

J A E R I - M  
92-133

硫酸セリウム(IV)系化学除染法(SC法)の開発  
—除染廃液処理試験と廃棄物発生量の低減化—

1992年9月

諏訪 武・栗林 伸英<sup>\*</sup>・石毛 洋一  
後藤 覚司<sup>\*\*</sup>・安宗 武俊<sup>\*\*</sup>・立川 圓造

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1992  
編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 いばらき印刷株

硫酸-セリウム(IV)系化学除染法(SC法)の開発  
-除染廃液処理試験と廃棄物発生量の低減化-

日本原子力研究所東海研究所化学部  
諫訪 武・栗林 伸英\*・石毛 洋一・後藤 覚司\*\*  
安宗 武俊\*\*・立川 圓造

(1992年8月11日受理)

被曝低減を目的とした原子炉解体前の系統化学除染法、及び原子炉解体後あるいは稼動中の原子力発電所で発生する放射能汚染金属廃棄物の低減あるいは再利用を目標にした機器除染法として、硫酸-セリウム(IV)(SC)溶液及び硫酸単独溶液を除染剤に用いる化学除染法の開発研究を進めてきた。

化学除染プロセスでは、高い除染効果(HDF)の達成と共に、除染による二次廃棄物発生量の低減化を計る必要がある。そのためには除染廃液の性状及び発生量に応じて適切な廃液処理法を選択することが重要となる。

本報告は、SC除染プロセスの概要、廃液処理試験の概要、電気透析と拡散透析を中心とした廃液処理基礎試験結果、及び解体前系統除染法と解体後機器除染法における廃液処理プロセスのモデル評価、二次廃棄物発生量の低減効果等について検討した結果をまとめたものである。

Development of Chemical Decontamination Process  
with Sulfuric Acid-Cerium(IV) for Decommissioning  
- Testings of Liquid Waste Treatments  
to Reduce Amount of Final Wastes -

Takeshi SUWA, Nobuhide KURIBAYASHI\*, Youichi ISHIGE  
Satoshi GOTO\*\*, Taketoshi YASUMUNE\*\* and Enzo TACHIKAWA

Department of Chemistry  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 11, 1992)

Chemical decontamination techniques for decommissioning are divided into two groups: a predismantling system decontamination for a man-rem saving and a decontamination of dismantled components for reduction of radioactive wastes volume. At JAERI, efforts have been made to develop both the decontamination processes with  $H_2SO_4-Ce^{4+}$  (SC) and  $H_2SO_4$  solutions.

In the chemical decontamination processes, it is required to reduce the amounts of secondary wastes as well as to achieve a high decontamination factor (DF). For this purpose, it is very important to select an optimum waste-solution treatment process from the point of characteristics and volume of waste solutions.

This report describes outline of the SC decontamination processes, laboratory testing results for various waste treatments of the SC spent solutions such as electrodialysis, diffusion dialysis, ion-exchange resins. Finally, an optimum waste treatment process is proposed and discussed from the reduction of the amounts of final wastes.

---

\* Toshiba Corp.

\*\* Mitsubishi Kakoki Kaisha, Ltd.

**Keywords:** Chemical Decontamination, Decommissioning, Waste Treatment,  
Waste Reduction, Electrodialysis, Ion Exchange Resin,  
Diffusion Dialysis, Electrodeposition, Sulfuric Acid, Cerium

## 目 次

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 1.はじめに .....                    | 1   |
| 2. SC除染プロセスの概要 .....            | 2   |
| 2.1 化学除染法の概要 .....              | 2   |
| 2.2 解体前系統除染プロセスの概要 .....        | 4   |
| 2.3 解体後機器除染プロセスの概要 .....        | 5   |
| 2.4 SC除染プロセスのモデル計算 .....        | 6   |
| 2.5 除染処理能力と電解再生槽 .....          | 8   |
| 2.6 除染廃棄物発生量 .....              | 10  |
| 3. 除染廃液処理試験の概要 .....            | 23  |
| 3.1 廃液処理法の概要 .....              | 23  |
| 3.2 SC除染廃液処理の試験項目 .....         | 23  |
| 3.3 廃液処理プロセスの選定 .....           | 24  |
| 4. 電気透析法による硫酸と金属イオンの回収 .....    | 27  |
| 4.1 実験方法 .....                  | 27  |
| 4.2 電気透析法の原理及びマスバランス .....      | 29  |
| 4.3 電気透析槽の基本的制約条件の検討 .....      | 30  |
| 4.4 実験結果及び考察 .....              | 33  |
| 4.5 電気透析槽の操作条件 .....            | 35  |
| 4.6 要約 .....                    | 35  |
| 5. イオン交換樹脂等による各種廃液処理試験 .....    | 54  |
| 5.1 イオン交換樹脂による溶出金属イオンの捕集 .....  | 54  |
| 5.2 中和処理による凝集沈殿と濾過 .....        | 56  |
| 5.3 電着法による溶出金属イオンの回収 .....      | 57  |
| 5.4 イオン交換樹脂によるセリウムの回収・再利用 ..... | 60  |
| 5.5 セメント固化処理 .....              | 62  |
| 6. 拡散透析法による硫酸の回収 .....          | 80  |
| 6.1 実験方法 .....                  | 80  |
| 6.2 拡散透析法の原理及びマスバランス .....      | 83  |
| 6.3 実験結果及び考察 .....              | 84  |
| 6.4 拡散透析槽の基本性能評価 .....          | 88  |
| 6.5 要約 .....                    | 89  |
| 7. 解体前系統除染における廃棄物発生量の予測 .....   | 109 |

|     |                      |     |
|-----|----------------------|-----|
| 7.1 | 除染対象及び計算の前提条件        | 109 |
| 7.2 | 除染剤必要量及び除染廃液組成       | 110 |
| 7.3 | 電解再生槽                | 110 |
| 7.4 | 廃液処理法と廃棄物発生量         | 111 |
| 7.5 | 要約                   | 116 |
| 8.  | 解体後機器除染における廃棄物発生量の予測 | 124 |
| 8.1 | 除染対象及び計算の前提条件        | 124 |
| 8.2 | 除染廃液発生量と除染剤消費量       | 125 |
| 8.3 | 中和処理した場合の廃棄物発生量      | 126 |
| 8.4 | 拡散透析による廃液処理法         | 127 |
| 8.5 | 廃棄物発生量の低減効果          | 129 |
| 8.6 | 要約                   | 131 |
| 謝 辞 |                      | 145 |
| 付 錄 | 本開発試験に関連する発表論文等      | 146 |

## Contents

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 1.  | Introduction .....  | 1   |
| 2.  | Outline of the SC Chemical Decontamination Process .....                                  | 2   |
| 2.1 | Selection of Optimum Chemical Decontamination Process .....                               | 2   |
| 2.2 | Decontamination Process for Predismantling System .....                                   | 4   |
| 2.3 | Decontamination Process for Dismantled Components .....                                   | 5   |
| 2.4 | Calculating Model for the SC Process .....  | 6   |
| 2.5 | Capacity of Electrolytic Regenerating Cell for Ce <sup>4+</sup> .....                     | 8   |
| 2.6 | Amount of Generating Waste .....  | 10  |
| 3.  | Outline of Waste Treatment Processes for the SC Spent<br>Solutions .....                  | 23  |
| 3.1 | Background .....  | 23  |
| 3.2 | Selection of Laboratory Testing Item .....  | 23  |
| 3.3 | Evaluation of Waste Treatment Processes .....   | 24  |
| 4.  | Recovery of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and Dissolved Metal Ions by Electrodialysis .. | 27  |
| 4.1 | Experimental .....  | 27  |
| 4.2 | Principle and Mass Balance of Electrodialysis .....                                       | 29  |
| 4.3 | Characteristics of Electrodialysis Cell .....   | 30  |
| 4.4 | Results and Discussion .....  | 33  |
| 4.5 | Operating Conditions for Electrodialysis Cell .....                                       | 35  |
| 4.6 | Conclusions .....   | 35  |
| 5.  | Experimental Results for Various Treatments of the SC<br>Spent Solutions .....            | 54  |
| 5.1 | Ion Exchange Resins .....   | 54  |
| 5.2 | Precipitation by Neutralization and Filtration .....                                      | 56  |
| 5.3 | Electrodeposition .....   | 57  |
| 5.4 | Recovery and Reuse of Ce <sup>3+</sup> by Ion Exchange Resin .....                        | 60  |
| 5.5 | Cement Solidification .....   | 62  |
| 6.  | Recovery of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> by Diffusion Dialysis .....                    | 80  |
| 6.1 | Experimental .....  | 80  |
| 6.2 | Principle and Mass Balance of Diffusion Dialysis .....                                    | 83  |
| 6.3 | Results and Discussion .....  | 84  |
| 6.4 | Evaluation of Diffusion Dialysis Process .....  | 88  |
| 6.5 | Conclusions .....   | 89  |
| 7.  | Estimation of Wastes Generated in Predismantling System<br>Decontamination .....          | 109 |

|  |     |
|--|-----|
| 7.1 Assumptions for Calculation .....  | 109 |
| 7.2 Reagent Requirements and Chemical Compositions of<br>the SC Spent Solution ..... | 110 |
| 7.3 Electrolytic Regenerating Cell .....   | 110 |
| 7.4 Amount of Generating Wastes and Waste Treatment Processes ..                     | 111 |
| 7.5 Conclusions .....  | 116 |
| 8. Estimation of Wastes Generated in Dismantled Components                           |     |
| Decontamination .....  | 124 |
| 8.1 Assumptions for Calculation .....  | 124 |
| 8.2 Volume of the SC Spent Solution and Reagent Requirements ...                     | 125 |
| 8.3 Amounts of Final Wastes by Direct Neutralization .....                           | 126 |
| 8.4 Operating Conditions of Diffusion Dialysis .....                                 | 127 |
| 8.5 Reduction of Final Wastes by Diffusion Dialysis .....                            | 129 |
| 8.6 Conclusions .....  | 131 |
| Acknowledgment .....   | 145 |
| Appendix Published Papers and References .....                                       | 146 |

## 1. はじめに

原子炉解体関連の化学除染技術は、解体時における従業員の被曝低減を目的とした解体前の系統除染と解体後の機器除染に大別される。原研では、動力試験炉（J P D R）をモデルに原子炉解体技術開発を進めており、その一環として原子炉解体関連の各種除染技術の研究開発を進めてきた。レドックス除染法の一つで、 $H_2SO_4-Ce^{4+}$ （S C）溶液を用いるS C法は、解体前系統除染を目的に開発したものであるが、当初から解体後機器除染へも適用可能であるとの観点に立って研究を進めてきた。

解体前系統除染は、稼働中の原子炉一次系を対象に開発された供用中除染とは異なり、必ずしも構成材料の腐食と除染剤の両立性を確立する必要はなく、除染効果（D F）が大きく、かつ除染廃棄物発生量の少ない除染法が望ましい。特に、高D Fを達成するためには、高Cr含有クラッドに対し十分な溶解性を有することが重要であるとの観点から除染剤の探索を進め、S C溶液が優れていることを見出した。模擬クラッドの溶解挙動、各種汚染試験片の除染効果、構成材料の腐食挙動、 $Ce^{3+}$ の $Ce^{4+}$ への電解酸化（電解再生）、及び廃液処理法等の基礎試験の結果に基づいて除染プロセスの確立を計った<sup>4-11)</sup>。J P D R強制循環系における実証試験の結果、上記基礎データの有効性がほぼ確認された<sup>12)</sup>。

解体後機器除染は、汚染金属廃棄物の減容、更には再利用を図るために国内外で盛んに研究開発が進められている。また、稼働中の原子力発電所では保守・点検、改修作業等メンテナンスの過程で汚染金属廃棄物が大量に発生している。このため機器除染法の開発は将来的なことではなく現実的な課題となっている。除染対象となる汚染金属廃棄物の母材及びクラッド組成は多種多様である。これらの汚染金属に広く対処するために、S C溶液だけでなく硫酸単独溶液を用いる除染法を開発した。

解体後機器除染では、解体前系統除染に比べ短時間で高D Fが要求されるために除染剤濃度を高くする必要がある。S C溶液を用いる場合、除染剤濃度を高めることによって、除染効果、母材の腐食（溶解）速度、 $Ce^{3+}$ の $Ce^{4+}$ への電解再生にどのような影響を及ぼすかを明らかにし、標準的な除染条件の選定を行った。更に、基本的な除染プロセスの検討を行い、除染試験装置規模と除染処理能力、廃棄物発生量の予測等を行った。また、硫酸溶液を用いる場合、溶液の電位を制御することにより、炭素鋼のみならずステンレス鋼（SUS303）の除染も可能にした<sup>14, 18)</sup>。

化学除染プロセスでは、高D Fの達成と共に、除染による二次廃棄物発生量の低減化が要求される。解体前系統除染では、除染プロセスの一工程として放射性廃液を処理し、その後の固化処理を容易にすることが望まれる。このため電気透析とイオン交換樹脂を用いた廃液処理プロセスを検討した。また、解体後機器除染では除染剤濃度が高いため、廃棄物低減化を計るには除染廃液の回収・再利用が必要である。両溶液とも硫酸をベースとしており、同一装置で廃液処理を行える拡散透析法の検討を行った。

本報告書は、S C除染プロセスの概要、廃液処理試験の概要、電気透析と拡散透析を中心とした廃液処理試験結果、解体前系統除染と解体後機器除染における廃液処理プロセスのモデル評価、二次廃棄物発生量の低減効果等について検討した結果を中心にまとめたものである。

## 2. SC除染プロセスの概要

原子炉解体関連の除染技術として開発した硫酸ーセリウム(IV)(SC)溶液を用いた除染プロセスの概要を簡単に述べる。除染、模擬クラッドの溶解、各種金属材料の腐食、電解再生等の基礎試験結果は既に報告しているので、ここでは化学除染法の一般論について触れたうえで、原子炉解体前の系統除染と解体後機器除染に分けて除染プロセスを中心記す。なお、廃液処理プロセスの概要は第3章に、実験結果等の詳細に関しては第4章以下に記す。

### 2. 1 化学除染法の概要<sup>1-3)</sup>

#### 2. 1. 1 クラッドの性状

原子炉一次系で発生するクラッドの性状は、BWRとPWR等の炉型により、また場所によっても大きく異なる<sup>1)</sup>。この主な要因は、構成材料と炉水の液性による。一次系配管表面のクラッド層は、一般に外層と呼ばれる付着性酸化物と、内層と呼ばれる成長性酸化物との二層から成っている。BWRでは、外層はヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )、内層はマグнетイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )とニッケルフェライト( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )が主であり、Feが80~90%を占める。一方、PWRでは、スピネル型の酸化物( $\text{Cr}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ )が主である。特に、蒸気発生器(SG)の細管にインコネルが多用されているため、CrとNiでクラッド組成の50%以上を占める。しかし、全体のクラッド量はBWRに比較して少ない。

#### 2. 1. 2 クラッドの溶解と既存の除染剤

クラッドの溶解特性は、形態と組成、特にCr含有率によって大きく異なる。BWRにおける除染は、クラッド主成分であるFe(III)をFe(II)に還元して溶解する還元溶解が効果的であり、Can-Decon、NS-1、LOMI法等いずれも還元性除染剤を使用している。一方、PWRの除染では、Cr含有率が高いために上記還元性除染剤では溶解が困難である。これはクラッド中のCrが難溶性のCr(III)であることに起因する。このために過マンガン酸カリウム( $\text{KMnO}_4$ )と水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )の水溶液(AP)あるいは $\text{KMnO}_4$ と硝酸( $\text{HNO}_3$ )の水溶液(NP)を用いて、先ずCr(III)から水溶性のCr(VI)への酸化前処理を行って、Crを溶解する。その後、BWRクラッドと同様に還元性除染剤で未溶解部分のクラッドを溶解・除去する二段(AP/Can-Decon、AP/LOMI、NP/LOMI等)或いはこれらを繰り返す多段階除染法がとられている。

上記のクラッドを還元あるいは酸化溶解するための除染剤の選択は、熱力学データ、即ちプールベイの電位-pH図からある程度予測できる。Fig.2.1に代表的な除染剤を記入した電位-pH図を示す。LND101A(Can-Decon)及びLOMI除染剤はFe(III)からFe(II)への還元溶解、AP及びNPはCr(III)からCr(VI)への酸化溶解を可能にしている。前者では溶液の電位が低くCr(III)の酸化溶解は不可能であり、後者では溶液はFeの不動態領域にあるためFeの溶解が困難であることが理解される。

SCは硫酸ーセリウム(IV)溶液を示している。このような電位-pH領域にある溶液を選択すると、Fe, Cr, Niに対し腐食領域(活性領域)にあるため、三成分を同時に溶解する可能性を有することが予測される。この点に着目して原子炉解体関連の除染法の研究開発を進めた<sup>4)</sup>。

### 2. 1. 3 解体前系統除染と解体後機器除染の比較

供用中除染と原子炉解体関連の化学除染法の最大の相違点は、前者では構成材料の健全性の保持が最優先であり、この条件下で可能な限り高DFを達成することであるのに対し、後者では高DFを達成することが重要であり、構成材料の腐食はある程度許容される。更に、原子炉解体関連除染では解体前系統除染と解体後機器除染で除染後の汚染レベルの到達目標が異なる。しかし、何れの除染法においてもクラッドの溶解・除去をどの程度行うかの違いであり、その限りでは除染剤は共通して使用できる。

汚染金属表面における放射性核種の分布状況の概念図をFig.2.2に示す。前述したようにB領域のクラッド層は、外層と内層に便宜上分類されており、BWRの外層は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 等の鉄酸化物、PWRでは $\text{Cr}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ 酸化物でBWRに相当する外層は少なく、主として内層部分のみである。

被曝低減を目的とした(解体前)系統除染では、①の汚染レベルまで放射性核種を除去すれば十分目的を達成できる。このためにはクラッド層を溶解すればよい。一方、汚染金属を無拘束レベル(UR)以下②まで除染することを目的とした機器除染では、表面に付着したクラッドのみならず母材内部にまで拡散した放射性核種をも除去する必要がある。このためにはクラッドだけでなく母材に対しても溶解(腐食)速度の大きな除染剤が望まれる。

### 2. 1. 4 SC除染法の特徴

SC除染法は、高Cr含有クラッドに対し一液処理で高DFを達成できる。除染剤組成( $\text{Ce}^{4+}$ 及び硫酸濃度)、温度等除染条件を変えることにより、クラッドのみを溶解・除去する解体前系統除染から、クラッドと母材両方の溶解速度を高くする解体後機器除染まで広く適用できる。

Table 2.1に除染目的及び種々の汚染金属に対する最適除染条件をまとめて示す。Aは解体前の系統除染、B~Dは機器除染の場合を示す。

解体前系統除染の場合、最終的な除染条件は除染前後の表面汚染密度、除染対象規模と構成材料、クラッド付着量及びその組成、廃棄物発生量等から総合的に判断する必要がある。一般的には、除染剤濃度0.25M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -2~5mM  $\text{Ce}^{4+}$ , 80°Cを標準とする。

機器除染の場合、構成材料とクラッド組成が重要な因子となる。ステンレス鋼等のCrNi合金ではクラッド組成によりSC溶液か硫酸単独溶液、インコネルではSC溶液、炭素鋼では硫酸単独溶液が除染に適している。標準的な除染条件は、除染剤濃度1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -50mM  $\text{Ce}^{4+}$ , 50-80°Cである。

## 2. 1. 5 電解研磨法とSC除染法の比較

機器除染を目的とした化学除染法（硫酸及びSC溶液）と電解研磨法の適用性をまとめTable 2.2に示す。機器除染の場合、母材を溶解すれば表面に付着したクラッドは溶解しなくとも剥離すると従来考えられていたが、クラッド組成の影響を無視出来ない場合もあるということが明らかになった。特に、電解研磨法は酸化溶解であり、母材の溶解には優れているが鉄酸化物の溶解には適さないことを考慮にいれて適用する必要がある<sup>14)</sup>クラッド及び母材の溶解機構の観点から除染剤及び除染条件の検討を行い、最適除染条件及び除染プロセスを選定することが大切である。

## 2. 2 解体前系統除染プロセスの概要<sup>4-12)</sup>

### 2. 2. 1 系統除染プロセスと試験装置

Fig.2.3にプロセスの基本的フローを、Fig.2.4に試験装置概念図を示す。本除染プロセスは、i) 除染工程、ii) 廃液処理工程、の二つに大別されるが、除染途中での除染剤の追加あるいは抜き取り等を必要としない。除染中は溶液の酸化溶解力を一定に維持するために電解再生槽を用いて  $Ce^{3+}$  を  $Ce^{4+}$  に電解酸化（電解再生）を行う。除染がほぼ終了した時点で、廃液処理工程で使用する電気透析槽のイオン交換膜を保護するために、電解再生槽の極性を変えて除染液を電解還元処理する。廃液処理は、先ず溶出金属イオンと硫酸の回収を電気透析槽を用いて行い、希薄液となった時点でイオン交換樹脂を用いて除染液の浄化を行う。浄化後の溶液は一般廃液となるため、これら一連の処理を実施する事により放射性廃液は、最初に使用した除染剤液量の1/5～1/10に低減可能である。

#### (1) 除染工程

系統内に水を張り、循環昇温後、高濃度の硫酸と  $Ce^{4+}$  溶液を注入し、所定濃度に調整する。除染温度及び時間は、除染対象特にクラッド組成と量によって異なるが、60-80°C、24-72時間標準とする。クラッド及び母材の溶解によって  $Ce^{4+}$  が消費されるため、 $Ce^{3+}$  を  $Ce^{4+}$  に電解再生し、除染中の  $Ce^{4+}$  濃度を一定に維持する。この場合、高電流効率（η、 $\geq 80\%$ ）と母材の腐食抑制を行うため、 $Ce^{4+}/Ce^{3+} < 1$  に制御する。

除染即ちクラッドの溶解処理がほぼ終了した時点で、除染液の電解還元処理を行う。これは主に  $Ce^{4+}$  を  $Ce^{3+}$ 、Cr(VI)をCr(III)に還元し、除染液の酸化力を消失させるためである。

除染工程で注意すべき点は以下の通りである。

#### ① $Ce^{4+}$ 注入時に、 $Ce^{4+}$ を析出させないようにすること：

高濃度  $Ce^{4+}$  溶液は、高温になると不安定で析出する。循環液温度と流速、注入速度等の条件を適切に選び、短時間に希釈混合されるようにする必要がある。

#### ② 除染時に、 $Ce^{4+}$ 濃度が零にならないようにすること：

電解再生槽の容量は、 $Ce^{4+}$  消費速度より大きく出来るように設計しておくことが重要である。除染中に  $Ce^{4+}$  が消失すると、母材の不動態化が起こり除染が暫く進行しなくなる。

## (2) 除染廃液処理工程

この廃液処理の目的は、放射性廃液を濃縮回収することにより、全体の放射性廃棄物発生量を減量化することにある。この工程は二つに分けられる。

### i) 第1工程：硫酸と溶出金属イオンの濃縮回収

電気透析槽を用いて硫酸濃度が0.05-0.1Mに低下するまで硫酸の回収を行う。この時、<sup>60</sup>Coを含む溶出金属イオンも硫酸と一緒に回収される。残存した金属イオン濃度500ppm前後であれば、直接混床式樹脂で100%近くまで捕集する。しかし、1000ppm以上の場合、硫酸の透析速度を抑制した状態で金属イオンの回収を継続し、金属イオン濃度の低下を計る。

### ii) 第2工程：イオン交換樹脂による廃液の浄化

第1工程で希薄になった除染廃液は混床式樹脂を通じてほぼ100%近く捕集する。この浄化液で除染対象部の洗浄を行い、除染を終了する。廃液の浄化処理に関しては、陽イオン交換樹脂で金属イオンのみを捕集し、希薄硫酸溶液を中和処理する方法もある(Fig. 2.3 参照)。

廃液処理工程のポイントは、電気透析で硫酸濃度を0.1M以下にすることである。硫酸濃度が高いと、イオン交換樹脂による<sup>60</sup>Co等金属イオンの捕集率が低下する。

## 2. 2. 2 最適除染条件の選定

本除染法を適用する場合、除染効果(DF)だけから判断するのは好ましくない。DFに大きな影響を与えるのはCe<sup>4+</sup>濃度と温度である。

### (1) Ce<sup>4+</sup>濃度の影響

Ce<sup>4+</sup>濃度は1.3-5mMでDF $\geq 500$ を達成できる。母材の腐食速度はCe<sup>4+</sup>濃度に比例して増大するため、Ce<sup>4+</sup>濃度を高くすると廃液処理の負荷が増大する。また、腐食速度の増加と共にCe<sup>4+</sup>消費速度も増加し、電解再生電流を大きくする必要にせまられる。

### (2) 温度の影響

高温になるほどクラッドの溶解速度は増加し、一定のDFに到達するまでの除染時間は短縮される。しかし、母材の溶解速度も温度と共に増大する。

以上の事項から、最適除染条件は、DFを大きくし、腐食速度をどの程度まで抑制するかによって決定される。特に、除染対象規模(表面積)が大きな一次系統の場合、母材の腐食速度の占める割合が大きく、主に電解再生槽の容量によって支配される。

## 2. 3 解体後機器除染プロセスの概要<sup>13-14)</sup>

### 2. 3. 1 除染プロセスと試験装置

SC除染プロセスのフローをFig.2.5に、除染試験装置の概略をFig.2.6に示す。あらかじめ重量、表面積、表面汚染密度等を測定した除染対象物を除染浸漬槽内にセットし、所定時間除染を行った後、超音波洗浄槽で水洗し、乾燥後表面汚染密度を測定する。除染液は電解再生槽で循環再生し、除染中Ce<sup>4+</sup>濃度は一定に維持する。超音波洗浄槽の洗浄水は、放射能を除去するためイオン交換樹脂塔で浄化し、除染対象物への再付着を抑制する。

除染廃液は、 $\text{Ce}^{4+}$ 及び $\text{Cr(VI)}$ イオンの電解還元処理をした後に拡散透析法により硫酸の回収を行い、二次廃棄物の減容を図る。最終的には、中和処理後セメント固化等により処理する。

硫酸単独溶液を用いた除染プロセスは、電解再生槽の操作条件を除けばほとんど同じである。 $\text{SC}$ 溶液の場合は $\text{Ce}^{3+}$ から $\text{Ce}^{4+}$ への電解酸化であるが、この場合には除染液の電解還元を行い、溶液電位を $0.2\text{V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )以下に制御する。除染廃液はそのまま拡散透析法により処理する。

このように、同一除染試験装置で $\text{SC}$ 溶液及び硫酸単独溶液を用いた除染を行うことができる。

### 2. 3. 2 最適除染条件の選定

Table 2.1 に示した様に、除染対象物の構成材料とクラッド組成により最適な除染条件を選定する必要がある。ステンレス鋼等 $\text{CrNi}$ 合金に対する標準的な除染条件は、除染剤濃度 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  -  $50\text{mM Ce}^{4+}$ ,  $50\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ である。炭素鋼では硫酸単独溶液が除染に適している。

$\text{SC}$ 溶液の場合、硫酸濃度は殆ど除染効果に影響を及ぼさない。除染液中の $\text{Ce}^{4+}$ の析出を抑制するために $1\text{M}$ 程度を必要とする。従って、金属廃棄物上の汚染核種が母材内部まで拡散しておらず表面だけの場合には、除染温度の降下、或いは除染時間を短縮することによって、十分な除染効果を達成する共に、廃棄物発生量の抑制が可能となる。

### 2. 4 $\text{SC}$ 除染プロセスのモデル計算

$\text{SC}$ 溶液を用いて除染する場合、除染対象部の規模、構成材料、クラッド付着量と組成、放射能量等の基本的特性を予め把握する必要がある。これらの特性に基づいて、除染に使用する装置の設計・製作、除染条件の設定・運転、除染廃棄物の種類と発生量の予測を行うことになる。

#### 2. 4. 1 計算モデル<sup>10)</sup>

除染時の $\text{Ce}^{4+}$ 濃度を一定に維持するのに必要な電解再生電流は、クラッドの溶解速度、母材の腐食速度等をパラメータに取ることにより計算できる。Fig.2.7 に計算に用いた除染液フローとパラメータを示す。除染系統は、クラッドの付着している除染対象部、付加装置の新設配管部、及び電解再生槽の三つの部分から構成されるものとする。各パラメータの定義は章末にまとめて記す。

#### 2. 4. 2 溶出金属量と金属イオン濃度

除染中の全溶出金属イオン量はクラッドの溶解と構成材料の腐食による。 $\text{Ce}^{4+}$ 消費速度を評価するために、両者からの溶出量及び各組成 ( $\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}$ ) 每の溶出量と濃度を時間の関数として求めた。

##### (1) クラッドの溶解

クラッドの溶解による溶出金属量  $W_c$  は次式で表される:

$$W_c = 10^{-2} K_c m_o S_1 t \quad (t \leq 100/K_c) \quad (2.1)$$

$$= m_o S_1 \quad (t > 100/K_c) \quad (2.1)'$$

$W_c$  は各金属の総和 ( $W_c = \sum W_{CM_i}$ ) であるから、成分  $i$  の金属イオン濃度  $C_{CM_i}$  は:

$$C_{CM_i} = 10^{-3} W_{CM_i} / M_i \quad (2.2)$$

クラッドを  $Cr_x Ni, Fe_{3-x}, O_4$  で表すと、この金属成分の分子量  $M_o$  は:

$$M_o = xM_{Cr} + yM_{Ni} + (3-x-y)M_{Fe} \quad (2.3)$$

従って、Fe, Cr, Ni 各金属イオン濃度は以下の式で表される:

$$C_{CFe} = 10^{-5} (3-x-y) K_c m_o S_1 t / M_o V \quad (2.4)$$

$$C_{CCr} = 10^{-5} x K_c m_o S_1 t / M_o V \quad (2.4)$$

$$C_{CNi} = 10^{-5} y K_c m_o S_1 t / M_o V \quad (2.4)$$

## (2) 構成材料の腐食

構成材料の腐食による溶出金属量  $W_R$  は:

$$W_R = 10^{-1} (R_{C1} S_1 + R_{C2} S_2) t / 24 \quad (2.5)$$

$W_R = \sum W_{RM_i}$  であるから、各金属イオン濃度は(2.4)式と同様に表される:

$$C_{RM_i} = 10^{-3} W_{RM_i} / M_i V \\ = 10^{-6} a_{Mi} (R_{C1} S_1 + R_{C2} S_2) t / 24 M_i V \quad (2.6)$$

### 2. 4. 3 Ce<sup>4+</sup>の消費速度

クラッド量及びその組成が与えられればクラッドの溶解に必要なCe<sup>4+</sup>量は計算できる。クラッド  $Cr_x Ni, Fe_{3-x}, O_4$  がスピネルの形態をとっているとすると、 $Ni, Fe_{1-x}, O$ ・ $Cr_x Fe_{2-x} O_3$  である。Ce<sup>4+</sup>の消費は、クラッド組成中の Fe(II) → Fe(III), Cr(III) → Cr(VI) の酸化によるもので、Ni(II) と Fe(III) は関与しない。このクラッド 1 モル当たりのCe<sup>4+</sup>消費速度  $dC_c/dt$  は次式で与えられる:

$$dC_c/dt = [(1-y)/(3-x-y)] \cdot dC_{CFe}/dt + 3 \cdot dC_{CCr}/dt \quad (2.7)$$

(2.4) 式の  $C_{CFe}$  と  $C_{CCr}$  を上式に代入すると次式を得る:

$$dC_c/dt = (1-y+3x) \cdot 10^{-5} K_c m_o S_1 t / M_o V \quad (2.8)$$

SUS304の腐食は  $Fe \rightarrow Fe(III)$ ,  $Cr \rightarrow Cr(VI)$ ,  $Ni \rightarrow Ni(II)$  の酸化溶解によって進行する。この時合金組成の選択溶解は起こらないから、溶出組成は合金の組成と同じである。従って、腐食によるCe<sup>4+</sup>消費速度  $dC_R/dt$  は次式で与えられる:

$$dC_R/dt = \sum Z_{Mi} \cdot dC_{RMi}/dt \quad (2.9)$$

(2.6) 式の  $C_{RMi}$  を上式に代入すると:

$$dC_R/dt = 10^{-6} (R_{C1} S_1 + R_{C2} S_2) / 24V \cdot \sum Z_{Mi} a_{Mi} / M_i \quad (2.10)$$

Ce<sup>4+</sup>の全消費速度は(4.8)式と(4.10)式の和で表される:

$$dC_R/dt = (1-y+3x) \cdot 10^{-5} K_c m_o S_1 t / M_o V \\ + 10^{-6} (R_{C1} S_1 + R_{C2} S_2) / 24V \cdot \sum Z_{Mi} a_{Mi} / M_i \quad (2.11)$$

## 2. 4. 4 電解再生電流

$Ce^{3+}$  の電解酸化による  $Ce^{4+}$  生成速度  $dC_e/dt$  は次式で表される:

$$dC_e/dt = 3.73 \times 10^{-7} \eta_e I/V \quad (2.12)$$

定常状態の条件下では  $dC_e/dt = dC_R/dt$  であるから、電解再生電流  $I$  は:

$$I = (3.73 \eta_e)^{-1} [(1-Y+3X) 10^2 K_c m_e S_1 / M_e + (R_{c1} S_1 + R_{c2} S_2) / 2.4 \cdot \sum Z_{M_i} a_{M_i} / M_i] \quad (2.13)$$

右辺の第1項はクラッドの溶解、第2項は母材の腐食により消費された  $Ce^{4+}$  を再生するのに必要な電流を示す。

## 2. 5 除染処理能力と電解再生槽

実証試験装置を製作するに当たって、前述したモデルに基づいて計算した結果の概略を記す。除染処理能力は主に電解再生槽の容量によって制限される。ここでは、SC除染プロセスで最も重要な電解再生槽の容量について、解体前系統除染と解体後機器除染に分けて記す。

### 2. 5. 1 解体前系統除染

J P D R 強制循環系に適用する場合の電解再生電流とアノード面積について、腐食速度  $R_c$  と電流効率  $\eta_e$  の関数として計算予測を行った。計算に用いたパラメータの数値はまとめて Table 2.3 に示す。また、計算は以下の仮定に基づいて行った。

i ) 構成材料はSUS304のみである,

ii )  $S_1$  及び  $S_2$  の腐食速度は等しい:  $R_{c1}=R_{c2}$ ,

iii ) クラッドの溶解速度は一定 (24h で100%溶解) :  $K_c = 4.17\%/h$  ( $t \leq 24h$ ),

iv ) クラッド組成は  $Cr_x Ni_y Fe_{3-x-y} O_4$  において、Fe64%, Cr14%, Ni22% (実測値)。

#### (1) 全溶出金属量

Table 2.3 に示す数値を(2.1)式及び(2.5)式に代入すると、全溶出金属量  $W (=W_c + W_R)$  は次式で表される:

$$W = (4.17 + 0.167 R_c)t \quad (t \leq 24h) \quad (2.14)$$

$$= 100 + 0.167 R_c t \quad (t > 24h) \quad (2.14)'$$

全溶出金属量は除染時間  $t$  と腐食速度  $R_c$  に依存する。 $R_c = 500\text{mdd}$ ,  $t = 24h$  のとき,  $W = 2.1 \times 10^3 \text{g}$  となり、クラッドの溶解量  $W_c = 100\text{g}$  に比較してはるかに大きい。即ち、腐食速度が大きく、除染時間が長い場合にはクラッドの溶解による項は無視できる。

#### (2) 電解再生電流

電解再生電流  $I$  は(2.13)式から:

$$I = (128.2 + 28.3 R_c) / \eta_e \quad (t \leq 24h) \quad (2.15)$$

$$= 28.3 R_c / \eta_e \quad (t > 24h) \quad (2.15)'$$

$R_c > 100\text{mdd}$  の場合、 $I$  は(2.15)'式で近似できる。Fig.2.8 に  $\eta_e = 50\text{--}100\%$  における  $I$  と  $R_c$  の関係を示す。 $\eta_e = 80\%$ ,  $R_c = 500\text{mdd}$  の場合、 $I = 200\text{A}$  となる。

### (3) 電極面積

電解再生槽を小型化し効率良く運転するためには、高 $\eta_e$ 、高電流密度*i*を取れることが望まれる。Fig.2.9に $\eta_e = 60\text{--}80\%$ 、 $R_c = 250\text{--}1000\text{mdd}$ における電極面積*S<sub>e</sub>*と*i*の関係を示す。 $R_c = 500\text{--}1000\text{md}$ 、 $\eta_e = 80\%$ 、 $i = 75\text{A}/\text{m}^2$ において、 $S_e = 2.4\text{--}4.8\text{m}^2$ となる。

### (4) J P D R 強制循環系への適用

実証試験における除染条件は、 $0.25\text{M H}_2\text{SO}_4 - 2\text{mM Ce}^{4+}$ 、 $80^\circ\text{C}$ 、 $48\text{h}$ 程度と予測した。この場合の母材の腐食速度は $500\text{mdd}$ であるから、 $W = 4 \times 10^3 \text{g}$  (2000ppm)となる。電解再生電流は $\eta_e = 80\%$ とすると約 $200\text{A}$ となる。アノード電極面積は $i = 70\text{A}/\text{m}^2$ とすると $2.5\text{m}^2$ となる。電解再生槽は二重円筒型とし、Ti網にPtをコーティングした電極を用いた。本計算結果に基づいて製作した電解再生槽は、既に報告してあるとおり実証試験においてほぼ予測どおりの性能を発揮した<sup>12)</sup>。

## 2. 5. 2 解体後機器除染試験装置電解再生槽の計算予測

解体後機器除染では、除染時間の短縮を計るために母材の腐食速度を大きくする。このために除染処理能力は電解再生槽の容量によって殆ど決定される。実証試験装置規模は、前述の解体前系統除染用に製作した電解再生槽を転用することを前提に決めた。1バッチの処理は汚染対象物表面積 $1\text{m}^2$ 、除染液量 $1\text{m}^3$ を標準として計算した。

### (1) 全溶出金属量と金属イオン濃度

クラッドの溶解は無視できるので、(2.5)式から計算される：

$$W = 10^{-2} R_c S t / 2.4 \quad (2.16)$$

上式から母材の溶解厚さ  $d$  ( $\mu\text{m}$ )と除染時間の関係が求まる：

$$d = 10^{-2} R_c t / 2.4 \rho \quad (\rho = 8\text{g}/\text{cm}^3) \quad (2.17)$$

全溶出金属量及び金属イオン濃度と除染時間の関係をFig.2.10に示す。ステンレス鋼の場合、汚染対象物表面積 $S = 1\text{m}^2$ 、 $R_c = 1 \times 10^4 \text{mdd}$  ( $5\mu\text{m}/\text{h}$ )、 $t = 6\text{h}$ とすると $W = 250\text{g}$ 、溶出金属イオン濃度250ppmとなる。

### (2) 除染時間

Fig.2.11に母材の溶解厚さと除染時間の関係を示す。 $d = 30\mu\text{m}$ に達する時間は、SC溶液中でステンレス鋼を除染する場合、 $R_c = 1 \times 10^4 \text{mdd}$  で $6\text{h}$ 、 $1.5 \times 10^4 \text{mdd}$ で $4\text{h}$ となる。硫酸単独溶液( $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ )では、 $R_c = 1 \times 10^5 \text{mdd}$ となり約40分に短縮される。

一般的には除染時間は母材をどの程度の深さまで溶解除去するか、即ち母材の溶解厚さによって決まる。

### (3) 電解再生電流

電解再生電流*I*は、(2.13)式でクラッドの溶解による項を無視すると次式で表される：

$$I = 0.707 R_c S / \eta_e \quad (2.18)$$

$S = 1\text{m}^2$ とした場合の再生電流と腐食速度の関係をFig.2.12に示す。標準的な除染条件下における母材(SUS304)の腐食速度は $1\text{--}1.5 \times 10^4 \text{mdd}$ であるから、再生電流は、 $\eta_e = 50\%$ と低い場合でも、 $200\text{A}$ あれば除染中の $\text{Ce}^{4+}$ 濃度を維持できる。

#### (4) 実証試験装置への適用

実証試験装置は、前述したとおり1バッチの処理は汚染対象物表面積1m<sup>2</sup>、除染液量1m<sup>3</sup>として製作した。実際には処理表面積が2m<sup>2</sup>程度（電解再生電流はη<sub>o</sub> = 50%で約400A）まで行えるように、電解再生槽はそのままで、直流電源を500Aに増強した。

#### 2. 6 除染廃棄物発生量

除染廃棄物発生量の予測結果は、第7章と8章にまとめて示す。解体前系統除染では、除染廃液発生量は除染対象部の容積によって決まる。解体後機器除染では、除染廃液発生量は主として溶出金属量と除染液を更新する時の溶出金属イオン濃度によって支配される。溶出金属量は、母材の溶解厚さ、汚染金属処理面積等の関数で表される。廃液処理の観点からは、可能な限り溶出金属イオン濃度が高くなるまで除染液を更新しないで繰り返し使用したほうが得策である。この限界は溶出金属イオン濃度の増加によるη<sub>o</sub>の低下と放射能濃度に主として支配される。

## [NOMENCLATURE]

|                  |  |                               |
|------------------|--|-------------------------------|
| S                | : Total surface area ( $= S_1 + S_2$ )   | (m <sup>2</sup> )             |
| S <sub>1</sub>   | : Surface area in decontamination line   | (m <sup>2</sup> )             |
| S <sub>2</sub>   | : Surface area in additional line  | (m <sup>2</sup> )             |
| V                | : Total volume of decontamination solution   | (m <sup>3</sup> )             |
| R <sub>C1</sub>  | : Corrosion rate in decontamination line   | (mdd, mg/dm <sup>2</sup> day) |
| R <sub>C2</sub>  | : Corrosion rate in additional line  | (mdd, mg/dm <sup>2</sup> day) |
| W <sub>C</sub>   | : Amount of metal dissolved from cruds   | (g)                           |
| W <sub>C0</sub>  | : Total cruds ( $= m_0 S_1$ )  | (g)                           |
| W <sub>R</sub>   | : Amount of metal dissolved from constructual materials  | (g)                           |
| W                | : Total amount of metal dissolved ( $= W_C + W_R$ )  | (g)                           |
| m <sub>0</sub>   | : Amount of cruds deposited on metal surface   | (g/m <sup>2</sup> )           |
| K <sub>C</sub>   | : Dissolution rate of cruds  | (%/h)                         |
| C <sub>CMi</sub> | : Concentration of metal ions dissolved from cruds   | (mol/dm <sup>3</sup> )        |
| M <sub>i</sub>   | : Atomic weight of species i (= Fe,Cr,Ni)  | (g)                           |
| M <sub>o</sub>   | : Molecular weight of metallic component in Cr <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> Fe <sub>3-x-y</sub> O <sub>4</sub> | (g)                           |
| C <sub>RMI</sub> | : Concentration of metal ions dissolved from<br>constructual materials   | (mol/dm <sup>3</sup> )        |
| a <sub>Mi</sub>  | : Content of species i in alloy  | (%)                           |
| Z <sub>Mi</sub>  | : Ionic valence of dissolved metal ions  | (-)                           |
| C <sub>C</sub>   | : Amount of Ce <sup>4+</sup> consumed by dissolution of cruds  | (mol/dm <sup>3</sup> )        |
| C <sub>R</sub>   | : Amount of Ce <sup>4+</sup> consumed by corrosion   | (mol/dm <sup>3</sup> )        |
| C <sub>CR</sub>  | : Total amount of Ce <sup>4+</sup> consumed  | (mol/dm <sup>3</sup> )        |
| C <sub>e</sub>   | : Amount of Ce <sup>4+</sup> regenerated by anodic oxidation   | (mol/dm <sup>3</sup> )        |
| I                | : Electrolytic regenerating current  | (A)                           |
| i                | : Current density ( $= I/S_e$ )  | (A/m <sup>2</sup> )           |
| S <sub>e</sub>   | : Surface area of anode  | (m <sup>2</sup> )             |
| $\eta_e$         | : Current efficiency   | (%)                           |
| t                | : Time   | (h)                           |

Table 2.1 Selection of optimum decontamination conditions  
for various contaminated materials

| Application                       | Crud composition | Materials                    | Decontamination conditions  |          |         | Treatment of waste solution                                      |
|-----------------------------------|------------------|------------------------------|---|----------|---------|--|
|                                   |                  |                              | Reagents  | Temp(°C) | Time(h) |  |
| Systems of BWR and PWR Components | Cr,Ni-rich       | Stainless steels CrNi-alloys | A 0.25M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>2~5mM Ce <sup>4+</sup>  | 80       | 24~72   | Electrodialysis<br>Ion-exchange resin                            |
|                                   |                  | Stainless steels             | B 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>50 ~100mM Ce <sup>4+</sup> | 80       | 5~10    |  |
|                                   | Fe-rich          | Carbon steels                | C 2~3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                             | 80       | 1~2     | Diffusion dialysis<br>(Reuse of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) |
|                                   |                  | Carbon steels                | D 1~2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                             | 50~80    | 1       |  |

A,B: Electrolytic oxidation of Ce<sup>3+</sup> to Ce<sup>4+</sup> during the decontamination.  
C,D: Controlling the solution potential by electrolytic reduction.

Table 2.3 Parameters of JPDR recirculation system used for calculation of electrolytic regenerating current in oxidation of Ce<sup>3+</sup> to Ce<sup>4+</sup>

|   |  |
|---|--|
| Total volume                                | V=2<br>(m <sup>3</sup> )   |
| Total surface area                          | S=40 (S <sub>1</sub> =10, S <sub>2</sub> =30)<br>(m <sup>2</sup> )                         |
| Total amount of crud                        | W <sub>co</sub> =m <sub>o</sub> S <sub>1</sub> =100<br>(g)                                 |
| Dissolution rate of crud                    | k <sub>c</sub> =4.17<br>(%/h) <sup>†</sup>   |
| Chemical compositions of crud <sup>††</sup> | x=0.45, y=0.63, 3-x-y=1.92<br>(64%Fe, 14%Cr, 22%Ni)  |
| Molecular weight of metals in crud          | M <sub>o</sub> =167.4<br>(g)   |
| Chemical composition of SUS 304             | a <sub>Fe</sub> =74, a <sub>Cr</sub> =18, a <sub>Ni</sub> =8<br>(%)                        |
| Corrosion rate                              | R <sub>c</sub> =R <sub>ci</sub> =R <sub>c2</sub> =variable<br>(mg/dm <sup>2</sup> /d, mdd) |
| Current efficiency                          | $\eta_e$ =variable<br>(%)  |

<sup>†</sup> Complete dissolution time is 24 h.

<sup>††</sup> Cr<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Fe<sub>3-x-y</sub>O<sub>4</sub>

Table 2.2 Applicability of the chemical decontamination ( $H_2SO_4$  and SC) and electropolishing methods for components decontamination

To achieve high decontamination effect  
 Both cruds and base metals must be simultaneously dissolved.  
 Main factor in selection of decontamination reagents:

Crud compositions

BWR (Fe-rich):  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ ,  $Fe_3O_4 \Leftrightarrow$  Reductive dissolution  
 PWR (Cr-rich):  $Cr_xNi_yFe_{3-x-y}O_4 \Leftrightarrow$  Oxidative dissolution  
 Base metals  $\Leftrightarrow$  Oxidative dissolution



|             | $H_2SO_4$       | SC | EP | $H_2SO_4-Ce^{4+}$             |
|-------------|-----------------|----|----|-------------------------------|
| BWR cruds   | ○               | △  | ×  | EP: Electropolishing          |
| PWR cruds   | ×               | ○  | ○  | A) ○; Carbon steels           |
| Base metals | ○ <sup>A)</sup> | ○  | ○  | SUS304, 316<br>X; Inconel-600 |

○: Excellent, △: Good, ×: Poor

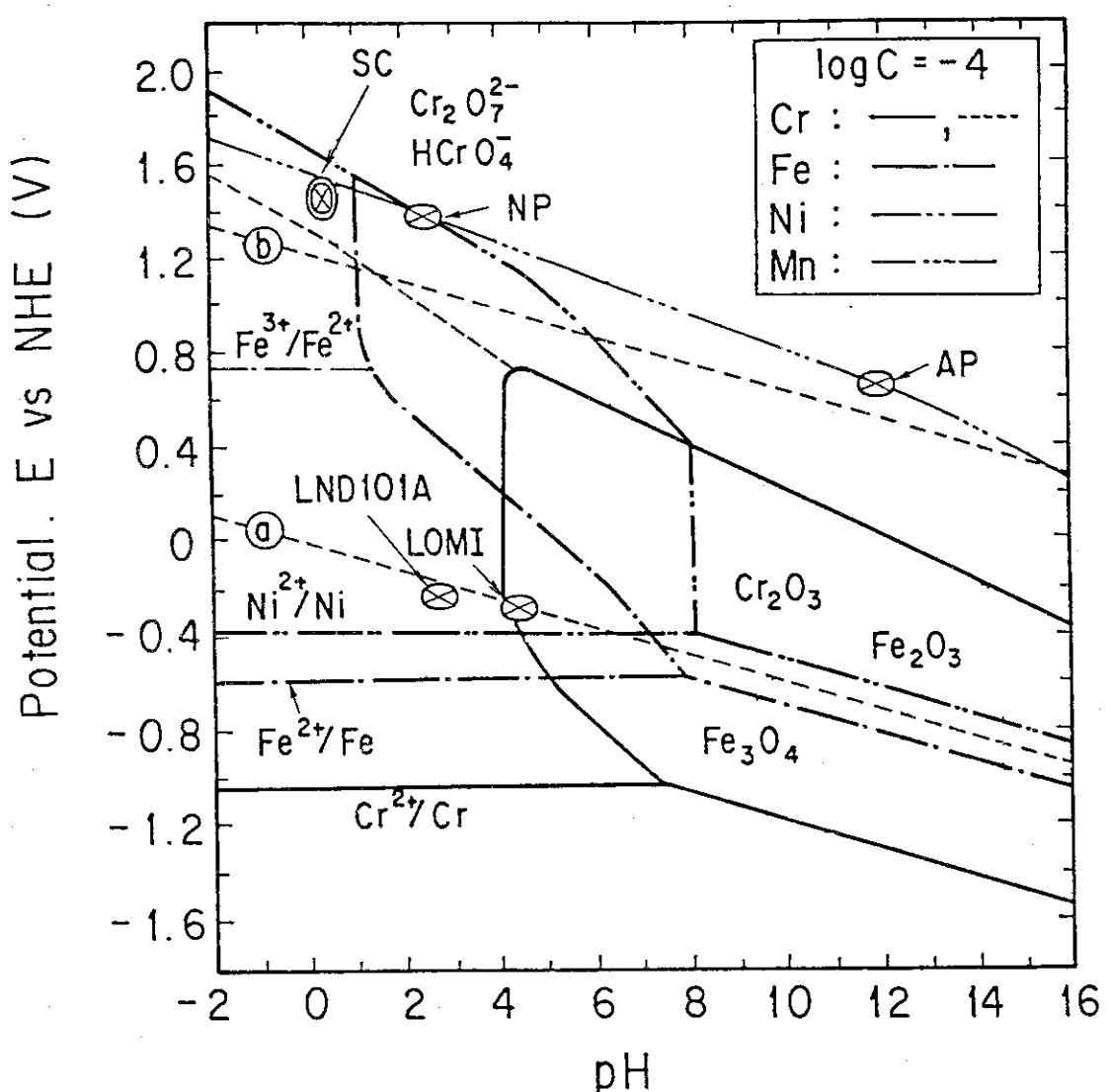


Fig. 2.1 Potential-pH equilibrium diagram for metals-water and typical decontamination reagents at 25°C

Lines (a) and (b) : Equilibrium conditions of reduction and oxidation of water

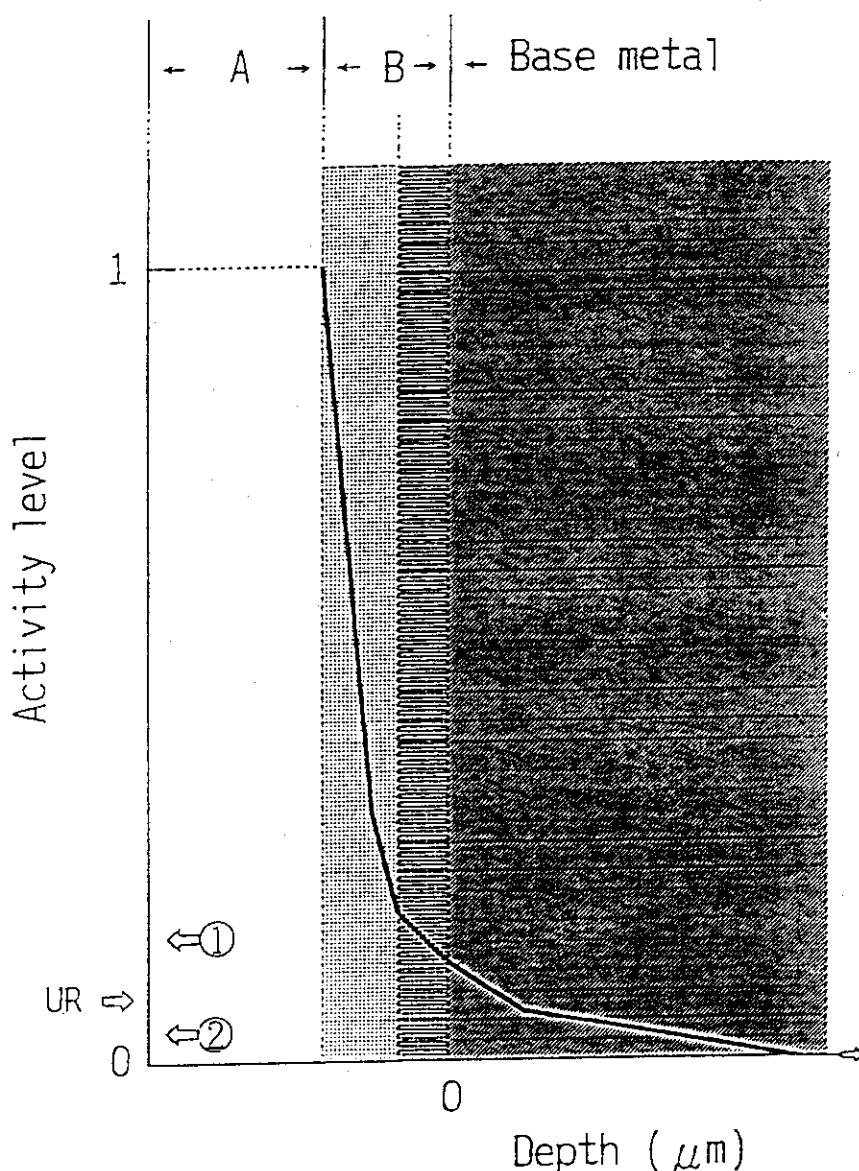


Fig. 2.2 Activity distribution on contaminated metals

A: Solution, B: Crud layer,

①: System decontamination,

②: Components decontamination,

UR: Unrestricted release level

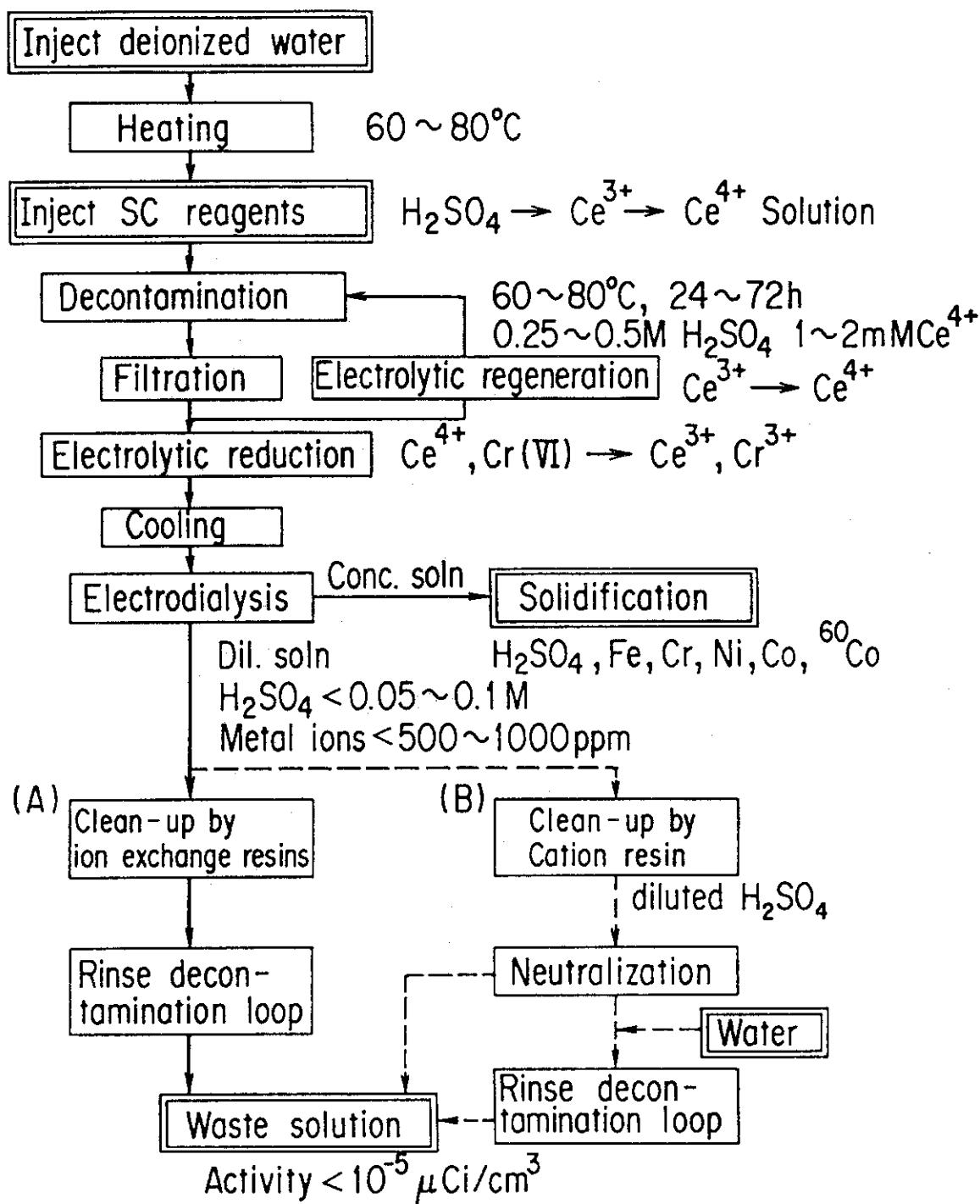


Fig. 2.3 Standard procedure of the SC decontamination process  
(system decontamination)

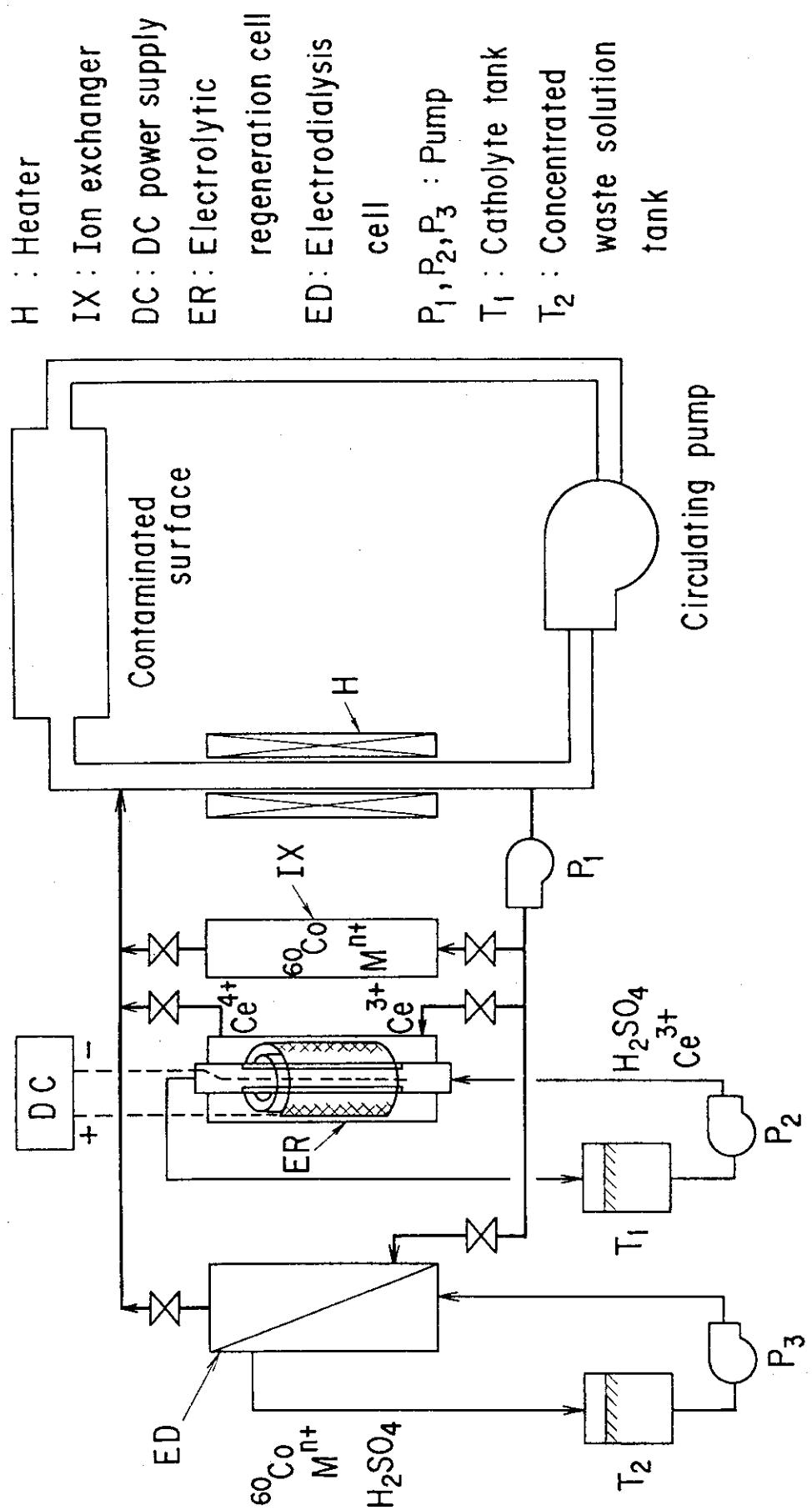


Fig. 2.4 Schematic diagram of conceptual decontamination loop for the SC decontamination process

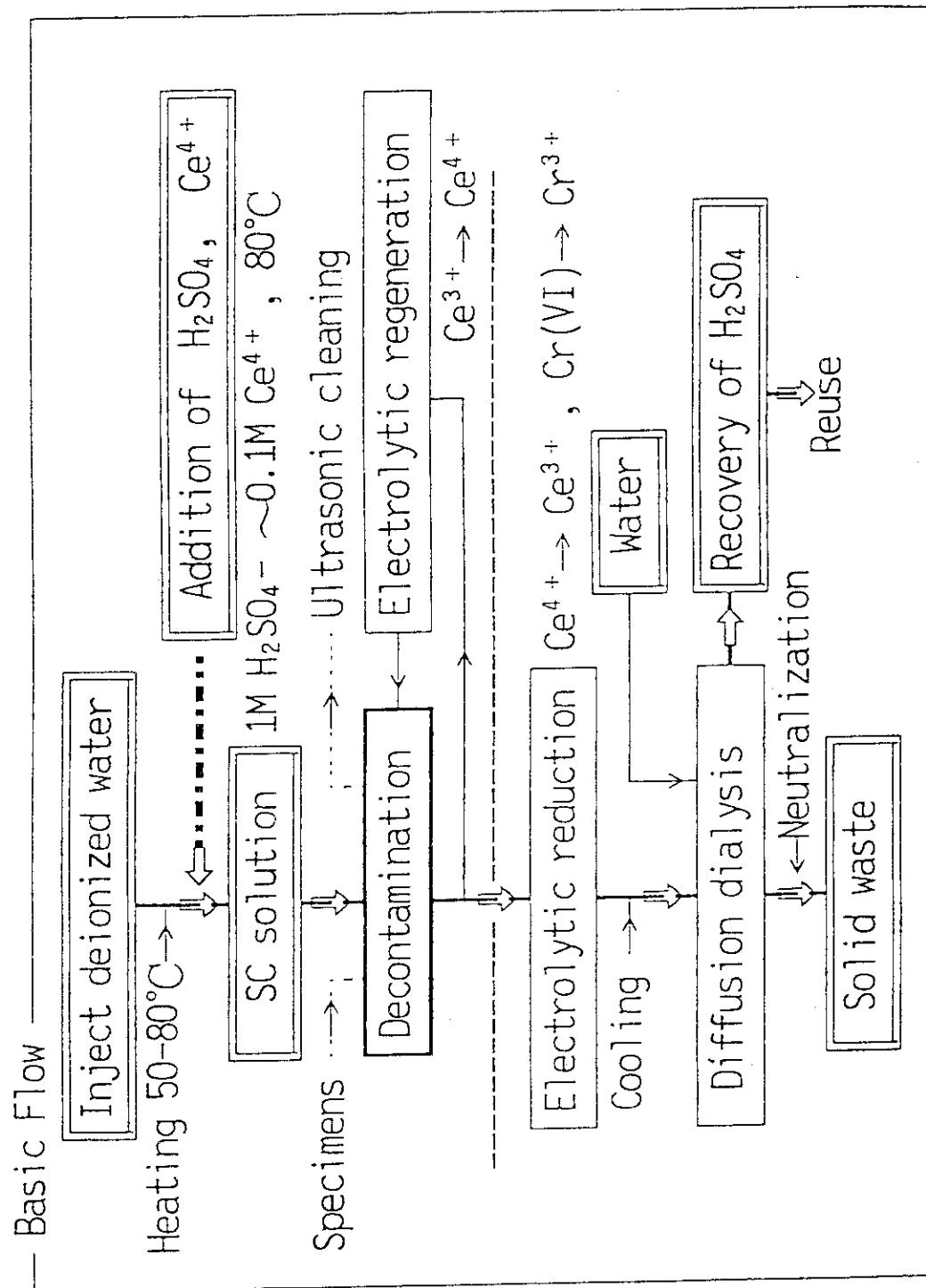


Fig. 2.5 Standard procedure of the SC decontamination process  
(components decontamination)

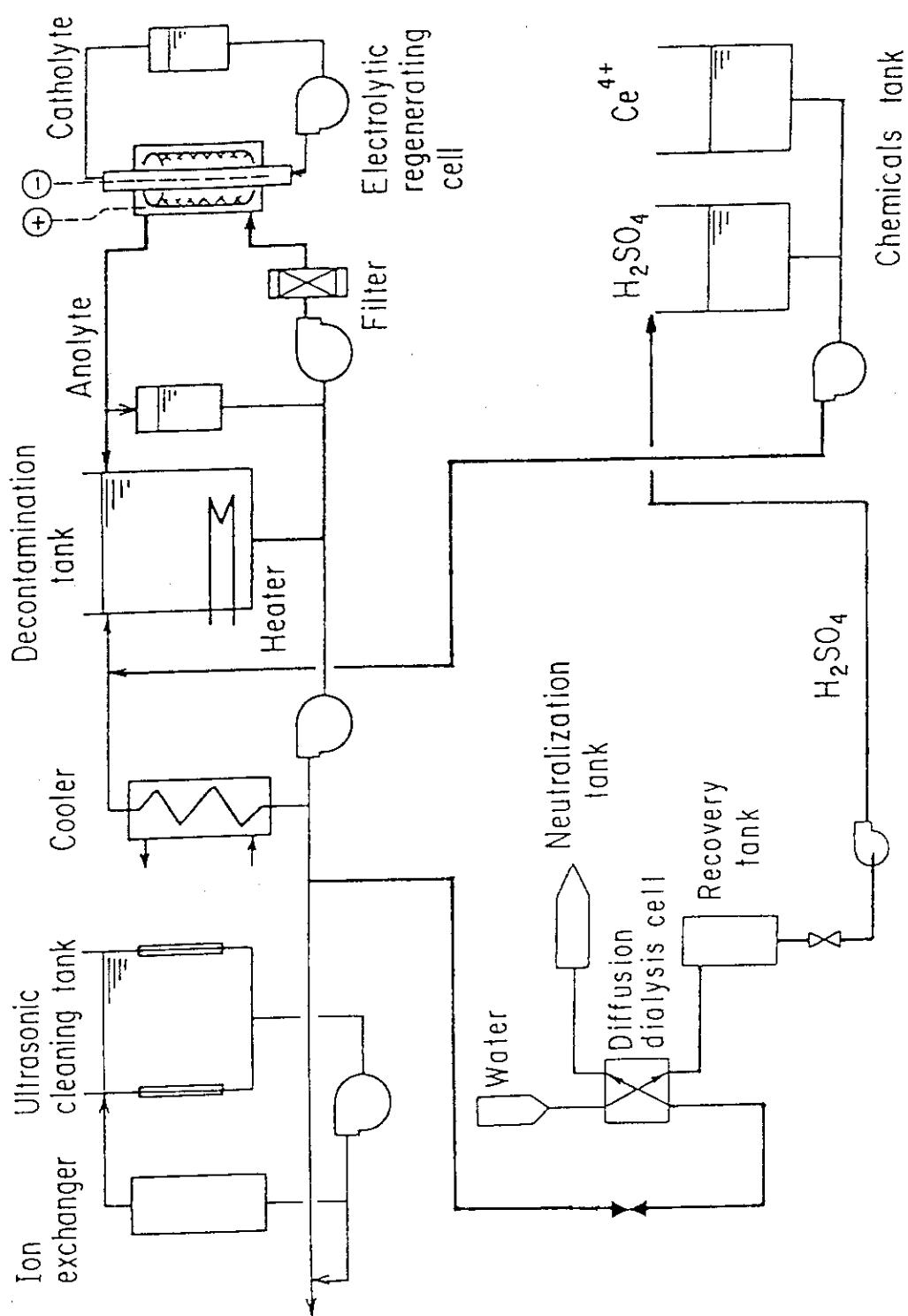


Fig. 2.6 Schematic diagram of conceptual decontamination equipment for  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Ce}^{4+}$  (SC) decontamination process

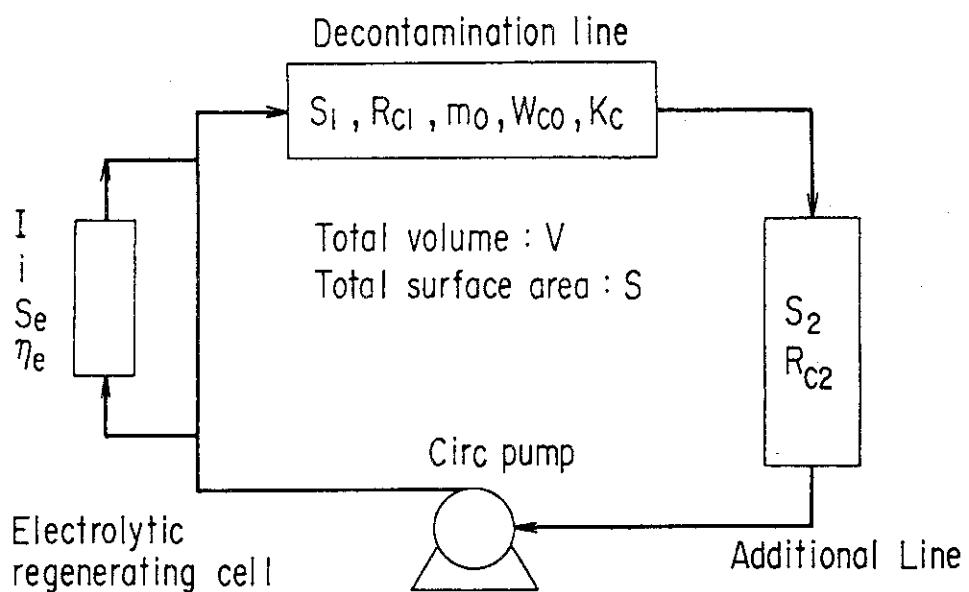


Fig. 2.7 Flow diagram of SC decontamination system with electrolytic regeneration of  $\text{Ce}^{3+}$  to  $\text{Ce}^{4+}$

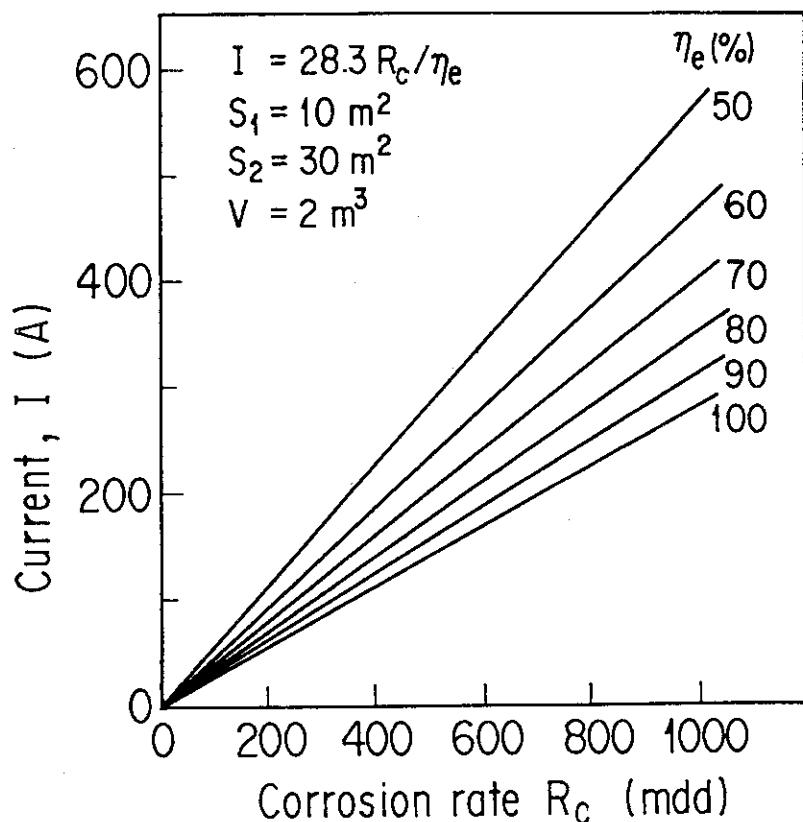


Fig. 2.8 Relation between electrolytic regenerating current and corrosion rate under various current efficiencies

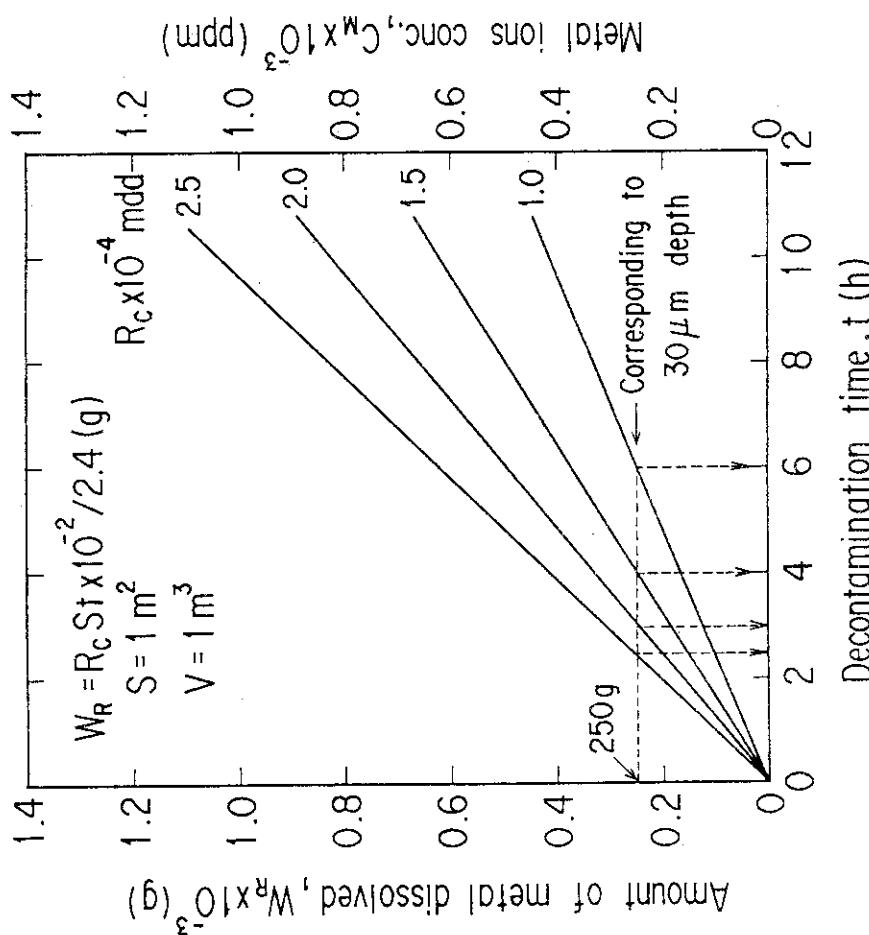


Fig. 2.10  $W_R$  and  $C_M$  as a function of  $t$  under various  $R_c$

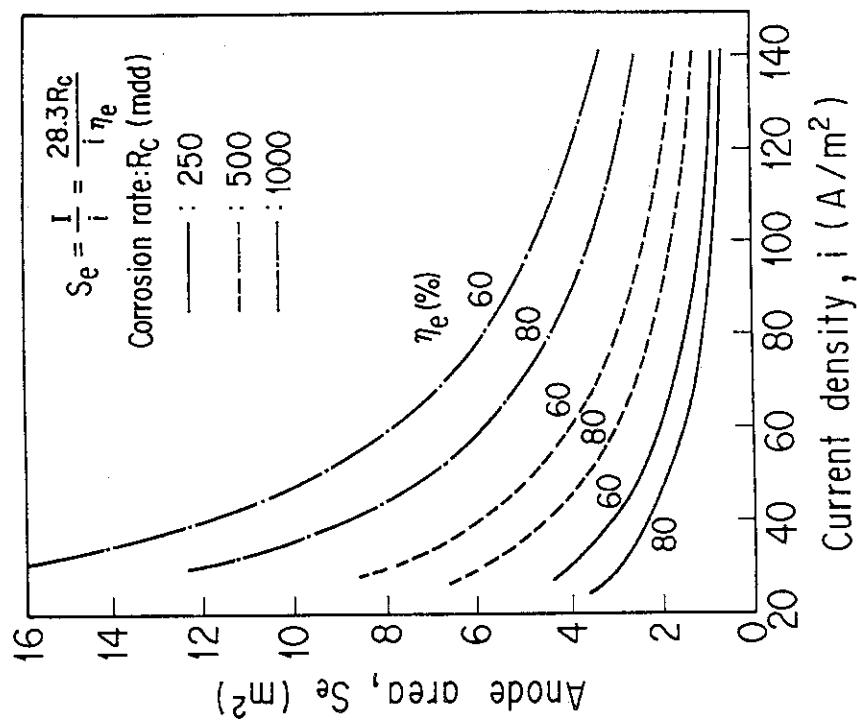


Fig. 2.9 Relation between anode area and current density

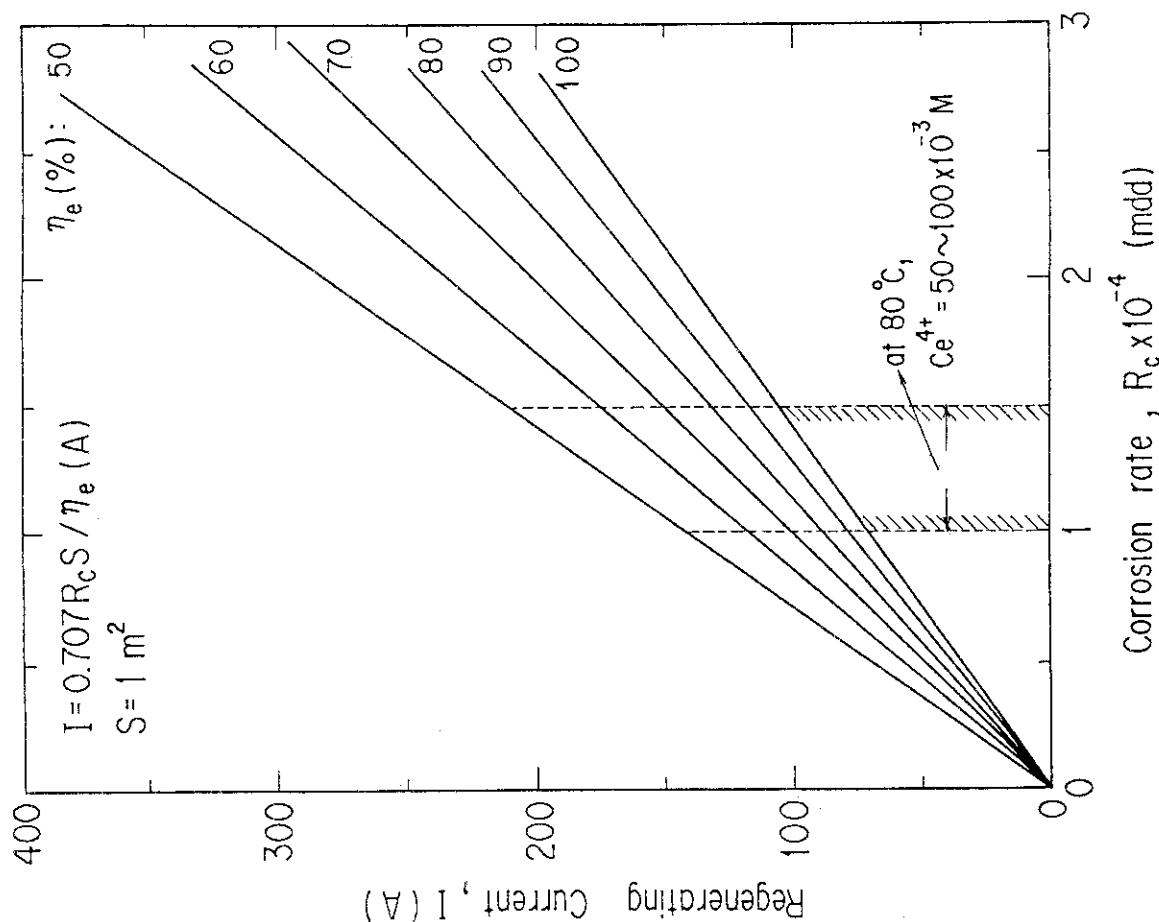


Fig. 2.12 Relation between  $I$  and  $R_c$  under various current efficiencies  $\eta_e$

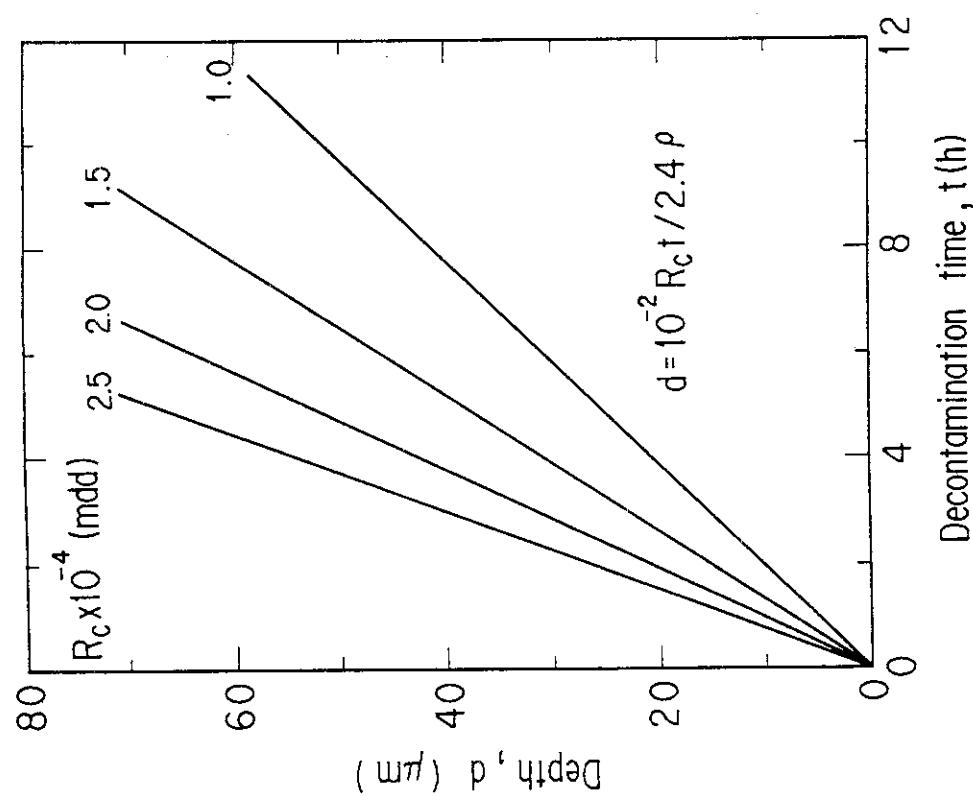


Fig. 2.11 Depth calculated from  $W_R$  as a function of  $t$  under various  $R_c$

### 3. 除染廃液処理試験の概要

S C 溶液を用いた除染に伴う二次廃棄物発生量の減容化を目的に、各種廃液処理法について検討した。本章では、これらの試験項目、廃液処理プロセスとして解体前系統除染に電気透析法とイオン交換樹脂による浄化、及び解体後機器除染として拡散透析法による硫酸の回収・再利用を選定した根拠について述べる。試験結果の詳細については第4章～第6章に記す。

#### 3. 1 廃液処理法の概要<sup>19-20</sup>

化学除染プロセスにおいては、放射性クラッドの溶解除去により高DFを達成すると共に、除染による二次廃棄物発生量を少なくすることが要求される。とくに放射性液体廃棄物は除染プロセスの一工程として処理し、その後の固化処理、更には処分まで考慮することが望まれる。

廃液処理法は、廃液の組成、濃度及び容量等に大きく依存し、それぞれに最も合理的な方法を選択する必要がある。一般的には廃液中から除染剤、放射性核種及び溶出金属イオンを分離除去して、浄化液と濃縮廃液に大別する方法がとられている。浄化液は再利用するか一般廃液として処理し、少量の濃縮廃液はさらにセメント、アスファルトあるいは樹脂等で固化して固体廃棄物とする。

主な廃液処理法として、i) 中和、ii) 蒸発、iii) 還元、iv) イオン交換樹脂、v) 逆浸透膜、vi) 電気透析、vii) 拡散透析、viii) フィルタによる濾過、等があり、これらのいくつかを組合せた方法が一般的な廃液処理プロセスとして使用されている。

#### 3. 2 S C 除染廃液処理の試験項目

S C 法による除染廃液組成は、主として硫酸、Ce<sup>3+</sup>、溶出金属イオンである。しかし、解体前系統除染と解体後機器除染では廃液中の各組成濃度が大きく異なる。前者では廃液組成はいずれも低濃度であるのに対し、後者では高濃度であり、且つ80%前後を硫酸が占める。

これまで廃液処理プロセスとして実験的に検討した項目は以下の通りである。最終的な廃液処理プロセスは、廃液の性状によりこれらのいくつかを組合せた方法をとることを前提に検討した。

##### i) 硫酸と金属イオンの同時回収

A : 電気透析法

B : 混床式樹脂

C : 中和処理一凝集沈殿によるスラッジ（放射性核種）の回収

##### ii) 金属イオンの回収

D : カソードへの電着

E : 陽イオン交換樹脂による溶出金属イオンの回収

F : 陽イオン交換樹脂による  $Ce^{3+}$  の回収・再利用

### iii) 硫酸の回収・再利用

G : 拡散透析法

## 3. 3 廃液処理プロセスの選定

### 3. 3. 1 解体前系統除染

本除染廃液の特徴は、大量に発生するが濃度は比較的希薄なことである。従って、廃液をそのまま中和処理すると、処理液量が多くなること、希薄な沈殿物（スラッジ）を分離・回収するのが大変になることである。そこで、第1段階で廃液を電気透析法で少量の濃縮液と大量の希薄液とに分離し、第2段階で濃縮液は中和処理、希薄液は混床式樹脂を用いて硫酸及び金属イオンを捕集して浄化する、廃液処理プロセスを選定した。この選定にあたっては、前述したA～Eについて試験評価を行った。以下に、A～Eの評価結果を要約する。

#### (A) 電気透析法

- ・除染廃液の濃縮は10倍程度を達成できる。
- ・浄化液の硫酸濃度を0.1M以下にすることが重要である。硫酸濃度が高いと、イオン交換樹脂による $^{60}Co$ 等金属イオンの捕集率が低下する。
- ・濃縮廃液中の  $Ce^{3+}$  溶解度によって濃縮の制約を受けるという欠点がある。
- ・電気透析槽の構造上、液の漏洩が起こるので漏洩対策を要する。

#### (B) 混床式樹脂

前述したように、除染廃液中の硫酸濃度を0.1M以下にすれば $^{60}Co$ 等の捕集は十分行える。硫酸の除去を必要としない場合には陽イオン交換樹脂を用いる。

#### (C) 中和処理-凝集沈殿によるスラッジの回収

- ・上澄液放射能濃度は、pH8-9で急激に低下し、pH $\geq 10$ で検出限界( $0.1Bq/cm^3$ )以下に達する。

- ・スラッジの濾過には、凝集剤(PN 161)を添加する必要がある。

#### (D) カソードへの電着

- ・除染廃液でpH $\geq 3$ にならないと電着効率が低い。
- ・金属イオン濃度が低く、除染廃液が大量に発生する系統除染の場合、効率的な方法ではない。

#### (E) 陽イオン交換樹脂による金属イオンの捕集

- ・Bに述べた通り、硫酸の回収を必要としない場合に用いる。

### 3. 3. 2 解体後機器除染

#### (1) 廃液処理の目標

本除染廃液の特徴は、解体前除染廃液とは対照的に発生量は少ないが濃度は高いことで

ある。特に、廃液組成の80% 前後は硫酸で、 $Ce^{3+}$ と溶出金属量は各10% 程度である。従って、廃棄物発生量を大幅に低減するためには、除染廃液から硫酸を回収・再利用する廃液処理プロセスを確立する必要がある。

Fig.3.1 に S C 除染廃液の処理プロセスの選択肢を示す。廃液中の主成分は、硫酸、溶出金属イオン、 $Ce^{3+}$  であり、それを回収することを想定して、A, F, Gを選定した。これらのいずれかを組合せた各廃液処理プロセスの特徴及び予想される問題点を検討した。その結果、最終的に拡散透析法を選択した。以下、代表的な廃液処理プロセスの評価結果を要約する。

## (2) 廃液処理プロセスの評価

### ① F + G

陽イオン交換樹脂で  $Ce^{3+}$  を除去した後、溶離廃液を拡散透析槽に送り、硫酸の回収を行う。硫酸回収液は再利用し、溶出金属イオンを含む廃液は中和処理する。 $Ce^{3+}$ を回収するため、中和処理時のスラッジ発生量は大幅に低減化できるという長所はあるが、 $Ce^{3+}$  の回収時に硫酸を追加使用することが難点となる。

G + F のプロセスは、硫酸濃度の低下後では陽イオン交換樹脂に  $Ce^{3+}$  だけでなく溶出金属イオンも捕集され、 $Ce^{3+}$  の分離が出来ない。

### ② F + G + A

先ず  $Ce^{3+}$  を回収し、続いて硫酸を回収した廃液を電気透析槽に送り、更に硫酸と金属イオンの回収を図る。希薄廃液は再利用し、濃縮廃液は中和処理する。廃棄物発生量は最も少なくなるが、操作ステップが多くなるのが欠点である。

### ③ F + A

$Ce^{3+}$  除去後、溶離廃液を電気透析槽に送り硫酸と金属イオンの回収を図る。前述したように、 $Ce^{3+}$  濃度が低下するので、濃縮倍率を高く出来る。しかし、このプロセスは硫酸の再利用がないため廃棄物発生量の低減化には効果が少ない。

### ④ G

拡散透析により硫酸回収を行い、再利用する。廃液は中和処理する。単一操作のみで、廃棄物発生量の低減化を達成できる。

除染廃液のうち廃棄物発生量に最も大きく寄与するのは硫酸であるから、廃棄物発生量の低減化は①の F + G の組合せが最も大きいものと予測される。

金属イオンの回収は、除染液を連続使用可能な場合には有効であるが、この場合にはメリットが見当たらない。③の F + A の組合せは除染剤濃度の低い解体前除染法では有効な方法である。廃液中の  $Ce^{3+}$  濃度を予め低くすることにより、電気透析で濃縮倍率を高くすることができるからである。

$Ce^{3+}$  を回収する場合、イオン交換樹脂は再生利用されるので樹脂廃棄物量は問題にならない。セリウム資源の有効利用の観点からは有意義であるが、今後供給過剰になると予測されておりコストの節減は期待できない。廃棄物低減化には1割程度の寄与である。

以上の検討結果から、拡散透析法による硫酸の回収・再利用が廃棄物低減化に最も効果的であると予測され、本処理法を実験的に評価する事とした（第6章参照）。

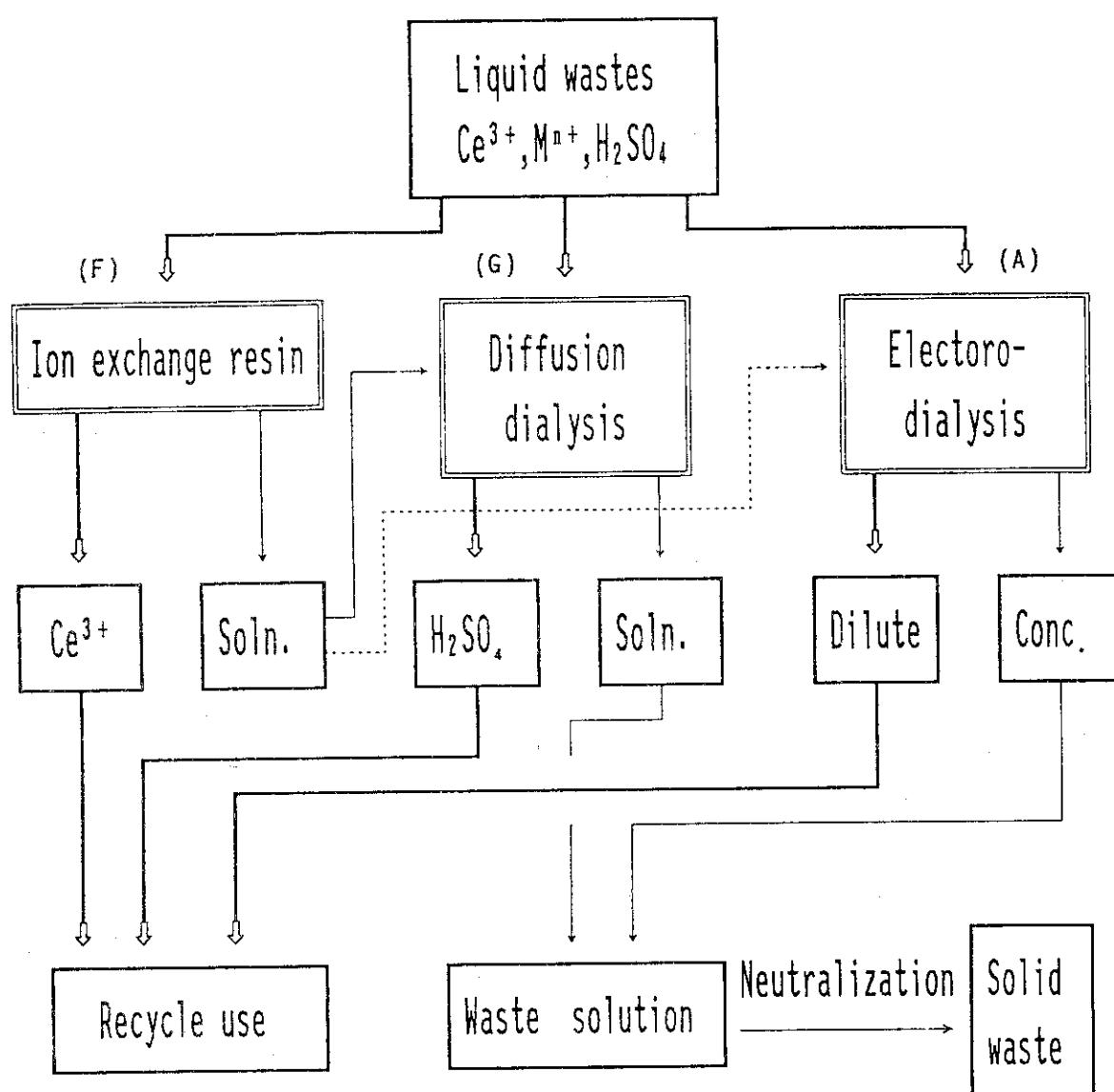


Fig. 3.1 Treatment options of the SC spent solution for recycle/reuse

## 4. 電気透析法による硫酸と金属イオンの回収

解体前系統除染のSC除染廃液を減容化することを目的に、電気透析法による処理法を検討した。先ず、廃液の濃縮限界、槽電圧、限界電流密度等電気透析槽の基本的制約条件を明らかにした。その結果に基づいて電気透析試験条件を選定し、硫酸及び金属イオンの透析速度を求めた。更に、上記実験データを基に電気透析槽のマスバランスを計算し、廃液処理システムとして設計できるようにした。

### 4. 1 実験方法

#### 4. 1. 1 試薬及び模擬廃液

模擬廃液は特級試薬をそのまま用いて調整した。Fe, Cr, Ni, Mn, Co, Ce各硫酸塩の化学式、式量、金属含有率等をまとめてTable 4.1に示す。模擬廃液1dm<sup>3</sup>当たり全金属イオン濃度1000ppmとするのに必要な試薬量、濃度、組成をまとめてTable 4.2に示す。模擬廃液はSUS304組成とほぼ同じにした。Ce<sup>3+</sup>は5mMの場合を示した。CrとMnの試薬は水和数が不明なため、塩酸中で溶解し島津製作所製のICPV-1000(以下ICPと呼ぶ)で定量分析を行い、水和数を求めた。

実際の除染液は、Ce<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr(VI)等で存在し、特にCe<sup>4+</sup>は強力な酸化剤でありイオン交換膜を劣化させるため、除染後に電解還元を行う必要がある。従って、模擬廃液は低価数の金属イオンを使用した。

模擬廃液の硫酸濃度は、0.1Nの硫酸溶液に試薬を溶解し、その後高濃度の硫酸を添加し、所定濃度になるように調整した。<sup>60</sup>Coを含む溶液は、JPDR浄化系配管汚染試験片の除染廃液を調整して実験に用いた。

#### 4. 1. 2 分析方法

硫酸濃度は、フィード液、カソード液及びアノード液をそれぞれ5cm<sup>3</sup>を所定時間毎に採取し、水を加えて2倍に希釈した。この希釈液2cm<sup>3</sup>に水20cm<sup>3</sup>を加えて0.1N NaOHで中和滴定し、pH7における滴定量から求めた。pH滴定は京都電子工業製の自動滴定装置を使用し、X-YレコーダにpH-滴定曲線を記録した。金属イオン濃度は2倍希釈液をさらに希釈してICPで測定した。

#### 4. 1. 3 電気透析槽試験装置と実験条件

##### (1) MPセルによる試験

イオン交換膜1対と3対のMPセル(スウェーディッシュ・ナショナル・デベロープメント社(SU)製)を使用した。イオン交換膜は、旭硝子製のセレミオン陰イオン交換膜(AMV, AAV)と陽イオン交換膜(CMV)を用い、AAV/CMVとAMV/CMVの組み合わせで透析実験を行った。MPセルの有効膜面積は1枚当たり1dm<sup>2</sup>であり、3対の場合には陰イオン及び陽イオン交換膜面積はそれぞれ3dm<sup>2</sup>である。

1対のMPセル(MP-1)の場合の試験装置をFig.4.1に示す。実験は、フィード液5dm<sup>3</sup>、アノード液0.5dm<sup>3</sup>及びカソード液0.5dm<sup>3</sup>とし、チューブポンプで循環流量を一定にして電流を流した。

3対のMPセル(MP-3)の場合の試験装置をFig.4.2に示す。この場合には試料溶液は、フィード液(5dm<sup>3</sup>)、濃縮液(0.5dm<sup>3</sup>)、アノード液(0.5dm<sup>3</sup>)、カソード液(0.5dm<sup>3</sup>)の4種類をそれぞれチューブポンプで循環した。

両実験において、5dm<sup>3</sup>の溶液はガラス製攪拌羽根、0.5dm<sup>3</sup>の溶液はマグネットスターラーで攪拌した。また、全ての容器は大気開放で行った。ポンプチューブ及び配管はタイゴン製である。

フィード液として用いた模擬廃液の組成及び濃度をTable 4.3に示す。模擬廃液中の硫酸濃度は0.1N程度の希硫酸に所定量の硫酸塩を溶解し、サンプリングして中和滴定を行ながら濃硫酸を加えて0.5Nに調整した。金属イオンはCe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>を用いた。

Table 4.4に電気透析槽の運転条件を示す。流速はMP-1の4~5cm/sに対し、MP-3ではポンプ容量の制限から0.7cm/sで行った。

## (2) ガラスセルによる試験

透析中における金属イオンの膜表面への析出状況を観察するために、小型のガラス製セル(Fig.4.12の輸率測定用セルを改造した)を用いて実験できるようにした。膜はAMV/CMV 1対とし、有効膜面積は4.5cm<sup>2</sup>、膜間隔1.6cm、セル容積7.4cm<sup>3</sup>/室とした。

試料溶液は、フィード液0.2dm<sup>3</sup>、カソード及びアノード電極液各0.15dm<sup>3</sup>とした。電極液の流量は0.13dm<sup>3</sup>/min一定で、流速は0.67cm/sとした。フィード液の流量は0.15~0.69dm<sup>3</sup>/min、流速0.8~3.7cm/sの範囲で変えた。電流密度は2.2A/dm<sup>2</sup>と4.9A/dm<sup>2</sup>で実験を行った。実験に用いた模擬廃液の初期組成と濃度をTable 4.5に示す。

所定電流下、適当な時間間隔で試料液から2mlずつ採取し、各組成濃度を測定した。本実験は電源電圧が上昇して制御不能になった時点で終了し、セル内の溶液を各タンクに回収した。セルからイオン交換膜AMV, CMV及び両Pt電極を取り出し、各々を約50mlの濃塩酸中で溶解した後、純水を加えて100mlにした。その後、それぞれの液中の金属イオン濃度を測定し、膜への付着量を求めた。

### 4. 1. 4 データの解析方法

イオン交換膜を介して被濃縮液(除染廃液)側から濃縮液側への硫酸及び金属イオンの除去率と透析速度は、各濃度の経時変化を測定し以下の式を用いて求めた。また、透析時の金属イオン析出量は、金属イオン移動量と濃縮系の金属イオン量の差から求めた。各記号の説明は4.2にまとめて記す。

- i) 硫酸の除去率(%) :  $R_s = [C_{so} - C_s(t)]/C_{so} \times 100$
- ii) 金属イオン除去率(%) :  $R_m = [C_{mo} - C_m(t)]/C_{mo} \times 100$
- iii) 硫酸の透析速度 :  $r_s = [C_{so} - C_s(t)]V_d/A_d N_d t$
- iv) 金属イオンの透析速度 :  $r_m = [C_{mo} - C_m(t)]V_d/A_d N_d t$

$$v) \text{ 金属イオン析出量(g)} : W_{dp}(t) = W_m(t) - C_{mc}(t)V_c$$

#### 4. 2. 電気透析法の原理及びマスバランス

Fig. 4.3 に電気透析法の原理を示す<sup>19, 21)</sup>。陽極と陰極の間に多数の陰イオン交換膜と陽イオン交換膜を交互に配列し、膜によって仕切られた各室に電解質溶液を流して通電する。膜の選択透過性を利用し、陽極側に陽イオン交換膜、陰極側に陰イオン交換膜のある各室でイオンの濃縮、逆にこれらと隣り合う各室ではイオンの減少（脱塩）が起こる。

Fig. 4.1 のような単一セルでは金属イオンと硫酸を分離濃縮できる。しかし、処理容量を増大するには、電極枚数の増加等装置が複雑になる。本装置による試験は、膜性能を評価する場合のみに限定し、通常は Fig. 4.2 の試験装置を使用した。

Fig. 4.4 に電気透析槽のフローと計算に用いたパラメータを示す。透析による金属イオンの移動量  $W_m(t)$  及び硫酸の移動量  $W_s(t)$  は次式で表される：

$$W_m(t) = r_m A_d N_d t \quad (4.1)$$

$$W_s(t) = r_s A_d N_d t \quad (4.2)$$

被濃縮液(D系)の金属イオン濃度変化は、時間  $t$  における濃度を  $C_m(t)$  とすると、 $t + \Delta t$  では：

$$C_m(t + \Delta t) = C_m(t) - r_m A_d N_d \Delta t / V_d \quad (4.3)$$

$$\therefore dC_m(t)/dt = -r_m A_d N_d / V_d \quad (4.4)$$

ここで、 $r_m$  は電流密度  $i$  と  $C_m(t)$  に比例する事が実験的に確認されていることから：

$$r_m = r_{mo} i C_m(t) \quad (4.5)$$

$r_{mo}$  は実測値から求まる定数である。従って(4.4) 式は次式で表される：

$$d \ln C_m(t) / dt = -r_{mo} i A_d N_d / V_d \cdot dt$$

$C_m(0) = C_{mo}$  として積分すると、

$$C_m(t) = C_{mo} \exp(-K_m t) \quad (4.6)$$

$$K_m = r_{mo} i A_d N_d / V_d \quad (4.7)$$

濃縮系(C系)の金属イオン濃度変化  $C_{mc}(t)$  は、D系からC系への移動量  $W_m(t)$  によるから：

$$C_{mc}(t) = C_{mo} + W_m(t) / V_c$$

$$\text{ここで, } W_m(t) = [C_{mo} - C_m(t)] \cdot V_d = C_{mo} V_d [1 - \exp(-K_m t)]$$

$$\therefore C_{mc}(t) = C_{mo} [1 + V_d / V_c - V_d / V_c \cdot \exp(-K_m t)] \quad (4.8)$$

D系の硫酸濃度変化  $C_s(t)$  は、金属イオン濃度変化と同様にして求められる：

$$C_s(t) = C_{so} \exp(-K_s t) \quad (4.9)$$

$$K_s = r_{so} i A_d N_d / V_d \quad (4.10)$$

C系の硫酸濃度変化  $C_{sc}(t)$  は、同様に次式で表される：

$$C_{sc}(t) = C_{so} [1 + V_d / V_c - V_d / V_c \cdot \exp(-K_s t)] \quad (4.11)$$

ここで、 $r_s$  は電流密度  $i$  に比例し、C系とD系の濃度差 ( $\Delta C = |C_s(t) - C_{sc}(t)|$ ) に影響を受けるが、(4.5) 式と合わせるため、 $\Delta C \approx C_s(t)$  と仮定した：

$$r_s = r_{so} i C_s(t) \quad (4.12)$$

各記号の定義は以下の通りである:

|             |                               |                                |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|
| $A_d$       | : 有効膜面積,                      | $\text{dm}^2/\text{枚}$         |
| $N_d$       | : 膜対数, (-)                    | -                              |
| $I$         | : 電流,                         | $\text{A}$                     |
| $i$         | : 電流密度 ( $= I/A_d$ ),         | $\text{A}/\text{dm}^2$         |
| $r_m$       | : 金属イオンの透析速度 ( $r_{m0}$ は定数), | $\text{g}/\text{dm}^2\text{h}$ |
| $r_s$       | : 硫酸の透析速度 ( $r_{so}$ は定数),    | $\text{N}/\text{dm}^2\text{h}$ |
| $C_m(t)$    | : 被濃縮液(D系)の金属イオン濃度,           | $\text{ppm}$                   |
| $C_{mc}(t)$ | : 濃縮液(C系)の金属イオン濃度             | $\text{ppm}$                   |
| $C_s(t)$    | : 被濃縮液(D系)の硫酸濃度,              | $\text{N}$                     |
| $C_{sc}(t)$ | : 濃縮液(C系)の硫酸濃度,               | $\text{N}$                     |
| $W_m(t)$    | : 金属移動量,                      | $\text{g}$                     |
| $W_s(t)$    | : 硫酸移動量,                      | $\text{g}$                     |
| $V_d$       | : 被濃縮液量(D系),                  | $\text{dm}^3$                  |
| $V_c$       | : 濃縮液量(C系),                   | $\text{dm}^3$                  |

#### 4. 3 電気透析槽の基本的制約条件の検討

電気透析法を廃液処理に適用する場合の検討課題として次の5項目を挙げた:

- i) 廃液の濃縮はどこまで可能か(濃縮比),
- ii) 硫酸濃度の低下による槽電圧の上昇,
- iii) 透析速度を大きくするために、限界電流密度はどの程度まで大きくできるか,
- iv) 硫酸、金属イオンに対し、大きな輸率が得られるイオン交換膜の選択,
- v) イオン交換膜の寿命.

ここでは、模擬廃液による透析実験を開始する前に、硫酸水溶液を用いて i) ~ iv) について検討した。実験は、特に断りの無いかぎり Fig. 4.1 の MP-1 で、CMV と AMV を用いて行った。

##### 4. 3. 1 廃液の濃縮はどこまで可能か

硫酸の透析速度は、濃縮液(アノード液)側と被濃縮液(フィード液)側の濃度差によって支配される。電気透析の初期には両液の濃度差が小さく、透析速度はほぼ電流密度に比例して増加する。しかし、透析時間と共にアノード液の硫酸濃度が増加し、カソード液では減少するため、両液の濃度差が大きくなるにつれて透析速度は減少する。これは、アノード液側からカソード液側への拡散透析(電気透析としては負の透析速度)が起こることに起因する。

Fig. 4.5 に電気透析による硫酸の透析速度と電流密度( $2 \sim 7 \text{ A}/\text{dm}^2$ )の関係、Fig. 4.6 に拡散透析による硫酸の透析速度と両液の濃度差の関係を示す。両図から硫酸の濃縮限界ま

たは透析に必要な電流密度を求める事が出来る。Fig.4.6 の縦軸は、Fig.4.5 の電気透析による正の透析速度とFig.4.6 の拡散透析による負の透析速度の両方を表している。図中には、 $4.5\text{A}/\text{dm}^2$  で電気透析を行った場合を示す。Fig.4.5 から硫酸の正の透析速度は約  $5\text{g}/\text{dm}^2\text{h}$  である。一方、Fig.4.6 で負の透析速度が正の透析速度と等しくなる濃度差は約  $4\text{N}$  である。この値が  $4.5\text{A}/\text{dm}^2$  における電気透析による硫酸の濃縮限界である。更に濃度差が大きくなるまで電気透析を行うためには電流密度を高める必要があり、 $7\text{A}/\text{dm}^2$  の場合には濃度差  $10\text{N}$  が濃縮限界となる。

実際の S C 除染廃液には  $\text{Ce}^{3+}$  が含まれている。 $\text{Ce}^{3+}$  の溶解度は硫酸濃度が高くなると減少するために、廃液中の  $\text{Ce}^{3+}$  濃度によっても濃縮倍率は制約を受ける。25°Cで  $\text{Ce}^{3+}$  の溶解度は、硫酸濃度  $2\text{N}$  及び  $4\text{N}$  のとき、それぞれ  $0.19\text{M}$  ( $2.73 \times 10^4 \text{ppm}$ )、 $0.14\text{M}$  ( $2.12 \times 10^4 \text{ppm}$ ) である。

#### 4. 3. 2 硫酸濃度と槽電圧

##### (1) 槽電圧の計算予測<sup>21-23)</sup>

電流  $I$  が流れている状態におけるアノード及びカソードの電極電位をそれぞれ、 $E_A$ 、 $E_C$  とすると槽電圧  $V_t$  は次式で表される：

$$V_t = (E_A - E_C) + I(R_L + R_s + R_D) + \Delta E_j + \Delta V \quad (4.13)$$

電気透析槽の場合、槽電圧の上昇に大きく影響するのは、硫酸濃度を低下していった場合の  $R_s$  の増大による項である。硫酸のモル導電率  $\kappa$  を用いて、硫酸濃度と IR ドロップによる  $V_s$  ( $= IR_s$ ) を計算した。

溶液の抵抗  $R_s$  は溶液の厚さ  $l$  に比例し、断面積  $a$  に逆比例する：

$$R_s = \kappa^{-1}(1/S) \quad (4.14)$$

$$\therefore \kappa = 1/aR_s = i/E_s \quad (4.15)$$

ここで、 $i$  は電流密度 ( $= I/a$ )、 $E_s$  は電位勾配である。従って、IR ドロップによる  $V_s$  は次式で表される：

$$V_s = iE_s \quad (4.16)$$

(4.15)式を用いて種々の  $i$  における  $E_s$  と硫酸濃度の関係を計算した結果を Fig.4.7 に示す。Fig.4.8 は硫酸濃度を一定とした場合の  $E_s$  と  $i$  の関係を示す。なお、 $\kappa$  は文献値を用いた。これらの計算結果から槽電圧に占める  $V_s$  は(4.16)式により予測できる。

各記号の定義は以下の通りである。

$E_A - E_C$  : 理論分解電圧 +  $\eta_a + \eta_c$ , V

$I(R_L + R_s + R_D)$  : オーム抵抗による電圧, V

$\eta_a$ ,  $\eta_c$  : アノード及びカソード過電圧, V

$R_L$  : 電源から電極までの導体抵抗, Ω

$R_s$  : 溶液の抵抗, Ω

$R_D$  : イオン交換膜内部の抵抗, Ω

$\Delta E_j$  : 液間電位差, V

$\Delta V$  : 現場操業中に生ずる周期的電圧変動の時間平均値, V

|          |                  |                                       |
|----------|------------------|---------------------------------------|
| $V_s$    | : 硫酸溶液によるIRドロップ, | V                                     |
| $\kappa$ | : 硫酸のモル伝導率,      | S/cm ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) |
| $E_s$    | : 単位長さ当たりの溶液の電圧, | V/cm                                  |
| a        | : 溶液部分の断面積,      | $\text{cm}^2$                         |
| l        | : 溶液の厚さ,         | cm                                    |

## (2) 実測値と計算値の比較

ここではMP-3を用いて測定した。イオン交換膜はAMVとCMVを用い、交互に3枚ずつ合計6枚をセットした。膜面積は $1\text{dm}^2$  ( $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ )である。電極面積は膜面積(電極はTiにPt被覆したもの)と同じで、電極間距離は $5.7\text{cm}$ である。

種々のlにおける槽電圧  $V_s$  と硫酸濃度の関係をFig. 4.9に示す。硫酸濃度 $0.25\text{N}$ 以下に低下すると、槽電圧は電流密度の増加と共に急激に上昇する。Fig. 4.10には槽電圧と電流密度の関係を示す。槽電圧は計算値より実測値の方が大きく、硫酸濃度 $0.14\text{N}$ の時の計算値はほぼ $0.27\text{N}$ の実測値に近い値を示した。また、限界電流密度は図中に破線で示したように、硫酸濃度 $0.27\text{N}$ で $3.5\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $0.14\text{N}$ で $2\text{A}/\text{dm}^2$ 付近である。

上記の測定では透析槽内の硫酸濃度は全て同じであったが、硫酸濃度 $3.62\text{N}$ と $0.14\text{N}$ の溶液を交互に入れた場合の結果をFig. 4.11に示す。槽電圧は計算値より実測値の方が大きな値を示した。計算値は膜抵抗を無視し、 $5.7\text{cm}$ の間に $3.62\text{N}$ と $0.14\text{N}$ の硫酸溶液のみが存在するものと仮定した。実際には膜抵抗、濃度差による分極、液間電位差等の影響も無視出来ないことを示している。

## 4. 3. 3 イオン交換膜の輸率

### (1) 輸率の測定法<sup>23)</sup>

膜電位は、組成あるいは濃度の異なる二つの溶液( $a_1, a_2$ )をイオン交換膜で仕切ると、イオンの種類または濃度差により膜に生ずる電位である。膜電位  $E_m$  と輸率  $\tau$  の関係はネルンストの式から導かれる:

$$E_m = -(2\tau - 1)RT/ZF \cdot \ln a_2/a_1 \quad (4.17)$$

$25^\circ\text{C}$ の場合、 $RT/ZF=59.1/Z$  (mV)である。Zはイオンの電荷数である。上式を変形すると、輸率は膜電位を測定することにより求められる:

$$\tau = 1/2 \cdot Z/59.1 \cdot E_m / \ln a_2/a_1 + 0.5 \quad (4.18)$$

Fig. 4.12に輸率の測定に用いたガラスセルを示す。輸率の測定では、図中のPt電極は取り外し、Ag/AgCl参照電極をポテンショスタットに接続して膜電位を測定した。

### (2) 輸率の測定結果

CMVとAMVそれぞれの膜電位と硫酸溶液の濃度比  $a_2/a_1$  の関係をFig. 4.13に示す。陽イオン交換膜(CMV)では、 $H^+$ の輸率は1に近く、 $H^+$ は非常に透過し易いことが明らかになった。一方、陰イオン交換膜(AMV)では、 $SO_4^{2-}$ の輸率は $0.61$ と $H^+$ より小さい。

Table 4.6に $0.5\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で測定した $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ 及び $Ce^{3+}$ の輸率を示す。いずれも  $\tau < 0.6$  であり  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$ の輸率に比較して小さい。この結果から模擬廃液の電気透析では、硫酸の方が金属イオンより透析速度が大きくなることが予測された。従って、フ

イード液中の硫酸濃度が低下し、金属イオン濃度が高い状態になるとイオン交換膜への金属イオンの析出が起こる可能性がある。

#### 4. 4 実験結果及び考察

先ず、陰イオン交換膜AAV とAMV の比較試験を行った。その結果、AAV/CMV では硫酸の透析には優れているが、膜表面への金属イオンの析出が起こり易いのでAMV/CMV を使用することにした。従って、データの解析は主にAMV/CMV について検討した結果を記す。

##### 4. 4. 1 イオン交換膜の比較試験

###### (1) 透析挙動の比較

MP-1にAAV/CMV と AMV/CMVを取り付けて硫酸及び金属イオン除去率の経時変化を求めた結果をFig.4.14 ( $i=2A/dm^2$ ) とFig.4.15 ( $i=4.5A/dm^2$ ) に示す。硫酸の除去率は、いずれの電流密度においても AAV/CMVの方がAMV/CMV に比較して大きい。一方、金属イオンの除去率は、AMV/CMV の方が大きい傾向を示した。

同様の試験をMP-3で行った結果をFig.4.16 ( $i=2A/dm^2$ ) に示す。この場合には硫酸の除去率は両者ともほぼ同じで、金属イオンの除去率はAMV/CMV で大きな値を示した。AAV/CMV における金属イオン除去率の低下の原因は膜表面への金属イオンの析出によるものである。この時の各溶液中の金属量と析出量の経時変化をFig.4.17とFig.4.18に示す。Fig. 4.18のAAV/CMV の場合、23時間以降に金属イオンの析出量が急速に増大した。これはフィード液の硫酸濃度の低下によるもので、0.2N以下になると析出が起きた。MP-3でのフィード液流速は0.7cm/s と遅いために析出量が多い。析出量と液流速の関係については4.4.4 で述べる。

###### (2) 槽電圧の比較

Fig.4.19にMP-1における槽電圧と硫酸除去率の関係を示す。両膜ともほぼ同じ傾向を示し、硫酸の除去率が80% までは  $i=4.5A/dm^2$  で約5Vであり、85% 付近から急激に上昇した。MP-3でもほぼ同じ結果が得られた。初期の槽電圧の差は、電気透析開始前に10分間循環運転しており、この間における拡散透析速度の違いによるものである。

###### (3) イオン交換膜の選択

AMV/CMV とAAV/CMV 両者による比較試験の結果、以下のことが得られた：

- i ) 硫酸の透析速度及び濃縮倍率に関してはAAV/CMV が優れている,
- ii ) 金属の透析速度及び濃縮倍率に関してはAMV/CMV が優れている,
- iii ) 金属の析出量はAMV/CMV の方が少ない,
- iv ) 槽電圧は硫酸濃度に依存し、両者による差は認められない。

上記の結果から、電気透析槽の操作性と関連する iii) の析出量の少ないイオン交換膜として、AMV/CMV を使用することが望ましいと判断した。

#### 4. 4. 2 模擬廃液による透析速度の測定

##### (1) $r_s$ , $r_m$ の実験式

AMV/CMV イオン交換膜を1対(MP-1)及び3対(MP-3)セットして種々の条件下で透析実験を行い、硫酸の透析速度  $r_s$  ( $\text{g}/\text{dm}^2\text{h}$ )と金属イオンの透析速度  $r_m$  ( $\text{g}/\text{dm}^2\text{h}$ )を測定し、以下の結果を得た。

- i)  $r_s$ ,  $r_m$  は電流密度  $i$  ( $\text{A}/\text{dm}^2$ )に比例する。
- ii)  $r_s$  は被濃縮液と濃縮液の濃度差に依存する。  $i=2, 4\text{ A}/\text{dm}^2$  の時、濃度さ2N及び4N でそれぞれ  $r_s = 0$  となる。
- iii)  $r_m$  は浄化液(被濃縮液)の初期濃度  $C_{m0}$  (ppm) に比例する。

上記測定結果を整理し、 $r_s$ ,  $r_m$  について下記の実験式を得た：

$$r_s = 2.1 \times 10^{-2} i \quad (=1.01 i \text{ g}/\text{dm}^2\text{h}) \quad (4.12)'$$

$$r_m = 2.71 \times 10^{-5} i C_{m0} \quad (4.5)'$$

##### (2) 実測値と計算値の比較

上記実験式の妥当性を検討するため、更に実験を行い、 $r_s$ ,  $r_m$  の実験式から求めた計算値と実測値の比較を行った。

Fig.4.20に被濃縮液中の硫酸及び金属イオン濃度と透析時間の関係示す。図中の記号及び式は4.2に記した。この結果から  $r_s$ ,  $r_m$  及び  $K_s$ ,  $K_m$  の実測値を求めた。Table 4.7 に  $r_s$ ,  $r_m$  の実測値と計算値を示す。H-23の  $r_m$  以外は比較的よく一致した。Table 4.8 には  $K_s$ ,  $K_m$  の実測値と計算値を示す。いずれの場合も実測値の方が計算値より大きな値を示した。この誤差の原因は、透析中における金属イオンの析出、MP-3の低液流速等によるものと考えられる。しかし、大きな誤差ではないので、4.5では(4-12)'及び(4-5)'式で示す  $r_s$ ,  $r_m$  を用いて電気透析槽の運転条件の計算予測を行うこととした。

#### 4. 4. 3 各金属イオンの透析挙動

Fig.4.21に $^{60}\text{Co}$ を添加した模擬廃液で測定した金属イオン除去率の経時変化を示す。この結果から $^{60}\text{Co}$ は他の金属イオンと同じ除去率であることが確認された。Fig.4.22に各金属イオン毎の透析速度とフィード液初期濃度の関係を示す。 $\text{Cr}^{3+}$  以外の金属イオンの透析速度は、金属イオンの電荷数に関係なくほぼ同じ直線上に載っている。

上記の結果、 $\text{Cr}^{3+}$  を除く $^{60}\text{Co}$ を含む金属イオンの透析速度はほぼ同一であり、フィード液の金属イオン濃度に比例する。

#### 4. 4. 4 イオン交換膜表面への金属イオンの析出挙動

前述した様に電気透析中フィード液の硫酸濃度が低下してくると金属イオンの析出が観測された。そこで、小型のガラスセルを用いて析出挙動を検討した。

Fig.4.23に  $i=4.9\text{ A}/\text{dm}^2$ 、フィード液流速  $3.1\text{ cm/s}$  で測定した結果を示す。本実験では24時間後には硫酸濃度の低下による槽電圧の上昇で電源電圧が制御不能となった。この時点でのフィード液中の全金属量約790mg のうち、90% がカソード液側に移動し、フィード液側の残留量は7%であった。また、析出物は陽イオン交換膜であるCMV のフィード液側のみに

観測され、付着量（析出 + 吸着）量は25mg(3%)であった。

Fig. 4.24に陽イオン交換膜CMVへの金属付着量に及ぼすフィード液流速の影響を示す。付着量はフィード液流速の増加と共に減少し、2cm/s以上ではほぼ一定値を示した。析出物は*i*=2.2A/dm<sup>2</sup>では殆ど観測されなかったが、4.9A/dm<sup>2</sup>ではいずれの液流速でも観測された。図中の鎖線の値は、CMVのイオン交換容量2.2meq/gから求めた吸着量である。有効面積4.5cm<sup>2</sup>（乾燥重量73mg）の交換容量は0.16meqであった。金属イオンの混合組成から平均原子量と電荷数をもとめ、吸着量を計算すると0.16g/dm<sup>2</sup>となる。従って、Fig. 4.23において2.2A/dm<sup>2</sup>で3cm/sの場合には、析出は全く起きておらず、観測結果と一致した。

以上の結果、透析時の金属イオンの析出は陽イオン交換膜表面で起こることを明らかにした。また析出量は電流密度が高すぎる場合及び被濃縮液流速が2cm/s以下に低下すると増大する。

#### 4. 5 電気透析槽の操作条件

JPDR強制循環系の除染廃液を電気透析法で処理することを想定して、操作条件の予測を行った。電気透析槽を運転する場合、4.3.1で述べたように硫酸の濃度差及びCe<sup>3+</sup>の溶解度によって濃縮倍率は制限される。ここではC系の硫酸あるいはCe<sup>3+</sup>濃度がD系の初期濃度の10倍に濃縮された段階でC系の濃縮液を取り出すこととした。

透析条件としては、Fig. 4.4のフロー図において  $V_a = 2300\text{dm}^3$ ,  $V_c = 80\text{dm}^3$ ,  $A_a N_a = 500\text{dm}^2$ ,  $C_{m0} = 3000\text{ppm}$ ,  $C_{s0} = 0.5\text{N}$ とした。電流密度*i*は最初4.5A/dm<sup>2</sup>でスタートし、その後は硫酸と金属イオン濃度の変化に対応して、析出の起こりにくい条件を選定した。Cタンクの金属イオン濃度  $C_{mc}(t) = 3 \times 10^4 \text{ ppm}$ に達した段階でタンク内の濃縮液を回収し、新たにD系からCタンクに溶液を移送し再スタートするという運転モードとした。この計算結果をFig. 4.25に示す。実線で示す標準モードの場合、54時間後に  $C_m(t) = 500\text{ppm}$ ,  $C_s(t) = 0.15\text{N}$ に達する。さらに  $i = 3\text{A}/\text{dm}^2$  で70時間まで透析を行えば、 $C_m(t) = 350\text{ppm}$ ,  $C_s(t) = 0.1\text{N}$ に達する。3回の回分による濃縮廃液量は約220dm<sup>2</sup>であるから濃縮倍率は10倍となる。

#### 4. 6 要約

S C除染廃液に関し、セレミオン交換膜を用いて電気透析法で処理することを前提に基準試験を行い、以下の結果を得た。

##### (1) 電気透析槽の基本的制約条件

- i) 濃縮限界は主として Ce<sup>3+</sup> 溶解度 [硫酸濃度4Nの時、0.14M ( $2.12 \times 10^4 \text{ ppm}$ )]によって制限を受ける。
- ii) 槽電圧は、硫酸濃度0.25N以下になると電流密度の増加と共に急激に増大する。
- iii) 限界電流密度は、硫酸濃度0.27Nで3.5A/dm<sup>2</sup>, 0.14Nで2A/dm<sup>2</sup>付近である。

##### (2) イオン交換膜AAV/CMVとAMV/CMVの比較

- i) 硫酸の透析速度の点ではAAV/CMVが優れているが、透析中に金属イオンの析出が起

こり易い。

- ii) 金属イオンの透析速度の点ではAMV/CMV が優れている。
- iii) 電気透析槽の操作性の観点から、金属イオンの析出が起こりにくいAMV/CMV を実証試験装置に用いる事とした。

#### (3) 模擬廃液による透析挙動

- i) 硫酸及び金属イオンの透析速度として、下記の実験式を得た：

$$r_s = 2.1 \times 10^{-2} i, \text{ N/dm}^2\text{h} \quad (=1.01 i \text{ g/dm}^2\text{h})$$

$$r_m = 2.71 \times 10^{-5} i C_{mo}, \text{ g/dm}^2\text{h}$$

- ii) 各金属イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) の透析速度は、ほぼ同じである ( $\text{Cr}^{3+}$  のみ異なる)

- iii) 透析時の金属イオンの析出は、陽イオン交換膜 (CMV) 表面で起こる。また、析出量を抑制するためには、フィード液流速を2cm/s 以上にする必要がある。

#### (4) 電気透析槽の操作条件の予測

$V_d = 2300 \text{ dm}^3$ ,  $V_c = 80 \text{ dm}^3$ ,  $A_d N_d = 500 \text{ dm}^2$ ,  $C_{mo} = 3000 \text{ ppm}$ ,  $C_{so} = 0.5 \text{ N}$ とした場合、透析時間54h で $C_m(t) = 500 \text{ ppm}$ ,  $C_s(t) = 0.15 \text{ N}$  に達する。この時の濃縮廃液量は約220dm<sup>3</sup> となり、除染廃液  $V_d = 2300 \text{ dm}^3$  の約1/10に濃縮される。

Table 4.1 Chemicals used for test solutions<sup>a)</sup>

| Formula                    | n                | Formula weight |               | Metal content | Atomic weight |
|----------------------------|------------------|----------------|---------------|---------------|---------------|
|                            |                  | Total          | $M_x(SO_4)_x$ | (%)           | of metal      |
| $FeSO_4 \cdot nH_2O$       | 7                | 278            | 152           | 20.1          | Fe: 55.8      |
| $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ | 9.8              | 576            | 400           | 19.4          |               |
| $Cr_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ | 1.8              | 424            | 392           | 24.5          | Cr: 52.0      |
| $NiSO_4 \cdot nH_2O$       | 6                | 263            | 155           | 22.3          | Ni: 58.7      |
| $MnSO_4 \cdot nH_2O$       | 4.6              | 234            | 151           | 23.5          | Mn: 54.9      |
| $CoSO_4 \cdot nH_2O$       | 7                | 281            | 155           | 21.0          | Co: 58.9      |
| $Ce_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ | 8                | 712            | 568           | 39.3          | Ce: 140.1     |
| $Ce_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ | 11 <sup>b)</sup> | 767            | 568           | 36.5          |               |

a) All chemicals were reagent grade (Wako Junyaku-Kogyo Co.).

b) The reagent was mainly used for diffusion dialysis test.

Table 4.2 Concentrations, compositions, and amount of reagents for 1 dm<sup>3</sup> of test solutions (Calculated values)

|                     | $Fe^{2+}$ | $Cr^{3+}$ | $Ni^{2+}$ | $Mn^{2+}$ | $Co^{2+}$ | Total | $Ce^{3+}$ |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|
| Concentration (ppm) | 720       | 180       | 80        | 15        | 5         | 1000  | 700       |
| Composition (%)     | 70        | 18        | 8         | 1.5       | 0.5       | 100   |           |
| Weight (g)          | 3.580     | 0.735     | 0.359     | 0.064     | 0.024     | —     | 1.780     |

Table 4.3 Concentrations and compositions of feed solution for MP-cell

|                     | Fe <sup>2+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Total | Ce <sup>3+</sup> |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|------------------|
| Concentration (ppm) | 2500             | 600              | 270              | 125              | 100              | 3600  | 750              |
|                     | -2700            | -720             | -350             | -140             | -130             | -4040 | -840             |
| Composition (%)     | 69.5             | 16.7             | 7.5              | 3.5              | 2.8              |       | -                |
|                     | -66.8            | -17.8            | -8.7             | -3.5             | -3.2             | 100   |                  |

a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. of feed solution: 0.5-0.54N (0.79N in Run No.9)b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. of catholyte: 1.0-1.5N

Table 4.4 Standard experimental conditions for MP-cell

|                                      | MP-1         | MP-3      |           |
|--------------------------------------|--------------|-----------|-----------|
| Flow velocity<br>(cm/s)              | Feed         | 4 - 5     | 0.7       |
|                                      | Catholyte    | 1.3       | 1.3       |
|                                      | Anolyte      | 1.3       | 1.3       |
|                                      | Concentrated | -         | 1.0       |
| Current density (A/dm <sup>2</sup> ) |              | 2.0 - 4.5 | 1.5 - 4.5 |

Table 4.5 Concentrations and compositions of feed solution for glass-cell

|                     | $\text{Fe}^{2+}$ | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | Total | $\text{Ce}^{3+}$ |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|------------------|
| Concentration (ppm) | 1300             | 330              | 140              | 90               | 90               | 1950  | 1900             |
| Composition (%)     | 66.7             | 16.9             | 7.2              | 4.6              | 4.6              | 100   | -                |

$\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration: Feed, 0.43N; Catholyte, 0.5N; Anolyte, 0.5N

Table 4.6 Transport number of metal in ions for Selemion CMW in 0.5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at 25°C

| Metal ions       | Concentration (ppm) |       | $a_2/a_1$ | Membrane potential $E_m$ (mV) | Transport number $\tau$ |
|------------------|---------------------|-------|-----------|-------------------------------|-------------------------|
|                  | $a_1$               | $a_2$ |           |                               |                         |
| $\text{Fe}^{3+}$ | 770                 | 2310  | 3.0       | -3.6                          | 0.58                    |
| $\text{Cr}^{3+}$ | 215                 | 1110  | 5.2       | -1.1                          | 0.52                    |
| $\text{Cr}^{3+}$ | 1110                | 5550  | 5.1       | -2.4                          | 0.54                    |
| $\text{Ce}^{3+}$ | 5 mM                | 50 mM | 10        | -4.0                          | 0.54                    |

Table 4.7 The values of  $r_s$  and  $r_m$  in electrodialysis

| Exp. No. | i<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | $r_s$ (N/dm <sup>2</sup> ·h) |                       | $r_m$ (g/dm <sup>2</sup> ·h) |          |
|----------|---------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|----------|
|          |                           | Obs.                         | Calc. a)              | Obs.                         | Calc. b) |
| H-26     | 2                         | $3.5 \times 10^{-2}$         | $4.2 \times 10^{-2}$  | 0.275                        | 0.246    |
| H-36     | 2                         | $5.7 \times 10^{-2}$         | "                     | 0.253                        | 0.265    |
| H-23     | 4.5                       | $7.5 \times 10^{-2}$         | $9.45 \times 10^{-2}$ | 0.183                        | 0.540    |
| H-37     | 4.5                       | $10.1 \times 10^{-2}$        | "                     | 0.448                        | 0.594    |

a)  $r_s = 2.1 \times 10^{-2} i$

b)  $r_m = 2.71 \times 10^{-5} i \text{ Cmo}$

Table 4.8 The values of  $K_s$  and  $K_m$  in electrodialysis

| Exp. No. | $K_s$                 |                       | $K_m$                 |                       |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|          | Obs.                  | Calc. a)              | Obs.                  | Calc. b)              |
| H-26     | $1.15 \times 10^{-2}$ | $0.84 \times 10^{-2}$ | $1.54 \times 10^{-2}$ | $1.08 \times 10^{-2}$ |
| H-36     | $6.28 \times 10^{-2}$ | $2.52 \times 10^{-2}$ | $5.0 \times 10^{-2}$  | $3.25 \times 10^{-2}$ |
| H-23     | $3.47 \times 10^{-2}$ | $1.89 \times 10^{-2}$ | $4.38 \times 10^{-2}$ | $2.44 \times 10^{-2}$ |
| H-37     | $18.9 \times 10^{-2}$ | $5.67 \times 10^{-2}$ | -                     | $7.32 \times 10^{-2}$ |

a)  $K_s = 2.1 \times 10^{-2} i \text{ AdNd/Vd}$

b)  $K_m = 2.71 \times 10^{-5} i \text{ AdNd/Vd}$

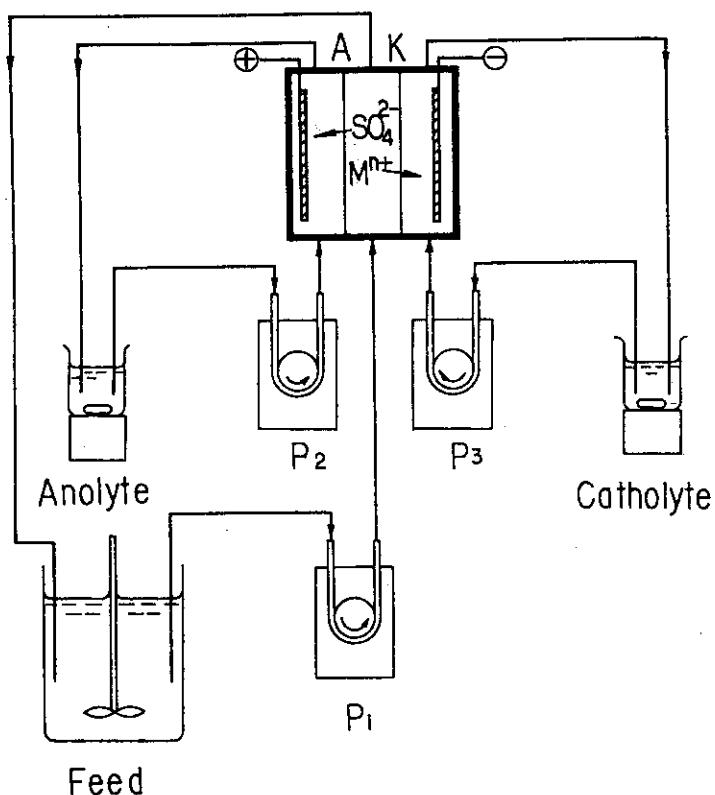


Fig. 4.1 Experimental apparatus for electrodialysis (MP-1)  
 A,K: Anion and cation exchange membranes  
 $P_1, P_2, P_3$ : Pump

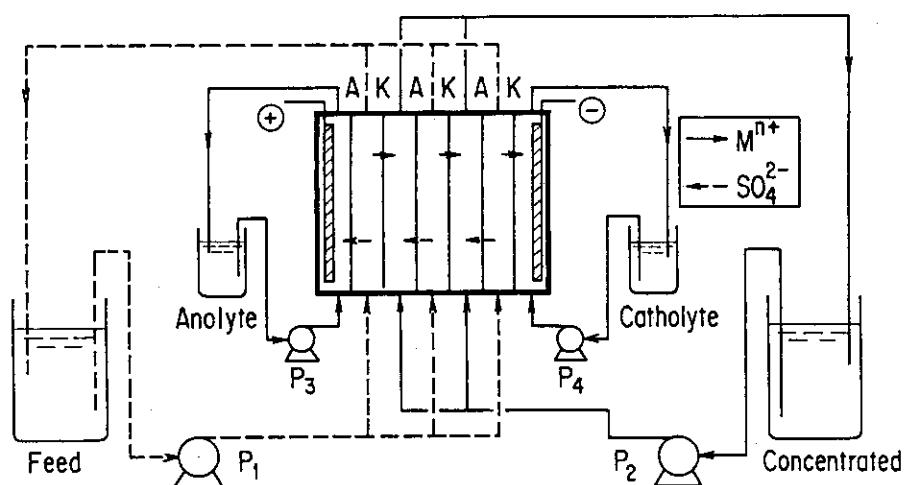


Fig. 4.2 Experimental apparatus for electrodialysis (MP-3)  
 A,K: Anion and cation exchange membranes

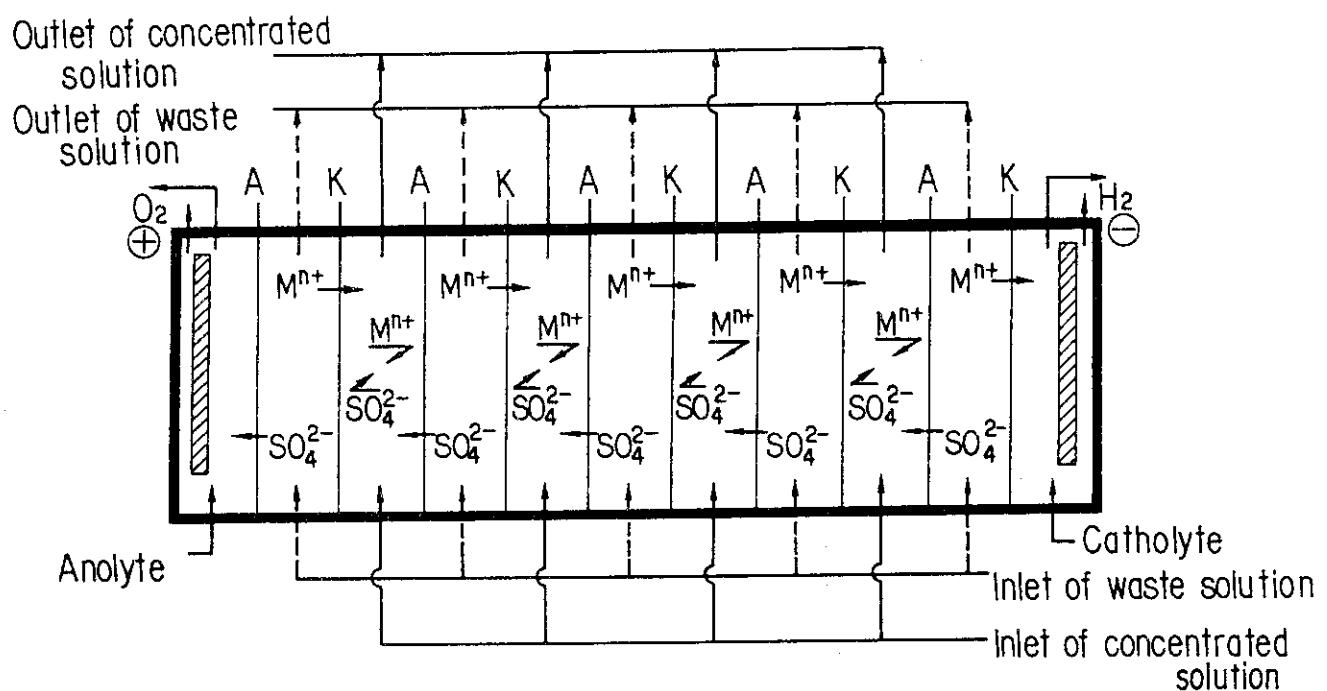


Fig. 4.3 Schematic diagram of electrodialysis cell  
A,K: Anion and cation exchange membranes

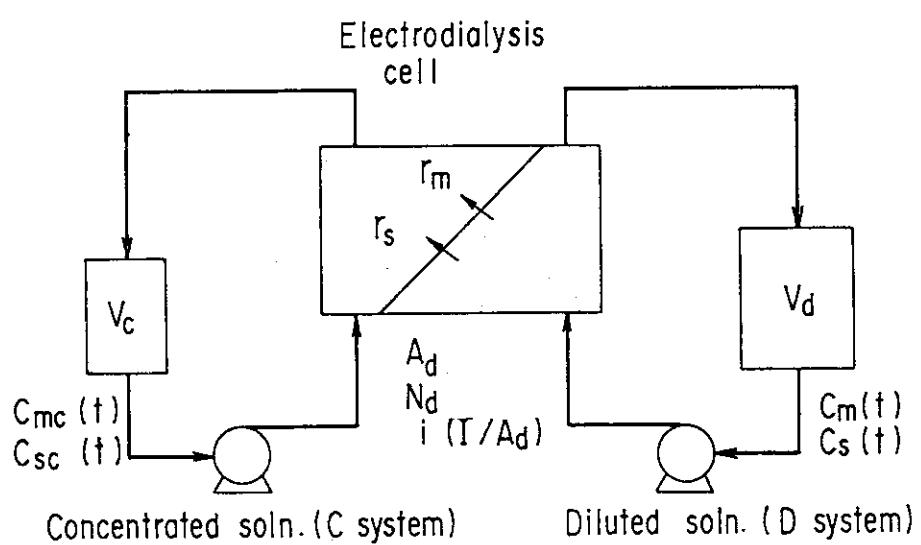


Fig. 4.4 Flow diagram of electrodialysis system

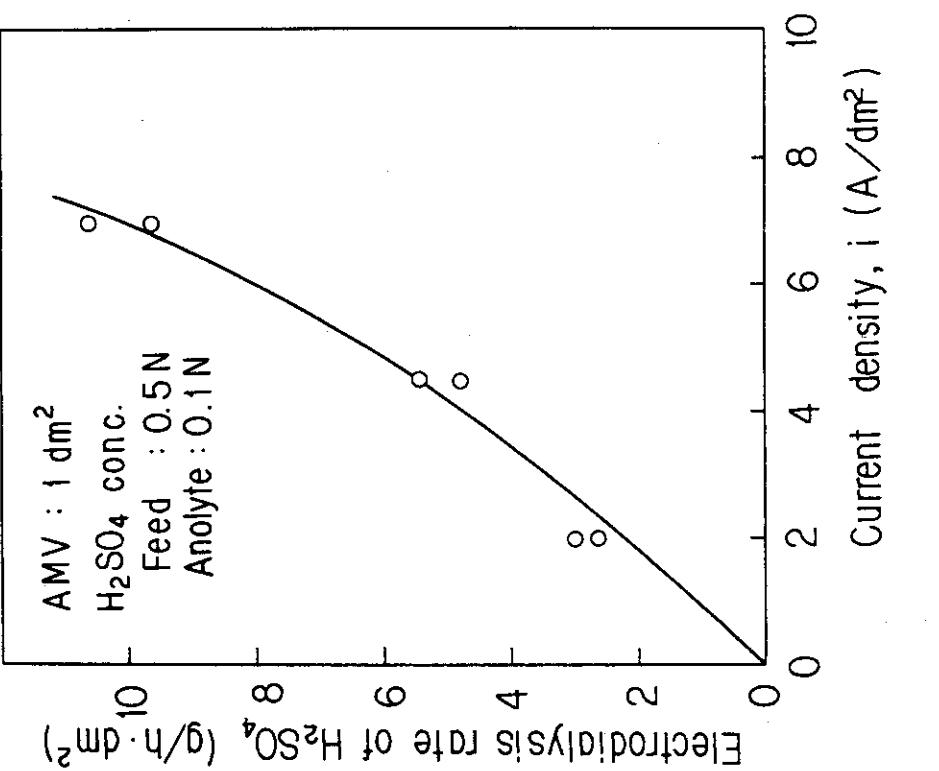


Fig. 4.5 Relation between electrodialysis rate of  $H_2SO_4$  and current density

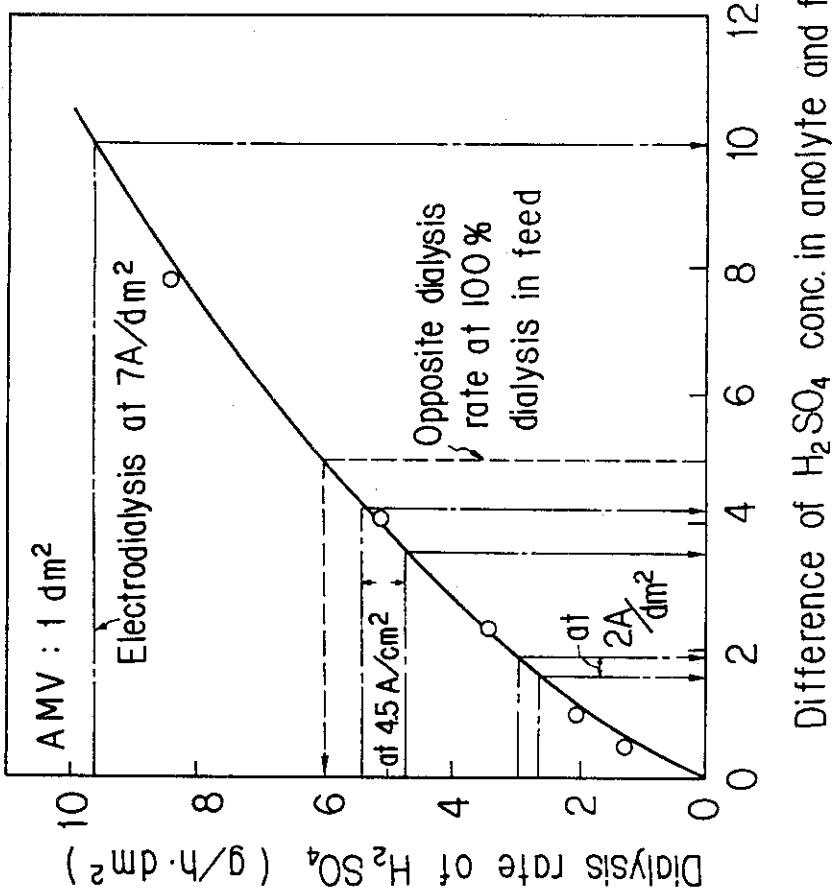


Fig. 4.6 Relation between dialysis rate and difference of  $H_2SO_4$  concentration in anolyte and feed solution

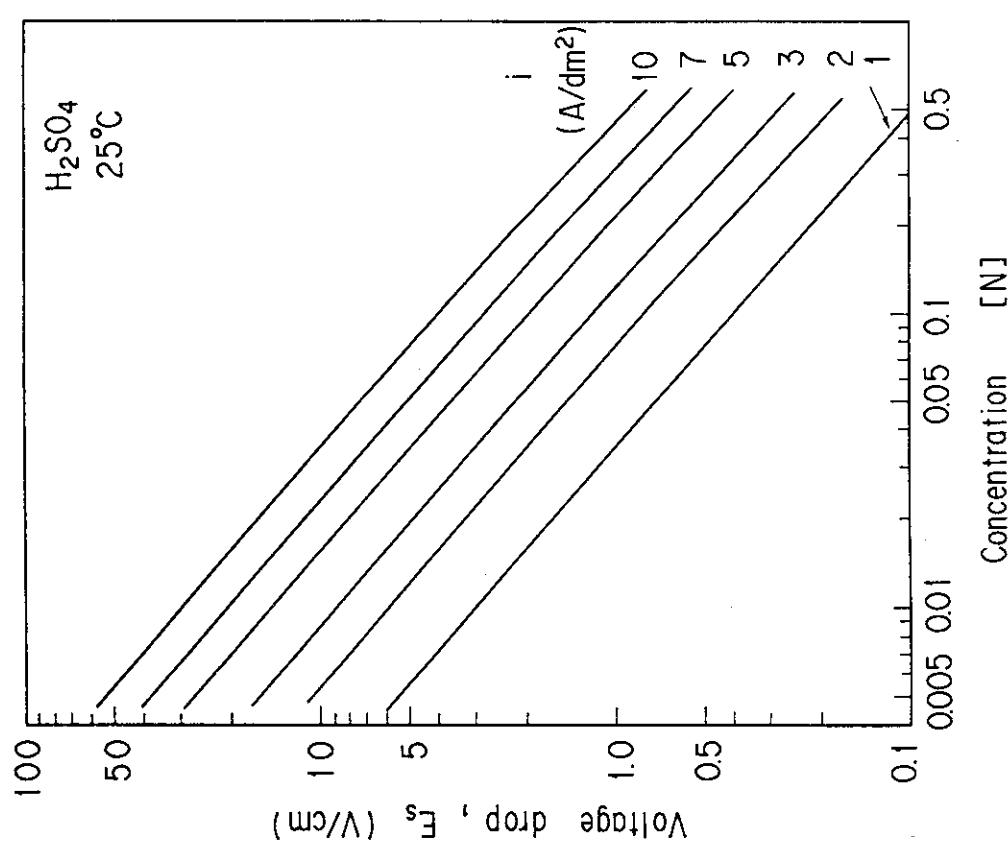


Fig. 4.7 Relation between voltage drop and  $H_2SO_4$  concentration at 25°C

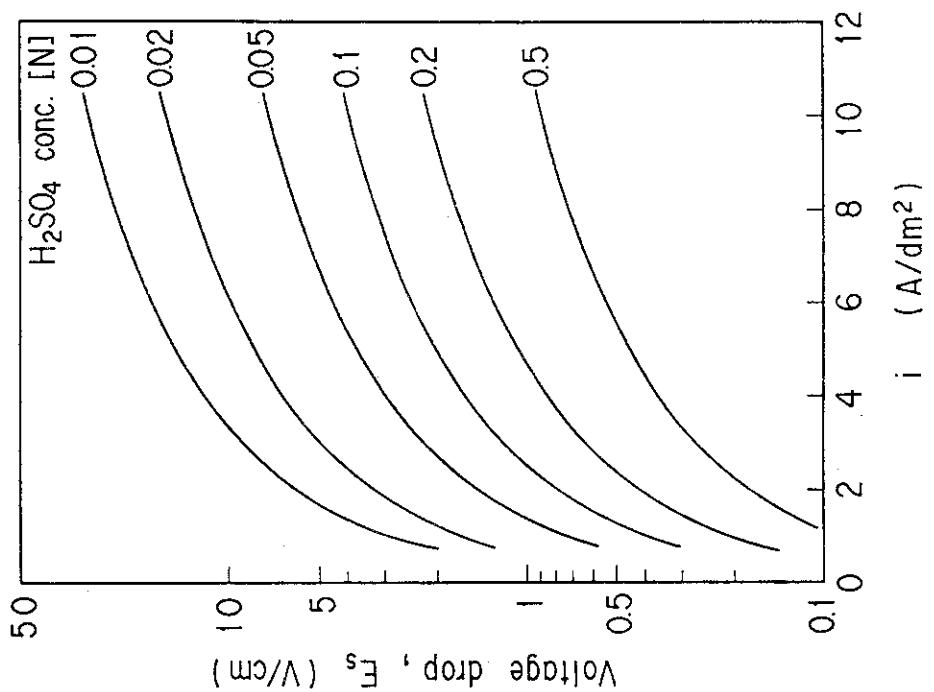


Fig. 4.8 Relation between voltage drop and current density for various  $H_2SO_4$  concentrations at 25°C

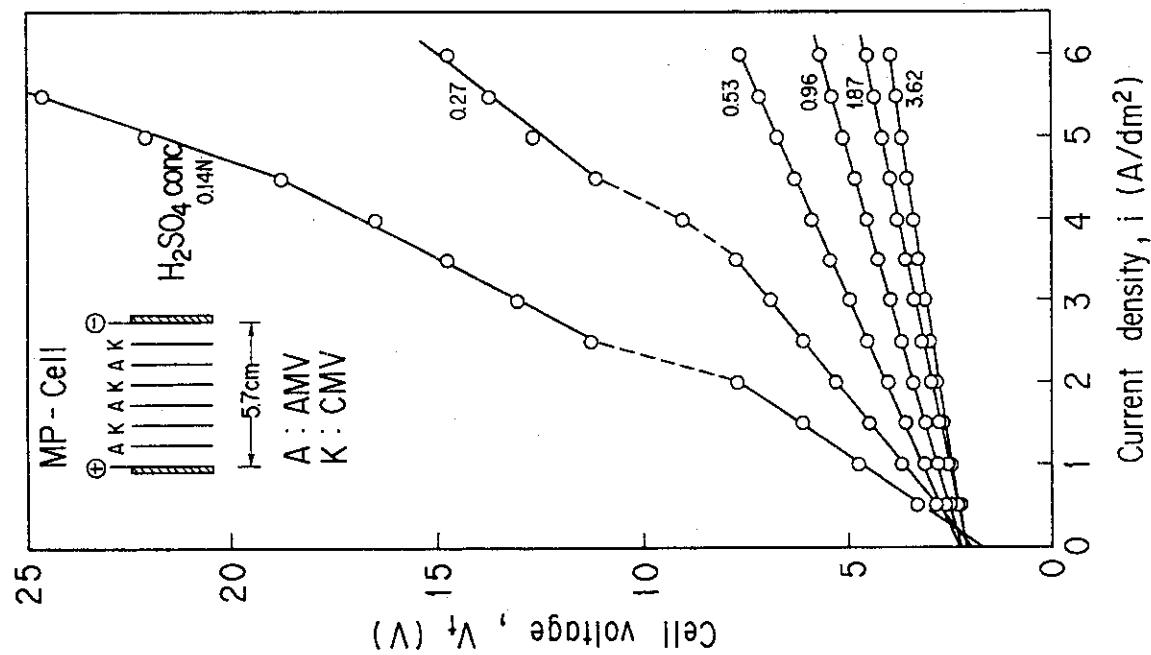


Fig. 4.10 Relation between cell voltage and current density in various  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. for MP-cell at  $25^\circ\text{C}$

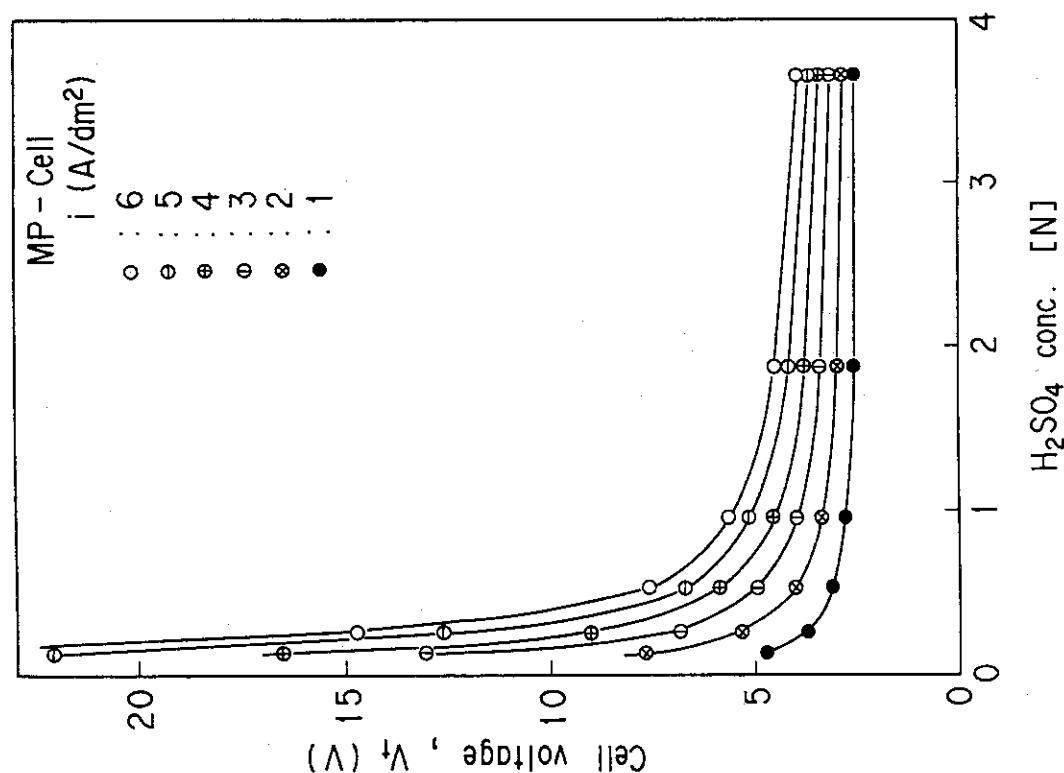


Fig. 4.9 Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. on cell voltage of MP-cell at various current densities at  $25^\circ\text{C}$

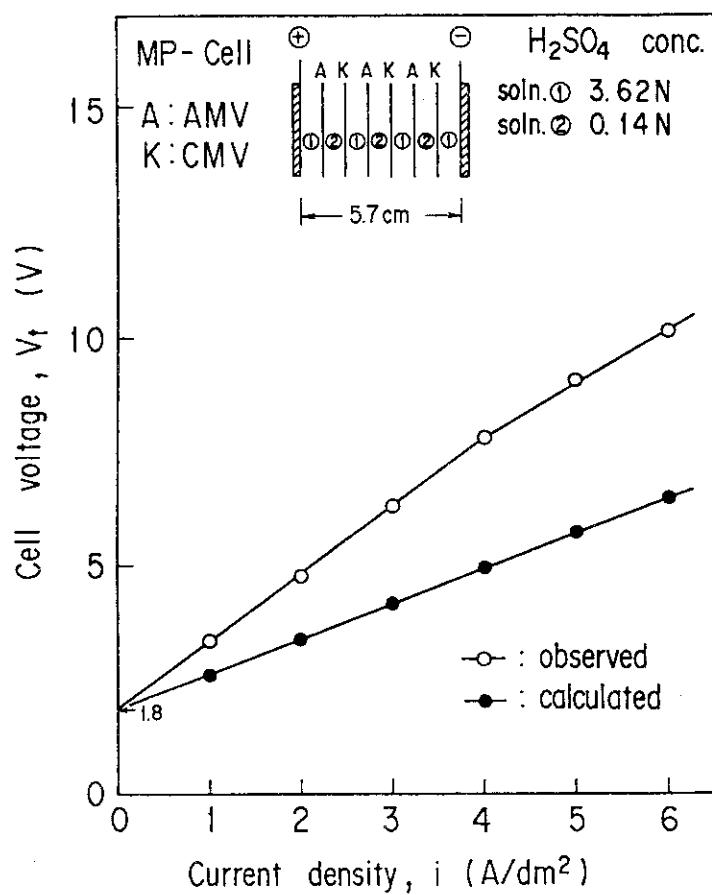


Fig. 4.11 Relation between cell voltage and current density in 3.62N and 0.14N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. for MP-cell at 25°C

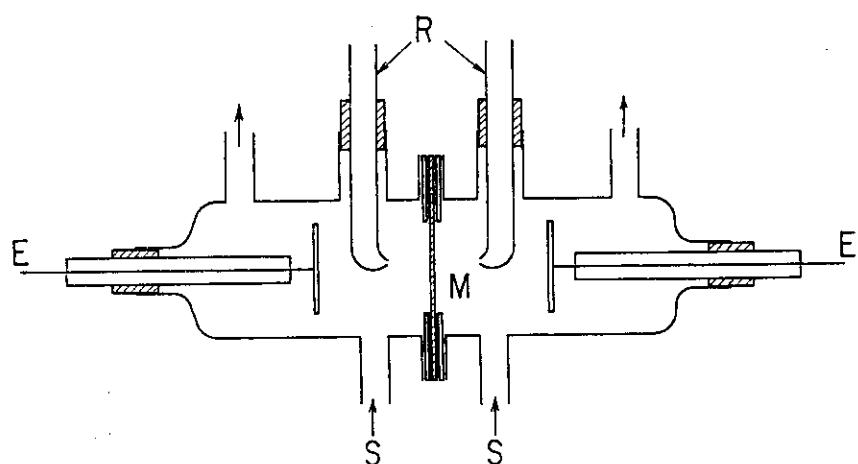


Fig. 4.12 Schematic diagram of the electrolytic cell  
 M: Membrane (20mmφ), R: Reference electrode  
 (Ag/AgCl), E: Electrode (Pt, 20mmφ),  
 S: Solution

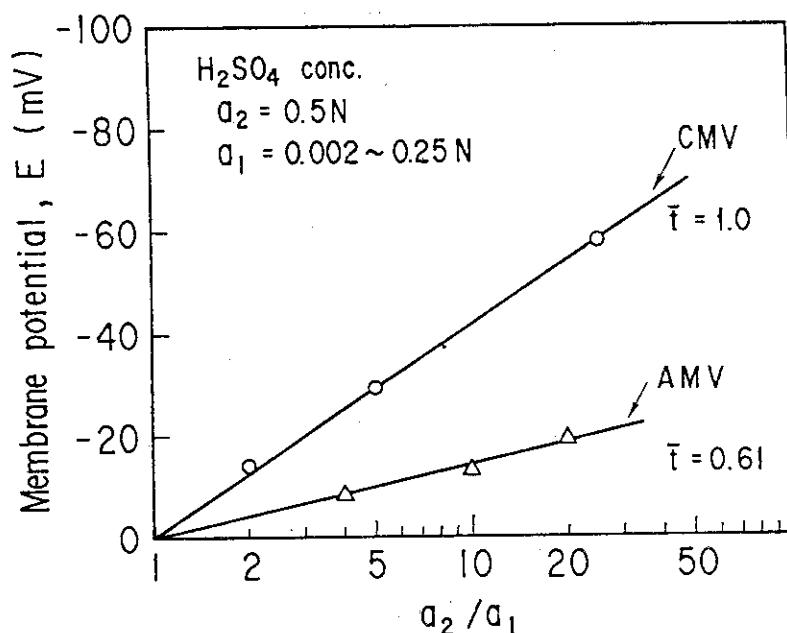


Fig. 4.13 Membrane potentials of CMV and AMV in  $H_2SO_4$  solution at  $25^\circ C$

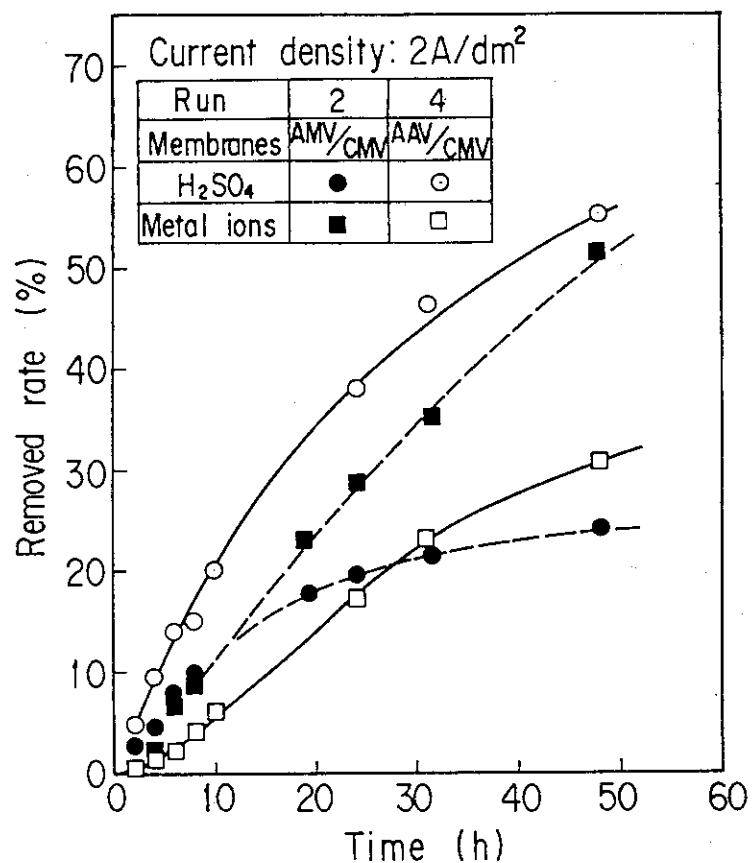


Fig. 4.14 Comparison of removed rates of  $H_2SO_4$  and metal ions for AMV/CMV and AAV/CMV (a pair of membranes, MP-1)

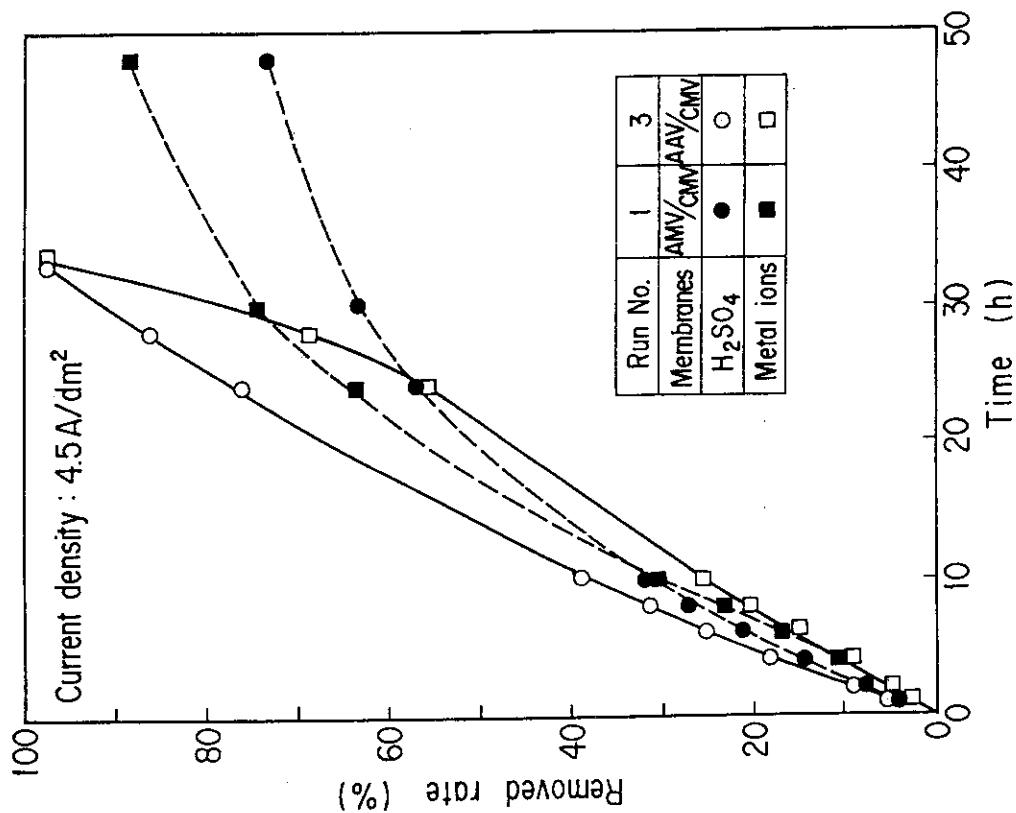


Fig. 4.15 Comparison of removed rates of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and metal ions for AMV/CMV and AAV/CMV (a pair of membranes, MP-1)

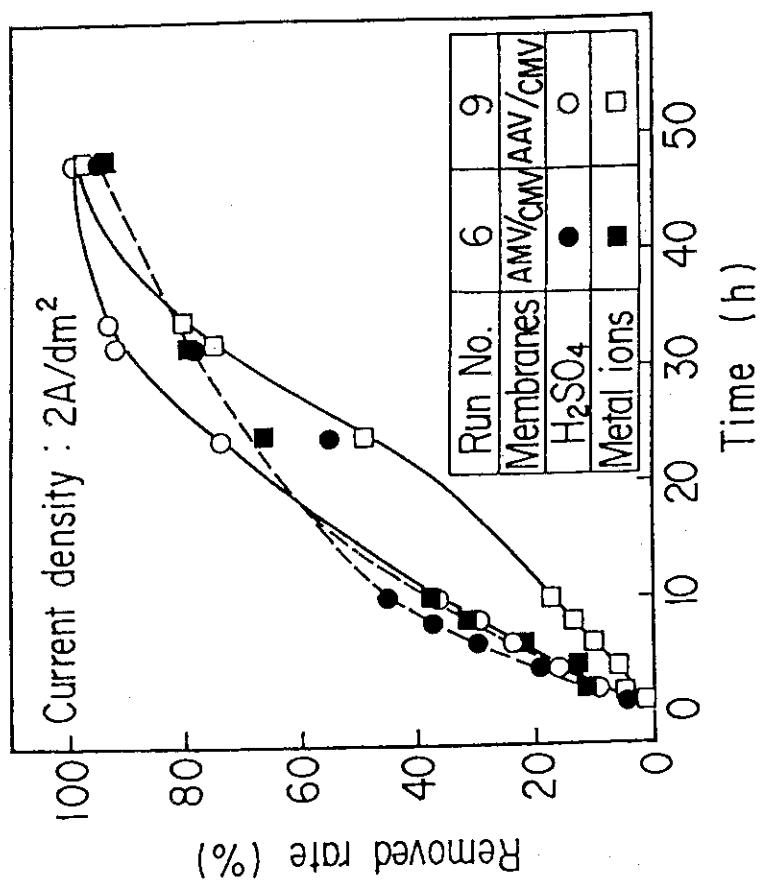


Fig. 4.16 Comparison of removed rates of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and metal ions for AMV/CMV and AAV/CMV (3 pairs of membranes, MP-3)

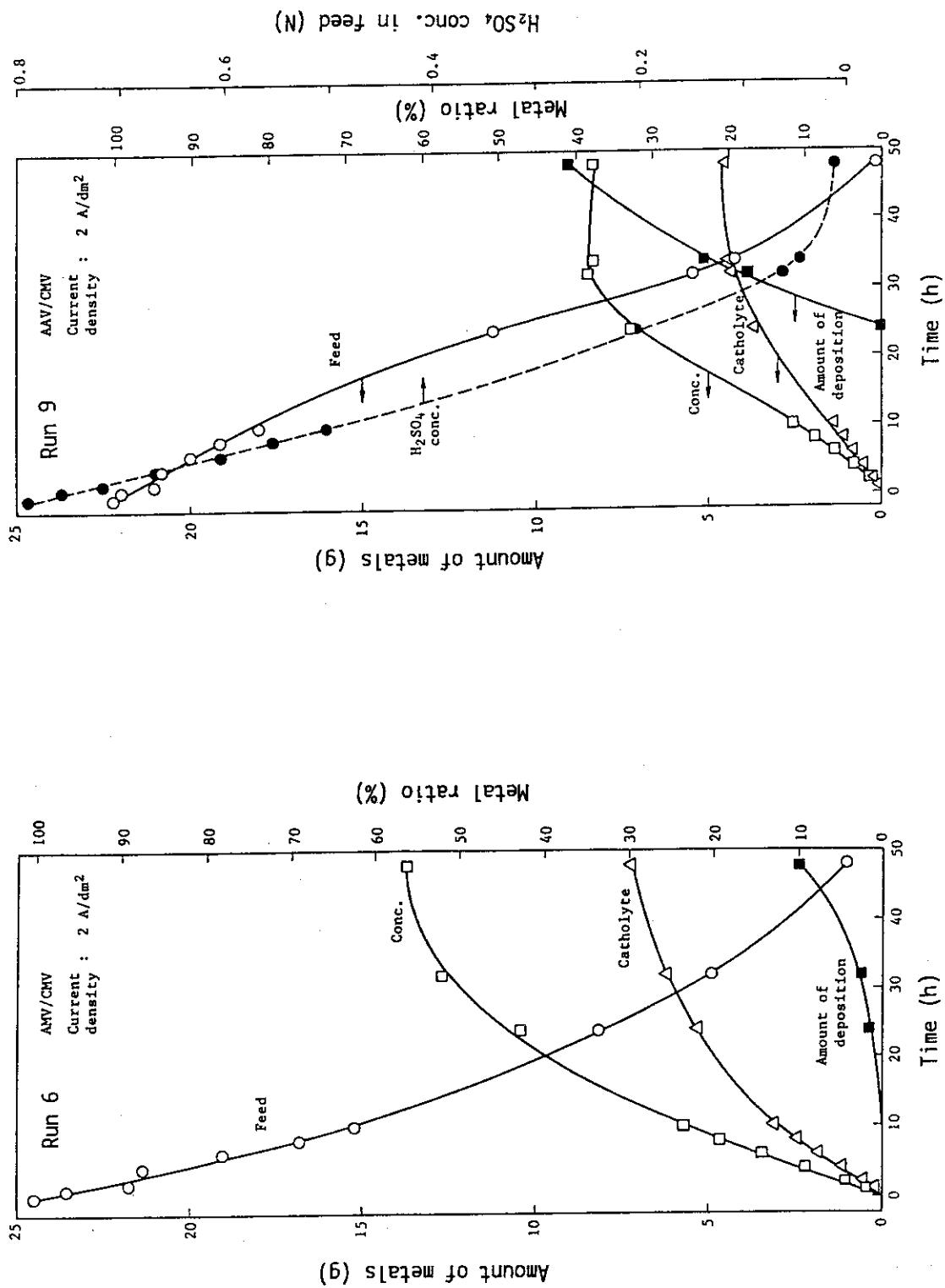


Fig. 4.17 Time dependence of metal ions concentration, amount of metal deposition in electrodialysis test (3 pairs of membrane, MP-3)

Fig. 4.18 Time dependence of metal ions concentration, amount of metal deposition, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration of feed in electrodialysis test (3 pairs of membrane, MP-3)

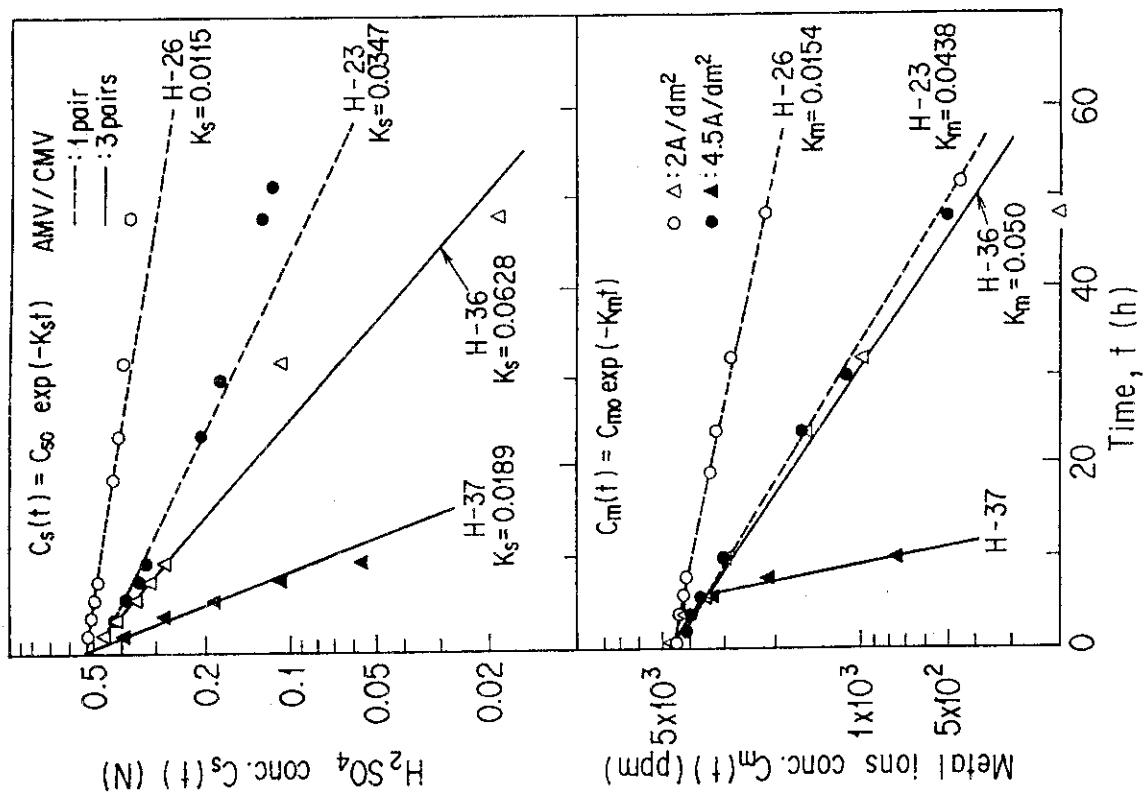
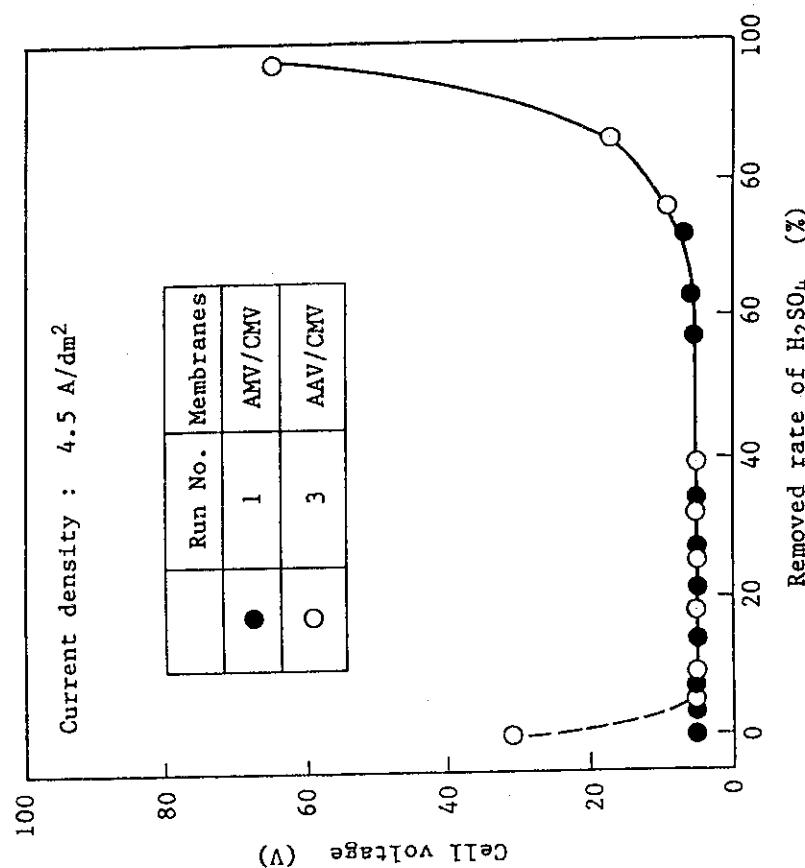


Fig. 4.19 The relation between cell voltage and removed rate of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (a pair of membrane, MP-1)

Fig. 4.20 Decrease of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and metal ions concentrations in diluted solution system as a function of electrodialysis time



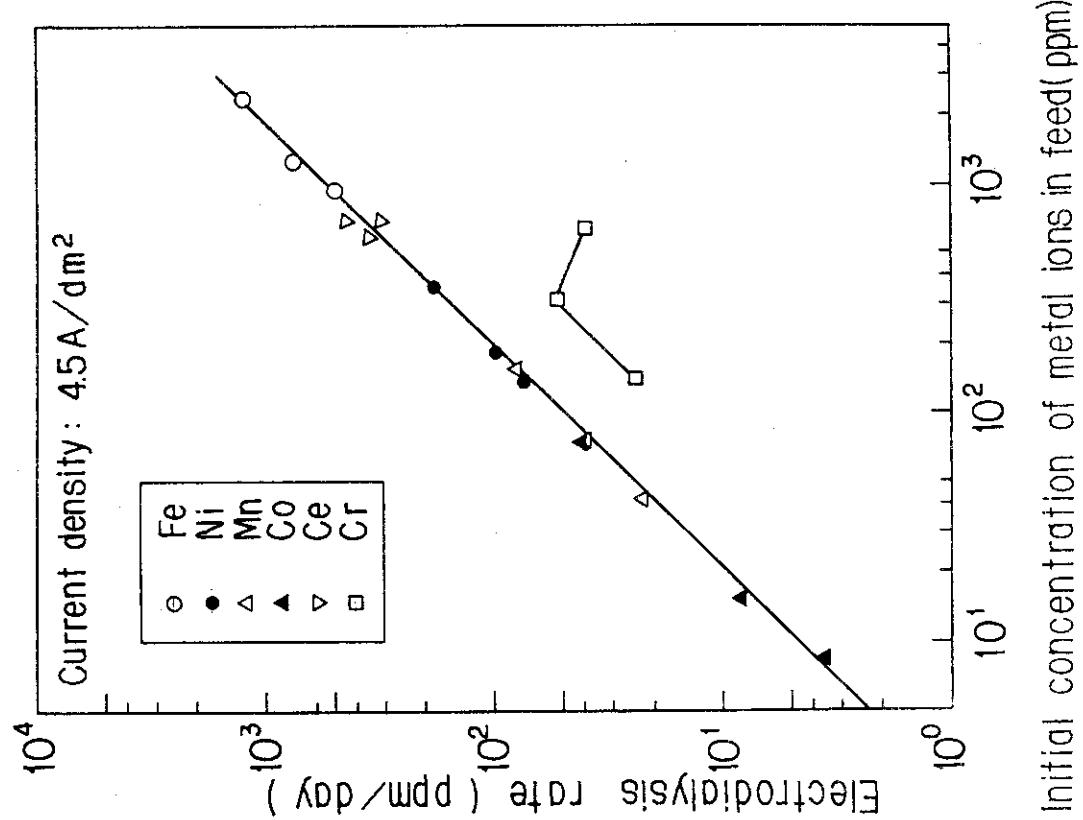


Fig. 4.22 Effect of initial concentration of metal ions in feed (ppm)  
rate

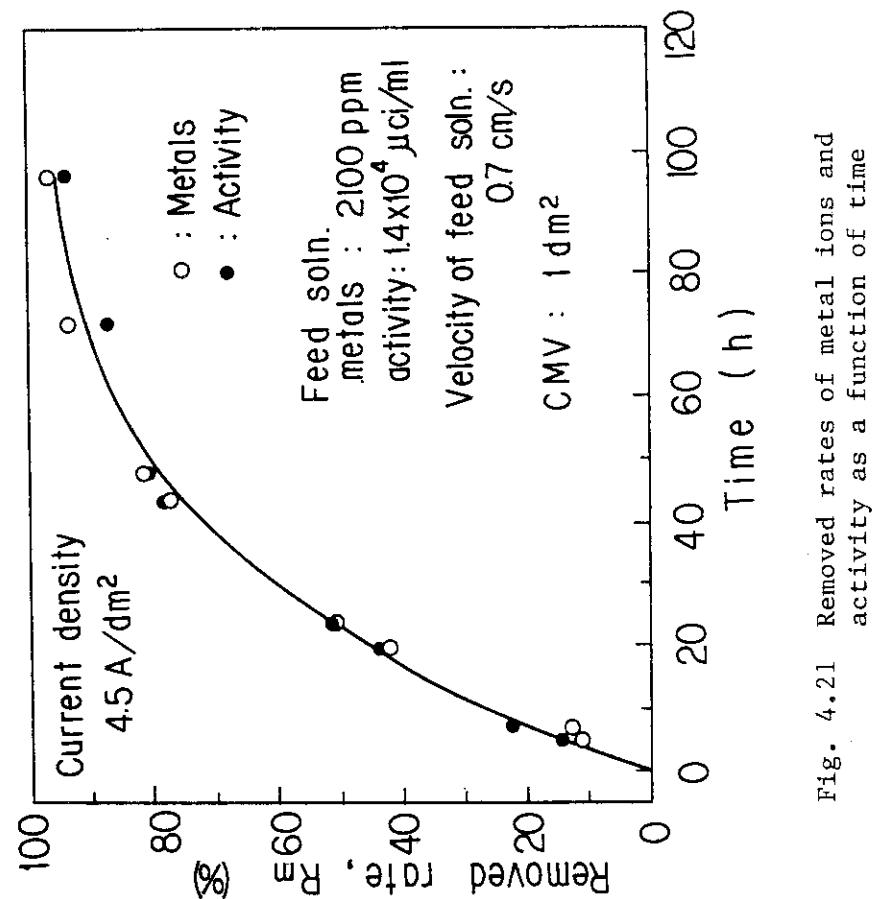


Fig. 4.21 Removed rates of metal ions and activity as a function of time

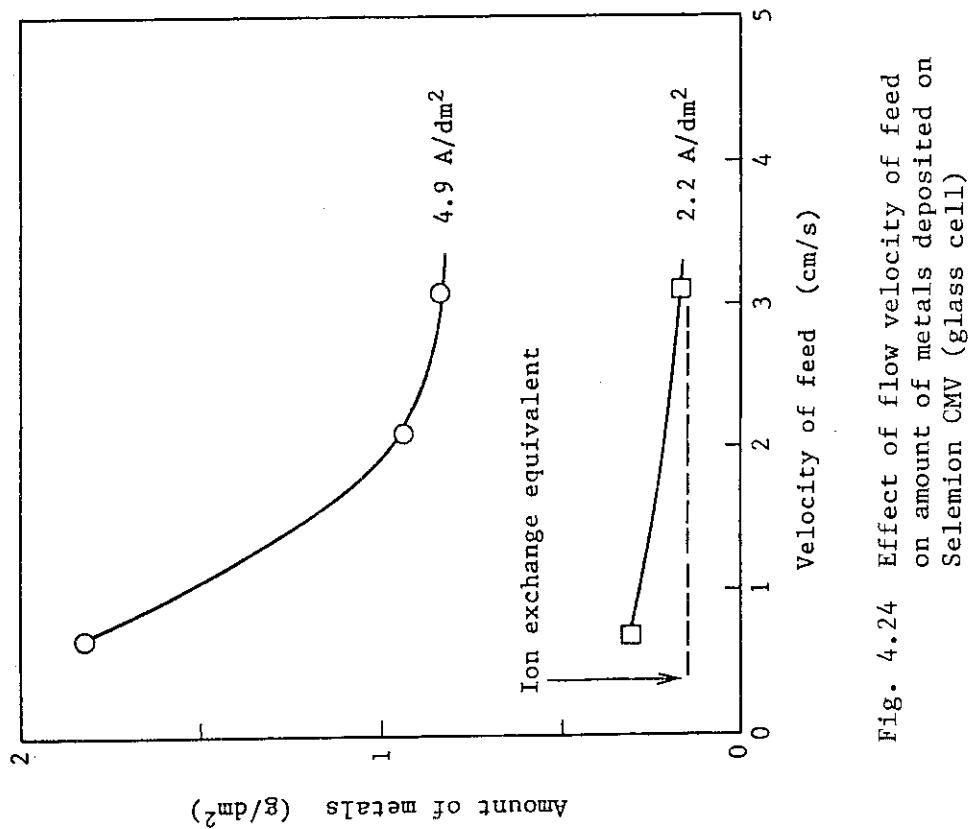


Fig. 4.24 Effect of flow velocity of feed on amount of metals deposited on Sellemion CMV (glass cell)

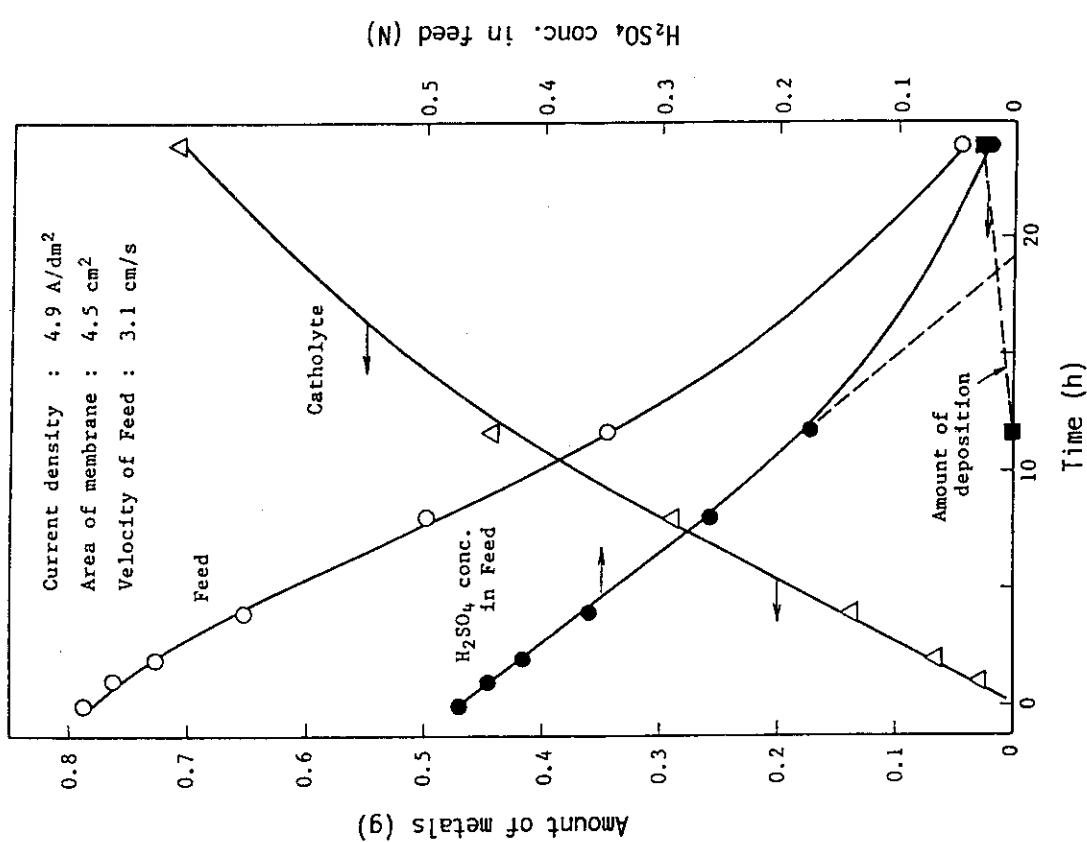


Fig. 4.23 Time dependence of metal ions concentration, amount of metal deposition, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration of feed in electrodialysis test (glass cell)

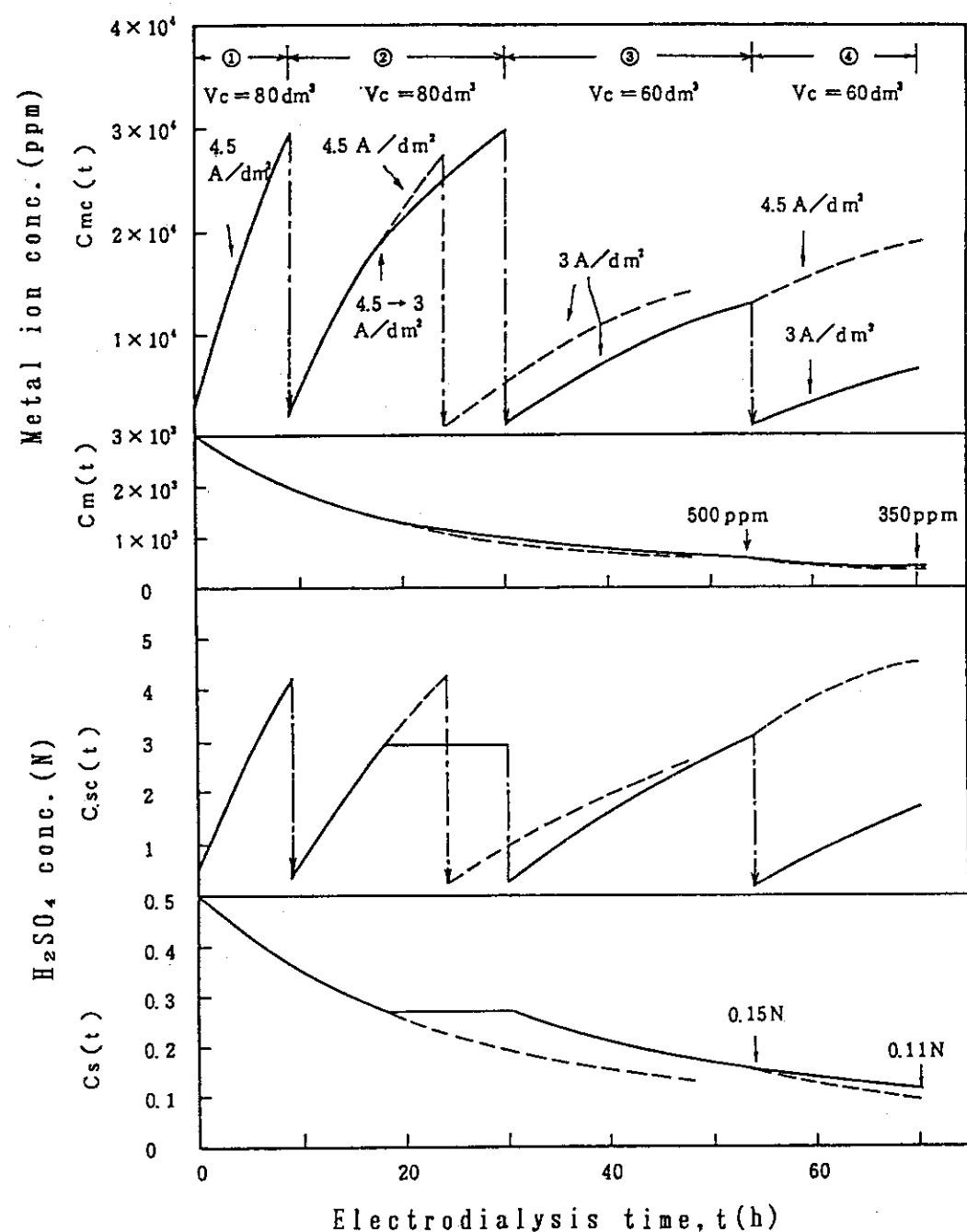


Fig. 4.25 Operation mode in the electrodialysis cell for decontamination waste solution (Calculation)

## 5. イオン交換樹脂等による各種廃液処理試験

本章では、電気透析と拡散透析以外の各種廃液処理試験の結果をまとめて記す。5.1と5.2の廃液処理試験はJPDR系統除染試験後の実際の除染廃液を用いて行った。これらの廃液処理法はSC除染プロセスで実証試験を行った。他の廃液処理法(5.3～5.5)は基礎試験にとどめた。

### 5. 1 イオン交換樹脂による溶出金属イオンの捕集

イオン交換樹脂による除染廃液処理の目的は、2.2.1で述べたように、電気透析槽による濃縮回収後の浄化液( $^{60}\text{Co}$ , 金属イオン, 硫酸を含む)をさらに浄化し、溶液中の放射能濃度を放出規制値  $0.37\text{Bq}/\text{cm}^3$  ( $1 \times 10^{-5}\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ) 以下にすることである。

硫酸溶液中の陽イオン金属のイオン交換樹脂への分配係数は、Table 5.1に示す様に硫酸濃度の低下と共に増大する<sup>24)</sup>。従って、硫酸濃度をどこまで低下させれば、除染廃液中の $^{60}\text{Co}$ 濃度を放出規制値以下にできるかに着目して検討を行った。

#### 5. 1. 1 実験方法

除染廃液試料は、JPDR系統除染試験後の溶液を用いた。試験に用いた試料溶液の組成及び濃度をまとめてTable 5.2に示す。試料No.3～6は原液をイオン交換水で希釈し硫酸濃度を低くした。

実験装置をFig.5.1に示す。試料溶液は、イオン交換カラムに一定流量で通液循環した。所定時間毎に試料溶液を採取し、放射能濃度及び金属イオン濃度を測定した。陽イオン交換樹脂はSK1Bを、陰イオン交換樹脂はSA10Aを用いた<sup>25)</sup>。

#### 5. 1. 2 実験結果及び考察

イオン交換樹脂による $^{60}\text{Co}$ の捕集試験条件及び結果はまとめてTable 5.3に示す。

##### (1) 放射能( $^{60}\text{Co}$ )の捕集

イオン交換樹脂への $^{60}\text{Co}$ の捕集に及ぼす硫酸濃度の影響について検討した。試料溶液中の $^{60}\text{Co}$ 濃度と通液時間の関係をFig.5.2に示す。試料溶液の硫酸濃度0.5Nから0.15Nで、 $^{60}\text{Co}$ 濃度は通液時間と共に低下し、1～3時間後に最小値をとり、その後増加した。

$^{60}\text{Co}$ 濃度の最小値は硫酸濃度の低下とともに減少し、最小値からの立ち上がりも緩やかになる傾向を示した。但し、Run 1とRun 5はこの傾向からはずれた。この原因是、試料溶液中の金属イオンの性状によるものと推測される。

Run 1はRun 2とほぼ同じ硫酸及び $^{60}\text{Co}$ 濃度であるにも係わらず、 $^{60}\text{Co}$ 濃度の最小値はRun 2より1桁小さい。Run 1の溶液は電解再生槽のカソード溶液(S-5)であり、各金属イオンは価数の低い状態にある。分配係数は $\text{Fe}^{3+}$ に比べ $\text{Fe}^{2+}$ の方が小さく、イオン交換樹脂に捕集されにくい。 $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Co}^{2+}$ の分配係数は0.5N硫酸中ではほとんど同じ値であることから、Run 1では $^{60}\text{Co}$ の捕集効率が高まったものと推測される。

Run 5 の場合、Run 1 とは逆に<sup>60</sup>Co濃度の最小値がRun 3 及びRun 4 に比べて高い。これはRun 1 の試料と逆に電解再生槽アノード液(S-3)で、特にCe<sup>4+</sup>注入直後の試料であることから、溶液中にCe<sup>4+</sup>が混入し、樹脂の劣化を起こしたためと推測される。

Fig.5.2 に示した<sup>60</sup>Co濃度最小値と硫酸濃度の関係をFig.5.3 に示す。この図から試料溶液中の<sup>60</sup>Co濃度を放出規制値以下にするには、硫酸濃度は少なくとも0.2N以下にする必要がある。更に、Run 1 の結果から、試料溶液は十分に還元しておくことが望まれる。

Fig.5.3 には樹脂容量当たりの<sup>60</sup>Co捕捉量を示した。<sup>60</sup>Co捕捉量は硫酸濃度に関係なくほぼ一定であることが明らかになった。

Table 5.3 に示した<sup>60</sup>Coの最小値濃度における硫酸濃度の値から、陰イオン交換樹脂SA 10A (交換容量1.7~1.8meq/cm<sup>3</sup>)への硫酸の捕集効率は樹脂交換容量の90%であった。

## (2) 金属イオンの捕集

試料溶液中の硫酸濃度を変化させた場合の金属イオン濃度変化と通液時間の関係をFig. 5.4から Fig.5.6に示す。実験条件はTable 5.3 に示すようにFig.5.2 と同一である。全体の傾向として、硫酸濃度が低下するにつれて金属イオンの捕集効率は高くなり、各金属イオンの分配係数のデータと相関性が得られた。

硫酸濃度0.5Nの場合 (Fig. 5.4) , Ceを除いたFe, Cr, Ni, Mnいずれも通液時間75分付近で最小値濃度が出現した。硫酸濃度0.23N の場合 (Fig. 5.5) , Ce, Fe, Mnの濃度は1 ~1.5 時間後にはICP による測定限界 (0.1ppm) 以下になり、その後も検出されなかった。Ni とCrは2 時間後に最小値をとり、その後ゆるやかに増加した。更に硫酸濃度を 0.15N に低下すると (Fig. 5.6) , 各組成濃度の通液時間に対する傾向は同じであるが、Ce, Fe, Mn 濃度が0.1ppmに到達する時間は長くなり、それぞれ 5時間, 3 時間及び 2時間であった。Cr及びNiの最小値濃度は0.23N のときに比べ低下したが、最小値濃度に到達するには長時間を要する傾向を示した。

実験に使用した陽イオン交換樹脂のイオン交換容量は約2meq/cm<sup>3</sup>である。試料溶液中の平均化学当量(各組成濃度とイオン価数から計算した)は、最も金属イオン濃度の高い試料2 の場合で約80meq/dm<sup>3</sup> となる。Run 2 では樹脂33.3cm<sup>3</sup> を用いたから、全交換容量は66.6 meqとなる。一方、試料溶液0.3dm<sup>3</sup> の平均当量は80×0.3=24meqであり、十分な樹脂量が存在したことになる。それにも係わらず、Cr, Ni, <sup>60</sup>Coで最小値が出現したのはTable 5.1 に示した分配係数が小さいことによるものと考えられる。

Crの場合、一部 Cr(VI) として存在することが推測される。Cr(VI)の陰イオン分配係数は0.2N硫酸中で7800と大きいが、陰イオン交換樹脂に硫酸イオンが大部分吸着し、Cr(VI)イオンは溶離したものと予測される。

## 5. 1. 3 要 約

i) 硫酸ーセリウム系の除染廃液におけるイオン交換樹脂への金属イオンの捕集され易さは、硫酸濃度が0.23N 以下では :



ii) 本除染廃液をイオン交換樹脂で十分に浄化するためには、前処理として電気透析法

によって硫酸濃度を 0.2N 以下にすることが必要である。

## 5. 2 中和処理による凝集沈殿と濾過

除染廃液は酸性であるため、最終的には中和処理する必要がある。ここでは、中和した後、凝集剤を添加してスラッジと共に放射性物質を濃縮・回収する方法を検討した。中和処理後のスラッジ生成量、上澄液組成及び放射能 ( $^{60}\text{Co}$ ) 濃度についてpH依存性を調べた。また、凝集剤添加によるスラッジ沈降容積の変化及び濾過性能への効果も検討した。

### 5. 2. 1 実験方法

#### (1) pH調整法

除染廃液試料は5.1と同じであり、還元処理後の除染廃液各 $0.2\text{dm}^3$ をビーカーに採取し、2N NaOH  $35\text{cm}^3$ を加え、その後はpHスタットを用いて0.5N NaOH を所定のpHになるまで添加した。この廃液を $0.25\text{dm}^3$  メスシリンダに移し、一晩放置してスラッジ発生量をメスシリンダの容積から読み取った。上澄液を各 $10\text{cm}^3$  採取し、放射能濃度及び各金属イオン濃度を測定した。

#### (2) 凝集剤の添加法

還元処理後の除染廃液各 $0.6\text{dm}^3$ をビーカーに採取し、溶液を攪拌しながら6N NaOH をpH 10程度になるまで添加した。この溶液 $0.1\text{dm}^3$ をビーカーに入れ、凝集剤を添加した後30秒間攪拌して $0.1\text{dm}^3$  メスシリンダに移した。スラッジ量の経時変化をメスシリンダの容積から読み取った。4.5時間と24時間後に上澄液の中間部分より溶液 $5\text{cm}^3$ を採取し、放射能濃度を測定した。なお、凝集剤は栗田工業(株)製のPN 161と杉化成(株)のPAC 250Aを使用した。

メスシリンダ内で24時間静置した後、全量をサラシ布2枚を重ねたろ布を用いて濾過を行い、ろ液の放射能濃度を測定した。サラシ布は市販品を使用した。

### 5. 2. 2 実験結果及び考察

#### (1) pHの影響

Fig.5.7 に上澄液放射能濃度とpHの関係を示す。pH2からpH7まではわずかに減少し、pH8～9で急激に減少した。図中には示していないが、pH10になると放射能濃度は検出限界  $0.1\text{Bq}/\text{cm}^3$  ( $3 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ) 以下に達した。

Fig.5.7 に対応した上澄液中に存在する金属イオン濃度とpHの関係をFig.5.8に示す。Feの沈殿形成はpH3付近で始まり、pH5ではほとんど水酸化物として析出した。Ce, Ni, Mn, CoはpH9～10で沈殿形成が完了した。Crの場合pH9～10でも約1割が沈殿を形成しないで、Cr(VI)として存在した。放射能濃度の低下は、pHの増加による金属イオンの沈殿形成と良く対応していることが確認された。

Fig.5.9 にスラッジの沈降体積とpHの関係を示す。スラッジの発生量はpH3付近から増加し、pH9以上ではほぼ一定に達した。Fig.5.8の結果と対比すると、pH5までのスラッジ

発生量約 $25\text{cm}^3$  は鉄, pH5 ~10のスラッジ約 $50\text{cm}^3$  は主としてセリウムによるものである.

## (2) 凝集剤の添加効果

除染廃液をpH10に調整した後に、凝集剤を添加した場合のスラッジ沈降容積の経時変化をFig.5.10に示す。PAC原液を除染廃液に対し0.2 vol.% 添加すると、凝集剤無添加に比較して、スラッジの沈降容積は減少した。一方、PN 161を除染廃液に対し1 ppm 添加した場合には、フロックを形成するために無添加の時より沈降容積は増加した。

凝集剤 PN 161 を添加して30秒間攪拌した後、4.5 及び24時間静置した時の上澄液放射能濃度を PN 161 濃度に対してプロットした結果をFig.5.11に示す。4.5 時間後では、PN 161濃度の増加と共に上澄液放射能濃度も増加した。24時間後では、PN 161濃度に関係なく上澄液放射能濃度はバックグラウンドレベルであった。

PAC 凝集剤を添加した場合、4.5 時間静置後でも上澄液放射能濃度はPAC 濃度に関係なくバックグラウンドレベルに達した。

$^{60}\text{Co}$  の沈降速度はPAC の方がPN 161より大きいことが明かになった。この沈降速度の差は凝集剤を添加した時の溶液粘度の違いによる。PN 161を添加した場合、溶液粘度はPN 161濃度の増加と共に増大するのに対し、PAC では 1 vol.%まで添加しても溶液粘度はほとんど変化しないことによる。

Table 5.4 に、濾液の放射能濃度に及ぼす凝集剤の添加効果を示す。凝集剤無添加及びPACを0.2Vol% 添加した廃液では、濾過を開始するとスラッジがろ布を通過し、その後目詰まりを起こした。濾液の放射能濃度は両者とも約. $748\text{q}/\text{cm}^3$  ( $2 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ) であった。一方、PN 161の場合にはスラッジがフロックを形成し粒径が大きくなるため、濾過はスムーズに行えた。この濾液の放射能濃度はバックグラウンドレベルに達していた。

## 5. 2. 3 要 約

除染廃液の中和処理及びスラッジの濾過回収に及ぼす凝集剤の添加効果について検討し、以下の結果を得た。

- i ) 中和処理後の溶液のpHは9 ~10程度にする必要がある。
  - ii ) スラッジ容積を減少するには PN 161 よりPAC 250Aの方が優れている。
  - iii ) 濾過性能の向上には PN 161 が PAC 250A より優れている。
- JPDR除染廃液処理法としては、濾過性能の優れている PN 161 を凝集剤として使用することにした。

## 5. 3 電着法による溶出金属イオンの回収

除染廃液中の溶出金属イオン濃度が高い場合、直接イオン交換樹脂で処理すると樹脂消費量が増えること、また中和処理するとスラッジ量が多く濾過処理に長時間を要する。これらの問題を解決するために、廃液前処理として電気透析法の検討を行った。ここでは同様な見地から、カソードへ溶出金属イオンを電着析出させて回収する方法を検討した結果を記す<sup>21, 26)</sup>。

### 5. 3. 1 実験方法

電着実験は、 i) ビーカに直接電極を投入、 ii) 陰イオン交換膜を用いてアノード液とカソード液を分離する二方法で行った。電極はいずれもTiにPtコーティングした金網を用いた。

#### (1) 模擬除染廃液の調整

0.25M 硫酸溶液にステンレス鋼の成分である鉄、クロム、ニッケル等とセリウムの硫酸塩を溶解して、模擬除染廃液を調整した。各金属イオンは $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ であり、特級試薬をそのまま用いた。

#### (2) 実験装置及び条件

##### i) ビーカ試験

Fig. 5.12にビーカによる予備試験装置を示す。pHを1.7, 2.4, 及び3.2に調整した模擬廃液 $0.5\text{dm}^3$ （金属イオン濃度は約4200pp）をビーカに入れ、電極を浸漬して電流2Aで電着実験を行った。電極形状は $4.5 \times 2.5\text{cm}$ で、カソードは60メッシュ、アノードは80メッシュを用いた。両電極間距離は3cmとした。

##### ii) 二槽式試験

硫酸と金属類の両者を回収する目的で陰イオン交換膜により電着槽を2室に分けて実験を行った。Fig. 5.13に陰イオン交換膜セレミオンAMV(10X10cm)により、アノード室とカソード室に分けた試験装置を示す。模擬廃液はカソード室（カソード液）に入れ、金属イオンはカソード電極板に金属（水酸化物）として析出させた。また、模擬廃液側の硫酸イオンは陰イオン交換膜を介してアノード室側に電気透析で移行させた。アノード液は当初電気伝導体として少量の硫酸を含む溶液であり、電気透析することによりカソード液から移動して硫酸が濃縮される。

電極形状は、カソード $10 \times 20\text{cm}$ （両面で $400\text{cm}^2$ ）、アノード $3 \times 5\text{cm}$ （両面で $30\text{cm}^2$ ）で、いずれも60メッシュTi網にPtを $2\mu\text{m}$ コーティングしたものを用いた。全液量は、カソード液 $3\text{dm}^3$ 、アノード液 $0.5\text{dm}^3$ とした。図中に試験中の液バランスを示した。カソード及びアノード液流量は $0.36\text{dm}^3/\text{min}$ で実験を行った。この時の線速度はそれぞれ $0.15\text{cm/sec}$ と $0.3\text{cm/sec}$ であった。

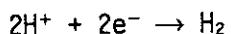
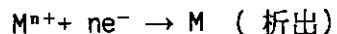
実験の操作手順は以下に記す：

- ・アノード液として0.1N硫酸を $0.5\text{dm}^3$ 調整し、 $1\text{dm}^3$ のビーカーに入れ、マスターフレックスポンプでアノード室に送った。
- ・模擬廃液 $3\text{dm}^3$ をポリエチレン製容器に入れ、カソード室に送った。
- ・約5分間両溶液を循環した後、両溶液をそれぞれ $5\text{cm}^3$ 採取した。
- ・高砂製作所製直流電源(GP0110-10N)を使用して定電流で電気分解を行い、適時両液を $5\text{cm}^3$ 採取した。また電圧を記録した。
- ・電着実験終了後、採取液を適当に希釈して測定分析を行った。

### 5. 3. 2 実験結果及び考察

#### (1) 電着析出に及ぼすpHの影響

金属イオンのカソードへの電着は溶液中の  $H^+$  の還元との競争反応である:



従って  $H^+$  濃度がある程度以上 (pHの小さい場合) になると  $H_2$  の発生が優先し、金属イオンの析出は起こらない可能性がある。そこで、Fig.5.12の試験装置を用いて、電着析出に及ぼすpHの影響を検討した。

Fig.5.14にpH1.7～3.2の模擬廃液の電着挙動を示す。全金属イオンの除去率は、pHの高い溶液ほど大きな値を示すが、通電量4Ah(2時間)以上ではいずれも飽和する傾向を示した。この時点における除去率はpH1.7の溶液で10%，pH2.4で20%，pH3.2で30%であった。金属イオンの除去率が飽和する原因是、電着が進行するに連れて金属塩から硫酸が一部遊離することによって、溶液中の硫酸濃度が増加する事と関連しているものと考えられる。

Fig.5.15にpH3.2の模擬廃液の各金属組成毎の除去率の経時変化を示す。除去率はFeとCoで大きく、Ni, Mn, Ceで幾分低い傾向を示した。

Fig.5.16に金属イオンの除去率及び電着時の電流効率に及ぼすpHの影響をまとめて示す。電着時間は0.17～8時間である。pH(1.7～3.2)が高くなるにつれて除去率及び電流効率は増大した。また、電着時の電流効率は電着時間と共に低下した。

以上の結果から、電着条件は、高pHで、短時間に行なうことが好ましい。しかし、溶液のpHを4以上にすると金属鉄イオンは水酸化物を形成し溶液中に析出するため、電着はpH3程度で行なう必要がある。

## (2) 二槽式電着槽による試験結果

実際の除染廃液中から金属イオンの回収を行うことを想定し、除染液と同じ0.25M硫酸中に各金属の硫酸塩を溶解した模擬廃液を用いて、Fig.5.13に示す実験装置で電着挙動の検討を行った。

### A. 金属イオンの電着挙動

Fig.5.17に全金属イオンの除去率の経過時間を通電量で示す。電流密度が  $3A/dm^2$  以下では金属イオンはほとんど除去されないが、 $4.5A/dm^2$  以上の場合、通電量60Ah以上になると急激に除去された。この結果は、通電量の増加と共にカソード液中の硫酸濃度が低下し pHが一定以上高くなないと電着は起こらないことを示している。Fig.5.18に  $7A/dm^2$  の場合について、各金属組成毎の除去率と硫酸濃度の経時変化を通電量で示す。硫酸濃度が0.17N以下に達すると急速に電着が進むことが分かる。また、Mnを除いた他の金属組成の除去率はほぼ同じ傾向を示した。Fig.5.19に電流密度  $2\sim7 A/dm^2$  における全金属イオンの除去率を硫酸の除去率の関数として示した。硫酸の除去率が60% (溶液濃度で約0.2N) 付近から金属の析出は始まり、80%以上(0.1N以下)になると急速に電着析出が起り、電流密度による影響は殆ど受けないことが明かになった。

金属イオンのカソードへの析出状況は、大部分アノード側に近い表面に均一に付着していたが、ビーカー底内に一部剥離物として観測された。析出物の形態については分析を行わなかつたが、金属とその水酸化物の混合物であると推測される。

### B. 硫酸の透析挙動

Fig. 5.20に硫酸の除去率の経時変化を通電量で示す(Fig. 5.17と同一実験)。硫酸の除去率は、電流密度 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 以下では約70%で飽和したが、 $4.5\text{A}/\text{dm}^2$ 以上では90%程度に達した。この時の硫酸の透析速度と通電量の関係をFig. 5.21、電流効率と通電量の関係をFig. 5.22に示す。透析速度は通電量の増加と共にカソード液の硫酸濃度が減少するため低下した。それに伴って電流効率も低下した。Fig. 5.23には電着開始初期の透析速度と電流密度の関係を示す。透析速度は硫酸濃度がほぼ一定である場合には電流密度に比例して増加することを示している。

### C. 槽電圧

Fig. 5.24に電着時における槽電圧の経時変化を通電量で示す。槽電圧は通電初期には低下するが、20Ah付近から上昇に転じた。特に、電流密度が $4.5\text{A}/\text{dm}^2$ 以上では急激に上昇した。この時の硫酸濃度はカソード液(供給液)で0.2N以下、アノード液で約3Nであった。

以上の結果から、短時間に電着析出量を多く得るために電流密度を高くして硫酸の透析速度を大きくするこが望ましいが、操作上の観点からは槽電圧の上昇は好ましくない。

### 5. 3. 3 要 約

金属イオンの電着析出は、カソード液中の硫酸濃度を0.1N程度に低くしないと効率が悪いことが明かになった。電着による金属イオンの回収法は、系統除染のような比較的金属イオン濃度が低く、除染廃液が大量に発生する場合には、あまり有効な方法ではないと判断した。しかし、電着槽を工夫しカソード付近の硫酸濃度を低くすることが可能になれば、解体後機器除染の廃液処理には有望な方法であると考えられる。

## 5. 4 イオン交換樹脂によるセリウムの回収・再利用

解体後機器除染においては、SC除染廃液中の溶出金属イオンと $\text{Ce}^{3+}$ は高濃度であると共にほぼ等量である。従って、除染廃液をそのまま中和処理しないで、前処理段階で除染廃液を陽イオン交換樹脂に通液し、大部分の $\text{Ce}^{3+}$ を陽イオン交換樹脂に捕集し、再利用を計ることによってスラッジ発生量の低減が可能となる。ここでは、Table 5.1に示した各金属イオンの分配係数の違いに着目し、 $\text{Ce}^{3+}$ の捕集・溶離による回収条件を検討した。

### 5. 4. 1 実験方法

強酸性陽イオン交換樹脂(SKN 1)  $0.06\text{dm}^3$ を充填したカラムに、模擬廃液 $0.2\text{dm}^3$ を通液して、流出液中の金属イオン濃度を測定した。通液は、ワンスルーで27分間、その後4時間流出液をカラムを通して循環した。通液速度は $SV = 10\text{h}^{-1}$ で行った。 $\text{Ce}^{3+}$ の回収試験は、6Nの硫酸溶液を用いて $SV = 7$ と $50\text{ h}^{-1}$ で行った。

### 5. 4. 2 実験結果及び考察

#### (1) $\text{Ce}^{3+}$ の捕集

カラム流出液中(27分迄)及び循環容器内流出液の各金属イオン濃度の経時変化をFig.

5.25 に示す。図中↑の値は通液前の模擬廃液中の各金属イオン濃度を示す。また、この時の模擬廃液（原液）、27分後及び最終時（4 時間）の溶液組成と濃度、樹脂への捕集量をまとめてTable 5.5 に示す。原液と27分後の流出液の濃度差から求めた樹脂への Ce<sup>3+</sup> 捕集量は2110mgで、捕集率は80% であった。4 時間循環後ではそれぞれ1530mg, 58% に低下した。Ce<sup>3+</sup>以外の溶出金属イオンの全捕集量は、27分後の280mg に対し4 時間後では90 mg に低下した。

上記の試験では、溶出金属の主成分である鉄イオンとしてFe<sup>3+</sup>を用いた。Table 5.6 は Fe<sup>2+</sup>を用いた結果を示す。試験条件はFe<sup>3+</sup>の代わりにFe<sup>2+</sup>を用いた以外は同じである。Ce<sup>3+</sup>の捕集率は、27分後で88%，4時間循環後では57% に低下し、Fe<sup>3+</sup>を用いた結果と大差は見られなかった。Fe<sup>3+</sup>とFe<sup>2+</sup>の捕集率は、循環方式ではほぼ同じ値であったが、ワンスルート方式では、それぞれ20%, 50%となり、Fe<sup>2+</sup>の場合に大きな値を示した。

以上の結果から、陽イオン交換樹脂を用いて効率的に Ce<sup>3+</sup> を捕集するための条件は、除染廃液中の鉄イオンを Fe<sup>3+</sup> の状態にし、ワンスルート方式で行うことである。

#### (2) Ce<sup>3+</sup> の溶離・回収

模擬廃液を陽イオン交換樹脂に通液し、Ce<sup>3+</sup> 1560mg, Fe<sup>2+</sup> 240mg, Cr<sup>3+</sup> 70mg, Ni<sup>2+</sup> 30mg, Mn<sup>2+</sup> 6mg, Co<sup>2+</sup> 3mgを捕集した状態にし、6Nの硫酸を溶離液として Ce<sup>3+</sup> の回収試験を行った。Fig.5.26に溶離した Ce<sup>3+</sup> 量と溶離液量の関係を示す。溶離液の樹脂への通液速度 SV= 7 h<sup>-1</sup> と50 h<sup>-1</sup> の場合を比較すると、SVの小さい方がCe<sup>4+</sup>の回収率は高く、前者で90% であるのに対し後者では56% であった。Ce<sup>3+</sup> 以外の溶出金属イオンは、いずれのSVでもほぼ100%溶離した。

以上の結果から、Ce<sup>3+</sup>の回収率を高め、溶離液を少なくして高濃度の Ce<sup>3+</sup> 溶離液を得るには、可能な限りSVを小さくすることである。

#### (3) 除染廃液の前処理条件

除染中にはCe<sup>4+</sup>濃度を一定に維持しているために、除染終了時の廃液中の溶出金属イオンはFe<sup>3+</sup>, Cr(VI), Ni<sup>2+</sup>, Mn(VII) [一部Mn(IV), MnO<sub>2</sub>] , Co<sup>2+</sup>である。

除染工程終了後、除染廃液をそのまま陽イオン交換樹脂に通液した方がセリウムイオンの回収率を高くできる。しかし、Ce<sup>4+</sup>によって陽イオン交換樹脂の酸化劣化が促進されるため、繰り返し使用できる回数が減少し、廃樹脂量が増加し、結果として得策でない。

一般的には、除染工程終了後、除染廃液を電解還元し、Ce<sup>4+</sup>を Ce<sup>3+</sup> に還元してから陽イオン交換樹脂に通液する方法をとるべきである。この場合、Cr(VI)とMn(VII) は Cr<sup>3+</sup> とMn<sup>2+</sup>に還元し、Fe<sup>3+</sup>はFe<sup>2+</sup>に還元しない方が良い。他の金属イオンに比べてFe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> のレドックス電位は最も低く還元されにくいため、この条件は容易に得られる。

#### (4) Ce<sup>3+</sup> 回収による廃棄物低減効果

除染廃液をそのまま中和処理した場合に比較し、Ce<sup>3+</sup> を回収した場合の廃棄物低減効果について試算した結果を以下に記す。

S C除染溶液として、2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0.1M Ce<sup>4+</sup>(14,000 ppm)を2m<sup>3</sup> 用いるとすると、セリウム量は28kg (実際には、Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>Oを用いるので約100kg ) となる。汚染対象物として表面積1m<sup>2</sup> のステンレス鋼 (SUS304) とすると、80°Cにおける腐食速度は1.4×10<sup>4</sup> mdd

(mg/dm<sup>2</sup> day) であるから、5 時間除染すると溶出金属イオン量は約0.29kg (145ppm) となる。100m<sup>2</sup> 除染処理した場合、溶出金属イオン量は約29kg (14,500ppm) となる。この段階で除染廃液の前処理として、セリウムを80% (22.4kg) 回収・再利用することによって、そのまま中和処理する場合の全金属量57kgに対し34.6kg となり、大幅なスラッジ発生量の低減化を計る事が出来る。

この場合に必要な陽イオン交換樹脂は約0.6m<sup>3</sup> となり、多量のように見えるが繰り返し使用できるので、汚染対象物の処理面積が数百～数千m<sup>2</sup> に及ぶデコミッショニングの場合には、今回回収法による廃棄物低減効果は非常に大きなものとなる。

### 5. 4. 3 要 約

解体後機器除染法では、SC除染廃液からCe<sup>3+</sup>のみを陽イオン交換樹脂を用いて回収・再利用することによって、大幅に廃棄物（スラッジ）発生量を低減化できることを明らかにした。Ce<sup>3+</sup> の捕集及び溶離は以下の条件が適していることを見いたした。

- i) 除染廃液は電解還元する。但し、Fe<sup>3+</sup>は還元しない。
- ii) 除染廃液からの Ce<sup>3+</sup> の捕集は、ワンスルー方式で通液速度 SV=10 h<sup>-1</sup> 程度とする  
と、約80% の捕集率が得られる。
- iii) 樹脂からのCe<sup>3+</sup>の溶離・回収は、6N程度の硫酸で通液速度 SV < 10 h<sup>-1</sup> とする。

### 5. 5 セメント固化処理

濃縮減容した除染廃液は、最終的には固化処理を行い安全に保管する必要がある。本節ではコールドの模擬廃液を調整し、中和処理後にセメントを用いて固化処理法を検討した結果を述べる<sup>20)</sup>。

#### 5. 5. 1 実験方法

##### (1) 模擬廃液の調整

約10N の硫酸0.5dm<sup>3</sup> に還元状態の鉄、クロム、セリウム等の硫酸塩（関東化学製）を溶解し、純水を加えて1dm<sup>3</sup> にした。中和処理はこの溶液全量を攪拌しながら粒状苛性ソーダを添加し、pH7 に調整した。模擬廃液の組成を Table 5.7 に示す。なお、各組成濃度は Ce<sup>4+</sup> 2mM, Ce<sup>3+</sup> 12mM, 硫酸0.5N, 温度80°Cで2 日間除染を行った後、電気透析で約10倍に濃縮した場合の廃液を想定して決めた。

##### (2) セメント固化体の製作

硫酸塩をセメント固化した場合、長期間保管すると柔らかくなるセメントバチルスを生成するので中和処理した模擬廃液中の硫酸濃度を20%以下にし、さらに耐硫酸塩セメントを使用した。

中和処理後の模擬廃液 0.72dm<sup>3</sup> と耐硫酸塩セメント2kg を金属製ボールに入れヘラで混合したが、均一に混合できなかったため、50cm<sup>3</sup> の純水を2 回加えて混合した。水/セメント比は当初37%を目標としたが、最終的には41%になった。このセメント混合物を内側

にグリースを塗った6組の金属製型枠(5 cm $\phi$  × 10 cmH)に充填した。充填時にはガラス棒等を用いて内部の空気を抜いた。1晩大気中で放置後、模擬廃棄物が混合しない水/セメント比37%のキャッピング材を上部に補充し、さらにグリースを塗ったガラス板で蓋をした。さらに1日後この供試体を型枠からはずし純水が充満した1dm<sup>3</sup>のビーカーに1ヶづつ入れ、さらに20°Cの恒温水槽内に入れ水中養生を行った。7日間養生後、水中から取り出し、上部表面を砥石で研磨してから前川試験機製作所(株)製の材料試験機で圧縮強度を測定した。

### 5. 5. 2 実験結果及び考察

7日間水中養生後の圧縮強度は7.1～8.1トンであり、断面積19.6cm<sup>2</sup>とすると360～410 kg/cm<sup>2</sup>であった。この値はセメント固化体の海洋投棄暫定指針150kg/cm<sup>2</sup>を十分満足する値であった。ただし、硫酸塩のセメント固化体は長期間水中に浸漬すると強度が弱くなり、放射能等の浸出率も大きくなる可能性がある。従って、硫酸ーセリウム系化学除染廃液のセメント固化体は内部をコンクリートで内張して強度を増したドラム缶(D50)を使うことが推奨される。

Table 5.1 Distribution coefficient of metal ions  
with strongly acidic cation exchange resin  
in  $H_2SO_4$  solution<sup>24)</sup>

Dowex AG50W-x8

| Metal ions | $H_2SO_4$ concentration [N] |                  |      |      |      |
|------------|-----------------------------|------------------|------|------|------|
|            | 0.1                         | 0.2              | 0.5  | 1.0  | 2.0  |
| Ce(III)    | >10 <sup>4</sup>            | >10 <sup>4</sup> | 1800 | 318  | 66   |
| Fe(III)    | >10 <sup>4</sup>            | 2050             | 255  | 58   | 13.5 |
| Fe(II)     | 1600                        | 560              | 139  | 46   | 15.3 |
| Mn(II)     | 1590                        | 610              | 165  | 59   | 17.4 |
| Ni(II)     | 1390                        | 590              | 140  | 46   | 16.5 |
| Co(II)     | 1170                        | 433              | 126  | 42.9 | 14.2 |
| Cr(III)    | 198                         | 176              | 126  | 55   | 18.7 |

Table 5.2 Compositions and concentrations of waste solution  
for ion exchange resin test<sup>a)</sup>

| Sample No. <sup>b)</sup> | $H_2SO_4$ [N] | $^{60}Co$ conc. ( $\mu Ci/cm^3$ ) | Metal ions concentration (ppm) |     |     |     |      |     |       |
|--------------------------|---------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|------|-----|-------|
|                          |               |                                   | Ce                             | Fe  | Cr  | Ni  | Mn   | Co  | Total |
| 1                        | 0.5           | $1.2 \times 10^{-3}$              | 1730                           | 720 | 160 | 100 | 9.5  | 1.8 | 2720  |
| 2                        | 0.5           | $1.2 \times 10^{-3}$              | 2300                           | 860 | 250 | 110 | 10.5 | 2.7 | 3530  |
| 3                        | 0.28          | $5.7 \times 10^{-4}$              | 980                            | 370 | 110 | 46  | 4.3  | -   | 1510  |
| 4                        | 0.24          | $4.6 \times 10^{-4}$              | 720                            | 290 | 82  | 36  | 3.3  | -   | 1130  |
| 5                        | 0.22          | $4.4 \times 10^{-4}$              | 990                            | 370 | 110 | 47  | 4.5  | -   | 1520  |
| 6                        | 0.15          | $2.9 \times 10^{-4}$              | 520                            | 180 | 52  | 22  | 1.7  | -   | 780   |

a) The waste solution after JPDR decontamination test was used as test solution<sup>1,2)</sup>

b) No.1: S-5 (catholyte in electrolytic regenerating cell);  
No.2-No.5: S-3 (anolyte in electrolytic regenerating cell)

Table 5.3 Experimental conditions and results of  $^{60}\text{Co}$  adsorption on ion exchange resin<sup>a)</sup>

| Run No. | Experimental conditions              |                                      |      |   | Minimum conc.<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$<br>[N] | $^{60}\text{Co}$<br>( $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ) | Time to minimum conc.<br>(min) | Amount of $^{60}\text{Co}$ adsorption |                        |
|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|------|---|---|--|--------------------------------|---------------------------------------|------------------------|
|         | Solution volume<br>( $\text{cm}^3$ ) | Ion exchange resin ( $\text{cm}^3$ ) |      | SV <sup>b)</sup><br>( $\text{h}^{-1}$ ) |   |  |                                | $\mu\text{Ci}$                        | R <sup>c)</sup><br>(%) |
| 1       | 300                                  | 33.3                                 | 16.7 | 24                                      | 0.22  | $5.9 \times 10^{-6}$                               | 120                            | 0.358                                 | 99.4                   |
| 2       | 300                                  | "                                    | "    | "                                       | -   | $5.9 \times 10^{-5}$                               | 75                             | 0.342                                 | 95.0                   |
| 3       | 250                                  | 16.7                                 | 8.3  | 48                                      | 0.20  | $1.2 \times 10^{-5}$                               | 120                            | 0.137                                 | 97.9                   |
| 4       | 300                                  | "                                    | "    | "                                       | 0.19  | $7.6 \times 10^{-6}$                               | "                              | 0.138                                 | 98.6                   |
| 5       | 375                                  | "                                    | "    | "                                       | 0.19  | $2.8 \times 10^{-5}$                               | "                              | 0.159                                 | 93.5                   |
| 6       | 500                                  | "                                    | "    | "                                       | 0.12  | $3.1 \times 10^{-6}$                               | "                              | 0.148                                 | 98.7                   |

a) Run No. corresponds to sample No. in Table 5.2

b) Flow rate of  $20\text{cm}^3/\text{min}$  at space velocity (SV) of  $48\text{h}^{-1}$ c) Recovery ratio of  $^{60}\text{Co}$ ,  $R=100 \times (\text{amount of adsorption})/(\text{amount in solution})$ 

Table 5.4 Effect of flocculants addition on activity concentration in filtrate of waste solution

| Conditions  |          | Activity conc. ( $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ) |                                 |
|-------------|----------|---|---------------------------------|
| Flocculant  | Conc.    | Before addition                               | After addition <sup>a)</sup>    |
| No addition | 0        | $8 \times 10^{-4}$                            | $(2.2 \pm 0.16) \times 10^{-5}$ |
| PAC 250A    | 0.2 vol% | "   | $(1.9 \pm 0.16) \times 10^{-5}$ |
| PN 161      | 2 ppm    | "   | $(1.6 \pm 0.16) \times 10^{-6}$ |

a) After 24 hours

Table 5.7 Test solution used for cement solidification

| Nuetrari-zation     | Metal ions concentration (ppm) |                  |                  |                  |                  |                  | $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>[N] | Volume of solution<br>( $\text{dm}^3$ ) |     |
|---------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|---|-----|
|                     | $\text{Fe}^{3+}$               | $\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Ce}^{3+}$ |                                |   |     |
| Before              | 12,160                         | 3,040            | 1,430            | 310              | 340              | 19,230           | 4.86                           | 20.7                                    | 1.0 |
| After <sup>a)</sup> | 11,060                         | 2,760            | 1,300            | 280              | 310              | 17,480           | -                              | 18.8                                    | 1.1 |

a) End point at pH7

Table 5.5 Results of Ce<sup>3+</sup> recovery test from the SC waste solution with cation exchange resin SKN 1 (containing Fe<sup>3+</sup>)<sup>a)</sup>

| Metal ions          | Metal ions concentration in solution (ppm) |                        |                     |                                | Amounts of adsorption on resin (mg) |        |      |
|---------------------|--|------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------|------|
|                     | Feed                                       |                        | Eluate              |                                | Differential conc.                  |        |      |
|                     | C <sub>0</sub>                             | C <sub>1</sub> (27min) | C <sub>2</sub> (4h) | C <sub>0</sub> -C <sub>1</sub> | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>      | 27 min | 4 h  |
| Ce <sup>3+</sup>    | 11600                                      | 2340                   | 4890                | 9260                           | 6710                                | 2110   | 1530 |
| Fe <sup>3+</sup>    | 4100                                       | 3280                   | 3880                | 820                            | 220                                 | 187    | 50   |
| Cr <sup>3+</sup>    | 1200                                       | 1170                   | 1180                | 30                             | 20                                  | 7      | 5    |
| Ni <sup>2+</sup>    | 610  | 310                    | 500                 | 300                            | 110                                 | 68     | 25   |
| Mn <sup>2+</sup>    | 110  | 52                     | 85                  | 58                             | 25                                  | 3      | 6    |
| Co <sup>2+</sup>    | 50   | 24                     | 40                  | 26                             | 10                                  | 6      | 2    |
| Total <sup>b)</sup> | 6070                                       | 4840                   | 5680                | 1230                           | 390                                 | 280    | 90   |

a) Experimental conditions:

Feed solution of 0.2 dm<sup>3</sup>; SKN 1 of 0.06 dm<sup>3</sup>; 2.9N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

b) Total values: metal ions except Ce<sup>3+</sup>

Table 5.6 Results of Ce<sup>3+</sup> recovery test from the SC waste solution with cation exchange resin SKN 1 (containing Fe<sup>2+</sup>)<sup>a)</sup>

| Metal ions       | Metal ions concentration in solution (ppm) |                        |                     |                                | Amounts of adsorption on resin (mg) |        |      |
|------------------|--|------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------|------|
|                  | Feed                                       |                        | Eluate              |                                | Differential conc.                  |        |      |
|                  | C <sub>0</sub>                             | C <sub>1</sub> (27min) | C <sub>2</sub> (4h) | C <sub>0</sub> -C <sub>1</sub> | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>      | 27 min | 4 h  |
| Ce <sup>3+</sup> | 12110                                      | 1510                   | 5240                | 10600                          | 6870                                | 2420   | 1560 |
| Fe <sup>2+</sup> | 3320                                       | 1660                   | 3220                | 1660                           | 100                                 | 380    | 23   |
| Cr <sup>3+</sup> | 830  | 630                    | 820                 | 200                            | 10                                  | 46     | 2    |
| Ni <sup>2+</sup> | 380  | 180                    | 370                 | 200                            | 10                                  | 46     | 2    |
| Mn <sup>2+</sup> | 76   | 33                     | 68                  | 43                             | 8                                   | 10     | 1.8  |
| Co <sup>2+</sup> | 27   | 12                     | 25                  | 15                             | 2                                   | 3      | 0.5  |
| Total            | 4630                                       | 2510                   | 4500                | 2120                           | 130                                 | 480    | 30   |

a) Experimental conditions are the same as Table 5.5

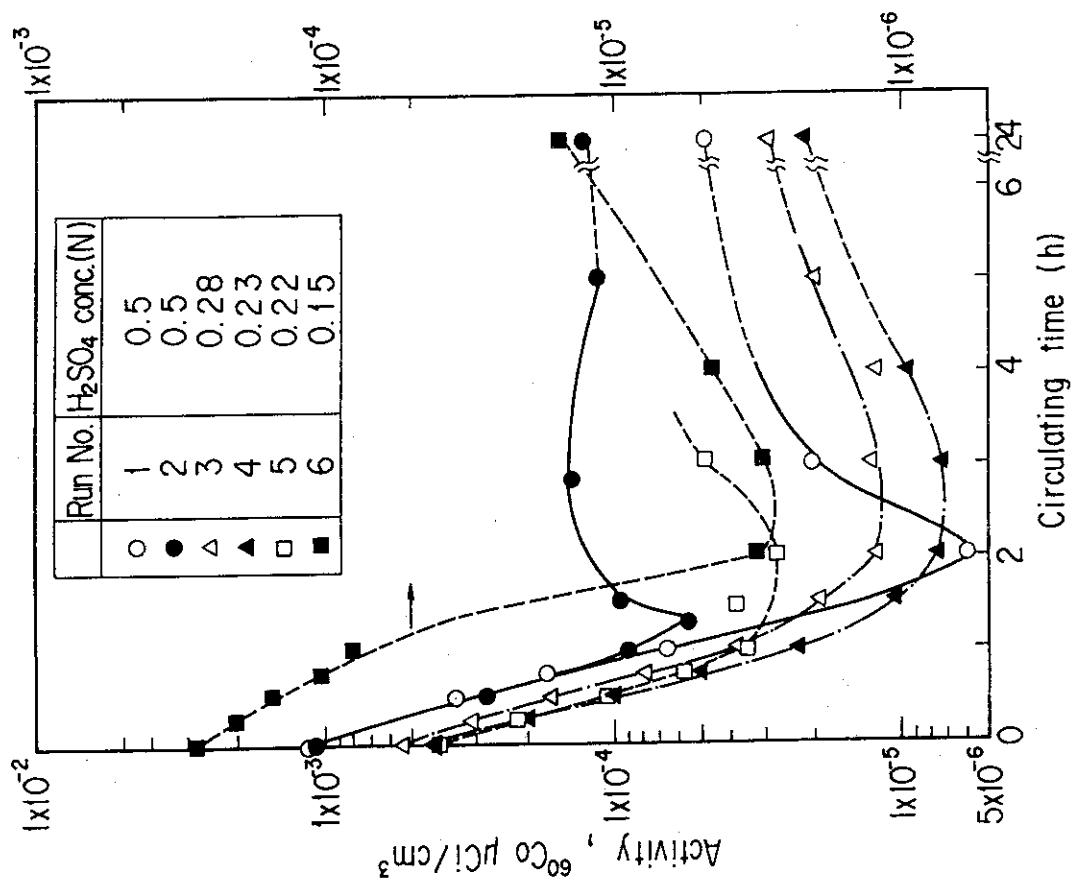


Fig. 5.1 Apparatus for ion exchange test

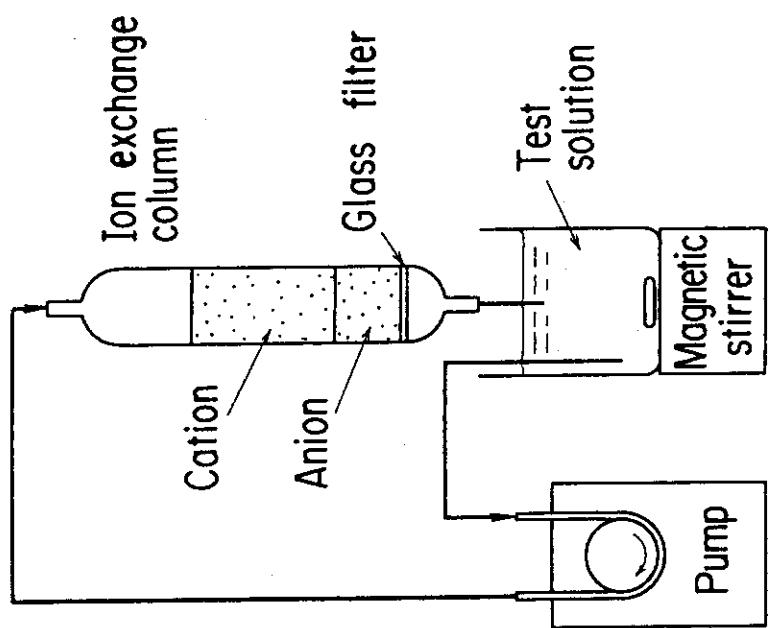


Fig. 5.2 Effect of  $H_2SO_4$  conc. on  $^{60}Co$  recovery from decontamination waste solution by ion-exchange resins

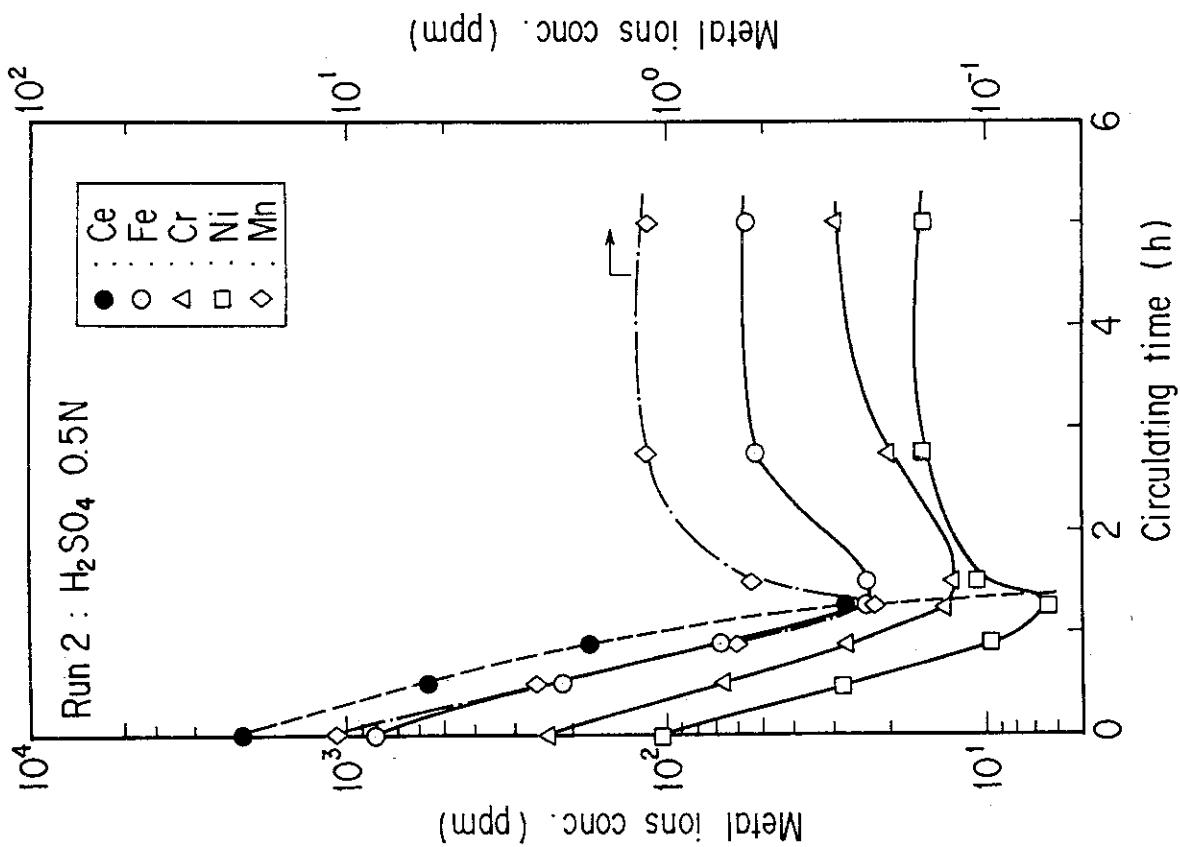


Fig. 5.4 Comparison of metal ions conc. for recovery from decontamination waste solution by ion-exchange resins

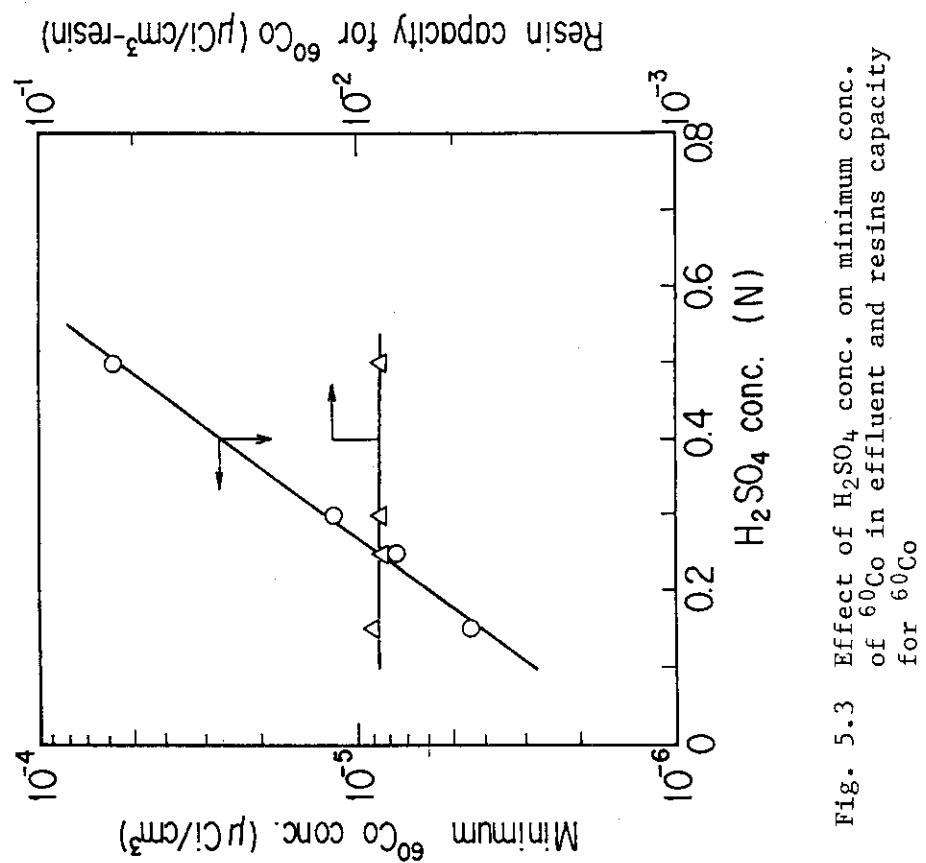


Fig. 5.3 Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. on minimum conc. of  $^{60}\text{Co}$  in effluent and resins capacity for  $^{60}\text{Co}$

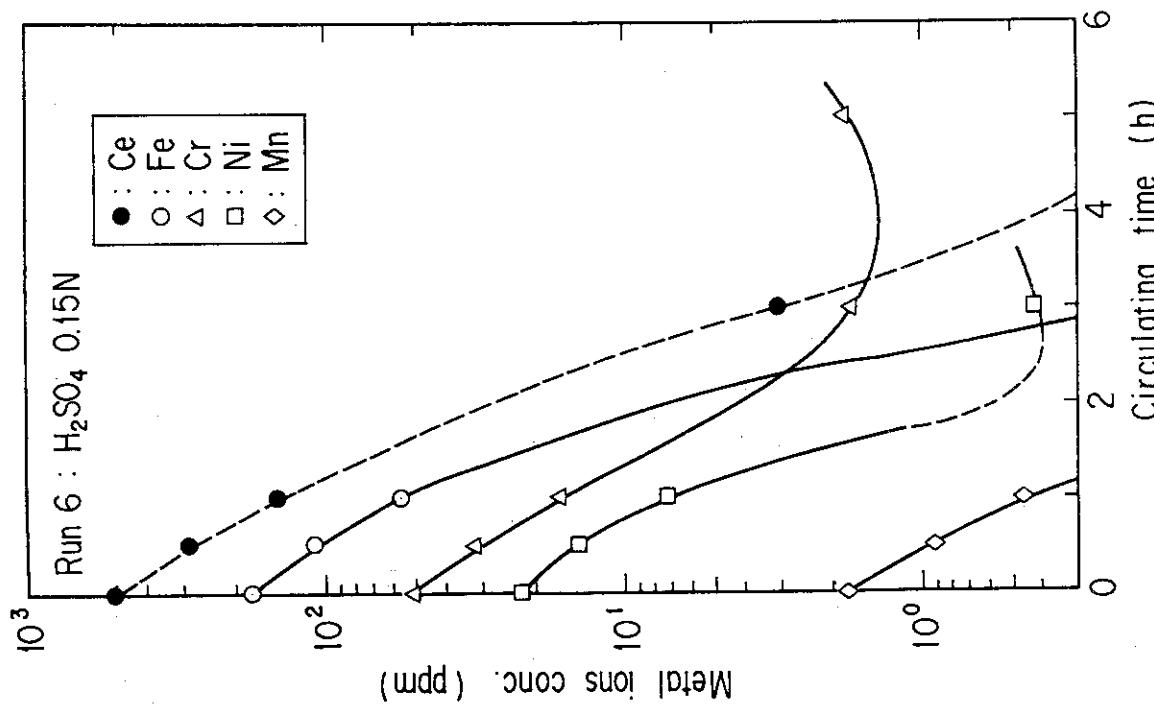


Fig. 5.5 Comparison of metal ions conc. for recovery from decontamination waste solution by ion-exchange resins

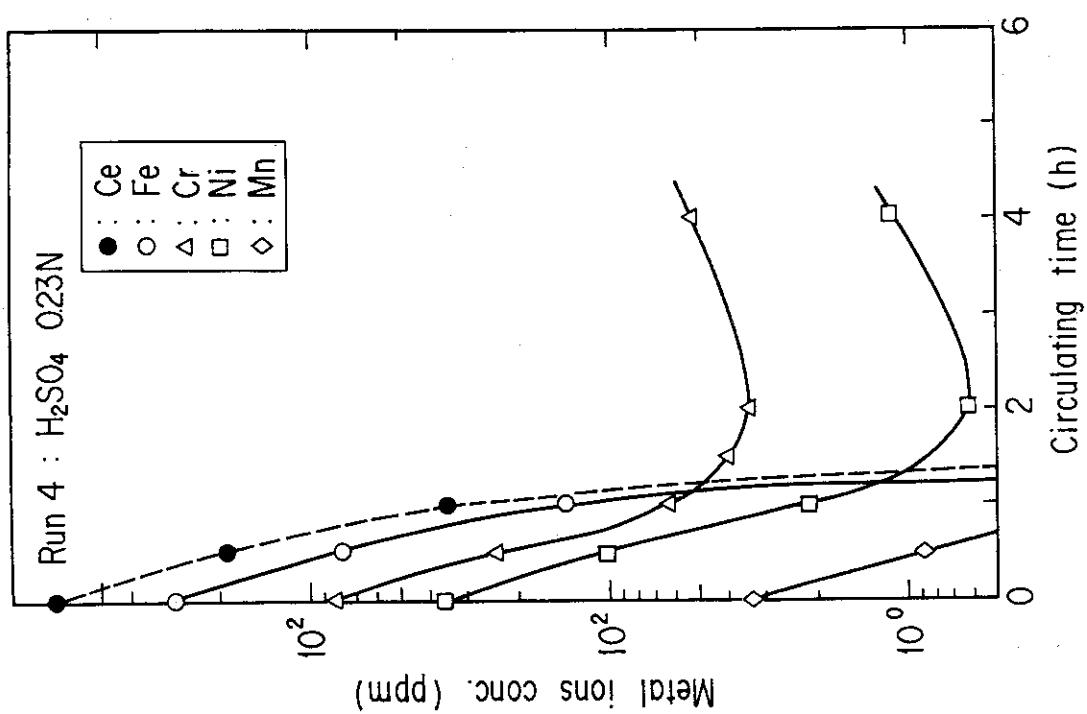


Fig. 5.6 Comparison of metal ions conc. for recovery from decontamination waste solution by ion-exchange resins

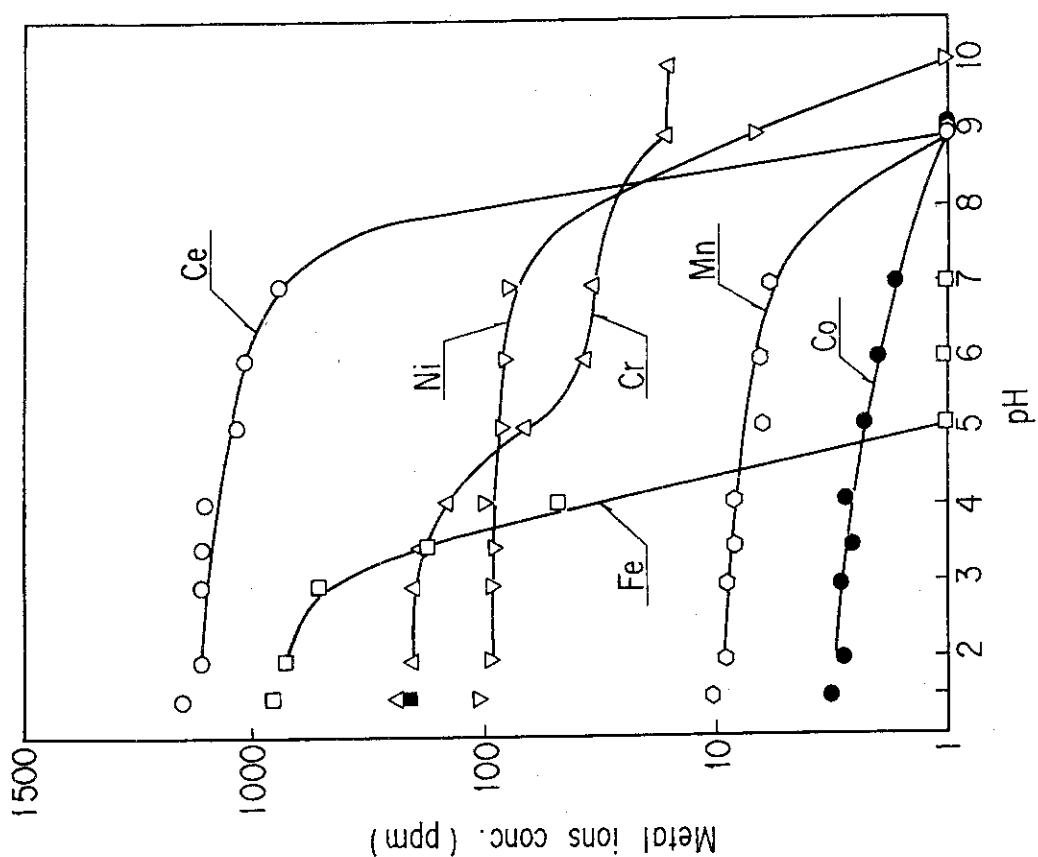


Fig. 5.8 Relation between metal ions conc. in supernatant solution and pH

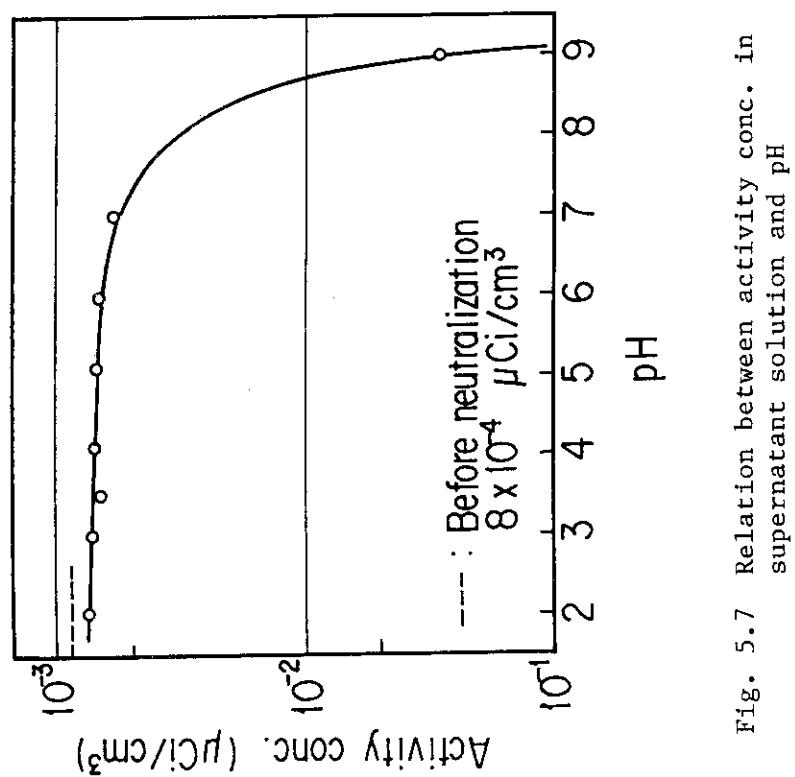


Fig. 5.7 Relation between activity conc. in supernatant solution and pH

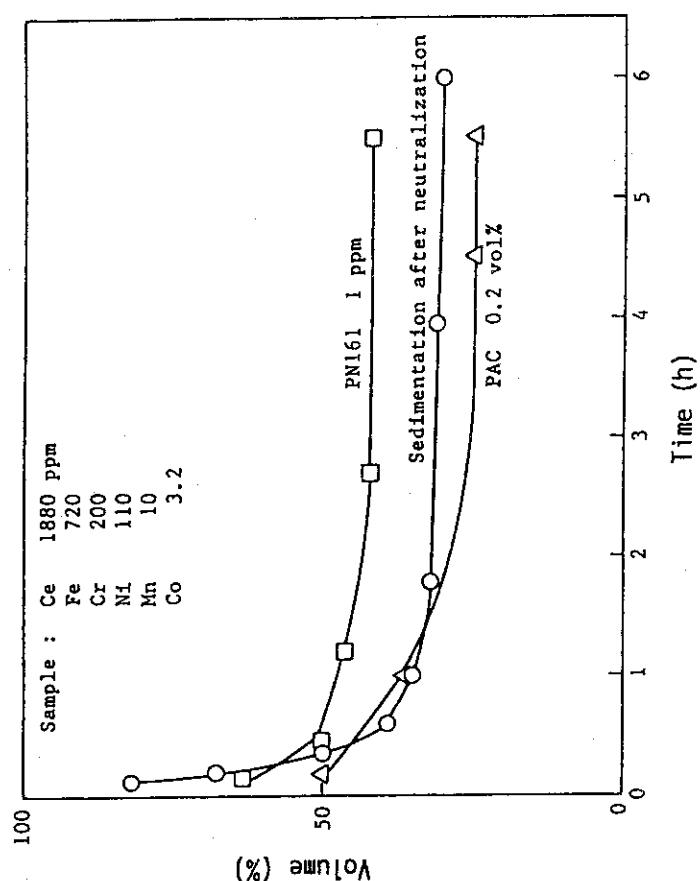


Fig. 5.10 Sedimentation volume of sludge as a function of time

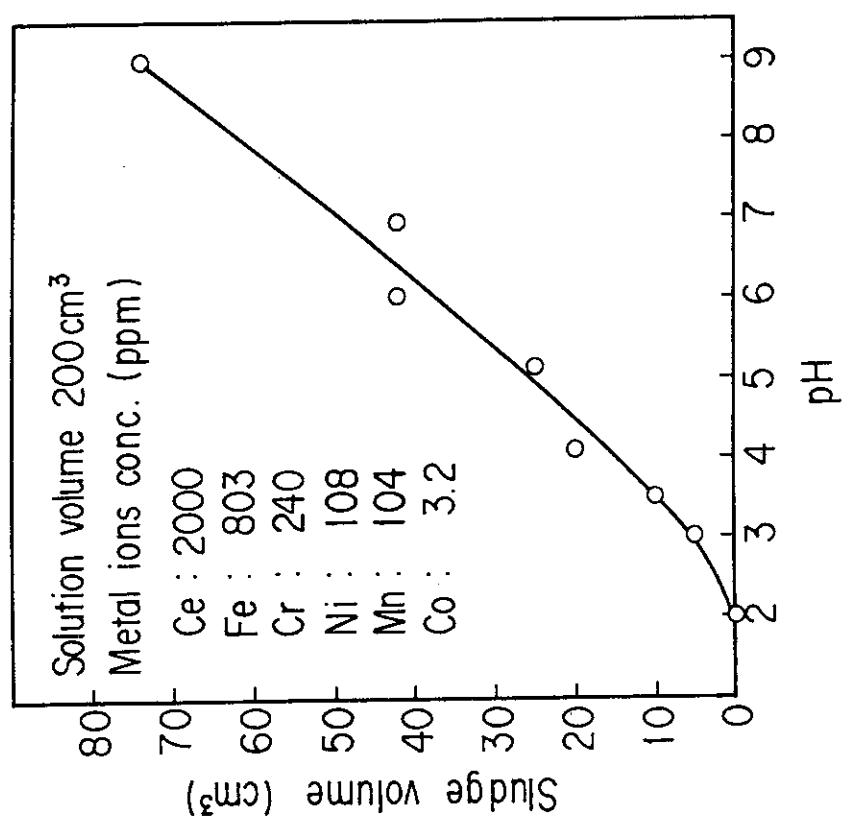


Fig. 5.9 Relation between sludge volume and pH

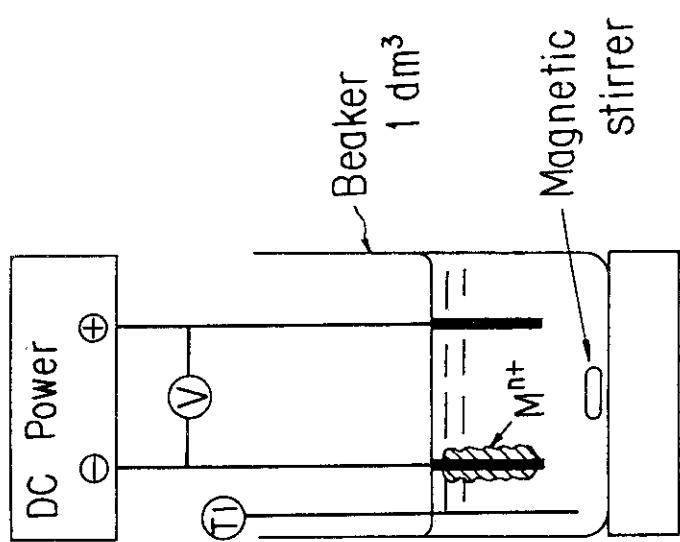


Fig. 5.12 Apparatus for electrodeposition test  
 Anode; Pt(80mesh) 0.11 dm<sup>2</sup>;  
 Cathode; Pt(80mesh) 0.11 dm<sup>2</sup>;  
 Electrode distance: 3 cm;  
 Solution: 0.5 dm<sup>2</sup>

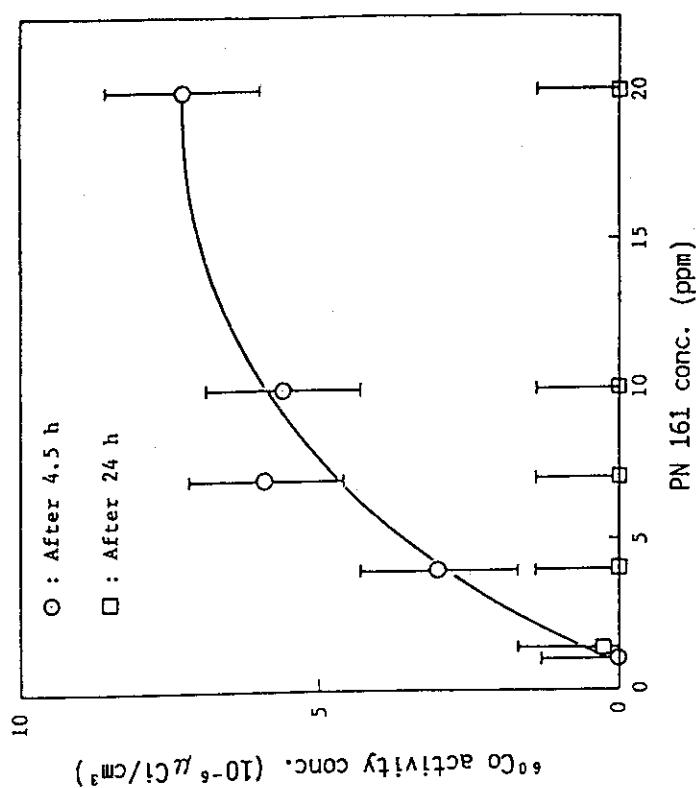


Fig. 5.11 Relation between  $^{60}\text{Co}$  activity in supernatant solution and PN161 concentration

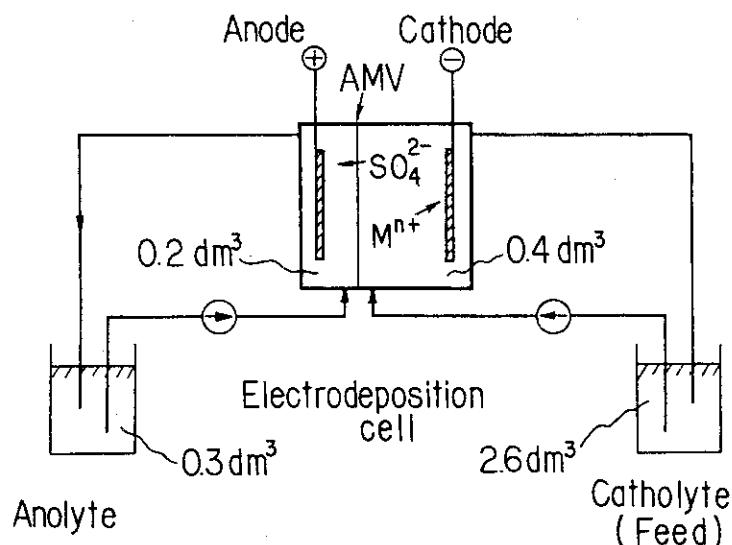
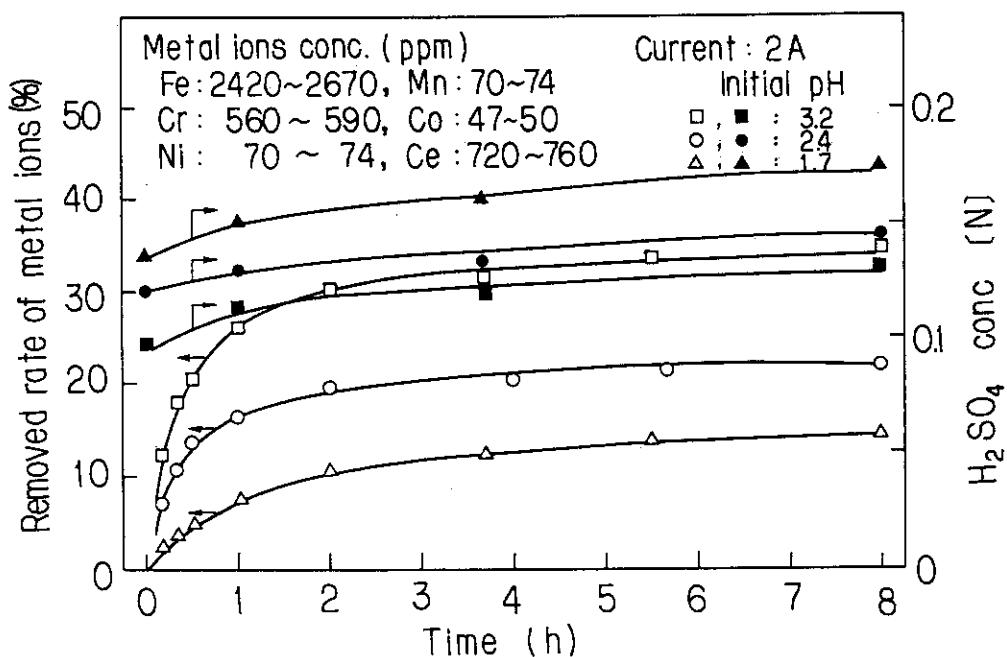


Fig. 5.13 Experimental apparatus for electrodeposition

Anode: Pt(60mesh)  $4 \text{ dm}^2$ ;  
 Cathode: Pt(60mesh)  $0.3 \text{ dm}^2$ ;  
 Catholyte:  $3 \text{ dm}^3$ ; Anolyte:  $0.5 \text{ dm}^3$ ;  
 Selelon AMV:  $1 \text{ dm}^2$

Fig. 5.14 Removed rate of metal ions of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration as a function of time

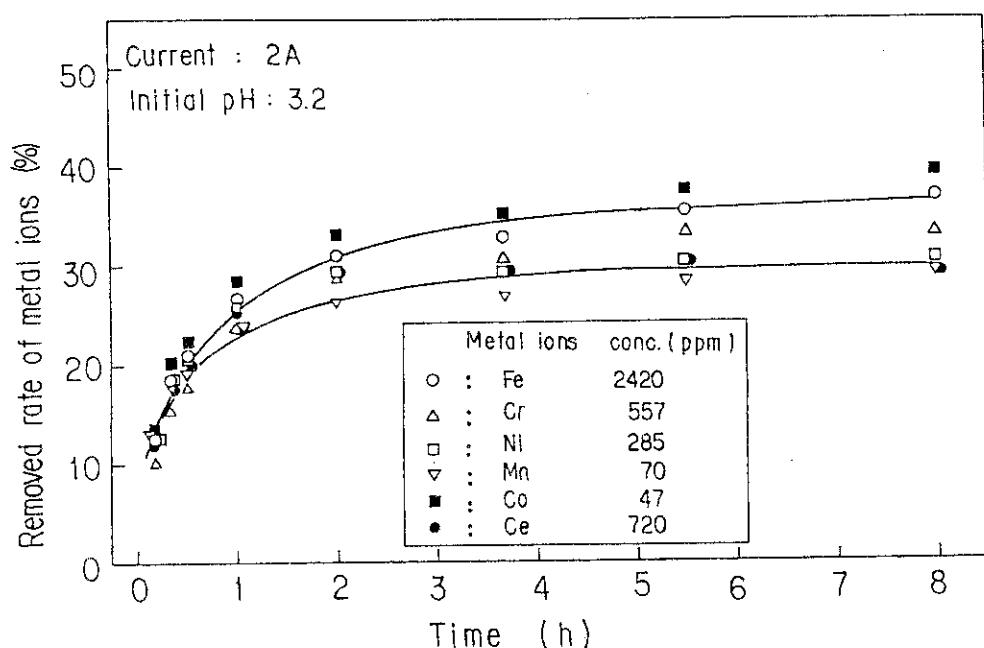


Fig. 5.15 Removed rate of metal ions as a function of time

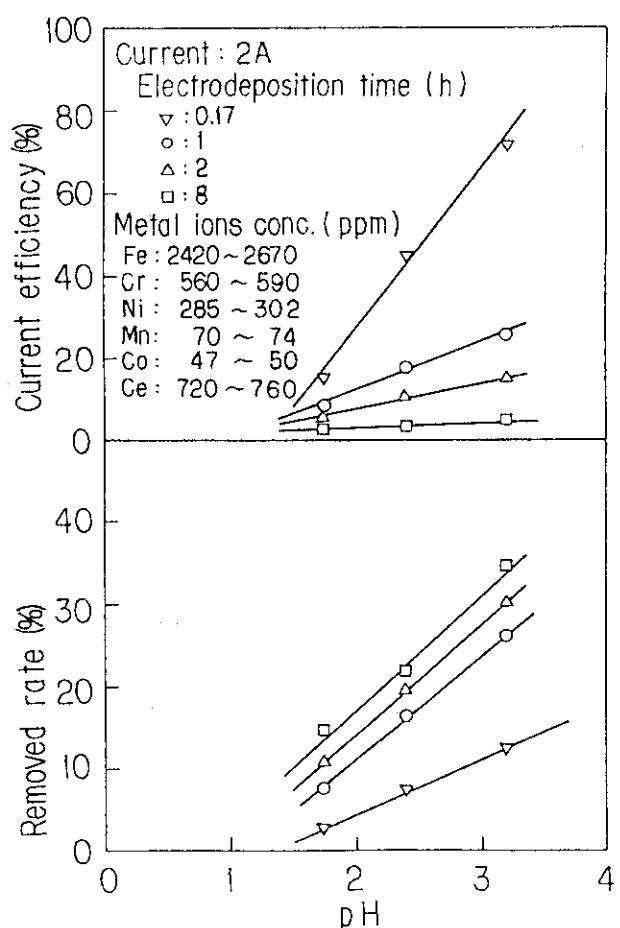


Fig. 5.16 Effect of pH on removed rate and current efficiency of metal ions deposition

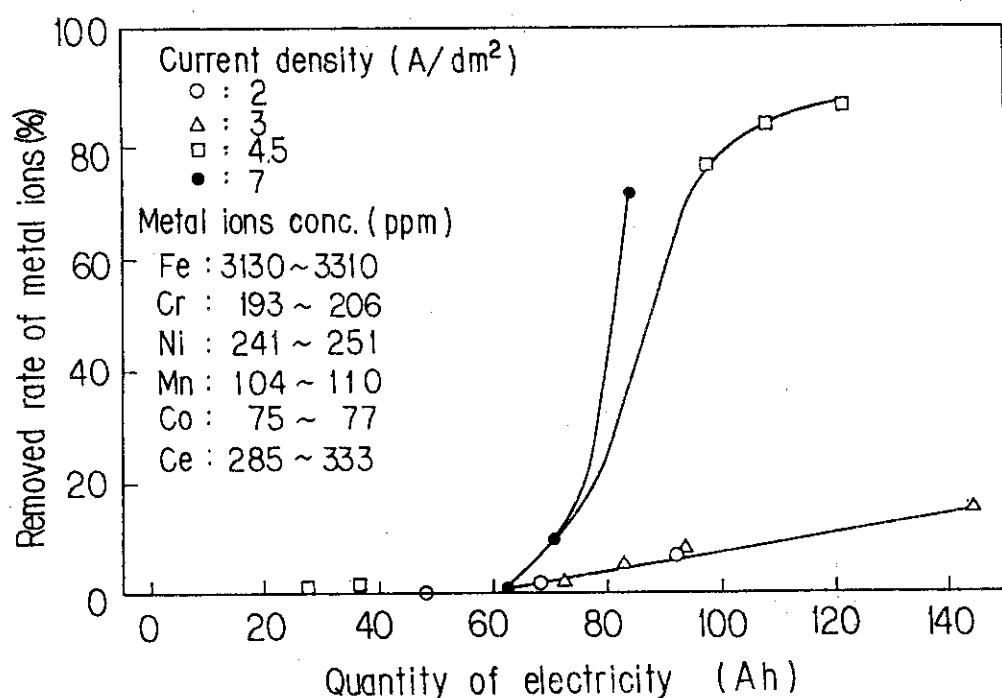


Fig. 5.17 Removed rate of metal ions as a function of quantity of electricity

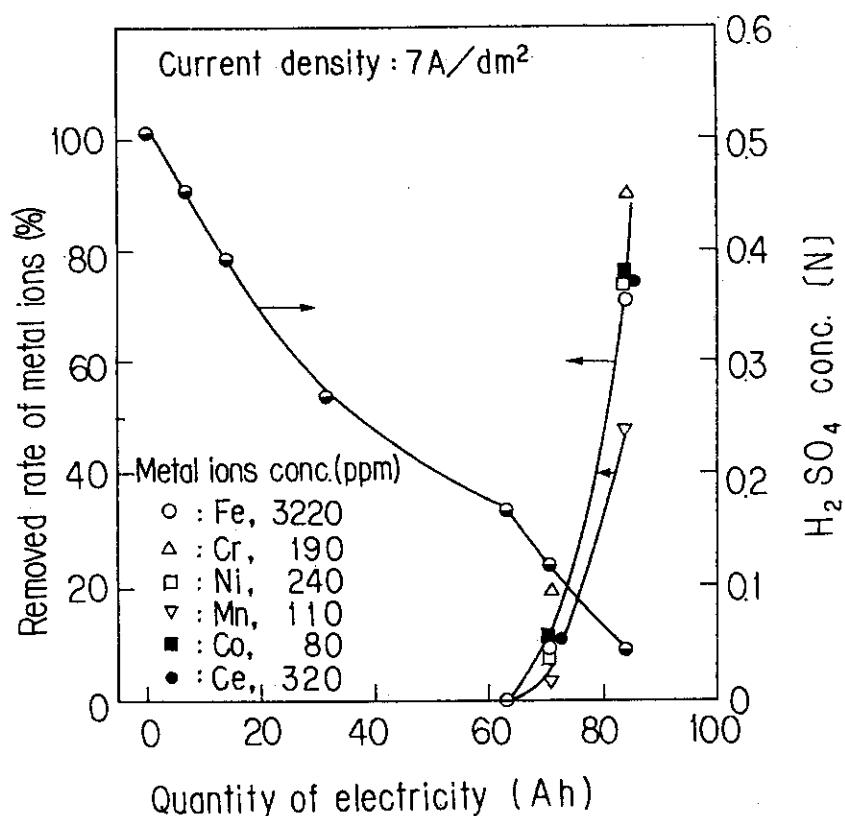


Fig. 5.18 Removed rate of metal ions and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration as a function of quantity of electricity

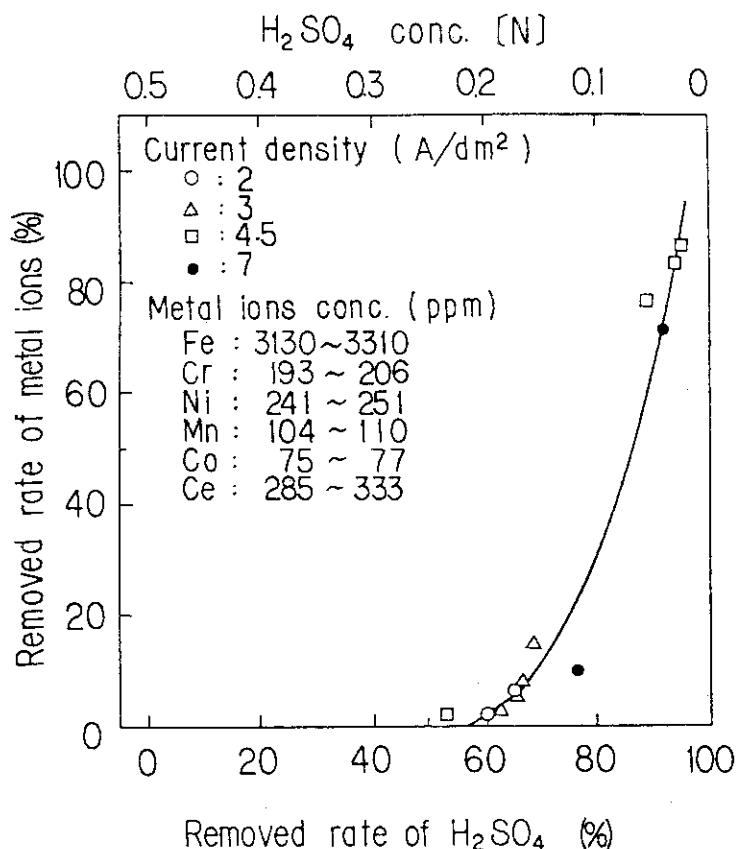


Fig. 5.19 Relation between removed rate of metal ions and removed rate of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.)

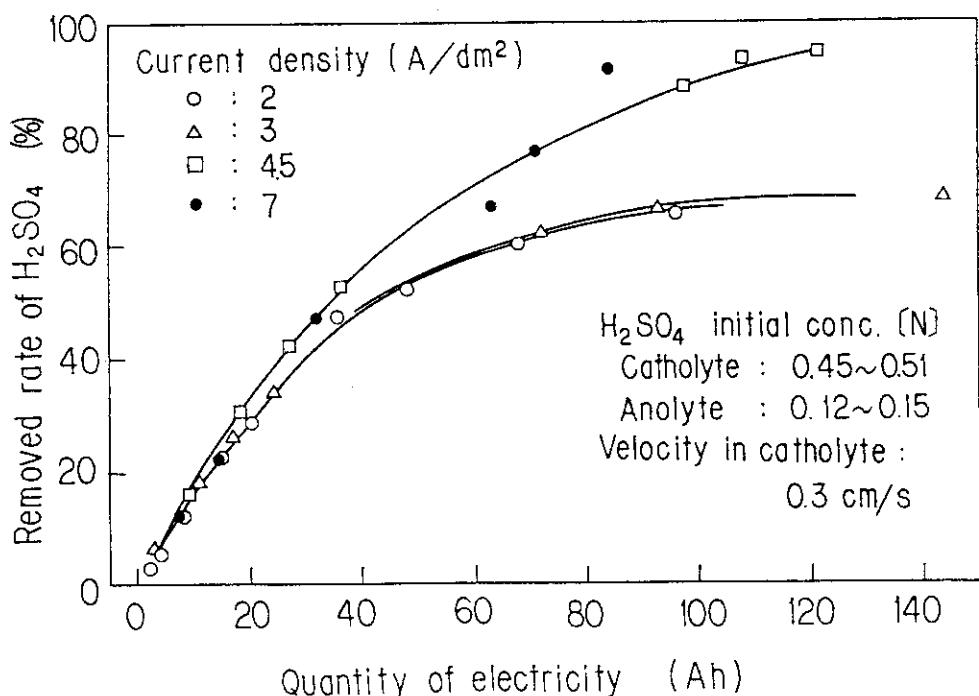


Fig. 5.20 Removed rate of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as a function of quantity of electricity

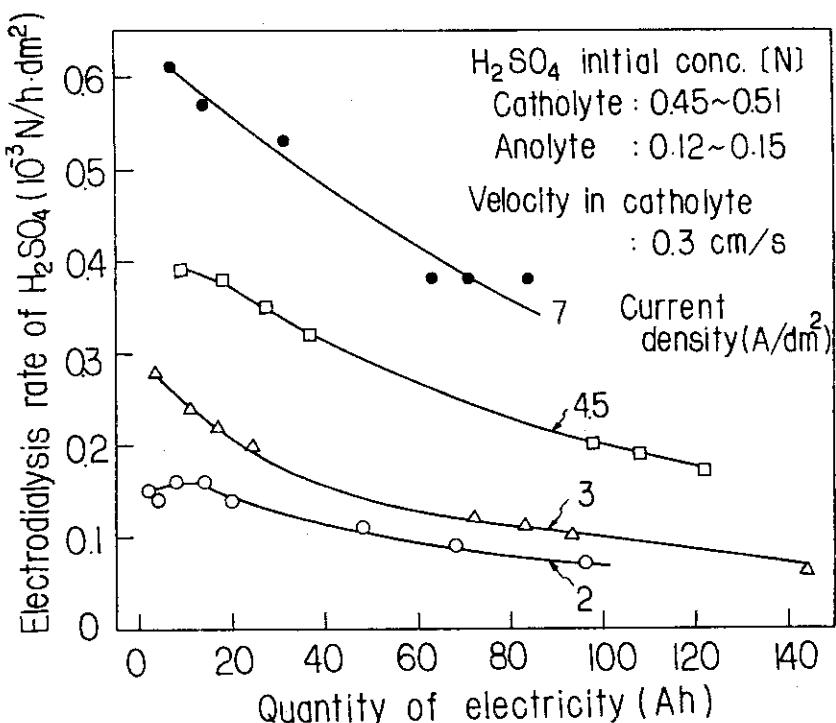


Fig. 5.21 Electrodialysis rate of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as a function of quantity of electricity

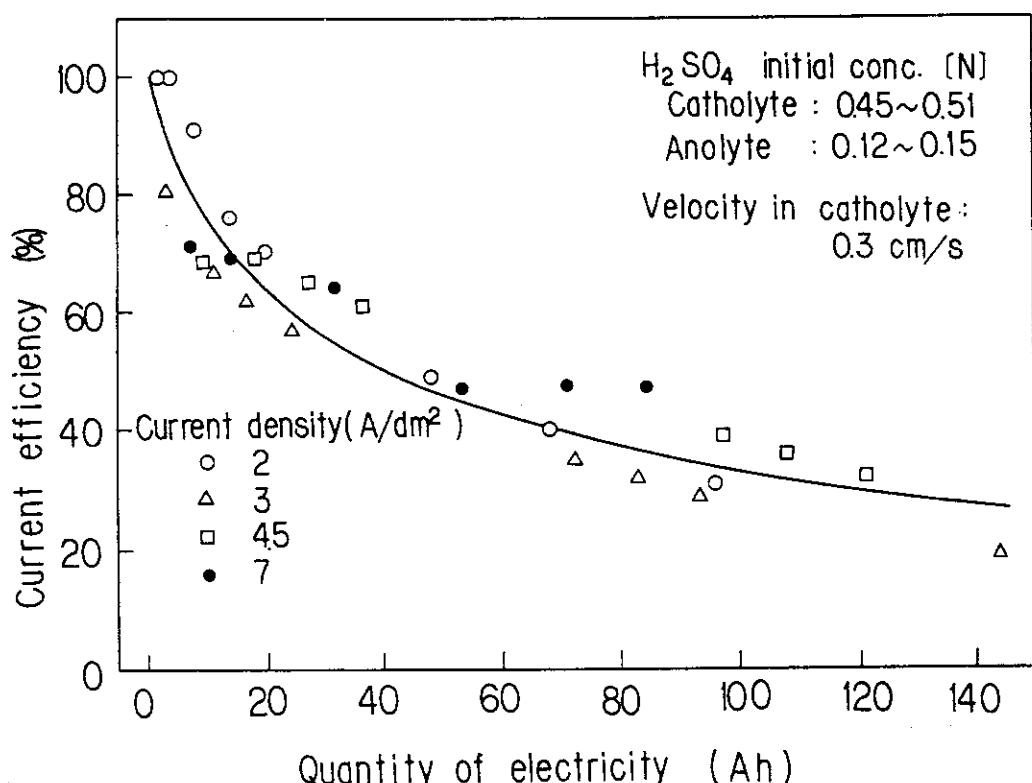


Fig. 5.22 Current efficiency of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrodialysis as a function of quantity of electricity

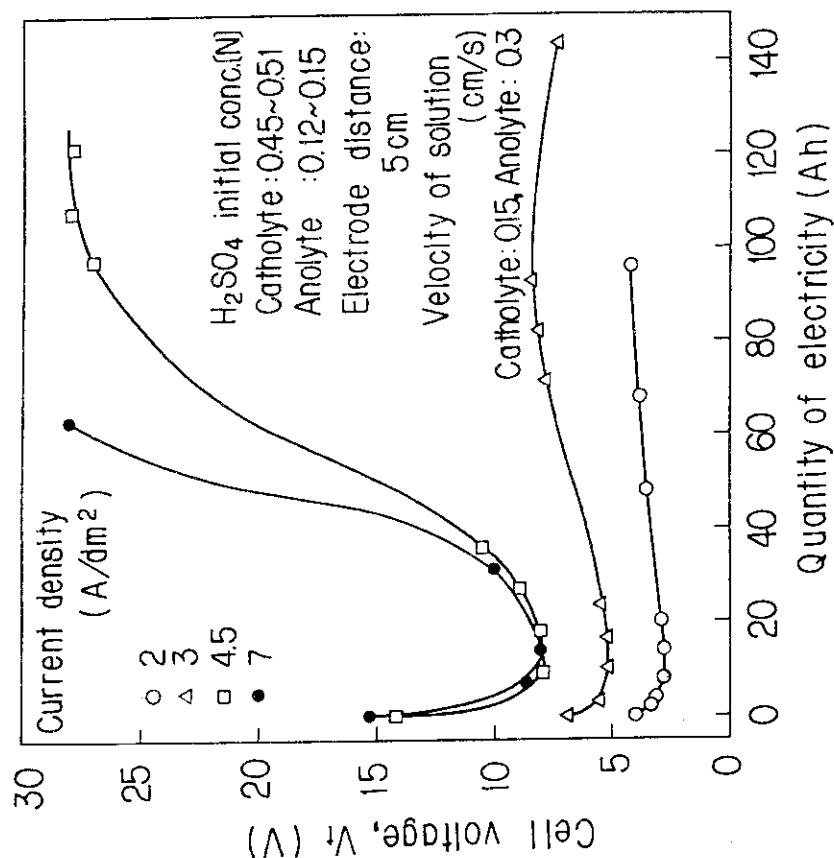


Fig. 5.24 Relation between cell voltage and quantity of electricity (Ah)

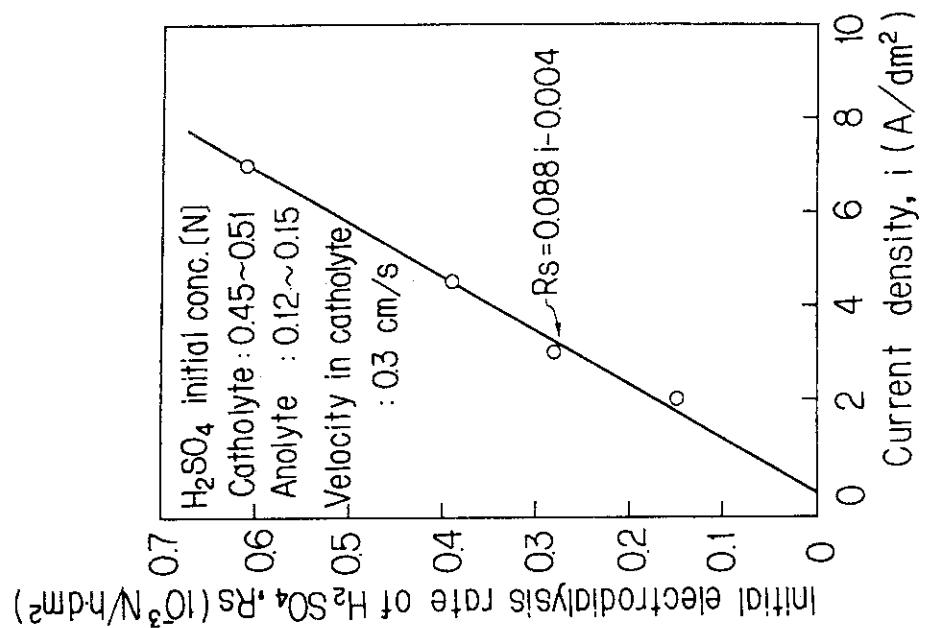


Fig. 5.23 Effect of current density on initial electrodialysis rate of  $H_2SO_4$

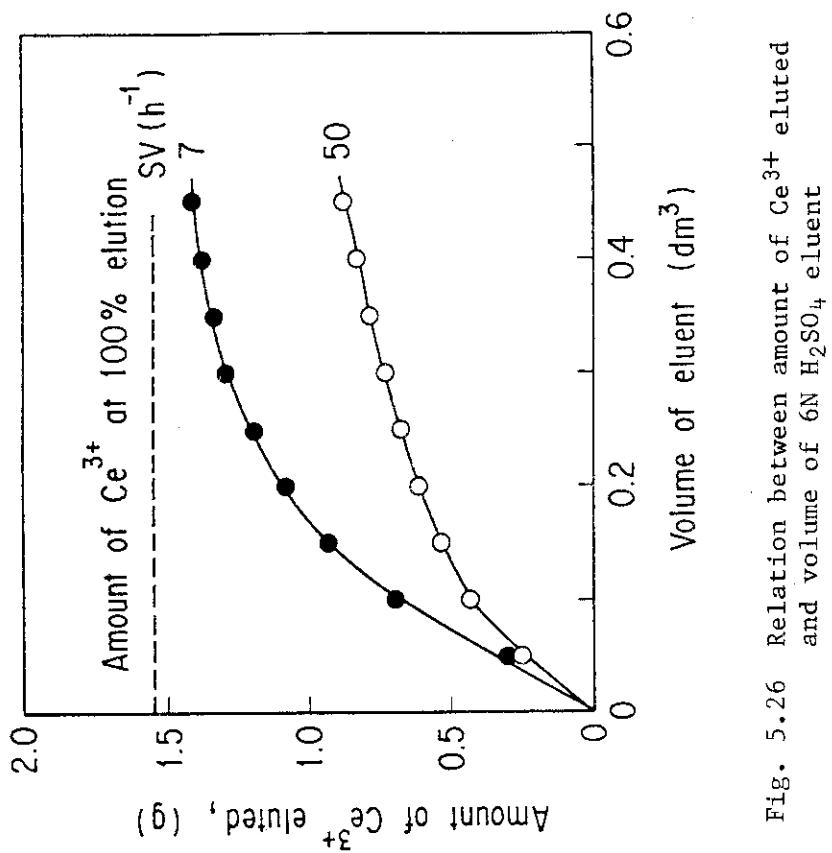


Fig. 5.26 Relation between amount of  $\text{Ce}^{3+}$  eluted and volume of 6N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eluent

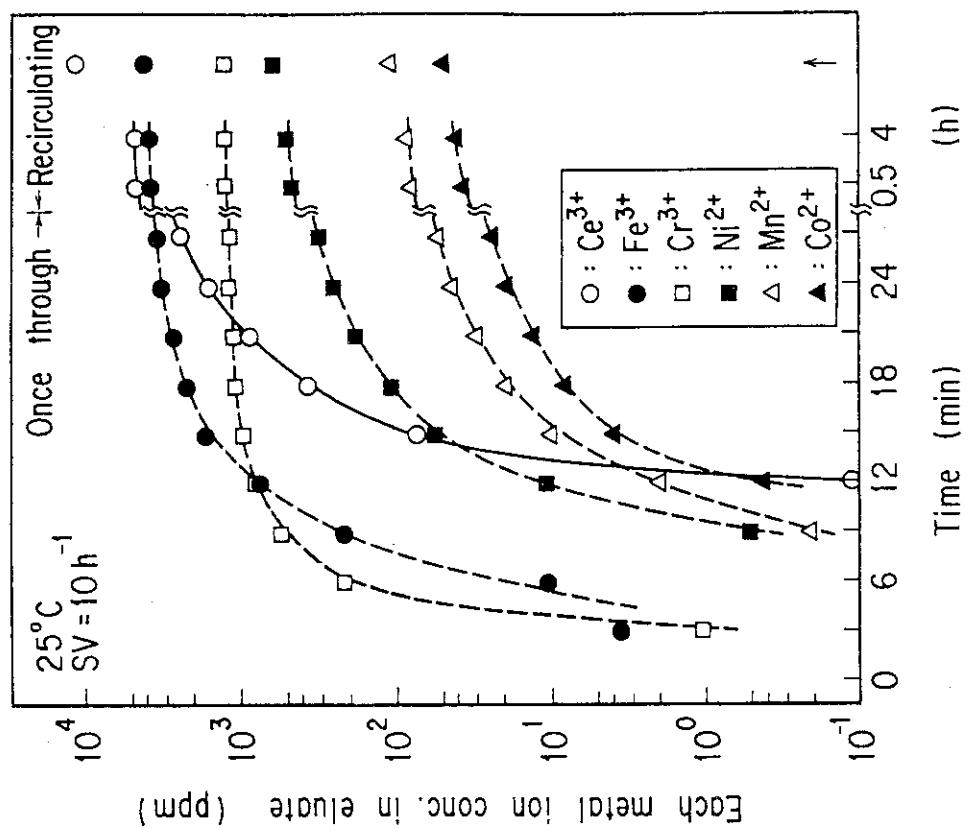


Fig. 5.25 Each metal ion concentration in eluate from cation exchange resin (SKN 1) as a function of elution time

## 6. 拡散透析法による硫酸の回収

解体後機器除染のSC及び硫酸単独廃液を減容化することを目的に、拡散透析法による処理法を検討した。硫酸の回収実験は、全て模擬廃液を用いて行った。先ず、硫酸単独溶液、次に硫酸+金属イオン、更に硫酸+金属イオン+Ce<sup>3+</sup>溶液を用いて、硫酸の回収率と透析速度、及び金属イオンの透過率を測定した。測定結果と計算値との比較検討を行い、ネオセプタAFNの基本的性能の評価を行った。

なお、本実験ではコールドのCo<sup>2+</sup>溶液のみによる試験を行った。<sup>60</sup>Co添加溶液については、電気透析の場合にコールドとホットによる比較試験を行っており、差異のないことを確認している。拡散透析槽の処理能力、廃棄物発生量の低減効果等の予測結果は第8章に記した。

### 6. 1 実験方法

#### 6. 1. 1 試薬及び模擬廃液

##### (1) 試薬及び模擬廃液の調整

模擬廃液は全て和光純薬工業(株)製の特級試薬をそのまま用いて調整した。Fe, Cr, Ni, Mn, Co, Ce各硫酸塩の化学式、式量、金属含有率等はまとめてTable 4.1に示した。水はミリポアリミッテド製の純水製造装置(MILLI-Q)で製造した0.1μS/cm以下のイオン交換水(以下、水と呼ぶ)を使用した。

模擬廃液1dm<sup>3</sup>の調整に必要な試薬量、濃度、組成をまとめてTable 6.1に示す。(a)はSUS304組成の模擬廃液を調整する場合の計算値であり、ほぼこの組成に調整した。(b)はCe<sup>3+</sup>溶液の場合を示す。

実際の調整にあたっては、各金属塩をそれぞれ溶解した後、所定濃度・組成になるよう混合してから、濃度を確認して模擬廃液に供した。Ni, Mn, Co塩は容易に溶解したが、Fe, Cr塩、特にCr塩は溶解しにくいため、2~3日放置し十分溶解した後に使用した。

##### (2) 模擬廃液の安定性

拡散透析により硫酸を一部除去した場合、硫酸濃度の低下に伴い金属イオンが析出する恐れがある。析出の可能性のない範囲で透析実験を行う必要があるため、模擬廃液の安定性を検討した。

実験に用いた2種類の模擬廃液の原液(WS.1とWS.2)をTable 6.2に示す。これらの原液を用いて、水及び硫酸の添加により種々の硫酸及び金属イオン濃度の溶液を調整し、試験管に10cm<sup>3</sup>採取して5~300時間放置後の析出状況を目視観察した。模擬廃液の安定領域と不安定領域について、金属イオン濃度(Ce<sup>3+</sup>は除く)と硫酸濃度の関係にまとめた結果をFig.6.1に示す。図中、MはCe<sup>3+</sup>無添加、M-CeはCe<sup>3+</sup>を0.12M含む溶液である。●、▲印は、Ce<sup>3+</sup>無添加で析出が観察された場合である。Ce<sup>3+</sup>の有無に係わらず金属イオン濃度1×10<sup>4</sup>ppmにおいても、硫酸濃度0.1M以上では安定であり、析出が起こらないことを確認した。

### 6. 1. 2 分析方法

#### (1) 硫酸濃度の測定

中和滴定による酸濃度の測定では、硫酸溶液中に多量の金属イオンが溶解している場合には、当量点をpH7付近にとると誤差が大きくなる。このためにpH-滴定曲線からの硫酸濃度定量法を検討した。

pH滴定は京都電子工業製の自動滴定装置を使用し、X-YレコーダにpH-滴定曲線を記録した。測定試料溶液はTable 6.3に示す2種類を用いた。①と③、②と④は同一試料である。いずれもWS.1原液を10倍希釈したもので、金属イオン濃度は $5 \times 10^3$  ppmである。

Fig. 6.2に4種類のpH-滴定曲線を示す。①、②は0.5N NaOH、③、④は0.1N NaOH溶液で滴定した場合である。濃度の低い0.1N NaOHで滴定した場合(③と④)に、pH4.5及びpH8.5付近の二箇所に変曲点が見られる。低pH側の第1変曲点が酸に対応する当量点である。高pH側の第2変曲点は金属イオンが水酸化物を生成するのに消費されるNaOH量も含まれている。一方、0.5N NaOHで滴定した①と②では横軸が圧縮されているために変曲点は明瞭に出現しない。

Fig. 6.3にはWS.1原液を水で希釈し、試料中の金属イオン濃度と硫酸濃度を減少させていった場合のpH-滴定曲線を示す。金属イオン濃度が減少するにつれてNaOH滴定量に対するpHの立ち上がりが鋭くなっていることが分かる。

Fig. 6.4には各金属イオン単独溶液のpH-滴定曲線を示す。 $Ce^{3+}$ の場合 $2.32 \times 10^4$  ppmと高濃度のため第2変曲点が見られるが、他の金属イオン濃度は $1 \times 10^4$  ppm以下そのため第2変曲点は明瞭には観測されなかった。

以上の試験結果から、金属イオン濃度の高い模擬廃液中の酸濃度は第1変曲点のpH4.5付近を当量点として求めた。 $Ce^{3+}$ を含まない模擬廃液で金属イオン濃度が $5 \times 10^3$  ppm以下の場合にはpH7付近を当量点にしても、硫酸濃度の測定誤差は無視できる。

#### (2) 金属イオン濃度の測定

金属イオン濃度は、島津製作所製のICPを用いて測定した。各金属組成は関東化学(株)製の原子吸光分析用の標準溶液(1000ppm)を用いて、0.36M塩酸で希釈混合(硫酸溶液で希釈すると析出するために塩酸を使用)し、ICP測定用標準溶液に調整した。検量線作成に使用したICP測定用標準溶液の組成をTable 6.4に示す。

Fig. 6.5にICP測定時における金属イオン濃度に及ぼす硫酸濃度の影響を示す。測定試料溶液はTable 6.4に示す標準溶液に水及び硫酸を添加し5倍に希釈調整したものである。金属イオン濃度の値は硫酸濃度の増加とともに減少する。この結果からサンプリング溶液中の硫酸濃度は0.5M以下に希釈して測定することが望ましい。

実際の測定試料は水で5~10倍希釈して測定に供しており、硫酸濃度は0.1~0.2 M程度であり、硫酸濃度の影響は無視できる。

### 6. 1. 3 実験条件

#### (1) 拡散透析槽試験装置

試験装置の概略をFig. 6.6に示す。送液にはマスターフレックスポンプを、ポンプヘッ

ドには Cole Parmer 製の MODEL 7014-20 及びタイゴンチューブ 6408-43 を用いた。模擬廃液等を入れる容器は、標準として  $1 \text{ dm}^3$  のメスシリンダーを用いた。コックにはテフロン及びポリプロピレン製のものを使用した。拡散透析槽は徳山ソーダ製の TSD-2-20 であり、イオン交換膜には強塩基性陰イオン交換膜であるネオセプタ AFN を使用した。有効膜面積は  $0.02 \text{ m}^2$  /1枚であり、全体の膜面積は  $0.4 \text{ m}^2$  である。

イオン交換膜を介して、模擬廃液（以下原液と呼ぶ）は拡散透析槽の下から上へ、水は上から下へ流し、透析槽内における原液側と回収酸側の硫酸濃度の差が大きくなるようにして、硫酸の回収率が高まるようにした。

## （2）実験条件及び手順

### i) 標準実験条件

Table 6.5 に模擬廃液組成、流量比、液流速等の拡散透析実験の範囲及び標準条件をまとめて示す。標準条件は、流量比（水供給量／原液供給量） $K=1$ 、液流速  $Q'=0.4 \text{ dm}^3/\text{h}$ （処理速度  $Q=1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ）とした。

### ii) 操作手順

Fig. 6.6 を用いて以下に実験の操作手順を記す。原液、水をそれぞれのメスシリンダーに入れ、ポンプを起動し拡散透析槽（以下セルと呼ぶ）内へ同時に注入した。原液は下側から注入するため空気の混入は起こらないので、コック C1 から原液がオーバーフローしたことを確認した後、一旦ポンプ P1 を停止した。

水の場合、最初に上から注入するとガス抜きがうまく行かず、セル内に空気が入り膜面での液の接触面積が小さくなるために硫酸の回収率が低下してしまう。このため、三方コックを利用し最初の充填は下方から注入するようにした。セル内容量はどちらも  $0.18 \text{ dm}^3$  である。水がコック C2 からオーバーフローしてきたら、セル内のガス抜きを行うためにポンプ P2 のスピードを上げた後、ポンプを一旦停止した。約 5 分後に原液と水、両方のポンプを同時に起動させて試験を開始し、ストップウォッチで時間を測定した。

試験時間は標準条件 ( $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.4 \text{ dm}^3/\text{h}$ )において、約 2 時間とした。最初のサンプリングはスタートしてから 5 分後に行い、以降 15 分間隔で行った。1 回のサンプリング量は、回収酸側は約  $10 \text{ cm}^3$ 、廃液側は約  $5 \text{ cm}^3$  とした。この時の原液、水、回収酸、廃液、それぞれのメスシリンダーの目盛りを読み取り、液量の変化を記録した。

試験終了後、回収酸、廃液側のメスシリンダー内にそれぞれ攪拌子を入れスターラーで攪拌した後、全体の平均濃度を測定するためにサンプリングをした。更に、セル内の原液を抜き取った後、洗浄するために  $1\text{M}$  の硫酸溶液約  $0.4 \text{ dm}^3$  を注入した。回収酸側の溶液はセル内に入れたままにしておいた。これら両溶液は次の試験開始前に抜取った。

## 6. 1. 4 データの解析方法

データシートを作成し、実験条件、サンプリング時間及び液量、原液及び水供給量、回収酸流出液及び酸廃液の経時変化等を記録した。回収酸中の硫酸濃度と金属イオン濃度を測定し、酸回収率、金属イオン透過率を求めた。

透析性能の計算は下記の式を用いて行った。

$$i) \text{処理速度} : Q (\text{dm}^3/\text{hr} \cdot \text{m}^2) = V / (t \times 0.02 \times \text{膜枚数}) = 2.5V/t \quad (6.1)$$

$$ii) \text{流量比} : K = v / V \quad (6.2)$$

$$iii) \text{硫酸の回収率} : \eta_s (\%) = (C_{d,s} V' / C_{f,s} V) \times 100 \quad (6.3)$$

$$iv) \text{金属イオンの透過率} (\%) : \eta_m = (C_{d,m} V' / C_{f,m} V) \times 100 \quad (6.4)$$

$$v) \text{硫酸の透析速度} : R (\text{mol/m}^2 \text{h}) = 2.5 \eta_s C_{f,s} V / 100t = 2.5 C_{d,s} V' / t \quad (6.5)$$

拡散透析試験(6, 8章)における記号の定義は以下のとおりである。

|           |                                     |           |                                      |
|-----------|-------------------------------------|-----------|--------------------------------------|
| $t$       | : 透析時間, h                           | $V'$      | : 廃液流出量, $\text{dm}^3$               |
| $V$       | : 原液供給量, $\text{dm}^3$              | $V'$      | : 回収酸流出量, $\text{dm}^3$              |
| $V$       | : 水供給量, $\text{dm}^3$               | $C_{f,m}$ | : 原液中の金属イオン濃度, ppm                   |
| $C_{f,s}$ | : 原液中の硫酸濃度, M                       | $C_{d,m}$ | : 回収酸中の金属イオン濃度, ppm                  |
| $C_{d,s}$ | : 回収酸中の硫酸濃度, M                      | $C_{o,m}$ | : 透析液中の金属イオン濃度, ppm                  |
| $C_{o,s}$ | : 透析液中の硫酸濃度, M                      | $C_{d,c}$ | : 回収酸中の $\text{Ce}^{3+}$ 濃度, M (ppm) |
| $C_{f,c}$ | : 原液中の $\text{Ce}^{3+}$ 濃度, M (ppm) |           |                                      |

## 6.2 拡散透析法の原理及びマスバランス<sup>27)</sup>

Fig. 6.7 に拡散透析法の原理を示す。陰イオン交換膜を隔膜として酸(硫酸)と塩(金属イオン)を含有した原液は、透析室を下部から上部方向へ流れ、酸廃液(透析液)として槽外へ出る。一方、水は拡散室を上部から下部方向へ流れ、回収酸液(拡散液)として出てくる。原液と水が、透析槽内で陰イオン交換膜を介して向流に接している間に、酸が原液側から水側へと移動するが金属イオンはほとんど移動しない。このように酸濃度は透析室側では上部にいくほど低下し、拡散室側では下部にいくほど高くなる。

Fig. 6.7において酸及び金属イオンの移動量は通常次式で表される:

$$W = U \cdot A \cdot \Delta C \quad (6.6)$$

$W$  : 酸または金属イオンの移動量, mol/h

$U$  : 総括透析係数,  $\text{mol}/\text{h} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dm}^3/\text{mol}$

$A$  : 有効膜面積,  $\text{m}^2$

$\Delta C$  : 膜の両側の酸または金属イオンの濃度差,  $\text{mol}/\text{dm}^3$

ここで  $\Delta C$  は次式で示される:

$$\Delta C = (C_f - C_d + C_o) / \ln[(C_f - C_d)/C_o] \quad (6.7)$$

各記号の定義は6.1項と同一である。添字の d は回収酸、o は廃液、f は原液を表す。

$C_d$  : 回収酸液中の酸( $C_{d,s}$ ) または金属イオン濃度( $C_{d,m}$ ),  $\text{mol}/\text{dm}^3$

$C_o$  : 廃液中の酸( $C_{o,s}$ ) または金属イオン濃度( $C_{o,m}$ ),  $\text{mol}/\text{dm}^3$

$Q_f'$  : 原液流入量,  $\text{dm}^3/\text{h}$

$Q_d'$  : 回収酸液流出量,  $\text{dm}^3/\text{h}$

総括透析係数  $U$  は、酸や金属イオンの透過性を示す値でそれぞれ酸や金属イオンの種類により異なる。 $U_m/U_s$  は分離係数と呼ばれ、分離のされ易さの目安となる。また、 $W/A$  は  $\text{mol}/\text{m}^2 \text{h}$  の単位で透析速度を示す。

透析中の浸透水や透析係数の変化を無視し、酸の回収率 ( $\eta_s$ ) または金属イオンの漏洩率（透過率、 $\eta_m$ ）を  $\eta$  とすれば物質収支より次式が成立する：

$$\eta = C_d Q_d' / C_f Q_f' \quad (6.8)$$

また、回収酸濃度（漏洩した金属イオン濃度）、廃液酸濃度（金属イオン濃度）は次式で示される：

$$C_d = Q_f' \eta C_f / Q_d' \quad (6.9)$$

$$C_o = (1 - \eta) C_f \quad (6.10)$$

実用的な透析条件は、原液と水の供給量がほぼ等しいときである。即ち、 $Q_f' = Q_d' = Q'$ 、  
 $\Delta C = (C_f - C_d + C_o)/2$ 、 $U \cdot A \cdot \Delta C = C_d Q'$ 、 $C_f - C_d = C_o$  とすると、 $\eta$  は次式で表される：

$$\eta = -Q' / (UA + Q') + 1 \quad (6.11)$$

### 6. 3 実験結果及び考察

#### 6. 3. 1 予備試験による条件設定

##### (1) 試験開始時間の選定

拡散透析槽に模擬廃液と水を満たした後、送液を開始して回収酸中の硫酸及び金属イオン濃度の経時変化を測定し、硫酸の回収率（透析速度）及び金属イオンの透過率を求めた。試験液充填後送液開始までの放置時間によりどの程度影響を受けるか確認試験を行った結果、1～60分放置してもほとんど影響は無かった。以下の試験では標準として充填5分後に試験を開始した。

##### (2) 試験時間の選定

回収酸中の硫酸及び金属イオンが一定濃度に到達するまでどの程度の時間を要するか確認するために試験を行った。回収酸中の硫酸及び金属イオン濃度の経時変化の一例をそれぞれFig. 6.8 (a) 及びFig. 6.8 (b) に示す。図中、Mは硫酸中に金属イオン ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) を、M-Ceは上記金属イオンに  $Ce^{3+}$  を添加した模擬廃液を示す。硫酸濃度は30～60分、金属イオン濃度は60分程度ではほぼ一定濃度に到達した。この結果から、透析試験時間は標準として120分を選定した。

#### 6. 3. 2 硫酸の回収率（透析速度）

模擬廃液として硫酸単独溶液と金属イオン混合系溶液を用いて試験を行った。廃棄物発生量の計算予測には硫酸の回収率(%)で表示する方が便利でなので、ここでは主として回収率で表す。一般的には透析速度 ( $mol/m^2 h$ ) 及び処理速度 ( $dm^3/m^2 h$ ) で表示されるため両方を併記した。Fig. 6.10～Fig. 6.12に示す実測値と計算値の比較検討結果については6.4で述べる。

##### (1) 硫酸単独溶液の場合

模擬廃液（以下原液と呼ぶ）として硫酸単独溶液を用いて、硫酸の回収率（透析速度）に及ぼす原液中の硫酸濃度、液流速（処理速度）、流量比等の影響を検討した。実験結果

をまとめてTable 6.6 に示す.

### i) 硫酸濃度の影響

Fig.6.9 に回収率と原液中の硫酸濃度の関係を示す. 液流速  $0.2 \sim 0.4 \text{dm}^3/\text{h}$  と小さい場合には、回収率は75~90% と高く硫酸濃度にはほとんど影響を受けず一定であった. 液流速  $0.6 \text{dm}^3/\text{h}$  以上では、回収率は硫酸濃度が高くなるに連れて低下した.

Fig.6.9 に示した液流速  $Q' = 0.4 \sim 0.85 \text{ dm}^3/\text{h}$  (処理速度  $Q = 1 \sim 2.1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) のデータを、透析速度と硫酸濃度の関係に再プロットした結果をFig.6.10に示す. 透析速度は原液中の硫酸濃度の増加とともに、また処理速度が大きくなるに連れて増加した.

透析速度はイオン交換膜を透過する硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 量を表しているため、原液中の硫酸濃度が高いほど大きな値を示す. 一方、回収率は原液中の  $\text{SO}_4^{2-}$  が回収酸中へ移行する割合を表しているために、原液中の硫酸濃度が高くなると低下する.

### ii) 液流速の影響

Fig.6.9 に示したデータを回収率と液流速の関係に再プロットした結果をFig.6.11に示す. 回収率は液流速の増加とともに減少する傾向を示した. 特に、液流速が  $0.6 \text{dm}^3/\text{h}$  以上では、原液中の硫酸濃度が大きい程回収率の減少は著しい.

Fig.6.11のデータを透析速度と処理速度の関係に再プロットした結果をFig.6.12に示す. 透析速度は、処理速度が大きくなるに連れて、また硫酸濃度が高いほど大きな値を示す. 廃液処理による硫酸の回収を目的とする場合、透析速度で表すよりも回収率で表す方が便利であることが理解できる.

### iii) 流量比の影響

Fig.6.13に回収率と流量比の関係を示す. 流量比 (水/原液 =  $v/V$ ) が増加すると回収率は増加する傾向を示した. 回収率は、原液供給量  $0.4$  と  $0.6 \text{ dm}^3/\text{h}$  では、いずれの流量比においても前者の方で大きな値が得られた.

回収率は流量比を大きくとれば高くできるが、回収酸中の硫酸濃度は低下する. また、流量比 = 1 でも、Fig.6.11に示したように液流速  $0.6 \text{ dm}^3/\text{h}$  以上に大きくすると回収率は低下する.

これらの試験結果から、標準試験条件として、流量比  $K=1$ 、液流速  $Q'=0.4 \text{ dm}^3/\text{h}$  (処理速度  $Q=1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) を選定した.

## (2) 金属イオン混合溶液の場合

原液は、硫酸濃度  $1 \text{M}$  とし、各種金属イオン濃度をパラメータにした. 透析試験は液流速  $0.4 \text{dm}^3/\text{h}$ 、流量比 = 1 とした.

### i) 各種金属イオン濃度の影響

Fig.6.14に回収率に及ぼす各金属イオン濃度 ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) の影響を示す. 回収率は  $\text{Fe}^{3+}$  を除く金属イオンでは濃度による影響は小さくいずれも70% 前後である.  $\text{Fe}^{3+}$  の場合、回収率は  $3 \times 10^3 \text{ ppm}$  を越えると  $\text{Fe}^{3+}$  濃度の増加に連れて減少し、 $1 \times 10^4 \text{ ppm}$  では60% 以下に減少した.  $\text{Ce}^{3+}$  の場合には  $2 \times 10^4 \text{ ppm}$  においても回収率は70% と一定値を示した.

### ii) 金属イオン混合溶液における $\text{Ce}^{3+}$ イオンの影響

原液として  $\text{Ce}^{3+}$  イオンを無添加 (M) と添加 (M-Ce) した場合について、回収率に及ぼす金属イオン濃度 (M のみ、 $\text{Ce}^{3+}$  は除く) の影響を Fig. 6.15 に示す。M-Ce 溶液 (原液中の  $\text{Ce}^{3+}$  濃度、 $C_{\text{f},c} = 0.1\text{M}$ ) では、回収率は金属イオン濃度の増加と共に低下するが、M 溶液ではほぼ一定値 (70%) を示した。

### iii) $\text{Ce}^{3+}$ イオン濃度の影響

原液中の  $\text{Fe}^{3+}$  単独及び混合金属イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) 濃度を  $5.5 \times 10^3$  及び  $4.5 \times 10^3 \text{ ppm}$  一定にして、 $\text{Ce}^{3+}$  濃度を変化させた場合 (横軸は M+Ce 濃度) の結果を Fig. 6.16 に示す。Fe-Ce 溶液は ○, M-Ce 溶液は ● で示した。両者とも、 $\text{Ce}^{3+}$  濃度 ( $1 \sim 2.5 \times 10^4 \text{ ppm}$ ) にはほとんど影響を受けないことが示された。図中の ⊗ と ⊖ は、それぞれ  $\text{Ce}^{3+}$  及び  $\text{Fe}^{3+}$  単独溶液の場合であり、Fig. 6.14 のデータを比較のためにプロットしたものである。

以上の結果から、予想される除染廃液の  $\text{Ce}^{3+}$  及び溶出金属イオン濃度 ( $C_{\text{f},c} = 1.5 \sim 2 \times 10^4 \text{ ppm}$ ,  $C_{\text{f,m}} = 1 \sim 1.5 \times 10^4 \text{ ppm}$ ) 範囲では、処理速度  $1\text{dm}^3/\text{h}$  (流量比=1) とした場合、硫酸の回収率は 70% 程度を達成できる。

### 6. 3. 3 回収酸溶液中の金属イオンの移行 (透過率)

金属イオン混合溶液の透析試験においては、硫酸の回収率測定と同時に、回収酸中の金属イオン濃度を測定し、金属イオンの透過率を求めた。回収した硫酸を濃縮再利用する場合に、どの程度の金属イオンが含まれるかを明らかにしておく必要がある。特に、 $^{60}\text{Co}$  の移行は重要であり、 $\text{Co}^{2+}$  イオンを用いて検討した。先ず、各金属イオン単独の透過率を測定し、その後金属イオン混合溶液の透過率を測定した。後者の場合、各金属イオンの相互作用があるかどうかを検討するために、単独の透過率の加算性が成立するものと仮定して (6.12) 式を用いて計算を行い、実測値との比較を行った。実測値は硫酸濃度 (1M)、液流速 ( $0.4\text{dm}^3/\text{h}$ ) 一定の条件で得られた場合である。

#### (1) 各金属イオン単独組成の透過率

Fig. 6.17 に回収酸溶液中の各金属イオン濃度と原液中金属イオン濃度の関係を示す。各金属イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) とも、回収酸液中の金属イオン濃度 (Y) は原液中の金属イオン濃度 (X) に比例して増大する。この直線の勾配を a とすると、

$$Y = aX \quad (\text{ppm}) \quad (6.12)$$

で表される。a の値 (括弧内) は以下の 3 つに分類される:

$$\text{Fe}^{3+} (4.5 \times 10^{-2}) > \text{Cr}^{3+} (2.4 \times 10^{-2}) > \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ce}^{3+} (1.4 \times 10^{-2})$$

透過率  $\eta_m$  (%) で表すと、 $\text{Fe}^{3+}$  は 4.5%,  $\text{Cr}^{3+}$  は 2.4%，それ以外の金属イオンは 1.4% であり、 $\text{Fe}^{3+}$  の透過率が最大であった。 $\text{Co}^{2+}$  は 1.4% と小さいことが明らかになった。

#### (2) 混合溶液の透過率

Table 6.7 に各種金属イオン混合溶液系における実測値と計算値をまとめて示す。上段は原液/回収酸中の金属イオン濃度実測値、下段は透過率の実測値/計算値である。

##### i) 原液中の金属イオン濃度の影響

M 及び M-Ce 溶液における金属イオン透過率と原液中の金属イオン濃度 (横軸は M のみ、

$Ce^{3+}$  は除く) の関係を Fig. 6.18 に示す。M-Ce 溶液 (●) では実測値と計算値はほぼ一致するが、 $Ce^{3+}$  無添加の M 溶液 (○) では実測値は計算値より低い値を示した。M 溶液で一致しない原因是、 $Fe^{3+}$  の透過率の低下によるものである。 $Fe^{3+}$  の透過率は、 $Fe^{3+}$  単独溶液では 4.5% であるのに対し、M 溶液では 2.5% 前後に低下した。この原因は解明していないが、拡散透析処理上は好ましい傾向である。

### ii) 原液中の $Ce^{3+}$ 濃度の影響

原液中の混合金属イオン ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) 及び  $Fe^{3+}$  濃度を一定にして、 $Ce^{3+}$  濃度を変化させた場合の透過率を検討した。M-Ce 溶液は金属イオン濃度を約  $4.5 \times 10^3$  ppm ( $Fe^{3+}$  は約  $3.5 \times 10^3$  ppm) 一定、Fe-Ce 溶液は  $Fe^{3+}$  濃度約  $5.5 \times 10^3$  ppm 一定にし、 $Ce^{3+}$  濃度を変化させた場合である。

両溶液とも回収酸中の  $Ce^{3+}$  濃度は、原液中の  $Ce^{3+}$  濃度に比例して増加した。 $Ce^{3+}$  の透過率は両溶液ともほぼ同じ値を示し、実測値は 1.3 ~ 1.8% で計算値の 1.4% とほぼ一致した。

回収酸中の金属イオン (Mのみ、 $Ce^{3+}$  は除く) の透過率は、Fe-Ce 溶液では  $Ce^{3+}$  濃度によらずほぼ一定値 (4.7 ~ 5.1%) を示し、計算値の 4.5% (点線) より少し大きな値を示した。M-Ce 溶液では  $Ce^{3+}$  濃度が増加するに連れ 4.2% から 3.3% に減少したが、計算値の 3.9% とほぼ一致した。

### iii) 原液中の全金属イオン濃度の影響

Fe-Ce 溶液 ( $Fe^{3+}$  濃度は約  $5.5 \times 10^3$  ppm 一定にし、 $Ce^{3+}$  濃度を変化させた) について、回収酸中の全金属イオン濃度 ( $Fe + Ce$ ,  $C_{dm} + C_{dc}$ ) と原液中の全金属イオン濃度 ( $Fe + Ce$ ,  $C_{fm} + C_{fc}$ ) の関係を Fig. 6.19 に示す。実測値 (○) は計算値 (点線) とよく一致した。図中には参考までに、 $Ce^{3+}$  及び  $Fe^{3+}$  単独溶液の実測値を示した。

M-Ce, Fe-Ce, M 溶液に関する全金属イオン (M+Ce) の透過率と原液中の全金属イオン濃度 (M+Ce,  $C_{fm} + C_{fc}$ ) の関係について、実測値と計算値をまとめて Fig. 6.20 に示す。

$Ce^{3+}$  の存在しない M 溶液の場合、実測値 (○) は 2.1 ~ 2.5% で計算値 (3.85%) より低い値を示した。即ち、Fig. 6.17 に示した各金属イオン単独の透過率に比較して、金属イオン混合系では全体の透過率は低下することを示している。

$Ce^{3+}$  の存在する M-Ce, Fe-Ce 溶液の場合、実測値と計算値はほぼ一致した。標準的な除染廃液である  $Ce^{3+}$  濃度 0.1M ( $1.4 \times 10^4$  ppm) 一定で溶出金属イオン濃度  $2.2 \times 10^3$  ~  $1.09 \times 10^4$  ppm の場合 (●)、全金属イオンの透過率は 2.5% 前後であり、計算値 (実線) とよく一致した。

## 6. 3. 4 透析槽の液バランス

拡散透析の場合、硫酸イオンや金属イオンの移動だけでなく水も移動する。硫酸の回収率の測定にあたっては、原液と廃液、及び水と回収酸溶液の液変化量を全ての試験で実測した。全体として水は原液側から回収酸側へ移動した。ここでは、一例として 6.3.2(1) の硫酸単独溶液の試験における水の増減を移動速度として示す。

種々の液流速  $0.2$  ~  $0.85 \text{ dm}^3/\text{h}$  下における水の移動速度と原液の硫酸濃度の関係を Fig.

6.21 に示す。回収酸側の水移動速度は硫酸濃度の増加とともに増大するが、2M以上では飽和する傾向を示した。一方、廃液側の水移動速度は対照的に減少した。

上記データを水移動速度と処理速度の関係に再プロットした結果をFig.6.22に示す。いずれの硫酸濃度においても、水移動速度は処理速度を大きくすると回収酸側では増大し、廃液側では減少した。

#### 6. 4 拡散透析槽の基本性能評価

上記実験結果を評価するために(6.6)～(6.11)式を用いて、硫酸の回収率 $\eta_s$ （%で表示）、回収酸中の硫酸濃度 $C_d$ 、濃度差 $\Delta C$ （= $C_0$ ）、透析速度 $W/A$ を計算した。計算に用いたパラメータは、原液中の硫酸濃度 $C_t$ （= $C_{ts}$ ）=0.25～4.0M、液供給量 $Q'=0.2 \sim 1.0 \text{ dm}^3/\text{h}$ 、 $U$ （= $U_s$ ）=1.5～3.5、膜面積 $A=0.4\text{m}^2$ とした。計算結果はまとめてTable 6.8に示した。実測データはTable 6.6に示した。

##### 6. 4. 1 計算値と実測値の比較

Fig.6.11に硫酸回収率と処理速度の関係について、 $U$ 値をパラメータにした計算値（実線）と実測値を比較した結果を示す。実測した回収率は処理速度 $1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ 以下ではいずれの硫酸濃度においても、 $U=3 \sim 4$ の計算曲線と一致する。処理速度が大きい $2 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ 付近では原液の硫酸濃度が高くなるにつれて、 $U$ 値の小さい計算曲線と一致する。標準的な硫酸濃度1Mの場合、回収率は $U=3$ の計算曲線とほぼ一致する。

そこで、 $U=3$ とした場合の計算曲線を用いて、透析速度と処理速度の関係を検討した結果をFig.6.12に示す。実測値は処理速度 $1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ 以下ではいずれの硫酸濃度においても計算曲線と一致する。また、硫酸濃度1M以下では処理速度 $1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ 以上の大きいところでもよく一致する。

Fig.6.10に透析速度と硫酸濃度の関係について、 $U=3$ の計算曲線と実測値を比較した結果を示す。硫酸濃度2M以下では両者はよく一致する。

実測値から求めたネオセプタAFNの総括透析係数 $U$ は、Table 6.8に示すように、原液が硫酸単独溶液の場合には約3、金属イオン濃度の高い模擬廃液の場合には $2 \sim 2.5$ である。

##### 6. 4. 2 計算曲線

Fig.6.23に種々の処理速度 $Q$ における硫酸回収率 $\eta_s$ と原液硫酸濃度 $C_{ts}$ に関する計算曲線を示す。回収率は処理速度が一定の場合硫酸濃度に依存しない。実際には、実測データ(Fig.6.9 参照)から明らかなように、処理速度が大きくなると回収率は硫酸濃度の増加とともに減少した。

Fig.6.24に種々の $U$ 値における硫酸回収率と処理速度に関する計算曲線を示す。回収率はいずれの $U$ 値においても処理速度の増加とともに低下する。この場合Table 6.8から明らかなように、回収率は原液の硫酸濃度に依存しない。

Fig.6.25に  $U=2\sim4$  における透析速度と処理速度に関する計算曲線を示す。透析速度は処理速度の増加とともに大きくなる。また、透析速度は原液の硫酸濃度に比例して増加する。

Fig.6.26に処理速度  $1\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  一定で、種々の  $U$  値における回収酸液中の硫酸濃度  $C_{as}$  と原液の硫酸濃度  $C_{fs}$  に関する計算結果を示す。いずれの  $U$  値においても  $C_{as}$  は  $C_{fs}$  に比例して増加する。

## 6. 5 要約

### (1) 操作条件の選定

- i) 硫酸の回収率を高めるには、液流速を小さく、除染廃液中の金属イオン濃度（特に  $\text{Fe}^{3+} \leq 5 \times 10^3 \text{ ppm}$ ）を低くすれば達成できる。
- ii) 金属イオンの透過率を低く抑えるには、液流速を大きく、廃液中金属イオン濃度を低くすれば達成できる。
- iii) 最適な透析槽操作条件は、液流速  $Q' = 0.4 \text{ dm}^3/\text{h}$ （処理速度  $Q = 1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ），除染廃液中の金属イオン濃度  $C_{mo} = 1 \times 10^4 \text{ ppm}$  以下が好ましい。

### (2) 硫酸の回収率

液流速  $0.4 \text{ dm}^3/\text{h}$ （処理速度  $1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ）の場合、以下の結果を得た。

- i) 硫酸単独溶液では、硫酸濃度  $0.25\sim4\text{M}$  の範囲で約 80% である。
- ii) 金属イオン混合溶液では、60~70% であり、 $\text{Ce}^{3+}$  の有無によって回収率は異なる：
  - ・M-Ce溶液では、金属イオン濃度  $1 \times 10^4 \text{ ppm}$  においても 70% が得らる。
  - ・M溶液では、金属イオン濃度の増加とともに回収率は低下し、 $1 \times 10^4 \text{ ppm}$  では 60% に低下する。

### (3) 金属イオンの透過率

- i) 各金属イオンの透過率は以下の通りである：
- $\text{Fe}^{3+} (4.5\%) > \text{Cr}^{3+} (2.4\%) > \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ce}^{3+} (1.4\%)$
- ii) 標準的な除染廃液である  $\text{Ce}^{3+}$  濃度  $0.1\text{M}$  ( $14000\text{ppm}$ ) 一定で金属イオン濃度  $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \text{ ppm}$  の場合、全金属イオンの透過率は 2.5% 前後である。

### (4) 水の移動

水移動速度は硫酸濃度及び液流速によって変化する。硫酸濃度  $1\text{M}$ 、液流速  $0.4 \text{ dm}^3/\text{h}$  ( $1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) の場合、原液側から回収酸側へ約  $0.1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  の移動がある。

### (5) 拡散透析槽の性能評価

ネオセプタ AFN の基本的性能について、実測値と計算値の比較評価を行った。透析係数  $U_s$  ( $\text{mol}/\text{h} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dm}^3/\text{mol}$ ) は、原液が硫酸単独溶液の場合には約 3、金属イオン濃度の高い場合には  $1.25\sim2.5$  である。

Table 6.1 Concentrations, compositions, and amount of reagents for 1 dm<sup>3</sup> of test solution (Calculated values)

## (a) Test solution simulated to SUS304 composition

|  | Fe <sup>3+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Total  |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------|
| Concentration (x10 <sup>3</sup> ppm)               | 35.90            | 9.12             | 4.20             | 0.66             | 0.33             | 50.15  |
| Composition (%)                                    | 71.5             | 18.2             | 8.4              | 1.3              | 0.6              | 100    |
| Concentration of SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (M) | 0.97             | 0.26             | 0.072            | 0.012            | 0.006            | 1.32   |
| Weight (g)   | 184.80           | 37.22            | 18.83            | 2.89             | 1.57             | 245.30 |

(b) Test solution of Ce<sup>3+</sup>

|  |       |       |
|--|-------|-------|
| Concentration (M)                                  | 0.1   | 0.2   |
| Concentration of SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (M) | 0.15  | 0.30  |
| Weight (g)   | 35.63 | 71.26 |

Table 6.2 Chemical compositions and concentrations of stock solution used for stability test

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(M) | Concentration (x10 <sup>3</sup> ppm) |                  |                  |                  |                  |      | Total |
|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------|-------|
|                                       | Fe <sup>3+</sup>                     | Cr <sup>3+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> |      |       |
| WS.1                                  | 1.12                                 | 35.8             | 9.1              | 4.2              | 0.60             | 0.30 | 50.0  |
| WS.2                                  | 0.28                                 | 26.0             | 6.5              | 3.3              | 0                | 0.20 | 36.0  |

Table 6.3 Diluted conditions of WS.1 and NaOH concentration for measurement of  $H_2SO_4$  concentration by titration

| No. | Volume ( $cm^3$ ) |                 |                 |        |       | Titration<br>by NaOH |
|-----|-------------------|-----------------|-----------------|--------|-------|----------------------|
|     | WS.1              | 0.24M $Ce^{3+}$ | 0.28M $H_2SO_4$ | $H_2O$ | Total |                      |
| ①   | 1.0               | 5.0             | 2.0             | 2.0    | 10    | 0.5N, $f=1.02$       |
| ②   | 1.0               | 5.0             | 4.0             | 0      | 10    | "                    |
| ③   | 1.0               | 5.0             | 2.0             | 2.0    | 10    | 0.1N, $f=1.00$       |
| ④   | 1.0               | 5.0             | 4.0             | 0      | 10    | "                    |

Table 6.4 Standard solution for ICP calibration curve<sup>a)</sup>

|                           | Fe  | Cr | Ni   | Mn | Co | Ce  | Total |
|---------------------------|-----|----|------|----|----|-----|-------|
| Concentration (ppm)       | 219 | 60 | 23.8 | 6  | 2  | 460 | 770   |
| Volume (ml) <sup>b)</sup> | 110 | 30 | 12   | 3  | 1  | 30  | 186   |

a) Total volume of  $0.5dm^3$  diluted by 0.36M HCl.

b) Preparation using 1000ppm each solution from Kanto-Kagaku Co.

Table 6.5 Experimental conditions for diffusion dialysis

|                              | Test solution              | Test region | Standard conditions |
|------------------------------|----------------------------|-------------|---------------------|
| Compositions                 | $H_2SO_4$ (M)              | 0.25- 4.0   | 1.0                 |
|                              | $Ce^{3+}$ (M)              | 0.05- 0.15  | 0.1                 |
|                              | Metal ( $\times 10^3$ ppm) | 2.5 -10.0   | 5.0                 |
| Flow ratio, $Q_d/Q_f$        | -                          | 0.5 - 1.5   | 1.0                 |
| Flow rate, $Q'$ ( $dm^3/h$ ) | -                          | 0.2 - 0.8   | 0.4                 |

Table 6.6 Recovery rate of  $H_2SO_4$  by diffusion dialysis in sulfuric acid solution under various conditions

| No. | Feed soln.      |                           | Recovery soln.  |                            | Flow rate                    |  | Recovery rate   |                             |
|-----|-----------------|---------------------------|-----------------|----------------------------|------------------------------|--|-----------------|-----------------------------|
|     | $C_{fs}$<br>[M] | $V$<br>(dm <sup>3</sup> ) | $C_{ds}$<br>[M] | $V'$<br>(dm <sup>3</sup> ) | $Q'$<br>(dm <sup>3</sup> /h) | $Q$<br>(dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h) | $\eta_s$<br>(%) | R<br>(mol/m <sup>2</sup> h) |
| 44  | 0.27            | 0.100                     | 0.24            | 0.104                      | 0.20                         | 0.50                                       | 92              | 0.12                        |
| 42  | 1.05            | 0.100                     | 0.83            | 0.115                      | 0.20                         | 0.50                                       | 91              | 0.48                        |
| 39  | 1.79            | 0.100                     | 1.35            | 0.121                      | 0.20                         | 0.50                                       | 91              | 0.82                        |
| 43  | 3.98            | 0.100                     | 2.98            | 0.122                      | 0.20                         | 0.50                                       | 92              | 1.82                        |
| 47  | 0.25            | 0.140                     | 0.20            | 0.153                      | 0.28                         | 0.70                                       | 89              | 0.16                        |
| 50  | 0.52            | 0.140                     | 0.40            | 0.156                      | 0.28                         | 0.70                                       | 87              | 0.32                        |
| 52  | 1.02            | 0.150                     | 0.75            | 0.160                      | 0.30                         | 0.75                                       | 78              | 0.60                        |
| 38  | 1.79            | 0.150                     | 1.32            | 0.171                      | 0.30                         | 0.75                                       | 84              | 1.12                        |
| 32  | 4.07            | 0.150                     | 3.10            | 0.171                      | 0.30                         | 0.75                                       | 87              | 2.65                        |
| 26  | 0.22            | 0.198                     | 0.17            | 0.207                      | 0.40                         | 0.99                                       | 81              | 0.18                        |
| 20  | 0.48            | 0.205                     | 0.35            | 0.215                      | 0.41                         | 1.03                                       | 77              | 0.38                        |
| 40  | 0.98            | 0.205                     | 0.67            | 0.220                      | 0.41                         | 1.03                                       | 73              | 0.73                        |
| 35  | 1.79            | 0.202                     | 1.23            | 0.232                      | 0.40                         | 1.01                                       | 79              | 1.42                        |
| 30  | 3.71            | 0.198                     | 2.62            | 0.227                      | 0.40                         | 0.99                                       | 81              | 2.97                        |
| 25  | 0.22            | 0.305                     | 0.16            | 0.307                      | 0.61                         | 1.53                                       | 71              | 0.24                        |
| 58  | 0.28            | 0.305                     | 0.20            | 0.319                      | 0.61                         | 1.53                                       | 75              | 0.32                        |
| 21  | 0.46            | 0.300                     | 0.31            | 0.315                      | 0.60                         | 1.50                                       | 72              | 0.50                        |
| 12  | 1.00            | 0.300                     | 0.59            | 0.337                      | 0.60                         | 1.50                                       | 66              | 0.99                        |
| 54  | 1.00            | 0.314                     | 0.63            | 0.345                      | 0.63                         | 1.57                                       | 70              | 1.09                        |
| 36  | 1.82            | 0.290                     | 1.06            | 0.329                      | 0.58                         | 1.45                                       | 66              | 1.75                        |
| 57  | 3.95            | 0.300                     | 2.26            | 0.336                      | 0.60                         | 1.50                                       | 64              | 3.79                        |
| 49  | 4.01            | 0.300                     | 2.24            | 0.325                      | 0.60                         | 1.50                                       | 61              | 3.64                        |
| 27  | 0.22            | 0.415                     | 0.15            | 0.426                      | 0.83                         | 2.08                                       | 71              | 0.32                        |
| 23  | 0.46            | 0.430                     | 0.28            | 0.455                      | 0.86                         | 2.15                                       | 65              | 0.65                        |
| 48  | 1.05            | 0.424                     | 0.57            | 0.447                      | 0.85                         | 2.12                                       | 57              | 1.27                        |
| 37  | 1.84            | 0.425                     | 0.95            | 0.462                      | 0.85                         | 2.13                                       | 56              | 2.20                        |
| 51  | 4.01            | 0.430                     | 1.91            | 0.465                      | 0.86                         | 2.15                                       | 51              | 4.43                        |

a) The volumes of  $V$  and  $V'$  are observed values over a period of 30 min.

Table 6.7 Diffusion rate of metal ions through the dialysis membrane  
in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing various metal ions<sup>a)</sup>

| No.   | Fe                  | Cr                 | Ni                 | Upper: Feed soln./Recovery soln. (ppm) |                                  |  |
|-------|---------------------|--------------------|--------------------|--|----------------------------------|--|
|       |                     |                    |                    | C <sub>fm</sub> /C <sub>dm</sub>       | C <sub>fc</sub> /C <sub>dc</sub> | C <sub>fm</sub> +C <sub>fc</sub> /C <sub>dm</sub> +C <sub>dc</sub> |
| M-6   | 2050/51<br>2.5/4.5  | 510/10<br>2.0/2.4  | 270/4<br>1.5/1.4   | 2830/65<br>2.3/3.8                     | —<br>—                           | —<br>—   |
| M-13  | 3370/80<br>2.4/4.5  | 840/16<br>1.9/2.4  | 400/6<br>1.5/1.4   | 4610/102<br>2.2/3.9                    | —<br>—                           | —<br>—   |
| M-9   | 8350/220<br>2.6/4.5 | 2140/50<br>2.3/2.4 | 1160/20<br>1.7/1.4 | 11650/290<br>2.5/3.8                   | —<br>—                           | —<br>—   |
| MC-7  | 2650/135<br>5.1/4.5 | 620/10<br>1.6/2.4  | 290/4<br>1.4/1.4   | 3560/149<br>4.2/3.9                    | 4310/75<br>1.7/1.4               | 7870/224<br>2.9/2.5  |
| MC-9  | 3860/190<br>4.9/4.5 | 920/17<br>1.9/2.4  | 430/6<br>1.4/1.4   | 5210/213<br>4.1/3.9                    | 6730/124<br>1.8/1.4              | 11900/337<br>2.8/2.5   |
| MC-1  | 3480/146<br>4.2/4.5 | 590/10<br>1.7/2.4  | 470/7<br>1.5/1.4   | 4540/163<br>3.6/3.9                    | 15000/254<br>1.7/1.4             | 19500/417<br>2.1/2.0   |
| MC-8  | 3460/134<br>3.9/4.5 | 600/9<br>1.5/2.4   | 470/6<br>1.3/1.4   | 4530/149<br>3.3/3.9                    | 20600/315<br>1.5/1.4             | 25100/464<br>1.9/1.9   |
| MC-4  | 1670/70<br>4.2/4.5  | 290/5<br>1.7/2.4   | 240/3<br>1.3/1.4   | 2200/78<br>3.6/3.9                     | 14400/248<br>1.7/1.4             | 16600/326<br>2.0/1.7   |
| MC-11 | 5680/285<br>5.0/4.5 | 1400/22<br>1.6/2.4 | 654/9<br>1.4/1.4   | 7730/316<br>4.1/3.9                    | 14900/230<br>1.6/1.4             | 22600/546<br>2.4/2.2   |
| MC-10 | 8140/410<br>5.0/4.5 | 1940/30<br>1.6/2.4 | 870/11<br>1.3/1.4  | 11000/451<br>4.1/3.9                   | 13900/210<br>1.5/1.4             | 24800/660<br>2.7/2.5   |
| FC-1  | 5660/280<br>5.0/4.5 | —<br>—             | —<br>—             | 5660/280<br>5.0/4.5                    | 1570/25<br>1.6/1.4               | 7230/305<br>4.2/3.8  |
| FC-2  | 5480/278<br>5.1/4.5 | —<br>—             | —<br>—             | 5480/278<br>5.1/4.5                    | 7970/125<br>1.6/1.4              | 13500/403<br>3.0/2.7   |
| FC-3  | 5650/264<br>4.7/4.5 | —<br>—             | —<br>—             | 5650/264<br>4.7/4.5                    | 15700/226<br>1.4/1.4             | 21300/490<br>2.3/2.2   |
| FC-4  | 5510/257<br>4.7/4.5 | —<br>—             | —<br>—             | 5510/257<br>4.7/4.5                    | 23400/313<br>1.3/1.4             | 28900/570<br>2.0/2.0   |

a) Flow rate: 0.4 dm<sup>3</sup>/h (1 dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h)

Table 6.8 Values of  $\eta_s$ ,  $C_d$ ,  $\Delta C$ , and W/A (=R) calculated by using parameters of  $C_f$ ,  $Q'$ , and  $U_a$ )

| No. | $C_f$ | $Q'$ | Q   | U=1.5    |       |            |      | U=2.0    |       |            |      | U=2.5    |       |            |      | U=3.0    |       |            |      | U=3.5    |       |            |      |
|-----|-------|------|-----|----------|-------|------------|------|----------|-------|------------|------|----------|-------|------------|------|----------|-------|------------|------|----------|-------|------------|------|
|     |       |      |     | $\eta_s$ | $C_d$ | $\Delta C$ | W/A  | $\eta_s$ | $C_d$ | $\Delta C$ | W/A  | $\eta_s$ | $C_d$ | $\Delta C$ | W/A  | $\eta_s$ | $C_d$ | $\Delta C$ | W/A  | $\eta_s$ | $C_d$ | $\Delta C$ | W/A  |
| 1   | 0.25  | 0.2  | 0.5 | 75.0     | 0.19  | 0.06       | 0.09 | 80.0     | 0.20  | 0.05       | 0.10 | 83.3     | 0.21  | 0.04       | 0.10 | 85.7     | 0.21  | 0.04       | 0.11 | 87.5     | 0.22  | 0.03       | 0.11 |
| 2   | "     | 0.4  | 1.0 | 60.0     | 0.15  | 0.10       | 0.15 | 66.7     | 0.17  | 0.08       | 0.17 | 71.4     | 0.18  | 0.07       | 0.18 | 75.0     | 0.19  | 0.06       | 0.19 | 77.8     | 0.19  | 0.06       | 0.19 |
| 3   | "     | 0.6  | 1.5 | 50.0     | 0.13  | 0.13       | 0.19 | 57.1     | 0.14  | 0.11       | 0.21 | 62.5     | 0.16  | 0.09       | 0.23 | 66.7     | 0.17  | 0.08       | 0.25 | 70.0     | 0.18  | 0.08       | 0.26 |
| 4   | "     | 1.0  | 2.5 | 37.5     | 0.09  | 0.16       | 0.23 | 44.4     | 0.11  | 0.14       | 0.28 | 50.0     | 0.13  | 0.13       | 0.31 | 54.5     | 0.14  | 0.11       | 0.34 | 58.3     | 0.15  | 0.10       | 0.36 |
| 5   | 0.50  | 0.2  | 0.5 | 75.0     | 0.38  | 0.13       | 0.19 | 80.0     | 0.40  | 0.10       | 0.20 | 83.3     | 0.42  | 0.08       | 0.21 | 85.7     | 0.43  | 0.07       | 0.21 | 87.5     | 0.44  | 0.06       | 0.22 |
| 6   | "     | 0.4  | 1.0 | 60.0     | 0.30  | 0.20       | 0.30 | 66.7     | 0.33  | 0.17       | 0.33 | 71.4     | 0.36  | 0.14       | 0.36 | 75.0     | 0.38  | 0.13       | 0.38 | 77.8     | 0.39  | 0.11       | 0.39 |
| 7   | "     | 0.6  | 1.5 | 50.0     | 0.25  | 0.25       | 0.38 | 57.1     | 0.29  | 0.21       | 0.43 | 62.5     | 0.31  | 0.19       | 0.47 | 66.7     | 0.33  | 0.17       | 0.50 | 70.0     | 0.35  | 0.15       | 0.53 |
| 8   | "     | 1.0  | 2.5 | 37.5     | 0.19  | 0.31       | 0.47 | 44.4     | 0.22  | 0.28       | 0.56 | 50.0     | 0.25  | 0.25       | 0.63 | 54.5     | 0.27  | 0.23       | 0.68 | 58.3     | 0.29  | 0.21       | 0.73 |
| 9   | 1.0   | 0.2  | 0.5 | 75.0     | 0.75  | 0.25       | 0.38 | 80.0     | 0.80  | 0.20       | 0.40 | 83.3     | 0.83  | 0.17       | 0.42 | 85.7     | 0.86  | 0.14       | 0.43 | 87.5     | 0.88  | 0.13       | 0.44 |
| 10  | "     | 0.4  | 1.0 | 60.0     | 0.60  | 0.40       | 0.60 | 66.7     | 0.67  | 0.33       | 0.67 | 71.4     | 0.71  | 0.29       | 0.71 | 75.0     | 0.75  | 0.25       | 0.75 | 77.8     | 0.78  | 0.22       | 0.78 |
| 11  | "     | 0.6  | 1.5 | 50.0     | 0.50  | 0.50       | 0.75 | 57.1     | 0.57  | 0.43       | 0.86 | 62.5     | 0.63  | 0.38       | 0.94 | 66.7     | 0.67  | 0.33       | 1.00 | 70.0     | 0.70  | 0.30       | 1.05 |
| 12  | "     | 1.0  | 2.5 | 37.5     | 0.38  | 0.63       | 0.94 | 44.4     | 0.44  | 0.56       | 1.11 | 50.0     | 0.50  | 0.50       | 1.25 | 54.5     | 0.55  | 0.45       | 1.36 | 58.3     | 0.58  | 0.42       | 1.46 |
| 13  | 2.0   | 0.2  | 0.5 | 75.0     | 1.50  | 0.50       | 0.75 | 80.0     | 1.60  | 0.40       | 0.80 | 83.3     | 1.67  | 0.33       | 0.83 | 85.7     | 1.71  | 0.29       | 0.86 | 87.5     | 1.75  | 0.25       | 0.88 |
| 14  | "     | 0.4  | 1.0 | 60.0     | 1.20  | 0.80       | 1.20 | 66.7     | 1.33  | 0.67       | 1.38 | 71.4     | 1.43  | 0.57       | 1.43 | 75.0     | 1.50  | 0.50       | 1.50 | 77.8     | 1.56  | 0.44       | 1.56 |
| 15  | "     | 0.6  | 1.5 | 50.0     | 1.00  | 1.00       | 1.50 | 57.1     | 1.14  | 0.86       | 1.71 | 62.5     | 1.25  | 0.75       | 1.88 | 66.7     | 1.33  | 0.67       | 2.00 | 70.0     | 1.40  | 0.60       | 2.10 |
| 16  | "     | 1.0  | 2.5 | 37.5     | 0.75  | 1.25       | 1.88 | 44.4     | 0.89  | 1.11       | 2.22 | 50.0     | 1.00  | 1.00       | 2.50 | 54.5     | 1.09  | 0.91       | 2.73 | 58.3     | 1.17  | 0.83       | 2.92 |
| 17  | 4.0   | 0.2  | 0.5 | 75.0     | 3.00  | 1.00       | 1.50 | 80.0     | 3.20  | 0.80       | 1.60 | 83.3     | 3.33  | 0.67       | 1.67 | 85.7     | 3.43  | 0.57       | 1.71 | 87.5     | 3.50  | 0.50       | 1.75 |
| 18  | "     | 0.4  | 1.0 | 60.0     | 2.40  | 1.60       | 2.40 | 66.7     | 2.67  | 1.33       | 2.67 | 71.4     | 2.86  | 1.14       | 2.86 | 75.0     | 3.00  | 1.00       | 3.00 | 77.8     | 3.11  | 0.89       | 3.11 |
| 19  | "     | 0.6  | 1.5 | 50.0     | 2.00  | 2.00       | 3.00 | 57.1     | 2.29  | 1.71       | 3.43 | 62.5     | 2.50  | 1.50       | 3.75 | 66.7     | 2.67  | 1.33       | 4.00 | 70.0     | 2.80  | 1.20       | 4.20 |
| 20  | "     | 1.0  | 2.5 | 37.5     | 1.50  | 2.50       | 3.75 | 44.4     | 1.78  | 2.22       | 4.44 | 50.0     | 2.00  | 2.00       | 5.00 | 54.5     | 2.18  | 1.82       | 5.45 | 58.3     | 2.33  | 1.67       | 5.83 |

a) The calculation was carried out under following assumption:

• Surface area of dialysis membrane,  $A=0.4\text{m}^2$ •  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. of feed,  $C_r=0.25-4\text{M}$ ; Flow rate,  $Q'=0.2-1.0\text{dm}^3/\text{h}$  ( $Q=0.5-2.5\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ;Overall coefficient of dialysis,  $U=1.5-3.5 \text{ mol}/\text{m}^2\text{h} \cdot \text{dm}^3/\text{mol}$

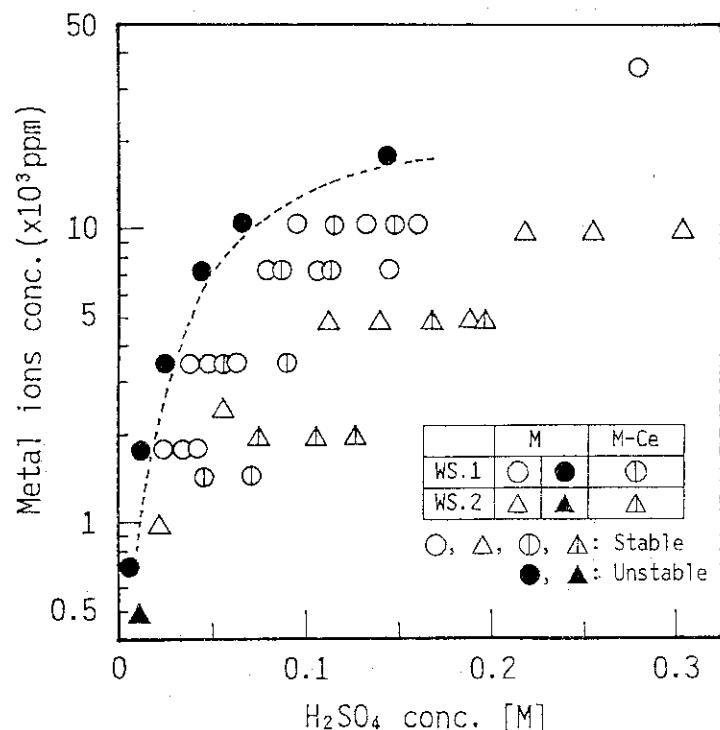


Fig. 6.1 Stability region of test solutions for diffusion dialysis  
 WS.1 and WS.2 were shown in Table 6.2.  
 M: Metal ions without  $\text{Ce}^{3+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution,  
 M-Ce: Metal ions containing  $\text{Ce}^{3+}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$

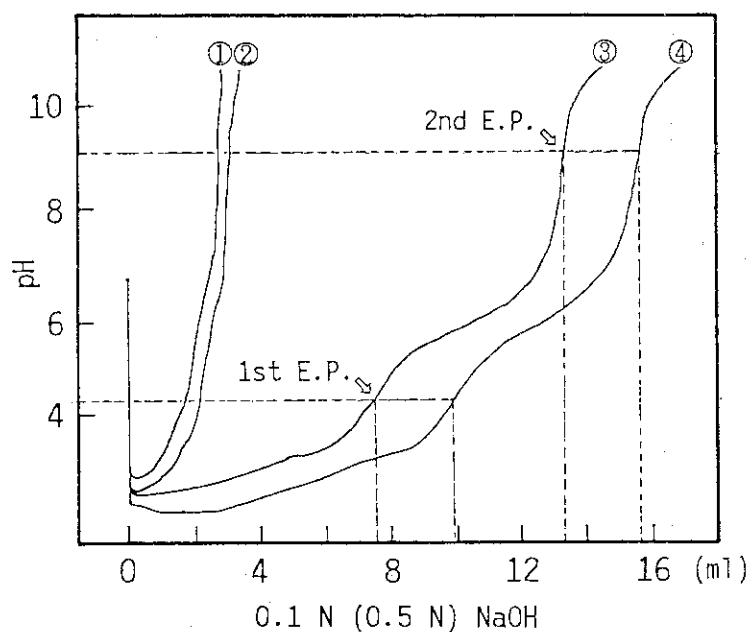


Fig. 6.2 Measurement of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration in waste solutions from pH-titration curves  
 The solutions of ① - ④ were shown in Table 6.3  
 Sample volume:  $2\text{cm}^3$ ;  
 Metal ions:  $5 \times 10^3 \text{ppm}$ .

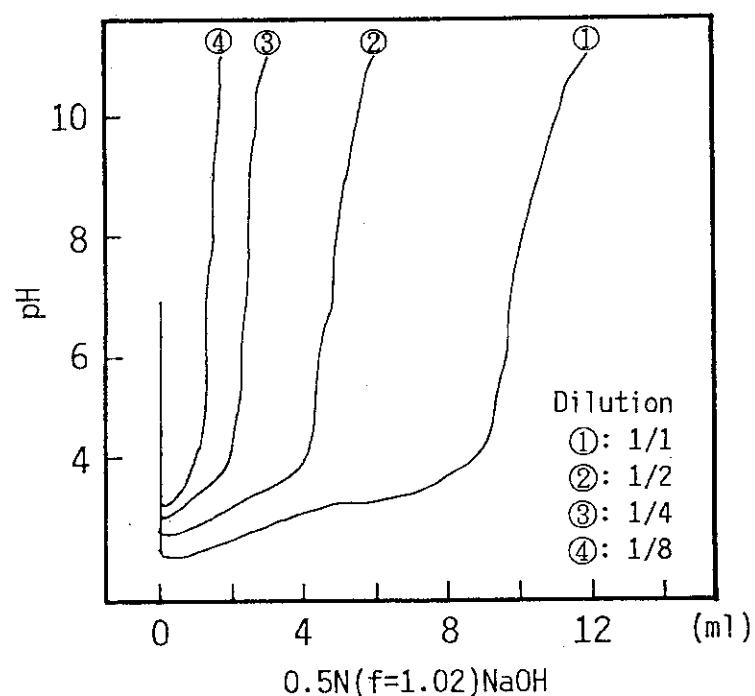


Fig. 6.3 Behavior of pH-titration curves under various concentrations of metal ions and  $H_2SO_4$

The solutions of ① - ④ were diluted to 1/1-1/8 of WS.1  
 Sample volume:  $2\text{cm}^3$ ;  
 Metal ions:  $5 \times 10^4$ - $6.25 \times 10^3$  ppm.

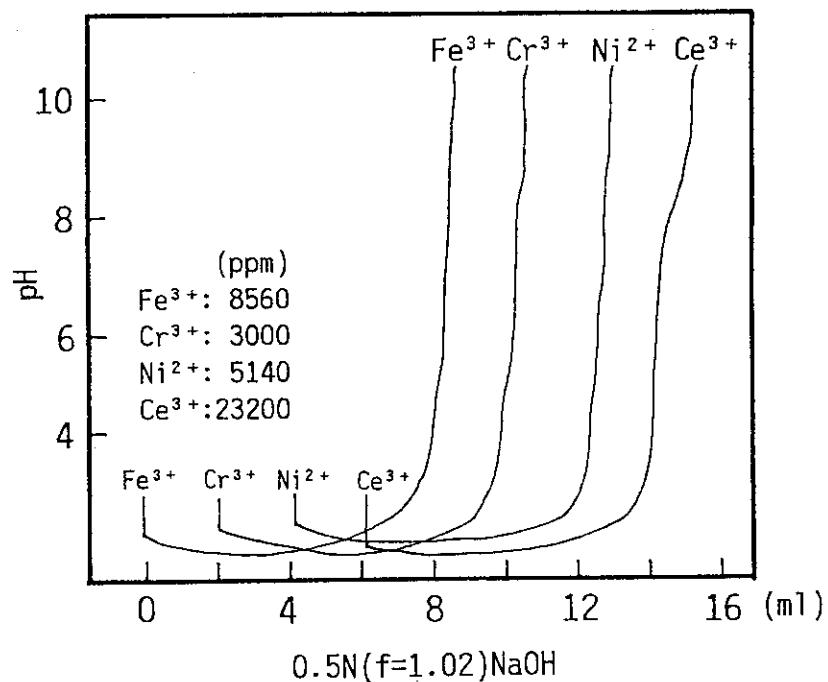


Fig. 6.4 Behavior of pH-titration curves for each metal ion  
 Sample volume:  $2\text{cm}^3$ .

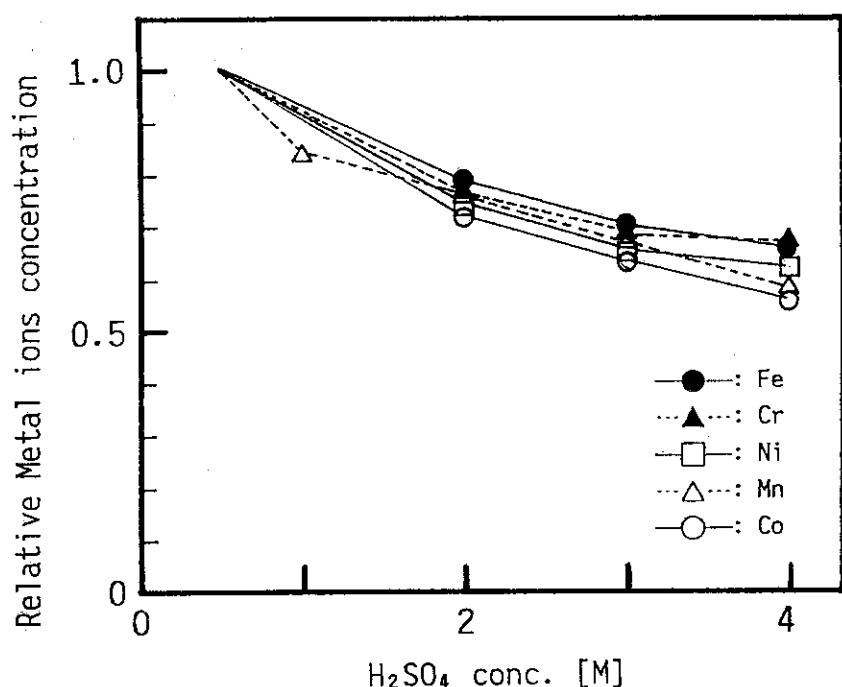


Fig. 6.5 Effect of  $H_2SO_4$  concentration on measurement of metal ions concentration by ICP

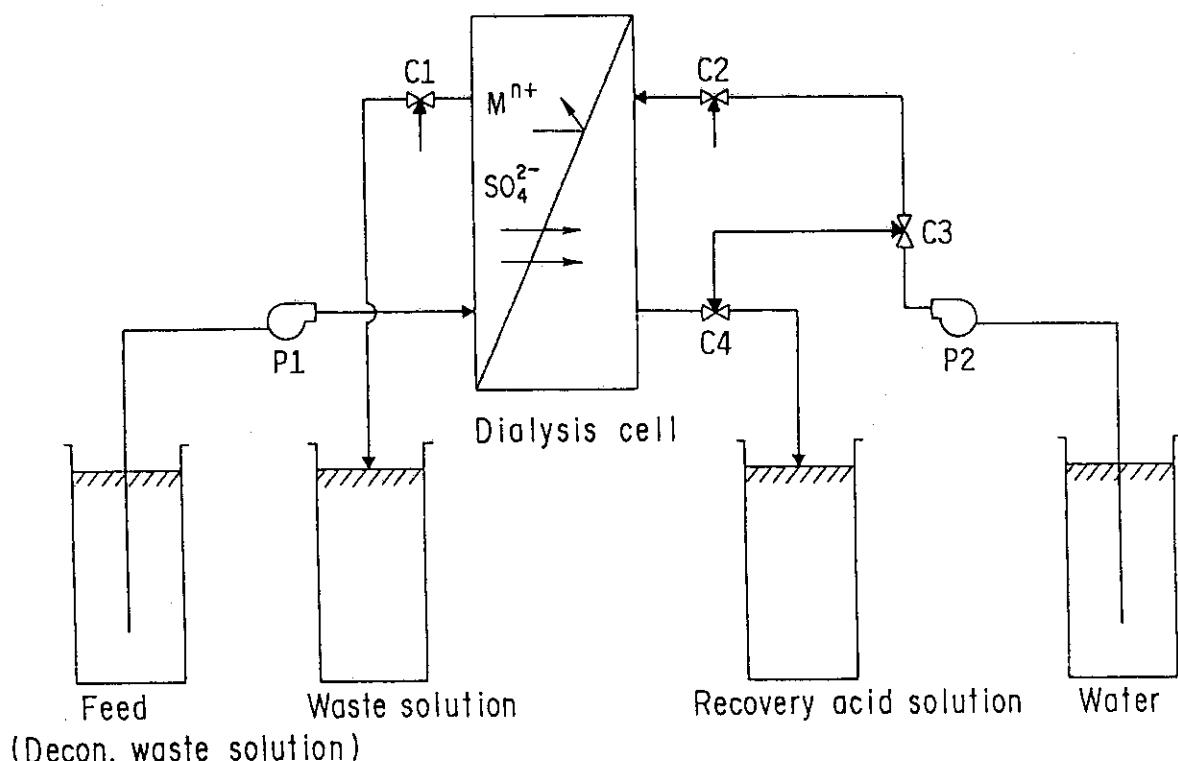


Fig. 6.6 Experimental apparatus for acid recovery with diffusion dialysis cell  
Surface area of membrane:  $0.4m^2$ ;  
C1-C4: Cock; P1,P2: Pump.

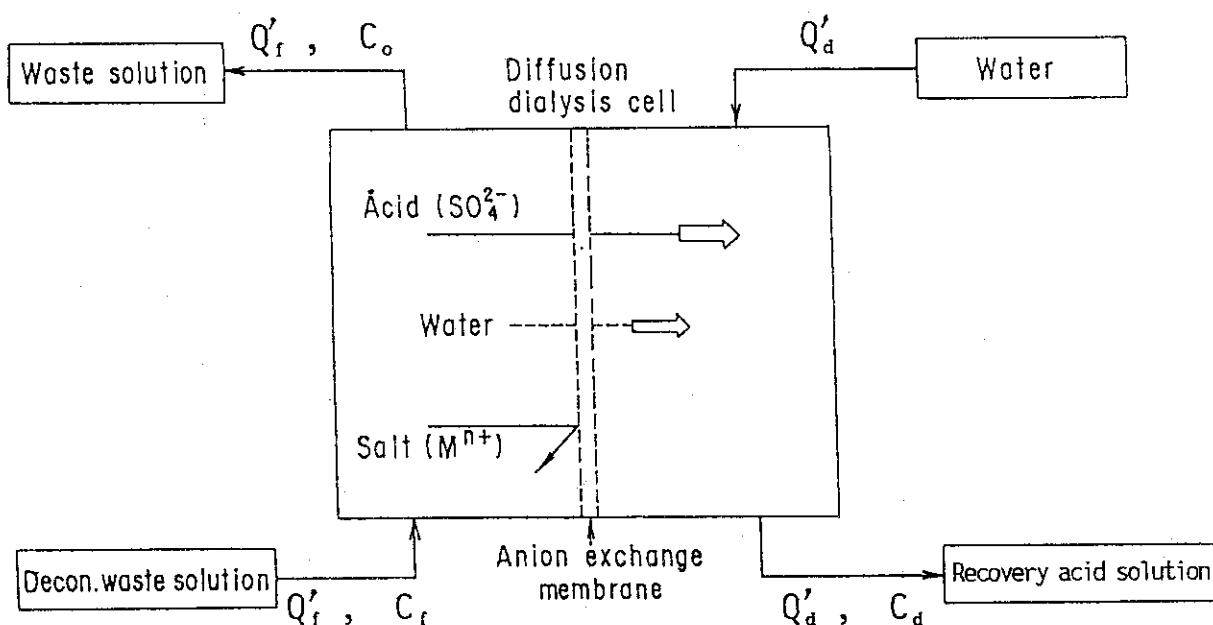
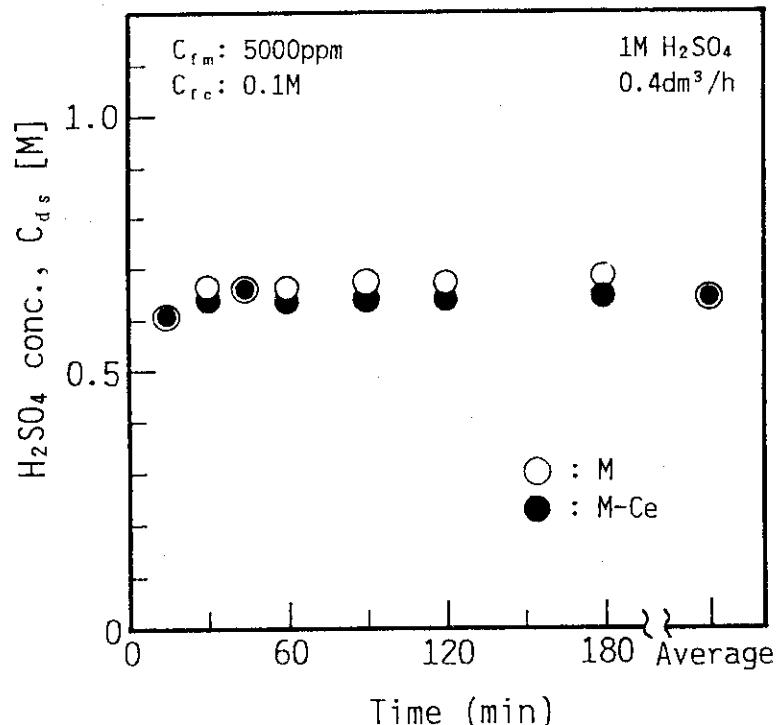


Fig. 6.7 Principle of diffusion dialysis (single cell)

Fig. 6.8(a) Changes of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and metal ions concentrations in recovery solutions as a function of dialysis time  
(a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. vs. time;

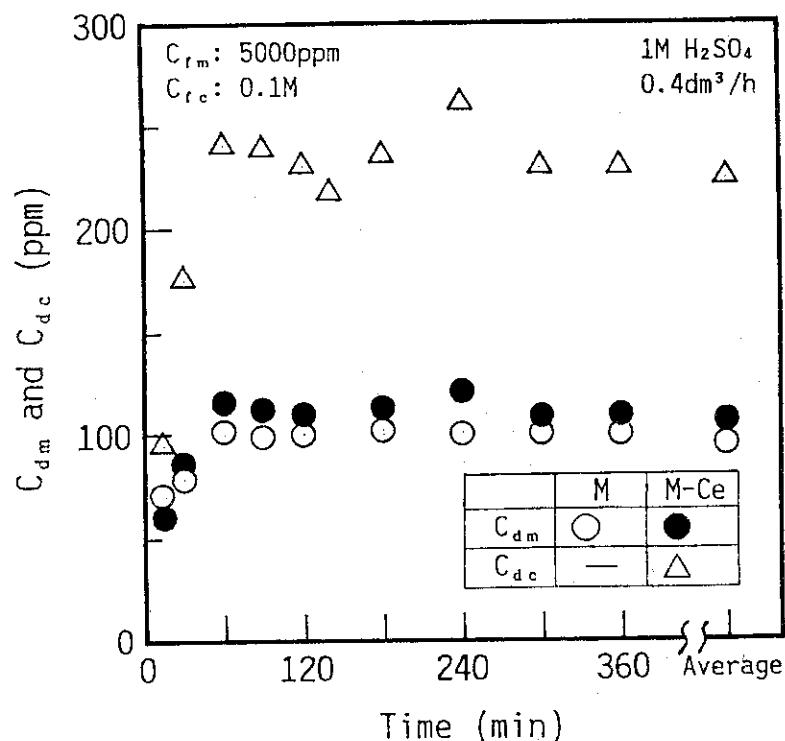


Fig. 6.8(b) Changes of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and metal ions concentrations in recovery solutions as a function of dialysis time  
(b) Metal ions conc. vs. time.

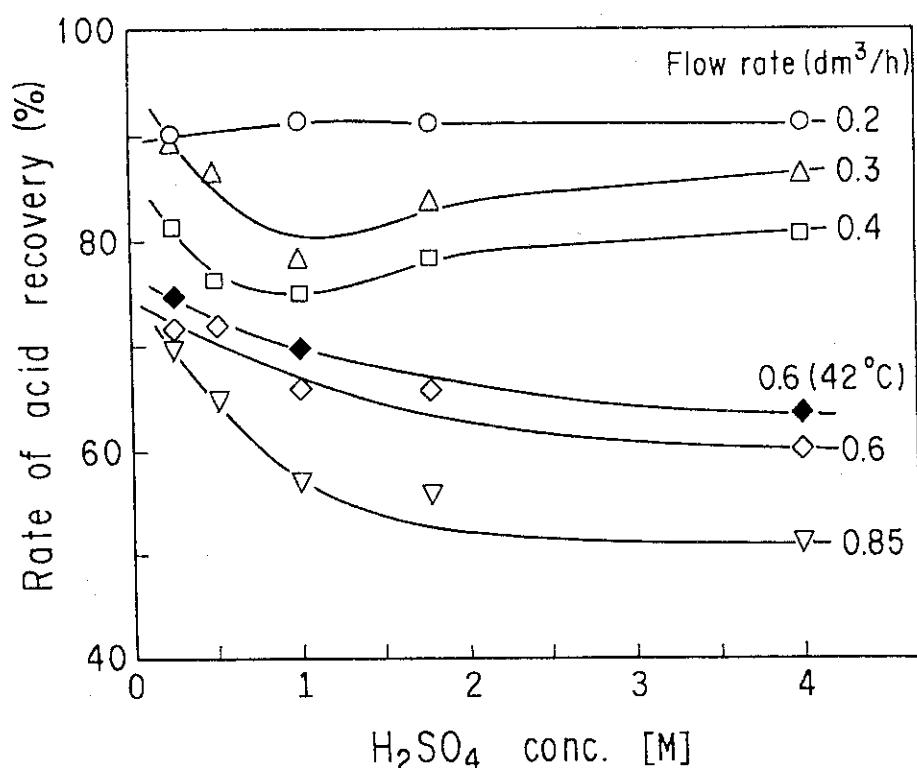


Fig. 6.9 Relation between rate of acid recovery and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration at various flow rates

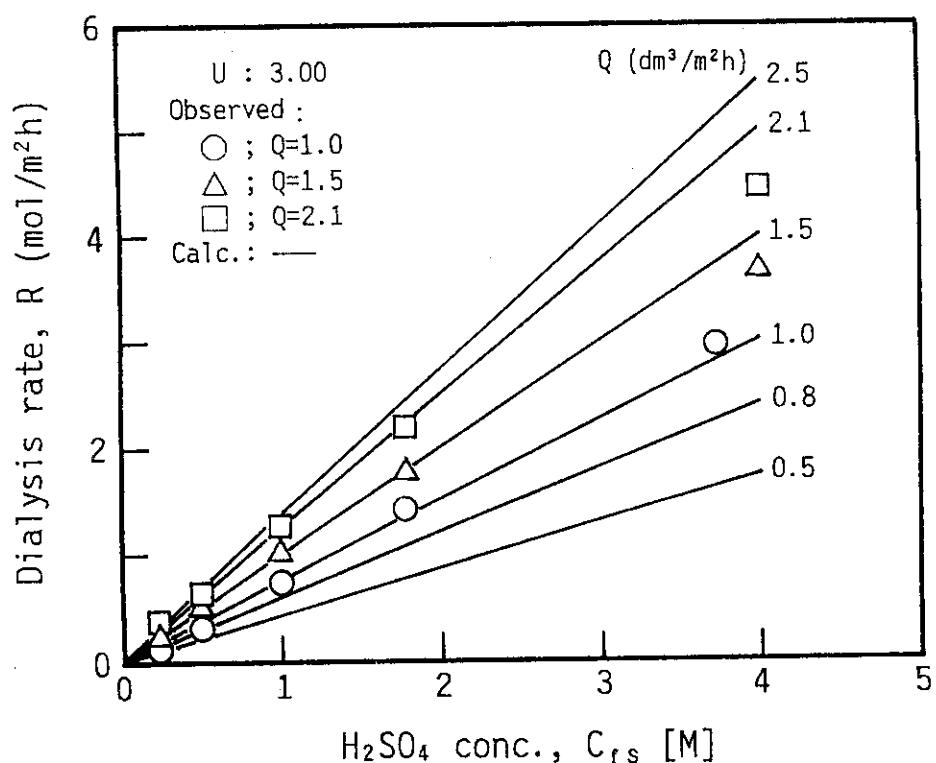


Fig. 6.10 Relation between dialysis rate and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration at various flow rates

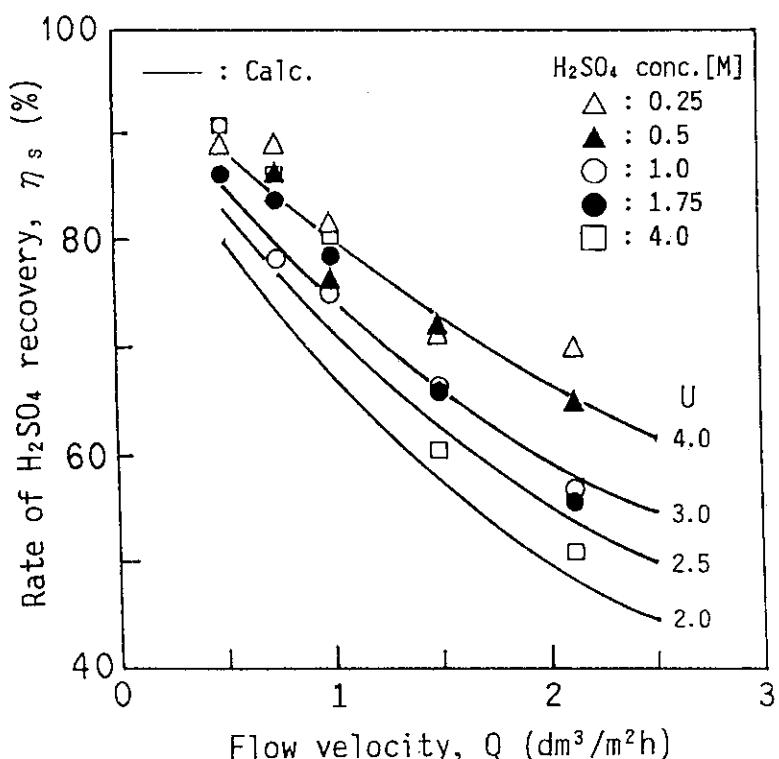


Fig. 6.11 Relation between rate of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> recovery and flow velocity under various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations

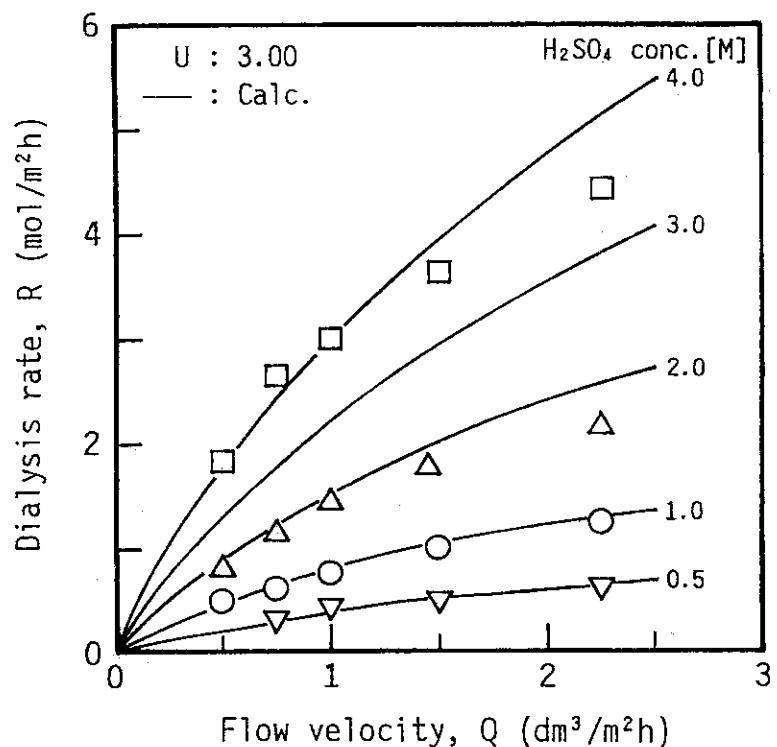


Fig. 6.12 Relation between dialysis rate of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and flow velocity under various  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrations

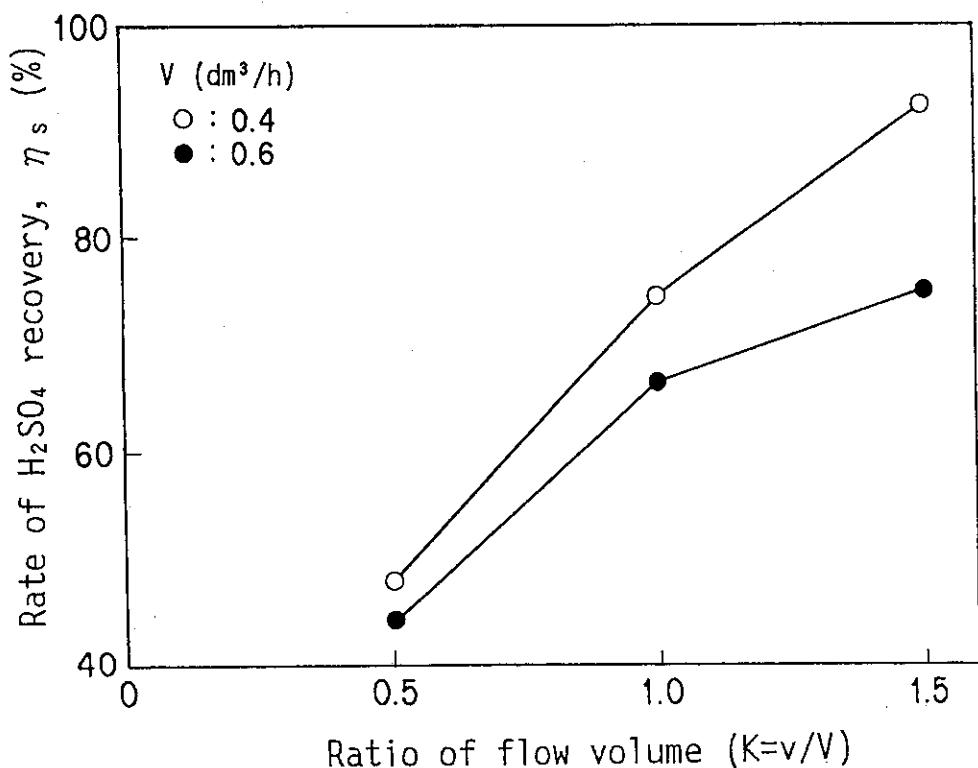


Fig. 6.13 Relation between rate of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  recovery and ratio of flow volume

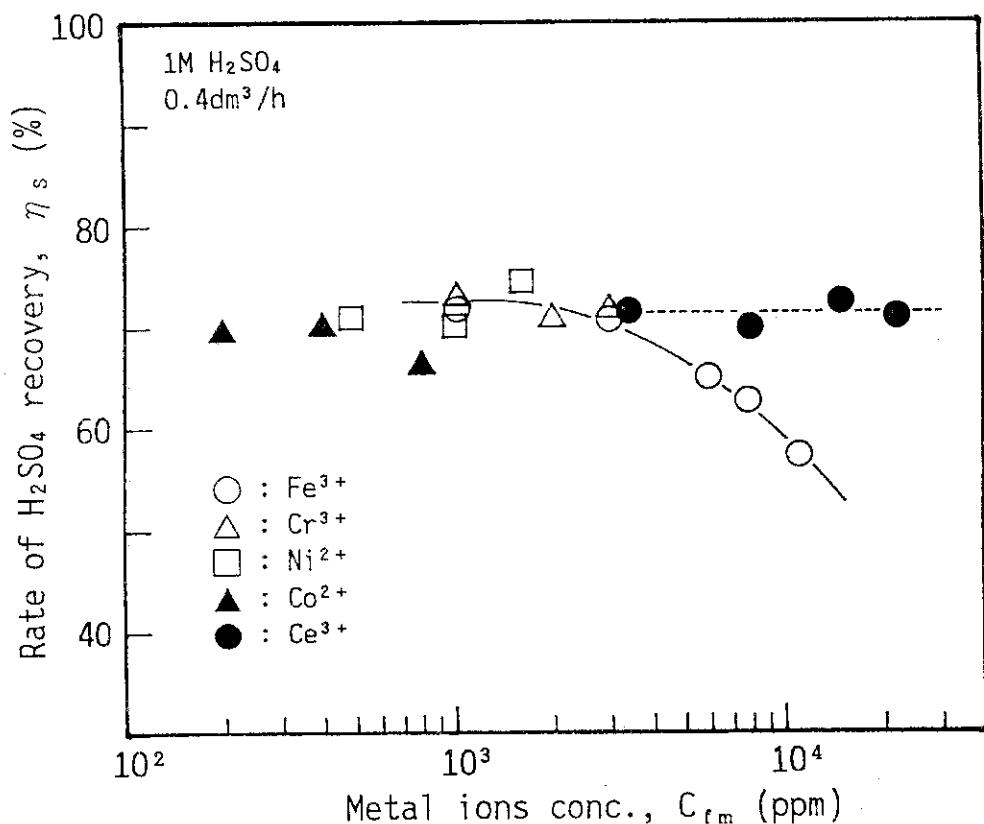


Fig. 6.14 Effect of each metal ion concentration in feed solution on rate of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  recovery

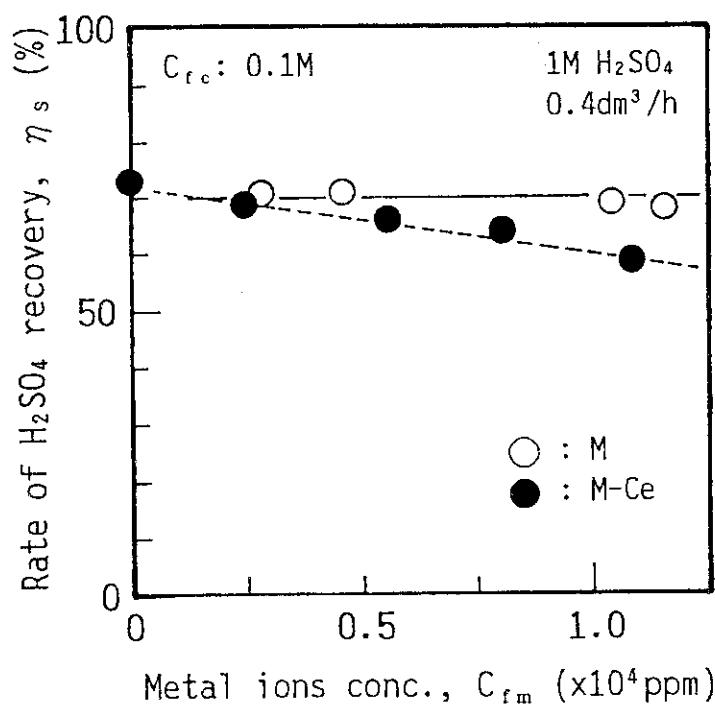


Fig. 6.15 Effect of metal ion concentration without  $\text{Ce}^{3+}$  in feed solutions of M and M-Ce on rate of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  recovery

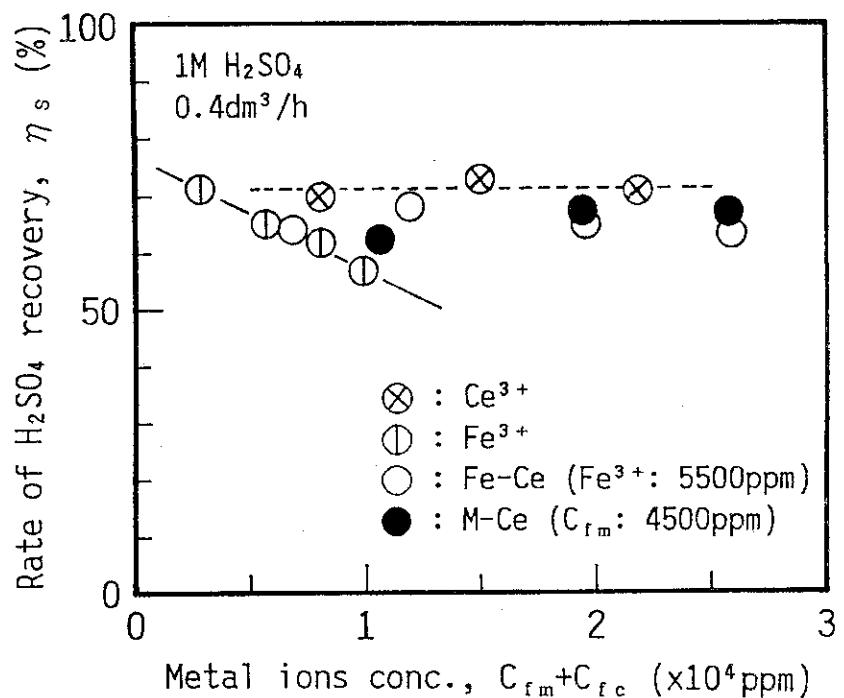


Fig. 6.16 Effect of metal ion concentration containing  $\text{Ce}^{3+}$  in feed solutions on rate of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  recovery

$\otimes, \ominus$ : data shown in Fig. 6.14

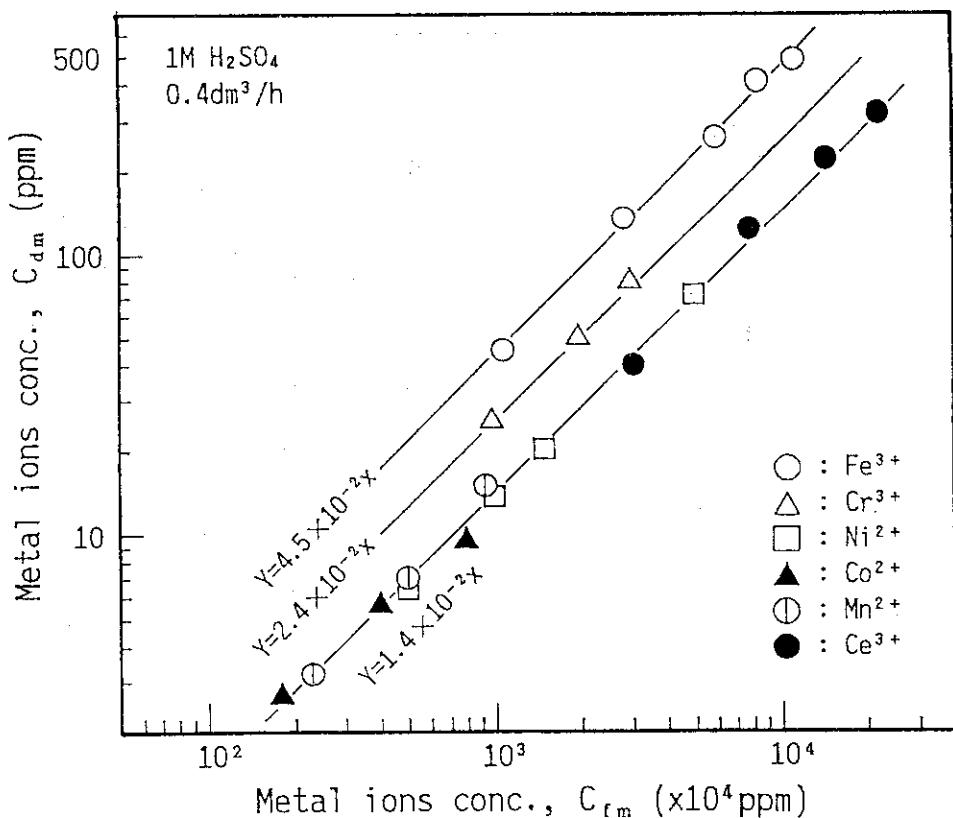


Fig. 6.17 Relation between each metal ion concentration in recovery solution and in feed solution

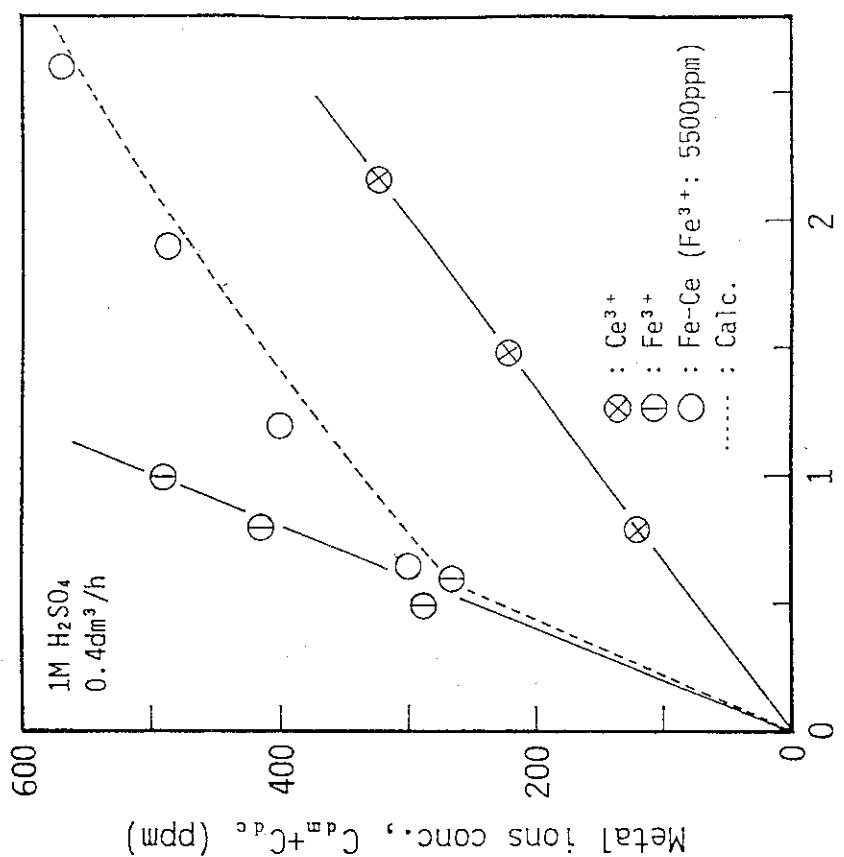


Fig. 6.18 Relation between rate of metal ions transmitted and metal ions concentration without Ce<sup>3+</sup> in feed solution

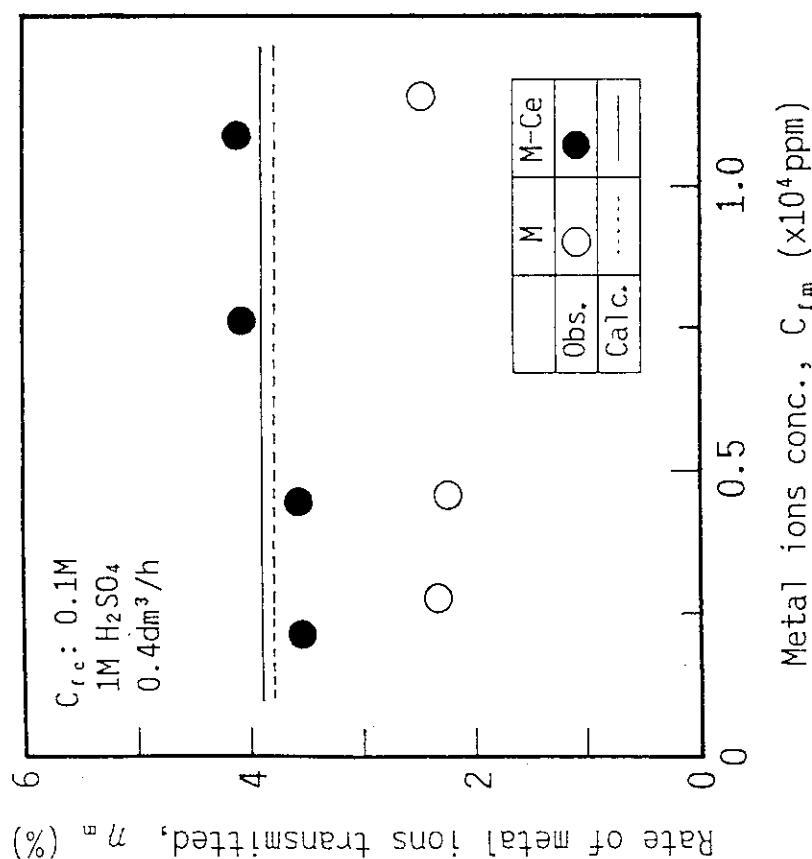


Fig. 6.19 Relation between all metal ions concentration in recovery solution and in feed solution

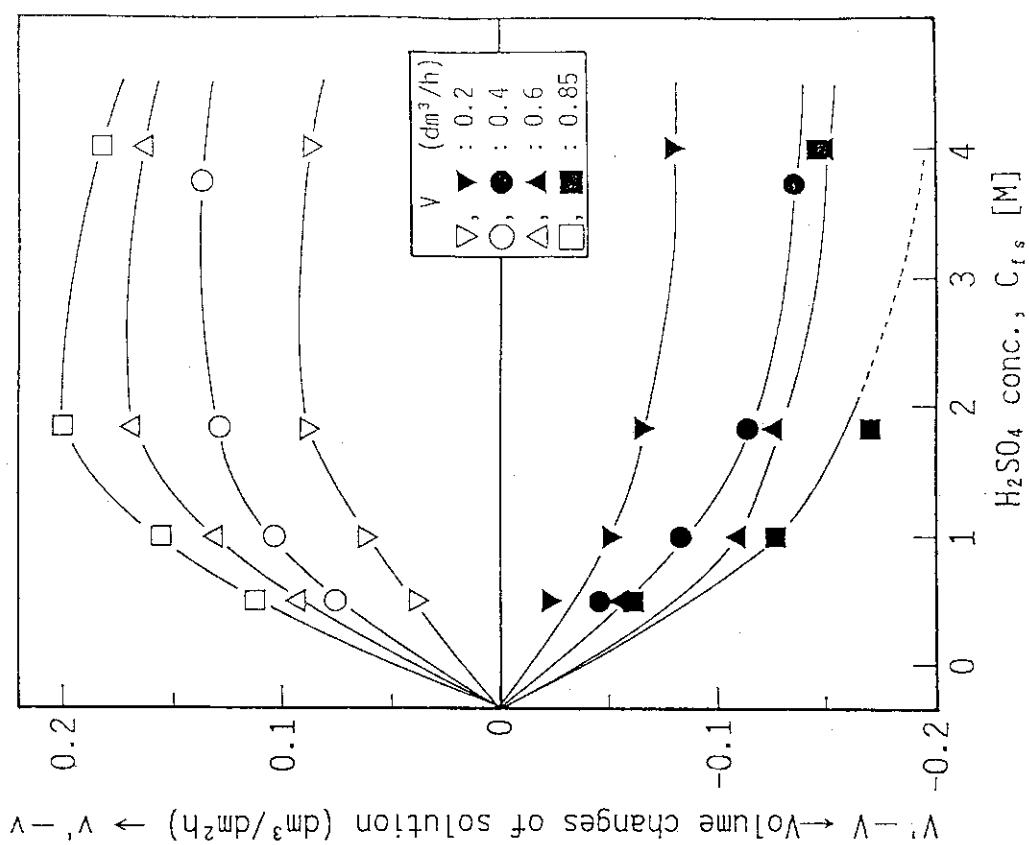


Fig. 6.21 Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration in feed solution on volume changes of recovery solution and feed solution systems at various flow rate

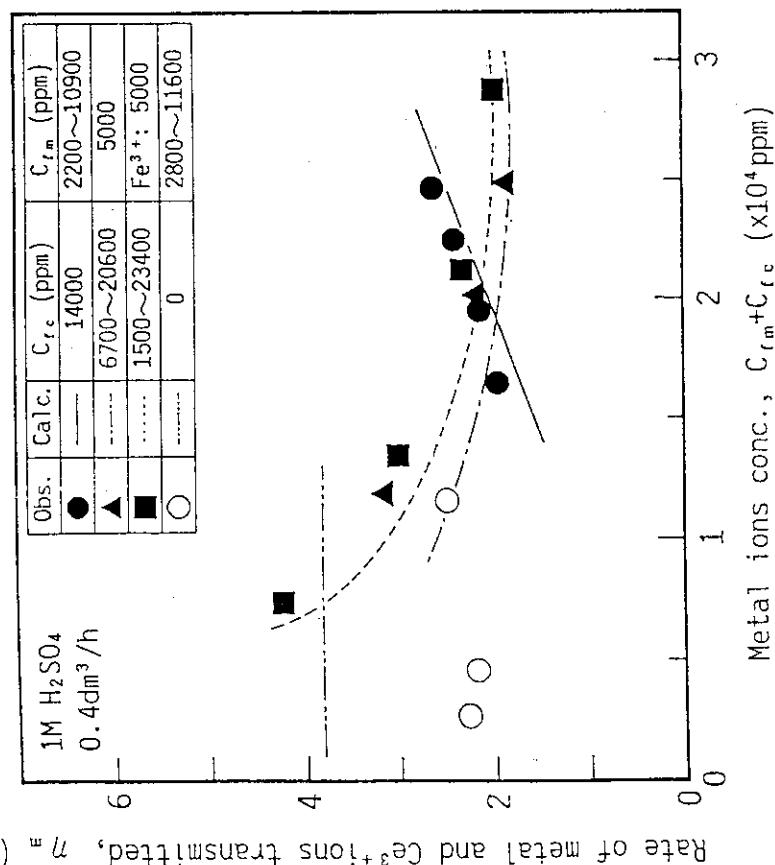


Fig. 6.20 Relation between rate of metal ions ( $\text{Ce}^{3+}$ ) transmitted and all metal ions concentration in feed solution

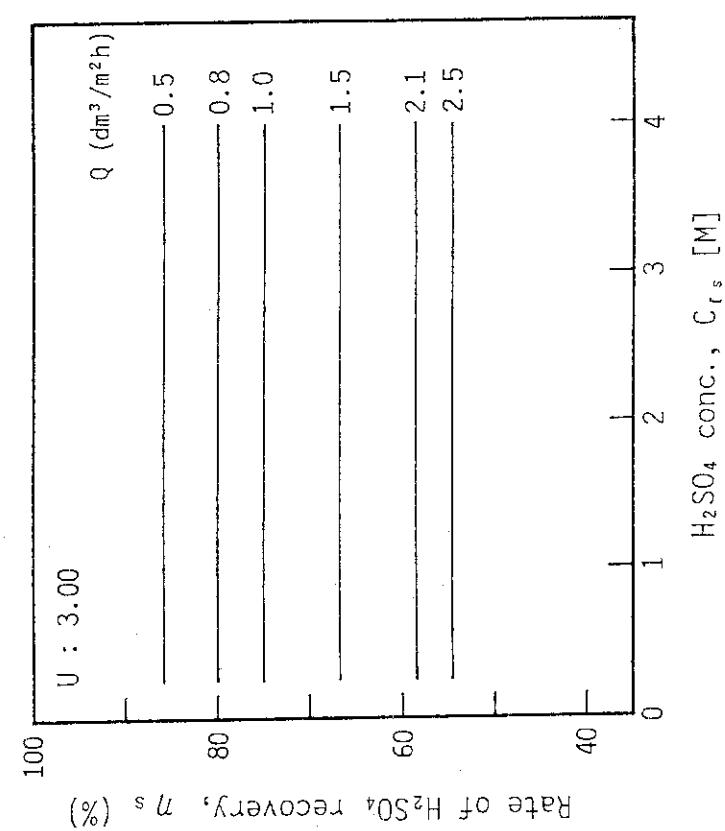


Fig. 6.23 Calculated values for rate of  $H_2SO_4$  recovery vs.  $H_2SO_4$  concentration in feed solution at various flow velocity

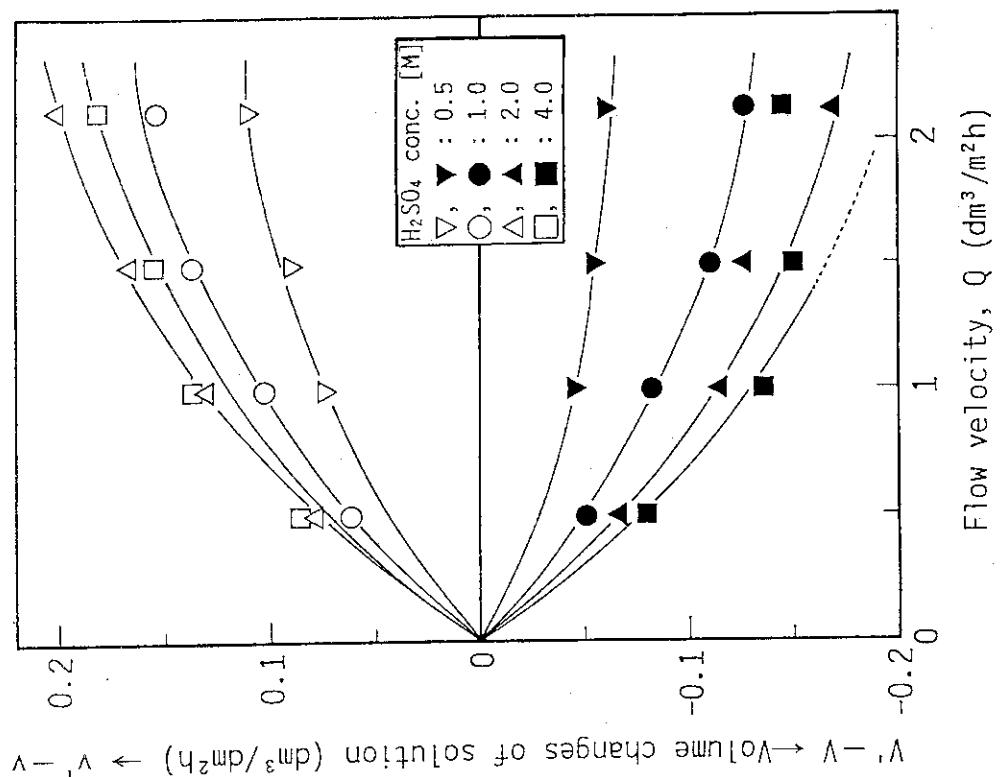


Fig. 6.22 Effect of flow velocity on volume changes of recovery solution and feed solution systems under various  $H_2SO_4$  concentration in feed solution

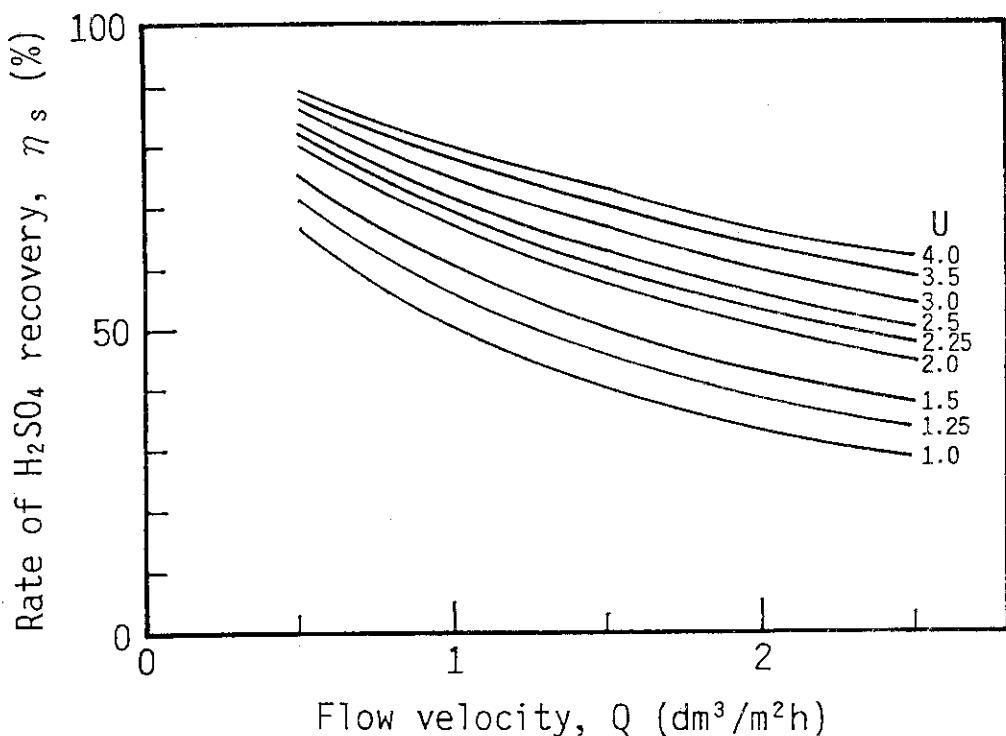


Fig. 6.24 Calculated curves for rate of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  recovery vs. flow velocity at various overall coefficients of dialysis,  $U$

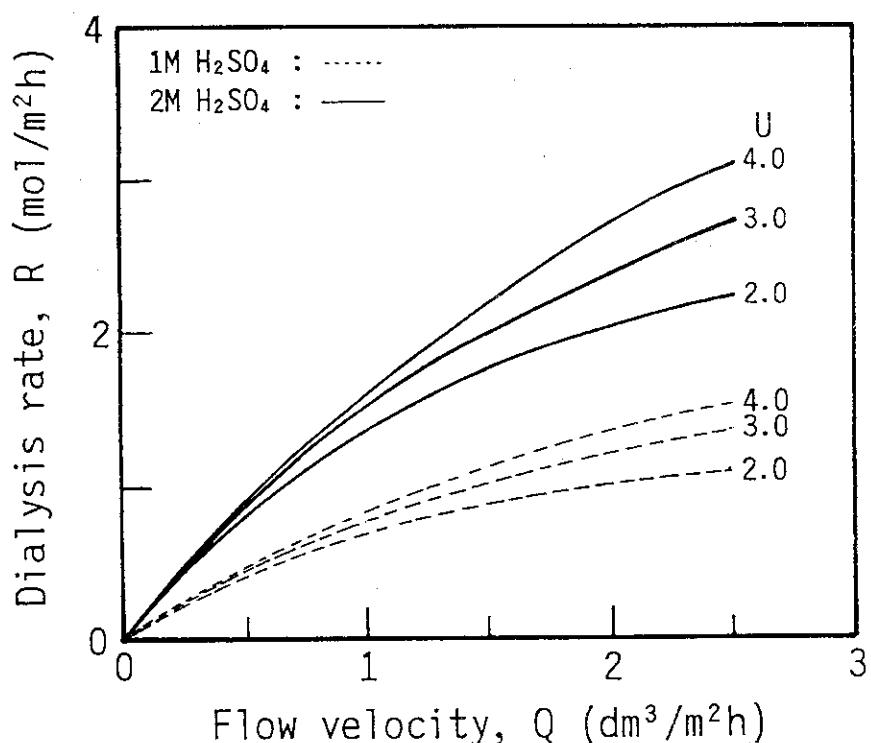


Fig. 6.25 Calculated curves for dialysis rate of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vs. flow velocity at various  $U$  values

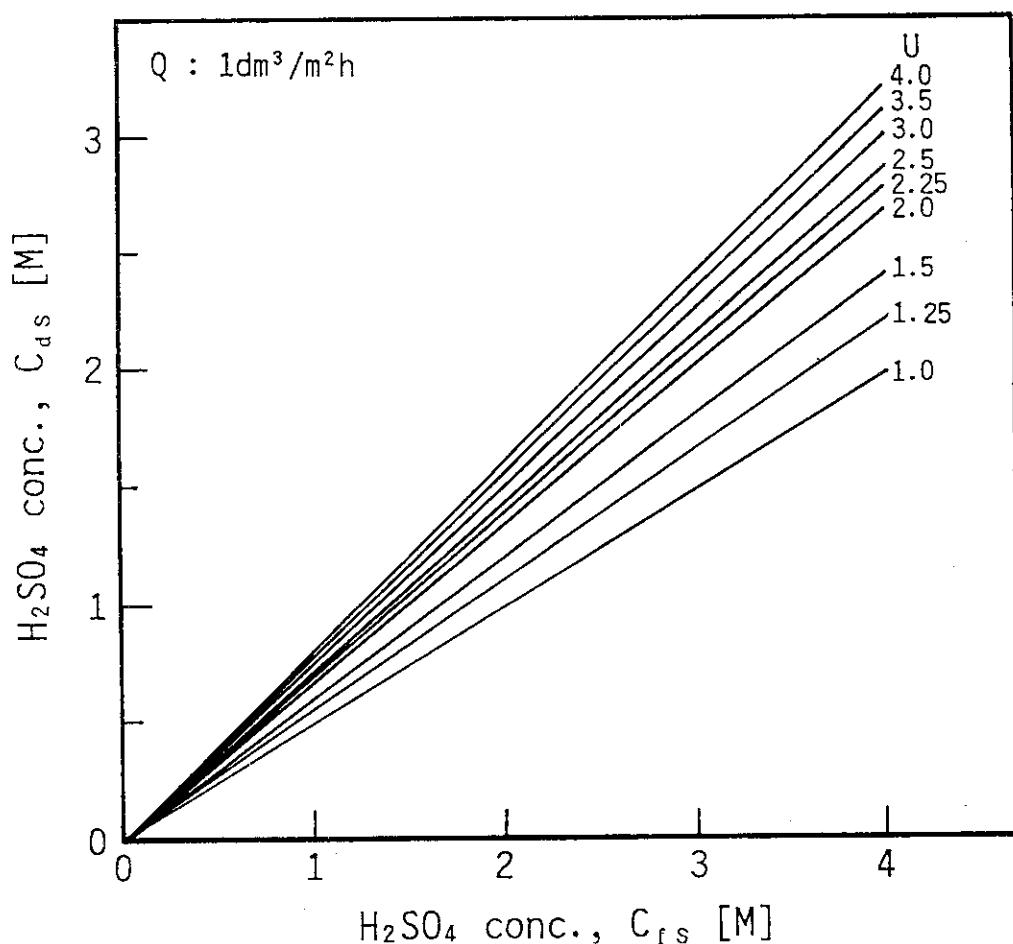


Fig. 6.26 Calculated curves for  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration in recovery solution vs. in feed solution at various  $U$  values

## 7. 解体前系統除染における廃棄物発生量の予測

解体前系統除染としてSC法を軽水炉一次冷却系に適用した場合を想定し、除染剤必要量、溶出金属量及び濃度、電解再生槽の規模、及び廃棄物発生量、に関し予測評価した結果を記す。なお、モデル計算は、2.2に記した除染プロセス及び2.4の計算式を用いて行った。また、廃棄物発生量の予測は、4の電気透析、5.1のイオン交換樹脂、5.2の中和処理試験の結果に基づいて行った。

### 7.1 除染対象及び計算の前提条件

除染対象はBWR再循環系とし、除染条件等計算予測するために用いたパラメータの数値は以下の通りである。

#### (1) 除染対象の規模

- ・ 表面積及び容積 :  $S_1 = 270\text{m}^2$ ,  $V = 30\text{m}^3$
- ・ クラッド付着量 :  $m_0 = 50\text{g/m}^2$  ( $5\text{mg/cm}^2$ )  
 $W_{Co} = S_1 m_0 = 13.5 \times 10^3 \text{ g}$
- ・ 放射能汚染密度 :  $3.7 \times 10^8 \text{ Bq/m}^2$  ( $1 \times 10^{-2} \text{ Ci/m}^2 = 1 \mu\text{Ci/cm}^2$ )
- ・ 汚染放射能量 :  $1 \times 10^{11} \text{ Bq}$  ( $2.7 \text{ Ci}$ )

#### (2) 除染条件

- ・ 除染剤濃度 :  $0.25\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $2\text{mM Ce}^{4+}$  ( $\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+} = 20\text{mM}$ )
- ・ 除染温度 :  $80^\circ\text{C}$
- ・ 除染時間 :  $24 \sim 48\text{h}$
- ・ 除染液流速 :  $1\text{m/s}$ 以下
- ・ 電解再生槽電流効率 :  $\eta_e = 80\%$

#### (3) 計算の前提条件

- i) 除染対象部構成材料はすべてSUS304とする。
- ii) 除染試験用附加装置は考慮しない : Fig.2.7で  $S_2 = 0$ ,  $R_{C2} = 0$  (実際の場合でも附加装置の接液部はコーティングし、耐食性とする)。
- iii) クラッドの溶解速度は  $K_c = 4.17\%/h$  とし、24hで100%溶解する。
- iv) クラッド組成は、Cr, Ni, Fe各組成を10%, 20%, 70%とする。  
 $\text{Cr}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ において、 $x=0.33$ ,  $y=0.57$ ,  $(3-x-y)=2.10$
- v) 母材の腐食速度  $R_{C1}$ はクラッドの溶解率によらず一定とする。  
ただし、金属溶出量は次の二つの場合について計算する。
  - ・ Case I :  $S_1$ はクラッド溶解率に比例して増加する、即ち(2.5)式から  
 $W_R = 10^{-1} R_{C1} S_1 (10^{-2} K_c t) t / 24$  (7.1)
  - ・ Case II : クラッドの溶解率に関係なく、最初から(2.5)式を適用する。
- vi) 除染廃液は、電気透析及びイオン交換樹脂を用いて処理する。濃縮廃液は中和処理後、固化する。

## 7. 2 除染剤必要量及び除染廃液組成

### 7. 2. 1 除染剤必要量

除染剤組成は硫酸と  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  (硫酸第1及び第2セリウム) である.

$$\cdot H_2SO_4 \text{ の重量 : } W_s = 98C_s V = 98 \times 0.25 \times 30 = 735 \text{ kg}$$

$$\cdot Ce \text{ の重量 : } W_{Ce} = 140C_e V = 140 \times 0.02 \times 30 = 84 \text{ kg}$$

ここで  $C_s$  は硫酸濃度( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ),  $C_e$  は全セリウム濃度( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )である. これに関しては廃棄物発生量の項でまとめて記す.

### 7. 2. 2 全溶出金属量

全溶出金属量  $W$  と除染時間の関係をFig. 7.1 に示す. 実線はCase I, 点線はCase IIの場合である. 24h でクラッドはすべて溶解し, そのときの溶解量は  $S_1 m_0 = 13.5 \text{ kg}$  である. 他の溶解量は母材からの溶出によるもので,  $R_{c1}$  に依存する. Case I で 48h の場合,  $R_{c1} = 600$  及び  $1000 \text{ mdd} (\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{day})$  のとき,  $W = 38.5 \text{ kg}$  及び  $55.1 \text{ kg}$  となる. Case II は, クラッド付着量が極めて少ない場合に起こり, 通常では起こりにくいと考えられる.

### 7. 2. 3 全溶出金属イオン濃度

全溶出金属量から求めた金属イオン濃度  $C_m$  (ppm) と除染時間の関係をFig. 7.2 に示す. Case I で 24h の場合,  $R_{c1} = 600$  及び  $1000 \text{ mdd}$  のとき,  $C_m = 740$  及び  $940 \text{ ppm}$  となる. 48h では, それぞれ  $1280$ ,  $1840 \text{ ppm}$  となる. この程度の濃度であれば,  $Ce^{4+}$  の電解再生時に  $\eta_e \geq 80\%$  を維持できる<sup>11)</sup>.

## 7. 3 電解再生槽

廃液処理プロセスでの電解再生槽は, 除染終了後の除染廃液を電解還元するのに用いられる程度であるが, 除染装置としては重要な部分を占めるので計算予測結果を示す.

### 7. 3. 1 電解再生電流

全再生電流  $I$  (A) は(2.13)式で表され, 第1項はクラッドの溶解, 第2項は母材の腐食に必要な再生電流である.

#### (1) クラッド溶解に必要な電解再生電流 $I_c$

第1項に,  $1-y+3x=1.42$ ,  $K_c=4.17$ ,  $S_1=270$ ,  $M_0=167.8$  を代入すると次式が求まる.

$$I_c = 47.3S_1 / \eta_e = 1.28 \times 10^4 / \eta_e \quad (7.2)$$

$\eta_e = 50 \sim 90\%$  の場合,  $I_c = 256 \sim 142 \text{ A}$  となる.

#### (2) 母材の腐食に必要な電解再生電流 $I_R$

第2項に,  $S_1=270$ ,  $\sum Z_{M_i} a_{M_i} / M_i = 6.228$  を代入すると次式が求まる.

$$I_R = 187.8R_{c1}(10^{-2}K_ct) / \eta_e \quad (7.3)$$

Case I の場合 :  $10^{-2}K_ct = 0 \sim 1 \quad (t=0 \sim 24 \text{ h})$

$$= 1 \quad (t \geq 24h)$$

CsseⅡの場合：  $10^{-2}K_c t = 1$  ( $t$  に無関係)

(3) 全電解再生電流： $I = I_c + I_R$

Fig.7.3 にCase I の場合における  $I$  と除染時間の関係を示す。  $t=0$  における  $I$  は  $I_c$  を示す。この計算結果から明らかのように全再生電流の大部分は母材の腐食による  $I_R$  である。 $t=24h$  における最大再生電流  $I$  と腐食速度  $R_{c1}$  の関係を Fig.7.4 に示す。  $R_{c1}=0$  における  $I$  は  $I_c$  である。 $R_{c1}=600$  及び  $1000\text{mdd}$  の時、  $\eta_c = 60\%$  で  $I=2090$  と  $3340\text{A}$ 、  $\eta_c = 80\%$  で  $I=1570$  と  $2510\text{A}$  である。後者 ( $\eta_c = 80\%$ ) では、  $I_c / I$  は  $160/1570 = 0.102$ 、  $160/2510 = 0.064$  で、クラッドの溶解に必要な再生電流は全体の高々  $10\%$  であり、再生電流の大部分は母材の腐食に必要なものである。

上記の計算結果から、全再生電流を低減するためには、母材の腐食速度が小さい除染条件を選定する必要がある。標準除染条件での SUS304 の腐食速度は  $500\sim 600\text{mdd}$  であるから<sup>8, 12)</sup>、直流電源として  $2000\sim 2500\text{A}$  を要する。

### 7. 3. 2 電解再生槽の規模

(1) 電極面積と電流密度の関係

電極面積  $S_e$  ( $\text{m}^2$ ) は次式で表され、電流密度  $i$  ( $\text{A}/\text{m}^2$ ) と  $\eta_c$  に反比例する。

$$S_e = I/i = [1.28 \times 10^4 + 187.8R_{c1}] / i\eta_c \quad (7.4)$$

Fig.7.5 にアノード電極面積と電流密度の関係を示す。電流密度の大きな状態で  $\eta_c$  を高く維持するためには、 $\text{Ce}^{3+}$  濃度をある程度高くする必要がある。通常、 $\text{Ce}^{3+}$  濃度を  $20\text{mM}$  程度にすれば、  $i=60\sim 100\text{A}/\text{m}^2$  で  $\eta_c \approx 80\%$  を維持できる<sup>11)</sup>。  $i=80\text{A}/\text{m}^2$ 、  $R_{c1}=600, 100\text{mdd}$  の場合、  $\eta_c = 80\%$  で  $S_e$  はそれぞれ  $19.3, 31.2\text{m}^2$  となる。 $\eta_c = 60\%$  に低下した場合には、  $S_e$  は  $25.8\text{m}^2$  及び  $41.6\text{m}^2$  となる。

(2) 電解再生槽の寸法

J P D R の実証試験の時に製作した電解再生槽は二重円筒型で、外筒をアノード室 ( $15.5\text{dm}^3$ )、内筒をカソード室 ( $13.4\text{dm}^3$ ) とし、アルミナの電解用隔膜を用いた。アノード電極の寸法は直径  $23.2, 22.2, 21.2, 20.2\text{cm}$  の四巻とし、高さ  $62\text{cm}$  の円筒状であった ( $S_e = 1.69 \times 2 = 3.38\text{m}^2$ )。また、直流電流  $200\text{A}$  のときの実測電圧は約  $8\text{V}$  であった<sup>12)</sup>。

実用炉の場合、アノード電極の直径を  $92, 88, 84, 80\text{cm}$ 、高さ  $200\text{cm}$  にすれば、  $S_e = 21.6 \times 2 = 43.2\text{m}^2$  となる。電解再生槽の大きさは、概略直径  $1\text{m}$ 、高さ  $2\text{m}$  程度である。直流電源として  $2000\sim 2500\text{A}$ 、電圧は厳密に計算していないが、実証試験の結果から  $50\text{V}$  程度と推定される。

### 7. 4 廃液処理法と廃棄物発生量

中和処理によって全量を凝集沈殿し、スラッジを濾過等によって回収する方法 (5.2 参照) と電気透析及びイオン交換樹脂による処理法 (4 及び 5.1 参照) の二方法について比較した。

## 7. 4. 1 中和処理法

(1) 中和に必要なNaOH量  $W_{Na}$ (kg)

$M^{n+}$  :  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$

反応(7.5)と(7.6)によりNaOHは消費されるから:

$$W_{Na} = 40V (2C_s + 10^{-3} \sum n_i C_{mi} / M_i + 3C_e) \quad (7.7)$$

ここで、 $C_{mi}$ は溶出金属イオン濃度(ppm),  $M_i$ は溶出金属イオンの原子量,  $n_i$ はイオンの電荷数である.

## (2) 中和処理後の廃液組成と重量

除染廃液  $V(m^3)$ を中和処理するとスラッジ(水酸化物)と $Na_2SO_4$ 溶液になる.

i) スラッジ量

スラッジ量  $W_{SL}$ (kg)は溶出金属イオンと $Ce^{3+}$ の水酸化物で、それぞれ  $W_{HM}$ ,  $W_{HCe}$  とすると:

$$W_{SL} = (W_{HM} + W_{HCe})V \quad (7.8)$$

ここで、溶出金属はすべて $Fe(OH)_3$ と仮定すると,

$$W_{HM} = 10^{-3} C_m (106.8 / 55.8) V \quad (7.9)$$

また、 $Ce^{3+}$ イオンは $Ce(OH)_3$ になるから,

$$W_{HCe} = 140C_e (191 / 140) V \quad (7.10)$$

ii)  $Na_2SO_4$ 量

$Na_2SO_4$ 量  $W_{NS}$ (kg)は、硫酸濃度  $C_s$ とセリウム濃度  $C_e$ で表される:

$$W_{NS} = 98(C_s + 2C_e)(142 / 98) V \quad (7.11)$$

解体前系統除染では  $C_e = 0.02M$ 程度と小さいため、計算では無視する.

iii) 全スラッジ量

$Na_2SO_4$ 量を含めた全スラッジ量  $W_{TSL}$ (kg)は:

$$W_{TSL} = (W_{HM} + W_{HCe} + W_{NS})V \quad (7.12)$$

## (3) 計算結果

i) 薬品消費量

中和に必要なNaOH量は(7.7)式に、 $V=30$ ,  $C_s = 0.25$ ,  $C_e = 20 \times 10^{-3}$ ,  $n=3$ ,  $M_i = 56$ (Feの原子量),  $C_m = 1280$  (1840) [7.2.3 参照]を代入すると,

$$W_{Na} = 600 + 82(118) + 72 = 754(790) kg$$

除染剤は7.2.1で記したように、 $H_2SO_4$  735kgと $Ce^{3+}$  84kg [ $Ce(SO_4)_2$ として199kg]である.

ii) 廃棄物発生量

除染廃液発生量:  $V = 30m^3$

全溶出金属量:  $W = 38.5kg$  ( $R_{c1} = 600mdd$ ),  $55.1kg$  ( $R_{c1} = 1000mdd$ )

スラッジ量:  $W_{SL} = 73.7(105.5) + 114.6 = 188(220) kg$

$$W_{TSL} = 188(220) + 1065 = 1253(1285) kg$$

$$\text{Fe(OH)}_3 : W_{\text{HM}} = 38.5 \times (106.8 / 55.8) = 73.7 \text{kg}$$

$$= 55.1 \times (106.8 / 55.8) = 105.5 \text{kg}$$

$$\text{Ce(OH)}_3 : W_{\text{HCe}} = 84 \times (191 / 140) = 114.6 \text{kg}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 : W_{\text{NS}} = 735 \times (142 / 98) = 1065 \text{kg}$$

(7.8) 及び(7.12)式から,  $W_{\text{SL}} = 188 \sim 220 \text{kg}$ ,  $W_{\text{TSL}} = 1253 \sim 1285 \text{kg}$ となる。実際にスラッジとして回収できるのは  $W_{\text{SL}}$ である。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ は飽和溶解度以下であり溶液として存在する。放射性核種はスラッジ側に大部分移行するから、溶液中の放射能濃度は  $0.37 \text{Bq}/\text{cm}^3$  ( $10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ) 以下となり、一般廃液として処理できる。放射能がほとんど含まれていない  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液  $30 \text{m}^3$ をどう処理するかによって廃棄物量は大きく変化する。

#### 7. 4. 2 電気透析及びイオン交換樹脂による処理法

##### (1) 電気透析槽のマスバランス

フロー及びパラメータは4.2 (Fig.4.4) に記したので、ここでは計算に用いたパラメータについて列挙する。

- i ) 金属イオン及び硫酸の透析速度  $r_s$ ,  $r_m$  (実測値) : (4.12)' 及び(4.5)'式を用いた。電流密度  $i = I/A_d = 3$  及び  $4.5(\text{A}/\text{dm}^2)$ とした。
- ii ) 有効イオン交換樹脂面積 :  $A_d = 100 \text{dm}^2$  ( $1 \text{m}^2$ )
- iii ) 膜対数 :  $N_d = 100$
- iv ) 被濃縮系容積 (除染廃液) :  $V_d = 3 \times 10^4 \text{dm}^3$  ( $30 \text{m}^3$ )
- v ) 濃縮系容積 :  $V_c = 3 \times 10^3$ ,  $2 \times 10^3$ ,  $1.2 \times 10^3 \text{dm}^3$  ( $\alpha = V_d/V_c = 10, 15, 25$ )
- vi ) 被濃縮系硫酸濃度 (N) :  $C_s(t)$ ,  $C_{s0} = 0.5$  at  $t = 0$   
被濃縮系金属イオン濃度 (ppm) :  $C_m(t)$ ,  $C_{m0} = 5000$  at  $t = 0$
- vii ) 濃縮系硫酸濃度 (N) :  $C_{sc}(t)$   
濃縮系金属イオン濃度 (ppm) :  $C_{mc}(t)$

##### (2) 電気透析による被濃縮系金属及び硫酸濃度の経時変化

除染終了時の除染廃液は  $30 \text{m}^3$  であり、Fig.7.1及びFig.7.2 から  $R_{c1} = 600$  及び  $1000 \text{mdm}$  ( $t = 48 \text{h}$ ) の場合、溶出金属量  $W$  はそれぞれ  $38.5 \text{kg}$  (1280ppm),  $55.1 \text{kg}$  (1840ppm) である。セリウム量  $W_{\text{Ce}}$  は  $84 \text{kg}$  (2800ppm) である。従って、透析前の全金属イオン濃度  $C_{m0}$  は  $4080, 4640 \text{ppm}$  となる。

$C_{m0} = 4000$  及び  $5000 \text{ppm}$ ,  $i = 3$  及び  $4.5 \text{A}/\text{dm}^2$  とした場合、被濃縮系の金属イオン濃度の経時変化を Fig.7.6 に示す。 $C_{m0} = 5000 \text{ppm}$  のとき  $i = 4.5 \text{A}/\text{dm}^2$  で、 $C_m(t) \leq 500 \text{ppm}$  に達する透析時間は、 $t \geq 56 \text{h}$  である。

$C_{s0} = 0.5$  及び  $0.75 \text{N}$ ,  $i = 3$  及び  $4.5 \text{A}/\text{dm}^2$  とした場合、被濃縮系の硫酸濃度の経時変化を Fig.7.7 に示す。 $C_{s0} = 0.5 \text{N}$  のとき  $i = 4.5 \text{A}/\text{dm}^2$  で、 $C_s(t) \leq 0.1 \text{N}$  に達する透析時間は  $t \geq 51 \text{h}$  である。実際には  $r_s$  は濃度差に依存するため、 $t$  はもっと大きくなる。

##### (3) 電気透析による濃縮系金属及び硫酸濃度の経時変化

濃縮倍率は、以下の制限を受ける :

- ①硫酸濃度の濃度差 :  $C_{sc}(t) - C_s(t) \leq 4N$  とする。

## ②Ce<sup>3+</sup>の溶解度

Ce<sup>3+</sup>の溶解度は硫酸濃度の増加につれて低下する。25°Cの溶解度は、C<sub>ss</sub>(t)=2及び4Nのとき0.19M ( $2.73 \times 10^4$  ppm) 及び0.14M ( $2.016 \times 10^4$  ppm)である。従って、濃縮操作は数回に分けた回分方式で行うこととする。また、被濃縮液の目標濃度はC<sub>s</sub>(t) ≤ 0.1 ~ 0.15N, C<sub>m</sub>(t) ≤ 500 ~ 1000ppm とする。

$\alpha = V_d / V_c = 10, 15, 25$  ( $V_c = 3000, 2000, 1200 \text{dm}^3$ ) とした場合の計算結果をFig.7.8 及びFig.7.9 に示す。透析条件はi=4.5A/dm<sup>2</sup>, C<sub>so</sub>=0.5N, C<sub>mo</sub>= $5 \times 10^3$  ppm とした。

### i) $\alpha=10$ の場合

t=40h で C<sub>ss</sub>(t)=4N, C<sub>s</sub>(t)=0.14N, C<sub>mc</sub>(t)= $4.5 \times 10^4$  ppm, C<sub>m</sub>(t)= $1 \times 10^3$  ppm となる。この場合は1回ではほぼ目標値を達成するから、濃縮廃液量 V<sub>c</sub> =  $3000 \text{dm}^3$  ( $3 \text{m}^3$ ) である。

### ii) $\alpha=15$ の場合

2回で目標値を達成する(t=24hで1回目, t=55hで2回目). t=55hで C<sub>ss</sub>(t)=2.9 N, C<sub>s</sub>(t)=0.09N, C<sub>mc</sub>(t)= $2.7 \times 10^4$  ppm, C<sub>m</sub>(t)=540ppm となる。濃縮廃液量は V<sub>c</sub> =  $2 \times 2000 \text{dm}^3$  ( $4 \text{m}^3$ ) である。

### iii) $\alpha=25$ の場合

3回で目標値を達成する(t=10hで1回目, t=25hで2回目, t=55hで3回目). t=55hで C<sub>ss</sub>(t)=3.8N, C<sub>s</sub>(t)=0.09N, C<sub>mc</sub>(t)= $3.3 \times 10^4$  ppm, C<sub>m</sub>(t)=540ppm となる。濃縮廃液量は V<sub>c</sub> =  $3 \times 1200 \text{dm}^3$  ( $3.6 \text{m}^3$ ) である。

以上の計算結果から、1回当たりの濃縮廃液量は V<sub>c</sub> =  $2000 \sim 3000 \text{dm}^3$  ( $2 \sim 3 \text{m}^3$ ) が適当であると予測される。

## (4) 電気透析による廃棄物発生量

### i) 電気透析により回収される金属及び硫酸量

濃縮廃液量は V<sub>c</sub> =  $2 \times 2000 \text{dm}^3$  ( $4 \text{m}^3$ ) とすると、被濃縮液液量は V<sub>d</sub> =  $2.6 \times 10^4 \text{dm}^3$  で C<sub>m</sub>(t)=540ppm, C<sub>s</sub>(t)=0.09N であるから、残存量は以下のようになる。

$$\text{残存硫酸重量} : 49 \times 0.09 \times 2.6 \times 10^4 = 11.47 \times 10^4 \text{g} = 114.7 \text{kg}$$

$$\text{残存金属重量} : 0.54 \times 2.6 \times 10^4 = 1.4 \times 10^4 \text{g} = 14 \text{kg}$$

従って、回収量は以下のようになる。

$$\text{回収硫酸重量} : 735 - 114.7 = 620 \text{kg} \quad (\text{回収率} = 620/735 = 0.84)$$

$$\text{回収金属重量} : (55.1 + 84) - 14 = 125.1 \text{kg} \quad (\text{回収率} = 125.1/139.1 = 0.90)$$

### ii) 濃縮廃液のセメント固化

濃縮廃液 V<sub>c</sub> =  $2 \times 2000 \text{dm}^3$  ( $4 \text{m}^3$ ) とセメントの混合比を1と仮定すると  $8 \text{m}^3$  となり、 $200 \text{dm}^3$  ドラム缶40本が固体廃棄物として発生する。

## (5) 被濃縮液の処理

被濃縮液の液量と組成は V<sub>d</sub> =  $2.6 \times 10^4 \text{dm}^3$ , C<sub>m</sub>(t)=540ppm, C<sub>s</sub>(t)=0.09N である。この希薄廃液をイオン交換樹脂を用いて処理した場合の樹脂必要量を検討した。

### i) 陽イオン交換樹脂を用いた金属イオンの回収

#### ①処理金属量及び組成

廃液中の溶出金属イオン組成はSUS304と同じ(Fe 74%, Cr 18%, Ni 8%)とすると、残存金属量14kgのうち、溶出金属量は5.5kg、セリウム量は8.5kgとなる。

$$\begin{aligned} W_{Fe} &= 0.74 \times 5.5 = 4 \text{kg} & W_{Ni} &= 0.08 \times 5.5 = 0.5 \text{kg} \\ W_{Cr} &= 0.18 \times 5.5 = 1 \text{kg} & W_{Ce} &= 8.5 \text{kg} \end{aligned}$$

## ②樹脂必要量

各金属イオンは $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ とすると、全金属イオンの交換当量Eqは：

$$\begin{aligned} Eq &= \sum W_{Mi} \cdot Z_{Mi} / M_i (\text{eq}) \\ &= 10^3 [4 \times 3 / 55.8 + 1 \times 3 / 52 + 0.5 \times 2 / 58.7 + 8.5 \times 3 / 140] = 473 \text{ (eq).} \end{aligned} \quad (7.13)$$

陽イオン交換樹脂の交換当量を $1.9 \text{ eq/dm}^3$  とすると、樹脂必要量  $V_{cix} (\text{dm}^3)$  は：

$$V_{cix} = 473 / 1.9 \approx 250 \text{ dm}^3$$

## ii) 陰イオン交換樹脂による硫酸の回収

### ①処理硫酸量

$0.09N$  とすると $114.7 \text{ kg}$  であるから、 $114.7 \times 10^3 / 49 = 2.34 \times 10^3 \text{ (eq)}$  となる。

### ②樹脂必要量

陰イオン交換樹脂の交換当量を $1.3 \text{ eq/dm}^3$  とすると、樹脂必要量  $V_{ax} (\text{dm}^3)$  は：

$$V_{ax} = 2.34 \times 10^3 / 1.3 = 1.8 \times 10^3 \text{ dm}^3.$$

以上の結果から、硫酸を陰イオン交換樹脂で回収するのは得策でない。陽イオン交換樹脂で金属イオンを回収した浄化液には放射能はほとんど含まれていないから、中和後放流するか、再度除染液として利用することが望ましい。

## 7. 4. 3 電気透析槽とイオン交換樹脂塔の規模

上記の計算結果からSC除染廃液処理装置規模の概略は以下のようになる。

### i) 電気透析槽

$$A_d = 1000 \text{ dm}^2 (1 \text{ m}^2)$$

$$N_d = 100 \text{ 対}$$

$$i = 4.5 \text{ A/dm}^2 \text{ とすると, } I = i A_d = 4.5 \times 100 = 450 \text{ A}$$

$$\text{槽電圧: } E \approx R_s + R_{ix} \approx 50 \text{ V}$$

$$\text{ii) 濃縮液回収タンク: } V_c \approx 3 \text{ m}^3$$

$$\text{iii) イオン交換樹脂塔: } V_{ix} \approx 0.3 \text{ m}^3$$

## 7. 4. 4 計算結果の検討

実用炉の解体前系統除染(BWR再循環系)にSC法を適用した場合、廃棄物発生量の計算予測を行った結果をまとめてTable 7.1からTable 7.3に示す。廃棄物の大部分は、除染剤及び中和処理に用いたNaOHによるセリウムと $Na_2SO_4$ であり、クラッド及び母材の腐食による溶出金属量は10%以下である。

中和処理、電気透析法いずれを適用するにしても、廃棄物を大幅に低減するためには除染廃液の再利用を計る必要がある。

①中和処理する場合、系統内に直接NaOHを注入すると、 $Ce^{3+}$ 及び溶出金属イオンの水酸

化物が析出するため、中和タンクで処理する必要がある。また、大量の希薄廃液を濾過処理しなければならない。中和処理は、電気透析後の濃縮廃液に適用することが推奨される。

或いは、他の除染プロセス、例えば交番電解法と組み合わせる。この場合、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  廃液は電解液として再利用できるため、廃液処理量は著しく減少する。

②電気透析法を用いる場合には、陽イオン交換樹脂で浄化した被濃縮液（浄化液）には放射能はほとんど含まれないことから、再度除染液として再利用することが可能である。

除染廃液の処理法については、中和処理法が簡単であるが、大量の $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液が発生しこれを蒸発濃縮あるいは凍結後分離処理する必要がある。一方、電気透析法は廃液中の金属イオン濃度の高い場合にはあまり効率的ではない。さらに、電気透析槽の欠点として、構造的に透析中一部除染廃液が漏洩することが挙げられる。今後、電気透析法を実用的プロセスにするためには、操作条件、イオン交換膜の耐放射線性等の評価を行う必要がある。

## 7. 5 要 約

BWR再循環系 ( $270\text{m}^2$ ,  $30\text{m}^3$ )にSC法を適用した場合のモデル計算を行い、除染剤必要量、電解再生槽の規模、及び廃液処理法（中和処理及び電気透析法）と廃棄物発生量の関係を明らかにした。

- i ) 電解再生電流は母材の腐食により大部分が消費されると予測される。従って、腐食を抑制するために除染条件（温度あるいは $\text{Ce}^{4+}$ 濃度）を適切に制御する必要がある。
- ii ) 除染廃棄物量は除染剤組成（硫酸、セリウム）によるものが大部分であり、クラッド及び母材の腐食による溶出金属量は10%以下である。主な廃棄物は、電気透析による濃縮廃液  $4\text{m}^3$  のセメント固化体として  $200\text{dm}^3$  ドラム缶40本、及び希薄廃液の浄化に用いた陽イオン交換樹脂  $250\text{dm}^3$  である。
- iii ) 除染廃棄物を大幅に低減するためには、廃液処理により金属及び放射性核種を一部回収し、浄化液は再利用することが必要である。
- iv ) 汚染放射能量は、 $1 \times 10^{11}\text{Bq}$  (2.7Ci)としたが、実際にはそれぞれのプラントによって異なるため、ここでは検討しなかった。

Table 7.1 Amounts of chemicals and concentrations in waste solution after decontamination of a BWR recirculation system by the SC process<sup>a)</sup>

| Chemicals                      | weight (kg) | Concentration  |
|--------------------------------|-------------|----------------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 735         | 0.25M          |
| Ce <sup>3+</sup>               | 84          | 0.02M          |
| Metal ions <sup>b)</sup>       | 39 - 55     | 1280 - 1840ppm |
| NaOH                           | 754-790     | —              |

a) Volume of waste solution: V<sub>w</sub> = 30m<sup>3</sup>

b) Total dissolved metal ions: W=38.5kg (R<sub>c1</sub>= 600mdd)  
=55.1kg (R<sub>c1</sub>=1000mdd)

Table 7.2 Estimated values of amount of wastes by directly neutralization with NaOH

|                              | Composition                                | Weight (kg)     | No. of drum <sup>a)</sup> |
|------------------------------|--|-----------------|---------------------------|
| Sludge                       | Fe(OH) <sub>3</sub><br>Ce(OH) <sub>3</sub> | 74 - 106<br>115 | 2                         |
| Waste solution <sup>b)</sup> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>            | 1065            | 3 <sup>c)</sup>           |
| Total                        | -  | 1255 - 1285     | 5                         |

a) 200dm<sup>3</sup>/a drum

b) Amount of waste depends on how to treat the solution of 30m<sup>3</sup>.

c) Volume of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 397 dm<sup>3</sup> at  $\rho=2.68\text{g/cm}^3$ ;  
580 dm<sup>3</sup> on the assumption of  $\rho \approx 2\text{g/cm}^3$

Table 7.3 Estimated values of amount of wastes by  
electrodialysis and ion exchange resin<sup>a)</sup>

| Electrodialysis <sup>b)</sup> | Concentrated solution                     | Diluted solution           |
|-------------------------------|---|----------------------------|
| Solution volume ( $m^3$ )     | 4   | 26                         |
| Before neutralization         | $H_2SO_4$ (kg) 620<br>Metal ions (kg) 125 | 115 (0.09N)<br>14 (540ppm) |
| After neutralization          | $Na_2SO_4$ (kg) 895<br>Sludge (kg) 200    | —<br>—                     |
| Ion exchange resin ( $m^3$ )  | —   | 0.25 <sup>c)</sup>         |
| No. of drum                   | 12 - 40 <sup>d)</sup>                     | 2                          |

a) In the case of  $R_{c1} = 1000\text{mdd}$  and decontamination time,  $t=48\text{h}$

b) Electrodialysis conditions:  $V_d/V_c = 15$ ,  $i=4.5\text{A}/dm^3$ , dialysis time of 55h (shown in Figs.7.8 and 7.9)

c) Resin volume required to metal ions. The solution of 0.09N  $H_2SO_4$  was neutralized with 96kg of  $NaOH$ , and released.

d) Solidifications: 12 drums by plastics; 40 drums by cement

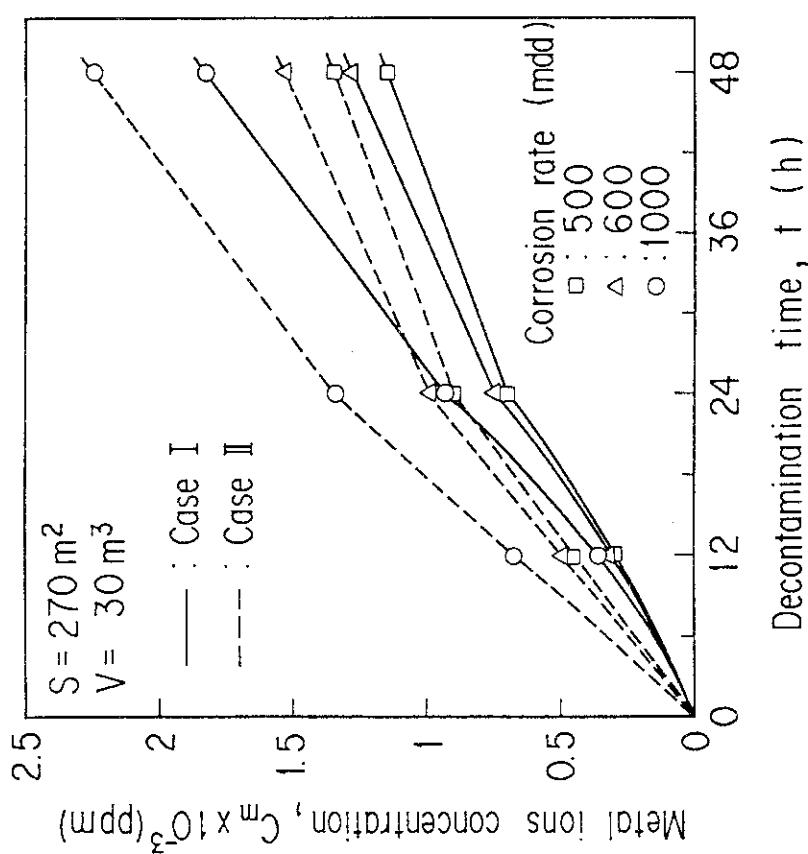


Fig. 7.1 Total metal dissolved as a function of decontamination time in the SC process

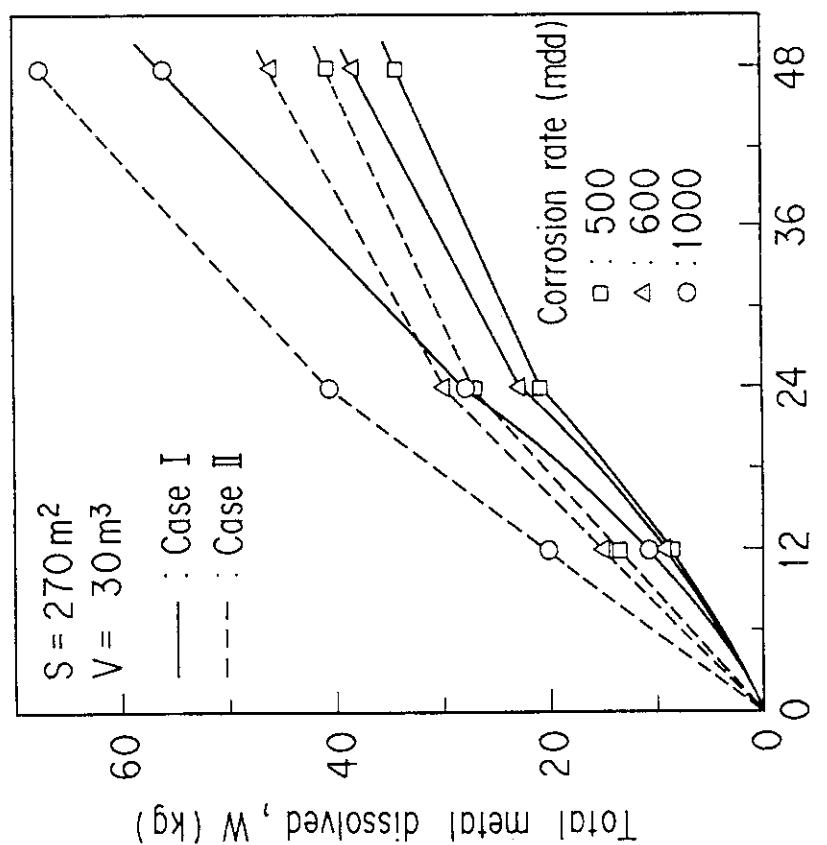


Fig. 7.2 Metal ions concentration as a function of decontamination time in the SC process

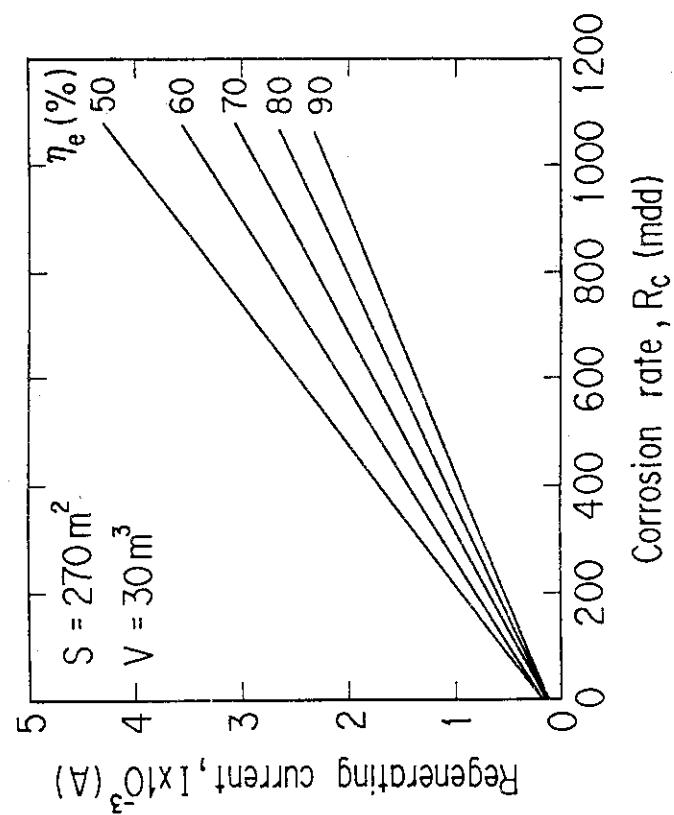


Fig. 7.4 Relation between regenerating current and corrosion rate under various current efficiencies  
The value of  $I$  at  $R_C=0$  shows the current required to dissolve the cruds

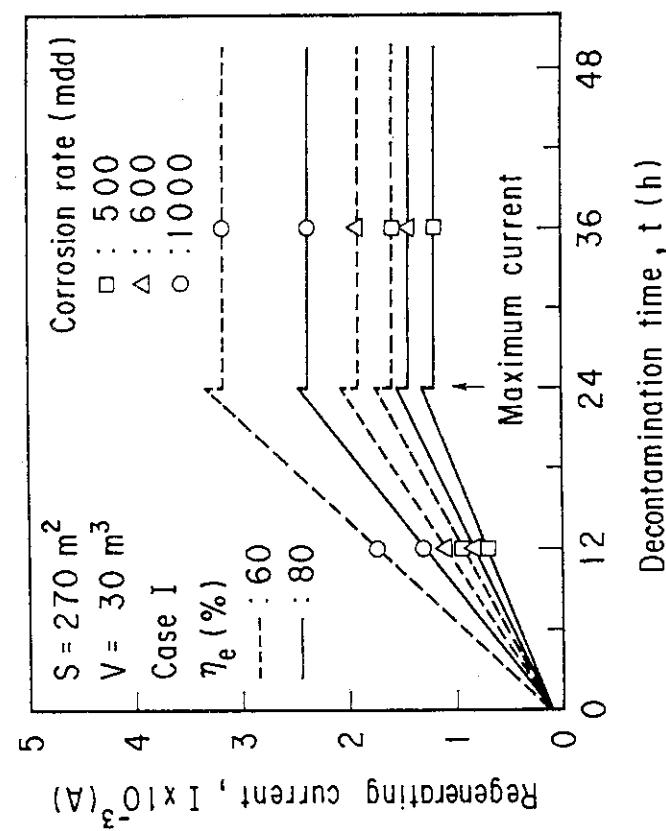


Fig. 7.3 Relation between regenerating current and decontamination time in the SC process  
The value of  $I$  at  $t=0$  shows the current required to dissolve the cruds

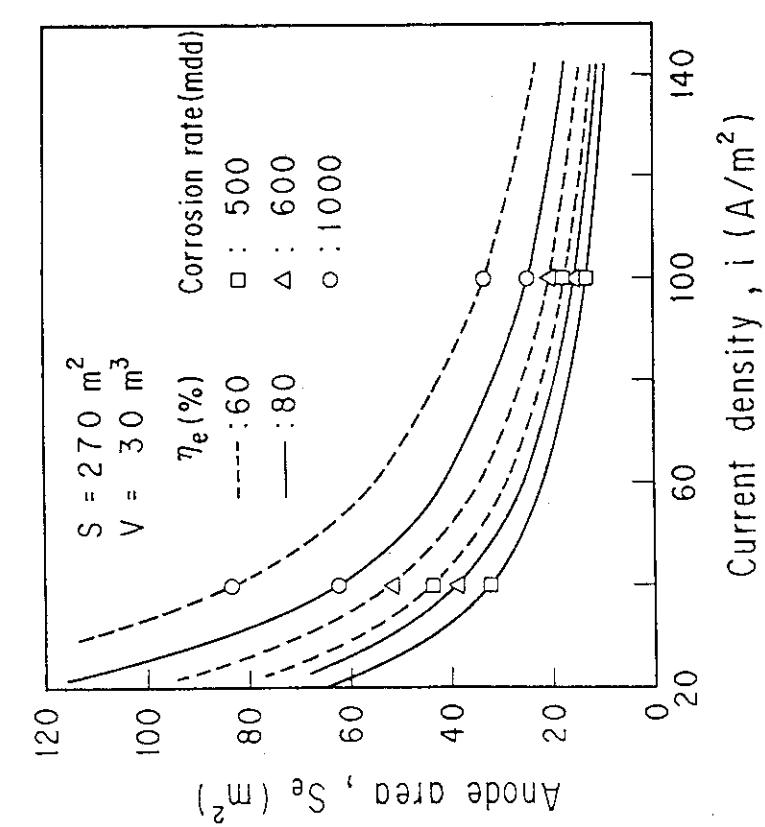


Fig. 7.5 Relation between anode area and current density under various corrosion rates

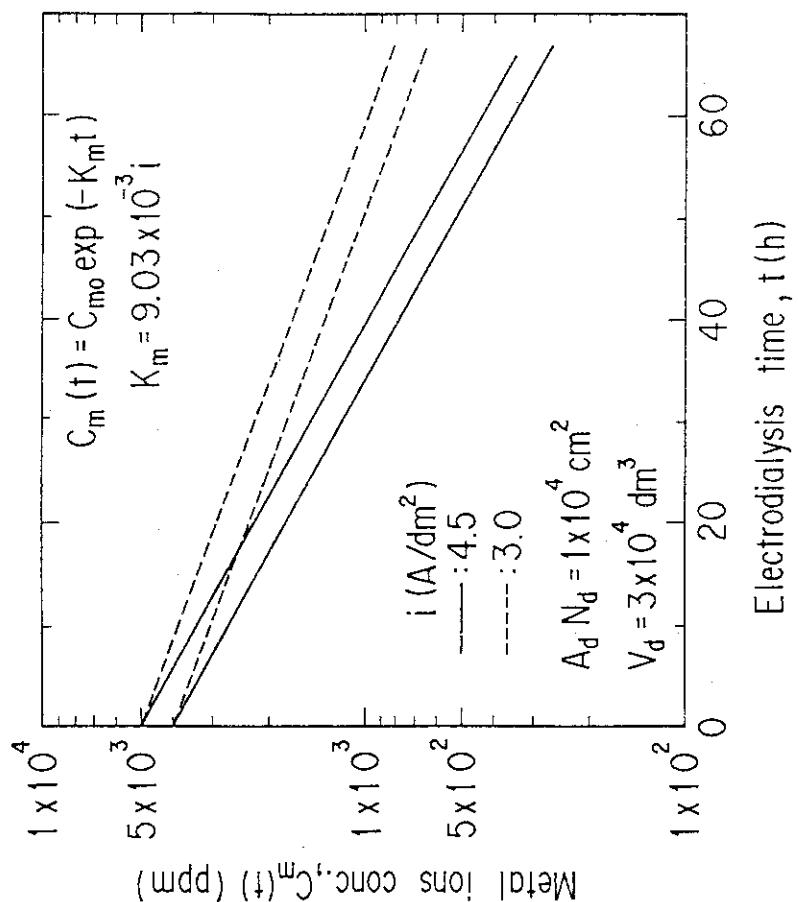


Fig. 7.6 Relation between  $C_m(t)$  and  $t$  in the decontamination waste solution at the electrodialysis

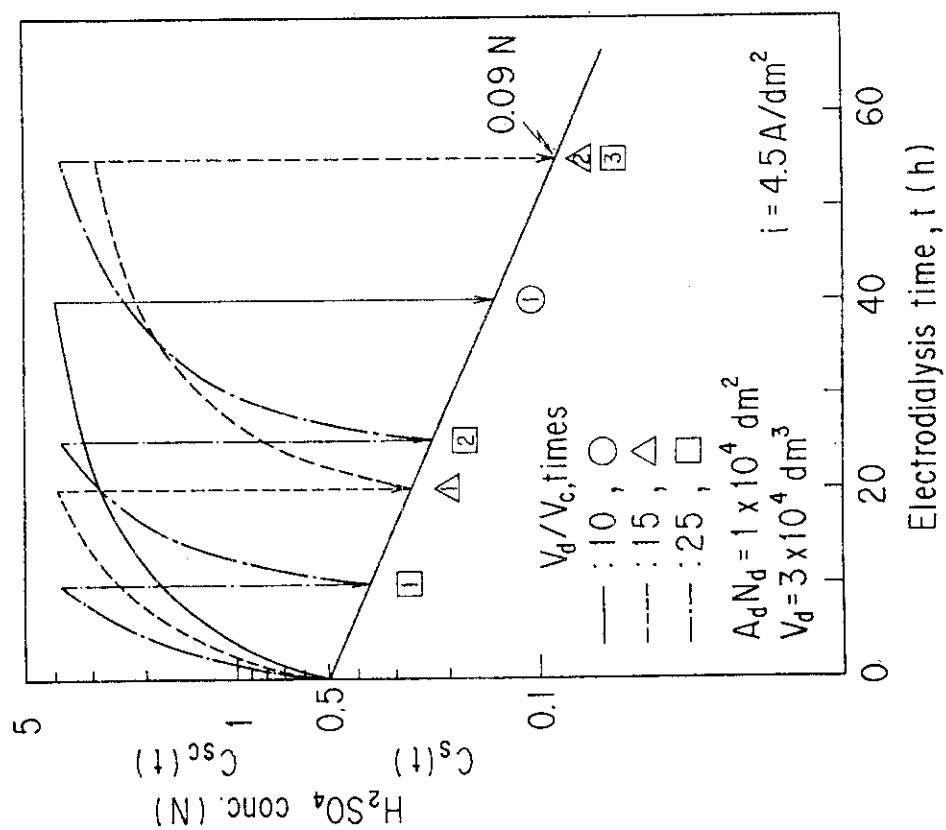


Fig. 7.7 Relation between  $C_s(t)$  and  $t$  in the decontamination waste solution at the electrodialysis

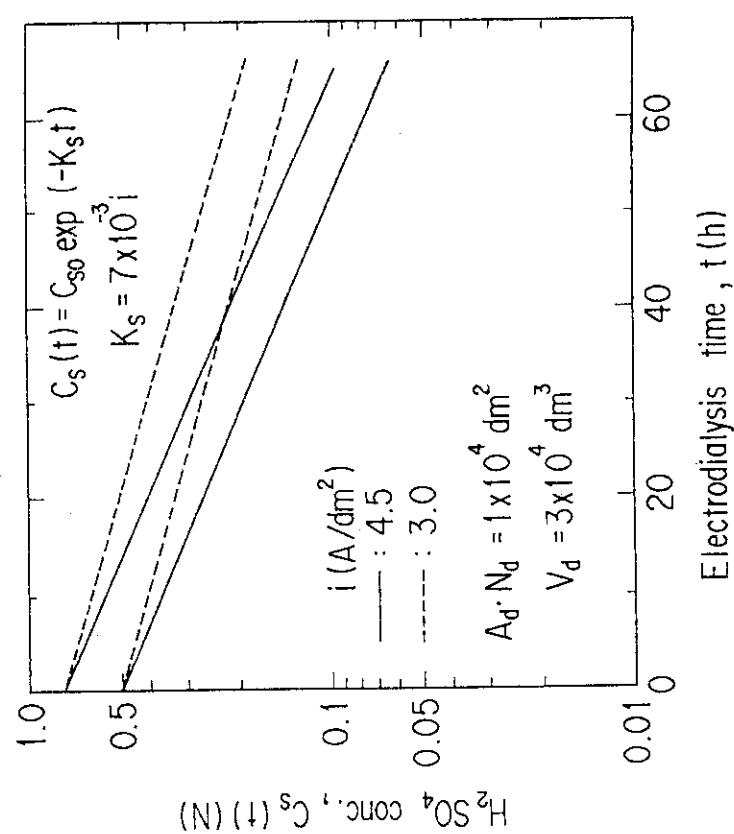


Fig. 7.8 The change of  $H_2SO_4$  concentration in concentrated and diluted waste solutions at a batchwise electrodialysis

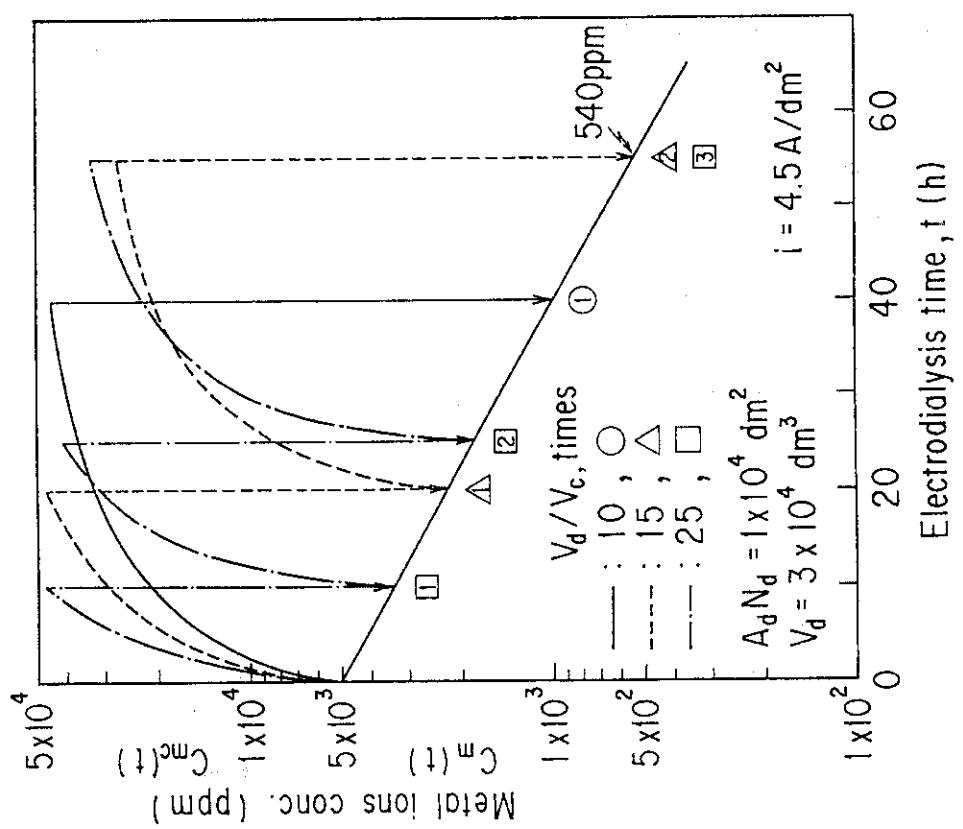


Fig. 7.9 The change of metal ions concentration in concentrated and diluted waste solutions at a batchwise electrodialysis

## 8. 解体後機器除染における廃棄物発生量の予測

汚染金属廃棄物をSC法で除染した場合の除染剤必要量、溶出金属量と濃度、及び廃棄物発生量に関し、予測評価した結果を記す。モデル計算は、基本的には前章と同じ2.4に記した計算式を用いた。電解再生槽に関しては2.5.2に記したので、ここでは省略した。

解体前系統除染廃液との最大の相違点は、①除染剤濃度が高いこと、②廃液発生量は汚染金属廃棄物の処理面積が一定であっても、母材の溶解厚さと除染液更新時の溶出金属イオン濃度によって変化すること、である。従って、廃棄物発生量の予測に当たっては、上記項目をパラメータとして計算を行った。

S C 及び硫酸除染廃液の処理法として拡散透析法を適用するに当たって、最大の関心事は硫酸の回収によって二次廃棄物の低減化をどの程度達成できるかにある。単純に中和処理した場合と拡散透析処理をした場合の廃棄物発生量を計算し、両者の比較を行った。更に、第 6 章に記したネオセプタ AFN の基本的性能に基づいて、拡散透析槽の規模と処理能力の関係を明らかにした。

### 8. 1 除染対象及び計算の前提条件

除染対象は、主として一次冷却系から発生した汚染金属を想定した。そのために母材の溶解厚さを大きくとった。この場合、溶出金属量は大部分母材によるものであり、クラッドの溶解量は無視した。工具類や低温部分から発生した汚染金属の除染では、数  $\mu\text{m}$  母材を溶解すれば十分であると考えられる。

### (1) 除染条件

### i) 除染剤濃度及び温度

- ・ステンレス鋼 : (a) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0.05M Ce<sup>4+</sup> (Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> = 1), 80°C  
 (b) 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 80°C
  - ・炭素鋼 : (c) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50-80°C

#### ii) 除染操作 (裝置規模)

1バッチの処理は、汚染対象物  $S = 1\text{m}^2$ 、除染液  $V = 1\text{m}^3$  とし、除染液はそのまままで繰り返し除染する。

## (2) 計算の前提条件

- i ) 汚染金属処理面積 :  $S = 100\text{m}^2$
  - ii) 母材の溶解厚さ :  $d = 20 \sim 100 \mu\text{m}$
  - iii) 除染液の更新 :  $C_m = 5 \sim 15 \text{ kg/m}^3 (0.5 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4 \text{ ppm})$
  - iv) 除染廃液発生量  $V_w (\text{m}^3)$  は除染液量  $V$  と等量とする.
  - v) クラッドの溶解量は無視する.
  - vi) 除染廃液は、拡散透析法で硫酸を回収・再利用する。希薄廃液は中和処理後、固化する。
  - vii)  $\text{Ce}^{3+}$  の回収・再利用は行わない。

## 8. 2 除染廃液発生量と除染剤消費量

### 8. 2. 1 除染廃液（原液）発生量

除染廃液発生量  $V_w$  ( $m^3$ ) は、溶出金属量と更新時の溶出金属イオン濃度  $C_m$  ( $kg/m^3$ ) によって支配される。溶出金属量  $W_R$  ( $kg$ ) は、母材の腐食速度  $R_c$  ( $mdd, mg/dm^2 day$ )、汚染金属処理面積  $S(m^2)$ 、除染時間  $t (h)$  の関数で表される：

$$W_R = 10^{-5} R_c S t / 2.4 \quad (2.16)^1$$

母材の溶解厚さ  $d (\mu m)$  と溶出金属量の関係は：

$$d = 10^6 W_R / \rho S \quad (\rho = 8 \times 10^3 kg/m^3) \quad (2.17)^1$$

であるから、  $W_R = 10^{-6} d \rho S$  となる。

溶出金属イオン濃度  $C_m$  に達した段階で除染液を更新をすると仮定すれば、除染廃液発生量は次式で表される：

$$V_w = W_R / C_m = 10^{-6} d \rho S / C_m \quad (8.1)$$

### 8. 2. 2 除染剤消費量

除染廃液  $V_w$  に含まれる除染剤重量の計算式を以下に示す。

$$H_2SO_4 \text{ の重量} : W_s = 98 C_s V_w \quad (8.2)$$

$$Ce \text{ の重量} : W_{Ce} = 140 C_e V_w \quad (8.3)$$

ここで、  $C_s$  は硫酸濃度 ( $mol/dm^3$ )、  $C_e$  は全セリウム濃度 ( $mol/dm^3$ ) である。  $V_w = 1m^3$  とすると、 1M  $H_2SO_4$  では  $98kg/m^3$ 、 0.1M  $Ce(SO_4)_2$  では  $33.2kg/m^3$ 、 Ce 重量は  $14kg/m^3$  となる。

### 8. 2. 3 計算結果

処理面積  $S=100m^2$  と仮定した場合の除染廃液発生量、溶出金属量、除染剤（硫酸、セリウム）消費量、及び除染廃液の中和に必要なNaOH量の予測結果をまとめて Table 8.1 に示す。以下、計算結果の詳細を記す。

#### (1) 溶出金属量

汚染金属を  $20 \sim 100 \mu m$  溶解したときの溶出金属量と処理面積の関係を Fig. 8.1 に示す。  $100m^2$  処理した場合の溶出金属量は、  $d = 30, 60, 100 \mu m$  のときそれぞれ  $24, 48, 80 kg$  である。JPDRの汚染対象物は実験室規模の除染では  $20 \mu m$  程度で検出限界値に達したことから、実際の場合でも  $30 \sim 60 \mu m$  溶解すれば十分であると予測される<sup>14)</sup>。

#### (2) 除染廃液発生量

汚染金属を  $30 \sim 100 \mu m$  溶解したときの除染廃液発生量と処理面積の関係を Fig. 8.2 に示す。また、  $100m^2$  処理した場合の除染廃液発生量と溶解厚さの関係を Fig. 8.3 に示す。除染廃液発生量は、母材の溶解厚さが増すほど、また除染液更新時の溶出金属イオン濃度  $C_m$  を低くするほど増大する。  $S=100m^2, C_m = 10 kg/m^3$  の場合、  $d = 30, 60, 100 \mu m$  のとき廃液発生量はそれぞれ  $2.4, 4.8, 8m^3$  となり、  $C_m = 15kg/m^3$  の場合にはそれぞれ  $1.6, 3.2, 5.3m^3$  に低下する。

硫酸単独溶液を用いてステンレス鋼及び炭素鋼を除染する場合、除染液更新時の  $C_m$  を大きくすれば、廃液発生量は低減化できる。また、セリウムの未使用量分だけ廃棄物発生量は減少する。しかし、ステンレス鋼の場合には硫酸濃度2M程度を必要とするために、廃液発生量は低下しても廃棄物発生量は硫酸の回収率を高めない限り増大するものと予測される。

### (3) 除染に必要な試薬量

汚染金属を30~100  $\mu\text{m}$  溶解したときの除染剤（硫酸及びセリウム）消費量と処理面積の関係を Fig.8.4 と Fig.8.5 に示す。除染剤消費量は処理面積に比例して増大する。硫酸濃度1M、全セリウム濃度 0.1M の除染液で100  $\text{m}^2$  処理した場合の硫酸、セリウム、及び除染廃液の中和に必要なNaOH量はTable 8.1 に示した。試薬消費量の大部分は硫酸とそれを中和するためのNaOHである。従って、除染による二次廃棄物を低減するためには硫酸の回収・再利用が重要となる。

## 8. 3 中和処理した場合の廃棄物発生量

ここでは、SC 除染廃液を単純に中和処理した場合の計算結果を示す。拡散透析処理した場合との比較結果は3.5 に記す。

### 8. 3. 1 中和処理後の廃液組成と重量

#### (1) 中和に必要なNaOH量

除染廃液の中和時に消費されるNaOH量  $W_{Na}$ (kg)は、(7.7) 式を用いて計算した。一例として、 $V_w = 1$ ,  $C_s = 1$ ,  $C_e = 0.1$ ,  $n=3$ ,  $M_i = 56$ ,  $C_m = 1.5 \times 10^4$  (15kg/m<sup>3</sup>) を代入すると、中和に必要なNaOH重量は、124kg/m<sup>3</sup> (硫酸の中和には80kg/m<sup>3</sup>) となる。

#### (2) 中和処理後の組成と重量

除染廃液  $V_w$  (m<sup>3</sup>)を中和処理するとスラッジ(水酸化物)とNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液となる。スラッジ量  $W_{s1}$ (kg)は溶出金属イオンと Ce<sup>3+</sup> の水酸化物であり、(7.8) ~ (7.12)式を用いて計算した。

## 8. 3. 2 廃棄物発生量

硫酸濃度 1M、全セリウム濃度 0.1M の除染液で、ステンレス鋼100m<sup>2</sup> 処理した後のSC 除染廃液を、NaOHで直接中和処理した場合に発生するスラッジ [(Fe(OH)<sub>3</sub> + Ce(OH)<sub>3</sub>], Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及び全廃棄物量の計算結果をまとめてTable 8.2 に示す。全廃棄物発生量は、d=30, 60, 100  $\mu\text{m}$  で、 $C_m = 10\text{kg}/\text{m}^3$  でそれぞれ500, 1000, 1670kg となる。全廃棄物のうちNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 発生量が80% 近くを占め、スラッジは20% 程度である。また、スラッジに占める Fe(OH)<sub>3</sub> と Ce(OH)<sub>3</sub> の割合はほぼ同じである。

炭素鋼を除染する場合には、硫酸単独溶液を用いるから、Ce(OH)<sub>3</sub> 量だけ廃棄物発生量は減少する。2M硫酸溶液でステンレス鋼を除染すると、廃棄物発生量はSC 溶液で除染する場合のほぼ 2倍となる。

## 8. 4 拡散透析による廃液処理法

### 8. 4. 1 計算条件

硫酸の回収率  $\eta_s$  (%) は、溶出金属イオン濃度  $C_m$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) 及び処理速度  $Q$  ( $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) を大きくすると低下する傾向にある。Fig. 6.11, Fig. 6.15及びFig. 6.24の実測及び計算結果を基に、 $\eta_s$  と  $Q$  の関係を選定して処理能力の検討を行った。計算に用いた  $\eta_s$  と  $Q$  の関係をFig. 8.6 に示す (Fig. 6.24の拡大図)。 $C_m = 5, 10, 15 \text{ kg}/\text{m}^3$  に対応する曲線は、それぞれB, C, Dである。なお、除染廃液発生量及び組成はTable 8.1 に示した値を用いた。汚染金属の処理面積は  $S = 100\text{m}^2$  とした。

計算には以下のパラメータを用いた。

- ・膜面積 :  $A = 100\text{m}^2$
- ・処理速度 :  $Q = 0.75, 1.0, 1.5 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$
- ・硫酸の回収率 :  $\eta_s = 0.46 \sim 0.77$  (46~77%)
- ・硫酸の透析係数 :  $U_s = 1.25 \sim 2.5 \text{ mol}/\text{h} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dm}^3/\text{mol}$
- ・全金属イオン透過率 :  $\eta_m = 0.025$  (2.5%)

透析処理時間  $t(\text{h})$  は次式を用いて計算した:

$$t = 10^3 V_w / A Q \quad (8.4)$$

### 8. 4. 2 SC 溶液に対する処理能力

$C_m = 5, 10, 15 \text{ kg}/\text{m}^3$  の場合について、上記の条件下で透析処理した場合の処理時間、回収酸液中の硫酸及び全金属イオンの濃度と重量、及び酸廃液中の全金属イオン重量の予測結果をまとめてTable 8.3 に示す。

#### (1) 処理時間と処理速度

Fig. 8.7 に  $C_m = 10$  と  $15 \text{ kg}/\text{m}^3$  における処理時間と処理速度の関係を示す。処理速度が大きいほど処理時間は短縮されるが、Fig. 8.6 に示したように  $\eta_s$  も低下する。 $C_m = 10 \text{ kg}/\text{m}^3$ ,  $Q=1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  で、 $d=30, 60, 100 \mu\text{m}$  における処理時間は、それぞれ 24, 48, 80h である。 $C_m = 15 \text{ kg}/\text{m}^3$ ,  $Q=1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  で、 $d=30, 60, 100 \mu\text{m}$  における処理時間は、それぞれ 16, 32, 53.3h である。同一処理速度では、 $d$  が小さく  $C_m$  が大きい程処理時間は短縮される。Fig. 8.8 には、 $Q=1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  における処理時間と  $C_m$  の関係を示す。 $C_m$  を大きく取るほど処理時間が短縮されることを明かである。

#### (2) 回収率(回収硫酸量)と処理時間

前述したように、処理速度を大きくすると処理時間の短縮は計れるが、回収率は低下する。一方、除染廃液(原液)処理量は、 $C_m$  を大きく取ると減少する。従って、 $C_m$  を大き取った場合、回収率を高めるために処理速度を小さくしても、処理時間は短縮される。例えば、 $d=60 \mu\text{m}$  の場合、 $C_m = 10$  と  $15 \text{ kg}/\text{m}^3$  で比較すると、原液処理量はそれぞれ 4.8, 3.2  $\text{m}^3$  となる。処理時間は、前者の場合には  $Q=1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  ( $\eta_s = 0.60$ ) で 48h であるのに対し、後者の場合には  $Q=0.75 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  ( $\eta_s = 0.63$ ) で 42.7h となる。

以上の結果から、回収率を低下させずに処理時間の短縮を計るには、 $C_m$  を可能な限り

大きくとり、除染廃液発生量を少なくすることである。

### (3) 回収酸液中の硫酸及び金属イオン濃度

回収酸液中の硫酸濃度  $C_{ds}$  は  $\eta_s$  に比例する。  $Q = 1 \text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  の場合、  $C_m = 10, 15 \text{kg}/\text{m}^3$  でそれぞれ  $C_{ds} = 0.60, 0.56 \text{M}$  となる。

$\text{Ce}^{3+}$  を含む全金属イオン透過率  $\eta_m$  は処理速度に依らず一定、0.025 (2.5%)と仮定した。 $C_m = 10$  及び  $15 \text{kg}/\text{m}^3$  とした場合、回収酸液中の全金属イオン濃度  $C_{dm}$  はそれぞれ  $600 \text{ppm}$ ,  $725 \text{ppm}$  となる。また、全金属量  $W_{dm}$  は  $C_m = 10 \text{kg}/\text{m}^3$  で  $1.4 \sim 4.8 \text{kg}$ ,  $C_m = 15 \text{kg}/\text{m}^3$  では  $1.2 \sim 3.9 \text{kg}$  となる。

### (4) 酸廃液中の硫酸及び全金属イオン濃度

処理速度を大きくするほど  $\eta_s$  は低下し、硫酸濃度は増大する。 $C_m = 10 \text{kg}/\text{m}^3$  の場合には  $0.33 \sim 0.50 \text{M}$ ,  $C_m = 15 \text{kg}/\text{m}^3$  の場合には  $0.37 \sim 0.54 \text{M}$  となる。全金属イオン濃度は溶出金属イオンと  $\text{Ce}^{3+}$  の和であり、 $\text{Ce}^{3+}$  濃度は約  $14 \text{kg}/\text{m}^3 (1.4 \times 10^4 \text{ppm})$  である。 $C_m = 15 \text{kg}/\text{m}^3$  の場合に両者の濃度はほぼ等しくなる (Table 8.1 の  $W_R$  と Ce 参照)。

## 8. 4. 3 硫酸単独溶液に対する処理能力 (ステンレス鋼)

ステンレス鋼を対象に  $2\text{M H}_2\text{SO}_4$  溶液で除染を行った場合の除染廃液処理について検討を行った。セリウムが存在しないため金属イオンは全て溶出金属イオンである。ここでは、 $\eta_s$  は  $0.63 \sim 0.77$  で、 $Q$  のみに依存し  $C_m (5 \sim 15 \text{kg}/\text{m}^3)$  に依存しないものと仮定した。計算結果をまとめて Table 8.4 に示す。Table 8.5 の計算結果は、Table 8.4 の酸廃液を原液として二段処理した場合である。

### (1) 処理時間と処理速度

廃液発生量  $V_w$  は、 $C_m$  と  $d$  が同一の場合、Table 8.3 の SC 溶液の場合と同じであるから、処理時間と処理速度の関係も全く同一である。

### (2) 回収率 (回収硫酸量) と処理方法

この場合、 $\eta_s$  は同一の  $C_m$  濃度では SC 溶液より大きいが、原液の硫酸濃度が高いので、酸廃液中の硫酸濃度も高くなっている。そこで、二段処理した場合の酸廃液中の硫酸濃度がどの程度まで低下するか計算した。一例として、 $C_m = 10 \text{kg}/\text{m}^3$ ,  $d = 60 \mu\text{m}$  の場合、一段処理と二段処理を比較した結果を示す。 $Q = 0.75 \text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ,  $\eta_s = 0.77$  のとき、処理時間は  $64 \text{h}$  で、酸廃液中の硫酸濃度は  $0.46 \text{M}$  となる。一方、 $Q = 1.50 \text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ,  $\eta_s = 0.63$  で二段処理を行ったとすると、処理時間の合計は  $64 \text{h}$  と同じであるが、酸廃液中の硫酸濃度は  $0.27 \text{M}$  となり、全体の回収率は高くなる。

以上の結果から、原液の硫酸濃度が高い場合、二段処理した方が硫酸の回収率は高くなり、最終的な廃棄物発生量の抑制を達成できる。しかし、回収酸液量は 2 倍になり濃縮処理量が増大するため、原液の硫酸濃度が  $2\text{M}$  程度の場合には、処理速度を小さくして  $\eta_s$  の大きな条件下で操作した方が得策であると考えられる。

### (3) 回収酸液中の硫酸及び金属イオン濃度

回収酸液中の硫酸濃度  $C_{ds}$  は、 $Q = 0.75, 1.0, 1.5 \text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  の場合、 $C_m$  に関係無くそれぞれ  $1.54, 1.42, 1.26 \text{M}$  となる。

全金属イオン透過率  $\eta_m$  は処理速度に依らず0.025 (2.5%)と一定に仮定した。  $C_m = 10$  と  $15\text{kg}/\text{m}^3$  とした場合、回収酸液中の全金属イオン濃度はそれぞれ250, 375ppm であり、 SC 溶液に比較して  $\text{Ce}^{3+}$  が存在しないため低い値となる。

#### (4) 酸廃液中の硫酸及び全金属イオン濃度

酸廃液中の硫酸濃度  $C_{as}$  は、  $C_m$  に関係無く、  $Q = 0.75 \sim 1.5 \text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  において0.46~0.74Mとなる。この硫酸濃度は比較的高濃度であり回収が不十分のため、前述したように二段処理すると0.11~0.27Mに低下することができる。また、酸廃液中の全金属イオン濃度はほぼ  $C_m$  と同じである。

#### 8. 4. 4 硫酸単独溶液に対する処理能力 (炭素鋼)

炭素鋼を対象に  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  溶液で除染を行った場合の除染廃液処理について検討した。金属イオンは全て  $\text{Fe}^{3+}$  イオンである。Fig. 6.14の結果から、  $Q = 1\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  における  $\eta_s$  は  $\text{Fe}^{3+}$  濃度 ( $C_m$ ) の増大とともに低下するが、ここでは  $\eta_s$  は SC 溶液の場合 (Table 8.3) と同じ値を用いた。また  $\eta_m$  は 0.045 (4.5%) と大きくした (Fig. 6.17 及び Fig. 6.20 参照)。

計算結果は、溶出金属イオン濃度及び重量の項が異なる以外、処理時間と処理速度の関係、回収酸中の硫酸濃度  $C_{as}$  及び重量  $W_{as}$  は Table 8.3 と全く同一である。

回収酸中の金属イオン濃度  $C_{dm}$  は、  $C_m = 5, 10, 15\text{kg}/\text{m}^3$  の場合、それぞれ225, 450, 675ppm となり、  $\text{Ce}^{3+}$  が存在しない分、Table 8.3 に示した値より低くなっている。

#### 8. 4. 5 拡散透析槽の規模と処理能力

これまでの透析処理時間の計算値は、膜面積  $A = 100\text{m}^2$  とした場合である。Fig. 8.9 に  $Q = 1\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h}$ ,  $d = 30 \sim 100 \mu\text{m}$ ,  $C_m = 10 \sim 15\text{kg}/\text{m}^3$  における処理時間と膜面積の関係を示す。汚染金属の処理面積  $S = 100\text{m}^2$  の場合、処理時間は  $A$  を大きくすると急速に短縮される。  $A = 300\text{m}^2$  程度の拡散透析槽を設置すれば、  $d = 100 \mu\text{m}$  の場合でも約24hで除染廃液の処理はできる。10倍規模の  $A = 1000\text{m}^2$  にすれば、10時間以内に処理できるものと予測される。

#### 8. 5 廃棄物発生量の低減効果

除染廃液をそのまま中和処理した場合に比べて、拡散透析によって硫酸を一部回収後、酸廃液を中和処理した場合の廃棄物発生量の低減効果を検討した。除染廃液体量及び組成は Table 8.1 に示した値を用いた。ここでは、除染廃液として SC ( $1\text{M H}_2\text{SO}_4 - 0.1\text{M Ce}^{3+}$ ) 溶液と  $2\text{M H}_2\text{SO}_4$  溶液の場合について計算した結果を示す。

#### 8. 5. 1 SC 除染廃液

SC 溶液で汚染金属  $100\text{m}^2$  を処理した場合の廃棄物発生量の計算結果をまとめて Table 8.6 に示す。中和処理の結果は Table 8.2 に示した値である。拡散透析による二次廃棄物の低減効果は硫酸の回収率  $\eta_s$  のみに依存する。ここでは  $\eta_s = 0.5 \sim 0.8$  として計算した。回収酸中の金属イオンの移行は数%なので、スラッジ量  $W_s$  は拡散透析により影響

を受けないものと仮定した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>量 W<sub>ss</sub> は 1 - η<sub>s</sub> となる。

### (1) 硫酸回収率の影響

#### i) $C_m = 10 \text{ kg/m}^3$ の場合

中和処理の場合を基準にした相対的な廃棄物発生量は、η<sub>s</sub> が 0.5 から 0.8 に増すと 0.59 から 0.35 になる。d = 60 μm の場合の発生量は、1000kg から η<sub>s</sub> = 0.5 で 593 kg, η<sub>s</sub> = 0.7 で 429kg に減少する。

#### ii) $C_m = 15 \text{ kg/m}^3$ の場合

相対的な廃棄物発生量は、η<sub>s</sub> が 0.5 から 0.8 に増すと 0.61 から 0.38 になる。d = 60 μm における発生量は、700kg から η<sub>s</sub> = 0.5 で 426 kg に、η<sub>s</sub> = 0.7 で 317kg に減少する。このように廃棄物の低減効果は、η<sub>s</sub> が大きいほど有利となる。

### (2) 拡散透析による低減効果

最終的な廃棄物発生量は C<sub>m</sub> と η<sub>s</sub> を大きく取った方が少なくなる。実際の透析処理では Table 8.3 に示したように C<sub>m</sub> を大きく取ると η<sub>s</sub> は小さくなる。透析処理の最適条件は、汚染金属廃棄物の処理面積一定とした場合に最終的な廃棄物発生量を如何に少なくできるかによって決まる。一例として、Table 8.6において、d = 60 μm の時、C<sub>m</sub> = 10kg/m<sup>3</sup> で η<sub>s</sub> = 0.7, C<sub>m</sub> = 15kg/m<sup>3</sup> で η<sub>s</sub> = 0.6 とすると、廃棄物発生量 W<sub>TSL</sub> は、429kg と 371kg となる。この場合、中和処理に対する相対的な発生量は、それぞれ 0.43, 0.53 であり、低減効果は見かけ上 C<sub>m</sub> = 10kg/m<sup>3</sup> の方が大きいが、W<sub>TSL</sub> は C<sub>m</sub> = 15kg/m<sup>3</sup> の方が少ない。

Fig. 8.10 に d = 30, 60, 100 μm における廃液発生量と拡散透析による廃棄物発生量の低減効果を示す。A は単純に中和処理した場合、B は拡散透析により硫酸を一部回収後に中和処理した場合である。前述したように、廃棄物発生量の比率 B/A は約 0.4 となる。

## 8. 5. 2 硫酸除染廃液

2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液で汚染金属 100m<sup>2</sup> 処理した場合について、廃棄物発生量を計算した結果をまとめて Table 8.7 に示す。SC 溶液と同様に η<sub>s</sub> = 0.5 ~ 0.8 として計算した。

### (1) 硫酸回収率の影響

C<sub>m</sub> = 15kg/m<sup>3</sup> の場合、相対的な廃棄物発生量は、η<sub>s</sub> が 0.5 から 0.8 に増すと 0.55 から 0.27 になる。また、d = 60 μm の場合、最終的な廃棄物発生量 W<sub>TSL</sub> は、中和処理の 1000kg から η<sub>s</sub> = 0.5 ~ 0.7 で 546 ~ 365kg になる。C<sub>m</sub> = 20kg/m<sup>3</sup>, d = 60 μm の場合、W<sub>TSL</sub> は、773kg から η<sub>s</sub> = 0.5 ~ 0.7 で 433 ~ 296kg になる。

上記の結果から、η<sub>s</sub> が幾分低下する範囲では C<sub>m</sub> を大きく取った方が最終的な廃棄物の低減化を図れるものと予測される。

### (2) SC 廃液との比較

SC 廃液と比較すると、スラッジ量は溶出金属イオンのみで、Ce(OH)<sub>3</sub> が存在しないため少ない。一方、硫酸濃度が 2 倍と高いために Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 量は多く発生し、最終的な廃棄物発生量 W<sub>TSL</sub> は増加する。従って、硫酸廃液の処理では C<sub>m</sub> を大きく取って廃液発生量を小さく抑えることが特に重要である。

d = 60 μm, η<sub>s</sub> = 0.6 一定下における SC 廃液 (C<sub>m</sub> = 15kg/m<sup>3</sup>) と硫酸廃液 (C<sub>m</sub> = 20kg/m<sup>3</sup>)

の  $W_{TSL}$  は、それぞれ371kg と365kg でほぼ同じになる。Fig.6.15 の結果から、 $\eta_s$  は溶出金属イオン濃度が高くなると S C 廃液より硫酸廃液で大きな値が得られる。上記の比較において硫酸廃液の  $\eta_s$  を0.7 とすると  $W_{TSL}$  は296kg となる。また、上記の条件下で、直接中和処理した場合の  $W_{TSL}$  はそれぞれ698kg と774kg である。

## 8. 6 要約

汚染金属廃棄物( $S=100\text{m}^2$ )をS C 溶液(1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -0.1M Ce)及び2M硫酸単独溶液で除染した場合のモデル計算を行い、廃液発生量、除染剤消費量、及び廃液処理法（中和処理と拡散透析）と廃棄物発生量の関係を明らかにした。

(1) 除染廃液発生量  $V_w$  ( $\text{m}^3$ )は次式で表される：

$$V_w = W_R / C_m = 10^{-6} d \rho S / C_m \quad (\rho = 8 \times 10^3 \text{kg/m}^3)$$

$V_w$  を小さくするためには、除染液更新時の溶出金属イオン濃度  $C_m$  を高く取ることが重要である。 $d=30 \mu\text{m}$  の場合、 $C_m = 10$  及び $15 \text{kg/m}^3$  とすると、 $V_w$  は、2.4, 1.6  $\text{m}^3$  となる。

(2) 中和処理による廃棄物発生量

S C 除染廃液を、NaOHで直接中和処理した場合、全廃棄物発生量は、 $C_m = 10 \text{kg/m}^3$  で  $d = 30, 60 \mu\text{m}$  の場合、それぞれ500, 1000kg となる。全廃棄物のうち $\text{Na}_2\text{SO}_4$  発生量が80% 近くを占め、スラッジは20% 程度である。この結果から、廃棄物発生量の低減化を図るには、硫酸の回収・再利用が必要である。

(3) 拡散透析による処理能力

硫酸の回収率  $\eta_s$  は、溶出金属イオン濃度  $C_m$  ( $\text{kg/m}^3$ ) 及び処理速度  $Q(\text{dm}^3/\text{m}^2\text{h})$  を大きくすると低下する傾向にある。膜面積  $A=100\text{m}^2$  で、 $Q$  と  $\eta_s$  をパラメータにして処理能力の予測を行い以下の結果を得た。

i ) 透析処理時間

同一処理速度では  $C_m$  を大きく取るほど処理時間が短縮される。 $Q=1 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{h}$  の場合、 $C_m = 10 \text{ kg/m}^3$  で、 $d=30, 60 \mu\text{m}$  における処理時間は、それぞれ24, 48h である。 $C_m = 15 \text{ kg/m}^3$  ではそれぞれ16, 32h となる。

ii ) 硫酸回収率と処理時間

処理速度を大きくすると処理時間の短縮は計れるが、回収率は低下する。一方、除染廃液(原液)処理量は、 $C_m$  を大きく取ると減少する。従って、 $C_m$  を大きく取った場合、回収率を高めるために処理速度を小さくしても、処理時間は短縮される。

(4) 拡散透析による廃棄物発生量の低減効果

拡散透析による二次廃棄物の低減効果は硫酸の回収率  $\eta_s$  のみに依存する。除染廃液をそのまま中和処理した場合に比べて、拡散透析によって硫酸を一部回収後、酸廃液を中和処理した場合の廃棄物発生量の低減効果を検討し、以下の結果を得た。

i ) S C 除染廃液

最終的な廃棄物発生量は  $C_m$  と  $\eta_s$  を大きく取った方が少なくなる。実際の透析処

理では  $C_m$  を大きく取ると  $\eta_s$  は小さくなる。透析処理の最適条件は、汚染金属廃棄物の処理面積一定とした場合に最終的な廃棄物発生量を如何に少なくできるかによって決まる。

一例として、 $d=60 \mu\text{m}$  の時、 $C_m = 10\text{kg/m}^3$  で  $\eta_s = 0.7$ 、 $C_m = 15\text{kg/m}^3$  で  $\eta_s = 0.6$  とすると、廃棄物発生量  $W_{TSL}$  は、429kg と 371kg となる。この場合、中和処理に対する相対的な発生量は、それぞれ 0.43, 0.53 であり、低減効果は見かけ上前者の方が大きいが、 $W_{TSL}$  は後者の方が少ない。

## ii) 硫酸除染廃液

SC 廃液と比較すると、スラッジ量は溶出金属イオンのみで、 $\text{Ce(OH)}_3$  が存在しないため少ない。一方、硫酸濃度が 2倍と高いために  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  量は多く発生し、最終的な廃棄物発生量  $W_{TSL}$  は増加する。従って、硫酸廃液の処理では  $C_m$  を大きく取って廃液発生量を少なくすることが特に重要である。

Table 8.1 Estimated values of waste solution( $V_W$ ), dissolved metal ions( $W_R$ ), and amounts of chemicals in waste solution after decontamination of contaminated metal (SUS304) of  $100\text{m}^2$  by the SC process<sup>a)</sup>

| Depth, d( $\mu\text{m}$ )        | 30  |     | 60   |     | 100  |      |
|----------------------------------|-----|-----|------|-----|------|------|
| $C_m$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) | 10  | 15  | 10   | 15  | 10   | 15   |
| $V_W$ ( $\text{m}^3$ )           | 2.4 | 1.6 | 4.8  | 3.2 | 8.0  | 5.3  |
| $W_R$ (kg)                       | 24  |     | 48   |     | 80   |      |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ (kg)     | 235 | 157 | 470  | 314 | 784  | 522  |
| Ce (kg) <sup>b)</sup>            | 34  | 22  | 67   | 45  | 112  | 75   |
| NaOH (kg)                        | 272 | 198 | 544  | 397 | 907  | 661  |
| Total (kg)                       | 541 | 377 | 1081 | 756 | 1803 | 1258 |

a) Decontamination solution: 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 0.1M Ce ( $\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$ )

b) The values are weight of Ce metal.

Table 8.2 Estimated values of amounts of wastes by directly neutralization with NaOH<sup>a)</sup>

| Depth, d( $\mu\text{m}$ )                | 30                      |     | 60   |     | 100  |      |
|--|-------------------------|-----|------|-----|------|------|
| $C_m$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )         | 10                      | 15  | 10   | 15  | 10   | 15   |
| Sludge (kg)                              | $\text{Fe(OH)}_3$<br>46 | 46  | 92   | 92  | 153  | 153  |
|  | $\text{Ce(OH)}_3$<br>46 | 31  | 92   | 61  | 153  | 102  |
|  | $W_{SL}$                | 92  | 77   | 184 | 153  | 306  |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $W_{NS}$ (kg) | 409                     | 273 | 818  | 545 | 1363 | 908  |
| Total, $W_{TSL}$ (kg)                    | 501                     | 350 | 1002 | 698 | 1669 | 1163 |

a) Decontamination conditions are the same as in Table 8.1.

Table 8.3 In the case of treatment of the SC spent solution with diffusion dialysis, dialysis time(t), concentrations in recovery solution, amounts of recovery  $H_2SO_4$  ( $W_{ds}$ ) and metals ( $W_{dM}$ ), and metals in waste solution ( $W_{oM}$ )<sup>a)</sup>

| $C_m$<br>kg/m <sup>3</sup> | d<br>$\mu m$ | Conditions <sup>b)</sup>   |  |                 | t<br>(h) | Recovery and waste solutions |                        |                  |                       |                  |
|----------------------------|--------------|----------------------------|--|-----------------|----------|------------------------------|------------------------|------------------|-----------------------|------------------|
|                            |              | $V_w$<br>(m <sup>3</sup> ) | Q<br>(dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h) | $\eta_s$<br>(-) |          | $C_{ds}$<br>(M)              | $C_{dM}^{c)}$<br>(ppm) | $W_{ds}$<br>(kg) | $W_{dM}^{d)}$<br>(kg) | $W_{oM}$<br>(kg) |
| 5                          | 30           | 0.75                       | 0.77                                     |                 | 64       | 0.77                         |                        | 362              |                       |                  |
|                            |              | 4.8                        | 1.00                                     | 0.71            | 48       | 0.71                         | 475                    | 334              | 2.3                   | 89               |
|                            |              | 1.50                       | 0.63                                     |                 | 32       | 0.63                         |                        | 296              |                       |                  |
|                            | 60           | 0.75                       | 0.77                                     |                 | 128      | 0.77                         |                        | 724              |                       |                  |
|                            |              | 9.6                        | 1.00                                     | 0.71            | 96       | 0.71                         | 475                    | 668              | 4.6                   | 178              |
|                            |              | 1.50                       | 0.63                                     |                 | 64       | 0.63                         |                        | 593              |                       |                  |
|                            | 100          | 0.75                       | 0.77                                     |                 | 213      | 0.77                         |                        | 1207             |                       |                  |
|                            |              | 16.0                       | 1.00                                     | 0.71            | 160      | 0.71                         | 475                    | 1113             | 7.6                   | 296              |
|                            |              | 1.50                       | 0.63                                     |                 | 107      | 0.63                         |                        | 988              |                       |                  |
| 10                         | 30           | 0.75                       | 0.67                                     |                 | 32       | 0.67                         |                        | 158              |                       |                  |
|                            |              | 2.4                        | 1.00                                     | 0.60            | 24       | 0.60                         | 600                    | 141              | 1.4                   | 56               |
|                            |              | 1.50                       | 0.50                                     |                 | 16       | 0.50                         |                        | 118              |                       |                  |
|                            | 60           | 0.75                       | 0.67                                     |                 | 64       | 0.67                         |                        | 315              |                       |                  |
|                            |              | 4.8                        | 1.00                                     | 0.60            | 48       | 0.60                         | 600                    | 282              | 2.9                   | 112              |
|                            |              | 1.50                       | 0.50                                     |                 | 32       | 0.50                         |                        | 235              |                       |                  |
|                            | 100          | 0.75                       | 0.67                                     |                 | 107      | 0.67                         |                        | 525              |                       |                  |
|                            |              | 8.0                        | 1.00                                     | 0.60            | 80       | 0.60                         | 600                    | 470              | 4.8                   | 187              |
|                            |              | 1.50                       | 0.50                                     |                 | 53       | 0.50                         |                        | 392              |                       |                  |
| 15                         | 30           | 0.75                       | 0.63                                     |                 | 21       | 0.63                         |                        | 99               |                       |                  |
|                            |              | 1.6                        | 1.00                                     | 0.56            | 16       | 0.56                         | 725                    | 88               | 1.2                   | 45               |
|                            |              | 1.50                       | 0.46                                     |                 | 11       | 0.46                         |                        | 72               |                       |                  |
|                            | 60           | 0.75                       | 0.63                                     |                 | 43       | 0.63                         |                        | 198              |                       |                  |
|                            |              | 3.2                        | 1.00                                     | 0.56            | 32       | 0.56                         | 725                    | 176              | 2.3                   | 91               |
|                            |              | 1.50                       | 0.46                                     |                 | 21       | 0.46                         |                        | 144              |                       |                  |
|                            | 100          | 0.75                       | 0.63                                     |                 | 71       | 0.63                         |                        | 329              |                       |                  |
|                            |              | 5.3                        | 1.00                                     | 0.56            | 53       | 0.56                         | 725                    | 293              | 3.9                   | 151              |
|                            |              | 1.50                       | 0.46                                     |                 | 36       | 0.46                         |                        | 240              |                       |                  |

a) Calculated conditions:

- SC spent solution,  $C_{rs} = 1.0M$ ,  $C_{rc} = 0.1M$  ( $1.4 \times 10^4$  ppm)
- Surface area of contaminated metals (SUS304),  $S = 100m^2$
- Surface area of membrane,  $A = 100m^2$

b) The values of  $U_s$  : 2.50 at  $C_m = 5$ , 1.50 at  $C_m = 10$ , and 1.25 at  $C_m = 15$

c)  $\eta_m = 0.025$

$C_{dM} = C_{dm} + C_{dc}$  (total metals conc. both dissolved metal ions and  $Ce^{3+}$ )

d)  $W_{dM} = W_{dm} + W_{dc}$

Table 8.4 In the case of treatment of  $H_2SO_4$  spent solution with diffusion dialysis, dialysis time(t), concentrations in solutions, amounts of recovery  $H_2SO_4$  ( $W_{ds}$ ) and metals ( $W_{dm}$ ), and metals in waste solution ( $W_{om}$ )<sup>a)</sup>

| $C_m$<br>kg/m <sup>3</sup> | $d$<br>$\mu m$ | Conditions <sup>b)</sup>   |  |                 | t<br>(h) | Recovery and waste solutions |                     |                  |                  |                 |
|----------------------------|----------------|----------------------------|--|-----------------|----------|------------------------------|---------------------|------------------|------------------|-----------------|
|                            |                | $V_w$<br>(m <sup>3</sup> ) | $Q$<br>(dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h) | $\eta_s$<br>(-) |          | $C_{ds}$<br>(M)              | $C_{dm}^c$<br>(ppm) | $W_{ds}$<br>(kg) | $W_{dm}$<br>(kg) | $C_{os}$<br>(M) |
| 5                          | 30             | 4.8                        | 0.75                                       | 0.77            | 64       | 1.54                         |                     | 724              |                  | 0.46            |
|                            |                |                            | 1.00                                       | 0.71            | 48       | 1.42                         | 125                 | 668              | 0.6              | 0.58 23.4       |
|                            |                |                            | 1.50                                       | 0.63            | 32       | 1.26                         |                     | 593              |                  | 0.74            |
|                            | 60             | 9.6                        | 0.75                                       | 0.77            | 128      | 1.54                         |                     | 1449             |                  | 0.46            |
|                            |                |                            | 1.00                                       | 0.71            | 96       | 1.42                         | 125                 | 1336             | 1.2              | 0.58 46.8       |
|                            |                |                            | 1.50                                       | 0.63            | 64       | 1.26                         |                     | 1185             |                  | 0.74            |
|                            | 100            | 16.0                       | 0.75                                       | 0.77            | 213      | 1.54                         |                     | 2415             |                  | 0.46            |
|                            |                |                            | 1.00                                       | 0.71            | 160      | 1.42                         | 125                 | 2227             | 2.0              | 0.58 78.0       |
|                            |                |                            | 1.50                                       | 0.63            | 107      | 1.26                         |                     | 1976             |                  | 0.74            |
| 10                         | 30             | 2.4                        | 0.75                                       | 0.77            | 32       | 1.54                         |                     | 362              |                  | 0.46            |
|                            |                |                            | 1.00                                       | 0.71            | 24       | 1.42                         | 250                 | 334              | 0.6              | 0.58 23.4       |
|                            |                |                            | 1.50                                       | 0.63            | 16       | 1.26                         |                     | 296              |                  | 0.74            |
|                            | 60             | 4.8                        | 0.75                                       | 0.77            | 64       | 1.54                         |                     | 724              |                  | 0.46            |
|                            |                |                            | 1.00                                       | 0.71            | 48       | 1.42                         | 250                 | 668              | 1.2              | 0.58 46.8       |
|                            |                |                            | 1.50                                       | 0.63            | 32       | 1.26                         |                     | 593              |                  | 0.74            |
|                            | 100            | 8.0                        | 0.75                                       | 0.77            | 107      | 1.54                         |                     | 1207             |                  | 0.46            |
|                            |                |                            | 1.00                                       | 0.71            | 80       | 1.42                         | 250                 | 1113             | 2.0              | 0.58 78.0       |
|                            |                |                            | 1.50                                       | 0.63            | 53       | 1.26                         |                     | 988              |                  | 0.74            |
| 15                         | 30             | 1.6                        | 0.75                                       | 0.77            | 21       | 1.54                         |                     | 241              |                  | 0.46            |
|                            |                |                            | 1.00                                       | 0.71            | 16       | 1.42                         | 375                 | 223              | 0.6              | 0.58 23.4       |
|                            |                |                            | 1.50                                       | 0.63            | 11       | 1.26                         |                     | 198              |                  | 0.74            |
|                            | 60             | 3.2                        | 0.75                                       | 0.77            | 43       | 1.54                         |                     | 483              |                  | 0.46            |
|                            |                |                            | 1.00                                       | 0.71            | 32       | 1.42                         | 375                 | 445              | 1.2              | 0.58 46.8       |
|                            |                |                            | 1.50                                       | 0.63            | 21       | 1.26                         |                     | 395              |                  | 0.74            |
|                            | 100            | 5.3                        | 0.75                                       | 0.77            | 71       | 1.54                         |                     | 804              |                  | 0.46            |
|                            |                |                            | 1.00                                       | 0.71            | 53       | 1.42                         | 375                 | 742              | 2.0              | 0.58 78.0       |
|                            |                |                            | 1.50                                       | 0.63            | 36       | 1.26                         |                     | 658              |                  | 0.74            |

a) Calculated conditions:

- $H_2SO_4$  spent solution,  $C_{fs}=2.0M$ ,  $C_{fc}=0$
- Surface area of contaminated metals (SUS304),  $S=100m^2$
- Surface area of membrane,  $A=100m^2$

b) The values of  $U_s$ : 2.50 at  $C_m=5$ , 1.50 at  $C_m=10$ , and 1.25 at  $C_m=15$

c)  $\eta_m = 0.025$

Table 8.5 In the case of 2nd step treatment of  $H_2SO_4$  spent solution with diffusion dialysis, dialysis time, concentrations in solutions, amounts of recovery  $H_2SO_4$  ( $W_{ds}$ ) and metals ( $W_{dm}$ ), and metals in waste solution ( $W_{om}$ )<sup>a</sup>

| $C_m$<br>kg/m <sup>3</sup> | d<br>$\mu m$ | Conditions <sup>b)</sup>   |  |                 | t<br>(h) | Recovery and Waste solutions |                   |                  |                  |
|----------------------------|--------------|----------------------------|--|-----------------|----------|------------------------------|-------------------|------------------|------------------|
|                            |              | $V_w$<br>(m <sup>3</sup> ) | Q<br>(dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h) | $\eta_s$<br>(-) |          | $C_{ds}$<br>(M)              | $C_{dm}$<br>(ppm) | $W_{ds}$<br>(kg) | $W_{dm}$<br>(kg) |
| 5                          | 30           | 0.75                       | 0.77                                     |                 | 64       | 0.35                         |                   | 167              | 0.11             |
|                            |              | 4.8                        | 1.00                                     | 0.71            | 48       | 0.41                         | 122               | 194              | 0.59             |
|                            |              | 1.50                       | 0.63                                     |                 | 32       | 0.47                         |                   | 219              | 0.27             |
|                            | 60           | 0.75                       | 0.77                                     |                 | 128      | 0.35                         |                   | 333              | 0.11             |
|                            |              | 9.6                        | 1.00                                     | 0.71            | 96       | 0.41                         | 122               | 387              | 1.17             |
|                            |              | 1.50                       | 0.63                                     |                 | 64       | 0.47                         |                   | 439              | 0.27             |
|                            | 100          | 0.75                       | 0.77                                     |                 | 213      | 0.35                         |                   | 555              | 0.11             |
|                            |              | 16.0                       | 1.00                                     | 0.71            | 160      | 0.41                         | 122               | 646              | 1.95             |
|                            |              | 1.50                       | 0.63                                     |                 | 107      | 0.47                         |                   | 731              | 0.27             |
| 10                         | 30           | 0.75                       | 0.77                                     |                 | 32       | 0.35                         |                   | 83               | 0.11             |
|                            |              | 2.4                        | 1.00                                     | 0.71            | 24       | 0.41                         | 244               | 97               | 0.59             |
|                            |              | 1.50                       | 0.63                                     |                 | 16       | 0.47                         |                   | 110              | 0.27             |
|                            | 60           | 0.75                       | 0.77                                     |                 | 64       | 0.35                         |                   | 167              | 0.11             |
|                            |              | 4.8                        | 1.00                                     | 0.71            | 48       | 0.41                         | 244               | 194              | 1.17             |
|                            |              | 1.50                       | 0.63                                     |                 | 32       | 0.47                         |                   | 219              | 0.27             |
|                            | 100          | 0.75                       | 0.77                                     |                 | 107      | 0.35                         |                   | 278              | 0.11             |
|                            |              | 8.0                        | 1.00                                     | 0.71            | 80       | 0.41                         | 244               | 323              | 1.95             |
|                            |              | 1.50                       | 0.63                                     |                 | 53       | 0.47                         |                   | 366              | 0.27             |
| 15                         | 30           | 0.75                       | 0.77                                     |                 | 21       | 0.35                         |                   | 56               | 0.11             |
|                            |              | 1.6                        | 1.00                                     | 0.71            | 16       | 0.41                         | 375               | 65               | 0.60             |
|                            |              | 1.50                       | 0.63                                     |                 | 11       | 0.47                         |                   | 73               | 0.27             |
|                            | 60           | 0.75                       | 0.77                                     |                 | 43       | 0.35                         |                   | 111              | 0.11             |
|                            |              | 3.2                        | 1.00                                     | 0.71            | 32       | 0.41                         | 375               | 129              | 1.20             |
|                            |              | 1.50                       | 0.63                                     |                 | 21       | 0.47                         |                   | 146              | 0.27             |
|                            | 100          | 0.75                       | 0.77                                     |                 | 71       | 0.35                         |                   | 185              | 0.11             |
|                            |              | 5.3                        | 1.00                                     | 0.71            | 53       | 0.41                         | 375               | 215              | 2.00             |
|                            |              | 1.50                       | 0.63                                     |                 | 36       | 0.47                         |                   | 244              | 0.27             |

a) Calculated conditions:

•  $H_2SO_4$  spent solutions are the waste solutions after 1st step diffusion dialysis in Table 8.4. Other conditions are the same as Table 8.4.

b) The values of  $U_s$ : 2.50 at  $C_m = 5$ , 1.50 at  $C_m = 10$ , and 1.25 at  $C_m = 15$

c)  $\eta_m = 0.025$

Table 8.6 Estimated values of amounts of wastes by comparing directly neutralization and diffusion dialysis in the case of the SC spent solution<sup>a)</sup>

| $C_m$<br>kg/m <sup>3</sup> | Treatment                  | Neutralization          |     |     | Diffusion dialysis |     |      | Relative<br>value <sup>b)</sup> |                  |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------|-----|-----|--------------------|-----|------|---------------------------------|------------------|
|                            |                            | 30                      | 60  | 100 | $\eta_s$<br>(-)    | 30  | 60   |                                 |                  |
|                            | $V_w$ (m <sup>3</sup> )    | 2.4                     | 4.8 | 8.0 |                    | 2.4 | 4.8  |                                 |                  |
| 10                         | Sludge<br>(kg)             | Fe(OH) <sub>3</sub>     | 46  | 92  | 153                |     | 46   | 92                              | 153              |
|                            |                            | Ce(OH) <sub>3</sub>     | 46  | 92  | 153                |     | 46   | 92                              | 153              |
|                            |                            | $W_{SL}$                | 92  | 184 | 306                |     | 92   | 184                             | 306              |
|                            | $Na_2SO_4$ , $W_{NS}$ (kg) | 0.50                    | 204 | 409 | 682                |     | 0.50 |                                 |                  |
|                            |                            | 0.60                    | 164 | 327 | 545                |     | 0.40 |                                 |                  |
|                            |                            | 0.70                    | 123 | 245 | 409                |     | 0.30 |                                 |                  |
|                            |                            | 0.80                    | 82  | 164 | 273                |     | 0.20 |                                 |                  |
|                            | Total, $W_{TSL}$ (kg)      | 0.50                    | 296 | 593 | 988                |     | 0.59 |                                 |                  |
|                            |                            | 0.60                    | 256 | 511 | 851                |     | 0.51 |                                 |                  |
|                            |                            | 0.70                    | 215 | 429 | 715                |     | 0.43 |                                 |                  |
|                            |                            | 0.80                    | 174 | 348 | 579                |     | 0.35 |                                 |                  |
| 15                         | Sludge<br>(kg)             | $V_w$ (m <sup>3</sup> ) | 1.6 | 3.2 | 5.3 <sub>3</sub>   |     | 1.6  | 3.2                             | 5.3 <sub>3</sub> |
|                            |                            | Fe(OH) <sub>3</sub>     | 46  | 92  | 153                |     | 46   | 92                              | 153              |
|                            |                            | Ce(OH) <sub>3</sub>     | 31  | 61  | 102                |     | 31   | 61                              | 102              |
|                            |                            | $W_{SL}$                | 77  | 153 | 255                |     | 77   | 153                             | 255              |
|                            | $Na_2SO_4$ , $W_{NS}$ (kg) | 0.50                    | 136 | 273 | 454                |     | 0.50 |                                 |                  |
|                            |                            | 0.60                    | 109 | 218 | 363                |     | 0.40 |                                 |                  |
|                            |                            | 0.70                    | 82  | 164 | 272                |     | 0.30 |                                 |                  |
|                            |                            | 0.80                    | 55  | 109 | 182                |     | 0.20 |                                 |                  |
|                            | Total, $W_{TSL}$ (kg)      | 0.50                    | 213 | 426 | 709                |     | 0.61 |                                 |                  |
|                            |                            | 0.60                    | 186 | 371 | 618                |     | 0.53 |                                 |                  |
|                            |                            | 0.70                    | 158 | 317 | 527                |     | 0.45 |                                 |                  |
|                            |                            | 0.80                    | 131 | 262 | 436                |     | 0.38 |                                 |                  |

a) Calculated conditions are the same as in Table 8.1 to Table 8.3.

b) Relative value for amount of waste = diffusion dialysis/neutralization

Table 8.7 Estimated values of amounts of wastes by comparing directly neutralization and diffusion dialysis in the case of the  $H_2SO_4$  spent solution<sup>a)</sup>

| $C_m$<br>kg/m <sup>3</sup> | Treatment                  | Neutralization       |      |     | Diffusion dialysis |                 |      | Relative<br>value <sup>b)</sup> |                  |
|----------------------------|----------------------------|----------------------|------|-----|--------------------|-----------------|------|---------------------------------|------------------|
|                            |                            | Depth, d ( $\mu m$ ) | 30   | 60  | 100                | $\eta_s$<br>(-) | 30   | 60                              |                  |
| 10                         | $V_w$ (m <sup>3</sup> )    |                      | 2.4  | 4.8 | 8.0                |                 | 2.4  | 4.8                             |                  |
|                            | $Fe(OH)_3$ , $W_{SL}$ (kg) |                      | 46   | 92  | 153                |                 | 46   | 92                              | 153              |
|                            | $Na_2SO_4$ , $W_{NS}$ (kg) | 682 1363 2272        | 0.50 | 341 | 682                | 1136            | 0.50 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.60 | 273 | 545                | 909             | 0.40 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.70 | 204 | 409                | 682             | 0.30 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.80 | 136 | 273                | 454             | 0.20 |                                 |                  |
|                            | Total, $W_{TSL}$ (kg)      | 728 1455 2425        | 0.50 | 387 | 773                | 1289            | 0.53 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.60 | 319 | 637                | 1062            | 0.44 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.70 | 250 | 501                | 835             | 0.34 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.80 | 182 | 365                | 608             | 0.25 |                                 |                  |
| 15                         | $V_w$ (m <sup>3</sup> )    |                      | 1.6  | 3.2 | 5.3 <sub>3</sub>   |                 | 1.6  | 3.2                             | 5.3 <sub>3</sub> |
|                            | $Fe(OH)_3$ , $W_{SL}$ (kg) |                      | 46   | 92  | 153                |                 | 46   | 92                              | 153              |
|                            | $Na_2SO_4$ , $W_{NS}$ (kg) | 454 909 1514         | 0.50 | 227 | 454                | 757             | 0.50 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.60 | 182 | 364                | 605             | 0.40 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.70 | 136 | 273                | 454             | 0.30 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.80 | 91  | 182                | 303             | 0.20 |                                 |                  |
|                            | Total, $W_{TSL}$ (kg)      | 500 1001 1667        | 0.50 | 273 | 546                | 910             | 0.55 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.60 | 228 | 455                | 759             | 0.46 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.70 | 182 | 365                | 607             | 0.36 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.80 | 137 | 274                | 456             | 0.27 |                                 |                  |
| 20                         | $V_w$ (m <sup>3</sup> )    |                      | 1.2  | 2.4 | 4.0                |                 | 1.2  | 2.4                             | 4.0              |
|                            | $Fe(OH)_3$ , $W_{SL}$ (kg) |                      | 46   | 92  | 153                |                 | 46   | 92                              | 153              |
|                            | $Na_2SO_4$ , $W_{NS}$ (kg) | 341 682 1136         | 0.50 | 170 | 341                | 568             | 0.50 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.60 | 136 | 273                | 454             | 0.40 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.70 | 102 | 204                | 341             | 0.30 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.80 | 68  | 136                | 227             | 0.20 |                                 |                  |
|                            | Total, $W_{TSL}$ (kg)      | 387 774 1289         | 0.50 | 216 | 433                | 721             | 0.56 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.60 | 182 | 365                | 608             | 0.47 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.70 | 148 | 296                | 494             | 0.38 |                                 |                  |
|                            |                            |                      | 0.80 | 114 | 228                | 380             | 0.30 |                                 |                  |

a) Calculated conditions are the same as in Table 8.4.

b) Relative value for amount of waste = diffusion dialysis/neutralization

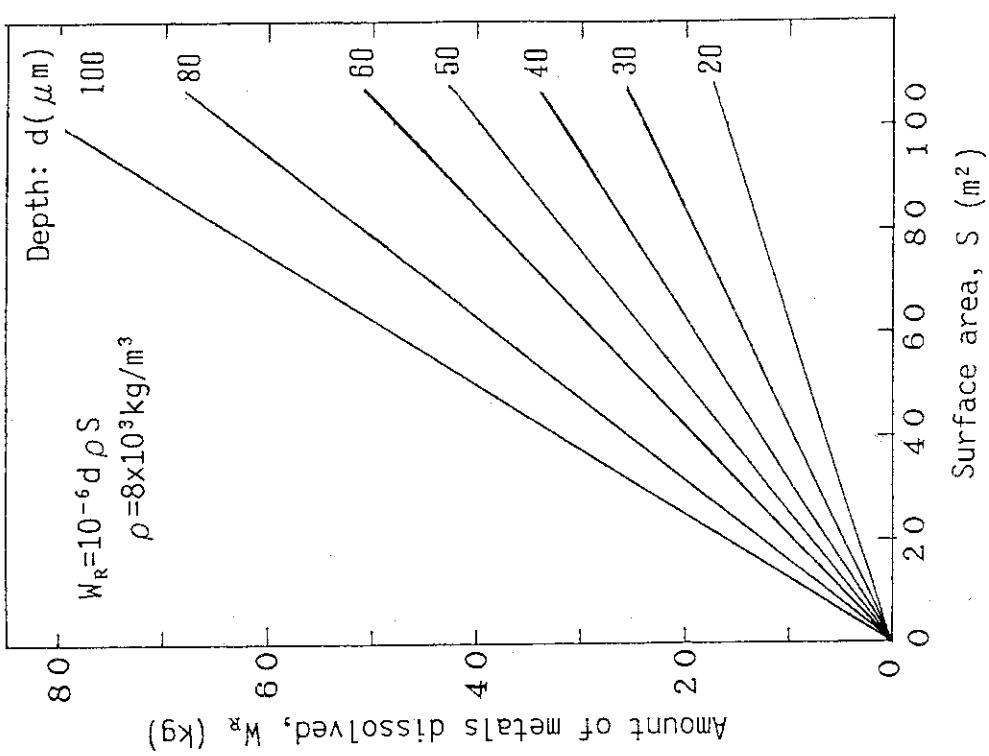


Fig. 8.1 Amount of metals dissolved as a function of surface area of contaminated metals

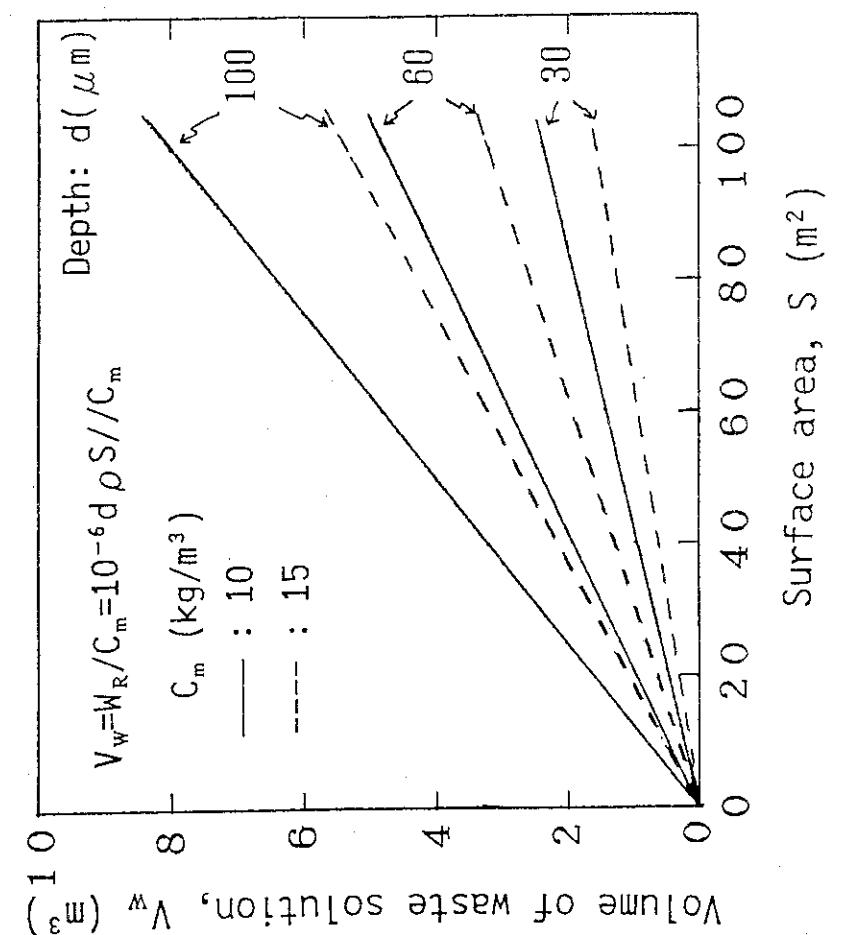


Fig. 8.2 Volume of waste solution as a function of surface area of contaminated metals in the SC process  
SC solution: 1M  $H_2SO_4$ -0.05M  $Ce^{4+}$   
( $Ce^{4+}/Ce^{3+}=1$ )

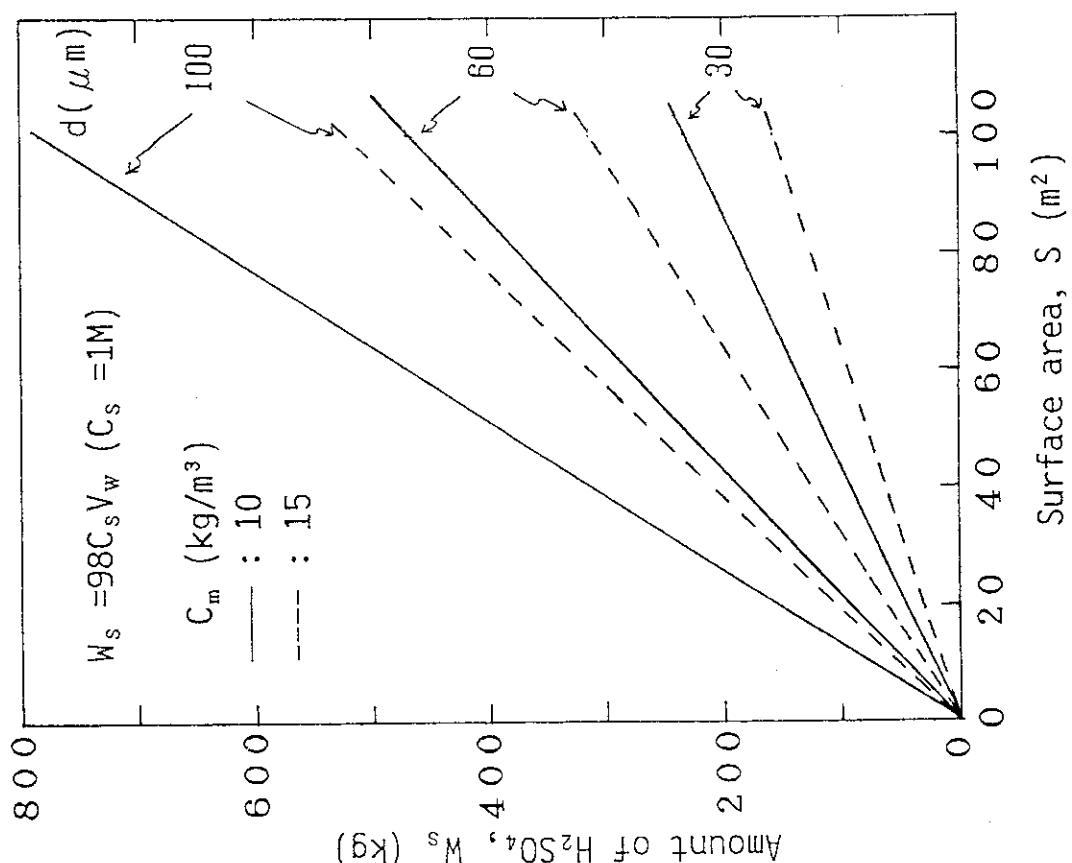


Fig. 8.3 Relation between volume of waste solution and depth calculated from the amount of metals dissolved in the SC process

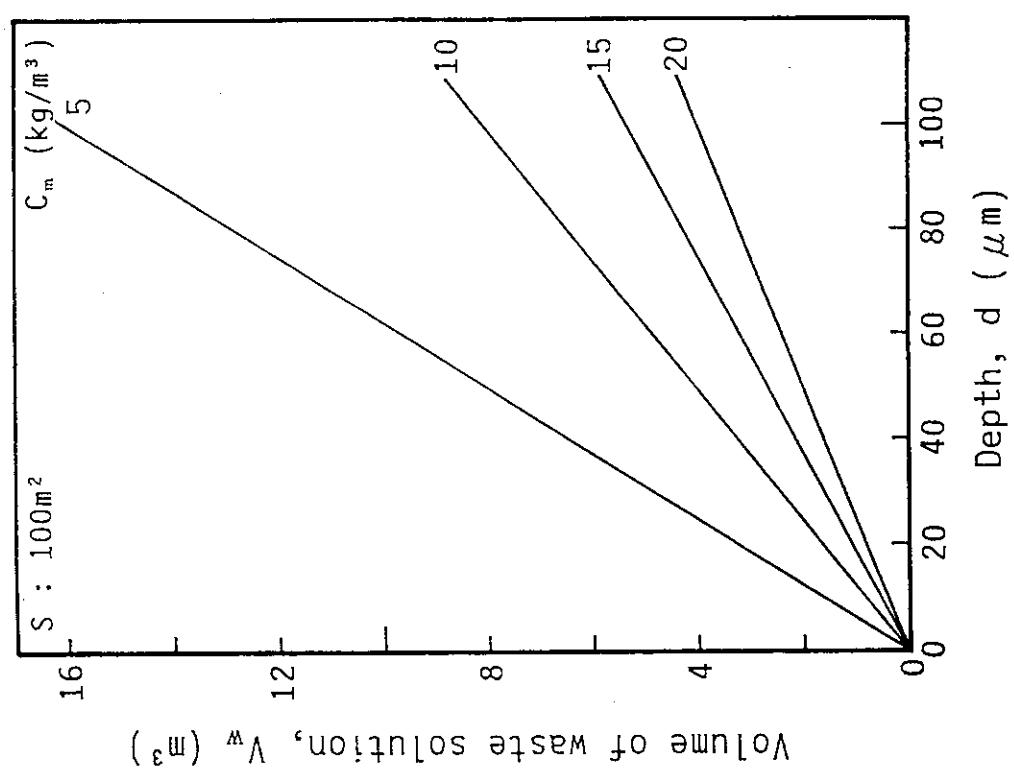


Fig. 8.4 Amount of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  consumed as a function of surface area of contaminated metals in the SC process  
SC solution: 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -0.05M  $\text{Ce}^{4+}$   
( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}=1$ )

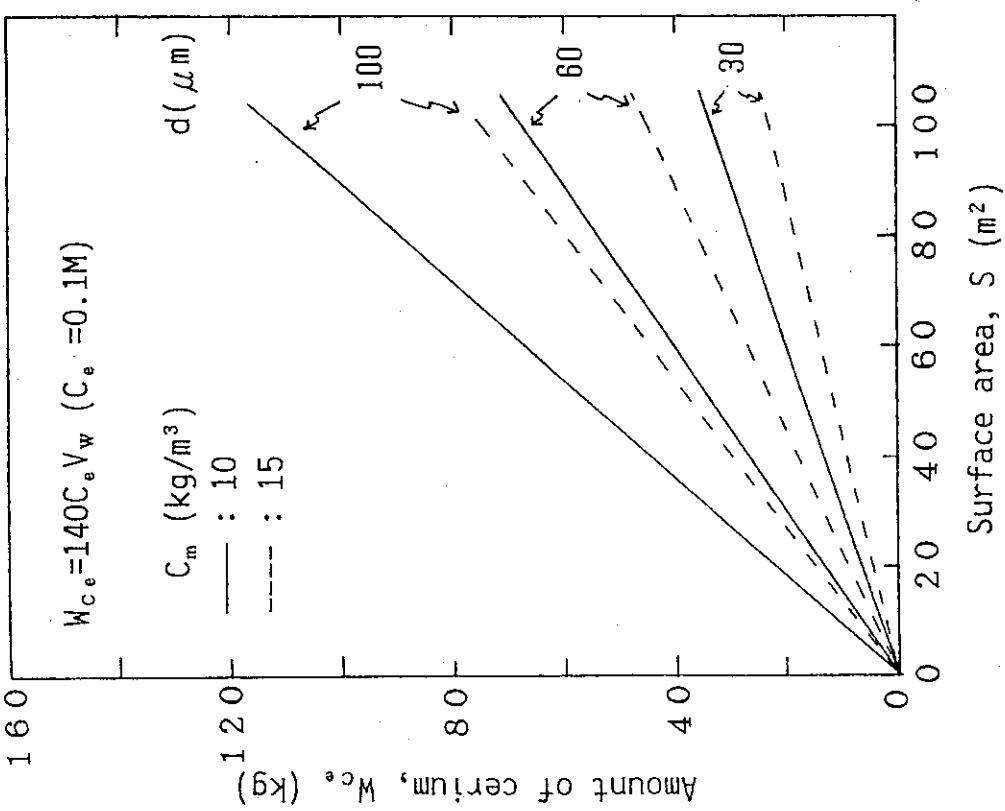


Fig. 8.5 Amount of cerium consumed as a function of surface area of contaminated metals in the SC process  
SC solution: 1M  $H_2SO_4$ -0.05M  $Ce^{4+}$   
( $Ce^{4+}/Ce^{3+}=1$ )

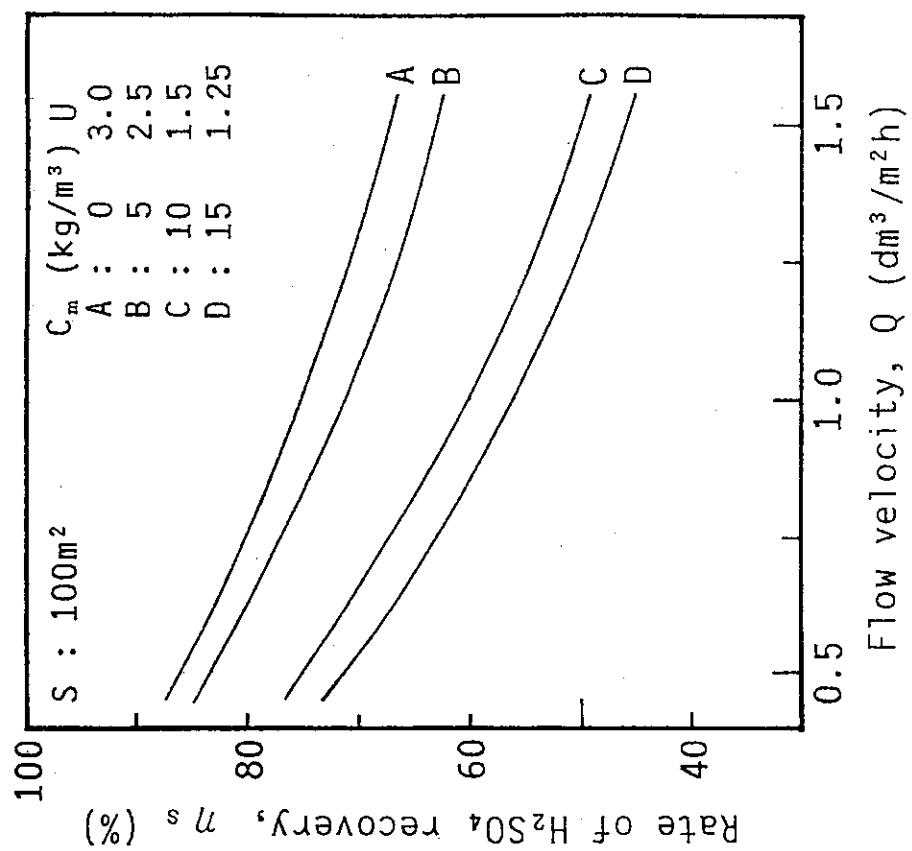


Fig. 8.6 Calculated curves for rate of  $H_2SO_4$  recovery vs. flow velocity used to estimate the ability of waste solution treatment by diffusion dialysis

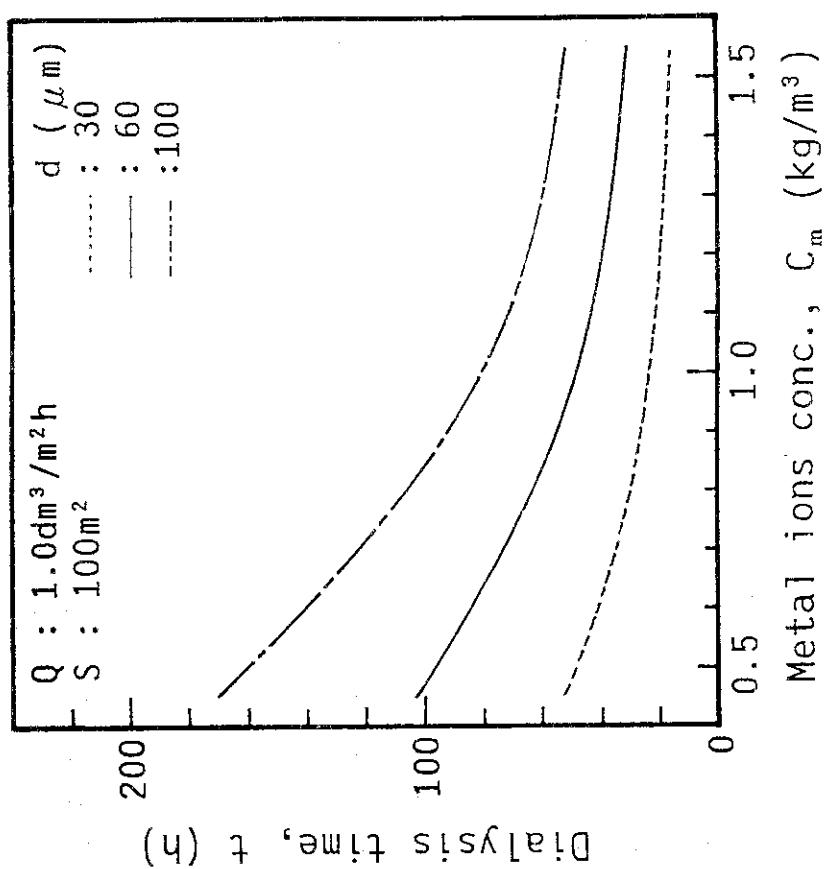


Fig. 8.7 Effect of flow velocity on dialysis time in the SC spent solution

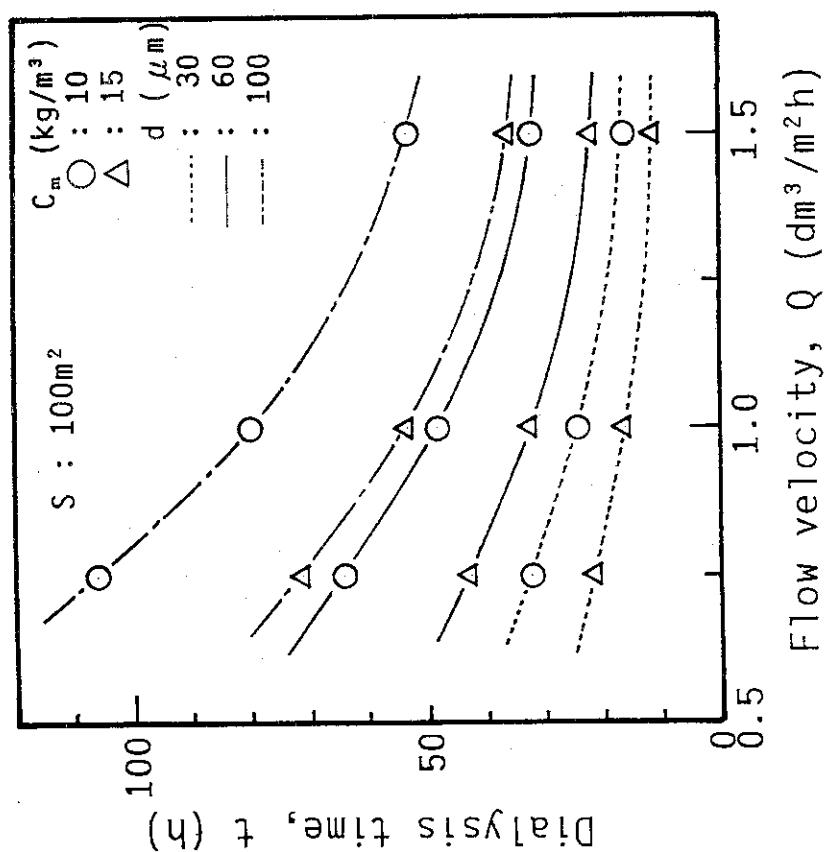


Fig. 8.8 Effect of concentration of dissolved metal ions in the SC spent solution on dialysis time

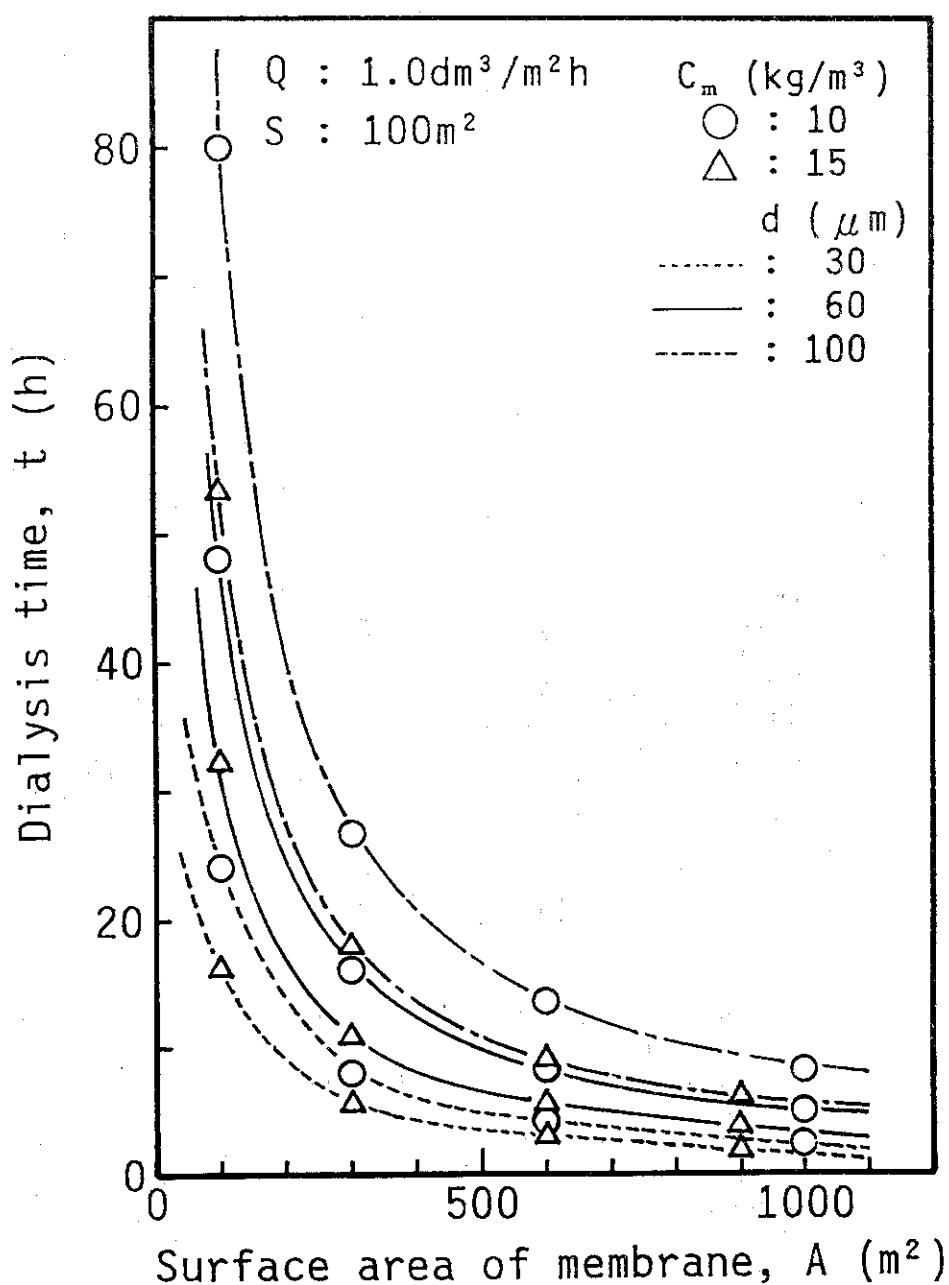


Fig. 8.9 Relation between dialysis time and surface area of ion-exchange membrane for treatment of the SC spent solution by diffusion dialysis

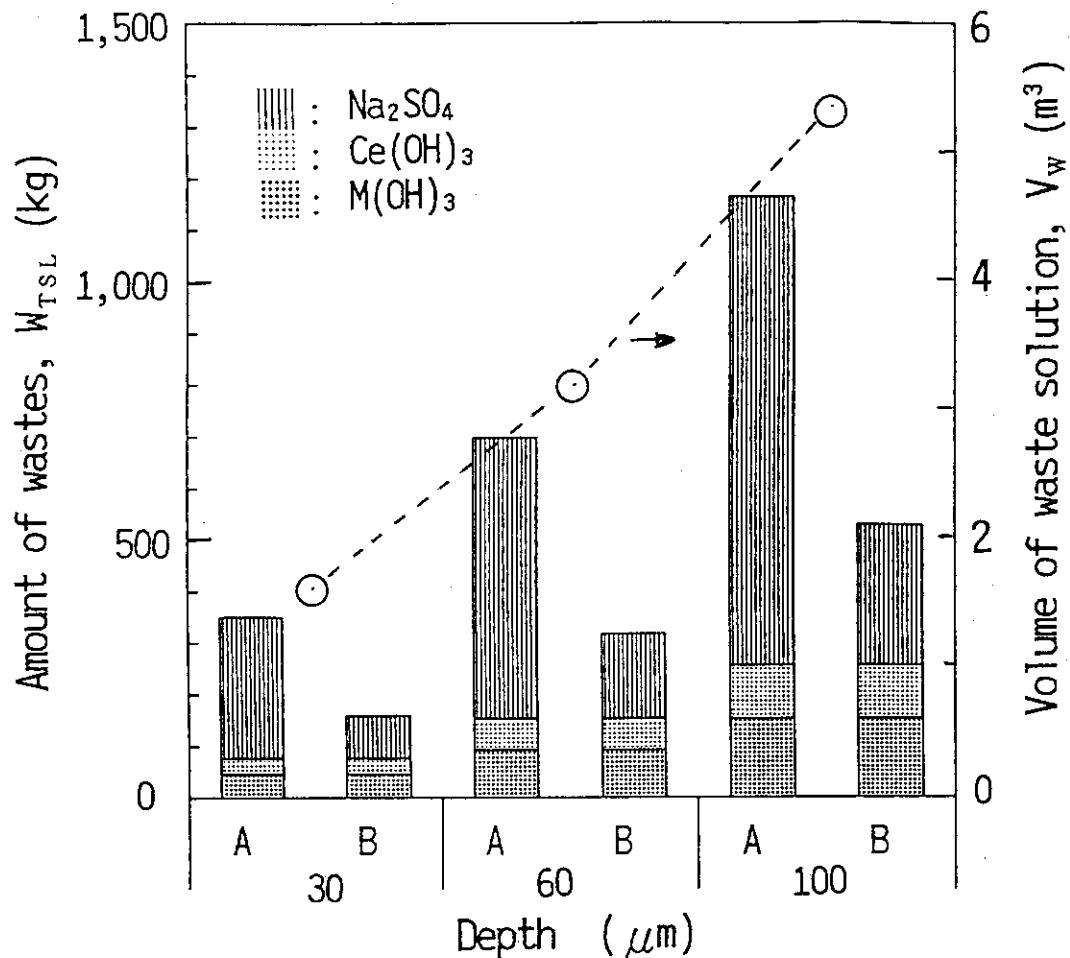


Fig. 8.10 Estimated values of amount of wastes and volume of the SC spent solution

A: The spent solution is directly neutralized after decontamination

B: 70% of  $H_2SO_4$  is first removed from the spent solution by diffusion dialysis and then neutralized

Assumption

- Decontamination solution; 1M  $H_2SO_4$ -0.05M  $Ce^{4+}$   
( $Ce^{4+}/Ce^{3+}=1$ )

- Volume of decontamination solution;  $V=1m^3$

- Dissolved metal ions concentration in spent solution;  
 $C_m=15kg/m^3$

- Total surface area of contaminated metals (SUS304);  
 $S=100m^2$

- Depth;  $d=30-100\mu m$

## 謝 辞

本開発試験を進めるに当たって、多くの関連部課室の皆様の協力・助言をいただいた。特に、イオン交換樹脂を用いた試験では、動力試験炉部（現バックエンド技術部）廃棄物管理室安中秀雄室長並びに放射化学第1研究室の星三千男（現放射化学第2研究室長）、佐川千秋総括主査の協力に感謝する。また、拡散透析試験では、佐伯正克放射化学第1研究室長並びに日揮（株）の八木卓朗、春田信行両氏の協力に感謝する。

## 付 錄 本開発試験に関する発表論文等

発表論文等

- 1)諏訪武, 安中秀雄: 原子炉除染技術の現状, 防食技術, 32, 721(1983).
- 2)諏訪武: 原子炉一次冷却系の化学除染技術の現状, 原子力工業, 31, (3), 21(1985).
- 3)立川圓造, 諏訪武, 栗林伸英: 原子炉除染の化学, 原子力誌, 28, 390(1986).
- 4)T.Suwa, N.Kuribayashi, E.Tachikawa: Development of Chemical Decontamination Process with Sulfuric Acid-Cerium(IV) for Decommissioning. Single Step Process to Dissolve Chromium-Rich Oxides, J.Nucl.Sci.Technol., 23, 622(1986).
- 5)諏訪武, 栗林伸英, 吉田善行, 立川圓造: 回転円盤電極を用いた硫酸および硝酸溶液中のセリウム(IV)濃度測定法, 電気化学, 54, 974(1986).
- 6)諏訪武, 栗林伸英, 立川圓造: 硫酸ーセリウム(IV)溶液中における高クロム含有酸化物の溶解挙動, 防食技術, 36, 127(1987).
- 7)諏訪武, 栗林伸英, 立川圓造: 硫酸ーセリウム(IV)溶液中におけるニッケルフェライトの溶解挙動, 防食技術, 36, 204(1987).
- 8)諏訪武, 栗林伸英, 立川圓造: 硫酸ーセリウム(IV)溶液中におけるSUS304ステンレス鋼の腐食挙動, 防食技術, 37, 88(1988).
- 9)E.Tachikawa, H.Yasunaka, T.Suwa, T.Gorai, M.Kawasaki: Research and Development on LWR System Decontamination. Mechanochemical- and Redox-Decontamination Methods, 1988 JAIF Int. Conf. on Water Chem. in Nuclear Power Plants, Proceedings Vol.2, pp.443 - 448, Tokyo.
- 10)T.Suwa, N.Kuribayashi, E.Tachikawa: Development of Chemical Decontamination Process with Sulfuric Acid-Cerium(IV) for Decommissioning. System Decontamination Process with Electrolytic Regeneration of  $Ce^{4+}$  from  $Ce^{3+}$ , J. Nucl. Sci. Technol., 25, 574(1988).
- 11)諏訪武, 栗林伸英, 安宗武俊, 立川圓造: 硫酸溶液中におけるセリウム(III)の電解酸化に及ぼす共存イオンの影響, 電気化学, 56, 722(1988).
- 12)諏訪武, 後藤覚司, 五来健夫, 安中秀雄, 立川圓造, 他: 硫酸ーセリウム(IV)溶液を用いた原子炉解体用化学除染法の開発. JPDR 強制循環系における実証試験, 原子力誌, 30, 1020(1988).
- 13)諏訪武, 栗林伸英, 安宗武俊: 汚染金属廃棄物に関する化学除染法の開発・硫酸ーセリウム系化学除染法, デコミッショニング技法, No.2, 29-40(1990).
- 14)T.Suwa, N.Kuribayashi, T.Yasumune, E.Tachikawa: Chemical Decontamination Process with Sulfuric Acid-Cerium(IV) for Decommissioning, -Decontamination of Dismantled Components-, 1991 JAIF Int. Conf. on Water Chem. in Nuclear Power Plants, pp.737- 742, Hukui City, Japan.
- 15)諏訪, 栗林, 立川, 安中, 上野: 放射性クラッドを化学的に溶解するための汚染除去剤およびその汚染除去方法, 公開特許 昭62-261099.

- 16)諏訪, 栗林, 米沢, 立川, 安中: 放射性クラッドを化学的に溶解するための汚染除去方法, 公開特許 昭63-235899.
- 17)諏訪, 栗林, 安宗: 汚染除去剤廃液中のセリウム回収法, 公開特許 平1-101500.
- 18)諏訪, 栗林, 安宗: 放射能汚染金属廃棄物の除染方法, 公開特許 平3-12599.  
Method of decontaminating radioactive metallic wastes,  
US patent 5,102,511, Apr. 7, 1992.

#### 参考文献

- 19)用水廃水便覧編集委員会: 「用水廃水便覧」改定2版, 丸善, 1973.
- 20)原子炉研修所編: 「放射性廃棄物処理講座」講義テキスト(原研), 1982.
- 21)電気化学協会編: 「電気化学便覧」第4版, 丸善, 1985.
- 22)D.Dobos: Electrochemical Data, Elsevier Scientific Publishing Co., 1975.
- 23)日本工業用水協会編: 「水処理実験法」, コロナ社, 1971.
- 24)日本化学会編: 「新実験化学講座1, 基本操作Ⅰ」, 丸善, 1975.
- 25)三菱化成工業編: 「ダイヤイオン:DIAION, イオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアル [Ⅰ], [Ⅱ]」, 改訂版, 1980.
- 26)沖 猛雄: 「金属電気化学」, 共立出版社, 1969.
- 27)小淵康利: 拡散透析法による酸の回収, 燃料及び燃焼, 51, 865(1984).