

鉱委17-05

坑水個別処理等の取り組み

(2016.3.22 第17回鉱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



目 次

Ⅰ 坑水処理の全体像
 Ⅱ 露天採掘場跡地坑水での個別処理試験
 Ⅲ 鉱さいたい積場での坑水浄化メカニズム



I 坑水処理の全体像



	[_	
項目		露天採掘 場跡地		見学坑道	大排水溝	ダム下 湧水
坑水量*1 ^{(m³/} 年)				116,019	(100%)	
		18,129 (15.6%)		13,274 (11.4%)	73,770 (63.6%)	10,846 (9.4%)
²³⁸ U*2		7.03 × 10 ⁻⁴		2.28 × 10 ⁻⁴	1.93 × 10 ⁻⁴	2.24 × 10 ⁻⁴
(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
(Bq/cm ³)		1.59 × 10 ⁻³		1.06 × 10⁻⁴	2.27 × 10 ⁻⁴	7.92 × 10⁻⁵
Fe*2 (mg/L)		18.7		0.6	5.1	0.7
		17.0		0.3	3.1	0.4
As*3 (mg/L)		0.1090		0.0008	0.0061	0.0047
	L	0.0878		0.0005	0.0051	0.0023

上記坑水量(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)

現 状



本取り組みについて

【現状】

- ▶ 鉱さいたい積場には、常時4,000m~6,000mの坑水を貯留
- ▶ 緊急時(豪雨等)にコンクリートかん止堤からの越流等の懸念

【対策】



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跡措置として廃泥たい積場の措置

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 ①坑水処理全体のシステム検討

⇒露天採掘場跡地での個別処理試験

②鉱さいたい積場内で何が起こっているのか?

⇒鉱さいたい積場での浄化メカニズムの検証



Ⅱ露天採掘場での個別処理

- ▶ 昨年度の課題
 - ・露天採掘場跡地の旧坑道から発生する坑水は溶解性鉄濃度が高い。
 - ・鉱さいたい積場措置中に発生すると予測される廃水も金属等の濃度が高い。

 \downarrow

負荷軽減を目的に坑水全体の処理方法について検討が必要。

- ▶ 個別処理試験の目的
 - ・全体の廃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。
 - ・坑水を10m³/h処理できる小型プラントを設置して露天坑水の実機試験を実施。 試験方法:処理試験⇒薬品添加による凝集沈殿

脱水試験⇒フィルタプレスを用いた圧入脱水

▶ 試験期間

実機試験:11月11日~13日(11月11日:NaOH添加試験 11月13日:Ca(OH)₂試験) 脱水試験:11月16日





露天坑水集水井

Case1の汚泥 約60L

Case2の汚泥 約75L



水質及び固形物の分析方法

【水 質】

・陽イオン

測定装置:誘導結合プラズマ質量分析装置 I CAP 6000 SERIES (サーモフィッシャーサイエンティフィック(株))

測定装置:誘導結合プラズマ発光分光分析装置 SPQ9200 (セイコーインスツルメンツ(株))

・陰イオン

測定装置:イオンクロマトグラフ ICS-1000 (日本ダイオネクス(株))

• 226Ra

測定装置:振動容量型電位計 RD51

(大倉電気㈱)

【固形物】

測定装置: 偏光光学系蛍光 X 線分析装置SPECTRO XEPOS 定量方法:ファンダメンタル・パラメータ法 (FP法+Na Method)



坑水(処理前・処理後)の水質分析結果

ケース①: NaOH添加試験(11月11日採取)

		Fe mg/L	Mn mg/L	As mg/L	SO ₄ mg/L	²³⁸ U Bq/cm³	²²⁶ Ra Bq/cm ³
処理前	サンプル①	21.5	3.30	0.061	65.3	1.14E-3	1.53E-3
	サンプル②	12.7	3.20	0.019	59.8	4.57E-4	8.66E-4
処理後	サンプル③	0.086	1.03	0.010	62.1	4.64E-4	1.06E-4
	サンプル④	0.101	1.00	0.009	61.9	4.50E-4	8.48E-5

ケース②:Ca(OH)₂添加試験(11月13日採取)

		Fe mg/L	Mn mg/L	As mg/L	SO ₄ mg/L	²³⁸ U Bq/cm³	²²⁶ Ra Bq/cm ³
処理前	サンプル①	17.9	3.49	0.048	52.0	6.75E-4	1.60E-3
	サンプル②	14.8	3.40	0.025	53.6	5.79E-4	1.08E-3
処理後	サンプル③	0.058	2.37	0.007	57.6	2.19E-4	3.27E-4
	サンプル④	0.078	2.46	0.008	57.2	2.22E-4	3.20E-4

見学坑道水とほぼ同等の水質



ろ液及び固形物の分析結果

①固形物分析





②ろ液分析

ケース①: NaOH添加試験(11月16日採取)

Fe	Mn	As	SO ₄	²³⁸ U	²²⁶ Ra
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	Bq∕cm³	Bq/cm ³
0.028	2.87	0.003	70.0	3.85E-3	1.31E-4

ケース②:Ca(OH)₂添加試験(11月16日採取)

Fe	Mn	As	SO ₄	²³⁸ U	²²⁶ Ra
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	Bq∕cm³	Bq/cm ³
0.052	2.48	0.002	71.8	1.71E-4	2.25E-4

③脱水ケーキ量(坑水10m³処理時)

ケース①NaOH:湿重量1.95kg•体積約1.7L 含水率71.5% ケース②Ca(OH)₂:湿重量2.15kg•体積約1.9L 含水率78.1%



個別処理の結果一覧表

	処理側							脱水側		
			処理水質							ケーキ量
	沈降性	Fe	Mn	As	SO ₄	²³⁸ U	²²⁶ Ra	時間	含水率	処理水量60m³/日 240日/年稼働
ケース① NaOH	ACT SHE	99% 除去	69% 除去	84% 除去	0% 除去	59% 除去	94% 除去	2時間	72%	2.8t/年
ケース② Ca(OH) ₂		99% 除去	32% 除去	85% 除去	0% 除去	67% 除去	80% 除去	3時間	78%	3.1t/年

※赤字は排出基準値を超過していることを示す。



今後の坑水処理全体システム構想







今後の坑水処理全体システム構想

			(シ	ミュレ	ーショ	ン	
水量(m³/日) 平均値	将来 (ダム×)		①処理 循環	②露天 覆土	③露天 凝集	④露天+露天 覆土 凝集	⑤処理+露天+露天 循環 覆土 凝集
露天	(60	60	50	60	50	50
見学	4	40	40	40	40	40	40
大排水	2	20	220	220	220	220	220
ダム下	4	40	40	40	40	40	40
4坑水合計	3	60	360	350	360	350	350
SSF逆洗		70	70	70	70	70	70
循環水	—		300	—	—	-	300
合計	4	30	730	420	430	420	720
水質	現状 (ダム水)	将来 (ダム×)	①処理 循環	②露天 覆土	③露天 凝集	④露天+露天 覆土 凝集	⑤処理+露天+露天 循環 覆土 凝集
Fe(mg/L)	1.0	4.1	2.5	3.8	1.9	1.9	1.2
Mn(mg/L)	1.0	1.4	0.8	1.3	1.2	1.2	0.7
As(mg/L)	0.002	0.016	0.010	0.014	0.005	0.005	0.003
238U(Bq/cm ³)	4.0E-5	1.81E-4	1.27E-4	1.71E-4	1.67E-4	1.59E-4	1.14E-4
226R(Bq/cm ³)	1.5E-4	3.64E-4	2.19E-4	3.35E-4	1.69E-4	1.68E-4	1.02E-4

現状処理前水と同等の水質



個別試験結果のとりまとめ

個別処理試験結果より

- 凝集沈殿処理を実施すれば、露 天坑水は見学坑道水の水質程 度まで処理が可能。
- 薬品添加による沈殿処理で発生 する沈殿物は10m³処理で約2L (約2kg)発生する。

個別処理を実施することで全体 の坑水処理負荷が軽減できる。

課題と今後の予定

- 露天坑水の個別処理の方法として
 ①薬剤を用いた凝集沈殿法
 ②薬剤を用いない生物・ろ過処理
- 脱水ケーキの含水率を下げる方法
 (汚泥循環の有無・脱水方法等)
- 脱水ケーキからの各物質の長期的
 な溶出評価



<u>Ⅲ鉱さいたい積場での坑水浄化メカニズム</u>

1.水質・底質分析 2.PHREEQCの適用 3.まとめと今後の予定

🐢 坑水浄化メカニズム検証の経緯・目的

- ▶旧坑道等から発生した坑水は、鉱さいたい積場に一時貯留することでFe、 As等の濃度が低下
- ▶ 坑廃水処理設備の負荷軽減対策(パッシブ方式等)・鉱さいたい積場の跡 措置対策検討のため、鉱さいたい積場が有する坑水浄化能力のメカニズ ムの解明が必要
- ▶ 鉱さいたい積場で、水質・底質分析と主としてFe,Asを対象としたPHREEQC* による解析を実施し、鉱さいたい積場での坑水の流れを化学的に検証

*)USGS(アメリカ地質調査所)により開発、一般公開されている地球化学コードで、 水溶液中における地球化学計算で利用



1.水質·底質分析

▶水質測定・分析 鉱さいたい積場内の採水(現地サンプル水) 現地サンプル水中のpH,DO,EC,ORP,水温の計測 Asはシリンジ法により、As(Ⅲ)のろ液を採取 酸処理水は、ICP-MSにより分析

▶底質分析

鉱さいたい積場内の固液境界付近の底質の採取 冷凍保存後の試料は、解凍後、XRF、XRDにより固体分析



PHREEQC解析区間 (A地点

(A地点は3深度、BおよびC地点は2深度で採水)

15



流れ方向の分析結果(1)

流れ方向(E:流入地点→A:流出地点)に対しては、4種類に分類

【単調増加】

【減少した後、単調増加】





流れ方向の分析結果(2)

【ほぼ一定、顕著な傾向なし】





Na,Siは、常に底質あるいは植物と平衡状態

【単調減少】



UはEA間で濃度は単調減少 →鉱さいたい積場全体が、U除去の処理 機能を有している



DO, ORP, pH, 水温の測定結果



 ・pHは地点、夏季・冬季に関係なく中性(pH6~7)
 ・DOは夏季ではED間、冬季ではEC間で減少後に増加 →Fe、MnやAsと同様の傾向
 ・ORPは夏季・冬季ともに流れ方向に減少



深さ方向の分析結果(1)

A地点の深さ方向に対しては、3種類に分類

【深さ方向に濃度が増加】





 ・Ca,SO₄は底質にGypsum(CaSO₄・2H₂O) が多く含有
 ・Fe,Mnは酸化により、水酸化第二鉄、水 酸化マンガンが底質上に沈殿生成
 →底質の巻き上げ等で濃度が増加* ・U,Cu,Pbについて、夏季は深くなると濃度 上昇、冬季は逆の傾向

【季節によって傾向が異なる】

*)鉱さいたい積場では、現在、浮遊懸濁物(SS)を測定中(別紙を参照)



深さ方向の分析結果(2)





Cl,As,Cr,PO₄について、夏季、冬季ともに
 深さ方向に対して、単調減少



鉱さいたい積場でのSS測定



鉱さいたい積場のSSは、おおよそ5~20 mg/lを示す。深度 方向で値を比較すると水面よりダム底のSSが高い。



底質:蛍光X線分析(XRF)





底質:X線回折分析(XRD)

【XRD:底質の沈殿種の同定】



・FeがFerrihydrite(水酸化第二鉄)として沈殿していることが示唆された



2.PHREEQCの適用

解析のステップ

- ▶ Fe(OH)₃に対する表面錯体モデルの一種である拡散層モデル*の構築
- ➢ Fe,Asの酸化速度モデルの構築
- ▶ DO(溶存酸素)減少モデルと蒸発モデルの構築
- ▶ 一次元移流モデルの構築
- パラメータ:流入・流出点などの水質組成 流入から流出までの距離 流入点から流出点への流速

*)モデルがシンプルで必要なパラメータが少ないという特徴を有し、水酸化第二鉄に対する データベースが整っている



浄化メカニズムに関する考察

≻ DOの減少

DOの減少量は、Fe,Mnの酸化量より格段に大きい (植物活動等の影響の可能性)

→ Fe,Mnの酸化とは独立した式で取り扱う

FeMnDO(実測値)夏季(mol/L) 6.2×10^{-6} 1.2×10^{-5} 1.1×10^{-4} 冬季(mol/L) 4.1×10^{-6} 4.1×10^{-6} 1.6×10^{-4}

ED間のFe,Mn,DO減少量

▶ 水の蒸発量

DA間では多くの元素が濃度増加傾向 →水の蒸発の可能性、DA間のFe,Asの濃度差から算出

→0.7 mol/m(夏季) 0.4 mol/m(冬季)



処理モデル

処理モデルに組み込んだ沈殿物*

固相名称	反応式
マンカ・ナイト (Manganite)	$MnOOH + 3H^{+} + e^{-} \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$
水酸化アルミニウム(Gibbsite)	$Al(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$
水酸化第二鉄(Ferrihydrite)	$Fe(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$
カオリナイト (Kaolinit)	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \leftrightarrow 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + H_2O$

出典:minteq.v4.dat

*)モデルで考慮した沈殿物(固相)は、これ以外にもあるが、生成した沈殿物を一覧 として示す





- ・鉱さいたい積場の容積を算出
 16010 [m³]
- ・鉱さいたい積場の形を円柱形と仮定し、断面積を算出
 16010 [m³]÷90 [m]=177.8 [m²]
 90 [m]: EAの距離

・流出量を断面積および放流間隔(48時間)で割り、平均的な流速を算出

	夏季	冬季
流 出量(m ³)	818	1275
流速(m/hour)	0.096	0.149





Fe(II)→Fe(III)への酸化速度

Feの酸化速度=
$$\frac{d[Fe(II)]}{dt}$$
= - (k₁ + k₂[OH⁻]²P_{O2})[Fe(II)]

出典: Singer,P.C. & Stumm,W.(1970) Acidic mine drainage: the rate-determining step.

As(III)→As(V)への酸化速度

一次反応速度式=
$$\frac{d[As(III)]}{dt}$$
=-k₃[As(III)]

DO減少速度式

各種速度定数

*)[Fe(II)], [OH⁻], [As(III)], [DO]は、それぞれ、 Fe(II), OH⁻, As(III), DOの活量、P₀₂は酸素分圧を示す

	速度定数
k_1 [1/s]	2.19 × 10 ⁻⁹
$k_2 (1/(s \cdot mol^2 \cdot atm))$	8.0×10^{9}
k_3 [1/s]	6.5×10^{-7}
k ₄ [1/s]	3.0×10^{-7}

各種速度定数は測定値へのフィティング パタメータとして算出



PHREEQC解析結果



 ・夏季、冬季ともにおおよその傾向は再現
 ・夏季、DA間のFe濃度の計算値は、実測値 より小さい



・夏季の計算値は、実測値より大きい ・冬季の計算値は、実測値より小さい





3.まとめと今後の予定

- まとめ
- ✓ 分析結果
 - ・流れ方向に対して、主要元素の濃度変化は4種類に分類
 - ・XRF,XRD分析結果より、底質ではFeがFerrihydriteとして沈殿
- ✓ PHREEQC解析結果
 - ・Fe,Asの挙動を中心、PHREEQC(一次元移流モデル)による浄化メカニズムを検討
 - ・モデルとして、FeとAsの酸化モデル、DO減少モデルと蒸発モデルを設定
 - •Feはおおむねその傾向は再現、Asは底質として Ferrihydrite が存在すると仮定すると、再現可能
- 今後の予定
 - ・現状PHREEQCモデルにNa、Si、Mnに関するモデルの組み込み
 - ・周辺からの地下水流動による、鉱さいたい積場の地下水位低下時のU,Raなどの 挙動検討
 - ・Fe,Asなどの底質とのやり取りを考慮した二次元モデルの検討