

ノンスラッジ廃液処理法の開発

昭和 60 年 4 月

ユニチカ株式会社 中央研究所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理室

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

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

目 次

1. 諸 言	1
2. 処理法の概要	1
2-1 処 理 法	1
2-2 処理対象液	1
3. 実 験 結 果	2
3-1 吸着法によるウランの分離・回収	2
3-1-1 モデル液による UR-3100 のウラン吸着性評価	2
3-1-2 実液の液性評価	5
3-1-3 前処理の検討	6
3-1-4 UR-3100 によるウランの吸脱着	7
3-1-5 UR-3100 脱離液の液性変換	14
3-1-6 吸着法によるウランの分離・回収 総括	17
3-2 沈殿法によるフッ酸の分離・回収	18
3-2-1 マグネシウムイオンによるフッ素イオンの分離	19
3-2-2 フッ化マグネシウム懸濁液のフィルタープレス濾過	21
3-2-3 フッ化マグネシウム懸濁液の濃縮	23
3-2-4 UF膜によるフッ化マグネシウム懸濁液の濃縮	26
3-2-5 フッ化マグネシウムスラリーの固液分離	34
3-2-6 蒸留によるフッ酸の回収	35
3-2-7 沈殿法によるフッ酸の分離・回収 総括	37
3-3 吸着法によるフッ酸の分離・回収	38
3-3-1 廃液中のフッ素イオンの吸着と脱離	38
3-3-2 弱酸性イオン交換樹脂による液性変換	40
3-3-3 逆浸透膜 (RO膜) によるフッ化ナトリウム溶液の濃縮	42
3-3-4 フッ酸の再生	52
3-3-5 吸着法によるフッ酸の分離・回収 総括	53
4. 実 験	54
5. 結 論	63
6. 謝 辞	63

1. 諸 言

前年度の受託研究では、ウラン製錬廃液中のウラン・フッ素処理法として、消石灰凝集処理法とキレート樹脂（フッ素吸着樹脂としてユニセックUR-3700、ウラン吸着樹脂としてユニセックUR-3100）吸着処理法とを併用する新しいシステムを確立することができた。

ただ、このシステムでは、ウランを含有した放射性CaF₂スラッジが発生し、このスラッジを保管するために、容器や保管スペースを多量に要するという問題点があった。この問題点を解消する方法として、廃液中のウラン及びフッ素を各々硫酸ウラニルアニオン及びフッ酸溶液として回収再利用し、廃液からのスラッジ発生を極力低減化する方法が考えられる。

そこで、本年度の受託研究では、最も経済的な廃液のノンスラッジ処理システムの確立を目指して種々検討を行った。その結果、吸着法を用いることにより、ウラン及びフッ酸が有利に回収でき、基本的にノンスラッジ化の可能なことが明らかになったので報告する。また本研究の結果を基礎にして、実装置の基本設計を行ったので、その結果についても報告する。

2. 処理法の概要

2-1 処理法

廃液のノンスラッジ処理法としては、種々の方法が考えられるが、特にポイントは、高濃度の塩素イオン及び硫酸イオンを含有する溶液から選択的にフッ素イオンのみを分離・回収する方法であり、この方法をいかに選択するかでシステムは、まったく異なったものになる。このフッ素イオンの分離方法としては、①沈殿法 ②吸着法 ③溶媒抽出法 ④精留法が考えられるが、本研究では、実規模の操業において有利な方法であると考えられる①と②について詳細な検討を行った。また、ウランについては、吸着法が最も有利であると考え、吸着法に絞って検討を行った。

2-2 処理対象液

現在、操業中のプロセスでは、主な処理対象廃液として、①酸回収塔凝縮液（以下T液と略す）②結晶洗浄廃液（以下O液と略す）③溶媒洗浄廃液（以下S液と略す）が挙げられるが、この中で、T液は硫酸とフッ酸または塩酸を単蒸留で分離した結果発生する廃液であり、この分離のために、多大のエネルギーを要するという問題点がある。

従って、本研究では、このフッ酸分離前の廃液、既ち、フッ化沈殿オーバーフロー液（以下P液と略す）から、蒸留を用いずに直接フッ酸及びウランを分離・回収する方法についての検討を中心に行った。

3. 実験結果

3-1 吸着法によるウランの分離・回収

3-1-1 モデル液による UR-3100 のウラン吸着性評価

T液または、P液中のウランを UR-3100 に吸着させて回収するためには、フッ素イオンが共存する酸性廃液中での UR-3100 のウラン吸着特性を把握する必要がある。そこで、まずモデル液により 0.5 ~ 1 N 塩酸及び硫酸中での UR-3100 のウラン吸着性をバッチ法で評価した。

結果を図-3-1に示す。図-3-1に示すように、この程度の酸濃度では、UR-3100 は良好なウラン吸着特性を示し、塩酸溶液と硫酸溶液とでは、塩酸溶液中の方が吸着性が良いこと、また酸濃度の低い方が吸着性の良いことが明らかになった。これは、ウランがウラニルカチオンとして樹脂に吸着されること及び硫酸溶液中では、硫酸ウラニルアニオンが比較的安定であることによるものと考えられる。

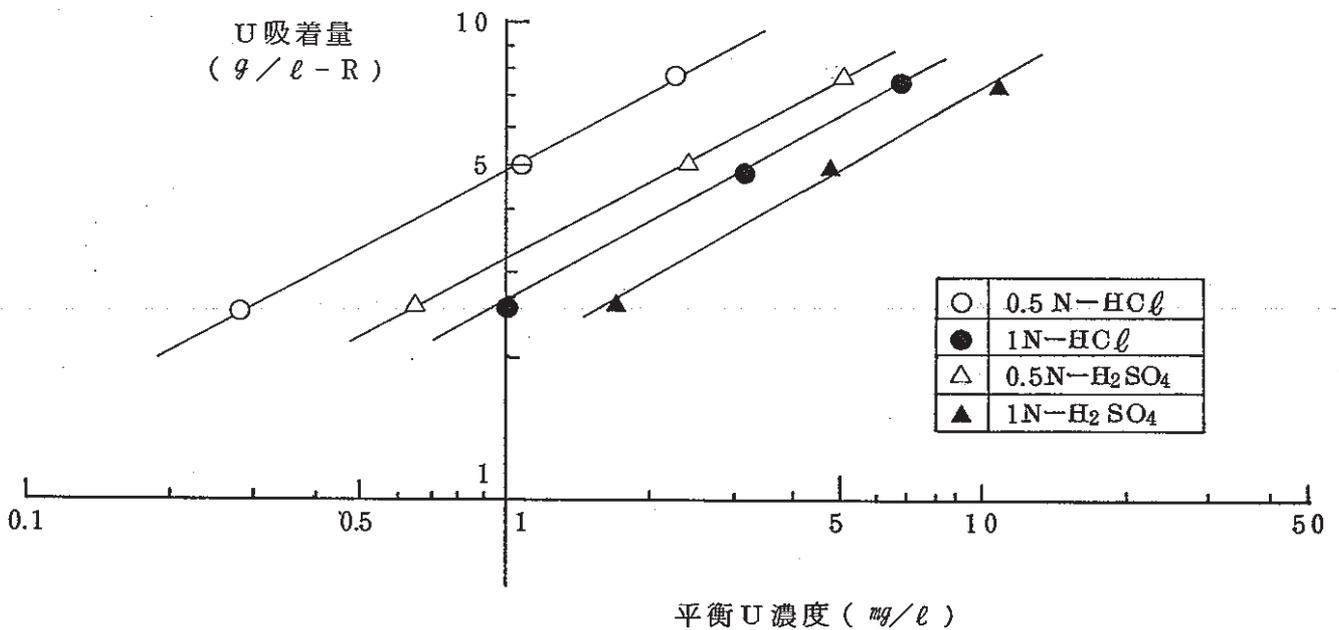


図-3-1 酸性溶液中に於ける UR-3100 のウラン吸着性

吸着原液 U : 100 mg/l , 液比 1 : 25 ~ 1 : 75
 接触時間 24 Hr , 液温 25 °C

(図 - 3 - 1 続 き)

吸着原液	樹脂 (<i>ml</i>)	原液 (<i>ml</i>)	液比	平衡 U 濃度 (<i>mg/l</i>)	U 吸着量 (<i>g/l-R</i>)
U : 103 <i>mg/l</i> 0.5 N - HCl	1	25	1 : 25	0.3	2.6
	1	50	1 : 50	1.1	5.1
	1	75	1 : 75	2.2	7.6
U : 104 <i>mg/l</i> 1 N - HCl	1	25	1 : 25	1.0	2.6
	1	50	1 : 50	3.1	5.2
	1	75	1 : 75	6.8	7.6
U : 106 <i>mg/l</i> 0.5 N - H ₂ SO ₄	1	25	1 : 25	0.7	2.6
	1	50	1 : 50	2.4	5.2
	1	75	1 : 75	5.2	7.6
U : 108 <i>mg/l</i> 1 N - H ₂ SO ₄	1	25	1 : 25	1.7	2.7
	1	50	1 : 50	4.8	5.2
	1	75	1 : 75	10.8	7.3

次に、UR-3100のウラン吸着性に及ぼすフッ素イオンの影響について検討した。まずバッチ法で評価を行った。結果を図-3-2に示す。図-3-2に示すように、フッ素イオンが共存する場合は、塩酸・硫酸の場合とは逆に、酸濃度の高い方が若干高い吸着性を示すことが明らかになった。これはフッ化ウラニル錯体が、プロトン濃度に比例して不安定になることによるものと考えられる。次に、フッ酸共存又は非共存の塩酸溶液(5 g/l)を各々調製しカラム通液を行った。結果を図-3-3に示す。図-3-3に示すように、フッ酸に起因する吸着量の低下は認められたが、フッ酸が1 g/l共存した場合でも、U濃度0.09 mg/lの破過点交換容量(BTCと略す)は27.7 g/l-Rに達した。

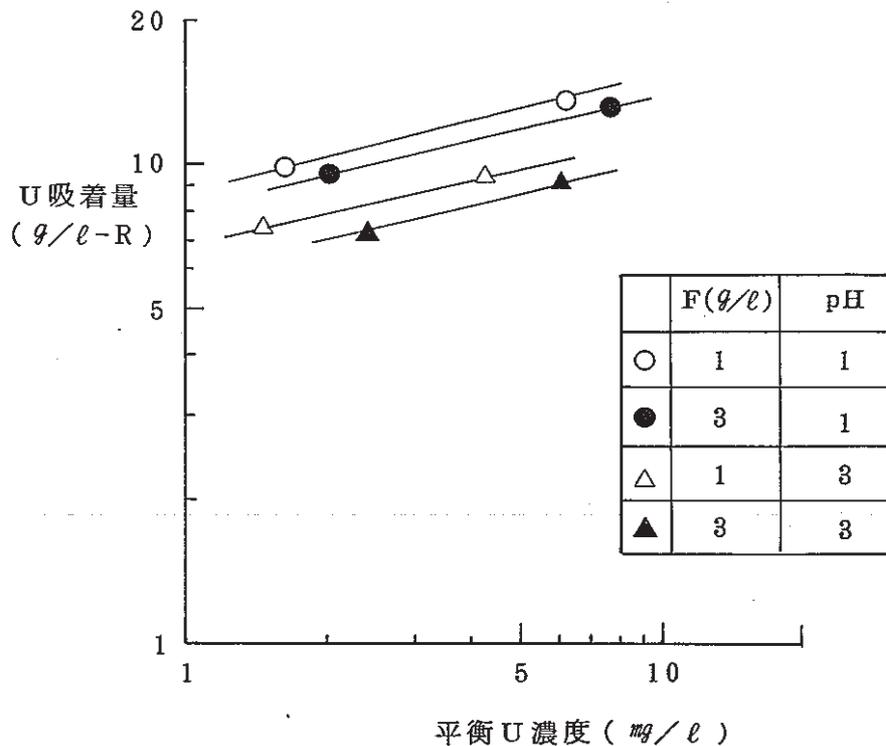


図-3-2 ウラン吸着に及ぼすフッ素の影響
 吸着原液 U: 100 mg/l (硫酸酸性)
 液比 1:75 ~ 1:150
 接触時間 24 Hr, 液温 25 °C

(図 - 3 - 2 続 き)

吸着原液	樹脂 (ml)	原液 (ml)	液比	平衡 U 濃度 (mg/l)	U 吸着量 (g/l - R)
U : 100 mg/l F : 1 g/l pH 1	0.5	50	1 : 100	1.6	9.8
	0.5	75	1 : 150	6.1	14.1
U : 100 mg/l F : 3 g/l pH 1	0.5	50	1 : 100	2.0	9.8
	0.5	75	1 : 150	7.7	13.8
U : 100 mg/l F : 1 g/l pH 3	1	75	1 : 75	1.4	7.4
	0.5	50	1 : 100	4.3	9.6
U : 100 mg/l F : 3 g/l pH 3	1	75	1 : 75	2.4	7.3
	0.5	50	1 : 100	6.0	9.4

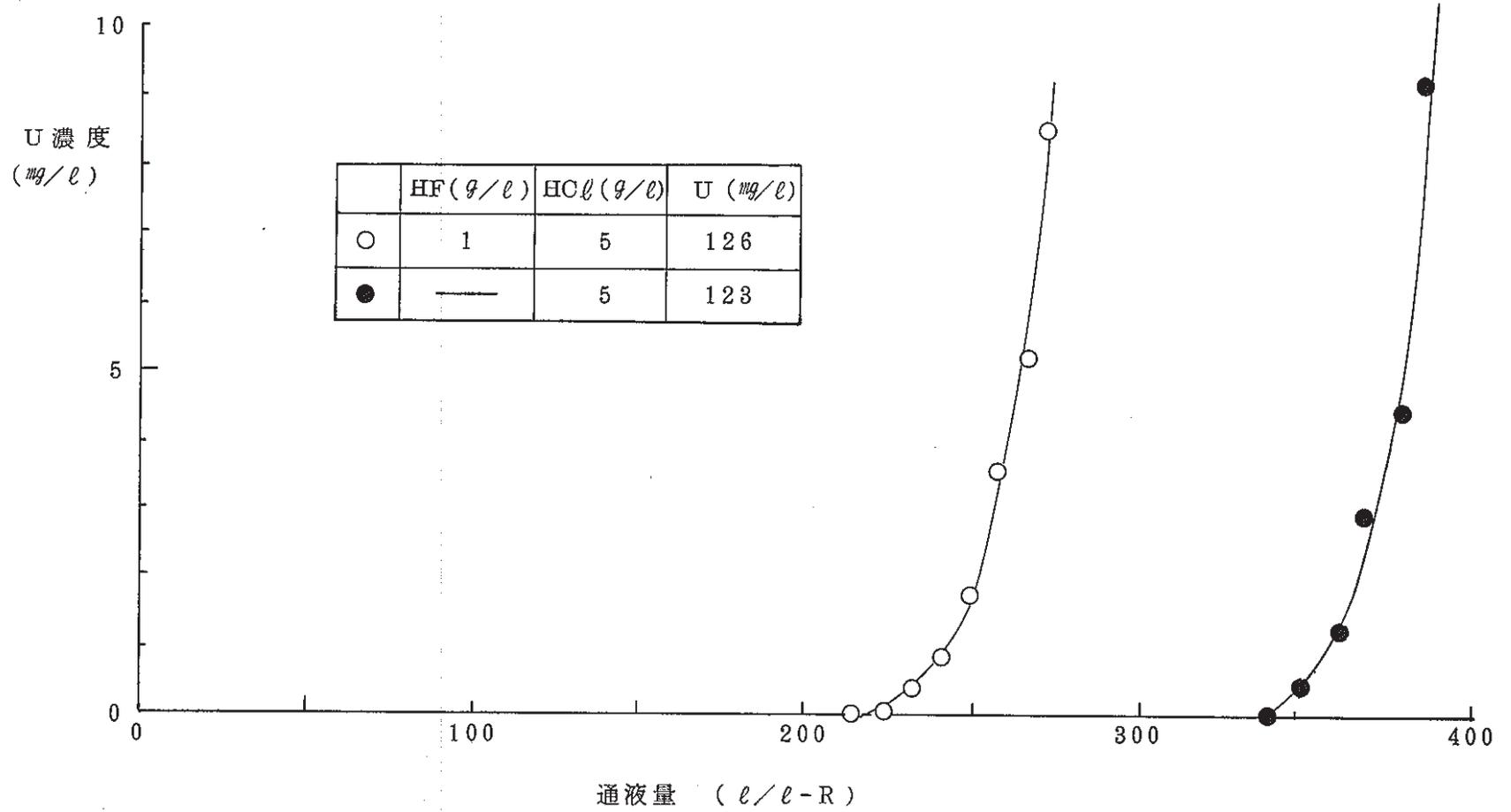


図-3-3 フッ酸含有ウラン溶液の通液曲線
樹脂 UR-3100 10 ml (樹脂高 12 cm)
通液速度 SV2

3-1-2 実液の液性表価

前項での結果をもとに、実液によるウラン吸着性を評価した。対象液としては、P液（フッ化沈殿オーバーフロー液）とC液（結晶洗浄廃液）の混合液（混合比P/C=2/1、以下PC液と略す）とした。

用いた廃液の液性評価結果を表-3-1に示す。

表-3-1 PC液の液性

	U (mg/l)	F (mg/l)	pH	
P液	2270	2320	1以下 (酸濃度1.4N)	60.1.16. サンプルング
C液	120	560	3	60.1.11. サンプルング

なお、P液は、サンプルング後前処理を行わずに放置すると、 UF_4 の微細な結晶が沈殿するので、サンプルング直後に過剰量の過酸化水素（0.35 g/l）を加え、P液中のウランを全てウラニルイオンに変換した液である。

3-1-3 前処理の検討

H₂O₂ を添加した PC 液は、過剰の H₂O₂ が含まれているため、キレート樹脂での吸着処理を行うには、先ず、H₂O₂ を還元剤で分解する必要がある。そこで、還元剤として、安価な亜硫酸ソーダを選び、バッチ法で PC 液に亜硫酸ソーダを加え、残留 H₂O₂ 濃度を測定した。比較のためにウランを含有しない硫酸溶液についても検討した。

結果を図-3-4 に示す。図-3-4 に示すように、PC 液の場合は、1.3 倍当量以上の亜硫酸濃度でほぼ 100%、H₂O₂ を分解できることが明らかになった。

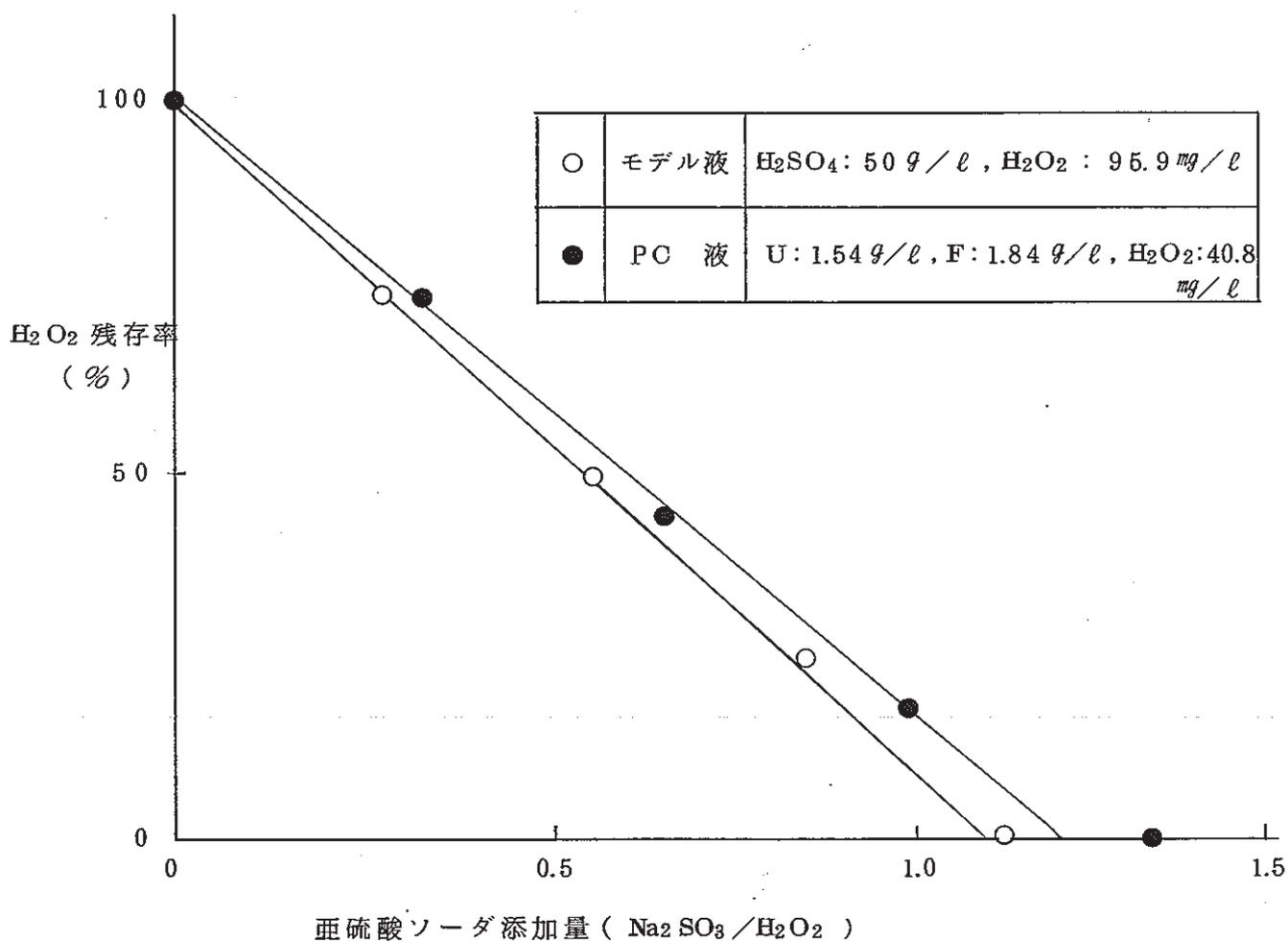


図-3-4 亜硫酸ソーダによる H₂O₂ の分解
攪拌時間 5 min, 液温 20 °C

3-1-4 UR-3100によるウランの吸脱着

3-1-3)項で述べた H_2O_2 添加PC液を用いて、UR-3100によるウランの吸脱着実験を行った。

3-1-4-1 バッチ法によるウランの吸着

a) 吸着に及ぼす酸濃度の影響

PC液とPC液に苛性ソーダを加えpHを1.4とした液について25℃に於ける吸着等温線を測定した。

結果を図-3-5に示す。図-3-5に示すように、この範囲の酸濃度では、UR-3100のウラン吸着性には殆んど影響しないことが明らかになった。従って、PC液からウランを回収する場合は、酸濃度を調整せずに直接PC液からウランを吸着する方法が有利であると考えられた。

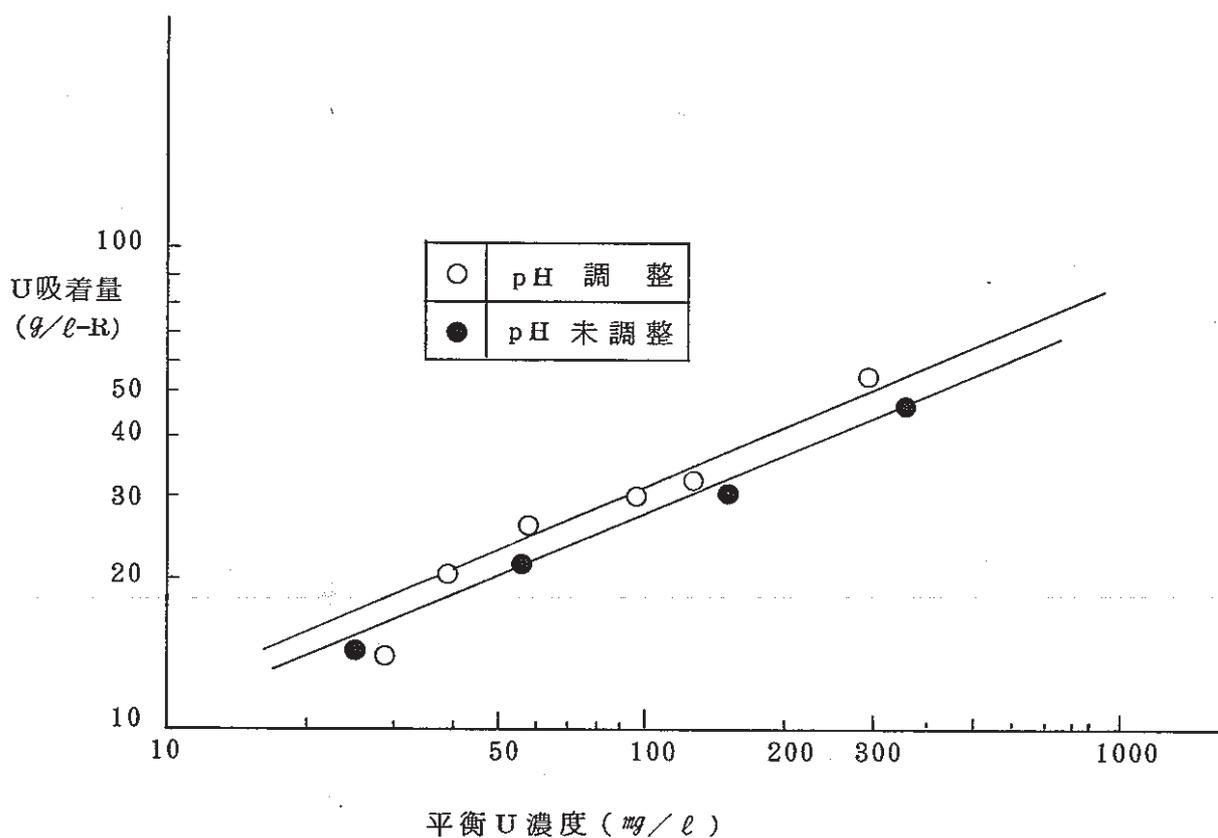


図-3-5 ウラン吸着に及ぼす酸濃度の影響

吸着原液 PC液 (U : 1.54 g/l, F : 1.84 g/l, H_2O_2 : 26 mg/l)

接触時間 24 Hr, 液温 25℃

b) 吸着に及ぼす亜硫酸ソーダの影響

H_2O_2 添加 PC 液に 126 mg/l の亜硫酸ソーダ（遊離 H_2O_2 に対し 1.3 倍当量分）を添加した液の 25°C に於ける吸着等温線を測定し，亜硫酸ソーダ未添加の場合との比較を行った。結果を図-3-6 に示す。図-3-6 に示すように，UR-3100 のウラン吸着に及ぼす亜硫酸ソーダの添加効果は殆んど認められなかった。

また，亜硫酸ソーダ濃度の影響を評価するために種々の濃度の亜硫酸ソーダ添加液を調製し，UR-3100 のウラン吸着性を測定した。

結果を図-3-7 に示す。図-3-7 に示すように，亜硫酸濃度は UR-3100 のウラン吸着性に殆んど影響しないことが明らかになった。従って，実際のウラン回収のための PC 液の前処理として H_2O_2 最大負荷量に対して亜硫酸ソーダを 1.3 倍当量添加しておけば，液性が変化しても，全ての場合に対応できるものと考えられた。

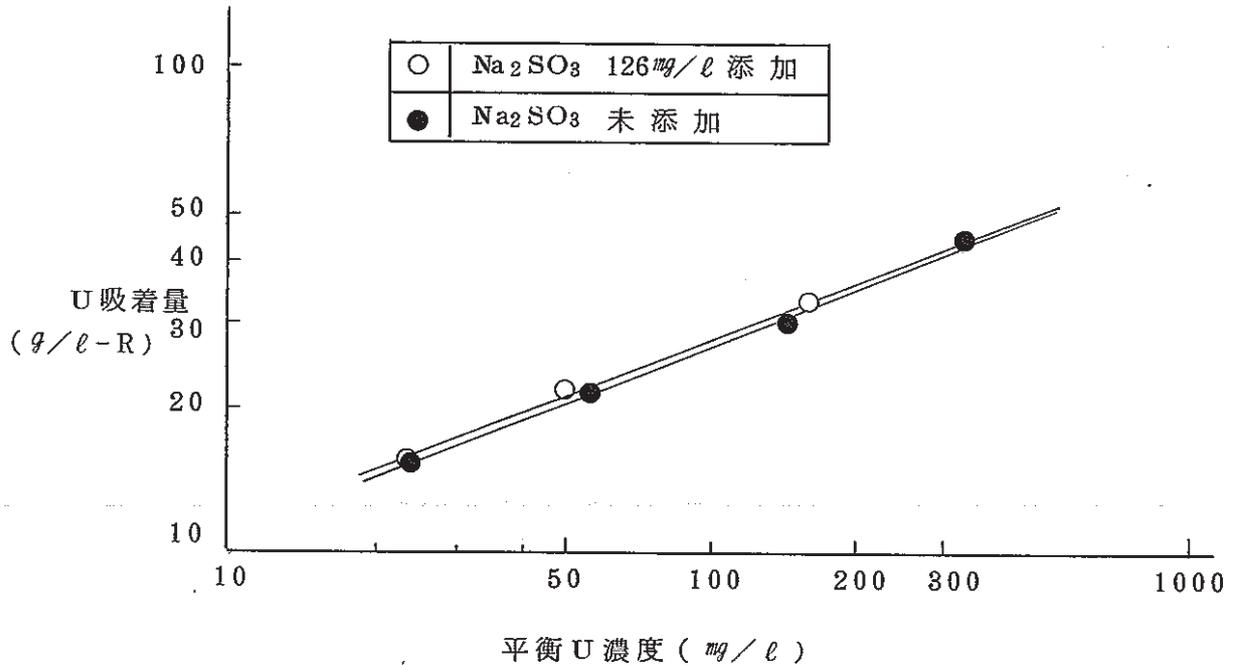


図-3-6 ウラン吸着に及ぼす亜硫酸ソーダの影響

吸着原液 PC 液 (U: 1.54 g/l , F: 1.84 g/l , H_2O_2 26 mg/l)

接触時間 24 Hr, 液温 25°C

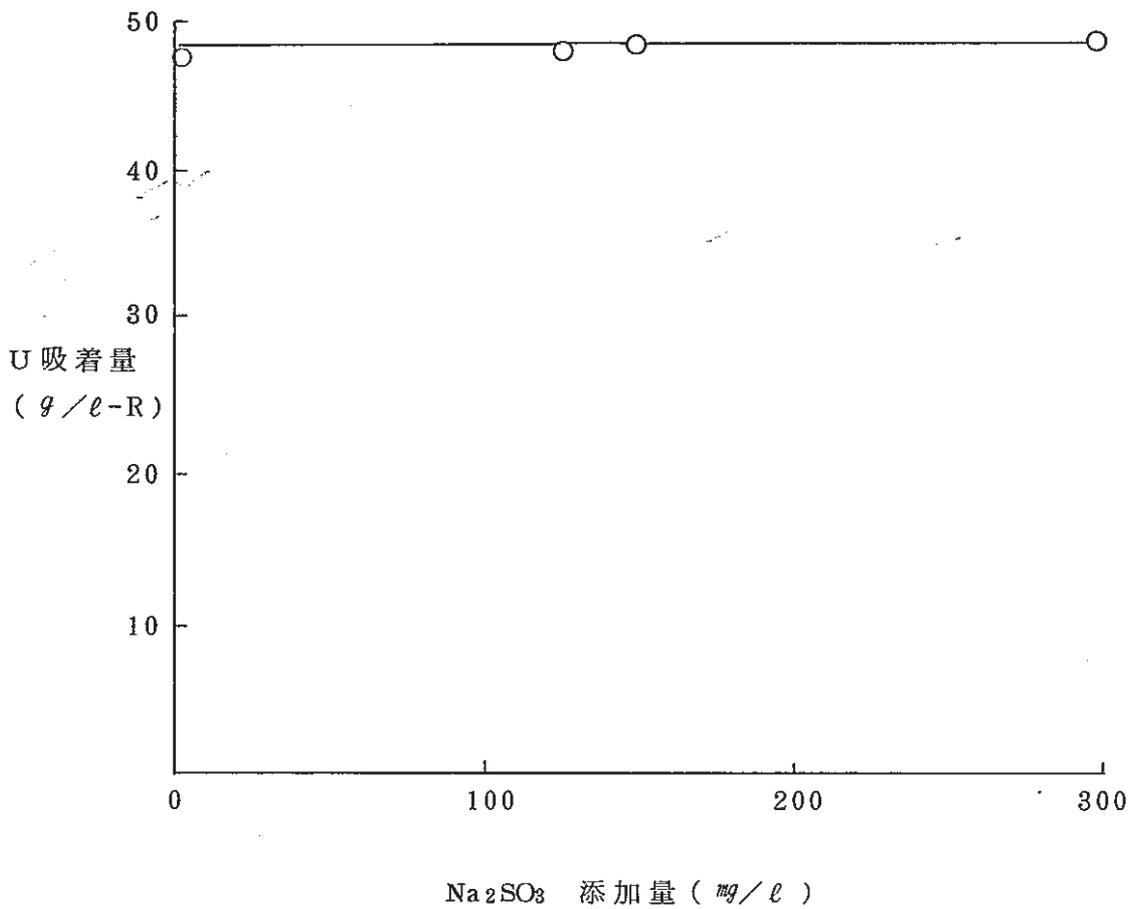


図-3-7 ウラン吸着に及ぼす亜硫酸ソーダ濃度の影響
 吸着原液 PC液 (U: 1.54 g/l, F: 1.84 g/l, H₂O₂: 26 mg/l), 50 ml
 樹脂 UR-3100 1 ml
 接触時間 24 Hr

3-1-4-2 カラム法によるウランの吸脱着

a) ウランの吸着

前項での実験結果に基づき、カラム法でのウラン吸着実験を行った。吸着に及ぼす酸濃度及び樹脂高の影響を測定した。

結果を図-3-8及び図-3-9に示す。図-3-8, 9に示すように、酸濃度はバッチ法の結果と同様に、カラム法でも殆んど吸着量に影響せず、樹脂高については樹脂高の高い方が、BTCが有利になる傾向が認められた。

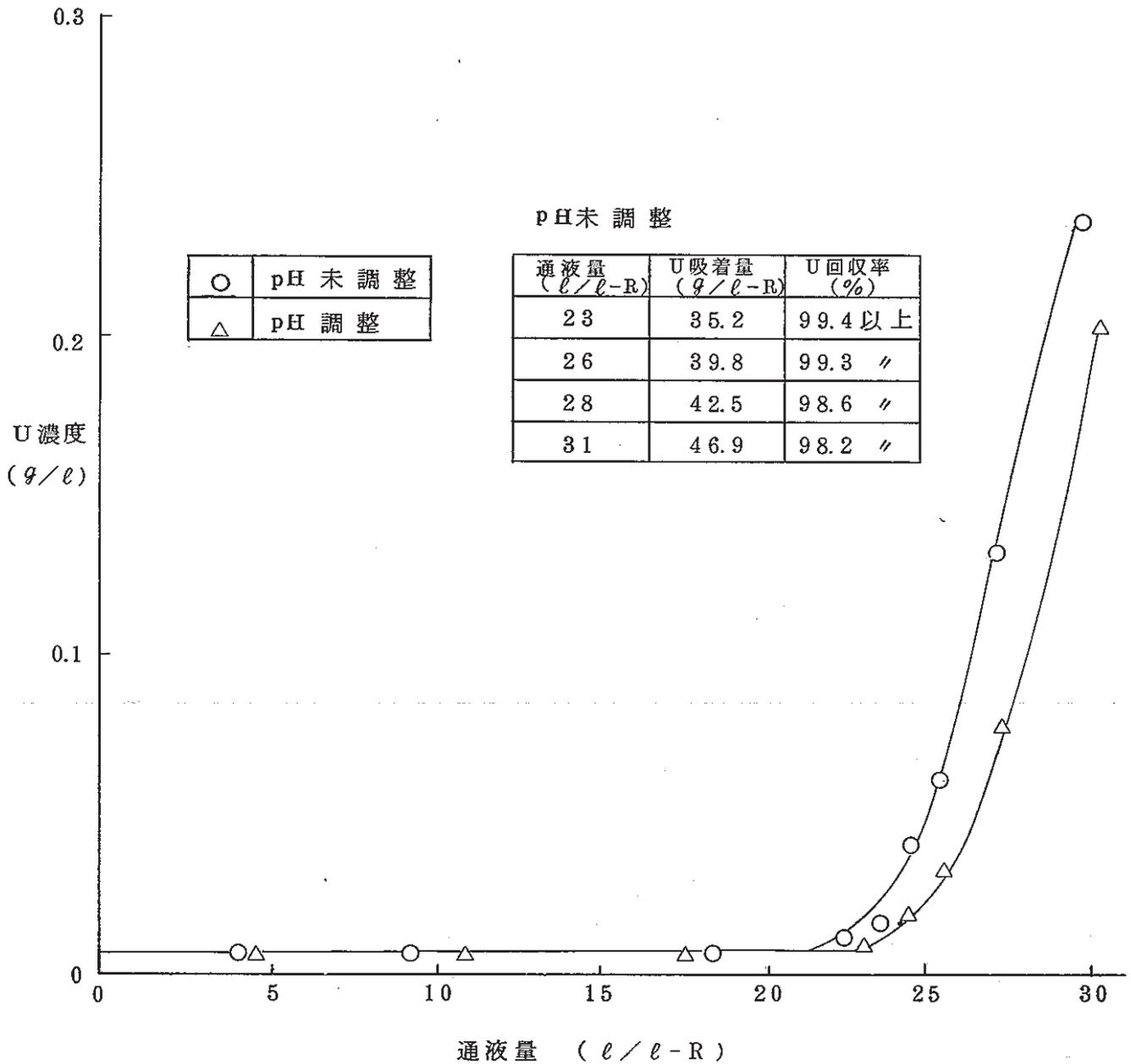


図-3-8 ウラン吸着に及ぼす酸濃度の影響

樹脂 UR-3100 10 ml (樹脂高 12 cm)
 吸着原液 PC液 (U: 1.54 g/l, F: 1.84 g/l)
 通液速度 SV 1.5

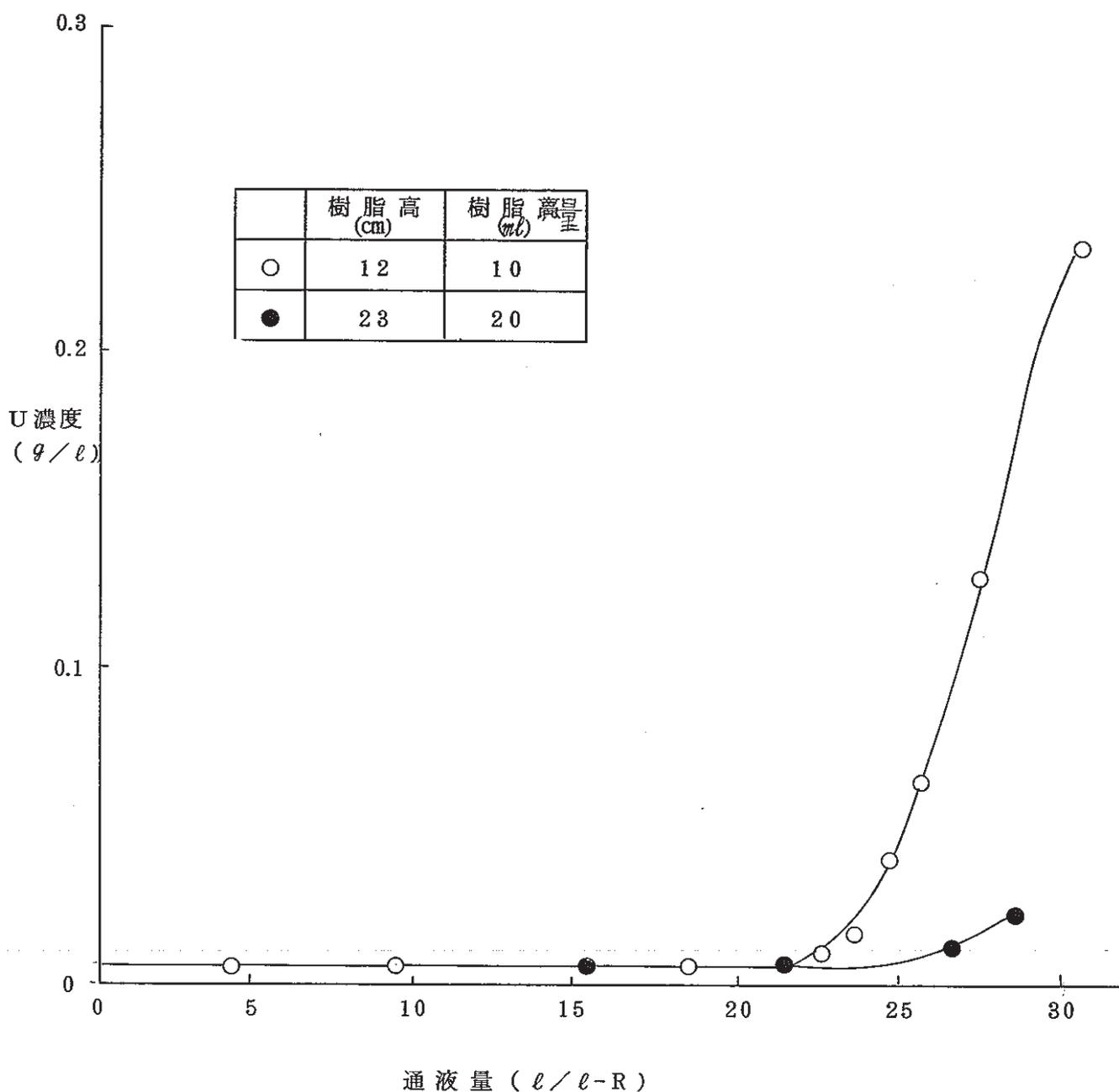


図-3-9 ウラン吸着に及ぼす樹脂高の影響

樹脂 UR-3100

吸着原液 PC液 (U: 1.54 g/l, F: 1.84 g/l)

通液速度 SV 1.5

放射線測定によるU濃度 (樹脂高 23 cm)

通液量 (l/l-R)	5	10	15	20	25	29
U濃度 (mg/l)	0.05	0.05	0.12	0.31	1.74	3.03

b) ウランの脱離

前項の実験で、ウランを吸着した UR-3100 のカラムを用いてウランの脱離を行った。脱離液として 0.4 M - NaHCO₃ を用いた場合の脱離曲線を 図-3-10 に示す。図-3-10 に示すように、0.4 M - NaHCO₃ で樹脂に吸着されたウランは、ほぼ定量的に脱離できることが明らかになり、実液の場合でもウランの脱離性は問題のないことが確認できた。

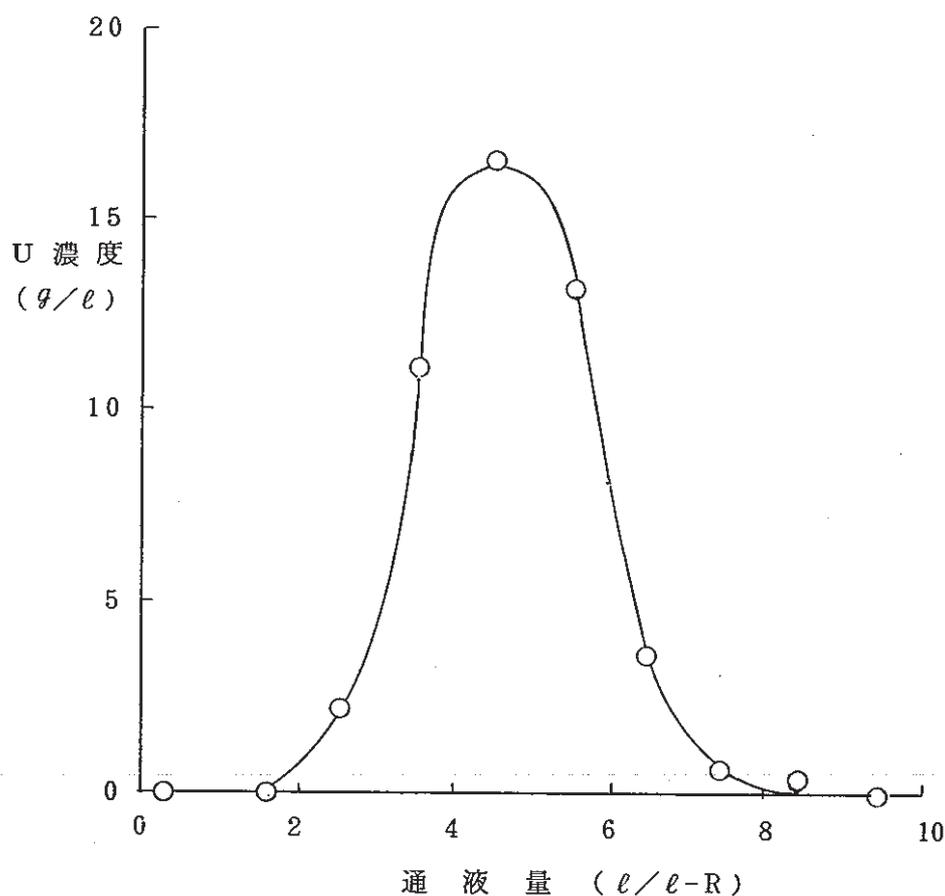


図-3-10 UR-3100からのウランの脱離

樹脂 UR-3100 10 ml, 樹脂高 12 cm (ウラン吸着量 46.9 g/l-R)

脱離剤 0.4 M - NaHCO₃

通液量 5 l/l-R

通液速度 SV2

c) UR-3100のくり返し吸脱着

UR-3100のくり返し吸着におけるウラン吸着量の変化を、PC液を用いてカラム法で行った。吸脱着条件及び実験結果を図-3-11に示す。図-3-11に示すように、くり返し吸脱着をしても、UR-3100のウラン吸着能は、殆んど変化しないことが明らかになり、この方法は工業的使用に耐えることが確認できた。

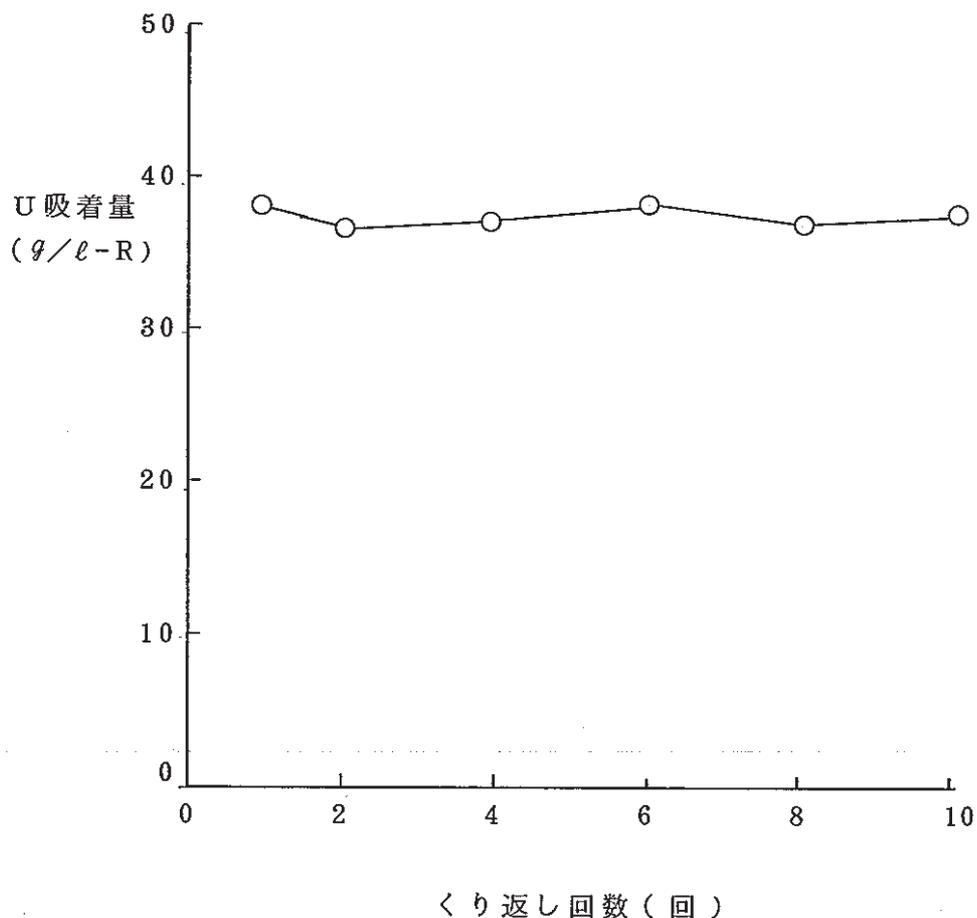


図-3-11 UR-3100くり返し吸脱着

樹脂 10 ml (樹脂高 12 cm)

吸着原液 PC液 (U: 1.54 g/l, F: 1.84 g/l)

吸着条件 通液量 25 l/l-R, 通液速度 SV 1.5

脱離剤 0.4 M-NaHCO₃

脱離条件 通液量 4 l/l-R, 通液速度 SV 2

3-1-5 UR-3100 脱離液の液性変換

UR-3100 カラムからのウラン脱離液中のウランは、脱離剤である 0.4 M-NaHCO₃ 溶液中に炭酸ウラニルアニオン [UO₂(CO₃)₃⁴⁻] の形で溶解しているが、このウランのイオン形ではメインラインに戻すことができない。

従ってウランをメインラインに戻せるようなイオン形、すなわち硫酸ウラニルアニオンに変換する必要がある。この変換を強塩基性イオン交換樹脂を用いる吸着法で検討した。

3-1-5-1 アニオン交換樹脂の選択

ウラン 5.8 g/l を含有する UR-3100 脱離液（液性 0.4 M-NaHCO₃）のウランの吸脱着を種々のタイプの強塩基性イオン交換樹脂（以下、SA 樹脂と略す）を用いて、バッチ法で吸脱着実験を行った。

なお、SA 樹脂に吸着したウランの脱離剤としては、4 N-H₂SO₄ とし、脱離温度は 25℃ とした。結果を表-3-2 に示す。表-3-2 に示すように、SA 樹脂としてはウラン吸着量及び脱離率の点から、ダイヤイオン PA-316 が最も適当であると考えられた。

表-3-2 SA 樹脂によるウランの吸脱着

吸着原液 U : 5.8 g/l , 0.4 M-NaHCO₃

吸着条件 液比 1 : 10 , 接触時間 24 Hr , 液温 25 °C

脱離剤 4 N-H₂SO₄

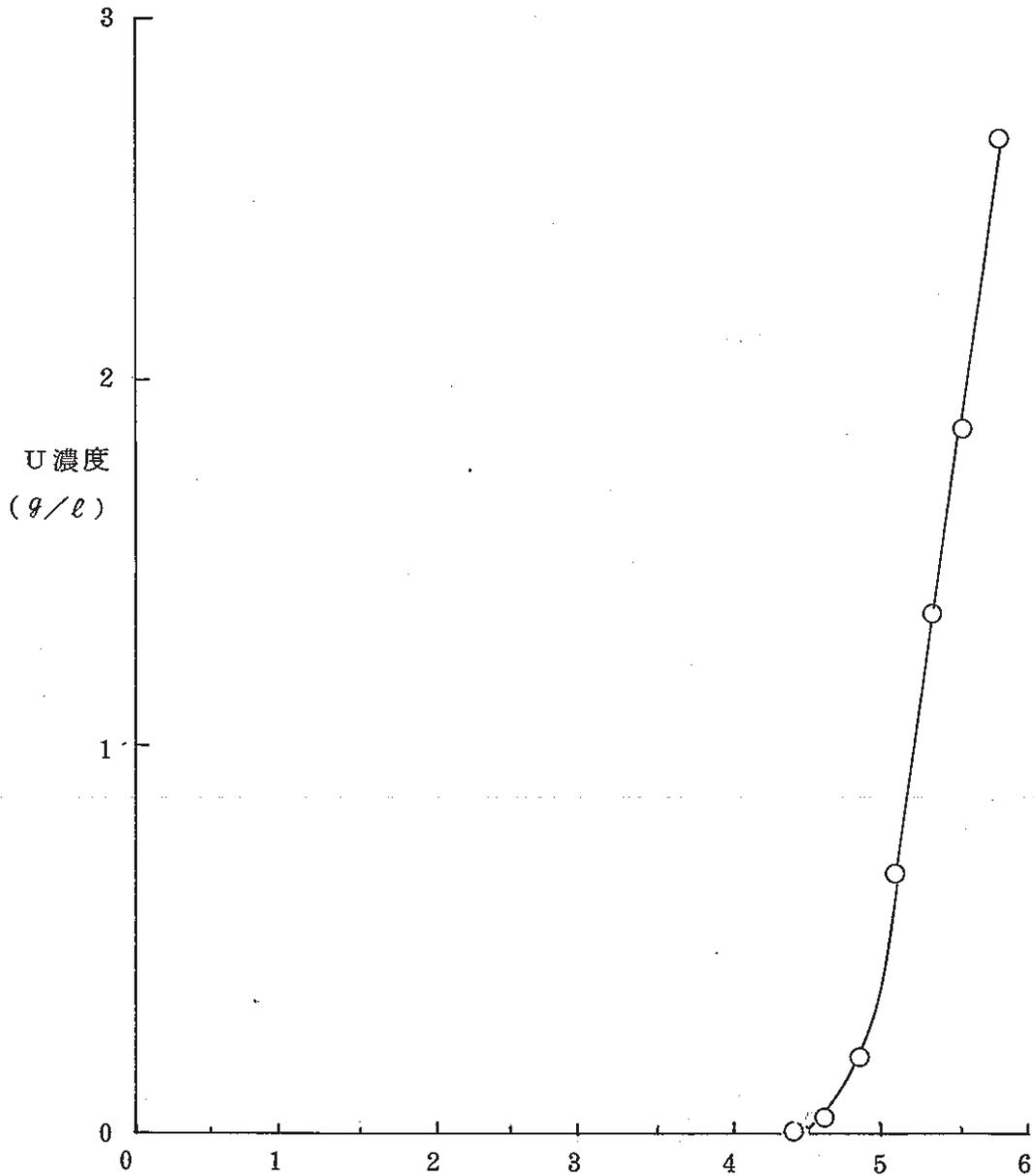
脱離条件 液比 1 : 10 , 接触時間 2 Hr , 液温 25 °C

樹脂(ダイヤイオン) くり返し回数		SA-10A	SA-11A	PA-316
		1 回目	吸着量 (g/l-R)	53.9
	脱離率 (%)	74.7	77.8	83.0
	脱離量 (g/l-R)	40.3	36.0	45.0
2 回目	吸着量 (g/l-R)	48.2	42.7	49.6
	脱離率 (%)	91.3	87.8	98.8
	脱離量 (g/l-R)	44.0	37.5	49.0
3 回目	吸着量 (g/l-R)	47.6	—	49.3
	脱離率 (%)	93.7	—	98.3
	脱離量 (g/l-R)	43.8	—	48.5

3-1-5-2 カラム法によるウランの吸脱着

前処理した PC 液を UR-3100 カラムに通液し、しかる後 0.4 M-NaHCO₃ 溶液で脱離して得られるウラン脱離液を、SA 樹脂カラムに通液した。通液曲線を 図-3-12 に示す。図-3-12 に示すように、10 mg/l BTC は 39 g/l-R であった。

また SA 樹脂カラム通過液の重碳酸ソーダの濃度は、0.38 M であった。



通液量 (l/l-R)

図-3-12

SA 樹脂によるウランの吸着

樹脂 ダイイオン PA-316 9 ml (樹脂高 11 cm)

UR-3100 脱離液 U: 9.2 g/l

通液速度 SV 2

次に、ウランを吸着したアニオン交換樹脂カラムに、4N-H₂SO₄ 溶液を 20℃ で通液しウランを脱離した。脱離曲線を図-3-13 に示す。図-3-13 に示すように、PC 溶液中のウランは、ウラン濃度約 11 g/l (通液量 1~5 l/l-R 通液分の平均値) の硫酸溶液として回収できることが明らかとなった。また、アニオン交換樹脂で液性変換を行うことにより、UR-3100 の脱離剤である重炭酸ソーダも回収できることも明らかになった。

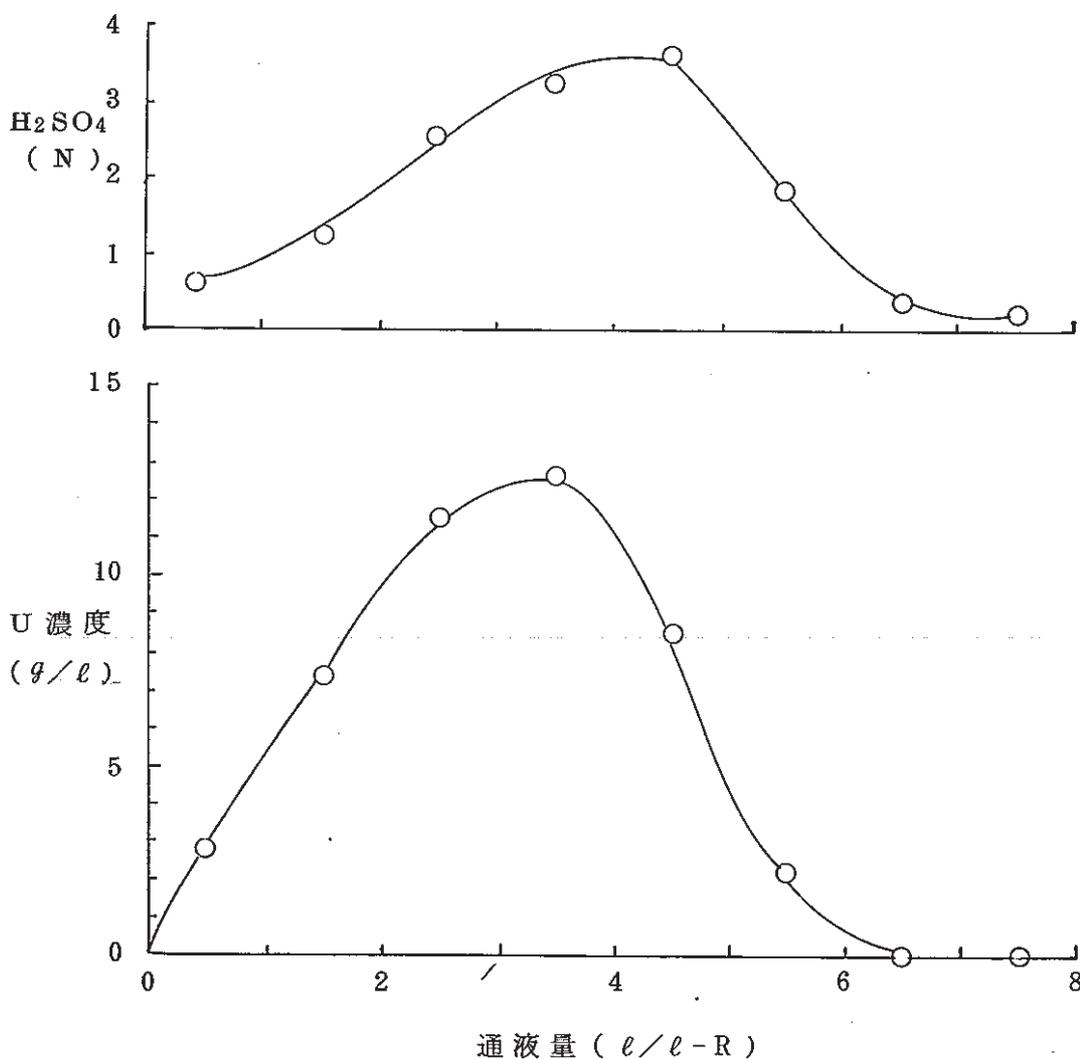


図-3-13 SA 樹脂からのウラン脱離

樹脂 ダイイオン PA-316 9 ml, 樹脂高 11 cm
(ウラン吸着量 47.9 g/l-R)

脱離剤 4N-H₂SO₄

脱離条件 通液量 4 l/l-R, 通液速度 SV 2

3-1-6 吸着法によるウランの分離・回収 総括

前項までの実験結果より、PC廃液中のウランは、

- ① 過酸化水素添加によるウラナスイオンのウラニルイオンへの酸化
- ② 亜硫酸ソーダの添加による過剰過酸化水素の分解
- ③ UR-3100樹脂によるウランの吸着及び脱離（脱離液ウラン濃度 9 g/l ）
- ④ 脱離液のSA樹脂による硫酸ウラニルアニオンへの変換

の4工程により、 11 g/l 程度のウラン濃度を有する約 $2 \text{ N-H}_2\text{SO}_4$ 溶液として、高収率で回収できることが明らかになった。

次に、このウランを吸着除去された廃液からフッ酸を回収する実験を行った結果について述べる。

3-2 沈殿法によるフッ酸の分離・回収

高濃度の硫酸もしくは、塩酸を含有するフッ酸廃液から、フッ素イオンのみを選択的に分離する方法として、フッ化マグネシウム沈殿法がある。本法は、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウムとフッ化マグネシウムの水に対する溶解度の差を利用し、廃液中のフッ素イオンのみをフッ化マグネシウム (MgF_2) として沈殿させ、この沈殿物を固液分離して得られるケーキに濃厚な硫酸を作用させ、遊離するフッ酸を蒸留で回収する方法である。本法の概要フローを図-3-14に示す。

以下、本法に関し、詳細に検討を行った。結果について述べる。

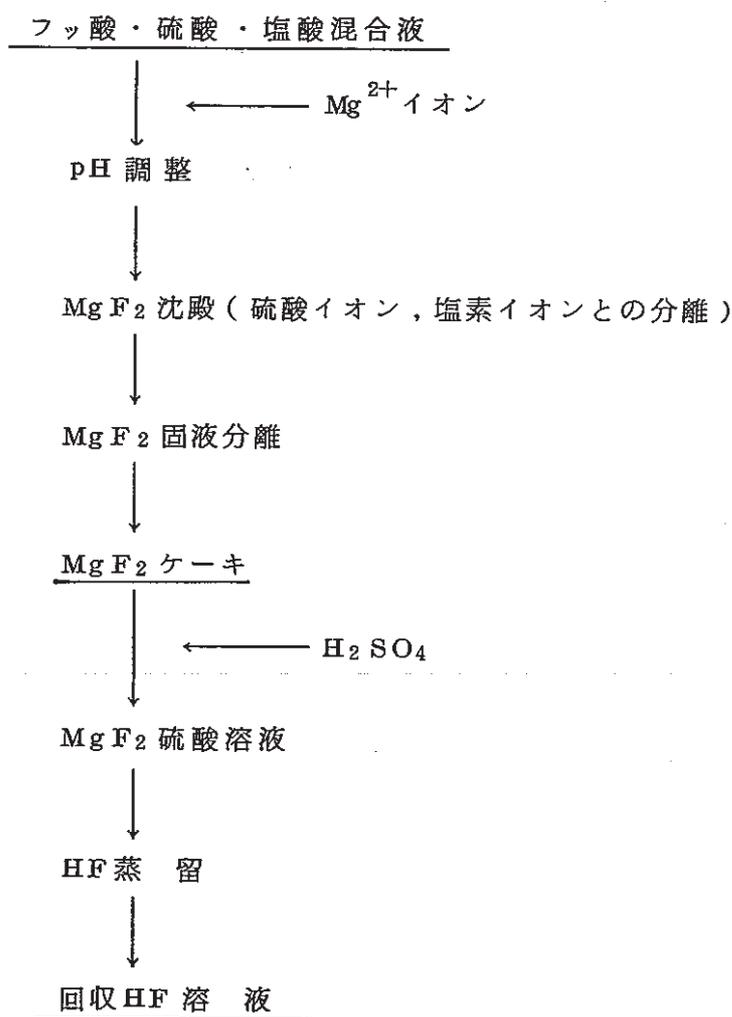


図-3-14 沈殿法によるフッ酸の分離・回収フロー

3-2-1 マグネシウムイオンによるフッ素イオンの分離

表-3-3 に示す液性を有するウラン製錬廃液（フッ酸添加酸回収塔凝縮液）に、マグネシウムイオン（ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ）を加え、苛性ソーダで pH 6.5 ~ 7.5 に調整しフッ酸を MgF_2 として沈殿させ、固液分離（東洋濾紙 No5. にて反復濾過）して得られる濾液のフッ素濃度に及ぼす添加マグネシウムイオン濃度の影響を測定した。

結果を図-3-15 に示す。図-3-15 に示すように、マグネシウムイオン添加量 3.5 g/l 以上で、濾液中のフッ素濃度は 100 mg/l 程度（フッ素イオン沈殿率 99.7%）に低下することが明らかになった。

表-3-3 酸回収塔凝縮液液性

F (mg/l)	U (mg/l)	Cl (mg/l)	H ₂ SO ₄ (g/l)
1400	1	74.9	5.4

59. 11. 14. サンプルング

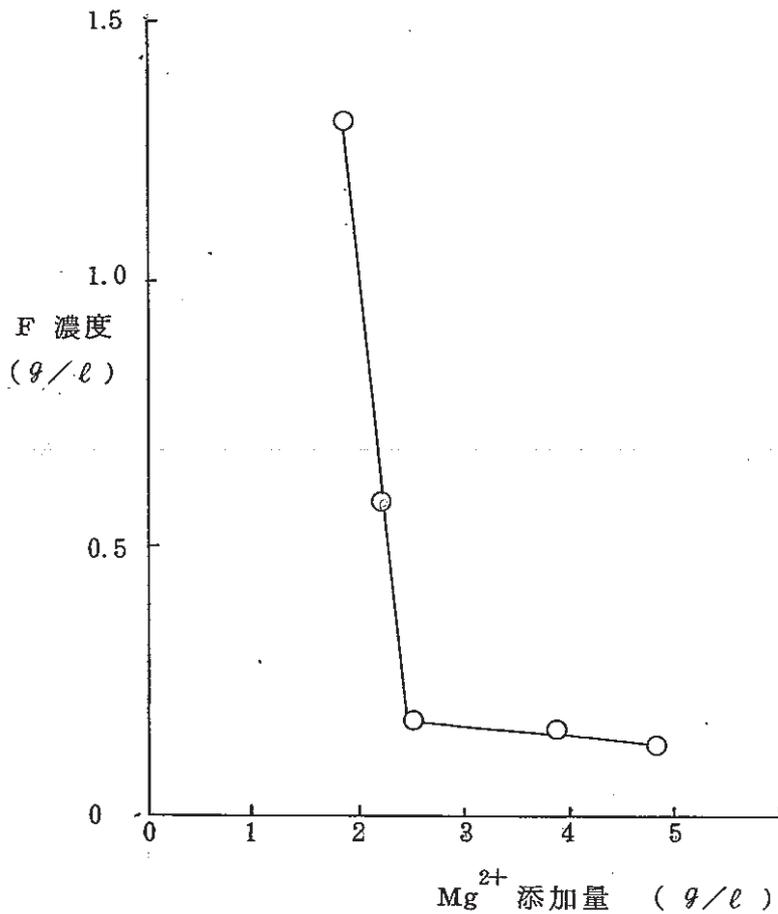


図-3-15 Mg²⁺ 濃度の濾液フッ素濃度に及ぼす影響(1)

原液 F 濃度 3.6 g/l, pH 6.5 ~ 7.5

また、この汚液に、更にマグネシウムイオンを加え苛性ソーダで pH を 10.5 ~ 10.6 に調整し、固液分離して得られる汚液のフッ素濃度に及ぼす添加マグネシウムイオン濃度の影響を測定した。結果を図-3-16 に示す。図-3-16 に示すように、原液フッ素濃度 85 mg/l 程度の時は、0.5 g/l のマグネシウムイオンの添加、又、フッ素濃度 165 mg/l 程度の時は、0.8 g/l のマグネシウムイオンの添加で汚液中のフッ素濃度は、10 mg/l 程度に低下することが明らかになった。pH を 10 以上に調整することにより、フッ素濃度が 10 mg/l 程度に低下するのは、高 pH で生成する水酸化マグネシウムによるフッ素イオンの吸着に起因するものと考えられる。

以上の実験より、フッ酸含有液に、マグネシウムイオンを 3.5 g/l 程度添加し、pH を中性に調整すれば、廃液中のフッ素の大半は MgF_2 と固定でき、廃液中の他のイオン（硫酸イオン、塩素イオン）と分離できることが明らかになったので、以下、 MgF_2 の分離法についての検討を行った。

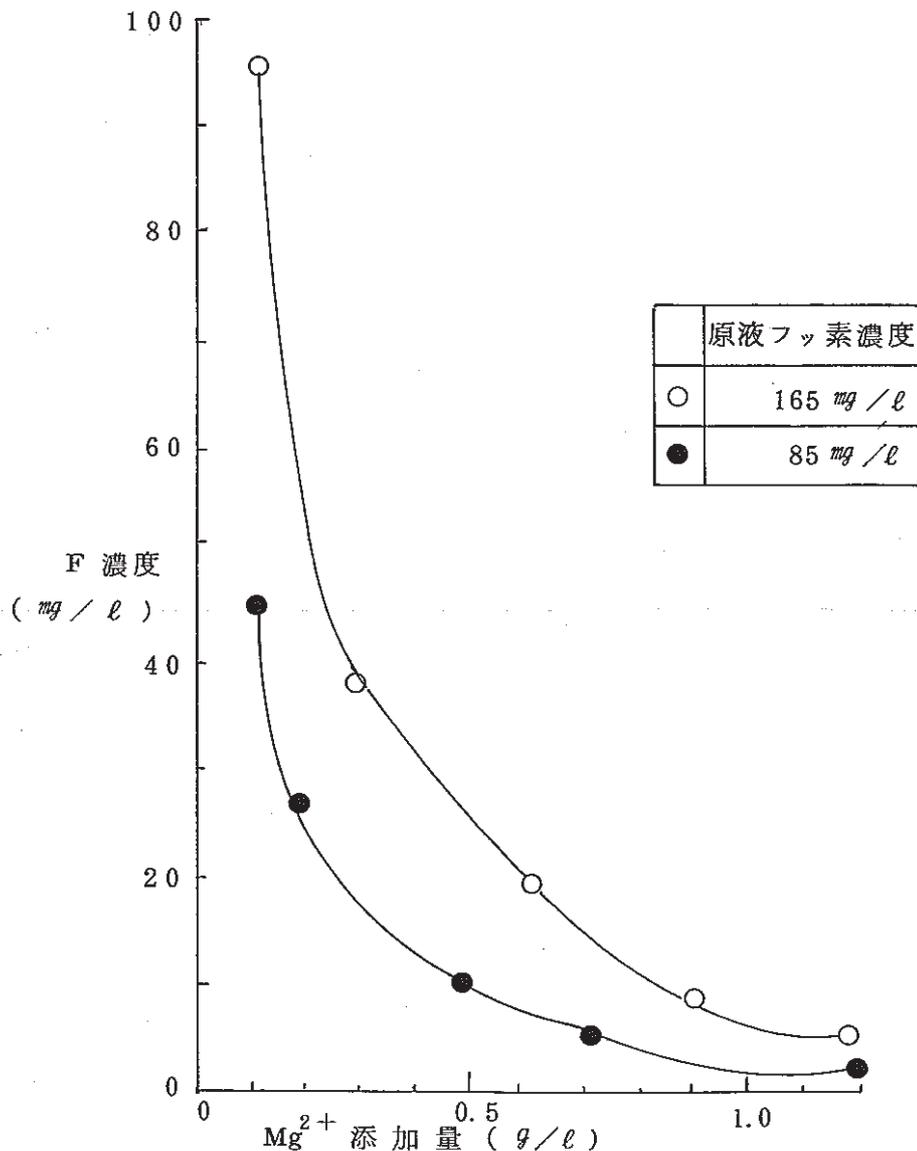


図-3-16 Mg^{2+} 添加量の汚液フッ素濃度に及ぼす影響 (2)
pH 10.5 ~ 10.6

3-2-2 フッ化マグネシウム懸濁液のフィルタープレス濾過

先ず、フッ酸含有液にマグネシウムイオンを添加して得られる MgF_2 懸濁液を直接フィルタープレスで濾過して、 MgF_2 ケーキを得る方法について検討を行った。

pH を6~10に調整した MgF_2 懸濁液をフィルタープレス(石垣機工製, ISD 試験機を用いた)で濾過し、濾液のフッ素濃度及び濾過速度を測定した。

結果を表-3-4, 図-3-17に示す。

表-3-4, 図-3-17に示すように、pH 6~7では濾過不能であり、また原液pHを9~10に調整すれば濾過可能となるが、濾過速度が極めて遅く、直接濾過法は、非常に効率の悪い方法であることが明らかになった。これは、①固形分濃度が数 g/l 以下と低いこと、② MgF_2 粒子径が $0.1 \sim 0.2 \mu m$ と小さいこと等の理由によるものと考えられる。

本実験結果から、ウランを回収除去したPC液に、マグネシウムイオンを添加して得られる MgF_2 懸濁液から、経済的に MgF_2 ケーキを得るには、固液分離前に、まず、懸濁液を濃縮し、固形分濃度が上昇した MgF_2 スラリーとしなければならないと考えられたので、以下、この MgF_2 懸濁液の濃縮法について検討を行った。

表-3-4 フィルタープレス濾液のフッ素濃度

濾布 P-1299 C (0.01 m²) 圧入圧力 5 kg/cm²
液温 18 °C

原液液性	MgF ₂ 濃度 (g/l)	4.9	4.9	4.9	1.6
	pH	6.6	9.2	9.6	9.6
濾液フッ素濃度 (mg/l)		濾過不能	160	90	50

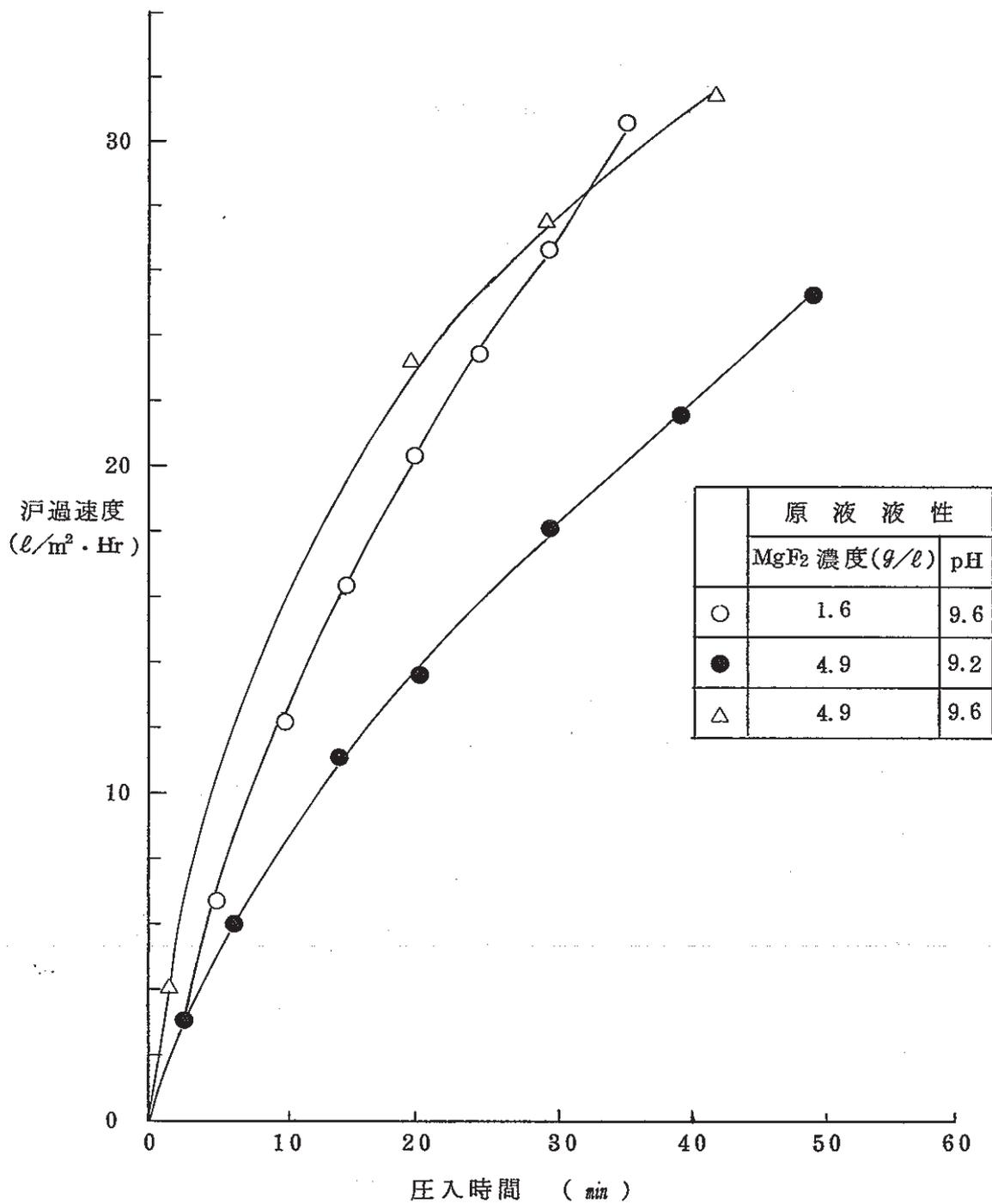


図-3-17 フィルタープレスによるMgF₂懸濁液の濾過

濾布 P-1299 C (0.01m²), 圧入圧力 5 kg/cm²

液温 18 °C

3-2-3 フッ化マグネシウム懸濁液の濃縮

3-2-3-1 遠心分離法

分離板方式の連続型遠心分離機である ALFA-LAVAL 社製 LAPX-202 型 (仕様を表-3-5 に示す) を用い、モデル MgF_2 懸濁液の濃縮実験を行った。

フッ素イオンとして $1 g/l$ を含有する溶液に、塩化マグネシウム (Mg として、 $2.6 g/l$) を加えた後、 $pH 8$ に調整し MgF_2 懸濁液を調製した。この液を速度 $0.4 \sim 3 l/min$ で遠心分離機に供給し、回転数 $8,000 rpm$ で遠心分離を試みたが、処理水は、いずれの供給速度の場合も、フッ素濃度として約 $0.5 g/l$ を有する MgF_2 懸濁液となった。

これは、 MgF_2 の粒子が $0.1 \sim 0.2 \mu m$ と小さく、この条件では、遠心分離に必要な G 値が得られないためであると考えられた。

また、この MgF_2 懸濁液に、無機系凝集剤 (PAC, 塩化第二鉄) を加え (Al , または Fe として、 $0.2 g/l$ 添加) て、同条件で遠心分離を試みたが、清澄な液は得られず処理水は、フッ素濃度として約 $0.5 g/l$ の濃度を有する懸濁液であった。

この実験結果より、 MgF_2 懸濁液の濃縮を遠心分離装置で行うことは不可能であることが明らかになった。

表-3-5 LAPX-202型 (ALFA-LAVAL 社製) 遠心分離装置
カタログ仕様

比 重 板 内 径	46 mm
ボ ウ ル 全 容 量	350 ml
ボウル内スラッグスペース	120 ml
回 転 数	3,500~10,000 rpm
遠 心 力	1,000~ 8,200 G
最 大 通 水 量	600 l/Hr

3-2-3-2 加圧浮上分離法

微細な SS 成分を固液分離するための前処理法として一般に広く用いられている加圧浮上分離法を MgF_2 懸濁液に適用した。試験機として神鋼ファウドラ式フローテーションテスターを用い気固率 0.0086 の条件で、フッ素 $2.7 g/l$ 、マグネシウム $4.0 g/l$ から調製した $pH 8.9$ の MgF_2 懸濁液の加圧浮上分離を試みた。

処理の結果、 MgF_2 微細粒子は殆んど加圧浮上せず、この方法も、 MgF_2 懸濁液濃縮液には不適當であることが明らかになった。

3-2-3-3 凝集沈殿法

シックナー方式でのMgF₂濃縮を想定し、有機または、無機凝集剤を使用する凝集沈殿法について検討した。結果を表-3-6に示す。表-3-6に示すように、MgF₂懸濁液にPAC (A_ℓとして、200 mg/ℓ)、および、高分子凝集剤ユニフロッカーUF 105 (10 mg/ℓ)を加えた場合、MgF₂フロックが形成し、フロックの沈降速度は、7.2 m/Hrとなることが明らかになった。

ただ、この方法は、高分子凝集剤を使用しなければ、実用的な沈降速度に達しないという問題点があり、次工程のフッ酸蒸留回収時に於ける高分子凝集剤の影響が大きいと予想されるため、実装置での本法の適用は難しいと判断された。

表-3-6 Mg F₂ の凝集沈殿に於ける凝集助剤の効果

原液 F濃度 = 1.3 g/ℓ, Mg²⁺添加量 = 2.9 g/ℓ, pH = 7

無機凝集剤 (mg/ℓ)	A _ℓ ²⁺	5.0			100			200			—
	Fe ³⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	180
高分子凝集剤 UF-105 (mg/ℓ)	—	5	10	—	5	10	—	5	10	10	
沈降速度 (m/Hr)	<0.1	<0.1	0.22	<0.1	0.8	3.6	<0.1	1.2	7.2	<0.1	
スラッジボリューム (%)			25			20			27	23	
上澄水 F濃度 mg/ℓ			41.2			46.0			44.1	89.3	
上澄水清澄性			◎			◎			◎	◎	

3-2-3-4 UF膜分離法

次に、 MgF_2 懸濁液の濃縮法として、膜による分離を試みた。通常、微細な懸濁物を膜ろ過する場合、MFろ過（ミリポアフィルターによるろ過）が適用されるが、 MgF_2 の場合は粒子が非常に細かいため、MFろ過では膜の細孔が目詰りが懸念される。従って、 MgF_2 懸濁液をろ過するにはMFろ過よりも10～100倍程度細かい細孔を有するUF膜（限外ろ過膜）によるろ過が有利であると考えられたので、平膜によるUFろ過を予備的に行った。

分画分子量60,000のUF膜を装着した東洋ろ紙製UHP-43ろ過器を用い、フッ素濃度として 5.6 g/l （ MgF_2 としては、 9.2 g/l ）の濃度を有するpH 8.5の MgF_2 懸濁液を、ろ過圧力 2.0 kg/cm^2 、液温 20°C でUFろ過を行った。その結果、清澄なろ液が得られろ液のフッ素濃度は、 53 mg/l であった。

また、この時のろ過速度は、図-3-18に示すように実用的な、ろ過速度であることが明らかになった。

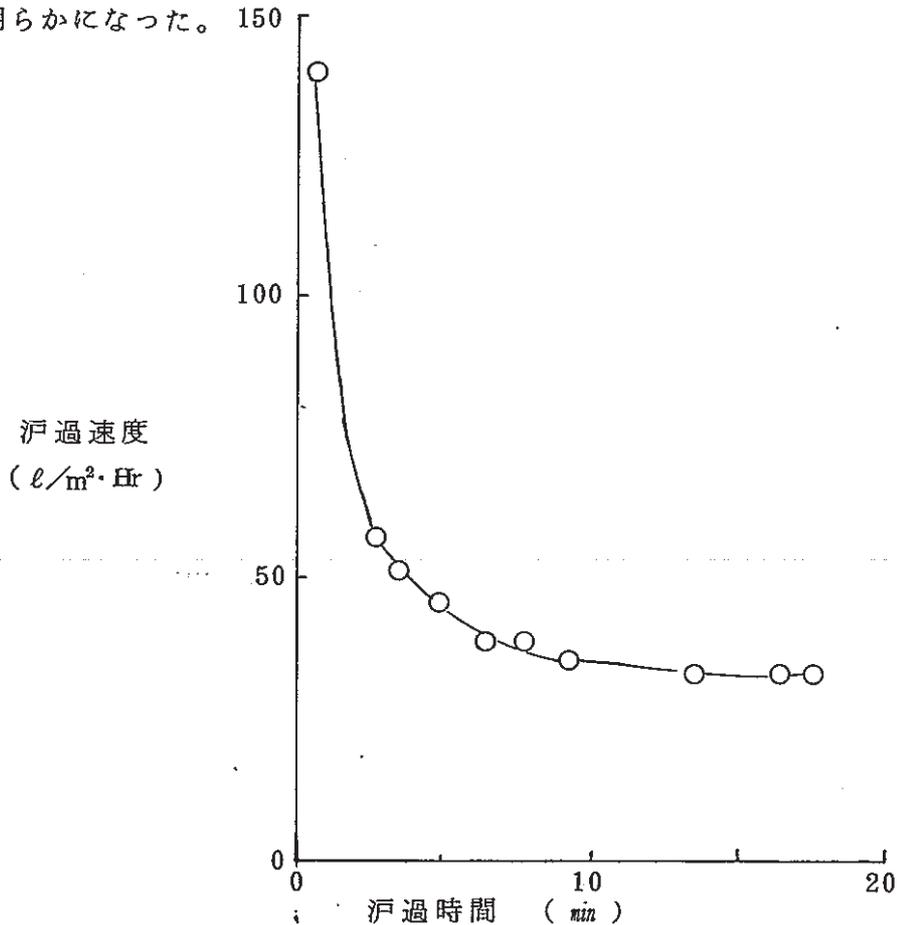


図-3-18 UF膜（平膜）による MgF_2 懸濁液のろ過

本実験の結果、UF膜ろ過法は、 MgF_2 懸濁液濃縮法として有効な方法であることが判明したので、UF膜モジュールを用い、以下、詳細な検討を行った結果について述べる。

3-2-4 UF膜によるフッ化マグネシウム懸濁液の濃縮

MgF₂懸濁液を濃縮するために、旭化成製中空糸型UFモジュール（仕様を表-3-7に示す）を用いて検討した。

表-3-7 中空糸型 UF膜モジュール（旭化成製）カタログ仕様

	品 番	
	AHL-1010	ACL-1050
UF 膜 材 質	PAN系共重合体	
外 筒 材 質	ポリカーボネイト・エポキシ樹脂	
中 空 糸 径 (mm)	外径 1.4 内径 0.8	外径 2.3 内径 1.4
中 空 糸 数 (本)	400	140
有 効 膜 面 積 (m ²)	0.2	0.1
モ ジ ュ ー ル 径 (mm)	42	42
モ ジ ュ ー ル 長 (mm)	345	345
重 量 (g)	400	400
分 画 分 子 量	50,000	13,000
清水透過速度 (l/Hr・atm)	90	15

a) モデル液による濃縮

先づ、モデルMgF₂懸濁液を用い、UF膜モジュール滷過を行った。原液液性、滷過条件、および、滷過結果を図-3-19に示す。図-3-19に示すように、滷過時間が経過するにつれて、滷過速度は減少しはじめ、約40分後にほぼ平衡となることが明らかになった。

この滷過速度の減少は、膜面上のMgF₂の濃度に起因するものと考えられる。この濃度勾配を解消するための方法として、モジュールを逆洗する方法が一般に採用されるが図-3-19に示す結果から逆洗条件としては、逆洗回数を1回/60分滷過、逆洗時間を60秒程度とする条件が適当であると考えられた。

そこで、この逆洗条件及び図-3-19に示すUF滷過条件で、滷過逆洗をくり返し行った結果を図-3-20に示す。図-3-20に示すように逆洗を行うことにより、滷過速度は元のレベルに復帰し、循環水量も殆んど変化しないことが明らかになった。

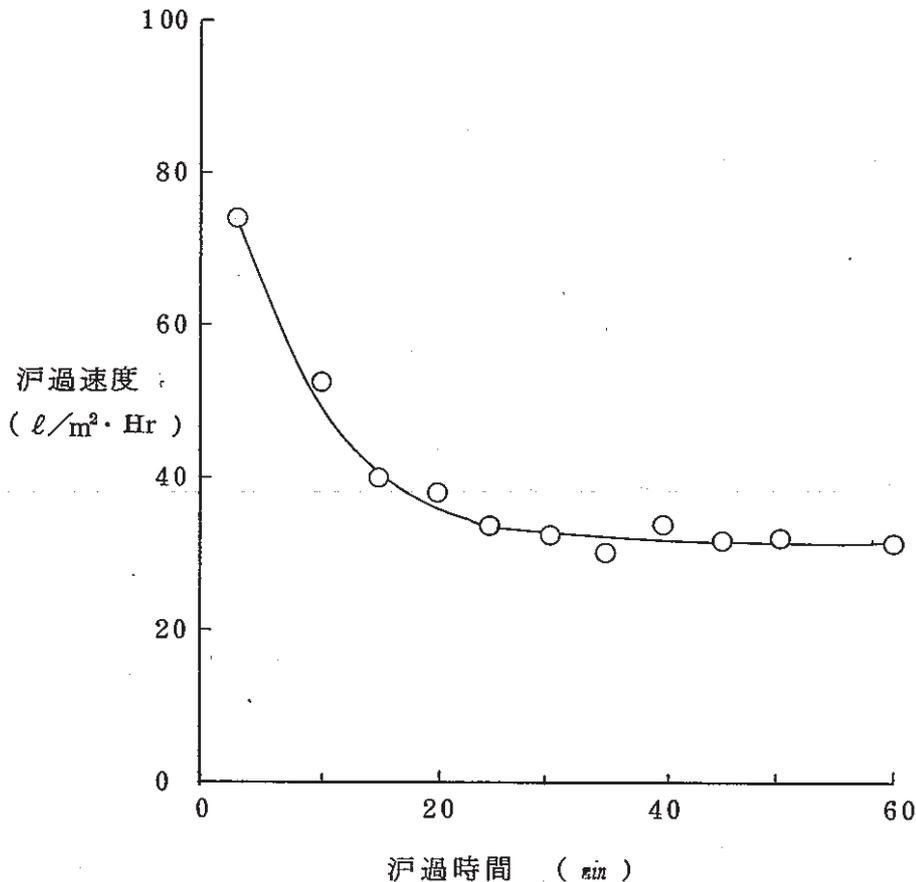


図-3-19 MgF₂懸濁液のUF滷過

UF膜モジュール ACL-1050

モデル液 MgF₂ : 4.6 g/l (Fとして2.8 g/l),
pH 6.8

平均滷過圧力 0.5 kg/cm², 循環水量 19 l/min,
液温 22°C

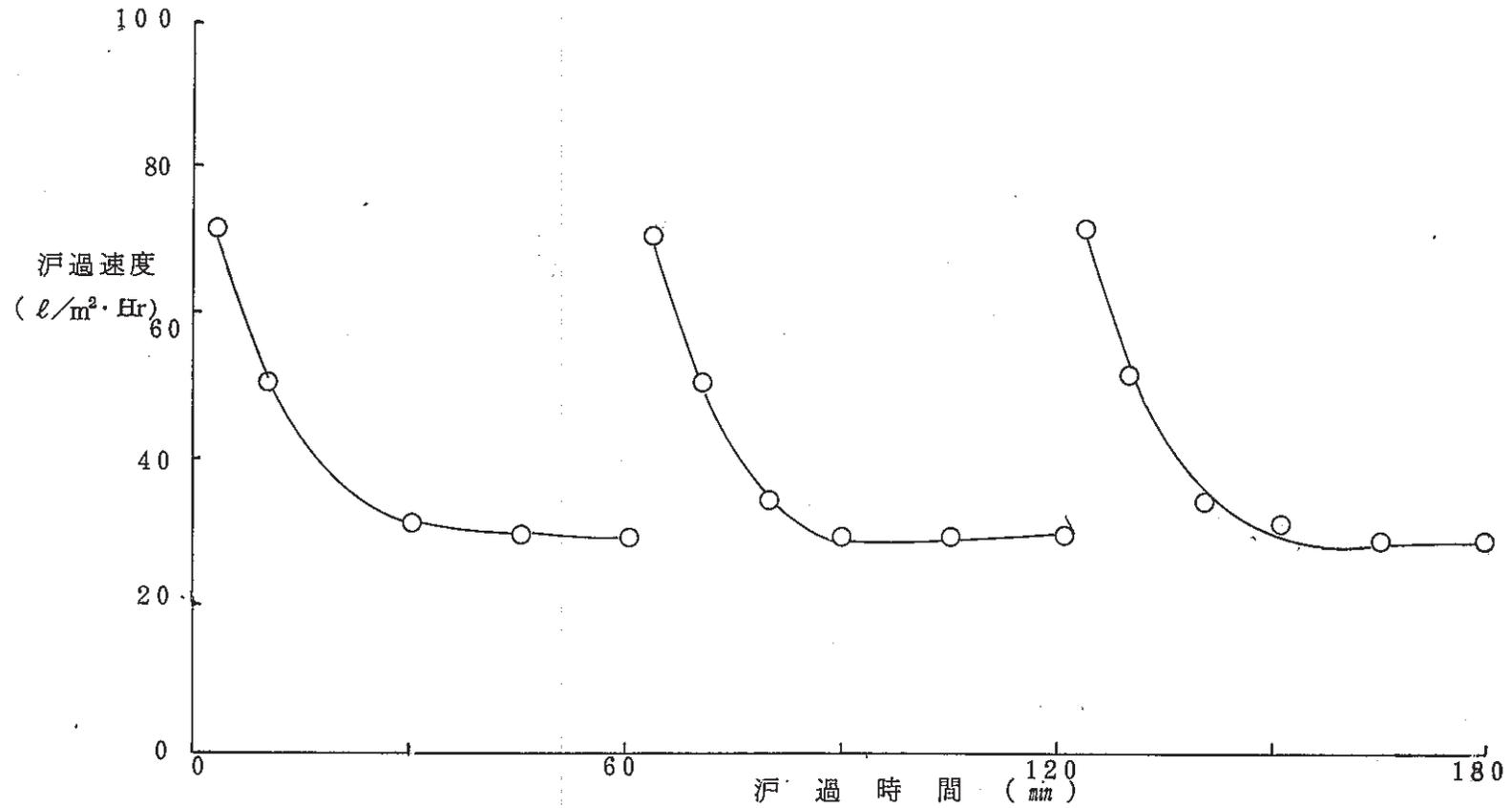


図-3-20 MgF₂ 懸濁液のくり返し滲過

UF膜モジュール ACL-1050

モデル液 MgF₂ : 4.6 g/l (Fとして2.8 g/l), pH 6.8

平均滲過圧力 0.5 kg/cm², 循環水量 19 l/min, 液温 20~22 °C

逆洗サイクル 1回/60分, 逆洗圧力 1.0~1.5 kg/cm²

逆洗時間 60秒

b) UF 滲過に影響を及ぼす要因

UF膜モジュールによるMgF₂懸濁液の滲過速度に及ぼす要因として、MgF₂濃度、モジュール1本当りの膜面積（これは、モジュール製造上、膜の分画分子量と関連する）液温、循環水量、滲過圧力等が考えられる。これらの要因についてのモデル液で検討を行った。結果を図-3-21~24に示す。

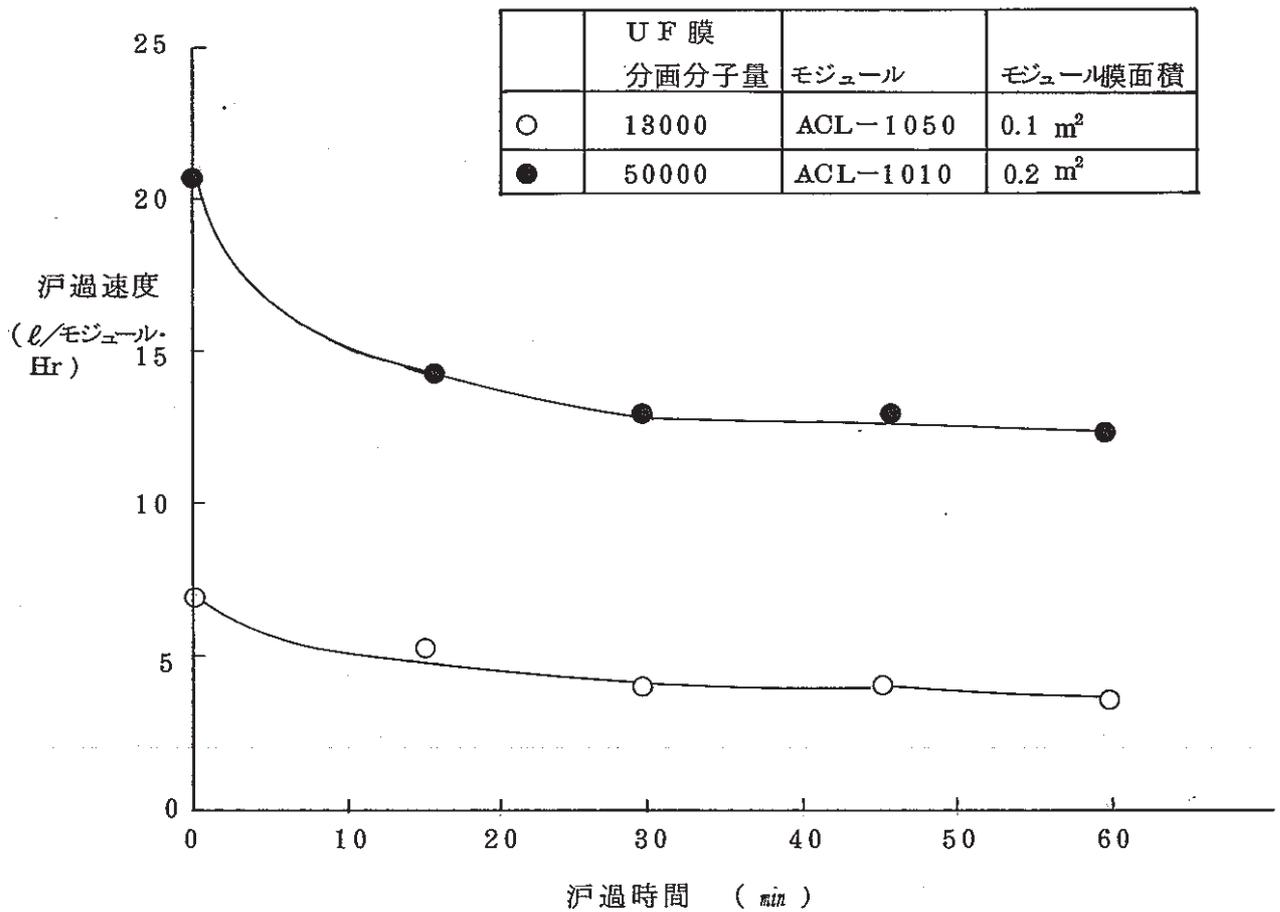


図-3-21 UF膜分画分子量の滲過速度に及ぼす影響

MgF₂懸濁液 17.0 g/l (Fとして10.4 g/l)
 滲過条件 循環水量 19 l/min 液温 17 °C
 平均滲過圧力 1.0 kg/cm²

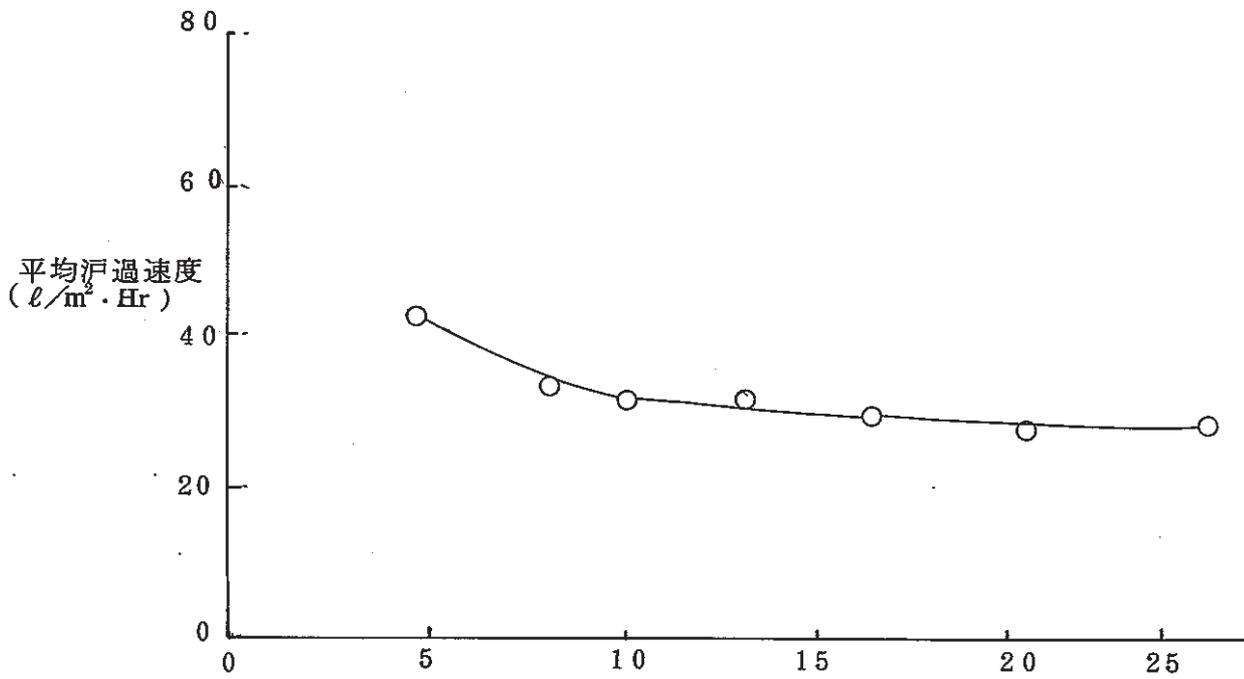


図-3-22 滲過速度に及ぼす原液MgF₂濃度の影響

MgF₂ 懸濁液 pH 6.5 ~ 7

UF膜モジュール ACL-1050

滲過条件 循環水量 12 l/min

滲過圧力 0.6 kg/cm²

液温 20 °C

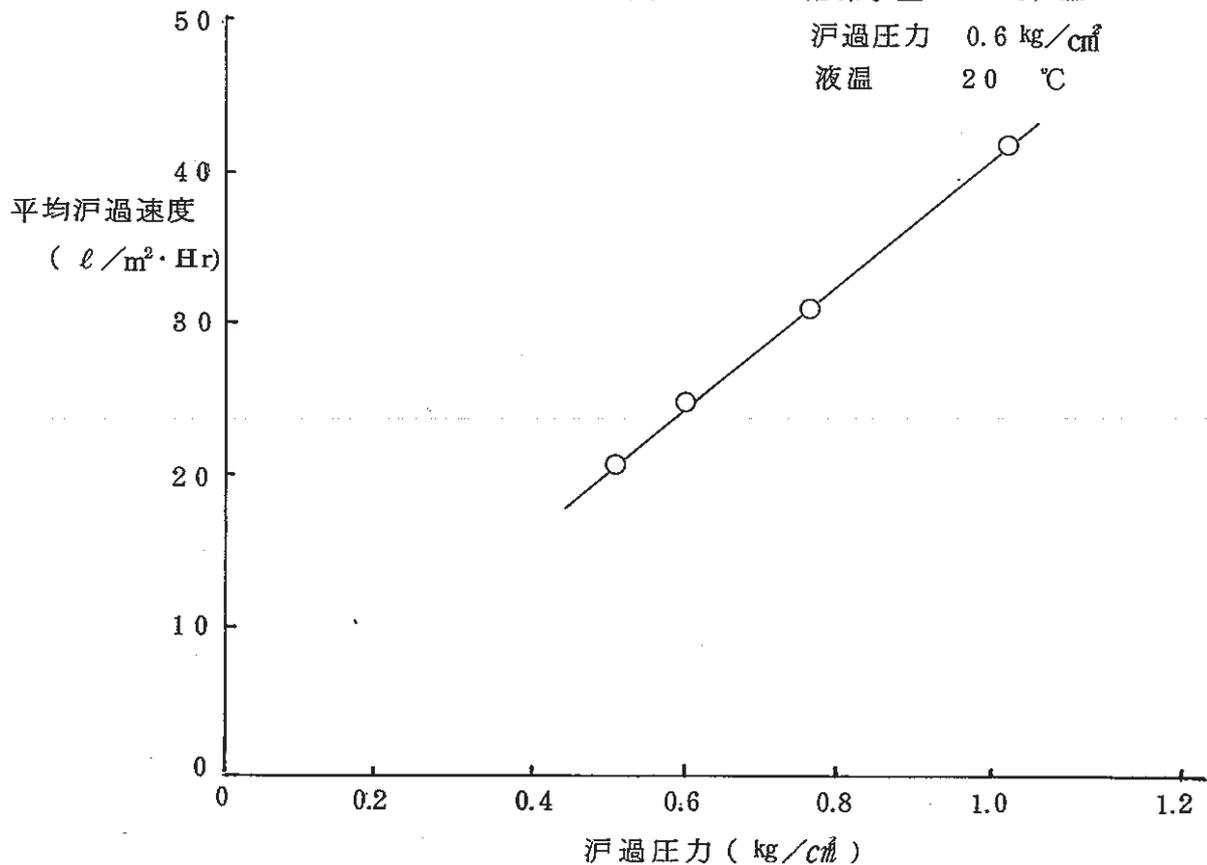


図-3-23 滲過速度に及ぼす滲過圧力の影響

MgF₂ 懸濁液 MgF₂ 濃度 17.0 g/l

UF膜モジュール ACL-1050

滲過条件 循環水量 12 ~ 13 l/min

液温 17 °C

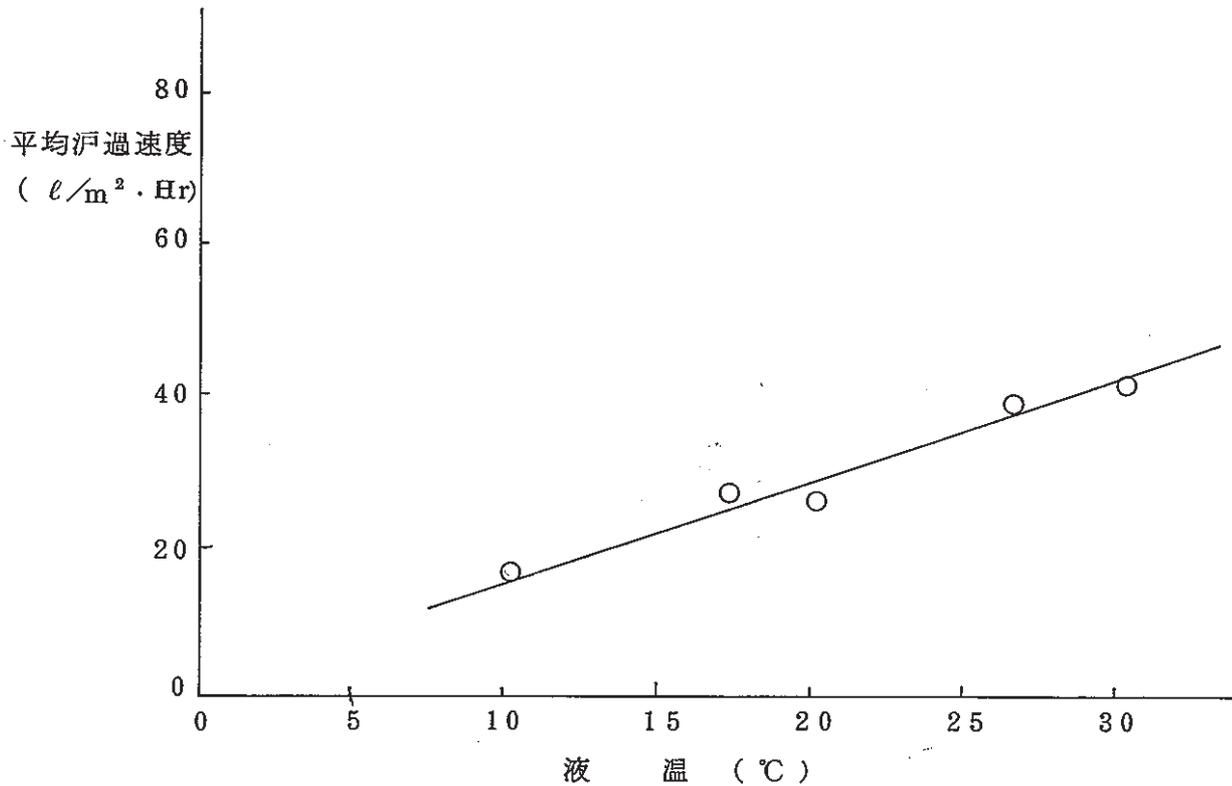


図-3-24 滲過速度に及ぼす液温の影響

MgF ₂ 懸濁液	MgF ₂ 濃度 17.0 g/l	pH 6.8
UF膜モジュール	ACL-1050	
滲過条件	循環水量 12~13 l/min	
	滲過圧力 0.6 kg/cm ²	

図-3-21~24に示すように、滲過速度に影響を及ぼす最も大きな要因としては分画分子量及び滲過圧であり、また、モジュールの分画分子量は、漏洩フッ素濃度に殆んど影響を及ぼさないことが明らかになった。従って、実装置の場合は、大きな分画分子量を有する(このようなモジュールは、必然的に膜面積が大きくなる。)モジュールを用い、1.0 kg/cm²の滲過圧で運転することが、流量を大きくするために重要であると考えられた。

c) 実液を用いたフッ化マグネシウム懸濁液の濃縮

次にフッ化沈殿オーバーフロー液からウランを除去して得られる廃液（以下、PU廃液と略す）を用いて MgF_2 懸濁液を調製し、UF膜透過による濃縮を行った。用いた廃液の組成を表-3-8に示す。この廃液を用いた MgF_2 懸濁液濃縮のUF透過条件及び濃縮結果を図-3-25に示す。

表-3-8 PU廃液の液性

F (mg/l)	U (mg/l)	Cl (mg/l)	SO ₄ (g/l)
1500	10以下	72.2	36.9

59.11.14. サンプルング (V-902)

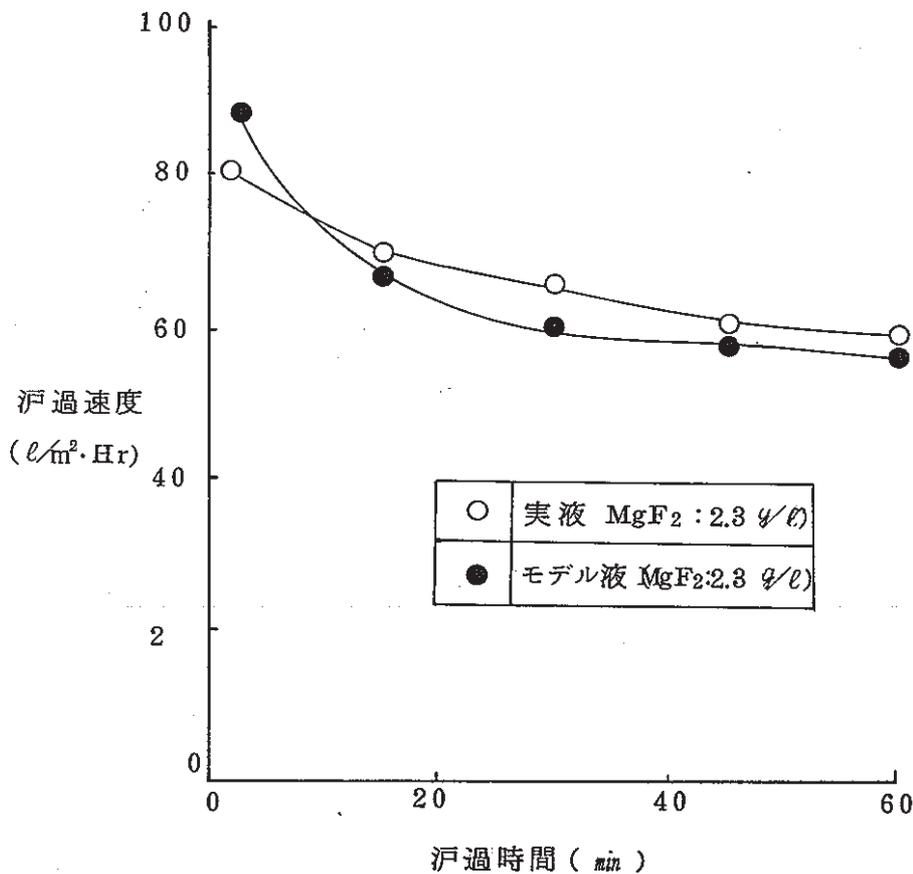


図-3-25 MgF_2 濃縮液のバッチ濃縮

UF膜モジュール ACL-1050

平均透過圧力 1.0 kg/cm²

循環水量 13 l/min, 液温 15℃

図-3-25に示すように、実液の場合も、モデル液と同様に濃縮は効率良く行なわれ、また、UF膜透過液のフッ素濃度もモデル液と同様に100 mg/l以下に低減することが明らかになった。

d) 耐久性試験

UF膜により微粒子の懸濁液を行う場合は、長期間の運転により生ずる膜の目詰りや汚染による滲過速度低下の懸念がある。そこでMgF₂濃縮の場合にもこの点を明確にするために、実液より調整したMgF₂懸濁液を用い、約一ヶ月の滲過実験を行った。

実験は、最も過酷な条件である高濃度MgF₂懸濁液の定濃度処理（滲過液を原水槽に戻し、滲過前のMgF₂濃度を一定とする処理）で行った。滲過条件及び実験結果を図-3-26に示す。図-3-26に示すように、約一ヶ月のランニングで滲過速度の低下は殆んど認められなかった。

以上の実験結果より、UF膜滲過により、MgF₂懸濁液の濃縮は、基本的に可能であり、本法は、実用規模に於ても充分適用可能であろうと考えられた。

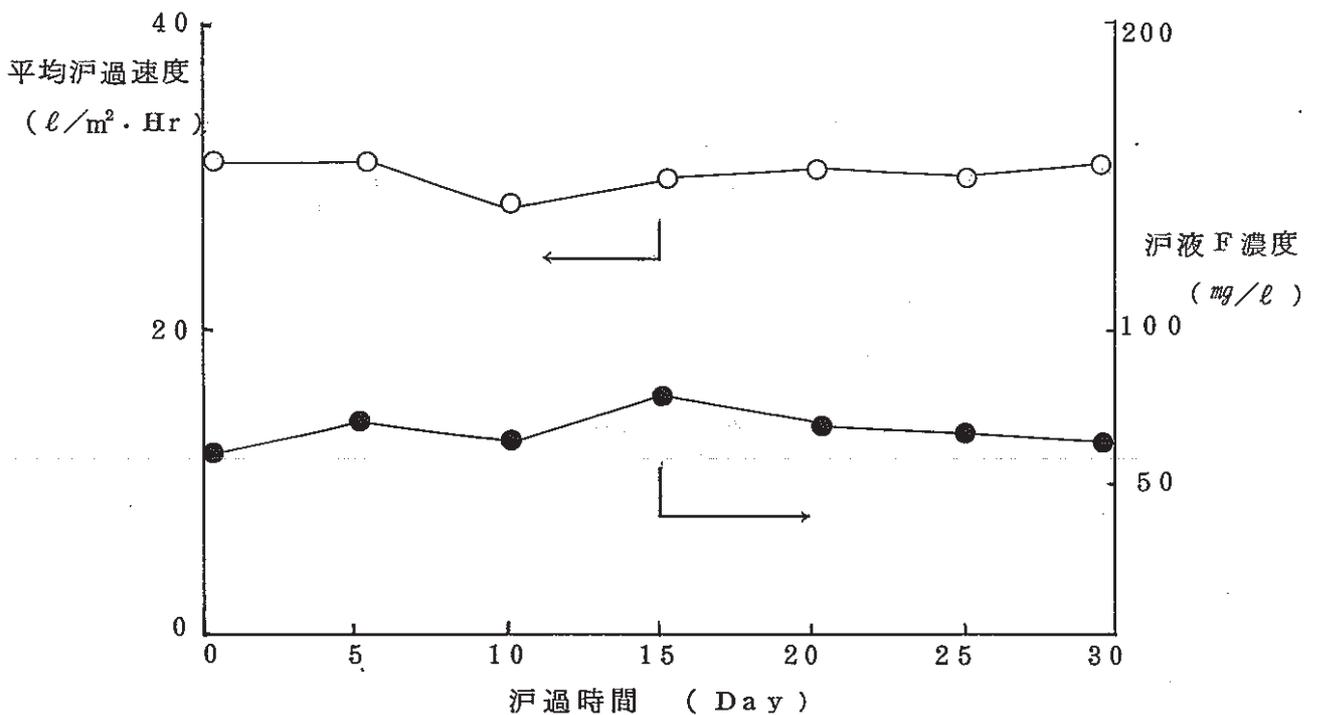


図-3-26 連続UF滲過に於ける滲過速度，滲液フッ素濃度の変化

MgF₂懸濁液 MgF₂ 4.6 g/l pH 7.1

UF膜モジュール ACL-1050

滲過条件 循環水量 12 l/min, 液温 18~19℃

平均滲過圧力 0.5 kg/cm²

逆洗サイクル 1回/60分, 逆洗時間 60秒

逆洗圧力 1.0~1.5 kg/cm²

3-2-5 フッ化マグネシウムスラリーの固液分離

UF膜分離により濃度の上昇したMgF₂スラリー（スラリー濃度として20～24g/l程度）は、さらに濃縮してケーキ化する必要がある。そこで、このMgF₂スラリーをフィルタープレスで脱水する方法について検討を行った。

石垣機工製ISD型フィルタープレス（膜面積0.01m²）を用いて、UF膜による濃縮後種々の液性に調整したMgF₂スラリーのフィルタープレス滲過を行った。

スラリー液の液性及びフィルタープレス滲過結果を表-3-9に示す。表-3-9に示すように、全体的に滲過速度は遅いがスラリー液をpH13以上に調整すれば、滲過速度は若干速くなり、圧搾可能な含水MgF₂ケーキを採取できることが明らかになった。

表-3-9 フィルタープレスによるMgF₂スラリーの滲過

原液 MgF₂ 24g/l (UF滲過濃縮液)
 液温 11℃ 滲布 P-1299C (0.01m²)
 圧入 5kg/cm² 圧搾 15kg/cm²

	NaOH 添加量 (g/l)	pH	圧入			圧搾		ケーキ 水分率 (wt%)	
			時間 (分)	濁液 (l/hm ²)	清澄液 (l/hm ²)	時間 (分)	滲液 (l/hm ²)		
1	—	6.8	180	69	2.9	—	—	—	圧搾不可能
2	0.25	9.0	240	34	5.5	120	5.5	—	ケーキ固ま らず
3	2.0	10.2	240	25	6.6	120	3.1	43.2	
4	5.0	11.2	360	29	8.0	60	7.5	25.6	

3-2-6 蒸留によるフッ酸の回収

フィルタープレス後後の MgF_2 ケーキに濃硫酸を加えて得られる粘調な MgF_2 硫酸水溶液から、フッ酸を蒸留により回収する方法について実験を行った。

フッ酸の蒸留は、ボーレンダー（西独）社製テフロン蒸留装置を用い、 MgF_2 の硫酸水溶液を常圧蒸留して得られる回収フッ酸溶液のフッ酸濃度に影響を及ぼす要因について検討した。

まず、 MgF_2 に対して当量比で 1.5 倍量の硫酸を添加して得られる溶液の蒸留を行い MgF_2 濃度の凝縮液フッ酸濃度に及ぼす影響を測定した。結果を図-3-27 に示す。図-3-27 に示すように、 H_2SO_4 添加量が当量比 1.5 倍では、回収フッ酸濃度は 1.5% 程度であり、濃度の低いフッ酸しか回収できず、また、フッ酸の回収率も低いことが明らかになった。

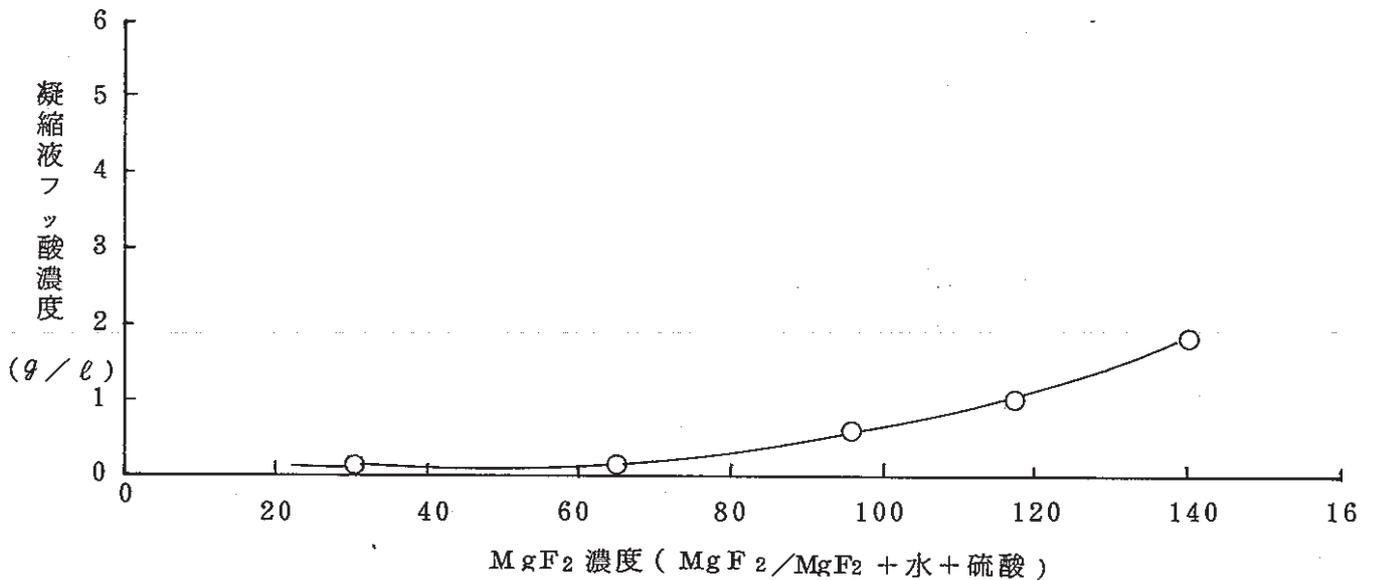


図-3-27 MgF_2 濃度の凝縮液フッ酸濃度に及ぼす影響
硫酸添加量 H_2SO_4 / MgF_2 当量比 1.5
蒸留温度 100 ~ 110 °C

そこで、 MgF_2 濃度を 4% とし、この条件で、硫酸添加当量比の凝縮液フッ酸濃度に及ぼす影響を測定した。

結果を図-3-28 に示す。図-3-28 に示すように、硫酸を MgF_2 に対して当量比で 9 倍以上添加すれば、10% 以上のフッ酸水溶液を回収できることが明らかになった。また、この条件では、フッ酸の回収率は 85% 程度となり、フッ酸の蒸留回収は、基本的に可能であると考えられた。

ただ、この条件では、蒸留の際大量の硫酸が系内にもちこまれることになるので、経済的にフッ酸を回収するには、この硫酸を回収して再使用しなければならず、そのために反応により生じる硫酸マグネシウムと硫酸とを晶析分離で回収する必要があると考えられた。

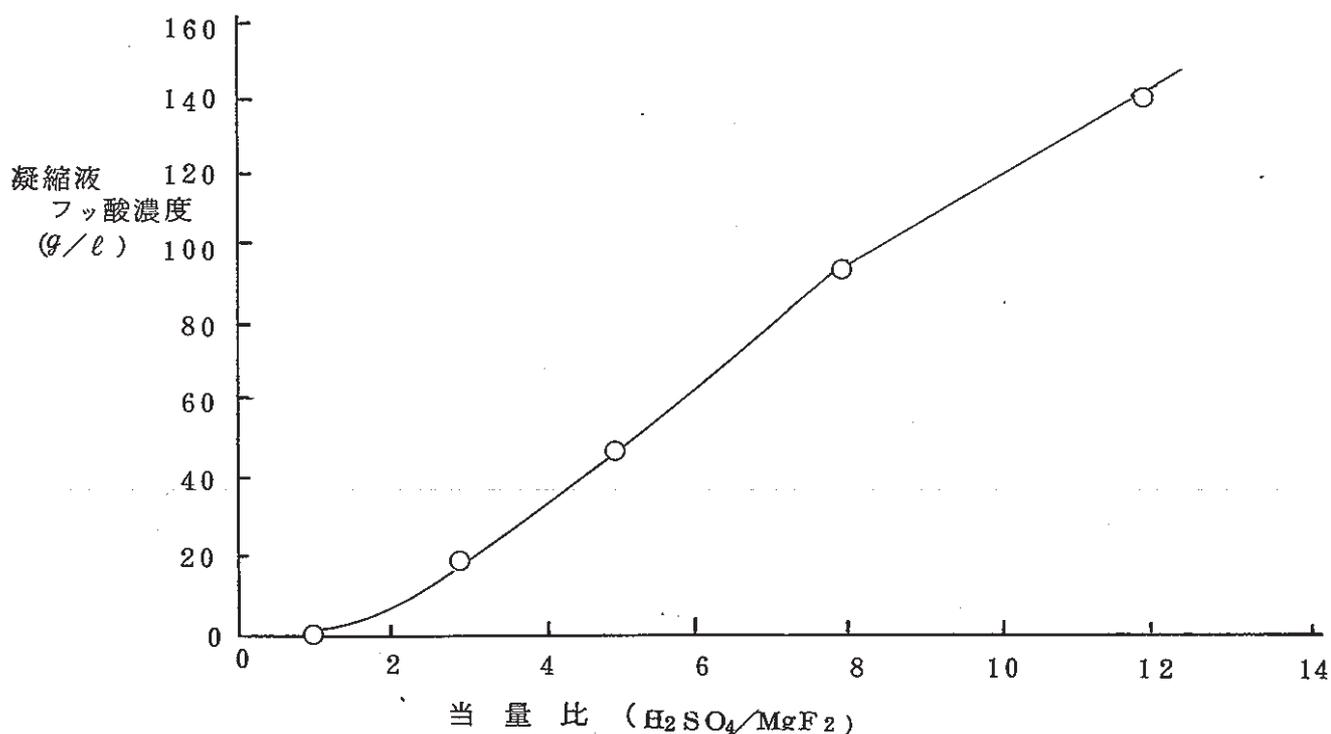


図-3-28 硫酸添加当量比の凝縮液フッ酸濃度に及ぼす影響

MgF_2 濃度 40 g/l
蒸留温度 110~120℃

3-2-7 沈殿法によるフッ酸の分離・回収 総括

前項までの実験結果より、ウラン製錬廃液中のフッ酸は

- ① 廃液中へのマグネシウムイオンの添加 (MgF_2 懸濁液: MgF_2 濃度 2~4 g/l)
- ② MgF_2 懸濁液の UF 膜濾過による濃縮 (MgF_2 スラリー: MgF_2 濃度 20~24 g/l)
- ③ MgF_2 スラリーのフィルタープレス濾過による脱水 (MgF_2 ケーキ, 水分率 40%)
- ④ MgF_2 ケーキの硫酸溶解
- ⑤ MgF_2 硫酸水溶液の蒸留によるフッ酸の回収

の 5 工程により、10%程度のフッ酸水溶液として、技術的に回収可能なことが判明したが、本プロセスの経済性については、種々問題点が確認された。

すなわち、問題点としては、①フィルタープレス濾過において、濾過速度が極めて遅いため、実スケールの場合、多大な濾過面積 (廃液量 50 m³/日として、濾過面積約 30 m²) を必要とすること、② MgF_2 ケーキを溶解してフッ酸を回収するための硫酸が大量に必要なこと、③ 従って、その硫酸を回収する必要があること、④ そのために、硫酸マグネシウムと硫酸を分離するための晶析装置が必要になること、⑤ MgF_2 ケーキ及び MgSO_4 結晶ケーキを払い出し、搬送するための比較的大きな装置 (固形分として合計約 1 ton/日) が必要となることが明らかになった。

3-3 吸着法によるフッ酸の分離・回収

沈殿法によるフッ酸の回収プロセスでは、廃液中のフッ酸を MgF_2 として沈殿させるところで、フッ素イオンと共存陰イオン（硫酸イオン、塩素イオン）との分離が達成されるが、この分離を行うもう一つの手段として、フッ素イオンに対し、選択的な吸着能を有するキレート樹脂（UR-3700）の適用が考えられる。

以下、本法に関し、詳細な検討を行った結果について述べる。

3-3-1 廃液中のフッ素イオンの吸着と脱離

3-1-4) 項で述べたウラン回収後のPC液をpH調整した液（液性を表-3-14に示す。以下、この液をPCU液と略す）について、PCU-3700を用いた吸着実験を行った。フッ素吸着に及ぼすpH及び通液速度の影響を図-3-29に示す。

図-3-29に示すように、UR-3700は、PCU液中のフッ素を効率良く吸着することが明らかになり、pH 3 通液速度SV 1の条件でフッ素濃度 10 mg/l のBTCは約 8.3 g/l-R となった。

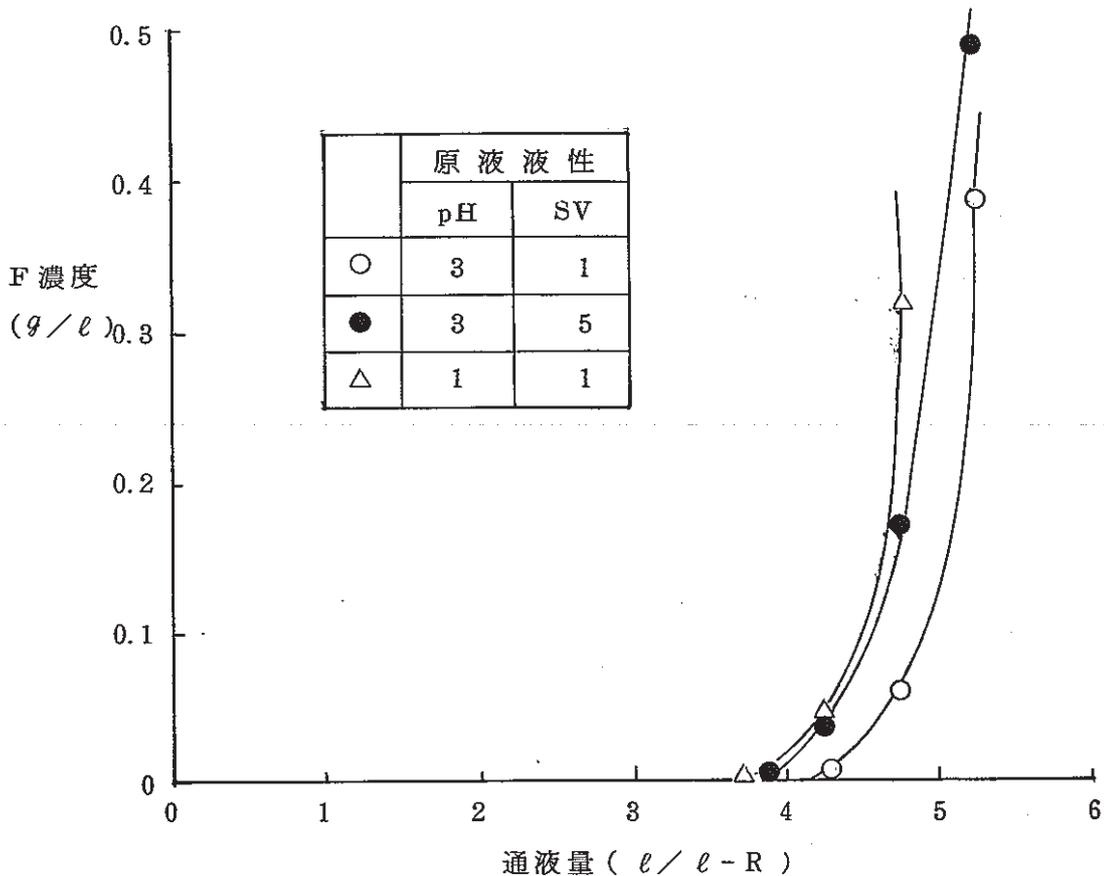


図-3-29 フッ素吸着に及ぼすpH及び通液速度の影響
UR-3700 20 ml (樹脂高 23 cm)

表-3-10 PCU 液の液性

	U (mg/l)	F (mg/l)	SO ₄ (g/l)
PCU 液	10 以下	1840	36
PC 液	1540	1840	38

次に、このフッ素イオンを吸着した UR-3700 カラムに、苛性ソーダ水溶液を通液し、フッ素イオンの脱離を行った。脱離条件及び脱離曲線を図-3-30 に示す。図-3-30 に示すように、5 N-NaOH を脱離剤として使用した場合は、全体の水量が低減し、プロセス的に有利であると考えられた。

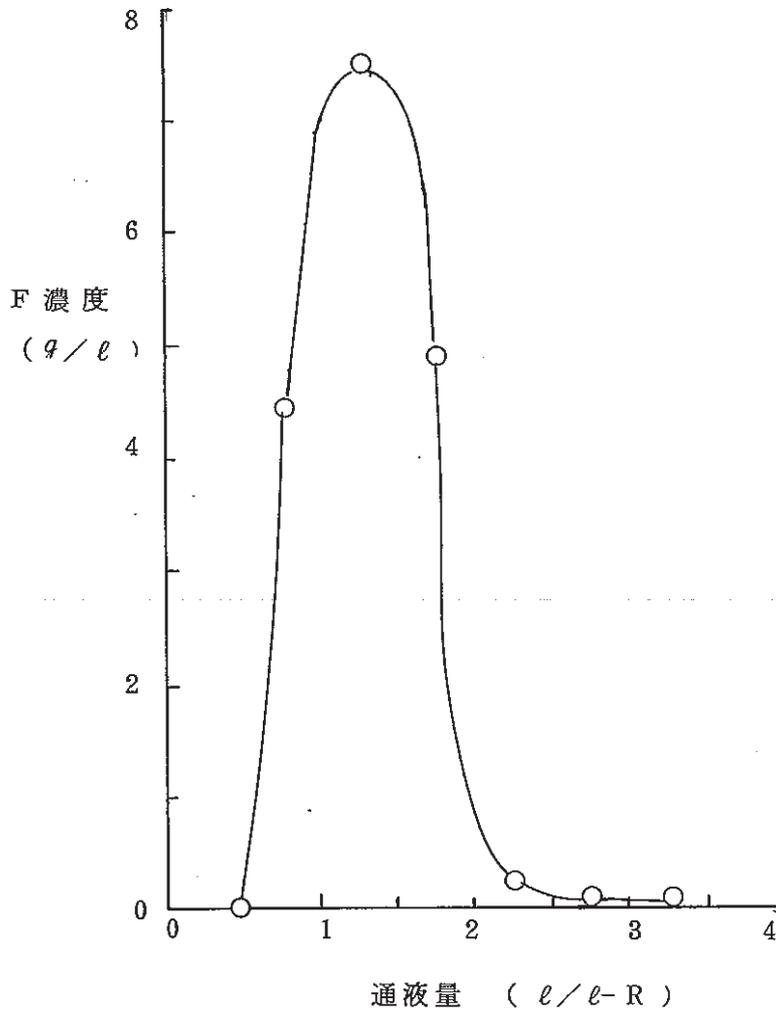


図-3-30 UR-3700 からのフッ素の脱離

樹脂 20 ml, 樹脂高 23 cm (F 吸着量 9.2 g/l-R)
 脱離剤 5 N NaOH 0.5 l/l-R
 脱離法 脱離剤添加攪拌後水押し
 通液速度 SV2

3-3-2 弱酸性イオン交換樹脂による液性変換

3-3-1) 項で述べたように、UR-3700 からの脱離液は、アルカリ性の溶液となるので、この液からフッ酸を回収するためのプロセスとして図-3-31 に示すようなフローを設定し実験を行った。

図-3-31のフローに従い、UR-3700 脱離液を弱酸性イオン交換樹脂（以下、WC樹脂と略す）カラムに通液した。結果を図-3-32 に示す。図-3-32 に示すように、フッ素濃度 3.75 g/l 、NaOH濃度 6 g/l のUR-3700 脱離液をWC樹脂に通液速度 SV 4、通液量 20 l/l-R 程度通液することにより pH 4~6 のフッ化ナトリウム (NaF) 溶液の得られることが明らかになった。

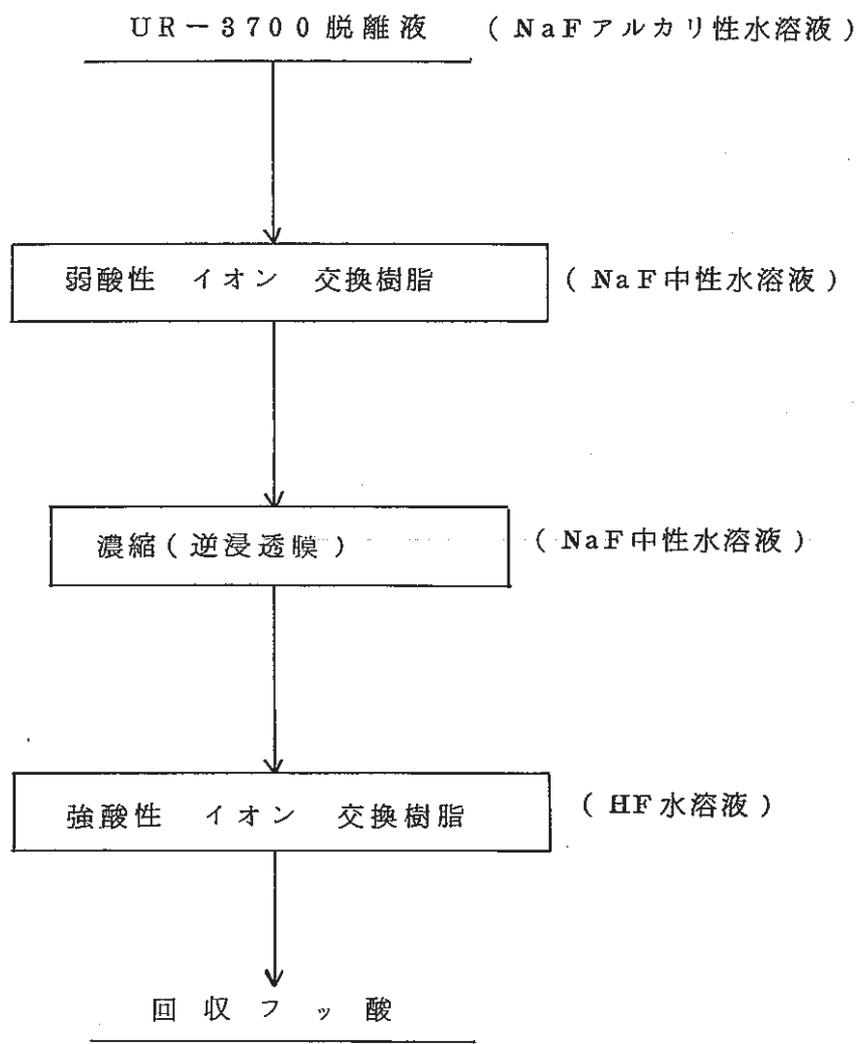


図-3-31 UR-3700 脱離液からのフッ酸回フロー

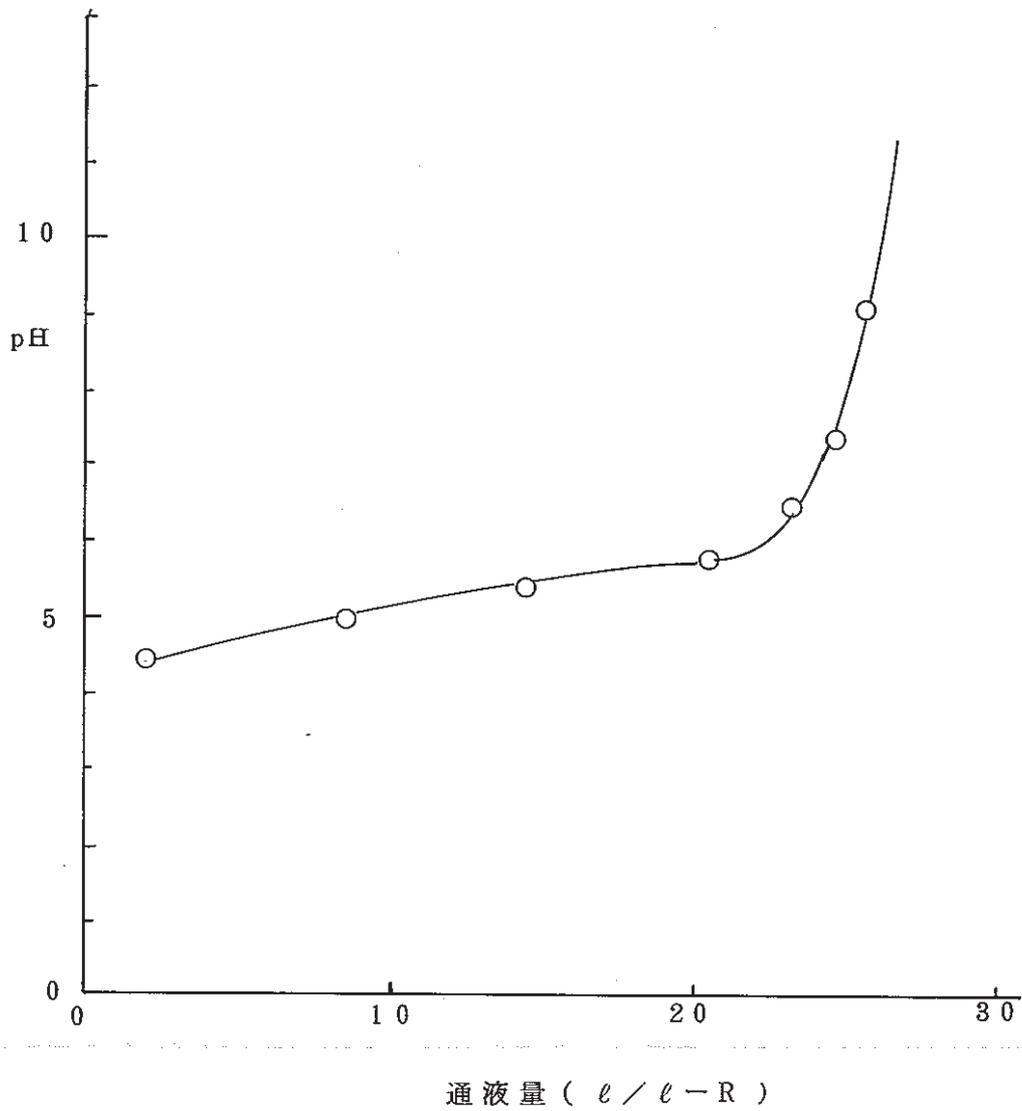


図-3-32 UR-3700 脱離液の液性変換

樹脂ダイヤイオン WK-20 15 ml (樹脂高 18 cm)

原液 F : 3.75 g/ℓ, NaOH : 6 g/ℓ

通液速度 SV 4

3-3-3 逆浸透膜（RO膜）によるフッ化ナトリウム溶液の濃縮

フッ素イオン濃度として2～4 g/l程度の濃度を有するWC樹脂通過NaF液を、RO膜を用いて10～20 g/l程度のフッ素イオン濃度の水溶液に濃縮する際、RO膜の透過速度及び排除率に影響を及ぼす種々の要因について、東レ製スパイラル型エレメントSC-3100D（カタログ仕様を表-3-11に示す）を用いて検討を行った。（参考資料として、ROの原理及び東レ製RO膜の特長を次頁に示す。）

表-3-11 RO膜エレメントSC3100D（東レ製）カタログ仕様

エレメント	スパイラル型
RO膜材質	酢酸セルロース
塩排除率(%) [※]	97
透過速度(m ³ /日) [※]	4.4
直径(mm)	101
全長(mm)	1016
重量(kg)	6

※ 測定条件

NaCl濃度 1500 mg/l

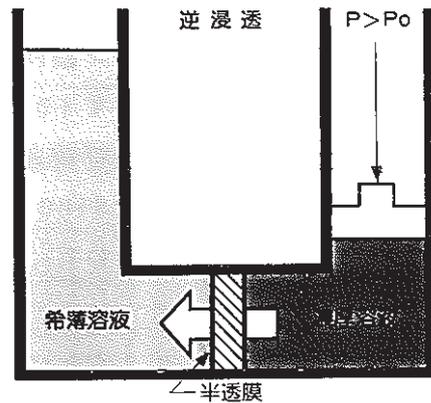
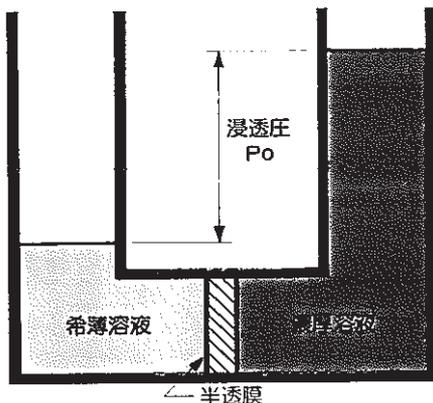
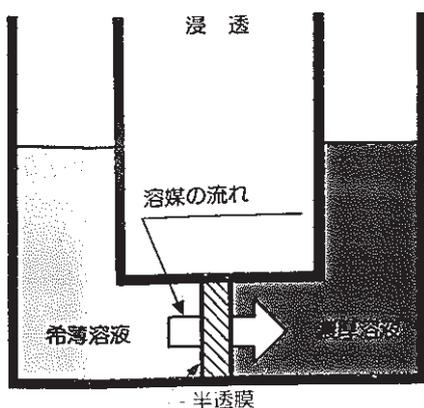
運転圧力 30 kg/cm²

液温 25 ℃

塩排除率(%) $\frac{\text{原液塩濃度} - \text{通過液塩濃度}}{\text{原液塩濃度}} \times 100$

透過速度(m³/日) エレメント1本当りの造水量

逆浸透の原理



半透膜で仕切られた槽の一方に希薄溶液を、また他方に濃厚溶液を入れたとき、両溶液が平衡に達しようと希薄溶液側の溶媒が、濃厚溶液側に移動する現象を「浸透」と呼びます。

浸透が平衡に達したとき、両液間に生じる圧力差を「浸透圧」と呼びます。

一方、濃厚溶液側に浸透圧より大きい圧力をかけると、浸透現象とは逆に溶媒が濃厚溶液側から希薄溶液側に移動します。この現象を「逆浸透」(Reverse Osmosis:略してR.O.)と呼びます。

逆浸透法の特長

1. 溶解塩類が分離できます。

溶解塩類のほかにも有機物、バクテリア、コロイドなども除去されますから、純度の高い水が得られます。

2. 省エネルギー型分離方法です。

相変化を伴わない物理操作であるため、エネルギー消費が少なく、いわゆる省エネルギー型分離方法です。

3. 濃縮方法として利用することができます。

常温で操作できますから、処理する製品の品質が変わりません。とくに、食品工業では大きなメリットです。また溶液中に溶解している有用物の回収も可能です。

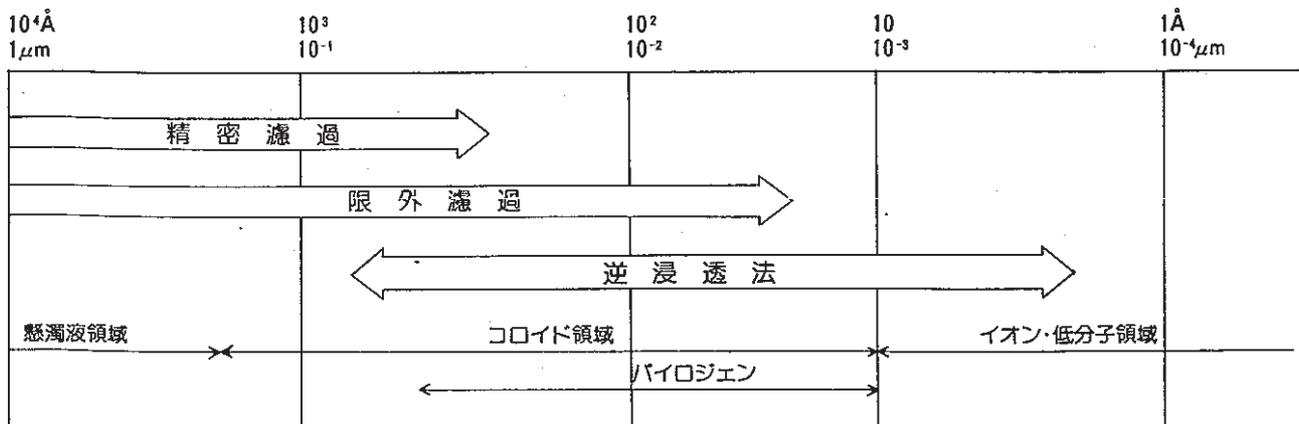
4. 装置がコンパクトです。

容積効率のよいモジュールを立体的に構成することができ、設置面積は小さくて済みます。

5. 運転管理が容易です。

逆浸透法のプロセスが簡単のため故障の発生が少なく、運転管理が容易、保守にもほとんど人手がかからない省力化技術です。

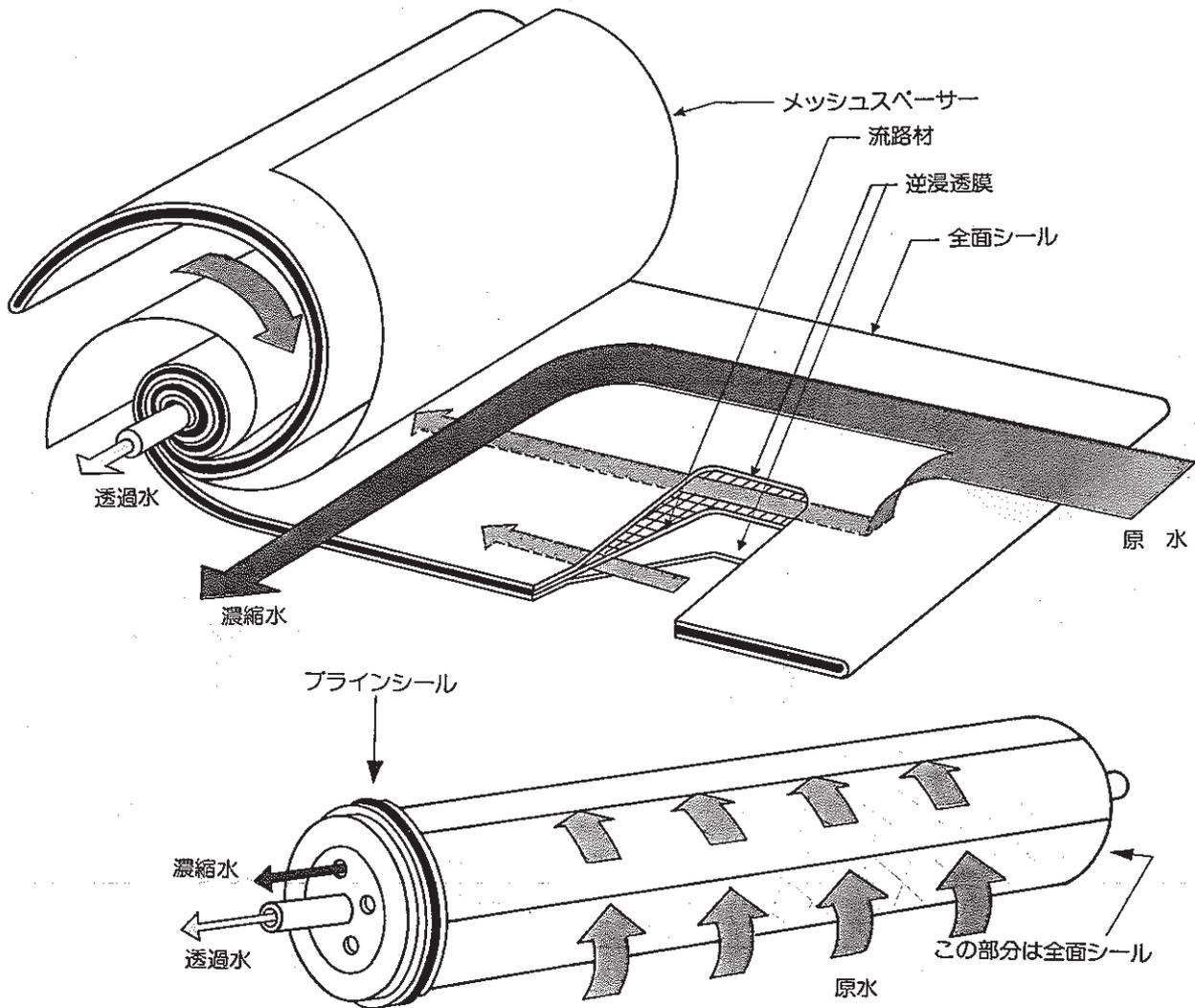
● 微分子分離法



東レ逆浸透モジュールの特長

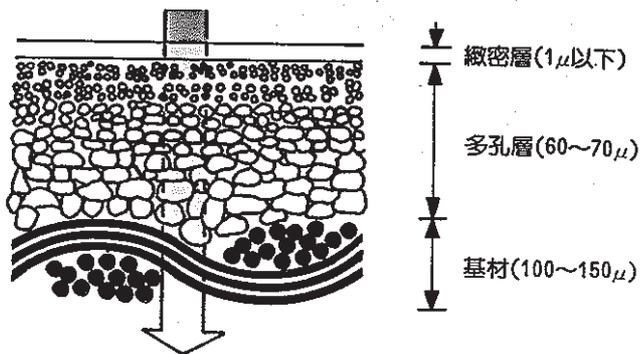
1

東レ逆浸透モジュールは図のように従来のスパイラルと比べ供給水の流れ方に特長がある独自のスパイラルモジュールです。



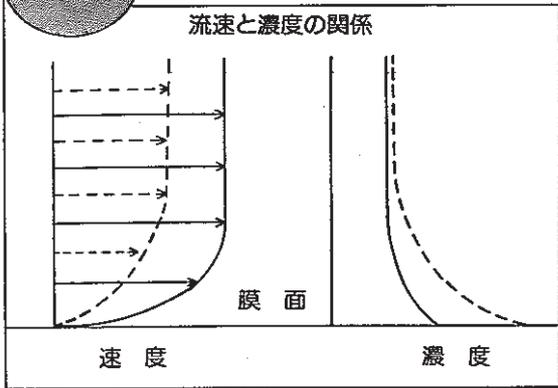
2

安定した性能を示すことが実証されている非対称酢酸セルローズ膜です。(SCシリーズ) 図のように基材の上に直接製膜した基材膜です。



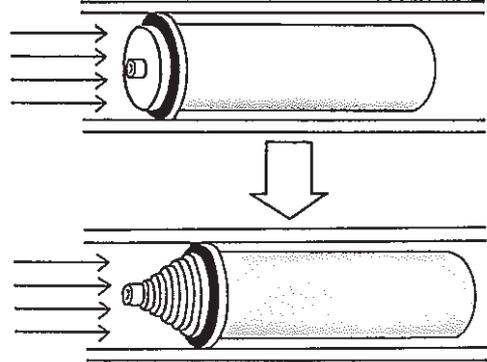
3

膜面流速が均一なので濃度分極が小さく高回収率設計が容易です。



4

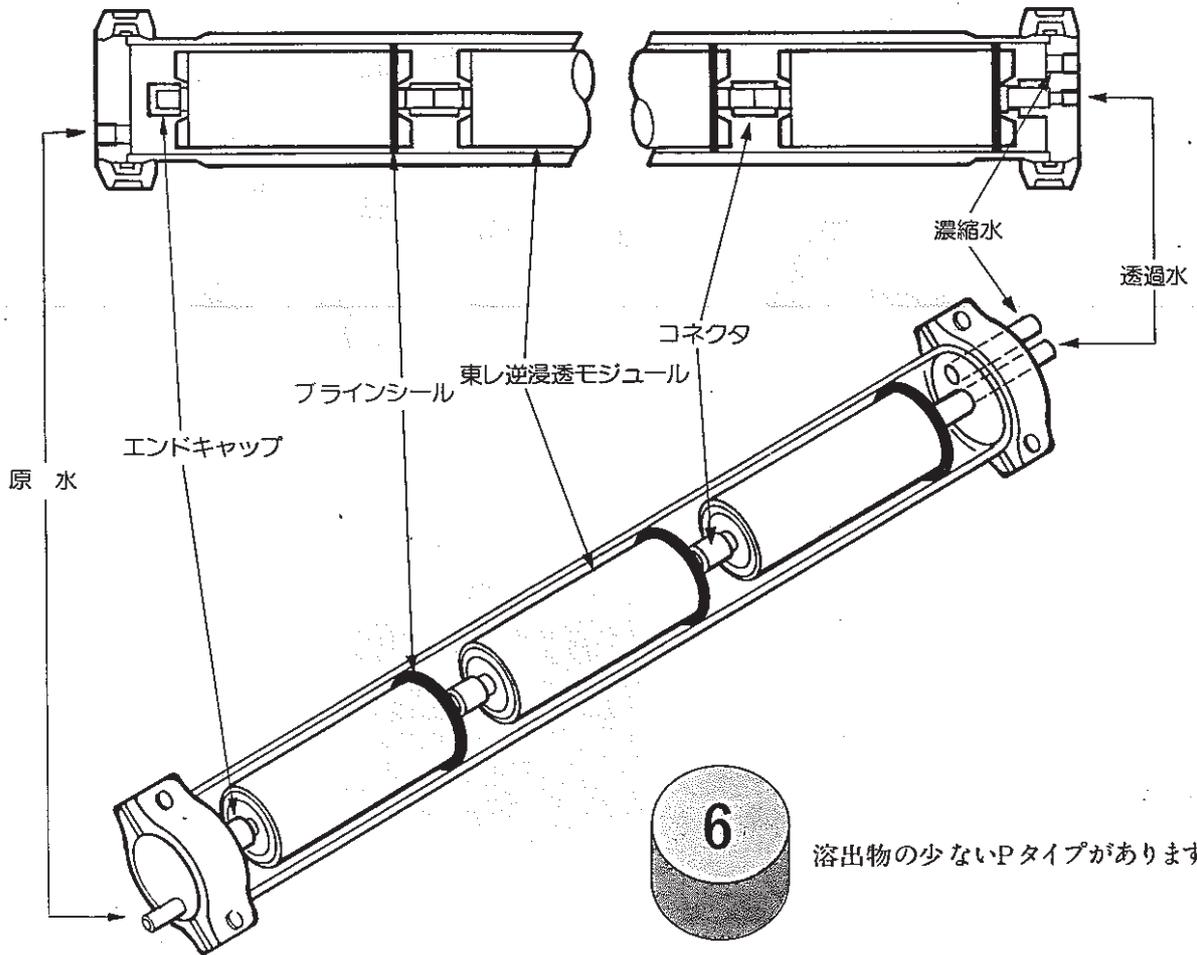
モジュールの面端が固定された堅固な構造になっているのでテレスコープ変形の心配がなくかなりの圧損に耐えられます。接着部が堅固であり、リークが少ないため細菌除去、パイロジェン除去性能にすぐれています。



(従来のスパイラルモジュール)

5

モジュールの外周部と圧力容器間の滞留部分がなく、その部分での細菌繁殖、スライム発生によるトラブルがありません。



6

溶出物の少ないPタイプがあります。

a) pH の影響

膜エレメント操作条件を一定として、NaF含有原液のpHを4.5～7.5としたときの、透過速度及び排除率を図-3-33、図-8-84に示す。

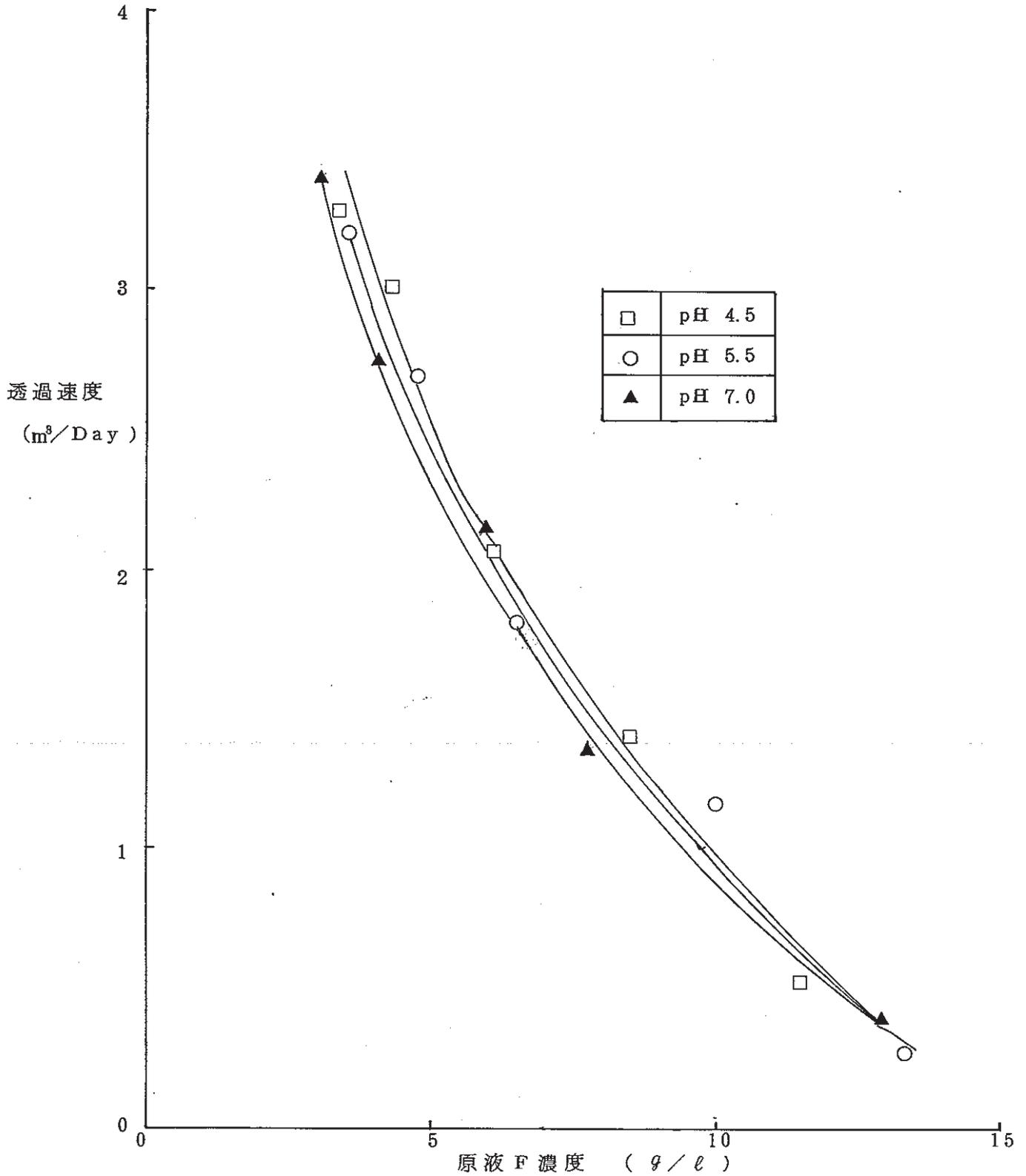


図-3-33 透過速度に及ぼす pH の影響

運転条件 圧力 30 kg/cm² , 循環液量 12 l/min , 液量 30℃

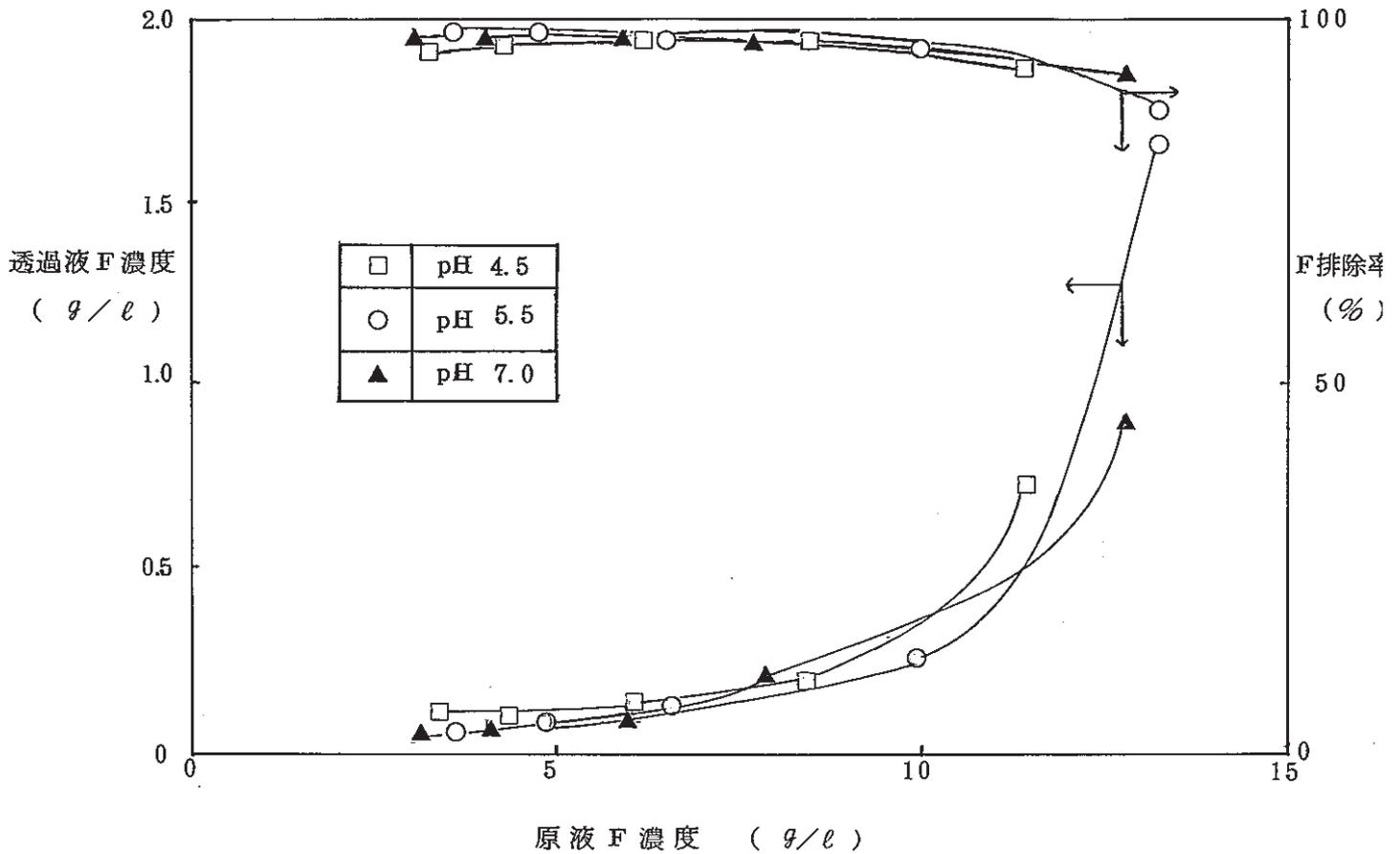


図-3-34 排除率に及ぼす pH の影響

運転条件 圧力 30 kg/cm² , 循環液量 12 l/min , 液温 30 °C

図-3-33, 34 に示すように, pH 4.5 ~ 7.5 の間では, 透過速度, 排除率とも pH の影響は, 殆んど認められなかったが, いずれの場合も, 原液フッ素濃度が上昇するに従って 透過速度及び排除率の低下が認められた。

この透過速度の原液 NaF 濃度依存性は, NaF の水に対する溶解度が比較的低いためと考えられる。

b) NaF と KF の 比較

水に対する溶解度の高いKFとNaFとの比較を行った。原液のpHを各々5.5とした時の透過速度及び排除率を図-3-35, 36に示す。図-3-35, 36に示すように、KFの場合は、透過速度、排除率とも改善されることが明らかになった。

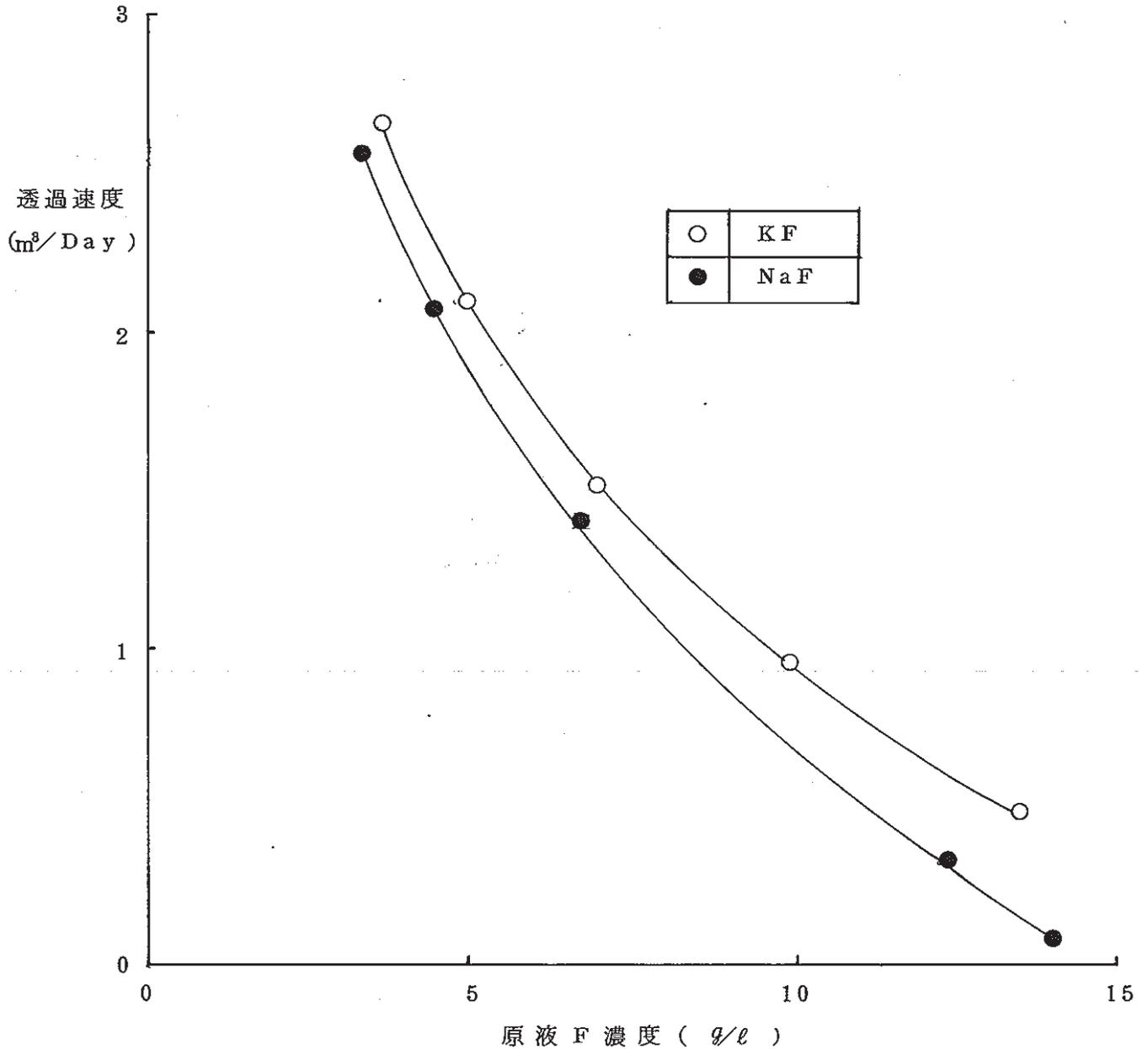


図-3-35 NaFとKFの比較 (透過速度)

運転条件 圧力 30 kg/cm^2 , 循環液量 12 l/min , 液温 $20 \text{ }^\circ\text{C}$

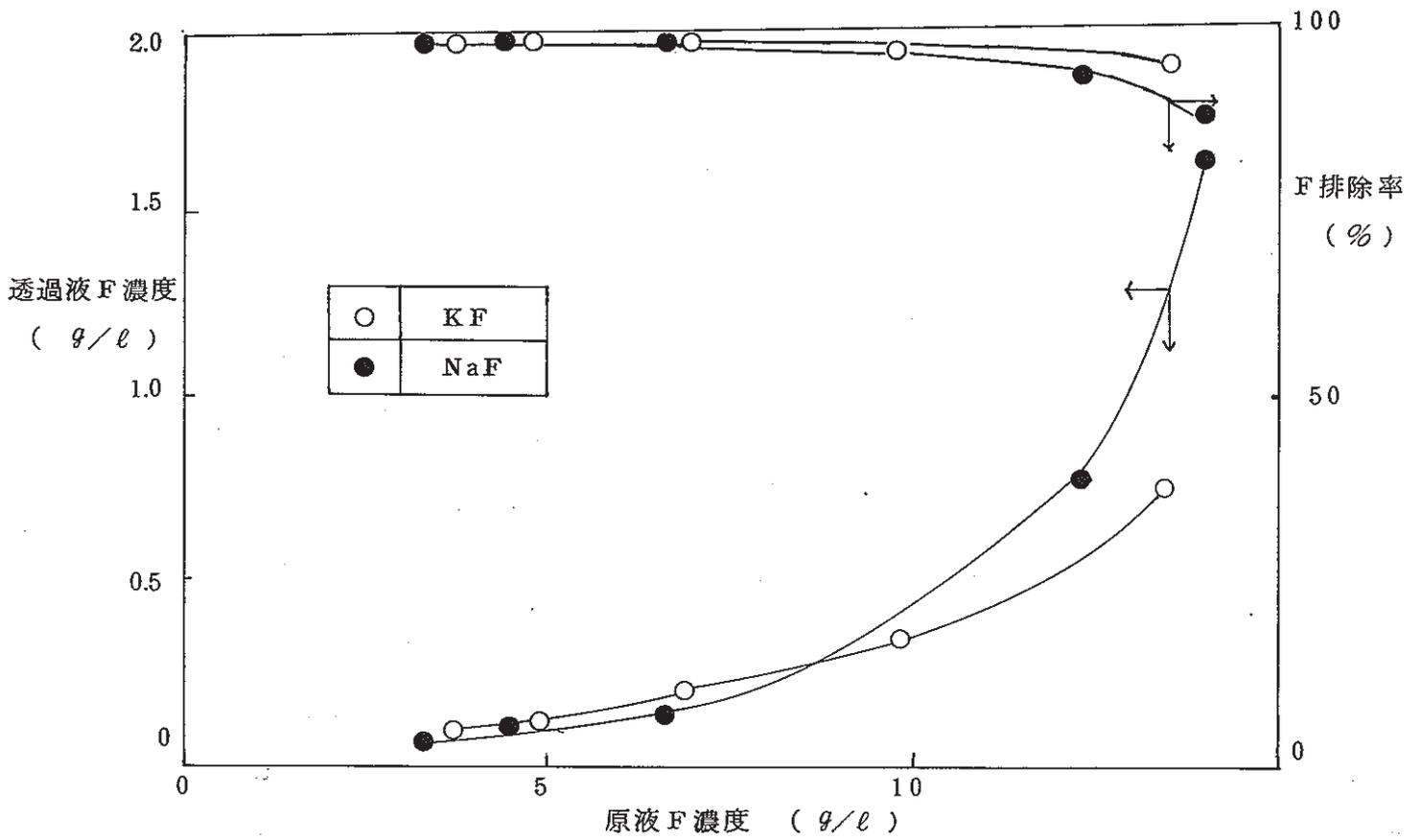


図-3-36 NaF と KF の比較 (排除率)

運転条件 圧力 30 kg/cm², 循環液量 12 l/min, 液温 20℃

c) 原液温度の影響

透過速度及び排除率に及ぼす原液温度の影響を測定した。結果を図-3-37, 図-3-38 に示す。

図-3-37, 38 に示すように, 液温を上昇させることにより, 透過速度の増加が認められた。

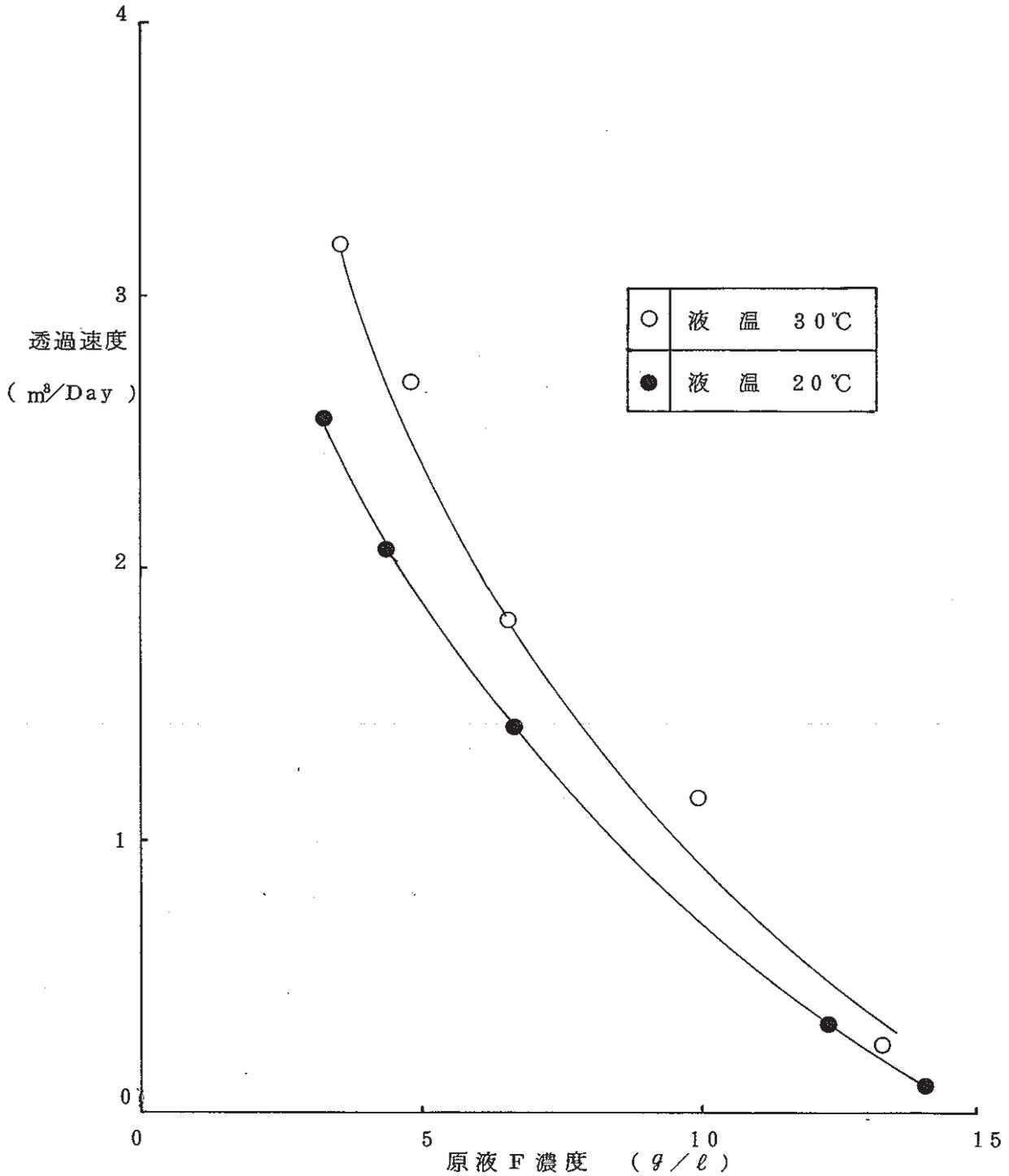


図-3-37 透過速度に及ぼす温度の影響

運転条件 圧力 30 kg/cm², 循環液量 12 l/min, pH 5.5

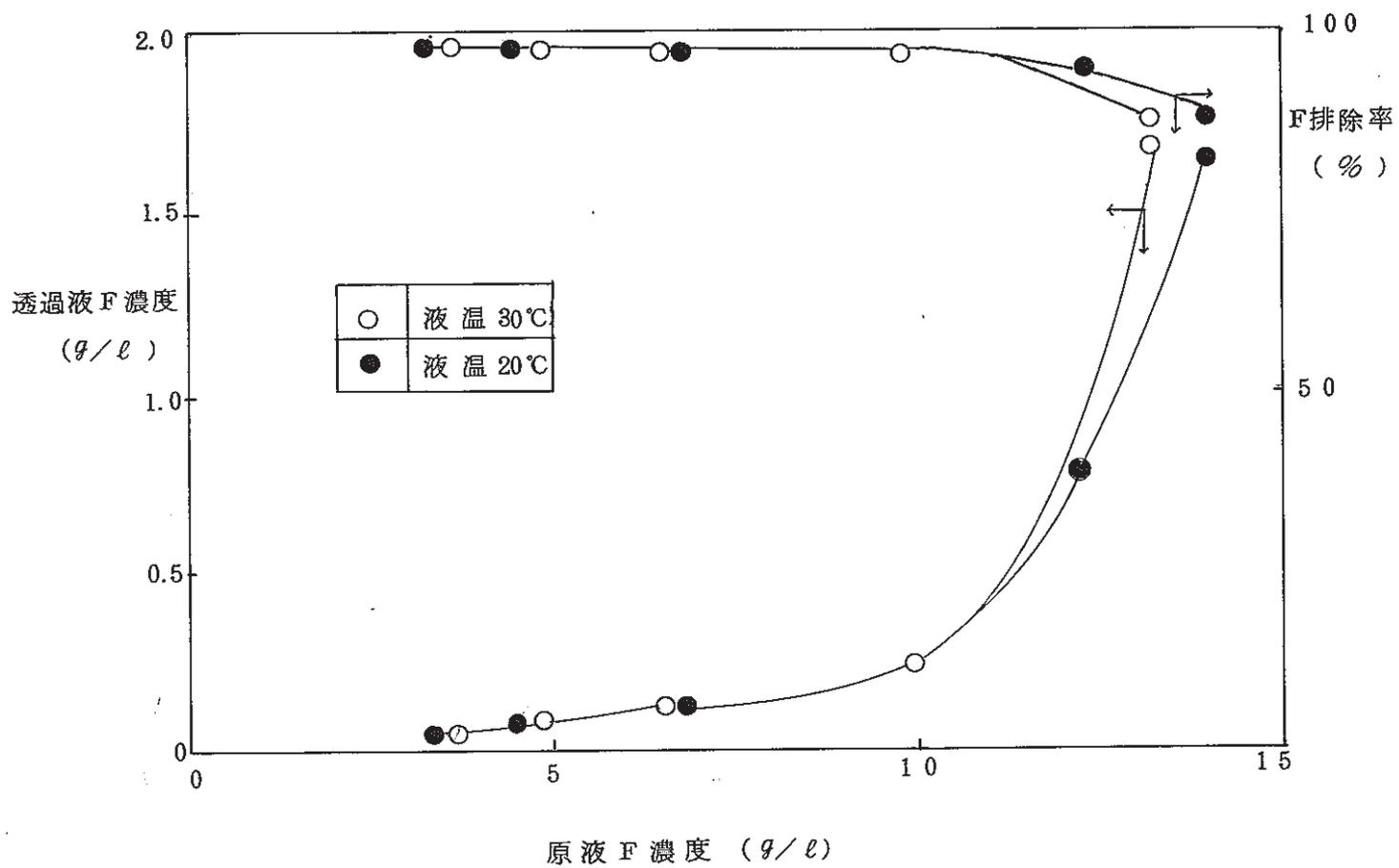


図-3-38 排除率に及ぼす温度の影響

運転条件 圧力 30 kg/cm², 循環液量 12 l/min, pH 5.5

d) 循環液量の影響

透過速度及び排除率に及ぼす循環液量の影響を測定した。結果を図-3-39、図-3-40に示す。

図-3-39、40に示すように、実用的な循環液量の範囲では、循環液量は殆んど透過速度及び排除率に影響を及ぼさないことが明らかになった。

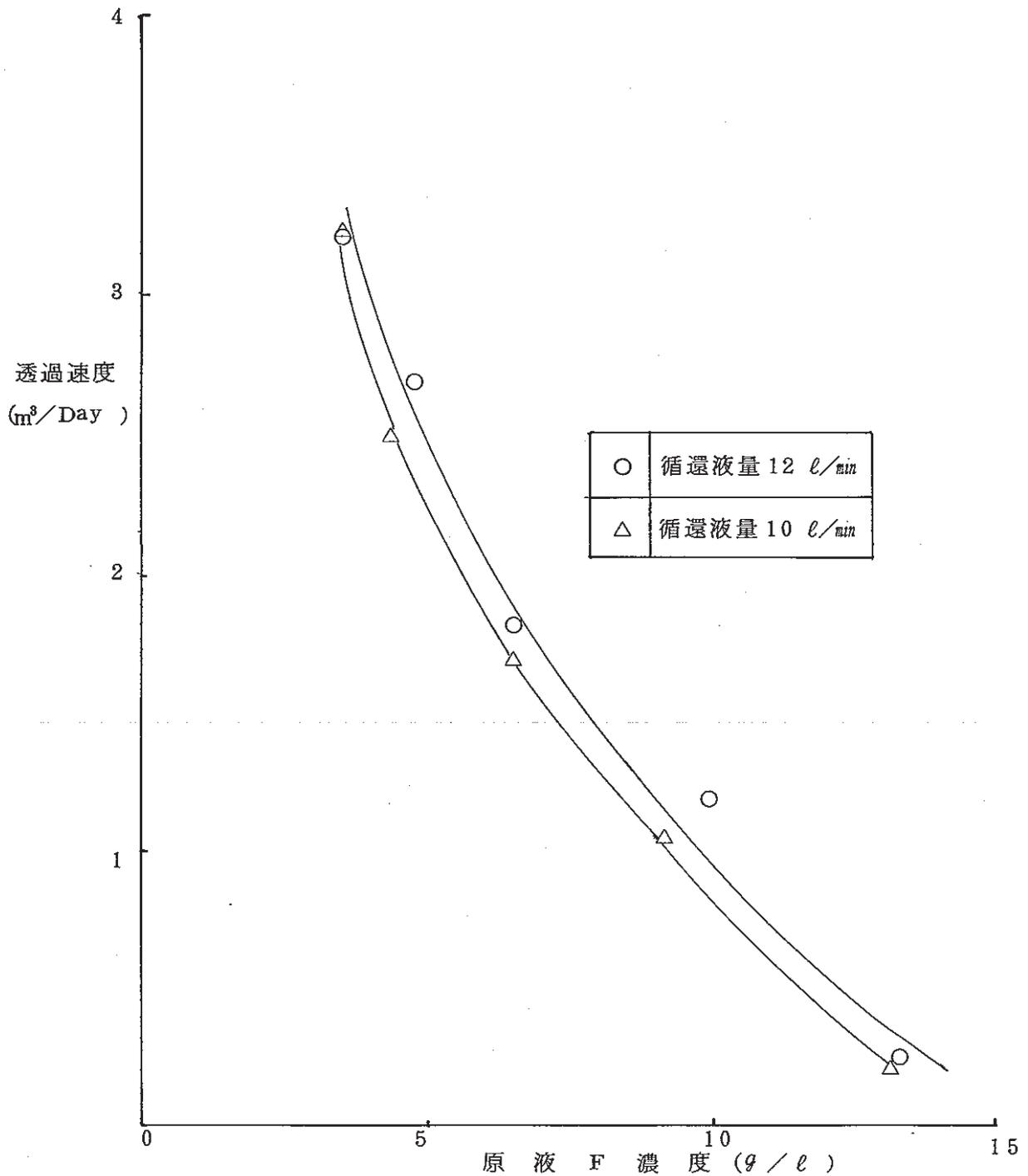


図-3-39 透過速度に及ぼす循環液量の影響

運転条件 圧力 $30 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、液温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} 5.5$

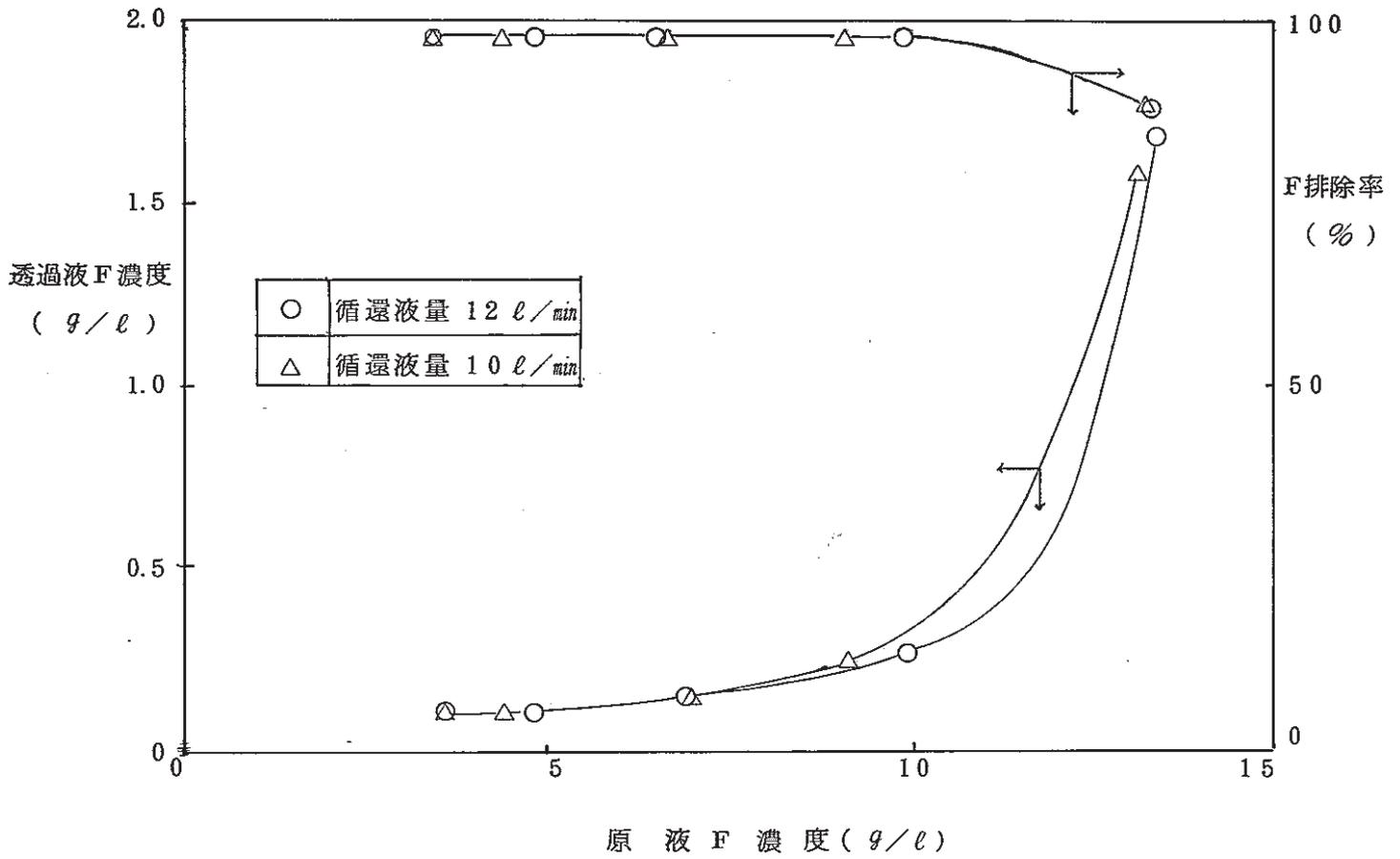


図-3-40 排除率に及ぼす循環液量の影響

運転条件 圧力 30 kg/cm², 液温 30 °C, pH 5.5

e) 長期ランニング

フッ素濃度を 11 g/l とした NaF 溶液 ($\text{pH} 5.5$) を, RO 膜モジュールに約 1ヶ月連続的に送液し, 透過速度, 及び排除率を測定した。(実験は, 濃縮液及び透過液を原水槽に戻す方式で行った。) 運転条件及び実験結果を図-3-41に示す。図-3-41に示すように, 約 1ヶ月間のランニング実験で, NaF の溶解度に起因する膜の目詰りや排除率の低下は認められず, 基本的に, 長期使用に耐えることが明らかになった。

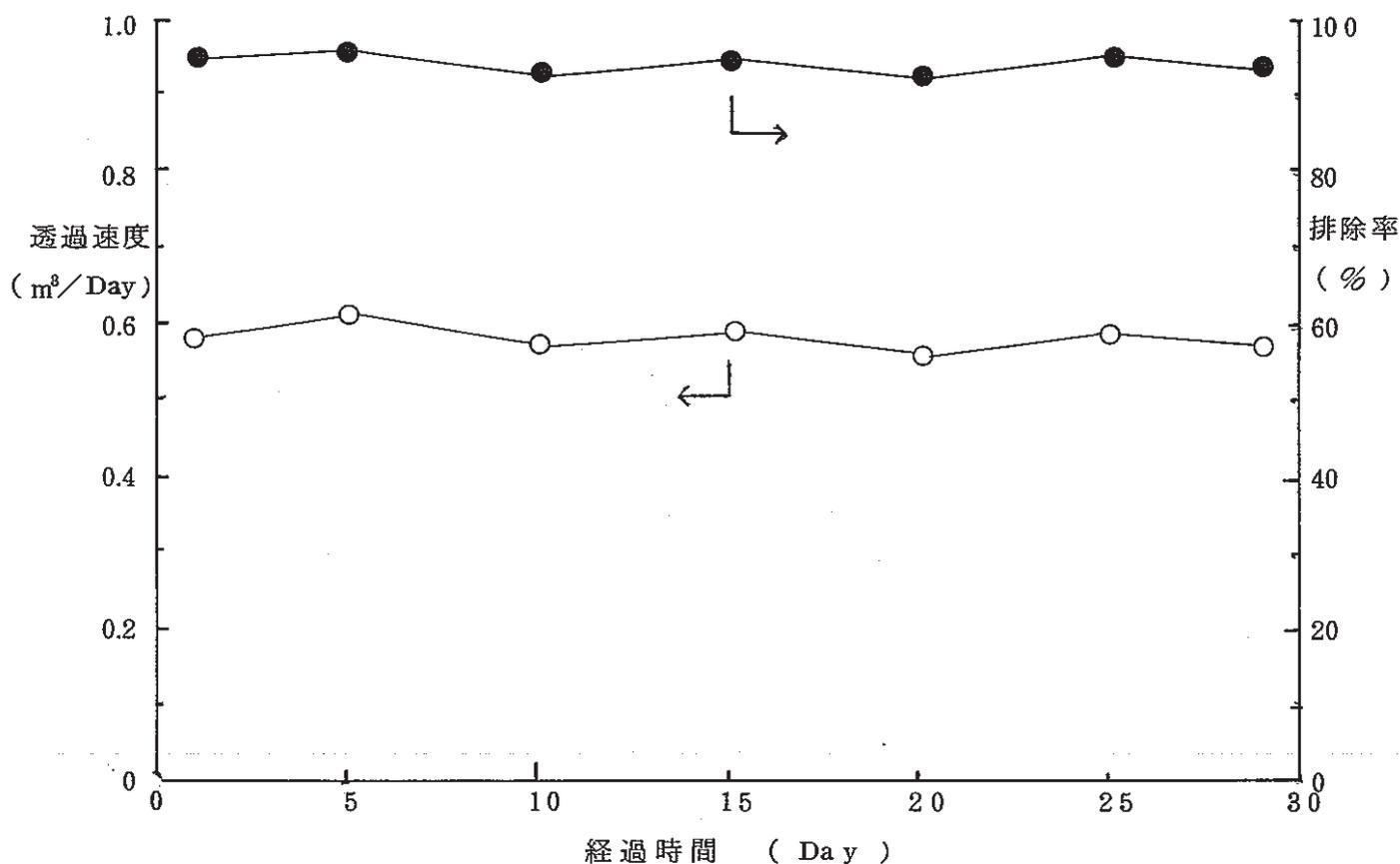


図-3-41 長期ランニング実験

供給液 NaF : 24 g/l (F として 11 g/l), $\text{pH} 5.5$

運転条件 圧力 30 kg/cm^2 , 循環液量 11 l/min , 液温 30°C

f) RO 膜による NaF 濃縮 総括

RO 膜による NaF 濃縮の際, 透過速度及び排除率に影響を与える大きな要因は, 原液フッ素濃度と原液温度であるが, 原液温度を $25 \sim 30^\circ\text{C}$, 原液フッ素濃度を 12 g/l 以下で濃縮を行えば充分実用的な透過速度と排除率の得られることが明らかになった。

3-3-4 フッ酸の再生

RO膜濃縮により得られる2.5%程度のNaF溶液から、フッ酸を再生してメインラインに戻すために、RO膜濃縮液を強酸性イオン交換樹脂（以下、SC樹脂と略す）カラムに通液した時の通液曲線を図-3-42に示す。図-3-42に示すように、SC樹脂によりフッ酸の再生できることが確認された。

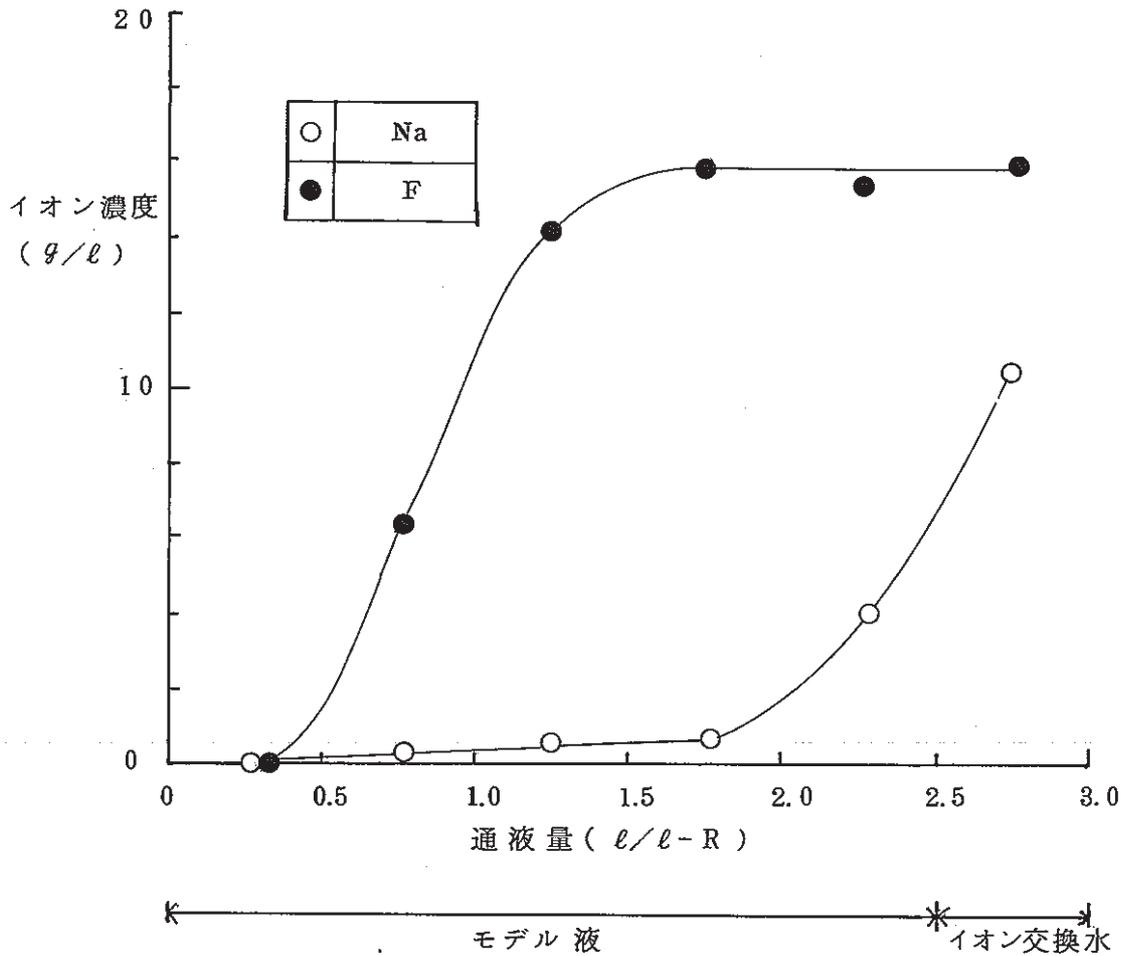


図-3-42 SC樹脂によるフッ酸の再生

樹脂 ダイイオン PK-220 20 ml (樹脂高 23 cm)

モデル液 NaF : 35.4 g/l (Fとして16.0 g/l), pH 7.4

通液速度 SV 2

3-3-5 吸着法によるフッ酸の分離・回収 総括

前項までの実験結果より、ウラン製錬廃液（U吸着除去後のPC液）中のフッ酸は、

- ① キレート樹脂 UR-3700 による廃液中の フッ素イオンの選択的吸着分離
- ② UR-3700 からのフッ素イオンの脱離（脱離液平均フッ素濃度 4 g/l）
- ③ 脱離液のWC樹脂による液性変換（pH 4～7）
- ④ 液性変換液のRO膜による濃縮（濃縮液フッ素濃度 12 g/l）
- ⑤ 濃縮液のSC樹脂によるフッ酸溶液の再生

の5工程により1%以上のフッ酸水溶液として、基本的に回収可能なことが明らかになった。

本法によれば、回収されるフッ酸の濃度は、沈殿法と比較して低いが、固液分離工程が無いので、3-2-7) 項で述べた沈殿法による問題点は、全て解消される。従って、現状では、回収フッ酸濃度のデメリットを考慮しても、吸着法の方が沈殿法よりも、合理的な方法であると考えられた。

4. 実 験

4-1 液性の評価

a) フッ素の定量

JIS-K-0102 34.2 (イオン電極法)に従って行った。測定装置は、湯浅アイオニクス社製全自動化学分析装置 Digichem 4000 を用い、フッ素イオン電極及び比較電極は、オリオン社製 94-09 型及び 90-02 型を用いた。

緩衝液は、TISAB II を用いた。

b) ウランの定量

動力炉・核燃料開発事業団，人形峠事業所，標準分析作業法，3-2-1-4 アルカリ過酸化水素吸光光度法，及び亜鉛未添加還元法によるアルセナゾ III 吸光光度法により行った。

c) pH の測定

堀場製作所製 E-7SS 型 pH メーターを用いて行った。

d) 過酸化水素の定量

ヨウ素滴定法により行った。約 0.5 g のヨウ化カリウムを三角フラスコにとり 50 ml の水に溶解させ、これに硫酸 (18 N) 7.5 ml を加え、かきまぜながら試料液 50 ml を加える。5 分放置後に遊離したヨウ素を澱粉指示薬を加えて、0.1 M チオ硫酸ナトリウムで滴定した。

e) ナトリウムの測定

日本ジャーレルアッシュ社製 AA-1-MK II 型原子吸光分析装置を用いて行った。

4-2 吸脱着実験

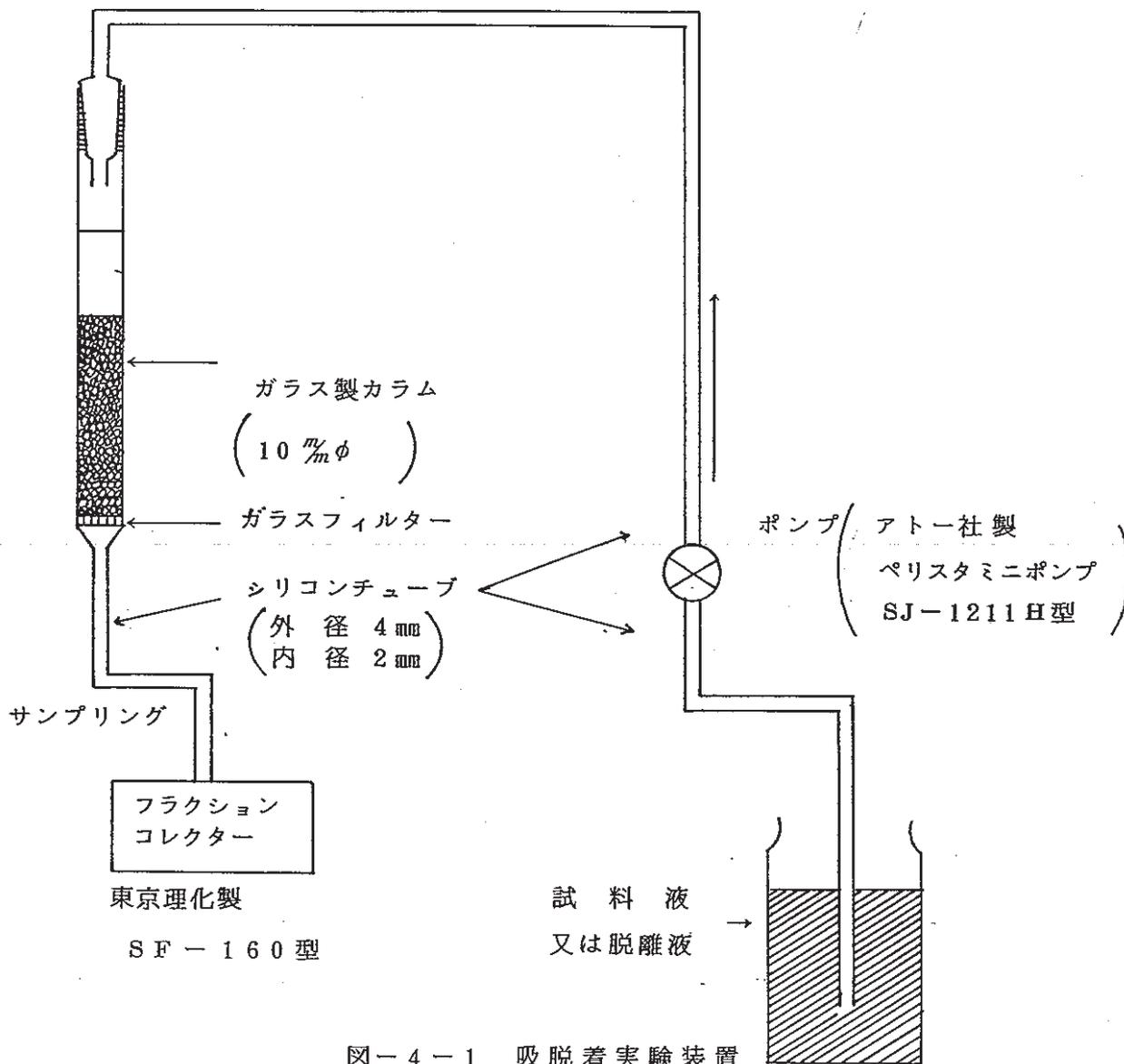
a) バッチ法

所定量の樹脂 (0.5 ~ 10 ml) をメスシリンダーにはかりとり、三角フラスコに投入後、所定量の試料液及び脱離液 (25 ~ 100 ml) を加え、所定の液比及び温度にて、所定時間振盪処理した。

その後樹脂を汙別し、液性を評価した。

b) カラム法

通常のカラム吸着実験では、図-4-1 に示す装置を用いて、一定流量毎にカラム通過液をサンプリングして液性を評価した。



4-3 沈殿実験

a) マグネシウムイオンによるフッ素イオンの分離実験

マグネシウムイオンによるフッ素分離フローを図-4-2に示す。図-4-2に示すように、フッ素含有原液100 mlに、所定量のマグネシウムイオンを添加しpH調整後、マグネチックスターラーで20分間攪拌し、東洋濾紙No.5で反復濾過(2回)を行った。この濾液の液性を評価した。

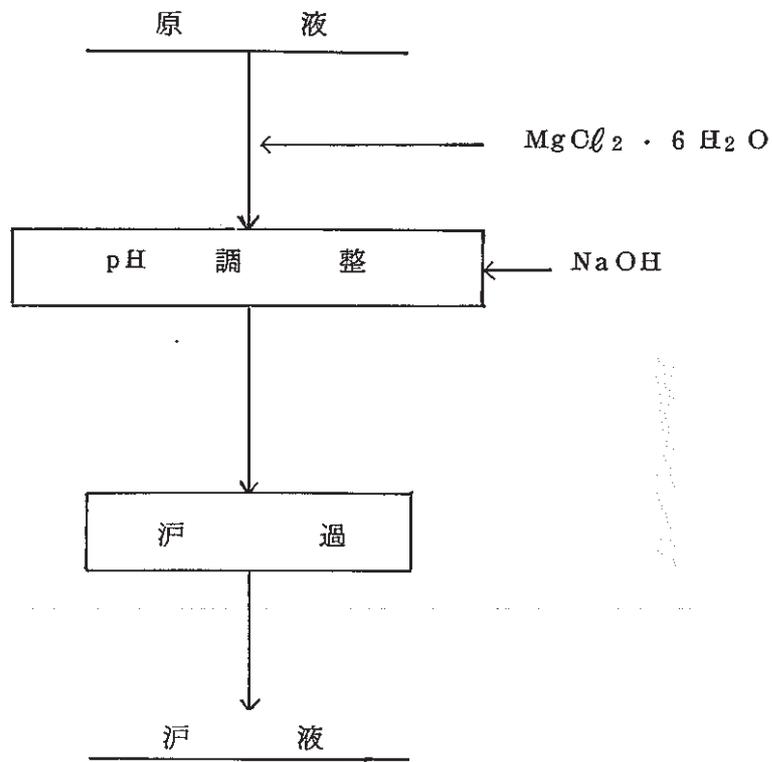


図-4-2 フッ素分離フロー

b) フッ化マグネシウム懸濁液の凝集実験

MgF₂ 懸濁液の凝集フローを図-4-3に示す。図-4-3に示すように、フッ素含有原液100 mlに、マグネシウムイオン及びアルミニウムイオンを添加しpH調整後、マグネチックスターラーで20分間攪拌し凝集、静置30分後上澄水の液性を評価した。

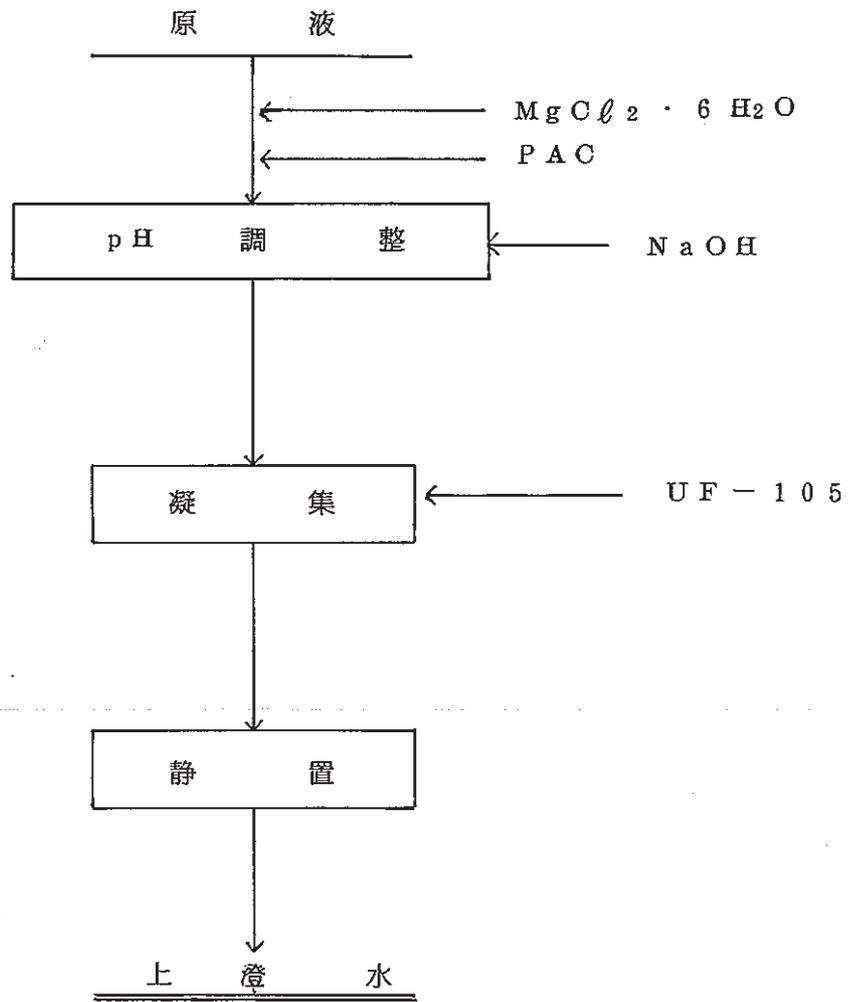


図-4-3 MgF₂ 懸濁液の凝集フロー

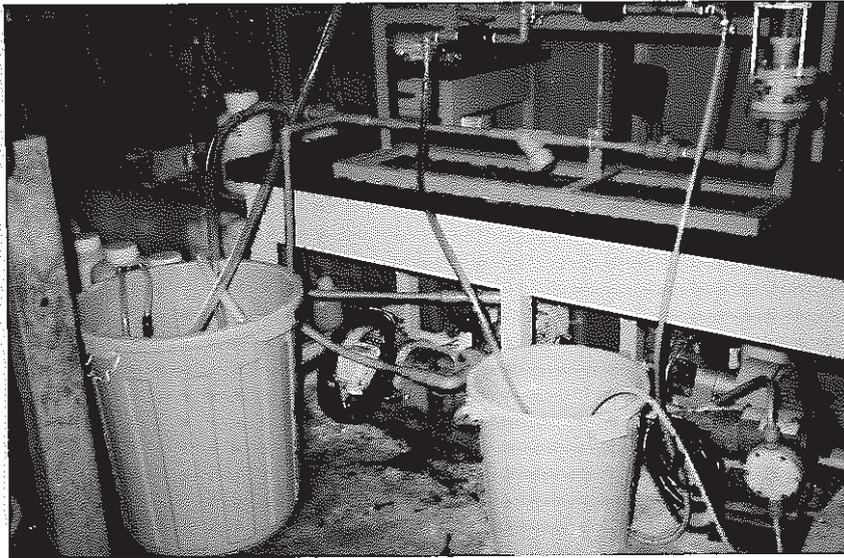
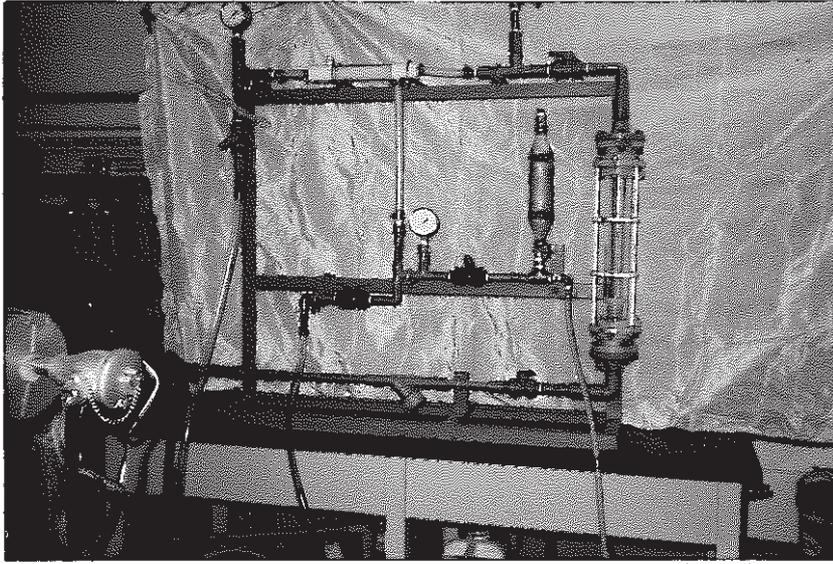


図-4-5 UF膜濃縮装置

図-4-4に従って、原液槽より MgF_2 懸濁液を送液ポンプで、UF膜モジュールに送液し MgF_2 懸濁液を濃縮した。

まず、 $V_1 \sim V_4$ 、 V_6 を開、 V_5 を閉で送液ポンプを運転し、原液を循環した。次に V_2 、 V_4 で、所定流量及び平均圧過圧力を調整した。逆洗時は、送液ポンプを停止し、 V_1 、 V_6 を閉、 V_5 を開とし逆洗ポンプを運転し、逆洗圧力を V_6 で調整した。

d) 蒸留によるフッ酸回収実験

蒸留実験に用いた装置を図-4-6に示す。図-4-6に示すように、所定量の MgF_2 ケーキ、硫酸、水をテフロン製セパラブルフラスコに投入し、オイルバスで加熱し、常圧で蒸留して凝縮液のフッ酸濃度を測定した。

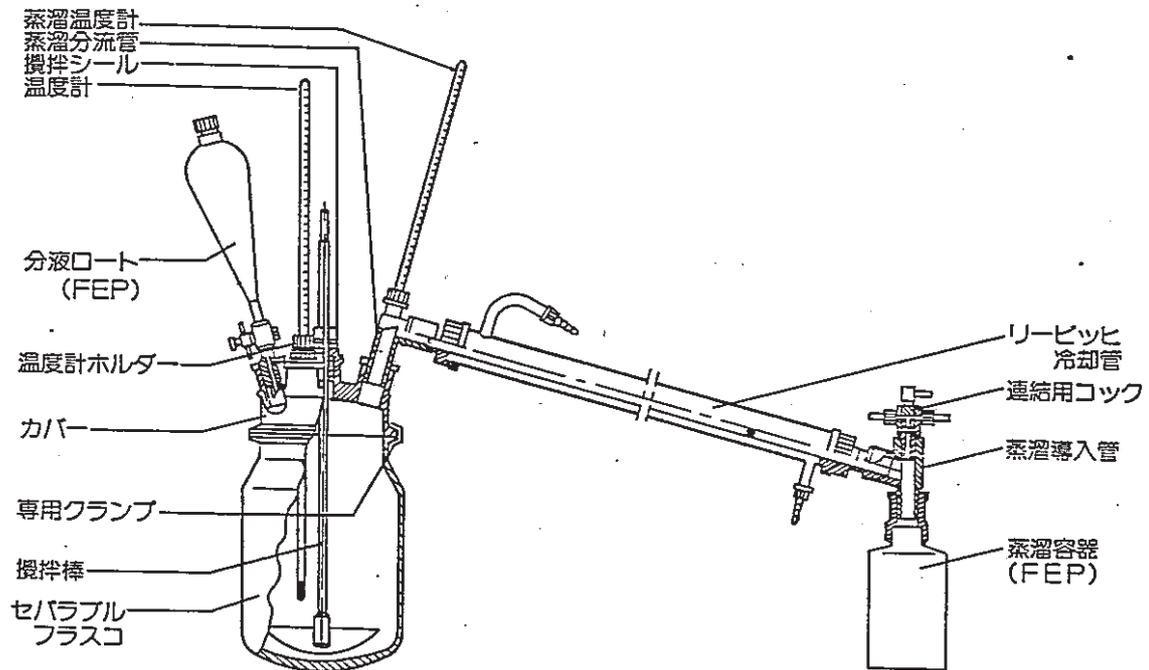
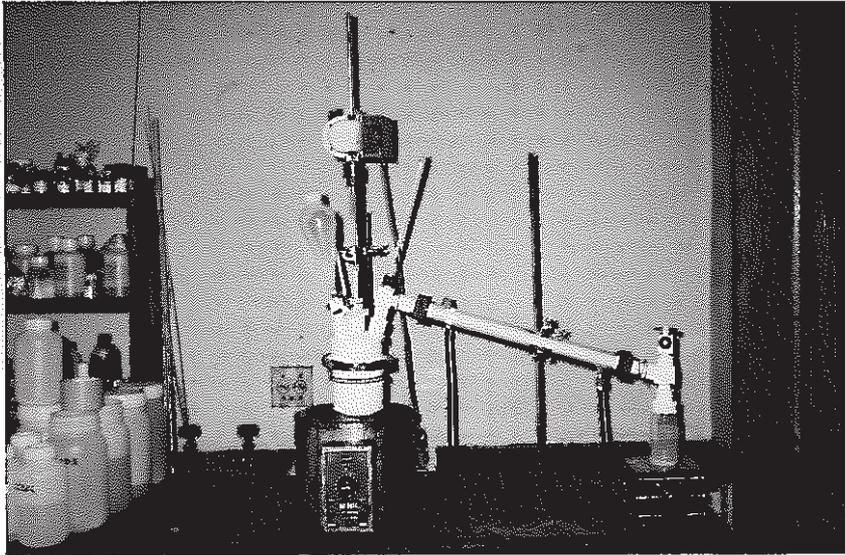


図-4-6 フッ酸蒸留装置

(図 - 4 - 6 続 き)



FLD 85B

4-4 RO膜によるフッ化ナトリウムの濃縮実験

濃縮実験に用いた装置のフロー及び写真を図-4-7, 図-4-8に示す。

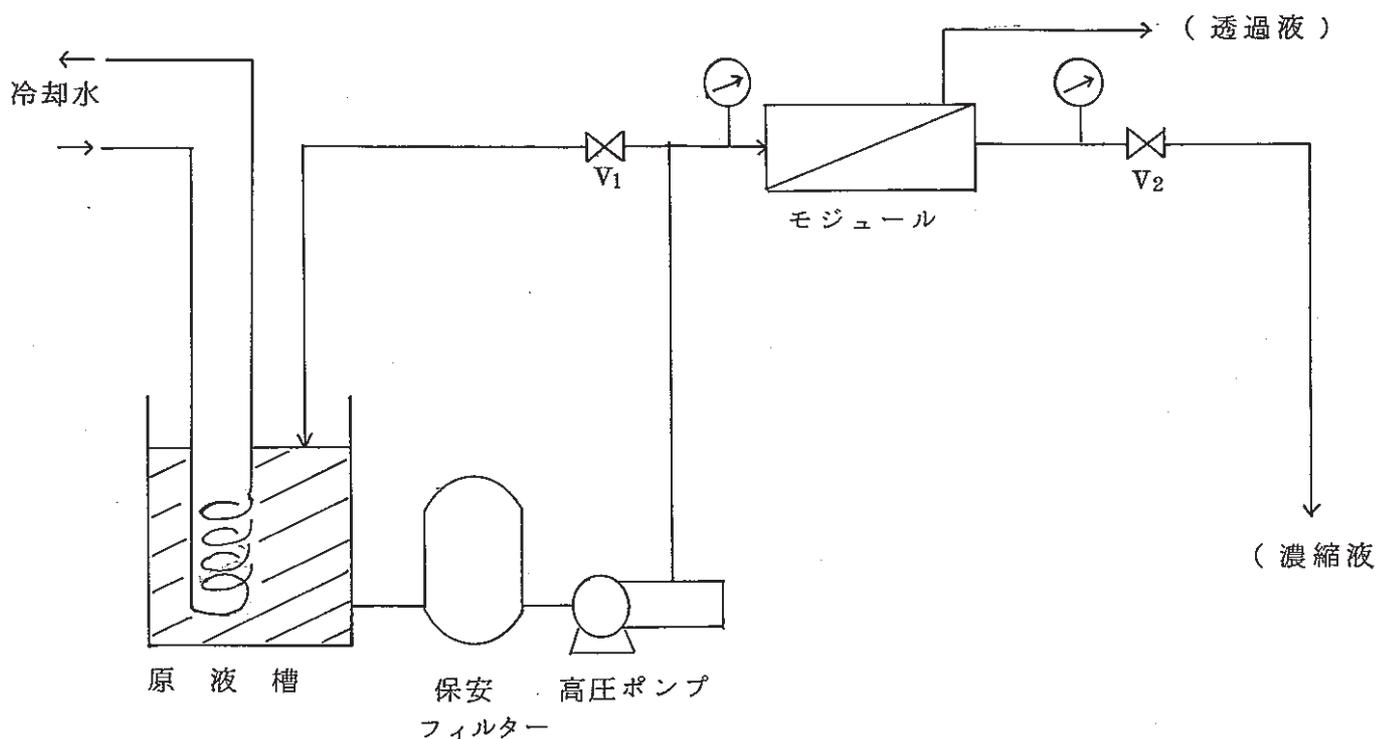
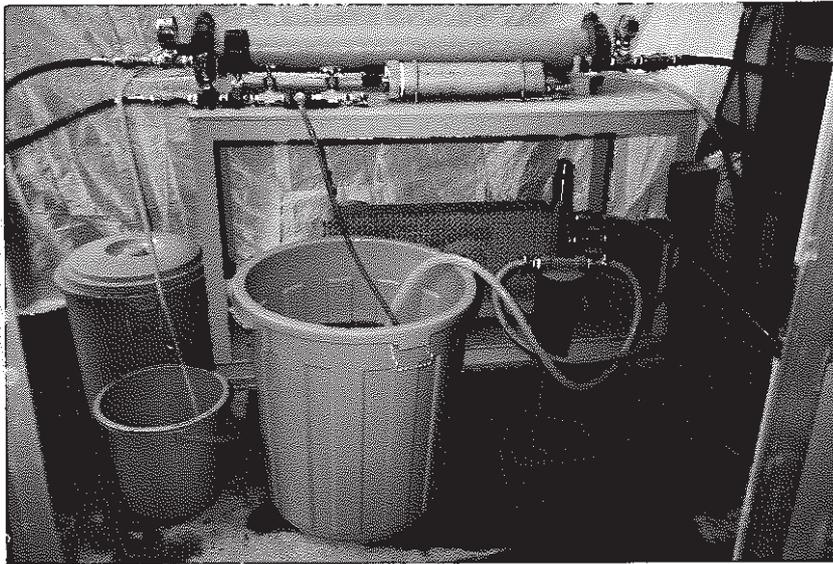


図-4-7 RO膜濃縮装置フロー

図-4-7に従って、原液槽よりNaF溶液を10 μ 保安フィルターを通し、高圧ポンプにて、RO膜モジュールに送液し、NaF溶液を濃縮した。まず、V₁、V₂を開とし高圧ポンプを運転して原液を循環した。V₁、V₂を用いて所定流量及び圧力を調整し、運転が定常状態になれば、透過液をサンプリングし、透過速度、NaF濃度を測定した。

百本アノト-1985-



百本アノト-1985-

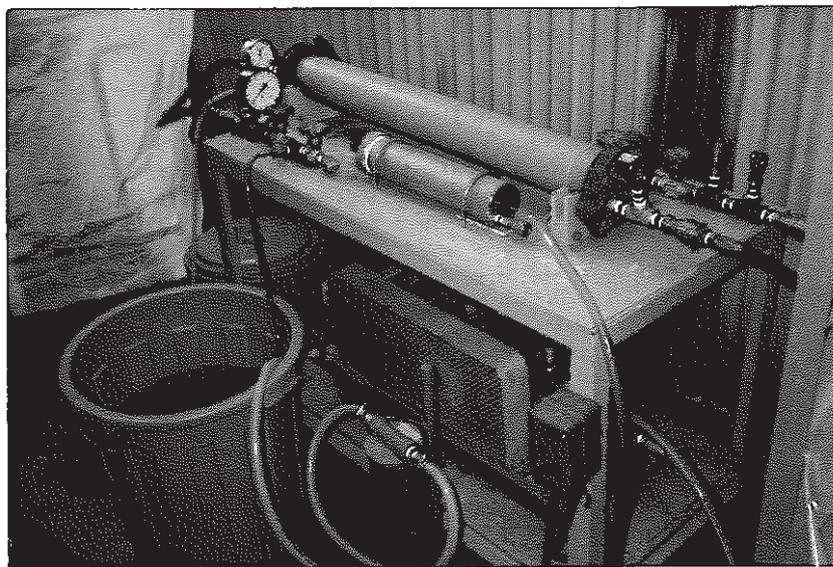


図-4-8 RO膜濃縮装置

5. 結 論

ウラン製錬廃液，特にフッ化沈殿オーバーフロー液及びUF₄結晶洗浄廃液中のウラン及びフッ酸を分離・回収して再利用するノンスラッジ廃液処理法についての検討を種々行った。

その結果，吸着法（ウラン吸着剤としてユニセックUR-3100，フッ素吸着剤としてUR-3700を使用する方法）により廃液のノンスラッジ処理の可能なことが明らかになり，本法を用いる実装置の基本設計を行った。本法は，現行法と比較して，放射性のCaF₂スラッジ（2 ton U/日で約300 kg・スラッジ/日）が発生しないというメリット以外に，硫酸とフッ酸の分離に水の蒸発のための蒸気（現行法では，2 ton U/日で約50 ton 蒸気/日）を使用しないという利点がある。従って，本プロセスにより，ウラン製錬における廃液処理コストの低減が可能になるものと考えられた。

6. 謝 辞

本研究を行うにあたり，種々御助言を頂いた動力炉・核燃料開発事業団・人形峠事業所・資源開発部製錬課の方々に，深く感謝致します。