

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 02. 3. 20
[技術情報室]

高レベル廃液の核種分離に関するPNC/CEA技術協力

— 第一フェーズ (1991年～1995年) における協力の総括と今後 —

1996年2月

動力炉・核燃料開発事業団

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ください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



高レベル廃液中の核種分離に関するPNC/CEA技術協力
 —第一フェーズ (1991年～1995年) における協力の総括と今後—

小沢 正基

要 旨

フランス原子力庁(CEA) との間で調印された『先進技術に関する協力協定 (Advanced Technology Agreement) 』に基づき、高レベル廃液中の核種分離に関する技術協力を実施した。本協定の有効期間は1991年 6月14日～1996年 6月13日であり、現在協定延長の準備に入っている。本報告は同期間におけるCEA との『核種分離』分野における技術協力を総括し、第二フェーズにおける協力を展望するものである。

『核種分離』は本協定のうちの燃料サイクルにおける廃棄物に関連する革新技術分野に属し、技術的範囲はマイナーアクチニドの分離・消滅にまつわる戦略的研究及び新しい抽出剤によるマイナーアクチニドの抽出プロセスで、技術情報の交換や研究員の相互派遣による共同研究を実施した。専門家会議における具体的な情報交換の項目と件数は次の通りであった。

情報交換のテーマ	PNC	CEA
全体研究計画, 戦略的研究報告	11	10
技術報告	25	28
TRUEX 法 ^{*a} , DIAMEX法 ^{*b}	8	8
CMPO ^{*a} , DIAMIDE ^{*b}	8	5
Macrocycles(新抽出剤)	2	3
Np制御技術	2	2
MA/Ln 分離	2	5
基礎化学(分子設計等)	2	3
高温冶金	1	2

注)^a: PNC, ^b: CEA

協力の主目的であった二座配位型抽出剤の性質、新溶媒抽出フローシートの開発については、双方実廃液によるホット試験を実施しそのデータを元に高レベル廃液中のアクチニド分離法としての成立性が比較評価された。また新しい次世代型の抽出剤である大環状化合物に関する議論も行われた。数回の専門家会議を通して、PNC 及び CEA 双方より質の高い、未公開情報を含むUp-to-dateな情報が提供され、互いの研究開発に大いに資するものであった。交換した情報は質及び量ともほぼ互角であり、また予定された研究員の短期相互派遣による共同研究も実現していることから、当初の目的は充分達成されたものと評価される。

目 次

1. 経緯-----	1
2. 協力の概要-----	2
(1) 情報交換-----	2
(2) 共同研究-----	3
3. 本協力による成果と結論-----	4
(1) 技術評価-----	4
(2) 研究戦略-----	4
4. まとめと今後の協力-----	5
5. 別添-----	7
I. 専門家会議-----	7
II. プレゼンテーションのタイトル, 報告者-----	8
III. 研究員の相互派遣-----	12
IV. 報告書-----	13
V. 核種分離法の比較-----	15

高レベル廃液中の核種分離に関するPNC/CEA技術協力
—第一フェーズ（1991年～1995年）における協力の総括と今後—

再処理技術開発部 小沢正基

1. 経緯

動燃事業団(PNC)は1991年(平成3年)6月14日にフランス原子力庁(CEA)との間で『先進技術に関する協力協定(Advanced Technology Agreement)』を調印した。本協定が包括する分野は、高速増殖炉の先進技術と燃料サイクルにおける廃棄物処理処分に関連した基盤・革新技术である。廃棄物処理処分の革新技术のカテゴリーには『核種分離』、『核種変換』のテーマがあり、基盤技術には『放射性核種の地球化学』、『廃棄物固化体の長期挙動』、『廃棄物処理』及び『施設の解体』がある。本協定の有効期間は、

1991年 6月14日～1996年 6月13日(5年間)

でこの間、情報の交換、専門家の短期派遣、共同研究及び研究員の交換を行うと取決められた。

協定のMemorandumでは『核種分離』における協力の技術的範囲は大まかに次のように規定されている。

マイナーアクチニドの分離・消滅にまつわる戦略的研究
新しい抽出剤によるマイナーアクチニドの抽出プロセス

核種分離に関する情報交換は専門家による会合により行うこと、専門家会議の開催頻度と場所は1991年の11月の第1回回議から毎年1回、相互の施設にて交互に開催することが合意されている。具体的な情報交換テーマについては、専門家会議の中で議論し、コーディネータ間の合意事項として公式会議議事録に残すものとした。PNC及びCEAの技術及び総括コーディネータを以下に示す。

分離：岡本弘信(前再開室長) 1991～1993 C. MADIC(CEN-FAR) 1991～現在
Coord. 小沢正基(再開部担当役)1994～現在

総括：金子洋光(核サ部次長) 1991～現在 G. BAUDIN(DCC-Saclay)1991～1994
Coord. B. SICARD(DCC-Rhone) 1995～現在

本報告は5年間に渡る『核種分離』分野でのPNC/CEA協力を総括すると共に、次のフェーズに向けての協力を展望するものである。

2. 協力の概要

協力の概要を情報交換と共同研究とにわけて概括する。

(1) 情報交換

高レベル廃液中のアクチニド核種の分離技術に関してはPNC及びCEAの双方で異なる溶媒抽出法に取り組んでいる。抽出剤に関してはPNCがANLの開発した二座配位型中性有機リン化合物 $O\phi D[IB]CMPO$ を選定、CEAは同じく二座配位型中性アミド化合物 $DMDBTDM A$ を開発している。溶媒抽出法はPNCが $CMPO-TRUBX$ 法の改良を目指し、CEAは独自に $DIAMEX$ 法を開発している。PNCは1990年より、CEAは1991年12月のSPIN計画を含む『放射性廃棄物管理法案』の制定の後、それぞれ研究が本格化した。双方の研究は、協力の開始時点においてほぼ同様のレベルにあった。両抽出剤は分子を構成する元素は異なるものの、中性の『マロン酸』構造の二座配位型有機化合物という点で類似しており、分離フローシートの構築に向けて共通する課題が見通せた。本協力ではこれら二つの抽出剤・抽出法についての技術情報を交換することにより、双方の研究開発に資することとした。またイオンサイズの認識性のある大環状化合物は次世代の抽出剤とも見なされるため、双方が基礎研究レベルにありながら情報交換の項目に追加することとした(1993年より)。これに関連し1994年からは、従来の手法による抽出プロセス研究に加え、計算化学による分子構造と抽出現象の関係から抽出機構を解明し、その普遍化により新しい分子の設計指針を得ようとする、原子力の分野では全く新しい試みについての情報も追加されることとなった。コーディネータ間で合意した具体的な協力研究項目は下記の通りである。

抽出剤 $CMPO(PNC)$ 、 $DIAMIDE(CEA)$ の比較*^a

改良 $TRUBEX$ 法(PNC) 及び $DIAMEX$ 法(CEA) による抽出プロセスの比較
(ホット試験, フローシート) *^a

ミキサ・セトラを当面のリファレンス抽出器とする。遠心抽出器の
適用性についても検討*^a

情報交換には以下の研究項目を含む;

両溶媒の安定性の比較(γ 照射又はホット試験による) *^a

溶媒洗浄(Salt-free洗浄法を含む) *^a

銀メデュータによる溶媒分解*^a

大環状化合物(新抽出剤)による長寿命核種の分離*^b

Np 制御技術*^b

新抽出剤の分子設計*^c

MA/Ln 及び Am/Cm 分離法*^c

高温冶金法*^d

注) *a: 第 1, 2 回会議で決定, *b: 第 3 回会議以降追加

*c: 第 4 回会議以降追加, *d: 第 5 回会議以降追加

専門家会議の経緯を別添 5 - I に示す。1991年以降フランスで 3回、東海事業所で 2回、それぞれ約 1週間の専門家会議を開き情報の提示と意見交換を行った。また双方の主要分離研究施設の見学を実施した。会議において発表された技術報告を別添 5 - II に纏める。会議での一件当たりの報告時間は30分～ 1時間で、ジャンル別の発表件数は以下の通りであった。

情報交換のテーマ	PNC	CEA
全体研究計画, 戦略的研究報告	11	10
技術報告	25	28
TRUEX 法 ^{*a} , DIAMEX法 ^{*b}	8	8
CMPO ^{*a} , DIAMIDE ^{*b}	8	5
Macrocycles(新抽出剤)	2	3
Np制御技術	2	2
MA/Ln 分離	2	5
基礎化学(計算化学等)	2	3
高温冶金	1	2

注)*a: PNC, *b: CEA

件数的に見ると戦略的研究(PNC:11 件, CEA:10件) 及び技術研究(PNC:25 件, CEA:28 件) ともほぼ互角であり、極めてバランスのとれた協力であったといえる。技術報告の内容はそれぞれの研究スタンスを反映して、分離抽出剤の抽出特性等従来の手法による応用研究はPNC が多く、逆に基礎化学的色彩の強い、新しいMA/Ln 分離配位子、計算化学等はCEA 側の過多と研究の充実は否めない。しかしながらPNC のTRUEX 法による実高レベル廃液を用いたアクチニドの多段向流抽出分離試験は世界に先駆けて行われたものであり、CEA に対して提示したホットのデータはインパクトを与えたに違いない。経時的に見ると、分離抽出剤・法については万遍ない報告が双方よりなされているが、後半の会議からはMA/Ln 分離に関する研究報告の比重が増してきている。

(2)共同研究

別添 5 - III に研究員の短期相互派遣による共同研究の概要を示す。派遣期間は共に 6ヶ月間で、研究テーマは 2 - (1)の各テーマの中から、双方の抽出プロセスに対し共通性が高くかつ緊急性の高い課題がいくつか選ばれ、最終的に技術コーディネータ間での合意の後実施に移されている。研究成果についてはそれぞれ報告書に纏められると共に(別添 5 - IV 参照)、PNC及びCEA においてそれぞれ報告会が持たれ、周知された。なお共同研究の期間については CEA側からの申し出により、第二期(1996 年度以降) からは 1年間に延長されることが決められている。

3. 本協力による成果と結論

専門家会議で提供された技術データ及び論文はOHP 集の形で会議報告書として登録後、印刷製本されPNC 内に配布した。本協りに纏わり作成した報告書を別添5)- IV に纏めた。登録した技術資料は計10編及び未登録 2編である。個別の技術についてはそれぞれの成果物中に纏められているが、全体を通しては以下の様に総括される。

(1)技術評価

[アクチニド分離]

- 再処理システムの高度化に関しては、PNC とCEA はほぼ同様な構想のもと研究開発を進めている。即ち、新溶媒抽出法による高レベル廃液中のアクチニド分離 (CEA: ACTINEX 計画), PUREX法の高度化(CEA:Np 制御技術) 及び大環状化合物による長寿命核種の分離(CEA:ACTINEX計画) である。CEA の計画では、個々の技術は将来的にはひとつのシステムに統合される。
- 高レベル廃液中の核種分離技術に関しては、当初予定された両抽出剤の基礎的特性、抽出フローシートの性能、共通の研究開発課題について比較検討がなされた。別添 5 - V にCMPO-TRUEX法、DIAMIDE-DIAMEX法の比較例を示す。
- DIAMIDE はCMPOに比べ特徴的に対硝酸親和性が高く、従ってDIAMEX法はTRUEX 法に比べ若干フローシートの柔軟性に欠けるところがある。しかしながら、実高レベル廃液中のアクチニドに対し両抽出剤は基本的に極めて優れた抽出能を呈し、与えられた分離目標を満足する抽出フローシートの設計が可能と判断された。
- 両フローシートに共通する課題はMA/Ln 分離、Am/Cm 分離法の開発で、その為にいかに洗練された技法を創生するかであろう。

[PUREX法の高度化]

- Npの制御について、CEA は単離を目指し、PNC はPuとの共回収を目指す。回収のスキームは異なるが Np に対する溶液化学的な制御法と研究開発はほぼ同じレベルにある。
- 放射性廃液の低減化を目的として、PNC から"Salt-Free" 構想が、CEA からは"CHON" 構想が示された。両構想は現技術の改良あるいは新技術の開発における基本方針として定着しつつある。

[新抽出剤・新MA/Ln 分離配位子]

- 抽出現象の解明に対して『分配係数』を中心とする従来的な評価手法の他に、分子の静電的、立体的な構造因子と抽出能の関係を求める、計算化学的アプローチについて示唆を受けた。新抽出剤・配位子の開発のような基礎化学が重要なウエイトを占める分野では大学等、基礎研究部門との協力の重要性が改めて認識された。

(2)研究戦略

- CEA における分離・消滅研究計画 (SPIN)の全貌を掴むと共に、計画自体の変遷と具体化、並びに支持研究の進展を経時的に把握できた。
- 分離研究の具体的な進め方に関し、担当研究員(人数、質)、構成テーマと研究

者の配置などからCEAの研究戦略が理解できた。またCEAとヨーロッパの幾つかの大学、研究機関との協力関係が概略把握できた。

- CEAはフランス国内外、ヨーロッパ内外を問わず外部機関との技術交流に極めて積極的かつ戦略的に対応していることを認識した(対ロシア、アメリカ、日本、中国等)。
- 『何故CEA(フランス)で独創的研究が進むか』について、大学との密接な連携がKey-pointのひとつと考えられる。即ち、大学から複数のDoctor studentを引き受けることで、新規性の高いChallengingなテーマを敢えて選ばせる。彼らには当たり試験を短期間(3ヶ月)で行わせ、有望なものについては本格試験に移行させる。この素早い実験と評価がCEAとしてのテーマ選定を適性なものにしている。3ヶ月の試行は仮に失敗に終わってもダメージは小さい。有望なテーマについては以後数年間専門の研究者が張りつくことになり、研究成果はあがる(あげざるを得ない)。この研究システムはPNCでも参考とすべきところであろう。

4. まとめと今後の協力

1991年～1995年にかけての分離分野でのPNC/CEAの研究協力は、PNC及びCEAの双方より質の高い、未公開情報を含むUp-to-dateな情報が提供され、互いの研究開発に大いに資するものであった。交換した技術情報の質及び量に関してほぼ互角であり、また予定された研究員の短期相互派遣による共同研究も実現したことから当初の目的は充分達成されたものと評価される。第5回の分離専門家会議の終了時、CEA側の代表責任者であるノエル・カマルカ燃料サイクル局長の発言からもCEA側の高い評価がうかがえる。この際、CEA側から研究員の相互派遣の継続と滞在期間の延長の提案が出され正式合意されている。CEAの今後の協力の継続に対するいっそうの期待の顕れと理解される。

現在、高レベル廃液中の核種分離の研究開発を国策として実施しているのはフランスと日本のみである。なかでもPNCとCEAは類似した構造の新抽出剤、新溶媒抽出法を選定し、実際に実廃液を用いての多段向流抽出試験によるアクチニド分離研究まで踏み込んでいる。この二機関が今後とも協力し競争的に研究開発を進め、定常的に信頼性の高いデータを提供し続けることは双方の技術の進展に有益であり、動燃が目指している先進的核燃料リサイクルの開発も牽引することになろう。その点で分離技術に関するPNC/CEA間の協力はこれまで以上に発展させる必要があると考えられる。

分離技術の現状及び将来認識として、高レベル廃液中のアクチニド分離技術については双方が『評価』の段階はほぼ終了し今後、『分離』をより高度化する(例えばAn/FPs, MA/Ln, Am/Cm)ための基礎的、創造的研究に回帰していくものと考えられる。一方、PNCは先進的核燃料リサイクルの観点から再処理システムの経済性向上に向けての検討を開始している。このような状況を踏まえて、PNC/CEA協力の第二フェーズでは、従来のテーマである『核種分離』を更なる高度化を意図する研究にレベルアップさせ、これに『再処理』のシステム研究を加え、『分離』化学の全般について討議する場とすることを提案したい。

[提案分野]

Back-End分離システムの高度化にまつわる戦略的研究
核種分離プロセスの高度化研究
再処理分離システムの研究

具体的な研究テーマとしては下記の項目が考えられる。なお再処理のテーマに『PURETEX』を含めるか否かについてはCEA側での議論があろう。

[個別研究テーマの例]

分離システムの研究
高レベル廃液の湿式核種分離化学
CMPO, DIAMIDE
TRUEX 法, DIAMEX法
Macrocycles(新抽出剤)
MA/Ln, Am/Cm分離
先端化学(計算化学, 分子設計等)
再処理分離化学
Np制御
高温冶金法
Non-PUREX(湿式法)
その他

(以上)

5. 別添

1. 専門家会議

-
- 第 1回: 1991年11月25日～29日(平成 3年)(出張者)金子洋光, 岡本弘信, 小沢正基, 根本慎一
CEN Fontenay-Aux-Roses(11/25, 27)
ATALANTE/CEN Marcoule(11/26)見学,
討議
CEC-JRC: ISPRA(11/29)見学, 討議
- 第 2回: 1992年 5月20日～22日(平成 4年)(出張者)G. Baudin, C. Madic, N. Condamines, J. Bourges, P. Falten
東海事業所(5/20, 21, 22)
東海再処理工場, CPF見学(5/20)
大洗工学センター見学(5/22)
- 第 3回: 1993年 7月 7日～ 9日(平成 5年)(出張者)金子洋光, 岡本弘信, 小沢正基, 駒 義和
CEN Fontenay-Aux-Roses(7/7, 9)
Cadarashe(7/8)見学, 討議
- 第 4回: 1994年 6月 1日～ 3日(平成 6年)(出張者)G. Baudin, C. Madic, P. Baron J. F. Dozo!
東海事業所(6/1, 2)
ENTRY, CPF(A, B) 見学(6/3)
- 第 5回: 1995年 6月12日～15日(平成 7年)(出張者)山村 修, 小沢正基, 野村和則, 塩月正雄, 五十嵐 幸
Avignon(CEA)(6/12, 13, 14, 15)
MELOX(Marcoule)(6/15) 見学
CEA 本部(Paris)(6/16)
CNAM(Paris)(6/16) 見学, 討議
-

II. プレゼンテーションのタイトル, 報告者

[全体研究計画, 戦略的研究]

General strategy for actinide partitioning	Leucet	1991
General strategy for actinide partitioning	岡本弘信	1991
General review of each activity on partitioning	岡本弘信	1992
The bill on radioactive waste management becomes a law on december 30, 1991	Baudin	1992
Overview of the studies carried out at the CEA related to the ACTINEX programe	Madic	1993
Overview of the French strategies in separation and transmutation	Baudin	1993
Current status of high level waste management and OMEGA	金子洋光	1993
Outline of actinide partitioning program in PNC	岡本弘信	1993
General review of activity on PNC's advanced reprocessing program in 1992 and planned activities in 1993	小沢正基	1993
Present status of nuclear fuel cycle in PNC	河田東海夫	1994
Present French situation in nuclear energy:from the reactors to the management of the wastes	Baudin	1994
General review of activity on PNC's advanced reprocessing program in 1993 and it's decadal research plan	小沢正基	1994
Partitioning:status of development of the CEA's SPIN (ACTINEX) research program	Madic	1994
General view on the fuel cycle advancement in PNC	山村 修	1995
General overview of the research carried out during the past year in the frame of the SPIN programme. Introduction to the 5 th CEA/PNC meeting on partitioning	Madic	1995
PNC's status on the advanced recycling technology	山村 修	1995
PNC partitioning research-The state-of-the-art and activity in 1994-1995	小沢正基	1995
Potentialities and costs of the P&T of long-lived radionuclides	Lelievre	1995
Approaches for the reduction of the radiotoxicity	Salvatores	1995
Experimental programme for transmutation	Prunier	1995
Evaluation of actinides recycling pattern for environmental aspect and technical issue	塩月正雄	1995

[TRUEX法]

Research status of actinide partitioning by the TRUEX	小沢正基	1991
Studies on the partitioning of TRU elements in HAW at PNC	根本慎一	1991

Recent results of Actinides partitioning using TRUEX process focusing on extractant degradation/regeneration/decomposition	小沢正基	1992
Selective actinides stripping process in an improved TRUEX flowsheet	根本慎一	1992
Improvement of TRUEX and additional processes	小沢正基	1993
Simulation of nitric acid extraction by TRUEX solvent	駒 義和	1993
Applicability of TRUEX process for concentrated HLLW	駒 義和	1994
Improvement of PUREX-TRUEX processes(PNC Salt-free version)	小沢正基	1995
[CMPO]		
Fundamental batchwise distribution studies on TRUEX partitioning method	久野祐輔	1992
Neptunium redox behaviors in CMPO/TBP/n-dodecane/HNO ₃	野村和則	1992
Behavior of third phase formation and elimination in TRUEX solvent	駒 義和	1992
Stripping of U(IV) from CMPO mixed solvent	駒 義和	1993
Third phase formation in TRUEX solvent	駒 義和	1993
Fundamental studies for CMPO and amide ligands	平野弘康	1993
TRUEX:analysis of CMPO and degradation products	塩浦隆夫	1994
TRUEX:regeneration with salt-free reagents and electrolytic decomposition	小泉健治	1994
[DIAMIDE]		
New results related to actinides partitioning using diamide extractants	Cuillardier	1991
Extractives properties of N, N, N', N' -dimethyldibutyl-2-alkyl-1-3propane diamides	Condamines	1992
DIAMEX:recent fundamental results obtained	Condamines	1993
DIAMEX:optimization of the formula of the diamide(malonamide) extraction	Madic	1994
DIAMEX development of analytical procedures for the characterization of the solvent and for the study of its degradation	Berthon	1995
[DIAMEX]		
Actinide partitioning using diamides:status of research	Musikas	1991
Project of minor actinides extraction from HAW raffinate with a selected diamide molecule	Bourges	1992

Determination of the experimental conditions for an active test	Nicol	1993
First active run of the DIAMEX process	Masson	1993
Treatment of a MOx type HLLW	Hequet	1993
Future work in the field of actinide partitioning	Madic	1993
DIAMEX:main conclusions of the hot tests of the process and prospects for future process development	Baron	1994
DIAMEX development of the process:definition of scrubbing flowsheets for Zr and Mo removal	Nicol	1995
[Macrocycles]		
Separation of long-lived elements	Dozol (Lamare)	1993
Recent development of macrocyclic compounds for nuclides partitioning	野村和則	1994
Extraction and transport of cesium from radioactive liquid waste with functionalized calixarenes	Dozol	1994
Cesium extraction from a HLLW using various calixarenes	Lamare	1995
Summary of the fundamental study for macrocyclic compounds including PNC's experiments	野村和則	1995
[Np 制御;Improved PUREX, PURETEX]		
PUREX:modelisation of the behavior of neptunium in the 1CUPu possible ways to enhance its extraction	Dinh	1993
Chemical behavior of Np in plutonium nitrate solution	根本慎一	1994
Demonstration of U/PU/Np recovery at CPF	友広淳也	1994
Separation of the neptunium at the 1 st UPu cycle of the PUREX process. Development of the PAREX code and presentation of recent experimental results	Dinh	1995
[MA/Ln分離]		
High level liquid wastes partitioning:Separation Ac(III)/Ln(III) from SCN ⁻ /NO ₃ ⁻ aqueous solutions using diamide extraction	Madic	1992
Development of An(III)/Ln(III)separation process by ion exchange and solvent extraction	渡部雅之	1994
New molecules for the separation of actinides:the picolinamides	Madic	1994
The results of 5 th TRUEX counter-current run and preliminary results of trivalent f-elements separation	野村和則	1995
An(III)/Ln(III) separation using tripyridyltriazine	Cordier	1995

derivatives

SESAME basic study of the oxidation of americium	Donnet	1995
SESAME results of the first hot test of the process	Adnet	1995

[基礎化学 , 分子構造・設計]

Recent results of photochemical valency adjustment of actinides	和田幸男	1992
NMR conformational studies of actinide nitrate solvates with amidic extractants	Berthon	1993
Photochemical valency adjustment of Pu and Np in nitric acid solution for separation and co-extraction	和田幸男	1994
Molecular modelling of the extraction of U(VI) nitrate by monoamides	Rabbe	1995
Molecular modelling of the extraction of cesium ion by calixarenes	Lamare	1995

[高温冶金, Non-PUREX]

Literature review of pyrochemic process for reprocessing	Bourges	1995
Pyrochemical process development in the field of high level waste treatment	Piccinato	1995
Pyroprocess program in PNC. Overall status and direction and some thought on non-PUREX process	五十嵐 幸	1995

III. 研究員の相互派遣

CEA派遣員 P-Y. CORDIER 1994 年 7月20日～1995年 1月19日 東海事業所再処理技術
開発部プロセス分析開
発室

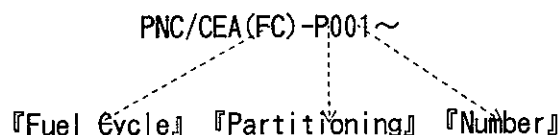
「研究テーマ:CMPO 及びDIAMIDE 抽出剤の抽出能に関する基礎的比較研究」

PNC派遣員 平野弘康 1994 年11月10日～1995年 5月 9日 Fontenay-Aux-Roses

「研究テーマ:DIAMEX プロセスにおけるAn(III)/Ruの分離性能の向上」

IV. 報告書

本協力にまつわり作成した資料についてはPNC 独自の番号に加えPNC/CEA 協力を示す番号を併記している。



[会議報告書]

- | | | |
|--|---------------------------------------|--|
| ” 高レベル廃液中のアクチニド元素の湿式分離に関するPNC/CEA 技術協力(第 1回専門家会議)”1992年 1月 | PNCZN8600 92-002
PNC/CEA(FC)-P001 | 金子洋光, 岡本弘信, 小沢正基
根本慎一 |
| ” 高レベル廃液中のアクチニド元素の湿式分離に関するPNC/CEA 技術協力(第 2回専門家会議)”1992年 6月 | PNCZN8100 92-012
PNC/CEA(FC)-P002 | 金子洋光, 岡本弘信, 小泉 務
小沢正基, 根本慎一, 野村和則
駒 義和 |
| ” 高レベル廃液中のアクチニド元素の湿式分離に関するPNC/CEA 技術協力(第 3回専門家会議)”1993年 7月 | PNCZNR600 93-802X
PNC/CEA(FC)-P003 | 金子洋光, 岡本弘信, 小沢正基
駒 義和 |
| ” The 3rd CEA/PNC Technical Meeting on Actinide Partitioning” Jul.1993 | PNCPF0222 93-005
PNC/CEA(FC)-P004 | (CEA編集) |
| ” 高レベル廃液中のアクチニド元素の湿式分離に関するPNC/CEA 技術協力(第 4回専門家会議)”1994年 8月 | PNCZNR100 94-801X
PNC/CEA(FC)-P005 | 金子洋光, 小沢正基, 根本慎一
柴田淳広 |
| ” The 5th CEA/PNC Technical Meeting on Partitioning” Jun.1995 | PNCPF0224 95-001
PNC/CEA(FC)-P008 | (CEA編集) |
| ” 高レベル廃液中のアクチニド元素の湿式分離に関するPNC/CEA 技術協力(第 5回専門家会議)”1995年 7月 | PNCZNR600 95-805X
PNC/CEA(FC)-P009 | 山村 修, 小沢正基, 野村和則
塩月正雄, 五十嵐 幸 |

[共同研究報告]

- | | | |
|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| ” CMO, DIAMIDE の比較評価基礎研究” | PNCZN8410 95-112
PNC/CEA(FC)-P006 | 柴田淳広, P-Y. C ordier, 稲田達夫, 根本慎一, |
|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|

小沢正基, 岡本
文敏, 田中康正

- " Some Basic Studies about CMPO/DIAMIDE (同上) P-Y. Cordier, A.
Comparison" Shibata, S. Nemo
to, M. Ozawa
- " 海外出張報告書"DIAMEX プロセスにおけるAn PNCZNR600 95-804X 平野弘康
(III)/Ruの分離性能の向上" PNC/CEA(FC)-P007

[翻訳資料]

- " 高レベル廃液からのアクチニドの選択的抽出 PNCPN8510 94-001 星野忠也, 渡部
-アクチニドの酸化還元特性による分離技術" 雅之, 小沢正基
の研究- 1994 年10月 富樫昭夫
- (原著)"Extraction Selective Des CEA-R-5615 J. M. Adnet
Actinides Des Effluents De Haute Activite
-Etude Des Possibilites Offertes Par Les
Proprietes Redox Des Actinides" Dec. 1992
- " 燃料の再処理" 未登録
(原著)"Retraitement du combustible" Techniques de M. Bourgeois
Nov. 1994 l'ingenieur,
Oraite Mecanique
et Chaleur B 3650
- " 照射燃料再処理時のルテニウムの挙動" 未登録
(原著)"Comportement du ruthenium lors CEA-R-4813 J. J. DIANA
du traitement des combustibles irradiés"
Feb. 1977

V. 核種分離法の比較

CMPO-TRUEX/DIAMIDE-DIAMEX 法の比較1)

C. Cuillerdier & N. Condamines, The 1st/2nd PNC/CEA Meeting

Comparison :
TRUEX SOLVENT / DIAMIDE

	CMPO/TBP	DIAMIDE
Synthesis	difficult	easy
purification	difficult	easy (> 99%)
price estimation	500 \$ kg ⁻¹	40 \$ kg ⁻¹
P-diolsis	G: 4 → 5	G: 4 → 5
Hydrolysis HNO ₃ 5 N	good stability	CMPO > diam
Degradation products	disturbing	small effect
Incinerability	not complete	complete
Separation Fe/Am	good	could be improved
Back extraction U(VI) / Pu(IV)	more difficult	HNO ₃ very diluted reducing medium
development	more important	bench scale

CMPO-TRUEX法/DIAMIDE-DIAMEX 法の比較(2)

M. OZAWA, The 5th PNC/CEA Meeting

<div style="text-align: center;">プロセス</div> <div style="text-align: left;">評価項目</div>	<div style="text-align: center;">TRUEX (PNC)</div>	<div style="text-align: center;">DIAMEX (CEA/FAR)</div>
<p>抽出剤</p> <p>合成 ; -合成法 -精製法 -コスト: 混合溶媒</p> <p>安定性¹⁾ ; -耐放射線性 -加水分解性</p> <p>溶解性 ; -水相への溶解度 (C_H : 0.01 ~ 3M) -有機相への(水)の溶解度</p> <p>相分離性 ; (混合溶媒として)</p> <p>毒性 ; -急性経口毒性(LD₅₀) (被験動物: 雄マウス) -急性経皮毒性(LD₅₀) (被験動物: 雄マウス) -変異原性 ▪ 遺伝子突然変異誘起性²⁾ ▪ DNA 損傷性³⁾</p>	<p>CMPO/TBP混合</p> <p>難 難</p> <p>500\$/kg=約4.5 万円/ ℓ 照射線量 : <10⁷Rであれば安定(CMPO) (調査中) ≤10ppm(CMPO) (参考 TBP: ≤300ppm)</p> <p>良好 ; 1 分以内で終了</p> <p>>3000mg/kg(CMPO) (参考 TBP:3000mg/kg) >2000mg/kg(CMPO)</p> <p>陰性(CMPO) 陰性(CMPO)</p>	<p>DMDBTDMA</p> <p>容易¹⁾ 容易 (>99%)¹⁾ 40\$/kg= 約4 千円 G:4 →5¹⁾</p> <p>CMPO>DIAMIDE¹⁾</p> <p>安定エマルジョンの生成/ 対希硝酸</p>

評価項目 \ プロセス	TRUEX	DIAMEX
<p>熱化学的安定性;-引火点</p> <p>-熱分解温度(発熱反応)</p> <p>焼却性(処分法);</p>	<p>243.6 °C (CMPO) (参考 0.2MCMPO/1.4M TBP/C₁₂-C₁₄混合溶媒: 114 °C⁴⁾, TBP:146 °C)</p> <p>272.3 ~313.2 °C (CMPO) (参考 CRUD (CMPO/TBP/Ru/etc :259.6 ~300.7 °C, UNH/TBP/DBP 錯体: >190 °C⁵⁾)</p> <p>困難; 検討中</p>	<p>容易¹⁾</p>
<p><u>分離フローシート</u></p> <p>溶媒 ;</p> <p>希釈剤 ;</p> <p>対象高レベル廃液;</p> <p>給液調整 ;</p> <p>フローシートの柔軟性;</p>	<p>0.2 M CMPO/1.0~1.4 M TBP 混合溶媒</p> <p>n-dodecane</p> <p>HAR, HLLW(但し、第3相生成回避の為のパラメータ選定が必要)</p> <p>≥5M HNO₃, Inhibitor の添加が必要</p> <p>良好</p>	<p>0.5M DMBTDMA</p> <p>TPH⁶⁾</p> <p>HAR</p> <p>4~5M HNO₃, Inhibitorの添加が必要</p>

評価項目	プロセス	TRUEX	DIAMEX
<p>抽出特性 ; -除染係数(FP/An)</p> <p>-洗浄法:</p> <p>-易抽出性妨害核種</p> <p>-物質移行速度 (抽出平衡時間) C_H : <u>3M</u></p> <p>第三相生成; -構成元素(単味での生成を確認)</p> <p>-限界濃度M_{MAX.} (<u>0.2M</u> CMPO/1.2MTBP/nDD, C_H <u>3 ~ 6M</u>, 25 °C ▪ 1.0MTBP の場合</p> <p>逆抽出特性; -分離係数(Am/Cs) (Am/Ln)</p> <p>-物質移行速度(逆抽出平衡)C_H : <u>0.2M</u></p> <p>-選択的逆抽出法:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 希硝酸 ▪ 還元剤 ▪ 錯化剤 ▪ 高-pH 錯化剤 	<p>>10³</p> <p>ダブルスクラブ法</p> <p>Ln, Mo, Zr, Tc, (Ru)</p> <p>Nd(5min 以内) <Ru<Zr</p> <p>H⁺, Ln³⁺, Fe³⁺, U⁶⁺他</p> <p>Nd³⁺ : 0.04 ~0.045</p> <p>Pu⁴⁺ : 0.03</p> <p>U⁶⁺ : 0.025~0.03</p> <p>Nd³⁺: 0.02, U⁶⁺ :0.012</p> <p>>10⁴</p> <p>分離せず</p> <p>Nd(5min 以内) <Ru, Zr</p> <p>HNO₃:<u>0.01M</u></p> <p>⇒An³⁺, Ln³⁺, Tc, Zr, Mo</p> <p>HAN:<u>0.01M</u></p> <p>⇒Pu⁴⁺</p> <p>(N₂H₅)₂C₂O₄:<u>0.2~0.5M</u></p> <p>⇒Pu⁴⁺, Zr, Mo, Ru</p> <p>(N₂H₅)₂CO₃ :<u>0.2~0.5M</u></p> <p>⇒Pu⁴⁺, U⁶⁺, Ru</p>	<p>10² ~ 10³</p> <p>シングルスクラブ法、錯化剤⁷⁾等</p> <p>Ln, Fe, Mo, Zr, Ru</p> <p>同左</p> <p>分離せず</p> <p>0.5MHNO₃, Ca(NO₃)₂</p> <p>⇒An³⁺, Ln³⁺, Fe, Mo</p>	

評価項目	プロセス	TRUEX	DIAMEX
<u>周辺技術</u>			
劣化溶媒洗浄挙動；		FP 及びDBP 以外は除去が困難；固体吸着材による洗浄を検討中	
-物質移行速度(洗浄平衡)、照射済溶媒			
R _{HYD. OXAL.} :0.5M		Nd(1min) < Zr, Ru(20min)	
R _{SOD. CARB.} :0.5M		Nd(1min) < Zr, Ru(10min)	
界面クラッド；		溶媒洗浄条件下で生成；非晶質構造、Amide 基、n-Butyl 基、OH基及び金属カチオンが主な構成物	
水相中の溶解CMPO, TBPの回収；		n-dodecaneによる希釈剤洗浄が適用可能	
抽出数学モデル、シミュレーションコード ；		硝酸分配モデルを構築；金属イオンについても順次実施予定	

- 1) N. Condamines, The 2nd PNC/CEA Meeting
- 2) Ames test
- 3) "Rec" assay
- 4) ANL-84-45
- 5) Kfk3983
- 6) Hydrogenatedtetrapropylene: 工業製品級分枝ドデカン混合物
- 7) Ketomalonic acid, H₂O₂等

CMPO-TRUJEX 法/DIAMIDE-DIAMEX 法の比較(3)

A. Shibata, P. Y. Cordier, et al., PNC/CEA(FC) - P006

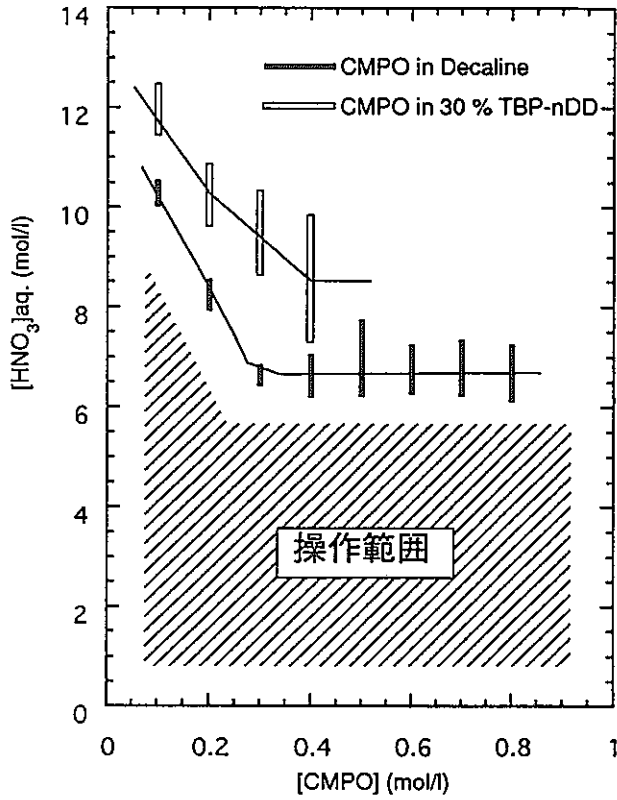


Fig. HNO₃ の抽出による第三相生成濃度の境界

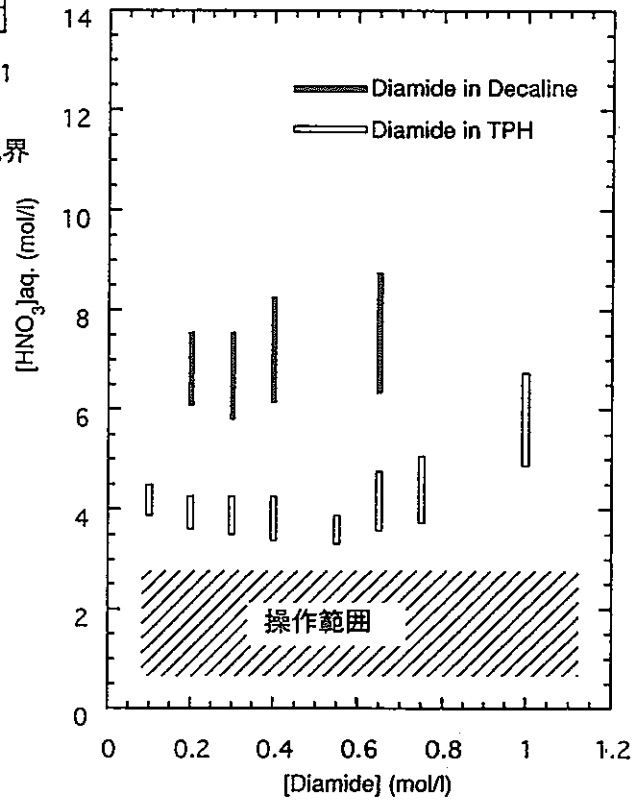
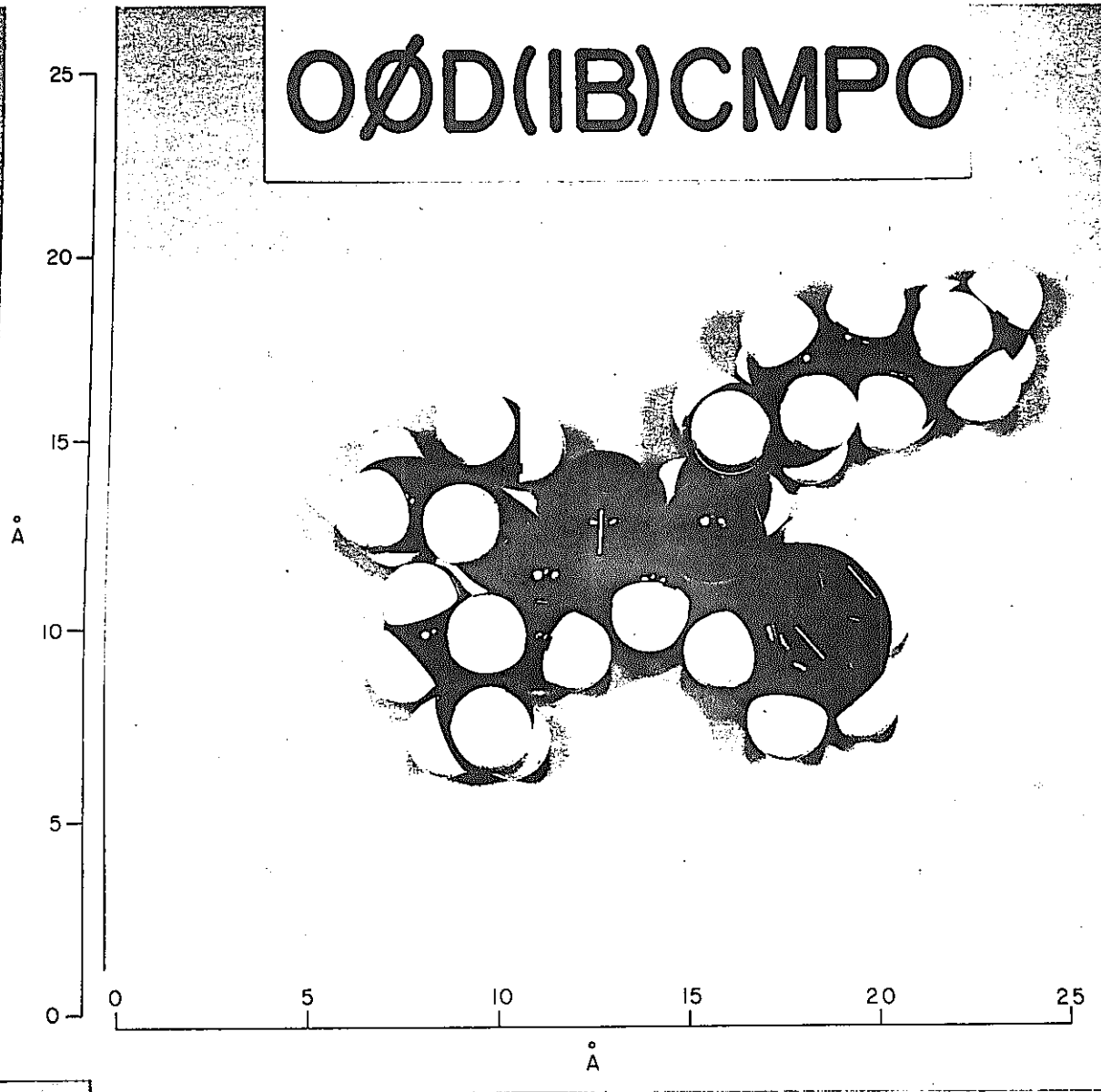


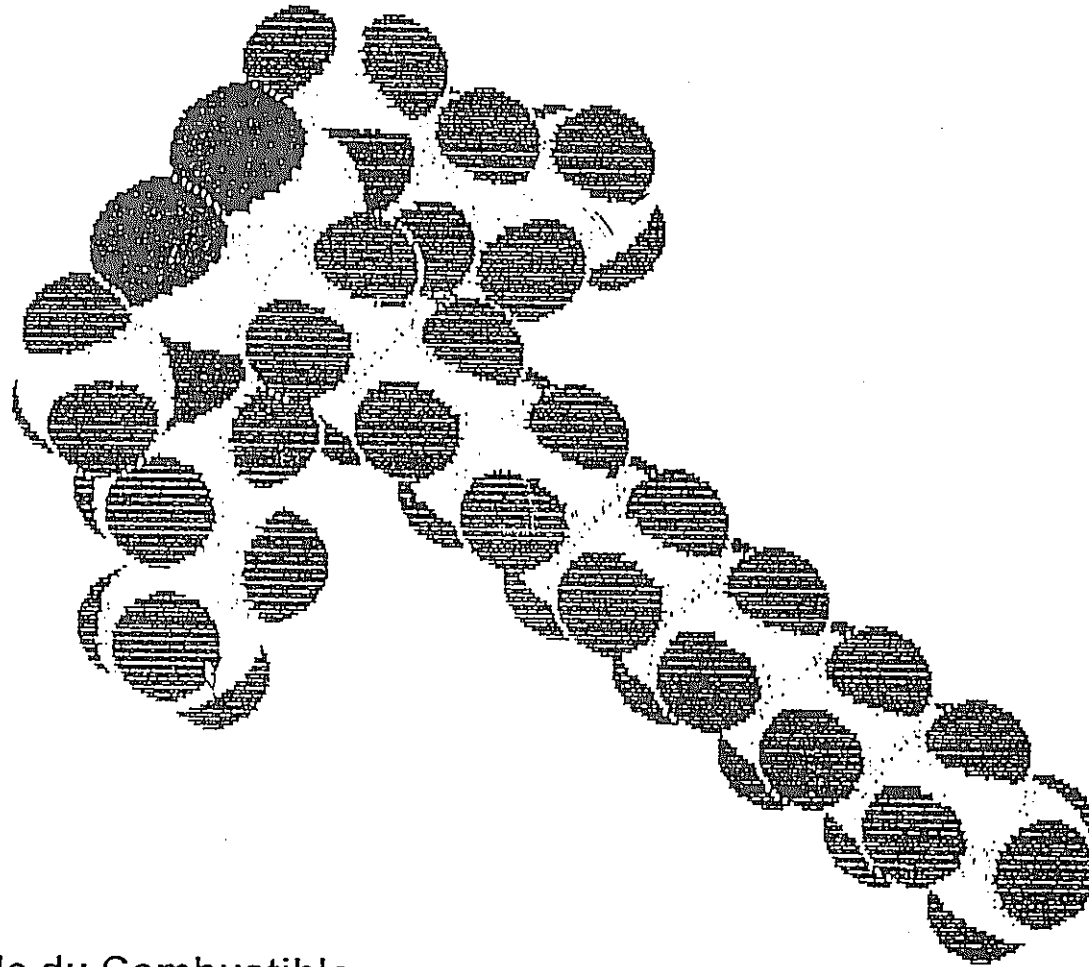
Fig. HNO₃ の抽出による第三相生成濃度の境界

OØD(1B)CMPO



STRATEGY

- REFERENCE DIAMIDE (MALONAMIDE) : The DMDBTDMA



Direction du Cycle du Combustible
