

MA分離技術の研究開発状況



令和3年7月30日

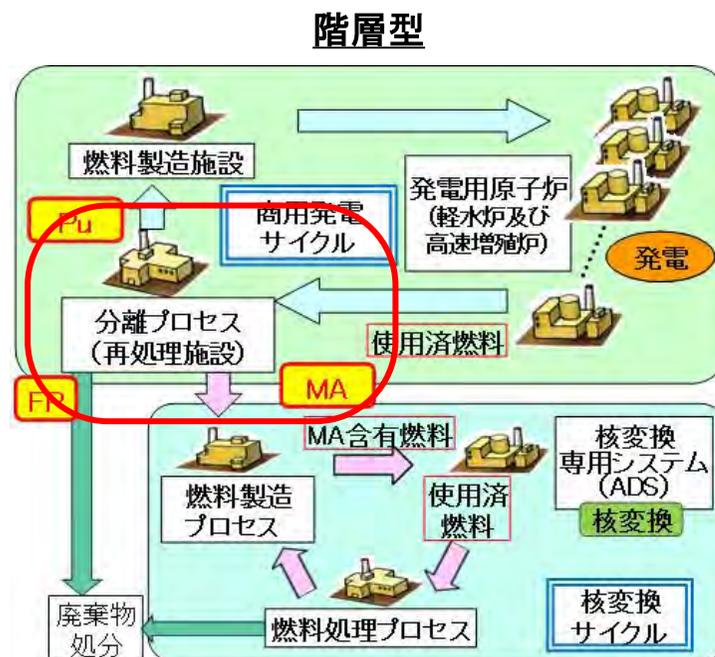
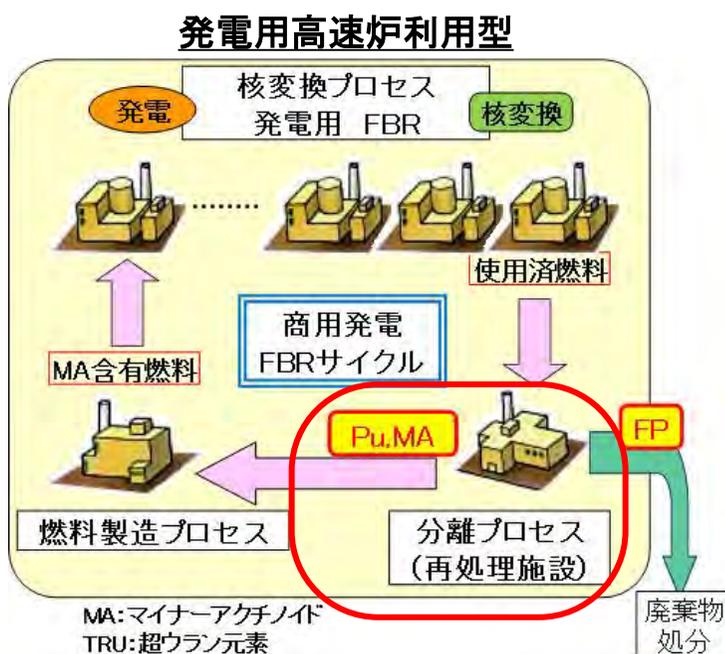
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

内容

1. 分離変換技術におけるMA分離技術
2. 溶媒抽出法
3. 抽出クロマトグラフィ法
4. 国際協力
5. まとめ

MA分離技術の位置づけ

- **MA分離技術**: 使用済燃料中のマイナーアクチノイド(MA)を分離回収し、核変換システムの燃料製造工程に供給する技術
- 分離変換概念における**MA分離技術の位置づけ**
 - **発電用高速炉利用型**: 発電用高速炉を核変換システムとし、MA分離は高速炉再処理と一体的な構成とする。研究開発は、発電用高速炉と一体的に実施
 - **階層型**: 発電用サイクルから独立した、ADSを中心とした核変換専用サイクルを設置。MA分離技術は、軽水炉及び高速炉の発電炉サイクルの再処理に付加する構成とする。
- 発電炉サイクルの高レベル廃液からMAを除去する機能を必要とすることから、高度な分離性能が期待できる**湿式分離法**を採用



MA分離プロセスの構成

MA分離プロセスに要求される性能

- 高レベル廃液(HLW)からMAを分離し、核変換システムに供給
- 処理後はガラス固化して地層処分。環境負荷低減のため、MA分離プロセスによる十分なMA除去が不可欠

MA分離プロセスの構成

- HLWは極めて高放射能濃度、多成分、高硝酸濃度。
- MAのうちAm, Cmは希土類元素(RE)と挙動が類似。
- 一度の分離操作でMAを分離回収することは不可能。
- MA分離プロセスは2段階の分離プロセスで構成

1) MA+RE一括回収プロセス

- MAをHLWから回収(99.9%以上).地層処分負担軽減。

2) MA/RE相互分離プロセス

- 上記のプロセスのプロダクトには多量のREが含まれ、核変換燃料製造時に悪影響を及ぼす元素が存在。
(LWR燃料RE/MA \approx 40)
- REは廃棄物。十分なMAの除去が必要。

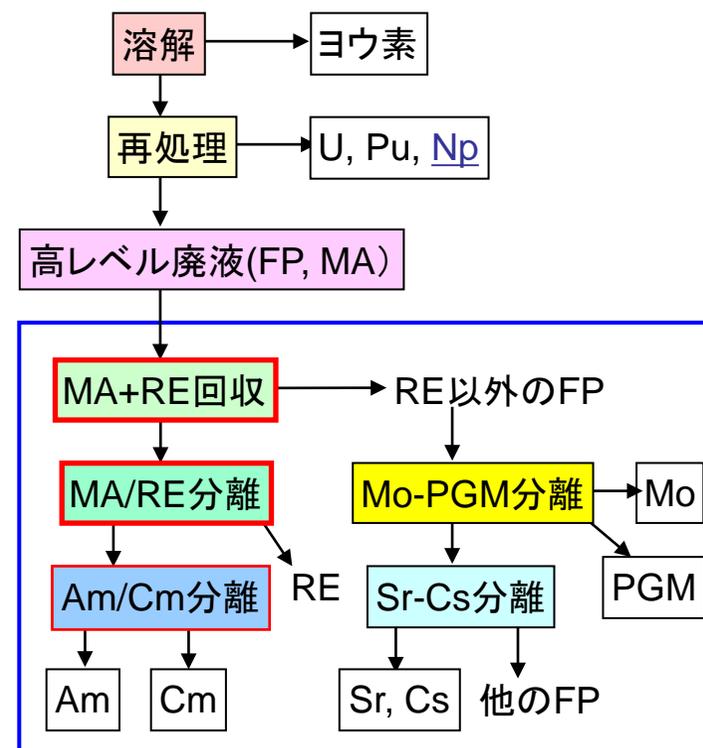


図 MA分離プロセス

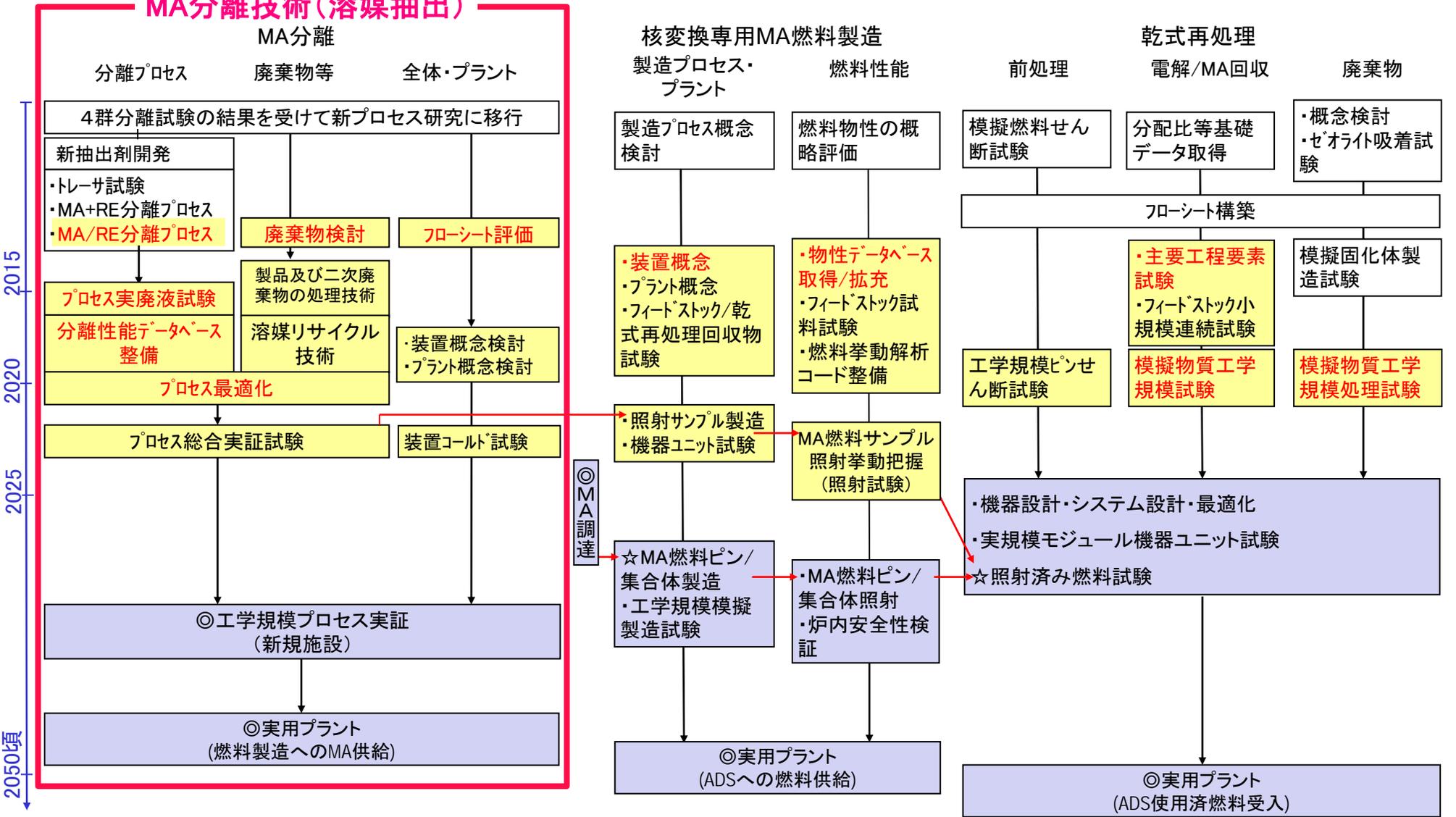
要素技術の組み合わせで様々な分離プロセスが構築される



ロードマップ：分離・燃料サイクル

H27.8.13 群分離・核変換技術評価作業部会 資料8-1より

MA分離技術(溶媒抽出)

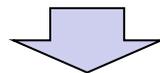


注:表記の都合により、時間軸は必ずしも開発期間を表さない。

注:表記の都合により、時間軸は必ずしも開発期間を表さない。 → 技術の流れ → MAの流れ □ (White) ほぼ終了している部分 □ (Yellow) 現在実施中(赤字)、及び今後の中心部分(黒字) □ (Blue) 更に将来の部分。MA取り扱い設備・施設の新設が必要な部分を☆(~10gMA)及び◎(kgMA~tMA)で示した。

MA分離技術の研究開発:

- 高度な分離性能の実現が期待できる**湿式分離法**を採用
- 平成21年原子力委員会C&Rでは「高い信頼性を有する湿式分離法によるMA核種の分離回収システムを構築すること」と指摘され、この課題に対応。さらに、文科省作業部会の「今後の進め方について」(H27)における指摘事項に対応。
- 湿式分離法による候補技術は、**溶媒抽出法**と**抽出クロマトグラフィ**。
- 原子力基礎科学研究部門と高速炉・新型炉研究開発部門にて分担し、研究開発を推進。
- MA分離に有効な新規抽出剤を開発し、溶媒抽出法及び抽出クロマトグラフィに適用するとともに、工学的な基盤研究も実施。



- どちらの手法においても、**グラムスケールのMAの分離が可能**であることを示し、**技術的成立性を明らかにした**。

JAEAの第3期中長期計画(MA分離に該当する箇所の抜粋)

- MAの分離変換のための共通基盤技術の研究開発

MAの分離技術に関する**複数の候補技術のプロセスデータ**、**高レベル放射性廃液を用いた試験による分離回収データ**等を取得し、MA分離回収に関する**技術的成立性を評価**する。

溶媒抽出法によるMA分離技術の開発状況

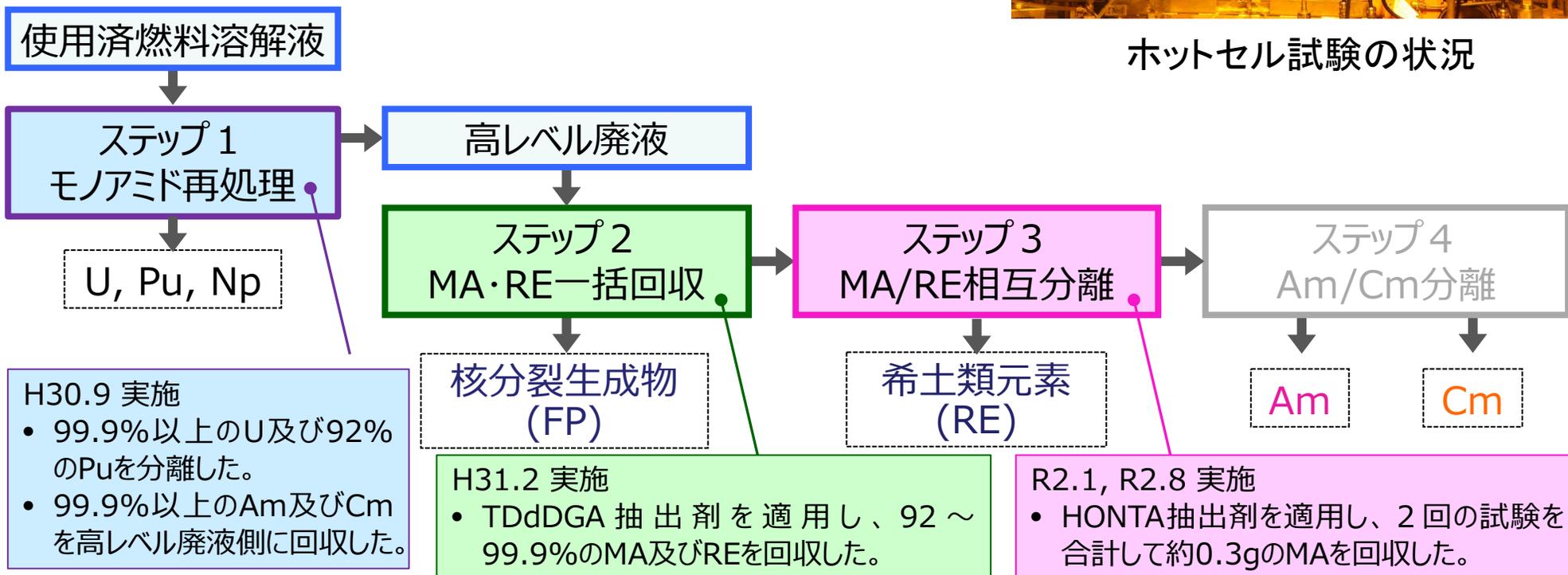
2. 溶媒抽出法

開発の現状:

- ✓ 二次廃棄物の発生量低減につながる、**焼却処分可能な抽出剤を用いた抽出分離プロセス***の開発を進めた。
- ✓ NUCEFのホットセルでグラムスケールのフィードストック試料の回収に向けた**実液試験を実施**した。
- ✓ 基礎基盤研究として、**抽出剤の放射線分解メカニズムに関する研究**を進めた。
- ✓ 新型炉部門において、**工学的な基礎データを取得**するとともに試験技術の開発を進めた。



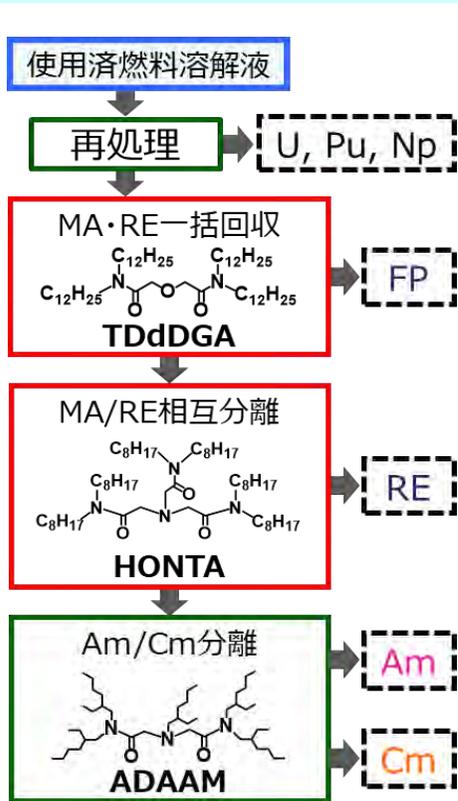
ホットセル試験の状況



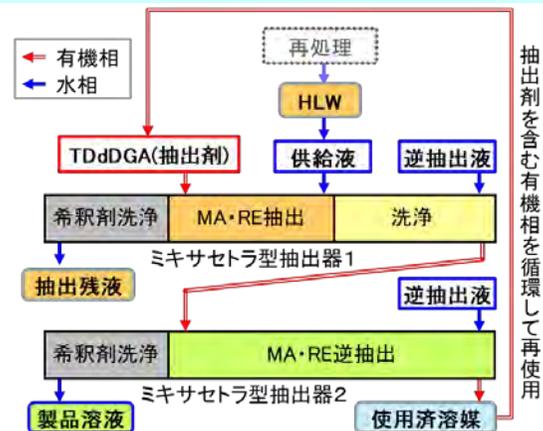
*SELECTプロセス: Solvent Extraction from Liquid-waste using Extractants of CHON-type for Transmutation

SELECTプロセスの実廃液試験

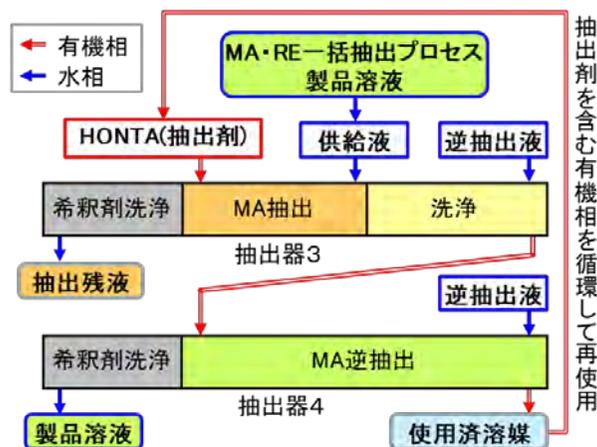
SELECTプロセスによるグラムスケールのMAフィードストック試料回収に向けた実廃液試験を実施。



SELECTプロセスのブロックフローと抽出剤の分子構造



MA・RE一括回収の実廃液試験フローシート



MA/RE相互分離の実廃液試験フローシート

● MA・RE一括回収

- ✓ 約7.4リットルの再処理抽出残液を使用
- ✓ 43.5時間の長時間試験
- ✓ MA+REとその他のFPを分離

各フラクションへの各元素の移行割合 [%]

		抽出残液	製品溶液	使用済溶媒
MA	Am	1.5	98.5	N.D.
	Cm	0.01	99.9	N.D.
	Y	0.01	99.8	0.01
RE	La	N.D.	99.9	N.D.
	Nd	0.01	99.9	N.D.
	Eu	7.5	92.5	N.D.
FP	Mo	99.7	0.3	N.D.
	Ru	99.8	0.2	N.D.

● MA/RE相互分離

- ✓ MA・RE一括抽出プロセスの製品溶液を供給
- ✓ 約40時間の長時間試験を2回実施
- ◆ MA約0.3gを回収

各フラクションへの各元素の移行割合 [%]

		抽出残液	製品溶液	使用済溶媒
MA	Am	5.2	94.7	0.09
	Cm	15.3	84.7	0.02
RE	Y	99.9	0.01	N.D.
	La	98.9	0.58	0.51
	Nd	59.4	40.6	N.D.
	Eu	81.5	18.5	N.D.

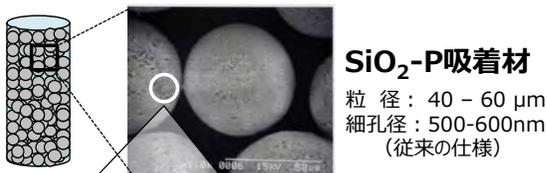
結果

- 分離性能の目標値に近い値を達成し合計で約0.3グラムのMAを回収
- 基礎データ拡充及びシミュレーション計算による分離条件の改良を継続

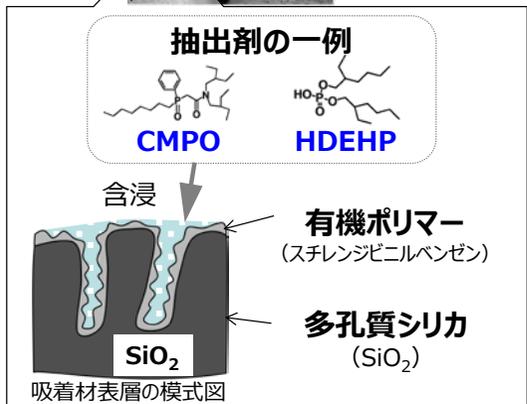
抽出クロマトグラフィによるMA分離性能の評価

利点: 希釈剤不要、設備コンパクト
課題: 再処理分野の適用実績に乏しい

目的: リファレンスとなる抽出剤に基づく実廃液からのMA分離回収性能の評価



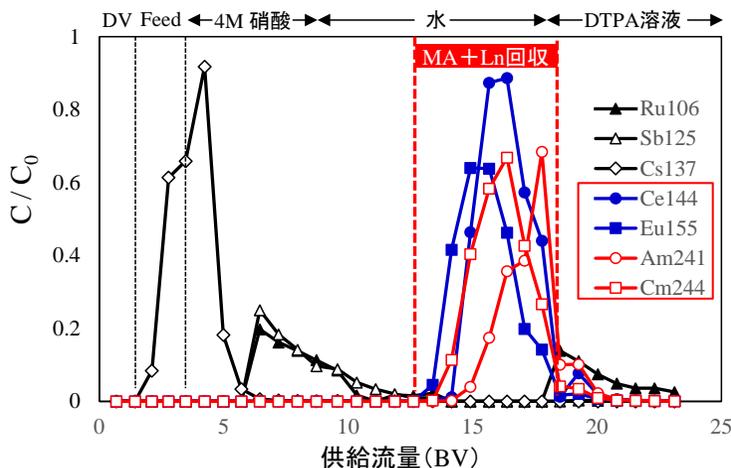
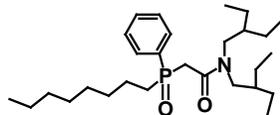
SiO₂-P吸着材
粒径: 40 - 60 μm
細孔径: 500-600nm
(従来の仕様)



吸着材の基本構造

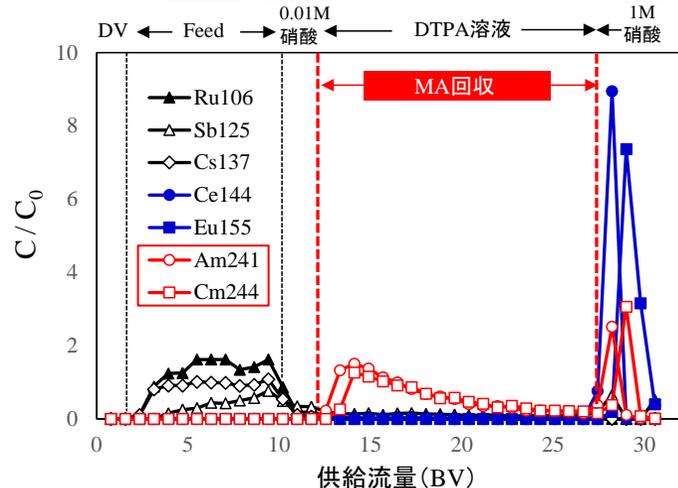
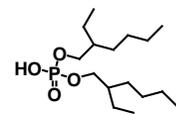
MA+RE回収

CMPO/SiO₂-Pカラム



MA/RE分離

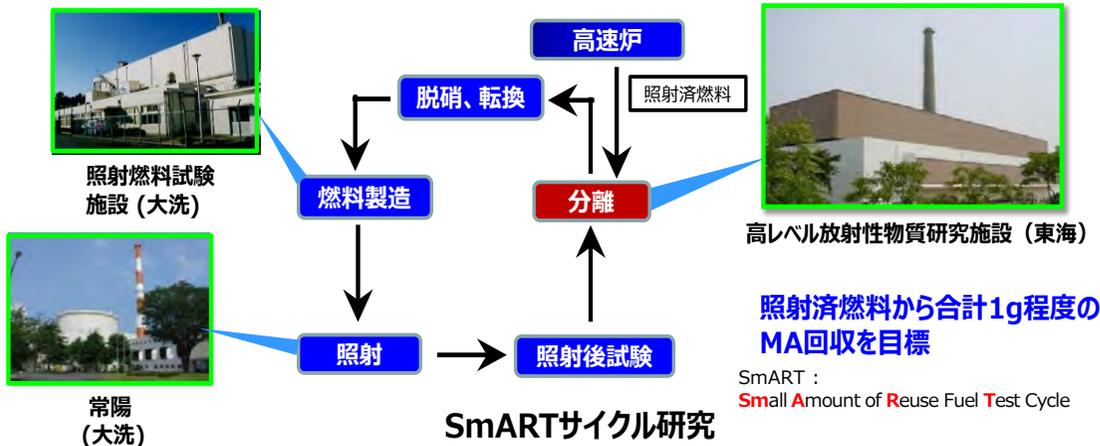
HDEHP/SiO₂-Pカラム



(主な成果)

- 優れた分離選択性の下、MA+RE回収で99%程度、MA/RE分離で80%前後のMA回収率を達成
- 高速炉照射済燃料から分離変換サイクル試験 (SmART研究) 用のMA原料約2gの回収に成功

- 抽出クロマトグラフィによるMA分離回収の成立性確認
- 分離変換サイクルの小規模実証試験へのMA原料の提供



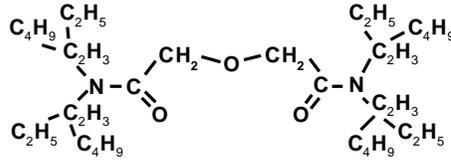
照射済燃料から合計1g程度のMA回収を目標

SmART : Small Amount of Reuse Fuel Test Cycle

MAを中心とした分離変換データの取得及びサイクル成立性の小規模実証

MA分離フローシートの改良検討

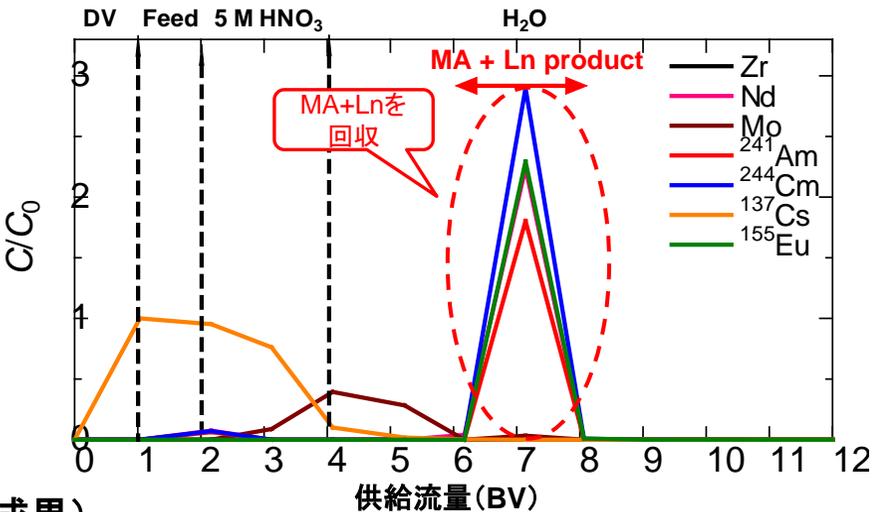
目的: 分離性能の向上のため、原料部門において開発され溶媒抽出法で良好な分離性能が確認されているCHON原則に基づくMA抽出剤 (TEHDGA、HONTA) を抽出クロマトグラフィ用吸着材に適用することを検討



TEHDGA (*N,N,N',N'*-tetra(2-ethylhexyl)diglycolamide)

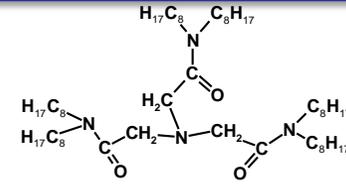
TEHDGA/SiO₂-Pカラム

MA+RE回収



(主な成果)

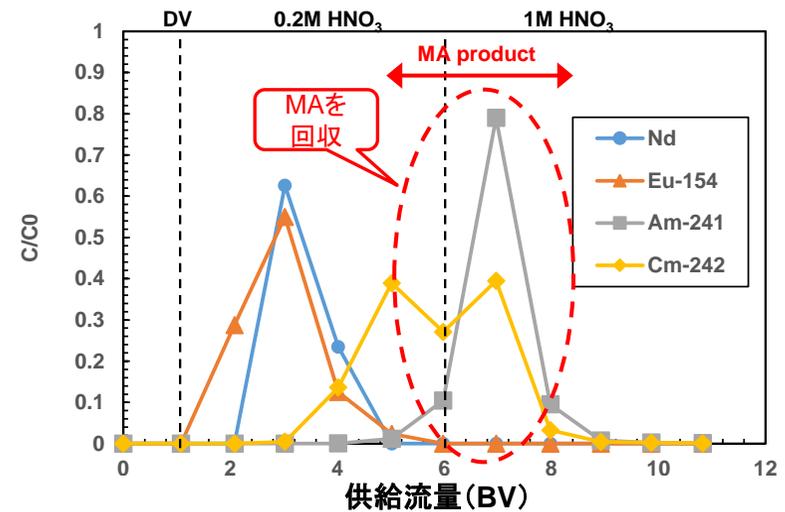
- TEHDGA/SiO₂-Pカラムにより、Cs、Mo等のFP元素に対して100以上の除染係数を有するMA+RE中間製品を回収できることを確認
- HONTA/SiO₂-Pカラムにより、MAのみを95%以上回収できることを確認



HONTA (*N,N,N',N',N'',N''*-hexaoctyl nitrilotriacetamide)

HONTA/SiO₂-Pカラム

MA/RE相互分離

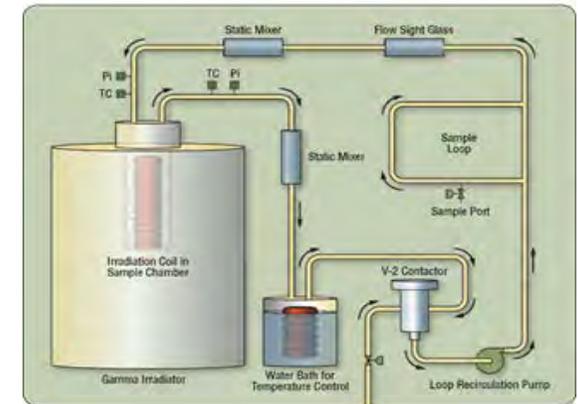


- 抽出クロマトグラフィへCHON原則に基づく新規抽出剤の適用を検討し、MAの分離回収見通しを確認

国際協力

米国

- 日米民生用原子力研究開発WG (CNWG) の枠組みによってアイダホ国立研究所 (INL) の γ 線照射試験装置における試験を実施。また、INLの研究者の協力によりブルックヘブン国立研究所 (BNL) においてもデータを取得した。
- 抽出剤の放射線分解メカニズムに関する研究を継続。既に新たな分解過程を明らかにするなどの成果を挙げ、分解モデルの構築を進めている。



→ 水相供給液 ← 有機相供給液
INLの γ 線照射試験装置
(有機溶媒照射ループ)

フランス

- 仏国CEAとの研究協力において、新規抽出剤及びMA分離プロセス、並びにプロセスシミュレーションコードについて情報交換を実施。知見の共有と研究者間の議論により、研究開発の方向性の検討に対し有効に反映。
- マルクール研究所のATALANTE施設における国内で取得できないデータの取得について今後の実施に向け検討。



ATALANTE施設外観

まとめ

溶媒抽出法

- 二次廃棄物の発生量を低減化したMA分離プロセスを開発し、実廃液試験によって約0.3gのMAを回収して技術的成立性を示した。
- 基礎基盤的研究を推進し、抽出剤の放射線分解について新たな分解過程を見出すなど、基礎的な知見を蓄積した。

中長期計画期間：論文：35報、国際会議：8件

抽出クロマトグラフィ法

- 実用化に向けた開発として、吸着剤の改良や安全性向上に向けた評価を進めるとともに、実廃液試験等によって良好なMA分離性能を確認し、約2gのMA回収に成功した。以上の開発を通して、技術的成立性を示した。

中長期計画期間：論文：26報、国際会議：7件

- 湿式分離法を基にしたMA分離プロセスの開発を進め、溶媒抽出法及び抽出クロマトグラフィ法ともに、実廃液試験により技術的成立性を示した。
- 溶媒抽出法は基礎基盤的な抽出剤開発から分離プロセス構築まで実施し遠心抽出器などの工学機器の適用も検討した。抽出クロマトグラフィ法は溶媒抽出法における新規抽出剤の成果を取り込み、カラム内の安全評価など工学的な対応についても実施した。
- 引き続き基盤研究を継続するとともに、工学規模への展開を検討する。

参考資料

指摘事項への対応状況(1/2)

- 平成21年原子力委員会C&Rにおける指摘事項と対応状況
「酸化物燃料FBRサイクル(MA均質サイクル)技術の重点課題として指摘

原子力委員会分離変換技術検討会での指摘事項	対応状況
<p>高い信頼性を有する湿式分離法によるMA核種の分離回収システムを構築すること</p>	<p>溶媒抽出による対応状況</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ 抽出剤に関する基礎基盤研究を進め、分子中に炭素(C)、水素(H)、酸素(O)、窒素(N)のみを含む固体廃棄物の発生源とならない新規抽出剤の開発に成功した。この抽出剤を使用し、再処理からMA分離までを実現する新たな溶媒抽出プロセス「SELECTプロセス」を開発した。実廃液試験を実施し、2020年には約0.3gのMAを分離回収した。 ➤ 抽出剤の放射線分解に関する研究も行い、抽出剤の利用に問題無いことを明らかにするとともに、新たな分解反応過程を見出し、分解メカニズムの解明に関する研究を継続している。 ➤ 今後の工学的展開に向け、水相と有機相間の物質移動係数や密度、粘性度、引火点など、工学的な基礎データの取得も進めている。 <p>抽出クロマトグラフィによる対応状況</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ 信頼性に優れたMA分離技術を選定するため、抽出クロマトグラフィ法を対象に、MA分離性能の向上と廃棄物の発生量低減を目指した開発を進めている。 ➤ 1999年～2005年に進められた高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究(FS)では、溶媒抽出法と他の分離法の比較評価を実施し、廃棄物発生量が少なく、建設費が安価と評価された抽出クロマトグラフィ法を選定した。 ➤ これを受けて、2006年～2010年に進められた高速増殖炉サイクル実用化研究(FaCT)フェーズ I 及びその後の研究開発では、実用化を見据えた開発として、プロセス開発、安全性評価、分離システム開発を中心に進めており、特に高レベル放射性廃液からのMA分離試験結果から、良好なMA分離性能を示すとともに、約2gのMA回収に成功している。

指摘事項への対応状況(2/2)

● 「今後の進め方について」(H27)における溶媒抽出法への指摘事項と対応状況

「今後の進め方について」(H27)の指摘事項	対応状況
<p>MAとREの一括回収、相互分離の両プロセスの開発いずれも実廃液を使用したセル内試験に移行し、引き続き両プロセス確立に向けた基盤データの取得を継続することが必要である。</p>	<p>MA・RE一括回収及び相互分離の両プロセスについて、一貫した実廃液試験を実施した。数十時間の連続抽出試験を抽出剤を含む有機相を再使用しつつ行い、MAを約0.3g回収することに成功した。また、使用している抽出剤の放射線分解過程の研究を進め、これまで明らかになっていなかった希釈剤による間接的な寄与を明らかにするなど基盤データの取得を進めており、今後も継続する。</p>
<p>また、両プロセスに係る開発では高濃度のMA溶液を用いた抽出試験によってMA分離挙動をより詳細に評価することが不可欠であるため、重遮蔽グローブボックス等での試験が必要である。</p>	<p>重遮蔽グローブボックスは予算及び許認可対応並びに施設の対応がつかず整備できていないが、他部門の施設や国外との研究協力によるデータ取得を模索している。</p>

● 第3期中長期計画期間中(令和2年度まで)の成果

溶媒抽出法

中長期計画期間：論文：35報、国際会議：8件

抽出クロマトグラフィ法

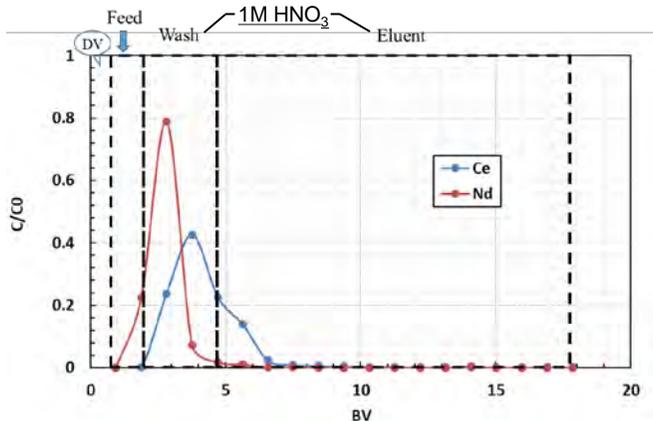
中長期計画期間：論文：26報、国際会議：7件

新規抽出剤の工学的基盤研究

- 開発中の新規抽出剤について、抽出クロマトグラフィ法及び遠心抽出器を利用した溶媒抽出法への適用性を検討 → 工学的な開発によるMA分離プロセス性能の向上を目指す

吸着材中におけるADAAM抽出剤の状態評価

- Amへの選択性を有する**ADAAM抽出剤**の抽出クロマトへの適用を検討
- これまでに、Am, Cmだけでなく、軽希土元素への吸着性を示すことを確認
- Am, Cmの模擬物質としてCe, Ndを選定し、カラム分離性能や錯体構造解析を実施中

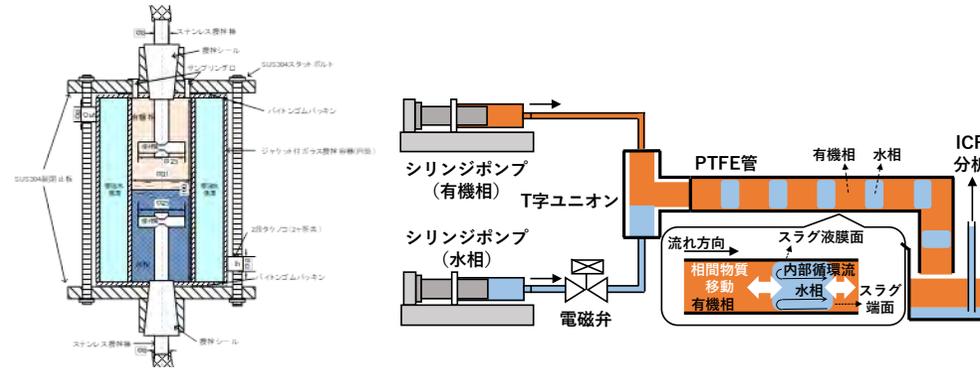


ADAAMカラムでのCe/Nd分離試験

- 1 M硝酸での吸着・展開により分離の可能性
→ **カラム長、通液速度、酸濃度の最適化**によって分離出来る見込み

遠心抽出器を利用した溶媒抽出法への適用

- 基礎工センターで検討中の新プロセス(**抽出剤の混合系**)での水相/有機相間の物質移動係数への影響を評価した結果、 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ m/sであり、単独系と同等であることを確認
- 平面接触装置の回転数に対する**律速過程**を評価
- 大学との共同研究を通じて、ホット試験の実施に向けたマイクロデバイスの構築を推進



平面接触法 (Nitschセル)

マイクロデバイス

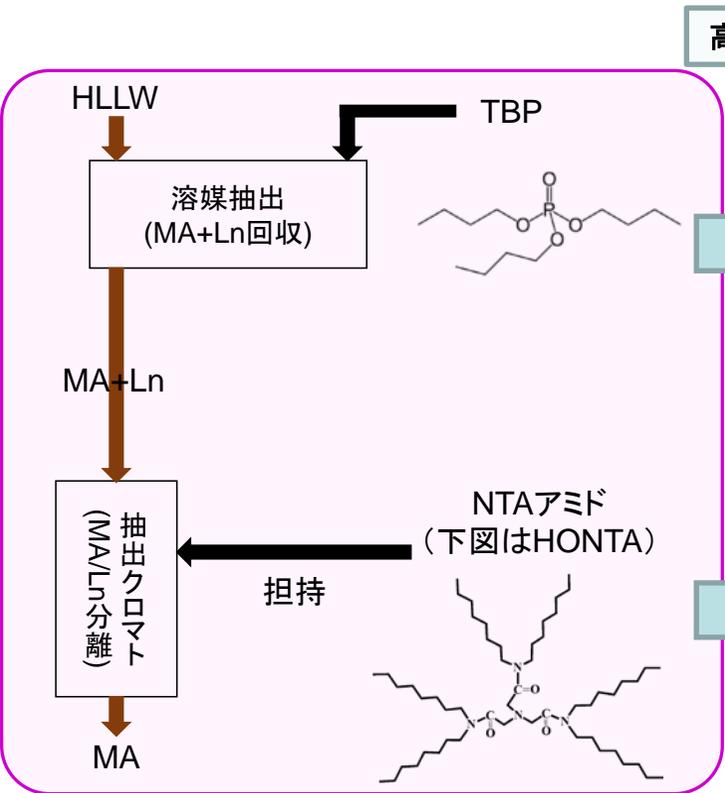
- 新抽出剤の物質移動係数に与える因子を評価するとともに、装置の小型化を推進
→ **放射性物質を対象とした測定に目途**

溶媒抽出／抽出クロマトグラフィのハイブリッドプロセス

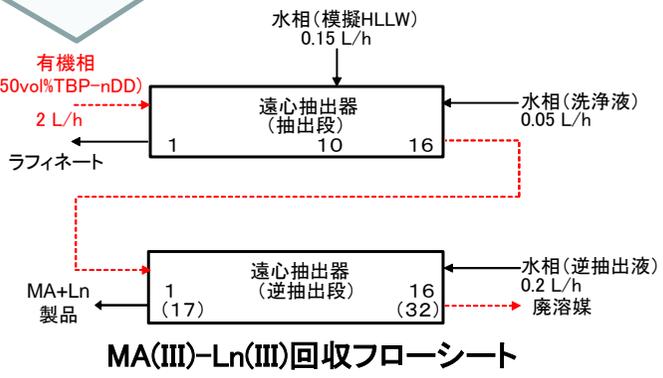
■ 溶媒抽出＋抽出クロマトグラフィによるハイブリッド型プロセスの提案

➤ 両技術の特徴を最大限に活用しつつ、欠点を補い合うプロセスを構築

- 劣化物も含め取扱いが確立されている安価なTBPを用いた溶媒抽出によるMA+Ln回収
- 圧損を抑えるとともに速やかな吸着溶離を達成するため、大粒径・大細孔径を有するNTAアミド吸着材を用いた抽出クロマトグラフィによるMA/Ln分離



高TBP濃度及び高O/A比によるMA+REの回収

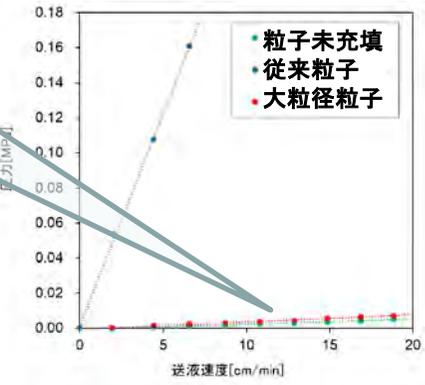


ほぼ全量のLnがMA+RE製品へ移行

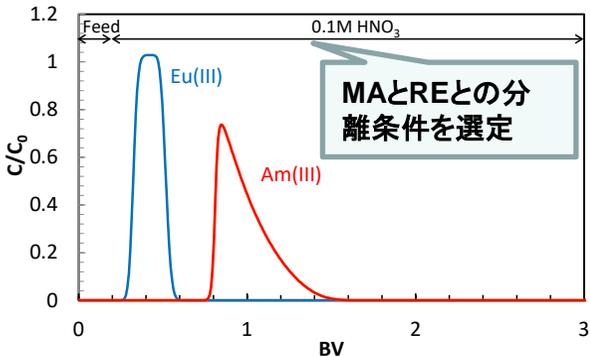
	Ce	Cs	Zr	Pd
ラフィネート	<3e-3	0.99	0.99	7e-3
MA+Ln製品	0.98	1e-4	2e-3	0.61
廃溶媒	<2e-2	-	<8e-3	0.38

コールド試験より得られた各排出液中の金属割合

吸着材の大粒径化による圧損の大幅な低減



カラム通液時の圧力損失



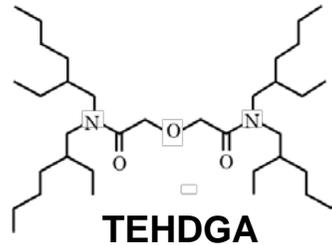
MAとREとの分離条件を選定

設定したフローシートを基にした移流拡散モデルによるクロマトグラム計算例

抽出クロマトグラフィの安全性確保

放射線劣化物への安全対策

- γ 線及び α 線（ He^{2+} イオン線）照射による劣化試験を実施。劣化生成物をGC/MS、LC/MS等により分析するとともに熱的安定性等を評価。



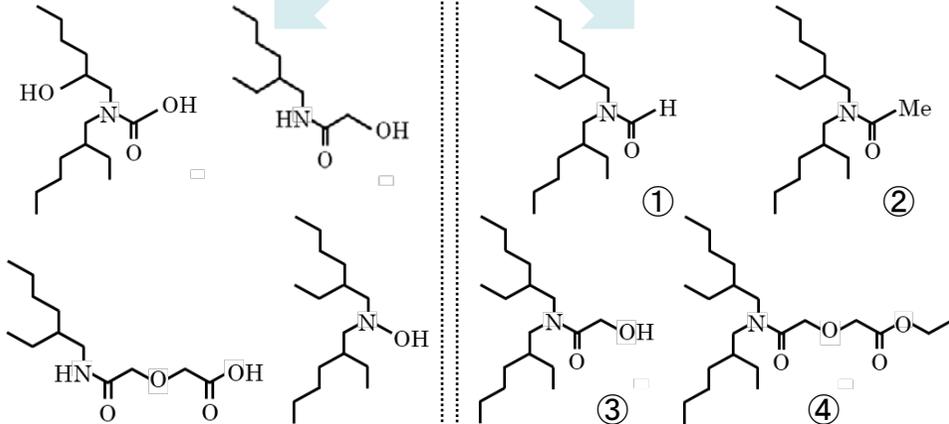
on $\text{SiO}_2\text{-P}$

カラム操作時の分離性能や熱的安定性への影響評価が必要

MA/Ln分離工程やガラス固化工程への影響評価が必要

水溶性

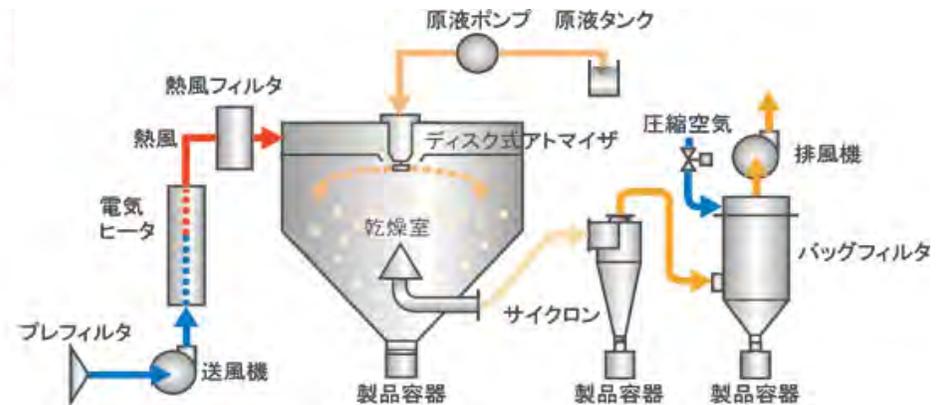
難溶性



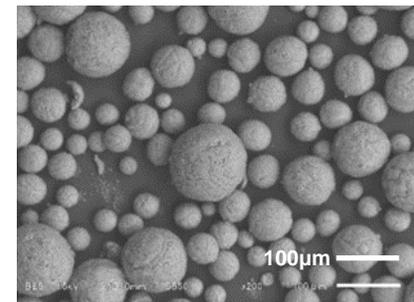
TEHDGA吸着材の分解より生成する劣化物(代表例)

吸着材の均一化によるカラム圧損抑制

- 噴霧乾燥法を用いた造粒により、均一な粒径及び細孔径を有する吸着材（ SiO_2 担体）を得るための条件を最適化。



回転ディスク搭載噴霧乾燥装置の模式図



噴霧乾燥法により造粒した多孔質シリカ粒子のSEM写真