

(技術資料)

## 放射性液体廃棄物の処理技術

### A Treatment Technology for Liquid Waste Generated from Nuclear Reprocessing Facilities



田中良明\*  
Yoshiaki Tanaka



岩田俊雄\*  
Toshio Iwata



和田本章\*  
Akira Wadamoto

The treatment process of waste liquid generated from nuclear processing facilities involves the concentration of radioactive materials using coprecipitation and ultrafiltration, and the subsequent liquid waste solidification of filter slurry and filtrates. In this new treatment process a metal oxide membrane filter was developed as a pre-filter for ultrafiltration processes after coprecipitation. Furthermore, a new ROBE process was developed to solidify the resultant waste liquid generated from reprocessing facilities, based on solidification experiments and the testing of the resultant solid's properties.

まえがき = 当社が、核燃料サイクル開発機構 (JNC) より受注し建設中の低放射性廃棄物処理技術開発施設 (LWTF) の主要設備の一つに、液体廃棄物処理設備がある。この設備は、共沈・限外ろ過操作による廃液中放射性物質のろ過スラリーへの濃縮と吸着による液中放射性物質の除去処理と、ろ過スラリー側、透過液 (ろ液) 側の各々の廃液固化処理から成っている。当社は、早い段階から海外で実績のある限外ろ過技術と固化技術を LWTF の廃液に適合させるために、研究開発を進めてきた。

#### 1. LWTF における液体廃棄物処理技術と当社の取り組み

LWTF の液体廃棄物処理設備の概要を図 1 に示す。本設備は、共沈・限外ろ過工程と、ろ過スラリー側を固化処理するスラリー固化工程、及びろ液側を固化処理する硝酸塩溶液固化工程の、大別すれば 3 つの工程から成る。

共沈・限外ろ過工程では、廃液を受入れ、よう素不溶化処理、脱炭酸処理、鉄共沈処理により沈殿物側に放射性物質を取込み、コロイド領域を対象とする限外ろ過処理によりろ過スラリー側にこの放射性物質を分離濃縮して、放射能濃度の低いろ液と濃度の高いろ過スラリーとに分け、ろ液にイオンの形で存在するセシウム (Cs) とストロンチウム (Sr) を吸着処理で更に除去し、放射能濃度のより低い処理液とするものである。本工程については、当社は JNC 提示の設計データに基づき製作設計を実施している。JNC は限外ろ過方式として中空系膜フィルタを選定したが、スラリー濃縮を中空フィルタで直接行うのは過大な負荷を与えることが明らかとなった。イギリスで類似廃液の再処理を行っている British Nuclear Fuel Ltd. (BNFL) で使用実績<sup>1)</sup>のある金属酸化膜の適用を検討し、本工程のプレフィルタとして採用した。

共沈・限外ろ過工程の各処理で発生したろ過スラリーとろ液は、各々スラリー固化工程と硝酸塩溶液固化工程で固化処理され中間保管に適した固化体となる。この固化処理として、当社はドイツの原子力発電所で発生する含塩廃液の固化処理に実績のある NUKEM 社のほう酸を用いた濃縮装置 (ROBE プロセス) の適用を提案し、スラリー固化と硝酸塩溶液固化のいずれの工程にも ROBE プロセスが採用された。ROBE プロセスは、含塩廃液を結晶水分を残して過飽和まで蒸発濃縮し容器に液状で払出し、容器内で自然冷却される過程でほう酸塩などの過飽和溶液が結晶水を含む形で固化する性質を利用した固化処理プロセスである。代表的なほかの固化プロセスである薄膜蒸発ペレット固化やセメント固化は、各々、液体粉体 固体、粉体 液体 固体の工程となり、粉体のハンドリングを必要とする。ROBE プロセスは前記の原理により、固化用容器のハンドリング以外は全て流体として取扱い、このため設備構成が簡素となる利点がある。ただし、再処理廃液の固化実績がなく、このため当社は模擬液による固化実験を行い適用条件の検討を行った。これらの解析結果に基づき設計、製作を実施している。

#### 2. 金属酸化膜フィルタの共沈・限外ろ過工程への適用性

共沈・限外ろ過工程では、ろ過方式はフロックの閉塞、回収が困難な通常のダイレクターろ過や遠心分離を避けて、クロスフローろ過を採用している。クロスフローろ過とは、中空系の空洞部のようにろ過膜に囲まれた空間部に処理原液を連続的に流し、ろ過膜を通過している間にろ過膜の細孔を通過するものがろ過膜の反対側に透過液として出てくるものであり、結果としてろ過膜の細孔を通過しない物質が濃縮される。このろ過方式では、

\*エンジニアリングカンパニー 原子力本部 技術部

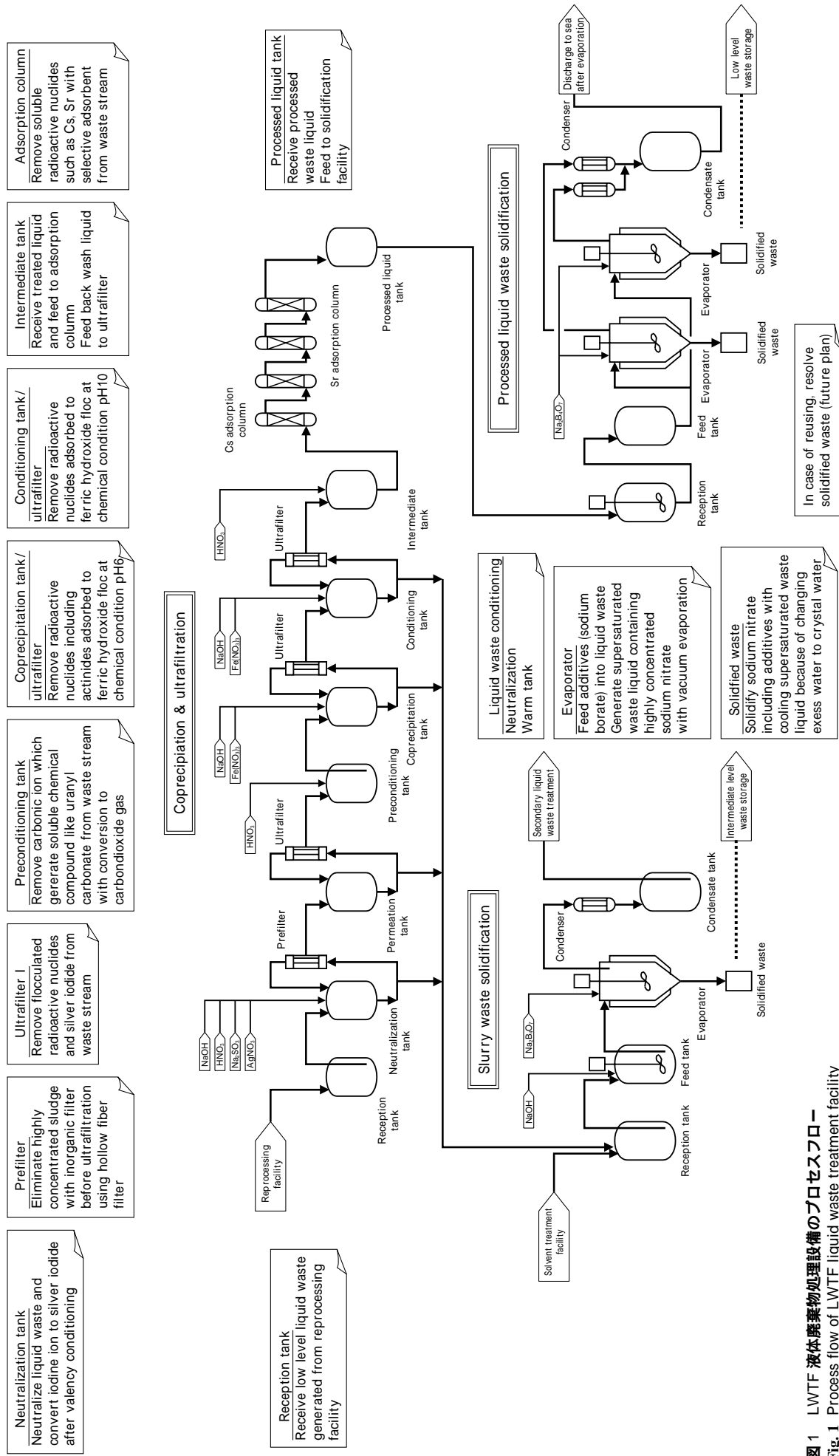


図1 LWTF 液体廃棄物処理設備のプロセスフロー  
Fig. 1 Process flow of LWTF liquid waste treatment facility

ろ過膜の細孔に対して処理原液の流れの方向が異なるため、細孔の目詰まりが比較的生じ難く、また目詰まりが生じて逆洗性のある過膜であれば液側から逆洗液を処理原液側に送ることで目詰まりの解除が可能であり、耐久性に優れたものとなる。JNCは、コロイド領域の微小粒子も分離可能な細孔径が数十の中空系の限外ろ過膜の技術開発を行った。細孔径が小さいと高精度の分離の面では良いが、処理原液量が少なくなる。LWTFの受入れ廃液中には既に沈殿物が含まれており、本工程で生成する沈殿物はいよろ素不溶化処理で生成するよう化銀と鉄共沈処理で生成する水酸化鉄が主なものであり、数百の細孔径があればその大半は分離可能である。従って最初から処理量を少なくして中空系限外ろ過膜による高精度分離を行うよりも、比較的大きな粒子をあらかじめ取り除いてから、中空系限外ろ過膜によるコロイド領域の高精度分離を行った方が処理量の面から有利となる。BNFLの金属酸化膜フィルタは数百の細孔径を有する。共沈・限外ろ過工程の上流にプレフィルタとして適用できるか検討を行った(図1のPrefilter部参照)。

## 2.1 試験内容

BNFLはイギリスの自社の再処理工場内に種々のろ過膜を試験する装置を持っており、本試験はこの装置を使用して実施した。試験は、ろ過膜自体の性能と特性を確認するための1本モジュールで金属酸化膜フィルタを選定した。次に選定された金属酸化膜の7本モジュールを使用し、逆洗、圧力、処理液流速の最適操作条件の確認とそのときの固液分離性能、透水特性、汚れ特性の確認を行った。なお、これらの試験では、放射性物質を含まない模擬廃液を調製し使用した。

### 2.1.1 固液分離性能

原液が黒褐色に対して、透過液(ろ液)はかなり黄味を帯びてはいるが不溶解成分は認められず、共沈・限外ろ過工程のプレフィルタとしては充分適用可能と判断される。

### 2.1.2 ろ過圧力条件の確認(図2参照)

フィルタ入口圧力を45, 60, 75psiと変えると、60psiのときに透過係数が最大となり、ろ過圧力については

60psi (4.2kg/cm<sup>2</sup>G)が最適と考えられる。

### 2.1.3 処理液流速条件の確認(図3参照)

チューブ管内流速を4.5, 5.5, 6.5m/sと変えると、流速が大きいほど透過係数が大きくなるが、循環ポンプ容量が過大となるため最終的には5.5m/sが採用された。

### 2.1.4 20倍濃縮試験(図4参照)

フィルタ入口圧力60psi、管内流速は6.5m/sで開始し、途中から5.5m/sで実施した。開始当初は逆洗操作無しで約1日放置し、透過流量が安定することを確認した。その後は1~3時間に1回の頻度で、1barの逆圧を5~10分間加え逆洗を行った。

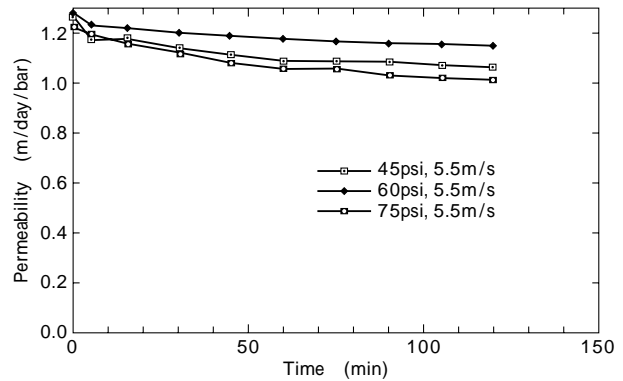


図2 ろ過圧力変動試験

Fig. 2 Pressure variation test

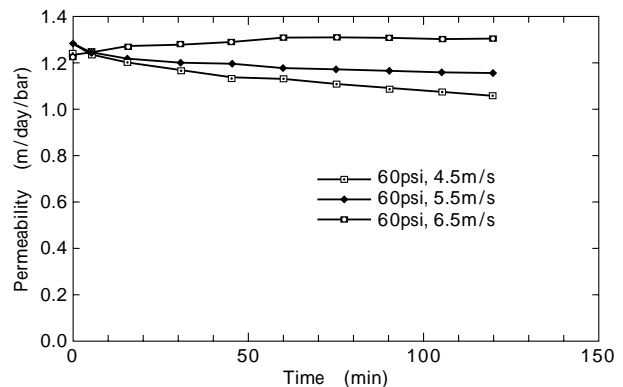


図3 流速変動試験

Fig. 3 Cross flow variation test

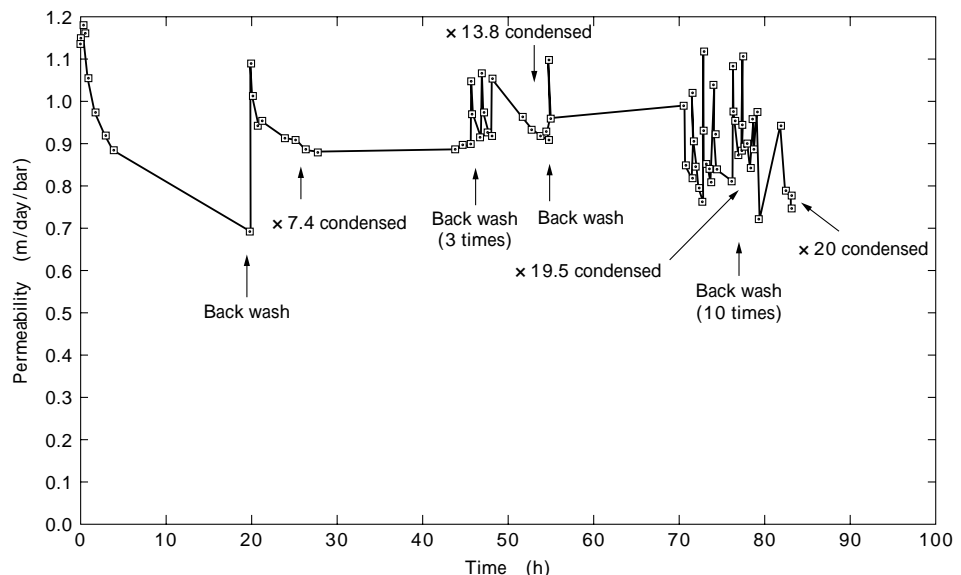


図4 20倍濃縮試験

Fig. 4 20 times condensed test

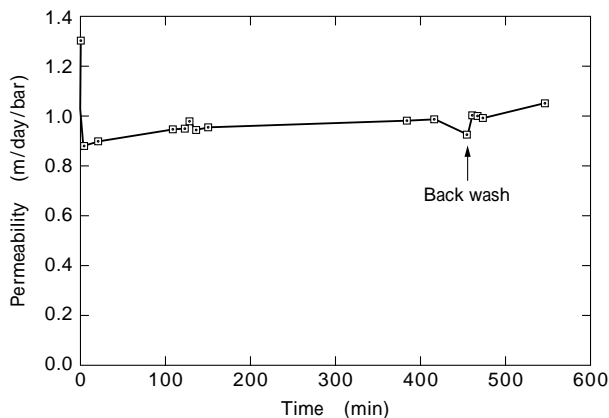


図5 逆洗試験  
Fig. 5 Back washing test

ベースラインの透過係数は、管内流速 6.5m/s の場合で 0.9m/day/bar ,5.5m/s の場合で 0.7m/day/bar であるものが、逆洗操作により 1.0 ~ 1.1m/day/bar に安定して回復した。

### 2.1.5 逆洗操作条件の確認 (図5 参照)

20 倍濃縮の状態、逆洗頻度、逆洗時間をパラメータにして、透過係数の回復の程度を確認した。

- 逆洗頻度 : 0.5, 1.0, 3.0 h
- 逆洗時間 : 5, 10 min

3 時間に 1 回の頻度で 5 分間逆洗を行えば、透過係数は十分に回復することが確認できた。

流速は 6.5m/s で開始し、途中から 5.5m/s で実施した。開始当初は逆洗操作無しで約 1 日放置し、透過流量が安定することを確認した。その後は 1 ~ 3 時間に 1 回の頻度で、1bar の逆圧を 5 ~ 10 分間加え逆洗を行った。

### 2.2 まとめ

金属酸化膜フィルタが共沈・限外ろ過工程のプレフィルタとして適用可能であることが確認できた。また、ろ過条件、逆洗条件は以下が適当と考えられる。

- フィルタ入口圧力 : 4.2kg/cm<sup>2</sup>G
- 管内流速 : 5.5m/s
- 逆洗頻度 : 1 回/3h
- 逆洗時間 : 5min

この条件で見込める透過係数は下記のとおりである。

- 透過係数 : 0.7 ~ 1.0m/day/bar

## 3. ROBE プロセスの LWTF の廃液への適用性

ROBE プロセスによる硝酸塩溶液固化工程とスラリー固化工程では、廃液を蒸発濃縮固化することにより安全に保管可能な固化体を作製するものである。硝酸塩溶液固化工程は、共沈・限外ろ過工程の処理済液が処理対象液である。スラリー固化工程には、共沈・限外ろ過工程の各処理で発生したろ過スラリーと他施設に貯蔵されているりん酸廃液が移送され、設計上は共沈・限外ろ過工程からのスラリーとりん酸廃液の混合物が処理対象である。硝酸塩溶液固化工程とスラリー固化工程の処理対象の各々の模擬廃液の組成を表 1 に示す。再処理廃液は、硝酸塩の割合が原子力発電所の廃液に比べて多く、硝酸塩は結晶水を持たないため、結晶として粉粒状になってしまい、塊

表 1 模擬廃液組成 (ROBE)

Table 1 Composition of simulated liquid (ROBE)

Component	Composition of simulated liquid	
	Processed liquid waste	Slurry waste
NaNO <sub>3</sub> (g/l)	320	200
NaNO <sub>2</sub> (g/l)	-	20
Na <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> (g/l)	5	5
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (g/l)	-	100
Organics (g/l)	1	1
Impurities* (g/l)	-	5
Deformer (g/l)	1	1
Additive (g/l)	140	140

\* Metallic impurities mainly composed of iron

状固化体が作製できない。スラリー固化工程では、りん酸塩が結晶水を取込んで塊状に固まり易いが、りん酸廃液が必ず混合されるとは限らず、この場合は硝酸塩溶液固化工程の場合と同様に固化体が作製できなくなる。従って、LWTF では固化体作製のためにほう酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) を添加剤として使用し、添加剤量と固化体含水率が固化体作製に与える影響を確認した。

### 3.1 安全に保管可能な固化体の要件

硝酸塩溶液固化工程とスラリー固化工程の処理対象廃液には、比較的多くの硝酸ナトリウム (NaNO<sub>3</sub>) が含まれており、硝酸ナトリウムの結晶は消防法の危険物に該当する。廃液を蒸発濃縮固化して作製した ROBE 固化体は、硝酸ナトリウムの影響を受けて危険物になる可能性が懸念される。固化体が保管可能であるためには、危険物に該当しないことの確認が必要である。

保管中に懸念されることは、作製時の固化体の性状が変化し適切な状態が保てないことである。懸念の一つとして、塩には潮解性を示すものも存在することから、作製固化体が潮解し液状に変化してしまわないかということである。また、多数の固化体を保管庫に保管するため、固化体が相互に被爆しあうことで水素発生や固化体自体の脆弱化の有無の確認が必要となる。

#### 3.1.1 保管に係わる固化体の試験

図 1 の固化処理設備の蒸発缶を模擬した小型試験装置で、実際に模擬廃液に添加剤 (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) を加え蒸発濃縮し、容器に払出して自然冷却で作製した固化体を用いて試験を行った。

#### (1) 固化体の危険物評価試験

添加剤割合を 10, 20, 30wt% と変えて、含水率約 20wt% の固化体を作製し、危険物評価の手順に従って、粉粒状と判定された固化体に対し燃焼試験と落球式打撃感度試験を実施し、粉粒状以外と判定された固化体に対し大量燃焼試験と鉄管試験を実施し、危険物評価を行った。なお、最も危険側と考えられる硝酸ナトリウム溶液単体についても、危険物評価試験用に固化体を作製した。

評価試験の結果は、塊状固化体であれば危険物に該当しないことが確認できた。塊状固化体を作製するのに必要な添加剤割合は、硝酸塩溶液固化工程とスラリー固化工程の処理対象廃液組成であれば 10wt% であり、最も危険性が高いと考えられる硝酸ナトリウム溶液

表2 線照射(10<sup>8</sup>R)試験結果

Table 2 Effect on physical properties and evolution of Co60 irradiation (10<sup>8</sup>R)

Property	Before irradiation		After irradiation	
	Processed liquid waste	Slurry waste	Processed liquid waste	Slurry waste
Compr. strength (kg/cm <sup>2</sup> )	23	64	25	63
H <sub>2</sub> evolved (μmol/cm <sup>3</sup> )	-	-	1.0	0.9

の場合で20wt%であった。

(2) 固化体の潮解性

試験で作製した固化体は、添加剤割合30wt%、含水率20wt%の設計で想定しているケースのものが多いが、大半は廃棄せずに空調設備のない部屋に保管してある。作製から4年を経過した固化体もあるが、今までの作製固化体で潮解性により水溶液化が認められるものはない。

(3) 固化体照射試験

硝酸塩溶液固化工程とスラリー固化工程の処理対象の模擬廃液に添加剤30wt%を添加して、各々の固化体を作製・成形し、コバルト(Co60)により10<sup>8</sup>Rの線照射を行った。

結果を表2に示す。照射の前後で固化体の1軸圧縮強度に有意な差はなかった。また、照射による水素発生は硝酸ナトリウム濃縮液からの発生と同レベルのもの<sup>2)</sup>であり、ごくわずかであった。

3.1.2 保管に係わる試験結果まとめ

- ・危険物評価試験から、固化体は危険物に該当せず、作製固化体は保管対象として適切であることが確認できた。
- ・固化体の潮解性の観察と照射試験から、保管中に作製固化体が水溶液化したり相互被爆による爆発を招く程の水素発生や圧縮強度の変化がないことから、安全に保管可能であると考えられる。

3.2 固化体作製のための操作条件の範囲の把握

小型試験装置で、硝酸塩溶液固化工程とスラリー固化工程の処理対象模擬廃液を蒸発濃縮し、塊状の固化体を作製するための操作条件を添加剤割合と含水率をパラメータにして試験した。図6と図7に、塊状固化体作製可能な範囲を示す。この塊状固化体作製可能な範囲よりも含水率が大きい場合は、結晶水分以上の水分があるために固化しない、あるいは固化してもその表面に水が浮いてしまい全体として塊状固化体を作製できなかったものである。また、固化体作製可能な範囲よりも含水率が小さい場合は、蒸発缶で水分を蒸発しすぎたため蒸発缶内で固化してしまった、あるいは濃縮液の抽出しができなかったものである。

スラリー固化工程の方が、硝酸塩溶液固化工程よりも塊状固化体作製可能範囲が広いことが分かる。これは、硝酸塩溶液固化工程では、結晶水を取込んで塊状に固化する塩のほとんど全部が添加剤(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)であるのに対し、スラリー固化工程では、廃液中に含まれるりん酸塩が添加剤以外に結晶水を含んで塊状に固化する塩であるため、添加剤割合以上に含水率の範囲が広いものと考えられる。安全側に判断するために、塊状固化体作製可能範囲が狭い硝酸塩溶液固化工程でみると、設計の条件であ

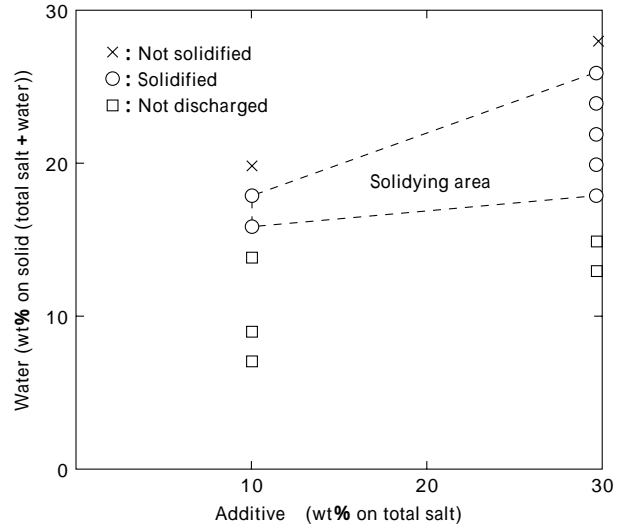


図6 硝酸塩溶液の固化体生成試験結果  
Fig. 6 Result of solidification test (Processed liquid waste)

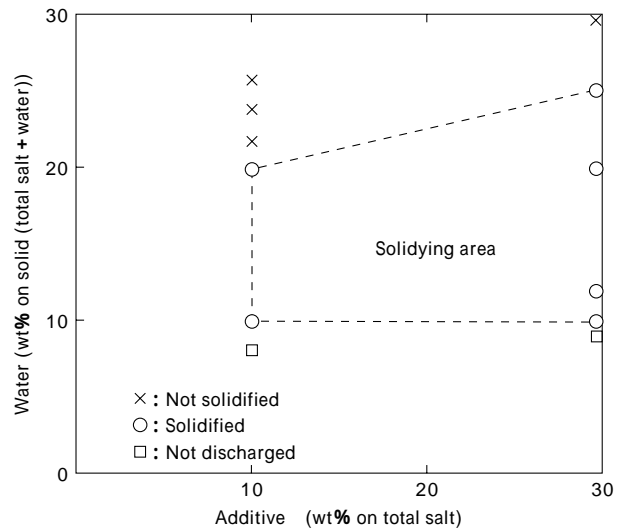


図7 スラリーの固化体生成試験結果  
Fig. 7 Result of solidification test (Slurry waste)

る添加剤割合30wt%の場合の含水率は18~25wt%の範囲で塊状固化体を作製可能であり、操作条件として添加剤割合30wt%、含水率20wt%の設定からは十分変動に対応でき、特別に精度の高い操作を行わなくとも塊状固化体は作製可能であることが確認できた。

3.3 廃液組成変動時の固化体作製可否の確認

硝酸塩溶液固化工程とスラリー固化工程では、廃液組成が設計上は決まっているが、スラリー固化工程のりん酸廃液のように廃液そのものが混合されとはならず、また組成の変動があることを想定しておく必要がある。廃液組成変動時の固化体作製可否の確認を行った。

極端に組成が変動した場合として、表1の塩成分の単一水溶液を調製し、各々で添加剤(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)30wt%、含水率20wt%の濃縮液にし、自然冷却で塊状固化体の

作製の可否を調べた。

硝酸ナトリウム( $\text{NaNO}_3$ ), 亜硝酸ナトリウム( $\text{NaNO}_2$ ), 炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) については塊状固化体の作製が可能であったが, リン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) はのり状で固化しなかった。そこで  $25\% \text{NaNO}_3 + 75\% \text{Na}_2\text{HPO}_4$  の水溶液で試験し, 固化体の作製が可能であることを確認した。

これらの結果より, LWTF の ROBE プロセスは, 廃液にかなりの組成変動があっても, 固化体の作製が可能と見通しが得られた。

むすび = 原子力分野, 特に再処理工場の廃棄物処理は, 廃棄物の性状や国の事情が異なることから, 必ず新しい開発要素が存在する。当社は, 本報告の R&D 活動を通じて, LWTF の液体廃棄物処理の主要設備建設を受注す

ることができた。液体廃棄物処理設備で作製される ROBE 固化体については, 中間保管体として 1 次保管された後, 廃棄体に適した形態に 2 次処理される予定である。今までの知見を生かし, ROBE 固化体の 2 次処理, 及び廃棄体化の検討にも着手し, 更に研究開発を進めていきたい。

#### 参考文献

- 1) ATOM 405 JULY/AUGUST 1990, Effluent management at Sellafield.
- 2) H. A. Mahlman : " The OH Yield in the Co60 Radiolysis of  $\text{HNO}_3$  "; J. Chem. Phys., 35,936 (1961).