

核燃料技術開発部紀要

— 第 2 号 —

1992年 3 月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 - 33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki,
319-11, Japan)

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)1992

核 燃 料 技 術 開 発 紀 要

－ 第 2 号 －

岸本洋一郎* 他

要 旨

本報告書は核燃料技術開発の1991年度の研究開発の中で、ある程度のまとまりをみたテーマに関する論文集であり、核燃料、レーザー、材料等の広い分野にわたる研究開発が述べられている。

なお、各々のテーマについては、それぞれ単独の報告書が作成されているが、ここにそれらをダイジェスト版的にまとめたものである。

* 核燃料技術開発部長

目 次

ま え が き	
1. MOXペレットの焼結挙動評価試験	1
2. TBPによるU(VI), Pu(IV)抽出における温度の影響	7
3. DOR (Direct Oxide Reduction) 法によるCe金属転換試験	13
4. 水・メタノール洗浄による溶媒再生	18
5. マイクロ波加熱直接脱硝反応時の温度測定	22
6. スクリュー式マイクロ波加熱連続脱硝技術開発	27
7. 超音速流体の数値シュミレーション	31
8. 円筒殻を含む高速回転軸系の解析	37
9. Uranium Isotope Exchange between UF_6 and UF_5	41
10. Measurement of ν_3 Q Branch of $^{236}UF_6$	46
11. 溶融ウランの熱拡散率測定	51
12. Basic Photochemical Study of Plutonium and Neptunium	55
13. 新超電導体 A_xC_{60} (A: アルカリ金属) の合成と特性	61
14. Characterization of Fullerenes and Alkali-Fulleride Superconductors	65
15. EGS4による(γ , n)反応の取扱いとMCNPとの接続	70
16. Transmutation of Cs Using Muon Catalyzed Fusion Reaction	73
17. New Transmutation Method by Using Moving Target	76

まえがき

1942年12月2日に、E. フェルミ等の手により、シカゴで原子炉が世界初の臨界を達成した。シカゴ・パイル・ワン（CP-1）と名付けられた黒鉛減速炉で、核分裂連鎖反応の自己維持実験にはじめて成功したのである。これは、1938年12月に、O. ハーンとF. シュトラスマン等がウランの核分裂を発見してから4年後のことであった。爾来50年が経過した。

E. フェルミ等の臨界達成から3年後、1945年7月には、ニューメキシコで世界初の原爆実験が成功した。ソ連も、4年の遅れで原爆の開発に成功した。原子力平和利用の端緒は、1953年12月8日の米国アイゼンハワー大統領の国連演説、いわゆるAtoms For Peaceにより開かれた。わが国においても、これを機に、原子力基本法の制定、研究開発体制の整備等が始まった。爾来39年が経過した。

以後の日本のことは私たちの良く知るはずのところである。わが国も、欧米の主要先進国と同様、高速増殖炉によるプルトニウムの利用を究極の目標に掲げ、今日までその技術の開発に邁進してきている。しかし、米国カーター大統領の核不拡散政策にともなうプルトニウム商業利用の中止、欧州における高速増殖炉開発計画の先送り、イエローケーキと低濃縮ウランの供給の安定、軽水炉技術の定着等の様々な要因から、過去半世紀の間の原子力開発の大きな目標であった高速増殖炉の開発に翳りが見える。極めて優れた技術概念と考えられる高速増殖炉とその核燃料サイクルに何か致命的な弱点があるのであろうか。

幸いわが国は、これまで約40年間の研究開発、特に動燃設立以降最近25年間の技術開発を通じて、新型動力炉とその核燃料サイクルに関する多種多様な技術経験を積んできている。30年前に、開発目標を検討していた頃に比べれば、恐らく格段に優れた原子力技術に対する鑑識眼と洞察力を持つに至っている。高速増殖炉によるプルトニウム利用とは、その技術上の意図を煮詰めて言えば、 ^{238}U の利用効率を可能な限り高い水準に引き上げることを実現しようとする技術概念の有力な候補であるということになる。 ^{235}U の利用技術に比べれば、一段高い目標を持った技術体系であると言える。この基本的な開発目標の原点に立って、現在の技術開発の達成度合を、養われ培われた眼で今一度検証してみることが必要ではあるまいか。大洗工学センターの新型炉サイクル解析室では、先進的リサイクルシステムの開発目標を検討するに当たって、8項目の検討要件を掲げている。即ち、環境保全性、安全性、核不拡散性、エネルギー利用性、技術的整合性、Pu有効利用、経済性及び社会受容性である。これら、8つの視点は、制度、経済、社会等、技術以外の検討事項を含んでいる。技術を技術の尺度のみで見るとは不十分であるということでもある。

高速増殖炉とその核燃料サイクルの開発の現状とその将来展望を考えるに際して、原爆の開発に深くかかわったJ. R. オペンハイマーの次の言葉を忘れるべきではない。「邪悪の源たる核兵器と、有力な資源たる原子力に関し、前者を規制しつつ後者を発展させる方法の理解を、科学の力をもって広げ、深めることのできる世界において、やっとなわれわれは基準的調和を見出すことができるであろう。」原子力の開発に従事する科学者、技術者の基本的な心構えを言っているように思う。この紀要も、これが2報目である。この歩みが、原子力の発展に寄与することを切望する。

1992年3月31日
核燃料技術開発部長
岸 本 洋 一 郎

1. MOXペレットの焼結挙動評価試験

加藤直人*, 中島靖雄**, 鈴木 満***, 遠藤秀男*, 飛田典幸*

*プルトニウム燃料開発室 Plutonium Fuel Technology Development Division

**現技術開発推進部炉心・燃料設計室 Nuclear Fuel Design Section

***現プルトニウム燃料工場製造課 Pellet Fabrication Section

Evaluation Test of Sintering Performance of MOX Fuel Pellets

N.Kato*, Y.Nakajima**, M.Suzuki***, H.Endo*, N.Tobita*

The fabrication of fuel pellets with a given structure and certain properties requires detailed knowledge of the effects of the sintering parameters.

Some of these parameters have been investigated with MOX pellets. The most important results are: The occurrence of swelling of pellets during sintering is due to the generation of CO gas and the internal pressure produced by enclosing CO gas in closed micro pores. In case of which the shrinkage of MOX pellets is accelerated, the swelling during sintering easily takes place. The residual carbon after pre-sintering causes the increase of content of nitrogen during sintering with N₂-H₂ mixture gas by the generation of nitride.

1. 緒 言

動燃事業団では混合酸化物燃料ペレット（以下「MOXペレット」という。）の製造手法として、機械混合法を採用し開発を進めてきた。そのフローシートを第1図に示す。ここで、MOX粉末とはPuO₂粉（又はPu、U混合転換粉）、UO₂粉及び乾式回収粉を所定のPuO₂富化度となるように配合した粉末のことであり、ステアリン酸亜鉛は造粒と成型の助剤として、ポアフォームは適切な焼結密度を得るためのポア形成剤とし添加される。また、予焼はそれら添加剤を焼結前に分解除去する工程である。

所定の構造、特性を持つMOXペレットを製造するには個々の製造パラメータの効果について多くの知見が要求される。中でも予焼及び焼結の焼成過程は最終製品仕上がりを決定する上で極めて重要であり、詳細な評価がなされなければならない。プルトニウム燃料開発室はここ数年にわたってMOXペレットの焼結特性評価試験を行ってきた。試験は添加剤添加、焼結ガス種類、焼結バッチサイズ等に注目して、巨視的な挙動評価を行った。本報では、試験を通じて蓄積されてきた主な知見について報告する。

2. 実 験

2.1 実験手法

図1で示したフローに則ってペレット製造試験を行った。なお、MOX粉末配合はボールミルによる混合粉砕によって行った。製造試験の基本条件を表1に、試験パラメータを表2に示す。

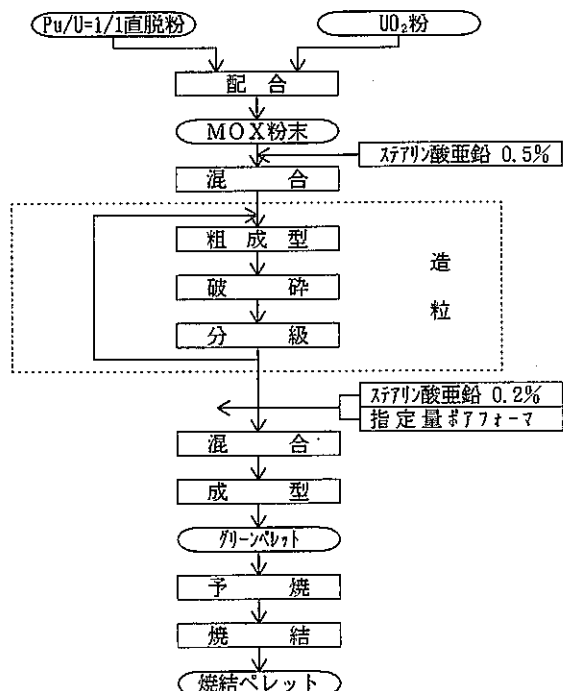


図1 ペレット製造工程フロー

表1 製造試験基本条件

工 程	基 本 条 件
MOX粉末配合	ボールミル: 1ℓ ボール材質: タングステンカーバイド 配合時間: 4hr
粗成型	粗成型圧: ~1.5ton/cm ²
分級	20~100メッシュ (150~800μm)
成型	成型圧: 3~4 ton/cm ²
ポアフォーム添加	ポアフォーム種類: K-3 (グリセリントリドキシステアレート)
予焼	昇温速度: 200°C/hr 保持温度及び時間: 800°C×2hr
焼結	雰囲気種類: N ₂ -5% H ₂ 混合ガス 昇温速度: 400°C/hr 保持温度及び時間: 1650°C~1700°C×2hr

表2 製造試験パラメータ

工程	基本条件
ポアフォーム添加 予焼 予焼及び焼結	添加率：0～3wt% 雰囲気種類：N ₂ -5%H ₂ 混合ガス, CO ₂ ガス 炉装荷量*：大(約1000g MOX), 小(約100g MOX)

* 図8及び表3の実験でこのパラメータを用いた。
他の実験はそれぞれの図に炉装荷量を記した。

予焼と焼結は最大15kg MOXまで装荷できる炉を用い、雰囲気ガスは炉下部より流入し焼成中に発生するガスとともに上部から排出される構造となっている。また、焼結で発生するガスを分析するため焼結炉とガスクロマトグラフィーを接続した。それらの様子を図2に示す。

なお、製造したペレットのPu富化度は約26.4w/o、直径及び高さはφ5.4mm×7.8mmであり、「もんじゅ」燃料を想定した。

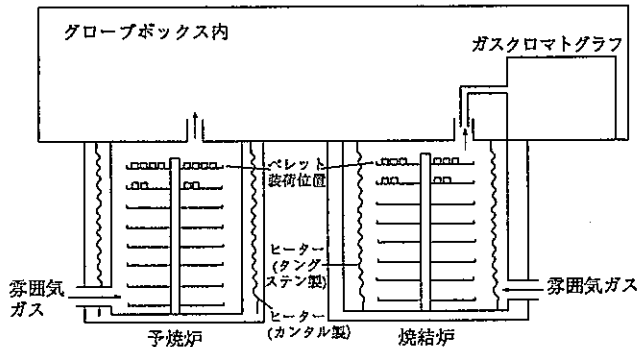


図2 焼結試験概略図

2.2 評価項目

予焼後及び本焼後の窒素（以降N）、炭素（以降C）含有量、焼結ペレットの寸法密度、酸素対金属の化学量論比（以降O/M比）の測定及び金相観察により、MOXペレットの焼結特性を評価した。

3. 結果

3.1 C、N分析

予焼雰囲気種類とポアフォーム添加率をパラメータとした時の予焼後、本焼後のC、N分析結果を図3、4に示す。図3より、予焼後のC含有量はCO₂ガスによる予焼では少ないのに対し、N₂-5%H₂混合ガスでは多く、脱炭効果が小さい。そして、図4よりその残留したCが焼結後にNに置き換わってN増加を引き起こしている。この傾向は表2に示した製造試験パラメータ及び炉装荷量に関係なく現れた現象である。

3.2 焼結ペレットO/M比

図3、4と同じペレットのO/M比分析結果を図5に示す。ポアフォーム無添加を除いて、CO₂予焼の場合よりもN₂-5%H₂混合ガス予焼の場合の方が焼結後のO/M比が低下する傾向にある。

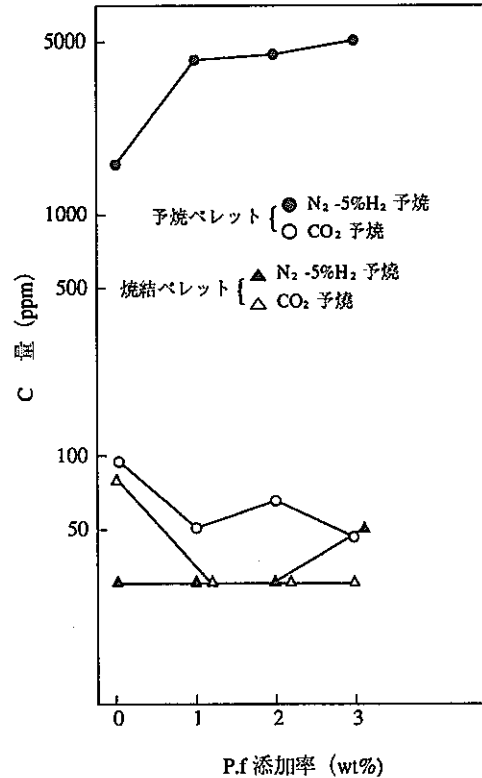


図3 C分析 (炉装荷重300g MOX)

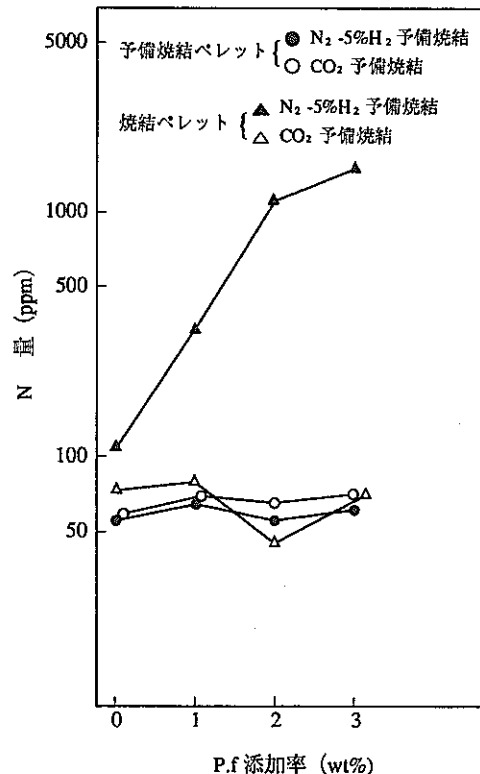


図4 N分析 (炉装荷重300g MOX)

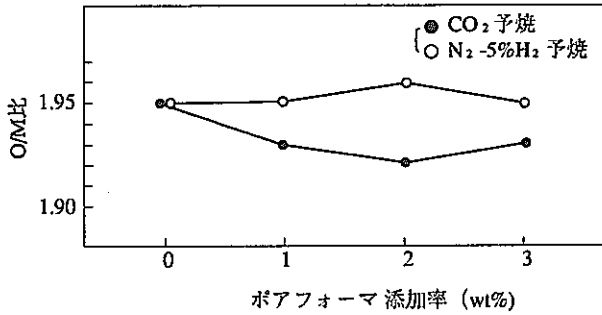


図5 焼結ペレットO/M比分析(炉装荷量300gMOX)

3.3 焼結密度

表2に示した製造試験パラメータのうち予焼雰囲気のみをパラメータとし、ポアフォームは無添加、炉装荷量は約665gと一定とした場合における繰り返し(2回)試験の焼結密度及びその標準偏差の推移を図6に示した。この図より、CO₂ガス予焼では繰り返し試験の結果焼結密度はほぼ同じ値になり標準偏差も小さい。それに対してN₂-5%H₂混合ガス予焼では再現性は見られず、標準偏差も大きくなった。またこの時の焼結密度低下は焼結中のペレット寸法経時変化の測定(図7参照)より焼きぶくれによるものであることが判明した。

一方、炉装荷量とポアフォーム添加率も含めての試験結果を図8に示す。ポアフォーム無添加の場合、N₂-5%H₂混合ガス予焼した時に炉装荷量の効果が顕著に現れており、炉装荷量大(1000gMOX)で焼きぶくれによる焼結密度低下が生じた。この現象は前述した図6の実験結果(炉装荷量は665gMOX)と同じである。ところが、炉装荷量小(100gMOX)ではN₂-5%H₂混合ガス予焼であっても焼きぶくれは生じなかった。さらに、ポアフォームは無添加で炉装荷量を150gMOX、300gMOXとした二回の実験も行ったが、焼きぶくれは生じなかった。すなわち、炉装荷量300gMOXから665gMOX

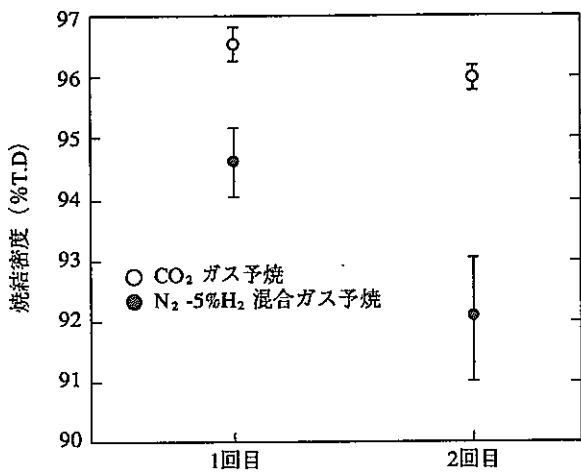


図6 焼結密度(炉装荷量665gMOX,ポアフォーム無添加)
(パラメータ:予焼雰囲気)

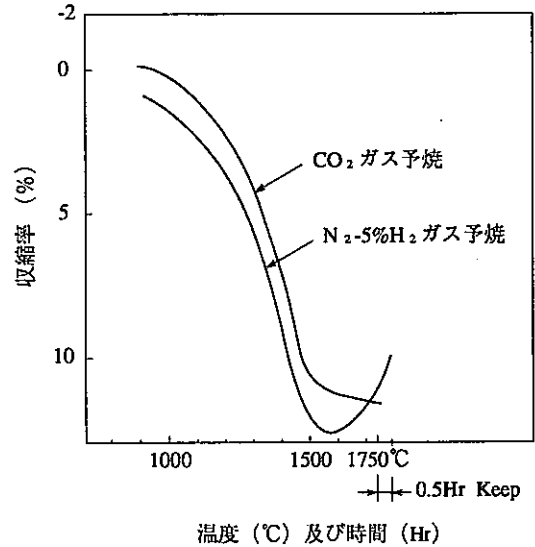


図7 収縮特性曲線

の間の値をしきい値として、炉装荷量大きい場合は焼きぶくれが生じるのに対し、小さい場合は生じないと考えられる。しかし、図8より、ポアフォームを2%添加すると、N₂-5%H₂混合ガスの方が焼結密度が低下する傾向にあるものの、炉装荷量の影響は現れず、また焼きぶくれも生じなかった。

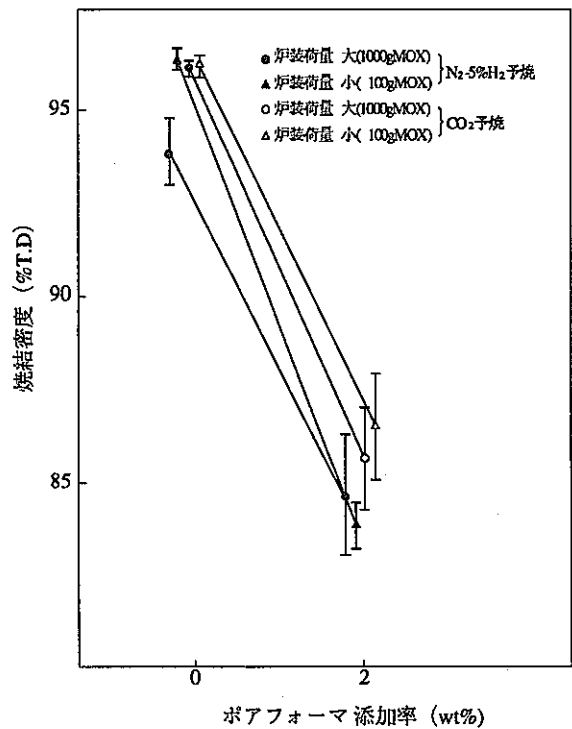


図8 焼結密度
(パラメータ:予焼雰囲気, 炉装荷量, ポアフォーム添加率)

3.4 焼結中に発生するガスの分析

図2に示したようにガスクロマトグラフにより焼結中に発生するガスを分析した。その例を図9、10に示す。これらの実験は、ポアフォーマを2%添加して、ウラン酸化物を用いて行った。予焼雰囲気として図9はN₂-5% H₂混合ガスを、図10はCO₂ガスを用いた。図9では焼結中のCOガス発生が確認できたが、図10では発生が認められなかった。

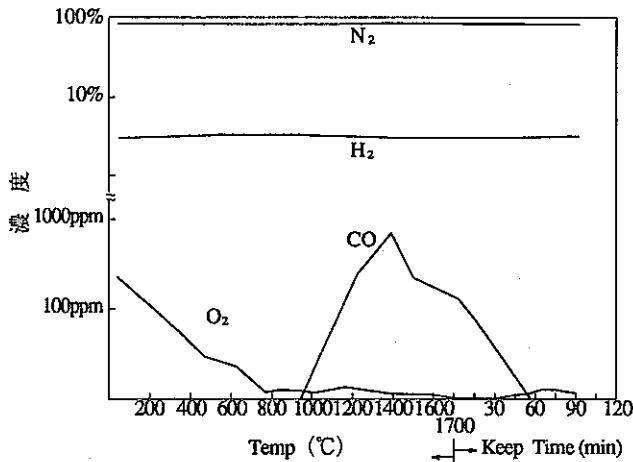


図9 焼結中に発生するガス分析結果 (1)
(予焼雰囲気N₂-5% H₂混合ガス)

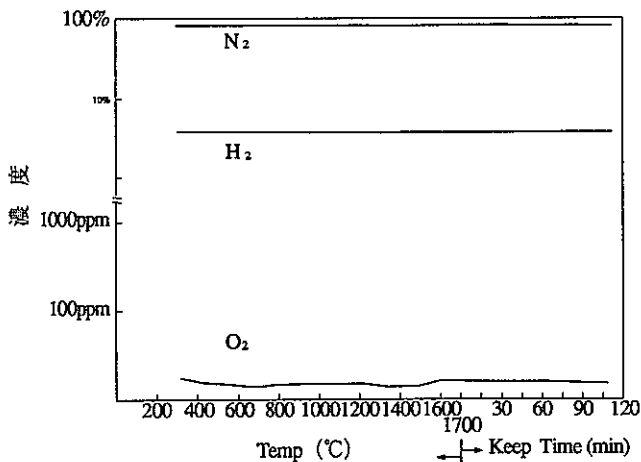


図10 焼結中に発生するガス分析結果 (2)
(予焼雰囲気CO₂ガス)

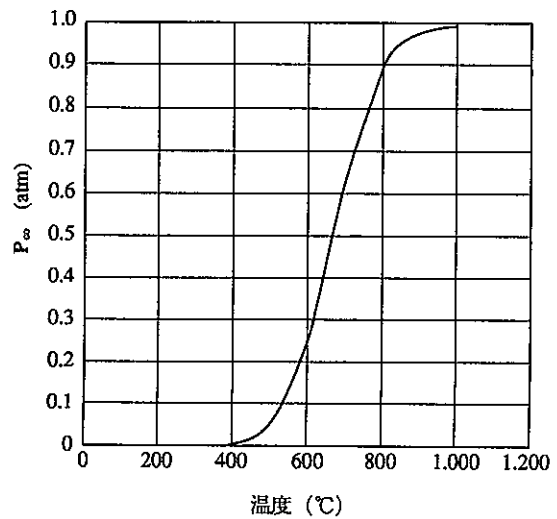
4. 考 察

4.1 予焼雰囲気の効果について

ステアリン酸亜鉛及びポアフォーマは予焼過程にて熱分解され除去される。それらの添加剤を単独でN₂-5% H₂混合ガス下、800°Cで熱分解させた試験を行った結果固体状のCが残渣として残った。

図11にCO₂+C→2COなる反応によって生成するCOの分圧P_{co}を示すが、予焼温度である800°CではCOが生成

する方向に反応が進むことがわかる。3.1節で述べたように残留C低減には予焼雰囲気としてCO₂ガスが有効だったのは、上記反応によりCが除去されることによる。

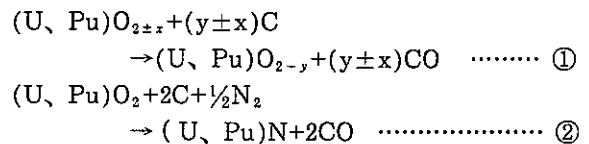


[各温度において (CO₂+C→2CO) の反応によって CO₂ から分解生成するCOの混合ガス1atm中の分圧]

図11 (CO₂+C→2CO) 反応の平衡圧

4.2 予焼後残留Cの効果について

3.4節の実験結果を3.1節の実験結果と照らし合わせると、予焼後残留Cが多いと焼結中にCOガスが発生し、残留Cがなければ発生しないということになる。これは、予焼後残留CがあることによってMOXペレット焼結中に次の二つの反応が起きていることを示している。

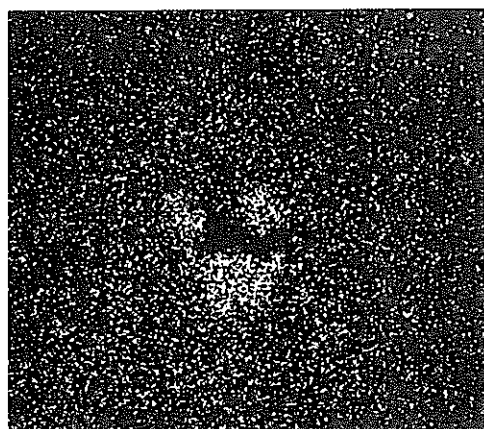


反応①は残留CがMOXペレットの酸素を直接奪う反応であり、反応②は残留CとN₂-5% H₂混合ガスのN₂ガスが作用してMOXペレットの一部を窒化物に転換する反応である。

3.1節で述べた残留Cが多い場合の焼結後のN増加という実験事実は反応②によって説明できる。N増加が起きた焼結ペレット断面のEPMAによるN分布測定を図12に示す。ポアの周囲にNが増加しているのが観察でき、ポア中に残留Cが析出したために反応②により窒化物が生成した結果と思われる。

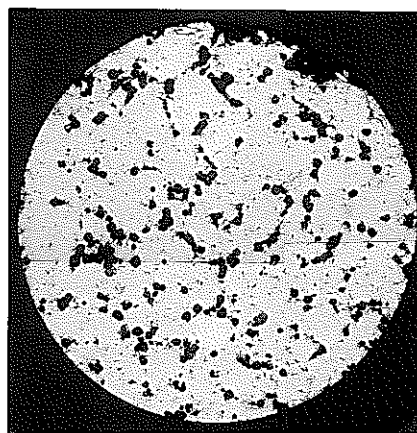
3.2節の実験結果は3.1節より、残留Cが多いとMOXペレットのO/M比が低下するというものであり、この実験事実は反応①によって説明できる。

一方、3.3節の実験結果は3.1節より、予焼後の残留Cが少なければ焼きぶくれは生じないが、残留Cが多ければポアフォーマ無添加かつ炉装荷量大の場合は焼きぶ



10 μm N X線像 ×1000

図12 EPMAによるN分析測定



MACRO

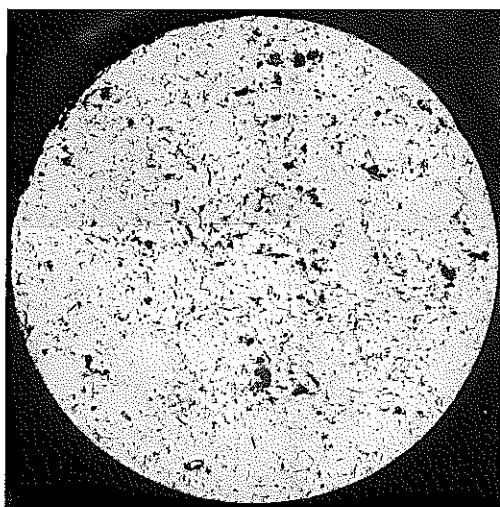
500 μ

図14 ポアフォーマ添加焼結ペレットの断面金相写真

くれが生じ、残留Cが多くてもポアフォーマを添加すれば炉装荷量の大小に係わらず焼きぶくれは生じない。炉装荷量の効果についての考察は次節に譲るが、焼きぶくれ発生のメカニズムは、反応①または②より考察でき、焼結中に発生したCOガスがクローズドポアにトラップされた時に生ずる圧力によって焼きぶくれが生ずるものと考えられる。焼きぶくれの発生した焼結ペレットの断面金相写真を図13に示すが微小なクローズドポアが多数観察される。

ところが、ポアフォーマを添加することによって残留Cが約5000ppmと大量に残った（図3参照）場合でも焼きぶくれは発生しなかった。そのペレットの断面金相写真を示した図14より、ポアフォーマ添加によって粒径 200 μm程度のボイドが生じるのがわかる。焼結中に反応①または②によって発生したCOガスは、ペレット内の微小なクラックまたは粒子合体前に存在する隙間を移動するが、移動経路に形成したボイドに吸収されるために、焼きぶくれを生じしめるほどの大きな圧力が発生しなかったのではないと思われる。

FT8-06



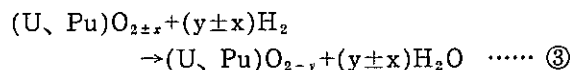
MACRO

500 μ

図13 ポアフォーマ無添加焼結ペレットの断面金相写真

4.3 炉装荷量の効果について

MOXペレットの焼結中に反応①、②の他に



なる反応も起きている。ただし、図2で示したガスクロマトグラフは水分を分析できないため、H₂O発生は確認できなかった。

反応③は、焼結中にMOXから発生する水分によって焼結ガスを加湿させその酸素ポテンシャルを増加させるということの意味する。

炉装荷量が大きくなるとその分発生する水分も多くなり、炉装荷量小の時より焼結ガス酸素ポテンシャル増加を引き起こす。

核物質の焼結を律速しているのは金属イオンの拡散であり、金属イオン拡散定数は酸素ポテンシャルの影響を強く受ける。Pu金属とU金属の相互拡散定数 \bar{D} とO/M比の関係についてMatzkeらは(U, Pu)O_{2+x} (x>0)においてXとともに \bar{D} が増加する傾向にあることを実験的に明確に示しており、またO/M比~1.98で最小値を持つ可能性があることも示した⁽¹⁾。予焼後のMOXペレットのO/M比は2.05~2.10であり、図5に示したようにポアフォーマ無添加の場合焼結終期にO/M=1.95まで低下するものの、反応③なる還元速度は遅いため、収縮が起きている1000℃~1500℃（図7参照）でのO/M比は1.98以上と考えることができる。ここで炉装荷量が多い場合と小さい場合を比較すると、前者の方が反応③によって発生する水分量が多いためO/M比も大きくなり、したがって \bar{D} も大きくなることから焼結速度が速くなっていることが考えられる。これは表3に示した図8の焼結ペレットの結晶粒径（金相写真の画像解析より得た）の大きさが裏付けている。すなわち、炉装荷量が多い方が結晶粒径が大きくなっており焼結が速く進行したことを示唆している。何故なら、反応③は粒子間のネック成長が進行する焼結初期段階に起ると考えられるが、ネック成長が速く進行すればその分焼結終期段階におけ

る結晶粒成長に費される時間が長くなるからである。したがって、炉装荷量が大きい方が焼結速度が速くなり、クローズドポアも早く生成し、そこにCOガスがトラップされて焼きぶくれが生じたものと考えられる。

しかし、図7に示した収縮特性曲線では、N₂-5%H₂混合ガスで予焼したペレットは1個のみの試験でも焼きぶくれた。これについては、炉装荷量の評価で用いた焼結炉（図2参照）と収縮特性試験炉の構造の違い等の要因が焼結速度に影響を及ぼしているものと思われるが、原因追求は今後行う焼結特性評価試験を待たなければならない。

表3 結晶粒径

ホウ素添加率(%)	予焼雰囲気	炉装荷量	結晶粒径(μm)
0	N ₂ -5%H ₂	小(100gMOX)	5.51
		大(1000gMOX)	9.51
	CO ₂	小(100gMOX)	6.90
		大(1000gMOX)	9.23
2	N ₂ -5%H ₂	小(100gMOX)	3.09
		大(1000gMOX)	5.47
	CO ₂	小(100gMOX)	3.04
		大(1000gMOX)	10.17

5. 結 論

以上の考察によって、反応①もしくは②、そして焼結速度の効果が実験事実をすべて説明し得た。したがってMOXペレットの焼結特性は次のように評価できる。

- (1) 焼きぶくれによる焼結密度の低下及びそのロットの焼結密度標準偏差の増大は、予焼後の残留Cが焼結中に除去される際COガスに変化し、それが微小なクローズドポアにトラップされるためによって生ずる。
- (2) 炉装荷量大の場合のように焼結の進行を速める場合は、焼きぶくれが発生しやすくなる。
- (3) 予焼後残留Cが多い時に、N₂ガスを含んだ雰囲気中で焼結すると、窒化物生成によって焼結後のN増加が起きる。

参考文献

(1) D.Glasser-Leme and Hj.Matzke, J.Nucl. Mater., 1982, Vol.106, 211

2. TBPによるU(VI),Pu(IV)抽出における温度の影響

檜山 敏明*, 早乙女晴朗**, 影山十三男*, 上村勝一郎*, 長井修一朗***

*プルトニウム燃料開発室 Plutonium Fuel Development Section

**検査開発株式会社 Inspection Development Corporation

***大洗工学センター 燃料材料開発部 Fuels and Materials Division, O-arai Engineering Center

The Effect of Temperature on the Extraction of Uranium (VI) and Plutonium (IV) by Tributylphosphate

T.Hiyama*, H.Sohotome**, T.Kageyama*, K.Kamimura*, S.Nagai***

Distribution coefficients of U(VI) and Pu(IV) between nitric acid solution and 30% Tributylphosphate(TBP)-n-dodecane were measured as a function of temperature and nitric acid concentration.

Distribution coefficients of U(VI) and Pu(IV) were increased by increasing of nitric acid concentration. The enthalpy changes for distribution equilibrium U(VI) and Pu(IV) computed about $-3\text{kcal/K}\cdot\text{mol}$ and $1.9\text{kcal/K}\cdot\text{mol}$ in 1M nitric acid solution, respectively.

1. 緒言

再処理工程では、臨界安全性確保、除染効率の向上等の観点から、工程内における核物質の挙動、制御システムの条件等を正確に把握する必要がある^{1), 2), 3)}。これらは“MIXET”等のシミュレーションコードにより解析、評価が行われているが、プロセス内の挙動をさらに高精度に推定するためには、プロセス要因の各パラメータについて、新たな実験データの蓄積が必要となる。また、硝酸-ウラン-プルトニウム系と30%TBP-n-ドデカン系を取り扱うPurex法工程内におけるウラン及びプルトニウムの分配係数は、共存成分の影響が大きく極めて複雑であるため、現在、各相關式の改良作業が進められており、特にPu(IV)の分配係数に対する温度効果については詳細なデータが求められている。⁴⁾

ウラン及びプルトニウムのTBP抽出における分配係数に与える抽出温度の影響については、これまで幾つかの研究報告があるが^{5)~15)}、データの出所により、その傾向が必ずしも一致しないことが指摘されている^{8), 9)}。この理由としては、各研究での水相における目的元素の初期濃度の大幅な相違^{2, 4) Am等娘核種の抽出効率及び分析結果への影響¹⁰⁾、あるいは低硝酸濃度領域におけるプルトニウムの不均化反応^{18), 19), 20)}、ポリマーの生成⁹⁾による分配係数の低下等が考えられる。}

本報では、Purex法における分配係数に与える温度の影響について、再処理施設の運転状況に近い濃度(g/lオーダー)で、Amを分離したPu及びUを用いて、硝酸濃度及び抽出温度をパラメータとした分配係数の測定を行った結果を報告する。

2. 試薬及び装置

30%TBP-70% n-ドデカン溶液:TBP150m l と n-ド

デカン350m l を分液漏斗に採取し、3M硝酸500m l を加え5分間振とうし、5分間静置後、水相を捨て、その有機相を使用した。

Pu抽出試験用保存溶液：二酸化プルトニウム粉末を8M硝酸と少量のふっ化水素酸で加熱溶解した後、過酸化水素水で原子価を4価に調整し、イオン交換法によりAmを除去した。さらに、1M硝酸溶液に調整し、電位差滴定法¹⁷⁾によりプルトニウム濃度を求め、Pu抽出試験用保存溶液とした。この溶液のプルトニウム濃度は19.74g/lである。なお、このときのプルトニウムの原子化は4価であることを吸光光度計にて確認した。

U抽出試験用保存溶液：二酸化ウランを8M硝酸で溶解し、乾固寸前まで加熱濃縮した後、0.5M硝酸で全量を100m l とした。さらに、電位差滴定法¹⁷⁾によりウラン濃度を求め、U抽出試験用保存溶液とした。この溶液のウラン濃度は28.65g/lである。なお、このときのウランの原子化は6価であることを吸光光度計にて確認した。

各々の抽出試験には、上記抽出試験用保存溶液を分取し、濃度調整等を行ない使用した。

その他本試験に用いた試薬類はすべて特級品を使用した。

抽出装置：室温~80°Cの範囲で $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内で温度制御可能な水浴、テフロン製攪拌羽を装着したハンドミキサーから構成される。抽出装置の概略をFig.1に示す。

分光光度計：日立150-20型分光光度計を使用した。

滴定装置：平沼Comtite-7型及びComtite-8型自動滴定装置にメトローム社製銀-塩化銀複合電極を装着して使用した。

3. 実験

3.1 抽出試験方法

各々の抽出試験用保存溶液を分取し、硝酸濃度等を調

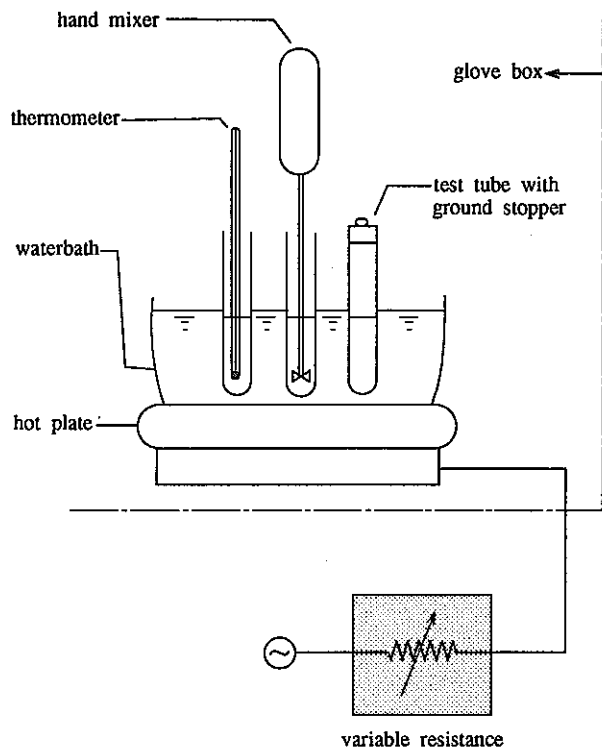


Fig. 1 Scheme of test equipment

整した抽出試験溶液及び30%TBP-70%n-ドデカン溶液をそれぞれ2mlずつ共栓付試験管に採取し、試験管内の水相が所定の温度に達したことを確認した後、ハンドミキサーで15分間攪拌する。攪拌終了後、直ちに両相をバイアル瓶に移し、15分間静置の後、適量の水相を採取し、分析試料とする。本試験では、1試料あたり2回の繰り返し試験を行った。なお、攪拌時間は、抽出開始後約10分で平衡状態に達することをあらかじめ確認した。また、静置時間は、5分から1時間の間で一定の分配係数が得られることを確認した。

3.2 プルトニウムの定量¹⁶⁾

水相試料1mlを採取し、過酸化銀酸化・Pu(VI)直接吸光光度法によりプルトニウムを定量した。

3.3 ウランの定量¹⁷⁾

水相試料0.1mlを採取し、ジベンゾイルメタン直接吸光光度法によりウランを定量した。

3.4 分配比の計算

分配比Dは(1)式により定義される。

$$D = \frac{\text{目的成分の平衡到達後の有機相濃度}}{\text{目的成分の平衡到達後の水相濃度}} = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (1)$$

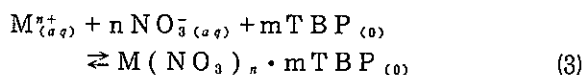
本研究では、有機相中の目的成分の濃度については、

抽出前の水相濃度(C_0 :初期濃度)と平衡到達後の水相濃度(C_{aq})の差から間接的に平衡到達後の濃度を求めた。さらに、本研究では、水相と有機相の容量比は1:1で行ったため、分配比Dは次式により求めた。

$$D = \frac{C_0 - C_{aq}}{C_{aq}} \quad (2)$$

3.5 平衡定数及び分配係数の取り扱いについて

一般にn価の電荷を持った金属イオンが硝酸溶液中に存在し、TBPにより有機相に抽出される場合、次式のような抽出平衡が成り立つ。



このとき、全ての化学種の活量係数を1とすると、平衡定数は次式で表すことができる。

$$K_p = \frac{[M(NO_3)_n \cdot m TBP_{(o)}]}{[M^{n+}_{(aq)}][NO_3^-_{(aq)}]^n [TBP_{(o)}]^m} \quad (4)$$

また、(3)式の反応において、水相及び有機相中の目的元素を含む化学種が、それぞれ M^{n+} 、 $M(NO_3)_n \cdot m TBP$ の形態でのみ存在すると仮定すれば、この金属イオンの分配係数(K_d)は、

$$K_d = \frac{[M(NO_3)_n \cdot m TBP_{(o)}]}{[M^{n+}_{(aq)}]} = \frac{\text{有機相中の金属元素濃度}}{\text{水相中の金属元素濃度}} \quad (5)$$

で示される。

また、(4)式及び(5)式から

$$K_d = K_p [NO_3^-_{(aq)}]^n \cdot [TBP_{(o)}]^m \quad (6)$$

となり、両辺の常用対数を取り、整理すると(6)式は以下のようになる。

$$\log K_d = \log K_p + n \log [NO_3^-_{(aq)}] + m \log [TBP_{(o)}] \quad (7)$$

(7)式から、 K_d の対数値は、TBP濃度及び硝酸濃度の対数値と一次の相関があることがわかる。さらに、平衡定数 K_p は温度の関数であるから、 K_d が温度の関数であることがわかる。

本報ではこれらのことを前提として、実験結果から解

Table 1 Dependence of distribution coefficient of U (VI) between nitric acid and 30% TBP in n-dodecane as a function of temperature

HNO ₃ (M)	Distribution coefficient (K _d)				
	Temperature (°C)				
	20	40	50	60	70
0.2	2.598	1.931	1.855	1.540	1.042
0.5	3.129	4.731	2.265	1.768	1.680
1	5.318	5.097	3.968	2.859	2.715
3	10.598	7.428	7.003	6.290	5.327
5	18.403	15.039	10.026	8.745	11.531

U (VI) : 28.65 g / ℓ

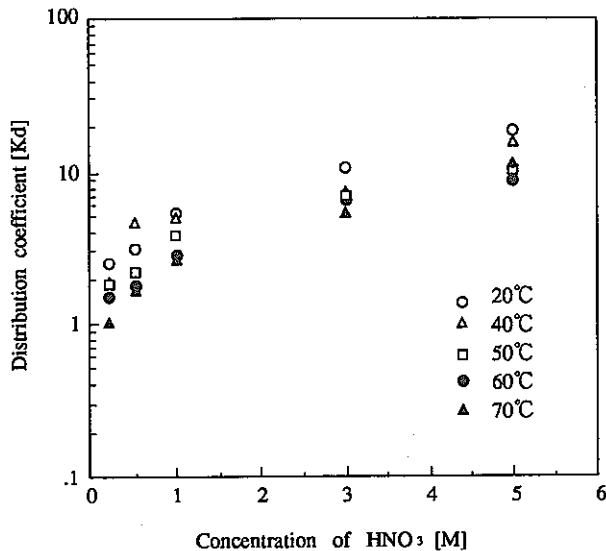


Fig. 2 The effect of concentration of nitric acid on the distribution coefficient of U (VI) by 30% TBP -n-dodecane. U (VI) : 28.65 g/l

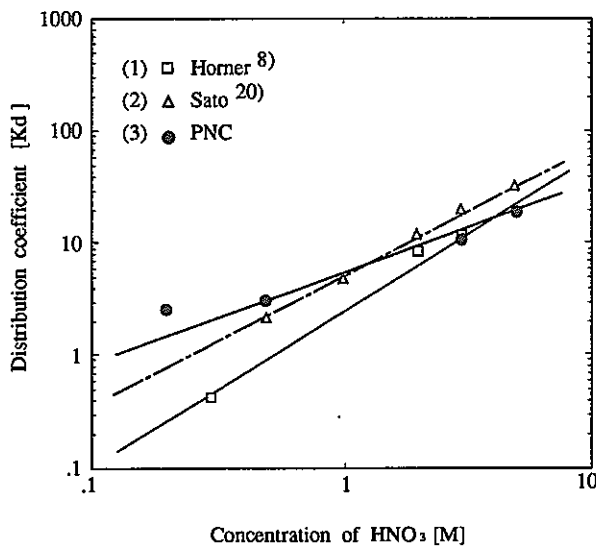


Fig. 3 The effect of concentration of nitric acid on the distribution coefficient of U (VI) by TBP-n-dodecane at room temperature.
 (1) 15% TBP, U (VI) : 11 g/l. (2) 19% TBP, U (VI) : 5 g/l.
 (3) 30% TBP, U (VI) : 28.65 g/l.

析及び考察を行った。

4. 結果及び考察

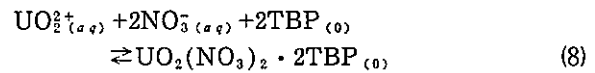
4.1 U抽出試験

4.1.1 U (VI) の分配係数に与える硝酸濃度の影響

硝酸ウラニル(UO₂(NO₃)₂)をTBPによりn-ドデカンへ抽出する際の、U (VI) の分配係数に与える硝酸濃度の影響について検討した結果を、Table1及びFig.2に示す。この結果、U (VI) の分配係数は、硝酸濃度 0.2-5Mの範囲において、硝酸濃度の増加に伴い指数関数的な増加を示した。

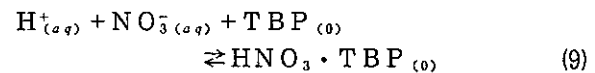
室温における分配係数と硝酸イオン濃度の関係をFig.3に示す。図からもわかるように、分配係数と硝酸イオン濃度の対数値でプロットすると一次の相関があり、これらの直線の傾きは硝酸の反応次数を示す。

しかし、3.5の(3)式において、一般に述べられているU (VI) の抽出平衡は、



で示され、本研究の結果で得られた硝酸の反応次数はFig.3から1.59となり、2よりも低い値を示した。また、Sato¹²⁾及びHornerら⁹⁾の結果は、それぞれ1.89及び1.63を示しており、本研究の結果はこれらの値よりも低くなった。

このように、実験で求めた硝酸の傾きが2よりも低くなった原因は、実際の抽出では、Sajumら¹¹⁾が示したように、硝酸のTBPへの抽出



が及ぼす影響、例えば(8)式に關与するTBP濃度の減少のために生じるウランの分配係数の低下、並びに有機相中の硝酸濃度の増加による見かけの硝酸の反応次数の低下等が作用しているものと考えられる。

4.1.2 U (VI) の分配係数の温度依存性

U (VI) の分配係数に与える抽出温度の影響をFig.4に示す。この結果、硝酸濃度 0.2-5Mの範囲において抽出温度の上昇に伴いU (VI) の分配係数は減少する傾向を示した。

また、3.5節の(6)式において、水相中の硝酸濃度及び有機相中のTBP濃度がU (VI) に対して過剰に含まれている場合、平衡に到達する前後でのこれらの試薬の濃度変化は無視することができる。従って、分配係数を平衡定数と同様の扱いをし、また実験温度の範囲でΔHが変化しないとすれば、(10)式に示すVan't Hoffの式から抽出に係るエンタルピー変化が計算できる。

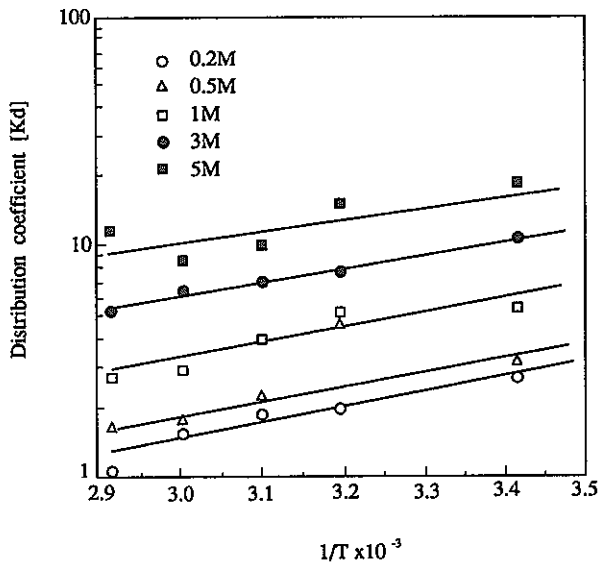


Fig.4 The effect of temperature on the distribution coefficient of U (VI) by 30% TBP-n-dodecane. U (VI): 28.65 g/l.

$$\frac{d \log K_d}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{2.303R} \quad (10)$$

$\log K_d$ を $1/T$ に対しプロット (Fig.4 参照) し、U (VI) の TBP 抽出におけるエンタルピー変化を計算した。結果を Table 2 に示す。この結果、U (VI) -TBP 抽出の反応系は発熱反応であり、 ΔH は、約 $-3 \text{ kcal/K} \cdot \text{mol}$ となり、硝酸濃度の増加とともに ΔH の絶対値は小さくなる傾向を示した。

Table 2 Enthalpy changes for the extraction of U (VI) into 30% TBP in n-dodecane from aqueous nitric acid.

Concentration		$\Delta K_d / \Delta (1/T)$	ΔH
HNO ₃ (M)	U (VI) (g/l)		
0.2	28.7	716.0	-3.277
0.5	28.7	699.9	-3.203
1	28.7	651.6	-2.982
3	28.7	571.1	-2.614
5	28.7	563.0	-2.576

4.2 Pu 抽出試験

4.2.1 Pu (IV) の分配係数に与える硝酸濃度の影響

硝酸溶液中の Pu (IV) を TBP により有機抽出する際の、Pu (IV) の分配係数に与える硝酸濃度の影響について検討した結果を Table 3 及び Fig. 5 に示す。この結果、Pu (IV) の分配係数は、ウラン抽出試験と同様に、硝酸

Table 3 Dependence of distribution coefficient of Pu (IV) between nitric acid and 30%TBP in n-dodecane as a function of temperature

HNO ₃ (M)	Distribution coefficient (K _d)				
	Temperature (°C)				
	20	40	50	60	70
0.2	0.377	0.415	0.691	0.524	0.788
0.5	0.731	0.958	1.112	1.058	0.985
1	1.759	1.999	2.298	2.689	2.224
3	6.242	6.816	7.360	9.922	8.179
5	11.712	9.922	12.520	16.457	22.211

Pu (IV) : 3.95 g/l

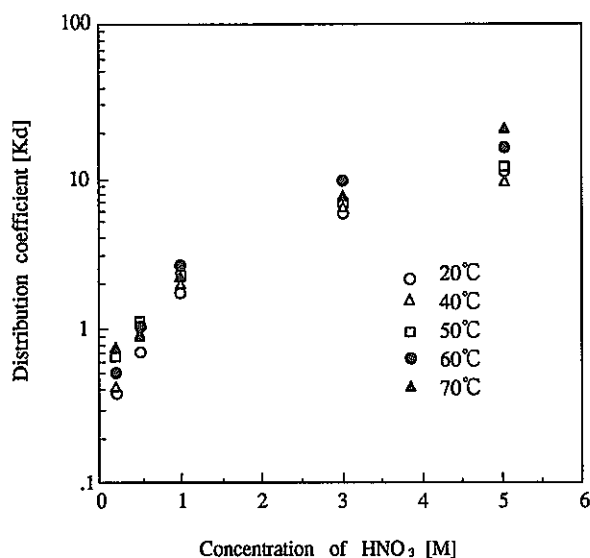
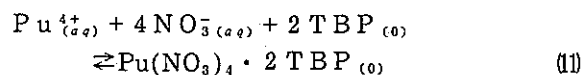


Fig. 5 The effect of concentration of nitric acid on the distribution coefficient of Pu (IV) by 30% TBP-n-dodecane. Pu (IV) : 3.95 g/l.

濃度の上昇に伴い分配係数も上昇することがわかった。

また、分配係数と硝酸イオン濃度の関係を Fig. 6 に示す。Pu (IV) の抽出平衡は (3) 式 (3.5 節より) より、



で示されるが、本研究で求めた硝酸の反応次数は 1.46 となり、4 よりも低い値を示した。

しかし、Fig. 6 からわかるように、本研究で求めた硝酸の反応次数は $K_f K^{1.46}$ で行われた実験結果を除いて、CEA⁽⁴⁾ の結果及び Verfehchagin ら⁽¹⁵⁾ の結果と比べ、ほぼ一致した値となった。この様に、硝酸の反応次数が 4 よりも低くなってしまふ原因は、反応式 (11) で示したように、Pu (IV) の存在形態は本研究で使用した硝酸濃度領域において Pu^{4+} とはならず、 $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$ 、 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^+$ 、 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^0$ 等の形態で共存する⁽²²⁾ ため

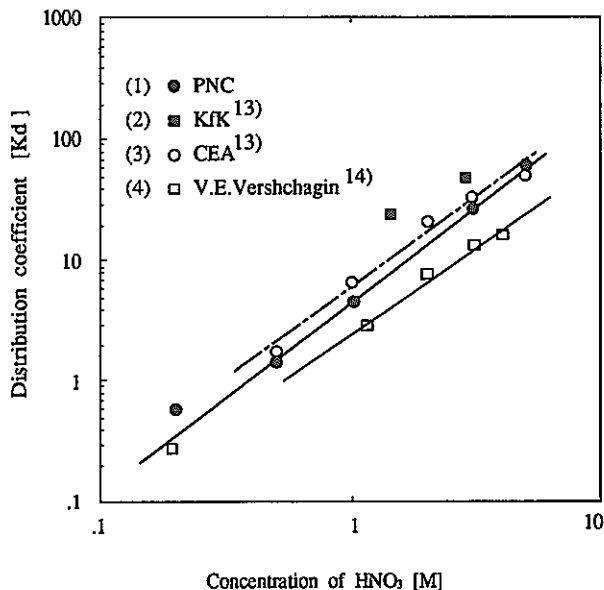


Fig. 6 The effect of concentration of nitric acid on the distribution coefficient of Pu (IV) by 30% TBP-n-dodecane at room temperature.
 (1) Pu (IV) : 3.95 g/l (2) Pu (IV) : 2.9-3.1 g/l
 (3) Pu (IV) : 5.0 g/l (4) Pu (IV) : 2.1-2.4 g/l

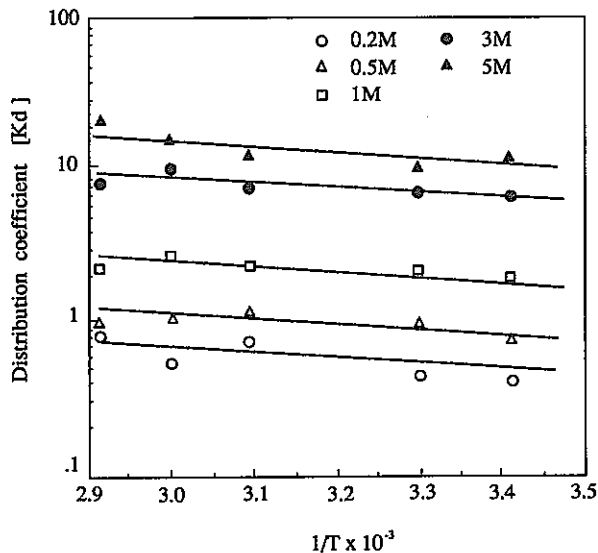


Fig.7 The effect of temperature on the distribution coefficient of Pu (IV) by 30% TBP-n-dodecane. Pu (IV): 3.95 g/l.

あると考えられる。従って、本研究で求めたPu抽出試験における硝酸の反応次数は、硝酸溶液からのPu(IV)のTBP抽出における見かけの反応次数であると言える。

4.2.2 Pu (IV) の分配係数の温度依存性

Pu (IV) の分配係数に与える抽出温度の影響についての試験結果をFig.7に示す。

Table 4 Enthalpy changes for the extraction of Pu (IV) into 30% TBP in n-dodecane from aqueous nitric acid

Concentration		$\Delta K_d / \Delta(1/T)$	ΔH (kcal/K · mol)
HNO ₃ (M)	Pu (IV) (g/ℓ)		
0.2	3.95	-587.9	2.690
0.5	3.95	-254.3	1.164
1	3.95	-418.1	1.913
3	3.95	-421.0	1.927
5	3.95	-371.7	1.701

Pu (IV) の分配係数は硝酸濃度0.2~5M、抽出温度20~50℃の範囲において、いずれも上昇する傾向がみられた。

また、Pu (IV) の30%TBP抽出におけるエンタルピー変化は、ウランの場合と同様にlogK_d(*p_u*)を1/Tに対しプロット(Fig.7参照)し、(9)式より計算した。結果をTable4に示す。硝酸濃度1M及び3MでのΔHは約1.9kcal/K · mol、5Mでは約1.7kcal/K · molであり、この反応系は吸熱反応である。

Ramanjumら¹⁰⁾は、硝酸濃度2~3M、15~30%TBPへのPu (IV) 抽出におけるエンタルピー変化は約2kcal/K · molと計算しており、本研究における硝酸濃度1Mおよび3Mでのエンタルピー変化とほぼ一致した値を示した。

一方、MaisenkoとRozen¹¹⁾の研究では、Pu (IV) の分配係数は、抽出温度の上昇に伴い減少するとしており、Ramanjum及び本研究と逆の傾向を示している。

5. 結 論

本研究を行い、得られた結果を以下に示す。

① U抽出試験の結果、U (VI) の分配係数は、硝酸濃度の増加に伴い指数関数的な増加を示すが、抽出温度の上昇に伴い分配係数は減少する傾向が認められた。また、TBPによるU (VI) の抽出におけるエンタルピー変化(ΔH)を求めたところ、この反応は発熱反応であり、ΔHは約-3kcal/K · molであった。

また、U (VI) のTBP抽出反応における、U (VI) と硝酸との反応次数は1.59であり、2よりも小さな値を示した。

② Pu抽出試験の結果、Pu (IV) の分配係数は、抽出温度の上昇に伴い増加する傾向が認められた。また、TBPによるPu (IV) の抽出におけるエンタルピー変化(ΔH)を求めたところ、この反応は吸熱反応であり、硝酸濃度1M及び3MにおけるΔHは約1.9kcal/K · mol、硝酸濃度5Mでは約1.7kcal/K · molであった。

本研究では、TBPによるU (VI) 及びPu (IV) 抽出

における温度の影響を調べる目的で、水相中の硝酸濃度及び抽出温度を変化させて検討を行った。しかし、より詳細な抽出挙動を調べるには、抽出反応に伴う副反応を含めた反応機構の解明が必要であろう。

6. 参考文献

- (1) 館盛勝一, 阿見則男, 三好慶典: 日本原子力学会誌, vol.28, No.6, 65 (1986).
- (2) 館盛勝一, 阿見則男, 三好慶典: 日本原子力学会誌, vol.29, No.10, 40 (1987).
- (3) G.Petrich and H.Schieder: ISEC'88, vol.4, 175 (1987).
- (4) 鍋島正宏他: 「次世代再処理技術の課題」, 日本原子力学会, (1991).
- (5) G.F.Best, H.A.C.Mckay and P.R.Woodgat : J.Inorg.Nucl.Chem., vol.4, 315 (1957).
- (6) V.B.Shevchenko and I.A.Fedorov : Radiokhimiya 1, No.1, 6(1960).
- (7) E.I.Moisenko and A.M.Rosen: Radiokhimiya 2, No.6, 724 (1960).
- (8) V.B.Shevchenko I.A.Fedorov and V.A.Smelov : Radiokhimiya3, No.3, 256 (1961).
- (9) D.E.Horner: ORNL-4724 (1971).
- (10) A.Ramanujam, V.V.Ramakrishna and S.K.Patil : J.Inorg.Nucl.Chem., vol.40, 1167 (1978).
- (11) M.S.Sajun, V.V.Ramakrishna and S.K.Patil : Thermochimica Acta, 47, 287 (1981).
- (12) T.Sato: J.Inorg.Nucl.Chem., vol.6, 334 (1958).
- (13) Z.Kolarik : Solvent Extraction and Ion Exchange, 2(4&5), 621 (1984).
- (14) G.Petrich and Z.Kolarik : "The 1981 Purex Distribution Data Index", KfK3080 (1981).
- (15) V.E.Vereshcagin and E.V.Renard : Radiokhimiya 21, No.4, 548 (1979).
- (16) 分析マニュアル, 工程分析編: PNC SN8520 86-15 (1986).
- (17) 標準分析作業法・プルトニウム燃料編: PNC SN 852-81-64 (1981).
- (18) Joseph J.Katz, Glenn T.Seaborg and Lester R.Morss : "The Chemistry of the Actinide Elements" 2nd Edition vol.1, Chapman and Hall (1986).
- (19) O.J.Wick, Editor : "Plutonium Handbook", The American Nuclear Society (1980).
- (20) 永田一彦訳: 「プルトニウム」, PNC N851-82-07 (1982).
- (21) L.M.Toth, J.T.Bell and H. A. Friedman : Radiochimica Acta 49, 193 (1990).
- (22) 中井敏夫, 齊藤信房, 石森富太郎編: 無機化学全書XVII-2「プルトウニウム」丸善(1967).

3. DOR(Direct Oxide Reduction)法によるCe金属転換試験

佐々木 聡, 近藤 勲, 大内 仁

転換技術開発室 Conversion and Chemical Process Development Section

Reduction of CeO₂ to Metal (Direct Oxide Reduction : DOR method)

S.Sasaki, I.Kondoh, J.Ohuchi

To confirm the technique for the production of plutonium metal directly from its oxides by DOR(direct oxides reduction) method, experiments with cerium were carried out. Formation of Ce metal were significantly affected by stirring condition, temperature control and the ratio of Ca to CaCl₂. The Ce ingots like a button were obtained with 25 mol% excess of Ca to CeO₂ and 20 mol% to CaCl₂ feed, and it could be separated from slag mechanically. But recovery yield as a ingot were about 40%, and it was observed two phases consisted of yellow slag and black slag. Black slag contained 50% Ce and Ca not less than solubility of CaO in CaCl₂. The reason for poor yield and formation of black slag were specific gravity of Ce is much lower than Pu, therefore Ce metal were dispersed in a slag, and undissolved CaO holds CeO₂, so block contact with Ca.

1. 緒 言

FBRの燃料開発は酸化物燃料により進められているが、一方で窒化物、金属、炭化物等の酸化物以外の燃料に関する研究も各方面で継続されている。金属燃料⁽¹⁾に関する研究においては、燃料サイクルの出発点として、U及びPuの金属転換技術を確認する必要があるが、Puへの転換技術は工学的にも不明な点が多い。

Puの金属への転換法としては、弗化物を経て還元する方法(bomb method)⁽²⁾と、酸化物から直接還元する方法(DOR:Direct Oxide Reduction)法^{(3)~(5)}がある。bomb methodはハロゲン化物とアルカリ土類金属によるテルミット型反応である。従って、急速な還元反応により反応熱だけで高温状態を瞬間的に達成し、金属の分離回収まで円滑に行うことができる。

しかし、bomb methodを用いたPu還元を行う場合、

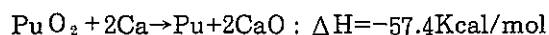
① PuO₂の弗化工程が必要となりグローブボックス内機器の弗酸対策が必要となる。

② PuF₄の¹⁹F(α, n)²²Naによる中性子被ばくが非常に大きく取扱いに注意を要する。

③ 急激な反応を利用して密閉容器内で瞬間的に高温状態を達成するため、火災・爆発に対する考慮が課題となる。

といった課題があるため、DOR法の方がより望ましい技術と言える。

DOR法によるCaの酸化物還元反応は、Caの融点(840℃)付近で以下の反応で起こる。



しかし本反応は、反応速度も反応熱もbomb methodの

場合と比べ小さい。また、反応の結果生じるCaOスラグは融点(m.p.2572℃)も非常に高いため、系内をスラグの融点以上にしなければ、金属の分離回収は不可能となる。そのためCaCl₂をCaOの溶剤として添加することで、スラグの溶融温度を下げ、比重差により金属塊として回収する方法が、DOR法である。

一方、反応に関与しないCaCl₂を系に加える事で、溶融塩中で比重差によりCaとPuO₂が分離する等の様々な工学上の課題が生じ、これらの点を金属転換の基礎技術として解決する必要がある。

本報では、このDOR法による金属転換試験装置を製作し、CeO₂を用いた試験を実施した結果、制御方法・条件・及び装置について知見が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 模擬物質の選定

DOR法における金属の分離回収のポイントは、

① 系内到達温度で還元した金属が十分溶融すること。

② 生成した液体状態の金属が速やかに下層に沈み、スラグと分離すること。

である。この点でPuは、低い融点(640℃)と高い密度(16.5g/cm³ 655℃[L])を持つ理想的な元素であるが、アクチノイド以外の金属では、比重の大きな元素は、一般に融点も高く、両方を模擬する最適な物質はない。

従って本試験においては、金属のm.p.、酸化物とCaの反応におけるΔG⁰、ΔH等の熱力学的性質、及び酸化物の形態、Ca、Clとの反応性等の科学的性質に注目して、ランタノイドから、最も融点が低く、(795℃)、融解熱の値がPuに近いCeを模擬物質とした。

尚、Ce金属の密度は約6.7g/cm³である。

2.2 試験装置

試験に用いた装置を図1に示す。本装置は、攪拌装置を備えた気密型の電気炉である。炉心管はAl₂O₃製磁製管であり、内側にSUS管、Ta製内容を設置し、その中に坩堝を挿入する。坩堝は、底部が半球状のφ60mm、深さ95mm、内容積240cm³のMgO製容器で、金属Pu40g(Ce 25g)スケールに相当する。最高加熱温度は1200°C、均熱部範囲は約10cmであり、炉内温度は、PID制御で行った。尚、温度測定は、ヒーター、坩堝底部、及び坩堝内の試料に直接差し込んだ熱電対で行った。攪拌翼はTa製とし、回転方向の異なる上下2組の翼を組み合わせた構造とした。

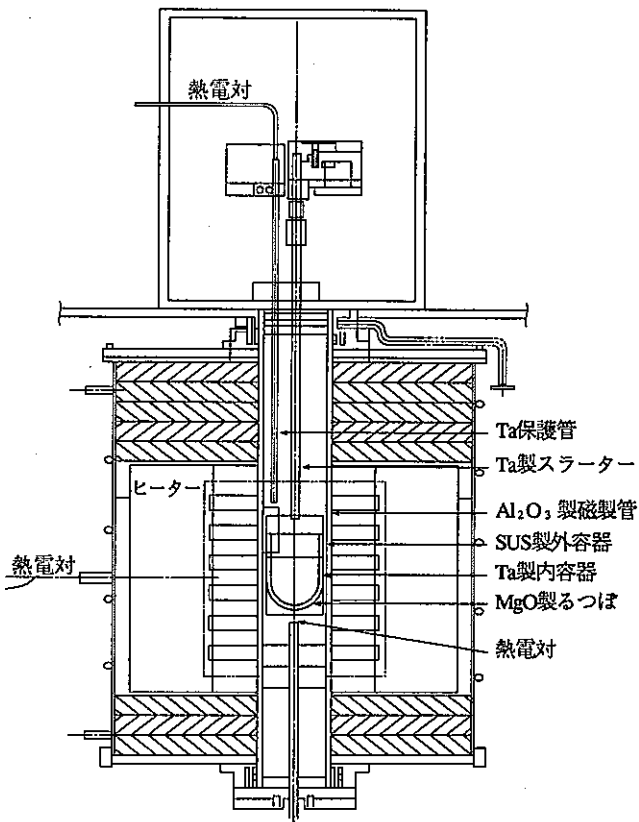


図1 金属転換試験装置

2.3 試験方法

試験手順の概略は、図2に示す。Caと、予焼により残留吸着水を除去した無水CaCl₂とCeO₂を秤量、混合して坩堝に充填し、炉内を密閉する。炉内の真空引きを2.7Paまで行い、Ar置換する。約3時間でCaCl₂のm.p. (775°C)まで加熱した後、攪拌翼を坩堝内に下ろし、攪拌を開始する。攪拌速度は、反応温度840°Cに到達する前に700rpmまで上昇させる。種々の攪拌条件で15~60min反応温度に保持した後、常温まで降温し、坩堝より試料を取り出す。試薬配合条件は、CaのCeO₂に対する当量比を25%、50%過剰量 (mol比としては2.5、3.0に相当する。)に設定し、また、CaCl₂に対するモル比を、15~30%として、坩堝の容量を考慮し、表1の条件で実施した。

[CaCl₂] [CeO₂] [Ca]

秤量・混合・充填

真空引き (≒ 2.7 Pa), Ar置換

昇温
室温 ~ 775°C 3 h
775°C ~ 840°C 1 h

攪拌
775°C ~ max. 700rpm

反応
840°C 15~60min.

降温

試料取り出し

図2 試験方法

表1 試験条件

Ca/CeO ₂ (当量比)	2.5 (25%過剰量) 3.0 (50%過剰量)			
Ca/CaCl ₂ (mol %)	15	18	20	30
全重量 (g)	130 ~ 200			
到達真空度 (Pa)	2.7 ~ 8.0			
反応温度 (°C)	840			
温度保持時間 (min.)	15 ~ 60			
攪拌速度 max. (rpm)	400 ~ 700			

3. 結果と考察

3.1 回収状態とCa/CaCl₂比の影響

(1) 金属Ceの回収状態

回収状態は、添加したCaのCaCl₂に対するモル比にも最も影響を受けた。(表2)

Caの添加量がCaCl₂に対し30mol%の場合、(未反応のCeO₂とCaが多量に残存するため実際にCaOが飽和状態であるかの判定は不明である。(図3))スラグ全体に金属Ceが分散した黒い塊となり全く金属塊の回収は出来なかった。(図4-1)この時反応開始直後に強い回転抵抗が生じており、スラグの粘性が非常に高いものと思われる。

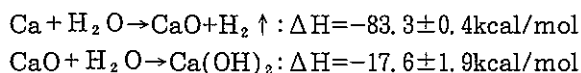
一方、Caの添加量をCaCl₂に対し15mol%とすると、10mm程度の樹枝状金属や数mmの塊状金属が複数生じるが、塊とならない。これは、本装置では坩堝の容量が小さいため、Caを減らすとCeO₂量を制限することになり、還元された金属Ceが集まり難くなり分散するためと思われる。

Caの添加量が、Ca/CaCl₂=18、20mol%即ち、CaOのCaCl₂への飽和溶解度(約18.5mol%)程度の場合で、攪拌・温度保持条件の制御により、φ12~14mmのボタン状の金属Ceが回収された。(図4-2)金属Ceの回収率は約40%であり、分析結果から不純物として、坩堝材であるMgが多量に検出され、他に微量のSUS材構成元素とCa、Ta成分が検出された。(表3)

(2) スラグの回収状態

Ca/CaCl₂=20mol%以下の場合、いずれも、図5の様な2層構造となった。上層部は、鶯色~黄土色をした、潮解性のある全体が針状結晶構造のスラグである。成分分析値より換算すると、Ca/CaCl₂=20mol%以下であり、CaCl₂にCaOが十分溶解した状態である。(表4)スラグの色は、回収率が悪い場合や未反応物が多い場合に濃い黄色のものが回収されるが、これはスラグに混入した*CeO₂(淡黄色)、Ce₂O₃(黄緑色)によるものと思われる。

下層部は、金属の細かい粒子が分散した粒径の荒い粒子を押し固めた様な黒色のスラグである。空气中で潮解し、水と反応してH₂を放出しながら激しく発熱する。この反応は、



であり、下層部に、多量のCaOと、未反応のCaを含んでいることを意味する。また、CaとClの分析値より換算したCaO/CaCl₂の値は、CaO・2CaCl₂の化合物比(約34mol%)に対応しており、状態図からみた量比と適合している。黒色スラグに含有するCeの総量は約50%に達するが、未反応のCaが反応後も多量に残存していることを考えると、Ceは全てが金属に還元しているわけではなく、未反応のCeO₂としても残存している

ものと思われる。

CeO₂(s)とCa(l)との反応において、生成したCaOは反応温度では固体(s)であり、反応直後にはCaO(s)と未反応のCeO₂(s)が物理的に結合した状態にあるものと思われる。従って、反応の継続のためには、CaOが順次CaCl₂に溶解することが必要で、この未溶解のCeO₂やCe金属と結合したCaOの粒が、スラグ下層に沈降することが2層分離する理由と思われる。

3.2 回収状態に与える攪拌、温度制御条件の影響

攪拌及び温度制御条件については、攪拌翼の溶融塩内での位置、攪拌速度、反応温度保持から冷却開始までの反応時間と温度が、CeO₂の還元率、金属塊の回収率に与える影響について検討した。

反応温度到達前の攪拌条件が不適切な場合には、CeO₂の還元率は低下し、坩堝壁やスラグ表面で黄色粉末(未反応のCeO₂)が多量に観察された。この理由は、CaCl₂の溶融初期に微粉末のCeO₂がぬれないために表面に浮き、坩堝壁等に取り残されたり、表面に浮いたままCaとの接触機会を逸した事が原因と思われ、**CaCl₂の溶融時の大きな体積減少に合わせて攪拌翼の高さを調整しなかった場合、始めから高速攪拌した場合、最終攪拌速度が遅い場合(400rpm)、反応温度に到達した後に攪拌速度を最大にした場合に確認された。金属塊としての回収率は、黒色スラグの体積が多い時は減少した。黒色スラグの増加は、最終攪拌速度が遅い場合及び、反応温度を保持している間、終始高速回転した場合に増加する傾向を示した。前者の理由は、攪拌速度の遅さがCaOの溶解速度に影響したためと思われ、後者は、Ceの比重が軽いため、スラグ中に分散したCe金属の沈降速度が遅いことが原因と思われる。

反応温度と回収率及び反応時間と、回収率との関係は、確認されなかった。Ceの還元反応は、攪拌翼の回転抵抗から数分であると推察され反応温度の上昇と時間の延長は、溶融塩と接した坩堝壁表面を黒色に変化させ、その厚みを増加させたが回収率は上昇しなかった。この理由は、CeO₂よりも還元され易い坩堝材のMgOが優先して還元されたからであるが、CeO₂が遊離せず、Caと接触不能であったためとも推察される。

以上より、還元率を上昇するためには、反応開始前に十分CeO₂を分散させ、初期の攪拌速度を大きくすることが重要と思われ、また、金属を塊として回収するためには、反応初期の攪拌速度を大きくし、CaOの溶解を促し、攪拌終了後は反応温度で静置し分散した金属を凝集させることが重要と思われる。しかし、これまでの試験結果から、回収率を上げるための最適条件を設定するには至らなかった。

3.3 Ca/CeO₂当量比の影響

Ca/CeO₂当量比は、25、50%過剰量で設定したが、本試験においては、共に残留Caの存在が確認され回収

率等への影響は認められなかった。

表 2-1 試験結果

試薬の充填割合及び回収状態				
Ca/CaCl ₂ (mol%)	15	18	20	30
Ca/CeO ₂ (mol/mol)	2.5			
試料重量(g)	約 130 ~ 140			
溶融体積(cm ³)	57			
スラグの状態	2層構造		黒色スラグ	
回収金属の状態	無数の塊状金属	ボタン状金属	回収不能	

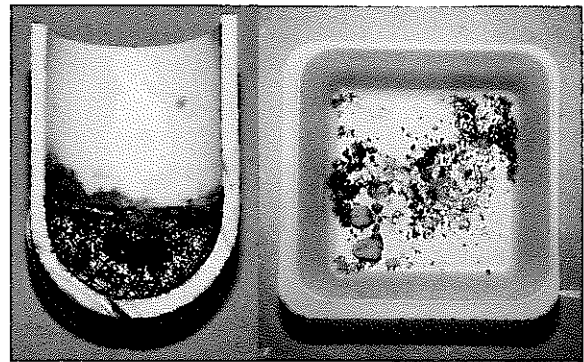


図 4-1 Ce/CaCl₂=30mol%, Ca/CeO₂=2.5での回収金属とスラグの切断図

表 2-2 試験結果

試薬の充填割合及び回収状態		
Ca/CaCl ₂ (mol%)	18	
Ca/CeO ₂ (mol/mol)	3.0	2.5
試料重量(g)	約 210	約 130
溶融体積(cm ³)	85	57
スラグの状態	2層構造	
回収金属の状態	回収不能	ボタン状金属

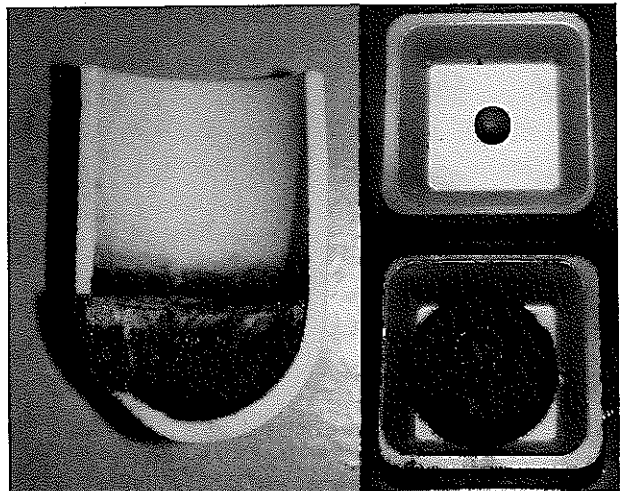


図 4-2 Ca/CaCl₂=18-20mol, Ca/CeO₂=2.5での回収金属とスラグの切断図

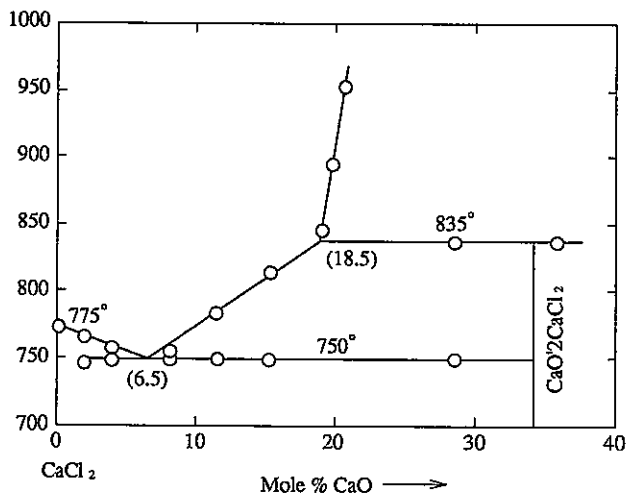


図 3 CaO-CaCl₂系状態図

表 3 成分分析結果

試料	元素 wt%/mol%								
	Cl	Ca	Ce	Mg	Fe	Cr	Ni	Ta	rests (R.O etc)
スラグ上部部	53	36	1.5	0.07	<0.05	<0.02	<0.05	<0.05	9.3
	49.7	29.8	0.3	0.1	0.02	0.01	0.03	9×10 ⁻⁴	-
スラグ下部部	50	38	4.6	0.1	<0.03	<0.02	<0.05	<0.05	7.2
	48.5	33.3	1.2	0.14	0.02	0.01	0.03	0.001	-
スラグ底部	17	11	67	1.3	<0.1	<0.08	<0.2	<0.3	3.0
	32.4	18.2	32.4	3.6	0.12	0.1	0.23	0.11	-
金属	<0.1	0.25	83	5.7	<0.03	0.13	0.32	0.05	0.4
	0.3	0.7	79.8	24.5	0.06	0.27	0.59	0.04	-

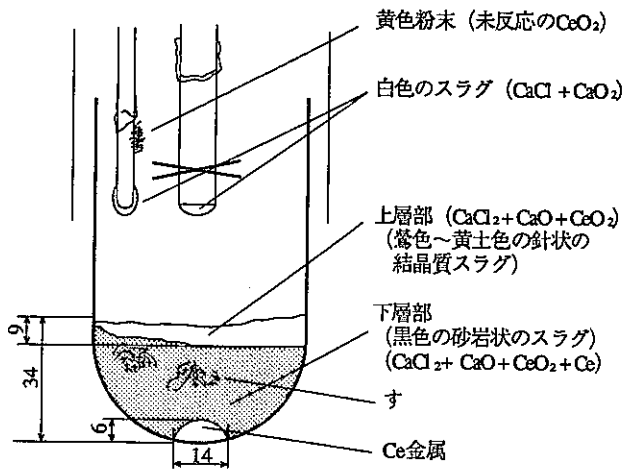


図5 Ce/CaCl₂=18-20mol%での坩堝内断面図

表4 各層における主な成分比、マスバランス

成分 試料	体積	CaCl ₂ wt% g	CaO wt% g	Ce or CeO ₂ wt% g	CaO/CaCl ₂ (mol%)
スラグ上層部	6	83 11.6	8.4 1.2	1.8 0.3	19.8
スラグ下層部	5	78 94.4	13.7 16.5	4.6 5.7	34.5
スラグ底部	1	27 1.1	1.7 0.1	67 2.8	12.3
金属	-	-	-	93 4.4	-
重量合計		107	18	13	-
充填量		111	8	14	20

4. 結 論

(1) Ca/CaCl₂ ≤ 20mol%とする事で、Ce金属をボタン状の塊として回収することができた。尚、系内に未反応のCaがかなり残存するため、CaOの溶解度(18.5mol%)以下と推察される。

(2) Ca/CaCl₂ ≤ 20mol%の場合、CaCl₂にCaOが溶解している鶯色の上層部と、CaOが未溶解の黒色の下層部に、スラグは2層分離した。黒色スラグの生成理由は、未溶解のCaOがCe金属やCeO₂を抱えた状態で比重差により底に沈むためと推察される。

(3) 還元反応の進行と金属の凝集には適切な攪拌が重要である。

(4) Ceのボタン状金属塊としての回収率は約40%であるが、以下の3点が理由と推察される。

- ① Ceの比重が軽いため、CeO₂粉末が表層に浮き、また生成した金属の沈降速度が遅く系内にCe金属が分散した。
- ② 未溶解のCaOを含んだ微粉末が、スラグ中に分散し、粘性を上昇させた。
- ③ CaOがCeO₂を覆い反応の継続を妨げた。

5. 参考文献

- (1) 常磐井ら 原子力工業 33(5)43-55、33(6)40-52、33(7)66-79 (1987)
- (2) R.D.Baker : LA-473 10F3 (1946)
- (3) L.J.Mullins : C.L.Foxx LA-9073 UC-25 (1982)
- (4) Coops et al. : Plutonium Chemistry 381-408 (1983)
- (5) K.W.Fife, M.H.West : LA-10963-MS UC-10 (1987)

4. 水・メタノール洗浄による溶媒再生

大内 仁, 岡田 尚, 近藤 勲, 根本 剛, 澤 秀志*

転換技術開発室 Conversion and Chemical Process Development Section

*検査開発(株) Inspection Development Corporation

Regeneration of degraded solvent with Methanol-H₂O

J.Ohuchi, T.Okada, I.Kondoh, T.Nemoto, H.Sawa

Methanol-H₂O as a salt-free washing reagent for degraded 30%tributylphosphate (TBP)/n-dodecane solvent were investigated to reduce the byproducts of radioactive waste during the solvent regeneration in nuclear fuel reprocessing factory. Several times washing by Methanol-H₂O attained the decontamination factor(DF) for dibutylphosphate(DBP) of 100. The acid contained in the solvent reduced the DF of DBP but TBP was little influenced. The permittivity of solvents were methanol > ethanol > TBP > DBP > n-dodecane. This study discussed the dependency of solubility on the polarity.

1. 緒 言

核燃料サイクルのピュレックス溶媒抽出法では、主として抽出溶媒に、リン酸トリブチル(TBP)と、希釈剤n-ドデカンを使用している。このTBP、n-ドデカンは、酸、熱、放射線などで分解し、劣化生成物は核燃料物質のリーク、相分離の悪化、第三相形成など、抽出操作に悪影響をおよぼす。このため劣化物を除去し抽出溶媒を再生する方法として、現在、水酸化ナトリウム溶液や炭酸ナトリウム溶液によるアルカリ洗浄を行っている。しかし、二次的に多量の塩廃棄物が発生し、この処理が大きな課題となっている。従って、劣化物を選択的に除去し、かつ、二次廃棄物に塩を発生させないソルトフリー溶媒再生法が望まれ、数多くの研究が各所で行われている¹⁾。著者らも、①放射性物質の環境放出ゼロ、②廃棄物発生量の大幅な削減、③プロセスの簡略化・コンパクト化、④設備の長期安定運転などを目標とし、凍結乾燥法、低温蒸留法、晶析法などの技術を利用した、核燃料サイクル技術開発を行っている^{2)・3)}。今回は本技術開発の一環として、水-メタノールによるTBPおよびDBPの相互分離の溶媒再生法を検討した。

メタノールやエタノールは、水や多くの有機物と混和する溶剤として広く用いられている。TBPおよびDBPの劣化物であるリン酸ジブチル(DBP)は、メタノールおよびエタノールに混和する。n-ドデカンはエタノールには混和するがメタノールには混和しない。また、DBPの水への溶解度は18g/ℓでTBPの約4.5倍であり、DBPはTBPより親水性である。このように、水-メタノール混合液への各成分の溶解性には差があり、これらの相互分離が可能となる。本報は劣化溶媒の水-メタノールへの溶解挙動試験結果より、水-メタノール洗浄が、使用済溶媒の再生法に有効であることを確認した。またこの溶解性の差を、各成分の極性の面から考察した。

2. 試 験

(1) n-ドデカンは和光純薬製特級、リン酸トリブチル(TBP)は和光純薬製特級、リン酸ジブチル(DBP)は東京化成工業製のものを使用し、(表-1)、混合溶媒を調整した。なお溶媒①は硝酸フリー、溶媒②③は0.5Mの硝酸を含むものとした。

(2) n-ドデカンはメタノールと混じり合わず二相分離する。メタノールへのn-ドデカンの溶解度は、n-ドデカンとメタノール10mlずつを恒温槽(-20~20℃)で混合、分相してメタノール相のn-ドデカン濃度をガスクロマトグラフ法で分析してもとめた。

(3) 水-メタノールへのTBP、DBPの溶解度は、調整溶媒と含水率を変えた水-メタノール溶液をそれぞれ10mlずつを20℃で混合、分相後、各相の成分分析をガスクロマトグラフ法および赤外分光法で分析してもとめた。

表1 模擬劣化溶媒組織

調製溶媒 No.	DBP (g/ℓ)	TBP (g/ℓ)	n-ドデカン (g/ℓ)	HNO ₃ (M)
①	10.5	284	512	—
②	15	240	429	0.5
③	0.7	270	498	0.5

3. 試験結果

3.1 メタノールへのn-ドデカン溶解度

メタノールはTBP、DBPと均一に混じり合うが、n-ドデカンとは混じり合わず分相する。この時n-ドデカンの比重(0.762)は、メタノール(0.796)よりも小さいため、上相がドデカン相、下相がメタノール相になる。n-ドデカンの溶解度はほぼ直線的に増加し(図1)、室温付近でも40g/ℓ程度であった。また、n-ドデカンは

その凝固点(-9.6°C)以下で、析出したが、晶析の前後における溶解度の著しい変化は無かった。

3.2 DBP, TBP, n-ドデカン相互分離試験結果

TBP, n-ドデカン調整溶媒①とメタノールは混合攪拌後、上相から透明な相が成長して行き、約1分以内に二相分離し、その分相性は良好であった(図2)。

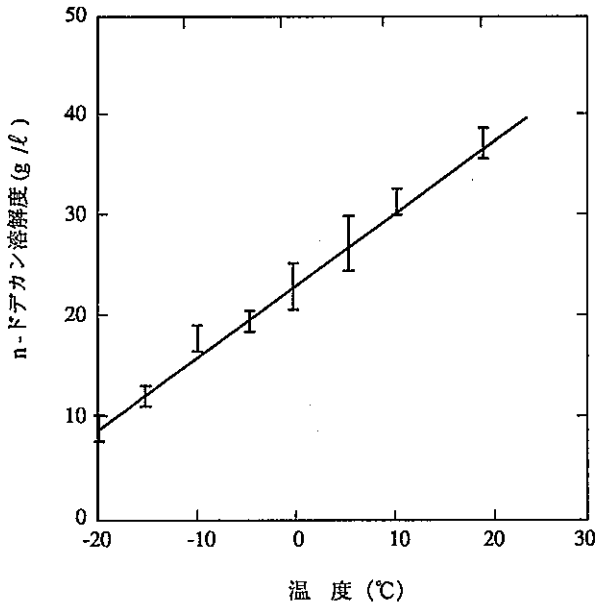


図1 メタノールへのn-ドデカン溶解度

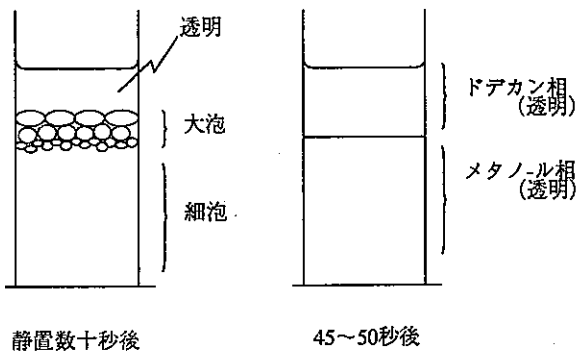


図2 水-メタノール洗浄での分相挙動

DBP, TBP, n-ドデカン混合溶媒の各成分が、メタノール相に溶解した量をメタノール相への移行率とした(図3)。

$$\text{メタノール相への移行率(\%)} = \frac{m_i}{M_i} \times 100$$

m_i : メタノール相の i 成分量
 M_i : i 成分の総量

メタノール100%ではTBP、DBPともメタノール相への移行率が100%、n-ドデカンは約25%であった。

メタノール相の含水率の増加に伴いTBP、DBPのメタノール相への移行率が低下し、含水率約7割では、TBPもメタノール相に移行しなくなり、DBPが選択的に移行(約25%)をした。

これら移行率の差が各成分の相互分離を可能にし、DBPとTBPの相互分離には、メタノール相の含水率が強く影響することを確認した。

3.3 酸の影響によるDBP移行挙動

図4に示す通り、TBPの移行率は酸による影響は無かったが、DBPの移行率は高含水率側で無酸の時よりも低く、TBP、DBPの相互分離効率が低下した。

3.4 500g/l水-メタノールによる溶媒洗浄

以上の結果より含水濃度500g/lの水-メタノール溶液による溶媒洗浄では、1回の洗浄でTBPが数%、DBPが酸含有溶媒では約30%、無酸溶媒では約50%除去される(図3、4)。この洗浄操作を5回繰り返し、DBPの選択除去を確認した。洗浄を繰り返すとともに、ドデカン相のTBP濃度は減少し、相対的にn-ドデカンの濃度が上昇した(図5)。

一方、ドデカン相のDBP濃度は洗浄毎に減少し、4回の洗浄で約1/10の濃度にまで減少した。また、各洗浄毎のDBPのメタノール相への移行率は、1回目約30%、2回目約40%、3回目以降では約50%に変化した。これは洗浄毎に溶媒中の硝酸濃度が減少したため、DBPの移行率が上昇したものと考えられる。

さらに洗浄を繰り返せば、DBP濃度はさらに減少させることができる。調整溶媒③では9回の500g/l水-メタノール洗浄でDBP濃度が700mg/lから7.1mg/lまで減少し、初期温度の1/100になることを確認した。

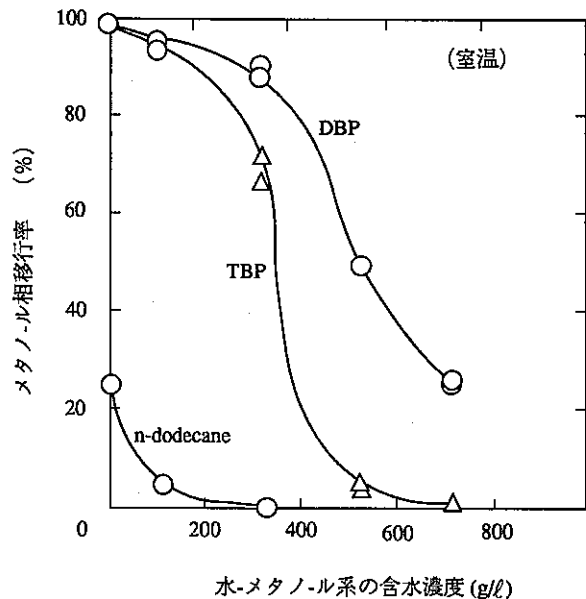


図3 水-メタノール系での溶媒挙動

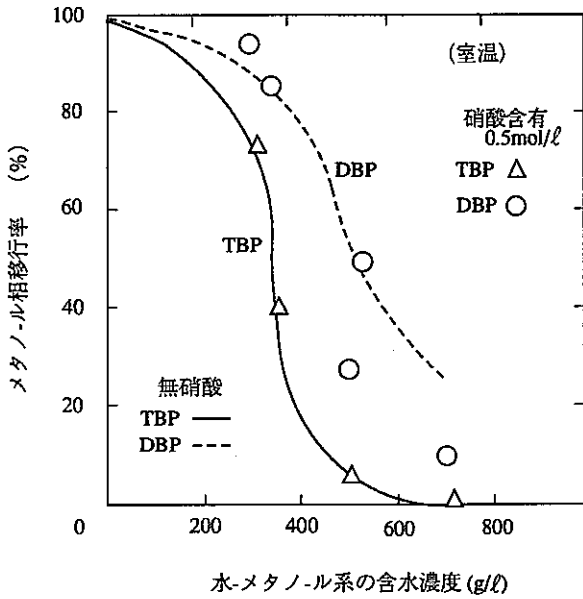


図4 DBP, TBP 移行挙動におよぼす酸影響

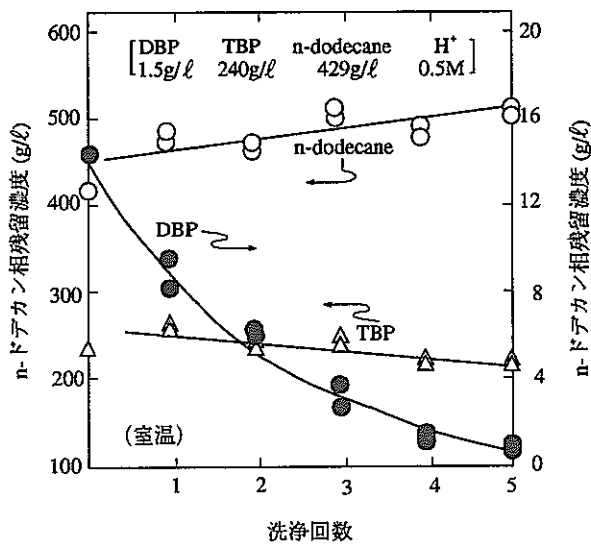


図5 500g/l 水-メタノール洗浄による溶媒組成変化

4. 考 察

一般に極性分子は極性溶媒に可溶であり、非極性分子は非極性溶媒に可溶である。しかし、異極性分子同士は不溶か難溶であり、溶媒の相互分離はこの溶媒の極性に関係している。水やメタノールなどは極性が高く、これら極性溶媒に非極性溶媒であるn-ドデカンが混和しないことは試験結果と一致する。

極性分子は非極性分子に比べて誘電率が大きいので、反射法によるマイクロ波領域での誘電率測定により各溶媒の極性を検討した (図6)。

メタノール>エタノール>DBP>TBP>n-ドデカンの順で極性が強く、これは極性溶媒である水-メタノールへの溶解性の順番と一致している。

メタノール中のTBP含有率および含水率によるメタノール相の極性は、誘電率の測定結果より、TBPの存在が相の極性を低下させ、水の存在が相の極性を増大させた。非極性分子である溶質の溶解性が高くなるのは、メタノール相中のTBPによる極性低下のためであると予測される。実際、n-ドデカンのメタノールへの溶解性は、n-ドデカン単独の場合よりも、TBPを含む混合溶媒の方が約3倍大きくなった (図7)。しかし、これはTBPのブチル基とn-ドデカンの疎水性相互作用の寄与とも考えられる。

一方、TBP、DBPは水によりメタノール相の極性が向上したため、水-メタノールに難溶となり、これらのメタノール相への移行率 (図3)が低下した。

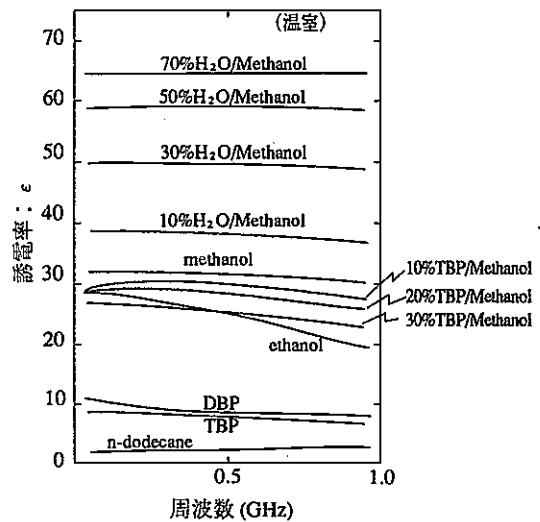


図6 溶媒の誘電率

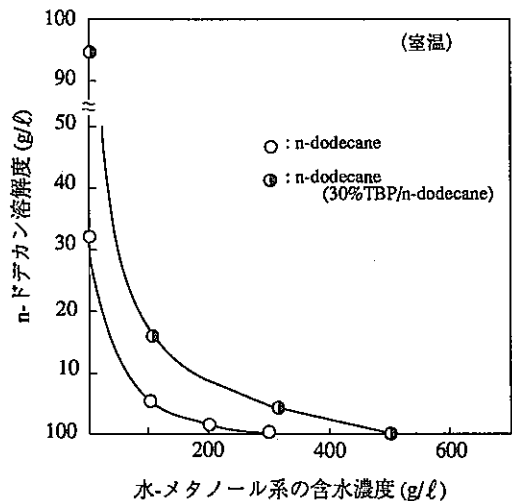


図7 n-ドデカン溶解度におよぼすTBPの影響

5. 結 論

本報は、核燃料サイクルで使用される抽出溶媒の劣化物としてDBPについてのみ試験した。U、Pu抽出においてDBP影響を考慮した場合、DBPの許容濃度は $1 \times 10^{-5} \text{M}$ (約 2 mg/l) 以下という報告⁴⁾がある。500g/l 水-メタノールによる9回洗浄では、選択的にDBPが700mg/l から7.1mg/l に除去できたが、洗浄液の含水率の調製や洗浄回数により、さらに除染効率の向上は可能である。

また、極性の面から考慮して、TBP、DBP以外のリン酸エステルやカルボン酸などの劣化物は極性が高く、水-メタノールへの溶解性も高いため、これらも高除染効率を得られると考えられる。一方、本法の分離メカニズム解明には種々の相互作用による溶解性への寄与が考えられ、今後の検討が必要である。

以上、メタノールは一般工業界において多くの実績があり、安価である。また、使用后低温蒸留などの処理で回収・再使用が可能であるため、蒸留残物は劣化物のみが回収されるので廃棄物発生量の極少化が期待できる。よって、核燃料サイクルの溶媒再生法として、水-メタノール洗浄法が有効であると考え、今後はDBP以外の劣化物の挙動を試験するとともに、プロセス・機器などの検討を行う予定である。

6. 参考文献

- (1) 植竹直人、他、日本原子力学会誌、33、No.1(1991).
- (2) J.Ohuchi et al., Low Temperature Utilizing System for Nuclear Fuel Cycle Technologies (LOTUS), ENC'90 Transaction, 4 (1990)
- (3) 大内仁、他、"硝酸溶液及び劣化溶媒の低温処理基礎試験"、PNC TN8410 91-091、(1991)
- (4) Siddall, T.H., III: "Solvent Extraction Processes Based on TBP," in Chemical Processing of Reactor Fuels, J.F. Flagg (ed.), Academic, New York, 1961, chap.V.

5. マイクロ波加熱直接脱硝反応時の温度測定

加藤良幸, 鈴木 徹, 近藤 勲, 大内 仁

転換技術開発室 Conversion and Chemical Process Development Section

Measuring of heating temperature in the electric field of microwave.

Y.Katoh, T.Suzuki, I.Kondoh, J.Ohuchi

Measuring the temperature of heating object continuously during microwave heating denitration, which converts uranyl/plutonium nitrate solution to mixed oxide, is important to investigate close denitrate reaction. Continuous measurement is not easy, however, because of that the sensor is interacted with the electric field of microwave.

The passive-type infrared rays thermometer is developed to measure the temperature in the electric field of microwave. This thermometer is composed of unaffected material in the electric field, and the temperature is able to measure continuously during denitrate reaction under exposure of microwave, with an accuracy of $\pm 11^{\circ}\text{C}$ (at 300°C).

1. 緒 言

硝酸ウラニル / 硝酸プルトニウム混合溶液のマイクロ波加熱直接脱硝反応時の温度を測定することは、脱硝過程を確認する上で重要である。

マイクロ波加熱直接脱硝法では、被測定物質がマイクロ波電界中にあるため、測温用プローブの誘電発熱、放電又は、被測定物質からの水蒸気放出による赤外線吸収等によって、これまで被加熱物質の温度を精度良く測定することが困難であった。

また、これまでの温度測定では、マイクロ波照射を一時停止する必要があり、測定時に被測定物質の温度が低下するという問題があった。

本報告では、脱硝反応中の温度を正確に測定するため、全てマイクロ波透過性材質から成るファイバ式放射温度計を開発し、さらにガスパーズをして被測定物質から放出される水蒸気等を除去して、マイクロ波電界中でのウランの脱硝反応時の温度を測定したので、これらについて以下に述べる。

2. 温度測定法の検討

一般に、温度測定法は、接触式と非接触式とに大別され、種々の測定方法がある。そこで、既存の温度計によるマイクロ波加熱直接脱硝反応温度測定への適用についての検討を行った。

2.1 接触式温度計³⁾

① 有機液（もしくは水銀）封入ガラス製温度計

このタイプの温度計をマイクロ波オープン内に設置してマイクロ波を照射すると、封入物質自身がマイクロ波誘電加熱により温度上昇するため、正常な被測定物質の温度を示さない。

② 電気抵抗変化（起電力変化を含む）式温度計

この温度計は、温度検出素子の温度変化による電気抵抗変化（熱起電力変化を含む）を温度表示とするものである。

これらの温度計のプローブは、金属製であるため、マイクロ波電界中では放電が発生し易く、正確な温度測定ができない。これまで、この方法を、今回の測定対象に適用するために、マイクロ波の照射を一時停止してオープンの扉を開けてから、温度計のプローブを被測定物質に押し当てて測定していた⁴⁾。この測定では加熱初期段階の溶液状態では、熱容量が大きいので、放熱の影響が少なく、かつ、プローブの被測定物質との接触も良好であるため、比較的良好な測定が行えるものの脱硝反応が進行し、被測定物質の形態が固体となった状態では、これら放熱等の影響を無視することができなくなり、測定結果が低めになってしまっている。

（注）一般家庭用電子レンジ中には、熱電対温度計により、被加熱物質温度を測定しているものがあるが、これらの場合、オープン内の電界密度が低いことにより放電等が発生しないので、実用化されている。

2.2 非接触式温度計^{3) 5)}

① 光高温温度計

光高温温度計は、測定原理上、 900°C 以上の温度（可視光線の発生する温度領域）測定用のため、今回の測定温度領域（室温～ 500°C ）には、適用できない。

② 放射温度計

この温度計は、物質から放出される赤外線と温度との関係を用いて、被測定物質から放出される赤外線を測定するため、マイクロ波による影響はない。

しかし、赤外線検出部と被測定物質との間に、水蒸気、硝酸ガス、 NO_x ガス等の赤外線吸収物質等が存在するとそれらによって、赤外線の減衰が生じるため、測定値のバラツキや測定誤差が発生する。そのため、これらの妨害物質の除去ができれば、マイクロ波電界中においても放射温度計で温度測定が可能であると判断して以下に示すような詳細な検討を実施した。

放射温度計は、プローブヘッド部に赤外線検出部があるので、プローブヘッド部をマイクロ波オープン内に挿入すると、プローブヘッドの金属部分が放電等の発生原因となることから、監視窓等からの測定となる。このため、監視窓材による赤外線の減衰および被測定物質自身から放出される水蒸気、硝酸ガス、NO_xガス等の赤外線吸収物質による赤外線の減衰があり、正確な測定ができない。したがって、測定視野内にある赤外線吸収物質等を除去する必要があり、監視窓材を取り外し、ガスパージを行うことを考えた。しかし、パージ量が多く、かつ、広い範囲を行うことは、パージによる被測定物質の冷却効果が大きなものとなることから、測定視野はできるだけ狭い方が良い。さらに、パージガスの絶対量を低減させるために、温度検出部を、より被測定物質近傍で行うことを考え、プローブをマイクロ波電界中に設置してもマイクロ波の影響を受けずに被測定物質から放出された赤外線を検出する手段としてファイバケーブルを用いることとした。

2.3 ファイバ式放射温度計の測定原理

ファイバ式放射温度計は、一般のレンズ集光形放射温度計の光学レンズ部分で集光した赤外線信号の伝送に透明度の高い光ファイバを使用したもので、測定上の基本原理は一般の放射温度計と同じである。

一般に、物体から放出される赤外線のエネルギーと物体の温度の関係は、Plankの式⁵⁾で表される。

放射温度計は、この関係式により物体から放射される赤外線のエネルギーをとらえて測定するものである。この式により、温度をパラメータとして波長と放射発散度との関係を考え、測定する温度が低い程長波長の放射温度計を使用する必要がある。しかし、一般に長波長の赤外線を導く場合、ファイバの伝送損失が大きくなる傾向がある。これにより、温度計の入力信号が小さくなるため、S/N比が低下し測定精度が下る。さらに、ファイバ材質は、マイクロ波透過性質を有している必要がある。このため、ファイバ素子として、石英を選定し、その伝送損失特性から、測定波長は、1~2 μ m近傍が望ましく、測定波長と測定下限温度特性から、検出素子として、PbSを選定した。また、プローブ部には、集光レンズを固定するための固定具等の金属部があることから、プローブ全体をマイクロ波透過材質(テフロン、アルミナ、石英)のみで製作した。これにより、マイクロ波強電界中であっても、プローブはマイクロ波の影響を受けることなく赤外線を集光し、伝送できるものとする。さらに、本プローブに取り付けてある集光レンズ保護用のパージガスを積極的に活用して、被測定物自身から放出される赤外線吸収物質である水蒸気、硝酸ガス、NO_x等を、圧空等のガスを吹きつけることにより除去することを考えた⁶⁾。ただし、このパージガス活用では、被測定物質への冷却効果が考えられるため、適正パージガス流量の設定を行う試験が必要となる。

3. 装置

マイクロ波加熱装置は、脱硝試験に用いる試験装置類を用いた。ファイバ式放射温度計のプローブは、脱硝オープン天井部にある監視窓に治具を用いて取り付けられた。温度計の出力は表示部と記録計に接続した。ファイバ式放射温度計プローブの概略図と仕様をそれぞれ図1と表1に、設置状況を図2に示す。

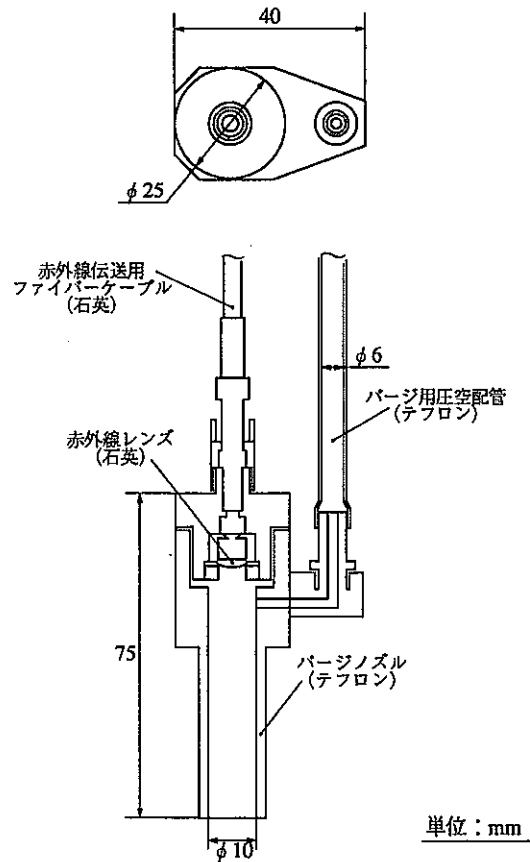


図1 ファイバ式放射温度計プローブ概略図

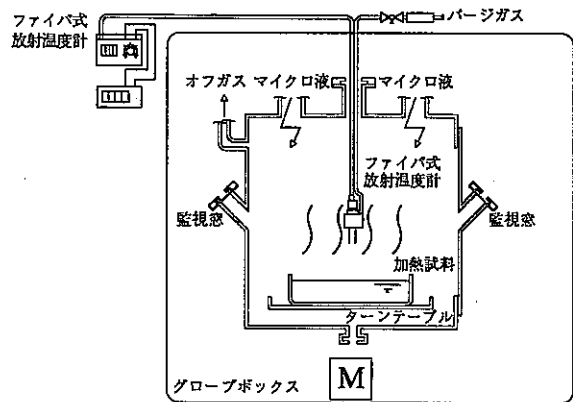


図2 試験装置の設置状況

検出素子	PbS
測定波長	2.0 μ m
測定温度範囲	150~500 $^{\circ}$ C
測定精度	$\pm 5^{\circ}$ C
分解能	約2 $^{\circ}$ C
再現性	約2 $^{\circ}$ C
応答時間	0.1秒(95%)
測定距離と口径	

*メーカー公称値

表1 ファイバ式放射温度計の仕様

4. 試験方法

4.1 ウラン溶液・試薬類

本試験に使用したウラン溶液は、試験開始前にウラン濃度、酸濃度を調整した。硝酸は試薬特級を用い、水はイオン交換水を用いた。

4.2 試験方法

4.2.1 ヒータ加熱によるウラン昇温時の熱電対とファイバ式放射温度計との比較測定試験

本試験は、ファイバ式放射温度計の温度計としての健全性確認およびファイバ式放射温度計の温度校正曲線を得るために実施した。ここで本来、放射温度計は、理論黒色体を測定することを基本とし、個々の被測定物質と理論黒色体との赤外線放射率の比である放射率を求め、その値を装置に設定し、補正して測定するものであるが、今回の測定対象であるウラン溶液および、それらが熱分解していく際に生じる中間生成物、さらに分解が進んだ脱硝体のUO₃等の放射率が不明であり、連続的に変化すると考えられる。このため、図3に示すように基準温度計(今回は熱電対温度計を採用した。)と比較し、校正曲線を作成した。この時の昇温速度は、熱電対温度計のプローブが充分熱平衡して測定できるよう5 $^{\circ}$ C/min以下で試験を実施した。

4.2.2 マイクロ波加熱によるウラン昇温時の温度測定試験

本試験は、マイクロ波の照射により、ウラン溶液を加熱したときの温度変化を測定した。この試験時の測定

データは、4.2.1の試験で得られた各パージガス流量ごとの校正曲線を用いて補正した。

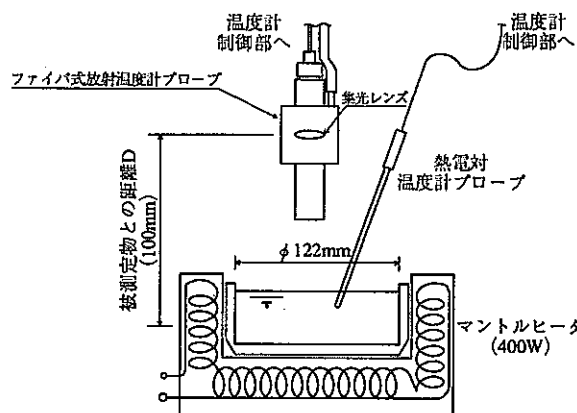


図3 熱電対とファイバ式放射温度計との比較試験時の装置概略図

5. 試験結果および考察

5.1 熱電対とファイバ式放射温度計との比較試験

この試験は、パージガス流量を2.5、5、10、12、15 N ℓ /minと変化させて測定した。この結果の代表例として、10N ℓ /minのデータを図4に示す。この測定において、熱電対の測定値で230~260 $^{\circ}$ C、放射温度計の測定値で205~210 $^{\circ}$ Cの範囲で熱電対の測定値のみが上昇し、放射温度計の測定値がほとんど変化しない現象が生じた。これは被測定物の状態が溶液から固体へ変化しているため、赤外線の放射率が変化しているものと考えられる。また、被測定物の泡立ちが激しいため、赤外線のプロープへの入射角が一定ではなくなっていることによる指示値の変化も含まれているものと考えられる。この範囲以外は、相関のある直線的なグラフが得られた。ここで、最適パージガス流量について検討するために、パージガス流量をパラメータとして、被測定物が固体となってNO_xガスを放出している状態で、熱電対温度計指示値が、400 $^{\circ}$ Cの時の放射温度計の指示値を図5のように比較した。この結果、5N ℓ /min以下では、パージ不足による被測定物自身から放出される赤外線吸収物質(NO_x等)による減衰と思われる指示温度の低下がみられた。また、12N ℓ /minを越えると、被加熱物のプロープ直下の部分(温度測定部付近)にパージガスによる冷却によるものと思われる末脱硝体が生成した。この結果から、ヒータ加熱時の硝酸ウラニル加熱反応の測定では、10N ℓ /minが適正流量であると判断し、249点の測定点を用いて熱電対温度計を基準としたファイバ式放射温度計の温度校正曲線を図4のように作成した。この時、相関係数は0.98であった。

ここで、この測定法における計測誤差について検討し

てみる。まず、基準となる熱電対温度計の計測誤差は、一般的に $\pm 5^\circ\text{C}$ である。次に、この熱電対温度計とファイバ式放射温度計との校正方法による誤差についてであるが、これは、図4における縦軸方向のバラツキである。このバラツキは、最大で $\pm 8^\circ\text{C}$ である。さらに、これらファイバ式放射温度計自身の持つ計測誤差は、メーカ公称値で $\pm 5^\circ\text{C}$ である。これらから、一般にファイバ式放射温度計を用いた時の全体の誤差 ϵ を求めると、

$$\epsilon = \sqrt{5^2 + 8^2 + 5^2} \approx \pm 11^\circ\text{C}$$

となり、この値が本測定における計測誤差となる。ここで、この誤差の低減について検討してみる。まず、第1項については、基準温度計の誤差であるから、より良い装置を用いることにより、 $\pm 1^\circ\text{C}$ 程度まで低減することは可能である。つぎに、第2項は、基準温度に対する放射温度計指示値のバラツキである。この測定は、図3で示したように熱電対温度計と放射温度計は、前者がプローブ接触式であるため、まったくの同一点を測定するわけにはいかず、放射温度計の測定視野からはずれた位置の温度を測定している。このため、熱電対温度計の測定位置が、各試験ごとにずれている可能性があり、それにより、バラツキが増大している可能性がある。この誤差を低減させるためには、校正用の治具を製作し、常に同一点を測定できるようにし、さらに、試料の温度分布をできるだけ少なくするために、試料容量を測定視野が確保できる最低限の大きさとすれば良い。第3項については、放射温度計のメーカ公称の測定誤差である。これを低減させるには、その測定装置固有の測定誤差を検査すれば良い。これらを行うことにより、今回の測定誤差の半分程度までは、容易に低減できる。

5.2 マイクロ波加熱によるウラン昇温時の温度測定試験

マイクロ波によりウラン溶液を加熱脱硝し、酸化物となる脱硝反応の温度特性をファイバ式放射温度計により測定した。この時も、脱硝処理の過程で生じる水蒸気等の発生量等がヒータ加熱時と異なるため、再度パージガス流量を5,10,12,15,20Nℓ/minと変化させて測定し、ヒータ加熱時の校正曲線により補正した。このパージガスによる被加熱物の影響を調査するために、被加熱物のプローブ直下の部分より、試験により生じた脱硝体サンプルを採取し熱分析を行った。この結果は、図6にみられるように、10Nℓ/minを越える領域では、揮発性の不純物含有率が増加する傾向がみられた。この原因は、パージガスによる冷却効果により、熱分解反応が不十分となってしまったためであると考えられる。また、10Nℓ/minより低ガス流量については、ヒータ加熱試験時よりも、さらに昇温速度の増加による単位時間当たりに発生する水蒸気等の量が増加し、パージ不足が考えられる。したがって、本試験における最適パージガス流量を10Nℓ/minとした。この条件でウランの脱硝反応を測定した結果を従来から行っていた熱電対温度計による測

定結果と合わせて図7に示す。

ここで、校正曲線において生じていた熱電対温度計測定値で $230^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$ の範囲で、ファイバ式放射温度計の指示値が変化しない範囲については、①脱硝の反応途中である、②前後の昇温特性傾向の点から直線で内挿した。

また、その昇温特性をみると、脱硝時の昇温速度は、 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ を越えていること、及び脱硝体が生成した以降の温度は、 $350^\circ\text{C} \sim 380^\circ\text{C}$ 程度の範囲であることもわかった。

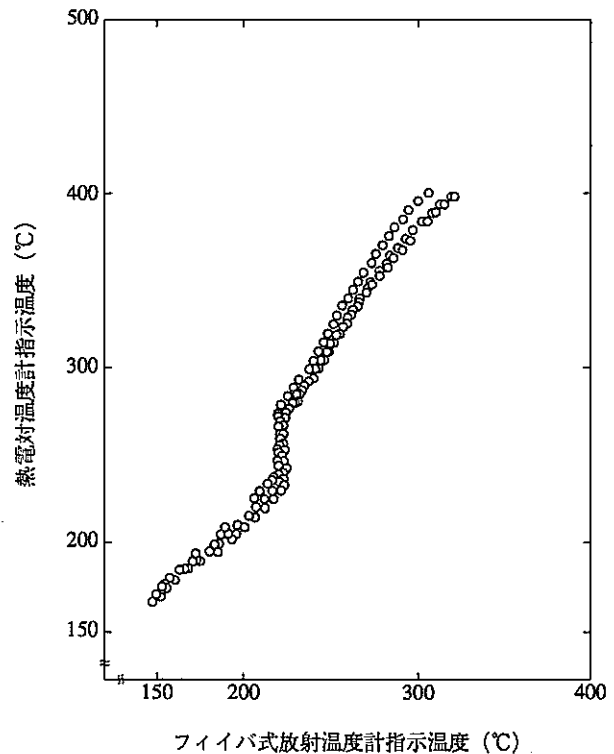


図4 熱電対とファイバ式放射温度計指示温度 ($^\circ\text{C}$)

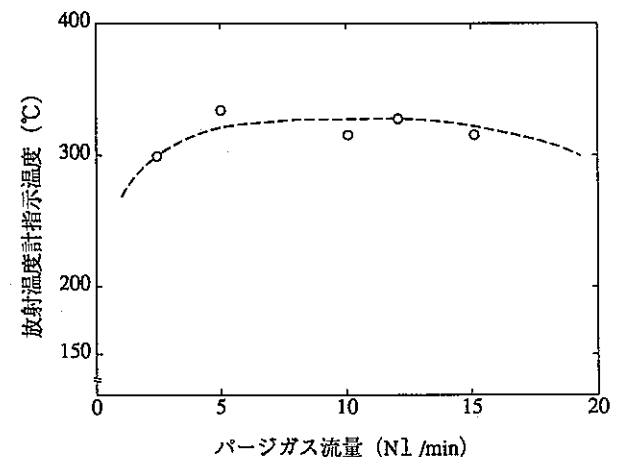


図5 パージガス流並による温度指示値の変化

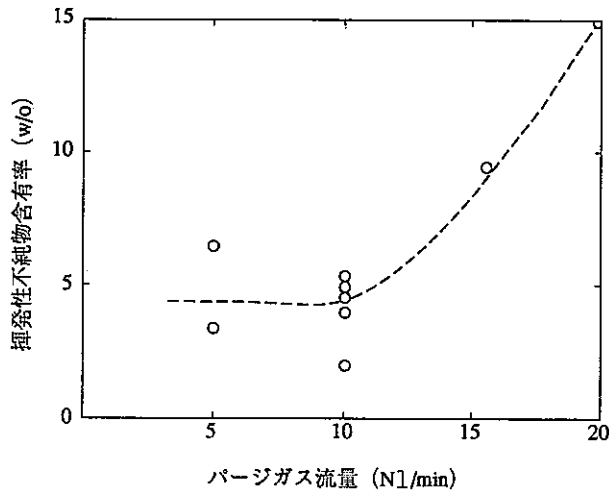


図6 パージガス流量による被測定物への影響

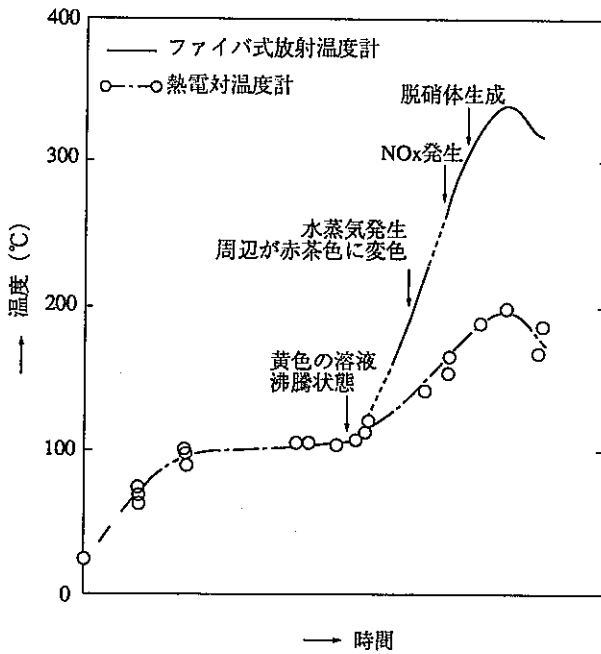


図7 マイクロ波加熱によるウラン昇温特性

6. 結 論

1. ファイバ式放射温度計プローブをすべてマイクロ波透過材質にて製作することにより、マイクロ波強電界中であっても、被測定物近傍にプローブを設置できるようになった。
2. 赤外線集光レンズ保護用のパージガスを積極的に活用し、被測定物自身から放出される水蒸気、硝酸ガス、NO_xガス等の赤外線吸収物質を除去するために用い、適切なガス流量を設定することにより、被測定物に影響を与えることなく、測定上支障となる赤外線吸収物質を除去できた。
3. 1.項および2.項の対策を実施することにより、ファイバ式放射温度計でマイクロ波脱硝反応時の温度測定を連続的に直接測定できるようになり、今回の測定では、脱硝反応時の昇温速度が50°C/min以上、脱硝体生成以降の温度は、350~380°C程度であることがわかった。
4. サーモグラフィによるマイクロ波脱硝反応時の温度測定は、現在市販されている長波長・広帯域赤外線検出で遠距離走査型では適用できず、本反応において発生する水蒸気、硝酸ガス、NO_xガス等の赤外線吸収物質のすべてを低損失で通過する波長を発見し、その波長に合致した検出素子を開発する必要がある。

参考文献

- 1) R.S.Onderjcin, T.P.Garrer Jr.,: "The Thermal Deconposition of Anhydrous Uranyl Nitrate Dihy d rate", J.Phys. Chem. 65(1961) pp.470-473
- 2) V.J.Wheeler, R.M.Dell, E.Wait,: "Uranium Tri oxide And The UO₃ Hydrates" J.Inorg. Nucl. Che m. 26(1964) pp.1829-1845
- 3) 高原寛: "新しい温度計測技術の開発と精度維持管理 資料集" 経営開発センター(1980)
- 4) 細馬隆 他: "マイクロ波加熱直接脱硝法による転換 技術の開発" 動燃技報No.64(1987)
- 5) 小野晃: "新しい放射温度計測技術" (株)総合開発セン ター(1990)
- 6) 近藤勲 他: "マイクロ波高電界中における加熱温度 測定装置" 特許出願番号平成3年1298号(平成3年1 月10日)
- 7) 河村明利: "熱電対温度計による温度計測技術" アイ・エヌ・ジー(1988)

6. スクリュー式マイクロ波加熱連続脱硝技術開発 —ウラン試験—

木原義之、藤咲 栄、高橋芳晴、大内 仁

転換技術開発室 Conversion & Chemical Process Development Section

Development of Screw Type Continuous Denitration System Using Microwave Heating. — Continuous Denitration of Uranyl Nitrate—

Y.Kihara, S.Fujisaku, Y.Takahashi, J.Ohuchi

Biaxial screw type denitrator has been developed for improvement of microwave heating direct denitration technology for co-conversion of Plutonium and uranium nitrate solution to mixed oxide powder. It was designed to satisfy the nuclear criticality safety requirements.

The performance has been verified by continuous denitration tests of uranium nitrate solution. Characteristics of uranium dioxide powder obtained by continuous denitration tests such as specific surface area and mean particle diameter are approximately the same as those

1. 緒 言

マイクロ波加熱直接脱硝法に関し、装置のコンパクト化、操作性向上、マイクロ波利用効率向上及び生成物の品質向上を目指した高度化開発の一環として、スクリュー方式による連続化技術開発を実施している。

従来のマイクロ波加熱直接脱硝法〔1、2〕は脱硝皿を使用したバッチ処理方式であるため、生成した脱硝体を脱硝皿から剝離する操作及び脱硝皿を移動するための搬送装置が必要であり、操作性の向上及び装置のコンパクト化が期待される。

以上の課題を解決するために、種々の連続処理方式を比較検討した結果、粘性の高いスラリの搬送に実績があるスクリュー方式を選定し、連続脱硝技術開発を実施している。

スクリュー式連続脱硝法は、供給した溶液がスクリューの回転により装置内を移動する間に蒸発濃縮、脱硝し、生成した脱硝体を乾燥しながら搬送、排出される方法である。

2. 試験の目的

スクリュー方式による連続脱硝が技術的に成り立ち得るためには、連続脱硝が定常状態を維持し得ること及び生成する酸化物が燃料製造に適していることを確認することが必要である。従って、以下に示す3項目を目的として、硝酸ウラニル溶液の脱硝試験を実施した。

- ① 定常状態の確認
- ② 生成する酸化物の物性確認
- ③ 本装置の基本性能確認

3. 試 験

3.1 試験装置

スクリュー式連続脱硝装置（以下「本装置」と記す。）は図-1に示すように、傾斜角が約2度の2軸スクリューフィーダ型である。さらに、マイクロ波オーブンは、濃縮部、脱硝部、乾燥部それぞれに照射するマイクロ波電力を調整する目的で、波長の1/2以上の厚みのマイクロ波反射箱で分割されている。

また、連続脱硝反応過程における臨界設計上安全側の評価となるPuO₂密度4.0g/cm³、水没、完全水反射条件のもとで臨界安全を満足するため、核燃料物質を保有するトラフ部の寸法は、深さ6cm、幅10cm以内である。

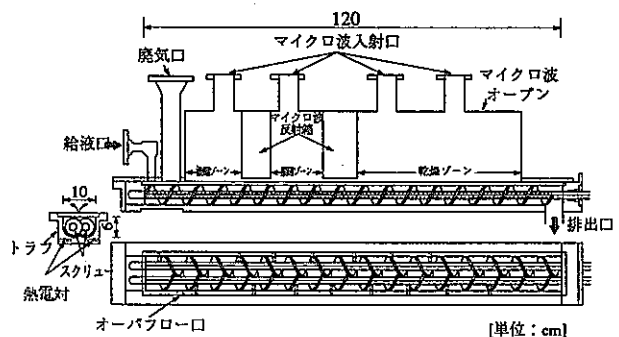


図-1 スクリュー式連続脱硝装置概略図

3.2 試験方法及び条件

3.2.1 連続脱硝試験

試験条件は表1に示すように、ウラン濃度約280g/l、酸濃度約1Nの硝酸ウラニル溶液を用いた。

また、投入するマイクロ波電力をパラメータとして試験を実施した。投入するマイクロ波電力は、No.1-1からNo.2-2が3kW（濃縮部：1kW、脱硝部：2kW）、No.2-3からNo.2-6が4kW（濃縮部：1kW、脱硝部：3kW）とした。

硝酸ウラニル溶液の供給速度は、予察試験結果に基づき、1kW当たりの蒸発液量が約0.4ℓ/kWhであることを目安として、トラフ内部の液量が一定になるようを調整した。

試験開始時の装置内部は、濃縮部、脱硝部、乾燥部に硝酸ウラニル塩、脱硝体が存在する状況となる。濃縮部に晶析した硝酸ウラニル塩は、硝酸ウラニル溶液の供給とマイクロ波加熱により液化したため、連続脱硝の開始には支障なかった。また、No.1-4終了後、マイクロ波オープンを取り外してトラフ内部のウラン化合物を除去した後、No.2-1を実施した。

No.2-6終了後の装置内部のウラン化合物の分布は、マイクロ波オープンを取り外してトラフ内部を目視観察するとともに、装置内部に存在する生成物のウラン含有率に相当する2種類のウラン化合物の組合せから求めた。

表-1 試験条件

試験 No.		1				2					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
硝酸ウラニル溶液の性状	ウラン濃度 (g/ℓ)	275				270					
	酸濃度 (N)	1									
投入マイクロ波電力 (kW)	濃縮部	1.0									
	脱硝部	2.0				3.0					
スクリーン回転数 (rpm)		2.7									

3.2.2 脱硝体及び二酸化ウラン粉末の物性確認

脱硝体のO/Uを測定するとともに、焙焼(Air流量0.7 m³/h、850℃×2h)、還元(5% H₂-95% N₂流量2.2 m³/h、700℃×4h)及び粉砕(振動ボールミル、1h)処理した二酸化ウラン(UO₂)粉末のO/U、比表面積及び平均粒径を測定した。O/Uは酸化重量法、比表面積はBET法、平均粒径はSSS法により測定した。

4. 試験結果

4.1 連続脱硝試験結果

試験結果を表-2に示すとともに、一例としてNo.2-4の結果を図-2に示す。また、連続脱硝における濃縮部、脱硝部及び乾燥部の温度変化について、投入マイクロ波電力が3kW及び4kWの場合を比較して図-3に示す。

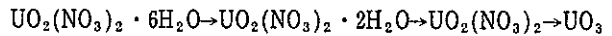
投入するマイクロ波電力を3kW（濃縮部：1kW、脱硝部：2kW）として実施したNo.1-1からNo.2-2は、加熱開始75分後から連続的な脱硝体の生成、排出を観察し、約5時間で約5ℓの硝酸ウラニル溶液を脱硝し、約1.5

kgの脱硝体を排出した。各部の温度変化は、図-3に示すように加熱開始3時間後に濃縮部が約100℃、脱硝部が約230℃で安定した。

また、投入するマイクロ波電力を4kW（濃縮部：1kW、脱硝部：3kW）として実施したNo.2-3からNo.2-6は、加熱開始45分後から連続的な脱硝体の生成、排出を観察し、約3時間で約5ℓの硝酸ウラニル溶液を脱硝し、約1.7kgの脱硝体を排出した。各部の温度変化は、図-3に示すように加熱開始2時間後に濃縮部が約120℃、脱硝部が約320℃で安定した。

排出した脱硝体は、直径約1.5cmの塊状であり、色は黄色、黒色及び部分的に黒色となった黄色の3種類であり、各試験間に顕著な差異はなかった。

No.2-6終了後の装置内部観察の結果、濃縮部には硝酸ウラニル塩が晶析しており、脱硝部と乾燥部には脱硝体が存在していた。また、測定したウラン含有率に相当すべき2種類のウラン化合物の組合せから求めた装置内ウラン化合物の分布は図-4に示すように脱硝部に近くに従い、



となった。

表-2 試験結果

試験No.		1				2					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
項目	供給液量(ℓ)	7.00	5.18	5.07	5.03	5.11	5.25	5.25	5.29	5.25	5.25
	排出脱硝体重量(kg)	0.34	1.33	1.49	1.52	0.10	1.54	1.63	1.64	1.60	1.71
	回収液量(ℓ)	4.70	4.35	3.98	4.07	4.41	5.20	5.09	5.09	5.08	5.09
	オーバーフロー液量(ℓ)	0.18	0.49	0.12	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
マイクロ波電力	平均投入電力 (kW)	3.08	3.05	3.05	3.05	3.05	3.04	4.12	4.05	4.18	4.08
	平均反射電力 (kW)	0.65	0.45	0.40	0.45	0.50	0.50	0.50	0.48	0.50	0.51
	平均入射電力 (kW)	2.43	2.60	2.65	2.60	2.55	2.54	3.62	3.57	3.68	3.57
	加熱時間(h)	5.70	5.00	5.20	5.20	4.42	4.50	3.00	3.00	3.02	3.00

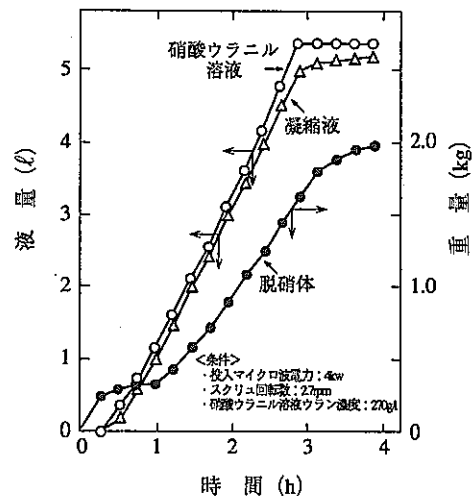


図-2 連続脱硝試験結果 (試験No.2-4)

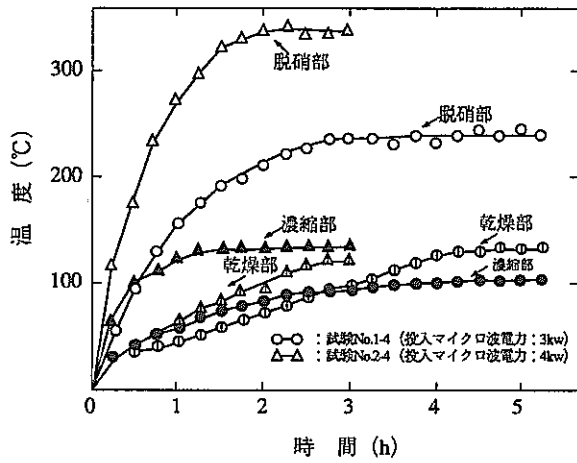


図-3 連続脱硝における温度変化

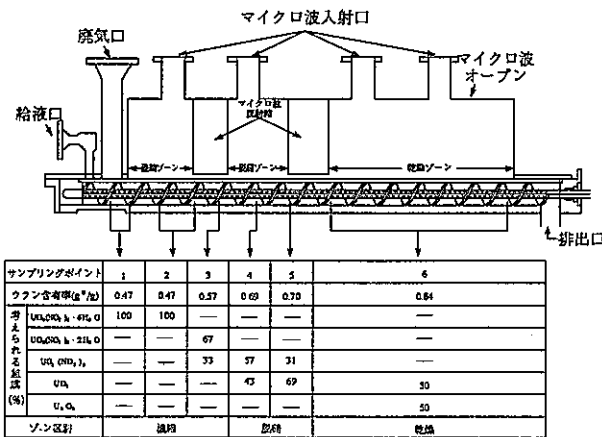


図-4 装置内ウラン化合物の分布

4.3 脱硝体及び二酸化ウラン粉末の物性確認結果

生成した脱硝体は、表-3に示すO/Uの測定結果からUO₃及びU₂O₇であった。また、UO₂粉末の物性測定結果は、O/Uが2.08、BET法による比表面積が1.06~1.32 m²/g、SSS法による平均粒径が1.28~1.50 μmであった。

表-3 脱硝体のO/U測定結果

脱硝体の色	黄	黒	黄黒混合
O/U	3.66	2.68	2.78

5. 考 察

5.1 定常状態到達の確認

装置下部の温度が安定したときのウランの供給速度と排出速度を比較した結果を表-4に示す。供給及び排出速度は、投入マイクロ波電力が3kWの場合は加熱開始

3時間後、投入マイクロ波電力が4kWの場合は加熱開始2時間後について、それぞれ図-5に示すような直線の傾きから求めた。この結果、投入マイクロ波電力が3kWの場合は、ウランの供給速度と排出速度に差が生じ、試験を重ねる毎に装置内にウランが蓄積する結果となったが、投入マイクロ波電力が4kWの場合は、両者は等しくなった。さらに、試験回数と装置内に滞留するウラン量との関係を示した図-6の結果からもこの傾向は明らかである。

以上から、投入マイクロ波電力が4kWのとき、加熱開始2時間後に各部の温度が安定し、かつ、供給速度と排出速度が等しくなったことから、連続脱硝は定常状態を維持し得ることを確認した。

表-4 供給速度と排出速度

項目	試験No.1				試験No.2					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
供給速度 (kg/h)	0.320	0.258	0.270	0.282	0.311	0.315	0.589	0.597	0.589	0.593
排出速度 (kg/h)	0.203	0.227	0.225	0.260	0.000	0.212	0.589	0.600	0.589	0.589
差 (kg/h)	0.117	0.031	0.045	0.022	0.011	0.103	0.001	0.003	0.001	0.004

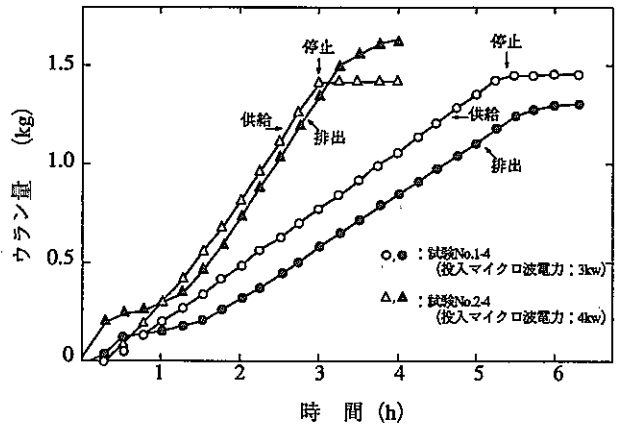


図-5 連続脱硝における供給ウラン量と排出ウラン量

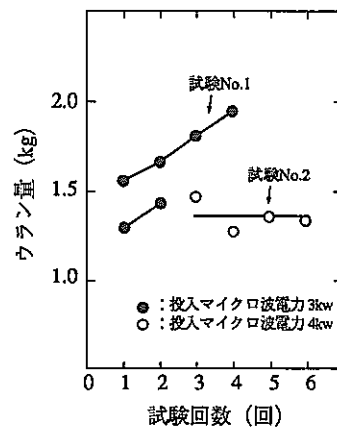


図-6 装置内滞留ウラン量の変化

5.2 二酸化ウラン粉末の物性評価

生成した脱硝体を焙焼、還元、粉碎したUO₂粉末の物性であるO/U、比表面積及び平均粒径は、表-5に示すように、従来の方法である直径50cm、SUS316L製の脱硝皿を使用したマイクロ波加熱直接脱硝法（バッチ処理）で得たUO₂粉末と同じであった。従って、スクリュ式マイクロ波加熱連続脱硝で生成する脱硝体は、焙焼、還元、粉碎することにより、燃料製造用原料粉末として適した物性のUO₂粉末となる。

表-5 二酸化ウラン粉末の物性

O/U	2.08	2.08	2.08	2.06±0.02*
比表面積 (m ² /g)	1.10	1.32	1.06	1.17±0.22*
平均粒径 (μ)	1.40	1.28	1.50	1.30±0.25*

注) ・焙焼条件: 850°C×2h、Air流量 0.7m³/h
 ・還元条件: 700°C×4h、5%H₂、-95%N₂、流量 2.2m³/h
 ・粉碎条件: 振動ボールミル1h
 ・*は、直径50cm、SUS316L製脱硝皿を使用したマイクロ波加熱直接脱硝法で得たUO₂粉末の物性を示す。

5.3 装置の基本性能評価

定常状態に到達したNo.2-3からNo.2-6について本装置の基本性能を評価した結果、表-6に示す通り、単位電力当たりの蒸発液量及び脱硝体生成量は各々0.6ℓ/kWh及び0.2kg/kWhとなった。

表-6 装置の評価結果

項目	試験 No.				
	2-3	2-4	2-5	2-6	平均
平均蒸発液量 (ℓ/h)	2.20	2.21	2.21	2.18	2.2
単位電力当たりの蒸発液量 (ℓ/kWh)	0.61	0.62	0.60	0.61	0.6
脱硝体生成量 (kg/kWh)	0.19	0.20	0.19	0.19	0.2

6. 結 論

投入マイクロ波電力が4kWのとき、加熱開始2時間後に各部の温度が安定し、供給速度と排出速度が等しい定常状態に達し、かつ、維持し得ることを確認した。

生成する脱硝体は、U₃O₈、U₃O₇及びUO₃/U₃O₈混合物の3種類であり、これらを焙焼還元、粉碎したUO₂粉末の比表面積、平均粒径等の物性は、従来の脱硝皿を使用したマイクロ波加熱直接脱硝法で得られるUO₂粉末と同等であった。

スクリュ式連続脱硝装置の基本性能として、単位電力当たりの蒸発液量及び脱硝体生成量は各々0.6ℓ/kWh及び0.2kg/kWhであることを確認した。

参考文献

- 1) KOIZUMI M. et al.: J.Nucl.Sci.Technol.,20,529 (1981).
- 2) OSHIMA H. et al.: Trans.Am.Nucl.Soc.,40,48 (1982).
- 3) 木原義之 他: 動燃技報, 80,57(1991).
- 4) 高橋芳晴 他: 日本原子力学会,1991秋の大会, L39, (1991).
- 5) 木原義之 他: 日本原子力学会,1991秋の大会, L40, (1991).
- 6) 木原義之 他: 動燃技報, 57,40(1986).

7. 超音速流体の数値シミュレーション

青木英二

遠心法設計開発室 Centrifuge Development Section

Numerical Simulation of Supersonic Flow

E.AOKI

Two-dimensional Navier - Stokes code is developed to solve a supersonic flow. This code is based on explicit second - order accurate TVD scheme. Numerical computations are performed for various supersonic flows such as convergent - divergent nozzle flow, blunt body flow, supersonic shear layer. Numerical results revealed the usefulness of the code.

1. 緒 言

数値計算流体力学は、大容量、高速計算機の発達に伴い近年急速に発達してきた分野であり、航空、機械、原子力、環境、気象、海洋等の分野への応用が進められている。

この中で、近年、航空分野において特にマッハ数の大きい超音速流体の解析が必要とされている。このような流れ場には強い衝撃波や空力加熱が生じるため、従来の計算手法では計算が不安定となり解を得ることができないという問題がある。

当室では、このような流れでも解析可能な、計算安定性の高いアルゴリズムを用いた圧縮性粘性流体解析コードの開発を行ってきた。学問的に興味深い解析が難しいとされている高速流体問題に適用したところ、安定した計算結果が得られ、汎用性も高いことが分かったので、これらの計算例を紹介する。

2. 計算方法

流れ場に衝撃波が形成されるような高速流体問題を扱う場合、流れを非粘性流として近似して扱うことが多いが、現実には物体近傍に粘性による境界層が発達するため厳密には、粘性流として扱う必要がある。このためには圧縮性ナビエストークス方程式を完全に解く必要があるが、衝撃波を伴う流れでは、圧力、温度が急激に変化するため、従来の計算手法では数値的振動が発生し計算が不安定となる。

この問題を解決するため、ナビエストークス方程式をYeeのTVD(Total Variation Diminishing)スキーム⁽¹⁾を応用して解く。TVDとは空間内に存在する変動が時間に伴って増加しないことを意味し、この差分法を用いると、既存の方法に比べてシャープにしかも不要な振動を生ずることなく衝撃波のような不連続面を捉えることができる。またコードの汎用性を高めるため、複雑形状の解析が容易な一般座標系を用いる。

一般座標系における二次元圧縮性ナビエストークス方程式は次式で与えられる。

計算式

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial \xi} + \frac{\partial G}{\partial \eta} = 0$$

ここで、Uは変数ベクトル、F、Gはフラックスベクトルである。

$$U = \begin{pmatrix} U \\ V \\ W \\ \rho \\ \rho E \end{pmatrix}$$

$$F = (F_{\xi} x + G_{\xi} y) / J$$

$$G = (F_{\eta} x + G_{\eta} y) / J$$

Jは変換ヤコビアンである。

$$J = \frac{1}{\xi \eta x - \eta \xi x} = \frac{1}{\xi \eta x - \xi y \eta x}$$

メトリックξx、ξyは次の関係により求められる。

$$\begin{aligned} \xi x &= J y_{\eta} & \xi y &= -J x_{\eta} \\ \eta x &= -J y_{\xi} & \eta y &= J x_{\xi} \end{aligned}$$

これまで種々のTVDスキームが提案されているが、ここでは陽的MacCormack法にTVDフラックスリミターを追加したTVD-MacCormack法を用いる。この方法は、計算が安定であれば二次精度のMacCormack法のみで計算を行い、計算が不安定になるとフラックス修正を行い安定性を確保するという方法である。MacCormack法は空間と時間に関し二次の差分精度をもつ二段階差分法である。スキームの詳細については参考文献を参照されたい。

3. 計算システム

本システムは計算格子発生プログラム、N.S.方程式のソルバーであるメインプログラム、計算結果の図形処理プログラム、及び結果をアニメ化する動画プログラムからなり、これらがファイルを通じて有機的に結合されているため、インプットの作成、本計算の実行、結果の処理等が一環して行えるという特徴がある。特に動画機能により複雑な流体の挙動が視覚的に把握され、解析者の洞察力を高めることが期待できる。現在本システムは、情報センターFACOM計算システムにインストールされており、スーパーコンピュータVP-2600/10上で稼動している。

4. 計算例

開発したコードを用いて種々の流体解析を行ってきたが、その中から学問的にも興味深い以下の計算結果について紹介する。

- (1) 超音速ノズル内の流れ
- (2) 円柱周りの超音速流れ
- (3) 障害物を有する超音速剪断流
- (4) 圧力勾配中の抜き出し管回りの流れ

4.1 超音速ノズル内の流れ

超音速ノズルとは、先細ノズルの直後に末広ノズルを設けることにより流体を滑らかに膨張させ超音速流を作る装置である。このノズルはジェットエンジンのノズルの他、流体の膨張に付随しておこる冷却効果を利用して分子法レーザー濃縮技術の流体冷却装置としても利用されている。

図1に計算モデルを示す。ノズルの形状は予め特性曲線法を用いてノズル出口でマッハ2の一樣流が得られるように概略設計したものである。ノズルの対称性を考慮して上側半分のみを計算する。流体は空気である。ノズルの左側は入口境界で速度0、圧力760Torr、右側は出口境界で自由流出条件、上側はノズルの壁で滑り無し条件、下側はノズルの中心軸で対称条件を与えた。計算格子は流れ方向に80、ノズルの幅方向に40分割である。タイムステップはCFL条件の85%とした。

図2に計算結果を示す。流体はノズルの入口から出口に向かってスムーズに加速されており、従来の方法に見られる数値振動は発生していない。流体は入口の速度0から加速され、ノズルスロートでマッハ1、さらに加速膨張され、出口ではほぼ一樣な超音速流となっている。残念ながらノズルの壁近傍の格子が荒いため粘性効果は計算されていないが、一次元計算では予測しえない二次元の流れ場が把握されている。

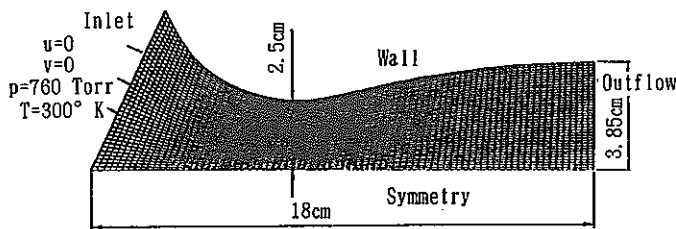
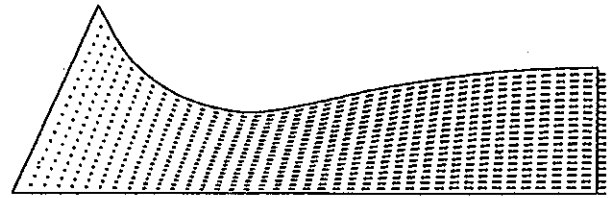


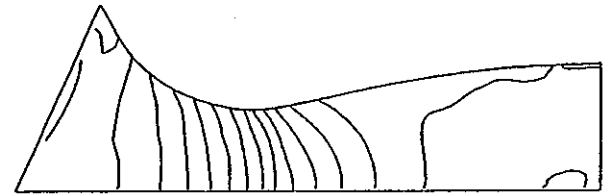
図1 超音速ノズル内の流れ計算モデル

4.2 円柱周りの流れ

超音速流体中に円柱が存在すると、円柱の前方に衝撃波と呼ばれる不連続面が形成される。この不連続面では、平均自由行程の数倍程度の短い距離で圧力、温度等が急激に変化するため、通常の計算手法では計算が不安定となる。



(a) 速度ベクトル



(b) 圧力分布

図2 超音速ノズル内の流れ計算結果

図3に計算モデルを示す。速度マッハ2の空気流が直径2cmの円柱に衝突する。解析領域の左半分は入口境界でマッハ2、圧力760Torr、右半分は出口境界で自由流出条件、円柱の表面には滑りなしの壁条件を与えた。計算格子はO型グリッドで半径方向に40、周方向に72分割である。タイムステップはCFL条件の85%とした。尚、円柱の直径を代表長さとするRe数は、 8.7×10^5 である。

図4に計算結果を示す。円柱の前方にシャープな離脱衝撃波が捕らえられている。流体は衝撃波を通過して圧縮され、圧力、温度が上昇するとともに速度は減速されている。また円柱の後半に剝離が見られ、その後方には判流を伴っている。解析が難しいとされている衝撃波を安定に計算できることが明らかとなった。

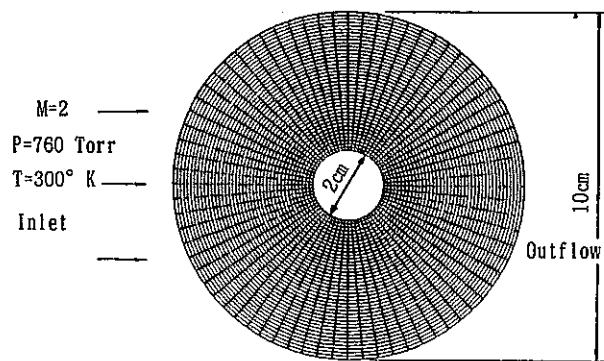


図3 円柱周りの流れ計算モデル

4.3 障害物を有する超音速剪断流

スペースプレーン等の開発に伴い超音速ジェットエンジンに関する研究が米国を中心として進められている。小型で高性能なエンジンを開発するためには効率の高い燃焼が不可欠であり、このためには燃料と空気を十分に混合させる必要がある。しかし流れが超音速状態になると混合が促進されにくくなるため、いかに燃料の混合を

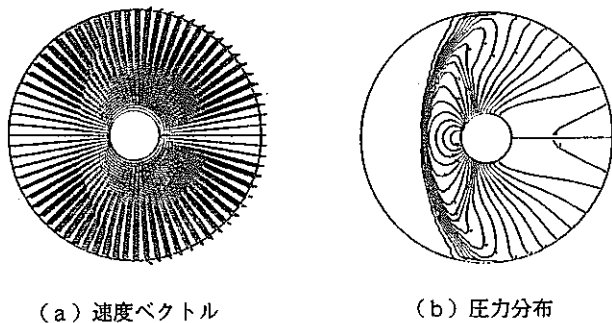


図4 円柱周りの流れ計算結果

促進するかということが高性能エンジン開発の鍵とされている。

超音速剪断流とは、平行に流れる速度の異なる超音速流のことで、これは上記の燃料と空気の流れをモデル化したものである。この混合を促進するため種々の研究がなされているが^{(2)・(3)}、ここでは剪断層の中央に障害物を置いた場合について計算する。この流れには流体計算上最も難しいとされている衝撃波、剥離、判流、流れの干渉等が含まれているため、いまだ計算されたことがない。

図5に計算モデルを示す。基本的に4.2の円柱モデルと同じである。円柱の上半分にマッハ1.8の高速流、下半分にマッハ0.57の低速流が平行に流れており、流れが接触する境界に、直径2cmの円柱障害物を配置した。

図6に計算結果を示す。円柱の前方に非対称な衝撃波が形成されている。円柱の正面には全圧の影響により高速流側から低速流側へ向かう下降流が観察され、障害物の導入により混合が加速されることが期待できる。

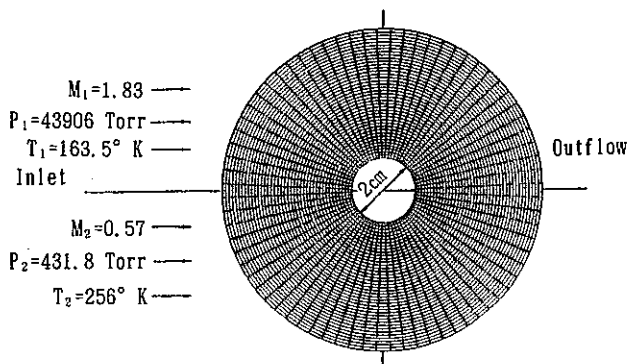


図5 超音速剪断流の計算モデル

4.4 圧力勾配中の抜き出し管周りの流れ

超音速旋回流中に挿入されたガス抜き出し管周りの流れ

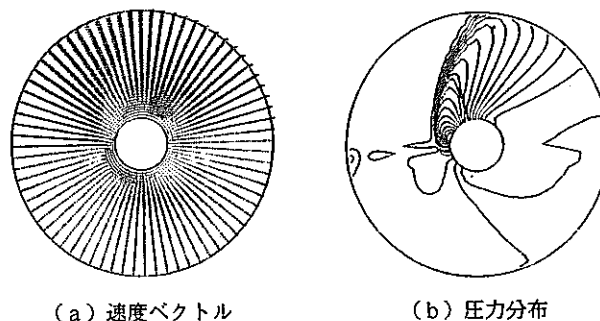


図6 超音速剪断流の計算結果

を計算する。このような流れの計算については、既に2、3の計算例が報告されているが^{(4) (5) (6) (7)}、流れを非粘性として扱ったり、遠心力を考慮しない等、流れを完全に解析するに至っていない。ここでは抜き出し管回りの流れを、二次元ではあるが粘性及び遠心力の効果まで含めて計算した。

本計算を実施するに当たり、基礎式(1)には遠心力効果が含まれていないため、右辺にソース項を設け、この中に遠心力及びコリオリ力を導入した。

図7に計算モデルを示す。抜き出し管の入口が流れに向かって開口しており、これに対して回転速度、圧力分布を持つ旋回流が衝突する。左側は入口境界で周速度マッハ2、圧力20Torrを持つ旋回流の速度、圧力分布を与えた。下側は円筒壁で滑りありの壁条件、上側及び右側は出口境界で自由流出条件、抜き出し管表面には滑り無しの壁条件を与えた。また抜き出し管内部の出口に関しては、ガスを抜き出す場合と閉止する場合の流れを比較するため、自由流出条件と閉止条件の2通りについて計算した。計算格子は周方向に72、半径方向に40分割であり、タイムステップはCFL条件の85%とした。

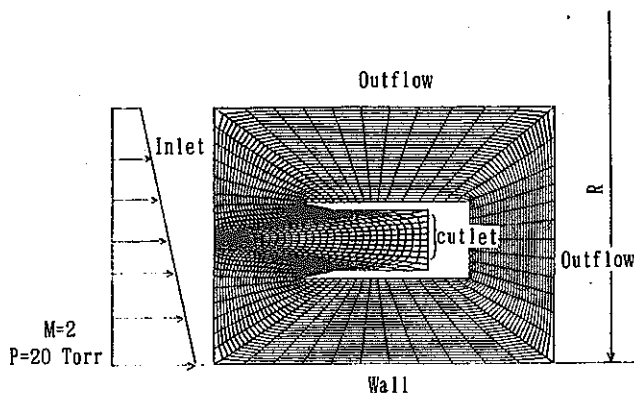
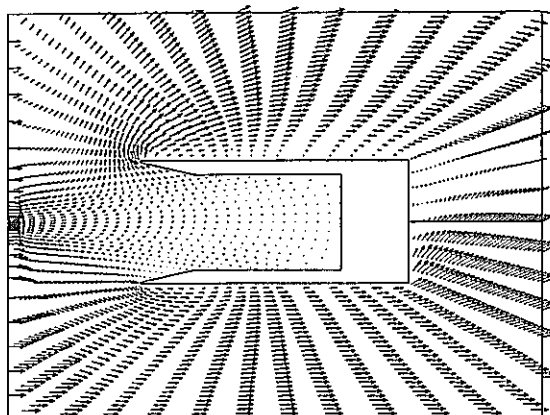


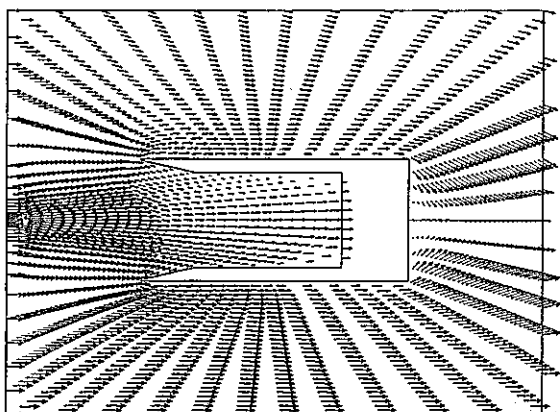
図7 抜き出し管周り流れ計算モデル

図8に抜き出し管の出口を開放した場合、図9に出口を閉止した場合の計算結果を示す。出口が開いている場合にはエッジの先端を覆うように垂直衝撃波が形成される。流体はこれを通過して圧力、温度共に上昇するが、全体としてはスムーズな流れとなっている。これに対し出口を閉止すると、抜き出し管の前方に遠心力による非対称な衝撃波が離脱して形成され、ここで流体は急激に減速する。抜き出し管の内部では流体は完全に淀んでおり、一度流入した流体が再び溢れ出る様子が観察される。衝撃波は回転胴の壁まで到達しているが、壁近傍の高い圧力により遮られ、その影響は小さい。

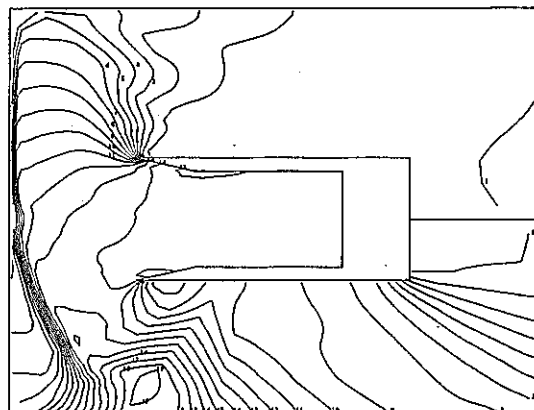
尚、以上の計算結果の内、円柱及び抜き出し管に関するカラー出力を図10-11に示す。カラースケールを示していないが、圧力、温度とも赤色は高く青色は低いことを示している。



(a) 速度ベクトル

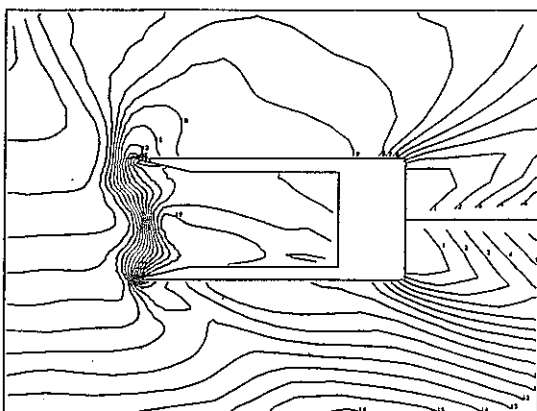


(a) 速度ベクトル



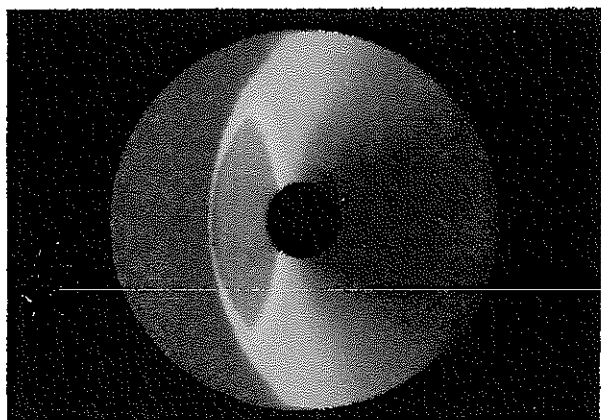
(b) 圧力分布

図9 抜き出し管周りの流れ (出口閉止)

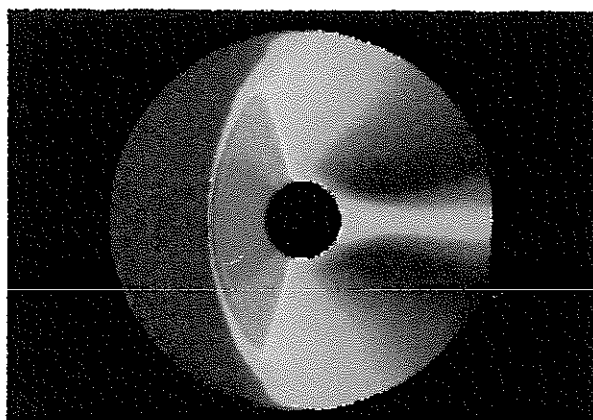


(b) 圧力分布

図8 抜き出し管周りの流れ (自由流出)

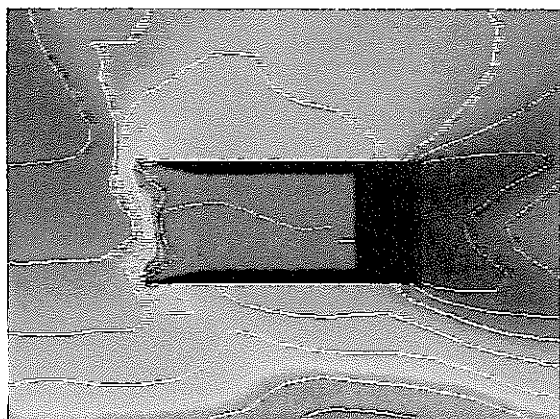


(a) 圧力分布

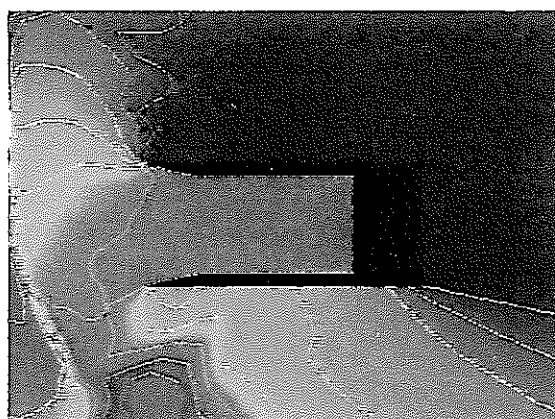


(b) 温度分布

図10 円柱周りの流れ



(a) 圧力分布 (出口流出)



(b) 圧力分布 (出口閉止)

図11 抜き出し管周りの流れ

5. 結 論

計算安定性の高いTVDスキームを用いて二次元圧縮性粘性流体解析コードを開発した。本コードを用いて学問的に興味深い解析が難しいとされている種々の流れ場を計算した。この結果、安定した流れ場が計算され、本コードが超音速流体解析一般へ適用できる見通しを得た。

参考文献

- (1) H.C.Yee and J.L. Shinn, Semi-implicit and Fully Implicit Shock-capturing Methods for Hyperbolic Conservation Laws with Stiff Source Term, AIAA Paper 87-1116, 1987.
- (2) M.Samimy and G.S.Elliott, Effects of Compressibility on the Structure of Free Shear Layers, AIAA/ASME/SAE/ASEE 24th Joint Propulsion conference, Boston, Massachusetts, 1988.
- (3) J.P. Boris and E.S.Oran, Computational Studies of A Localized Supersonic Shear Layer. 27th Aerospace Science Meeting, Reno, Nevada, 1989.
- (4) Aoki.E and Suzuki.M, Numerical studies on gas flow around scoop of a gas centrifuge. In Proc. Sixth Workshop on Gases in Strong Rotation. Tokyo(ed.Y.Takasima), P.11,1985.
- (5) Mikami.H. Two dimensional numerical calculation of flow fields about scoop inlet by the piece wise linear method. In Proc. Sixth Workshop on Gases in Strong Rotation, Tokyo(ed.Y.Takasima); p.11,1985.
- (6) ウラン濃縮開発部, 遠心分離法ウラン濃縮の理論解析, 動燃技報, No.63, 1987.
- (7) Matsuda.T, Three-dimensional numerical simulation of flows past scoops in a gas centrifuge. J.Fluid Mech, vol.201, pp.203-221, 1989.

8. 円筒殻を含む高速回転軸系の解析

篠田佳彦

遠心法設計開発室 Centrifuge Development Section

Analysis of High-Speed Rotating Systems containing Cylindrical Shells

Y. Shinoda

Higher operating speed of flexible rotors require improved methods for the computation of critical speeds and system response. An analysis of High-speed rotating systems containing cylindrical shells have been performed using the Transfer Matrix Methods. This study utilizes Timoscheko beam theory in the construction of field matrices, which relate state vectors at adjacent nodes of system. The construction of field matrices is based on the assumption that the deflection of the cylindrical shells is governed by Timoshenko beam theory by taking into consideration the effects of transverse shear, rotary inertia and the gyroscopic term.

1. 緒言

薄肉円筒殻構造の回転機械において、回転速度の大幅な上昇に伴い、危険速度や応答計算を解析する精度のよい手法が要求されている。この要求を満たし、かつ様々な形状、構造に対応でき得るものとして伝達マトリックス法による計算手法の改良を図った。円筒殻の梁状のモデルとした計算手法を基本に高速回転時に影響が現れる回転慣性、剪断変形及びこれを含むジャイロ効果を考慮できるようにチモシェンコ型梁近似理論を修正し、それを基に伝達マトリックス法による回転体の振動形態を解析する手法を作成し、応用計算を試みた。

2. 解析モデルと計算法

回転する円筒殻のモデル化は図1に示す座標系を有し、任意の半径方向軸の1方向にのみ変形するものとして、断面形状を不変の梁状のモデルとして扱った。この梁状モデルにおいて、断面の回転慣性と剪断変形を考慮したチモシェンコ型理論に高速回転時にうけるジャイロ項を梁断面の回転慣性項に付加した。図2に示すように梁の変形を $\omega(x, t)$ たわみ角 $\phi(x, t)$ とすれば基礎方程式として次式が得られる。(1), (2), (3)

$$E_x I \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + k A G_{x\theta} \left[\frac{\partial w}{\partial x} - \phi \right] - \rho I \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} + j \cdot 2 \rho I \Omega \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + k A G_{x\theta} \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] = 0 \quad (2)$$

ここで、

E_x 軸方向の弾性係数

$G_{x\theta}$ 軸方向と周方向の剪断弾性係数

ρ 密度

I 断面2次モーメント

A 断面積

k 剪断断面係数

Ω 回転数

j 虚数単位

を表す。虚数単位 j のついた項がジャイロ効果を表す項で断面の回転と剪断変形の両方に影響を及ぼす。モーメント M と剪断力 Q を次式で表す

$$M = -E_x I \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3)$$

$$Q = k G_{x\theta} A \left[\frac{\partial w}{\partial x} - \phi \right] \quad (4)$$

これより、 w, ϕ に関する一般解を求め、状態量ベクトル

$$Z = [\omega \ \phi \ Q \ M]^T \quad (5)$$

に対する円筒殻部分の伝達マトリックスが求まる。

3. 数値計算結果

a) 解析手法及び剪断係数の検討

単純な円筒殻の計算においては、有限要素法計算手法によって、円筒殻をシェルモデルとして厳密解に近い解

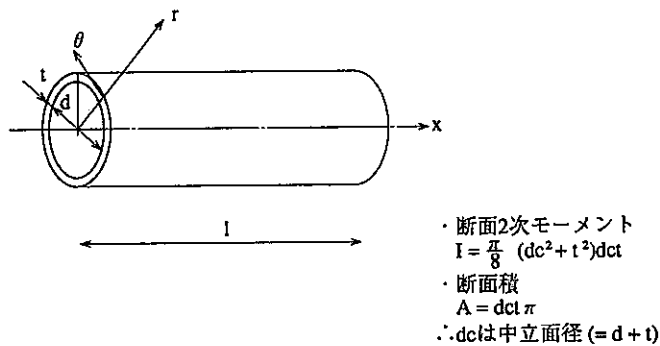


図1 円筒殻のモデルと座標

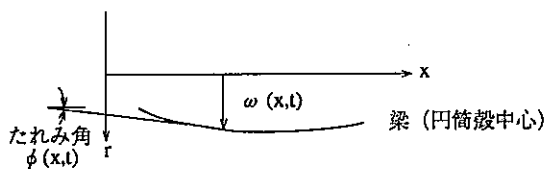


図2 梁の変形

析が行なえる。しかし、ジャイロ効果の寄与を計算することはできず、さらに数種類の円筒殻が複雑に組合された軸系においては、要素数が著しく増大し、容易に計算することはできない。ここでは本手法の確認を含めて、単純な円筒殻のみのモデルの解析を両手法で行なった。このモデル化において、剪断係数の取扱が重要になる。本手法では、等方性体の場合には、Cowper³⁾が求めた

$$k = \frac{2 + 2\nu}{4 + 3\nu} \tag{6}$$

を、軸方向が材料主軸の直交異方性体の場合には植村⁵⁾らから導いた

$$k = \frac{E_x}{2E_x - \nu_{x\theta}G_{x\theta}} \tag{7}$$

(図1の座標系に基づき、ポアソン比 $\nu_{x\theta}$ はx方向の力による θ 方向の横変形に対するものである。)を用いる。式(6)は、 $G=E/(1+\nu)$ の関係より式(7)に一致する。この係数は、梁の形状により異なり円筒殻の場合その曲率を考慮して決定される一種のパラメータである。そこで、結果を厳密解に近い有限要素解析結果と比較し、精度の確認を行った。ここでの解析には回転慣性は考慮していない。表1(1)では回転慣性と剪断変形の影響を無視した古典的な単純梁理論を基に解析した結果も付記した。円筒殻の長さが短い場合、振動次数が高次の場合ほど単純な梁理論では現象を再現することはできないが回転慣性と剪断変形を考慮したチモシェンコ梁理論で

は、有限要素法のシェルモデルによる解析解と良い一致を示した。従って、伝達マトリックス法にこのモデル化手法を応用することで複雑な軸系の振動解析を精度良く、かつ短時間で行なう事が可能である。

表-1(1) 等方性体、両端自由支持の場合

内径 100mm、厚さ 1mmの鋼製の円筒殻の振動計算

			190mm	380mm	760mm
F	E	M	4690.90Hz	1625.00Hz	464.78Hz
単純はり理論			7889.12	1970.28	492.57
本手法			4670.12	1614.52	464.09

表-1(2) 等方性体、両端拘束支持の場合

			曲げ1次	曲げ2次	曲げ3次
F	E	M	896.04Hz	2057.60Hz	3424.2Hz
本手法			894.75	2056.73	3422.63

l = 760mmの場合
 弾性率 21000kg/mm² ポアソン比 0.3
 密度 8g/cm³

表-2 異方性体、両端自由支持の場合

剪断剛性Gの影響
 円筒寸法 径 100mm、厚さ 1mm、長さ 760mm
 材料物性 周方向弾性率 E = 10000kg/mm²
 軸方向弾性率 E = 1000kg/mm²
 ポアソン比 = 0.2
 密度 = 1.6g/cm³

			G = 100kg/mm ²	250	500
F	E	M	197.48Hz	217.59	225.89
今回作成			199.82	220.45	228.86

b)回転数の効果

ジャイロ効果を円筒殻モデルの中に組込んだ基礎式(1)、(2)を用いて、両端が単純な支持状態における単一の円筒殻の固有振動数に及ぼす回転数の影響を図3に示す。高回転時にジャイロ効果により固有振動数が変化する。また回転方向に対して順回りと逆回りの2つの固有モードが回転の効果により分かれる。回転する円筒殻

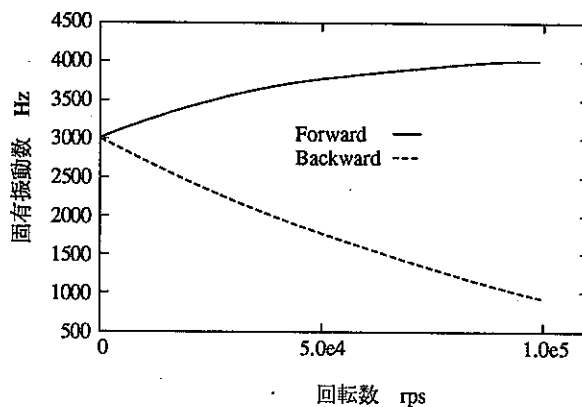


図3 円筒殻の固有振動数と回転数(1次モード)

のジャイロ効果による固有振動数の変化を実測することは困難であるため結果の検証することはできないが別に行った回転機械の危険速度の実測試験より本手法で回転効果の中の一つであるジャイロ効果を考慮することができていると思われる。

c) 組合せ円筒殻の危険速度

厚さや材質の異なる円筒殻を軸方向に組合せて固有振動数を作意的に変化させて軸系に都合のよい振動特性を実現させることを目指し、組合せ円筒殻の振動解析を行った。図4に示すような長さ2000mmの円筒殻の中央部

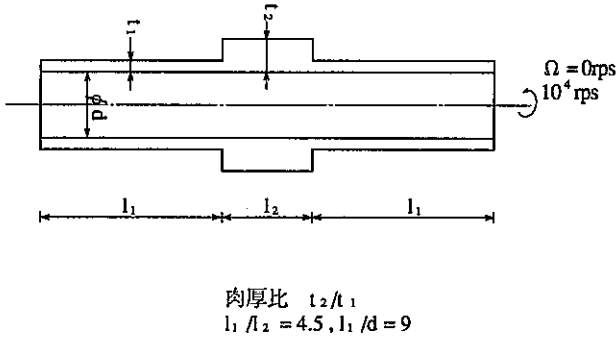


図4 厚さの異なる円筒殻 (両端自由支持)

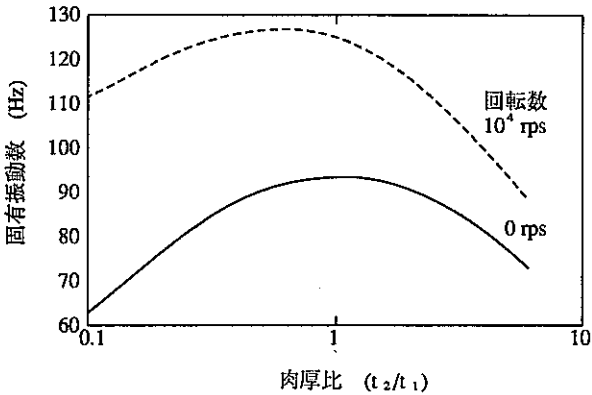


図5(1) 中央部の厚さと固有振動数 (1次モード)

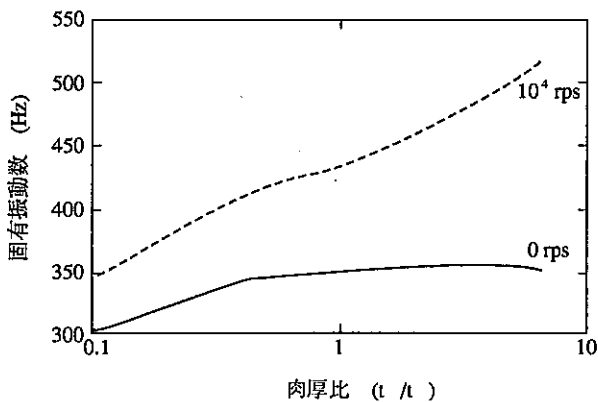


図5(2) 中央部の厚さと固有振動数 (2次モード)

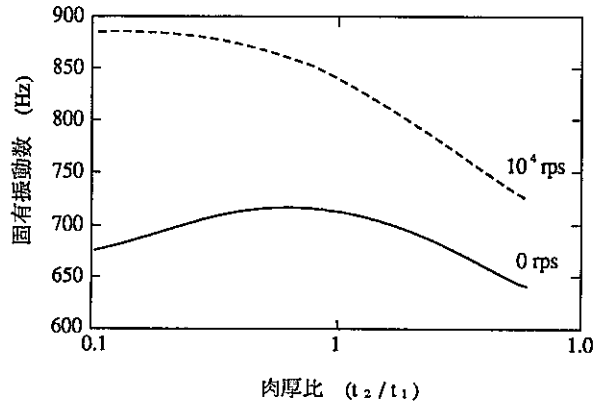


図5(3) 中央部の厚さと固有振動数 (3次モード)

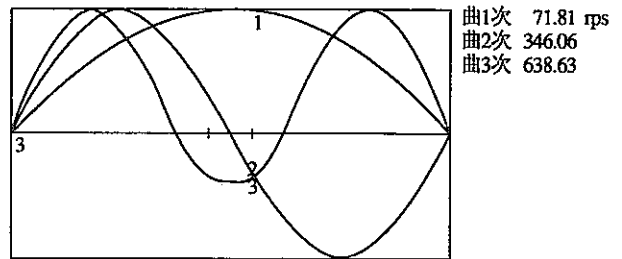


図6(1) 固有振動数 $t_2/t_1 = 6$

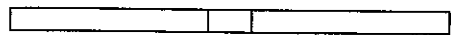
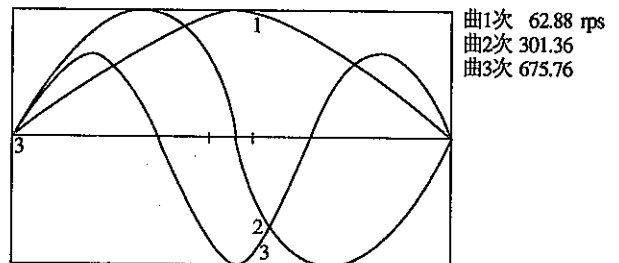


図6(2) 固有振動数 $t_2/t_1 = 0.1$

200mmの部分の肉厚を変化させた場合の固有振動数を回転数0rpsと10000rpsの2通りについて計算した。中央部の薄肉化による曲げ剛性の低化による固有振動数の減少と厚肉化による質量付加による固有振動数の減少が中央部が振動モードの腹にあたる1次モードのときに現れ、図5(1)に示すように上に凸の傾向を示している。さらにこの場合では、回転数が高い場合、厚肉化による固有振動数の低化率のほうが大きくなっている。中央部が振動モードの節にあたる2次固有振動数の場合、薄肉化に伴う剪断剛性の低化による固有振動数の減少が図5(2)に示すように見られる。また、回転数が高い場合には中央部の厚肉円筒部のジャイロ効果により固有振動数は上昇する。

3次モードの場合では、図5(3)に示すように回転数が0の場合には1次モード同様の傾向にあるが回転数の高い場合には厚肉化による固有振動数の低化が著しい。さらに本解析手法では剪断変形の効果により、たわみ角の不連続性を許しているため肉厚変化が激しい部分では、図6に示すように振動モードに不連続な傾きが現れている。

d)危険速度の解析

回転機械では、固有振動数と回転数が一致した場合の共振現象を一般に危険速度と呼び、振れ回り振動の増大による破壊の発生など重要な問題となる。本解析手法では、回転数が基礎方程式中に存在しており、式(1)、(2)で回転数=固有振動数として解けば、その軸系の危険速度が求まる。この時、円筒殻を支える端板についても回転慣性とジャイロ効果を考慮した伝達マトリックスを用意することは容易である。そこで、図7に示すような複合円筒殻の両端に円板を設け、そこからシャフトで軸受につなぐられ、さらに両端の軸受けがばねとダンパーで支持されている軸系において、危険速度及び、回転中の不釣合による振れ回り振動応答をこの手法で計算した。危険速度の振動モードを図7に示す。円筒殻中央部の厚肉部

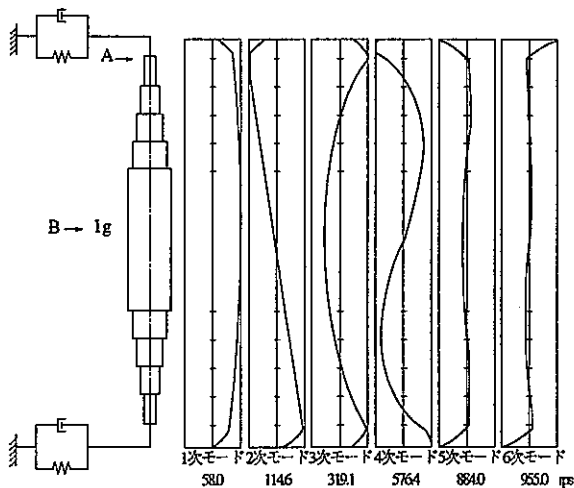


図7 組合せ円筒殻を含む軸系の危険速度モード図

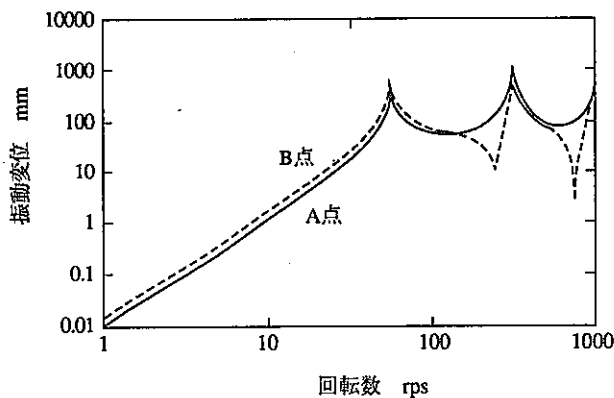


図8 不釣合応答

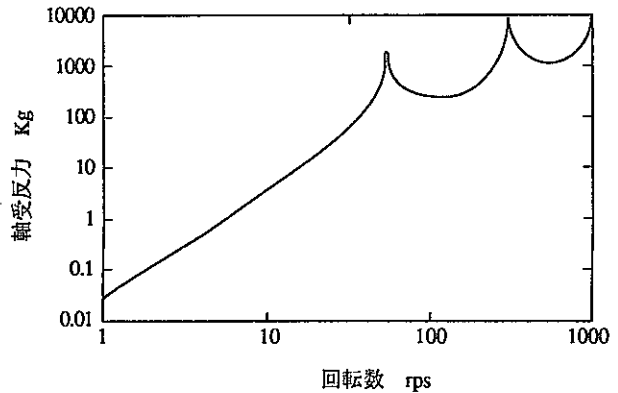


図9 不釣合による軸受反力

に1gのアンバランス量が存在している場合の各部の応答を図8で示す。このときに軸受けが受ける反力も図9に示すように計算される。このような複雑な系における振動特性を短時間で精度良く求めることが、本手法を用いれば可能である。なお、この解析コードはパソコン上で稼働するものである。

4. まとめ

回転する円筒殻を含む複雑な軸系の振動特性を解析する手法を開発し、円筒殻を梁状のモデルとして扱う手法であるが、剪断変形、回転慣性、ジャイロ効果を考慮することで現象を正確に把握できうる解析手法が開発でき、軸系の振動解析が容易に行えるようになった。

参考文献

- (1) 回転円筒殻の危険速度 近藤ら第2回構造強度に関する講演会集
- (2) ベローズで連結された円筒殻の振動解析 遠藤ら機論55-512C(1989)
- (3) チモシェンコ梁理論による回転円筒殻モデルの振動解析 遠藤ら機論51-486C(1985)
- (4) フィラメント・ワインディング円筒の高速回転特性の研究 植村ら機論43-369C(1977)
- (5) 直交異方性円筒殻を含む軸系の危険回転数 小林ら機論44-388C(1978)

9. Uranium Isotope Exchange between UF_5 and UF_6

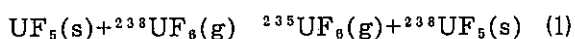
Y. Yato, H. Funasaka, Y. Shimazaki

Enrichment Technology Development Section.

ABSTRACT

An isotope exchange experiment was made between natural UF_6 gas and enriched UF_5 particles containing 3% of ^{235}U . Analytical solutions were derived for the two constant rate equations of this exchange reaction. The analytical solutions were shown to be useful in determining both the rate constant of the surface exchange reaction k and the number of UF_5 molecules related to the surface reaction M . The rate constant derived here was confirmed by the comparison of particle sizes of UF_5 derived from the observed M with the electron microscope measurement. The present work indicates that the surface layer of UF_5 reaches rapidly its equilibrium isotope ratio with the gas phase, while the isotope ratio of UF_5 as a whole yields rather gradual decrease due to small reaction probability of underlying UF_5 molecules.

In the molecular laser isotope separation (RIMLIS or more generally MLIS) process, a significant amount of depleted uranium hexafluoride, UF_6 , gas will flow over the enriched uranium pentafluoride, UF_5 , particles trapped in an appropriate recovery device. The uranium isotope exchange between UF_6 and UF_5 will reduce the isotope ratio of the enriched UF_5 produced in MLIS process. As already discussed by Grogor'ev *et al.*⁽¹⁾, this isotope exchange may easily occur by the intermolecular transfer of fluorine atoms from gaseous UF_6 molecules to solid UF_5 molecules as expressed by the following equation:



According to their report, two processes are included in this exchange reaction: one is a rapid process due to the exchange between gaseous UF_6 molecules and the UF_5 molecules at the surface layer of the particles, and the other a slow process due to a secondary exchange reaction participated by the underlying UF_5 molecules. This reaction model has not been fully verified by their experimental and analytical study as suggested by Onoe *et al.*⁽²⁾, who thus have more recently carried out an isotope exchange experiment between enriched UF_5 and natural UF_6 and have clarified that the exchanger eaction proceeds at more than one rate from the analysis in terms of an analytical solution for the rate equation based on a bimolecular-type, reversible, first-order reaction with one rate constant.

The present work was done to throw some more light on this problem by an analysis of the data obtained in an isotope exchange experiment between natural UF_6 gas and enriched UF_5 particles containing 3% ^{235}U .

1. Experiment

Enriched UF_5 was prepared by the photolysis of UF_6 gas containing 3.268 mole % of $^{235}UF_6$ introduced into a stainless steel reaction chamber, which was 15.97 l in volume and equipped with the optical windows for laser irradiation and infrared measurement. The inside of the chamber was polished electrolytically and passivated with a 5% F_2/He gas mixture to minimize the adsorption of UF_6 onto the inside wall.

Six Torr of enriched UF_6 sample was irradiated with a focused, 300mJ/pulse, 308 nm in wavelength beam of a XeCl laser (Model EMG202, Lambda Physik GmbH) for 7200 shots to produce enriched UF_5 . During the photolysis, continuous measurement of inner pressure and infrared absorption of the ν_3 band was made to monitor the amount of residual UF_6 gas in the chamber and to derive the amount of UF_5 produced. The UF_6 gas was evacuated directly over the UF_5 down to the inner pressure less than 10^{-4} Torr, and then 8.05 Torr of natural UF_6 was introduced into the chamber to initiate the isotope exchange reaction between UF_5 and UF_6 at room temperature. For isotope ratio measurement, a small fraction of UF_6 gas was withdrawn from the reaction chamber to a stainless tube at liquid

nitrogen temperature in an intermittent way at 6, 12, 30, 60, 120 and 360 min after the introduction of natural UF₆ over the enriched UF₅. The isotope ratio of the sampled UF₆ gas was measured with a Finnigan MAT-281 mass spectrometer.

2. Experimental Results and Analysis

The experimental conditions and results are summarized in Table 1, where the number density of UF₆ molecules in the reaction chamber $N(t)$, and the isotope ratio $^{235}\text{UF}_6 / (^{235}\text{UF}_6 + ^{238}\text{UF}_6)$ of the sampled UF₆ gas $x(t)$, are given as a function of time t . In the present experiment, the number density of UF₅ molecules M_s/V is considered to be constant and the isotope ratio of solid UF₅, $z(t)$ is measured only at the initial time, while $z(0)$ is naturally equal to the initial isotope ratio of the surface UF₅ molecules $y(0)$, where M_s is the total number of UF₅ molecules in the reaction chamber and V the volume of the chamber. As is obvious from Table 1, the $^{235}\text{UF}_6$ concentration in the gas phase shows a rapid increase for the first several minutes, followed by a subsequent gradual increase. This trend observed in the present experiment is quite similar to those of the previous works^{(1) (2)} and thus leads us to a two-process model for the isotope exchange reaction expressed by the following rate equations:

$$\frac{dx(t)}{dt} = k[y(t) - x(t)], \quad (2)$$

$$\frac{dy(t)}{dt} = kc\{[x(t) - y(t)] + a[y^*(t) - y(t)]\}, \quad (3)$$

where k is the rate constant of the isotope exchange reaction between UF₅ and UF₆, a the reaction probability of underlying UF₅ molecules, $c = VN(t)/M$, M the number of UF₅ molecules related to the surface reaction, and $y^*(t)$ the isotope ratio of UF₅ newly exposed by successive fluorine transfer reactions. Since the change in $N(t)$ with respect to time is small due to a small amount of fractional samplings as shown in Table 1, we first assume N and hence c to be invariant to derive an analytical solution for Eqs. (2) and (3). Although Grigor'ev *et al.*⁽¹⁾ assumed $y^*(t)$ to be y_0 and always constant, this assumption is inconsistent with the isotopic material balance: if $y^*(t) = y_0 = \text{const.}$, then Eqs. (2) and (3) provide $x_\infty = y_\infty = y_0$, where x_∞ , y_∞ and y_0 denote $x(t=\infty)$, $y(t=\infty)$, and $y(t=0)$, respectively. In the present analysis, $y^*(t)$ is given as a function of time by

$$y^*(t) = y_\infty + (y_0 - y_\infty)\exp(-t/\tau), \quad (4)$$

where $y^*(t)$ reaches, with a time constant τ , the equilibrium value

$$y_\infty = (NVx_0 + M_s y_0) / (NV + M_s), \quad (5)$$

which is defined so as to meet the material balance. Since the uranium isotope effect in equilibrium constants is generally small^{(3)~(7)}, the following relationship

$$x_\infty = y_\infty \quad (6)$$

will be also a good approximation. Based on these assumptions, we now obtain

$$x(t) = g_1 \cdot \exp(h_1 t) + g_2 \cdot \exp(h_2 t) + g_3 \cdot \exp(h_3 t) + g_4 \quad (7)$$

and

Table.1 Experimental conditions and results

t^a	$10^{-17}(t)^b$	$10^{-20}M_s^c$	$x(t)^d$	$y(t)^e$	$z(t)^e$
0	2.92	1.69	0.007194	0.03268	0.03268
360	2.89	—	0.007326	—	—
720	2.86	—	0.007366	—	—
1,800	2.82	—	0.007373	—	—
3,600	2.79	—	0.007393	—	—
10,800	2.76	—	0.007449	—	—

^a Unit of reaction time is in sec.

^b Number density of gaseous UF₆ molecules in molecules/cm³.

^c Number of UF₅ molecules, assumed to be constant.

^d Mole fraction of $^{235}\text{UF}_6$ in gaseous UF₆.

^e Initial mole fraction of $^{235}\text{UF}_5$ in solid UF₅.

Table.2 Constants related to the isotope exchange reaction between solid UF₆ and gaseous UF₆.

Constant	present work		previous work ^a
	analytical	numerical	
Constants and parameters ^b			
10 ⁵ k [s ⁻¹]	2.85	2.92	0.25 ~ 11.0
a [-]	0.026	0.013	0.6 ~ 0.8
c	147	-	-
10 ⁻¹⁹ M [molecules]	3.1	3.1	-
σ [-]	0.000003 ₃	0.000003 ₂	-
Derived Parameters ^d			
10 ⁹ ω [-] ^e		0.91	1.1 ± 0.3
10 ⁴ \bar{n} [molecules]		3.7	-
\bar{r} [μm]		0.023	-

^a Ref. (1) by Grigor'ev et al.
^b Fitted to measured isotope ratios of UF₆ gas phase, x(t)'s.
^c Averaged deviation of calculated x(t)'s from observed values.
^d Parameters derived by the numerical method are shown, because there is little difference in these parameters if determined by either numerical or analytical method.
^e The value is derived for δ=7Å and T=300K.

$$y(t) = g_1(1+h/k)\exp(h_1t) + g_2(1+h_2/k)\exp(h_2t) + g_3(1+h_3/k)\exp(h_3t) + g_4 \quad (8)$$

where

$$\begin{aligned} g_1 &= \{k(y_0 - x_0) - h_2x_0 + h_2(g_3 + g_4) + g_3h_3\} / (h_1 - h_2), \\ g_2 &= \{k(x_0 - y_0) + h_1x_0 - h_1(g_3 + g_4) + g_3h_3\} / (h_1 - h_2), \\ g_3 &= a\tau^2(y_\infty - y_0) / \{1 - k(c+1)(a+1) + ack^2\tau^2\}, \\ g_4 &= y_\infty / ck^2, \\ h_1 &= -(p-D)/2, \\ h_2 &= -(p+D)/2, \\ h_3 &= -1/\tau, \\ D &= (p^2 - 4q)^{1/2}, \\ p &= k(1+c+ca), q = cak^2. \end{aligned} \quad (9)$$

when a=0, Eqs. (7) to (9) are reduced to

$$x(t) = \{(cx_0 + y_0) - (y_0 - x_0)\exp[-k(c+1)t]\} / (c+1), \\ = x_\infty + (x_\infty - x_0)\exp[-k(c+1)t], \quad (10)$$

and

$$y(t) = \{(cx_0 + y_0) + c(y_0 - x_0)\exp[-k(c+1)t]\} / (c+1), \\ = y_\infty - C(y_\infty - x_\infty)\exp[-k(c+1)t], \quad (11)$$

Which are equivalent to the analytical solution obtained for a first-order exchange reaction by the previous work⁽²⁾.

Since the values of x₀, y₀, x_∞ and y_∞ are given from the experimental condition, and τ can be estimated from the isotope ratio of UF₆ measured at the final sampling time t_f by

$$1/\tau = -(1/t_f)\ln\{[x(t_f) - x_\infty] / (x_0 - x_\infty)\}, \quad (12)$$

the constants unknown in Eqs. (7) to (9) are k, a

and c. These constants are derived from the observed values of x(t) by a method as described by Marquardt⁽³⁾ for least-squares determination of non-linear parameters and are given in Table 2. As shown in Fig.1, the experimental values are well reproduced by the profile calculated for k=2.85×10⁻⁵ s⁻¹, c=147 and a=0.026. The averaged deviation of calculated x(t)'s from the observed values is 3.3×10⁻⁶, which is in the same order of magnitude of the measurement error in our mass spectrometry. The results calculated by assuming different a values are also shown in Fig.1 for

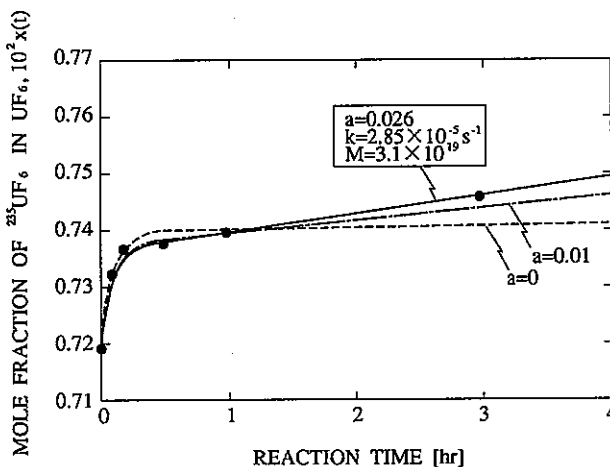


Fig.1 Mole fraction of ²³⁵UF₆ in gaseous UF₆ as a function of time in isotope exchange experiment between 3% enriched UF₆ solid and natural UF₆ gas

The solid line is the best fitted profile to the analytical solution, Eqs. (7) to (9) in the text.

comparison. In this analysis we assume N is invariant. To take account of the intermittent samplings in the present experiment, another least-squares fitting must be done for the observed $x(t)$ directly to Eqs. (2) and (3) in a numerical way with giving $N(t)$ as a step function with respect to time. The result obtained by this numerical analysis is also given in Table 2. Both the analytical and numerical methods result in quite similar values for k and M . This is considered to be reasonable, because a primary, rapid exchange reaction characterized by k is related not to the number density of gaseous UF_6 molecules but mainly to the number of the surface UF_6 molecules M , which is assumed to remain unchanged in the present analysis. The analytical solution obtained in this work provides a simple and easy means to derive k and M from the experimental results, while it is necessary to take account of the influence of UF_6 gas samplings, in a numerical way, for determining an exact value of a .

As already discussed in the previous work ω , the fluorine transfer probability ω is related to the rate constant k by

$$\omega = 4kV/M\delta^2\bar{v}, \quad (13)$$

where δ is the intermolecular distance in solid UF_6 and \bar{v} the mean velocity of gaseous UF_6 molecules. As shown in Table 2, the value ω obtained from the present experiment is 0.91×10^{-9} , which is in good agreement with $\omega = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-9}$ obtained by the previous work⁽¹⁾. However, the value a obtained in this work is much smaller than those obtained by Grigor'ev *et al.*, who reported $a = 0.6$ to 0.8 . This is considered to be due to the difference in the surface conditions of UF_6 , although there is no description about the preparation of UF_6 in their report.

From rather simple consideration, the ratio M/\bar{M} , is approximately related to the mean size \bar{n} and the mean diameter \bar{d} of UF_6 clusters by

$$M/\bar{M} \approx 6\sqrt{\bar{n}}^{1/3} \approx 6\delta/\bar{d}. \quad (14)$$

In the present experiment this relationship gives $\bar{d} = 0.023 \mu\text{m}$, which is quite in good agreement which with those observed in an independent electron microscope measurement shown in Photo.1

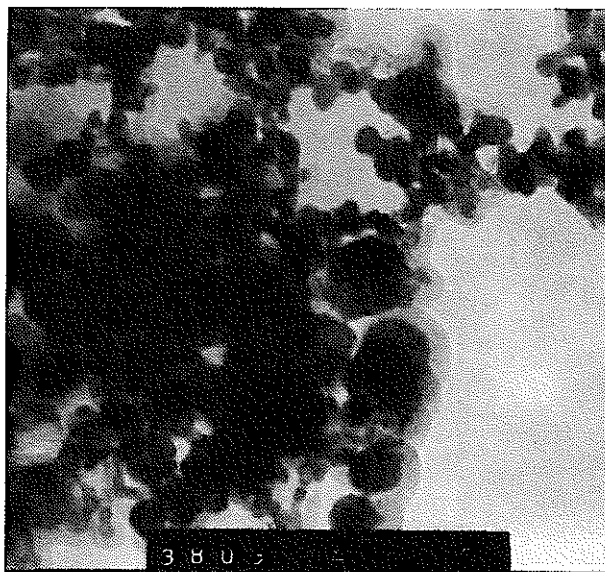


Photo.1 Electron micrograph of UF_6 particles Produced by photolysis

In this photo typical particle size in diameter are from 10nm to 45nm.

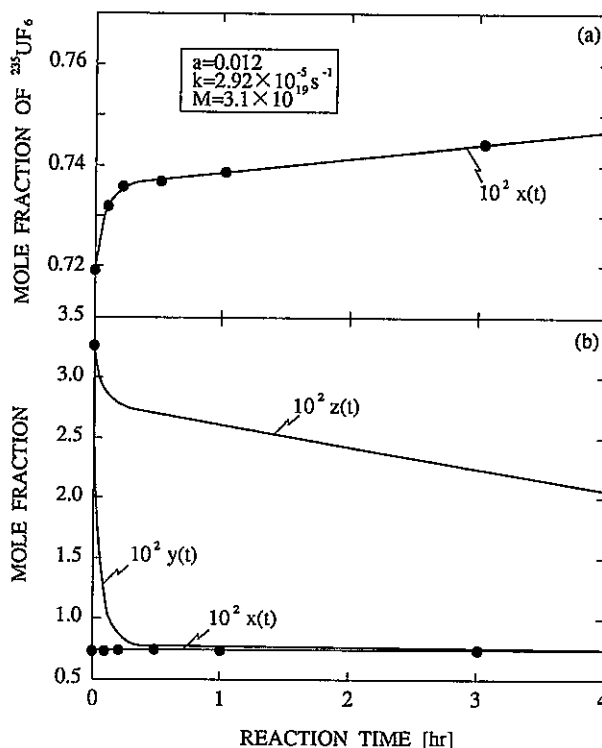


Fig.2 Isotope ratios of gaseous UF_6 and solid UF_6 as a function of time

The solid lines are obtained by the numerical method. (a) Isotope ratio of UF_6 gas, (b) Isotope ratio of gaseous UF_6 , surface layer of UF_6 , and the whole UF_6 solid, designated by $x(t)$, $y(t)$ and $z(t)$, respectively.

Fig.2 shows the profiles of $x(t)$, $y(t)$ and $z(t)$ calculated for $k = 2.92 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $M = 3.1 \times 10^9$ and

$\alpha=0.013$ from Eqs. (2) , (3) and

$$z(t)=\{y(t)M+y^*(t)(M,-M)\}/M,. \quad (15)$$

As is obvious from Fig.2, the surface layer of UF_6 molecules reaches rapidly its equilibrium isotope ratio with the gas phase, while the isotope ratio of UF_6 particles as a whole, $z(t)$, yields rather gradual decrease due to small reaction probability of underlying UF_6 molecules.

3. REFERENCES

- (1) Grigor'ev G.Yu., Drofeev, S.B., Zametalov, V. A., Kolesnikov, O. N. , Trent'ev, A. A. , *Khim. Fiz.* 3, 10(1984)
- (2) Onoe, J., Kuga, Y., Isomura, S., Takeuchi, K., *J.Nucl.Sci.Technol.*, 28, 777 (1991)
- (3) Mayer, M.G., *SAM Report 4-M-159* (1944)
- (4) Hutchison Jr., C.A., USAEC Report *TID-5244* (1952)
- (5) Kakihana, H., Yato, Y., Amaya, T., *J.Nucl.Sci.Technol.*, 5, 236 (1968)
- (6) Bigeleisen, J., *J.Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 2505 (1972)
- (7) Kakihana, H., Yato, Y., *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, 127, 71 (1975)
- (8) Marquard, D.W., *J.SIAM*, 11, 431 (1963)

10. Measurement of ν_3 Q Branch of $^{236}\text{UF}_6$

Y. Yato, H. Yamaguchi, O. Suto

Enrichment Technology Development Section,

ABSTRACT

Infrared absorption in a pulsed supersonic free jet of UF_6 , which was prepared from reactor tailed uranium and contained 0.44w/o of $^{236}\text{UF}_6$ and 2.48w/o of $^{235}\text{UF}_6$, was observed between 627.6 and 628.4 cm^{-1} with a resolution of $< 10^{-4} \text{cm}^{-1}$. The measurement provided the ν_3 Q branch of $^{236}\text{UF}_6$ with some rotational structure which allowed us to derive the band origin m as well as the purely vibrational frequency ν_3 of $^{236}\text{UF}_6$. The $^{236}\text{UF}_6$ - $^{238}\text{UF}_6$ isotope shift observed in the ν_3 band was used to make a minor modification to the general quadratic intramolecular force field derived by Aldridge et al.. By assuming this force field, some discussion was made on the selectivity in reenriching the reactor tailed uranium by the MLIS process.

Infrared and Raman spectra of UF_6 have been measured extensively for molecular structure and force field studies⁽¹⁾⁻⁽¹⁰⁾. Takami et al. and Aldridge et al.⁽¹³⁾ carried out additional studies on the ν_3 band of this important molecule under a Doppler limit resolution by using a tunable diode laser source and derived all the molecular constants included in the Moret-Bailey's formulas⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ for the strongly allowed individual rotational lines. The latter studies also included the measurement of isotope shift between $^{238}\text{UF}_6$ and $^{235}\text{UF}_6$.

In the present work, infrared absorption in a pulsed supersonic free jet of UF_6 , which was prepared from reactor tailed uranium, was observed between 627.6 and 628.4 cm^{-1} with a resolution of $< 10^{-4} \text{cm}^{-1}$. The present measurement provided the ν_3 Q-branch of $^{236}\text{UF}_6$ with some rotational structure. The $^{236}\text{UF}_6$ - $^{238}\text{UF}_6$ isotope shift observed in the ν_3 band was used to make a minor modification to the general quadratic intramolecular force field derived by a previous work⁽¹³⁾.

1. Experiment

The UF_6 used here, which contained 0.4352w/o of $^{236}\text{UF}_6$ and 2.4799w/o of $^{235}\text{UF}_6$, was prepared at the conversion facility at Ningyo-Toge Works of Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corp. (PNC) from reactor tailed uranium, which was recovered from the spent nuclear fuel at Tokai Reprocessing Plant of PNC.

The ν_3 band of UF_6 was measured in a pulsed supersonic free jet using a tunable diode laser.

The method used here was similar to that described by Mizugai et al.⁽¹⁶⁾, while a minor modification was made to a vacuum chamber to cover a relatively wide range of cooling temperature. A modified automobile fuel injector with a 0.3 mm pin hole was used as a pulse nozzle, which was operated at 153.8 Hz with 2ms pulse width. The UF_6 sample of 40 Torr was mixed with 360 Torr Ar and was injected into a stainless vacuum chamber to allow lowering of rotational and vibrational temperature of UF_6 by free expansion. A cold trap at liquid nitrogen temperature was placed about 15 cm from the nozzle for recovery of the UF_6 sample. Laser diodes provided by Fujitsu were mounted on a Model 5800-2 laser spectrometer (Spectra Physics Ltd.) and were used as the infrared radiation source. The laser beam was focused to 0.8 ~ 1.0 mm in diameter near the nozzle head. The infrared absorption was observed by phase sensitive detection synchronized with the pulse frequency. A single path absorption in the free jet was strong enough to observe the absorption lines directly on an oscilloscope. The CO_2 ν_2 band absorption lines⁽¹⁷⁾ and the R-branch lines of $^{238}\text{UF}_6$ were used as wave number references with a Ge etalon for interpolation.

2. Experimental Results and Analysis

Fig. 1 shows an overview of the spectrum from the $^{238}\text{UF}_6$ Q-branch to $^{235}\text{UF}_6$ Q-branch. The Q-branch of $^{236}\text{UF}_6$ was observed between R(3) and R(4) of the $^{238}\text{UF}_6$ ν_3 fundamental, while the Q-branch of $^{235}\text{UF}_6$ was observed between R(5)

and R(6) of $^{238}\text{UF}_6$, as reported in the previous works^{(12) (13)}. The Q-branch spectra recorded with expanded scales are shown in Fig.2.

Relative intensities of the Q-branches of $^{238}\text{UF}_6$ and $^{235}\text{UF}_6$ to that of $^{238}\text{UF}_6$ are approximately 1/230 and 1/40, respectively, in good agreement with the isotopic abundance ratios.

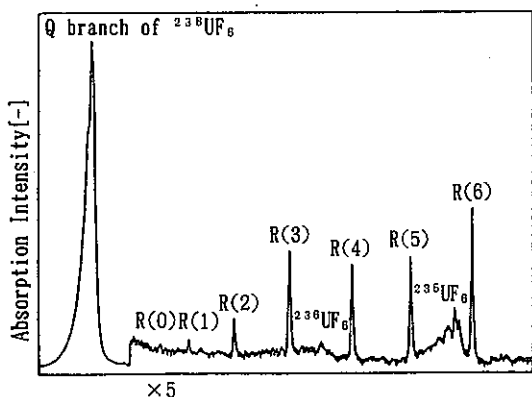


Fig.1 Overview spectrum of ν_3 band of UF_6 from $^{238}\text{UF}_6$ Q-branch to $^{235}\text{UF}_6$ Q-branch

The spectrum was taken with the mixture of 360 Torr Ar and 40 Torr UF_6 , which was prepared from reactor tailed uranium and contained 0.4352 w/o of $^{238}\text{UF}_6$ and 2.4799 w/o of $^{235}\text{UF}_6$. The rotational temperature is estimated to be 15K.

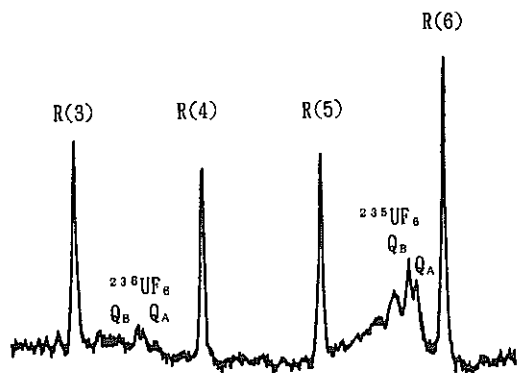


Fig.2 Q-branches of $^{238}\text{UF}_6$ and $^{235}\text{UF}_6$ in expanded scale

Experimental conditions were as for Fig.1.

As discussed by McDowell et al⁽¹⁸⁾, the general structure of the Q-branch of heavy spherical top molecules like UF_6 is a series of conspicuous subbands, some of which form bandheads. The number of bandheads observed depends on the distribution of molecules among the various angular momentum J levels, and hence on the

rotational temperature of the gas. From the comparison of the Q-branch shape observed for $^{238}\text{UF}_6$ with that simulated by the method described by Brock et al⁽¹⁹⁾, Fig.1 is considered to be recorded at 15K. At this temperature the strongest lines belong to $J_{\text{max}}=9$, and the bandheads to be observed are only Q_A and Q_B ($J \approx 20$) in good agreement with the present measurement for $^{238}\text{UF}_6$ and $^{235}\text{UF}_6$ as shown in Fig.1. The two Q-branch peaks Q_A and Q_B are formed by the accumulation of the sixfold-degenerate spectral clusters, (6,0) and (6,1), respectively⁽¹⁹⁾, and the corresponding frequencies in wavenumber ν_A and ν_B are related to the ν_3 fundamental frequency by

$$\nu_3 = m + 2(B\zeta_3) + (1/2)(v-p), \quad (1)$$

via the following relationships⁽¹⁹⁾

$$\nu_n - m = a_n N(N+1) + b_n, \quad (2)$$

$$a_n = 45c_6(2c_6 + 3v)/(v - 6c_6), \quad (3)$$

$$b_n = (396c_6^2 - 210c_6v - v^2)/4(v - 6c_6), \quad (4)$$

$$c_6 = (4/3)(7/12)^{1/2}g, \quad (5)$$

where ν_n represents ν_A, ν_B, \dots , respectively, for $N=0,1,\dots$, respectively, B is the rotational constant, ζ_3 the Coriolis constant, and m, v, P and g are the constants included in the Moret-Bailly's formulas which provide P-, Q- and R-branch transition frequencies. Since the spectroscopic constants except for the band origin m are essentially the same⁽¹⁸⁾ as the corresponding constants of $^{238}\text{UF}_6$, which have been well established by the previous works^{(12) (13)}, the present measurement provides enough lines to determine the isotopically dependent constant m for $^{238}\text{UF}_6$. Table 1 shows the band origin m and the purely vibrational wave number ν_3 of $^{238}\text{UF}_6$, both derived from the observed bandheads ν_A and ν_B , which are calibrated against the R-branch lines of $^{238}\text{UF}_6$ ^{(12) (13)}. This procedure is also applicable to the present measurement for $^{235}\text{UF}_6$. As shown in Table 1, m and ν_3 of $^{235}\text{UF}_6$ derived from the present measurement are quite in good agreement with those obtained by Aldridge et al.⁽¹³⁾.

3. Isotope Shifts and Force Field

The crux of the problem in determining the intramolecular force field for the octahedral molecules occurs in the F_{1u} symmetry species;

Table.1 Constants for ν_3 of $^{238}\text{UF}_6$ and $^{235}\text{UF}_6^{\dagger 1}$

Constant (cm^{-1})	$^{238}\text{UF}_6$		$^{235}\text{UF}_6$
	This work		Aldridge et al. ^(1,3)
Bandhead ⁺²			
ν_A	628.1071	628.3050	—
ν_B	628.1015	628.2998	—
Band origin ⁺³			
m	628.1077(1)	628.3057 (2)	628.30537 (5)
Vibrational frequency			
ν_3	628.1298(1)	628.3278 (2)	628.32767 (17)

⁺¹ Standard deviations are given in parentheses, in units of the figure quoted.

⁺² The bandheads ν_A and ν_B are calibrated against the R-branch lines of $^{238}\text{UF}_6$ by Takami et al. ^(1,2) and Aldridge et al. ^(1,3).

⁺³ The band origins are derived by averaging the values of m 's obtained from observed ν_A and ν_B by using Eq. (2) in the text.

there are three force constants to be determined, while there are only two vibrational modes in this species. Until the data concerning the isotopic species ^(1,1) or the Coriolis zeta constant ^(1,1) ^(2,1) were available, several investigators ^{(1)~(4)} ^(2,2) necessarily applied various simplifying assumptions in determining a general valence force field for UF_6 . The currently preferred force field for UF_6 has been given by Aldridge et al ^(1,3), who have used an accurate value of the isotope shift in ν_3 for $^{235}\text{UF}_6$ - $^{238}\text{UF}_6$ along with a less accurate value of the Coriolis zeta constant ζ_3 . The constraints used here in fixing the three symmetry force constants in the $2 \times 2 F_{1u}$ block are the $^{238}\text{UF}_6$ - $^{235}\text{UF}_6$ and $^{235}\text{UF}_6$ - $^{238}\text{UF}_6$ isotope shifts in ν_3 , both obtained by the present measurement.

To calculate the intramolecular force field, we need the harmonic frequencies ω_i that are related

to the observed frequencies ν_i by ^(2,3)

$$\nu_i = \omega_i + x_{i,i}(1+d_i) + (1/2)\sum_{k \neq i} x_{i,k}d_k + \dots, \quad (6)$$

where $x_{i,j}$ is the anharmonicity constants and d_i the degeneracy of the fundamental i . Table 2 summarizes the vibrational parameters of UF_6 , which are obtained by using carefully selected values of ν_i and $X_{i,j}$ for $^{238}\text{UF}_6$ and an empirical relationship

$$X_{i,j} = X_{i,j}^* (\nu_i \nu_j / \nu_i^* \nu_j^*), \quad (7)$$

where the asterisks indicate the constants of the isotopic species. As shown in Table 2, the purely vibrational shift $\Delta \nu_3 (^{238}\text{UF}_6 - ^{235}\text{UF}_6) = 0.4059\text{cm}$, obtained by the present measurement, is converted to $\Delta \omega_3 = 0.4123\text{cm}$. The use of these data

Table.2 Vibrational parameters of $\text{UF}_6^{\dagger 1}$ (cm^{-1})

	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$	$i = 6$
Γ_i	A_{1g}	E_g	F_{1u}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}
ν_i (13)	668.2 (3)	534.5 (10)	627.7239	187.5 (10)	201 (2)	143 (3)
ω_i (13)	673 (2)	541 (3)	636 (2)	189 (3)	202 (3)	144 (4)
$\Delta \nu_i$ (235-238)			0.6039 (2) ⁺²	[0.2049] ⁺³		
$\Delta \nu_i$ (236-238)			0.4059 (1) ⁺²	[0.1358] ⁺³		
$\Delta \omega_i$ (235-238)			0.6177 (2) ⁺²	[0.2070] ⁺³		
$\Delta \omega_i$ (236-238)			0.4123 (1) ⁺²	[0.1376] ⁺³		

⁺¹ Estimated error limits, in units of the last figure quoted, are given in parentheses.

⁺² This work.

⁺³ Calculated from the force field derived in this work.

Table.3 Force constants (mdyn/Å)⁺ and Isotope Shifts for UF₆

Constants		Present work	Aldridge et al.		
Symmetry force constants					
F ₁₁				5.07	
F ₂₂				3.28	
F ₂₃		3.850 ₅		3.855	
F ₃₄		-0.062 ₉		-0.056	
F ₄₄		0.159 ₇		0.160	
F ₅₅				0.114	
F ₆₆				0.116	
Valence force constants					
f _r		3.863 ₆		3.865	
f _{rr}		0.298 ₃		0.299	
f _{rrr}		0.013 ₁		0.009	
f _{α - f_α}		0.126 ₉		0.126	
f _{α - f_{αα}}		0.137 ₈		0.138	
f _{αα - f_{αα}}		0.010 ₉		0.011	
f _{ra - f_{ra}}		-0.031 ₄		-0.028	
Harmonic frequency (cm ⁻¹)					
	(obs.)	(cal.)	Δ		
ω ₃ of ²³⁸ UF ₆	635.9789	635.9794	-.0005		
ω ₄ of ²³⁸ UF ₆	188.8400	188.8400	-.0000		
ω ₃ of ²³⁵ UF ₆	636.5966	636.5975	-.0009		
ω ₃ of ²³⁶ UF ₆	636.3912	363.3898	.0014		
σ			±.0008		
Isotope shift (cm ⁻¹)					
	(obs.)	(cal.)	Δ	(cal.)	Δ
Δω ₃ (235-238)	0.6177	0.6181	-.0004	0.6145	.0032
Δω ₃ (236-238)	0.4123	0.4104	.0019	0.4081	.0042
σ			±.0014		±.0037

⁺See Ref. (1) for notation and units.

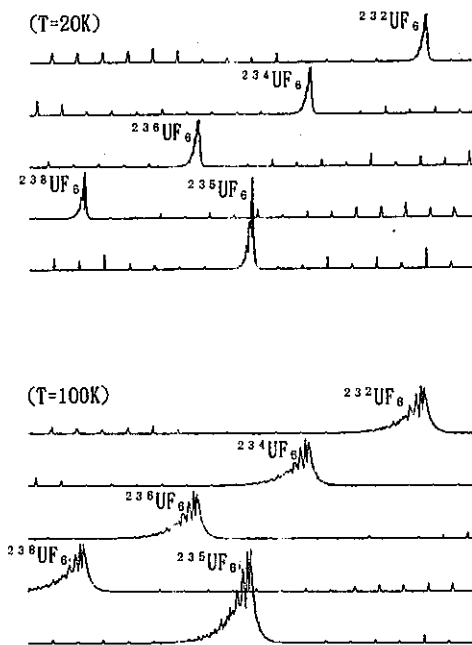


Fig.3 Simulated ν₃ bands of isotopic UF₆ of interest in reenrichment of reactor tailed uranium

Simulation was made with a Doppler width at the rotational temperature of 20 and 100K based on the method described in Ref. (19). ²³⁵UF₆ is emphasized in the intensity simply for differentiation.

to calculate the general quadratic force field of UF₆ is summarized in Table 3. The symmetry force constants obtained here in the F_{1u} species are slightly different, especially in F₃₄, from those by the previous work⁽¹³⁾. The present force field is fairly refined in reproducing all the observed isotope shifts. The band origin m for other isotopic species such as ²³²UF₆ and ²³⁴UF₆ can be estimated by assuming this force field. Since all other spectroscopic constants included in Moret-Bailly's formulas are considered to be isotopically independent, simulation can be done for all the P-, Q- and R-branch transitions for any isotopic species. As shown in Fig 3, the selectivity is expected to be essentially high in reenriching the reactor tailed uranium by the molecular laser isotope separation (RIMLIS or more generally MLIS) process.

REFERENCES

- (1) Pistorius, C.W.F.T.: *J.Chem. Phys.*, 29, 1328 (1958).
- (2) Claassen, H.H.: *ibid.*, 30, 968(1959).
- (3) Weinstick, B., Goodman, G.L: *Adv. Chem. Phys.*, 9, 169(1965).
- (4) Thakur, S.N., Rai, D.K.: *J.Mol. Spectrosc.*, 19, 341(1966).
- (5) Frlec, B., Claassen, H.H.: *J. Chem. Phys.*, 46, 4603(1967).
- (6) Bougon, R.: CEA-R 3235, (1967).
- (7) Chantay, C.W., Gebbie, H.A., Hamlin, A.G., Lomas, B.: *Infrared Phys.*, 10, 95(1970).
- (8) Bar-Ziv, E., Freiberg, M., Weiss, S.: *Spectrochim. Acta*, A28, 2025(1972).
- (9) Claassen, H.H., Goodman, G.L., Holloway, J.H., Selig, H.: *J.Chem. Phys.*, 53, 341(1970).
- (10) Bosworth, Y.M., Clark, R.J.H., Rippon, D. M.: *J.Mol Spectrosc.*, 46, 240(1973).
- (11) Mc-Dowell, R.S., Asprey, L.B., Paine, R.T.: *J. Chem. Phys.*, 61, 3571(1974).
- (12) Takami,M., Oyama,T., Watanabe, T., Namba,S., Nakane,R.: *Jpn. J. Apple. Phys.*, 23, L88(1984).
- (13) Aldridge,J.P., Brock,E.G., Filip,H., Flicker, H., Fox, K., Galbraith, H.W., Holland, R. F., Kim, K.C., Krohn, B.J., Magnuson, D.W., Maier II, W.B., McDowell.R.S., Patterson,C.W., Person, W.B., Smith,D.F., Werner, G.K. : *J. Chem, Phys.*, 83, 34(1985)
- (14) Moret-Baily, J.: *Cahiers Phys.*, 15, 237(1965)
- (15) *idem*: *J. Mol. Spectrosc.*, 15, 344(1965).
- (16) Mizugai,Y., Kuze,H., Jones,H., Takami,M.: *Appl. Phys.*, B32, 43(1983).
- (17) Paso,R., Kauppinen,J., Antilla,R.: *J. Mol. Spectrosc.*, 79, 236(1980).
- (18) McDowell,P.S., Galbraith, H.W., Cantrell,C. D., Nereson,N.G., Hinkley,E.D.: *ibid.*, 68, 288 (1977).
- (19) Brock,E.G., Krohn,B.J., McDowell,R.S., Parrerson,C.W. : *ibid.*, 76, 301(1979).
- (20) Galbrauth, H. W., Patterson, C. W., Krohn, B. J., Harter, W. G.: *ibid.*, 73, 475(1978).
- (21) Kakihana,H., Yato,Y., Amaya,T. :*J. Nucl. Sci. Technol.*, 5, 236(1968).
- (22) Yato,Y., Kakihana,H. : *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, 127, 71(1975).
- (23) Herzberg,G. : "Molecular Spectra and Molicular Structure II, Infrared and Ramon Spectra of Polyatomic Molecules", (1945), D. Van Nostrand.

11. 溶融ウランの熱拡散率測定

原口正博*、明珍宗孝**、島崎善広*、矢戸弓雄***

*新型濃縮技術開発室 Enrichment Technology Development Section
 **先端技術開発室 Innovative Technology Development Section
 ***核燃料施設計画部 Nuclear Fuel Cycle Engineering Division

Measurement of Thermal Diffusivity of Liquid Uranium

M.Haraguchi, M.Myochin, Y.Shimazaki, Y.Yato

The thermal diffusivities of liquid state at elevated temperature have been measured by various methods, yet the measurement of thermal diffusivity of liquid uranium has not been reported because of its high corrosivity. Since laser flash method is no-contact method, it is suitable for measuring the thermal diffusivity of corrosive materials. The thermal diffusivity of liquid uranium melted in Y₂O₃ crucible has been determined by laser flash method. The thermal diffusivity α at the temperature range from 1150°C to 1200°C was expressed as follows.

$$\alpha \text{ [cm}^2\text{/sec]} = 3.37 \times 10^{-4} T \text{ [}^\circ\text{C]} - 0.30$$

1. 緒言

高温融体の熱物性値については、従来主に金属の精錬、鑄造過程での反応解析、伝熱解析等における必要性よりその測定が行われてきた。最近、単結晶製造、燃料電池、原子法レーザーウラン濃縮等のいわゆる先端技術の分野での高温融体の利用が進みつつあり、従来とは異なった多様な物質についての熱物性値が求められている。かかるプロセスにおいては、その制御及びエネルギー効率の向上のために熱拡散率が必要不可欠の物性値のひとつである。しかしながら高温融体の熱拡散率測定には、放射、対流による熱損失、試料容器や測定プローブと融体との反応等の誤差要因が多くあり、測定者間でのバラツキは大きく、データの蓄積は不十分であるのが現状である。

高温での熱拡散率測定における熱損失の問題を回避するために短時間のうちに測定を行う過渡的加熱測定法がいくつか考案されている。このうちParkerら¹⁾によって開発されたレーザーフラッシュ法は測定時間が数10ミリ秒～数秒と短く、少量の試料で比較的精度の良い測定が可能であり、固体についてはこの方法により広く測定が行われている。

ウランについては活性の高い金属であり実験的困難を伴うことから、特に溶融状態における物性値は不足しているのが現状であり、熱拡散率の測定例は見あたらない。本報告では、レーザーフラッシュ法により溶融ウランの熱拡散率の測定を行った結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 測定原理

厚さLの円盤状試料を断熱状態に保ち、その表面を瞬間的にレーザービームで加熱する。このとき試料裏面の

温度応答は図1に示すようなものとなる。この温度応答曲線から次式によって熱拡散率 α を求める。¹⁾

$$\alpha = 0.1388L^2/t_{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

ここに $t_{1/2}$ は温度上昇が最大値 ΔT_{max} の1/2に達するのに要する時間である。(1)式は断熱条件を仮定して導出された式であり、通常は放射による熱損失を考慮した補正が必要である。ここでは高橋ら²⁾の方法にしたがい、試料裏面の温度は最高温度 ΔT_{max} に達した後、指数関数的に降下するとし、 $t_{1/2}$ と温度降下の割合から(1)式の補正係数を導出し、熱拡散率を求めた。

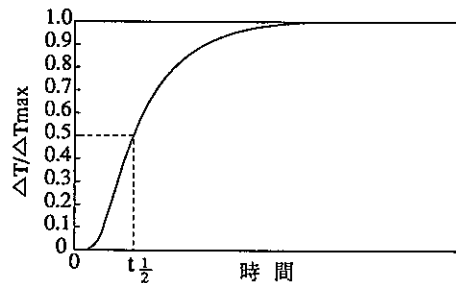


図1 フラッシュ加熱時の試料裏面の温度応答履歴

2.2 試料

測定試料の化学組成を表1に示す。試料は表面の酸化皮膜を除去するために窒素雰囲気中のグローブボックス内で旋盤によりルツボの大きさに合わせて直径15mm、厚さ3mm程度に成形加工した。成形加工した試料は空気との接触を避けるためにグローブボックス内で容器に封入し

表1 測定試料の化学組成 (重量%)

N	C	Si	Fe	Ni	Al	V	その他	U
0.006	0.007	0.002	0.006	0.001	0.001	0.001	0.003	bal.

た後に取り出し、熱拡散率測定装置へ装荷した。また、測定方法の妥当性を評価するために、純度99.9%以上のSnとAlについて測定を行った。

2.3 実験装置

実験装置の概略を図2に示す。装置は測定部（真空ベルジャー、レーザーヘッド）、レーザー電源部、温度制御系、真空排気系及びデータ処理系からなる。試料の装荷を行うために真空ベルジャーを開放した際に、試料が空気にさらされないよう、測定部は窒素雰囲気グローブボックス内に設置されている。レーザービーム照射後の試料裏面の温度応答は、試料容器内側の底面に置いた直径76μmのW-Re熱電対により測定した。試料容器は熔融ウランを保持するため、特に耐食性が要求される。このため、いくつかのセラミックスについて熔融ウランに対する耐食性を調べた。図3は静滴法により熔融ウランと各種セラミックスとの接触角を測定した結果である。標準生成自由エネルギーの小さい氧化物セラミッ

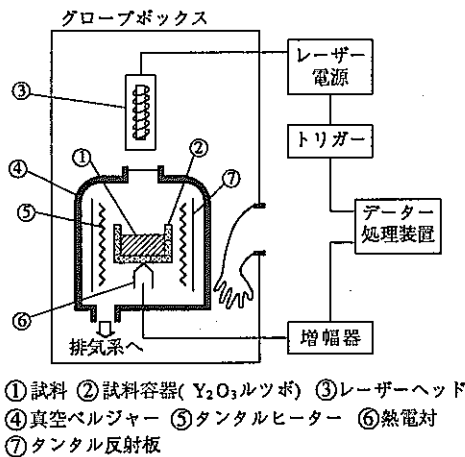


図2 熱拡散率測定装置概略

クスは高温においても熔融ウランとの接触角が比較的大きく、ぬれにくいことがわかる。この結果より、本実験においては取り扱いの容易さも考慮し、Y₂O₃ルツボを試料容器として用いた。

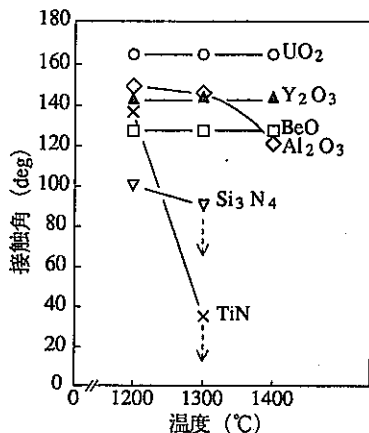


図3 各種セラミックスと熔融ウランとの接触角の温度依存性

2.4 試料厚さの測定

熱拡散率を測定するためには試料の厚さLを正確に求める必要がある。図4に真空ベルジャー内の試料保持機構を示す。試料の厚さは、マイクロメーターを調節し試料容器を上方へ移動させサファイア受光板に熔融試料の表面を接触させることにより決定する。このとき熔融試料の底面とサファイア受光板とは平行になっている必要がある。このため次のような調整を行う。まず、サファイア受光板を水平に調節し、試料容器に試料を入れない状態でマイクロメーターによりサファイア受光板の底面と試料容器とが接触するまで試料容器を上方へ移動させる。さらに試料容器を押し上げたときのサファイア受光板を取りつけたロッドの動きを90度隔たった位置に取りつけた光センサーにより2方向から検出し、動きの量が均等になるように試料容器の傾きを調整する。なお、マイクロメーターの最小読み取り値は1μmであり、繰り返し測定での調整の精度は±5μmであった。

温度応答測定用熱電対の先端は試料容器の中に置かれ、熔融試料と接触している。したがって熱電対先端のスポット溶接部の径の大小が試料の厚さに直接的に影響する。このため測定に使用する熱電対はあらかじめ走査型電子顕微鏡により先端球部の径を測定した。

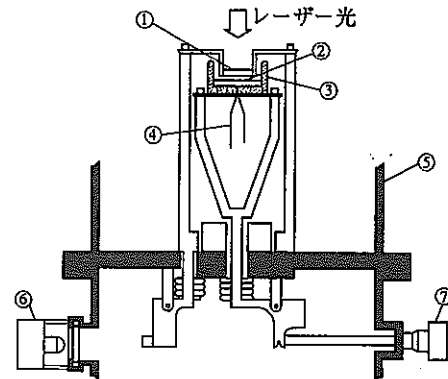


図4 試料保持部構造

2.5 測定方法

試料容器(Y₂O₃ルツボ)を真空中にて1200°C×1時間のベーキング処理を行った後、窒素雰囲気中で試料をルツボに装荷した。真空ベルジャー内を再度3×10⁻³Paまで排気し、タンタルヒーターにより10°C/minの昇温速度で試料を加熱熔融し、各温度で5-10分保持しこの間に3-5回測定を繰り返した。

試料裏面の温度応答測定用熱電対は、多層での伝熱解析に伴う誤差をなくするために、試料容器内側の底面に置かれ直接熔融ウランと接している。このため熱電対の劣化により温度指示値に誤差が生じることが予想されたことから、熔融ウラン中でのW-Re熱電対(直径76μ

m)の安定性を予備試験により確認した。その結果、融点から1200°Cまでの温度範囲において各13分間程度の2回の温度保持を行った場合においては、温度指示に異状は認められなかったため、前述のように5-10分間の保持を行い、熱拡散率の測定を行った。

温度応答信号に対するヒーター電源からの交流ノイズの影響を除去するために、ヒーター電流はレーザー光の照射直前に遮断した。ルビーレーザー光のパルス幅は1 msec以内とし、温度上昇の経時変化についてはトランジェントメモリーを用いてサンプリング周期20 μsecでデータ処理系へ読み込みを行った。試料厚さが2 mm程度の場合の測定では $t_{1/2}$ は約50 msec、 ΔT_{max} は約5 °Cであった。

3. 実験結果および考察

溶融ウランでの測定を行うのに先立ち、Sn及びAlについて固体及び液体状態での熱拡散率の測定を行った。結果を図5及び図6に示す。なお、固体の場合は熱電対を試料に直接スポット溶接し、また、液体状態での測定においてはY₂O₃ルツボを使用した。

図5の×印は文献値^{3), 4)}である。また、図6中の縦線は文献値の範囲であり、Powellら⁵⁾及びSchriempf⁶⁾

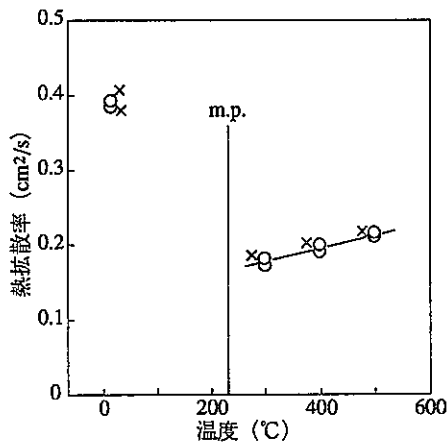


図5 Snの熱拡散率測定結果

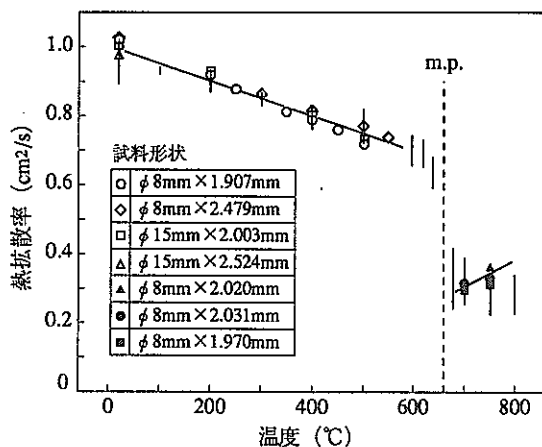


図6 Alの熱拡散率測定結果

による測定結果を示している。熱拡散率の値はともに融点(m.p.)を境にして不連続に変化している。測定値はSn、Alいずれの場合についても文献値にほぼ近い値を得た。

溶融ウランの熱拡散率測定結果を図7に示す。測定した温度範囲では熱拡散率 α は温度とともに増大する結果となり、最小二乗法により求めた温度依存性を表す式は次のようになる。

$$\alpha \text{ [cm}^2\text{/sec]} = 3.37 \times 10^{-4} T \text{ [}^\circ\text{C]} - 0.30 \dots\dots (2)$$

本実験における測定精度を考察するのに、既に述べた放射による熱損失以外の誤差要因を検討する必要がある。(1)式を用いて熱拡散率を求める際にはさらに試料表面が瞬間的にかつ均一に加熱されているかどうかが問題となる。フラッシュ加熱に用いたルビーレーザーの発光時間は1 msec以内であり、試料裏面温度が ΔT_{max} に達する時間約200 msecに比べて十分に小さくほぼ瞬間的な加熱条件となっている。均一加熱条件に関しては、レーザービームの均一性を調べた。レーザービームを感熱紙に照射したときの焦げ目は一様であり、試料表面のビーム照射位置を2 mm程度変化させたときにも同一の測定値を得ることから、レーザービームは一様なエネルギー密度を有している。また、Alの測定結果より、試料の径を変化させてもほぼ同一の測定値を得ることから均一加熱の条件は満足されていると考えられる。試料厚さの測定誤差は前述のように $\pm 5 \mu\text{m}$ であり、これは熱拡散率の算出において約1%の誤差を与える。

以上のことから、1150°Cから1200°Cの温度範囲においては溶融ウランの熱拡散率の値は(2)式によって求められる。

熱拡散率の測定値ならびに比熱及び密度の文献値⁴⁾より、溶融ウランの熱伝導率は1200°Cにおいて約30 W/m·degとなる。この値は同じく文献値⁴⁾からWiedemann-Franz則より求めた融点近傍の値の約半分の値である。この点に関する詳細な評価にはまだ至っていない。

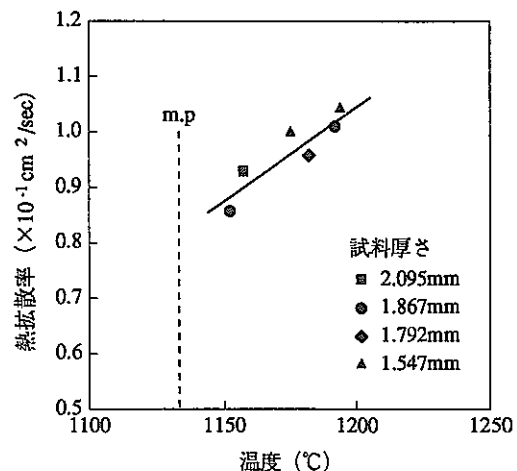


図7 溶融ウランの熱拡散率測定結果

4. 結 言

レーザーフラッシュ法により溶融ウランの熱拡散率の測定を行い、以下の結論を得た。

- 1) 1150°Cから1200°Cの温度範囲において溶融ウランの熱拡散率は(2)式で表される。
- 2) Y_2O_3 ルツボは溶融ウランに対して十分な耐食性を有する。
- 3) 溶融ウランの測定に先立って行ったSn及びAlでの熱拡散率測定においては文献値にほぼ合致する値を得た。

参考文献

- 1) W.J.Parker, R.J.Jenkins, C.P.Butler, G.L. Aggott: J.Appl.Phys.,32(1961),1679
- 2) 高橋洋一、安積忠彦、菅野昌義：熱測定, 8(1981),62
- 3) 機械工学便覧、改訂第6版、日本機械学会編
- 4) Smithells Metals Reference Book, sixth edition, Ed.E.A.Brandes
- 5) J.T.Schriempf: High Temperatures-High Pressures, 4(1972),411
- 6) R. W. Powell, R. P. Tye, S. C.Metcalf: Advances in Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures (1965), Ed.S.Gratch

12. BASIC PHOTOCHEMICAL STUDY OF PLUTONIUM AND NEPTUNIUM

Y.Wada, K.Wada, T.Goibuchi, Y.Kishimoto

Innovation Technology Development Section.

ABSTRACT

Photochemical technologies are generally expected that it will contribute to advanced nuclear fuel reprocessing process technologies by means of using selective excitation of objective elements with photon energy and following redox reactions in solution.

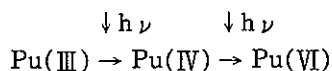
In this work, as the beginning of the basic photochemical studies in the field of nuclear fuel reprocessing, feasibility studies of separation between Pu and Np by using photo-redox reactions have been carried out. The results indicate that there is a possibility of photochemically induced valency adjustment to separate Np from Pu in nitric acid solution.

INTRODUCTION

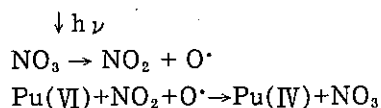
In the conventional nuclear fuel reprocessing technologies, chemical redox reagents have been used to adjust valencies of U and Pu. For example, U(IV) produced by electrolytic reduction or hydroxylamine(HAN) and sodium nitrite are used to adjust Pu valencies to Pu(III) and Pu(IV) respectively. However, these chemical reagents cause secondary waste solution.

The several studies of redox reaction using photochemical technologies for nuclear fuel solution as substitutes for these reagents have been reported.

In these reports, there are two kinds of studies which are basic photochemical studies of U, Pu and Np^{1, 2, 3)}, and its application studies to nuclear fuel reprocessing^{4, 5, 6)}. The applicabilities of the photochemical technologies have been confirmed from the these studies. However, photo-redox reactions are generally complicated and such as complex reactions which are consist of direct reactions



and also indirect reactions,



simultaneously occur by photon energy.

Therefore, basic data concerning a variation of the oxidization-reduction potential by photon-excitation, the rate of reaction and other fundamental theories have to be accumulated to control the valencies of objective elements arbitrarily.

In this work, the several basic tests of light exposure for Pu and Np in nitric acid solution were carried out to evaluate the photochemical behaviors of their valencies. The valencies of Pu and Np in nitric acid solution are ordinarily Pu(III), Pu(IV), Pu(VI) and Np(IV), Np(V), Np(VI).

The distribution coefficients of their valencies between 30% TBP/dodecane and nitric acid are shown in Fig.1^{7, 8)}. As shown in this figure, Pu(IV) and Np(VI) are easily extracted into TBP. However, Pu(III) and Np(V), which are not shown in Fig.1, are scarcely extracted and their distribution coefficients are about 10^{-2} . Therefore, if their valencies can be controlled into the following conditions ① Pu(IV)-Np(V) or ② Pu(III)-Np(VI), their elements are effectively mutually separated.

EXPERIMENTAL CONDITION

A: Preparation of Test Sample Solution

The concentrations of Pu and Np in test nitric acid solutions were adjusted to 1×10^{-4} mol/ℓ and 1×10^{-3} mol/ℓ respectively and they were mixed.

The purity of α -radioactivity of Np-237 in

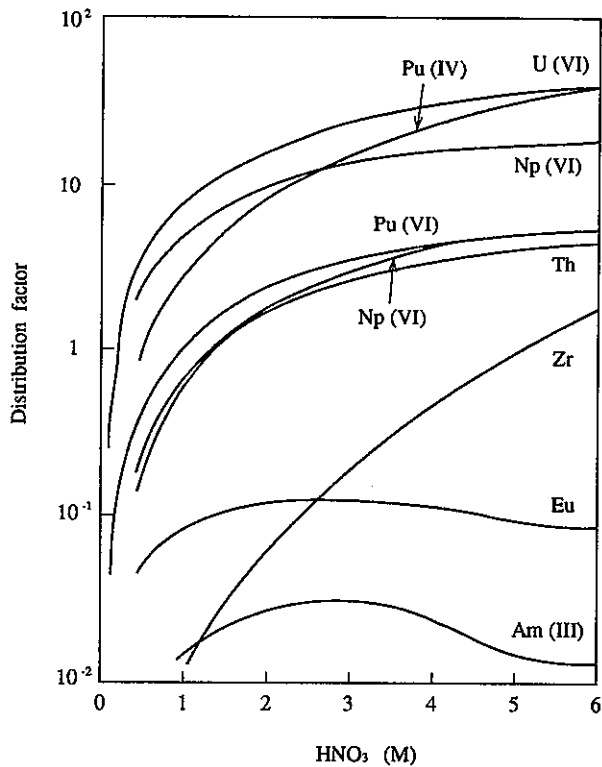


Fig.1 Plutonium and Neptunium distribution coefficient between 30%TBP/dodecane and nitric acid

test sample solution was 99.8%.

Pu test sample solution were prepared by dissolving NBS-949 Pu metal of which abundance ratio of Pu-239 and Pu-241 were about 97 atom% and 0.065 atom % respectively. Therefore, the α -activity contribution of Am-241 compared to the total α -activity of Pu is lower than 1%.

The valencies of Pu and Np test mixed solution

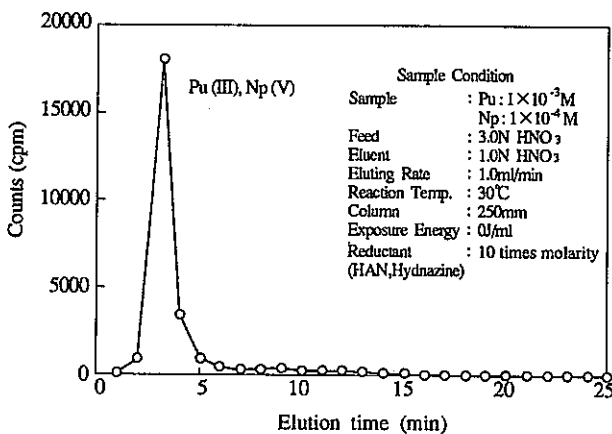
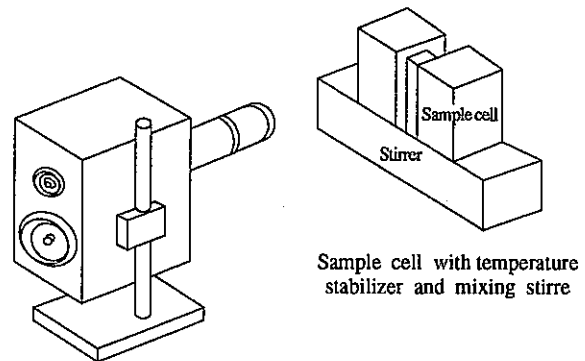


Fig.2 Valency analysis of Pu and Np mixed solution by extraction chromatograph

were completely adjusted to Pu(III) and Np(V) with hydroxylamine(NH₂OH) and hydrazine (N₂H₄) as shown in Fig.2 which was the result of valency analysis by the extraction chromatographic method.

B: Test Instrument

The light exposure instrument system which was used in this work is shown in Fig.3. This system consists of the Hg lamp light source and the part of a sample cell with a temperature stabilizer and a mixing stirrer to stabilize the temperature of the sample solution and to homogenize it during light exposure.



Light exposure source (Hg Lamp)

Fig.3 Outline of instrument of light exposure test

C: Analytical Method

C-1: Extraction Chromatograph

As a conventional technique of the valency analysis of Pu and Np, colorimetry method has been usually used. However, if concentration of an objective element in a sample solution is less than 10⁻³ mol, the method is not generally applicable.

Therefore, the new method which consisted of the extraction chromatograph and the radioactivity analysis of an each valency fraction Solution was used.

First of all, a sample solution is injected into the extraction chromatograph column which is filled with Gas-Chrom Q made by Applied Science Corp., which is impregnated with TBP. Each valency fraction of Pu and Np is obtained according to specific retention time with the fraction collector. Then, α -radioactivity of the each fraction is measured by α -counting system with ZnS(Ag) detector. Consequently, the extraction chromatograph as shown in Fig.4 is

obtained. The horizontal and vertical axes show elution time and α -radioactivity(CPM) respectively.

Fig.5 shows the result of the extraction chromatographic analysis of the Pu and Np mixed solution which contains Pu(III), Pu(IV), Pu(VI) and Np(V). Each valency is eluted in opposite order of an adsorption tendency with TBP.

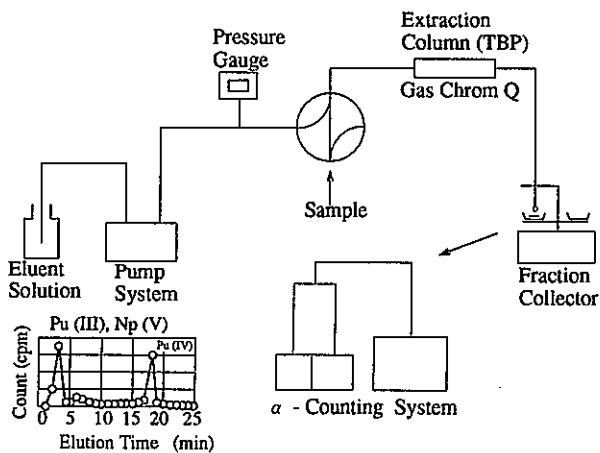


Fig.4 Schematic diagram of extraction chromatography setup

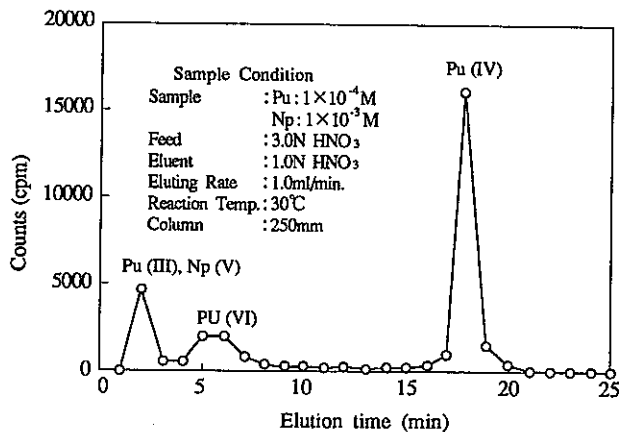


Fig.5 Valency analysis of Pu and Np mixed solution by extraction chromatograph

C-2: Pulse Height Analysis

The fraction of Pu(III) and Np(V) mixed solution of which valencies are simultaneously eluted as shown in Fig.5 is analyzed by α -spectrometry to distinguish between Pu(III) and Np(V). Fig.6 shows the result of α -spectrometric analysis. As shown in this figure, Pu and Np are distinguished according to α -ray energy from their nuclides and the mixture ratio is quantitatively determined.

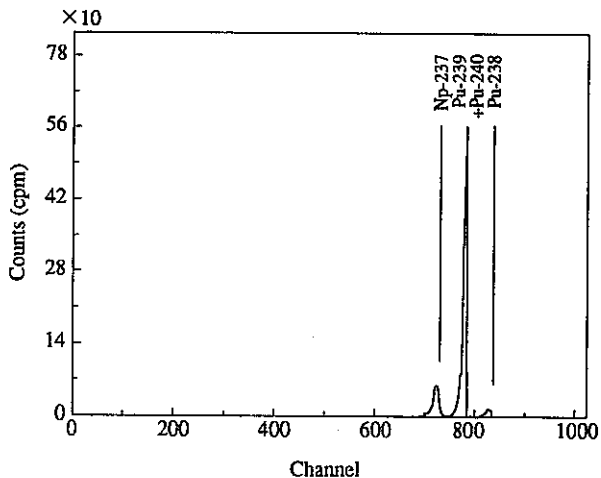


Fig.6 Pulse height analysis of α -ray from Pu and Np

RESULTS AND DISCUSSION

Fig.7 shows the step flow of the light exposure tests for Pu and Np in this work. First, the initial valencies condition of Pu, Np mixed sample were adjusted to Pu(III), Np(V) and their concentrations were $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ respectively.

At the second step, the acidities of several aliquots of the initial sample were adjusted to about 0.2N, 1N and 3N.

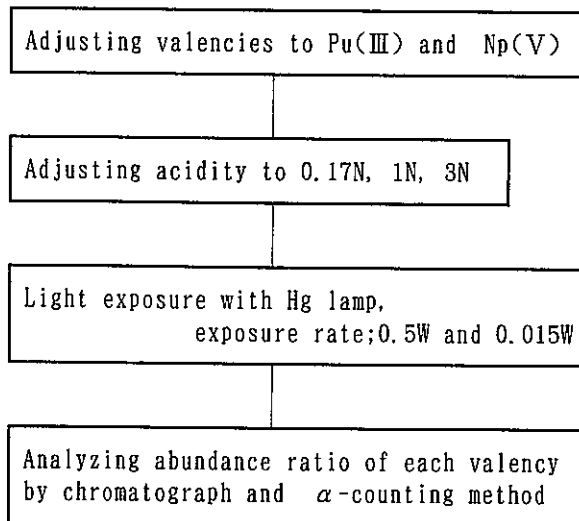


Fig.7 Step flow of light exposure tests

Next, the light exposure tests were carried out with the exposure rates of 0.5W and 0.015W using the Hg lamp.

At the final step, the radioactivity analysis of the each fraction from the extraction chromatograph column was carried out. As shown in this figure, the parameters of these tests are the acidity of the sample solution and the rate of light exposure.

Fig.8 shows the results of the light exposure tests under the condition of 3N nitric acid and 0.5 W exposure rate.

The horizontal and the vertical axes in this figure show the exposure time(energy) and the abundance ratio(%) of the each valency in the element respectively.

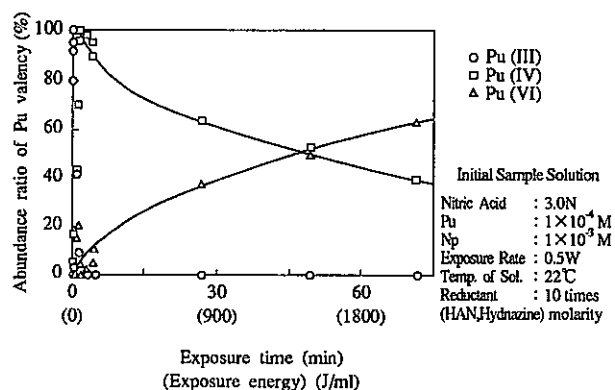


Fig.8 Redox reaction of Pu by light exposure

This result indicates that 0.5W of the light exposure rate was too strong so that Pu(III) momentarily decreased until about zero percent level and Pu(IV) oppositely momentarily increased. After several minutes, Pu(IV) gradually decreased and on the contrary, Pu(VI) gradually increased.

In other words, it shows that Pu(III) was momentarily oxidized to Pu(IV) and seemingly, Pu(IV) was gradually oxidized to Pu(VI) under such as the condition due to the equilibrium of the oxidization reduction reaction.

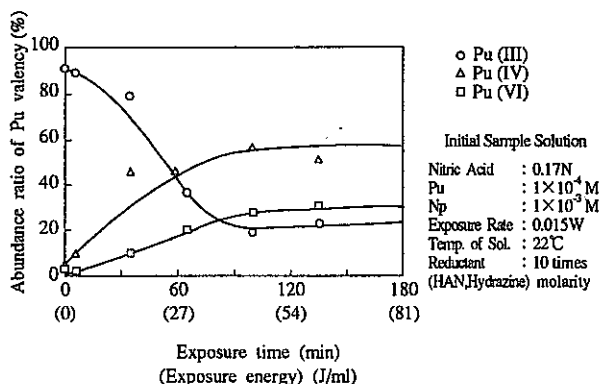


Fig.9 Redox reaction of Pu by light exposure

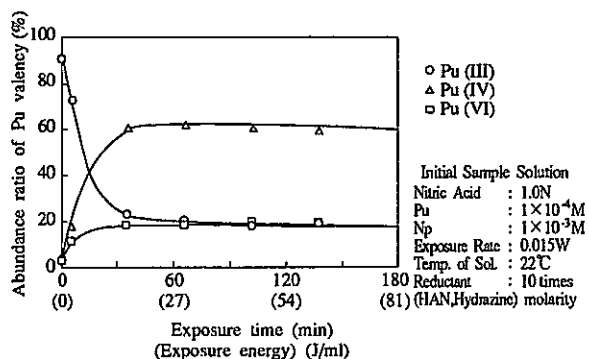


Fig.10 Redox reaction of Pu by light exposure

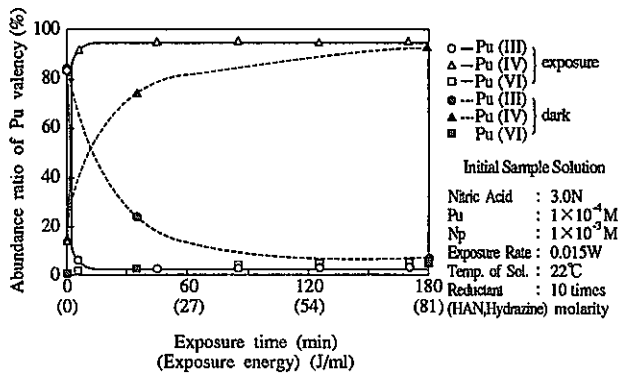


Fig.11 Redox reaction of Pu by light exposure

Fig.9, 10 and 11 show the results of the light exposure tests under the conditions of the light exposure rates ; 0.015W and of the acidities ; 0.17 N, 1N, and 3N.

These figuer show that Pu(III) was more slowly oxidized to Pu(IV) than the case of Fig.8 and the rates of these oxidizations became faster according to the increase in acidity.

Particularly, the results of Fig.11 were characteristic in the redox reaction because Pu (III) was momentarily completely oxidized to Pu (IV). Furthermore, there was little Pu(III) and Pu (VI) induced from oxidization of Pu(IV) and the equilibrium state reached within about 10 minutes after the beginning of light exposure.

The result of the dark test without light exposure was also shown in Fig.11. This result shows that Pu(III) was very slowly oxidized to Pu (IV) and it took about two hours until the equilibrium state.

Fig.12 shows the result of the extraction chromatographic analysis of the sample at the equilibrium state when the exposure energy was 56 J/ml in Fig.11.

From this result, it was also found that the

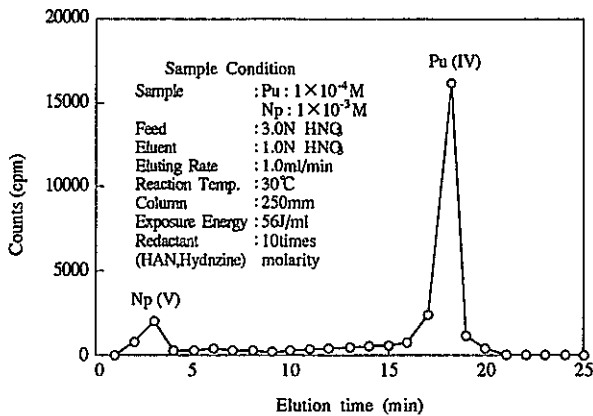


Fig.12 Valency analysis of mixed solution with Pu and Np by extraction chromatograph

valencies of Pu were controlled to Pu(IV) and there was little Pu(III) and Pu(VI).

Then, this figure shows that Np(V) in the initial sample was not oxidized and also was not reduced by light exposure under these conditions.

Such as controlled valencies condition, Pu(IV) and Np(V), is most suitable for the separation between Pu and Np.

These photochemical behaviors were caused by the direct excitation with photon energy for an objective ions, redox reactions with the photolytic products such as HNO₂, NO₂, from HNO₃ and other excited species.

In near future the supposed theories for these results should be discussed in several aspects of the standard electrode potentials for all coexisting element species, excitation level by photon energy, wave length characteristic of exposure light and the data obtained from furthermore detail photochemical tests.

CONCLUSION AND R&D PLAN IN THE NEXT STEP

From this work, following conclusions were obtained.

◆ Results of Photochemical Behaviors of Pu and Np

① Pu • Pu(III) is oxidized to Pu(IV) and until Pu(VI) by light exposure.

- As to the oxidization of Pu(III) → Pu(IV), the more the acidity of nitric acid solution increase, the more the oxidization easily react in the range of 0.1N → 3N HNO₃.

- On the other hand, in the case of the reaction of Pu(IV) → Pu(VI), the more the acidity decrease, the more the generation rate of Pu(VI) increase in the range of 0.1N → 3N HNO₃.

② Np • Np(V) is not oxidized to Np(VI) and also is not reduced to Np(IV) by light exposure in HNO₃ of 0.1N → 3N.

◆ Conclusion

- It is defined that there is a possibility of removal of Np from Pu, Np mixed solution, which is adjusted to Np(V) and Pu(III), by using photochemical reactions with the adequate rate of light exposure and the adequate acidity of HNO₃.

From above the discussions and conclusions, following R&D of the next step are planned.

◆ R&D Plan in The Next Step

- The continued photochemical studies for the removal technologies of several percent of Np contained in Pu production solution simulating the reprocessing process.
- The studies of photochemical behaviors of U, Pu and Np in a mixed nitric acid solution.
- The studies of selective separation technologies of objective elements (U, Pu, TRU and FP) by using photochemical techniques with a selective wavelength of laser.
- The studies of disproportionation reaction of Pu and Np by photo-excitation.

REFERENCES

- (1) L.TOTH and H.FRIEDMAN, "The Photochemistry of Neptunium in Aqueous Nitric Acid Solution," *Radiochim. Acta*, 27, 173(1980).
- (2) H.FRIEDMAN and T.TOTH, "Photochemically Induced Reduction of Trace Np(VI) in U(VI)-HNO₃ Solution," *J.Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1611(1981)
- (3) Y.ENOKIDA and A.SUZUKI, "Laser Photochemical Neptunium Separation," *Proc. Int. Conf. Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 87*, 1.475(1987)

- (4) T.Gangwer, "Photochemistry Relevant to Nuclear Waste Separations—A Feasibility Study" BNL-50715(1977)
- (5) J.BELL and L.TOTH, "Photo and Radiation Chemistry in Nuclear Fuel Reprocessing," *Radiochim. Acta*, 25, 225(1978)
- (6) Y.ENOKIDA and A.SUZUKI, "Application of Laser Separation Process to Nuclear Fuel Reprocessing", NEUT Research Report 87-04 (1987).
- (7) J.F.FLAGG, :Chemical Processing of Reactor Fuels (Academic Press, 1966)
- (8) J.T.Long:Engineering for Nuclear Fuel Reprocessing (Gordon & Breach, 1967)

13. 新超電導体 A_xC_{60} (A: アルカリ金属)の合成と特性

加藤正人*, 桜井孝二**, 船坂英之*, 山本和典*
鹿野祥晴***, 石黒敏明***, 和田幸男*, 岸本洋一郎*

*先端技術開発室 Innovative Technology Development Section

**瑞豊産業

***原子力技術

Preparation and Properties for New Superconductors A_xC_{60} (A:alkali-metal)

Masato Kato*, Koji Sakurai**, Hideyuki Funasaka*, Kazunori Yamamoto*
Yoshiharu Kano***, Toshiaki Ishiguro***, Yukio Wada*, and Yoichiro Kishimoto*

ABSTRACT

We report on the properties of alkali-metal doped C_{60} superconductors prepared by the reactions of C_{60} crystallized in several organic solvents (toluene, CH_2Cl_2) with alkali-metals. The structure of solid C_{60} is related to the organic solvent used for crystallizing it. The crystal of C_{60} cocrystallized with CH_2Cl_2 was transformed into fcc structure by heat treatment. The alkali-metal doped C_{60} for nominal composition of K_3C_{60} , Rb_3C_{60} and $Cs_2Rb_1C_{60}$ prepared by the C_{60} grown from CH_2Cl_2 solution showed superconducting transition at 19.3 K, 30.7 K and 33.8K, respectively.

1. 緒言

カリウムをドーブしたカーボンクラスター C_{60} が臨界温度18Kの超電導体になることが電気抵抗、マイスナー効果及びマイクロ波吸収の実験で発見された⁽¹⁾。この発見は、その後の臨界温度28Kの Rb_xC_{60} の発見を導き⁽²⁾、K. Holczerらはアルカリ金属の量を制御し、 K_3C_{60} 及び Rb_3C_{60} とでそれぞれ19.3K, 30Kの臨界温度を得た⁽³⁾。K. Tanigakiらは $Cs_2Rb_1C_{60}$, $Cs_1Rb_2C_{60}$, Rb_3C_{60} で、それぞれ33K, 31K, 29Kの臨界温度を報告した⁽⁴⁾。さらに、多くの A_xC_{60} (A:アルカリ金属)の超電導特性に関する報告がされ、これら新超電導体の探索が盛んに行われている^{(5)~(7)}。

超電導になる A_3C_{60} の結晶構造は、 C_{60} が一つの原子のように振る舞いfcc構造の分子性結晶を形成し、その単位胞中の4つの8面体サイトと8つの4面体サイトの侵入サイトすべてにアルカリ金属が位置する構造であることがわかった⁽⁸⁾。しかし、それら同じ組成のサンプルの臨界温度は必ずしも一致してなく、K,Rbドーブとも約2Kのばらつきがある。このばらつきは、原料に用いる C_{60} の製造方法の違いにあるように考えられる。

C_{60} の結晶が製造方法により結晶構造が変化することが報告されている。Kraetschmerらはベンゼンから得た C_{60} 結晶が電子線とX線回折の実験によりhcp構造であること⁽⁹⁾、Flemingらは昇華から得られた C_{60} は格子定数 $a=14.198\text{Å}$ のfcc構造を形成することを報告した⁽¹⁰⁾。また、トルエンから得た C_{60} はfcc構造、二硫化炭素液から成長させた単結晶が、溶媒を含む斜方晶構造であることが報告された⁽¹¹⁾。これらの C_{60} 結晶を用

いたアルカリ金属をドーブした超電導体はいずれもfcc構造を形成している。一方我々は、ジクロロメタンから成長させた C_{60} が別の構造を形成することを見いだした^{(12) (13)}。本研究では、この結晶を用いて超電導体の合成を行った。

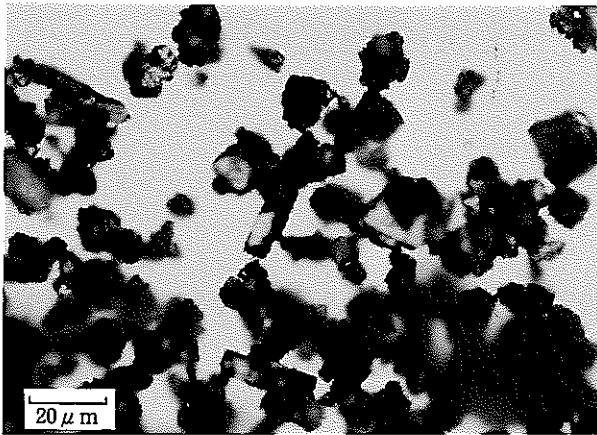
2. 実験方法

純度99.9%以上の2種類の C_{60} 結晶をトルエンとジクロロメタン溶液から結晶化させて得た。これらの C_{60} 結晶は全く異なる結晶構造であることをX線回折により観察した。その後、これらの試料は 1×10^{-6} Torrの真空中で250°C、4時間の熱処理を行い有機溶媒を飛散させた。この熱処理によって両方の試料ともに約10%の重量が減少した。これは、熱処理する前の C_{60} は溶媒を取り込んだ結晶と推定される。一方、熱処理後の試料には、NMRの測定で有機溶媒の存在は認められなかった。これらトルエンとジクロロメタン溶液から得た2種類の C_{60} 結晶を原料に用い、アルカリ金属をドーブした。試料は K_3C_{60} , Rb_3C_{60} , $Cs_2Rb_1C_{60}$ の仕込組成で、 C_{60} とアルカリ金属と一緒にパイレックス管中にアルゴン封入した。アルカリ金属の取扱いはすべてアルゴンガス雰囲気グローブボックスで行った。これらの試料は250-450°Cで500時間以上反応させた。

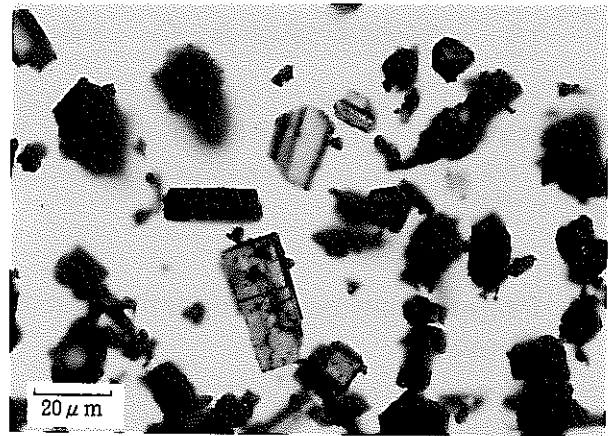
3. 結果および考察

3.1 C_{60} の結晶

Photo.1にトルエン、ジクロロメタン溶液から得た



トルエンから結晶化させたC₆₀結晶



CH₂Cl₂から結晶化させたC₆₀結晶

Photo.1 C₆₀結晶の光学顕微鏡写真

C₆₀結晶の光学顕微鏡写真を示す。ジクロロメタン溶液から得た結晶はトルエン溶液から得た結晶に比べ、表面がきれいで板状結晶が重なっていることが分る。

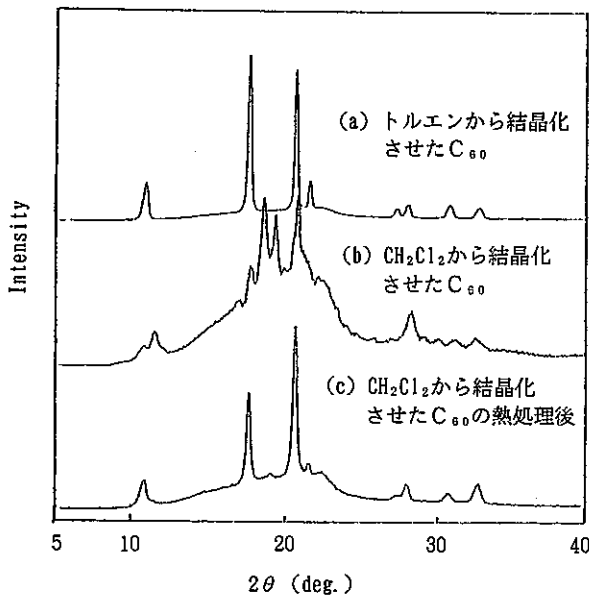


Fig.1 CのX線回折パターン

Fig.1(a)にトルエンから結晶成長させたC₆₀のX線回折パターンを示す。このパターンは、従来報告されているfcc構造パターンと同一であることを示している。このC₆₀結晶を250°Cの真空中で焼成するとトルエンが飛び10%の重量が減少した。しかしながら、X線回折による結晶構造の変化は全く認められなかった。

Fig.1(b)にジクロロメタンから結晶化させたC₆₀結晶のX線回折パターンを示すが、fcc, bcc, cubic構造パターンとは異なり、これまでに報告されていない構造パターンである。このC₆₀結晶を真空中での焼成すると、10%の重量が減少した。焼成後のC₆₀結晶のX線回折パターンをFig. 1(c)に示すが、その回折パターンは、焼成前とは大きく異なりfcc構造に変化している。

ジクロロメタンから得たC₆₀結晶は、結晶が成長する過程でジクロロメタンの分子を取り込みジクロロメタンとC₆₀との混合結晶を形成するため、結晶構造が変化すると考えられる。その後の真空中の焼成により溶媒が飛散するため、C₆₀の結晶はその安定な構造であるfcc構造に変化する。トルエンから得た結晶が溶媒を取り込んでいるにも関わらず、結晶構造において変化しないのは、分子のサイズまたはその形状に関係があるように考えられる。

fcc構造のC₆₀結晶は、直径7.1ÅのC₆₀分子が最近接分子間距離約10.02Åの距離でvan der Waals結合で形成されている。一方、トルエンとジクロロメタン分子の大きさは、それぞれ約8.9Åと約6.4Åである。トルエン分子は、C₆₀分子より大きい最近接分子間距離より小さいため、トルエン分子はC₆₀分子と置き換わることが可能な大きさであるように推測される。結晶中にトルエンが取り込まれる場合には、トルエン分子はfcc構造の格子点に位置するため、トルエンから結晶化させたC₆₀はfcc構造を形成し、トルエンを除いても結晶構造には大きな変化が現れないと考えられる。他の溶媒でも、C₆₀より大きな分子であるベンゼン(約7.4Å)から得たC₆₀結晶は最密構造を形成するが、C₆₀分子より小さい分子である二硫化炭素(約6.7Å)から得た結晶は、溶媒を取り込んだ斜方晶であることが報告されている。

3.2 A₃C₆₀(A:K,Rb,Rb-Cs)の超電導特性

Fig.2(a)にトルエンとジクロロメタン溶液から得た結晶によるRb₃C₆₀の磁化率の温度依存性を示す。測定は、ゼロ磁場中で5 Kまで冷却後10Oeの磁場中で40 Kまで測定した。2つの試料を比較すると臨界温度が明らかに異なる。Fig. 2 (b)に拡大した図を示すが、トルエンから得たC₆₀の試料は、29.8Kで超電導を示した。この値は、これまで報告されているRb₃C₆₀臨界温度28K-30Kとよく一致している^{(2) (3) (4)}。一方、ジクロロメタンから得たC₆₀を用いた試料は、30.7Kで超電導転移を示し、Rbをドーブした試料では初めて30 K超え

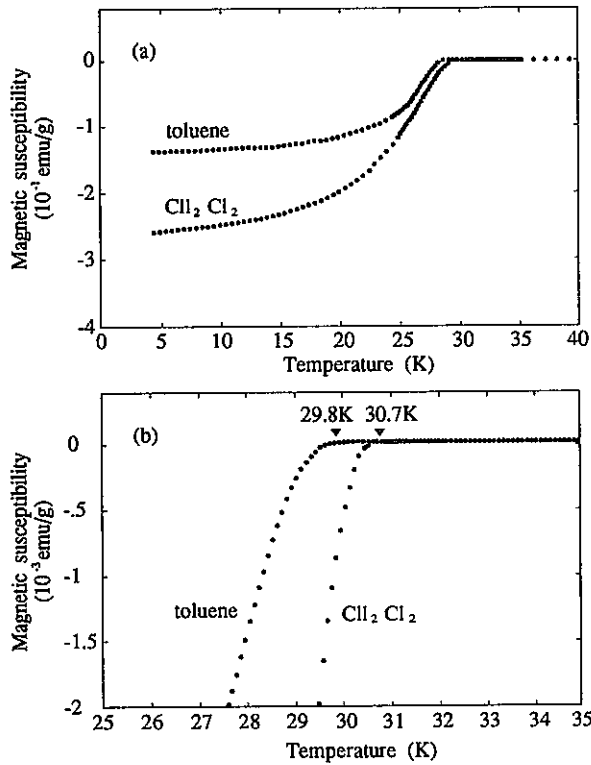


Fig.2 Rb₃C₆₀の磁化率温度依存性

る臨界温度である。

Fig.3にジクロロメタンから得たC₆₀の3種類のアルカリ金属をドーピングしたC₆₀の磁化率測定結果を示す。Cs₂Rb₁C₆₀においても臨界温度が上昇し、33.8Kで超電導転移を示した。この値は、これまで報告されている臨界温度33Kに比べ0.8K高い温度である。しかし、Kをドーピングした試料の臨界温度は19.3Kでこれまで報告されている値と同じ値である。

各試料の臨界温度をドーピングしたアルカリ金属のイオン半径で整理すると、Fig.4に示すようにイオン半径が大きくなるほど臨界温度は高くなる。これは、格子定数が大きくなることに起因しフェルミレベルでの電子状態

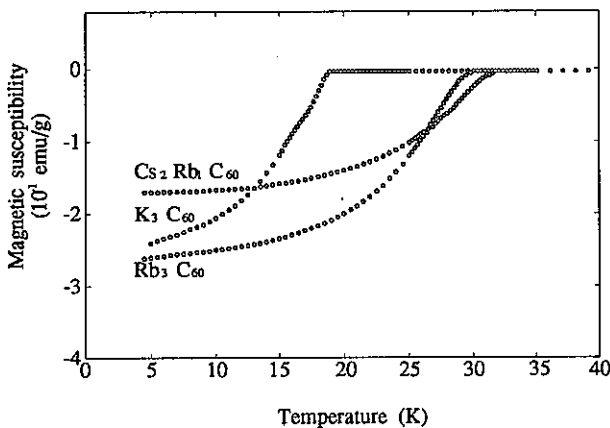


Fig.3 A₃C₆₀(A:K,Rb,Cs)の磁化率温度依存性

密度が増加するためであることが報告された⁽¹⁴⁾。ジクロロメタン溶液からのC₆₀結晶におけるRbとCs-Rbドーピング試料の臨界温度の上昇もまた格子定数の変化に起因するように考えられる。しかしながら、これまでのX線回折の実験からは格子定数が変化した結果は得られていない。そのほかに臨界温度が変化する原因としては、NMRで検出できない量の残存の有機溶媒が不純物として振る舞うことや、有機溶媒が抜けた後の結晶中の格子欠陥の量などに起因する可能性も考えられる。いずれにしてもアルカリ金属をドーピングする前のC₆₀結晶性の違いが臨界温度に影響している。

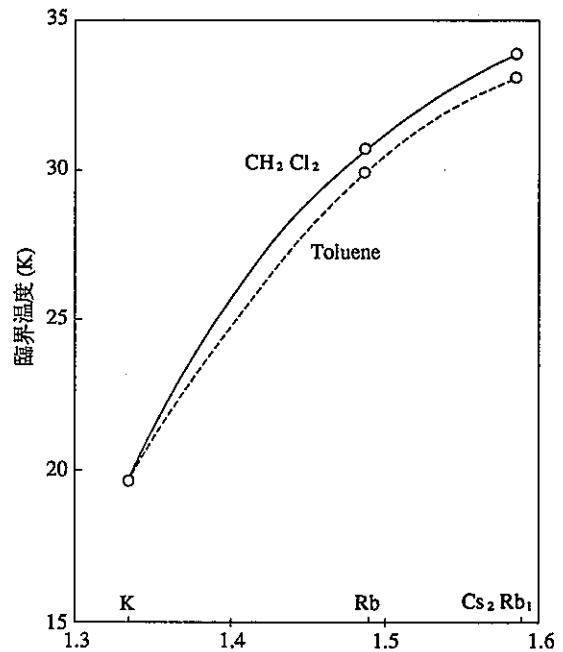


Fig.4 アルカリ金属の平均イオン半径(A)

4. まとめ

今回、我々はC₆₀結晶の製造方法を変えることにより臨界温度を上昇させることに成功した。C₆₀の超電導体は、これまでの金属、酸化物、有機物超電導体とは全く異なる新しいタイプの超電導体であり、さらに臨界温度が上昇する可能性が示唆されている。C₆₀を一つの元素と考えC₆₀とアルカリ金属以外の低融点金属や遷移金属、アクチニド元素などと化合物を合成することにより、より高温の超電導体が期待される。

我々は、C₆₀のfcc構造の侵入サイトが2種類あることに注目し、2元素のドーピング試験を行い(Cs,Rb)_xC₆₀で臨界温度が上昇することを見いだした。その後の詳細な実験中に、NECからC₆₀超電導体では世界最高の臨界温度であるCs₂Rb₁C₆₀が報告された。

本研究内容は、金属学会、International Symposium on Superconductivity、原子力先端材料国際会議、

C₆₀ 総合シンポジウム、応用物理学会で報告した。(12)~(17)

5. 参考文献

- (1) A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky et al., Nature, 350, 600(1991)
- (2) M.J.Rosseinsky, A.P.Ramirez et al., Phys. Rev.Letter, 27, 2830 (1991)
- (3) K.Hoczer, O.Klein et al., Science, 252, 1154 (1991)
- (4) K.Tanigaki, T.W.Ebbesen et al., Nature, 352, 222 (1991)
- (5) S.P.Kelty, C.C.Chen, C.M.Lieber, Nature, 352, 223 (1991)
- (6) C.C.Chen, S.P.Kelty, C.M.Lieber, Science, 253, 886 (1991)
- (7) Z.Iqbal, R.H.Baughman et al., Science, 254, 826 (1991)
- (8) P.W.Stephens, L.Mihaly et al., Nature, 351, 632 (1991)
- (9) W.Kratschmer et al., Nature, 347, 354 (1990)
- (10) R.M.Fleming et al., Mater.Res.Soc.Symp. Proc.
- (11) B.Morosin, P.P.Newcomer et al., Physica C, 184, 21 (1991)
- (12) M.Kato, H.Funasaka et al. Inter.Symp.Super. Proc., in press
- (13) 加藤正人、桜井孝二ら、第二回C₆₀総合シンポジウム(東京)
- (14) R.M.Fleming, A.P.Ramirez et al., 352, 787 (1991)
- (15) 加藤正人、桜井孝二ら、金属学会講演概要集109回(広島)
- (16) H.Funasaka, M.Kato et al., 4th Inter.Symp. Adv.Nuc.Ene.Res.Rol.Dir.Mat.Sci.Nuc.Tec.P roc., in press
- (17) 加藤正人、桜井孝二ら、応用物理学会講演概要集39回(千葉)

14. CHARACTERIZATION OF FULLERENES AND ALKALI-FULLERIDE SUPERCONDUCTORS

H. Funasaka, M. Kato, K. Yamamoto, T. Ishiguro, K. Sakurai, Y. Kano, Y. Wada, Y. Kishimoto

Innovative Technology Development Section.

ABSTRACT

The fullerenes have been produced in macroscopic quantities and characterized by FT-ICR, HPLC, NMR and HRTEM. HPLC profiles in the crude extractions with toluene were consistent with the negative ion mass spectra of FT-ICR, and prominent peaks measured by HPLC were assigned to C_{60} and C_{70} as well as C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , and C_{90} . Subsequently purified samples of separated C_{60} and C_{70} are characterized by NMR and HRTEM. The ^{13}C NMR data supported icosahedral symmetry of C_{60} , an ellipsoidal cage shape for C_{70} . With use of HRTEM, circular contrast patterns with about a 0.7 nm diameter were observed. We also report on the properties of alkali-fulleride superconductors. The superconductivities for K_3C_{60} , Rb_3C_{60} and $Cs_2Rb_1C_{60}$ synthesized with solid C_{60} obtained from methylene chloride solution showed superconducting transition at 19.3 K, 30.6 K and 33.4 K respectively.

Keywords: fullerene, negative ion, FT-ICR, HPLC, NMR, HRTEM, Alkali-fulleride, Alkali-metal doped C_{60} , superconductor, C_{60} , C_{70}

1. INTRODUCTION

It has been suggested that the fullerenes would open great possibility to us in various fields of industry, since the technique for producing macroscopic amounts of them was discovered last year by Kratschmer et al [1,2]. Particularly their derivatization promises to yield many novel carbon based materials with useful properties [3]. One proposal for antitumor therapy in cancer patients is to enclose radio active atoms inside the fullerenes [4]. The carbon barrier would help maintain the integrity of the radio-isotopes after injection. In addition to this, several alkali-doped C_{60} preparations manifest superconducting transition temperature in the 18-48 K range[5,6].

In this paper we extended the characterization of the fullerenes using a variety of experimental probes. Our NMR and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) data of C_{60} and C_{70} are consistent with those recently reported by others [7,8]. We have characterized the molecules using fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer (FT-ICR), high performance liquid chromatography (HPLC), NMR and HRTEM. The HPLC method clearly indicated when a sample contained more

than one fraction, where as mass spectrometer, carried out under the gentlest condition, identified the components of each fraction. Our attention has been drawn to the good indication that the negative ion mass spectrum of FT-ICR is not involved the fragmentation of higher fullerenes or fullerene-fullerene reactions. The assignment of the prominent peaks measured with HPLC has been performed by taking advantage of this good indication. These crude extractions with toluene are then separated into pure fractions C_{60} , C_{70} and higher fullerenes, and characterized by ^{13}C NMR spectroscopy and HRTEM.

We also report on the properties of alkali-fulleride superconductors. In this experiment, we prepared two types of solid C_{60} obtained from toluene and methylene chloride solution and synthesized superconductors with them by alkali-metal doping.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1 Preparation of Fullerenes

Two methods were used to prepare the fullerenes sample. Figure 1 shows a schematic diagram of the apparatus used in this paper. In one, the fullerenes were prepared by an arc

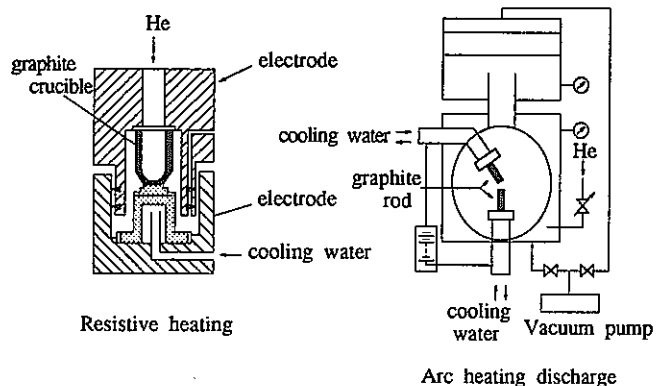


Fig.1 Schematic diagram of evaporator apparatuses.
 (a) Resistive heating with graphite crucible
 (b) Arc heating discharge with graphite rod.

heating discharge in 50-500 torr of helium (Fig.1 -a). Details of the production of this arc heating discharge method which produce carbon soot have been described previously(1,2). The other method employed the resistive heating with a graphite crucible (Fig.1-b). The graphite crucible (size ϕ 14x20 H volume 2cc) was set between upper electrode and lower electrode in the furnace.

When a high current (100-200 A) was passed through a graphite crucible held in place between the electrodes, the temperature of the crucible was brought up rapidly by the Joule heat and raised at 3000 °C. The soot are collected by scraping from all parts of the apparatus.

The soluble portion of the soot was extracted in toluene or methylene chloride. The insoluble portion was then removed by filtration. After evaporation of the solvent with a rotary evaporator, the solid residue was then analyzed by HPLC and identified by FT-ICR mass spectrometer. HPLC system is equipped with a diode array detector and with octadecylsiliol-bonded silica column. The diode array detector monitors the separation at characteristic wavelength for the fullerenes at 256 nm. The FT-ICR experiments were performed with a dual-cell 3 T Extrel FTMS-2000 fourier-transform mass spectrometer[9]equipped with CO₂ pulsed laser.

A pulsed CO₂ laser having an output of about 300 mJ/pulse at the 10.6 μm wavelength is used for laser desorption. The power density of the laser at the surface ranges from 10⁵ to 10⁷ W/cm², depending on the amounts of light passed through an adjustable iris attenuator. The laser beam is directed through a window in the source flange

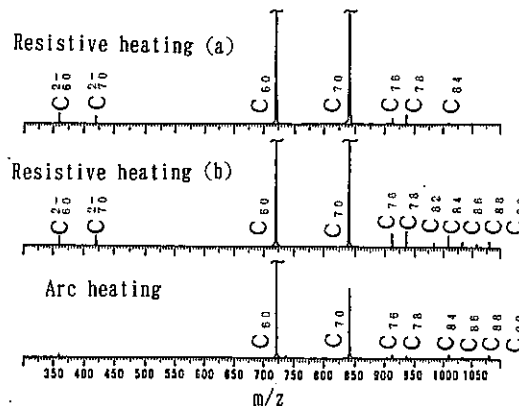


Fig 2. Negative ion mass spectra of FT-ICR of the fullerenes deposited on a stainless-steel sample plate.
 (a) Resistive heating with graphite crucible
 (b) Resistive heating with graphite crucible filled with metal
 (c) Arc heating

and focused upon the tip of a computer-controlled solid probe by an off-axis paraboloid mirror mounted on the source cell assembly. The samples are prepared by deposition upon stainless steel probe tips positioned above a burner.

2.2 Characterization of Fullerenes

Subsequently, purified samples of C₆₀, C₇₀, and higher fullerenes were obtained by chromatographic separation with neutral alumina, and characterized by ¹³C NMR spectroscopy and HRTEM. The purity of C₆₀ and C₇₀ powder were estimated to be at least 99.9% and 99.6% with HPLC, respectively. Solid state ¹³C NMR spectra at 400 MHz were obtained on a Bruker 400MSL spectrometer, using MAS probe. Approximately 200 mg of powder are used for the NMR measurements.

Specimens suitable for HRTEM were prepared by placing C₆₀ and C₇₀ powder onto a copper grid covered by an amorphous holey carbon film without using the solvent. HRTEM imaging were conducted using a Hitachi H-9000 HRTEM operated at 100 and 200kV.

2.3 Alkali-Fulleride Superconductors

The solid C₆₀ recrystallized from toluene and methylene chloride. The solid C₆₀ was dried under vacuum for 4 hours at 250 C, and then was synthesized to superconductors by alkali-metal doping. The samples of nominal composition K₃C₆₀, Cs₂Rb₁C₆₀ and Rb₃C₆₀ are prepared by

reaction of each C_{60} with potassium or rubidium. The C_{60} is placed in a pyrex tube together with alkali-metal in a glove box. The tube was sealed under Ar atmosphere and then heated for 200-500 hours at 200-450°C. The magnetization of each sample was determined as a function of reaction time with use of superconducting quantum interference device magnetometer (MPMS₂, Quantum Design).

3. RESULT AND DISCUSSION

3.1 Fourier transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer and High Performance Liquid Chromatography

The crude extractions with toluene were analyzed by HPLC and identified by FT-ICR mass spectrometer. Firstly, a small amount of solution was evaporated onto a stainless steel sample holder, and FT-ICR mass spectrometer measurements were performed on the residue.

The negative ion mass spectra of FT-ICR of these sample show primarily C_{60} and C_{70} with small amounts of C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} and C_{90} (Fig.2). It is likely that the fullerenes produced by resistive heating with graphite crucible contain more higher fullerenes than by arc heating discharge. We also performed these initial extractions with toluene and methylene chloride which gave identical results. It is considered that the negative ion mass spectrum is not involved the fragmentation of originally formed higher fullerenes or fullerene-fullerene

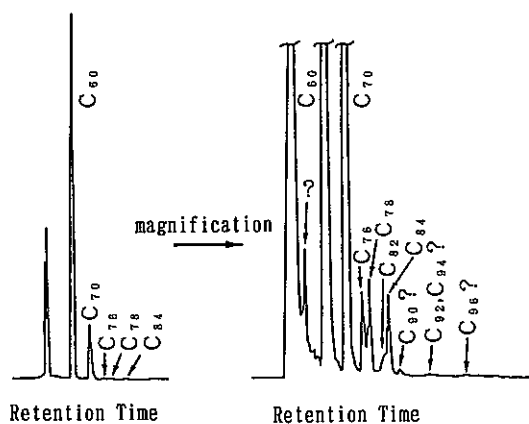


Fig 3. High-performance liquid chromatogram of the soot extract on octadecylsili-bonded silica column (Hexane mobile phase and UV-vis detector with 256nm wavelength).

reactions, because of the absence of signal corresponding to fullerenes less than 60 atoms in size and in the C_{62} - C_{88} range. It is also believed that the signals at $m/z=360$ and $m/z=420$ are real ions corresponding to C_{60}^- and C_{70}^- respectively by observing the relative isotope abundances of the $m/z=360-361$ ions and the $m/z=420-421$ ions.

Assuming that C_{60}^- and C_{70}^- are produced by negative (Saha-Langmuir) surface ionization recently reported by Hettich et al. [10], the ratio of the C_{60}^-/C_{70}^- signal can be calculated from

$$\frac{I(C_{60}^-)}{I(C_{70}^-)} = \frac{g_{60}^-}{g_{70}^-} \exp(\Delta E/kT)$$

where g : the ion statistical weight

ΔE : the difference in the electron binding energies for C_{60}^- and C_{70}^- (2.2eV)

T : the surface temperature

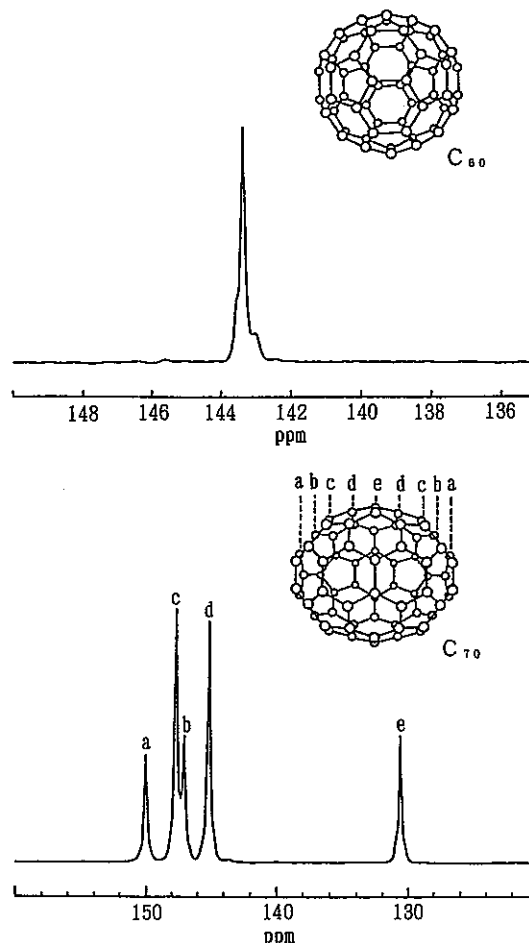


Fig 4. ¹³C MAS NMR spectra of (a) C₆₀ powder and (b) C₇₀ powder.

Taking g^{2-}/g^- to be 4, $E=2.2\text{eV}$, and the surface temperature to be 4500–5500 K.

In the second procedure, good separation of the crude toluene extractable carbon material is achieved on an octadecylsilyl-bonded silica column with *n*-hexane mobile phase (Fig.3).

HPLC profile of C_{76} , C_{78} , C_{82} and C_{84} is consistent with the negative ion mass spectra of FT-ICR. The prominent peaks measured by HPLC were assigned to C_{60} and C_{70} as well as C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} and C_{90} . The higher mass fullerenes than C_{84} is not completely identified by FT-ICR mass spectra. It is necessary that not the crude extraction but each fraction isolated by HPLC is analyzed with FT-ICR mass spectrometer.

3.2 Nuclear Magnetic Resonance

Figure 4 shows the ^{13}C MAS spectra of C_{60} and C_{70} at room temperature ($\nu_R=4.5\text{kHz}$). The

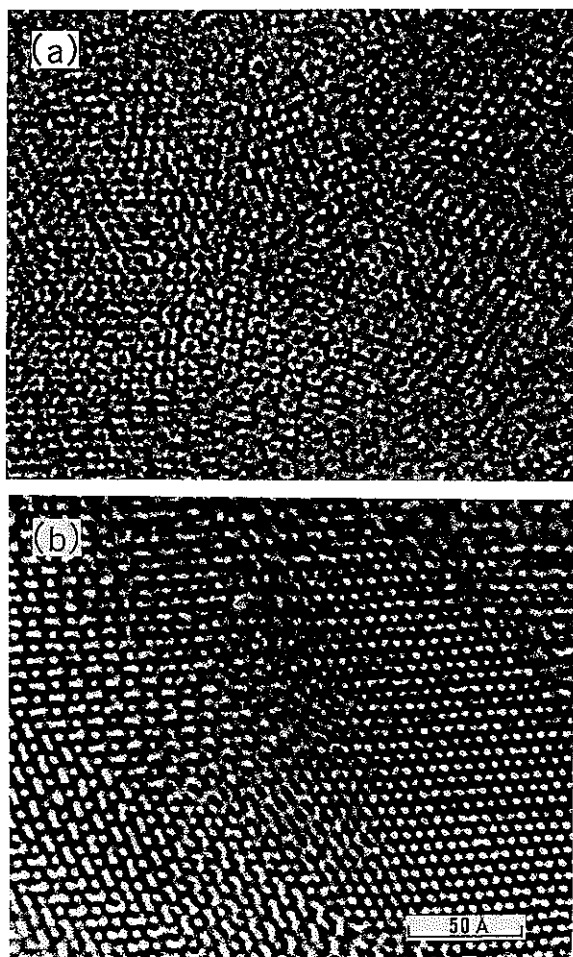


Fig 5. Transmission electron micrograph (TEM) of (a) C_{60} molecules and (b) C_{70} molecules on holey-carbon grid.

C_{60} line at 143.39 ppm is now less than 0.5 ppm wide. Five lines at 150.0, 147.7, 147.0, 145.1 and 130.7 ppm are in reasonable agreement with the 10, 20, 10, 20, 10 intensity ratio expected for C_{70} , again in agreement with similar result from C_{70} in the solvent[11]. We have also measured, ^{13}C spin-lattice relaxation time (T_1) in the powder at room temperature MAS experiment, using the inversion-recovery technique. T_1 for C_{60} is 40 ± 5 s, while T_1 for C_{70} is shorter than C_{60} .

3.3 High Resolution Transmission Electron Microscopy

Figure 5 is transmission electron micrographs of (a) C_{60} molecules and (b) C_{70} molecules on holey carbon grids. In spite of our apprehension, radiation damage in the electron microscope was little. Circular contrast patterns with about a 0.7 nm diameter are observed, a size consistent with that expected for individual C_{60} or C_{70} clusters.

The spacing of these smaller features is 1.0 ± 0.1 nm, also consistent with X-ray data of similarly prepared specimens[1].

3.4 Alkali-Fulleride Superconductors

Temperature dependence of magnetization of Rb_3C_{60} which were prepared by solid C_{60} grown from toluene and methylene chloride solution, shown in Figure 6, was measured in an applied field of 10 Oe. The sample was first cooled to 4.5 K in zero field and data were taken in a 10 Oe field on warming the sample to 40 K. Rb_3C_{60} of solid C_{60} obtained from toluene solution is superconducting with a transition temperature of 29.8 K. This value is consistent with the published

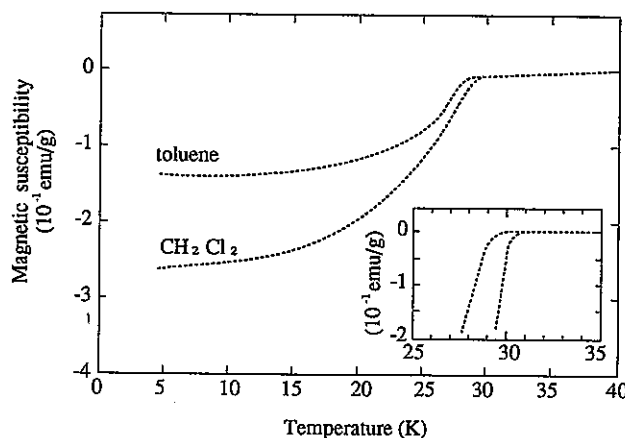


Fig 6. Temperature dependence of the magnetization obtained for Rb_3C_{60} which were using solid C_{60} grown from toluene and CH_2Cl_2 solution.

Table 1. Nominal sample compositions, critical temperature and fractional shielding of alkali-fulleride superconductors.

nominal composition	C crystallized in CHCl ₃			C crystallized in toluene		
	Tc(K)	ZFC*	FC*	Tc(K)	ZFC*	FC*
KC	19.3	38%	7%	19.3	5%	1%
RbC	30.6	46%	12%	29.8	25%	9%
CsRbc	33.4	39%	6%	33**	60%	15%

* ZFC : zero-field cooling ; FC : field cooling

** Ref 14

values of 30 K [12] and 29.4 K [13] for Rb-doped C₆₀. But another sample, Rb₃C₆₀ of solid C₆₀ obtained from methylene chloride solution, was observed with a maximum transition temperature of 30.6 K [15] for Rb-doped C₆₀. The critical temperature and fractional shielding for Rb₃C₆₀, KC and Cs₂Rb₁C₆₀ are shown in Table 1. The transition temperature for Cs₂Rb₁C of C grown from methylene chloride solution also increased to 33.4 K. It is considered that these changes of transition temperature are attributed to the increase of lattice parameter.

- [11] Taylor, R., Kroto, H.W. et al.: J.Chem.Soc., Chem. commu. 1423 (1990).
 [12] Holczer, K. et al., : Science 252, 1154(1991).
 [13] Fleming, R.M. et al., : Nature, 352, 787(1991).
 [14] Tanigaki, K. et al., : Nature, 352, 222,(1991).
 [15] Kato, M., Sakurai, K., Yamamoto, K., Funasaka, H., Kishimoto, Y. The 2nd C₆₀ Symposium, Tokyo, (1991)

REFERENCES

- [1] Kratschmer, W., Lamb, L.D., Huffman, D.R. : Nature, 347, 354 (1990)
 [2] Haufler, R.E., Conceicao, J., Smaaley, R.E. et al., : J. Phys. Chem. 94, 8634(1990)
 [3] The MRS Late News Session Buckballs: New Materials Made from Carbon Soot, Proceedings of the Materials Research Society 206(1991)
 [4] Edelson, E. : Popular Science 52(1991)
 [5] Hebard, A.F., Murphy, D.W., Kortan, A.R. : Nature 350, 600(1991)
 [6] Iqbal, Z., Baughman, R.H., Morris, D.E. et al : Science 254, 828 (1991)
 [7] Tycko, R., Haddon, R.C., Mujsce, D.E. : J. Phys.Chem, 95, 518 (1991)
 [8] Wang, S., Buseck, P.R. : Chem.Phys.Lett., 182, No.1, 1 (1991)
 [9] Cody, R. B., Bjarnason, A., Weil, D. A. : Lubman, D.M. ed. : "Lasers and Mass Spectrometry" Oxford, New York, 1990, 316
 [10] Hettich, R.L., Compton, R.N., Ritchie, R.H. : Phy.Rev.Lett.67, No.10, 1242(1991)

15. EGS 4 による (γ,n) 反応の取扱いとMCNPとの接続

加瀬 健、小無 健司、岸本 洋一郎

先端技術開発室 Innovative Technology Development Section

Treatment of (γ,n) reaction by EGS 4 code and connection to MCNP code

T.Kase, K.Konashi and Y.Kishimoto

The EGS4, a simulation code for electron-photon transport, has been improved to calculate the photonuclear reaction. Neutron yields in the Pb target bombarded by 34MeV electron have been calculated by the improved code. The calculation results are well agreed with experimental data within 10%. We have used this code in order to estimate the transmutation of ¹³⁷Cs using bremsstrahlung.

1. はじめに

EGS4⁽¹⁾は、電子-光子の輸送計算を行うが、その際、オリジナルのままでは、(γ,n)、(γ,2n)、(γ,f)反応等の光核反応は考慮されていない。そこで、EGS4に光核反応断面積を組み込み、光核反応を取り扱えるようにした。34MeVの電子で鉛を照射した場合の中性子の収率を改良を加えたEGS4で計算し、実験値と比較したところ両者の差は約10%以内で一致した。また、この改良を加えたEGS4を用いて電子線を利用した¹³⁷Csの消滅処理の評価計算を行い、他の加速器を利用した消滅処理方法との比較を行った。

2. 改良点

EGS4では、光子の輸送過程はSubroutine photonで扱われる。ここでは、光子発生→飛距離決定→反応の種類決定のステップで計算が行われており、反応の種類としては電子対生成、コンプトン効果、光電効果が考慮されている。そして、これらの反応断面積を用いて、飛距離、反応の分岐比が計算される。EGS4に光核反応を組み込むには、上記のステップに光核反応断面積を考慮した修正をする必要がある。

現在の分岐比を r_1 、 r_2 とすると、乱数 ξ ($0 \leq \xi \leq 1$) が与えられた時、

- $0 \leq \xi < r_1$ 電子対生成
- $r_1 \leq \xi \leq r_2$ コンプトン散乱
- $r_2 \leq \xi \leq 1$ 光電効果

である。これを以下のように修正することにより、光核反応を考慮するように改良できる。

- $0 \leq \xi < r'_1$ 電子対生成
- $r'_1 \leq \xi < r'_2$ コンプトン散乱
- $r'_2 \leq \xi < r'_3$ 光電効果
- $r'_3 \leq \xi \leq 1$ 光核反応

さらに、生じた光核反応点(x,y,z)をファイル化し、こ

れをMCNP⁽²⁾の線源データとして使用することで、EGS4とMCNPの連結計算が可能となる。なお、光核反応断面積は、参考文献(3)の実験データを、SALSを用いてローレンツフォームに最小二乗フィットしたものを組み込んだ。

3. 計算と結果

改良を行ったEGS4の動作チェックのため、34MeVの電子で鉛ターゲットを照射した場合の発生中性子数を光中性子生成断面積を組み込んだEGS4で求め、実験値

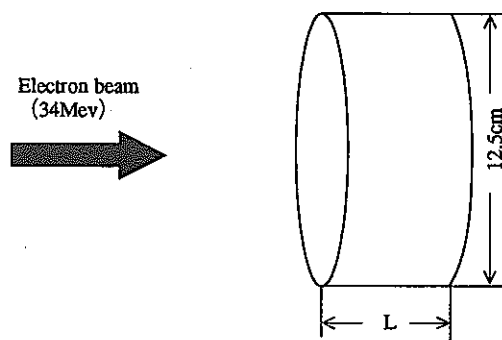


Fig.1 計算体系(入射電子数 1×10^5 、ターゲット:鉛)

Table.1 計算結果比較

ターゲット厚 L	Neutron Yield $\times 10^{12}$ [$S^{-1}kW^{-1}$]			
	2.98X ₀	3.94X ₀	5.93X ₀	10X ₀
EGS 4	1.09	1.31	1.64	1.74
Barber et al. ⁽⁴⁾	1.18	1.41	1.64	
評価値 ⁽⁵⁾				1.60

X₀ : Radiation length (0.56cm)

との比較を行った。Fig.1にその体系を示す。その結果をTable 1に示す。
両者の差は約10%以内で、一致している。

4. EGS4を利用した計算例

- 加速器による¹³⁷Csの消滅処理法の比較 -

今までにいくつかの加速器を用いた消滅処理法が提案されている。本研究では各方法に対して計算条件を統一し、ターゲット体積をパラメータとして消滅速度（実効半減期）と目的核種を1核種消滅させるときに必要なエネルギー（消滅エネルギー）を求め、各々の消滅処理法の比較を行った。

4.1 計算

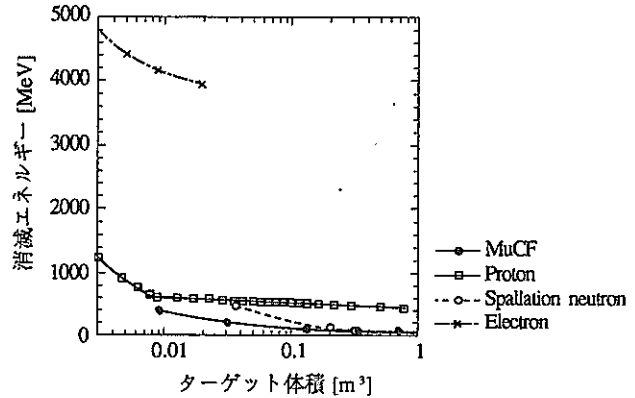
比較の対象とした消滅処理法とその計算条件をまとめてTable 2に示す。電子法は電子を直接ターゲットに入射させ、発生させた制動放射線で消滅させる方法で、主に(γ, n)反応を利用する。μCF法はミュオン触媒核融合(μCF)中性子を利用して、主に(n, 2n)反応で消滅させる方法である⁽⁶⁾。陽子を利用する方法としては、直接陽子をターゲットに入射させ、主にスポレーション反応で消滅する方法(陽子法)と陽子を鉛に入射させ発生させた2次中性子を利用する方法(スポレーション中性子法)の2種類の方法について計算を行った。どのケースもできるだけ計算条件を等しくするためモンテカルロ計算コードを使用して計算することにし、対象核種としてここでは¹³⁷Csを取り上げた。

Table.2 計算条件

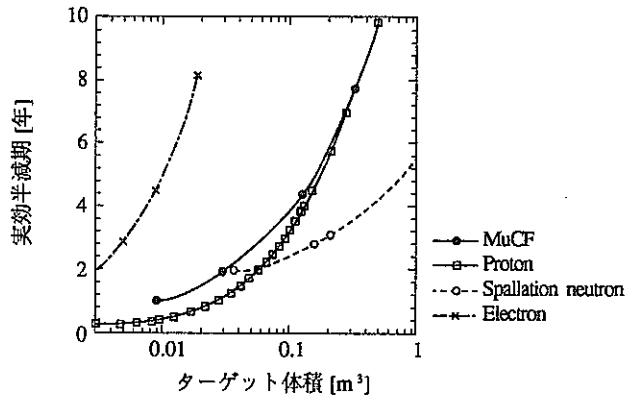
消滅処理方法	加速粒子	エネルギー	電流値	計算コード
		[MeV]	[mA]	
電子法	e ⁻	100	2000	EGS4
陽子法	p	500	900	NMTC
スポレーション中性子法	p	1500	300	NMTC+MCNP
μCF法	d	4000	25	MCNP

4.2 結果と考察

計算結果をFig.2に示す。Fig.2から、どの場合も¹³⁷Csターゲット体積が増加するに従い、消滅エネルギーは小さくなるが、実効半減期は長くなっていくことがわかる。これは、¹³⁷Csターゲットを大きくすることによって体系外にもれ出る粒子は少なくなり、核反応数は増加するため消滅エネルギーは減少するが、核反応増加よりターゲット体積増加が大きいいため実効半減期は長くなるためである。



(a) 消滅エネルギー



(b) 実効半減期

Fig.2 ターゲット面積に対する消滅エネルギーと実行半減期の変化

次に、実効半減期を2年に設定したときの消滅エネルギーを比較したものをTable 3に示す。原子炉で¹³⁷Csが1核種生じるとき得られる電気エネルギーは、核分裂で得られるエネルギーを200MeV、核分裂収率6%、発電効率33%と仮定すると、

$$200 \div 0.06 \times 0.33 = 1100$$

より、1100MeVとなる。加速器効率を50%と仮定すると、¹³⁷Csだけを消滅処理の対象と考えても、1核変換

Table.3 計算結果

消滅処理方法	消滅エネルギー	実効半減期
	[MeV]	[年]
電子法	4700	2.0
陽子法	570	2.0
スポレーション中性子法	500	2.0
μCF法	195	2.0

あたりに使用できるエネルギーは550MeV以下でないとエネルギー収支は成り立たない。Table 3より、 μ CF法を除く3者は消滅処理速度、消滅処理エネルギーともに要求を満たすことが難しいことがわかる。

5. ま と め

EGS4に ^{204}Pb 、 ^{137}Cs の光核反応断面積を組み込み、これまでの電子-光子の輸送に加え、光核反応のシミュレートが行えるように改良を加えた。改良を加えたEGS4で計算した34MeVの電子で鉛を照射した場合の中性子の収率を、実験値と比較すると約10%以内で一致した。光核反応点をファイルとして出力することにより、光核反応で発生した中性子MCNPで評価することも可能となった。また、改良を加えたEGS4の応用として電子を利用した消滅処理の評価計算を行った。

参考文献

- (1) W.R.Nelson, H.Hirayama and D.W.O. Rogers, SLAC-265(1985)
- (2) J.F.Briesmeister, LA-7396-M(1986)
- (3) S.S.Dietrich and B.L.Berman, "Atals of Photoneutron Cross Section Obtained with Monoenergetic Photons", UCRL-94820(1986)
- (4) Barber et al., Phys.Rev.116(1959)1551.
- (5) W.P.Swanson, "Radiological Safety Aspects of the Operation of Electron Accelerators", IAEA TECHNICAL REPORT SERIES No.188, VIENNA, 1979.
- (6) T.Kase et al., Mnon Catalyzed Fusion 6(1991) 521.

16. TRANSMUTATION OF Cs USING MUON CATALYZED FUSION REACTION

T.Kase, K.Konashi, N.Sasao, H.Takahashi*, Y.Hirao**

Innovative Technology Development section

*Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA

**National Institute of Radiological Sciences, Anakawa, Chiba-shi, Chiba-ken 260, Japan

The feasibility of the transmutation of long-lived nuclides in high-level radioactive waste, which was generated in nuclear power reactors, is discussed. In the case of using the high intensity DT μ CF neutron source, calculations of the transmutation of Cs were performed. The energy for the transmutation of one Cs was calculated to be about 200-140 MeV, when the effective half-life of Cs was 2,0-4,0 years.

1. Introduction

The management of the high-level radioactive wastes (HLW) which are generated in spent nuclear fuel reprocessing plants is one of the important problems in nuclear industry. The prominent method for HLW disposal is emplacement in geologic formations. The transmutation of long-lived nuclides in HLW to stable or short-lived nuclides is a desirable approach. Several transmutation methods have been studied; however, none is established at the present time [1].

In this paper, use of the (n,2n) reaction is considered as the transmutation process, since the cross section of the reaction is the order of a barn. Previously, the DT μ CF reactor was proposed as a high intensity neutron source with an energy of 14 MeV [1-3]. This 14 MeV neutron source has a high energy efficiency in neutron production. The possibility of the application of the 14 MeV neutron source for the transmutation is discussed.

Two important factors for the transmutation are the transmutation rate (effective half-life) and the transmutation energy. The effective half-life is written as

$$T_{eff} = \frac{\log 2}{\lambda_{nat} + \lambda_{tr}} \quad (1)$$

where λ_{nat} is the decay constant and λ_{tr} is the transmutation rate. The transmutation energy E_t is defined as the primary beam energy used for transmutation per one nuclide. These two factors

are calculated for the present transmutation system in the case of ^{137}Cs . The results of the calculation are compared with those for the transmutation by proton spallation.

2. Calculation

The MCNP code was used in the calculation of neutron transport and nuclear reaction [4]. The cross section data of ^{137}Cs were prepared from ENDF/B-IV, using the NJOY87 code [5]. The (n,2n) cross section of ^{137}Cs , which was calculated using a Wilmore and Hodgson potential [6], was added to the above data.

The system configuration of the transmutation target is shown in fig. 1. Calculations of reaction probabilities for an incident 14 MeV neutron have been conducted with variations of the ^{137}Cs target volume.

The calculated ratio was converted to the

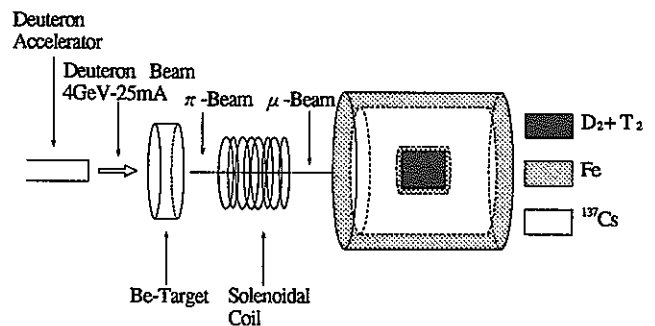


Fig.1 System configuration.

transmutation rate for the initial 4 GeV-25mA deuteron beam. It is assumed that the energy

input to produce one μ^- is 4.5 GeV, the number of fusions per one μ^- is 175 and loss of the μ^- beam at the window is 20 % (2) .

Transmutation using 1.0 GeV protons was also calculated in a cylinder geometry. A hadron Monte Carlo code, NMTC/JAERI (7) , was used to calculate the spallation and evaporation reactions above 15 MeV.

3. Results

The calculation results are shown in fig.2. The E_t decrease in both transmutations with increasing target volume. The E_t for the μ CF method is about 500 MeV smaller than that for the proton spallation method. The energy released per one fission event is 200 MeV and the fission yield of ^{137}Cs is 6%. An energy of 3300 MeV is obtained by fissions of uranium or plutonium, when one ^{137}Cs is generated. It is assumed that the efficiency for thermal to electrical conversion is 33 % and that the efficiency for deuteron beam acceleration is 50%. The upper limit of the deuteron beam energy, which can be used for the transmutation, is calculated to be 550 MeV. E_t should be below 550 MeV to realize energy balance. The calculated values of E_t are summarized in table 1 for T_{eff} of 2 years. In the case of the μ CF method, E_t is 195 MeV and balance is positive.

As shown in fig.2, T_{eff} increases with increasing target volume in both transmutation

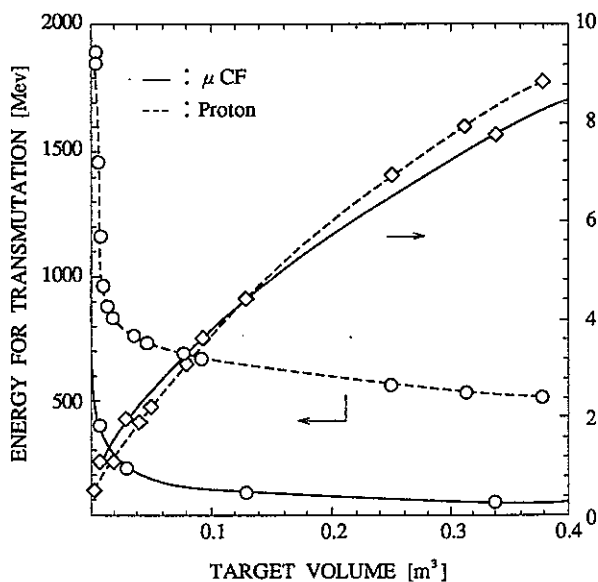


Fig.2 Comparison of μ CF and proton.

Table.1 Energu for transmutation of ^{137}Cs

Energy for transmutation of ^{137}Cs			
Incident particle	T_{eff} [y]	E_t [Mev]	Target volume [cm³]
Neutron by μ CF	2.00	195	43700
Proton	2.00	790	42900

T_{eff} : effective half-life;
 E_t : energy for transmutation of ^{137}Cs

methods. In the case of the μ CF method, this is caused by neutrons slowing down with an increase of target volume. The reason for the increase of T_{eff} in the proton spallation method is explained as follows. Nuclear reactions of the primary proton beam are located along the path of the proton beam. However, nuclear reactions by secondary particles, mainly by neutrons, are scattered from the path of the proton beam. In order to obtain a high transmutation rate, the contribution of secondary particles to the transmutation is small.

The transmutation system is divided into two devices (see fig.1) . One device is the accelertor and the other is the target system. The accelerator can be developed using current technology. The experience in the development of FMIT can be applied to this case (8) .

In order to establish the transmutation method using the DT μ CF neutron source, the following R&D are also necessary:

- study of reduction of phase space of the μ^- beam to inject into a small synthesizer region;
- study of application of spallation neutrons from a Be target and fusion neutrons through the ^{137}Cs region;
- development of synthesizer wall material in an intense neutron field;
- study of tritium handling in synthesizer and cooling system;
- study of heat removal from the Be target bombarded by an intense deuteron beam.

4. Conclusions

We proposed a method of transmutation of ^{137}Cs using a high intensity DT μ CF neutron source. It was shown that this trasmutation method has the possibility to meet both requirements of the transmutation, that is, the transmutation rate and the energy balance.

Refernces

- (1) H.Takahashi, Proc. 2nd Int. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research, Mito (1990), p.77.
- (2) H.Takahashi, Proc. Emerging Nuclear Energy Systems 1989 (1989), p. 261.
- (3) Yu. Petrov, Muon Cat. Fusion 1(1987)351.
- (4) J.F.Briesmeister, MCNP: A general purpose Monte Carlo code for neutron and photon transport, Version 3A, LA-7396-M, Los Alamos National Laboratory (1986).
- (5) R.E.MacFarlane et al., The NJOY nuclear data processing system, LA-9303-M, Los Alamos National Laboratory (1987).
- (6) J.Kasagi, private communication.
- (7) Y.Nakahara and T.Tsutsui, NMTC/JAERI: A simulation code system for high eneagy nuclear reactions and nucleon-meson transport processes, JAERI-M 82-198(1982).
- (8) W.D.Cornelius, CW operation of the FMIT RFQ accelerator, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-32 (1985)3139.

17. NEW TRANSMUTATION METHOD BY USING MOVING TARGET

K.Konashi, N.Sasao, P.Louvet*, I.Sato**, Y.Hirao***

Innovative Technology Development Section.

* Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, 91191-Gif-Sur-Yvette Cedex, France

** National Laboratory for High Energy Physics, Che Tsukuba 305, Japan

***National Institute of Radiological Science, Anakawa Chiba 260, Japan

ABSTRACT

The transmutation of fission products by resonance capture is shown to be possible by using a moving concept target. Instead of controlling the neutron energy to irradiate the nuclei, the nuclei to be transmuted are accelerated toward a neutron thermal field. The transmutation rate of ^{99}Tc is then reduced from 2.1×10^5 years to 14 hours. Possible experimental devices to realize this moving target and the required confinement time are described and studied briefly. They include a device using microparticles of fission products, as well as a concept derived from magnetic fusion. Both are compared with a different concept issued from inertial fusion.

I. INTRODUCTION

Contents in high-level radioactive wastes generated after reprocessing spent nuclear fuels from nuclear reactors are various kinds of long-lived nuclides, which include fission products (FP) and transuranic actinides (TUR). The currently available method for final disposal of such high-level radioactive wastes is vitrified them under rigid control, to store them in monitored spots until the radiation level decays to allowable levels and to dispose them underground. The safety of high radioactive wastes containing long-lived radionuclides, however, must be ensured for a long period, and it entails difficult problems of selection and maintenance of storage sites as the volume of wastes increases.

If it is possible to transmute the long-lived radioactive nuclides into those with shorter life or stable ones, the period over which the radioactive wastes are stored can be reduced and so also the need for finding storage site, offering significant advantages in terms of safety and economy involved in the waste disposal process. Since TRU has a potential of fission, TRU can be used in nuclear reactor as a fuel.^{1,2} In this paper, the transmutation of long-lived fission products is discussed.

II. TRANSMUTATION BY RESONANCE NEUTRON CAPTURE

Among the transmutation processes utilizing nuclear reactions, the most common one is to consider the irradiation of radioactive nuclides with neutrons.³⁻⁶ The irradiated neutrons are absorbed in nuclei, transmuting the nuclei into those with shorter lifetime and more stable ones. Possible candidate neutrons that can be utilized for the transmutation include low-energy neutrons such as thermal neutrons obtained from nuclear reactors. The absorption of low-energy neutrons into nuclei occurs mainly through a radiative capture reaction $[(n, \gamma) \text{ reaction}]$.

This reaction presents an acute resonance, as it can be seen from a Fig.1 that shows the neutron capture cross section for ^{99}Tc . Such a resonance phenomenon can be explained by the formation of compound nuclei. Previously the use of a resonance phenomenon has been pointed out in the case of the transmutation by a photonuclear reaction, i.e. (γ, n) reaction⁸, which is the inverse reaction of the (n, γ) reaction.

Some of the capture cross section at the resonance level present large values, and the greatest is the capture cross section, the more likely the capture reaction will occur for the neutron owing the resonance energy. However, the energy of neutrons produced in nuclear reactors is continuously distributed and hence it

is difficult to efficiently obtain a neutron flux with the specific energy that agrees with the resonance level of the nuclei.

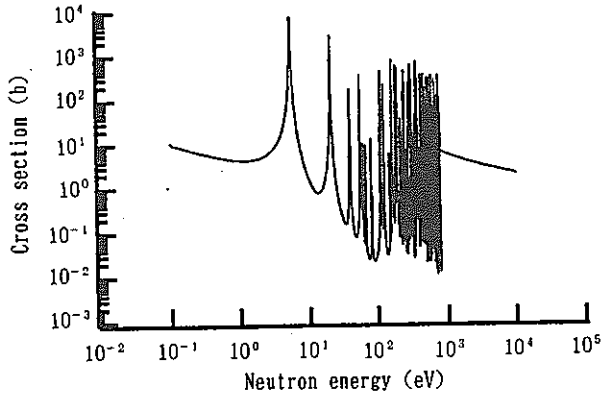


Fig.1 Neutron Capture Cross Section of ^{99}Tc (12).

The one of the object of the present paper is therefore to provide a method which can trigger a resonance reaction even with thermal neutrons that do not have an energy equal to a particular resonance level, and thereby carry out the nuclear transmutation of fission products. It is proposed that instead of controlling the energy of neutrons to irradiate the nuclei, the nuclei are accelerated and are introduced into a neutron field to occur the resonance reaction.

The concept is illustrated in Fig. 2. The ordinary neutron capture cross section (e.g. Fig. 1) is measured with a target in the rest frame as shown in the upper part of Fig. 2. This neutron capture is also expressed in the neutron rest frame in the lower part of Fig. 2. The resonance energy of the neutron capture in the target rest frame, $E_{r,ts}$, is converted to that in the neutron rest frame, $E'_{r,ts}$, by

$$E'_{r,ts} = \frac{M}{m} E_{r,ts} \quad (1)$$

where m is neutron mass and M is the mass of the target nuclide. In the present moving target method, the radioactive nuclides are accelerated to the resonance energy determined by the Eq.(1) and are collided with neutrons.

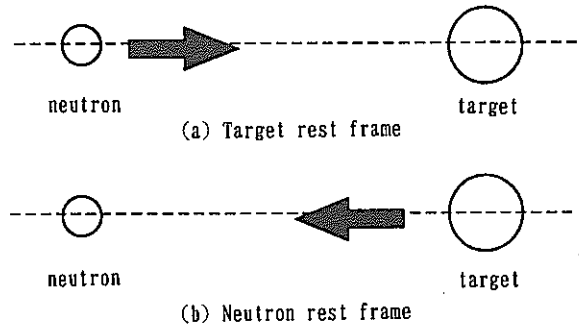


Fig.2 Concept of Transmutation Method.

III. CALCULATION OF TRANSMUTATION RATE

The cross section of a neutron resonance capture, $\sigma(v_r)$, is written by the Breit-Wigner formula for slow neutron (s-wave),

$$\sigma(V_r) = \frac{\pi g \lambda^2 \Gamma_n \Gamma_r}{[(E_c - E_{c,r,ts})^2 + (\Gamma/2)^2]} \quad (2)$$

$$E_c = \frac{1}{2} \mu v_r^2, \quad (3)$$

where λ is the de Broglie wavelength and μ is the reduced mass. The E_c and $E_{c,r,ts}$ are respectively the neutron energy and the resonance energy in the center of mass frame. The Γ_n , Γ_r and Γ denote the neutron, radiative and total widths, respectively. The g is the statistical weight factor for angular momentum ;

$$g = \frac{2I + 1}{2(2J + 1)}, \quad (4)$$

where J is total spin of the final state and I is that of the target nucleus. Major long-lived fission products are summarized in Table 1 with the fission yields and the cross sections of the thermal neutron capture reaction. The cross section of neutron resonance capture are available for only three nuclides, i.e. ^{99}Tc , ^{129}I , and ^{107}Pd . Table 2 shows the resonance parameters of these nuclides.

Table1 Major Fission Products

nuclide	life (year)	fission yield of ²³⁵ U (%)	capture cross section of thermal neutron
⁸⁵ Kr	11	0.3	1.7b
⁹⁰ Sr	29	5.9	14mb
⁹³ Zr	1.5×10 ⁶	6.4	1.3-4b
⁹⁹ Tc	2.1×10 ⁶	6.1	20b
¹⁰⁷ Pd	6.5×10 ⁶	0.2	1.8b
¹²⁹ I	1.6×10 ⁷	0.9	27b
¹³⁵ Cs	2.3×10 ⁶	6.7	8.7b
¹³⁷ Cs	30	6.2	0.25b

Table2 Resonance Parameters of Radioactive Fission Products

	E _{res} (eV)	Γ _n (meV)	Γ _γ (meV)	Γ (meV)	spin I	spin J
⁹⁹ Tc	5.6	5.00	134.0	139.0	4.5	4.0
¹²⁹ I	148.	67.0	100.0	167.0	3.5	3.5
¹⁰⁷ Pd	44.56	35.3*	125.0	160.3	—	—

* 2gΓ_n

In this case, the transmutation rate is expressed by

$$\lambda_{tr} = \int v_r \sigma(v_r) P(E_n) dE_n \quad (5)$$

where E_n is the neutron energy. The σ(v_r) is the cross section at the relative velocity v_r. The ρ(E_n) is the neutron density with an energy of E_n.

A thermal neutron field is considered in present calculations of the transmutation rate by the Eq. (5). When neutrons have a Maxwell-Boltzmann distribution, the ρ(E_n) is expressed by,

$$\rho(E_n) = \frac{\phi_n}{\int \frac{2}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} E_n^{1/2} \exp(-E_n/kT) dE} \quad (6)$$

where φ_n denotes the thermal neutron flux. The thermal neutron flux in commercial light water reactors is 10¹³ to 10¹⁴ cm⁻² sec⁻¹. Neutron fluxes around 10¹⁵ cm⁻² sec⁻¹ are available in high flux reactors, e.g. the high flux reactor at Institute Laue Langevin (ILL)¹⁰ and the high flux isotope reactor (HFIR)¹¹. The possibility of constructing high flux reactor has previously been considered.^{6, 12, 13} There are several designs for high flux reactors with fluxes of 10¹⁶ cm⁻² sec⁻¹.^{6, 12} Some neutron source with the flux of

10¹⁷ cm⁻² sec⁻¹ is proposed by using μ CF (muon catalyzed fusion) reaction¹³.

Figure 3 shows calculated transmutation rates as a function of neutron flux. Calculated transmutation rates for moving targets are compared with that for rest targets in Table 3. In the calculations, a neutron temperature of 300

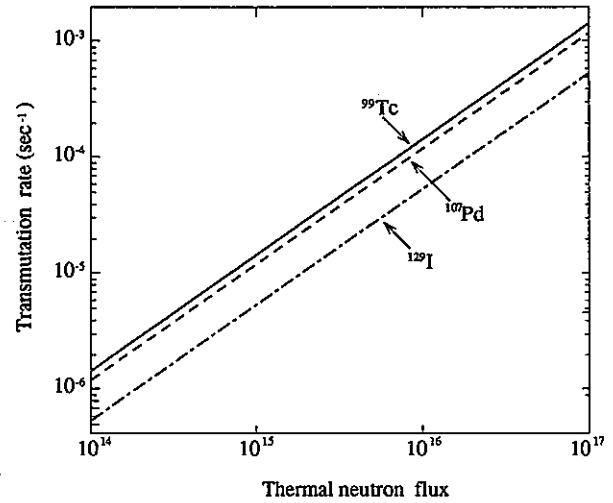


Fig.3 Calculated Transmutation Rates

Table.3 Results of Calculations of Transmutation Rates

	Moving Target		Rest Target	
	λ _{eff} (sec ⁻¹)	τ _{eff} (hr)	λ _{eff} (sec ⁻¹)	τ _{eff} (year)
⁹⁹ Tc	1.4×10 ⁻⁵	14	1.8×10 ⁻⁸	1.3
¹²⁹ I	5.3×10 ⁻⁶	37	2.4×10 ⁻⁶	0.93
¹⁰⁷ Pd	1.2×10 ⁻⁵	16	1.6×10 ⁻⁹	14

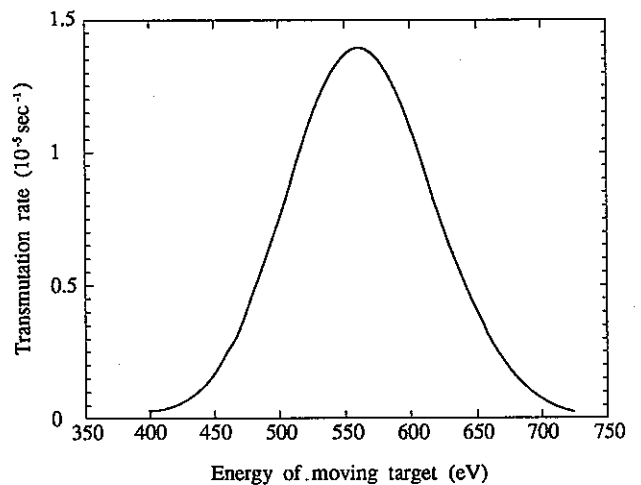


Fig.4 Transmutation Rates for Varying Target Energy

K was assumed. The $1/v$ dependency of capture cross section of the thermal neutrons was also assumed in the calculations for rest targets. For example, the transmutation rate of ^{99}Tc with a kinetic energy of 556 eV is $1.4 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$, which is 800 times faster than that of targets at rest.

The transmutation rates were also calculated for varying target energies. An example of calculation results is shown in Fig. 4. The main reason for the broadening of the transmutation rate peak in Fig. 4 lies in the fact that the collision energy is shifted from the resonance energy by the neutron thermal motion.

According to the calculation results, it appears that very high transmutation rates are possible by the combination of the thermal neutron field and the moving target. The high transmutation rate gives the following advantages:

- (1) The high transmutation rate is important not only for shortening the management period of radioactive wastes, but also for reducing the target amount. A small amount of target gives rise to risk reduction eluding the operation of the transmutation.
- (2) The high transmutation rate also gives an advantage in selecting the structure material of the transmutation device, that is, if the transmutation rate is high enough, as compared with the accumulation of irradiation which damage the structure material.
- (3) Another important feature of this proposed transmutation method is that the energy of the moving target is small so that the moving target does not produce any activity. This is the advantage of the present method in comparison with the other methods which use high energy particles (protons or electrons).

IV. PROPOSED TRANSMUTATION DEVICES

In this section, the technical feasibility of the present method is discussed from a practical point of view. According to the calculation results, it appears that the very high transmutation rate is possible in combination with the thermal neutron field and with the moving target. The most exotic part of the present method is the moving target. In this section, some possibilities of generating moving targets are discussed. As an example, we will deal here with ^{99}Tc .

Main requirements

Considering a system of a nuclear power reactor and a transmutation device, the target amount is determined by the equilibrium between a generation rate of the radioactive nuclide and a transmutation rate. The mass balance equation of the radioactive nuclide is expressed by

$$\frac{dN}{dt} = S - \lambda_{eff} N, \quad (7)$$

where N is the number of target nucleus and S is a source term of the target fission product. The S is calculated by

$$S = \frac{h \cdot Y \cdot R}{\eta \cdot 1.6 \times 10^{-19} \cdot E_{fiss}}, \quad (8)$$

where h is the duty factor of nuclear power reactors. The Y is fission yield of a radioactive nuclide, R the reactor power, η the efficiency of the energy conversion from thermal to electric, and E_{fiss} the energy released by a fission. When the system reaches an equilibrium state ($dN/dt=0$), N is calculated by Eqs. (7) and (8). If we set $h=0.75$, $Y=0.06$, $R=1\text{GWe}$, $\eta=0.33$ and $E_{fiss}=200\text{MeV}$, the value of N is calculated to be 3.0×10^{23} (50g or 0.5mol) for ^{99}Tc with λ_{eff} of $1.4 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$. The main question is whether such an amount of target can be kept moving under the above conditions, i.e. with the constant kinetic energy of 556 eV during a period of 14 hours for ^{99}Tc .

Applications of several current technologies are tried to be discussed as follows. Rotation of a solid target with the above kinetic energy is difficult because the centrifugal force in the rotating rigid body is in excess of the tensile of known materials. Use of a plasma makes possible to accelerate the target to above the needed kinetic energy.¹⁴ However, both life time and density are limited in the case of the plasma. Considering an accumulated ion ring, the requirements between the kinetic energy and the life time could be met. The main problem in the case of ion rings is in the fact that the current of the ion ring is limited by the space charge effect.¹⁵ Each current technology has deficiencies

that counterbalance its potential advantages. Above preliminary analyses, it appears that the development of new techniques for the moving target is necessary.

Microparticle device

As the space-charge limit for the storage a non neutralized 556 eV beam energy is very small (less than 1 A/cm² with usual devices) and as the instantaneous current storage is very large (some megaamperes), then some other tries must be performed to overcome this difficulty. Here, the use of ionized particles beams or cluster beams is proposed. The idea is to reduce the charge to mass ratio, so that the current to be stored is smaller, but as a consequence the inertial confinement forces increase with the mass of the particles.

1. Required characteristics

The charge q to mass ratio is 0.97×10^8 for monocharged technetium 99 ions. The aim is now to use particles with q/M around 10^2 to 10^3 J/C, achievable with particle sizes around 0.01 to 0.03 μm , as for a spherical microparticle the charge to mass ratio is given by

$$q(r) = 4 \pi \epsilon_0 \eta_{\text{ph}} G E_s r^2 \tag{9}$$

where E_s denotes the charging electrostatic field, G the experimental efficiency, r the radius of the particle to be charged and η_{ph} depends on the charging geometry.

The maximum electric field E_s on the surface which can be achieved is obtained by equalling the electrostatic pressure and the tensile strength σ_m of the material¹⁶, so that

$$E = \left(\frac{2 \sigma_m}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \tag{10}$$

and the maximum possible value for E_s is around 10^{10} V/m. The main parameters of the particle beam are recalled in Table 4. Then, the radius of gyration ρ_L of such particles in a magnetic field B, perpendicular to their velocity v is given by the following expression

$$\rho_L = \frac{M v}{q B} \tag{11}$$

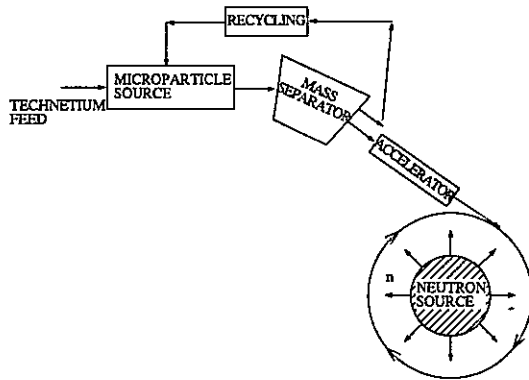
ρ_L is of the order of 3.4 m for $B=10$ teslas. For 0.14m² cross section, the volume and the particle density are respectively 3m³ and 2.10^{16}m^{-3} . The magnetic stored energy will be around 120 MJ, this value being quite under the upper limit of nowadays possibilities in the building of superconducting magnets. The corresponding needed potential for the acceleration is at least 550 keV, and the particle energy will be 4.39 GeV.

Table 4 Parameters of microparticle device

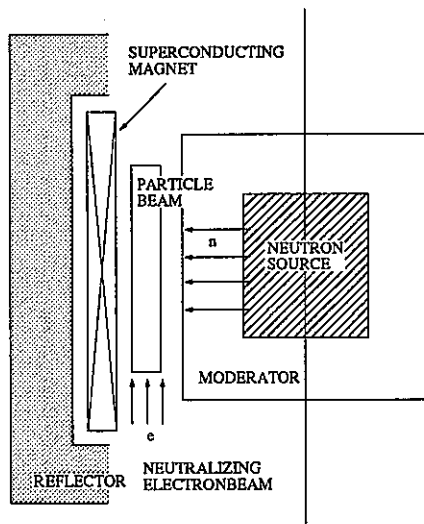
MICROPARTICLE SOURCE		
CONTACT ELECTROSTATIC CHARGING ELECTROSTATIC ACCELERATOR		
• Particle Radius	0.01 μm	0.03 μm
• Number of Atoms Particle	2.39×10^5	7.91×10^6
• Charge number	239	7911
• Electric Field on Surface	$4.2 \times 10^9 \text{V/m}$	$1.265 \times 10^{10} \text{V/m}$
• Acceleration Voltage	550kV	550kV
• Total Current	0.682A	0.682A
STORAGE		
• Total Amount of Target	0.51mole	
• Confinement Time	14hr	
• Thickness of Target	20cm	
• Macron Density	$3.4 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ (0.01 μm)	$1.3 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ (0.03 μm)
• Radius of Gyration	5.6m(for 6T)	
	3.4m(for 10T)	
• Length of Target Region	42.3m(for 6T)	
	70.5m(for 10T)	
NEUTRON FIELD		
REACTOR or ACCELERATOR		
• Flux	$10^{14} \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$	
• Energy	thermal	

2. Feasibility

The proposed device (Fig. 5) must be fed with very thin powder, around 0.03 μm , which can be prepared by plasma or laser methods¹⁷. Due to the size distribution some selection of correct q/m ratio is needed as well as recycling. Charging the particles can be achieved in two different ways : the first one the macron source¹⁸ involves contact electrostatic charging (Fig.6). The second one¹⁹ uses levitation methods in an RF field. Such sources operate typically at small current density as the charge is usually very high. Use of a source voltage around 10 to 15 kV leads to a current density around 1 m/Acm², following the geometry and a total section around



(a) total system



(b) reaction vessel

Fig.5 Microparticle Device

0.1 m³, fitted with the section of the device. The acceleration of the particles can be achieved by Van der Graaf accelerator or RF liner.

The last but the most critical problem is the storage : the magnetic confinement as well as the neutralization by an electron beam is needed, as it can be deduced from preliminary simple calculations¹⁵. Confinement will be difficult as the component of the magnetic field which allows the storage is not a confinement one (usually this solution like a spheromak one for plasma is unstable), so that some poloidal component of the field, coaxial with the beam may be necessary, like in stellarators and in tokamaks. Neutralization appears to be a difficult task in itself as the electrons will acquire transverse velocities due to the imperfection of any real system. As in our configuration of magnetic field the electrons have a very small radius of

gyration as compared to the ions ones, it is only possible to use transverse neutralization. The other possibilities are to generate a plasma of particles or to neutralize by an equal number of injected beams of same masses and equal charges of opposite values (this is easy as the bias has just to be reversed in the source).

The residual vacuum in the storage ring has to be very good, as the life time of the particles relative to the background gas is about 30 minutes at a pressure of 10⁻¹⁰ Torr. This value was calculated for elastic collision between the microparticle and the background gas. The pressure may be difficult to reach in the case that outgassing from the microparticle surface becomes significant. Also, the charge transfer process and microparticle-microparticle collision seem to be important, but were not discussed here.

There are a lot of reasons to increase the densities to get better confinement parameters. The values of the density and size of particles are the result of a compromise between the neutron absorption and the densities. The main other losses will be Bremsstrahlung losses as cyclotron radiation losses and light emission

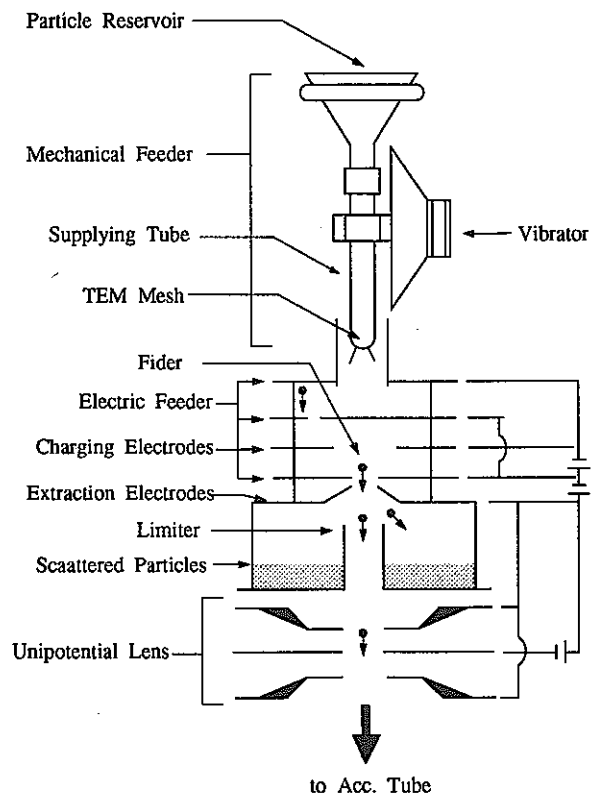


Fig.6 Microparticle Source¹⁸

seem to be negligible. As a consequence, a power of some tens of megawatts seems necessary to maintain the rotation. This can be done by using some cyclotron acceleration effect.

As this kind of device has not been studied intensively, neither in its parts, nor in its totality, large uncertainties remain. Thus, some further studies are necessary to fully evaluate this device.

Magnetized plasma solutions

As to match the time scales between transmutation and life-time of the plasma, it is better to confine magnetically the plasma. Two kinds of solutions can be achieved :

- "closed" machines like torus
- "open" machines like mirror devices or straight columns.

Usually, in such devices, only heating is easily achievable, i.e., it is very difficult to give directed mean velocities to a plasma. So, for our purpose it means that we will try to heat the plasma at a temperature of 556 eV.

1. Torus device

It appears to be the best known and the most efficient configuration at the moment, especially the tokamak one. The current created in the plasma tends to generate an induced drift charge separation. So it is needed to twist the configuration but without closing the current lines.

Some performances recalled in the table 1 shows that the temperature can be achieved easily, as well as a quite high density. Presently, the best confinement times has been obtained with these devices. Our device has to be designed using scaling laws : this problem is not yet fully solved and an extensive review²⁰ is given for the L mode regime. The confinement time of energy TE is roughly proportional to the electronic density and to some exponent of the "small" radius of the torus a and of the main radius R :

$$T_E \propto n_e a^\alpha R^\beta \quad (12)$$

where $\alpha \sim 1, \beta \sim 2$. The influence of the temperature, the magnetic field and the aspect ratio of the torus are less clear and still

subjected to controversies. As an example, the aspect ratio of the torus is only varied from 2.5 to 4 leading to a large uncertainty in the dependence on this parameter. The dependence in M_{eff}^2 , where M_{eff} is the effective molar mass of the plasma, defined as the mean molar mass of its main components and of its impurities, has been incorporated a posteriori, using the isotopic effect between H⁺ and D⁺. But, the dependence is not clear as no effects are found in some experiments²⁰. Furthermore, the mass domain which is considered there is far from ours, as $M_{eff} = 0.099 \text{ kg}$. It must be also noticed that the form of equation depends on the parameters, their number and the heating procedures used.

Anyway, it seems that the biggest is the device, the longest is the confinement time. Typical order of magnitude of recent performances, obtained with large-sized tokamaks JT60, JET, and TFTR is around some seconds. Then, upgraded tokamaks could reach confinement times of some hours with an energy of 556 eV, especially if the scaling law in the mean molar mass is valid.

A difficulty for these "closed" geometries is to achieve high efficiency sources of metallic elements, as to our knowledge this kind of devices is only operating with sources using gaseous elements such as H₂, He, D₂, Ar. Some ideas like sending technetium pellets or using neutral beam injection might be used. This kind of metallic plasma is radiating a huge power as the effective charge number of technetium is around 20. Thus some important heating will be necessary to sustain the plasma. Some common possible heating solutions are :

- Ohmic heating
- Ion cyclotron resonance
- Electron cyclotron resonance
- Neutral beam heating injection at high energy.

Poor accessibility of such devices are well-known and this may become a major problem for technetium 99 as the radioactive safety has to be ensured and the cleaning of the wall may be a problem.

2. Mirror devices

The "open" configurations have losses at both ends of the device and are usually unstable as the gradient of density is in each point opposite to the centrifugal force. So, the magnetic field

has to be modified in order to obtain a minimum value of the magnetic field on the axis by using magnets called anchors. Presently, only few mirrors devices are operating in the world as the large demonstration facility program MFTF has been cancelled some years ago. The performances are one order of magnitude smaller at least than the tokamak solution, due partly to a much lesser effort for this solution.

V. DISCUSSION

From the previous chapter, it can be deduced that doing a moving target for transmutation is a tough task as the proposed solutions, although they seem possible, can only be achieved in a long term : the tokamak solution requires performances comparable to magnetic fusion and micro-particle solution development studies. At the present time, plasma solution allows a high enough density around 10^{14} cm^{-3} but a too small confinement time, while the second one allows a much longer confinement time but a smaller density as it uses storage rings. Another possibility would be to use higher reactors neutrons fluxes and transmutation rates as to relax the constraints on the moving target, in particular the long confinement time needed (14 hours).

For example, use of cold neutron gives high transmutation rate as follows. The neutron density in Eq.(6) is inversely proportional to its velocity for a constant neutron flux. The broadening width of the transmutation rate peak in Fig. 4 is also proportional to the neutron velocity. Consequently, the peak transmutation rate is linearly related to $1/T$ and so the change in the neutron temperature from 300 K to 3 K increases the peak transmutation rate by a factor of 100. The use of cold neutron is a possibility for relaxing the constraints for the confinement time and the number of targets nuclides for storage in the moving target concept.

Apart from the moving target study, it is worthwhile to note that another interesting method, but quite different approach can be derived : increase the neutron flux drastically, even if the collision cross section is decreasing.

The proposed device (Fig. 7) looks like a laser inertial fusion device²¹ : the solution is to make a shell composed of an outer ablating shield, a pusher of radioactive nuclides both to induce

compression and to be transmuted, and a D-D or D-T core, which produces neutrons (14.1 MeV for the D-T fusion reaction). The geometry is such as the number of neutrons produced by shots must be equal at least to the number of radioactive nuclides to transmute. Eventually some other intermediate layers, not represented on the figure, to reflect and/or slow down neutrons may be required to increase efficiency.

Thus, high densities for radioactive nuclide shell, as well as high neutron fluxes can be achieved. As the pellet must not be too large (around 0.5 to 1 mm) to avoid Rayleigh-Taylor instabilities, the interaction region may be now too small. So, both Deuterium-Tritium core and the radioactive nuclide shell have to be compressed : the first one to produce neutrons and the second one to absorb them.

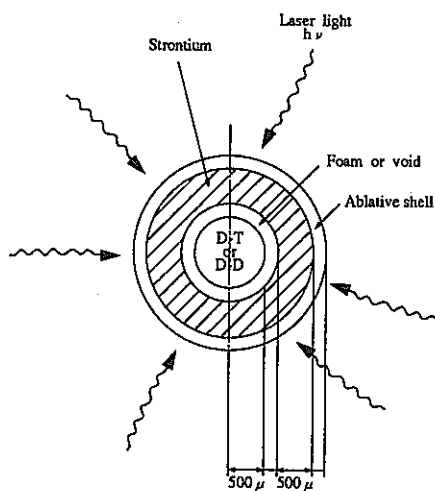


Fig.7 Inertial Transmutation Target

A simple calculation shows that if the D-T and the pusher of radioactive nuclides are equally compressed with a ratio K around 1000, then, the size of the pellet is decreased by $K^{1/3}$ and the absorption is increased by a factor $K^{2/3}$, as it is proportional in a crude 1-D approximation to the product of the density by the thickness of the radioactive nuclides.

Some other difficulty arises : the transient nature of the phenomena will also reduce the efficiency as the expansion of the plasma is quite fast (some nanoseconds) as the temperature of such plasmas has a value around 1 keV. Furthermore, the slowed neutrons must be captured before escaping the interaction zone during the confinement time. Another mechanism

involving the (n, 2n) reaction and fast neutrons, seems less sensitive to this transient effect.

In order to check the effectiveness of the inertial transmutation target, the transmutation of ^{90}Sr has been examined. Since the ^{90}Sr has very small cross section of thermal neutron capture of 14mb, the (n, 2n) reaction with the cross section of 1.6b was considered for the transmutation of ^{90}Sr . In the case of the inertial transmutation target in Fig. 7, it seems that a transmutation efficiency of about 14% for 14 MeV neutron can be achieved quite easily by compressing ^{90}Sr to high densities. This value, as well as the high compression factor must be reached for the case of inertial fusion.

The production rate of ^{90}Sr from 1GWe nuclear reactor is calculated to be $4.6 \cdot 10^{18} \text{ sec}^{-1}$ by Eq. (8) in the section IV. The same transmutation rate of $4.6 \cdot 10^{18} \text{ sec}^{-1}$ at the same rate as previously described requires the operation at 33 Hz by using about 10^{18} neutrons per shot. This repetition rate is quite high as compared with the present performances of inertial fusion lasers.

Thus, it seems possible to use inertial fusion techniques (laser, heavy ions...), as the orders of magnitude that must be reached are not very different than those which are needed for fusion.

VI. CONCLUSIONS

The best concept in view of technetium transmutation remains probably the irradiation by thermal neutrons of a plasma target or a neutralized ion beam, composed of ions of technetium in a toroidal geometry; the ions may be single atoms, clusters or particles.

Although this concept for technetium transmutation by neutrons is promising, the device to be retained is not easy to choose as every solution has its own advantages and inconvenients.

An interesting alternative at high neutron flux is to deal with laser inertial effects.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to express thier indebtedness to Dr.H.Takahashi in Brookhaven National Laboratory for his valuable discussions. They are also grateful to Dr.H.Takashita, Dr.M. Nomura and Mr.K.Imanishi in PNC for thier

helps in the transmutation calculations. Mr.Y. Nakamura is thanked for his help in the preparation of the manuscript.

REFERENCES

1. L.KOCH, "Formation and Recycling of Mino Actinides in Nuclear Power Stations," in Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, North Holland Physics Publishing, 457 (1986).
2. T.MUKAIYAMA, et al., Conceptual Study of Actinide burner Reactors," Proc. Int. Reactor Physics Conf. Jackson Hole, Vol.4, 369 (1988).
3. M.STEINBERG, G.WOTZAK, and B. MANOWITZ, "Neutron Burning of Long-Lived Fission Products for Waste Disposal", BNL 85 58, (1964).
4. H.TAKAHASHI, N.MIZOO, and M. STEINBERG, "Use of the Linear Accelerator for Incinerating the Fission Products of Cs-137 and Sr-90", BNL-28779, (1980).
5. W.C.WOLKENHAUER, B.R.LEONARD, Jr, and B.F.GORE, "Transmutation of High-Level Radioactive Waste with a Controlled Thermonuclear Reactor", BNWL-1772, (1973).
6. M.TAUBE, Nuclear Science and Engineering, 61, 212 (1976).
7. R.KINSEY, "ENDF-201 :ENDF/B Summary Documentation", BNL-NCS 17541, Brookhaven National Lab. (1979).
8. H.TAKAHASHI, "The Role of Accelerators in the Nuclear Fuel Cycle", Proc. on the 2nd Int. Symp. on Advanced Nuclear Energy Research, Mito Japan, (24-26 Jan. 1990).
9. S.F.MUGHABGHAB, M.DIVADEENAM, and N.E.HOLDEN, "Neutron Cross Sections," Academic Press, New York, 1, (1981).
10. P.AGERON, Endeavour, 31, 113 (1972)67.
11. "Directory of Nuclear Reactors", vol.5, IAEA, Vienna, (1964).
12. F.J.PERETZ, Proc. Int. Symp. on Research Reactor Safety, Operations and Modifications, Chalk River, Canada, (23-27 Oct 1989).
13. H.TAKAHASHI, Proc.on Emerging Nuclear Energy Systems, 261, Karlsruhe,(3-6July 1989).
14. T.IKEHATA, M.SUZUKI, T.TANABE, and H.MASE, Appl. Phys. Lett.,55, 13, 1289(1989).
15. R.B. MILLER, "An Introduction to the Physics of Intense Charged Particle Beams," Plenum Press, New York, (1982).

16. A.POZWOLSKI, "Production of High Energy Densities using a microparticle beam, " Rev. Phys. Appl., 23, 1531-1534, (1988) .
17. T.MAJIMA, T.MIYARA, and M.TAKAMI, "CO₂ Laser Synthesis of Ultrafine Iron Particles," Rikken Laser Engineering Report, 12, 10-12 (1990) .
18. N.KAMIYA, et al., "Charging and accelerating of microparticles," Proceedings of the 7 th Symposium on Accelerator Science and Technology, Osaka, Japan, (12-14 Dec. 1989) .
19. J.F.VEDDER, "Microparticle Accelerator of Unique Design," Rev. Sci. Instrum, 49, 1, 1-7 (1978) .
20. S.M.KAYE, "Status of Global Confinement Studies," Phys. of Fluids B, 2, 12, 2926-2940, (1990) .
21. R.GILL, Plasma Physics and Nuclear Fusion Research, Academic Press, (1981) .

編 集 後 記

昨年3月の原稿締切りから約1年余りも経過しての第2号発刊は、ひとえに編集委員の不手際であり、この場を借りて深くお詫び申し上げます。

創刊号より少しでも良いものをと、書式等の統一のため、執筆者をはじめとして関係者の方々の御協力を賜り、編集委員一同厚く御礼申し上げます。

今後とも、本誌の発展のために努力する所存ですので建設的ご意見をお寄せいただければ幸いです。

編集委員一同

編 集 委 員

松	本	精	夫	(プルトニウム燃料開発室)
檜	山	敏	明	(プルトニウム燃料開発室)
船	坂	英	之	(先端技術開発室)
篠	田	佳	彦	(遠心法設計開発室)
須	藤		収	(新型濃縮技術開発室)
木	原	義	之	(転換技術開発室)