

海外出張報告
— 22nd Rare Earth Research Conferenceへの参加
及び米国内再処理関連施設への訪問 —
(会議報告)

1999年8月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせ下さい。

〒 319-1194

茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

核燃料サイクル開発機構 東海事業所

運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Information Section,
Administration Division,
Tokai Works,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

1999

海外出張報告

— 22nd Rare Earth Research Conferenceへの参加

及び米国内再処理関連施設への訪問 —

(会議報告)

佐野雄一^{*}, 駒義和^{**}

要旨

1999年7月10日から7月25日までの16日間、米国 Argonne 国立研究所 (ANL) にて開催された第22回希土類学会 (22nd Rare Earth Research Conference : RERC) に出席した後、米国内の再処理関連施設 (ANL-East 及び West, Idaho Nuclear Technology and Engineering Center (INTEC), Savannah River Site (SRS), West Valley Demonstration Project (WVDP)) を訪問・見学した。

本報告書は今回の出張より得られた情報をまとめたものである。

*環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 先進再処理技術開発 Gr.

**環境保全・研究開発センター 先進リサイクル研究開発部 先進再処理技術開発 Gr.

(Argonne National Laboratory 留学中)

目次

1.はじめに	1
2.日程	2
3.出張内容	3
3.1 学会	3
3.2 施設訪問・見学	4
ANL-East 見学	4
ANL-West 見学	5
INTEC (Idaho Nuclear Technology and Engineering Center)見学	7
SRS (Savannah River Site)見学	7
WVDP (West Valley Demonstration Project)見学	8
4 おわりに	10
別添 1-22 nd RERC の発表論文	11
発表論文	12
別添 2 施設訪問に関する参考資料	23
訪問施設の所在地	24
Argonne National Laboratory (East)	25
Argonne National Laboratory (West)	26
Idaho Nuclear Technology and Engineering Center	27
Savannah River Site	28
West Valley Demonstration Project	30

1.はじめに

1999年7月10日から7月25日までの16日間、アクチニド/ランタニド分離技術に関する研究成果の発表、並びに今後の再処理プロセス開発に反映させる知見を得ることを目的として、米国 Argonne 国立研究所 (ANL) にて開催される第 22 回希土類学会 (22nd Rare Earth Research Conference : RERC) に出席した後、米国内の再処理関連施設 (ANL-East 及び West, Idaho Nuclear Technology and Engineering Center (INTEC), Savannah River Site (SRS), West Valley Demonstration Project (WVDP)) を訪問・見学した。

本報告書は今回の出張より得られた情報をまとめたものである。

2.日程

本出張の日程を以下に示す。

年 月 日	曜日	訪問先・会議等	記 事
1999.7.10	土	移動日	成田発、アルゴンヌ着
1999.7.11	日	RERC	ANL-East
1999.7.12	月	//	//
1999.7.13	火	//	//
1999.7.14	水	//	//
1999.7.15	木	//	//
1999.7.16	金	ANL-East	施設見学
1999.7.17	土	移動日	
1999.7.18	日	休日	
1999.7.19	月	ANL-West 及び INTEC	施設見学
1999.7.20	火	移動日	
1999.7.21	水	SRS	施設見学
1999.7.22	木	移動日	
1999.7.23	金	WVDP	施設見学
1999.7.24	土	移動日	バッファロー発
1999.7.25	日	移動日	成田着

3.出張内容

3.1 学会

学会名：22nd Rare Earth Research Conference

日時：1999年7月11日（日）～7月15日（木）

場所：ANL-East APS (Advanced Photon Source)

概要：本学会は日本の希土類学会に相当する国際学会である。毎年、米国、欧州及びその他の国の持ち回りで開催されている。

今回は200人程度の参加があり、2会場（オーラルセッション）＋ポスターセッションで進められるという、比較的規模の小さいものであった。しかしながら、内容的には希土類全般さらにはアクチニド元素を対象に、錯体化学、磁気化学等の基礎化学から材料分野への応用まで非常に幅広い研究開発分野にわたってセッションが組まれており、これらの元素を対象とした研究開発の奥深さが感じられた。アメリカを始め、ヨーロッパ諸国、ブラジル、韓国、日本等、世界各国からの参加者が見られたが、やはり開催国であるアメリカからの参加者数が多かった。共産諸国（中国、ロシア等）からの登録も多かったが、実際に会議に出席している様子は見受けられなかった。

原子力分野に係わる発表としては、アメリカ、フランス、ブラジル、中国、ロシア等の研究者から報告があった。アメリカからは処分研究に関連した環境（土壌）中におけるランタニド及びアクチニド元素の挙動に関する評価や固相中（ガラス、セラミック）におけるこれら元素の錯体構造解析、フランスからは新抽出剤開発、抽出コード開発等、抽出に係わる研究、ブラジルからは抽出、各種クロマトによる分離挙動評価等、分離化学分野における基礎研究、共産諸国からは湿式プロセス開発（予稿のみ）を中心とした発表がそれぞれ行われ、各国での原子力分野における研究開発の現状、あるいは開発方針の違いといったものを垣間見ることができたように思う。特に、フランスでは、現在 JNC との間にある協力関係から得られている知見と併せて、基礎レベル（大学等）から研究所（CEA）レベルまで、一貫して一つの方針に沿って研究開発が進められていることを強く感じた。

学会初日は土壌中におけるランタニド及びアクチニドの化学に関するセッション、2日目は土壌中におけるランタニド及びアクチニドの化学及び自動車産業における希土類材料の適用に関するセッション、3日目は物性及び錯体化学に関するセッション、4日目は固体化学及び分光法の適用に関するセッション、最終日は医療分野における研究と X 線及び中性子線散乱の適用に関するセッションが組まれた。出張者は、錯体化学分野のポスターセッションで、CMPO/TBP 系におけるランタニド錯体の構造解析結果について発表を行った。基礎分野における研究者が多いこともあってか、他の学会（原子力学会等）に比べ、こちらの発表に興味を示した研究者が多く、サンプル調整法（抽出剤の入手・合成方法、抽出剤をパラメータした場合の検討）、測定系（抽出系におけるデータとの比較）、解析方法（抽出特性との比較）等について比較的活発な討議を持つことができた。

3.2 施設訪問・見学

1999年7月16日(金)

ANL-East 見学

ANL-East Chemical Technology Division (CMT)内にある乾式及び湿式再処理関連機器(乾式用GB、遠心抽出機等)、Advanced Photon Source : APS と呼ばれる放射光施設、さらに Energy Technology Division 内にある照射後燃料・材料試験用 α - γ ホットセルの見学を行った。見学はCMTのDr. George Vandegriftに随行していただいた。

(a)乾式再処理関連 (RoomJ118)

ANL-WestのFuel Conditioning Facilityで採用されている乾式再処理技術の基礎は、ANL-Eastで研究開発が行われた。関連する設備のうち、U試験に用いられたGBを見学した。CMTのMr. James Willitに案内を受けた。

乾式用GBは、約1.5m×約1.5m×約1.5mのGBが、2×2×3個組み合わせて作られており、Uを用いた(Pu及びRIは扱えない)パイロットスケールでの乾式試験が行えるようになっている。GBの設計は特別なものではなく一般的な設計に基づいているとのものであり、パネル板にはプラスチック被覆のガラス板が採用されていた。セル内にはグローブとクレーン以外の特別な操作機器はない。溶解及び精製の電解槽自体はGB下に設置されており、GB底面に設置されているポートからアクセスできるようになっている。GB内はAr雰囲気となっており、酸素、窒素濃度をモニタしている。また、GB外に設置されているAr精製系(二系統)を介してArはリサイクルされる。GB内で生成した廃棄物(塩を含む)は特に処理することなく、そのままバッグアウトされ、廃棄物処理の担当部署に渡されるとのものである(ANL-Eastの一般的な処理手続きに則している)。また、GB内での火災・爆発に対する対策は、GB近辺に消化器を設置する等の一般的な対策以外は特に考えていないということであった。

(b)湿式再処理関連 (RoomJ134, G134)

TRUEX法の開発に関わる試験を行った2つの実験室を見学した。CMTのDr. George Vandegrift並びにMr. Scott Aaseに案内を受けた。コールド試験室であるJ134室では、遠心抽出器と廃液濃縮装置(蒸発缶)を見学した。遠心抽出機は、ANL-East独自で開発したものであり、1段あたりの容量が10cc程度の小型のものである。ORNLタイプのもの(4段が1セットのもの)とは異なり、各段が直列に接続されており各工程ごとに任意の段数を設定することが可能である。抽出器間の液の移送は配管を接続して行い、各段に液拔出用の配管が備わっている。また、ロータ部の洗浄用に各段に圧縮空気を吹き込むラインが設けられている。ANLとORNLの間には、1970年代後半には協力関係(ORNLのsub-contractorとしてANL(主担当Dr. Ralph Leonard)が携わった)があり共同で遠心抽出器の開発を進めていたということであったが、予算規模の縮小に伴いこの協力関係が解消され、ANL、ORNL独自で遠心抽出機的设计を進めた模様である。本抽出器に関しても各段からのサンプリングには、改善の余地があるということであった。この他、

FridgeVap と呼ばれる廃液濃縮装置（蒸発缶）については、小型の試験装置を見ることができた。一回の濃縮操作で 10^7 の除染係数が得られるということであった。

Pu, RI の取り扱いが可能な GB が設置されている実験室 G134 室には、本抽出器と同様のものが GB 内に設置されており、Pu を用いて TRUEX プロセスや SREX プロセス (Sr 分離工程) 試験をはじめとする各種抽出試験に使用されていた。試験では供給液と溶媒 (リサイクル利用) は GB 内で供給し、その他の非放射性の溶液は GB 外から供給することである。また分析装置として γ 線測定用の高純度 Ge 検出器と α/β 線用のシンチレータ検出器が設置されていた。

(c)APS

APS は陽子加速型 (最大エネルギー 7GeV) シンクロトロン放射光施設である。施設の説明は本施設のユーザーである Mr. Scott Aase (CMT) より受けた。本施設は 34 のセクター (35 のビームライン) を有し、各セクターではそれぞれ大学、企業及び研究機関の合同チームにより放射光を利用した研究が進められている。出張者は、EXAFS を利用してセラミック中におけるアクチノイド元素 (U, Np, Pu) の構造解析を進めているセクターを見学した。測定は、アクチノイド元素を数 μg 含むセラミック試料 (プラスチック片に埋め込む) を対象に蛍光法を用いて行われている。サンプルは別の建屋で調整され、サーベイをした後、専用容器により APS 内のセクターに運ばれる。測定に要する時間は 45 分程度とのことであった。

(d)Alpha-Gamma Hot Cell Facility (Building 212)

本施設内の照射後燃料・材料試験用 α - γ ホットセルについて、Energy Technology Division の Dr. Hanchung Tsai に説明を受けた。本セルは、セル内が窒素雰囲気 (窒素はリサイクルせずに、ワンスルー) となっており、EBR-II 等の金属燃料を対象とした各種試験も実施できるようになっている。セル内設備としては、大洗の FMF とほぼ同様であるかと思われるが、炉運転異常時の燃料挙動を評価する試験装置として、燃料ピン用温度制御装置 ($\sim 1400^\circ\text{C}$ まで加熱が可能) が設置されていた。また、本施設と大洗工学センターとの間では共同研究が進められており、見学当時も大洗からの研究員が滞在していた。

1999 年 7 月 19 日 (月)

ANL-West 見学

Engineering Division の Dr. Todd Allen に随行していただき、乾式技術に関する質疑を Dr. Douglas Porter (Engineering Division, Associate Director), Dr. Robert Mariani (Technology Development Division, Group Leader), Dr. Terry Battisti (Technology Development Division, Engineer) 等と行った後、ANL-West 内の高速炉 EBR (Experimental Breeder Reactor)-II、EBR-II 用の燃料取扱施設である FCF (Fuel Conditioning Facility) 及び廃 Na 処理施設である SPF (Sodium Process Facility) を見学した。

(a)EBR-II

EBR-II は現在デコミの最中であり、その概要について説明を受けた。建屋内は各種機器（冷却 Na 循環ポンプ等）の解体・撤去が進んでおり、2～3日中に二次系の Na を SPF へ移送する予定とのことであった。また、Na 除去後は冷却系内部にカメラを入れ、容器の腐食等の観察を進めるとのことである。

(b)FCF

FCF では、EBR-II の使用済燃料を受け入れ、解体し、乾式処理により燃料の溶解、精製及び廃棄物の成型を行っている。使用済金属燃料が大気にさらされる前、すなわち剪断工程の前（集合体の解体）までは、作業は空気雰囲気セル内で遠隔操作により行われ、剪断工程以降の作業はすべて Ar 雰囲気調整されたセル内で行われる。セル内の Ar ガスは湿度、流量等がモニタされており、また他のセルへのリークがあるため、常に一定量の Ar ガスがセル外より供給されている。セル内では液体は一切使用しておらず、各種分析は試料を他の施設に移送し行われる。セル内で生じた塩廃棄物はゼオライト吸着により FP 及び TRU を除去した後再利用されている。ゼオライトに吸着された FP 及び TRU はガラス粉と混ぜられ高温加圧器により圧縮加工され廃棄物となる（これらの試験は HFEF (Hot Fuels Examination Facility)で行われているが今回は見学できなかった）。一方、精製工程（カソードプロセス）より得られた金属 U は現在のところインゴットとして貯蔵されている。電解槽としては、Cd 浴を用いたドライバ燃料用の電解槽（Mk-IV）に加え、ブランケット燃料処理用として電極一体型（Cd 浴を使用しない）の電解槽（Mk-V）が開発され、その評価が進められていた。工程内における計量管理は可能であるとの見解が示され、電解槽中での熔融塩、並びに回収製品から試料を採取し分析する方法についても説明を受けた。セル内の火災・爆発に関しては特に検討されていないようであった。また、乾式再処理の酸化燃料への適用については、Li 還元に関わる方法が ANL-East で研究されているということである。

今後の乾式再処理開発を進める上で、サイクル機構の乾式再処理関係者ができるかぎり早い時機に現地に赴き、より深い論議を交わすことが望まれる。

(c)SPF

SPF では、炉冷却材として用いられた金属 Na を低レベル廃棄物として処分するため、金属 Na を 50%NaOH 溶液中に噴霧し 70%程度の NaOH 水溶液に調整した後、水分を蒸発、ドラムに封入している。本プロセスは発熱反応であり、また反応生成物として水素が発生するため、反応槽における温度管理、及びオフガス系における水素濃度管理（水素のリーク防止）は特に重要であるとのことであった。当初、 Na_2CO_3 として処分する方法が検討されたが、水分との反応や設備の閉塞のため、最終的に本法が採用されたとのことである。

INTEC (Idaho Nuclear Technology and Engineering Center)見学

INTECは旧ICPP (Idaho Chemical Processing Plant)であり、現在はINEEL (Idaho National Engineering and Environmental Laboratory)の一部門となっている。再処理に関わる施設はほとんどが解体除去されており、稼働しているのは、主に照射燃料貯蔵施設と廃液処理施設である。貯蔵廃液からのアクチニド、Sr, Cs の分離技術開発が行われている。

サイクル機構における TRUEX プロセス関連の研究開発状況 (SETFICS、錯体構造解析) について紹介した後、コールド試験施設及びホット試験施設の見学を行った。見学は主に Consulting Engineer である Dr. Terry Todd に随行していただいた。

(a)コールド試験施設

現在コールド試験が実施されている小型遠心抽出器を見学した。本遠心抽出器 (直径 3.5cm) はロシアとの協力により開発が進められているもので、抽出器からの液の抜き出し位置を任意に変えることができ、これにより比重の異なる種々の溶媒を用いた試験を容易に行うことができる。本装置を用いて、溶媒抽出プロセスのフローシート研究を行っているとのことである。

(b)ホット試験施設

セル内に設置された遠心抽出器は ANL-East で開発されたものであり、上述の ANL-East で説明を受けたものと同じものである。フィード液としては、本セルがある建屋とは別の Calcination Facility から気送管により移送された高レベル廃液を用い、試験に必要なコールド試薬はセル外から供給される。さらに、試験により発生した廃液 (含廃溶媒) はすべて同気送管を用いて再度 Calcination Facility に移送され、セル内では必要最小限の液体しか扱わないようにしているとのことであった。本遠心抽出器と $\phi 10 \times 25\text{mm}$ 程度のイオン交換カラムを用いてプロセスホット試験を実施しているほか、今後はロシア協力の一環で種々の溶媒 (溶媒の種類については教えられないとのことであった) を用いた抽出試験 (Sr, Cs 及び TRU の抽出分離試験 (Universal Process)) を予定しているとのことである。

1999年7月21日 (水)

SRS (Savannah River Site)見学

SRS 内にある高レベル廃液ガラス固化施設である DWPF (Defense Waste Processing Facility) 及び隣接するガラス固化体一時貯蔵施設を見学した。また、サイト内にあるその他の施設 (低レベル廃棄物処分場、F Canyon 及び H Canyon と呼ばれる再処理施設等) についても施設外において簡単な説明を受けた。見学は Public Relation Department の Mr. Dean Campbell に随行していただいた。

DPWF は、サイト内にある2つの再処理工場 (約 3mile の距離に位置する F Canyon 及び隣接する H Canyon) にアルカリ溶液として貯蔵されている高レベル廃液を2重配管

を通して移送しガラス固化を行っている。移送される廃液は、液相部及びスラッジ部から成っており、この内、スラッジ部の洗浄残さ及び液相部を蒸発濃縮操作することにより生成する” salt cake” と呼ばれる層状物の高放射性部分に対してガラス固化処理が行われ、洗浄廃液等の放射能レベルが低い廃液については Saltstone facility と呼ばれる施設に送られ、セメント固化される。ガラス固化処理は各工程ごとに独立したセルで行われる。

ガラス固化される廃液は、Hg を取り除く処理が施された後、pH 約 7 に調整され、さらに砂状のホウケイ酸ガラス (“frit” と呼ばれる) と混合された後、セラミックメルトーに送られる。セラミックメルトー中で約 2100 °F (約 1150°C) に加熱された廃液-ガラス混合物は、充填率をキャニスター重量の変化及び IR (赤外線) カメラにより確認しながら、φ約 60cm×約 3m のキャニスターにほぼ 1 日をかけて充填される。Ru 等の揮発性の元素に関しては、廃液調整段階で原子価を調整する (調整方法は不明) ことにより揮発を防止しており、オフガス系での対策は特に設けられていない。ガラス固化体が充填されたキャニスターは、水によるキャニスター表面の除染後、電気抵抗溶接 (鍛接) により蓋がされ、隣接する空気冷却機能を備えたガラス固化体一時貯蔵施設に専用車により移送される。ガラス固化体一時貯蔵施設の容量は 2286 本で現在約 2000 本が貯蔵されているということである。また、ガラス固化処理前に Cs を分離する方法 (沈殿法、イオン交換法) が検討されており、今年中には方法が選定される見通しであるとのことであった。

この他、解体核兵器より生ずる核兵器用 Pu についても SUS 管に封入した後、キャニスター中にガラス固化体ともに固定し、処分する方法等が検討されていた。

DWPF に隣接する再処理工場 H-Canyon は、軍用 Pu の他、NASA の宇宙探査機用の Pu-238 電池の供給施設としても使用された経緯があるとのことである。また、サイト内の低レベル廃液処分場は、環境への影響を考慮し、地下水の循環・浄化システムを備えているとのことであった。

SRS では 10 年程前までは見学者は受け入れない方針をとってきたが、近年は受け入れ体制を整え (見学者 1 団体につき専門のガイドがつく等)、開放施設を徐々に増やしているとのことである。

1999 年 7 月 23 日 (金)

WVDP (West Valley Demonstration Project) 見学

WVDP 内にある高レベル廃液ガラス固化処理施設を見学した。West Valley 再処理工場は 1970 年代に運転を停止し、サイトの復旧作業 (除染・解体作業) が進められている。現在、再処理のプロセス機器はセル内から撤去された状態であり、再処理施設運転時に発生した廃液をガラス固化処理施設において処理している。ガラス固化設備は再処理のメインプラントに隣接して建てられており、Hanford と Savannah River の技術を基にプロセスが構築されているが、細部に改良が加えられている。両者との技術的な交流は現在も行われているとのことである。施設の運営は Westinghouse により行われており、IHI との

技術的な提携関係があるとのことである。見学は Dr. J. Young Chang の随行をいただき、施設の説明は主に Manager である Mr. Steven Barnes よりなされた。

ガラス固化処理施設はコールド試験を 4~5 年行った後、セラミックメルターの寿命及び細部の小変更を理由にメルターが入れ替えられ、ホット運転を開始している。ホット運転を開始してからはメルターの交換は行っていないとのことであった。SRS の DWPF とは異なり、プロセスセルは一つであり、給液調整からキャニスターの除染まですべて一つのセルで行われる。

ガラス固化される高レベル廃液は、ゼオライトを使用したイオン交換カラムにより Na, Sr, I を除去し、pH2 程度に調整された後、メルターに供給される。キャニスターの大きさは SRS で用いられていたものとほぼ同じであるが、キャニスター 1 本あたり 2 日ほどかけて充填が行われる。充填後のキャニスターは Ce(IV)を含んだ硝酸溶液により表面が除染され、元再処理工場内のプロセスセル内に保管される。現在 240 本程度が保管されているとのことである。また、イオン交換プロセス等から発生する放射能レベルの低い廃液については、別途コンクリート固化され、サイト内に保管されている。

4.おわりに

希土類学会では、原子力分野にとどまらない研究開発の現状に触れることができ、さらには各国の研究者と意見を交わすことができた。これらは研究開発を進める上で必要と考えられる基礎的な知見について理解を深める意味からも有用であったと思われる。

ANL-East, West 及び INTEC では、燃料再処理・処分に係わる実験室規模での研究開発状況について、SRS 及び WVDP では、廃棄物処理に係わるプラントスケールでの技術についてそれぞれ情報を得られたことで、米国内の原子力技術に関する基礎分野からプラント規模にわたる全般的な研究開発状況をわずかではあるが知ることができたのは、非常に有意義なことであったと思う。再処理に係わる研究開発については、廃棄物処理の一環という位置づけで部分的には進められているものの、やはり全体的にトーンダウンしているという印象は否めなかった。米国原子力分野における分離化学研究開発が、湿式・乾式を問わず今後どのように進められるのか興味のあるところであり、サイクル機構において再処理技術研究開発を進めていく上でも、注意を払わねばならない点であると思われる。

別添 1 22nd RERC 発表論文

(本論文よりポスターを作製。また，本論文は J. Alloys and Comp.へ投稿中)

NMR STUDY OF LANTHANIDE (III) NITRATE COMPLEXES IN CMPO/TBP SYSTEMS

Y. SANO*¹, J. KARINO*², T. KOYAMA*¹ and H. FUNASAKA*¹

*1 Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC), Tokai, Ibaraki, Japan, 319-1194

*2 Inspection Development Company Ltd., Tokai, Ibaraki, Japan, 319-1194

Abstracts

The coordination properties of the lanthanide (Ln) (Ln ; La ~ Eu) nitrate complexes in octyl (phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (CMPO) / tributylphosphate (TBP) systems were investigated by NMR measurement. In Ln/CMPO/TBP systems where the mole ratio of CMPO to the Ln ion ($[CMPO]/[Ln]$) is under 3, ^{13}C - and ^{31}P -NMR spectra show that several kinds of complexes are produced, in which both CMPO and TBP coordinate to the Ln (III) ion together. The contribution of CMPO to the coordination with the Ln (III) ion increases with $[CMPO]/[Ln]$, and at the condition of $[CMPO]/[Ln] > 3$, only CMPO coordinates to the Ln (III) ion directly in the bidentate manner. The distances from the Ln (III) ion to phosphoryl P or carbonyl C are estimated to be 3.3 ~ 4.3 Å. In this system, TBP is absent from the first coordination sphere of the Ln (III) ion, but decreases the exchange rate constants, activation enthalpy and activation entropy in the CMPO exchange reaction between the free and coordinated states by the action from beyond the first coordination sphere.

Keywords : nuclear resonances (E), lanthanide, CMPO, TBP,

Introduction

In a nuclear fuel cycle process, the TRUEX process had developed for one of the recovery methods of the trivalent metal ion from a wide range concentration of HNO_3 solution. This process uses CMPO as an extractant and TBP as a phase modifier. In such a system where these extractants co-exist, there are few studies concerned with the structures and kinetics of produced complexes, although these data lead to a deeper understanding of the extraction mechanism. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is useful for the elucidation of the structure and the dynamics of complexes in mixed liquid systems. In this study, the coordination properties of lanthanide (III) (these are the elements extracted in the TRUEX process) nitrate complexes in CMPO/TBP systems are investigated by ^{13}C and ^{31}P -NMR measurements.

Experimental

Materials

Hydrated lanthanide (III) nitrates (La, Ce, Pr, Nd, Sm, and Eu) were purchased as starting materials from Soekawa Chemicals LTD. These were reagent grade. TBP and CMPO purchased from Wako Pure Chemical Industries LTD and Atochem North America, respectively, were used without further purification.

Samples for NMR measurements were prepared by mixing an appropriate amount of hydrated lanthanide (III) nitrate, TBP and CMPO into CDCl_3 .

NMR Measurements

NMR measurements for ^{13}C and ^{31}P were performed on a JEOL LA-400 NMR spectrometer with a deuterium lock (CDCl_3) at 100.4MHz and 161.7MHz for ^{13}C and ^{31}P , respectively. ^{13}C -NMR chemical shifts were measured with respect to TMS as an internal reference and ^{31}P -NMR chemical shifts were measured with respect to 85% H_3PO_4 solution as an external reference. ^{13}C and ^{31}P -NMR longitudinal relaxation times (T_1) were determined by using the inversion recovery method with a $180^\circ - \tau - 90^\circ$ pulse sequence. The diamagnetic contributions to T_1 values in the systems contained the paramagnetic lanthanide (III) ions were corrected by using T_1 value for the system in which La^{3+} ion was added instead of the paramagnetic ions. All NMR measurements for the relaxation times were performed after bubbling argon gas through the sample for 5 minutes.

Results and Discussion

Figure 1 shows the ^{31}P -NMR spectra observed in Eu/TBP (a), Eu/CMPO (b) and Eu/CMPO/TBP (c) systems at -40°C . Mole ratio of the reagents in each system is noted in the figure respectively. In the Eu/TBP system, two peaks assigned to free and coordinated TBP are observed. In the Eu/CMPO system, one peak assigned to free CMPO and several peaks for the various isomers of Eu-CMPO complexes [1] are obtained. In the Eu/CMPO/TBP system, signals are observed at almost same position as those assigned to coordinated ligands in the Eu/TBP and the Eu/CMPO systems, which suggests that both TBP and CMPO coordinate to Eu^{3+} ion together in this system. However, the several new peaks assigned coordinated ligands appear, so it is considered that various complexes are produced, in which the coordination manner of TBP and

CMPO with Eu^{3+} ion is different from those in the Eu/TBP and the Eu/CMPO systems.

Figure 2 shows the change of the ^{31}P -NMR spectra with the increase of CMPO mole ratio in the Eu/CMPO/TBP system at -40°C . When the mole ratio of CMPO to the Eu^{3+} ion ($[\text{CMPO}]/[\text{Eu}]$) is under 3, the intensities and positions of the peaks for the coordinated TBP and CMPO change with the increase of $[\text{CMPO}]/[\text{Eu}]$. It shows that the structures of Eu-CMPO-TBP complexes produced in the Eu/CMPO/TBP system change with $[\text{CMPO}]/[\text{Eu}]$. And it is considered that the number of the coordinated TBP with Eu^{3+} ion decreases with the increase of $[\text{CMPO}]/[\text{Eu}]$ because the intensities of the peaks assigned to the coordinated TBP become smaller with that.

In the Eu/CMPO/TBP system where $[\text{CMPO}]/[\text{Eu}]$ is over 3, only the signals for the coordinated CMPO are obtained, and the peaks for the coordinated TBP disappear. These signals are similar to those in the Eu/CMPO system, which suggests that CMPO coordinates to Eu^{3+} ion in the bidentate mode [1]. Therefore, it is considered that in this system only CMPO coordinates to Eu^{3+} ion directly in the bidentate manner and TBP is absent from the first coordination sphere. In order to obtain the detailed information on the structure of Ln complexes in this system, we calculated the Ln-P (phosphoryl) and Ln-C (carbonyl, bridging) distances with the reduced Solomon-Bloembergen equation.

Assuming that the contact contribution to the Ln(III)-induced relaxation rate enhancements is negligible, the longitudinal relaxation time for the paramagnetic Ln (III) complex (T_{1p}), which is corrected for any diamagnetic contributions, can be related to the distances (r) between the Ln (III) ion and the other nucleus in the complex with the following reduced Solomon-Bloembergen equation [2];

$$\frac{1}{T_{1p}} = \frac{1}{T_{1\text{comp}}} - \frac{1}{T_{1\text{La}}} = \frac{4}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{\mu_{\text{eff}}^2 \gamma^2 \beta^2 T_{1e}}{r^6} \right) \quad (1)$$

Here $\mu_0/4\pi$ is the magnetic permeability under vacuum, μ_{eff} is the effective number of Bohr magneton, γ is the gyromagnetic ratio of the observed nucleus, β is the Bohr magneton, T_{1e} is the electron spin relaxation time, $T_{1\text{comp}}$ is the longitudinal relaxation time of the nucleus in the complex and $T_{1\text{La}}$ is that in La^{3+} complex. Figure 3 shows the ^{31}P -NMR spectra obtained with a

180° – τ – 90° pulse sequence in Ce/CMPO/TBP system ([Ce]:[CMPO]:[TBP] ≅ 1:3:5). Under this condition, CMPO exchange reaction between the free and the coordinated states is fast with respect to the ³¹P-NMR time scale, resulting in the coalescence of the ³¹P-NMR signals arising from CMPO in those states. In the system where such a fast ligand exchange occurs, experimental longitudinal relaxation time (T_{1exp}) is given approximately by MacLaughlin and Leigh as the following equation [3] ;

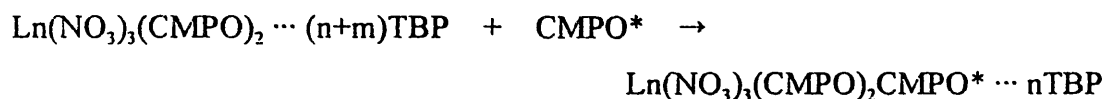
$$\frac{1}{T_{1exp}} = \frac{n\rho}{T_{1comp}} + \frac{1-n\rho}{T_{1free}} \quad (2)$$

Here T_{1free} is the longitudinal relaxation time of the nucleus in the free ligand, n is the number of CMPO molecules coordinated to the Ln (III) ion and ρ is mole ratio of the Ln (III) ion to CMPO in the system.

The results of the calculation for r in Ce/CMPO/TBP and Sm/CMPO/TBP systems are summarized in Table 1. These values were calculated by using $T_{1e} = 1.1 \times 10^{-13}$ and 5.0×10^{-14} (s) for Ce^{3+} and Sm^{3+} ions, respectively, given by Alsaadi et al. for the Ln(III)-aquo cations [4] and $n=3$ which we previously reported at the condition of $[CMPO]/[Ln] > 3$ [5]. As shown in this table, the distances from the Ln (III) ion to the other nuclei in CMPO (phosphoryl P, carbonyl C and bridging C) are not so different between Ln/CMPO and Ln/CMPO/TBP systems, and it is confirmed that CMPO coordinates to the Ln (III) ion in the bidentate mode in these systems.

Figure 4 shows the temperature dependence of ³¹P-NMR spectra observed in Sm/CMPO and Sm/CMPO/TBP systems. The peaks for the free and the coordinated CMPO are coalescing with the increase of the temperature, which is caused by the exchange reaction between the free and the coordinated CMPO, but its speed in the Sm/CMPO system is faster than that in the Sm/CMPO/TBP system. This means that CMPO exchanges more rapidly between the free and the coordinated states in the Sm/CMPO system than in the Sm/CMPO/TBP system. As mentioned above, at the condition of $[CMPO]/[Ln] > 3$ in the Ln/CMPO/TBP system, TBP does not exist in the first coordination sphere, so it is considered that TBP affects the CMPO exchange reaction from beyond the first coordination sphere. The activation parameters calculated by the CBS (complete bandshape) method for the CMPO exchange reaction in the Ln/CMPO/TBP systems are summarized in Table 2, which we have already reported in the previous paper [5].

The exchange rate constant, k , the activation enthalpy, ΔH^\ddagger and the activation entropy, ΔS^\ddagger decrease with the increase of TBP concentration in these systems. It shows that the change of ΔS^\ddagger with the addition of TBP slows the exchange reaction of CMPO in the Ln/CNPO/TBP systems. Such changes of these parameters seem to be caused by the interaction between the Ln (III) ion and TBP which exist in the second or higher coordination sphere as the following ;



Here an asterisk denotes the exchange species. In this CMPO exchange reaction, ΔH^\ddagger decreases with the increase of TBP concentration because the interaction between the Ln (III) ion and TBP makes the electrostatic attraction between the Ln (III) ion and CMPO weaker. An ordering of the transition state with respect to the ground state increases with TBP, so ΔS^\ddagger also decreases with the increase of TBP concentration.

Thus, in the Ln/CMPO/TBP system where $[\text{CMPO}]/[\text{Ln}]$ is over 3, TBP does not exist in the first coordination sphere, but affects the CMPO exchange reaction between the Ln (III)-CMPO complex and free CMPO from beyond the first coordination sphere.

Conclusions

In Ln/CMPO/TBP system, it was shown that the structure of Ln (III) complex changed with the concentration ratio for the added CMPO to the Ln (III) ion by the NMR measurements.

When the mole ratio of CMPO to the Ln (III) ion ($[\text{CMPO}]/[\text{Ln}]$) is under 3, ^{13}C - and ^{31}P -NMR spectra show that several kinds of complexes are produced, in which both CMPO and TBP coordinate to the Ln (III) ion together, and the contribution of TBP to the coordination with the Ln (III) ion decreases with $[\text{CMPO}]/[\text{Ln}]$.

In the system where $[\text{CMPO}]/[\text{Ln}]$ is over 3, only CMPO coordinates to the Ln (III) ion directly in the bidentate manner. By the calculation with the reduced Solomon-Bloembergen equation, the distances from the Ln (III) ion to phosphoryl P or carbonyl C are estimated to be

3.3 ~ 4.3Å. These are the same coordination properties³ with those in Ln/CMPO system. In this condition, TBP is absent from the first coordination sphere of the Ln (III) ion, but affects the CMPO exchange reaction from beyond the first coordination sphere. The rate of the exchange reaction of CMPO decreases with the increase of TBP concentration in the system, which is due to the decrease of the activation entropy. Namely, in this system, CMPO exchange reaction proceeds through the mechanism with an ordering into the second coordination sphere, which is caused by TBP.

Acknowledgements

We thank Dr. C. Miyake (Ex-Professor of Osaka University) for her valuable discussions and suggestions.

References

- [1] T. Nakamura and C. Miyake, *Solv. Extr. Ion Exch.*, 12, 931 (1994).
- [2] J. Reuben and D. Fiat, *J. Chem. Phys.*, 51, 4918 (1969).
- [3] A. C. Mclaughlin and J. S. Leigh, Jr., *J. Magn. Reson.*, 9, 296 (1973).
- [4] B. M. Alsaadi, F. J. C. Rossotti and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2147 (1980).
- [5] Y. Sano, M. Ozawa, F. Okamoto and Y. Tanaka, *Solvent Extr. Res. Development, Jpn.*, 3, 164 (1996)

Table 1 Longitudinal relaxation time (T_{1exp}) for the observed nuclei and distances between Ln^{3+} ion and those in Ln/CMPO and Ln/CMPO/TBP systems at R.T.

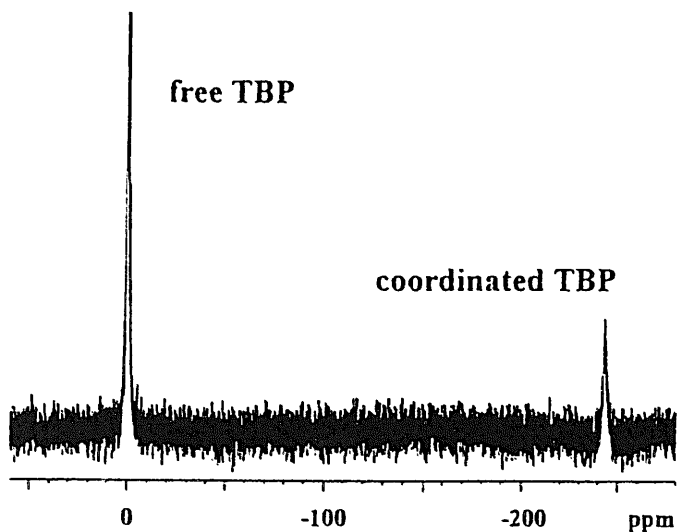
Ln/CMPO/TBP (mole ratio)	Nucleus	T_{1exp} [s]	distance [Å]
Ce/CMPO (1:3)	Ce-P (phosphate)	0.199	3.82
	Ce-C (bridging)	0.12	3.80
	Ce-C (carbonyl)	0.269	3.31
Ce/CMPO/TBP (1:3:5)	Ce-P (phosphate)	0.192	3.79
	Ce-C (bridging)	0.1	3.66
	Ce-C (carbonyl)	0.34	3.48
Sm/CMPO (1:3)	Sm-P (phosphate)	0.477	4.08
	Sm-C (carbonyl)	1.205	4.06
Sm/CMPO/TBP (1:3:5)	Sm-P (phosphate)	0.486	4.27
	Sm-C (bridging)	0.114	3.43
	Sm-C (carbonyl)	0.97	3.53

Table 2 Parameters for CMPO exchange reaction in Sm/CMPO/TBP and Pr/CMPO/TBP systems [5]:

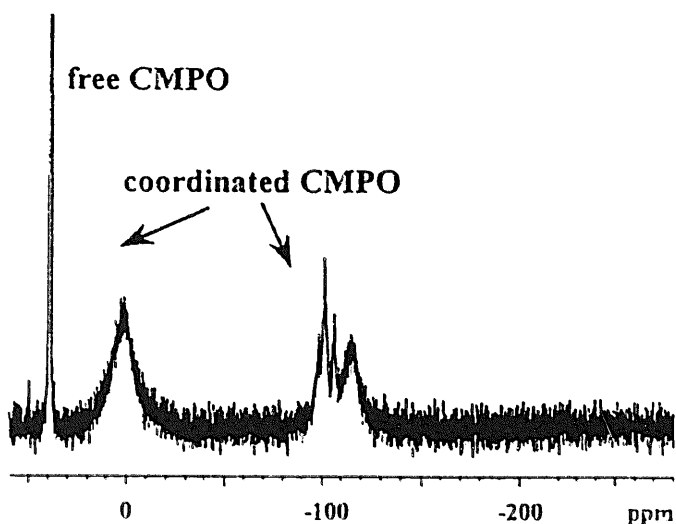
Sm 0.023M / CMPO 0.13M			
TBP (M)	k (300K) (s^{-1})	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol·K)
0.12	$(8.8 \pm 0.3) \times 10^3$	49.7 ± 2.5	-4.1 ± 10.3
0.24	$(4.0 \pm 0.3) \times 10^3$	39.9 ± 0.8	-43.3 ± 3.1
0.47	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^3$	36.6 ± 1.6	-58.7 ± 6.0
Pr 0.044M / CMPO 0.24M			
TBP (M)	k (300K) (s^{-1})	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol·K)
0.24	$(1.6 \pm 0.03) \times 10^4$	48.9 ± 0.7	-1.8 ± 2.8
0.48	$(1.5 \pm 0.03) \times 10^4$	48.1 ± 0.7	-4.7 ± 2.7
0.95	$(1.2 \pm 0.03) \times 10^4$	42.0 ± 0.6	-27.5 ± 2.3

(*) Quoted errors represent standard deviations obtained from a linear regression fit of the experimental data to the Eyring equation.

(a) Eu/TBP system ($[Eu]:[TBP] \cong 1:11$)



(b) Eu/CMPO system ($[Eu]:[CMPO] \cong 1:7.5$)



(c) Eu/CMPO/TBP system ($[Eu]:[CMPO]:[TBP] \cong 1:1.5:5.5$)

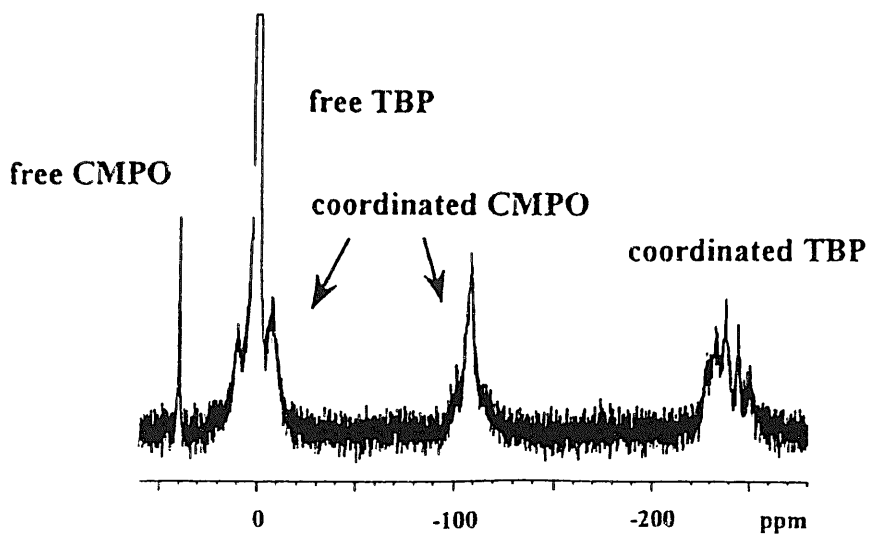
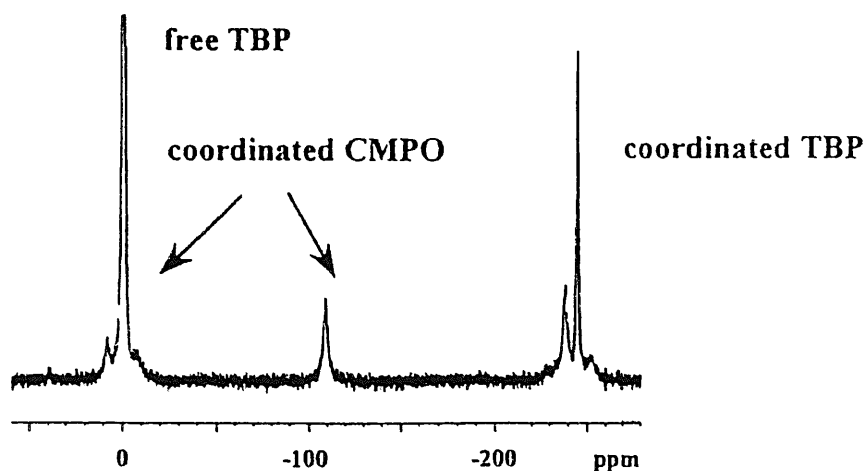
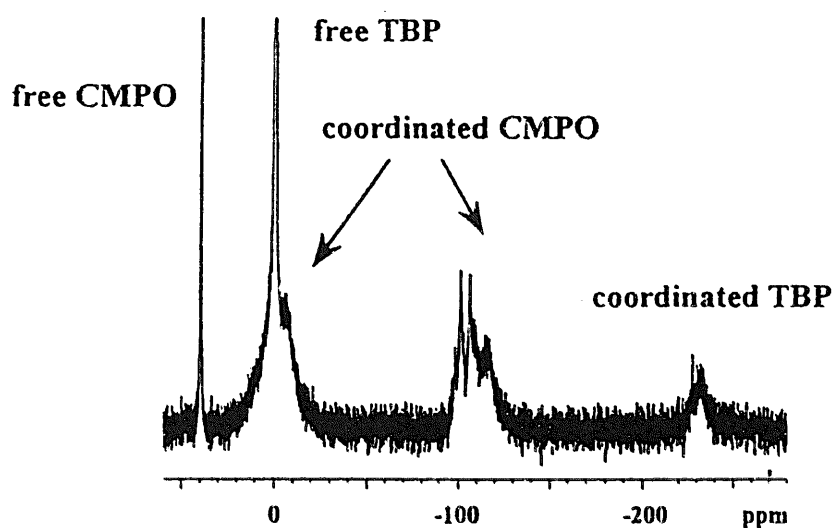


Fig. 1 ^{31}P -NMR spectra in Eu/TBP, Eu/CMPO and Eu/CMPO/TBP system at $-40^{\circ}C$.

(a) $[Eu]:[CMPO]:[TBP] \cong 1:0.8:5.5$



(b) $[Eu]:[CMPO]:[TBP] \cong 1:3:5.5$



(c) Eu/CMPO/TBP system ($[Eu]:[CMPO]:[TBP] \cong 1:7.5:11$)

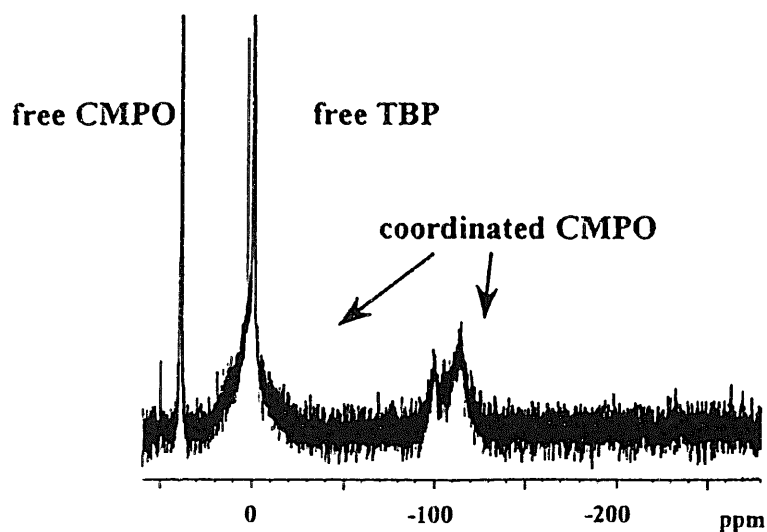


Fig. 2 CMPO concentration dependence of ^{31}P -NMR spectra in Eu/CMPO/TBP system at $-40^{\circ}C$.

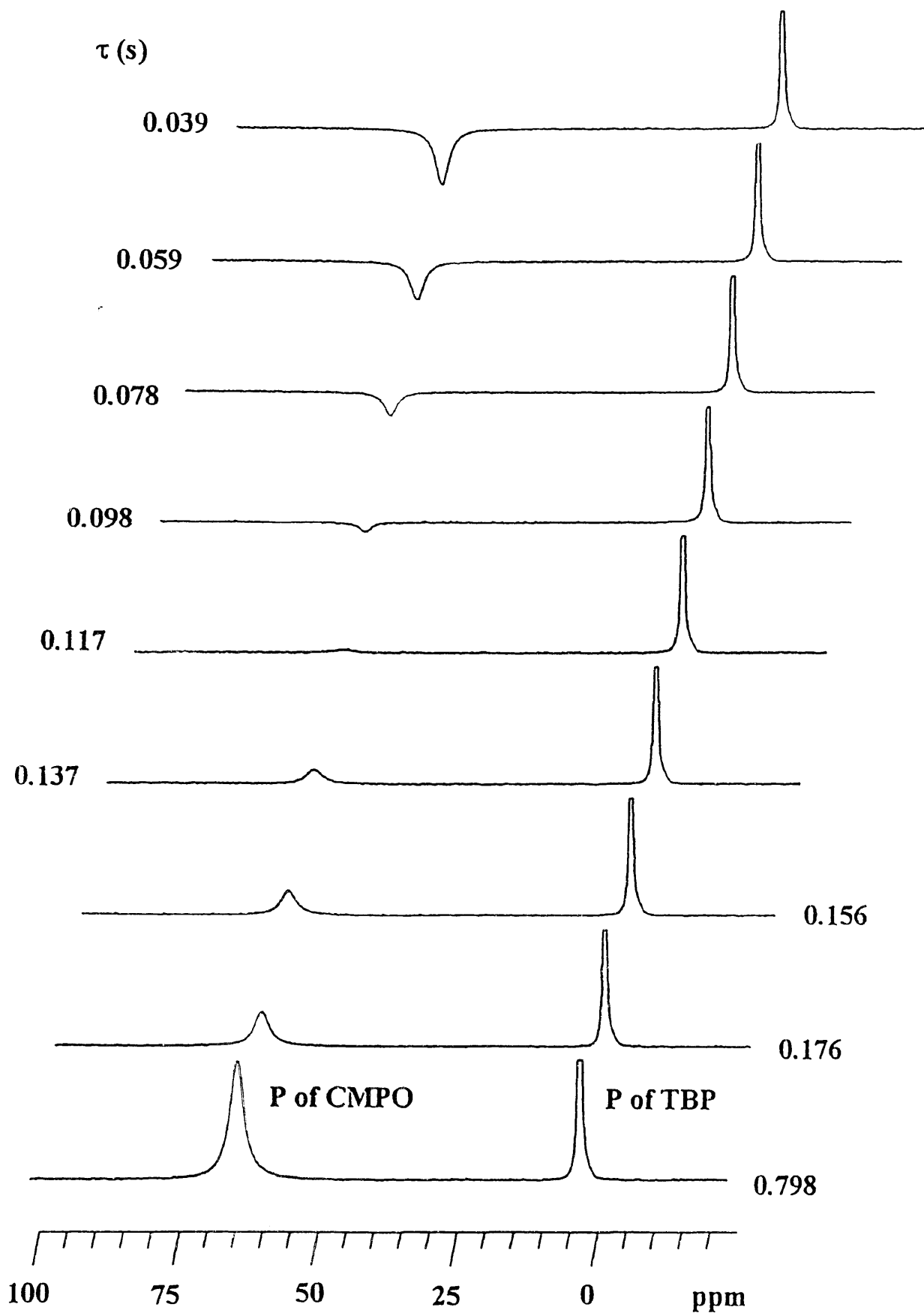


Fig. 3 ^{31}P -NMR spectra measured by the inversion recovery method with a 180° - τ - 90° pulse sequence in Ce/CMPO/TBP system ($[\text{Ce}]:[\text{CMPO}]:[\text{TBP}] \cong 1:3:5$) at R.T.

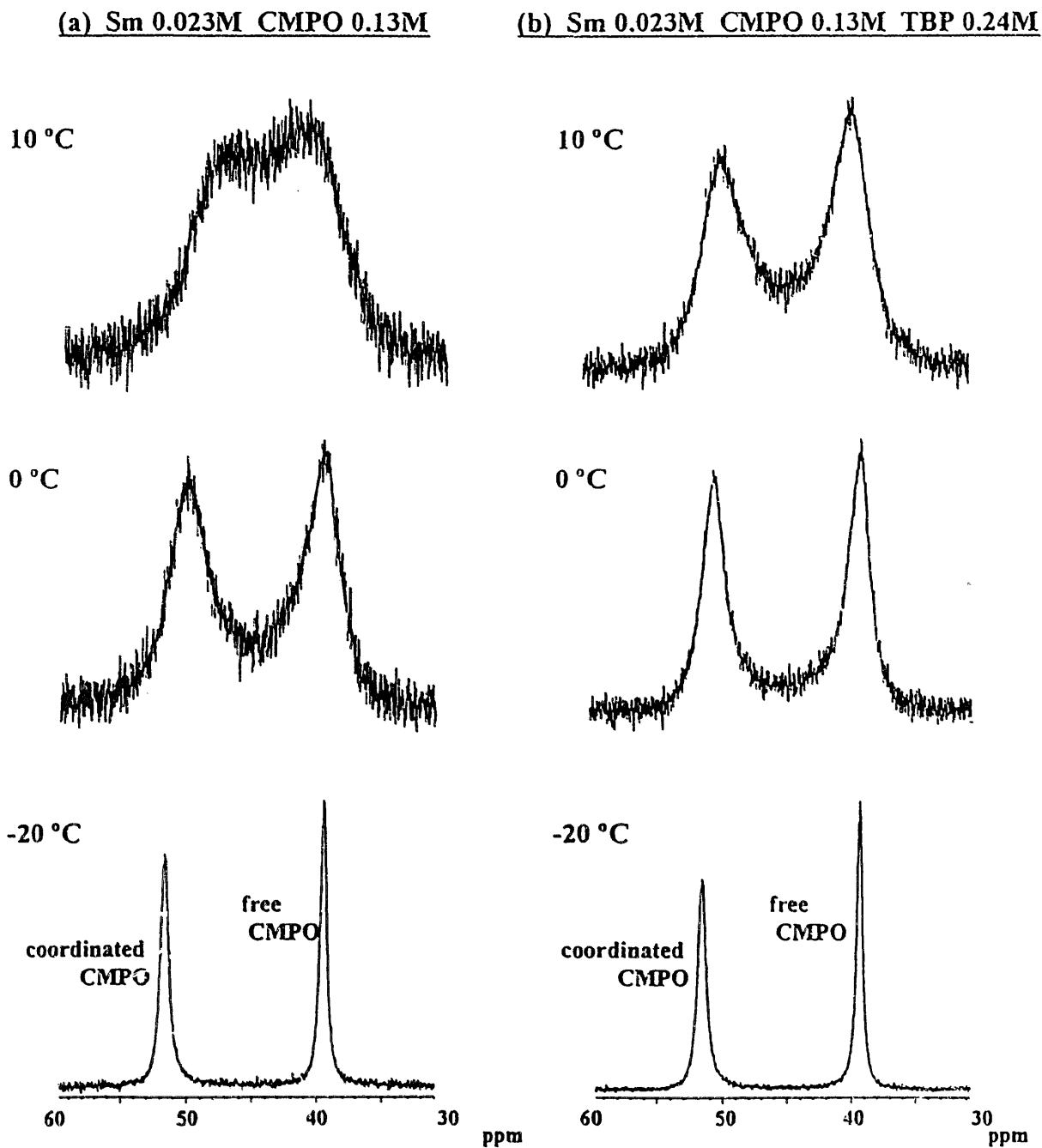
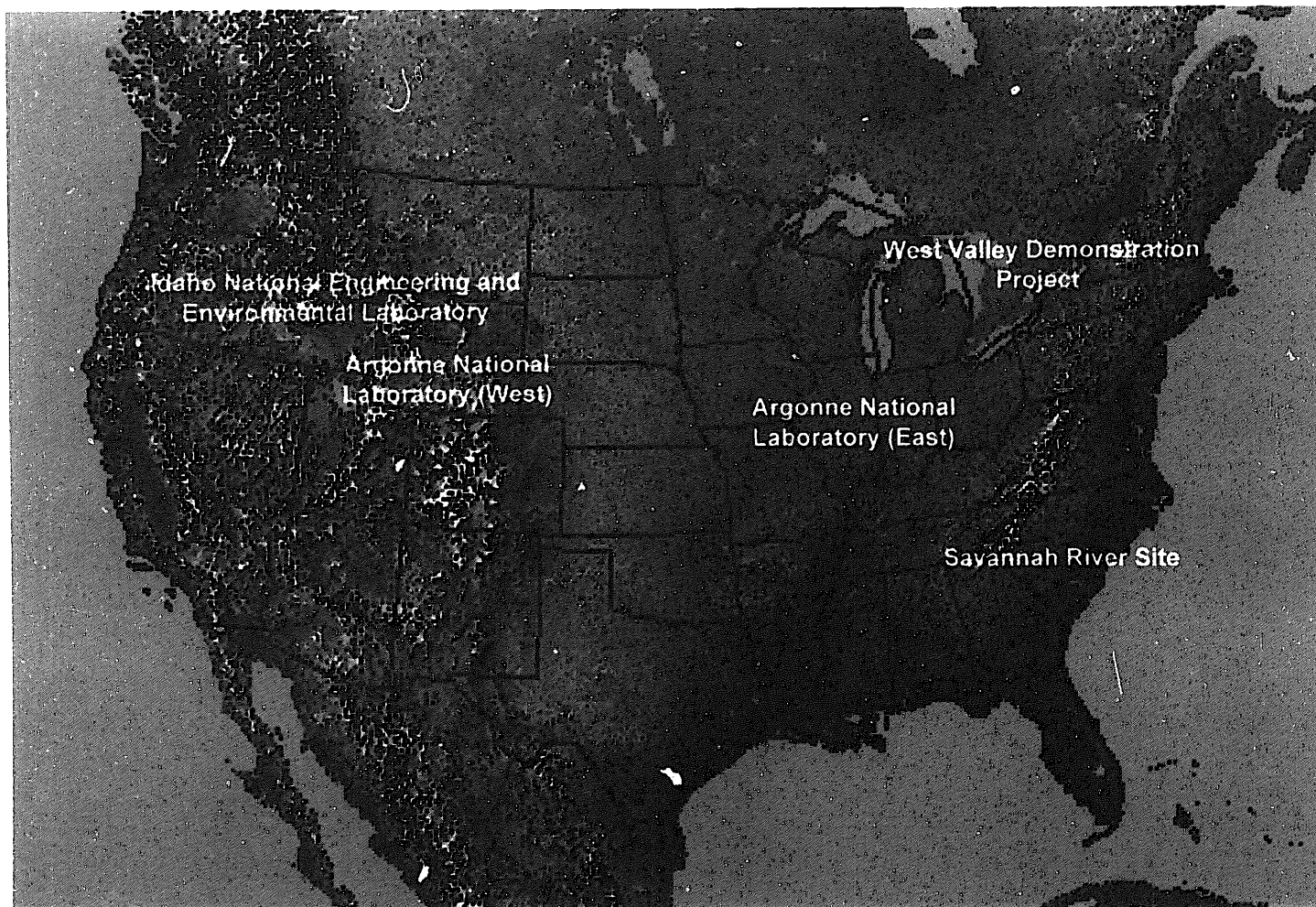


Fig. 4 Temperature dependence of ^{31}P -NMR spectra in Sm/CMPO and Sm/CMPO/TBP systems .

別添 2 施設訪問に関する参考資料



- Argonne National Laboratory (East) - Argonne, Illinois
- Argonne National Laboratory (West) - Idaho Falls, Idaho
- Idaho National Engineering and Environmental Laboratory - Idaho Falls, Idaho
- Savannah River Site - Aiken, South Carolina
- West Valley Demonstration Project - West Valley, New York

訪問施設の所在地

Argonne National Laboratory (East)

(HP アドレス : <http://www.anl.gov>)

Contact Person

George F. Vandegrift, Ph.D.

Senior Scientist

Head/Separation Science and Technology Section

Chemical Technology Division

(630)252-4513

Fax:(630)252-5246

E-mail:vandegrift@cmt.anl.gov

Hanchung Tsai, Ph. D.

Manager

Irradiation Performance Section

Energy Technology Division

(630)252-5176

Fax:(630)252-5176

E-mail:htsai@anl.gov

Scott Aase

Chemical Technology Division

Waste Management Department

Actinide Speciation

J. L. Willit

Chemical Technology Division

Nuclear Technology Department,

Electrorefining Development

Argonne National Laboratory (West)

(HP アドレス : <http://www.anlw.gov>)

Contact Person

Douglas L. Porter, Ph. D

Associate Director

Engineering Division

(208)533-7659

Fax:(208)533-7340

E-mail:douglas.porter@anl.gov

Dr. Robert D. Mariani

Group Leader

Electrorefiner Technology

Technology Development Division

(208)533-7178

Fax:(208)533-7735

E-mail:robert.mariani@anl.gov

Todd R. Allen, Ph. D.

Nuclear Engineer

Engineering Division

(208)533-7760

Fax:(208)533-7863

E-mail:todd.allen@anlw.anl.gov

Terry J. Battisti, Ph. D

Chemical Engineer

Technology Development Division

(208)533-7337

Fax:(208)533-7735

E-mail:Terry.Battisti@anl.gov

Idaho National Engineering and Environmental Laboratory

(HP アドレス : <http://www.inel.gov>)

Contact Person

Terry A. Todd

Consulting Engineer

Separation Technology Development

(208)526-3365

Fax:(208)526-3499

E-mail:ttodd@inel.gov

R. Scott Herbst

Separation Technology Development

Donald J. Wood

Separation Technology Development

Savannah River Site

(HP アドレス : <http://www.srs.gov>)

Contact Person

Dean Campbell

Senior Public Information Specialist

Public Relations Department

Westinghouse

Savannah River Company

(803)725-5481

Fax:(803)725-2336

Defense Waste Processing Facility

施設全景（出張者撮影）



左がガラス固化体一時貯蔵施設，右がガラス固化処理施設

H-canyon (reprocessing plant)

施設全景（出張者撮影）



West Valley Demonstration Project

(HP アドレス : <http://www.wv.doe.gov/>)

Contact Person

Steven M. Barnes

Manager

Vitrification Process&WQR Compliance Engineering

West Valley Nuclear Services Company

Westinghouse

(716)942-4480

Fax:(716)942-4169

E-mail:barness@wv.doe.gov

Dr. J. Young Chang

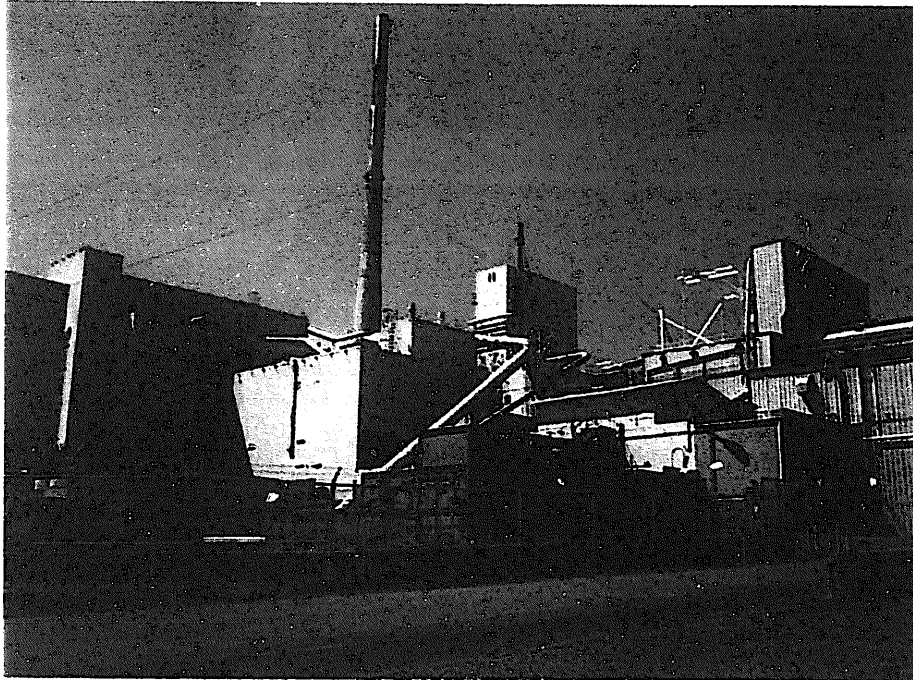
Fellow Engineer

West Valley Nuclear Services Co., Inc.

(716)942-4303

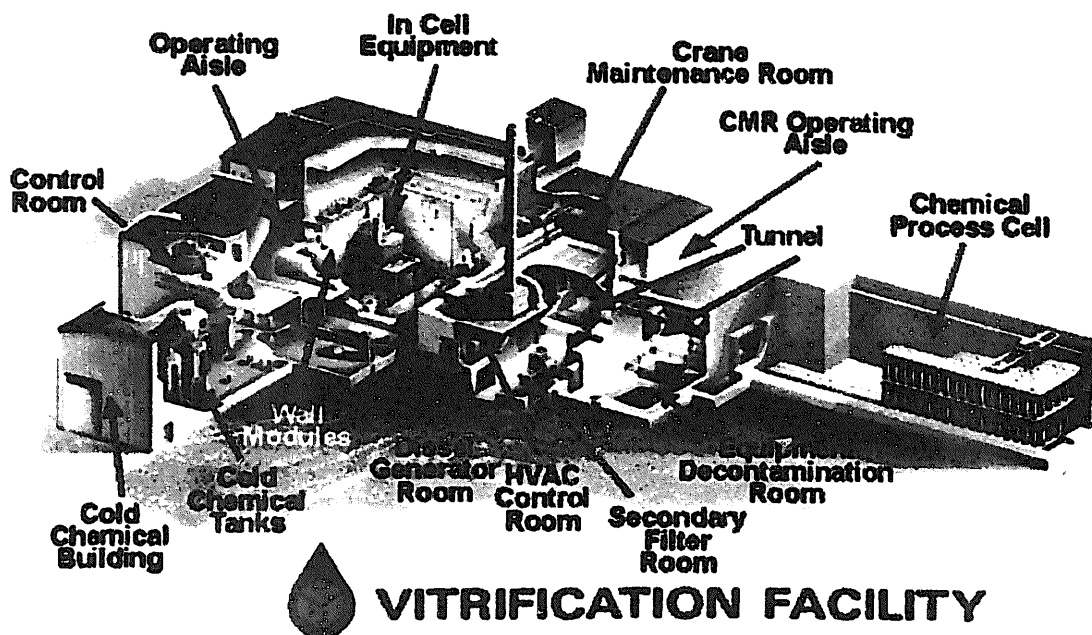
Fax:(716)942-4246

ガラス固化処理施設全景（出張者撮影）

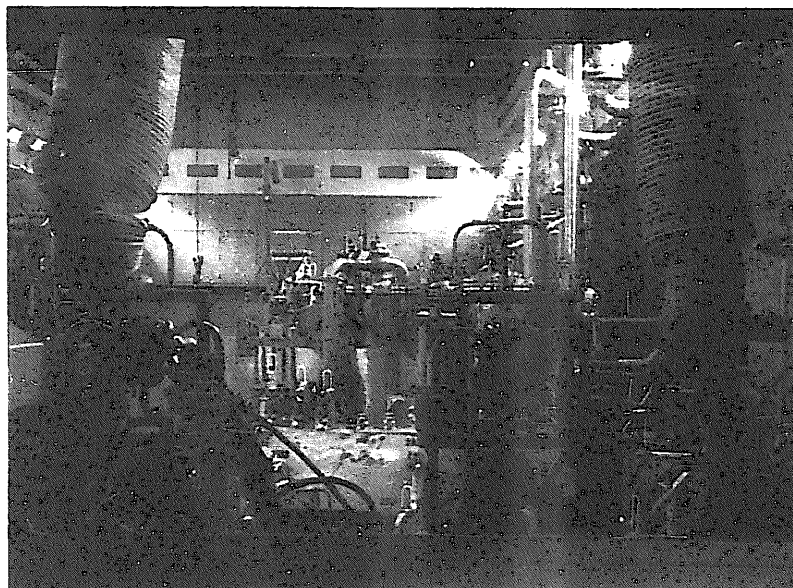


左が旧再処理工場，右がガラス固化処理施設

施設概略図（HPより転載）



ガラス固化処理施設セル内（出張者撮影）



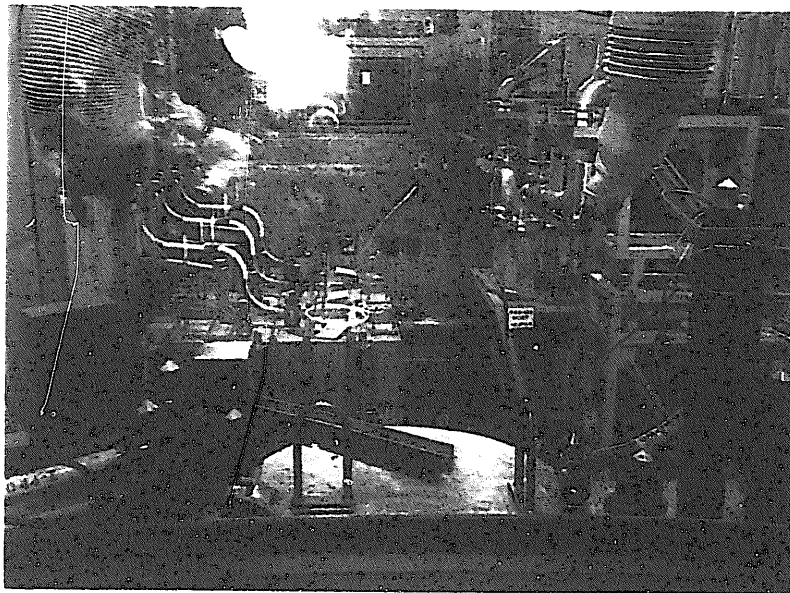
正面が廃液前処理関連設備

ガラス固化処理施設セル内（出張者撮影）



正面がメルター

ガラス固化処理施設セル内（出張者撮影）



キャニスター表面除染場所

旧再処理工場プロセスセル内（出張者撮影）



現在はガラス固化体一時保管セルとなっている