



凍結真空乾燥法による 廃液処理技術開発 (II)

近藤 勲 川崎 猛

東海事業所転換技術開発部

資料番号: 65-6

Development of a Freeze-Drying Process of Waste
Solution (II)

Isao Kondo Takeshi Kawasaki

(Conversion Technology Development Division, Tokai
Works.)

プルトニウム転換技術開発施設における廃液処理は、現在蒸発・濃縮を行い、留出液は回収酸として再利用されるが、濃縮液は中和処理・凝集沈殿処理を行い、Pu・Uの分離を行っている。この廃液処理法は工程数が多く、かつ除染効率が小さいため、多段処理を必要とする。また、蒸発濃縮工程で硝酸を100°C以上に加熱するため蒸発缶構造材の腐食は避けられない。そこで高除染効率が期待でき、装置の耐久性に優れた凍結真空乾燥法の開発に着手している。本稿では、硝酸によるゴールド試験結果について報告する。

1. はじめに

プルトニウム転換技術開発施設においてマイクロ波加熱直接脱硝法に通した廃液処理法として、高除染効率が期待でき、装置の耐久性に優れた凍結真空乾燥法（以下「FD法」という）の開発に着手している。FD法の原理、特徴及び試験装置の概要等については前報¹⁾に述べた。本報告では物性データ、乾燥速度及び除染効率について硝酸によるゴールド試験の結果を述べる。

2. 試験方法

FD法試験装置の基本機能の確認及び硝酸溶液の凍結・乾燥条件を把握するために、予備凍結温度、硝酸濃度、昇華・乾燥時の媒体加温温度及びCe等の添加量等をパラメータとして硝酸溶液の水結状態、昇華・乾燥状態の観察、昇華・乾燥速度及び除染効率などの測定を行った。

試験手順は、乾燥槽内に設置してある凍結・乾燥棚にトレイを置き、所定の硝酸濃度、液量、試薬添加量を調整した硝酸溶液をトレイに入れ、冷媒を循環して凍結・乾燥棚を冷却し、被乾燥物を予備凍結させる。また、ゴールドトラップは乾燥槽から昇華

した蒸気をトラップするため、-80°Cまで冷却したのち、真空ポンプで乾燥槽及びゴールドトラップを真空排気したのち、凍結・乾燥棚に媒体を加温して循環し、凍結体を昇華・乾燥する。昇華・乾燥時の各部の温度、真空度等の一例を図1に示す。

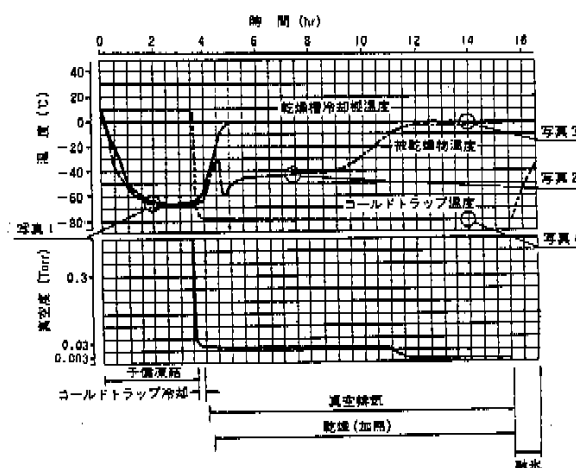


図1 乾燥記録

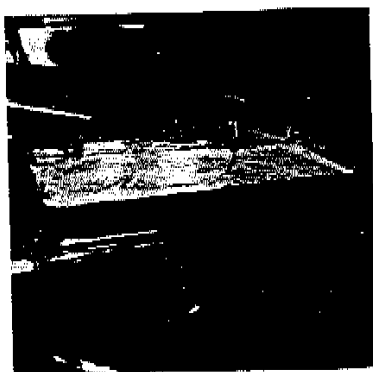


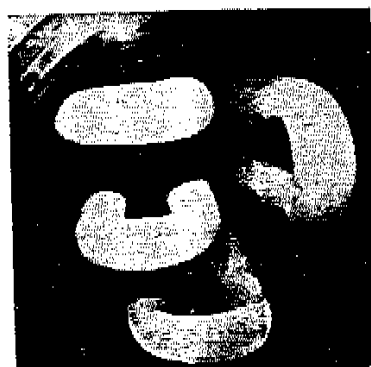
写真1 トレイ側(予備凍結終了時)



写真2 トレイ側(昇華・乾燥中)



写真3 トレイ側(昇華・乾燥終了時)

写真4 コールドトラップ側
(昇華・乾燥終了時)

3. コールド試験結果及び考察

3.1 昇華・乾燥の状況

図1乾燥記録の予備凍結が終了した時を写真1に、昇華・乾燥中に半融一固化現象が起きた状況を写真2に、昇華・乾燥が終了した時のトレイの状況を写真3に、この時コールドトラップに捕集された状況を写真4に示す。

3.2 凍結曲線—融解曲線

Rossiniの報告²⁾では、図2に示すように硝酸溶液を凍結して、固相にする場合に $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HNO_3 の3種類の結晶体が発生する。そこで、凍結温度及び融解温度について硝酸濃度63%まで確認を行った。その結果、予備凍結時に文献²⁾と比較して過冷却を伴って結晶が生成し始め、 -60°C で固相状態となり、さらに冷却をすると一部に濃い硝酸溶液の過冷却状態が起こり、 -63°C 以下にすることによって完全な固相状態となる。また、融解はほぼ -43°C で始まり、完全に溶液になる温度はほぼ文献²⁾と同じ結果が得られた(図2)。

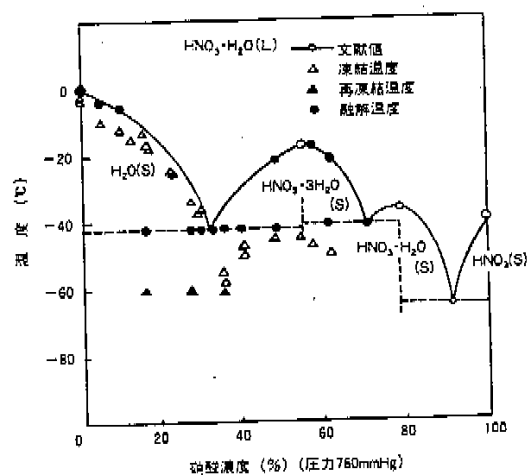


図2 硝酸—水系固液平衡状態図 (参考文献(2)参照)

3.3 凍結温度による乾燥速度の変化

凍結温度 -40°C 、 -50°C では冷却が十分でないため、固相状態にならずシャーベット状態である。こ

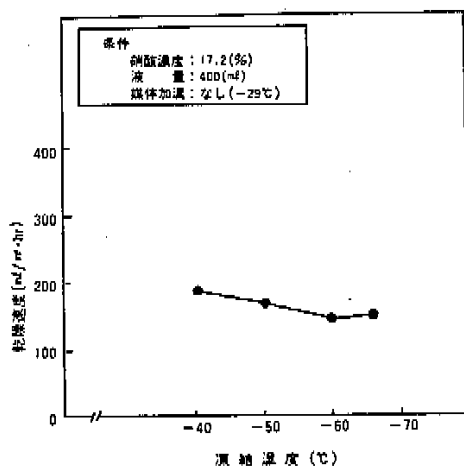


図3 凍結温度による乾燥速度

の時の乾燥速度は溶液の蒸気圧が高いため、固相状態の乾燥速度に比べて1.3倍程度速くなっている。また、凍結温度 -60°C では含水した固相状態となっている。このため、昇華・乾燥時に媒体無加温の条件で短時間の半融—固化現象の繰り返しを確認された。凍結温度 -65°C では、昇華・乾燥時に媒体無加温の条件では半融—固化現象は発生しない。この時の乾燥速度は -60°C 、 -65°C ともほぼ同じ約 $150\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ であった (図3)。

3.4 昇華・乾燥時間による硝酸濃度の変化

昇華・乾燥時間による乾燥槽内に設置されたトレイ内の硝酸濃度とトラップ側に回収された硝酸濃度の変化について試験した。その結果、最初は硝酸濃度5%以下の希硝酸の昇華・乾燥が行われ、その後徐々に濃縮しながら昇華・乾燥され、95%の乾燥率ではトレイ内に残った硝酸溶液の濃度は52%まで濃縮していた。乾燥率95%までは文献²⁾の $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶体として昇華・乾燥しているものと考えられる。その後の昇華・乾燥時間は長時間を要している (図4)。

3.5 フィード流量による乾燥速度の変化

凍結温度 -60°C 、 -65°C において流量の変化による乾燥速度の確認を行った。その結果、凍結温度 -60°C では含水の固相状態であるため、媒体無加温での昇華・乾燥では、フィード流量 1.2l 以上の場合には凍結温度 -65°C では発生しなかった短時間の半融—固化現象の繰り返しがあった。この時の乾燥速度はフィード流量に関係なく、 -60°C 、 -65°C ともほぼ同じ約 $150\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ と一定の乾燥速度であ

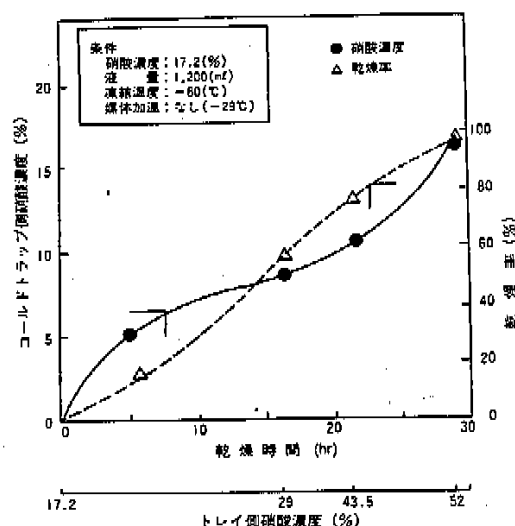


図4 昇華・乾燥時間による硝酸濃度の変化

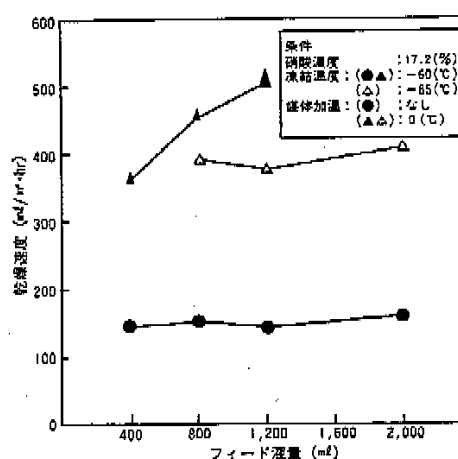


図5 フィード流量による乾燥速度

った。また、凍結温度 -60°C で媒体加温温度 0°C の時、 400ml で短時間の半融—固化現象が発生し始め、 800ml に増えて行くにしたがって固相状態の半融時間が長くなり、 1.2l になると融解した。また、凍結温度 -65°C で媒体加温温度 0°C の時、フィード流量に関係なく半融—固化現象が発生した。この時の乾燥速度はフィード流量に関係なく、ほぼ一定の約 $400\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ であった (図5)。

3.6 初期硝酸濃度による乾燥速度の変化

フィードした初期硝酸濃度0%から9%までは半融—固化現象が発生しない。初期硝酸濃度9%の時

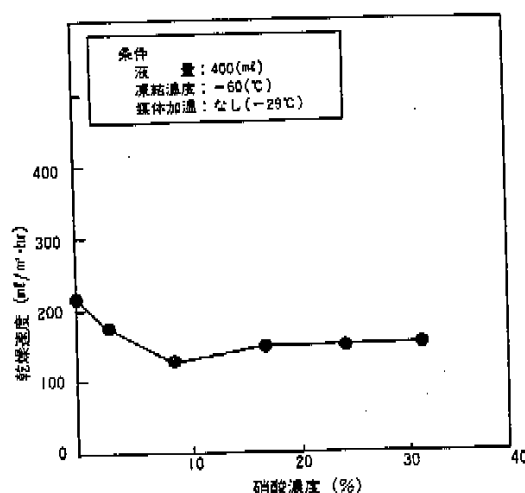


図6 初期硝酸濃度における乾燥速度

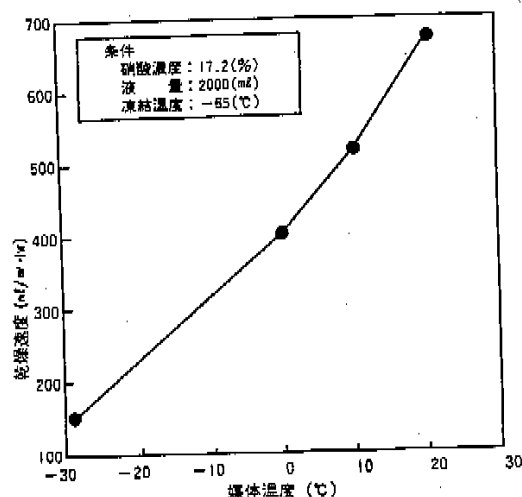


図7 媒体加温温度による乾燥速度

に約120ml/m²・hrの乾燥速度であった。これは硝酸濃度が濃くなるにしたがって凍結温度が低くなり、蒸気圧も低くなるためと考えられる。また、硝酸濃度17.2%から32%までは短時間の半融—固化現象が発生することによって、乾燥速度は初期硝酸濃度9%より高くなり、ほぼ一定の約150ml/m²・hrであった(図6)。

3.7 媒体加温温度による乾燥速度の変化

乾燥速度の向上を図るため、凍結温度-65°Cの条件で媒体加温温度の変化について試験した。その結果、媒体無加温では半融—固化現象が発生しない。媒体加温温度0°Cでは短時間の半融—固化現象が発生し、媒体加温温度10°Cでは長い半融—短い固化現象が発生した。媒体加温温度20°Cではシャーベット状態となり、乾燥速度は媒体加温温度と比例して速くなった。また、この時の被乾燥物の温度は媒体無加温の時約-45°C、媒体加温温度0°Cの時約-40°Cであった(図7)。

3.8 除染係数確認試験

硝酸濃度17.2%、凍結温度-65°Cの条件で、Fe、La、Ce等の溶質の含有量、フィード液量、媒体加温温度をパラメータとして除染効率試験を行った。その結果、液量及び媒体加温による影響は小さいが、溶質の含有量が増えてもトラップ側に回収される溶質の濃度は分析限界値以下(分析結果はトラップ液を50倍または100倍濃縮して測定した)の濃度であり、除染係数はFeが10³~10⁴と低いが、La、Ceは10⁴~10⁵の結果であった。また乾燥速度は、溶質の含有量が10倍増えることによって遅くなり、媒体加温

表1 除染効率試験結果

	含有量 (g/l)	液量 (l)	媒体温度 (°C)	乾燥速度 (ml/m ² ・hr)	除染係数
Fe	1.0	0.8	加温なし	135	1.1×10 ⁴
	1.0	1.2	"	128	8.3×10 ³
	1.0	1.6	"	115	7.5×10 ³
	10.0	0.8	"	55	4.0×10 ⁴
	1.0	0.8	-10	203	1.9×10 ³
	1.0	0.8	0	256	4.2×10 ³
	1.0	1.2	-10	205	9.1×10 ³
	1.0	0.8	加温なし	130	1.3×10 ⁴
	10.0	0.8	"	104	9.2×10 ³
La	1.0	0.8	加温なし	176	1.7×10 ⁵
	1.0	1.2	"	135	1.7×10 ⁵
	1.0	1.6	"	104	7.1×10 ⁴
	10.0	0.8	"	134	1.3×10 ⁴
	1.0	0.8	-10	226	7.1×10 ⁴
	1.0	0.8	0	256	2.3×10 ⁴
	1.0	1.2	-10	277	1.3×10 ⁴
	1.0	1.2	0	281	1.8×10 ⁴
	1.0	1.6	-10	248	5.6×10 ³
	1.0	1.6	0	294	5.0×10 ³
	1.0	0.8	加温なし	176	1.7×10 ⁵
	1.0	1.2	"	135	1.7×10 ⁵
	1.0	1.6	"	104	7.1×10 ⁴
	10.0	0.8	"	134	1.3×10 ⁴
Ce	1.0	0.8	加温なし	176	1.7×10 ⁵
	1.0	1.2	"	135	1.7×10 ⁵
	1.0	1.6	"	104	7.1×10 ⁴
	10.0	0.8	"	134	1.3×10 ⁴
	1.0	0.8	-10	226	7.1×10 ⁴
	1.0	0.8	0	256	2.3×10 ⁴
	1.0	1.2	-10	277	1.3×10 ⁴
	1.0	1.2	0	281	1.8×10 ⁴
	1.0	1.6	-10	248	5.6×10 ³
	1.0	1.6	0	294	5.0×10 ³

※条件：硝酸濃度：17.2%、凍結温度：-65°C

※トラップ液は分析限界値以下のため、50倍または100倍濃縮して求めている。

温度を高くするにしたがって速くなる(表1)。

注1：廃液処理の過程において、供給液、トラップ液の濃度比

$$\text{除染係数} = \frac{\text{供給液の濃度} \times \text{供給液の液量}}{\text{トラップ液の濃度} \times \text{トラップ液の液量}}$$

4. まとめ

本試験結果を要約すると、

- ① 凍結温度-65°Cまで冷却することによって完全な固相状態となる。

- ② 凍結温度 -40°C 、 -50°C では冷却が十分でないためシャーベット状態である。
- ③ 凍結温度 -65°C において、硝酸濃度31.7%、液量2l (液厚1cm) までは昇華・乾燥時に短時間の半融一固化現象の繰り返しがあるが固相状態を維持する。
- ④ 媒体加温温度を高くすることによって乾燥速度は速くなる。
- ⑤ 除染係数は溶質の含有量が増えることによって高くなる。

以上の試験結果から、FD法による硝酸系廃液の処理が可能であることを確認した。

5. おわりに

今後は、プルトニウム転換施設において発生する

硝酸系廃液を用いたホット試験を行い、コールド試験結果の確認を行う計画である。さらに処理能力の向上、除染効率の向上、処理廃液の範囲の拡大等について、昇華・乾燥の改良・検討を行い、FD法装置の実機製作に反映させて行く予定である。

参考文献

- 1) 近藤勲他：動燃技報 (No.61) (1987)
- 2) Rossini 他：Kirk-other, Encyclopedia of Chemical technology Vol. 15, 855 (1981)
- 3) 小泉益道他：J. Nucl Sci Technol, 20 (7) 529(1983)
- 4) 小泉益道他：Nucl. Technol, 61 (4) 55~70(1983)
- 5) 大島博文他：原子力工学 25 (11) 918~924(1983)
- 6) 小林正和：製鋼と機械 17~23(1980), 25~26(1981), 38~46(1982)