



学校法人  
芝浦工業大学



筑波大学  
University of Tsukuba



東京都市大学  
TOKYO CITY UNIVERSITY



Chemicrea

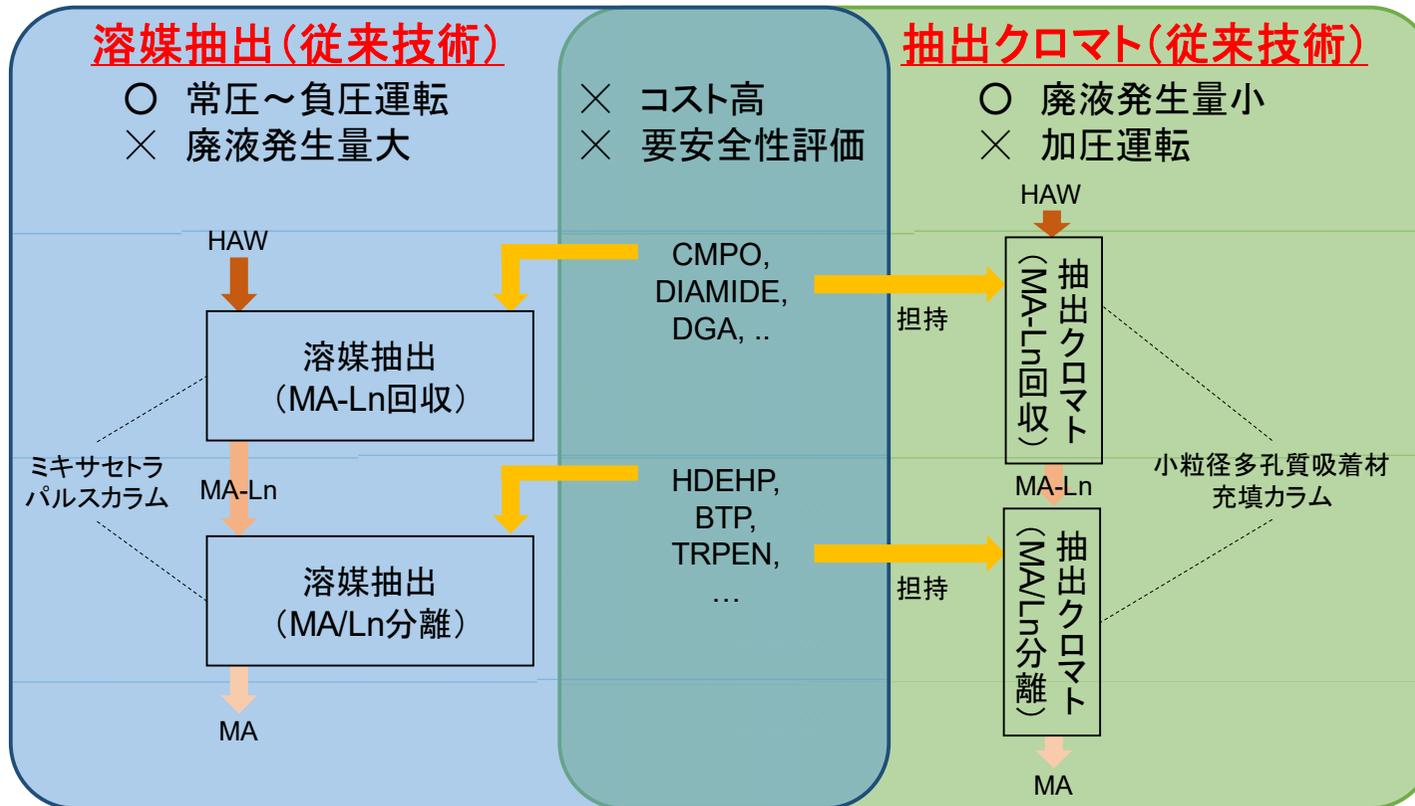
# 合理的なMA回収工程の構築に向けた 溶媒抽出／低圧損抽出クロマトグラフィを組み合わせた ハイブリッド型プロセスの開発

研究代表者	佐野雄一	日本原子力研究開発機構
再委託先代表者	新井 剛	芝浦工業大学
	中谷清治	筑波大学
	松浦治明	東京都市大学
	国井 茂	株式会社ケミクレア

# 背景

## ■ 使用済核燃料中に含まれるMA(III)(Am, Cm)の分離

- MA(III)に選択性を有する有機配位子の開発とそれを用いた溶媒抽出法をベースとしたプロセス開発が米国、仏国をはじめとした世界各国で実施
- 日本においても、溶媒抽出及び抽出クロマトグラフィを用いた分離技術開発が進行

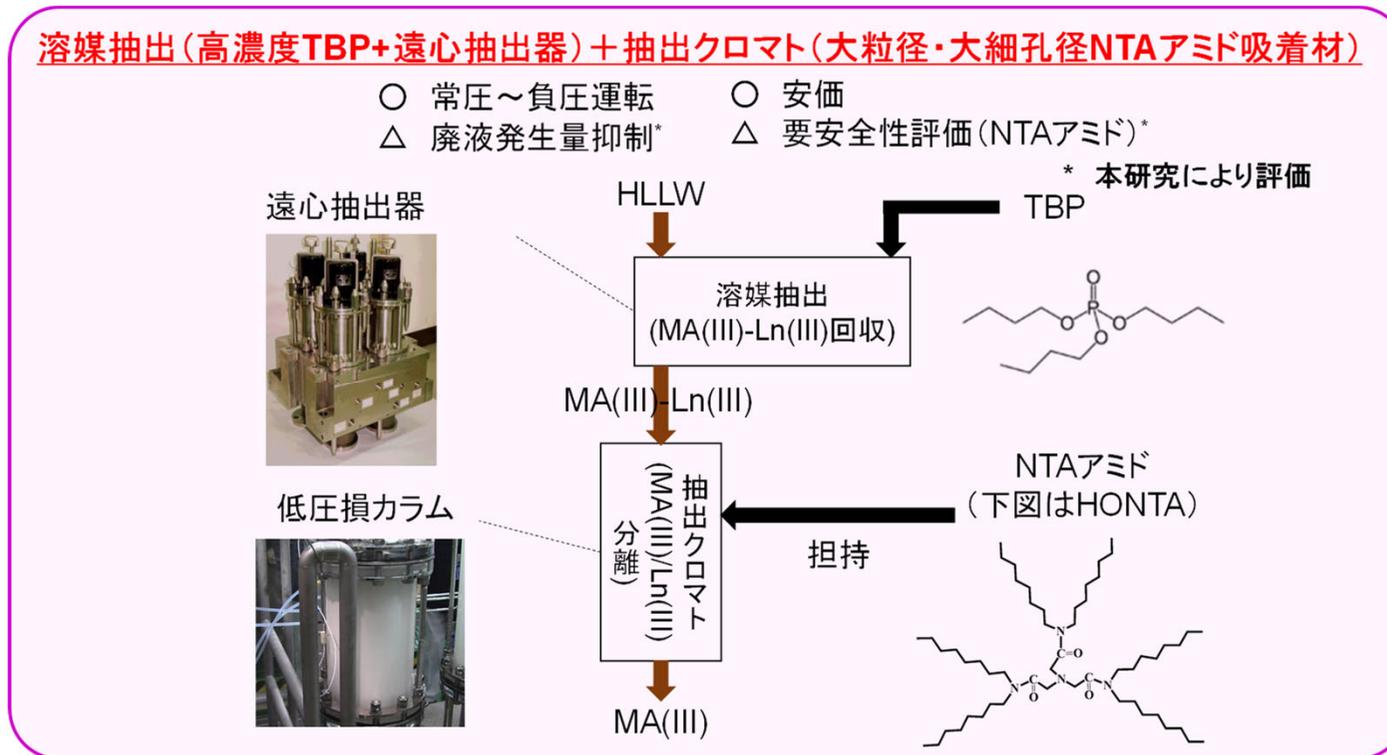


実用的なプロセスを提示するには至らず

# 研究目標

## ■ 溶媒抽出+抽出クロマトグラフィによるハイブリッド型MA(III)回収プロセス

- 両技術の特徴を最大限に活用しつつ、欠点を補い合うMA(III)回収プロセスを構築
  - 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(III)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(III)分離



既報の溶媒抽出または抽出クロマトグラフィのみから成るプロセスと比較して、  
安全性、経済性を有する実用的なプロセスを提示

# 研究計画

	H30	R1	R2	R3
抽出・逆抽出性能評価 (JAEA、芝浦工大)	基礎試験	単元系バッチ試験	多元系バッチ試験	フローシート評価
抽出・逆抽出速度評価 (筑波大、芝浦工大)	基礎試験	単元系速度評価	多元系速度評価	フローシート評価
遠心抽出器開発 (JAEA)	相分離試験	装置改良・単段試験	多段試験・装置改良	多段試験
フローシート構築、実証 (JAEA)	溶媒抽出(高濃度TBP + 遠心抽出器)		フローシート検討	フローシート改良
吸着材担体構造最適化 (JAEA)	基礎試験	造粒試験評価	造粒条件改良評価	
抽出剤構造最適化 (芝浦工業大学、ケミクレア)	基礎試験	抽出剤合成評価	抽出剤改良評価	合成合理化検討
吸着材安全性評価 (JAEA)		合成吸着材安全性評価	改良吸着材安全性評価	
吸着・溶離性能評価 (JAEA、芝浦工大)	基礎試験	単元系バッチ試験	多元系バッチ試験	フローシート評価
錯体構造解析 (JAEA、東京都市大)	基礎試験	単元系構造解析	多元系構造解析	フローシート評価
吸着・溶離速度評価 (筑波大、芝浦工大)	基礎試験	単元系速度評価	多元系速度評価	フローシート評価
フローシート構築、実証 (JAEA)	抽出クロマト(大粒径・大細孔径NTAアミド吸着材)		フローシート検討	フローシート改良

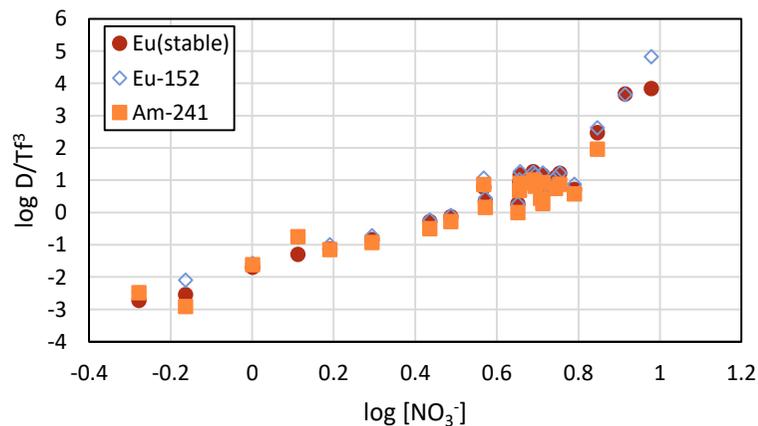
# 成果概要 -TBP/遠心抽出器システムによるMA(III)+Ln(III)回収-

## ■ 抽出・逆抽出性能評価 (JAEA、芝浦工大)

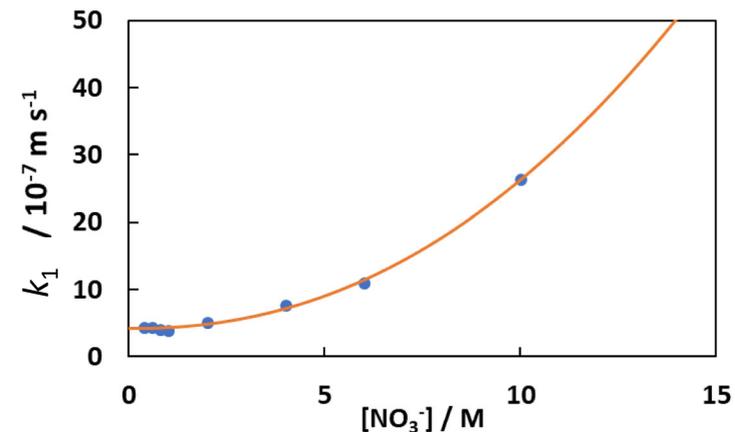
- 模擬HLLWやMA(III)をトレーサー量含んだ溶液を対象として、TBP濃度、硝酸(根)濃度等をパラメータとした試験により、各元素の挙動を整理。シミュレーションコードへ反映。

## ■ 抽出・逆抽出速度評価 (筑波大学、芝浦工大)

- 単一溶媒液滴を用いた蛍光分光による物質移動速度の評価等により、抽出・逆抽出速度を評価。シミュレーションコードへ反映。



Am(III), Eu(III)の分配比(D)と硝酸根濃度及びフリーTBP濃度(Tf)との関係



100 vol%TBPによるEu(III)抽出時の物質移動速度定数の硝酸イオン濃度依存性

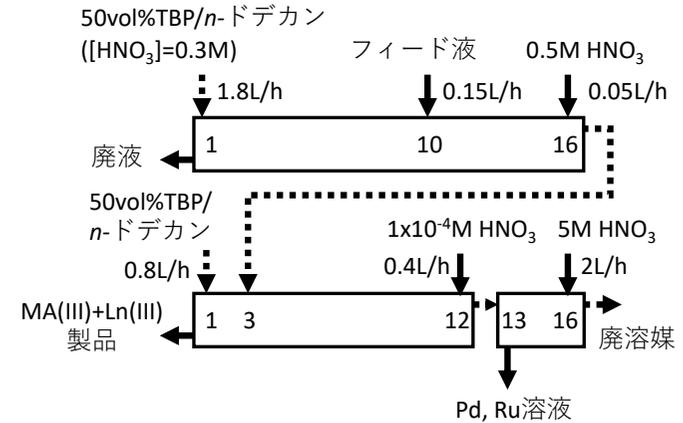
# 成果概要 -TBP/遠心抽出器システムによるMA(III)+Ln(III)回収-

## ■ 遠心抽出器開発(JAEA)

- 上記結果をもとに設定した条件において運転が可能となる装置構造を、流動性確認試験により評価・決定。

## ■ フローシート構築、実証(JAEA)

- 以上の結果をもとに構築したプロセスシミュレーションコードによりフローシート条件を決定。遠心抽出器を用いたホット試験等により検証。



フローシート条件

## ホット試験結果

成分	製品への移行率
Am	0.96 (> 0.99)*
Cm	0.98 (> 0.99)*
Cs-137	< 0.01 (< 0.01)*
Eu-154	0.84 (> 0.99)*
Zr	0.08 (0.03)*
Mo	0.07 (< 0.01)*
Ru	0.05 (0.83)*
Pd	0.03 (0.03)*

\* ( )内はシミュレーションコードによる計算値



本研究で開発・製作した遠心抽出器(16段型)

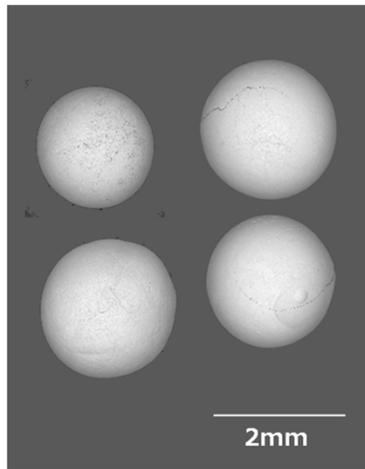
# 成果概要 -重力駆動型抽出クロマトグラフィによるMA(III) / Ln(III)分離-

## ■ 吸着材担体構造最適化(JAEA)

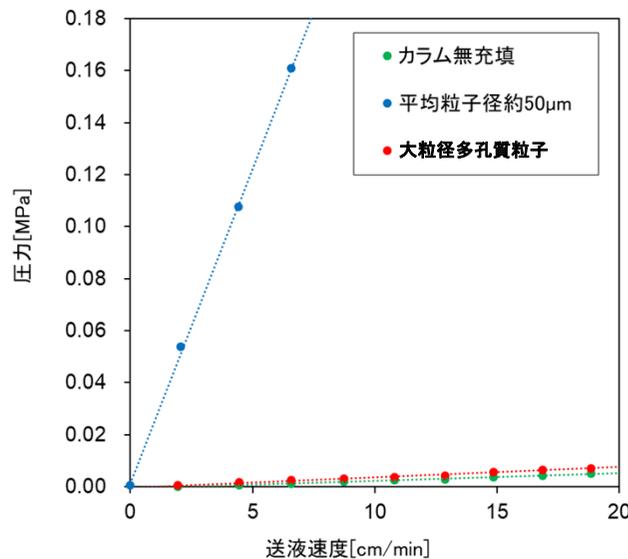
- 液柱振動切断と凍結乾燥の組み合わせにより、カラムへの通液を重力流で行うことを可能とする均一径、大細孔径を有するシリカ粒子を造粒。

## ■ 抽出剤構造最適化(芝浦工大、ケミクレア)

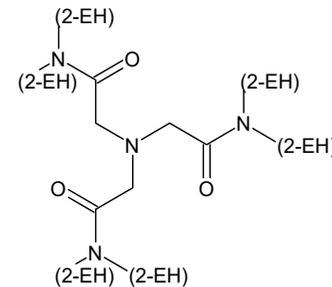
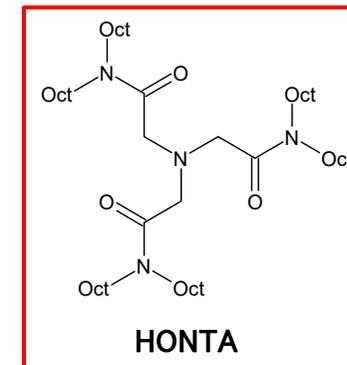
- 担体上にて抽出能力を発揮できるように、NTAアミド抽出剤の側鎖構造をパラメータとして抽出剤を合成・評価。HONTAを選定。



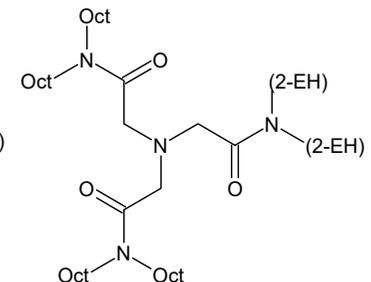
大粒径・大細孔径シリカ粒子  
(平均細孔径1μm)



圧力損失と送液速度の関係(平均粒子径約50 μmの粒子との比較)



H2EHNTA



TOD2EHNTA

合成法を検討・評価したNTAアミド

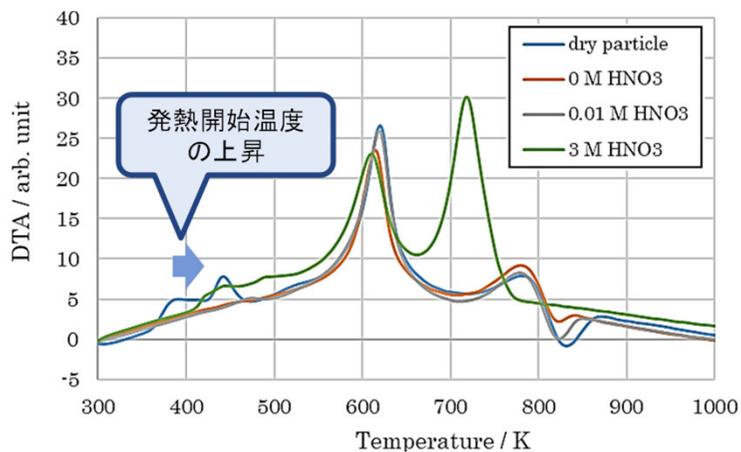
# 成果概要 -重力駆動型抽出クロマトグラフィによるMA(III) / Ln(III)分離-

## ■ 吸着材安全性評価(JAEA)

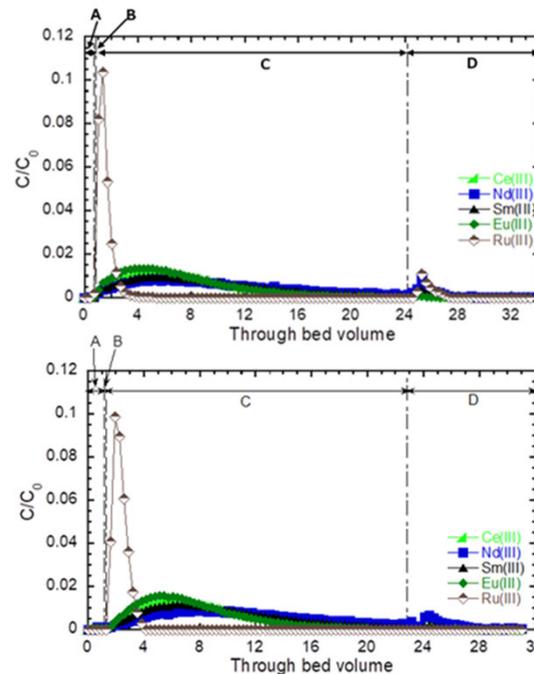
- 吸着材の劣化によっても熱的安定性に問題は生じないことを確認。吸着材の交換頻度を決定。

## ■ 吸着・溶離性能評価(JAEA、芝浦工大)

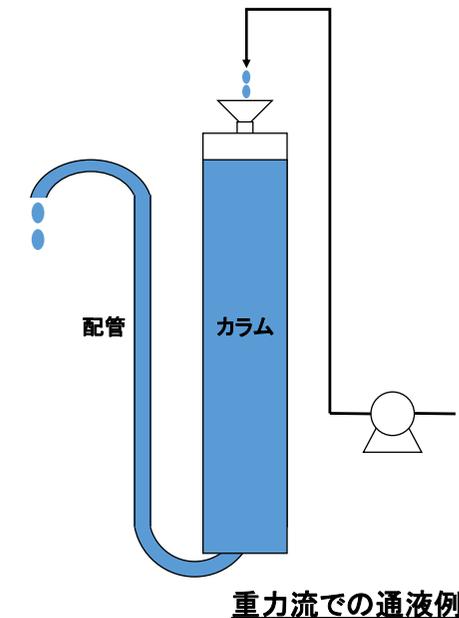
- MA(III)等を含んだ溶液を対象として、吸着・溶離試験により各元素の挙動を整理。重力流でのカラム通液によるクロマト分離が可能であることを確認。



γ線照射(2.09 MGy)したHONTA含浸吸着材の示差熱分析結果



A: 死容積、B: 供給液、C: 洗浄液(0.02M 硝酸)、D: 溶離液(1M 硝酸)  
HONTA含浸吸着材充填カラムによる吸着・溶離曲線  
(上:ポンプ流、下:重力流、流量0.25 mL/min)



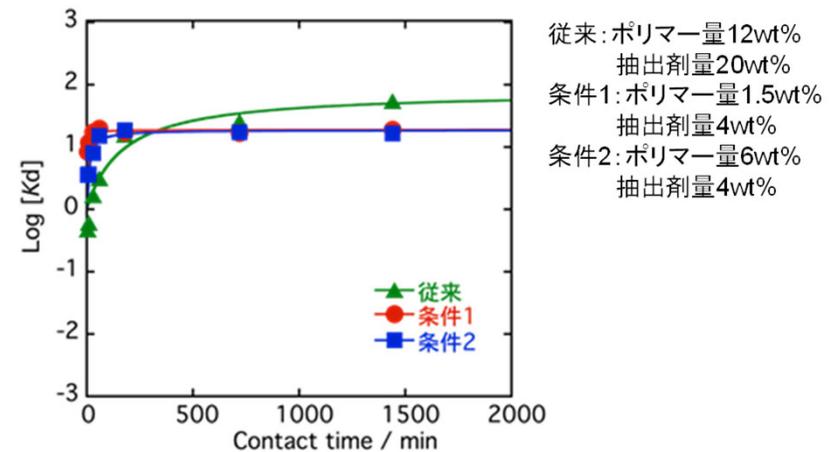
# 成果概要 -重力駆動型抽出クロマトグラフィによるMA(III) / Ln(III)分離-

## ■ 錯体構造解析 (JAEA、東京都市大)

- EXAFSやIBILを利用した錯体構造解析により吸着・溶離機構を推定。3価金属の分離にはクロマト展開が有効であること等を確認し、フローシート設計に反映。

## ■ 吸着・溶離速度評価 (筑波大学、芝浦工大)

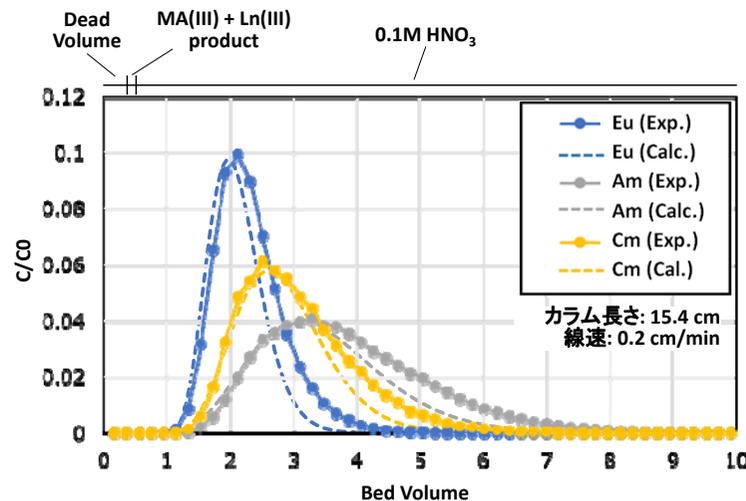
- 接触時間をパラメータとしたバッチ試験や単一吸着材粒子を用いた蛍光分光により物質移動速度を評価(右図)。



HONTA含浸吸着材に対するNd(III)の分配係数の経時変化

## ■ フローシート構築、実証 (JAEA)

- 上記結果をもとに構築したプロセスシミュレーションコードによりフローシート条件を決定。カラム試験により検証(下図)。



HONTA含浸吸着材充填カラム (固定層) を用いた吸着溶離試験より得られたクロマトグラム

# ハイブリッド型プロセスの設計・評価

## ■ 設計条件

- 過去に報告されている各プロセスのHLLW処理量(700 L/d)やMA(III)回収率(99%)及びDF(100)\*と同等の性能

\* 林直人、紙谷正仁、高田岳、竹内正行、佐藤聡、西村正史、「MOX燃料再処理施設へのMA回収技術導入に係る影響評価」、日本原子力学会2018年秋の大会2J16(2018)

## ■ 溶媒抽出工程(MA(III)+Ln(III)回収)

- 後段のHONTA含浸吸着材を用いた抽出クロマト工程において強い吸着性を示すZr(IV)及びPd(II)の除染係数を向上させるとともに回収製品(MA(III)+Ln(III)溶液)の酸濃度を0.1~0.2 M程度に調整し、MA(III)/Ln(III)の分離効率の改善を図るため、以下の対策を実施
  - ① 抽出溶媒(50 vol% TBP/n-ドデカン)の酸濃度の低下(0.3 M→0.25 M)及びフィード液に対する同溶媒の供給流量比の低下(12→8.7)
  - ② Pd(II)等の白金族元素及び硝酸を対象とした再抽出段数の増加(2段→10段)

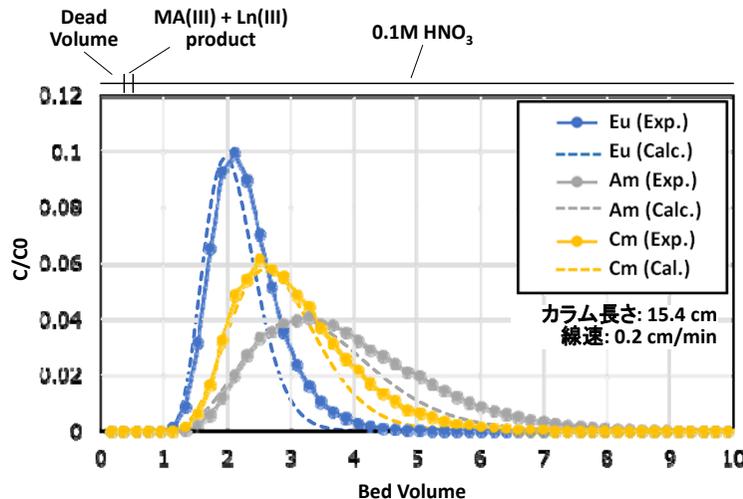
HLLW組成(主要元素)(設計値)

成分	濃度
H <sup>+</sup>	3 M
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.4 M
Am	8.5 g/L
Cm	2.1 g/L
Cs	17.5 g/L
Sr	2.0 g/L
Zr	12.6 g/L
Mo	15.2 g/L
Ru	10.7 g/L
Pd	11.9 g/L
Tc	3.5 g/L
Ln	44.1 g/L

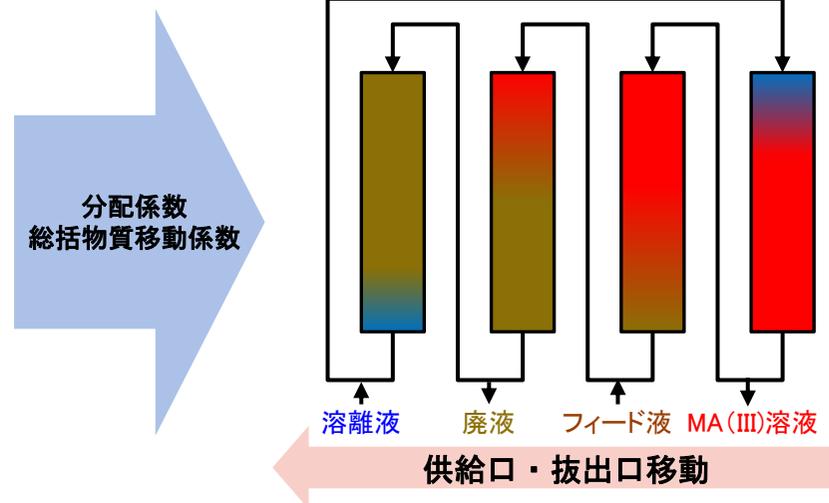
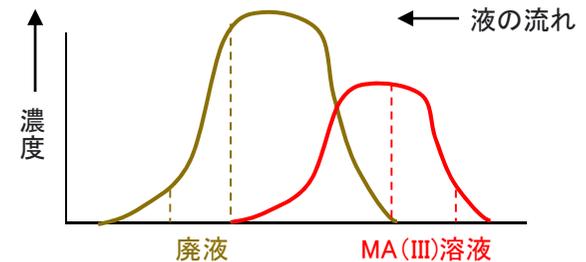
# ハイブリッド型プロセスの設計・評価

## ■ 抽出クロマト工程 (MA(III) / Ln(III) 分離)

- 供給口及び抜出口を溶離液の流れと同一方向に移動させることにより充填材が移動した場合と同様の効果を与える**擬似移動層方式 (SMB: Simulated Moving Bed)**を用いた分離を検討
- 固定層方式に対して以下のような特徴を有し、医薬や糖液の分離分野において工業規模で実用化
  - ① 各成分と吸着材との親和性の差 (分配係数の差) が小さい場合も分離が可能
  - ② カラム容積当たりの処理量が多く、溶離液の使用量が少ない
  - ③ 得られる製品濃度が高い



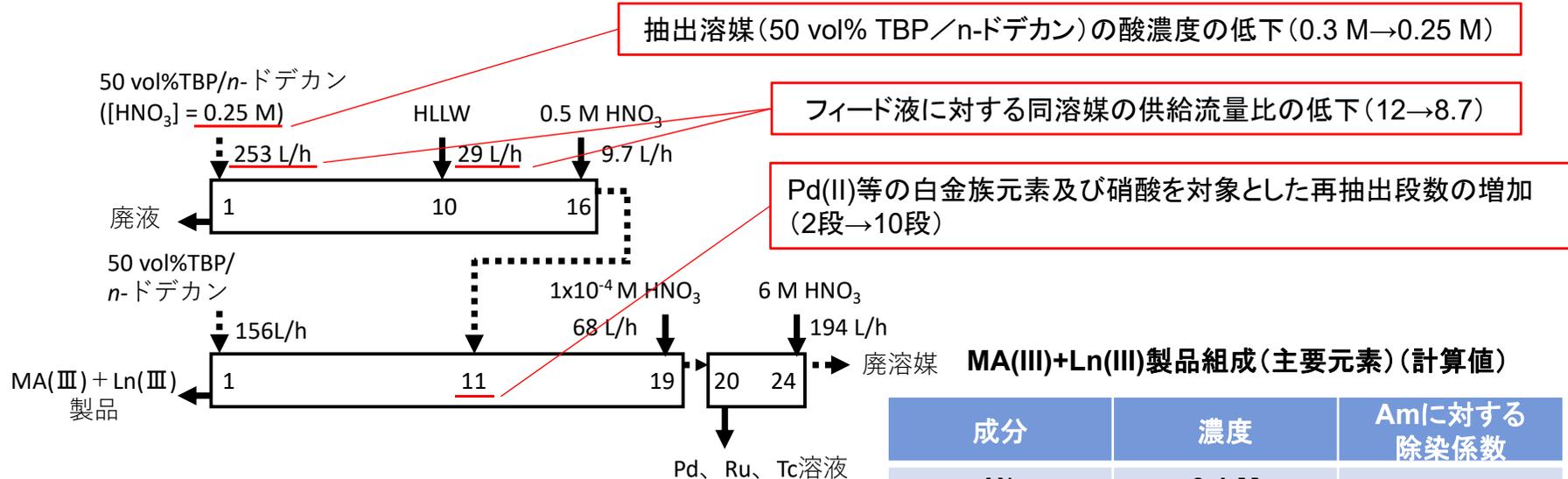
HONTA含浸吸着材充填カラム (固定層) を用いた吸着溶離試験より得られたクロマトグラム



擬似移動層式クロマト分離システム (概念図)

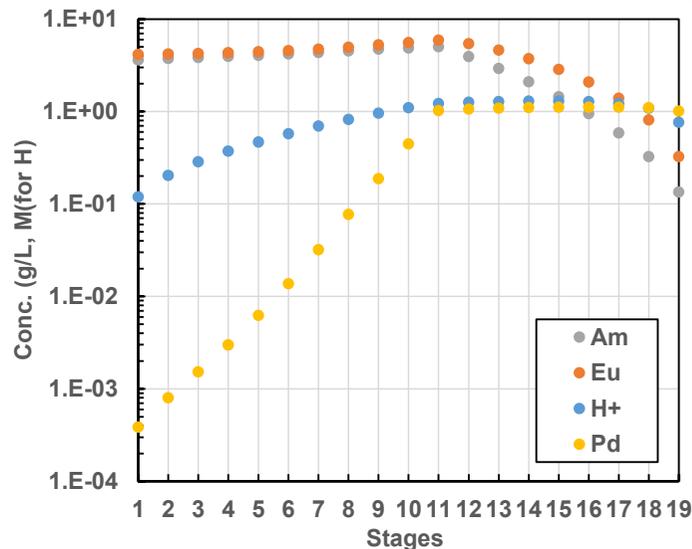
# ハイブリッド型プロセスの設計・評価

## ■ MA(III)+Ln(III)回収フローシート



MA(III)+Ln(III)製品組成(主要元素)(計算値)

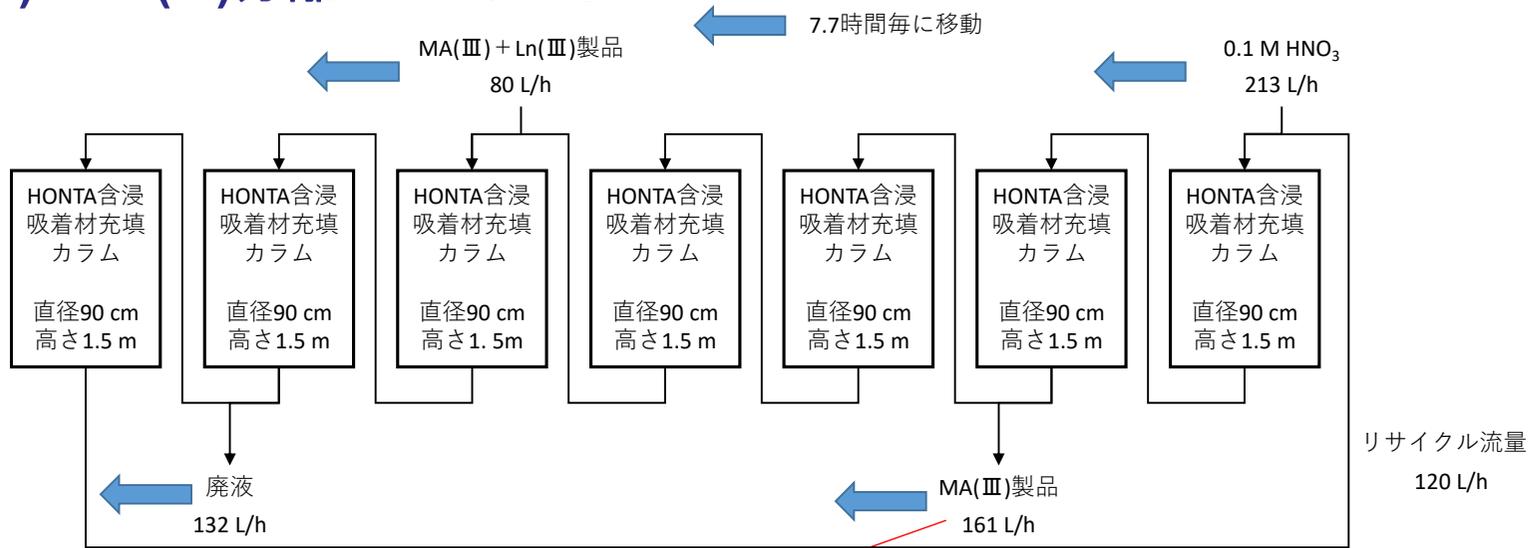
成分	濃度	Amに対する除染係数
H <sup>+</sup>	0.1 M	—
Am	3.6 g/L	—
Cm	0.9 g/L	1
Cs	< 1 × 10 <sup>-3</sup> g/L	> 10 <sup>3</sup>
Sr	< 1 × 10 <sup>-3</sup> g/L	> 10 <sup>3</sup>
Zr	2.8 × 10 <sup>-2</sup> g/L	> 10 <sup>2</sup>
Mo	2.4 × 10 <sup>-1</sup> g/L	27
Ru	3.0 g/L	1.5
Pd	< 1 × 10 <sup>-3</sup> g/L	> 10 <sup>3</sup>
Tc	< 1 × 10 <sup>-3</sup> g/L	> 10 <sup>3</sup>
Ln	18.7 g/L	1



逆抽出段における主要元素の水相中濃度プロファイル(計算値)

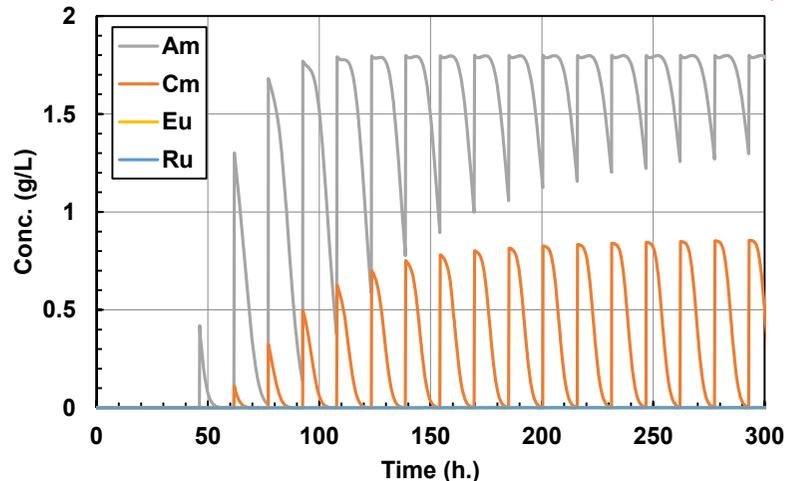
# ハイブリッド型プロセスの設計・評価

## ■ MA(III)／Ln(III)分離フローシート



MA(III)製品組成(主要元素)(計算値)

成分	濃度	Amに対する除染係数
H <sup>+</sup>	0.1 M	—
Am	1.7 g/L	—
Cm	$4.2 \times 10^{-1}$ g/L	1
Mo	$1.2 \times 10^{-2}$ g/L	$> 10^2$
Ru	$1.5 \times 10^{-2}$ g/L	$> 10^2$
Pd	$< 1 \times 10^{-3}$ g/L	$> 10^3$
Tc	$< 1 \times 10^{-3}$ g/L	$> 10^3$
Ln	$< 1 \times 10^{-3}$ g/L	$> 10^3$

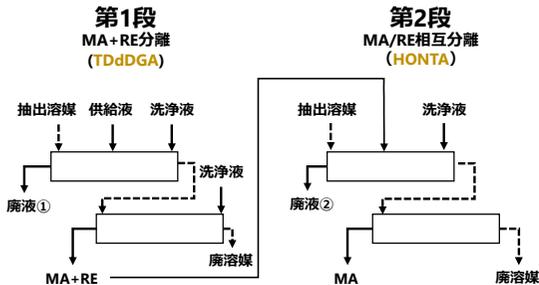


MA(III)製品中における主要元素の濃度変化(計算値)

# ハイブリッド型プロセスの設計・評価

## ■ 既報プロセスとの比較評価

溶媒抽出\*  
(TDdDGA + HONTA)

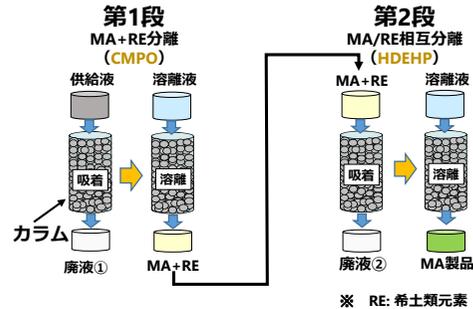


移行率	供給液	廃液	MA製品
MA	-	0.01	0.99
FP	-	0.99	0.01
流量比	1	約60	約30

コスト(相対値)

建屋等投資費	約2.4
運転・保守費	約1.3

抽出クロマト(固定層)\*  
(CMPO + HDEHP)



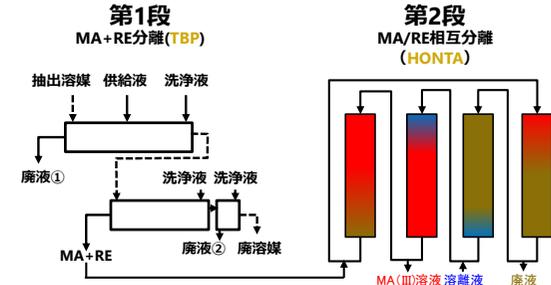
※ RE: 希土類元素

移行率	供給液	廃液	MA製品
MA	-	0.01	0.99
FP	-	0.99	0.01
流量比	1	約65	約25

コスト(相対値)

建屋等投資費	約2.3
運転・保守費	約1.4

溶媒抽出 + 抽出クロマト(擬似移動層)  
(TBP + HONTA)



移行率	供給液	廃液	MA製品
MA	-	0.01	0.99
FP	-	0.99	0.01
流量比	1	約12	約5

コスト(相対値)

建屋等投資費	1
運転・保守費	1

\* 林直人、紙谷正仁、高田岳、竹内正行、佐藤聡、西村正史、「MOX燃料再処理施設へのMA回収技術導入に係る影響評価」、日本原子力学会2018年秋の大会2J16(2018)

# まとめ

- プロセス性能、廃棄物発生量、安全性、経済性を有するとともに、工学的成立性を兼ね備えた実用的なMA(III)分離工程の提示を目標に、平成30—令和3年度の4年間で溶媒抽出+抽出クロマトグラフィによるハイブリッド型プロセス開発を実施
  - 商用規模において取り扱いが確立されているTBP／遠心抽出器の利用
  - 大粒径・大細孔径NTAアミド吸着材及び擬似移動層(SMB)方式の採用による圧損抑制とMA(III)分離性能との両立
- 既報のMA(III)回収法に対して、ハイブリット型プロセスでは製品・廃液発生量を1/5～1/6程度まで、施設コストを1/2程度まで削減可能であることを確認
  - 劣化物対策や再生方法も含めて商用規模において取り扱いが確立されている安価なTBPの使用(前段のPUREX工程で使用されるTBPやその再生設備等の共用(再利用))により経済性に優れた施設設計が可能
  - 新たに開発した大粒径多孔質シリカ担体の採用により、既存のエアリフトを利用した常圧(重力)下での送液及びクロマト分離操作が可能となり、高圧操作時の安全対策等を考慮した設備設計が不要