

令和元年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

エマルションフロー法を用いた新しい
分離プロセスの研究開発

成果報告書

(公開版)

令和2年3月

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が実施した平成 28 年度－2019 年度「エマルションフロー法を用いた新しい分離プロセスの研究開発」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	iv
1. はじめに	1
2. 業務計画	
2.1 全体計画	3
2.2 各年度計画	4
3. 業務の実施内容及び成果	
3.1 分離に対応するためのエマルションフロー装置の多段化	6
3.1.1 多段化装置の設計【H28-H29】	6
3.1.2 設計の検証のための基礎実験【H28-H29】	9
3.1.3 多段化装置の試験及び評価【H29-R1】	10
3.2 窒素含有ドナー系抽出剤の弱点を克服するための新たな試み	25
3.2.1 高速度カメラによるエマルションの観察【H28-R1】	25
3.2.2 反応速度・分相性に与える影響の評価【H28-R1】	38
3.2.3 相間移動触媒・相間反応促進剤の検討【H29-R1】	44
3.3 連続的なスラッジの回収・除去	48
3.3.1 トラップ部位を持つ容器構造の設計【H28-H29】	48
3.3.2 設計の検証のための基礎実験【H28-H29】	49
3.3.3 スラッジ・トラップの試験及び評価【H29-R1】	51
3.4 研究推進	53
4. 結言	53

表一覧

表 1 TOC 計を用いて測定した相分離部の水相の TOC の比較 34
 表 2 液滴観測の画像解析から算出した相分離部の水相の TOC の比較 34
 表 3 高レベル放射性廃液模擬液の組成 52

図一覧

図 1 エマルションフロー法の仕組み及びその装置 2
 図 2 本研究の全体計画図 3
 図 3 エマルションフロー装置での最も簡便な同期的循環送液多段の例 6
 図 4 正抽出塔の本体外に水相タンクを持つ同期的循環送液多段 7
 図 5 正抽出塔付属水相タンクが供給側と排出側に分離した同期的循環送液多段 7
 図 6 水相の供給側と排出側の切替えに電磁弁を活用した同期的循環送液多段 8
 図 7 流路切替式向流多段接触方式のエマルションフローシステムの概要 8
 図 8 流路切替式向流多段接触方式の装置に対して電子制御を活用した例 9
 図 9 洗浄塔 1 塔の同期的循環送液多段エマルションフローシステム 10
 図 10 洗浄塔 2 塔の同期的循環送液多段エマルションフローシステム 11
 図 11 正抽出部水相の T_m と L_u の濃度・純度の洗浄塔 1 塔と 2 塔の場合の比較 12
 図 12 正抽出部水相の E_r と Y_b の濃度・純度の洗浄塔 1 塔と 2 塔の場合の比較 14
 図 13 正抽出部水相の H_o と L_u の濃度・純度の洗浄塔 1 塔と 2 塔の場合の比較 16
 図 14 流路切替式向流多段接触方式エマルションフローシステムでの実験の様子 16
 図 15 ○○○○方式の○○型エマルションフロー装置//// 18
 図 16 ○○○○のエマルションフロー装置の仕組みとその稼働中の様子 18
 図 17 ○○○○を○○○○として設置した同期的循環送液多段システム 19
 図 18 ○○○○を○○○○として設置した同期的循環送液多段システム 20
 図 19 ○○○○を○○○○として設置した同期的循環送液多段システムでの実験の様子 20
 図 20 ○○多段の効果：水相循環回数（10 回まで）と正抽出部水相中元素の濃度の関係 21
 図 21 ○○多段の効果：水相循環回数（20 回まで）と正抽出部水相中元素の濃度の関係 21
 図 22 ○○多段の効果：水相循環回数（10 回まで）と正抽出部水相中元素の純度の関係 22
 図 23 DBC による貴金属元素の抽出実験での焼結ガラス板ノズルと細管ノズルの比較 24
 図 24 機械攪拌式の観測装置：初期型（左）と改良型（右） 25
 図 25 液滴噴出式の観測装置及び機械攪拌式の観測装置 26
 図 26 単位体積中の液滴数と粒径分布の測定方法及び高速度カメラ観測条件 27
 図 27 液滴の観測での 5 つの観測点の位置 28
 図 28 液滴噴出式の観測装置での液滴粒径分布 29
 図 29 機械攪拌式の観測装置での液滴粒径分布 30
 図 30 液滴噴出での B 点から D 点に至る液滴粒径分布の変化 31
 図 31 機械攪拌での B 点から D 点に至る液滴粒径分布の変化 31
 図 32 液滴噴出式と機械攪拌式の相分離の違い（液液界面付近の模式図） 33
 図 33 液滴噴出式と機械攪拌式の分相性の違い 33
 図 34 相分離の観測に特化した観測装置の構造 35
 図 35 作製した相分離の観測に特化した観測装置 35
 図 36 稼働している相分離の観測に特化した観測装置 36
 図 37 稼働中の観測装置の相分離部における分相性の違い 37
 図 38 Y の分配比変化（3 つの流速で液滴噴出と機械攪拌を比較） 38
 図 39 窒素含有ドナー系抽出剤による抽出実験で用いた装置 39
 図 40 ADAAM によるランタノイド(III)の抽出分離（導入水相体積と除去率の関係） 39

図 41	ADAAM による 3 価 Am、Cm、Eu の抽出分離（導入水相体積と除去率の関係）	40
図 42	HONTA による 3 価 Am、Cm、Eu の抽出分離（導入水相体積と除去率の関係）	41
図 43	U 抽出において正抽出と並行して逆抽出を行う場合の効果	42
図 44	逆抽出部を付加した連続式の抽出実験装置	42
図 45	逆抽出部を付加した抽出実験装置での ADAAM による MA 抽出分離	43
図 46	エマルションフロー装置での ADAAM 系、HONTA 系での分相性	43
図 47	相間移動触媒と相間反応促進剤の違い	44
図 48	Nd の正抽出速度と逆抽出速度に与えるアルコールの影響	45
図 49	La の正抽出速度と逆抽出速度に与えるアルコールの影響	45
図 50	平衡時の逆抽出率に対するアルコールの影響	46
図 51	アルコール添加が逆抽出速度に与える影響に関する実験の様子	47
図 52	過渡的な逆抽出率に対するアルコール添加の影響	47
図 53	〇〇型エマルションフロー装置に設置するスラッジ・トラップ	48
図 54	トラップ部位を持つ容器構造及びその設計図	49
図 55	焼結ガラスと細管ノズル（ラボ実験用試作品）	50
図 56	単位ユニット式の大型ノズルの例（試作品）	50
図 57	高レベル放射性廃液模擬液でのスラッジ回収・除去実験の様子	51

略語一覧

MA : マイナーアクチノイド (Minor Actinoid)
 PUREX : ピューレックス (Plutonium Uranium Redox Extraction)
 (アルファベット順)

概略

使用済核燃料の適切な処理・処分は、安全かつ安定な原子力エネルギーの利用において必要不可欠である。使用済核燃料をPUREX法などの湿式法で再処理してウラン、プルトニウムを回収した後は、アクチノイドや核分裂生成物を含む高レベル放射性廃液が残される。高レベル放射性廃液に含まれる放射性核種を、毒性の高さや半減期の長さに応じて、いくつかのグループ（群）に分離して処分しやすくする方法（いわゆる群分離）は、放射性廃棄物を長い期間にわたって安全に管理する上で効果的である。また、数万年オーダーの長い半減期を持つマイナーアクチノイド群（MA：Am、Cm、Npなど）を他の核種から分離した後、MAを核変換技術によって半減期が数百年オーダーの核種に変換して短寿命にできれば、有害度が大幅に低減され、地層処分における管理を軽減できる。さらに、高レベル放射性廃液に含まれる貴金属（白金族元素群：Pd、Ru、Rh）、レアメタル（希土類元素など）を回収し、安全な放射能レベルになるまで保管するか、加速器などで核変換して短寿命化することで、将来の貴重な資源（いわゆる原子力鉱山）として利用できる。

一方で、このような分離変換技術における分離（いわゆる群分離）では、多くのプロセスを必要とするため、コスト高であり、かつ大量の二次廃棄物が発生することが懸念されている。すなわち、経済性と環境負荷に関して大きな課題を有している。また、原子力鉱山としての希少金属の有効利用は、核燃料サイクル全体での費用対効果を考慮しなければ成り立たない。

本研究の目的は、核燃料サイクルにおける分離変換技術での分離（いわゆる群分離）を実現するために、より経済性・安全性が高い新規湿式プロセスの構築と二次廃棄物の低減という2つの課題を解決することである。日本原子力研究開発機構（原子力機構）において開発された新しい溶媒抽出法“エマルションフロー法”は、送液のみで高効率かつ迅速な溶媒抽出を実現する手法であり、送液以外の機械的外力を要しないので簡便・低コストで、乳濁状態に至るまで水相と油相を混合すると同時に完全に清浄な状態にまで2液相を分離できるので高性能・コンパクトでもある。すなわち、簡便・低コストと高性能・コンパクトが両立した画期的な手法である[参考文献(1)-(7)]。エマルションフロー法を従来の溶媒抽出法（ミキサーセトラー法、パルスカラム法など）に代わる手法として用いれば、上記の2つの課題を解決できると期待される。本研究では、エマルションフロー法を分離プロセスに適用するための研究開発を実施する。

具体的には、(1)高レベル放射性廃液中の多種多様な核種の分離に対応するためのエマルションフロー装置の多段化、(2)エマルションフロー法に特徴的な単分散に近い液滴から生じる乳濁状態の性質を活かし、MAの分離などに有効な窒素含有ドナー系抽出剤が抱える弱点である抽出速度の遅さ、分相性の悪さを克服するための新たな試み、(3)処理の妨げとなる不溶解残渣などのスラッジを連続的に回収・除去するためのスラッジ・トラップ技術の開発、という3つの研究項目を、各研究項目間の連携を密に保ちながら実施する。

(1)では、密閉型のエマルションフロー装置に独特な新しい多段方式を開発する。アクチノイド、核分裂生成物といった多種多様な放射性核種を含む高レベル放射性廃液を扱うには、非常に高度な分離が求められるため、抽出分離の性能を高められる多段化は必須である。密閉型の装置は、多段化に際して、ポンプの送液力を無駄なく利用でき、動作の安定性と高い操作性の点で有利だが、装置内の圧力バランスが崩れやすく、送液・配管の構造に大きな制限がかかる。たとえば、非密閉型のミキサーセトラー装置（従来装置）では、高効率な“向流多段接触方式”（両相

を逆方向から段横断させながら連続的に流す多段方式)を容易に実現できるが、密閉型のエマルションフロー装置では、有効な多段方式が存在しない。本研究項目では、密閉型の装置の長所を活かしながら、非密閉型の装置に劣らない分離能力と高効率を実現できる多段システムの開発を目標にしている。エマルションフロー装置の多段化に成功すれば、ミキサーセトラ装置の5分の1以下の低い処理コストでありながら、5倍以上の処理速度で(あるいは、5分の1以下にダウンサイズした装置で)、より高効率・高安全に、かつより扱いやすく安定な湿式分離プロセスを、世界に先駆けて実現できる。同時に、装置・システムの小型化に伴う溶媒や抽出剤の使用量の削減により、二次廃棄物の発生量を従来法の5分の1以下に低減できる。

(2)では、MAとランタノイドの分離に有効な窒素含有ドナー系抽出剤の持つ弱点を克服するための新たな試みとして、エマルションフロー法に特徴的な単分散液滴の有効性を検討する。窒素含有ドナー系抽出剤とソフト性を有する金属イオンとの組み合わせでは、互いのソフト性ゆえに、金属イオンを抽出する反応速度が遅く、生成錯体が脱水和しにくいことから水相と油相の分相性が悪くなる、といった弱点がある。エマルションフロー法での単分散に近い液滴から生じるエマルションは、多分散液滴からなるエマルションと比べて水相と油相の接触効率が高く、抽出速度の向上が期待される。また、単分散液滴から生じるエマルションは、その発生と消滅をコントロールしやすいことから、分相性の改善が期待される。このような試みが成功すれば、MA分離に新たなコンセプトが誕生することから、この分野に与えるインパクトは極めて大きい。

(3)では、溶媒抽出処理の妨げになる不溶性残渣などのスラッジ(固形成分)を連続的に回収・除去するためのエマルションフロー方式のトラップ技術を開発する。ミキサーセトラ法やパルスカラム法などの従来法では、スラッジを連続的に回収・除去することはできないので、スラッジ蓄積に伴う溶媒抽出の効率の低下を見計らって装置・システムを停止し、内部を清掃(スラッジ除去)しなければならない。そこで、スラッジ・トラップを持つ新たな容器構造を開発することで、連続的にスラッジを回収・除去できるようになれば、定期的もしくは随時行うべきスラッジ清掃を必要とせず、メンテナンスに要する放射線作業被ばくを大幅に低減できる。

以下に、本研究で得られた成果を研究項目別に述べる。

(1)では、当初計画で予定していた2種類の新たな多段システム(“同期的循環送液多段”及び“流路切替式向流多段接触”)の開発を完遂するとともに、“〇〇多段”という新たな発想に基づいて、より効率的な革新的な多段システムへと発展させることに成功した。具体的には、前述の“同期的循環送液多段”と“〇〇多段”を組み合わせることで、当初目標(本研究申請時の目標)として掲げたミキサーセトラ装置の5分の1以下での処理コストは、結果的に、ミキサーセトラ装置の100分の1以下にまで削減できること、同じく当初目標として掲げたミキサーセトラ装置の5倍以上の処理速度(あるいは、装置の5分の1以下のダウンサイズ)は、結果的に、ミキサーセトラ装置の100倍以上の処理速度(あるいは、装置の100分の1以下のダウンサイズ)にできることが分かった。以上の成果は、2件の特許出願(出願済み)につながり、他にも5件の特許出願と2報の論文を準備中である。また、関係する特許出願を全て完了した後は、さらに3報の論文投稿を予定している。なお、これらの研究成果は、原子力分野のみならず、金属元素などの元素分離にかかわる多くの産業分野にも応用できるものであり、出願済みの上記特許に対して、すでに、金属製錬・リサイクル分野などの民間企業4社から実施許諾(ライセンス)の希望がある。

(2)では、液滴噴出方式（エマルションフローに対応）と機械攪拌方式（ミキサーセトラーに対応）を比較するため、両方式に対して、高速度カメラによるエマルション観察を行い、エマルションを構成する液滴の粒径分布を求めた。その結果から、反応速度を決定づける比界面積（単位体積当たりの全液滴の界面積の総計であり、2液相の接触効率の指標）を得るとともに、分相性の指標である全有機炭素濃度（TOC）の実測値と液滴粒径分布から得られる計算値との整合性を確認した。この成果の一部は、論文2報として発表され（いずれも専門誌に掲載済み）、さらに2報の論文を作成中である。また、2件の特許出願（出願済み）にもつながった。さらに、人材育成として、本研究項目の協力者である学生（博士後期課程）が、茨城大学にて学位（理学博士）を取得するとともに、日本分析化学会主催の分析技術交流会にて招待講演を行った。また、実際に、MAとランタノイドの分離に有効な窒素含有ドナー系抽出剤としてアルキルジアミド（ADAAM）とヘキサオクチルニトリロトリアセトアミド（HONTA）を選択し、Am、Cm、放射性Euを用いたホット実験、Pm以外の全ランタノイドを用いたコールド実験を行った結果、液滴噴出方式では、機械攪拌方式と比較して、反応速度及び分相性の両方が向上することが分かった（エマルション観測の結果と整合）。また、化学反応そのものに対して速度を向上させる方法として、相間移動触媒・相間反応促進剤についても検討した結果、MAとランタノイドを一括回収する窒素含有ドナー系抽出剤として有望視されているテトラドデシルジグリコールアミド（TDdDGA）を含む系に対して、相間反応促進剤として働く可能性があるエチルヘキシルアルコールを添加することで、ランタノイドの正抽出と逆抽出ともに抽出速度が向上することが分かった。

(3)では、スラッジ・トラップ部位を有する容器構造に対して有効な○○○○方式を開発し、これを発展させた。また、従来の焼結ガラスを材料としたノズルに代えて、細管を束ねた構造の新型ノズルを開発した。模擬スラッジ試験の結果、焼結ガラス板ノズル（従来ノズル）では、微細なスラッジがノズルに徐々に蓄積する現象が見られたが、細管ノズル（新型ノズル）では、長期間にわたって固形成分の蓄積が起こらないことが分かった。細管ノズルは、従来の焼結ガラス板ノズルではエマルション化が困難な溶媒（主として極性溶媒）に対しても適用でき、スラッジ・トラップに適している点と合わせて、非常に産業利用性が高いことから、特許出願（1件）を行った。

以上、3つの研究項目を、研究代表者の下で、各研究項目の間の連携を密に保ちながら進めた。その結果、新型ノズルなど、各研究項目に横断的な成果も多く得られた。

本研究によって、核燃料サイクルの確立に向けて、世界を先導する数々の革新的な成果が得られた。たとえば、理想的な溶媒抽出を実現するエマルションフロー法は、従来の溶媒抽出法全般との比較において最小コストと最高性能を両立させることができるが、本研究によって、多段システムが完成し、かつ超小型化できることも分かった。たとえば、溶媒抽出の代名詞でもあるミキサーセトラーとの比較において、100分の1以下のコスト、100倍以上の処理速度（または100分の1以下の装置のダウンサイズ）を実現する。すなわち、あらゆる点において世界初かつ世界最高の唯一無二の技術である。

加えて、液滴噴出に基づくエマルションの特徴から、窒素含有ドナー系抽出剤の弱点である反応速度の遅さと分相性の悪さを克服できること、溶媒抽出を阻害する不溶性残渣などのスラッジ（固形成分）を連続的に回収・除去できることも分かった。特に、MA分離で有望視されている窒素含有ドナー系抽出剤が持つ反応速度の遅さと分相性の悪さという弱点を、液滴噴出に基づく

相混合・相分離（エマルションフロー法の原理）という物理的アプローチによって解決した点は、MA 分離に対して新たなコンセプトを示したものである。

本研究での成果は、合計で 5 件の特許出願と 2 報の論文掲載として結実し、さらに、出願準備中（明細書などの作成中）の特許が 5 件、執筆中の論文が 2 報ある。また、全ての特許出願（合計 10 件分）を完了した後は、さらに 3 報の論文投稿を予定している。

一方で、本研究において得られた数々の新しい知見は、まだ基礎研究の段階であり、これらを社会実装につなげるには、今後、実用化に向けての概念実証（Proof of Concept）を確立し、実現可能であることを示す必要がある。具体的には、実際の分離プロセスフローの条件での実証試験・評価、実証装置・システム（プロトタイプ）の試作・改良・評価、スケールアップにおける問題点の抽出・把握とその解決などが必要である。

参考文献

- (1) New apparatus for liquid-liquid extraction, “emulsion flow” extractor, N. Yanase, H. Naganawa, T. Nagano, and J. Noro, *Analytical Sciences*, Vol.27, p.171-176 (2011).
- (2) Counter current “emulsion flow” extractor for continuous liquid-liquid extraction from suspended solutions, N. Yanase, H. Naganawa, T. Nagano, and J. Noro, *Analytical Sciences*, Vol.27, p.325-328 (2011).
- (3) エマルションフロー法による人形峠ウラン廃液からのウランの連続抽出, 永野哲志, 柳瀬信之, 長縄弘親, 他 *日本原子力学会和文論文誌*, Vol.12, No.4, p.277-285 (2013).
- (4) エマルションフローを利用した連続液-液抽出装置, 長縄弘親, 柳瀬信之, 永野哲志, 出願年月日 2007/5/23, 特許第 5565719 号.
- (5) 向流方式エマルションフロー連続液液抽出装置, 長縄弘親, 柳瀬信之, 永野哲志, 出願年月日: 2008/9/30, 特許第 5305382 号.
- (6) 溶液中粒子成分の連続回収方法, 長縄弘親, 柳瀬信之, 永野哲志, 出願年月日: 2008/9/30, 特許第 5733691 号
- (7) 新しい液液抽出法” エマルションフロー法” (New liquid-liquid extraction apparatus, “Emulsion-flow” extractor), *分析化学 (BUNSEKI KAGAKU)*, Vol.66, No.11, p.797-808 (2017).

1. はじめに

1.1 研究の狙い・背景

安全かつ安定に原子力エネルギーを利用するためには、使用済核燃料を適切に処理・処分することが必要不可欠である。使用済核燃料の湿式再処理（PUREX 法など）の後に残る高レベル放射性廃液に含まれる放射性核種を、毒性の高さや半減期の長さに応じて、いくつかの群に分離して処分しやすくする方法（いわゆる群分離）は、放射性廃棄物を長い期間にわたって安全に管理する上で効果的である。また、数万年オーダーの非常に長い半減期を持つ、Am、Cm、Np などのマイナーアクチノイド（MA）群を他の核種から分離した後、核変換技術によって半減期が数百年オーダーの核種に変換して短寿命化できれば、有害度が大幅に低減され、管理を軽減できる。さらに、高レベル放射性廃液に含まれる貴金属（白金族元素）・レアメタル（希土類元素など）を回収し、安全な放射能レベルになるまで保管したり、加速器などで核変換して短寿命化したりすれば、将来の貴重な資源として活用できる。一方で、多くのプロセスを必要とする分離変換技術における分離（いわゆる群分離）はコスト高であり、かつ大量の二次廃棄物が発生することが懸念されている。すなわち、経済性と環境負荷に関して大きな問題がある。廃棄物処理によって貴金属・レアメタルという希少資源（いわゆる原子力鉱山）を確保できるという利点もあるが、核燃料サイクル全体としての費用対効果を考慮しなければ、希少資源の有効利用というシナリオは成り立たない。すなわち、費用対効果に優れ、環境負荷が小さい分離プロセスの開発は、核燃料サイクル確立のための鍵と言える。

1.2 研究構想

本研究では、“エマルションフロー法”と呼ばれる、新しい溶媒抽出法を分離変換技術における湿式分離プロセスに適用する。エマルションフロー法は、最近、原子力機構（JAEA）において開発された手法で、ポンプなどによる送液のみで、水相と油相が混合した乳濁状態の流れ（エマルションフロー）の発生と消滅を制御するという、溶媒抽出の仕組みである（図 1）。ポンプに限らず、空気動式の液揚げでの重力送液も利用可能である。送液のみで簡便かつ高効率に溶媒抽出を行うことができ、送液以外に駆動力を必要としないため、簡便・低コストと高性能・高効率が両立する画期的な手法である。加えて、装置本体には駆動部が存在せず（ポンプなどは外付け）、可燃性の溶媒が駆動部から分断されているため、安全面においても優位性が高い。

エマルションフロー法では、微細孔を持つノズルからの液滴の噴出によって、水相と油相を混合して乳濁状態にまで至らしめる。乳濁状態にまで 2 液相を混合できることで、高効率な溶媒抽出が可能である。乳濁混合された 2 液相は、その後、乳濁流（エマルションフロー）の中の液滴の流速を急激に変化させることで迅速かつ完全に解消され、元の清浄な水相と油相に相分離する。すなわち、乳濁流が通過する場所の断面積が急に大きくなる容器構造において、乳濁流の中の液滴の鉛直方向の線速度が急激に減速することを利用し、極めて迅速な相分離を実現する。通過断面積が急に大きくなる位置において急激に減速した液滴の背後から減速しないままの液滴が衝突して液滴どうしの凝集が促され、即座に大きな液塊へと成長することで、迅速かつ完璧に相分離される[参考文献(1)-(7)]。また、最近の研究において、乳濁流の微細な液液界面に固形成分が凝集する性質を利用し、溶媒抽出の妨げとなるスラッジ（固形成分）を装置内に蓄積させることなく、連続的に回収・除去できる新しいエマルションフロー方式が開発された。

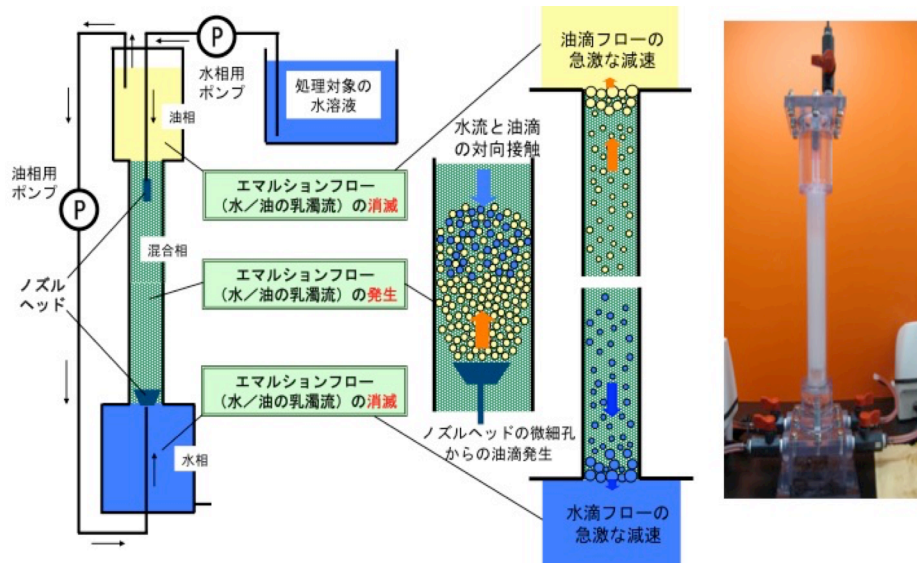


図1 エマルションフロー法の仕組み及びその装置

工業的な溶媒抽出では、水相と油相を攪拌翼（インペラー）回転によって攪拌混合した後、2液相を重力分離する仕組みのミキサーセトラ装置が、最も一般的な装置として利用され、工業的な溶媒抽出の代名詞になっている。本研究が最終的に目指すところは、エマルションフロー装置を従来の溶媒抽出装置に代えて用いることで、ミキサーセトラ装置との比較で、5分の1以下の低い処理コストでありながら、同じサイズの装置で5倍以上の処理速度（同じ処理速度なら、5分の1以下の装置サイズ）で、より高効率かつ高安全な分離プロセスを安定的に実現することである。たとえば、装置サイズを小型化できれば、それに応じて、溶媒及び抽出剤などの薬剤の使用量を削減できるため、二次廃棄物の発生量を5分の1以下に低減可能と期待できる。また、小型な装置であれば、臨界安全寸法への制限も容易であり、縦長の装置にできれば、臨界安全形状としての利点もある。また、処理速度を5倍に迅速化できれば、薬剤などの放射線分解を低減できる利点がある。さらに、5分の1以下の低コスト化によって、核燃料サイクルの実現に向けて、経済面の問題を解決できる。加えて、溶媒抽出の妨げとなるスラッジを連続的に回収・除去できれば、装置内スラッジ蓄積に伴う清掃などの放射線作業を大幅に低減できる。

また、本研究では、エマルションフロー法に特有な特徴を活かし、MA分離などで有効なソフトドナー系抽出剤の問題点の解決に挑戦する。窒素含有ドナー系抽出剤とソフト性を有する金属イオンとの組み合わせでは、互いのソフト性ゆえに、金属イオン抽出反応が遅い、生成錯体が脱水和しにくく分相性が悪いなどの問題点を持つ。一方、最近の研究から、エマルションフロー法での単分散に近い（均質性が高い）液滴から生じるエマルションは、攪拌翼（インペラー）回転などの機械攪拌で発生する多分散（均質性が低い）のエマルションと比べると、水相と油相の接触効率が大きく、かつ、その発生と消滅をコントロールしやすいことが分かった。従来法よりも2液相接触効率が非常に高いことで、物理的に抽出速度を増大させられる可能性があり、容易に完全消滅させられることで、分相性の大幅な改善が期待できる。すなわち、窒素含有ドナー系抽出剤の持つ弱点を克服できる可能性がある。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本研究の全体計画図を図2に示す。研究項目は、(1)分離に対応するためのエマルションフロー装置の多段化、(2)窒素含有ドナー系抽出剤の弱点を克服するための新たな試み、(3)連続的なスラッジの回収・除去、(4)研究推進の4項目である。

項目 \ 年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度	令和元年度
(1)分離に対応するためのエマルションフロー装置の多段化				
①多段化装置の設計	←————→			
②設計の検証のための基礎実験	←————→			
③多段化装置の試験及び評価		←————→		
(2)窒素含有ドナー系抽出剤の弱点を克服するための新たな試み				
①高速度カメラによるエマルションの観察	←————→			
②反応速度・分相性に与える影響の評価	←————→			
③相間移動触媒・相間反応促進剤の検討		←————→		
(3)連続的なスラッジの回収・除去				
①トラップ部位を持つ容器構造の設計	←————→			
②設計の検証のための基礎実験	←————→			
③スラッジ・トラップの試験及び評価		←————→		
(4)研究推進	←————→			

図2 本研究の全体計画図

2.2 各年度計画

各年度計画の概要を項目別にして以下に示す。

(1)分離に対応するためのエマルションフロー装置の多段化

平成 28 年度は、エマルションフロー法に独特な多段システム“同期的循環送液多段”の基本的な構造・仕組みを設計・試作するとともに、もう 1 つの多段システム“流路切替式向流多段接触”についても検討を開始する。平成 29 年度は、平成 28 年度に試作した“同期的循環送液多段”のシステムに対して、圧力バランス、圧力損失などに関する基礎試験を行うとともに、“流路切替式向流多段接触”のシステムに対しても、電磁弁で流路を切替える方法の適用について検討する。また、核分裂生成物として存在するランタノイド元素群などを対象として、試作装置を用いた性能評価試験を開始する。平成 30 年度は、前述の 2 つの多段システムに対して、実用上の問題点を抽出し、その解決を図るための改良を行う。また、平成 29 年度に新たに発想された発展的な仕組み“〇〇多段”についても検討する。令和元年度（最終年度）は、平成 30 年度までに開発した多段システムをさらに発展させるとともに、これまでの成果に基づき、従来法（ミキサーセトラレー法）と比較して、5 分の 1 以下の処理コストと 5 倍以上の処理速度（あるいは、5 分の 1 以下の装置サイズ）の両立という目標の達成を確認する。たとえば、さらなる発展として、“同期的循環送液多段”と“〇〇多段”を組み合わせた仕組みなどについて検討する。

(2)窒素含有ドナー系抽出剤の弱点を克服するための新たな試み

平成 28 年度は、ノズルからの液滴噴出による 2 液相混合方式（エマルションフローに対応）と攪拌翼回転での機械攪拌による 2 液相混合方式（ミキサーセトラレーに対応）の比較を目的として、高速度カメラによる液滴観測を行うため、それぞれの方式に対する仕組みを設計・試作する。また、Am、Cm などの放射性核種を用いるホット実験の準備を進めるとともに、特注品として購入した窒素含有ドナー系抽出剤（2 つのハイブリッド・ドナー系抽出剤：アルキルジアミドアミン（ADAAM）及びヘキサオクチルニトリロトリアセトアミド（HONTA））を用いて、ランタノイドの分配比などの基礎データをバッチ試験により取得する。平成 29 年度は、平成 28 年度に試作した液滴観測用のそれぞれの仕組み（液滴噴出方式及び機械攪拌方式の観測装置）を用いて、液液混合相（エマルション）に存在する液滴を高速度カメラで観測し、2 つの方式の違いを明確にする。また、前述の 2 つの抽出剤の系（ADAAM 系及び HONTA 系）に対して、液滴噴出方式の液滴観測装置を用いて Am、Cm などを抽出分離するホット実験を行う。さらに、液滴噴出用のノズルに関して、従来の焼結ガラス板を用いたノズルよりも良好な単分散乳濁状態が得られる可能性が示唆された新型ノズル（細管を束ねた構造のノズル）について検討する。また、化学的に抽出速度を向上させられる可能性がある相間移動触媒・相間反応促進剤の検討を開始する。平成 30 年度は、金属イオン抽出における反応速度及び分相性の指標となる排水の全有機炭素濃度（TOC）と液滴の粒径分布及び比界面積の関係を明らかにする。また、機械攪拌方式の液滴観測装置によるホット実験（Am、Cm などの抽出実験）を行い、平成 29 年度に行った液滴噴出方式の液滴観測装置での結果と比較する。さらに、相間移動触媒・相間反応促進剤の検討では、MA とランタノイドを一括回収する窒素含有ドナー系抽出剤として有望視されているテトラドデシルジグリコールアミド（TDdDGA）を含む系に対して、エチルヘキシルアルコールを添加することで生じる、Nd などのランタノイドに対する正抽出及び逆抽出速度の増加について、アルコール濃度、pH などの条件の違いによる影響、アルコール添加による抽出速度向上のメカニズムについて検討する。

令和元年度（最終年度）は、液滴の粒径分布と2液相の接触効率、分相性との関係を解明する。また、分相性の指標としての排水中の全有機炭素濃度（TOC）と液滴サイズ分布の関係も明らかにする。さらに、2液相接触効率の指標として、一定体積内に存在する液滴の数とそのサイズ分布から、比界面積を算出し、液滴噴出方式と機械攪拌方式とで比較する。また、これまでに行った液滴噴出方式（エマルションフローの方式）と機械攪拌方式（ミキサーセトラの方式）を比較するための実験で得られた結果をまとめるとともに、従来のミキサーセトラ方式に代えてエマルションフロー方式を用いることで、窒素含有ドナー系抽出剤の弱点を克服するための反応速度及び分相性の向上が認められるか否かを評価する。

(3)連続的なスラッジの回収・除去

平成28年度は、トラップ部位を持つ容器構造を設計し、これを検証するための基礎実験を行う。また、スラッジ・トラップの仕組みを持つ小型エマルションフロー装置を試作し、模擬スラッジ（モリブデン酸ジルコニウムなどの微粒）を含む高レベル放射性廃液の模擬液を使ったコールド実験によって、スラッジ回収機能を検証する。同時に、抽出すべき金属イオンがスラッジの影響を受けることなく抽出されることも検証する。平成29年度は、平成28年度に試作したトラップ部位の容器構造を改良する。また、モリブデン酸ジルコニウムや白金族元素を大量に含む模擬スラッジを回収の対象にして、この模擬スラッジをより効率的に回収できる仕組みを開発する。特に、ノズルの数や構造に注目する。平成30年度は、平成29年度において有効性が確認された〇〇〇〇式の装置構造を用いて、さらなる性能向上を目指した検討を行う。また、細管を束ねた構造のノズル（新型ノズル）では、微細なスラッジがノズル内に徐々に蓄積する現象を回避できることが分かったので、新型ノズルの実用化に向けた検討を開始する。令和元年度（最終年度）は、平成30年度に引き続き、新型ノズルの実用化に向けて、さらなる性能向上を目指した検討を行う。

(4)研究推進

本研究の全期間を通じて、研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にして研究を進める。また、令和元年度（最終年度）は、これまでの成果をまとめ、総合的な結論を導くとともに、提案プロセスを評価する。

3. 業務の実施内容及び成果

3.1 分離に対応するためのエマルションフロー装置の多段化【H28-R1】

3.1.1 多段化装置の設計【H28-H29】

エマルションフロー法の装置は、密閉型、非密閉型のいずれも可能だが、密閉型の装置は、多段化に際して、ポンプの送液力を無駄なく利用でき（省エネルギー）、動作の安定性と高い操作性に利点がある。一方で、装置内の圧力バランスが崩れやすく、送液・配管の構造に大きな制限がかかるという問題から、現状、密閉型のエマルションフロー装置に有効な多段方式は存在しない。そこで、本研究項目では、前述の密閉型の装置の長所を活かしながら、非密閉型の装置に劣らない分離能力と高効率を実現できる多段化装置を創出するための研究を行った。その結果、密閉型のエマルションフロー法に独特な2種類の多段システム“同期的循環送液多段”及び“流路切替式向流多段接触”の開発とその実証に成功した。平成28年度は3.1.1に示す装置設計、平成29年度は3.1.2に示す基礎試験に重点を置いた。特に、“同期的循環送液多段”は、原子力分野に限らず、金属製錬・リサイクル分野など、様々な分野において産業利用性が高いため、2件の特許出願を行った[参考文献(8)、(9)]。これらの特許は、国内に限らず外国での利用価値も高いことが発明者の所属機関（JAEA）の知財審査委員会で認められたため、委員全員の賛同を得て4カ国への出願を行った。なお、4カ国目のインドは、同国での引き合いにより、特例として追加された（通常、最大3カ国）。

まず、“同期的循環送液多段”に係る装置の設計について述べる。“同期的循環送液多段”とは、正抽出部、洗浄部及び逆抽出部を一体化させた流路構造において、水相及び油相を循環送液することで、多段に類似した効果が得られる方法であって、本研究において独自に開発された新たな多段方式である。“同期的循環送液多段”を用いることで、従来の多段方式と比較して、設置が必要な塔（あるいは槽）の数を大幅に削減することができる。エマルションフロー装置での最も簡便な“同期的循環送液多段”の例を図3に示す。

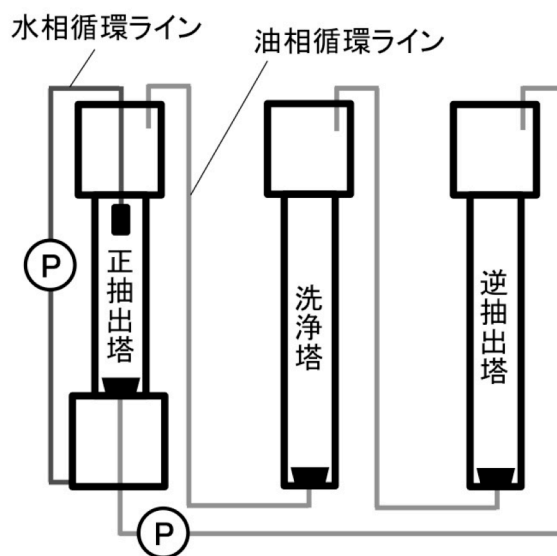


図3 エマルションフロー装置での最も簡便な同期的循環送液多段の例

“同期的循環送液多段”では、正抽出塔の水相が同塔内のみで繰り返し循環送液される一

方で、油相は正抽出塔、洗浄塔、逆抽出塔を横断して循環送液される。なお、図 3 に示す例では、洗浄塔及び逆抽出塔では水相は送液しないので、乳濁状態から水相を相分離する必要がない。よって、両塔は水相分離部を持たない構造になっている。

一方、図 3 のシステム構造では、正抽出塔に設置できる水相の量が同塔の全体積の半分以下に限られてしまうことから、図 4 に示すように、正抽出塔の本体外に、同塔に接続された水相タンクを設置することで、処理できる水相の量を大幅に増加させることができる。

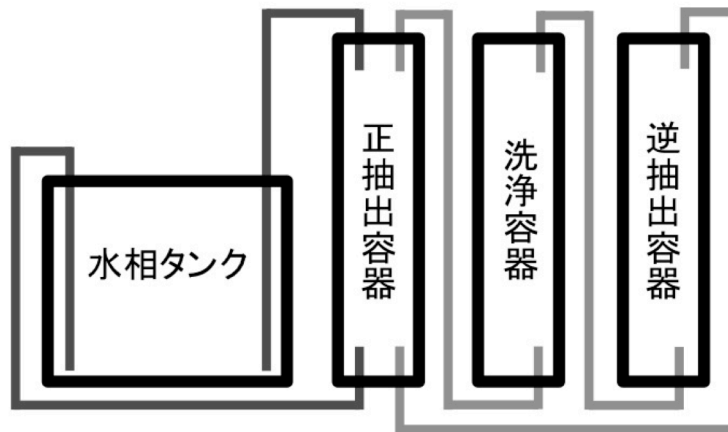


図 4 正抽出塔の本体外に水相タンクを持つ同期的循環送液多段

また、図 5 に示すように、水相タンク内に仕切りを設け、供給される水相と排出される水相を分離することで、より高効率に擬似的多段を行うことができる。

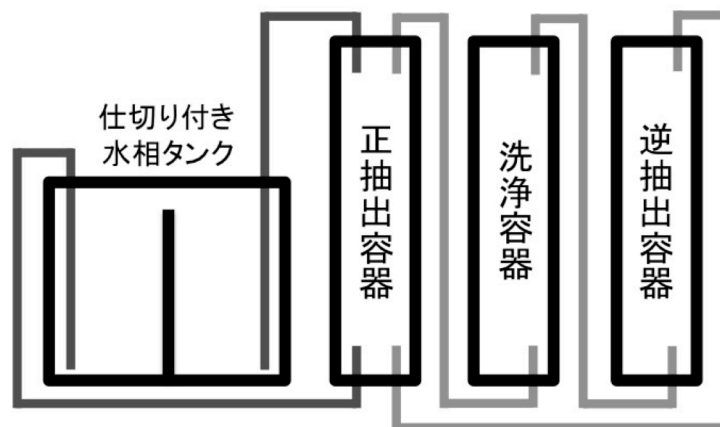


図 5 正抽出塔付属水相タンクが供給側と排出側に分離した同期的循環送液多段

この場合、供給側と排出側を交互に入れ替えながら、繰り返し正抽出容器内に水相を循環送液するが、その際の流路の切替えは、手動で行っても、電子制御を利用しても良い。たとえば、図 6 に示すように電磁弁を活用することで、供給側と排出側との切替えを容易に自動

化できる。

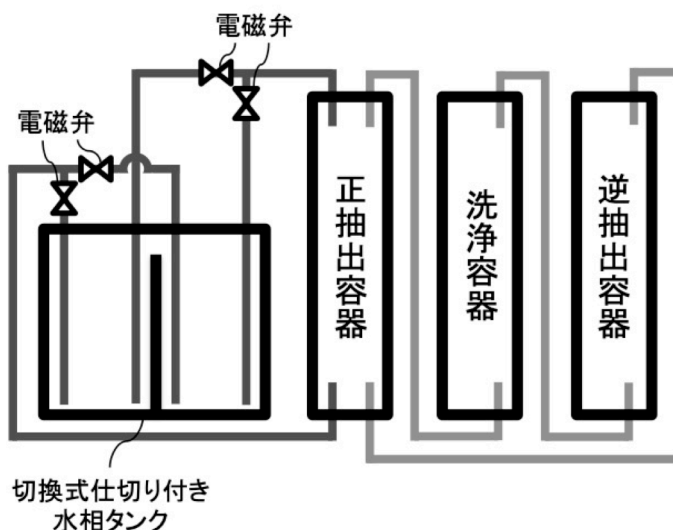


図6 水相の供給側と排出側の切替えに電磁弁を活用した同期的循環送液多段

次に、2 つ目の多段システム“流路切替式向流多段接触”に係る装置の設計について述べる。前述の“同期的循環送液多段とは別に、工業的な溶媒抽出装置として最も普及しているミキサーセトラ装置の向流多段接触に匹敵する多段効果を狙ったエマルションフロー法に独自の方式を完成させた。図7に、“流路切替式向流多段接触”のエマルションフローシステムの概要を示す。この多段システム、複数の塔（あるいは槽）を配置し、各塔での水相と油相の送液流路を一定時間間隔で切替えることにより成立する。具体的には、全ての塔（あるいは槽）に対して、水相を単独容器内循環送液しながら油相は各塔を横断して送液するパターンと、油相を単独容器内循環送液しながら水相は各塔を横断して送液するパターンを一定時間ごとに切替える。

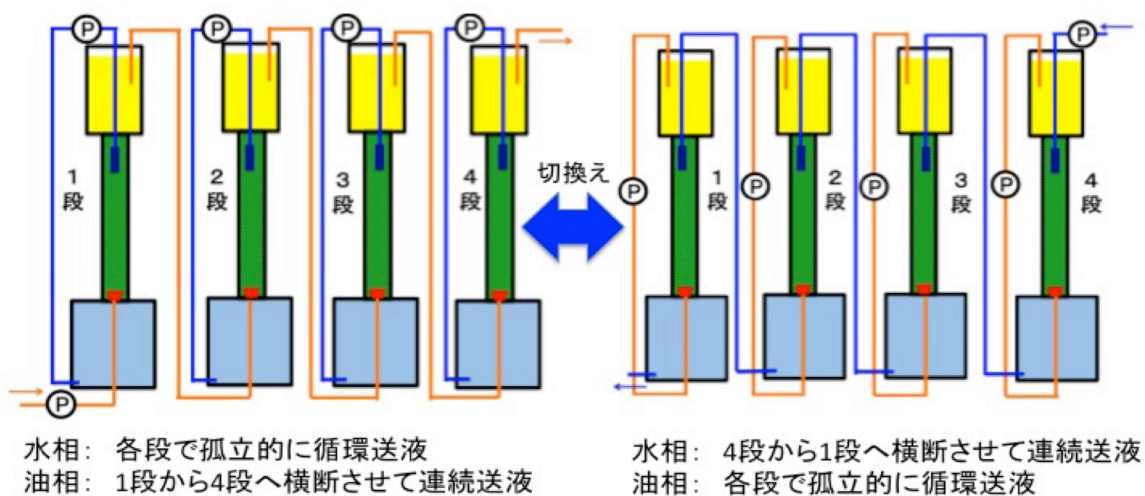


図7 流路切替式向流多段接触方式のエマルションフローシステムの概要

なお、送液流路の切替えは手動で不可能ではないが、全ての塔（あるいは槽）に対して同時に送液流路を切替える必要があるため、電磁弁を用いた電子制御システムの活用が適している。図 8 に、“流路切替式向流多段接触”のエマルションフローシステムに対して電子制御を活用した例を示す。

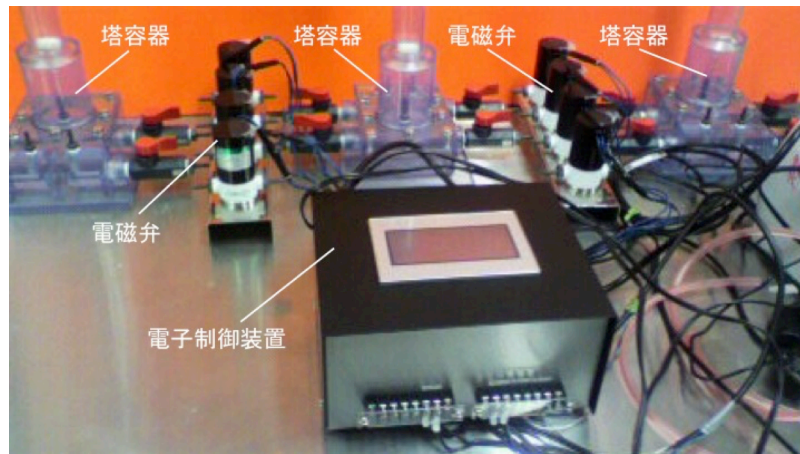


図 8 流路切替式向流多段接触方式の装置に対して電子制御を活用した例

3.1.2 設計の検証のための基礎実験【H28-H29】

2 種類の多段システム“同期的循環送液多段”及び“流路切替式向流多段接触”について、平成 28 年度を中心に行った設計に対して、複数の容器を連結して用いる多段システムにおける圧力バランス及び圧力損失に関する基礎実験を、主として平成 29 年度に行った。

まず、“同期的循環送液多段”について、図 3 に示すような多段システムでは、複数個の塔を結合しているにもかかわらず、それぞれの塔内の圧力バランスが崩れず、水相と油相の体積比が変動することなく動作することが分かった。しかも、複数個の塔を同時に動かしているにもかかわらず、ポンプの数は、1つの塔（1段）を動かす時と同じで、水相用 1 台、油相用 1 台の合計 2 台のみである。また、洗浄塔及び逆抽出塔については、この仕組みの範疇の中で多段化できることが分かった。すなわち、油相用ポンプの送液能力が及ぶ限り、図 3 に示す基本的な仕組みの中で、洗浄塔、逆抽出塔の数を増やすことができる。実際に、5、6 個の塔を図 3 の要領で結合した多段システムは、水相用ポンプと油相用ポンプがそれぞれ 1 台のみで動作した。なお、1 台の油相用ポンプで動かせる塔の数は、ノズルで生じる圧力損失の大きさに依存することが分かった。すなわち、細孔（又は細管）の径が大きいノズル、細孔（又は細管）の数が多いノズルほど、圧力損失が小さく、より多くの塔を設置できることが分かった。

次に、“流路切替式向流多段接触”（ミキサーセトラ装置の向流多段接触に準じる多段化）について、図 7 に示すような多段システムに対して、バルブの切替えを電氣的に制御できる電磁弁を利用したシステムが成り立つかどうかを検証するための基礎実験を行った。いずれの塔でも良好なエマルションが発生したが、送液ポンプを稼働させたままの状態電磁弁の切替えを行うと、抽出塔内の内圧の急激な変化により、各抽出塔内の水相と油相の体積

比が変化することが分かった。そこで、電磁弁の切替えの直前に、ポンプを数秒間停止させることで、内圧変化を緩和した結果、各抽出塔内の水相と油相の体積が変化することなく、多段システムとして機能することが分かった。すなわち、電磁弁を用いて流路制御機能を付加することで、ミキサーセトラ装置の“向流多段接触方式”に準じる多段化の実現に成功した。

また、“同期的循環送液多段”と“流路切替式向流多段接触”のいずれに対しても、10時間以上の長期運転での安定性に係る試験を行った結果、圧力バランスは崩れず、水相と油相の体積変化は生じなかった。また、圧力損失によって液滴の噴出力が減少することもなく、極めて安定に稼働した。よって、当初計画にあった2種類の多段システムの妥当性は実証できた。

3.1.3 多段化装置の試験及び評価【H29-R1】

“同期的循環送液多段”と“流路切替式向流多段接触”という2種類の多段システムについて、工業利用されている代表的なリン酸系抽出剤である2-エチルヘキシル（2-エチルヘキシル）ホスホネート（PC-88A）を用いて希土類元素の抽出分離試験を行い、その性能を評価した。

まず、“同期的循環送液多段”でのランタノイドの抽出分離試験と性能評価の結果を示す。図9に、洗浄塔を1塔のみとした“同期的循環送液多段”のシステムを示す。正抽出塔に本体外の水相タンクを持ち、水相タンクは供給側と排出側に仕切られている。また、データの扱いを簡便にする目的で、正抽出塔、洗浄塔及び逆抽出塔の各塔で水相の体積を同じにするために、洗浄塔及び逆抽出塔にも水相分離部を持つ容器を用いている（図3に示すシステムとは異なる点）。なお、水相分離部の水相を滞留させない目的で、洗浄塔及び逆抽出塔においても水相を単塔内で循環送液させている。

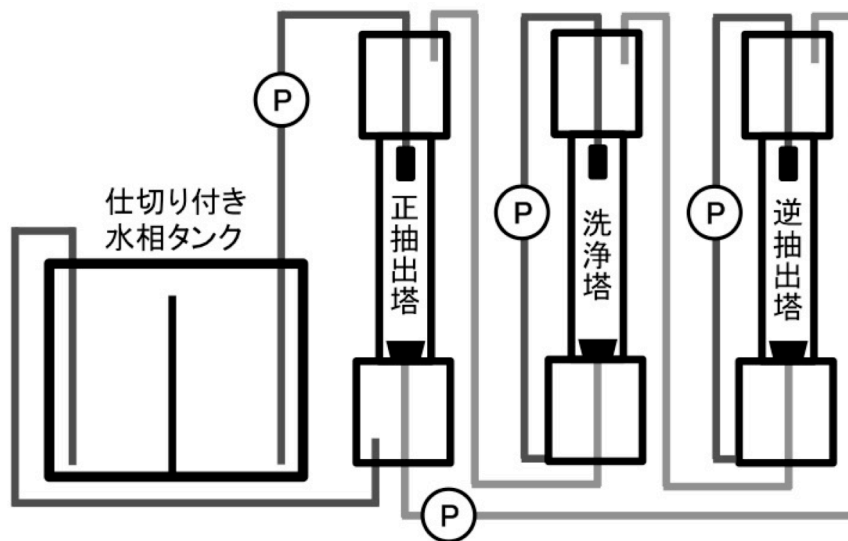


図9 洗浄塔1塔の同期的循環送液多段エマルションフローシステム

また、洗浄塔が1塔だけのシステムでは、水相残存側の元素の純度が向上する反面、回収

率が低下する問題、油相移動側の元素の純度が低いという問題があった。そこで、2 塔の洗浄塔を設置したシステムを検討し、洗浄塔が 1 塔の場合と比較した。図 10 に、実験に用いた洗浄塔を 2 塔設置したシステムを示す。図 9 と同様に、正抽出塔に本体外の水相タンク（供給側と排出側を分離したタイプ）を設置したシステムである。

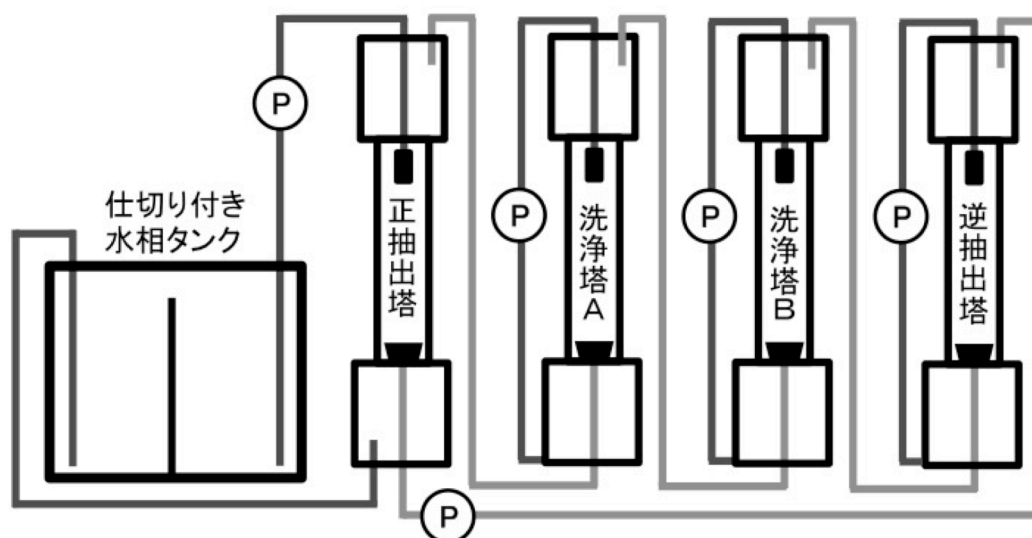


図 10 洗浄塔 2 塔の同期的循環送液多段エマルションフローシステム

まず、ランタノイド系列の重希土類元素である原子番号 69 の Tm(III)と原子番号 71 の Lu(III)の抽出分離について、図 9 のシステム（洗浄塔 1 塔）と図 10 のシステム（洗浄塔 2 塔）で比較した。両者は原子番号が近く（69 と 71）、化学的性質が非常に類似していることから分離が困難であり、多段抽出によらなければ高度な分離を達成できない。

“同期的循環送液多段”エマルションフローシステムでの試験に先だって、実験条件を決める目的でバッチ実験を行った。Tm(III)と Lu(III)に対して、リン酸系抽出剤 PC-88A (0.01 M) を用いて、pH0.9 の硝酸水溶液からアルカン系溶媒 ShellSolD70 に抽出分離したところ、Lu(III)の分配比は 0.475、Tm(III)の分配比は 0.078 であり、分離係数が 6.1 となることが分かった。また、1M 硝酸水溶液を用いることで、油相 (0.01M PC-88A/ShellSolD70) に含まれる Lu(III)及び Tm(III)の全量を逆抽出することができた。そこで、正抽出及び洗浄における水相は pH0.9 の硝酸水溶液とし、逆抽出における水相は 1M 硝酸水溶液とした。

図 9 及び図 10 に示す“同期的循環送液多段”として用いたエマルションフローシステムは、設置した正抽出塔、洗浄塔 A、洗浄塔 B 及び逆抽出塔の全てが同一の形・サイズを持っており、装置容量は 480 mL である。また、正抽出塔、洗浄塔 A、洗浄塔 B 及び逆抽出塔に設置された水相の容量は、いずれも 265 mL である。なお、正抽出塔の本体外に附属した水相タンクの供給側に設置した水相（処理対象の水相）の容量も同じく 265 mL である。一方、正抽出塔、洗浄塔 A、洗浄塔 B 及び逆抽出塔に設置された油相の容量は、いずれも 245 mL である。この状態で、各塔の混合部（水相と油相の混合相が生じる部位）における液液界面は、混合部の体積をちょうど二分する位置にあり、混合部での水相と油相の体積比が 1 : 1

になるようにしている。

なお、図 9 の正抽出部の水相の pH と洗浄塔の水相の pH は、同じ値に設定している。また、図 10 の正抽出部の水相の pH と洗浄塔 A 及び洗浄塔 B の水相の pH は、全て同じ値に設定している。

実験時において、正抽出塔、洗浄塔 A、洗浄塔 B 及び逆抽出塔の単独容器内を循環送液される水相の流速は、いずれの塔においても 20 mL/min とした。一方、正抽出塔、洗浄塔 A、洗浄塔 B 及び逆抽出塔を横断して循環送液される油相の流速は、40 mL/min と設定した。

図 11 に、正抽出部（正抽出塔及び付設された水相タンク）の水相における当該 2 元素の濃度と水相に残りやすい方の元素（抽出残液側の元素）の純度を洗浄塔 1 塔の場合（図 9 のシステム）と洗浄塔 2 塔の場合（図 10 のシステム）とで比較して示す。なお、図 11 の縦軸左は、正抽出部の水相における各元素の濃度であり、それぞれの初濃度を 100 として規格化された質量分率濃度である（処理回数 0 回では、Tm(III)濃度、Lu(III)濃度ともに 100 としている）。また、縦軸右は、正抽出部における水相中での抽出残液側の元素（Tm(III)）の純度（%）である。

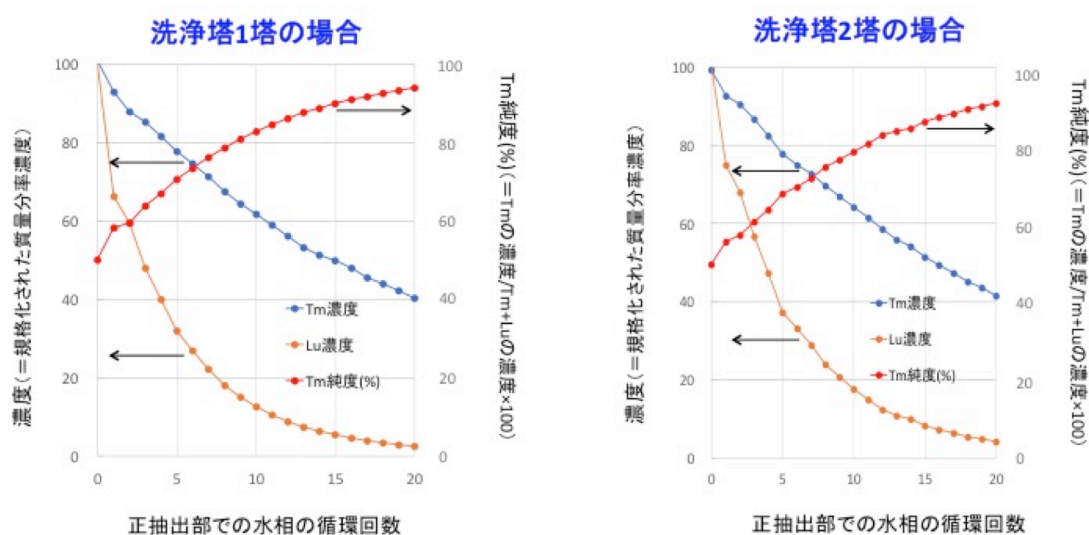


図 11 正抽出部水相の Tm と Lu の濃度・純度の洗浄塔 1 塔と 2 塔の場合の比較

図 11 に示すように、正抽出部の水相での Tm(III)の濃度（Tm(III)の回収率）と Lu(III)の濃度（Lu(III)の残余率）及び Tm(III)の純度は、洗浄塔の数が 1 塔と 2 塔でほとんど差がなかった（エマルションの状態では若干の差が生じる）。すなわち、抽出残液側の Tm(III)は、洗浄塔の数の違いにかかわらず、正抽出部の水相において、全体の 40%が純度 95%で回収された。なお、油相に分配しやすい方の元素の Lu(III)は、いずれの場合も正抽出部の水相にほとんど残らなかった。

一方で、図 11 とは別に、正抽出部での水相の循環回数 20 回を終えた後で、洗浄塔及び逆抽出塔の水相における各元素の濃度を測定した結果を示すが、洗浄塔を 2 塔に増やすことで、全体としての Tm(III)の回収率が増加し、Lu(III)の純度が向上することが分かった。20 回循環後、洗浄塔が 1 塔の場合には、洗浄塔の水相に 18%の Tm(III)が純度 90%で回収され、

逆抽出塔の水相には、91%の Lu(III)が純度 72%で回収された。また、洗浄塔が 2 塔の場合には、洗浄塔 A の水相に 16%の Tm(III)が純度 89%で、洗浄塔 B の水相に 13%の Tm(III)が純度 86%で回収され、逆抽出塔の水相には、87%の Lu(III)が純度 78%で回収された。すなわち、洗浄塔を 1 塔から 2 塔にすることで、Tm(III)は、正抽出部の水相での純度 95%を維持したままで、全体での回収率が 58%（正：40%+洗：18%）から 69%（正：40%+洗 A：16%+洗 B：13%）に増加し、逆抽出塔の水相に回収される Lu(III)の純度が、72%から 78%に向上した。物質収支としては、逆抽出液への Lu(III)の集積が高まるとともに、Tm(III)の逆抽出液への損失が減少したことになる。さらに洗浄塔の数を増やせば、Tm(III)の全体での回収率及び Lu(III)の純度は、さらに向上するはずである。

また、分離対象の 2 つの元素を可能な限り高純度で、なおかつ無駄なく可能な限り高回収率で分離回収したい時、たとえば、抽出残液側の元素が正抽出塔よりも低い純度で回収される洗浄塔の水相を、再度、処理する必要がある。この時、pH を調整することなく（酸あるいは塩基を添加することなく）、再度、同じシステムに投入できることが好ましい。前述の“同期的循環送液多段”システムでは、正抽出部と洗浄部の pH を同じにしているので、pH を調整することなく、再度、同じ処理を行うことができる。正抽出塔での純度が足りない場合でも同様に、pH 調整することなく、同じ処理を繰り返すことができる。一方で、逆抽出塔の水相（逆抽出液）に回収された抽出残液側の元素を回収しようとする、大量の塩基を添加して pH を正抽出塔の水相と同じになるように調整する必要がある。このような薬剤（塩基）と作業（中和作業）の無駄を省くという観点から、逆抽出塔の水相（逆抽出液）に移行する抽出残液側の金属イオン（この場合、Tm(III)）の割合は、可能な限り小さくすべきである。洗浄塔が 1 塔の場合、逆抽出塔の水相に移行する Tm(III)は 36%であるが、洗浄塔を 2 塔にすると、逆抽出塔の水相に移行する Tm(III)は 25%に減少する。さらに洗浄塔の数を増やせば、Tm(III)の逆抽出塔水相への損失率は、より減少するはずである。

以上のように、化学的性質が非常に類似していることから分離が困難な Tm(III)と Lu(III)に対して“同期的循環送液多段”を適用すると、通常の段数分の数の塔を設置する多段では 20 塔程度を必要とする抽出分離に対して、“同期的循環送液多段”では、正抽出塔、洗浄塔及び逆抽出塔を各 1 塔、合計で 3 塔のみを設置するだけで可能になることが分かった。また、洗浄塔の数を増やすことで、抽出残液側の元素（抽出されにくい方の元素）の回収率が増加し、抽出溶媒側の元素（抽出されやすい方の元素）の純度が向上することが分かった。

次に、同じくランタノイド系列の重希土類元素である原子番号 68 の Er(III)と原子番号 70 の Yb(III)の抽出分離について、図 9 のシステム（洗浄塔 1 塔）と図 10 のシステム（洗浄塔 2 塔）で比較した。これらの元素も原子番号が近く（68 と 70）、化学的性質が非常に類似していることから分離が困難である。なお、用いた抽出剤とその濃度、溶媒、水相の pH などの条件は、前述の Tm(III)と Lu(III)の抽出分離実験と同じである。また、図 9 及び図 10 に示す“同期的循環送液多段”として用いたシステム、各塔での水相の条件、実験時の水相及び油相の流速も、前述の Tm(III)と Lu(III)の抽出分離実験と同一である。

Er(III)と Yb(III)に対しても、バッチ試験として、PC-88A (0.01 M) を用いて pH0.9 の硝酸水溶液から ShellSolD70 に抽出分離したところ、Yb(III)の分配比は 0.265、Er(III)の

分配比は 0.022 であり、分離係数が 12 であることが分かった。また、1M 硝酸水溶液を用いることで、油相 (0.01M PC-88A/ShellSolD70) に含まれる Yb(III) 及び Er(III) の全量を逆抽出することができた。そこで、正抽出及び洗浄における水相は pH0.9 の硝酸水溶液とし、逆抽出における水相は 1M 硝酸水溶液とした。

図 12 に、正抽出部の水相における当該 2 元素の濃度と抽出残液側の元素 (Er) の純度を洗浄塔 1 塔の場合と洗浄塔 2 塔の場合とで比較して示す。図 12 に示すように、正抽出部の水相での Er(III) の濃度 (Er(III) の回収率) と Yb(III) の濃度 (Yb(III) の残余率) 及び Er(III) の純度は、洗浄塔の数が 1 塔と 2 塔でほとんど差がなかった (エマルジョンの状態で若干の差)。すなわち、抽出残液側の Er(III) は、洗浄塔の数の違いにかかわらず、正抽出部の水相において、全体の 74% が純度 89% で回収された。なお、油相に分配しやすい方の元素の Yb(III) は、いずれの場合も正抽出部の水相に 10% 程度しか残らなかった。

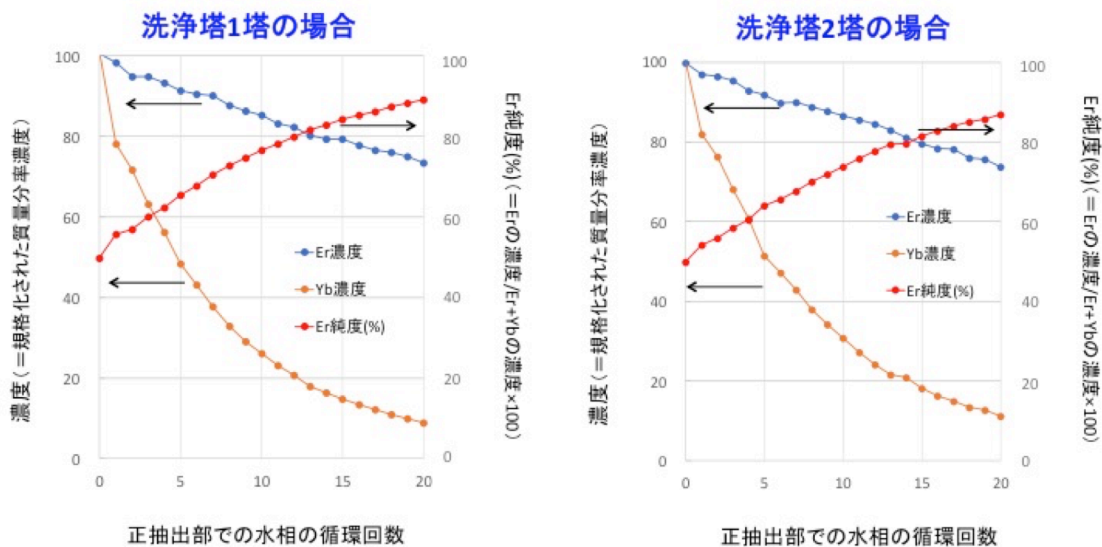


図 12 正抽出部水相の Er と Yb の濃度・純度の洗浄塔 1 塔と 2 塔の場合の比較

また、図 12 とは別に、正抽出部での水相の循環回数 20 回を終えた後の洗浄塔、逆抽出塔での水相の濃度測定の結果から、洗浄塔が 1 塔の場合には、洗浄塔の水相に 13% の Er(III) が純度 67% で回収され、逆抽出塔の水相には、80% の Yb(III) が純度 88% で回収された。一方で、洗浄塔が 2 塔の場合には、洗浄塔 A の水相に 12% の Er(III) が純度 68% で、洗浄塔 B の水相に 7% の Er(III) が純度 53% で回収され、逆抽出塔の水相には、72% の Yb(III) が純度 94% で回収された。すなわち、洗浄塔を 1 塔から 2 塔にすることで、Er(III) は正抽出部の水相での純度 89% を維持したままで、全体での回収率が 87% (正 : 74% + 洗 : 13%) から 93% (正 : 74% + 洗 A : 12% + 洗 B : 7%) に増加し、逆抽出塔の水相に回収される Yb(III) の純度が、88% から 94% に向上した。また、抽出残液側の元素 (Er) の逆抽出塔の水相 (逆抽出液) への損失率は、洗浄塔 1 塔の場合には 11%、洗浄塔 2 塔の場合には 5% であり、洗浄塔の追加によって半分以下に軽減された。

重希土類元素の間での相互分離として、分離係数が比較的大きいケースについても検討し

た。原子番号 67 の Ho(III)と原子番号 71 の Lu(III)の抽出分離について、図 9 のシステム（洗浄塔 1 塔）と図 10 のシステム（洗浄塔 2 塔）で比較した。これらの元素は原子番号がある程度離れており（67 と 71）、分離はさほど困難ではない。用いた抽出剤とその濃度、溶媒、水相の pH などの条件は、前述の Tm(III)と Lu(III)及び Er(III)と Yb(III)の抽出分離実験と同じである。また、図 9 及び図 10 に示す“同期的循環送液多段”として用いた装置、各塔での水相の条件、実験時の水相及び油相の流速も、Tm(III)と Lu(III)及び Er(III)と Yb(III)の抽出分離実験と同一である。

Ho(III)と Lu(III)に対しても、PC-88A (0.01 M) を用いて pH0.9 の硝酸水溶液から ShellSolD70 に抽出分離するバッチ実験を行ったところ、Lu(III)の分配比は 0.475、Ho(III)の分配比は 0.0084 であり、分離係数が 57 であることが分かった。また、1M 硝酸水溶液を用いることで、油相 (0.01M PC-88A/ShellSolD70) に含まれる Lu(III)及び Ho(III)の全量を逆抽出することができた。そこで、正抽出及び洗浄における水相は pH0.9 の硝酸水溶液とし、逆抽出における水相は 1M 硝酸水溶液とした。

図 13 に、正抽出部の水相における当該 2 元素の濃度と抽出残液側の元素 (Ho) の純度を洗浄塔 1 塔の場合と洗浄塔 2 塔の場合とで比較して示す。図 13 に示すように、正抽出部の水相での Ho(III)の濃度 (Ho(III)の回収率)と Lu(III)の濃度 (Lu(III)の残余率)及び Ho(III)の純度は、洗浄塔の数が 1 塔と 2 塔でほとんど差がなかった。すなわち、抽出残液側の Ho(III)は、洗浄塔の数の違いにかかわらず、正抽出部の水相において、全体の 87%が純度 97%で回収された。なお、油相に分配しやすい方の元素の Lu(III)は、いずれの場合も正抽出部の水相にほとんど残らなかった。

また、正抽出部での水相の循環回数 20 回を終えた後、洗浄塔が 1 塔の場合には、洗浄塔の水相に 7%の Ho(III)が純度 77%で回収され、逆抽出塔の水相には、91%の Lu(III)が純度 96%で回収された。一方で、洗浄塔が 2 塔の場合には、洗浄塔 A の水相に 7%の Ho(III)が純度 74%で、洗浄塔 B の水相に 3%の Ho(III)が純度 54%で回収され、逆抽出塔の水相には、87%の Lu(III)が純度 99%で回収された。すなわち、洗浄塔を 1 塔から 2 塔にすることで、Ho(III)は、正抽出部の水相での純度 97%を維持したままで、全体での回収率が 94% (正 : 87% + 洗 : 7%) から 97% (正 : 87% + 洗 A : 7% + 洗 B : 3%) に増加し、逆抽出塔の水相に回収される Lu(III)の純度が、96%から 99%に向上した。

また、抽出残液側の元素 (Ho) の逆抽出塔の水相 (逆抽出液) への損失率は、洗浄塔 1 塔の場合には 4%、洗浄塔 2 塔の場合には 1.3%であり、洗浄塔の追加によって 3 分の 1 程度に軽減された。

図 11～図 13 に示すように、分離係数の大きさにかかわらず、“同期的循環送液多段”では、正抽出・洗浄・逆抽出の全てを含む多段を 3、4 塔のシステムで行うことができ、“同期的循環送液多段”での正抽出部における水相の循環回数が、段数に対応していることが分かった。すなわち、段数分の数の容器を必要とする従来の多段に対して、“同期的循環送液多段”では、容器の数を増やす代わりに、正抽出部における水相の循環回数を増やす。たとえば、図 11 に示した Tm(III)と Lu(III)のように分離係数が 6.1 と小さく分離が困難な場合に、Tm(III)を純度 95%で得るには、通常、20 段程度の段数が必要で、それに対応する塔数 (20 塔) を要するが、“同期的循環送液多段”では、3 塔のみで 20 段分 (従来の多段での

20 塔分) の分離が可能となる。すなわち、多段システムのサイズを 6 分の 1 から 7 分の 1 にできることが分かった。

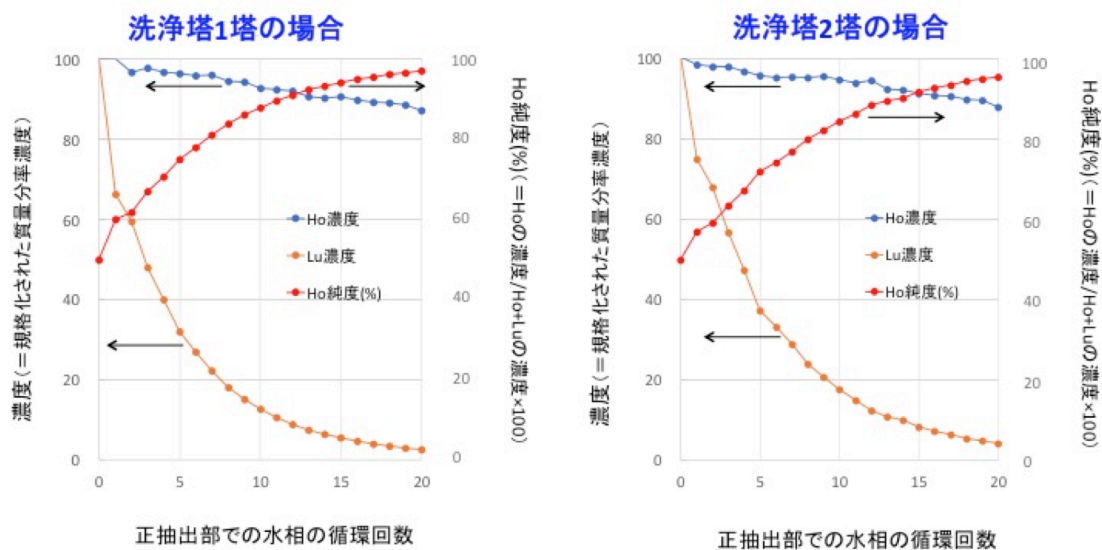


図 13 正抽出部水相の Ho と Lu の濃度・純度の洗浄塔 1 塔と 2 塔の場合の比較

次に、“流路切替式向流多段接触”でのランタノイドの抽出分離試験と性能評価の結果を示す。電子制御による送液流路の切替えとポンプのオン/オフを組み合わせることで、各塔における水相と油相の体積変化の問題が解決されることを踏まえ、ランタノイド抽出分離試験を行った結果、ミキサーセトラ装置での多段効果と同等な分離能力を有することを確認できた。3 段の“流路切替式向流多段接触”エマルションフローシステムでの実験の様子を図 14 に示す。このように、全ての塔において、ファインなエマルションが得られている。

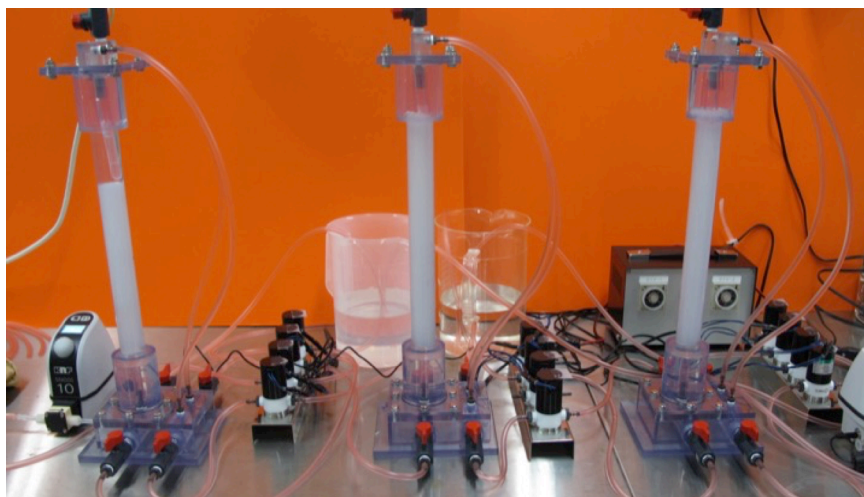


図 14 流路切替式向流多段接触方式エマルションフローシステムでの実験の様子



図 15 ○○○○方式の○○型エマルションフロー装置

また、この○○○○方式の○○型エマルションフロー装置（○○○○）の○○○○を○○することで、さらに○○○○の“○○多段”へと発展させられることが分かった。今まで、○○○○を超えて○○○○以上にするには困難と考えられていたが、新たに考案された容器構造では、○○○○が可能であり、さらに、○○○○○○○○○○と、○○に“○○多段”の○○を○○させることができる画期的な仕組みである。図 16 に、○○○○の仕組みとその稼働中の様子を示す。○○○○の装置では、○○○でエマルション流の○○○○○○○○○○○○○○変えることで、○○○と○○○をつないでいる。

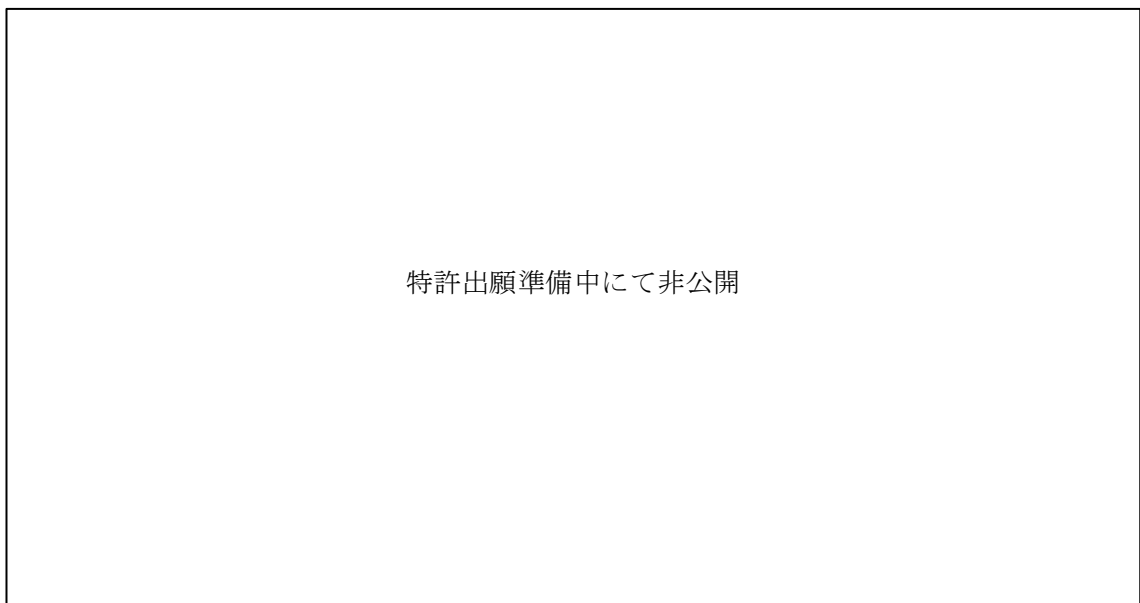


図 16 ○○○○のエマルションフロー装置の仕組みとその稼働中の様子

図 16 の○○○に示すような、○○○○○○の○○を○○○○○○○○○○変える仕組みは、基

本的に、無制限に繰り返すことができるため、“○○多段”の○○は○○に設定できる。

この“○○多段”を“同期的循環送液多段”システムと組み合わせることにより、さらに、多段システムを小型化できる。“同期的循環送液多段”システムは、容器（塔）の数を大幅に減らせることで多段システムを小型化できるが、“○○多段”の装置を○○○○として利用することで、○○○○（○○○○○○○○）での○○○○○○○○を大幅に○○○○ことが分かった。○○○○での○○○○○○○○が○○すれば、それだけ処理時間が短くなる。処理時間が短くなることは、装置・システムの小型化に直結する。処理速度（プロセッシング・スピード）を上げたければ、通常、装置サイズを大きくする。逆に、同じ量の処理対象をより短い時間で処理できるならば（より速い処理速度ならば）、より小さい装置にできる。すなわち、“○○多段”と“同期的循環送液多段”システムの組み合わせにより、容器（塔）の数を大幅に減らせる効果と処理時間を短くできる効果の両方が得られることで、多段システムを超小型化することが可能になる。

図 17 に、○○○○方式の○○型エマルションフロー装置（○○○○）を○○○○として設置した“同期的循環送液多段”システムの概要を示す。

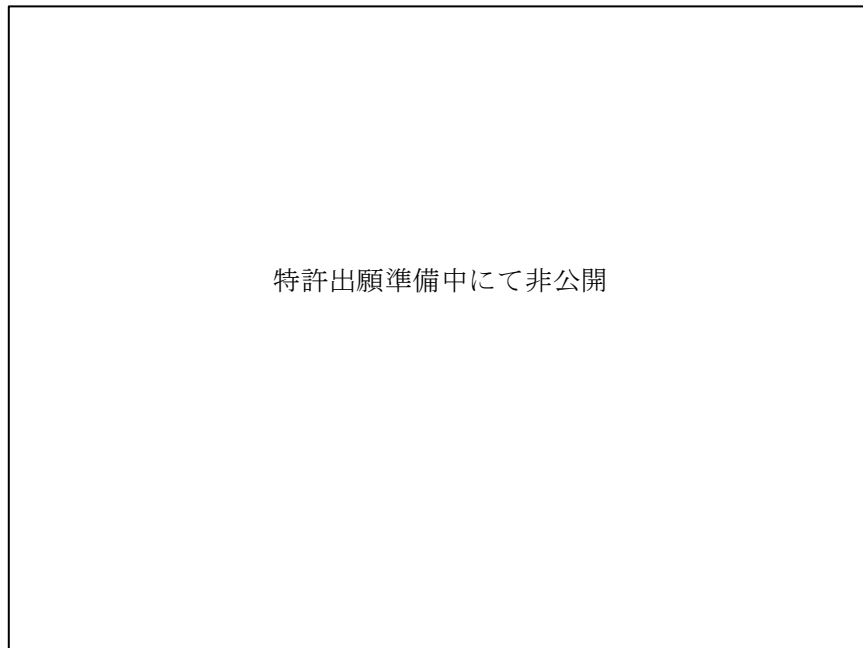


図 17 ○○○○を○○○○として設置した同期的循環送液多段システム

また、図 18 に、○○○○を○○○○として設置した“同期的循環送液多段”システムの概要を示す。なお、○○○○の○○○は、○○○○○○○○○○を○○○○○○○○○変える必要があることから、○○○○○○○が設置してある。すなわち、○○○の○○○と○○○の○○○をつなぐ○○○○○に現れた○○○を、再度、○○○○○して○○○させる○○○と、その○○○（○○○○○○○）が○○○○○えて○○○○○○○に、エマルションの状態を維持するための○○○を設置している。

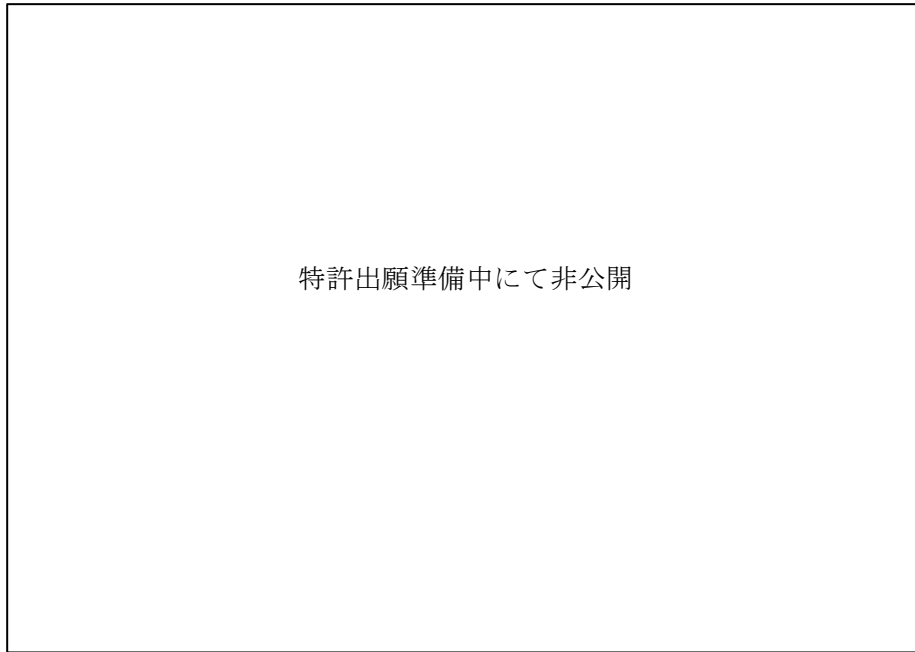


図 18 ○○○○を○○○○として設置した同期的循環送液多段システム

図 19 に、○○○○を○○○○として設置した“同期的循環送液多段”システムでの実験の様子を示す。令和元年度（最終年度）は、このシステムについて詳細に検討した。

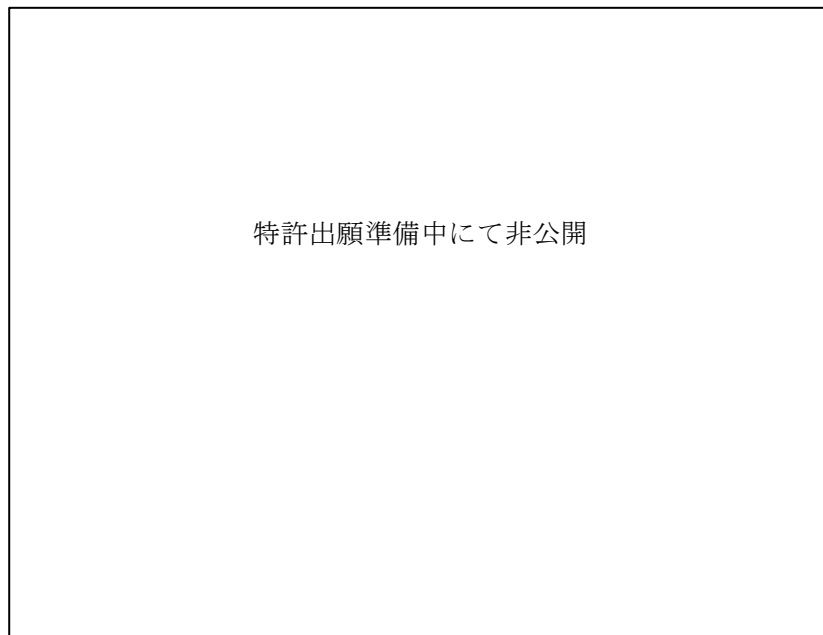


図 19 ○○○○を○○○○として設置した同期的循環送液多段システムでの実験の様子

最終年度として、以下、取りまとめた。前述の“同期的循環送液多段”と同じ実験（PC-88A によるランタノイドの抽出実験）を、○○○○を従来装置から○○○○、○○○○に替えて実施し、得られた実験結果を従来型の装置での結果と比較した。図 20～図 22 に、“○○○○”の効果として、従来装置（○○○○）、○○○○、及び○○○○を比較して示す。

まず、重希土類元素（Ho、Er、Tm、Yb、及び Lu）の濃度（規格化された質量分率濃度）と正抽出部での水相の循環回数（10回まで）の関係について、〇〇〇〇を従来装置（〇〇〇〇）、〇〇〇〇、及び〇〇〇〇にした場合で比較した。

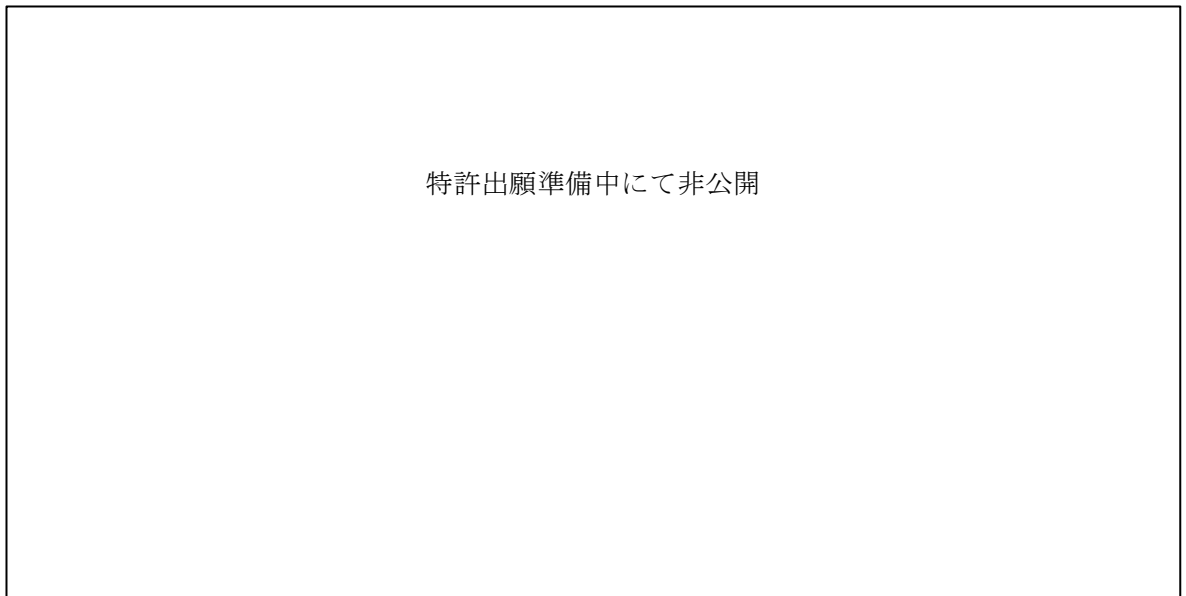


図 20 〇〇〇〇の効果：水相循環回数（10 回まで）と正抽出部水相中元素の濃度の関係

図 20 は、正抽出部での水相の循環回数を 10 回までとした時の比較で、10 回目を四角で囲んでいる。同じ循環回数でも、“〇〇〇〇”では従来装置（〇〇〇〇）よりも循環回数を重ねた元素濃度になっていることが分かる。また、〇〇〇〇よりも〇〇〇〇の方が、その効果が大きい。このことは、図 21 に示す、従来装置（〇〇〇〇）と〇〇〇〇について水相循環回数を 20 回まで行った時のデータと見比べることで、より明確に理解できる。



図 21 〇〇多段の効果：水相循環回数（20 回まで）と正抽出部水相中元素の濃度の関係

“○○多段”と“同期的循環送液多段”の組み合わせの効果は、元素分離での純度の向上から見て取れる。図 22 に、Er と Yb の分離における Er の純度、Ho と Lu の分離における Ho の純度を、正抽出部での水相の循環回数に関数として示し、従来装置（○○○○）、○○○○、及び○○○○で比較している。



図 22 ○○○○の効果：水相循環回数（10 回まで）と正抽出部水相中元素の純度の関係

図 22 が示すように、“○○○○”では、同じ水相循環回数で比較して、より高純度になっていることが分かる。また、○○○○よりも○○○○の方が、その効果が大きいことも明白である。たとえば、○○○○では、従来装置（○○○○）の○○○○○の○○○○○○○で同程度の○○が得られる。

以上のように、“○○○○”の○○○○を“同期的循環送液多段”で用いることで、○○○○○○○○して多段システムをダウンサイズできるだけでなく、○○○○○○○の○○○○を減らせることで、プロセッシング・スピードも大幅に上げられることが分かった。プロセッシング・スピードを上げられることは、装置サイズを小さくできることを意味する。すなわち、“○○○○”と“同期的循環送液多段”の組み合わせでは、容器の数が減ること、及びプロセッシング・スピードが増加すること、という 2 つのダウンサイズ効果が得られる。前述したように、たとえば、従来の多段システムで 20 段（塔）を要する元素分離に対して、“同期的循環送液多段”では 3 段（塔）で対応できるため、6 分の 1 から 7 分の 1 のサイズにできる。そこに“○○○○”が組み合さることで、さらに 2 分の 1、3 分の 1 と小さくできる。すなわち、従来の段数分だけ容器を設置する多段システムと比較すると、少なくとも、10 分の 1 以下にダウンサイズできることになる。

また、当初目標（本研究申請時の目標）に掲げた、ミキサーセトラ法（従来法）との比較で 5 分の 1 以下のコスト、及び 5 倍以上の処理速度（または 5 分の 1 以下の装置サイズ）について検証した。まずは、多段システムではなく、ミキサーセトラとエマルションフローの単体の装置のサイズについて比較した。ミキサーセトラは、水相と油相を乳濁状態に至るまで混合できる一方で、セトラ部での重力分離を待つ相分離に時間を要する。それに

対して、エマルションフローでは、水相と油相の乳濁状態にまで至る混合と完全に清澄な状態に至るまでの相分離が同時進行するため、極めて処理速度が速い。実際、リン酸系抽出剤の PC-88A によるランタノイドの抽出では、ミキサーセトラーとの比較で 10 倍から 20 倍の処理速度が得られた。このことは、エマルションフローは、ミキサーセトラーとの比較において、10 分の 1 から 20 分の 1 にダウンサイズできることを意味している。ただし、このレベルにまでにダウンサイズできるのは、抽出速度が速い系に限る。たとえば、抽出平衡に至るまでに 30 分以上を要する場合、ダウンサイズの効果は 3 分の 1 から 5 分の 1 程度にとどまることが、別の研究から分かっている。そこで、N-ドナーと O-ドナーが混在するハイブリッド・ドナー系抽出剤であり、群分離プロセスでの利用が最も期待されている抽出剤でもある、アルキルジアミドアミン (ADAAM) 及びヘキサオクチルニトリロトリアセトアミド (HONTA) について、ダウンサイズの度合いを検討した。その結果、これらのハイブリッド・ドナー系抽出剤では、抽出平衡に至るまでの時間が 5 分から 10 分であり、ミキサーセトラーとの比較において、PC-88A 系と同様に、流速を大きくしても抽出率が下がらず、10 分の 1 程度にダウンサイズできることが分かった。さらに、前述したように、装置単体から多段システムに至る過程において、少なくとも、10 分の 1 以下へのダウンサイズが見込める。すなわち、両者を合わせると、ミキサーセトラーとの比較で、100 分の 1 以下のダウンサイズが可能となる。これは、当初目標の 5 分の 1 以下のダウンサイズを大きく上回る。装置・システムの小型化は、溶媒や抽出剤の使用量の削減により、二次廃棄物の発生量の低減に直結する。実際に想定されている SELECT プロセスに対応した条件での実験結果であり、装置・システムを 100 分の 1 以下に超小型化できれば、二次廃棄物の発生量も 100 分の 1 以下にできる。よって、核燃料サイクルの実現を阻む大きな原因の 1 つである二次廃棄物の問題を解決できる。また、コストダウン効果についても、当初目標 (従来法の 5 分の 1 以下) を大きく上回ることが分かった。送液のみで稼働するエマルションフローは、攪拌翼回転による機械攪拌に送液を併用するミキサーセトラーと比較して、初期コスト、運転コストともに低減できる。また、コストダウン効果は、装置・システムのサイズに大きく依存する。すなわち、装置サイズが小さいほど、エネルギー負荷と機械負荷が小さくなり、使用する溶媒量も少なくでき、劣化溶媒・抽出剤などの二次廃棄物の量も減り、プラント建設費用もより低く抑えられる。実際、コストは、サイズとほぼ比例関係にあることが分かっている。ハイブリッド・ドナー系抽出剤を用いる場合、単体装置での比較で、エマルションフローはミキサーセトラーの 10 分の 1 以下のサイズにできることが分かった。よって、単体装置だけでも 10 分の 1 程度にコストダウンできることになる。さらに、実際には、単体ではなく多段システムとして用いられるため、ダウンサイズは 100 分の 1 以下へと至る。すなわち、最終的には、従来の 100 分の 1 以下のコストにできる。ここに、本研究で掲げた核燃料サイクルのもう 1 つの問題点である、コストの問題が解決される。以上のように、分離変換技術における分離 (たとえば、SELECT プロセス) においてエマルションフロー法を用いることにより、本研究が掲げる 2 つの課題、すなわち、より経済性・安全性が高い新規湿式プロセスの構築、及び二次廃棄物の低減の両方が、当初目標を大きく上回る形で解決できる。

装置・システムの開発及び改良を主眼とする本研究項目では、エマルションフロー装置の要の部品である液滴噴出ノズルについても、大幅な改良を行った。当初、多段システムに対

しても、油相の液滴を噴出させるためのノズルは、従来通りの焼結ガラス板ノズル（ガラスビーズの焼結板を利用したノズル）を利用していた。しかしながら、焼結ガラス板ノズルは、アルカン系の溶媒に対しては非常に安定な乳濁状態（エマルジョン）にできた一方で、有機溶媒の種類によっては、エマルジョンが不安定であったり、エマルジョン自体が発生しなかったり、実用的な多段システムで用いるには問題があった。

一方、連続的なスラッジの回収・除去に関する研究において開発された新型ノズル（細管を束ねた構造のノズル）は、微細なスラッジがノズルに徐々に蓄積する現象を回避できるが（詳細は後述）、このことに加え、従来の焼結ガラス板ノズルよりも安定的にエマルジョンを発生させられることが分かった。たとえば、焼結ガラス板ノズルではエマルジョンの発生が困難な有機溶媒（アルコール、エーテル、ケトンなどの極性溶媒）に対しても、新型ノズルは有効に働くことが分かった。すなわち、従来の焼結ガラス板ノズルではエマルジョンがほとんど発生しない n-オクタノールやジブチルカルビトール（DBC）、エマルジョンは発生するがその範囲が狭く不安定な 4-メチル-2-ペンタノン（MIBK）に対しても、安定なエマルジョンを広範囲にわたって発生させることができた。図 23 に、DBC を用いて群分離で重要な白金族元素などの貴金属を抽出分離するエマルジョンフロー実験において、新型ノズル（細管ノズル）と従来の焼結ガラス板ノズルを比較した結果を示す。

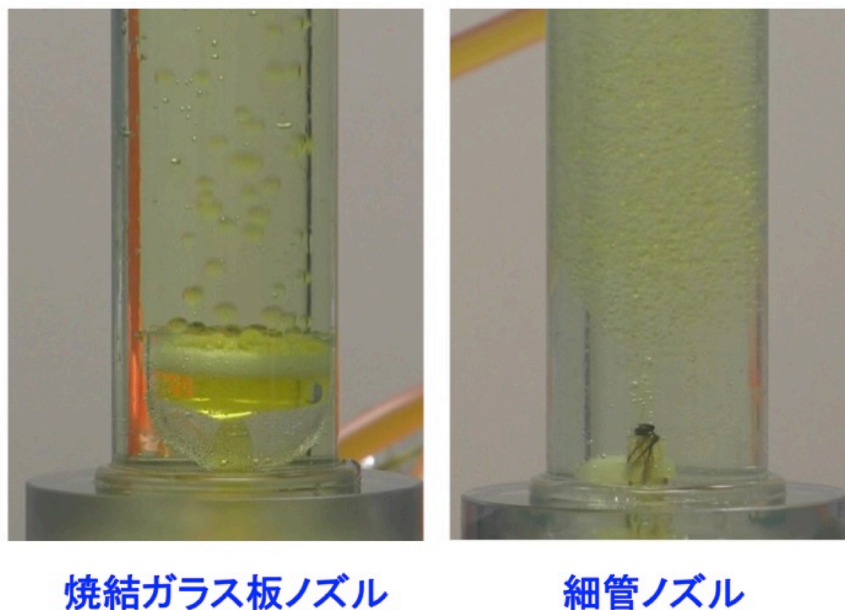


図 23 DBC による貴金属元素の抽出実験での焼結ガラス板ノズルと細管ノズルの比較

図 23 から分かるように、焼結ガラス板ノズルでは、噴出される液滴どうしが即座に合一して大きな液滴となってしまいが、細管ノズルでは、微細な液滴が合一することなく保持されながら一斉に噴出していることが分かる。また、細管ノズルは焼結ガラス板ノズルと比べてずっと小さいが、液滴を噴出させる能力は十分である。なお、細管ノズルは、エマルジョンフロー法を革新する周辺要素技術として、産業利用上、極めて重要であることから、特許出願を行った[参考文献(12)]。外国での利用価値も高いことが、発明者の所属機関（JAEA）

の知財審査委員会で認められ、委員全員の賛同を得て、3カ国への出願を行った。なお、出願国の数は、最大で3カ国と決められている（委員全員の賛同が得られた場合）。

最後に、ミキサーセトラーに代えてエマルションフローを用いた場合の効果を総括すると、以下ようになる。

- 1) 装置単体での比較で、エマルションフローは、サイズとコストがともに10分の1以下。
- 2) 多段システムの採用で、さらに10分の1にでき、合わせて100分の1以下も可能。
- 3) エマルションフローは、相分離能力が圧倒的に高い（後述の3.2に詳細を述べる）

3.2 窒素含有ドナー系抽出剤の弱点を克服するための新たな試み【H28-R1】

3.2.1 高速度カメラによるエマルションの観察【H28-R1】

高速度カメラによるエマルションの観測を行うため、ノズルからの液滴噴出によって水相と油相を混合する方式と攪拌翼回転での機械攪拌によって2液相を混合する方式について、それぞれに対する液滴観測用の装置を独自に製作した（平成28年度から平成30年度）。特に、機械攪拌式（ミキサーセトラーに対応）の液滴観測用装置は、独自のアイデアに基づいて改良した結果、新しいタイプのミキサーセトラー（いわば、エマルションフロー型ミキサーセトラー）の発明へとつながった[参考文献(13)、(14)]。

機械攪拌式の液滴観測用装置は、まずは、従来のミキサーセトラーの構造を模して製作した（図24左）。すなわち、攪拌翼（インペラー）の翼部位を装置容器の下方に設置し、水相、油相ともに同じく下方から導入する方式である。

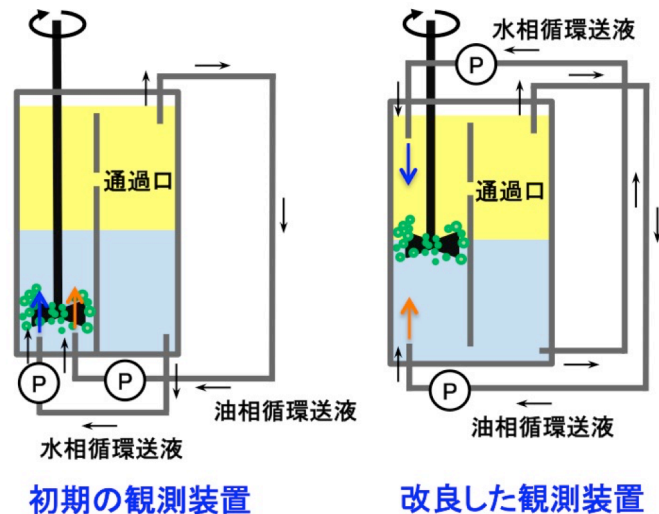


図24 機械攪拌式の観測装置：初期型（左）と改良型（右）

機械攪拌式の初期の観測装置では、従来のミキサーセトラー装置と同様に、油相はオーバーフローによってミキサー部からセトラー部に移動する。一方、水相は、ミキサー部とセトラー部間の仕切板に設けられた通過口から、油相と乳濁した状態でしか移動できないため、図24左に示すような循環送液において、セトラー部での液液界面の位置を維持することは容易ではない。そこで、平成30年度には、この問題を解決すべく鋭意検討を行い、その結果、攪拌翼の翼部位を水相と油相の界面付近に配置し、水相は装置上部、油相は装置下部か

ら導入する方式に変更し、ミキサー部とセトラー部の間の仕切板には、2液混合相が移動する通過口だけではなく、仕切板の下方に、水相が自由に出入りできる通過口を設置した（図 24 右）。この工夫・改良によって、水相と油相の循環送液を繰り返しても、セトラー部での液液界面の位置は変化しないことが分かった。また、この仕組みでは、水相、油相の移動をオーバーフローに頼らないので、混合部（ミキサー部）における水相と油相の体積比は両相の送液速度に依存せず、従来装置（初期の観測装置）と比べると格段に操作性が高くなった。さらに、従来装置よりも分相性が大幅に向上することが分かった（ただし、図 24 右に示す構造において通過口を塞いだ場合）。この改良した観測装置（図 24 右）は、エマルションフロー装置と類似した構造であり、いわば、エマルションフロー型のみキサーセトラーである。なお、このような仕組みは、今までに例がなく、循環送液に適した新たなみキサーセトラー装置としても、価値が高い工夫・改良であるため、関係する 2 件の特許出願を行った[参考文献(13)、(14)]。これらの特許は、エマルションフロー法の代替特許として、国内に限らず外国での利用価値も高いことが発明者の所属機関（JAEA）の知財審査委員会で認められたため、委員全員の賛同を得て、参考文献(13)に対しては 4 カ国、参考文献(14)に対しては 3 カ国への出願を行った。なお、参考文献(13)での 4 カ国目（インドネシア）は、同国での事業性の高さから、特例として追加された（通常、最大 3 カ国）。この発明は、みキサーセトラーの既存プラントの構造をそのまま活かして容易に改造できる点にも大きなメリットがあり、代替特許としての産業利用性が高い。

最終的に液滴観測装置として用いた 2 つの仕組みを図 25 に示す（平成 30 年度に仕組みを決定）。液滴噴出式と機械攪拌式の違いにもかかわらず、結果として、非常に類似した構造となった。図 25 の写真と模式図に示すように、液滴噴出式の仕組みと機械攪拌式の仕組みは、形、サイズ、容器構造の全てについて同一である。これらの仕組みは、エマルションを発生させる混合部（左側）とエマルションを解消させる相分離部（右側）に分かれており、両者の間の仕切板の上下は解放されていて、かつ同様な通過口を有している。なお、流路構造及び使用しているポンプ（ダイヤフラムポンプ）も同じである。

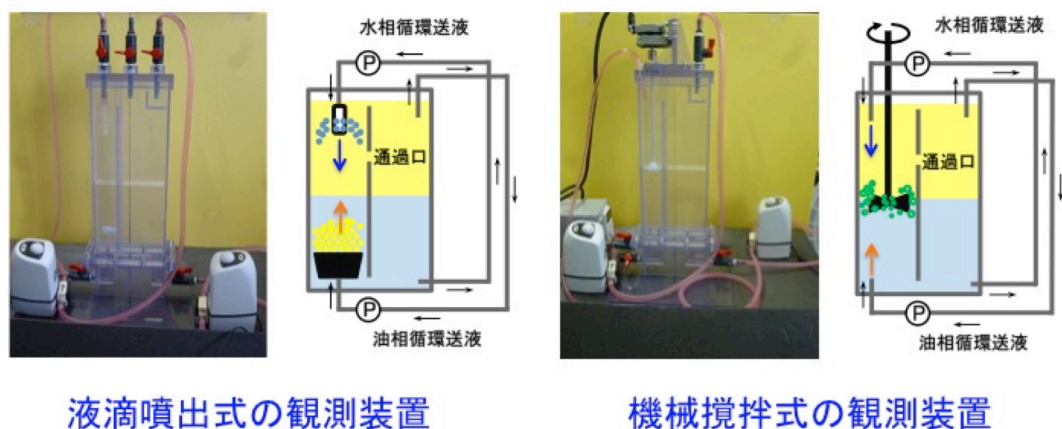


図 25 液滴噴出式の観測装置及び機械攪拌式の観測装置

図 25 に示す、独自に設計・製作した 2 種類の液滴観測装置（卓上型：縦 55cm 横 25cm 奥行き 7cm の容器）を用いて、液滴の粒径分布と 2 液相の接触効率及び分相性との関係を把握するための観測実験を行った。令和元年度には単位体積当たりの液滴の粒径分布及び比界面積を求める方法論を確立し、前述の 2 つの観測装置内の液滴を高速カメラで撮影した画像に対して適用した。まず、単位体積中に含まれる液滴の数とその粒径分布の測定方法及び高速カメラ観測での測定条件を図 26 に示す。

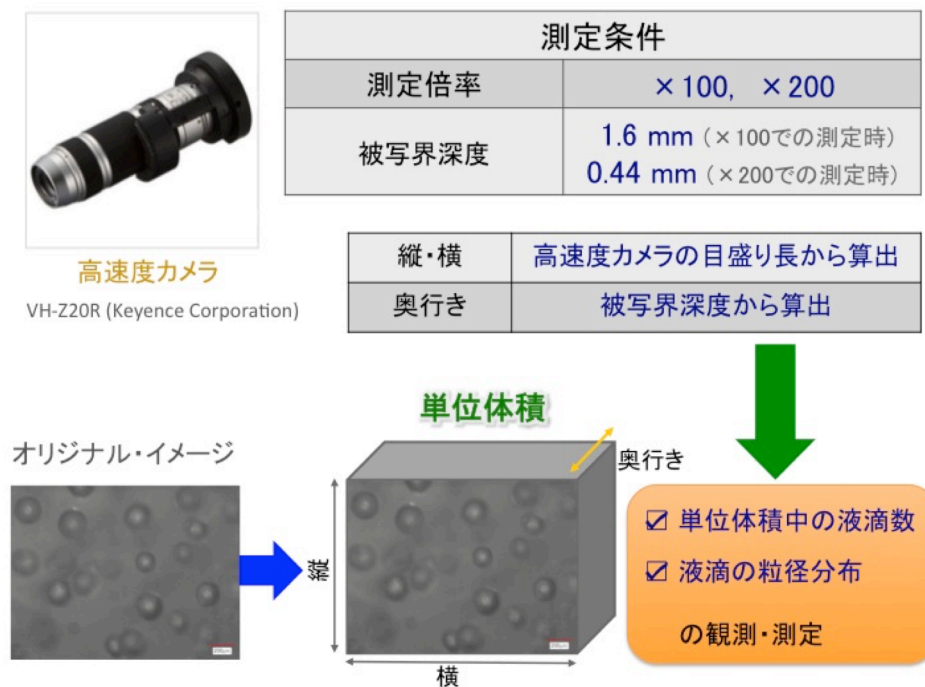


図 26 単位体積中の液滴数と粒径分布の測定方法及び高速カメラ観測条件

単位体積の縦と横は、高速カメラの目盛り長から算出し、奥行きは被写界深度（ピントが合う範囲の深さ）から算出した。すなわち、原画像（オリジナル・イメージ）に被写界深度の奥行きを持たせ立方体の体積を単位体積とし、その中の液滴の数と液滴の粒径分布を求めた。具体的には、縦 1.14 mm、横 1.52 mm、奥行き 0.44 mm（奥行きは倍率 200 倍での被写界深度）であり、単位体積は 0.76 mm^3 となった。被写界深度内（ピントが合う範囲内）に存在する液滴は、画像処理ソフトにより自動的に選択された。なお、液滴の 3 分の 1 以上が単位体積の外にある場合、その液滴は単位体積内の液滴としてカウントしなかった。また、カメラ倍率に係る性能上の限界から、粒径が 0.02 mm を下回る液滴は観測できなかった。

液滴噴出式及び機械攪拌式の液滴観測装置には、水相をイオン交換水、油相をアルカン系溶媒 ShellSolD70 とし、水相と油相の両方を循環送液しながら高速カメラで液滴を観測した[参考文献 (15)]。水相は装置の上方から導入され、装置容器内を循環し、油相は装置の下方から導入され、同様に装置容器内を循環する。混合部で発生したエマルションは、混合部と相分離部の間の仕切板に設けられた通過口から相分離部に移動する仕組みである。

液滴観測は、水相と油相を混合して乳濁状態を作り出す部品（液滴噴出式でのノズル及び機械攪拌式での攪拌翼の翼部位）の近辺（A 点）、混合部における通過口の手前（B 点）、

通過口を抜けた相分離部の上部（C 点）、相分離部の液液界面手前（D 点）及び相分離部の液液界面を越えた直後（E 点）において行った。また、1 つの観測点において、単位体積内にある液滴 2000 個を観測し、粒径分布を求めた。なお、2000 個という数は、統計学的に十分に有意な数と考えられる。図 27 に、それぞれの観測装置での液滴観測地点の場所を示す。

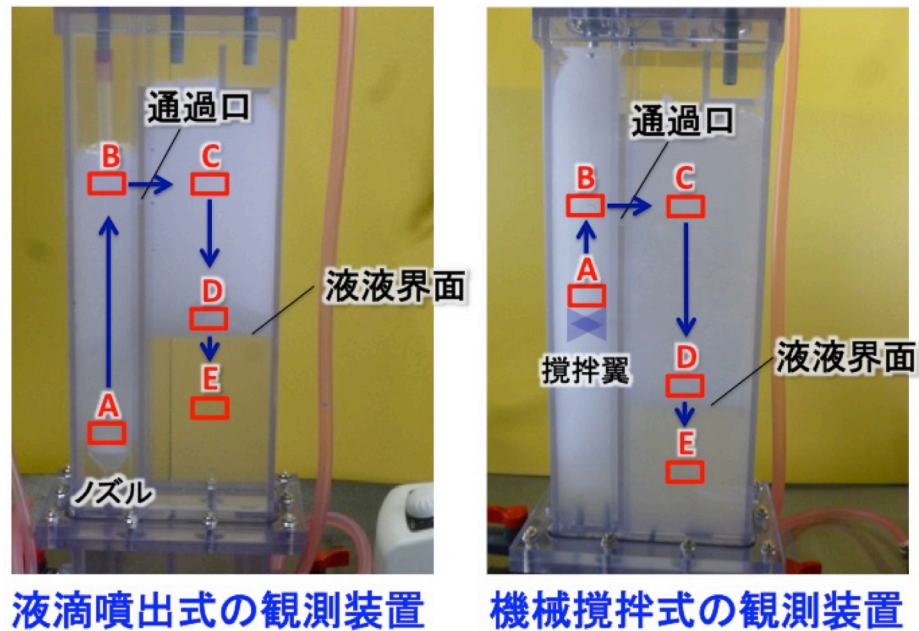


図 27 液滴の観測での 5 つの観測点の位置

液滴噴出式の観測装置で得られた結果を図 28 に、機械攪拌式の観測装置で得られた結果を図 29 に示す。液滴の粒径 (μm) に対して頻度分布 (体積基準) をプロットし、液滴噴出式と機械攪拌式とで比較した。まず、A 点で比較すると、液滴噴出式の場合には非常にシャープな粒径分布となり、単分散に近い状態の液滴が発生していることが分かる。それに対して、機械攪拌では、ブロードな粒径分布であり、多分散の液滴であることが分かる。また、液滴噴出式での A 点では、液滴の密集度が低く、まだ乳濁状態 (エマルション) には至っていないが、B 点に向かうにつれて液滴の密集度が高くなって外見上も白濁の度合いが増し、液滴どうしの合一をランダムに繰り返しながら、B 点ではエマルションに至っている。それに対して、機械攪拌では、A 点において、すでに多分散のエマルションに至っており、ほぼその状態を維持したまま、B 点に至っている。

次に、B 点から C 点に至る間では、液滴噴出式でも機械攪拌式でも、大きな変化が起こっていない。ところが、C 点から D 点に至ると、液滴噴出式では変化が小さい一方で、機械攪拌式では顕著な変化が起こっている。すなわち、機械攪拌式では、液液界面に至る直前の D 点において、0.1 mm 付近にピークを持つ粒径が小さい液滴が集中的に現れる。しかも、その一部は、液液界面を越えて水相 (E 点) に漏れ出し、激しい濁りを引き起こしている。

実際、機械攪拌式では、E 点において、0.05 mm 付近にピークを持つシャープな粒径分布が得られている。一方、液滴噴出式の場合、E 点では液滴が見つからず、有意なデータが得られなかった。

体積基準の頻度分布

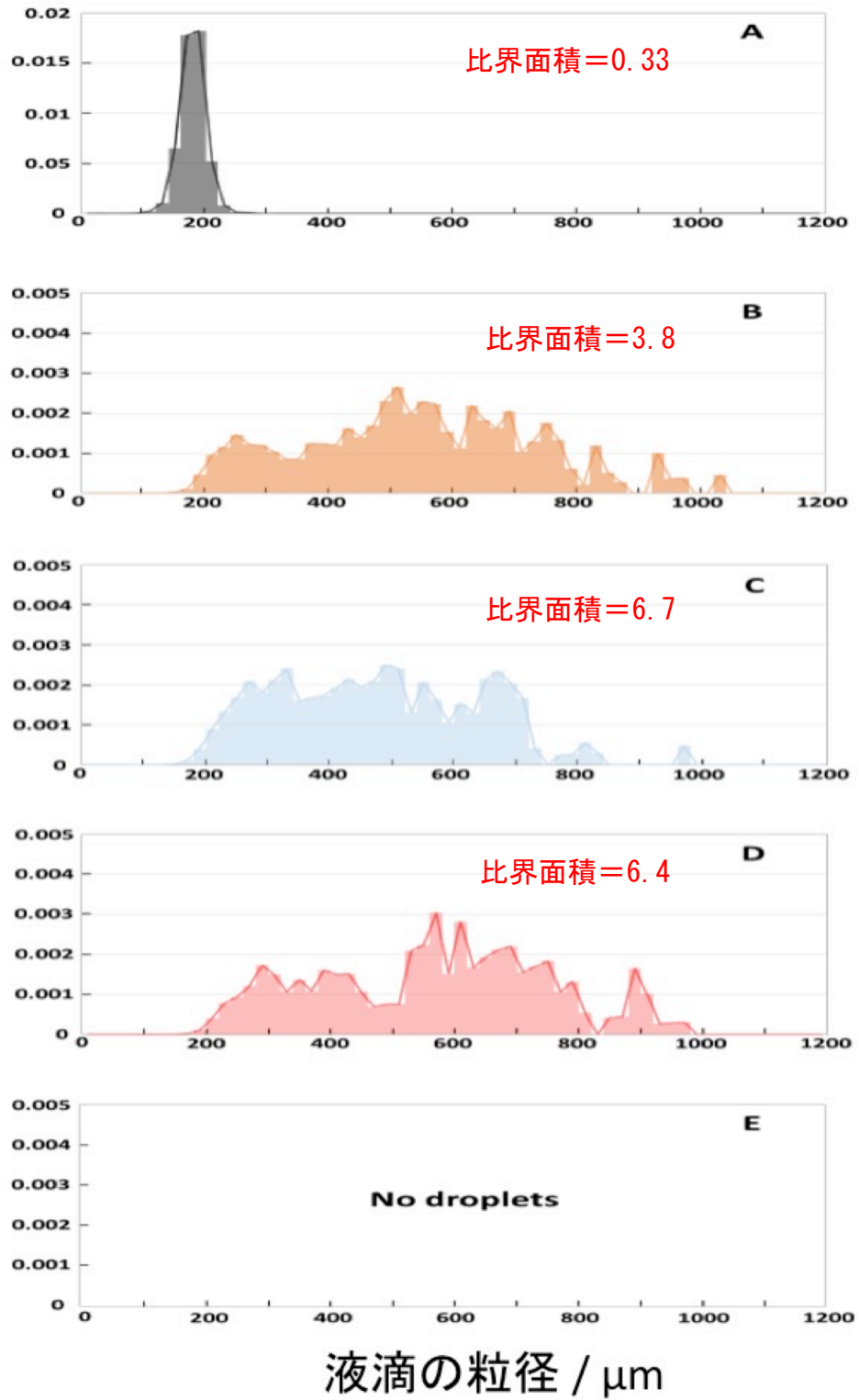


図 28 液滴噴出式の観測装置での液滴粒径分布

体積基準の頻度分布

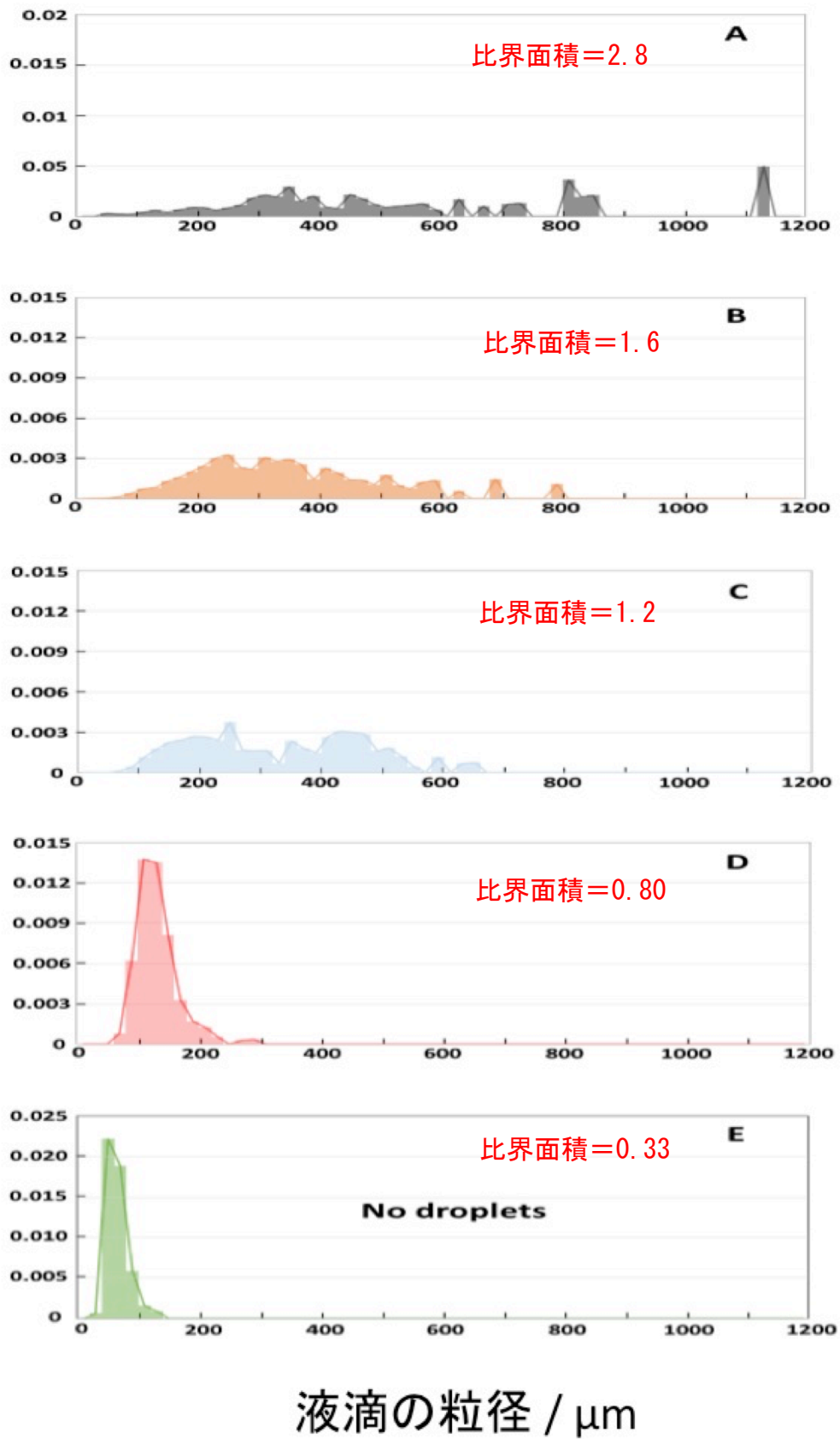


図 29 機械攪拌式の観測装置での液滴粒径分布

B 点から D 点に至る液滴粒径分布の変化は、それぞれの観測点でのデータを重ね合わせることで、より明瞭になる。図 30 に液滴噴出式での粒径分布変化、図 31 に機械攪拌式での粒径分布変化を示す。

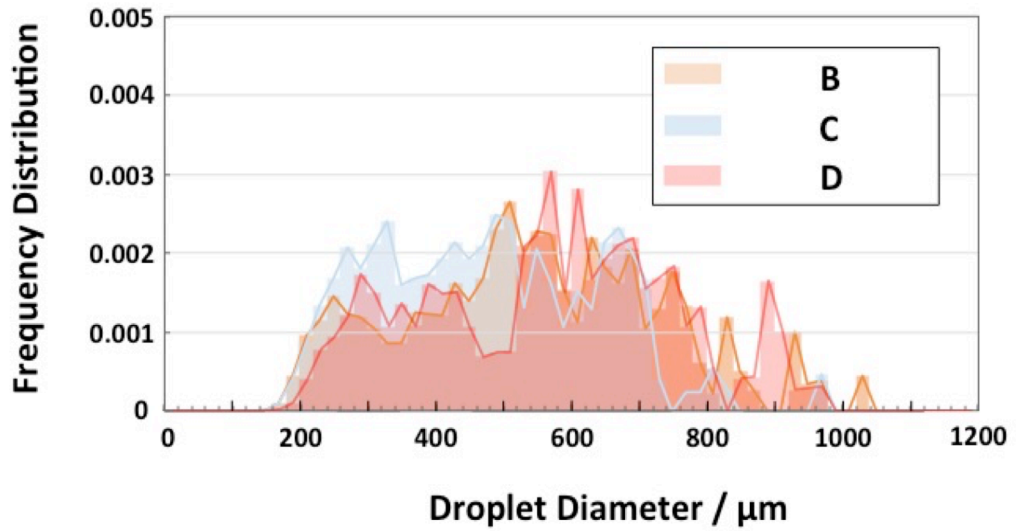


図 30 液滴噴出での B 点から D 点に至る液滴粒径分布の変化

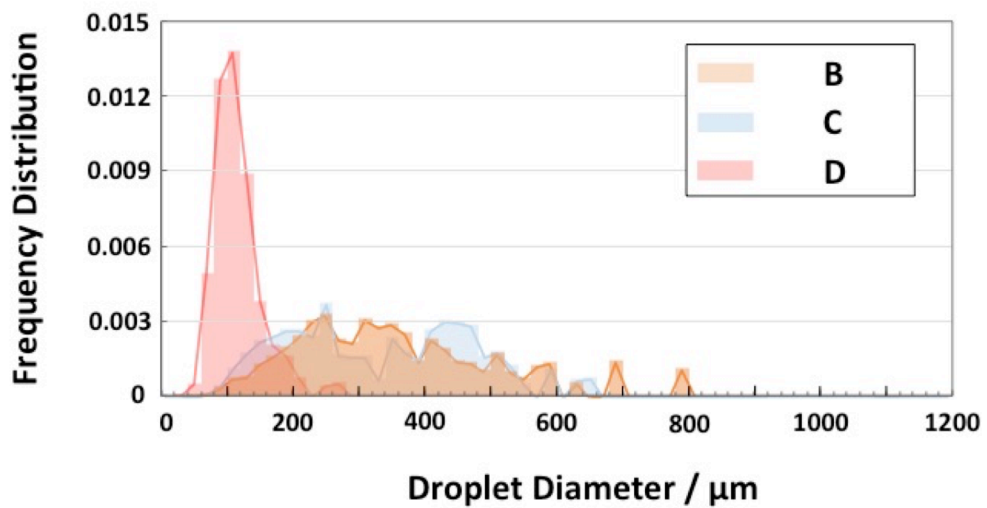


図 31 機械攪拌での B 点から D 点に至る液滴粒径分布の変化

図 30 が示すように、液滴噴出式では、B 点から D 点に至るまで、液滴粒径分布の変化は小さい。それに対して、機械攪拌式では、図 31 が示すように、B 点と C 点の間では変化は小さいが、D 点に至った時に、極端に液滴粒径分布が変化していることが分かる。

これらの実験結果から、エマルション形成時における微細な液滴の割合が、最終的な分相性を決定付ける、と推論した。まず、機械攪拌式では、攪拌翼近辺の強い剪断力で発生した微細な液滴が合一することなく、流れの最終地点である液液界面にまで運ばれてしまうことで、液液界面において、より粒径が小さい液滴が集積し、その中で、さらにサイズの小さいものが水相に漏出する。粒径が小さい液滴は、小さいがゆえに浮力も小さく、液滴の合一の駆動力となる浮力が働きにくいゆえに、液滴の合一も起こりにくい。よって、A 点から D 点に至る流れの中でも、A 点で発生した微細な液滴は、ほとんど合一することなく液液界面にまで至る、と考えられる。一方、液滴噴出式では、エマルション形成時において、合一が困難なほどに粒径が小さい液滴が発生せず、ゆえに、機械攪拌式で発生するような微細な油滴による水相の濁りは、事実上、起こらない、と考えられる。

さらに、令和元年度（最終年度）には、比界面積についても、液滴噴出式と機械攪拌式とで比較検討した。A 点から E 点までのそれぞれの観測点において観測された 2000 個の液滴に対し、その粒径から界面積を求め（液滴を球として計算）、単位体積内の全液滴の界面積の総計として比界面積を得た。なお、2000 個の液滴は複数の単位体積に振り分けられ、それぞれの単位体積で比界面積は異なるため、これらの比界面積の平均値を算出した。図 28 及び図 29 には、このようにして算出した比界面積の値を観測点ごとに記載している。

液滴噴出式（図 28）では、乳濁状態を作り出すための部品（ノズル）の近辺である A 点では比界面積が小さく、B 点において極端に比界面積が増大し（A 点の 10 倍以上に増大）、C 点、D 点において、さらに比界面積が増大する（B 点の 1.6 倍から 1.7 倍）。一方、機械攪拌式（図 29）では、乳濁状態を作り出すための部品（攪拌翼の翼部位）の近辺である A 点で比界面積が最も大きく、B 点、C 点、D 点と翼部位から遠ざかるにつれて比界面積は減少していく。また、液滴噴出式とは異なり、E 点においても、比界面積を算出するに十分な数の液滴が存在している。なお、液滴噴出式で見られたような、極端に比界面積が増大する現象はない。このように、液滴噴出式と機械攪拌式とでは、比界面積の変化の傾向が大きく異なることが分かった。すなわち、液滴噴出式では、A 点から遠ざかるほど比界面積は増大するが、機械攪拌では、その逆に、A 点から遠ざかるほど比界面積は減少した。また、A 点以外の全ての点において、液滴噴出式の方が、圧倒的に比界面積が大きい。たとえば、D 点で比較すると、液滴噴出式での比界面積は、機械攪拌式での比界面積の 8 倍である。

以上のように、液滴観測実験から得られた結果を考察し、1) 液滴噴出式では、良好な（濃密な）エマルションの発生領域が、機械攪拌式よりも広範囲に及ぶこと、2) 液滴噴出式では、水相と油相の間の比界面積が、機械攪拌式の 8 倍に及ぶ観測点があること、3) 機械攪拌式での分相性の悪さは、最も微細な液滴が液液界面を越えて流出することに起因すること、などが結論された。これらの結論を踏まえ、液液界面の様子（D 点、E 点付近）を模式的に示すと、図 32 ようになる。液滴噴出式と機械攪拌式を比較すると、比界面積の大きさ、微小液滴の割合、相分離性に大きな違いがある。

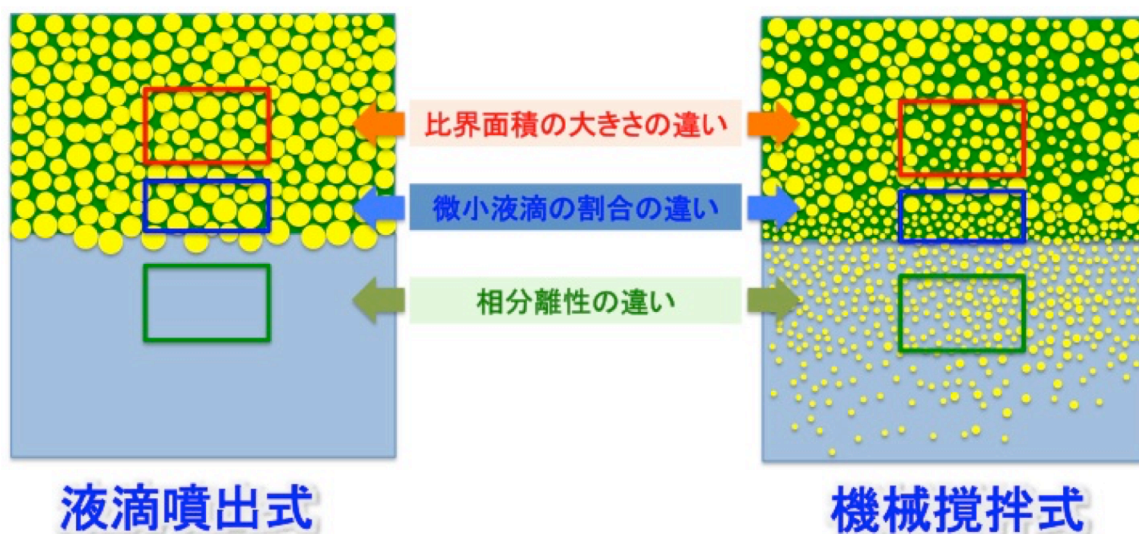
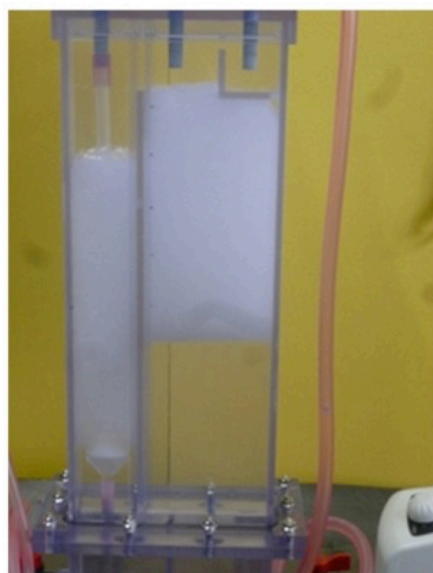
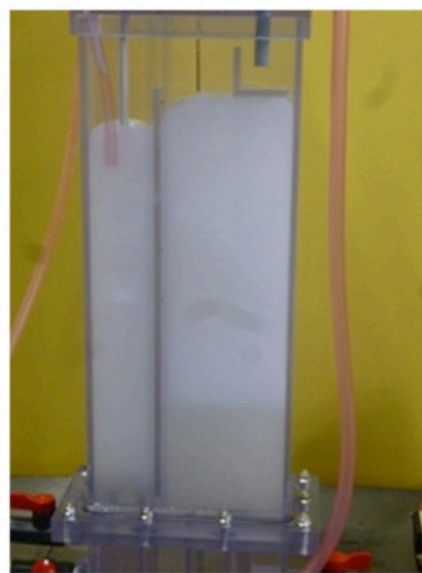


図 32 液滴噴出式と機械攪拌式の相分離の違い（液液界面付近の模式図）

また、液滴観測と並行して、液滴噴出式と機械攪拌式での分相性の違いについて、全有機炭素濃度（TOC）に基づく定量的な検討を行った。図 33 に示すように、外観上も、液滴噴出式と機械攪拌式とは、分相性に大きな違いがあることが分かる。なお、図 33 の写真は、いずれの方式についても、観測装置を稼働させてから 20 分を経過した時点のものである。



液滴噴出式での相分離



機械攪拌式での相分離

図 33 液滴噴出式と機械攪拌式の分相性の違い

そこで、観測装置の相分離部の液液界面を越えた直後（E 点）のサンプルを採取し、TOC を測定した。その結果を表 1 に示す。なお、どちらの方式でも流速は同じで 150 mL/min とし、機械攪拌式での攪拌翼の回転速度は、最適な 1200 回/分とした（最適値の詳細は後述）。

表 1 TOC 計を用いて測定した相分離部の水相の TOC の比較

液滴噴出 [mg / L]	機械攪拌 [mg / L]
N. D.	7206 ± 92

また、液滴観測の画像解析データからも、TOC に準じる値を得ることができる。すなわち、E 点で得られた画像解析データから、単位体積中に存在する液滴（油滴）の総体積、すなわち比容積を求めることができ、その値から TOC を計算することができる。具体的には、液滴観測実験で得られた液滴撮影データから、液滴数が 2000 個になるように必要数の単位体積を設定し、2000 個の液滴の総体積を、設定した単位体積の合計で除すれば、液滴（油滴）の比容積を得ることができる。さらに、比容積と油滴の成分である ShellSolD70 の密度及び分子量に占める炭素の割合から、TOC の準じる値を得ることができる。このようにして得た TOC に準じる値を表 2 に示す。

表 2 液滴観測の画像解析から算出した相分離部の水相の TOC の比較

液滴噴出 [mg / L]	機械攪拌 [mg / L]
N. D.	6400

表 1 の値と表 2 の値を比較して分かるように、機械攪拌では、いずれの方法でも大きな TOC 値が得られ、液滴の画像解析結果から算出した TOC と実際に TOC 計を用いて測定した TOC の値は、良好に一致した。液滴噴出式については、いずれの方法でも TOC は検出限界以下となり、事実上、有意な油分の漏出はないことが分かった。このことは、外見上も清澄で濁りが生じていないことに対応しており、分相性において、液滴噴出式の方が機械攪拌式よりも格段に優れていることが、定量的にも証明された。なお、機械攪拌について、液滴の画像解析から得られた TOC と実際に測定した TOC が良好に一致していることは、0.05 mm 付近にピークを持つシャープな粒径分布の液滴（図 29 の E を参照）が TOC の主たる原因であることを意味している。液滴の画像解析から算出した TOC は、TOC の測定値よりもやや小さい値であったが、その違いは液滴撮影上の限界に起因するものと考えられる。すなわち、液滴観測では、高速度カメラの倍率に係る性能の限界から 0.02 mm 以下の粒径の液滴は観測でき

ないが、実際には、このような極微細な液滴は存在していて、TOC の値を底上げしている。よって、画像解析から得られた値の方が、1 割程度ではあるが、実際の TOC 測定値よりも低い値を示すことには、整合性がある。

液滴噴出と機械攪拌で発生するエマルションの分相性に対しては、相分離の観測に特化した観測装置により、さらなる検討を行った。図 34、図 35 に示す 2 種類の観測装置（液滴噴出方式及び機械攪拌方式）を製作し、エマルション観測実験に用いた。

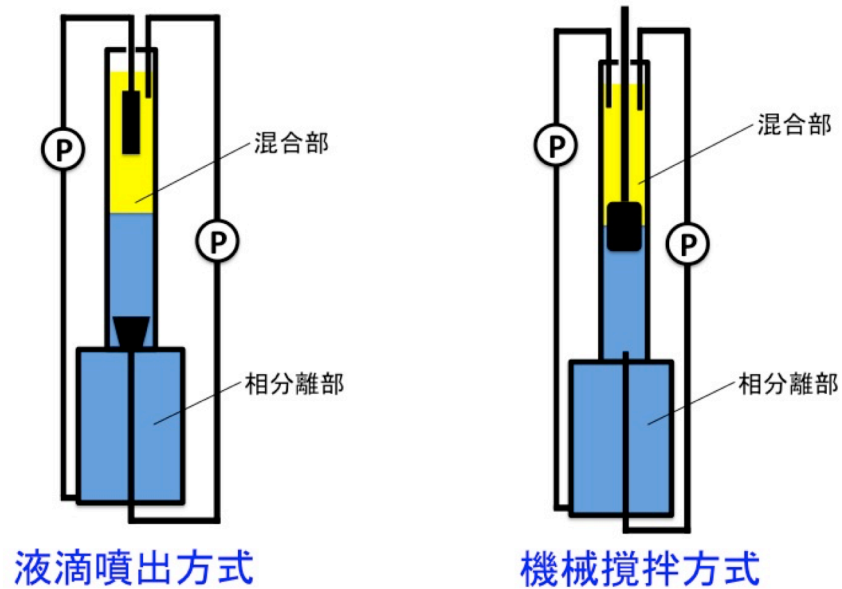


図 34 相分離の観測に特化した観測装置の構造



図 35 作製した相分離の観測に特化した観測装置

図 34 に示す容器構造は、混合部から相分離部にかけての断面積の増加がエマルション流の消滅に与える影響を観測するためのもので、液滴噴出で発生させたエマルションと機械攪拌で発生させたエマルションの本質の違いを相分離メカニズムの観点から解明することを目的として製作したものである。また、図 35 は、水相（1wt% NaCl 水溶液）と油相（ShellSolD70）を観測装置に設置した時の様子（稼働前）である。

図 36 に、稼働中の観測装置の様子を示す。縦長容器の装置で乳濁混合相（エマルション相）を発生させることで、液滴噴出式と機械攪拌式の違いが、より明確になった。なお、流速は、どちらの方式でも 150 mL/min とした。機械攪拌式では、2 液相の乳濁状態を作り出す攪拌翼の翼部位付近だけでエマルション相が生じるが、液滴噴出式では、エマルション相の発生領域が広く、機械攪拌式とは逆に、2 液相の乳濁状態を作り出すノズル付近のエマルション相は希薄である（液滴の密集度が低い）。一方、ノズルから遠く離れた地点から、機械攪拌式で生じるエマルション相よりも圧倒的に濃密なエマルション相が発生することが分かった。なお、機械攪拌式での攪拌翼の回転速度は 1200 回/分とした。回転速度をさらに上げてもエマルション相の発生領域は広がらず、分相性が悪化するだけであったため、最適な回転速度として、1200 回/分を選択した。

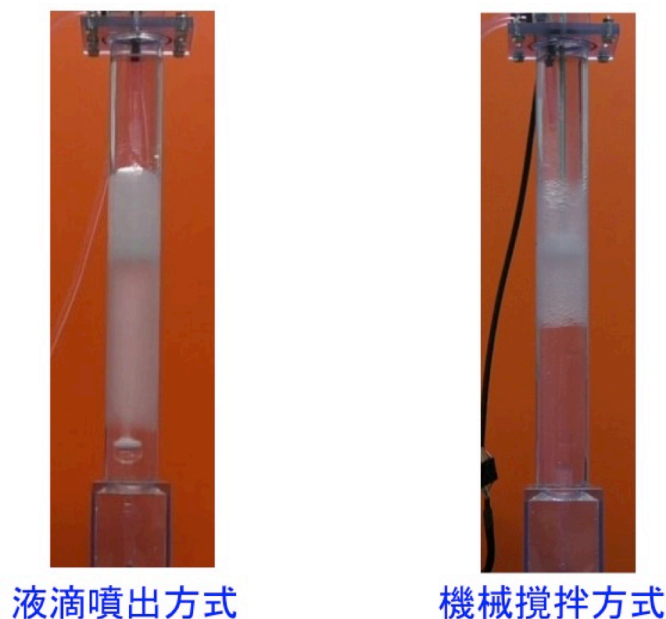
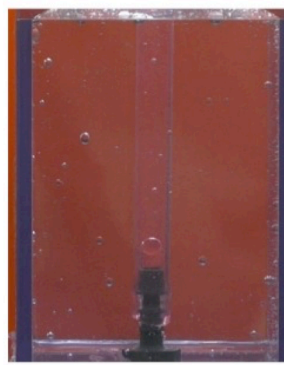


図 36 稼働している相分離の観測に特化した観測装置

また、液滴噴出式と機械攪拌式とでは、水相の相分離部（観測装置の下部）に存在する液滴（油滴）の数に差が生じた。ただし、縦長容器の装置では、機械攪拌式でのエマルション相の発生領域が狭く、観測装置の下部の相分離部への影響が限定的であったため、目視できるほどの顕著な差異には至らなかった。図 37 に、相分離部における分相性の違いを示すが、相分離部の液滴（油滴）は非常に微細であるため、注意深く観察すれば、やっとな僅かな違い（白濁の差）が判別できる程度である。



液滴噴出方式



機械攪拌方式

図 37 稼働中の観測装置の相分離部における分相性の違い

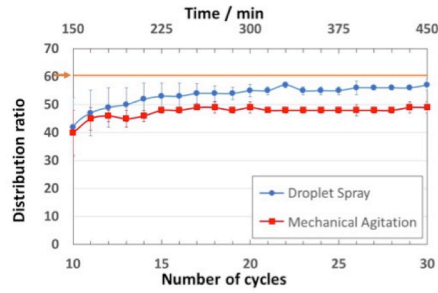
比界面積の大きさに関連して、金属イオンを抽出する際、液滴噴出式では機械攪拌式よりも速く抽出平衡に到達することが分かった。すなわち、液滴噴出式では機械攪拌式よりも 2 液相間の比界面積が大きいいため、両相の接触効率がより大きく、より速く抽出平衡に達すると考えられる。以下に詳細を記す。

液滴の粒径分布を観測した装置と同じ装置を使って、希土類元素の 1 つである Y(III) を抽出する実験を行った。硝酸水溶液からリン酸系抽出剤 0.01 M PC-88A (代表的なリン酸系抽出剤) を用いてアルカン系溶媒の ShellSolD70 に Y(III) を抽出した。PC-88A が Y(III) を十分に抽出できる条件として、水相の pH を 2.2 とした。なお、バッチ実験で求めた抽出平衡時の Y(III) の分配比は 60 であった。水相と油相の流速を同じにして、100 mL/min、200 mL/min 及び 300 mL/min で液滴噴出と機械攪拌を比較した結果を図 38 に示す。横軸は観測装置での水相及び油相の循環回数であり、縦軸は Y(III) の分配比である。

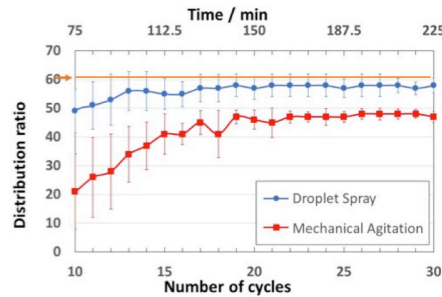
液滴噴出では、水相及び油相の流速の速さにかかわらず、定常状態に至るまでの時間が機械攪拌よりも大幅に短く、定常状態ではバッチ実験での抽出平衡時の Y(III) の分配比 (= 60) に近い値になった。それに対して、機械攪拌では、どの流速でも抽出平衡時の Y(III) の分配比 (=60) に近い値は至らず、特に、流速が速いほど、抽出平衡時の値から離れることが分かった。また、流速が速い時には、定常状態に至るまでの循環回数も多くなった。

機械攪拌の場合、流速が遅ければ、それだけ 2 液相の接触時間も長くなり、定常状態に至るまでの循環回数を減らせるが、流速が速くなると十分な接触時間が取れず、循環回数を増やさなければ定常状態に至らないと考えられる。一方、液滴噴出では、流速が速くても 2 液相の接触は十分であり、少ない循環回数で定常状態に至ることが分かった。すなわち、この実験結果は、液滴噴出と機械攪拌での 2 液相の接触効率の差を反映したものと解釈でき、液滴噴出を機械攪拌に代えて用いることで、分離プロセスの大幅なスピード・アップが見込めることを意味する。前述したように、液滴噴出では機械攪拌よりも大きな比界面積が得られることが分かっているが、放射性廃液に含まれる代表的な希土類元素として選んだ Y(III) の分配実験から得られた結果は、比界面積の違いが反映されたものと考えられる。ただし、スケールアップによって比界面積が変化するかどうか、今後、検討する必要がある。

水相の流速＝油相の流速＝100 mL/minの時



水相の流速＝油相の流速＝200 mL/minの時



水相の流速＝油相の流速＝300 mL/minの時

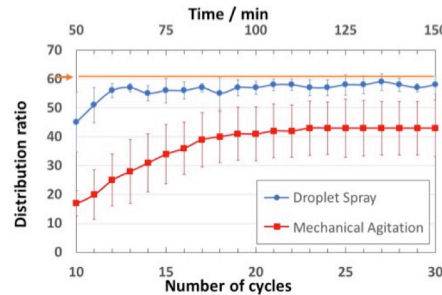
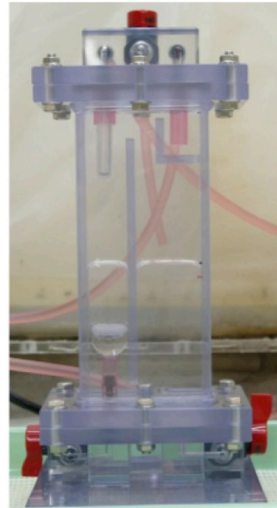


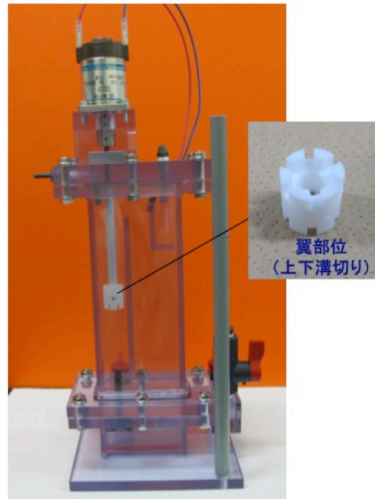
図 38 Y の分配比変化 (3 つの流速で液滴噴出と機械攪拌を比較)

3. 2. 2 反応速度・分相性に与える影響の評価【H28-R1】

液滴噴出と機械攪拌の違いによって、MA 分離における抽出速度に違いは生じるのか、それによって、窒素含有ドナー系抽出剤の持つ弱点であるプロセス速度を改善できるのか、ひいては、MA 分離の向上にもつながるのかを検証するため、アルキルジアミドアミン (ADAAM) とヘキサオクチルニトリロトリアセトアミド (HONTA) を用いた、Am、Cm、放射性 Eu の抽出分離実験 (ホット実験) を行った (平成 29 年度、30 年度)。また、ホット実験に先だって、ADAAM による Pm 以外の全ランタノイド元素の抽出分離に関するコールド実験も行った (平成 28 年度)。令和元年度は、正抽出と逆抽出の連続式エマルションフローシステム (逆抽出部を付加した装置) でのホット実験を行った (詳細は後述する)。図 39 に、コールド実験とホット実験で共通で使用した抽出実験装置を示す。液滴観測の結果と整合を図るため、抽出実験装置は、液滴の観測装置と同様な構造にした。なお、機械攪拌の装置における攪拌翼の翼部位は、吸引力を生じないように上下溝切りの構造にした。



液滴噴出式



機械攪拌式

図 39 窒素含有ドナー系抽出剤による抽出実験で用いた装置

まず、ホット実験に先だって、図 39 に示す抽出実験装置を使って、ADAAM によりランタノイド元素を抽出分離するコールド実験を行った。図 40 に、ADAAM (0.25 M) による硝酸水溶液 (1.5 M HNO₃) から ShellSolD70 (アルカン系溶媒) へのランタノイド (III) の抽出分離について、液滴噴出 (前年度実施) と機械攪拌 (平成 30 年度実施) で比較した結果を示す。導入された水相の体積 (Feed Volume (L)) に対して、観測装置から排出される水相中の金属イオンの濃度を測定して得られた除去率 (Removal Rate (%)) をプロットしている。

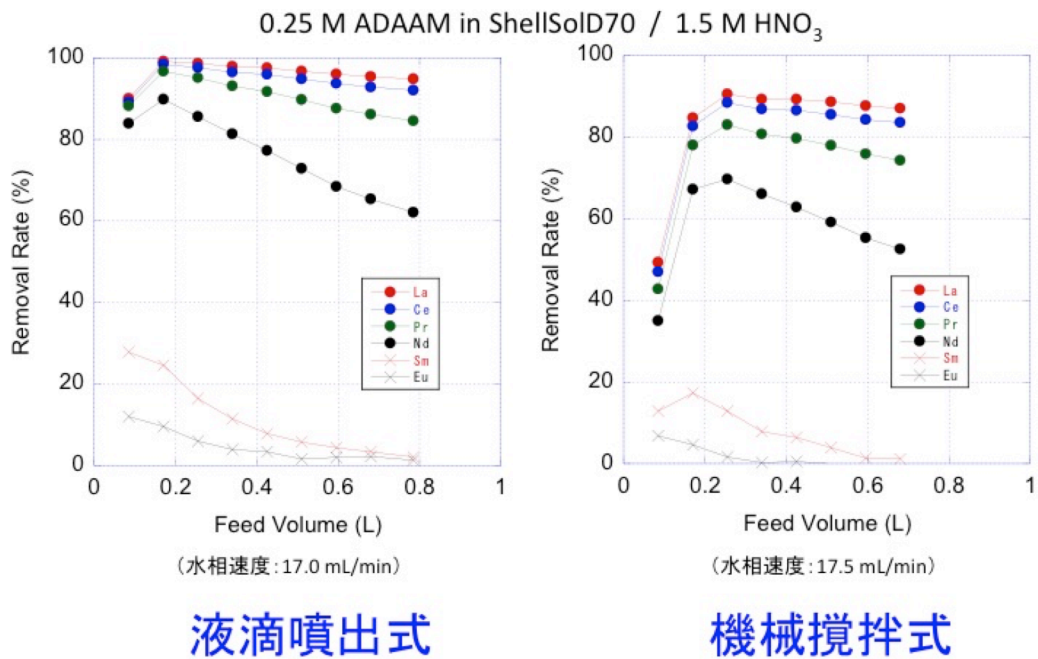


図 40 ADAAM によるランタノイド (III) の抽出分離 (導入水相体積と除去率の関係)

図 40 に示す結果から、液滴噴出式の方が機械攪拌式よりも速く高い除去率に至り、除去率の値も、液滴噴出の方が大きくなることが分かった。すなわち、液滴噴出では、機械攪拌よりも速く抽出平衡に至り、抽出速度がより速いことが分かった。ここで、除去率 (%) とは、処理対象の水溶液中の金属イオンの初濃度に対して、処理後に装置から排出される水相中の金属イオン濃度がどれくらい減少しているかを百分率で示したものである。処理した水溶液の量が多くなると、徐々に装置内に金属イオンが蓄積され、金属イオンの全濃度（水相と油相での濃度の合計）が増大していく。抽出実験装置では、処理対象の水相を連続的に装置内に導入すると同時に処理後の水相を外に排出する方法（連続フロー）で正抽出を行うが、油相は排出されることなく、常に一定量が装置内を循環送液されているため、連続フローで導入される水相の体積（Feed Volume）が大きくなるに従い、油相に蓄積される金属イオンの濃度も増大していく。ゆえに、金属イオンは蓄積分も合わせて排出水相に分配されるため、除去率は徐々に低下していく。なお、Feed Volume の増加に伴って必然的に低下する除去率に代えて、Feed Volume に影響されない抽出率が直接的に得られる実験方法もある（詳細は後述）。

次に、ADAAM を用いて行ったホット実験の結果を示す。SELECT プロセスに準じて、ADAAM (0.25 M) による硝酸水溶液 (1.5 M HNO₃) から ShellSolid70 への Am(III)、Cm(III)、及び放射性 Eu(III)の抽出分離について、液滴噴出式と機械攪拌式とを比較した。図 41 に、導入された水相の体積（Feed Volume (L)）と除去率（Removal Rate (%)）の関係を示す。

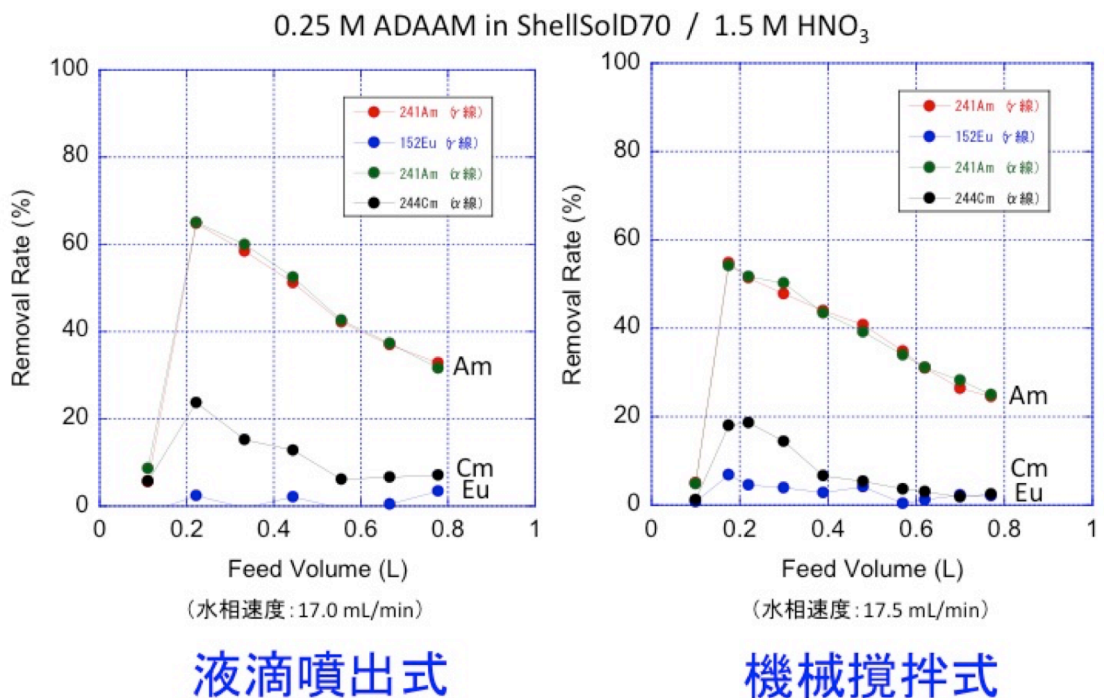


図 41 ADAAM による 3 価 Am、Cm、Eu の抽出分離（導入水相体積と除去率の関係）

図 41 に示すように、Am(III)、Cm(III)、及び放射性 Eu(III)の抽出分離においても、液滴噴出の方が、若干、速く高い除去率に至り、除去率の値も、液滴噴出の方が大きい。加えて、元素間の分離も、液滴噴出の方がやや優れていることが分かった。

HONTA についても、SELECT プロセスに準じて、同様なホット実験を行った。HONTA (0.075 M) による硝酸水溶液 (0.05 M HNO₃) から ShellSolD70 への Am(III)、Cm(III)、及び放射性 Eu(III) の抽出分離について、液滴噴出式と機械攪拌式とを比較した。図 42 に、導入された水相の体積 (Feed Volume (L)) と除去率 (Removal Rate (%)) の関係を示す。

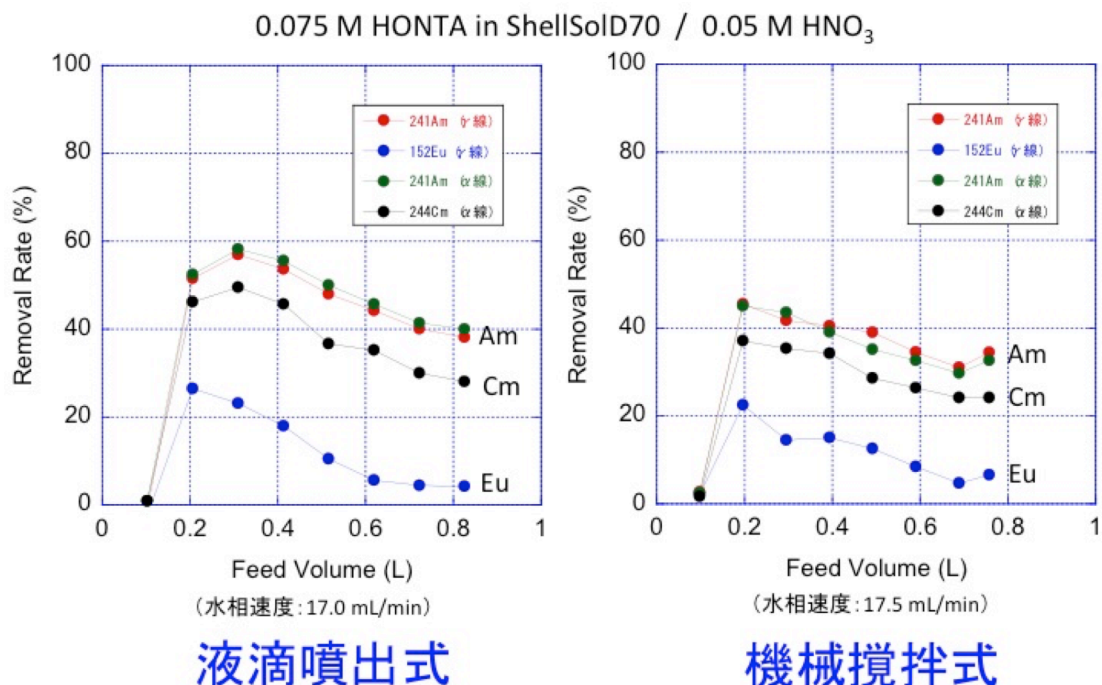


図 42 HONTA による 3 価 Am、Cm、Eu の抽出分離 (導入水相体積と除去率の関係)

図 42 に示すように、HONTA の場合も、Am(III)、Cm(III)、及び放射性 Eu(III) の抽出分離において、液滴噴出の方が、速く高い除去率に至り、除去率の値も、液滴噴出の方が大きいことが分かった。さらに、元素間の分離も液滴噴出の方が優れていることが、ADAAM の場合よりも明確であった。なお、ランタノイド元素の抽出分離 (コールド実験) において、元素間の分離の向上は観測されなかったが (図 40 参照)、MA とランタノイド (Eu) の抽出分離においては、明らかな元素間分離の向上が見られた (図 41、図 42 参照)。

また、前述したように、Feed Volume の増加に伴って必然的に低下する除去率に代えて、Feed Volume に影響されない抽出率を直接的に求められる実験方法もある。本研究では、ADAAM などと同様に分子性の抽出剤であるトリオクチルアミンにより、分子性抽出剤での抽出系においてランタノイドや MA と抽出挙動が類似する U(VI) (2 価カチオン UO₂²⁺として存在) を油相に抽出する際に、逆抽出ラインを付加し、正抽出と同時に逆抽出を進行させることで、常に油相をリセットしながら正抽出を行えば、前述のような油相への金属イオンの蓄積は起こらないことを見出した [参考文献 (16)]。図 43 に、正抽出によって抽出された U(VI) に対して、逆抽出 (参考文献 (16) では refining と記載) を同時並行で行った時の実験結果を、逆抽出を行っていない時 (non-refining) と比較して示す。このように、逆抽出と同時進行で正抽出を行えば、抽出化学種の油相への蓄積が起こらないことで、除去率は減少することなく、抽出率と同様に一定値になることが分かった。

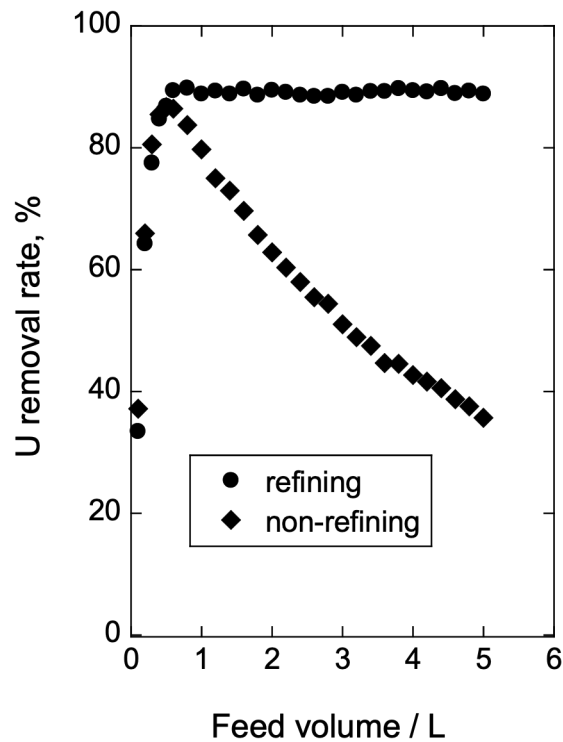


図 43 U 抽出において正抽出と並行して逆抽出を行う場合の効果

すなわち、このような実験操作上の手法を用いれば、抽出率の値がプラトーに至るまでの過程を把握することができる。そこで、追加・補充実験として、逆抽出部を付加した連続式の抽出実験装置を製作し、液滴噴出式の仕組みで Am(III)、Cm(III)、及び放射性 Eu(III)を抽出分離するホット実験で用いた。なお、液滴噴出で発生する乳濁混合相（エマルション相）は、○○○○○○○○○しなくても、○○○○○○○○○が○○する○○○○○○○○○○○によって制御でき、○○○○○○○○○○○で○○させることができる。すなわち、液滴観測装置のように○○○○○○○○○○○ので、図 44 に示すような、極めてシンプルかつコンパクトな仕組みで正抽出と逆抽出を同時進行させることができる（油相は両塔をたすき掛けして循環）。

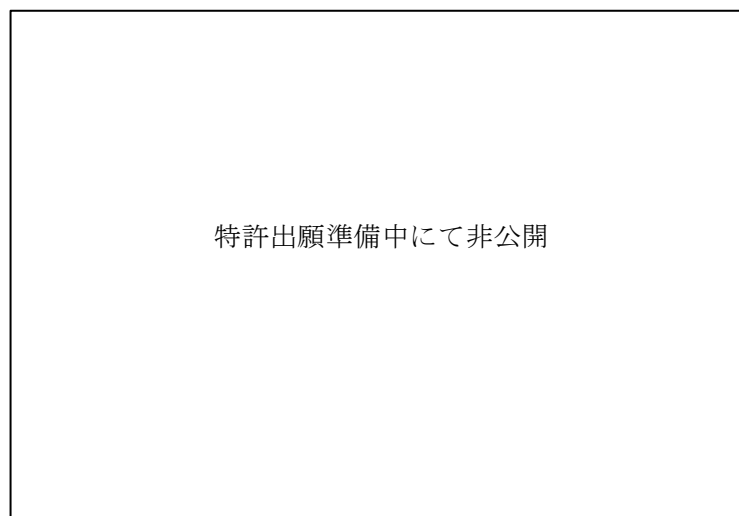


図 44 逆抽出部を付加した連続式の抽出実験装置

図 44 に示す逆抽出部を付加した抽出実験装置を使って、ADAAM により Am(III)、Cm(III)、及び放射性 Eu(III)を抽出分離する実験を行った。その結果を逆抽出部がない場合と比較して図 45 に示す。

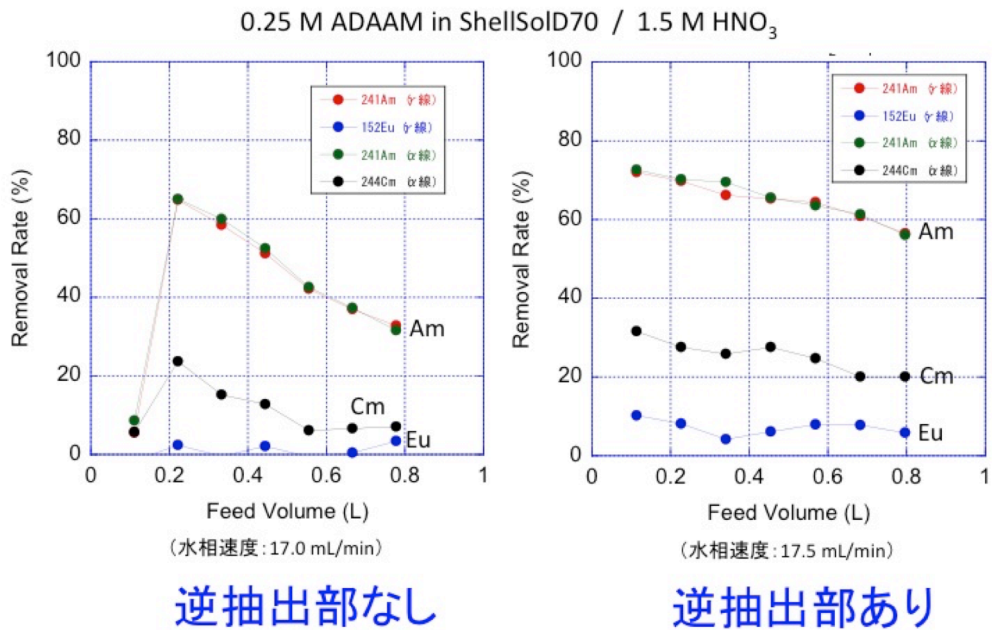


図 45 逆抽出部を付加した抽出実験装置での ADAAM による MA 抽出分離

また、従来のミキサーセトラー法の装置では分相性が悪く、相分離に長い時間を要した窒素含有ドナー系抽出剤に対して、エマルションフロー法の装置を適用した試験を行った。

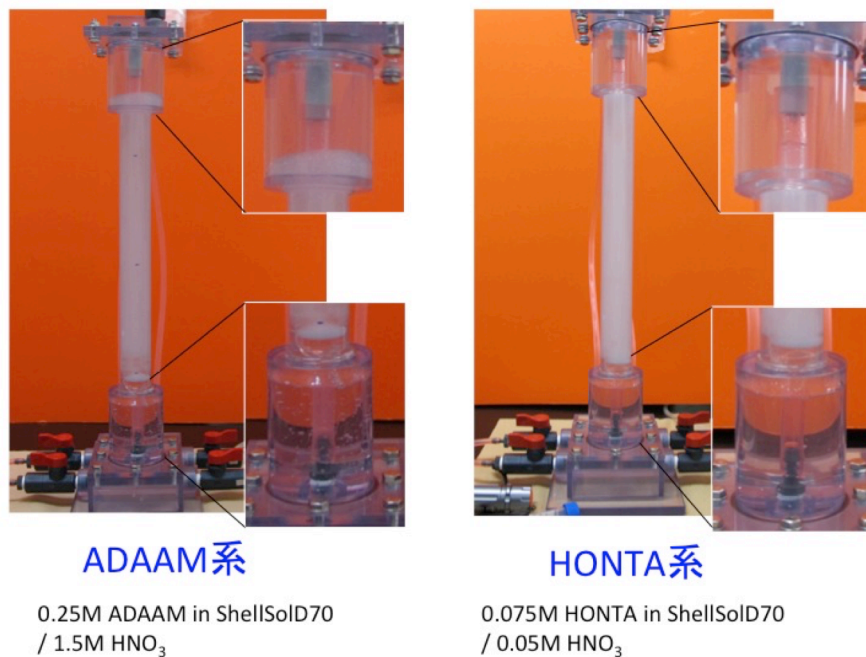


図 46 エマルションフロー装置での ADAAM 系、HONTA 系での分相性

図 46 に、MA 分離で有望視されている ADAAM と HONTA に対してエマルションフロー装置を適用し、分相性を観測した時の様子を示す。ADAAM 系、HONTA 系のいずれに対しても、水相、油相ともに、非常に良好に相分離されていることが分かる。このように、分相性の悪さが懸念材料になっている窒素含有ドナー系抽出剤であっても、エマルションフロー装置で用いる限り、相分離は良好であることが分かった。この結果は、3.2.1 で得られた高速度カメラによる液滴観測実験や全有機炭素濃度 (TOC) 測定に基づいて得られた知見と整合性がある。

3.2.3 相間移動触媒・相間反応促進剤の検討【H29-R1】

MAとランタノイドを一括回収する窒素含有ドナー系抽出剤として有望視されているテトラアルキルジグリコールアミドの一種、テトラドデシルジグリコールアミド (TDdDGA) を含む系にエチルヘキシルアルコールを添加することで、ランタノイド元素の正抽出、逆抽出ともに抽出速度が向上することが平成29年度の研究から分かった。エチルヘキシルアルコールは、相間移動触媒または相間反応促進剤として作用していると考えられる。なお、相間移動触媒と相間反応促進剤は、図47に示すように、反応中間体が生成するか否かで区別している。

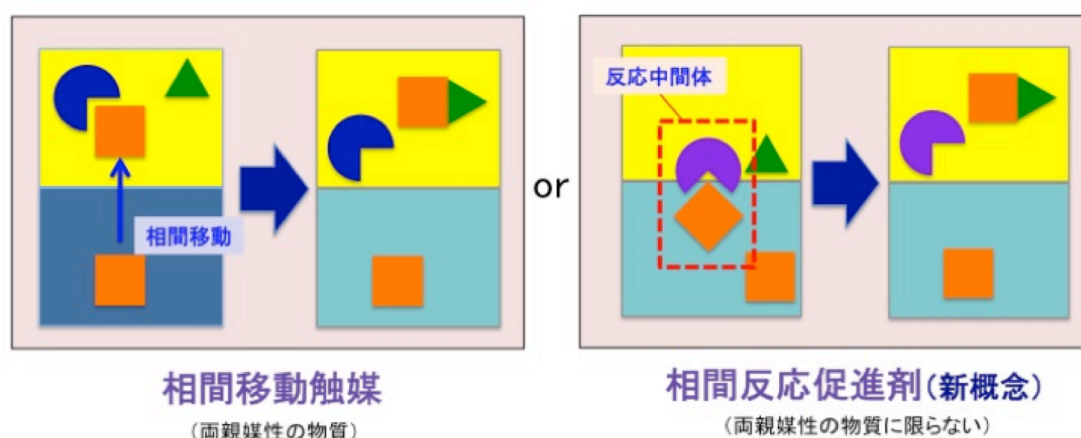


図47 相間移動触媒と相間反応促進剤の違い

また、平成30年度には、エチルヘキシルアルコールの効果は、同じランタノイド系列であっても、元素ごとに異なることが分かった。たとえば、Nd(III)では、正抽出と逆抽出の両方に対して同様にアルコールの添加効果が見られたが、La(III)では、正抽出においてアルコール添加効果は小さく、逆抽出において大きな効果が発現した。図48に、Nd(III)の正抽出速度及び逆抽出速度に与える5vol. %エチルヘキシルアルコールの影響を示す。なお、油相の溶媒はShellSolD70を選び、TDdDGAの濃度は0.1 M、正抽出時の硝酸の濃度は2 M、逆抽出時の硝酸の濃度は0.05 M、Nd(III)の濃度は100 ppbとした。

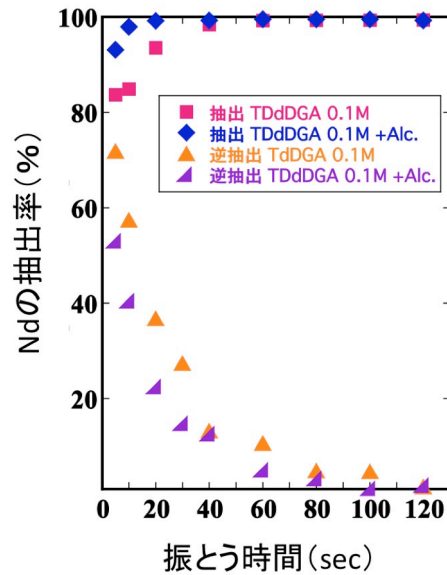


図48 Ndの正抽出速度と逆抽出速度に与えるアルコールの影響

また、図49に、La(III)の正抽出速度及び逆抽出速度に与えるエチルヘキシルアルコールの影響を示す。エチルヘキシルアルコールの濃度は、5vol. %または10vol. %とした。なお、溶媒はShellSolD70、TDdDGAの濃度は0.1 M、正抽出時の硝酸の濃度は2 M、逆抽出時の硝酸の濃度は0.05 M、La(III)の濃度は100 ppbとした。

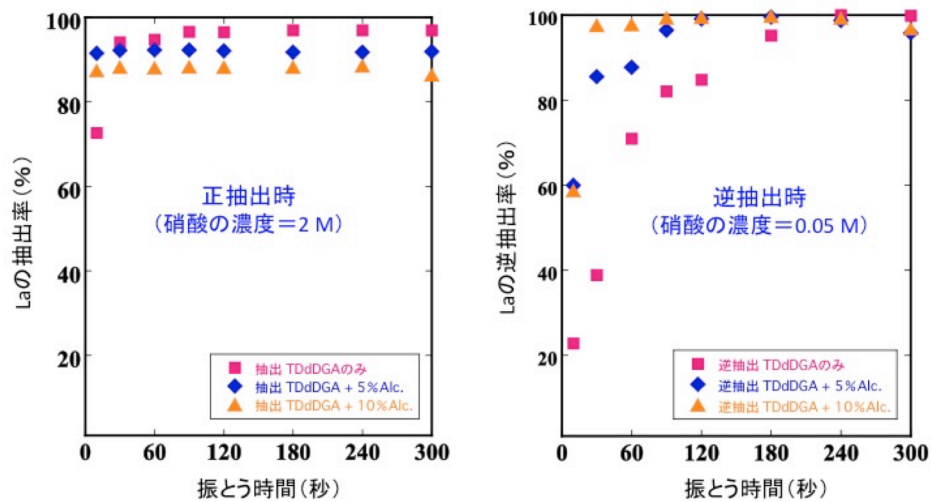


図49 Laの正抽出速度と逆抽出速度に与えるアルコールの影響

図49は、アルコール濃度の違いによる影響も示しているが、正抽出、逆抽出ともに、アルコール濃度が高くなることで、加速効果も大きくなった。また、正抽出と逆抽出の結果の違いは、pH(酸濃度)の違いを反映したものであり、硝酸の濃度が異なる正抽出(2 M)と逆抽出(0.05 M)の条件で比較した結果から、pH(酸濃度)変化はアルコール添加による抽出の加速効果を大きく左右すると考えられる。すなわち、酸濃度が高い(pHが小さい)時にはアルコール添加による加速効果は小さく、酸濃度が低い(pHが大きい)時には加速効果が大

きいと考えられる。

アルコール添加による抽出の加速効果のメカニズムについて、加速効果の大きさがpHに強く依存する点から、たとえば、反応中間体の生成及び分解がpHの影響を受けやすいと仮定すれば、その反応中間体へのpHの影響が、同じランタノイド元素でもNd(III)とLa(III)で異なるとして、元素によるアルコールの影響の違いを説明できる。具体的には、たとえば、Nd(III)またはLa(III)とTDdDGAとの錯体に対してアルコール（水素結合性の物質）が水素結合（ある種の溶媒和）した反応中間体が生成する場合、その水素結合の状態や溶媒和構造へのpHの影響が金属錯体によって異なる、といった可能性が考えられる。さらに、平成30年度には、アルコール以外にも加速効果が発現する化合物を検討したが、もともと抽出能力が高いアミン、ホスフェートでは加速の効果は現れず、溶媒抽出でよく利用される4-メチル-2-ペンタノン（MIBK）でも、加速効果は明瞭ではなかった。MIBKの加速効果は、少なくとも定量的に確認できる大きさではなかった。

本研究では、エチルヘキシルアルコール添加による化学的な加速効果とエマルションフロー法による物理的な加速効果の組み合わせも検討した。TDdDGA によるPm以外の全てのランタノイド元素の抽出に対するエチルヘキシルアルコール添加の影響は、概して、正抽出よりも逆抽出に対して影響が大きいことが分かった。令和元年度に行ったエマルションフロー法との組み合わせでは、pHの影響を含めて、逆抽出を対象にしてアルコールの影響を評価した。なお、アルコール添加によって、逆抽出の速度だけではなく、平衡時の逆抽出率そのものが影響を受けることがある。図50は、アルコール添加が、平衡時の逆抽出率に与える影響を示している。

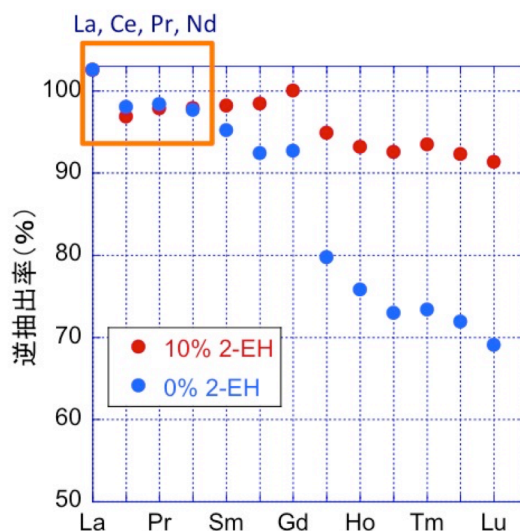


図50 平衡時の逆抽出率に対するアルコールの影響

図50から、Smよりも重いランタノイドでは、エチルヘキシルアルコールの添加により、平衡時の逆抽出率が大きくなることが分かった。逆に、LaからNdまでの軽・中希土は、アルコール添加の影響をほとんど受けない。すなわち、La、Ce、Pr、Ndに対しては、純粋に逆抽出速度の差だけが、エマルションフロー法で実測される過渡的な逆抽出率に反映されるはずで

ある。そこで、これら4つの元素を対象に、エマルションフロー装置での実験を行い、アルコールが逆抽出速度に与える影響を評価した。なお、逆抽出速度の差が生じやすいように、エマルション相の発生範囲を抑制して実験を行った。図51に、アルコール添加が逆抽出速度に与える影響に関する実験の様子を示す。また、その実験結果を図52に示す。

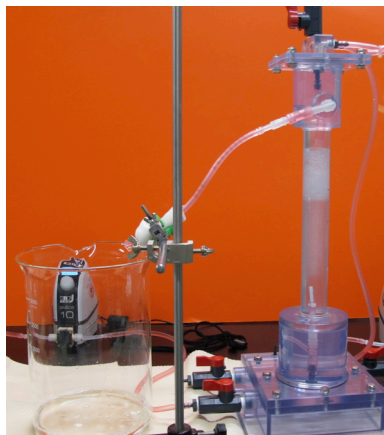


図51 アルコール添加が逆抽出速度に与える影響に関する実験の様子

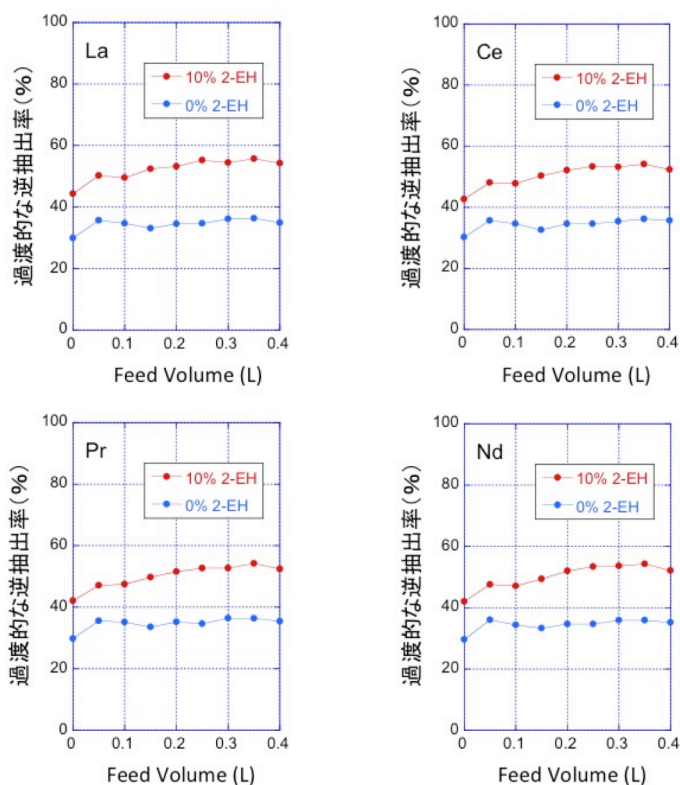


図52 過渡的な逆抽出率に対するアルコール添加の影響

図50に示すバッチ実験の結果からは、La、Ce、Pr、Ndの4元素は、平衡時の逆抽出率がアルコール添加の影響をほとんど受けないことが分かったが、その一方で、図52に示すように、4元素のいずれに対しても、10vol.%エチルヘキシルアルコールの添加により、過渡的な逆抽出率が増加することも分かった。すなわち、アルコール添加による逆抽出速度に対する加速効果は、エマ

ルシオンフロー装置による連続処理において顕著に現れることが分かった。

3.3 連続的なスラッジの回収・除去【H28-R1】

3.3.1 トラップ部位を持つ容器構造の設計【H28-H29】

ごく最近開発された〇〇型エマルシオンフロー装置を土台にして、高レベル放射性廃液の模擬液（コールド）からスラッジ成分を効果的に回収・除去できるトラップ部位を持つ容器構造を設計した。図53に示すように、〇〇型エマルシオンフロー装置は、水平方向にエマルシオンの流れを作り出す構造であり、その先にトラップ部位を設置すれば、連続的・継続的にスラッジを回収することが可能になる。また、スラッジの比重によって分別的に回収することも可能である。平成28年度の実験では、比重が大きい白金族元素系のスラッジはトラップ部位の下方に集まり、モリブデン酸ジルコニウム、アルミナなどの白金族元素系スラッジよりも比重が小さいスラッジは、トラップ部位の中央付近に集めることができた。



図53 〇〇型エマルシオンフロー装置に設置するスラッジ・トラップ

また、図53には、〇〇〇〇と〇〇〇〇が示され、〇〇〇〇〇〇〇〇が設置してある。このような、〇〇〇〇方式では、より効率的にスラッジを回収できることが分かった。さらに、前述したように、〇〇〇〇式の〇〇型エマルシオンフロー装置は、〇〇〇〇の仕組みとしても、極めて有効である（詳細は3.1.3を参照）ことが分かった。このことは、各研究項目間の連携を密にして研究を進めた結果として得られた成果でもある。

図54に、このような考え方に基づいて設計したスラッジ・トラップ部位を持つ〇〇型エマルシオンフロー装置の容器構造を、その設計図とともに示す。なお、図54に示す三角形の邪魔板（スロープ）は、スラッジ・トラップ部位から排水口のある水相の相分離部にスラッジを侵入させないための工夫である。

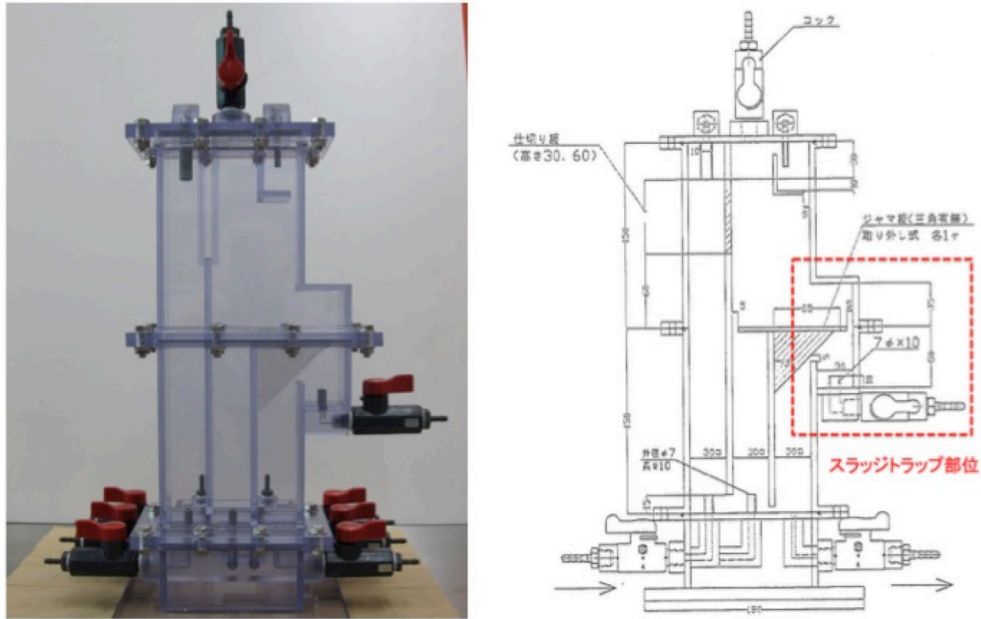


図54 トラップ部位を持つ容器構造及びその設計図

3.3.2設計の検証のための基礎実験【H28-H29】

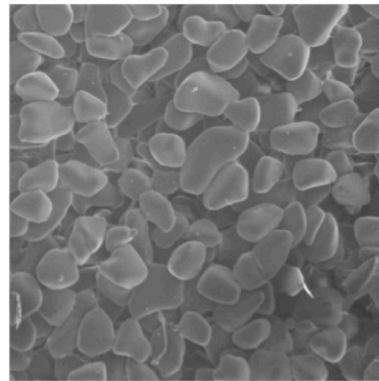
平成28年度は、試作した容器の設計検証のため、アルミナ微粒子（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を使った基礎実験を行った。その結果、短期的には、良好にアルミナ微粒子を回収・除去できたが、同じ装置を使って、1週間以上の長期間にわたって実験を繰り返すうち、ノズルの不調が生じ、良好なエマルション相が形成されなくなった。このことは、焼結ガラス板ノズルの内部に徐々にアルミナ微粒子が蓄積し、流路の狭窄または閉塞が起こったことが原因と考えられる。焼結ガラス板は、ガラスビーズを焼結させて作られるが、ビーズの形状・サイズは一律ではなく（図55左を参照）、その内部の流路は非常に複雑で、短期的にはアルミナ微粒子による流路の閉塞は起こらないが、徐々に集まりやすい場所に蓄積し、長期間の使用によって狭窄・閉塞が生じると考えられる。流路の一部が狭窄または閉塞すれば、流量の減少や流れやすい場所への集中が起こり、均等な液滴噴出が妨げられる。実際、長期間使用した後の焼結ガラス板ノズルの重量は、使用前よりも増加していることが分かったが、このことはノズル内での微粒子の蓄積を裏付けている。

この問題を解決するため、平成29年度に鋭意検討した結果、流路構造が単純で、固体による流路の狭窄・閉塞が起こりにくい細管ノズルを発明し、特許出願を行うに至った[参考文献(12)]。細管ノズルは、複数本の長さが異なる細管（直径 0.5mm 以下）をやや広がる形で束ねた構造を持つ（図55右を参照）。細管の長さを変えたり、やや広がるように束ねたりしている理由は、細管の先端から液滴が離脱する際に、液滴どうしの合一を抑制するためである。また、細管の材質は、噴出させる液相の性質（特に、ぬれ性と界面張力）を考慮して決定するが、適切な材質が存在しない場合には、細管内部の表面加工（撥水加工、撥油加工など）も有効であることが分かった。

細管ノズルは、スラッジの蓄積なく長期的に利用できることが分かった。具体的には、週

に2回のペースで細管ノズルを使った模擬スラッジ実験を行うことを3カ月間継続し、その間、一度も洗浄することなく同じ細管リノズルを用いたが、性能の低下は見られなかった。また、3カ月のノズル耐久実験が終了した後にノズルを秤量し、使用の前後でノズルの質量を比較した結果、質量変化は見られなかった。

なお、前述のように、細管ノズルは、従来の焼結ガラスノズルではエマルション化が困難な溶媒（主として極性溶媒）に対しても適用できることが分かったが（詳細は3.1.3を参照）、これも、各研究項目間の連携を密にして研究を進めた成果である。



焼結ガラス



細管ノズル

図55 焼結ガラスと細管ノズル（ラボ実験用試作品）

また、細管ノズルを大型プラントで用いること想定し、5本から20本程度の細管を束ねたノズルを単位ユニットとして、1つの共通容器に複数個の単位ユニットを設置したノズルを設計・試作した。図56に、単位ユニット式の大型ノズルの例（試作品）を示す。

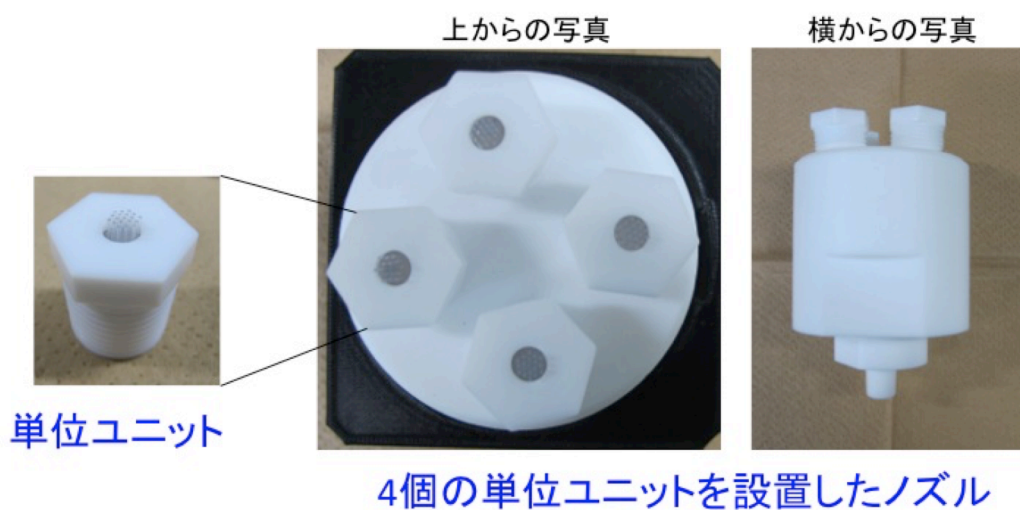


図56 単位ユニット式の大型ノズルの例（試作品）

3.3.3スラッジ・トラップの試験及び評価【H29-R1】

高レベル放射性廃液の模擬液（コールド）として、表3に示す組成の水溶液を調製し、ここに、模擬スラッジとしてモリブデン酸ジルコニウム、白金族元素（パラジウム、ルテニウム及びロジウム）、アルミナ、SUSなどのスラッジ成分を懸濁させ、スラッジ・トラップの試験及び評価に用いた（平成29年度）。平成30年度には、スラッジがトラップ部位に回収・除去されると同時に、抽出すべき金属イオンがスラッジの影響を受けることなく抽出されることを検証した。令和元年度（最終年度）には、さらなる性能向上を目指して、前述の細管ノズル及び〇〇〇〇方式の容器構造を設計・試作し、模擬スラッジ試験を実施した結果、モリブデン酸ジルコニウムや白金族元素を大量に含むスラッジ（粒径 $10\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ の間で分級）が存在していても、ランタノイドの油相への抽出率が変化することなく、処理の妨げにならないレベルで装置内のスラッジ量を制御することができた。すなわち、模擬スラッジをトラップ部位以外の装置内には溜め込まずに、トラップ部位に効率的に回収しながら、希土類元素の溶媒抽出処理を進められることが分かった。図57に、高レベル放射性廃液模擬液を用いたスラッジ回収・除去試験の様子を示す。

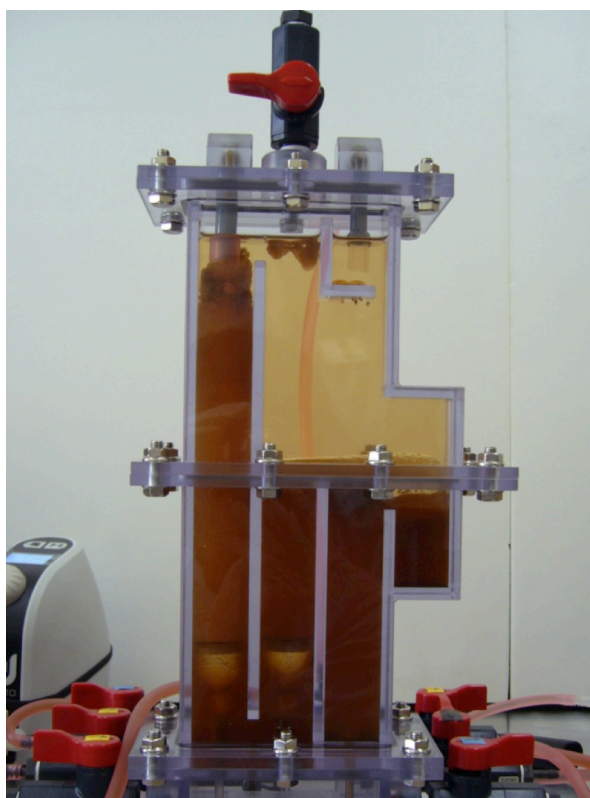


図57 高レベル放射性廃液模擬液でのスラッジ回収・除去試験の様子

表 3 高レベル放射性廃液模擬液の組成

金属	調製試薬	金属濃度 (g/L)	金属濃度 (mM)
Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.27	3.08
Y	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.19	2.14
Zr	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.83	20.06
Mo	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.38	14.38
Ru	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	1.18	11.89
Rh	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.37	3.58
Pd	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	0.92	8.65
Ag	AgNO_3	0.13	1.20
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.10	0.89
In	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.01	0.09
Sn	$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.09	0.76
Sb	Sb_2O_3	0.02	0.16
Te	H_6TeO_6	0.38	2.98
Cs	CsNO_3	2.07	15.58
Ba	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1.17	8.52
La	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.73	5.26
Ce	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.34	9.56
Pr	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.70	4.97
Nd	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.24	15.53
Sm	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.67	4.46
Eu	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.06	0.40
Gd	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.07	0.44

3.4 研究推進【H28-R1】

本研究を推進するにあたり、研究代表者の下で各研究項目間の連携を密にした。密な連携によって研究項目の間に情報を共有できたことで、大きな融合効果があった。たとえば、細管ノズルは、「3.3 連続的なスラッジの回収・除去」において、スラッジの蓄積が起こらないノズルとして開発されたが、「3.1 分離に対応するためのエマルションフロー装置の多段化」でも、多段システムの実用上の問題（従来のノズルでは適用できる溶媒の種類が制限されること）を解決した。また、「3.3 連続的なスラッジの回収・除去」において開発された〇〇〇〇式の〇〇型エマルションフロー装置は、「3.1 分離に対応するためのエマルションフロー装置の多段化」での革新的な成果である“〇〇〇〇”の発明へとつながった。

本研究で得られた成果は、合計で5件の特許出願（外国出願も含めると国内外で23件）と2報の論文掲載として結実し、さらに、出願準備中（明細書などの作成中）の特許が5件（外国出願も予定）、執筆中の論文が2報ある。また、全ての特許出願（合計10件分）を完了した後には、さらに3報の論文投稿を予定している。なお、これらの研究成果は、原子力分野のみならず、金属元素などの元素分離にかかわる多くの産業分野にも応用できるものであり、出願済みの特許5件のうち3件は、既に、民間企業からの実施許諾（ライセンス）の希望がある（うち2件は4社から、1件は1社から希望あり）。また、5件の特許出願は、発明者の所属機関における知財審査委員会での委員全員の賛成に基づき、全て、3、4カ国での外国出願を認められた（なお、4カ国出願は例外的特例）。

また、「3.2 窒素含有ドナー系抽出剤の弱点を克服するための新たな試み」での協力者である学生（博士後期課程）が、この研究テーマにて学位を取得し（茨城大学・理学博士）、なおかつ、学位論文の主要業績である論文[参考文献(15)]が高く評価され、同学生が、公益社団法人日本分析化学会の推薦を受けて、同学会主催の分析技術交流会において招待講演を行ったことは、原子力分野での人材育成に大きく貢献する特筆すべき成果である。

4. 結言

本研究は、分離変換技術における分離（いわゆる群分離）を実現するために、より経済性・安全性が高い新規湿式プロセスの構築、及び二次廃棄物の低減という2つの課題の解決を目的としている。その方法として、簡便・低コストと高性能・コンパクトが両立した画期的な溶媒抽出の新技术“エマルションフロー法”を分離（群分離）プロセスに適用するための研究を行った。具体的には、(1)高レベル放射性廃液中の多種多様な核種の分離に対応するためのエマルションフロー装置の多段化、(2)エマルションフロー法に特徴的な単分散に近い液滴から生じる乳濁状態の性質を活かし、MAの分離などに有効な窒素含有ドナー系抽出剤が抱える弱点である抽出速度の遅さ、分相性の悪さを克服するための新たな試み、(3)処理の妨げとなる不溶解残渣などのスラッジを連続的に回収・除去するためのスラッジ・トラップ技術の開発という3つの研究項目を、各研究項目間の連携を密に保ちながら実施した。

本研究によって、核燃料サイクルの確立に向けて、世界を先導する数々の革新的な成果が得られた。非常に簡便な仕組みで理想的な溶媒抽出を実現するエマルションフロー法は、従来の溶媒抽出法全般との比較において最小コストと最高性能を両立させるが、さらに、本研究によって多段システムが完成し、かつ超小型化できることも分かった。たとえば、溶媒抽出の代名詞でもあ

るミキサーセトラーとの比較において、エマルションフロー法の多段システムは、100 分の 1 以下のコスト、100 倍以上の処理速度（または 100 分の 1 以下のダウンサイズ）を実現する。すなわち、あらゆる点において世界初かつ世界最高の唯一無二の技術である。加えて、液滴噴出に基づくエマルションの特徴から、窒素含有ドナー系抽出剤の弱点である反応速度の遅さと分相性の悪さを克服できること、溶媒抽出を阻害する不溶性残渣などのスラッジ（固形成分）を連続的に回収・除去できることも分かった。特に、MA 分離で有望視されている窒素含有ドナー系抽出剤が持つ反応速度の遅さと分相性の悪さという弱点を、液滴噴出に基づく相混合・相分離（エマルションフロー法の原理）という物理的アプローチによって解決した点は、MA 分離に対して新たなコンセプトを示したものである。

以上から、エマルションフロー法を利用することで、従来法（ミキサーセトラー法）よりも格段に経済性が高く（100 分の 1 以下のコスト）、装置サイズが格段に小さいので（従来法の 100 分の 1 以下）、可燃物である溶媒の使用量が少なく、なおかつ発火の危険がある駆動部（ポンプ）が可燃物を充填した装置本体の外にあるので、より安全性が高い新規湿式プロセスを構築することができた。また、装置サイズが格段に小さい（ミキサーセトラー法の 100 分の 1 以下）ことで、使用済溶媒・抽出剤、酸廃液などの二次廃棄物の発生量も大幅に低減できることが分かった。すなわち、本課題で掲げた 2 つの課題は、当初計画を大きく上回る形で解決できることが分かった。

ここ数年において、分離変換技術における分離（いわゆる群分離）は、著しい進歩を遂げた。すなわち、MA 分離などに対する革新的な抽出剤（ADAAM、HONTA、DGA など）が登場したことで、これらを利用した新しい分離プロセス（SELECT プロセス及びその改良プロセス）が提案された。一方で、この分離プロセスを動かすための装置・システムは旧態依然のままであったが、本研究の成功によって、この部分にも大きな革新をもたらせることが示された。たとえば、装置・システムを従来の 100 分の 1 以下に超小型化できれば、二次廃棄物の発生量も 100 分の 1 以下になる。よって、核燃料サイクルの実現を阻む大きな原因の 1 つである二次廃棄物の問題を解決できる。また、送液のみで稼働するエマルションフローは、機械攪拌に送液を併用するミキサーセトラーと比較して、初期コスト、運転コストともに低減でき、さらに、従来の装置・システムの 100 分の 1 以下に超小型化できることが、大幅なコスト削減をもたらす。すなわち、装置サイズが小さいほど、エネルギー負荷と機械負荷が小さくなり、使用する溶媒量も少なくでき、劣化溶媒・抽出剤などの二次廃棄物の量も減り、プラント建設費用もより低く抑えられる。

本研究では、新しい分離プロセスである SELECT プロセスの条件でエマルションフロー法の試験を行い、極めて良好な試験結果を得た。ハイブリッド・ドナー系抽出剤を用いる SELECT プロセスとエマルションフロー法との“相性”の良さが顕著に現れた。分離プロセスと装置・システムの両方を刷新できることの意義は極めて大きく、今まで、MA 分離などの元素分離の困難さがボトルネックとなって、非現実的とさえ言われる核燃料サイクルが、まさしく、実現しようとしている。

今後の展望として、分離プロセスと装置・システムの両方に対して、実用化に向けての概念実証（Proof of Concept）を確立し、これらを結合した技術が実現可能であることを示したい。装置・システムの概念実証では、たとえば、実際の分離プロセスフローの条件での実証試験・評価、実証装置・システム（プロトタイプ）の試作・改良・評価、スケールアップにおける問題点の抽出・把握とその解決が必要であり、材料の放射線劣化の問題も検討を要するが、本研究の次のス

テップとして実施したい。

参考文献

- (1) New apparatus for liquid-liquid extraction, “emulsion flow” extractor, N. Yanase, H. Naganawa, T. Nagano, and J. Noro, *Analytical Sciences*, Vol.27, p.171-176 (2011).
- (2) Counter current “emulsion flow” extractor for continuous liquid-liquid extraction from suspended solutions, N. Yanase, H. Naganawa, T. Nagano, and J. Noro, *Analytical Sciences*, Vol.27, p.325-328 (2011).
- (3) エマルションフロー法による人形峠ウラン廃液からのウランの連続抽出, 永野哲志, 柳瀬信之, 長縄弘親, 他, *日本原子力学会和文論文誌*, Vol.12, No.4, p.277-285 (2013).
- (4) エマルションフローを利用した連続液-液抽出装置, 長縄弘親, 柳瀬信之, 永野哲志, 出願年月日 2007/5/23, 特許第 5565719 号.
- (5) 向流方式エマルションフロー連続液液抽出装置, 長縄弘親, 柳瀬信之, 永野哲志, 出願年月日: 2008/9/30, 特許第 5305382 号.
- (6) 溶液中粒子成分の連続回収方法, 長縄弘親, 柳瀬信之, 永野哲志, 出願年月日: 2008/9/30, 特許第 5733691 号
- (7) 新しい液液抽出法” エマルションフロー法” (New liquid-liquid extraction apparatus, “Emulsion-flow” extractor), *分析化学 (BUNSEKI KAGAKU)*, Vol.66, No.11, p.797-808 (2017).
- (8) 液液系での抽出分離による特定物質の製造方法, 長縄弘親, 永野哲志, 特願 2019-113657, 2019/6/19 出願, パテントファミリー (外国出願): アメリカ, ベトナム, インドネシア, インド (4 カ国).
- (9) 液液系での抽出分離による特定物質の製造装置, 長縄弘親, 永野哲志, 特願 2019-234265, 2019/12/25 出願, パテントファミリー (外国出願): アメリカ, ベトナム, インドネシア, インド (4 カ国).
- (10) エマルション流の制御方法, 長縄弘親, 柳瀬信之, 永野哲志, 出願年月日 2014/12/26, 特許第 6488512 号.
- (11) エマルション流の発生消滅装置及びそれを用いた特定物質の製造方法, 長縄弘親, 柳瀬信之, 永野哲志, 出願年月日 2018/3/30, 特許第 6483886 号.
- (12) 液相噴出用ノズル, 長縄弘親・永野哲志, 特願 2019-125457, 2019/7/4 出願, パテントファミリー (外国出願): アメリカ, イギリス, 中華人民共和国 (3 カ国).
- (13) 液液抽出に基づく特定物質の製造方法, 長縄弘親・永野哲志, 特願 2019-229431, 2019/12/19 出願, パテントファミリー (外国出願): ベトナム, タイ, フィリピン, インドネシア (4 カ国).
- (14) 液液抽出に基づく特定物質の製造装置, 長縄弘親・永野哲志, 特願 2019-229432, 2019/12/19 出願, パテントファミリー (外国出願): 中華人民共和国, タイ, インド (3 カ国).
- (15) Size distribution of droplets in two liquid-phase mixture compared between liquid spraying and mechanical stirring, T. Shimogouchi, H. Naganawa, T. Nagano, B.

Grambow, Y. Nagame, *Analytical Sciences*, Vol.35, p.955-960 (2019).

- (16) Continuous liquid-liquid extraction, Continuous liquid-liquid extraction of uranium-containing wastewater using an organic phase-refining-type emulsion flow extractor, T. Nagano, H. Naganawa, H. Suzuki, M. Toshimitsu, H. Mitamura, N. Yanase, B. Grambow, *Analytical Sciences*, Vol.34, p.1099-1102 (2018).