

平成27年1月16日

第10回再処理・リサイクル部会セミナー

東京工業大学 蔵前工業会館

ADSによる分離変換技術の概要と高レベル廃液 からの分離技術の詳細と現状について



平成27年1月16日

独立行政法人 日本原子力研究開発機構

原子力基礎工学研究センター

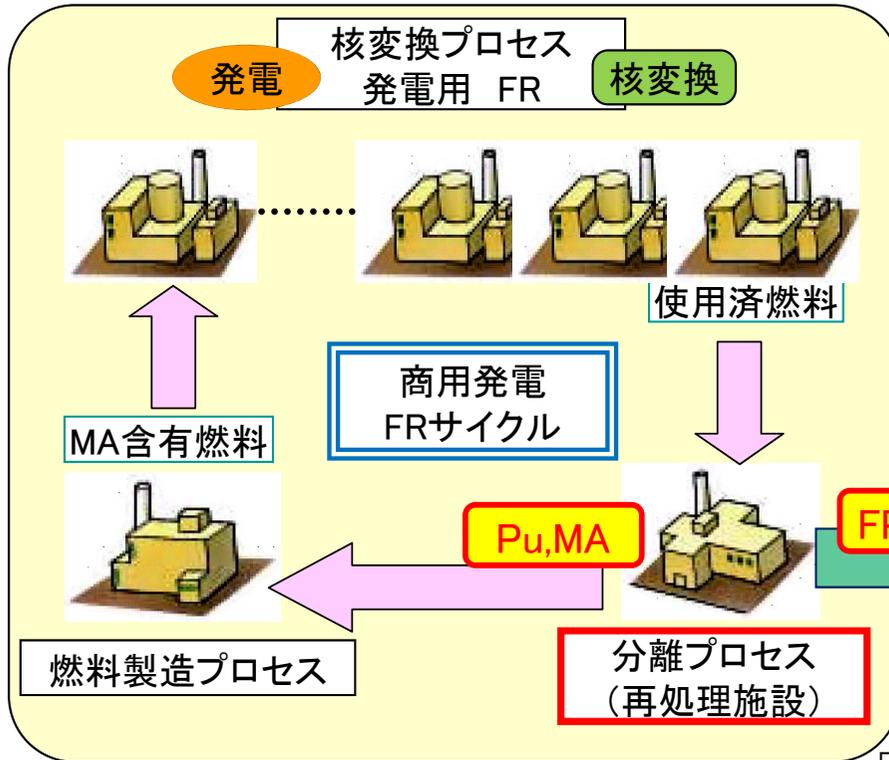
分離変換サイクル開発グループ

松村達郎

- (1) ADSによる分離変換技術の概要
- (2) MA分離技術に関する研究開発の現状
- (3) 今後の計画
- (4) まとめ

発電用高速炉利用型と階層型（核変換専用サイクル型）

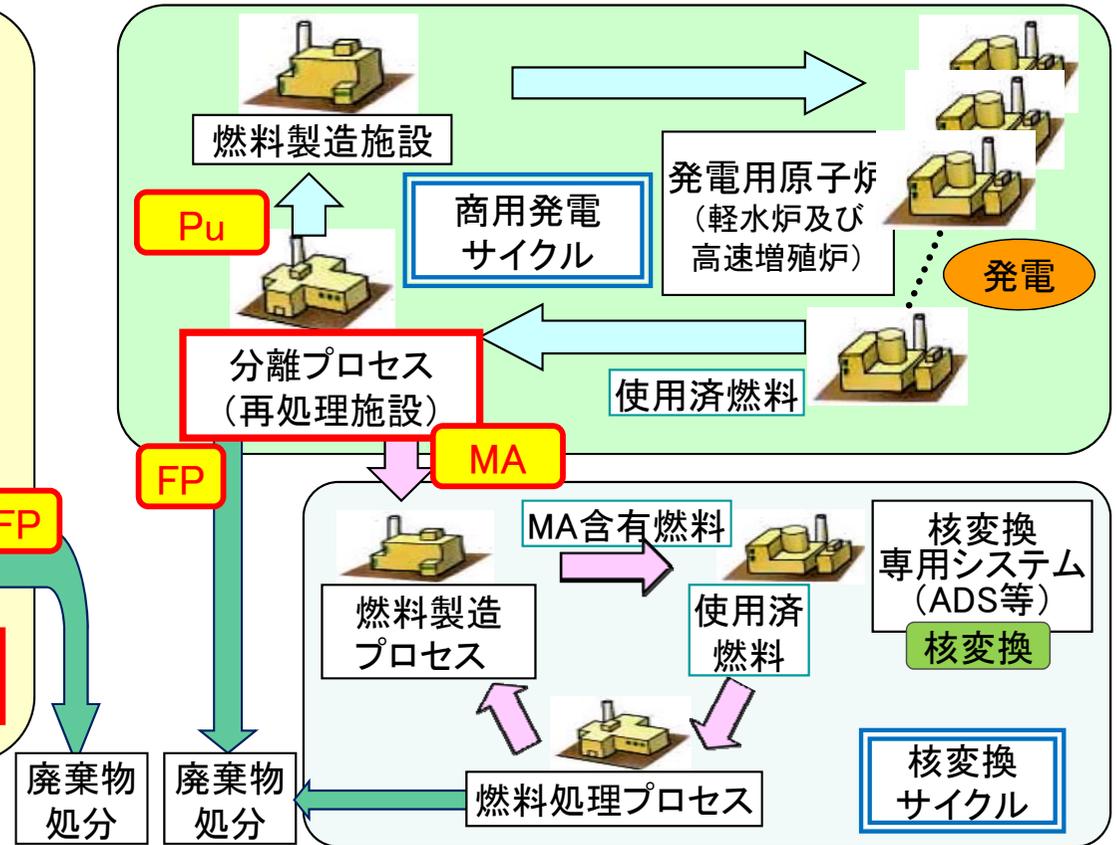
高速炉サイクル利用型



- ・発電炉を用いた分離変換技術
- ・ひとつの閉サイクル内でPuと共にMAをリサイクル
- ・発電炉(高速炉)内でMAを核変換

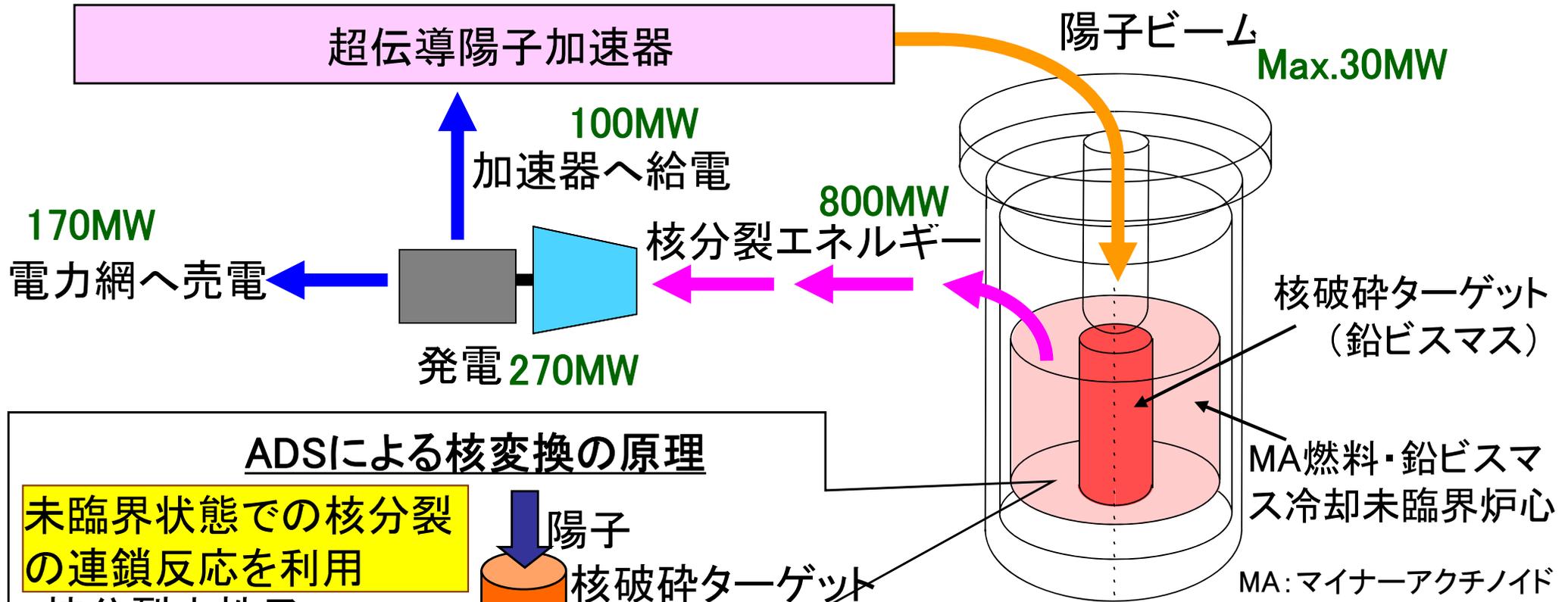
分離プロセスでは共通技術の適用が可能

階層型



- ・発電用サイクルに核変換サイクルを付設
- ・核変換専用システム(加速器駆動システム: ADS)
- ・コンパクトな核変換サイクルにMAを閉じ込める

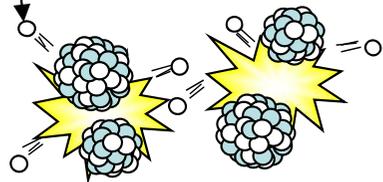
MA : マイナーアクチノイド = Np, Am, Cm (Minor Actinides)
 FP : 核分裂生成物 (Fission Products)
 ADS : 加速器駆動システム (Accelerator Driven System)



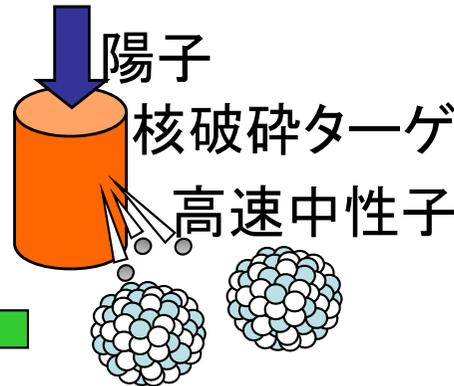
ADSによる核変換の原理

未臨界状態での核分裂の連鎖反応を利用

核分裂中性子



短寿命の核種



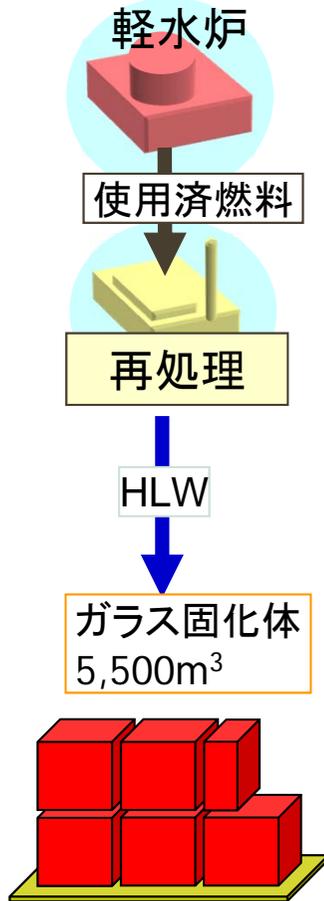
長寿命の核種

ADSの特徴:

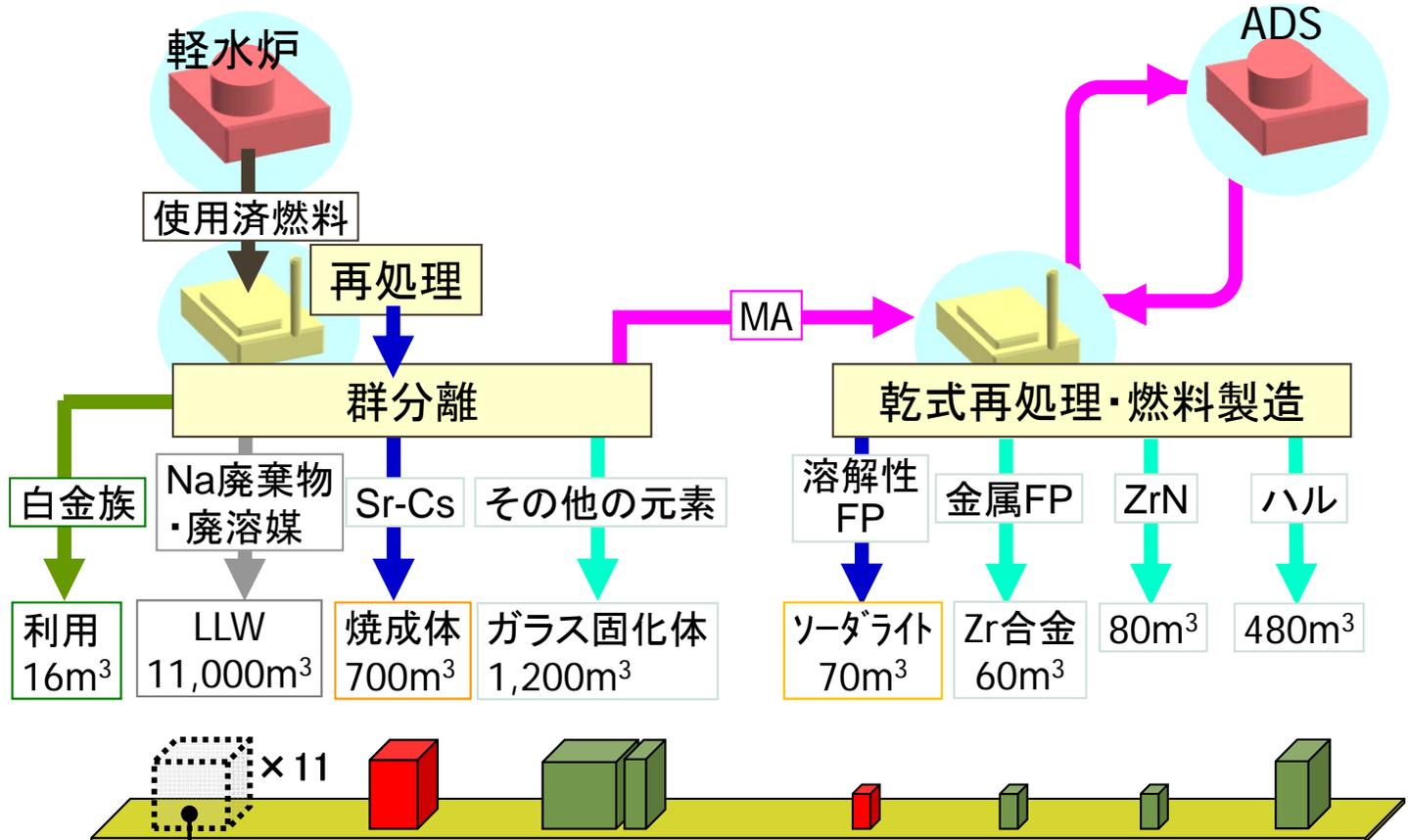
- ・加速器を止めれば連鎖反応は停止
→ 核反応の暴走の心配が無い。
- ・MA濃度の高い燃料が使用可能
→ 1基で軽水炉10基分のMAを核変換。
- ・Pb-Biは化学的に不活性。

MA: マイナーアクチノイド

分離変換無し



分離変換導入



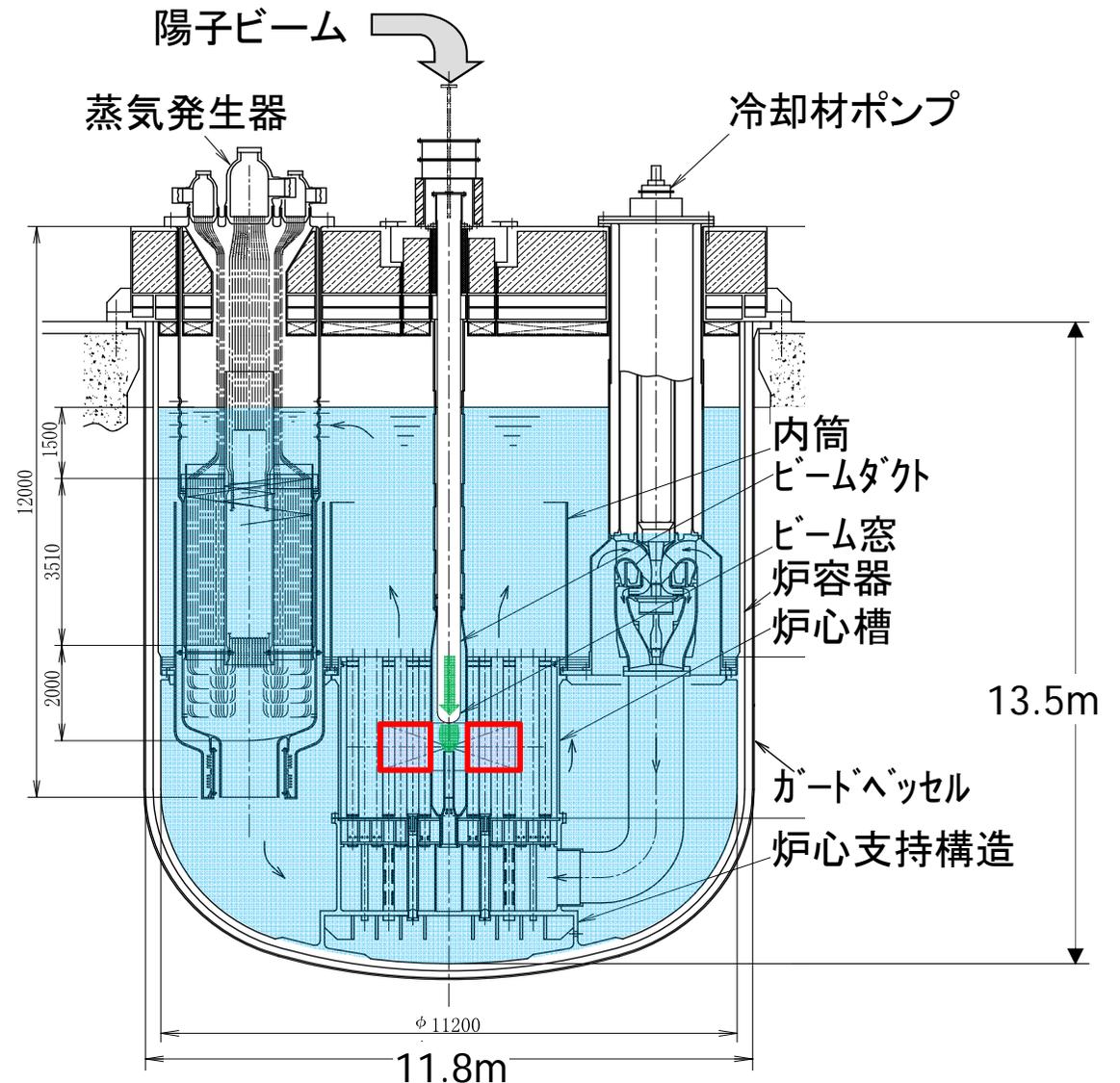
コンクリートピット処分可能。日本原燃では合計60万m³のピット処分を計画*しており、その2%に相当。

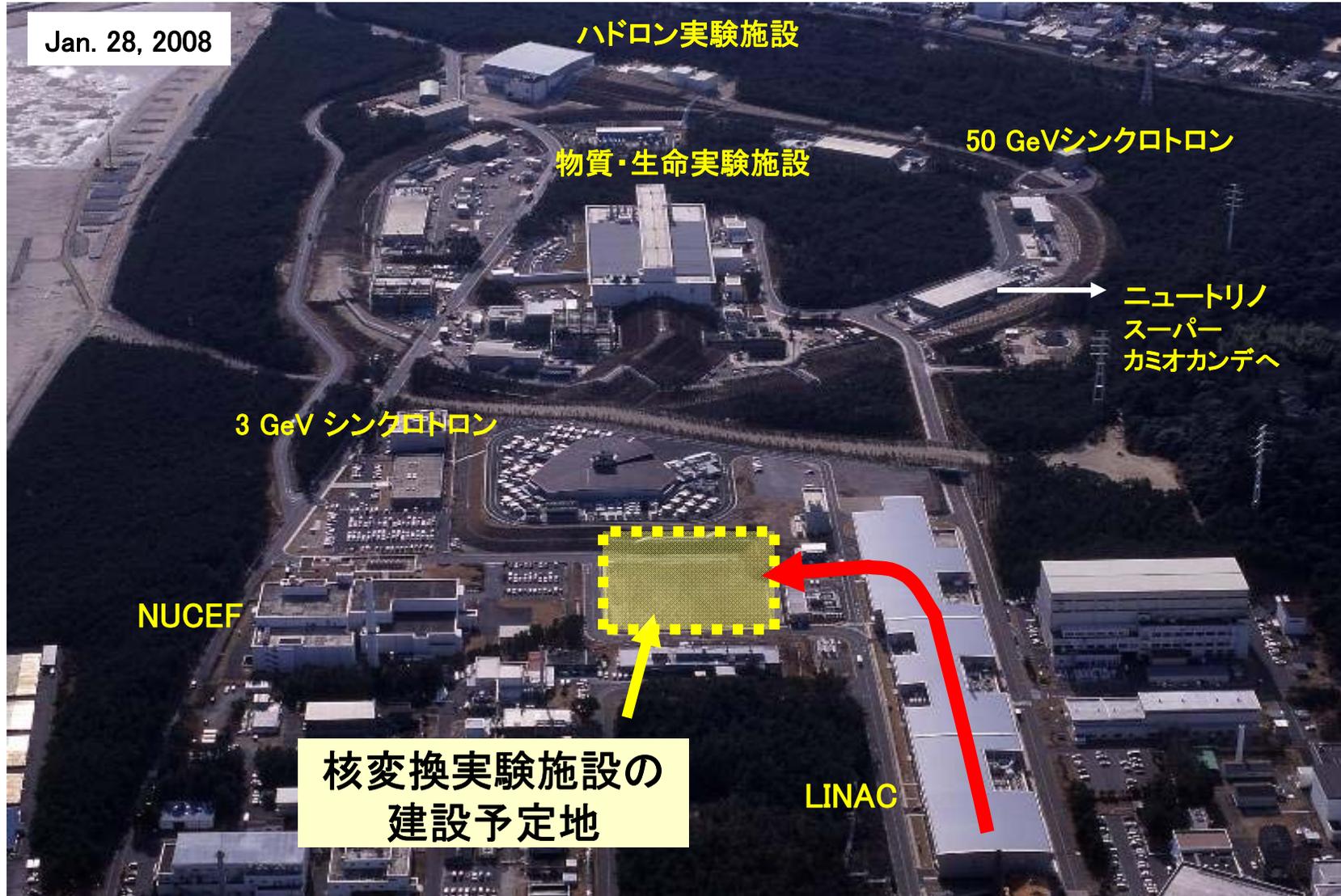
- = 発熱性の廃棄体
- = 非発熱性の廃棄体
- = LLW

上図に示した廃棄体体積は、燃焼度45GWd/HMt、4年冷却の軽水炉使用済燃料32,000HMtで規格化

*原子力委員会 新大綱策定会議（第5回）
資料第3-1号 p.42

- ・ 陽子ビーム : 1.5GeV
- ・ 核破砕ターゲット : Pb-Bi
- ・ 冷却材 : Pb-Bi
 入り口 : 300°C、出口 : 407°C
- ・ 最大 $k_{\text{eff}} = 0.97$
- ・ 熱出力 : 800MWt
- ・ MA初期装荷量 : 2.5t
- ・ 燃料組成 :
 (MA + Pu)N + ZrN
- ・ 核変換効率 :
 10%MA / 年
- ・ 燃料交換法 : 600EFPD, 1 バッチ
- ・ 主循環ポンプ : 2基
- ・ 蒸気発生器 : 4基
- ・ 崩壊熱除去計 : 3系統





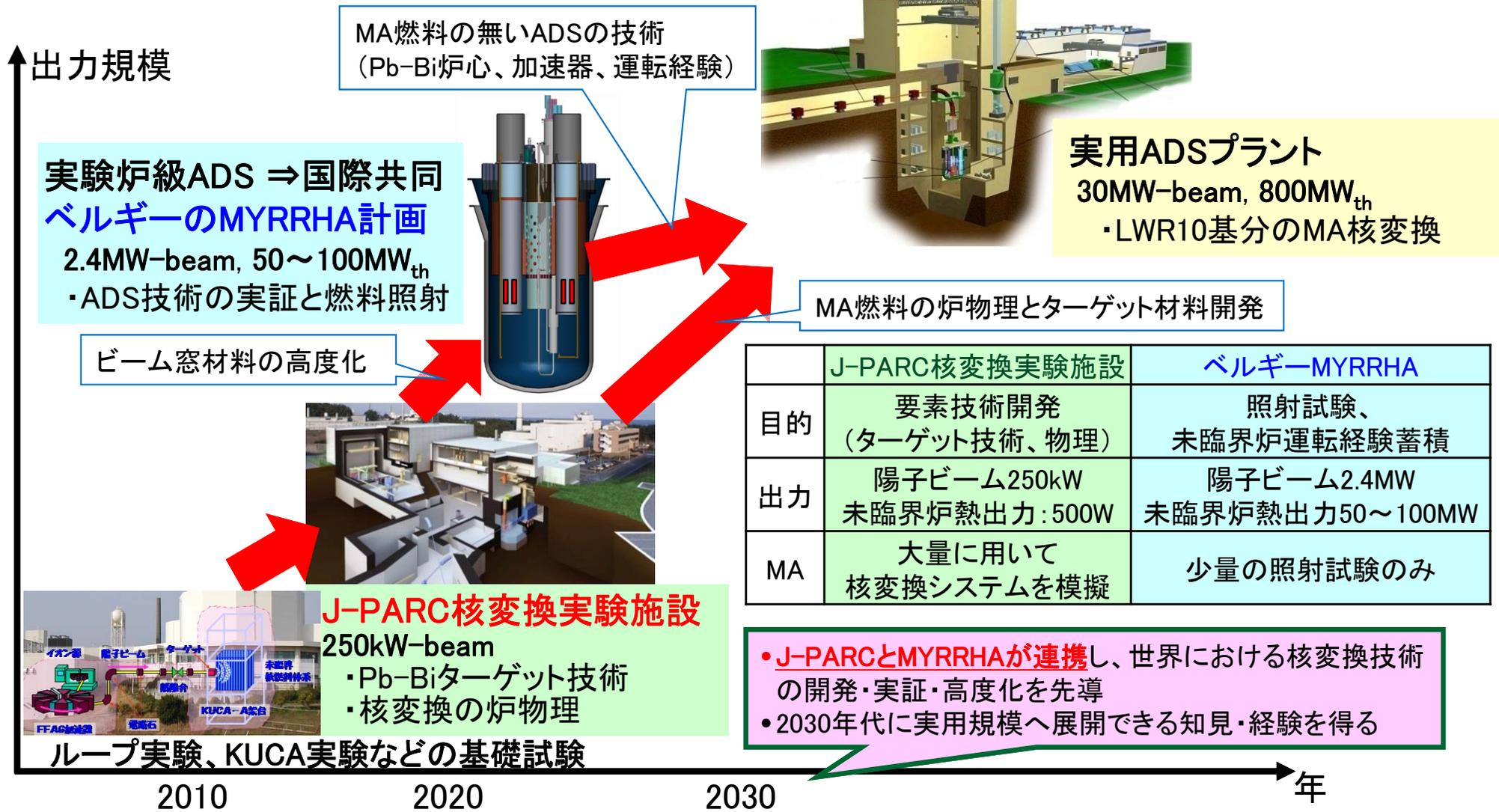
核変換物理実験施設:TEF-P

目的：低出力で未臨界炉心の物理的特性の探索とADSの運転制御経験を蓄積
 施設区分：原子炉（臨界実験施設）
 陽子ビーム：400MeV-10W
 熱出力：500W以下

ADSターゲット試験施設:TEF-T

目的：大強度陽子ビームでの核破碎ターゲットの技術開発及び材料の研究開発
 施設区分：放射線発生装置
 陽子ビーム：400MeV-250kW
 ターゲット：鉛・ビスマス合金



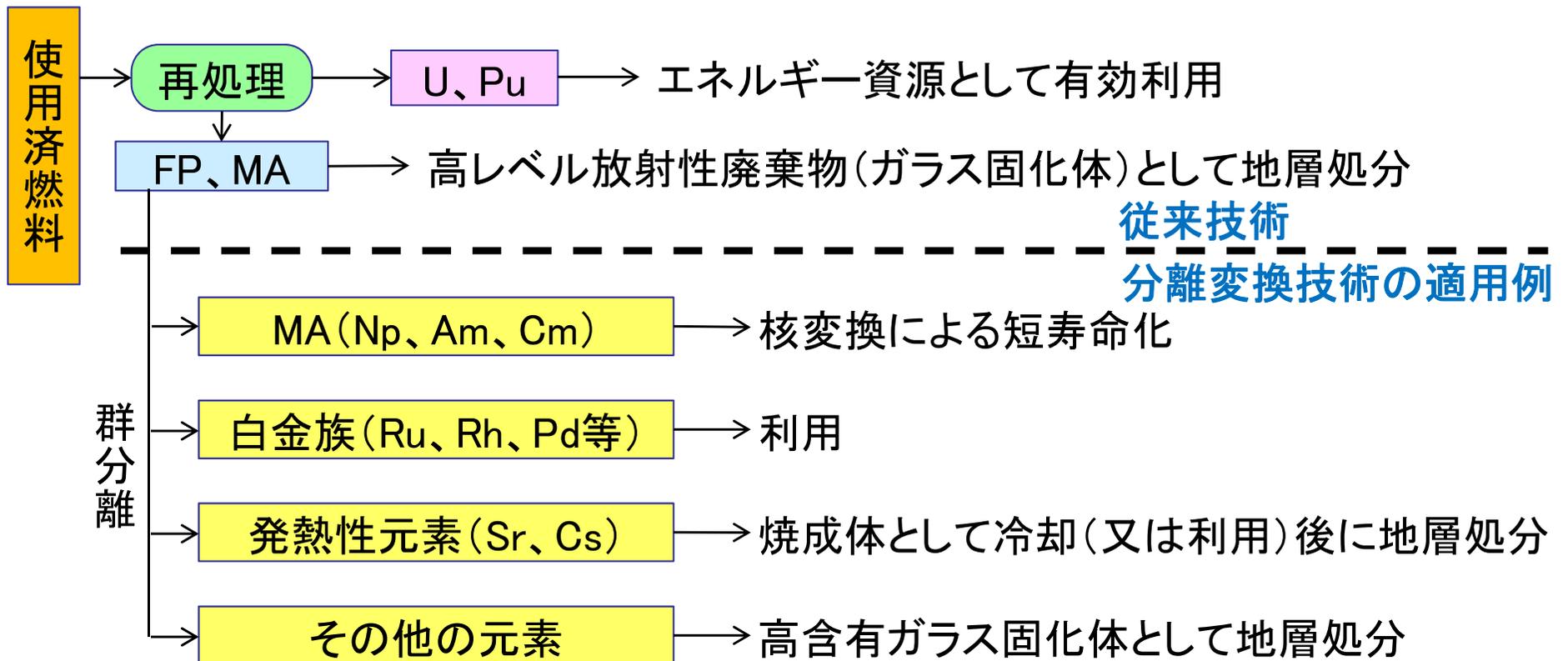


ループ実験、KUCA実験などの基礎試験

群分離技術

発電炉サイクルの高レベル放射性廃棄物に含まれる放射性核種を、その**半減期や利用目的に応じて分離**する技術。特に長寿命で α 崩壊するマイナーアクチノイド(MA)は重要性が高い (**MA分離技術**)。

MA: Np, Am, Cm



MA分離プロセスの構成

- 高レベル廃液からの核変換に供給するMA製品を回収
- Am, Cm(MA)と希土類元素(Ln)は挙動が類似
提案されているほとんどの分離プロセスで2段階分離
Ln : Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd
- 分離目的に合った新抽出剤を開発しプロセスを構築
- An(III)/REモル比 : PWRで0.025、FR-MAで0.136

➤ Npは再処理においてPuと共に回収 ⇒ Am, Cmを中心

MA・Ln回収プロセス

- MAを99.9%以上回収
- 回収MAには挙動が類似するLnが混在

MA/Ln分離プロセス

- 存在量が多く中性子吸収断面積が大きいLnとAm, Cmを分離
- 製品MAの純度90%

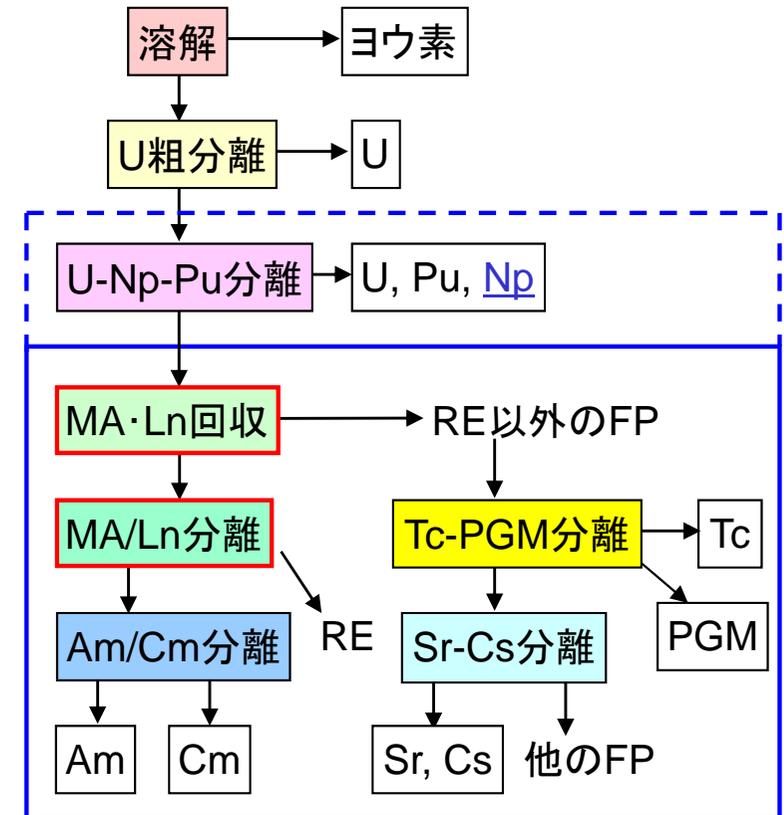
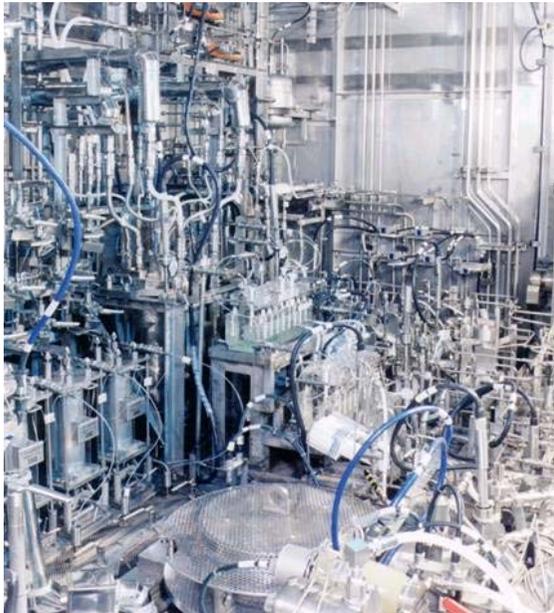


図 分離プロセスの一例

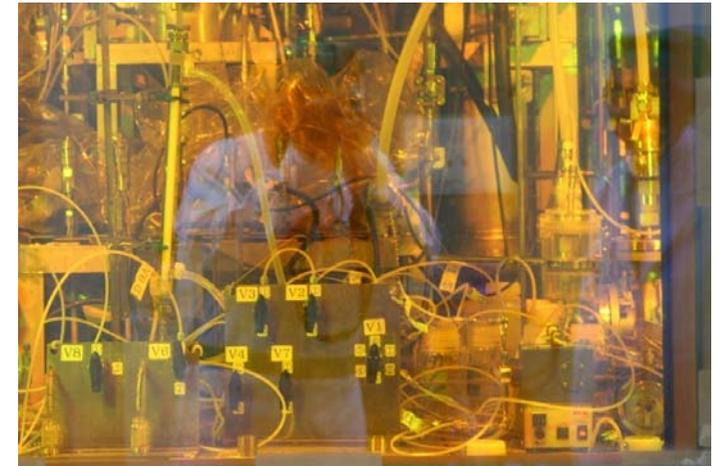
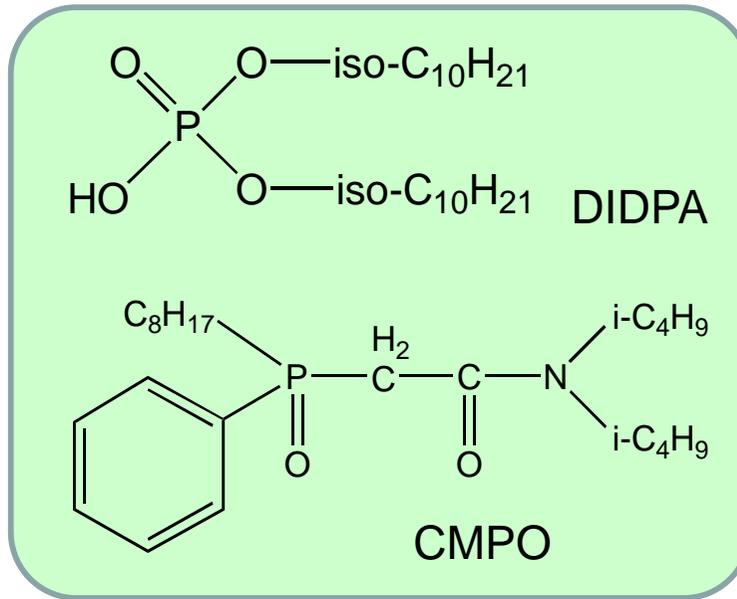
要素技術の組み合わせで様々な分離プロセスが構築される

MA分離 (An(III)分離)

原子力機構ではこれまでに抽出剤DIDPA及びCMPOを用いたMA分離プロセスについてそれぞれ**実廃液試験を実施**し、MA分離性能を確認している。



DIDPA抽出プロセスの実廃液試験を実施した試験装置
(NUCEF、実プラントの1/1000規模)



高速炉実廃液試験用にセル内に設置したクロマト試験装置
(CPFのCA-3セル内)

しかし、課題、欠点もあり、より高性能な分離プロセスを追及して新たな研究開発を展開。
 DIDPA抽出法: 高レベル廃液の硝酸濃度低減が必要で沈殿が生成。リン廃棄物が発生。
 CMPO抽出法: 取扱液量が多い。リン廃棄物が発生。

新たな抽出剤の開発とプロセス化

	高レベル廃液からのMAとREの一括回収(MA・RE一括回収)
概念 開発 段階	<ul style="list-style-type: none"> ✓新抽出剤(TDdDGA)開発、基礎データ評価
	<ul style="list-style-type: none"> ✓抽出フローシートの定量評価 ✓主工程模擬廃液試験(コールド連続試験、トレーサ試験)
	<ul style="list-style-type: none"> ○プロセス最適化検討 ・小規模ホット連続試験
原理 実証 段階	<ul style="list-style-type: none"> ○機器設計のシミュレーション技術 ・模擬物質工学規模試験(コールド) ・プロセス総合実証試験 (既存施設を利用した、数g～数100g(MA)/dayの数日～1ヶ月程度の連続試験)
	<ul style="list-style-type: none"> ・工学規模でのプロセス実証 ・機器設計、システム設計
	<ul style="list-style-type: none"> ・フルスケール機器でのユニット試験 ・実プラント設計
性能 実証 段階	<ul style="list-style-type: none"> ・全体システム性能の確認
	<ul style="list-style-type: none"> ・実機性能の確認、製品/廃棄物の仕様の確認
	<ul style="list-style-type: none"> ・商用運転

達成した開発課題

- **抽出剤TDdDGA**を使用したプロセスについてTRL2である「主工程模擬廃液試験」を実施。MAトレーサーを含む模擬廃液から99.99%以上のAmを回収
- TRL3「プロセス最適化検討」に移行

「プロセス最適化」における開発課題

- プロセスにおける沈殿抑制
- 逆抽出率向上。
- Npの挙動把握
- フィード液濃度の適切な設定条件の確定



小規模ホット連続試験

NUCEF αγセルにてH27より開始



: 実施済みの段階



: 実施中の段階



: 既に終了した項目



: 現在実施中又は一部実施中の項目



: 未実施の項目

	MAの希土類元素からの分離(MA/Ln分離)
概念 開発 段階	✓TDdDGA+DTPA抽出系の基礎データ評価 ○候補抽出剤の選定
	✓コールドフローシート試験により分離条件の確定 ○溶媒放射線分解評価、劣化物影響評価 ・MA含有模擬液によるフローシート試験（トレーサ試験）
	・小規模ホット連続試験、プロセス条件最適化 ・溶媒リサイクル技術の検討、二次廃棄物の処理
原理 実証 段階	・抽出剤特性に応じた工学機器設計 ・模擬物質工学規模試験(コールド) ・プロセス総合実証試験（既存施設を利用した、数g～数100g(MA)/dayの数日～1ヶ月程度の連続試験）
	・工学規模でのプロセス実証 ・機器設計、システム設計
	・フルスケール機器でのユニット試験 ・実プラント設計
性能 実証 段階	・全体システム性能の確認
	・実機性能の確認、製品/廃棄物の仕様の確認
	・商用運転

開発の状況

- 開発はTRL1の段階
- 抽出剤TDdDGA+水相中錯化剤DTPAによるプロセス構築を検討
- MA/RE相互分離性能を有するソフトドナー抽出剤、ハイブリッド抽出剤の開発
- 「候補抽出剤の選定」を実施中

「候補抽出剤の選定」における課題

- MA/RE相互分離用抽出剤として有望な物質を候補とし、分離特性に関する基礎データを取得
- 抽出能力、分離係数、耐放射線性、入手性等を検討し、プロセス化に適した物質を選定。



TRL2「MA含有模擬廃液によるフローシート試験」への早期移行

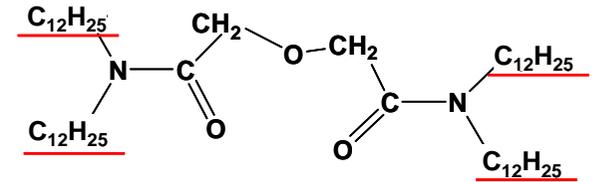
MA・RE一括回収と組み合わせた小規模ホット連続試験

NUCEF αyセルにてH28開始

平成25年度 連続抽出試験

課題解決のため、プロセス条件を改良

- プロセスにおける逆抽出率の向上
- Npの挙動把握
- フィード液濃度の設定条件



TDdDGA

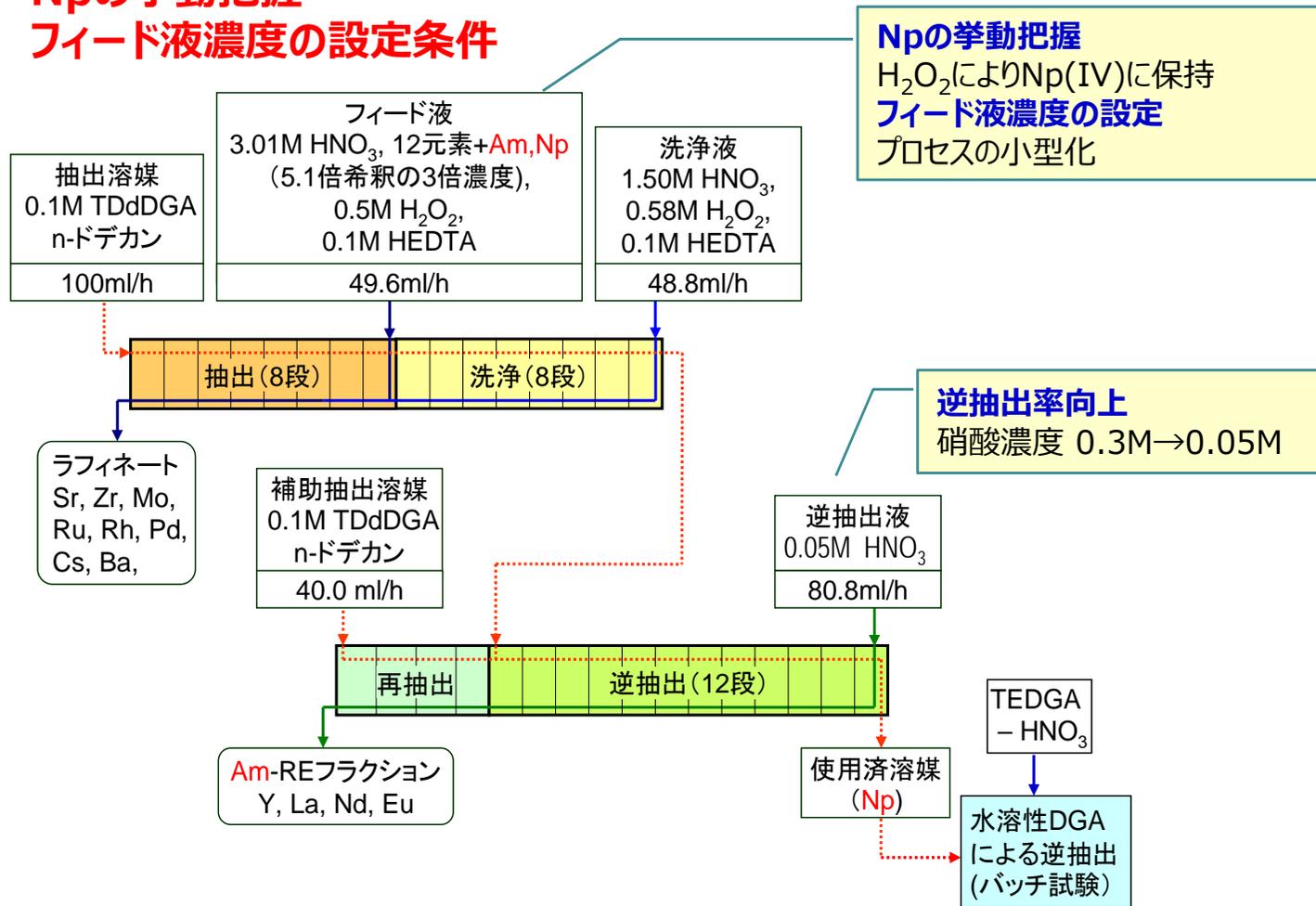


表 フィード液

元素	濃度(mM)
Sr	2.48
Y	1.39
Zr	14.39
Mo	9.87
Ru	14.78
Rh	4.41
Pd	11.56
Cs	14.07
Ba	5.87
La	11.70
Nd	20.75
Eu	4.57
+ Am, Np	
HNO ₃	3M

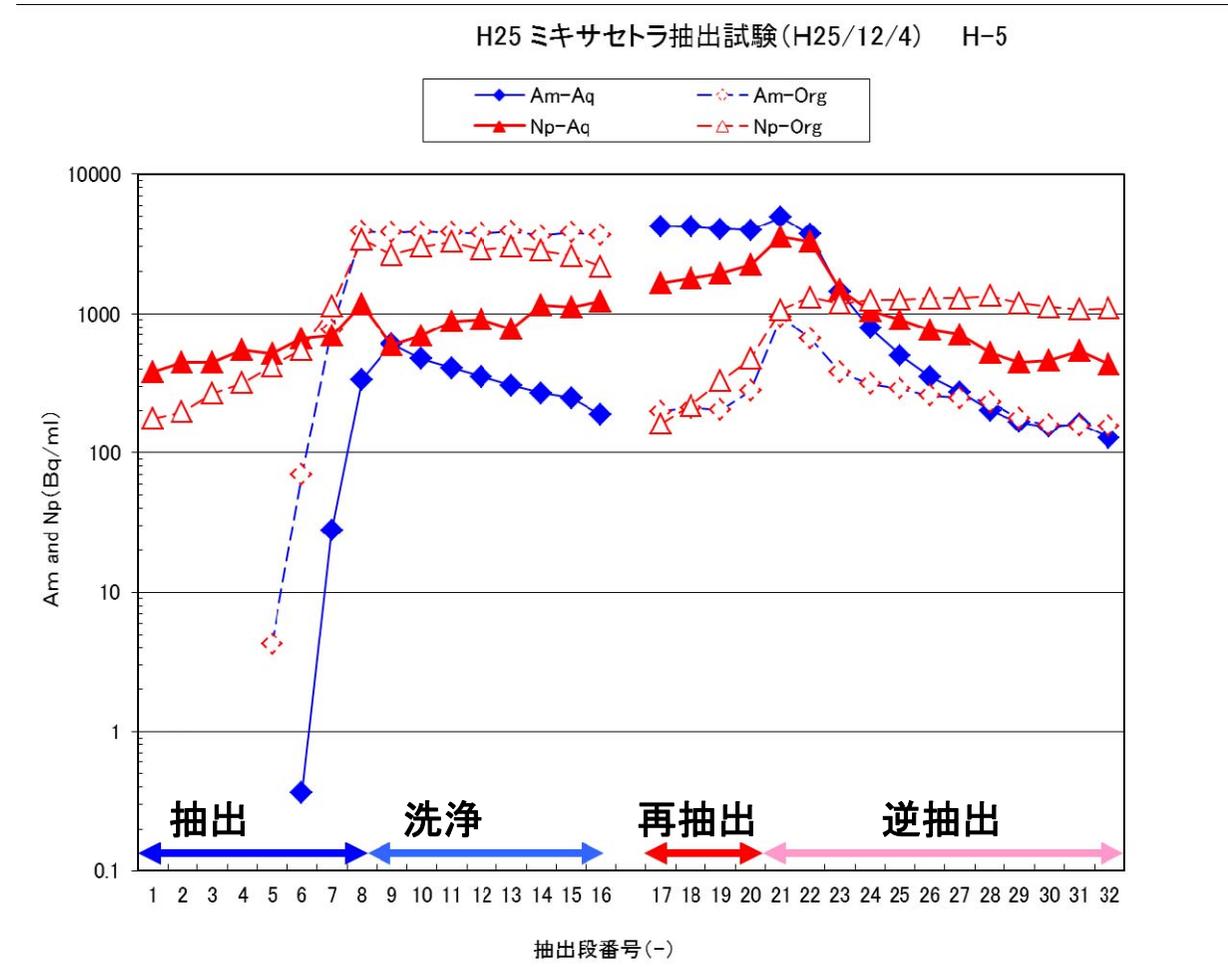
課題：逆抽出率向上、Npの挙動把握

MAの抽出率及び逆抽出率

- 抽出率
Am > 99.99%, Np : 91%
- 逆抽出率
Am: 91%, Np: 48%

課題解決の状況

- ◆ Npの分離回収率は向上
⇒ Np価数調整の効果
プロセス中に分散することを抑制するため条件を検討
- ◆ 逆抽出率の向上
⇒ 抽出平衡からの予想とは異なった結果
原因を検討し、プロセス条件を改良



ミキサセトラ内の濃度プロファイル

課題：フィード液濃度の設定

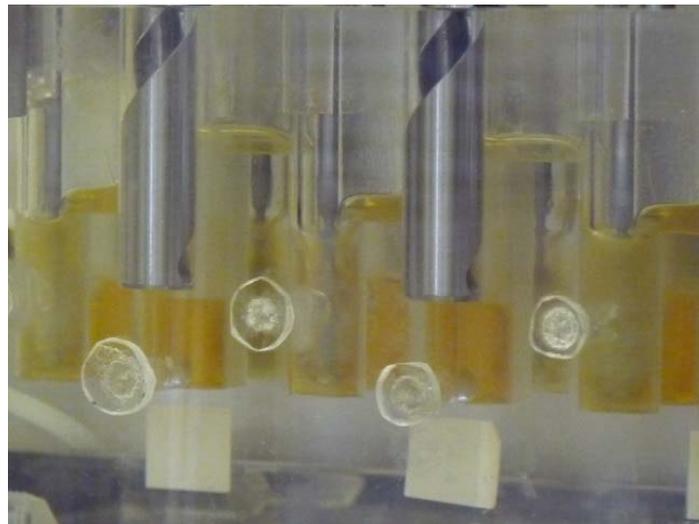
- 処理液量、廃液の低減化のためフィード液濃度の検討を実施
- フィード液濃度を従来の1.5倍の濃度として設定

抽出段において沈殿発生

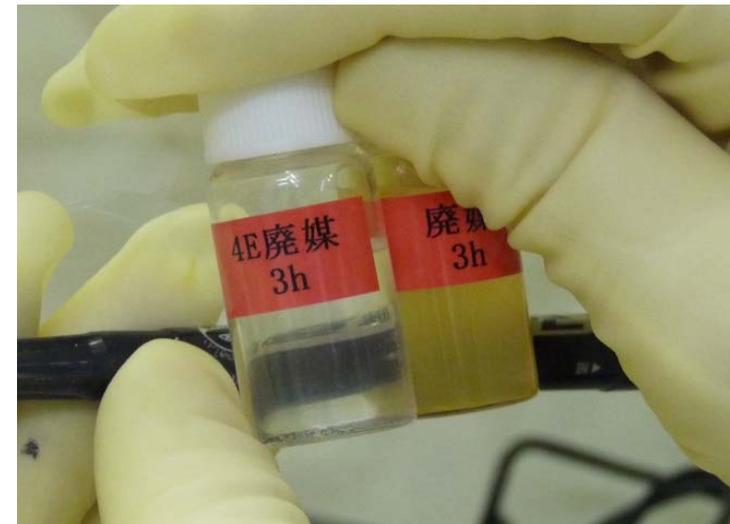
- 抽出器における沈殿の発生は、プロセス運転上、大きな問題
- フィード液濃度を高くしたことが直接的な原因
- 発生条件等を明確にする必要
- 沈殿の再現、組成の分析を実施



連続抽出試験の状況



抽出の状況

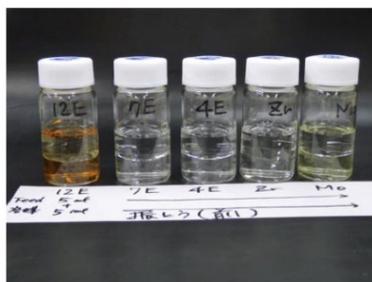


有機相内の沈殿

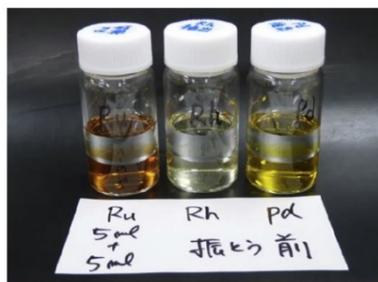
抽出段における沈殿の同定

□ 沈殿の分析結果

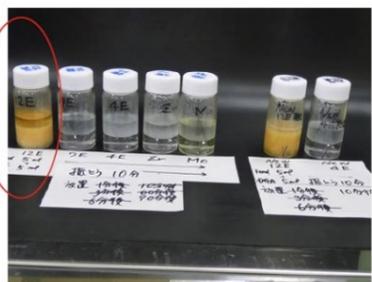
- ✓ DGAは存在しない
- ✓ 極性のある有機物
- ✓ Zr, Ru, Rh, Pd, Laの存在



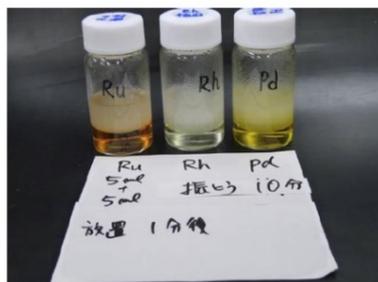
⑤ 12EFeed 4EFeed 7E 4E 単Zr 単Mo
抽出前



⑥ 単Ru 単Rh 単Pd
抽出前



⑦ 振とう10分 その後放置90分と10分



⑧ 振とう10分 その後放置1分(20mlバイアル)

沈殿再現実験

TDdDGAに含まれる不純物あるいは分解生成物が、Zr, Ru, Rh, Pdと錯体を形成し沈殿を形成と推測

高級アルコール添加による沈殿抑制

放射線分解等による分解生成物の問題に直結する可能性も考えられることから、発生防止策を検討



検討試薬：

1-Octanol, 2-Octanol, 2-ethylhexanol

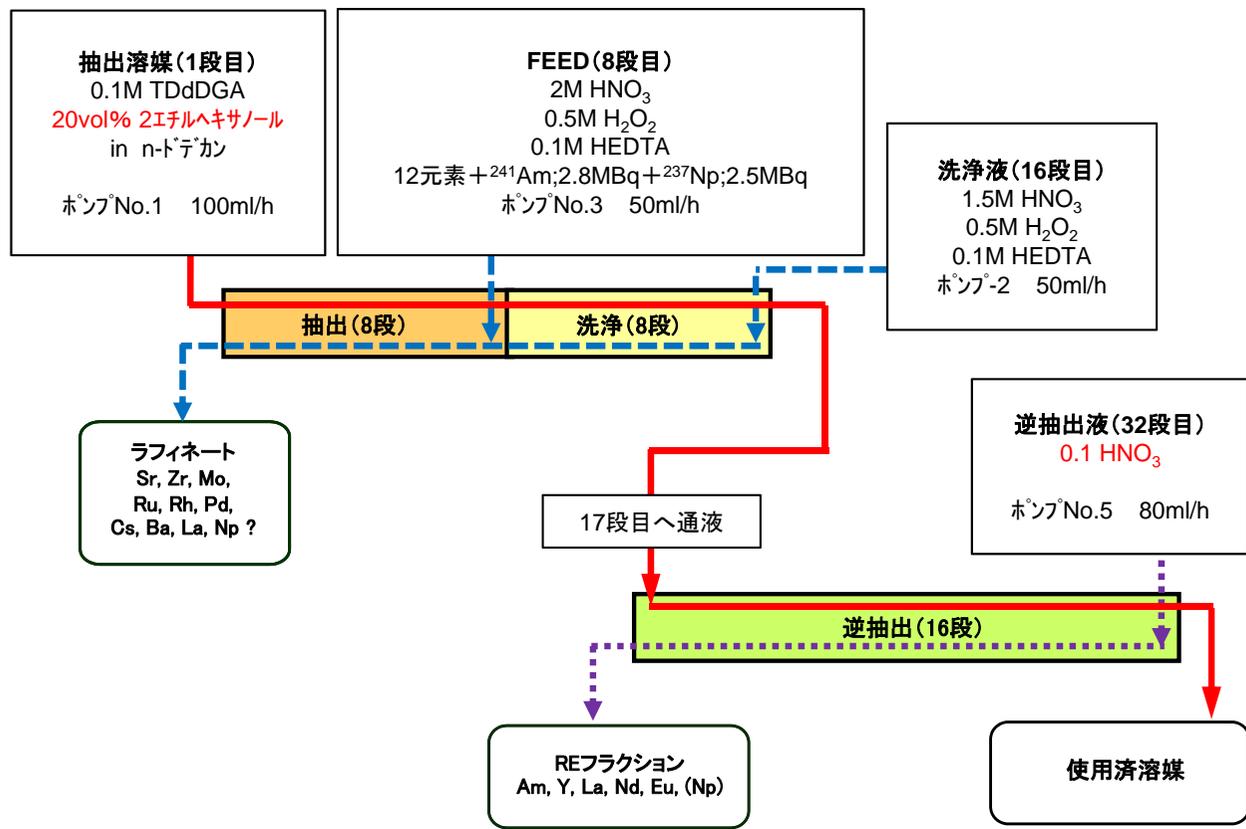
検討結果：

- 2-エチルヘキサノールの沈殿抑制効果が最も高い
- HEDTAの同時添加により、沈殿抑制効果が向上



有機相に20vol% 2-エチルヘキサノール添加
水相にHEDTAを添加

● 平成26年度 改良フローシートによる多段抽出試験条件



FEED液組成	
元素	濃度
Sr	1.65mM
Y	0.93mM
Zr	9.59mM
Mo	6.58mM
Ru	9.85mM
Rh	2.94mM
Pd	7.71mM
Cs	9.38mM
Ba	3.92mM
La	7.80mM
Nd	13.84mM
Eu	3.05mM
Np	2.5MBq
Am	2.8MBq
HNO ₃	2M
HEDTA	0.1M
H ₂ O ₂	0.5M

- 抽出段における沈殿の発生は認められない
- ラフィネート及び使用済溶媒中のAmは検出限界以下

➡ 平成27年度に実廃液試験に着手

● MA/RE相互分離用抽出剤として求められる特性

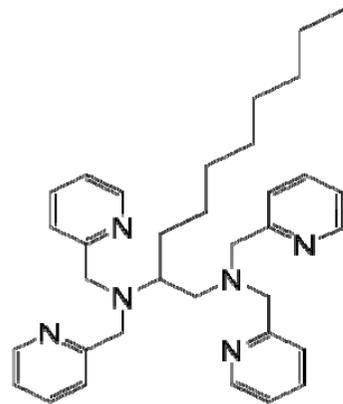
- プロセス開発に採用する抽出剤は、分離性能だけでなく、プロセス構築に適した特性をバランスよく備えていることが必要
- MA/RE相互分離用抽出剤の備えるべき特性
 - 適度な抽出性能 $D_{Am} > 1$ 、 $D_{RE} < 1$
 - 実用的に十分な分離係数 $SF_{Am/Eu} > 5$
 - ミキサセトラにて性能を発揮するために十分な抽出速度
 - 第3相を形成しないこと
 - 十分大きな抽出容量 $Am+Cm$ 濃度が数mM以上で使用可
 - 使用可能な液性 硝酸濃度 0.1 M以上で使用可
 - 希釈剤への溶解性 ドデカンへの良好な溶解性
 - 耐放射線性、化学的安定性が十分であること
 - 引火点、発火点が高く、火災発生リスクが低いこと
 - 有機相の密度が適当で、相分離特性が良好であること
 - 入手性、経済性に優れること



これまで開発を進めてきた、ソフトドナー抽出剤、ハイブリッド抽出剤のうち、有望なものについて Am及びREの抽出基礎データを取得。

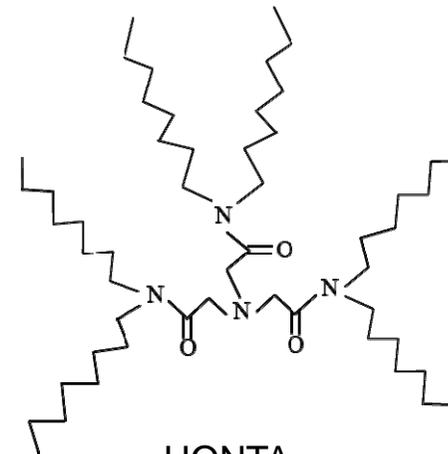
MA/RE相互分離用抽出剤として有望な物質の基礎データを取得

- これまで開発を進めてきた、3価MAとREの分離性能を有するソフトドナー抽出剤、ハイブリッド抽出剤について、有望なものについて抽出基礎データの取得を実施。
 - 希釈剤への溶解性を確認
 - 溶解性が高く抽出剤の性能がよく現れる希釈剤を用いて、Am, Euの溶媒抽出試験を実施



TPDN

ソフトドナー抽出剤



HONTA

ヘキサオクチルニトリロ三酢酸トリアミド(HONTA)

ハイブリッド抽出剤

- 分離性能が優れた抽出剤について、プロセス化に必要なデータを取得
 - ➡ 選定した抽出剤による「MA含有模擬廃液によるフローシート試験」を実施

● ソフトドナー抽出剤TPDNのAm/Eu分離特性

溶解性に優れた希釈剤とMAトレーサー溶液による
バッチ実験を実施

有機相：希釈剤ニトロベンゼン、TPDN 10mM
水相：²⁴¹Am, ¹⁵²Eu トレーサー、NH₄NO₃ 1M

□ 従来のTPEN系抽出剤では、pH3以下の酸性領域では抽出不可能であったがTPDNでは有効に抽出

□ pH1 - 5において良好な分離性能を発揮

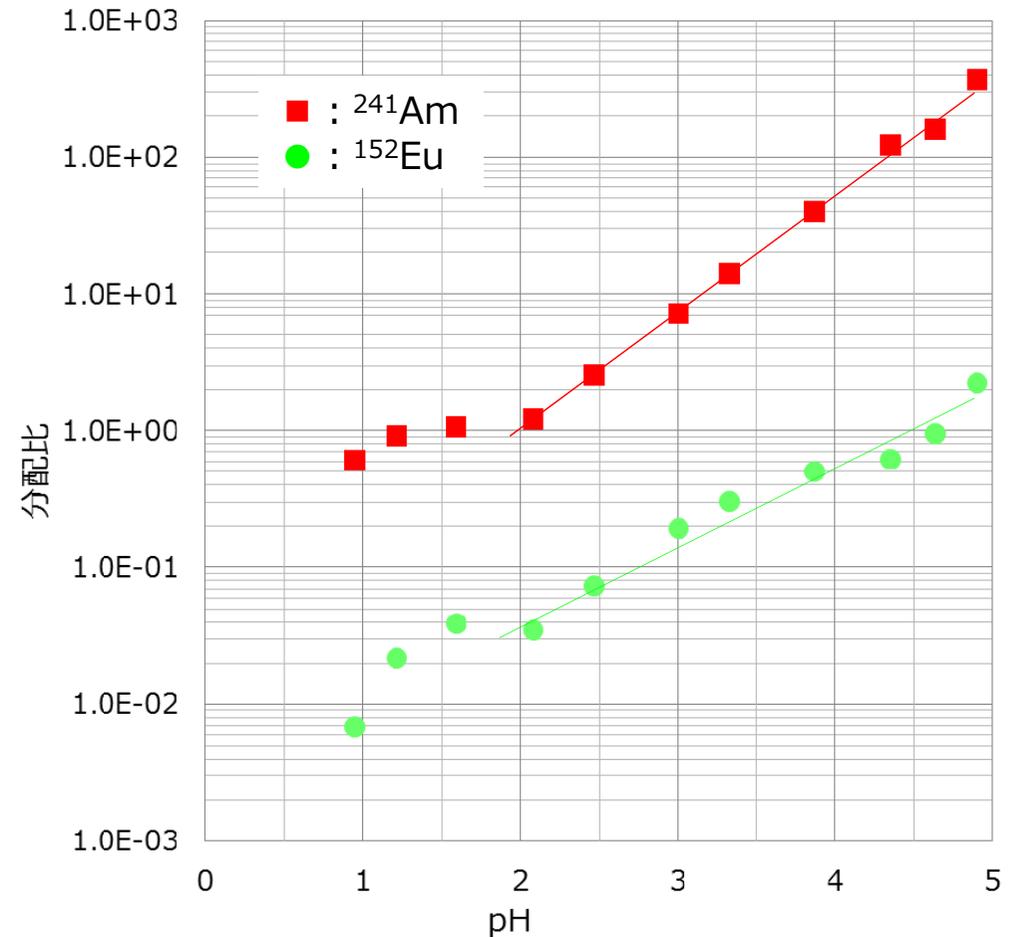
$$SF_{Am/Eu} = 40 - 160$$



TPDNは良好な分離性能を有する

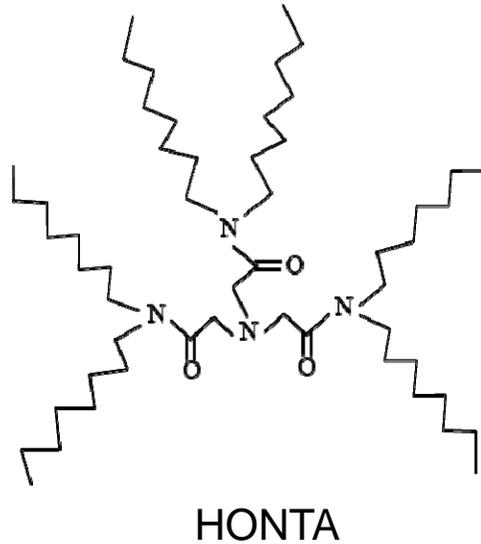
今後の開発課題

- ドデカンへの溶解性の改良
⇒ アルキル鎖をドデシル基とした誘導体
- 抽出速度の改良



TPDNによる²⁴¹Am, ¹⁵²Euの溶媒抽出試験結果

◆ ヘキサオクチルNTAトリアミド (HONTA) の抽出基礎データの取得



- 合成は比較的容易で入手性に優れる。
- ドデカンへの溶解性は良好
 - ➡ 希釈剤として利用可能
- 第3相の発生は観察されていない
- 優れた抽出速度

抽出試験を実施

- 希釈剤をドデカンとしてHONTAを溶解した有機相と²⁴¹Am, RE溶液によるバッチ実験
- コールド試験による抽出速度、抽出容量の確認

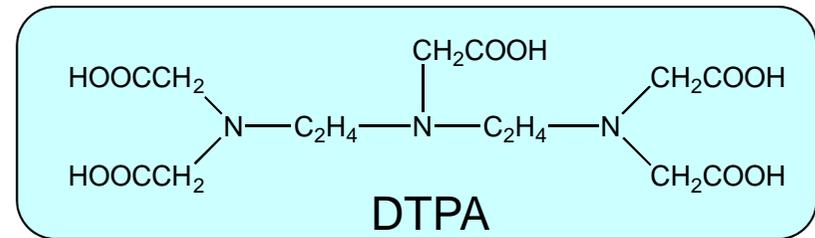
➡ 現状で最も有望な抽出剤

- TDdDGA抽出剤と、MAに選択性を有する水溶性錯化剤DTPAの組み合わせによって分離を達成する概念を検討
- 新抽出剤による分離と比較し、有効なプロセスを採用

検討対象

抽出剤: TDdDGA

錯形成剤: DTPA (MA(III)との錯形成定数が大きい水溶性試薬。pH領域で機能発揮)



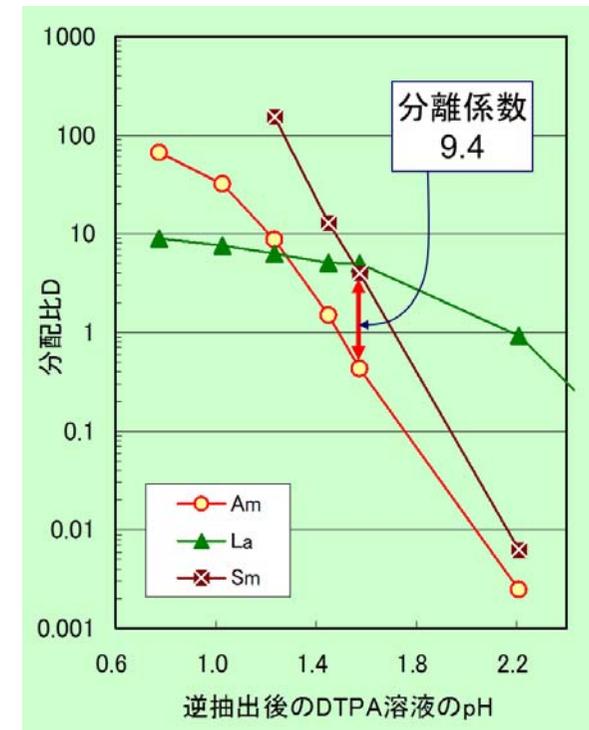
Amの逆抽出分配比データを取得

希土類元素の代表として、La, Smを共存させ、分離係数を評価

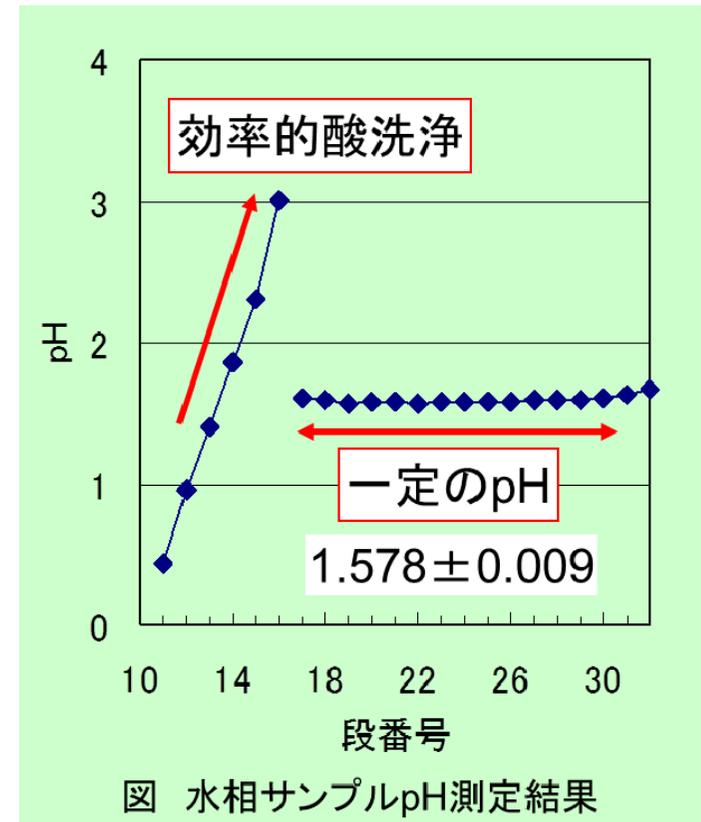
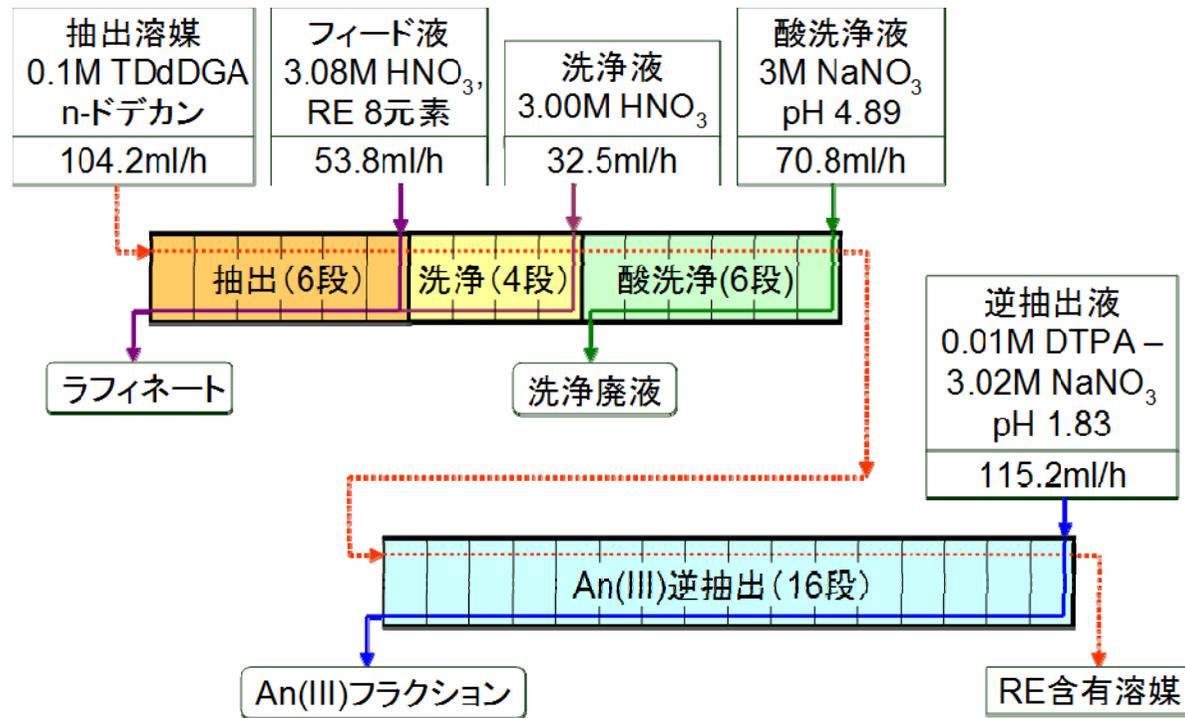
pH	分配比			分離係数	
	Am	La	Sm	La/Am	Sm/Am
1.23	8.72	6.26	153	0.718	17.5
1.45	1.51	5.08	12.9	3.37	8.59
1.57	0.428	5.01	4.02	11.7	9.39
2.21	0.002	0.93	0.006	377	2.56

溶媒抽出で分離を達成する適した条件が存在

- pH~1.6で、分離係数9.4
- Amの分配比<1、REの分配比>1



- TDdDGA抽出剤とDTPAによる抽出系のミキサセトラ試験を実施し、MA/RE分離可能な条件の達成を確認



成果と今後の課題:

- ミキサセトラ試験において、MA(III)/RE分離に適した条件を維持可能であることを確認
- 今後、Amtレーサーによる試験を実施し、分離可能であることを確認後、実液試験に向けデータを蓄積

◆ 中間的な論点の取りまとめ（平成25年11月）における研究開発の課題：

指摘事項と取り組み状況

○ MA・RE一括回収工程以外の工程の開発段階が低い

⇒ MA/RE相互分離の開発段階を向上。MA分離プロセス全体を確立。

TRL2「MA含有模擬廃液によるフローシート試験」へ早期移行

○ トレーサー量を超える濃度のMA溶液によるデータ取得

⇒ 実験設備の計画的整備（GB遮蔽板追加、重遮蔽グローブボックス等）

○ 実廃液試験によるデータの取得

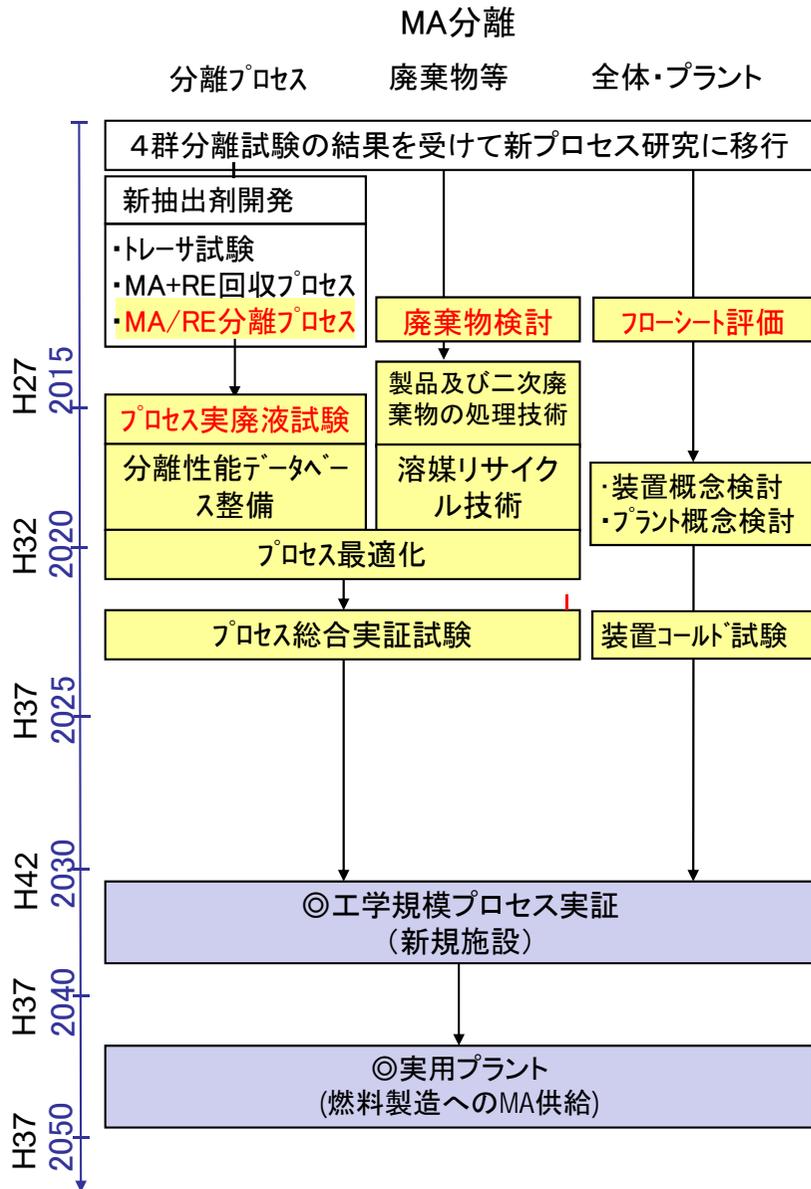
MA分離プロセス全体の TRL3「実廃液試験」を平成28年度から開始。

○ 工学規模への展開を見通すための技術開発 産業界との連携

⇒ 工学規模への展開について概念検討を、平成26年度から開始する。

○ システム全体での適切な目標管理

⇒ 分離変換システム、廃棄物処分等との連携を図り、適切な目標管理を実施する。



文科省作業部会にて示されたロードマップ

● 現状の実験研究 :

- トレーサー濃度のMAによる基礎データの取得及びフローシート実験

➡ **小型グローブボックスおよびフードにて実施**

● 系統的データの取得、研究の進展 :

- トレーサー濃度を超える濃度のMA溶液による実験及び実廃液試験の実施
- 溶媒リサイクル技術、製品及び二次廃棄物の処理技術

2014-2015
(H26~27)

**グローブボックスへの遮蔽追加
セルのマニピュレータ更新
GB内設置用抽出器の整備**

2016-2020
(H28~32)

**重遮蔽付グローブボックスの整備
ホットセル内設備整備・許認可変更**

● 工学規模への展開・既存施設の更新 :

- 工学規模のプロセス試験への展開
- 既存施設(1990年頃までに整備)の老朽化

2030年頃

新施設 燃料サイクル基盤研究センター(仮称)整備

● 実用プラント :

2050年頃

核変換サイクルへのMA供給

ADSによる核変換

- 加速器駆動システムによるコンパクトな核変換サイクルにMAを閉じ込める階層型概念を検討
- 実用ADS概念では、1基のADSにより軽水炉10基分のMAを核変換
- J-PARCに核変換実験施設 TEF-T及びTEF-Pを整備

MA分離

- TDdDGA抽出剤によるMA・RE一括回収プロセスについて、MAを含む模擬廃液を使用したフローシート試験を実施。Amの回収率99.99%以上を達成。沈殿の発生等を解決
- MA/RE相互分離プロセスに実用的な性能を有する新規抽出剤の開発を達成。また、水溶性錯化剤とTDdDGA抽出剤を組み合わせた抽出系による分離を確認。
- 実廃液試験をH27から開始

今後の展開

- これまで手付かずであった取得困難なデータを整備
- 研究の進展に伴い必要となる実験設備、施設を整備
- 主工程に付随するプロセス(溶媒再生法、廃液処理法等)の検討