

窒素同位体の濃縮技術評価

—気相吸着法による窒素同位体濃縮に関する追加実験結果—

(研究報告)



2001年10月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

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

窒素同位体の濃縮技術評価

—気相吸着法による窒素同位体濃縮に関する追加実験結果—

(研究報告)

井上賢紀*、浅賀健男*

要旨

著者らは、気相吸着法による窒素同位体分離に関する基礎実験を行い、同位体分離現象の発現を示唆する結果を平成11年度に報告した**。今回の実験は平成11年度実験に対して指摘された問題点を受け、気相吸着法による窒素同位体分離現象の発現を再度確認することを目的に実施した。

アンモニアガスを作業物質、Na-A型ゼオライトを吸着剤として圧カスイング吸着法を適用した窒素同位体分離処理を行った。流量計と四重極子型質量分析計を使用し、供給・濃縮・減損の3流に対してそれぞれ流量測定・化学組成分析・窒素同位体比のオンライン測定を行って物質収支データを取得した。さらに、オンライン計測実験とは別にオフライン試料を採取し、二重収束型質量分析計と全自動窒素炭素同位体質量分析計を使用して窒素同位体比の高精度分析を行った。

供給・濃縮・減損の3流における同位体比のオンライン分析値は、同位体分離現象の発生を示した。また、オフライン試料中の ^{15}N の原子分率は供給流***： $0.3645 \pm 0.0001\%$ ・濃縮流： $3.86 \pm 0.01\%$ ・減損流： $0.3351 \pm 0.0001\%$ であり、有意な同位体分離現象の発生を示した。

オンライン測定データに基づくカットは1%未満、回収率は約3%であり、非常に小さい値を示した。供給・濃縮・減損の3流における窒素元素量の分析精度が、カットの大きさに対して不十分であったため、元素量の質量保存を実験的に確認することはできなかった。

* 大洗工学センター システム技術開発部 核燃料工学グループ

** 井上賢紀、浅賀健男、泉順、波多野守、「窒素同位体の濃縮技術評価—気相吸着法による窒素同位体濃縮実験と経済性評価—」、JNC TN9400 2000-072 (2000)

*** 天然窒素における ^{15}N の原子分率=0.368atm%

Nitrogen Isotope Separation by Gas Phase Adsorption Technique

Masaki INOUE*, Takeo ASAGA*

Abstract

The authors previously reported that the preliminary experimental results of nitrogen isotope separation phenomena by the gas phase adsorption technique in April 2000**. The objectives of this work were to reconfirm the phenomena based on the mass balance data by using the improved experimental apparatus and more accurate analytical techniques.

The nitrogen isotopes were separated during pressure swing adsorption process, where ammonia as an adsorbate and sodium-A type zeolite as an adsorbent were combined with the helium gas carrier. Gas flow rate, chemical composition, and nitrogen isotope ratio in feed, head, tail lines were on-line monitored by flow meters and a mass spectrometer in order to obtain the mass balance data. Also ammonia gas in each line was prepared to ammonium sulfate as the off-line sample.

Nitrogen isotope ratio in the on-line monitoring showed the obvious isotope separation, and, in addition, ^{15}N abundance values in the off-line sample, which were $0.3645 \pm 0.0001\%$ in feed***, $3.86 \pm 0.01\%$ in head, $0.3351 \pm 0.0001\%$ in tail, proved that the phenomena was reconfirmed within a reasonable uncertainty. Cut and recovery in the process were less than 1% and about 3%, respectively. Because of the lack of the capability in chemical analysis methods, mass balance by nitrogen element weights could not be confirmed in this work.

* Nuclear Fuel Research Group, System Engineering Technology Division, Oarai Engineering Center

** Masaki Inoue, Takeo Asaga, Jun Izumi, Mamoru Hatano, "Gas Phase Adsorption Technology for Nitrogen Isotope Separation and Its Feasibility for Highly Enriched Nitrogen Gas Production", JNC TN9400 2000-072 (2000)

*** Natural abundance of ^{15}N isotope=0.368atm%

目次

1.はじめに	1
1.1 窒素同位体濃縮技術評価の必要性	1
1.2 過去の実施経過	1
1.3 目的と判定基準	2
2.実験方法	3
2.1 指摘された問題点への対応策と実験手順	3
2.2 実験装置性能と分析機能の確認	3
2.3 吸着剤調整と圧スイング吸着法プロセス条件選定	5
2.4 オンライン計測実験	6
2.5 オフライン試料同位体比の高精度分析	6
3.結果と考察	7
3.1 流量・化学組成・同位体比のオンライン計測実験結果	7
3.2 同位体比の高精度分析結果（オフライン試料分析結果）	8
3.3 平成11年度実験結果との比較による同位体分離性能の検討	9
4.おわりに	11
4.1 まとめ	11
4.2 今後の課題	11
5.謝辞	12
6.付記	12
7.参考資料・参考文献	12

<表図リスト>

表 1	平成 11 年度実験における同位体比分析結果	13
表 2	四重極子型質量分析計の検量線作成用試料の同位体比分析結果	14
表 3	吸着剤調整結果と圧カスイング吸着法プロセス条件	15
表 4	オンライン計測実験データ	16
表 5	オフライン試料の同位体比分析結果	17
表 6	平成 11 年度実験におけるオンライン計測実験データ	18
図 1	気相吸着法による窒素同位体分離実験装置	19
図 2	今回の実験実施フロー	20
図 3	^{14}NO と ^{15}NO の係数値の経時変化	21

1.はじめに

1.1 窒素同位体濃縮技術評価の必要性

(1) 実用化戦略調査研究における窒化物燃料オプション

高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究 [1] では幅広い技術選択肢の評価検討の一環として、様々な燃料形態が抽出されている。化学形態で分類すると、金属、窒化物、酸化物の3種類が代表的である。特に、窒化物燃料は酸化物燃料に比較して重金属密度が高く熱伝導特性に優れることから、酸化物燃料に代わり得る燃料形態として実用化戦略調査研究が始まる前から有望視されている [2]。

(2) 窒素同位体濃縮の必要性

窒素には ^{14}N と ^{15}N の2種類の安定同位体があり、原子分率は $^{14}\text{N}=99.632\%$ ・ $^{15}\text{N}=0.368\%$ である [3]。窒化物燃料には前述のような長所があるが、 ^{14}N から (n,p) 反応によって ^{14}C が生成し、湿式再処理プロセスを例にとると、二酸化炭素 ($^{14}\text{CO}_2$) の処理処分の問題が顕在化する。したがって、 ^{15}N を高濃度に濃縮すれば、 ^{14}C 生成量 (処理処分量) を大幅に低減できる。

(3) 窒素同位体濃縮技術評価の必要性

実用化戦略調査研究の窒化物燃料オプションの実現性評価においては、実用化段階を見通した高濃縮 ^{15}N ガスの製造コストが重要な経済性評価項目の一つとなっている。現時点では高濃縮 ^{15}N ガスの生産は実験用試薬としての生産規模にとどまり、工業的な生産規模にはない。市販されている高濃縮 ^{15}N ガス (99%濃縮) は1gあたり10万円のレベルにあり、現時点の製造コストレベルでは高濃縮 ^{15}N ガスを利用する窒化物燃料サイクルシステムの実現性はなく、革新的な窒素同位体濃縮技術の開発が期待されている。

1.2 過去の実施経過

(1) 気相吸着法による窒素同位体分離

気相吸着法による窒素同位体分離 [4,5] は、作業物質：アンモニアと吸着剤：ゼオライトを組合せ、作業物質の吸着剤への吸着・流過に現われる同位体効果を利用する。具体的な分離操作は、ガス種の分離 (例えば、酸素と窒素の分離) に類似している。 NH_3 を吸着剤に送出し、吸着速度の遅い分子種： $^{15}\text{NH}_3$ リッチのガスを流過させた後、吸着ガス (吸着速度の速い分子種： $^{14}\text{NH}_3$ リッチのガス) を回収する過程を圧力スイング吸着法 (PSA：Pressure Swing Adsorption) プロセスを用いて行う。現時点では窒素同位体の異なる分子種によって吸着・流過の挙動が異なるメカニズムは不明である。

気相吸着法による窒素同位体分離には速度分離型 [4] と平衡分離型 [5] があるが、平衡分離型は速度分離型に比較して同位体分離効率が低下することが報告されており、速度分離型の方が注目されてきた。

(2) 過去の実験

気相吸着法による窒素同位体分離現象の発現については、平成8年度に引き続き平成11年度に実験的な検討が行われた。平成11年度実験の詳細については、井上の既報 [6] を参照されたい。以下に、平成11年度実験結果を要約する。

平成11年度実験では、供給・濃縮・減損の3流のうちの供給と濃縮の2流のみを

同位体比分析対象とした。作業物質のアンモニアを一酸化窒素に転換し、オンライン接続された四重極子型質量分析計で同位体比分析を行ったところ、濃縮流に対する分析結果は ^{15}N の原子分率が10%前後まで増大していることを示した。

また、濃縮流からの試料の一部はテドラバッグに回収され、二重収束型質量分析計（2機関）とフーリエ変換型マイクロ波分光分析計（1機関）によって同位体比を測定した。 ^{15}N の原子分率の分析結果として、二重収束型質量分析計の分析値は2~38%、フーリエ変換型マイクロ波分光分析計の分析値は2~3%であった（表1参照）。

(3) 気相吸着法による窒素同位体分離に対する技術課題

平成11年度実験方法と実験結果についての妥当性検討を継続した結果、典型的な同位体分離実験に照らして下記の2点に集約される問題があり、同位体分離現象の発生の有無を判断するための根拠データが不十分であることが判明した。

第1に、物質収支確認の不備である。同位体比分析の対象が供給と濃縮の2流に限定されており、かつ、質量保存の確認がなかった。つまり、同位体比分析を供給・濃縮・減損の3流を対象に行い、かつ、質量保存を確認する実験の必要性が指摘された。

第2に、同位体比分析技術の未熟である。結果（表1参照）として得られた同位体比分析値のバラツキが大き過ぎ、同位体分離現象の有無を判断するための信頼度が不十分であった。つまり、安定した同位体分離操作条件を把握するとともに十分な量の試料を製造し、かつ、同位体比分析値自体の信頼度を高める必要性が指摘された。

1.3 目的と判定基準

(1) 目的

今回の実験は、平成11年度実験に対して指摘された問題点を解消し、気相吸着法による窒素同位体分離現象の発現を物質収支に基づき確認することを目的とした。

(2) 物質収支の確認に関する厳密な判定基準

同位体分離実験における物質収支は、厳密には下記の2点（基準Aと基準B）を確認する必要がある。まずは、対象元素の質量保存であり、供給量に対して濃縮流と減損流からの回収量が一致していることである（基準A）。次に、分析された同位体比の妥当性であり、供給・濃縮・減損の3流におけるそれぞれの同位体比が同位体種の分配の観点から前出の質量保存データと整合していることである（基準B）。今回の実験の場合は、対象元素は窒素であり、同位体種は ^{14}N と ^{15}N の2種類である。

(3) 判定基準の追加

気相吸着法による同位体分離はカットが小さく、今回の実験では実験装置の制約から、基準Aに基づく確認に技術的困難が想定される。そこで、供給・濃縮・減損の3流からの試料採取に異なる方法を適用し、同位体比分析値の独立性に基づく物質収支の確認方策も併用する。具体的には、異なる方法で分析した同位体比分析データから算出されるカットの値の整合性をもとに質量保存の是非を判定する（基準C）。

2.実験方法

2.1 指摘された問題点への対応策と実験手順

(1) 対応方針

平成 11 年度実験と同様にアンモニアから一酸化窒素への転換過程を含む四重極子型質量分析計を核にしたオンライン計測による物質収支データの取得に加え、オフライン試料回収機能を付加した。

(2) 実験装置の改造

図 1 に今回の実験で使用した実験装置を示す。平成 11 年度の実験系に対し、物質収支確認のための計測機能を改良した。減損流にも流量計と分析系を接続し、供給・濃縮・減損の 3 流全てに流量測定・化学組成分析・同位体比分析の各種機能を配置した。また、濃縮流の分析値（化学組成と同位体比）の安定化を図るためにバッファタンク（容積 1000cc）を設置した。さらに、誤差要因低減（オイルミスト混入防止）のために真空ポンプをオイルフリータイプに変更した。

オフライン試料回収方式の採用にともない、希硫酸水溶液へバブリングによる直接回収機能（一酸化窒素への転換触媒を通さず、ヘリウムとアンモニアの混合ガスから直接アンモニアを回収する機能）を追加した（(3) 参照）。

(3) 同位体比分析方法の改善

オフラインで回収した硫安試料の同位体比分析に「全自動窒素炭素同位体質量分析計（分析試料に硫安が必要）」を使用し、分析精度の大幅な改善を図ることにした。

四重極子型質量分析計による同位体比と化学組成のオンライン計測値の信頼性向上のための工夫を施した。具体的には、 ^{15}N を原子分率約 11% まで高めた予濃縮アンモニア原料と一酸化窒素濃度をパラメータとした分析用ガスを使用し、同位体比分析用検量線を作成した。また、検量線作成用試料の一部を適宜採取し、それぞれ二重収束型質量計と全自動窒素炭素同位体質量分析計による分析を行い、四重極子型質量分析計による分析値の信頼度を確認した。

(4) 実験手順

今回の実験手順を図 2 にまとめて示す。実験装置の制約と圧カスイングプロセス特有の条件を考慮し、物質収支データはガス流量計と四重極子型質量分析計の組合せによるオンライン計測によって取得した。最初に、オンライン計測にともなう誤差要因対策のための予備実験（2.2）を実施した。続いて、吸着剤調整と同位体分離操作条件の選定（2.3）を行い、オンライン計測実験（2.4）を行った。最後に、オンライン計測実験の補完のため、オフライン試料に対する高精度分析（2.5）を実施した。

2.2 実験装置性能と分析機能の確認

(1) ガス流量計測定精度の確認

供給・濃縮・減損の 3 流のガス流量測定用に乾式流量計を 3 台配置（供給流用 FI-1、濃縮流用 FI-2、減損流用 FI-3）した。流量計には、測定するガス種に依存しない実量式の機種を採用した。測定精度のさらなる向上を図るため、乾式流量計よりも測定精度の高い湿式流量計（同じく実量式）を流量検定に使用し、検量線を作成した。

ヘリウムガス・アンモニアガス・ヘリウム酸素混合ガスを供給するために質量流量計を3台配置（アンモニアガス：MFC-1、ヘリウムガス：MFC-2、ヘリウム酸素混合ガス：MFC-3）した。質量流量計の測定精度は使用するガスに依存するため、それぞれが実際に使用するガスを用いて検量線を作成した。

(2) 配管付着挙動の確認

図1(a)に示す試験装置において図1(b)のカラムから、吸着剤だけを除いた系にて供給したガスの流量および濃度を測定し、誤差要因として考えられる配管付着の影響、流量測定誤差を把握した。なお、使用した配管類は、実験毎に全て交換した。入口と出口の流量差は、純ヘリウムガス流で1.62%、ヘリウムと20vol%アンモニアの混合ガス流で1.87%となり、アンモニアの配管への付着は無視できるレベルと考えられた。

カラムに吸着剤を装填し、実際の実験と同様の条件で四重極子型質量分析計に接続した。なお、今回の実験では、四重極子型質量分析計による分析はアンモニアを一酸化窒素に転換した後に行った。濃縮流は、転換触媒が充填された石英ガラス製円筒管（輻射式透明電気炉と組み合わせた酸化触媒：⑤）へ導入し、酸素1vol%（残ガス＝ヘリウム）と反応（反応温度＝923K）させ、アンモニアから一酸化窒素に転換した（平成11年度実験と同じ）。一酸化窒素に転換した濃縮流の一部を四重極子型質量分析計に導入し、 ^{14}NO ・ ^{15}NO を計数して化学組成と同位体比を同時分析した。減損流は、酸化触媒：⑩（濃縮流に設置した⑤と双子）に導入し、アンモニアから一酸化窒素へと転換した。ただし、減損流はアンモニア濃度が高い（約50vol%）ため、アンモニア濃度が0.1～1vol%になるようにヘリウムで希釈した。他は濃縮流と同じ方法とした。アンモニアガス濃度を0.1vol%、10vol%、20vol%に変化させて約1時間の計数値の変動を観察したところ誤差範囲内であり、配管への付着の影響は無視できるレベルであった。

(3) 四重極子型質量分析計による化学組成の分析精度の確認

一酸化窒素濃度をパラメータにした標準ガス（ヘリウムと一酸化窒素の濃度が既知の混合ガス：0.49%、1.0%、5.0%、10%NOの4種類）を使用し、四重極子型質量分析計の同位体比分析機能に及ぼす一酸化窒素濃度の効果を補正するための検量線を作成した。一酸化窒素の計数値を濃度に換算するための相関式を作成した。なお、四重極子型質量分析計による一酸化窒素濃度の測定値については、非分散赤外式NO_x計で適時測定値を確認した。

(4) 四重極子型質量分析計の同位体比分析精度の確認

^{15}N が10.6%まで濃縮されたアンモニア原料（予濃縮原料）と天然アンモニアを標準試料として採用し、四重極子型質量分析計（アネルバ株式会社製M-200GA-DTS）の同位体比分析機能に及ぼす濃縮度の効果を補正するための検量線を作成した。試料の一酸化窒素濃度は0.1vol%に固定し、一部をテドラバッグに回収し、二重収束型質量分析計（日本電子株式会社製AX-505W）による同位体比分析に供した。さらに、予濃縮試料をそのまま硫酸に加工し、全自動窒素炭素同位体質量分析計による同位体比分析に供した。なお、使用した配管類は、実験毎に全て交換した。

また、天然アンモニアを原料とし、一酸化窒素濃度が1vol%の試料の一部はテドラ

バッグに回収し、二重収束型質量分析計による同位体分析に供した。さらに、一酸化窒素濃度が1vol%の試料製造時には硫安試料も製造し、全自動窒素炭素同位体質量分析計（英国ヨーロッパサイエンティフィック社製 ANCA-SL）による同位体分析に供した。なお、使用した配管類は、実験毎に全て交換した。

表2に四重極子型質量分析計用検量線の作成のために実施した同位体比分析結果を例示する。予濃縮原料から製造した硫安試料の同位体比分析値が低めに計測されているのは、全自動窒素炭素同位体質量分析計が天然付近の同位体比の高精度分析を目的としているため、高濃縮度側検量線が作成されていないことに起因すると考えられている（四重極子型質量分析計用検量線の作成には、予濃縮原料の出荷時の検査値：10.6%を使用した）。ただし、天然アンモニアから製造した硫安試料の分析値は、理科年表[3]の値（0.368%）と非常によく一致しており、分析精度の高さを実証した。

2.3 吸着剤調整と圧カスイング吸着法プロセス条件選定

(1) 吸着剤原料と吸着剤調整条件

吸着剤原料としては、平成11年度実験と同じ甲社製のNa-A型ゼオライトを採用した。平成11年度実験で選定された最適条件の「熱処理温度993K・熱処理時間1時間・カリウムイオン交換なし」の条件を適用したところ、十分な窒素同位体分離現象が発現せず、スクリーニング試験を再度実施した（吸着剤調整技術の確立が重要課題であることを示唆した）。結果として、熱処理温度723K・熱処理時間1時間・カリウムイオン交換率7mol%の条件で調整した吸着剤を採用した。カラム充填は平成11年度実験と同一とし、直径1.6mmのペレット状に加工し、充填量は20.36gとした。

(2) 圧カスイング吸着法プロセス条件の最適化

吸着剤調整と同時に圧カスイング吸着法プロセス条件の最適化を行い、次のような条件を見いだした（1サイクル100秒間）。

- (a) バルブV-3を開き、カラム内圧力をヘリウムで120kPaに調整する（昇圧時間＝約10秒間）。
- (b) バルブV-1とバルブV-2を開き、質量流量計2台（MFC-1とMFC-2）で調整されたアンモニア濃度10vol%（残ガス＝ヘリウム）の供給流約670mlN/Batchをカラムに導入する。同時に、流量計（FI-1）で供給流量を計測する。
- (c) 供給流はカラム内に充填されている吸着剤に接触し、一部は吸着されて残りは流過する。流過してきた濃縮流を流量計（FI-2）で濃縮流量を計測する。
- (d) 30秒の吸着時間が経過した後、バルブV-1とバルブV-2を閉じて、バルブV-4を開き、真空ポンプにより排気する。
- (e) 圧力が13Pa以下となる10秒間を再生時間とし、所定時間経過後にバルブV-4を閉じる。同時に、流量計（FI-3）で減損流量を計測する。

今回の実験において同位体分離操作として選定した条件を表3に示す。圧カスイングプロセス条件は、昇圧時間を除き、平成11年度実験と同じである。ただし、1バッチあたりの供給ガス量約670cc（1430cc）とアンモニア濃度約10vol%（約20vol%）が平成11年度条件（カッコ内の数字）に対していずれも約半分になっている。

2.4 オンライン計測実験

(1) 遷移段階から定常段階への移行の確認

アンモニアの吸脱着挙動に遷移段階がある点を考慮し、吸着分離操作の安定性を把握しながら試験を実施した。図3は、 ^{14}NO と ^{15}NO の計数値の経時変化を見たものであり、試験開始から30分程度は不可逆的な吸着の段階であり、かつ、一酸化窒素へ転換のための酸素濃度調節を行っている影響で計数値が大きくばらついていると考えられる。さらに、試験開始後の1時間半頃までが遷移段階であり、以後は比較的安定していると考えられる。そのため、物質収支の確認のためのオンライン計測実験は、図3の定常と判断される段階以降（2時間程度経過後）に実施した。

(2) オンライン計測実験条件

物質収支の確認のためには、供給・濃縮・減損の3流のガス流量・化学組成を計測する必要がある。ガス流量については、流量計は各流に1台ずつ設置されており、連続的なオンライン計測が可能である。化学組成については、四重極子型質量分析計は1台しかないため、連続的なオンライン計測ができない。そこで、供給・濃縮・減損の3流を順次約1時間ずつ計測し、物質収支確認のためのオンライン計測データとして取得した。オンライン計測実験は統計的な信頼精度を高めることと再現性確認のため、4回実施した。

2.5 オフライン試料同位体比の高精度分析

(1) 分析方法と試料数

オフライン試料の回収は、2.4のオンライン計測実験とは別個に実施した。

同位体比分析データの信頼性を高めるために3種類（四重極子型質量分析計・二重収束型質量分析計・全自動窒素炭素同位体質量分析計）の分析方法を採用し、総計27個のデータ（供給・濃縮・減損の3流で1セット=3点）を取得した。

2.4(2)で述べたように、四重極子型質量分析計が1台しかないために供給・濃縮・減損の3流の四重極子型質量分析計による分析(2)とテドラバッグ回収(3)は順次切り替えて行われており、1時間程度ずつ計測時期がずれている。

(2) 四重極子型質量分析計によるオンライン計測

二重収束型質量分析計用試料採取時に実施した（方法は2.4のオンライン計測実験時と全く同じ）。分析は、約30分間の平均値（50点のデータ点の平均値）である。

(3) 二重収束型質量分析計用試料の回収

アンモニアから一酸化窒素への転換触媒装置の出口にテドラバッグ（5000cm³）を取り付けて一酸化窒素試料を回収（圧カスイング吸着法プロセスで7~8バッチ分）した。試料数は3セットである。

(4) 全自動窒素炭素同位体質量分析計用試料の回収

全窒素元素量で約100 μg含まれるように、供給流1時間・濃縮流3~4時間・減損流1時間で硫酸水溶液にバブリングし、pH7になったところで回収を停止した。続いて蒸発乾燥させ、硫酸結晶を採取した。試料数は3セットである。

3. 結果と考察

3.1 流量・化学組成・同位体比のオンライン計測実験結果

(1) 実験結果

供給・濃縮・減損の3流について、それぞれ流量・化学組成・同位体比をオンラインで測定した結果を表4に示す。物質収支確認のためのオンライン測定は表4に示すように計4回行われている。まず、ガス流量が保存されていれば、(3-1)式が成り立つ。

$$F=H+T-D \quad (3-1)$$

ここで、F、H、T、Dはそれぞれ下記のとおりである。

F:	供給流量
H:	濃縮流量
T:	減損流量
D:	死容積

計4回の流量測定値(8個づつ)のばらつきの算術平均値相対値は、供給流が0.15%(0.12~0.18%)、濃縮流が0.83%(0.81~0.87%)、減損流が3.43%(2.93~3.80%)であった。減損流測定値のばらつきが大きいのは流量変動が大きいためである。

(2) 物質収支に関する実験諸量

今回の実験の場合は、キャリアガスのヘリウムを除き、窒素元素量に着目することになる。質量が保存されていれば、窒素元素量に対して(3-2)式が成り立つ(基準A)。

$$FN=HN+TN \quad (3-2)$$

ここで、FN、HN、TNはそれぞれ下記のとおりである。

FN:	供給流中の窒素元素含有量
HN:	濃縮流中の窒素元素含有量
TN:	減損流中の窒素元素含有量

質量が保存されている場合の同位体種の分配の観点から、(3-3)式と(3-4)式が得られる(基準B)。同位体種としてx・yの2種類を想定し、xを濃縮したい同位体種とする(今回の実験では、 ^{15}N がx、 ^{14}N がyとなる)。

$$x_F FN = x_H HN + x_T TN \quad (3-3)$$

$$y_F FN = y_H HN + y_T TN \quad (3-4)$$

ここで、 x_F 、 x_H 、 x_T 、 y_F 、 y_H 、 y_T はそれぞれ下記のとおりである。

x_F :	供給流中の同位体種xの原子分率
x_H :	濃縮流中の同位体種xの原子分率
x_T :	減損流中の同位体種xの原子分率
y_F :	供給流中の同位体種yの原子分率
y_H :	濃縮流中の同位体種yの原子分率
y_T :	減損流中の同位体種yの原子分率

なお、上記の原子分率は、 $x_F+y_F=1$ 、 $x_H+y_H=1$ 、 $x_T+y_T=1$ の関係がある値として定義している。

今回の実験の場合は、流量計によるガス流量測定値と四重極子型質量分析計による化学組成分析値を組み合わせにより、窒素元素の物質収支を確認することになる。質

量が保存されている場合、(3-2)式を変形して(3-3)式に代入することで、カット θ として定義される(3-5)式が得られる[7]。基準Aと続く基準Bが成立していれば、自動的に(3-5)式が成り立つ。

$$\theta = \frac{HN}{FN} = \frac{x_F - x_T}{x_H - x_T} \quad (3-5)$$

(3) オンライン計測実験データに基づく物質収支の検討

今回のようにカットが非常に小さい同位体分離実験の場合、供給流中の窒素元素量のほとんどが減損流に移行してしまう点に注意する必要がある。表4に記載したカット(HN/FN)の平均値は $(3.22 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ ($0.322 \pm 0.002\%$)となる。一方、窒素元素含有量の収支の誤差 $((HN+TN-FN)/FN)$ は $-0.8 \sim 4.9\%$ ($2.7 \pm 2.4\%$)の範囲にあり、カット(HN/FN)に対して一桁大きい。各流の流量測定値に対して平均値の標準偏差をもとめると、供給流が $0.04 \sim 0.06\%$ 、濃縮流が $0.29 \sim 0.31\%$ 、減損流が $1.04 \sim 1.34\%$ であり、窒素元素含有量の収支の誤差には減損流の測定精度の不足が影響していると考えられる。供給流中と減損流中の窒素元素量の測定誤差が濃縮流中の窒素元素量絶対値よりも十分に小さくなければ、(3-2)式をもとに物質収支を確認することは原理的に不可能である。例えば、(3-2)式のFN・HN・TNをそれぞれ $1\sigma=1\%$ の誤差で測定した場合、カットとして0.003を仮定すると、(3-6)式のような関係が得られる。

$$FN(1000 \pm 10) = HN(3 \pm 0.03) + TN(997 \pm 10) \quad (3-6)$$

(3-6)式は、今回の実験で採用した流量計と四重極子型質量分析計測定値によるオンライン計測によって得られる窒素元素量の値は、誤差の範囲内で常に質量保存が成立してしまうことを意味している。

そこで、「同位体比分析値から計算されるカット」と「ガス流量と化学組成から計算されるカット」とを比較して物質収支の確認を試みる。具体的には、(3-5)式の各辺にそれぞれ実験データを代入して等号が成り立つかどうか確認する。同位体比分析値に基づき右辺を計算すると $(10 \pm 3) \times 10^{-3}$ ($1.0 \pm 0.3\%$)となり、ガス流量と化学組成に基づく左辺(前出)の値に対して約3倍の差があり、オンライン計測実験データからは物質収支の確認ができていない。

3.2 同位体比の高精度分析結果(オフライン試料分析結果)

(1) 一酸化窒素試料の分析結果(表5)

供給・濃縮・減損の3流から一酸化窒素に転換した後のガスを採取し、日本酸素株式会社に出荷し、二重収束型質量分析計を用いて同位体比を測定した。また、物質収支の確認のためのオンライン計測実験とは別に、同位体比の測定のみを目的に四重極子型質量分析計による分析値を取得した。

二重収束型質量分析計のデータの方がばらつきが大きい傾向があるが、四重極子型質量分析計による分析値とは誤差範囲内で一致している。ちなみに、四重極子型質量分析計の分析値は、供給流： $0.38 \pm 0.01\%$ 、濃縮流： $4.3 \pm 0.2\%$ 、減損流： $0.34 \pm 0.01\%$ である。特に、二重収束型質量分析計による濃縮流の分析値のばらつきが大きいのは、試料の一酸化窒素濃度が非常に希薄であった可能性が高いと推定される。

(2) 硫酸試料の分析結果

供給・濃縮・減損の3流を希硫酸水溶液にバブリングして硫酸試料を回収し、全自動窒素炭素同位体質量分析計を用いて同位体比を測定した結果を表5に示す。

同位体比分析値の平均値は、供給流：0.3645±0.0001%、濃縮流：3.86±0.01%、減損流：0.3351±0.0001%であった。

同位体比分析値のバラツキは小さく、相対率（標本標準偏差を平均値で除した値の百分率）に直すと、供給流と減損流で0.02%、濃縮流で0.3%である（ちなみに、四重極子型質量分析計の分析値は、供給流と減損流で2%、濃縮流で4%である）。

供給・濃縮・減損の3流から回収された硫酸試料の同位体比の差は、誤差レベルから判断して有意な差であると言える。

(3) 同位体比分析値に基づくカットの計算

表5の供給・濃縮・減損の3流から採取した硫酸試料に対する同位体比分析値の平均値をもとに(3-5)式をもとにカットを計算すると、0.84%になる。一方、四重極子型質量分析計に基づく同位体比分析値から算出されるカットは0.83%であるので、両者は非常によく一致しており、同位体比分析方法に基づく基準Cによって物質収支が確認できたと言える。

四重極子型質量分析計に基づく同位体比分析値から算出されるカットは、オンライン計測時は1.0±0.3% (3.1(3))、オフライン試料採取時は0.83% (前出)であり、両者は誤差範囲内で一致している。

3.3 平成11年度実験結果との比較による同位体分離性能の検討

(1) 比較諸量

平成11年度実験(表6)では減損流に対する化学組成と同位体比の分析を行っていないため、今回の実験と同じレベルの比較を行うことはできない。そのため、以下の比較は平成11年度実験における供給流と濃縮流における化学組成と同位体比の分析誤差をゼロと仮定して減損流の化学組成と同位体比を導出し、試算の位置づけで行った検討結果である。

同位体分離性能に関する各種諸量を算出し、比較していく。

(2) 分離係数

まず、段分離係数 α ・濃縮流分離係数 β ・減損流分離係数 γ について、それぞれ(3-7)式・(3-8)式・(3-9)式をもとに算出して比較する。

$$\alpha = \frac{x_H y_T}{y_H x_T} \quad (3-7)$$

$$\beta = \frac{x_H y_F}{y_H x_F} \quad (3-8)$$

$$\gamma = \frac{x_F y_T}{y_F x_T} \quad (3-9)$$

平成11年度実験は $\alpha=36.7$ ・ $\beta=26.7$ ・ $\gamma=1.4$ 、今回の実験は $\alpha=12.2$ ・ $\beta=11.1$ ・ $\gamma=1.1$ (オンライン計測データ4点を使用)となる。

(3) 回収率

回収率 r を (3-10) 式 (質量が保存されている場合の式) をもとに算出して比較する。

$$r = \frac{x_H HN}{x_F FN} = \frac{x_H}{x_F} \frac{x_F - x_T}{x_H - x_T} \quad (3-10)$$

今回の実験では、基準Aと基準Bに基づく物質収支の確認ができていないために同位体比分析値をもとにそれぞれ算出すると、平成11年度実験は $r=28\%$ 、今回の実験は $r=10\pm 3\%$ (オンライン計測データ4点を使用) となる。

(4) カット

カット θ を (3-5) 式をもとに算出して比較する。今回の実験では物質収支が確認できていないために同位体比分析値をもとにそれぞれ算出すると、平成11年度実験は $\theta=1.1\%$ 、今回の実験は $\theta=1.0\pm 0.3\%$ (前出: オンライン計測データ4点を使用) となる。

(5) 平成11年度実験データと今回の実験データに基づく同位体分離性能の比較結果

平成11年度実験と今回の実験を同位体分離性能の観点から比較すると、カットは同レベルであるが、分離係数と回収率は平成11年度実験の方が優れていると言える (ただし、あくまで試算の位置づけで行った検討結果である)。

4. おわりに

4.1 まとめ

(1) 気相吸着法による窒素同位体分離操作

アンモニアガスを作業物質、Na-A型ゼオライトを吸着剤として高速圧カスイング法を適用した窒素同位体分離処理を行った。

前回の最適化条件をもとに吸着剤を調整したが、窒素同位体分離現象が発現しなかった。そのため、吸着剤の調整条件を再度最適化する必要が生じ、吸着剤調整技術の確立が重要課題であることを提起した。

物質収支を確認するために流量計と四重極子型質量分析計を使用し、供給・濃縮・減損の3流に対してそれぞれ流量測定・化学組成分析・窒素同位体比のオンライン測定を行った。

供給・濃縮・減損の3流から総計9個のオフライン試料（硫安試料）を採取し、窒素同位体比の高精度測定を行った。

(2) 同位体比分析結果と物質収支の検討結果

供給・濃縮・減損の3流のオンライン計測とオフライン回収試料に対する同位体比分析値を比較したところ両者はよく一致し、同位体比分析方法の独立性に基づく物質収支の確認を行うことができた。ただし、供給・濃縮・減損の3流における窒素元素量（化学組成）の定量精度が、カットの大きさに対して不十分であったため、厳密な質量保存に基づく物質収支は確認できなかった。

オフライン試料（硫安試料）の全自動窒素炭素同位体質量分析計による同位体比分析値は、供給流： $0.3645 \pm 0.0001\%$ 、濃縮流： $3.86 \pm 0.01\%$ 、減損流： $0.3351 \pm 0.0001\%$ であり、誤差レベルから、有意な同位体分離が生じていることを確認できた。なお、オンライン測定データに基づくカットは0.01未満、回収率は約3%であり、非常に小さい値を示した。

4.2 今後の課題

(1) 気相吸着法による分離メカニズムの解明

窒素同位体効果に起因したアンモニアの分離については現象論的な把握にとどまっておき、メカニズムが未解明の状態にある。また、分離現象自体の再現性も必ずしも良好ではない。まずは、再現性のある吸着剤を利用可能にする（再現性のある実験データを得るため）ため、吸着剤の調整技術を確認する必要がある。続いて、吸着剤の調整条件、圧カスイングプロセス条件等をパラメータにした窒素同位体分離実験を行い、メカニズムを解明するのが適切と考えられる。

(2) 分離実験プロセスの改良

今回の実験では四重極子型質量分析計を使用したが、アンモニアを一酸化窒素に転換するプロセス等の誤差要因が付加されるに加え、化学組成の精度が十分ではないことが判明した。そこで、濃縮と減損の各流のアンモニアを直接回収してそれぞれ定量し、回収した試料から分析用試料を採取する方式に分離実験プロセスを改良する必要がある（例えば、硫安試料採取方法をベースに改良・高度化する方法がある）。

5.謝辞

平成 11 年度実験結果に対する問題点の抽出、今回の実験結果に対する考察等は、次の方々からのご教示を参考に実施しました。深く感謝申し上げます。

東京工業大学 原子炉工学研究所 所長	藤井靖彦 教授
米国 NewYork 州立大学	石田孝信 教授
名古屋大学大学院 工学研究科原子核工学専攻	山本一良 教授

6.付記

今回の実験は、平成 11 年度に引き続き三菱重工業株式会社に委託して実施した。

7.参考資料・参考文献

- (1) 例えば、野田宏、可児吉男、
「高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究－フェーズ I 成果の概要－」、
日本原子力学会誌、Vol.42、No.9、P.858-861 (2001)
- (2) 燃料開発会議新型燃料分科会、「FBR 新型燃料評価研究第 2 ステップ最終報告書」：
PNC TN8410-94-201 (1994)
- (3) 国立天文台、「理科年表平成 12 年」、丸善 (1999) : ISBN 4-621-04688-8 C3040
- (4) 泉順、岡伸樹、朝永成之、椿崎仙市、蔦谷博之、安武昭典、青木和夫、
「気相吸着法による ^{14}N と ^{15}N の同位体分離の基礎検討」、
日本原子力学会「1997 春の年会」、L39 (1997)
- (5) 岡伸樹、泉順、安武昭典、朝永成之、蔦谷博之、椿崎仙市、青木和夫、
「各種気相吸着法による ^{14}N と ^{15}N の同位体分離の比較検討」、
日本原子力学会「1997 秋の大会」、L88 (1997)
- (6) 井上賢紀、浅賀健男、泉順、波多野守、「窒素同位体の濃縮技術評価－気相吸着
法による窒素同位体濃縮実験と経済性評価－」、JNC TN9400 2000-072 (2000)
- (7) 清瀬量平訳、「原子力化学工学 第 V 分冊 同位体分離の化学工学」、
日刊工業新聞社 (1974) : ISBN 4-526-01767-1 C3050

表1 平成11年度実験における同位体比分析結果

通し番号	三菱重工業株式会社 四重極子型質量分析計 (出荷時分析時)	株式会社東レリサーチ 二重収束型質量分析計	日本酸素株式会社 二重収束型質量分析計	総合研究大学院大学 フーリエ変換型 マイクロ波分光分析計
1	10.9%	11.5%		
2	6.7%	19.4%		
3	9.0%	37.5%		
4	7.3%			3.5%
5	12.2%			2.2%
6	6.8%		3.5%	
7	7.8%		3.3%	
8	9.9%		2.4%	

- ・分析試料の化学形態はNOガス
- ・数値は $^{15}\text{N}/(^{14}\text{N}+^{15}\text{N})$ で計算される原子分率を記載

表 2 四重極子型質量分析計の検量線作成用試料の同位体比分析結果

質量分析計		NOガスサンプル			硫酸サンプル	
No. 1-1	¹⁵ Natm%	No. 1-2	¹⁴ NO原子分率 (%)	¹⁵ NO原子分率 (%)	No. 1-3	¹⁵ Natm%
データ (¹⁵ N/ ¹⁴ N=10/90)*	12	データ (¹⁵ N/ ¹⁴ N=10/90)	91.5	8.5	データ (¹⁵ N/ ¹⁴ N=10/90)	9.2801
			91.0	9.0		
		平均	90.6	9.4		
		標準偏差	91.0	9.0		
			0.4	0.4		
No. 2-1	¹⁵ Natm%	No. 2-2	¹⁴ NO原子分率 (%)	¹⁵ NO原子分率 (%)	No. 2-3	¹⁵ Natm%
データ (0.1% NH ₃ 天然)	0.39	データ (0.1% NH ₃ 天然)	99.62	0.38	データ (0.1% NH ₃ 天然)	0.3688
			99.65	0.35		
		平均	99.62	0.38		
		標準偏差	99.63	0.37		
			0.02	0.02		
No. 2'-1	¹⁵ Natm%	No. 2'-2	¹⁴ NO原子分率 (%)	¹⁵ NO原子分率 (%)	No. 2'-3	¹⁵ Natm%
データ (1.0% NH ₃ 天然)	0.32	データ (1.0% NH ₃ 天然)	99.76	0.24	データ (1.0% NH ₃ 天然)	0.3676
			99.55	0.45		
		平均	99.49	0.51		
		標準偏差	99.60	0.40		
			0.14	0.14		

* : 日本酸素株式会社出荷データ10.6¹⁵Natm%

表3 吸着剤調整結果と圧カスイング吸着法プロセス条件

今回の実験で選定した条件		
吸着剤原料	甲社製Na-A型ゼオライト	
調整条件	K交換率7mol%・450℃焼成	
吸着剤重量	20.36	[g]
吸着温度	20.0	[℃]
吸着圧力	1.2	[ata]
再生圧力	1	[Torr]
死容積	58.47	[cc/batch]
昇圧時間	10	[s]
吸着時間	30	[s]
再生時間	60	[s]
1サイクル	100	[s]
入口NH ₃ 濃度	10	[vol%]Heバランス
入口ガス量	670	[cc/batch]

平成11年度実験条件		
吸着剤原料	甲社製Na-A型ゼオライト	
調整条件	K交換率0mol%・720℃焼成品	
吸着剤重量	20	[g]
吸着温度	20	[℃]
吸着圧力	1.2	[ata]
再生圧力	1	[Torr]
死容積	-	[cc/batch]
昇圧時間	5	[s]
吸着時間	30	[s]
再生時間	60	[s]
1サイクル	95	[s]
入口NH ₃ 濃度	20	[vol%]Heバランス
入口ガス量	1430	[cc/batch]

表4 オンライン計測実験データ

第1回目		ガス流量/cc	¹⁴ NO濃度	¹⁵ NO濃度	全NO濃度	¹⁴ NO量/cc	¹⁵ NO量/cc	全NO量/cc	¹⁴ N原子分率	¹⁵ N原子分率
		濃縮流	599	3.05E-04	1.38E-05	3.19E-04	0.183	0.008	0.191	0.957
	減損流	126	4.86E-01	1.68E-03	4.88E-01	61.333	0.212	61.545	0.9966	0.0034
	供給流	669	8.77E-02	3.37E-04	8.80E-02	58.654	0.225	58.879	0.9962	0.0038
	収支誤差%	-0.2				4.9	-2.3	4.9		
	全NO量から計算されるカット					3.25E-03				
	同位体比から計算されるカット					9.6E-03				
	¹⁵ NO量から計算される回収率%					3.7				
	同位体比から計算される回収率%					11				
第2回目		ガス流量/cc	¹⁴ NO濃度	¹⁵ NO濃度	全NO濃度	¹⁴ NO量/cc	¹⁵ NO量/cc	全NO量/cc	¹⁴ N原子分率	¹⁵ N原子分率
		濃縮流	598	3.00E-04	1.27E-05	3.13E-04	0.179	0.008	0.187	0.959
	減損流	123	4.68E-01	1.65E-03	4.70E-01	57.330	0.202	57.532	0.9965	0.0035
	供給流	669	8.66E-02	3.21E-04	8.69E-02	57.953	0.215	58.168	0.9963	0.0037
	収支誤差%	-1.1				-0.8	-2.4	-0.8		
	全NO量から計算されるカット					3.21E-03				
	同位体比から計算されるカット					4.8E-03				
	¹⁵ NO量から計算される回収率%					3.5				
	同位体比から計算される回収率%					5				
第3回目		ガス流量/cc	¹⁴ NO濃度	¹⁵ NO濃度	全NO濃度	¹⁴ NO量/cc	¹⁵ NO量/cc	全NO量/cc	¹⁴ N原子分率	¹⁵ N原子分率
		濃縮流	598	2.91E-04	1.20E-05	3.03E-04	0.174	0.007	0.181	0.960
	減損流	124	4.69E-01	1.57E-03	4.71E-01	57.968	0.194	58.162	0.9967	0.0033
	供給流	666	8.42E-02	3.17E-04	8.45E-02	56.077	0.211	56.288	0.9962	0.0038
	収支誤差%	-0.4				3.7	-4.7	3.7		
	全NO量から計算されるカット					3.22E-03				
	同位体比から計算されるカット					1.1E-02				
	¹⁵ NO量から計算される回収率%					3.4				
	同位体比から計算される回収率%					12				
第4回目		ガス流量/cc	¹⁴ NO濃度	¹⁵ NO濃度	全NO濃度	¹⁴ NO量/cc	¹⁵ NO量/cc	全NO量/cc	¹⁴ N原子分率	¹⁵ N原子分率
		濃縮流	593	3.05E-04	1.20E-05	3.17E-04	0.181	0.007	0.188	0.962
	減損流	126	4.79E-01	1.64E-03	4.81E-01	60.450	0.207	60.657	0.9966	0.0034
	供給流	661	8.89E-02	3.41E-04	8.92E-02	58.781	0.225	59.006	0.9962	0.0038
	収支誤差%	-0.1				3.1	-5.0	3.1		
	全NO量から計算されるカット					3.19E-03				
	同位体比から計算されるカット					1.2E-02				
	¹⁵ NO量から計算される回収率%					3.2				
	同位体比から計算される回収率%					12				

表5 オフライン試料の同位体比分析結果

		供給流		濃縮流		減損流	
オンライン質量分析 四重極型質量分析計	¹⁵ NO原子分率 (%)	No.3-1(1)	0.38	No.4-1(1)	4.6	No.5-1(1)	0.35
		No.3-1(2)	0.37	No.4-1(2)	4.3	No.5-1(2)	0.34
		No.3-1(3)	0.38	No.4-1(3)	4.2	No.5-1(3)	0.34
NOガスサンプル 二重収束型質量分析計	¹⁵ NO原子分率 (%)	No.3-2(1)	0.43	No.4-2(1)	4.3	No.5-2(1)	0.32
			0.43		3.9		0.36
			0.33		4.5		0.36
		平均	0.40	平均	4.2	平均	0.34
		標準偏差	0.06	標準偏差	0.3	標準偏差	0.02
		No.3-2(2)	0.39	No.4-2(2)	2.5	No.5-2(2)	0.36
			0.38		2.3		0.31
			0.44		2.4		0.34
		平均	0.40	平均	2.4	平均	0.33
		標準偏差	0.03	標準偏差	0.1	標準偏差	0.02
		No.3-2(3)	0.41	No.4-2(3)	3.8	No.5-2(3)	0.35
			0.35		3.3		0.33
			0.38		3.6		0.30
		平均	0.38	平均	3.6	平均	0.33
		標準偏差	0.03	標準偏差	0.3	標準偏差	0.02
硫安サンプル ANCA-SL	¹⁵ NH ₃ 原子分率 (%)	No.3-3(1)	0.3646	No.4-3(1)	3.8659	No.5-3(1)	0.3352
		No.3-3(2)	0.3644	No.4-3(2)	3.8659	No.5-3(2)	0.3351
		No.3-3(3)	0.3645	No.4-3(3)	3.8477	No.5-3(3)	0.3351

表6 平成11年度実験におけるオンライン計測実験データ

	ガス流量/cc	¹⁴ NO濃度	¹⁵ NO濃度	全NO濃度	¹⁴ NO量/cc	¹⁵ NO量/cc	全NO量/cc	¹⁴ N原子分率	¹⁵ N原子分率
濃縮流	1251	2.68E-03	2.36E-04	2.91E-03	3.348	0.296	3.644	0.919	0.081
減損流 (供給流と濃縮流の値に基づく計算値)	365	8.73E-01	2.10E-03	8.75E-01	318.838	0.768	319.606	0.9976	0.0024
供給流	1616	1.99E-01	6.58E-04	2.00E-01	322.186	1.063	323.249	0.9967	0.0033
平成11年度 収支誤差%	0.0				0.0	0.0	0.0		
全NO量から計算されるカット					1.1E-02				
同位体比から計算されるカット					1.1E-02				
¹⁵ NO量から計算される回収率%					28				
同位体比から計算される回収率%					28				

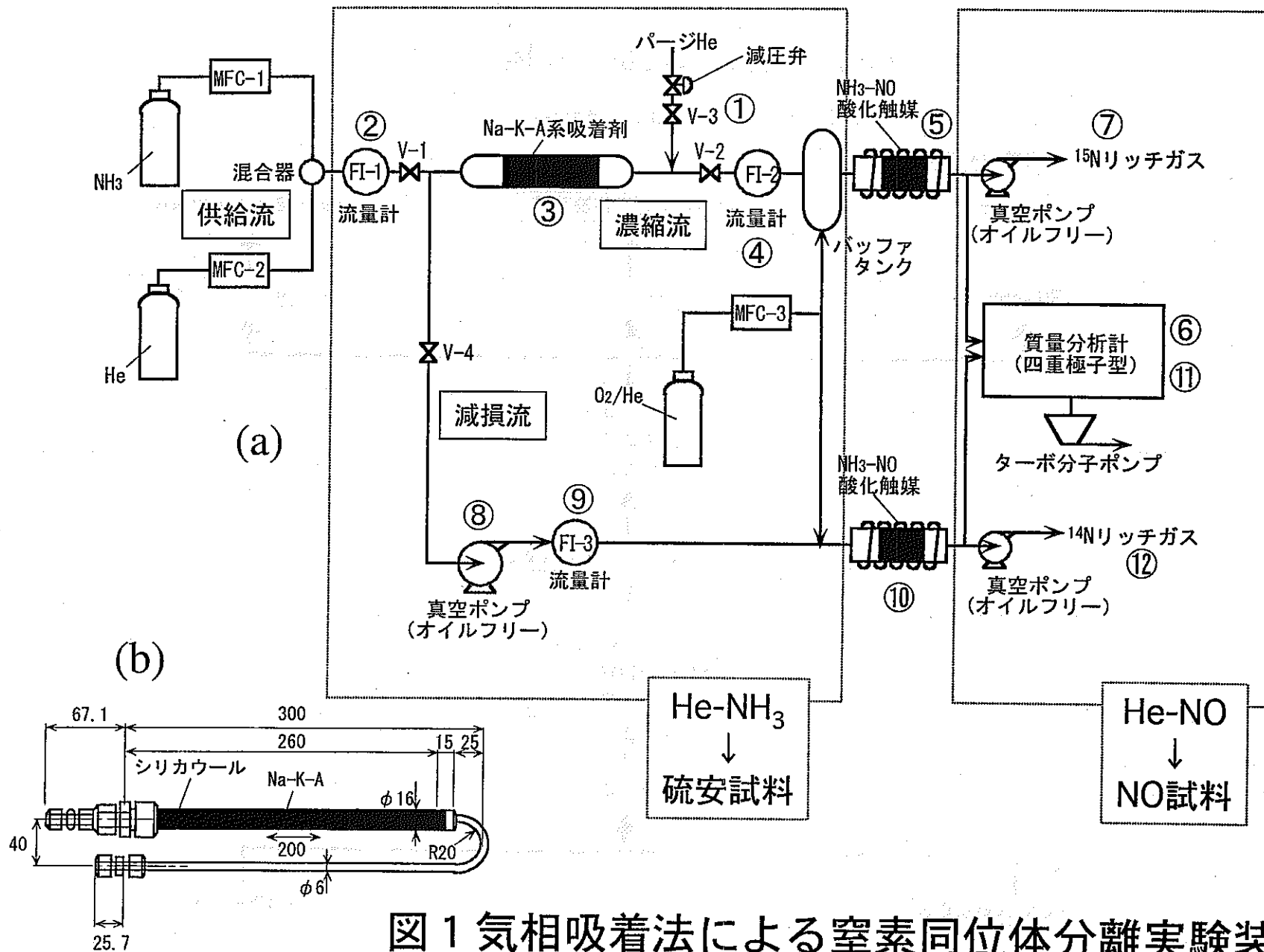
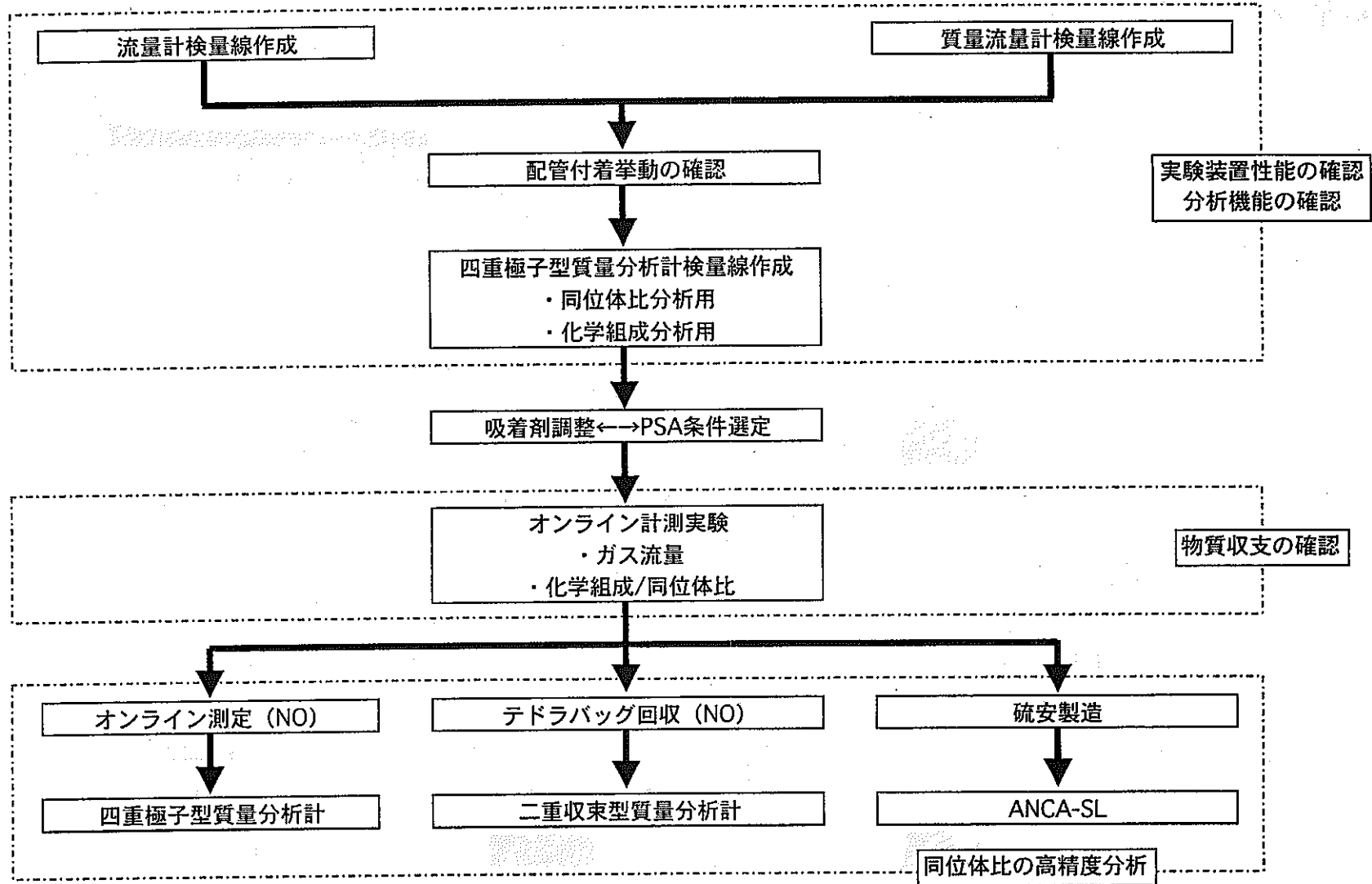


図1 気相吸着法による窒素同位体分離実験装置



* : ANCA-SL=全自動窒素炭素安定同位体比質量分析計

図2 今回の実験実施フロー

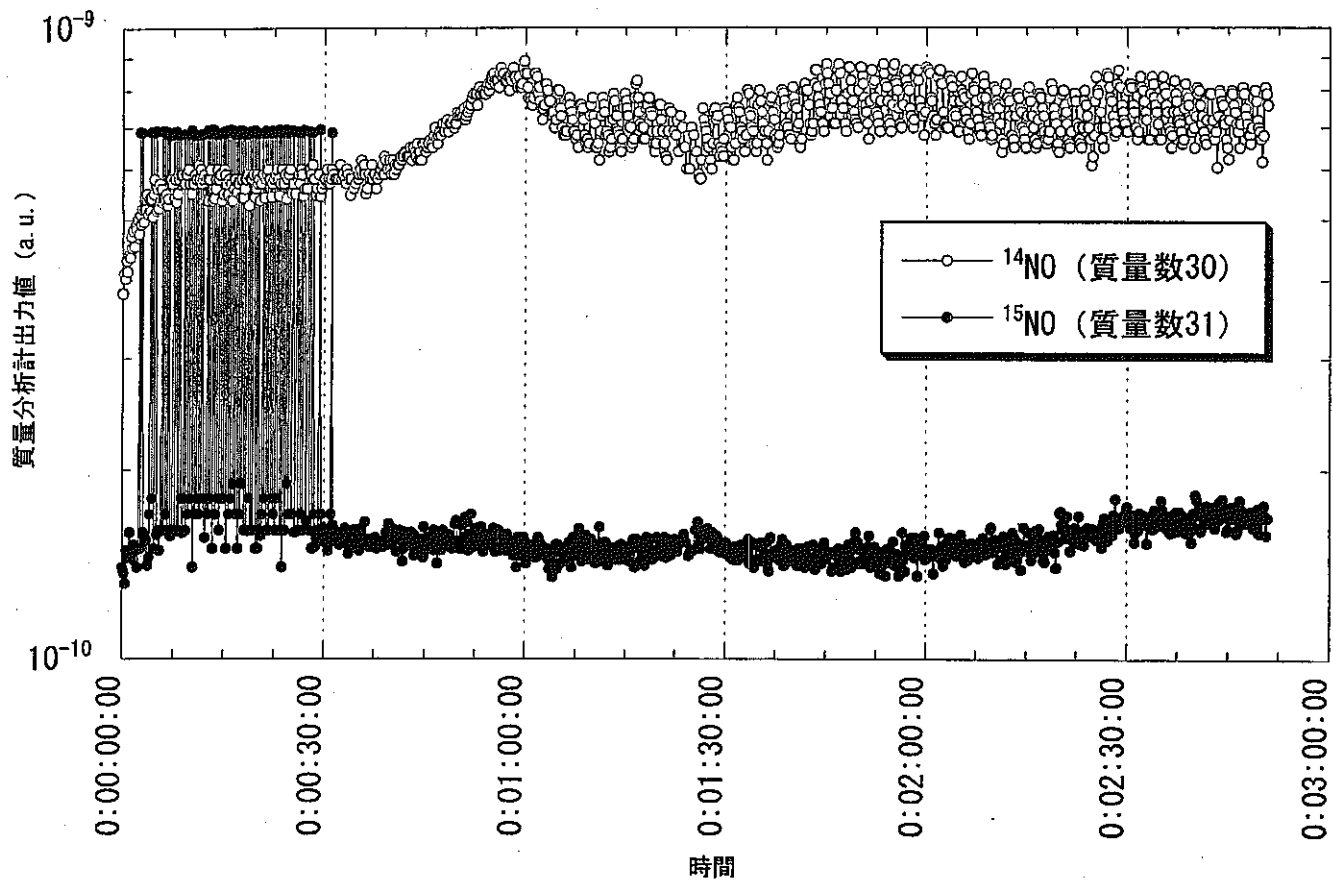


図3 ^{14}NO と ^{15}NO の計数値の経時変化