか調べた。

(1) 試験方法

露天採掘場跡地からの排水を採取し、排水 1ℓ に対して12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を0.05～0.3 mlと変えて添加した。液温16℃前後、攪拌速度250rpm、反応時間30分保持した後、メンブランフィルター（0.65μ）で沈殿物を分離して濾過液を回収した。そして、濾過液中の鉄、マンガン、及びラジウムを分析した。

(2) 結果と考察

次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量の違いによる鉄、マンガン及びラジウムの挙動を図7-1-1 及び沈殿物の生成量を図7-1-2 に示す。

図7-1-1 から、鉄は次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量に応じて、水酸化物として沈殿する傾向が顕著に現れているが、マンガンは鉄ほどの急激な変化は見られない。マンガンは重炭酸塩の形で排水中に溶解していると考えられ、この化合物は重炭酸第1鉄に比べて水に対する溶解度が大きいことから、pHを高くしないと沈殿しにくい。

一方ラジウムは、次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量の増加に伴って、排水中のラジウム濃度は減少傾向にあることがわかる。この原因としてマンガン共沈によるラジウムの移行は中性付近での反応から考えると、起こり得る可能性は低いので鉄沈殿物の共沈現象によることも考えられる。

次に図7-1-1 及び2 から、処理後の排水中の鉄、マンガン濃度を当センターが瀬戸内海環境保全特別措置法に基づき届けている値以下（通常値、鉄： $<1 \text{ mg/ l}$ 、マンガン： 3 mg/ l ）にするには、排水 1 m^3 に対して12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を0.1 kg以上添加すればよいことがわかる。その時の沈殿物の生成量は35.6gであった。

鉾津ダムの排水中の鉄、マンガン濃度は、本試験に用いた排水よりも低いことから、実操業では12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量を 0.03 kg/ m^3 （排水）としている。

7.1.2 塩化バリウム水溶液の添加量の違いによる影響

排水1 l に対して10%塩化バリウム水溶液の添加量を変えて、硫酸バリウムの量とラジウムの挙動を調べた。

(1)試験方法

露天採掘場跡地から採取した排水 1 l に対して、次亜塩素酸ナトリウム水溶液（有効塩素分12%）を0.1ml 添加した後、攪拌し一昼夜放置した。その後メンブランフィルター（ 0.65μ ）で沈殿物を分離し、濾液を試験液として用いた。試験液の化学分析値を表7-1 に示す。沈殿条件は、液温 16°C 前後、攪拌速度200rpm、反応時間16時間と固定し、塩化バリウム水溶液の添加量を変えて一定時間反応させた後、定量濾紙（No.5C）で生成した沈殿物を濾別し、濾液中のラジウム濃度を分析した。硫酸バリウムの測定は、重量法により定量した。

(2)結果と考察

塩化バリウム水溶液の添加量の違いによる硫酸バリウムの生成量及びラジウムの挙動を図7-1-3 に示す。

この図から、添加した塩化バリウム水溶液はほぼ全量排水中の硫酸イオンと反応し硫酸バリウムを生成していることがわかる。また、処理した後の排水中のラジウム濃度を岡山県との環境保全協定値以下にするためには、原水 1 m^3 中のラジウム濃度 $1.1 \times 10^{-3} \text{ Bq/ cm}^3$ に対して、塩化バリウムとして 0.03 kg/ m^3 以上添加すればよいことがわかる。過剰な塩化バリウムの添加は経済的ではなく、沈殿物が増えることにもなるので、最適な添加量で処理することが望ましい。

実操業においても、 0.03 kg/ m^3 （排水）に相当する塩化バリウムを添加しており最適な操業条件にある。

7.1.3 pH調整による影響

露天採掘場跡地からの排水中には微量ながら鉄、マンガンが含まれているので、マ

ンガン除去におけるラジウムの挙動を把握することを目的に、pHを高めて酸化沈殿処理を行った。

(1)試験方法

露天採掘場跡地からの排水を採取し、直ちに水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを所定の値に調整し、攪拌速度250rpm、反応時間30分、液温14℃と固定して水酸化物を生成させた。一定時間反応させた後に、メンブランフィルター(0.65 μ)で沈殿物を濾過し、濾液中のラジウム、鉄、マンガン进行分析した。

(2)結果と考察

pH調整による鉄、マンガン、ラジウムの挙動を図7-1-4に示す。

図7-1-4から、pHをアルカリ領域に調整することにより鉄は直線的に減少し、マンガンはpH11で急激に減少している。一方ラジウムは、pHが高くなるにつれて濃度は低下しており、鉄、マンガンの傾向から推察して共沈現象と考えられる。pH11での沈殿物量は排水1 m³に対して53.8gであった。

排水中のラジウムは、排水中に含まれる鉄、マンガン量に対して少量のマンガンを加えpHをアルカリ側に調整することにより、岡山県との環境保全協定値以下に処理できる可能性が示唆された。但し、処理液を河川へ放流する前に排水のpH調整を必要とする。

7.2 樹脂法によるラジウム除去試験

既存の共沈法に変わる新たな処理法として、JNC（旧PNC）とユニチカ（株）が共同で開発したスルホン酸型樹脂にチタンを結合させた樹脂¹⁾によるラジウム除去法の成立性を評価することを目的に、実排水を使ったラジウム吸着性能試験及び溶離条件の検討を行った。

ラジウムの分析はエマネーション法で、金属イオンの分析は高周波アルゴンプラズマ発光分光分析装置により行った。

7.2.1 通液速度の違いによるラジウム吸着性能

(1)試験方法

露天採掘場跡地からの排水を採取し、排水1ℓに対して12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を0.1 ml添加した後、攪拌し一昼夜放置した。その後ガラスフィルターで沈殿物を分離し、濾過液を試験液として用いた。試験液に用いた排水(No1～5)の化学分析値を表7-2-1に示す。

試験条件は、内径11mmφのガラス製カラムに吸着剤を充填し、通液速度(SV)40/Hと20/Hで通液を行った。

(2)結果と考察

排水の通液速度の違いによるラジウム漏出曲線を図7-2-1に示す。

この図から明らかかなように、環境保全協定値 $3.7 \times 10^{-5} \text{Bq/cm}^3$ に達するまでの通

液量はSV20/Hで10,500 ℓ / ℓ -Re , SV40/Hでは7,500 ℓ / ℓ -Re であり、過去に開発したラジウム吸着剤 (UR-3710M)²⁾ に比べ、高流速下においてもラジウムに対して高い吸着性能を示した。

7.2.2 液温の違いによるラジウム吸着性能

冬期においては排水の温度が低下することが考えられるので液温の違いによるラジウムの吸着性能を調べた。原液の液温を5℃前後に保持した状態と20℃前後に保持した状態とでカラム法によりラジウム吸着性能の比較を行った。

(1)試験方法

露天採掘場跡地からの排水を採取し、排水 1 ℓ に対して12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を0.1 ml添加した後、攪拌し一昼夜放置した。その後ガラスフィルターで沈殿物を分離し、濾過液を試験液として用いた。試験液に用いた排水 (No.6 ~8) の化学分析値を表7-2-2 に示す。

試験条件として、内径11mm ϕ のガラス製カラムに、樹脂4 mlを充填しSV20/H及びSV10/Hで通液を行った。

(2)結果と考察

排水の液温の違いによるラジウム漏出曲線を図7-2-2 に示す。

この図から、SV20/H で原液の液温20℃の条件下では、環境保全協定値 3.7×10^{-5} Bq/ cm^3 に達するまでの通液量は 10,500 ℓ / ℓ -Re であったのに対し、5℃では通液量が2,500 ℓ / ℓ -Re と約1/4 に低下した。また、通液速度をSV10/Hと遅くしてもあまり変化はなかった。今回試験に用いた原液のラジウム濃度はほぼ同じであることから、ラジウムの吸着量は明らかに減少しており、液温の低下はラジウムの吸着性能に悪影響を与えるものと考えられる。

7.2.3 溶離条件の検討

溶離剤の一つである塩酸を用いると、樹脂に導入したチタンがラジウムとともに溶出するため、樹脂をリサイクルして使用するには再生時に新たにチタンを導入しなければならない。過去の試験結果から¹⁾、塩酸とアルカリ土類金属塩の混合液を溶離剤として用いるとチタンの溶出を抑制し、ラジウムの溶離が容易との見通しが得られたので、その考察を基に引き続き溶離条件の検討を行った。

(1)試験方法

試験条件として、内径11mm ϕ のガラス製カラムにラジウムを吸着した樹脂4 mlを充填し溶離剤として、①0.25M-HCl+1M-CaCl₂ (1+1, 「体積比1:1 で混合した溶液」以下同じ)、②0.1M-HCl+1M-NaCl(1+1)、③0.1M-HCl+1M-NaCl(1+4)、④1 M-NaClを用い、SV20/Hで20 ℓ / ℓ -Re 通液し10 ℓ / ℓ -Re 毎のラジウム量、チタン量を測定した。また、樹脂に吸着したラジウムの全量を把握するために、各種溶離剤通液後に4M-HClをSV20/Hで20~30 ℓ / ℓ -Re 通液し、10 ℓ / ℓ -Re 毎のラジウム量

チタン量を求めた。

(2)結果

各種溶離剤を用いた溶離試験結果を表7-2-3 に示す。

この表からわかるように、チタンの溶出を抑制しラジウムの溶離率が最も高かったのは、0.25M-HCl+1M-CaCl₂(1+1)を20ℓ/ℓ-Re 通液した条件下で、チタンの溶出率は4%でラジウムの溶離率は97%であった。他の溶離条件下ではチタンの溶出は生じなかったが、ラジウムの溶離率が非常に低く期待した成果は得られなかった。

7.3 まとめ

今回の処理試験結果により、以下のことが明らかとなった。

(1)化学沈殿法によるラジウム除去

① 排水中の鉄、マンガン濃度を瀬戸内海環境保全特別措置法に基づき届けている値以下にするために必要な次亜塩素酸ナトリウムの添加量を把握した。② 塩化バリウムを加えた共沈によるラジウム除去法において、排水中のラジウム濃度に応じた最適な塩化バリウムの添加量を把握した。

塩化バリウムを添加して生成した硫酸バリウムの沈殿物量は、0.1%以下と非常に少ない。このような沈殿物は、一般的に清澄濾過に属し濾過法としてはイ、濾材だけのフィルター、ロ、濾過助剤を使うフィルター、ハ、粒状濾床のフィルターに分類される。³⁾ 今後、濾過助剤等を用いた濾過テストを行い、濾過法を選択していきたいと考えている。

③ ラジウムの除去法として、排水中に含まれる鉄、マンガンを利用した酸化沈殿処理によるラジウムの除去は有効な方法であることが示唆された。

(2)樹脂法によるラジウム除去

① 原液中のラジウム濃度 1×10^{-3} Bq/cm³、水温20℃でカラムに通液した結果、岡山県との環境保全協定で定められているラジウム濃度 3.7×10^{-5} Bq/cm³に達するまでの通液量は、SV20/Hで10,500ℓ/ℓ-Re、SV40/Hでは7,500ℓ/ℓ-Reであり、高流速下においても高い吸着性能を示した。

② 冬季における排水の液温が低下することが考えられるので、液温の違いによるラジウムの吸着性能を比較するために、液温20℃と5℃でカラムによる通液を行った結果、ラジウム濃度 3.7×10^{-5} Bq/cm³に達するまでの吸着容量は液温20℃に比べて5℃では約1/4に低下したことから、本樹脂の吸着性能は液温に大きく依存するものと考えられる。

③ 樹脂に吸着したラジウムを種々の溶離剤を用いて試験を行った結果、塩酸とアルカリ土類金属塩である塩化カルシウム溶液との混合溶液により、樹脂母体と結合しているチタンの溶出率を4%に抑制し、ラジウムの溶離率を97%に高める溶離条件を把握することができた。今後、チタンの溶出を更に抑制し、ラジウムを容易に溶離できる条件を探し、吸着-溶離を繰り返し樹脂の耐久性を評価する必要がある。

④ ラジウムを含む溶離液の処理は、塩化バリウムによる共沈法を考えておりラ

ジウムの溶離剤として塩化カルシウムを用いることは硫酸カルシウムの沈殿物の発生原因となり、沈殿物の発生量を増加させることになる。

そこで、溶離液の処理過程で沈殿物の発生原因とならない塩化マグネシウムや塩化ナトリウム等による溶離条件の検討が必要である。

- ⑤ 本試験により得られた結果と考察を基に、既存の化学沈殿法と樹脂法（仮定条件）との試薬コストと処理によって発生するスラッジ（沈殿物）の発生量を試算した。その結果を表7-3-1 に示す。

排水 1 m³当たりの処理換算で沈殿物の発生量は、化学沈殿法で約40 g、樹脂法で約0.1 g、また試薬コストについては、化学沈殿法で約 8 円、樹脂法で約 6 円と試算された。樹脂法は化学沈殿法と比較して沈殿物の発生量は、はるかに少なく廃棄物発生量の低減化につながる処理法である。

8. 結言

現状置かれている鉍滓ダムの環境への負荷を低減させるために、処理を必要としない雨水はできるだけ鉍滓ダムへ流入させない方向で関係部署の了解を得ながら、順次改善を図ってきているところである。

今後も鉍滓ダムを經由しない排水の処理システムの確立に向けて、各経路の排水の水質・水量調査を継続し、その結果を基に排水処理を行わなくてもよい水を分別し、この水を遮水又は減量することによって、処理水量の負荷を大幅に減量することができるものと期待される。また、既存の処理法の改善に向けて処理試験を継続し、技術的、経済性の観点から処理法を選定していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 杉原 陽一郎, 向井 克之, 二宮 一郎: 「ラジウム吸着剤の開発研究」
ユニチカ株式会社, PNC PJ 6357 98-002
- 2) 「ダム廃水からのラジウム吸着剤の開発」, ユニチカ株式会社, (1985)
- 3) 杉本 泰治, 「濾過と濾過助剤」(1985) (知人書館)

表3-1 鉾津ダムへ流入している排水の年間水量及びダム排水処理量

	大排水溝 (m ³)	露天採掘場 (m ³)	見学坑道 (m ³)	ダム下 (m ³)	ダム集水面積から求め た流入雨量※(m ³)	計 (m ³)	ダム排水処理量 (m ³)	年間降雨量 (mm)
平成5年度	86,550	24,706	33,230	17,748	98,625	260,859	278,251	2,794
平成6年度	71,009	18,063	21,747	18,983	61,808	191,610	189,648	1,751
平成7年度	80,854	36,867	30,030	17,423	83,305	248,479	259,322	2,360
平成8年度	74,100	38,186	39,320	15,190	77,375	244,171	271,150	2,192
平成9年度	87,140	42,356	40,797	15,588	103,461	289,342	317,322	2,931
5年間平均	79,931	32,036	33,025	16,986	84,915	246,893	263,139	2,406
水量割合(%)	約32	約13	約13	約7	約35	約100	—	—

※ 鉾津ダム集水面積：35,299㎡

表6-1 鉾津ダムへ流入している排水の水量・水質分析結果

日付	大排水溝 ($\times 10^{-3}$ Bq/ml)			排水量 (m^3)	露天採掘場 ($\times 10^{-3}$ Bq/ml)			排水量 (m^3)	見学坑道 ($\times 10^{-3}$ Bq/ml)			排水量 (m^3)	ダム下 ($\times 10^{-3}$ Bq/ml)			排水量 (m^3)
	全 α	U-238	Ra-226		全 α	U-238	Ra-226		全 α	U-238	Ra-226		全 α	U-238	Ra-226	
H8.4.15	—	—	—	—	6.39	—	1.75	—	—	0.23	0.13	—	—	—	—	—
H8.7.8	0.61	0.04	0.28	—	5.29	0.90	1.70	—	0.89	0.29	0.12	—	<0.51	N.D	<0.037	—
H8.9.27	—	—	—	—	5.28	1.05	1.22	—	0.63	0.37	0.14	—	—	—	—	—
H8.12.9	—	—	—	—	5.12	0.63	1.53	—	0.71	0.32	0.12	—	—	—	—	—
H9.7.7	—	—	—	—	4.53	—	1.51	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H9.7.28	—	—	—	—	4.10	—	—	—	0.53	—	—	—	—	—	—	—
H9.8.4	—	—	—	—	4.64	—	—	—	0.76	—	—	—	—	—	—	—
H9.9.1	—	—	—	—	4.59	—	—	—	0.70	—	—	—	—	—	—	—
H10.11.12	0.57	0.56	0.22	221	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H10.11.17	0.92	0.02	0.36	202	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H10.12.3	0.57	0.09	0.36	197	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H10.12.8	0.59	0.15	0.32	199	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H11.1.20	0.70	0.10	0.29	174	3.96	0.45	1.43	43	0.65	0.13	0.17	37	—	—	—	—
H11.2.16	0.83	0.12	—	217	5.62	0.34	—	56	0.95	0.26	—	33	—	—	—	—

表6-2 鉾津ダムへ流入している排水及び鉾津ダム排水の水質分析結果

	H5年度～H9年度までの年間平均流量 (m^3)	U-238濃度※ (Bq/ml)	U-238量 (Bq)	Ra-226濃度※ (Bq/ml)	Ra-226量 (Bq)
大排水溝	79931	1.38E-04	1.10E+07	2.56E-04	2.05E+07
露天採掘場	32036	7.52E-04	2.41E+07	1.59E-03	5.08E+07
見学坑道	33025	3.72E-04	1.23E+07	6.90E-04	2.28E+07
ダム下湧水	16986	(N. D)	-	(<3.7E-05)	-
ダム集水面積から求めた流入雨量	84915	(N. D)	-	(N. D)	-
計	246893	1.92E-04	4.74E+07	3.81E-04	9.41E+07
鉾津ダム排水	263139	9.20E-05	2.42E+07	8.59E-05	2.26E+07

※ 平成8年～平成10年までの平均値
()は、推定値

表7-1 露天採掘場跡地からの排水化学分析値
(12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液添加後)

成分	濃度 (mg/ℓ)	成分	濃度 (mg/ℓ)
pH	6.9	Mg	8.0
SO ₄ ²⁻	148	Na	88.8
T-Fe	0.5	K	2.56
Mn	4.0	Ra	1.10 × 10 ⁻³ Bq/cm ³
Ca	26.9		

表7-2-1 通液速度の違いによるラジウム吸着性能試験に用いた試験液中の化学分析値

	試験液No.1	試験液No.2	試験液No.3	試験液No.4	試験液No.5
pH	6.23	5.71	5.77	5.76	5.85
Ra (Bq/cm ³)	1.22E-03	1.48E-03	1.37E-03	1.30E-03	1.28E-03
Fe (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	5	20
Mg (ppm)	-	8.7	-	-	-
Ca (ppm)	-	29.6	-	-	-
Mn (ppm)	-	4	-	-	-
U (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

表7-2-2 液温の違いによるラジウム吸着性能試験に用いた試験液中の化学分析値

	試験液No.6	試験液No.7	試験液No.8
pH	5.98	5.98	6.01
Ra (Bq/cm ³)	1.23E-03	1.27E-03	1.15E-03
Fe (ppm)	2.3	3.7	7
Mg (ppm)	7.9	8.3	8.6
Ca (ppm)	28.3	28.6	28.4
Mn (ppm)	3.8	3.9	4
U (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1

表7-2-3 各種溶離剤によるラジウム溶離試験結果

溶離剤	0.25M-HCl+1M-CaCl ₂ (1+1)		4M-HCl	
	1L/L-R~10L/L-R	11L/L-R~20L/L-R	21L/L-R~30L/L-R	31L/L-R~40L/L-R
通液量				
Ti (ppm)	41.15	124.38	1460	1660
Fe (ppm)	722.9	899.2	370.7	233.2
Ra (Bq/cm ³)	1.99E+00	1.19E+00	2.88E-02	5.93E-02
通液量(ml)	37	38	42	41
Ra (Bq)	73.63	45.22	1.21	2.43
Ra溶離率(%)	60.1	36.9	1	2
Ti溶出率(%)	1	3	—	—

溶離剤	0.1M-HCl+1M-NaCl(1+1)		4M-HCl		
	1L/L-R~10L/L-R	11L/L-R~20L/L-R	21L/L-R~30L/L-R	31L/L-R~40L/L-R	41L/L-R~50L/L-R
通液量					
Ti (ppm)	0	0.19	3090	400	150
Fe (ppm)	3.79	127.3	2370	19.3	8.5
Ra (Bq/cm ³)	5.99E-02	1.19E-01	7.78E-01	7.64E-03	5.38E-04
通液量(ml)	40.5	40	41	41.5	42
Ra (Bq)	2.43	4.76	31.9	0.317	0.0226
Ra溶離率(%)	6.2	12.1	80.9	0.8	0.06
Ti溶出率(%)	0	0.005	—	—	—

溶離剤	0.1M-HCl+1M-NaCl(1+4)		4M-HCl		
	1L/L-R~10L/L-R	11L/L-R~20L/L-R	21L/L-R~30L/L-R	31L/L-R~40L/L-R	41L/L-R~50L/L-R
通液量					
Ti (ppm)	0.96	9.13	3066	560	225
Fe (ppm)	54.23	325.4	1910	20.3	7.5
Ra (Bq/cm ³)	7.52E-02	1.62E-01	1.02E+00	8.95E-02	7.02E-03
通液量(ml)	39	38	39	39	40
Ra (Bq)	2.93	6.35	39.8	3.49	0.281
Ra溶離率(%)	5.5	12	75.4	6.6	5.3
Ti溶出率(%)	0.02	0.2	—	—	—

溶離剤	1M-NaCl		4M-HCl		
	1L/L-R~10L/L-R	11L/L-R~20L/L-R	21L/L-R~30L/L-R	31L/L-R~40L/L-R	41L/L-R~50L/L-R
通液量					
Ti (ppm)	0	0	3057.94	620.37	143.78
Fe (ppm)	0	0	1221	11.73	3.14
Ra (Bq/cm ³)	4.28E-02	1.25E-02	2.07E+00	1.08E-01	2.53E-03
通液量(ml)	40.5	39	40	40	40
Ra (Bq)	1.73	0.488	82.8	4.32	0.01
Ra溶離率(%)	1.9	0.5	92.6	4.8	0.01
Ti溶出率(%)	0	0	—	—	—

表7-3-1 排水中のラジウムの処理法の違いによる試薬コストとスラッジ（殿物）の発生量の算出

1. 処理コストとスラッジ発生量算出するための設定条件

(1)凝集沈殿法

既存の処理条件で算出

(2)樹脂法（溶離・再生及び溶離・再生廃液処理）

- ①排水中のラジウム濃度 $5 \times 10^{-4} \text{Bq/cm}^3$
- ②通液速度 (SV20/H) で, 10,000 $\ell / \ell\text{-Re}$ の通液量
- ③溶離剤として, 1M-NaClと0.25M-HCl を10 $\ell / \ell\text{-Re}$ 使用
- ④再生剤として, 4M-HCl と0.1M-TiCl₄ を 2 $\ell / \ell\text{-Re}$ 及び2M-NaOH を 1 $\ell / \ell\text{-Re}$ 使用
- ⑤溶離液中のラジウム濃度0.5Bq/cm³で, 1 g/ ℓ の硫酸バリウムが発生 (Ra除去率99%と仮定) するだけの塩化バリウム, 硫酸ナトリウムを溶離・再生廃液に添加する。
- ⑥高分子凝集剤は, 0.4mg/ ℓ になるよう添加する。

2. 試薬コストとスラッジ発生量（樹脂の補給, 用水, 電力費は含まない）

	単価 (円/g)	凝集沈殿法		樹脂法	
		使用量 (g/ m ³)	コスト (円/ m ³)	使用量 (g/ m ³)	コスト (円/ m ³)
35% 塩酸	0.03	—	—	109	3.27
16% 四塩化タン	0.5	—	—	3.8	1.9
48%水酸化ナトリウム	0.035	—	—	8.3	0.29
食 塩	0.14	—	—	0.06	0.0084
高分子凝集剤	1.2	0.4	0.48	0.0004	0.0005
塩化バリウム2 水和物	0.185	40	7.4	0.104	0.0096
硫酸ナトリウム	0.06	—	—	0.073	0.0022
試薬コスト 合計	—	—	7.88	—	5.48
スラッジ発生量	—	40	—	0.1	—

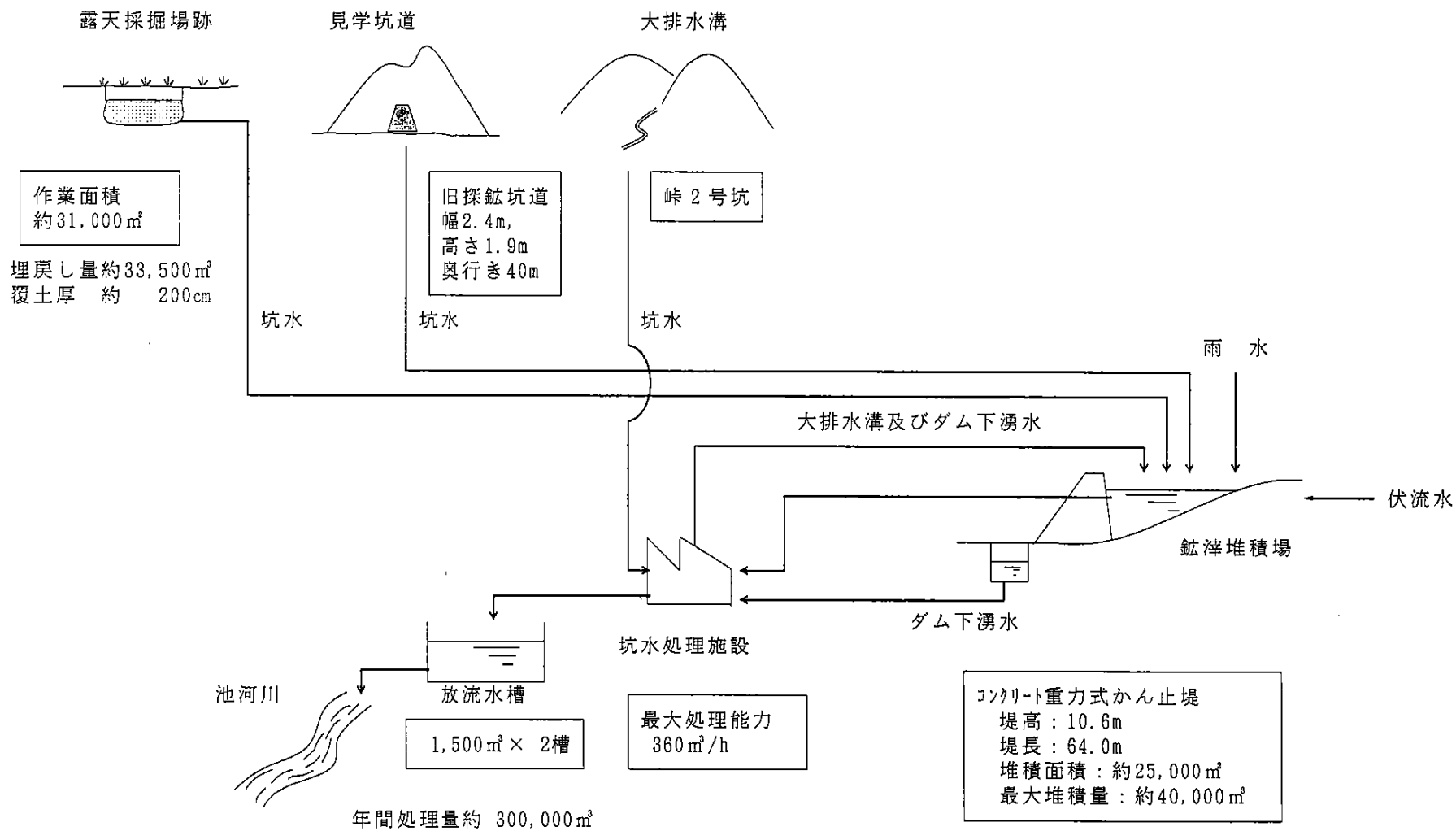


図3-1 鉱滓ダムへ流入している排水の流入経路

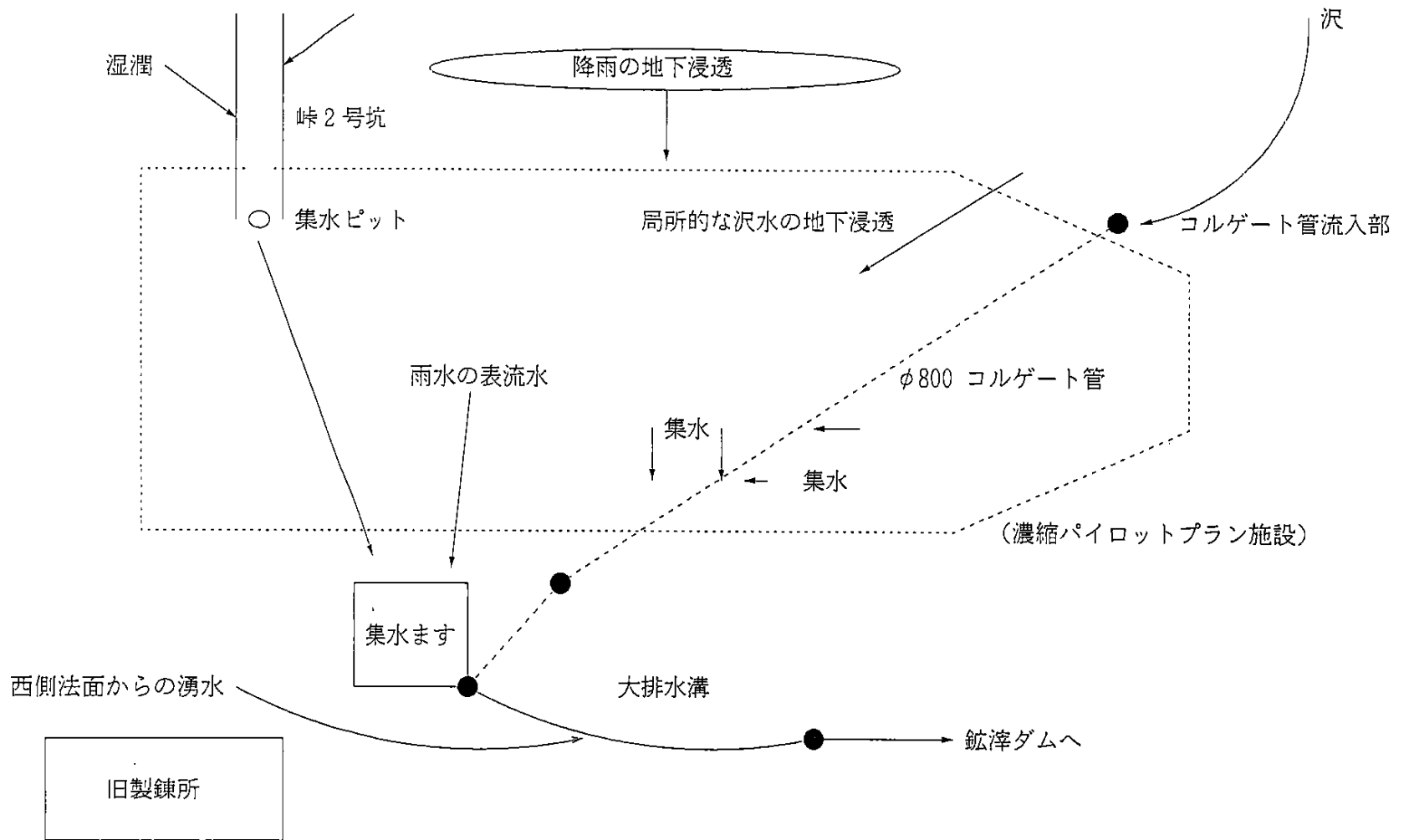


図 5-1 大排水溝を流末端とする水系の模式図

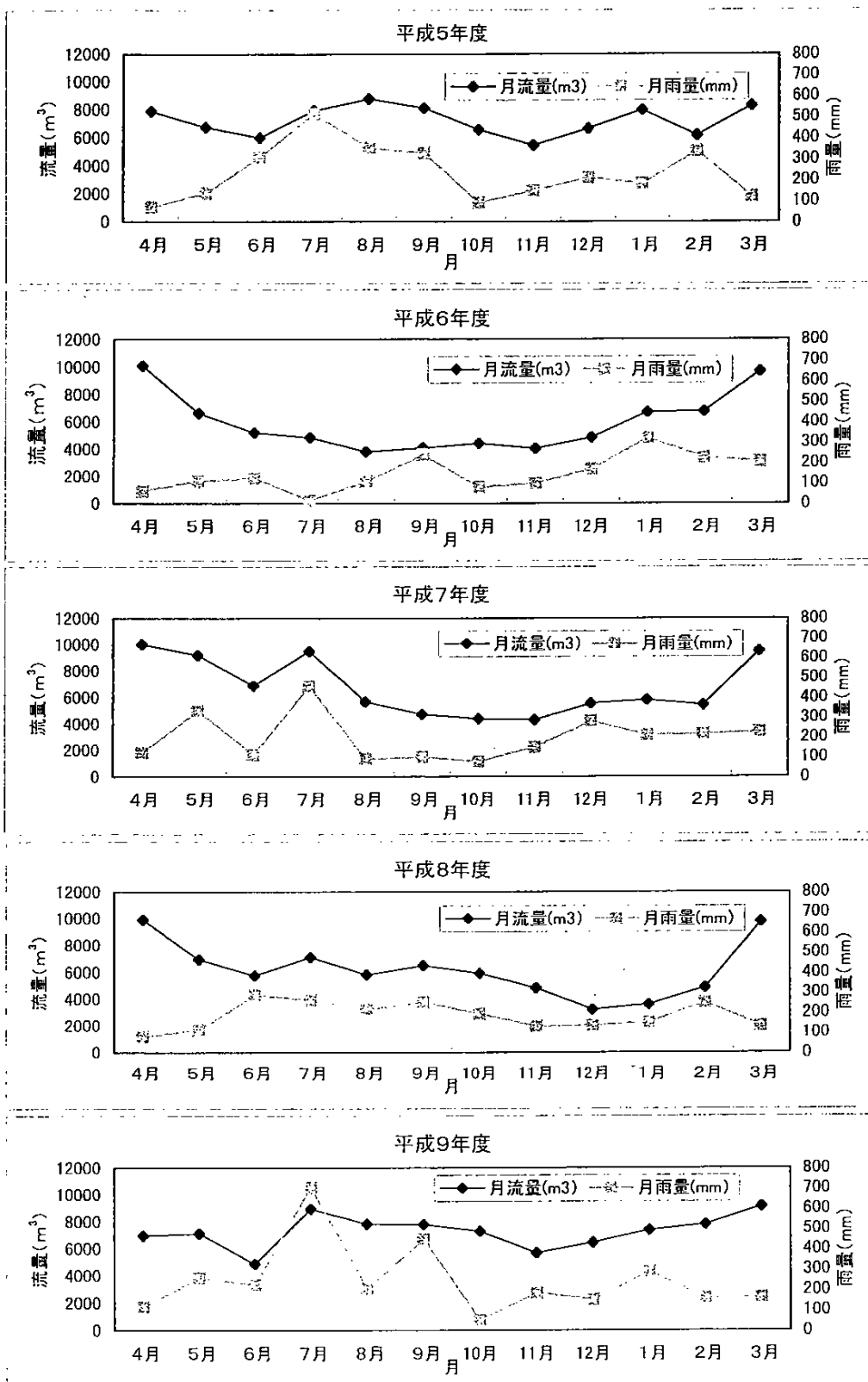


図6-1 降雨量と排水量との関係

発生場所：大排水溝

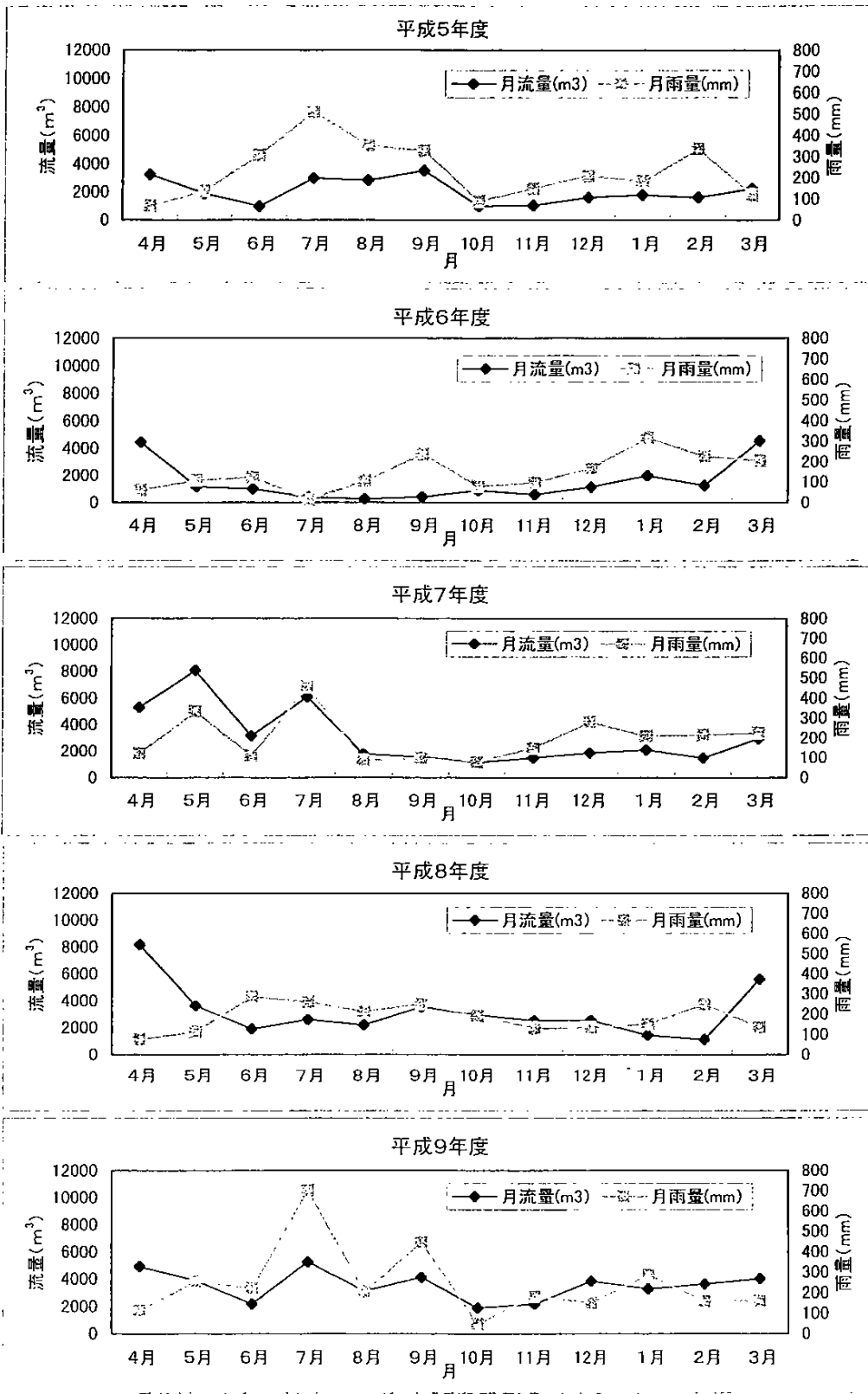


図6-2 降雨量と排水量との関係

発生場所：露天採掘場跡地

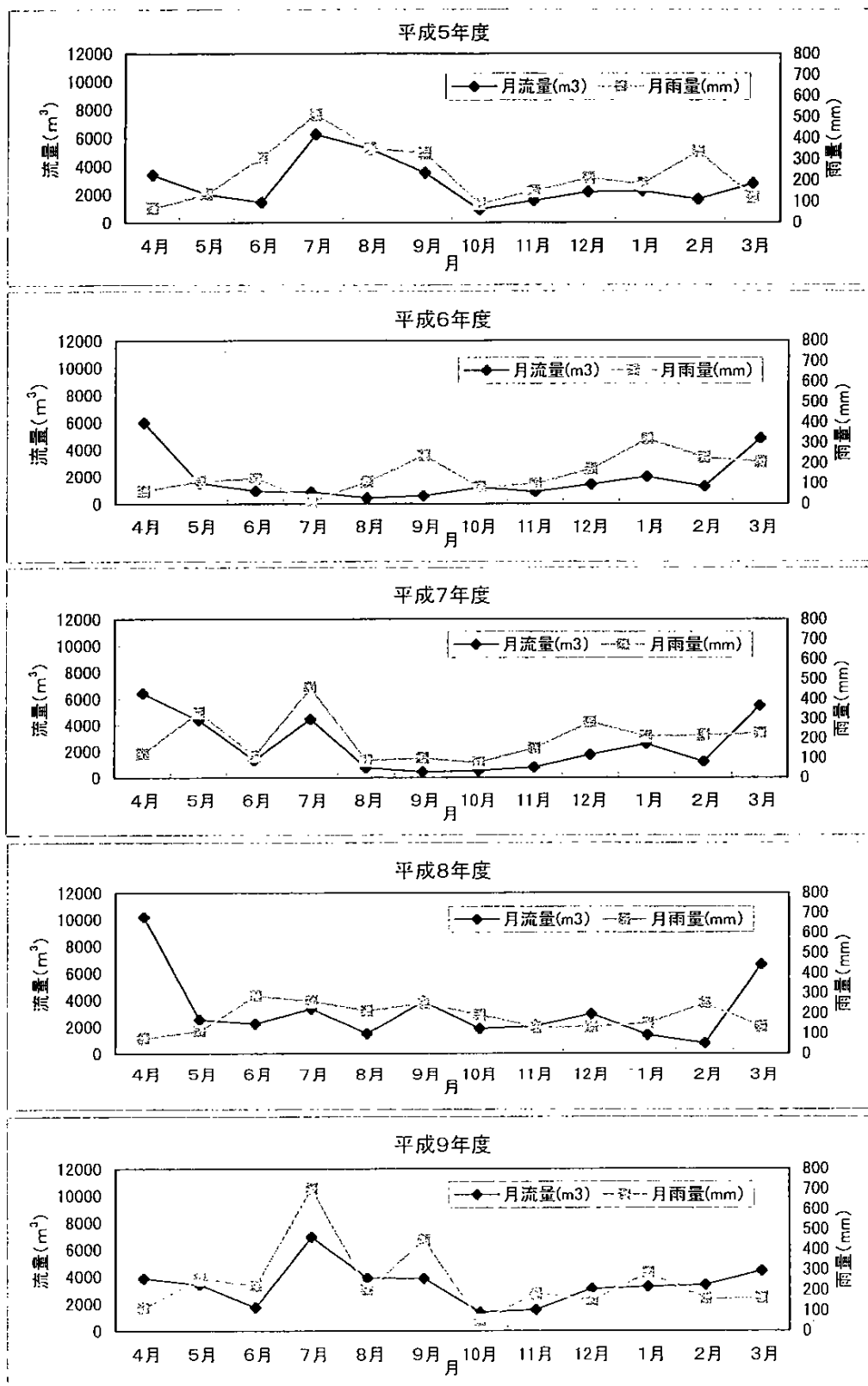


図6-3 降雨量と排水量との関係

発生場所：見学坑道

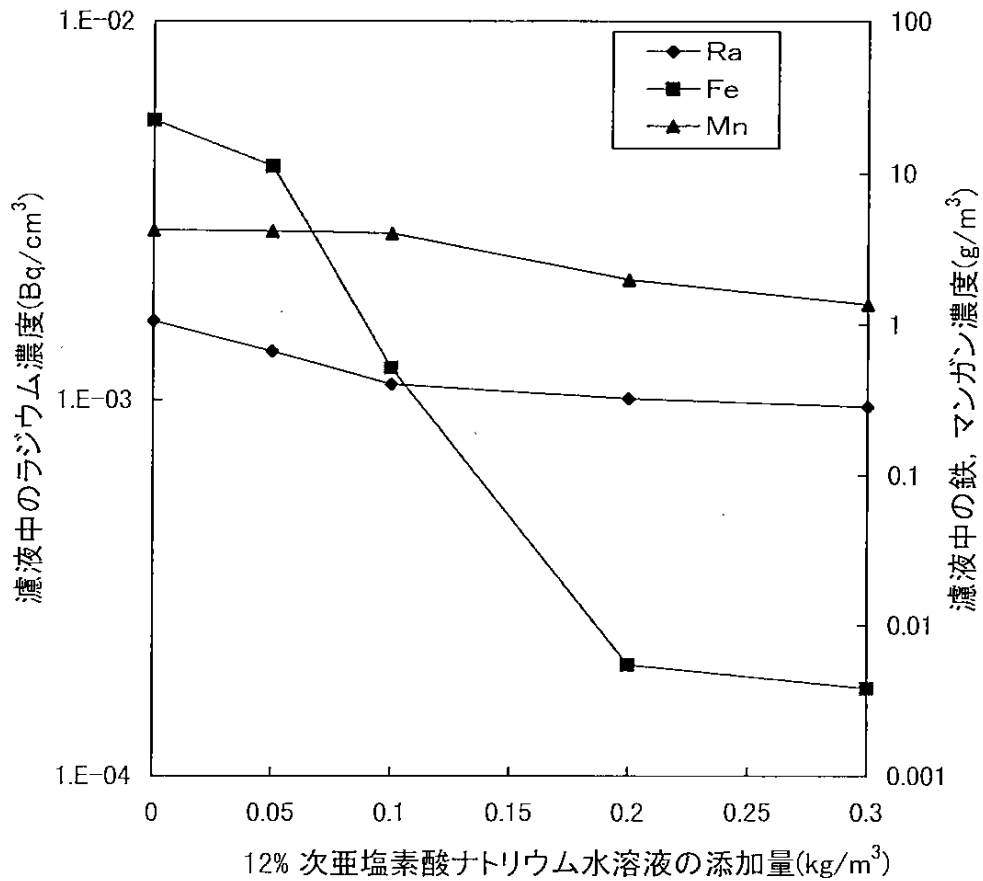


図7-1-1 次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量の違いによる鉄, マンガン, ラジウムの挙動

試験条件

攪拌速度: 250rpm

反応時間: 30min

液温度: 16°C

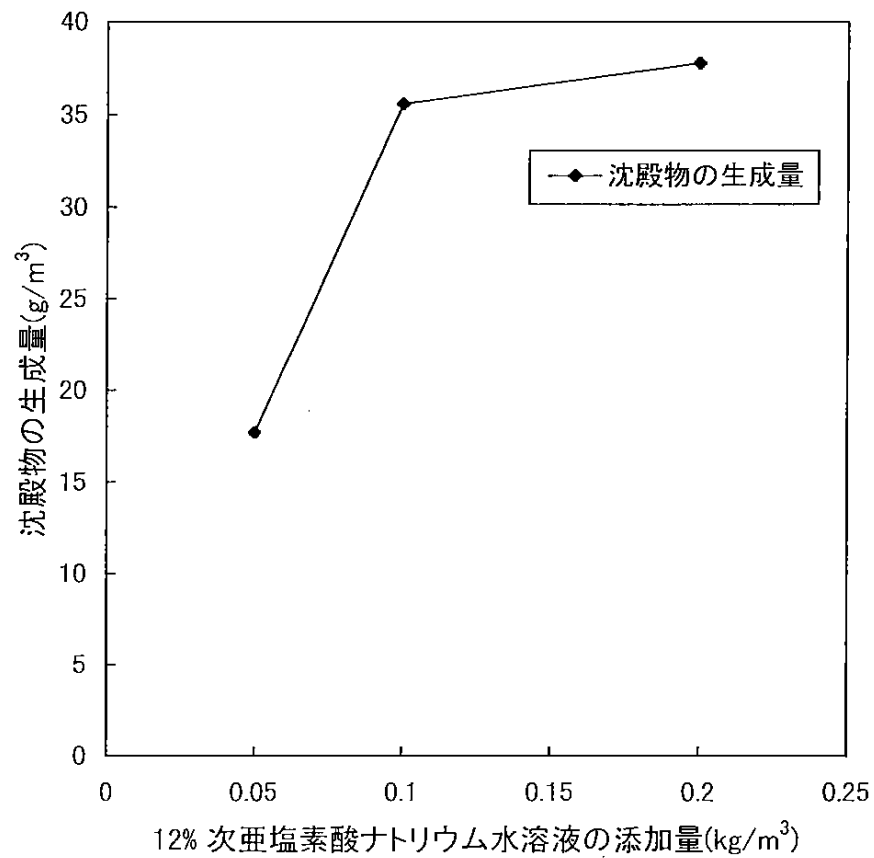


図7-1-2 次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量の違いによる沈殿物の生成量

試験条件

攪拌速度: 25Orpm

反応時間: 30min

液温度: 16°C

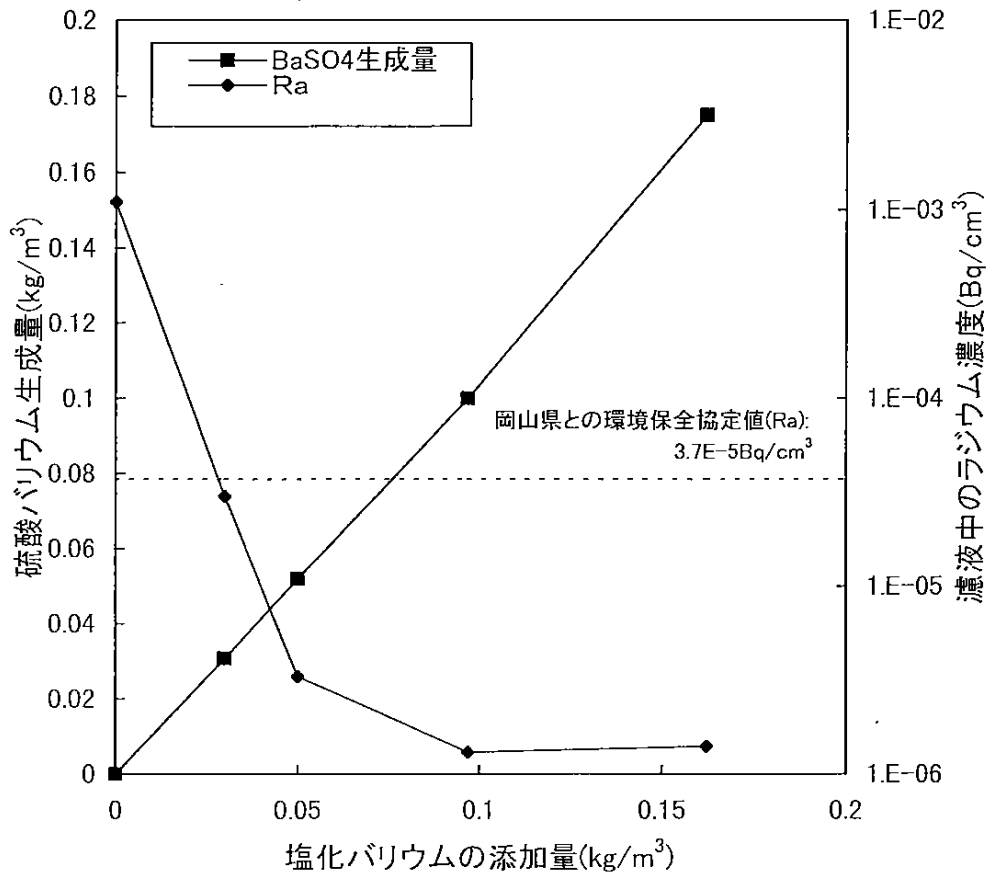


図7-1-3 塩化バリウム水溶液の添加量の違いによる硫酸バリウムの生成量とラジウムの挙動

試験条件

攪拌速度: 200rpm
 反応時間: 16hr
 液温度: 16°C

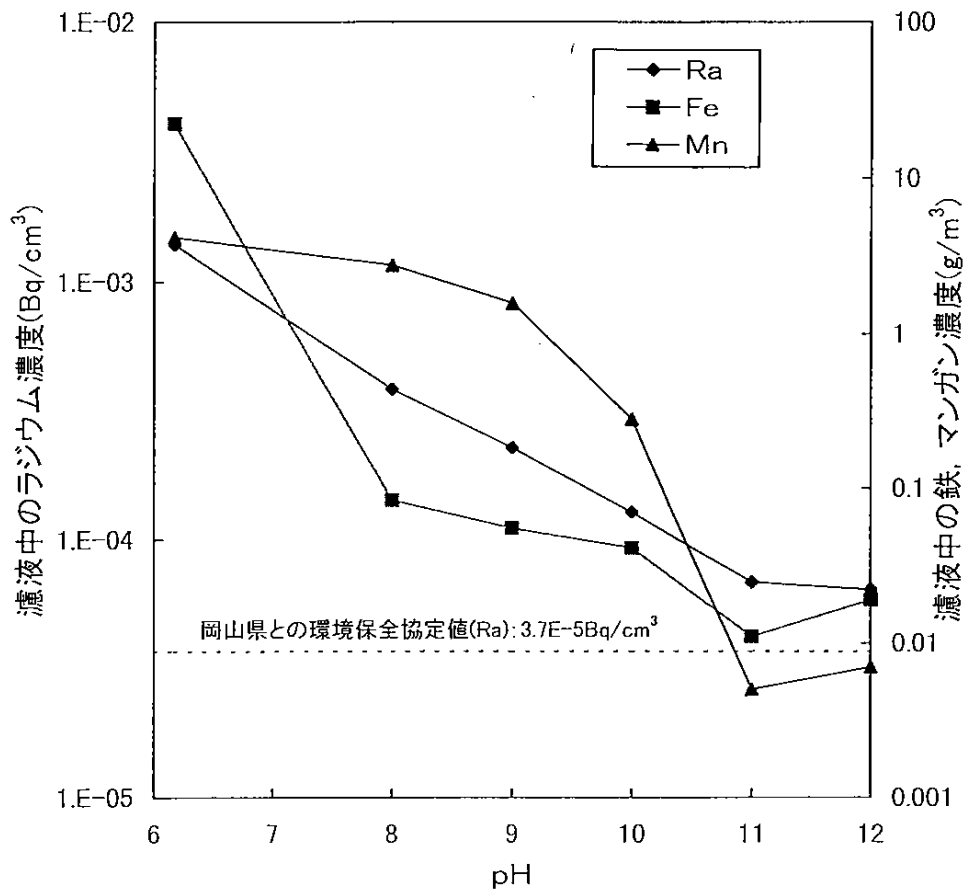


図7-1-4 pH調整による鉄, マンガン, ラジウムの挙動

試験条件

攪拌速度: 250rpm

反応時間: 30min

液温度: 14°C

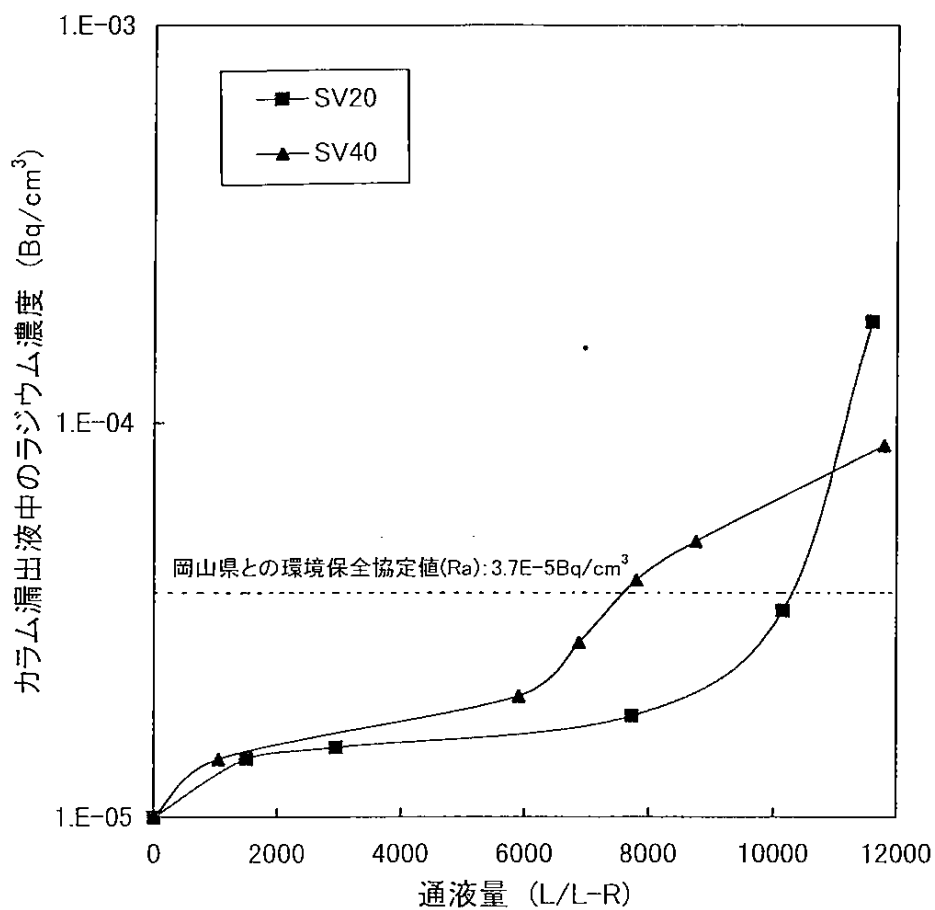


図7-2-1 通液速度の違いによるラジウム漏出曲線

試験条件

樹脂量: 4ml, 8ml
 通液速度: SV20, SV40
 液温: 20°C前後

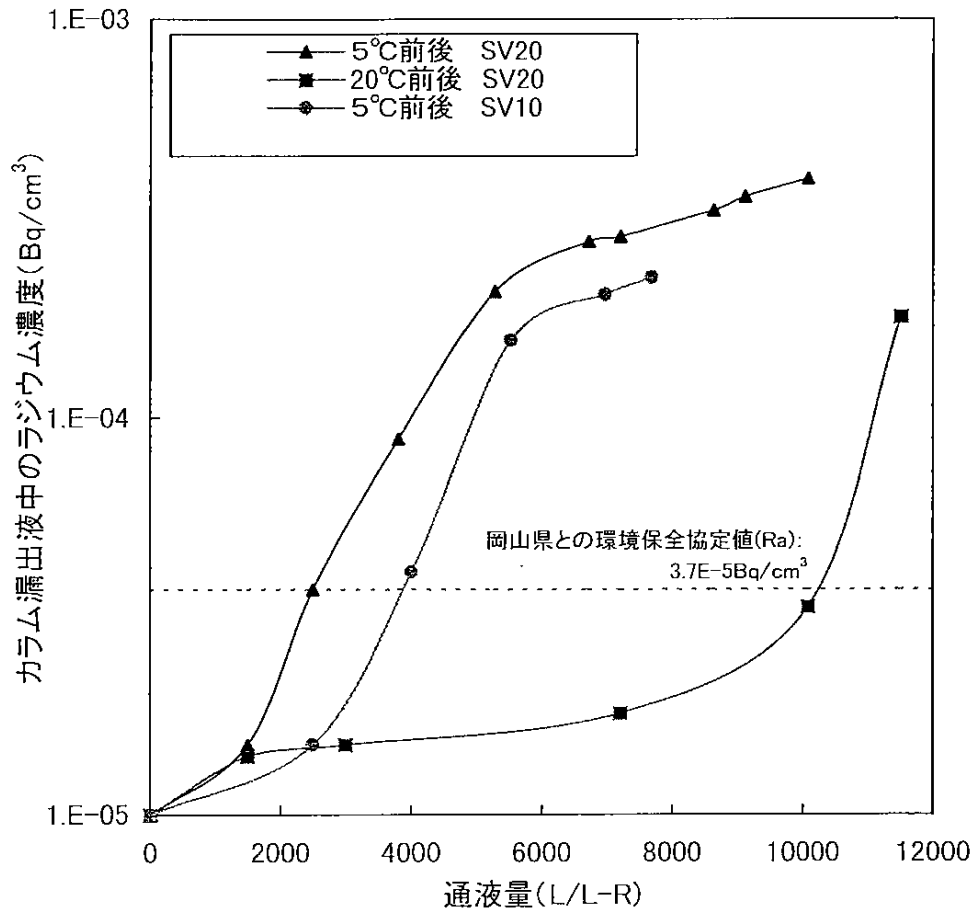


図7-2-2 液温の違いによるラジウム漏出曲線

試験条件

樹脂量: 4ml
 通液速度: SV20, SV10
 液温: 5°C前後, 20°C前後