

LWTF液処理系プロセスにおける操作条件の妥当性評価試験

—コールド工学試験装置による確認試験—

(試験報告)

2001年2月

核燃料サイクル開発機構

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転写する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2001

LWTF 液処理系プロセスにおける操作条件の妥当性評価試験 —コールド工学試験装置による確認試験—

(試験報告)

小林 師 *1 村田栄一*2

澤幡 佳和*3 齋藤 晶*3

要旨

現在、東海再処理施設内で建設計画を進めている低放射性廃棄物処理技術開発施設(以下 LWTF)の液処理系プロセスでは、低放射性廃液中の塩(NaNO_3 等)と放射性核種を分離し、それぞれ「硝酸塩蒸発固化体」、「スラリー蒸発固化体」として保管・貯蔵される。このプロセスにより、従来の「アスファルト固化法」に比べ、大きな減容比を得ることができる。本報では、この LWTF 液処理系プロセスと同様の処理を工学規模の装置を用いて行い、過去の基礎試験結果から得られた LWTF 運転上の設定値との比較を行った。

その結果、LWTF 液処理系プロセスにおける「ヨウ素不溶化・プレフィルタろ過工程」、「限外ろ過(I)工程」、「前処理工程」、「共沈・限外ろ過(II)工程」、「共沈・限外ろ過(III)工程」のそれぞれの工程において、LWTF 運転上の設定値が妥当であることを確認した。

本試験は、再処理センター 技術部 技術開発課が実施したものである。

*1 現 環境保全研究開発センター 環境保全部 環境計画課

*2 (株)東芝

*3 原子力技術(株)[再処理センター 技術部 技術開発課]

Evaluation of Operatinal Condition in LWTF

-Tests using technical scale equipment -

(Experimental Report)

Kobayashi Ikusa*¹ Eiichi Murata*²

Sawahata Yoshikazu*³ Saitoh Akira*³

ABSTRACT

Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) is designing the Low level radioactive Waste Treatment Facility (LWTF) in the Tokai Reprocessing Plant (TRP). The low level liquid waste generated the TRP is separated salt (NaNO_3 .etc) and radionuclide in liquid treatment process of LWTF. The process can get higher volume reduction than previous bituminization.

Based on the engineering tests equal to the liquid treatment process of LWTF, the validity of operational condition in LWTF is evaluated.

As the results, it is confirmed that all operational condition in the processes which is Iodine immobilization, Pre-filter filtration, Pre-treatment, Coprecipitation and Ultrafiltration are available.

Technology Development Section, Technology Co-ordination Division,
Tokai Reprocessing Center

*1 Planning Section, Waste Management Division, Waste Management and Fuel Cycle
Research Center, Tokai Works

*2 Co.,Ltd.Toshiba

*3 Nuclear Technology & Engineering Co.,Ltd

目 次

1. はじめに	1
2. 各工程の概要	2
2-1 ヨウ素不溶化・プレフィルタろ過工程	2
2-2 限外ろ過(Ⅰ)工程	2
2-3 前処理工程	2
2-4 共沈(Ⅰ)・限外ろ過(Ⅱ)工程	3
2-5 共沈(Ⅱ)・限外ろ過(Ⅲ)工程	3
2-6 イオン吸着工程	3
3. 目的	4
3-1 ヨウ素不溶化・プレフィルタろ過工程	4
3-2 限外ろ過(Ⅰ)工程	4
3-3 前処理工程	4
3-4 共沈(Ⅰ)・限外ろ過(Ⅱ)工程、共沈(Ⅱ)・限外ろ過(Ⅲ)工程	4
4. 試験の実施	5
4-1 試験装置及び分析機器	5
4-2 模擬廃液	7
4-3 各工程の操作手順	8
4-3-1 ヨウ素不溶化・プレフィルタろ過工程	8
4-3-2 限外ろ過(Ⅰ)工程	8
4-3-3 前処理工程	8
4-3-4 共沈(Ⅰ)・限外ろ過(Ⅱ)工程	10
4-3-5 共沈(Ⅱ)・限外ろ過(Ⅲ)工程	10
5. 試験結果	12
5-1 ヨウ素不溶化・プレフィルタろ過工程	12
5-1-1 ヨウ素不溶化処理工程における調整試薬添加量	12
5-1-2 ヨウ素不溶化処理工程におけるヨウ素揮発率	12
5-1-3 ヨウ素不溶化処理工程におけるオフガス発生量	14
5-1-4 プレフィルタろ過特性及び限界濃縮度	16
5-1-5 プレフィルタろ過後の残存模擬核種、共存金属イオン濃度	19
5-1-6 ヨウ素除去	20
5-2 限外ろ過(Ⅰ)工程	21
5-2-1 限外ろ過(Ⅰ)ろ過特性及び限界濃縮度	21
5-2-2 限外ろ過(Ⅰ)後の残存模擬核種、共存金属イオン濃度	22
5-3 前処理工程	24
5-3-1 硝酸添加量	24
5-3-2 オフガス挙動	25
5-3-3 亜硝酸イオン及び炭酸イオンの除去率	31
5-4 共沈(Ⅰ)・限外ろ過(Ⅱ)工程	32
5-4-1 水酸化ナトリウムJ添加速度	32
5-4-2 限外ろ過(Ⅱ)のろ過特性及び限界濃縮度	32
5-4-3 限外ろ過(Ⅱ)後の残存模擬核種、共存金属イオン濃度	37
5-5 共沈(Ⅱ)・限外ろ過(Ⅲ)工程	38
5-5-1 水酸化ナトリウムJ添加速度	38
5-5-2 限外ろ過(Ⅲ)のろ過特性及び限界濃縮度	38
5-5-3 限外ろ過(Ⅲ)後の残存模擬核種、共存金属イオン濃度	41
6. まとめ	42
7. 参考文献	43

図 表 一 覧

1. 図

図1-1	LWTFにおける液処理フロー	1
図2-1	クロスフロー方式の概要	2
図4-1	ヨウ素不溶化・プレフィルタろ過工程の操作フローと分析測定項目	9
図4-2	限外ろ過(Ⅰ)工程・前処理工程の操作フローと分析測定項目	9
図4-3	共沈(Ⅰ)・限外ろ過(Ⅱ)工程の操作フローと分析測定項目	10
図4-4	共沈(Ⅱ)・限外ろ過(Ⅲ)工程の操作フローと分析測定項目	11
図5-1	ヨウ素揮発率とpHの関係(1バッチ目)	13
図5-2	ヨウ素揮発率とpHの関係(2バッチ目)	13
図5-3	ヨウ素揮発率とpHの関係(3バッチ目)	14
図5-4	ヨウ素不溶化工程のpH変化とNO _x ,CO ₂ 発生量(4バッチ目)	14
図5-5	ヨウ素不溶化工程のpH変化とNO _x ,CO ₂ 発生量(5バッチ目)	15
図5-6	ヨウ素不溶化工程のpH変化とNO _x ,CO ₂ 発生量(6バッチ目)	15
図5-7	プレフィルタろ過における透水速度と温度及び濃縮度の経時変化	16
図5-8	プレフィルタろ過における透水速度とろ過圧及び循環流量の経時変化(1)	16
図5-9	LWTF工程の比較図	17
図5-10	プレフィルタろ過における透水速度とろ過圧及び循環流量の経時変化(2)	18
図5-11	限外ろ過(Ⅰ)における透水速度とろ過圧の経時変化	21
図5-12	限外ろ過(Ⅰ)における透水速度と濃縮度の経時変化	21
図5-13	前処理工程のオフガスデータ	26
図5-14	前処理工程のオフガスデータ	26
図5-15	前処理工程のオフガスデータ	26
図5-16	前処理工程のオフガスデータ	27
図5-17	前処理工程のオフガスデータ	27
図5-18	前処理工程のオフガスデータ	27
図5-19	前処理工程のオフガスデータ	28
図5-20	前処理工程のオフガスデータ	28
図5-21	前処理工程のオフガスデータ	28
図5-22	前処理工程のオフガスデータ	29
図5-23	前処理工程のオフガスデータ	29
図5-24	前処理工程のオフガスデータ	29
図5-25	限外ろ過(Ⅱ)における透水速度とろ過圧の経時変化	33
図5-26	限外ろ過(Ⅱ)における透水速度と濃縮度の経時変化	33

図5-27	限外ろ過(Ⅱ)における逆洗経過時間毎の透水速度と差圧の経時変化	34
図5-28	限外ろ過(Ⅲ)における透水速度とろ過圧の経時変化	38
図5-29	限外ろ過(Ⅲ)における透水速度と濃縮度の経時変化	39
図5-30	限外ろ過(Ⅰ)における透水速度と温度の経時変化	39

2.表

表4-1	分析・測定装置	5
表4-2	模擬廃液の組成	7
表5-1	ヨウ素不溶化処理時の初期pH及び調整試薬添加量	12
表5-2	各元素の定量下限値	19
表5-3	プレフィルタろ過処理後の残存金属イオン濃度	20
表5-4	限外ろ過(Ⅰ)処理後の残存金属イオン濃度	23
表5-5	前処理工程の試験条件	24
表5-6	前処理工程の硝酸添加量	25
表5-7	各条件下におけるCO ₂ 発生濃度	30
表5-8	各条件下におけるSO ₂ 発生濃度	30
表5-9	前処理後の亜硝酸イオン濃度	31
表5-10	限外ろ過(Ⅱ)濃縮液の粘度及び密度	35
表5-11	限外ろ過(Ⅱ)処理後のろ液中の残存金属イオン濃度	37
表5-12	限外ろ過(Ⅲ)濃縮液の粘度及び密度	40
表5-13	限外ろ過(Ⅲ)処理後のろ液中の残存金属イオン濃度	41

3.写真

写真-1	ヨウ素処理槽	5
写真-2	プレフィルタろ過処理装置	6
写真-3	前処理槽	6
写真-4	共沈槽	6
写真-5	プレフィルタろ過後の濃縮液	18
写真-6	限外ろ過(Ⅰ)処理後の濃縮液	22
写真-7	限外ろ過(Ⅱ)処理後の濃縮液	35
写真-8	限外ろ過(Ⅱ)処理後の濃縮液のSEM観察写真	36
写真-9	限外ろ過(Ⅲ)処理後の濃縮液	40

1.はじめに

東海再処理施設から発生する低レベル濃縮廃液及び低放射性廃液は、「アスファルト固化法」によって処理されてきた。しかし、この方法では廃液中の多量の塩 (NaNO₃等) も同時に固化してしまうため、大きな減容比を得ることができない。そこで、廃棄体の減容比を大きく向上させるために、廃液中の塩と放射性核種を分離し、それぞれ適切に処理する核種除去プロセスを開発している。これが現在設計が進められている低放射性廃棄物処理技術開発施設 (以後、LWTF) で採用される液処理プロセスである。

この液処理系プロセスでは、低レベル濃縮廃液及び低放射性廃液中の塩と放射性核種を分離し、それぞれを適切に処理する。廃液中に含まれる核種のうちヨウ素 (I) は、ヨウ化銀として不溶化した後プレフィルタ及び限外ろ過によって、廃液中から分離する。また、ストロンチウム (Sr)、セシウム (Cs) については、吸着剤を用いて吸着除去する。その他の α核種 (ウラン (U), プルトニウム (Pu)) や核分裂生成物 (ルテニウム (Ru)) 等については、pHを変えた2回の水酸化鉄共沈と限外ろ過によって、除去することとしている。

本試験では、LWTFの液処理系プロセスで採用する各処理工程 (図1-1参照) について、工学規模のコールド試験を行い、過去の基礎試験から得られたLWTF運転上の設定値の妥当性を工学規模の装置を用いて確認する。

なお、イオン吸着工程は、これまでのコールド基礎試験及びホット基礎試験¹⁾において、実廃液と同程度の極低濃度領域における吸着剤の平衡吸着量及び寿命に関するデータを取得しているため、工学試験は実施しないこととした。

本試験範囲

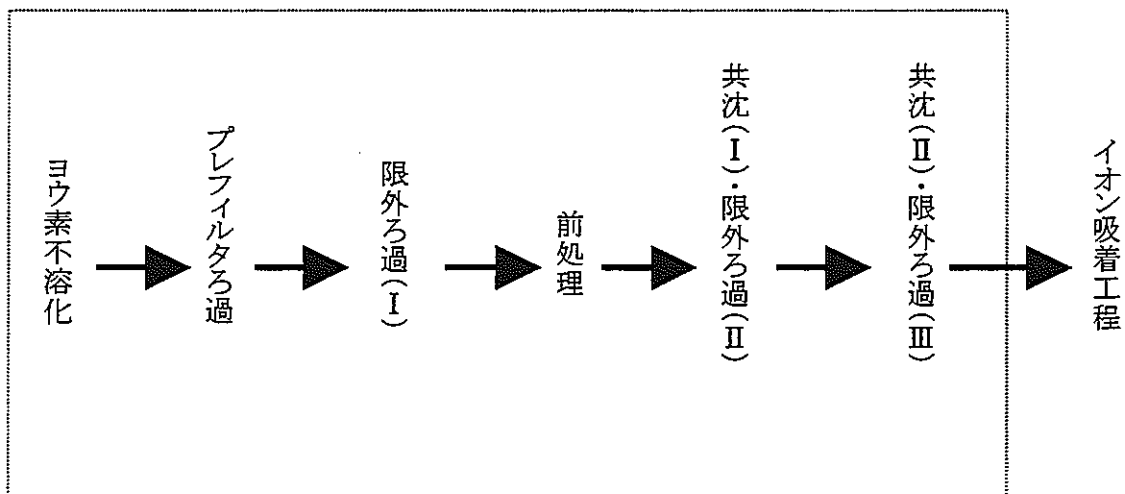


図1-1 LWTFにおける液処理フロー

2. 各工程の概要

2-1 ヨウ素不溶化・プレフィルタろ過工程

本工程は、硝酸銀を添加して液中のヨウ素を沈殿物 (AgI) として分離した後、生成した沈殿物 (AgI) をプレフィルタ (焼結炭素にジルコニアセラミックスを積層したもの、分画分子数：300,000) により、濃縮液とろ液とに分離する。ろ過方式は、多量の懸濁物を含む液から高い濃縮率を得るために、「クロスフロー方式」で行う。ろ過の概要を図2-1に示す。なお、後工程の「限外ろ過」も同様の方式で行われる。ろ液は次工程に送液されるが、濃縮液は再びヨウ素処理槽に戻り、次バッチの未処理液と混ぜて同様の処理が行われる。LWTFでは、このような「繰り返し濃縮操作」を6回行い、6回目のヨウ素不溶化・プレフィルタろ過処理後の濃縮液を抜き取り、「スラリー-蒸発固化体」として処分される。

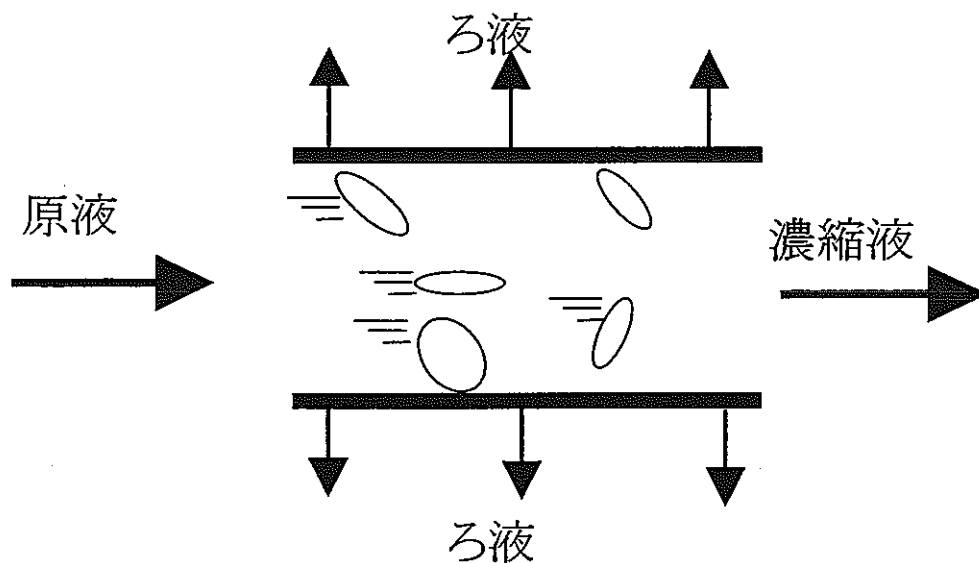


図2-1 クロスフロー方式の概要

2-2 限外ろ過 (I) 工程

本工程は、ヨウ素不溶化・プレフィルタろ過工程後のろ液に対し、プレフィルタより目の細かい限外ろ過膜 (材質：ポリスルホン、分画分子数：6,000) を使い、前工程と同様に濃縮液とろ液とに分離する。ろ液は次工程に送液され、濃縮液は「スラリー-蒸発固化体」として処分をされる。

2-3 前処理工程

本工程は、限外ろ過 (I) 工程のろ液に対し、硝酸 (HNO_3) の添加、加熱をすることにより液中の炭酸イオン (CO_3^-) 及び亜硝酸イオン (NO_2^-) の除去を行う。

2-4 共沈(I)・限外ろ過(II)工程

本工程は、共沈剤として水酸化第二鉄を用いた共沈処理により、アンチモン等の両性金属の放射性核種を除去する。水酸化ナトリウムを添加してpHを6に調整し、十分に沈殿物を熟成された後、限外ろ過膜を用い濃縮液とろ液とに分離する。ろ液は次工程に送液され、濃縮液は「スラリー蒸発固化体」として処分される。

2-5 共沈(II)・限外ろ過(III)工程

本工程は、共沈剤として水酸化第二鉄を用い共沈処理を行う。水酸化第二鉄の添加後、両性金属以外の放射性核種(ウラン、プルトニウム、ルテニウム等)を除去するためにpHを10に調整し、十分に沈殿物を熟成された後、限外ろ過膜を用い濃縮液とろ液とに分離する。ろ液は次工程に送液され、濃縮液は「スラリー蒸発固化体」として処分をされる。

2-6 イオン吸着工程

本工程は、溶解性が高く共沈処理ができないセシウム、ストロンチウムをイオン吸着樹脂を用いて除去する。本試験では、過去に十分なデータ¹⁾を取得しているため、実施していない。

3. 目的

本試験は各工程において以下の項目の確認、把握を目的としている。

3-1 ヨウ素不溶化処理・プレフィルタろ過工程

- ・ ヨウ素不溶化処理時に揮発するヨウ素が全体の1%以下であること^{*1}
- ・ ヨウ素不溶化処理時の発生するオフガス量
- ・ ヨウ素不溶化処理時のpH調整時に必要な硝酸の量
- ・ プレフィルタろ過膜が濃縮度20倍^{*2}まで安定に処理できること
- ・ プレフィルタろ過膜の限界濃縮度
- ・ プレフィルタろ過特性（経時変化による透水速度、温度、ろ過圧の変化）
- ・ ろ液に残存する模擬放射性核種濃度及び共存金属元素濃度
- ・ ヨウ素不溶化・プレフィルタろ過工程全体でのヨウ素除去率

*1 LWTfでは設計上、全量の10%まで揮発しても再処理施設における放出制限値は越えないが、本試験ではさらに安全側を考慮して「1%」と設定した。

*2 濃縮度 = (膜への総供給量) / (最終的な濃縮液)、濃縮度20倍は運転上の設定値

3-2 限外ろ過 (I) 工程

- ・ 限外ろ過膜の限界濃縮度
- ・ 限外ろ過特性（経時変化による透水速度、温度、ろ過圧の変化）
- ・ ろ液に残存する模擬放射性核種濃度及び共存金属元素濃度

3-3 前処理工程

- ・ pH調整時に必要な硝酸の量
- ・ 硝酸添加速度、エアレーション流量、処理槽への供給量（空域率）を変えた際に発生するオフガス量
- ・ 炭酸イオン、亜硝酸イオンの除去率

3-4 共沈 (I) ・ 限外ろ過 (II) 工程、共沈 (II) ・ 限外ろ過 (III) 工程

- ・ 限外ろ過膜が濃縮度100倍*まで安定に処理できること
- ・ pH調整時の水酸化ナトリウム添加速度
- ・ ろ液に残存する模擬放射性核種濃度及び共存金属元素濃度
- ・ 濃縮液の粘度、密度
- ・ 限外ろ過特性（経時変化による透水速度、温度、ろ過圧の変化）

*濃縮度100倍は運転上の設定値

4. 試験の実施

4-1 試験装置及び分析機器

写真1～4に本試験に用いた各工程の装置、表4-1に試験に使用した分析機器及び測定機器を示す。

表 4-1 分析・測定装置

装置名	分析元素、測定項目	分析・測定点	製造・仕様
イオンクロマト グラフィー	NO_2^- , CO_3^-	前処理液	横河電機 IC-7000
誘導結合型プラズマ 原子発光分光分析装置	Fe, Ru, Co, Cr, Zr, Mn, V Sr, Ca, Mg, Al, Sm, Eu, Nd Si	プレフィルタろ液 限外ろ過(I)(II)(III)ろ液	セイコー電子工業 SPS-7000
誘導結合型プラズマ 質量分析装置	I	プレフィルタろ液	セイコー電子工業 SPQ-9000
フレーム型 原子吸光分析装置	Cs	プレフィルタろ液 限外ろ過(I)(II)(III)ろ液	島津製作所 AA-670
ポータブル型 NOx分析計	NOx	ヨウ素不溶化处理 前処理	島津製作所 NOA-305A
移動型排ガス測定装置	CO ₂ , SOx	ヨウ素不溶化处理 前処理	堀場製作所 ENDA-1000(P)
低粘度用粘度計	粘度	限外ろ過(II)(III)ろ液	RION VT-03

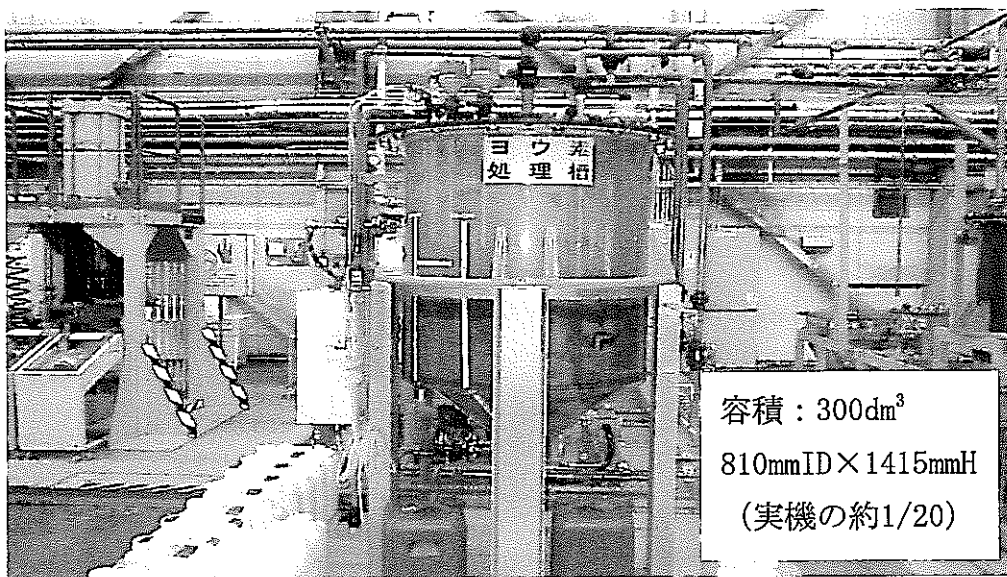


写真1 ヨウ素処理槽

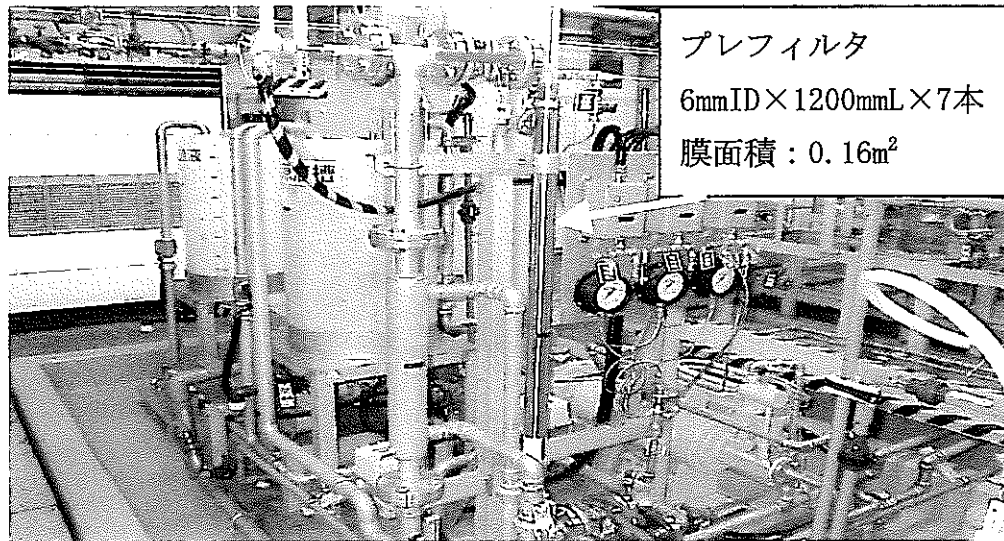


写真2 プレフィルタろ過処理装置

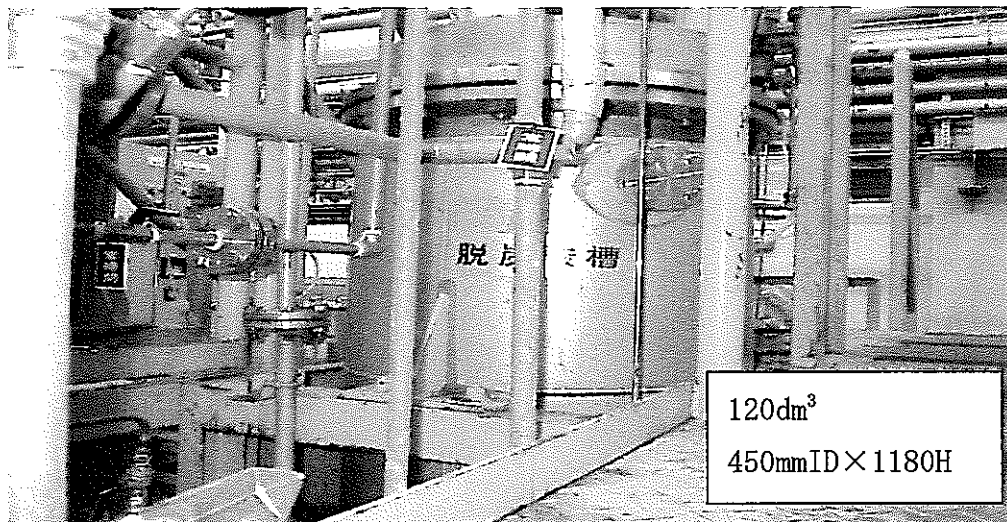


写真3 前処理槽

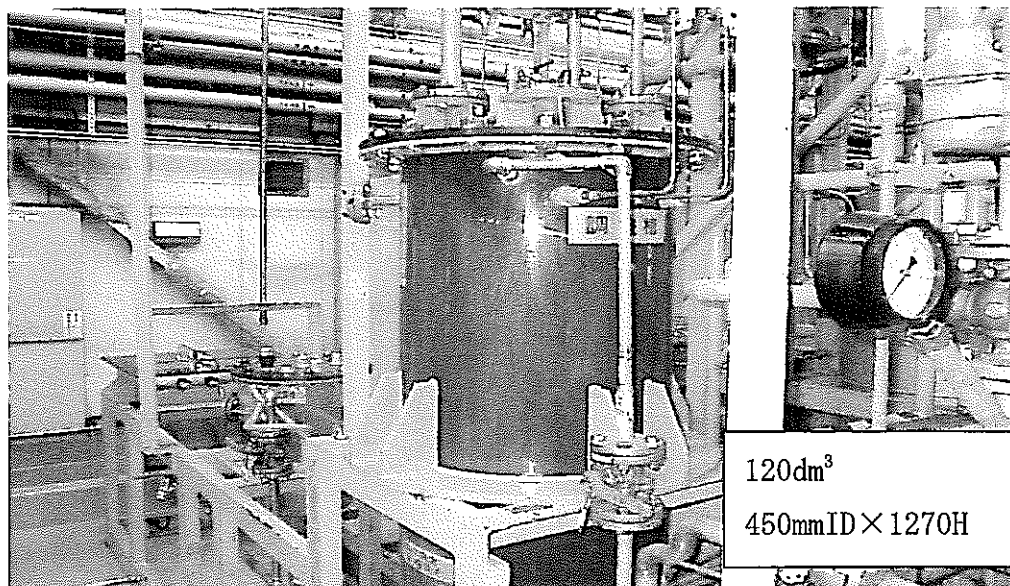


写真4 共沈槽

4-2 模擬廃液

表4-2に本試験に用いた模擬廃液の組成を示す。LWTFでは、低レベル濃縮廃液(MAW)と低レベル廃液(LAW)を処理対象としているが、本試験では、MAWを模擬した液を試験液として使用した。なお、MAWはLAWに比べ二桁程放射能濃度が高く、水酸化ナトリウム濃度が低いといった特徴がある([NaOH]濃度 MAW:45g/dm³, LAW:90g/dm³)。Sm、Eu、Ndはα放射性核種の模擬核種として、I、Co、Ce、Cs、Sr、Zr、Nb、Ruはβ核種の安定同位元素として模擬廃液に添加している。

表4-2 模擬廃液の組成

共存塩		共存元素	
塩	濃度 (g/dm ³)	元素	濃度 (mg/dm ³)
NaNO ₃	223	B	86
NaNO ₂	44	Cr	24
Na ₂ CO ₃	88	Cu	12
NaOH	45	Fe	448
		Mg	116
		Mn	61
		Ni	72
		Si	235
		Ti	9
		V	10
		Zn	16
		TBP	20
		消泡剤	1000

模擬α核種	
元素	濃度 (mg/dm ³)
Sm	5
Eu	5
Nd	5

β・γ核種の安定同位元素	
元素	濃度 (mg/dm ³)
I	150
Co	5
Ce	5
Cs	5
Sr	5
Zr	5
Ru	5
Nb	5

4-3 各工程の操作手順

各工程における操作方法について以下に示す。図4-1～図4-4に本試験の操作フロー図及び分析・測定事項を示す。

4-3-1 ヨウ素不溶化処理・プレフィルタろ過工程

ヨウ素不溶化処理工程は、LWTFのヨウ素不溶化処理槽の容積(6m³)に対し、槽の形状は同じで、容積のみ1/20(300dm³)の処理槽(写真1)を用いて行う。

模擬廃液165dm³(LWTF設計:1日当たりの受入廃液量3.3m³の1/20)を液循環による攪拌を行いながら、13.5M硝酸を試験液1dm³当たり0.06dm³/h(165×0.06=9.9dm³/h)の速度で添加し、pHを10に調整する。ここで10g/dm³の硝酸銀溶液を6.6dm³を添加(銀元素としてヨウ素の2倍モル量)し、再び13.5M硝酸を同様の速度で添加し、pHを7に調整する。ここでヨウ素酸分解(I₀₃⁻→I⁻)のため、還元剤として80g/dm³の亜硫酸ナトリウム溶液(Na₂SO₃)を12.4dm³(6g/dm³になるように調整)加えた後、2時間の攪拌及びを行う。この処理済み液は、プレフィルタろ過工程に送液する。

プレフィルタろ過工程は、酸化ジルコニウムを焼結炭素に担持した金属酸化膜(分画分子量:300,000、膜面積:0.16m²)を用いて、ろ過圧3kg/cm²G(ゲージ圧)(入口圧:3.6kg/cm²G、出口圧:2.4kg/cm²G)*の条件で、ろ過処理を行う。また、膜の目詰まり防止のための逆洗は、2時間毎に20秒間、逆洗圧2kg/cm²G(ゲージ圧)で行う。ろ過処理(クロスフロー方式)により、ろ液と濃縮液に分離し、濃縮液には次バッチのヨウ素不溶化処理済みを送液されて同様の処理が繰り返し行われる。ろ液は、限外ろ過(I)工程に送液する。

*SI単位系で圧力はMPaで表示するが、LWTF設計条件表ではkg/cm²Gで表示しているため、本報ではkg/cm²Gで表示するものとする。(1Mpa=0.098kg/cm²)

4-3-2 限外ろ過(I)工程

限外ろ過(I)工程は、入口圧と出口圧の差圧を0.8kg/cm²Gでろ過処理を行う。逆洗は20分毎に、逆洗圧2kg/cm²Gで行う。同様にろ液と濃縮液とに分離し、ろ液は前処理工程に送液する。

4-3-3 前処理工程

前処理工程では、限外ろ過(I)ろ液に硝酸を添加してpHを1に調整する。その後、80℃に昇温し2時間保持をする。本試験では、硝酸の添加速度、エアレーション流量及び試験液投入量(槽の空域率)の違いによる発生オフガス量の違いを評価する。そのため、硝酸添加速度(処理対象液1dm³当たり0.6dm³/h, 0.9dm³/hの2条件)、エアレーション流量(0.2m³/m²・min, 0.40.2m³/m²・minの2条件)及び試験液投入量(40dm³(空域率67%), 60dm³(空

域率50%), 80dm³ (空域率33%) の3条件) をパラメータとして、合計12条件の試験を行う。処理済み液は放冷した後、共沈(I)・限外ろ過(II)工程に送液する。

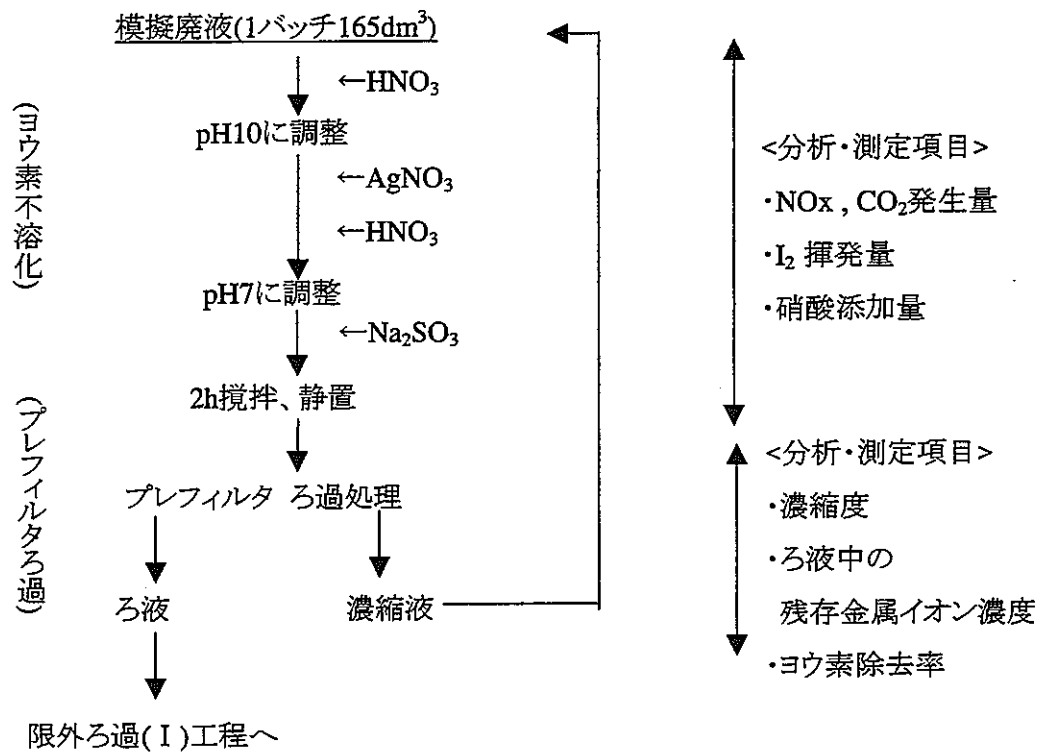


図4-1 ヨウ素不溶化・プレフィルタろ過工程の操作フローと分析・測定項目

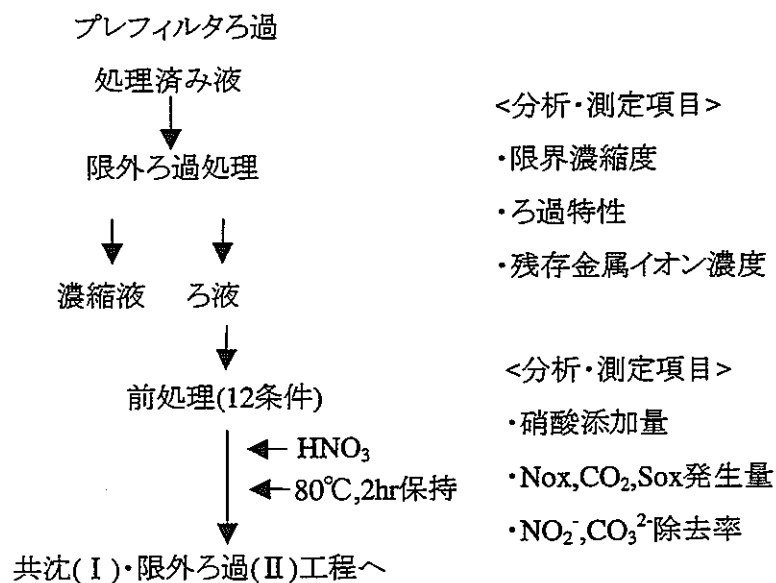


図4-2 限外ろ過(I)、前処理工程の操作フローと分析・測定項目

4-3-4 共沈(I)・限外ろ過(II)工程

本工程は、処理槽容積の制限上1回当たり50dm³で共沈・限外ろ過処理を行う。試験液(前処理済み液)に5g-Fe/dm³の硝酸第二鉄溶液を1.5dm³添加し(Fe濃度で150mg/dm³(LWTFの設定値)になるように添加)、攪拌を行う。その後、10M水酸化ナトリウムを試験液1dm³当たり0.06dm³/hの添加速度で、pHを約4に調整する。さらに1M水酸化ナトリウムを用いてpHを5.5~6.5に調整する(pHが6.5を超えた場合は13.5M硝酸で再調整する)。

10M水酸化ナトリウムの添加速度は、試験液1dm³当たり0.6dm³/hで行う予定であったが、pH変化が急である(1分程度でpH9を超える)ため、試験液1dm³当たり0.06dm³/h(設定値の1/10の速度)とした。pHが安定後、ポンプ流量を落とし30分間攪拌後、2時間静置する。その後、限外ろ過膜を用い、入口圧と出口圧の差圧を0.8kg/cm²Gでろ過処理を行う。逆洗は20分毎に、約2kg/cm²Gの圧力で30秒間行う。

本工程では、濃縮度が100倍になるまで処理を行う。

4-3-5 共沈(II)・限外ろ過(III)工程

共沈時のpHのみ10とし、他の条件は共沈(I)・限外ろ過(II)工程と同様である。

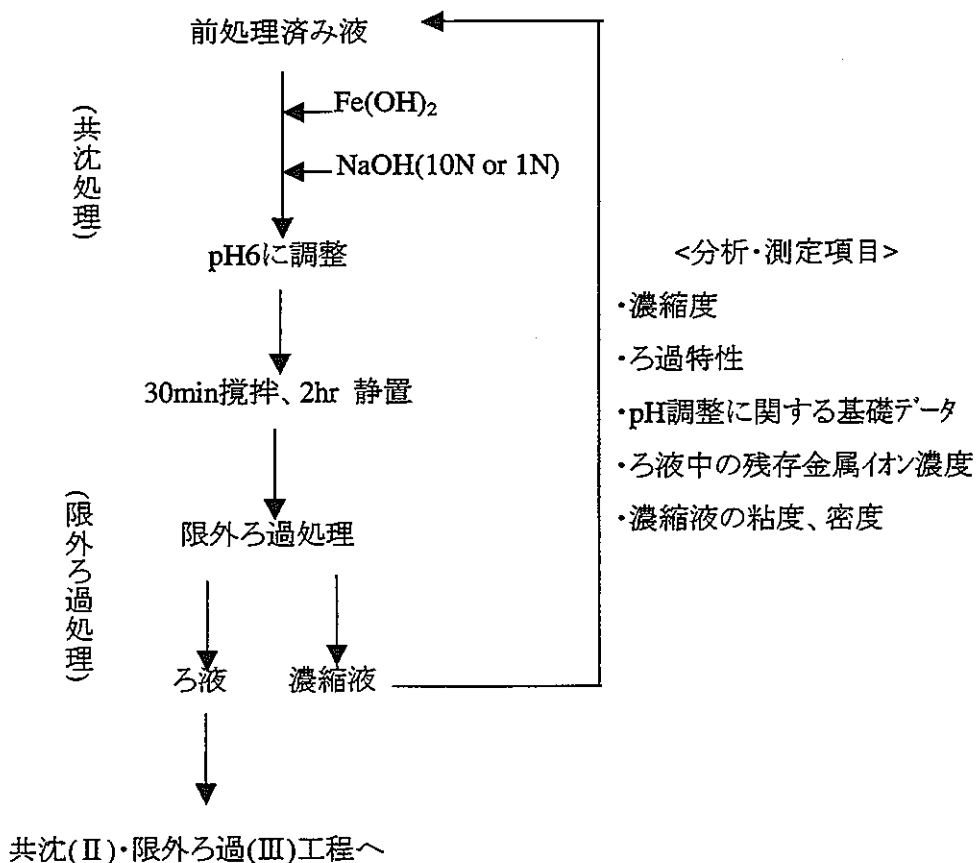


図4-3 共沈(I)・限外ろ過(II)の操作フローと分析・測定項目

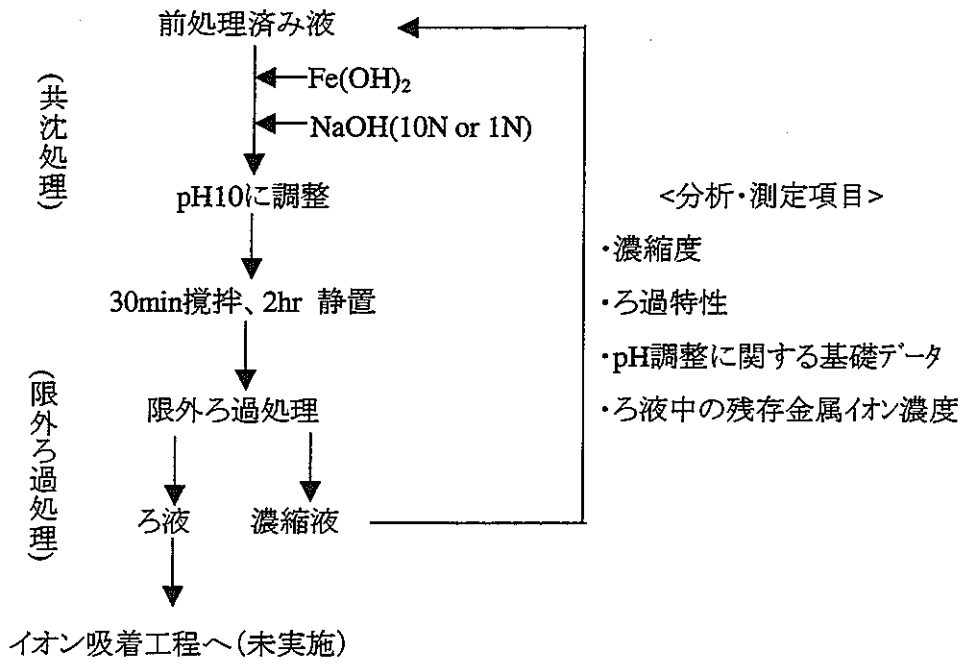


図4-4 共沈(Ⅱ)・限外ろ過(Ⅲ)の操作フローと分析・測定項目

5.試験結果

5-1 ヨウ素不溶化処理・プレフィルタろ過工程

本工程では LWTF の運転と同様に、ヨウ素不溶化処理・プレフィルタろ過後の濃縮液に次バッチの未処理液を混ぜて同様の処理を行う「繰り返し濃縮操作」を 6 回(6 バッチ)*行った。

*LWTF のヨウ素不溶化処理・プレフィルタろ過工程では、6 バッチの処理後に濃縮液を抜き取る。

5-1-1 ヨウ素不溶化処理工程における調整試薬添加量

表 5-1 にヨウ素不溶化処理時の初期 pH 及び調整試薬添加量を示す。

表 5-1 ヨウ素不溶化処理時の初期 pH 及び調整試薬添加量(dm³)

	1 バッチ目	2 バッチ目	3 バッチ目	4 バッチ目	5 バッチ目	6 バッチ目
初期 pH	13.93	13.84	14.19	14.29	13.86	13.61
試験液量	165.00	165.00	165.00	165.00	165.00	165.00
HNO ₃ 添加量*1	16.74	19.50	16.24	15.15	15.73	14.97
AgNO ₃ 添加量	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60
HNO ₃ 添加量*2	12.05	16.50	17.65	16.52	16.54	16.85
Na ₂ SO ₃ 添加量	12.40	12.40	12.40	12.40	12.40	12.40
前バッチの濃縮液量*3	-	12.80	22.40	21.40	22.70	10.00
合計	212.79	232.80	240.29	237.07	238.97	225.82

*1 pH10 までの添加量

*2 pH 7 までの添加量

*3 プレフィルタろ過後の濃縮液量

表 5-1 より、本工程において pH を 10 及び 7 に調整するのに必要な硝酸量は、処理対象液 1dm³ 当たりそれぞれ、0.091dm³、0.079dm³ であった。本操作において、理論上必要な硝酸の量は処理対象液 1dm³ 当たり、それぞれ 0.083dm³、0.062dm³ である。よって、LWTF においても、想定した量の硝酸で pH 調整が可能であることが確認できた。

5-1-2 ヨウ素不溶化工程におけるヨウ素揮発率

図 5-1～図 5-3 に 1～3 バッチ目のヨウ素揮発率と pH 曲線を示す。ヨウ素の揮発率は、1 バッチ～6 バッチともに 1% 以下であった。1 バッチ目から 3 バッチ目にかけて、ヨウ素

揮発率の上昇(0.05%→0.23%→0.89%)が見られた。この原因として、不溶化処理中に行ったエアレーションによる影響と思われる。1~3 バッチ目では、ヨウ素処理槽に付属しているオフガス流量計のスケール(20~200dm³/min)が大きく、操作初期時に発生する低流量のオフガスを測定することができなかった。そのため、あらかじめ一定量のエアレーションを行い、オフガス発生による上昇分をオフガス流量とした。このエアレーションによって、ヨウ素がオフガス中に移行し、その結果1 バッチ目~3 ではヨウ素揮発率が上昇したと考えられる。このため、ヨウ素不溶化処理の4 バッチ目以降は、エアレーションを行わずにヨウ素不溶化処理を行った。その結果、4 バッチ以降はオフガス中からヨウ素は検出されず、本試験の目標を満足する結果を得ることができた。

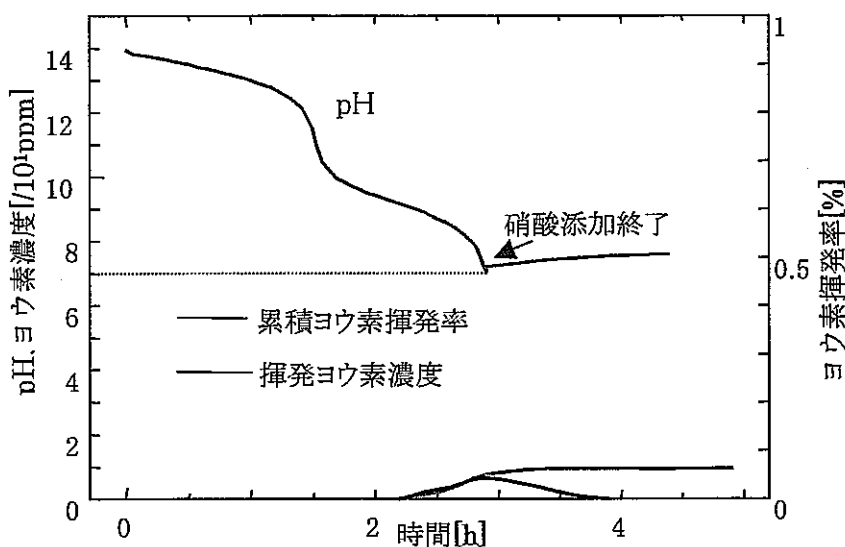


図5-1 ヨウ素揮発率とpHの関係(1バッチ目)

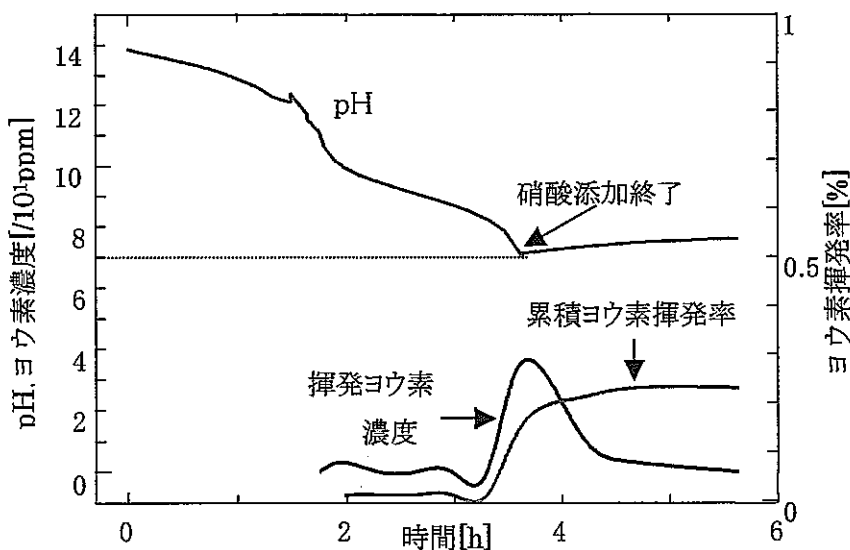


図5-2 ヨウ素揮発率とpHの関係(2バッチ目)

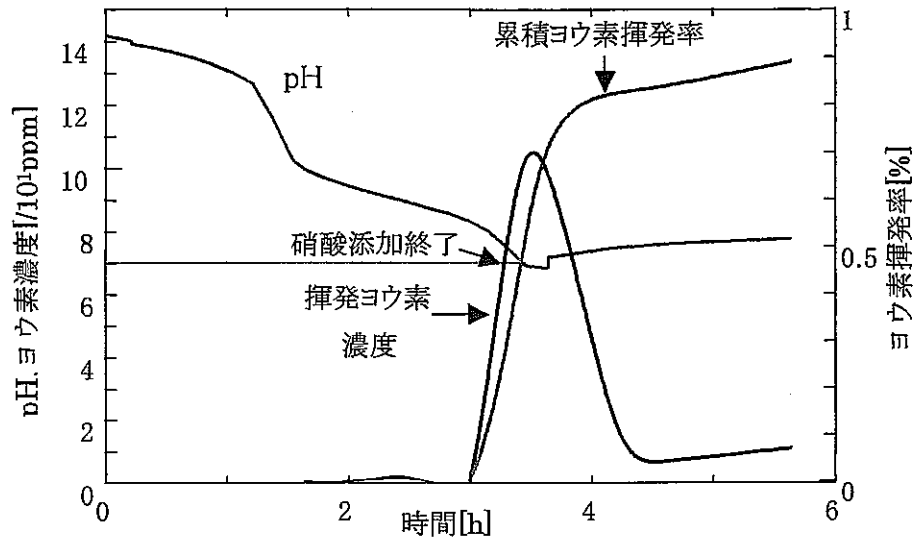


図5-3 ヨウ素揮発率とpHの関係 (3バッチ)

5-1-3 ヨウ素不溶化処理工程におけるオフガスの発生

ヨウ素不溶化処理4バッチ目以降のpH変化とNO_x及びCO₂の発生量を図5-4～図5-6に示す。低流量時のオフガス流量が測定できないこと、オフガス中のミストが混合する等の問題があり、オフガス中のNO_x及びCO₂発生濃度にバラツキが出た。しかし、pHが10以下になった時点でNO_x及びCO₂の発生が始まり、pH調整用13.5M硝酸の添加終了時まで、これらのガスは発生した。これらのオフガスの発生と同時にヨウ素の揮発も起こっており、基礎試験²⁾と同様な傾向を示した。

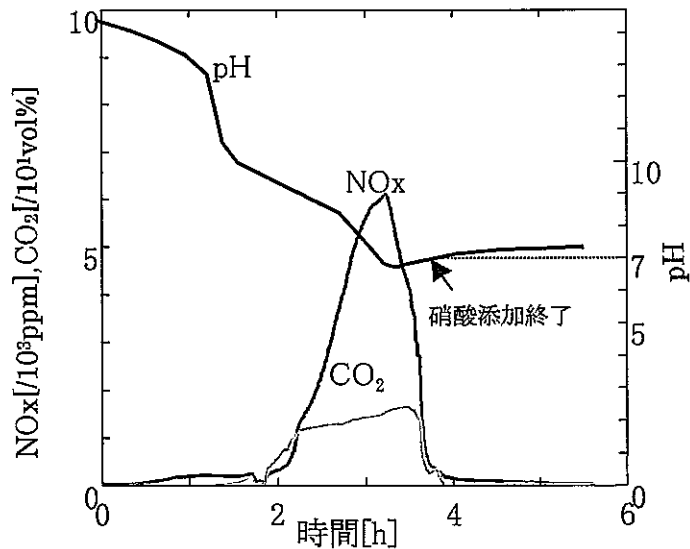


図5-4 ヨウ素不溶化工程のpH変化とNO_x,CO₂発生量(4バッチ目)

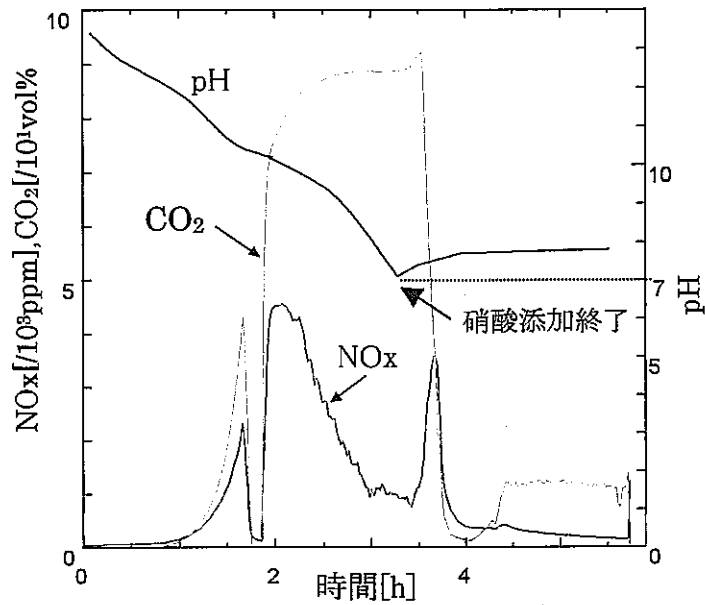


図5-5 ヨウ素不溶化工程のpH変化と
NO_x,CO₂発生量(5バッチ目)

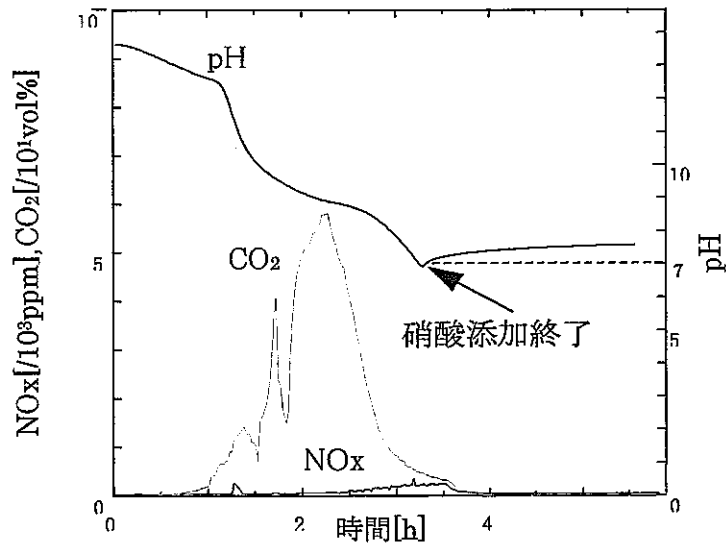


図5-6 ヨウ素不溶化工程のpH変化と
NO_x,CO₂発生量(6バッチ目)

以上から、過去の基礎試験に比べ気液界面の面積が大きい本装置を用いた試験においても、「繰り返し濃縮操作」を行ってもヨウ素の揮発率が1%以下であったことより、LWTFで設定した操作条件において、ヨウ素の揮発を1%以下に抑えられることを確認した。

5-1-4 プレフィルタろ過特性及び限界濃縮度

ヨウ素不溶化処理した 6 バッチ分の液をプレフィルタろ過膜でろ液と濃縮液に分離した。6 バッチ処理分の透水速度と温度及び濃縮度の経時変化を図 5-7 に、透水速度とろ過圧及び循環流量の経時変化(1)を図 5-8 に示す。

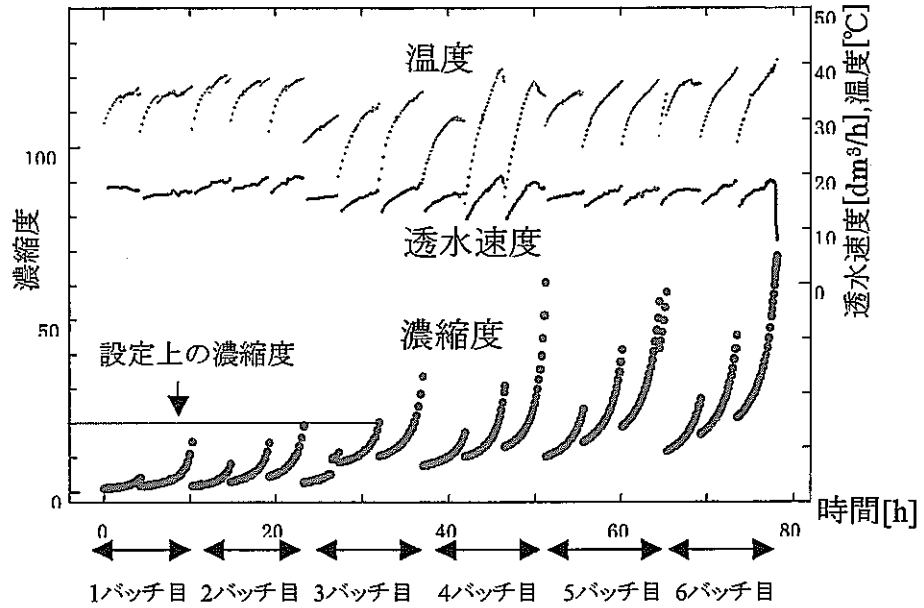


図5-7 プレフィルタろ過における透水速度と温度及び濃縮度の経時変化

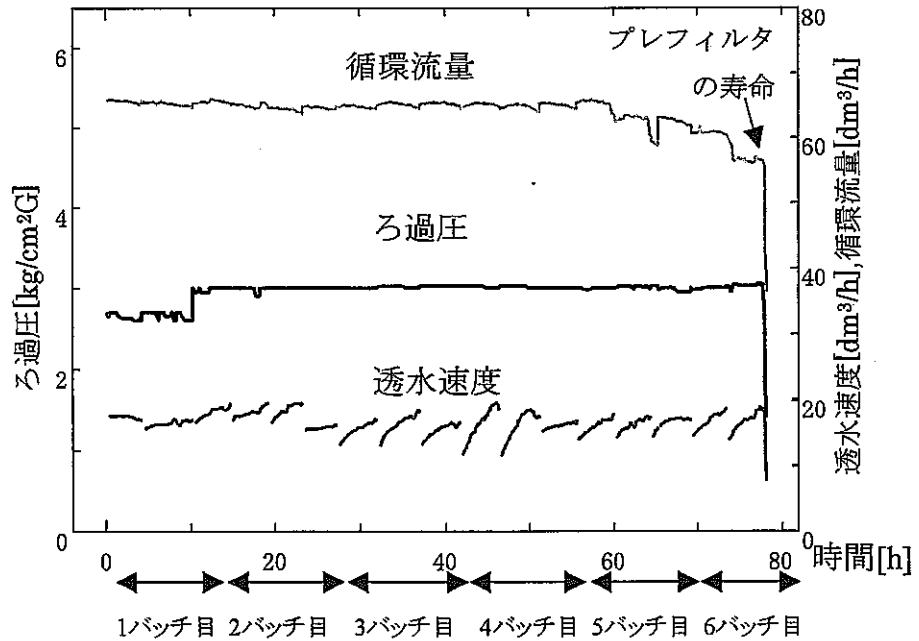


図5-8 プレフィルタろ過における透水速度とろ過圧及び循環流量の経時変化

図 5-7 よりプレフィルタろ過工程における運転上の設計値である「限界濃縮度 20 倍」まで安定にろ過することができた。しかし、限界濃縮度 20 倍を設定した際の試験対象液は、ヨウ素不溶化処理前のアルカリ性溶液（約 pH14）であり、本試験のようなヨウ素不溶化処理後の中性溶液ではない。（図 5-9 LWTF 工程の比較を参照）

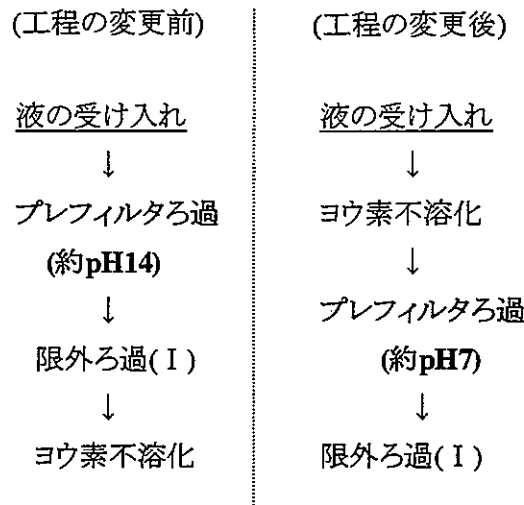


図5-9 LWTF工程の比較図

よって、ヨウ素不溶化処理液のプレフィルタろ過処理に対しては、更なる限界濃縮度の向上が考えられるため、濃縮度 20 倍を越えても継続して処理試験を行うことにした。その結果、濃縮度が約 50 倍まで透水速度、循環流量、ろ過圧ともにほとんど変化なくろ過処理を行うことができた(図 5-7)。各バッチにおける透水速度の上昇は、温度上昇に伴う粘性の低下によるものと思われる。

図 5-8 の後半部分(透水速度、循環流量及びろ過圧が急激に低下した部分)を図 5-10 (透水速度とろ過圧及び循環流量の経時変化(2)) に示す。透水速度は安定しているものの、濃縮度 50 倍を越えると循環流量の低下及びろ過圧の低下が見られ、60 倍を越えると急激に循環流量、ろ過圧及び透水速度が低下した。低下後にろ過圧の調整を行うと、一時的に透水速度は回復したが、循環流量は回復することはなかった。これらの各流量とろ過圧低下の原因として、

- ①濃縮液の粘度上昇による膜面との摩擦の上昇³⁾
- ②固形分の堆積によるプレフィルタ内部の閉塞³⁾

が推測される。そのために循環流量の低下が起これ、膜表面せん断力が低下し、膜面に付着した固形分量が増加する。その結果、ろ過圧の低下及び透水速度の低下が起こったものと考えられる。

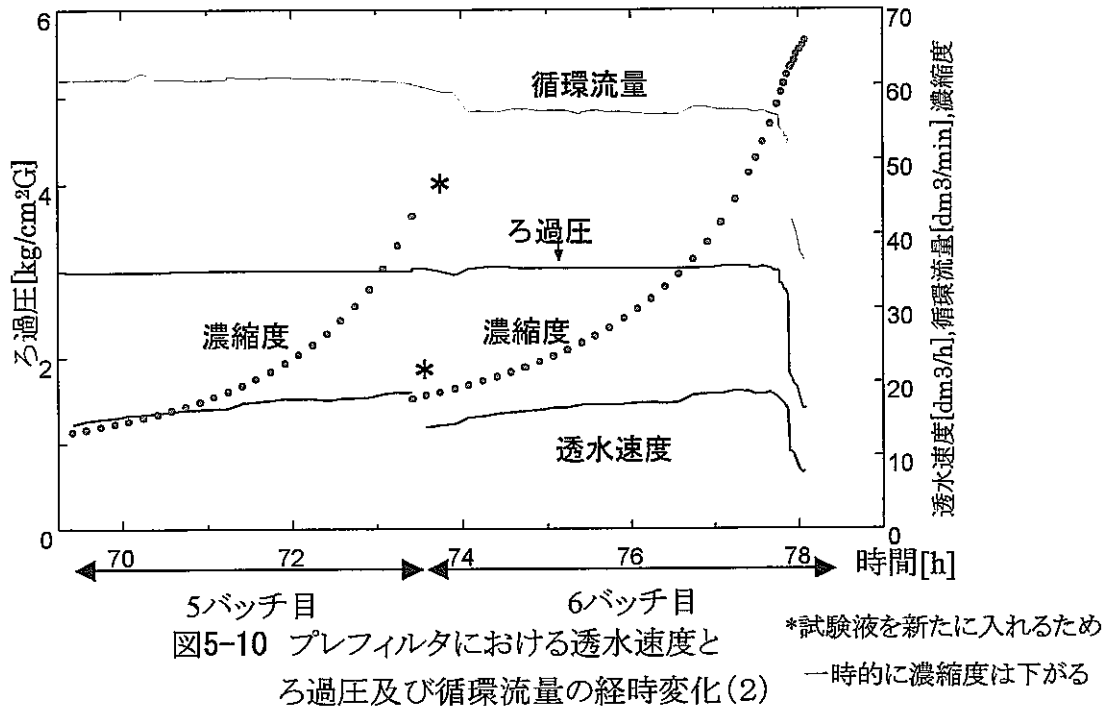


写真-5 に 6 バッチ処理後の濃縮液を示す。濃縮液を 500cm³ メスシリンダーに入れ 7 日間静置後の見かけ容積は 415cm³ であり、密度 1.24g/cm³、粘度 26.0mPa・s であった。

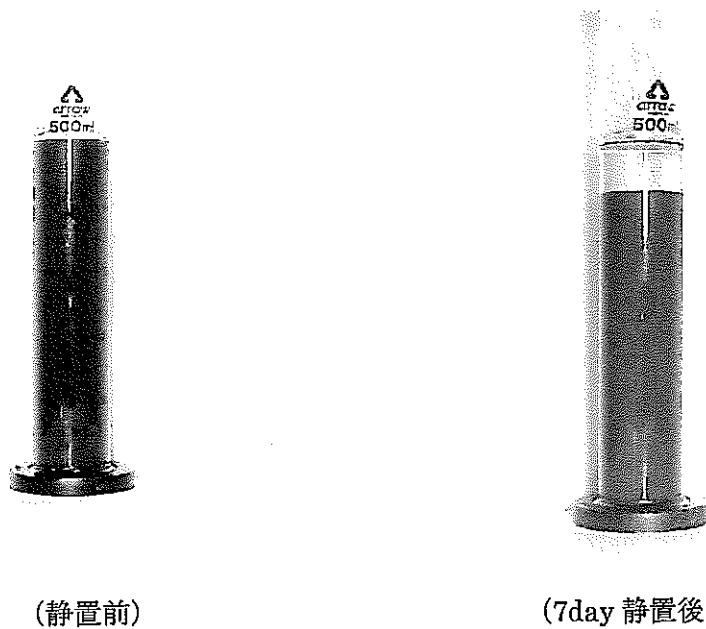


写真 5 プレフィルタろ過後の濃縮液

本試験で、濃縮度 50 倍までろ過ができた要因として、ろ過開始時の液の粘性が低かったことが挙げられる。過去の試験によって、ろ過特性に大きく影響を与えるの

は対象液の粘性であることが分かっている。本プロセスのように、ヨウ素不溶化工程での中和反応によって、粘性率の上昇に寄与するろ液中の NaOH、Na₂CO₃ の濃度が減少するため、ろ過処理開始時の粘性が、以前のプロセスに比べ低くなるとが考えられる。また、pH を低くするとスラッジ（主に金属水酸化物）の一部が溶解し、目詰まりの原因となるスラッジ量が減少するため、濃縮度 50 倍までろ過ができたと考えられる。

以上のような結果から、ヨウ素不溶化処理液に対するプレフィルタろ過工程での限界濃縮度は 50 倍程度が目安となる。

逆洗については、図 5-7 及び図 5-8 から 2 時間毎の 20 秒間の逆洗による透水速度の変化はみられず、温度上昇による透水速度の上昇傾向が支配的であったことから、逆洗による効果は確認できなかった。

5-1-5 プレフィルタろ過後の残存模擬核種、共存金属イオン濃度

これらの金属イオンの分析における各元素の定量下限値を表 5-2 に示す。対象液の塩濃度が高いという特性上、分析を行うに際し 5 倍に希釈する必要があった。表に示す定量下限値は、5 倍希釈を行った際の値である。

表 5-2 各元素の定量下限値 (単位:mg/dm³)

元素	模擬 α 核種			β・γ 核種の安定同位元素					
	Sm	Eu	Nd	Co	Cs	Sr	Zr	Nb	Ru
定量下限値	2.50	0.50	2.50	0.50	0.50	0.50	0.50	2.50	0.50

元素	共存元素								
	Al	B	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Si	V
定量下限値	2.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.25	0.50	2.50	2.50

プレフィルタろ過処理後のろ液中の金属イオン分析結果を表 5-3 に示す。これらの元素分析は、Cs を除く元素は誘導結合プラズマ原子発光分光分析装置(ICP-AES)を、Cs はフレーム型原子吸光分析装置を用いた。分析作業は、各元素 3 回ずつ行い、分析値の相対誤差が 5%以上になった場合には、再分析を行った。

サマリウム、ネオジウム、ユウロピウムの α 核種を模擬した元素は、プレフィルタろ過によって除去されていたので、ウランやプルトニウムのように溶解度の高い炭酸錯体を形成していないことが分かった。よって、実際には α 核種を模擬しておらず、後段の前処理工程において炭酸根を除去することによって、その後の模擬 α 核種の除去成果を評価することができない結果となった。

β ・ γ 核種を模擬した元素では、ルテニウムやコバルトのような錯体を形成する元素やストロンチウム、セシウムのような水酸化物の溶解度が高い元素は有意値で確認された。

表 5-3 プレフィルタろ過処理後のろ液中の残存金属イオン濃度 (mg/dm³)

元素	模擬 α 核種			β ・ γ 核種の安定同位元素					
	Sm	Eu	Nd	Co	Cs	Sr	Zr	Nb	Ru
初期値	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
バッチ									
1	<2.50	<0.50	<2.50	0.73	3.81	1.99	0.80	<2.50	3.17
2	<2.50	<0.50	<2.50	0.72	3.69	2.10	0.64	<2.50	3.03
3	<2.50	<0.50	<2.50	0.62	3.85	2.40	1.23	<2.50	3.01
4	<2.50	<0.50	<2.50	0.73	3.52	2.83	1.46	<2.50	3.89
5	<2.50	<0.50	<2.50	0.69	3.46	2.68	1.77	<2.50	4.51
6	<2.50	<0.50	<2.50	0.66	3.46	2.53	2.03	<2.50	5.03

元素	共存元素								
	Al	B	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Si	V
初期値	110.00	86.00	33.00	24.00	448.00	116.00	61.00	235.00	10.00
バッチ									
1	<2.50	68.90	8.72	0.77	0.79	46.42	<0.50	21.10	5.51
2	<2.50	70.80	12.73	1.10	0.67	40.59	0.73	26.50	6.49
3	<2.50	70.30	13.21	0.65	0.59	42.61	0.93	27.10	5.49
4	<2.50	69.80	21.50	0.51	<0.50	39.20	0.60	28.10	4.83
5	<2.50	73.80	17.11	0.78	0.52	37.66	0.71	46.30	5.73
6	<2.50	74.00	13.52	0.54	0.57	30.63	0.57	40.10	5.34

5-1-6 ヨウ素除去

ヨウ素不溶化処理の際のヨウ素揮発量は、1%以下に抑えることができたが、硝酸銀 (AgNO₃)として固定・分離できたかを確認するために、プレフィルタろ過後のろ液中のヨウ素分析を行った。分析には、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いた。

その結果、1~6 バッチのプレフィルタろ過液中のヨウ素濃度は全て、定量下限値 (0.1mg/dm³)であり、これらの工程でほぼ完全にヨウ素を固定・分離することができた。

5-2 限外ろ過(I)工程

5-2-1 限外ろ過(I)ろ過特性と限界濃縮度

限外ろ過(I)における透水速度とろ過圧の経時変化を図5-11に示し、透水速度と濃縮度の経時変化を図5-12に示す。

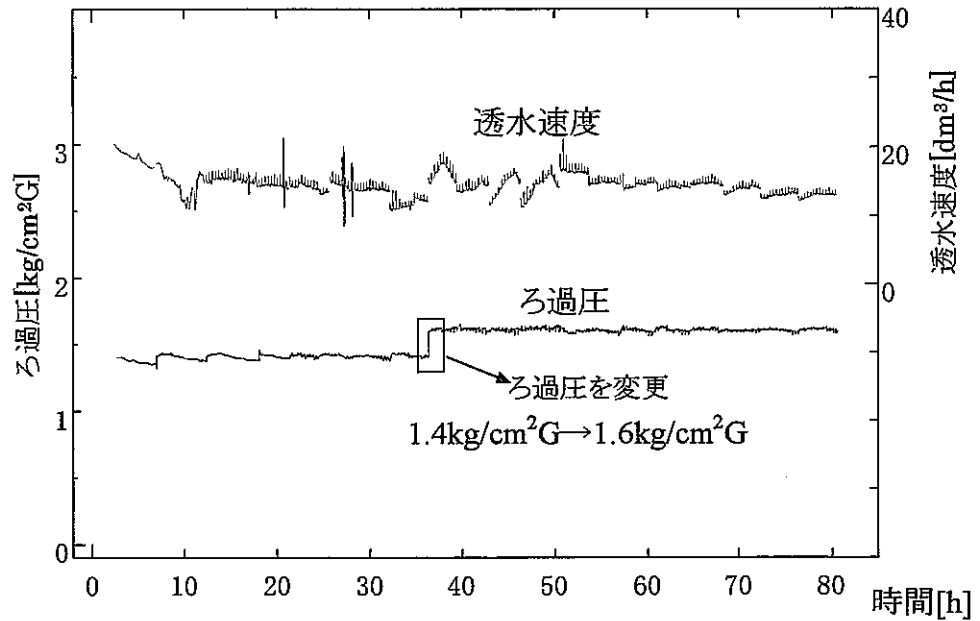


図5-11 限外ろ過(I)における透水速度とろ過圧力の経時変化

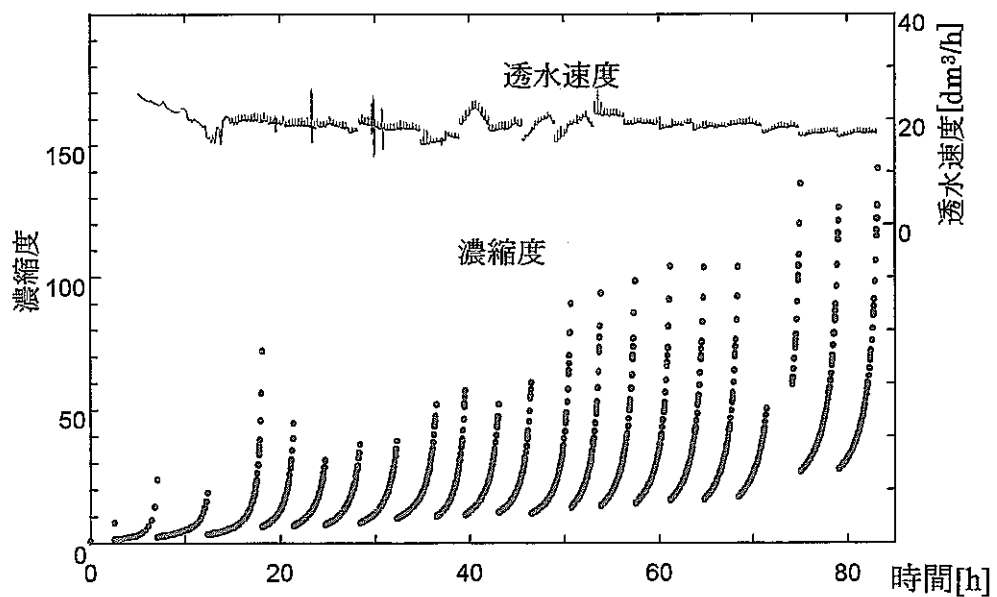


図5-12 限外ろ過(I)における透水速度と濃縮度の経時変化

限外ろ過(I)は、プレフィルタろ過処理後のろ液(6 バッチ分)を 20 回(20 バッチ分)に分けて処理を行った。ろ過処理開始時は、ろ過圧 $1.4\text{kg/cm}^2\text{G}$ (入口圧: $1.8\text{kg/cm}^2\text{G}$, 出口圧: $1.0\text{kg/cm}^2\text{G}$)で行ったが、途中で透水速度の低下が見られた(図 5-11)ため、10 バッチ目以降はろ過圧を $1.6\text{kg/cm}^2\text{G}$ (入口圧: $2.0\text{kg/cm}^2\text{G}$, 出口圧: $1.2\text{kg/cm}^2\text{G}$)に変更した。その後、透水速度は徐々に低下していったが、安定にろ過することができた。その結果、限外ろ過(I)においては、濃縮度 130 倍まで処理することができた。処理途中でろ過圧の変更を行ったが、LWTF の運転においては本工程における最大入口圧力を $2.8\text{kg/cm}^2\text{G}$ と設定している。よって、本工程における最終的なろ過圧 $1.6\text{kg/cm}^2\text{G}$ 程度で処理を行えば、濃縮度 100 倍までろ過処理できることが確認できた。

LWTF 設計上の限外ろ過(I)の限界濃縮度である 100 倍よりも高い結果が得られた理由として、プレフィルタろ過処理工程によって、大部分の懸濁物が取り去られたことが挙げられる。

20 バッチ処理後の濃縮液を写真-4 に示す。濃縮液は薄い灰色であった。500 cm^3 メスシリンダーに入れ、7日間静置後の固形分の見かけ容積は約 1.2cm^3 であり、濃縮液中の固形分の量はプレフィルタ濃縮液に比べ、非常に少ない。

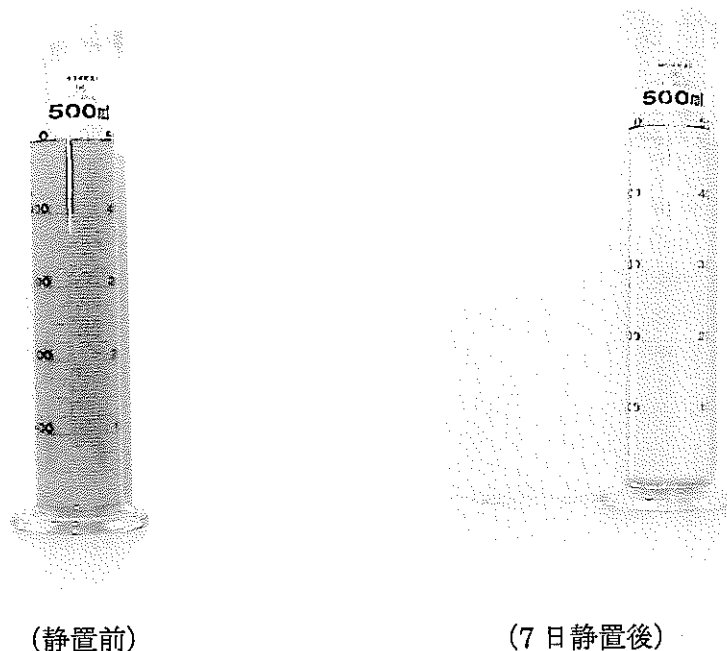


写真-6 限外ろ過 (I) 処理後の濃縮液

5-2-2 限外ろ過(I)後の残存模擬核種・共存金属イオン濃度

本分析は、前工程のプレフィルタろ過処理を経たろ液の元素濃度と比較するために、プレフィルタろ過工程の各バッチ (1~6 バッチ) と対応する限外ろ過(I)ろ液をサンプリングし、プレフィルタろ過処理後のろ液と同様の方法で行った。限外ろ

過(I)ろ過液中の残存模擬核種・共存金属イオンの分析結果を表 5-4 に示す。

表 5-4 限外ろ過(I)処理後のろ液中の残存金属イオン濃度(mg/dm³)

元素	模擬α核種			β・γ核種の安定同位元素					
	Sm	Eu	Nd	Co	Cs	Sr	Zr	Nb	Ru
初期値	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
バッチ									
1	<2.50	<0.50	<2.50	0.77	3.38	1.95	0.55	<2.50	2.83
2	<2.50	<0.50	<2.50	0.82	3.38	2.06	0.54	<2.50	3.09
3	<2.50	<0.50	<2.50	0.64	3.30	2.15	2.33	<2.50	2.75
4	<2.50	<0.50	<2.50	0.69	3.29	2.68	1.64	<2.50	3.60
5	<2.50	<0.50	<2.50	0.73	3.19	2.42	1.70	<2.50	4.29
6	<2.50	<0.50	<2.50	0.70	3.16	2.42	2.10	<2.50	4.76

元素	共存元素								
	Al	B	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Si	V
初期値	110.00	86.00	33.00	24.00	448.00	116.00	61.00	235.00	10.00
バッチ									
1	<2.50	64.90	14.62	0.93	0.72	46.30	<0.50	20.10	5.42
2	<2.50	71.50	6.03	0.98	0.79	40.84	0.63	25.10	6.25
3	<2.50	65.00	14.18	0.58	0.65	42.97	0.63	24.00	5.17
4	<2.50	65.60	21.63	0.51	0.52	43.13	0.67	26.50	4.76
5	<2.50	67.50	15.27	0.63	0.60	36.52	0.51	42.00	5.30
6	<2.50	69.90	13.20	0.53	0.65	31.20	0.51	40.80	5.17

限外ろ過(I)ろ過液中の金属イオン濃度は、プレフィルタろ過液中に残存している金属イオン(ルテニウム、コバルト等)と同程度であり、プレフィルタでろ過できない物質に対しての、限外ろ過膜の効果は見られなかった。

限外ろ過(I)工程の目的は、プレフィルタろ過で完全に除去することが困難な模擬核種(ルテニウム、コバルト等)及び共存元素(鉄、マンガン等)、更に目の細かい分画分子量 6,000 の限外ろ過膜を用いて除去することである。しかし今回の試験結果では、これらの元素の限外ろ過(I)ろ液中の濃度とプレフィルタろ過液中の濃度は同程度であり、限外ろ過膜による大きな除去成果は得られなかった。

5-3 前処理工程

LWTF における前処理工程の運転上の設定値は、硝酸添加速度：「処理液 1dm³ 当り 0.09dm³/h 以下」、エアレーション流量：「0.4m³/m²・min」である。オフガスの発生には、反応槽（前処理槽）に供給する廃液量、つまり反応槽上部の空域容積が影響するため、試験液量をパラメータにして、オフガス発生量を評価する必要がある。また、硝酸添加速度が「試験液 1dm³当り 0.09dm³/h 以下」であること及びエアレーション流量の違いによる亜硝酸根(NO₂⁻)及び炭酸根(CO₃²⁻)の除去率を評価するために、それぞれパラメータを設定した。よって、前処理工程はパラメータとして試験液量：3 条件、硝酸添加速度：2 条件、エアレーション流量：2 条件の計 12 条件の試験を行った。表 5-5 に 12 回分の試験条件を示す。

表 5-5 前処理工程の試験条件

試験 No	条件 液量 [dm ³] (空域率 [%])	硝酸添加速度 (dm ³ /min)	エアレーション 流量 (m ³ /m ² ・min)
1	40 (77%)	0.06	0.2
2	40 (77%)	0.06	0.4
3	40 (77%)	0.09	0.2
4	40 (77%)	0.09	0.4
5	60 (50%)	0.06	0.2
6	60 (50%)	0.06	0.4
7	60 (50%)	0.09	0.2
8	60 (50%)	0.09	0.4
9	80 (33%)	0.06	0.2
10	80 (33%)	0.06	0.4
11	80 (33%)	0.09	0.2
12	80 (33%)	0.09	0.4

* 硝酸添加速度は処理液 1dm³ 当たりの流量

5-3-1 硝酸添加量

表 5-5 に示した各試験条件下(12 条件)において、pH を 1 に調整するのに必要な硝酸量と処理液 1dm³ 当たりの硝酸添加量を表 5-6 に示す。本操作では、Na₂CO₃ → CO₂ ↑ 及び NaNO₂ → NO₂ ↑ の中和反応により必要な硝酸量として、廃液 1dm³ あたり 0.116 dm³ を想定している。本試験においてはエアレーションの効果による CO₂, NO₂ の放出が促進されたために、この想定値の半分の量であった。

表 5-6 前処理工程の硝酸添加量

試験 No	1	2	3	4	5	6
硝酸添加量 (dm ³)	1.60	1.87	1.97	1.61	2.82	3.42
処理液 1dm ³ 当りの 添加量(dm ³)	0.040	0.047	0.049	0.040	0.047	0.057

試験 No	7	8	9	10	11	12
硝酸添加量 (dm ³)	3.15	3.69	3.52	3.89	3.84	4.01
処理液 1dm ³ 当りの 添加量(dm ³)	0.053	0.062	0.044	0.049	0.048	0.050

5-3-2 オフガス挙動

図 5-13～5-24 に試験パラメータ毎 (12 条件) のオフガスデータを示す。発生するオフガスは試験条件に関わらず、pH が低下するにつれてオフガス流量が増加し、それに伴って CO₂、NO_x 及び SO₂ が発生した。

CO₂ の発生は、13.5M 硝酸添加後から pH4 程度まで発生し、CO₂ の発生が収まるとオフガス流量が若干低下した。発生した CO₂ の最大濃度は約 50vol%であった。NO_x は 13.5M 硝酸添加後から 80℃保温終了時まで、試験液量、13.5M 硝酸添加速度、エアレーション流量の各パラメータに無関係に最大 6,000ppm 程度が発生した。NO_x の発生ピークは二つあり、一つは pH7～4 における CO₂ の発生による同伴、もう一つは pH の低下(pH2～1)によるものである。

SO₂ の由来は、ヨウ素不溶化処理時に添加する亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)である。SO₂ は pH3 付近から発生し、pH1 付近で発生ピークが見られた。SO₂ の最大濃度は約 650ppm であった。

しかし本試験装置の場合、オフガス内に多量のミストが含まれること及びオフガスのサンプリング地点から測定装置までの距離が長いことにより、オフガス流量計に一定の流量が供給できず、それぞれガスの正確な発生量を求めることは困難であった。

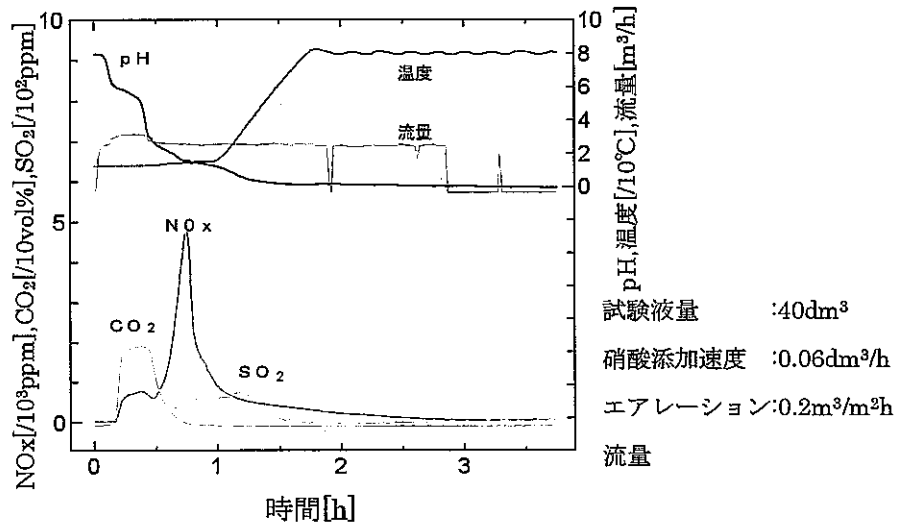


図 5-13 前処理工程のオフガスデータ

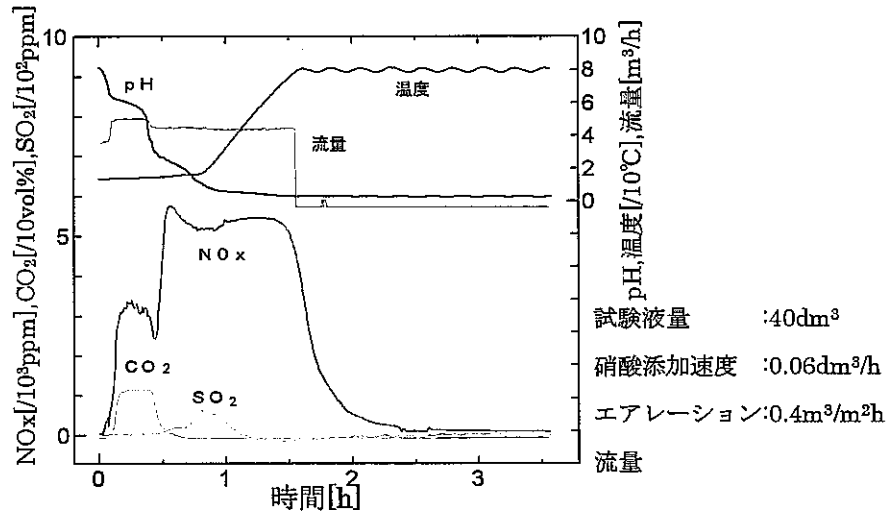


図 5-14 前処理工程のオフガスデータ

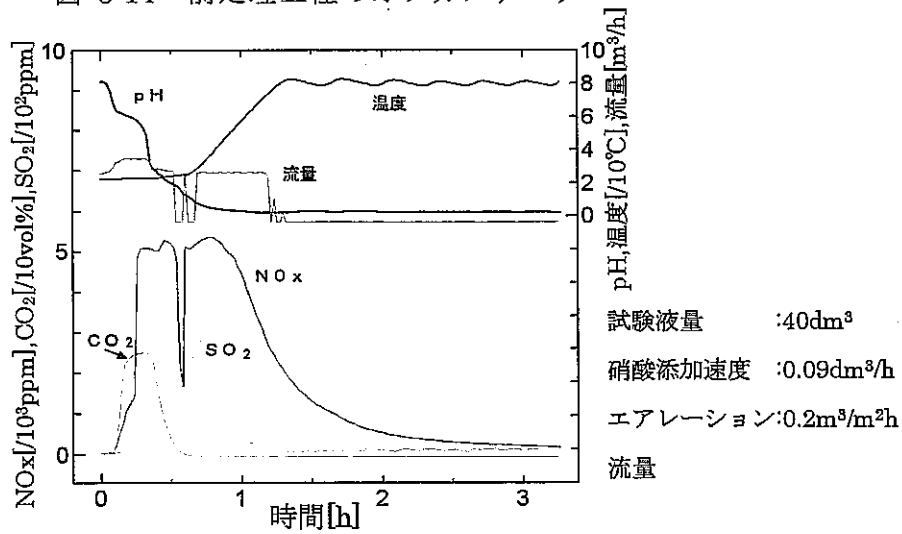


図 5-15 前処理工程のオフガスデータ

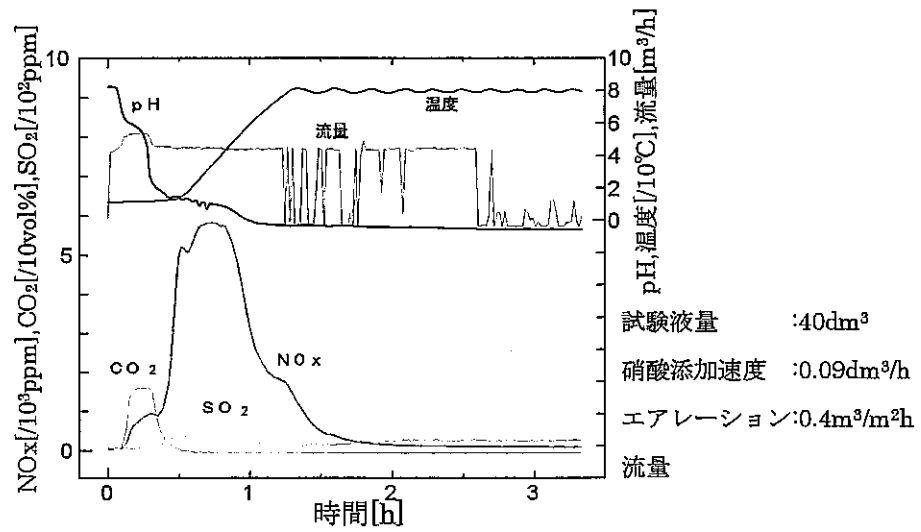


図 5-16 前処理工程のオフガスデータ

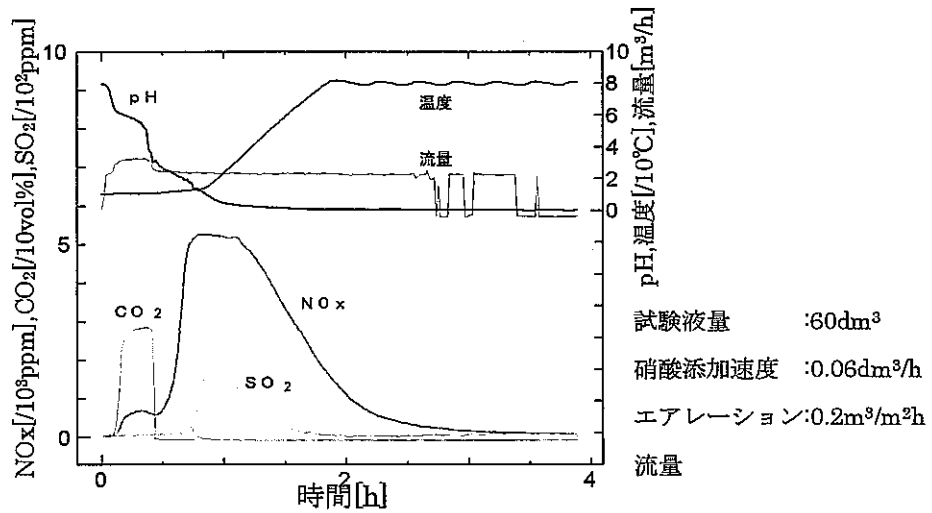


図 5-17 前処理工程のオフガスデータ

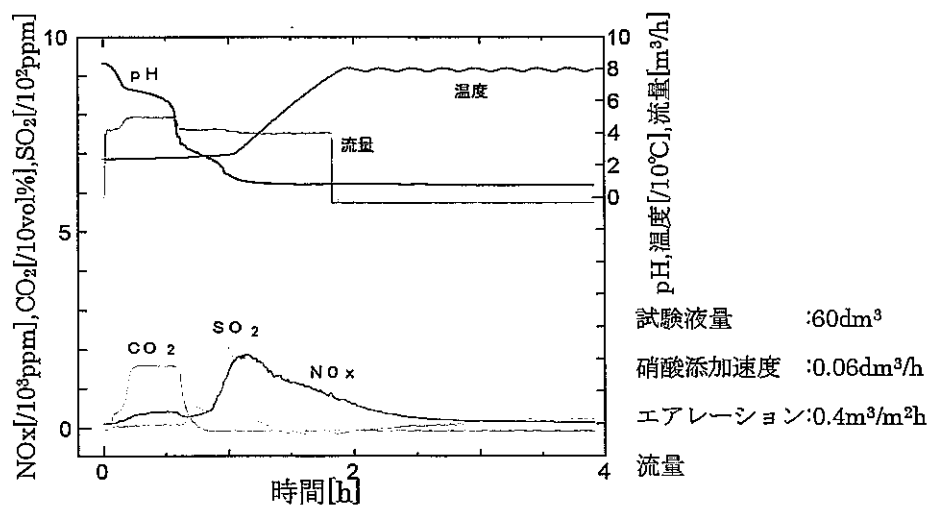


図 5-18 前処理工程のオフガスデータ

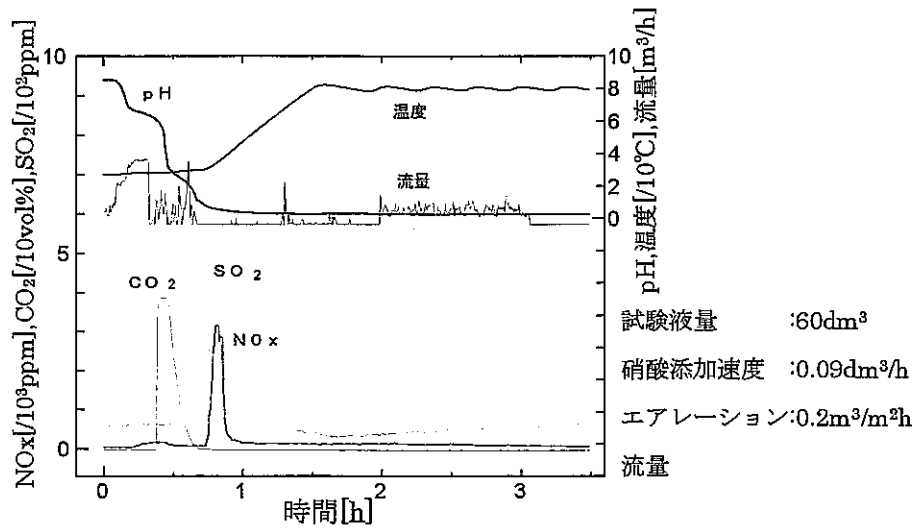


図 5-19 前処理工程のオフガスデータ

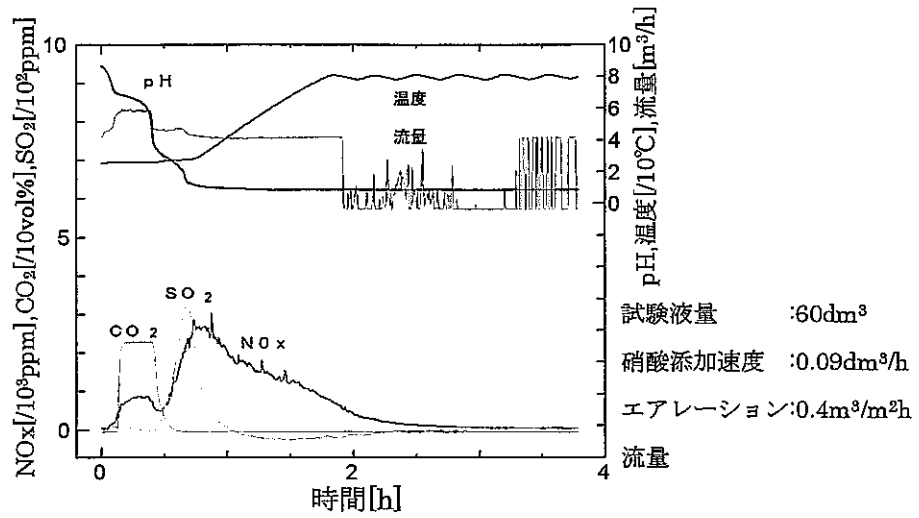


図 5-20 前処理工程のオフガスデータ

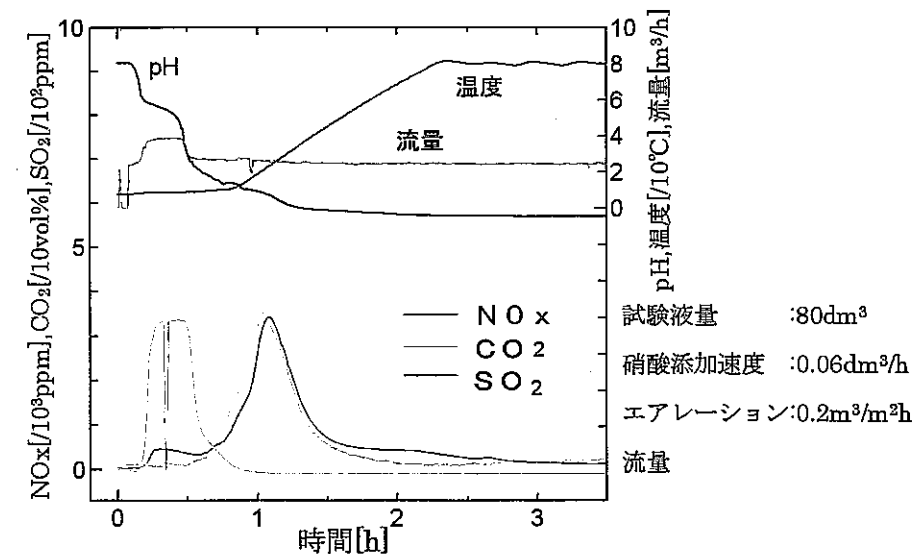


図 5-21 前処理工程のオフガスデータ

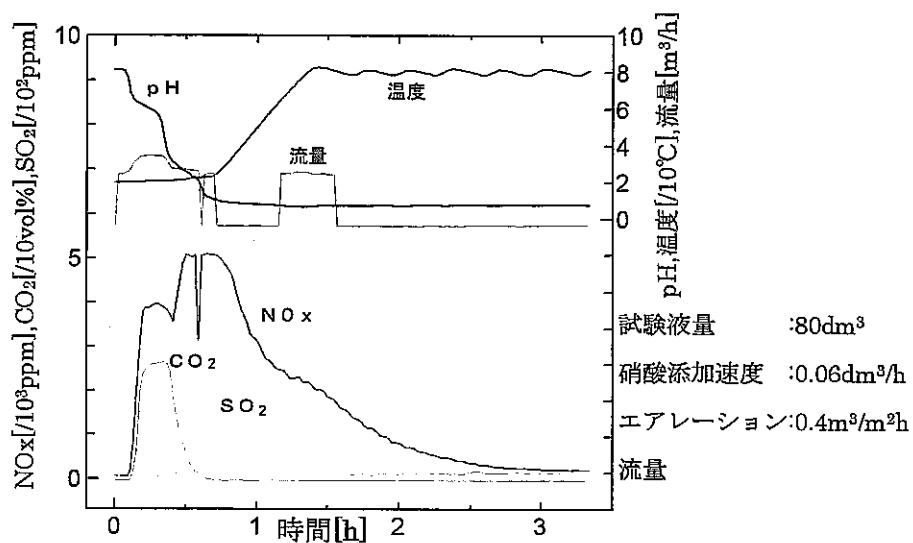


図 5-22 前処理工程のオフガスデータ

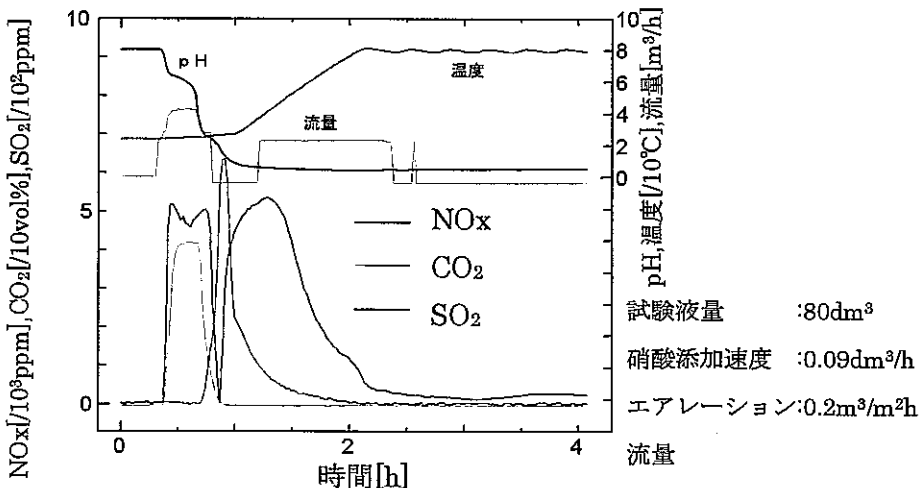


図 5-23 前処理工程のオフガスデータ

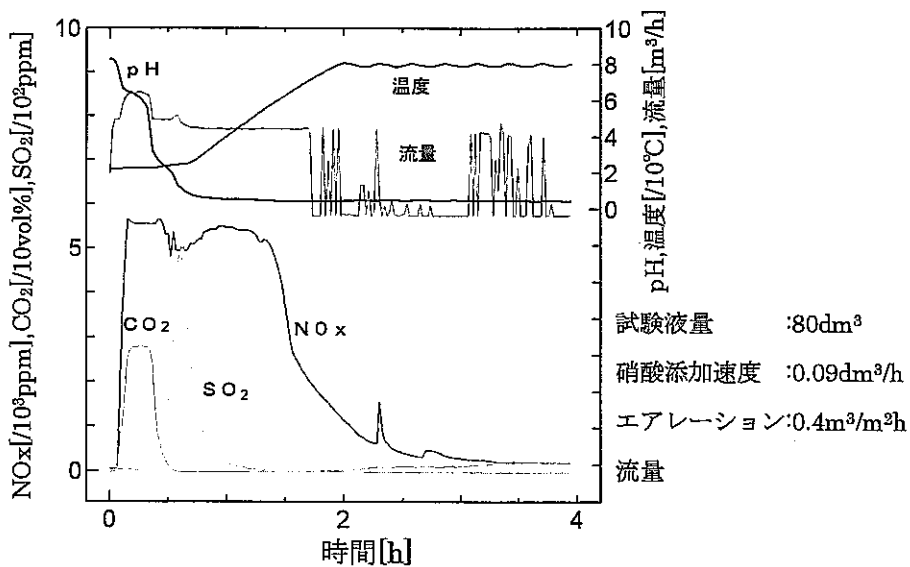


図 5-24 前処理工程のオフガスデータ

表 5-7 に各条件下における CO₂ 最大濃度、表 5-8 に各条件下における SO₂ 最大濃度を示す。

表 5-7 各条件下における CO₂ 発生濃度

液量	HNO ₃ 添加量 エアレーション 流量	試験液 1dm ³ 当たり (0.06dm ³ /h)		試験液 1dm ³ 当たり (0.09dm ³ /h)	
		0.2	0.4	0.2	0.4
		(m ³ /m ² ・min)	(m ³ /m ² ・min)	(m ³ /m ² ・min)	(m ³ /m ² ・min)
40dm ³		18.9	11.5	29.9	16.1
60dm ³		28.4	15.8	38.6	23.1
80dm ³		33.5	20.5	41.9	27.9

(濃度単位: vol%)

設計条件値以下

表 5-8 各条件下における SO₂ 発生濃度

液量	HNO ₃ 添加量 エアレーション 流量	試験液 1dm ³ 当たり (0.06dm ³ /h)		試験液 1dm ³ 当たり (0.09dm ³ /h)	
		0.2	0.4	0.2	0.4
		(m ³ /m ² ・min)	(m ³ /m ² ・min)	(m ³ /m ² ・min)	(m ³ /m ² ・min)
40dm ³		75	64	239	149
60dm ³		417	209	505	330
80dm ³		315	272	635	505

(濃度単位: cm³/dm³)

設計条件値以下

本工程では、pH の調整及び加熱処理により液中の亜硝酸イオン及び炭酸イオンを気相側へ分離することを目的としている。しかし、オフガスが多量に発生した場合、喚気系への負担が大きくなるため、LWTF の本工程におけるオフガス発生濃度を設計条件値以下 (CO₂: 21.2vol% 以下、NO_x: 7,500ppm 以下、SO₂: 400ppm 以下) に制御しつつ、亜硝酸イオン及び炭酸イオンを除去する必要がある。

本試験結果において、NO_x については試験液量 (槽の空域率)、硝酸添加速度及びエアレーション流量に関係なく、設定値以下であった (図 5-13~図 5-14)。CO₂、SO₂ については、硝酸の添加速度を速くした場合 (本試験では試験液 1dm³ 当たり 0.09dm³/h)、設定値以上のオフガスが発生する傾向が見られた。よって、オフガス発生濃度を設計条件値以下にするためには、硝酸の添加速度が遅くする (本試験では試験液 1dm³ 当たり 0.06dm³/h) 必要があることが確認できた。また、硝酸添加量

と液量（空域率）が同条件下で、エアレーション流量の違いによるオフガス発生濃度を比較すると、エアレーション流量が多い方が発生したガスが希釈されるために発生濃度が低くなった。さらに、液量（空域率）を少なくすると、発生濃度がほぼ設定値以下になった。

これらの結果から、本工程においてオフガス発生濃度を設定条件値以下にするためには、槽の空域率 50%以上、硝酸添加速度試験液 1dm³ 当たり 0.06dm³/h 以下、エアレーション流量 0.4m³/m²・min 以上の条件下で処理を行う必要がある。

5-3-3 亜硝酸イオン及び炭酸イオンの除去率

前処理後の液中に残存した亜硝酸イオンの分析結果を表 5-10 に示す。炭酸イオンは全ての条件下において、定量下限値以下（500mg/dm³）であった。

表 5-9 前処理後の亜硝酸イオン濃度

液量	エアレーション 流量	試験液 1dm ³ 当たり (0.06dm ³ /h)		試験液 1dm ³ 当たり (0.09dm ³ /h)	
		0.2	0.4	0.2	0.4
		(m ³ /m ² ・min)	(m ³ /m ² ・min)	(m ³ /m ² ・min)	(m ³ /m ² ・min)
40dm ³		1,900	<1,500	<1,500	<1,500
60dm ³		1,800	1,800	2,500	<1,500
80dm ³		<1,500	<1,500	1,800	<1,500

(濃度単位：mg/dm³)

本分析試料は、塩濃度が非常に高い(約 400g/dm³)ことから、高倍率の希釈を行う必要があった。よって、定量下限値が高く設定される問題が生じる。

前処理前のそれぞれの各イオン濃度は、NO₂⁻、CO₃²⁻ともに約 20,000mg/dm³であった。前処理後の各イオン濃度は、NO₂⁻がおおよそ 2,000mg/dm³以下に、CO₃²⁻は 500mg/dm³以下になっていた。よって、本試験では亜硝酸根は 1/10 程度、炭酸根は 1/40 以上にまで低減することができた。また、亜硝酸イオンの分析結果から、エアレーション流量が亜硝酸イオンの除去に有効であることが確認できた。

5-4 共沈(I)・限外ろ過(II)工程

5-4-1 水酸化ナトリウム添加速度

本工程では、前処理済み液に水酸化第二鉄を添加後、10N 水酸化ナトリウムを添加して pH を約 6 に調整する。添加速度については、現時点では過去の基礎試験から 1dm^3 当たり $0.6\text{dm}^3/\text{h}$ と仮設定している。試験当初は、運転条件に従い試験液 1dm^3 当たり $0.6\text{dm}^3/\text{h}$ で水酸化ナトリウムを添加していたが、pH 変化が添加後約 1 分で 9 を越えるほど急であったため、試験液 1dm^3 当たり $0.06\text{dm}^3/\text{h}$ に変える必要があった。その結果、pH4 付近から急激に上昇するものの、その後 1M 水酸化ナトリウムでの調整が容易になった。よって、共沈(I)及び共沈(II)工程における 10M 水酸化ナトリウムの添加速度は、試験液 1dm^3 当たり $0.06\text{dm}^3/\text{h}$ 程度にすることが適当である。

また、pH 調整前の pH は 0.6~0.9 であり、10N 水酸化ナトリウムの添加量は試験液 1dm^3 当たり約 0.01dm^3 であった。

5-4-2 限外ろ過(II)のろ過特性及び限界濃縮度

本工程では、最初のヨウ素不溶化・プレフィルタろ過工程で受け入れた 1 バッチ分の液を、限外ろ過(I)、前処理、共沈処理を行い、濃縮度 100 倍までろ過処理をする。しかし、本工程で用いる槽の容積が小さいために、25 回(25 バッチ,1 バッチ当たり 50dm^3 処理)に分けて処理を行った。

図 5-25 に限外ろ過(II)における透水速度とろ過圧力の経時変化、図 5-26 に限外ろ過(II)における透水速度と濃縮度の経時変化を示す。透水速度はろ過時間と濃縮度の経過に伴い徐々に低下した。ろ過処理開始から 27 時間後の透水速度の上昇は、装置の不具合により限外ろ過膜を試験装置から取り外したために、限外ろ過膜の上下接続部分に堆積した固形分が除去され、一時的に透水速度が上昇した。また、ろ過圧は処理開始時には $1.4\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ (入口圧: $1.8\text{kg}/\text{cm}^2$,出口圧: $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$)で行っていたが、処理開始から 40 時間後及び 62 時間後に透水速度とろ過圧が低下したため、ろ過圧をそれぞれ $1.6\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ (入口圧: $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$,出口圧: $1.2\text{kg}/\text{cm}^2$)、 $1.8\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ (入口圧: $2.2\text{kg}/\text{cm}^2$,出口圧: $1.4\text{kg}/\text{cm}^2$)に変更した。62 時間以降は短時間で透水速度及びろ過圧が低下して安定にろ過処理が行えなくなり、69 時間経過後は、ろ過圧を $2.4\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ (入口圧: $2.8\text{kg}/\text{cm}^2$,出口圧: $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$)に変更したが、透水速度が回復しなかったため、25 バッチ目に試験を終了した。25 バッチ目での濃縮度は約 91 倍であった。

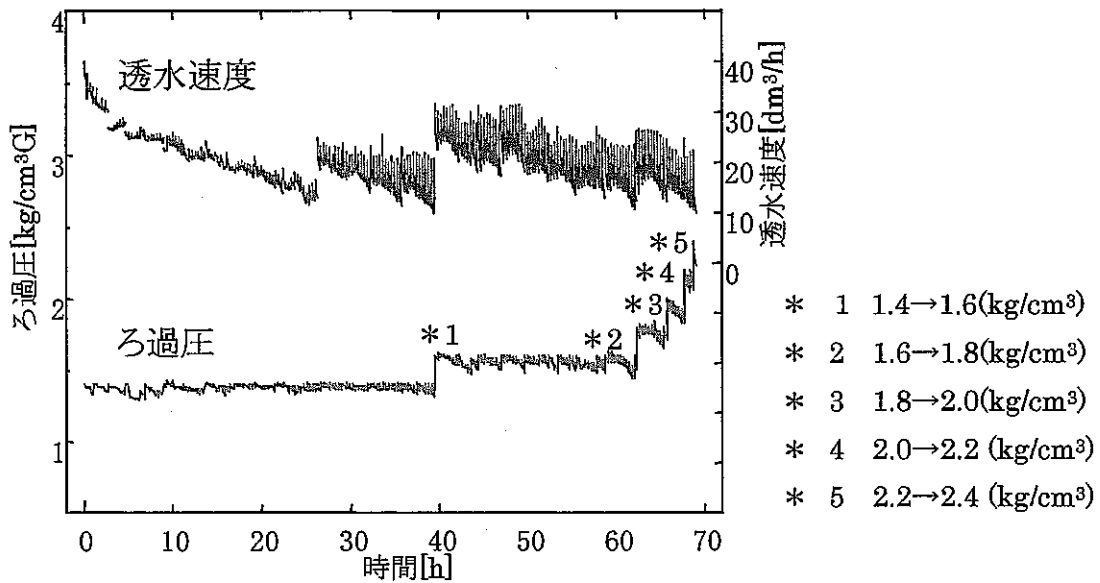


図 5-25 限外ろ過(II)における透水速度とろ過圧力の経時変化

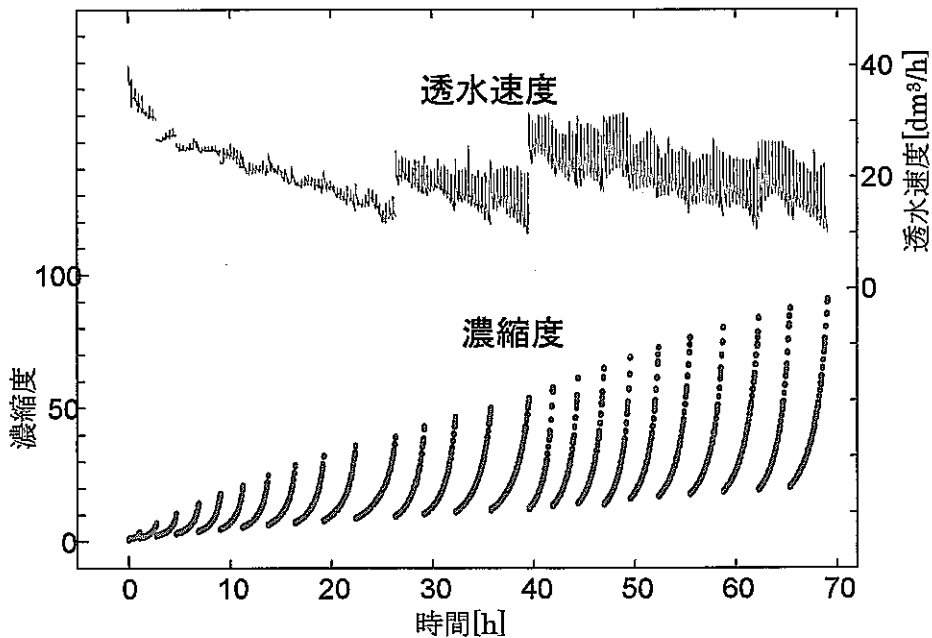


図 5-26 限外ろ過(II)における透水速度と濃縮度の経時変化

本工程においては、20 分毎に膜内に堆積した固形分を洗い流すための逆洗(逆洗圧:2.0kg/cm²,30sec)を行う。LWTF において、逆洗はその工程で発生するろ液を用いて行うが、本試験ではろ液を模擬した硝酸ナトリウム溶液(400g/dm³)を用いて行った。

図 5-27 に逆洗後 1 分、逆洗 10 分後及び逆洗 20 分後ごとの透水速度と差圧の経時変化を示す。27 時間頃までは逆洗 1 分後の透水速度、逆洗 10 分後及び逆洗 20 分後の透水速度差に大きな変化はないが、28 時間付近からは逆洗 1 分後に比べ、逆洗 10

分後及び逆洗 20 分後の透水速度は大きく低下している。また差圧は $0.8\text{kg/cm}^2\text{G}$ に設定して行ったが、処理時間の経過とともに入口圧の上昇と出口圧の低下が起り、その結果として、差圧が上昇した。

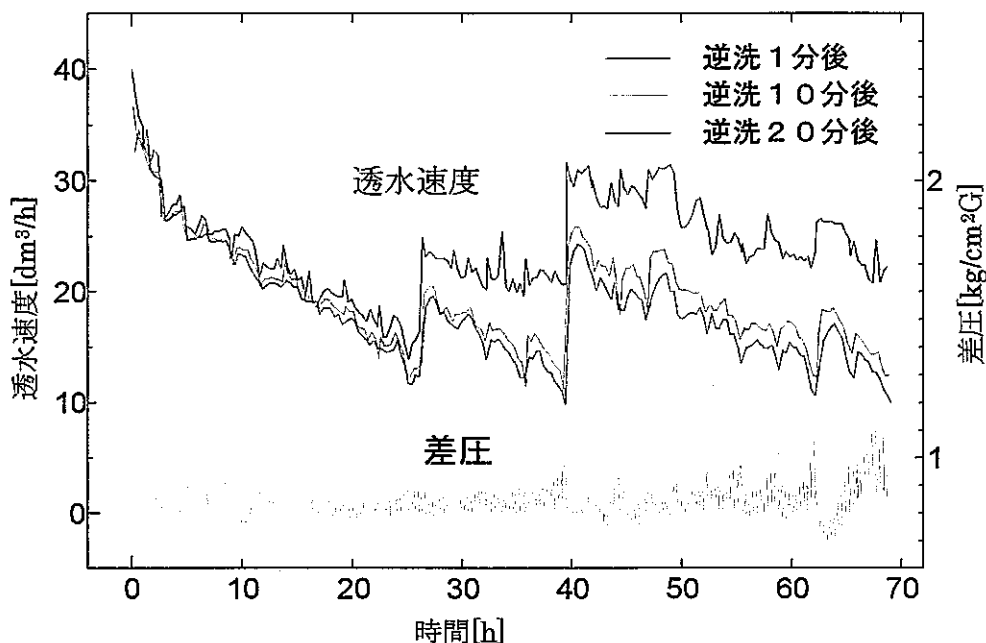


図 5-27 限外ろ過(Ⅱ)における逆洗経過時間毎の透水速度と差圧の経時変化

LWTF プロセスでは、限外ろ過処理時の限界濃縮度は 100 倍、濃縮液抜き取りは 30 バッチ毎とされている。しかし、本試験では 25 バッチ終了時に膜の処理能力が限界となり、濃縮度 100 倍までろ過処理することができなかった。

一般的にろ過膜の目詰まりの原因としては、ろ過膜内の循環流路に付着した固形分(主に水酸化鉄)により管内閉塞及び循環流量低下が起り、付着した固形分が堆積することが挙げられる。^{3),5)} 循環流路の管内閉塞は図 5-27 の差圧の変化(入口圧の上昇)から、限外ろ過膜入口付近に固形分が堆積し、循環流量(膜内線速)が低下したことが推定される。

また、本試験の計画では、1 日 1 バッチ(処理量 約 50dm^3) の連続運転を行う予定であったが、当課の都合によりろ過処理間隔を最大で約 80 日間空けてしまった。その間に膜内の水分が抜けてしまい、膜内に堆積した固形分が乾燥してしまったことも、膜の目詰まりと限界濃縮度の低下の要因と考えられる。

表 5-10 に限外ろ過(Ⅱ)濃縮液の各バッチ(1,5,10,15,20,25 バッチ目)の粘度及び密度、写真-7 に 25 バッチ処理後の濃縮液を示す。濃縮処理を重ねると、液の粘性は徐々に上昇はしていったが、 $7\text{mPa}\cdot\text{s}$ 付近でほぼ一定となり、過去の試験結果に見られたような濃縮度の上昇に伴う粘度の大幅な上昇⁵⁾は見られなかった。密度は

1.21g/cm³ 前後で、濃縮度が上昇しても変化はなかった。また、25 バッチ処理後の限外ろ過 (II) 濃縮液は黒茶色であり、500cm³メスシリンダーに入れ、7日間静置後の固形分の見かけ容積は約 160cm³であった。

表 5-10 限外ろ過 (II) 濃縮液の粘度及び密度

項目 バッチNo.	粘度 (mPa·s)	密度 (g/cm ³)	濃縮度
1	1.5	1.20	5.2
5	4.0	1.21	19.6
10	7.5	1.21	36.2
15	7.0	1.23	51.3
20	6.1	1.22	72.6
25	6.9	1.22	91.1

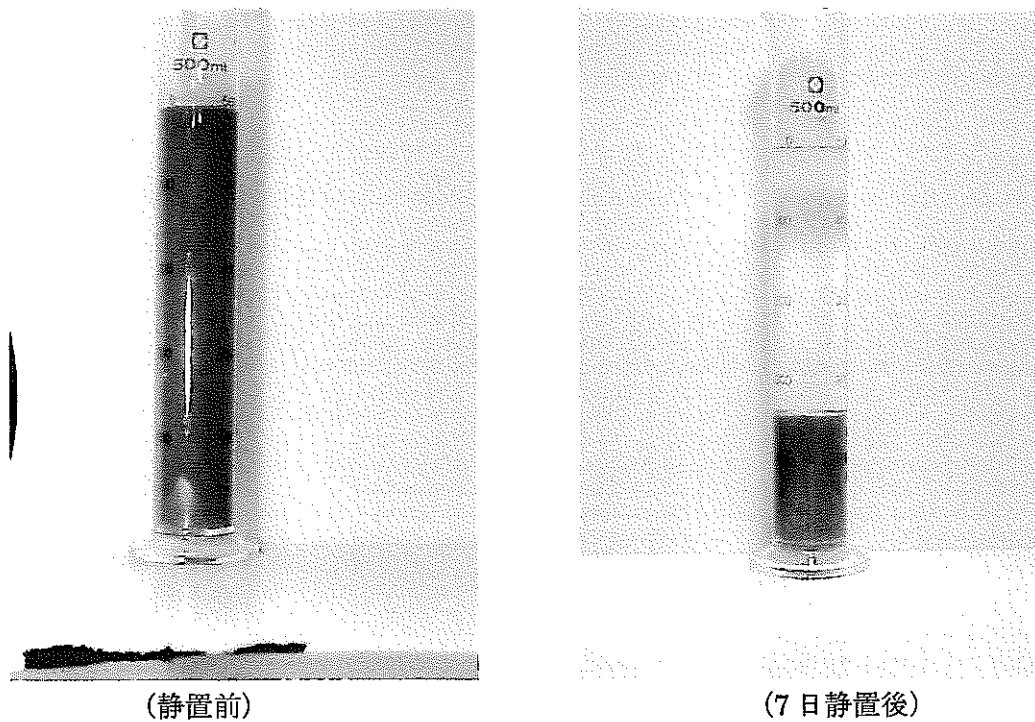
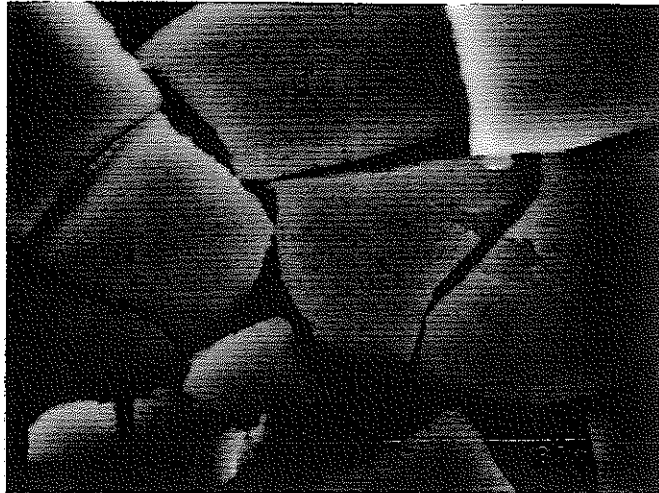


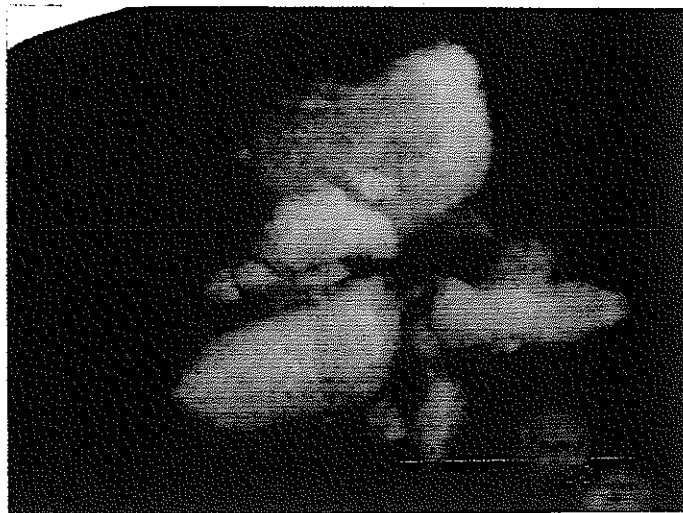
写真 7 限外ろ過(II)処理後の濃縮液

写真-8 に限外ろ過(II) 1 バッチ処理後の濃縮液中の水酸化鉄と最終処理 (25 バッチ) 後の濃縮液中の水酸化鉄の SEM 観察写真を示す。共沈・限外ろ過を繰り返し行っていくと、水酸化鉄は表面が平らなものから凹凸をもったものに変化しており、粒径

も若干小さくなっていることが分かる。このような濃縮度の上昇によるスラリー粒径の縮小が限外ろ過膜の目詰まりの原因となると考えられる。



ろ過処理当初(1 バッチ目終了時)の水酸化鉄



ろ過終了時(25 バッチ目終了時)の水酸化鉄

写真-8 限外ろ過(II)における濃縮液中水酸化鉄の SEM 写真

5-4-3 限外ろ過(Ⅱ)後の残存模擬核種・共存金属イオン濃度

表 5-11 に限外ろ過(Ⅱ)ろ過液中の残存模擬核種・共存金属イオンの分析結果を示す。なお、限外ろ過(Ⅰ)工程処理済み液の分析の結果、定量下限値以下であった元素(模擬 α 核種等)の分析は行っていない。

表 5-11 限外ろ過(Ⅱ)処理後のろ液中の残存金属イオン濃度 (mg/dm³)

$\beta \cdot \gamma$ 核種の安定同位元素					
元素	Co	Cs	Sr	Zr	Ru
初期値	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
バッチ					
1	0.61	2.88	1.90	<0.50	<0.50
5	<0.50	2.73	1.78	<0.50	<0.50
10	<0.50	3.42	1.96	<0.50	<0.50
15	<0.50	2.95	2.50	<0.50	<0.50
20	<0.50	3.03	2.16	<0.50	<0.50
25	<0.50	3.42	2.06	<0.50	<0.50

共存元素							
元素	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Si	V
初期値	33.00	24.00	448.00	116.00	61.00	235.00	10.00
バッチ							
1	12.73	<0.50	<0.50	46.42	<0.50	21.10	<2.50
5	13.20	<0.50	<0.50	42.97	<0.50	25.54	<2.50
10	12.97	<0.50	<0.50	30.63	<0.50	25.59	<2.50
15	13.43	<0.50	<0.50	42.88	<0.50	28.54	<2.50
20	13.32	<0.50	<0.50	39.20	<0.50	29.91	<2.50
25	14.54	<0.50	<0.50	31.20	<0.50	29.00	<2.50

限外ろ過(Ⅱ)ろ過液中の金属イオン分析結果から、前段で有意値であったルテニウム(Ru)、コバルト(Co)、ジルコニウム(Zr)の $\beta \cdot \gamma$ 核種の安定同位元素及び、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)の共存元素も定量下限値以下であることを確認した。

ストロンチウム(Sr)、セシウム(Cs)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)は、後段の「イオン吸着工程」で除去することができるが、ケイ素(Si)はろ液に残存することが分かった。

以上の結果から、共沈（Ⅰ）・限外ろ過（Ⅱ）工程では、LWTF における運転条件（ろ過圧力、濃縮度、逆洗圧力等）において、ろ過膜内スラリーの乾固等の異常にもかかわらず濃縮度 91 倍まで達成できたことから、運転条件が妥当であることが確認できた。

5-5 共沈(Ⅱ)・限外ろ過(Ⅲ)工程

5-5-1 水酸化ナトリウム添加速度

本工程では、限外ろ過(Ⅱ)処理済み液(約 pH6)に水酸化第二鉄を添加後、0.1N 水酸化ナトリウムを添加して、pH を 10 に調整する。添加速度については、現在まで設定されてはいないが、共沈(Ⅰ)工程と同様の試験液 1dm³ 当たり 0.06dm³/h で行うこととした。その結果、本工程の pH 調整において必要な 0.1N 水酸化ナトリウムは試験液 1dm³ 当たり約 0.01dm³であった。

5-5-2 限外ろ過(Ⅲ)ろ過特性

図 5-28 に限外ろ過(Ⅲ)における透水速度とろ過圧の経時変化、図 5-29 に限外ろ過(Ⅲ)における透水速度と濃縮度の経時変化、図 5-30 に透水速度と温度の経時変化を示す。

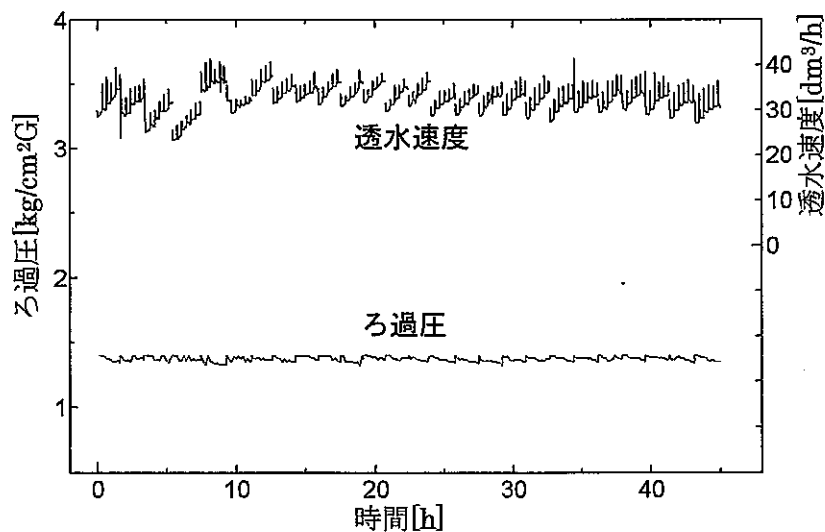


図 5-28 限外ろ過(Ⅲ)における透水速度とろ過圧の経時変化

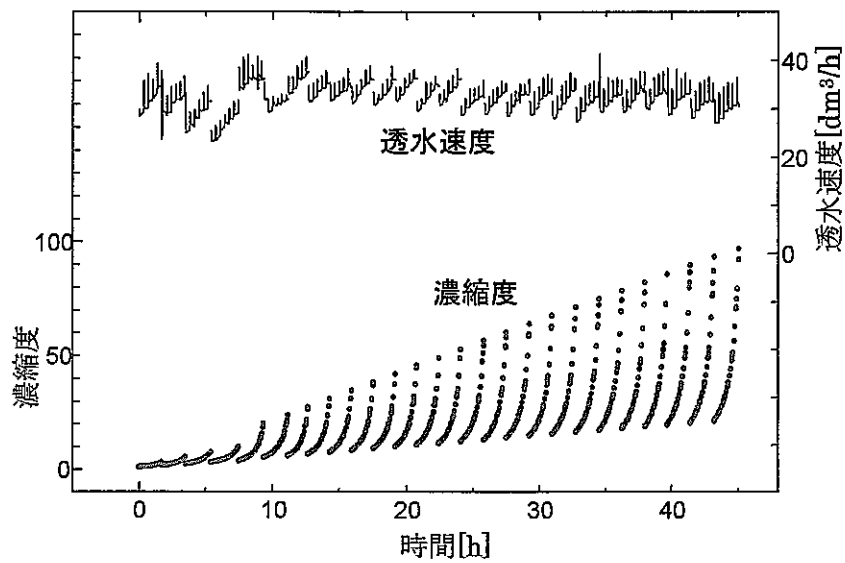


図 5-29 限外ろ過(III)における透水速度と濃縮度の経時変化

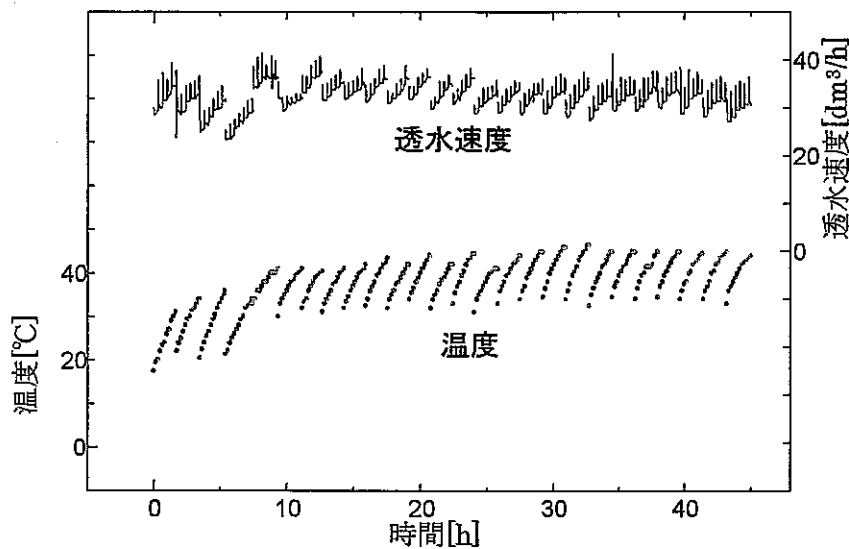


図 5-30 限外ろ過(III)における透水速度と温度の経時変化

本試験は、限外ろ過(II)工程と同様の理由で 26 回に分けた(26 バッチ)の処理を行った。透水速度は最終バッチまでほとんど変化することなく、濃縮度 92 倍まで安定にろ過することができた。ろ過中の透水速度の変化は、プレフィルタろ過及び限外ろ過(II)と同様に温度上昇による粘性の低下のためと考えられる。ろ過圧は設定した $1.4\text{kg/cm}^2\text{G}$ (入口圧: $1.8\text{kg/cm}^2\text{G}$,出口圧: $1.0\text{kg/cm}^2\text{G}$)から変更することなく、ろ過処理が行えた。本工程は連続した 1 日 1 バッチの処理 (約 50dm^3) を行ったため、限外ろ過 (II) のような膜内の水分低下による堆積物の乾燥等が起こらなかったことが、安定にろ過することができた要因と思われる。よって本試験においては、連続運転によって 26 バッチ終了時点まで透水速度が安定に得られている点、ろ過圧を変

更していない点から設定値である限界濃縮度 100 倍まで、安定にろ過することが可能と思われる。

表 5-12 に限外ろ過(Ⅲ)濃縮液の粘度及び密度を示す。

表 5-12 限外ろ過(Ⅲ)濃縮液の粘度及び密度

項目 バッチNo.	粘度 (mPa·s)	密度 (g/cm ³)	濃縮度
1	2.0	1.20	5.6
5	3.8	1.20	21.3
10	4.7	1.21	34.1
15	5.5	1.20	54.6
20	6.0	1.22	68.9
25	6.9	1.21	92.8

各バッチ(1,5,10,15,20,26 バッチ目)の濃縮液上昇の傾向及び密度変化はほぼ限外ろ過(Ⅱ)濃縮液と同じであった。

写真-9 に限外ろ過(Ⅲ)処理後の濃縮液を示す。26 バッチ処理後の限外ろ過濃縮液は赤茶色で、7日間静置後の固形分の見かけ容積は約 240cm³であり、共沈 (Ⅰ) に比べ、固形分の容積は増えていた。

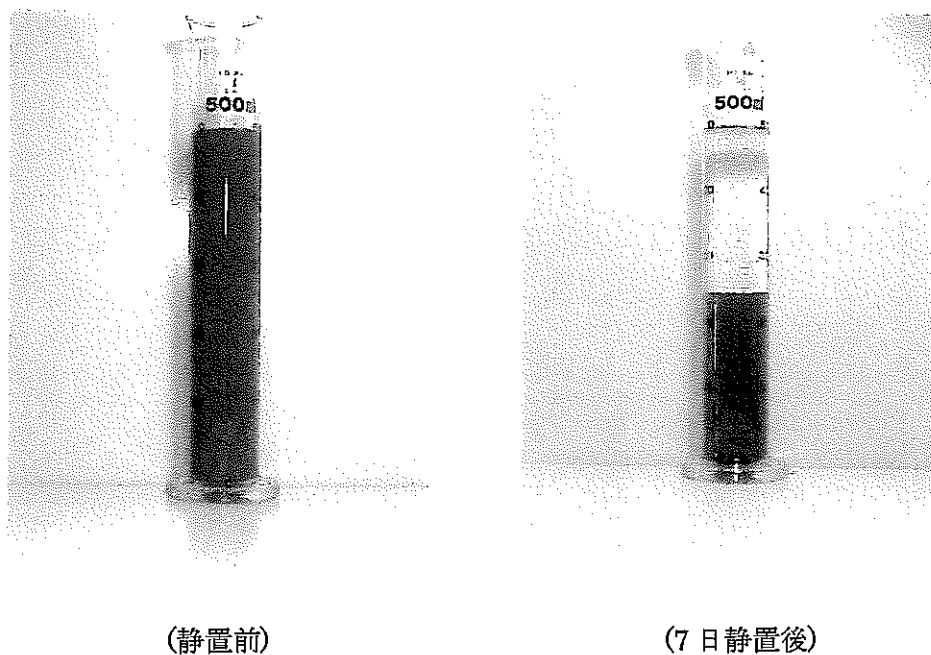


写真-9 限外ろ過(Ⅲ)処理後の濃縮液

5-5-3 限外ろ過(Ⅲ)後の残存模擬各種、共存金属イオン濃度

表 5-13 に限外ろ過(Ⅲ)ろ過液中の残存模擬各種・共存金属イオンの分析結果を示す。

表 5-13 限外ろ過(Ⅲ)処理後のろ液中の残存金属イオン濃度 (mg/dm³)

β・γ核種の安定同位元素					
元素	Co	Cs	Sr	Zr	Ru
初期値	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
バッチ					
1	<0.50	3.09	1.43	<0.50	<0.50
5	<0.50	3.07	1.01	<0.50	<0.50
10	<0.50	2.86	1.87	<0.50	<0.50
15	<0.50	3.00	1.43	<0.50	<0.50
20	<0.50	3.03	1.59	<0.50	<0.50
26	<0.50	2.77	1.43	<0.50	<0.50

共存元素							
元素	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Si	V
初期値	33.00	24.00	448.00	116.00	61.00	235.00	10.00
バッチ							
1	7.17	<0.50	<0.50	4.18	<0.50	17.07	<2.50
5	5.82	<0.50	<0.50	<0.25	<0.50	17.54	<2.50
10	12.52	<0.50	<0.50	0.41	<0.50	19.22	<2.50
15	9.16	<0.50	<0.50	0.36	<0.50	22.48	<2.50
20	8.08	<0.50	<0.50	0.45	<0.50	21.03	<2.50
26	8.95	<0.50	<0.50	0.56	<0.50	17.97	<2.50

本処理工程の除去対象核種であるα核種を模擬したユウロピウム(Eu)、サマリウム(Sm)、ネオジウム(Nd)は、プレフィルタろ過処理により定量下限値以下まで除去されていた。よって、共沈(Ⅱ)・限外ろ過(Ⅲ)工程における除去対象元素である模擬α核種の挙動は確認できなかった。本工程の処理済み液中に残存したβ・γ核種の安定同位元素(セシウム(Cs)、ストロンチウム(Sr))の量は、放射能量に換算すると過去のホット試験で実施した結果と同程度であり、次工程の「イオン吸着工程」において、充分な除去が可能である。また、ケイ素(Si)は「イオン吸着工程」においても、除去が困難と考えられるため、硝酸塩蒸発固化体には20(mg/dm³)程度のケイ素が混入すると考えられる。

6.まとめ

低放射性廃棄物処理技術開発施設 (LWTF) の同じ操作・運転において、その妥当性の確認を目的として、液処理系プロセスに従った 5 工程 (①ヨウ素不溶化処理・プレフィルタろ過処理工程 ②限外ろ過(I)工程 ③前処理工程 ④共沈(I)・限外ろ過(II)工程 ⑤共沈(II)・限外ろ過(III)工程) の工学規模の処理試験を行った。

その結果、各工程において以下のことを確認した。

- ① LWTF と同じヨウ素不溶化処理条件下において、ヨウ素揮発率を 1%以下に抑えることができた。また、スケールアップによる気液界面積の増加及び、プレフィルタ濃縮液に次バッチの廃液を混ぜて処理をする繰り返し操作がヨウ素揮発率に影響しないことを確認した。また、pH 調整に必要な硝酸量は、設計値とほぼ同量であった。
プレフィルタろ過処理工程においては、LWTF の設計条件値である限界濃縮度 20 倍 (6 バッチ毎抜き取り) までは、安定にろ過することができた。その後、継続してろ過処理を行った結果、濃縮度 50 倍までろ過することができた。また、液中で錯体を形成している Ru、Co 及び、水酸化物の溶解度が高い Cs、Sr を除き大部分の元素は除去されていた。
- ② プレフィルタろ過工程で大部分の元素が除去され、懸濁物量が少ないために濃縮度 130 倍までろ過することができた。しかし、ろ液中に残存した模擬核種及び共存金属元素濃度は、プレフィルタ処理後の濃度と同程度であり、限外ろ過の成果は特に見られなかった。
- ③ 試験液量 (空域率)、硝酸添加速度、エアレーション流量をそれぞれパラメータとした試験を行った。オフガス発生量を設定値以下に抑えるためには、硝酸添加速度を試験液 1dm³ 当たり 0.06dm³/h 以下、エアレーション流量を 0.4m³/m²min、槽の空域率を 50% 以上にする必要がある。pH 調整に必要な硝酸量は、エアレーションの効果により、設定値以下の量で行うことができた。また、各条件ともに亜硝酸根については約 1/10、炭酸根については 1/40 以上に低減することができた。
- ④ LWTF の運転条件下において、濃縮度約 91 倍までろ過処理することができた。ろ過処理が設計条件値である限界濃縮度 100 倍 (30 バッチ毎抜き取り) までできなかった原因としては、処理間隔を空けたことによって膜内の水分が抜けてしまい、堆積した固形分が乾燥したためと思われる。また、共沈・限外ろ過を繰り返して行っていくと、液中の水酸化鉄の粒径が小さくなっていくことが分かった。
- ⑤ 連続した処理を行った結果、濃縮度 92 倍まで安定にろ過処理することができた。その時点で透水速度とろ過圧が安定していることから、設計条件値である濃縮度 100 倍以上までろ過が可能と思われる。

7.参考文献

- 1) 飯島 和毅 他：「核種除去プロセスにおける吸着剤のカラム吸着試験」
PNC ZN 8410 95-307,(1994)
- 2) 飯島 和毅 他：「核種除去プロセスにおけるヨウ素不溶化処理条件の最適化」
PNC ZN8410 95-212, p59,(1995)
- 3) 小山 清 他：膜処理技術大系上巻 第三編,フジテクノシステム,P785,(1994)
- 4) 日本分析化学会編：分析化学便覧 改訂3版,丸善,P58,(1981)
- 5) 曾家 正考 他：「共沈・限外ろ過による核種除去コールド試験」
PNC ZJ 1058 95-096,P72,(1994)
- 6) 小林 師 他：「処理低放射性廃液からの核種除去に関する研究」
動燃技報 No96, (1995.12)
- 7) Ikusa Kobayashi et, al
：「RADIONUCLIDES REMOVAL FROM HIGH SALT CONTENT LOW LEVEL
LIQUID WASTE FROM THE REPROCESSING PLANT」
WASTE MANAGEMENT' 96 Tucson,AZ February 25-29,(1996)
- 8) 鳥谷部 圭治他：「ルテニウムの挙動及び除去方法に関する調査・検討」
PNC ZJ1010 94-003, P59,P129,(1994)
- 9) 鳥谷部 圭治 他：「ルテニウムの挙動及び除去方法に関する調査・検討IV」
PNC ZJ1010 97-004, P59,(1994)