技術報告

16. 放射性汚染海水の凝集沈殿処理, (I)

凝集剤に関する実験

桜井 明*, 長岡 幸男*, 和達 嘉樹*

(1970年 1月17日 受理)

*Flocculation Treatment of Radioactive Contaminated Sea Water, (I)**Experimental Studies on Flocculants*

By Akira SAKURAI, Yukio NAGAOKA and Yoshiki WADACHI

The decontaminability and the optimum conditions were studied on the flocculation of radioactive contaminated sea water containing radioisotopes of F.P. components. Flocculation is one of the best methods of treating high salt content liquid waste.

The results obtained showed that ^{137}Cs and ^{106}Ru were removed to the extent of 99% with 500 ppm of copper ferrocyanide ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) floc at pH 5~6, while ^{144}Ce , ^{147}Pm and ^{95}Zr - ^{95}Nb were also removed by 99% with 500 ppm of calcium phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) floc at pH 10~11, and ^{90}Sr - ^{90}Y could be removed to an extent of over 90% with 2,000 ppm of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ accompanied with 500 ppm of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ at pH 10~11.

Addition of a high polymer coagulant, poly acryl amide, did not enhance at all the decontaminability of the flocculation. It may possibly be effective in the treatment of flocculation sludge to support the growth of sedimentation floc.

I. 緒 言

放射性廃棄物の海洋処分が魚介類に及ぼす影響を調べるため、放射性物質を含む海水中に魚介類を飼って種々の実験をする方法がとられている。したがって、実験に使用した汚染海水は、液体廃棄物として規定の放射能濃度まで除染しなければならない。しかるに、海水は無機塩類をNaClのみでも約2.5%も含むので、蒸発缶による蒸発法やイオン交換樹脂によるイオン交換法などでは、大量の汚染海水を処理するには不適当である。

そこで高濃度塩類廃液処理に相当と考えられる方法の1つである凝集沈殿法を、放射性汚染海水の処理に適用するため、いくつかの実験を行なった。すなわち、放射性物質とくに核分裂生成物(F.P.)の成分を考慮して、 ^{137}Cs , ^{90}Sr - ^{90}Y , ^{144}Ce , ^{147}Pm , ^{106}Ru および ^{95}Zr - ^{95}Nb を選び、凝集剤の処理能ならびに最適使用条件などを調べることを目的とした。

II. 実験方法

海水は茨城県那珂郡東海村原研海岸(久慈川の河口より約4 km)から直接採取したものに少量のRI水溶液を加え、約 10^4 cpm/mlの汚染海水を作成した。この際用いたRIはいずれも無担体のもので、 $^{24}\text{NaCl}$, $^{137}\text{CsCl}$, $^{90}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, ^{106}Ru クロロ錯塩, $^{144}\text{CeCl}_3$, $^{147}\text{PmCl}_3$ および ^{95}Zr - ^{95}Nb シュウ酸塩である。

凝集剤の濃度効果を調べる実験は、汚染海水に所定の濃度(50, 200, 500, 2,000 ppm)**の凝集剤を加えて、5 min間の高速攪拌(120 rpm), つづいて10 min間の低速攪拌(40 rpm)を行なった後、150 min間の室温における静置により凝集沈降させた。その後上澄液の0.5mをステンレス鋼製試料皿(直径25mm)にとり、赤外線ランプで乾燥、放射能を自動試料交換装置付GM計数装置で計数した。そして、凝集沈殿処理前後の放射能

* 日本原子力研究所(Japan At. Energy Res. Inst.)

** ^{90}Sr - ^{90}Y の場合は、5,000 ppm についても実験を行なった。

計数率の比から除去率*を求めた。

一方、ポリアクリルアミドを用いた高分子凝集剤添加実験、すなわちポリアクリルアミド：50 ppm、静置時間：30, 60, 120, 180, 300 min、ならびに徐々に新たな凝集剤を加えて処理する累積処理効果実験、すなわち凝集剤：500 ppm、ポリアクリルアミド：50 ppm、累積処理：1, 2, 3, 4回を、凝集剤濃度効果実験と同様な方法で行なった**。

Ⅲ. 実験結果および検討

放射性汚染海水の凝集沈殿処理においては、まず第1に、海水中に約2.5%も含まれるNaClの挙動を明らかにする必要がある。それゆえ ^{24}Na をトレーサとして、凝集沈殿により海水中のNaが除かれる割合を凝集剤の濃度を変えて調べた。

その結果がFig. 1であるが、フェロシアン化銅凝集($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, pH 5~6)およびリン酸カルシウム凝集($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, pH 10~11)の両方について、広い濃度範囲にわたりNaはあまり除かれず、普通使用される濃度の200~500 ppmで、4~5%の除去率を示すに過ぎない。このことは処理装置がバッチ式の場合に、 10 m^3 の汚染海水の処理を1処理工程とすると、処理工程あたりNaClが凝集沈殿スラッジ(スラッジと略記)中に約10 kgしか含まれてこないことになる。

Fig. 1 Decontamination of Na in sea water by flocculation

次は、汚染海水中のRIを凝集沈殿により効果的に除くことであるが、RIの種類により凝集剤の種類や使用条件が当然異なってくる。そこで淡水の場合に効果

があった $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 凝集および $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝集を選び、それらの濃度による各RIの除去率の変化を調べた。

Fig. 2は ^{137}Cs の処理であるが、淡水の場合⁽¹⁾⁽²⁾と同じく広い濃度範囲の $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 凝集で非常によく除かれ、500 ppmで99.4%の除去率をあげている。しかし、アルカリ性の凝集沈殿では除去しにくいことがこの海水の場合にも示されていて、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝集では広い濃度範囲で低い除去率しか与えていない。

Fig. 2 Decontamination of ^{137}Cs in sea water by flocculation

^{106}Ru の場合はFig. 3に見られるように、 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 凝集で ^{137}Cs と同様よく除かれ、500 ppmで98.9%の除去率を示している。また $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝集でも、高濃度になるに従って除去率はあがる傾向にある。

一方、 ^{95}Zr - ^{95}Nb の場合はFig. 4であるが、 ^{106}Ru の場合と逆の除去傾向を示している。すなわち、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝集でよく除かれ、さらに $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 凝集でも高濃度(500 ppm以上)になると、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝集と同様99%の除去率が得られる。

希土類元素のRIである ^{144}Ce と ^{147}Pm については、それぞれFigs. 5, 6に示すが、いずれも ^{137}Cs の場合とは逆の除去傾向で、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝集の500 ppm以上

* 除去率(Decontamination ratio)

$$= \left(1 - \frac{\text{処理後の放射能計数率(cpm)}}{\text{処理前の放射能計数率(cpm)}} \right) \times 100(\%)$$

** これらの実験には、汚染RIに ^{106}Ru を用いている。

Fig. 3 Decontamination of ^{106}Ru in sea water by flocculation

Fig. 4 Decontamination of ^{95}Zr - ^{95}Nb in sea water by flocculation

Fig. 5 Decontamination of ^{144}Ce in sea water by flocculation

Fig. 6 Decontamination of ^{147}Pm in sea water by flocculation

で99%あるいはそれ以上の除去率を示す。しかし $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 凝集では、濃度の増加と共に除去率が低下するという結果が得られている。

^{85}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y といった Sr の RI を除くには、淡水の場合、アルカリ性で担体を添加して凝集沈殿させる方法が一般的であるが⁽²⁾、海水の場合、Fig. 7 に見られるように $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝集のみでも5,000 ppmという高濃度を用いれば、 ^{90}Sr - ^{90}Y 汚染について92.7%の除

去率をあげ得る。また、伊集院、田中⁽³⁾によれば、 ^{85}Sr について H_3PO_4 2,000 ppm に NaOH を約0.06 M 加えたもので、やはり90%以上の除去率を得ている。ただし Fig. 7 において、放射平衡時における測定で除去率が減少していることは、 ^{90}Sr に比べて ^{90}Y が相対的によく除かれていたことになる。Fig. 8 はやはり ^{90}Sr - ^{90}Y の場合であるが、担体として500 ppmの $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ あるいは CaCO_3 で処理した結

Fig. 7 Decontamination of ^{90}Sr - ^{90}Y in sea water by flocculation

Fig. 8 Decontamination of ^{90}Sr - ^{90}Y in sea water by flocculation

果を示している。これによると、2,000 ppm の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝集で90%以上の除去率を得ている。ただし、この際も放射平衡時の測定から、 ^{90}Y が相対的によく除かれていたことになる。結局海水の場合、Sr の RI の除去にはスラッジの処理量および装置の腐食などを考慮すると、この $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝集 (pH 10~11) が実用的と思われる。

以上 F.P. の代表的成分である RI について、海水

における処理条件と除去率をおのおの求めたが、凝集剤の種類と使用条件より、RI は次のように3つのグループに分類される。

グループ 1: ^{137}Cs , ^{106}Ru , (^{95}Zr - ^{95}Nb)

グループ 2: ^{144}Ce , ^{147}Pm , ^{95}Zr - ^{95}Nb , (^{106}Ru)

グループ 3: Sr の RI (^{85}Sr , ^{89}Sr , ^{90}Sr)

すなわち、処理にあたっては同一グループの RI は混在してもよいが、2桁の除去率を保つためには、異なったグループに属する RI の混在をさけることが必要である。

実際に凝集沈殿処理する場合には、なるべく短い沈降時間が望まれる。そこで、沈降時間が除去率に及ぼす影響を、沈降促進作用を持つ高分子凝集剤のポリアクリルアミド(PAA)を添加した場合についても調べてみた。その結果は Fig. 9 に示されているように、PAAの添加効果は $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 凝集の沈降時間 30 min および 1 hr にわずかに見られるに過ぎず、他にはほとんど見られなかった。しかし、PAA を添加した場合のスラッジは沈降凝集の巨大化が認められ、脱水処理に有利な状態のものであると判断された。

Fig. 9 Effects of sedimenting hour on decontamination ratio

さらに実際問題として、バッチ式で凝集沈殿処理を行う場合、処理工程ごとにスラッジを沈殿槽から取り出すことは、処理作業を非常に非能率的なものとする。何回かの処理工程の終了後に沈殿槽に累積したスラッジをまとめて取り出すことが能率的であるので、この点について調べた結果 Fig. 10 を得た。

すなわち、PAA を添加した $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 凝集お

Fig. 10 Effects of times of operation on decontamination ratio

よび $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝集の両方について、除去率からみて少なくとも連続4回の凝集剤添加が可能である。

IV. 結 言

以上の実験結果および検討から、放射性汚染海水の凝集沈殿処理法(バッチ式)をまとめたものが Fig. 11 である。すなわち、処理法は汚染 RI の種類によって区別され、グループ1の RI (^{137}Cs , ^{106}Ru) については、pH 5~6 で 500 ppm の $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 凝集、グループ2の RI (^{144}Ce , ^{147}Pm , ^{90}Zr - ^{95}Nb) については、pH 10~11 で 500 ppm の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝集、グループ3の RI (^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Sr) については、pH 10~11 で 500 ppm の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を添加した 2,000 ppm の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 凝集に

Fig. 11 Scheme of flocculation process (Batch method) (D.R. means decontamination ratio)

よりおのおの処理する。そして凝集沈降の際、50 ppm の PAA を加えることにより、後でスラッジの脱水処理を容易にし得る。

結局この処理法で、グループ1ならびにグループ2の RI は 99% もしくはそれ以上の除去率、グループ3の RI は 90% もしくはそれ以上の除去率で処理し得るものである。

本実験の遂行にあたり、種々便宜を図って下さった日本原子力研究所放射性汚染処理課町田忠司課長に感謝いたします。

〔1969年10月31日、本会 昭44化学・化学工学分科会(仙台)にて一部講演。〕

— 参 考 文 献 —

- (1) 石原健彦, 他: 本誌, 3[5], 353 (1961).
- (2) STRAUB, C.P.: "Low-Level Radioactive Wastes", pp. 248~257 (1964), U.S.AEC.
- (3) 伊集院宗昭, 田中義一郎: 第9回日本アイソトープ会議, A/W-2, (1969).

「昭和44年秋の分科会」予稿集

残 部 僅 少

化学・化学工学分科会 (p. 60) (300円, 千共)

研究発表56件, 講演1件

売切れ

保健物理分科会 (p. 30) (200円, 千共)

研究発表17件, 講演1件, シンポジウム1件

核燃料・炉材料分科会 (p. 88) (500円, 千共)

研究発表79件, 講演2件

炉物理・炉工学分科会 (p. 200) (1,000円, 千共)

研究発表190件, 講演2件

売切れ

○日本保健物理協議会発行の資料領布○

下記資料購入ご希望の方は、お申込み下さい。

1. ICRP に関する学習資料。
(B 5 判71頁, ¥200, 千別)
2. 放射線事故等の原因分析と安全対策上の問題点の提起。(A 4 判40頁, ¥300, 千別)
3. 「被曝源と起りうる事故」および「公衆衛生および医学的処置, その実用性と関連する諸問題」(A 4 判¥800, 千別)

申込先 茨城県東海村 原研 保健物理安全管理部内
日本保健物理協議会