

不溶性タンニンによる廃液処理プロセス開発

— バッチ式Pu吸着基礎試験 —

1993年4月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついては複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についてのご問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

技術開発推進部・技術管理室

不溶性タンニンによる廃液処理プロセス開発

－バッチ式Pu吸着基礎試験－

実施責任者：都所 昭雄*

報告者：沼田 浩二*

根本 剛*

高橋 芳晴*

要 旨

プルトニウム第二、第三開発室等のプルトニウム燃料施設から発生する硝酸プルトニウム及びウランを含む放射性廃液は、現在プルトニウム廃液処理設備において凝集沈殿処理（Fe共沈法）、キレート樹脂吸着法等の併用で処理を行っている。

しかし、本処理に伴って発生するスラッジ、廃樹脂等の副生物は、乾固物の形としたのち放射性固体廃棄物として貯蔵しているため、その最終処理には未だ手をつけていない。長期的展望に立てば、このような副生物の発生しない或いは発生しても最小限度に留めるような処理プロセスの開発が望まれており、今回その一環として不溶性タンニンを用いたノンスラッジ廃液処理プロセスの基礎試験に着手した。

本試験では、一般に金属イオンに対する吸着性が良く、かつ焼却処理の容易な不溶性タンニンを用いてプルトニウムの吸着率に及ぼす廃液のpH依存性、最大プルトニウム吸着率、不溶性タンニンに対するプルトニウム飽和吸着量等の基礎試験を行った。

その結果、次のようなことが明らかになった。

- 1) 吸着率に及ぼす廃液のpH依存性が少ない。
- 2) 廃液中の α 放射能濃度が 640 Bq/ml 以下の場合、不溶性タンニン 100 mg に対する吸着率は 99% 以上である。
- 3) 不溶性タンニン 100 mg あたりの最大吸着 α 線放射エネルギーは、 $1.85 \times 10^8\text{ Bq}$ であり、プルトニウムに換算すると 17.5 mg である。

このように、本設備のノンスラッジ廃液処理プロセス化を進める上での不溶性タンニンに対する基礎データが得られた。今後、カラム試験を通して具体的なフローシートスタディを行う計画である。

* 核燃料技術開発部 転換技術開発室

目 次

1. 緒言	1
2. 不溶性タンニン	2
3. 試験方法	3
3.1 試験場所	3
3.2 プルトニウム溶液（試験液）の調整, 準備	3
3.3 吸着試験	5
3.3.1 確認項目	5
3.3.2 試験条件	5
3.3.3 試験手順	5
4. 試験結果及び考察	7
4.1 Pu吸着率に及ぼす試験液のpHの影響	7
4.2 タンニン量と吸着率の関係	8
4.3 タンニンのPu飽和吸着量の確認	9
4.4 Pu吸着率に及ぼす廃液中の不純物の影響	10
4.5 吸着Puの脱離性能	11
4.6 同一試験液の繰返し試験	12
5. 結 言	13
6. 文 献	14

1. 結 言

プルトニウム燃料第一、第二、第三開発室及びB棟から発生する硝酸プルトニウム/ウラニルを含む分析廃液及び工程廃液は、プルトニウム燃料第二開発室、湿式回収室(A/F-104)に設置してあるプルトニウム廃液処理設備¹⁾に受入れ、中和ろ過、凝集沈澱処理及びキレート樹脂による吸着処理を実施し、放出基準以下まで α 核種を除去している。

これらの処理の過程で発生する中和澱物及びスラリー(Fe, Pu, U)副生物は、焙焼工程で加熱焙焼処理後酸化物スラッジの形でプルトニウム第一開発室の貯蔵室(R-2)に保管している。

このように処理に伴う副生物の発生はさげられず、その保管・処理をどうするかが大きな課題となっている。したがって、原子力一般の大きな目標である「廃棄物発生量低減化」の観点から副生物の発生しない新しい廃液処理プロセスの検討を進める必要がある。また、上記設備も設置以来8~10年経過し、老朽化も進みつつあり新しい処理プロセスを採用した更新時期に達してきた。

我々は、不溶性タンニン(以下タンニンと記す)がウランに対して高い吸着性を有すること²⁾に着目し、プルトニウムを含む廃液への適用性を検討するため基礎試験を実施した。このタンニンは、C, H, Oからなる物質であるため焼却処理が可能であるという性質があり副生物発生量の低減につながるものと考えられる。

本報告は、プルトニウム系廃液に対するタンニンの吸着特性をバッチ試験により行い、得られた結果を記したものである。今後は、バッチ試験結果を評価しながら次のステップであるカラム試験を進め、プロセス設計に反映できる基礎データを得る計画である。

2. 不溶性タンニン

試験に使用したタンニン（商品名タンニックス GK-1）は⁹⁾、三菱原子燃料株式会社で調整したものである。この調整法は、植物性の縮合型タンニン粉末をホルマリンに溶解し、アンモニア水を添加して沈殿物を生成させ放置熟成、または加熱によって生成物をゲル状に調整することにより、酸性溶液にもアルカリ性溶液にも不溶化したものである。

タンニンの化学的な構造の詳細は未だに解明されていないが、加水分解でタンニン酸を生ずることは明確になっている。タンニン酸の構造式とウラニルイオンの UO_2^{2+} との結合状態を図-1に示す。また、代表的な物理的性質を表-1に示す。

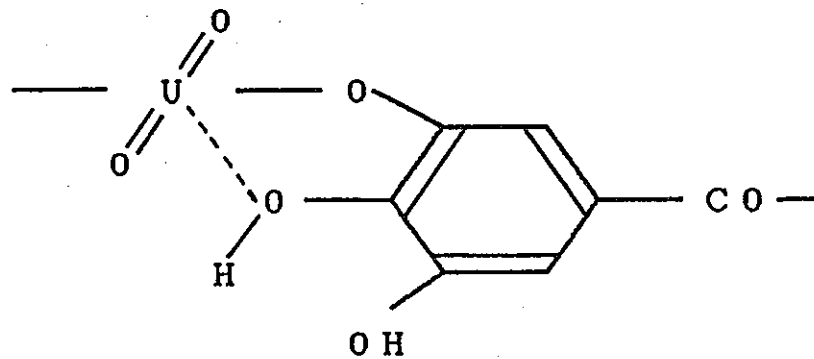


図-1 タンニン酸及びウラニルイオンとの結合状態

表-1 タンニックスGK-1の物理的性質

商品のイオン形	: 末端H形
粒度範囲 (μm)	: 2360~180 (7.5~83メッシュ)
見掛密度 ($\text{wet}^- \text{g}/\ell$)	: 645
水分含有率 (%)	: 75~85
最高使用温度	: 100℃
適用pH	: 0~12

3. 試験方法

3.1 試験場所

α 線放射能の測定値により吸着状態を評価するためには、グローブボックス（以下GBと記す）内の α 線放射能によるクロスコンタミに十分注意する必要がある。今回の試験場所は、平成3年の新設以来、核燃料物質との接触が少なく、コンタミの可能性が極めて小さいプルトニウム燃料第二開発室の湿式回収室（F-104室）に設置されている湿式回収脱硝設備の排気処理工程のGB（W-15）において実施した。

3.2 試験用廃液

図-2に試験用廃液として使用した試験液の調整フローを示す。

硝酸プルトニウム/ウラニル混合溶液（ 24 g Pu/l ， 160.5 g U/l ，酸濃度 3 N ） 50 ml を 1000 ml に希釈する。酸濃度を 7 N に調整後、陰イオン交換樹脂に通水し、プルトニウム及びウラニルイオンを吸着する。次に、 8 N 硝酸溶離液を陰イオン交換カラムに通水し硝酸ウラニルを溶離後 0.02 N 硝酸により硝酸プルトニウムを溶離（単離）した。その後、この溶離液をアンモニアで中和し、固液分離後のろ液を必要に応じて希釈して試験用廃液とした。

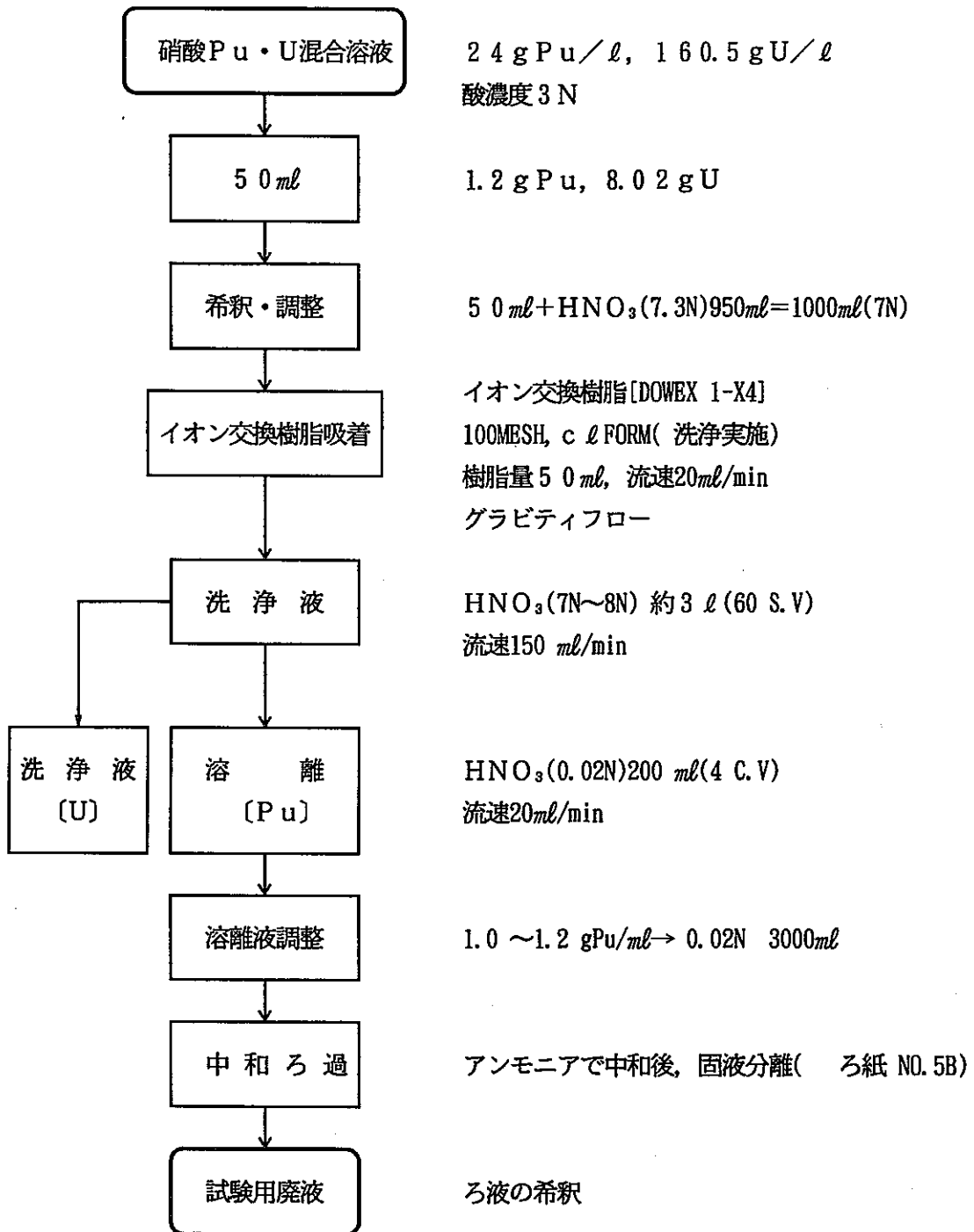


図-2 試験用廃液調整フロー

3.3 吸着試験

3.3.1 確認項目

- ① P u 吸着率に及ぼす試験液の pH の影響
- ② P u 吸着率とタンニン重量の関係
- ③ タンニンの P u 飽和吸着量
- ④ P u 吸着率に及ぼす廃液中の不純物濃度及び成分の影響
- ⑤ 吸着 P u の脱離性能
- ⑥ 同一試験液の繰返し試験

3.3.2 試験条件

- ① 試験数 : 3 (1ロット同一条件下)
- ② 試験液量 : 60 ml / バッチ
- ③ 試験液 pH : pH 4 ~ pH 10 までの範囲
- ④ タンニン量 : 湿重量 0.1g, 0.5g, 1.0g, 3.0g, 5.0g の 6 水準
- ⑤ 攪拌時間 : 1 ~ 2 時間 (3 連スターラ)

3.3.3 試験手順

試験用廃液 60 ml に 1.0g ~ 5.0g の範囲タンニンを添加し、所定時間攪拌接触後、タンニンと試験用廃液の固液分離を行い、ろ液中の α 線放射能濃度と試験用廃液の α 線放射能の比から吸着した α 線放射能量、吸着率等を求めた。図-2 に試験手順を示す。

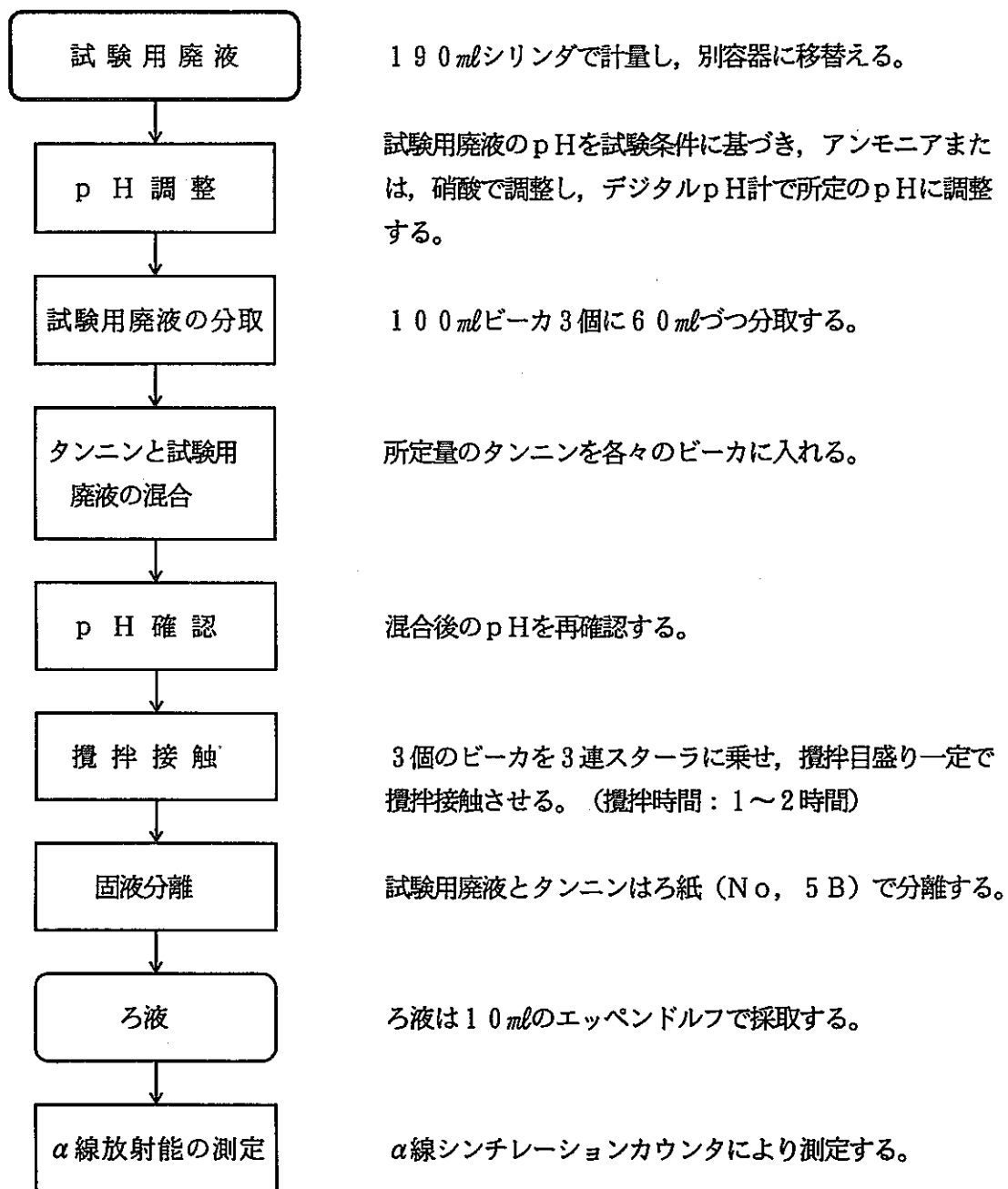


図-3 吸着試験フロー

4. 試験結果及び考察

4.1 Pu吸着率に及ぼす試験液pHの影響確認

α 線放射能濃度 640 Bq/ml の試験液を使用して、pHを4~10の範囲で吸着試験を実施した。試験後、固液分離ろ液の α 線放射能濃度を測定し、タンニンに吸着した全 α 線放射能濃度を求め、試験液の α 線放射能と比較して吸着率を求めた。

α 線放射能の吸着量は、図-4に示すようにろ液の総 α 線放射能量は $1.30 \times 10^2 \text{ Bq}$ であり、試験液の α 線放射能 $3.84 \times 10^4 \text{ Bq}$ と比較すると99%以上吸着することを示した。このようにpH4~10の範囲では吸着率に及ぼすpHの依存性は少ないと判断できる。

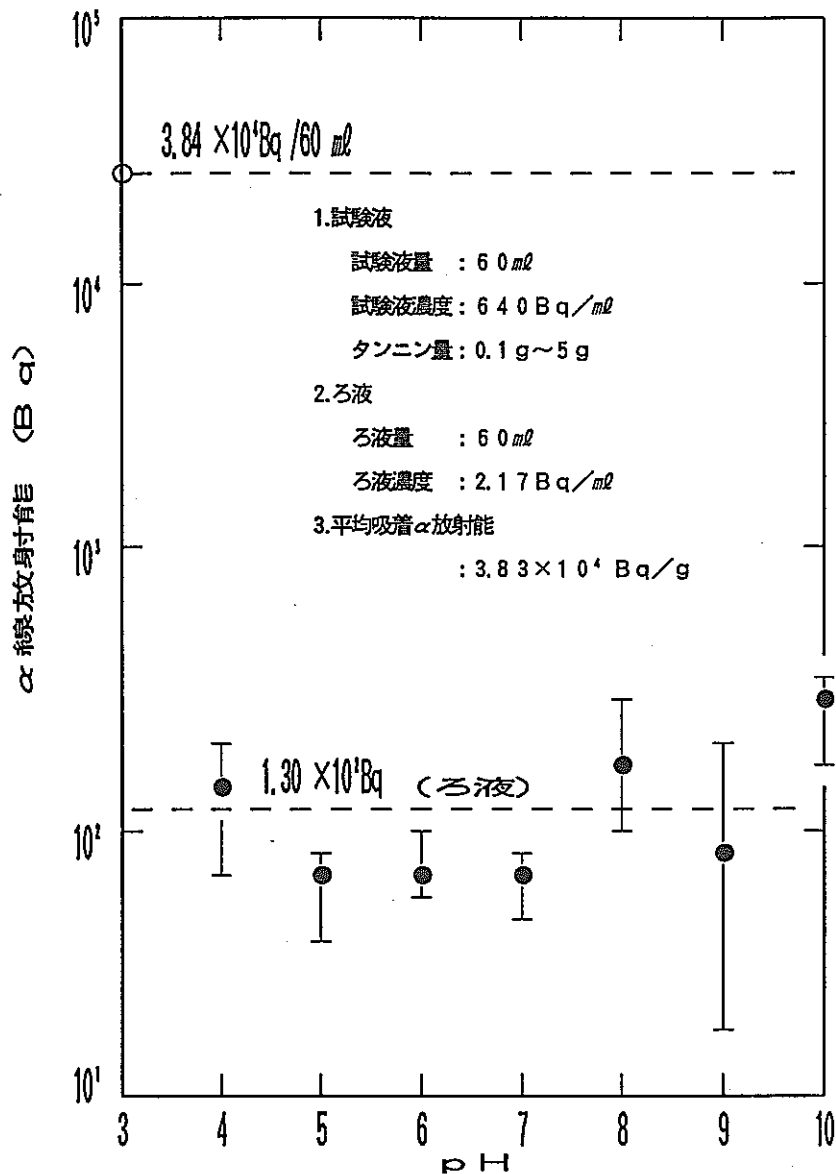


図-4 α 吸着量に及ぼす試験液pHの影響

4.2 タンニン重量と吸着率の関係

試験液のα線放射能濃度640Bq/mlを使用し、タンニン重量をパラメータにpH毎のPu吸着率を調べた。タンニン重量は、0.1g, 0.5g, 1.0g, 3.0g, 5.0gのパラメータで実施した。図-5にタンニン重量1.0g, 3.0g, 5.0gについての試験結果を示す。pH10において若干の吸着率の低下があるが、99%以上の高い吸着率を示している。また、タンニン重量0.1g, 0.5gについても同様の結果となった。

なお、図中の吸着率の値0.2~0.3%は有為差では無いと判断している。また、タンニン重量1.0g, 5.0gの吸着率が逆転している要因は、タンニン5.0gの場合ビーカー内試験液の攪拌条件が同一のために、ビーカー底部に滞留しているものが有り、攪拌接触が十分で無かったことが考えられる。

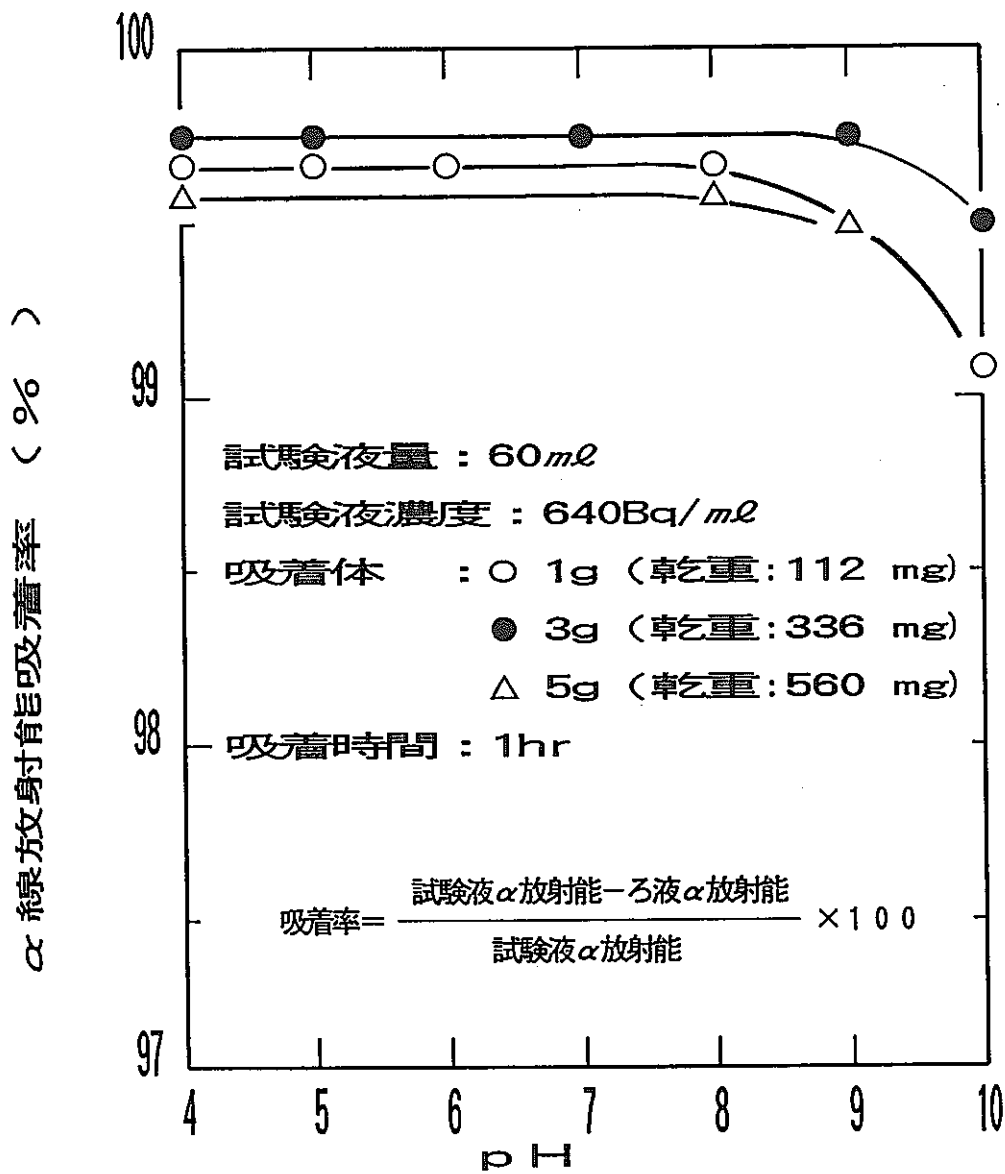


図-5 Pu吸着率に及ぼす試験液pHの影響及びタンニン重量と吸着率の関係

4.3 タンニンに対するPu飽和吸着量

タンニン100mgを使用し、バッチ式に連続吸着させた時のろ液のα線放射能濃度と吸着積算量の変化を図-6に示す。

試験は、1回あたり 1.52×10^7 Bqのα線放射能を2時間攪拌接触させた後、固液分離ろ液中のα放射能濃度を測定し、試験液α放射能との差をタンニンへの吸着α放射能とした。

吸着処理回数14回目でろ液中のα放射能が試験液とほぼ同一に達し、タンニンへの全吸着α線放射能は 1.85×10^8 BqとなりPu量に換算した量は17.5mgであった。したがって、タンニン1gあたりのPu吸着量は17.5mgになる。この値は、ウランの試験結果とほぼ同等となる²⁾。

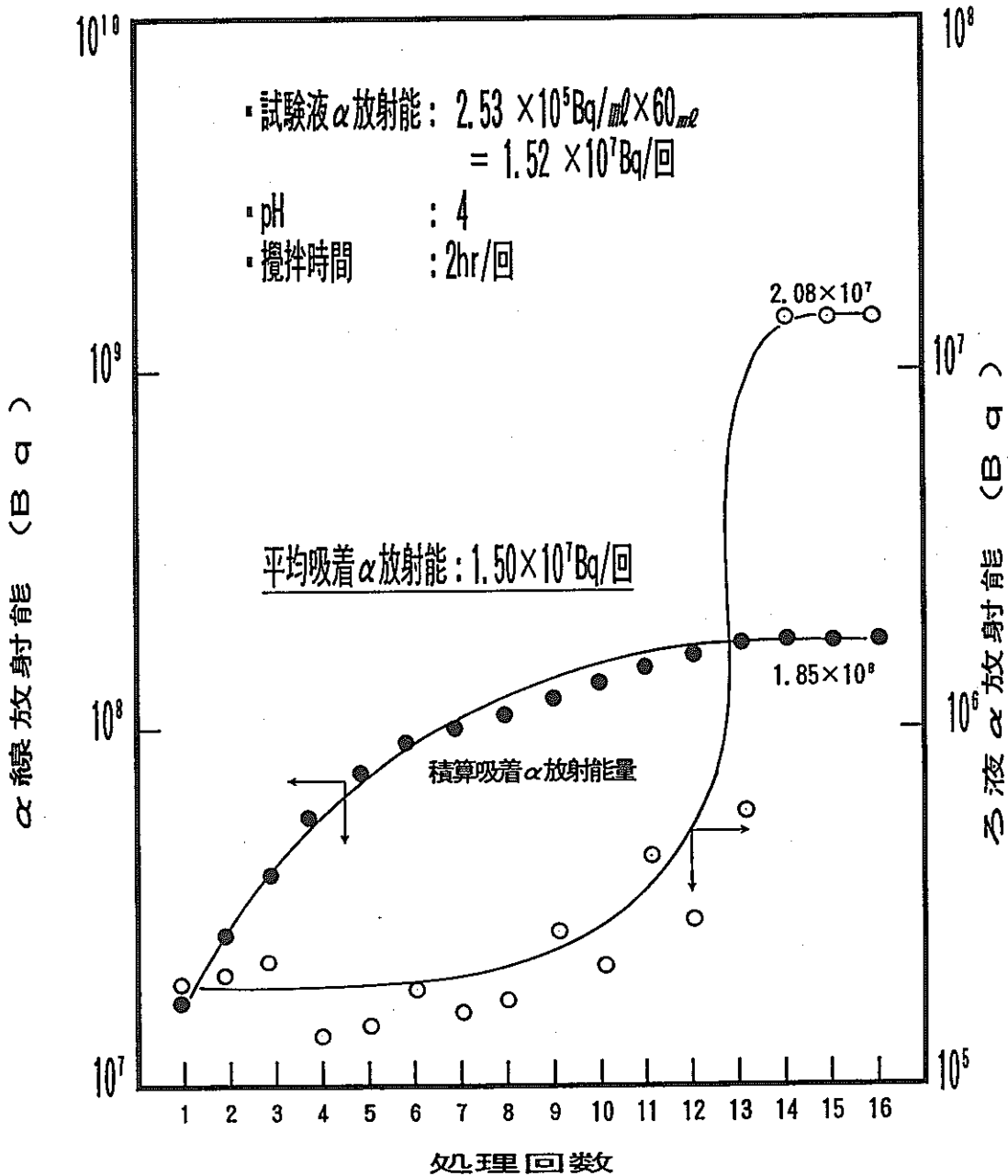
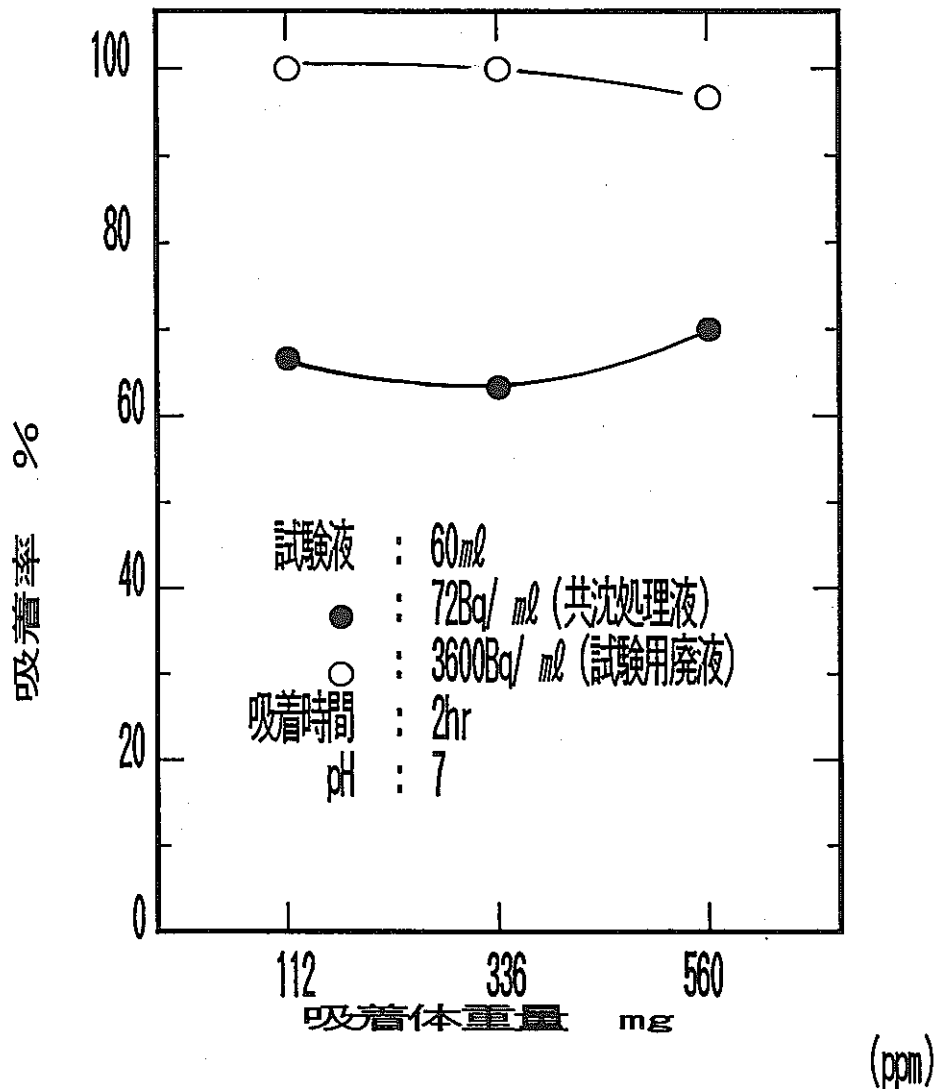


図-6 タンニン100mgあたりのPu飽和吸着量

4.4 Pu吸着率に及ぼす廃液中の不純物の影響

廃液中の不純物の吸着率に及ぼす影響を確認するため、不純物に含む共沈殿処理液 (72 Bq/ml) と不純物に含まない試験液 (3600 Bq/ml調整液) を使用してその吸着率の差を測定した。共沈殿処理液及び試験液中の金属不純物濃度は、吸着処理することによりタンニンに選択的に吸着されるため、処理後の金属不純物濃度が低下している。この結果吸着率は、不純物を含まない試験液に比べ共沈殿処理液が約30%低下した。その原因として共沈殿処理液中に含まれるNa等の影響が考えられる。



		Fe	Ag	Na
試験液	通水前	<50	<0.5	<10
	通水後 (ろ液)	<50	<0.5	<10
共沈液	通水前	<50	2.6	8500
	通水後 (ろ液)	<50	0.8	7400

図-7 Pu吸着率に及ぼす不純物の影響

4.5 吸着Puの脱離性

Pu飽和吸着量に達したタンニンからのPuの脱離挙動を調べるため0.1Nの硝酸を通水した。5回の試験では、脱離前の吸着α線放射能 1.85×10^8 Bqが 9.40×10^7 Bqまで低下し約50%の脱離α線放射能を確認できた。

このように、タンニン100mgに対して500倍容の脱離液(100ml/回)を通水して平均脱離α線放射能は、 1.81×10^7 Bqであり、一端タンニンに吸着したプルトニウムは、強酸液中でのPuの脱離性は小さく安定に吸着される。

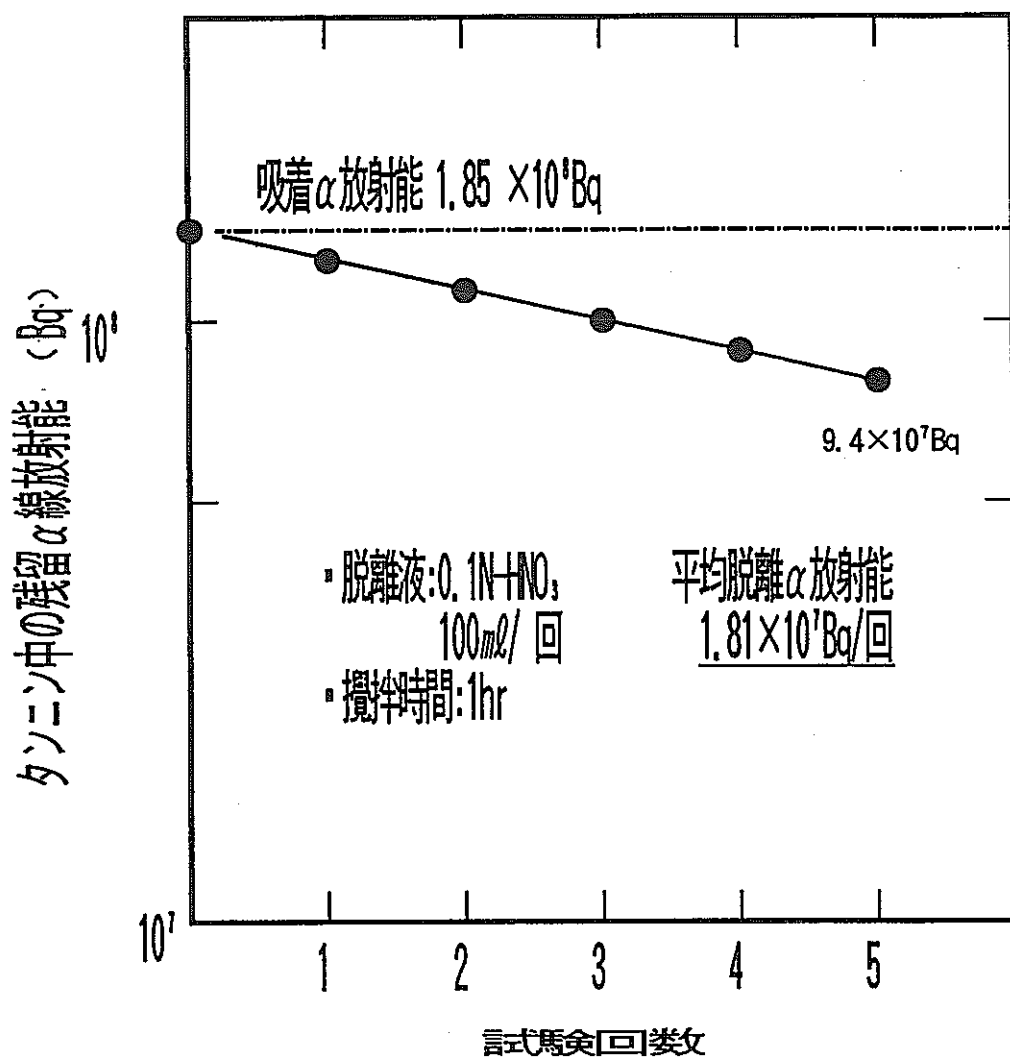


図-8 吸着Puの脱離試験

4.6 同一試験液の繰返し吸着試験

試験液の α 線放射能濃度 2.07×10^5 Bq/mlを使用し、タンニン1gを用い吸着処理を行い、さらに、その処理ろ液を試験液として新しいタンニンにて繰返し吸着試験を実施した。

その結果、4回の繰返し吸着試験で初期 α 放射能濃度 2.07×10^5 Bq/mlが 2.00×10^{-1} Bq/mlまで低下した。このように、タンニンとろ液の固液平衡状態が変化することにより段階的に低下する。したがって、カラム試験を行えばかなりの濃度まで低下すると推定できる。

なお、今回の4回の試験では放出基準 5.6×10^{-2} Bq/mlまで α 線放射能を除去できなかったが、今後のカラムを使用した吸着試験の空間速度決定の目安として有効なデータとして利用できるものとする。

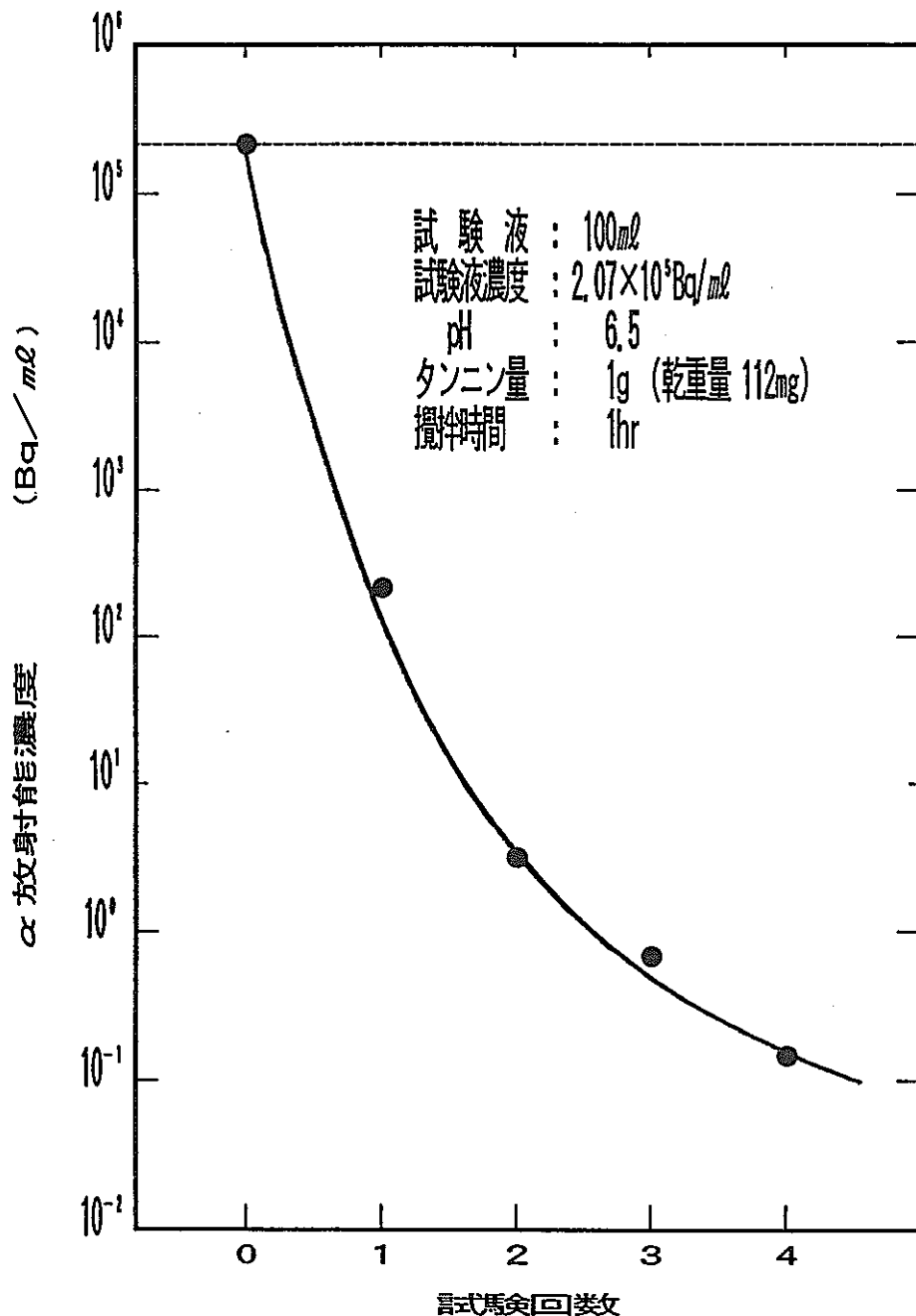


図-9 繰返し吸着試験液のろ液の α 線放射能濃度変化

5. 結 言

今回のタンニンに対するPu吸着試験の結果と、三菱原子燃料株式会社が実施したUの吸着試験結果と比較した結果を以下に示す。

- (1) 吸着率に及ぼすpHの影響としては、pH4～10の範囲においてはpH依存性が無い。
U（濃度：680ppb）の吸着率90%以上と比較すると、Puの吸着率は、 α 放射能が高いにも関わらず99%と高い傾向が見られた。したがって、Puがどのような機構でタンニンに吸着するかは今後検討して行く必要がある。
- (2) タンニン100mgあたりのプルトニウムの飽和吸着量は17.5mgであり、ウランの飽和吸着量20.8mgとほぼ同量である。
- (3) 廃液中の金属イオン等による吸着率への影響については、試験数及び金属イオンの種類が少なかったため、十分に評価できなかったもので、追加試験が必要である。
- (4) これまで実施してきた試験結果から、廃液中のPu除去効果は非常に大きく、廃液処理プロセスへの適応がかなり有望と判断できる。

今後は、プロセス設計のため、プルトニウム、ウラン及び金属不純物の共存下における実廃液を使用して、カラム基礎試験を進めデータを蓄積していく計画である。そして、その結果に基づき、廃液処理設備全体の基本フローを構築し、装置化に向けた設計に移行する予定である。

6. 文 献

- (1) 沼田浩二, 村上真一, 永崎隆雄, 大内仁, 根本正行, 根本康弘, 塙英治, 石川司, 深水憲一
“廃液処理設備の運転実績とノンスラッジ化試験”, PNC I8440 90-003 (1990)
- (2) 三菱原子燃料株式会社 “タンニックス” パンフレット
- (3) 沼田浩二, 高橋芳晴, 都所昭雄 “ノンスラッジ廃液処理プロセス開発 (I) —不溶性タンニン
によるPu吸着挙動—”, 日本原子力学会「1993年春の年会」H-37 (1993)