

原子力システム研究開発事業基盤技術開発分野  
革新技術創出型 事後評価総合所見

| 評価の概略  |   |
|--|---|
| 研究開発課題名（研究機関名）：<br><b>「超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発」</b><br>（独立行政法人 日本原子力研究開発機構） |   |
| 研究期間及び予算額：平成17年度～平成22年度（6年計画）1,173,386千円                                       |   |
| 項目   | 要約  |
| 1. 研究開発の概要   | 再処理技術の経済性向上と廃棄物低減のため、超臨界二酸化炭素流体の優れた特性を用いて、使用済燃料から全アクチニドを一括して分離回収するプロセス技術を開発する。  |
| 2. 総合評価  | <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px; font-size: 24px; font-weight: bold; text-align: center;">B</div> <div> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ TBP を抽出剤とし、未照射 MOX 燃料および使用済燃料を用いた超臨界二酸化炭素流体条件下での直接抽出試験を実施し、U、Pu、MA の抽出データを世界で初めて取得する等、全アクチニド一括分離の可能性を示すとともに工学的規模成立性のための課題を明らかにした。</li> <li>・ MA も含めた <math>\alpha</math> 廃棄物の除染・回収技術や希土類元素の精錬プロセスの構築、資源の有効利用、環境負荷の低減、核不拡散性などへの利用が見込まれ、波及効果が期待される成果が得られている。</li> </ul> </div> </div><br><div style="margin-top: 20px;"> <p>S) 極めて優れた成果を挙げ、今後の展開が大いに期待できる。</p> <p>A) 優れた成果を挙げ、今後の展開が期待できる。</p> <p>B) 成果の一部は得られてないが、他は相応の成果を挙げている。</p> <p>C) 成果の多くが得られておらず、一部についてのみ相応の成果を挙げている。</p> <p>D) 成果がほとんど挙げられていない。</p> </div> |

評価の詳細

研究開発課題名（研究機関名）：

**「超臨界流体を用いた全アクチノイド一括分離システムの開発」**

(独立行政法人日本原子力研究開発機構)

機関名：独立行政法人日本原子力研究開発機構

代表者氏名：小山 智造

機関名：ARTEC→MNEC

代表者氏名：青木 和夫

機関名：名古屋大学

代表者氏名：澤田 和代

研究期間及び予算額：平成17年度～平成22年度（6年計画）1,173,386 千円

平成 17 年度 54,559 千円

平成 18 年度 272,095 千円

平成 19 年度 295,719 千円

平成 20 年度 109,224 千円

平成 21 年度 291,818 千円

平成 22 年度 149,971 千円

| 項目       | 内容  |
|----------|---|
| 1. 目的・目標 | <p>超臨界二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）流体の優れた浸透性と溶解性を有効に活用して、使用済燃料から溶媒に全アクチノイドを一括分離する技術開発を行う。本開発では、直接抽出技術特有の高濃度条件下での超臨界 CO<sub>2</sub> による直接抽出の抽出条件データを拡充する。さらに、全アクチノイド一括分離条件の推定を行い、未照射 MOX 燃料及び使用済燃料を用いた成立性確認試験ならびに本分離システムの運転上必要となるオンラインモニタリングの成立性確認試験を実施する。これにより、従来の PUREX 法の主要工程（溶解・清澄・調整・抽出）と MA（マイナーアクチノイド）回収工程を直接抽出という単一工程に簡素化するとともに高放射性廃液の発生を最小限に低減することにより経済性の向上と廃棄物発生量の低減を同時に実現できる革新的分離プロセスを構築する。</p> |
| 2. 研究成果  | <p><b>【研究開発項目 1：プロセス構築及び基礎物性データ取得】</b><br/> <b>（得られた成果）</b><br/> <b>（1）プロセス構築</b><br/>           直接抽出工程，MA/L<sub>n</sub> 洗浄工程，U/Pu/Np 逆抽出工程からなる全アクチノイド一括分離プロセスの概念をまとめた。概略のブロック図と特徴を記したものを図 1 に示す。主要プロセス条件の検討においては、基本モデルのプロセスフローシートを基に洗浄，逆抽出のフローシート構築を行った。</p>   |

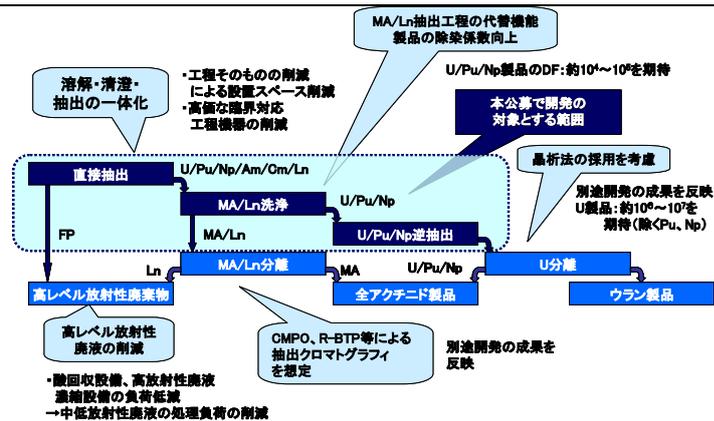


図1 全アクチニド一括分離システムのブロック図

## (2) 基礎物性データの取得

### ①分配係数の測定

分配係数の測定はこのプロセスの特徴である高塩濃度、高酸濃度領域においてU+Pu+Am試験及びU+模擬FP試験を実施し、U、Pu、Amのアクチニドに加えてCe、Eu、Nd、Zr、Ru、Re(Tcの模擬)、Moの分配係数を測定した。これらの分配データは硝酸根濃度で10mol/L以上の範囲までの高酸濃度、高塩濃度の領域で取得し、フリーTBP濃度と硝酸根濃度の関係を実験式の形で取りまとめた。

本事業で取得したデータは、いずれも硝酸根濃度が6mol/Lと高い条件であり、このような高い硝酸根濃度条件での分配係数データはこれまでにほとんど報告されていない。したがって、このような高い硝酸根濃度条件で得られた分配係数が、UはKfKの式に従うこと、PuはHanfordの式に近いこと、新たに高酸濃度まで適用できるAmの実験式を作成できたこと並びに、FP元素についても同様に実験式を整備できたことは、本事業で得られた新たな成果である。これらの試験結果は常圧条件下での未照射MOX燃料を用いた直接抽出試験に反映した。

### ②流動性把握試験

プロセス構築で述べたように、このプロセスにはMA/Ln洗浄とU/Pu/Np逆抽出という二つの向流接触による工程がある。これを基礎試験用に送液量、有機相1cm<sup>3</sup>/min、水相1cm<sup>3</sup>/min程度という非常に小さい流量で実現する装置として堰によって多段化した小型洗浄・逆抽出器を想定し、その流動性の把握試験を実施した。その結果を設計へ反映した。

## 【研究開発項目2：全アクチニド超臨界直接抽出実証】

(得られた成果)

### (1) 常圧条件下での未照射MOX燃料を用いた直接抽出試験

分配係数の測定結果から推定した条件を中心に試験を行い、ドデカン希釈剤を用いた常圧条件下の試験でU、Pu、Amがほぼ同時に抽出できる条件を確認した。このときの条件は温度：60℃、硝酸濃度：1.2M、初期溶媒中の水分濃度：0.34wt%であった。また、供給する溶媒中の水分濃度が反応を制御する上で重要な因子であることも確認でき、燃料表面への水相の析出とその水相での溶解反応の進行、水相と有機相の間の抽出平衡を組み合わせたモデルで反応の挙動が説明可能であ

ることもわかった。

### (2) 超臨界条件下での未照射 MOX 燃料を用いた直接抽出試験

常圧条件下での試験結果をもとに超臨界 CO<sub>2</sub> を希釈剤に用いて試験を行った。条件を調整し、希釈剤に超臨界 CO<sub>2</sub> を用いた場合でも U, Pu, Am がほぼ同時に抽出できる条件を確認した。回収率の経時変化を図 2 に示す。これは安価な TBP を抽出剤として U, Pu, Am を同時に抽出できることを示す革新的な成果である。このときの条件は温度：60°C, 超臨界流体中の TBP 濃度：1.1mol/L, 同硝酸濃度：0.9mol/L, 同水分濃度：0.3wt%であった。但し、反応速度は遅く、燃料粉末の超臨界条件下での実効の表面積は幾何学的表面積の 1/100 以下と評価された。また、特に反応性の低下する残留高さの評価結果から 99%以上の回収率とするためには初期の充填高さが 169cm 以上必要であると評価した。

比較のために行った同じ装置による、ほぼ同一の試験条件でのドデカンを用いた試験の結果を図 3 に示すが、明らかに超臨界 CO<sub>2</sub> を希釈剤に用いた場合のほうが遅い結果となった。加えて、向流接触による洗浄・逆抽出に関する試験も実施し、通常の液-液抽出と同様の手法で挙動を推定できることを確認した。

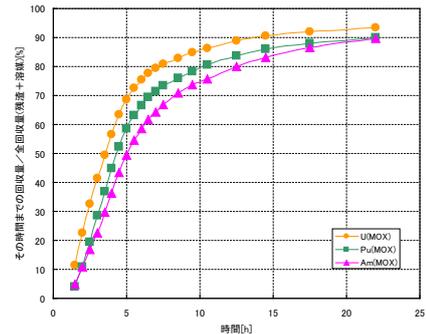
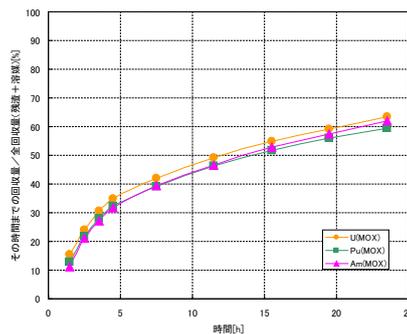


図 2 超臨界条件の直接抽出試験結果 図 3 常圧条件の直接抽出試験結果

(希釈剤：超臨界 CO<sub>2</sub>)

(希釈剤：ドデカン)

### (3) 超臨界条件下での使用済燃料を用いた直接抽出試験

使用済燃料を用いて超臨界流体を用いた直接抽出試験を実施した。試験は 4 回実施したが、その中で特徴的なものについて実験サンプル中の濃度変化から最終の回収率が一致するように近似式を作成して計算した回収率のグラフを実験値とともに図 4 及び 5 に示す。

図 4 は未照射 MOX 燃料試験で全アクチニドが同時に回収できたものと同等の試験条件のものである。この条件では未照射 MOX 燃料試験と異なり、Am 抽出は U に比べて遅れる他、特徴的な挙動として Pu のみが残渣に残留することが確認された。図 5 は酸濃度、水分濃度を高めた条件で Pu の回収率は改善された。図 4 に示した試験の際の残渣の EPMA 分析の結果を図 6 に示すが、Pu は残留しているが U は残留していない。残渣の点分析の平均値 (wt%) は Pu:39, U:1, Ru:14, Mo:10, Pd:4, Ba:20, Zr:4, Te:3, Sr:1, Rh:1, Cs:4 であった。この事象は本開発において初めて確認された事象である。成分の構成比率や分布の状況から Cs<sub>2</sub>Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> としての残留や ZrMo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> への Pu の巻き込みの可能性は低く、酸濃度が高い条件で発生しないことは定性

的には水酸化物重合体と同じだが、生成する酸濃度領域が異なった。また、化学量論的に Pu の沈殿の化合物の相手となっていると考えられる FP の模擬物質として RuO<sub>2</sub>、Mo-Ru-Rh-Pd 合金、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 等を添加した未照射 MOX 燃料で同様の直接抽出試験を実施した場合には Pu のみ回収率が低下するような事象は起きず、残渣は通常の溶け残り MOX 燃料と添加した模擬 FP であった。定性的には水酸化物重合体が近く、本プロセスの条件において何らかの FP などが触媒的に働いて生成している可能性も考えられるが、Pu の残留の原因を特定するには至らなかった。

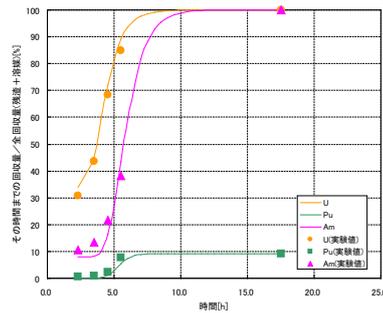


図 4 低酸濃度、低水分濃度条件の  
直接抽出試験結果

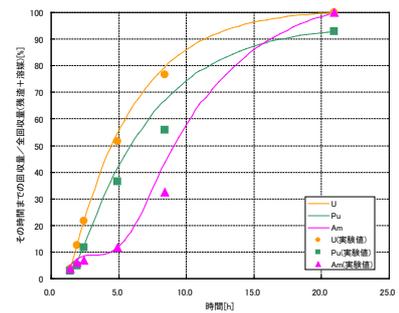


図 5 高酸濃度、高水分濃度条件の  
直接抽出試験結果

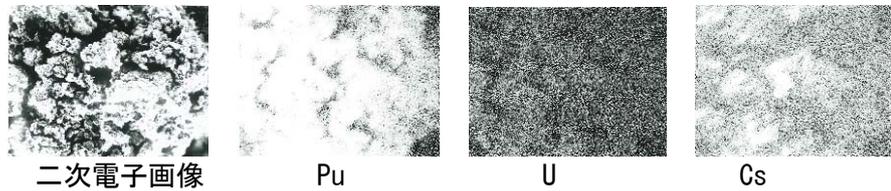


図 6 残渣の EPMA 分析結果

(4) 超臨界及び常圧条件下でのウラン溶解抽出速度確認試験

希釈剤の差による溶解速度の違いを調べるため UO<sub>2</sub> を用いて溶解試験を実施した。常圧試験と超臨界圧試験結果と比較すると、比較対象のいずれの試験条件及びペレット溶解率でも常圧試験の溶解速度の方が大きい結果であった。但し、最終的な到達濃度は初期に供給される硝酸濃度によって決まり、いずれの希釈剤を用いた場合でもプロセス条件として目標としている（超臨界流体中濃度）30gHM/L に到達する。最低限必要な塔高さには差がでるが、最も溶解性の低い未照射 MOX 燃料試験から推定された必要塔高さの 2 倍以上の塔高さの装置を想定しており、この試験で確認された速度差の機器設計へ与える影響はほとんどない。

【研究開発項目 3：周辺技術の開発】

(得られた成果)

多系列分光光度分析装置を製作し、作動確認（多系列同時測定、連続測定など）を実施した。また、これを未照射 MOX 燃料超臨界直接抽出試験装置に組み込んで実際の試験を行った。この装置から得られた

吸光度の経時変化の傾向は分析結果とよく一致しており、モニタリング装置として十分に機能した。

【研究開発項目4：全アクチニド超臨界直接抽出の工学的成立性検討】  
(得られた成果)

全アクチニド超臨界直接抽出システムの工学的成立性を評価するために、既存の知見を基に、プロセス及びその構成機器について現状技術の調査を行い、実機につながる開発課題として抽出残渣の排出方法、燃料の投入方法、シール方式、シール材の耐久性等を抽出し取りまとめた。

これらの調査結果をもとに、全アクチニド超臨界直接抽出システムにおいて最も重要な機器となる直接抽出塔について、一般産業界において使用実績があり、工学的成立性が高いと考えられる方式として擬似連続方式の直接抽出塔を考慮し、成立性に影響を与える条件の評価を行った。また、燃料粉末の取扱いに関してはカートリッジを使用し、シール面への付着を防止することとした。擬似連続方式の直接抽出塔では、頻繁な容器の開閉を行うことから、圧力容器の蓋については、一般産業界における実施例を基に、JIS規格（JIS B 8284）に規定された急速開閉蓋装置を適用した構造とした。主要な課題となったシール材の耐久性に関しては、耐久性試験を実施し、インコネル X-750 製セルフシーリングガスケットの適用性が高いことを確認した。

【論文、特許等】

[論文発表]

- 1) Kayo SAWADA, et. al. “Distribution Coefficients of U(VI), Nitric Acid and FP Elements in Extractions from Concentrated Aqueous Solutions of Nitrates by 30% Tri-n-butylphosphate Solution” Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol. 46, No. 1, p. 83-89 (2009)
- 2) Masayoshi KAMIYA, et. al. “Development of Actinides Co-extraction System with Direct Extraction Process Using Supercritical Fluid” GLOBAL2011, Makuhari, Japan (2011)

[口頭発表]

- 1) 紙谷正仁 他, “超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発—システム概要及び計画—”, 日本原子力学会「2006年秋の大会」
- 2) 紙谷正仁 他, “超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発; (2) U/Pu/Am系におけるAmの分配係数”, 日本原子力学会「2007年秋の大会」
- 3) 小山智造 他, “超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発; (3) 開発の概要”, 日本原子力学会「2008年春の年会」
- 4) 澤田佳代 他, “超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発; (4) FPの分配係数”, 日本原子力学会「2008年春の年会」
- 5) 紙谷正仁 他, “超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発; (5) 高濃度条件下のU, Puの分配係数”, 日本原子力学会「2008年春の年会」
- 6) 青木和夫 他, “超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発; (6) 逆抽出塔の流動性把握試験”, 日本原子力学会「2008年

|  |   |
|--|---|
|  | <p>春の年会」</p> <p>7) 山田誠也 他, “超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発; (7) 試験装置の概要と事前検証試験”, 日本原子力学会「2008年春の年会」</p> <p>8) 紙谷正仁 他, “超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発; (8) 常圧条件下における未照射MOX燃料を用いた直接抽出試験”, 日本原子力学会「2008年秋の大会」</p> <p>9) 紙谷正仁 他, “超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発; (9) 直接抽出プロセスにおけるヨウ素の挙動”, 日本原子力学会「2009年秋の大会」</p> <p>10) 鍛冶直也 他, “超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発; (10) 未照射MOX燃料を用いた超臨界直接抽出試験”, 日本原子力学会「2010年秋の大会」</p> <p>11) 青木和夫 他, “超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発; ; (11) 使用済燃料を用いた超臨界直接抽出試験”, 日本原子力学会「2010年秋の大会」</p> <p>12) 紙谷正仁 他, “超臨界流体を用いた全アクチニド一括分離システムの開発; (12) これまでの成果の概要”, 日本原子力学会「2010年秋の大会」</p>  |
| <p>3. 事後評価</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 目標達成度</li> <li>・ 技術の革新性</li> <li>・ 研究開発効果</li> </ul> | <p><b>【目標達成度】</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 世界ではじめて超臨界圧条件下での使用済燃料を用いた直接抽出試験を実施し、U+Pu+MA の一括抽出の可能性を示した。</li> <li>・ U 抽出に比較して Pu 抽出の抑制が観測されており、今後、抑制メカニズムの解明により、全アクチニド一括抽出を実証することが期待される。</li> </ul> <p><b>【技術の革新性】</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 従来の PUREX 法の主要工程と MA 回収工程を、直接抽出という単一工程に簡素化するという革新的な課題に挑戦した。</li> <li>・ 汎用の抽出剤である TBP により、未照射 MOX 燃料粉末から U, Pu, MA を同時に抽出できる条件があること、及び使用済燃料から超臨界流体を用いて U, Pu, MA を抽出できることを実証した意義は大きい。</li> <li>・ 使用済燃料を用いた超臨界圧条件下での抽出試験において Pu の残留が見られており、残留原因の解明が望まれる。</li> </ul> <p><b>【研究開発効果】</b></p> <p>MA も含めた <math>\alpha</math> 廃棄物の除染・回収技術や希土類元素の精錬プロセスの構築、資源の有効利用、環境負荷の低減、核不拡散性などへの利用が見込まれ、波及効果が期待される成果が得られており、寄与が十分期待できる。</p> |
| <p>4. その他</p>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 本来の主要な研究目的である「抽出工程の大幅な簡素化による経済性向上」という観点からは、工程自体の簡素化を図れる可能性が示された。</li> <li>・ 研究開発の継続に当たっては、「どのようにシステム設計を変更すれば、どの程度の経済性向上が期待できるのか」の評価をお願いしたい。</li> </ul>   |