

# 高レベル放射性廃液からの 長寿命放射性核種分離技術



技術解説

松村 達郎\*

Development of Separation Process of Long-lived Radioactive Nuclides  
from High Level Radioactive Waste

Key Words : Minor Actinides, Partitioning & Transmutation,  
Nuclear Fuel Cycle, Solvent Extraction

## はじめに

原子力発電所の使用済燃料の長期放射性毒性は、原子力利用における本質的課題である。一つの解決法として、長半減期核種を分離し、短半減期あるいは安定核種に核変換する「分離変換技術」の開発を進めている。本稿では、重要な開発要素の一つである高レベル廃液からマイナーアクチノイド (MA) を分離する溶媒抽出プロセスの開発について概説する。

## 開発の背景

原子力発電所において発生する使用済核燃料は、非常に高い放射能を有することから、その処理処分には十分な配慮が必要となる。再処理工場にて使用済核燃料からウラン (U) とプルトニウム (Pu) を分離回収した後に発生する高レベル放射性廃液 (HLW) は、長半減期で放射性毒性が高い放射性核種を含むことから、化学的に安定なガラス固化体とした後、人間の生活圏から長期間隔離するため地下深くに埋設する地層処分が予定されている。日本においては、原子力発電環境整備機構 (NUMO) により処分場建設の検討が進められている。地層処分については既に十分な安全評価がなされているが、ガラス固化体の長期的な放射性毒性がより早く減衰するようにできれば、人間の生活圏から隔離する期間

を短縮することができ、処分場の面積を大幅に減少させ、処分コストの削減につなげることが可能である。

HLWに含まれる放射性核種には、多くの種類があるが、特に放射性毒性が高い放射性核種として、マイナーアクチノイド (MA) と総称する U, Pu 以外のアクチノイド元素、ネプツニウム (Np)、アメリカシウム (Am)、キュリウム (Cm) がある。図1は、使用済燃料、HLWのガラス固化体、及びMAを99.5%除去したガラス固化体の持つ放射能及び放射性毒性の減衰を表したグラフである。天然ウランの放射性毒性と同等になるまでに要する年数は、使用済燃料で約10万年、ガラス固化体で約1万年かかるが、MAを99.5%除去すれば数百年に短縮できることがわかる。そこで、MAを分離して半減期が短い核種あるいは放射線を出さない安定な核種に核変換する「分離変換技術」の研究開発を進めてきた。最近、原子力機構が開発した「SELECT (Solvent Extraction from Liquid-waste using Extractants of CHON-type for Transmutation) プロセス」は、使用済核燃料から U, Pu を分離回収し、さらに MA を分離する化学分離プロセスである。溶媒抽出法を採用し、処理に伴って発生する放射性廃棄物を極力低減化した構成であり、使用する抽出剤が安価に合成可能であることが特徴である。



\*Tatsuro MATSUMURA

1964年3月生まれ  
東京工業大学大学院 総合理工学研究所  
化学環境学専攻博士後期課程 (2005年)  
現在、日本原子力研究開発機構  
研究開発推進部 研究専門官 博士 (工学)  
TEL : 080-4679-0085  
E-mail : matsumura.tatsuro@jaea.go.jp

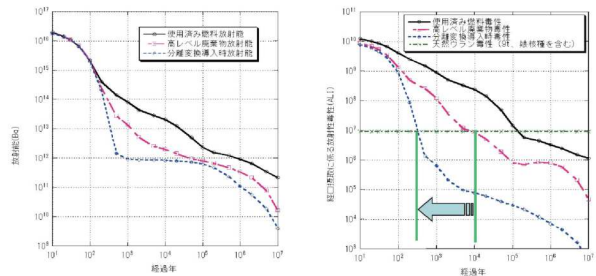


図1 使用済核燃料及び高レベル廃棄物の放射能及び放射性毒性の減衰曲線

## 分離変換技術

「分離変換技術」は、HLW から十分な効率で対象核種を分離する「分離技術」と、分離された対象核種を短半減期化あるいは安定核種化する「核変換技術」から構成される。これを実現するには、主な対象核種である MA を大量に取扱う技術が不可欠であり、これまででない技術を実用化する必要がある。図2に分離変換技術を導入した核燃料サイクルの概念図を示す。高速炉サイクル利用型概念では、核変換システムに商用発電用高速炉を利用し、Pu を利用する商用発電サイクルの再処理施設において分離された MA を燃料に添加して核変換する。一方、階層型概念では、商用発電サイクルの再処理施設において分離された MA は、商用発電サイクルで再利用される Pu とは別に扱う。核変換専用の加速器を利用したシステムである ADS の検討を進めており、MA の核変換について発電用高速炉よりも格段に高い効率が期待できる。

「分離技術」については、これらの2つの概念に共通であることから、どちらにも適用可能な分離プロセスの研究開発を進めてきた。また、MA は、Np, Am, Cm の3種類のアクチノイド元素が含まれるが、周期律表において U と Pu の間に位置する Np は再処理の過程で分離回収可能であることから、HLW からの MA の分離技術開発では、Am 及び Cm の分離が対象であり、特に長半減期である Am が重要となる。放射性毒性を十分に低減化する効果を得るためには、分離変換技術を導入した核燃料サイクル全体における Am の分離変換効率が 99.5% 以上であることが求められ、再処理施設や燃料加工施設の雑廃棄物の発生を考慮すると、MA の分離技術では Am を 99.9% 以上分離回収することが必要となる。

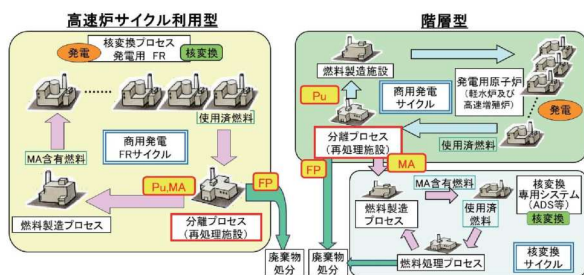


図2 分離変換技術を導入した核燃料サイクルの概念

## 過去の開発事例

分離変換技術の発想は古くからあり、1970年代から基礎的な検討が行われ、1988年には分離変換技術の研究開発をテーマとした「オメガ計画」が開始された。<sup>1)</sup>旧原研において MA と核分裂生成物 (FP) のうち発熱性である Cs, Sr 及び有効利用を目指した白金族元素を分離する「4 群群分離法」が開発された。MA はリン酸系の抽出剤 DIDPA によって溶媒抽出され、Am を HLW から 99.9% 以上回収することに成功した。旧動燃においても米国で実績のあるリン酸系抽出剤 CMPO を用いた「SETFICS 法」が開発され、高速炉の使用済燃料を再処理した HLW から MA の分離に成功した。これらは、HLW からの MA 分離の実現の可能性を示し、一定の成果を収めることができたが、運転によって生じるプロセス廃棄物の発生量評価等から、より発生量が少なく、コンパクトな分離プロセスの開発が求められた。特に使用している抽出剤分子にリンが含まれていることから、使用後に廃棄物として無機化処理を行うとリン酸が残り、固体の放射性廃棄物となる点と、「4 群群分離法」では硝酸濃度を調整する過程で大量の沈殿が生じることが解決すべき課題とされた。

## SELECT プロセスの開発

### 開発目標

HLW は極めて高い放射能濃度を有し、複雑な化学的組成を有する。特に溶液中で 3 価のイオンとなる Am 及び Cm は、非常によく似た化学挙動を示す希土類元素 (RE) や分離を妨害する白金族や Zr, Mo などが大量に共存することから、その分離は困難である。これまでに開発された分離プロセスには、抽出剤などが新たな廃棄物の発生源となったり、非常に高価であるなどの欠点があり、実用化に結び付く方法は確立されていなかった。これを踏まえ、「SELECT プロセス」は、次のような方針のもとで開発を進めた。

- 使用する試薬は、炭素 (C)、水素 (H)、酸素 (O)、窒素 (N) のみから構成される化合物とし、廃棄する際には焼却することによって完全に気体とし固体廃棄物を残さないものとする。\\
- 複数工程の溶媒抽出を繰り返し、着実に U, U+Pu, MA を分離する。各工程には、求めら

- れる性能を有する抽出剤を開発して利用する。
- 溶媒抽出の各工程のプロダクトに相当するラインには、有機試薬の添加、混入を避ける。
- 核不拡散上の要件を満たすため、プロセス中で純粋な Pu を扱うことの無い構成とする。
- U, Pu 回収後の HLW からの MA の除去は 99.9% 以上、核変換システムへ供給する原料となる製品の MA 純度は 90% 以上を目標とする。

**構成**

上記の方針に基づき開発した概略フローを図3に示した。再処理では、従来から用いられている TBP に替わる抽出剤としてモノアミド抽出剤を採用し、2段階の溶媒抽出工程によって U と U+Pu 混合物を分離回収する。MA 分離は、MA を得るために2段階の溶媒抽出工程を組み合わせる構成とした。最初の MA・RE 一括回収工程では、HLW から MA の 99.9% 以上を回収し、MA と挙動が良く似ている RE の混合物を得る。次の MA/RE 相互分離工程で、この MA と RE を相互に分離し、核変換システムに供給可能な純度の MA を得る。さらに必要に応じて、Am/Cm 分離工程によって MA を Am と Cm に相互に分離する。

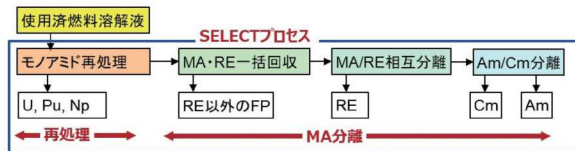


図3 「SELECTプロセス」の概略フロー

**抽出剤**

各工程において利用される抽出剤は、異なる抽出性能が要求される。採用した抽出剤を図4に示した。これらの抽出剤は、原子力機構において開発した。再処理及びMA分離に使用される抽出剤から完全にリンを排除したのは、世界初の成果である。以下に各工程の抽出剤の特性、プロセス構成、開発状況について述べる。

**再処理**

リンを含まないモノアミド抽出剤である DEHDMPA と DEHBA を採用している。DEHDMPA は U に対して選択性が高いことから U 回収工程に採用し、

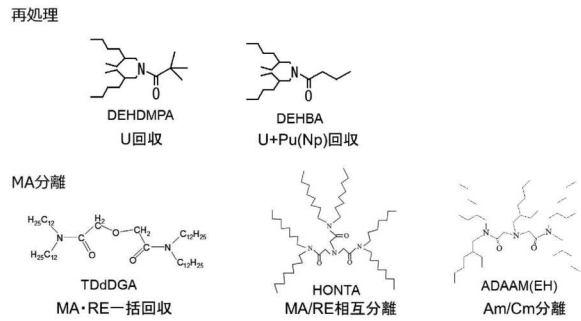


図4 SELECTプロセスで採用している抽出剤

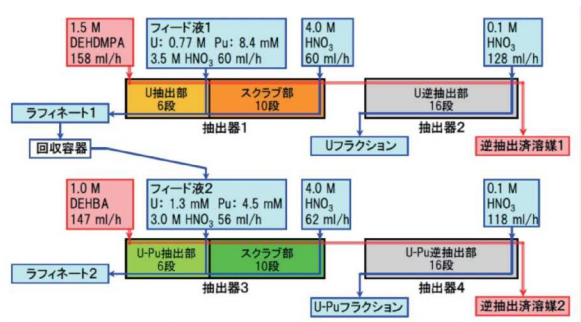


図5 「SELECTプロセス」の再処理に関する実廃液試験フロー図

DEHBA は硝酸濃度 3 M 以上で U と Pu を共抽出可能であることから、U+Pu 回収工程に採用した。U 回収工程では、溶媒抽出プロセスの条件を調整することで、U の一部を水相に残留させるようにし、U+Pu 回収工程で残留していた U と Pu と Np を回収する構成とした。実廃液を用いた試験フローを図5に示した。試験は原子力機構の実験施設である NUCEF に設置された  $\alpha$   $\gamma$  セルにおいて遠隔操作で実施した。試験の結果、U の 99.99% 以上、Pu の 99.3% 以上を回収し、U-Pu フラクションに得られた U+Pu 混合溶液は、U:Pu = 1:3 であった。抽出器内部の流動、相分離などの状況は良好であり、目標とされる性能を発揮したと考えられる。<sup>2)</sup>

**MA・RE 一括回収工程**

この工程では、HLW から 99.9% 以上の MA を除去することが求められるため、利用する抽出剤には MA に対する高い抽出性能が求められる。採用した TDdDGA 抽出剤は、Am, Cm 及び RE に対して高硝酸濃度において高い抽出性能を持つ。回収される溶液は、MA と RE が混在したものとなる。前項の再処理の実廃液試験で得られた HLW をフィード液

		抽出残液	製品溶液	使用済有機溶媒
MA	<sup>241</sup> Am	N.D.	>98.2	<0.01
	<sup>244</sup> Cm	N.D.	>99.9	<0.01
	Y	<0.08	>94.0	6.0
RE	La	<0.07	99.9	<6E-3
	Nd	<0.11	99.9	<3E-2
	Eu	<12.9	>86.9	<0.2
FP	Sr	99.8	<0.05	0.2
	Cs	>99.9	<0.02	<1E-5
	Zr	94.2	3.9	<1.9
	Mo	99.6	0.3	<0.1
FP (白金族)	Ru	99.1	<0.6	<0.3
	Rh	98.7	<4E-4	<1.3
	Pd	98.9	<0.8	<0.4

表1 MA・RE一括回収工程の実廃液試験 各元素の移行割合 (%)

として実施した試験のフローシートを図6に示した。試験結果を表1に示した。MAであるAmとCmは、ほぼ完全に製品溶液に回収され、抽出残液と使用済有機溶媒では検出限界以下であった。RE以外のFPは抽出されず、抽出残液に残っており有効に分離された。<sup>3)</sup>

### MA/RE 相互分離工程

この工程は、MA・RE一括回収工程の製品溶液であるMAとREの混合溶液から、MAを分離し、核変換システムに供給可能な純度の製品として得ることが求められる。核変換システムに供給するMAには90%以上の純度を求められており、一方、REは廃棄物として処理されることになるためMAを99.9%以上取り除く必要がある。したがって、利用する抽出剤にはREからのMAに対する高い選択性が求められる。このような抽出剤は、世界各国で開発が進められ、我が国においてもAmとEu間の分離係数 $SF_{Am/Eu}$ が500以上となる抽出剤の開発の例がある。<sup>4)</sup>しかし、高い分離性能を有する抽出剤は複雑な分子構造を有するため高価であり、工学スケールでの利用には適していない。そこで、合成が容易で十分な分離性能を持つものを開発した。採用したHONTA抽出剤は、硝酸濃度0.1M程度の条件において $SF_{Am/Eu}$ が6.0程度を示すことを利用し、多段分離によってMAの分離を達成する。前項のMA・RE一括回収工程の製品溶液をフィード液として実施した試験のフローシートを図7に、試験結果を表2に示した。Amは約95%、Cmは約78%

が製品溶液に回収され、REはNd以外は95%以上が抽出残液に移行した。MA/RE相互分離工程としての性能を実証できたと考えている。<sup>5)</sup>

### Am/Cm 分離工程

長半減期のAmから発熱性のCmを除去することを検討している。Cmは比較的短半減期の同位体(<sup>244</sup>Cm半減期18.1年)が多く含まれることから、発熱量が多く、燃料製造や燃料ピンの取扱い時の負担が大きい。この工程では、Am側は発熱量を抑えるために十分な割合を分離すればよいのに対し、Cmは廃棄物として処理することを想定していることから、これに混入するAmは99.9%以上の分離

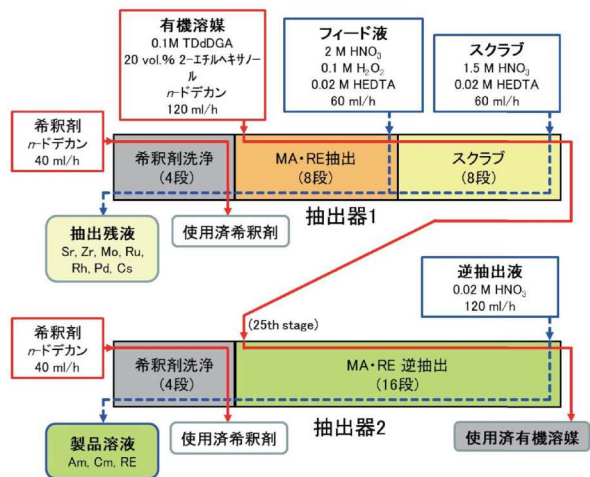


図6 「SELECTプロセス」のMA・RE一括回収工程の実廃液試験フロー図

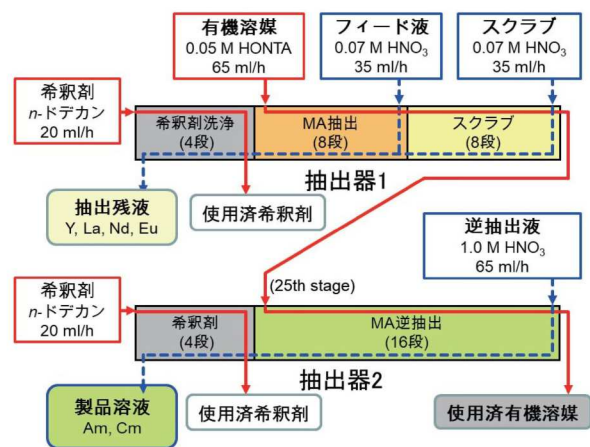


図7 「SELECTプロセス」のMA/RE相互分離工程の実廃液試験フロー図

	抽出残液	製品溶液	使用済有機溶媒
<sup>241</sup> Am	5.5	94.5	<0.02
<sup>244</sup> Cm	22.1	77.9	<0.002
Y	100	ND	ND
La	99.9	0.09	ND
Nd	83.6	16.4	ND
Eu	96.7	3.3	ND

表2 MA/RE相互分離工程の実廃液試験各元素の移行割合 (%)

	Am(III)	Cm(III)
プロダクト	> 99.9%	9.6%
抽出残液	< 0.20%	90%
使用済溶媒	< 0.20%	< 0.20%

表3 Am/Cm分離工程のトレーサー試験におけるAm, Cmの移行割合 (%)

を達成する必要がある。AmとCmは、どちらもアクチノイド元素であり相互の分離は非常に難しい。従来は、イオン交換樹脂などを用いてわずかな挙動の差を利用したクロマト法によって分離を達成していたが、工学的なスケールでの利用では、課題が多く問題があった。原子力機構では、AmとCm間の分離係数 $SF_{Am/cm}$ が5以上と、非常に大きい値を示す抽出剤ADAAMを見出し、これを用いた溶媒抽出によるAm/Cm分離工程を開発した。フィード液に<sup>241</sup>Amと<sup>244</sup>Cmのトレーサー溶液を使用して実施した試験のフローシートを図8に、試験結果を表3に示した。プロダクトには、Amは99%以上、Cmは10%未満が移行し、抽出残液にはAmは検出限界以下であり、Cmの90%が移行した。使用済溶媒中にはAm、Cmとも検出されず、有効な性能を示した。<sup>6)</sup>

### 諸外国の動向

「分離変換技術」は、原子力を利用している主要な国においても同様に研究開発が進められている。特に、商用再処理工場を稼働させているフランスでは、高レベル廃棄物処理処分の重要な選択肢の一つとして進められてきた。HLWからAmを分離可能な溶媒抽出プロセス「EXAmプロセス」を開発した。<sup>7,8)</sup>ここでは高レベル廃液から2種類の抽出剤を含

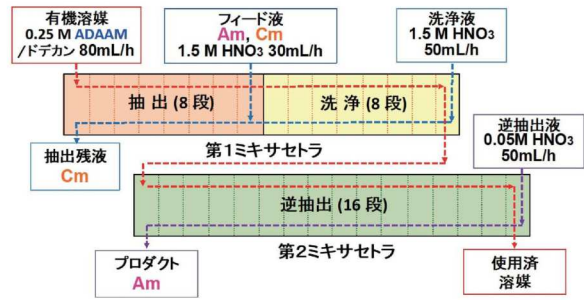


図8 「SELECTプロセス」のAm/Cm分離工程のフロー図

む有機相によってAmと軽ランタノイドのみを抽出し、アクチノイドに選択性を有する水溶性錯化剤DTPAによる逆抽出操作でAmを得る。既に、マルクール研究所のATALANTE施設において実廃液から2g以上のAmの回収に成功している。「EXAmプロセス」の特徴は、一度の溶媒抽出によってHLWからAmを得ることができる点である。これによって、分離プラントをコンパクトにすることが可能であるが、リン酸系抽出剤を使用していることや水相に有機試薬を添加する必要があることなど、分離プロセスの運転時に発生する廃棄物の問題があることが短所である。

米国、ロシアにおいても同様なMA分離プロセスの開発が進められており、最近では中国、インドにおいても多くの実験研究が行われている。

### 今後の展開

1970年代の分離変換技術の着想、1988年のオメガ計画の開始からかなり経過し、この間の研究開発の進展によってMA分離プロセスについては、実用に耐える溶媒抽出プロセスの確立の見通しが得られる段階となった。今後は、抽出剤の分子構造の最適化と分離性能を引き出すプロセス構築によって、よりコンパクトで廃棄物発生量の少ないMA分離プロセスを確立する研究開発を進める。分子構造の最適化では、計算化学を利用した検討が有効であることがわかっており、既にAm及びCm錯体の解析を進めている。<sup>9)</sup>2050年頃には分離変換技術を導入した核燃料サイクルを実現可能とすることを目標として、研究開発を進めている。

分離変換技術の確立により、原子力利用によって生じる放射性廃棄物の有害度が低減され、社会の負担が軽減されることが期待される。

## 参考文献

- 1) 原子力委員会、放射性廃棄物対策専門部会：「群分離・消滅処理技術研究開発長期計画」(1988年10月)
- 2) Y. Ban, S. Hotoku, N. Tsutsui, A. Suzuki, T. Matsumura, "A continuous counter-current experiment for U extraction by DEHDMPA in a hot cell", Proceedings of 5th International Conference on Asian Nuclear Prospects 2016 (ANUP 2016) (CD-ROM)
- 3) Y. Ban, H. Suzuki, S. Hotoku, T. Kawasaki, H. Sagawa, N. Tsutui, T. Matsumura, Extraction of trivalent rare earths and minor actinides from nitric acid with *N,N,N',N'*-tetradodecyldiglycolamide (TDdDGA) by using mixer-settler extractors in a hot cell", Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 37(1), 27-37, (2019)
- 4) Tatsuro Matsumura, Yusuke Inaba, Yoshikazu Koma, Yasuji Morita, Atsunori Mori, Kenji Takeshita, "*N,N,N',N'*-tetrakis(5-alkoxy-pyridin-2-yl)methyl)ethylenediamine, TRPEN, Effective Ligands for the Separation of Trivalent Minor Actinides from Lanthanides", Sep. 6-11, 2009, Paris, France, Proceedings of GLOBAL2009 (2009)
- 5) Y. Ban, H. Suzuki, S. Hotoku, N. Tsutsui, Y. Tsubata, T. Matsumura, "Minor Actinides Separation by *N,N,N',N',N',N'*-Hexaoctyl Nitrilotriacetamide (HONTA) Using Mixer-settler Extractors in a Hot Cell", Solvent Extraction and Ion Exchange, Published online on November 27, 2019
- 6) H. Suzuki, Y. Tsubata, T. Kurosawa, H. Sagawa, T. Matsumura, "Continuous extraction and separation of Am(III) and Cm(III) using a highly practical diamide amine extractant", Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 54(11), 1163-1167 (2017)
- 7) X. Heres, P. Baron, Patent FR2948384 (2011)
- 8) V. Vanel, M. Montuir, V. Pacary, C. Marie, M.J. Bollesteros, L. Corbin, V. Boyer-Deslys, Proceedings of GLOBAL2015, p.1684 - 1687, 2015
- 9) Masashi Kaneko, Hideya Suzuki, and Tatsuro Matsumura, "Theoretical Elucidation of Am(III)/Cm(III) Separation Mechanism with Diamide-type Ligands Using Relativistic Density Functional Theory Calculation", Inorg. Chem. 2018, 57, 14513-14523

