

亜鉛製錬所排煙による重金属汚染

Heavy Metals Pollution due to Zinc-smeltery Fumes

原 善 四 郎*

Zenshiro HARA

亜鉛製錬所の周辺土壌を汚染している重金属がどのような根源から出て来て、どのような径路で、どのような形態で土壌に到達したかを知ることは、土壌中重金属の農作物に与える影響や、住民の健康への影響を検討するさいに必要である。ある亜鉛製錬所について、これらの点を調査した。

1. 亜鉛製錬所の製錬工程と重金属放出の可能性

調査の対象としたのは東邦亜鉛安中製錬所である。この製錬所の亜鉛製錬工程は、1 亜鉛精鉱焙焼工程、2 亜鉛電解液造液工程、3 亜鉛電解工程、4 亜鉛華製造工程（一次滓処理）、5 カドミウム製造工程（浄液残渣処理）、から成る。これらの工程におけるカドミウム放出の可能性をカドミウム収支の点から検討した。収支算出に必要な操業データは以下の資料によった。資料1：日本鋳業協会編昭和44年度亜鉛・カドミウム製錬操業成績、資料2：昭和42年5月31日付施設変更申請書、資料3：同年5月20日付施設変更申請書、資料4：同年11同26月付施設変更申請書（亜鉛電解室）、資料5：同年同月付施設変更申請書（亜鉛華生産）。推算は電気亜鉛月産11,600 t の場合について行なった。

a. 焙焼工程 精鉱量は精鉱比2.13（資料1）から、24,705 t となり、焼鉱量は20,100 t（資料2）という数字がある。Cd 含有率は精鉱0.26%（資料1）、焼鉱0.295%（資料1）、0.3~0.5%（資料2）などの数字があり、資料1によれば精鉱、焼鉱中の Cd 量はそれぞれ64.25 t, 59.30 t となり、焙焼工程での Cd 損は4.95 t となる。しかし後述するように焼鉱中の Cd 量は別の根拠から97.6 t も推定され、これから逆算すると資料1の精鉱 Cd 含有率は低過ぎることになる。

b. 造液工程 この工程でまず焼鉱を電解廃液に溶解・ろ過して浸出液と一次滓とし、ついで浸出液を浄液処理によって亜鉛電解液と浄液残渣とする。したがって一次滓、浄液残渣、亜鉛電解液中の各 Cd 量の合計が、焼鉱中の Cd 量に等しいはずである。一次滓量は7850 t（資料5）、その Cd 含有率は0.25%（資料5）であるから一次滓中の Cd 量は19.7 t となる。浄液残渣量が電気亜鉛月産11,958 t の場合月1460.4 t（資料1）、その Cd 含有率5.5%（資料1）から換算して、浄液残渣

第1表 亜鉛華製造工程におけるカドミウム収支

	物質名	量 (t/月)	Cd 含有率 (%)	Cd 量 (t/月)	数字根拠
入	一次滓	7850	0.25	19.7	資料5
出	亜鉛華	1575	0.1~0.2	2.7	資料5
	二次滓	3650	0.03	1.1	同上
	捕収粉塵	650	0.2 (推定)	1.3	同上
	Cd 損			14.6	

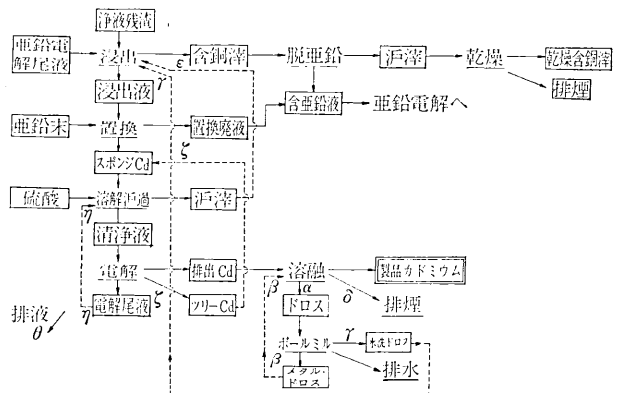
第2表 カドミウム製造工程（循環使用なし）におけるカドミウム収支 (t/月)

入	浄液残渣	77.9
出	含銅滓	1.9
	置換廃液	5.8
	ろ滓	1.1
	電解廃液	1.3
	ツリスクラップ	1.8
	ドロスおよび排煙	3.0
	製品地金	63.0

中の Cd 量は77.9 t 月となる。亜鉛電解液中の Cd 含有率は痕跡程度（資料1）である。以上から焼鉱中の Cd 量が77.9+19.7=97.6 t と推定される。厳密に言えばろ過工程でろ材や一次滓の洗浄排液へのカドミウム流出の可能性はあるが、それに関するデータは前記資料中に無かった。

c. 亜鉛電解工程 亜鉛電解液中の Cd が痕跡程度（資料1）であるから、この工程での Cd 損は無視できる。

d. 亜鉛華製造工程 この工程では一次滓を処理して亜鉛華と二次滓にするが、排煙中から粉塵が捕収される。それらの量と Cd 含有率から Cd 量を算出し、その合計



第1図 カドミウム製造工程の概要

* 東京大学生産技術研究所 第4部

と一次滓中の Cd 量との差から Cd 損を推定すると第 1 表のようになる。

e. カドミウム製造工程 この製錬所のカドミウム製造工程は第 1 図に示したように要約される。この工程では廃液や廃滓が循環使用されているが(図中破線), この循環使用が無い場合のカドミウム収支を第 2 表に示した。この表の数字の算出根拠は次のとおりである。まず浸出工程の Cd 浸出率が 97.5% (資料 1) から浸出液中の Cd 量は 77.9t (浄液残渣中 Cd 量) × 0.975 = 76t, 含銅滓中の Cd 量は 1.9t となる。置換工程では置換前後の液中 Cd 濃度がそれぞれ 13 g/l, 1 g/l (資料 1) であることから, スポンジ Cd 量 70.2t, 置換廃液 Cd 量 5.8t となる。スポンジ Cd の溶解率は 98.5% (資料 1) であるから, 清浄液中の Cd 量は 70.2t, 汚滓中の Cd 量は 1.1t となる。電解工程での析出 Cd 量は 66t (資料 1 から換算) であり, そのほか Cd 量の 2.7% にあたるツリースクラップ 1.8t が生成する。清浄液中の Cd 量 69.1t と, 析出およびツリースクラップの Cd 量の和との差 1.3t は電解廃液中の Cd 量になる。カドミウム地金生産量は 63t (資料 1 から換算) であるから, 析出 Cd 量との差 3t が溶融ドロスおよび排煙中の Cd 量である。

廃液や廃滓を第 1 図のように循環使用する場合の Cd を見積るために, 廃液, 滓, 排煙などの Cd 量を図示のように α, β……η(排液中 Cd 量 δ, 排煙中 Cd 量 θ) とする。さきに示した浸出率や置換率を考慮すると, 全工程のカドミウム収支は(1)式のようになる。

$$\begin{aligned} \text{入} & \qquad \qquad \qquad \text{出} \\ 77.9 + \gamma + \varepsilon + \zeta + \eta + \beta &= (77.9 + \gamma + \varepsilon) \times 0.025 + (77.9 \\ & \qquad \qquad \qquad + \gamma + \varepsilon) \times 0.975 \times \frac{1}{13} + \beta + \zeta + \eta + \delta \\ & \qquad \qquad \qquad + \theta + 66 \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

$$\therefore \delta + \theta = 7.2 - (\gamma + \varepsilon) \left(0.025 + 0.975 \times \frac{1}{13} \right)$$

一方, 浸出工程から溶解工程までを考えると

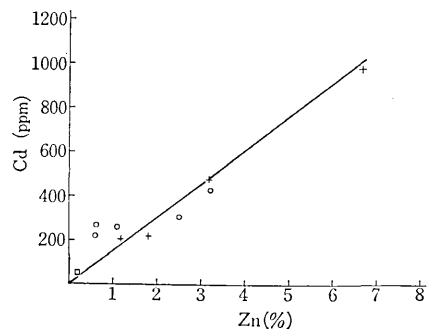
$$\begin{aligned} \varepsilon &= \left[(77.9 + \gamma + \varepsilon) \times 0.975 \times \frac{12}{13} + \zeta \right] \\ & \times 0.015, \zeta = 1.8 \dots \dots \dots (2) \end{aligned}$$

(2)式で γ (ドロス中の Cd 量) ≃ 2t と見積ると, ε = 1.12 となり, これから(1)で δ + θ = 6.7t となる。すなわち排液と排煙による Cd 損は 6.9t と推定される。

以上の推定によるカドミウム損の値はあまりにも大きく, その全部が排液や排煙として放出されているとは到底考えられないが, 製錬所自身の発表による資料の数字を根拠にした概算ではこの結果が得られた。カドミウム収支に関するデータの整備が望まれる。この結果による限り, 亜鉛華製造工程の排煙やカドミウム製造工程の排液がカドミウム汚染源として注目される。

第 3 表 安中製錬所周辺住宅屋内粉塵の重金属含有量

試料番号	Zn (%)	Pb (%)	Cd (ppm)	Cd/Zn (%)	備 考
1	2.48	0.25	303	1.26	製錬所煙突から 500m・S 住宅のテレビ内粉塵
2	1.80	0.35	220	1.22	同上住宅の屋根裏の粉塵
3	0.63	0.23	267	3.65	製錬所煙突から 530m・S 住宅のテレビ(新)内粉塵
4	0.60	0.16	220	3.66	同上住宅のテレビ(旧)内粉塵
5	6.65	1.17	980	1.47	同上住宅の屋根裏の粉塵
6	1.10	0.31	260	2.57	製錬所煙突から 550m・SSE 住宅のテレビ内粉塵
7	3.17	0.68	482	1.52	同上住宅の屋根裏の粉塵
8	3.20	0.48	426	1.94	製錬所煙突から 450m・SSE 住宅のテレビ内粉塵
9	1.18	0.29	206	1.75	同上屋根裏の粉塵
10	0.18	0.07	50	2.87	製錬所煙突から 500m・SSW 住宅の庭土

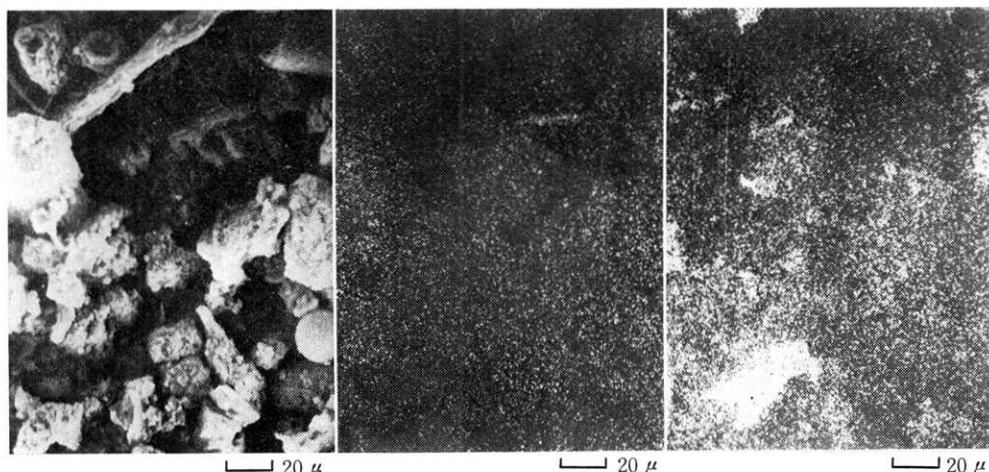


第 2 図 安中製錬所周辺住宅屋内粉塵中の Zn・Cd 含有量の関係

2. 製錬所周辺住宅の屋内粉塵

亜鉛製錬所の排液中のカドミウムがどのような径路, 形態で土壤に到達するかを明らかにする一方法として, 製錬所周辺住宅から屋内粉塵試料を採取し, 重金属類について化学分析, XPMA, 走査電顕などの検査を行った。屋内粉塵を採取したのは, 従来の降下粉塵試験法のように屋外デポジット・ケージを用いる方法では粉塵が雨露に接触し汚染物質の成分や形態が変化することが考えられるのでその影響を除くためである。屋内では屋根裏梁やテレビ, ブラウン管に付着している粉塵を採取した。

屋内粉塵中の Cd, Pb, Zn 含量を原子吸光分析法によって定量分析した結果を第 3 表に示した。屋内粉塵の重金属含有率は Cd 200~980 ppm, Zn 1.1~6.7%, Pb 0.2~1.2% であり, その Cd 含有率は Zn 含有率にほぼ比例している(第 2 図)。テレビのブラウン管に付着



第3図 安中製鉄所周辺住宅屋内粉塵の走査形電子顕微鏡像

第4図 同左試料の Cd X 線像 (倍率, 位置は左と同じ)

第5図 同左試料 Zn X 線像 (倍率, 位置は左と同じ)

した粉塵と屋根裏粉塵とで重金属含有率に系統的な差は見られない。屋内粉塵中の重金属含有率は製錬所周辺の土壌表土中の重金属含有率よりもほぼ1桁高い。これは屋内粉塵が製錬所煙突から到達した排煙微粉子を多量に含んでいることによるものと考えられる。

第3表の試料番号5について撮影した走査電顕像, Cd X線像, Zn X線像を第3, 4, 5図に示した。これらの写真から粉塵は50μ以下の粒子から成り, Znは特定粒子に局在し, Cdは各粒子にあまねく存在することがわかる。PdについてもCdと同様の傾向が認められた。

このように Cd が粉塵の各粒子に拡がって存在することは, Cd がきわめて細かい微粒子の形態で各粒子に付着しているものと解釈することができる。それは, 亜鉛製錬の工程で精鉱や一次滓中の Cd が金属蒸気となり, その空気中の酸化で極微粒 CdO が生成する可能性があることから裏付けられる。

この調査のための研究費は科研費特定研究費「人間の生存にかかわる自然環境に関する基礎的研究」によった。(1974年2月8日受理)

次 号 予 告 (5月号)

研究解説	生体膜と化学反応制御	野 豊	崎 島	弘 則
研究速報	テンションリールの力学特性の考察 第2報	阿 鈴	高 松	男 弘
	LiF 単結晶の低温における降伏強度	鈴 中	木 村	敬 和
	塩化ビニルの熱分解による炭素吸着剤の製造とそれをを用いた液体クロマトグラフィーの研究	山 高	辺 井	武 信
	閉鎖的空間内の気流性状	勝 村	田 上	高 周
		小 戸	林 里	司 三
研究室紹介	高木研究室			高 木 幹 雄