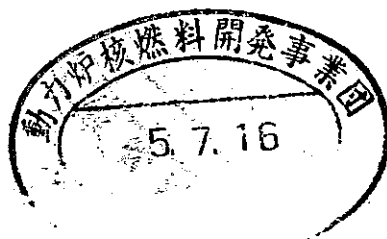


物質変換エネルギーシステムと再処理 形態に関する調査研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)



1992年3月

北海道大学理学部

物質変換エネルギーシステムと

再処理形態に関する調査研究

市川 和彦^{*} 松本 高明^{**}

要 旨

21世紀に向けて原子力利用の高度化が各方面において進められている。殊にエネルギー利用の高度化及び資源の有効利用が重要である。

本報告書では、

- (1) 物質変換エネルギーシステムとして、核エネルギーから光への変換方法
- (2) 物質変換エネルギーシステムから派生する重い電子系の資源利用の可能性について調査研究した。

本報告書は北海道大学理学部が動力炉、核燃料開発事業団の委託により実施した研究成果である。

* 北海道大学理学部

** 北海道大学工学部

PNC PJ1600 92-009

March 31, 1992

Energy Conversion Systems and Reprocessing Conditions

* * *
Kazuhiko Ichikawa, Takaaki Matsumoto

Abstract

Researches and developments of nuclear energy applications have currently been progressed in wide fields looking forward to the 21th century. Especially, it is important to study the optimizations of the nuclear energy applications and effective usage of resources.

This report describes the following subjects.

- (1) Conversion systems from nuclear energy to light
- (2) Effective use of heavy-electron system as resources.

Work performed at Hokkaido University under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

* Faculty of Science, Hokkaido University

** Faculty of Engineering, Hokkaido University

目 次

	頁
I. はじめに	1
II. 原子炉の光利用	2～10
III. 原子力エネルギー変換システムから派生する重電子系： アクチノイド素材資源への応用	11～19
IV. おわりに	20

I. はじめに

現在、エネルギー問題は解決の困難なジレンマを抱えている。増大する人口、及びエネルギー消費、CO₂排出などによる地球環境の破壊などである。これらの根本的な問題の解決には、新たな技術革新を必要とし、現在その萌芽的な研究開発がなされている。

しかしながら既存の技術の改良により、よりよいエネルギー資源の利用の研究開発も併せて実施することが望ましい。

本報では、

- (1) 物質変換エネルギーシステムとして、核エネルギーから光への変換方法
 - (2) 物質エネルギー変換システムから派生する重い電子系の資源利用の可能性
- について調査研究した。

II. 原子炉の光利用

1. はじめに

20世紀末から21世紀にかけて世界人口の爆発的な増加が予想されている。エネルギー、食料などの需給問題にいかに対処するかは世界的な危急の課題になっている。

植物工場は実験室的には十分にその有効性が実証されている。ただ光エネルギーの供給として電気エネルギーから変換する方式では高価格になり、実用的でない。原子力エネルギーの直接的な光変換技術が安価に可能になれば、人類福祉に大きく貢献することになる。

原子力の光利用として1960年代にレーザー光源としての利用が検討された経緯がある。いわゆる核ポンプレーザー（NPL : nuclear pumped laser）である。その後の原子力発電の進展状況から考えて当然のことであるが、効率、装置、複雑さなどのために実用化に至っていない。

本章では、はじめにNPL開発の経過を調査し、現在のレーザー技術の状況をも勘案して、NPLの利用の可能性を調べる。次いで、NPLとは別の原理による核エネルギー光変換方式を提案する。

2. 原 理

原子力の核エネルギーを光変換する方法はいくつか考えられるが、この章では次の2つの方法について述べる、

- (1) 核ポンプレーザー法 (NPL)
- (2) シンチレーション法

2-1 核ポンプレーザー法 (NPL)

NPL法は、核分裂時のエネルギーの中、核分裂片の運動エネルギーを光レーザー発振に利用するものである。あるいは核分裂反応の代わりに ${}^3\text{He}(n, p)$ 反応なども用いられる。要するに核反応生成物により核プラズマ (nuclear plasma) 状態を生起させて、レーザー媒体の逆転状態を作り出す方法である。

nuclear plasmaというのは、plasmaの3つの条件

- (1) ガスがイオン化している
- (2) 電氣的に中性である ($n_e = n_{ion}$)
- (3) Debye半径がplasmaの寸法よりも小さい

$$\sqrt{\lambda_{\text{plasma}}} > \left[\frac{kT}{4\pi n_e e^2} \right]^{1/2}$$

ここに k : Boltzmann 定数

T : 温度

n_e : 電子密度

e : 電子の電荷

の他に、

(4) 核反応がplasma中で生起している
の諸条件を充している必要がある。

nuclear plasmaには次の3種類がある。

- (1) fusion plasma
- (2) fissioning plasma
- (3) nuclear generated plasma

核放射線により励起・電離しているガスを言う。例えば、核分裂片による励起 plasma、 ${}^3\text{He}(n, p)$ 反応により励起しているplasma等。

nuclear plasmaの記述には、通常plasma以上のスペクトルが要求される。数MeVの運動エネルギーを持つ重イオンとeV程度のガスまたはplasmaとの相互作用は完全に理解されているわけではない。fusionに関する多くの文献は、核反応の伴わない完全電離plasmaの研究に向けられている。数1000MWの出力を伴うような核反応が起これば、plasmaの挙動は急激に変化する。今までの研究は、電離箱やGM管内のガスのような低出力の場合に限られている。しかし、NPLの場合のように相互作用が強くなると、従来のplasma物理の記述では不十分である。

熱力学平衡：ガス及び他のplasmaと同じようにnuclear plasmaは熱力学的考察が可能である。nuclear plasmaを記述するためには(p, T, V, n)の通常の熱力学的パラメータを用いるが、果して熱平衡が存在するかどうか問題である。熱平衡とは
(a) plasmaを構成しているすべての粒子が定義された温度を持ち、この温度がすべてこの粒子について同一である、すなわち

$$T_{tot} = T_{atoms} = T_{electrons} = T_{ions}.$$

(2) plasma中において生成される光子エネルギー及び強度分布が T_{tot} に相当するPlanck関数を充足していること。従って熱力学平衡が確立されるための基本的な基準はエントロピーSが時間に対して不変である。

$$\frac{ds}{dt} = 0$$

事実、実験室ガスはほとんど熱力学平衡にない。熱力学関数によるplasmaの記述を試みるためには局所的な熱平衡(LTE=Locally Thermal Equilibrium)を定義する必要がある。LTEでは平衡に対する要請は少し緩和される。最も簡単な緩和は輻射と温度の関係である。plasmaが光学的に厚くないならば、輻射の形で幾分エネルギーが系より逃げて、エントロピーが増大する。LTEが有用な概念であるためには、系より逃げるエネルギーが系全体のエネルギーに比べて小さければ良い。アーク放電やグロー放電の場合大部分これに相当する。しかし高出力レーザーやNPLの場合には不適當になる。

LTEが存在すると温度からplasma特性を計算することができる。例えば、励起状態の密度n及び電離の度合である。

$$n = n \frac{g}{U} \exp(-E/kT)$$

ここに E : 励起エネルギー
g : 統計的重み
U : 占有関数

$$U = \sum_v \exp(E_v / KT)$$

v : 量子数

n_a : 原子の全般

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = 2 \frac{U_i}{U_a} = S(T)$$

U_i : イオンの占有関数

U_a : 原子の "

E_i : 電離エネルギー

m : 電子質量

$$S(T) = \left(\frac{2\pi mKT}{h^3} \right)^{3/2} \exp(-E_i / kT)$$

LTEが確立されているということは、温度が定義できて、諸過程（励起、de-excitation, イオン化、再結合など）がその逆過程と平衡していることである。従って、個々の過程やその断面積に関する詳細な情報は不必要になる。このため大変有益な概念となっている。LTEの最も重要な場合は電子とイオンが温度を持っていて、それぞれが異なる場合である。 $T_e \neq T_i$

実験室では、plasma中のある過程が電子に支配的に依存していて、Boltzmann因子中の温度Tを電子温度 T_e で置換できることがよくある。

nuclear plasmaの場合、レーザーガスの原子温度は通常低く、殆んど室温である。一方、電子は定義できる温度を持つ場合もあれば、持たない場合もある。放電が存在しないので、電子は核分裂片から運動エネルギーを受け取り、ガスに引渡す。数+MeVの運動エネルギーを持つ重イオン（核分裂片）は衝突により、 10^5 にも達する電子群を作る。電子はeV~keVの応範囲のエネルギーを持つ。高エネルギー電子は他の電子を励起及びイオン化することにより、より多くの電子を作り出す。LTEplasmaでは、電子-電子衝突の数は電子-原子、電子-イオン間の衝突に比べて多い。従って、電子温度の確立をもたらすrandomisationは急速に起る（ $\sim 10^{-9}$ sec）。

核分裂片plasmaの場合、電子温度は第一義的な重要性はない。電子は始めの高エネルギーから室温程度の低エネルギーに減速して、低エネルギーにおいてrandomiseする。しかしNPLを建造するためには、減速過程における事象は重要である。電子の分布関数は多くの研究者により計算されている。最終的に到達する電子温度はガス原子の重要なイオン化及び励起には低すぎる。第2-1図に核分裂片により励起されたHe

の中での電子分布を示す。

NPLを理解するためには、減速過程の詳細な知識が必要である。基本的には、2つの異なる過程がある：(a) 重粒子（イオン、中性子）の減速、(b) 電子の減速。両者の相対的な重要性が問題である。核分裂片の運動エネルギー及び核分裂片ガスとの衝突により形成される電子の運動エネルギーは核分裂エネルギーより供給されるので、問題は多少様子を異にする。すなわち、核分裂片ガスの衝突において励起事象とイオン化事象との比がどの程度かということである。Platzmanの式によれば

$$E = N_{ions} \bar{E}_{ions} + N_{ex} \bar{E}_{ex} + N_{ion} \bar{E}_{electrons}.$$

電離事象はより多くの電子を生成することになり、電子は他の電子を励起する。しかしながら核分裂片による励起は上部のエネルギーレベルを直接励起することに利用できる。核分裂片による励起は直接励起と呼ばれる。これは電子による励起と対照的である。電子の場合は間接励起と呼ばれる。直接励起はかなり多く、核分裂片-ガス間衝突の20%はイオン化よりも励起に回る。核分裂片の飛跡が終えんする時に励起がかなり多くなる。

重イオンの減速理論はかなり良く分かっている。減速には通常2つの過程がある：核的と電子的。ガス中のエネルギー吸収には前者は無視できる程度に小さい。エネルギー吸収は次式により与えられる、

$$S = -dE/dr$$
$$= \frac{4e^2 g^2}{m_e v^2} NB \pi$$

$$B = Z \log_e(Z m_e U^2 / I)$$

- ここに
- eg : 電荷
 - v : 速度
 - m_e : 原子の質量
 - N : 原子密度
 - Z : 原子番号
 - I : 原子励起エネルギー

核分裂片は生まれた時は+20~+22の電荷を持っている。飛跡は次式で与えられる、

$$R \text{ (mg/cm}^2\text{)} = k E^{3/2} P/P_0$$

ここに $K=0.14$ (空気)

P : 圧力

E : 核分裂片の運動エネルギー (MeV)

電子の減速もイオンの場合と同様になる。しかし電子の質量が小さいために、速度が大になって、相対論的補正が必要になる場合がある。また、制動輻射などは電子の減速に効いてくるが、イオンでは不要である。

核分裂片の飛跡に沿って生成される電子の場合、事情は複雑になる。電子のエネルギーは数 eV から数百 keV に分布する。もはや Maxwell 分布ではない。本当の分布はよく理解されていない。モデル計算ではデルタ関数を用いたりする。

逆転状態を形成する場合、NPL では電子による励起が大部分であるので、核分裂片からの直接励起は大して役に立たない。電子は減速・熱化してレーザーガスを励起すると考えてよい。共鳴移行のような何か機構があれば、逆転状態が作れる。しかし、通常期待できる核分裂片束の場合、生成される電子数はガスの全原子数に比べて小さい。それで、電子-電子衝突の数は電子-原子に比べて大きくない。電子はもはや十分な熱的励起を起こせない程度の低い温度に熱化されてしまう。レーザーガス中に認められる励起は減速過程中のものであり、減速後ではない。従って励起状態の Maxwell-Boltzmann 分布を成さないような非平衡の励起が達成される。これは実験的に確認されている。結論は、NPL に誘導される逆転相のガスは必ずしも通常のレーザーガス混合ではない。

2-2 シンチレーション法

核分裂反応で発生する中性子、ガンマ線及び核分裂生成物は運動エネルギーを有するので、シンチレーション発光を起こす。この機構はよく理解されており、シンチレーション計測法として応用が確立している。

3. NPLの経過

核ポンプレーザー (NPL : nuclear pumped laser) の最初の試みは1960年代に Northrupにおいて行われている。中性子源としてTriga炉を用いた。核分裂片源はUコーティングで、 α 粒子源は ^{10}B であった。レーザーガスはAr-Ne-Kr-Xe(O_2 , He)。レーザー管は炉心内に垂直に装荷され、668.4mmの蛍光を発した。

ANLでのNPLも ^{10}B コーティング管を使用した。炉は定常炉で、 CO_2 レーザーを利用。原子炉だけの運転ではレーザーは稼働しなかった。Illinois大学でも引きついで行われた。Florida大学で行われた CO_2 レーザーでは原子炉内で $^3\text{He}(n, p)\text{T}$ 反応を利用して、2倍の利得を得た。

1974年にNPLのデモ実験がほぼ同時に別々の2つのグループによって行われた。LASLではHe-Xeのレーザー発振に核分裂片を用いて、成功した。Sandia Lab. ではCOを核分裂片で励起した。

核エネルギーは核分裂過程では種々のエネルギーの形をとる。大部分は核分裂片の運動エネルギーになる。従ってNPLとしては核分裂片の運動エネルギーを共に変換するのが効率的である。

レーザーガスと相互作用する核分裂片はレーザー管内において原子炉中性子により生成される。

第1図に示す。 ^{235}U 金属シートをレーザー管内に入れ原子炉中性子による照射を行なう。シート表面より核分裂片が放出される。この時の核分裂片のエネルギー分布を第2図に示す。気体と固体でスペクトルは大きく異なる。使用される原子炉はfast burst reactor (LASL, Sandia), Triga reactor (Northrup, Illinois 大学) などである。

第3図にLASLのHe-Ne実験装置を示す。第4図にレーザー出力を示す。

第5図にCO-NPLを示す。SandiaのFast burst reactor SPR-IIを使用している。高速中性は $5 \times 10^{17} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ である。

第6図にFlorida大学のHe-Ne系の実験図を示す。 $^3\text{He}/\text{Ne}=5/1$ の割合で300Torr圧力。中性子束は最大 $1 \times 10^{14} \text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 。 $^3\text{He}(n, p)\text{T}$ 反応を利用している。第7図に利得の結果を示す。第1表に $^3\text{He}(n, p)\text{T}$ 反応のNPLを示す。また、第2表には $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応を用いたNPLの利得を示す。

4. シンチレーション利用

原子炉の核エネルギーから光を取り出す方法の中、既存の技術に基づいた方法として、シンチレーションを利用することが考えられる。

核分裂反応において発生する中性子、ガンマ線、核分裂生成物の運動エネルギーをシンチレータを介して光エネルギーに変換する。

放射線によるシンチレーション機構は、放射線検出器として利用が行きわたっている現在、よく理解されている。使用するシンチレータとしては、液体及び固体シンチレータが考えられるが、シンチレータの放射線による劣化を考慮すると液体シンチレータを用いて循環する方法が好ましい。第3-1 図に光利用原子炉の概念図を示す。原子炉としてはATR型が利用できる。重水減速材に代って重水素化したシンチレータを用いれば、ほぼ同等の核特性が期待できる。冷却には軽水が望ましい。発生したシンチレーション光は光反射鏡により導光して、光ファイバーを用いて所定の場所に移すことができる。原子炉で発生する熱そのまま植物工場の冷・暖房用に利用する光・熱併用の原子炉・植物工場システムが好ましい。

Ⅲ 原子力エネルギー変換システムから派生する重電子系：アクチノイド素材資源への 応用

1. はじめに

21世紀に向けての物質変換エネルギーシステムとして原子力エネルギーは依然として必要不可欠であろう。そうであるならば、地球環境を踏まえての廃棄物の処理と資源再利用のシステムの確立が重要な課題となる。

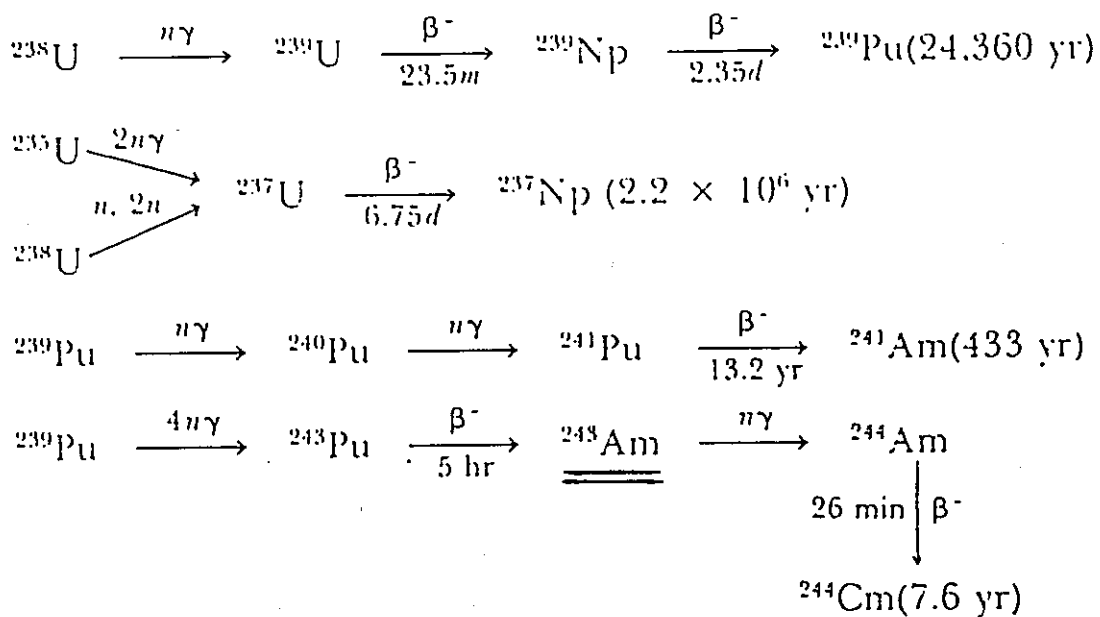
原子力エネルギー利用のシステムから派生する、アクチノイドの素材資源としての再利用が可能であるか否かに関する調査研究を行う。ウランとプルトニウムを除くと、周期表上でプルトニウムをはさんでいるネプツニウムとアメリシウムに関する資料が整えられ始めている。その理由は、ウランはもとよりプルトニウムは1967年において数トン、ネプツニウム、アメリシウムではkg単位が得られてきている。しかし他のアクチノイド元素はまだ微量しか得られていない。

2. アクチノイド系列の一般的性質

アクチノイド元素の電子構造が表1に示されている。原子番号89のアクチニウムから103のローレンシウム(Lr)に至る15個の元素Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lrの総称。Acを除外することもある。いずれも放射性元素であり、またNp以降は人工元素である。電子配置上、5f電子が順次みたまされていく系列で、その電子配置はランタノイドのものと類似しており、内遷移元素の一種といえる。周期表上ではランタノイドと対応して、ひとまとめにして扱われ、イオンのスペクトルや磁氣的性質は多くの点でランタノイドイオンの特性と平行しているが、それよりも複雑である。ランタノイドのように酸化数3が主ではなく、表2のよ

うに高酸化数が安定で、原子番号の増加につれて低酸化数が安定となる。尚、下線のついた酸化数が各々の元素のもっとも安定な状態である。5 f, 6 d, 7 s, および 7 p 準位は互いに接近している。よって、〔1〕結合軌道が共有性かイオン性かを決定づけるのが困難になる。〔2〕とりうる酸化数状態が広範囲にわたっている。〔3〕磁気的分光学的性質が複雑であることが期待される。f-f 遷移による電子吸収スペクトルは非常に狭いバンドを示している。イオンはランタノイドイオンより錯体をつくりやすく、加水分解もしやすい。これは 5 f 電子のイオン化ポテンシャルが 4 f 電子に比べて小さく、外部電子殻による遮蔽力が弱いとされている。尚、電子の増加にもかかわらずイオン半径が小さくなっている。いわゆるアクチノイドイオンの収縮が、ランタノイドのようにおきている(図1参照)。

超ウラン元素は、ウラン、トリウムなどの天然の放射性元素の崩壊過程で生成する。ウラン核燃料の核分裂反応中で、中性子の捕獲によってできたのがネプツニウム(原子番号 93)である。更に、β線を放射してプルトニウム(94)、次にβ壊変してアメリシウム(96)となる。超ウラン元素(93~103)はすべて Seaborg (1951年ノーベル化学賞受賞)を中心とするカルフォルニア大学において発見された。



3. アメリシウム単体 (Am)

原子番号95、超ウラン元素 (transuranic elements) の一つ。最長半減期の同位体の質量数243。kg単位で得られ物理的、化学的性質が知られている。金属の融点994℃。プルトニウムやキュリウムよりも揮発性。複六方最密構造で金属結合半径は配位数12で1.81Å。尚、他のアクチノイド単体の結晶構造を合わせて表3に示す。転移点0.79Kで超伝導性を示す。 ^{241}Am および ^{243}Am は有用な放射線源でかつ長寿命である。

4. アメリシウム化合物

化合物 AmL (L=N, P, As, Sb, S, Se, Te) は面心立方構造 (表4参照)。

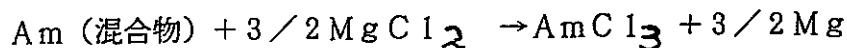
- [1] アメリシウム (III) 化合物。 Am_2O_3 (赤褐色、無機酸に可溶)、および Am_2S_3 がある。 AmX (X=F, Cl, Br, I) (表5参照) は淡紅色のフッ化セリウム (III) 型構造で、この水溶液にアンモニアを加えると $\text{Am}(\text{OH})_3$ (淡紅色の沈澱) が得られる。このほか AmPO_4 , $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Am}_2(\text{SO}_4)_3$ がある。
- [2] アメリシウム (IV) 化合物。 AmO_2 は黒色粉末。螢石型構造で、きわめて安定。無機酸に可溶。 AmF_4 , $(\text{NH}_4)_4\text{AmF}_8$ もある。
- [3] 高酸化数の化合物。 Am (III) 塩の水溶液を強酸化剤で酸化した溶液中には AmO_2^+ (黄色) や AmO_2^{2+} (ラム酒色) のようなアメリシルイオンが含まれると考えられ、固体としては $\text{AmO}_2(\text{OH})$, $\text{AmO}_2(\text{OH})_2$, $\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 等がある。

5. アメリシウムの化学的処理過程

5-1 プルトニウムからの分離・回収

アメリカシウムはプルトニウムのβ崩壊によって生産されるということなので、プルトニウムの処理過程の中で分離・回収された。その理由は、プルトリウム回収プラントが最初が開発されたからである。プルトニウムの超酸化物 (O_2^- を持つ酸化物) が溶解している溶液中からアメリカシウム成分を分離・回収する必要がある。溶液中では AmO_2^+ , AmO_2^{2+} のようなアメリカシウムイオンの存在状態が考えられる。さらに、アンモニア又は強塩基化合物を溶かしてアルカリ性にするにより、アメリカシウムを沈澱させる。沈澱物は主にアメリカシウム水酸化物系 $\text{Am}_2(\text{OH})$, $\text{AmO}_2(\text{OH})_2$ などである。

しかしながら、1967年に入ってプルトニウム化合物から熔融塩抽出法 (Molten Salt Extraction: MSE)



によってアメリカシウムを分離・回収した。水酸化物にすることによって未反応の混合塩化物 (NaCl-KCl-MgCl_2) から分離した。

陰イオン交換法によってプルトニウム化合物から分離し、チオシアン酸塩 (SCN^- からなる塩) 法によって不純物を除去し、シュウ酸塩 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ からなる塩) で沈澱させ、焼成して酸化物を得た。

1975年以降、陽イオン交換法によってアメリカシウムの水酸化物を得た。更には、炭酸塩による沈澱法も使用された。最終段階のアメリカシウム化合物は AmO_2 であって、それに含まれる不純物の量によって種々の方法の評価がなされた。

5-2 現在のアメリカシウムの回収過程

最初にMSE方法のよってプルトニウムから分離されてアメリカシウムを含むMSE廃棄

物（プルトニウム側から見ると）は図2の回収過程によって酸化物（ AmO_2 ）を生成した。

- (1) 希釈塩酸を用いてその残渣物を溶解する。
- (2) 陽イオン交換（又は炭酸塩沈澱）をおこなってアルカリ金属イオン不純物を除く。
- (3) 陰イオン交換によるプルトニウム除去を行う。
- (4) 硝酸を用いて溶解する。
- (5) シュウ酸塩として沈澱物を生成する。
- (6) 600°C とで焼成を行い、酸化物 AmO_2 を生成する。

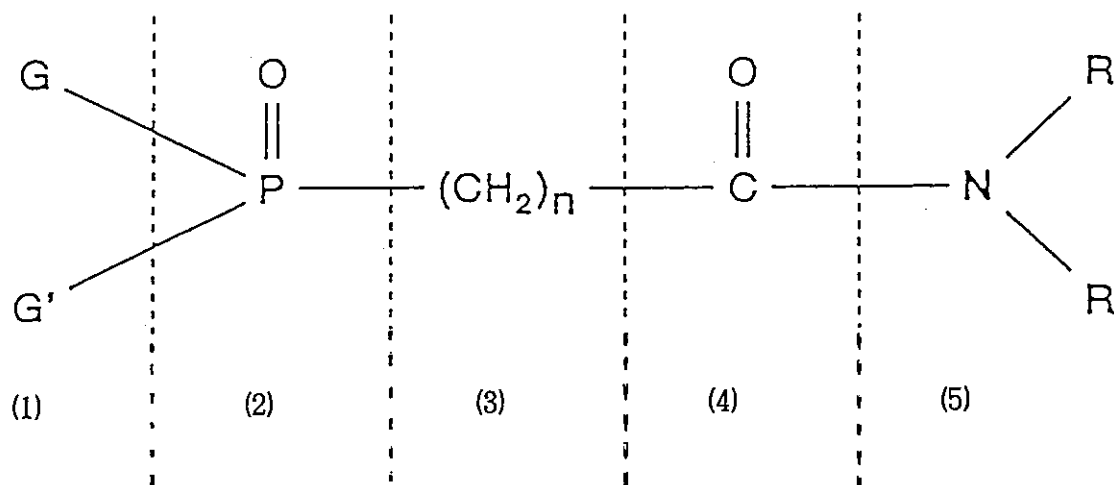
硝酸中では陰イオン金属錯体は不安定である。プルトニウムのヘキサ硝酸錯イオンのみが樹脂に吸着されている。故に、アメリカシウムの分離・回収の観点から陰イオン交換は非常に有効である。

5-3 イオン交換によるアメリカシウムの精製過程

イオン交換樹脂による分離方法が見出され、比較的容易に高純度の金属元素を得ることができるようになった。陽イオン交換樹脂に浸してイオン交換を起こさせ、それにキレート剤を流すと、アクチノイド元素が分離して溶出する。その際、イオンの半径の小さい方がキレート剤とより安全な錯塩を作るため、半径の小さい元素（すなわち、原子番号の大きい元素）が先に分離溶出する。その結果を図3に記載する。陽イオン交換樹脂中の陽イオンと交換したイオンは、キレート剤の添加により錯塩を作って順次溶出する。横軸には溶出に利用した液量の相対的な値を示す。縦軸は溶出量を示す。

MSE残渣物の中には種々の金属Al, Ca, Zn, Pbが含まれていて、硝酸を用いた陽イオン交換（図2参照）法、又は炭酸塩・シュウ酸塩沈澱過程によってアメリカシウムを効果的に単離することができない。そこで1980年代に開発されたCMP法（図4）

といわれ、超ウラン元素の抽出充分な能力を持つリン酸化有機物の抽出用溶剤（CMP又はCMP O）を用いて行われている（Argonne National Lab., USA）。その化学構造式は



当分子は下記に示すような置換基効果を示す。

- (1) ホスホリル基（P=O基）の塩基性に影響を与え、金属イオンの選択性と溶解性を決定する。
- (2) 最初の電子供与性を示す基である。
- (3) 二つの供与体間の相互作用に影響を与える。
- (4) 分子内緩衝作用と第2番目の電子供与性を示す基である。
- (5) カルボニル基の塩基性に影響を与え、金属イオンの溶解性を決定する。

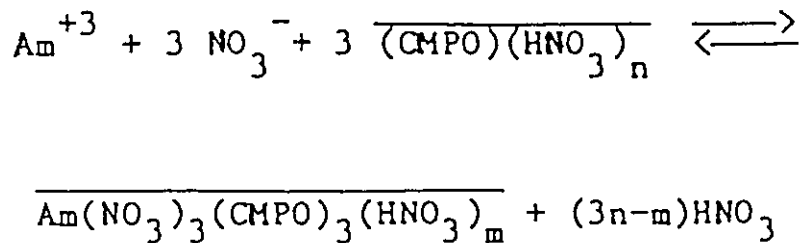
上記の溶剤は三ブチルリン酸塩（TBP）と混合して用いられる。その混合溶媒を用いて、上記の種々の金属のはいった放射性の硝酸水溶液からアメリシウムとプルトリウムのみを取り出すことができる。この混合溶媒（例：四塩化エチルによって希釈された0.25 M CMP又はCMP O+0.75 M TBP）は、3、4および6価のアクチノイド錯イ

オンを抽出することができると同時に他の1、2価の他の金属種を抽出しない。よってこの混合溶媒は、アメリシウム回収・精製に有効である。パイロット・プラントの立場から、固体支持体にCMP又はCMP Oを吸着させたクロマトグラフィー用カラムを併用導入している。分離・回収過程で、樹脂の加水分解・放射性効果による支障が生じていない。最終段階のアメリシウム酸化物AmO₂は約98重量%で、不純物として0.085重量%Pu、他の金属の含量0.15重量%を含む。

図5は水溶液中の塩酸成分の活量によるアメリシウム(Ⅲ)分配比の変化を示している。抽出過程における化学反応は次式で与えられる。

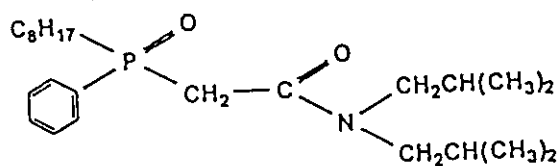


他方、0.25M CMPの四塩化エチレンによるアメリシウム(Ⅲ)の分配比(D_{Am})が硝酸濃度にも依存する(図6参照)。ここで硝酸と結合したCMP, CMP Oは次式

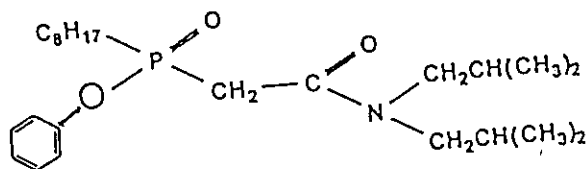


によって、アメリシウムをその硝酸塩として抽出する。よって、アメリシウム(Ⅲ)と反応し分離・回収することが可能となってくる。式の中の線は、ひとつに結合した状態が出現していることを意味している。

〔参考〕



CMPO : Octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl-
carbamoylmethyl phosphine oxide



CMP : Octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl-
carbamoylmethyl phosphonate

5-4 結語

硝酸水溶液 (1 M ~ 7 M) からのアメリシウム (III) の選択的な、効果的な抽出には、イオン交換に用いられ、クロマトグラフィーに用いられる (図4参照) 分子CMP, CMP Oの構造が重要になる。

- イ) CMP OはCMPと比較してアメリシウム (III) の分配率 (D_{Am}) をあげる。
- ロ) P=Oに結合したアルキル基をフェニル基にすると抽出効率と選択率を上げることができる。
- ハ) アメリシウム (III) の選択率は1 M ~ 7 M硝酸で効果的で、P=OとC=Oとの間の架橋炭素が1個であるのがすぐれている。
- ニ) アミド基に結合するのはイソブチル基が良い。

IV. おわりに

本報告書では、

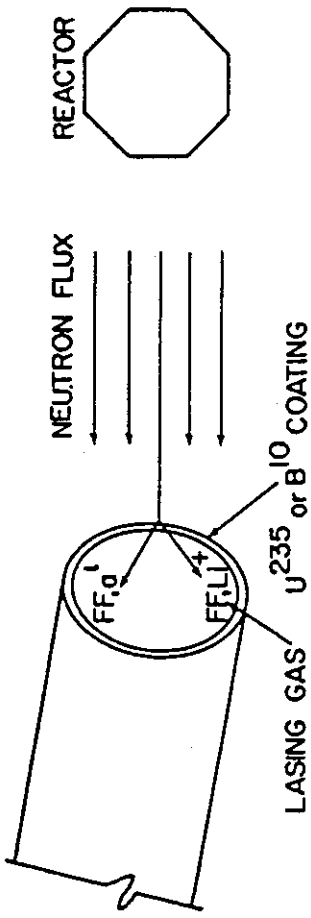
Ⅱ. 原子炉の光利用

Ⅲ. アクチノイド素材資源への応用

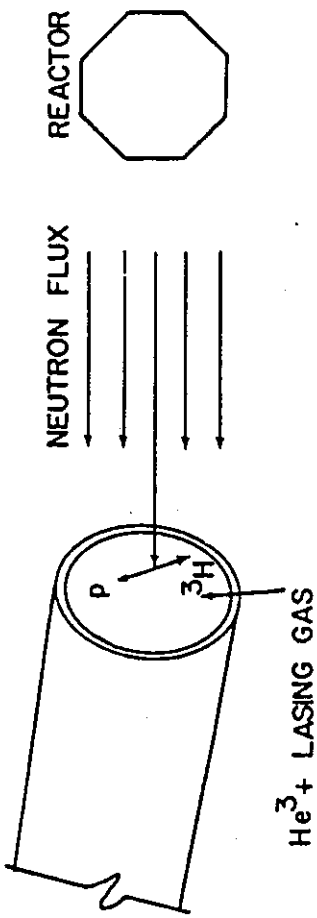
について述べた。

原子炉の光利用は既存の原理を用いて行うには限度があり困難である。新粒子イオンを利用するなど原理自身が新しい方法を用いることも併せて検討すべきである。

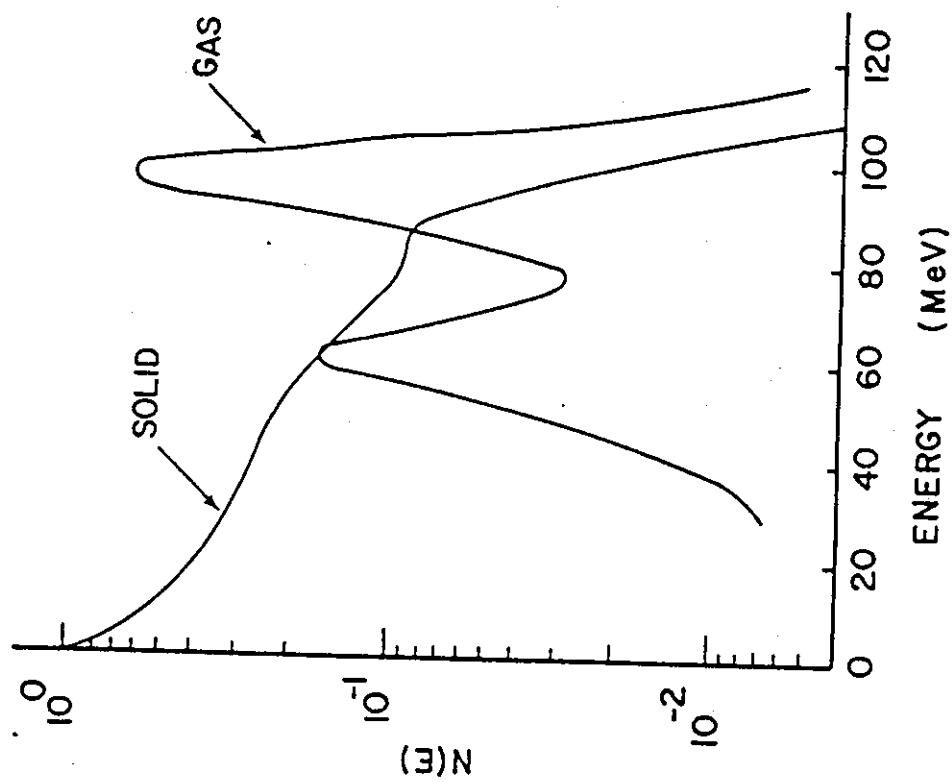
I. B^{10} (n, α) Li OR U^{235} (n,f) FF



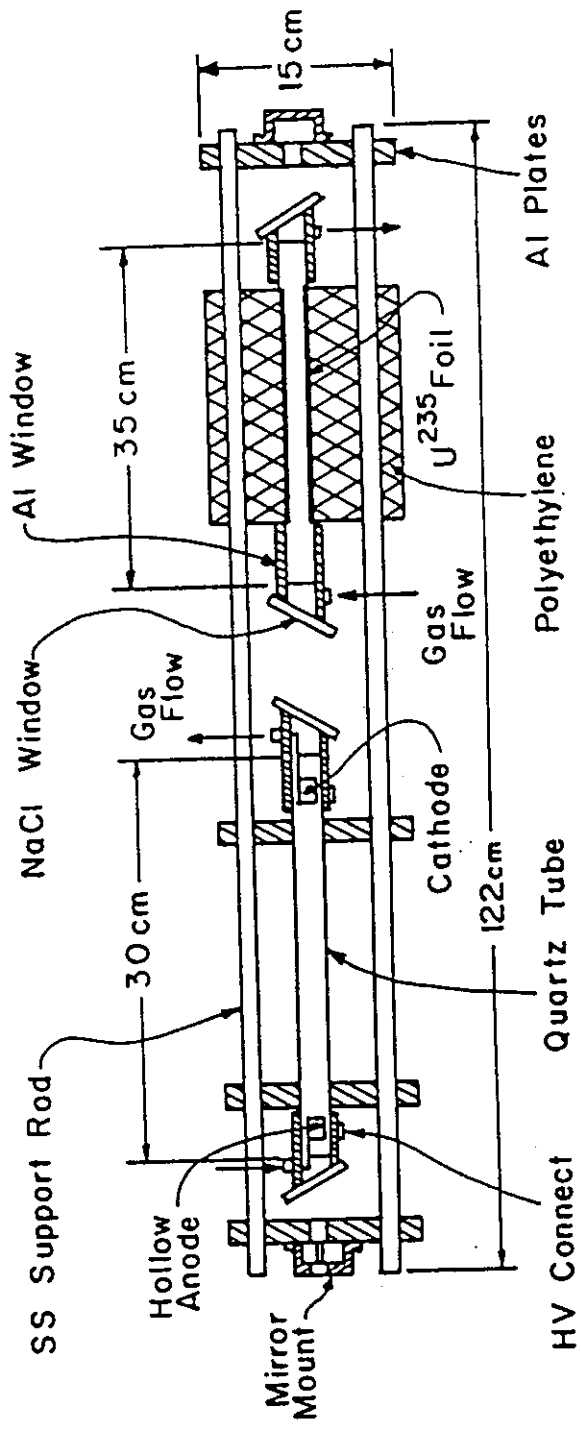
II He^3 (n,p) H^3



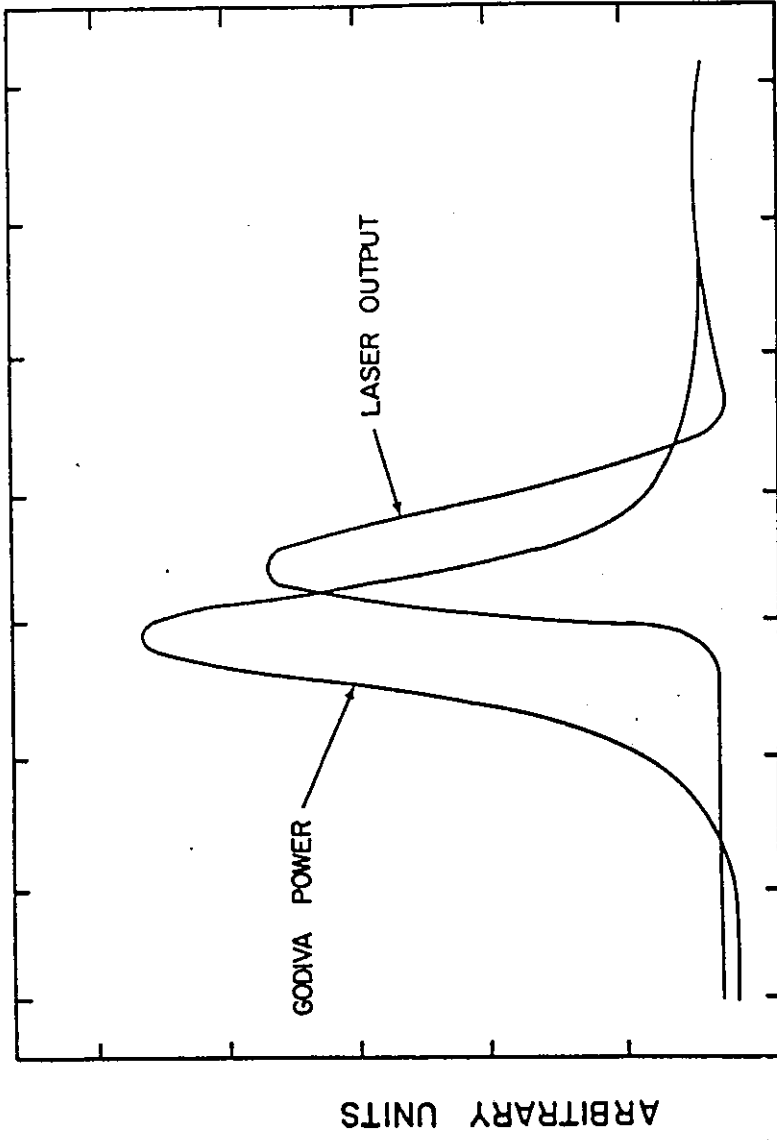
Methods of nuclear pumped laser experiments.



U²³⁵ fragment energy distribution in a solid film (7.54 μm UO₂) and in a gas.



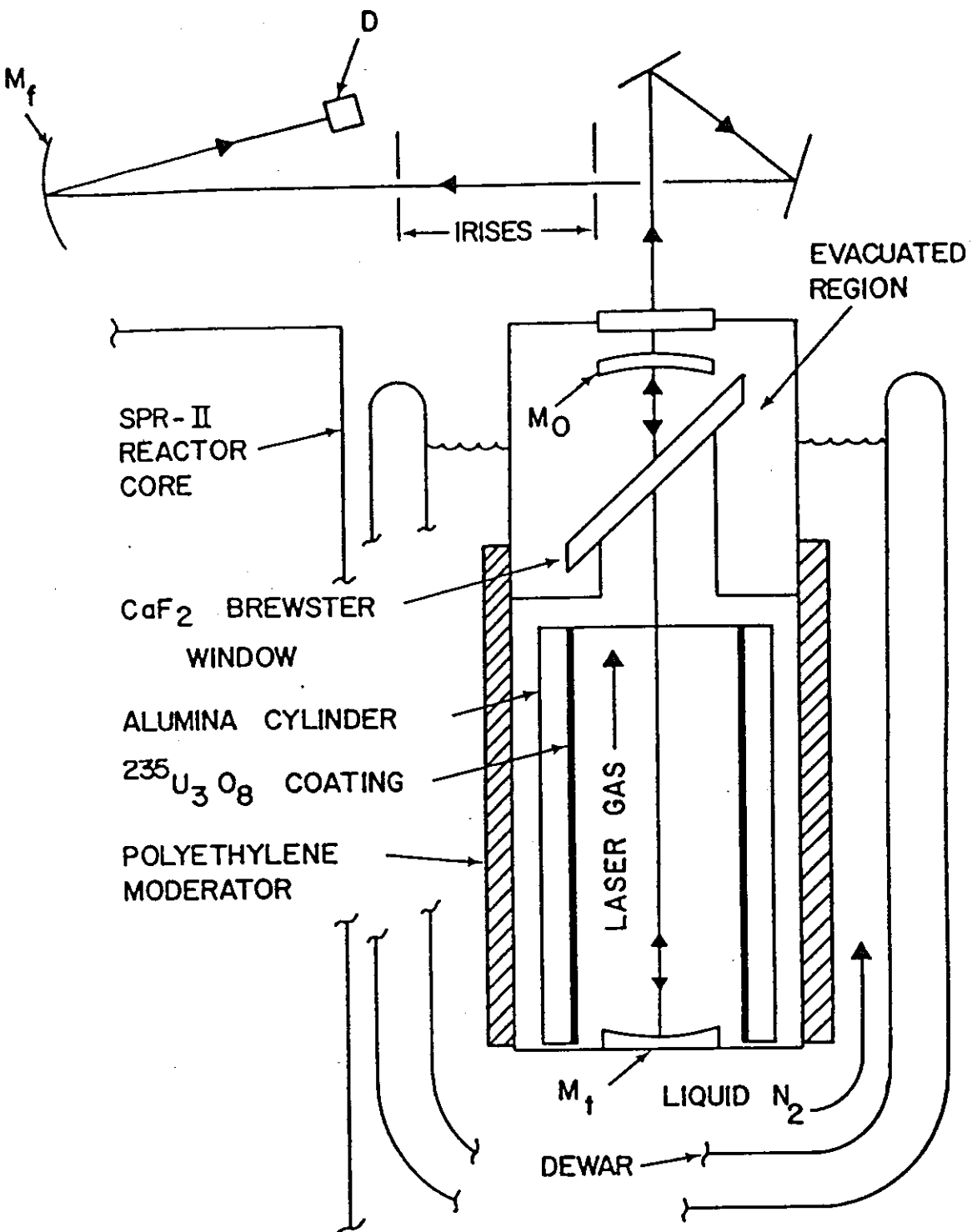
Section drawing of laser assembly.



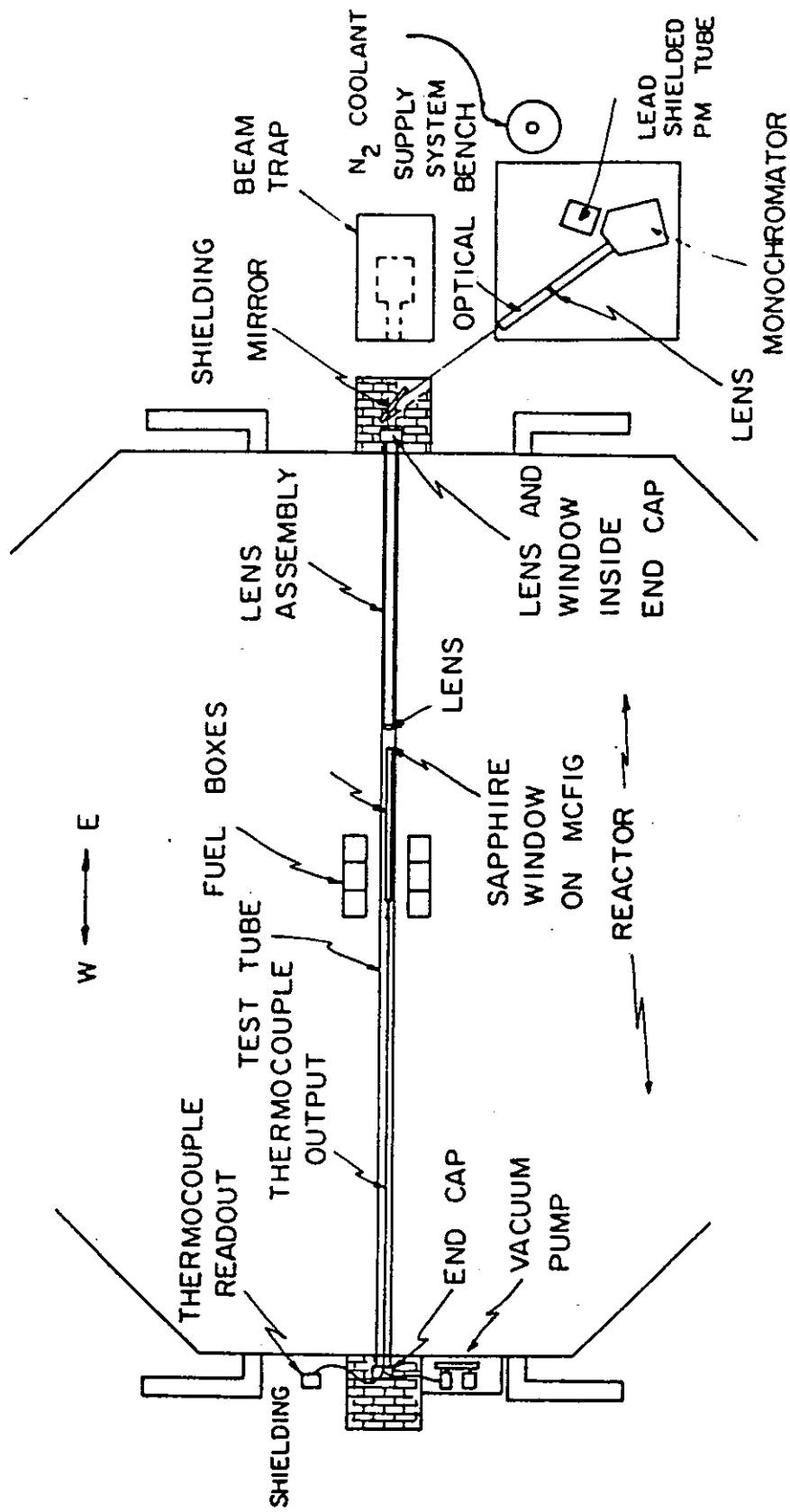
TIME (100 μ sec / division)

Fast neutron burst and laser output.

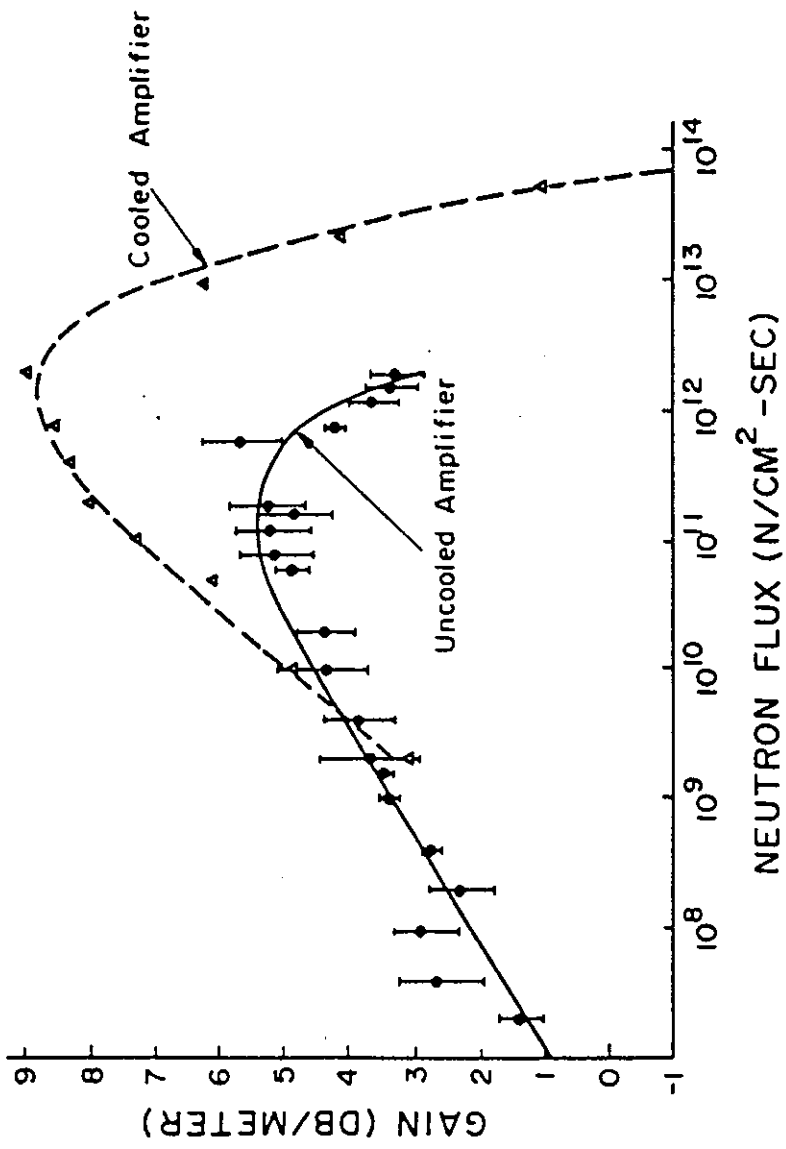
图 4-2



Nuclear pumped CO-laser.



Overall layout for MCFIG gas irradiation studies.



Gain versus neutron flux for cooled and uncooled amplifier.

NUCLEAR PUMPED LASERS

Nuclear Pumped Lasers	Pumping Reaction	Wavelength (μm)	Thermal Threshold Flux ($\text{n/cm}^2 \text{s}$)	Estimated Efficiency (%)
${}^3\text{He-Ar}$	${}^3\text{He}(n,p)\text{T}$	1.79 & 1.27	$\sim 1 \times 10^{16}$	~ 0.1
${}^3\text{He-Xe}$	${}^3\text{He}(n,p)\text{T}$	2.026	$\sim 4 \times 10^{15}$	~ 0.1
${}^3\text{He-Kr}$	${}^3\text{He}(n,p)\text{T}$	2.52 & 2.19	$\sim 1.1 \times 10^{17}$	~ 0.1
${}^3\text{He-Cl}$	${}^3\text{He}(n,p)\text{T}$	1.587	$\sim 7 \times 10^{15}$	~ 0.1
${}^3\text{He-Ne}$	${}^3\text{He}(n,p)\text{T}$	1.328	$\sim 10^{12}$	$< .1$
${}^3\text{He-CO}$	${}^3\text{He}(n,p)\text{T}$	4.6 + 5.4	3×10^{16}	$\sim .5$
${}^3\text{He-Cd}$	${}^3\text{He}(n,p)\text{T}$	0.5337	3×10^{14}	$\sim .1$

表 2-1

Nuclear Pumped Lasers	Pumping Reaction	Wavelength (μ)	Thermal Threshold Flux ($n/cm^2 s$)	Estimated Efficiency (%)
Ne-N ₂	$^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$.9393 & .8629	$\sim 1 \times 10^{15}$	$\sim 1 \times 10^{-3}$
Ne-CO	$^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$	1.45	$\sim 1 \times 10^{15}$	$\sim 10^{-4}$
He-CO	$^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$	1.45	$\sim 4 \times 10^{14}$	$\sim 10^{-4}$
He-CO ₂	$^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$	1.45	$\sim 4 \times 10^{14}$	$\sim 10^{-4}$
He-Hg	$^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$.615	$\sim 1 \times 10^{16}$	$\sim 10^{-3}$

表 2-2

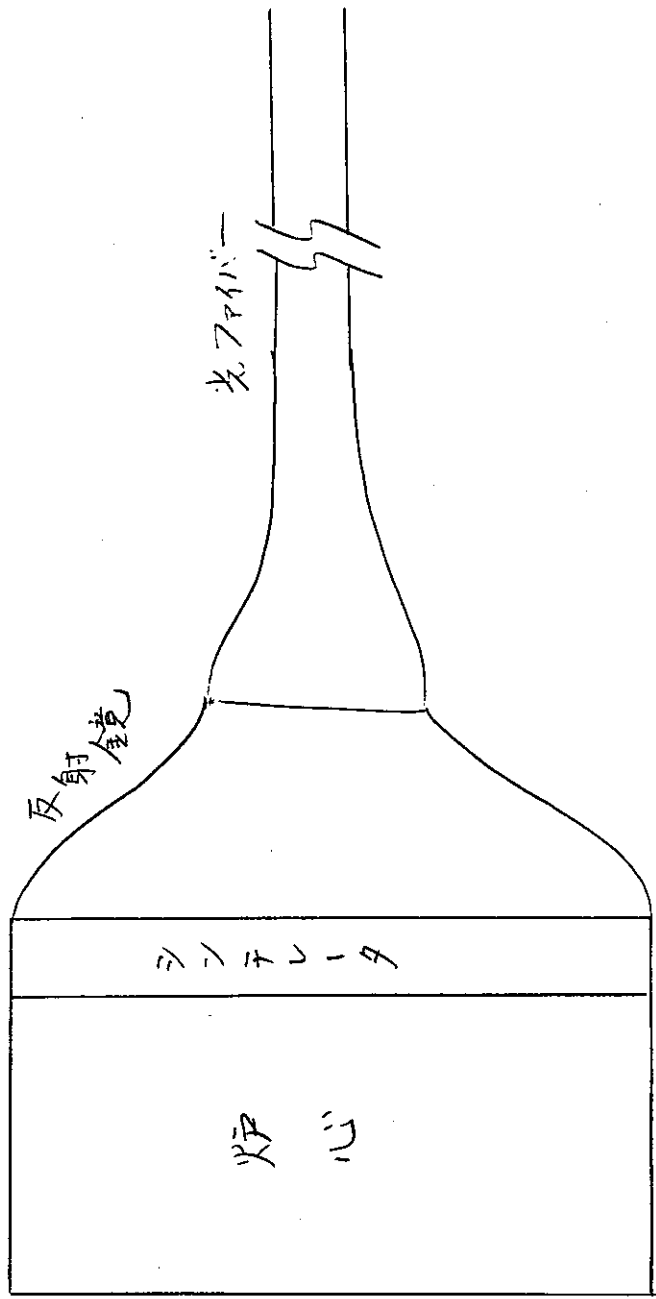


図 3-1

REFERENCES

1. Plutonium and americium processing chemistry and technology.
* US DOE Rep (RFP-3567) ('84)
2. Americium transfer studies using hollow fiber/extractant membranes.
* US DOE Rep (RFP-3704) ('84)
3. The extraction and recovery of plutonium and americium from nitric acid waste solutions by the TRUEX process.
* US DOE Rep (ANL-85-45) ('85)
4. Americium removal from nitric acid waste streams.
* US DOE Rep (RFP-4008) ('86)
5. Recovery of plutonium and americium from chloride salt wastes by solvent extraction.
* Sep Sci Technol 23(12/13) 1409-1421 ('88)
6. Extraction of Am from nitric acid by carbamoyl-phosphoryl extractants: The influence of substituents on the selectivity of Am over Fe and selected fission products.
* Solvent Extr Ion Exch 4(3) 449-494 ('86)
7. Recovery of plutonium and americium from chloride salt wastes by solvent extraction.
* US DOE Rep 9conf-871038-13 ('87)
8. Behavior of americium in the strip stages of the TRUEX process.
* US DOE Rep (CONF-871038-9) ('87)
9. A method for the separation of americium, uranium and plutonium, in plutonium concentrate solutions.
* U K At Energy Auth (ND-R-1529-D) ('87)
10. Separation of americium and plutonium from nuclear wastes by the TRUEX process.
* US DOE Rep (RHO-RE-SA-128) ('86)

表1 アクチノイド元素の電子構造

原子番号	元素名	記号	電子配列 ¹⁾	融点 °C	沸点 °C	密度 g cm ⁻³
89	アクチニウム actinium	Ac	(6d) ¹ (7s) ²		3200	
90	トリウム thorium	Th	(6d) ² (7s) ²	1750	~3800	11.72
91	プロトアクチニウム protactinium	Pa	(5f) ² (6d) ¹ (7s) ²	1570		15.37
92	ウラン uranium	U	(5f) ³ (6d) ¹ (7s) ²	1132	3818	18.97
93	ネプツニウム neptunium	Np	(5f) ⁴ (6d) ¹ (7s) ²	640	3902	20.25
94	プルトニウム plutonium	Pu	(5f) ⁶ (7s) ²	640	3327	19.86
95	アメリカニウム americium	Am	(5f) ⁷ (7s) ²	1175		13.67
96	キュリウム curium	Cm	(5f) ⁷ (6d) ¹ (7s) ²	1340		13.51
97	バークリウム berkelium	Bk	(5f) ⁹ (7s) ²	986		
98	カリホルニウム californium	Cf	(5f) ¹⁰ (7s) ²	900		
99	アインスタイニウム einsteinium	Es	(5f) ¹¹ (7s) ²			
100	フェルミウム fermium	Fm	(5f) ¹² (7s) ²			
101	メンデレヴィウム mendelevium	Md	(5f) ¹³ (7s) ²			
102	ノーベリウム nobelium	No	(5f) ¹⁴ (7s) ²			
103	ローレンツニウム lawrencium	Lr	(5f) ¹⁴ (6d) ¹ (7s) ²			

備考 1) [Rn]の外殻のみを示す。

表2 アクチノイドの酸化数

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
3	3	3	3	3	3	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	3
	$\frac{4}{5}$	4	4	4	$\frac{4}{5}$	4	4	4	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	
		$\frac{5}{6}$	5	$\frac{5}{6}$	5	5	5	5?						
			$\frac{6}{7}$	6	6	6	6							
				7	7									
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
f^0							f^7							f^{14}

表3 アクチノイド単体の結晶構造

Element	Crystal structure	Reference
Pa	Body-centred tetragonal: c.n. 10, 8 at 3.21 Å, 2 at 3.33 Å	AC 1952 5 19
U	α Orthorhombic (A 20 structure) (660°C)	AC 1970 B26 129
	β Tetragonal (Z = 30) (760°C)	AC 1971 B27 1740
Np	γ Body-centred cubic (U-U, 3.01 Å)	
	α Orthorhombic (278°C)	
Pu	β Tetragonal (540°C)	AC 1952 5 660, 664
	γ Cubic (b.c.?)	
	α Monoclinic (c.n. 12-16)	AC 1963 16 777
	β Monoclinic (c.n. 12-14)	AC 1963 16 369
	γ F.c. orthorhombic (c.n. 10)	AC 1955 8 431
	δ F.c. cubic (Pu-Pu, 3.28 Å)	JCP 1955 23 365
Am	ϵ B.c. cubic (Pu-Pu, 3.15 Å)	TAIME 1956 206 1256
	δ' B.c. tetragonal	JINC 1962 24 1025
Cm	F.c.c. and <i>hc</i> (density 13.67 g/cc, $r = 1.73$ Å)	JACS 1956 78 2340
	<i>hc</i> (density 11.87 g/cc, $r = 1.82$ Å).	JCP 1969 50 5066
	F.c.c. (density 19.2 g/cc, $r = 1.55$ Å)	JINC 1964 26 271
	<i>hc</i> (density 13.5 g/cc, $r = 1.74$ Å)	

表4 アクチノイド化合物の結晶構造

	Ac	Th	Pa	U	Np(a)	Pu	Am(b),(c)	Cm	Structure
MC	N	N		N		N			N = NaCl
MN	N	N		N	N	N			
MO	N	N	N	N	N	N	N	N	
MS(d)	N	N		N		N			
M ₂ O ₃	A	S(d)		S(d)	S(d)	A/C	A/C	A/C	A or C-M ₂ O ₃
M ₂ S ₃	D(e)	S(d)		S(d)	S(d)	D(e)	D(e)	D(e)	D = Ce ₂ S ₃
MO ₂	F	F	F	F	F	F	F	F	S = Sb ₂ S ₃
MS ₂	P(d)	P(d)		C	C				F = CaF ₂
MC ₂	Si	Si		C	C				P = PbCl ₂
MSi ₂	Si	Si		Si	Si				C = CaC ₂
MOS	B(d)	B(d)	B	B(d)	B(d)	B	B		Si = ThSi ₂
MOCi	B	B	B	B(d)	B(d)	B	B		B = BiOCl(PbFCl)
MF ₃	L	U	U	L	L	L	L	L	L = LaF ₃
MF ₄	V(f)	U	U	U	U	U	U(b)	U	Uf = UF ₄
MCl ₃	V(f)	W	W	V(f)	V(f)	V(f)	V(f)	V	V = UCl ₃
MCl ₄	W	W	W	W	W	W	W	W	W = UCl ₄

(d) JACS 1953 75 1236

(e) AC 1949 2 291

(f) JACS 1953 75 4560

(g) AC 1949 2 57

(h) JACS 1954 76 2019

(i) AC 1948 1 265

表5 アクチノイド三塩化物の結晶構造

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Es
MF ₃ ⁽⁴⁾	L	L	L	L	L	L	L	L	L ^(s)
MCl ₃	U	U	U	U	U	U	U	U ^(s)	U ^(5a)
MBr ₃	U	U	U	U	U	P	P ^(s)	P ^(s)	P ^(s)
MI ₃						P	P	P ⁽³⁾	B ⁽³⁾ B ^(s)

B = BiI₃ structure
L = LaF₃
P = PuBr₃
U = UCl₃

(1) IC 1966 5 1937. (2) IC 1964 3 185; JCP 1968 49 3007. (3) IC 1964 3 1137. (4) AC 1949 2 388. (5) IC 1965 4 985; (5a) INCL 1969 5 307. (6) A refinement of the (UCl₃) structure of GdCl₃ gives Gd-6 Cl, 2.82 Å, and Gd-3 Cl, 2.91 Å. (AC 1967 23 1112); and for AmCl₃, Am-6 Cl, 2.874 Å, Am-3 Cl, 2.915 Å (AC 1970 B26 1885).

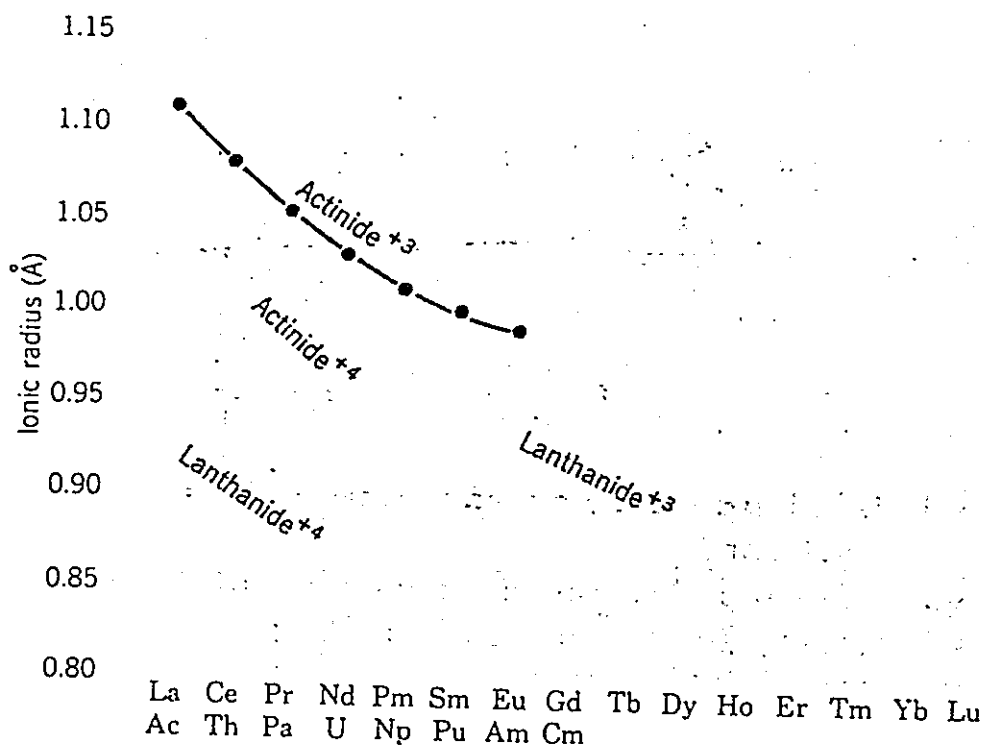


図1 アクチノイド、ランノタイドイオンの半径と収縮

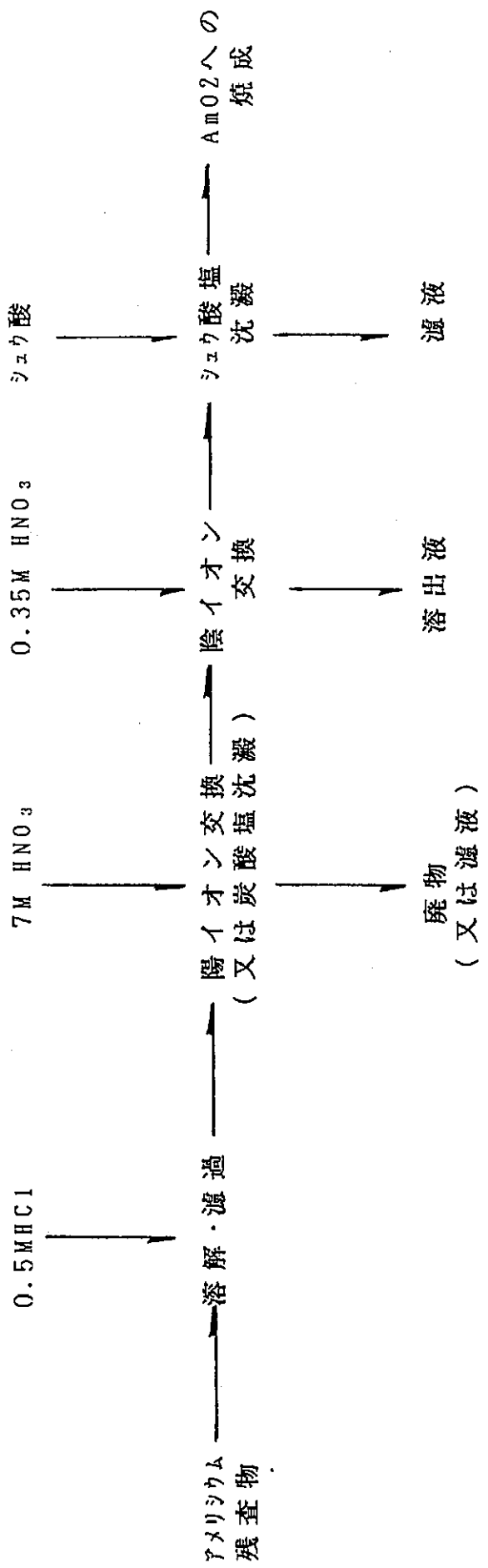


図2 アメリカムの回収過程

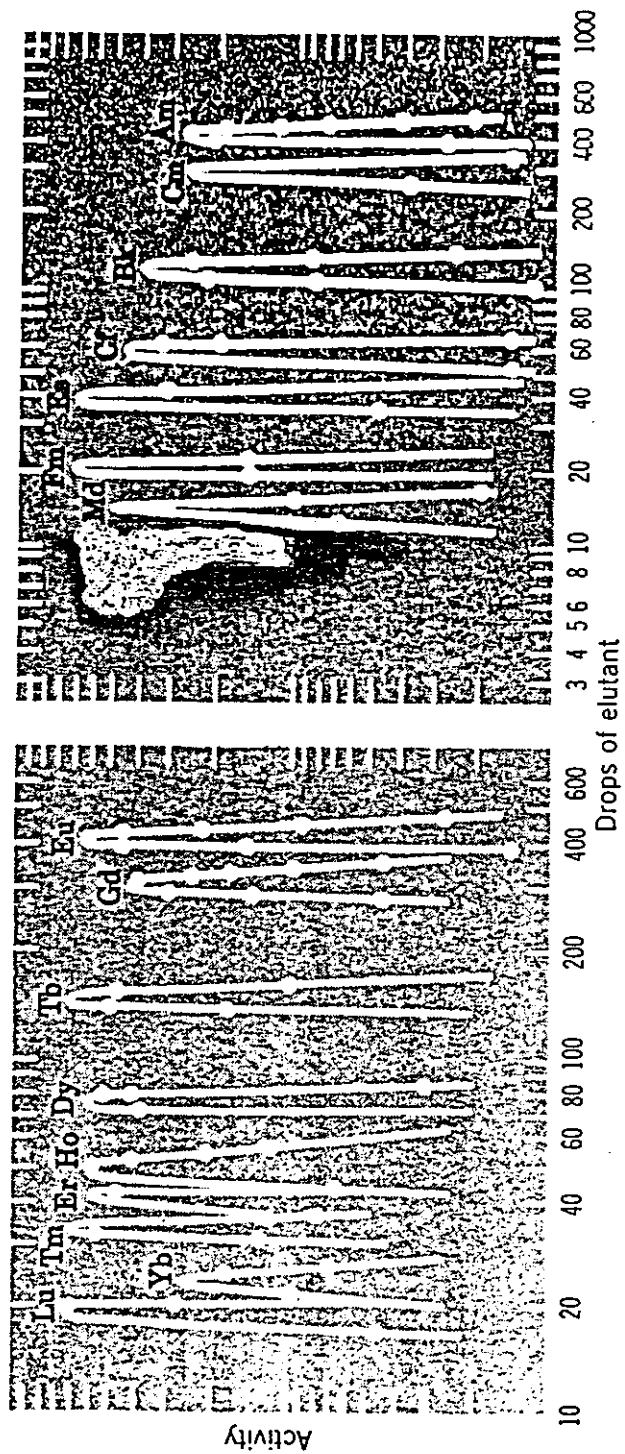


図3 陽イオン交換による3価 (M^{3+}) のアクチノイド元素およびランタノイド元素の溶出順序

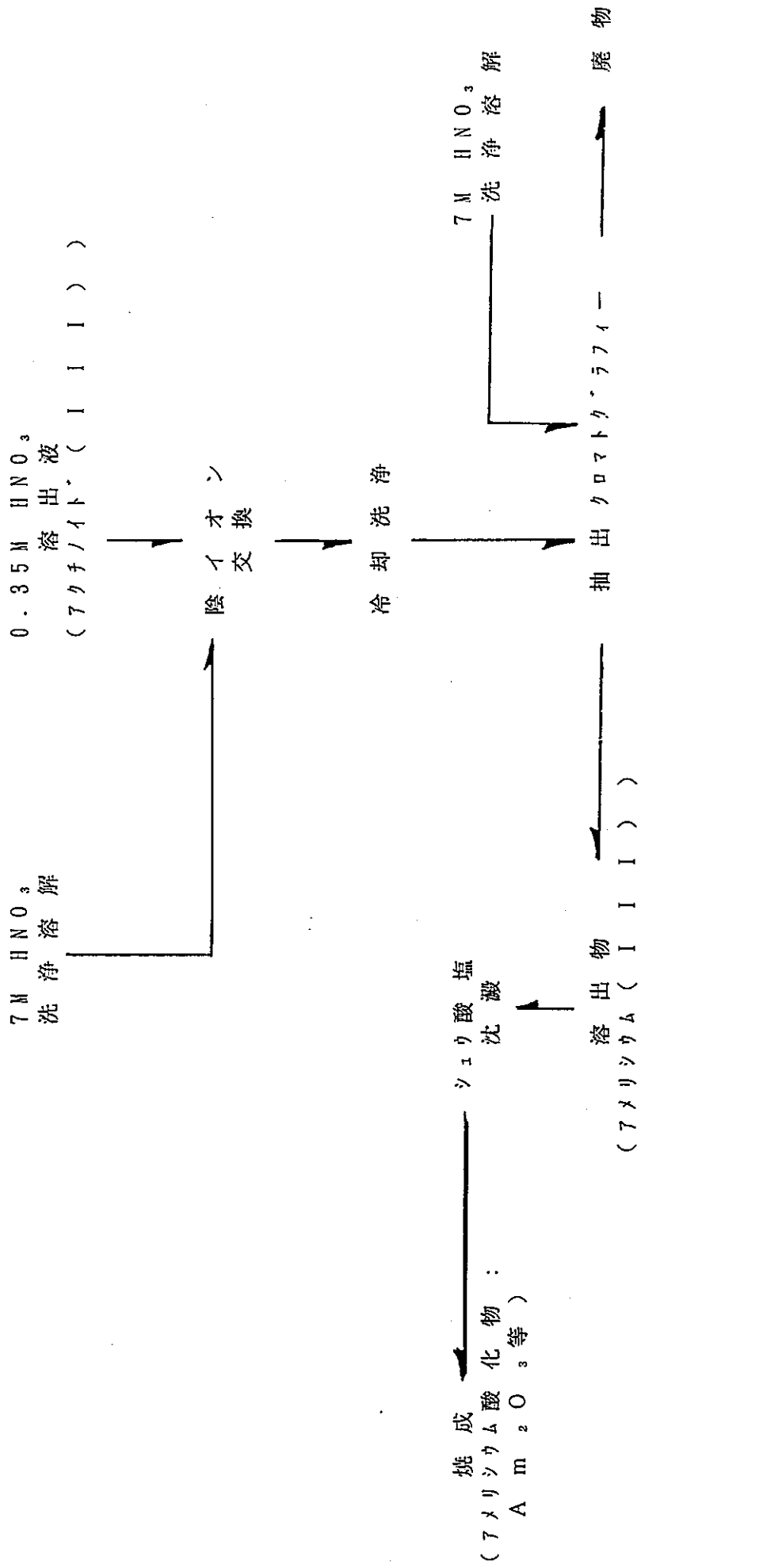


図4 CMPOはCMP法によるアメリシウムの単離

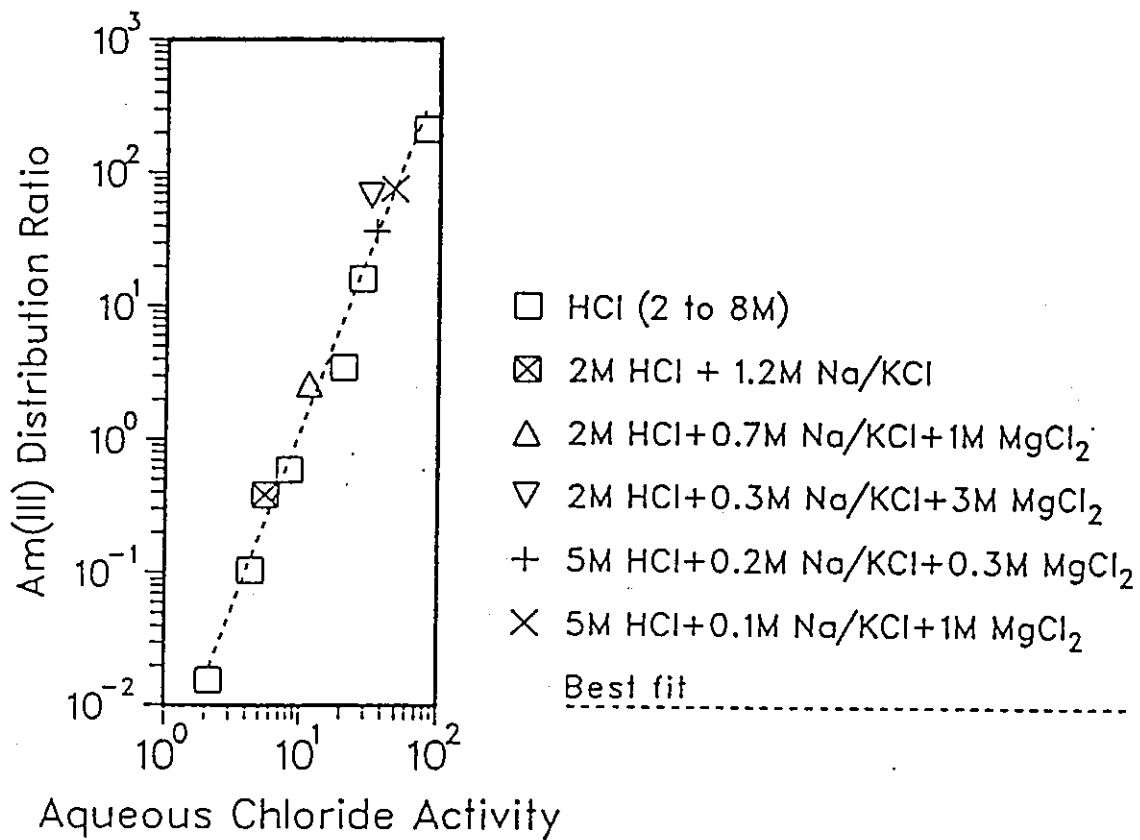


図5 25℃で、酸性塩化物水溶液からの0.5M CMP Oの四塩化エチレン溶液によって抽出されたアメリシウム(Ⅲ)の分配比

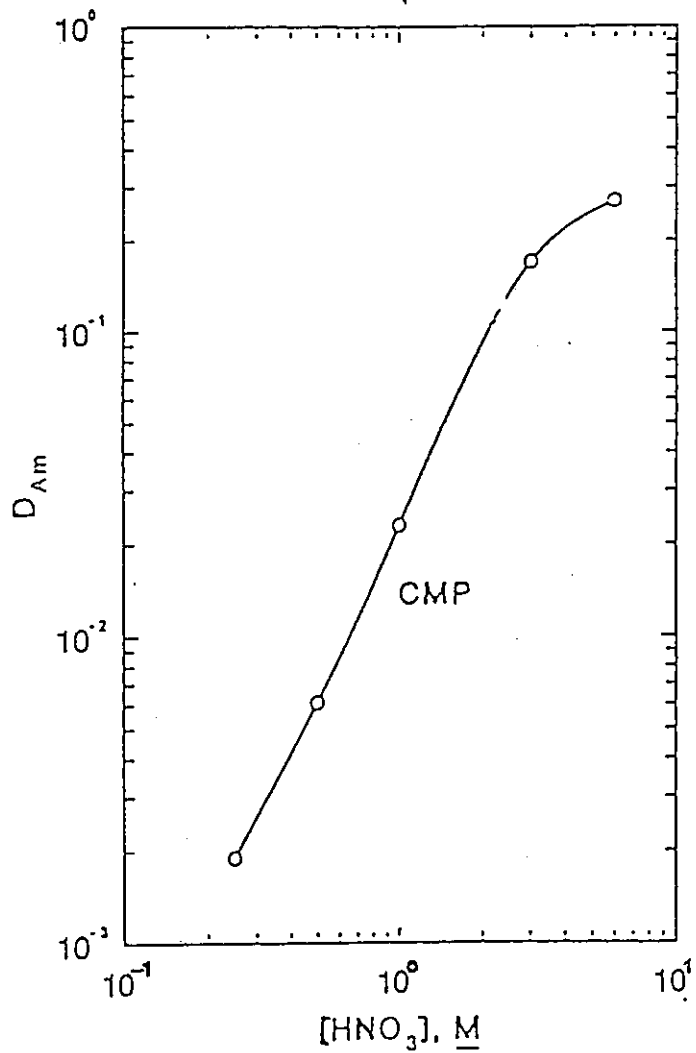


図6 硝酸水溶液からの、0.25 M CMPの四塩化エチレン溶液によって抽出されたアメリシウム(III)の分配比