

JAERI-Tech
95-005



再処理施設における溶媒と硝酸の
熱分解反応に関する安全性実証試験
(受託研究)

1995年2月

小池忠雄・西尾軍治・高田準一・塚本導雄・宮田定次郎・渡邊浩二

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。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課(〒319-11 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(〒319-11 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 Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1994

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 (株)高野高速印刷

再処理施設における溶媒と硝酸の熱分解反応に関する安全性実証試験

日本原子力研究所東海研究所燃料サイクル安全工学部

小池忠雄・西尾軍治・高田準一・塚本導雄・宮田定次郎⁺・渡邊浩二

(1995年1月24日受理)

再処理施設で使用されるTBP系溶媒と硝酸の熱分解反応は発熱性であるので、燃料水溶液の濃縮工程における蒸発缶内に溶媒が存在する状態で温度しきい値(熱的制限値)を超えて濃縮液を加熱すると、溶媒と硝酸が反応して急激な熱分解を引き起こす恐れがある。原研では、科学技術庁の委託を受けて、再処理施設において想定される溶媒と硝酸の急激な熱分解反応が蒸発缶の安全性に及ぼす影響について安全性実証試験を実施した。試験では、硝酸或いは硝酸ウランを含むTBP/n-ドデカンを加熱し、硝化した溶媒の急激な熱分解挙動を調べると共に、溶媒/硝酸の熱分解反応時における反応速度定数と反応熱を測定した。さらに、再処理モデルプラントのPu濃縮工程の蒸発缶を対象にして、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応を想定した場合の安全解析を行うと共に、蒸発缶の熱的制限値の意味について検討を加えた。

本報告書は、電源開発促進対策特別会計法に基づき、科学技術庁からの委託によって原研が実施した研究の成果である。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方字白根2-4

⁺ 高崎研究所環境・資源利用研究部

Thermal Decomposition of Organic Solvent with Nitric Acid
in Nuclear Fuel Reprocessing Plants

Tadao KOIKE, Gunji NISHIO, Junichi TAKADA
Michio TUKAMOTO, Sadaichirou MIYATA⁺ and Kouji WATANABE

Department of Fuel Cycle Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 24, 1995)

Since a thermal decomposition of organic solvent containing TBP (tributyl phosphate) with nitric acid and heavy metal nitrates is an exothermic reaction, it is possible to cause an explosive decomposition of TBP-complex materials formed by a nitration between the solvent and nitric acid, if the solvent involving TBP-complex is heated upto a thermal limit in an evaporator to concentrate a fuel liquid solution from the extraction process in the reprocessing plant. In JAERI, the demonstration test for explosive decomposition of TBP-complex by the nitration was performed to elucidate the safety margin of the evaporator in the event of hypothetical explosion under auspices of the Science and Technology Agency. The demonstration test was carried out by heating TBP/n-dodecane solvent mixed with nitric acid and uranium nitrate. In the test, the thermal decomposition behavior of the solvent was examined, and also a kinematic reaction constant and a heat formation of the TBP-complex decomposition were measured by the test. In the paper, a safety analysis of a model evaporator was conducted during accidental conditions under the explosive decomposition of the solvent.

Keywords : Reprocessing Plant, Safety, Solvent, TBP-complex, Explosion, Nitric Acid, Nitration, Kinematic Reaction, Reaction Heat, Thermal Decomposition,

The demonstration test was carried out by Japan Atomic Energy Research Institute under entrustment of the Science and Technology Agency.

⁺ Department of Radiation Research for Environment and Resources, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment

目 次

1. はじめに	1
2. 溶媒と硝酸の熱分解反応	2
2.1 試験の内容	2
2.2 試験装置	2
2.3 試験の方法	2
2.4 硝酸を含む溶媒の熱分解	3
2.5 ルテニウムを含む溶媒の熱分解	4
2.6 ウランを含む溶媒の熱分解	5
3. 熱分解時の物質収支	15
3.1 溶媒と硝酸の反応	15
3.2 物質収支	16
4. 反応速度の測定	23
4.1 反応速度試験の内容	23
4.2 反応速度の解析	23
4.3 測定の方法	24
4.4 硝酸を含む溶媒の熱分解反応速度の測定	25
4.5 ルテニウムを含む溶媒の熱分解反応速度の測定	26
4.6 ウランを含む溶媒の熱分解反応速度の測定	26
4.7 文献値との比較	27
5. 反応熱の測定	40
5.1 試験の内容	40
5.2 熱量測定装置	40
5.3 試験条件	41
5.4 反応熱測定の方法	42
5.5 反応熱の測定上の検討	42
5.6 溶媒と硝酸の反応熱測定	42
5.7 ドデカンと硝酸の反応熱	43
5.8 ウランを含む溶媒と硝酸の反応熱試験	44
5.9 熱分解反応の化学量論値	45
5.10 熱力学的手法を用いた反応熱の検討	46
5.11 反応熱試験のまとめ	47
6. 蒸発缶の安全性解析	70
6.1 蒸発缶の温度管理	70
6.2 事故の条件	70

6.3	溶媒の熱分解挙動と温度上昇	71
6.4	熱的制限値について	71
6.5	蒸発缶の過濃縮と閉塞	72
6.6	自己加速反応温度	72
6.7	モデルプラントの蒸発缶を対象にした計算	73
7.	まとめ	82
謝 辞	83
参考文献	84

Contents

1. Introduction	1
2. Reaction of Thermal Decomposition between Solvent and Nitric Acid	2
2.1 Out Line of the Test	2
2.2 Test Facility	2
2.3 Method of Tests	2
2.4 Thermal Decomposition of Solvent Containing Nitric Acid	3
2.5 Thermal Decomposition of Solvent Containing Ruthenium	4
2.6 Thermal Decomposition of Solvent Containing Uranium	5
3. Material Balance during Thermal Decomposition of Solvent	15
3.1 Reaction between Solvent and Nitric Acid	15
3.2 Material Balance	16
4. Measurement of Kinetic Reaction Velocity	23
4.1 Test of the Reaction Velocity	23
4.2 Analysis of the Reaction Velocity	23
4.3 Method of Measurements	24
4.4 Measurement of a Reaction Velocity during Thermal Decomposition of Solvent Containing Nitric Acid	25
4.5 Measurement of a Reaction Velocity during Thermal Decomposition of Solvent Containing Ruthenium	26
4.6 Measurement of a Reaction Velocity during Thermal Decomposition of Solvent Containing Uranium	26
4.7 Comparison of Reaction Velocity between Tests and References	27
5. Measurement of Reaction Heat	40
5.1 Test of the Reaction Heat	40
5.2 Apparatus of Reaction Heat	40
5.3 Test Conditions	41
5.4 Method of Measurement	42
5.5 Examination of Measured Reaction Heat	42
5.6 Reaction Heat between TBP-complex and Nitric Acid	42
5.7 Reaction Heat between n-dodecane and Nitric Acid	43
5.8 Reaction Heat of Solvent Containing Uranium	44
5.9 Chemical Stoichiometric Heat of Solvent Containing Uranium	45
5.10 Thermodynamics Calculation of Reaction Heat	46
5.11 Conclusion of Reaction Heat Tests	47

6. Safety Analysis of a Model Evaporator	70
6.1 Temperatura Control of Evaporator	70
6.2 Posturated Conditions	70
6.3 Thermal Decomposition of Solvent and Temperature Elevation	71
6.4 Thermal Limit	71
6.5 Over-concentration of Solute and Blocking of the Evaporator	72
6.6 Self-acceleration Temperature of Thermal Decomposition	72
6.7 Safety Calculation of a Evaporator in a Model Plant	73
7. Conclusion	82
Acknowledgement	83
References	84

1. はじめに

再処理施設の安全性を確かめるためには、施設内で発生する恐れのある異常事象を選定し、その事象の規模と影響を評価する必要がある。再処理施設では、硝酸を含む燃料水溶液から抽出操作によりプルトニウムと核分裂生成物を分離・精製し、精製した燃料水溶液を蒸発缶により濃縮する工程を有している。蒸発缶の手前には、燃料水溶液中にTBP (tri-n-butylphosphate) の混入を防止するための溢液防止器、デカンタ、希釈剤洗浄器 (ドデカン) などが備えられており、異常な操作や故障がない限り、TBPは蒸発缶内に流入しない設計になっている。さらに、溶媒と硝酸などの急激な熱分解反応を防止する観点から、蒸発缶を加熱する水蒸気温度に一定の制限値を設けている。

わが国における再処理施設の安全審査指針では、再処理施設の安全設計の妥当性を確認するという観点から、幾つかの設計基準事象を選定しているが、評価すべき異常事象として有機溶媒等による爆発事象が取り上げられている¹⁾。即ち、溶媒と硝酸の異常な化学反応を蒸発缶内で想定した場合には、硝酸と反応した硝化溶媒が生成し、異常な状態をそのまま放置すると急激な熱分解反応に進展する恐れがあるとされている。したがって、溶媒と硝酸の異常な化学反応や急激な熱分解反応の挙動を明らかにすることは、再処理施設の安全性を評価するために重要な課題になっている。そこで、科学技術庁は、溶媒と硝酸の異常な化学反応に起因した急激な熱分解挙動に関する実証試験を企画し、その実証試験を原研に委託した。

プルトニウム水溶液を濃縮する蒸発缶の事故シナリオでは、①精製工程から蒸発缶に輸送されるPu水溶液中にTBPが混入し、②蒸発缶を加熱する水蒸気温度が熱的制限値を超える異常な状況を想定している。しかしながら、このような異常な事象を想定しても、溶媒の急激な熱分解反応が発生するとは限らない。急激な熱分解反応は、①と②の事象に加えて、③Pu水溶液が蒸発缶内で過剰に濃縮され、缶内温度が異常に上昇しない限り、或いは④蒸発缶の凝縮器やベント系が何らかの原因で閉塞しない限り、事故には至らない。米国サバンナリバーのTNXウラン濃縮缶で発生した爆発事故 (1953年1月12日) は、燃料水溶液の過濃縮現象や凝縮器の閉塞に起因した爆発事故として有名である²⁾。TNXの爆発事故を契機にして、米国では溶媒と硝酸の急激な熱分解反応に関する研究が精力的に行われた²⁾⁻⁴⁾。

本実証試験では、硝酸や硝酸ウランを含む溶媒を種々の温度条件下で加熱し、硝化した溶媒の熱分解反応挙動を調べた。また、熱分解時のガスの発生速度を実測して反応速度を調べると共に、熱量計を用いて溶媒と硝酸の反応熱を測定した。我国の安全評価では、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応の防止対策として蒸発缶に熱的制限値 (=135°C) を設定している。本報告書では、再処理モデルプラントのPu濃縮蒸発缶を対象にして、溶媒と硝酸の熱分解反応に関わる熱的制限値の妥当性、急激な熱分解反応の開始温度を表す自己加速反応温度の意味を明らかにし、再処理モデルプラントにおけるPu濃縮蒸発缶の安全裕度を推算した。

2. 溶媒と硝酸の熱分解反応

2. 1 試験の内容

硝酸を含む溶媒を高温に加熱すると、溶媒と硝酸（含む重金属硝酸化合物）の反応により硝酸エステル類やニトロ化合物などが生成する。これらの化合物は熱的に不安定であり、また硝酸により酸化されて熱分解現象を引き起こす。ここでは、これら熱的に不安定な化合物を含む溶媒を硝化溶媒と呼ぶ。溶媒の熱分解反応挙動を調べる試験（熱分解反応試験）では、硝酸や硝酸ウランを含む溶媒を開放系の反応槽内に貯え、溶媒温度を一定の速度で上昇させて熱分解反応を進行させた。硝化溶媒から発生した熱分解ガスは、反応槽の外部に取り付けた定量ガスメータにて測定し、ガスの発生速度を温度の関数として求めた。さらに、熱分解反応試験では発生したガスを採取して、その化学組成を分析した。

2. 2 試験装置

図2. 1に小型溶媒硝酸反応試験装置のフローシートと開放系の反応槽（1.5ℓ、20kg/cm²G）を示した。反応槽のガラス壁には電気ヒータが内蔵されており、槽の外側は断熱材で保温されている。反応槽の内部には攪拌羽と冷却蛇管が取り付けられ、溶媒と硝酸の反応（ニトロ化反応や硝酸エステル反応）や熱分解反応（酸化反応）による発熱は冷却蛇管により除去される。反応槽の上部には凝縮器が取り付けられ、水蒸気と水蒸気に同伴した溶媒ガスを凝縮して外部に流出させる構造になっている。熱分解反応により発生したガスは、凝縮器を通り排気ラインに設置した定量ガスメータに入る。定量ガスメータの前後には、熱分解ガスの採取口が取り付けられている。反応槽には温度制御系が取り付けられ、温度や冷却水の流量などがコントロールされる。熱分解反応が異常に進行した場合に備えて、反応槽のヒータを閉とする回路が取り付けられている。冷却蛇管は常に冷却されているので、異常事態が発生しても反応は停止の方向に向かう。また、温度制御が不可能になる事態に備えて、反応槽は耐圧性の格納容器（100ℓ、5kg/cm²G）内に設置されている。万一、反応槽の圧力が設定値を越えた場合には、安全弁が作動して熱分解ガスは格納容器内に放出される。格納容器の内部はArガスで置換されているので、熱分解ガスの燃焼は起こらない。

2. 3 試験の方法

表2. 1に熱分解反応試験の目的と条件を示した。試験の方法は以下の通りである。硝酸と溶媒、或いは硝酸ウランや硝酸を含む水溶液と溶媒を十分に攪拌し、溶媒相と水相の硝酸やウランの濃度を平衡にさせた。溶媒中の硝酸濃度は攪拌前後の硝酸濃度の差から、ウラン濃度は攪拌前後のウラン分析から決定した。TBPの体積%（vol.%）は、100vol.%TBPに既知量のn-ドデカンを加えて調製した。

分析の結果、初期に溶媒中に配位した硝酸のモル数はTBPのモル数に等しい。従って、反応の初期にはTBPと硝酸は1:1の割合で結合していることが分かる。

熱分解反応試験では、図2.1に示した反応槽内をHe 或いはAr ガスで置換し、硝酸や硝酸ウランを含む溶媒を貯えて、攪拌しながら一定の電力で加熱した。試験では、溶媒の温度が120~130°Cに近づくと溶媒と硝酸の反応が始まり、僅かな発泡現象が始まる。溶媒の熱分解反応は温度の上昇と共に進行し、溶媒から熱分解ガスの発泡が増大する。熱分解ガスの発生量は、湿式の定量ガスメータで測定し、ガスの積算発生量とガス発生速度が記録される。また、熱分解ガスを時間毎に採取してガスの化学分析を行った。表2.2に熱分解ガスの分析法を示した。

2.4 硝酸を含む溶媒の熱分解

(1) 熱分解ガスの発生量

表2.3に熱分解反応試験の結果を示した。表には、TBPの体積%、熱分解開始温度、1ℓの溶媒に配位した硝酸モル数、溶媒1ℓ中のTBPモル数、ガス積算発生量、溶媒中に初期に仕込んだ硝酸モル当たりのガスの発生量が示されている。表中のNCR-4を除く試験は、硝酸を含む溶媒を加熱した試験である（水相無し）。NCR-4は、反応槽内に1.42Mの硝酸を含む溶媒（33vol.%TBP/n-dodecane）と8.87Mの硝酸水溶液を貯え、加熱して溶媒を熱分解させた試験である（水相有り）。

図2.2は、硝酸のモル数が異なる1ℓのTBPから発生した熱分解ガスの体積を溶媒中の硝酸濃度に対してプロットしたものである。熱分解ガスの発生量と溶媒中の硝酸濃度の関係が直線性を保つことは、溶媒の熱分解により発生したガスの体積はTBPの量で決まるのではなく、溶媒中に配位した硝酸量で決まることを示している。ニコルス⁴⁾は、100vol.%TBPと硝酸水溶液をガラスキャピラリーに1:5の割合で封入し、一定の温度で加熱して熱分解ガスの発生量を測定した。その結果、発生した熱分解ガスの体積は31ℓ/ℓ-TBPであると報告している。ニコルスの実験は、図2.2に示した結果（=3.3mol/ℓ-TBP）とよく一致している。

(2) 熱分解ガスの発生速度

図2.3にTBPの組成が異なる1ℓの溶媒（TBP/n-dodecane）を反応槽内に貯え、一定の電力（200W）で加熱した場合の熱分解ガスの発生速度と反応温度の関係を示した。溶媒は硝酸で飽和されているので、配位した硝酸量はTBPの体積%に比例している。図の結果から、TBPの体積%が減少すると熱分解ガスの発生速度は小さくなり、発生速度のピークは低温側にシフトすることが分かる。この原因は、希釈剤であるn-ドデカンがTBP中に配位した水分を排除する性質を持っていることから、n-ドデカンが存在すると溶媒中の水分が減少し、溶媒と硝酸の熱分解反応が促進されるためではないかと考えている。

(3) 熱分解開始温度

表2.3には、溶媒の熱分解反応の開始温度とTBP/n-ドデカンの組成が示されている。表中

の熱分解開始温度は、溶媒の発泡開始温度である。100vol.%TBPの発泡開始温度は138～145℃の間にあり、TBP中に少量のn-ドデカンが混入すると発泡開始温度は急激に低下することが分かる。この結果は、図2.3に示したガス発生速度のピークが低温側にシフトする現象と一致している。しかしながら、この発泡現象は穏やかで安全評価で問題としている急激な熱分解反応に進展することはない。

(4) 熱分解反応時の発熱

図2.4は、33vol.%TBP/n-ドデカン(0.55ℓ)と8.87Mの硝酸水溶液(0.2ℓ)を開放系の反応槽内に貯え、一定の電力(200W)で加熱した試験における溶媒相の温度変化と温度の時間微分(温度上昇速度)を示したものである(NCR-4)。開放系の反応槽を加熱すると、反応槽内の水相温度は硝酸/水の共沸点(121℃)に達して蒸発が始まり、蒸発潜熱の効果により槽内の温度は一定値になる。図2.4において、最初の温度上昇速度は溶媒相と水相に熱が吸収されたピークである。水相が121℃に達すると、水と硝酸の共沸が始まり温度上昇速度はゼロになる。硝酸水溶液が蒸発して無くなると、溶媒と硝酸の反応と熱分解反応により大きな温度上昇速度のピークが現われることが分かる。

蒸発缶の運転時には、水相が存在する限り、硝酸/水の蒸発潜熱効果により缶内温度は熱的制限値である135℃を超えることはなく、水相が存在する加熱機器の運転時には固有の安全性が存在していることが分かる。さらに、蒸発缶の運転時には、硝酸を含む水蒸気が冷却器で凝縮されて外部に流出するが、そのとき水蒸気蒸留効果により溶媒やニトロ化合物の一部(含む硝酸エステル)が水蒸気に同伴して外部に流出される。この水蒸気蒸留効果も急激な熱分解反応に対して安全な方向に作用する因子になる。

(5) 水蒸気蒸留効果

表2.3には、開放系の反応槽から外部に流出した溶媒と硝酸水溶液の体積を試験終了後に測定した値が示されている。NCR-4を除く試験で流出した水溶液は、硝酸を含む溶媒に水和した水分である。表の結果から、水蒸気蒸留効果に伴う溶媒の同伴効果は大きいことが分かる。この結果は、蒸発缶に多少の溶媒が混入しても水蒸気蒸留効果により溶媒は蒸発缶の外部に流出することを示唆している。表2.4に反応槽の外部に流出した溶媒中及び水溶液中の硝酸の濃度を示した。また、表には熱分解反応の終了後に測定した槽内の溶媒中の硝酸濃度も示されている。

2.5 ルテニウムを含む溶媒の熱分解

表2.5に溶媒と硝酸の熱分解反応挙動に及ぼすルテニウム(Ru)の触媒効果を調べた試験結果を示した。この試験の試料は、硝酸を含む溶媒に硝酸ニトロシルルテニウム($\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x$)を加えて調製したものである。表中の試験には、30vol.%TBP/硝酸/Ru(NDR-4-1)と100vol.%TBP/硝酸/Ru(NDR-4-2)の条件と結果が記載されている。図2.5にRu無しの試験、即ち硝酸のみを含む100vol.%TBP系の試験(NDR-3-2)と硝酸とRuを含む100vol.%TBP系の試験(NDR-4-2)につい

て、熱分解ガスの発生速度と反応温度の関係を比較した。図の結果から、Ruの有無に関係なく、ガス発生速度は変わらず、熱分解反応に及ぼすRuの触媒効果は存在しないことが分かる。

2. 6 ウランを含む溶媒の熱分解

表2. 5には、硝酸と硝酸ウランを含む30vol.%TBP/n-ドデカン系の熱分解反応試験(NER-8)、硝酸と硝酸ウランを含む100vol.%TBP系の熱分解反応試験(NDR-6)、及び硝酸ウランを含み硝酸を含まない100vol.%TBP系の熱分解反応試験(NDR-7)の結果が示されている。

図2. 6に硝酸ウランを含まない100vol.%TBP/硝酸系の試験(NDR-3-2)と硝酸ウランを含む100vol.%TBP/硝酸系の試験(NDR-6)について、熱分解ガスの発生速度と反応温度の関係を比較した。両試験の条件は、硝酸ウランの有無を除いて全く同じである。硝酸ウランを含むNDR-6では低温側と高温側に2つのピークが現れる。また、硝酸ウランを含む溶媒(NDR-6)のガス発生速度は硝酸ウランを含まない溶媒(NDR-3-2)より遅いことが分かる。

図2. 7に硝酸ウランを含む30vol.%TBP/n-ドデカン/硝酸系の試験(NER-8)と硝酸ウランを含む100vol.%TBP/硝酸系の試験(NDR-6)について、熱分解ガスの発生速度と反応温度の関係を示した。図の結果から分かるように、両試験とも2つのピークが認められる。30vol.%TBP系の試験(NER-8)は、溶媒中に配位した硝酸量が少ないことに起因してガスの発生速度は極めて遅い。

表2. 5には、硝酸ウランのみを含み、硝酸が含まれていないNDR-7の条件と結果が示されている。即ち、NDR-7試験では、100vol.%TBPに硝酸ウランの結晶を直接溶解させた試料の熱分解反応試験である。図2. 8に、硝酸を含まず、硝酸ウランを含む100vol.%TBP系の試験(NDR-7)と硝酸及び硝酸ウランを含む100vol.%TBP系の試験(NDR-6)について、熱分解ガスの発生速度と反応温度の関係を比較した。試験の結果から、硝酸を含まず、硝酸ウランを含む溶媒(NDR-7)は高温側に1つのピークが現れ、低温側のピークは現れていない。また、高温部では、NDR-7のガス発生速度が著しく大きくなることが分かった。従って、硝酸と硝酸ウランを含む系の熱分解反応は、低温側ではTBPと硝酸が、高温側ではTBPと硝酸ウランが反応していると考えられる。

表2.1 熱分解反応試験の目的と条件

番号	試験条件 (溶媒と水相の組成)	加熱条件	目的
NBR-1	3.23M-HNO ₃ /100vol.%TBP	300W	熱分解ガスの発生量 (加熱電力の変化)
NBR-2	3.25M-HNO ₃ /100vol.%TBP	200W	
NBR-3	1.17M-HNO ₃ /36vol.%TBP/n-ドデカン	300W	
NCR-1	0.72M-HNO ₃ /17.8vol.%TBP/n-ドデカン	200W	熱分解の開始温度 ガス発生量の決定 (TBP体積%の変化)
NCR-2	1.73M-HNO ₃ /50vol.%TBP/n-ドデカン	200W	
NCR-3	2.69M-HNO ₃ /84vol.%TBP/n-ドデカン	200W	
NCR-4	1.42M-HNO ₃ /33.1vol.%TBP/n-ドデカン + 8.87M-HNO ₃ (solution)	200W	硝酸の蒸留効果
NCR-5	2.67M-HNO ₃ /83vol.%TBP/n-ドデカン	200W	NCR-3の再試験
NCR-7	0.96M-HNO ₃ /100vol.%TBP	200W	配位硝酸量の変化 (硝酸濃度の変化)
NCR-8	3.17M-HNO ₃ /100vol.%TBP	200W	
NDR-1	1.1M-HNO ₃ /30vol.%TBP/n-ドデカン	200W	反応速度測定試験
NDR-3-1	0.95M-HNO ₃ /30vol.%TBP/n-ドデカン	200W	NBR-3の再試験
NDR-2	1.0M-HNO ₃ /100vol.%TBP	200W	反応速度測定試験
NDR-3-2	3.36M-HNO ₃ /100vol.%TBP	200W	NBR-2の再試験
NDR-4-1	1.3M-HNO ₃ /35vol.%TBP/n-ドデカン/Ru	200W	ルテニウム試験
NDR-4-2	3.74M-HNO ₃ /100vol.%TBP/Ru	200W	
NER-8	0.93M-HNO ₃ /30vol.%TBP/n-ドデカン/U	200W	ウラン試験
NDR-6	3.78M-HNO ₃ /100vol.%TBP/U	200W	
NDR-7	100vol.%TBP/U (硝酸無し)	200W	

表2.2 熱分解ガスの分析法

無機ガスの分析：

N_2 、 CO 、 O_2 、 CO_2 、 N_2O (ガスクロマトグラフィ, TCD-GC, カラム WC-100)

He (ガスクロマトグラフィ, TCG-GC, カラム Molecular Sieve 5A)

NO_2 ザルツマン法 (比色法)

NO 亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン法にて NO_x を求め、ザルツマン法より得た NO_2 の差よりNOを求める。

有機ガスの分析： $C_1 \sim C_6$ の有機炭素

(ガスクロマトグラフィ, FID-GC, カラム Gasukuropack 54)

有機性炭素量：TC法及びTOC法

表2.4 流出した溶媒と水溶液中の硝酸濃度, 及び残溶媒中の硝酸濃度

試験番号	TBPの体積%	流出した 溶媒中の 硝酸濃度	流出した 水溶液中の 硝酸濃度	反応容器の 残溶媒中の 硝酸濃度
No.	(vol.%)	(mol/l-sol)	(mol/l-water)	(mol/l-sol)
NCR-5	83	0.401	7.72	0.121
NCR-6	100	0.317	6.29	0.045
NCR-7	100	0.628	5.73	0.523
NCR-8	100	0.15	6.91	0.484
NDR-3-1	30	0.007	0.154	-
NDR-3-2	100	0.055	0.452	-

表2.3 熱分解反応挙動試験の条件と結果 (硝酸系)

試験番号	TBPの 体積分率	溶媒相 発泡開 始温度	初期に1ℓの 溶媒に配位した 硝酸のモル数	溶媒1ℓ中の TBPの モル数	溶媒1ℓから 発生した熱分解 ガスの総発生量	初期に溶媒に仕込んだ 硝酸モル当りの ガス発生量	流出液	
							溶媒相	水相
(No.)	(vol.%)	(°C)	(mol)	(mol)	(ℓ/ℓ-sol)	(ℓ/mol-HNO ₃)	(mℓ)	
NBR-1	100.0	144	3.23	3.09	26.3	8.14	59	48
NBR-2	100.0	145	3.25	3.08	27.0	8.31	55	70
NBR-3	36.0	124	1.17	1.09	9.5	8.12	10	29
NCR-1	17.8	120	0.723	0.546	5.7	7.88	12	12
NCR-2	50.0	124	1.73	1.57	14.5	8.38	28	48
NCR-3	84.0	123	2.69	2.58	30.0	11.15	48	56
NCR-4	33.1	122	1.42	0.993	9.1	6.4	80	190
NCR-5	83.0	126	2.67	2.55	25.4	9.51	42	52
NCR-7	100.0	140	0.96	3.46	11.0	11.45	24	16
NCR-8	100.0	138	3.17	3.03	29.0	9.15	52	68
NDR-3-1	30.0	132	0.949	0.958	6.25	6.59	10	30
NDR-3-2	100.0	144	3.36	3.31	31.2	9.28	100	78

表2.5 熱分解反応挙動試験の条件と結果 (溶媒とRu及びUの共存系)

試験番号 (No.)	金属塩の種類	TBPの体積率 (vol.%)	溶媒相熱分解開始温度 (°C)	1ℓの溶媒に配位した硝酸のモル数 (mol)	1ℓの溶媒に配位した金属塩のモル数 (mol)	溶媒1ℓから発生した熱分解ガスの総発生量 (ℓ/ℓ-sol)	初期に仕込んだ硝酸モル当りのガス発生量 (ℓ/mol-HNO ₃)	流出液 (溶媒/水)	
								容積 (mℓ)	硝酸濃度 (mol/ℓ)
NDR-4-1	Ru, U	30.0	131	1.26	0.0712 (as Ru)	24.9	6.90	8/24	0.001/0.15
NDR-4-2	Ruの試験	100.0	140	3.74	0.0712 (as Ru)	26.90	7.19	112/66	0.155/0.47
NER-8	U	30.0	130	0.93	0.125 (as U)	10.5	10.8	-	-
NDR-6	Uの試験	100.0	140	3.78	0.635 (as U)	39.5	10.45	30/100	0.125/0.45
NDR-7		100.0	170	硝酸無し	1.240 (as U)	23.6	7.64	-	-

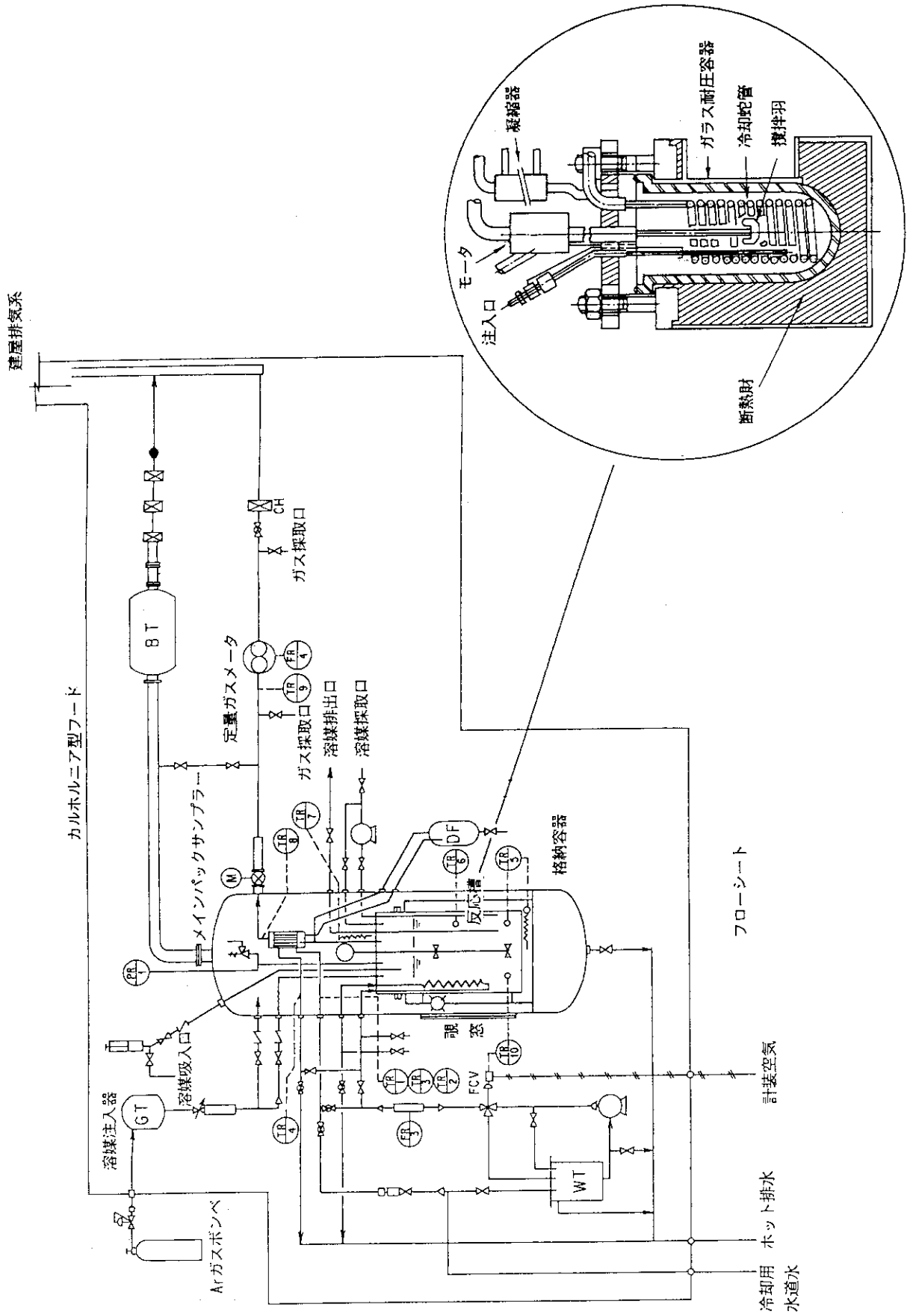


図2.1 小型溶媒硝酸反応試験装置

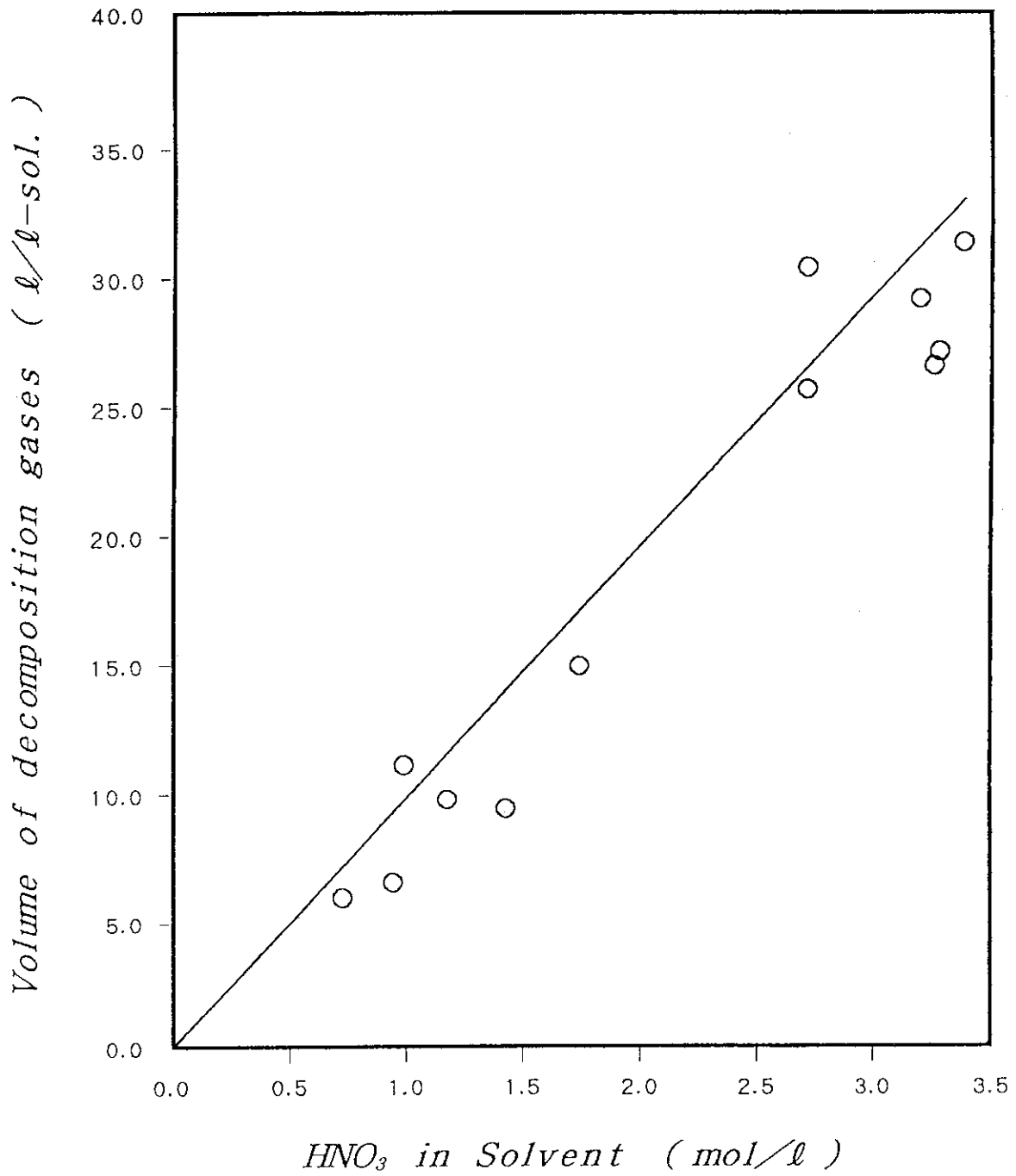


図2.2 溶媒中の硝酸濃度と熱分解ガスの積算発生量

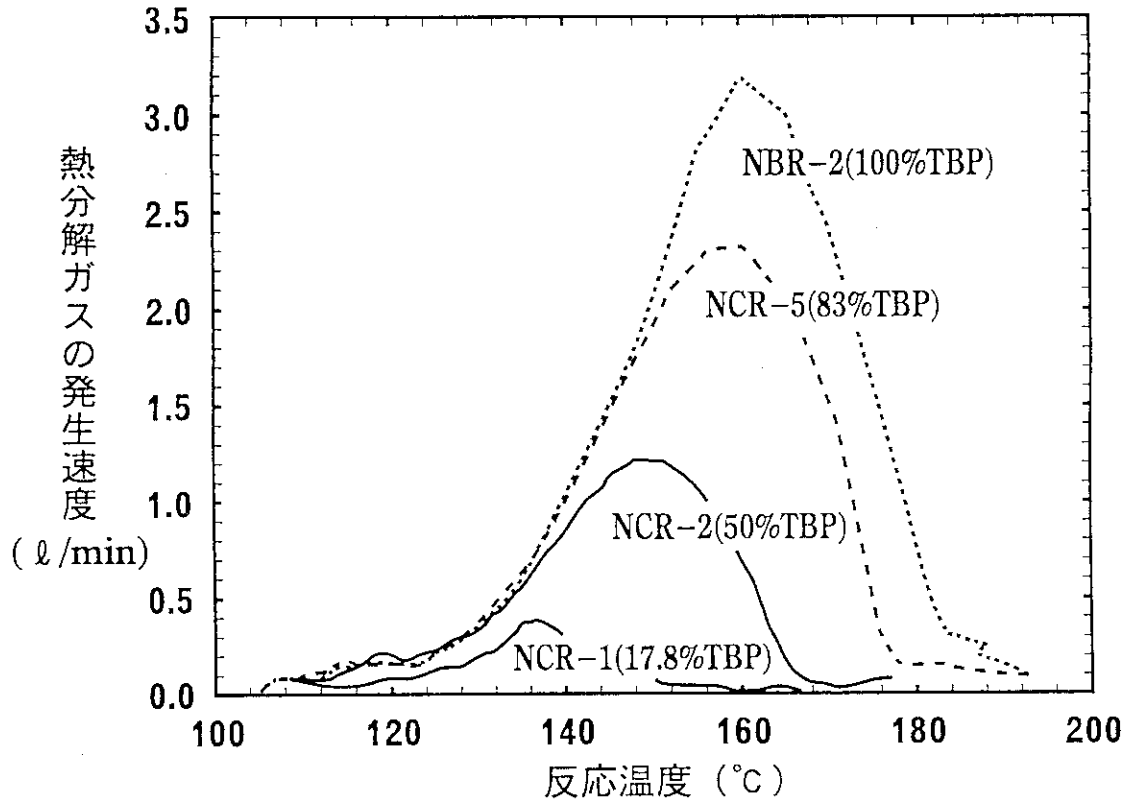


図2.3 熱分解ガスの発生速度と反応温度の関係

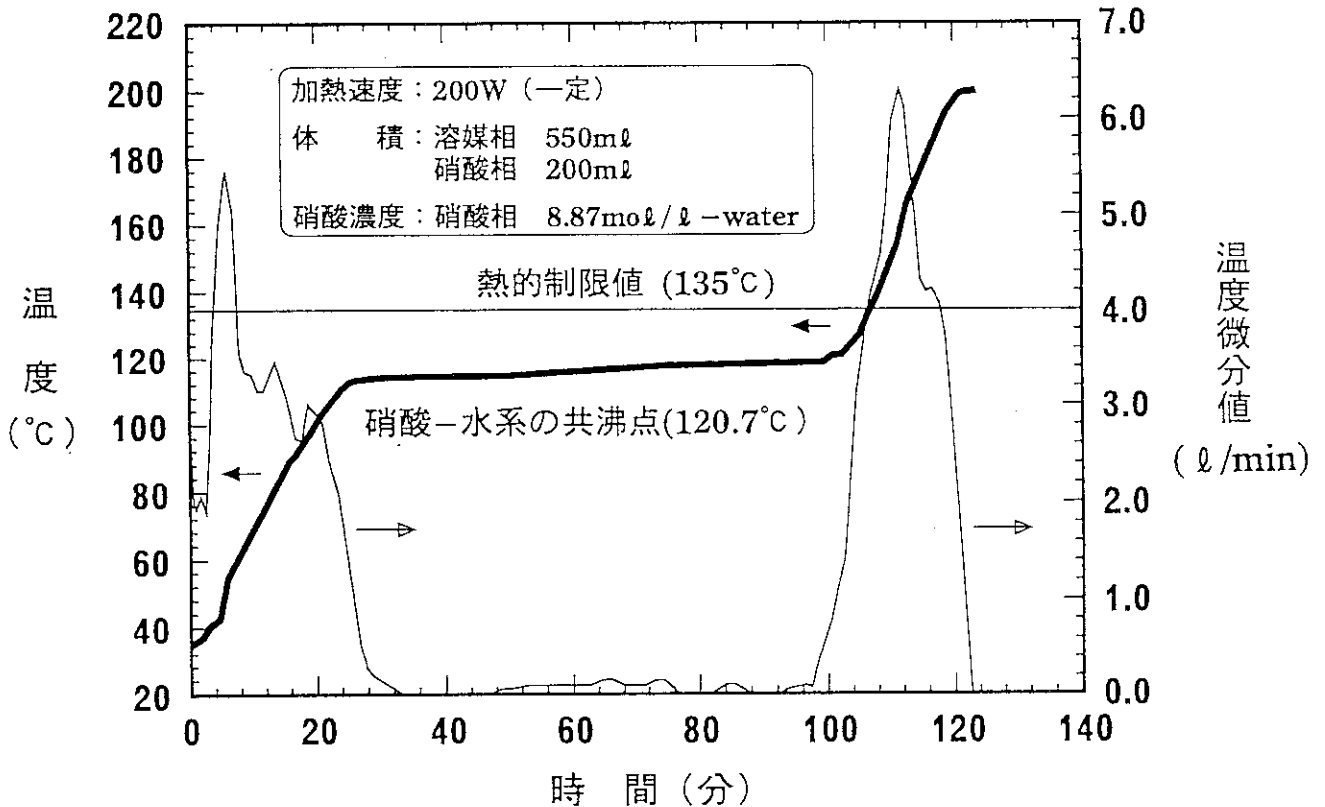


図2.4 33%TBP/n-ドデカン/硝酸水溶液の加熱試験 (開放系)

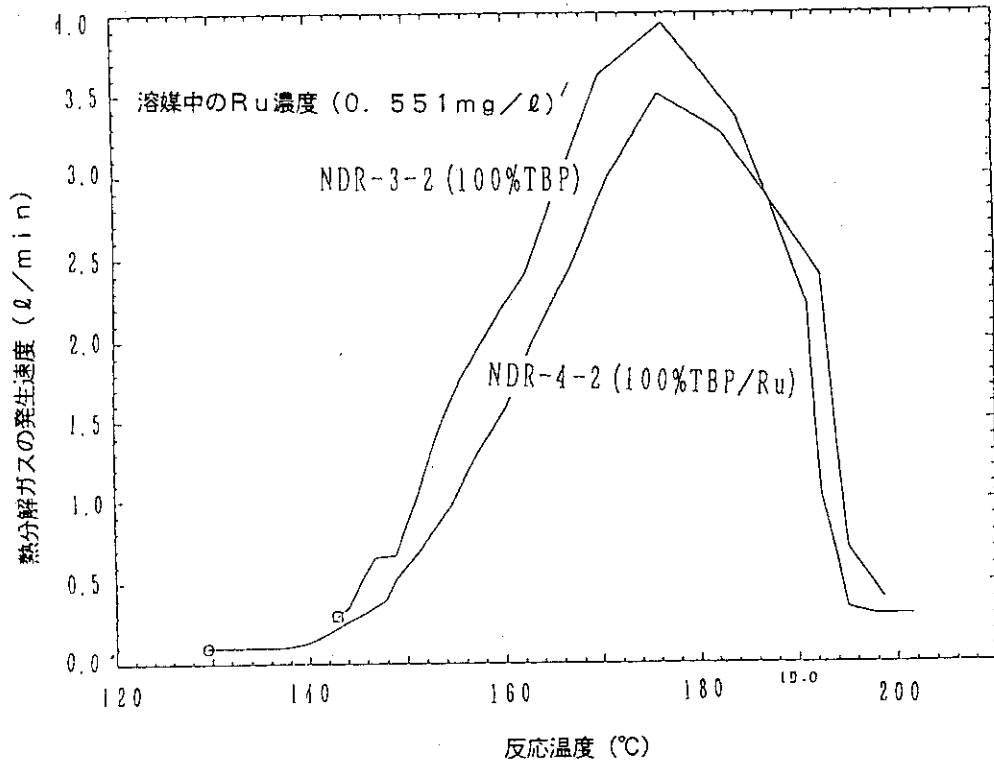


図2.5 硝酸で飽和した100vol. %TBPの熱分解反応 (Ruの効果)

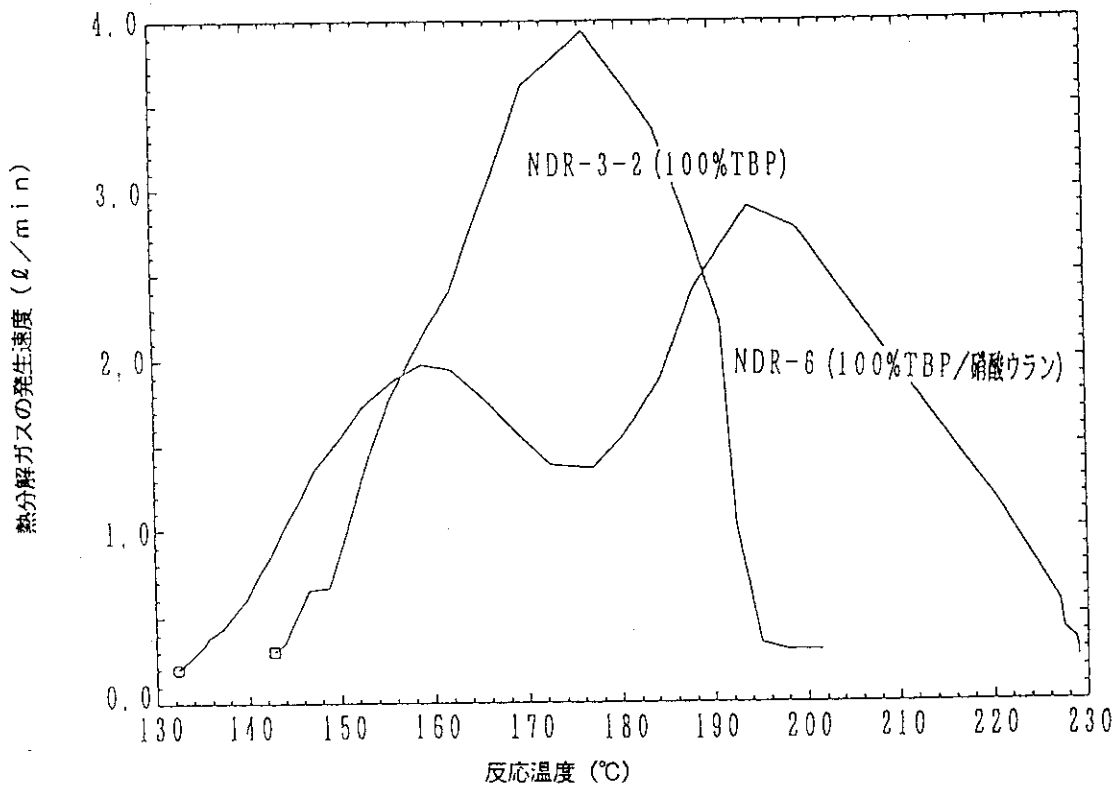


図2.6 硝酸で飽和した100vol. %TBPの熱分解反応 (硝酸ウランの効果)

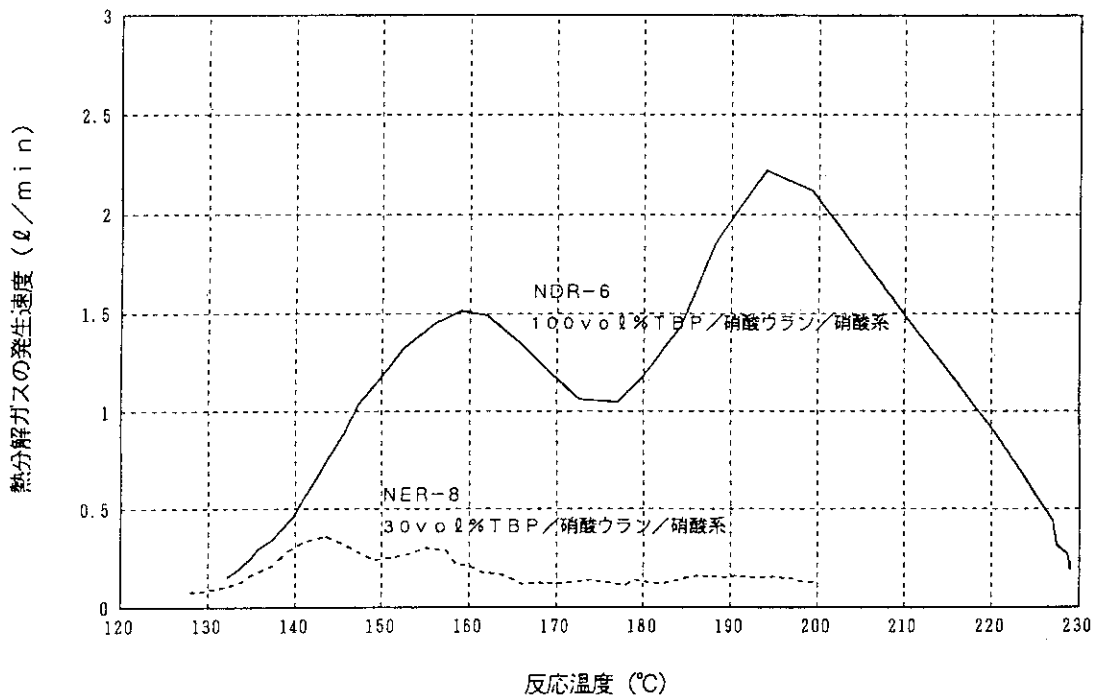


図2.7 硝酸とウランで飽和した溶媒の熱分解反応 (TBPの体積%の効果)

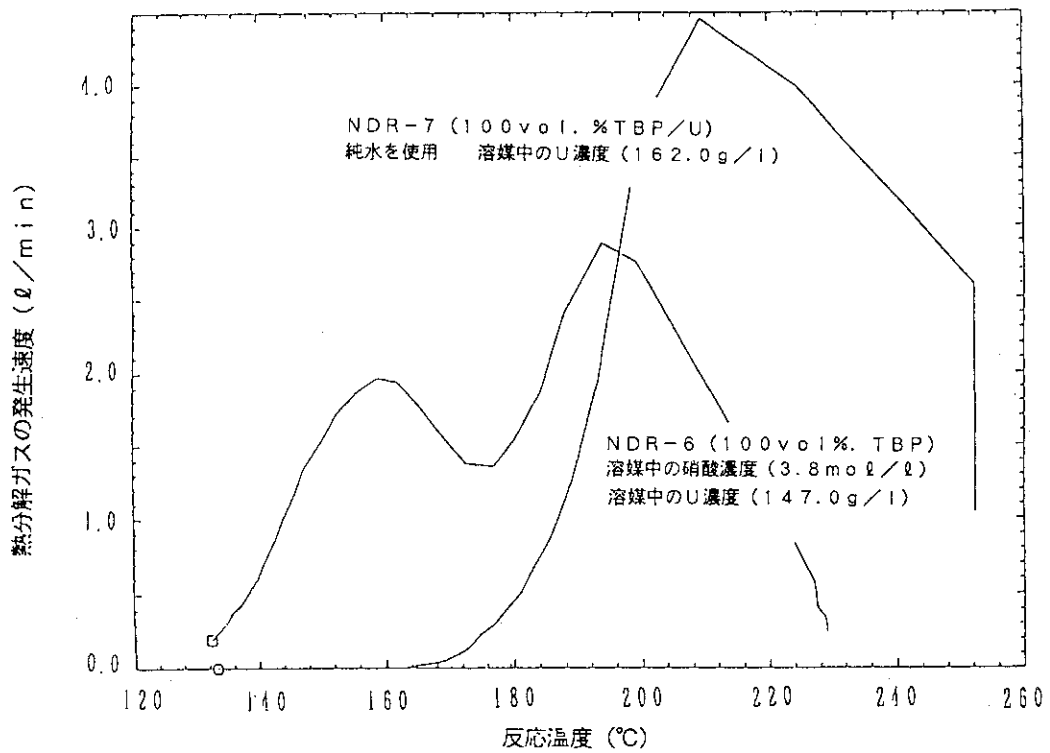


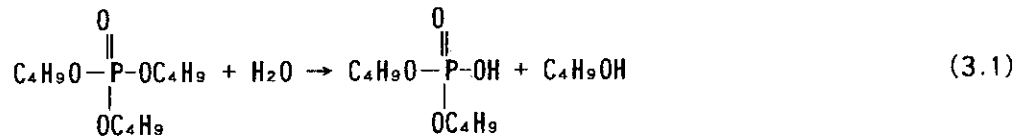
図2.8 ウランで飽和した100vol.%TBPの熱分解反応 (硝酸濃度の効果)

3. 熱分解時の物質収支

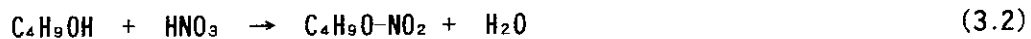
3. 1 溶媒と硝酸の反応

(1) TBPの加水分解反応と硝酸ブチルの生成

TBP[(C₄H₉O)₃P=O]が加水分解すると、DBP (C₈H₁₉O₄P) とn-ブタノール (C₄H₉OH) がつくられる。



一般に、アルコール類は硝酸と容易に反応し、硝酸エステルをつくることが知られている。n-ブタノールは、硝酸と反応して硝酸ブチル (C₄H₉O-NO₂) をつくる⁵⁾。



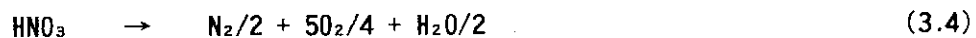
一方、硝酸ブチルはn-ブタノールと硝酸の反応を通らず、以下の化学式によりTBPと硝酸の直接反応により生成すると記載された報告書も発表されている⁵⁾。なお、(3.2)式及び(3.3)式で表された反応は、いずれも発熱反応である。



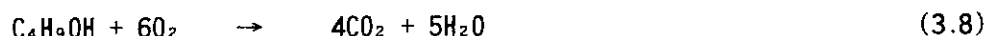
(2) 硝酸ブチルの熱分解反応

硝酸エステル類は熱的に不安定な化合物である。硝化溶媒の熱分解による発熱は、硝酸ブチルと硝酸の反応による熱分解(酸化)が支配していると考えられる。

ニコルスは、硝酸ブチルの熱分解反応について、硝酸の分解反応とブチアルコールの酸化反応に分け、以下の反応式を提案している⁴⁾。即ち、硝酸が熱分解してO₂、N₂、N₂O、NO、NO₂、H₂Oをつくる反応式は、



と考え、ブタノールが酸化されてCO₂とCO及びH₂Oをつくる反応式は、





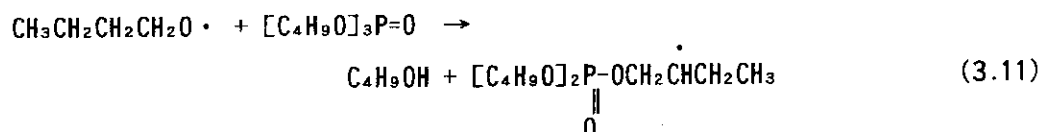
と考えた。しかしながら、本試験では、硝酸と硝酸ブチルの熱分解反応に加えて、TBPやn-ドデカンと硝酸が反応してTBPやn-ドデカンのニトロ化合物が生成していることを確認している⁶⁾。

(3) TBPのニトロ化反応

硝酸ブチルの熱分解は、TBPのニトロ化反応を促進させる引き金になると考えられる。即ち、硝酸ブチルの熱分解時に、硝酸ブチルの一部はブトキシラジカル ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$) と2酸化窒素 (NO_2) になる⁶⁾。



ブトキシラジカルは、TBPから水素原子を引き抜き、(3.11)式にしたがってTBPラジカル ($\cdot\text{TBP}$) とブタノールをつくる。生成したブタノールは、反応(3.2)にもどる。



反応(3.11)が進行すれば、反応(3.10)で生成した NO_2 と $\cdot\text{TBP}$ は容易に結合し、(3.12)式に示すTBPのニトロ化合物になる。この反応は発熱反応であるが、TBPのニトロ化合物は熱的に安定であることを本試験により確認している⁶⁾。



(4) 高次のニトロ化TBPとニトロドデカンの生成

反応系に NO_2 や $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ が十分存在する場合には、(3.12)式に示したTBPのニトロ化合物が増加する。さらに、硝酸や硝酸ブチルの熱分解が進行し、TBPのニトロ化反応が促進すると、高次のニトロ化合物の蓄積が考えられる。また、反応の進行に伴い溶媒のオレフィン化や高分子量化が起こり、高密度化やタール化が進行して溶媒の密度が増大し、溶媒相と液相の分離が困難になる。

本実証試験では、n-ドデカンが硝酸と反応して数種類の異性体を持つニトロドデカンになることを確認した。ニトロドデカンは熱的に安定 ($\sim 200^\circ\text{C}$) で、ドデカンの高次ニトロ化合物にならない限り、熱分解反応は起こらないことを確認している⁶⁾。

3. 2 物質収支

本実証試験では、硝化溶媒の熱分解反応時に発生する熱分解ガスの積算量とガスの化学組成を測定している。ここでは、反応(3.4)～反応(3.9)を仮定し、100vol.%TBP/硝酸系の熱分解反応試

験 (NCR-8) を対象にして溶媒熱分解時の物質収支を求めた。NCR-8試験は、1 ℓ の100vol.%TBP中に3.17Mの硝酸を仕込み、一定の電力 (200W) で加熱した熱分解反応試験である。この試験では、1 ℓ のTBP当たり29.0 ℓ の熱分解ガスが発生した。

(1) 熱分解ガスのモル数

表3. 1に熱分解反応の化学式とNCR-8試験で実測した熱分解ガスの組成を示した。表中には、サンプリング時間、サンプリング時の反応槽内の温度、無機ガスの気相放出分率比 (ガスの発生体積/発生した全ガス体積)、及び熱分解ガスの化学組成 (wt%) を示した。表中には、反応 (3.4) ~反応 (3.9) 式の化学式を仮定して求めた熱分解ガスの種類が記載されている。

ここで、熱分解ガスの採取温度の区間を i 、熱分解ガスの種類を j とする。また、熱分解ガスの積算発生量 (標準状態換算) を $V(\ell)$ 、熱分解ガスの積算発生量のうち i 区間に発生した熱分解ガスの気相放出分率比を v_i 、区間 i 内に発生した j 種ガスの化学組成を $C_{i,j}$ とすれば、ある温度区間 i に発生した j 種ガスのモル数は $m_{i,j} = V C_{i,j} v_i / 22.4$ である。従って、 j 種ガスの全区間にわたる j 種ガスのモル数 (M_j) は、

$$M_j = \sum_i m_{i,j} \quad (3.13)$$

である。表3. 2に (3.13) 式から求めた窒素系ガスの物質収支を、表3. 3には、炭素系ガスの物質収支を示した。表3. 2には、1 ℓ のTBPから発生した熱分解ガスの発生量、ガスのモル数、そのガスを生成するために消費した硝酸のモル数及び発生した酸素のモル数が示されている。表3. 3には、1 ℓ のTBPを基準にして、ブタノールの熱分解により発生した CO_2 と CO の体積、ガスのモル数、ブタノールの熱分解量、ブタノールを熱分解するために消費した酸素のモル数が示されている。

(2) 硝酸の物質収支

表3. 4にNCR-8試験における硝酸、酸素、及び熱分解したTBPの物質収支を示した。実測した熱分解ガスの総発生量 (29.0 ℓ / ℓ-TBP) とガス組成の平均値を用いて、反応 (3.4) ~反応 (3.7) で消費した硝酸のモル数を計算すると1.265mol / ℓ-TBPになる。試験では、反応槽外に流出した硝酸のモル数 (=0.47M) と残溶媒中の硝酸のモル数 (=0.008M) を測定している。従って、表3. 4に示したように、TBPに結合した硝酸のモル数が導出できる。TBPと結合した硝酸 (0.94M) は、ニトロ化合物、硝酸エステル類、及びニトリル類になったものと考えられる。

(3) 酸素の物質収支

表3. 4には、反応 (3.4) ~反応 (3.7) で発生した酸素のモル数 (=1.1473M)、反応 (3.8) と反応 (3.9) で消費した酸素のモル数 (=0.5898M)、及び気相に放出した酸素のモル数 (=0.0047M) が記載されている。従って、酸素の発生量から酸素の消費量を差し引けば、TBPと結合した酸素のモル数 (0.553M) が算出できる。NCR-8試験において、TBPに取り込まれた酸素 (0) のモ

ル数は1.11Mである。一方、TBPに取り込まれた HNO_3 のモル数は0.94Mであるので、酸素(0)のモル数に換算すると $0.94 \times 3 = 2.82\text{M}$ になる。1ℓのTBPと結合した酸素のモル数は両者の和になるので3.93Mになる。この値は、TBPに取り込まれた窒素のモル数の4倍にあたる。窒素と酸素はTBPに NO_2 で結合すると考えると約2倍の酸素が余ることになるが、この酸素はTBPと反応してケトン類に変化したものと考えられる。

(4) 熱分解したTBPの物質収支

表3.4には、熱分解したTBPの物質収支が示されている。即ち、反応(3.8)と反応(3.9)により CO_2 と CO に分解した $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ のモル数が示されている。この値を熱分解したTBPの重量に換算すると、1ℓのTBP (=0.97kg)に対して僅か9.7gである。従って、本試験の条件下では、溶媒の熱分解反応はTBP量で決まるのではなく、硝酸量で支配されていることが分かる。

(5) ニトロ化合物の生成

熱分解ガスの発生は $\sim 110^\circ\text{C}$ から始まり、約 $185^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ で発泡が終了する。しかしながら、表3.4に示したように、発泡終了後のTBPには多量の硝酸が取り込まれている。試験では、発泡後の溶媒に純水を加え、溶媒に残存する硝酸を水相に逆抽出した。その結果、溶媒中に残存する硝酸は極めて僅かであることが分かった。従って、発泡後の溶媒中にはニトロ化合物、硝酸エステル類、及びニトリル類が生成していると考えられる。NCR-8試験では、TBPに取り込まれた硝酸の割合は溶媒に初期に配位した硝酸量の約30%である。これは、硝酸がTBPの低次ニトロ化合物になっていることを示唆している。低次ニトロ化合物とは、TBPに1つのニトロ基が結合した化合物である。熱分解反応試験では、溶媒を $\sim 200^\circ\text{C}$ まで加熱した。また、溶媒に取り込まれた硝酸の物質収支は発泡終了後の残溶媒について求めているので、低次ニトロ化合物は硝酸が存在しない限り、熱的に安定であると言える。

表3.1 熱分解ガスの反応式と組成 (NCR-8) [100vol.%, TBP]

サンプリング時間 (min)	30	32	34	35	36	38	39	40	41	45	
サンプリング時の温度 [106°C at t=0 (°C)]	147	151	156	161	164	172	176	182	188	200	
無機ガスの気相放出率比 (-)	0.109	0.075	0.123	0.075	0.099	0.252	0.150	0.061	0.010	0.041	
発生ガス	熱分解ガスの組成の容積率 (v/v%)										
N_2	(1) $HN_3 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{5}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O$	62.921	58.554	40.654	14.431	12.479	11.507	14.852	12.075	14.158	
N_2O	(2) $HN_3 \rightarrow \frac{1}{2} N_2O + O_2 + \frac{1}{2} H_2O$	5.084	5.498	4.841	6.273	6.823	6.638	6.605	6.632	7.494	
NO	(3) $HN_3 \rightarrow NO + \frac{3}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O$	4.351	1.703	9.310	15.893	13.736	9.445	8.690	9.177	8.496	
NO_2	(4) $HN_3 \rightarrow NO_2 + \frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O$	6.625	10.218	19.703	24.664	27.058	32.663	32.436	35.879	31.026	
	(5) $C_{12}H_{27}O_4P \rightarrow 3C_4H_9OH + H_3PO_4$	加水分解反応									
CO_2	(6) $C_4H_9OH + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$	13.661	15.136	15.352	25.573	27.290	27.833	26.729	25.744	22.737	27.193
CO	(7) $C_4H_9OH + 4O_2 \rightarrow 4CO + 5H_2O$	6.451	7.863	8.846	13.112	12.584	11.867	10.288	11.587	13.487	11.604
O_2	(8) 酸素ガスの気相放出	0.903	1.024	1.291	0.051	0.027	0.044	0.046	0.084	0.010	0.026
	無機ガスの合計 (%)	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	

表3.2 窒素ガスの物質収支 (NCR-8) [100vol.%, TBP, NCR-8]

反応式 (100%TBP/硝酸系)	熱分解 発生ガ ス	溶媒 1 ℓ 中で消費された硝酸のモル数と発生した酸素のモル数			仮定した反応に基づく推算値		
		ガスの発生量 (ℓ)	発生ガスのモル数 (mol)	硝酸の消費量 (mol)	N ₂ としての発生量 (mol)	O ₂ の発生量 (mol)	
(1) $\text{HNO}_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{5}{4} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 初期硝酸のモル数 = 3.25 (mol/ℓ)	N ₂	7.3003	0.3259	-0.6518	-0.3259	0.81476	
(2) $\text{HNO}_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	N ₂ O	1.8044	0.0805	-0.1611	-0.0512	0.16111	
(3) $\text{HNO}_3 \rightarrow \frac{3}{4} \text{NO} + \frac{1}{4} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	NO	2.6151	0.1167	-0.1167	-0.0544	0.08756	
(4) $\text{HNO}_3 \rightarrow \frac{1}{4} \text{NO}_2 + \frac{1}{4} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	NO ₂	7.5160	0.3355	-0.3355	-0.1021	0.08388	
合計		19.2358	0.8586	-1.2651	-0.5336	1.14731	

表3.3 炭素ガスの物質収支 (NCR-8) [100vol.%TBP]

反応式 (100%TBP-硝酸系)	熱分解発生ガス	溶媒1ℓ中で分解したC ₄ H ₉ OHのモル数と消費した硝酸のモル数		
		ガスの発生量 (ℓ)	ガスのモル数 (mol)	仮定に基づく推算値
分解ガスの総発生量=27(ℓ/ℓ-sol) 初期硝酸のモル数 =3.25(mol/ℓ)				
(5) C ₄ H ₉ OH + 6O ₂ → 4CO ₂ + 5H ₂ O	CO ₂	6.7633	0.3019	0.0754
(6) C ₄ H ₉ OH + 4O ₂ → 4CO + 5H ₂ O	CO	3.0674	0.1369	0.0342
合計	-	9.8307	0.4388	0.1096
気相に放出した酸素	O ₂	O ₂ ガスの発生量 (ℓ)	放出した酸素のモル数 (mol)	溶媒に取り込まれたO ₂ のモル数 (mol)
		0.1070	0.0047	0.5527
計算した熱分解ガス総体積量 (ℓ)	計算した熱分解ガスの総モル数 (mol)	ブチルアルコールの分解モル数 (mol)	熱分解して消費したN ₂ のモル数 (mol)	熱分解して消費したO ₂ のモル数 (mol)
29.1737	1.3024	0.1097	0.5337	0.5946

表3.4 硝酸、酸素及び熱分解したTBPの物質収支 (NCR-8) [100vol.%TBP]

反 応 系	
NCR-8 :	100vol.%TBP/硝酸
反応容器内の溶媒初期体積 (ℓ)	1.0
反応容器内の初期硝酸モル数 (mol)	3.17
反応容器外に流出した水溶液の体積 (ℓ)	0.068
反応容器外に流出した溶媒の体積 (ℓ)	0.052
硝 酸 の 物 質 収 支	
(1)~(4)の反応により消費した硝酸のモル数 (mol)	-1.2652
反応容器外に流出した水溶液中の硝酸のモル数 (mol)	-0.4698
反応容器外に流出した溶媒中の硝酸のモル数 (mol)	-0.0078
反応後の溶媒中の硝酸のモル数 (mol)	-0.4840
合 計 (mol)	-2.2268
1 ℓ の T B P 中 に 取 り 込 ま れ た 窒 素 (as N)	$3.17 - 2.23 = 0.94$ (mol)
酸 素 の 物 質 収 支	
硝酸の熱分解で発生したO ₂ のモル数 (mol)	1.1473
CO ₂ の発生によって消費された酸素のモル数 (mol)	-0.4529
COの発生によって消費された酸素のモル数 (mol)	-0.1369
ガスとして気相に放出した酸素のモル数 (mol)	-0.0047
合 計 (mol)	0.5528
熱分解で消費した酸素 (as O)	$0.5528 \times 2 = 1.11$ (mol)
硝酸として取り込まれた酸素 (as O)	$0.94 \times 3 = 2.82$ (mol)
合 計 (mol)	3.93
熱 分 解 し た T B P の 物 質 収 支	
CO ₂ を発生して熱分解したC ₄ H ₉ OHのモル数 (mol)	0.0754
COを発生して熱分解したC ₄ H ₉ OHのモル数 (mol)	0.0342
合 計 (mol)	0.1096
熱分解したTBPの重量濃度 (g)	$0.1096 \times 266/3 = 9.72$

4. 反応速度の測定

4. 1 反応速度試験の内容

硝化溶媒の急激な熱分解反応を評価するためには、溶媒と硝酸の熱分解反応に関する反応速度が必要になる。反応速度試験では、図 2. 1 に示した試験装置を用いて、熱分解時のガスの発生速度を時間毎に測定し、このデータを解析して反応速度定数を求めた。

反応速度定数の決定には、①定温反応速度法（定温法）と②昇温反応速度法（昇温法）がある。定温法は、反応系の温度を一定に保って反応速度定数を求める方法であり、測定精度は高いが数多くの実験を行う必要がある。昇温法は、反応系の温度を一定の速度で上昇させ、反応速度定数を求める方法である。この方法は、1～2回の実験で反応速度定数を決定することができるが、得られた結果は定温法に比較して精度が劣ると言われている。

表 4. 1 に反応速度の決定に用いた定温法と昇温法の試験目的と条件を示した。表中には、①100vol. %TBP/硝酸系、②30vol. %TBP/n-ドデカ/硝酸系、③100vol. %TBP/硝酸/硝酸ルテニウム系、④30vol. %TBP/n-ドデカ/硝酸/硝酸ルテニウム系、⑤100vol. %TBP/硝酸/硝酸ウラン系、⑥30vol. %TBP/n-ドデカ/硝酸/硝酸ウラン系、及び⑦100vol. %TBP/硝酸ウラン系の試験条件が示されている。③と④の試験は、溶媒中に硝酸ニトロシルルテニウム ($\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x$) を添加し、溶媒と硝酸の熱分解反応に及ぼす Ru の触媒効果を調べたものである。表 4. 2 に試験条件と試験結果を示した。表中には、溶媒 1 ℓ に配位した硝酸または金属塩のモル数、及び熱分解ガスの総発生量等のデータが示されている。試験で得た速度定数は、ニコルスの速度定数⁴⁾と比較された。

4. 2 反応速度の解析

(1) 定温法

C_0 を溶媒中の全硝酸量、 C をある時間までに熱分解した硝酸量とすると、 n 次の反応速度は以下の式で表すことができる。

$$\frac{dC}{dt} = k (C_0 - C)^n \quad (4.1)$$

ニコルスの実験から、溶媒と硝酸の熱分解反応に関わる反応速度の次数は 1 次反応 ($n=1$) であることが分かっている。定温法では、溶媒の温度を一定に保って熱分解ガスの積算発生量を時間毎に測定する。従って、熱分解ガスの発生量は硝酸量に比例している。1 次反応の反応速度定数を k (s^{-1})、反応の全過程で発生した全積算ガス量を V_0 (ℓ)、ある時刻 t までに発生したガスの積算量を V (ℓ) とすれば、溶媒と硝酸の熱分解反応に関わる反応速度式は

$$\frac{dV}{dt} = k (V_0 - V) \quad (4.2)$$

である。(4.2) 式を $t=0$ のとき、 $v=0$ の条件で解くと

$$\frac{(V_0 - V)}{V_0} = X = \exp(-k t) \quad (4.3)$$

になる。ここで、 X は未熱分解率を表し、コンバージョン・ファクタと呼ばれている。(4.3) 式中の速度定数 (k) は、頻度因子 $S (s^{-1})$ と活性化エネルギー $E (kJ/mol)$ を用いて

$$k = S \exp(-E/RT) \quad (4.4)$$

で表される。また、(4.4) 式は半減期 ($T_{1/2}$) を用いて以下の式に変換できる。

$$T_{1/2} = \frac{0.693}{S} \exp(E/RT) = \frac{0.693}{k} \quad (4.5)$$

(2) 昇温法

昇温法による速度定数は、熱分解時の発熱の影響が入らない Freeman-Carroll の方法⁹⁾ により求めた。昇温法では、溶媒の温度を一定の速度で上昇させ、熱分解ガスの発生速度を時間毎に測定する。(4.3) 式のコンバージョン・ファクタを時間 (t) で微分すると

$$-\frac{dX}{dt} = kX \quad (4.6)$$

になる。(4.6) 式を変形すると

$$-\frac{dX}{d t} / X = k = S \exp(-E/RT) \quad (4.7)$$

を得る。この方法は 1 回の測定で頻度因子 (S) と活性化エネルギー (E) が決定できる。

4.3 測定の方法

(1) 定温法

① 溶媒の調製と注入

硝酸水溶液 (含む硝酸ウラン) と 100 vol. % TBP を十分に攪拌して両相を平衡にさせる。TBP 中の硝酸濃度は攪拌前後の水相の硝酸濃度の減少量から、ウラン量は両相のウラン分析から決定する。定温法では、硝酸を含む TBP を決められた容積だけ反応槽の外部に取り付けた溶媒注入器に貯える。一方、硝酸を含まない TBP 或いは n -ドデカンを決められた容積だけ反応槽の内部に貯え、攪拌しながら設定温度まで加熱する。この設定温度は、溶媒注入器から硝酸を含む常温の TBP を反応槽の内部に注入した時点で、反応速度を取得するため決められた温度 (一定) になるよう決められる。

② 熱分解ガスの発生

試験では、溶媒注入器から硝酸や硝酸ウランを含む100vol.%TBPを素早く反応槽内に注入する。注入した時点で反応槽の内部の温度は設定値になっている。注入と同時に、熱分解反応が始まり溶媒温度は上昇するが、温度制御系により反応温度は一定値に維持される。反応によって発生した熱分解ガスは、冷却器を通して定量ガスメータに入り、積算発生量が記録される。

③ 速度定数の決定

(4.3) 式にしたがって、熱分解ガスの積算量と時間の関係を片対数グラフ上に目盛り、直線の勾配から速度定数を決定する。次に、この速度定数を用いて、(4.5) 式にしたがって半減期と絶対温度の逆数をプロットし、最小2乗法により頻度因子と活性化エネルギーを決定する。

(2) 昇温法

① 溶媒の調製

100vol.%TBPと硝酸水溶液(含む硝酸ウラン)を十分攪拌してTBP相と水相を平衡させる。溶媒に移行した硝酸量は攪拌前後の水相中の硝酸濃度の変化を測定して、TBPに移行したウランはウラン分析から決定する。TBPの体積%の異なる溶媒は、決められた容積のn-ドデカンを加えて調製する。

② 熱分解反応

決められた量の溶媒を反応槽に貯え、溶媒を攪拌しながら一定の電力(200W)で温度を上昇させる。溶媒相の温度上昇は連続的に記録している。熱分解ガスの発生速度は定量ガスメータで測定する。測定は、溶媒中の硝酸が消費され、熱分解ガスの発泡が終了(～200℃)するまで行う。

③ 反応速度定数の決定

(4.7) 式に従って、片対数グラフ上に $-dx/dt/x$ と絶対温度の逆数(1/T)の関係をアレニウスプロットし、最小2乗法により頻度因子と活性化エネルギーを決定する。

4.4 硝酸を含む溶媒の熱分解反応速度の測定

(1) 定温法

図4.1は、定温法によるNDR-1-1～NDR-1-4(30vol.%TBP/n-ドデカン/硝酸系)のコンバージョン・ファクター(X)と時間(t)の関係を(4.3)式に従ってプロットしたものである。図中の表には、最小2乗法で決定した温度と半減期の関係を示した。図4.2には定温法によるNDR-2-1～NDR-2-4(100vol.%TBP/硝酸系)の測定結果を示した。

図4.3に定温法により得た30vol.%TBP/n-ドデカン/硝酸系(●)と100vol.%TBP/硝酸系(■)の半減期(反応速度定数)をアレニウスプロットした。表4.3に定温法による30vol.%TBP/n-ドデカン/硝酸系と100vol.%TBP/硝酸系の試験について、活性化エネルギーと頻度因子、及び半減期を示した。

(2) 昇温法

図4.4に昇温法による33vol.%TBP/n-ドデカン/硝酸系(NCR-4)と100vol.%TBP/硝酸系(NCR-

7) のアレニウスプロットを示した。図中には、(4.7) 式に従った反応速度定数、頻度因子、及び活性化エネルギーが示されている。図4. 3に昇温法から求めた33vol. %TBP/n-ドデカン/硝酸系 (○) と100vol. %TBP/硝酸系 (□) の半減期をアレニウスプロットした。図中には、ニコルスの実験より求めた半減期も示されている⁴⁾。表4. 4に30vol. %TBP/n-ドデカン/硝酸系 (NCR-4は33vol. %TBPの実験) と100vol. %TBP/硝酸系について、定温法と昇温法の半減期 (min)、頻度因子 (min^{-1})、及び活性化エネルギー (kJ/mol) を比較した。定温法と昇温法の半減期 (速度定数に逆比例) は比較的よく一致している。

4. 5 ルテニウムを含む溶媒の熱分解反応速度の測定

溶媒の熱分解反応に対するルテニウムの触媒効果を調べるために、硝酸ニトロシルルテニウムを含む溶媒の反応速度を昇温法により測定した。表4. 2には、Ruを含む35vol. %TBP/n-ドデカン/硝酸系 (NDR-4-1) と100vol. %TBP/硝酸系 (NDR-4-2) の測定条件を示した。図4. 5にRuを含む試料とRuを含まない試料の反応速度試験について、半減期のアレニウスプロットを示した。図中、NDR4-1 (■) はRuを含む35vol. %TBP/n-ドデカン/硝酸系における試験、NDR3-1 (●) はRuを含まない試験の半減期である。また、NDR4-2 (□) はRuを含む100vol. %TBP/硝酸系における試験、NDR3-2 (○) はRuを含まない試験の半減期である。図の結果から、Ruの有無に関わらず、両者の半減期は大きな違いはなく、熱分解反応に与えるRuの触媒効果は無いことが分かる。表4. 5にRuを含む試料の反応速度試験と含まない試料の反応速度試験について、頻度因子 (s^{-1}) と活性化エネルギー (kJ/mol) の値を比較した。表中のNDR-3-1は30vol. %TBPの実験、NDR-4-1は35vol. %TBPの実験であるが、両者の頻度因子と活性化エネルギーの値は近い。

4. 6 ウランを含む溶媒の熱分解反応速度の測定

硝酸ウランを含む溶媒の反応速度は昇温法を用いて測定した。表4. 2には、硝酸ウランと硝酸を含む30vol. %TBP/n-ドデカン/硝酸/硝酸ウラン系の試験 (NER-8)、硝酸ウランと硝酸を含む100vol. %TBP/硝酸/硝酸ウラン系の試験 (NDR-6とNFR-2)、硝酸ウラン含み硝酸を含まない100vol. %TBP/ウラン系の試験 (NDR-7) について試験条件と結果を示した。

図4. 6に、30vol. %TBP/n-ドデカン系の溶媒について、硝酸ウランと硝酸を含むNER-8試験、及び硝酸を含み、硝酸ウランを含まないNDR-3-1試験の半減期を絶対温度の逆数 (アレニウスプロット) に対して示した。図中、硝酸ウランを含むNER-8試験は低温側と高温側に2つの半減期の変化が現れているが、硝酸ウランを含まないNDR-3-1試験は半減期が直線で描かれている。図の結果から、溶媒中に硝酸ウランが存在すると熱分解反応に関わる反応速度定数は小さくなることが分かる。表4. 6に、30vol. %TBP/n-ドデカン系の溶媒について、硝酸ウランと硝酸を含む試験と硝酸ウランを含まない試験の頻度因子 (s^{-1}) と活性化エネルギー (kJ/mol) を比較した。

図4. 7に100vol. %TBP系の溶媒について、硝酸ウランと硝酸を含むNDR-6試験とNFR-2試験、硝酸を含み、硝酸ウランを含まないNDR-3-2試験、また硝酸ウランを含み、硝酸を含まないNDR-7試験

の半減期と絶対温度の逆数の関係を示した。硝酸ウランと硝酸を含むNDR-6試験では、低温側と高温側に2つの半減期の変化が現れた。図中、NDR-2試験の半減期は低温側でのみ測定したので、半減期には変化が現れていない。一方、硝酸を含み、硝酸ウランを含まないNDR-3-2試験の半減期は低温側に、硝酸ウランを含み、硝酸を含まないNDR-7試験の半減期は高温側に直線で描かれている。この結果は、低温側で硝酸とTBPの反応が、高温側で硝酸ウランとTBPの反応が支配的であることを示している。表4.6には、100vol.%TBPに硝酸ウランと硝酸を含む試料の反応速度試験、及び硝酸を含み、硝酸ウランを含まない試料の反応速度試験、また硝酸ウランを含み、硝酸を含まない試料の反応速度試験について、頻度因子 (s^{-1}) と活性化エネルギー (kJ/mol) を示した。

4.7 文献値との比較

ここでは、100vol.%TBP/硝酸系の溶媒について、本反応速度試験の結果とニコルス⁴⁾の実験結果を比較する。表4.7には、本試験とニコルスの頻度因子 (s^{-1}) と活性化エネルギー (kJ/mol) を示した。ニコルスは、ガラス製のキャピラリーに硝酸や種々の硝酸塩を含む溶媒を封入し、定温のオイルバス中にキャピラリーを浸けることにより試料を加熱した。実験は、一定時間毎にオイルバスからキャピラリーを取り出し、キャピラリー内で熱分解したガスの体積を測定した。反応速度定数は、測定した熱分解ガスの体積を用いて(4.3)式より求めた。

図4.3に示したように、ニコルスの実験(硝酸ウランと硝酸の反応速度)は低温側で実施したものである⁴⁾。従って、硝酸ウランと硝酸の高温側の反応において現れる半減期の変化は観測されていない。ニコルスの反応速度定数を高温の方向に外挿して、NDR-6試験の結果と比較すると、速度定数は低温から高温の領域にわたって本試験で得た速度定数より小さくなる。従って、ニコルスの反応速度のデータを用いて、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応に関わる安全性評価を行う場合には、反応速度定数を小さく見積もることになるので、十分な注意が必要である。

表4.1 反応速度試験の目的と条件

番号	試験条件	目的
NCR-4	1.42M-HNO ₃ /33.1vol.%TBP/n-ドデカン	昇温法 (速度定数の測定) 硝酸試験
NCR-7	0.96M-HNO ₃ /100vol.%TBP	
NDR-1-1	140°C, 1.0M-HNO ₃ /30vol.%TBP/n-ドデカン	30%TBP/n-ドデカン 定温法 (速度定数の測定) 硝酸試験
NDR-1-2	146°C, 1.0M-HNO ₃ /30vol.%TBP/n-ドデカン	
NDR-1-3	149°C, 1.0M-HNO ₃ /30vol.%TBP/n-ドデカン	
NDR-1-4	159°C, 1.0M-HNO ₃ /30vol.%TBP/n-ドデカン	
NDR-2-1	153°C, 1.0M-HNO ₃ /100vol.%TBP	100%TBP 定温法 (速度定数の測定) 硝酸試験
NDR-2-2	166°C, 1.0M-HNO ₃ /100vol.%TBP	
NDR-2-3	168°C, 1.0M-HNO ₃ /100vol.%TBP	
NDR-2-4	171°C, 1.0M-HNO ₃ /100vol.%TBP	
NDR-3-1	0.95M-HNO ₃ /30vol.%TBP/n-ドデカン	昇温法 (速度定数の測定) 硝酸試験
NDR-3-2	3.36M-HNO ₃ /100vol.%TBP	
NDR-4-1	1.3M-HNO ₃ /35vol.%TBP/n-ドデカン/Ru	昇温法 (速度定数の測定) ルテニウム試験
NDR-4-2	3.75M-HNO ₃ /100vol.%TBP/Ru	
NER-8	0.93M-HNO ₃ /30vol.%TBP/n-ドデカン/U	昇温法 (速度定数の測定)
NDR-6	3.78M-HNO ₃ /100vol.%TBP/U	
NDR-7	100vol.%TBP/U (硝酸無し)	
NFR-2	3.48M-HNO ₃ /100vol.%TBP/U	

表4.2 反応速度試験の条件と結果

試験番号	TBP の 体積率	反応速度 定数の 測定法	1 l の 溶液中に配位した 硝酸	1 l の 溶液中に配位した 金属塩	熱分解 ガスの 総発生量	備 考
No.	vol. %	定温/昇温	mol	mol	l/l-sol	
NCR-4	33	昇温法	1.42	-	9.1	硝酸試験 (昇温法)
NCR-7	100	昇温法	0.96	-	11.0	
NDR-1-1~NDR-1-4	30	定温法	0.94~0.98	-	19.2~23.9	硝酸試験 (定温法)
NDR-2-1~NDR-2-4	100	定温法	0.96~1.09	-	10.5~12.4	
NDR-3-1	30	昇温法	0.95	-	20.8	硝酸試験 (昇温法)
NDR-3-2	100	昇温法	3.31	-	31.2	
NDR-4-1	35	昇温法	1.26	0.0712 (as Ru)	24.9	ルテニウム試験 (昇温法)
NDR-4-2	100	昇温法	3.74	0.0712 (as Ru)	26.9	
NER-8	30	昇温法	0.93	0.125 (as U)	10.8	
NDR-6	100	昇温法	3.78	0.635 (as U)	39.5	
NDR-7	100	昇温法	硝酸無し	1.240 (as U)	23.6	ウラン試験 (昇温法)
NFR-2	100	昇温法	3.41	0.643 (as U)	44.0	

表4.3 30vol. %TBP/n-ドデカン/硝酸系と100vol. %TBP/硝酸系の反応速度定数, 半減期, 頻度因子及び活性化エネルギー

試験 番号	温度 (℃)	反応速度定数 (1/min)	半減期 (min)	頻度因子 (1/min)	活性化エネルギー (kJ/mol)
30vol. %TBP/n-ドデカン/硝酸系					
NDR-1-1	140	0.06513	10.64	2.193×10^{14}	122.8
NDR-1-2	146	0.10393	6.67		
NDR-1-3	149	0.13696	5.06		
NDR-1-4	159	0.3113	2.23		
100vol. %TBP/硝酸系					
NDR-2-1	153	0.0264	26.25	19.93×10^{21}	194.4
NDR-2-2	166	0.1392	4.98		
NDR-2-3	168	0.1714	4.04		
NDR-2-4	171	0.2387	2.90		

表4.4 定温反応速度法と昇温反応速度法の比較

温度 (°C)	半減期 (min)		頻度因子 (1/min)		活性化エネルギー (kJ/mol)	
	定温法 (NDR-1)	昇温法 (NCR-4)	定温法 (NDR-1)	昇温法 (NCR-4)	定温法 (NDR-1)	昇温法 (NCR-4)
	TBPの分率(vol. %)		30	33	30	33
140	10.64	9.93	2.193 $\times 10^{14}$	5.380 $\times 10^{14}$	122.6	125.4
146	6.67	5.88				
149	5.06	4.55				
159	2.23	1.99				
	定温法 (NDR-2)	昇温法 (NCR-7)	定温法 (NDR-2)	昇温法 (NCR-7)	定温法 (NDR-2)	昇温法 (NCR-7)
	TBPの分率(vol. %)		100	100	100	100
153	26.25	22.07	19.93 $\times 10^{21}$	17.15 $\times 10^{21}$	194.4	193.3
166	4.98	4.375				
168	4.044	3.439				
171	2.903	2.407				

表4.5 Ruを含む試験と含まない系の反応速度 (昇温法)

試験番号	反応系 (記号)	温度範囲 (°C)	頻度因子 (1/sec)	活性化エネルギー (kJ/mol)	Ruの有無
NDR-3-1	30vol. %TBP/HNO ₃	140-170	19.23x10 ¹²	126.2	×
NDR-4-1	35vol. %TBP/HNO ₃ /Ru	135-160	35.12x10 ¹²	126.6	○
NDR-3-2	100vol. %TBP/HNO ₃	140-170	28.39x10 ¹⁵	158.5	×
NDR-4-2	100vol. %TBP/HNO ₃ /Ru	135-170	20.87x10 ¹⁹	190.9	○

表4.6 ウランを含む系と含まない系の反応速度 (昇温法)

試験番号 (No.)	反応系 (記号)	反応の領域	温度範囲 (°C)	頻度因子 (1/sec)	活性化エネルギー (kJ/mol)	ウランの有無
NDR-3-1	30vol. %TBP/HNO ₃	—	140-170	19.23x10 ¹²	126.2	×
NER-8	30vol. %TBP/HNO ₃ /U	低温	131-141	17.36x10 ²³	216.3	○
		高温	149-155	68.07x10 ¹⁸	186.0	
NDR-3-2	100vol. %TBP/HNO ₃	—	140-170	28.39x10 ¹⁵	158.5	×
NDR-6	100vol. %TBP/HNO ₃ /U	低温	138-147	47.00x10 ¹⁶	167.5	○
		高温	180-199	13.86x10 ¹⁵	164.6	
NDR-7	100vol. %TBP/U	—	170-230	10.98x10 ¹⁵	168.2	○

表4.7 ニコルスと本試験の反応速度定数

記号	試験の分類	反応系	頻度因子 (1/sec)	活性化エネルギー kJ/mol
△ ▲	ニコルスのウラン 実験	100vol. %TBP/3M-HNO ₃ (aq)/1.5M-UO ₂ (sol)	7.6 x 10 ⁹	112.0
		100vol. %TBP/8.9M-HNO ₃ (aq) /0.8M-UO ₂ (sol)	24.0 x 10 ⁹	112.0
□ ■ ● ×	ニコルスの硝酸 実験	100vol. %TBP/9.2M-HNO ₃ (aq)	43.0 x 10 ⁹	112.0
100vol. %TBP/10.7M-HNO ₃ (aq)				
100vol. %TBP/6.3M-HNO ₃ (aq)				
100vol. %TBP/8.5M-HNO ₃ (aq)				
◆ ◇ ○	ニコルス その他の 実験	100vol. %TBP/10.7M-HNO ₃ (aq)/1%-Urea	43.0 x 10 ⁹	112.0
100vol. %TBP/10.7M-HNO ₃ (aq) /1%-Fe(NO ₃) ₂				
100vol. %TBP/9.2M-HNO ₃ (aq)/NaNO ₃ -飽和				
■	NDR-2-1 ~ NDR-2-4	100vol. %TBP/1.0M-HNO ₃ (TBP) (定温法)	33.21 x 10 ¹⁹	194.4
□	NCR-7	100vol. %TBP/0.96M-HNO ₃ (TBP) (昇温法)	28.58 x 10 ¹⁹	193.3
●	NDR-1-1 ~ NDR-1-4	30vol. %TBP/n-dodecane /1.0M-HNO ₃ (sol) (定温法)	36.55 x 10 ¹¹	112.6
○	NCR-4	33.1vol.%TBP/n-dodecane /1.42M-HNO ₃ (sol) (昇温法)	89.67 x 10 ¹¹	125.4
△	NER-8	30%TBP/n-dodecane/0.93M-HNO ₃ (sol) /0.125M-UO ₂ (sol) (昇温法)	17.36x10 ²³ (低温側)	216.3 低温側
			68.07x10 ¹⁸ (高温側)	186.0 高温側
▲	NDR-6	100vol.%TBP/3.7M-HNO ₃ (TBP) /0.635M-UO ₂ (TBP) (昇温法)	47.00x10 ¹⁶ (低温側)	167.5 低温側
			13.86x10 ¹⁵ (高温側)	164.6 高温側
◇	NDR-7	100vol. %TBP/1.24M-UO ₂ (TBP) 硝酸無し (昇温法)	10.98x10 ¹⁵	168.2

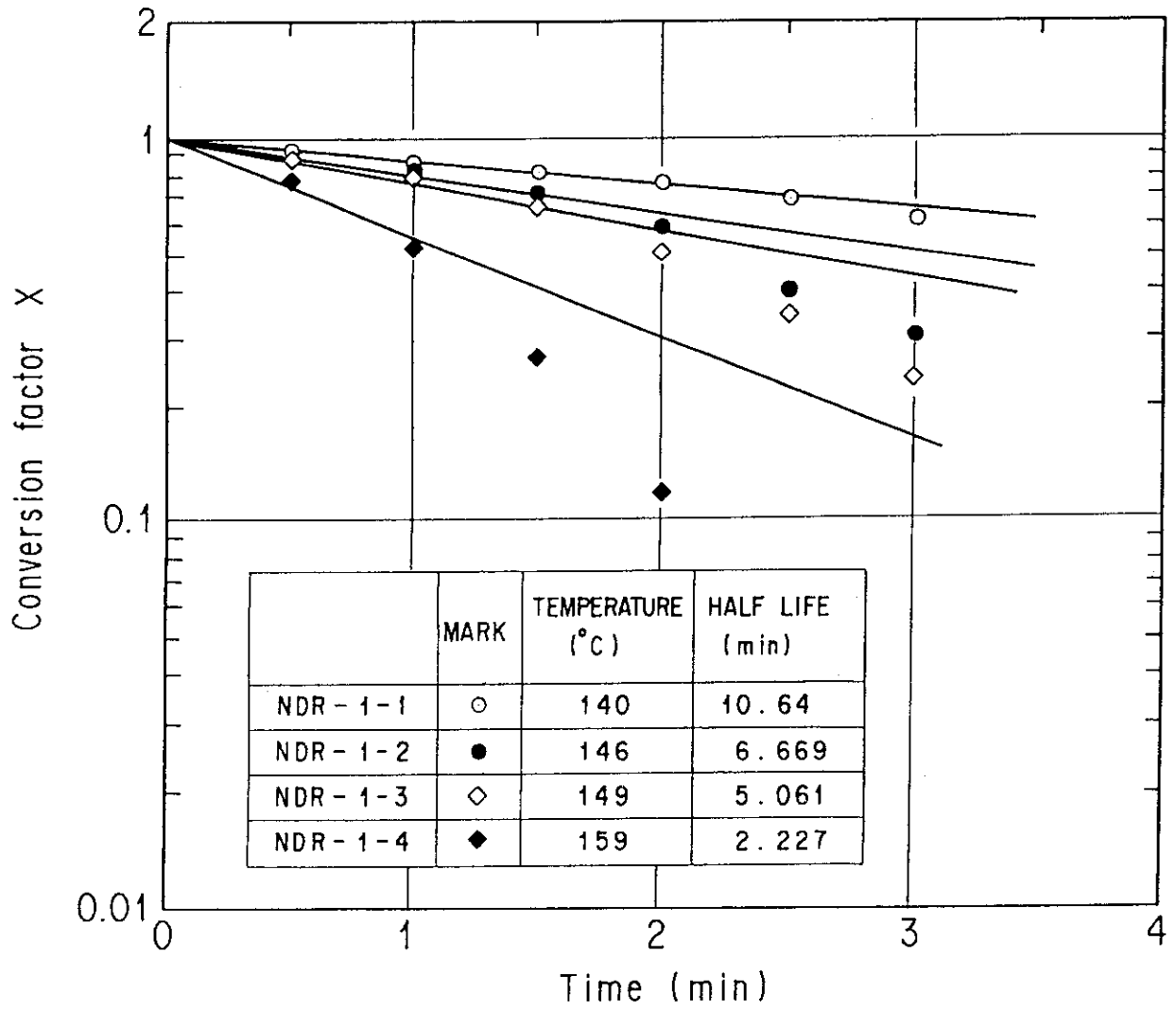


図4.1 30%TBP/n-ドデカン/硝酸系の反応速度 (定温反応速度法)
 NDR-1-1~NDR-1-4 (30%TBP/n-dodecane/1M-HNO₃)

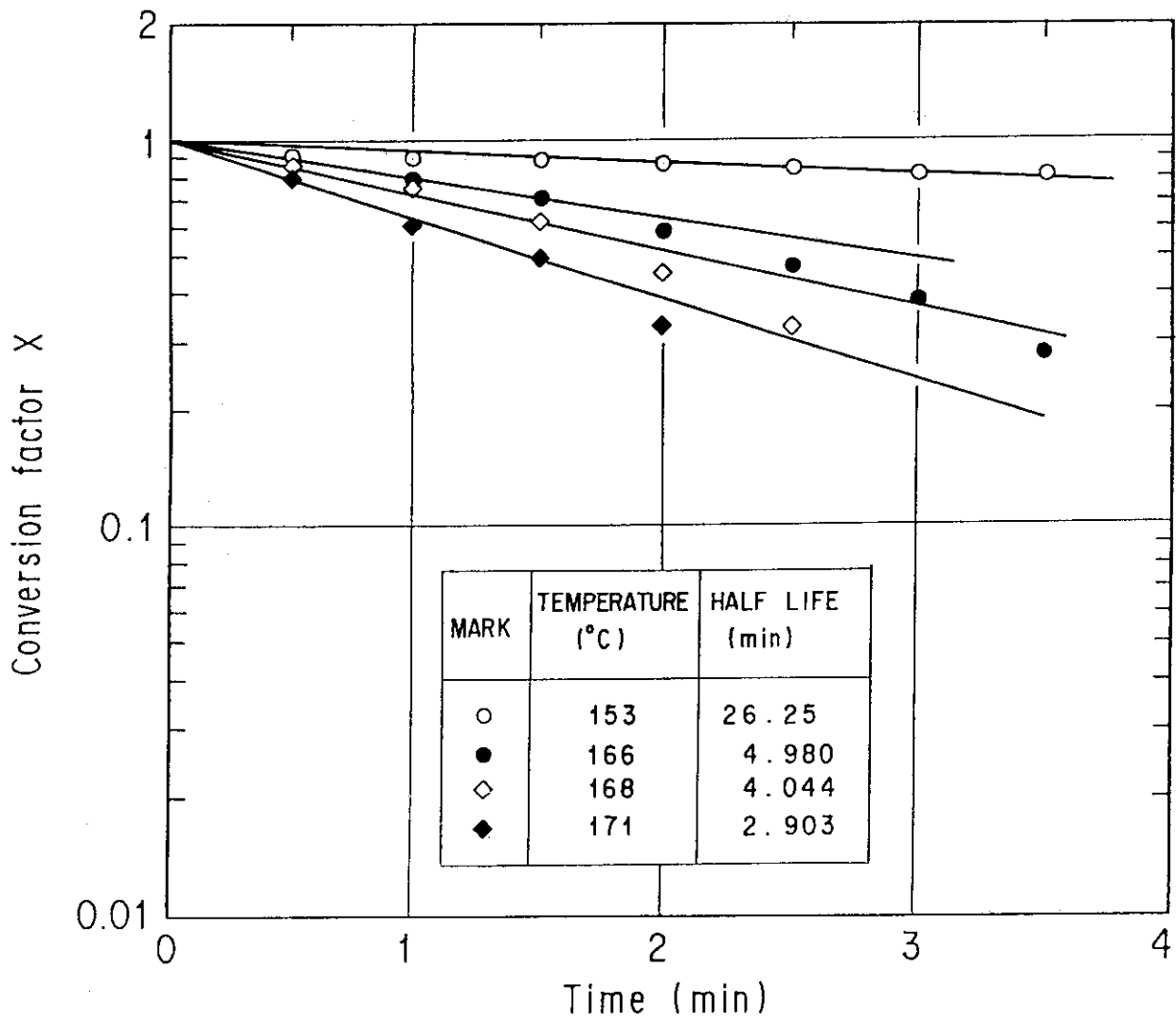


図4.2 100%TBP/硝酸系の反応速度 (定温反応速度法)
 NDR-2-1~NDR-2-4 (100%TBP/1M-HNO₃)

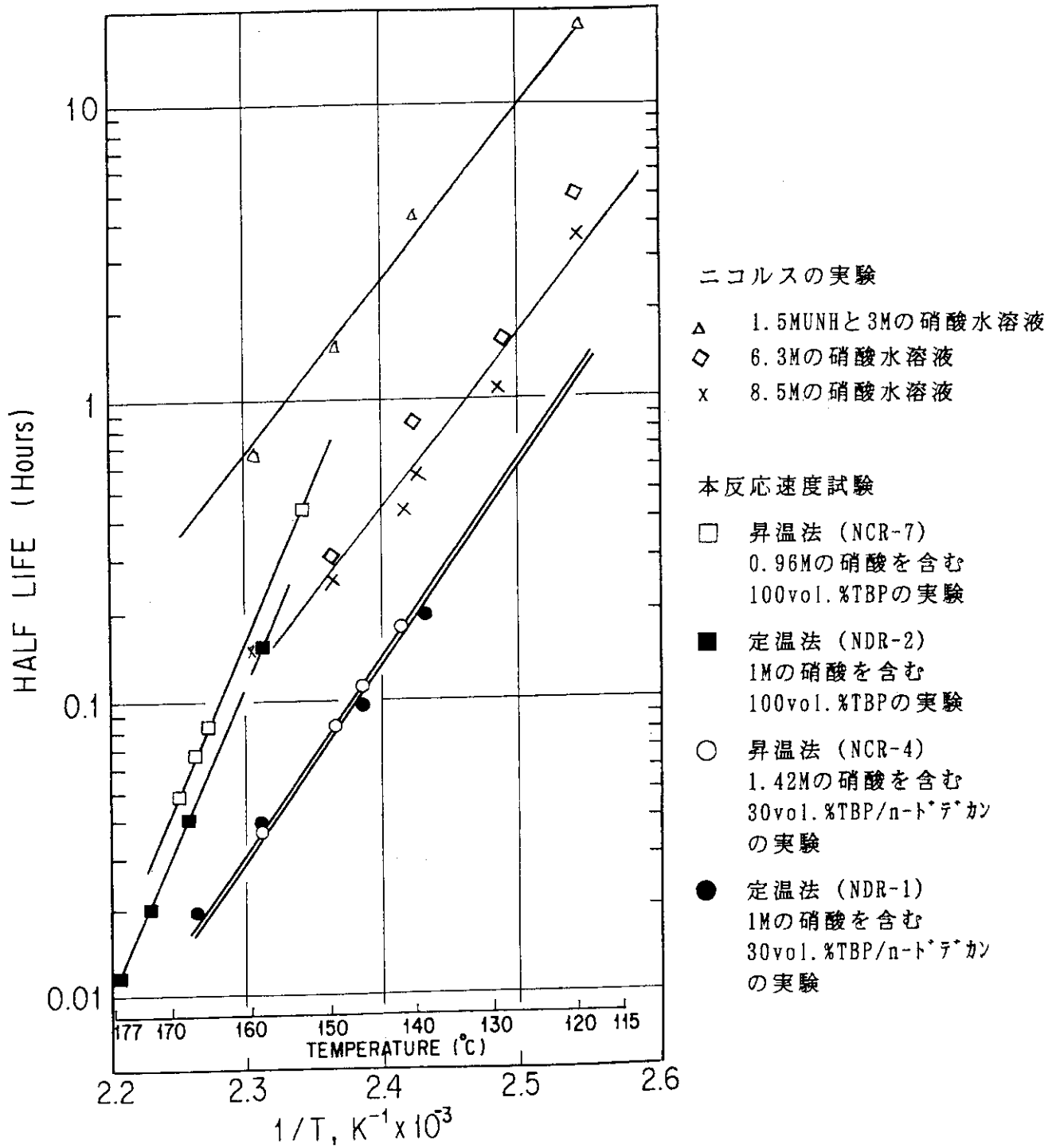
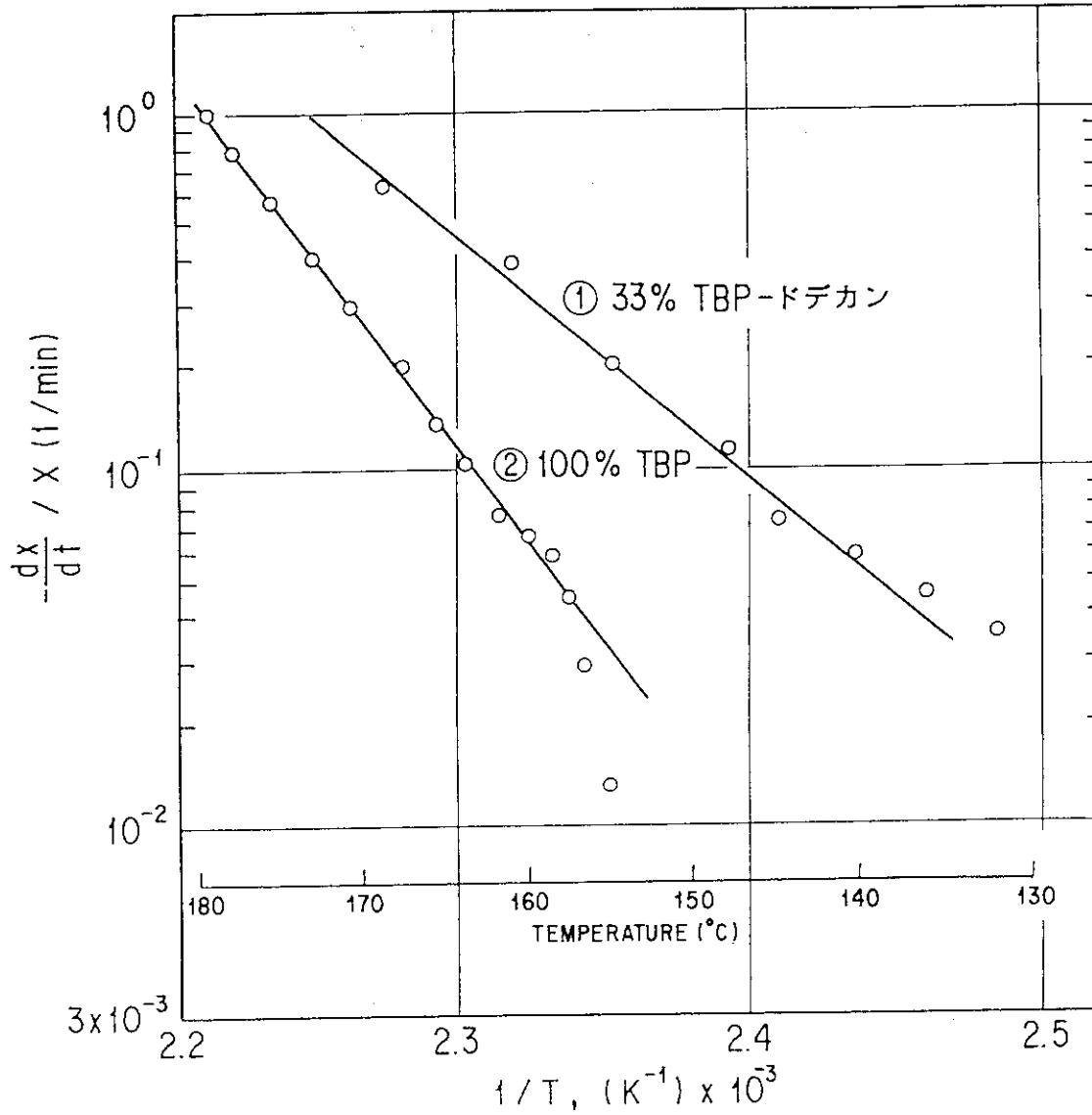


図4.3 昇温反応速度法と定温反応速度法から求めた半減期の比較



MARK	$-\frac{dx}{dt} / X$	ACTIVATION ENERGY KJ/mol	FREQUENCY FACTOR 1/min	REMARK
①	$5.3799 \times 10^{14} \exp(-15.108 \times 10^3/T)$	125.6	5.3799×10^{14}	33%TBP-n-Dodecane NCR-4 実験
②	$17.148 \times 10^{21} \exp(-23.284 \times 10^3/T)$	193.6	17.148×10^{21}	100%TBP NCR-7 実験

図4.4 100%TBP/硝酸系及び33%TBP/n-ドデカン/硝酸系の反応速度
(Freeman-Carrollの方法)

加熱入力 : 200W 一定

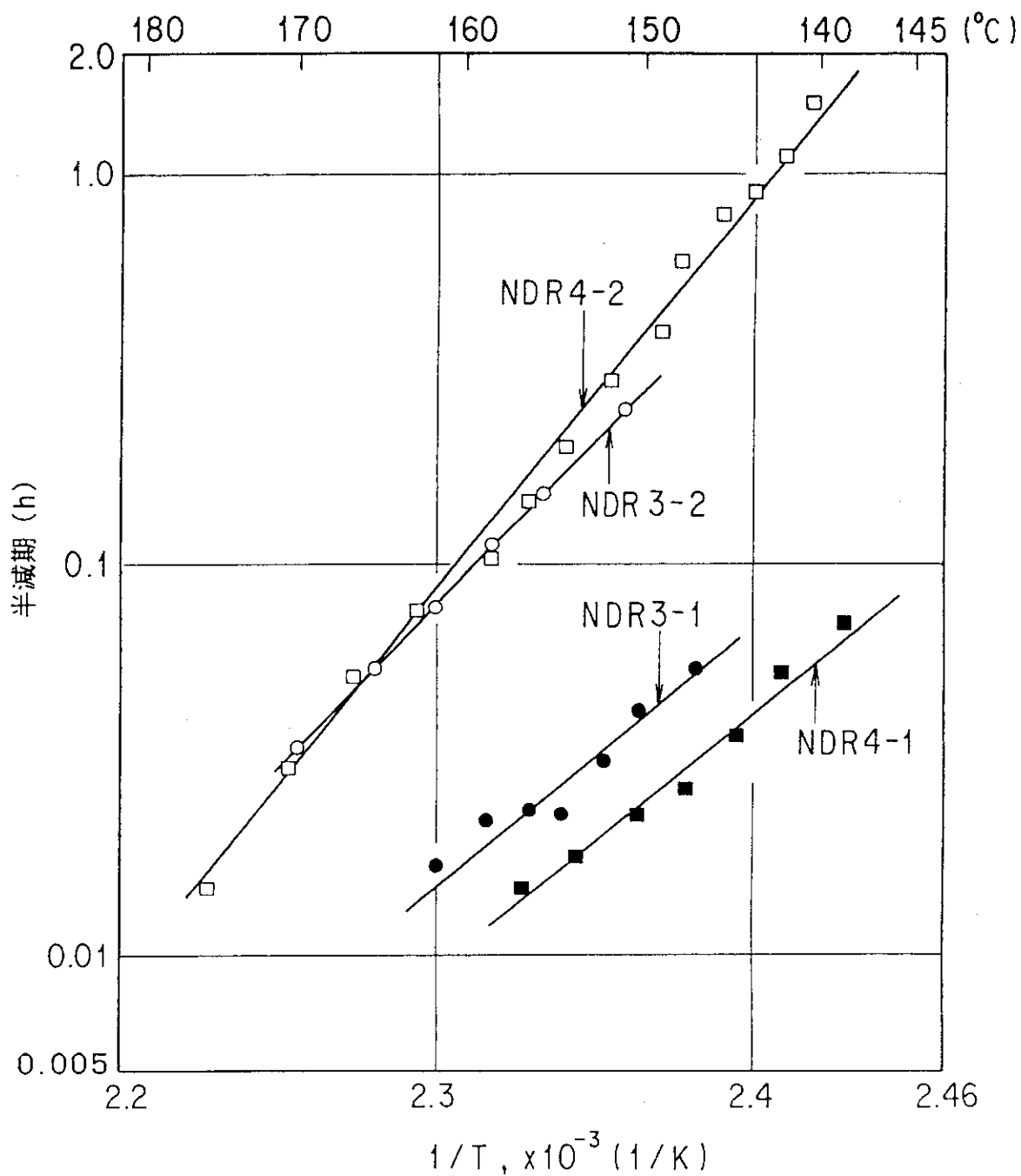


図4.5 ニトロ化溶媒の熱分解反応における半減期 (Freeman-Carrollの方法)

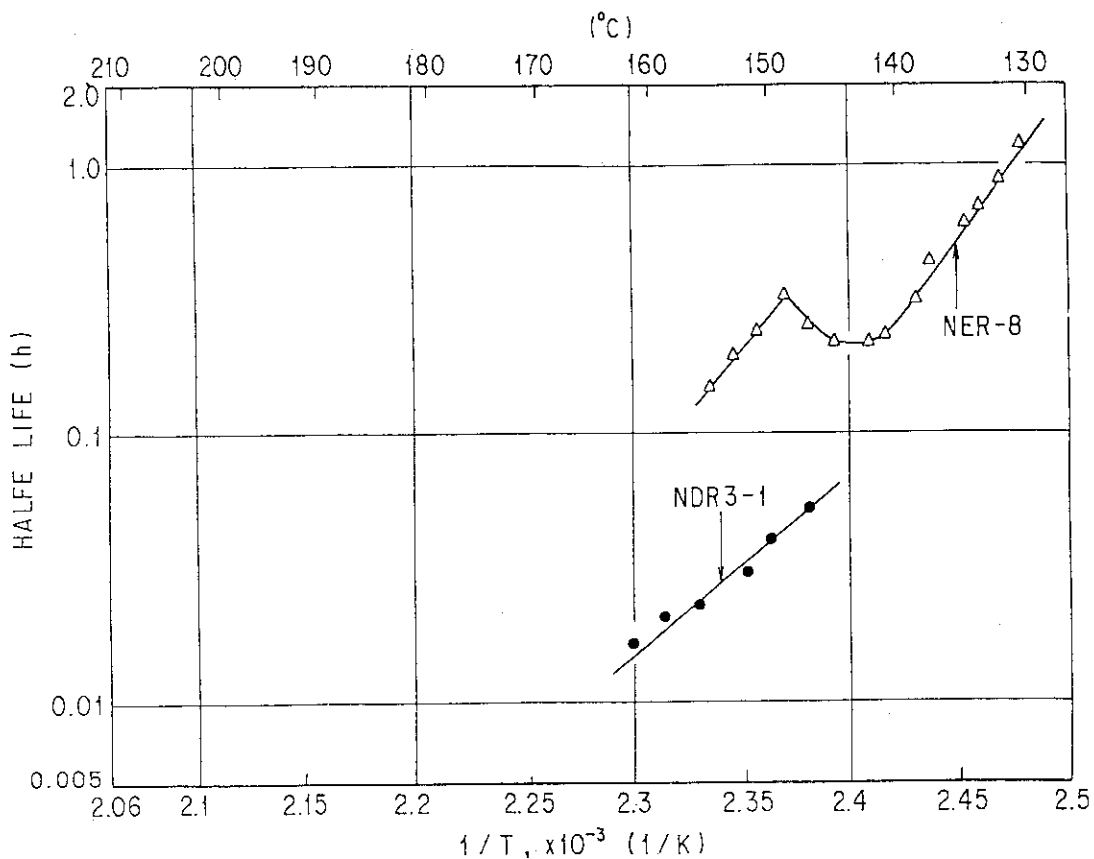


図4.6 硝酸で飽和させた30%TBP溶媒の熱分解反応における半減期 (アレニウスプロット)
(Freeman-Carrollの方法)

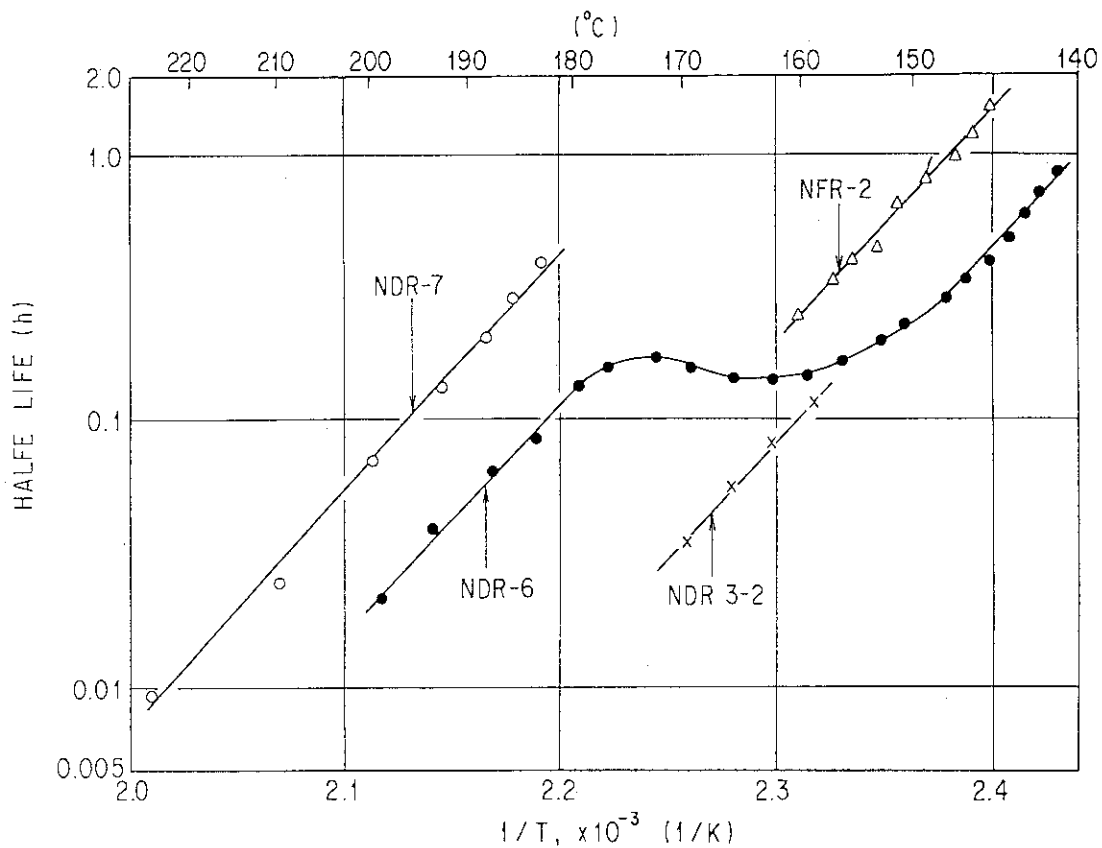


図4.7 100vol. %TBP (硝酸やウランを含む) の熱分解反応における半減期
(アレニウスプロット)

5. 反応熱の測定

5.1 試験の内容

硝酸を含むTBP/n-ドデカンを加熱すると、約130℃付近より穏やかな熱分解反応を起こす。さらに温度を上昇させると、熱分解反応が進行して反応系の温度が上昇し、反応速度が指数関数的に増大する。従って、溶媒と硝酸の熱分解反応時の発熱量を求めることは、ニトロ化溶媒の爆発の規模を評価するために重要である。

本反応熱試験では、

- ① 硝酸を含む100vol.%TBPの熱分解反応時の反応熱、
- ② 硝酸濃度とTBPの組成が異なるTBP/n-ドデカンの熱分解反応時の反応熱、
- ③ 100vol.%TBPと硝酸水溶液の混合系における熱分解反応時の反応熱、
- ④ n-ドデカンと硝酸水溶液の混合系における熱分解反応時の反応熱、
- ⑤ 硝酸と硝酸ウランを含む100vol.%TBPの熱分解反応時の反応熱、
- ⑥ 硝酸ウランのみを含む100vol.%TBPの熱分解反応時の反応熱、
- ⑦ 硝酸ウランを含む100vol.%TBPと硝酸水溶液の混合系における熱分解反応時の反応熱

を測定した。さらに、溶媒と硝酸の反応メカニズムを解明するため、熱分解反応時の化学量論値を考慮した熱力学的手法により反応熱の解析を行い、実測した反応熱のデータと比較した。

5.2 熱量測定装置

熱量分析計による反応熱の測定法には、示差熱分析法(DTA)と示差走査熱量分析法(DSC)がある。これらの熱量分析計は、少量のサンプル(～mg程度)を用いて比較的短い時間で反応熱を測定することができる。以下に熱量分析計の測定原理について概説する。

(1) DTAの原理

DTAは、熱的変化のない基準物質と試料を加熱炉内に対称に置いて、温度を定速昇温させる。このとき基準物質は一定速度で昇温するが、試料は吸発熱点で昇温速度に変化が生じる。このとき両者の温度差をとれば、熱の吸収や発生を伴う反応があるとピーク状のDTA曲線が得られる。図5.1に硝酸を含まず、硝酸ウランのみを含む100vol.%TBP試料の代表的なDTA曲線を示す(HOR-6)。このピーク状の曲線と基線(反応がないときの平らな線)で作られる面積に補正係数を乗じて反応熱を求める。補正係数は、発熱量が既知である物質を同様の方法で測定し、得られた発熱面積から導出する。

(2) 温度補償型DSCの原理

DSCには、温度補償型と熱流束型の2つがある。温度補償型DSCの原理は、試料と基準物質の双方にヒータを組み込み、両者を炉内に対称に置いて定速昇温させる。このとき両者の温度差が常に零になるよう試料や基準物質に埋め込んだヒータの電力を調整するものである。ここで、試料内の吸発熱変化は埋め込まれたヒータにより補われているので、その電力の変化が吸発熱のピーク曲線となって得られる。したがって、このピーク部分の面積より反応熱が求まる。

(3) 熱流束型DSCの原理

熱流束型DSCの原理は、炉内に対称に置かれた試料と基準物質に出入りする単位時間当たりの熱エネルギーの差が両者の温度差に比例することから、この温度差を測定して吸発熱量を求めるものである。従って、作動原理はDTAに近い。しかし、測定している試料の温度により基線やDSC曲線の面積が変わることなく、また補正係数も温度依存性の無い検出器が考案されているので、感度良く熱量測定を行うことができる。図5. 2に32vol.%TBP/n-ドデカンと硝酸水溶液の混合系試料におけるDSC曲線を示した。DSC測定は精度が高いが、DTA測定でもピーク温度に近い融解温度を持つ物質で補正係数を決定すれば正確な熱量の測定が可能である。

5. 3 試験条件

表5. 1に本反応熱試験の条件と測定法を示す。表5. 1において、①SOTA NO.1～SOTA NO.5は硝酸(=3.16M)で飽和した100vol.%TBPをn-ドデカンで希釈し、TBPの組成が異なるTBP/n-ドデカン試料について、反応熱をDSC(熱流束型)により測定した試験である(硝酸水溶液無し)。②SOTA No.6～SOTA NO.10は、SOTA NO.5で調製した試料に硝酸濃度の異なる水溶液を加え、DSCにより反応熱を測定した試験である。また、③NER-11～NER-15は、DTAによる反応熱の測定上の再現性を確かめるため実施した試験で、硝酸を含む32vol.%/n-ドデカン試料をDTAで4回測定した試験である(硝酸水溶液無し)。④NER-16は、NER-11～NER-15と同じ試料を熱流束型DSCを用いて測定した試験である(硝酸水溶液無し)。

表5. 2には、DTAを用いた反応熱試験の条件と測定の内容を示した。①HOR-3は、硝酸を含む100vol.%TBPに13M-硝酸水溶液の体積をパラメータにして測定した反応熱試験、②HOR-4は、3.1Mの硝酸と144g/lの硝酸ウランを含む100vol.%TBPをTBPで希釈した試料の反応熱試験(硝酸水溶液無し)、③HOR-5は、HOR-4と同じ試料に体積の異なる13M-硝酸水溶液を加えて測定した反応熱試験、④HOR-6は、298g/l-TBPの硝酸ウランを含み、硝酸を含まない100vol.%TBP試料をTBPで希釈して測定した反応熱試験である(硝酸無し)。⑤HOR-7は、100vol.%のn-ドデカンに13M-硝酸水溶液の体積をパラメータにして測定した反応熱試験、⑥HOR-8は、3.19Mの硝酸を含む100vol.%TBPをTBPで希釈した試料の反応熱試験、⑦HOR-9は、HOR-8と同じ試料をn-ドデカンで希釈した試料の反応熱試験である。

5.4 反応熱測定の方法

反応熱の測定は次の手順で行った。

- ① 硝酸、或いは硝酸ウランを含むTBP、n-ドデカン、及び硝酸の容量、或いは重量を正確に測定して、熱量測定用の耐圧セル（SUS製Auメッキ、内容積：約11 μ l）に入れ、耐圧セルを密閉する。
- ② 耐圧セルを密閉し、熱量分析計に装着する。
- ③ 約10 $^{\circ}$ C/minの温度上昇速度で耐圧セルを加熱し、DTA曲線或いはDSC曲線を求める。
- ④ DTA曲線或いはDSC曲線の発熱ピーク面積を求める。
- ⑤ 熱量分析計の補正係数は、インジウム（In）、或いは錫（Sn）の融解熱を測定して決定し、この補正係数を試料の発熱ピーク面積に乗じて反応熱を求める。

5.5 反応熱の測定上の検討

DSCによる反応熱の測定は、DTAより測定精度が高いと言われている。反応熱試験では、DSCとDTAにより溶媒と硝酸の熱分解反応時の反応熱を測定し、両者の測定精度の比較を行った。図5.3にDTA（NER-15）とDSC（NER-16）で測定した反応熱曲線を示した。使用した試料（32vol.%TBP/n-ドデカン）は同一で、溶媒中には1.06Mの硝酸が含まれている。図の結果から、n-ドデカンを含むTBP試料では低温側と高温側に2つの発熱ピークが現れることが分かる。表5.3には、同一試料の反応熱をDTA（NER-11～NER-15）とDSC（NER-16）により測定した結果を比較した。表中には、試料の重量、発熱の開始温度、ピーク温度、反応熱、及びDSCとDTAの反応熱の比率が示されている。表5.3に示したように、DTAで測定した低温側の反応熱は、DSCの測定値と $\pm 2\%$ の範囲で一致している。しかし、高温側の比率は0.71と若干低めに評価された。この原因は、DTA測定が温度依存性を持っているからである。そのため、本反応熱試験では高温部の温度校正として、融解温度が327 $^{\circ}$ Cである鉛（Pb）の融解熱を用いて補正係数を求めた。

5.6 溶媒と硝酸の反応熱測定

(1) 反応熱のDSC測定

図5.4と図5.5に表5.1で示したSOTA NO.1～SOTA NO.5のDSC曲線（縦軸は熱量の相対値、横軸は耐圧セルの温度）を示した。これらの試験は、硝酸が飽和している100vol.%TBPをn-ドデカンで希釈し、TBPの体積%を10～100%まで変化させた試料のDSC曲線である。図中の①～④の試料では、高温側と低温側の2箇所に発熱ピークが現れるが、TBPの体積%の増加と共に両ピークは接近する。また、低温側ピークの発熱開始温度とピーク温度もTBPの体積%の増加に伴い、高温側にシフトしている。この傾向は、第2章の図2.3の結果とよく一致している。

図5.5中の⑥の曲線（SOTA No.6）は、⑤の100vol.%TBP試料（SOTA NO.5）に2.45Mの硝酸水溶液を加え、DSCで測定した反応熱曲線である。図中の⑤と⑥のDSC曲線を比較すると、⑤で現

れた高温側の瘤は⑥では消滅している。⑥の試料中には硝酸水溶液が存在するので、熱分解反応に与える水分の効果が現れたと考えている。

図5.6は、図5.4と図5.5で示した反応熱をTBP体積%に対してプロットしたものである。図の縦軸は反応熱(kJ/kg-sol)、横軸はTBPの体積%(vol.%)である。図5.6中には、高温側と低温側の反応熱、及び両者の反応熱の和が示されている。図5.6のデータから、反応熱はTBPの組成と共に増加し、100vol.%TBPの試料では反応熱は1500kJ/kg-TBPになることが分かる。

表5.1には、3.16Mの硝酸を含む100vol.%TBPと硝酸濃度の異なる水溶液との混合試料の反応熱試験(SOTA No.6~SOTA No.10)の条件を示した。図5.7に実測した反応熱と硝酸水溶液の濃度を示す。図中の横軸ゼロ位置は、3.16Mの硝酸を含む100vol.%TBPの反応熱である(硝酸水溶液無し)。この値は、図5.6に示した100vol.%TBPの反応熱(1500kJ/kg-TBP)である。図中の反応熱は、硝酸濃度が約7mol/l-TBPまで直線的に増加し、その後緩やかに増加している。Pu蒸発缶の運転中の硝酸濃度は~7mol/lであるので、反応熱は4100kJ/kg-TBPである。

(2) 反応熱のDTA測定

表5.4に3.2Mの硝酸を含む100vol.%TBPをTBPで希釈した試料の反応熱(HOR-8)を、表5.5に同じ100vol.%TBPをn-ドデカンで希釈した試料の反応熱(HOR-9)を示した。図5.8には、100vol.%TBPをTBPで希釈した場合の反応熱(○印、HOR-8)とn-ドデカンで希釈した場合の反応熱(●印、HOR-9)を溶媒中に含まれた硝酸濃度(mol/l-sol)に対して示した。両者の反応熱は溶媒中の硝酸濃度に比例している(希釈率に反比例)。しかし、溶媒中の硝酸濃度が低い場合には、TBPで希釈した反応熱(○印)はn-ドデカンで希釈した反応熱(●印)に比較して若干大きくなる。

表5.2中のHOR-3は、3.6Mの硝酸を含む1μlの100vol.%TBPを耐圧セル内に取り、13Mの硝酸水溶液の体積を変化させて反応熱を測定した試験である。表5.6には、耐圧セル内に存在する硝酸のモル数をパラメータにした場合のHOR-3試験の反応熱を示した。図5.9は、表5.6に示した反応熱(○印、HOR-3)を縦軸に、耐圧セル内の硝酸のモル数とTBPのモル数の比率を横軸にプロットしたものである。HOR-3(○印)の反応熱は、TBPと硝酸のモル比が約1.3になると一定値になる(20000kJ/kg-TBP)。なお、図5.9の○印において、横軸のゼロ位置の反応熱は、硝酸水溶液がない場合、即ち初期にTBP中に配位していた硝酸とTBPの反応に起因した反応熱(=1450kJ/kg-TBP)である。なお、TBPと硝酸のモル比が1.3を超えると反応熱が一定になる理由については後に述べる。

5.7 n-ドデカンと硝酸の反応熱

表5.2中のHOR-7試験は、耐圧セル内に1μlの100vol.%n-ドデカンを取り、13Mの硝酸水溶液の体積をパラメータにして反応熱を測定した試験である。図5.10に硝酸/n-ドデカンの代表的なDTA曲線を示す。熱分解反応の開始温度は148℃である。表5.7にn-ドデカンと硝酸水溶液を反応させた場合の反応熱を示した(HOR-7)。図5.11に硝酸水溶液の体積を変化させた場

合のn-ドデカンの反応熱を示す。図中の横軸は、硝酸のモル数とn-ドデカンのモル数の比率で表されている。図5.11の結果より、n-ドデカンと硝酸のモル比が約15になると反応熱は一定(32000kJ/kg-ドデカン)になることが分かる。この反応熱は、100vol.%TBPの反応熱(20000kJ/kg-TBP)より約1.6倍大きい。硝酸との反応により生成したn-ニトロドデカンは熱的に安定であるので、熱分解反応は高温で発生しているものと考えられる。

5.8 ウランを含む溶媒と硝酸の反応熱試験

(1) TBP/硝酸/硝酸ウラン系(硝酸水溶液無し)

図5.12に100vol.%TBP/硝酸/硝酸ウラン系(HOR-4:硝酸水溶液無し)のDTA曲線を示す。表5.8にHOR-4(硝酸水溶液無し)の反応熱を示した。また、表5.4に100vol.%TBP/硝酸系(HOR-8:硝酸水溶液無し)の反応熱を示した。熱分解反応の開始温度は173°Cである。図5.13にTBP中に硝酸ウランが含まれている場合(●印、HOR-4)と含まれていない場合(○印、HOR-8)の反応熱(kJ/kg-TBP)を単位重量当たりの溶媒に含まれた硝酸濃度(mol/l-溶媒)に対して示した。HOR-4とHOR-8の反応熱は、TBP中の硝酸濃度に対して共に直線的に増加するが、硝酸ウランが存在すると直線の勾配は若干小さいことが分かる。図5.14は、図5.13に示したHOR-4(ウラン有り)とHOR-8(ウラン無し)の反応熱(kJ/l-溶媒)を単位体積当たりで表したものである。図中の結果から、単位体積当たりで示した反応熱は同じであることが分かる。これは、TBP中にウランが配位されることにより、溶媒の比重が増大(=1.3倍)したからである。

(2) TBP/硝酸/硝酸ウラン系(硝酸水溶液系有り)

表5.2に示したHOR-5は、硝酸と硝酸ウランを配位させた100vol.%TBPの試料に13Mの硝酸水溶液の体積をパラメータにして加え、反応熱を測定した試験である。表5.9にHOR-5試験(100vol.%TBP/硝酸/硝酸ウラン/硝酸水溶液系)の反応熱を示した。図5.15の①には、TBP中に硝酸が、水相に硝酸水溶液が存在する場合の100vol.%TBP/硝酸/硝酸ウラン系(HOR-5)のDTA曲線を示した。熱分解反応の開始温度は硝酸水溶液無しの場合(図5.12参照)に比較して若干低く、熱分解開始温度は168°Cである。図5.16にHOR-5の反応熱(kJ/kg-TBP)を硝酸水溶液の硝酸のモル数(μmol)に対して示した。図中、硝酸のモル数がゼロ位置の反応熱は、溶媒中にのみ硝酸が存在している状態で測定した反応熱である。硝酸水溶液中の硝酸モル数を増加させると反応熱は直線的に増加するが、モル数が約45 μmol から反応熱(14000kJ/kg-TBP)は一定になることが分かる。図5.17は、図5.16に示した反応熱を硝酸のモル数とTBPのモルの比率で表したものである。図5.17の結果から、硝酸とTBPのモル比が約9になると反応熱は一定値(14000kJ/kg-TBP)になることが分かる。なお、この理由については後に考察を行う。

(3) 硝酸ウランの存在が反応熱に与える影響(硝酸水溶液系有り)

表5.9には、硝酸ウランを含んだHOR-5試験(100vol.%TBP/硝酸/硝酸ウラン系)の反応熱を示した。この試験は、100vol.%TBP中に144g/l-TBPのウランと3.6Mの硝酸を含んだ試料に13Mの硝酸

水溶液の体積をパラメータにして、反応熱を測定した試験である。

既に、図5.9に硝酸ウランを含む100vol.%TBPの反応熱(HOR-5)と硝酸ウランを含まない100vol.%TBPの反応熱(HOR-3)を示した。図5.9の横軸は、硝酸水溶液の硝酸モル数とTBPのモル数の比率である。図中、○印はTBP中に硝酸ウランを含まない試料(HOR-3)の反応熱、●印はTBP中に硝酸ウランを含む試料(HOR-5)の反応熱である。硝酸ウランを含むTBP/硝酸系(HOR-5)の反応熱は、硝酸ウランを含まないTBP/硝酸系(HOR-3)の反応熱より小さいことが分かる。

(3) TBP/硝酸ウラン系(硝酸水溶液無し)

表5.2のHOR-6は、1ℓの100vol.%TBPにウランとして298gの硝酸ウランを溶解し、硝酸水溶液を加えないで反応熱を測定した試験である。従って、TBP中には $UO_2(NO_3)_2$ のみが配位しており、硝酸は存在していない。表5.10にHOR-6試験で得た反応熱を示した。また、図5.15の②には、TBP中に硝酸が存在しない場合(硝酸水溶液無し)の100vol.%TBP/硝酸ウラン系(HOR-6)のDTA曲線を示した。HOR-6の熱分解開始温度は極めて高く、開始温度は214°Cである。

図5.18は、TBP中に硝酸を含まず、硝酸ウランのみを含む試料(HOR-6、○印)と硝酸及び硝酸ウランを含む試料(HOR-4、●印)の反応熱をTBP中のウラン濃度に対して示したものである。HOR-6の反応熱のデータ(○印)から、溶媒の熱分解反応はTBP中に硝酸が無くても、 $UO_2(NO_3)_2$ が存在すれば進行することが分かる。両者の反応熱はウラン濃度と共に直線的に増加するが、TBP中に硝酸が存在すると、反応熱は大きくなることが分かる。

5.9 熱分解反応の化学量論値

(1) 完全な熱分解反応

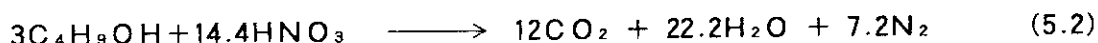
図5.9には100vol.%TBP/硝酸/硝酸水溶液系と100vol.%TBP/硝酸/硝酸ウラン/硝酸水溶液系、図5.11には100vol.%n-ドデカン/硝酸水溶液系の反応熱が示されている。また、両図中には反応熱の値が一定になる HNO_3 /TBPのモル比が示されている。ここでは、反応熱が一定になるモル比を化学量論値、或いは化学量論係数と呼ぶ。化学量論値とは、1モルの溶媒が硝酸と反応して熱分解が完全に進行する場合の硝酸のモル数として定義される。即ち、完全な熱分解反応とは、硝酸が溶媒と反応して完全に CO_2 、 H_2O 、 N_2 になる反応である。

(2) TBPと硝酸の完全な熱分解反応

TBPが加水分解すると、1モルTBPから3モルのブタノールが生成する。



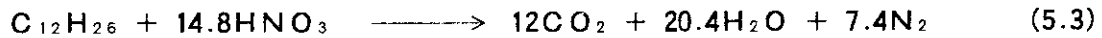
3モルのブタノールが硝酸と完全に反応したと仮定すると、以下の化学式が成立する。



(5.2) 式から、TBP (ブタノール:3Et) と硝酸の熱分解反応に関わる化学量論値は14.4である。図5.9に示したHOR-3の化学量論値は13であるので、TBPと硝酸の熱分解反応は(5.1)式と(5.2)式で支配されていることが分かる。

(3) n-ドデカンと硝酸の完全な熱分解反応

n-ドデカンと硝酸の完全な熱分解反応の化学式は、



である。従って、(5.3)式の化学量論値は14.8である。図5.11で示したn-ドデカンの化学量論値は15であるので、n-ドデカンと硝酸の熱分解反応は(5.3)式で支配されている。

(4) 硝酸ウランを含むTBPと硝酸の完全な熱分解反応

TBPに硝酸ウランが配位すると、硝酸ウランとTBPの錯体が生成する。

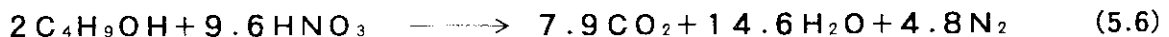


ここでは、硝酸ウランが配位されていない余剰のTBPと硝酸の反応について考える。(5.4)式により、2モルのTBPに対し1モルのウランが配位するから、硝酸ウランと錯体をつくらない余剰のTBPの分率Rは、以下の式で表すことができる。

$$R = (M_{\text{TBP}} - 2M_{\text{U}}) / M_{\text{TBP}} = 1 - 2M_{\text{U}} / M_{\text{TBP}} \quad (5.5)$$

ここで、 M_{TBP} は反応系内に存在するTBPのモル数、 M_{U} はTBP中のウランのモル数を表す。(5.5)式のRは、硝酸ウランと反応していないTBPの分率である。

HOR-5試験では、1ℓのTBP中に144gのウランが、即ち0.605モルのウランが存在している。1ℓのTBPのモル数は3.684モルであるから、Rの値は0.672となる。このTBPが加水分解反応を起こすと考えると、2.016モルのブタノール ($0.672 \times 3 = 2\text{Et}$) が生成することになる。このブタノールが硝酸と反応すると、以下の化学式が成立する。



(5.6)式は、2モルのブタノールと9.6モルの硝酸が反応して7.9モルの CO_2 と14.6モルの H_2O および4.8モルの N_2 が生成することになる。ここでは、1モルのTBPを基準にしたので、(5.6)式の化学量論値(硝酸/TBPのモル比)は9.6である。この値は、図5.9と図5.17に示した硝酸ウランを含むTBP/硝酸のモル比(化学量論値=9)とほぼ一致している。

5.10 熱力学的手法を用いた反応熱の検討

(1) 標準モルエンタルピーと化学量論値

前節では、熱分解反応の化学量論値について検討した。熱力学的に反応熱を計算するには、(5.2)式、(5.3)式、及び(5.6)式中の各反応物及び生成物の化学量論値に各物質の標準生成モルエンタルピーを乗じ、反応物と生成物の全エンタルピーを求める必要がある。反応熱は、生成物と反応物の全エンタルピーの差から決定できる。表5.11に熱力学的計算に必要な各物質の標準生成モルエンタルピーを、表5.12にTBP/硝酸水溶液系の熱分解反応における化学量論係数を、表5.13にn-ドデカン/硝酸水溶液系の化学量論係数を、表5.14に(5.6)式で表したTBP/硝酸/硝酸ウラン/硝酸水溶液系の化学量論係数を示した。

(2) 熱力学的計算

反応物の全エンタルピーの和を H_F 、反応物 i のモルエンタルピーを $\Delta H_{F,i}$ 、その化学量論値を $M_{F,i}$ とする。また、生成物の全エンタルピーの和を H_R 、生成物 j のモルエンタルピーを $\Delta H_{R,j}$ 、その化学量論値を $M_{R,j}$ とする。反応物の全エンタルピーの和 H_F は、

$$H_F = \sum_i \Delta H_{F,i} M_{F,i} \quad (5.7)$$

生成物の全エンタルピーの和 H_R は、

$$H_R = \sum_j \Delta H_{R,j} M_{R,j} \quad (5.8)$$

であるので、反応熱 H は

$$H = H_R - H_F \quad (5.9)$$

となる。100vol.%TBPと硝酸水溶液系の反応熱は、表5.11と表5.12の値を用いて、 $H_F = -(326 \times 3 + 174 \times 14.4) = -3484$ (kJ)、 $H_R = -(394 \times 12 + 286 \times 22.2) = -11077$ (kJ)となるので、反応熱は $H = -7593$ (kJ)である。この値をTBPの分子量0.266kg/molで割ると、TBP重量当たりの反応熱は $H = -28500$ kJ/kg-TBPになる。n-ドデカンと硝酸水溶液の反応系では、表5.11と表5.13の値を用いて、 $H = -7634$ (kJ)が得られる。この値をドデカンの分子量0.17kg/molで割ると $H = -45000$ kJ/kg-ドデカンとなる。硝酸と硝酸ウランの水溶液が存在する反応系における100vol.%TBPの反応熱は、表5.11と表5.14の値を用いて、 $H = -5062$ (kJ)が得られる。この値をTBPの分子量0.266kg/molで除すと、反応熱は $H = -19900$ kJ/kg-TBPとなる。表5.15に、熱力学的に計算した各反応系の化学量論値と反応熱の値を本反応熱試験で得た測定値と共に示した。

5.1.1 反応熱試験のまとめ

図5.6に示すように、硝酸水溶液が存在しない場合の反応熱はTBP中の硝酸濃度に対して直線的に増加し、硝酸が飽和した100vol.%TBPでは1500(kJ/kg-TBP)が得られた。図5.4と図5.5に示したように、TBP中にn-ドデカンが存在すると高温側と低温側に2つの発熱ピークが現

れ、熱分解の開始温度が低下することが分かった。また、図5.7に示すように100vol.%TBPと硝酸水溶液が共存する反応系では、硝酸水溶液が存在しない反応系に比較して反応熱は非常に大きくなること分かった。即ち、7Mの硝酸水溶液が共存する系では、硝酸水溶液が無い場合の反応系に比較して約3倍(4100kJ/kg-TBP)の反応熱が得られた。

図5.9に示すように、硝酸と硝酸ウランが配位した100vol.%TBPの重量当たりの反応熱は、硝酸のみが配位した100vol.%TBPの反応熱に比べて小さい。TBP中に硝酸ウランのみが存在する場合、TBP中に硝酸がなくても溶媒の熱分解反応は進行する。硝酸ウランが飽和した試料の反応熱は、900kJ/kg-TBPである。この反応熱は、3Mの硝酸が配位した100vol.%TBPの反応熱に比べて約1.7倍小さい。

100vol.%TBP溶媒をn-ドデカンで希釈した場合の反応熱は、TBPで希釈した場合の反応熱とほぼ等しい。この理由は、硝酸を含むTBPの熱分解反応が硝酸とn-ドデカンの反応に比較して優先するからである。TBPと硝酸水溶液の共存系の試料、或いはn-ドデカンと硝酸水溶液の共存系の試料における反応熱は、硝酸のモル数とTBPのモル数の比率が増加すると一定値を示す。この理由は、硝酸と溶媒の熱分解反応に関わる化学量論値を考慮した熱力学的計算により説明できる。

表5.15において、実測した化学量論値は計算値とよく一致する。即ち、TBPと硝酸の反応では硝酸が1.3モル/モル-TBPまで、n-ドデカンと硝酸の反応では硝酸が1.5モル/モル-TBPまで、TBP中に硝酸ウランが入ると9モル/モル-TBPまで熱分解反応が進行することを意味している。表5.15において、熱力学的に計算した反応熱は測定値に比べて約1.4倍程度大きい、熱力学的計算としては比較的良く合っているといえる。

表5.1 ニトロ化溶媒反応熱測定試験条件

試料 NO.	試験条件	測定法
SOTA NO1	10%TBP-0.315mol/l硝酸/l-sol	DSCによる測定 (TBP/ドデカンの組成変化と反応熱の関係を調べる)
SOTA NO2	30%TBP-0.945mol/l硝酸/l-sol	
SOTA NO3	50%TBP-1.56mol/l硝酸/l-sol	
SOTA NO4	80%TBP-2.52mol/l硝酸/l-sol	
SOTA NO5	100%TBP-3.16mol/l硝酸/l-sol	
SOTA NO6	2.45mol/l硝酸水溶液 + SOTA NO5	DSCによる測定 (TBPと硝酸が共存する場合の硝酸濃度変化に対する反応熱の関係を調べる)
SOTA NO7	4.82mol/l硝酸水溶液 + SOTA NO5	
SOTA NO8	9.77mol/l硝酸水溶液 + SOTA NO5	
SOTA NO9	11.2mol/l硝酸水溶液 + SOTA NO5	
SOTANO10	12.9mol/l硝酸水溶液 + SOTA NO5	
NER-11	32%TBP-n-ドデカン -1.06mol/l硝酸/l-sol	DTAによる測定 (DTAの精度を調べる)
NER-12		
NER-14		
NER-15		
NER-16	32%TBP-n-ドデカン -1.06mol/l硝酸/l-sol	DSCによる測定 (DTAの精度を調べる)

表5.2 反応熱測定試験条件と試験内容

実験NO	初期の溶媒条件	測定条件	試験内容
HOR-3	TBP濃度100vol% 硝酸濃度3.6mol/l / μ -TBP	初期の溶媒1 μ lを一定, 13(mol/l / μ - HNO ₃)の硝酸の体積 μ l (1, 3, 5, 6, 7 , 8) が変数 (硝酸量が変数)	100vol.%TBP/硝酸/硝酸水溶液系 (硝 酸量が変数) の反応熱測定試験
HOR-4	TBP濃度100vol% 硝酸濃度3.1mol/l / μ -TBP ウラン濃度144g/l	初期の溶媒を100vol%のTBPで希釈 希釈倍率は1, 1.11, 1.25, 1.43, 2, 3 , 5, 10	100vol.%TBP/硝酸/硝酸ウラン系 (硝 酸水溶液無し) の反応熱測定
HOR-5	HOR-4に同じ	初期の溶媒1 μ lを一定, 13(mol/l / μ - HNO ₃)の硝酸の体積 μ l (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) が変数 (硝酸量が変数)	100vol.%TBP/硝酸/硝酸ウラン/硝酸 水溶液系 (硝酸量が変数) の反応熱測定
HOR-6	TBP濃度100vol% ウラン濃度288g/l / μ -TBP (硝 酸無し)	初期の溶媒を100vol%のTBPで希釈、希 釈倍率1, 1.43, 2, 3	100vol.%TBP/硝酸ウラン系 (硝酸およ び硝酸水溶液無し) の反応熱測定
HOR-7	100vol.%n-ドデカン 、硝酸無し	100vol.%n-ドデカン1 μ l一定 13mol/l / μ -HNO ₃ の体積 (1, 2, 3, μ l が変数 (硝酸量が変数))	100vol.%n-ドデカン/硝酸水溶液系 (硝酸量が変数) の反応熱測定
HOR-8	TBP濃度100vol% 硝酸濃度3.19mol/l / μ -TBP	初期の溶媒を100vol%のTBPで希釈 希釈倍率1, 1.23, 1.45, 2, 3, 5, 10	100vol.%TBP/硝酸系 (硝酸濃度が変数) 反応熱測定
HOR-9	HOR-8に同じ	初期の溶媒を100vol%のn-ドデカ ンで希釈, 希釈倍率1, 1.28, 2, 3, 10	TBP/n-ドデカン/硝酸系 (硝酸濃度 が変数) の反応熱測定

表5.3 DTAまたはDSCによる反応熱測定の結果
(32vol. %TBP/n-dodecane/1.96M-HNO₃)

実験番号	溶媒試料の 重量 (mg)	反応開始 温度 (°C)	ピーク温度 (°C)	反応熱 (kJ/kg-sol)	反応熱の (DSC) 測定 に対する比率
NER-11	8.30	135	171.0	288 (低温側)	0.98
NER-12	9.84	135	170.4	288 (低温側)	0.98
NER-14	10.01	135	172.6	307 (低温側)	1.04
NER-15	10.22	135	171.8	300 (低温側)	1.02
		261	311.9	135 (高温側)	0.71
NER-16*	9.85	135	172.0	294 (低温側)	1.0
		257	312.1	191 (高温側)	1.0

* NER-16はDSCで測定した基準試料であり、この測定はDTAで測定した結果を評価するため、実施したものである。

表5.4 HOR-8試験の反応熱測定結果
(100vol. %TBP/硝酸系 (硝酸水溶液なし))

TBPの硝酸濃度 (mol / l -TBP)	反応熱 (kJ/kg-TBP)
0.32	326 313
0.96	526
1.60	881
2.55	1,210 1,090
3.19	1,510 1,450

表5.5 HOR-9試験の反応熱測定結果
(TBP/n-ドデカン/硝酸系 (硝酸水溶液無し))

溶媒の硝酸濃度 (mol / l -sol)	反応熱 (kJ/kg-sol)
0.19	120
1.06	310
1.60	620
2.49	1,060
3.19	1,530

表5.6 HOR-3試験の反応熱測定結果
(100vol. %TBP/硝酸系 (硝酸水溶液有り))

TBP量(μmol)	硝酸量(μmol)	硝酸量/TBP量	反応熱(kJ/kg)
3.72	13	3.49	6,030
3.87	39	10.08	16,600
3.87	65	16.80	20,400 19,100
3.53	78	22.10	20,650
3.68	91	24.72	20,000 19,400
3.61	104	28.81	19,300 19,000 18,400
3.65	117	32.05	19,000 20,200

表5.7 HOR-7試験の反応熱測定結果
(n-ドデカン/硝酸系 (硝酸水溶液有り))

ドデカン量(mol)	硝酸量(mol)	硝酸量/ドデカン量	反応熱(kJ/kg)
4.41	13	2.95	4,870
4.53	26	5.74	13,500
4.82	39	8.09	16,170
4.29	65	15.15	32,460 30,590
4.70	78	16.60	33,020
4.65	91	19.57	34,580
4.35	117	26.90	31,524

表5.8 HOR-4試験の反応熱測定結果
(100vol. %TBP/硝酸/硝酸ウラン系 (硝酸水溶液なし))

ウラン量 (g/l-TBP)	硝酸濃度 (mol/l-sol)	反応熱 (kJ/kg-sol)
14.4	0.31	333, 353
28.8	0.62	424, 457
48.0	1.03	475
72.0	1.55	658
100.8	2.17	853
115.2	2.48	898
144.0	3.10	1,134 1,197

表5.9 HOR-5試験の反応熱測定結果
(100vol. %TBP/硝酸/硝酸ウラン系 (硝酸水溶液有り))

TBP量 (μmol)	硝酸量 (μmol)	硝酸量/TBP量	反応熱(kJ/kg)
4.59	13	2.83	5,530
5.19	26	5.01	8,500
4.59	39	7.99	13,070
4.79	52	10.97	13,620
4.57	65	14.22	13,300 13,700
4.85	78	16.08	14,200
5.26	91	17.30	14,280

表5.10 HOR-6試験の反応熱測定結果
(100vol. %TBP/硝酸ウラン系)

ウラン濃度 (g/l -TBP)	反応熱 (kJ/kg)
89	370
149	480
209	550
298	690

表5.11 反応物質の標準生成モルエンタルピー

反応物質	CO ₂	H ₂ O	HNO ₃	C ₁₂ H ₂₆	C ₄ H ₉ OH
物質の状態	gas	liquid	liquid	liquid	liquid
モルエンタルピー (kJ/mol)	-394	-286	-174	-352	-326

表5.12 100vol. %TBP/硝酸系の反応に係わる反応物質の化学量論係数

反応物質	CO ₂	H ₂ O	HNO ₃	C ₄ H ₉ OH
化学量論係数 mol	12	22.2	14.4	3

表5.13 n-ドデカン/硝酸系の反応に係わる化学量論係数

反応物質	CO ₂	H ₂ O	HNO ₃	C ₁₂ H ₂₆
化学量論係数 mol	12	20.4	14.8	1

表5.14 ウランを含むTBPの加水分解反応を考慮した場合の化学量論係数

反応物質	CO ₂	H ₂ O	HNO ₃	C ₄ H ₉ OH
化学量論係数 (mol)	8	14.8	9.6	2

表5.15 化学量論値と反応熱

反応系	TBP/硝酸/ 硝酸水溶液系	n-ドデカン/ 硝酸水溶液系	TBP/硝酸/ 硝酸ウラン/硝酸水溶液系
化学量論値の測定値 [反応熱が一定になる 溶媒/硝酸のモル数]	13	15	9
化学量論値の計算値 [(5.6)式より求めた 溶媒/硝酸のモル数]	14	15	10
反応熱(kJ/kg) (測定値)	20000	32000	14000
反応熱(kJ/kg) (計算値)	28000	45000	18700

THERMAL ANALYSIS DATA

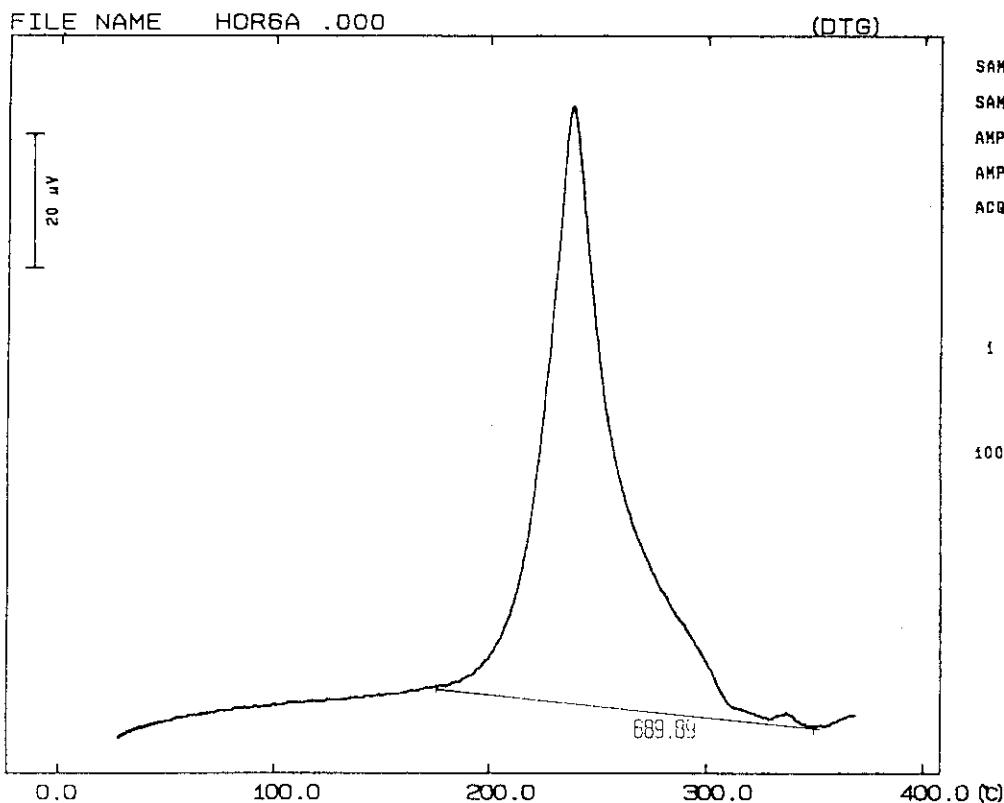


図5.1 100%TBP/硝酸U/硝酸系のDTA曲線

THERMAL ANALYSIS DATA

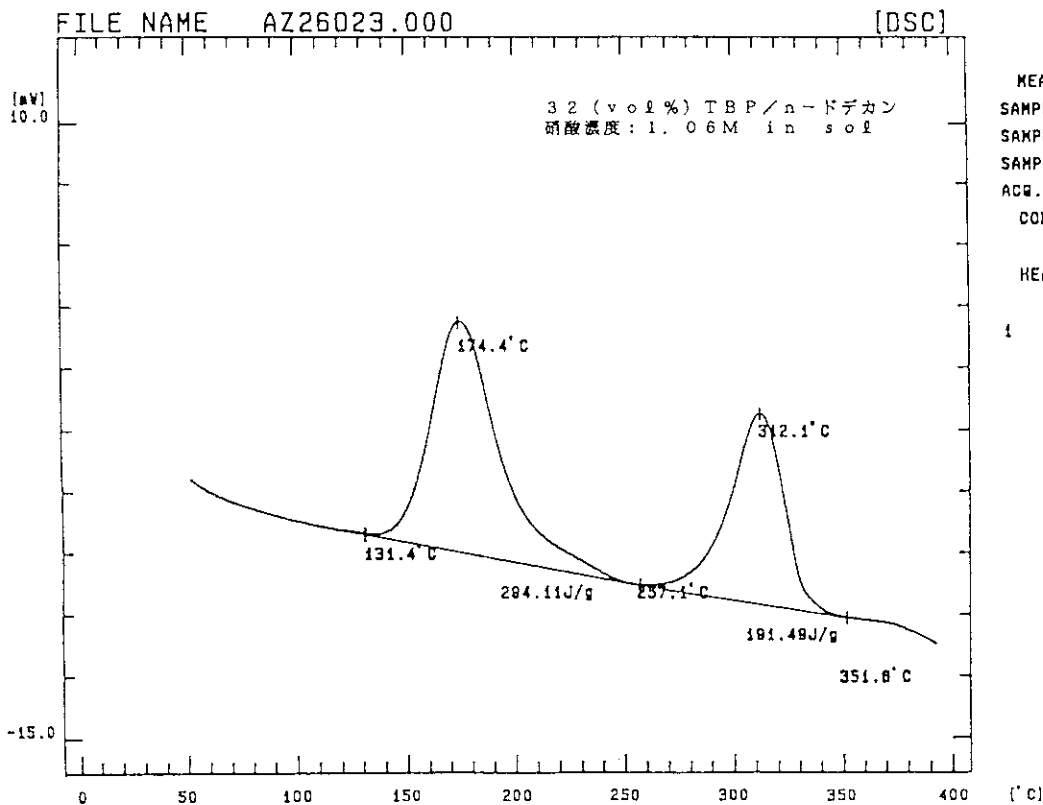


図5.2 NER-16試料のDSC曲線

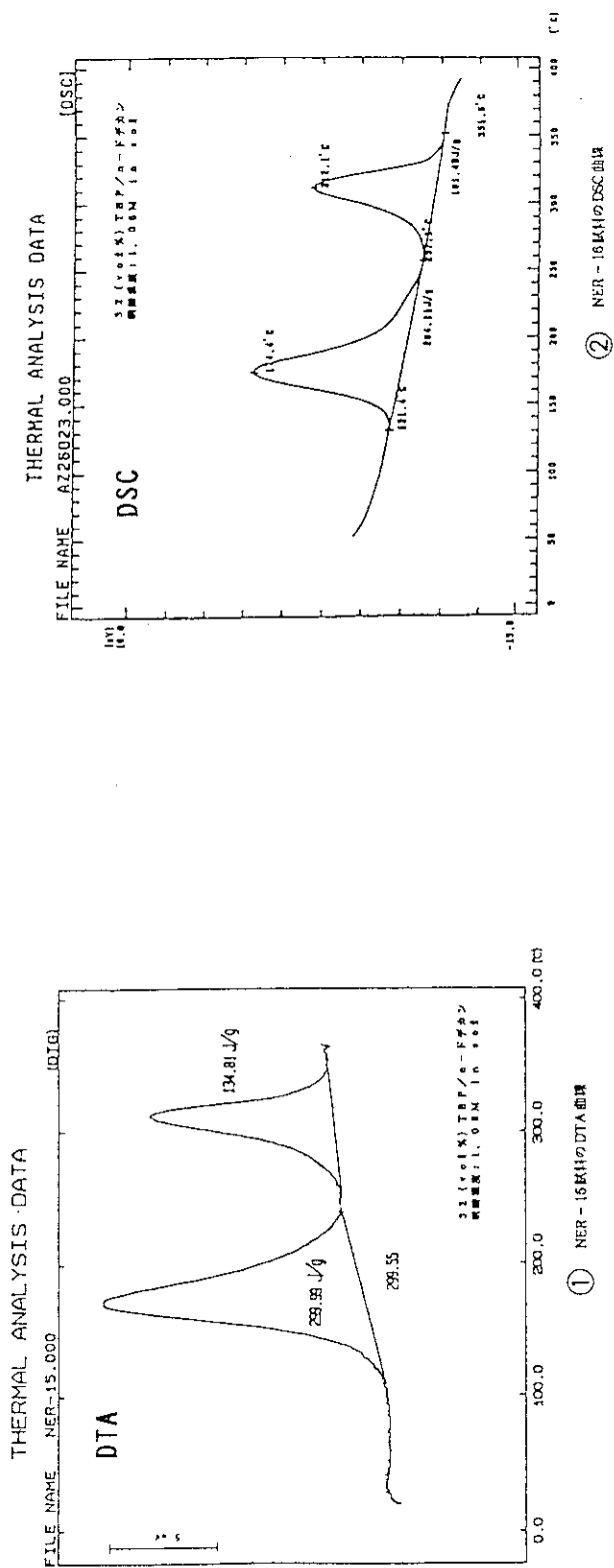


図5.3 DTAとDSCで求めた試料 (32vol. %TBP / dodecane / HNO₃) の反応熱曲線の比較
 (①DTAの測定, ②DSCの測定)

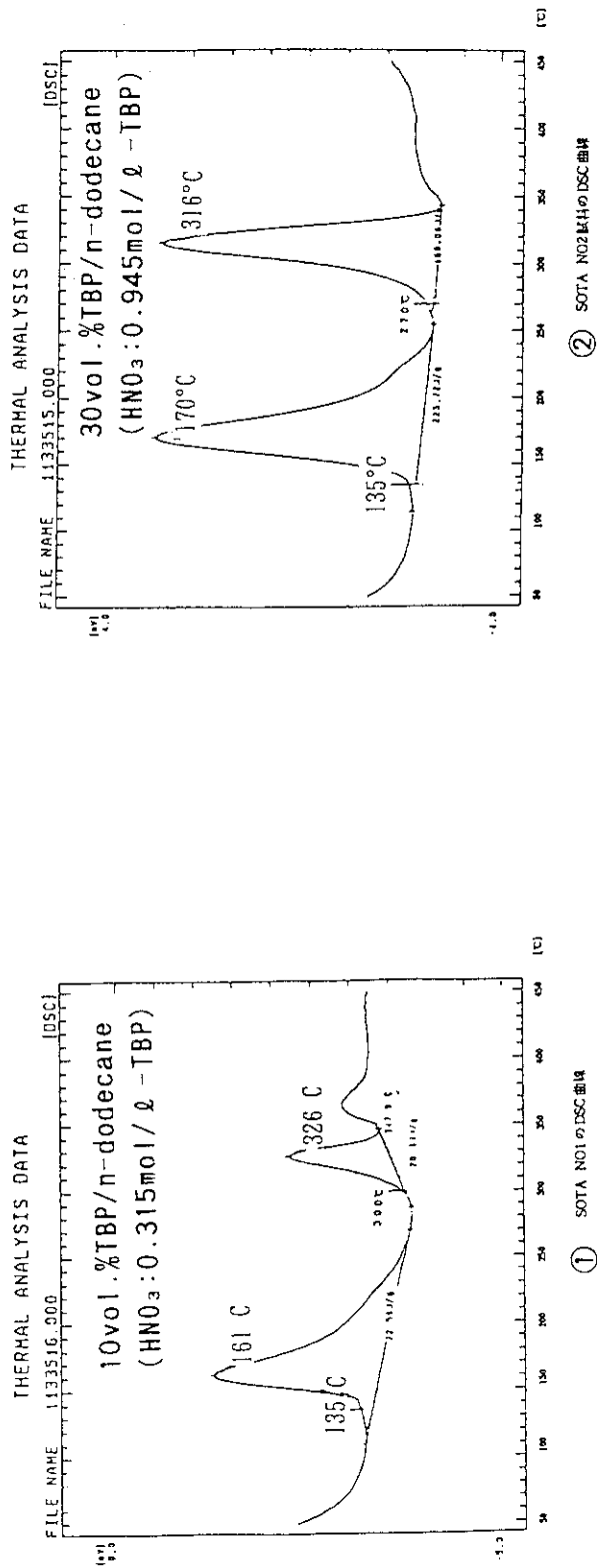
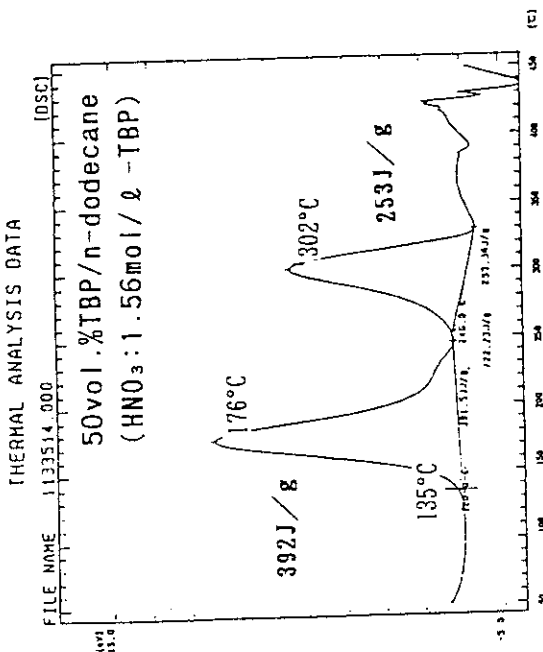
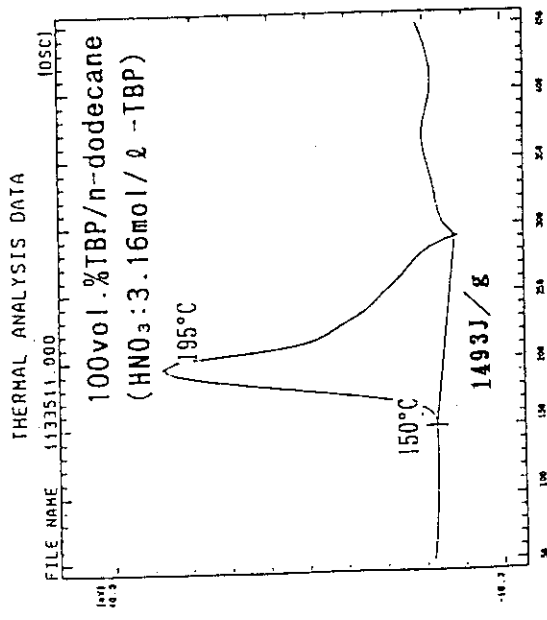


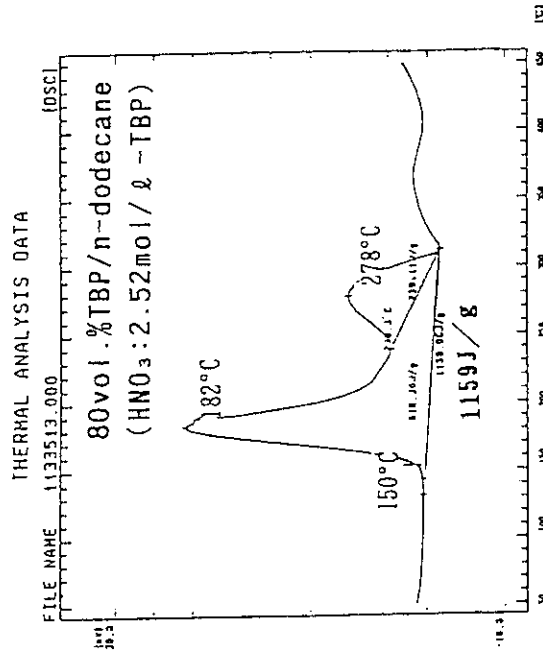
図5.4 TBP/n-ドデカンの組成変化に対する反応熱曲線
 (硝酸で飽和したTBPを n-ドデカンで希釈することにより調製した①
 10vol.%TBP/n-ドデカン試料及び②30vol.%TBP/n-ドデカン試料)



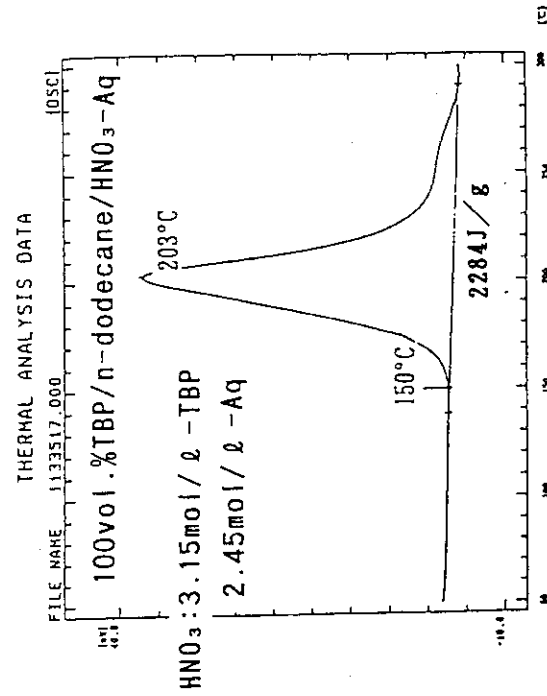
③ SOTA NO3111のDSC曲線



⑤ SOTA NO56111のDSC曲線



④ SOTA NO4111のDSC曲線



⑥ SOTA NO61111のDSC曲線

図5.5 TBP/n-ドデカンの組成変化に対する反応熱曲線
 (硝酸で飽和したTBPを n-ドデカンで希釈することにより調製した③
 50 vol.% TBP/n-ドデカン試料, ④80 vol.% TBP/n-ドデカン試料,
 ⑤100 vol.% TBP試料の反応熱曲線, 及び⑥100 vol.% TBP試料に硝酸
 水溶液液を加えて測定した反応熱曲線)

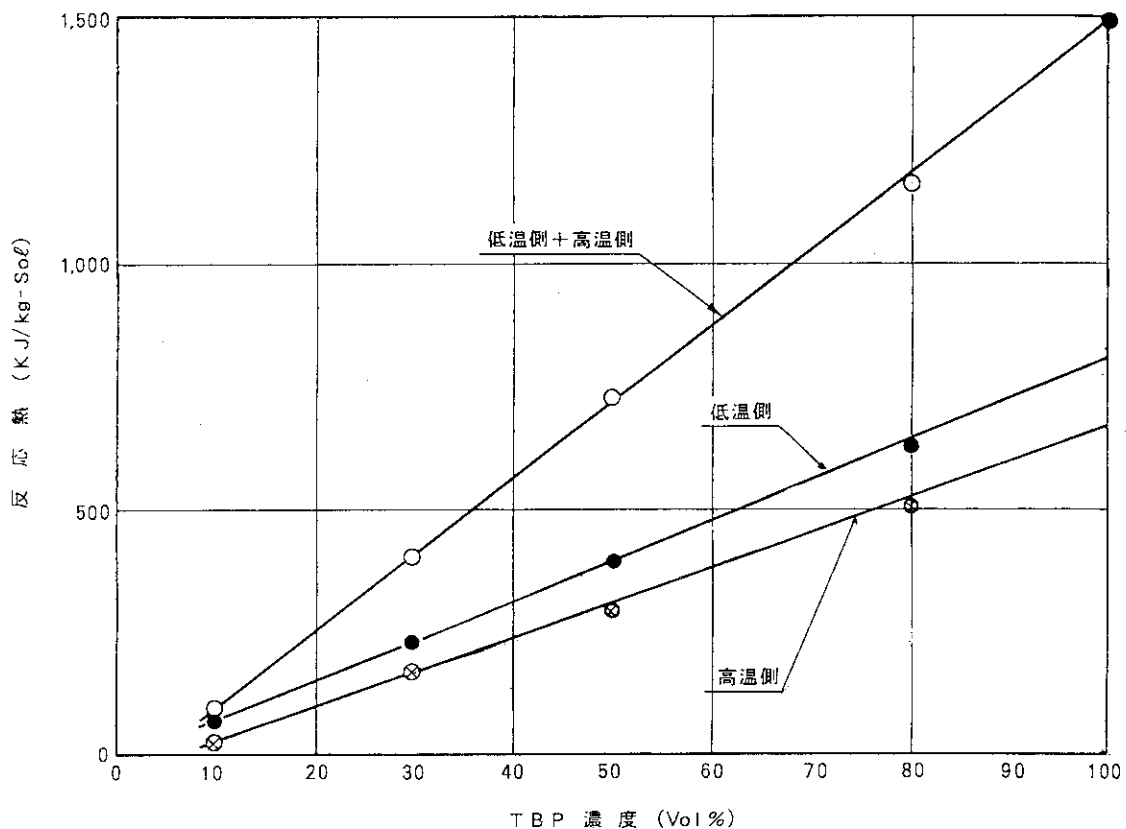


図5.6 TBP濃度 (硝酸濃度) と反応熱の関係

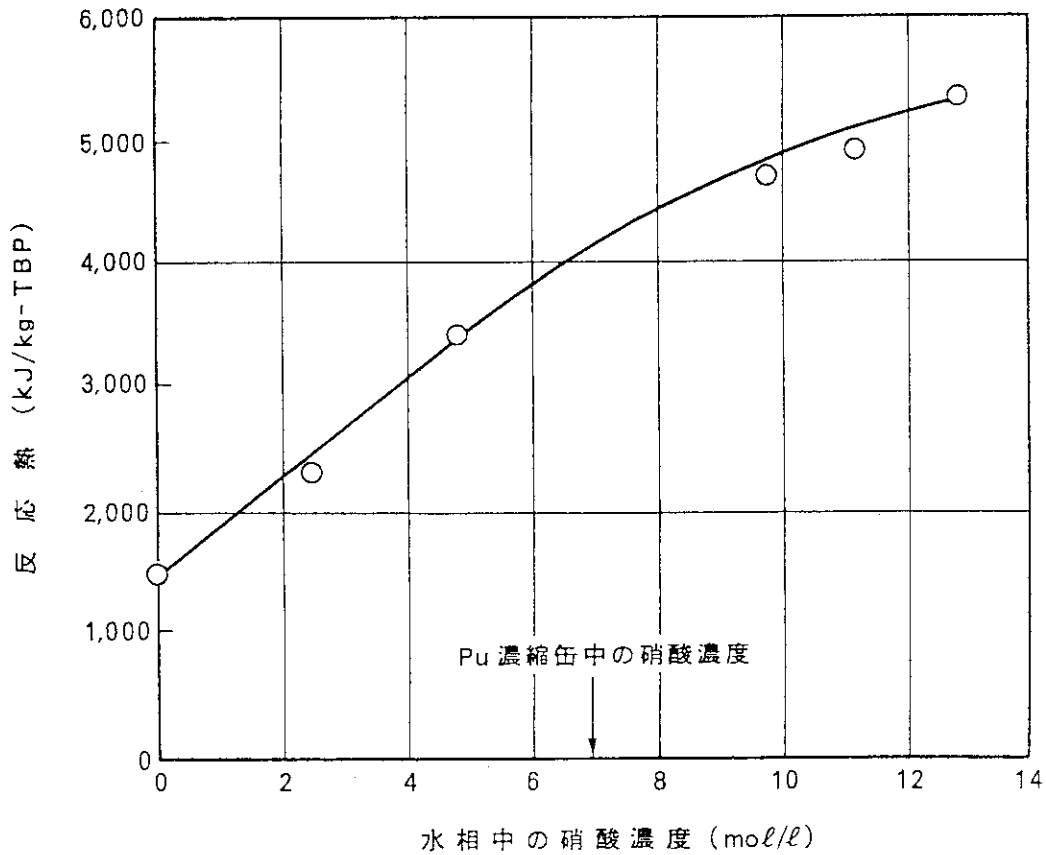


図5.7 硝酸濃度と反応熱の関係

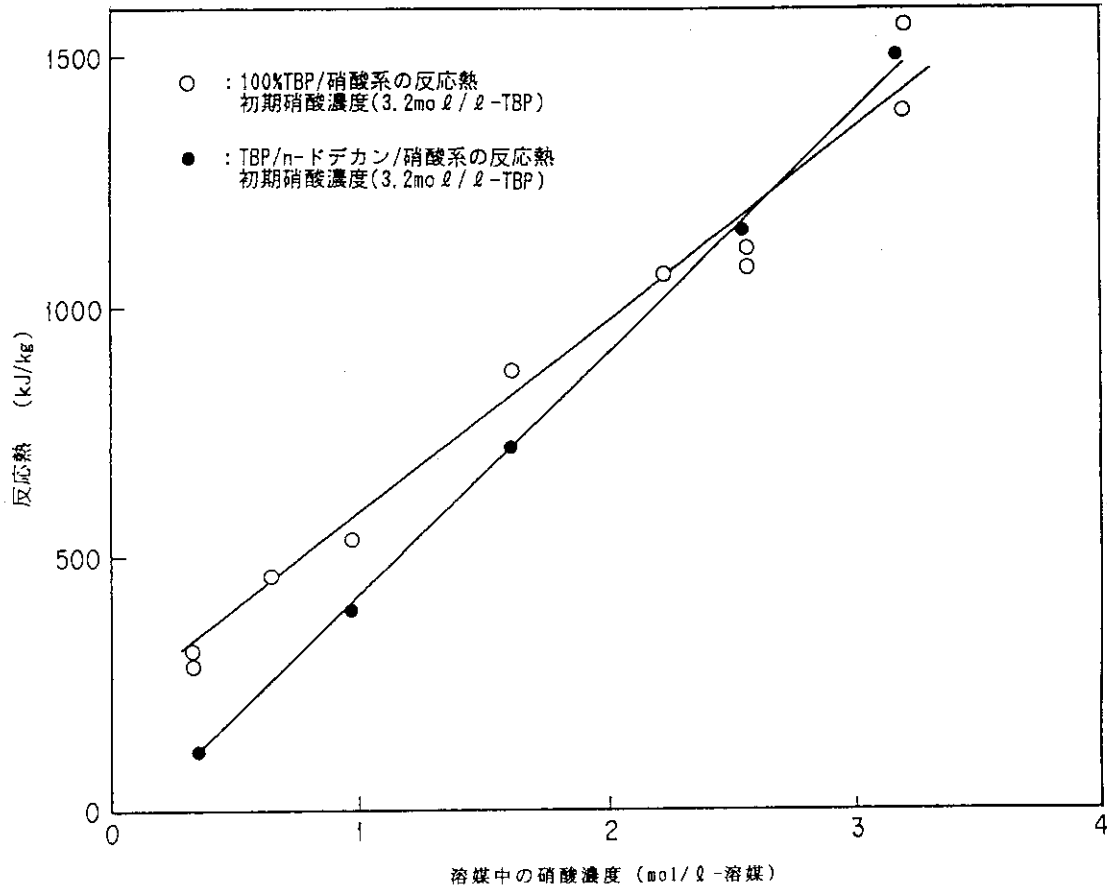


図5.8 100%TBP/硝酸系とTBP/n-ドデカン/硝酸系の反応熱

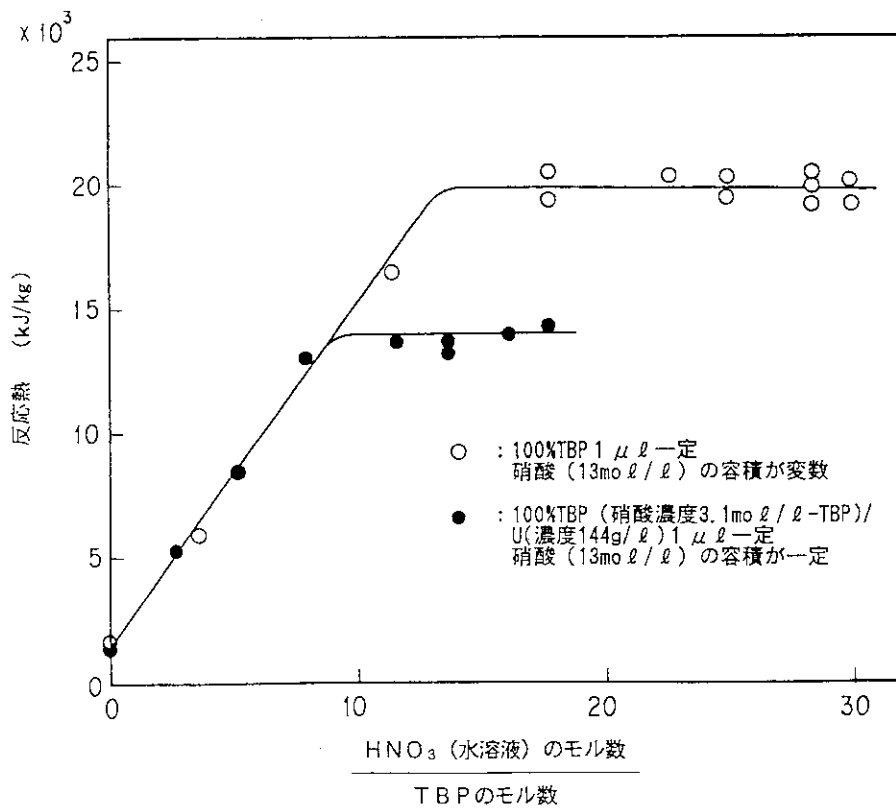
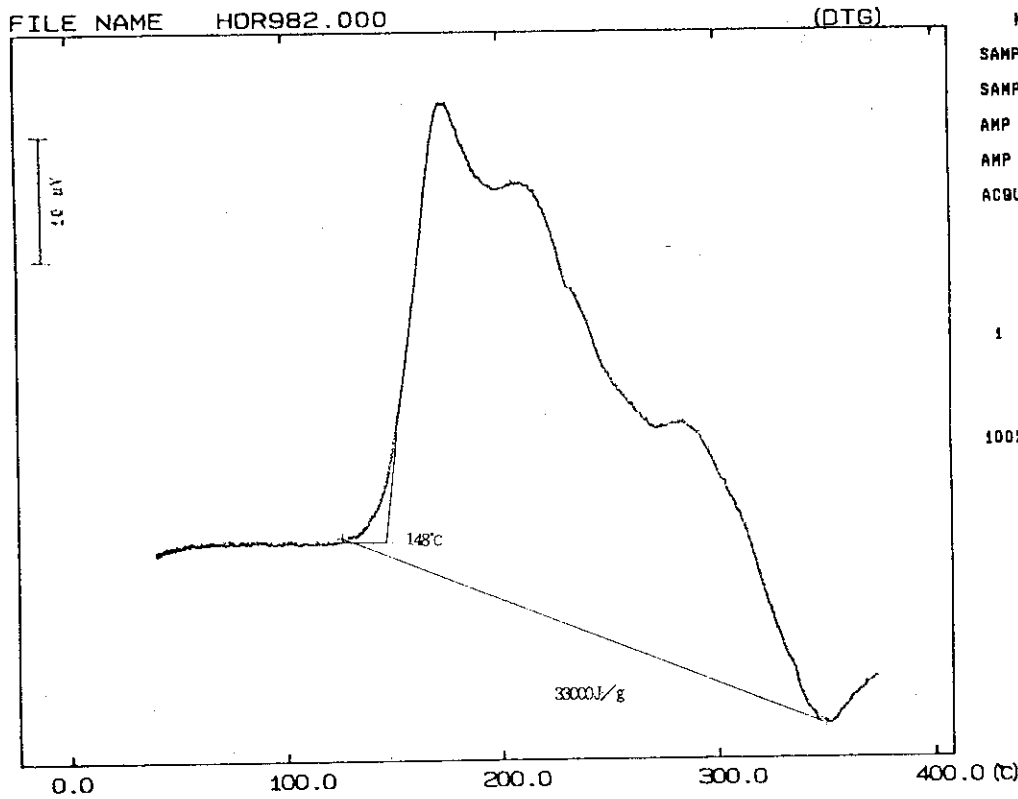


図5.9 100%TBP/HNO₃/硝酸U/硝酸水溶液系および100%TBP/HNO₃/硝酸水溶液系の硝酸(水溶液)とTBPのモル比と反応熱

THERMAL ANALYSIS DATA



MEASURING CONDITIONS
 SAMPLE NAME HOR982
 SAMPLE SIZE 0.74mg
 AMP RANGE 1 100 μ V
 AMP RANGE 2 1 mg
 ACQUIS DATE 93/01/04

HEATING PROGRAM
 HR HT HM RP AT
 1 10 395 0 0 0

COMMENT
 100%DODECANE, HNO3-B

図5.10 n-ドデカンと硝酸水溶液を共存させた場合の反応熱曲線

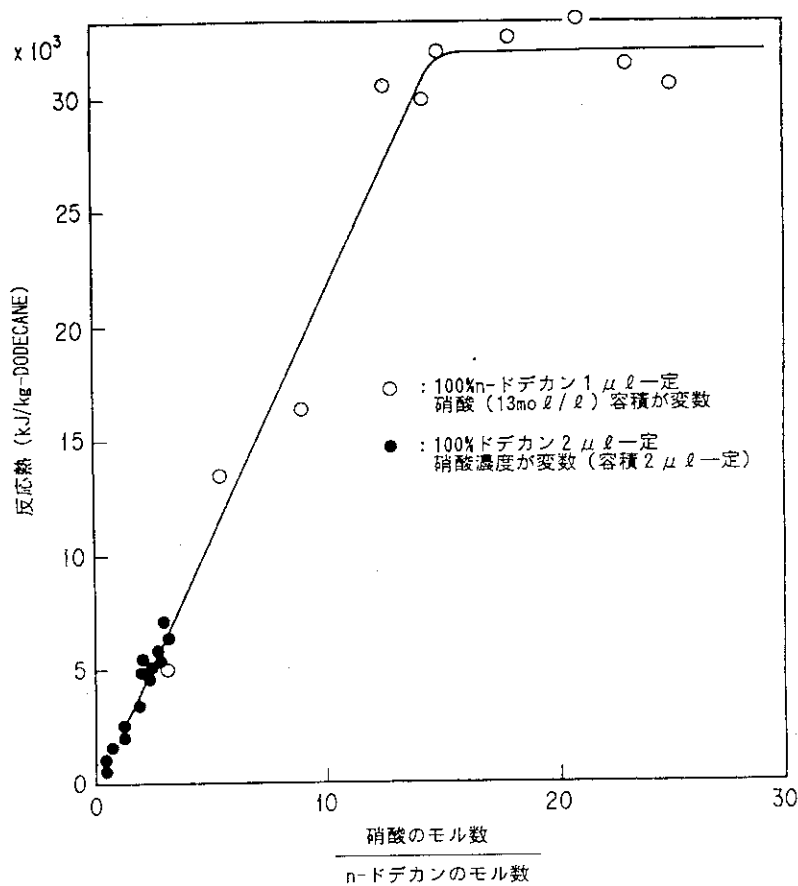
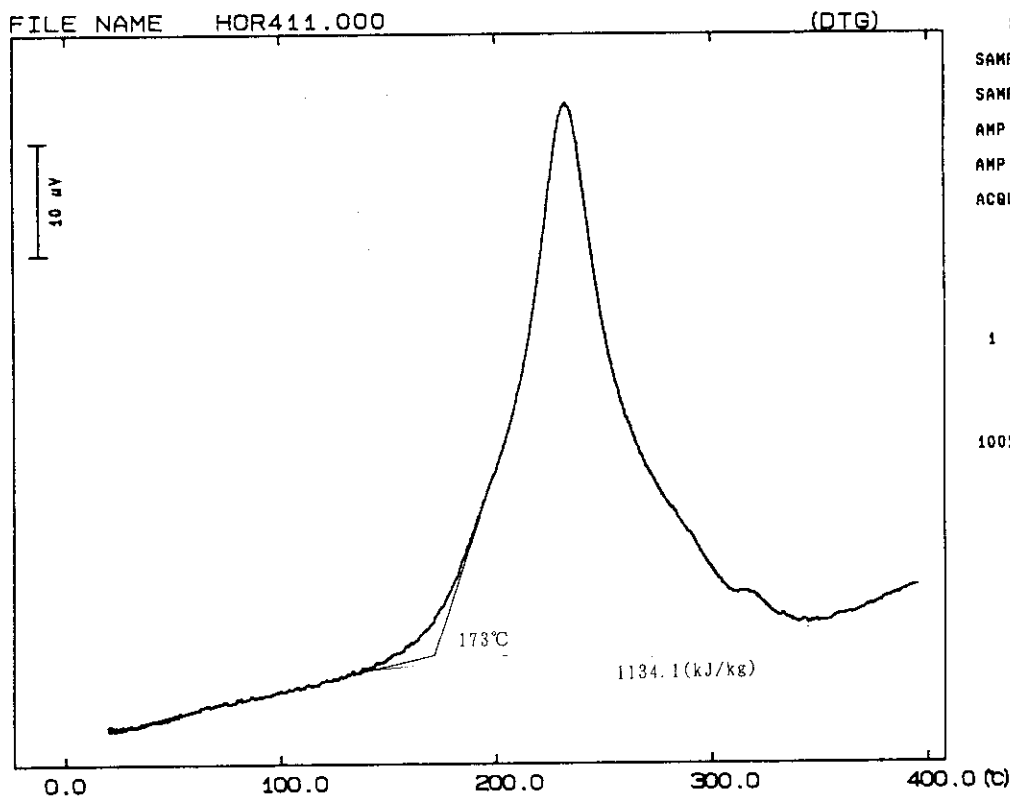


図5.11 100% n-ドデカン/硝酸水溶液系の硝酸と n-ドデカンのモル比と反応熱

THERMAL ANALYSIS DATA



MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME HOR411

SAMPLE SIZE 6.92mg

AMP RANGE 1 100 μ V

AMP RANGE 2 1 mg

ACQUIS DATE 93/01/12

HEATING PROGRAM

HR	HT	HK	RP	AT
1	20	600	0	0

COMMENT

100%TBP/U, 1/1

図5.12 飽和した硝酸と硝酸ウランを含む100vol. %TBPの反応熱曲線

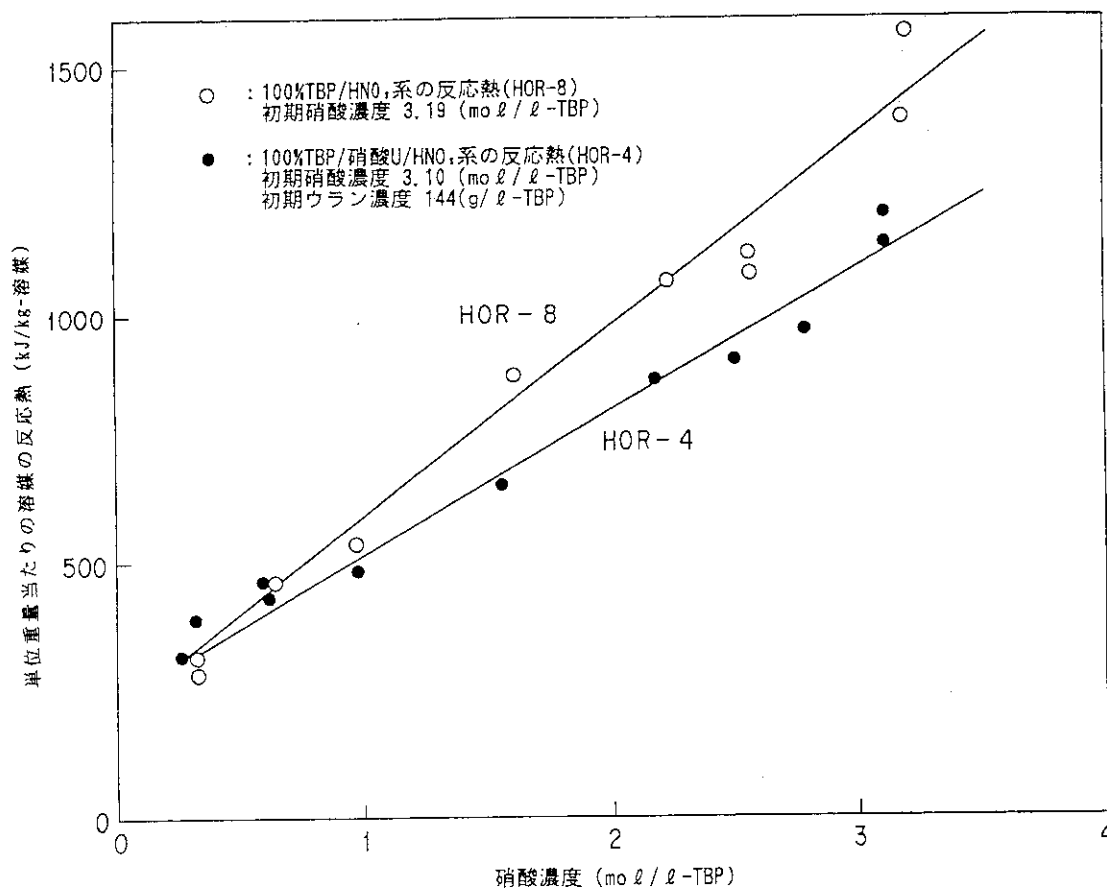


図5.13 100%TBP/硝酸U/HNO₃系と100%TBP/HNO₃系の反応熱

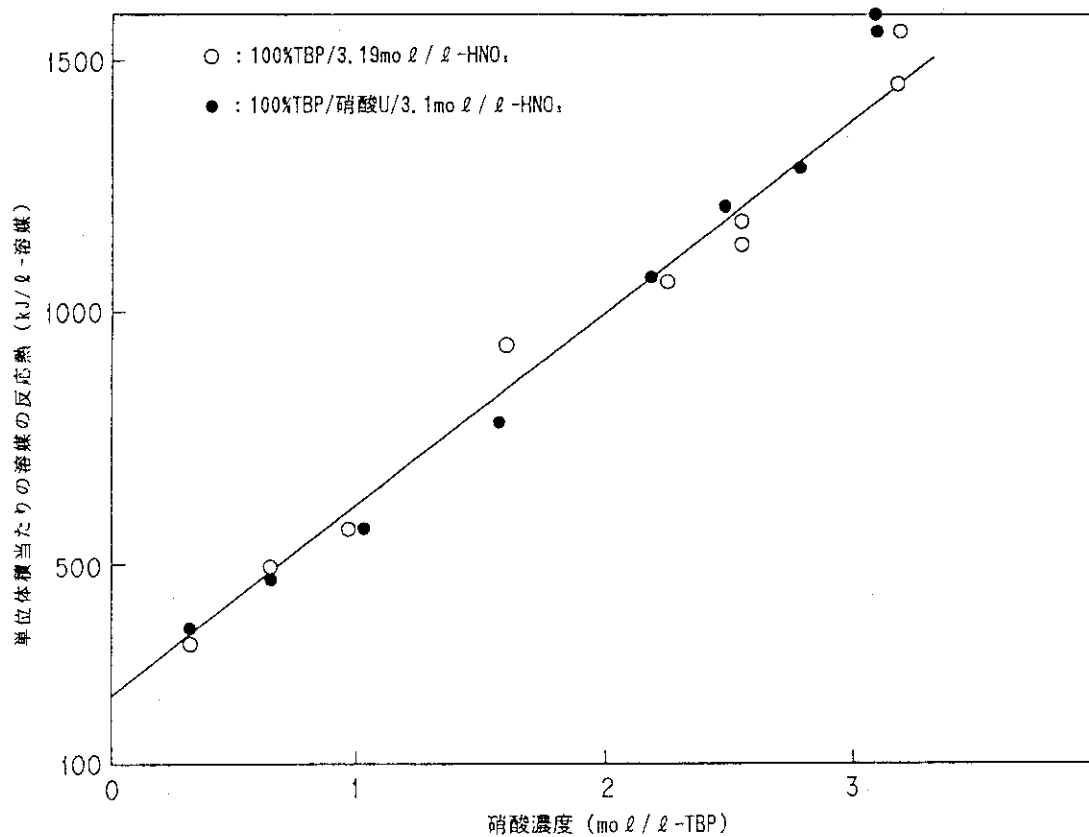
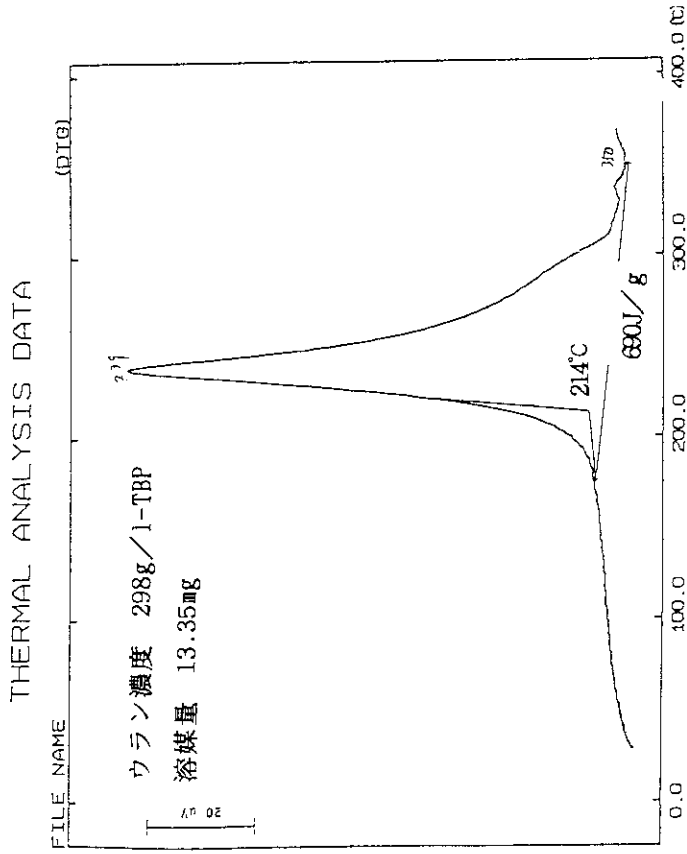
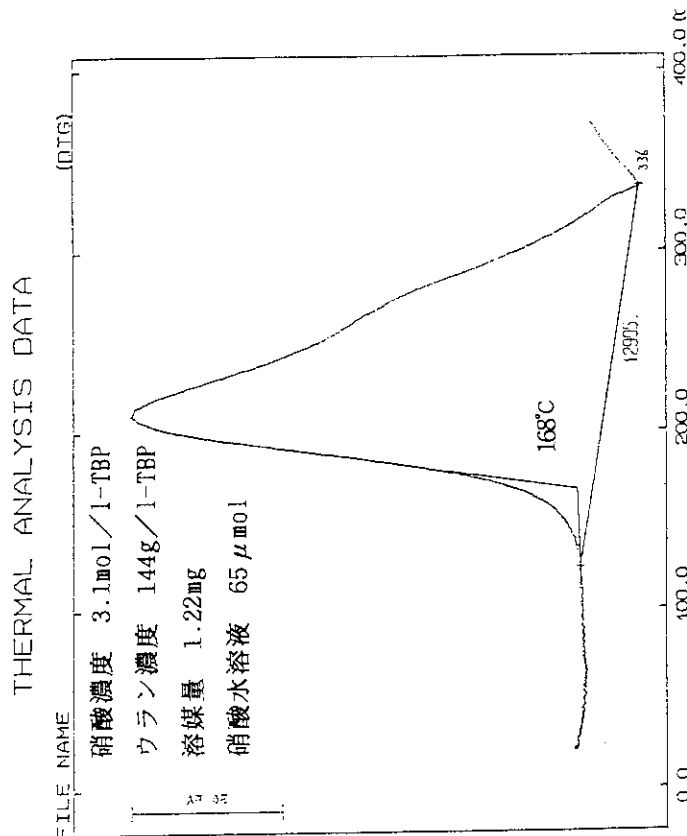


図5.14 100%TBP/硝酸U/硝酸系と100%TBP/硝酸系の体積当たりの反応熱



② 硝酸水溶液無しの場合のDTTA曲線 (HOR-6)



① 硝酸水溶液有りの場合のDTTA曲線 (HOR-5)

図5.15 硝酸ウランを含む100vol.%TBPの反応熱曲線
(硝酸水溶液の有無が熱分解開始温度と反応熱に与える影響)

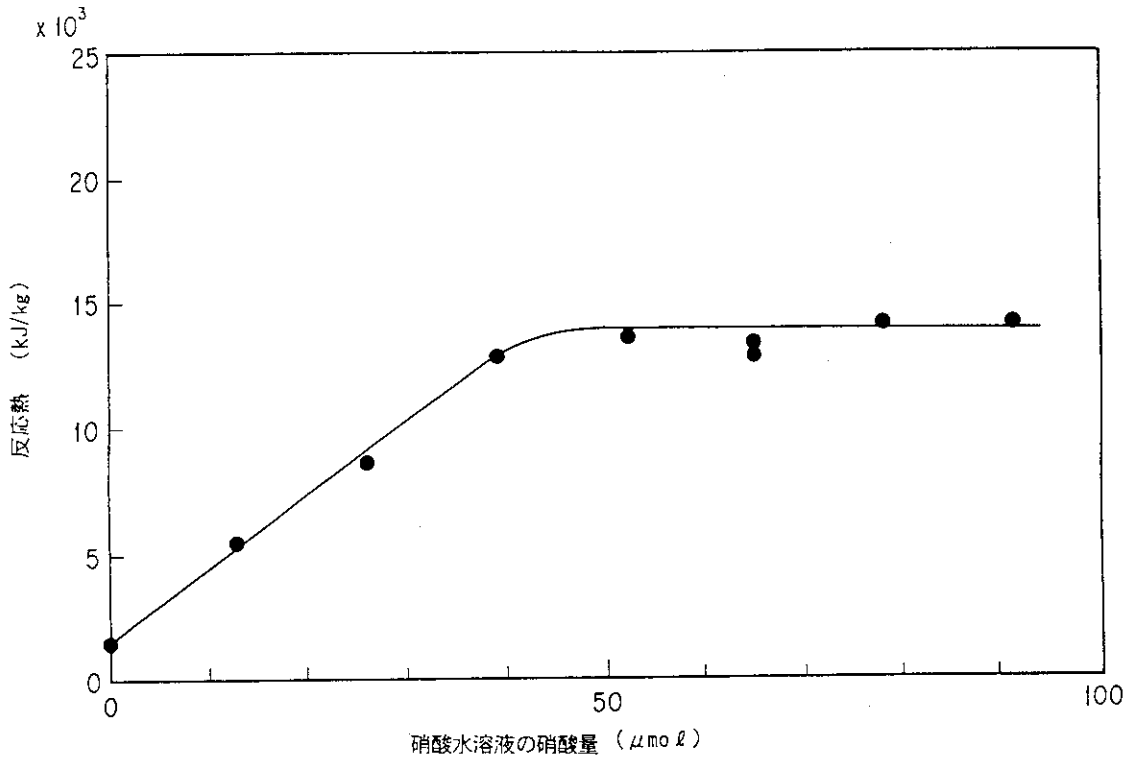


図5.16 100%TBP/HNO₃/硝酸U/硝酸水溶液系の硝酸量と反応熱

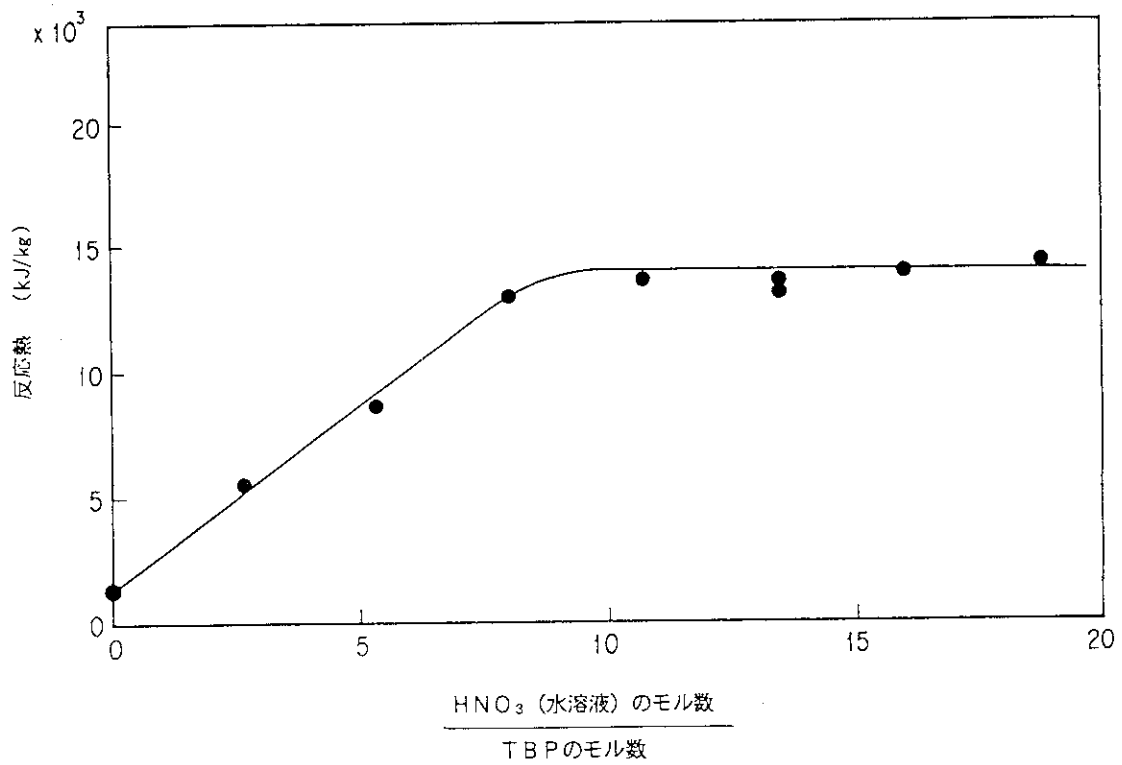


図5.17 100%TBP/HNO₃/硝酸U/硝酸水溶液系の硝酸量(水溶液)とTBPのモル比と反応熱

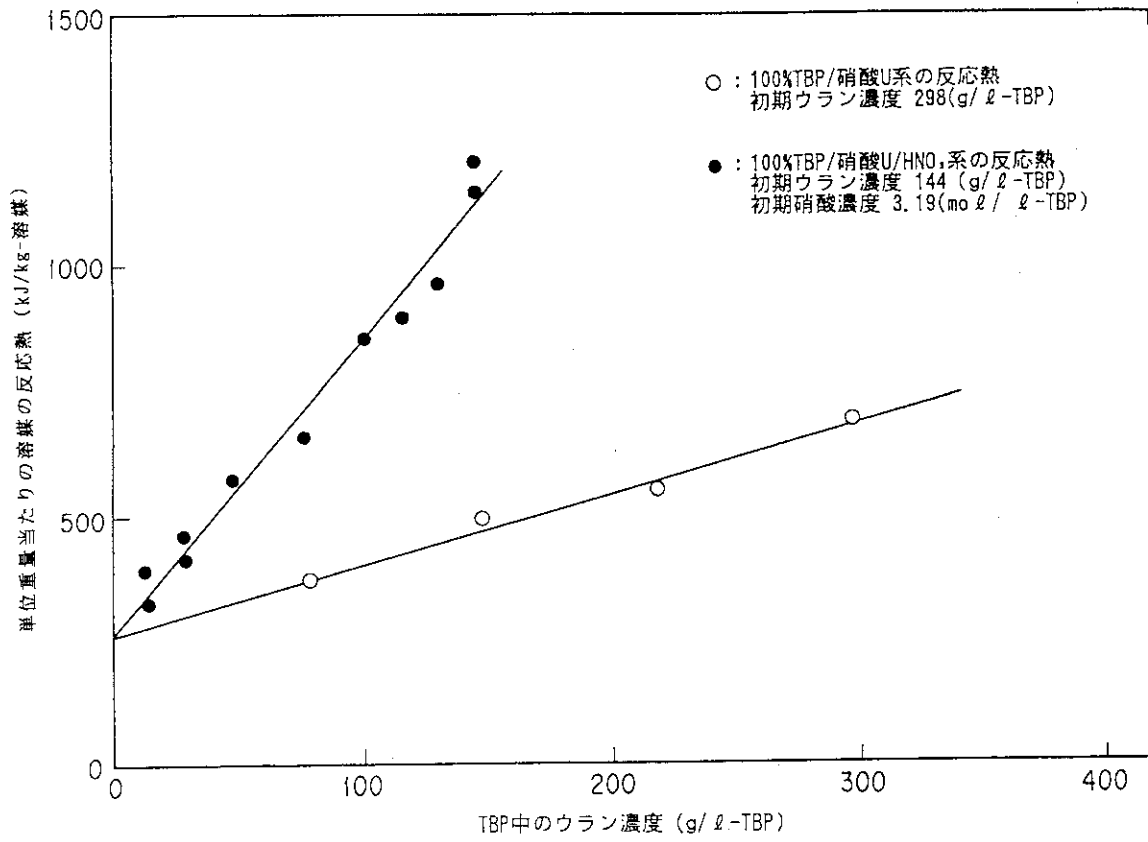


図5.18 100%TBP/硝酸U系と100%TBP/硝酸U/HNO₃系の反応熱

6. 蒸発缶の安全性解析

6. 1 蒸発缶の温度管理

溶媒と硝酸の急激な熱分解反応に起因した爆発事象を防止するため、我国の再処理施設における安全審査指針では燃料等の硝酸水溶液を加熱濃縮する蒸発缶に熱的制限値を設定することを規定している。熱的制限値とは、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応の発生を回避するために、蒸発缶の設計に際して定められた温度管理値である。再処理施設の安全審査では、事故シナリオと熱的制限値の妥当性を判断して認可を与えることになっている。熱的制限値の設定に当たっては、想定した事故シナリオに基づいた蒸発缶の溶媒混入量と蒸発缶の加熱温度が基本的条件として与えられる。

この報告書では、蒸発缶の事故は

- ①高純度のTBP/n-ドデカンからなる溶媒を使用している限り、
- ②蒸発缶が開放系である限り、
- ③燃料水溶液が過濃縮しない限り、

熱的制限値を超えて溶媒と硝酸の急激な熱分解反応は起こらないことを述べる。また、蒸発缶の熱的制限値の意味について述べる。さらに、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応の開始温度（自己加速反応温度）について解析し、蒸発缶の安全裕度について述べる。

6. 2 事故の条件

米国では、サバンナリバーのTNXウラン蒸発缶の爆発（1953）を契機として、通称レッドオイルと呼ばれる硝化溶媒の熱分解反応に関する実験が精力的に行われた^{9) - 16)}。その結果、蒸発缶に溶媒が混入した状態で「ある温度しきい値」を超えて加熱すれば、硝化溶媒が生成し、そのまま放置すると蒸発缶内の温度が急激に上昇して暴走的な熱分解反応に進展する恐れがあると報告している。蒸発缶の爆発に係わる起因事象は、

- ① 蒸発缶内に溶媒が流入すること、
- ② 蒸発缶の加熱水蒸気が熱的制限値を超えること、

が前提になる。しかしながら、①と②の事象が発生しても溶媒と硝酸の急激な熱分解反応は起こらない。何故なら、蒸発缶内に存在する硝酸水溶液が蒸発している限り、蒸発潜熱により缶内温度は熱的制限値を超えないからである。

溶媒と硝酸の急激な熱分解反応を想定するためには、①と②の事象に加えて、

- ③ 燃料を含む硝酸水溶液の過濃縮による沸点上昇、

或いは、

- ④ 蒸発缶の閉塞による圧力上昇

のどちらかを想定する必要がある。①と②の事象に加えて、③或いは④の事象が発生した場合には、

その状態をそのまま放置すると缶内温度は熱的制限値を超える。しかし、缶内温度が熱的制限値を超えれば急激な熱分解反応に進行するわけではなく、⑤急激な熱分解反応の発生は缶内温度が自己加速反応温度を超えた場合に発生する。自己加速反応温度とは、硝化溶媒の急激な熱分解反応の開始温度であり、この温度しきい値を超えれば暴走的な熱分解反応が進行する温度として定義される。

6. 3 溶媒の熱分解挙動と温度上昇

(1) 熱分解ガスの発生速度

第2章の図2. 3では、TBPの組成をパラメータにして溶媒から発生する熱分解ガスの発生速度を反応温度に対して示した。この試験では、TBPの体積%が異なる溶媒を開放系の反応槽に貯え、一定の電力で加熱した。溶媒中のTBPは硝酸で飽和されているので、溶媒中の硝酸量はTBPの体積%に比例している。図の結果から、TBPの体積%が減少すると熱分解ガスの発生速度は小さくなるが、発生速度のピークは低温側に移動することが分かる。硝酸を含むTBP/n-ドデカン溶媒を加熱すると、熱的制限値である135℃以下でも僅かに発泡現象が起こる。この発泡現象は発熱を伴うが、熱分解反応が遅いので反応系が完全な断熱でない限り溶媒の温度上昇には至らず、急激な熱分解に進展することはない。

(2) 反応系の温度上昇

図2. 4には、開放系の反応槽に溶媒と硝酸水溶液を貯え、一定の電力で加熱した場合の溶媒の温度上昇と温度上昇速度（温度の時間微分）を示した。反応槽を加熱すると、槽内温度は硝酸と水の共沸点（=121℃）に達して蒸発が始まる。しかし、溶質（ウランやプルトニウム）が過濃縮されない限り、硝酸/水の蒸発に起因した蒸発潜熱効果（=2260kJ/kg）により、熱的制限値を超えることにはならない。硝酸/水の蒸発が終了すると、激しい溶媒の熱分解反応が起こり、溶媒は赤褐色に変化する。この時点から、溶媒相の温度は急激に上昇することが図の結果から分かる。

6. 4 熱的制限値について

表6. 1に爆発の安全評価に関わる熱的制限値と自己加速反応温度の考え方を示す。表中には、臨界安全評価に関わる核的制限値の考え方も示されている¹⁸⁾。

表6. 1に示した熱的制限値は、蒸発缶の設計・製作及び運転条件の妥当性の判断にあたって、運転時の変動の幅を考慮して定められた温度の制限値である。熱的制限値を超えて温度が上昇した場合には、異常の拡大を防止する安全機能、例えば、蒸気供給弁の遮断などが必要となる。表中の温度下限値は、単一故障等を考慮すると共に、反応速度定数や反応熱など実験データのバラツキ、計器などの誤差、スケール効果などを考慮して保守的に定めた自己加速反応温度の下限値である。例えば、本反応速度試験で得た反応速度定数は、ニコルス⁴⁾のそれより大きいので、本試験の反応速度定数を用いて求めた温度下限値は保守的な自己加速反応温度になる。即ち、本試験の反応速度定数は安全側の評価値であると言える。表中の管理値は、運転管理上定められた蒸発缶の運転温度

で、運転時の変動の幅を考慮して設定される。即ち、蒸発缶へ供給される蒸気温度の管理値は、熱的制限値より低めに設定されている。また、表中の温度下限値と熱的制限値の差は、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応を防止する上で安全裕度を表す指標になる。なお、わが国の再処理施設では熱的制限値を135°Cに設定している。

6. 5 蒸発缶の過濃縮と閉塞

溶媒と硝酸の熱分解反応は、135°C以下でも僅かに起こる。しかし、図2. 4に示したように、水相が沸騰している状態では、水の蒸発潜熱により溶媒の温度は一定(121°C)に保たれている。したがって、蒸発缶で溶媒と硝酸の急激な熱分解反応を伴う事象を想定するためには、単一故障として過濃縮や閉塞(部分的閉塞の状態を含む)などを想定する必要がある。

ここでは、熱的制限値を超える温度に気づかず、連続的に加熱水蒸気を蒸発缶に供給し、蒸発缶の運転を続けた場合を想定する。このような場合には、蒸発缶内の燃料水溶液は次第に濃縮され、缶内の温度は上昇する。図6. 1に硝酸ウラン/硝酸/水の3元系の沸点を表す状態図を示す¹⁹⁾。図中には、硝酸ウランの重量%に対するウランと硝酸を含む水溶液の蒸留曲線が示されている。

表6. 2には、図6. 1の蒸留曲線から得た135°Cにおける $UO_2(NO_3)_2/HNO_3/H_2O$ の重量%とモル分率を示した。ウランと硝酸を含む水溶液の沸騰温度が135°Cに達した場合には、硝酸ウランは極めて高い濃度になっている。ウランと硝酸を含む水溶液が過濃縮の状態になると、水相の蒸発量は低下し、蒸発缶内の温度は熱的制限値を超える。蒸発缶の運転において、水溶液の温度が熱的制限値を超えるに要する時間は十分な余裕があるが、このような状態で運転を継続すると、燃料水溶液の飛沫同伴などにより、高濃度に濃縮された硝酸ウランが缶内に沈着し、蒸発缶が部分的に閉塞するか、全閉する可能性がある。

6. 6 自己加速反応温度

蒸発缶では、①高純度の溶媒を使用している限り、②缶が閉塞しない限り、③溶質(燃料)が過濃縮しない限り、④断熱(放熱がない状態)でない限り、缶内温度が自己加速反応温度に達し、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応が起こるとは考えにくい。そこで、ここでは燃料を含む硝酸水溶液の過濃縮により蒸発缶が閉塞し、缶内温度が熱的制限値を超えたと仮定する。

自己加速反応温度の導出は、①蒸発缶に混入したTBP量、②蒸発缶から缶外に逃げる放熱量、及び③Pu等の崩壊熱の値が必要である。これらの値は、事故シナリオと関連しており、TBPの混入量と放熱量がどの程度であるかを評価することが重要になる。自己加速反応温度は、缶内の発熱速度と缶外への放熱速度が釣り合った温度から決定できる。即ち、蒸発缶の安全性解析に当たっては、缶内温度、TBPの混入量、缶の熱伝達量、崩壊熱が既知であれば、自己加速反応温度は反応制御モデルの評価法²⁰⁾により決定することができる。

ここで、蒸発缶内の温度を T (°C)とし、TBPと硝酸の熱分解反応の速度定数を k (s^{-1})、反応熱を ΔH (kJ/kg-TBP)、缶内放射性物質の総崩壊熱を Q (kW)とすれば、急激な熱分解反応

に関わる自己加速反応温度は以下の熱均衡式から導出できる。

$$\Delta H m k [\text{HNO}_3] + Q = U A (T - T_0) \quad (6.1)$$

ここで、反応速度定数は

$$k = S \exp(-E/RT) \quad (6.2)$$

である。また、 ΔH (kJ/kg-TBP) は反応熱、 m (kg) はTBPの流入重量、 k (s^{-1}) は反応速度定数である。 $[\text{HNO}_3]$ (-)は硝酸の相対飽和濃度率を表しており、溶媒中のTBPに配位した硝酸の分率である。従って、100vol.%TBPや30vol.%TBP/n-ドデカンに硝酸が完全に飽和した場合には $[\text{HNO}_3] = 1.0$ である。なお、ウランやプルトニウムが配位した溶媒の場合には、TBPへの燃料硝酸塩の配位量の相対飽和濃度率をとり、ウランやプルトニウムの反応速度定数を用いる必要がある。

(6.1) 式中の Q (kW) は、蒸発缶内に存在する放射性物質の崩壊熱である。また、 U (kW/m²K) は蒸発缶の総括熱伝達係数、 A (m²) は缶外の雰囲気へ放熱を与える缶壁の伝熱面積、 T (°C) は缶内温度、 T_0 (°C) は缶外の気温である。(6.2) 式において、 S (s^{-1}) は反応の頻度因子、 E (J/mol) は活性化エネルギー、 R (J/molK) はガス定数、 T (K) は絶対温度で表した缶内温度である。

6.7 モデルプラントの蒸発缶を対象にした計算

(1) 計算の前提

この計算では、Pu蒸発缶の安全解析を行うが、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応の速度を過大(安全側)に評価するため、硝酸で飽和した溶媒の反応速度定数と反応熱の値を使用する。表6.3に30vol.%TBP/n-ドデカンと100vol.%TBPに硝酸が完全に配位した状態下で測定した反応速度定数と反応熱を示した。表中には、ニコルス⁴⁾が求めた100vol.%TBP/硝酸系の反応速度定数と反応熱が示されている。

再処理モデルプラントのPu蒸発缶の寸法として、0.2mφ x 5mの円筒体を仮定する。蒸発缶には、6~7Mの硝酸水溶液を含む約250g/lのPu水溶液が170l蓄えられている。ここでは、①30vol.%TBP/n-ドデカン、及び②100vol.%TBPが蒸発缶内に混入し、何らかの原因により加熱水蒸気温度が熱的制限値を超えたと考える。その結果、Pu水溶液が過濃縮して蒸発缶内の温度が上昇したと仮定して計算を実施する。反応系の温度が自己加速反応温度を超えると、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応が短時間に進行するので、水相から溶媒相への硝酸の物質移動は無視できると考える。従って、表6.3の反応熱は、硝酸水溶液が無い状態下で測定した溶媒の反応熱を使用する。

この計算では、蒸発缶に混入するTBPの重量を100gから500gまで変化させた。再処理モデルプラントでは、Pu精製工程の硝酸プルトニウム溶液中に残留したTBPは希釈剤洗浄塔(ドデカン)で洗浄されているが、これを無視した安全側の混入を想定している。従って、この計算の前提は、溶媒の混入量に対して極めて保守的である。

蒸発缶の放熱は、硝酸プルトニウム溶液と接している缶の外壁 ($A=3.4\text{m}^2$) から自然対流熱伝達によって逃げると考える。実際には、接液部以外の缶壁からも熱が逃げるので、この前提も保守的である。ここでは、蒸発缶の総括熱伝達係数 (U) を $0.005\text{kW/m}^2\text{K}$ 、缶外の気温 (T_0) を 25°C として計算を行う。プルトニウムの崩壊熱を 0.034kW/kg-Pu と想定すると、 Pu 蒸発缶内における崩壊熱 (Q) は 1.445kW になる。

(2) 計算の結果

図6. 2に(6.1)式と(6.2)式を用いて30vol.%TBP/n-ドデカンの混入を想定した場合の計算値を、図6. 3に100vol.%TBPの混入を想定した場合の計算値を示した。図6. 2中のパラメータは、蒸発缶中に存在すると仮定した30vol.%TBP/n-ドデカン中のTBPの重量である。図6. 2の発熱速度(曲線)は表6. 3に示した反応速度定数と反応熱を用いて、放熱ライン(直線)は缶壁が自然対流熱伝達により放熱すると仮定して計算したものである。図中、放熱ラインが発熱速度を上回る領域では急激な熱分解反応(自己加速反応)は起こらないが、発熱の曲線と放熱の直線の交点(自己加速反応温度)より高温の領域では急激な熱分解反応が加速的に進行する。図6. 4は、ニコルスが求めた反応速度定数と反応熱を用いて、図6. 3と同じ条件下で計算した結果を示した。図6. 3と図6. 4の結果を比較すると、本実証試験で得た反応速度定数と反応熱を用いて計算した自己加速反応温度は、ニコルスの実験より求めた自己加速反応温度より低い。これは、ニコルスの反応速度定数が小さいことに起因している。従って、図6. 4の計算値は保守的で無い結果を示している。表6. 1中の温度下限値は、このような保守的で無い結果を排除するために設定された値である。しかしながら、本実証試験及びニコルスの結果に基づく自己加速反応温度は 135°C に比較して十分大きく、熱的制限値として 135°C を設定した場合の事故シナリオには十分な余裕があることが分かる。表6. 4に、図6. 2～図6. 4について、混入したTBPの重量、自己加速反応温度、及び発熱と放熱の均衡値 (W) を示した。

(3) 計算の考察

図6. 2と図6. 3に示した結果を検討すると、100vol.%TBP/ HNO_3 系の自己加速反応温度は低温側に、30vol.%TBP/n-ドデカン/ HNO_3 系の自己加速反応温度は高温側にシフトしていることが分かる。また、発熱曲線の立ち上がり(勾配)は100vol.%TBP系のほうが圧倒的に大きい。これは、100vol.%TBP系の反応速度定数が30vol.%TBP/n-ドデカン系の速度定数よりはるかに大きいからである。図6. 4に示したニコルスの結果は、100vol.%TBP/ HNO_3 系の実験にも関わらず、自己加速反応温度はかなり高温側にシフトしている。この理由は、ニコルスの反応速度定数が小さいことに原因している。従って、ニコルスの反応速度定数を用いた蒸発缶の安全性評価は保守的で無い結果をもたらすことになるので注意されたい。再処理モデルプラントの蒸発缶に供給される硝酸プルトニウム溶液は、ドデカンにより残留TBPを洗浄しているため、缶内に混入するTBP濃度は極めて薄い。従って、蒸発缶内に仮想的な多量のTBPの混入を前提にした計算を行わない限り、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応に起因した異常な化学反応の発生は考えにくいことになる。

表6.1 熱的制限値と核的制限値

爆発評価	臨界評価	備 考
<p>(溶媒の反応温度)</p> <p>自己加速 反応温度</p> <p>温度下限値</p> <p>単一故障など</p> <p>熱的制限値 — 135℃</p> <p>(運転時の変動 などを考慮)</p> <p>管理値</p>	<p>(中性子実効倍増率)</p> <p>臨界 — 臨界値 (=1.0)</p> <p>— 臨界下限値</p> <p>— 単一故障など</p> <p>— 核的制限値</p> <p>(運転時の変動 などを考慮)</p> <p>— 管理値</p>	<p>①事故が発生すると 思われる値</p> <p>②この値以下であれば、 事故は起こらないと 判断される値</p> <p>③妥当性の判断を容易 かつ確実に行うため 設計者が設定した値</p> <p>④運転の管理上 定められた値</p>

表6.2 状態図より求めた135℃における $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ の組成

組 成	重量% (wt.%)	モル分率 (-)
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	80	0.2
HNO_3	7	0.1
H_2O	13	0.7

表6.3 反応速度定数と反応熱

反応系 \ 物性値	頻度因子 (s^{-1})	活性化エネルギー (kJ/mol)	反応熱 (kJ/kg-TBP)
30vol. %TBP/n-ドデカン/硝酸系	3.66×10^{12}	122.6	226
100vol. %TBP/硝酸系	33.22×10^{19}	194.4	1490
ニコルス (100vol. %TBP/硝酸系)	43.0×10^9	112.0	836

表6.4 自己加速反応温度の比較

反応系 \ 計算値	TBPの流入量 (g)	自己加速反応温度 (°C)	均衡値 (W)
100vol.%TBP/HNO ₃ (本試験のデータ)	100	172	2558
	200	164	2381
	300	162	2265
	400	159	2233
	500	158	2200
30vol.%TBP /n-dodecane/HNO ₃ (本試験のデータ)	100	188	2698
	200	177	2558
	300	170	2465
	400	165	2372
100vol.%TBP/HNO ₃ (ニコルスのデータ)	100	197	3037
	200	182	2721
	300	176	2572
	400	170	2442
	500	165	2372

BOILING POINT ISOTHERMS
OF THE SYSTEM $UO_2(NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$

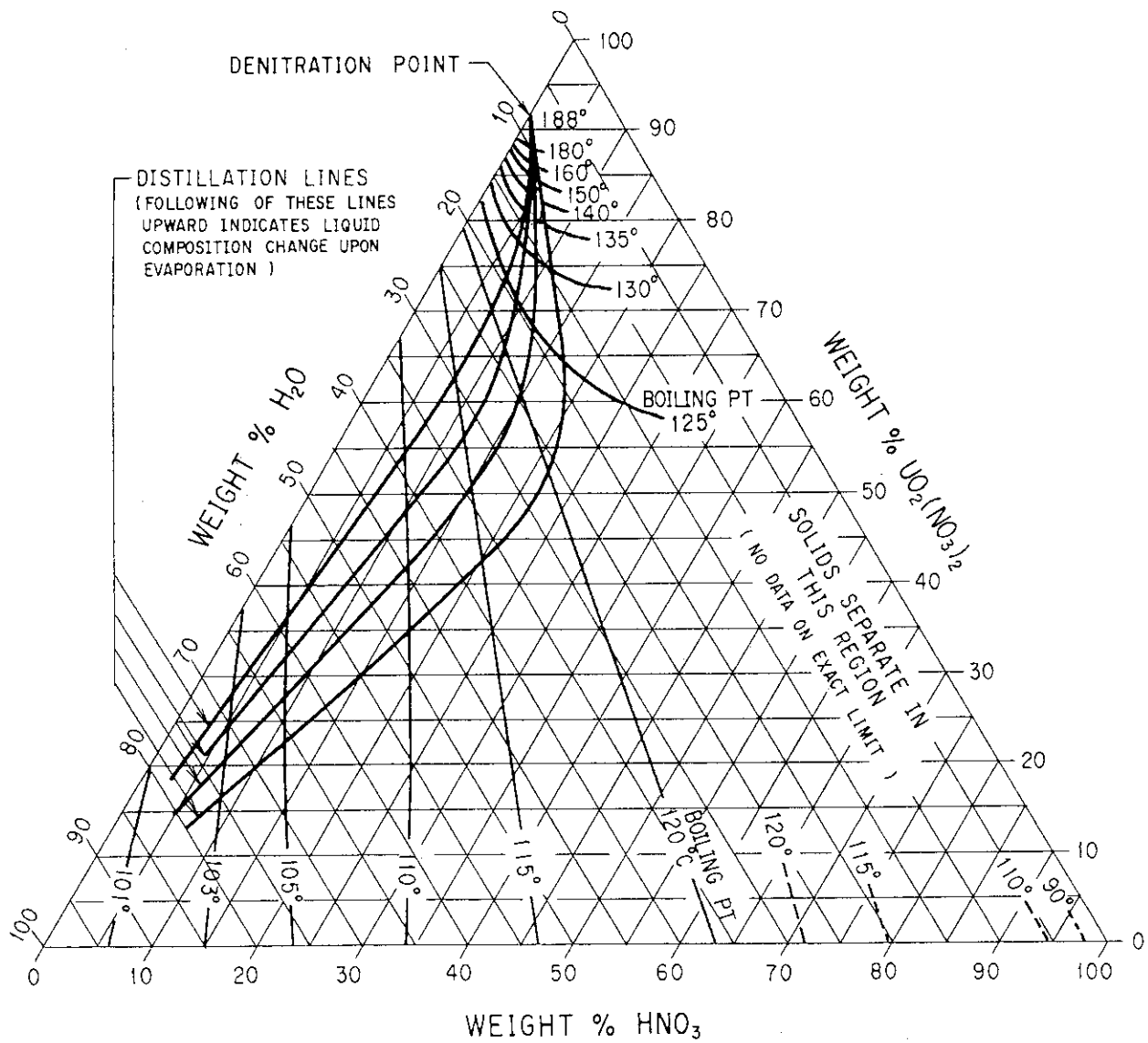


図6.1 硝酸ウラニル溶液の濃度と沸点の関係

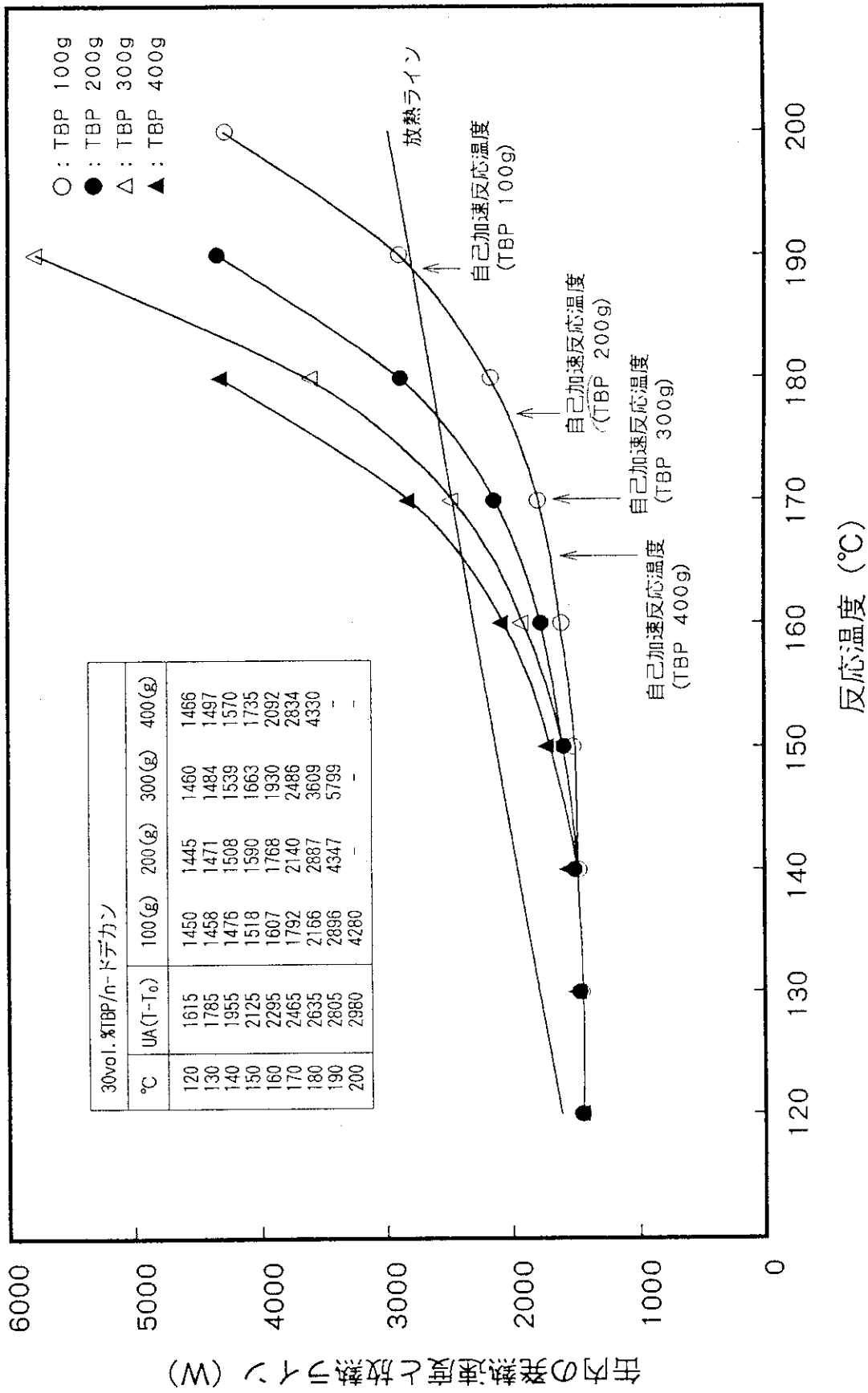


図6.2 自己加速反応温度の計算 (30vol.%TBP/n-ドデカン)

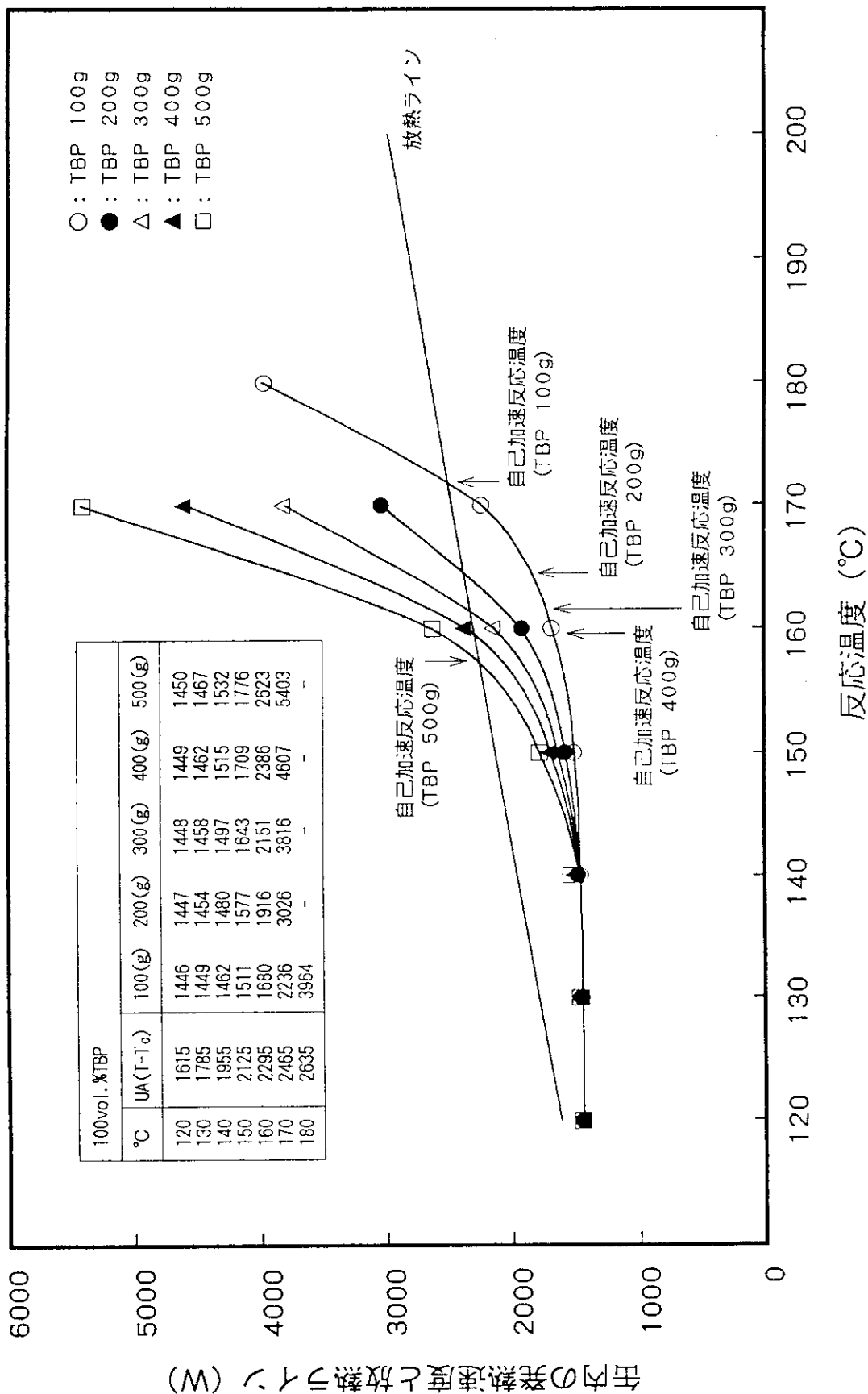


図6.3 自己加速反応温度の計算 (100vol.%TBP)

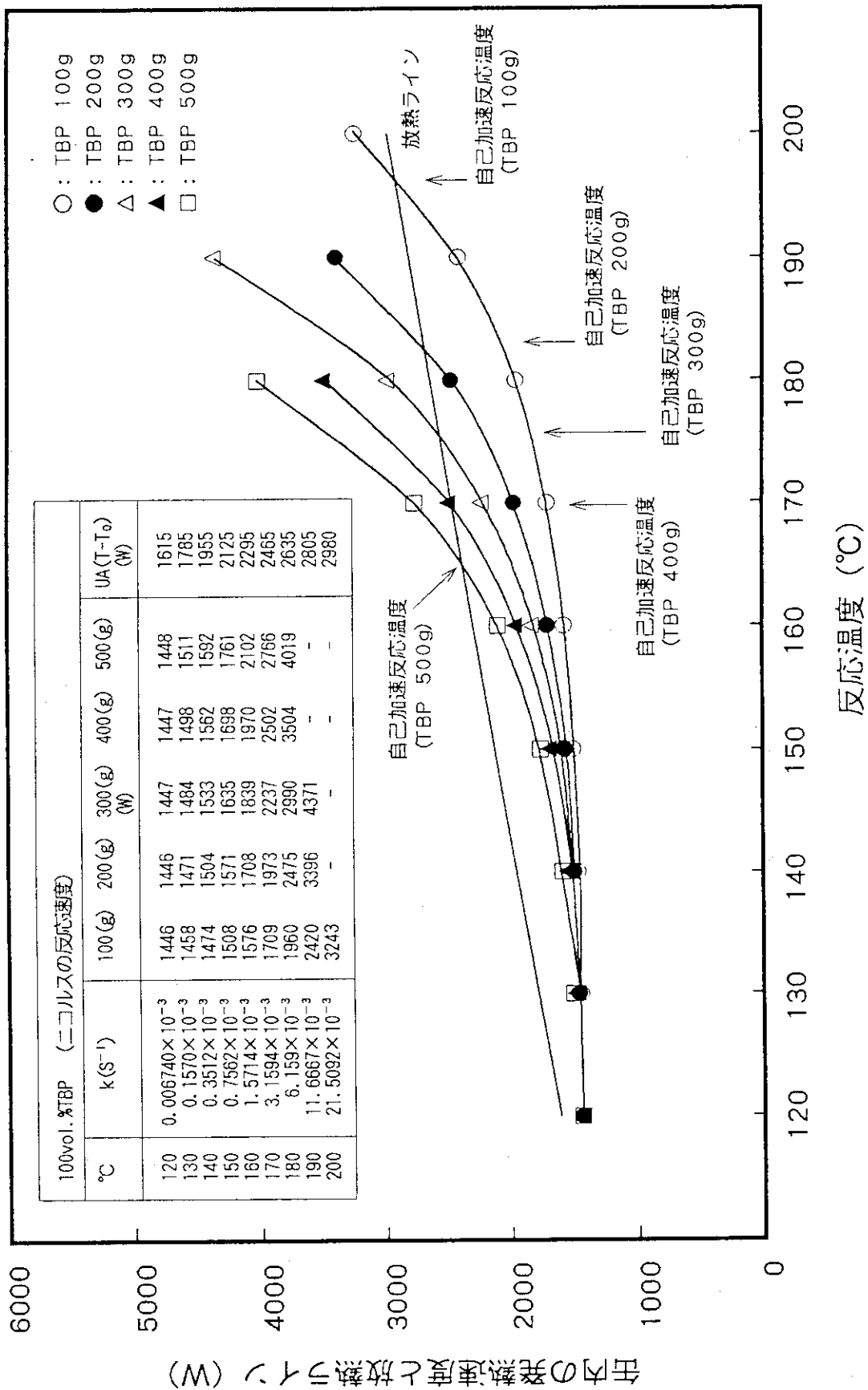


図6.4 ニコルスの反応速度を用いて計算した自己加速反応温度 (100vol. %TBP)

7. まとめ

溶媒と硝酸の熱分解反応に関する本実証試験の結果について以下に纏める。

(1) 溶媒と硝酸の熱分解反応

熱分解反応試験では、硝酸や硝酸ウランを含む溶媒を一定の温度上昇速度で加熱し、生成した硝化溶媒の熱分解により発生したガスの積算量を定量ガスメータで測定した。発生したガス積算量は、溶媒に含まれた硝酸の量に比例している。また、ガスの発生速度はTBPの体積%が減少すると遅くなるが、熱分解ガスの発生開始温度は低下する。溶媒と硝酸水溶液が共存した状態で反応槽を加熱すると、溶媒は水蒸気蒸留効果により水蒸気と共に系外に流出する。従って、蒸発缶に多少の溶媒が混入しても、溶媒は水蒸気に同伴して蒸留されることが分かった。

(2) 熱分解時の物質収支

TBPの熱分解反応は、TBPの加水分解生成物であるn-ブタノールと硝酸の反応により生成した硝酸ブチルが契機となって進行すると考えられる。また、硝酸ブチルの熱分解反応時に生成するブトキシラジカル ($C_4H_9O\cdot$) はTBPから水素原子を引き抜いてTBPラジカルをつくり、そのTBPラジカルは NO_2 と結合してTBPのニトロ化合物になると考えられる。反応系に $C_4H_9O\cdot$ や NO_2 が十分に存在する場合には、TBPの高次ニトロ化合物の蓄積が起こると考えられる。また、n-ドデカンも硝酸と反応してニトロドデカンになるが、ニトロドデカンは高温にならないかぎり熱分解反応は起こさない。本試験では、熱分解ガスの積算量とガスの組成を測定して熱分解反応時の物質収支を求めた。その結果、多量の硝酸がTBPやドデカンと反応して、溶媒中に取り込まれることが分かった。

(3) 反応速度の測定

本試験では、30vol.%TBP/n-ドデカンと100vol.%TBPを用いて、硝酸、ルテニウム、ウランを含む溶媒の熱分解時の反応速度定数を決定した。試験の結果、熱分解反応に与えるRuの触媒効果は無いことが分かった。また、硝酸ウランを含む溶媒の反応速度は、硝酸のみを含む溶媒の反応速度より遅いことが分かった。本試験で求めた反応速度定数は、ニコルス速度定数より大きい。

(4) 反応熱の測定

本試験では、(1)硝酸を含む100vol.%TBPの反応熱を求めた。(2)この反応熱は、硝酸と硝酸ウランを含む100vol.%TBPの反応熱より大きい。(3)硝酸を含まず、硝酸ウランのみを含む100vol.%TBPも高温に加熱すると熱分解反応を起こす。しかし、その反応熱は、約700kJ/kg-TBPであり、硝酸ウランが反応熱に与える効果は小さいといえる。

(4)硝酸水溶液が反応系に十分存在する場合には、ドデカンの反応熱は約32000kJ/kg-ドデカン、T

BPの反応熱は20000kJ/kg-TBPである。(5)硝酸を含む100vol.%TBPをTBP、或いはn-ドデカンで希釈した場合、両者の反応熱には大きな差異はない。

(6)熱分解反応の化学量論値は、完全な熱分解反応の化学式を考慮した計算値とほぼ一致する。また、(7)熱力学的に計算した反応熱は、反応熱の測定値と比較的良く一致する。この事実は、TBPの加水分解反応で生じるブタノールと硝酸の化学反応に基づいて計算したモデルが正しいことを示唆している。

(5) 蒸発缶の安全性解析

本試験で測定した反応速度定数と反応熱を用いて、再処理モデルプラントのPu蒸発缶の安全性解析を行った。解析では、溶媒と硝酸の急速な熱分解反応が過大に評価されるように、反応速度定数と反応熱が大きなTBP/硝酸系のデータを使用し、急速な熱分解反応の開始温度である自己加速反応温度を求めた。また、解析では蒸発缶への溶媒流入量を過大評価した。再処理モデルプラントの解析では、熱的制限値として135°Cを設定した場合、溶媒と硝酸の急速な熱分解反応の開始温度を示す自己加速反応温度は極めて大きく、再処理モデルプラントのPu蒸発缶には大きな安全裕度があることが分かった。

謝 辞

この報告書は、科学技術庁から原研が委託された「再処理施設セル換気系安全性実証試験」の一環として実施した溶媒と硝酸の熱分解反応に関する実証試験の結果を纏めたものである。本実証試験の遂行にあたり、「再処理施設セル換気系安全性実証試験検討委員会（金川昭委員長）」において、試験の計画、方法、結果のご検討を頂いた。ここに感謝する。

BPの反応熱は20000kJ/kg-TBPである。(5)硝酸を含む100vol.%TBPをTBP、或いはn-ドデカンで希釈した場合、両者の反応熱には大きな差異はない。

(6)熱分解反応の化学量論値は、完全な熱分解反応の化学式を考慮した計算値とほぼ一致する。また、(7)熱力学的に計算した反応熱は、反応熱の測定値と比較的良く一致する。この事実は、TBPの加水分解反応で生じるブタノールと硝酸の化学反応に基づいて計算したモデルが正しいことを示唆している。

(5) 蒸発缶の安全性解析

本試験で測定した反応速度定数と反応熱を用いて、再処理モデルプラントのPu蒸発缶の安全性解析を行った。解析では、溶媒と硝酸の急速な熱分解反応が過大に評価されるように、反応速度定数と反応熱が大きなTBP/硝酸系のデータを使用し、急速な熱分解反応の開始温度である自己加速反応温度を求めた。また、解析では蒸発缶への溶媒流入量を過大評価した。再処理モデルプラントの解析では、熱的制限値として135℃を設定した場合、溶媒と硝酸の急速な熱分解反応の開始温度を示す自己加速反応温度は極めて大きく、再処理モデルプラントのPu蒸発缶には大きな安全裕度があることが分かった。

謝 辞

この報告書は、科学技術庁から原研が委託された「再処理施設セル換気系安全性実証試験」の一環として実施した溶媒と硝酸の熱分解反応に関する実証試験の結果を纏めたものである。本実証試験の遂行にあたり、「再処理施設セル換気系安全性実証試験検討委員会（金川昭委員長）」において、試験の計画、方法、結果のご検討を頂いた。ここに感謝する。

参考文献

- 1) 科学技術庁、「再処理施設安全審査指針」(昭和61年2月20日原子力安全委員会決定)
- 2) T.J.Colven, Jr., et.al., "TNX Evaporator Incident Junary 12 1953", DP-25 (1953).
- 3) S.D.William, "Red Oil Explosions at the Savannah River Plant.", DP-MS-83-141.
- 4) G.S.Nichols, "Decomposition of the Tributyl Phosphate-Nitrate complexes", DP-526 (1960).
- 5) W.E.Clark, W.B.Howerton, B.M.Banjamin, W.H.Baldwin, "The Oxidation and Degradation of Short-Chain Aliphatic Compounds by Hyperazeotropic Nitric Acid", Nucl.Science and Eng. 66, 110-117 (1978).
- 6) 西尾、小池、宮田、高田、渡辺, "再処理施設における溶媒の熱化学反応に関する安全性実証試験", JAERI-Tech (公開予定)
- 7) A.J.Moffat and R.D.Thompson, "Basic Studies of Chemical Stability in Extraction Systems; I.The Effect of Zirconium Nitrate and Nitric acid upon the Chemical Stability of Tributyl Phosphate.", IDO-14543, April 14, (1961).
- 8) E.S.Freeman, B.Carroll, J. Chem., 62, 394 (1958).
- 9) Duraut W.S., "Red Oile" Explosion at the Savannah Rviver, DP-MS-83 142(1983).
- 10) Gray L.W., "An Explosion and Fire During Coverision of Liquid Uranyl Nitrate to Solid Uranium Oxide", Nucl.Saftey Vol.19,91(1978).
- 11) Shefcik J.J., "Safety Aspects of Purex Plant Cocentration Operation", HW-4056(1953).
- 12) Schulz W.W.and NavatilJ.D.(editor)"Reaction Rates for Thermal Decomposition of TBP to HDBP", Science and Tchnology of Tributyl Phosp-hate V.I.CRC Press . Inc. Florida, P152 (1984).
- 13) Wagner R.M "Investigation of Exolosive Charact eristics of Purex Solvent Decomposition Products(Red Oil)", HW-27492(19453).
- 14) Pugh R.A "Notes Pertaining to Recuplex Product Evaporation", HW-32100 (1954).
- 15) Harmon L.D. Hyder M.L.,triffany B Gray L.W., and Soltys P.A : " Behavior of Tributyl Phosphate in A-line Processes", DP-148(1976).
- 16) Wilbourn R.G."Nitration in HTGR Fuel Reprocessing", GA-A 14372(1977).
- 17) Nowak Z. and Nowak M Radiochem."Thermal Degradation of TBP-Diuent Systems", Radioanal Lett., 38,377(1979).
- 18) 臨界安全ハンドブック原案, 昭和61年3月、日本原子力研究所
- 19) Boiling Point Isotherms of the System $UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$, Souce of Date NYO-5161(HW-19932 NEAR DENITRATION).
- 20) 上原陽一, " 化学反応危険と安全制御", 安全工学, vol.19 NO.6(1980)