

平成22年 6月 1日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19360424

研究課題名（和文） プラズマ化学反応を用いた窒素同位体分離法の開発

研究課題名（英文） Development of Nitrogen Isotope Separation Method using Plasma Chemical Reactions

研究代表者

鈴木 正昭 (SUZUKI MASAOKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：70114874

研究成果の概要（和文）：過去に、炭素・酸素同位体分離に成功した実験装置を用いて、窒素同位体分離実験を行った。分離係数はパルス幅、パルス周期によらず電流密度の減少に伴って単調に増加した。連続放電においては、電流値が低いときほど高い分離係数が得られ、0.4mA のとき分離係数の最大値 1.64 が得られた。分離係数、反応収率、消費電力の実験データを用いてプロセスシミュレーションを行い、十分実用化可能なプロセスであるとの結論を得た。

研究成果の概要（英文）：Nitrogen isotope separation using the chemical reactions in the N₂-O₂ glow discharge has been performed using the same reactor as previously we have utilized for the carbon and oxygen isotope separation study. The nitrogen isotope separation factor increased with decreasing discharge current density and the maximum isotope separation factor of 1.64 was obtained with the minimum discharge current of 0.4mA. The feasibility of this process was proved by the simulation of the isotope separation process using the experimental data which were obtained through this study.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2008年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	12,400,000	3,720,000	16,120,000

研究分野：原子力化学工学、プラズマ化学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：同位体分離、窒素同位体、プラズマ化学反応、振動励起、窒化物燃料

1. 研究開始当初の背景

高速炉用の新型燃料として現在精力的に開発が進められている窒化物燃料は、高い融点と熱伝導性を有するなど高性能燃料としての特性を備えているが、天然窒素（¹⁴N が 99.635%）を用いた場合、原子炉内で ¹⁴N が

中性子と反応し β 崩壊核種の ¹⁴C を生成することが最大の問題点とされている。この問題回避の為に、¹⁴C をほとんど生成しない ¹⁵N（0.365%）を濃縮し用いることが検討されているが、¹⁵N の大量生産法は確立されておらず、その開発が急務となっている。

2. 研究の目的

本研究では、我々がこれまで研究を行ってきたプラズマ化学同位体分離法を窒素同位体分離に適用し、高効率な窒素同位体分離法の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 窒素同位体分離の為の放電条件最適化：

過去に、COプラズマを用いた炭素・酸素同位体分離に成功した実験装置を用いて、様々な電流値やパルス放電周波数に対して分離実験を行い、窒素同位体分離に最適な放電条件の探索を行う。実験装置概略図を図1に示す。リアクターはU字型の内径7mmのPyrex管で、液体窒素で冷却されている。供給ガスは窒素と酸素であり、酸素はリアクター下流部からも供給できる構造となっている。プラズマ生成電源には直流電源を用い、CR共振回路を介することにより連続放電だけでなくパルス放電も行った。実験条件は以下の値とした。N₂流量：5 sccm, O₂流量：0.25 sccm, 放電圧力：2.5 Torr, 放電時間：30 min。

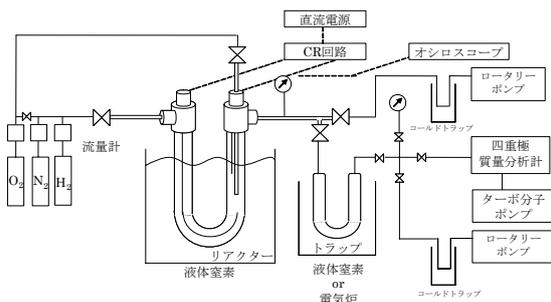


図1 実験装置概略図

N₂-O₂放電内で生成する¹⁵NO (m/e=31)を用いて、¹⁵N/¹⁴Nの比を測定した場合、¹⁴NOが質量分析計内に残留した僅かな水と反応しHNO⁺(m/e=31)ができ、これを¹⁵NOと誤認識し、¹⁵NOの正確な量が測定できず、正しい分離係数が得られない。そこで、生成したNOxを銅ウールと一緒に800°Cで加熱(5分~10分間)することによりN₂に還元し、その後、二酸化炭素などの不純物を液体窒素によりトラップし窒素だけを取りだし、その窒素の¹⁴N₂と¹⁴N¹⁵Nの同位対比を測定し、分離係数を計算した。

(2) 低換算電界放電場における分離実験：

換算電界を減少させる為の方法を検討し、分離実験を行う。

(3) プロセスシミュレーション：

分離係数、反応収率、消費電力の実験デー

タを用いてプロセスシミュレーションを行い、プロセスの評価を行う。

4. 研究成果

(1) 窒素同位体分離の為の放電条件最適化：

まず、四重極質量分析計を用いて液体窒素冷却下でのN₂-O₂放電における反応生成物を調べた。その結果、反応生成物は主にO₃, NO, N₂Oであった。また、窒素流量を増加させるか、放電周期を短くすることにより反応生成物はO₃-richからNOx-richへと変化することがわかった。図2に連続放電を行った場合の酸素供給位置に対する分離係数、生成物化学組成、生成量の変化を示す。Z=0および15cmのとき、酸素の供給位置はそれぞれ放電領域の下流端および上流端である。酸素供給位置が上流側から下流側へと移動するにつれて、組成はO₃-richからNO-richへと変化して行くことがわかる。一方、同位体分離係数は酸素供給位置を下流側に移動させるに従って減少した。これらの結果からより高い分離係数を得る為にはN₂(v) + O → NO + O反応を促進させ、N + O₂ → NO + O反応を抑制するような反応場を作り出すことが重要だとわかった。

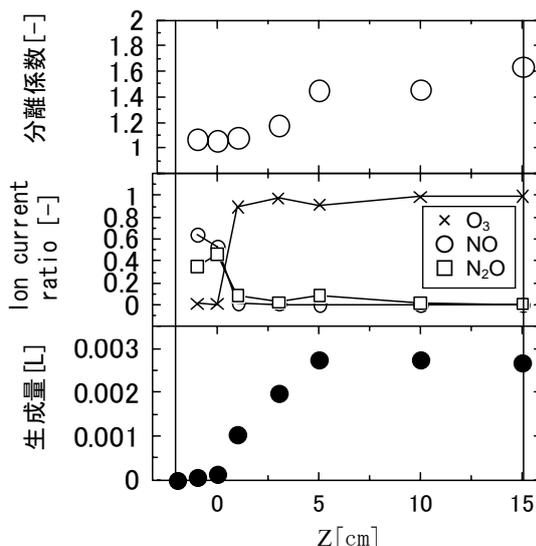


図2 酸素供給位置による分離係数、組成、生成量の変化

次に、四重極質量分析計を用いて反応生成物の中の窒素同位体組成を分析した。その結果、パルス放電においては、平均電流値を一定としながらパルス幅を数μsから数msの間で変化させた場合には、パルス幅が広いときの方が高い分離係数が得られた。しかしこの場合、パルス幅だけでなくパルスピーク電流値も数Aから数mAまで変化してしまっており、ピーク電流の観点からはピーク電流が小さいほど高い分離係数が得られたと言える。

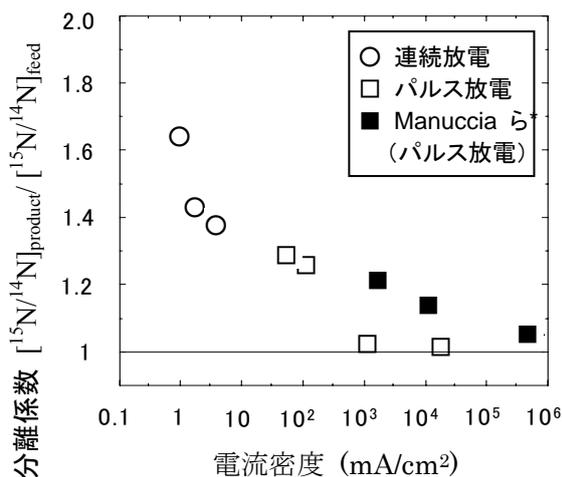


図3 電流密度が分離係数に与える影響
 (* T.J.Manuccia and M.D.Clark, Appl. Phys. Lett, Vol.28 No.7 372 (1976).)

連続放電に置いて電流値を変化させた場合には、電流値が低いときほど高い分離係数が得られた。電流値が0.4mA のとき、分離係数の最大値1.64 が得られた。この値は、これまでに報告されているプラズマ化学法の窒素同位体に関する最大分離係数1.21(Manuccia ら)を大きく凌いでいる。分離係数を電流密度に対してプロットしたグラフを図3に示す。分離係数はパルス幅、パルス周期によらず電流密度の減少に伴って単調に増加した。分離係数を電流密度に対してプロットすることで、我々のパルス放電と連続放電の結果、および Manuccia らのパルス放電の結果が全てのデータを一本の曲線で近似できることがわかった。

(2) 低換算電界放電場における分離実験：

直流放電で得られた窒素同位体分離係数の最大値 1.64 を更に増加させる手法の検討を文献調査や数値計算によって行った。その結果、更なる分離係数の向上のためには同位体選択性のない解離反応を生む高エネルギー電子の生成を抑制し、振動励起反応を効率よく行う低エネルギー電子を増加させることが必要であるとの結論を得た。その為に、①希ガスを添加することで換算電界を減少させ電子エネルギーを減少させる、②電界強度の弱い非持続放電を用いて電子エネルギーを減少させる、の二つの方法が有効であることがわかった。そこで、①に関しては、N₂/O₂ プラズマに少量の Ar を添加し実験をおこない、換算電界の測定を行った。その結果、Ar を添加することで換算電界を 1/10 程度に減少させられることがわかった。また、

電子エネルギー分布に関する Boltzmann 方程式の数値計算を行い、実験で得られた換算電界から電子エネルギーを算出した。その結果、換算電界が同程度の場合には希ガスを入れた場合に電子エネルギーが増加してしまうが、1/10 程度まで換算電界が下がっていれば、希ガスを添加することで電子エネルギーを減少できることを確認した。そして、実際に N₂/O₂ プラズマに Ar を添加し分離実験を行い、分離係数の測定を行った。N₂/O₂=5/0.25sccm を固定したまま、Ar 流量を 0 から 15sccm まで増加させてゆき分離係数の変化を調べたが、図4および図5に示すように分離係数は実験誤差の範囲内で一定であり、Ar 添加の効果は見られなかった。

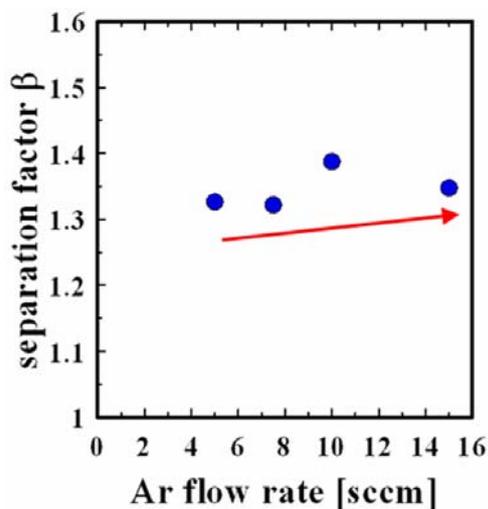


図4 分離係数に及ぼす Ar 流量の影響

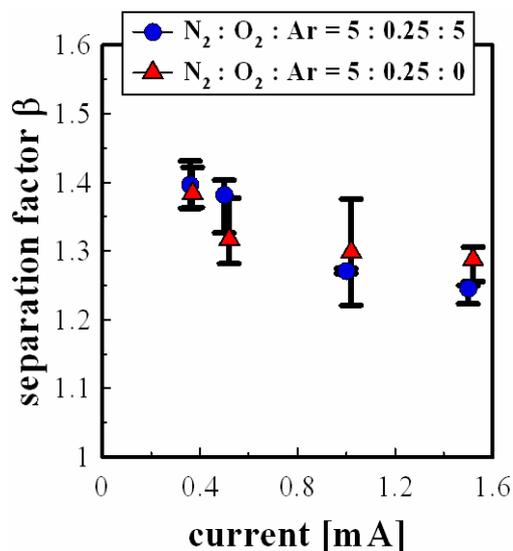


図5 分離係数と Ar 流量・放電電流の関係

②に関しては、極短パルス励起非持続放電が有効であることを文献調査から見出した為、高速応答高電圧半導体スイッチを購入し、極短パルス電源を作製した。そして、放電管外部に巻きつけた電極に極短パルス高電圧を印加し、放電管内部の電極には放電維持電圧以下の電圧を印加することで、非持続放電を生成することに成功した。この装置を用いて同位体分離実験を行った結果、生成物中へ窒素 15 が濃縮した。しかし、その分離係数は最大で 1.3 程度であり直流放電の結果を上回することは出来なかった。これは、極短パルス放電中に生成する選択性の低い生成物量が、非持続放電場で生成する量に対して無視できず、生成物全体の分離係数を減少させてしまった為と結論された。

(3) プロセスシミュレーション：

最後に、分離係数、反応収率、消費電力の実験データを用いてプロセスシミュレーションを行った。その結果、本プロセスの運転コストは市販の窒素 15 の価格と同程度であった。滞留時間の増加や電極配置の最適化によって反応収率を増加できれば、十分実用化可能なプロセスであるとの結論を得た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 4 件)

① Nga Thi Anh Nguyen, Toyoaki Hayakawa, Shinsuke Mori and Masaaki Suzuki,
“Isotope separation by condensation of vibrationally excited gas”,
Proceedings of 16th ASEAN Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE2009) (Manila, Philippines, December 1-2, 2009) 3Pro-DOIPC16.

② Harunori Nagoya, Shinsuke Mori and Masaaki Suzuki,
“Nitrogen isotope separation using plasma chemical method”,
Proceedings of 16th ASEAN Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE2009) (Manila, Philippines, December 1-2, 2009) 1ET-REAET10.

③ 森 伸介、市川 真史、鈴木 正昭,
“ N_2-O_2 プラズマ中の振動励起分子反応による窒素同位体分離-酸素供給位置の影響”、
化学工学会第 40 回秋季大会、東北大学、2008 年 9 月 24 日～26 日、研究発表講演要旨集 T120.

④ 市川 真史、森 伸介、鈴木 正昭,
“ N_2-O_2 プラズマ中の化学反応を用いた窒素の同位体分離”、
第 6 回同位体科学会、名古屋大学、2008 年 3 月 5 日、第 6 回同位体科学会要旨集、P4.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 正昭 (SUZUKI MASAOKI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：70114874

(2) 研究分担者

森 伸介 (MORI SHINSUKE)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：80345389

(3) 連携研究者

なし