

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4174622号  
(P4174622)

(45) 発行日 平成20年11月5日(2008.11.5)

(24) 登録日 平成20年8月29日(2008.8.29)

(51) Int. Cl.	F 1		
<b>G 2 1 F</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G 2 1 F 9/08 5 1 1 B
<b>B 0 1 D</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	G 2 1 F 9/08 G D D
<b>B 0 1 D</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	G 2 1 F 9/08 5 1 1 F
			B 0 1 D 3/00 A
			B 0 1 D 1/00 Z

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-282086 (P2005-282086)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成17年9月28日(2005.9.28)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2007-93346 (P2007-93346A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成19年4月12日(2007.4.12)	(73) 特許権者	000222174
審査請求日	平成18年6月28日(2006.6.28)		東洋エンジニアリング株式会社
			東京都千代田区丸の内1丁目5番1号
		(74) 代理人	100076439
			弁理士 飯田 敏三
		(74) 代理人	100118131
			弁理士 佐々木 涉
		(74) 代理人	100131288
			弁理士 宮前 尚祐
		(72) 発明者	松嶋 聡
			福井県敦賀市明神町3番地 核燃料サイクル開発機構新型転換炉ふげん発電所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ性化合物を含む重水のアルカリ性化合物と重水の分離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルカリ性化合物を含有する重水に予め炭酸ガスを吹き込み重炭酸塩とした後、該重炭酸塩含有の重水を硫酸によって中和し、硫酸塩を含む重水を蒸発乾固することを特徴とするアルカリ性化合物と重水を分離する方法。

【請求項2】

アルカリ性化合物を含有する重水を直接蒸留し、残留液に炭酸ガスを吹き込み重炭酸塩とした後、該重炭酸塩含有の重水を硫酸によって中和することを特徴とするアルカリ性化合物と重水を分離する方法。

【請求項3】

重水廃液のアルカリ性化合物濃度が1質量%以下であって、かつトリチウム濃度が  $1 \times 10^7 \text{ Bq/ml}$  以下である場合には、アルカリ性化合物を含有する重水を直接蒸留し、残留液に炭酸ガスを吹き込み重炭酸塩とした後、該重炭酸塩含有の重水を硫酸によって中和し、硫酸塩を含む重水を蒸発乾固する操作を行い、前記以外の濃度である場合には、アルカリ性化合物を含有する重水に予め炭酸ガスを吹き込み重炭酸塩とした後、該重炭酸塩含有の重水を硫酸によって中和し、硫酸塩を含む重水を蒸発乾固する操作を行うことにより、トリチウムの分配を制御するアルカリ性化合物と重水の分離方法。

【請求項4】

請求項1又は2記載のアルカリ性化合物を含む重水もしくは該重水の残留液に炭酸ガスを吹き込み重炭酸塩とした後、該重炭酸塩が硫酸によって中和する際に緩衝作用すること

を特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重水炉で用いられた劣化重水を精製する過程で廃液として発生するアルカリ含有重水の処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

熱中性子の減速材として重水を用いている重水炉では、重水樹脂交換作業等によって劣化重水が発生する。重水の廃液の処理は、該重水廃液に含まれる不純物（アルカリ性化合物、ガンマ核種など）と重水を分離し、重水を回収するとともに不純物を安全に廃棄することが求められる。このため、劣化重水は、重水精製装置によって重水品位を上げてリサイクルされている。電解法による重水精製装置は、電解助剤としてアルカリを使用しているため、精製を繰り返すと、濃縮されたアルカリ性化合物、トリチウム及びガンマ核種を含む重水廃液が発生する。アルカリ入りの重水廃液には、アルカリ性化合物成分、トリチウム及びガンマ核種が存在する。該重水廃液は、前記不純物と重水を分離し、重水を回収するとともに不純物を安全に廃棄する必要がある。

これまで、該重水廃液の不純物を除去する方法として、該重水廃液に直接炭酸ガスを吹き込み重炭酸塩とした後、蒸発釜で単蒸留、さらに重炭酸塩を熱分解温度以上に加熱して、中和塩中にトリチウムが残留しない様にした処理方法が提案されている（特許文献 1）。しかしこの方法では、重炭酸塩の熱分解は 250 以上 500 にまでの高温加熱しているのが実情である。これは、結合水をもつ重炭酸塩は水と炭酸ガスに分解できるが、そのために高温を必要とすることによると考えられる。また、アルカリ金属の水酸化物を溶解した重水に炭酸ガスを吹き込み、pH 12 ~ 14 の範囲に調整して、アルカリ炭酸塩を形成させた液を蒸発乾固させる方法が提案されている（特許文献 2）。しかしこの方法は極めて高アルカリ性で重水液を処置し、蒸発乾固するので、処理対象液の取扱いに注意を要する。また装置の材料に特別の耐アルカリ性の材料を用いなければならず、装置のコスト上難点があった。

【特許文献 1】特開 2004 - 117237 号公報

【特許文献 2】特公平 2 - 42763 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

したがって本発明の目的は劣化重水を精製する過程で発生するアルカリ含有重水廃液から不純物と重水を分離し、重水を回収する方法を提供することにある。特に本発明の目的は、上記のアルカリ含有重水廃液からの不純物と重水の分離を緩衝作用を利用して中和により高アルカリ性条件下でなく、中性付近の pH 条件下で、且つ、廃液を上記のような高温に昇温せずに実施できる方法を提供することにある。本発明は、上記の目的を容易に且つ安価に処理するプロセスと装置を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の課題は以下の手段によって達成された。

すなわち本発明は、

(1) アルカリ性化合物を含有する重水に予め炭酸ガスを吹き込み重炭酸塩とした後、該重炭酸塩含有の重水を硫酸によって中和し、硫酸塩を含む重水を蒸発乾固することを特徴とするアルカリ性化合物と重水を分離する方法、

(2) アルカリ性化合物を含有する重水を直接蒸留し、残留液に炭酸ガスを吹き込み重炭酸塩とした後、該重炭酸塩含有の重水を硫酸によって中和することを特徴とするアルカリ性化合物と重水を分離する方法、

(3) 重水廃液のアルカリ性化合物濃度が 1 質量% 以下であって、かつトリチウム濃度が

10

20

30

40

50

1 × 10<sup>7</sup> Bq / ml 以下である場合には、アルカリ性化合物を含有する重水を直接蒸留し、残留液に炭酸ガスを吹き込み重炭酸塩とした後、該重炭酸塩含有の重水を硫酸によって中和し、硫酸塩を含む重水を蒸発乾固する操作を行い、前記以外の濃度である場合には、アルカリ性化合物を含有する重水に予め炭酸ガスを吹き込み重炭酸塩とした後、該重炭酸塩含有の重水を硫酸によって中和し、硫酸塩を含む重水を蒸発乾固する操作を行うことにより、トリチウムの分配を制御するアルカリ性化合物と重水の分離方法、および

(4) 前記(1)又は(2)記載のアルカリ性化合物を含む重水もしくは該重水の残留液に炭酸ガスを吹き込み重炭酸塩とした後、該重炭酸塩が硫酸によって中和する際に緩衝作用することの特徴とする前記(1)～(3)のいずれか1項に記載の方法。

を提供するものである。

10

【発明の効果】

【0005】

上記のように、不純物の濃度に応じた重水廃液の処理プロセスを所定の順序に替えることにより、迅速に、高温昇温せずに処理を遂行することが可能になるとともに、回収重水中のアルカリ性化合物とガンマ核種の存在量を抑え、且つ回収重水の品位を高く保つことが可能となった。また、アルカリ性化合物は、硫酸によって中和することから、安定な硫酸塩となり、容易に廃棄処分することを実現した。

【0006】

硫酸塩は、化学的にトリチウムが存在しえない化合物であるので、単蒸留後、乾固することによってトリチウム混入を極力抑えることが可能となった。さらに、これらの一連の処理プロセスは、処理装置への熱的、化学的負荷が少ないことから、処理装置の長期にわたる健全性(耐久性)及び操業の安全性が優れる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明は、重水廃液中に含まれる不純物の量(アルカリ性化合物、トリチウム、ガンマ核種)を予め測定しておき、その不純物濃度にあつた次に示す処理プロセスを適用する。

【0008】

アルカリ性化合物とトリチウム濃度がともに低い重水廃液(水酸化カリウムとして、おおよそ1質量%以下、トリチウム濃度が1 × 10<sup>7</sup> Bq / ml 以下)の場合を、第1の実施態様として、説明すると、単蒸留して殆どのトリチウム含有重水を回収後、蒸留釜に残留した濃縮液を軽水あるいは該重水廃液を用いて溶解し、炭酸ガス通気後硫酸によって中和する。この処理操作によって回収重水の重水品位を低下させず、且つアルカリ性化合物へのトリチウム移行量を十分に抑えることが出来る。なお、回収された重水にはアルカリ性化合物やガンマ核種は、殆ど移行しないことが確認されている。

30

【0009】

第2の実施態様として、アルカリ性化合物とトリチウム濃度がともに上記第1の実施態様より高い重水廃液の場合は、重水廃液に炭酸ガスを吹き込んで重炭酸塩(重炭酸カリウムなど)とした後に硫酸によって中和し、単蒸留・乾固してトリチウム含有重水を回収する。蒸発釜に残留した硫酸塩は、軽水によって溶解する。この処理操作によって回収重水の重水品位を低下させず、且つ中和された硫酸塩溶液へのトリチウム移行量を十分に抑えることが出来る。

40

【0010】

上記の第1及び第2の実施態様のうち、炭酸ガスを通気した後硫酸によって中和する方法は、炭酸ガスによってアルカリ性化合物(主に炭酸カリウム)を重炭酸塩に変化させて、硫酸中和の際の中和助剤(急激なpH変化を緩衝する役割)として利用する。また、硫酸を中和剤に選定した理由は、中和した後の生成した硫酸塩は、水への溶解度が高くまた、室温において容易に溶解させることが出来ること及び化学的にトリチウムを存在しえない化合物であることによる。

【0011】

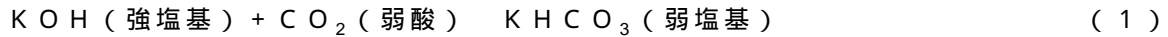
以下、第1及び第2の実施態様を併せて本発明の方法として説明する。

50

本発明方法においては、重水廃液をそのまま、あるいは濃縮液としたのち、この重水廃液に炭酸ガスをまず吹き込み、それから硫酸で中和する工程を有する。先に強アルカリ KOH に対して CO<sub>2</sub> (弱酸) を吹き込んで中和してから、硫酸 (強酸) で中和する。この方法によれば、pH が急激に変化しないため、pH コントロールがしやすくなる。また、硫酸で中和することになり、塩 (残留物) がトリチウムを含む水和物を持たないため、常圧であれば 100 に加熱するだけで、水分を蒸発できる。

#### 【0012】

本発明の中和反応は、アルカリ化合物として KOH を例にとると次式によって表すことができる。



上記反応式から明らかなように、KOH (強塩基) を CO<sub>2</sub> (弱酸) によって KHCO<sub>3</sub> (弱塩基) とすることで、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (強酸) との中和反応が緩和される。ここでは、KHCO<sub>3</sub> (弱塩基) が緩衝剤となり、重水廃液に緩衝作用をもたらす。

#### 【0013】

本発明において重水廃液中のアルカリ性化合物としては、主として重水生成装置から排出される KOH、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等のカリウムやナトリウムを含むアルカリ性化合物である。通常、重水廃液中のアルカリ性化合物の含有量は 0.01 ~ 60 質量% であるが、これに制限されるものではない。また、上記実施態様 1 の蒸留液の濃縮した重水廃液の場合はアルカリ性化合物の濃度は、KOH 溶解度 65% (at 20 ) 程度である。 20

また、炭酸ガスの吹き込み量は、上記式 (1) に示すアルカリ化合物の反応が行われるに十分な量であり、通常、重水廃液に含まれるアルカリ性化合物濃度相当品の 110% である。

また本発明において重炭酸塩を形成したのちに硫酸を添加して廃液を中和する。この硫酸の添加量は、上記式 (2) の反応が完結するのに十分な量である。

#### 【0014】

本発明において、硫酸塩を形成されたのち、重水を蒸発乾固させるが、上述のように常圧であれば 100 に加熱するだけで水分を蒸発できる。生成した塩自体は水に溶解すると中性なので、中和する工程が不要で、そのまま放流が可能である。 30

一方、従来の方は CO<sub>2</sub> を吹き込むだけなので、トリチウムを含む水和物を伴う塩を生じるため、250 まで加熱しなければならなかった (強塩基を加熱するため、材料が高くなる。)。また、塩自体も溶解すると強アルカリとなるため、その後の処理の前に中和する工程が必要であった。

次に本発明の好ましい実施態様を、図面に従って説明する。

#### 【0015】

本発明においては、不純物の濃度に応じた重水廃液の処理プロセスに適用できる図 1 に示す処理装置を用いる。この処理装置は、重水廃液 (被処理液) 供給装置 1、溶解液 (希釈液) 供給装置 2、緩衝用炭酸ガス供給装置 3、槽内攪拌用ガス供給装置 4、中和用硫酸供給装置 5、重水廃液計量タンク 6、蒸発釜 7、還流装置 8、冷却器 9、処理液タンク 10、重水回収タンク 11 から構成される。重水廃液 (被処理液) は、ポンプによって蒸発釜 7 へ移送される。 40

アルカリ性化合物とトリチウム濃度がともに低い重水廃液 (アルカリ性化合物濃度がおよそ 1 質量% 以下) の場合は、該重水廃液を 105 ~ 120 で単蒸留し、精製された重水が重水回収タンク 11 にたまる。蒸発釜 7 に残留したアルカリ性化合物は、溶解液 (希釈液) あるいは該重水廃液 (被処理液) を用いて溶解される。その際、槽内攪拌用ガスを用いて高濃度のアルカリ廃液の溶解を容易にする。緩衝用炭酸ガスを用いて重炭酸塩とした後、中和用硫酸によって中和する。中和処理された廃液は、処理液タンク 10 へ移送され、一連の操作を終了する。

アルカリ性化合物とトリチウム濃度がともに高い重水廃液 (アルカリ性化合物濃度が 50

およそ1%質量以上)の場合は、上記の構成要素を用いて重水廃液の単蒸留を行わないで重水廃液計量タンク6から、蒸発釜7に送り炭酸ガスを吹き込んだ後、中和用硫酸供給装置5から硫酸を導入し、重炭酸塩を硫酸塩とする中和を行う。次いで蒸発釜7を好ましくは105~130に加熱してトリチウムを含有する重水を蒸留し、重水回収タンク11に集める。一方蒸発釜7の加熱をさらに続け、蒸発残留物である硫酸塩を乾固する。

【実施例】

【0016】

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。例中、濃度、組成を示す%は質量%である。

【0017】

(実施例1)

アルカリ性化合物とトリチウム濃度がともに低い重水廃液(重水濃度99%、アルカリ性化合物濃度[KOHとして]0.5%、トリチウム濃度 $1 \times 10^7$  Bq/ml、ガンマ核種濃度1.5 Bq/mlを含む重水廃液)を上記に示す装置を用いて次のとおり処理した。

【0018】

重水廃液は、重水廃液供給装置1を用いて重水廃液計量タンク6へ移送した。重水廃液を10リットル計量後、その全量を蒸発釜7へ移送した。蒸留釜7および還流装置8を105で加熱、冷却器9を10で冷却して重水廃液を単蒸留した。重水回収タンク11には精製された重水が約9.9リットル回収できたことを確認した。この回収重水のトリチウム濃度を測定したところ15 ppmであり、残存廃液として、ガンマ核種は30 Bq/ml、トリチウム濃度350 Bq/mlであった。蒸留することによって十分に精製されていることがわかった。

【0019】

溶解液(希釈液)供給装置2から移送された溶解液を用いて、蒸発釜7の残留物を溶解した。その際、槽内攪拌用ガス供給装置4から供給する圧縮空気を用いて、槽内を十分に攪拌した。溶解後、緩衝用炭酸ガス供給装置3を用いて処理水を炭酸ガスで十分にバブリングして重水廃液中アルカリの化学系をすべて重炭酸塩とした。中和用硫酸供給装置5から少量ずつ希硫酸を重水廃液へ滴下し、pH計を用いてpH7近傍に調節した。重水廃液中に重炭酸塩があるために、それが緩衝剤となって容易にpHを調節することができた。処理液は、処理液タンク10に移送し10倍量の溶解液で希釈し一連の操作を終了した。処理液中のトリチウム濃度を測定したところ、 $2 \times 10^4$  Bq/mlとなり、これをさらに希釈すれば液体廃棄物として放出することが可能となる。

【0020】

(実施例2)

アルカリ性化合物とトリチウム濃度がともに高い重水廃液(重水濃度99%、アルカリ性化合物濃度[KOHとして]25%、トリチウム濃度 $1 \times 10^8$  Bq/ml、ガンマ核種濃度3.2 Bq/mlを含む重水廃液)を上記に示す装置を用いて次のとおり処理した。

【0021】

重水廃液は、重水廃液供給装置1を用いて重水廃液計量タンク6へ移送した。重水廃液を5リットル計量後、その全量を蒸発釜7へ移送した。緩衝用炭酸ガス供給装置3を用いて蒸発釜7へ炭酸ガスを十分にバブリングした後、中和用硫酸供給装置5から少量ずつ希硫酸を重水廃液へ滴下し、pH計を用いてpH7近傍に調節した。その後蒸発釜7を約130で加熱してトリチウムを含有する重水を蒸留した。さらに130で加熱を続け、流出液がなくなるまで蒸留し、蒸発残留物である硫酸塩を乾固した。

【0022】

次いで、溶解液(希釈液)供給装置2を用いて軽水を蒸発釜7へ注入し、蒸発釜7の残留物を溶解した。その際、槽内攪拌用ガス供給装置4から供給する圧縮空気を用いて、槽内を十分に攪拌した。処理液は、処理液タンク10に移送し10倍量の溶解液で希釈し

10

20

30

40

50

連の操作を終了した。この試験において回収重水中のカリウム濃度を測定したところ 12 ppmであった。残存廃液として、ガンマ核種 70 Bq/ml、トリチウム濃度 70 Bq/mlであった。

【0023】

(比較例1)

実施例1での条件(アルカリ性化合物濃度が低い場合)で炭酸ガスを導入しないで硫酸中和した。その結果、回収重水のカリウム濃度 20 ppm、処理済み廃液中のガンマ核種 35 Bq/ml、トリチウム濃度 400 Bq/ml(定容値は実施例1と同じ)であったが、溶液のpHを制御できず、pHが1以下になってしまった。

【0024】

(比較例2)

実施例1での条件(アルカリ性化合物濃度が低い場合)で、緩衝工程(炭酸ガス)と中和工程(硫酸)を省いた。その結果、回収重水のカリウム濃度 10 ppm、処理済み廃液中のガンマ核種 50 Bq/ml、トリチウム濃度 520 Bq/ml(定容値は実施例1と同じ)であった。また、蒸留釜に残った残留物を水で溶解した時の溶解液のpHは1.4であり、次の工程へ進むには、なんらかで中和しなくてはならない。

【0025】

(比較例3)

実施例2での条件(アルカリ性化合物濃度が高い場合)で炭酸ガスを導入しないで蒸留し、硫酸中和した。その後再び蒸留乾固した。その結果、比較例1同様に処理液のpHが制御できず、pHが1以下となってしまった。その処理液を蒸留したところ、回収重水のカリウム濃度 25 ppm、ガンマ核種 30 Bq/ml、トリチウム濃度 60 Bq/ml(定容値は実施例2と同じ)となったが、二度目の蒸留乾固時、硫酸ミストが回収液側に移行し、回収液のpHが2となった。

【0026】

(比較例4)

実施例2での条件(アルカリ性化合物濃度が高い場合)で、緩衝工程(炭酸ガス)と中和工程(硫酸)を省き、105~120℃で蒸留した。その結果、回収重水のカリウム濃度 50 ppm、処理済み廃液中のガンマ核種 15 Bq/ml、トリチウム濃度 6400 Bq/ml(定容値は実施例1と同じ)であった。また、蒸留釜に残った残留物を水で溶解した時の溶解液のpHは1.4であり、次の工程へ進むには、なんらかで中和しなくてはならなかった。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の処理プロセスを実現する装置の概要を示す図である。

【符号の説明】

【0028】

- 1 重水廃液(被処理液)供給装置
- 2 溶解液(希釈液)供給装置
- 3 緩衝用炭酸ガス供給装置
- 4 槽内攪拌用ガス供給装置
- 5 中和用硫酸供給装置
- 6 重水廃液計量タンク
- 7 蒸発釜
- 8 還流装置
- 9 冷却器
- 10 処理液タンク
- 11 重水回収タンク

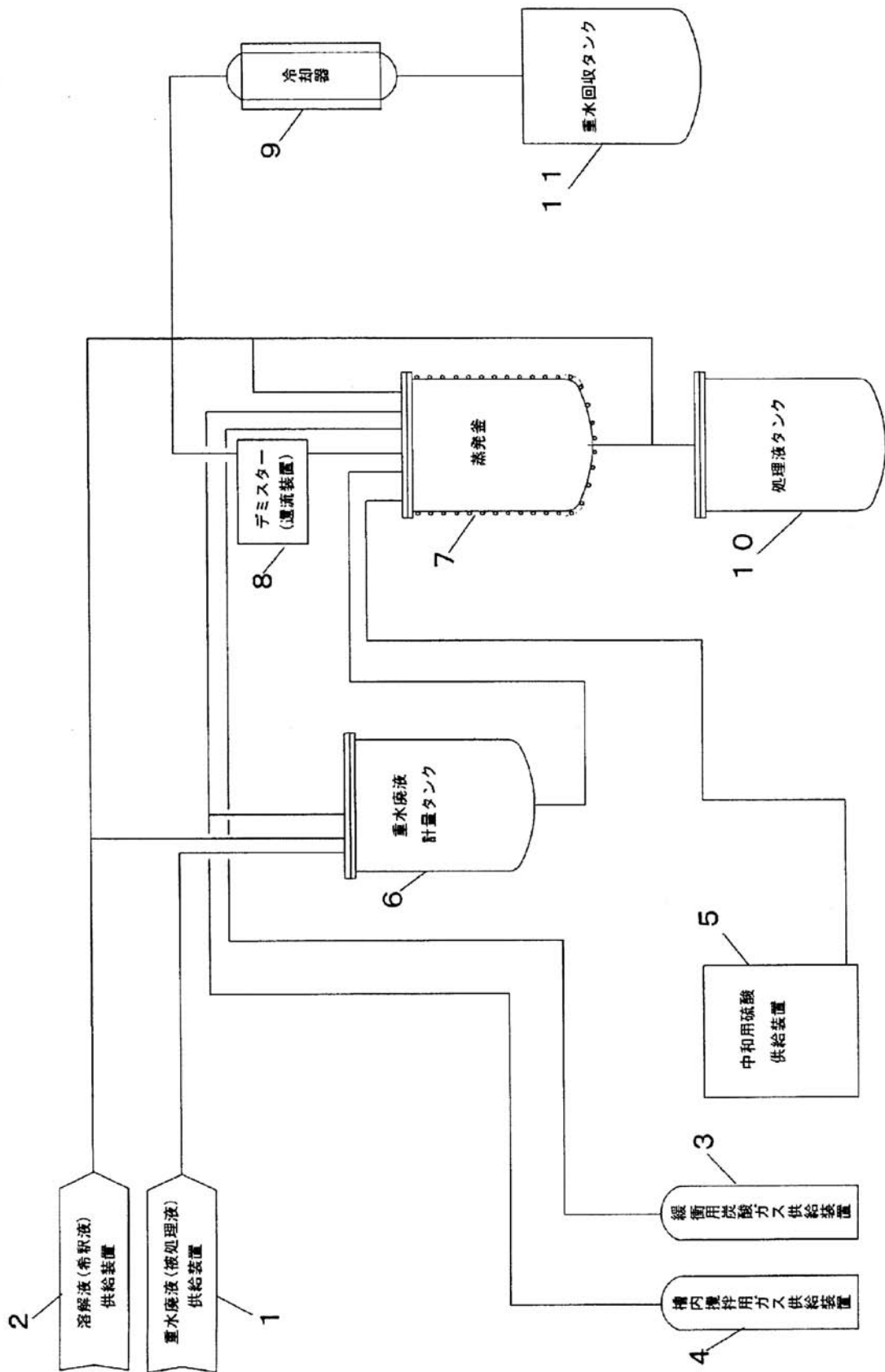
10

20

30

40

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 奥山 展久

千葉県習志野市茜浜2丁目8番1号 東洋エンジニアリング株式会社内

審査官 山口 敦司

(56)参考文献 特開2004-117237(JP,A)

特開2003-285000(JP,A)

特開平04-330902(JP,A)

特開平07-313988(JP,A)

特公平02-042763(JP,B2)

特開2002-069675(JP,A)

特開平06-025820(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21F 9/00 - 9/36

B01D 1/00 - 8/00

B01B 1/00 - 1/08

G21C 19/00 - 19/50

G21C 21/00