

酸回収廃液の中和固化試験総括報告書

昭和58年3月

三井建設株式会社技術研究所

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。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

目 次

1. 概 要	1
2. 組 織 表	2
3. 中和凝集試験の総括	3
4. 固化・溶出試験の総括	8
5. 基本設計の概要	11

1. 概 要

本報告書の目的は、フッ酸および塩酸の混酸水溶液を石灰中和法により、フッ素イオンをフッ化カルシウムとして除去し、二次公害を起さない処理方法を確立することにある。

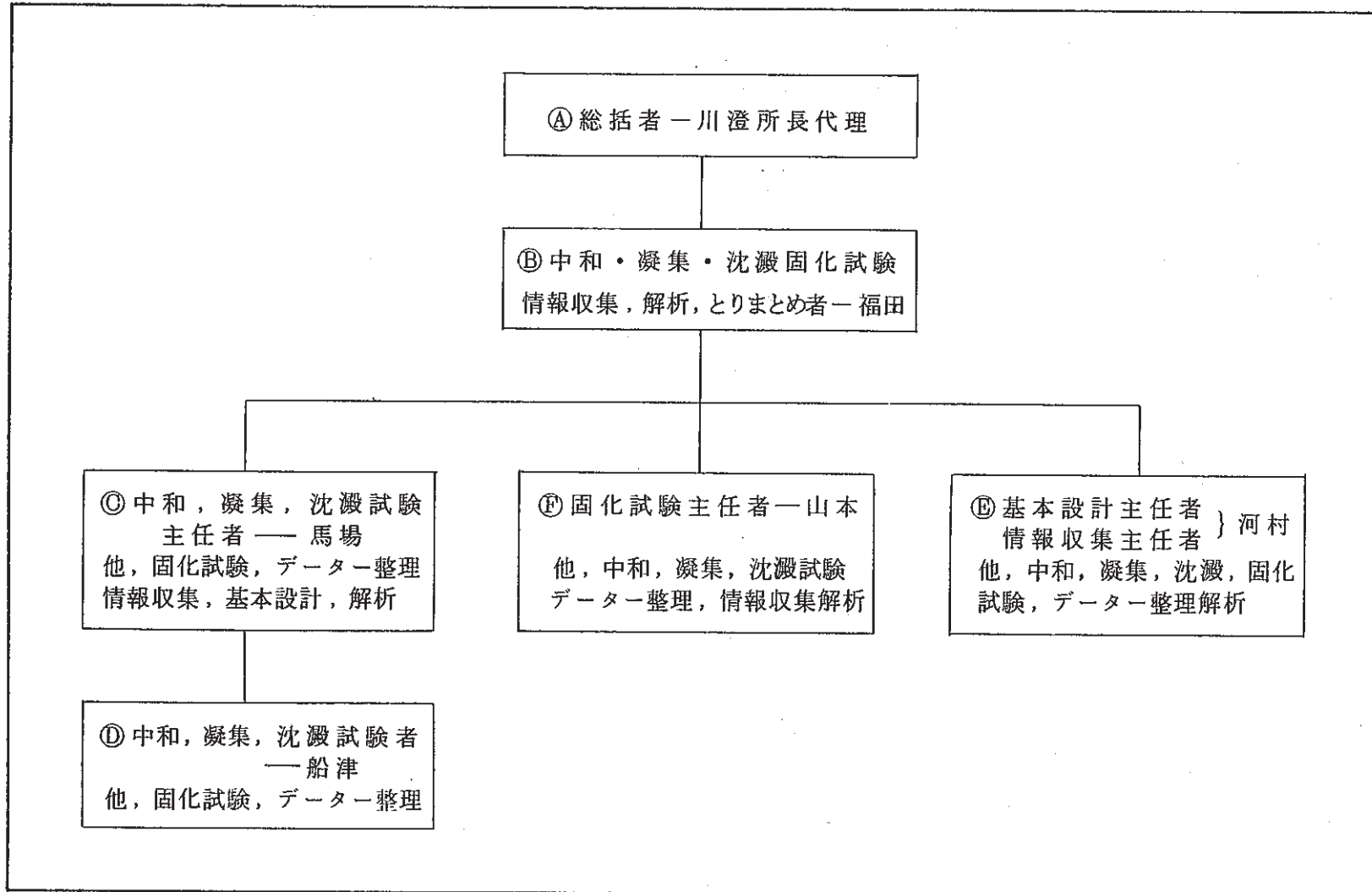
そのために酸模擬液を作り、石灰、無機凝集剤、および高分子凝集剤を用いて、フッ化カルシウムを主成分とする凝集物を水硬性セメントで安定固化処理すると共に付随する溶液中のフッ素含有量を極少量に低減し、環境基準を満す最適処理法について試験したものである。

合せて、貴事業団にある設備を考へて処理プラント装置の基本設計を行なった。またウラン製錬工程から発生する中和沈殿物の固化・溶出に関する試験（昭和56年度）と同製錬工程で発生するフッ酸と塩酸の混酸廃液の中和処理によるフッ素の除去および固化に関する試験（昭和57年度）、並びにこれに基づく処理装置の基本設計を含めて総括を行なった。

組 織 表

S 5 7 年 1 1 月 1 5 日 現 在

2. 組 織 表



3. 中和凝集試験の総括

3-1 概 要

本目的は、フッ酸および塩酸の混酸水溶液を石灰中和法により、フッ素イオンをフッ化カルシウムとして除去し、二次公害を起さない処理方法を確立することにある。

そのためには、酸模擬液を作り、石灰、高分子凝集剤および無機凝集剤を用いて、フッ化カルシウムを主成分とする凝集物を、水硬性セメント（MK剤または普通ポルトランドセメント）で安定固化処理すると共に、付随する溶液中のフッ素含有量を極少量に低減し、環境基準を満す最適処理法について試験したものである。

3-2 試験項目

(1) 中和処理の方法

中和処理物の沈降性と沈降容積の予察試験結果から、中和剤として、炭酸カルシウムと消石灰を用いた。すなわち、先に炭酸カルシウム（粉末）を用いて中和し、次いで消石灰乳液を加える2段中和法によりPH調整を行なった。

(2) 凝集処理の方法

凝集処理は、1次凝集と2次凝集の2段処理方法を採用した。すなわち、中和処理物に、高分子凝集剤を添加し、上澄液を分離する1次凝集処理を行ない、次いで上澄液に硫酸アルミを加え、さらに消石灰乳液を用いてPH調整し、高分子凝集剤を添加して上澄液を分離する2次凝集処理を行なう。2次凝集沈澱物を1次凝集処理前の中和処理物に循環添加して1次凝集処理を

行なう。

(3) フッ素イオン溶存量の測定法

各処理上澄液の(F⁻)溶存量を JIS K-0101¹⁹⁷⁹ に従
がい測定した。

(4) ろ過試験

ろ過速度，ろ過比抵抗，ろ過残渣の含水比を測定した。

3-3 試験結果

(1) 中和処理

炭酸カルシウムと消石灰の2段中和法が沈降性（沈降容積）
が優れていた。

(2) 凝集処理

高分子凝集剤には，1次凝集処理にアクリルアミド系ノニオン
またはアニオンを用い，2次凝集処理には，アクリルアミド
系ノニオンを用いて上澄液の分離は良好であった。

2次凝集沈殿物は，1次凝集処理前の中和処理物に循環添加
して1次凝集処理を行なった。

(3) フッ素イオンの溶存量

1次凝集処理では上澄液中のフッ素イオン濃度が環境基準の
それを満たすことが不可能であった。2次凝集処理によってフッ
素イオン濃度は基準を満たすことができた。

(4) ろ過試験

1次凝集沈殿物は，ろ過性が良く，含水量も低く，また，2
次凝集沈殿物は極めてろ過性が悪く，高含水量であった。中和
液に2次凝集沈殿物をもどして凝集させた沈殿物はろ過性およ

び含水量とも 1 次凝集沈殿物と同様と推定された。

3 - 4 中和凝集処理の方法

中和凝集処理のフローシートを表 - 1 に示し, B 方法を採用した。

表-1 中和凝集処理実験一覧表

	実験フロー		使用薬剤			測定値			記事
	一次処理	二次処理	廃液	中和剤	凝集剤	PH値	フッ素イオン濃度	スラッジ量	
A			試薬 HF HCl イオン交換水	試薬 Ca(OH) ₂ 粉体 10%スラリー	高分子 ポリアクリルアミド系	8.3	23.6 ppm ss分含む	120 ml/l	B項の2段中和に比べ、殿物が軽く、スラッジ量として2.5倍程度となり攪拌すると浮遊状態となり、固液分離が困難である。
B			同上	試薬 ① CaCO ₃ ② Ca(OH) ₂	(a) 高分子 ポリアクリルアミド系 (b) 硫酸アルミニウム	6.8 7.3	※1 28.8 ppm 溶存量 5~7 ppm ※2 2 ppm	① 50 ml/l ② 192 ml/l	1段中和とは異なり殿物が固形化している。二次処理で[F ⁻]濃度を低下できるが、殿物は浮遊状態で単独処理は困難であり一次処理へ戻すことで、固液分離が容易になった。

3-5 総括

- (1) 中和法は1段中和法（フローシートのA）では、沈降性が不良であったが、2段中和法（フローシートのB）では沈降性が良好であった。
- (2) 凝集処理は2段凝集処理を行なうことにより、処理上澄液の溶存フッ素濃度の低減で環境基準を満すことができた。なお2次凝集で硫酸アルミを用いているが、生成する水酸化アルミニウム沈殿の凝集も良好であった。
- (3) フッ素イオン溶存量については1次凝集処理のみでは、溶存フッ素を十分に除去することは不可能であった。2次凝集処理を行なうことによって、溶存フッ素が著しく低減し、環境基準を満すことができた。
- (4) ろ過試験については、固化処理前の最終沈殿物は、餅状の塊状物であり、内部にかなりの包含水を含んでいる。この水分の除去には、一般のろ過試験方法では除去することが困難であった。

4. 固化・溶出試験の総括

56年度から人形峠事業所より発生する廃液の処理沈殿物を固化処理し、埋立処分することを前提として、産業廃棄物の諸基準に基づき、固化体の強度、フッ素イオン、ウランおよびラジウムの溶出量に関して、各種固化剤の有効性を実験してきた。ここに、その総括を述べる。

4-1 試験内容

(1) 固化対象沈殿物

56年度；フッ化カルシウムと硫酸カルシウムを主成分とし、若干のウラン、ラジウムを含有する。

57年度；フッ化カルシウムと水酸化アルミニウムを主成分とし、多量の高分子架橋重合体および少量の塩化カルシウムを含有する。

(2) 固化剤

56年度および57年度ともにセメント系とMK剤

(3) 試験項目

56年度；固化体の強度試験（養生温度5℃および20℃）
フッ素イオン、ウラン、ラジウムの溶出試験

57年度；固化体の強度試験（養生温度20℃）
フッ素イオンの溶出試験

4-2 試験結果

(1) 56年度

1) 固化強度

養生温度を5℃、20℃でセメント系とMK剤を比較すると、MK剤の方が有効（同配合で高強度）で基準強度以上

の値が得られた。

2) フッ素イオン溶出量

セメント系とMK剤を比較すると、MK剤が有効であった。

養生温度の違いでは、低い方が溶出量は少なかった。

3) ウラン溶出量 (事業団において測定)

セメント系及びMK剤ともに有効で、基準値を満足している。

4) ラジウム溶出量 (事業団により測定)

セメント系及びMK剤ともに検出されなかった。

(2) 57年度

1) 固化強度

MK剤よりもセメント系が有効であった。

また、各固化剤の固化強度に有利な沈殿物中の成分として塩化カルシウムがあり、MK剤では特に二次凝集沈殿物が有害な影響を与えると推定された。

2) フッ素イオン溶出量

セメント系よりもMK剤が有効であった。

3) 最適配合

強度およびフッ素イオン溶出量の基準値を両方満足するM

K剤を選定した。配合は廃液の塩酸濃度の範囲から水/M

K剤比として100%以下が必要となる。

4-3 総括

埋立処分を行う産業廃棄物の処理基準を満足する固化体を得るためには、固化剤の配合量により増大させることができる強度より、有害物質の溶出量を基準以下にできる固化剤の種類を主眼に

選定することになる。従って、フッ素イオンの溶出量が基準値を満足し難いセメント系よりもMK剤の方が有効であると思われる。

しかし、MK剤は沈殿物の組成の違いにより、強度的に大きな影響を受け、また56年度の沈殿物の固化体では養生温度が5℃ではウランの溶出量が基準以上となっていることから埋立地などに処分する場合十分考慮する必要がある。

57年度の沈殿物を固化処理する場合、廃液組成の範囲から生ずる沈殿物の全てを基準強度以上にするには、相当量の配合が必要となり経済性に問題がある。この対策として、沈殿物中に含まれる塩化カルシウムの量を増加させる方法、アルミの添加量を減らす方法等が考えられる。


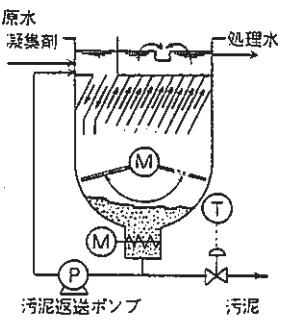
MK剤の固化強度を減少させる原因として、56年度の沈殿物中には含有されていないが、57年度のそれには水酸化アルミニウムおよび高分子架橋重合物の存在が考えられる。特に水酸化アルミニウムはゲル状となりMK剤の主材であるスラグ表面を覆いその水硬性を阻害しているものと推定される。

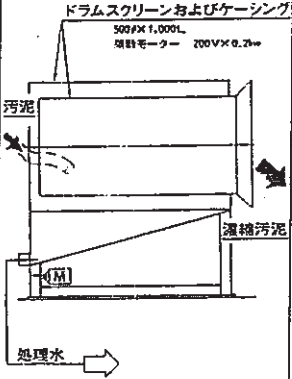
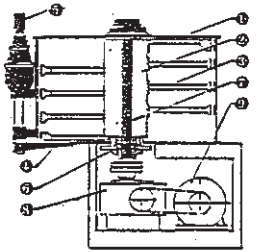
また、フッ素イオン溶出量がセメント系よりもMK剤の方が少いのは、硬化過程においてフッ化カルシウム含有水和物の生成によるものなのかは、今後の研究課題である。

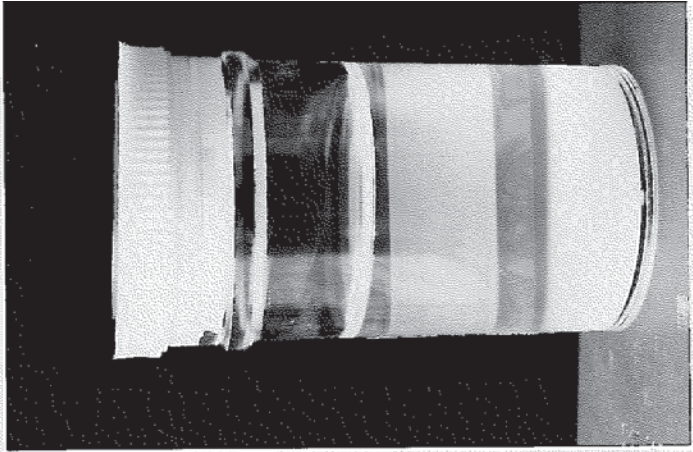
固化体の透水性および保水性はほぼモルタルと同程度と推定される。

5. 基本設計の概要

主要装置の説明

装置名	説明
<p>ラインミキサー</p>  <p>エレメント</p>	<ul style="list-style-type: none"> ラインミキサーとは、直管内に右捻り、左捻りのエレメントを交互に配列したもので、駆動部を全く持たない管内連続混合攪拌装置である。流体の混合は、連続的に流れを分割・反転・転換され、半径方向に混合が行われるため混合効率が良い。 中和剤等の薬液の添加にラインミキサーを使用することにより、混合攪拌が充分に行われるので、反応槽での滞留反応を充分行うことができる。
<p>中和反応槽</p>	<ul style="list-style-type: none"> 多槽式流下構造により、薬液との反応を充分に行い、放出液のPH値を検出する。このPH値に応じて、中和剤の添加を自動的に制御する。
<p>凝集沈殿槽</p> 	<ul style="list-style-type: none"> 傾斜板付凝集沈殿槽は傾斜板の作用で表面積が大きくとれるため設置面積が小さく、処理液の沈降分離が確実に行われる。そのため、SS濃度を低くすることができる。 凝集剤が添加された廃液は、傾斜板式下向流路に流入し、傾斜板の作用でフロック群と、液体とに分離され、フロック群は沈降し、分離液は上向流路に移行し、下向流路で分離できなかった比較的小さなフロックは、上向流路傾斜板で完全に除去され流出する。

装置名	説明
<p data-bbox="263 387 507 421">脱水機</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ・ドラム型スクリーンは、従来汚泥の濃縮過程に使用されているものである。沈殿物は、回転しているドラム型のスクリーン内に入ると、水分はスクリーンのふるい目を通してドラム外へ流出する。一方、固型分はドラム内のスクリーンによって出口側に搬出され、ドラムから排出される。 ・今回の凝集沈殿物は、そのままの状態では多量的水分を含んでいるが、転動あるいは振動させることにより、水分が抜けて、かなりしまってゆく性質がある。沈殿物は、固化処理を行うため、加圧脱水まで行う必要はなく、固化に支障のない程度まで脱水できればよい。
<p data-bbox="255 1182 502 1283">固化装置 (混練装置)</p>  <p data-bbox="228 1727 512 1816"> ①混練槽 ④扇形ゲート ⑦主軸 ②ローラ ⑤吐出ゲート用電動機 ⑧減速機 ③羽根 ⑥ベアリング ⑨駆動用電動機 </p>	<ul style="list-style-type: none"> ・沈殿物（固型分）・固化剤・水とを十分に混練できるせん断型ミキサーである。 ・せん断型ミキサーは、混合槽内に放射状に取付けられた羽根が高速回転することにより、混練材料に強力なせん断力が加えられ、材料をたたきほぐすため、粘性の高い物質も容易に混練できる。そのため沈殿物・粉体（固化剤）・水との分散混練も充分に行うことができる。

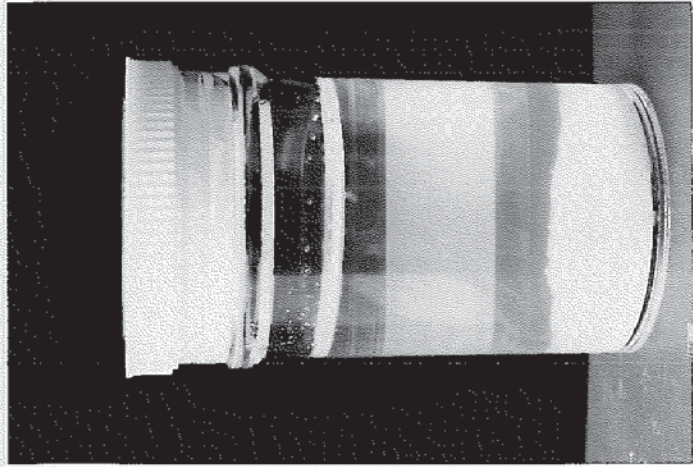
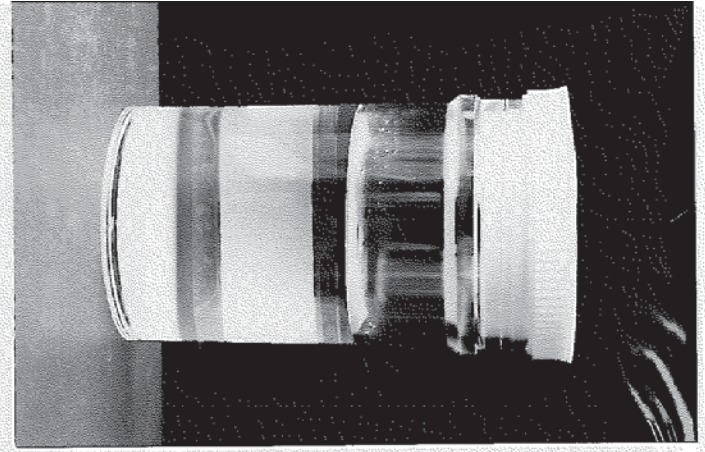


中和

中和

CaCl₂ } 一般精
2a(OH)₂ } の中和液
PH 7.8

Ca(OH)₂ の中和液
PH 8.3



一次凝集

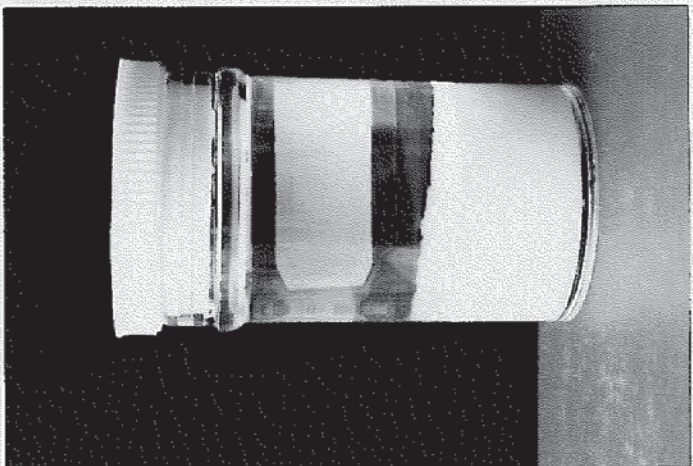
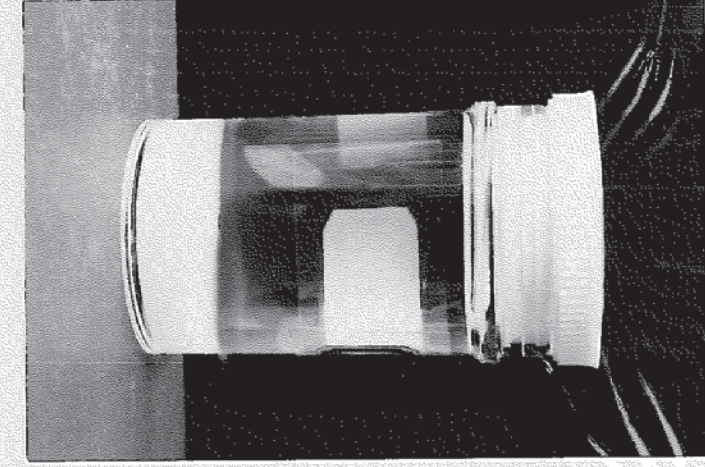
一次凝集

同上
一次凝集沈殿物

N-100, 70 PPM

同上 中和液の凝
集沈殿物

N-100, 70 PPM



二次凝集

No.

上記上澄水に

71Lに 1,000 PPM 添加

再中和 (PH 7.0) 後

N-100, 1.5 PPM 添加

二次凝集沈殿物

二次凝集

上澄水

濁度 1000 PPM

PH 7.0

N-100, 1.5 PPM

No.

No.

二次凝集沈殿物

と中和液の

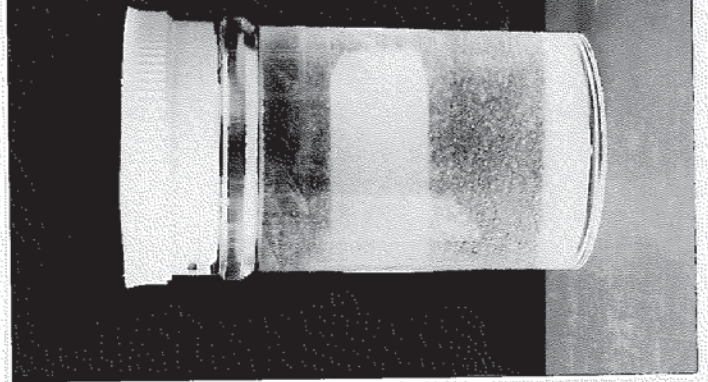
凝集沈殿物

N-100, 70 PPM

No.

No.

FUJICOLOR CS 35



FUJICOLOR CS 35

