

# 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

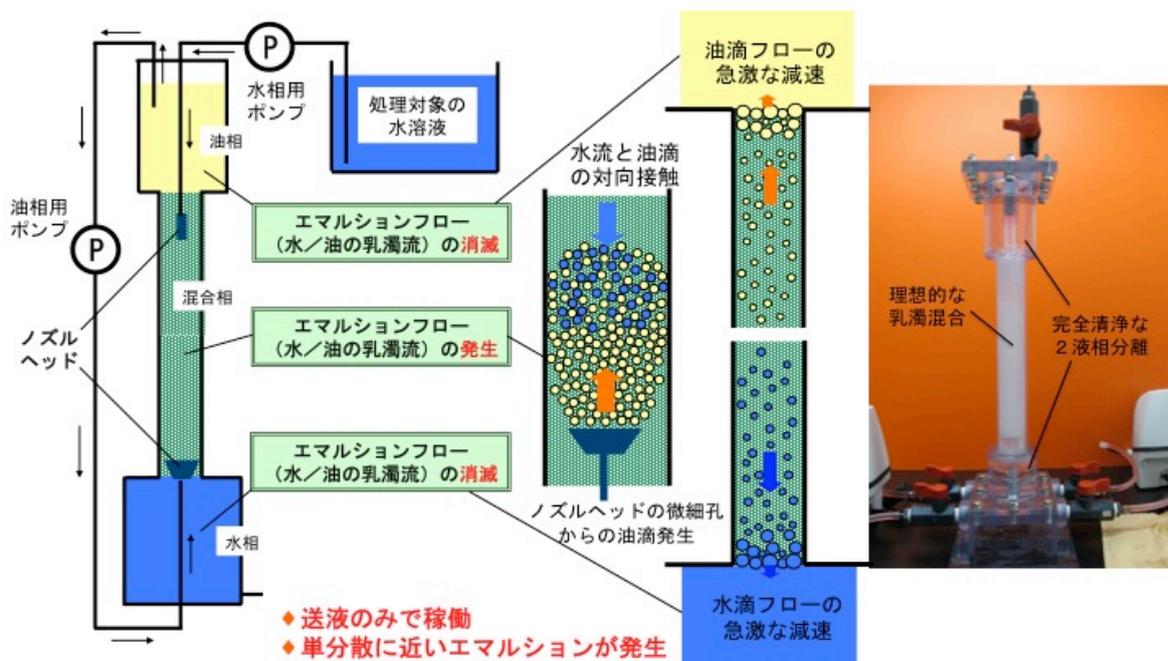
(受託者) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

(研究代表者) 長縄弘親 先端基礎研究センター

(研究期間) 平成 28 年度～31 年度

## 1. 研究の背景とねらい

使用済核燃料を適切に処理・処分することは、安全かつ安定な原子力エネルギー利用に不可欠である。PUREX 法などの湿式法による再処理工程の後に残される高レベル放射性廃液中の放射性核種を、毒性の高さ、半減期の長さに応じていくつかの群に分けて処分しやすくする、いわゆる群分離は、放射性廃棄物を長期間にわたって安全かつ安定に管理する上で効果的である。数万年オーダーの非常に長い半減期を持つ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、半減期を数百年オーダーにまで短寿命化できれば、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。また、高レベル放射性廃液に含まれる貴金属 (白金族元素群)、レアアース (RE) などの希少元素を回収し、安全な放射能レベルになるまで保管するか、加速器で核変換して短寿命化することによって、将来の貴重な資源 (いわゆる原子力鉱山) として活用できる。一方で、多くのプロセスを必要とす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。また、原子力鉱山というシナリオは、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、核燃料サイクルでの分離・変換技術における分離 (群分離) を実現するために、より経済性・安全性が高い新しい湿式プロセスの構築、二次廃棄物の発生量の低減という 2 つの問題を解決することである。その具体的な方法として、日本原子力研究開発機構において開発された、簡便・低コストと高性能が両立した溶媒抽出の新技术、「エマルションフロー法」を利用する。



エマルションフロー法は、送液のみで簡便に低コストで高効率かつ迅速な溶媒抽出を実現する

新たな手法である<sup>1, 2)</sup>。本法の装置では、送液以外の機械的な外力を要しないことから、簡便・低コスト化が図られる。マイクロメートルサイズの液滴の噴出により乳濁状態（エマルション）に至るまで水相と油相を混合すると同時に、単分散に近いエマルションの流れが通過する断面積を急激に大きくするだけで完全に清浄な状態にまで2液相を分離できることから、抽出能力が高く、かつ迅速処理を可能にする（図1参照）。すなわち、簡便・低コストと高効率・迅速が両立した画期的な手法であり、迅速ゆえに装置を小型化でき、溶媒、抽出剤の使用量が減ることで、二次廃棄物の発生量を削減できる。エマルションフロー法を従来の溶媒抽出法（ミキサーセトラ法、パルスカラム法など）に替えて用いれば、上記の2つの問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・変換技術における分離（群分離）に適用するための課題を解決するとともに、本法の特徴を活かして、新たな課題にも挑戦する。具体的には、多種多様な核種の分離に対応するための装置の多段化という課題の解決、本法で発生するエマルションの特徴（単分散に近いエマルション）を利用した窒素含有ドナー系抽出剤（MA分離に有効な抽出剤）の弱点（反応速度の遅さと分相の悪さ）の克服への挑戦、本法の容器構造の改良に基づく廃液中スラッジの連続的回収・除去技術の開発への挑戦という、3つの研究項目を設定している。

## 2. これまでの研究成果

### 2.1 装置の多段化

#### (1) 多段化装置の設計

数多くの放射性核種が含まれ、複雑な組成を持つ高レベル放射性廃液を扱うには、装置を多段化して、核種分離の能力・効率を向上させる必要がある。密閉型を基本とするエマルションフロー装置は、非密閉型の装置（たとえばミキサーセトラ法の装置）よりもポンプの台数を削減して省エネルギー化でき、密閉型ゆえに導入液量と排出液量が同じなので、調整作業がほとんど不要で、かつ動作が安定している。しかしながら、その一方で、ミキサーセトラ装置と同様な多段向流接触に準じる形で多段化を行おうとすれば、各抽出塔内での圧力バランスが崩れ、水相と油相の体積比が変動してしまうため、エマルションフロー装置の多段化は、まだ実現できていなかった。本研究においては、受託者らが開発中の基本ユニットに電子制御機能を付加することで、エマルションフロー装置の多段化に成功した。また、圧力条件を満たす2通りの送液方式を電子制御によって切り替えることで、ミキサーセトラ装置の多段向流接触に準じる形で多段化を行うことにも成功した。

#### (2) 設計の検証のための基礎実験

上記の2種類の多段化装置について、圧力バランス、圧力損失などに関する基礎試験を行い、設計した多段化システムが妥当であることを検証した。

#### (3) 多段化装置の試験および評価

3塔を一体化させた基本ユニットを用いて、REなどの抽出分離試験を行い、油相抽出種および水相残存種の純度、油相抽出種の回収率と濃縮に関するデータをまとめた。

### 2.2 窒素含有ドナー系抽出剤の弱点克服

#### (1) 高速度カメラによるエマルションの観測

液滴噴出での2液相混合とインペラーによる機械攪拌での2液相混合を比較するため、液滴噴

出混合と機械攪拌混合の観測用の容器を同じサイズ・構造で作製した。また、これらの観測用の容器を用いた実験において、単位体積に存在する全液滴の表面積（比表面積）および液滴の粒径分布を求めるための方法を確認できた。単位体積の縦・横を目盛りから読み取り、奥行きを被写界深度から算出することで、単位体積あたりの液滴の数と粒径を求めることが可能になった。液滴噴出混合観測用の容器を用いた液滴観測の例を図2に示す。

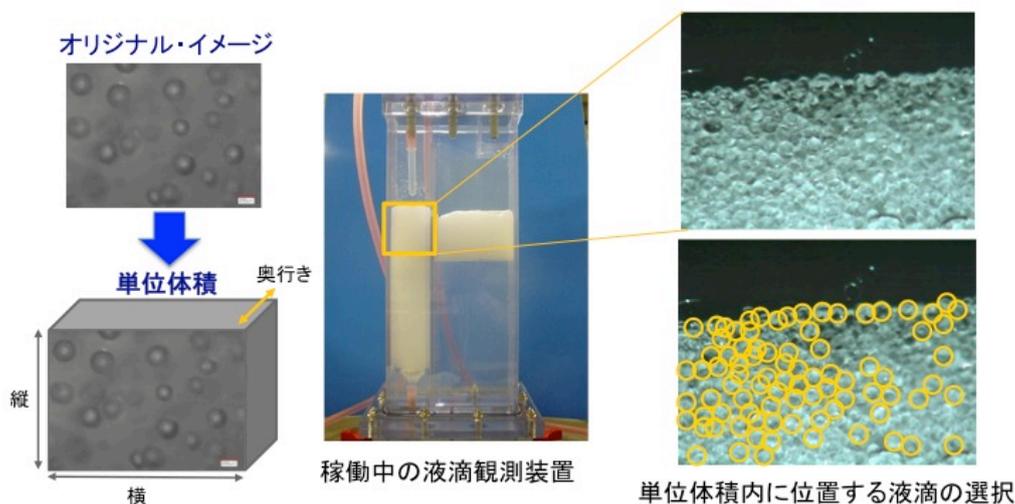


図2 液滴噴出混合観測用の容器を用いた液滴観測

(2) 2液相混合の違いが反応速度・分相に与える影響の評価

MA と RE の分離用の抽出剤として有望視されているニトリロトリアセトアミド (HONTA) と世界で初めて Am/Cm 分離を可能とした抽出剤、アルキルジアミドアミン (ADAAM) を用いて、液滴噴出で2液相を混合するエマルションフロー方式の装置による RE の抽出実験を行った。また、比較として、平衡に至るまで2液相を機械振とうするバッチ試験も行った。その結果、エマルションフロー装置での連続処理で得られる RE の抽出率は、バッチ試験での平衡時の値を超えることが分かり、エマルションフロー装置ではバッチ法よりも段効率が大きくなると示唆された (図3参照)。

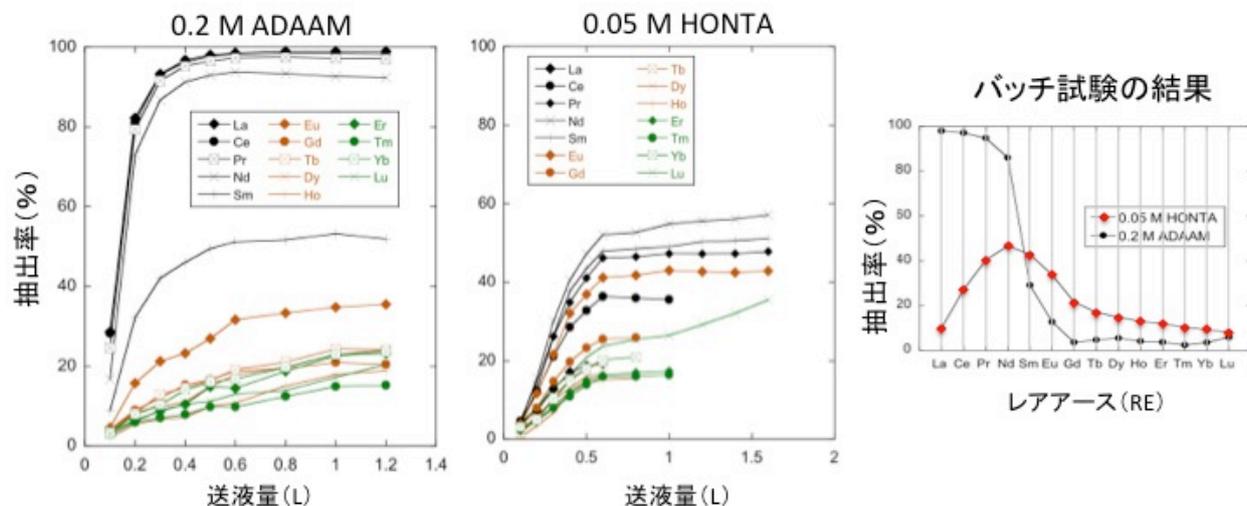


図3 エマルションフロー装置での連続処理試験の結果とバッチ試験の結果（平衡時）の比較

さらに、Am、Cm、放射性 Eu を用いた液滴噴出方式のホット実験でも、ADAAM による Am/Cm 分離係数の値が機械振とうによるバッチ試験の結果を超え、液滴噴出での段効率の大きさが示された。また、HONTA での MA/RE 分離は、Am、Cm と Eu の抽出速度の違いが明白で、今後の議論に繋がる。

### (3) 相間移動触媒・相間反応促進剤の検討

MA と RE を一括回収するために用いる抽出剤として有望なテトラドデシルジグリコールアミド (TddDGA) を用いた Nd の抽出に対して、油相にエチルヘキシルアルコールを添加すると、正抽出および逆抽出の両方で抽出速度が大きくなり、化学的（触媒的）な手法の効果が確認できた。

## 2. 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

エマルションの流れが縦方向から横方向へと変化する最新方式のエマルションフロー装置の構造を土台にした仕組みにより、高レベル放射性廃液中のスラッジ成分をトラップ部位に集めることで、スラッジを容器本体に蓄積させない容器構造の設計に成功した。

### (2) 設計の検証のための基礎実験

模擬スラッジ（モリブデン酸ジルコニウムなどの微粒子）を含む模擬高レベル放射性廃液を使った実験によって、設計した装置が優れたスラッジ回収能力を有することを検証した。トラップ部位にも排水にも移行しないスラッジ成分は非常に少なく、処理量が増えても、装置内のスラッジ成分の量は、ほぼ一定の状態を維持できることから、適切な設計であることが確認できた。

### (3) スラッジ・トラップの試験および評価

スラッジ・トラップを持つ抽出塔を配置した基本ユニットにより、模擬スラッジを含む高レベル放射性廃液による試験を行い、スラッジの回収率、溶存元素の抽出率などのデータを取得した。

## 3. 今後の研究

装置の多段化では、基本ユニット式の多段化とミキサーセトラー類似の多段向流接触式の電子制御システムの完成に向けて、実用化における課題の洗い出し等を行う。また、上記 2 種類の多段化装置に加え、よりシンプルで効率的な新しい発想の多段化にも挑戦する。窒素含有ドナー系抽出剤の弱点克服では、単位体積中の液滴の比表面積、粒径分布と 2 液相の接触効率、分相との関係を明らかにする。また、インペラーによる機械攪拌による 2 液相混合を検討し、これまでに得た液滴噴出による 2 液相混合の結果と比較する。さらに、アルコール添加の効果についても、アルコール添加量や抽出剤の濃度の影響など、詳細な検討を行う。連続的なスラッジの回収・除去では、これまでの焼結ガラス板を使ったノズルヘッドの場合、その内部の複雑で入り組んだ流路に微細なスラッジが徐々に蓄積して液滴噴出の性能が次第に低下することが分かったので、焼結ガラスに替わる新たなノズルヘッド（性能が低下しないノズルヘッド）を検討する。

## 4. 参考文献

- (1) 永野哲志, 他, “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”, 日本原子力学会和文論文誌, Vol. 12, No. 4, p. 277-285 (2013).
- (2) 長縄弘親, “新しい液液抽出法、エマルションフロー法”, 分析化学 (BUNSEKI KAGAKU), Vol. 66, No. 11, p. 797-808 (2017).