JAEA-Technology 2020-024 DOI:10.11484/jaea-technology-2020-024



# 窒化物燃料製造用窒素循環精製システム試作機の 設計・製作と性能評価 (受託研究)

Design and Demonstration of the Prototype Nitrogen Circulation Refining System for Nitride Fuel Fabrication (Contract Research)

> 岩佐 龍磨 高野 公秀 Tohma IWASA and Masahide TAKANO

原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター 燃料・材料工学ディビジョン

Fuels and Materials Engineering Division Nuclear Science and Engineering Center Nuclear Science Research Institute Sector of Nuclear Science Research T 

**March 2021** 

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地4 電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency. Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Institutional Repository Section,

Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2021

# 窒化物燃料製造用窒素循環精製システム試作機の設計・製作と性能評価 (受託研究)

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター 燃料・材料工学ディビジョン

岩佐 龍磨、高野 公秀

(2020年12月23日受理)

高レベル放射性廃棄物の減容・有害度低減のために、発電炉使用済燃料中に含まれるマイナ ーアクチノイド (MA) を分離回収し、核変換用燃料に添加して燃焼させる核変換の研究開発が 進められている。日本原子力研究開発機構原子力科学研究所では、加速器駆動システムによる 核変換用の燃料として、MA を高濃度に含有させた窒化物燃料を研究している。窒化物燃料製 造に天然の窒素を用いた場合、<sup>14</sup>N の (n, p) 反応によって燃料中に<sup>14</sup>C が蓄積するので、これ を避けるために<sup>15</sup>N を高濃度に同位体濃縮した特殊な窒素ガスを用いる必要がある。この窒素 ガスは高価なため、実燃料製造では電気炉での MA 酸化物から窒化物への転換時に<sup>15</sup>N<sub>2</sub> ガス中 に生成する一酸化炭素 (CO) を除去し、再び電気炉へ供給する窒素循環精製システムの利用が 経済性向上の観点から必須となる。本報告書では、まず CO 除去ユニットと窒素循環・自動供 給ユニットからなる窒素循環精製システムの性能要件を検討した上で、実験室規模の実証試験 用試作機の設計を行った後にこれを製作し、全体の性能を評価した。その結果、各ユニットは 性能要件を十分に満たしており、今回実証したシステム概念が水素自動添加等の機能を追加す ることで実燃料の製造に適用可能であることを確認した。

本報告書は、日本原子力研究開発機構が受託者として実施した平成28年度~令和元年度文部 科学省原子力システム研究開発事業「安全性・経済性向上を目指したMA核変換用窒化物燃料 サイクルに関する研究開発」の成果の一部である。

原子力科学研究所:〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

i

# Design and Demonstration of the Prototype Nitrogen Circulation Refining System for Nitride Fuel Fabrication (Contract Research)

Tohma IWASA and Masahide TAKANO

Fuels and Materials Engineering Division, Nuclear Science and Engineering Center Nuclear Science Research Institute, Sector of Nuclear Science Research Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 23, 2020)

Partitioning and transmutation of minor actinides (MA) is an important issue to reduce volume and radio-toxicity of high-level radioactive wastes. In Nuclear Science Research Institute, we have been carrying out R&D on MA-bearing nitride fuel for accelerator driven system. In the actual nitride fuel fabrication process, a special nitrogen gas highly enriched with <sup>15</sup>N is required to avoid <sup>14</sup>C production from <sup>14</sup>N by (n,p) reaction in the fuel. For the economical use of such expensive gas, we need a nitrogen circulation refining system that can remove carbon monoxide (CO) evolved by carbothermic nitridation of oxides and can use the nitrogen gas in the closed system without loss. To develop the system, at first we listed up the performance requirements, and then designed and assembled a prototype system for laboratory-scale demonstration. The system consists of CO removal unit and circulation unit that can automatically keep the system pressure and the gas flow rate constant. As a result of demonstration on the nitridation of oxide, both units completely satisfy the requirements. We confirmed that the concept can be applied to the actual fuel fabrication with further additional function such as automatic hydrogen feed for the control of decarburization.

Keywords: Minor Actinide, Transmutation, Nitride Fuel, N-15, C-14, Circulation Refining System

This work was carried out within the task "R&D on nitride fuel cycle for MA transmutation to enhance safety and economy" entrusted to Japan Atomic Energy Agency by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) of Japan.

# 目次

1. 序論	- 1
2. 窒素循環精製システム試作機の性能要件と設計	2
2.1 炭素熱還元による窒化反応	2
2.2 システム性能要件	2
2.3 システム設計	3
2.3.1 窒素循環・自動供給ユニット	3
2.3.2 CO 除去ユニット	4
2.3.3 ユーティリティ及び信号系統	- 7
3. 試作機の製作	8
3.1 構成と仕様	- 8
3.2 動作確認試験	- 9
4. 試作機の性能評価	- 11
4.1 試験方法	- 11
4.2 試験条件と結果	- 11
4.3 実用化に際しての課題	- 13
5. 結言	- 14
謝辞	15
参考文献	15

## Contents

1.	Intro	oduction	1	
2.	Perf	ormance requirements and design of the prototype system	2	
	2.1	Carbothermic nitridation of oxides	2	
2.2 Performance requirements				
	2.3	System design	3	
		2.3.1 Circulation unit	3	
		2.3.2 CO removal unit	4	
		2.3.3 Utility and signal system	7	
3.	Man	ufacture of the prototype system	8	
	3.1	Constitution of the prototype system	8	
	3.2	Test operation	9	
4.	Dem	ionstration of the prototype system	11	
	4.1	Method	11	
	4.2	Conditions and results	11	
	4.3	Additional functions for practical application	13	
5.	Con	clusion	14	
Acknowledgements 1				
Ref	ferenc	es	15	

#### 1. 序論

放射性廃棄物の減容・有害度低減のため、発電炉使用済燃料中から長寿命の放射性核種であ るマイナーアクチノイド(MA:Np、Am、Cm)を分離回収し、加速器駆動システム(ADS: Accelerator Driven System)によって短寿命核種に変換する分離変換技術<sup>1)</sup>の研究開発が進めら れている。MAを高濃度に含有した ADS 用核変換燃料としては、その材料特性<sup>2)</sup>から窒化物燃 料が適しており、窒化物燃料と ADS による核変換サイクル実現のためには、燃料製造技術開発 と並行して、技術的・経済的な観点からの成立性・実現可能性の検討を進める必要がある。

窒化物燃料製造に天然の窒素ガスを用いた場合、窒素同位体の大部分を占める<sup>14</sup>N は、燃焼 時に中性子との (n,p) 反応により放射性の<sup>14</sup>C を生成する。その反応断面積は熱中性子領域で 2 barn 程度、高速中性子領域で 10<sup>-3</sup>~10<sup>-1</sup> barn である<sup>3)</sup>。燃焼中の燃料に<sup>14</sup>C が蓄積するのを避 けるとともに、核変換後の使用済窒化物燃料再処理時の環境中への<sup>14</sup>C 放出を抑制するため、 あるいは<sup>14</sup>C 回収・固定化・保管管理の技術的・コスト的負担を避けるためには、天然の窒素 中に微量存在する<sup>15</sup>N を 93~99%程度<sup>4)</sup>まで濃縮した特殊な窒素ガスを用いる必要がある。し たがって、実規模での ADS 核変換用窒化物燃料の製造のためには、年間数百 kg からトン規模 の<sup>15</sup>N 同位体濃縮窒素ガスの供給が必要となるが、現状そのような大型プラントは存在せず、 プラント技術、コスト評価に関する検討が別途進められている<sup>5)</sup>。また、<sup>15</sup>N 同位体濃縮ガスの 安定供給を見込んだ上でも、経済性の観点から、窒化反応時に電気炉より排出される<sup>15</sup>N 同位 体濃縮窒素ガスを廃棄することなく、反応で生じた一酸化炭素(CO)を窒素ガス中から除去し て精製し、再び電気炉へ供給する窒素循環精製システムの利用が必須である。

本報告書は、平成28年度~令和元年度文部科学省原子力システム研究開発事業「安全性・経 済性向上を目指したMA核変換用窒化物燃料サイクルに関する研究開発」において、実験室規 模の実証試験用の窒素循環精製システムを設計、試作し、性能評価を行った結果を取りまとめ たものであり、構成は以下の通りである。2章ではシステム性能要件を整理して概念設計と詳 細設計について述べる。3章では設計を元に試作機を製作し、動作確認を行った結果を述べる。 4章ではシステム全体の性能評価を行った結果と、将来実用化にあたって付加すべき機能につ いて述べ、5章に結論を記す。

- 1 -

### 2. 窒素循環精製システム試作機の性能要件と設計

2.1 炭素熱還元による窒化反応

核変換用窒化物燃料の実際の製造プロセスでは、高レベル放射性廃液から抽出分離された MA 硝酸溶液にナノ炭素分散液と水溶性樹脂を添加し、ゾルゲル法によりゲル状粒子にした後、 これを煆焼して MA 酸化物(MO<sub>2</sub>)と炭素の混合粒子を得ることを想定している。この混合粒 子を窒化物に転換するには、次式で表される炭素熱還元法を用いる。

$$MO_2 + 2C + 1/2N_2 \rightarrow MN + 2CO$$
(2-1)

この反応は窒素気流中1570 K以上に加熱することで進行し、気流中には一酸化炭素(CO) が生じる。実際の窒化においては、窒化物中に残存する不純物酸素濃度をより低く抑えるため に、(2-1)式における炭素と酸化物の反応当量モル比(C/M=2.0)よりも数十%程度過剰に炭素を 加える。窒化反応が概ね終了した後に1780 K程度まで昇温し、流通ガスを窒素から窒素・水素 混合ガス(3~8%H<sub>2</sub>)に切り替えることで、次式に従って余剰炭素が気相で試料中から除去さ れる。

$$2C + N_2 + H_2 \rightarrow 2HCN \tag{2-2}$$

性能評価試験では MA 酸化物の代替として希土類の酸化ジスプロシウム (Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を使う。 (2-2)式中に示した HCN ガスは、未反応で残っている酸化物の窒化にも寄与すると考えられ、 その反応は以下の式に従うと推測される。

$$Dy_2O_3 + 3HCN \rightarrow 2DyN + 3CO + 3/2H_2 + 1/2N_2$$
 (2-3)

(2-2)及び(2-3)式より、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の窒化反応<sup>6</sup>は以下の式で表せる。

$$Dy_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2DyN + 3CO \qquad (2-4)$$

電気炉内で生成した HCN ガスは、熱力学平衡計算によると低温で不安定であり、電気炉から排出される過程では主にメタン等の炭化水素系のガス(CH<sub>4</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>)とN<sub>2</sub>に分解される。従って、電気炉の出口側においては CO と共に CH<sub>4</sub>の排出量についてもモニターを行う。

2.2 システム性能要件

既設の窒化用電気炉に接続して使用することを前提とした、実験室規模の窒素循環精製シス テム試作機の概念を Fig.1 に示す。本システムは、電気炉から排出された N<sub>2</sub> ガス中の CO を除 去して精製を行う CO 除去ユニットと、精製した N<sub>2</sub> ガスを再び電気炉に供給して循環させると ともに、反応によって消費された N<sub>2</sub> ガスを自動で系内に補充する窒素循環・自動供給ユニット から構成される。両ユニットを電気炉に接続することで、閉じた系において N<sub>2</sub> ガスを効率的に 利用して酸化物を窒化物に転換することが可能となる。電気炉の加熱形式は筒型のタングステ ンメッシュヒーターであり、内部には最大径 30 mm の Mo 製るつぼを下方から装荷する。流通 窒素ガスは電気炉内下方から上方に向かって流れる。

実験室規模での窒素循環精製システムにおいて、求められる性能・機能の要件を以下の通り に定めた。

- 1. 一度に希土類酸化物 20g を窒化させるコールド試験を想定し、窒化試験 3回分に相当 する CO 除去容量を備えること(CO 総量にして約 0.5mol)
- 2. ガス経路の配管径は 1/4 又は 3/8 インチとし、循環する N<sub>2</sub> ガス流量を 1~2 L/min の範 囲で任意に制御可能な機能及び循環に必要なポンプ能力を備えること
- 3. CO 除去ユニットは、反応ピーク時に想定される CO 濃度数千 ppm に対して、ユニット 入口から出口までで 1/10 以下の濃度に低減可能な吸着性能を有すること
- 4. CO 除去は化学反応あるいは物理吸着によるものとし、室温で機能すること
- 5. 吸着剤は再生操作によって繰り返し使用可能であり、劣化した際に吸着剤の交換が容易 な吸着塔構造を持つこと
- 6. 吸着剤は市販品として入手可能なものであり、白金族元素等の高価な材料・試薬を避け ること
- 7. 吸着塔は一方を使用中にもう一方を加熱再生操作可能な2系統切替式とし、サーマル・ スイング方式の吸着機能を持つこと
- 8. 窒素供給ユニットは、電気炉内又は循環経路に設置した圧力センサーからの信号を受け、設定圧力を保持するためにガスボンベから自動でガスを供給する機能を有すること
- 9. システムの性能確認のために、電気炉からの排出部と CO 除去ユニット出口に連続測定 式の CO ガスモニタ(濃度計)を設け、CO 除去ユニットの機能を常時モニター可能な こと
- 10. 系統内に外気の漏れ込みが無い気密構造であること

2.3 システム設計

2.3.1 窒素循環・自動供給ユニット

窒素循環・自動供給ユニットの具体的な構成は、CO 除去ユニットで精製された流通ガス を受け入れるサブタンク、循環ガスを一旦蓄圧するメインタンク、ガス循環用の昇圧ポンプ、 メインタンクから所定の流量でガスを供給できるマスフローコントローラ、及びメインタン クにガスボンベからガスを供給する圧力調整器から成る。試験中に循環経路内で生じる圧力 低下は、窒化反応による N<sub>2</sub>の消費と、反応によって生じた CO の除去に起因し、減少分のガ スが本ユニットによって補填される。

ユニットの筐体は、幅・奥行共に 500 mm 以内、高さ 1400 mm 以内とし、筐体前面に吸引 圧力計(サブタンク圧力)、供給圧力計(メインタンク圧力)、流量制御のパネルを設けた。 ユニット内部の構成フローを Fig. 2 に示す。サブタンクは CO 除去ユニット出口側と接続さ れ、精製後のガスを貯留する。サブタンクとメインタンクはデジタル圧力調整器を介して接 続され、循環ポンプ(昇圧ポンプ)によって 101 kPaG(G:ゲージ圧)に昇圧されたガスが サブタンクからメインタンクへと貯留される。メインタンク内の圧力が設定圧力(101 kPaG) よりも低下した場合は、接続されたガスボンベから圧力調整器を介してガスが供給され、メ インタンク内の圧力は常に設定値以上に保たれる。メインタンクからは、マスフローコント ローラを介して電気炉へと一定流量(2 L/min)の N<sub>2</sub> ガスが供給される。メインタンクを加 圧するための循環ポンプの形式は、1~2 L/minの小流量に対応できること、真空から大気圧 以上までの幅広い圧力範囲に対応できること等から、高気密性タイプのダイヤフラム式ポン プが最適であり、適切な性能を有する市販品が利用できる。ユニット出入口にはノーマルク ローズの空気作動弁を設けており、電力損失時には自動で弁が閉となる。マスフローコント ローラ及び高精度の電子式圧力調整器はともに市販品を使用する。各部の仕様を以下に示す。

- サブタンク: 50A-SUS-Sch10S×500 mm、容量1L
- 循環ポンプ: KNF ダイヤフラムポンプ N022ANE 相当(昇圧 100 kPaG 以上)
- メインタンク: 150A-SUS-Sch10S×500 mm、容量 10 L
- 圧力調整器: 堀場エステック UR-Z712 (電子式)
- 空気作動弁:スウェージロック SS-BNS4-C (エアアクチュエータ)
- マスフローコントローラ:堀場エステック SEC-E40MK3 (最大 5 L/min)

2.3.2 CO 除去ユニット

循環ガス中の CO 除去については、酸化剤で二酸化炭素に酸化してからアルカリ試薬に吸着させるのが最も一般的な手法であるが、(2-2)式で示した余剰炭素除去時には N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 混合ガスを流通させる必要があり、その場合には CO よりも水素(H<sub>2</sub>)ガスが優先して酸化されるため、アルカリ試薬との反応は利用できない。したがって、触媒系の化学吸着剤(銅、マンガン、ニッケル等)を CO 除去の選定候補とし、実際に利用する吸着剤の適切な材質と充填量は、設計段階で性能評価試験を行って決定するものとした。

CO 吸着剤の触媒塔は2塔切替式の熱スイング吸着装置(TSA: Thermal Swing Absorption) とし、一方の吸着塔を使用中にもう一方をアルゴン水素(Ar+H<sub>2</sub>)又はN<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>混合ガスによ り再生可能である。CO 除去は室温で機能し、再生時には触媒塔周囲に設置されたヒーター で470~670Kに加熱することにより、吸着した CO が脱離又は還元されてメタン(CH<sub>4</sub>)ガ スとして排出される。再生操作終了後は再びN<sub>2</sub>ガスに切り替えて、ヒーター電源を切って冷 却すれば、CO 除去に再度利用できる。

吸着剤候補の選定

CO 除去ユニットの性能要件(0.5 mol-CO/吸着塔)を満たす吸着剤の選定と充填量及び 吸着塔構造を決定するため、吸着材の性能評価手法を検討した。これに基づき、吸着剤候 補2種類について性能評価試験を行い、CO 除去ユニットの詳細設計に反映した。

吸着剤はその吸着原理によって物理吸着剤と化学吸着剤に大別されるが、物理吸着剤の 吸着量は被吸着ガスの分圧依存性があるために、低濃度のガス吸着の効率が悪い。本シス テムの使用条件では全圧が大気圧(101 kPa)であるのに対して CO 濃度が数千 ppm なの で、CO分圧は数百 Paと極めて低圧となり、物理吸着による CO除去は困難である。一方、 化学吸着剤は吸着量の圧力依存性が少なく、本システムの使用条件における CO除去に適 している。化学吸着剤の中でも、酸素や COの除去に使用実績のある触媒として、ニッケ ル(Ni)触媒が挙げられる。そこで、市販品の Ni 触媒の中から Table 1 に示す吸着剤 A と Bの2種類を候補として選定し、性能評価試験を行った。

性能評価手法は次のように検討した。Ni 触媒の化学吸着剤は吸着速度が比較的遅いこと から、CO 除去量の評価に際しては CO 含有ガスを流通して動的な吸着量を測定する必要 がある。設計した実験室規模の吸着塔では、吸着破過に至るまで数日を要するが、破過条 件の確認には繰り返しの評価試験が必要であるため、スケールダウンした小型の吸着塔に 少量の吸着剤を充填し、一日程度で破過させる試験を繰り返した。これにより動的な破過 吸着量を決定し、詳細設計に反映した。

Fig. 3 に吸着塔内の吸着挙動分布の概念図を示す。化学吸着剤による吸着挙動は、平衡 的に不純物を吸着する平衡吸着帯と、吸着量が徐々に増大する物質移動帯(MTZ: Mass Transfer Zone)に分けることができ、図に示したように吸着塔の入口側に平衡吸着帯が発 生し、その先に MTZ が続く。MTZ の長さは空塔速度(LV: Linear Velocity, 吸着塔内を流 れるガスの速度, [mm/s])が大きくなると長くなるため、試作機用の吸着条件より大きい速 度でガスを流通して破過試験を行うことで吸着量評価を保守側に担保することが出来る。 また、同じ LV で充填高さを高くして吸着剤量を増やす、つまり空間速度(SV: Space Velocity, 単位時間当たりの置換回数, [h<sup>-1</sup>])を小さくすると、MTZ の長さは一定で平衡吸着帯のみ が長くなるので、小さな吸着塔(SV が大きい)で試験をして破過吸着量を求め、これを用 いて実寸の大きな吸着塔を設計することで安全率に余裕を持たせることが可能となる。

実際に吸着材の性能評価試験のために組み立てた試験体系の概略図を Fig.4 に示す。CO 吸着剤を充填した吸着塔に試験ガス(N<sub>2</sub>-CO 混合ガス)を下端側から流通し、吸着塔出口 の CO 濃度をメタナイザー付きの FID(水素炎イオン化型)検出器を備えたガスクロマト グラフで測定した。CO 検出下限濃度は 0.1 ppm である。2 種類の吸着剤候補について、そ れぞれ 5 回ずつ吸着破過に至るまで出口 CO 濃度の測定を行った。また、吸着塔には吸着 剤再生のために、Ar+H<sub>2</sub> 混合ガスを流通させる系統と加熱用ヒーターを設けており、試験 のたびに再生操作を行った。主な試験条件は以下の通りである。

<吸着塔構造>

ステンレス鋼製 1/2 インチチューブ、内径 10.22 mm 充填高さ:約 500 mm、充填容量:約 41 ml

<CO 吸着試験条件>

試験用ガス:N<sub>2</sub>-CO (1990 ppm) 混合ガス 圧力:100 kPaG (G:ゲージ圧) 温度:298 K ガス流量:0.2-0.8 L/min (SV:284-1183 h<sup>-1</sup>、LV:23-93 mm/s) <吸着塔再生条件>

再生用ガス: Ar-4%H2混合ガス

再生圧力及び加熱温度:0kPaG、523K(吸着塔中央表面温度)

再生用ガス流量:1L/min

プロセス時間:2 時間(水素量 0.21 mol)

2 種類の吸着剤候補(A、B)について、吸着剤の充填条件は Table 2 に示す通りであり、 充填重量は 41~46 g であった。性能評価試験時の流量条件と、吸着塔出口での CO 濃度測 定値の時間推移(Fig. 5)から評価した CO 破過吸着量の評価結果を Table 3 に示す。流量 条件は、吸着剤候補 A については 200 及び 400 ml/min の 2 種類、候補 B については 400 及 び 800 ml/min の 2 種類とした。破過吸着量は FID 検出器における CO の検出下限 0.1 ppm を超えた時点での吸着量を評価した。なお、ここで吸着破過に至ったことは、Fig. 3 におい て MTZ の出口側先端が吸着塔出口に差し掛かったことを意味している。

吸着剤Aにおいて、試験ガス流量を2倍にした際に破過に至る時間はほぼ1/2となって おり、破過吸着量は流量に関わらず0.23~0.25 mol/kgの範囲で一定である。5回の測定値 から、保守的に最小値である0.23 mol/kgを吸着剤Aの破過吸着量とした。吸着剤Bにつ いても同様に、試験ガス流量を2倍にした際には破過に至るまでの時間がおよそ1/2とな ったが、破過吸着量は殆ど一定であった。吸着剤Bの破過吸着量としては、最小値である 0.37 mol/kgを採用した。どちらの吸着剤も、吸着塔入口 CO 濃度1990 ppm に対して、破過 に至るまでの出口濃度は検出下限(0.1 ppm)未満という良好な性能を示していたが、単位 重量当たりの破過吸着量が大きく、吸着剤充填容量を小さく抑えることが可能である点を 考慮して、吸着剤Bを試作機に採用することとした。

吸着塔に充填する吸着剤の量は、性能要件である吸着量 0.5 mol-CO を満たす必要があるので、破過吸着量から計算して、最低でも 0.5 [mol]/0.37 [mol/kg]=1.34 [kg](1.22 L)以上が必要となる。

② 詳細設計

CO 除去ユニットの筐体は、設置場所の要件から幅・奥行共に 500 mm 以内、高さ 1400 mm 以内とした。筐体前面には CO 吸着塔 2 系統の切替バルブと吸着塔再生時の温度調整 器等の操作パネルを設けた。ユニット内部のフローを Fig. 6 に示す。吸着塔 2 系統の前後 に四方切替バルブを設けることで、流通ガスの精製 (CO 除去) と吸着塔再生の切り替えを 可能とした。また、試験用ガスのユニット出入口にはノーマルクローズの空気作動弁を備 えており、電力損失時には安全のためにガス経路が自動で遮断されるものとした。再生用 ガス入口にはマスフローコントローラを設け、流通ガスを一定流量に制御することとした。 バルブ及び流量調整器の仕様は以下のとおりである。

- 四方切替バルブ:スウェージロック SS-45YF8-093
- 出入口空気作動弁:スウェージロック SS-BNS4-C

• 再生ガス用マスフローコントローラ: 堀場エステック SEC-E40MK3 (最大 5 L/min)

また、CO 吸着塔の構造概略について Fig. 7 に示す。先に述べた性能評価試験の結果よ り、吸着剤には B を採用した。吸着塔胴体部分はステンレス鋼製の 50A チューブを使い、 有効長は最大 800 mm とした。吸着塔底部はパンチングプレートにより吸着剤を保持する とともに、上部は1インチ VCR 継手とすることで吸着剤劣化時に交換可能な構造とした。 吸着塔容量は、性能要件である 1.22 L 以上に余裕を持たせ、最大 2 L 充填可能とした。ま た、吸着塔再生時のヒーター出力制御のためヒーター部に熱電対を設けるほか、温度モニ ターのため熱電対 3 本を吸着塔中心部まで挿入可能な構造とした。再生用のヒーターは吸 着塔外周を囲む形状とし、最高 573 K まで制御可能とした。

2.3.3 ユーティリティおよび信号系統

システムの稼働に必要なユーティリティ(電源及びガス)の一覧を Table 4 にまとめた。所 要電源は循環ポンプ用の 200 V-1A と、ヒーター、温調、マスフローコントローラ、圧力調 整器用の 100 V-15 A である。ヒーターは空冷式であり、冷却水は不要とした。ガス類は、 空気圧作動弁駆動用に空気又は N<sub>2</sub> ガスが、吸着塔再生用に Ar+H<sub>2</sub> または N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ガス(H<sub>2</sub> 濃 度 3-5%)が必要である。システムの信号・電力系統については Fig. 8 に示すとおりである。

#### 3. 試作機の製作

3.1 構成と仕様

CO 除去ユニットと窒素循環・自動供給ユニットからなる、実験室規模で試験可能な窒素循環特製システム試作機を製作し、電気炉に接続した。製作した CO 除去ユニット、窒素循環・自動供給ユニットの完成図と外観写真をそれぞれ Fig. 9、Fig. 10 に示す。また、それぞれのユニット内部の系統図を Fig. 11 及び Fig. 12 に示す。以下に、各ユニットの仕様をまとめた。

<CO 除去ユニット>

- 筐体寸法:幅 500×奥行 500×高さ 1400 mm (脚及び吊り金具を除く)
- CO 吸着塔:外径 50×長さ 800 mm (四方弁 2 個による 2 系統切替方式)、Ni 系化学吸 着触媒充填、CO 破過吸着量 0.5 mol/系統(20 g の Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 窒化 3 回分)以上、室温で機能
- 再生機能: CO 吸着塔外周に設置したヒーターを温度調整プログラムで470 K 以上に保持し、Ar+H<sub>2</sub>もしくは N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 混合ガスを流す(流量制御機能付)ことで触媒の再生が可能
- 遮断弁:安全のため、停電等の電源喪失時にはユニットのガス出入口を遮断
- ユーティリティ:100Vコンセント電源1系統、遮断弁作動用圧縮ガス1系統、再生用 ガス1系統

<窒素循環・自動供給ユニット>

- 寸法:幅 500×奥行 500×高さ 1400 mm (脚及び吊り金具を除く)
- メインタンク:容量10L、窒素ガス蓄圧・供給用、デジタル圧力調整器と昇圧用ポンプ を介してサブタンクとの差圧を+1気圧(101.3 kPaG)に保持、差圧の保持が出来ない(系 内のガスが消費された)場合は圧力調整器を介してボンベ側から窒素ガスを自動供給、 マスフローコントローラを介して電気炉へ一定流量でガスを供給
- サブタンク:容量1L、CO除去ユニットで精製された窒素ガスの受入れ用、デジタル圧 力調整器によって大気圧(0kPaG)に保持
- 昇圧ポンプ:ダイヤフラム式、メインタンクーサブタンク間の差圧を保持
- 流量制御:デジタルマスフローコントローラにより、メインタンクから電気炉へと一定 流量(通常設定値2L/min)の窒素ガスを供給
- ・ 遮断弁:安全のため、停電等の電源喪失時にはユニットのガス出入口を遮断
- ユーティリティ:100Vコンセント電源1系統、遮断弁作動用圧縮ガス1系統、供給用 窒素ガス1系統

電気炉出ローCO 除去ユニット間と、CO 除去ユニットー窒素循環・自動供給ユニット(サブ タンク)間には CO 及び CH4 濃度のモニタリング用にポータブルガス濃度測定装置(島津製作 所 CGT-7100)を設置した。電気炉出口側に接続した装置を CO モニターA、CO 除去ユニット 出口側に接続したモニターを CO モニターB とした。 3.2 動作確認試験

システム全体の検査・確認項目を Table 5 に示す。各項目のうち、気密検査については工場検 査の段階でユニット毎に、実験室設置後はシステム全体を接続した状態でそれぞれ検査した。 検査では各ユニット内を 20 kPaG 以上の加圧にした状態で閉じ切り、付属のデジタル圧力計で 1 時間の圧力変化を観察した。圧力変化は 0~0.3 kPaG の範囲内であり、各ユニットが十分な気 密性を保持していることを確認した。

CO 除去ユニット単体の工場検査では、N<sub>2</sub>+CO (2000 ppm) 混合ガスを流し、出口側で高精度の FID 式ガスクロマトグラフによって CO 濃度を連続的に測定した結果、吸着破過に至るまで 出口での CO 検出量が 0 ppm であること、破過吸着量が 0.7 mol/系統であり設計仕様の 0.5 mol/系統を十分に担保していることを確認した。また、吸着破過した吸着塔の再生操作を行い、温 度調整とガス流量の制御が正常に行われることを確認した。

窒素循環・自動供給ユニットについては、窒素ガスの循環中に系内のガスを故意に抜いた際 に、速やかに追随してガスボンベ側から自動的にガスが供給され、メインタンク内が設定圧力 以上に保持されること、ガス流量が常に一定値で制御されていることを確認した。

実験室に既設の電気炉と各ユニットを接続し、必要な検査項目について再度確認を行った。 両ユニットを電気炉へ接続した際の、システム全体の詳細なガス系統図を Fig. 13 に示す。ま た、閉じた系において窒素循環運転を行う際のガス経路模式図を Fig. 14 に示す。窒素循環・自 動供給ユニットからマスフローコントローラを介して供給された N<sub>2</sub> ガスは、ガス純化(水分及 び酸素除去)カラムを経由し、電気炉へと導入される。炭素熱還元反応により発生した CO ガ スを含んだ N<sub>2</sub> ガスは、CO モニターA を通過して CO 除去ユニットに導入される。試験中に CO モニターA で窒素気流中の CO 濃度を常時測定することで、窒化反応の進行度合いを判断する ことができる。CO 吸着塔で CO が除去された N<sub>2</sub> ガスは、次に CO モニターB を通過し、CO 除 去の度合いを常時モニターした上で、再び窒素循環・供給ユニットのサブタンクへと導入され る。この時、窒化反応によって系内の N<sub>2</sub> ガスが消費されることでタンク内の圧力が設定値に満 たなくなれば、圧力センサーからの信号を受けて、ガスボンベから自動で不足分のガスがメイ ンタンクへと導入される。CO モニター除去ユニット入口前のガス配管に分岐を設けており、 電気炉から出てきたガスが CO モニターA を通過後、直接排気ダクトに導かれるワンス・スル ー運転の経路も用意した。ワンス・スルー系で運転を行う際のガス経路模式図を Fig. 15 に示 す。

システムの総合的な動作確認のため、以下のような試験を実施した。TRU 酸化物の模擬とし て希土類の Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を用意し、これに非晶質の炭素微粉末を C/Dy モル比が 2.08(窒化反応 の理論等量比 1.50 に対して約 39 %増)となるように秤量して乳鉢中で混合した。混合粉末を 約 100 MPa の圧力で直径 6.3 mm のペレット状に成型した。この混合ペレット 8 個(計 4.81 g) を Mo 製るつぼ(外径 30 mm、高さ約 15 mm)内に並べ、電気炉内に装荷した。電気炉を含め た循環システムの系内全体を N<sub>2</sub> ガスでパージした後、流量 2 L/min で N<sub>2</sub> ガスの循環運転を開 始するとともに、電気炉の出力を調整しながら昇温を開始した。試験中は電気炉温度、CO モニ ターA 及び B の CO 濃度・CH<sub>4</sub> 濃度指示値、メインタンク圧力指示値を常に記録した。CO モニ ターA の CO 濃度指示値が最大値を示したところで降温を開始し、室温まで冷却した。なお、 試験開始前に各 CO モニターはゼロガス(窒化反応に用いる窒素ガス)とスパンガス(A は N<sub>2</sub>+5000 ppm CO、B は N<sub>2</sub>+1000 ppm CO ガス)でそれぞれ校正を行った。

試料温度、CO モニターA と B の CO 濃度指示値の時間推移を Fig. 16 に示す。昇温時には、 1620 K 付近から炭素熱還元反応による CO モニターA の指示値上昇が認められ、その後最大値 (~960 ppm)を示した後は降温に伴い低下した。一方で、CO モニターB は試験中常時 0±1 ppm (ゼロ点の経時ドリフト範囲内)を示しており、電気炉内で発生した CO ガスが CO 除去ユニ ットで完全に除去されていることを確認した。また、各モニターでは 2 つ目のチャンネルを利 用して CH4 の濃度もモニターすることが出来るが、試験中 CH4 は有意に検出されなかったた め、炭素除去に伴って放出される HCN が分解されないまま系内を循環していた可能性が示唆 される。システムの要件として、試験中は常にガス流量が 2 L/min に制御されていること、窒 素循環・自動供給ユニット内メインタンク圧力が常に 101.3 kPaG 以上で維持されていることを 確認した。

以上の動作確認試験により、窒素循環精製システム試作機が設計仕様を十分に満足すること を確認した。

#### 4. 試作機の性能評価

4.1 試験方法

窒素循環精製システム試作機について、ワンス・スルー系と循環系それぞれのガス流路を利 用して炭素熱還元による希土類酸化物の窒化試験を行い、窒化物中の不純物軽元素(酸素、炭 素)の濃度を比較することでシステムの性能評価を行った。循環系で調製した窒化物中の不純 物軽元素濃度が、ワンス・スルー系で調製したものと同等あるいはそれ以下であれば、窒素循 環精製システム利用による製品窒化物の品質に影響がないとの判断基準によるものである。試 験に際しては、不純物軽元素濃度の低い窒化物が得られる条件を模索し、原料混合比や加熱温 度等の条件を変えて幾度か繰り返し試験を行った。1回の試験は次のような流れで実施した。

3章の動作確認で用いたものと同じ Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末と非晶質炭素微粉末を所定の C/Dy 比となる よう秤量し、乳鉢で 30 分間混合した。混合粉末を約 0.6 g 分取し、直径 6.3 mm のダイスを用 いて、約 100 MPa の圧力で高さ約 6 mm のペレット状に圧密成型した。成型後の試料は深さ 12 mm の Mo 製るつぼ内に並べ、電気炉に接続されたアルゴン雰囲気のグローブ付きアクリルボ ックスを経由して電気炉に装荷した。ガス流通系統は、ワンス・スルー系と窒素循環系の 2 種 類とし、システム全体に十分にガスが流通したのを確認した後、炭素熱還元試験を実施した。 加熱時間が比較的長いため、N<sub>2</sub> ガス流通による窒化加熱を1日行い、一度室温まで冷却して翌 日に N<sub>2</sub>+3%H<sub>2</sub>混合ガス流通による余剰炭素除去加熱を行った。窒化ジスプロシウム (DyN) は 大気中水分との反応性が高いことから、回収した DyN 試料をアルゴン雰囲気のグローブボッ クス内に移動して粉末化した。分析試料 1 個あたり数十 mg を Ni カプセルへと封入し、酸素窒 素分析装置(堀場製作所 EMGA-820) で酸素濃度を分析した。同様に粉末試料を Sn カプセル に封入し、炭素分析装置(堀場製作所 EMIA-PRO) によって炭素濃度を分析した。

4.2 試験条件と結果

試験条件と窒化物中不純物軽元素濃度の分析結果を Table 6 にまとめた。また、ワンス・スルー系と循環系それぞれについて、加熱温度と電気炉出口の CO 濃度推移の例を Fig. 17(試験 No. 5) 及び Fig. 18(試験 No. 6)に示す。以下に試験結果の詳細を述べる。

試験 No. 1 では、炭素熱還元反応が進行する温度・加熱時間の条件を定める参考とするため に、C/Dy=1.80、2.4gの試料量でワンス・スルー系の試験を行った。過去に実施した数十 mg 規 模の MA 酸化物の窒化<sup>60</sup>では、N<sub>2</sub>気流中 1573 K 程度で十分に窒化反応が進行し、N<sub>2</sub>+4%H<sub>2</sub>気 流中 1573 K での余剰炭素除去により炭素濃度 0.5 wt%以下の窒化物が得られている。一方、今 回の Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の窒化では、加熱時の CO 濃度推移から、窒化反応を効率的に進めるには 1873 K 程 度の温度を要した。余剰炭素除去の保持温度は、上記の過去の実績を参考に 1803 K とした。窒 化反応の保持時間については、CO モニターA の指示値を観測しながら、CO ガス濃度がフルス ケールレンジの 1 % (50 ppm) 以下となる時間を目安に決定した結果、試験 No. 1 では 4 時間 であった。余剰炭素除去の保持時間については、当初はモニターで CH4 濃度を目安にすること を検討していたが、CH4 が有意に検出されなかったため、上記の実績<sup>60</sup>を参考に 5 時間保持と した。これらの結果、得られた窒化物中の酸素濃度は 0.73 wt%程度であり、DyN 中の酸素固溶 限<sup>7</sup>に近い値であった。一方、炭素濃度は 0.02 wt%程度であり、十分に低い値であった。

試験 No.2と No.3では、No.1の条件 (C/Dy 比、加熱保持温度)を元に装荷する試料量を8g に増量してワンス・スルー系 (No.2)と循環系 (No.3)で結果を比較した。試料増量により窒 化反応に要した時間は8時間であった。余剰炭素除去の保持時間は試験 No.1と同じ5時間と した結果、ワンス・スルー系による窒化物の酸素濃度は No.1と同等で、循環系による窒化物 はそれよりも幾分高い値 0.90 wt%であった。一方、ワンス・スルー系による窒化物の炭素濃度 は No.1より明らかに高い 0.44 wt%で、試料量に対する加熱保持時間が不足していた (反応が 不十分であった)と考えられる。循環系による窒化物の炭素濃度はさらに高い 1.64 wt%であっ た。試作機においては CO 除去に重点を置き、余剰炭素除去時の水素濃度保持機能を有してい ないことから、炭素除去に伴い気流中の水素が消費されて濃度が低下し、十分な炭素除去が行 われなかったと言える。より水素濃度の高い混合ガスを用いれば残存炭素濃度低減が可能であ るものの、本質的な解決にはならない。また、酸素濃度がワンス・スルー系による窒化物より も幾分高い要因として、炭素除去が進まなかったことにより HCN ガスの生成量も少なく、(2-3) 式に示した HCN による残存酸化物の窒化があまり進まなかったことが考えられる。

試験 No.4 では、No.2 で余剰炭素除去が不十分であったことへの確認のため、余剰炭素除去 加熱温度を 1803 K から 1873 K へと上げ、かつ時間を 5 時間から 8 時間に増やすとともに、試 料量を 4.8 g に減量し、ワンス・スルー系で行った。その結果、窒化物中の炭素濃度は 0.01 wt% と十分に低い値であるとともに、酸素濃度も 0.71 wt%から 0.59 wt%に低減し、HCN による窒 化も効率的に進んだと考えられる。

試験 No.1 から No.4 までの結果を考慮し、No.5 と No.6 では試料量を 4.8 g 規模とし、残存 酸素濃度低減の観点から C/Dy 比を 1.8 から 2.1 に増やすとともに、余剰炭素除去加熱を 1873 で 8 時間保持することとして、ワンス・スルー系と循環系での結果を比較した。なお、循環系 の No.6 では、余剰炭素除去加熱時の気流中水素濃度低下を補うため、4 時間経過後に一度室温 まで温度を下げて系統内を N<sub>2</sub>+3%H<sub>2</sub> ガスで真空置換した後、再度 4 時間の加熱保持を行った。 Fig. 17 と Fig. 18 の比較から、N<sub>2</sub>気流中での窒化時の CO 濃度の推移はよく似ており、窒化物 中の酸素濃度はワンス・スルー系と循環系ともに 0.5 wt%前後で同等の値であるとともに、C/Dy 比を増やしたことで No.2 及び No.3 より残存酸素濃度が低下した。なお、Fig. 17 と Fig. 18 中 の残存炭素除去加熱時に見られる CO 濃度の小さなピークは、発生した HCN ガスにより残存 酸化物の窒化が起きていることを示している。一方、残存炭素濃度は、C/Dy 比を増やしたこと により 1873 K での 8 時間保持でも不十分であったと考えられ、ワンス・スルー系で 0.37 wt%、 循環系で 3.05 wt%という高い値であった。

以上の性能評価試験結果から、余剰炭素除去時の雰囲気中水素濃度保持機能の課題があるも のの、ワンス・スルー系と窒素循環精製システム試作機を用いた循環系で得られた窒化物中不 純物酸素濃度が同程度であったことから、このシステム概念が MA を含有した実燃料製造に適 用可能であると判断した。

なお、実燃料での不純物軽元素濃度は、炭素熱還元による窒化過程において酸素 0.1 wt%、炭素 0.05 wt%程度を目標の目安としている。今回の試験結果は、特に酸素濃度はこの目安をクリ

アしていないが、MA と希土類での熱力学的な酸化物安定性(窒化のしにくさ)の相違がある ため、直接的な比較はできない。過去に行った Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の窒化では、C/Dy 比を 3.0(反応当量の 2倍)に高めることで酸素濃度 0.13 wt%の比較的高純度な DyN が得られている<sup>7)</sup>。また、MA 酸化物の炭素熱還元では、実際に酸素濃度 0.1 wt%を下回る窒化物の調製実績がある<sup>8)</sup>。さら に、実燃料の製造においては、酸化物粉末と炭素粉末を乾式混合するのではなく、ゾルゲル法 により MA 酸化物とナノ炭素の均質な混合粒子を窒化原料とすることを想定している。本研究 を実施した原子力システム研究開発事業においては、並行してゾルゲル法で作製した Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と 炭素の混合粒子の窒化試験も行っており、ここではスコープ外のため詳述しないが、C/Dy 比が 1.76(反応当量の 1.13 倍)と小さいにもかかわらず、同じ装置のワンス・スルー系で酸素濃度 0.14 wt%の比較的高純度な DyN 粒子が得られている。

#### 4.3 実用化に際しての課題

4.2節で述べた通り、今回の窒素循環精製システム試作機には、余剰炭素除去時のための窒素 気流中水素濃度を一定に保つ機能を持たせていない。性能評価試験で確認されたように、現状 は気流中の水素濃度が低下し、十分な炭素除去が行えない。そのため、本システム概念を実燃 料製造に適用するためには、水素の自動添加機能(水素濃度一定制御)の付加と、炭素除去過 程で発生する HCN あるいは CH4 に代表される炭化水素を吸着除去する精製塔を CO 除去ユニ ットの後段に付加することが必要となる。

水素濃度のモニター方法としてはガスクロマトグラフが利用できる。電気炉からの排出ガス のごく一部を断続的に採取してキャリアガスとともにガスクロマトグラフ装置に導くことで N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 比を測定でき、この信号をデジタル圧力調整器にフィードバックして自動水素添加が可 能と考えられる。HCN あるいは炭化水素の吸着触媒としては、安価なものでは活性炭が使用可 能と考えられる。

他に必要な機能として、酸化物から窒化物への転換はバッチ式処理で行うことを想定しているため、電気炉(加熱装置)への試料装荷・回収時に系内の<sup>15</sup>N2ガスが散逸しないよう一時貯留タンクにポンプで回収する機能が挙げられる。加熱装置類は全てアルゴン雰囲気のホットセル内に設置して運用するため、遠隔操作に対応した構造とすることにも考慮が必要である。

- 13 -

## 5. 結言

核変換用窒化物燃料の実現に向けては、<sup>15</sup>N 同位体濃縮窒素ガスの経済的な利用技術の開発 が必須である。本報告書では、燃料製造(酸化物の窒化反応)時に窒素気流中に生成する CO を 除去して精製する CO 除去ユニットと、精製された窒素ガスを再び電気炉に循環させるととも に反応で消費した正味の窒素ガスを自動で供給する窒素循環・自動供給ユニットを検討し、ま ずそれらの性能要件を定めた。これを基に実験室規模で実証試験を行うための試作機を設計・ 製作した。試作機を利用したガス循環系と、利用しないワンス・スルー系のガス系統において、 希土類酸化物の炭素熱還元により窒化物をそれぞれ調製し、不純物軽元素濃度を比較すること で試作機の性能を評価した。両者で残存酸素濃度は同等であったことから、本システム概念が 実燃料製造に適用可能であることを明らかにした。今後の実用化を目指した主要な技術開発課 題は、余剰炭素除去加熱時に必要となる水素の自動添加機能と、炭素除去で発生するガスの吸 着塔を追加することである。本研究成果により、将来の<sup>15</sup>N 同位体濃縮窒素ガスの経済的利用 に見通しをつけられたことの意義は大きい。

#### 謝辞

本報告書は、原子力機構が実施した平成 28 年度~令和元年度文部科学省原子力システム研 究開発事業「安全性・経済性向上を目指した MA 核変換用窒化物燃料サイクルに関する研究開 発」の成果の一部であり、窒素循環精製システム試作機の設計と製作は、大陽日酸株式会社へ の外注により行ったものである。試作機設置と性能評価試験において助言・協力いただいた燃 料高温科学研究グループの髙木聖也氏と株式会社ジックの加藤仁氏に深く感謝の意を表する。

#### 参考文献

- Mukaiyama, T., Takizuka, T., Mizumoto, M., Ikeda, Y., Ogawa, T., Hasegawa, A., Takada, H. and Takano, H., Review of research and development of accelerator-driven system in Japan for transmutation of long-lived nuclides, Prog. Nucl. Ener., Vol.38, 2001, pp.107-134.
- Nishi, T., Arai, Y., Takano, M. and Kurata, M., Property Database of TRU Nitride Fuel, JAEA-Data/Code 2014-001, 2014, 45p.
- 3) Shibata, K., Iwamoto, O., Nakagawa, T., Iwamoto, N., Ichihara, A., Kunieda, S., Chiba, S., Furutaka, K., Otuka, N., Ohsawa, T., Murata, T., Matsunobu, H., Zukeran, A., Kamada, S. and Katakura, J., JENDL-4.0: A New Library for Nuclear Science and Engineering, J. Nucl. Sci. Technol., Vol.48, no.1, 2011, pp.1-30.
- Wallenius, J., Arai, Y. and Minato, K., Influence of N-15 Enrichment on Neutronics, Costs and C-14 Production in Nitride Fuel Cycle Scenarios, JAERI-Conf 2004-015, 2004, pp.113-120.
- 5) 高野公秀, 窒化物燃料製造用<sup>15</sup>N 同位体濃縮プラントとコストに関する調査, JAEA-Review 2020-080, 2021, 24p.
- 6) Takano, M., Itoh, A., Akabori, M., Arai, Y. and Minato, K., Fabrication of Minor Actinide Nitrides, JAERI-Conf 2004-015, 2004, pp.35-40.
- 7) Takano, M., Itoh, A., Akabori, M. and Ogawa, T., Oxygen solubility in dysprosium mononitride prepared by carbothermic synthesis, J. Alloys Compd., Vol.327, 2001, pp.235-239.
- Takano, M., Akabori, M., Arai, Y. and Minato, K., Lattice thermal expansions of NpN, PuN and AmN, J. Nucl. Mater., Vol.376, 2008, pp.114-118.

原理	Ni 触媒による化学吸着		
候補名	吸着剤 A	吸着剤 B	
形状	トライシブ型	円柱状	
充填密度 [g/ml]	0.70-1.00	1.1	
直径 [mm]	1.45-1.75	3.0	
長さ [mm]	3.5 以上	2.9	
Ni 含有率 [wt%]	58-62	51	
細孔容積 [ml/g]	0.4-0.6	0.2	
比表面積 [m²/g]	140-180	140	
外観			

Table 1 CO 吸着触媒候補の仕様

Table 2 性能評価試験時の CO 吸着剤充填条件

吸着材候補	吸着剤 A	吸着剤 B
充填量 [g]	40.790	45.939
充填高さ [mm]	515	495
充填容量 [ml]	42.2	40.6
充填密度 [g/ml]	0.966	1.132

Table 5 CO 版迥败有里切計Ш柏차	Table 3	)評価結果
-----------------------	---------	-------

(d) 没有用A					
Run	ガス流量	空間速度 SV	空塔速度 LV	破過時間*1	破過吸着量*1
No.	[ml/min]	$[h^{-1}]$	[mm/s]	[h]	[mol/kg]
1	200	284	23	8.91	0.234
2	200	284	23	9.35	0.246
3	200	284	23	11.30	0.248
4	400	568	47	4.50	0.236
5	400	568	47	4.38	0.230

(a) 吸着剤 A

\*1 吸着塔出口で 0.1 ppm-CO に達した際の CO 吸着量

(b) 吸着剤 B

Run	ガス流量	空間速度 SV	空塔速度 LV	破過時間*1	破過吸着量*1
No.	[ml/min]	[h <sup>-1</sup> ]	[mm/s]	[h]	[mol/kg]
1	400	591	47	8.72	0.407
2	400	591	47	9.30	0.434
3	800	1183	93	4.00	0.373
4	800	1183	93	4.32	0.403
5	800	1183	93	4.25	0.396

<sup>\*1</sup> 吸着塔出口で 0.1 ppm-CO に達した際の CO 吸着量

Table 4 窒素循環精製システム試作機のユーティリティー覧

項目	仕様	用途
電源	AC 200V 1A	循環ポンプ 230V-0.7A
電源	AC 100V 15A	ヒーター 5A 500W×2 系統(同時使用無し)
		温度調節器 1A 100W×2
		マスフローコントローラ 0.5A 50W×2
		圧力調整器 1A 100W×2
ガス	空気又は窒素ガス	空気作動弁の駆動
	0.4 MPaG 以上	
ガス	Ar-H <sub>2</sub> 又は N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> 混合ガス	吸着塔の再生
	$(3\sim 5 \% H_2)$	
	10 L/min 以上	

	検査結果				
検査・確認項目	工場検査	工担支会校本	実験室設置後検査·		
	(製作者自主検査)	上场立云快宜	動作確認		
寸法検査	0	0			
ガスフロー検査	0				
配管部品検查	0				
耐圧検査	0				
気密検査	0	0	0		
溶接検査	0				
電気部品検査	0				
導通抵抗検査	0				
ユニット作動検査	0	0	0		
総合的な動作確認			0		

Table 5 システム全体の検査・確認項目

Table 6 窒化物中の不純物軽元素濃度分析結果

試 験 No.	C/Dy 混合比 <sup>*1</sup>	試料 装荷量 [g]	ガス系統	窒化 <sup>*2</sup> 温度[K] /時間[h]	炭素除去 <sup>*3</sup> 温度[K] /時間[h]	酸素濃度 [wt%]	炭素濃度 [wt%]
1	1.80 (+20%)	2.40	ワンス・ スルー	1873 / 4	1803 / 5	0.73 ±0.06	0.02 ±0.01
2	1.80	8.06	ワンス・ スルー	1873 / 8	1803 / 5	0.71 ±0.02	0.44 ±0.01
3	1.80	8.06	窒素循環	1873 / 8	1803 / 5	0.90 ±0.04	1.64 ±0.01
4	1.80	4.81	ワンス・ スルー	1873 / 6	1873 / 8	0.59 ±0.02	0.01 ±0.01
5	2.10	4.74	ワンス・ スルー	1873 / 6	1873 / 8	0.52 ±0.06	0.37 ±0.01
6	2.10	4.77	窒素循環	1873 / 6	1873 / 4+4*4	0.48 ±0.01	3.05 ±0.01

\*1 反応等量の理論混合モル比は 1.50 \*2 N2気流中 \*3 N2-3%H2気流中

\*4 4時間経過後に一度温度を下げ、炉内ガスを N2-3%H2 混合ガスで真空置換し、再度加熱



Fig.1 窒素循環精製システム試作機の概念



Fig.2 窒素循環・自動供給ユニットの内部フロー

吸着材充填カラム



Fig.3 吸着塔内の吸着挙動分布の概念



Fig. 4 吸着剤の性能評価試験体系



Fig. 5 吸着塔出口における CO 濃度測定値の時間推移



Fig.6 CO 除去ユニットの内部フロー



Fig.7 CO吸着塔の構造概略



Fig. 8 窒素循環精製システムの信号系統



Fig.9 CO 除去ユニット完成図と外観写真



Fig. 10 窒素循環・自動供給ユニット完成図と外観写真



Fig. 11 CO 除去ユニット内部系統図



Fig. 12 窒素循環・自動供給ユニット内部系統図



Fig. 13 窒素循環システム試作機のガス配管接続系統図



Fig. 14 循環系のガスフロー



Fig. 15 ワンス・スルー系のガスフロー



Fig. 16 動作確認試験における電気炉温度と CO 濃度指示値の推移



Fig. 17 ワンス・スルー系における電気炉温度とCO濃度指示値の推移(試験 No. 5)



Fig. 18 循環系における電気炉温度とCO濃度指示値の推移(試験 No. 6)

This is a blank page.

\_

表 1. SI 基本単位				
甘大昌	SI 基本単位			
本平里	名称	記号		
長さ	メートル	m		
質 量	キログラム	kg		
時 間	秒	s		
電 流	アンペア	Α		
熱力学温度	ケルビン	Κ		
物質量	モル	mol		
光度	カンデラ	cd		

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例					
AI 立長 SI 組立単位					
名称	記号				
面 積 平方メートル	m <sup>2</sup>				
体 積 立方メートル	m <sup>3</sup>				
速 さ , 速 度 メートル毎秒	m/s				
加 速 度メートル毎秒毎秒	$m/s^2$				
波 数 毎メートル	m <sup>-1</sup>				
密度,質量密度キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>				
面 積 密 度 キログラム毎平方メートル	kg/m <sup>2</sup>				
比体積 立方メートル毎キログラム	m <sup>3</sup> /kg				
電 流 密 度 アンペア毎平方メートル	A/m <sup>2</sup>				
磁 界 の 強 さ アンペア毎メートル	A/m				
量 濃 度 <sup>(a)</sup> , 濃 度 モル毎立方メートル	mol/m <sup>8</sup>				
質量濃度 キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>				
輝 度 カンデラ毎平方メートル	cd/m <sup>2</sup>				
屈 折 率 <sup>(b)</sup> (数字の) 1	1				
比 透 磁 率 <sup>(b)</sup> (数字の) 1	1				
(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では	t物質濃度				

(substance concentration)ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

#### 表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

	SI 旭立単位				
組立量	名称	記号	他のSI単位による 表し方	SI基本単位による 表し方	
平 面 角	ラジアン <sup>(b)</sup>	rad	1 <sup>(b)</sup>	m/m	
立体鱼	ステラジアン <sup>(b)</sup>	$sr^{(c)}$	1 (b)	$m^2/m^2$	
周 波 数	ヘルツ <sup>(d)</sup>	Hz	-	s <sup>-1</sup>	
力	ニュートン	Ν		m kg s <sup>-2</sup>	
E 力 , 応 力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>	$m^{-1} kg s^{-2}$	
エネルギー,仕事,熱量	ジュール	J	N m	$m^2 kg s^2$	
仕 事 率 , 工 率 , 放 射 束	ワット	W	J/s	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>	
電 荷 , 電 気 量	クーロン	С		s A	
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 1}$	
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$	
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-2}$	
コンダクタンス	ジーメンス	s	A/V	$m^{2} kg^{1} s^{3} A^{2}$	
磁東	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^2 A^{-1}$	
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m <sup>2</sup>	$kg s^{-2} A^{-1}$	
インダクタンス	ヘンリー	Н	Wb/A	$m^2 kg s^2 A^2$	
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(e)</sup>	°C		K	
光東	ルーメン	lm	cd sr <sup>(c)</sup>	cd	
照度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> cd	
放射性核種の放射能 <sup>(f)</sup>	ベクレル <sup>(d)</sup>	Bq		s <sup>-1</sup>	
吸収線量,比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	$m^2 s^2$	
線量当量,周辺線量当量, 方向性線量当量,個人線量当量	シーベルト <sup>(g)</sup>	Sv	J/kg	$m^2 s^{-2}$	
酸素活性	カタール	kat		s <sup>-1</sup> mol	

酸素活性(1) ダール kat [s<sup>1</sup> mol]
 (w)SH接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや コヒーレントではない。
 (h)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明 示されない。
 (a)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d)へルツは周期現象についてのみ、ペラレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。 セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。それシウス度とケルビンの
 (a)やレシウス度はケルビンの特別な名称で、温度器や温度開隔を表す整備はどもらの単位で表しても同じである。
 (b)放射性核種の放射能(activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g)単位シーベルト(PV,2002,70,205) についてはCIPM物告2 (CI-2002) を参照。

#### 表4.単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

	S	[ 組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	パスカル秒	Pa s	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup>
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
表 面 張 九	リニュートン毎メートル	N/m	kg s <sup>-2</sup>
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	$m m^{-1} s^{-1} = s^{-1}$
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	$rad/s^2$	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	$W/m^2$	kg s <sup>-3</sup>
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{2} K^{1}$
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^{2} s^{2} K^{1}$
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2 s^2$
熱伝導率	「ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m <sup>3</sup>	m <sup>-3</sup> s A
表面電荷	「クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
電東密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>2</sup> s A
誘 電 辛	コアラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透 磁 率	ペンリー毎メートル	H/m	m kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^2 kg s^{-2} K^{-1} mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg <sup>-1</sup> s A
吸収線量率	ダレイ毎秒	Gy/s	$m^{2} s^{3}$
放 射 強 度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> =kg s <sup>-3</sup>
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m <sup>3</sup>	$m^{-3} s^{-1} mol$

表 5. SI 接頭語						
乗数	名称	記号	記号 乗数		記号	
$10^{24}$	<b>э</b> 9	Y	10 <sup>-1</sup>	デシ	d	
$10^{21}$	ゼタ	Z	$10^{-2}$	センチ	с	
$10^{18}$	エクサ	E	$10^{-3}$	ミリ	m	
$10^{15}$	ペタ	Р	$10^{-6}$	マイクロ	μ	
$10^{12}$	テラ	Т	$10^{-9}$	ナノ	n	
$10^{9}$	ギガ	G	$10^{-12}$	ピコ	р	
$10^{6}$	メガ	М	$10^{-15}$	フェムト	f	
$10^3$	+ 1	k	$10^{-18}$	アト	а	
$10^{2}$	ヘクト	h	$10^{-21}$	ゼプト	z	
$10^{1}$	デカ	da	$10^{-24}$	ヨクト	v	

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位				
名称	記号	SI 単位による値		
分	min	1 min=60 s		
時	h	1 h =60 min=3600 s		
日	d	1 d=24 h=86 400 s		
度	۰	1°=(π/180) rad		
分	,	1'=(1/60)°=(π/10 800) rad		
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648 000) rad		
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>		
リットル	L, 1	1 L=1 l=1 dm <sup>3</sup> =10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>		
トン	t	$1 t=10^3 kg$		

## 表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で

表される数値が実験的に得られるもの					
名称			記号	SI 単位で表される数値	
電子	ボル	ŀ	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 <sup>-19</sup> J	
ダル	- F	$\sim$	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 <sup>-27</sup> kg	
統一原	子質量単	単位	u	1 u=1 Da	
天 文	単	位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 <sup>11</sup> m	

#### 表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100 kPa=10 <sup>5</sup> Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg≈133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 <sup>-10</sup> m
海 里	Μ	1 M=1852m
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=(10^{-12} \text{ cm})^2=10^{-28} \text{m}^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	ci単位しの粉結的な肌核け
ベル	В	対数量の定義に依存。
デシベル	dB -	

#### 表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値		
エルグ	erg	1 erg=10 <sup>-7</sup> J		
ダイン	dyn	1 dyn=10 <sup>-5</sup> N		
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm <sup>-2</sup> =0.1Pa s		
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{ m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$		
スチルブ	$^{\mathrm{sb}}$	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd cm}^{-2} = 10^4 \text{ cd m}^{-2}$		
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm <sup>-2</sup> =10 <sup>4</sup> lx		
ガ ル	Gal	1 Gal =1cm s <sup>-2</sup> =10 <sup>-2</sup> ms <sup>-2</sup>		
マクスウエル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$		
ガウス	G	1 G =1Mx cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> T		
エルステッド <sup>(a)</sup>	Oe	1 Oe ≙ (10 <sup>3</sup> /4 π)A m <sup>-1</sup>		
(a) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ▲ 」				

は対応関係を示すものである。

	表10. SIに属さないその他の単位の例					
	-	名利	5		記号	SI 単位で表される数値
キ	ユ		IJ	ſ	Ci	1 Ci=3.7×10 <sup>10</sup> Bq
$\scriptstyle  u$	$\sim$	ŀ	ゲ	$\sim$	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ				K	rad	1 rad=1cGy=10 <sup>-2</sup> Gy
$\scriptstyle  u$				Д	rem	1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv
ガ		$\boldsymbol{\mathcal{V}}$		7	γ	$1 \gamma = 1 \text{ nT} = 10^{-9} \text{T}$
フ	T.		N	"		1フェルミ=1 fm=10 <sup>-15</sup> m
メー	ートル	采	カラゞ	ット		1 メートル系カラット= 0.2 g = 2×10 <sup>-4</sup> kg
ŀ				ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
+1	ы		11	_		1 cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J
15	Ц		9		cal	(「IT」カロリー), 4.184J(「熱化学」カロリー)
3	ク			~	u	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$