

JAERI-M
8 2 4 0

超プルトニウム元素の大規模製造
(群分離法検討資料・I)

1979年5月

館 盛 勝 一

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

超プルトニウム元素の大規模製造
(群分離法検討資料・I)

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部
館 盛 勝 一

(1979年4月16日受理)

原子炉内中性子利用による超プルトニウム元素の製造は、原子炉周辺の各種技術と化学分離法との結合によって遂行されてきた。本調査資料は、主として後者に関心を持ってまとめたものである。すなわち、Pu, Am, Cm 等のアクチノイド元素と核分裂生成物の混合体から、主としてPu, Am および Cm を分離回収する方法は、再処理高レベル廃液に含まれるそれらの元素を大量の核分裂生成物から分離回収する言わゆる群分離法にも応用できる可能性がある。そのような観点から、こゝでは、各国で行われた比較的スケールの大きい超プルトニウム元素製造を歴史的にあるいは化学分離プロセスに的を絞ってまとめた。最後に、それらの方法の群分離法への適応性についても検討を加えた。

Separation methods used for large-scale production of transplutonium elements - Literature survey of the chemical processes of partitioning transplutonium elements in the high-level liquid wastes of fuel reprocessing (I)-

Shoichi TACHIMORI
Division of Radioisotope Production,
Radioisotope Center, JAERI

(Received April 16, 1979)

The production of transplutonium elements by fission reactor in countries of the world is by combination of reactor technology and chemical engineering.

A review is made of the chemical processes for production of transplutonium elements on a large scale from neutron-irradiated actinoids; first, historical progress of the production in macro quantities of transplutonium elements in the world, and then the principal processes developed in respective countries and organizations. Finally, these methods are discussed with emphasis placed on the possibility of application to the partitioning of high-level liquid wastes in fuel reprocessing.

KEY WORDS: Transplutonium Elements, Large-Scale Production, Americium, Curium, Californium, Solvent Extraction, Ion Exchange, Lanthanoids, Waste Partitioning.

目 次

はじめに	1
1. 総 論	2
2. 化学分離法	17
2.1 米 国	17
2.1.1 ANL 計画	17
2.1.2 サバンナリバー計画	17
2.1.3 ORNL 計画	25
2.1.4 Rocky Flats Plant	41
2.1.5 アルゴンヌ国立研究所	49
2.2 ソ連邦	51
2.3 European Atomic Energy Community (Euratom)	55
2.3.1 Mol 原子力研究所	55
2.3.2 European Transuranium Institute	55
2.4 西ドイツ	61
2.5 フランス	71
2.6 日 本	79
3. まとめ	81
むすび	88
謝 辞	88
引用文献	84

Contents

	Preface	1
1.	Introduction	2
2.	Separation methods	17
2.1	USA	17
2.1.1	The ANL Program	17
2.1.2	The Savannah River Program	17
2.1.3	The ORNL Program	25
2.1.4	Rocky Flats Plant	41
2.1.5	Argonne National Laboratory	49
2.2	USSR	51
2.3	European Atomic Energy Community (Euratom)	55
2.3.1	Centre d'Etudes de l'Energie Nucleaire C.E.N.(Mol)..	55
2.3.2	European Transuranium Institute (Karlsruhe)	55
2.4	West Germany	61
2.5	France	71
2.6	Japan	79
3.	Summary discussion	81
	Conclusive remarks	88
	Acknowledgment	88
	References	84

はじめに

核燃料サイクルで発生する多様かつ大量の放射性廃棄物の処理処分の問題は、原子力エネルギー利用が進むにつれ、益々緊要な課題となっている。中でも、極めて寿命が長く、危険性の大きい超ウラン元素の発生は、問題の解決を困難なものにしている。

製造部では、再処理高レベル廃液 (HLW) 中に含まれるアクチノイド元素 (特にPu, Am, Cm) および長寿命F.P核種 (^{137}Cs , ^{90}Sr) の群分離処理法の開発を行っているが、その化学処理法は、簡潔性、効率性、确实性、安定性、経済性、そして安全性等の面で極めて厳しい条件が要求される。例えば、化学処理に伴うriskの増大は、群分離処理不要論の根拠ともなり得る。

そういった理由から、諸外国でも多種類の化学分離法が開発、検討されており、特定の方法に結論が絞られていないのが現状である。HLW処理の困難性の1つにその化学組成の複雑さが挙げられる。HLWの中にはイオン状態ばかりでなく、沈殿、コロイド状態で存在する元素もある。

しかしながら、欧米における精力的努力から推察して、1980年代前半には、何らかの評価、すなわち、有力な化学プロセスの判定、あるいは研究開発を続行する必要性の有無等の提起がなされるであろう。

同様に我国においても、近い将来、現在行っている有機リン酸エステルによる溶媒抽出法およびイオン交換法を基本に、諸外国における他の方法をも、比較、評価しなければならない。欧米諸国では、今迄にすでに高レベル放射性物質をプラント規模で取扱った豊富な経験を有し、そこから得られた教訓は分離法の比較評価および群分離システムの実用性評価に生かされるであろう。他方、我国はその面では残念ながら遅れている。

以上の認識の上に立ち、今後の検討に役立てる事を目的に、過去において、原子力分野である程度大きなスケールで実施されたことのある化学分離法 (主として超プルトニウム元素) を調査し、本資料を作成した。

すなわち、第I編では、超プルトニウム元素の大量製造を目的として各国で開発された分離プロセスについて述べる。また、第II編では、主として高レベル廃液の処理に的を絞り、かつ、分離法を分類しながら群分離プロセスとして提案されているものも含めてまとめる。

第I編で述べる超プルトニウム元素製造法は、もちろん、HLWの処理といくつかの点で異なる。例えば、試料の組成 (Pu, 希土類元素, 超Pu元素, ターゲットマトリックス物質), 必要な収率と純度等は明らかに異なる。しかしながら、アクチノイド元素を分離するという共通の目的と、高レベルの放射線吸収を伴う事、遠隔操作が必要な事、溶媒抽出法等共通の分離手段が多い等、参考になる面も多いと考えられる。

1. 総 論

超プルトニウム元素 (TPE) を得る方法には、加速器による荷電粒子反応、核爆発による中性子吸収反応、原子炉による中性子吸収反応等の利用がある。TPEを大量に得るためには、原子炉で²³⁹Puを照射する方法がとられている。こゝでは、原子炉によるTPEの製造についてのみ述べる。

Fig. 1-1に²³⁹Puに始まるTPE生成経路を示した。各ルートの矢印の下には中性子吸収反応断面積： σ_n (バーン) を記した。また核分裂反応断面積： σ_f も核種の右上方に矢印で記した。²³⁹Puは熱中性子を吸収すると、核分裂をする (742b) か、²⁴⁰Puになる (271b)。かくして、²³⁹Puを原子炉で照射すると、²³⁹Pu および²⁴¹Puの大きい σ_f によって²⁴²Puが生成する迄に90～95%のPu元素が損失する。核分裂反応は発熱量が大きいことから、まず、熱除去効率の大きいPu-Al合金を比較的低い熱中性子束 ($3 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) の原子炉で照射し ($\sim 40 \text{ KW/g}$)、核分裂を十分終えてから²⁴²Pu richのPuを回収し、そのPuをターゲットとして高い中性子束 ($\sim 10^{16} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) の原子炉で照射する。その際のターゲットにはPuO₂が用いられる。PuO₂は高中性子束での長時間照射に耐える。

Fig. 1-2には²³⁹Puを照射した時のPuの同位体組成変化およびTPEの生成量を示す。また、²⁴²Puの照射量 (時間) と種々のTPE生成量の関係をFig. 1-3, Tab. 1-1に示した。これらの図表からわかるように、例えば10gの²⁴²Puを1年間照射しても得られるCm以上の元素の量は1mg以下と極めて少ない。そこで、照射済みPuターゲットから分離したAm (²⁴³Amが多い) およびCm (²⁴⁴Cmが多い) を再度照射すれば、Cf, Es, Fm等の重いTPEが多く得られる (Figs. 1-4, 1-5)。²⁵²Cfを再照射すれば比較的重いFmが多く生成する (Fig. 1-6)。

²⁴¹Am ($T_{1/2} = 433$ 年) は、²⁴¹Puの β^- 壊変 ($T_{1/2} = 14.3$ 年) により生成するので、大量のPuを生産貯蔵している施設では、Puの精製あるいは²⁴¹Amの製造のために分離が行われている。例えば²⁴¹Pu 10gを10年間放置すると4gの²⁴¹Amが生成する。米国のERDA関連施設 (Rocky Flats, Hanford, Los Alamos, Savannah River) では、このような²⁴¹Amを年間5～10kg分離している。²⁴¹Amを $10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の原子炉で $\sim 10^{21} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ 迄照射すると、²⁴²Cmに富んだCmが得られる (Fig. 1-7)。²⁴²Cmは比出力が 120 Wg^{-1} と高いので原子力電池用熱源として極めて有用である。

TPEの製造で知られる高中性子束炉には、オークリッジ国立研究所 (ORNL) のHigh Flux Isotope Reactor (HFIR, $\phi_{th} = 3 \times 10^{15} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)、サバンナリバー研究所のPu生産炉におけるHigh Flux Lattice ($\phi_{th} = 5 \times 10^{15} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) およびソ連の原子炉科学研究所 (NIAR) のSM-2原子炉 ($\phi_{th} = 5 \times 10^{15} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) がある。Fig. 1-8, 1-9にHFIRおよびSRPのHigh Flux Latticeの図を示す。

原子炉によるTPEの製造実験は米国において開始された。すなわち、1944年Fermiらは²³⁹Pu (CW サンプル) の長時間照射をHanford炉において行った。次いで、1948年から1950年にかけてアルゴンヌ国立研究所 (ANL) のグループがANL, Hanford, Chalk River など

の原子炉で Pu の照射を行った。⁷⁾ これらの実験では、中性子束が 10^{18} オーダと低かったため、²⁴⁴Cm までの核種の生成が確認されたにとどまった。1952年9月、Idaho に MTR ($\phi_{th} = 3 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) が完成すると、ANL グループは Bk, Cf 等の重元素の製造計画を開始した。^{7), 8)} 最初に Pu-Al 合金ターゲット (ナプキン環) が照射された。約 8 g の ²³⁹Pu の照射で ~ 200 mg の ²⁴⁴Cm, 100 mg の ²⁴³Am, 10 μ g の ²⁴⁹Bk, 20 μ g の ²⁵²Cf そして極微量の ²⁵³, ²⁵⁴Es と ²⁵⁴, ²⁵⁶Fm が得られた。続いて 1956年12月から Pu-Al 合金 (shim rod) が装荷され、78 g の ²³⁹Pu の 2年間照射により 1.3 g の ²⁴³Am と 0.7 g の Cm が製造され、ローレンス放射線研究所 (LRL) に送られた。LRL は 1958年に ²⁴¹Am 約 10g をアイダホの MTR 炉に装荷し、数年間照射後化学分離を行った。照射済 ²⁴¹Am の一部は Euratom に送られた。^{5), 9), 10)}

1959年、USAEC は超プルトニウム元素製造計画を作成し、それに沿ってサバンナリバー (SRP) の生産炉では 8.5 kg の ²³⁹Pu の照射が開始された (Transplutonium - I)。1961年からは約 12 kg の ²³⁹Pu が続いて装荷された (Transplutonium - II)。Fig. 1-10¹¹⁾ には、1952年から現在に到る米国の主な TPE 生産計画を示した。図の最下段には、核爆発による製造計画も併せて載せてある。

1964年、上記約 20 kg の照射済 Pu から約 930 g の ²⁴²Pu, 300 g の ²⁴³Am と 330 g の ²⁴⁴Cm の混合液が分離回収された (S.R. Lab.)¹²⁾。この Am-Cm 溶液の一部は ORNL の Curium Recovery Facility (CRF) に送られ、SNAP 用熱源に供するために 1964年から 1965年にかけて 35 g の ²⁴⁴Cm と 30 g の ²⁴³Am が分離された。¹³⁾ この ORNL - キュリウム計画では、上記の他にアイダホの MTR と ORNL の ORR で照射した ²⁴¹AmO₂ - Al サーメットから 25 g の ²⁴²Cm も製造している。

1963年から、SRP において SNAP 用熱源に用いる ²⁴⁴Cm を 3 kg 以上製造するための 2つのキャンペーンが実施された。それらは、それぞれ Cm-I, Cm-II と呼ばれている。Fig. 1-11^{2), 14)} に計画の概略を示した。Cm-II のために、high flux lattice の実験が行われ、最高 $5.4 \times 10^{16} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の中性子束密度が得られた (1965年)⁶⁾。Table 1-2 に、Cm-I, Cm-II で処理された Pu および Am, Cm の量とそれらの同位体組成を示した。Cm-II で分離回収された ²⁵²Cf の量は約 8.8 mg であった。¹⁴⁾

米国では、²⁵²Cf の有用性が認識されると共に、その大量製造 (グラム量) と利用および市場の拡大を目指す計画が立案され、それに沿って ORNL に HFIR と Transuranium Processing Plant (TRU) が建設され、1966年から、HFIR でのターゲット照射と TRU における製造運転が開始された。

一方、SRP でも上記計画に合わせて Cf-I キャンペーンが開始された (1969年)。すなわち、Pu 生産炉に新たに high flux lattice (Cf-I) が生まれ、Cm-II で得られた試料 (²⁴²Pu: 7.6 kg, ²⁴³Am: 640 g, ²⁴⁴Cm: 680 g) が 16 ヶ月間照射された。その結果、約 2 g の ²⁵²Cf が生成したと見積られている。そのうちの 1部 (約 0.7 g) は TRU に送られ分離された。残りは SRP の通常の低中性子束部で引き続き照射しながら ²⁵²Cf の減衰を補償し、需要に応じてターゲットを取出し、TRU で分離された (1976年迄の需要を満す)。

SRP では、その他に Cf 製造用原料 (核種) を得る目的で Pu Burning Program を開始した。¹¹⁾ すなわち、²³⁹Pu を通常の生産炉で長期間照射し、²⁴²Pu, ²⁴³Am, ²⁴⁴Cm を大量に製造した。以上

の様に、SRPには ^{252}Cf 製造用の原料核種が種々の形態で大量に蓄積されている。Table 1-3に1975年現在のCm元素の貯蔵量(Cf-Iで得られたものも含む)を示す。同様に、分離されていない他の原料核種(低品位)の量もTable 1-4に示した。

HFIRでは、SRPで得られた良質(質量の大きな)のCmをターゲットとして用いることにより、効率良くCf, Es, Fmを得ている。良質のCm貯蔵量から推定された ^{252}Cf の生産量は、合計40~125gとなっている。

米国では、1971年2月から ^{252}Cf の販売供給を開始した。TRUにおける各種TPEの生産量をTable 1-5に示す。製品としての ^{252}Cf は、最大1000ppmの ^{244}Cm と、Cfと同量のアクチノイド及び希土類元素を含み、非放射性元素の含有量はCfの約4倍となっている。Cfの同位体組成は時間と共に変化するが、1例では、 ^{252}Cf : 79 wt.%, ^{250}Cf : 14 wt.%, ^{251}Cf : 4 wt.%, ^{249}Cf : 2 wt.%となっている。 ^{252}Cf の需要は増加しつつあるが、TRUの ^{252}Cf 処理容量は15~20g/年とされている。

SRPでは ^{252}Cf の製造量を増加する目的で、新たな化学プラント、Multipurpose Processing Facility (MPPF)を建設した。この施設は、20g/年の ^{252}Cf 処理容量を有する。

High fluxキャンペーン方式によるTPE製造はコストも高くつくので、SRPでは、共鳴エネルギー領域の中性子によるTPE生成を利用し、通常の生産炉を多目的に使用しながらTPEを製造する方法を開発し、低コストの ^{252}Cf を生産している。

ソ連では、NIIARにおいてMIR原子炉($\phi_{th} = 3 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)とSM-2炉とによるミリグラム量の ^{252}Cf の製造が行われた。^{16), 17)}すなわち、MIRで ^{239}Pu を照射し、得られた ^{242}Pu , $^{241, 242}\text{Am}$, ^{244}Cm (合計200g)の酸化物-AlサーメットをSM-2で照射した。化学処理は、Kurchatov原子力研究所で行われ、数百 μg の ^{249}Bk 、数 μg の ^{253}Es も分離された。

ユーラトムでは、米国のMTRで5年間照射した($5.3 \times 10^{22} \text{ nvt}$)2.5gの ^{241}Am (サーメットスラッグ50g)を譲り受け、1965年にベルギーのMol研究所で化学分離を行った。その結果、25 μg の ^{252}Cf と0.7 μg の ^{249}Bk を回収した。¹⁸⁾

フランスでは、約21gの ^{239}Pu を含むPu-Al合金をサクレーのEL-3原子炉($\phi_{th} = 8 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)で3.5年間照射し($5 \times 10^{21} \text{ nvt}$)、2.5年間冷却後、1966年からFontenay-aux-Roses¹⁹⁾で化学処理した。その結果、150mgのAmと15mgの ^{244}Cm が分離された。^{20), 21)}

西ドイツのKarlsruhe研究所では、Actinide-Projectが立案され、約4年間開発研究が進められたが、途中で中止した。しかしながら、PuとAmの原子炉での照射および溶解、化学分離法の開発等でいくつかの成果を上げた。

以上が欧米における主な超プルトニウム製造計画であるが、我国においては大規模な計画は現在迄見当たらない。原研の上野らは、少量の ^{241}Am をJMTR($\phi_{th} = 2 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)で約1年間照射し、 ^{252}Cf , ^{249}Bk 等を検出した。^{22), 23)}

次節では、これらの各国で試された結果について、化学分離法に注目しながらより詳細に述べる。

TABLE 1-1
 Production of High Mass Nuclides by Irradiation of ^{242}Pu
 at a Flux of $3 \times 10^{15} \text{ n}/(\text{cm}^2\text{-sec})$

Fluence, $10^{22} \text{ n}/\text{cm}^2$	Days	Atoms Produced per Atom Irradiated													
		^{242}Pu	^{244}Pu	^{241}Am	$^{242\text{m}}\text{Am}$	^{243}Am	^{242}Cm	^{243}Cm	^{244}Cm	^{245}Cm	^{246}Cm				
0	0	1.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	77	0.566	$0.173^{-2\text{a}}$	0.547^{-7}	0.106^{-8}	0.154	0.868^{-7}	0.133^{-8}	0.226	0.254^{-2}	$0.660^{-2\text{a}}$				
4	154	0.290	0.284^{-2}	0.121^{-6}	0.237^{-8}	0.113	0.432^{-6}	0.746^{-8}	0.395	0.400^{-2}	0.255^{-1}				
6	232	0.131	0.349^{-2}	0.139^{-6}	0.274^{-8}	0.646^{-1}	0.770^{-6}	0.138^{-7}	0.421	0.421^{-2}	0.472^{-1}				
8	309	0.542^{-1}	0.384^{-2}	0.124^{-6}	0.243^{-8}	0.313^{-1}	0.935^{-6}	0.170^{-7}	0.358	0.374^{-2}	0.661^{-1}				
10	386	0.214^{-1}	0.400^{-2}	0.941^{-7}	0.185^{-8}	0.135^{-1}	0.920^{-6}	0.170^{-7}	0.265	0.296^{-2}	0.797^{-1}				
12	463	0.834^{-2}	0.405^{-2}	0.644^{-7}	0.127^{-8}	0.549^{-2}	0.789^{-6}	0.146^{-7}	0.178	0.213^{-2}	0.874^{-1}				
14	540	0.330^{-2}	0.402^{-2}	0.410^{-7}	0.808^{-9}	0.219^{-2}	0.614^{-6}	0.115^{-7}	0.111	0.142^{-2}	0.901^{-1}				
16	617	0.134^{-2}	0.397^{-2}	0.247^{-7}	0.488^{-9}	0.883^{-3}	0.445^{-6}	0.834^{-8}	0.665^{-1}	0.887^{-3}	0.890^{-1}				
18	694	0.572^{-3}	0.388^{-2}	0.144^{-7}	0.285^{-9}	0.367^{-3}	0.306^{-6}	0.575^{-8}	0.385^{-1}	0.530^{-3}	0.855^{-1}				
20	772	0.255^{-3}	0.378^{-2}	0.821^{-8}	0.162^{-9}	0.159^{-3}	0.202^{-6}	0.380^{-8}	0.218^{-1}	0.307^{-3}	0.806^{-1}				

a. Exponents are powers of ten by which number is to be multiplied.

TABLE 1-1 (continued)

Fluence, 10^{22} n/cm ²	Days	Atoms Produced per Atom Irradiated													
		247 Cm	248 Cm	249 Cm	249 Bk	250 Cf	251 Cf	252 Cf	254 Es	257 Fm ^b	259 Md ^c				
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	77	0.100 ⁻³	0.270 ⁻⁴	0.164 ⁻⁶	0.805 ⁻⁹	0.125 ⁻⁶	0.288 ⁻⁷	0.142 ⁻⁶	0.108 ⁻¹¹	0.1 ⁻¹⁶	0.1 ⁻¹⁶	0.1 ⁻²⁰	0.1 ⁻²⁰	0.1 ⁻²⁰	0.1 ⁻²⁰
4	154	0.554 ⁻³	0.346 ⁻³	0.232 ⁻⁵	0.123 ⁻⁷	0.194 ⁻⁵	0.459 ⁻⁶	0.495 ⁻⁵	0.636 ⁻¹⁰	0.6 ⁻¹⁵	0.6 ⁻¹⁵	0.6 ⁻¹⁹	0.6 ⁻¹⁹	0.6 ⁻¹⁹	0.6 ⁻¹⁹
6	232	0.116 ⁻²	0.120 ⁻²	0.826 ⁻⁵	0.450 ⁻⁷	0.710 ⁻⁵	0.169 ⁻⁵	0.280 ⁻⁴	0.429 ⁻⁹	0.4 ⁻¹⁴	0.4 ⁻¹⁴	0.4 ⁻¹⁸	0.4 ⁻¹⁸	0.4 ⁻¹⁸	0.4 ⁻¹⁸
8	309	0.172 ⁻²	0.254 ⁻²	0.178 ⁻⁴	0.981 ⁻⁷	0.155 ⁻⁴	0.371 ⁻⁵	0.815 ⁻⁴	0.136 ⁻⁸	0.1 ⁻¹³	0.1 ⁻¹³	0.1 ⁻¹⁷	0.1 ⁻¹⁷	0.1 ⁻¹⁷	0.1 ⁻¹⁷
10	386	0.215 ⁻²	0.420 ⁻²	0.297 ⁻⁴	0.165 ⁻⁶	0.261 ⁻⁴	0.625 ⁻⁵	0.169 ⁻³	0.295 ⁻⁸	0.3 ⁻¹³	0.3 ⁻¹³	0.3 ⁻¹⁷	0.3 ⁻¹⁷	0.3 ⁻¹⁷	0.3 ⁻¹⁷
12	463	0.242 ⁻²	0.598 ⁻²	0.426 ⁻⁴	0.237 ⁻⁶	0.375 ⁻⁴	0.901 ⁻⁵	0.284 ⁻³	0.513 ⁻⁸	0.5 ⁻¹³	0.5 ⁻¹³	0.5 ⁻¹⁷	0.5 ⁻¹⁷	0.5 ⁻¹⁷	0.5 ⁻¹⁷
14	540	0.253 ⁻²	0.769 ⁻²	0.550 ⁻⁴	0.307 ⁻⁶	0.486 ⁻⁴	0.117 ⁻⁴	0.418 ⁻³	0.772 ⁻⁸	0.8 ⁻¹³	0.8 ⁻¹³	0.8 ⁻¹⁷	0.8 ⁻¹⁷	0.8 ⁻¹⁷	0.8 ⁻¹⁷
16	617	0.254 ⁻²	0.920 ⁻²	0.660 ⁻⁴	0.369 ⁻⁶	0.585 ⁻⁴	0.141 ⁻⁴	0.557 ⁻³	0.105 ⁻⁷	0.11 ⁻¹²	0.11 ⁻¹²	0.11 ⁻¹⁶	0.11 ⁻¹⁶	0.11 ⁻¹⁶	0.11 ⁻¹⁶
18	694	0.246 ⁻²	0.105 ⁻¹	0.751 ⁻⁴	0.421 ⁻⁵	0.668 ⁻⁴	0.160 ⁻⁴	0.692 ⁻³	0.132 ⁻⁷	0.13 ⁻¹²	0.13 ⁻¹²	0.13 ⁻¹⁶	0.13 ⁻¹⁶	0.13 ⁻¹⁶	0.13 ⁻¹⁶
20	772	0.233 ⁻²	0.114 ⁻¹	0.822 ⁻⁴	0.461 ⁻⁶	0.731 ⁻⁴	0.176 ⁻⁴	0.814 ⁻³	0.156 ⁻⁷	0.16 ⁻¹²	0.16 ⁻¹²	0.16 ⁻¹⁶	0.16 ⁻¹⁶	0.16 ⁻¹⁶	0.16 ⁻¹⁶

b. Estimated by assuming 1×10^{-5} atoms ²⁵⁷Fm produced per atom ²⁵⁴Es produced.

c. Estimated by assuming 1×10^{-4} atoms ²⁵⁹Md produced per atom ²⁵⁷Fm produced.

Table 1-2

The isotopic compositions of the Pu, Am and Cm processed in the Cm-I and Cm-II campaigns(Atom-%).

	<u>Cm-I</u>	<u>Cm-II</u>		<u>Cm-I</u>	<u>Cm-II</u>
Plutonium	* 65.4 kg	* 9.7 kg	Curium	* 130 g	* 5.9 kg
Pu-238	-	0.156 %	Cm-242	~ 30 %	0.40 %
239	22.4 %	0.025	244	~70	94.97
240	49.9	1.19	245	-	0.70
241	15.1	0.102	246	-	3.8
242	12.6	98.17	247	-	0.063
244	-	0.180	248	-	0.060
			Americium	* 1.1 kg	* 2.7 kg
			Am-241	36 %	<1 %
			243	64	>99

* Quantities of actinides processed.

Table 1-3

USAEC stockpile of high-grade ²⁵²Cf intermediates(normalized to FY 1975 irradiation campaign).

<u>Nuclide</u>	<u>Grams</u>
²⁴⁴ Cm	1413.4
²⁴⁵ Cm	24.2
²⁴⁶ Cm	817.6
²⁴⁷ Cm	25.2
²⁴⁸ Cm	57.9
	<u>2338.3</u>
	($\bar{A} = 244.84$)

Table 1-4

Backup stockpile of low-grade ²⁵²Cf intermediates(unseparated).

<u>Nuclide</u>	<u>Grams</u>
Pu(55% ²⁴² Pu)	59,400
²⁴¹ Am	526
²⁴³ Am	5,176
²⁴⁴ Cm	2,364
²⁴⁶ Cm	47

Table 1-5 Production of key isotopes at TRU.

Fiscal Year	^{242}Pu (g)	^{243}Am (g)	^{244}Cm (g)	^{249}Bk (mg)	^{252}Cf (mg)	^{253}Es (μg)	^{257}Fm (pg)
67	87	25	134	0.34	5.6	14	0
68	0	188	212	0.05	0.5	0	0
69	15	5	57	2.2	15	98	0.07
70	8	13	72	7.6	52	369	0.19
71	10	3	439	37	284	714	0.72
72	16	3	350	66	513	945	0.85
73	5	4	240	49	428	1551	1.25
74	0	2	87	39	386	2169	1.5
75	0	3	104	75	717	3750	1.9
76	0	2	50	29	277	1700	0.7
77				82	781	3500	1.5
Total	141	248	1745	387	3459	14810	8.7

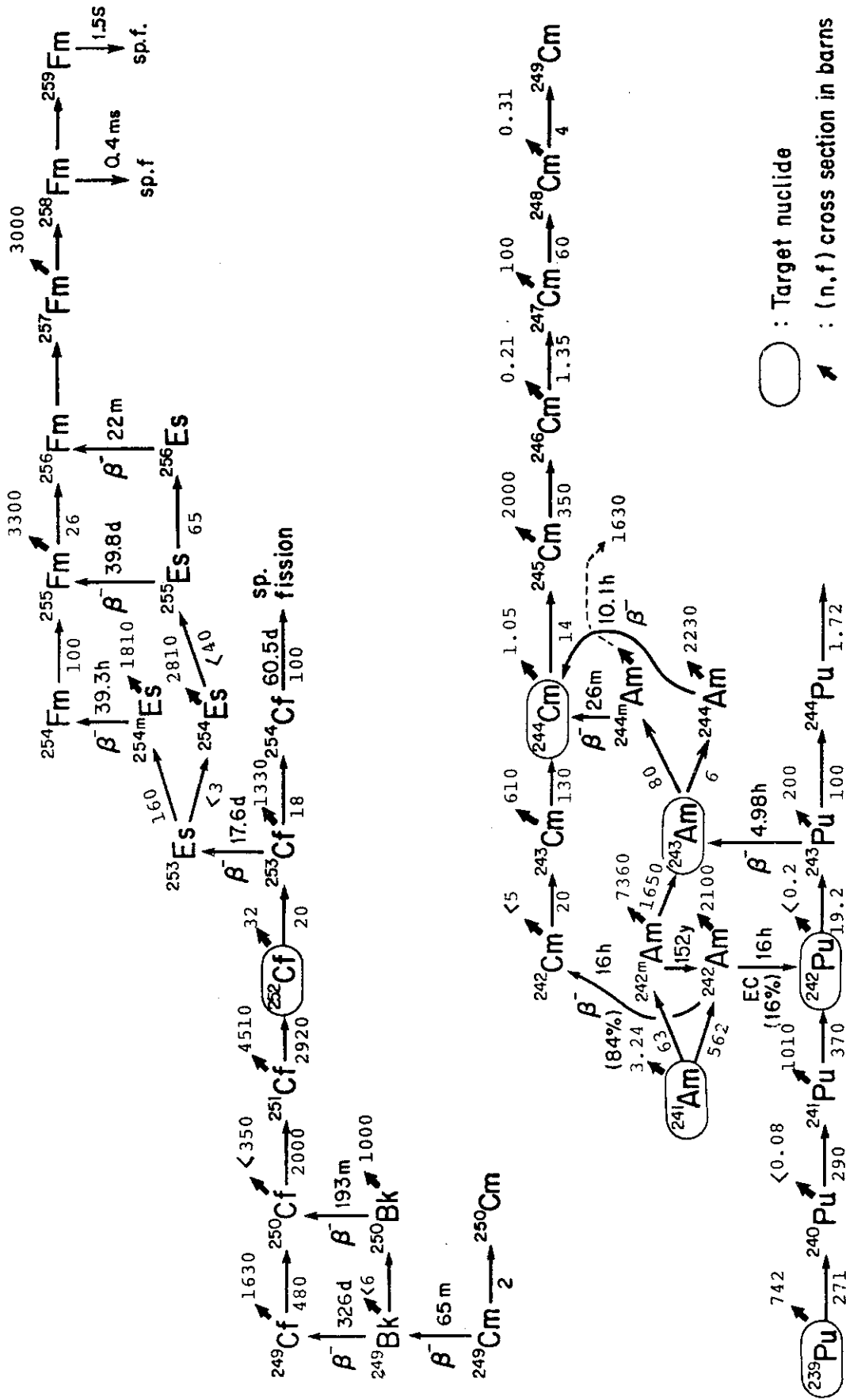


Fig. 1-1 Principal production routes showing buildup to higher isotopes and losses where fission occurs

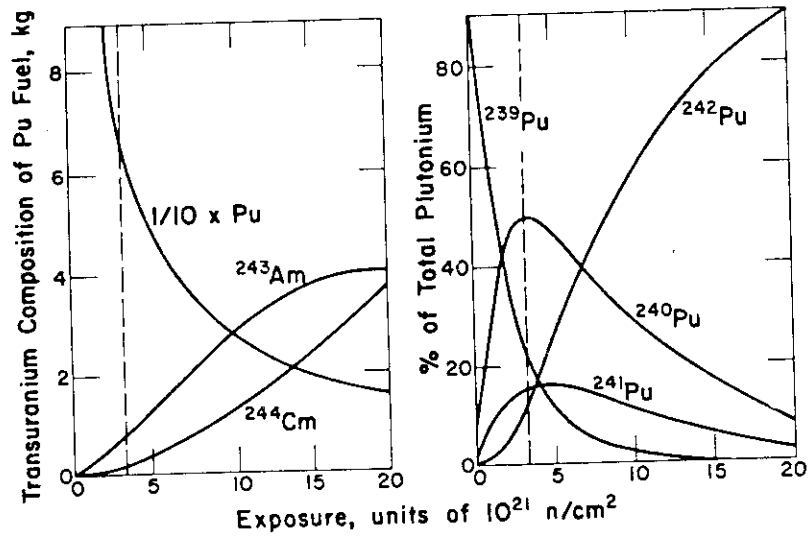
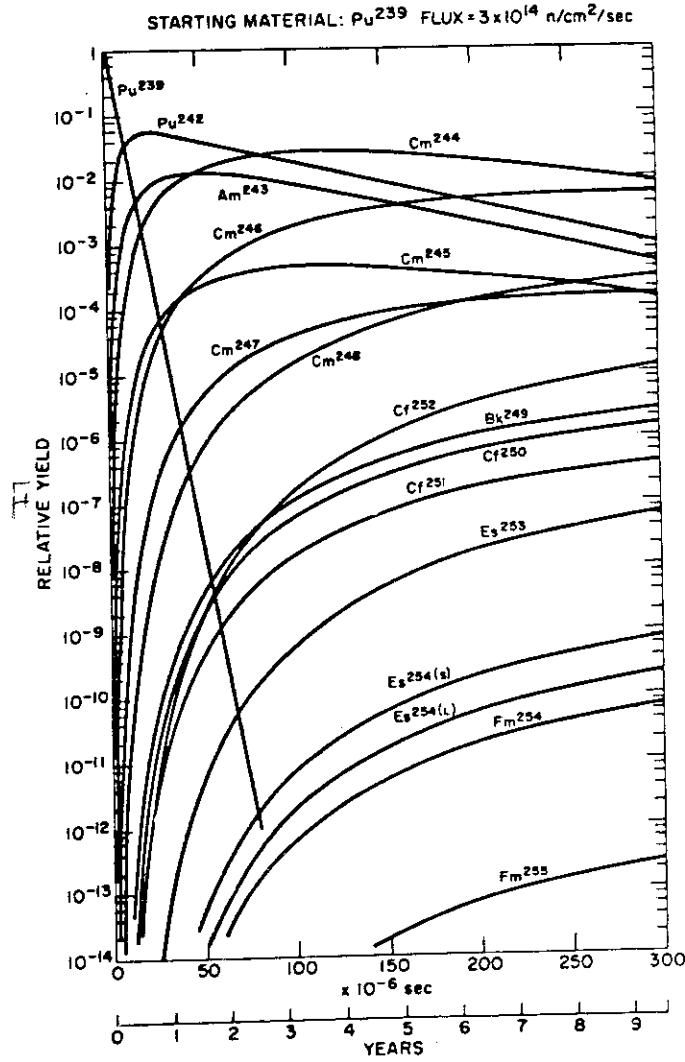


Fig. 1-2 Yield of isotopes from irradiation of ^{239}Pu .

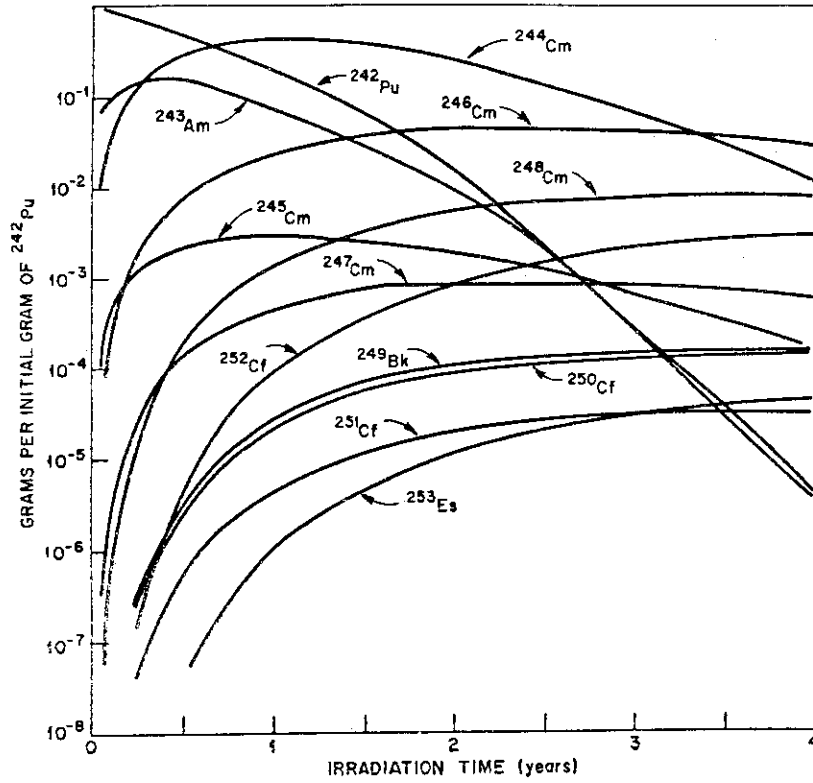


Fig. 1-3 Transplutonium elements produced by irradiation of ^{242}Pu in the High Flux Isotope Reactor.

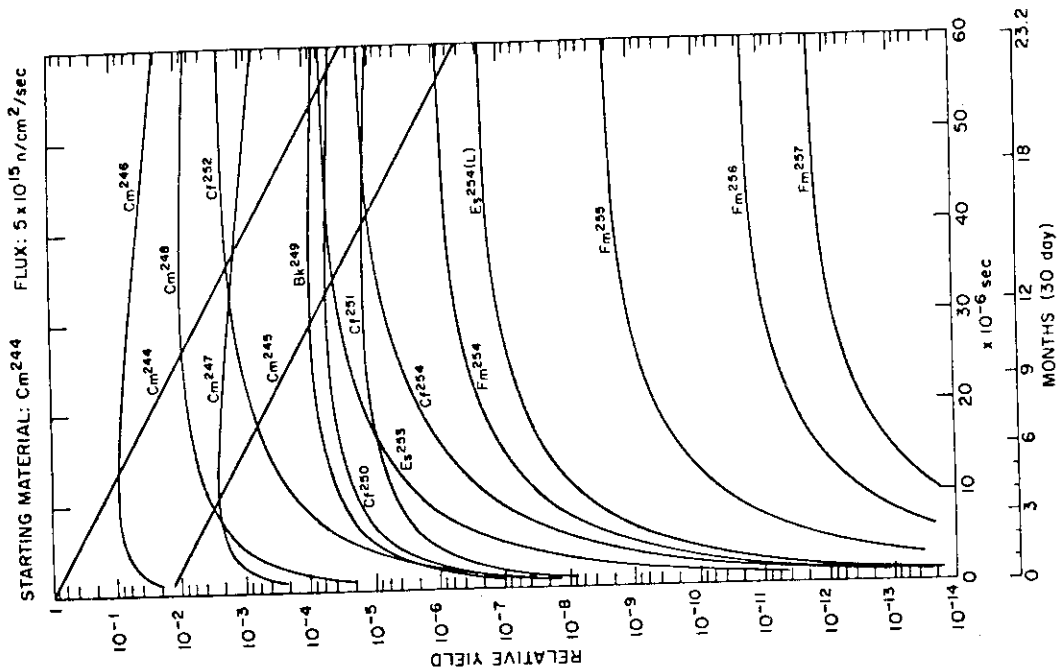


Fig. 1-5 Yield of isotopes from irradiation of ²⁴⁴Cm.

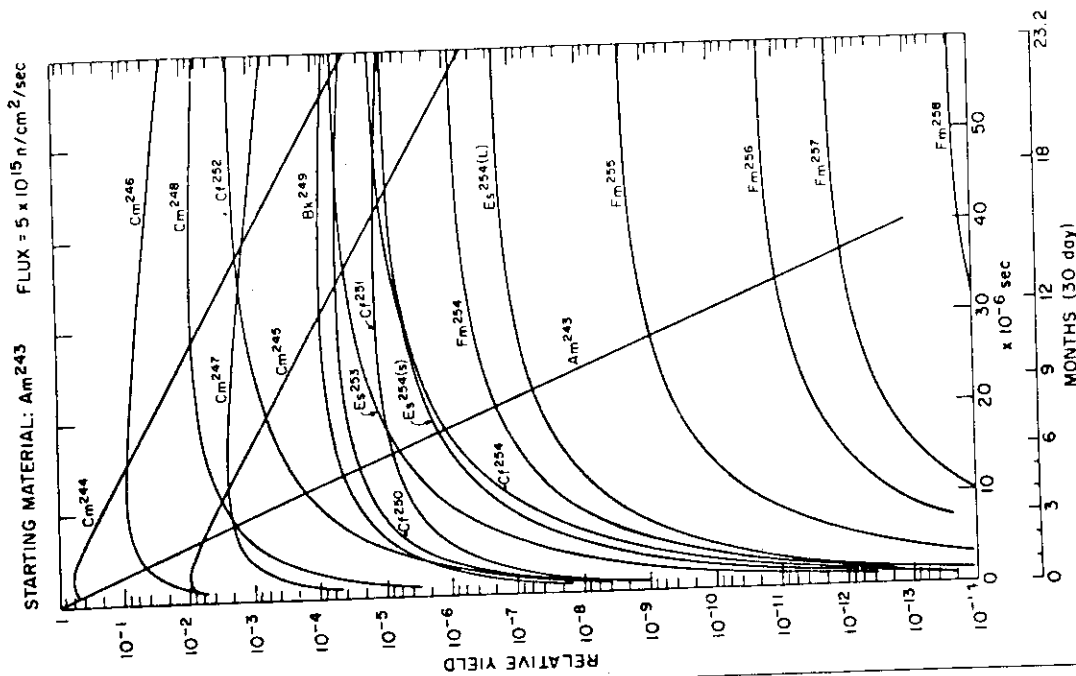


Fig. 1-4 Yield of isotopes from irradiation of ²⁴³Am.

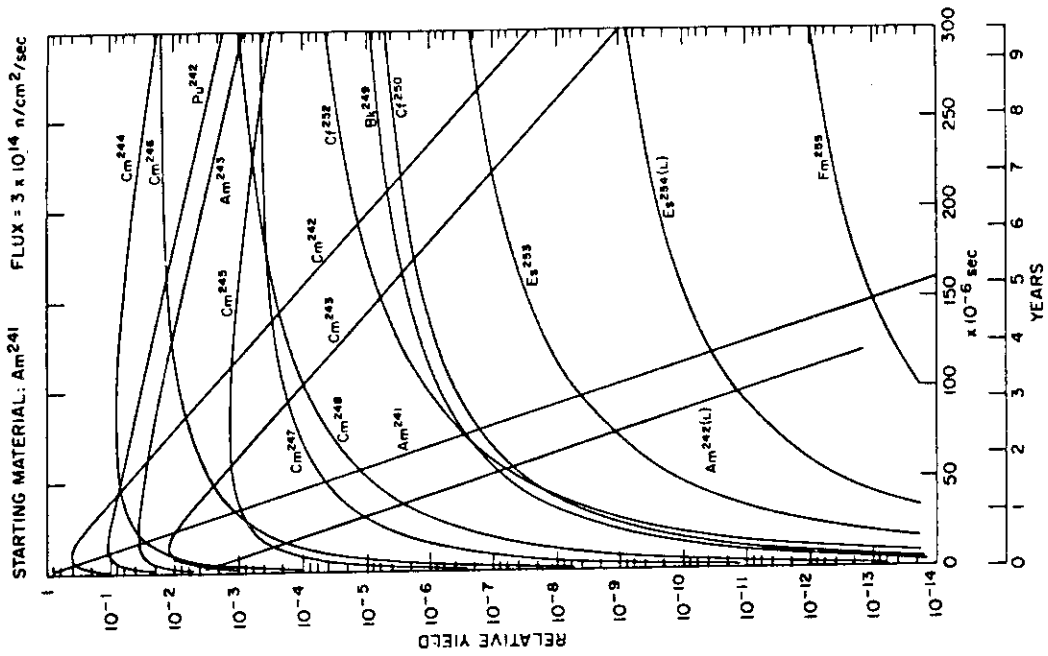


Fig. 1-7 Yield of isotopes from irradiation of ²⁴¹Am.

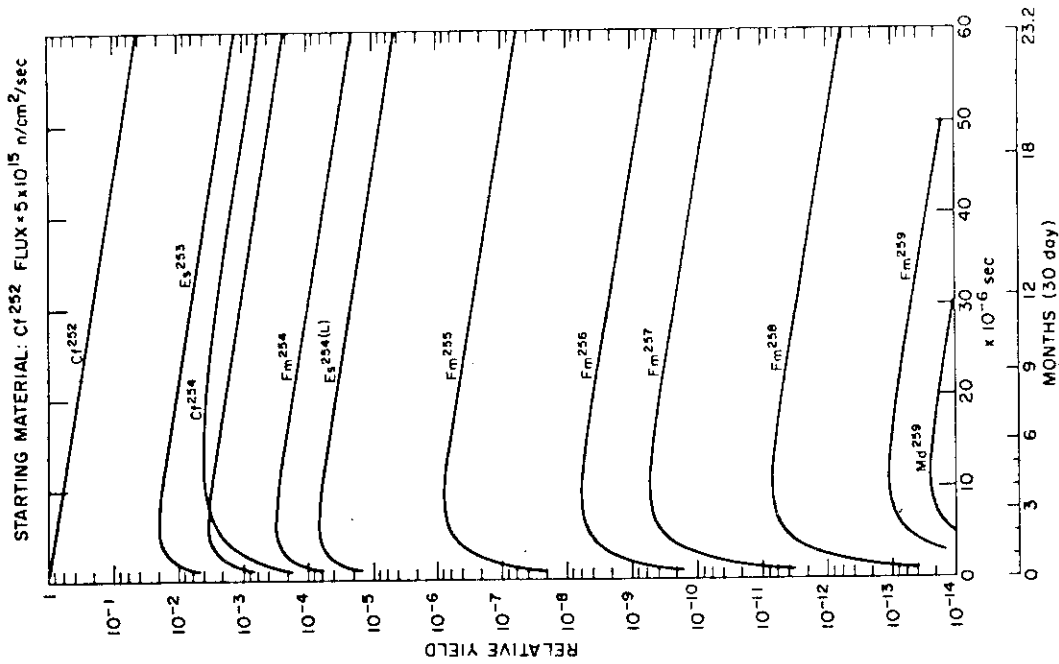


Fig. 1-6 Yield of isotopes from irradiation of ²⁵²Cf.

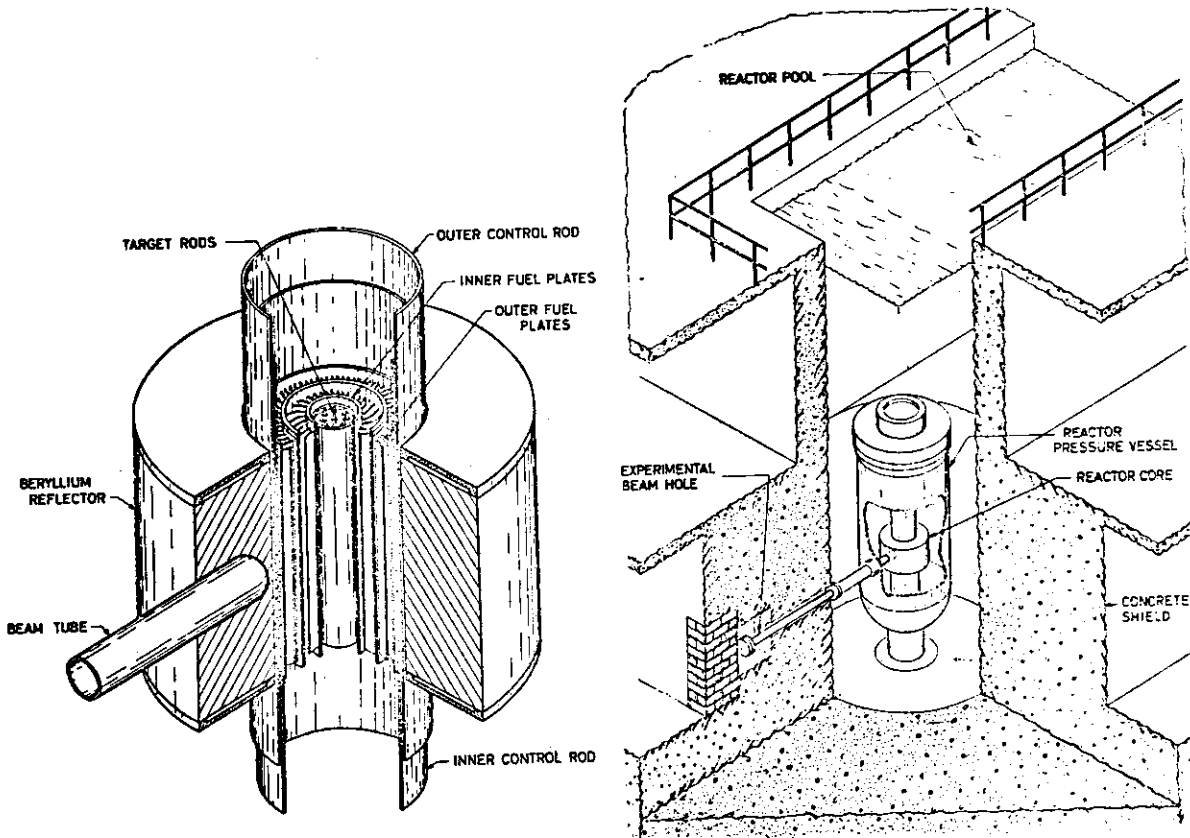


Fig. 1-8 HFIR core, vessel and shield.

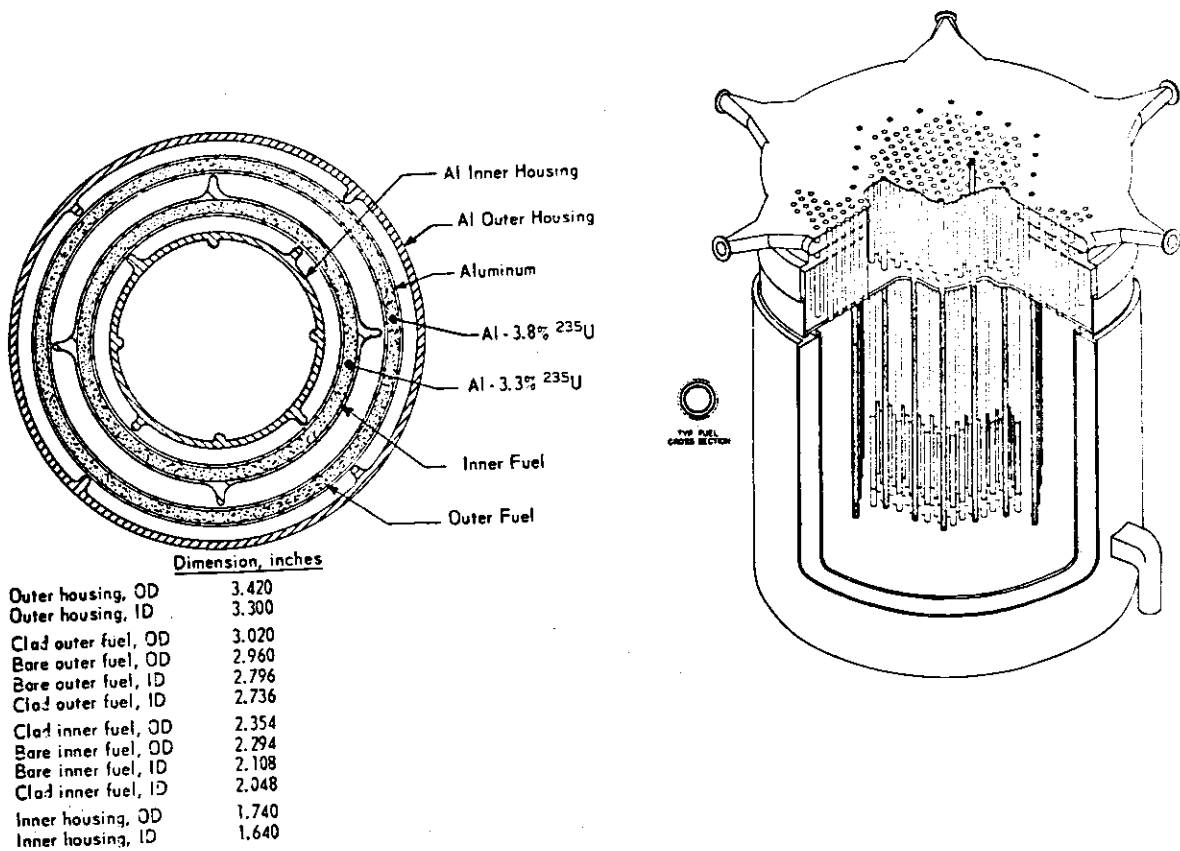


Fig. 1-9 High Flux Demonstration Lattice in a Savannah River Reactor and cross section of fuel assembly.

2. 化学分離法

2.1 米国

2.1.1 ANL 計画

ANL グループが初期の頃に用いた分離法は、UCRL で開発された陰イオン交換樹脂-HCl を主体とした方法であるが、アイダホの MTR による中性子束 10^{14} オータでの ^{239}Pu 照射が可能になると、熱除去効率の大きな Pu-Al 合金、Al 被覆のターゲットが用いられ、そのために、多量の Al を Pu から分離する必要性が生じた。そこで、まずターゲット (Al) を NaOH-NaNO₃ 溶液で溶解し、Al 以外の元素を水酸化物沈殿として回収した。その後の処理法は、ナプキン環ターゲットと Shim rod の場合とでは異なるが、Fig. 2-1 に後者の場合の分離スキームを示す。前者の場合には、クエン酸等を溶離剤とした陽イオン交換法により TPE の相互分離を行っている。

2.1.2 サバンナリバー計画

前節でも述べたように、SRP には大量の ^{239}Pu を照射できる原子炉、高中性子束を出す Lattice、再処理施設、hot cave を有するラボ (SRL) そして現在では MPPF がそろっている。米国の TPE 生産計画では常に先駆的役割りを果たしてきた。

1959 年に始まる Transplutonium - I および - II では、約 20kg の ^{239}Pu が照射された。ターゲット溶解は、沸騰した NaOH-NaNO₃、次いで HNO₃-KF 溶液で行われた。Pu は陰イオン交換樹脂に吸着、回収された。Am-Cm-RE フラクシオンは、double sulfate $(\text{M}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ 沈殿法あるいは TBP バッチ抽出法によって分離され、硝酸溶液として ORNL^{12), 24), 25)} に送られた。

1963 年からの Cm-I, Cm-II キャンペーンでは、化学処理の第 1 段階は SRP の TBP 抽出プラントで行われた。すなわち、照射済 Pu-Al 合金は硝酸水銀と KF を触媒として硝酸で溶解し、Pu は 30% TBP (Cm-II では Pu の量が少ないので 3.5% TBP) で抽出分離された。TPE-RE は、50% TBP-ケロシン (Ultrasene) による 2 サイクルバッチ抽出で $0.4\text{MH}^+ - 6.0\text{MNO}_3^-$ 溶液から抽出し、希硝酸で逆抽出した。Am-Cm の平均抽出率は、Cm-I で 95%、Cm-II では 99.6% であった。以上の分離プロセスを Fig. 2-2 に示す。Cm-I における TPE-RE 濃縮液の分離後 1 年冷却時の組成および放射線発熱量を Table 2-1 および 2-2 にそれぞれ示した。²⁶⁾

TPE と RE の分離について考える場合、両者の混合比も重要な因子であるが、Cm-I, -II では、それらはそれぞれ RE/TPE (モル比) 17 および 5 であった。

抽出工程における溶媒の吸収線量は、Cm-I では 20Wh l^{-1} / バッチで、全部で 19 バッチ行われたので、リサイクルで繰り返し使用された溶媒 (TBP) の全吸収線量は約 500Wh l^{-1} にも達し、エマルジョンが発生した。Cm-II では、バッチ数は 2 に減少され、遠心分離法の採用によって TBP の吸収線量は格段に減少させられた。¹⁴⁾

Cm-IIで得られたTPE-RE溶液は、その後SRLのホットケープに移送され、更に精製された。TPEとREの相互分離にはイオン交換クロマトグラフィーあるいは、Tramex抽出法が試みられた。前者では、原液中に多量に含まれているAl, Hg, Feを30% TBPで除去し (Fig. 2-3)¹⁴⁾、その後、約1.6 kgの²⁴⁴Cmを含む溶液を40バッチに分けて処理した (1バッチには²⁴⁴Cmと²⁴³Amを約100 g含む)。Fig. 2-4には、用いられた加圧型イオン交換カラム装置図を、また、Fig. 2-5には、DTPA溶離液による置換クロマトグラフィーの溶離曲線を示した。²⁷⁾

SRLで行われたTramex法のプロセスをFig. 2-6に示した。Tramex法はTRUでも採用されたが、後で述べるようにいくつかの問題点を有し、SRPにおけるCf-Iキャンペーンでは全面的に陽イオン交換クロマトグラフィーに置きかえられた。

Cf-I以降の²⁶⁸Cf製造のために、SRPの化学処理プラントに隣接してMPPFが建設されたが、そのマニピュレータセルの中心に陽イオン交換カラムが組込まれた。

照射ターゲットがPuを多量に含む場合には、化学処理プラントでTBP抽出によるPuの分離、前処理が行われる。残りのTPE-RE溶液あるいはPu含有量の少ない照射済ターゲットはMPPFで処理される。MPPFにおける化学分離フローシートをFig. 2-7に示す。そこでは上記SRPからのTPE-RE溶液あるいはMPPFで溶解した酸化物ターゲット溶液をイオン交換クロマトグラフィー用に調製し、Dowex 50 W-Xe樹脂カラムに通す。この段階におけるREとTPEのモル比はおよそ2:1である。両者の分離は0.05 M DTPA (NH₄OH, PH 6.0)溶液による置換クロマトグラフィー (Zn²⁺バリアーイオン)により行う。超キュリウム元素は、DTPA, Zn²⁺等を除去後、NH₄⁺形Dowex 50 W-X 8加圧カラムで0.4 α-hydroxyisobutyric acid (AHIBA)溶液 (pH 3.4 ~ 5.0)で溶解、分離される。分離されたCf, Bkはそれぞれイオン交換樹脂に吸着させてから直接仮焼して酸化物に変えられる。Am, Cmはシュウ酸塩沈殿-仮焼法によりターゲットに加工される。

1974年秋、SRPでは貯蔵してあった約63 kgのPu (PuO₂: 52.3%が²⁴²Pu)から²⁴¹Amの分離精製を行った。²⁹⁾これは、Puの再照射のために行われ、生成している²⁴¹Amは約775 gと見積られた。

全てのプロセスは、照射済UからPuを抽出するための抽出ライン、Fアニオン、Pu回収施設等を備えた221-F建屋で行われた。

PuO₂は15 M HNO₃-KF溶液で溶解後、Al(NO₃)₃を添加、4.5 M HNO₃溶液 (28000 ℓ)に調製され、1サイクルの30% TBP抽出でPuが回収された。残液は蒸発-酸回収の後、2 M HNO₃溶液 (2630 ℓ)に調製された。この溶液はAm以外に約6.5 gのPu, 0.5 CiのFP等を含む。次に0.5 M HNO₃溶液に希釈 (10,400 ℓ)しDowex 50 WX-12カラムに通す。Pu, 不純物陽イオン等は(NH₄)₂SO₄-H₂SO₄溶液で洗浄除去された。Amを5 M HNO₃で溶離し、~1.5 M HNO₃に希釈してから0.8 M シュウ酸溶液を加えて約60分間シュウ酸塩沈殿を熟成する。ここで約3%のAmが溶液中に残った。AmO₂に仮焼後、約720 gがORNLに送られた。全収率は95%以上、約1.5%のPuと、0.05%のCaが含まれていた。

Table 2-1
Actinides and Fission Products in
Solvent Extraction Concentrate
(About 1 year cooling)

<u>Actinide</u>	<u>kg</u>	<u>Moles</u>	<u>Lanthanide</u>	<u>Moles</u>
^{241}Am	0.05	0.21	La	20.5
			Ce	41.6
$^{242\text{m}}\text{Am}$	0.001	-	Pr	19.1
			Nd	59.9
^{243}Am	1.7	7.00	Pm	0.78
			Sm	16.6
^{242}Cm	0.02	0.08	Eu	2.87
			Gd	5.72
^{244}Cm	0.7	2.87	Tb	0.03
			Dy	0.01
^{245}Cm	0.004	<u>0.02</u>		<u>-</u>
		10.2		167

Total An+Ln = 177 moles

Table 2-2
Decay Heats of Actinides and Fission Products in
Solvent Extraction Concentrate
(About 1 year cooling)

<u>Actinide</u>	<u>α Heat, watts</u>	<u>Fission Product</u>	<u>β Heat, watts</u>	<u>γ Heat, watts</u>
^{241}Am	5	^{91}Y	31	0
^{243}Am	10	^{93}Zr	3	19
^{242}Cm	2400	^{95}Nb	3	37
^{244}Cm	2000	^{103}Ru	0	3
		^{106}Ru	27	0
		^{108}Rh	2188	509
		^{141}Ce	1	1
		^{144}Ce	654	321
		^{144}Pr	7296	603
		^{147}Pm	51	0
		^{154}Eu	20	120
Total \rightarrow	<u>4400</u>		<u>10,270</u>	<u>1610</u>

Total heat from $\alpha+\beta+\gamma$ = 16,300 watts

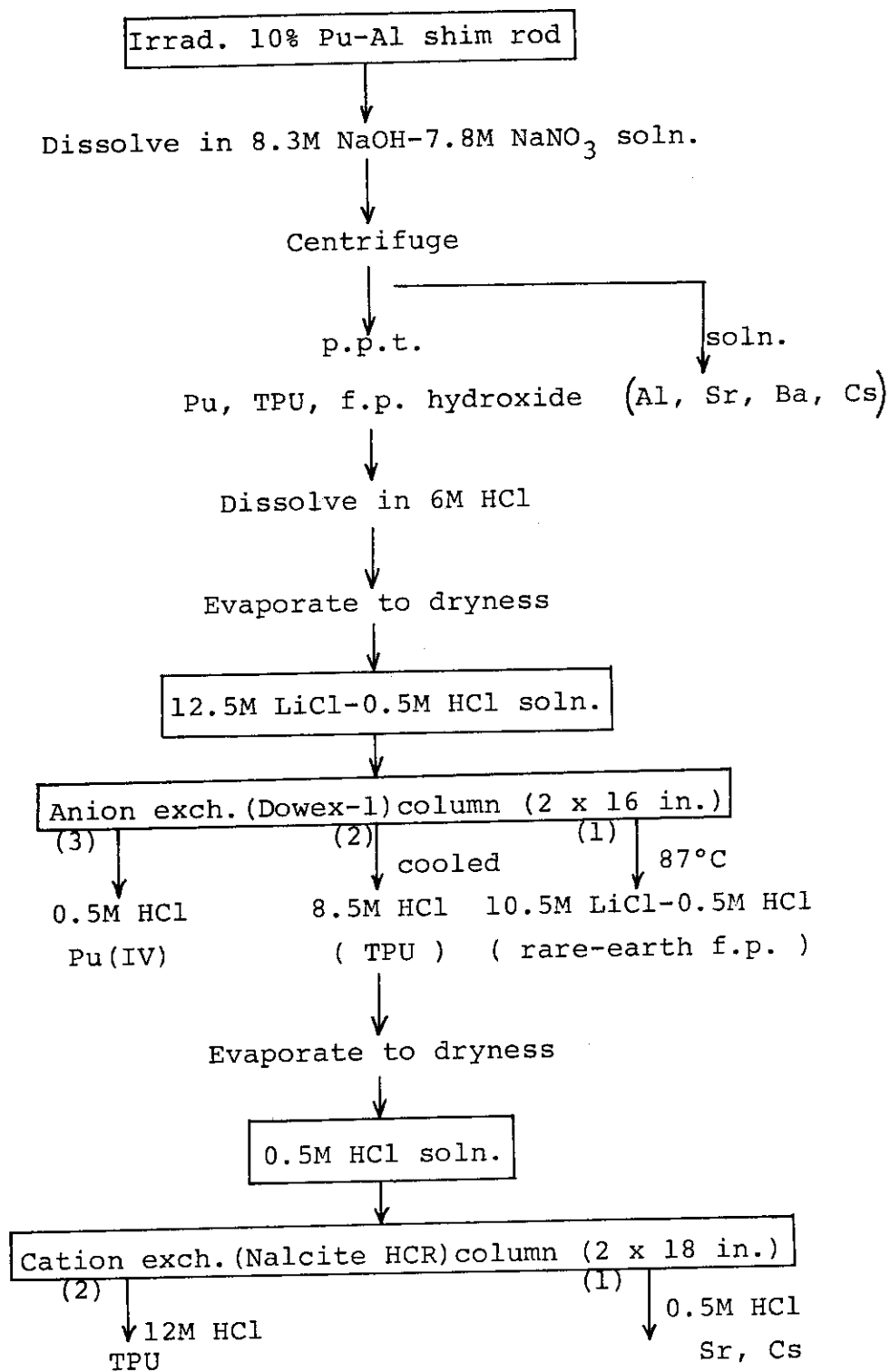


Fig. 2-1 Separation scheme for transplutonium elements from an irradiated Pu-Al shim rod.

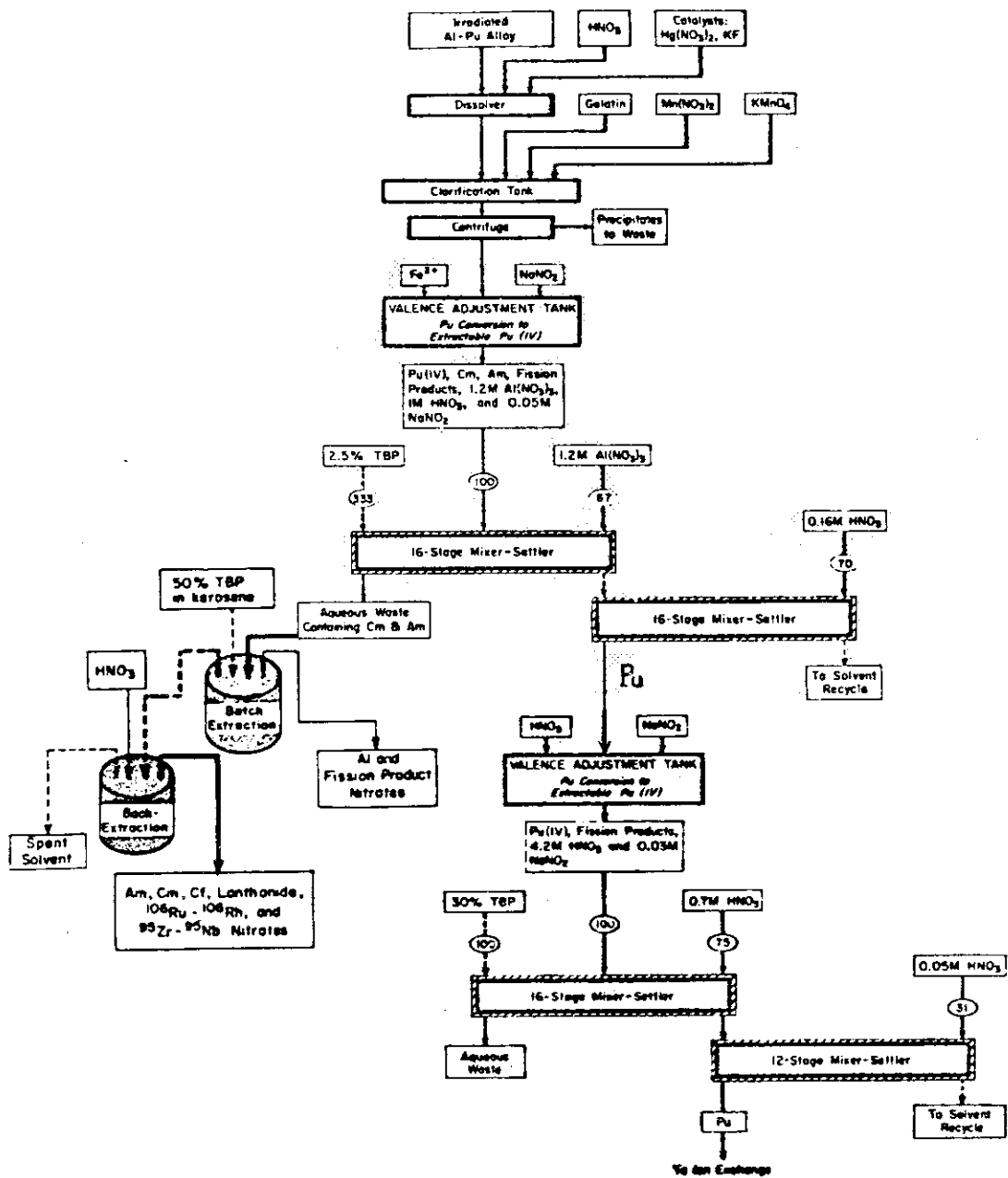


Fig. 2-2 Dissolution of Al-Pu fuel elements and recovery of plutonium by solvent extraction.

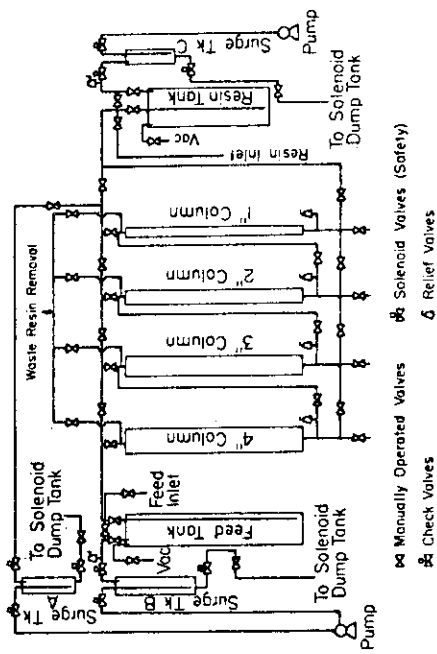


Fig. 2-4 Flow diagram for columns.

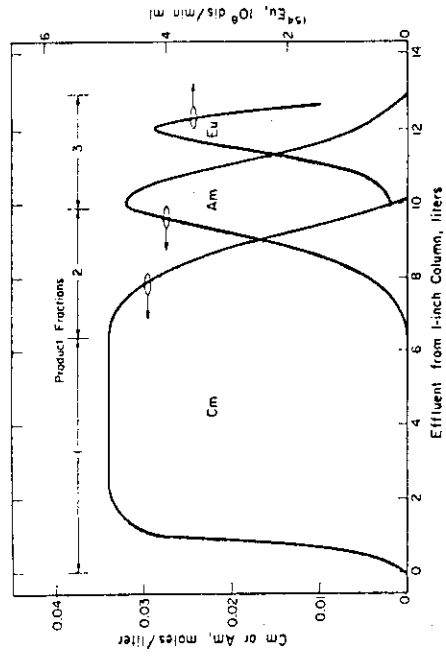


Fig. 2-5 Typical elution diagram.

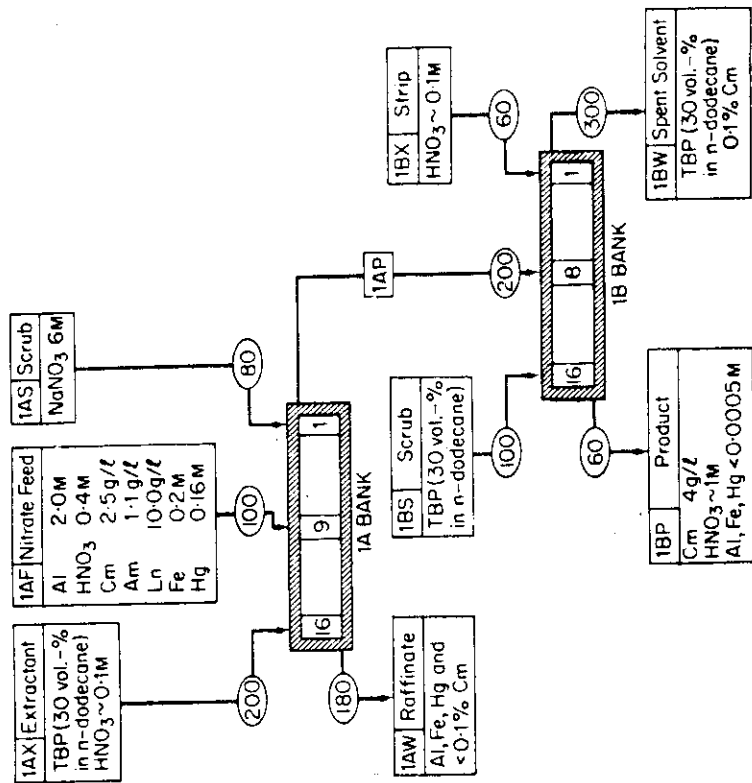


Fig. 2-3 Curium feed preparation with 30% TBP.

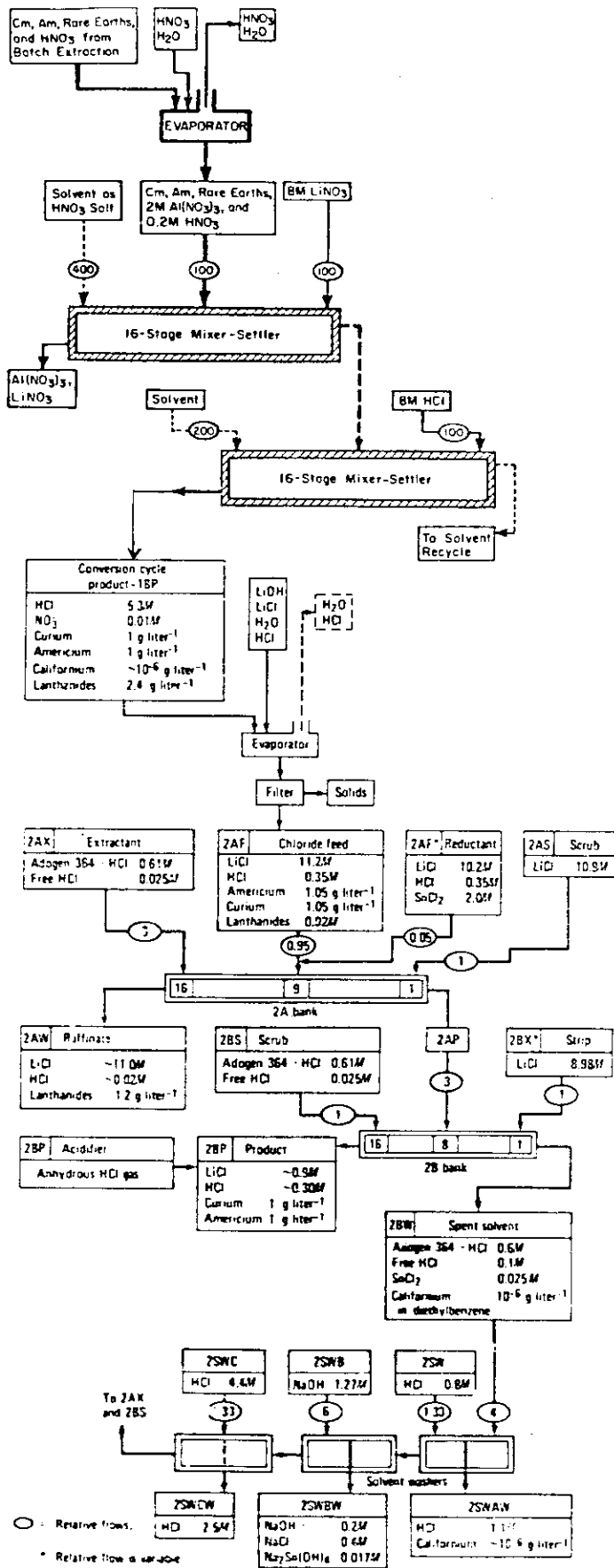


Fig. 2-6 Recovery of americium and curium at SRP.

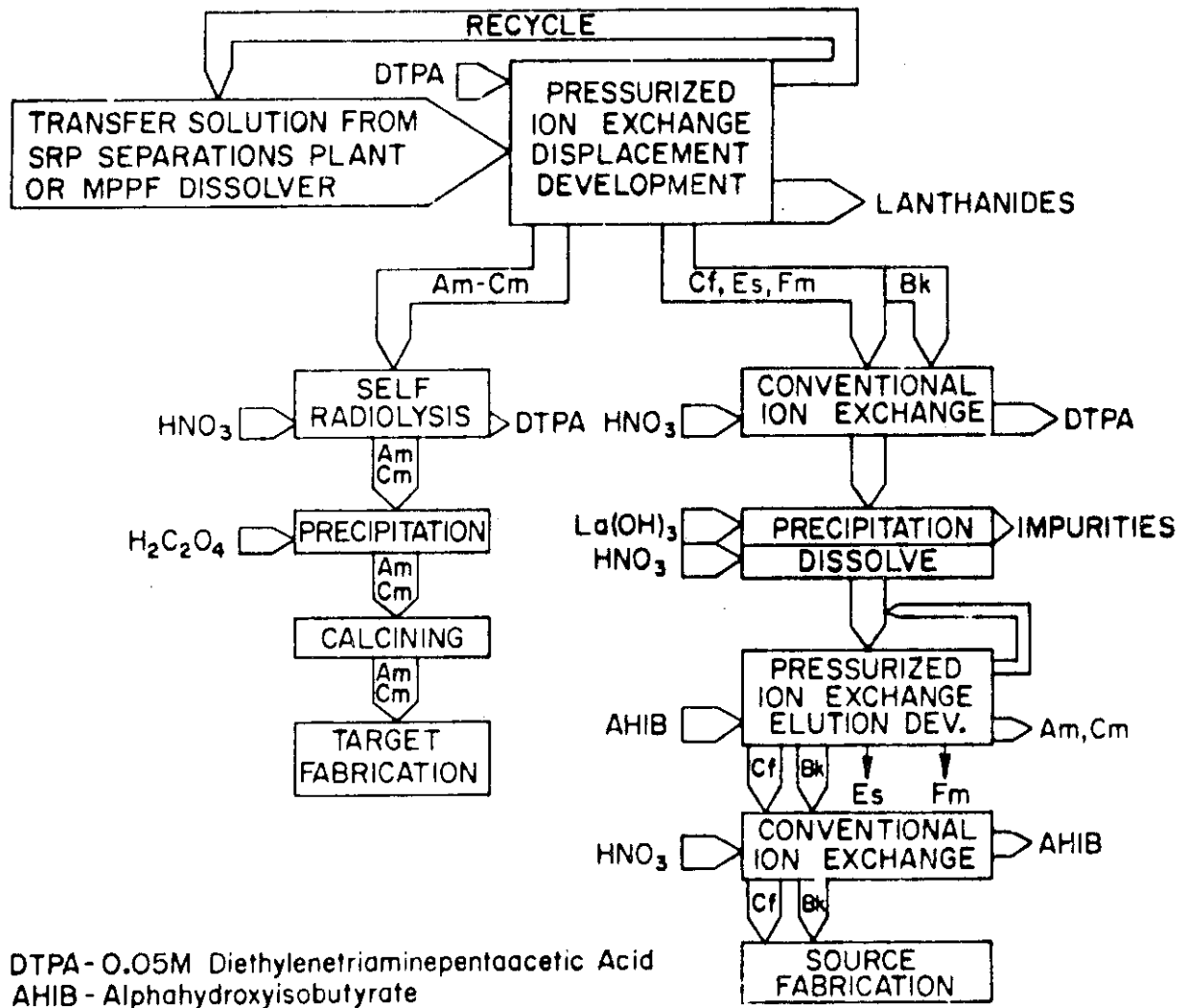


Fig. 2-7 Transplutonium separations flow sheet.

2.1.3 ORNL 計画

ORNLに於ける最初のTPE製造は、1964年11月からCRFで開始されたCurium計画である。CRFは、TRUの建設に先立って、そこで採用する予定の化学分離法を高レベルで試験する目的で4507建屋を改造して作られた試験プラントである。TRUにおける化学分離で主体となるのはTPEとREの分離のためのTramex法である。Tramexでは硝酸根の混入が両グループの分離を悪くする事が知られている。他方、その前のPuの除去には、抽出法あるいは陰イオン交換法とも硝酸系が適している。そこで、Tramexの前には、硝酸系から塩酸系への転換プロセスが必要となる。SRPにおけるCm-IIでは、Fig. 2-6に示したようにTramexの前に、同じ第三級アミン抽出剤を用いる言わゆるClanex法 (Co-Lanthanide-Actinide-Nitrate Extraction) が採用された。CRFでは、このClanex法とともにジ2エチルヘキシルリン酸 (DEHPA) を用いるDapex法 (Di-Alkyl-Phosphate Extraction) も検討された。CRFにおける主な分離プロセスをFig. 2-8に示す。また、Clanex法とDapex法をFig. 2-9, 2-10に、CRFにおけるTramexプロセスをFig. 2-11にそれぞれ示す。HFIRで照射したAmO₂-AlサーメットはHClに溶解できるので硝酸-塩酸転換プロセスは不必要であるが、Dapexでは、Alの除去も出来るので一部はそのプロセスを通して行っている。Clanexに比してDapex法は相分離も良く、フィードの条件設定も厳しくないで運転上は優れている。得られた²⁴²Cmは、硝酸溶液として移送され、²⁴⁴CmはLiCl系陰イオン交換法により更に精製された。²⁴³Amは、炭酸塩沈殿法でCmから分離された。

TRUで行われた分離法は多岐にわたる。すなわち、Fig. 2-12は1964年頃に考えられていた処理法であるが、その後、様々な改良、変更が加えられた。以下にそれらの主なものを述べる。

<ターゲット溶解>

全てのターゲットは6M NaOH-3M NaNO₃でAlを溶解される。アクチノイドとFPの沈殿の溶解では、Puを多量に含む場合 (Puの燃焼率70%以下) にはHNO₃-HFが用いられる。TRUの装置は、Tramex法でHCl-LiCl系になるので全体としてZircaloy-2、タンタル合金が使われているが、これらはF⁻によって腐食されるので溶解槽はSUSを用いる。F⁻はその後NaOHを加え沈殿法により除かれる。蒸留法によるHFの除去も検討された。水酸化物沈殿は硝酸により溶解され、陰イオン交換法によりPuが除去される。一方、Puの含有率の低いターゲットでは、アクチノイド-FP沈殿は6M HClか15.8M HNO₃で溶解される (溶解槽の材質: Zircaloy-2, タンタル合金製)。

<Puの分離>

陰イオン交換カラム法 (Plurix法) と抽出法 (Pubex法) が検討された。³³⁾前者では、硝酸系 (7~9M HNO₃) でPermutit SK樹脂にPu(IV)を吸着させる方法と、塩酸系で6~8M HCl溶液からPu(IV)を吸着させる方法がある。塩酸系では、PuのIII価への還元が起り易く、酸化剤を入れるとジルカロイの腐食が生ずるためTRUでは採用されなかった。Pubex法はPlutonium Batch Extractionの略で、1M DEHPA-DEBによりPu(IV)を抽出する。逆抽出は有機相にDi-tert-butyl-hydroquinone (DBHQ) と2-Ethylhexanolを加えてPu(IV)をIII価に還元することにより8M HClで行うことが出来る。³⁴⁾Fig. 2-13にPubex法の概略を示した。この方法にはZrが除去できるという利点がある。

<Tramex 前処理 : Nitrate → Chloride 転換法>

こゝでは前に述べたDapex法とほとんど同じCleanex 法が採用された。³⁴⁾すなわちフィード溶液の酸性度を 0.1 M以下に調節してから 1 M DEHPA-Amsco 125-82 でTPE-RE を抽出し、0.03 M HCl で有機相のNO₃⁻ を洗浄除去する。次に 2 M HCl でTPE-RE を逆抽出する。この場合フィードが塩酸系ならば名が示すようにTPE-RE の clean up (すなわち, Na, Fe, Zr 等の不純物除去) として働く。硝酸系から塩酸系への転換法として、その他にNaOHによる水酸化物沈殿法, 溶液濃縮による硝酸根の蒸留法等も検討された。

<Tramex 法>

この方法は, Tertiary Amine Extraction の略で後述のLiCl系陰イオン交換樹脂法を描出法に 응용 (樹脂→アミン描出済) する事によりMooreによって提案された。³⁵⁾ 前に述べたように Tramex 法は, SRPのCm-II, ORNL のCRFですでに採用されている。こゝでは放射線効果について述べる。³⁶⁾

TRUにおけるTramexプロセスでは, 放射性溶液の放射能Power密度は 5 ~ 30 W ℓ⁻¹ であるので塩酸系溶液ではH⁺の還元によりH₂ガスが発生する。酸濃度は, 0.0007 当量/Wh の割合で減少し, 酸性度が 0.1 N以下になるとある種の金属は加水分解により沈殿する。Baybarzはこの放射線分解を妨害するにはメタノールを加えれば良いと提案したが, 必ずしも効果的ではなく, 12 時間毎に 12 N HCl を補充する方法がとられている。SRLではHClガスを吹込む方式をとった。塩酸溶液では放射線によって酸化剤が生成し, Pu をIV価あるいはVI価に酸化する。さらに悪い事には, CeもIV価に酸化されてTPEと共に抽出される。SRLではSnCl₂を加えてCeの酸化を押えたが, 後には有機相にDBHQ (~ 0.05 M) を加える方式を採用した。更に, 酸化剤は塩酸系において装置の構造材であるZircaloy-2 を腐食し (30 W ℓ⁻¹ のHCl中で 1.5 mm/yr), 溶出した Zr は加水分解でポリマーを形成し, Tramex プロセスを妨害した。そこでZircaloy-2 をタンタルに変えたり, Pubex法で Zr を除去する方法が考えられた。

<TPFの粗分離>

Tramex プロセスでTPEを REから分離した後, 更にTPEの相互分離をするためにいくつかの方法が検討された。LiCl系陰イオン交換カラム法 (Liclix 法) はTPEをAm-Cm, Bk (-Cm), Cf (-Bk) の三つのフラクションに分離する (Fig. 2-14)。³³⁾ また, 2-ethylhexylphenyl phosphonic acid : 2-EH (φP) Aによる抽出法 (Pharex process) はTPEをAm-CmとBk-Cf フラクションに分離できる (Fig. 2-15)。³⁷⁾ Pharex 法は, 後に 10~100 ppm の Zr の混入により両フラクションの分離が極めて低下する事が発見され, それに代わるものとして DEHPA によるHepex法が考えられた (Fig. 2-16)。³⁸⁾

<TPE の分離精製法>

加圧カラムによる陽イオン交換クロマトグラフィーは主として Cf の分離精製のために検討された (Cefix 法)。³³⁾ この方法は Campbell らによって開発され, アンモニアで pH を調整した AHIBA 溶液を溶離剤として用いる。Fig. 2-17 には SUS カラムによる硝酸系の分離図を示した。³⁹⁾ 分離は塩酸系で行う事もできる。Fig. 2-18 に分離例を示す。³⁴⁾ 高い分離度を得るには溶離開始前にアンモニウム塩をカラムに流して, 原液中の過剰の酸によって失った NH₄⁺ を樹脂に補給しなければならない。溶離においては最初に Fm-Es フラクションが溶出する。各フラクションの始

点と終点は α 線検知器により知る事ができる。

Bkの精製はBkを BrO_3^- で4価に酸化し1M DEHPAで抽出する方法(Berkex法)が考えられた。抽出されたBk(IV)は8M HNO_3 -0.1M H_2O_2 によってBk(III)に還元され逆抽出される(Fig. 2-19)³³⁾。Berkexプロセスで得られたBk中に含まれる α 核種は検出感度以下である。

TRUでは通常Am-Cmは分離することなく酸化物ターゲットとしてHFIRにリサイクルする。しかしながら一部は需要に応じて分離精製される。Am, Cmの分離法としては、Am(V)の複塩沈殿法が検討された。その場合、 Li^+ , Cl^- , Ni^{2+} を除去後、0.5M HNO_3 溶液とし、5M K_2CO_3 溶液に加えてAm-Cmを炭酸塩にする。溶液を次に0.1M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ に調製し80°Cで3時間熟成するとAm(III)はV価に酸化され、不溶性の $\text{K}_5\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$ を形成する⁴¹⁾。このプロセス1回ではAmは2%のCmを含んでいるので、必要に応じて繰り返される。Cmは、NaOHによって水酸化物沈殿として回収、シュウ酸塩沈殿法を経て CmO_2 として得られる(Fig. 2-20)³³⁾。

以上述べたもの以外にも多くの分離法が検討されたが、最後に最近TRUにおいて定常化されている分離法を述べる。Fig. 2-21には、HFIRターゲットとSRPのCf-I計画で得られたターゲットの処理プロセスを並べて示した⁴²⁾。両者の相異点には、HFIRターゲットの処理の方が全体としてのプロセスが簡単であるという事がある。Cf-IターゲットはPu、特に中性子/陽子比が大きく、加速器用ターゲットとして利用価値が高い ^{244}Pu ($T_{1/2} = 7.6 \times 10^7$ 年)を多量に含むので、2サイクルのPubexと3サイクルの陰イオン交換法により精製し、Y-12プラントへ移送して同位体濃縮が行われた。また、HFIRターゲットに含まれるREの量が少ないのでTramexプロセスが省略できる。Tramexプロセスから陰イオン交換に移る際に、溶液中にアミン抽出剤が少量残留している。そこで溶液をジエチルベンゼンで洗浄し、その有機相にアミンとともに移ったアクチノイドを回収するプロセスも追加された。Fig. 2-22と2-23には、それぞれHFIRおよびCf-IターゲットからのTPEの分離精製工程を示した^{42), 43)}。Cf-Iターゲットでは、冷却期間が長いので ^{253}Es ($T_{1/2} = 20$ 日)はほとんどなくなっているが、高純度の ^{254}Es が回収できる。再照射のためのCm(-Am)の酸化物は、HFIRターゲットでは樹脂に吸着させてからその樹脂を仮焼して製造し、Cf-Iターゲットではシュウ酸塩沈殿としてから仮焼している。

1970~1973年迄は、Cf-Iターゲットの処理が行われたが1974年からはHFIRターゲットのみが処理されている¹⁵⁾。Cfフラクションからは純度の良い ^{248}Cm ($T_{1/2} = 3.5 \times 10^5$ 年、約3%の ^{246}Cm ($\leftarrow^{260}\text{Cf}$)を含む)と ^{253}Es ($T_{1/2} = 20$ 日)が得られる。 ^{248}Cm は ^{252}Cf ($T_{1/2} = 2.65$ 年)の娘核種で比放射能が非常に低い⁴⁴⁾ため化学的に有用である。 ^{253}Es は ^{253}Cf ($T_{1/2} = 17$ 日)の娘核種でTRUの隣りにあるTURFのCalifornium Facility (Cm free)で回収されていたが、後にTRUで回収できるように改良され、製造量も50%up⁴⁴⁾となった。TRUでは、Tramexプロセスに装置運転上、あるいは化学上のトラブルが起り、連続運転はしばしばバッチ方式に変更されている。

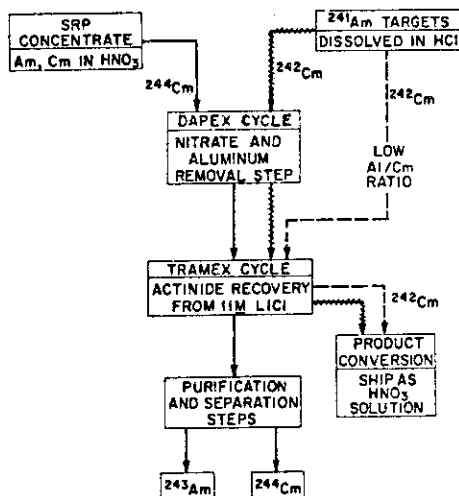


Fig. 2-8 Outline of Am-Cm separation process at the Curium Recovery Facility.

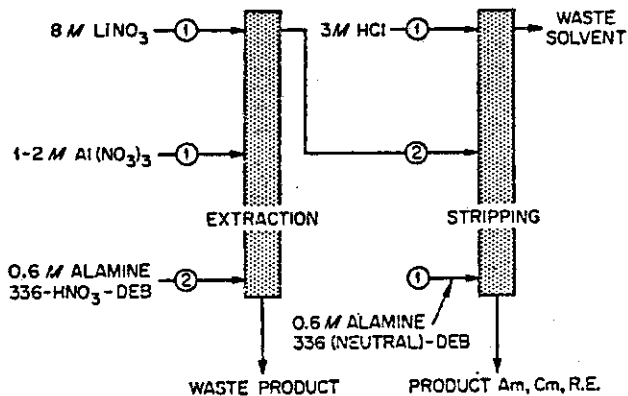


Fig. 2-9 Flowsheet for Clanex process.

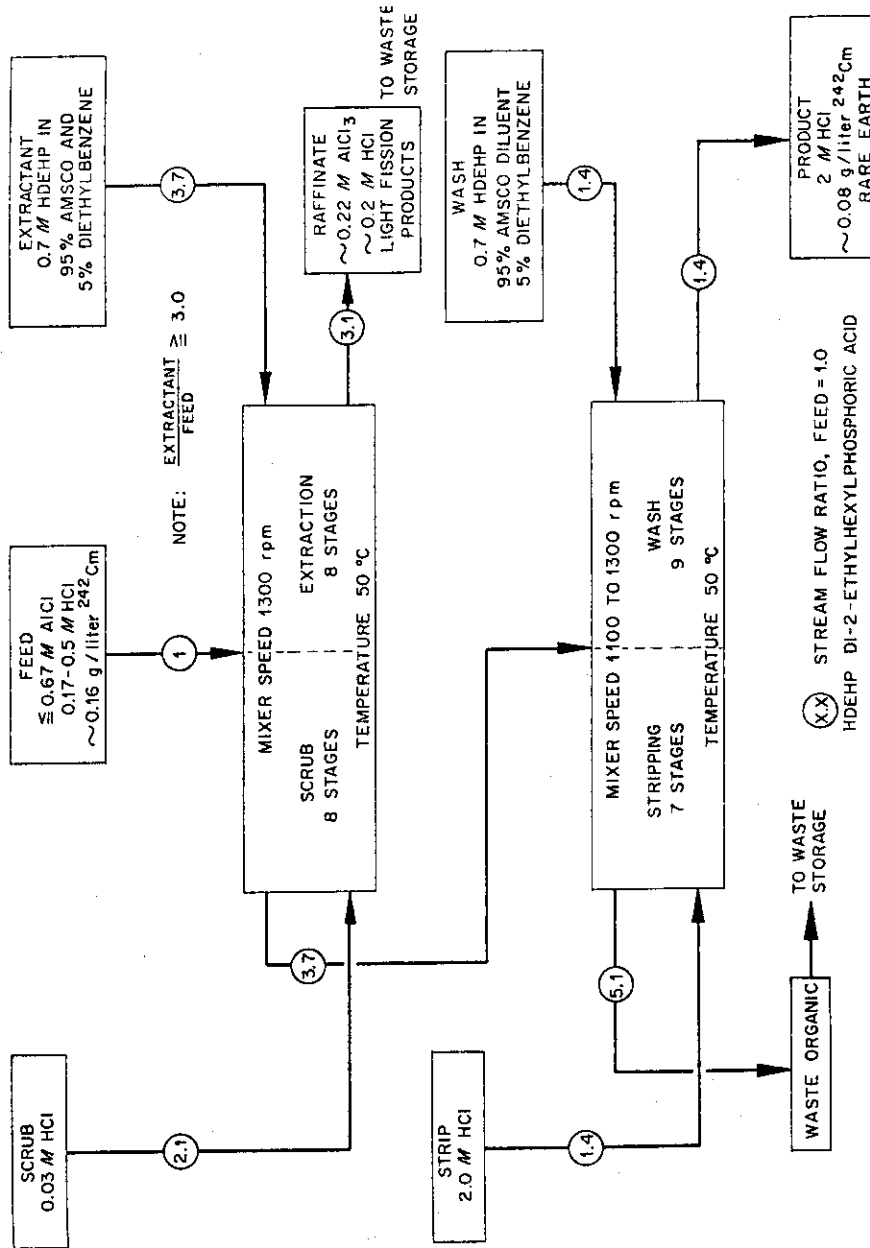


Fig. 2-10 Flowsheet for Dapex process.

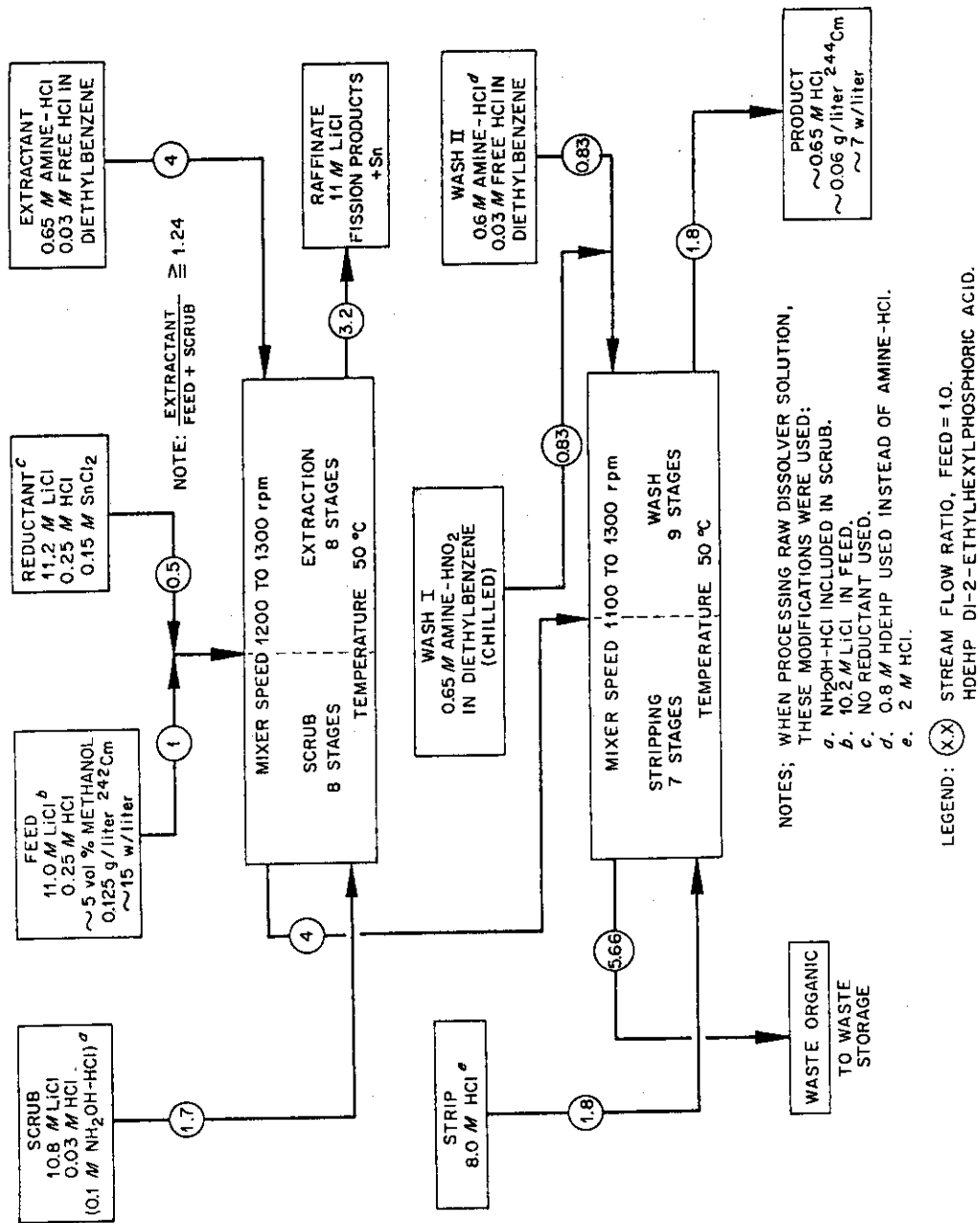


Fig. 2-11 Tramex flowsheet for curium recovery at CRF.

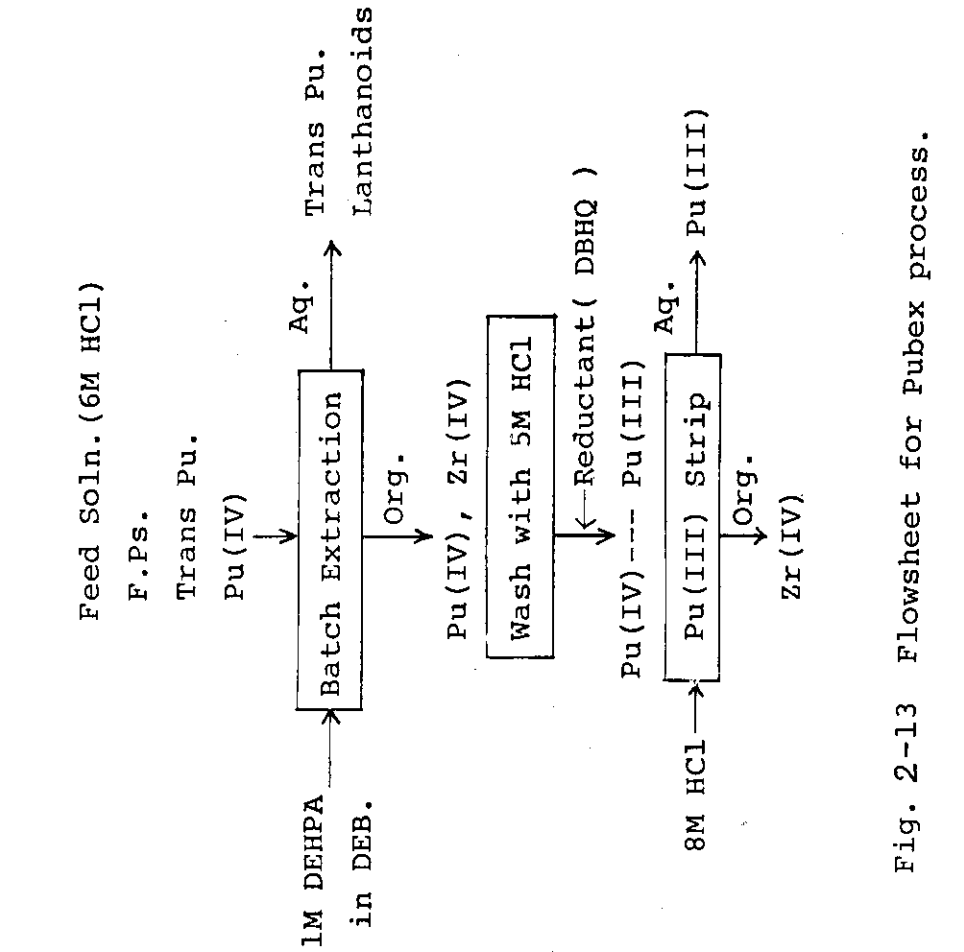


Fig. 2-12 Summary flowsheet for HFIR target preparation and processing (1964).

Feed Soln. (6M HCl)

F.P.s.

Trans Pu.

Pu(IV)

1M DEHPA in DEB. → Batch Extraction → Aq. → Trans Pu. Lanthanoids

Org.

Pu(IV), Zr(IV)

Wash with 5M HCl

← Reductant (DBHQ)

Pu(IV) --- Pu(III)

Aq.

8M HCl → Pu(III) Strip → Pu(III)

Org.

Zr(IV)

Fig. 2-13 Flowsheet for Pubex process.

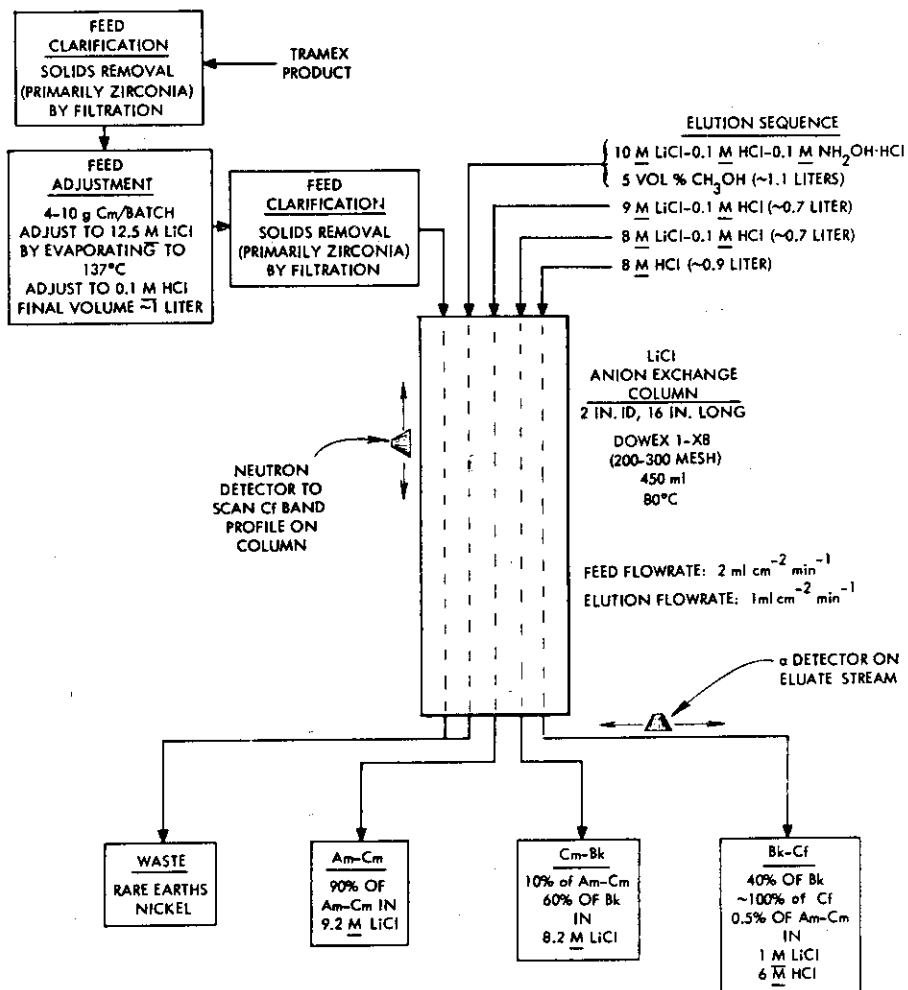


Fig. 2-14 Transplutonium-element partitioning of TrameX product by LiCl-base anion exchange(Liclix).

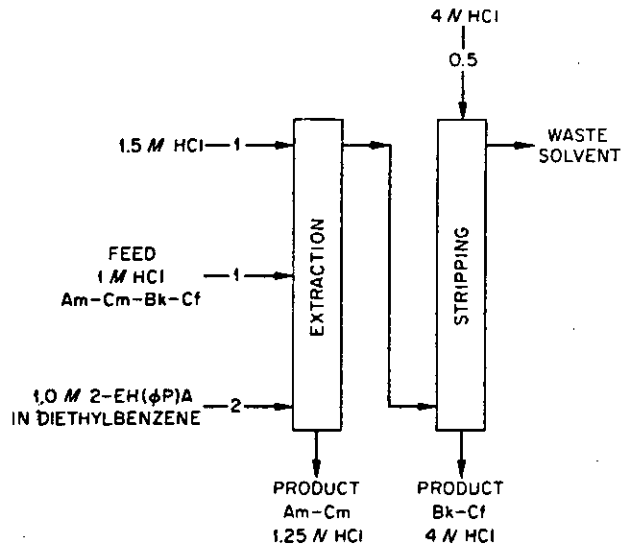


Fig. 2-15 Flowsheet of process for separating transcurium elements from Am-Cm by phosphonate extraction (Pharex process).

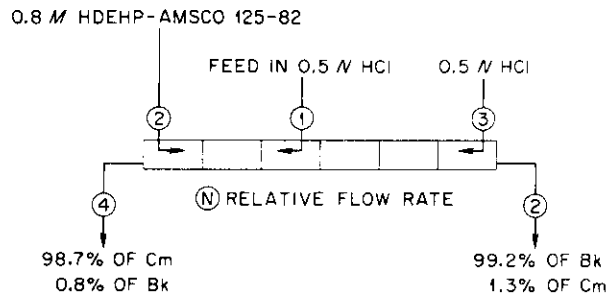


Fig. 2-16 Six-stage Hepex separation of berkelium and curium.

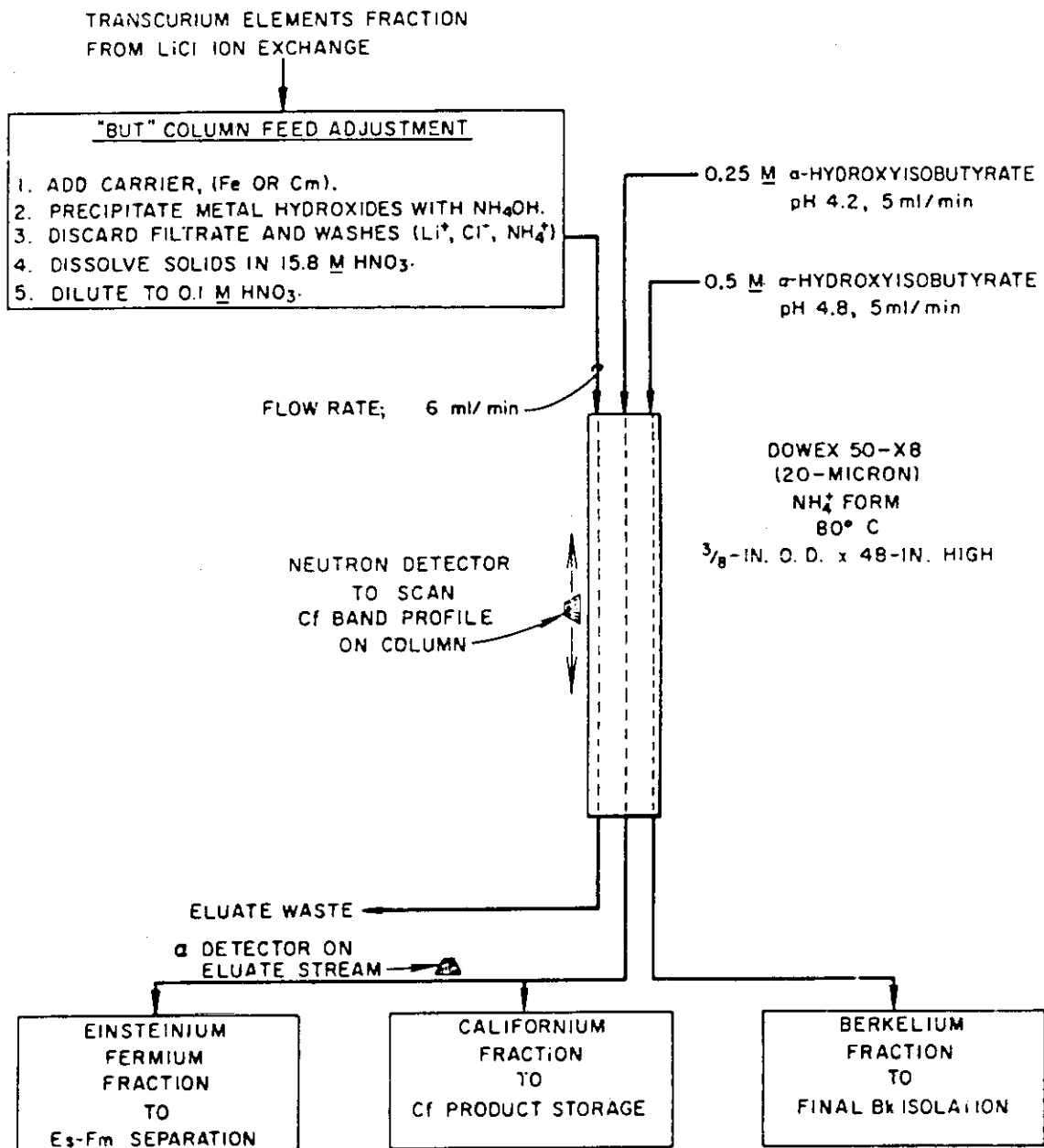


Fig. 2-17 Transuranium element isolation by elution with α -hydroxyisobutyrate from a cation resin column.

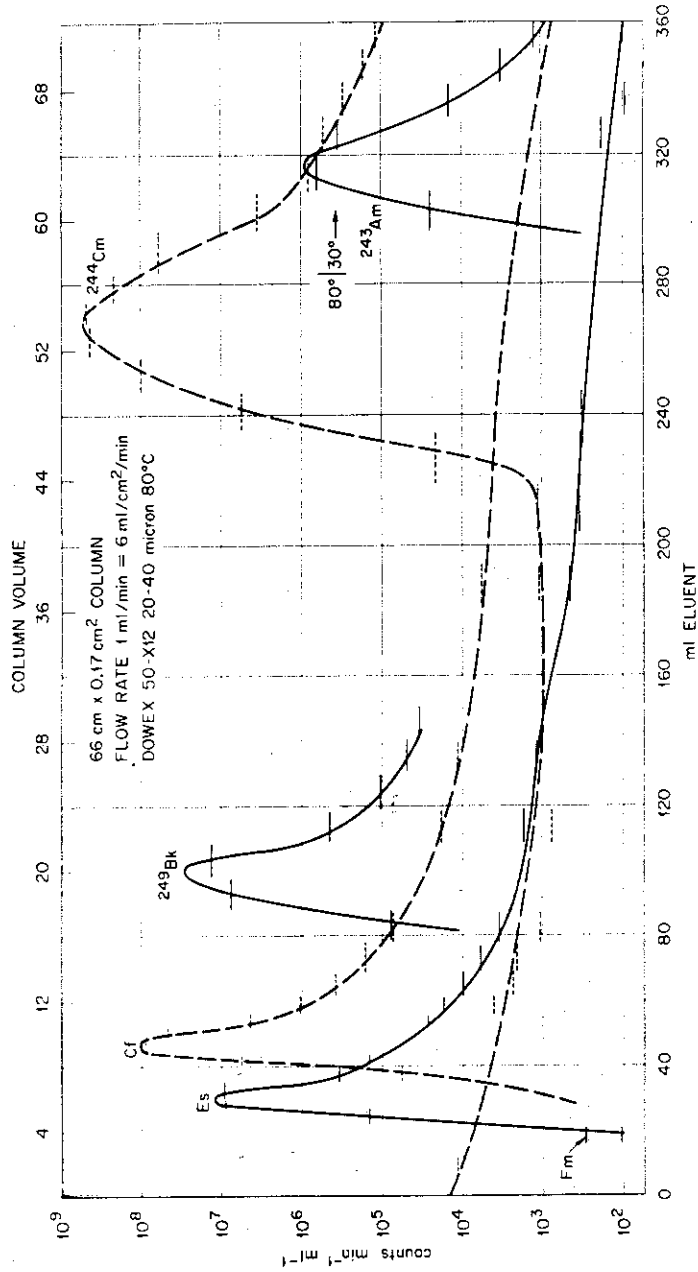


Fig. 2-18 Typical separation of actinide elements on a high-pressure column.

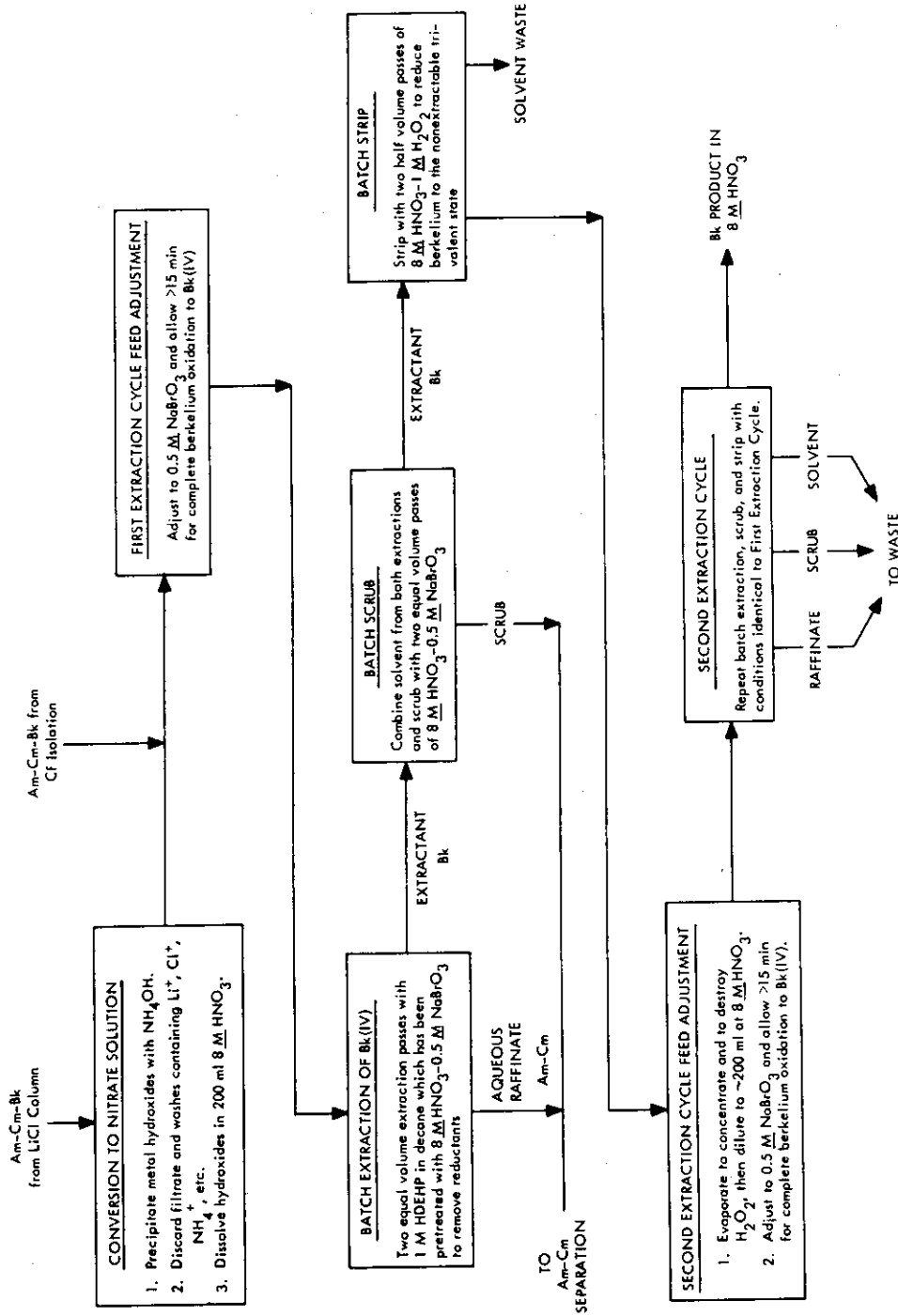


Fig. 2-19 Isolation of Bk by selective extraction of tetravalent Bk. Typical feed contained 1g of Cm, 1g of Am, and 20 to 50µg of Bk.

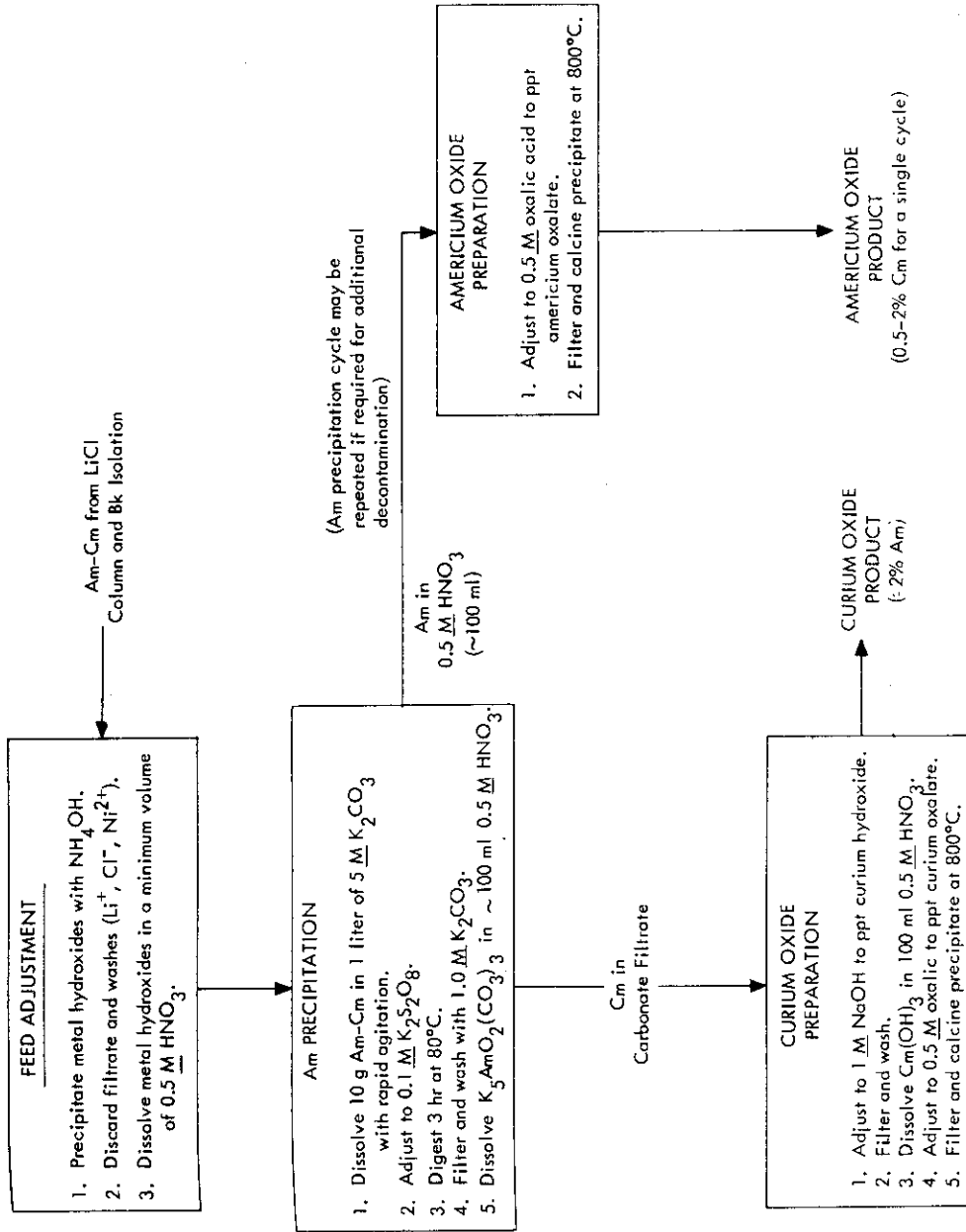


Fig. 2-20 Americium-curium separation by precipitation of americium potassium double carbonate.

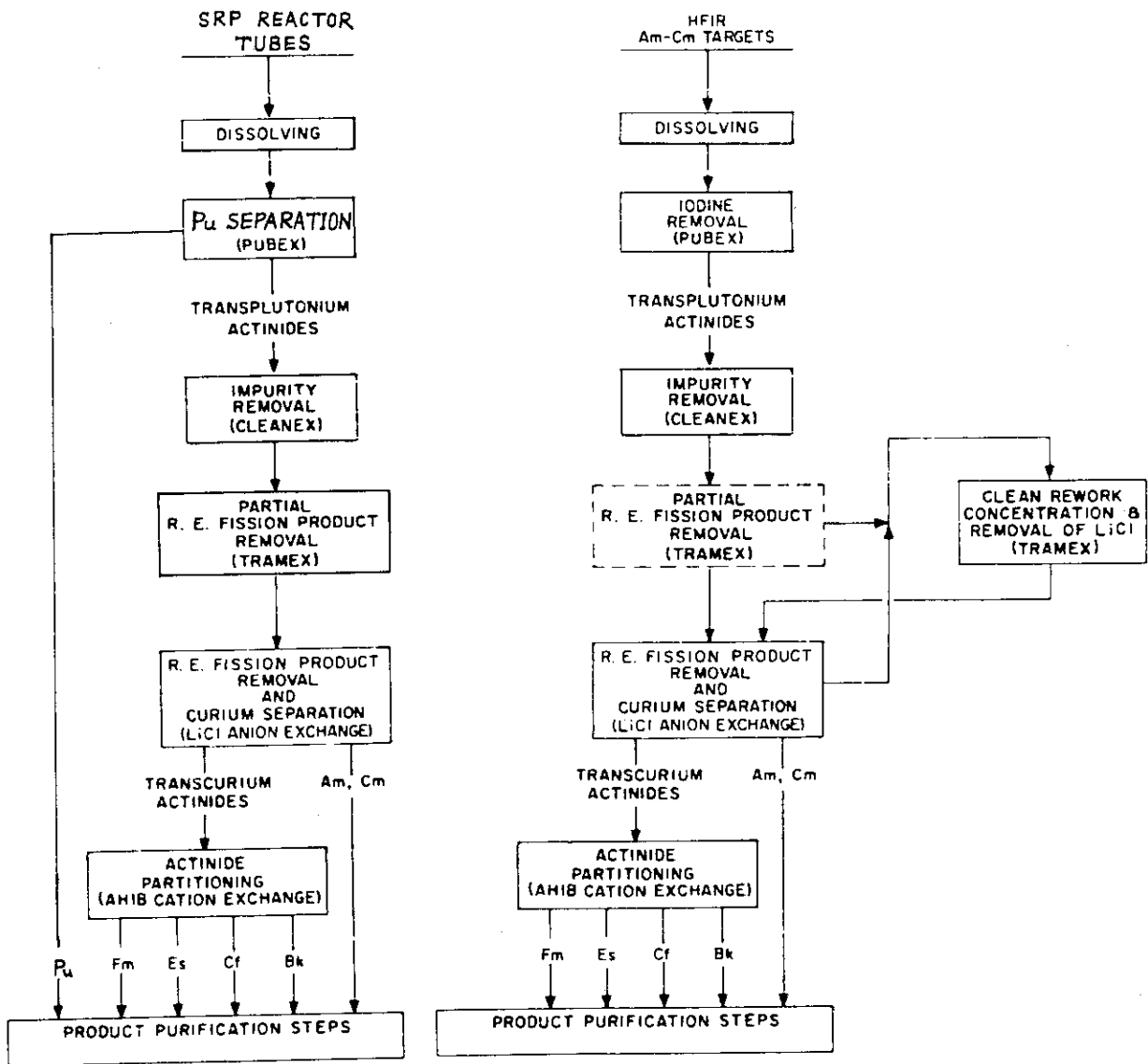


Fig. 2-21 Mainline processing steps used for recovery of transuranium elements from irradiated SRP reactor tubes and HFIR Am-Cm targets.

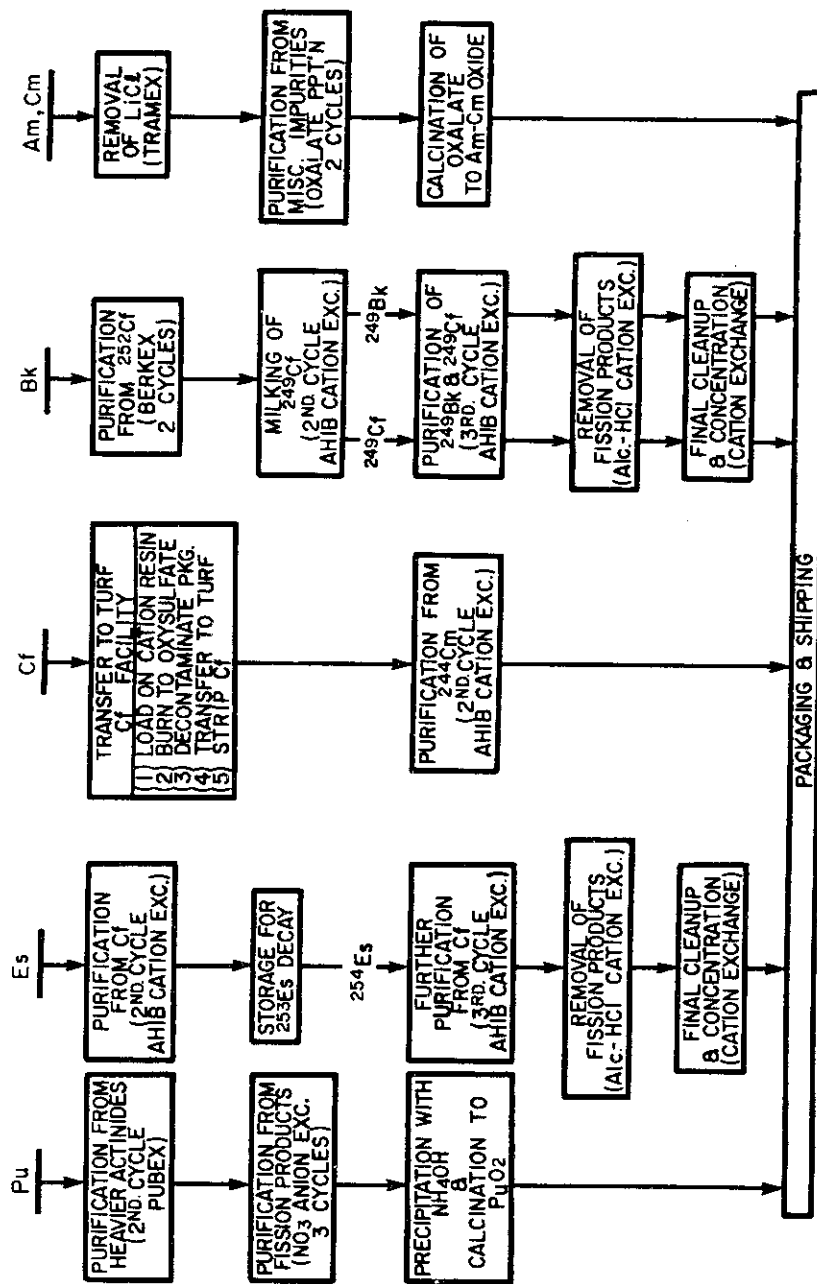


Fig. 2-22 Purification of products recovered from SRP tubes.

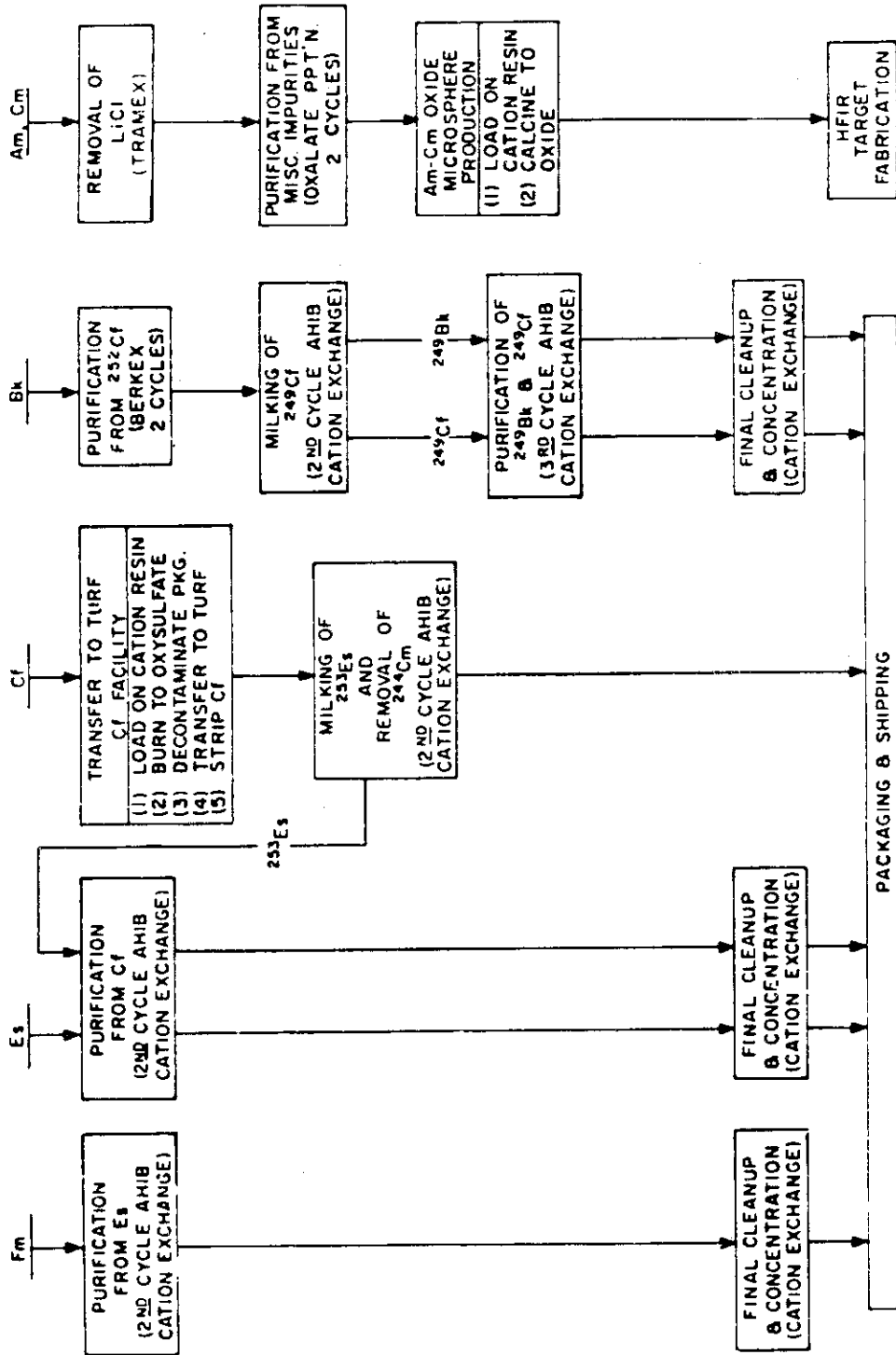


Fig. 2-23 Purification of products recovered from HFIR Am-Cm targets.

2.1.4 Rocky Flats Plant

^{241}Am の製造は ^{241}Pu から分離回収して行われるが、米国では、Rocky Flats Plant (RFP)が最大の製造施設である。従ってこゝではRFPを代表例として取り上げる。Hanfordにおける ^{241}Am 回収については第II編で述べる。Los Alamos Scientific Lab. (LASL)でも ^{241}Am の回収が行われているが、最近の分離方法は知る事ができない。

RFPはAEC-ERDAの軍事用Pu生産施設として1951年以来大量のPuを処理してきたが、1956年頃から、これらのPuから生成する ^{241}Am の回収製造を開始した。初期の頃の生産量は、数g/年であったが1965年頃の推定では4~5kg/年にもなっている。分離法の主体は、Dow Chemical Co.が施設の運転を行っていた1975年迄は溶融塩抽出法-沈殿法-チオシアン系イオン交換法であったが、その後、沈殿法-チオシアン法は陽イオン陰イオン交換法に置きかえられた。⁴⁷⁾

溶融塩抽出法は、LASLとANLにおけるPuの精製法の開発がもとになっており、 ^{241}Am を含んだPu金属を750℃でKCl-NaCl-MgCl₂溶融塩と攪拌接触させ、AmをAmCl₃に酸化して溶融塩相に抽出するものである。⁴⁸⁾ Fig. 2-24にRFPにおける2段階バッチ抽出プロセスを示す。炉はタンタル製、加熱はアルゴン雰囲気中で行われる。 ^{241}Am を含んだ溶融塩は次に1M HClで溶解される。この溶液中には多量のK⁺, Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻が含まれているので、沈殿法か陽イオン交換法でこれらの不純物を除き、陰イオン交換カラムでPuの除去を行なう。Fig. 2-25に沈殿法と陽イオン交換法を比較して示した。^{49), 50)} 前者では、Cl⁻が多量に沈殿中に残るので、次の濃硝酸溶解で生じるCl⁻-NO₃⁻混合液は装置、施設を腐食した。Amは、陰イオン交換カラムから7N HNO₃で溶離し、0.4N HNO₃に希釈後Dowex 50 W陽イオン交換カラムに通す。Am(-RE)フラクションは5M NH₄CNSで溶離し、次のDowex Al陰イオン交換カラムでAmとREの分離を行う。^{51), 52)} Amはさらに陽イオン、陰イオン交換カラムで精製される。⁴⁵⁾ (Fig. 2-26)。チオシアン系イオン交換プロセスは、1960年から約15年間プラント規模で成功裏に運転されたが、α放射線による元素状イオウの生成、Am収率が60~70%と低い、粘性の大きな高濃度チオシアン溶液の取扱いが非常にやっかいである等の問題を残した。

1975年から、Fig. 2-27に示す陽イオン-陰イオン交換カラムプロセスが上記プロセスにとってかわった。この方法は簡略で収率も良く、純度の高いAmが得られる。⁴⁷⁾

回収した ^{241}Am はAmO₂としてORNLに送られるが、通常の製造プロセスで得られるAmは0.5~5wt.%の不純物を含むので、高純度のAmが必要な時には更に精製が行われる。RFPにおいてProctorらが開発した精製法をFig. 2-28, 2-29に示す。前者はREのフッ化物沈殿除去、Amのシュウ酸塩沈殿、そして鉛と銀の塩化物沈殿除去より成る。得られたAmO₂の不純物量は約600ppmであった。⁵³⁾ この方法によって200gのAlと57gのAmの分離も行われた。後者は、不純物の中で最も多く含まれるCe(0.1~5%)の除去法で、AmへのCeの含有率を500ppm以下にできた。他の不純物も50ppm以下となり、Amの損失は1%以下である。⁵⁴⁾

Fig. 2-30にLASLで行われたAmの沈殿分離法を示す。これらは、Am(V)のアルカリ金属炭酸塩との複塩沈殿法、Am(VI)-Am(III)のフッ化物法、硫化物沈殿法より成る。LASLでは最近、溶離剤陽イオン交換法も用いられている。⁵⁵⁾

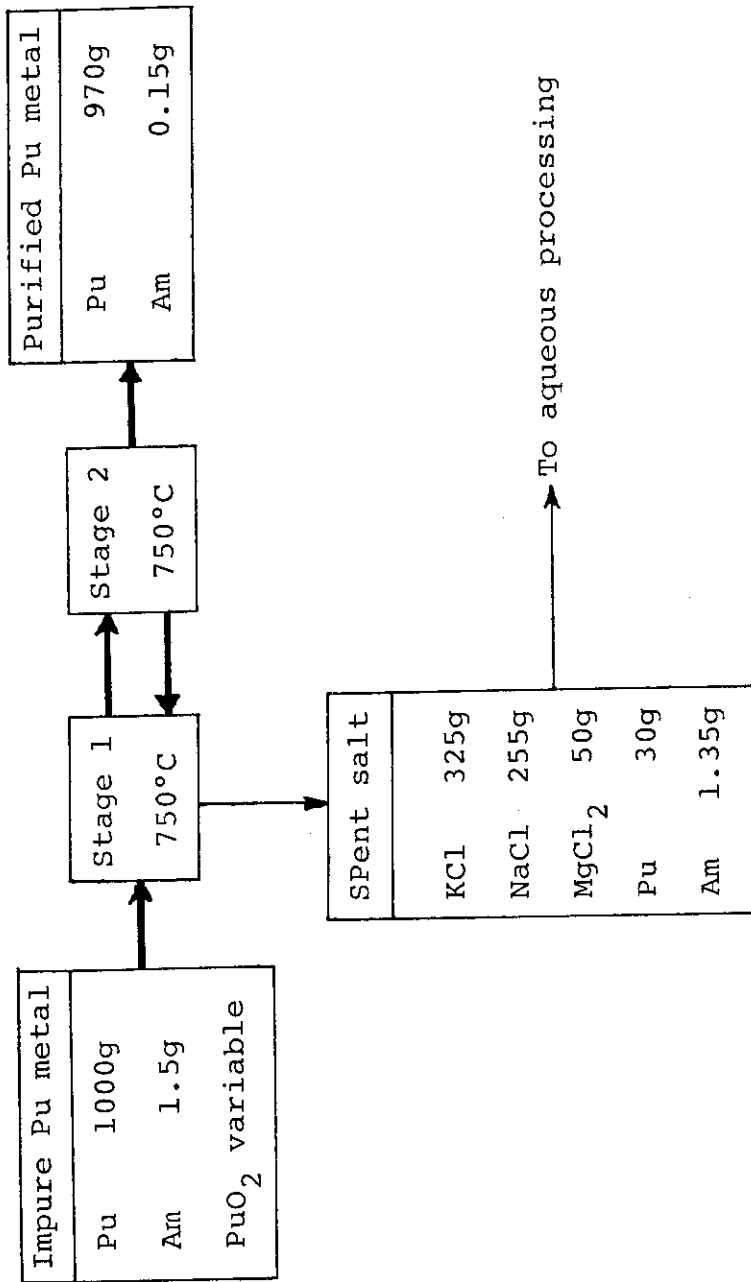


Fig. 2-24 Rocky Flats molten-salt americium extraction process.

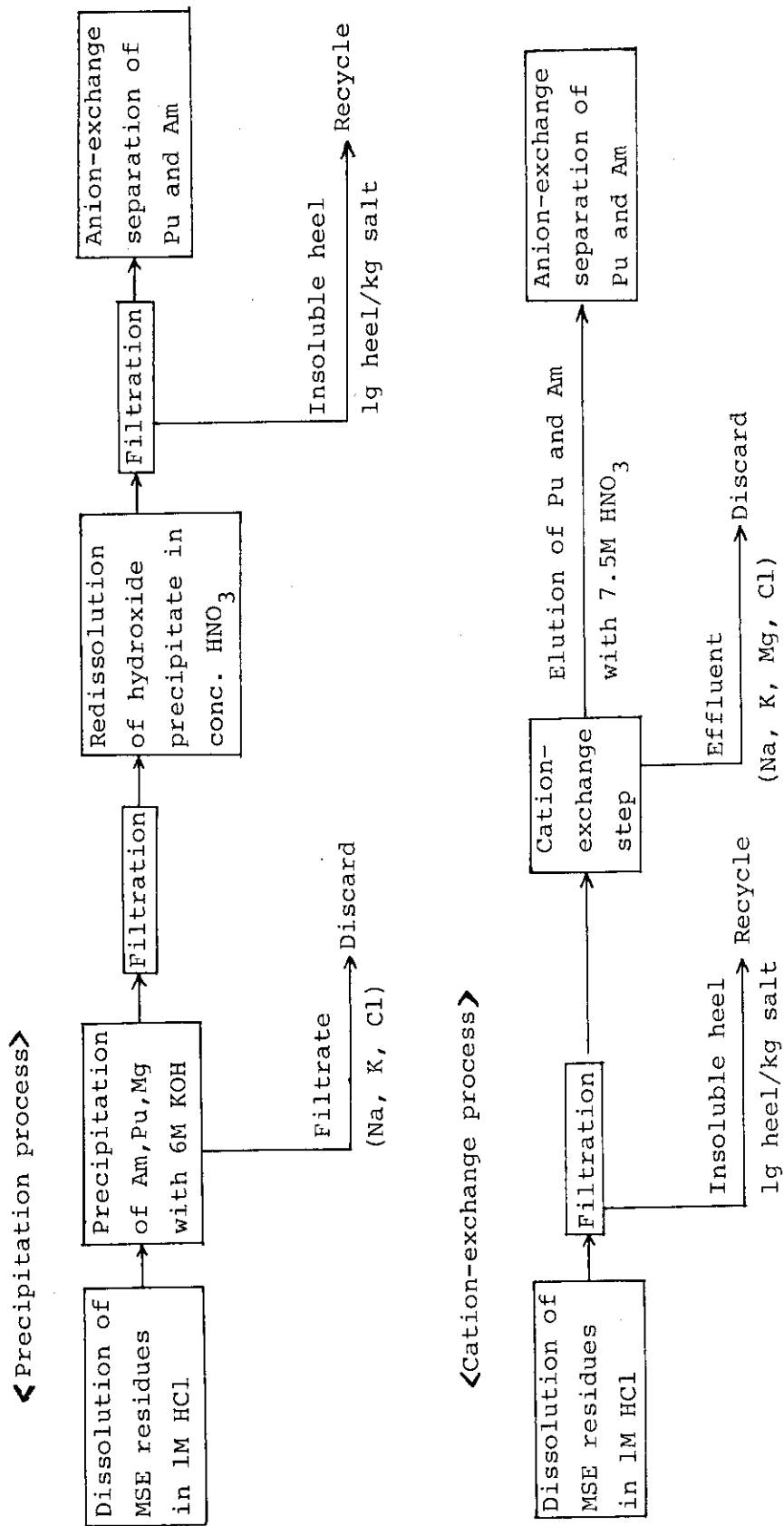


Fig. 2-25 Ion exchange vs hydroxide precipitation head-end processes at the Rocky Flats Plant.

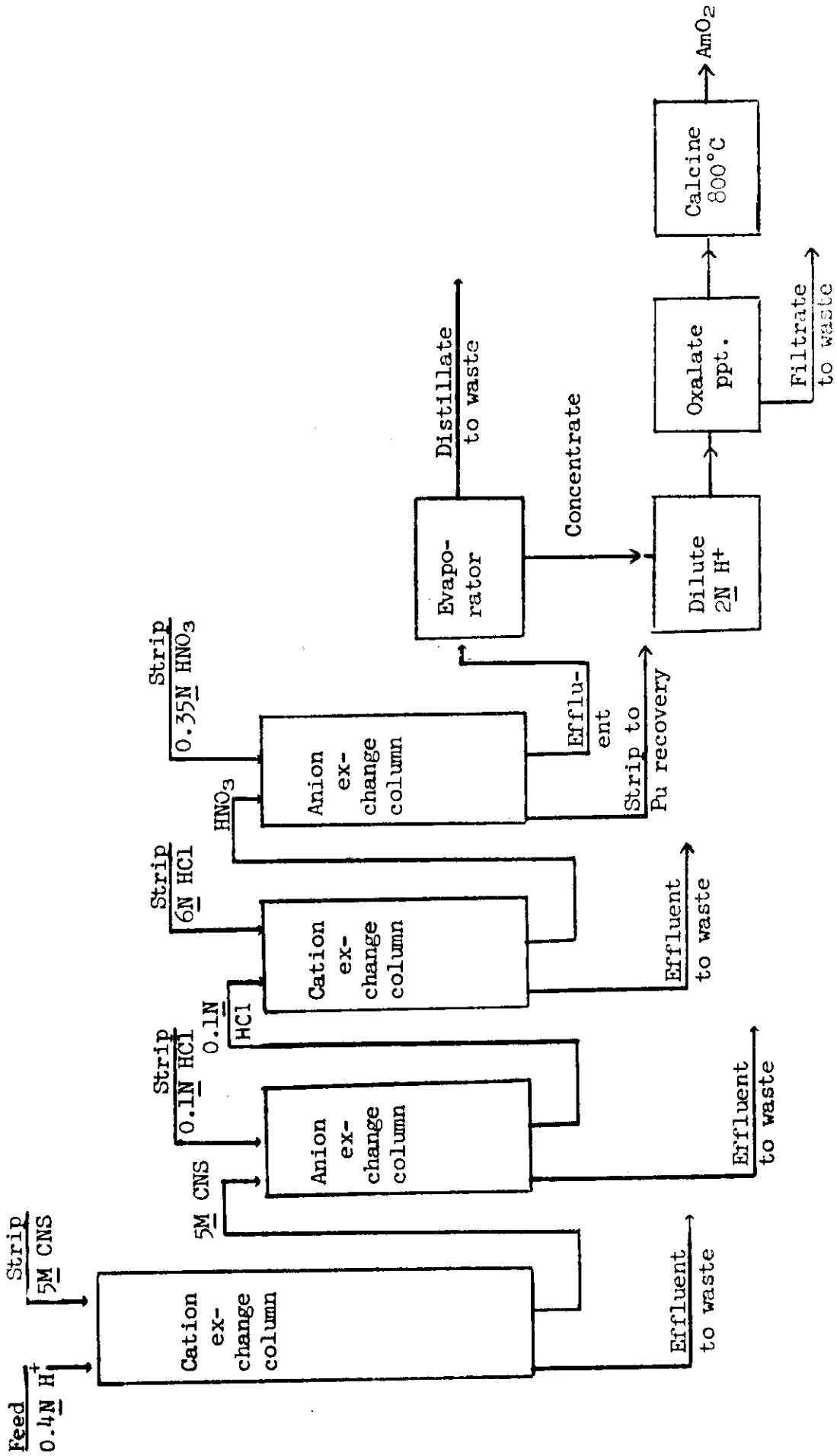


Fig. 2-26 Flowsheet of thiocyanate complexing process for recovery of Am at Rocky Flats .

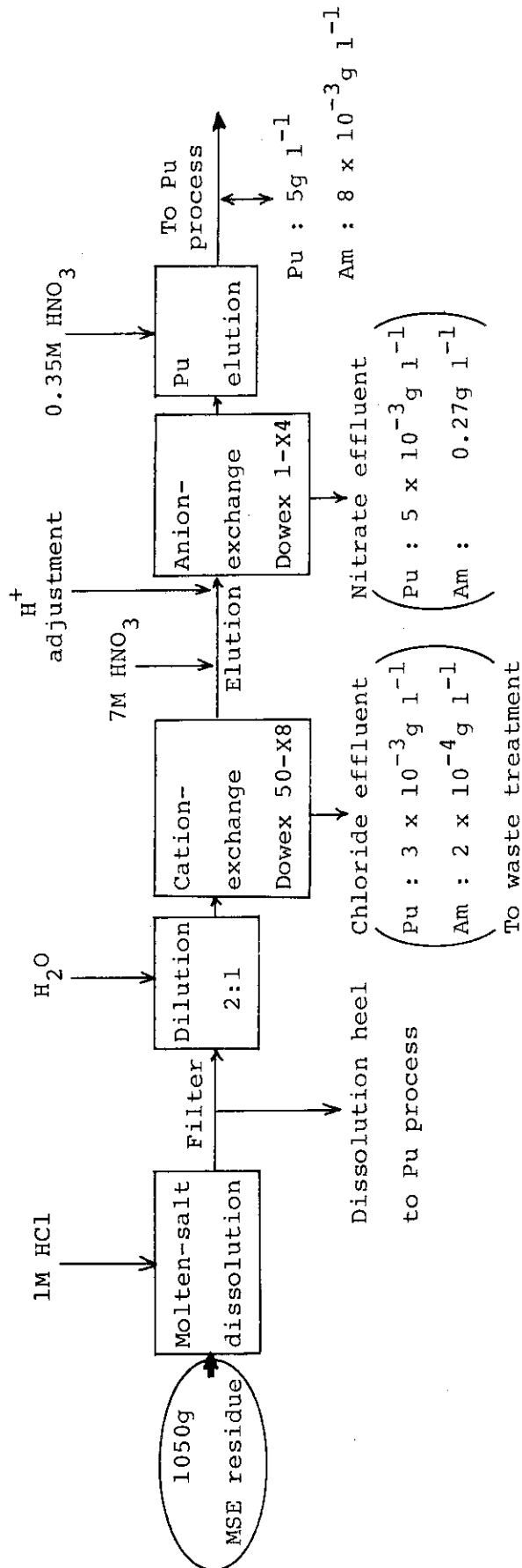


Fig. 2-27 New cation-exchange process used at the Rocky Flats Plant for recovering Am from MSE process residue.

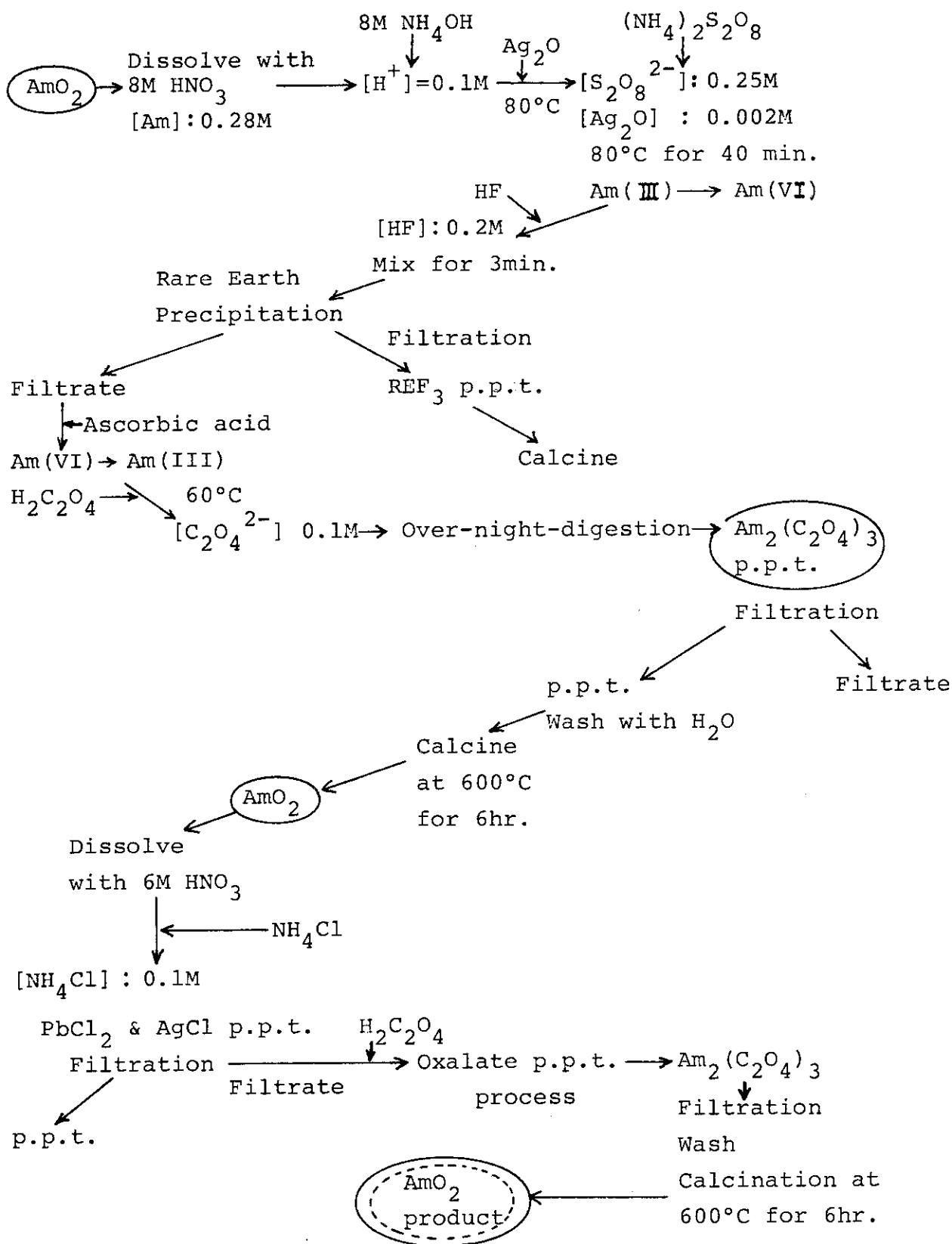


Fig. 2-28 Process flow sheet for preparation of high purity AmO_2 at the Rocky Flats Plant.

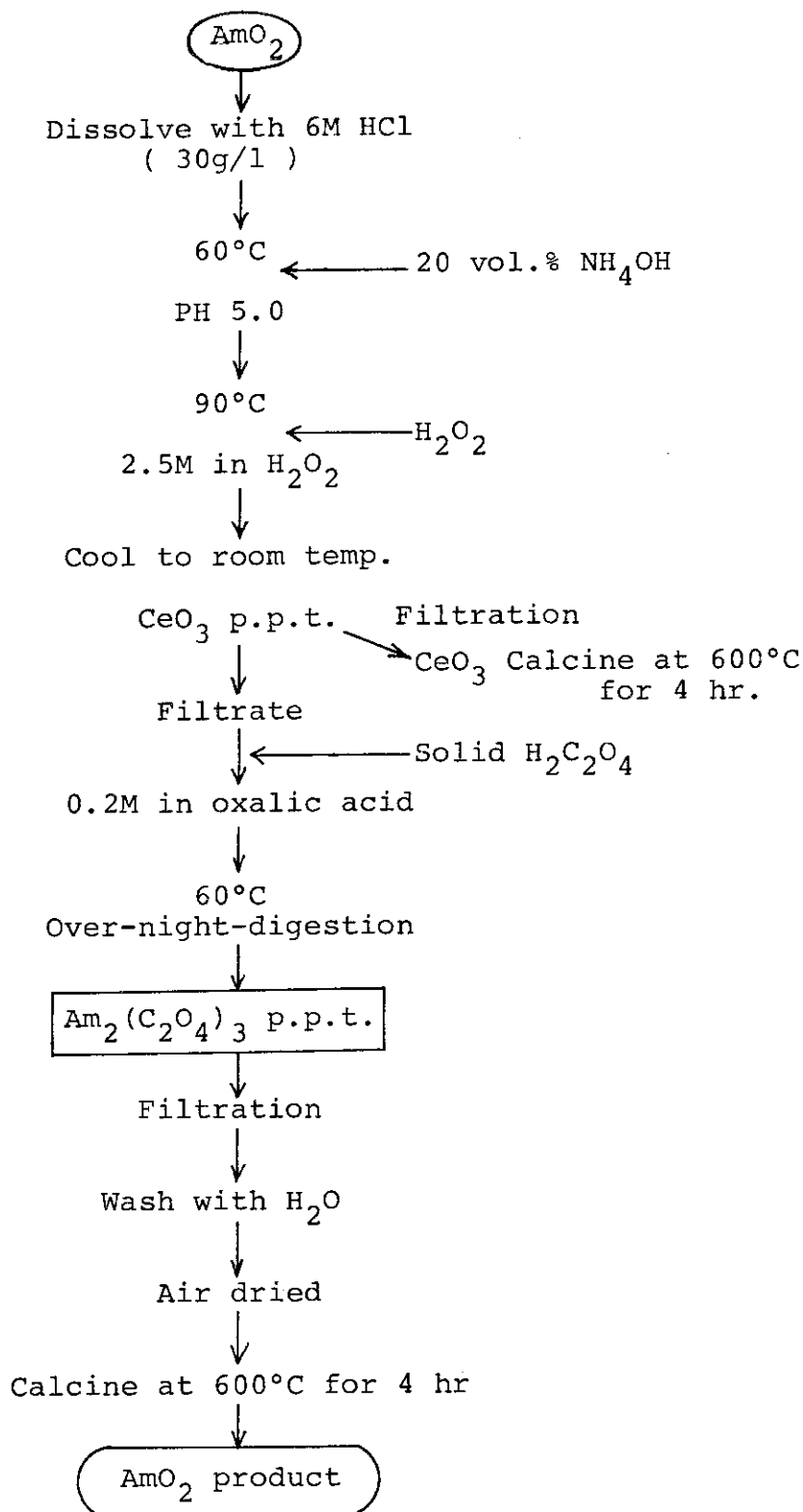


Fig. 2-29 Process flow sheet for separation of Ce from Am

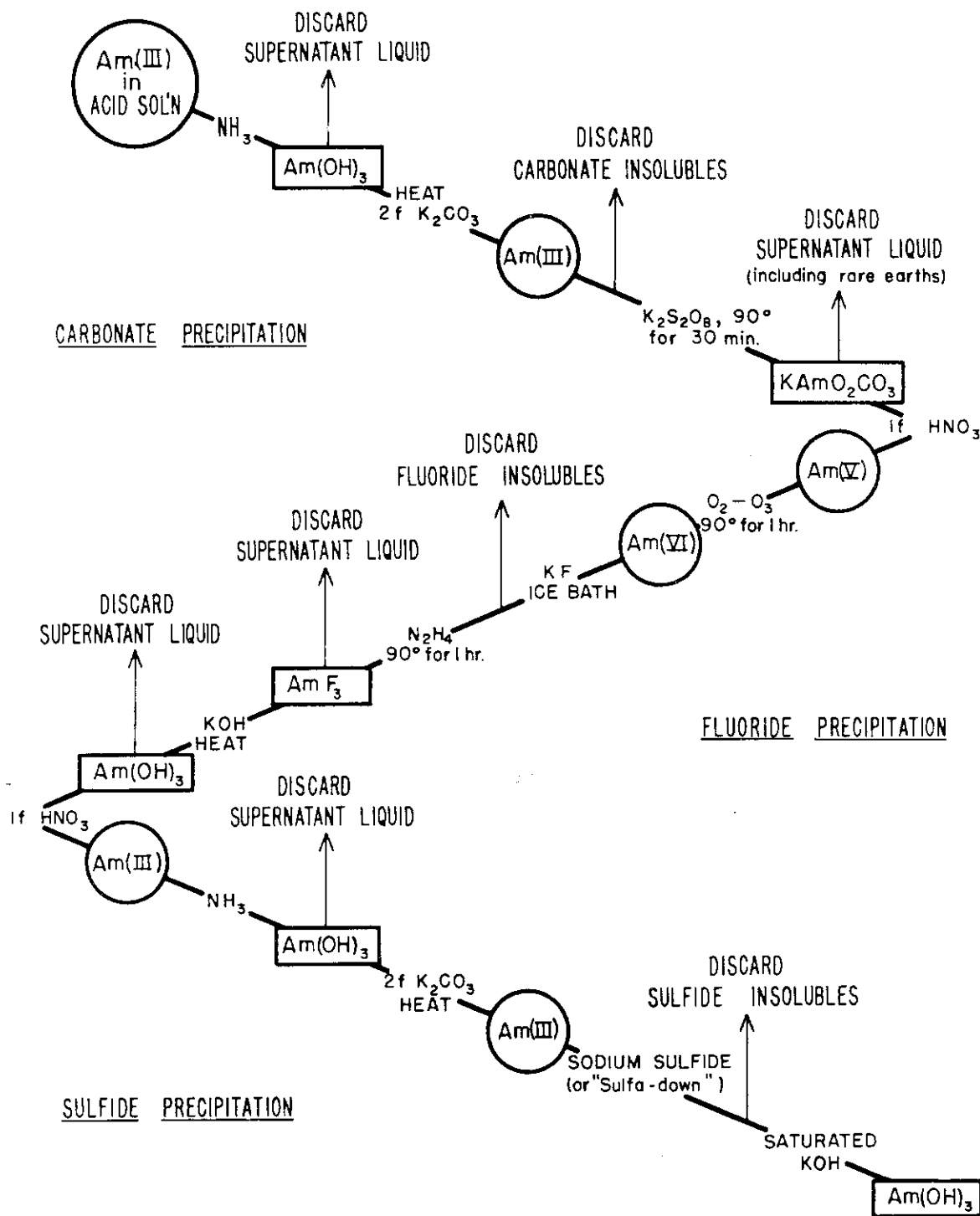


Fig. 2-30 Purification scheme for americium involving an oxidation-reduction cycle.

2.1.5 アルゴンヌ国立研究所 (ANL)

ANLでは、1964年頃よりHorwitzらにより、照射した ^{241}Am から ^{242}Cm を分離するプロセスが種々検討された。初期のプロセスは $\text{NaOH}-\text{NaNO}_3$ による AmO_2 -Al⁵⁶⁾キャプセルの溶解、アミン (Alamine-336) によるPu等の抽出、 $\text{LiCl}-\text{HCl}$ -陰イオン交換カラムによるAm-Cmと他のFPとの分離、そして KAmO_2CO_3 沈殿法によるAmとCmの分離とCmの精製工程より成っていた。その後の実験で工程は改良され、1969年の報告によれば、ターゲットは 7M HNO_3 ⁵⁷⁾- 0.005M Hg^{2+} により溶解し、 $1.7\text{M Al}(\text{NO}_3)_3$ - 0.05M H^+ 溶液から $0.4\text{M Aliquat 336-nitrate}$ でPu(IV), Am-Cm, RE(III)を抽出してCs, Sr, Zr-Nb, Alを除く、次にAmを KAmO_2CO_3 沈殿法により分離する。その後、Aliquat-336およびDEHPAをそれぞれ吸着したカラムによる抽出クロマトグラフィーによって ^{242}Cm の精製を行う。AmとCmの分離精製工程をFig.2-31に示した。LiNO₃は2-ethylhexyl phenyl phosphonic acid [2EH(ϕ P)A]による抽出工程で除かれる。抽出クロマトグラフィーは高い分離係数が得られ、収率も良い。Horwitzらは、3年間で 120C 以上の ^{242}Cm を分離した。全体の平均収率は約90%で、損失は主として KAmO_2CO_3 沈殿法に起因する(8~9%)。 ^{242}Cm 中のAmの量は100ppm以下である。全ての工程を終えるには10~12日を要する。

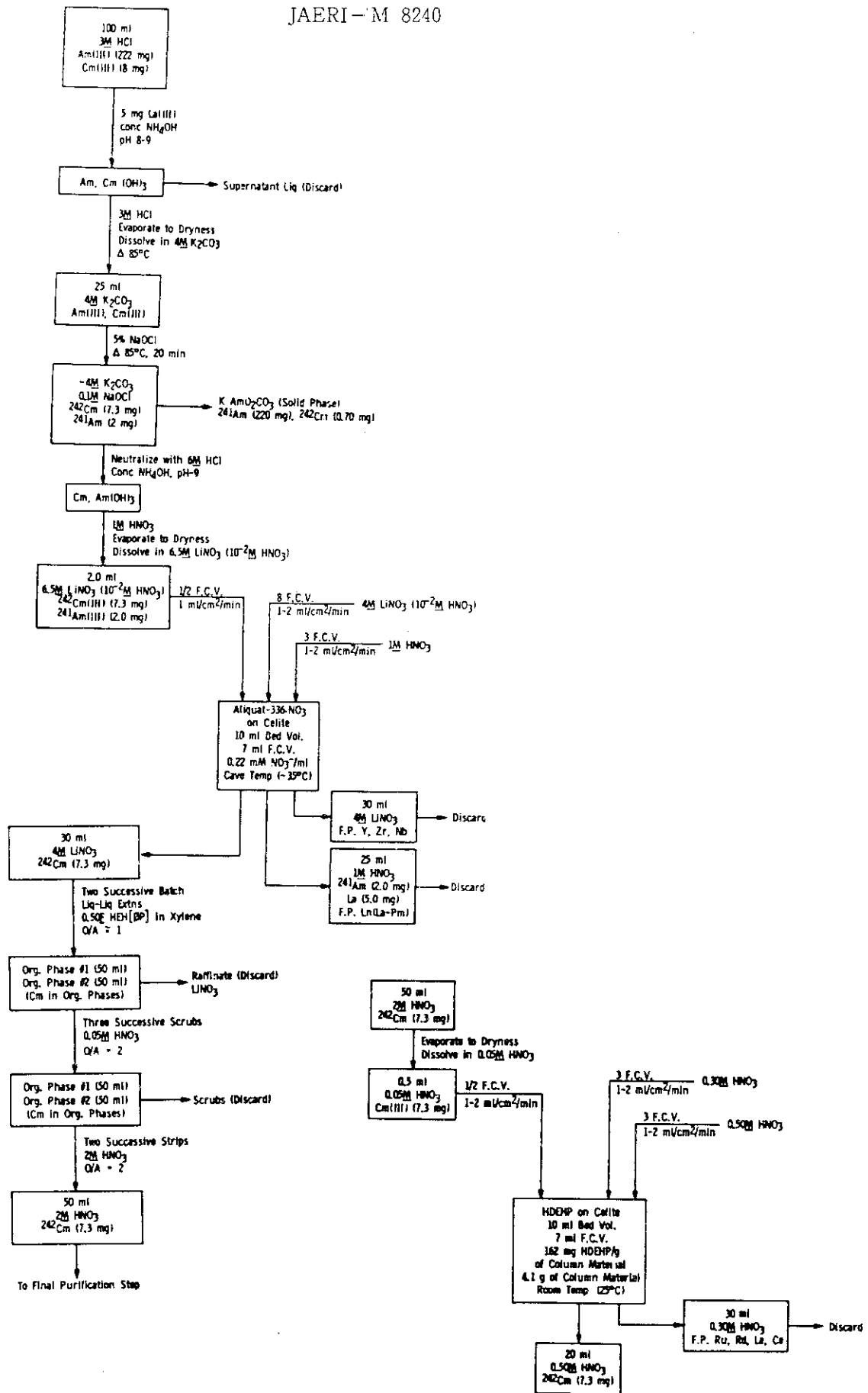


Fig. 2-31 Flowsheets for the separation of americium and curium and for the final purification of ²⁴²Cm.

2.2 ソ連邦

ソ連ではTPEの分離法として、DEHPAを用いた抽出法および抽出クロマトグラフィーが開発⁵⁸⁾されている。その中のいくつかを述べる。

(a) Topex プロセス

これはTalspeak 法の改良型である。1 M 乳酸-DTPA溶液からDEHPA-デカンによりREを抽出し、次にAl(NO₃)₃を約1 Mまで加えてから、30% TOPO-ベンゼンでTPEを抽出する(TPEのDfは約10³)。次に6M HNO₃でTPEは逆抽出される(Df=10⁻²)。この方法では、Talspeak におけるようなpHを1.5に調節する操作が省略でき、抽出段でプロダクトの濃縮も可能でZrの除去効率も高い(10³)。

Kurchatov原子力研究所では、Topexプロセスの抽出クロマトグラフィーを開発した。その場合TPE-REの1 M 乳酸-DTPA溶液を抽出クロマトカラムに直接通してREのみ吸着させることができる。この方法は例えば、300 mgの²⁴⁴Cmの精製とか、照射済²⁴⁴Cmターゲットの処理でCfを含むTPE混合物のREからの分離に応用された。

(b) Okvibek プロセス

名称は「Oxidation-reduction separation of berkelium by extraction using complexing agents」に由来する。

BkはKBrO₃(0.3 M)-6M HNO₃で4価に酸化され(80°C, 30分), 0.5 M DEHPA-デカンに抽出される。次にhydroxylamineによって3価に還元して、乳酸-DTPA溶液で水相にもどす。Fig. 2-32に抽出工程を示した。また、Okvibekプロセスの抽出クロマトグラフィーへの応用例をFig. 2-33に示した。これらの方法はBkとCeの分離、あるいはBkの他のTPEからの分離に適用された。SM-2原子炉で照射した²⁴²Puあるいは²⁴⁴CmターゲットからBkを回収するために、OkvibekプロセスとTopexプロセスを結合したプロセスが考えられた。すなわち、Kurchatov研究所では、SM-2原子炉(2 × 10¹⁶ n · cm⁻² · sec⁻¹)で2 ~ 6 × 10²² n · cm⁻²だけ照射したPuおよび²⁴³Am-²⁴⁴CmターゲットからTPEを分離回収する目的でFig. 2-34に示す化学処理プロセスを行った。これらの各ステップはほとんど抽出クロマトグラフィーを用いている。Pu(IV)は、4M HNO₃-1M Al(NO₃)₃溶液からアミン(TOA)-シリカゲルカラムに吸着させ、99%のPuは0.4M sulfamic acid-0.1M HNO₃で溶離する。Puはシュウ酸塩沈殿法で精製する。Bkの精製は、Okvibek, Topex 両プロセスを交互に繰り返して行う。2サイクルの場合他のTPEおよびPuからの除染係数は10⁸, Bkの損失は1%以下であった。Alの除去は、methylphosphonic acidのdiisoamyl ether (DAMP)カラムへのTPEの吸着により行う。このプロセスにおける損失は0.1%であった。

TPEとREとの分離はTopexプロセスにより、またCmとCf-Esとの分離は0.5M HNO₃溶液からDEHPAカラムにCfとEsを吸着する事により行い、CfとEsの分離は、TOAカラムを用いたクロマトグラフィーにより行われた。Cf-Esは8M LiNO₃(pH 2.5~3.0)から吸着し、6M LiNO₃(pH 2.5~3.0)溶液でCf→Esの順に溶離された。Cfフラクションは収率80%でEsの含有量10⁻³以下、Esフラクションは収率50%でCfの含有量2 × 10⁻³であった。

以上のプロセスにより多くのターゲットが処理され、合計で数mgの²⁵²Cf, 数百μgの²⁴⁹Bk, そして数μgの²⁵³Esが得られた。

他方、原子炉科学研究所 (NIJAR) においても、SM-2 原子炉で照射した種々の組成のターゲットから、TPE を分離製造するプロセスが開発された。⁵⁹⁾ そこでは、照射ターゲットを 3~4 M NaOH-1.9 M NaNO₃ および 4~10 M HNO₃ で溶解し、Pu を 30% TAA-デカンで抽出し回収する。TPE と RE の分離は、0.3 M クエン酸溶液 (pH 3~3.5) から 0.3 M DEHPA-DEB で共抽出後、0.015 M DTPA 溶液で TPE のみ逆抽出する。RE は 4~6 M HNO₃ で逆抽出する。その後の TPE の相互分離は、単に硝酸濃度を変える事による DEHPA-デカン抽出で行う。プロセスの概略を Fig. 2-35 に示した。このプロセスにより得られた Cm と Cf フラクシオンの特性を Table 2-3 に示す。

最後の抽出ステップは、古くなった ²⁵²Cf-中性子源から、²⁵²Cf とその娘の ²⁴⁸Cm を分離回収する目的にも用いられた。

Table 2-3 Characteristics of the curium and californium preparation obtained

Characteristics	Curium fraction(%)	Californium fraction(%)
Isotopic composition	²⁴⁴ Cm, 65 ²⁴⁵ Cm, 1 ²⁴⁶ Cm, 30 ²⁴⁷ Cm, 1 ²⁴⁸ Cm, 2	²⁴⁹ Cf, 7 ²⁵⁰ Cf, 10 ²⁵¹ Cf, 3 ²⁵² Cf, 80
Content of fission products(Ci/g)		Not detected
¹⁰⁶ Ru- ¹⁰⁶ Rh	10 ⁻⁴	
¹⁴⁴ Ce	10 ⁻⁴	
¹⁴¹ Ce	10 ⁻⁴	
⁹⁵ Zr	10 ⁻⁴	
⁹⁵ Nb	10 ⁻⁵	
¹³⁷ Cs	10 ⁻⁵	
Contribution of fission products to total γ-dose rate	2%	1%
Content of nonradioactive impurities	3%	3-10mg/mg ²⁵² Cf

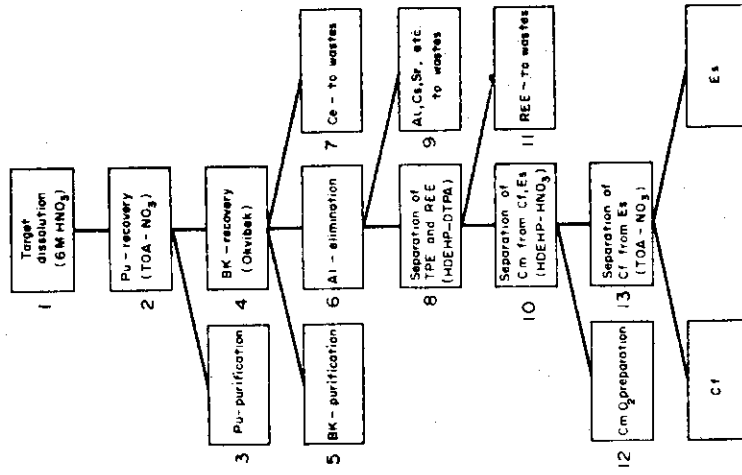


Fig. 2-34 Principal flow-sheet for the recovery of TPE from irradiated targets.

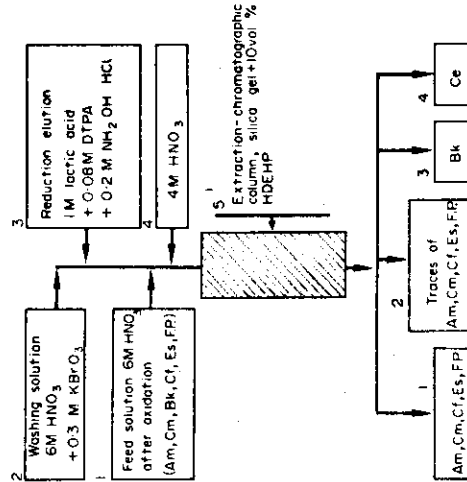


Fig. 2-33 Extraction-chromatographic version of the Okvibek-process.

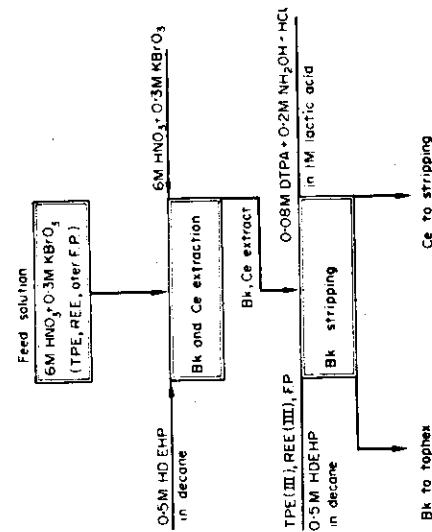


Fig. 2-32 Okvibek-process. Principal scheme.

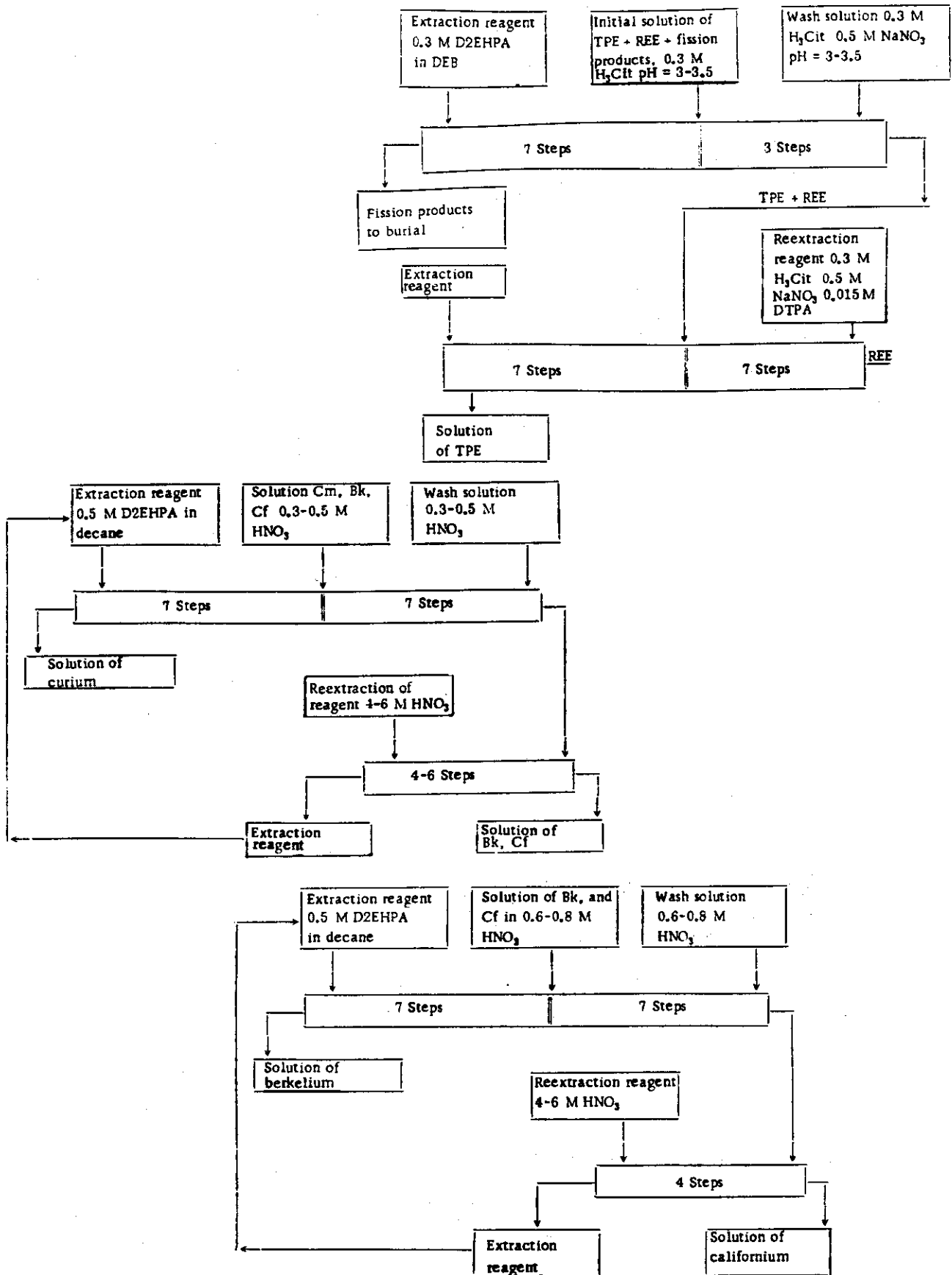


Fig. 2-35 Scheme of separation of berkelium and californium.

2.3 European Atomic Energy Community (Euratom)

2.3.1 Mol 原子力研究所

1965年1月、CENのMol原子力研究所ではEuratom Transplutonium Element Program^{18), 60)}の一環として米国のMTRで照射したAmO₂ターゲットの化学処理を行った。

Kooiらは、AmO₂約2.5gを含むAmO₂-Alサーメットから約25μgのCfと0.7μgの²⁴⁹Bkを分離した。主な分離プロセスをFig. 2-36に示す。ターゲットの溶解は、5M NaOH-2M NaNO₃-1M NaNO₂と、続いて7M NaOH-3M NaNO₃で行われた。不溶性水酸化物沈殿は王水に溶かされた。こうして得られたPu, FP, TPEを含む溶液は、次に塩酸系で陰イオンカラムに通され(Pu除去)、LiCl-HCl系陰イオン交換カラムで相互分離された。Bk-Cfフラクションは更に種々のサイズのDEHPA-Kieselguhrカラムによる抽出クロマトグラフィー(80~90°C)で分離精製された。抽出カラムによるクロマトグラムの1例をFig. 2-37に示す。LiCl陰イオン交換カラムではα放射線によるガス(気泡)の発生が顕著であった。

Kooiらは、抽出クロマトグラフィーが操作も簡単でかつ安定、高分離能を有することから、LiClカラムも抽出カラムと交換するよう提案している。

2.3.2 European Transuranium Institute

Karlsruheにあるこの研究所では、TPEの物理的、化学的性質を研究する目的で、中規模すなわちグラム量のTPEの分離精製法を種々開発した。その中のいくつかを以下に述べる。

Fig. 2-38^{61), 62)}に示したのは、オゾン酸化法によるAm(V)の調製と、そのK₃AmO₂(CO₃)₂沈殿法によるAmの精製プロセスである。炭酸塩沈殿法は、使用済RI電池の熱源からアクチノイドを回収する目的にも利用された。

Fig. 2-39は抽出クロマトグラフィーが導入される以前に用いられたチオシアン系陰イオン交換法によるAmの精製プロセスである。この方法では、α線とHClによってチオシアン基が分解⁶¹⁾し、除去困難な多量の硫黄沈殿が生じた。

Müllerらは、MolのBR2原子炉で照射した($\phi_{th} = 1 \sim 9 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, $10^{21} \sim 10^{22} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$) AmO₂-MgOおよびAmO₂-Alターゲットの化学処理を行った。彼らが用いた方法はKooiらの場合とほとんど同じであるが、AmとCmの相互分離をAliquat 336-Kieselguhr-NO₃カラムによる抽出クロマトグラフィー(溶離剤はLiNO₃-HNO₃)で行った。連続2回のクロマトグラフィーで得られた²⁴³Amフラクションには200ppm以下のCmが含まれ、またCmのフラクションは²⁴²Cmと²⁴⁴Cmより成っていた。

塩酸系の化学プロセスでは、²⁴²Cmのα線による放射線分解と、熱の発生、装置の腐食等が観察されている。

塩酸溶液は溶解特性にすぐれ、かつ錯化能力も大きいといった長所を有するが、上記の様な種々のトラブルを生じる事から、最近では硝酸溶液系の分離プロセスが用いられている。Fig. 2-40⁶¹⁾に示したのはこの様な観点から改良されたAm-Cmの分離プロセスである。すなわち、米国から²⁴³Am-²⁴⁴Cm混合溶液(5.11g Am: 99.81%²⁴³Am, 5.93g Cm: 94.16%²⁴⁴Cm-484Ci)を入手し、²⁴⁴Cmの分離精製が行われた。この試料は不純物としてPu: 1.33%, S: 1.05%,

Fe: 0.55%, Nd: 0.46%, Al: 0.27%, La: 0.18%を含む。全ての操作は、25cmの水遮蔽を有するマニプレーターセル内で、ガラス装置により行われた。例外としてCmのシュウ酸沈殿はポリエチレン製ビーカー内で調製し、白金製濾過槽で濾過された。Amの精製は、2本の抽出クロマトカラム(5.8cm ϕ ×45cmh, Aliquat 336およびDEHPA)と、陽イオン交換カラム(5.8cm ϕ ×45cmh, Dowex 50W×8)により行われた。抽出クロマト用フィードにはKBrO₃を加えてPuの吸着を確実にしている。最後の陽イオン交換カラムは、DEHPAカラムに代えても良いが、DEHPA保持体(kieselguhr)からのSi含有物がCmの最終フラクションに混入するため、従来通りO₃によるAmの酸化(80℃, 10時間)と炭酸塩沈殿法が採用された。

Fig. 2-41 と Fig. 2-42 にそれぞれ抽出クロマトグラフィによる²⁴⁴Cmの溶離曲線を示した。

全ての操作で得られた²⁴⁴CmO₂は4.8gで、不純物としては、0.28%の²⁴⁸Am, 4000ppmのFeが検出された。

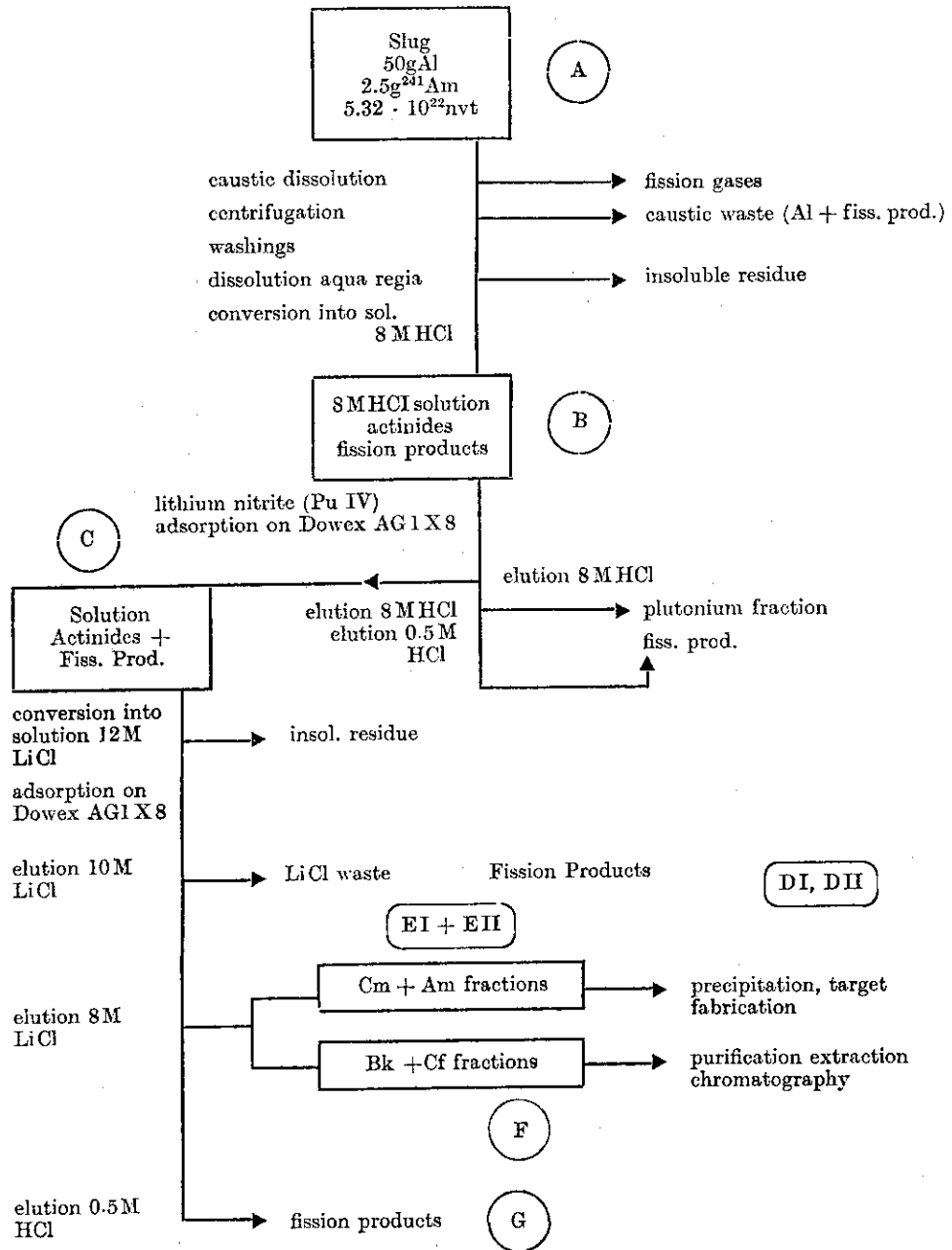


Fig. 2-36 Flowsheet used in processing irradiated aluminum-amercurium oxide cermet slug at the Centre d'Etude de l'Energie Nucleaire, Mol.

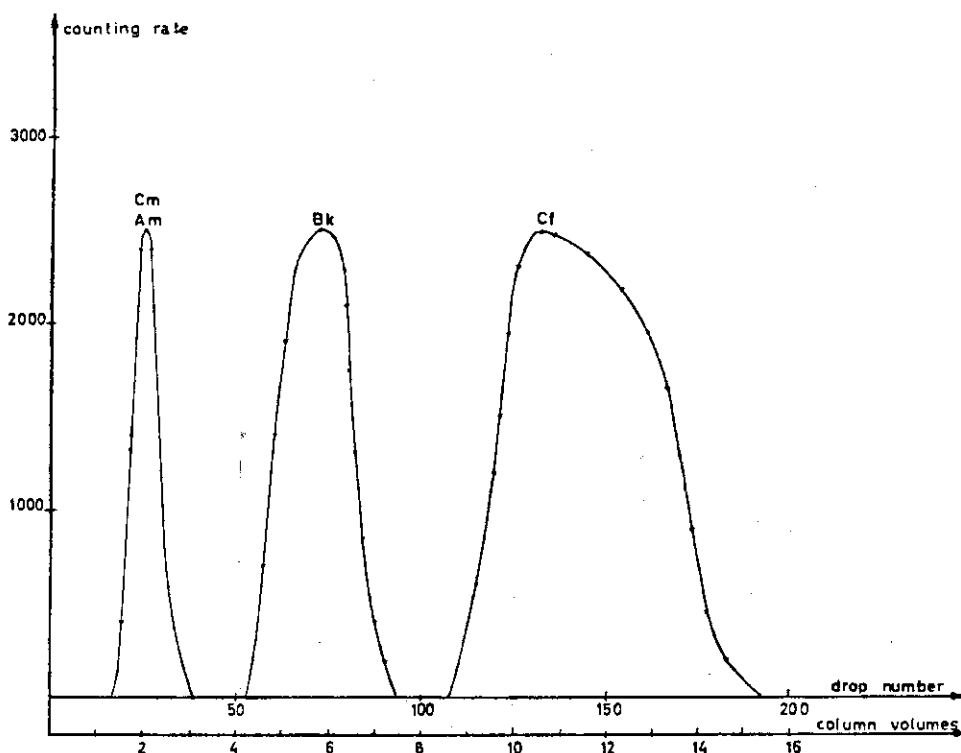


Fig. 2-37 Elution of ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{248}Bk and $^{250-252}\text{Cf}$ with 0.5 M HCl from HDEHP-kieselguhr columns (ratio 1:8.5), 4 mm dia., 80 mm high at 87°C. Drop volume 35 μ l; free column volume 12.5 drops; elution rate 1 drop per 45 sec. Counting rates in arbitrary units.

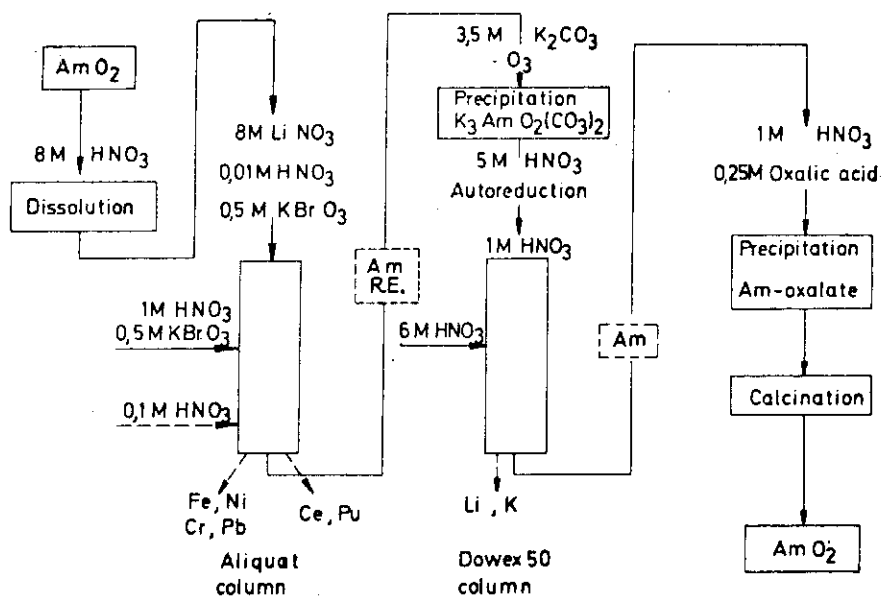


Fig. 2-38 Purification of 7g of AmO_2 by precipitation and chromatography techniques.

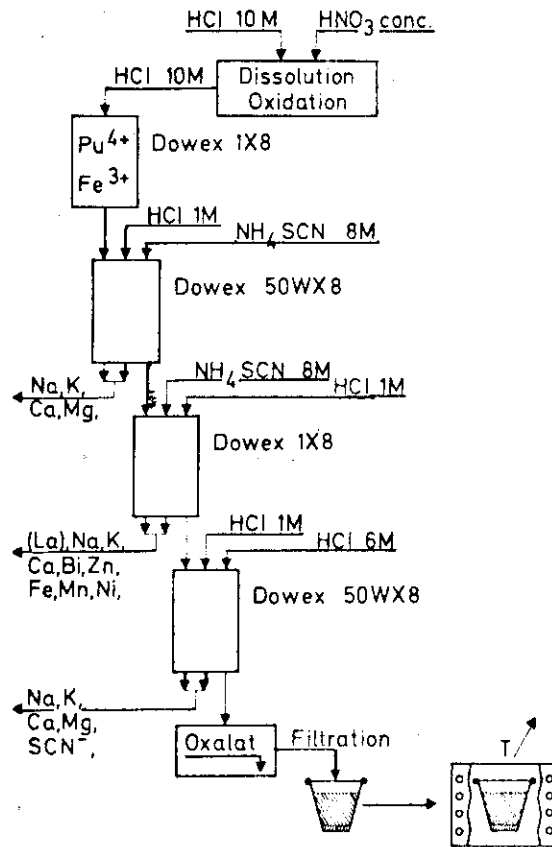


Fig. 2-39 Purification of 5g of AmO₂ by ion exchange.

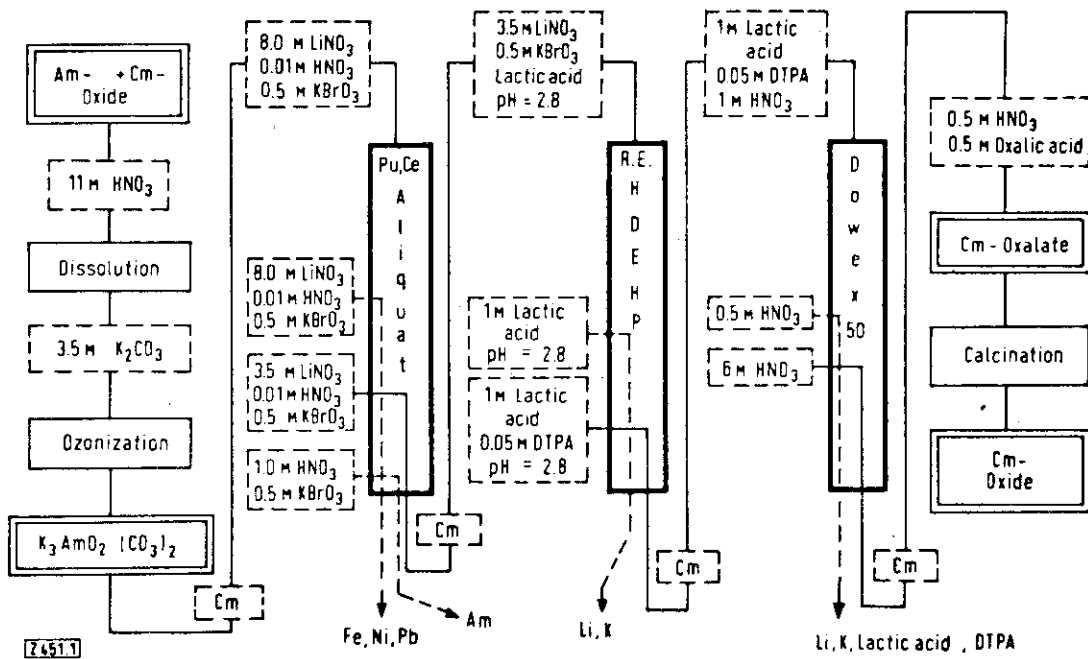


Fig. 2-40 Isolation and purification of 5.9g of AmO₂.

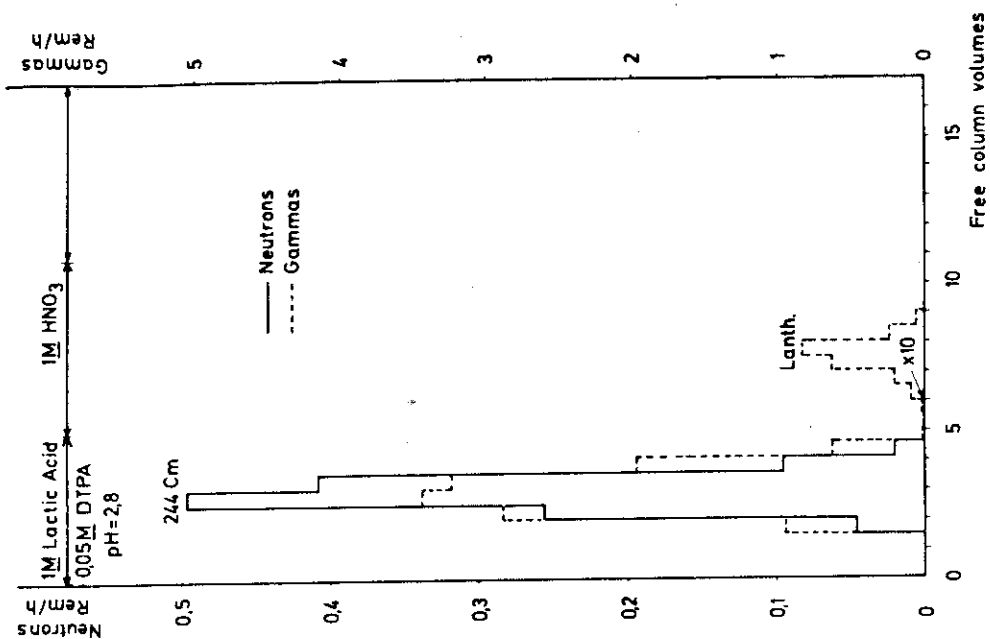


Fig. 2-42
Purification of 4.5g of ^{244}Cm on DEHPA-column. Neutron and gamma dose rates (at 12cm) per 250ml fraction as function of volume eluted.

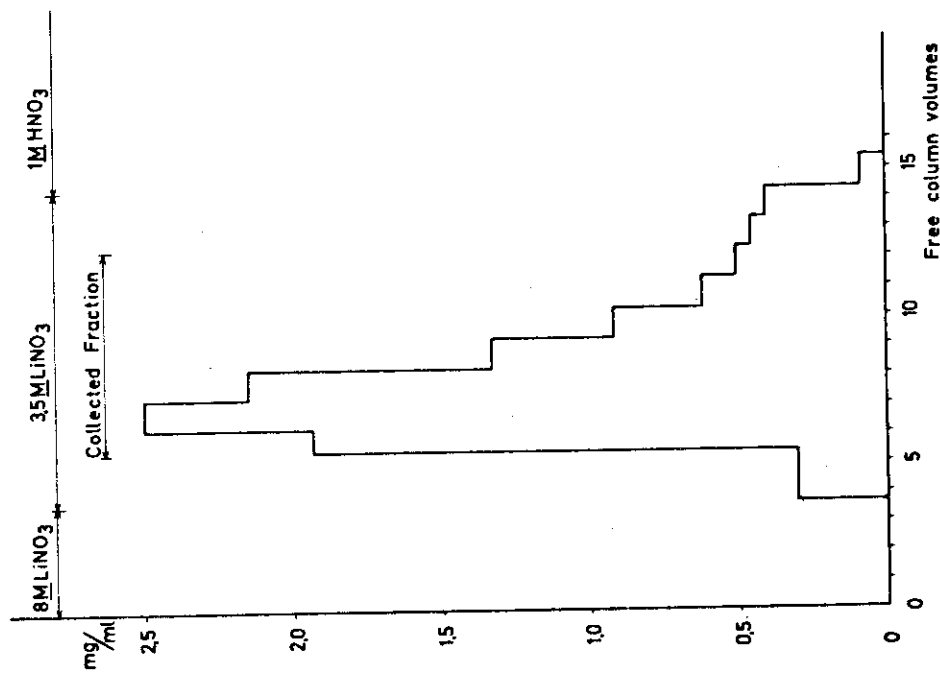


Fig. 2-41
Purification of 5.9g of ^{244}Cm on Aliquat-336 column; ^{244}Cm concentration in eluate as function of volume eluted.

2.4 西ドイツ

西ドイツのKarlsruhe研究所を中心に行われた「Projekt Aktiniden」は、1970年から1973年迄続き、以後中止された。このプロジェクトは、熱源として有用な²³⁸Pu, ²⁴⁴Cmの大量製造と中性子源としての²⁵²Cfのグラム規模での製造を目的とし、再処理(WAK)高レベル廃液からのNp, Am, Cmの回収、それらの原子炉照射による²³⁸Pu, ²⁵²Cfの製造、そして、高レベル放射性物質を取扱うための施設の建設(例えばMILLI, AGATE等)を含んでいた。その中から、ここではPu, Amの原子炉照射によるTPE製造(実際には、ホットセルでの予備実験のみ行われたが)の部分に限って述べる。⁽⁶⁵⁾⁻⁽⁶⁸⁾高レベル廃液からのAm, Cmの分離に関しては第II編でとりあげる。

ソ連を除けばヨーロッパには高中性子束炉が存在しないので、プロジェクトでは、西独国内のFR 2, MZFR, HDR等の他に、モルのBR 2, オランダ(Petten)のHFR等の種々の原子炉において炉特性、照射実験が行われた。照射用のターゲット物質はPu及びAmの2種類が考えられている。それぞれの照射後の化学分離プロセスをFig. 2-43, Fig. 2-44に示す。Puターゲットでは、ターゲットの溶解後、Puを三級アミン(Aliquat 336)によって抽出回収する。FR 2燃料によるPuおよびZr-Nb, Ru-Rhの抽出実験結果をTable 2-4に示す。Puは逆抽出後陰イオン交換法で精製し、シュウ酸^塩沈殿を経てPuO₂として回収される。REとTPEはDTPA-乳酸溶液としてDEHPAあるいはDowex 50カラムに通し、“Lanthaniden-filtration”を行う。DEHPAカラムの結果をFig. 2-45に示す。⁽²¹⁾Fig. 2-46にはDowex 50×8によるREとAm, Cmの分配係数と分離係数 α を示した。^{(21), (65)}DEHPAを用いると大きな分離度が得られるが、容量は0.02~0.03 mol/gと小さい。AmとCmの分離は、Am(V)の炭酸複塩沈殿法を用いて行われる。Amはその後、陽イオン交換法により精製し、AmO₂として回収する。CmはDEHPA抽出法と陽イオン交換法で最終精製を行い、CmO₂として得る。

一方、AmO₂-Alターゲットの化学処理では、まずAlを8M NaOHで、酸化物を7M HNO₃でそれぞれ溶解し、陰イオン交換カラム(Dowex 1×4)によってPuを除く。カラム溶出液の放射能分布の例をFig. 2-47に示した。⁽⁶⁸⁾RE-TPE溶液は蟻酸により脱硝され(pH 2.0)、炉過後Zn²⁺型陽イオン交換カラムによる置換クロマトグラフィー(DTPAまたはNTA)でAm, Cmの分離が行われる。各フラクションはさらに、陽イオン交換カラムでAHIBにより分離精製され、最後に、陽イオン交換樹脂吸着-仮焼法で酸化物として得られる。これらのプロセスを通したPuおよびAm/Cmの物質収支(収率)を各プロセスで表わしのがFig. 2-48である。⁽⁶⁸⁾各生成物の全収率は、Pu=67%, Am/Cm=54%と低いが、その主な原因は容器あるいはパイプ中に液が残留した事による損失である。

西ドイツでは、以上述べたアクチナイドプロジェクト開始前に、Höhleinらがミュンヘン工大で、中性子照射した²⁴¹Am(約100 mg)から約10 mgの²⁴²Cmの回収法を開発している。^{(69), (70)}すなわち、AmO₂-AlをBR 2炉($4.7 \times 10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)で照射($6.6 \times 10^{20} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$)し、200日冷却後処理した。分離プロセスの概略をFig. 2-49に示す。NaOH-NaNO₃によるAlの溶解、NaOHによる洗浄後、不溶性の酸化物と水酸化物は加熱しながら濃塩酸で溶解、水を加えて0.1 M HCl溶液としてから陽イオン交換カラムに通すとRE, TPE, Zr, Nb, Puは吸着し、Cs, Ruは通過する。0.5 M H₂SO₄で残りのRuを、0.5% C₂H₂O₄で⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, Pu(IV)を溶離し、

Ⅲ価の元素は 0.5M $\text{NH}_4\text{-AHIB}$ (pH 6) 溶液で溶離する。Ⅲ価元素の溶液は次に 1M HCl で pH 2 に調整し陽イオン交換カラム (2.5 cm ϕ \times 21cm) に通す。RE, TPE 等の相互分離は $\text{NH}_4\text{-AHIB}$ の pH-gradient 溶離法により行う。すなわち、溶離液に conc NH_3 を添加しながら pH 値を除々に上げ (pH 3 \rightarrow 5), AHIB 陰イオン実効濃度を変化 (増大) させることにより各元素の溶離と分離を迅速、効率的に行うものである。Fig. 2-50 に AHIB 溶液の pH と陰イオン濃度の関係を、また Fig. 2-51⁷⁰⁾ には溶離液の pH と各元素の溶出位置との関係を示した。溶離曲線の例を Fig. 2-52⁷⁰⁾ に示す。 α 放射線による分解ガスの発生を低減するために、溶離液に 20 vol. % のメタノールを加えている。Cm フラクションは、濃縮用カラムに通し 6M HCl で溶離した。以上の操作で得られた Cm の収率は 91.6%, 純度は 98.5% であった。

Table 2-4 Yields of Plutonium and fission products separated by the Aliquat-extraction in batchwise. (30 vol. % Aliquat in xylene, aqueous phase 3M HNO_3 , FR2-fuel 16.500Mwd, ca. 0.2kg/l)

Extraktionsschritte	Gehalt in % der Anfangsmenge		
	Pu	Zr/Nb	Ru/Rh
Aliquat-Phase nach Hinextraktion	97,3	0,4	3
Aliquat-Phase nach 1. Waschen mit 4 M HNO_3	97,2	0,4	0,8
Aliquat-Phase nach 2. Waschen mit 0,1 M HNO_3	96,7	0,35	0,8
wäßriger Rückextrakt (0,4 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)	96,4	0,1	0,2
Aliquat-Phase nach Hinextraktion	98,8	0,2	3
Aliquat-Phase nach Waschen mit 8 M HCl	93,3	0,2	0,5
wäßriger Rückextrakt (0,4 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)	92,7	0,3	0,2

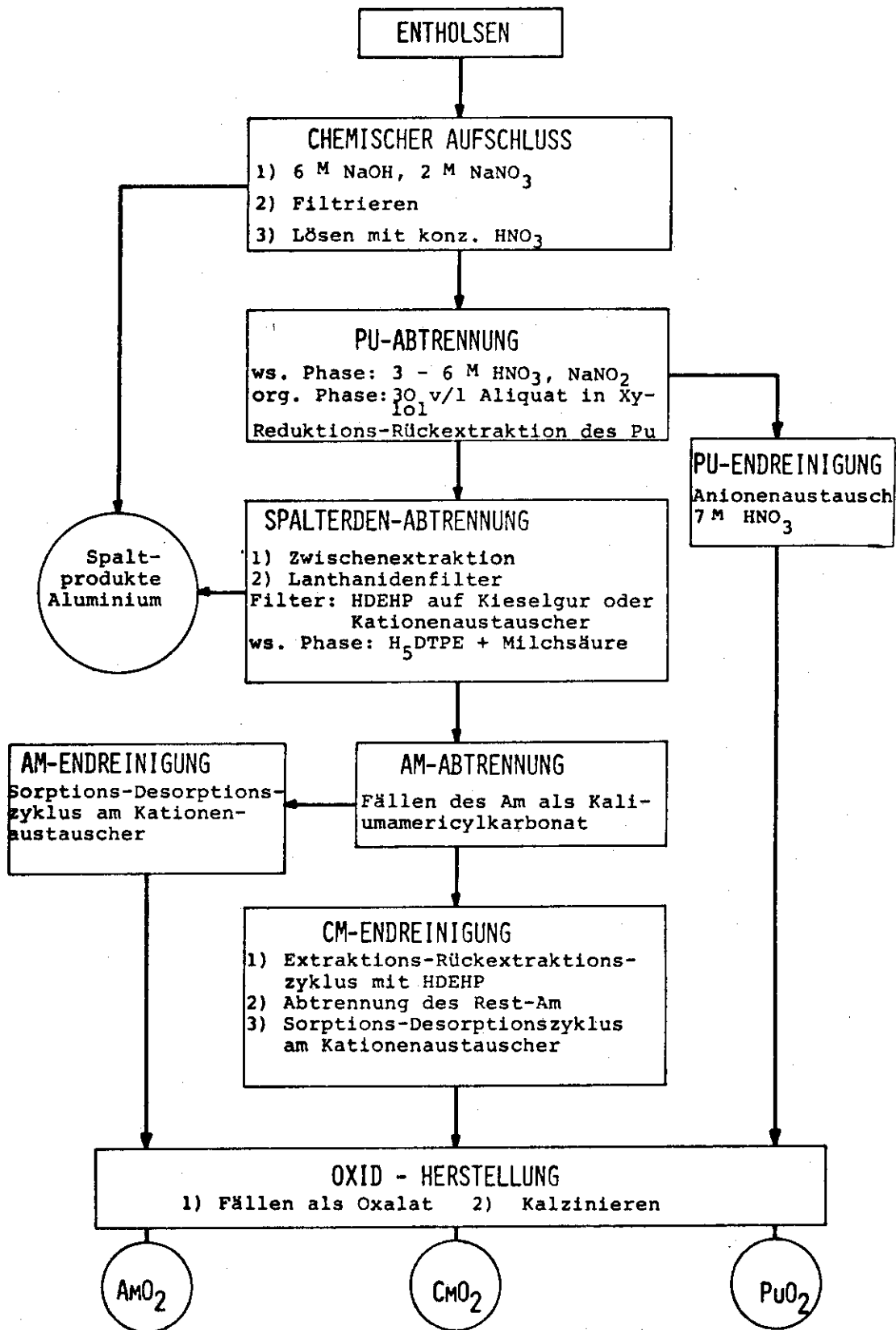


Fig. 2-43 Flowscheme for processing of irradiated plutonium.

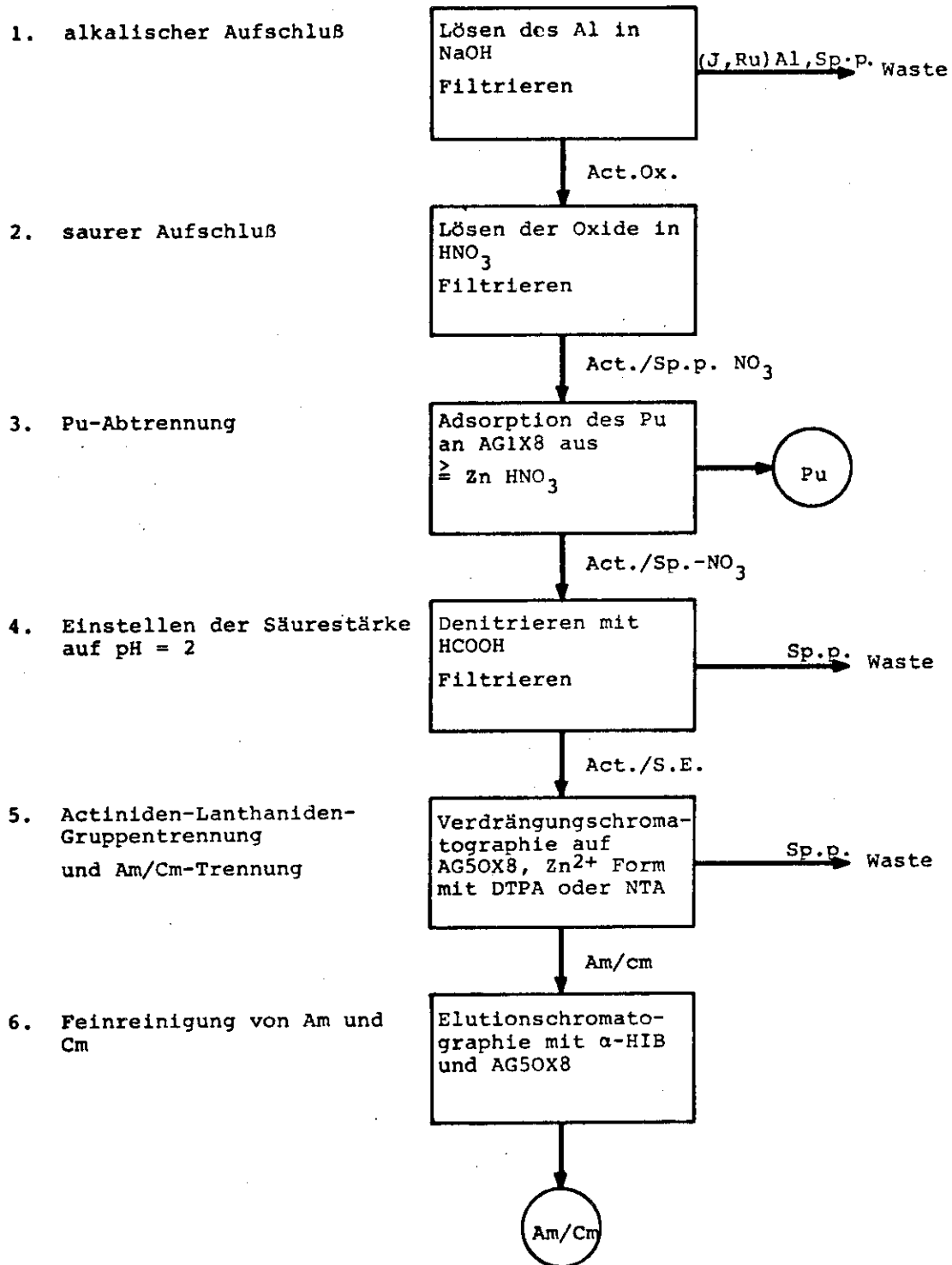


Fig. 2-44 Flowscheme for processing of irradiated americium.

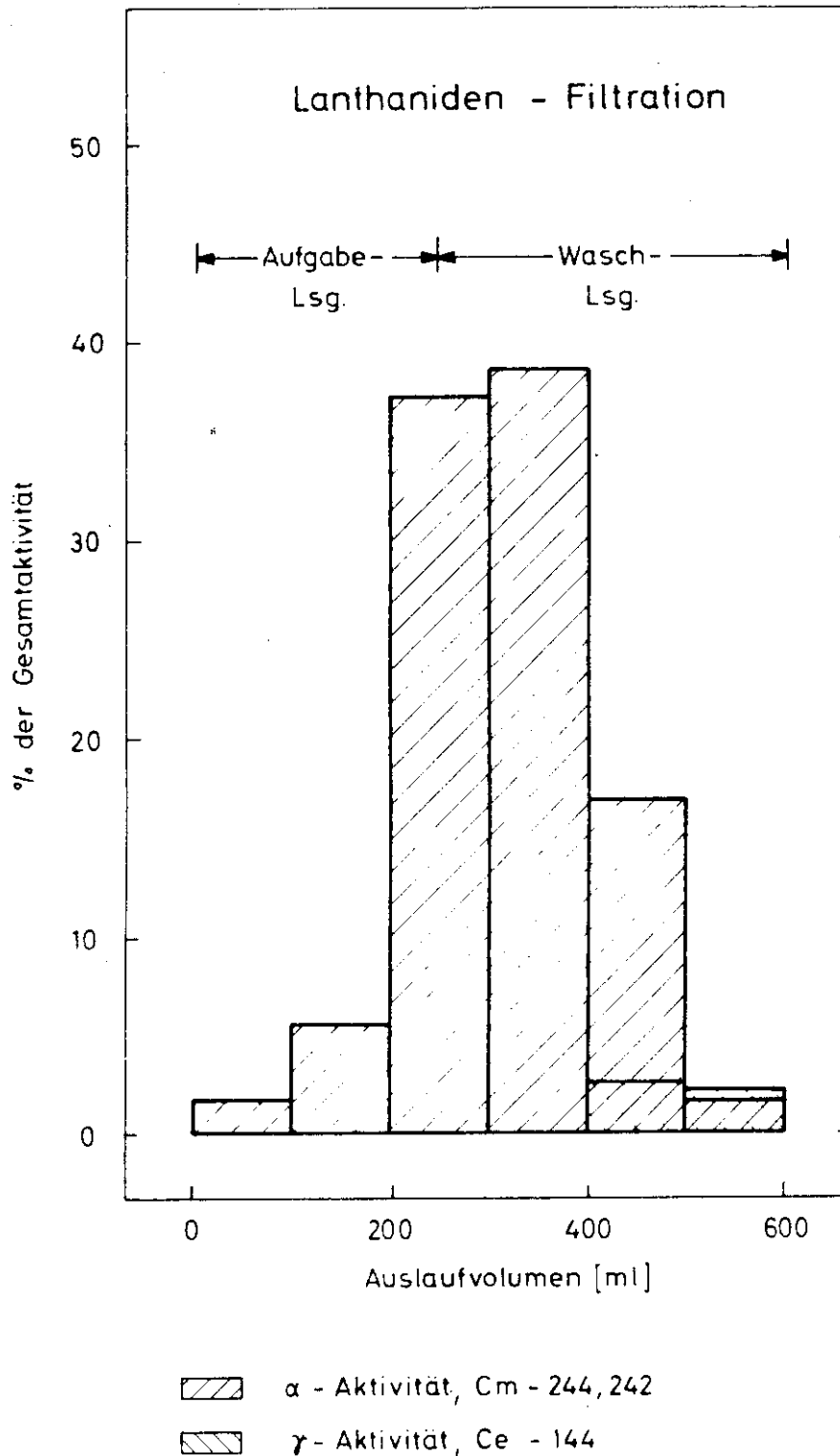


Fig. 2-45 Activity-distribution of the effluent from DEHPA-filtration column (180ml DEHPA-glass, 3 nMol DEHPA on 10g glasspowder) in the processing of irradiated Pu (12mg of ^{243}Am , $^{242,244}\text{Cm}$ + ca. 150mg of fission products). Feed and washing soln.: 1M lactic acid, 0.1M DTPA pH 2.4.

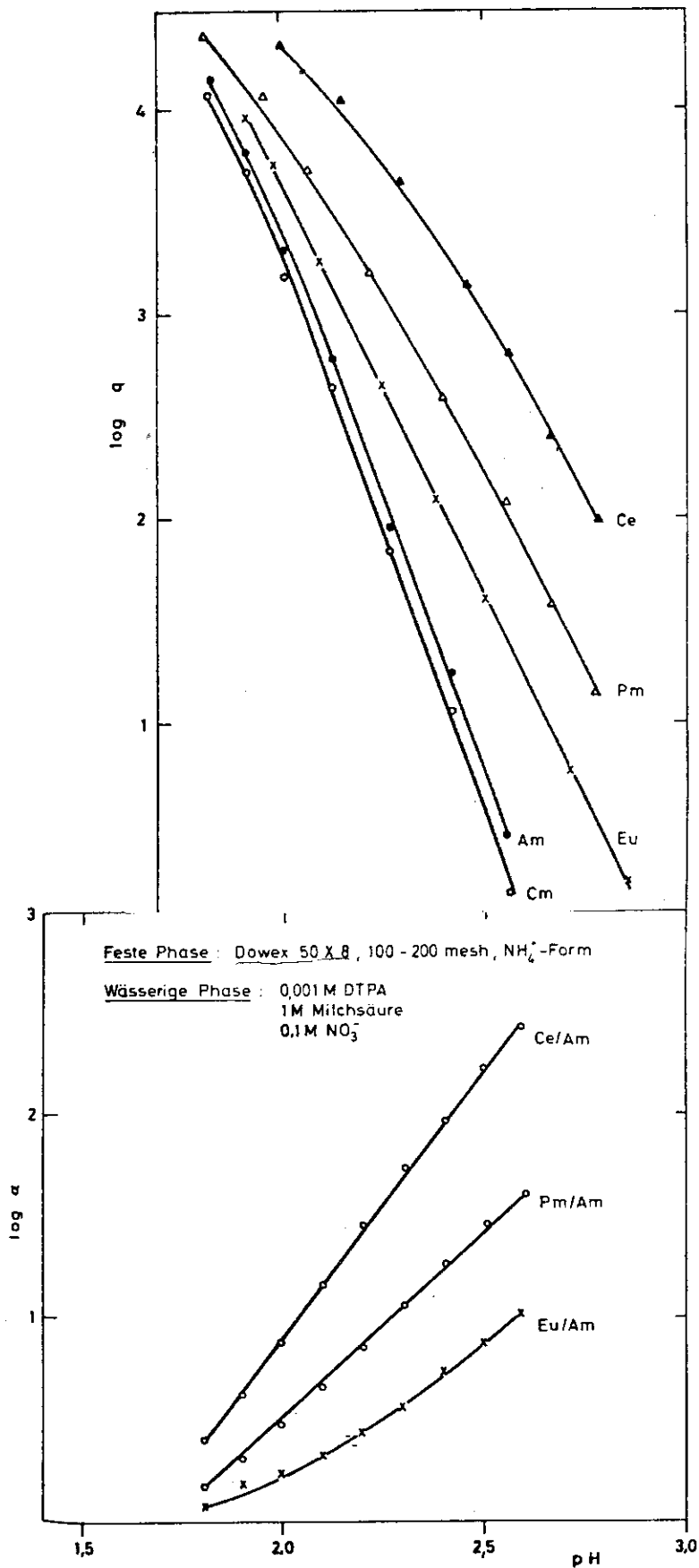


Fig. 2-46 Distribution coefficient and separation coefficient in the system of Dowex 50-x8/1M lactic acid, 0.001M DTPA.

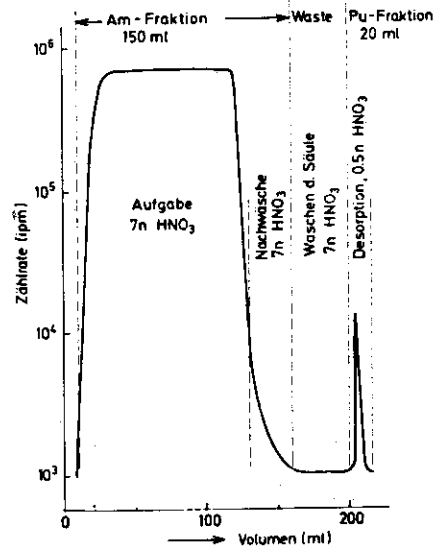


Fig. 2-47 Typical activity-distribution of effluent from anion exchange column for Pu-separation.

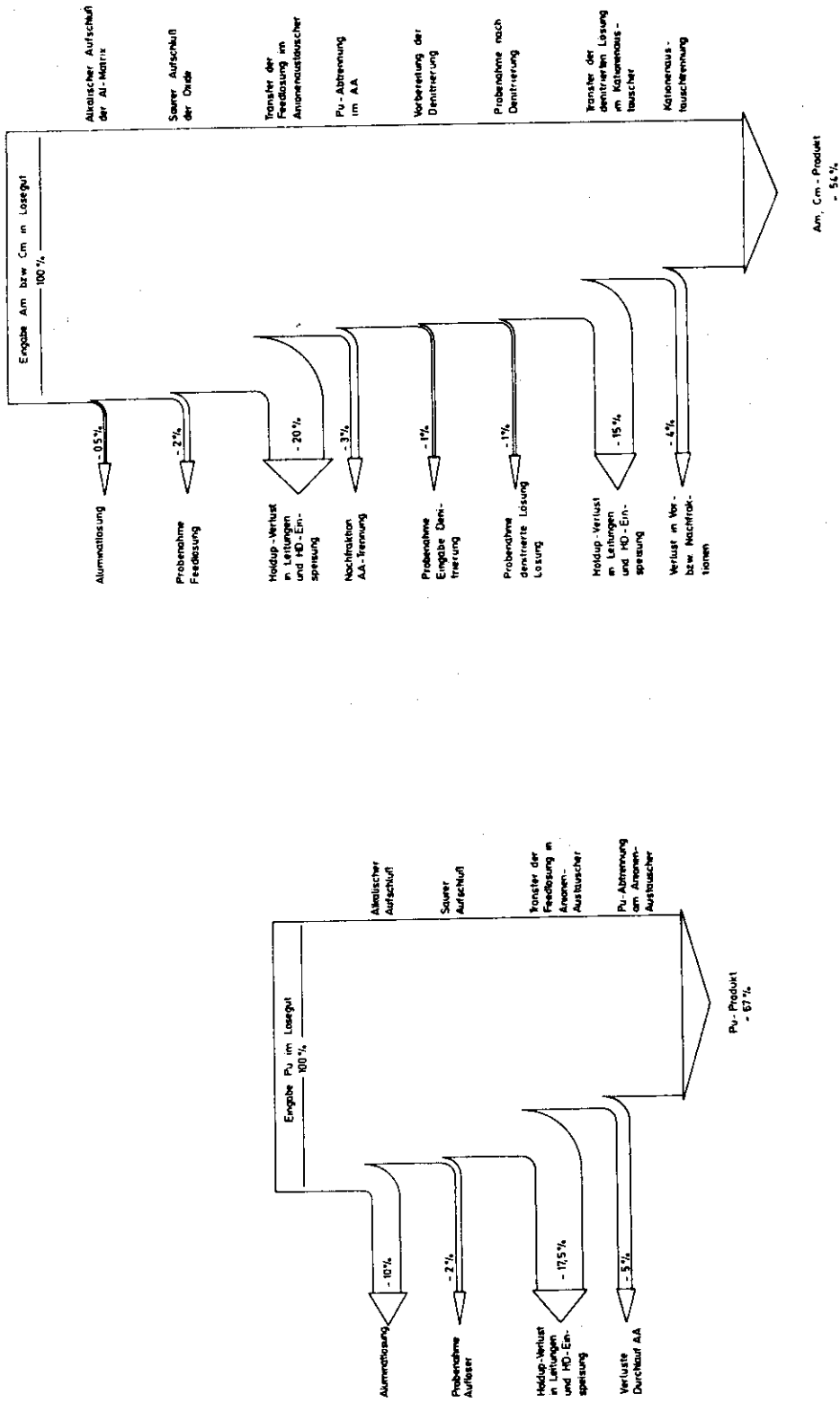


Fig. 2-48 Balance of Pu and Am-Cm in the processing of irradiated Al-AmO₂ target.

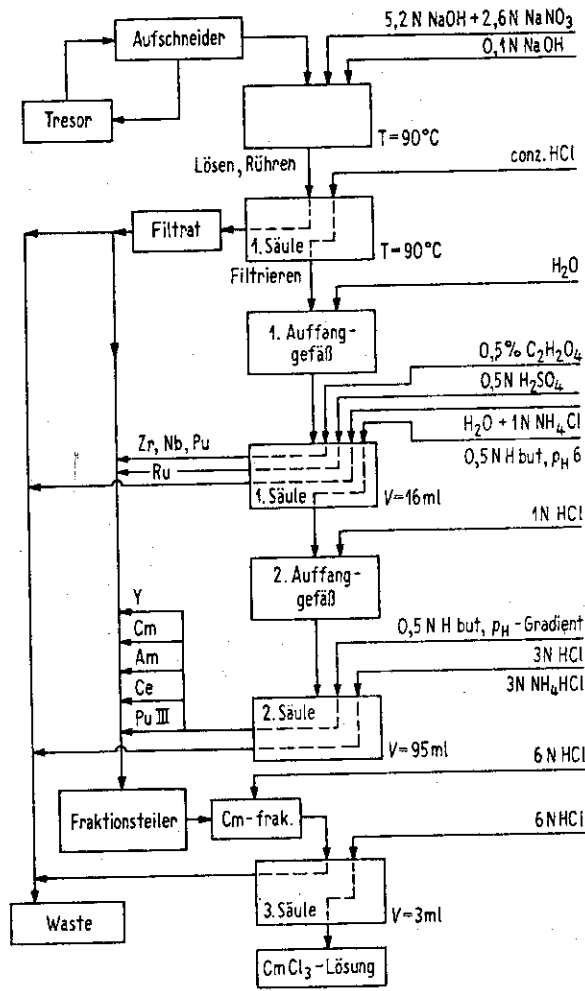


Fig. 2-49 Blockdiagram of isolation of ^{242}Cm .

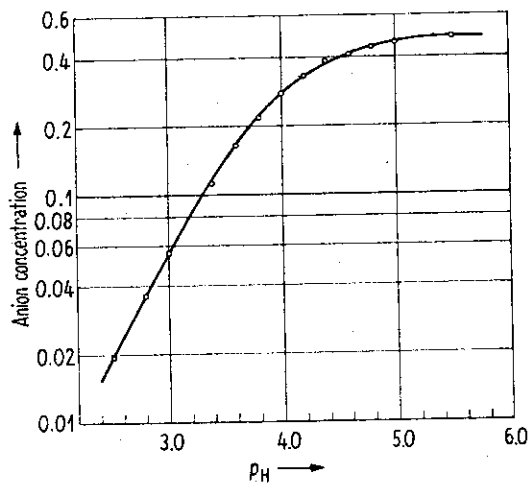


Fig. 2-50 α -Hydroxyisobutyrate anion concentration vs. pH

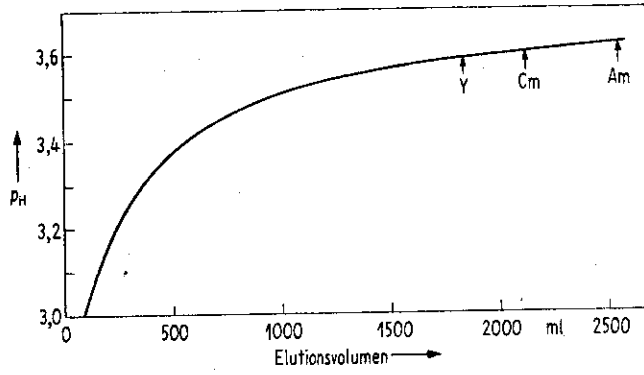


Fig. 2-51 Increase of pH-value during elution

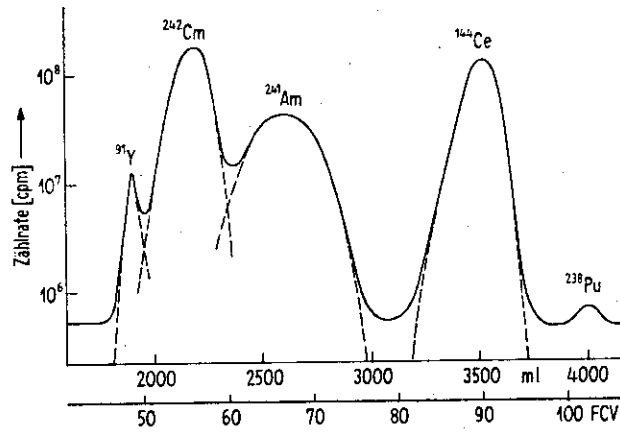


Fig. 2-52 Elution curve of Am-Cm separation

2.5 フランス

フランスにおけるTPEの高レベル分離はほとんどFontenay-aux-Rosesの研究所で行われている。ターゲット (Pu) の照射は Saclay の EL3 炉で、化学処理には上記研究所のホットセル "Petrus"⁷¹⁾ が使用された。すなわち、1960年頃から3年半照射された4本のPu-Al合金ターゲット (20.95gのPuを含む)¹⁹⁾ が最初の試料であった。照射済試料は29ヶ月間冷却後、1966年10月から化学処理された。EL3での平均中性子束は $8.2 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ で、全照射量は $5 \times 10^{21} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。

ターゲット溶解は2種類の方法がとられた。1つは4.6M NaOH-4.1M NaNO₃溶液-Al溶解 (80°C) → 1M NaOH洗浄 → 6M HNO₃-0.02M Hg(NO₃)₂-0.01M NaF溶液-Pu溶解 (煮沸) であり、他は、7.4M HNO₃-0.02M Hg(NO₃)₂-0.02M HF溶液による溶解である。化学分離プロセスは、Pu抽出分離、Am-Cmの抽出、Am-Cmの分離精製の三段階に分れる。最初の二段階の抽出フローシートをFig. 2-53に示す。Pu抽出は、trilaurylamine (TLA)-ドデカン-オクタノール2 (3 vol.%) により行われた。Al(NO₃)₃は塩析剤として働く。Puを4価に保つために硝酸第1鉄と硝酸ヒドラジンあるいは、亜硝酸ソーダを添加している。2サイクル抽出でのPuの収率は97%以上、FPからのDFは10⁵以上、TPEのDFは10¹⁰であった。

TPEの分離にはDEHPA抽出法が用いられている。ZrとPuが含まれていると、抽出プロセスで界面沈殿を生ずる恐れがあるので、バッチ法により、1.5M Al(NO₃)₃-1~2M HNO₃溶液からこれらの元素をDEHPAで除去し、その後、溶液を4M LiNO₃-1.5M Al³⁺-0.048M Al(OH)²⁺-0.04M DTPAに調製する。まず、TPEとREは、0.25M DEHPA-ドデカンで共抽出され、次に3M LiNO₃-0.065M DTPA (pH 1.5)溶液でTPEのみ逆抽出する。

0.25M DEHPA-LiNO₃-DTPA系におけるAm-CmとREとの分離係数 α をFig. 2-54に示す。 α は40~200の値をとる。2サイクル分離によるAm-Cmの収率は90%以上、全除染係数は10⁴~10⁵となった。

AmとCmの精製分離には、陰イオン交換カラム (Dowex 1×8)法が用いられ、選択性が良い溶離剤として1.3~1.4M NH₄NO₃-0.025M DTPA-0.08M HNO₃-ethanol (80 vol.%)が選ばれた。アルコールは硝酸濃度を低減化でき、DTPAはAm-Cmの分離度を高めかつ溶出速度を上げる。TPEフラクションは、カラムに通す前に40% TBPで抽出濃縮された。溶離曲線の1例をFig. 2-55に示す。CfとBkの予想される溶出位置が点線で示してある。実験結果をTable 2-5に示した。150 mgのAmと15 mgのCmが89%の収率で得られた。

一般に、LiNO₃-Al³⁺-DTPA溶液と各種抽出剤の系では、REとTPEの分配比の差が大きく、両元素の分離が可能となる。Fig. 2-56に trioctylphosphine oxide (TOPO), TBP, TLA抽出剤系のAmとREの分離係数⁷²⁾を示す。LiNO₃, Al(NO₃)₃等は塩析剤として分配比上昇をもたらす。これらの傾向を利用してFontenay-aux-Roses研究所では、照射したPuからのAm-Cmの分離法がいくつか開発された。Fig. 2-57に示したのは、TLA抽出法によるPuおよびAm-Cmの回収法⁷³⁾である。OsirisおよびCelestinで照射したPu-Al合金から数gの²⁴³Am-²⁴⁴Cmが99%以上の収率で回収されている。同様にTLAを用いた抽出法 (Fig. 2-58)で15 mgの^{241,243}Amと0.3 mgの²⁴⁴Cmの分離が試みられている。夫々の収率は99%以上、DFは

100~200 またはそれ以上であった。抽出剤として 30% TBP を用いた方法を Fig. 2-59 に示す。⁷⁴⁾
 この方法は、マルクールの (Pu-Al 燃料) 再処理工場 (UP1) で生じる廃液中に含まれる Am-Cm の回収のためのパイロットプラントで用いられた。

以上述べた事からも分かる様に、これらの硝酸塩を塩析剤とする抽出系は、第 II 編でとり上げる廃液からの Am-Cm の回収法にも応用できる。

Table 2-5 Transuranium element analyses

Sample Number	(a)		(b)		Overall	
Neutron Exposure (10^{21} n/cm ²)	5.34		2.93		4.99	
Mean Flux [10^{13} n/(cm ² sec)]	8.78		4.82		8.22	
Initial Pu Content (g)	17.950		3		20.950	
	<u>at. (%)</u>	<u>mg</u>	<u>at. (%)</u>	<u>mg</u>	<u>at. (%)</u>	<u>mg</u>
²³⁸ Pu	1.36	27	0.69	4.7	1.15	31
²³⁹ Pu	2.52	49	18.18	116	6.12	165
²⁴⁰ Pu	41.69	822	55.49	355	45.27	1177
²⁴¹ Pu	12.00	238	12.69	82	12.31	320
²⁴² Pu	42.43	844	12.95	83	35.15	927
		1980		640		2620
²⁴¹ Am	39.81	53	76.89	11	42.9	64
²⁴² Am	-	-	0.26	0.04	-	-
²⁴³ Am	60.19	82	22.72	4	57.1	86
		135		15		150
²⁴² Cm	0.5	0.07	2.5	0.007	0.55	0.077
²⁴³ Cm						
²⁴⁴ Cm	99.5	14	97.5	0.28	99.45	14.28
						15

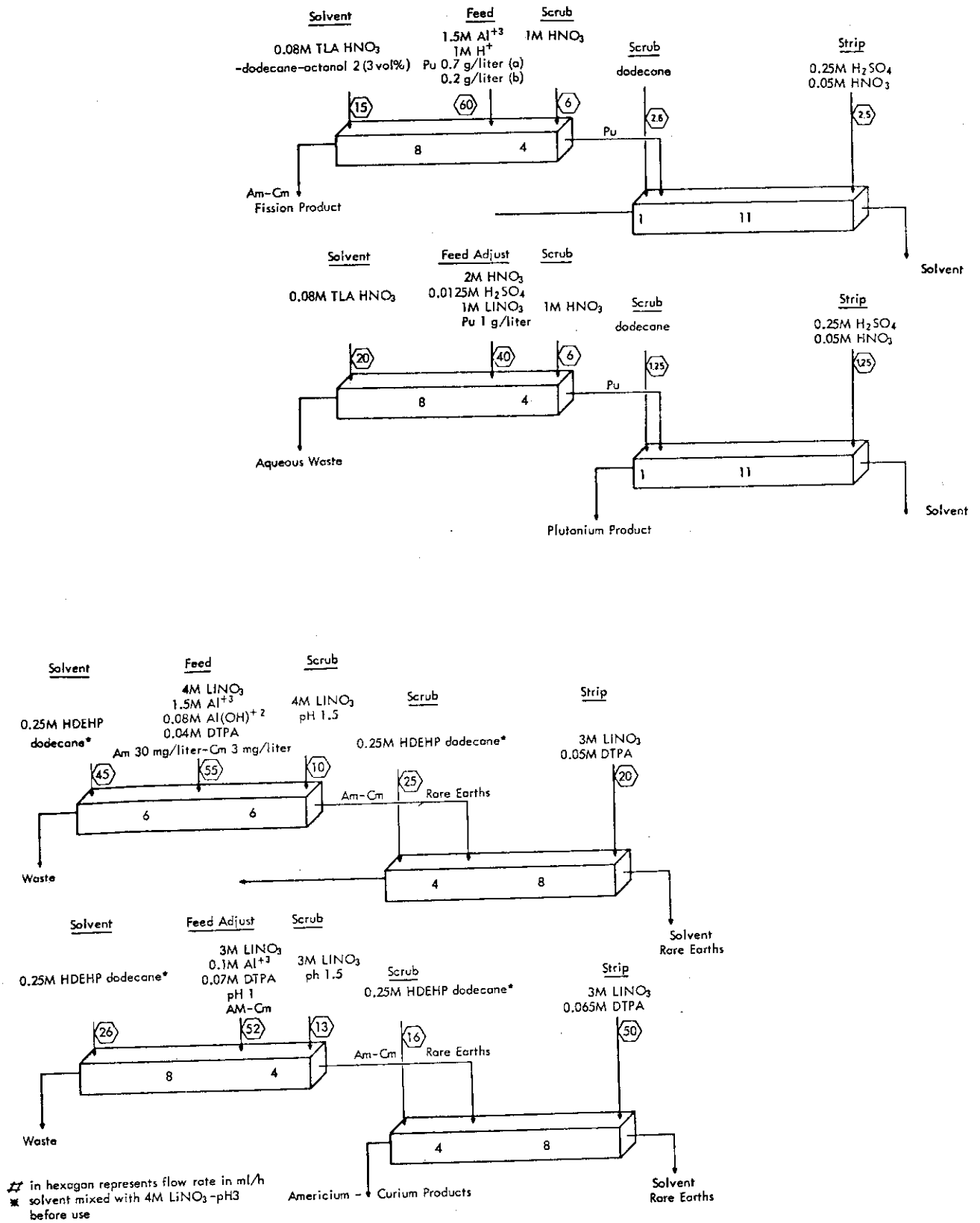


Fig. 2-53 Flowsheet for the separation of Pu, Am, and Cm by TLA and DEHPA-extraction.

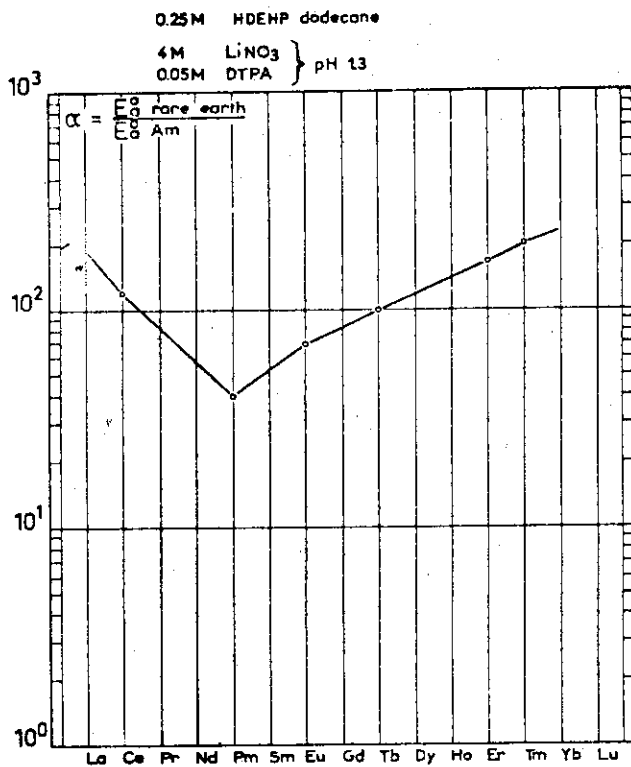


Fig. 2-54 Separation coefficients between Am and rare earths.

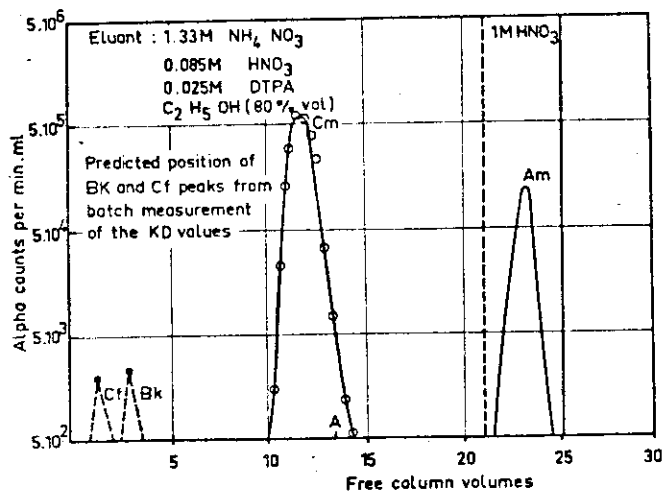


Fig. 2-55 Selective elution of Am and Cm from a Dowex 1 x 8 column.

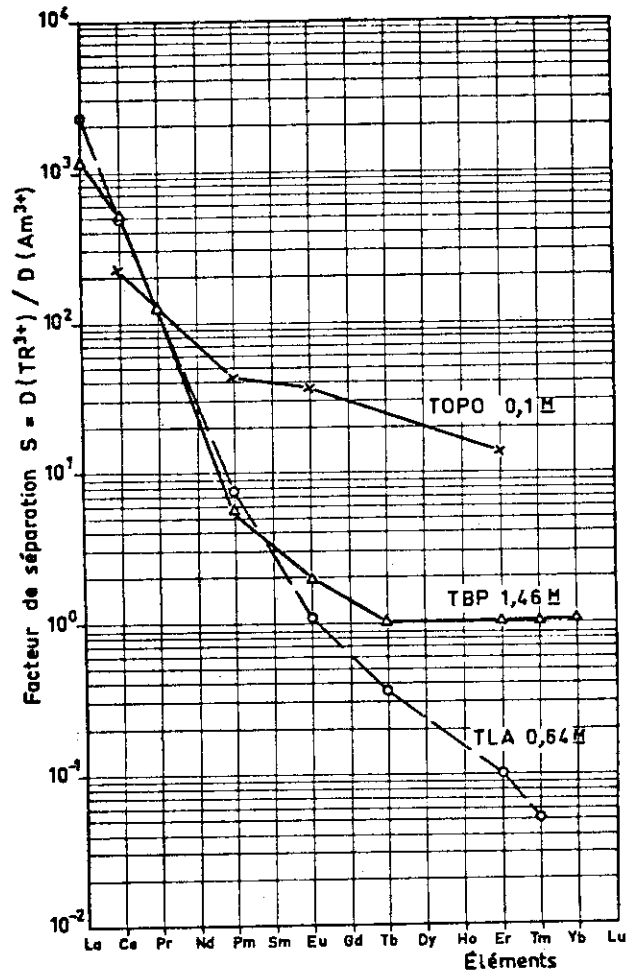


Fig. 2-56 Separation of americium and lanthanides in the system of 6M LiNO₃-0.1M Al(III)-0.1M DTPA pH 2.3.

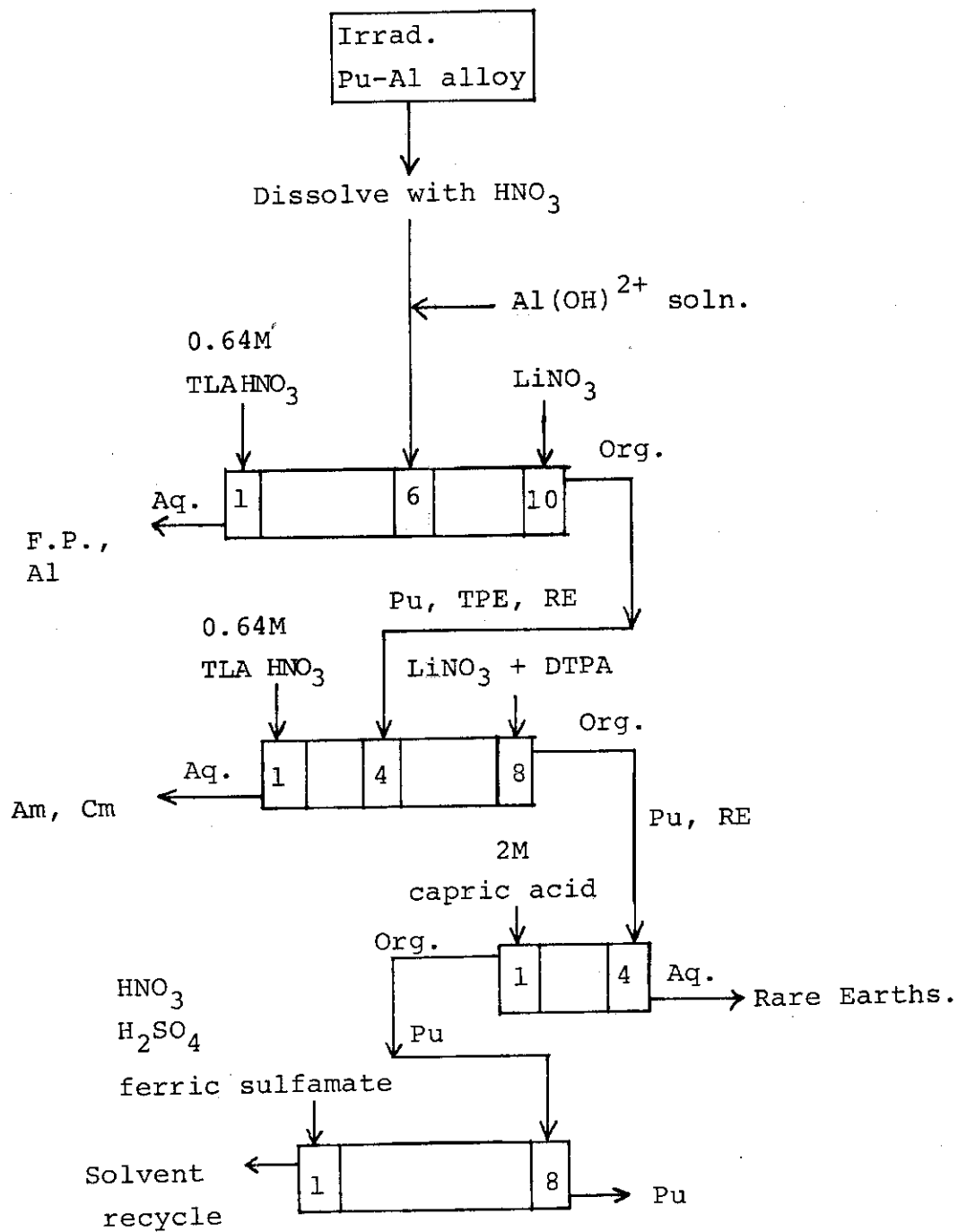


Fig. 2-57 Treatment of the irradiated ^{239}Pu -target and separation of actinides and rare earth elements.

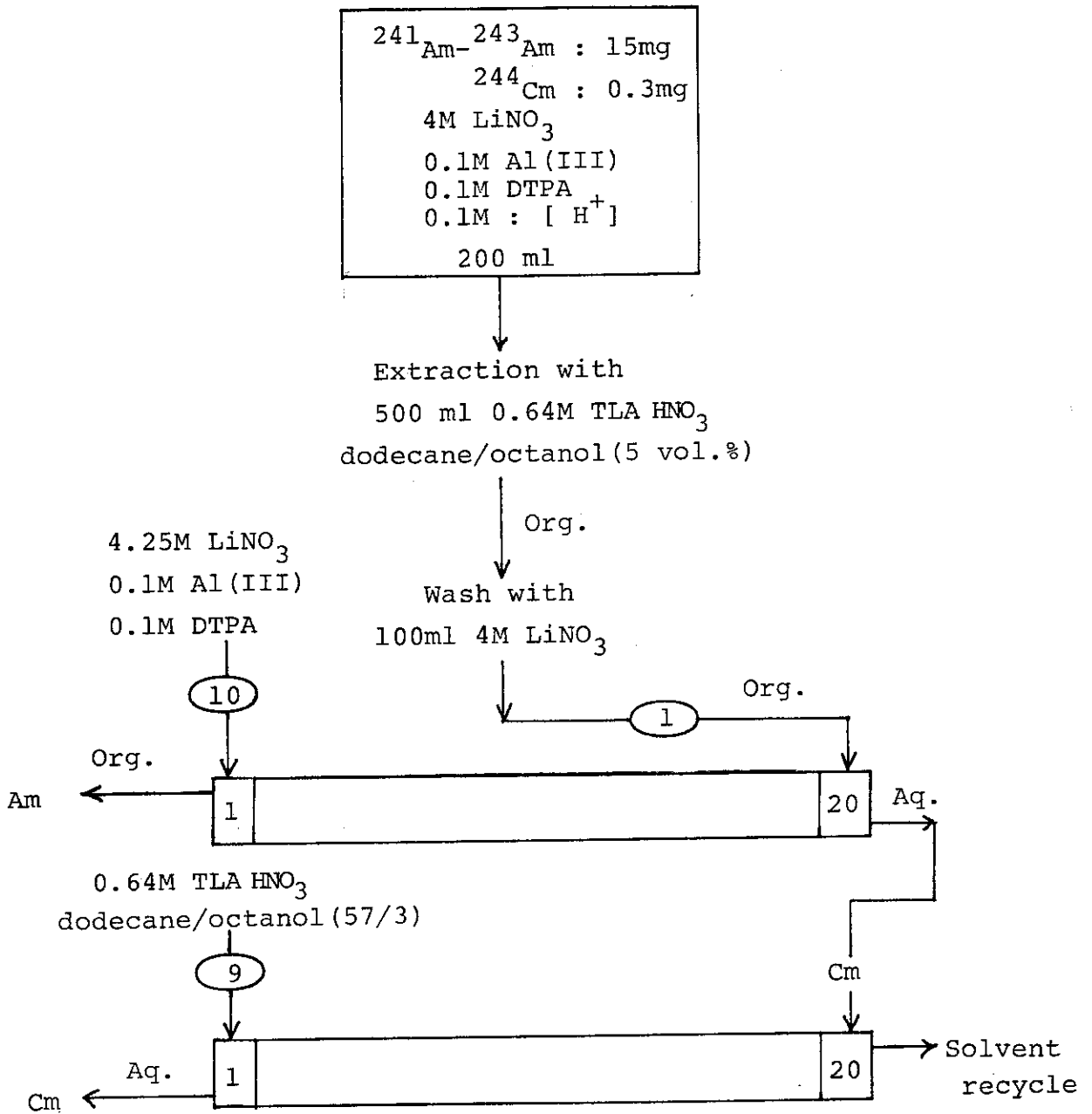


Fig. 2-58 Separation of Am and Cm by TLA extraction.

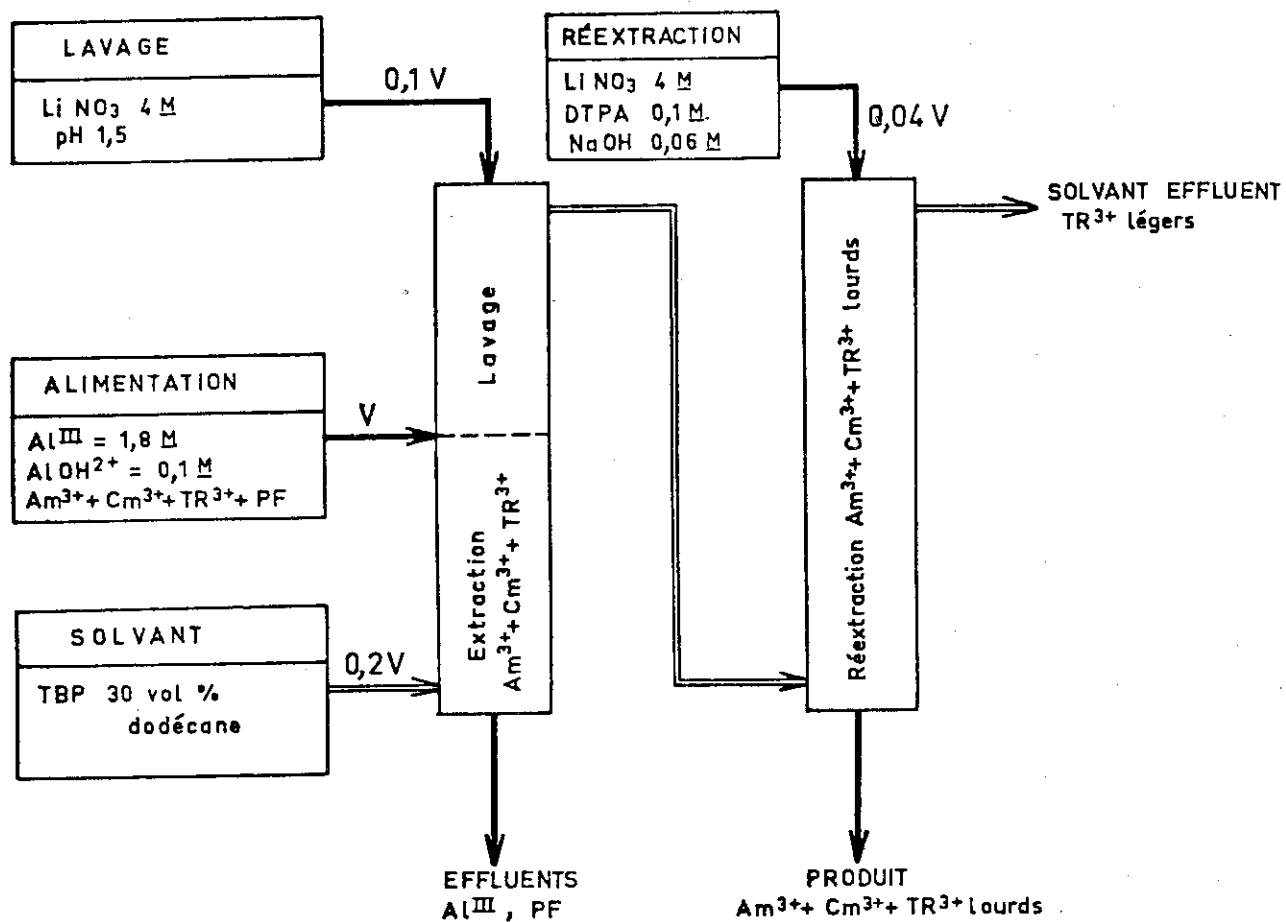


Fig. 2-59 Flowscheme for recovery of Am and Cm used in the pilot plant at Marcoule.

2.6 日本

日本で上野らによって行われた^{22), 23)}実験は、 $^{241}\text{AmO}_2$ 約 62 mg を含む MgO ペレットを JMTR で約 1 年間照射 ($3 \times 10^{21} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$) し、10 ヶ月冷却後、イオン交換法、沈殿法、溶媒抽出法の組合せによって Pu, Am, Cm, Bk, Cf を分離したものである。分離プロセスを Fig. 2-60 に示す。MgO-AmO₂ ペレットは 8M HCl 処理、NH₄ OH 添加による水酸化物沈殿法で Mg などが除去され、不溶性酸化物と水酸化物は 7M HNO₃ で溶解された。Pu(IV) は陰イオン交換カラムで除き、RE と TPE は LiCl 系陰イオン交換カラム (Dowex 1×8) で分離された。TPE は加圧型陽イオン交換カラム (Diaion CK-08-Y) で 0.5M AHIB (pH 3.7, 60℃) により相互分離された。Bk-Cf フラクシオンは LaF₃ 沈殿法、LiCl 系陰イオン交換法、AHIB-陽イオン交換法等によってさらに精製し、Bk を NaBrO₃ で酸化後、DEHPA 抽出法によって抽出分離し、Cf はさらに陽イオン交換カラムで精製された。以上のプロセスによる Pu, Am, Cm の化学収率と DF を Table 2-6 に、また、元素の回収量と同位体比を Table 2-7 にそれぞれ示した。ここで得られた Cf は、次に JRR-2 で $2 \times 10^{20} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ 照射された。その結果約 $1 \times 10^{-6} \mu\text{g}$ の Cf から約 2.9×10^4 個の ²⁵³Es 原子が生成したことがわかった。⁷⁵⁾

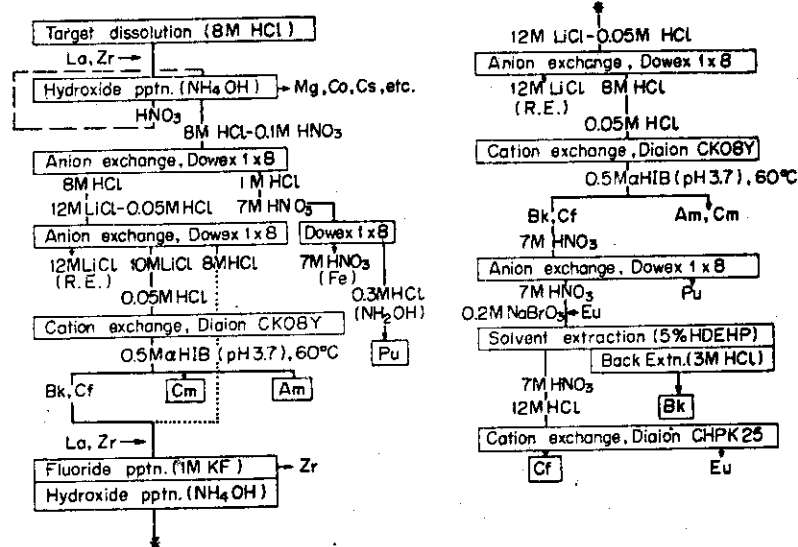


Fig. 2-60 Separation scheme used in processing of irradiated americium.

Table 2-6 Chemical yield and decontamination factor for plutonium, americium and curium

	Chemical yield (%)	Decontamination factor	
		From α -activity	From β -activity
Plutonium	89	3×10^4	10^2
Americium	80	6×10^2	2×10^4
Curium	79	$> 10^3$	$> 2 \times 10^5$

Table 2-7 Isotopic compositions

Nuclide	Quantity recovered (μg)	Isotopic ratio	
		Measured†	Calculated values at end of irradiation††
Pu-238	$7.3_1 \times 10^2$	1	1
239	$9.0_8 \times 10$	0.1238 ± 0.0012	0.32_9
240	$1.9_3 \times 10$	0.02613 ± 0.00032	0.066_9
241	8.4_9	0.01147 ± 0.00024	0.032_3
242	$1.7_7 \times 10^2$	0.2380 ± 0.0038	0.63_4
Am-241	$2.8_1 \times 10^2$	1	1
242m	4.0_1	0.01420 ± 0.00029	0.013_6
243	$4.8_2 \times 10$	0.1701 ± 0.0015	0.17_0
Cm-242	$1.0_3 \times 10^2$	1	1
243	$1.4_3 \times 10$	0.1386 ± 0.0012	0.028_7
244	$1.6_2 \times 10$	0.1560 ± 0.0015	0.032_8
245	$4.1_1 \times 10^{-1}$	0.00394 ± 0.00006	0.00079_7
246	7.0×10^{-2}	0.00067 ± 0.00008	0.00014
Bk-249	2.2×10^{-8}	—	—
Cf-249	2.2×10^{-7}	17	—
250	1.3×10^{-8}	1	1
252	3.0×10^{-9}	0.2_3	0.3_1

† In Aug. 1973 for Pu, Am and Cm.

Oct. " Bk.
Dec. " Cf.

†† July 1972

3. ま と め

前節で主なTPEの分離製造法を国別にみてきた。これらの様々なプロセスを整理する事はその多様性からみて困難に思われる。Table 3-1⁷⁶⁾は、原料溶液の種類と化学分離の目的により様々な方法を分類したものである。逆にこの表から目的に応じて分離法を選ぶ事もできる。

TPE元素の分離製造法をまとめた例をもう1つあげる。Fig. 3-1に示したのはPuの回収に始まり、Am-Cmの分離に到るプロセスを、種々の分離法の位置づけを明らかにしてフローシートに表わしたものである⁷⁷⁾。この場合、TPEとREは、TBPまたはDEHPAによる共抽出か、陰イオン交換樹脂への吸着、あるいは硫酸複塩沈殿等によって除染されてから、種々の水溶液系で抽出法、イオン交換法により分離される。

スケールの大ききで極立つ米国は、選択性に優れたアミン-塩酸系を主体とした分離プロセスを開発してきたが、高放射線下での材質の腐食によって苦い経験をした。それに対してヨーロッパ諸国は、TPEの小規模の応用と基礎研究を目的として、比較的小規模のTPE製造のみを行った。しかしながら、塩酸系以外の分離法を開発する事により、装置の材質にはSUSを使用している。

また、取扱う元素量が少いので高い分離度を有する抽出クロマトグラフィー、イオン交換クロマトグラフィーをしばしば用いている。

群分離法への適応性については、このような容量の小さなクロマトグラフィーは好ましくない。また、アミン-塩酸系抽出法が抱える問題点はそのまま残る。硝酸系での各種抽出剤の群分離法への適応性は高いが、高濃度の塩析剤とかDTPAの使用は、後の廃液処理工程への影響の点で十分検討を要する。この様に考えてくると、TPEとREの分離法では、無条件に群分離法に採用出来る方法は見当らない。反面、他の部分のプロセスに関しては応用出来るものが多い。現在、TPEとREの分離に関しては今迄に挙げてきた方法以外に群分離に利用できる有用な方法を我々が見出していない事もまた事実である。

TPE製造は、今迄は、高中性子束の原子炉が必要なために、限られた国の少数の人々のみが遂行出来た。しかし、原子力発電と再処理事業の進行によって、群分離開発のみならず、他の分野の人々もTPE-FP溶液=HLWが容易に入手出来るようになるであろう。その結果として、より優れた化学分離法が見出される事も期待できる。AmとCmの分離あるいは超キュリウム元素の分離は、群分離法では必要とはしないが、TPEの消滅サイクルでは、生成した中性子放出核種の分離のために必要となるかも知れない。

施設の面では、最もスケールの大きなものとして、SRPにおける再処理施設とMPPFの複合体があり、次にORNLのTRU、CRFが挙げられる。中規模では、西ドイツ、Euratomのケープ等がある。これらの施設および装置は、群分離法の開発実験において、種々のスケールに応じて参考になるであろう。

Table 3-1

Resumé of Processes Used to Recover Americium and Curium from Various Solution Types.

Solution Type Requirement	A To remove bulk contaminants such as Al^{3+} , NO_3^- , etc.	B To separate trivalent actinides and lanthanides	C To separate Am and Cm	D To remove ionic contaminants from separated fractions
Process Type				
Solvent Extraction	Neutral phosphate (TBP) Acidic phosphate (HDEHP) ("Dapex") Amine (tertiary and quaternary) ("Clanex") Phosphonate (DBBP)	Amine (tertiary) ("Tramex") Acidic phosphate (HDEHP) ("Talspeak")	Amine (tertiary)	Acidic phosphate (HDEHP) ("Dapex", "Cleanex")
Ion Exchange	Cation (Sulfonic acid resin) Elution-Chromatography Anion (Strong base resin)	Cation (Sulfonic acid resin) Elution-Chromatography ("BUT Column") Displacement-Chromatography ("Zinc Barrier") Anion (Strong base resin) Elution-Chromatography ("LiCl column") Pressurized Systems (Any resin flowsheet)	Same as for "B"	Same as for "B"
Precipitation	Fluoride (HF and KF) Hydroxide (NaOH, aqueous NH_3) Double sulfate	Ce^{IV} peroxide precipitation	Am^V carbonate precipitation	Oxalate Hydroxide

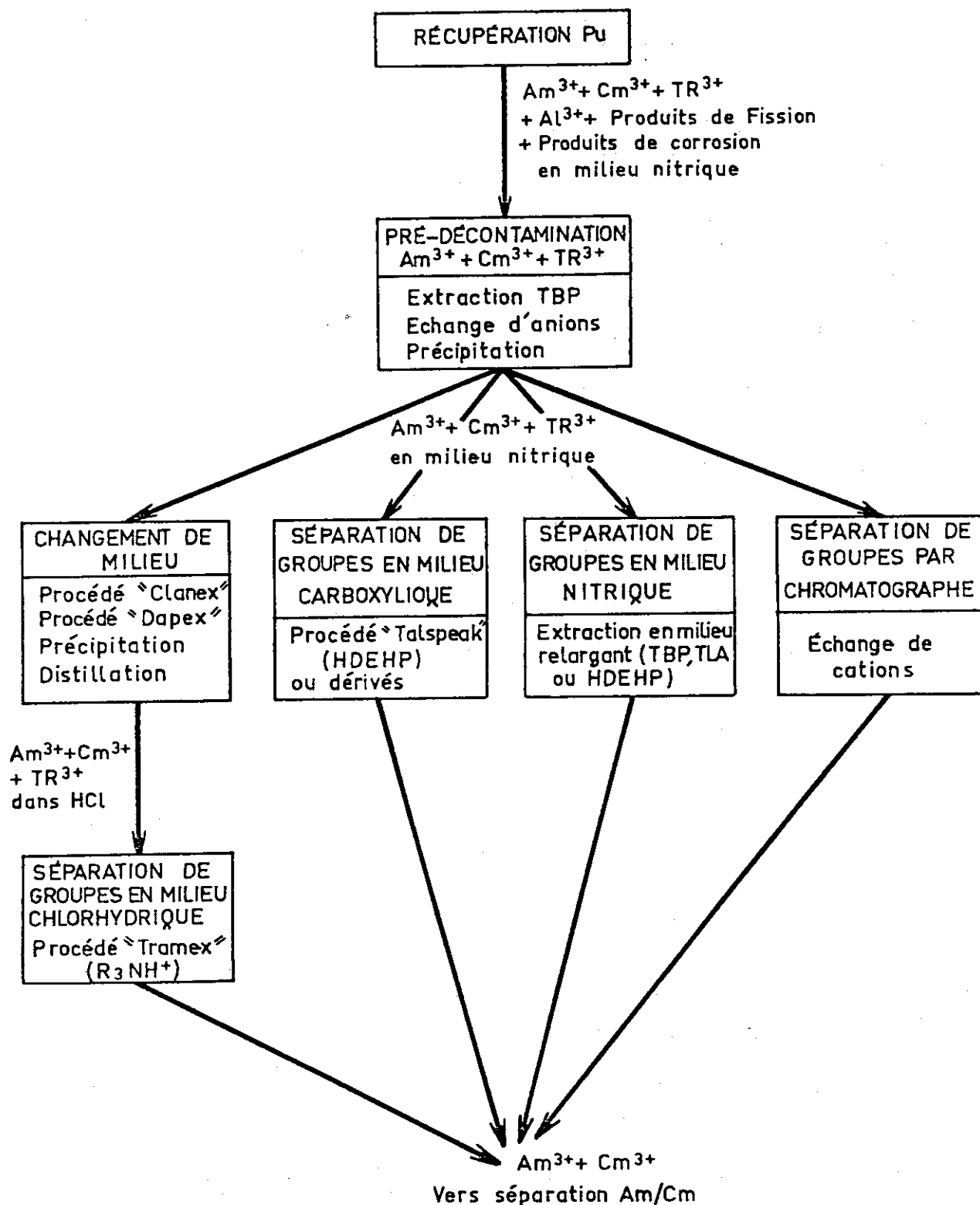


Fig. 3-1 Principal processes for the recovery of transplutonium elements.

References

- 1) Milsted J., Fields P.R., Metta D.R.: Nucl. Appl., 1, 136 (1965)
- 2) Groh H.J., Huntoon R.T., Schlea C.S., Smith J.A., Springer F.H.: *ibid.*, 1, 327 (1965)
- 3) Leuze R.E., Lloyd M.H.: "Progress in Nuclear Energy, Process Chemistry, Series III, Vol.4" Pergamon Press. Inc. New York, p 549 (1970)
- 4) Baxter R.G.: DP-1269 (1972)
- 5) Ferguson D.E., Chetham-Strode A., McWherter J.R.: ORNL-TM-165 (1962)
- 6) Crandall J.L., Smith J.A., Towler O.A.: DP-999 (1965)
- 7) Bentley W.C. et al.: "Proc. 1st Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy" Geneva, A/Conf 8/P/809, (1955)
- 8) Fields P.R., Sjoblom R.K., Barnes R.F., Younquist C.H., Mohr W.C.: TID-7599, Book 2, pp.364-381 (1960)
- 9) Penneman P.A., Ferguson D.E.: "Proc. Seminar on Radiation Protection Problems Relating to Transuranium Elements, Karlsruhe, 1970", EUR-4612, 85 (1970)
- 10) Chetham-Strode A.: "Proc. Research Materials Coordination and Planning Meeting", ORNL-TM-1047, 60 (1965)
- 11) Crandall J.L.: DP-MS-72-45 (1972)
- 12) Overbeck W.P., Ice C.H., Dessauer G.: DP-1000 (1965)
- 13) Ferguson D.E. et al.: Chem. Technol. Div. Ann. Progr. Report ORNL-3830, pp.140-173 (1965)
- 14) Orth D.A., McKibben J.M., Prout W.E., Scotten W.C.: "Proc. Intern. Solv. Ext. Conf. ISEC, Hague, 1971" 534 (1971)
- 15) King L.J.: "Paper presented at the Int. Symp. Californium-252 Utilization, Paris, 1976", CONF-760436-1 (1976)
- 16) Gureev E.S. et al.: "Progress in Nuclear Energy, Process Chemistry, Series III, Vol.4", Pergamon Press Inc., New York, p. 631 (1970)

- 17) Davidenko V.A. et al.: *Atom. Énerg.*, 33, 815 (1972)
- 18) Kooi J. et al.: EUR 2578 e (1965)
- 19) Berger R., Koehly G., Musikas C., Pottier R., Sontag R.:
Nucl. Appls. and Technol., 8, 371 (1970)
- 20) Höhle G., Gasteiger R.: "Proc. Seminar Rad. Protec. Prob.
Relating to Transuranium Elements, Karlsruhe, 1970",
EUR 4612, p.69 (1970)
- 21) "Projekt Actiniden, Erster Halbjahresbericht 1971", KFK-1456
(1971)
- 22) Ueno K., Watanabe K., Segawa C., Ishimori T.: *J. Nucl. Sci.
Technol.*, 11, 8 (1974)
- 23) Ueno K., Watanabe K., Segawa C.: *ibid.*, 12, 356 (1975)
- 24) Perkins W.C.: DP-874 (1964)
- 25) Henry H.E.: DP-972 (1965)
- 26) Kelley J.A.: DP-1308 (1972)
- 27) Lowe J.T., Hale W.H.Jr., Hallman D.F.: *Ind. Eng. Chem. Process
Des. Develop.*, 10, 131 (1971)
- 28) Crandall J.L.: DP-MS-75-13 (1975)
- 29) Burney G.A., Harmon H.D., Hyder M.L.: DP-1419 (1976)
- 30) Culler F.L. et al.: *Chem. Technol. Div. Ann. Progr. Report,
ORNL-3452*, p.100 (1963)
- 31) Ferguson D.E. et al.: *Chem. Technol. Div. Ann. Progr. Report,
ORNL-3945*, pp.107-140 (1966)
- 32) Culler F.L. et al.: *Chem. Technol. Div. Ann. Progr. Report,
ORNL-3627*, pp.113-152 (1964)
- 33) Ferguson D.E. et al.: *Chem. Technol. Div. Ann. Progr. Report,
ORNL-4145*, pp.130-153 (1967)
- 34) Ferguson D. E. et al.: *Chem. Technol. Div. Ann. Progr. Report,
ORNL-4272*, pp.92-128 (1968)
- 35) Moore F.L.: *Anal. Chem.*, 33, 748 (1961)

- 36) Bigelow J.E., Chattin F.R., Vaughen V.C.A.: "Proc. Intern. Solv. Extn. Conf. ISEC. Hague, 1971", p.507 (1971)
- 37) Baybarz R.D.: ORNL-3273 (1962)
- 38) Culler F. L. et al.: Chem. Technol. Div. Ann. Progr. Report, ORNL-3314, pp.126-155 (1962)
- 39) Campbell D.O.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 9, 95 (1970)
- 40) Burch W.D., Bigelow J.E., King L.J.: ORNL-4376 (1969)
- 41) Werner L.B., Perlman I.: J. Am. Chem. Soc., 73, 495 (1951)
- 42) King L.J., Bigelow J.E., Collins E.D.: ORNL-4833 (1973)
- 43) King L.J., Bigelow J.E., Collins E.D.: ORNL-5034 (1975)
- 44) King L.J., Bigelow J.E., Collins E.D.: ORNL-5305 (1977)
- 45) Williams A.K.: ORNL-TM-1047 (1965)
- 46) Williams A.K.: RFP-2347 (1964)
- 47) Proctor S.G.: RFP-2347 (1975)
- 48) Kinghton J.B., Long J.L., Franchini R.C., Auge R.G., Brown J.C., Meyer F.G.: RFP-1875 (1973)
- 49) Kudera D.E., Guyer R.H.: RFP-1642 (1971)
- 50) Schulz W.W.: TID-26971 (1976)
- 51) Coleman J.S.: J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 327 (1956)
- 52) Ryan V.A., Pringle J.W.: RFP-130 (1960)
- 53) Proctor S.G.: RFP-1857 (1972)
- 54) Proctor S.G., Conner W.V.: J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3699 (1970)
- 55) Coleman J.S., Armstrong D.E., Asprey L.B., Keenan T.K., LaMar L.E., Penneman R.A.: LA-1975 (1955)
- 56) Horwitz E.P., Bloomquist C.A.A., Harvey H.W., Cohen D., Basile L.J.: ANL-6998 (1965)
- 57) Horwitz E.P., Bloomquist C.A.A., Griffin H.E.: ANL-7569 (1969)

- 58) Kosyakov V.N., Chudinov E.G., Shvetsov I.K.: "Proc. of the Moscow Symposium on the Chemistry of Transuranium Elements" ed. Spitsyn V.I. and Katz J.J., J. I. N. C., Suppl. 1976, p.99 (1976)
- 59) Zamyatnin Yu.S., Klinov A.V., Rykov A.G.: Radiokhimiya, 19, 421 (1977)
- 60) Kooi J.: Radiochim. Acta, 5, 91 (1966)
- 61) Buijs K., Müller W., Reul J., Toussaint J.Cl.: EUR 5040 e (1973)
- 62) Buijs K., Maino F., Müller W., Reul J., Toussaint J.Cl.: "Proc. of the Moscow Symposium on the Chemistry of Transuranium Elements", J.I.N.C. Suppl. 1976, p.209 (1976)
- 63) Müller W.: Atompraxis, 15, 35 (1969)
- 64) Müller W., Maino F., Toussaint J.Cl.: EUR-4409 e (1970)
- 65) " 2 Halbjahresbericht 1971", KFK-1544 (1972)
- 66) " 1 Halbjahresbericht 1972", KFK-1656 (1972)
- 67) " 2 Halbjahresbericht 1972", KFK-1788 (1973)
- 68) " Jahresbericht 1973", KFK-1849 (1974)
- 69) Höhle G., Born H.L.: Radiochim. Acta, 8, 172 (1967)
- 70) Höhle G., Born H.J., Weinländer W.: ibid., 10, 85 (1968)
- 71) Berger R., Faudot G., Sontag R.: CEA-R-4471 (1973)
- 72) Koehly G., Hoffert F.: CEA-N-856, pp.307-319 (1967)
- 73) Koehly G., Madic C., Faudot G., Sontag R.: Bull. Inform. Sci. Technol., No 185, 31 (1973)
- 74) Koehly G., Jouan C., Tessot M.: CEA-N-1419, pp.318-322 (1971)
- 75) Ueno K., Hoshi M., Sagawa C.: J. Nucl. Sci. Technol., 14, 532 (1977)
- 76) Vaughen V.C.A.: Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Transurane A 1, 8 Aufl. Band 7b, p.315, 1974
- 77) Gourisse D.: Bull. Inform. Sci. Technol., No 185, 5 (1973)

む す び

超プルトニウム元素の製造法とその群分離法への適応性等について述べてきた。ここでは、処理すべき照射済ターゲットが Pu の場合と Am, Cm の場合では分離法に違いが見られた。定性的に言って、前者では群分離法で参考になる点が多く見られるが、後者では TPE 燃料の消滅処理における照射済燃料の再処理プロセスに関係すると思われる面も多かった。

当面の目標は、群分離プロセスすなわち HLW の処理法の開発であるが、後者の TPE 燃料の消滅サイクルに関連した化学プロセスの開発も重要かつ興味深い。

次の第 II 編では、特に群分離プロセスにおいて有力な分離法と考えられる溶媒抽出法とイオン交換法について、それらの Pu, Am(Cm) に対する基本的特性と、それらの高レベル廃液処理における使用例を述べ、最後に、各国で開発されつゝある各種の群分離プロセスを述べる。それらを通して、第 I 編で述べたプロセスと群分離プロセスとの間の類似点、相異点がなお一層明瞭に出来ると思う。

謝 辞

本稿執筆にあたり、原子炉化学部放射化学研究室、上野馨室長に多大の御指導と御協力をいただいた。ここに深く謝意を表します。

む す び

超プルトニウム元素の製造法とその群分離法への適応性等について述べてきた。そこでは、処理すべき照射済ターゲットが Pu の場合と Am, Cm の場合では分離法に違いが見られた。定性的に言って、前者では群分離法で参考になる点が多く見られるが、後者では TPE 燃料の消滅処理における照射済燃料の再処理プロセスに関係すると思われる面も多かった。

当面の目標は、群分離プロセスすなわち HLW の処理法の開発であるが、後者の TPE 燃料の消滅サイクルに関連した化学プロセスの開発も重要かつ興味深い。

次の第 II 編では、特に群分離プロセスにおいて有力な分離法と考えられる溶媒抽出法とイオン交換法について、それらの Pu, Am(Cm) に対する基本的特性と、それらの高レベル廃液処理における使用例を述べ、最後に、各国で開発されつゝある各種の群分離プロセスを述べる。それらを通して、第 I 編で述べたプロセスと群分離プロセスとの間の類似点、相異点がなお一層明瞭に出来ると思う。

謝 辞

本稿執筆にあたり、原子炉化学部放射化学研究室、上野馨室長に多大の御指導と御協力をいただいた。こゝに深く謝意を表します。