

JAERI-Research

2003-022



JP0350576



金属元素の蒸留の研究
—ジュラルミンの元素分別—

2003年10月

赤岡 克昭・丸山 庸一郎

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2003

編集兼発行 日本原子力研究所

金属元素の蒸留の研究
—ジュラルミンの元素分別—

日本原子力研究所東海研究所環境科学研究部
赤岡 克昭・丸山 庸一郎

(2003年8月5日受理)

超々ジュラルミン (アルミニウム合金 7075 : Al-5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu-0.25Cr) の蒸留特性の測定と数値解析を行った。実験では 378.7 mg のジュラルミンを抵抗加熱蒸発装置により 200°C/h の昇温速度で 1500°C まで加熱し、蒸発させ、四重極質量分析計でイオン電流を記録することにより蒸発特性を測定した。シミュレーションは Raoult の法則を Langmuir の式に適用し、Runge-Kutta 法を用いて解析した。その結果、蒸発特性は実験とシミュレーションがよく一致し、蒸留によりジュラルミンを Al、Cu、Cr と Zn、Mg の 2 つの群に分離できることを明らかにした。これらの結果、蒸留による元素分別を用いた放射性廃棄物の減量が可能であることが示された。

Research of Vacuum Distillation for Metals
- Elemental Separation of Duralumin -

Katsuaki AKAOKA and Yoichiro MARUYAMA

Department of Environmental Sciences
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 5, 2003)

We measured and simulated the characteristics of vacuum distillation for duralumin (Aluminum alloy 7075: Al-5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu-0.25Cr). In the experiment, the duralumin (378.7 mg) was heated to 1500°C (the rate is 200°C/h) and vaporized. The ion current of its components within the vapor was measured using quadrupole mass spectrometer. In the simulation, the vaporization rate of the components within vapor was calculated by using the formula of Langmuir and the law of Raoult. The simulation agreed well with the experiment, and it was found that the group of Al, Cu and Cr, and the group of Mg and Zn could be separated by the vacuum distillation. These results show that the reduction of metallic radioactive wastes can be attained using the vacuum distillation.

Keywords: Vacuum Distillation, Atom, Isotope, Laser, Separation, Metal, Radioactive Waste, vapor.

目次

| | |
|----------------------|----|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. ジュラルミンの蒸留試験 | 3 |
| 3. 蒸留過程の数値解析 | 5 |
| 4. 考察 | 10 |
| 5. まとめ | 15 |
| 参考文献 | 16 |

Contents

| | |
|---|----|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Experiment of Vacuum Distillation of Duralumin | 3 |
| 3. Analysis of Vacuum Distillation | 5 |
| 4. Discussion | 10 |
| 5. Conclusion | 15 |
| References | 16 |

This is a blank page.

1. はじめに

日本原子力研究所は 1986 年から 1995 年にかけて日本で最初の原子力発電炉である動力試験炉 (JPDR) の解体実地試験を行い¹⁾、現在、約 180t の放射化金属廃棄物を保管管理している。JPDR 解体廃棄物のデータ分析結果²⁾に基づき、JPDR 停止後 10 年 (1986 年) における放射化金属廃棄物中の放射性核種の量を試算すると、その量は最も放射化の度合いが高い炉内構造物であっても $8 \times 10^{-4}\%$ 以下であり、全ての放射化金属廃棄物が炉内構造物と同等の放射化をしていると仮定しても放射性核種の量は僅か 1.4 kg である。このように、原子力施設の解体に伴って発生する金属廃棄物のほとんどは安定核種であり、極微量含まれる放射性核種を除去することによって廃棄物量を激減できる可能性がある。

安定核種から放射性核種など同位体の除去や分離をするには同位体固有の光吸収を利用したレーザーによる選択的励起・電離による方法が効果的である。しかし、ステンレスなど通常の金属廃棄物は多くの元素から構成されている。このような多元素系から個別の核種をレーザーのみで除去することは、単一元素から特定の同位体を分離するレーザー同位体分離法に比べ、そのシステムが極めて複雑化するため適当ではない。従って、レーザーで処理する元素数を減ら

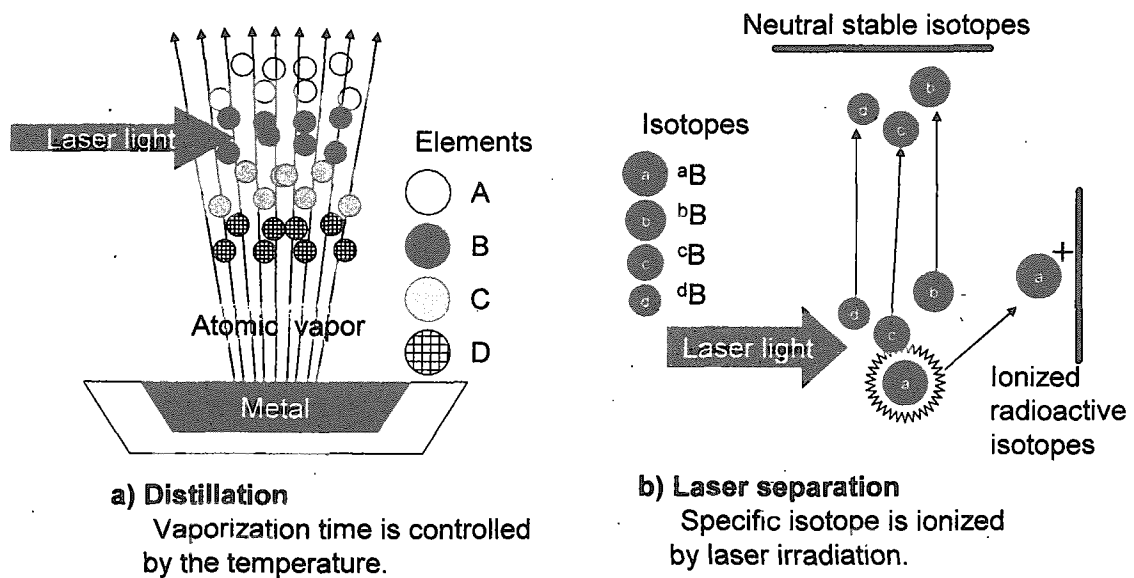


Fig. 1 Processing of distillation and laser separation

す必要がある。そのためには元素の蒸気圧などの違いによる熱特性を利用した蒸留が効果的であり、レーザー処理との適合性もよいと考えられる。Fig. 1 a) に示すように、蒸留過程においては元素の熱特性の違いにより原子ビームの組成が蒸発時刻によって異なる。従って、ある特定の時刻には、ある特定の元素が蒸発するので、その元素が蒸発している時間内に、Fig. 1 b)に示すように、その元素中の特定の放射性核種のみが吸収する波長のレーザー光を照射しイオン化する。イオン化された核種は電磁的に中性核種から分離、回収される。我々は、このような蒸留とレーザーによる分離を組合せた処理について提案^{3)~5)}しており、現在、これを原子力施設の解体等で発生する放射化金属廃棄物の減量に適用するための研究を行っている。

このような減量技術を実現するためには、蒸発、レーザー、光反応、回収プロセスに関する研究が不可欠であるが、ここではその中でも重要な技術の一つである蒸留による元素の分別の可能性を探るため、蒸発特性の測定とその数値解析を行った。実験及び数値解析の対象として、Table 1 に示すように、その蒸気圧が 900K 程度で 1Pa に達する Mg、Zn と 1700K 以上にならないと 1Pa を超えない Al、Cu、Cr で構成されるアルミニウム合金 7075 (超々ジュラルミン：Al-Zn-Mg-Cu-Cr) を選んだ。このように高蒸気圧の Mg、Zn と低蒸気圧の Al、Cu、Cr で構成される超々ジュラルミンは、蒸留による元素分別が顕著に起こると予想され、多成分元素からの元素分別時の蒸発特性を明らかにするために適当な金属である。

Table 1 Vapor pressure of components of duralumin 7075

| material | melting point (K) | boiling point (K) | vapor pressure (Pa) | | | |
|----------|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|------------------|------|
| | | | 10 ⁻³ | 10 ⁻² | 10 ⁻¹ | 1 |
| | | | temperature (K) | | | |
| Al | 933 | 2673 | 1297 | 1421 | 1566 | 1745 |
| Zn | 692 | 1180 | 566 | 618 | 681 | 763 |
| Mg | 923 | 1373 | 649 | 710 | 783 | 875 |
| Cu | 1356 | 2853 | 1406 | 1537 | 1692 | 1890 |
| Cr | 2173 | 2873 | 1510 | 1637 | 1786 | 1968 |

2. ジュラルミンの蒸留試験

上述の定性的な検討に基づき、超々ジュラルミンを使用した蒸発特性の測定を行った。実験装置は、Fig. 2 に示すように、真空容器、抵抗加熱蒸発装置、四重極質量分析計及びコンピュータから構成される。真空容器はターボ分子ポンプとロータリーポンプにより約 $1 \times 10^{-5} \text{Pa}$ の真空に保たれ、その中に抵抗加熱蒸発装置と四重極質量分析計が設置されている。抵抗加熱蒸発装置は最高 1500°C まで加熱することができ、内部に内径 8.3mm ϕ 、高さ 16mm の PBN(窒化ホウ素)製ルツボがあり、熱電対 (WRe5-26) で測定したルツボ温度をもとに PID 温度制御装置で温度をコントロールする。抵抗加熱蒸発装置で加熱蒸発された金属原子ビームはルツボの中心から高さ 128mm 上にある最大分析質量数 $400(M/e)$ の四重極質量分析計(日本真空技術株式会社製 MSQ-400)に導かれフィラメントによりイオン化され分析される。時刻、ルツボ温度、イオン電流及び質量数に比例するランプ電圧は、分解能 12bit の A/D コンバータを通してコンピュータに取り込まれる。

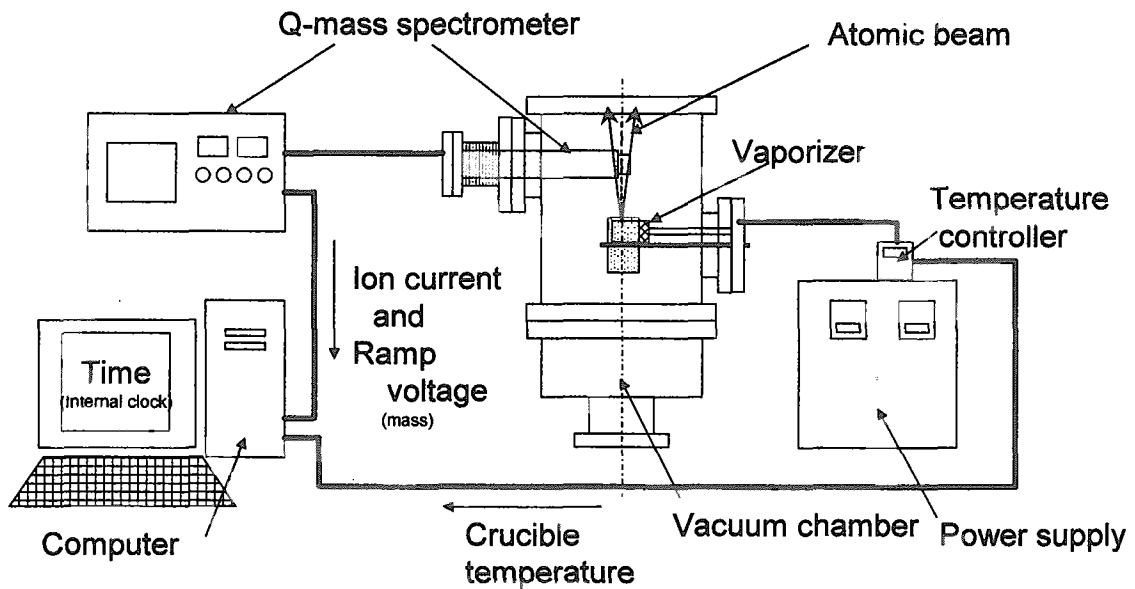


Fig. 2 Experimental set up

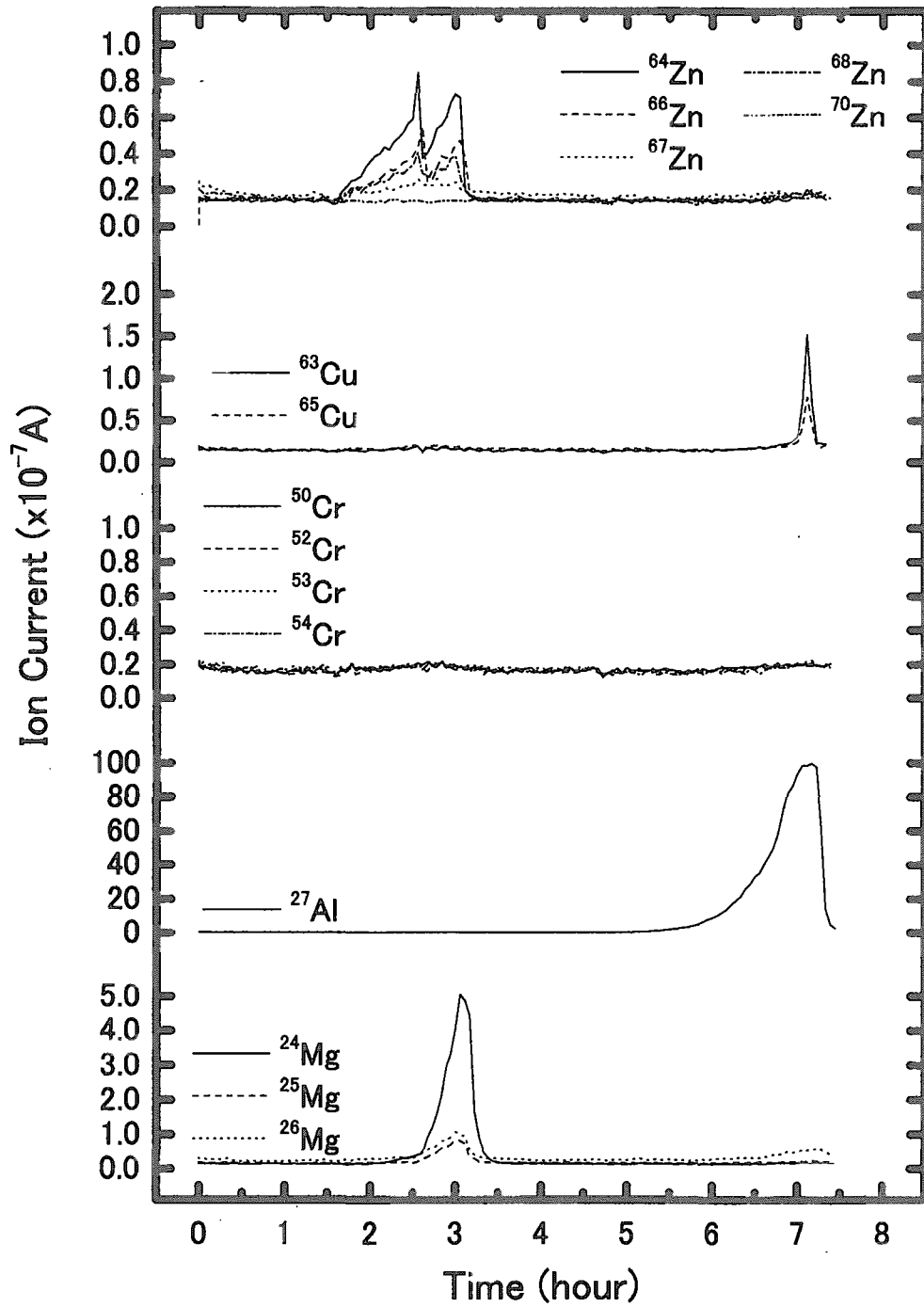


Fig. 3 Measured ion current of isotope elements of duralumin

実験では市販の超々ジュラルミンロッドから 378.7mg を分取し、これを室温より 1500°C まで昇温速度 200°C/h で加熱し全量蒸発させた。四重極質量分析計は質量数 20 から 70 までを 200 秒で掃引し、時刻、ルツボ温度、イオン電流及び掃引ランプ電圧を 200ms 間隔でコンピュータに取り込んだ。なお、超々ジュラルミンが市販品であるためミルシートなどの分析結果は得ていないが、7075 アルミ合金であることから組成は Al-5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu-0.25Cr であると想定した。

取り込んだ 7 時間 30 分に及ぶ約 135,000 点 x 4 種のデータのイオン電流スペクトルを質量数毎に積分し経過時間について整理した。このようにコンピュータで整理したデータのうち、超々ジュラルミンを構成する各同位体のイオン電流の時間変化を Fig. 3 に示す。このグラフより、蒸発が Zn、Mg、Al、Cu の順に、7 時間 30 分でほぼ全量が蒸発し、蒸気圧の高い Zn、Mg のグループと蒸気圧の低い Al、Cu のグループに大別されるという結果が得られた。一方、Cr についてはその質量スペクトルがいずれの時刻においても確認できなかった。また、Zn のイオン電流が加熱開始後、2 時間 30 分時と 3 時間時の 2 回ピークを迎えるという結果を得た。

3. 蒸留過程の数値解析

先の蒸留の測定結果を解釈するため、蒸留過程について考察する。先の蒸留試験は、 10^{-2} Pa 以下の高真空下で行われる分子蒸留（真空蒸留）の一種であり、蒸発分子の平均自由行程が長く、蒸発物質はビーム状に蒸発する。常に排気され高真空状態が保たれている真空雰囲気においては、蒸発分子は他の分子と衝突すること無しに凝集面に到達することが可能になる。実際、温度 T 、圧力 P 、分子半径 D とした場合の平均自由行程は次式で与えられる。

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2\pi}PD^2}$$

ここで、 $k=1.38 \times 10^{-23}$ J/K はボルツマン定数である。例えば、圧力 10^{-3} Pa で封じられた真空雰囲気中における 300K の窒素分子（直径 3.7×10^{-10} m (3.7 Å)）の平均自由行程は約 6.8m にも達する。このような分子蒸留は工業的にはビタミン、一般油脂、高純度金属の精製などに用いられている。しかしながら、高融点金属（低蒸気圧金属）を対象にした蒸留においては、精留は難しく単蒸留となら

ざるを得ず、この場合、理論的分離能力はそれぞれの成分の蒸気圧の比でしかない。

次に、 n 種類の元素から構成される物質（混合金属）を単蒸留する場合の蒸発量を考える。

今、

t :時刻(sec)

$T(t)$:時刻 t における温度 (K)

$w_i(T(t))$:温度 T における物質 i の単位表面積あたりの蒸発量 (g/cm^2)

a :蒸発面面積(cm^2)

$w_{i,0}$:物質 i の初期量 (g)

$P_i(T(t))$: 温度 T における物質 i の蒸気圧(分圧) (Torr = 133Pa)

$P_i^0(T(t))$: 温度 T における物質 i の単体の蒸気圧 (Torr = 133Pa)

M_i : 物質 i の原子(分子)量

α :再凝結係数

γ_i : 物質 i の活量係数

$N_i(T(t))$: 温度 T における物質 i の原子濃度比率

とすると、Langmuir の式より、物質 i の蒸発速度は以下の式で表される。

$$\frac{dw_i(T(t))}{dt} = 0.0583(1-\alpha)P_i(T(t))\sqrt{\frac{M_i}{T(t)}} \dots\dots\dots (1)$$

一方、蒸発源を理想溶液と仮定すると Raoult の法則より物質 i の分圧は以下のようなになる。

$$P_i(T(t)) = \gamma_i N_i(T(t)) P_i^0(T(t)) \dots\dots\dots (2)$$

$$N_i(T(t)) = \frac{\frac{w_{i,0} - aw_i(T(t))}{M_i \sum_{k=1}^n (w_{k,0} - aw_k(T(t)))}}{\sum_{l=1}^n \frac{w_{l,0} - aw_l(T(t))}{M_l \sum_{k=1}^n (w_{k,0} - aw_k(T(t)))}} \dots\dots\dots (3)$$

また、物質 i の単体の蒸気圧は VanLaar の式を用いて、以下のように表される。

$$\log P_i^0(T(t)) = -\frac{A}{T(t)} + B + C \log T(t) + DT(t) \cdots \cdots \cdots (4)$$

ここで、 A 、 B 、 C 、 D は定数である。

これらから、 $w_i(T(t))$ を求めれば、物質 i の蒸発量が得られる。また、

$$\frac{\frac{dw_i(T(t))}{dt}}{M_i \sum_{k=1}^n \frac{dw_k(T(t))}{dt}} \cdots \cdots \cdots (5)$$

から各時刻における蒸発物質の濃度を求めることができる。

上に示したように一般的に Raoult の法則より、温度 T が時間 t によらず一定であれば混合物質のそれぞれの蒸気圧(分圧)は、蒸発源における混合物質のそれぞれの濃度 N_i に比例する。従って、蒸発源に蒸発物質を補充することが無ければ、蒸気圧の低いものから順に蒸発し、時刻により蒸気の組成が変化することが判る。

このような多成分元素の蒸発特性について明らかにするため、(1) ~ (5) 式を Runge-Kutta 法により解き、多成分元素の蒸発量などを計算できるコードを作成した。

作成した計算コードを用いて先の超々ジュラルミンの実験結果に基づき、その蒸発特性について数値解析を行った。数値解析に用いたパラメータを Table 2 に示す。計算では実験と同様に超々ジュラルミンの量を 378.7mg、その組成を Al-5.6Zn-2.5Mg-1.6Cu-0.25Cr、各同位体は天然の同位体比とし、蒸発面面積はルツボの断面積(内径 8.3mm ϕ)である 54.1mm²とした(蒸発量は 700mg/cm²となる)。昇温速度は 200°C/h で、7 時間 30 分をかけて 0°C から 1500°C まで昇温する。但し、超々ジュラルミンに含まれる各成分の活量係数は不明であるため $\gamma=1$ とし理想溶液からの蒸発と仮定した。また、蒸発原子が再度蒸発面に凝集することはないと仮定し、再凝結係数を $\alpha=0$ とした。

超々ジュラルミンを構成している各同位体の蒸発速度の時間変化の数値解析結果を Fig. 4 に示す。このグラフより Zn、Mg、Al、Cu、Cr の順に時間を追って蒸発し、6 時間 45 分で 378.7mg 全量が蒸発するという結果が得られた。蒸発特性は当初の予想及び実験結果と同様に蒸発開始から約 3 時間までの間に蒸気圧の高い Zn と Mg のグループが蒸発し、約 5 時間経過後から蒸気圧の低い Al、

Cu と Cr のグループが蒸発することが判った。そこで、蒸発開始から 3 時間までの間に蒸発したジュラルミンの成分とそれ以降に蒸発したジュラルミンの成分を先の解析結果より計算した。その結果を、Table 3 に示す。これによれば、蒸発開始から 3 時間までの間に全体の約 8.1%の金属が蒸発し、その成分は主に Zn と Mg であり、ジュラルミンの主要構成金属である Al は 90.05%から 2.07×10^{-6} %になり、最初の 3×10^{-8} 以下に減少している。一方、蒸発開始後 3 時間から蒸発終了までの間に全体の約 91.9%の金属が蒸発し、そのうち、ジュラルミンの主要構成金属の一つである Mg は 2.5%から 1.97×10^{-4} %になり、最初の 8×10^{-5} 以下に減少している。この計算は量や組成に対して最適化をしていないが、金属の蒸留による分別が可能であることを示している。

Table 2 Parameters used for calculation of vacuum distillation of duralumin

| Element | Composition $W_{i,0}$ (mass%) | Mass No. M_i | Constants of VanLaar's equation ⁶⁾ | | | |
|------------------|----------------------------------|-------------------|---|-------|--------|-----------|
| | | | A | B | C | D |
| ²⁴ Mg | 1.974750 | 23.98504187 | 7780 | 11.41 | -0.885 | 0.00E+00 |
| ²⁵ Mg | 0.250000 | 24.98583700 | 7780 | 11.41 | -0.885 | 0.00E+00 |
| ²⁶ Mg | 0.275250 | 25.98259300 | 7780 | 11.41 | -0.885 | 0.00E+00 |
| ²⁷ Al | 90.05000 | 26.98153841 | 16450 | 12.36 | -1.023 | 0.00E+00 |
| ⁵⁰ Cr | 0.010862 | 49.94604950 | 20680 | 14.56 | -1.310 | 0.00E+00 |
| ⁵² Cr | 0.209472 | 51.94051150 | 20680 | 14.56 | -1.310 | 0.00E+00 |
| ⁵³ Cr | 0.023752 | 52.94065340 | 20680 | 14.56 | -1.310 | 0.00E+00 |
| ⁵⁴ Cr | 0.005912 | 53.93888460 | 20680 | 14.56 | -1.310 | 0.00E+00 |
| ⁶³ Cu | 1.106720 | 62.92960070 | 17870 | 10.63 | -0.236 | -1.60E-04 |
| ⁶⁴ Zn | 2.723280 | 63.92914610 | 6883 | 9.42 | -0.050 | 3.30E-04 |
| ⁶⁵ Cu | 0.493280 | 64.92779380 | 17870 | 10.63 | -0.236 | -1.60E-04 |
| ⁶⁶ Zn | 1.562400 | 65.92603640 | 6883 | 9.42 | -0.050 | 3.30E-04 |
| ⁶⁷ Zn | 0.229600 | 66.92713050 | 6883 | 9.42 | -0.050 | 3.30E-04 |
| ⁶⁸ Zn | 1.050000 | 67.92484730 | 6883 | 9.42 | -0.050 | 3.30E-04 |
| ⁷⁰ Zn | 0.034720 | 69.92532500 | 6883 | 9.42 | -0.050 | 3.30E-04 |

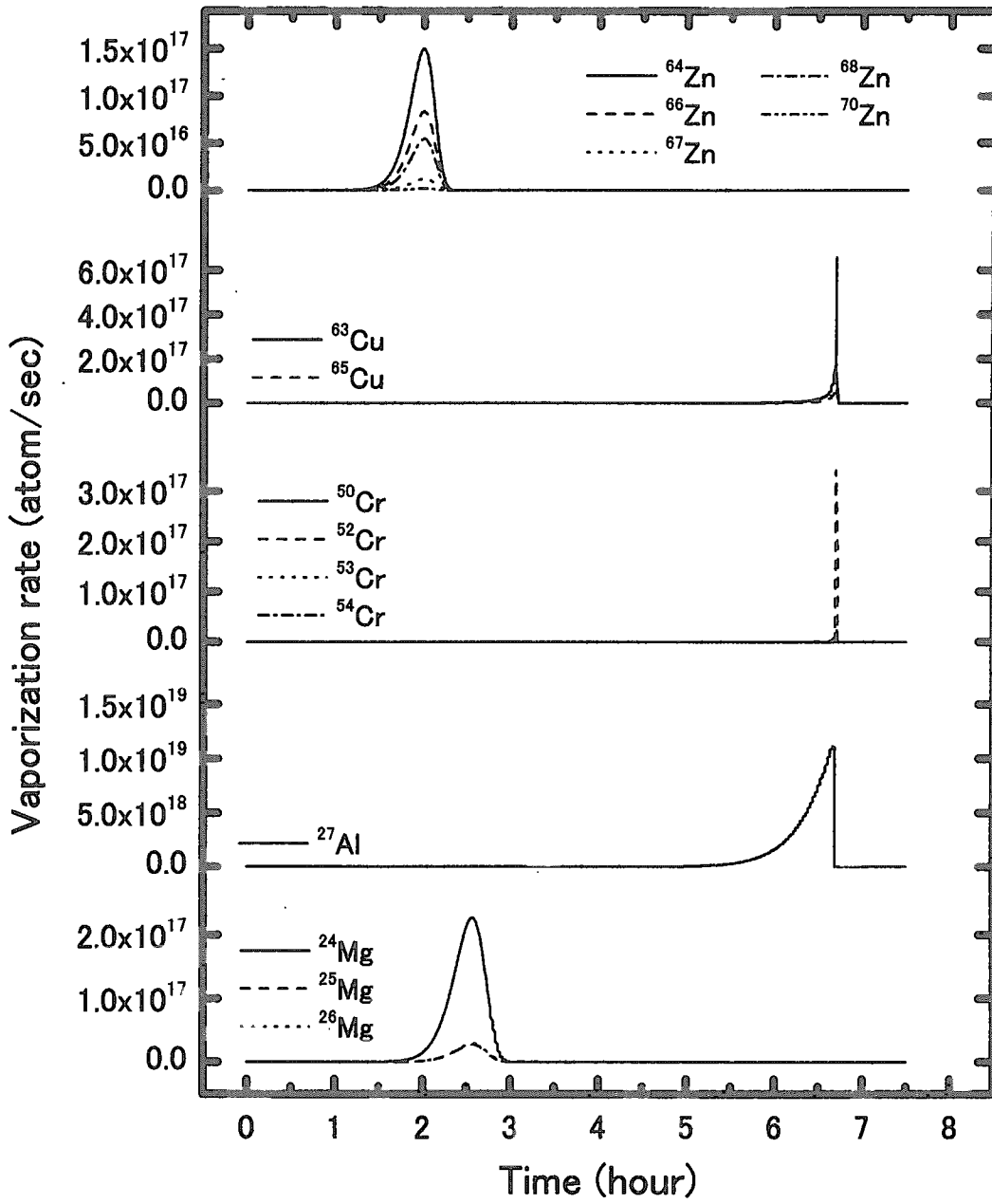


Fig. 4 Calculated vaporization rate of isotope elements of duralumin
($\alpha=0$, $\gamma=1$)

Table 3 Composition of vaporized metal

| Elements | Mg | Al | Cr | Cu | Zn | Total |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-------|
| Initial composition (mass%) | 2.5 | 90.05 | 0.25 | 1.6 | 5.6 | 100 |
| Composition at 0-3h (mass%) | 30.9 | 2.07×10^{-6} | 1.10×10^{-12} | 1.45×10^{-9} | 69.1 | 8.1 |
| Composition at 3-7h (mass%) | 1.97×10^{-4} | 98.0 | 0.27 | 1.74 | 1.23×10^{-13} | 91.9 |

4. 考察

実験結果及び数値解析結果共に Zn、Mg、Al、Cu、Cr の順に時間を追って蒸発し、その蒸発特性は蒸気圧の高い Zn と Mg のグループと蒸気圧の低い Al と Cu、Cr のグループに大別することができるという結果を得たが、幾つかの相違点があったので、それらについて考察する。

実験結果と数値解析結果の傾向は概ね一致しているが、実験においては Zn の蒸発速度のピークが 2 度見られることが数値解析結果と大きく異なる。このピークは蒸発開始から 2 時間 30 分 (温度 488°C) 後と 3 時間 (温度 580°C) 後に見られ、2 度実施した再実験の結果においても同様のピークが観測された。これは、最初のピークが Al-Zn-Mg 系の固相からの昇華による蒸発、二番目のピークが熔融し液体化した Al-Zn-Mg からの蒸発によるものと考えられる。実際、Fig. 5⁷⁾ に示す Al-Zn-Mg 系の相変化の状態図(b)からも Zn5.6%、Mg2.5%時には 850K (577°C) までは固相である事が判る。従って、実験結果は次のように解釈される。Zn は昇温とともに固体表面で昇華を始める。Zn 成分のみ昇華し比率が減少するため、Fig. 5 に見られるように Al-Zn-Mg 系の固相である温度は上昇する。そのため固体内部に昇華していない Zn を残したまま、合金は熔融すること無しに固体表面の昇華が少なくなり、蒸発速度が一時的に下がり Zn の最初のピークを作る。さらに昇温が続けられているため固体表面の Mg が昇華を始め、合金中の比率が減少する。温度が熔融温度に達すると、合金は熔融し液体金属となり Zn と Mg の蒸発速度が増す。これにより Zn の二つ目のピークと Mg のピークを作る。Mg が昇華するにもかかわらず、ピークが一つしか観測

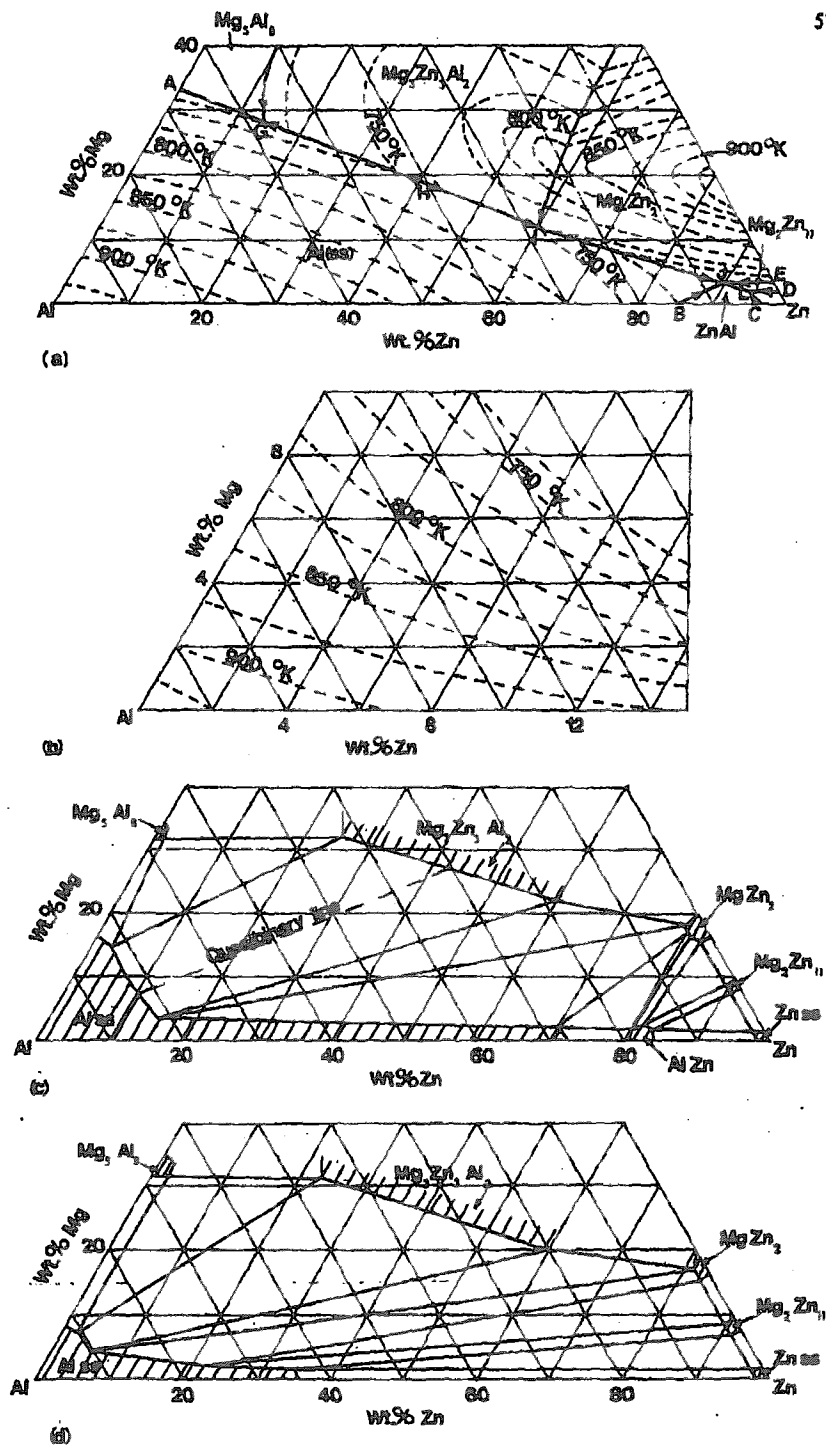


Figure 3.46. Aluminum-zinc side of the aluminum-magnesium-zinc equilibrium diagram: (a) liquidus; (b) solidus; (c) phase distribution just below the freezing point; (d) phase distribution at 500°K

Fig. 5 Aluminum-Magnesium-Zinc equilibrium diagram⁷⁾

されないのは昇華が著しくなる温度が溶融温度に近いと考えると考えられる。この様に、低温域で昇華する金属を含む合金は、その低い温度範囲内で複雑な蒸発過程を経ているものと考えられる。

次に、実験においては Cr が確認されなかったが、これは、測定のインターバルが 200 秒 (3 分 20 秒) と長かったため、ピークが観測にかからなかったと推察される。実際、Fig. 4 の数値解析結果によれば、蒸発速度がピークの 10 分の 1 を越えている時間が 1 分以下であり測定のインターバルの時間 (3 分 20 秒) より短いことが判る。

最後に、蒸発の開始や蒸発の終了など全体的に数値解析のほうが実験結果に比べ現象が早く起こる傾向にあるが、低温での Zn、Mg 蒸発時においても、高温での Al 蒸発時においても同様の傾向を示していることから、全体的に蒸発が抑制されていると推察される。このことは蒸発の際に時間に比例して温度を上昇させていることから、実験結果は数値計算の結果に比べ、より高温にならなければ蒸発が顕著にならないということの意味している。この蒸発抑制の効果は (1) 式における再凝結係数 α で表現されるため、数値解析において再凝結がないと仮定し、 $\alpha=0$ としたことによるものと考えられる。また、Zn と Mg については、Al の蒸発の遅れに比べ更に遅れが著しいことから、最初の考察のとおり蒸発が固体からの昇華と液体からの蒸発の境界上であるため、当初の仮定のように理想溶液からの蒸発として活量係数を $\gamma=1$ と仮定したことに無理があったと思われる。そこで、まず、蒸発が抑制された点について、蒸発原子が再度、蒸発面に凝結することはないとして $\alpha=0$ とした凝結係数を、主成分である Al のピークを得る温度が実験結果に一致するように決定する。次に、Zn や Mg が理想溶液からの蒸発として $\gamma=1$ とした活量係数を、Mg についてはピークが一致するように、Zn についてはピークの形状が最初のピークにほぼ一致するように決定し、数値解析を行った。その結果、凝結係数 $\alpha=0.67$ 、Zn 及び Mg の活量係数 $\gamma=0.4$ という値を得た。ここで、先の実験結果と数値解析結果を元素毎に整理しなおし、横軸に温度を取ったグラフを Fig. 6 (実験結果) と Fig. 7 (数値解析結果 $\alpha=0$ 、 $\gamma=1$) に、再凝結係数 $\alpha=0.67$ 、活量係数 $\gamma=0.4$ で数値解析した結果を Fig. 8 に示す。いずれのグラフも温度を横軸に取っているが、先に述べたように昇温速度が一定であり、時間に比例しているため問題はない。

Zn の 2 つのピークを再現できていないことを除けば、この様に再凝結係数と活量係数を適当に取ることにより昇華に伴う実験結果 (Fig. 6) を数値解析 (Fig. 8) で表現できることが判った。

再凝結係数については、(1) 式より蒸発した原子 (蒸気) のうち 67% が再凝結により蒸発面から液体へ戻っている、あるいは、蒸気圧が実質的に 0.33 倍に

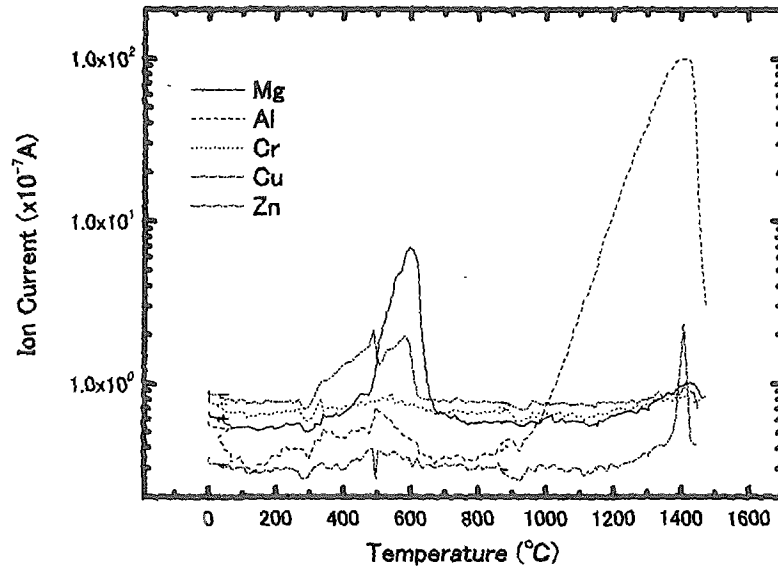


Fig. 6 Measured ion current of atomic elements of duralumin

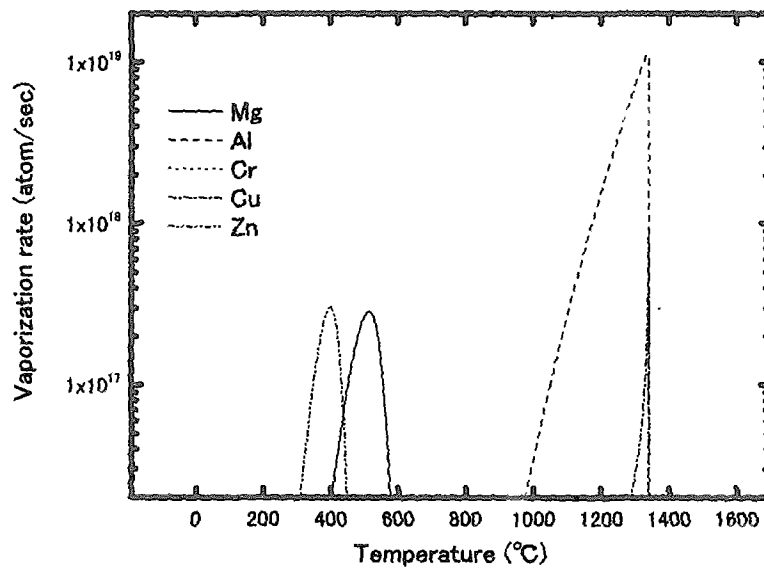


Fig. 7 Calculated vaporization rate of atomic elements of duralumin.
($\alpha = 0, \gamma = 1$)

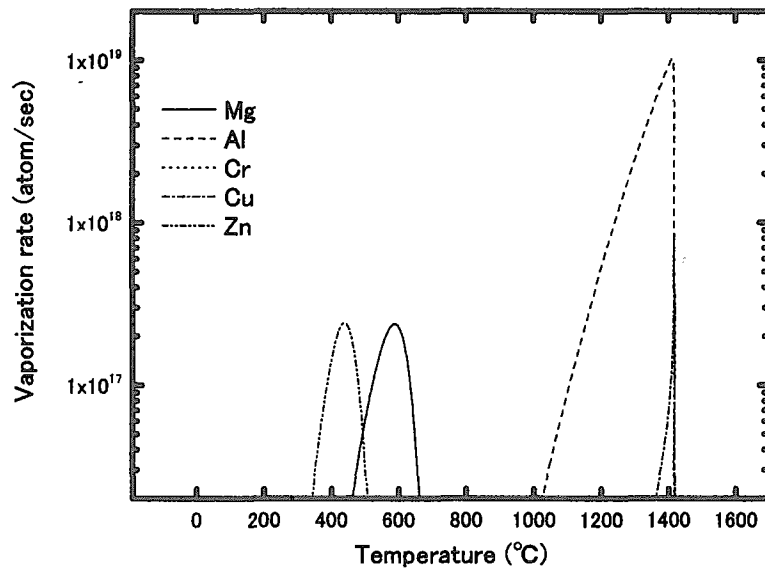


Fig. 8 Calculated vaporization rate of atomic elements of duralumin ($\alpha=0.67, \gamma=0.4$)

なり、蒸発が抑制されていることを意味している。この蒸発抑制（再凝結）の原因として、熱電対による温度測定誤差を考えると、WRe5-25 熱電対の誤差は最大で±1%程度であり補償誤差は0.5°C程度である。このため1400°C付近では温度計測の誤差は15°C程度であり、計算と実験による0.33倍の蒸気圧の差に相当する90°Cの温度差に比べ遥かに小さく、温度の測定誤差のみによるものは考えにくい。一方、蒸発終了後のルツボの内部を観察すると、内部が汚れ、蒸発しない残渣が残っているのが確認できた。これらのことから超々ジュラルミンの表面あるいは内部に何らかの不純物、例えば金属の酸化物等の比重の軽いものが付着・内包し、熔融時に液体金属表面に浮遊し熔融金属の表面を覆い蒸発を抑制したと考えられる。この様な Langmuir の式からのずれは、Ca、Mg や Zn 等の蒸発でも報告⁸⁾され、その割合(1- α)は0.1~0.8まで様々であり、蒸発を行う装置やその試料中の不純物の割合などに依存すると考えられる。

一方、活量係数は、Raoult の法則からのずれで定義されるが、その物質の濃度に依存する。例えば、Mg であれば蒸発するに従って、その濃度が下がるため活量係数も変化するはずであるが、ここでは簡単のため変化せずに一定と仮定し、ほぼ $\gamma=0.4$ の結果を得たが、Zn、Mg とともに昇華であり、溶液からの蒸発

でないことを考えると、この値もその合金の状態に依存すると考えられる。

5. まとめ

超々ジュラルミンを使用した蒸留試験を行い、その主要成分である Zn、Mg と Al、Cu、Cr を蒸発のみで二つのグループに分離できることを示した。また、Raoult の法則を Langmuir の式に適用した数値解析の結果、概ね実験結果と一致し、本数値解析により蒸留をある程度再現できることが確認できた。更に、本数値解析によって、Zn、Mg グループ中の Al の含有率を $1.07 \times 10^{-6}\%$ 以下に、Al、Cu、Cr グループ中の Mg 含有率を $1.97 \times 10^{-4}\%$ 以下に減少できることが判った。一方、解析結果と実験結果の違いより Zn や Mg 等のように低温域で昇華する金属を含む合金は、その低い温度範囲内で複雑な蒸発過程を経るため、理想溶液からの蒸発を仮定している Langmuir の式では解析できないことが判った。従って、昇華を含む過程についてはモデルの工夫が必要である。

ジュラルミンをレーザー処理のみで分別するためには 5 種類の構成元素に対して最低 4 システムレーザーシステムが必要になる。しかし、蒸留法をレーザー処理と併用することにより、Mg と Zn の分離には一つのレーザーシステム、Al と Cu、Cr の分離のためには二つのレーザーシステムが必要であり、Mg、Zn グループと Al、Cr、Cu グループのレーザーシステムを共用すれば、最低二つのレーザーシステムで処理することが可能となる。このことは蒸留を用いた多成分元素系からの元素群の分別を併用することにより、レーザーシステムが簡略化され、今まで適用が困難と考えられていた多元素系に対して、レーザーによる元素・同位体の分離を適用できる可能性があることを示している。

はじめに述べたように、原子力施設の解体に伴う放射化金属廃棄物の減量のためには一度にレーザーで処理する核種の種類を少なくする必要がある。蒸留を用いた元素群の分別を利用することによりレーザーで処理する核種の種類を少なくできるため、レーザーシステムの簡略化が可能になる。このことから、放射化金属廃棄物からの放射性核種除去に蒸留とレーザー処理を併用する方法を適用できる可能性があることを示すことができた。

今後、蒸留法とレーザー処理の併用による放射化金属廃棄物の減量を実現するためには、原子力施設の材料として使用されているステンレス鋼、炭素鋼等に関する蒸留特性、レーザー処理のための同位体シフトや超微細構造等の分光データ、電離特性データの取得、核種除去試験とともに、スケールアップや経済性などの検討を実施していく必要がある。また、本方法は蒸気圧の大きく異

なる物質の分離が可能であることから、放射化金属廃棄物の減量の他、使用済み核燃料再処理、再処理廃棄物からの有用金属の回収、金属の超高純度化や金属中の微量元素の制御などに適用することができると考えられる。

参考文献

- 1) 宮坂靖彦、他、“JPDR 解体実地試験の概要と成果”、日本原子力学会誌、38,553(1996)
- 2) 白石邦夫、助川武則、柳原敏 “動力試験炉(JPDR)の解体廃棄物データの分析(受託研究)”、JAERI-Data/Code99-050(2000)
- 3) 有澤 孝、赤岡克昭、“レーザー直接再処理法”、特許番号 2097367 (1996)
- 4) 丸山 庸一郎、赤岡克昭、“放射化された金属廃棄物の減容・減量方法”、特願平 15-012087 (2003)
- 5) 赤岡克昭、丸山 庸一郎、“金属或いは合金に含まれる微量元素を制御・除去する方法”、特願平 15-028127 (2003)
- 6) Brandes E.A., and Brook G.B., “Smithells Metals Reference Book, Seventh Edition”, Butterworth Heinemann,(1998)
- 7) Mondolfo L.F., “Aluminum Alloys: Structure and Properties”, BUTTER WORTHS,(1976)
- 8) 藤田栄一、“真空ヤ金工業における諸問題”、化学と工業、10,458(1957)

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

| 量 | 名称 | 記号 |
|-------|--------|-----|
| 長さ | メートル | m |
| 質量 | キログラム | kg |
| 時間 | 秒 | s |
| 電流 | アンペア | A |
| 熱力学温度 | ケルビン | K |
| 物質質量 | モル | mol |
| 光度 | カンデラ | cd |
| 平面角 | ラジアン | rad |
| 立体角 | ステラジアン | sr |

表2 SIと併用される単位

| 名称 | 記号 |
|---------|-----------|
| 分, 時, 日 | min, h, d |
| 度, 分, 秒 | °, ', " |
| リットル | l, L |
| トン | t |
| 電子ボルト | eV |
| 原子質量単位 | u |

1 eV=1.60218×10⁻¹⁹J
1 u=1.66054×10⁻²⁷kg

表5 SI接頭語

| 倍数 | 接頭語 | 記号 |
|-------------------|------|----|
| 10 ¹⁸ | エクサ | E |
| 10 ¹⁵ | ペタ | P |
| 10 ¹² | テラ | T |
| 10 ⁹ | ギガ | G |
| 10 ⁶ | メガ | M |
| 10 ³ | キロ | k |
| 10 ² | ヘクト | h |
| 10 ¹ | デカ | da |
| 10 ⁻¹ | デシ | d |
| 10 ⁻² | センチ | c |
| 10 ⁻³ | ミリ | m |
| 10 ⁻⁶ | マイクロ | μ |
| 10 ⁻⁹ | ナノ | n |
| 10 ⁻¹² | ピコ | p |
| 10 ⁻¹⁵ | フェムト | f |
| 10 ⁻¹⁸ | アト | a |

表3 固有の名称をもつSI組立単位

| 量 | 名称 | 記号 | 他のSI単位による表現 |
|---------------|--------|----|---------------------|
| 周波数 | ヘルツ | Hz | s ⁻¹ |
| 力 | ニュートン | N | m·kg/s ² |
| 圧力, 応力 | パスカル | Pa | N/m ² |
| エネルギー, 仕事, 熱量 | ジュール | J | N·m |
| 工率, 放射束 | ワット | W | J/s |
| 電気量, 電荷 | クーロン | C | A·s |
| 電位, 電圧, 起電力 | ボルト | V | W/A |
| 静電容量 | ファラド | F | C/V |
| 電気抵抗 | オーム | Ω | V/A |
| コンダクタンス | ジーメン | S | A/V |
| 磁束 | ウェーバ | Wb | V·s |
| 磁束密度 | テスラ | T | Wb/m ² |
| インダクタンス | ヘンリー | H | Wb/A |
| セルシウス温度 | セルシウス度 | °C | |
| 光照射度 | ルーメン | lm | cd·sr |
| 放射線量 | ルクス | lx | lm/m ² |
| 放射線量 | ベクレル | Bq | s ⁻¹ |
| 吸収線量 | グレイ | Gy | J/kg |
| 線量当量 | シーベルト | Sv | J/kg |

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

| 名称 | 記号 |
|----------|-----|
| オングストローム | Å |
| バール | bar |
| ガリ | Gal |
| キュリー | Ci |
| レントゲン | R |
| ラド | rad |
| レム | rem |

1 Å=0.1nm=10⁻¹⁰m
1 b=100fm²=10⁻²⁸m²
1 bar=0.1MPa=10⁵Pa
1 Gal=1cm/s²=10⁻²m/s²
1 Ci=3.7×10¹⁰Bq
1 R=2.58×10⁻⁴C/kg
1 rad=1cGy=10⁻²Gy
1 rem=1cSv=10⁻²Sv

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局1985年刊行による。ただし, 1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- E C閣僚理事会指令では bar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

| 力 | N(=10 ⁵ dyn) | kgf | lbf |
|---|-------------------------|----------|----------|
| | 1 | 0.101972 | 0.224809 |
| | 9.80665 | 1 | 2.20462 |
| | 4.44822 | 0.453592 | 1 |

粘度 1 Pa·s(N·s/m²)=10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s=10⁴St(ストークス)(cm²/s)

| 圧 | MPa(=10bar) | kgf/cm ² | atm | mmHg(Torr) | lbf/in ² (psi) |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|
| | 1 | 10.1972 | 9.86923 | 7.50062×10 ² | 145.038 |
| 力 | 0.0980665 | 1 | 0.967841 | 735.559 | 14.2233 |
| | 0.101325 | 1.03323 | 1 | 760 | 14.6959 |
| | 1.33322×10 ⁻⁴ | 1.35951×10 ⁻³ | 1.31579×10 ⁻³ | 1 | 1.93368×10 ⁻² |
| | 6.89476×10 ⁻³ | 7.03070×10 ⁻² | 6.80460×10 ⁻² | 51.7149 | 1 |

| エネルギー・仕事・熱量 | J(=10 ⁷ erg) | kgf·m | kW·h | cal(計量法) | Btu | ft·lbf | eV |
|-------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | 1 | 0.101972 | 2.77778×10 ⁻⁷ | 0.238889 | 9.47813×10 ⁻⁴ | 0.737562 | 6.24150×10 ¹⁸ |
| | 9.80665 | 1 | 2.72407×10 ⁻⁶ | 2.34270 | 9.29487×10 ⁻³ | 7.23301 | 6.12082×10 ¹⁹ |
| | 3.6×10 ⁶ | 3.67098×10 ⁵ | 1 | 8.59999×10 ⁵ | 3412.13 | 2.65522×10 ⁶ | 2.24694×10 ²⁵ |
| | 4.18605 | 0.426858 | 1.16279×10 ⁻⁶ | 1 | 3.96759×10 ⁻³ | 3.08747 | 2.61272×10 ¹⁹ |
| | 1055.06 | 107.586 | 2.93072×10 ⁻⁴ | 252.042 | 1 | 778.172 | 6.58515×10 ²¹ |
| | 1.35582 | 0.138255 | 3.76616×10 ⁻⁷ | 0.323890 | 1.28506×10 ⁻³ | 1 | 8.46233×10 ¹⁸ |
| | 1.60218×10 ⁻¹⁹ | 1.63377×10 ⁻²⁰ | 4.45050×10 ⁻²⁶ | 3.82743×10 ⁻²⁰ | 1.51857×10 ⁻²² | 1.18171×10 ⁻¹⁹ | 1 |

1 cal= 4.18605J (計量法)
= 4.184J (熱化学)
= 4.1855J (15°C)
= 4.1868J (国際蒸気表)
仕事率 1 PS(仏馬力)
= 75 kgf·m/s
= 735.499W

| 放射能 | Bq | Ci |
|-----|----------------------|---------------------------|
| | 1 | 2.70270×10 ⁻¹¹ |
| | 3.7×10 ¹⁰ | 1 |

| 吸収線量 | Gy | rad |
|------|------|-----|
| | 1 | 100 |
| | 0.01 | 1 |

| 照射線量 | C/kg | R |
|------|-----------------------|------|
| | 1 | 3876 |
| | 2.58×10 ⁻⁴ | 1 |

| 線量当量 | Sv | rem |
|------|------|-----|
| | 1 | 100 |
| | 0.01 | 1 |

金属元素の蒸留の研究―ジユラルミンの元素分析―



古紙配合率100%再生紙を使用しています