- Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 31 (1957).
- (7) T. R. SATO, P. A. SELLERS, H. H. STRAIN: *ibid.*, **7**, 84 (1959).
- (8) K. YOSHIHARA, T. YOKOSHIMA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 123 (1961).
- (9) L. LINDNER, G. HARBOTTLE: *Proc. Symp. Chem. Effect Nucl. Trans.*, IAEA, Prague, Vol. 1, 485 (1961).
- (10) H. BABA, K. YOSHIHARA, H. AMANO, K. TANAKA, N. SHIBATA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 590 (1961).
- (11) K. TAKAHASHI, M. IMAI, Y. KATO: *JAERI-1004*, Japan, (1958).
- (12) J. M. HOLLANDER, I. PERLMAN, G. T. SEABORG: *'Table of Isotopes', Rev. Modern Phys.*, **25**, 469 (1953).
- (13) D. J. HUGHES, R. B. SCHWARTZ: *"Neutron Cross Section"*, 2nd ed. (July 1, 1958), BNL.
- (14) H. BABA, K. TANAKA, K. YOSHIHARA: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 928 (1963).

研究論文

338. 凍結再融解法による放射性スラッジの脱水減容処理

真室 哲雄*, 石山 稔雄*, 松村 隆*

Volume Reduction of Radioactive Sludges by Freezing and Thawing Treatment

By Tetsuo MAMURO,
Toshio ISHIYAMA and Takashi MATSUMURA

The volume reduction of radioactive sludges is one of the most important problems involved in the large scale treatment of weakly contaminated liquid wastes through flocculation. A small plant has been constructed at the Radiation Center of Osaka Pref. in March of 1962, which is the first attempt in Japan that adopts the freezing treatment for concentrating radioactive sludges. The volume reduction characteristic of this plant has been investigated. This plant can handle 125 l of sludge per day and can reduce the final volume of the concentrated sludge to about 1/5,000, 1/2,000 and 1/4,000 of the volume of the original waste water to be decontaminated, for bentonite-Konan Floc sludge, calcium phosphate sludge and ferric hydroxide sludge, respectively, in the case that the separation by settling is applied as the treatment after thawing. Appreciably higher volume reduction ratio can be obtained when the vacuum filtration is applied after thawing. In the beaker-experiments which were carried out before the present investigation, it was found that the addition of some polymer as agent is effective in improving the volume reduction or in shortening the settling time after thawing. This finding has been applied for the large scale treatment by this plant and good results as expected have been obtained.

緒 言

低レベル放射性廃水を凝集沈殿法によって処理する場合、放射性スラッジの脱水減容が問題となる。

放射性スラッジの脱水減容処理のため従来から種々の

* 大阪府立放射線中央研究所 (Radiation Center of Osaka Pref.)

* なお、この他に散布戸床法による蒸発濃縮もある。

方式が考えられているが⁽¹⁾⁽²⁾、重要なのはつぎの4種またはこれらの組合わせである。①沈降分離、②浮過、③遠心分離、④凍結処理^{**}。われわれは、これらの諸方式について比較試験を行なった結果、凍結処理によると最も高い減容比が得られ、かつ取扱い操作も最も簡便となることを認めた。これに基づいて、大阪府立放射線中央研究所放射性廃水処理施設においては、この方式の採用が決定され、1962年3月末に小規模ながらわが国において初めての凍結法による放射性スラッジ脱水濃縮装置が建設された。この装置の脱水減容特性を明らかにすることができたので、ここに報告する。

I. 装置の概要

Fig. 1はスラッジ脱水濃縮装置のフロー・シートである。本研究所の低レベル放射性廃水処理施設には、スラリー循環型凝集沈殿槽が2基設置されている。これらが運転されているときは、タイマによって開閉が制御される自動排泥弁を通して、槽の底部から少量ずつ放射性のスラッジが排出され、スラッジ受槽に溜まる。排出スラッジの量は薬注条件で異なるが、通常原廃水容積の1%くらいにあたる。このスラッジは水分含有度がきわめて高く、通常固形成分は1%以下で、24 hr 静置沈降させると20~30%くらいに減容する程度のものである。したがって、スラッジ受槽内で静置している間にある程度固液分離する。上澄液を受槽の側管から放出したり、小型ポンプで排出した後、槽内

の沈降スラッジをスラッジ・ポンプによって凍結再融解槽に送る。凍結再融解槽は高さ約5mの鉄架構上に設置されていて、Fig. 2のような構造を有している。ただし、図には保冷構造は省略してある。槽は内径610 mm、高さ700 mmの底部円錐形円筒で、有効容量は125 lである。150×300 mmの透明アクリル樹脂板のついた覗き窓が上面に設けられていて、内部の凍結状態を観測することができる。槽内には有効伝熱面積約2.3 m²の温冷兼用のブライン管(外径17.3 mm、内径12.7 mm)が挿入されている。Fig. 1に見られるように、冷、温2系統のブライン回路が設けられているが、弁の切換え操作によって両回路のいずれかが凍結再融解槽内ブライン管に接続されるようになっている。冷ブライン、温ブラインとしてともに60%プロピレングライコールが使用され、冷、温それぞれの回路にブライン貯留槽およびブライン循環用ポンプが設けられている。冷ブラインはフロン冷凍機(冷凍能力: 最高5,300 kcal/hr、電動機軸動力: 2.2 kW、ブライン・クーラ形式: 乾式円筒形)によって冷却される。凍結再融解槽入口におけるブラインの最低温度を0~20°Cの範囲に調節設定可能とし、設定温度に達すると冷凍機が停止し、これより約4.5°C上昇すると再び冷凍機が働き出すようになっている。温ブラインの加熱は温ブライン貯留槽に取り付けられた投込み式電熱器(3 kWと1 kWの切換え可能)によって行ない、融解中におけるブライン加熱温度を45°C以上には上げないように

Fig. 1 Flow-sheet of the radioactive sludge concentrator

Fig. 2 Freezing tank

サーモスタットで制御する。

凍結再融解後、スラッジは凍結再融解槽の真下に設置されている沈降分離槽に移される。沈降分離槽は内径400 mm、高さ1,800 mmの底部円錐形の細長い筒で、スラッジはここで沈降分離の後に下部のサイト・グラス管と弁を通して排出される。上澄液は沈降分離槽の側管から放出したり小型ポンプで排出する。処理量がまだまだ多くない現在では、排出スラッジをびん*に詰め、この中でさらに沈降分離が進むと上澄液を小型ポンプで排出している。

凍結再融解の後処理として沈降分離と真空ろ過のい

ずれがよいかを知るために比較試験を行なった結果、後者が減容比においてかなり優っていることが判明した⁽³⁾。しかし、後者においてはろ過器にできる放射性スラッジ・ケーキの取扱いに関する面倒がある。将来、廃水量の増加につれてスラッジの処理量が増加すれば、沈降分離槽の後段にろ過器を設けて減容比をさらに上げるか、あるいは沈降分離したスラッジをコンクリート固化装置に送り海洋投棄などの永久処分に適した形態にすることを考えている。

本装置の設計にあたっては、簡単な構造、簡便な操作、最小の保守の3点に特に留意した。腐食による事故を少なくするために、凍結再融解槽、沈降分離槽その他放射性スラッジに接する配管、弁類などはすべてSUS-27を使用している。Plate 1の中央上部に見えるのが凍結再融解槽で、その真下に沈降分離槽が位置している。沈降分離槽の左後方に冷、温ブライン貯留槽が見える。Plate 2の右手にスラッジ受槽およびスラッジ・ポンプが、左手にフロン冷凍機が見える。

Plate 1 Freezing tank, settling tank and brine tanks

本装置の運転スケジュールはつぎのように考えられており、処理能力は最大125 l/日である。朝、100~125 lのスラッジを凍結再融解槽にチャージして冷却を開始し、夕刻凍結完了するとブライン回路を冷から温に切り換えて再融解過程に入り、翌朝融解スラッジを沈降分離槽に移す。

* 現在は日本放射性同位元素協会の廃棄物回収用陶製びん(容量20 l)を使用している。

Plate 2 Sludge tank, freezer and sludge pump

II. 予 備 実 験

放射性廃水の凝集沈殿処理においてしばしば利用される凝集法として、ベントナイト・コーナンフロック凝集、リン酸カルシウム凝集および水酸化鉄凝集があ

る。われわれは本装置の試験を行なうに先立って、これら3種のスラッジの各種脱水方式(沈降分離法, 真空ろ過法, 凍結処理法)による減容特性, および数種の高分子添加助剤の減容促進効果を調べるために、ビーカーの規模で基礎的試験を行なった⁽³⁾。そのうち凍結処理法に関連して行なった実験の結果の一部を Table 1 に掲げる。ただし、これは 200 ml の試験スラッジを一定温度に保たれた冷凍箱内で冷却凍結処理した場合に得られた結果である。Table 1 に示されたような実験結果からつぎのような主な知見が得られた。

- (1) ベントナイト・コーナンフロック・スラッジは比較的緩速に冷却凍結する方が減容比が高い。ポリオキシエチレン*を約100 ppm 添加すると、沈降分離時間を大幅に短縮し、また減容比を若干増大させることができる。なお、真空ろ過による減容比を大幅

Table 1 Experimental results obtained in beaker tests⁽¹⁾

Test sludge			Freezing condition		Characteristic after thawing				
					Settling			Vacuum filtration	
			Cooling temp. (°C)	Cooling time (hr)	Settling time ⁽²⁾ (min)	Volume reduction ratio ⁽³⁾	Activity of supernatant water (cpm/ml)	F.I.F. ⁽⁴⁾	Volume reduction ratio
I Bentonite-Konan Floc sludge Solid content = 1.5% pH=6.8 Bentonite: Konan Floc=4:1	Without polymer addition		- 2	70	20	23.5	35	30.0	26.4
			- 4	45	20	22.2	42	23.0	23.5
			- 8	45	20	22.5	42	—	—
			-13	20	60	17.4	42	—	—
	Polyoxyethylene 100 ppm added		- 2	70	2	24.5	35	30.0	47.0
II Calcium phosphate sludge Solid content = 1.0% pH=11.0 Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O: Ca(OH) ₂ =2:1	Without polymer addition		Without freezing		Volume reduction ratio after 24 hr's settling is 1.3		44	1.0	10.8
			- 2	70	120	14.3	3	56.0	17.0
			- 4	45	120	10.4	3	52.5	15.3
			- 8	45	180	10.2	2	—	—
			-13	20	350	9.0	1	—	—
	Separan AP 30 300 ppm added		- 2	70	5	8.4	2	49.4	20.3
	Konan Floc 1,000 ppm added		- 2	70	120	15.2	3	47.8	25.0
	Without polymer addition		Without freezing		Volume reduction ratio after 24 hr's settling is 2.4		2	1.0	10.0
	Without polymer addition		- 2	70	120	15.2	3	47.8	25.0
			- 4	45	120	10.4	3	52.5	15.3

* Polyoxyethylene, Union Carbide Chem. Co. 製, エチレンオキシサイドの重合体で、非イオン性の高分子凝集剤。

Test sludge		Freezing condition		Characteristic after thawing				
		Cooling temp. (°C)	Cooling time (hr)	Settling			Vacuum filtration	
				Settling time ⁽²⁾ (min)	Volume reduction ratio ⁽³⁾	Activity of supernatant water (cpm/ml)	F.I.F. ⁽⁴⁾	Volume reduction ratio
Ferric hydroxide sludge Solid content = 1.8% pH=10.5 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{NaOH} = 5:3$	Without polymer addition	- 2	70	180	6.1	14	—	—
		- 4	45	60	6.5	10	12.0	14.7
		- 8	45	35	10.5	12	—	—
		-13	20	20	14.4	12	36.0	40.0
	Konan Floc 1,000 ppm added	-13	20	20	15.2	9	24.5	41.5
	Without polymer addition	Without freezing		Volume reduction ratio after 24 hr's settling is 1.5		16	1.0	7.2

(1) 200 ml of test sludge were frozen in an ice box, whose temperature was kept constant.

(2) The time required for achieving 95% of the final volume reduction.

(3) The volume reduction ratio after 10 hr's settling.

(4) F.I.F. = $\frac{\text{Time required to collect 200 ml of filtrate from an untreated sludge}}{\text{Time required to collect 200 ml of filtrate from a given treated sludge}}$

に増大させる効果がある。

(2) リン酸カルシウム・スラッジでは、ペントナイト-コーナンフロック・スラッジの場合よりも緩速冷却の効果が大きい。セパラン AP30*を約 300 ppm 添加すると、再融解後の沈降分離時間が顕著に短縮される。しかし、減容比は低くなる。ただし、真空濾過による減容比は若干向上する。コーナンフロック**を約 1,000 ppm 添加すると、真空濾過の減容比がかなり向上する。

(3) 水酸化鉄スラッジはやや急速に冷却凍結する方が減容比が高い。このような傾向は Zolotavin らによっても報告されている⁽⁴⁾。実験した種類の高分子添加剤については、顕著な脱水減容促進効果を認めなかった。

Plates 3～6 は濃縮されたペントナイト-コーナンフロック・スラッジの顕微鏡写真である。これらを比較すると、沈降分離のみによった場合のスラッジ粒子 (Plate 3) に比べて、ポリオキシエチレンを添加すると粒子が互いに凝集して大きくなり (Plate 4)、凍結

処理を施すと粒子が比較的球形に近くなり (Plate 5)、ポリオキシエチレンを添加して凍結処理を施すと、これらが凝集してきわめて大きい粒子に成長することがわかる (Plate 6)。

Plate 4 Bentonite-Konan Floc sludge particles, with 100 ppm polyoxyethylene added

Plate 5 Bentonite-Konan Floc sludge particles, frozen at -2°C

Plate 3 Bentonite-Konan Floc sludge particles

* Separan AP 30, Dow Chem., Co. 製, アクリル酸とアクリルアミドの共重合体で両性の高分子凝集剤。

** Konan Floc, 興南化学(株)製, ポリアミド, カチオン性の高分子凝集剤。

Plate 6 Bentonite-Konan Floc sludge particles, frozen at -2°C , with 100 ppm polyoxyethylene added

Plates 7～9は濃縮された水酸化鉄スラッジの顕微鏡写真である。沈降分離のみによった場合のスラッジ粒子は小さいが(Plate 7), 凍結処理を施すと粒子が相互にくっつき合って大きくなる。しかも、急速冷却(Plate 9)の方が緩速冷却(Plate 8)の方よりも粒子の大きくなり具合が大きい。

Plate 7 Ferric hydroxide sludge particles

Plate 8 Ferric hydroxide sludge particles, frozen at -2°C

Plate 9 Ferric hydroxide sludge particles, frozen at -13°C

Ⅰ. 装置の脱水減容試験および考察

本装置の試験は、上記のようなビーカ試験の結果から期待されるような減容特性が得られるか否かを調べる方針のもとに行なわれた。凍結再融解槽にチャージした試験スラッジの生成条件や固形分濃度は、ビーカ試験のときとほぼ同様とした。これらの試験スラッジは、通常凝集沈殿槽から直接排出されるスラッジに比べて固形分濃度が2～3倍程度のものである。

減容比および再融解後の沈降分離時間を測定するに際しては、再融解後沈降分離槽に移したスラッジを充分攪拌した後一部を1lのメスシリンダに採り、沈降容積と沈降時間との関係を調べた。両者の関係は例えばFig. 3のようになるが、減容比としては10 hr 静置後の値をとることとした。すなわち、メスシリンダに採ったスラッジの全容積を V とし、10 hr 静置後沈降分離したスラッジの容積を v とすると、 v/V で減容比を表わした。一方、沈降時間としては、上澄液の容積が $(V-v) \times 0.95$ に達するまでの所要時間をとることとした。

Fig. 3 Settling curves after thawing of bentonite-Konan Floc sludge

125 lのスラッジを完全凍結するのに要する時間は、スラッジの種類、室温および装置の運転履歴によって多少異なってくるが、凍結再融解槽入口におけるブライン最低温度を -10° 、 -15° 、 -20°C に設定したとき、それぞれ約11, 9.5, 7.5 hrであった。Fig. 4は水酸化鉄スラッジをチャージし、ブライン最低温度を -20°C に設定して冷却を行なった場合の槽内スラッジの温度変化および槽出入口におけるブラインの温度変化を記録した例である。槽内スラッジの温度測定点はFig. 2に点PおよびQで示す。

3種の試験スラッジに対する脱水減容試験結果をTable 2にとりまとめた。

Fig. 4 Example of cooling characteristic

Table 2 Volume reduction characteristic of the plant for three kinds of sludges

Test sludge		Freezing condition			Characteristic after thawing			
		Lowest brine temperature ⁽¹⁾ (°C)	Cooling time (hr)	Cooling rate between 1~-1°C at P and Q (°C/hr)	Settling time ⁽²⁾ (min)	Volume reduction ratio ⁽³⁾	Activity of supernatant water (cpm/ml)	Solid content (%)
I Bentonite-Konan Floc sludge Solid content =1.5% pH=6.8 Bentonite: Konan Floc=4:1	Without polymer addition	-10	12	0.18	120	18.9	1.9	22.1
		-15	10	0.33	180	14.0	1.5	17.0
		-20	8	0.62	180	13.1	2.1	15.8
	Polyoxyethylene 100 ppm added	-10	12	0.19	20	25.8	1.9	28.2
		-15	10	0.33	30	22.4	1.9	24.9
		-20	8	0.63	30	22.0	1.7	24.5
	Without polymer addition	Without freezing			Volume reduction ratio after 24 hr's settling is 1.3		2.0	2.0
	Calcium phosphate sludge Solid content =1.0% pH=11.0 Na ₂ PO ₄ ·12H ₂ O: Ca(OH) ₂ =2:1	-10	10	0.42	180	6.4	1.2	9.8
		-20	8.5	0.66	300	4.2	1.0	7.4
		-10	10	0.40	8	9.1	9.9	16.2
II Ferric hydroxide sludge Solid content =1.3% pH=10.5 Fe ₂ (SO ₄) ₃ : NaOH =5:3	Without polymer addition	-10	12	0.17	180	9.4	1.7	11.6
		-15	10	0.31	140	17.0	3.0	18.6
		-20	7.5	0.60	110	18.0	2.1	19.4
	Without polymer addition	-20	24	0.54	110	18.2	2.0	1.5
		Without freezing			Volume reduction ratio after 24 hr's settling is 1.5		3.6	2.7
		-10	12	0.17	180	9.4	1.7	11.6
	Without polymer addition	-15	10	0.31	140	17.0	3.0	18.6
		-20	7.5	0.60	110	18.0	2.1	19.4
		-20	24	0.54	110	18.2	2.0	1.5

(1) The lowest brine temperature at the brine inlet of the freezing tank.

(2) The time required for achieving 95% of the final volume reduction.

(3) The volume reduction ratio after 10 hr's settling.

(1) ベントナイト-コーナンフロック・スラッジ についての結果

Table 2 の第 I 欄に試験結果を示す。ブライン温度を低くすると減容比が低下し、緩速冷却の有利さが示されている。ポリオキシエチレンを 100 ppm 添加すると、沈降分離時間が大幅に短縮されるのみならず、減容比もかなり上昇する (Fig. 3 も参照)。第 I 欄の最下

行に助剤無添加で凍結処理を施さない場合の結果を示したが、これと比べると助剤添加凍結処理の有効性がよくうかがわれる。冷凍条件が予備実験の場合と異なるので、Tables 1 と 2 に示された結果は詳しく比較検討されにくい、ともに冷凍速度が減容比および沈降時間に同傾向の大きい影響を与えることを示している。

(2) リン酸カルシウム・スラッジについての結果
試験結果を第Ⅱ欄に示す。この場合にも緩速冷却の有利さが認められる。セパランAP 30を 300 ppm 添加すると、減容比がかなり向上するとともに沈降時間が著しく短縮される。Table 2 に示された減容比の値が Table 1 に示されたものに比べて概して小さいが、これはブライン温度をさらに上げて、冷凍速度を下げる事が望ましいことを示している。

(3) 水酸化鉄スラッジについての結果

試験結果を第Ⅱ欄に示す。予備実験の場合と同様に冷却速度が小さすぎると減容比が小さくなり、また沈降時間も長くなる。

沈降分離後の上澄液の放射能濃度が凍結処理したために未処理の場合よりも高くなるということはなく、スラッジが取り込んだ放射性物質を凍結過程で再放出することはないようである。

付 言

本装置がほぼ所期の脱水減容性能を有していることが判明した。実際の処理にあたっては、スラッジの種類によってかなり脱水減容特性が異なること、および冷凍速度がスラッジ脱水減容特性に最も大きい影響を与えることに注意しなければならない。なお、スラッジの種類によってある特定の高分子凝集助剤が減容促進に利用してきわめて有効であることがわかった。

本装置によって凍結再融解、沈降分離を適用すると、結局、原廃水容積に比べて濃縮スラッジの容積を、ペントナイト-コーナンフロック・スラッジでは約 1/5,000 に、リン酸カルシウム・スラッジでは約 1/2,000 に、水

酸化鉄スラッジでは約 1/4,000 に減少できることになる。これらの値はもちろん通常の場合のものであって、廃水の性質によってかなり異なってくるであろう。沈降分離の代わりに真空ろ過を適用すれば、これらの値をさらに小さくすることができる。

本装置設計の基礎資料は昭和35年度科学技術庁原子力平和利用試験研究補助金の交付を受けて行なわれた研究の一部であった。ご尽力賜った科学技術庁原子力局関係各位に厚く御礼申し上げる。

なお、本装置の建設にあたっては、佛久保田鉄工所水道研究所の石田宏司、衣笠美弘、坪野博宜の3氏には特にお世話になった。

また、本装置の企画にあたって、種々ご助力賜った京都大学工学部衛生工学教室岩井重久教授に厚く御礼申し上げます。

(1963年 6月29日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) R. H. BURNS, E. GLUECKAUF: *A/Conf.*, 18, 150 (1958).
- (2) C. B. AMPHLETT: "Treatment and Disposal of Radioactive Wastes", p.125, (1961), Pergamon Press.
- (3) T. ISHIYAMA, T. MATSUMURA, T. MAMURO: *Ann. Rept. Radiation Center of Osaka Pref.*, 3, 37 (1962); *Radioisotopes*, 12, 277 (1963).
- (4) V. L. ZOLOTAVIN, V. V. VOL'KHIN, V. V. REZVUSHUKHIN: *Kolloid. Zhur.*, 22, 395 (1960).

本 誌 専 用 合 本 ファ イ ル

本誌1年分12冊を、簡単な操作で自由に
入れ替えできるファイルがあります。
B5判布装幀で、金文字の会誌名が入っ
た美麗・堅牢なもので、大変便利で好評
をいただいております。

1冊 ￥150円(〒80円)

本誌バックナンバー

会員は2割引で入手できる

本誌のバックナンバーは1959年6月創刊以来全部揃っております。会員には(定価200円)の2割引で頒布していますので、品切れにならぬうちにお申し込み下さい。(送料実費)