

群分離技術の研究開発状況



平成25年9月9日

独立行政法人 日本原子力研究開発機構

内容



- (1) 平成21年の原子力委員会C&Rでの指摘事項
- (2) 群分離技術の開発方針と状況
- (3) MA分離技術に関する研究開発
- (4) まとめ

参考資料

群分離技術に関する評価

階層型(ADS)

- 旧原研で開発が進められていた4群群分離プロセスについては、実廃液で2リットル規模の試験によって実験室規模でのプロセス成立性が確認されたが、経済性や廃液処理の効率化に限界があるとの評価により実用化を目指した研究開発が停止されている。試験等を実施した結果としての判断として適切であると考えられる。

共通開発課題

- Am、Cmの抽出剤として開発された3座配位の抽出剤TODGAは、沈殿生成を回避できる強力で効率的な抽出剤であり、その成果は極めて高く評価できる。
- その他、新たな抽出剤の創成に関する基礎的な取り組みも行われており、分離プロセスの性能を飛躍的に高める可能性が期待される。
- Sr-Csの分離については、現在プロセス成立性実証のための小規模試験が実施されている段階で、処分シナリオで前提とした見通しを判断できる段階ではない。所定の回収率を得ることができるプロセスを探索している「フィージビリティ研究段階」にあるが、HLWの最終処分場に大きな効果をもたらす可能性が期待できることから、引き続き重要な研究開発課題として取り組むことが望まれる。
- 白金族元素の分離については、模擬溶液を用いたビーカースケール試験による原理実証の段階であるが、分離した白金族元素の利用も含めた分離の意義を再確認する必要がある

枢要課題に対する取組のあり方(分離プロセス)

- 分離技術の実用化には、工学規模でのホット試験が必要であるが、実験室規模でのホット試験、工学規模でのコールド機器開発、模擬高レベル廃液による試験等によって知見を蓄積し、実燃料、実液による試験の実施可能性を見極めたうえで工学規模試験に移行するべきである。

平成21年原子力委員会C&R以降の開発方針

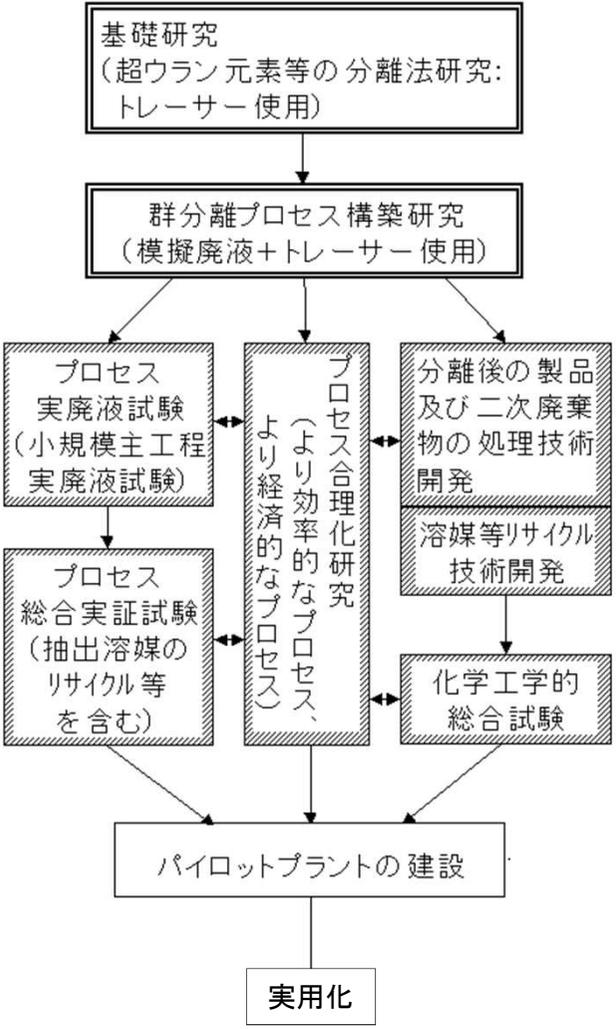
(2) 分離技術の開発方針と状況

● 4群群分離法

- 4群群分離法はプロセス実廃液試験まで実施。(H14までに試験終了)
- MA+RE分離及びMA/RE分離は、リン酸系抽出剤と水溶性錯化剤の組み合わせによる2段階分離
- Sr-Cs分離は、無機イオン交換体による吸着。
- 白金族元素等の分離は、硝酸の除去（脱硝）により酸性度を低減させ、沈殿として回収
- 廃棄物の低減化に限界があるため開発を終了し、今後の新規分離法の開発における参照プロセスと位置付ける。

● 上記以降の分離プロセス技術開発方針

- MA+RE分離については、脱硝が不要で廃棄物発生量の少ないDGA系抽出剤によるプロセスの開発を進める。
- MA/RE分離は、新規抽出剤の開発を進める。
- Sr-Cs分離は、無期イオン交換体の改良、抽出クロマトグラフ法の適用を検討
- 白金族元素(PGM), Mo等の分離については、沈殿生成等の無い溶媒抽出法等の適用を検討



平成12年のチェックアンドレビューで提示したロードマップ

(2) 分離技術の開発方針と状況

プロセスの構成と開発状況

現在の開発状況

- MA分離回収
 - MA+RE分離：抽出容量を改良したTDdDGA抽出剤によるプロセスを検討。MAトレーサーを含む模擬廃液を使った試験を実施。模擬廃液中のAmを99.99%以上回収することに成功。
 - MA/RE分離：新規抽出剤の開発を進め、高い分離性能を有する数種の候補抽出剤を見出した。
- Sr-Cs
 - 抽出クロマトグラフ法の適用について検討を進め、小規模実液試験を実施。
- 白金族元素(PGM), Mo等の分離
 - 溶媒抽出法の適用を検討し、コールドの模擬廃液の分離試験を実施し、プロセスの成立性を確認。

今後の計画

- MA分離回収
 - MA+RE分離：プロセスを確立し、実液試験を実施(H27開始)
 - MA/RE分離：抽出剤の選定、プロセスの検討を進め、MA+RE分離と組み合わせた実液試験を実施(H28)
- Sr-Cs及び白金族元素(PGM), Mo等の分離
 - 要素技術として確立し、MA分離回収とシステム化を図る

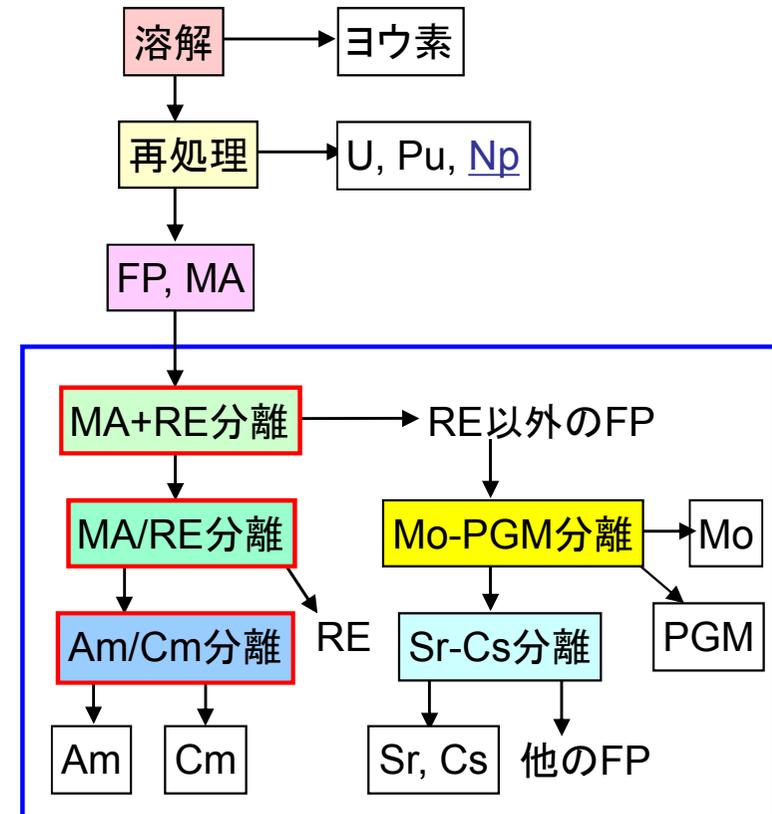
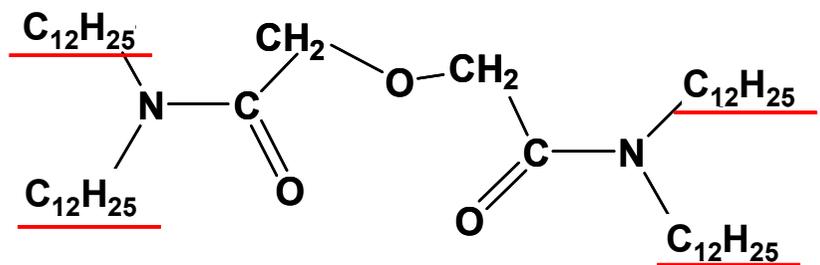


図 分離プロセスの一例

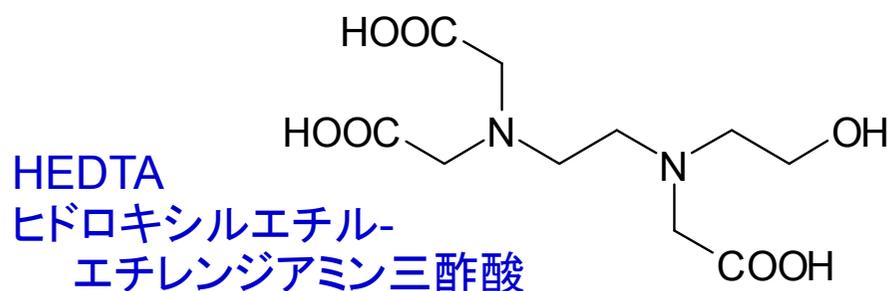
要素技術の組み合わせで様々な分離プロセスが構築される

TDdDGA抽出剤によるMA+RE分離

- 抽出容量を改良したTDdDGA抽出剤を用いたMA+RE分離プロセスの模擬高レベル廃液による連続多段抽出試験を実施
- MAトレーサーを用いて、Amの分離挙動、回収率を評価



TDdDGA: テトラドデシルジグリコールアミド (ドデシルDGA)



HEDTA
ヒドロキシルエチル-
エチレンジアミン三酢酸

分離プロセスフロー (残留するU, Pu, Npも考慮)

高レベル廃液 (硝酸1-3M)

An(III), An(IV)抽出 → FP, U(VI)

An(III)逆抽出 → Am, Cm, RE

An(IV)逆抽出 → Np, Pu

※An(III): Am, Cm An(IV): Np, Pu

抽出剤: TDdDGA ← 抽出容量大 (0.1M TDdDGA-ドデカンで0.033M REの抽出が可能)
錯形成剤 (Pd抽出抑制): HEDTA、Np還元剤・Zr抽出抑制剤: H₂O₂

TDdDGA抽出剤によるMA+RE分離

(3) MA分離技術に関する研究開発

MA+RE分離 多段連続抽出試験

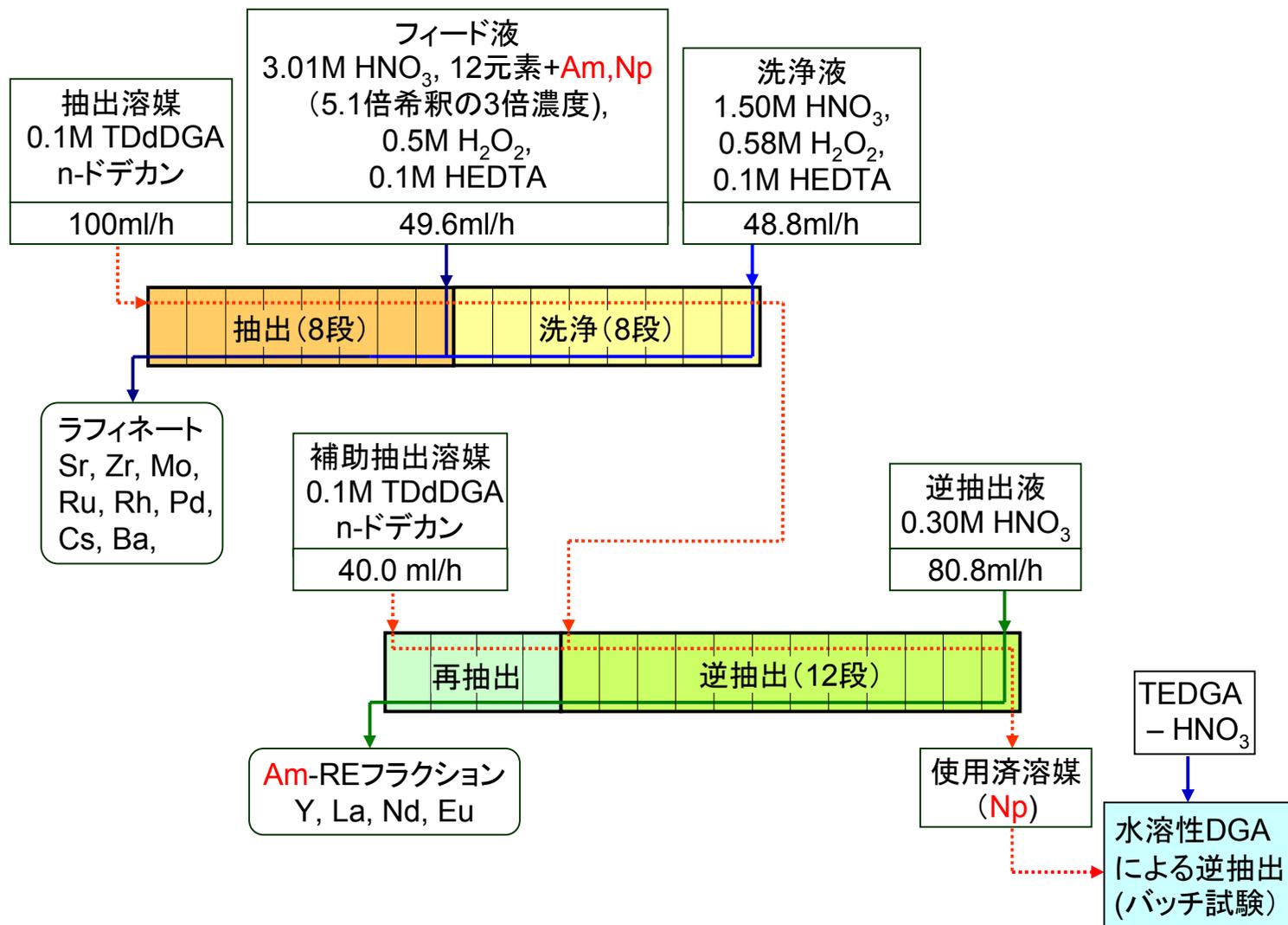


表 フィード液組成

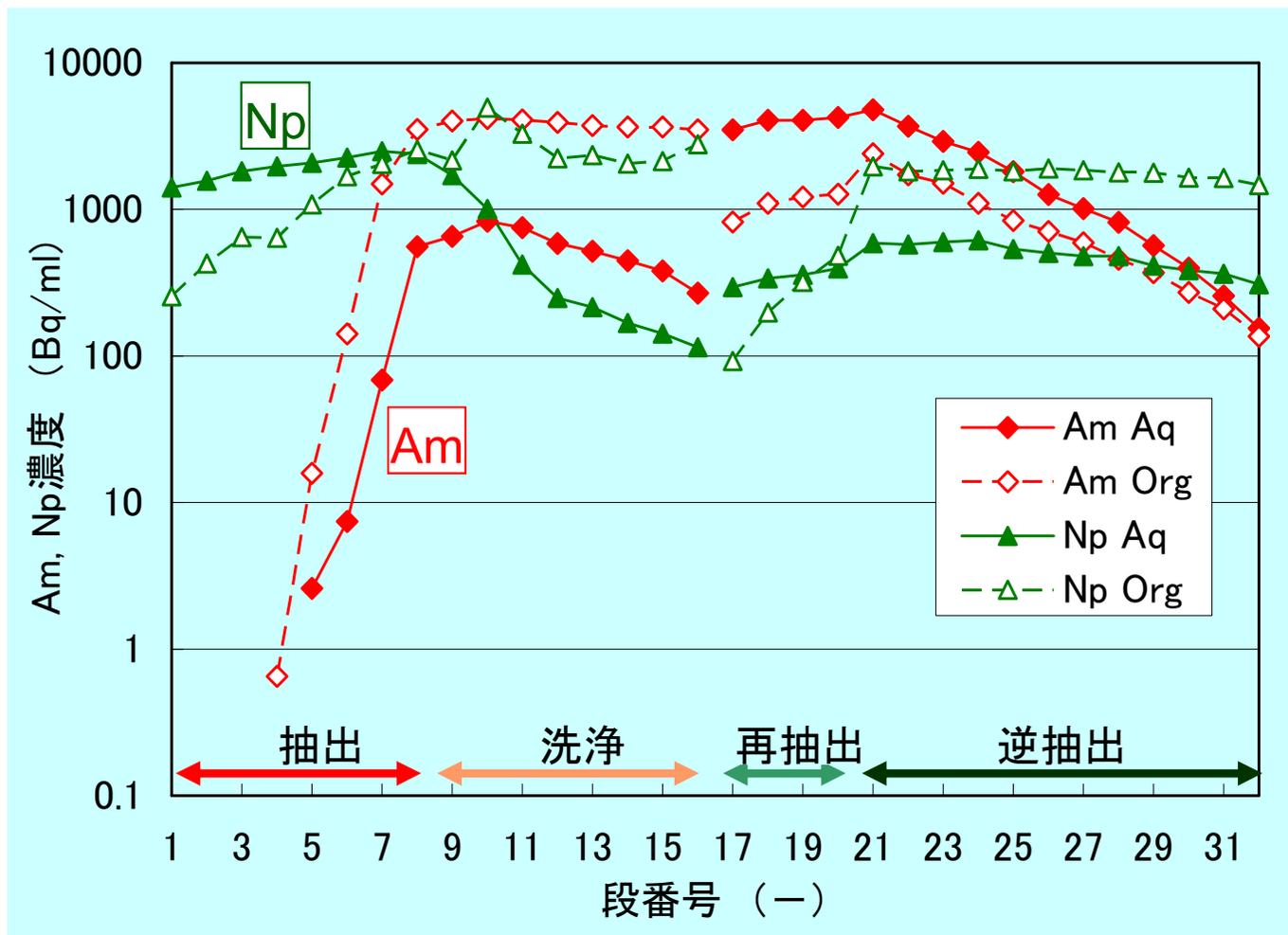
元素	濃度(mM)
Sr	2.48
Y	1.39
Zr	14.39
Mo	9.87
Ru	14.78
Rh	4.41
Pd	11.56
Cs	14.07
Ba	5.87
La	11.70
Nd	20.75
Eu	4.57
+ Am, Np	
HNO ₃	3M

Am, Npは、トレーサーを添加

TDdDGA抽出剤によるMA+RE分離プロセスのフロー

(3) MA分離技術に関する研究開発

MA+RE分離 AmとNpの挙動



抽出率

Am : > 99.99%

Np : 62%

H₂O₂の追加添加
で改善可能と推定

逆抽出率

Am : 93%, Np : 10%
条件最適化が必要。

シミュレーション解析

逆抽出硝酸濃度

0.3M→0.2Mで

逆抽出率は

Am>99.5%

Np~20%

成果と今後の課題 :

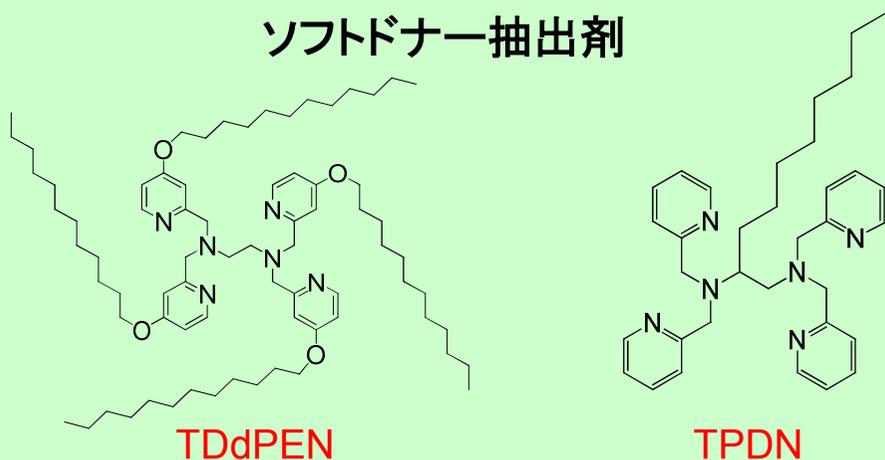
- トレーサーを含有する模擬廃液により、MA+RE分離プロセスの有効性を確認
- 過渡状態も解析可能なプロセスシミュレーション技術を開発 (MA分離プロセス解析用)
- 今後、プロセス評価を進め、条件を確立し実液試験に着手予定(H27)

本結果は、特別会計に関する法律(エネルギー対策特別会計)に基づく文部科学省からの受託事業として日本原子力研究開発機構が実施した平成22年度「新規抽出剤・吸着剤によるTRU・FP分離の要素技術開発」の成果です。

MA/RE分離に適用可能な新規抽出剤の開発

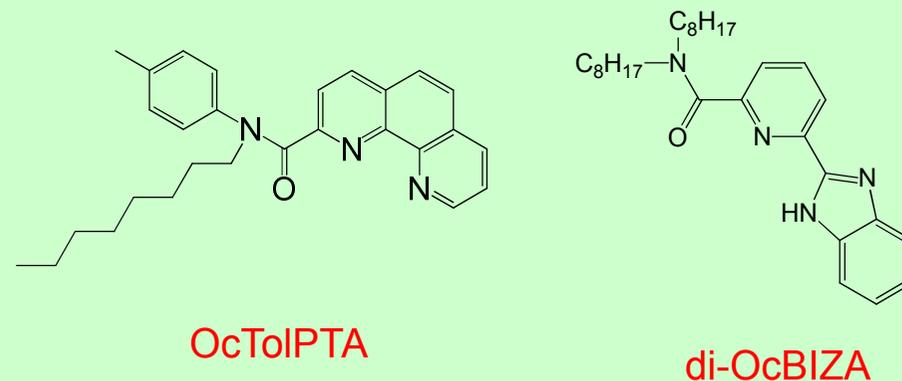
□ プロセス構築に適した液性において3価MAとREに分離性能を有する抽出剤を創成

ソフトドナー抽出剤



- 高い分離性能 (pH4.2)
TDdPEN $SF_{Am/Eu} = 550$
TPDN $SF_{Am/Eu} = 200$ 以上

ハイブリッド型抽出剤



- 酸性領域における分離性能の発揮
- 高い化学的安定性、耐放射線性

成果と今後の課題:

- 高い分離性能を有するソフトドナー抽出剤TDdPEN, TPDN、酸性領域において分離性能を発揮するハイブリッド型抽出剤OcToIPTA及びDi-OcBIZA等を開発
- 今後、溶媒抽出プロセスに適用するための条件及び各種特性データを取得して選定し、プロセス構築、トレーサー試験を実施、実液試験を計画(H28)。

(4) まとめ

MA+RE分離

- TDdDGA抽出剤による分離プロセスについて、トレーサー量のMAを含む模擬廃液を使用したフローシート試験を実施。Amの回収率99.99%以上を達成。
- 実廃液試験をH27から実施する計画。準工学規模への開発段階の向上に向け研究を継続。
- 高レベル廃液中の多種にわたる元素の挙動について、十分な評価を行う必要。

MA/RE分離

- 高い分離性能を有する新規抽出剤の開発を達成。また、水溶性錯化剤とTDdDGA抽出剤を組み合わせた抽出系による分離を確認。
- 分離プロセス構築に適した抽出剤等の選定とプロセス構築が今後の課題。
- 実廃液試験をH28から実施する計画。
- MA+RE分離と比べて開発段階が低いため、MA分離技術を確立するにはMA/RE分離の開発を加速する必要がある。

Sr-Cs分離、白金族元素等の分離

- フィージビリティ研究段階として、適用可能なプロセスの探索を進め、有望な手法を見出しつつある。
- MA分離とのシステム化を考慮し、プロセスの要素技術としての確立を図る。

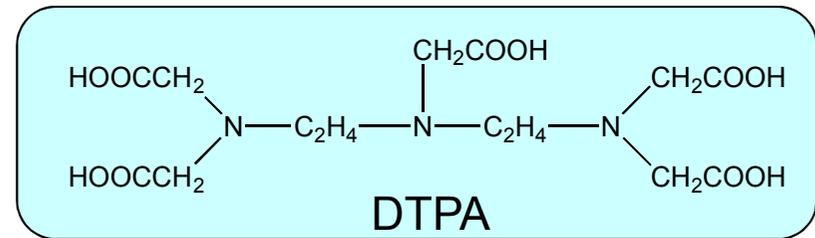
参考資料

- TDdDGA抽出剤と、MAに選択性を有する水溶性錯化剤DTPAの組み合わせによって分離を達成する概念を検討
- 新抽出剤による分離と比較し、有効なプロセスを採用

検討対象

抽出剤: TDdDGA

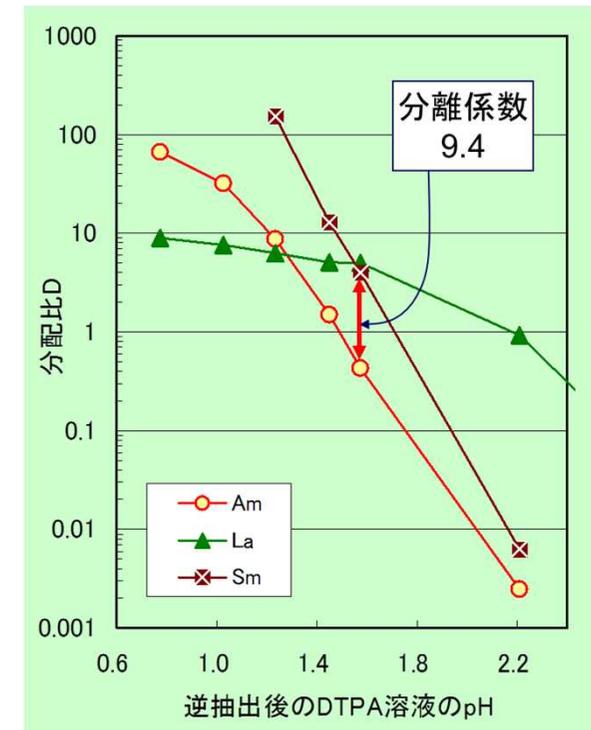
錯形成剤: DTPA (MA(III)との錯形成定数が大きい水溶性試薬。pH領域で機能発揮)



Amの逆抽出分配比データを取得

希土類元素の代表として、La, Smを共存させ、分離係数を評価

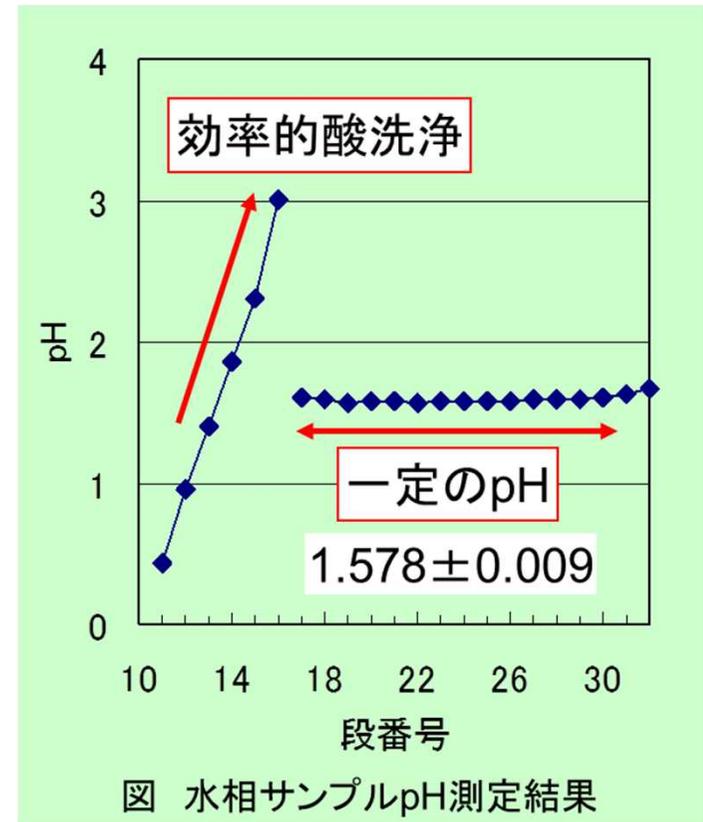
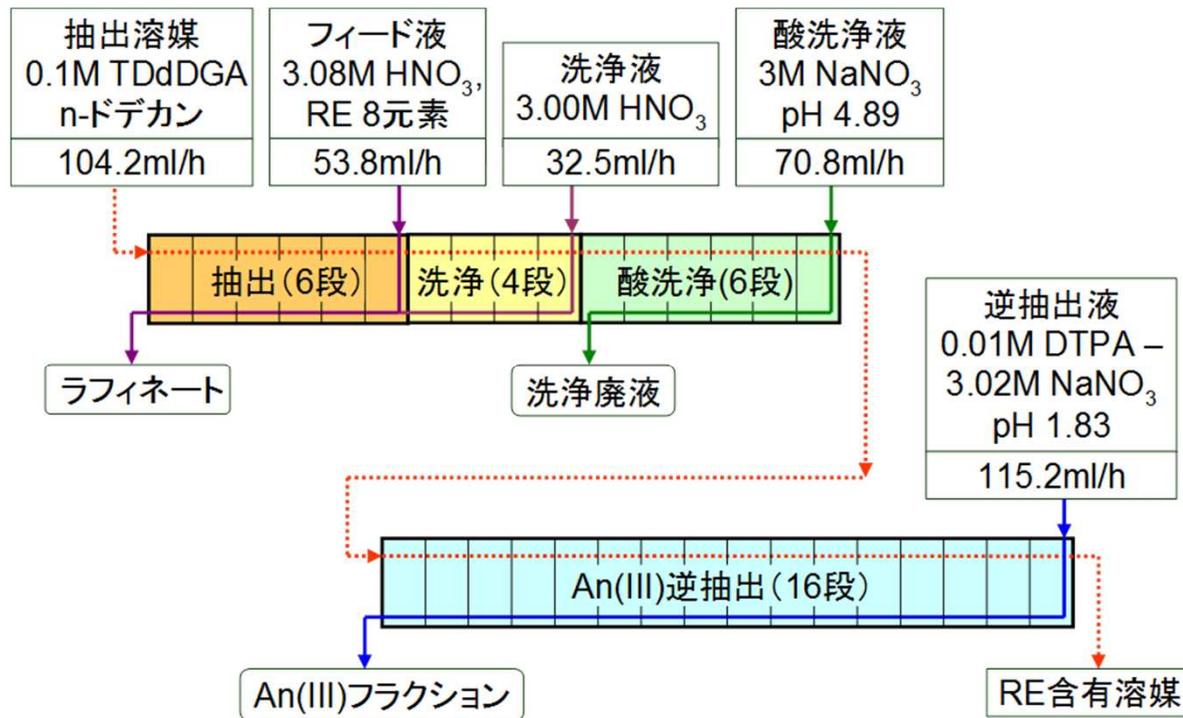
pH	分配比			分離係数	
	Am	La	Sm	La/Am	Sm/Am
1.23	8.72	6.26	153	0.718	17.5
1.45	1.51	5.08	12.9	3.37	8.59
1.57	0.428	5.01	4.02	11.7	9.39
2.21	0.002	0.93	0.006	377	2.56



溶媒抽出で分離を達成する適した条件が存在

- pH~1.6で、分離係数9.4
- Amの分配比<1、REの分配比>1

- TDdDGA抽出剤とDTPAによる抽出系のミキサセトラ試験を実施し、MA/RE分離可能な条件の達成を確認



成果と今後の課題:

- ミキサセトラ試験において、MA(III)/RE分離に適した条件を維持可能であることを確認
- 今後、Amtレーサーによる試験を実施し、分離可能であることを確認後、実液試験に向けデータを蓄積

抽出クロマトグラフィの検討

これまでのSr-Cs分離技術の問題点

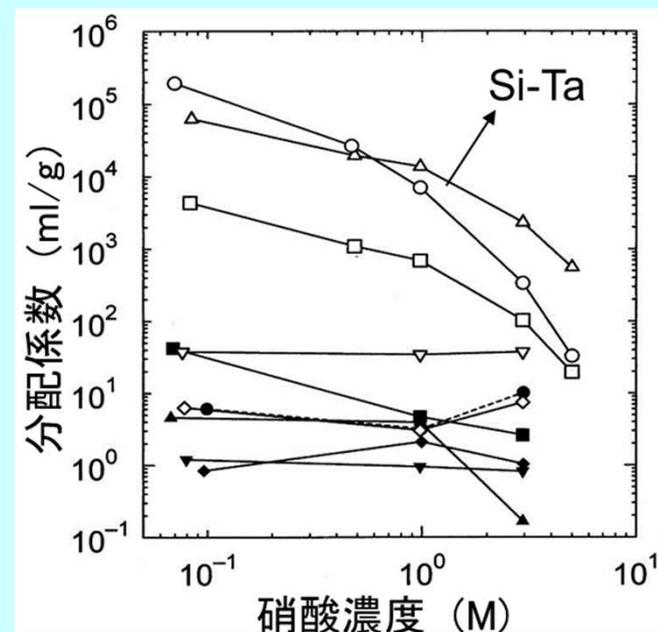
- ・ 無機イオン交換体吸着法：酸濃度低、pH高の溶液で吸着（特にSr）
- ・ 溶媒抽出法：特殊な希釈剤、廃液処理困難



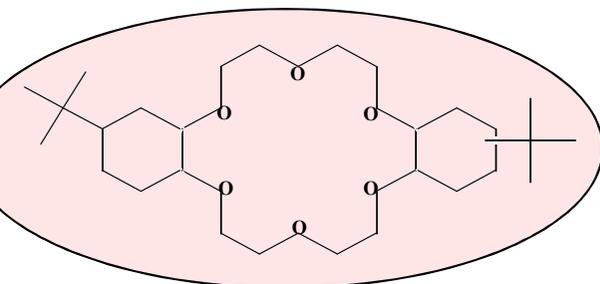
- ・ 高濃度硝酸溶液で使用可能な無機吸着剤の研究
Cs吸着剤では水熱合成酸化物に可能性(右図)。
Sr吸着剤については「酸性」溶液で使用可能まで
- ・ 抽出クロマトグラフィの研究
※希釈剤不要、高純度分離の可能性大
Sr用: クラウンエーテル、Cs用: カリックスクラウン

Cs吸着分配比測定結果

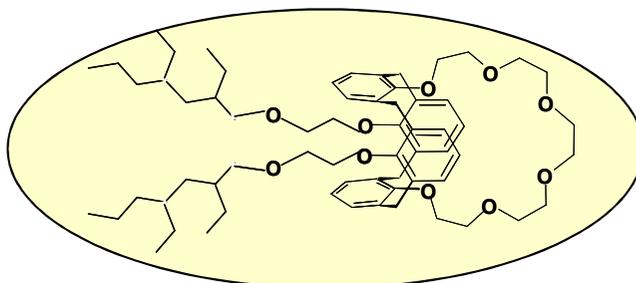
Si-Ta混合酸化物(無機イオン交換体)



固化法の検討も必要



DtBuCH18C6 (Sr吸着剤用)



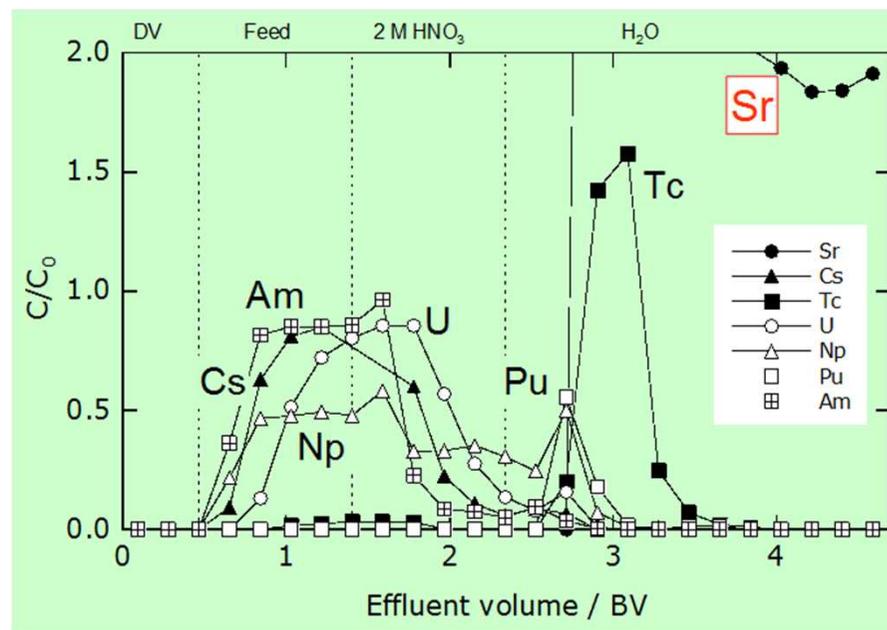
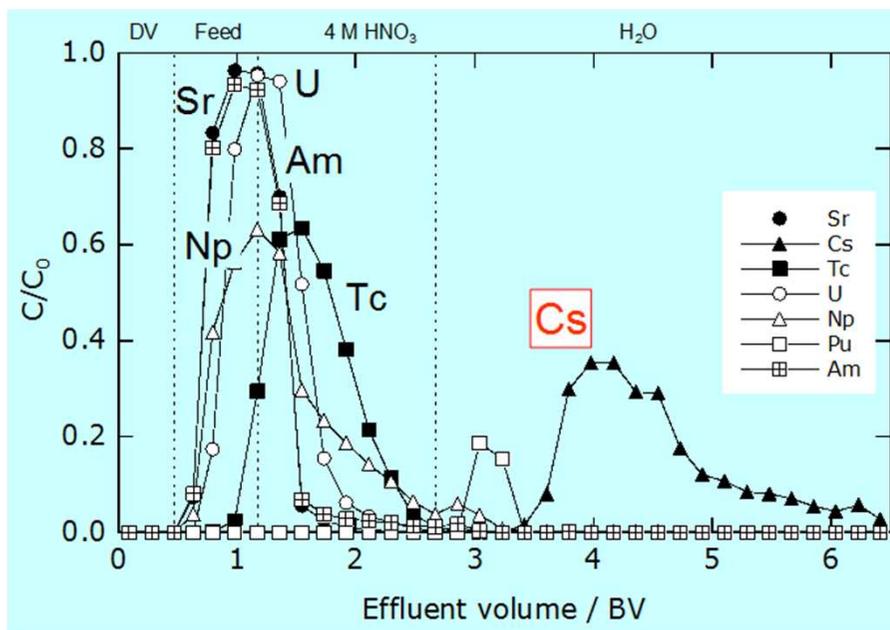
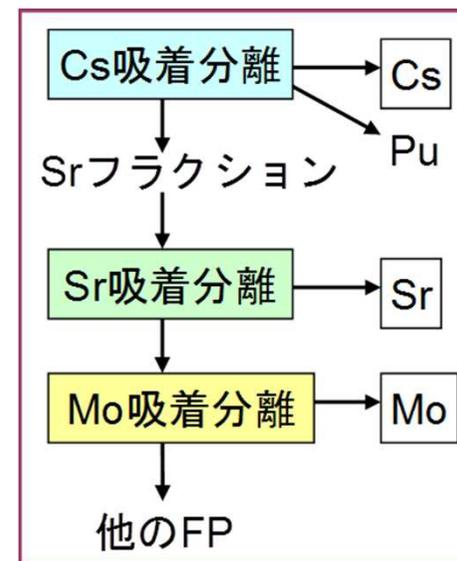
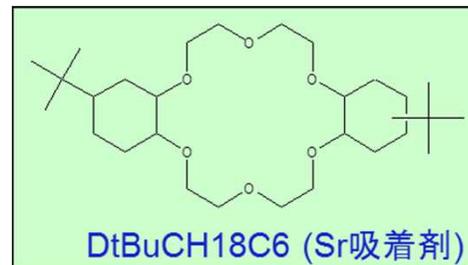
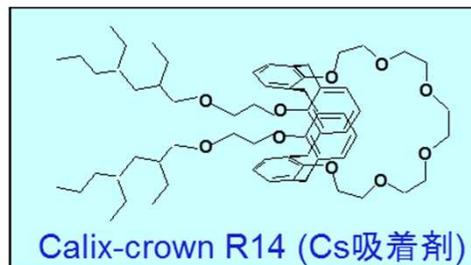
Calix-crown R14 (Cs吸着剤用)

抽出クロマトグラフィによるSr-Csの分離

RI, MAトレーサーを用いた模擬廃液によるカラム吸着試験

Feed : 3M硝酸溶液 抽出剤 : 下図、
改質剤 : 1-ヘキサデカノール、改質剤/抽出剤=1.25 (モル比)

➡ Sr, Csの有効な分離を達成



(4) Sr-Cs分離に関する研究開発

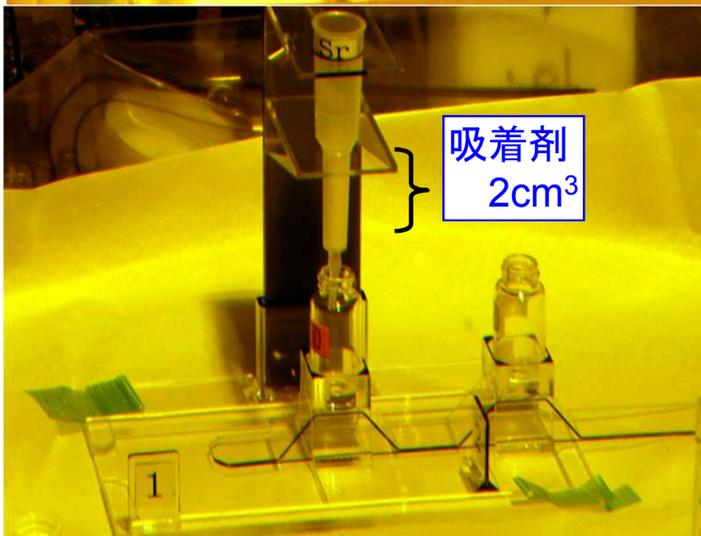
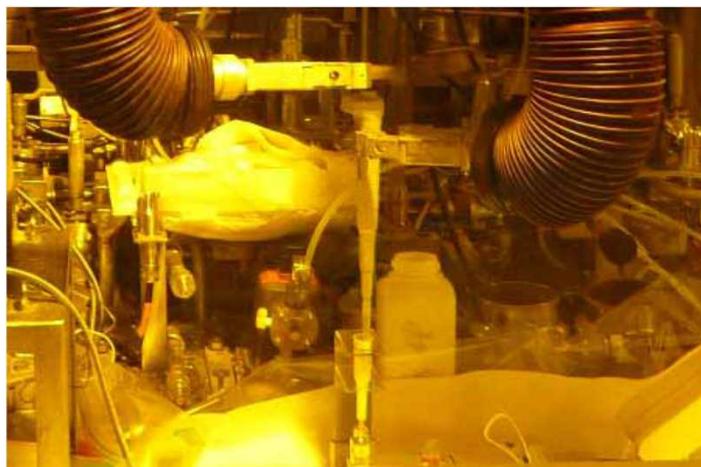
抽出クロマトグラフィによるSr-Cs分離 実液試験



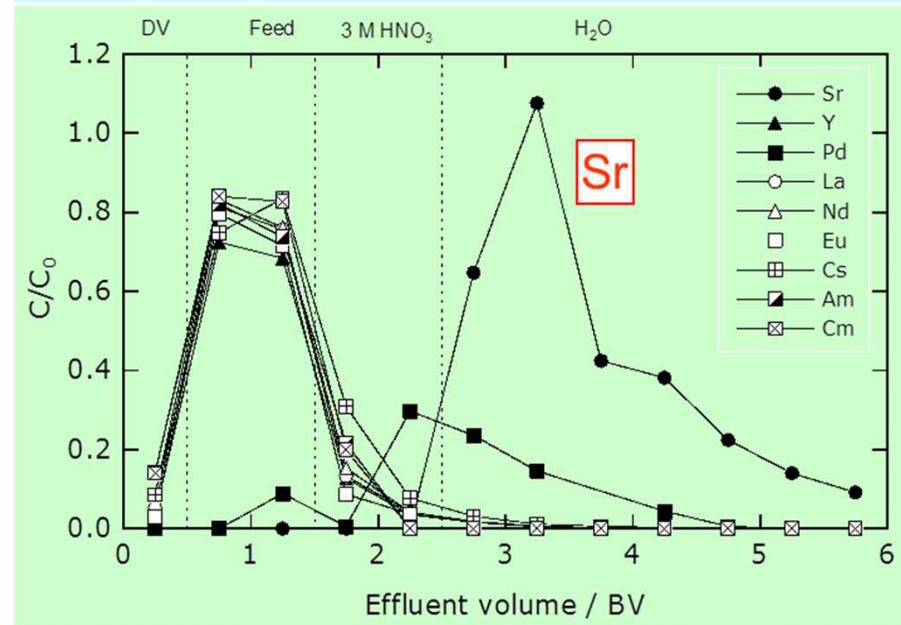
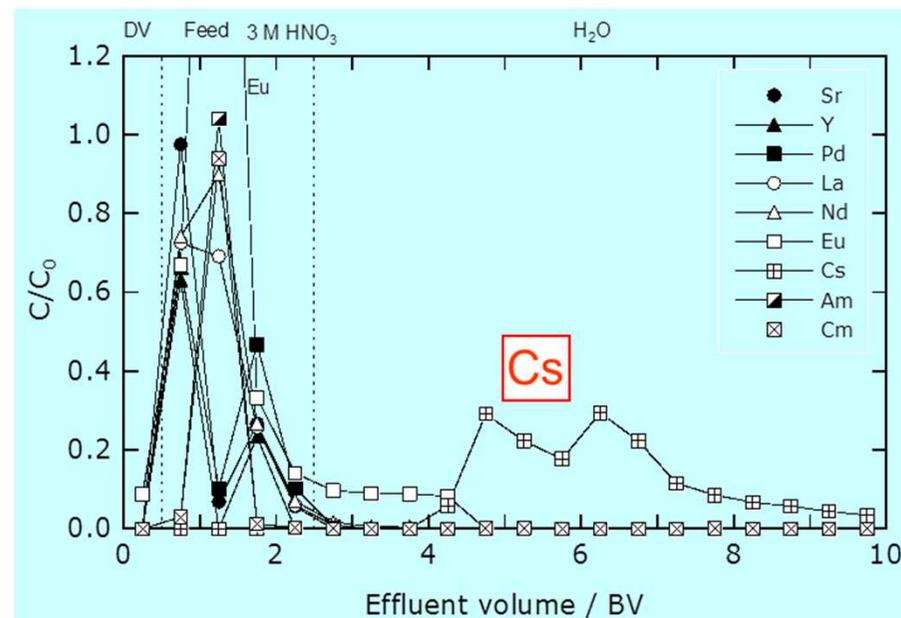
NUCEF α セルにて実施

Feed: HLLW (2cm³) 洗浄: 3M硝酸(2cm³)

溶離: 水 各液を1cm³毎供給



模擬廃液による試験結果とほぼ一致



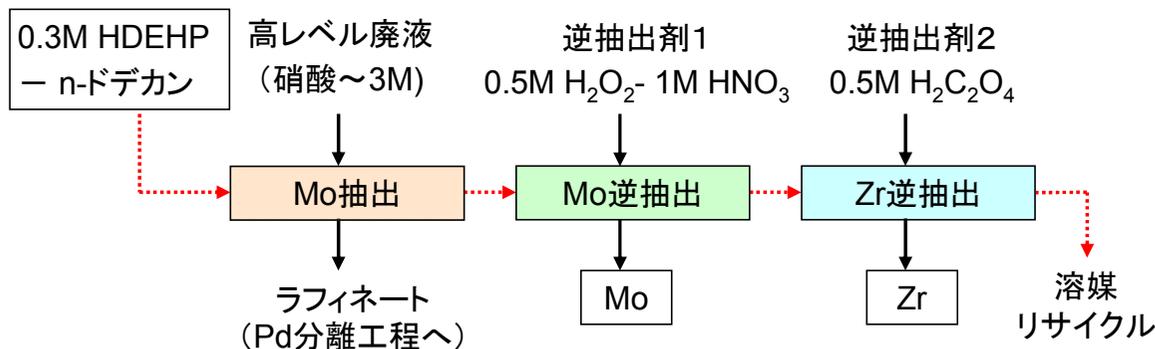
ガラス固化妨害元素の分離

白金族元素、Mo、Zrの分離

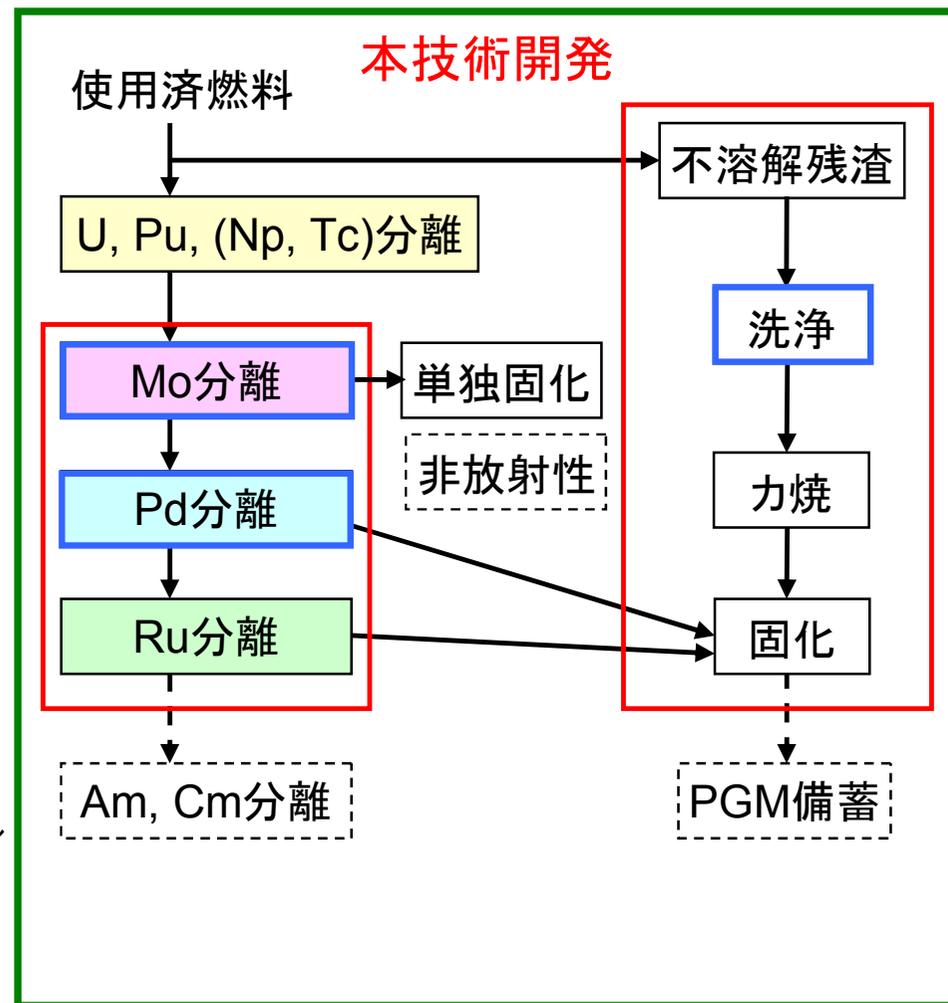
次世代燃料における**白金族元素等の増加**

→ ガラス固化における妨害元素

分離除去することにより、**ガラス固化安定操業、ガラス固化コスト減、HLW処分コスト減**を図る。



Mo分離プロセスの骨格



成果と今後の課題

- Mo、Pdの溶媒抽出による分離に成功
- MAを含む模擬廃液による試験を実施しプロセスを確立させる
- 上記の知見により、分離の意義を再評価