

<概要>

先進的核燃料リサイクルは、原子力利用の持続性を可能とするために、核廃棄物の環境負荷、核拡散のリスク等を極力低減することを目指している。その中心技術となるのは次世代の**再処理**技術であり、従来の**ピューレックス法**とは異なる特性が要求されている。すなわち、アメリカウム、キュリウム等の超Pu核種、発熱性核分裂生成物核種の ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、長寿命核種の ^{99}Tc 、 ^{129}I を対象とする分離回収技術の確立が必要である。そこで、米国のほか再処理技術をもつ主要国で、従来のピューレックス法とは異なる湿式分離技術の開発が進められている。先進再処理技術の要素技術は、ウランの選択的分離、**超ウラン元素**の混合回収、超プルトニウム元素及びランタノイド元素の抽出分離、発熱性核分裂生成物の分離等で構成される。これらの要素技術にはそれぞれ幾つかの選択肢があり、それらの組み合わせによって多様な総合分離プロセスが提案されている。

<更新年月>

2011年12月

<本文>

従来の「閉じた核燃料サイクル」の主要な目的は、ウラン資源を有効に利用するため、**使用済燃料**（SF）を再処理して回収したUとPuを高速増殖炉で燃焼させることにあった。しかし、次世代の核燃料サイクル（特に再処理プロセス）の位置づけにおいては、世界的に認識されている新たな要件である持続性（Sustainability）を考慮しなければならない。具体的には、

1) **第4世代原子炉**（Gen IV炉）候補の検討では、資源の有効利用と環境負荷（廃棄物）の低減化が重要因子に入ってきた。超ウラン元素（TRU）の特徴として、「エネルギー資源」という側面と同時に、「環境に負の影響を及ぼす廃棄物」（Puについては核兵器原料）という側面もある。すなわち、エネルギー源としてのTRUが生産される時、廃棄物リスク、核拡散リスク（TRU）も同時に発生する。この両因子のバランスがとれた原子力利用が要請されている。

2) 再処理を中止していた米国が、将来的な高レベル廃棄物処分場の増大予測に直面し、核変換の概念を含む**先進的燃料サイクルイニシアチブ**（AFCI；Advanced Fuel Cycle Initiative）の技術開発に積極的に乗り出してきた。

これらの結果、Am、Cmといった超Pu元素の分離回収技術も検討の対象となり、先進的核燃料リサイクルにおいて要請される湿式分離技術は、「ピューレックス法ベース」に限定されなくなってきた。すなわち、先進的再処理は、原子炉候補も含む核燃料サイクル全体の中から、最適な（持続性に優れた）核燃料リサイクルフローを描く時に必要となってくる「SFの処理プロセス」であり、1980年代から分離・核変換（P&T）戦略の中で取り組まれてきた「湿式群分離技術」がその重要な候補技術となる。

1. 湿式分離技術の概要

上述の世界的動向の中で、提案されている核燃料リサイクルのSF処理プロセスには、次の三つの共通の特徴がある。

- SF内に最も多量に存在し、放射能毒性が低いUを、最初の段階で分離回収している。（これによって、これ以降の分離・精製プロセスで取り扱う物質量を大幅に低減できる。）
- Puの単独分離を避け、核拡散（軍事転用）への抵抗性を高めている。
- 最終的に必要となる地層処分の負荷を低減するために、**ストロンチウム90**（ ^{90}Sr ）、**セシウム137**（ ^{137}Cs ）といった核種の分離も検討されている。

これらの要件とともに提案されている分離技術を、分離機能別に以下に述べる。

1.1 Uの選択的分離

代表的なプロセスとして、ピューレックス（TBP抽出）系を基本としてPuとNpの抽出を抑制する方法がある。

これは米国のAFCIにおいてUREX（URanium EXtraction）プロセスとして提案されている方法である。UをU(VI)に維持し、PuとNpをPu(III)、Np(V)、Np(IV)に還元する。Pu(III)、Np(V)はTBP難抽出性であるが、Np(IV)は易抽出性である。そこでNp(IV)を水溶性の錯体にすれば、U(VI)のみをTBPで選択的に抽出できる。多くの有機化合物の中から、この還元作用と錯体生成能の両方を有するものとして、アセトヒドロキサム酸（AHA；Acetohydroxamic Acid（化学式 CH_3CONHOH ））が選ばれた。その反応は迅速であり、遠心抽出器を用いた工程においても十分その性能を発揮する。Pu(III)は、工程中においてPu(IV)に再酸化されることもあるが、AHAはPu(IV)とも錯体を形成してPu(IV)を水相中に保持する。実際のSFを用いたUREXプロセス実験では、99.9%以上のUが高純度で回収された。AHAは、硝酸濃度が高いと加水分解して酢酸とヒドロキシルアミンになる。米国のAFCIでは、長期的に3段階のフェーズを考えている。

- ・フェーズ1：SFからUとTc、I、TRU（+ランタノイド：Ln）、Cs/Srを分離した後、全てのフラクションを貯蔵する（UREX+1プロセス）。

- ・フェーズ2：上記分離にPu+Npの分離を追加し、それをLWR/ALWRにリサイクルする。残りのAm+Cm+Lnは固化体として貯蔵する（UREX+2プロセス）。

- ・フェーズ3：この時期には第4世代炉が運転されており、Am+Cmをその炉で燃焼させる。そのため、UREX+3プロセスでは、Am+CmとLnの相互分離プロセスが追加される。第4世代炉のサイクルが成熟する時には、SF処理工程では、湿式法と乾式法のハイブリッドプロセスが予想されている。

2050年に向けて開発・高度化が進められているUREXプロセスにおいて、分離される製品フラクションの変動を表1の(1)に示した。また、UREXプロセス基礎工程のフローシート例、及びUREX+3aプロセスの概略を、図1と図2に示した。これらの分離プロセスにおける性能目標を表1の(2)に示した。

このほか、U(VI)に選択的な新抽出剤を用いる方法、U(VI)を選択的に沈殿させる方法があり、それぞれの概要を表2にまとめた。

1.2 TRU元素（Np, Pu, Am, Cm等）の混合回収法

日本原子力研究開発機構（JAEA）で開発した三座配位のジアミドであるN,N,N',N'-テトラオクチルジグリコールアミド（TODGA；N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxa-pentane-1,5-diamide）は、多価金属に対する配位能力が大きく、硝酸濃度が $\sim 1\text{mol/L}$ 以上の水溶液から、軽いアルカリ土類元素、ランタノイド元素（Ln）、アクチノイド元素（An）を選択的に抽出回収できる。提案されたARTIST（Amide-based Radio-resources Treatment with Interim Storage of Transuranics）プロセスにおいては、Uのみを抽出するBAMAプロセスの後にTODGAプロセスを置き、すべての超ウラン元素を抽出対象としている。

1.3 超プルトニウム元素及びランタノイド元素の抽出分離法

AmとCmは化学的特性が類似したLnと同様の振る舞いをするので、ほとんどの場合、第一ステップとしてAm(III)、Cm(III)、Ln(III)を同時に抽出した後、第二ステップにおいてAm(III)とCm(III)をLn(III)から分離する方法がとられている。

(1) Am(III), Cm(III)とLn(III)の共抽出技術

米国を中心に1980年代以降、二座の中性有機リン化合物が開発された。有力候補には米国ANLで開発されたCMPO（ $\text{D}(\phi)\text{DiBCMPO}$ ：octyl(phenyl)-N,N'-di-isobutyl carbamoylmethylphosphine oxide）及びロシアの提案による別のCMPO（ $\text{D}(\phi)\text{DBCMPPO}$ ：diphenyl-N,N'-di-n-butyl carbamoylmethylphosphine oxide）がある。これらのCMPOを利用したものにTRUEX

（TRAnSUranium EXtraction）プロセスが知られているが、処理対象によって多様なフローシートが開発された。一方、中国では単座の中性有機リン化合物TRPO（trialkylphosphine oxideの略名で、商品名はCyanex 923、炭素数が6～8個のアルキル基を有するホスフィン酸化物の混合物であり、平均の分子量は346）が開発され、TRPOプロセスが提案されている。酸性の有機リン抽出剤では、JAEAでDIDPA（di-isodecyl phosphoric acid）が開発されDIDPAプロセスが提案された。フランスでは、完全焼却が可能で固体廃棄物を生じない（これをCHON原則という）試薬としてアミド系抽出剤が探索・研究され、様々な二座配位のマロンアミドを調べた結果、最終的にDMDOHEMA（N,N'-dimethyl-N,N'-dioctylhexylethoxy malonamide）の特性がDIAMEX（DIAMide EXtraction）プロセスに最適であるとして提案された。それぞれの抽出剤を図3に示す。フィード溶液の硝酸濃度は、二座配位系抽出剤では 1mol/L 以上が適しており、TRPOでは $0.5\sim 1\text{mol/L}$ 、DIDPAでは 0.5mol/L 以下である。

一般的に、多くのFPを含む溶液からAn、Lnといった電荷の多い金属イオンを抽出できる抽出剤は、Zr、Mo、Ruにも親和性を示し同時に抽出する場合が多い。特にZr(IV)は含有量が多く加水分解し易いので、第三相の生成や逆抽出が困難であるといった問題が生じる。多くの場合、シュウ酸等の錯形成剤を用いてこれらの元素の抽出を抑制している。図4に、DIAMEXプロセスとTRUEXプロセスのフローシートを比較して示す。この図から解るように、DIAMEXプロセスの抽出剤DMDOHEMAの濃度が、TRUEXプロセスのCMPO濃度の3倍以上であるにもかかわらず、抽出段数が12段とTRUEXの6段の2倍も要しており、これはマロンアミドの抽出能力が比較的弱いことに起因する。

(2) Am(III)、Cm(III)をLn(III)から分離する技術

Am(III)-Cm(III) (5f元素)とLn(III) (4f元素)に対して、錯体形成能力に違いを示す抽出剤（イオウ原子や窒素原子を電子供与基とするソフト系配位子）を利用する分離法が主流である。中国、ドイツ、フランス、日本で開発しているプロセスを表3にまとめた。なお、代表的なソフトドナーを図5に示す。

一方、Ln(III)よりもAn(III)との親和性が大きい水溶性配位子を利用してAm、Cmを選択的に逆抽出する方法についても研究開発が行われてきた。その概要を表4にまとめた。米国、日本

(JAEA)、フランス等で各種プロセスの検討が行われてきたが、複数のN原子をドナーとする多座配位子、O、Nハイブリッドドナー、及び他の抽出剤と組み合わせた協同抽出系の開発は、現在も各国で精力的に行われている。

1.4 発熱性核分裂生成物の分離技術

60種以上ある比較的寿命の長いFPの中で、処理対象であるSF中に存在する主要な元素は約30種である。分離を検討されているのは、発熱性核種の ^{90}Sr 、 ^{137}Cs と長寿命核種の ^{99}Tc 、 ^{129}I である。さらに資源利用の観点から、白金族元素（Ru、Rh、Pd）を分離しようという動きもある。これらの中から発熱性核種の分離技術に絞って以下に示す。 ^{90}Sr と ^{137}Cs の分離プロセスの開発経緯については表5にまとめた。

Cs、Srの抽出剤のいくつかを図6に示す。これらの抽出剤に共通する課題は、抽出剤及び抽出錯体（イオン対）の溶解性に優れた希釈剤が見つからないことである。抽出剤がよく解ける極性の大きい溶剤が見出されても、それらはしばしば化学毒性が大きい、あるいは放射線分解生成物の有害効果（爆発性、抽出への悪影響など）が指摘される。例えば、1-octanolは溶解性に優れ、実験室規模では有効に利用されている溶媒であるが、核燃料サイクル施設において使用する場合には、硝酸との接触で生じる分解生成物の悪影響や水相中に溶けたoctanolが次工程において悪い影響を及ぼすことが指摘されている。また、UNEXプロセスで用いられるphenyl-trifluoro-methyl sulfoneは比重が1.4もあるため、有機相が重相、すなわち水相の下になる（これは直接的有害現象とは言えないが）。

2. 総合分離プロセス

ここでは、一連の核種分離を系統的に行うための総合プロセスとして開発されたもの、及び開発中のもののいくつかを説明する。

(1) JAEA-NEXTプロセス

JAEAでは、米国で軍事廃液処理用に開発されたCMPO-TRUEX法を、群分離に応用する研究開発を1980年代から進め、Am-CmとLnの相互分離のためにTALSPEAK法の原理（錯形成剤DTPAの応用）を適用してSETFICS工程を完成した（表4参照）。その後、旧西独（KFK）で開発されたU(VI)-晶析法をSFの先進処理法として詳細に検討し、TBP抽出法と統合して提案したのがNEXTプロセスである（図7）。そこで得られるのは、FBRを想定したAm-Cm（重いLnを含む）MOX燃料とウラン及び高レベル廃液である。

(2) JAEA-ARTISTプロセス

これは、フランスで最初に提唱されたCHON原則（用いる抽出剤等がC、H、O、N原子のみから構成されている。使用後の処分においては、燃焼により気体のみを発生し、固体廃棄物が残らない）に基づいたプロセスである。最初にBAMAプロセスによりUのみを回収し、Tcも分離する。その後、TODGA-IプロセスによりTRU元素（及びLn）を一括回収する。TODGA-IIプロセスによりSrも抽出分離する。Cs分離の抽出剤としてはDOC[4]C6が提案され、また核変換用燃料を調製するために、Am-CmとLnの相互分離を行うO、N-ハイブリッドドナー抽出剤が開発研究中である（表3参照）。図8にARTISTプロセスの概要を示す。

(3) AFCI-UREXプロセス

米国AFCIプロジェクトの特徴は、前述のように第4世代炉が目指す動力炉（高速炉）及びその先の核変換炉を長期的目標として、それまでの期間をいくつかのフェーズに分け、分離プロセスもそれに沿ってUREX+1 → UREX+4と進化させるところにある。

(4) GANEXコンセプト

フランス（CEA）がSPIN計画の中で開発を進めてきたマロンアミドを用いるDIAMEX法は良く知られている。また、それにSANEX（AnとLnの分離）プロセスやSESAME（AmとCmの分離）プロセス、そしてCs分離プロセスを加えた総合プロセスを開発中である。SANEX部分をPALADIN工程とする案（前述のSANEX-single cycle）が有力視されている。第4世代炉導入を意識して、GANEXコンセプトが提案されているが、この考え方は我が国のARTISTプロセスとも共通する（図9参照）。

（5）清華大学のTPプロセス

中国の清華大学（INET）では、早くからTRPOによるTRUの抽出分離法（主に高レベル廃液を対象）を開発してきたが、AnとLnの相互分離にHBTMPDTPが有効である事を見出して世界の注目を浴びた。その後、クラウンエーテルDCH18C6によるSr抽出用CESE（Crown Ether Strontium Extraction）プロセスとPotassium titanium ferrocyanide（KTiFC）イオン交換体によるCs分離工程から成るTotal Partitioning processを提案している。

3. まとめ

SFの総合的処理あるいはアクチノイドの分離を目的として、これまでに行われた大規模R&D計画及び新抽出剤開発状況を、図10に時系列的にまとめた。また、前章で述べた主な総合プロセスの特性を、表6に比較して示した。これらから明らかなのは、この分野の活動が国際的に幅広くかつ多様に行われていることである。その背景には、各国の核燃料リサイクル政策またはSFの処理処分戦略があり、これらは第4世代発電炉の開発や高レベル廃棄物処分場の開発の進捗状況とも密接な繋がりを持っている。

<関連タイトル>

[再処理技術開発の変遷（歴史）\(04-07-01-04\)](#)

[再処理施設の安全設計\(04-07-03-01\)](#)

[再処理施設の工程設計\(04-07-03-02\)](#)

[再処理施設の給排気\(04-07-03-04\)](#)

[高速炉使用済燃料の特徴\(04-08-01-01\)](#)

[高速炉使用済燃料の再処理\(04-08-01-02\)](#)

[金属燃料の再処理\(04-08-01-03\)](#)

<参考文献>

- 1) Laidler J.L. Advanced Spent Fuel Processing Technologies for the Global Nuclear Energy Partnership, 9th Info. Exch. Meeting, Nimes, France, 25-29, Sept. 2006
- 2) Advanced Fuel Cycle Initiative (AFCI) Program Plan, May 1, 2005
- 3) Pereira C., UREX+ Process Overview, Topical Seminar Series on Nuclear Fuel Separation Processes, March 26, 2008.
- 4) Miguiditchian, M., Chareyre, L., Heres, X., Hill, C., Baron, P., Masson, M. 2007. GANEX: Adaptation of the DIAMEX-SANEX process for the group actinide separation. GLOBAL 2007. Boise, Idaho. Sept. 9-13, 2007.
- 5) Tachimori S. Morita Y. 2010. Overview of Solvent Extraction Chemistry for Reprocessing. In Ion Exchange and Solvent Extraction, A series of advances Vol. 19. Moyer B. edit. CRC Press, Taylor & Francis Group. 1-63.
- 6) Sano Y. et al. Development of the Solvent Extraction Technique for U-Pu-Np Co-Recovery in the NEXT Process. Proc. GLOBAL 2009, Paris, France, Sept. 6-11, 2009, Paper 9222.
- 7) Vandegrift, G.F. Regalbuto, M.C., Aase, S.B. et al. 2004. Lab-scale demonstration of the UREX+ process. WM'04 Conf. Feb. 29-Mar. 4, Tucson, AZ.
- 8) Serrano-Purroy, et al. Towards a DIAMEX process using high active concentrate. Radiochimica Acta 93(3): 357-361 (2005).
- 9) Horwitz, E.P., Schultz, W.W. 1999. Solvent extraction in the treatment of acidic high-level liquid waste; Where do we stand? In Metal Ion Separation and Preconcentration: Progress and Opportunities. ACS Symposium Series 716, eds. Bond, A. H., Dietz, M.L., Rogers, R.D. 20-50. American Chemical Society, Washington D.C.
- 10) Tachimori S, et al. Developments of CHON-Extractants and Proliferation- Resistant Advanced

表1 UREXプロセスの概要

(1) UREXプロセスにおけるプロセスの進化と分離される製品フラクションの変動

プロセス	製品-1	製品-2	製品-3	製品-4	製品-5	製品-6	製品-7
UREX+1	U	Tc	Cs/Sr	TRU+Ln	FP		
UREX+1a	U	Tc	Cs/Sr	TRU	All FP		
UREX+2	U	Tc	Cs/Sr	Pu+Np	Am+Cm, Ln	FP	
UREX+3	U	Tc	Cs/Sr	Pu+Np	Am+Cm	All FP	
UREX+4	U	Tc	Cs/Sr	Pu+Np	Am	Cm	All FP

【出典】 Laidler J.L. Advanced Spent Fuel Processing Technologies for the Global Nuclear Energy Partnership, 9th Info. Exch. Meeting, Nimes, France, 25-29, Sept. 2006

(2) UREXプロセスにおける各分離フラクション(元素)の性能目標

分離元素	回収率	製 品 の 純 度
U	>90%	TRU含有量 $<3.7 \times 10^3 \text{ Bq/g}$ 、PuのDF $>10^5$ 、リサイクル使用ならASTM C 788-98の基準に合致
Pu+Np	99.00%	MOX燃料:ランタノイド元素の含有率 $<3 \text{ mgLn/g}$; ASTM C833-01の基準に合致
Tc, I	95%	公衆への線量の低減(1/20)、核変換用ターゲットとしては、 $<16 \mu \text{ gFA/gTc}$ 、 $<4 \mu \text{ gFA/gI}$
Cs, Sr	97%	残余の熱負荷量を他のFPIによる全熱負荷と同等にする。LLWとしての処分用には、 $<3.7 \times 10^3 \text{ BqTRU/g}$
Am+Cm	99.50%	処分場における熱負荷を低減する(1/100)、FBRリサイクル使用なら、Lnの含有率 $<20 \text{ mg/g(U+TRU)}$

FA: 核分裂性アクチノイド

【出典】 Advanced Fuel Cycle Initiative (AFCI) Program Plan, May 1, 2005

表2 Uの選択的分離の方法

(1) U(VI)に選択的な新抽出剤を用いる方法

日本原子力研究開発機構(JAEA)では、立体障害の大きさがPu(IV) > U(VI)であるモノアミド化合物を探索し、分離係数 $SF(D_{U(VI)}/D_{Pu(IV)})$ (= U(VI)の分配比/Pu(IV)の分配比)が最も大きい抽出剤としてN,N-di-(2-ethyl)hexyl-2,2-dimethyl-propanamide (D2EHDMPA)を提案した。そして、UとPuを含む硝酸溶液からU(VI)のみを選択的に抽出分離できることを実証した。これをBAMA(Branched Alkyl Mono Amide)プロセスという。フランスのCEAグループは、GANEX (Grouped ActiNides EXtraction)コンセプトを提案し、その中においては、N,N-di-(2-ethylhexyl)-iso-butanamide (D2EHiBA)によるUの選択抽出を行うこととしている。

(2) U(VI)を選択的に沈殿させる方法

旧西独のカールスルーエ原子力研究所(KfK)で開発された硝酸ウラニルの晶析法は、濃縮したU(VI)-Pu(IV)硝酸溶液を約10℃にまで冷却することにより、U(VI)のみを硝酸ウラニルの結晶として析出させるものである。PuをPu(VI)に酸化することで、UとPuの共晶析(共除染)も可能である。JAEAにおける[410gU/L-200gPu/L-¹³⁷Cs-¹⁵⁵Eu]を原液とする実験では、析出したウラニル結晶沈殿を6~7mol/L硝酸水溶液で洗浄した後も、沈殿には重量割合で約2%のPuが同伴した。また、¹³⁷Cs-¹⁵⁵Euに関する除染係数(DF)は20~30であった。米国(Los Alamos)における13種のFP添加のホット実験では、60~80%のUが回収され、DFは数回の洗浄後でも~100であった。JAEAのNEXTプロセスでは、DF~100を目指した溶解液からのUの粗分離法として晶析法が適用されている。

他方、我が国において、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン(NCP)が硝酸溶液中のU(VI)を選択的に沈殿させることが見出された。U(VI)-NCPはNCPの添加量に応じてほぼ化学量論的(モル比1:2)に沈殿する。また、FPIに対するDFとして~100が得られることや、Uを約70%沈殿させる条件下におけるPu(IV)を用いた試験では、Pu混入率を0.4%に抑えることができること等が確認されている。沈殿剤の添加量を増やすことにより、PuをUと共沈させることも可能である。

表3 Am-Cmとランタノイドの分離技術(ソフト系配位子を用いる方法)

中 国	清華大学でbis (2,4,4-trimethylpentyl)dithio- phosphinic acid(商品名CYANEX 301の主成分)が検討された。これは含有量がLn(III)よりも少なく回収・精製すべきAn(III)を有機相に抽出する親油性のソフト系配位子の中で、最も高い分離能を示した。pH4近辺でSF ($D_{Am(III)}/D_{Ln(III)}$) = 10^4 以上を示し、Am(III), Cm(III)のLn(III)からの分離が容易に実現できる。しかし、この物質は安定性に欠け、酸化反応や放射線分解によりLn(III)も抽出する有機酸を生成するため、使用するにつれて分離係数は急速に悪化し、頻繁に精製しなければならない。
ドイツ	ユーリッヒ研究センター(FZ Juelich; FZJ)において、上記の改良型抽出剤としてbis(chlorophenyl)dithio-phosphinic acid:(ClPh) ₂ PS ₂ Hが開発された。これは安定であり、硝酸濃度が0.5mol/L付近でも使用できる。FZJではTOPOを協同抽出剤として用いるALINA (Actinide(III)-Lanthanide <u>I</u> ntergroup separation from <u>A</u> cidic medium)プロセスを提案した。
フランス	ソフトな官能基である窒素ドナーを有する配位子としては、BTPs(2,6-bis-(5,6-di-iso-propyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridines: iPro-BTP)、あるいはより高性能の多座配位子であるTMHADPTZ (2-[3,5,5-trimethyl-hexanoylamino]-4,6,-di-[pyridine-2-yl]-1,3,5-triazine)を用いるプロセスがある。前者では、抽出支援触媒としてDMDOHEMAを用いる。TMHADPTZの場合には、 α -cyanodecanoic acid及びpH緩衝剤としてhydroxy-acetic acidを用いる。その後、より有効な多座配位子としてbis annulated triazinyl bis pyridine (BATBP)が開発された。フランスではこれらを用いるプロセスを総称してSANEX (S <u>e</u> lective ActiNides <u>E</u> xtraction)プロセスと呼んでいる。
日 本	JAEAにおいてNd ³⁺ 系配位子の研究が行われている。例えばTPEN(N,N,N',N'-tetrakis (2-methyl-pyridyl)-ethylenediamine)を用いた抽出系では、SF ($D_{Am(III)}/D_{Eu(III)}$)として100が得られている。硝酸濃度が比較的高い系においても有効なO, Nハイブリッドドナーとして、OcToIPTA (N-octyl-N-tolyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide) 及びPDA (pyridine dicarboxamide)が開発された。
インド	Bhabha原子研究所(BARC)では、CYANEX 301とNd ³⁺ 系配位子であるPhen:1,10-phenanthrolineやBipy:2,2'-bipyridylの協同効果を組み合わせ、pH= 3前後でSF ($D_{Am(III)}/D_{Eu(III)}$) = 40,000を得ている。

表4 Am-Cmとランタノイドの分離技術 (水溶性配位子を用いる方法)

米国では、1960年代にTALSPEAK法及び逆TALSPEAK法を開発した。これは、An, Lnを抽出する有機リン酸HDEHP (bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid)抽出系において、pH 4付近でAm(III)-Cm(III)と強い錯体を形成する水溶性のDTPA (diethylenetriaminepentaacetic acid)を用いることにより、Am(III)-Cm(III)のみを水相に保持し、抽出されるLn(III)から分離する方法である。

この原理を利用した例として、JAEAではTRUEXプロセスの応用の際に、CMPO-DTPA系を利用してAn(III)とLn(III)の分離を行う方法を試みた。DTPAとAn(III)との錯形成反応が起きるpH領域では、CMPOのLn(III)に対する抽出能は低いので、塩析効果を利用するために水相のNaNO₃塩濃度を4mol/L以上と非常に高めた。その結果、軽いLn(III)のみが抽出され、Nd, Euを含む重いLn(III)はAn(III)と共に水相に多く残留し、An(III)/Ln(III)の分離は不完全なものとなった(SETFICSプロセス)。

この弱点をうまく回避したものとして、フランスで開発されたPALADIN (Partition of Actinides and Lanthanides with Acidic extractant, Diamide and INCinerable complexants)プロセスがある。CEALはこのプロセスをSANEX "single cycle"プロセスと呼んでいる。そこでは、マロンアミドとHDEHPの混合抽出剤を用い、酸濃度の高いフィードから(マロンアミドの働きで)An(III)-Ln(III)を共抽出する。次に(HDEHPのみが働く)pH領域において、HEDTA-An(III)錯体の形成によりAn(III)を水相に移行させる(pH緩衝剤としてクエン酸を使用)。pH領域では、Ln(III)に対してHDEHPが作用して、(塩濃度が高なくても)Ln(III)は有機溶媒中に保持される。

表5 ストロンチウム90とセシウム137の 分離プロセスの開発経緯

(1) ストロンチウム90(^{90}Sr)

米国では古くからクラウンエーテル系の化合物を利用するSrの抽出法が開発されてきたが、高レベル廃液のような酸性溶液からの抽出では、より強力な溶媒が必要となった。 ^{90}Sr の抽出剤としてDtBuCH18C6 (4,4'-(5')-di-*t*-butylcyclohexano-18-crown-6)が提案され、溶媒としては改質剤のTBPとIsopar-Lを用いるSREX (Strontium EXtraction) プロセスが開発された。一方、チェコ共和国においては、塩素化ジカルボリドコバルト化合物(CCD: chlorinated cobalt(III) dicarbollide)とポリエチレングリコール(PEG)を用いた ^{90}Sr の抽出法が開発された。このプロセスはCsをも同時に抽出する。CCDは嵩高な陰イオンで、極性溶媒中ではほぼ100%解離する。分子中の水素5~6個を塩素に置換することで大きな耐放射線性を得ている。JAEAで開発されたTODGAは、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} といった比較的イオン径の小さいアルカリ土類金属元素をも抽出する。この特性を利用するTODGAプロセスが開発された。

(2) セシウム137(^{137}Cs)

Csの分離は、 ^{90}Sr と同様の発熱性核種である ^{137}Cs が100年間にわたって処分体系に大きな熱負荷を与えることから、選択肢に入れられている。また、長寿命核種の ^{135}Cs (半減期: 2.3×10^6 年)を含むCsフラクションは核変換には不適とされる。したがって、分離したCsフラクションは、分離後数百年間は貯蔵して ^{137}Cs を冷却後、地層処分にまわすという方法が提案されている。

^{137}Cs の抽出のために、カリックスアレーンの基礎骨格にクラウンエーテルを組み込んだBOBCalixC6 (calix[4]arene-bis-(tert-octylbenzo-crown-6))が開発され、CSSX (Caustic Side Solvent EXtraction) プロセスが提案された。その溶媒には0.75 mol/LのCs-7SB改質剤を含むIsopar-L溶液が用いられる。また、フランスでは monosubstituted 6-crown-calix[4]arene による ^{137}Cs の分離法が開発されてきた (1,3-di-octyloxy]-2,4-crown-6-calix[4]arene 及び 1,3-[(2-4diethyl-heptylethoxy)oxy]-2,4-crown-6-calix[4]arene)。これらの溶媒には改質剤として0.1 mol/LのTBPまたはモノアミド (methyloctyl-2-dimethyl-butanamide) を含むTPHを用いる。環状化合物では、その他にもCrown 100 (bis-(tert-butylbenzo)-21-crown-7) も提案されている。

JAEAでは、DOC[4]C6 (di-octyl benzo-crown-6-calix[4]arene) と [DHOA + 1-octanol] 溶媒系について研究が行われた。チェコで開発されたCCDによる分離技術は、その後、ロシアがチェコとの共同で発展させ、MAYAK再処理施設においてホットな実廃液から ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 及び超Pu元素の回収を行った。この技術を受け継いだ米国AFCI計画では、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 及び超Pu元素を同時に抽出するCCD、PEG-400及びCMPOの混合抽出溶媒を用いるUNEX (UNiversal EXtraction) プロセスの開発が行われている。チェコ共和国では、CCDの次世代型抽出剤として [closo-commo-(1,2- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$)₂-3Co] を基にした大きな疎水性COSAN化合物を開発し、Cs、Sr、アクチノイドの抽出剤として提案している。

**表6 先進的核燃料リサイクルのための4種の
総合湿式分離プロセスの特性比較
(各プロダクトを得るための分離手法、抽出剤、Puの存在形等)**

	UREX+3a(米)	GANEX(仏)	ARTIST(日)	NEXT(日)
Uプロダクト	溶媒抽出 TBP法 Tcの分離有り	溶媒抽出 BAMA法 Tcの分離?	溶媒抽出 BAMA法 Tcの分離有り	硝酸ウラニル 晶析法 Tcの分離?
Puプロダクト Puの存在形 →	溶媒抽出 TBP Pu, Np (+U)	溶媒抽出 DMDOHEMA TRUsの混合	溶媒抽出 TODGA TRUsの混合	溶媒抽出 TBP U, Pu, Np
(Am + Cm) プロダクト 分離法	溶媒抽出 TRUEX法の後 Talspeak法	溶媒抽出 SANEX法 (BATBP)	溶媒抽出 OcToIPTA又は PDA	抽出クロマト法
Srプロダクト	溶媒抽出 CCD-PEG法 またはFPEX法	—	TODGA抽出	—
Csプロダクト		—	溶媒抽出 DOC[4]C6	—

抽出剤略名の正式化学物質名

BAMA: BranchedAlkyl MonoAmide

DMDOHEMA: N,N'-dimethyl-N,N'-di-octyl-hexyl-ethoxy malonamide

TODGA: N,N,N',N'-tetra octyl-3-oxapentane-1,5- diamide

BATBP: Bis Annulated TriazinyI Bis Pyridine

OcToIPTA: N-octyl-N-tolyl-1,10-phenanthroline- 2-carboxamide

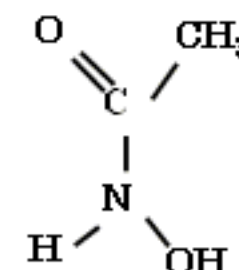
CCD-PEG: Chlorinated Cobalt Dicarbollide - Polyethylene Glycol (PEG-400)

FPEX: 混合溶媒(Calixarene + Crown ether) /Isopar-L

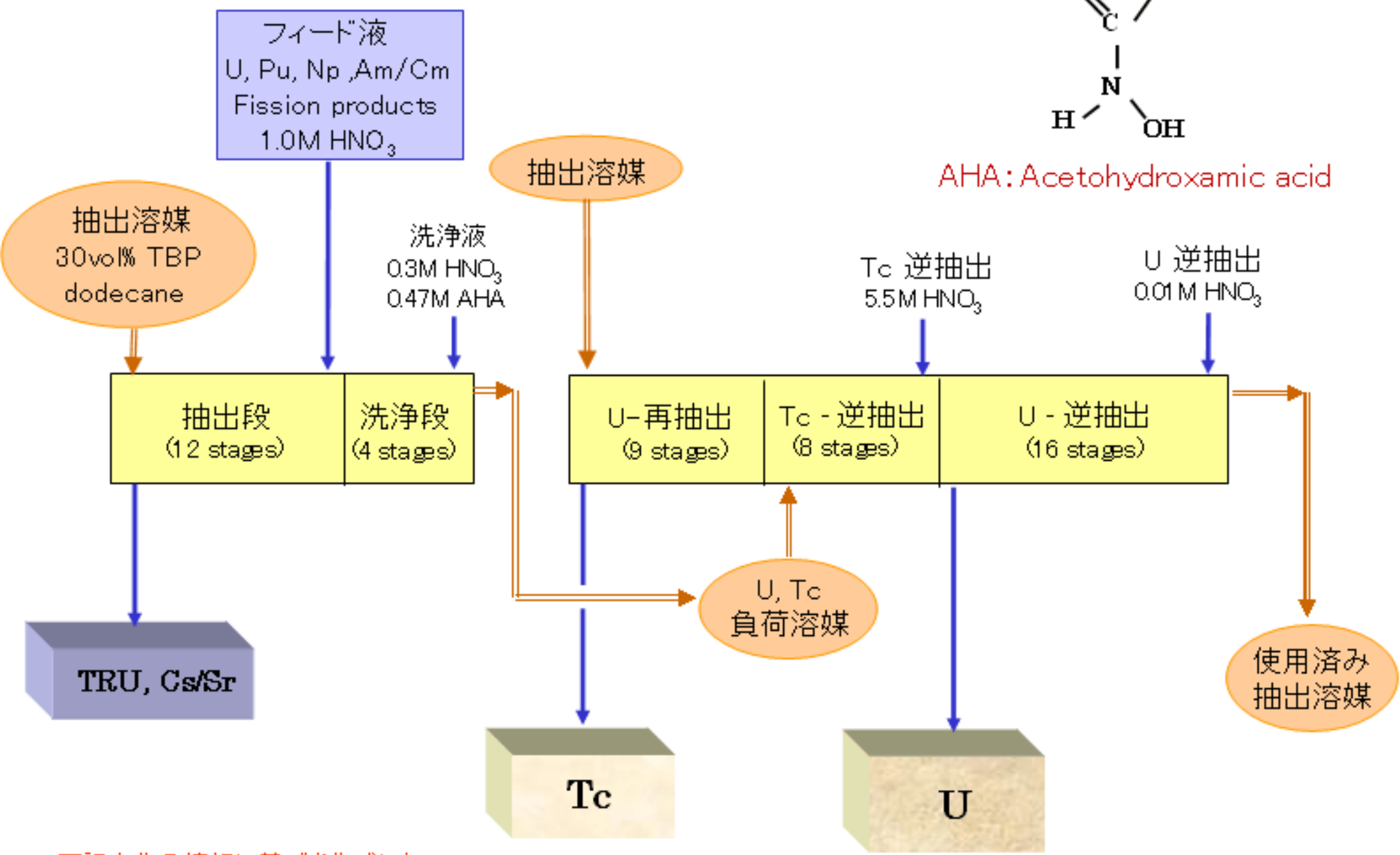
DOC[4]C6: 25, 27-bis(1-n-octyloxy) calix[4]-26,28-crown-6

【出典】

- 1) Pereira C., UREX+ Process Overview, Topical Seminar Series on Nuclear Fuel Separation Processes, March 26, 2008.
- 2) Miguirditchian, M., Chareyre, L., Heres, X., Hill, C., Baron, P., Masson, M. 2007. GANEX: Adaptation of the DIAMEX-SANEX process for the group actinide separation. GLOBAL 2007. Boise, Idaho. Sept. 9-13, 2007.
- 3) Tachimori S. Morita Y. 2010. Overview of Solvent Extraction Chemistry for Reprocessing. In Ion Exchange and Solvent Extraction, A series of advances Vol. 19. Moyer B. edit. CRC
- 4) Sano Y. et al. Development of the Solvent Extraction Technique for U-Pu-Np Co-Recovery in the NEXT Process. Proc. GLOBAL 2009, Paris, France, Sept. 6-11, 2009, Paper 9222.



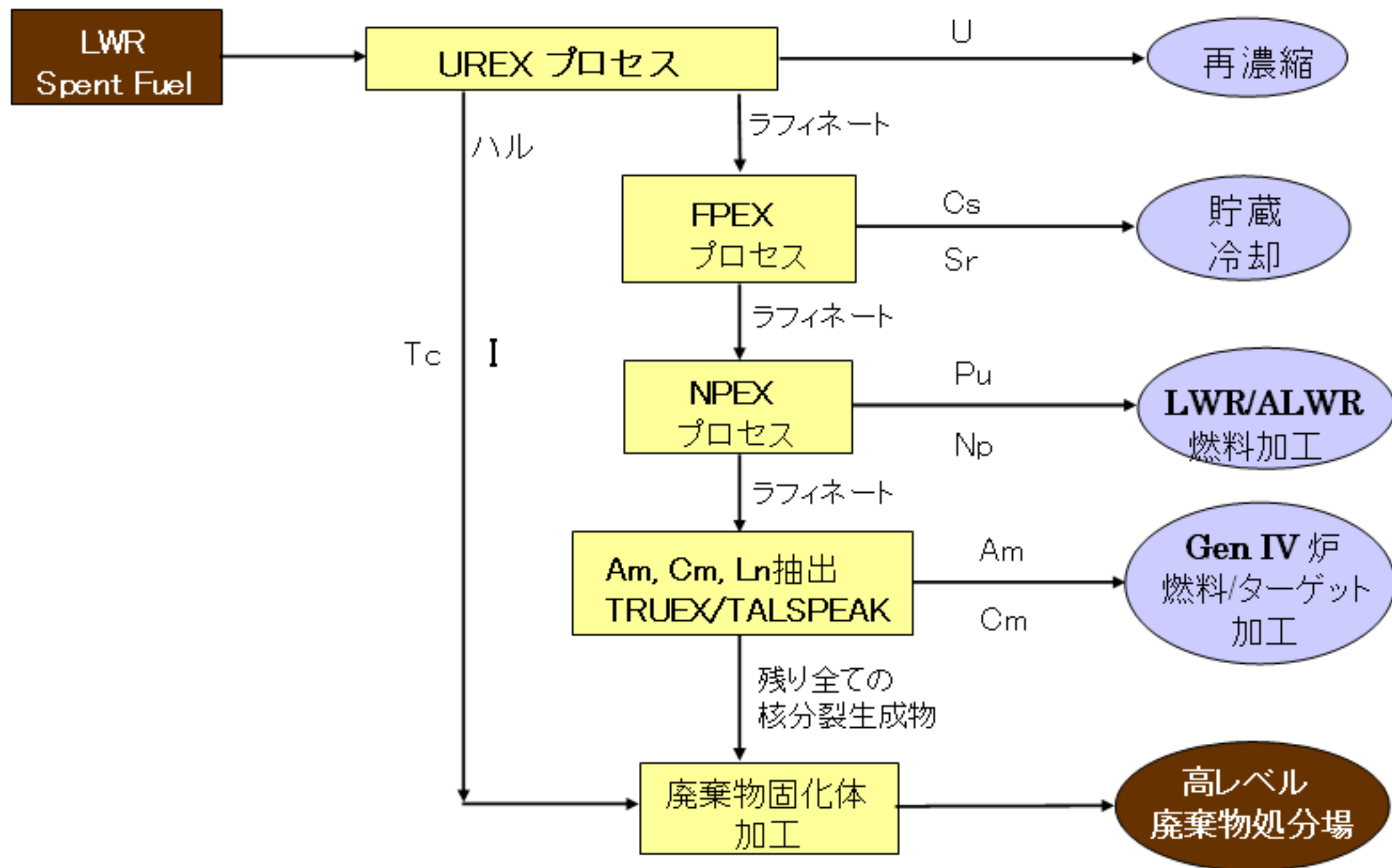
AHA: Acetohydroxamic acid



下記出典の情報に基づき作成した

図1 米国におけるUREX+プロセスのU, Tc分離フローシート

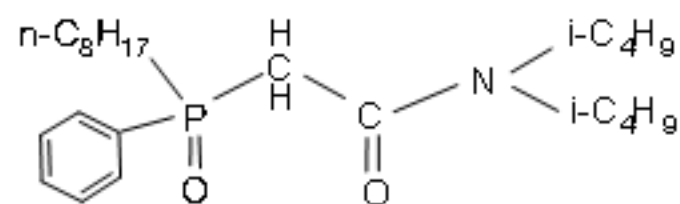
[出典] Vandegrift, G.F. Regalbuto, M.C., Aase, S.B. et al. 2004. Lab-scale demonstration of the UREX+ process. WM'04 Conf. Feb. 29-Mar. 4, Tucson, AZ.



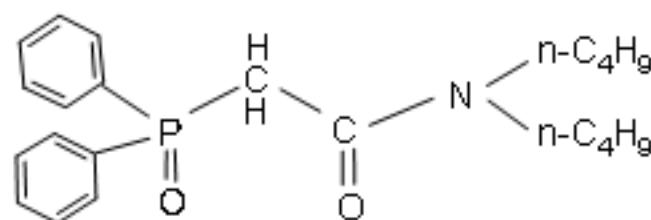
下記出典の情報に基づき作成した

図2 米国におけるUREX+3aプロセスのフローシート

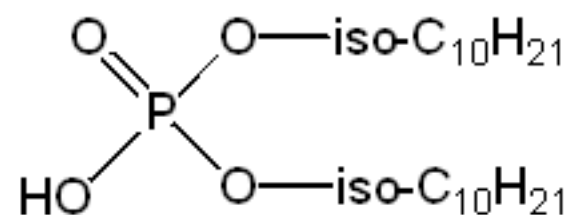
[出典] Pereira C., UREX+ Process Overview, Topical Seminar Series on Nuclear Fuel Separation Processes, March 26, 2008.



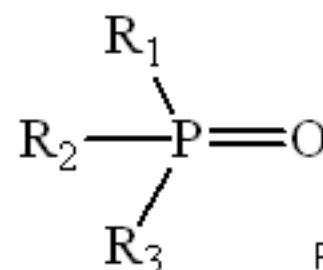
O(ϕ)DiBCMPO (USA)



D ϕ DBCMPPO (Russia)

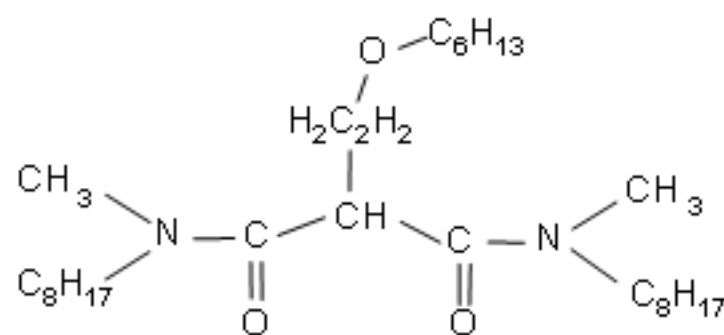


DIDPA (Japan)

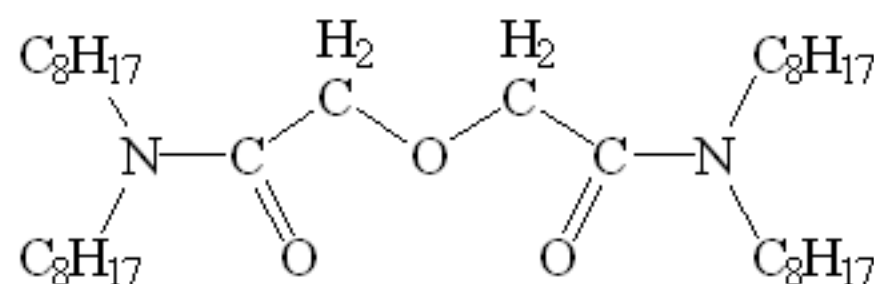


R_1, R_2, R_3 : alkyl groups ($C_6 \sim C_8$)

TRPO (China)



DMDOHEMA (France)



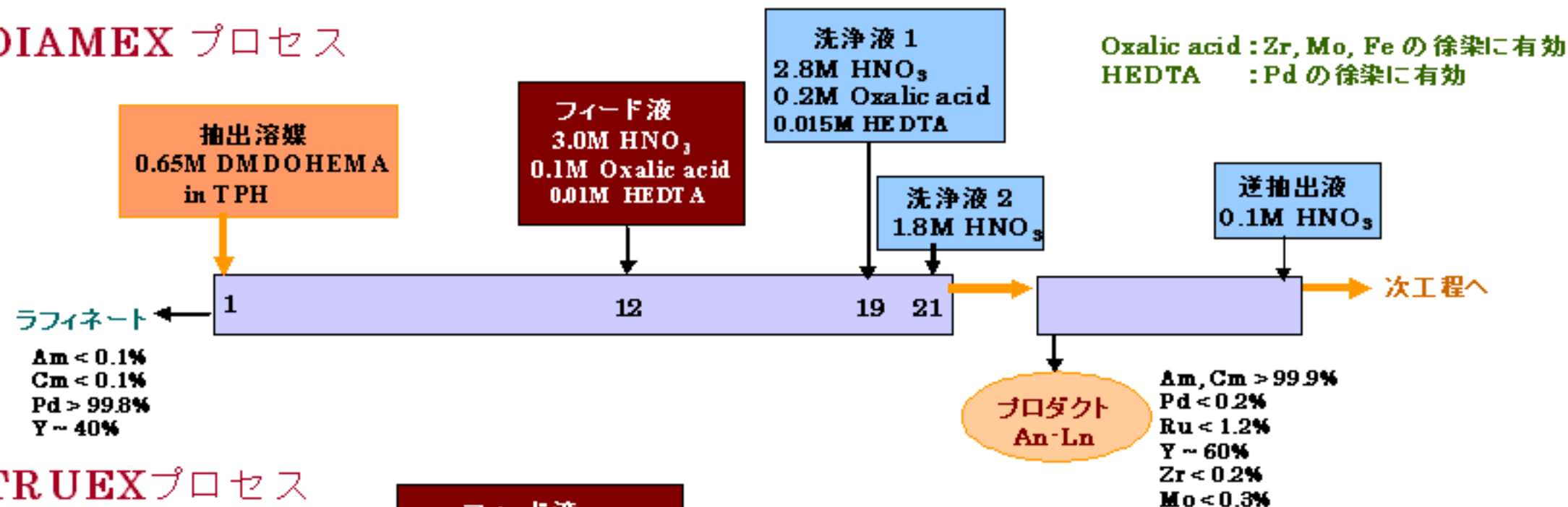
TODGA (Japan)

下記出典の情報に基づき作成した

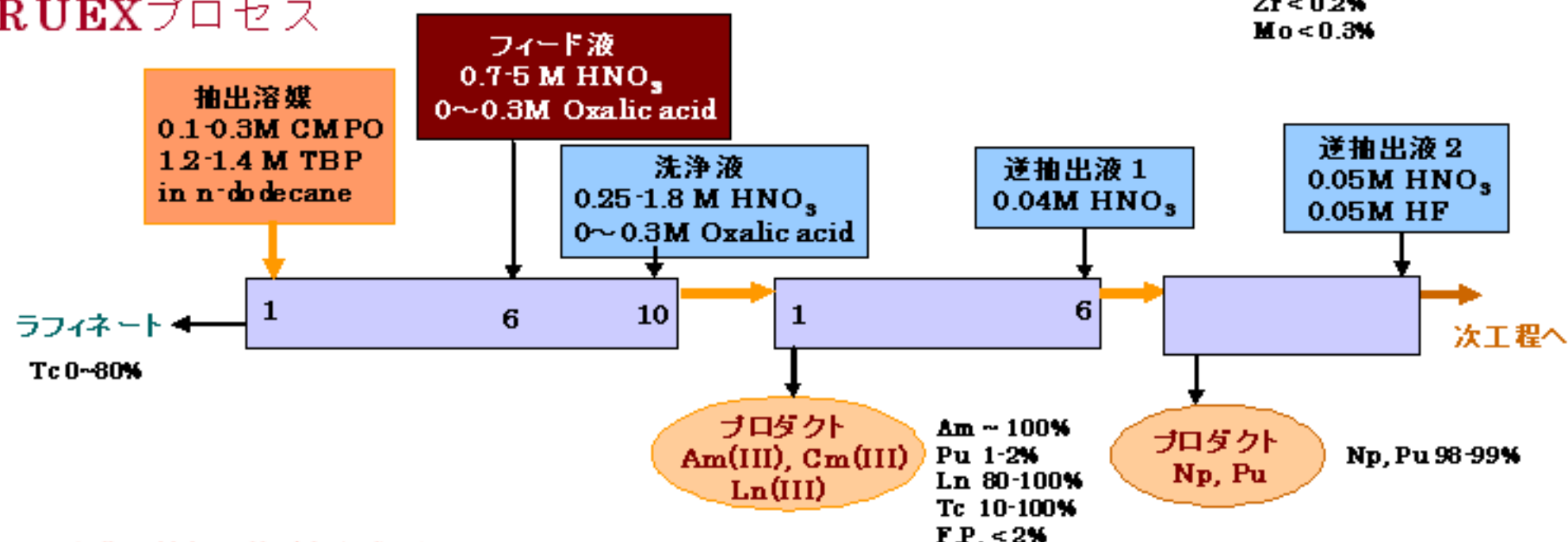
図3 超ウラン元素(+ランタノイド)の抽出に用いられる主な抽出剤

[出典] Tachimori S., Morita Y. 2010. Overview of Solvent Extraction Chemistry for Reprocessing. In *Ion Exchange and Solvent Extraction, A series of advances* Vol. 19. Moyer B. edit. CRC Press, Taylor & Francis Group. 1-63.

DIAMEX プロセス



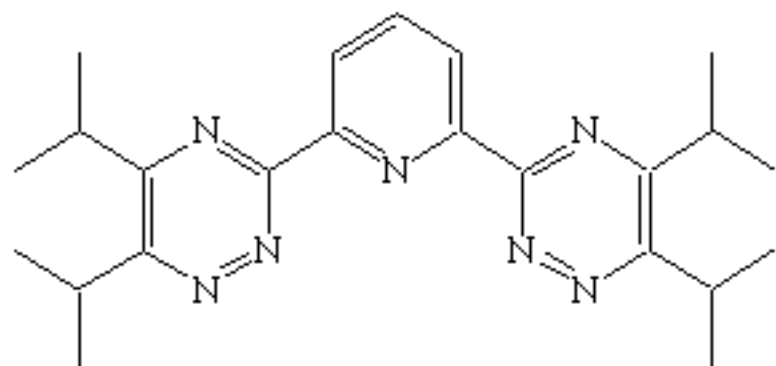
TRUEX プロセス



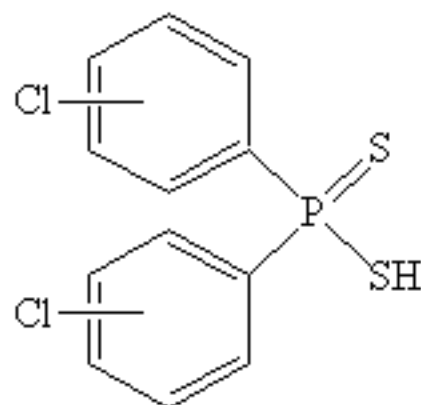
下記出典の情報に基づき作成した

図4 DIAMEXプロセスとTRUEXプロセスのフローシートの比較

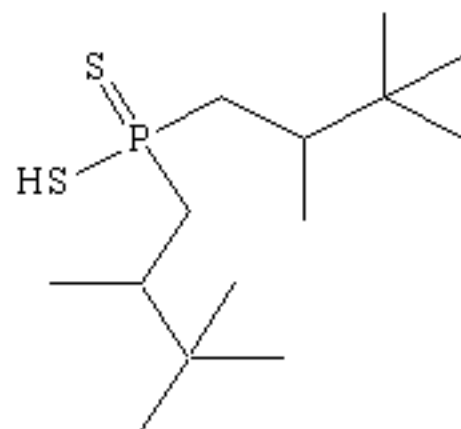
- [出典] 1) Serrano-Purroy, et al. Towards a DIAMEX process using high active concentrate. Radiochimica Acta 93(3): 357-361 (2005).
 2) Horwitz, E.P., Schultz, W.W. 1999. Solvent extraction in the treatment of acidic high-level liquid waste: Where do we stand? In Metal Ion Separation and Preconcentration: Progress and Opportunities. ACS Symposium Series 716, eds. Bond, A. H., Dietz, M.L., Rogers, R.D. 20-50. American Chemical Society, Washington D.C.



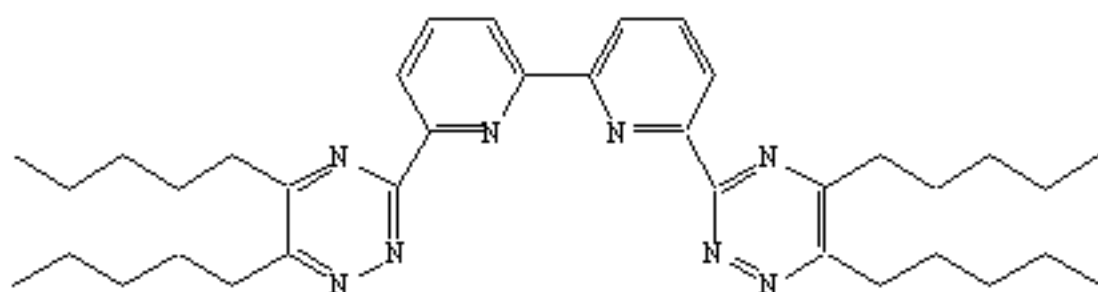
iPr-BTP
(EUROPART)



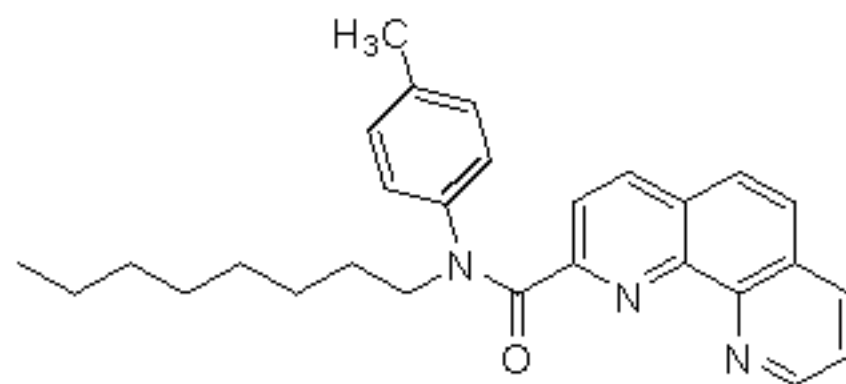
(ClPh)₂PS₂H
(ドイツ)



Cyanex 301
(中国)



C5-BTBP
(EUROPART)

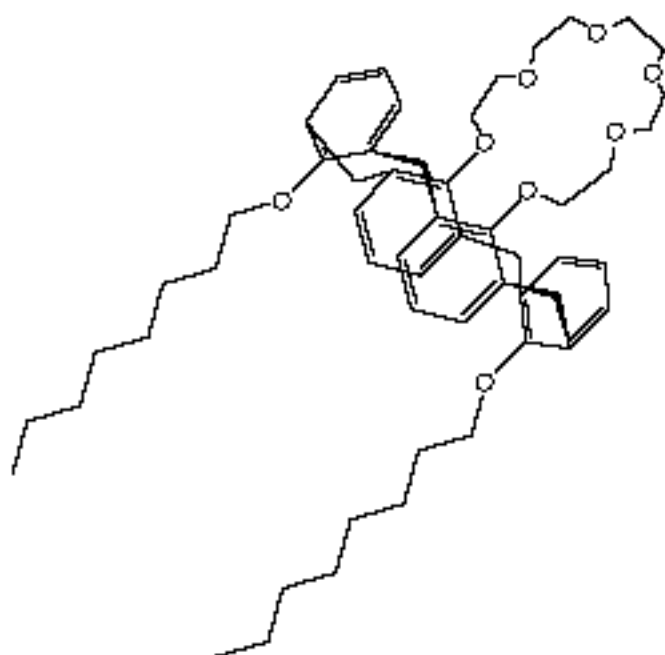


OcToIPTA
(日本)

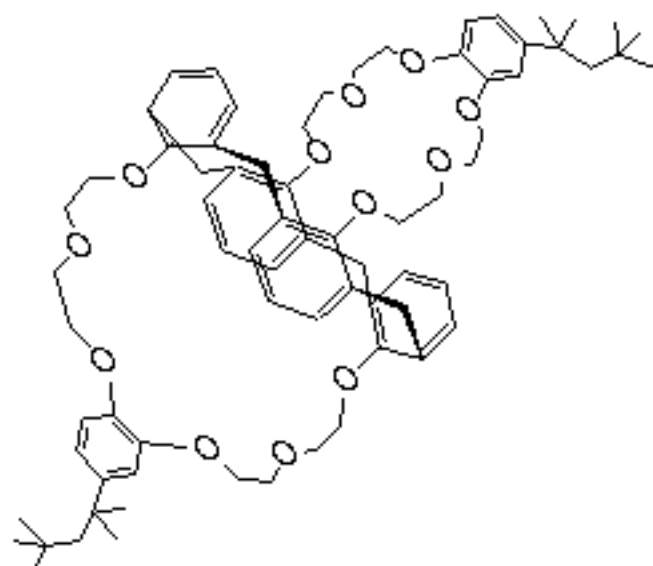
下記出典の情報に基づき作成した

図5 Am-Cmとランタノイドの相互分離に用いられるソフト系配位子

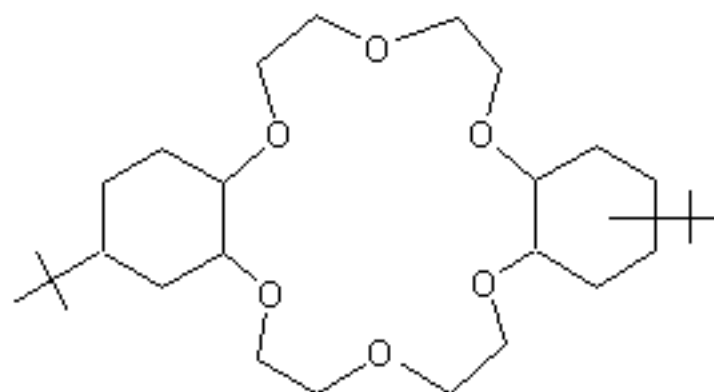
[出典] Tachimori S. Morita Y. 2010. Overview of Solvent Extraction Chemistry for Reprocessing. In *Ion Exchange and Solvent Extraction, A series of advances Vol. 19*. Moyer B. edit. CRC Press, Taylor & Francis Group. 1-63.



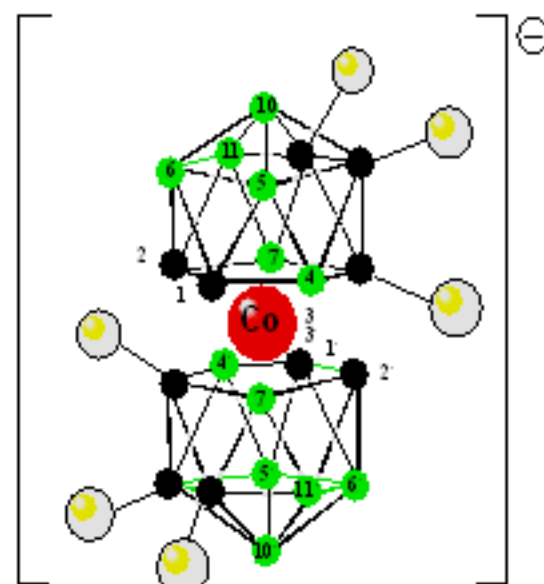
DOC[4]C6
calix[4]arene -1,3-[di-octyloxy]-
2,4-crown-6



DtBuCH18C6
4,4' , (5')-Di-(t-
butyldicyclohexano)-
18-crown-6



DtBuCH18C6
4',4'(5')-di-t-butyl-(dicyclohexano-
18-crown-6)



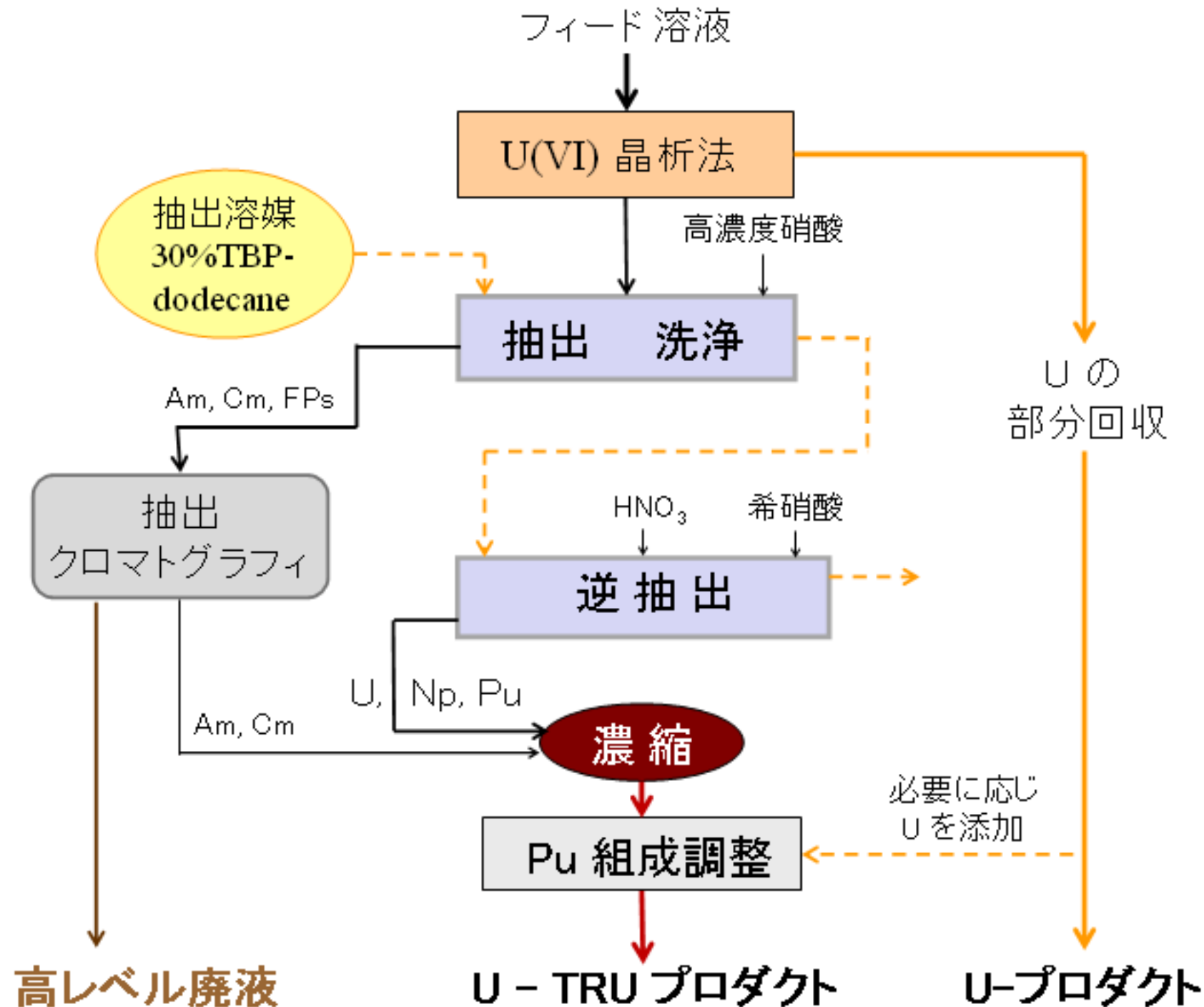
CCD
Chlorinated Cobalt
Dicarbollide

= Cl = BH
 = B = CH

下記出典の情報に基づき作成した

図6 CsやSrの分離のために開発されたいくつかの抽出剤

[出典] Tachimori S. Morita Y. 2010. Overview of Solvent Extraction Chemistry for Reprocessing. In *Ion Exchange and Solvent Extraction, A series of advances* Vol. 19. Moyer B. edit. CRC Press, Taylor & Francis Group. 1-63.

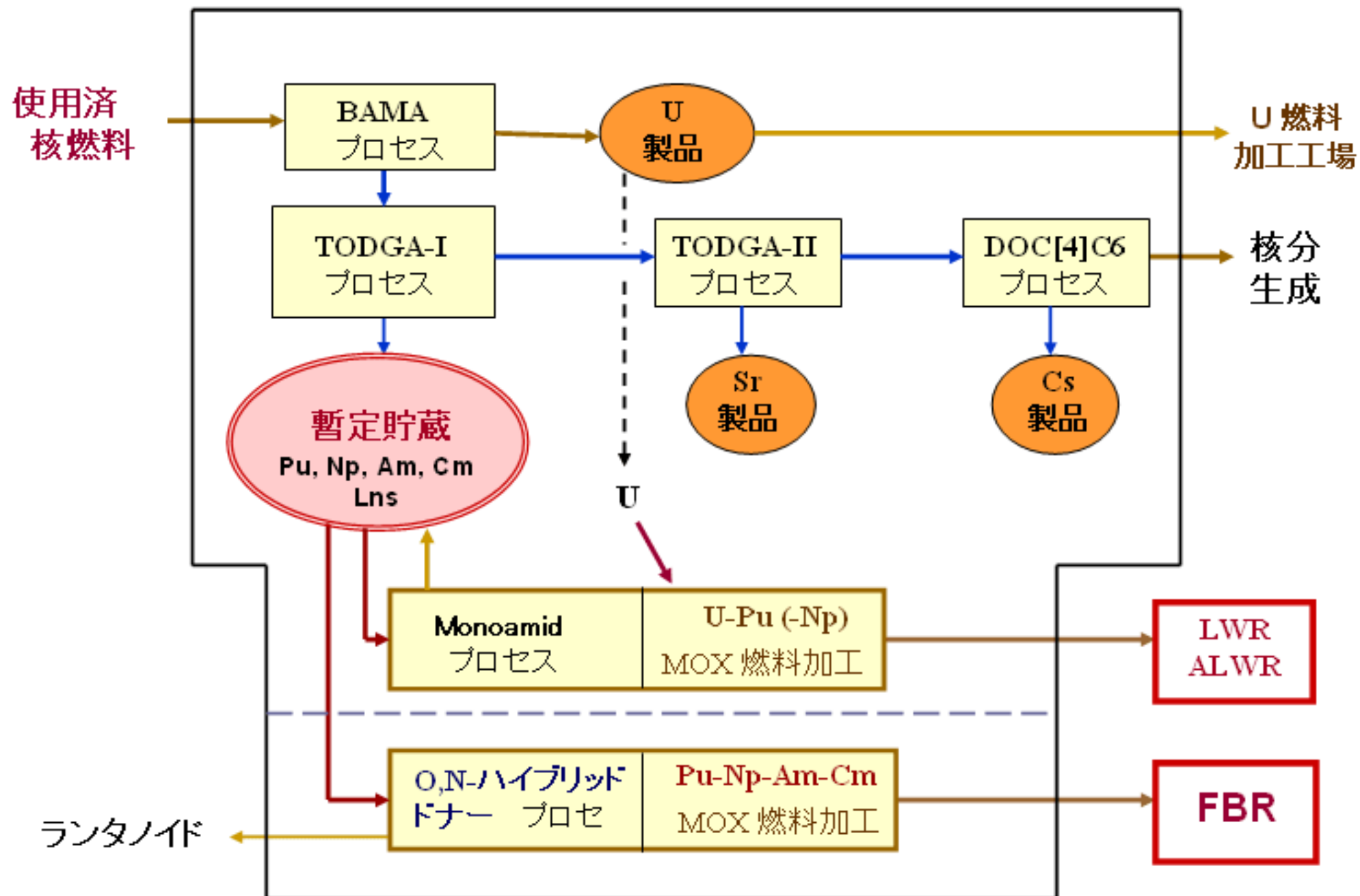


下記出典の情報に基づき作成した

図7 JAEAで開発されているNEXTプロセスの概要

【出典】 Sano Y. et al. Development of the Solvent Extraction Technique for U-Pu-Np Co-Recovery in the NEXT Process. Proc. GLOBAL 2009, Paris, France, Sept. 6-11, 2009, Paper 9222

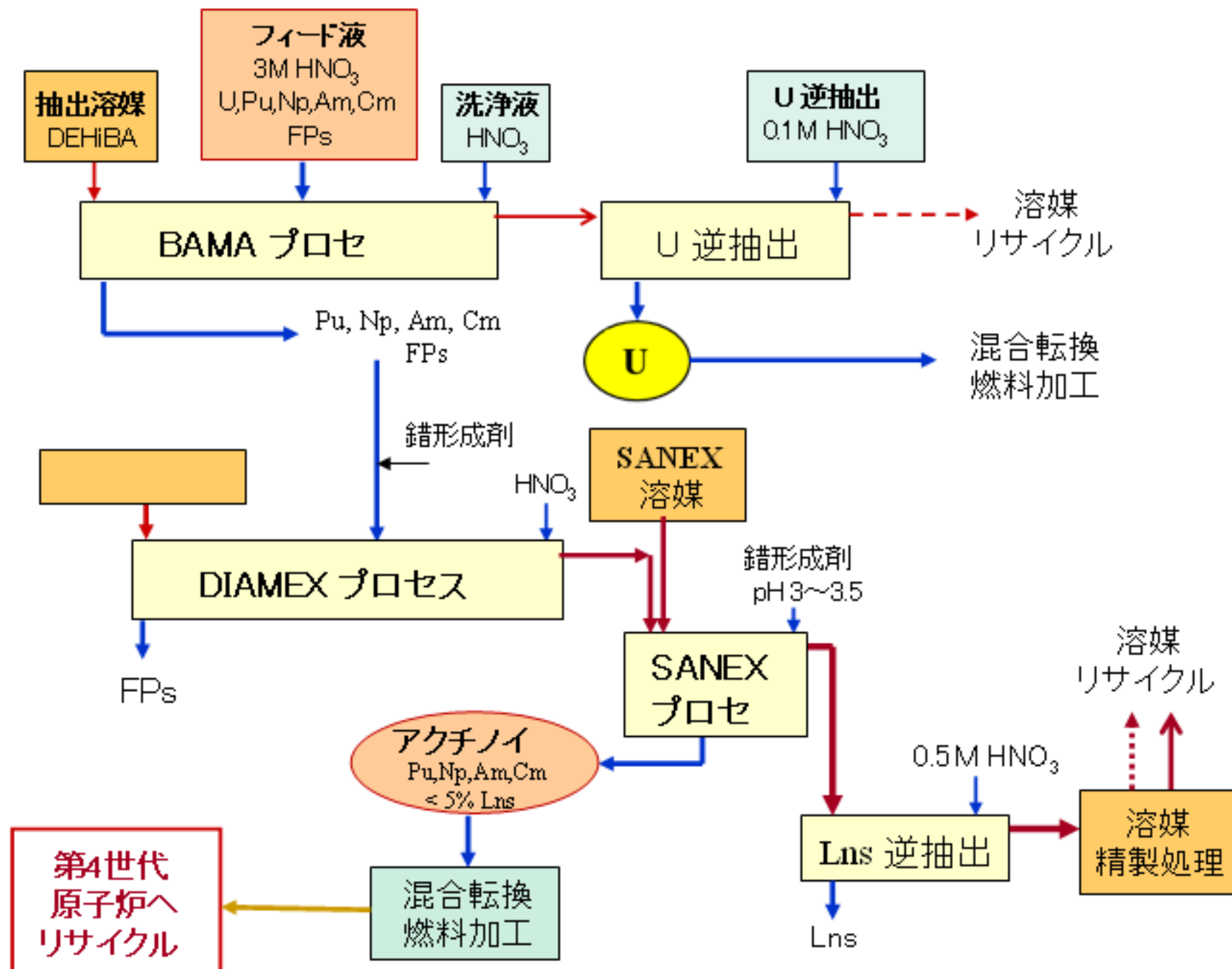
先進的核燃料リサイクルセンター



下記出典の情報に基づき作成した

図8 JAEAで開発されているARTISTプロセスの概要

[出典] Tachimori S, et al. Developments of CHON-Extractants and Proliferation- Resistant Advanced Reprocessing : ARTIST, in Japan. Proc. of SESTEC-2008, March 12-14, 2008, University of Delhi, Delhi, India, pp 18-24. 2008.



下記出典の情報に基づき作成した

図9 仏国で開発されているGANEXプロセスの概要

[出典] Miguirditchian, M. et al. GANEX: Adaptation of the DIAMEX-SANEX process for the group actinide separation. GLOBAL 2007. Boise, Idaho. Sept. 9-13, 2007.

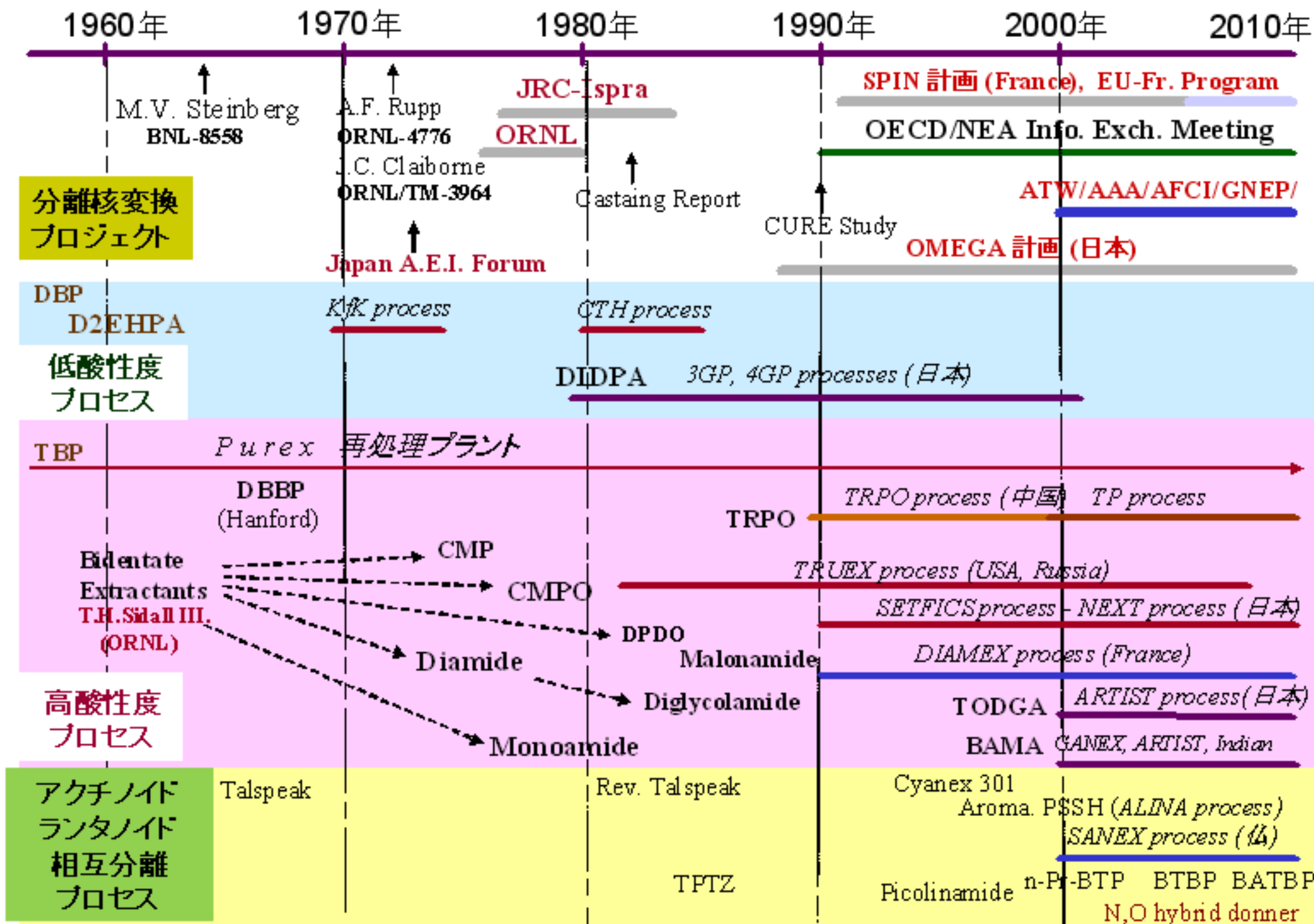


図10 分離核変換の国家的R&D計画及びアクチノイドの新抽出剤開発の経緯

資料提供: 館盛 勝一 氏