令和2年度 原子カシステム研究開発事業 成果報告会

研究課題名:

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 (平成28年10月~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 原子力科学研究部門 先端基礎研究センター

> > 長縄 弘親







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、より経済性が高く、より安全性が 高い新規プロセスの構築と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、簡便・低コストと高 性能・コンパクトが両立した新しい溶媒抽出法"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 研究開発を行う。



## エマルションフロー法



サイズが整った液滴

#### 理想的な液液抽出

= 水と油の乳濁混合状態(エマルション)の発生と完全消滅が同時進行

理想的な液液抽出は、

強い機械撹拌と強力な遠心分離の併用なくして不可能・・・・と信じられてきたが、・・・・ エマルションの

ごく普通のポンプによる、 **送液だけ**で、

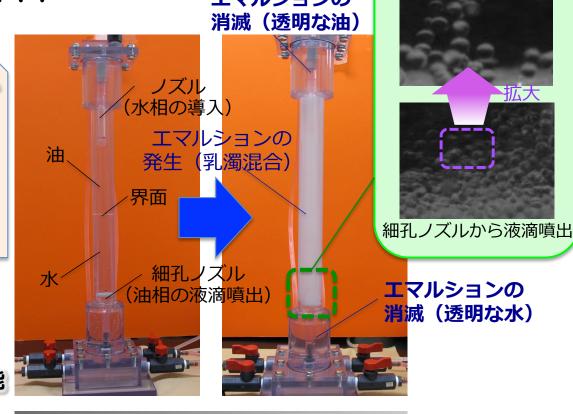
理想的な液液抽出を実現!

(撹拌力も遠心力も不要)

これまでの常識をくつがえす **液液抽出の革命!** 

最も低いコストと最高レベルの性能

(理想的な液液抽出)が両立する!



エマルションフロー法の卓上装置



#### エマルションフロー法の利点と課題



エマルションフロー法を利用した装置は、<u>処理スピードが速く</u>、<u>シンプル</u> な構造で、コンパクト、かつ安全性が高いので、

- 1) 高い経済性(低コスト)と操作性(扱いやすさ)
- 2)溶媒劣化等の放射線の影響を最小限にとどめる迅速な処理
- 3)シンプルな構造で、メンテナンスに要する放射線作業を大幅軽減
- 4) 小型・縦長で高性能なので、臨界安全形状・サイズへの制限が容易
- 5) 小型で溶媒使用量が少ないため、二次廃棄物の発生量を大幅削減
- 6)駆動部が装置本体の外なので、溶媒への引火の危険が小さい

#### 課題

- ① 多段システムが存在しない(未開発)
- ② MA/RE分離系での抽出剤に適用できるかどうかわからない
- ③ 処理の妨げとなるスラッジ(不溶解残渣など)を連続的に回収・除去したい



#### 3つの研究項目



### 1) エマルションフロー装置の多段化

密閉型を基本とするエマルションフロー装置の長所(省エネ、高操作性、安定した動作)を活かしながら、最も普及しているミキサーセトラーの1/5以下の処理コストで、5倍以上の処理速度と1/5以下の装置サイズを実現する多段方式を開発する。それにより、従来法の5分の1以下の低コストで、より高効率、より安全、より安定な群分離プロセスの実現と二次廃棄物発生量の1/5以下への低減に目処を得る。

#### 2) 窒素含有ドナー系抽出剤の弱点の克服

エマルションフロー法で生じる単分散エマルション(液滴粒径が整ったエマルション)が有する物理的な特徴、"2液相接触効率の高さ"及び"エマルションの発生・消滅の制御しやすさ"に基づいて、窒素含有ドナー系抽出剤の弱点(抽出速度の遅さ、分相性の悪さ)を克服する。また、化学的に抽出速度を速くする方法として、相間反応促進剤などを検討する。エマルションフロー法と相間反応促進剤の組み合せによる相乗効果にも期待。

#### 3)連続的なスラッジの回収・除去

不溶解残渣、被覆管の切り屑など、多種多様な性状を持つスラッジを効率的にトラップ部位に集めるため、エマルションフロー装置の容器構造を改良する。



## 1) エマルションフロー装置の多段化



## 研究成果 (H28.10~R2.3)

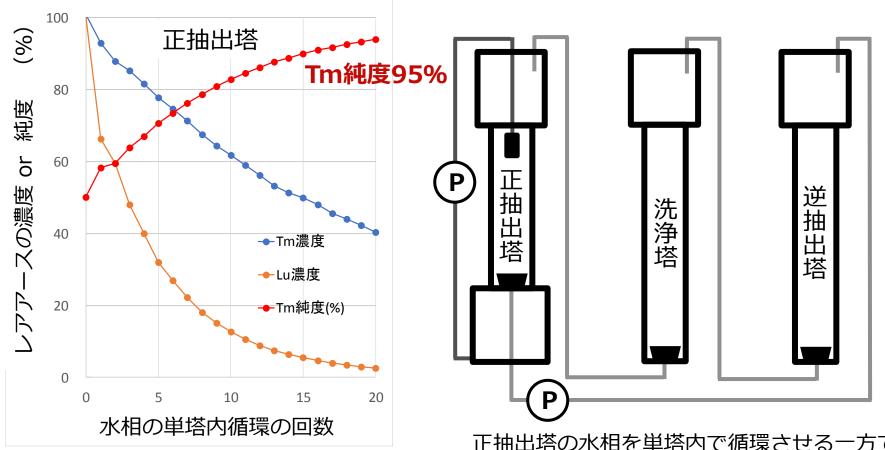
- ◆ 密閉型のエマルションフロー装置の特徴を活かし、<u>単段であっても多段</u> に匹敵する効果が得られる新たな仕組み"循環送液多段"の開発に成功。
- ◆ 当初に計画したものよりも、更に効果的・効率的で簡便な一体型の新規 多段の仕組み"構造多段"(特許出願準備中)を発想し、その開発に成功。
- ◆ "循環送液多段"と"構造多段"を組み合わせることで、当初目標を大幅に超えて、従来の1/100以下の処理コスト、1/100以下の装置サイズ(100倍以上の処理スピード)の実現を示唆。



## 循環送液多段



#### 容器員数を増やさない新たな多段の発想



PC-88AによるTmとLuの分離(分離係数 = 6.1)

正抽出塔の水相を単塔内で循環させる一方で、 油相は3塔間で横断循環させる仕組み

通常、20段(塔)程度を要する元素分離が、3塔のみで可能に!

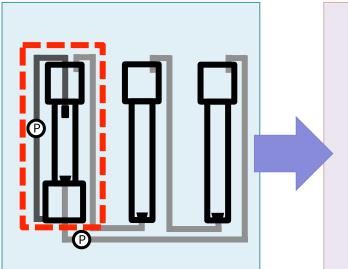
単段でのEFはMSの1/10以下なので、循環送液多段により、MSの1/60以下に!

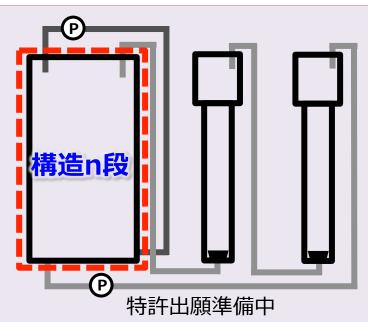


## 循環送液多段と構造多段の組み合わせ



2つの多段の組合せで、処理時間を短縮し、さらにコンパクトに





処理時間 = 1/n

通常の循環送液多段

2019/6/19特許出願

## 構造多段と組み合せた循環送液多段

ポンプの数は同じ=エネルギー負荷は同等

2021/3/31までに特許出願

循環送液多段と構造多段の組み合わせにより、従来法(ミキサーセトラー)との比較

で、装置サイズ 1/100以下も可能に!



## 2) 窒素含有ドナー系抽出剤の弱点の克服



## 研究成果 (H28.10~R2.3)

- ◆ エマルション相の中の単位体積あたりの液滴の数と比表面積及び粒径分布を求めるための方法を確立。
- ◆ 液滴噴出式(ノズル式)と機械撹拌式(インペラー式)を比較し、液滴噴出式では、<a href="比表面積が最大で8倍">
  比表面積が最大で8倍</a>であり、微細液滴の流出がないことがわかった。
- ◆ 従来のガラス焼結体ノズルによるエマルションよりも単分散性が高く、エマルションの発生・消滅をより高精度化できる細管束ノズルを開発。
- ◆ 窒素含有ドナー系抽出剤(HONTA、ADAAM)によるMA/RE分離ついて、液滴噴出式では機械撹拌式と比べて、抽出能、選択的分離能ともに向上した。
- ◆ 抽出種が油相に蓄積することで見かけ上の抽出性能が減少したが、逆抽出と並行しながら正抽出を行うことで解決できた。
- ◆ アルコールを相間反応促進剤として添加した結果、窒素含有ドナー系抽出剤 (TDdDGA) によるNd(III)の正抽出と逆抽出の両方の反応速度が増加した。



#### 窒素含有ドナー系抽出剤のプロセス



## SELECT プロセス

1. MA・RE一括回収プロセス

U, Pu, Np分離後のHLLW中

からMAとRE を共に回収

2. MA/RE相互分離プロセス

存在量が多く核変換を阻害

するREから MA を分離.

相間反応促進剤の効果を検討

#### **TDdDGA**

ジグリコールアミド

反応速度・分相性 を比較・検討

#### **HONTA**

ニトリロアセトアミド

反応速度・分相性

3. Am/Cm相互分離プロセス

Am と発熱性核種であるCm

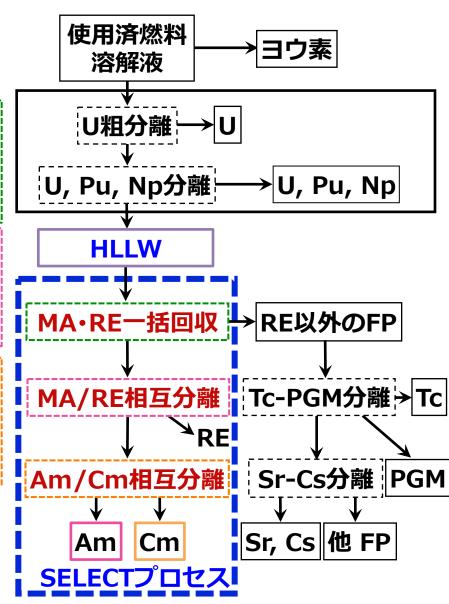
:発熱性核種である<mark>LM</mark> ADAAM

を相互分離、 MA核変換

アルキルジアミドアミン

を比較・検討

MA: Am, Cm, Np RE: Sc, Y, Ln



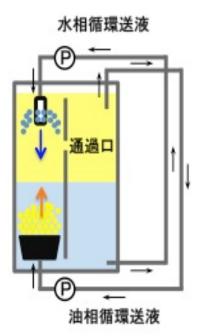


## 高速度カメラによるエマルション観測

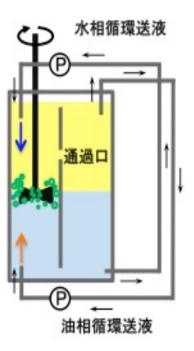


#### 液滴噴出と機械撹拌の違い以外は同じ構造の観測装置を製作









液滴噴出式の観測装置

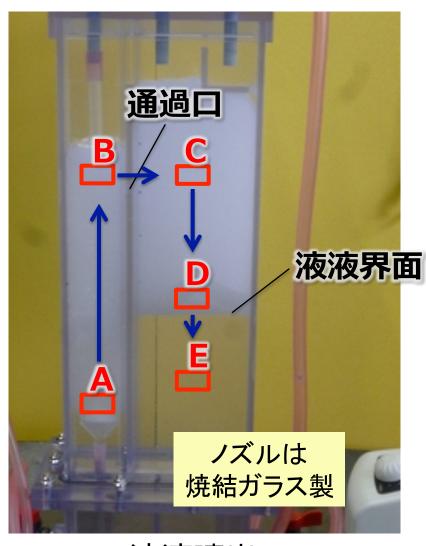
機械撹拌式の観測装置



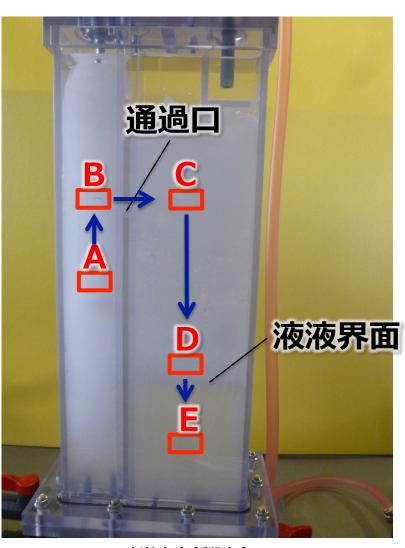
# 高速度カメラによるエマルション観測



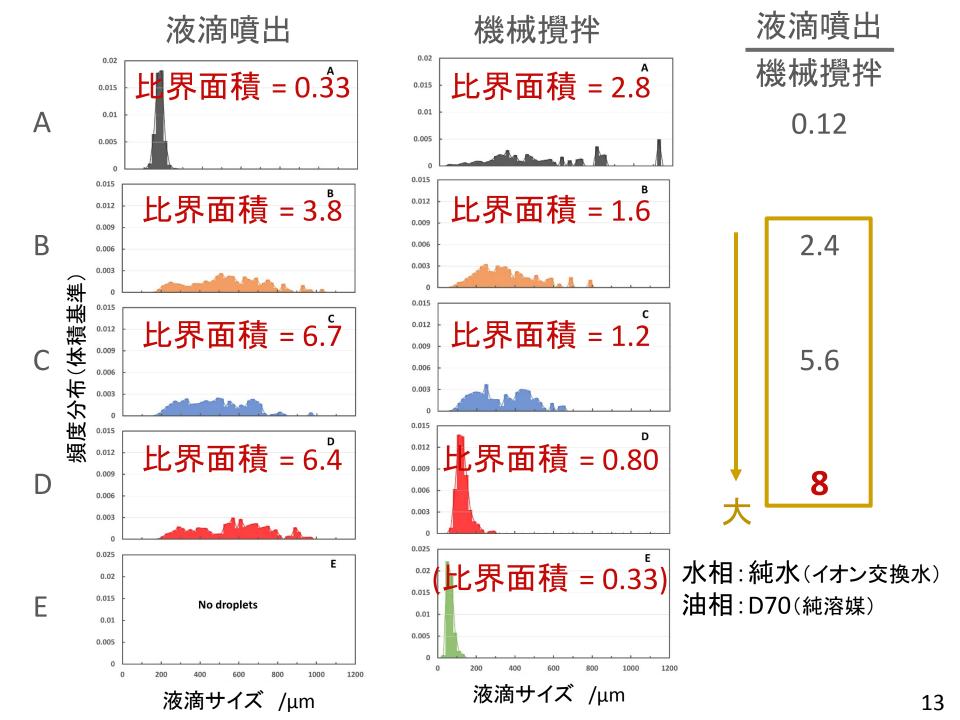
液滴の粒径分布、2液相の接触効率、分相性を比較



液滴噴出



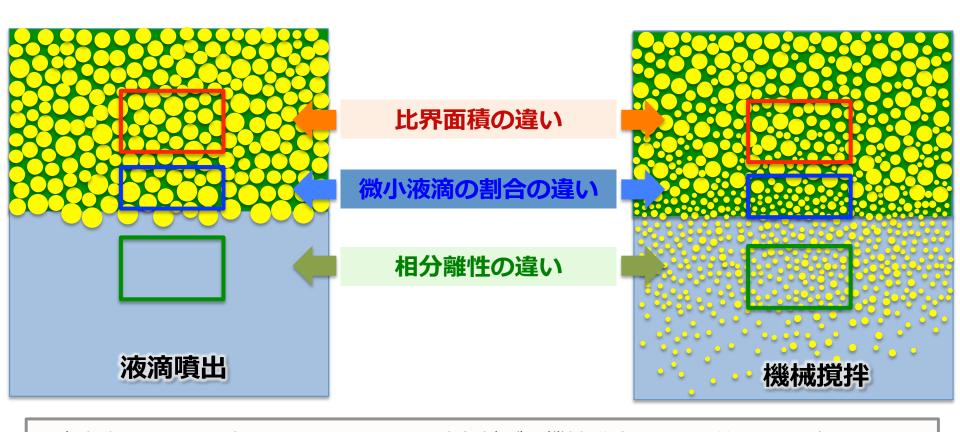
機械攪拌





## 高速度カメラによるエマルション観測





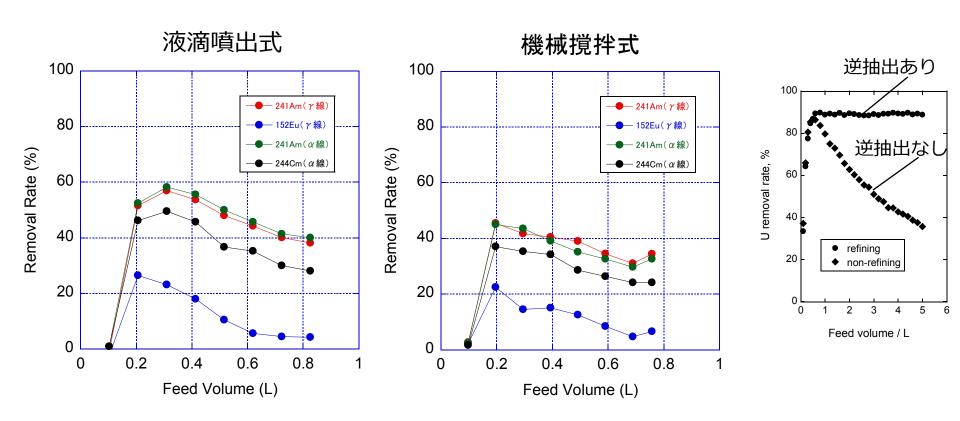
☑液滴噴出では、最良なエマルションの発生領域が、機械撹拌よりも広範囲に及ぶ

- → ADAAM、HONTAで、AnとLnの分配比の向上を確認
- □液滴噴出では、水相と油相の間の比界面積が、機械撹拌の10倍程度にまで及ぶ
  - → ADAAM、HONTAで、AnとLnの<u>抽出速度</u>の向上を確認
- ☑液滴噴出では、機械撹拌と異なり、排水に油分が混入しない
  - → ADAAM、HONTAで、AnとLnの抽出時の<u>分相性</u>の向上を確認



# JAEA)ホット実験の結果(分配比と分離)HONTA





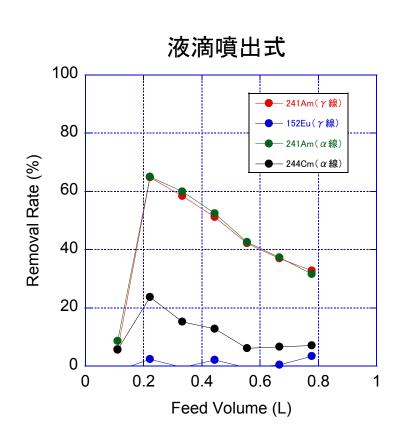
HONTAでのAm(III)、Cm(III)、Eu(III)抽出実験(液滴噴出と機械撹拌の比較)

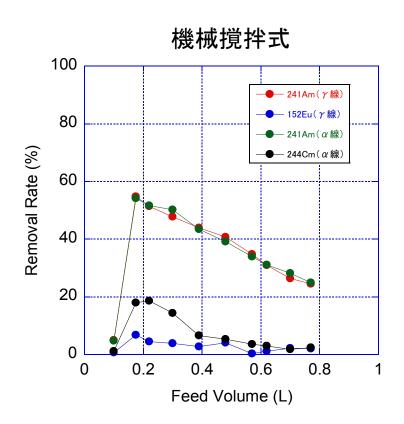
#### 分配比、分離ともに向上



# JAEA) ホット実験の結果(分配比と分離)ADAAM







ADAAMでのAm(III)、Cm(III)、Eu(III)抽出実験(液滴噴出と機械撹拌の比較)

#### 分配比、分離ともに向上



# 3)連続的なスラッジの回収・除去



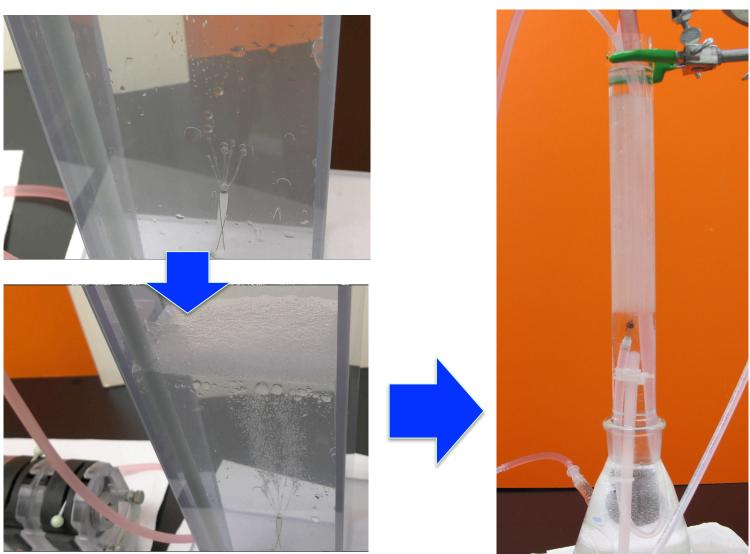
## 研究成果 (H28.10~R2.3)

- ◆ トラップ部位に連続的に回収・除去する新たな容器構造を設計。ダブル・ノズル に装置改良することで、よりファインなエマルションをより安定的に発生。
- ♦ 模擬スラッジを装置内には溜め込まず、トラップ部位に効率的に回収しながら、 REの抽出率を下げることなく、その溶媒抽出処理を進めることに成功。
- ◆ ノズル細孔を容易に通過する微細な固形成分であっても、ノズル内部に徐々に蓄積するが、細管束ノズルを用いることで、固形物の蓄積は解消。
- ◆ 細管束ノズルは、長期使用による液滴噴出性能の低下がなく、その再生(逆洗)の回数、定期的な交換の回数を大幅に削減できる。



# 細管束ノズル

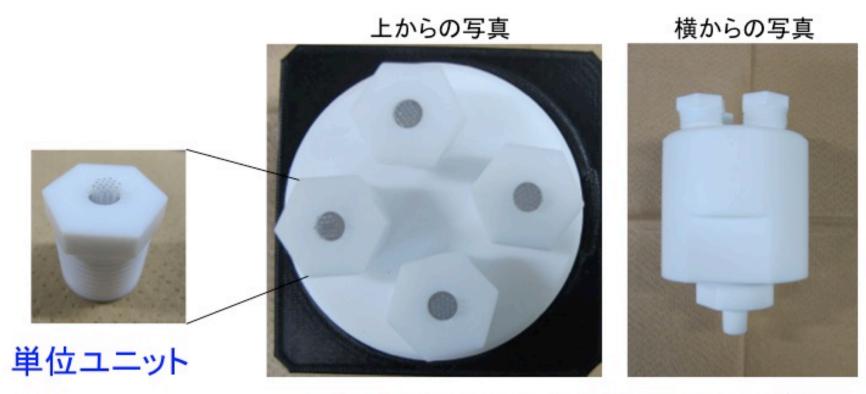




親水性加工により撥油性が高まり、 大幅に性能向上

# (JAEA) 細管東ノズル





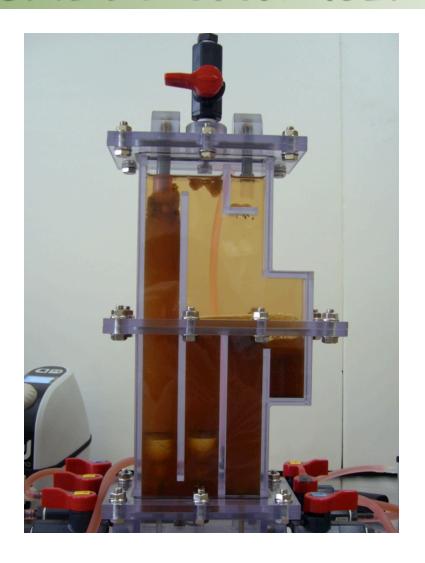
4個の単位ユニットを設置したノズル

単位ユニット式の大型ノズルの例



# 連続的なスラッジの回収・除去





高レベル放射性廃液模擬液でのスラッジ回収試験



#### 成果の新規性・研究効果



本研究の成果(**循環送液多段**、**構造多段**、**細管束ノズル**など)は、きわめて新規性が高いものであり、原子力分野に限らず産業利用性も非常に高い。

本研究の目標が達成されれば、分離プロセスを大幅に簡便・低コスト化することができ、二次廃棄物の発生量も大きく削減できる。また、迅速処理により溶媒などの放射線劣化を最小限に、小型かつ縦長なので、臨界安全寸法・形状への制限も容易。原子力分野以外でも、レアメタルなど有価金属の回収・リサイクル、金属精錬、化学品の製造、工場廃液の浄化、油水分離など、種々の産業分野で利用・実用化が加速されると期待。

## 研究成果

#### <論文発表>

- 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).
- 2. 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).

## 研究成果

#### <特許出願>

- 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).
- 2. 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).
- 3. 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(3カ国).
- 4. 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(変更可能性あり), タイ, インド(3カ国).
- 5. 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,共願人: (株)潤工社,パテントファミリー(外国出願): アメリカ, インド, オーストラリア(3カ国).
- 6. 液液混相流路群を形成させる方法、及び液液混相流路群の形成・消滅を制御する 方法並びにそのためのモジュール、長縄弘親・永野哲志, 特願2020-123843, 2020/7/20出願, パテントファミリー(外国出願): アメリカ, インド, EU(フランス)(3カ国).