



凍結真空乾燥法による 廃液処理技術開発

近藤 勲 川崎 猛

東海事業所転換技術開発部

資料番号: 61-9

Development of a Freeze-Drying Process of
Waste Solution

Isao Kondoh Takeshi Kawasaki
(Conversion Technology Development Division
Tokai Works.)

転換技術開発部における廃液処理は、現在蒸発濃縮を行っており、留出液は回収酸として再利用し、濃縮液はアルカリで中和した後凝集沈殿処理を行っている。この廃液処理法は工程数が多く、かつ多量の塩が含まれ除染効率も十分でない。また、蒸発濃縮工程で硝酸を100℃以上に加熱するため、蒸発缶の構造材の腐食は避けられない。このため、高除染効率が期待でき耐久性にもすぐれると考えられる凍結真空乾燥法の開発に着手した。

Key Words: Radioactive Waste Solution, Plutonium Conversion, Freeze-Drying Process, Waste Solution Treatment.

1. はじめに

転換技術開発部では、マイクロ波加熱直接脱硝法¹⁾²⁾³⁾（以下「MH法」という）の研究を行い、プルトニウム・ウラン混合転換及び回収ウラン転換等に利用する技術開発を行っている。

これらの各工程から発生する廃液は、現在蒸発濃縮を行っており、留出液は回収酸として再利用し、濃縮液はアルカリで中和したのち凝集沈殿処理を行っている。この廃液処理法は工程数が多く、かつ処理の過程で多量の塩が発生するため除染効率が小さく多段処理を必要としている。また、蒸発濃縮処理工程では硝酸を100℃以上に加熱するため、蒸発缶の構造材の腐食は避けられない。

このため、廃液処理工程の簡略化が可能であり、高除染効率が期待でき、耐久性にもすぐれると考えられる凍結真空乾燥法（以下「FD法」という）の研

究開発を行っている。

医薬品及び食品の分野では、すでに実用化されているFD法を放射性廃液処理に適用させるため、硝酸-水系の物性及び処理方法等について予察試験を行い、その結果に基づき試験装置を設置した。

本報告ではFD法の原理及び試験装置の概要、並びに硝酸試験の概要について述べる。

2. FD法の概要

2.1 FD法の原理

FD法は、溶媒（水、硝酸）及び溶質（Pu、U等）を予備凍結し、真空中で凍結状態を保持しながら溶媒を昇華させ、溶質と溶媒を分離する方法である。

図1に示すように温度 T_A の水溶液を冷却する。水溶液の温度が T_B になると水分が水結し始め、さらに温度を下げて行くと硝酸及び溶質が濃縮されなが

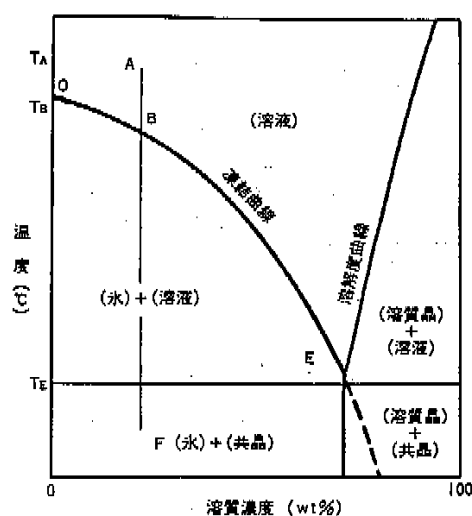


図1 水溶液の固液相図

ら氷結が進み、共晶温度 T_E 以下になると全ての成分が結晶化する(予備凍結)。水溶液の結晶化したものは水分と硝酸及び溶質の混合物(共晶混合物)となっている。次に、共晶混合物を真空中で乾燥(共晶混合物が融解しない温度範囲で行う)すると共晶混合物中の水分及び硝酸が昇華し、図2に示すような形で溶質のみが固休として分離される。

2.2 FD法の特長

2.1で述べたような原理で溶質(Pu、U等)を分離するため、以下に示すような特長を持つ。

- (1) 低温で処理を行うので使用する構造物の腐食がほとんどなく、設備が長寿命である。
- (2) 予備凍結-乾燥-昇華により水・硝酸と溶質を分離するので、蒸発缶のような飛沫同伴がなく、高い除染効率を得られる。(予察試験の結果、1段で 10^7 程度の除染効果が確認された)
- (3) 化学処理をしないので発生廃物(スラッジ)量が少なく、また、試薬添加による廃液量の増加もない。
- (4) 廃液処理プロセスが単純になる。

3. 試験装置の概要

FD法の処理条件、処理能力などを評価するため試験装置を設置した。本装置は図3に示すように以下の機器から構成されている。

(1) 乾燥槽

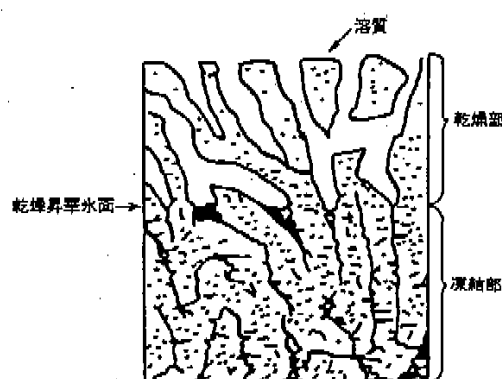


図2 凍結真空乾燥過程の模式図

主要部がステンレス鋼製で、内部観察用のアクリル樹脂製ドアを持ち、容量130ℓである。乾燥槽内には2段の冷却棚があり、廃液を予備凍結し、次に乾燥槽内を真空にして凍結した廃液中の水分及び硝酸を乾燥・昇華する。冷却棚は $-60^{\circ}\text{C} \sim -65^{\circ}\text{C}$ に冷却される。

(2) コールドトラップ

乾燥槽とほぼ同一構造であり容量約44ℓである。コールドトラップの冷却棚は約 -80°C に冷却され、乾燥槽で昇華してきた水分及び硝酸を回収する。

(3) 冷凍装置

乾燥槽及びコールドトラップ内の冷却棚に供給する冷媒(トリクレン)を2台の冷凍機と2台の熱交換器及び温度調整ヒータを用いて所定の温度に調整し供給する装置で、冷凍機はそれぞれ1200Kcal/hrの能力を持つ。

(4) 真空ポンプ

油回転式ポンプでコールドトラップに接続され、排気量 $19.2\ell/\text{hr}$ で乾燥槽及びコールドトラップ内を0.003Torr以下に減圧する。

(5) その他

乾燥槽、コールドトラップ及び真空ポンプはグローブボックス内に設置されている。また、乾燥槽には試験溶液を入れるためのトレイ皿が付属し、温度測定用熱電対が9本設置されている。

4. 硝酸試験の概要

試験装置の基本機能の確認及び硝酸水溶液の凍結・乾燥条件を得ることを目的に硝酸試験を実施した。硝酸試験では、まず硝酸-水系の蒸気圧の確認を行い、次に硝酸濃度、予備凍結温度、予備凍結速度、

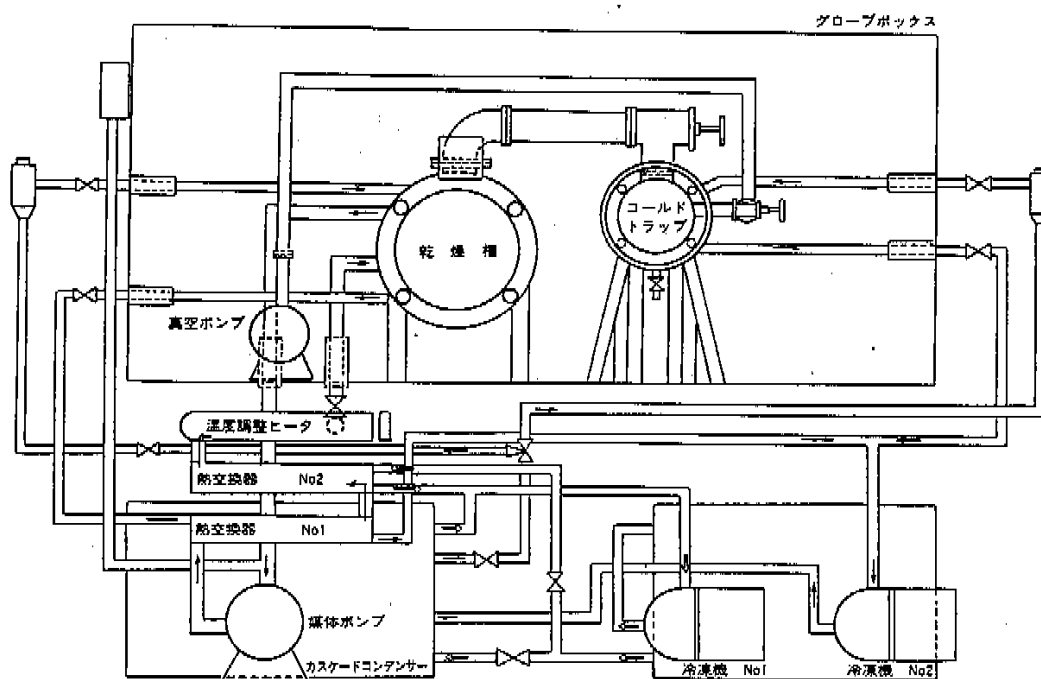


図3 試験装置の概要図

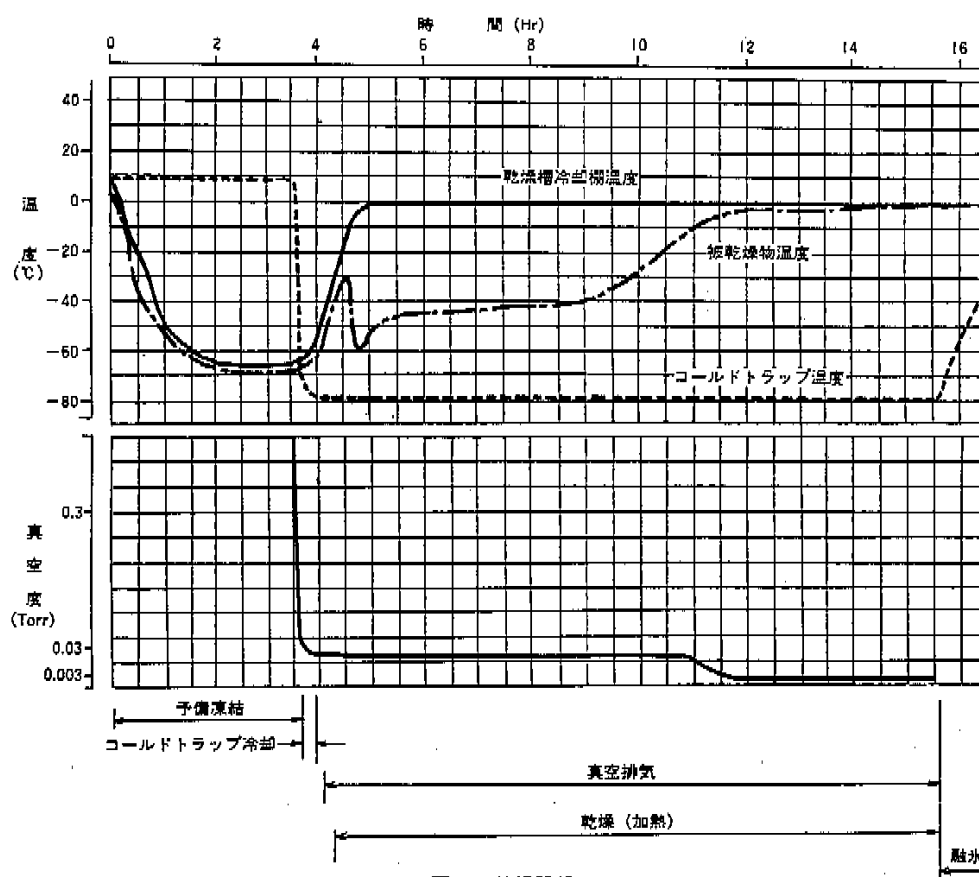


図4 乾燥記録

乾燥・昇華時の媒体温度などをパラメータとして硝酸水溶液の氷結状態、乾燥・昇華状態の観察及び乾燥・昇華速度の測定などを行った。

図4は硝酸試験の1例で、3 N硝酸水溶液1.2ℓを乾燥槽内のトレイに入れ、冷却棚に冷媒を流して冷却した。硝酸水溶液は -43°C で凍結し、さらに -65°C まで冷却した。次に乾燥槽、コールドトラップを真空にしたのち、乾燥槽内の冷却棚に加温用媒体を流して、約 0°C に温調して凍結体を乾燥・昇華させた。3 N硝酸水溶液全量をコールドトラップに移動するには約15時間必要であった。

硝酸水溶液は、上記パラメータにより、必ずしも完全な凍結体(氷)を維持できずにシャーベット状になる場合や、凍結-半融を繰返す遷移状態になる現象が観察されたが、乾燥・昇華速度は主に媒体加熱温度に依存する傾向が見られた。

硝酸試験では処理能力として、3 N硝酸水溶液400 ml、予備凍結温度 -60°C 、媒体加熱温度 0°C 、コ-

ルドトラップ温度 -85°C の条件の時で約 $400\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ が得られた。今後さらに最適条件について検討した上で、ホット試験に着手する予定である。

5. おわりに

文献調査、予察試験及び硝酸試験の結果、FD法による廃液処理が可能であることが確認できた。今後は、硝酸の物性データの収集及びホット試験を行い、除染効率等の確認を進めて行く。また、硝酸系廃液以外の処理の難しい分析廃液やSolvent等についても拡大して検討を進めて行く予定である。

参考文献

- 1) 小泉益通、他：J. Nucl. Sci. Technol. 20 (7) 529 (1983)
- 2) 小泉益通、他：Nucl. Technol. 61 (4) 55-70 (1983)
- 3) 大島博文、他：原子力誌25 (11) 918-924 (1983)
- 4) 小林正和：製剤と機械、17-23 (1980)、25-35 (1981)、38-46 (1982)