

JAERI-Tech

95-029



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  
(受託研究)

1995年3月

西尾軍治・小池忠雄・宮田定次郎・高田準一・渡辺浩二

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, Tokaimura, 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の熱化学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

西尾 軍治・小池 忠雄・宮田定次郎<sup>+</sup>・高田 準一

渡辺 浩二

(1995年3月15日受理)

ロシアの再処理施設トムスクにおいて、溶媒と硝酸の発熱反応に起因した急激な熱分解により硝酸ウラン溶液を含む貯槽が加圧して爆発事象が発生した（1993年4月6日）。この事故は、貯槽の排気管に設置された弁が開放であるにも関わらず、硝酸水溶液の沸点（121°C）以下で大量の発熱が発生した特異な反応挙動を持っている。従って、貯槽内で硝酸による溶媒の劣化に起因した不安定な熱分解性物質の蓄積が推測された。そこで、劣化溶媒の化学分析を実施し、熱分解性物質の化学形を同定した。また、推定した熱分解性物質の反応熱を示差熱分析計（DTA）と示差走査熱量分析計（DSC）を用いて測定した。

---

本実験は、電源開発促進対策特別会計法に基づき、原研が科学技術庁から委託されて実施した「再処理施設セル換気系安全性実証試験」の研究成果の一部である。

高崎研究所：〒370-12 群馬県高崎市綿貫町1233

<sup>+</sup> 高崎研究所環境・資源利用研究部

Thermochemical Test of Solvent in Nuclear Fuel Reprocessing Plants

Gunju NISHIO, Tadao KOIKE, Sadajirou MIYATA<sup>+</sup>

Junichi TAKADA and Kouzou WATANABE

Department of Fuel Cycle Safety Research

Tokai Research Establishment

Japan Atomic Energy Research Institute

Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received March 15, 1995)

In a Russian reprocessing plant in Tomsk, an explosive event occurred on April 6, 1993 due to pressurization of a tank containing uranyl nitrate solution by a rapid thermal decomposition of solvent with nitric acid. This event shows a singular reaction behavior that a large amount of heat is evolved under a boiling point (121°C) of nitric acid solution, even though a valve at the exhaust pipe of tank is reported to be opened. Accumulation of unstable decomposition materials is inferred in the tank due to a degradation of solvent caused by reactions with nitric acid.

The chemical analysis of the degraded solvent was performed and chemical forms of these decomposition materials were identified. Also, the reaction heat of these materials was measured by a differential thermal analyzer (DTA) and a differential scanning calorimeter (DSC).

Keywords : Reprocessing Plant, Safety, Explosion, Nitrated Solvent, Solvent, Exothermic Reaction, Decomposition, Tomsk 7, Chemical Analysis, Reaction Heat.

---

These experiments were carried out by Japan Atomic Energy Research Institute under entrustment of the Science and Technology Agency of Japan.

<sup>+</sup> Department of Radiation Research for Environmental and Resources, Takasaki Radiation chemistry Research Establishment

# 目 次

1. はじめに .....	1
2. トムスク事故と溶媒の劣化反応 .....	2
2.1 再処理施設の固有の安全性 .....	2
2.2 破裂した貯槽 .....	2
2.3 事故の状況 .....	3
2.4 トムスク事故の特異性 .....	4
2.5 事故原因の分析 .....	4
2.6 誘因物質の推定 .....	5
2.7 溶媒の劣化反応 .....	6
3. 劣化溶媒の分析 .....	10
3.1 劣化溶媒分析の目的 .....	10
3.2 実験方法 .....	10
3.3 分析の手法 .....	11
3.4 分析の結果 .....	11
3.5 分析結果の考察 .....	13
4. 劣化溶媒の反応熱 .....	23
4.1 反応熱測定の目的 .....	23
4.2 反応熱の測定 .....	23
4.3 実験結果 .....	24
4.4 热分解の反応機構 .....	26
4.5 反応熱の熱力学的検討 .....	27
4.6 反応熱に関する考察 .....	28
4.7 反応熱測定のまとめ .....	29
5. 希釀剤不純物の反応熱 .....	44
5.1 反応熱測定の目的 .....	44
5.2 希釀剤不純物混入の可能性 .....	44
5.3 反応熱の測定 .....	44
5.4 実験結果 .....	45
5.5 反応機構 .....	45
5.6 反応熱に関する考察 .....	46
5.7 希釀剤不純物の反応熱測定のまとめ .....	46
6. まとめ .....	56
謝 辞 .....	59
参考文献 .....	59

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Tomsk Accident and Degradation Reaction of Solvent .....	2
2.1 Inherent Safety of Reprocessing Plants .....	2
2.2 Ruptured Tank .....	2
2.3 Description of the Event .....	3
2.4 Singularity of Tomsk Accident .....	4
2.5 Analysis of the Event Cause .....	4
2.6 Estimation of Caused Materials .....	5
2.7 Degradation of Solvent .....	6
3. Chemical Analysis of Degraded Solvent .....	10
3.1 Objective of Analysis for Degraded Solvent .....	10
3.2 Experimental Method .....	10
3.3 Analytical Method .....	11
3.4 Results of Analysis .....	11
3.5 Discussion .....	13
4. Reaction Heat of Degraded Solvent .....	23
4.1 Objective of Heat Measurement .....	23
4.2 Method of Heat Measurement .....	23
4.3 Results of Heat Measurement .....	24
4.4 Reaction Mechanism of Thermal Decomposition .....	26
4.5 Calculation of Thermodynamics .....	27
4.6 Discussion .....	28
4.7 Conclusion of Reaction Heat .....	29
5. Reaction Heat of Impurities in Solvent .....	44
5.1 Objective of Heat Measurement .....	44
5.2 Possibility of Impurities Existance .....	44
5.3 Measurement of Heat .....	44
5.4 Results of Heat Measurement .....	45
5.5 Reaction Mechanism .....	45
5.6 Discussion .....	46
5.7 Conclusion of Reaction Heat .....	46
6. Conclusion .....	56
Acknowledgements .....	59
Reference .....	59

## 1. はじめに

1993年4月6日、ロシアの再処理施設（トムスク7）において、ウラン水溶液の酸濃度を調整する貯槽に濃硝酸を攪拌しないで注入したところ、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応が発生し、圧力の上昇により貯槽が破裂した。この破裂エネルギーにより貯槽が格納されていた地下セルの上蓋が破損し、可燃性ガスや溶媒ミストが上部建家ギャラリーで着火して爆発事故が起こった<sup>(1)</sup>。その結果、ギャラリーの屋根や煉瓦造りの側壁が破壊され、放射性物質が環境に放出した。幸いにも、貯槽内に存在した放射能インベントリーは小さかったので、従事者の被曝や環境の影響は非常に小さかった。しかし、トムスク7の爆発事故は貯槽が開放であるにも関わらず、硝酸水溶液の沸点を下回る温度で発熱反応が起こったことから、トムスク7事故の特異性や事故を誘引した原因を明らかにする調査や実験が必要になった。

原研では、科学技術庁の委託を受けて、再処理施設で溶媒と硝酸の異常な化学反応を想定した場合でも、再処理施設の蒸発缶など加熱機器の安全性が確保できることを確認する実験（再処理施設セル換気系安全性実証試験）を実施している。実験では、再処理施設の蒸発缶に万一溶媒が流入したと想定しても、①純度の高いTBP(tributyl phosphate)とn-ドデカン(n-dodecane)からなる溶媒を使用している限り、②加熱機器が開放系で、負圧が十分維持されている限り、③硝酸や燃料水溶液が過濃縮されない限り、④蒸発缶が断熱の状態（放熱がない）でない限り、熱的制限値（135°C）以下の温度では溶媒と硝酸の急激な熱分解反応は発生しないことを実証している<sup>(2)</sup>。従つて、トムスク7の爆発事故は①～④に示した事故回避の条件から外れた要因に起因した特異な事故であると推定された。

科学技術庁は、再処理施設の安全確保にトムスク事故の教訓を反映させるため、事故情報の収集と事故原因の分析について調査・検討を行った<sup>(3)</sup>。その結果、貯槽が破裂に至る事故の進展からみて、①貯槽内には長期に渡り大量の溶媒が存在し、②溶媒が劣化して熱的に不安定な溶媒の劣化生成物が蓄積していた可能性が高いこと、③溶媒と硝酸の発熱反応が硝酸水溶液の沸点以下で発生したこと、④蒸発缶から高温のウラン濃縮液を冷却せずに貯槽に移送したこと、⑤濃硝酸を攪拌しないで貯槽内に注入したこと、⑥希釀剤には硝酸と反応しやすい芳香族化合物などが含まれていた可能性があること、⑦貯槽が加圧されやすい構造（液圧送方式）であることなどが分かった。これらの調査過程において、事故を招いた原因が溶媒の劣化生成物の蓄積、或いは希釀剤中に混入した芳香族化合物の可能性が濃厚になり、硝酸／劣化溶媒或いは硝酸／希釀剤不純物の熱化学反応に関する文献調査を行った。しかし、その情報は極めて乏しく、トムスク事故の究明には、劣化溶媒と硝酸の化学反応や芳香族化合物と硝酸の化学反応に関する実験が必要になった。本報告書は、トムスク事故の概要と溶媒の劣化反応について述べ、次いで溶媒の劣化反応により生成した劣化生成物の分析結果、劣化生成物と硝酸の反応熱、及び希釀剤不純物と硝酸の反応熱を測定した結果について示す。更に、これらの実験結果を踏まえて、トムスク7の事故原因について考察した。

## 2. トムスク事故と溶媒の劣化反応

### 2. 1 再処理施設の固有の安全性

わが国の再処理施設では、高純度のTBPとn-ドデカンの混合抽出溶媒が使用されている。また、再処理施設の蒸発缶など加熱機器には、燃料水溶液中にTBPの流入を防止するための溢液防止器、デカンタ、希釀剤洗浄機などの機器が備えられている。更に、再処理施設の各工程に設置されている機器や貯槽には槽類換気系が備えられており、十分な負圧管理と換気がなされている。このような場合には、溶媒と硝酸の熱分解反応を想定しても、化学反応により発生した発熱エネルギーは硝酸水溶液の蒸発に消費され、槽内の温度は硝酸／水の共沸点(121°C)を超えることにはならない<sup>(2)</sup>。この蒸発潜熱効果は、再処理施設が備えた固有の安全性であると言える。しかしながら、トムスク7の破裂した貯槽は排氣能力が劣っていたとは言え、貯槽の排氣管に設置された仕切弁(制御弁)は開放の状態であった。従って、トクスク事故は硝酸水溶液の沸点以下で溶媒と硝酸の発熱反応が進行し、貯槽の破裂まで進展した特異な事故であると言える。そこで、低温で発熱反応を誘起する熱的に不安定な劣化生成物の存在が考えられたが、劣化生成物と硝酸の異常な化学反応に関する情報は乏しく、トムスク7の事故を誘因した物質を解明する実験が必要になった。

### 2. 2 破裂した貯槽

ここでは、科学技術庁のトムスク7事故調査報告書<sup>(3)</sup>に基づいて、破裂したウラン溶液貯槽の構造について説明し、事故原因の究明に必要な問題点を摘出する。トムスク7の事故は、ウラン水溶液の酸濃度を調整する貯槽で発生した。この貯槽は、規定より多いプルトニウムを含むウラン水溶液を受け入れ、抽出工程の第1サイクルに再度供給して抽出操作を行うことによりプルトニウムを回収する役割を担っている。トクスク7では、再処理施設の各工程で使用する燃料水溶液中に溶媒の混入を防止する機器が欠如していたと考えられるので、貯槽内には多量の溶媒が混入していた可能性が高い。図2.1に破裂した貯槽と地下セルの配置、及び事故直前の貯槽内の溶媒と硝酸の状態を示した。破裂した貯槽は、容積34.2m<sup>3</sup>(直径=2.8m, 高さ=6.3m)のステンレス鋼製円筒型タンク(板厚=14mm)で、その設計圧は5気圧である。この貯槽は、建家の地下に設置された円筒状コンクリートの地下セルに格納されている。地下セルの上部には、重量約40トンのコンクリート製上蓋が取り付けられているが、この上蓋が上部建家ギャラリー(約10000m<sup>3</sup>)の床を兼ねている。地下セルの容積は約110m<sup>3</sup>で、貯槽の大きさに比較して著しく小さく、その空間体積は僅か76m<sup>3</sup>に過ぎない。

貯槽の内部には、貯槽外部から空気を供給してウラン溶液相を攪拌する空気スパージャーが、貯槽内の上部にはシャワー型の硝酸注口が設置されている。貯槽の底部には、温度計が1箇所のみ設置されている。従って、事故時の貯槽内部の温度は底部のみ既知であり、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応が起こったと考えられる貯槽上部の温度は不明である。貯槽上部の排氣管には、圧力計が1

箇所、貯槽の上下方向に水位計が取り付けられている。貯槽の下部の壁面には冷却用の水ジャケットが、貯槽内部の底部には加熱用の水蒸気スパージャーが設置されている。トムスク7の貯槽には、空気を換気する槽類換気系は設置されていない。また、液輸送は圧送方式を採用している。従って、液圧送のために貯槽の排気管（直径=7cm）には仕切弁と破裂板が各1箇所設置されている。なお、トムスク7の事故時には、この仕切弁の開度は70%であったと報告されている<sup>(4)</sup>。

## 2. 3 事故の状況

### (1) 貯槽の状態

貯槽には、事故の以前から6ヶ月間或いはそれ以上にわたって、硝酸を含むウラン水溶液（約4m<sup>3</sup>）が貯蔵されていたとされている。また、このウラン水溶液には多量の溶媒が含まれていた可能性が高い。事故当日（4月6日午前2:30）、ウラン水溶液を濃縮するための蒸発缶から貯槽にプルトニウムの分離が不十分なウラン濃縮液が12m<sup>3</sup>移送された。このウラン濃縮液は冷却されておらず、移送後の貯槽底部の温度は78°Cを示していた<sup>(4)</sup>。その後、この濃縮液は貯槽底部の冷却用水ジャケットで45~50°Cに冷却された。蒸発缶から貯槽へ第2回目の移送（午前9時30分）がなされた。この濃縮液は、440g/lのウランと0.5Nの硝酸を含む7.5m<sup>3</sup>のウラン水溶液である。その結果、貯槽内の総液量は23.5m<sup>3</sup>になった。ウラン濃縮液を貯槽に移送した際には、空気スパージャーによる液の攪拌は行われなかった可能性が高い。従って、貯槽上部のウラン水溶液は高温であったと考えられる。

### (2) 濃硝酸の注入

ウラン水溶液中のプルトニウムを回収するため、再び第1サイクルの抽出工程にウラン水溶液を戻す操作が行われた。トムスク7では、ウラン水溶液の酸濃度を調整するために12Nの硝酸を使用しているが、事故時には通常より酸濃度が高い14.2Nの濃硝酸を硝酸注入口から1.5m<sup>3</sup>注入した（午前10時30分頃）。この際、空気による攪拌は行われていない。ロシア側の発表では、貯槽に14.2Nの濃硝酸を注入したこと、水相の攪拌操作を怠ったことは規定に違反しているとしている。

### (3) タンクの破裂

貯槽に濃硝酸を注入してから2時間15分後、貯槽内の圧力が0.15気圧（ゲージ圧）まで上昇を始め、さらに上昇が続いた。そのため、運転員は隣接する別の貯槽に圧力を開放するため仕切弁の開放操作を行っている。この時刻には、トムスク7の排気筒から茶褐色のヒュームが放出していることを確認している。その後、貯槽内の圧力はさらに上昇を続け、午後0時55分に圧力計の測定上限値である5気圧（ゲージ圧）に達した。午後0時58分頃、圧力上昇のため貯槽本体の側壁が破裂し、貯槽内のウラン水溶液が地下セル内に放出された。破裂時の貯槽内の圧力は18~20気圧と推定されている。貯槽の破裂により地下セル内部の圧力が上昇し、セル上部の上蓋（40t）が吹き飛ばされた。その数秒後、上部建家ギャラリー内で爆発が発生している。

## 2. 4 トムスク事故の特異性

トムスク事故の推移を検討すると、実証試験で得た以下の実験事実に相反している。

- ① 図2. 2は、硝酸水溶液の存在下でTBP/n-ドデカン試料を熱量計(DSC)の密閉容器にとり、一定の昇温速度で加熱し、溶媒と硝酸の熱分解反応による発熱量と温度の関係を調べたものである<sup>(2)</sup>。図中に示された発熱開始温度は、低温側では135°Cから、高温側では270°Cから現れている。この結果は、高純度のTBP/n-ドデカンの熱分解反応は135°C以下では起こらないことを示している。
- ② 図2. 3にTBP/n-ドデカンと硝酸水溶液を開放系の反応槽に蓄え、一定の電力で加熱した場合の反応槽内の温度と温度上昇速度(温度微分値)の時間変化を示した<sup>(2)</sup>。開放系の反応槽を加熱すると、反応槽内の温度は硝酸/水の共沸点(121°C)に達して蒸発が始まり、その結果、硝酸水溶液の蒸発潜熱効果により槽内の温度は一定に保たれる。硝酸水溶液が蒸発により無くなると、溶媒と硝酸の熱分解反応が始まり、槽内の温度が急激に上昇することが分かる。従って、反応槽が十分開放であり、水相が存在する限り、溶媒と硝酸の熱分解反応が起こっても、槽内の温度は硝酸水溶液の沸点を超えることはなく、急激な熱分解反応に起因した事故には進展しないことが分かる。

## 2. 5 事故原因の分析

### (1) 溶媒の混入

トムスク7では、ウラン水溶液を濃縮する蒸発缶の上流側に混入するTBPを除去する希釀剤洗浄器などは取り付けられていない。また、破裂した貯槽には様々な工程から発生したウラン水溶液が移送されていた可能性があるので、貯槽内には溶媒が存在していたと考えられる。しかも、トムスク7の貯槽には液体を完全に排出する系統が無いので、溶媒が蓄積した可能性がある。トムスク事故に関する米国のDOE報告書<sup>(4)</sup>では、ロシア側から得た情報として貯槽には150~500ℓの溶媒が存在していたと記載されている。もし、この溶媒が事故の前日(4月5日)までに存在していたとするならば、貯槽内には希釀剤が存在していた可能性がある。その理由は、蒸発缶を経由しない工程からウラン水溶液が移送される可能性があるからである。一方、蒸発缶を経由して移送された場合には、貯槽内の希釀剤の蓄積はより小さいものと考えられる。何故なら、希釀剤の蒸気圧はTBPに比較して低いので、蒸発缶で溶媒を含むウラン水溶液を濃縮した場合には、水蒸気蒸留効果により希釀剤は蒸留され、蒸発缶内にはTBPが濃縮されるからである。現在までに入手した情報では、事故の原因となった溶媒が芳香族化合物など希釀剤不純物にあるのか、蒸発缶から移送されたTBPの劣化溶媒にあるのか、判断することは難しい。

### (2) 貯槽内の温度

トムスク7では、蒸発缶で濃縮したウラン水溶液を冷却せずに直接貯槽に移送した。この時、貯槽壁面の40%を覆う下部冷却水用ジャケットで冷却したが、空気を吹き込んで液相を攪拌しなかつ

たと発表されている。従って、貯槽上部の水相は70~90°Cになっていた可能性がある。また、ロシア側の報告書では、事故前に貯槽内のウラン水溶液を加熱するため、水蒸気を吹き込んだと記載されている<sup>(5)</sup>。

### (3) 溶媒の劣化

破裂した貯槽には、事故以前から長期間にわたってウラン水溶液が貯えられていたと報告されている。従って、TBPを含む溶媒が長期貯留された場合には、TBPの加水分解反応が進行し、溶媒は劣化すると考えられる。また、貯槽内の温度が高いと、溶媒の劣化は更に進行し易い状態になる。溶媒の加水分解反応が進行すると、ブタノールや硝酸ブチルが生成する可能性がある。

### (4) 希釀剤不純物

科学技術庁がロシア側から入手した情報では、トムスク7で使用された希釀剤中には1%以下の芳香族化合物が含まれていたとされている<sup>(3)</sup>。しかし、米国／ロシア合同会議報告書<sup>(6)</sup>では、トムスク7の希釀剤には約5%の芳香族化合物と約50%の環式炭化水素が含まれていたと記載されている。現在のところ、どちらの情報が正しいか明らかではないが、芳香族化合物は硝酸と反応し易いので、希釀剤中に芳香族化合物が存在した場合には事故を誘引させる原因になると考えられる。

### (5) 排気機能の不良

破裂した貯槽の排気管の直径は7cmφ、排気管に接続している仕切弁の開度は70%であった。また、破裂した貯槽には槽類換気系がないことから、貯槽の排気能力は著しく劣っていたと考えられる。そのため、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応が発生すると、多量の熱分解ガスや水蒸気が急速に排気管の狭部（弁）を流れ、狭部で臨界流（マッハ数=1）に達した可能性があると考えられる。狭部が臨界流に達すると、貯槽で発生した熱分解ガスや水蒸気の排出が抑制（閉塞）され、貯槽内の圧力は急上昇する。米国ロスアラ莫斯国立研究所では、溶媒の熱分解反応時に気泡が発生し、その気泡が排気管の弁部まで達して2相流臨界になった可能性があると記載されている<sup>(6)</sup>。2相流臨界に達した場合には、単相流に比較して著しい閉塞現象を起こす。いずれにしても臨界流が発生すると、貯槽内の圧力や温度は急上昇することになる。圧力が上昇すると貯槽内の温度が135°C以上に上昇し、TBPは硝酸と反応して加速的に熱分解する恐れをもっている。

## 2. 6 誘因物質の推定

先に述べたように、トムスク7では、低温で溶媒と硝酸の熱分解反応が発生し、排気管に設置された仕切弁が開放の状態でありながら貯槽が破裂している。従って、低温で発熱反応を誘起し、貯槽を破裂させた原因は以下の事象が重なり合ったものと推定される。

- ① トムスク7では、ウラン水溶液を濃縮する蒸発缶から高温の濃縮液を冷却せずに貯槽内に輸送していた。従って、蒸発缶内に溶媒が流入した場合、或いは長期にわたり溶媒が貯槽内に放置された場合には、温度の上昇により溶媒の劣化反応が進行していた可能性がある。また、貯槽の容量が大きいことに原因して貯槽からの放熱は小さく、温度降下も小さかったと考えられ

る。しかも、この貯槽には加熱用の水蒸気スパージャーが設置されており、運転時に貯槽が加熱された可能性もある。

- ② この貯槽には長期間にわたって大量の溶媒が存在し、溶媒と硝酸が反応して熱的に不安定な物質が蓄積した可能性が高い。また、硝酸との反応性が高い芳香族化合物が含まれていた可能性もある。
- ③ 事故時には熱分解ガスや水蒸気が大量に発生し、貯槽の排気機能が不足したことにも起因して、ガスの発生速度が排気管の排出速度を上回り、排気管の狭部で臨界流に達した可能性が高い。

## 2. 7 溶媒の劣化反応

TBPは、比較的低い温度では、硝酸が共存する場合でも化学的には安定である。しかし、高温の状態では、以下に示すTBPと硝酸の劣化反応が進行する考えられる<sup>(7)</sup>。



(2.1) 式の反応速度定数(6N-HNO<sub>3</sub>)は小さいが、速度定数は高温では指數関数的には増大する。TBPと硝酸の反応が進行すると、硝酸n-ブチル、DBP、MBP、及びH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の生成が進行する。ここで、硝酸n-ブチルとは熱的に不安定な硝酸エステルの一類である。TBPが放射線の照射を受けた場合には、TBPと硝酸の放射線分解により反応性に富む活性種が生成するので、更にTBPの劣化反応は進行する<sup>(8)</sup>。トムスク7では、放射線の照射効果は小さいと考えられるが、溶媒が長期間貯留されていた可能性が高いので、(2.1)式に示したTBPと硝酸の劣化反応が進行していたと考えられる。そこで、溶媒と硝酸の異常な化学反応を引き起こす原因を解明するため、溶媒と硝酸を加熱して溶媒を劣化させ、劣化生成物の化学分析と化学形の同定を行った。また、分析の結果からトムスク事故を誘引した起因物質として考えられる物質を選定し、その物質を硝酸と反応させた場合の反応熱を測定した。更に、貯槽に混入した可能性がある希釀剤不純物として代表的な芳香族化合物と環式炭化水素を選び、硝酸と反応させて反応熱を調べた。

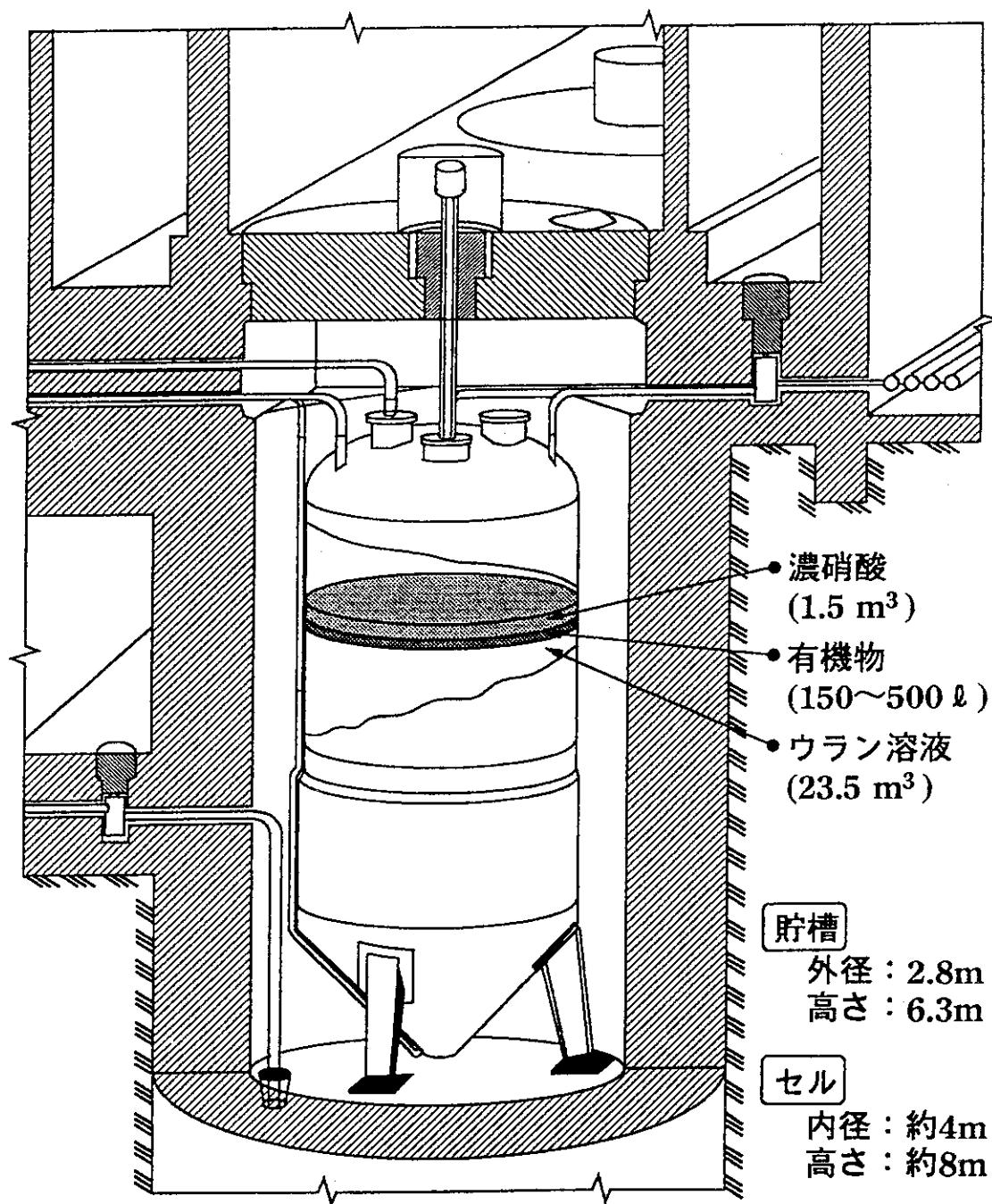


図2. 1 貯槽と地下サイロ（セル）の構造

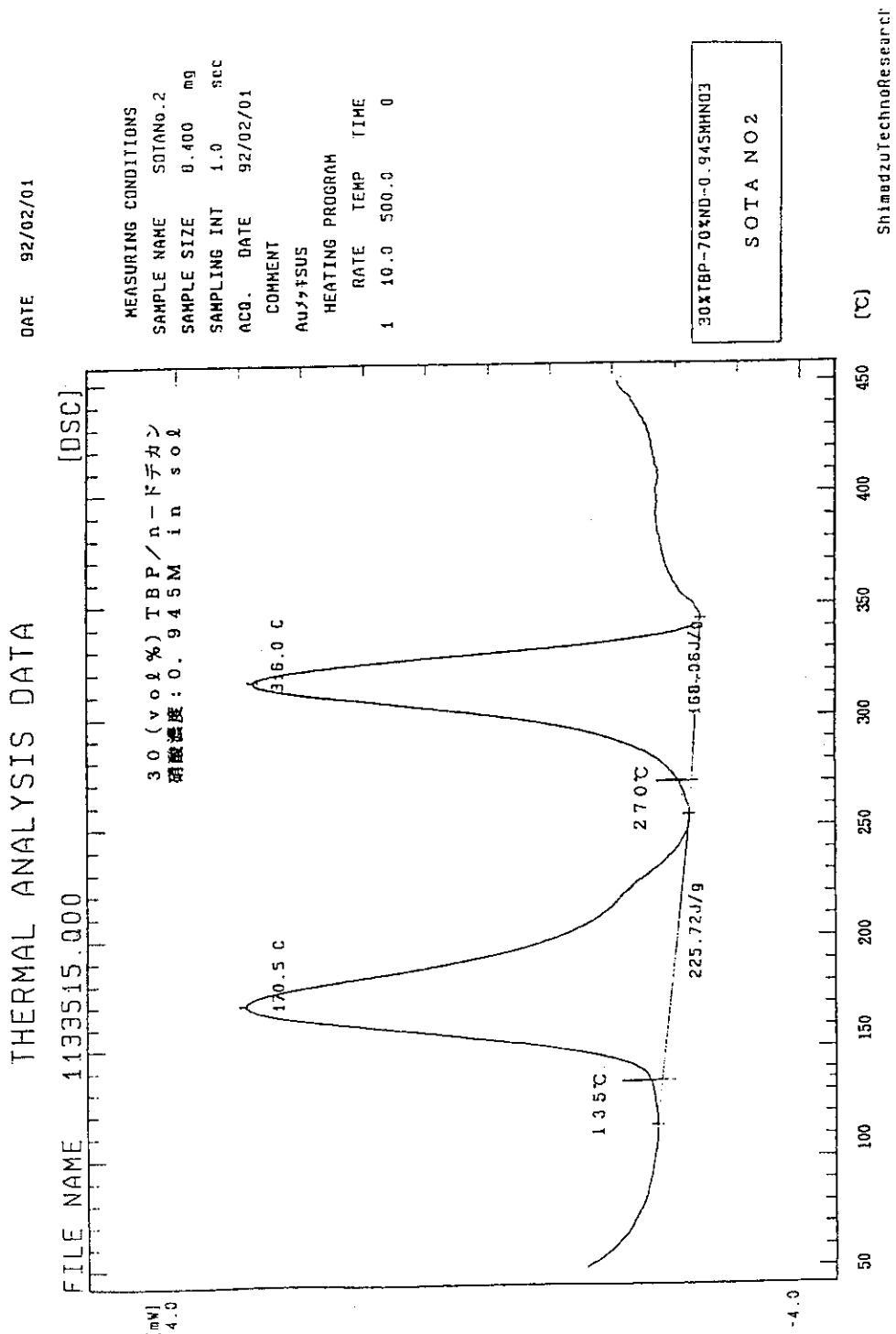


図2. 2 硝酸を含む30vol. %TBP/n-ドデカンの発熱曲線(昇温速度: 10°C/min)

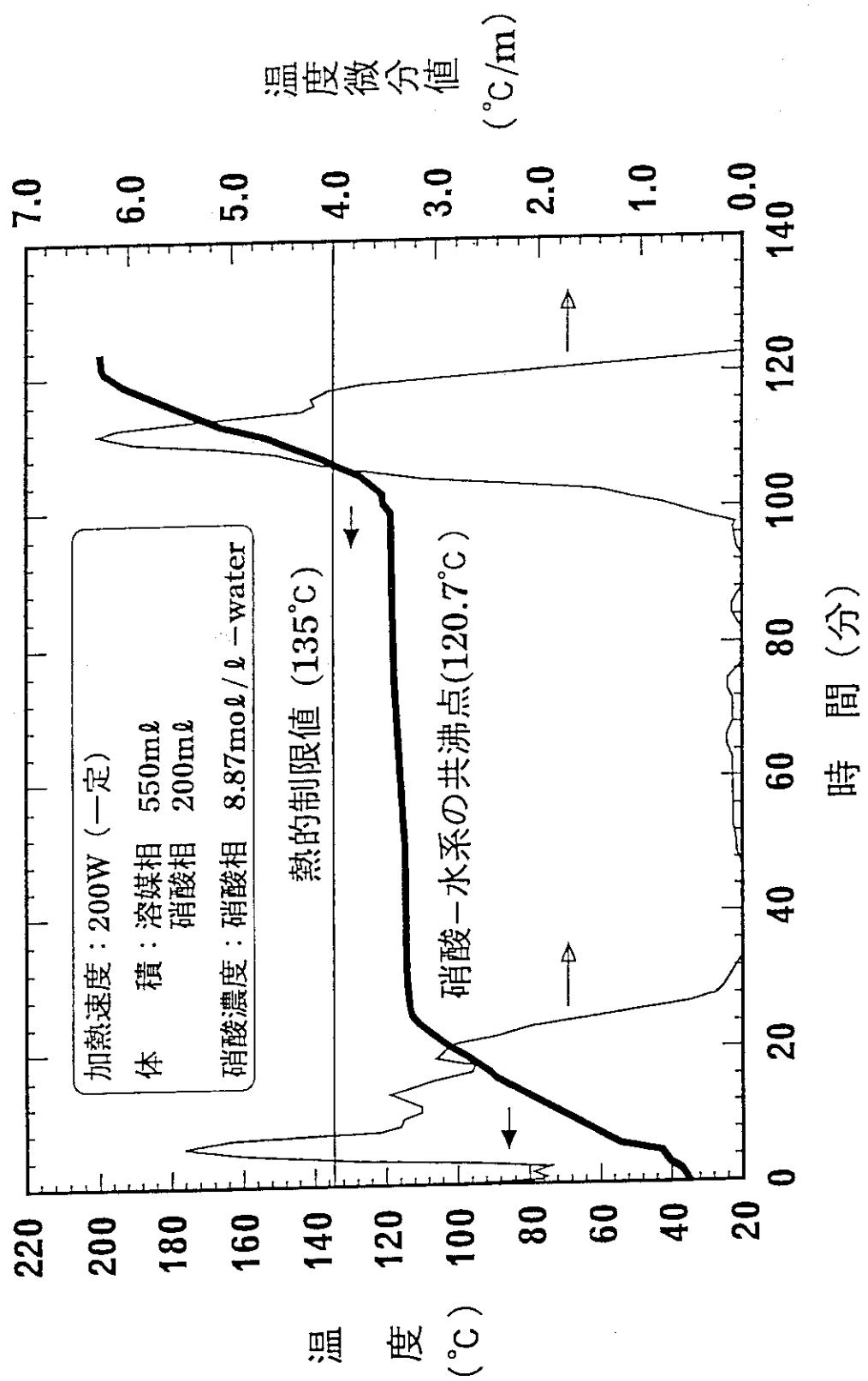


図2. 3 33%TBP/n-ドデカン/硝酸水溶液の加熱試験（開放系）

### 3. 劣化溶媒の分析

#### 3. 1 劣化溶媒分析の目的

米国サバンナリバーの再処理施設(TNX)では、溶媒と硝酸の異常な化学反応が発生して蒸発缶が制御不可能になり、急激な熱分解反応により蒸発缶が破裂した<sup>(9)</sup>。この事故は、蒸発缶で燃料水溶液が過濃縮し、缶内が閉塞した事象が重なって発生した事故である。従って、事故の因果関係は明らかになっている。しかし、トムスク事故は水溶液の沸点以下で、しかも仕切弁が開放の状態で発生した特異な爆発事故である。従って、溶媒と硝酸が水溶液の沸点以下で異常な化学反応を引き起こす起因物質を確認する必要がある。そこで、溶媒と硝酸を加熱して溶媒を劣化させ、生成した劣化生成物を分析した。トムスク事故を誘引した起因物質としては、溶媒の劣化生成物と希釈剤不純物が考えられるが、この章では溶媒の劣化生成物の分析に焦点を合わせて言及する。

#### 3. 2 実験方法

##### (1) 実験装置

図3. 1に溶媒の劣化反応に使用した実験装置を示した。実験装置は、加熱ヒータ付きの1ℓのガラス製反応容器、反応容器内に硝酸を供給するポンプ、溶媒を循環させて攪拌する循環ポンプ、硝酸を含む水蒸気などを凝縮させるコンデンサー、凝縮液を採取する凝縮液溜、熱分解ガスの流量を定量的に測定するガスマーティー(2~600 ℥/min)から構成されている。また、実験装置には、劣化溶媒と熱分解ガスを一定の時間毎に採取するサンプリング口が取り付けられている。

##### (2) 実験の方法

実験では、決められた容量の溶媒を反応容器に仕込んだ後、反応容器内にヘリウムガスを流して容器内の空気を十分置換し、循環ポンプにて溶媒を攪拌した。次いで、一定の昇温速度で反応容器を135~150°C(硝酸の熱分解温度)まで加熱し、13mol/lの硝酸を一定の供給速度で滴下しながら開放系で溶媒と硝酸の熱分解反応を行わせた。表3. 1に実験した5種類の溶媒について実験条件と実験方法を示した。

##### (3) 热分解挙動

溶媒と硝酸の熱分解反応が始まると、溶媒は発泡して茶褐色に着色する。気相に放出された熱分解ガスは、凝縮器を通過してガスマーティーに入り、ガスの発生速度と積算量が記録される。凝縮器では、水蒸気、硝酸、及び低分子の劣化生成物などが凝縮し、凝縮溜に捕集される。窒素酸化物、炭酸ガス、一酸化炭素、及び窒素などの非凝縮ガスはガスマーティーを通過して実験装置の外部に排気される。決められた時間まで熱分解反応を継続させた後、硝酸の供給を停止して170~190°C近傍まで加熱すると溶媒相からの発泡が止まり、溶媒は茶褐色から赤色に変化する。この報告書では、この赤色に着色した溶媒を硝化溶媒、或いは劣化溶媒と呼ぶ。

### 3. 3 分析の手法

#### (1) 分析試料の採取

実験では、熱分解反応が開始した時点から約20分毎に溶媒の分析試料を採取し、速やかに冷凍・保管(-15°C)した。これは、採取した劣化生成物の変質を防ぐためである。熱分解ガスの分析は、凝縮器を通過したガスをテフロン製のテトラバッグ(200ml)で採取し、直ちにガス分析を行った。試験終了後には、凝縮溜に捕集された凝縮液を採取し、その組成を分析した。

#### (2) 分析の方法

劣化溶媒の分析は、水素炎イオン化検出器(FID)或いは炎光光度型検出器(FPD)付きのガスクロマトグラフを用いて、長さ30mのキャビラリーカラムにより劣化生成物を展開し、検出されたクロマトグラフのピークより劣化生成物の組成と濃度を決定した。窒素を含む劣化生成物の分析は、原子発光検出器(AED)を付置したガスクロマトグラフを用いた。また、溶媒中の劣化生成物の化学形の同定は、ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS分析計)を用いて決定した。熱分解ガスの分析は、ガスクロマトグラ法で行った。

#### (3) 加水分解生成物の分析法

溶媒と硝酸を加熱すると、TBPが加水分解反応を起こしDTP、MBP、及びリン酸が生成するが、これらの加水分解生成物は沸点が高く、壊れやすい性質を持っているので、そのままではガスクロマトグラフ法で分析できない。そこで、加水分解生成物を含む溶媒試料をメチルエステル化処理して気化し易い化合物をつくり、リン原子が選択的に検出できるFPD検出器付きのガスクロマトグラフにより分析した。

### 3. 4 分析の結果

#### (1) TBP/n-ドデカンと硝酸の反応

表3. 1に示した①の試験で得た溶媒(30vol.%TBP/n-ドデカン)を135~150°Cまで加熱すると、溶媒中に配位した硝酸とTBPが熱分解してガスの発泡が始まり、溶媒は茶褐色に着色する。次いで、硝酸を滴下すると溶媒は硝酸と反応して硝化する。図3. 2に熱分解反応時に採取した試料をガスクロマトグラフを用いて分析した結果を示した。クロマトグラム上に現れた主要なピークは、GC/MS分析計により化学形が同定されている。図中、保持時間が約24分の位置に見られる大きなピークはn-ドデカン、約43分の位置に現れる大きなピークはTBPである。n-ドデカンとTBPの間に現れるピーク群は、時間の早い順番にドデカノン、ドデカノール、及びニトロドデカンである。ニトロドデカンのピーク群には、6種類のニトロ化した異性体が存在している。また、TBPのピークの後に見られるピーク群には硝化したTBPのニトロ化合物が含まれている。

#### (2) TBPと硝酸の反応

図3. 3に③の試験(100vol.%TBP)で硝酸を滴下して得た劣化溶媒のガスクロマトグラムを示した。図中には、n-ドデカンと硝酸の劣化反応に由来するピークは現れていない。図中、保持時

間が7分以下の位置に熱分解分解反応で生成した低分子量の劣化生成物が現れている。これら低分子劣化生成物は硝酸と反応し易いn-ブタノール（約1.8分）、熱的に不安定な硝酸n-ブチル（約2.2分）などである。また、TBPのピークの後（約43分）に現れるピーク群はTBPのニトロ化合物である。

#### （3）劣化溶媒中の含窒素有機化合物

図3. 4に窒素検出器（AED）を付置したガスクロマトグラフを用いて、溶媒（30vol.%TBP/n-ドデカン）と硝酸の熱分解反応で生成した反応生成物中の窒素成分を分析した結果を示した。上図のクロマトグラムは145°Cで、下図は180°Cで採取した硝化溶媒中の窒素化合物を示している。図中の低沸点窒素化合物は、亜硝酸n-プロピルや亜硝酸n-ブチルなど熱的に極めて不安定な化合物である。図中、低沸点窒素化合物と硝酸n-ブチルは180°Cに加熱すると検出強度が著しく低下する。これは、低沸点窒素化合物と硝酸n-ブチルが熱的に不安定で、しかも沸点が低い化合物であることから、熱分解反応や蒸留効果により消失するからである。一方、ニトリル類、ニトロドデカン、ニトロ化TBPは温度上昇による検出強度の低下は少なく、熱的に安定であることが分かる。

#### （4）n-ドデカンと硝酸の反応

図3. 5に100vol.%n-ドデカンに硝酸を滴下しながら、130°Cに保って反応させた⑤の試験のガスクロマトグラムを示した。n-ドデカンと硝酸の反応では、ドデカンのニトロ化物が図中に示したTBPの保持時間（約43分）の前に現れている。ドデカンのニトロ化物は多種の異性体からなり、モノニトロ化ドデカン、ジニトロ化ドデカン、ドデカンの亜硝酸エステルや硝酸エステルなどが生成している。

#### （5）硝酸ウランを含む溶媒と硝酸の反応

分析の結果から、硝酸ウランの存在は溶媒の劣化反応を抑制する効果があることが分かった。図3. 6は、④の試験により得た溶媒（30vol.%TBP/n-ドデカン/硝酸ウラン）のガスクロマトグラムを示したものである。この結果は、図3. 2に示した硝酸ウランを添加しない試料のガスクロマトグラムとほぼ同じであるが、硝酸ウランを添加した試料ではピーク面積から求めた劣化生成物の収量は明らかに減少している。これは、硝酸ウランを含む溶媒と硝酸の反応速度定数が、硝酸ウランを添加しない速度定数より小さいという実験事実によく一致している<sup>(2)</sup>。

#### （6）凝縮液中の劣化生成物

図3. 7に、②の試験（30%vol.TBP/n-ドデカン）において、凝縮溜に捕集された有機化合物のガスクロマトグラムを示した。ドデカンのピーク（約24分）よりも短い時間帯に大きなピーク群が見られるが、これらは熱的に不安定な低沸点化合物と硝酸n-ブチルである。凝縮液中には、n-ブタノール（約1.8分）少ないことが分かった。この結果は、n-ブタノールの存在は硝酸n-ブチルに比較して小さく、硝酸水溶液が存在する反応系ではn-ブタノールは蓄積しないことを示している。従って、n-ブタノールは急激な熱分解反応の起因物質にはならないことが分かる。

### (7) GC/MS分析計による劣化溶媒の分析

図3. 8は、表3. 1に示した④の試験で得た劣化溶媒をGC/MS分析計を用いて分析した結果を示した。GC/MS分析法は、質量分析計を検出器としているため、その測定データから劣化生成物の化学構造が決定できる。また、測定データから化学構造が決定できない場合には、その化合物の質量数から化学構造を推定して化学合成する。次いで、合成した化合物をGC/MS分析計を用いて同一の条件下で測定し、両者の測定結果が一致すれば推定した化合物の化学構造が同定されることになる。図3. 8の示した劣化生成物の幾つかの種類は、このような化学合成により化学形を同定したものである。

### 3. 5 分析結果の考察

溶媒と硝酸の熱分解反応で得た劣化溶媒を分析した結果、微量な劣化生成物を含めて約110種類の化合物を同定した。そのうち、含窒素劣化生成物は、低沸点窒素化合物である亜硝酸エステル類、硝酸n-ブチルなどの硝酸エステル類、TBPやn-ドデカンのニトロ化合物、及びニトリル類など35種類が検出できた。これらの含窒素化合物の中で熱的に不安定であると考えられる物質は、低沸点窒素化合物と硝酸n-ブチルである。低沸点窒素化合物や硝酸n-ブチルは熱的に不安定であるが、沸点が低いこと、比較的低温で熱分解することから、反応系が開放であれば外部に排出される。しかし、排気能力の不足した反応系或いは密閉系に、この両物質が蓄積した場合には、低温で溶媒と硝酸の発熱反応が発生する可能性を持っている。

分析の結果、n-ブタノールは硝酸n-ブチルの生成量に比較して極端に小さい。従って、n-ブタノールが急激な熱分解反応の起因物質になるとは考えにくい。ドデカンやTBPのニトロ化合物は、実験した温度範囲(135~190°C)では比較的安定であり、急激な熱分解反応の起因物質にはならないことが分かった。

実験の結果、溶媒の熱分解が開始する温度は硝酸の熱分解温度と一致している。硝酸が熱分解される温度領域に達すると、NO<sub>2</sub>ラジカルが生成して溶媒を硝化させる。硝酸が熱分解する温度は、TBP/n-ドデカンの組成で変化し、TBPの分率が小さいと約135°Cから、TBPの分率が大きいと約150°Cから開始する<sup>(2)</sup>。即ち、硝酸の熱分解温度は、溶媒と硝酸の発熱開始温度に一致している。溶媒と硝酸の熱分解反応は、硝酸ウランが存在すると抑制され、劣化生成物の収量も減少することが分かった。

溶媒と硝酸の硝化反応により得た劣化溶媒を、更に高温に加熱すると溶媒が赤色に着色する。この赤色の原因は、380nmに極大値をもつ吸収帯が硝化溶媒中に存在するからである。しかし、この赤色の物質は熱的に安定であるので、急激な熱分解反応の原因にはならない。

表3. 1 実験条件と方法

**① 実験：硝酸を含む30vol.%TBP+n-ドデカンの劣化反応試験**

実験方法：実験では、0.8ℓの溶媒に前もって硝酸を飽和濃度（1.1mol/l-30%TBP）まで配位させ、溶媒を140°Cまで加熱して溶媒と硝酸を反応させた。溶媒に配位した硝酸が熱分解反応により消費した後、濃硝酸（13mol/l）を添加しながら135～150°Cに保つて160分間加熱した。滴下した13mol/lの硝酸の全添加量は4.74molである。硝酸の添加を停止した後、さらに温度を上昇させ、溶媒が赤色に着色した時点（171～180°C）で実験を終了させた。熱分解反応により発生したガスの全容積は52.3ℓである（標準状態）。

**② 実験：30vol.%TBP+n-ドデカン（硝酸は無配位）の劣化反応試験**

実験方法：実験では、硝酸を含んでいない溶媒（0.808ℓ）を145°Cまで加熱してから濃硝酸（13mol/l）を滴下した。硝酸の添加時には、温度を135～150°Cに保持した。溶媒と硝酸の反応は3時間継続させ、硝酸の添加を停止して昇温した（～190°C）。硝酸の全添加量は4.06molである。また、発生した熱分解ガスの全容積は51.4ℓである（標準状態）。

**③ 実験：100vol.%TBP（硝酸は無配位）の劣化反応試験**

実験方法：実験の方法は②と同じであるが、仕込んだ溶媒量は0.83ℓである。また、溶媒と硝酸の反応時間は3時間である。添加した全硝酸量は4.75molである。発生した熱分解ガスの全容積は62.4ℓである。

**④ 実験：硝酸ウランと硝酸を含む30vol.%TBP+n-ドデカンの劣化反応試験**

実験方法：実験の方法は①と同じである。仕込んだ溶媒量は0.82ℓで、溶媒にはウラン濃度として63.9gU/l-30%TBP、硝酸濃度として1.42mol/l-30%TBPが含まれている。添加した全硝酸量は1.31molである。発生した熱分解ガスの全容積は17.83ℓである。

**⑤ 実験：100vol.%n-ドデカンの劣化反応試験**

実験方法：n-ドデカンを0.825ℓ仕込み、130°Cから硝酸を一定の温度に保つて2時間添加した。添加した全硝酸量は1.24molである。また、ガスの全容積は6.02ℓである。

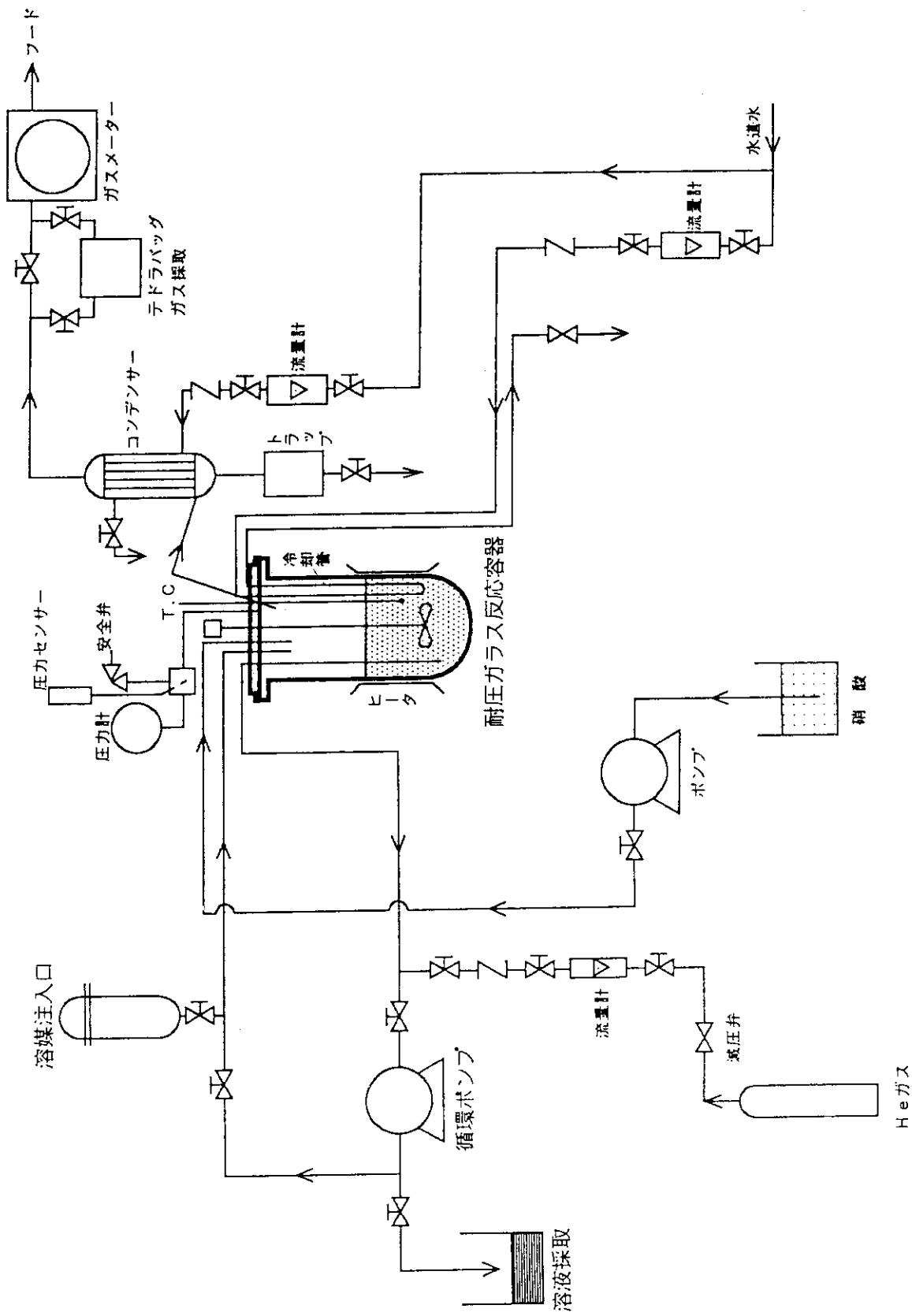


図3. 1 溶媒劣化反応に使用した実験装置

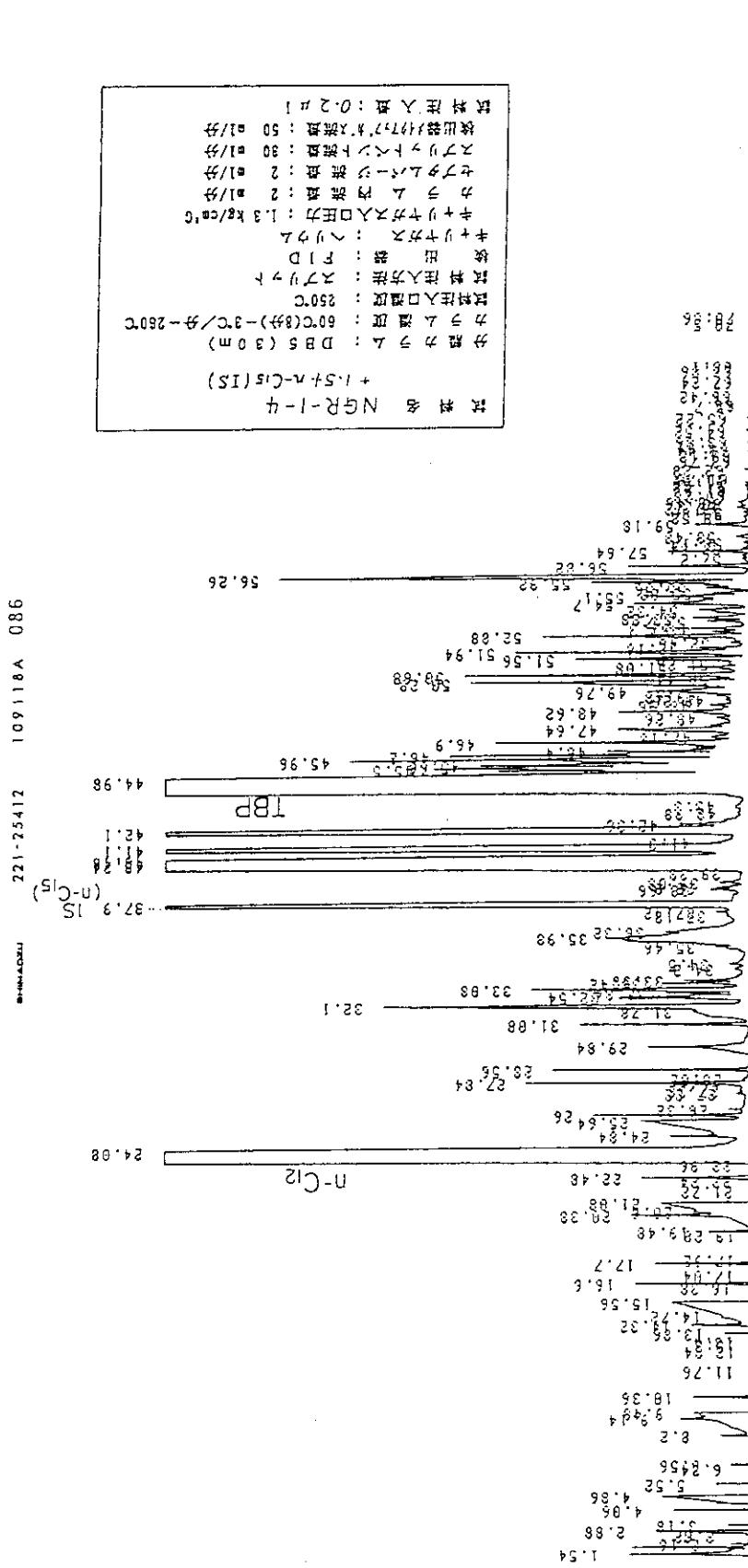


図3.2 劣化した30vol.%TBP/n-ドデカンのガスクロマトグラム(FID検出器)

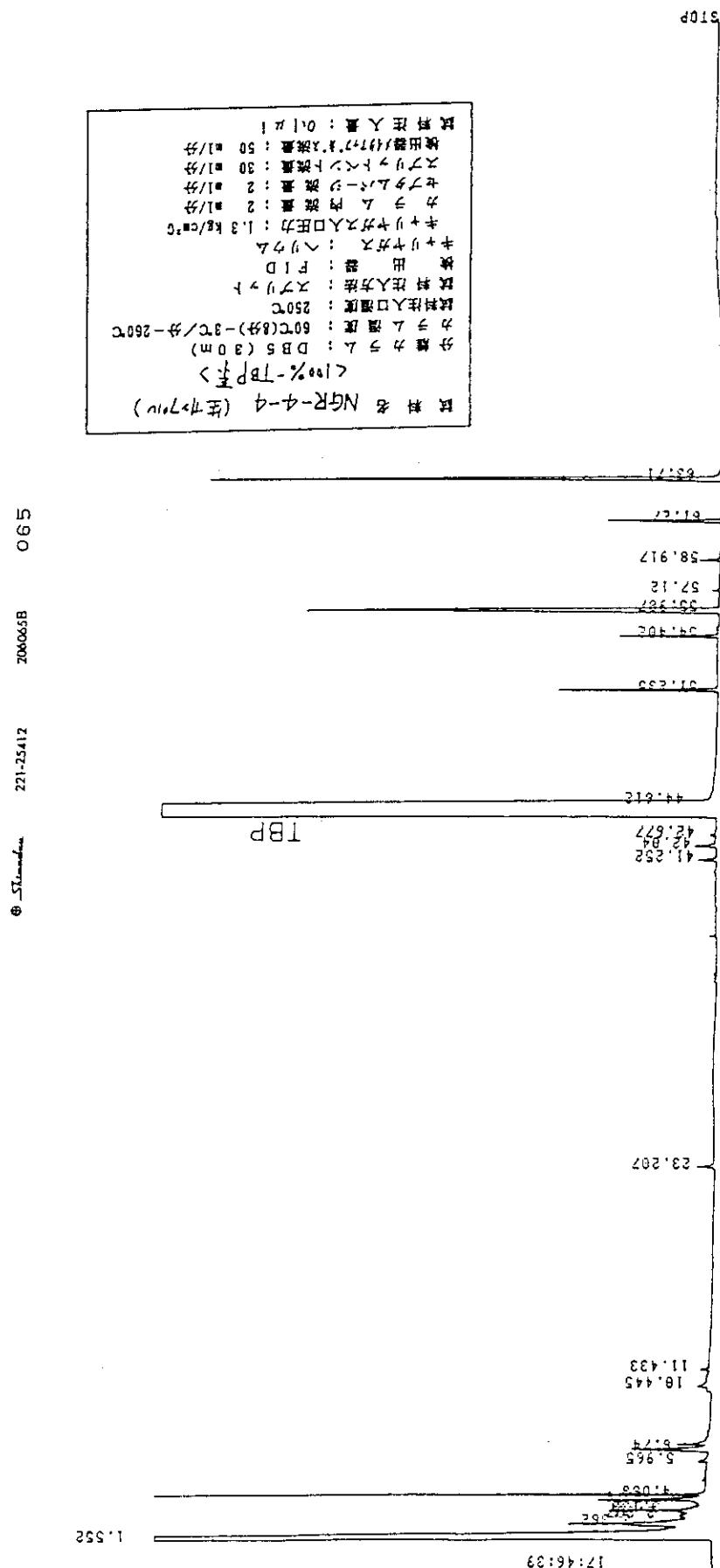


図3. 3 劣化した100vol.%TBPのがクロマトグラム(FDI検出器)

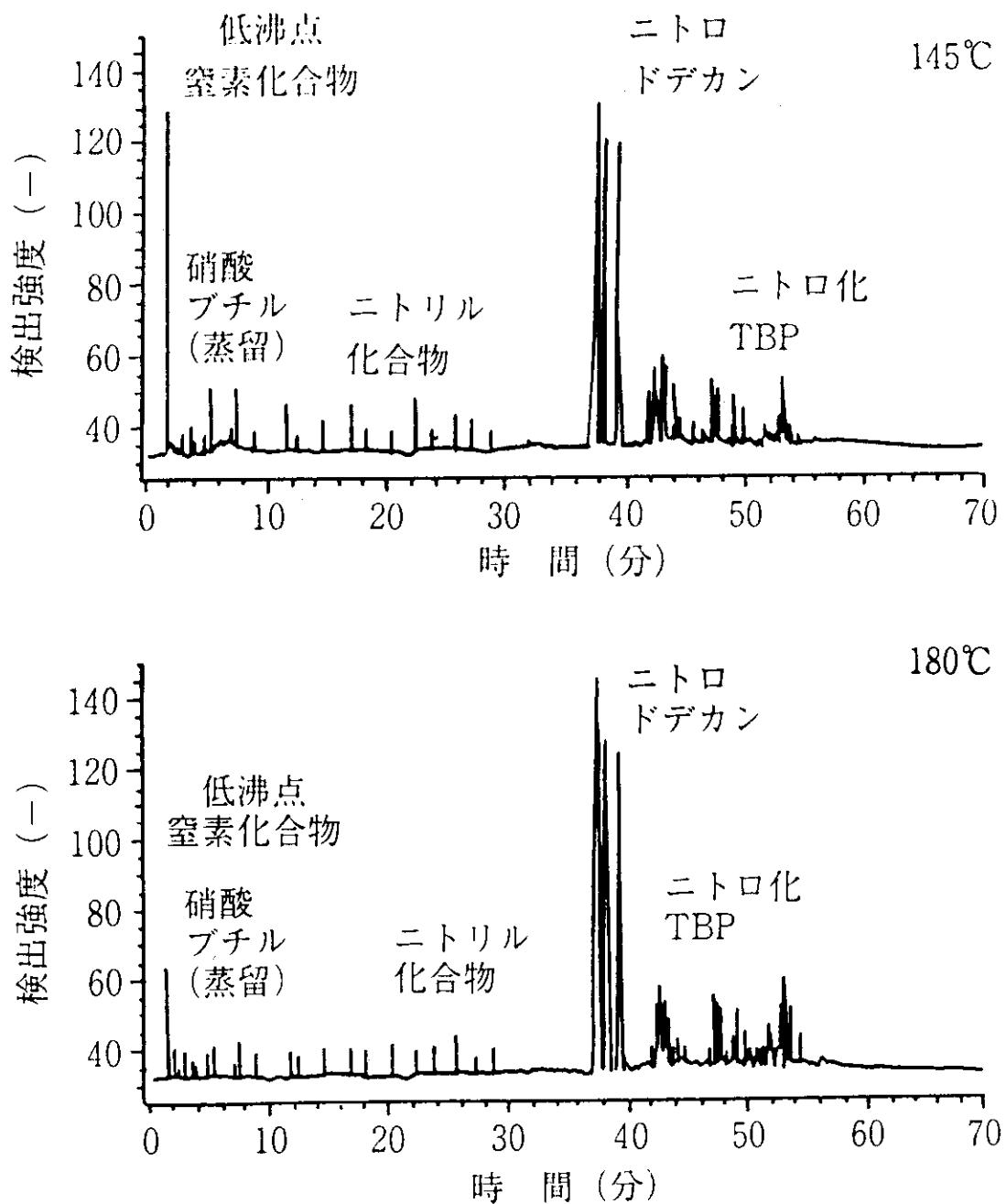


図3、4 劣化した30vol.%TBP/n-ドデカン中の窒素化合物のガスクロマトグラム (AED検出器)

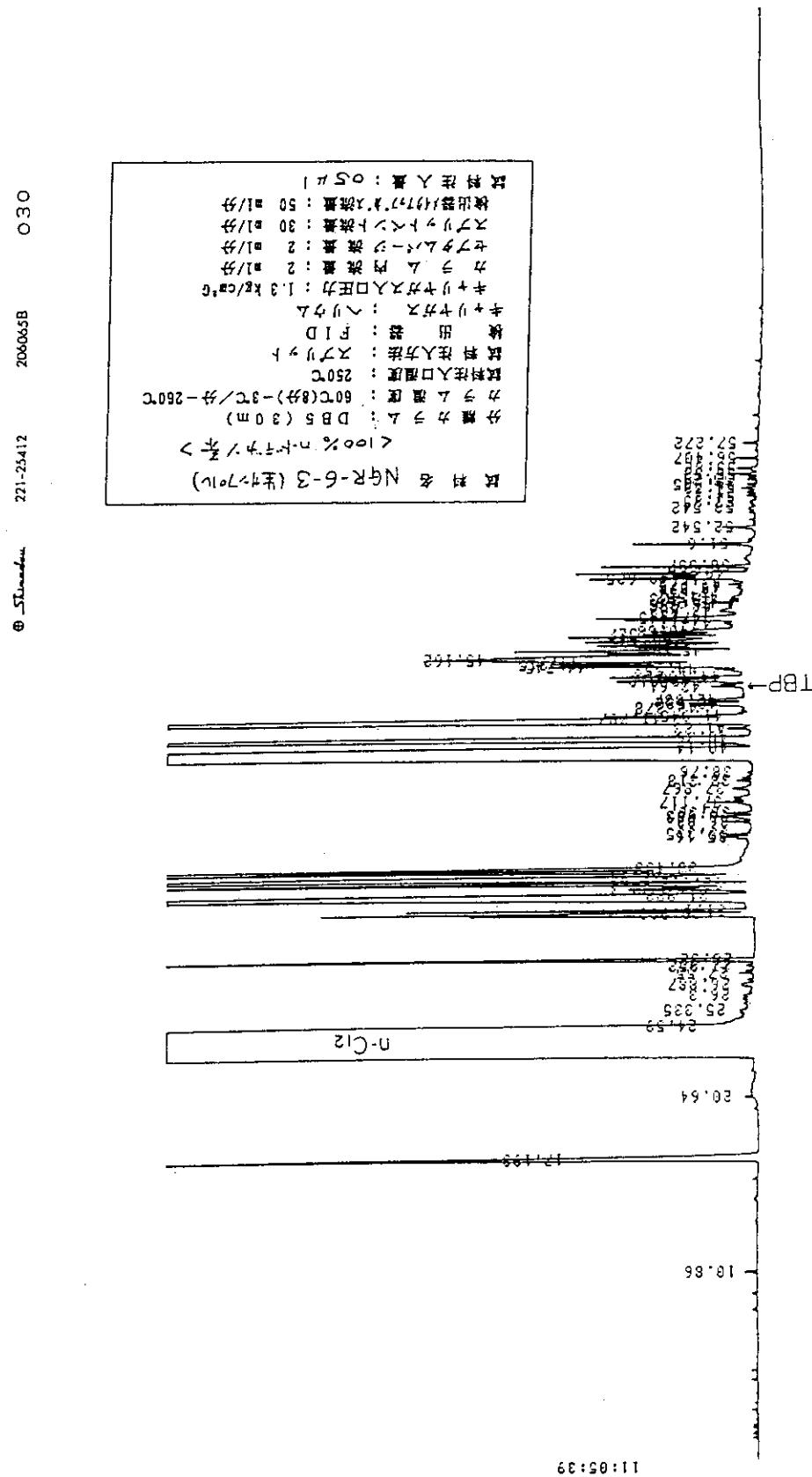


図3. 5 純化した100vol.%TBP／n-ドデカソのガスクロマトグラム (FID検出器)

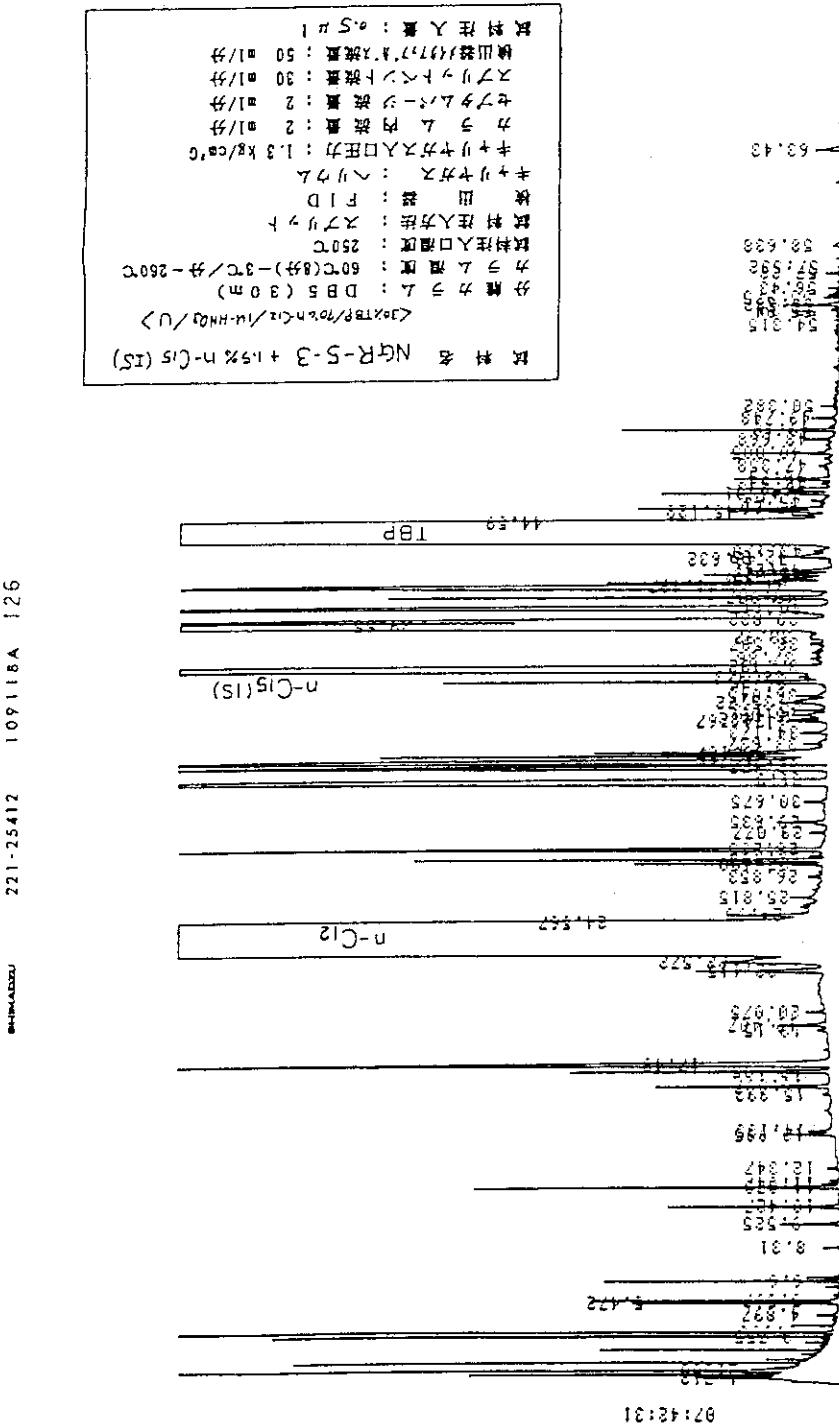


図3. 6 硝酸ウランを含む劣化した30vol.%TBP/ $n$ -ドデカノンのガスクロマトグラム (FID検出器)

221-25412

SPRINGFIELD

裝置名稱：NCR-3-C  
 分離力： $D_{B5}(30m)$   
 分離因子： $80\pi(84)-3\pi/4-260\pi$   
 鋼料注入量： $250\text{D}$   
 箔出器： $F1D$   
 本生管子尺寸： $\varnothing 11.4 \times 1.6$   
 单位力注入功率： $1.3 \text{ kJ/cm}^2$   
 本生管子尺寸： $\varnothing 11.4 \times 1.6$   
 大理石粉注入量： $2 \text{ g/L}$   
 大理石粉注入量： $30 \text{ g/L}$   
 水銀注入量： $50 \text{ g/L}$   
 水銀注入量： $171.7 \text{ g/L}$

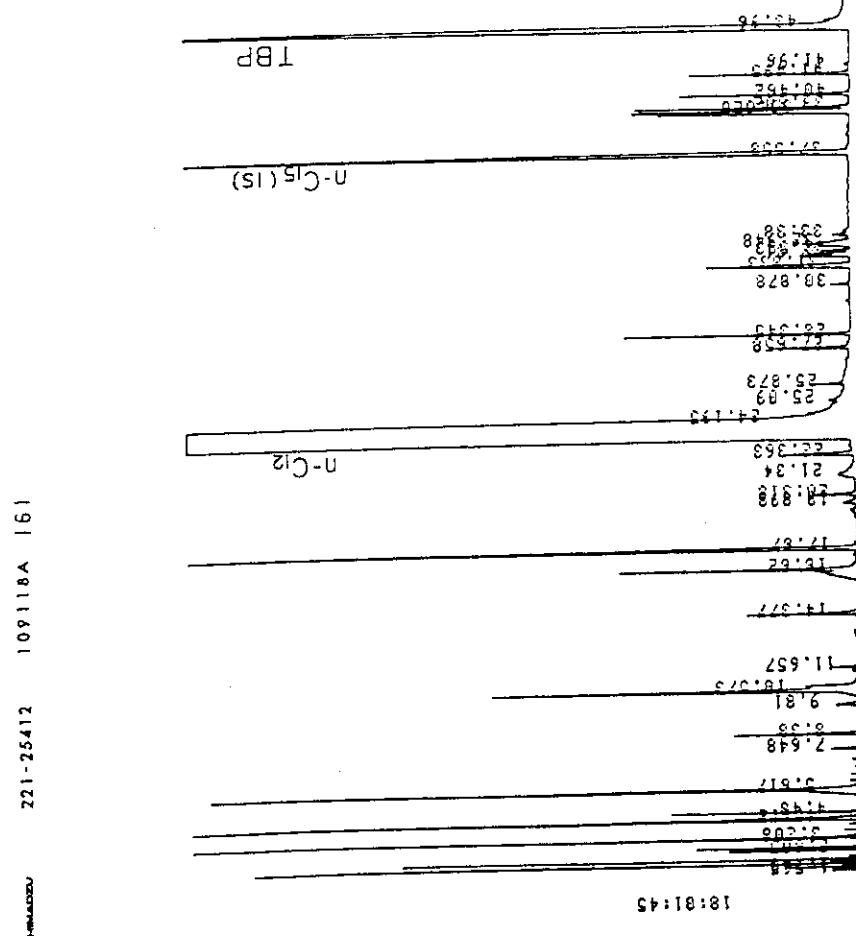


図3.7 実験装置の凝縮溜に捕集された有機化合物のガスクロマトグラム (FID) 検出器

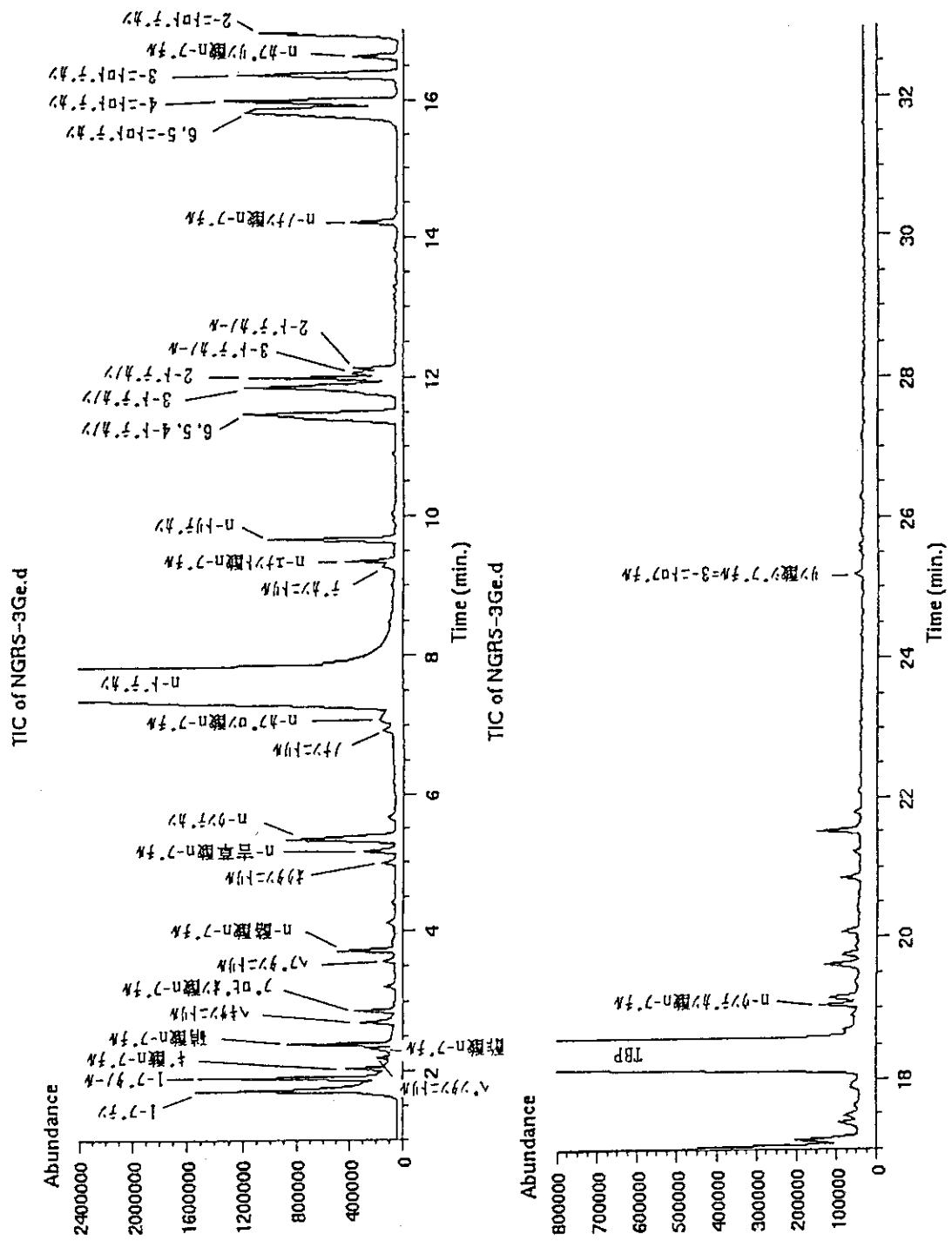


図3.8 ガスクロマトグラフ／質量分析計で分析した溶媒の劣化生成物

## 4. 劣化溶媒の反応熱

### 4. 1 反応熱測定の目的

TBPと硝酸と共に貯留すると、TBPが加水分解して硝酸と反応し易い劣化生成物が蓄積する可能性があるが、この劣化生成物と硝酸の反応については十分な研究がなされていない。トムスク7の事故は、TBPの劣化生成物と硝酸の急激な熱分解反応が原因になった可能性が高いと考えられることから、劣化生成物と硝酸の熱分解反応に焦点を合わせて反応熱の測定を行った。発熱反応が低温で進行した場合には、断熱の状態であれば、反応系の温度が上昇して水溶液が沸騰する可能性がある。もし、この熱分解反応と沸騰現象が暴走的に進行し、熱分解ガスや水蒸気の発生速度が反応系からの排出速度を上回れば、反応系内の温度と圧力は上昇し、その結果硝酸水溶液の沸点上昇により温度が熱的制限値（135°C）を超える可能性がでてくる。本実験では、低温で急激な熱分解反応を誘起する可能性のある劣化生成物としてn-ブタノールと硝酸n-ブチルを選び、硝酸と共に貯留させて加熱した場合の熱分解反応の反応熱を求めた。

### 4. 2 反応熱の測定

#### (1) 測定試料

TBPが加水分解反応を起こすと、少量であるがn-ブタノールが生成する。n-ブタノールは硝酸と反応して容易に熱分解する。また、熱的に不安定な硝酸エステルの一一種である硝酸n-ブチルにも変化する。貯槽内に硝酸n-ブチルが蓄積すると、急激な熱分解反応の誘因物質になると考えられる。そこで、本実験ではn-ブタノールと硝酸の反応熱、及び硝酸n-ブチルと硝酸の反応熱を測定した。

#### (2) DTA測定

本実験では、反応熱を示差熱分析計（DTA）と示差走査熱量分析計（DSC）を用いて測定した。DTA測定では、炉内に熱的に変化のない基準物質と測定試料を対称に置いて定速昇温させ、基準物質と試料の温度差から発熱曲線を求めた。DTA測定では、発熱曲線と基線（反応がないときの直線部分）で作られる発熱曲線の面積より反応熱を求めた。実験では、融解熱が既知である物質を同様の方法で測定し、得られた熱量を用いてDTAの補正係数をつくり、試料の発熱曲線の面積に乗じて反応熱を求めた。反応熱を精度よく測定するには、DSCの測定が一般的であるが、DTAでも補正係数など測定上の注意を払えば、ある程度正確な熱量測定が期待できる。

#### (3) DSC測定

DSC測定では、試料と基準物質に入り出す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DSC曲線を得る。この測定法は、反応温度により発熱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を用いているので、精度良く反応熱が測定できる。

#### (4) 測定の方法

- 反応熱は、以下の測定手順により求めた。
- (a)  $15\mu l$  の耐圧セル (SUS302製, Auメッキ) に試料を一定量取り、正確に重量を測定する。
  - (b) 耐圧セルを密閉する。
  - (c) 熱分析計に耐圧セルを装填する。
  - (d) 热分析計の温度を  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で昇温させる。
  - (e) ピーク状の発熱曲線より、ピーク面積を求める。
  - (f) DTA測定の場合には、融解熱が既知の物質 (Pb, Sn, In, ナフタリン等) を用いて補正係数をつくり、ピーク面積に乗じて反応熱を求める。

#### (5) 実験条件

##### (a) 硝酸/n-ブタノールの測定

溶媒と硝酸の熱分解反応に関わる反応熱の値は、耐圧セルに溶媒と共に封入する硝酸量に依存している<sup>(2)</sup>。実験では、耐圧セルに硝酸/n-ブタノールの重量比を変化させて封入し、一定の速度で昇温させてDTAにより反応熱を求めた。表4.1に測定条件を示した。表中の硝酸/n-ブタノールのモル比は、n-ブタノールの重量を一定とし、 $13\text{mol/l}$ -硝酸の体積を変化させた場合の値である。

##### (b) 硝酸/n-ブタノール/TBPの測定

実験では、TBPの加水分解反応で生成したn-ブタノールがTBP中に蓄積した場合を想定し、硝酸/n-ブタノール/TBPの熱分解反応に関わる反応熱を求めた。表4.2に測定条件を示す。実験では、n-ブタノールとTBPの体積比を変化させた試料に一定量 ( $2\mu l$ ) の $13\text{mol/l}$ -硝酸を加え、DTAにより反応熱を測定した。表中には、TBP中に添加したn-ブタノールの体積分率を示した。

##### (c) 硝酸/硝酸n-ブチルの測定

表4.3に硝酸n-ブチルと硝酸の熱分解反応に関わる反応熱測定の条件を示した。反応熱は、DTAにより求めた。表中の硝酸/硝酸n-ブチルのモル比は、硝酸n-ブチルの重量を一定とし、 $13\text{mol/l}$ -硝酸の体積を変化させた場合の値である。

### 4.3 実験結果

#### (1) TBP/硝酸系の反応熱

既に、実証試験では硝酸や硝酸ウランを含む100vol.%TBPの熱分解時における反応熱を測定している<sup>(2)</sup>。その結果、反応系に硝酸水溶液が存在しない場合には、硝酸を飽和量含んだ100vol.%TBP試料の反応熱は約1500kJ/l-TBPである。また、100vol.%TBP中に硝酸ウランと硝酸を含む試料(飽和値)の反応熱(約1500kJ/l-TBP)も同じ値であった。

硝酸が水相に過剰に存在する場合、TBPと硝酸の熱分解反応に関わる反応熱は、硝酸/TBPのモル比で変化する。図4.1に硝酸を含む100vol.%TBPの反応熱(○)を縦軸に、硝酸/TBP

のモル比を横軸にプロットした<sup>(2)</sup>。図中、モル比がゼロの反応熱は、TBPに硝酸が飽和したTBPの反応熱、即ち過剰の硝酸が反応系に存在しない場合の値である。反応系に硝酸が十分存在する場合には、硝酸/TBPのモル比が約13に達すると100vol.%TBPの反応熱は一定(20000kJ/kg-TBP)になる。図4.1には、硝酸と硝酸ウランを含む100vol.%TBPの反応熱(●)を硝酸/TBPのモル比に対して示した。反応系に硝酸が十分存在する場合には、硝酸ウランと硝酸を含むTBPの反応熱は、モル比が約9に達すると一定値(14000kJ/kg-TBP)になることが分かる。

### (2) n-ブタノール/硝酸系の反応熱

n-ブタノールと硝酸が反応すると硝酸n-ブチルが生成するが、硝酸が十分に存在する場合には、n-ブタノールや硝酸n-ブチルはさらに硝酸と反応して熱分解する。図4.2～図4.7にn-ブタノールと硝酸の熱分解反応における発熱曲線を示した。図中には、発熱開始温度、ピーク温度、硝酸/n-ブタノールのモル比、及び反応熱(J/g)が示されている。図4.2は、硝酸/n-ブタノールのモル比が0.58の場合の発熱曲線である。モル比が0.58の場合には、発熱の開始温度は約60°C、反応熱は約3200kJ/kgである。図4.3～図4.5に示したように、硝酸/n-ブタノールのモル比が大きくなると発熱の開始温度は低くなる傾向がある。図4.4に示した発熱曲線は、基線の取り方に問題があるので、反応熱を過小評価している可能性がある。図4.4の発熱開始温度は約30°Cである。図4.6と図4.7のDTA曲線から分かるように、硝酸/n-ブタノールのモル比が大きくなると、発熱の開始温度を表す低温側の発熱ピークは消失している。この理由は、n-ブタノールと硝酸がより低温で反応し、DTA測定では検出できなかったためである。従って、硝酸水溶液が存在する場合には、n-ブタノールは低温で反応することが分かる。

図4.8に硝酸/n-ブタノールの反応熱とモル比の関係を示した。図の結果により、モル比が小さいと反応熱は直線的に増加し、モル比が約4.5以上になると一定値(21,000kJ/kg)になることが分かる。この報告書では、反応熱が一定になるモル比を熱分解反応における化学量論値と呼ぶ。化学量論値とは、1モルのn-ブタノールが硝酸と反応して、完全に熱分解した場合に必要になる硝酸のモル数で与えられる。

### (3) n-ブタノール/TBP/硝酸系の反応熱

図4.9～図4.14は、n-ブタノールとTBPの体積%を変化させた試料に13mol/l-硝酸を一定量(26μmol)加えて熱分解させた場合の発熱曲線である。図中には、発熱開始温度、ピーク温度、及び反応熱(J/g)が示されている。図4.9は、n-ブタノールが存在しない場合、即ち100%TBPと13mol/l-硝酸の発熱曲線である。図の結果から、純粋のTBPの発熱開始温度は約150°C、ピーク温度は203°Cであることが分かる。図4.10は、TBP中に15vol.%のn-ブタノールが存在する場合の発熱曲線である。図中、発熱曲線の低温側に、若干ではあるがn-ブタノールの発熱ピークが現れている。図4.11はTBP中に30vol.%のn-ブタノールが存在した場合、図4.12は50vol.%の場合、図4.13は75vol.%の場合、及び図4.14は100vol.%の場合の発熱曲線である。図4.9～図4.14の結果から、n-ブタノールと硝酸の発熱開始温度は、n-ブタノールの体積分率の増加と共に低温側に移動する傾向があることが分かる。

図4.15にn-ブタノールを含むTBPと硝酸の反応熱をn-ブタノールの体積分率に対して示した。図中の反応熱は、n-ブタノールの体積分率と共に僅かに上昇するが、100vol.%TBPの反応熱は約5500kJ/kg、100vol.%n-ブタノールの反応熱は約6,600kJ/kgである。図4.15の結果は、硝酸/n-ブタノールのモル比が1.2の場合の反応熱であり、この値が変化すると反応熱の値も変化する。従って、硝酸/n-ブタノールのモル比が1.2の場合には、図4.8中のモル比=1.2の反応熱に一致していることが分かる。

#### (4) 硝酸n-ブチル/硝酸系の反応熱

図4.16に硝酸水溶液が含まれていない純粋の硝酸n-ブチルの熱分解反応に関する発熱曲線(DSC)を示す。硝酸n-ブチルは消防法第5類に定める自己反応性物質<sup>(10)</sup>であるが、熱分解反応の開始温度(203°C)は極めて高く、その反応熱は約4,000kJ/kgである。しかしながら、硝酸n-ブチルを硝酸水溶液が存在する条件下で加熱すると、発熱開始温度は著しく低下する。図4.17～図4.20に硝酸/硝酸n-ブチルのモル比を変化させた場合の発熱曲線(DTA)を示す。図中には、発熱開始温度、ピーク温度、モル比、及び反応熱(J/g)が示されている。図の結果により、硝酸n-ブチルと硝酸の発熱開始温度はモル比に関係なく、約90°C前後である。この温度は、硝酸/n-ブタノールの発熱開始温度(約40°C)と硝酸/TBPの発熱開始温度(約145°C)の中間にある。この発熱開始温度は、硝酸水溶液の沸点以下であることに注意されたい。図4.21に反応熱とモル比の関係を示した。反応熱は、モル比が約3.8まで直線的に増加し、その後15,000kJ/kgと一定になる。

### 4.4 熱分解の反応機構

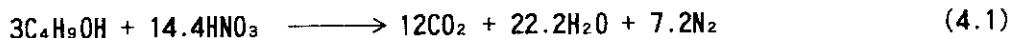
#### (1) 热分解反応

前節では、硝酸/劣化生成物のモル比を増大させると反応熱は増大し、モル比が化学量論値に達すると反応熱が一定になることを示した。ここでは、反応熱が一定になる化学量論値を熱分解反応の化学式から求め、実験の結果と比較した。

#### (2) 硝酸/TBP系の反応機構

図4.1には、TBPと硝酸の熱分解反応に関する反応熱(○)を硝酸/TBPのモル比に対して表している<sup>(2)</sup>。100vol.%TBPと硝酸が熱分解反応した場合には、硝酸/TBPのモル比が約13になると反応熱は一定値(20000kJ/kg)になる。

ここでは、1モルのTBPが完全に加水分解して3モルのn-ブタノールになり、このn-ブタノールが過剰に存在する硝酸と反応して熱分解すると考える。



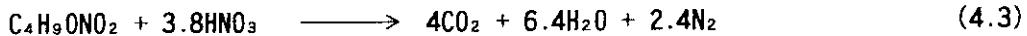
(4.1)式から、3モルのn-ブタノールが硝酸と反応して熱分解するに必要な硝酸の化学量論値は14.4モルである。この値は、図4.1に示した硝酸/TBPのモル比(=13)にほぼ一致している。従って、過剰に硝酸が存在する場合には、TBPと硝酸の熱分解反応は加水分解反応で生成したn-ブタノールと硝酸の熱分解反応に見かけ上置き換えてよいことになる。

## (3) 硝酸／硝酸 n-ブチル系の反応機構

硝酸と n-ブタノールの反応は、以下の化学式に従って硝酸 n-ブチルを生成する。



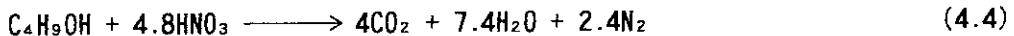
反応系に過剰に硝酸が存在すると、硝酸 n-ブチルが化学量論的に反応して炭酸ガス、窒素、及び水になる。



(4.3)式から、1モルの硝酸 n-ブチルを熱分解するに必要な硝酸の化学量論値は3.8である。この値は、図4. 21の硝酸／硝酸 n-ブチルのモル比 (=3.8) と一致する。

## (4) 硝酸／n-ブタノール系の反応機構

(4.2)式と(4.3)式を加えると、



になる。(4.4)式は、過剰に硝酸が存在する場合の n-ブタノールの熱分解反応を表したものである。(4.4)式より、n-ブタノールと硝酸の化学量論値は4.8である。この値は、図4. 8に示した硝酸／n-ブタノールのモル比 (=4.5) にほぼ一致している。即ち、図中の反応熱は硝酸／n-ブタノールのモル比が約4.5まで直線的に増加し、その後21000kJ/kgと一定値になる。この反応熱は、図4. 1に示した硝酸／TBPのモル比 (=13) における反応熱とほぼ同じ値である。また、硝酸／n-ブタノールの化学量論値 (=4.5) を3倍すると、硝酸／TBPの化学量論値とほぼ一致する。従って、TBPと硝酸の熱分解反応は n-ブタノールを経由して進行していると考えられる。硝酸／n-ブタノールの発熱開始温度は、モル比が約3までは30~40°Cで起こる。しかし、モル比が4以上になると発熱開始温度はさらに低くなり、DTAでは測定できない。硝酸 n-ブチルの発熱開始温度が90°Cであることを考慮すると、仮に n-ブタノールが生成したとしても硝酸と反応し、硝酸 n-ブチルが蓄積すると考えられる。また、 $\text{HNO}_3 \geq 2\text{mol}$ の条件下では、TBPの分解は加水分解反応ではなく、脱アルキル反応により直接硝酸 n-ブチルが生成すると言われている<sup>(7)</sup>。

## 4. 5 反応熱の熱力学的検討

## (1) 標準モルエンタルピー

熱力学的に反応熱を計算するには、反応系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て、生成物の全エンタルピーから反応物の全エンタルピーを差引いて決定する。ここでは、硝酸／n-ブタノールと硝酸／硝酸 n-ブチルの反応熱を熱力学的に求める。表4. 4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示した。表中の負の符号は発熱反応である。表4. 5に硝酸が過剰に存在する場合の硝酸／n-ブタノールの化学量論係数を、表4. 6に硝酸／硝酸 n-ブチルの化学量論係数を示した。

## (2) 热力学的計算

化学種  $i$  の反応モルエンタルピーを  $\Delta H_{Ri}$ 、各反応物のモルエンタルピーの和を  $H_R$ 、化学量論係数を  $M_{Ri}$  とすれば、反応物の全エンタルピー  $H_R$  は、

$$H_R = \sum_i \Delta H_{Ri} M_{Ri} \quad (4.6)$$

である。また、化学種  $j$  の生成モルエンタルピーを  $\Delta H_{Fj}$ 、化学量論係数を  $M_{Fj}$  とすれば、生成物の全エンタルピー  $H_F$  は、

$$H_F = \sum_j \Delta H_{Fj} M_{Fj} \quad (4.7)$$

であるので、反応熱  $H$  は以下の式で与えられる。

$$H = H_F - H_R \quad (4.8)$$

## (3) 热力学的計算による反応熱

表4.7に(4.6)式～(4.8)式により求めた硝酸／n-ブタノール、及び硝酸／硝酸n-ブチルの化学量論値と反応熱を示した。表中には、実測した反応熱と化学量論値も示されているが、計算値は実測値に比較して約1.5倍ほど大きい。この理由は、反応熱を実測するにあたって、発熱曲線の基線の決め方に若干の問題があると考えている。

## 4.6 反応熱に関する考察

n-ブタノールと硝酸の反応による発熱開始温度は、図4.2～図4.5に示したように30～60°Cである。しかも、硝酸／n-ブタノールのモル比が増大すると発熱開始温度はさらに低下する。従って、硝酸水溶液が存在する系では、仮にn-ブタノールが生成したとしても、硝酸と常温で反応し、硝酸n-ブチルが生成すると考えてよい。従って、トムスク7の貯槽では、n-ブタノールの蓄積量は小さいと推定できるので、異常な化学反応を引き起こす原因になるとは考えられない。

図4.15に示したように、n-ブタノールを含むTBPと硝酸水溶液の混合系で得た反応熱は、n-ブタノールの分率に関わらず殆ど一定値を示す。即ち、TBPが加水分解したn-ブタノールが過剰の硝酸と反応することを示している。また、図4.8に示した硝酸／n-ブタノールの化学量論値における反応熱は約21,000kJ/kgである。この反応熱は、図4.1で示した硝酸/TBPの化学量論値における反応熱とほぼ同じ値である。従って、TBPと硝酸の反応熱を求めるに当たっては、1モルのTBPが加水分解して3モルのn-ブタノールを生成し、そのn-ブタノールが過剰の硝酸と反応すると考えればよい。

図4.16に硝酸水溶液が存在しない場合の硝酸n-ブチル（高純度）の発熱開始温度（約203°C）を示した。しかし、反応系内に硝酸水溶液が存在すると、硝酸n-ブチルと硝酸の発熱開始温度は約90°Cに低下する。この発熱開始温度は硝酸水溶液の沸点（121°C）以下であるので、放熱の状態が悪い場合には、ガスと水蒸気による加圧により温度が上昇する可能性がある。従って、硝酸n-ブチルが反応系内に蓄積すると異常な化学反応を引き起こす原因になると考えられる。

図4.2.1に示したように、硝酸／硝酸n-ブチルの反応熱は化学量論値において約15,000kJ/kgである。しかし、反応熱を保守的に評価するためには、表4.7に示した熱力学的に求めた反応熱(21,000kJ/kg)の値を使用する方がよいと考える。

#### 4.7 反応熱測定のまとめ

トムスク7の事故報告書には、有機溶媒が貯槽内に150～500l存在した状態で14.2Nの濃硝酸( $1.5\text{m}^3$ )を攪拌しないで注入したと記載されている<sup>(3)</sup>。貯槽に存在する溶媒を全てTBPであると仮定して硝酸/TBPのモル比を計算すると、TBPが150lの場合にはモル比=385、500lの場合にはモル比=116になる。このモル比は極めて大きいので、図4.1に示した反応熱の最大値(20000kJ/kg)に達することになる。しかし、有機溶媒と硝酸の熱分解反応は、TBPに配位した硝酸がTBPと反応している。従って、溶媒に配位した硝酸が熱分解反応により減少すると、硝酸水溶液相から溶媒相へ硝酸が移行して、硝酸の減少量を補うことになる。従って、安全解析等に硝酸/TBPの反応熱を利用する場合には、水相から溶媒相への硝酸の移行を考慮して、TBPに配位した硝酸とTBPの反応熱(1500kJ/kg)を用いるべきである<sup>(2)</sup>。

表4. 1 硝酸/n-ブタノールの反応熱測定条件

試験No.	n-ブタノール		硝酸量		硝酸/n-ブタノールの モル比 (-)
	(mg)	(μmol)	(μl)	(μmol)	
HOB20	1.67	22.56	1.0	13	0.58
HOB21	0.82	11.08	1.0	13	1.17
HOB22	0.83	11.22	2.0	26	2.32
HOB28	0.82	11.08	2.5	32.5	2.93
HOB232	0.86	11.62	3.0	39.0	3.36
HOB233	0.82	11.08	3.0	39.0	3.52
HOB236	0.72	9.86	2.9	37.7	3.82
HOB24	0.80	10.81	4.0	52.0	4.81
HOB25	0.79	10.68	5.0	65.0	6.09
HOB27	0.83	11.22	6.0	78.0	6.95
HOB29	0.76	10.27	3.5	45.5	4.42

表4. 2 硝酸/n-ブタノール/TBPの反応熱測定条件

試験No.	n-ブタノール量	TBP量	硝酸量		n-ブタノールの 体積分率 (-)
	(μl)	(μl)	(μl)	(μmol)	
HOB11	0	2.0	2	2.6	0.0
HOB12	0.3	1.7	2	2.6	0.15
HOB13	0.6	1.4	2	2.6	0.3
HOB14	1.0	1.0	2	2.6	0.5
HOB15	1.5	0.5	2	2.6	0.75
HOB16	2.0	0.0	2	2.6	1.0

表4. 3 硝酸/硝酸n-ブチルの反応熱測定条件

試験No.	硝酸n-ブチル量		硝酸量		硝酸/硝酸n-ブチル のモル比 (-)
	(mg)	(μmol)	(μl)	(μmol)	
HOB32	0.94	7.90	1.0	13.0	1.65
HOB33	1.01	8.49	2.0	26.0	3.06
HOB34	1.03	8.66	3.0	39.0	4.51
HOB35	1.17	9.83	2.5	32.5	3.31
HOB36	1.17	9.83	2.9	37.7	3.83

表 4. 4 標準生成モルエンタルピー

反応物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO <sub>2</sub>
モルエンタル ピー-(kJ/mol)	-394	-286	-174	-326	-265

表 4. 5 硝酸/n-ブタノールの熱分解反応に係わる化学量論係数

反応物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
化学量論係数 (mol)	4	7.4	4.8	1

表 4. 6 硝酸/n-ブチルの熱分解反応に係わる化学量論係数

反応物質	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO <sub>2</sub>
化学量論係数 (mol)	4	6.4	3.8	1

表 4. 7 化学量論値と反応熱の比較

項目	反応系		n-ブタノール/硝酸 の熱分解反応	硝酸n-ブチル/硝酸 の熱分解反応
	計算値	測定値	4.8	3.8
化学量論値 (モル比)	計算値	測定値	4.5	3.8
	測定値	計算値	-2530	-2480
反応熱 (kJ/mol)	測定値	計算値	-1550	-1780
	計算値	測定値	-326	-265

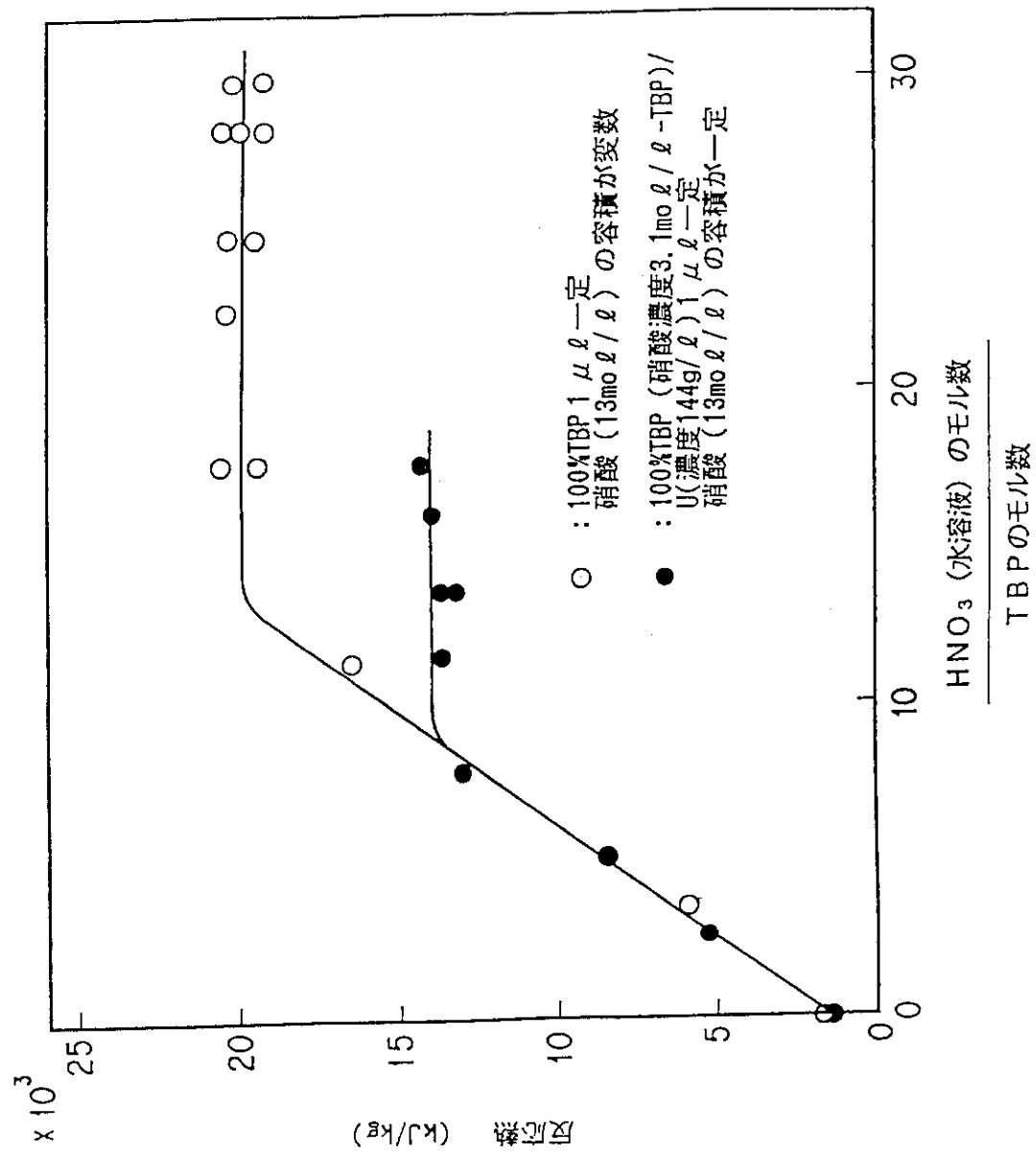


図4. 1 100vol. %TBP/HNO<sub>3</sub>/硝酸水溶液, 及び100vol. %TBP/HNO<sub>3</sub>/硝酸ウラン/硝酸水溶液の反応熱  
(反応熱と硝酸/TBPのモル比の関係)

DATE 95/10/08

## THERMAL ANALYSIS DATA

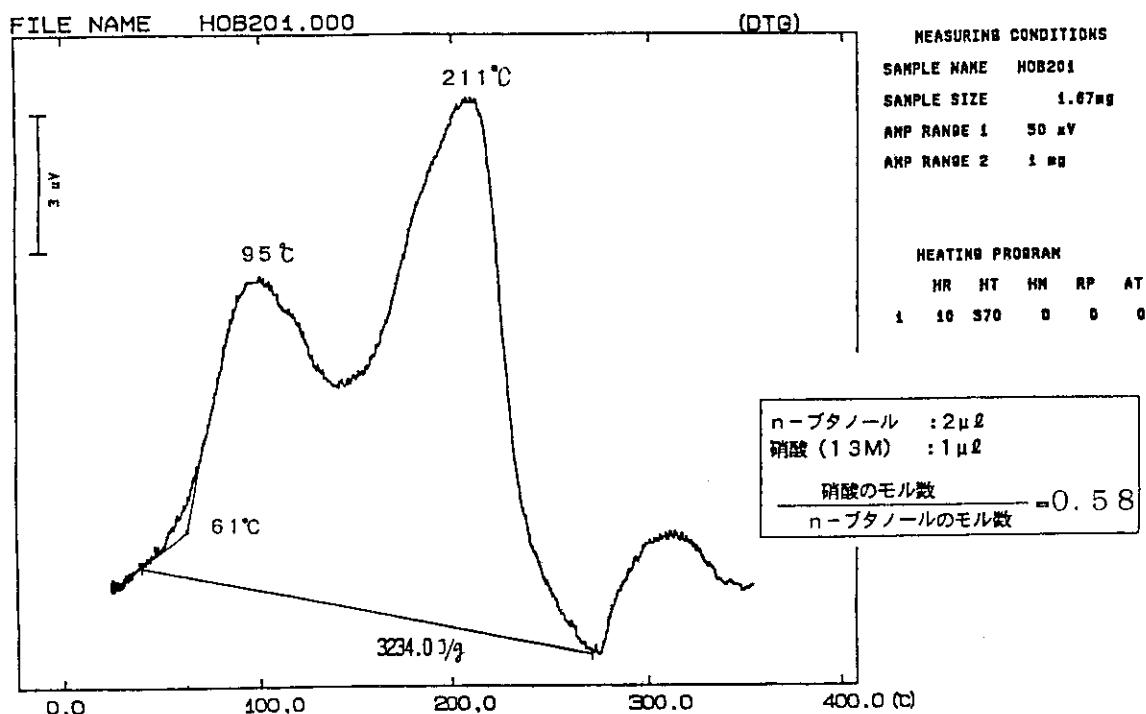


図4. 2 硝酸/n-ブタノールのDTA曲線 (HOB20)

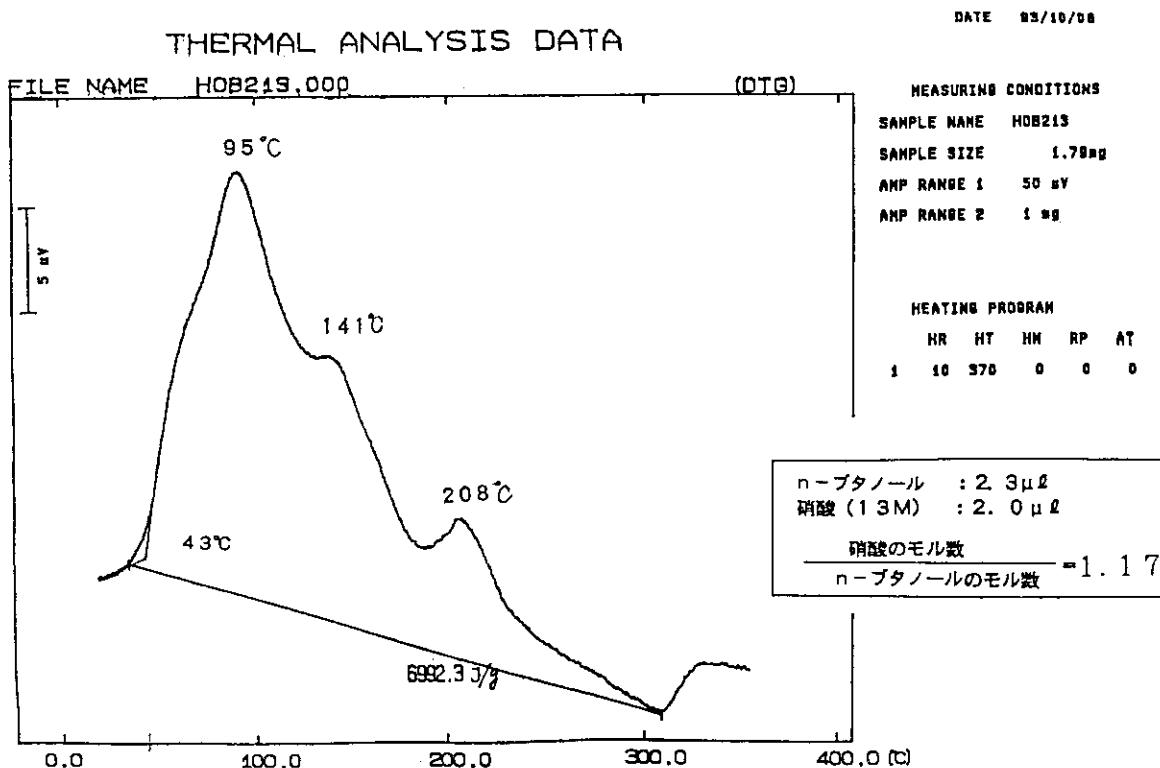


図4. 3 硝酸/n-ブタノールのDTA曲線 (HOB21)

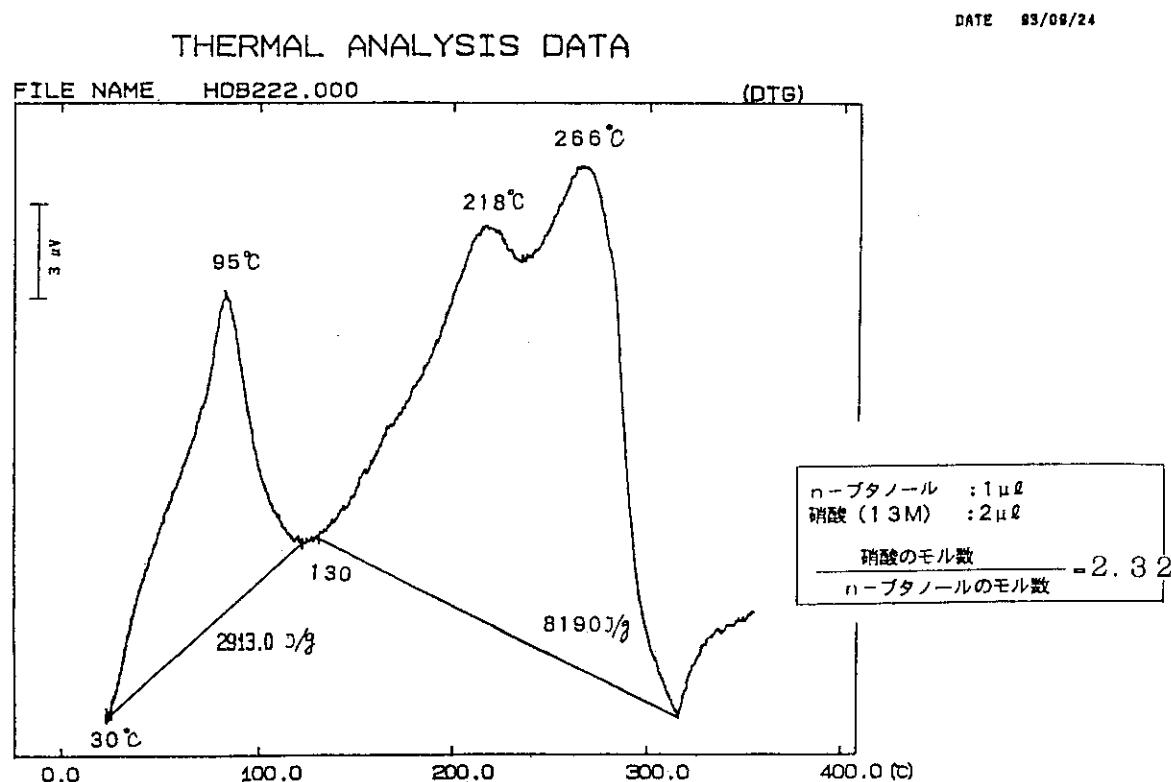


図4.4 硝酸/n-ブタノールのDTA曲線 (HOB22)

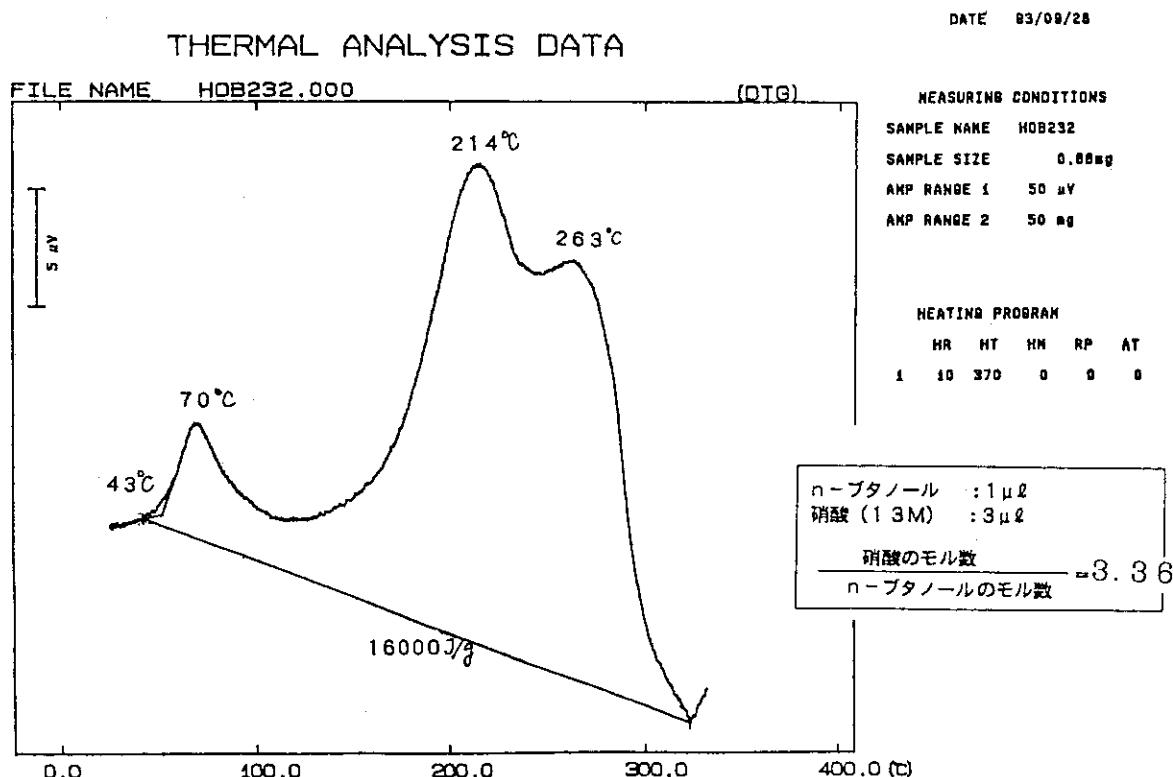


図4.5 硝酸/n-ブタノールのDTA曲線 (HOB232)

DATE 83/08/24

## THERMAL ANALYSIS DATA

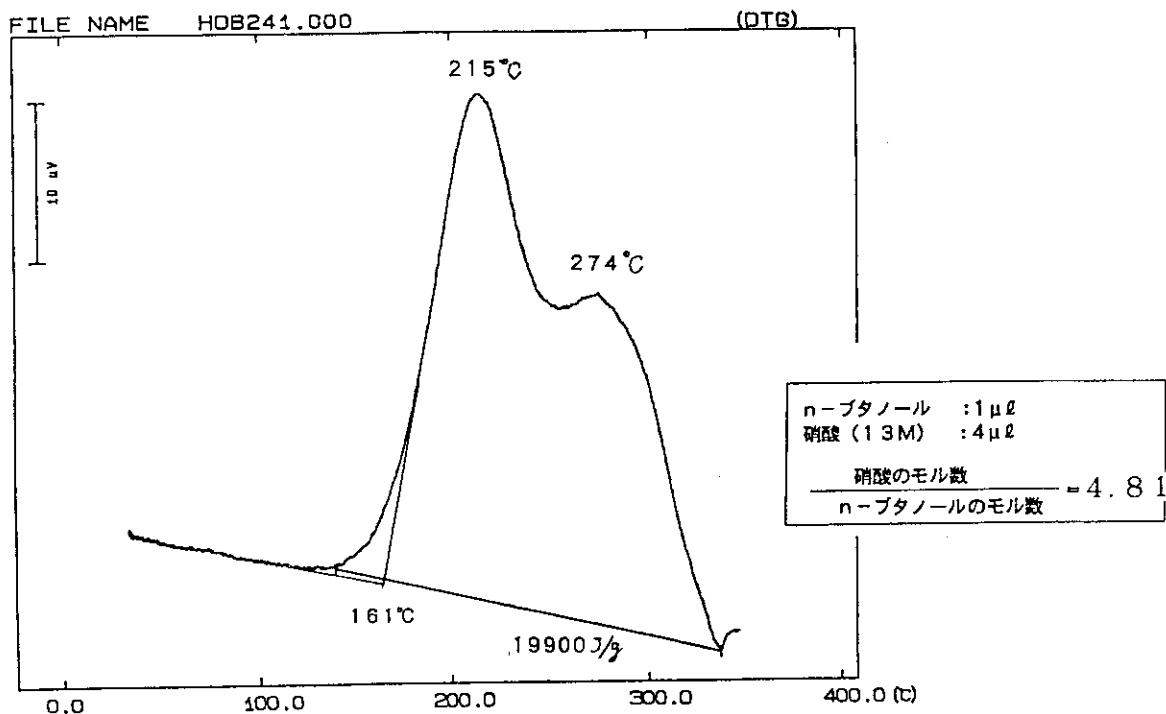


図4. 6 硝酸/n-ブタノールのDTA曲線 (HOB24)

DATE 83/08/28

## THERMAL ANALYSIS DATA

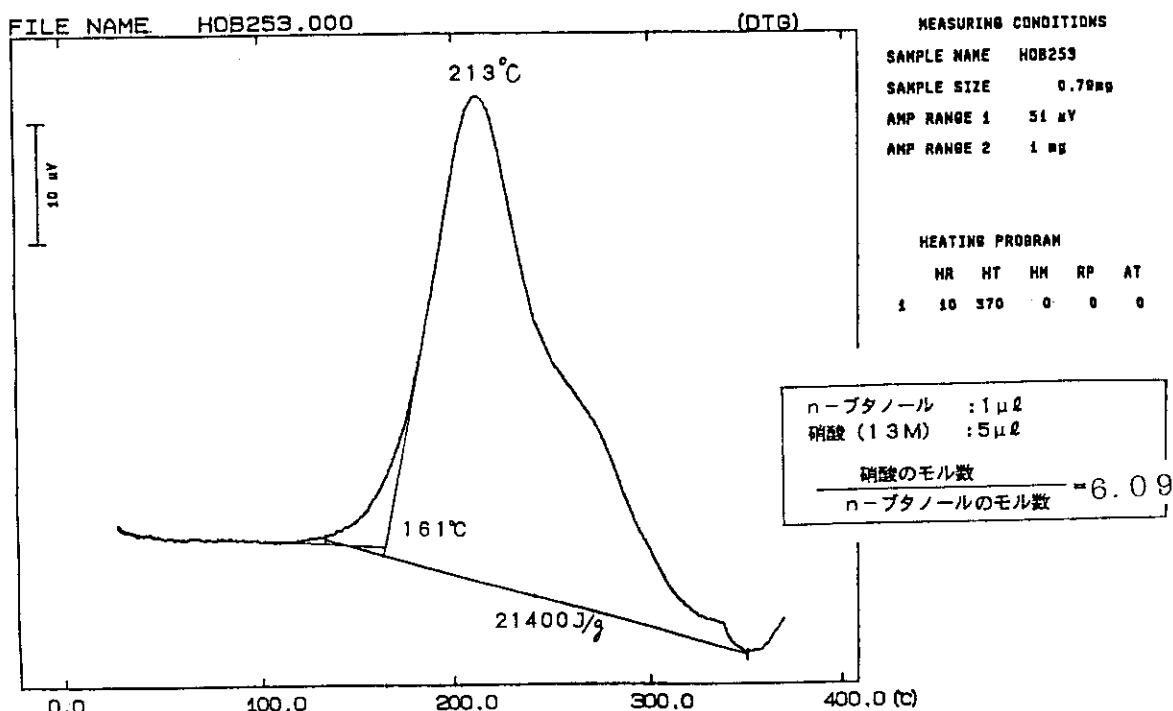


図4. 7 硝酸/n-ブタノールのDTA曲線 (HOB25)

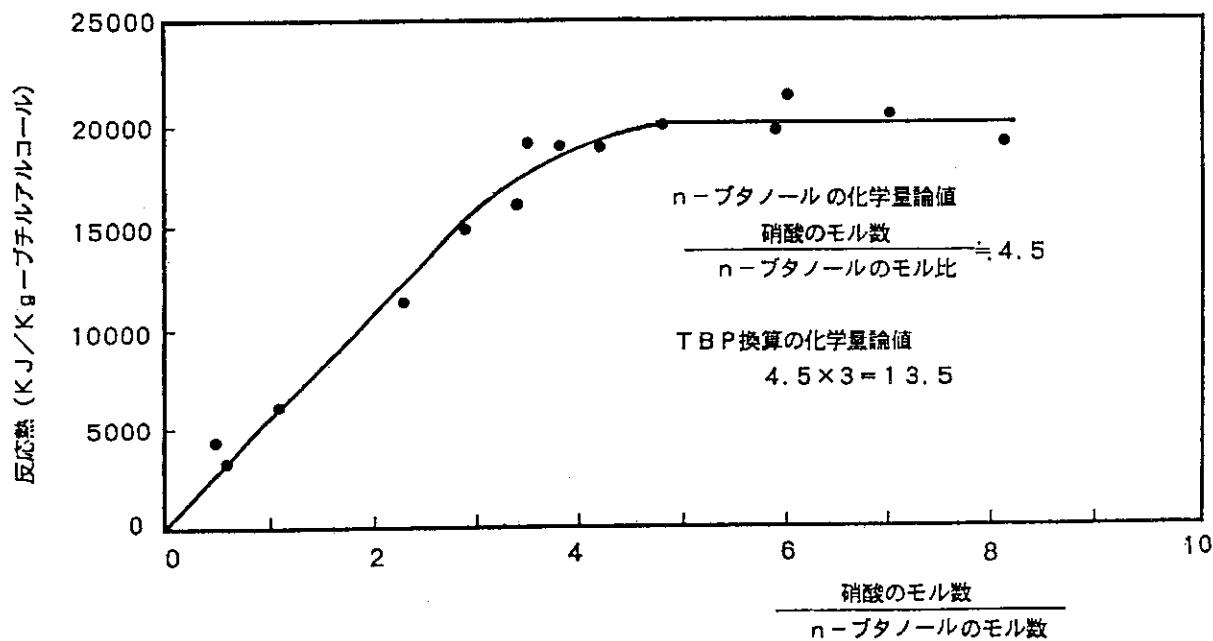


図4. 8 硝酸/n-ブタノールの反応熱とそのモル比の関係

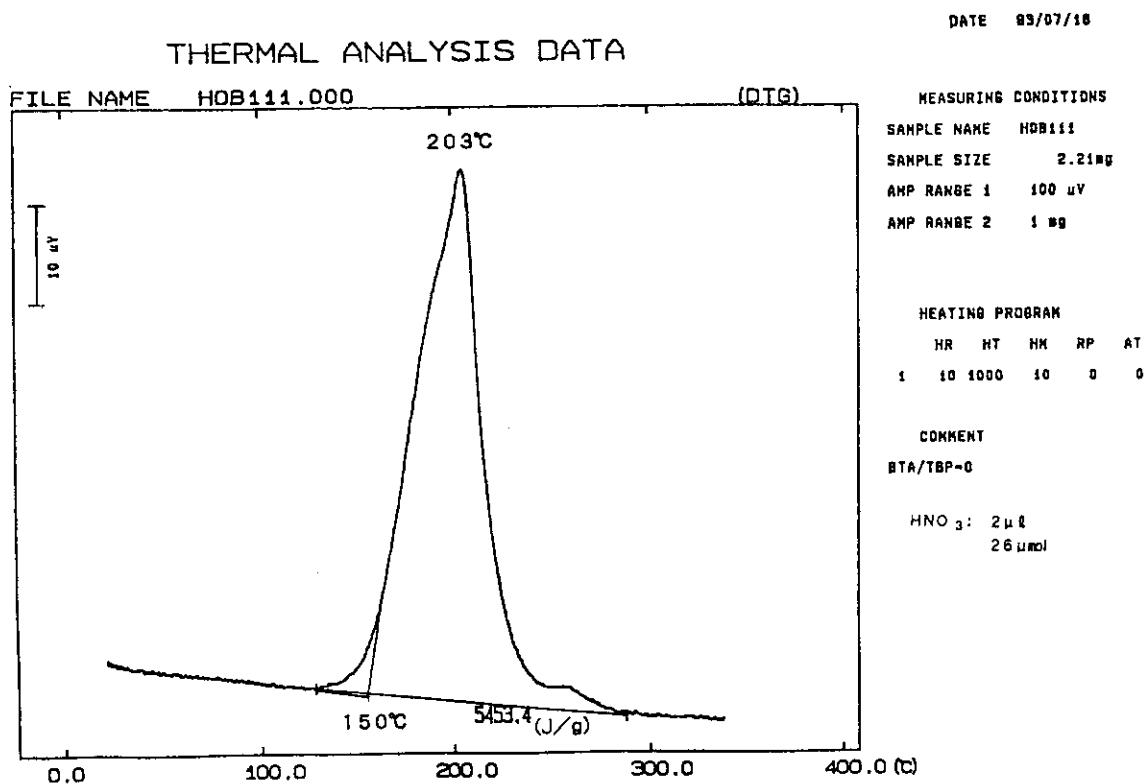


図4. 9 硝酸/100vol. %TBPのDTA曲線 (HOB11)

DATE 84/03/18

## THERMAL ANALYSIS DATA

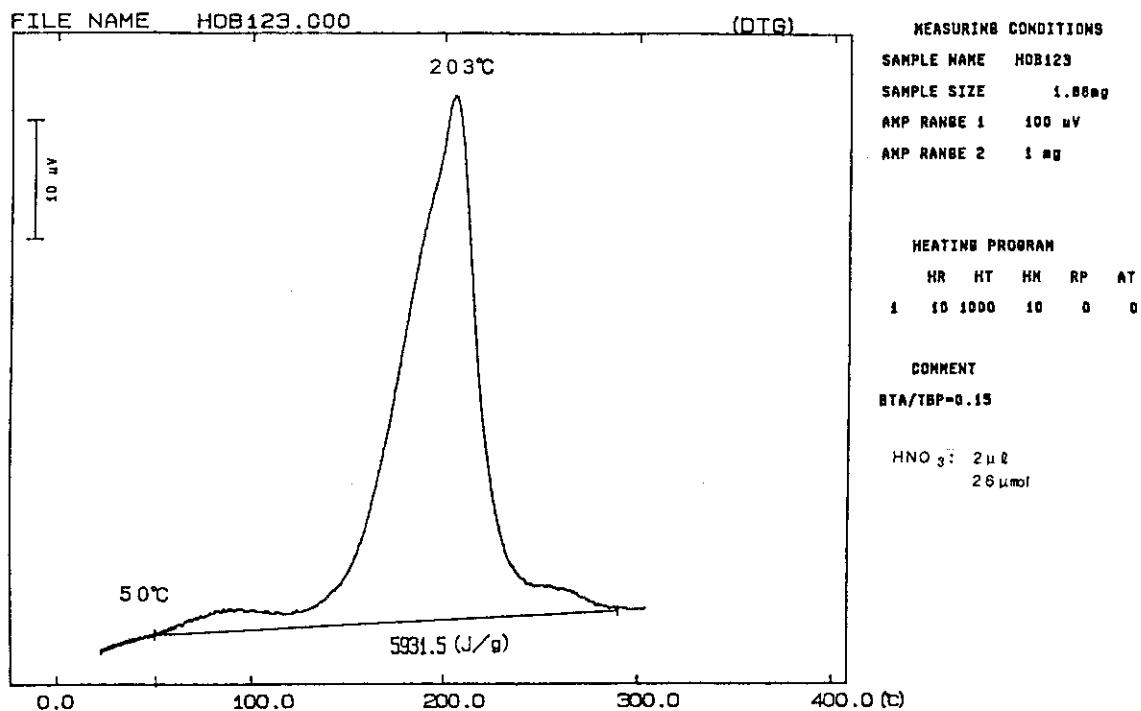


図4. 10 硝酸／15vol. %n-ブタノール／85vol. %TBPのDTA曲線 (HOB12)

DATE 83/07/18

## THERMAL ANALYSIS DATA

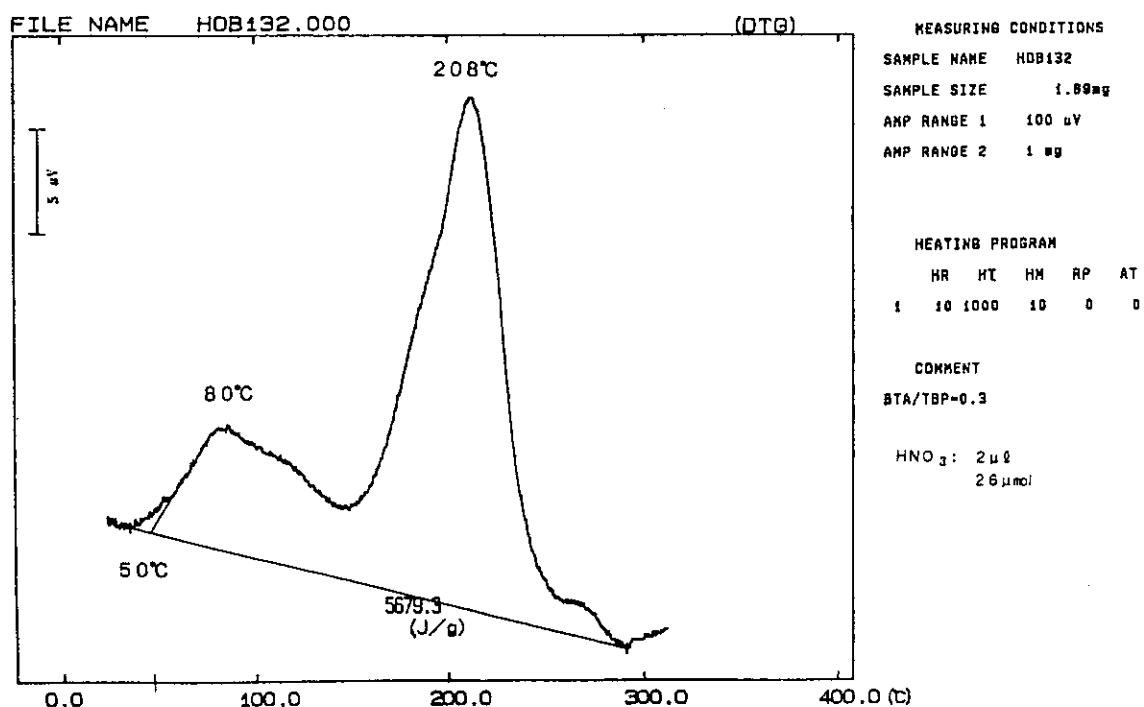


図4. 11 硝酸／30vol. %n-ブタノール／70vol. %TBPのDTA曲線 (HOB13)

DATE 94/05/20

## THERMAL ANALYSIS DATA

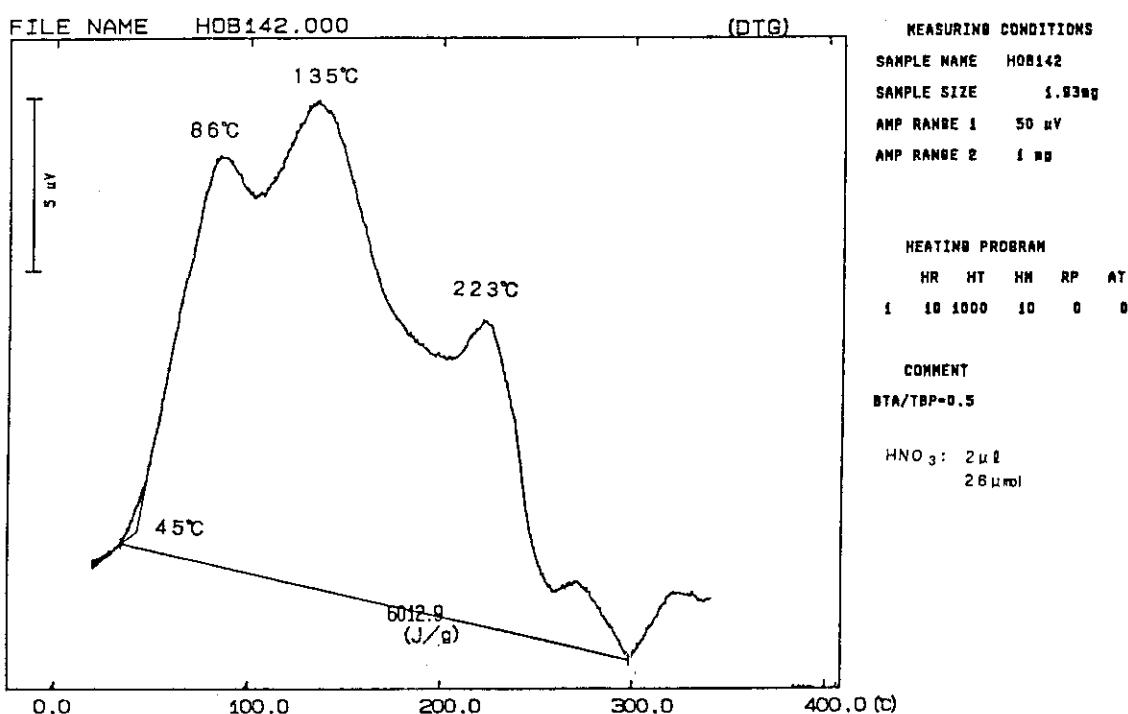


図4. 12 硝酸/50vol. %n-ブタノール/50vol. %TBPのDTA曲線 (HOB14)

DATE 94/05/20

## THERMAL ANALYSIS DATA

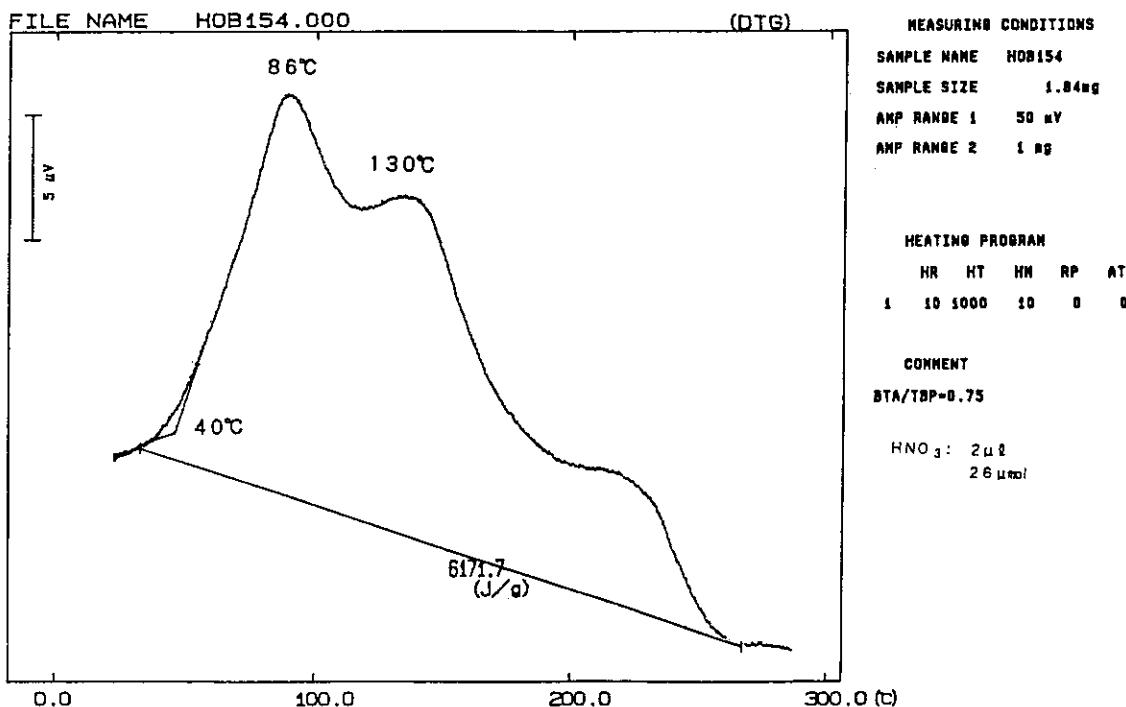


図4. 13 硝酸/75vol. %n-ブタノール/25vol. %TBPのDTA曲線 (HOB15)

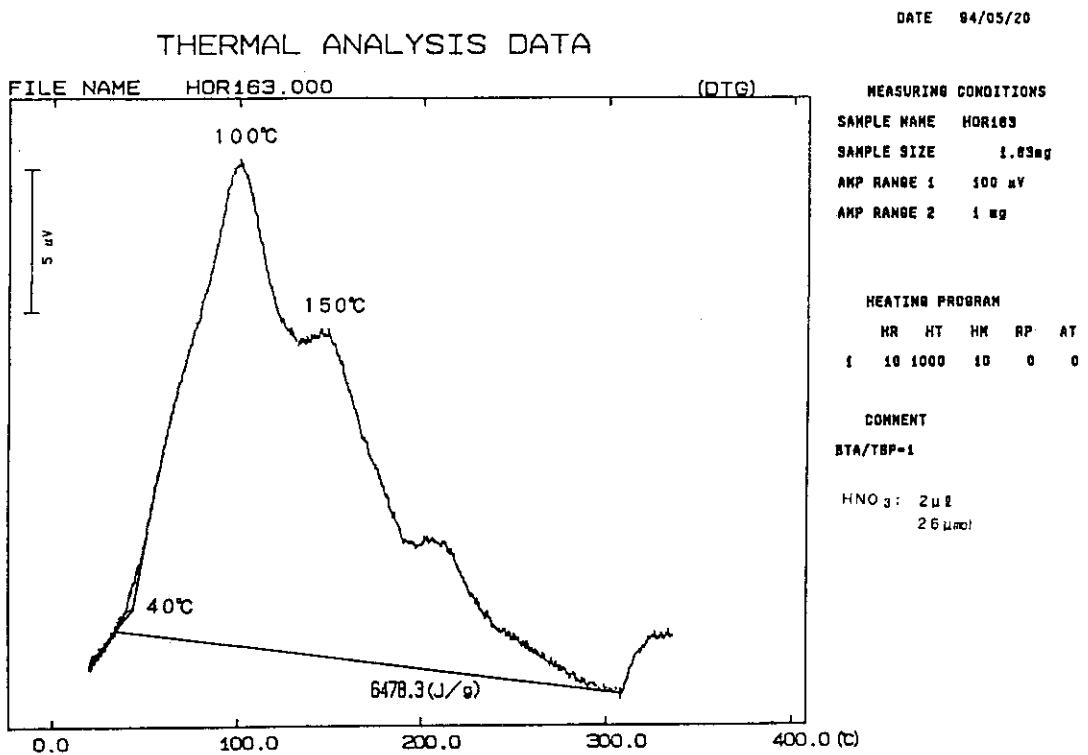


図4. 14 硝酸／100vol. %n—ブタノールのDTA曲線 (HOB16)

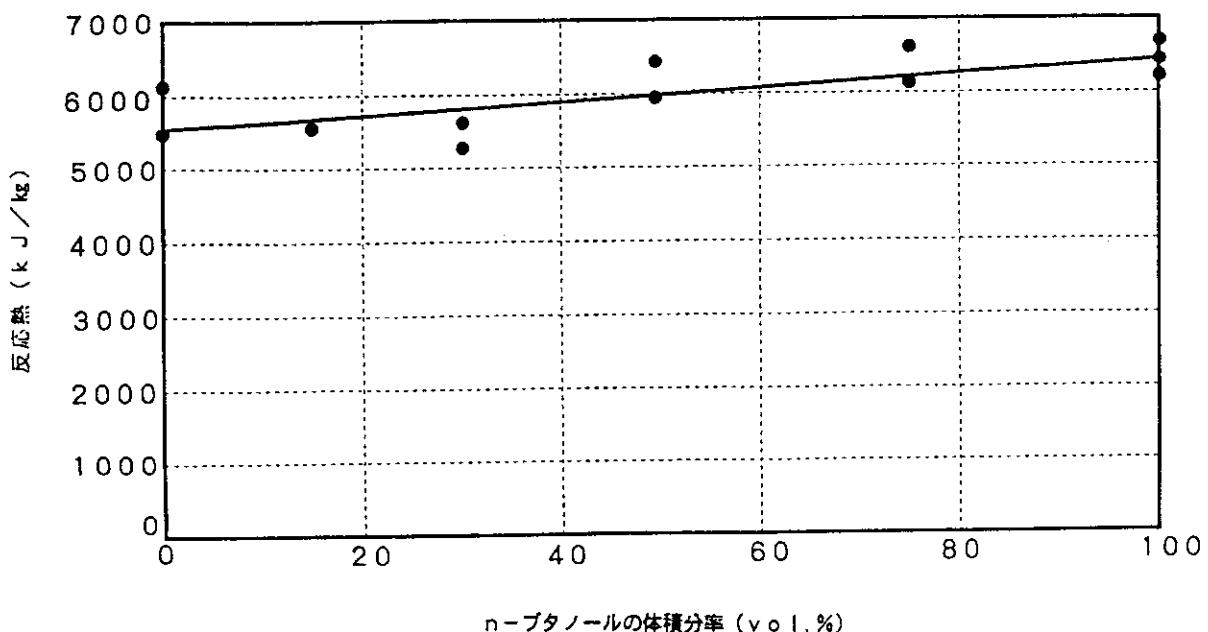


図4. 15 n—ブタノールを含むTBPと硝酸の反応熱

DSC

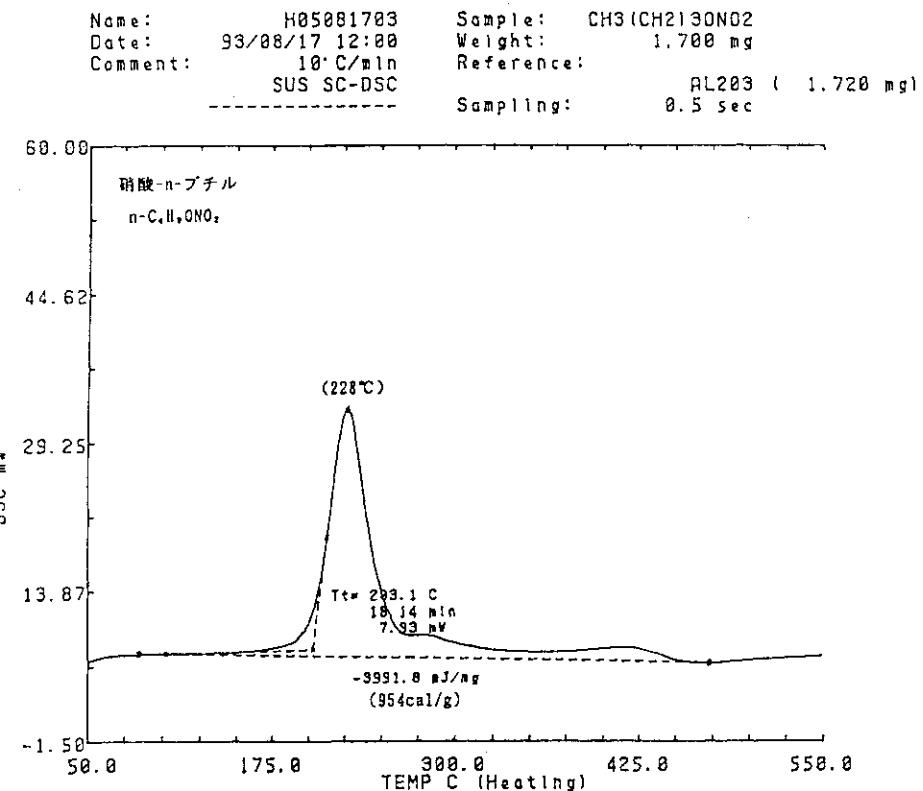


図4. 16 高純度硝酸n-ブチルのDSC曲線（硝酸無し）

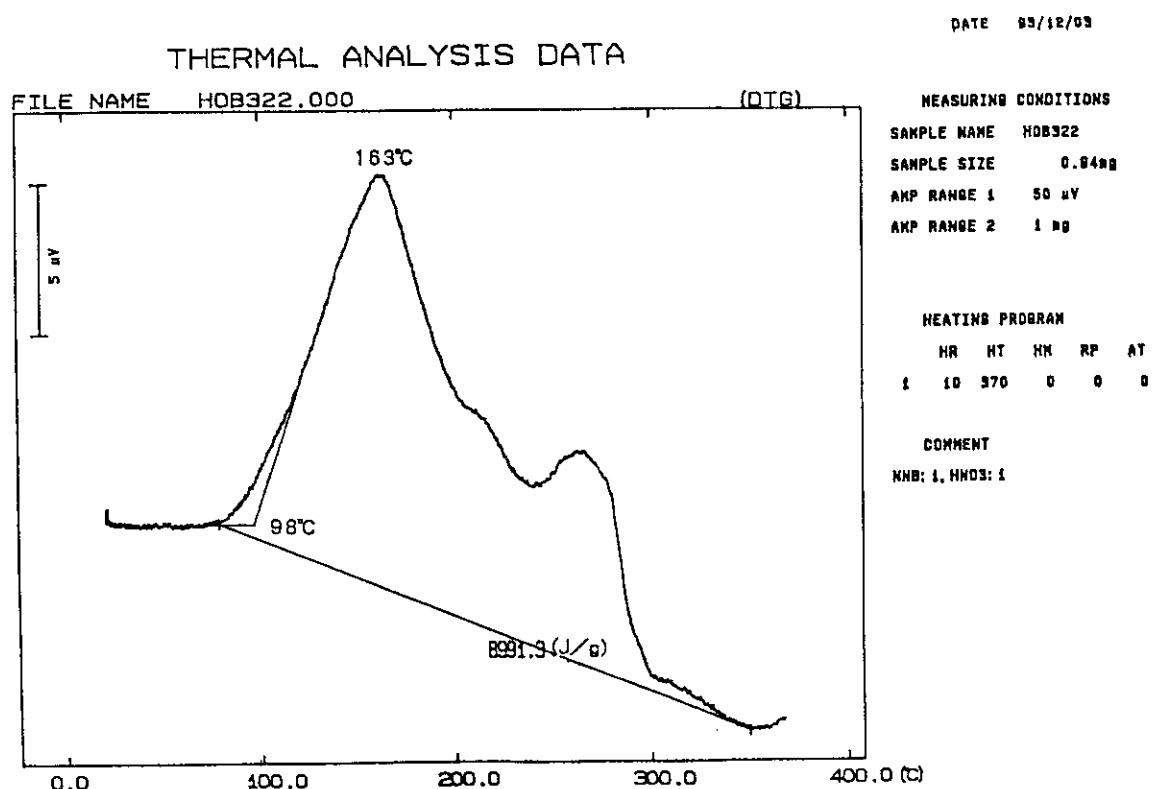


図4. 17 硝酸／硝酸n-ブチルのDTA曲線（HOB32）モル比=1.65

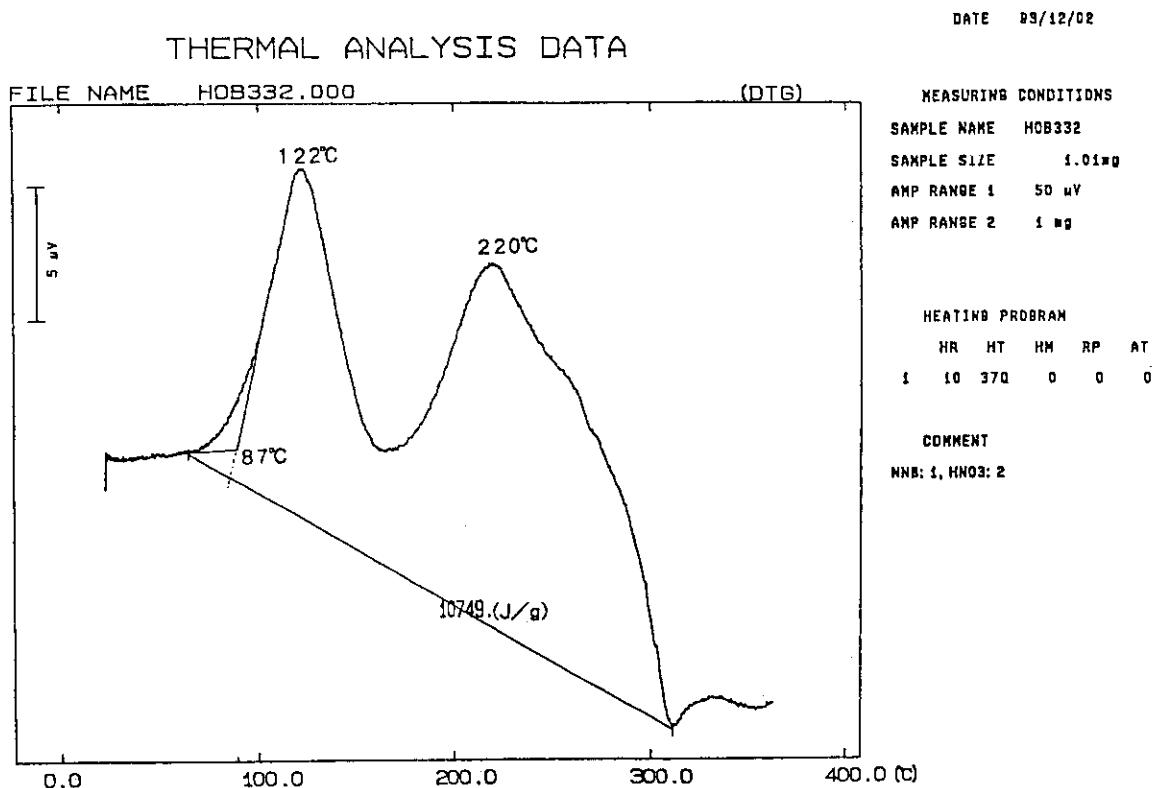


図4.18 硝酸／硝酸n-ブチルのDTA曲線 (HOB33) モル比=3.06

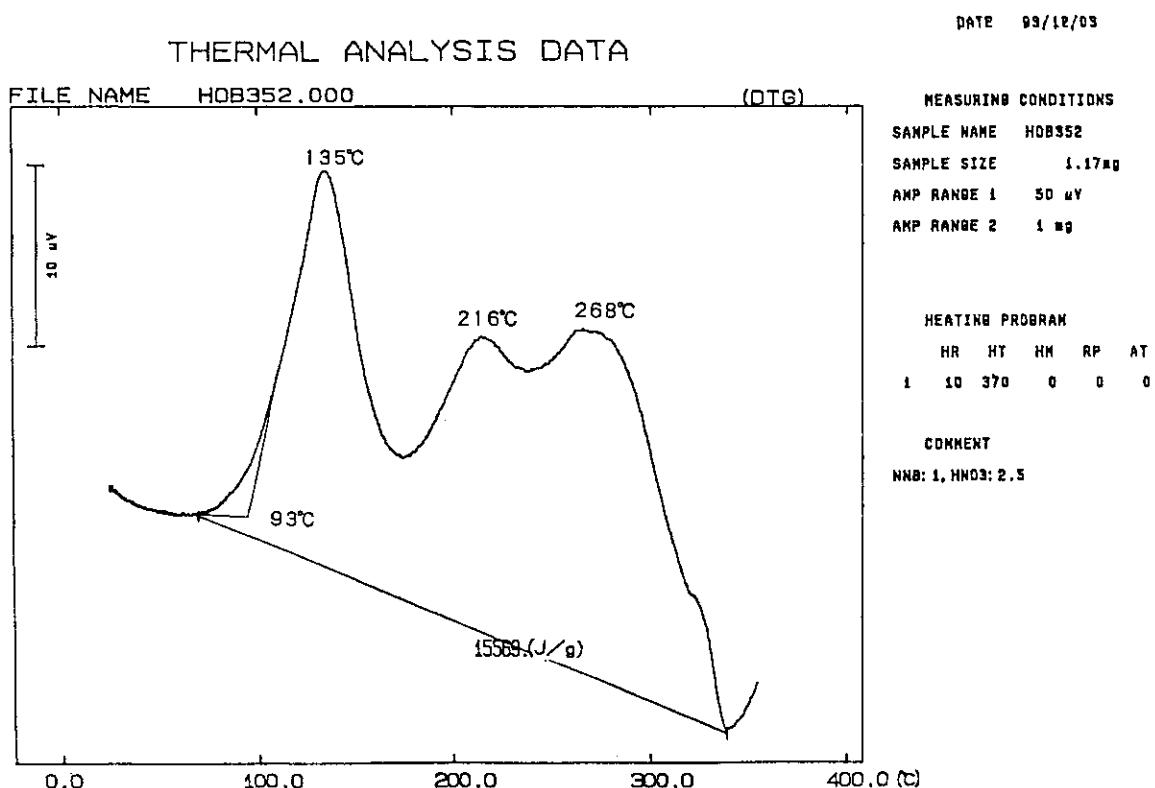


図4.19 硝酸／硝酸n-ブチルのDTA曲線 (HOB35) モル比=3.31

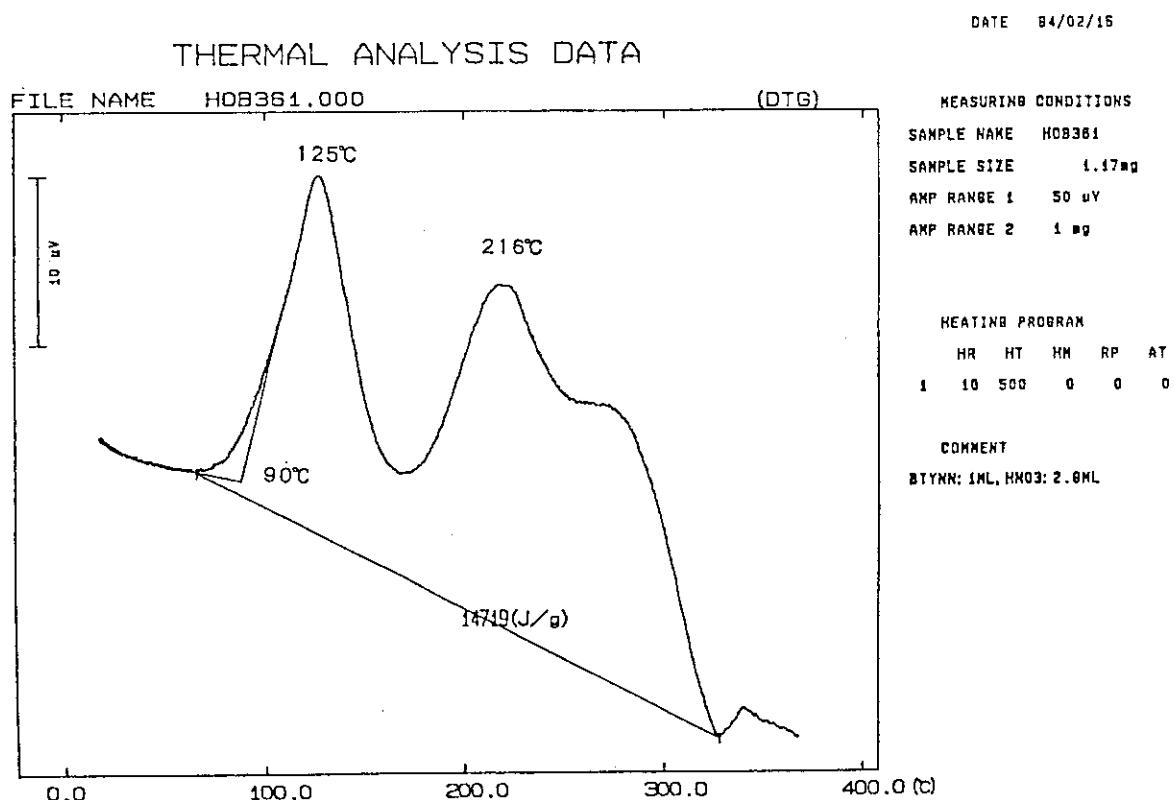


図4. 20 硝酸／硝酸n-ブチルのDTA曲線 (HOB36) モル比=3.38

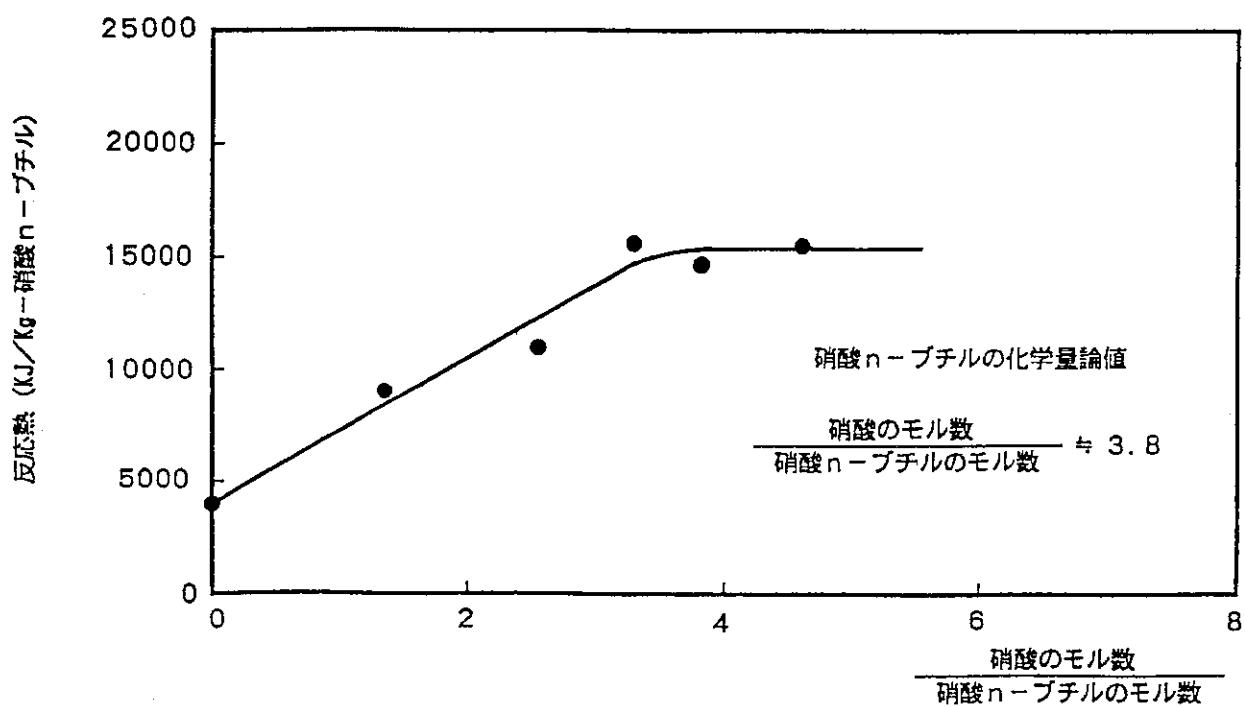


図4. 21 硝酸／硝酸n-ブチルの反応熱とそのモル比の関係

## 5. 希釀剤不純物の反応熱

### 5. 1 反応熱測定の目的

トムスク7では、希釀剤に芳香族化合物や環式炭化水素が含まれていた可能性があると報告されている<sup>(6)</sup>。一般に、芳香族化合物と硝酸の熱分解反応は100°C以下で進行することはよく知られているが、環式炭化水素と硝酸の反応については未知である。そこで、本実験では硝酸／芳香族化合物、及び硝酸／環式炭化水素の熱分解反応に関わる反応熱を測定した。

### 5. 2 希釀剤不純物混入の可能性

溶媒に石油系の希釀剤を使用した場合には、種々の化学形をもつ芳香族化合物や環式炭化水素が存在する可能性がある。もし、溶媒中に芳香族化合物が存在していたならば、トムスク7の貯槽には、蒸発缶を経由しない工程から種々のウラン水溶液が移送され、事故の以前からTBPと希釀剤が存在していた可能性がある。その理由は、溶媒が蒸発缶を経由して貯槽内に混入した場合には、TBPより沸点が低い希釀剤は水蒸気蒸留効果により蒸留されてしまうからである。米国／ロシア合同会議報告書でも、希釀剤は蒸発缶で蒸留されて、80～99%のTBPが缶内に濃縮されていると報告している<sup>(6)</sup>。しかしながら、現在までに入手した情報では、貯槽破裂の原因となった溶媒がTBPの劣化にあるのか、他の工程から移送された希釀剤不純物にあるのか、判断することは難しい。

### 5. 3 反応熱の測定

#### (1) 測定試料

トムスク7の希釀剤中に存在したとされる芳香族化合物や環式炭化水素の化学形は不明であるが、実験では代表的な芳香族化合物として1,3,5トリメチルベンゼン(TMB)を、環式炭化水素として1,3,5トリメチルシクロヘキサン(TMCH)を採用し、熱量分析計を用いて硝酸水溶液と共に存させて反応熱を求めた。

#### (2) 測定方法

実験では、示差熱分析計(DTA)を用いて反応熱を測定した。DTA測定では、炉内に希釀剤不純物と硝酸を一定量貯え、温度を定速昇温させて反応熱を求めた。測定法は、第4章で述べた方法と同じである。

#### (3) 実験条件

実験では、耐圧セル内に1μlの1,3,5トリメチルベンゼン(TMB)、或いは1μlの1,3,5トリメチルシクロヘキサン(TMCH)を蓄え、13mol/l-硝酸の体積をパラメータにして発熱曲線を得た。表5. 1に硝酸/TMBの測定条件を、表5. 2に硝酸/TMCHの測定条件を示した。

## 5. 4 実験結果

### (1) TMB／硝酸系の反応熱

図5.1～図5.6に代表的な芳香族化合物である1,3,5トリメチルベンゼン（TMB）と硝酸を定速昇温させた場合の発熱曲線を示した。図中には、発熱開始温度、ピーク温度、モル比、及び反応熱（kJ/kg）が示されている。図の結果から、TMBと硝酸の熱分解反応による発熱開始温度は約70～97°C、ピーク温度は150～180°Cである。従って、芳香族化合物は硝酸水溶液の沸点（121°C）以下で熱分解反応を起こすことが分かる。

### (2) TMCH／硝酸系の反応熱

図5.7～図5.14に代表的な環式炭化水素である1,3,5トリメチルシクロヘキサン（TMCH）と硝酸の発熱曲線を示した。図中には、発熱開始温度、ピーク温度、モル比、及び反応熱（kJ/kg）が示されている。しかし、図5.7に示した基線のベースラインは安定ではないので、反応熱は過小評価されている可能性がある。図の結果から、環式炭化水素と硝酸の発熱開始温度は約130°Cであることが分かる。この発熱開始温度は、硝酸によるTBP/n-ドテカンの熱分解開始温度にはほぼ一致している<sup>(2)</sup>。従って、環式炭化水素と硝酸の反応による発熱開始温度は硝酸水溶液の沸点（121°C）以上であり、異常な化学反応の起因物質となる可能性は低いことを示している。

### (3) 希釈剤不純物の化学量論値

図5.15に硝酸/TMB（芳香族化合物）と硝酸/TMCH（環式炭化水素）の反応熱を硝酸/希釈剤不純物のモル比に対して示した。TMBとTMCHの反応熱は、モル比の増加と共に直線的に上昇するが、TMBではモル比が約9.4で、TMCHではモル比が約11.0で化学量論値に達することが分かる。

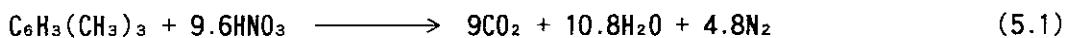
## 5.5 反応機構

### (1) 熱分解反応

図5.15において、硝酸/希釈剤不純物のモル数を増大させると反応熱は増大するが、モル比が化学量論値に達すると反応熱は一定になることを示した。ここでは、反応熱が一定になる化学量論値を熱分解反応の化学式から求め、実験結果と比較する。

### (2) 硝酸／芳香族化合物の反応機構

芳香族化合物である1,3,5トリメチルベンゼン（TMB）と過剰な硝酸は、以下の化学式に従って熱分解反応が進行する。

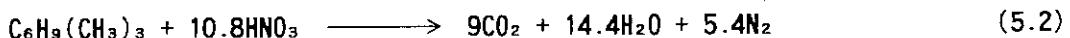


従って、TMBと硝酸の熱分解反応に関わる化学量論値は9.6である。この結果は、図5.15に

示した硝酸／TMBのモル比 (=9.4) に一致している。

### (3) 硝酸／環式炭化水素の反応機構

環式炭化水素である1,3,5トリメチルシクロヘキサン (TMCH) と過剰な硝酸は、以下の化学式により進行する。



従って、TMCHと硝酸の熱分解反応に関わる化学量論値は10.8である。この値は、図5.15に示した硝酸／TMCHのモル比 (=11) に一致している。

### 5.6 反応熱に関する考察

図5.1～5.6に示したように、代表的な芳香族化合物である1,3,5トリメチルベンゼン (TMB) と硝酸の発熱開始温度は70～97°Cである。この発熱開始温度は硝酸水溶液の沸点より低いので、低温で異常な化学反応が発生する恐れを持っている。発熱反応が低温で進行した場合には、排気能力が不足していると温度の上昇によりTBPと硝酸の急激な熱分解反応を誘引する原因になる可能性がある。

図5.7～5.14に示したように、代表的な環式炭化水素である1,3,5トリメチルシクロヘキサン (TMCH) と硝酸の発熱開始温度は約130°Cである。この温度は硝酸水溶液の沸点より高く、低温で発熱反応を引き起こす恐れは無いと言える。

### 5.7 希釀剤不純物の反応熱測定のまとめ

トムスク7では、使用した希釀剤に芳香族化合物及び環式炭化水素が含まれていたとの情報があるので、反応熱実験では代表的な芳香族化合物 (TMC) と環式炭化水素 (TMCH) を選び、硝酸との熱分解反応における反応熱を求めた。図5.15に硝酸／芳香族化合物と硝酸／環式炭化水素の反応熱を示したが、反応熱は化学量論値において約30,000kJ/kgである。また、芳香族化合物と硝酸の反応による発熱開始温度は70～97°C、環式炭化水素と硝酸の発熱開始温度は約130°Cである。この結果は、芳香族化合物は異常な化学反応を引き起こす原因になるが、環式炭化水素は起因物質になる可能性は低いことを示している。しかしながら、現在の情報ではトムスク7の事故原因がTBPの劣化生成物にあるか、希釀剤中の芳香族化合物にあるのか判断することはできない。

表5. 1 硝酸／1, 3, 5トリメチルベンゼン (TMB) の反応熱測定条件

試験No.	TMB量		硝酸量		硝酸／TMB のモル比 (-)
	(mg)	(μmol)	(μl)	(μmol)	
TMB12	0.82	6.75	1.0	13.0	1.95
TMB21	0.83	6.75	2.0	26.0	3.85
TMB31	1.03	8.37	3.0	39.0	4.65
TMB51	0.97	7.89	5.5	71.5	9.07
TMB41	0.85	6.91	5.0	65.0	9.41
TMB61	0.93	7.56	6.0	78.0	10.32

表5. 2 硝酸／1, 3, 5トリメチルシクロヘキサン (TMCH) の反応熱測定条件

試験No.	TMCH量		硝酸量		硝酸／TMCH のモル比 (-)
	(mg)	(μmol)	(μl)	(μmol)	
TMCH11	0.79	6.03	1.0	13.0	2.16
TMCH22	0.70	5.34	2.0	26.0	4.67
TMCH31	0.73	5.57	3.0	39.0	7.00
TMCH61	0.74	5.65	4.5	58.5	10.36
TMCH62	0.63	4.81	4.0	52.0	10.81
TMCH75	0.61	4.66	4.0	52.0	11.17
TMCH51	0.73	5.57	5.0	65.0	11.99
TMCH72	0.57	4.35	4.0	52.0	11.95

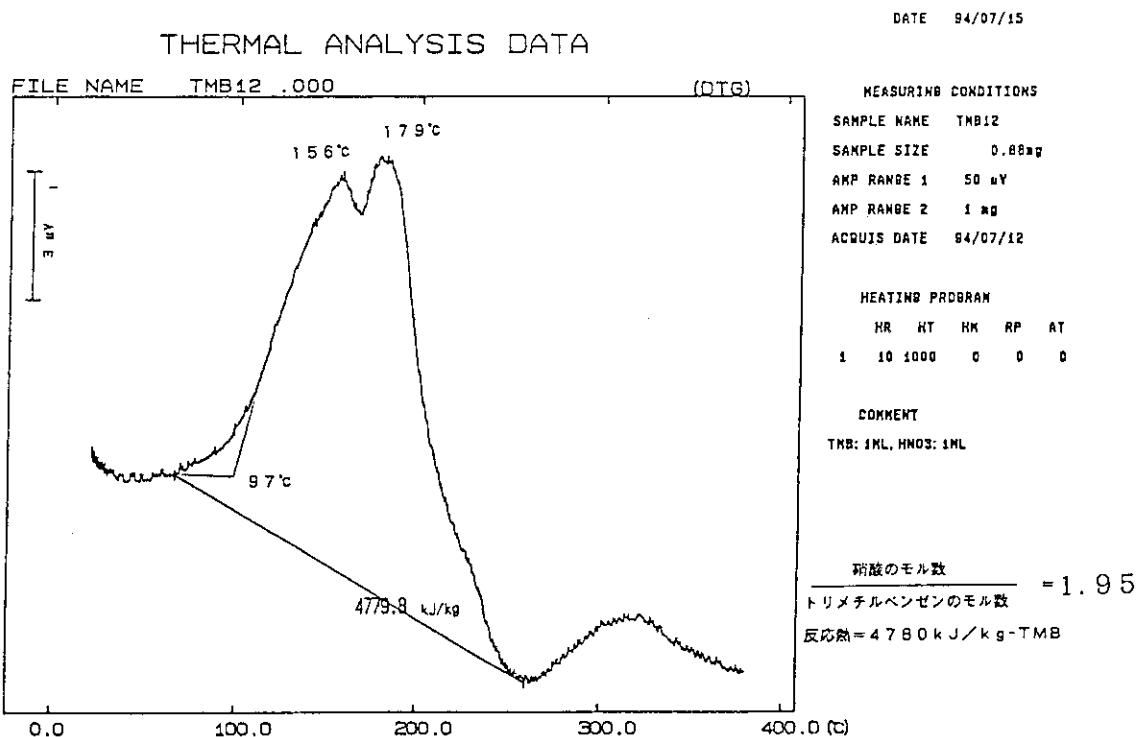


図5. 1 硝酸/TMBのDTA曲線 (TMB12)

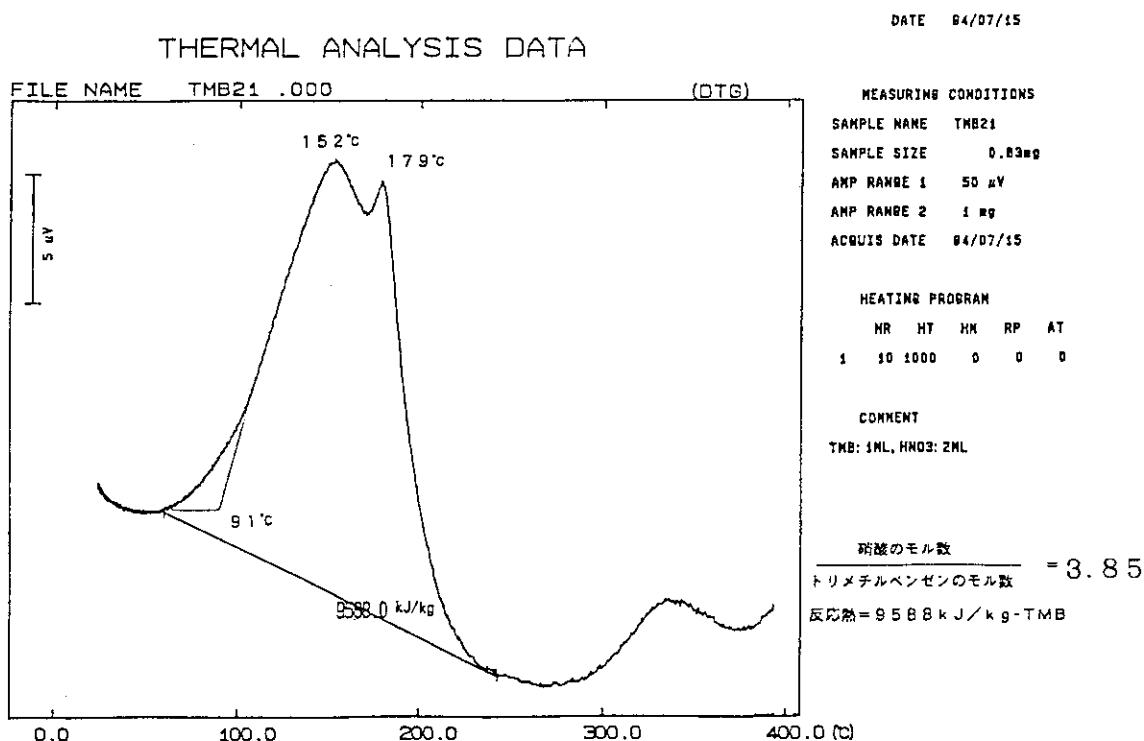


図5. 2 硝酸/TMBのDTA曲線 (TMB21)

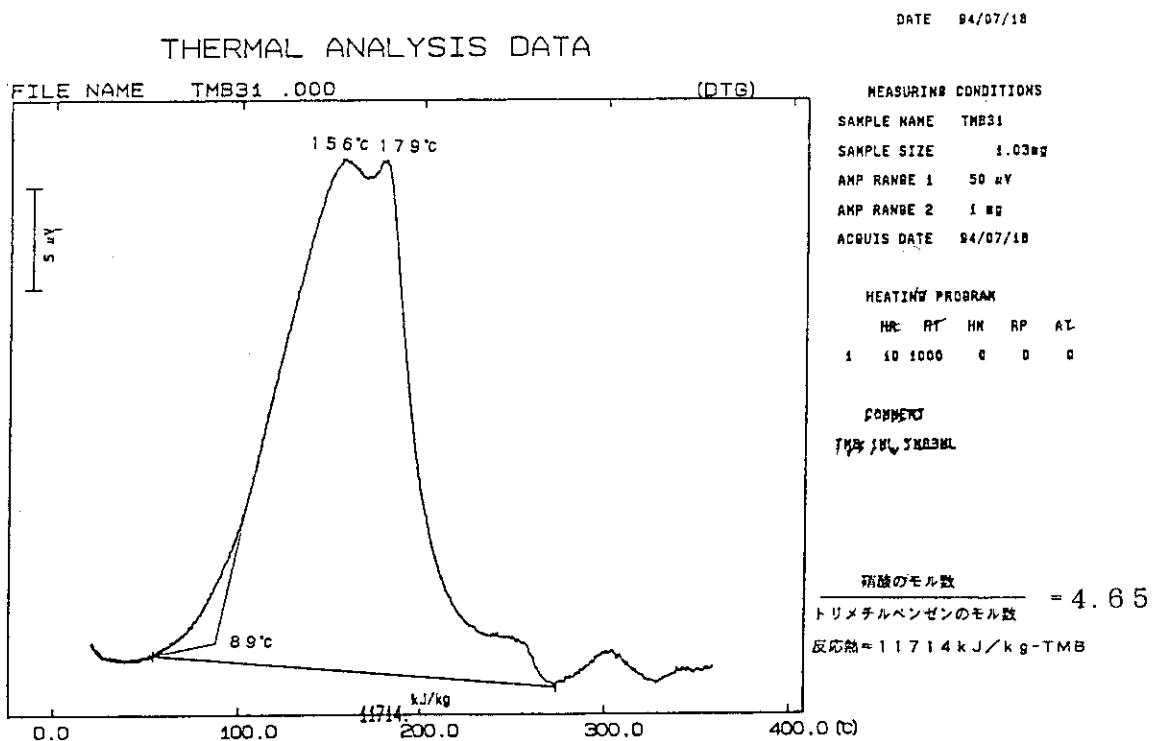


図 5. 3 硝酸／TMBのDTA曲線 (TMB31)

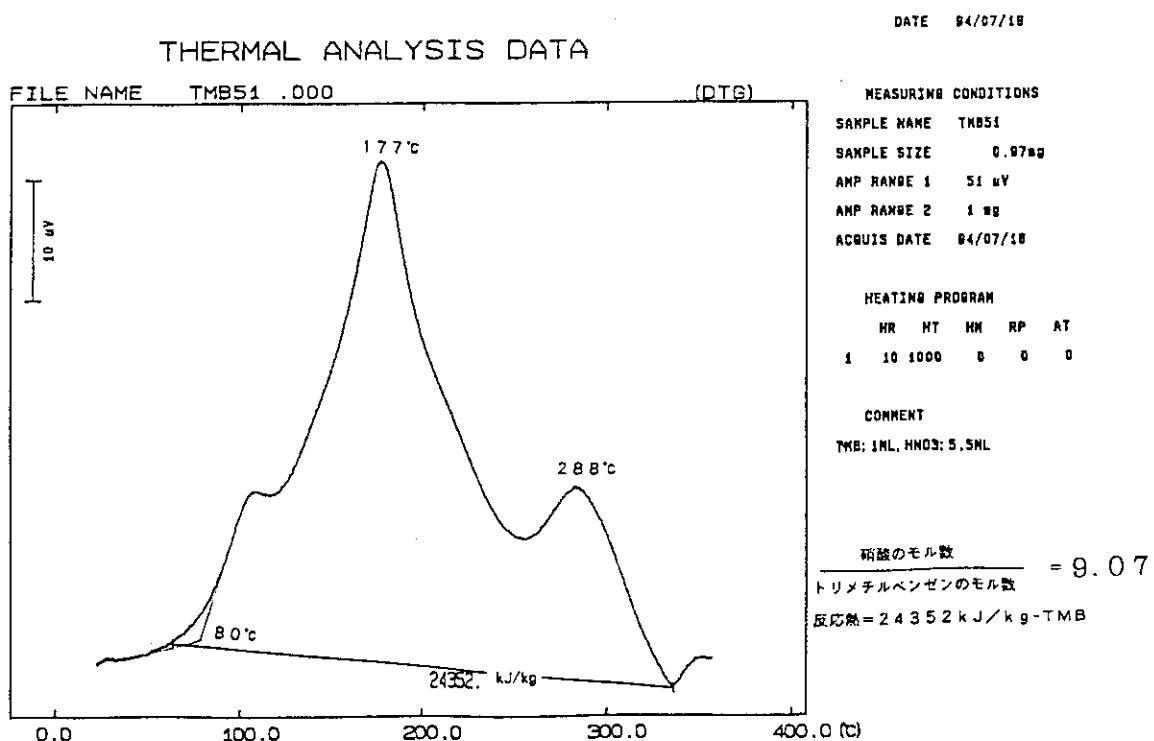


図 5. 4 硝酸／TMBのDTA曲線 (TMB51)

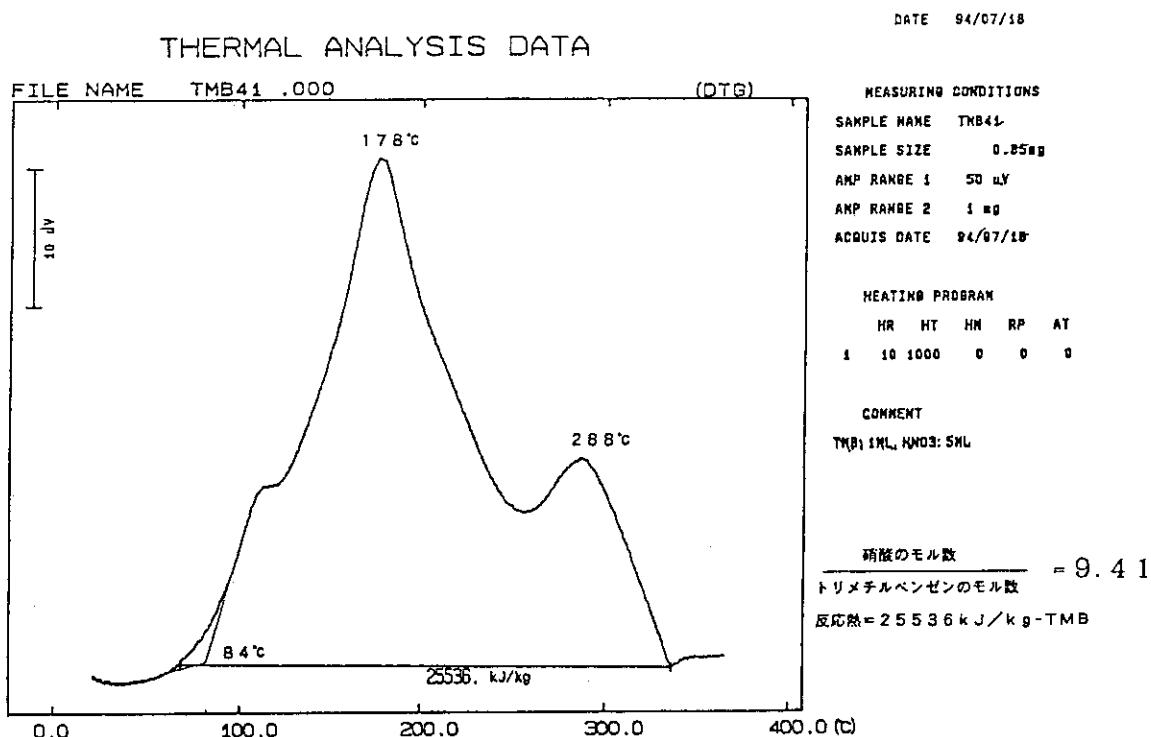


図 5. 5 硝酸/TMBのDTA曲線 (TMB41)

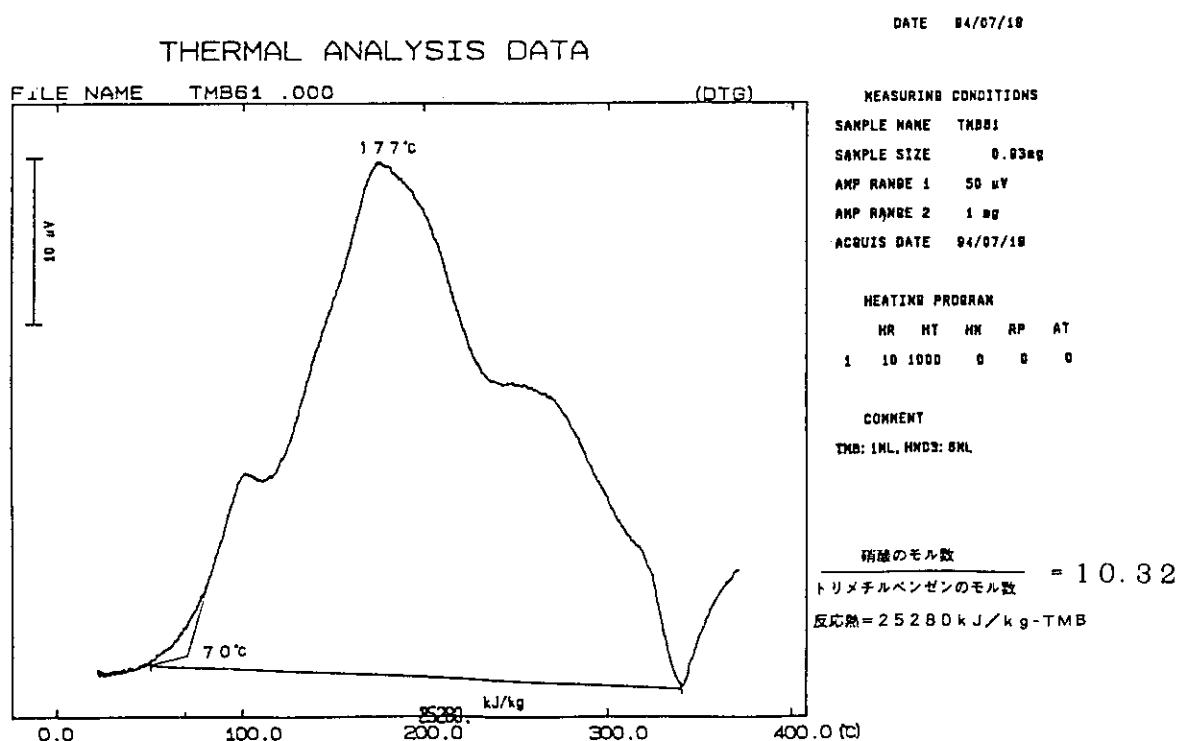


図 5. 6 硝酸/TMBのDTA曲線 (TMB61)

DATE 84/07/18

## THERMAL ANALYSIS DATA

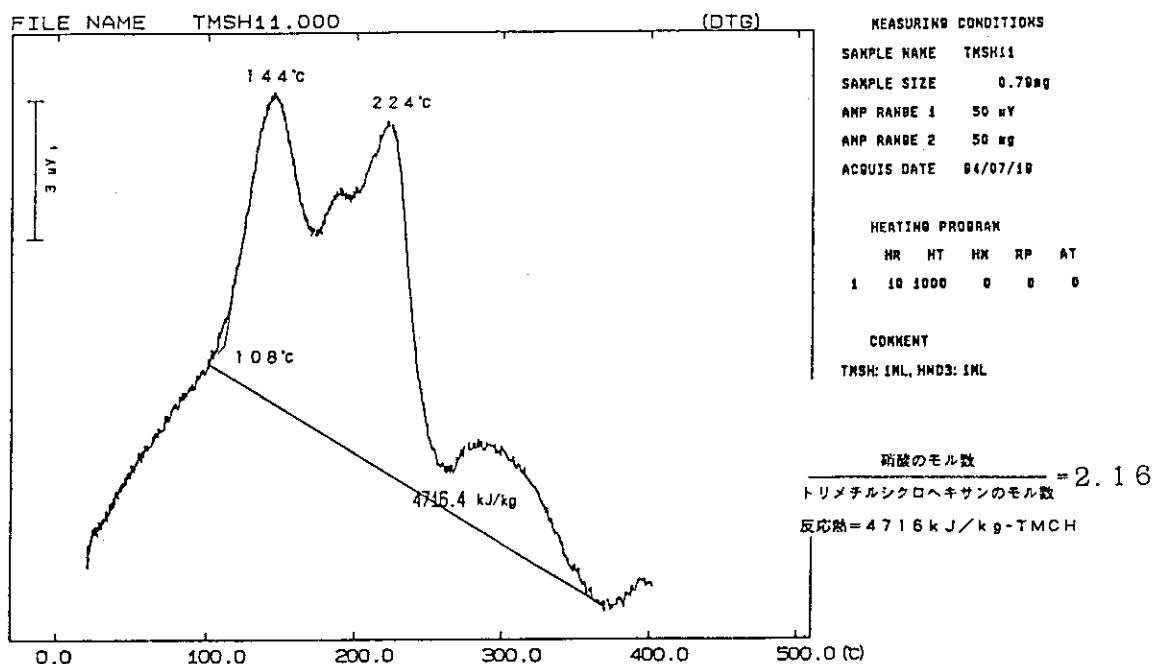


図5.7 硝酸/TMCHのDTA曲線 (TMCH11)

DATE 84/07/20

## THERMAL ANALYSIS DATA

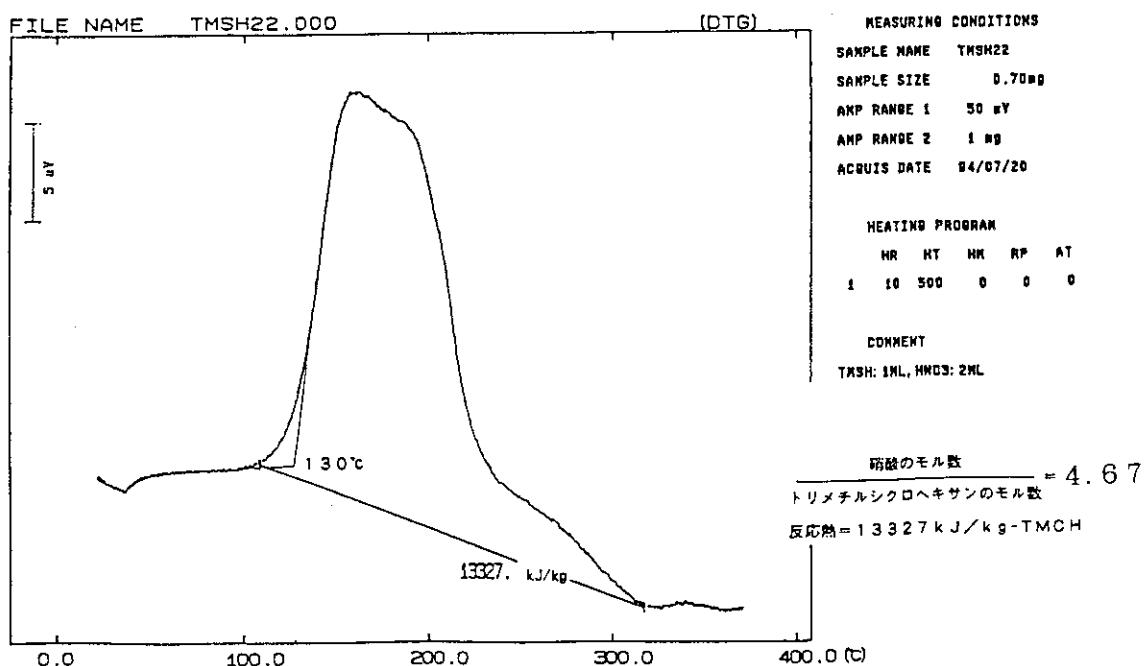


図5.8 硝酸/TMCHのDTA曲線 (TMCH22)

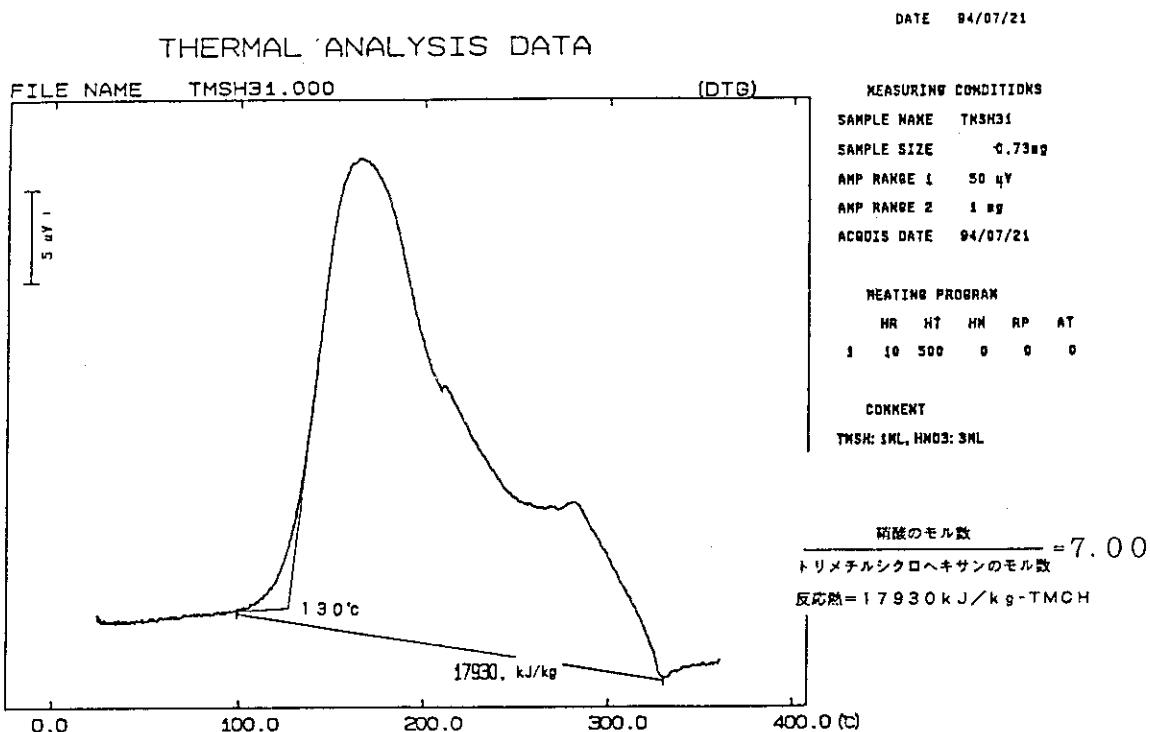


図 5. 9 硝酸／TMCHのDTA曲線 (TMCH31)

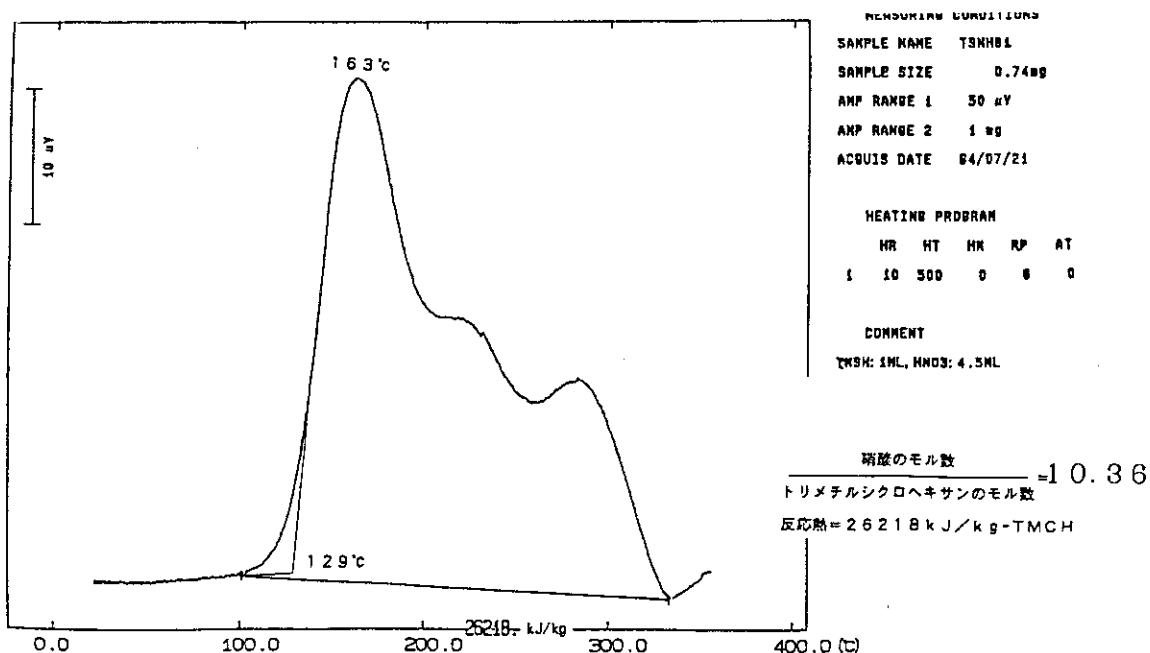


図 5. 10 硝酸／TMCHのDTA曲線 (TMCH61)

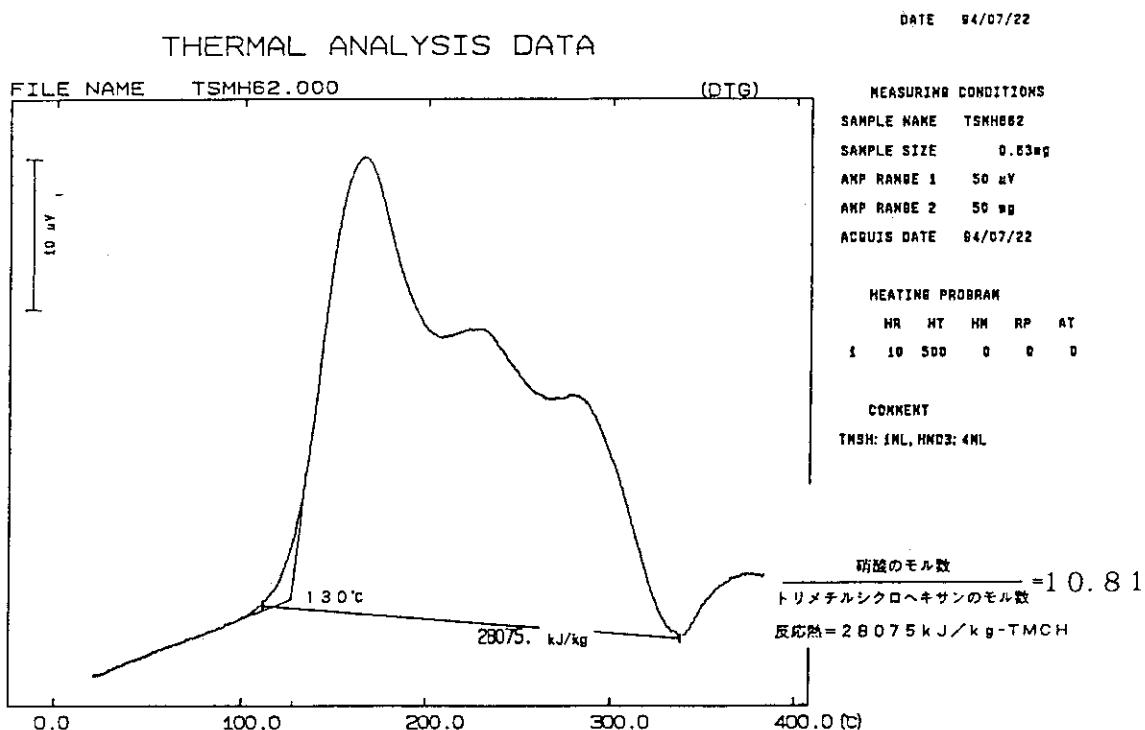


図 5. 11 硝酸/TMCHのDTA曲線 (TMCH62)

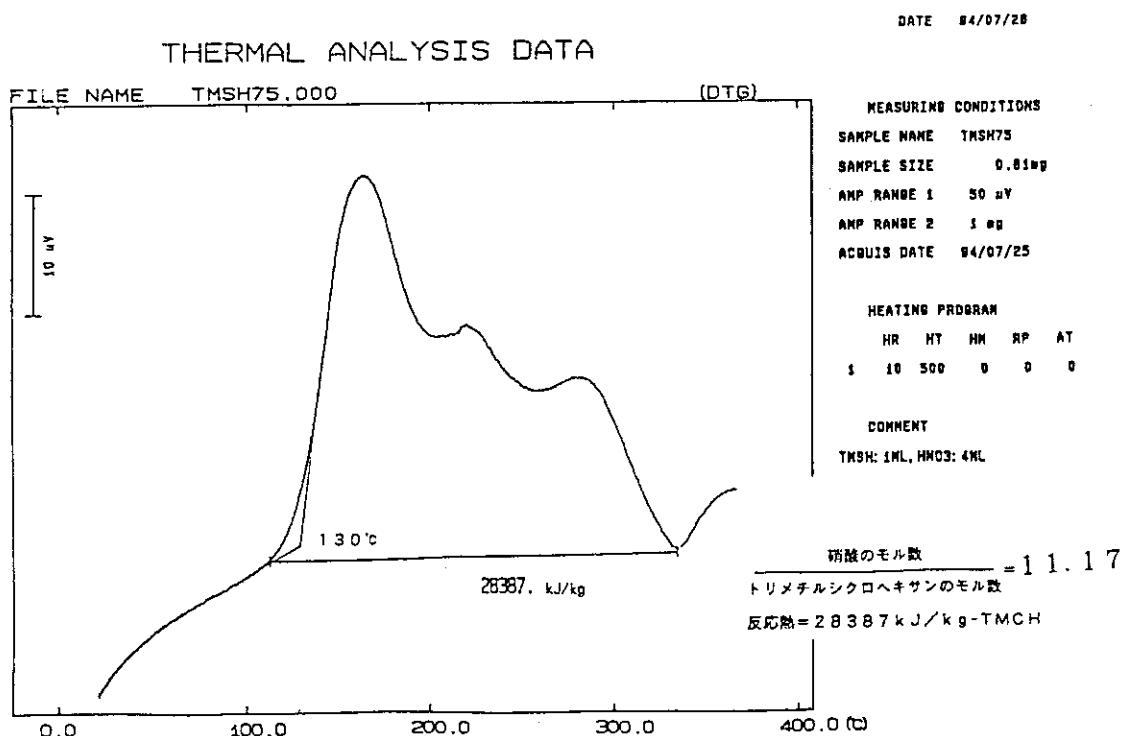


図 5. 12 硝酸/TMCHのDTA曲線 (TMCH75)

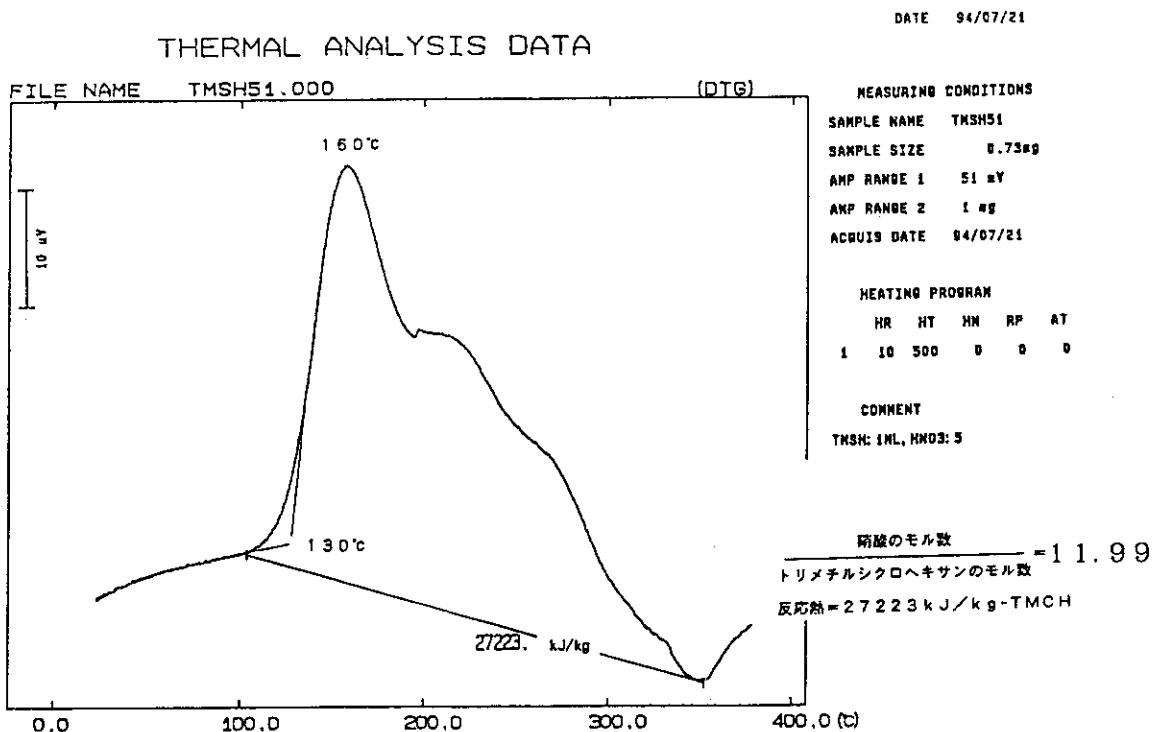


図 5. 13 硝酸／TMCHのDTA曲線 (TMCH51)

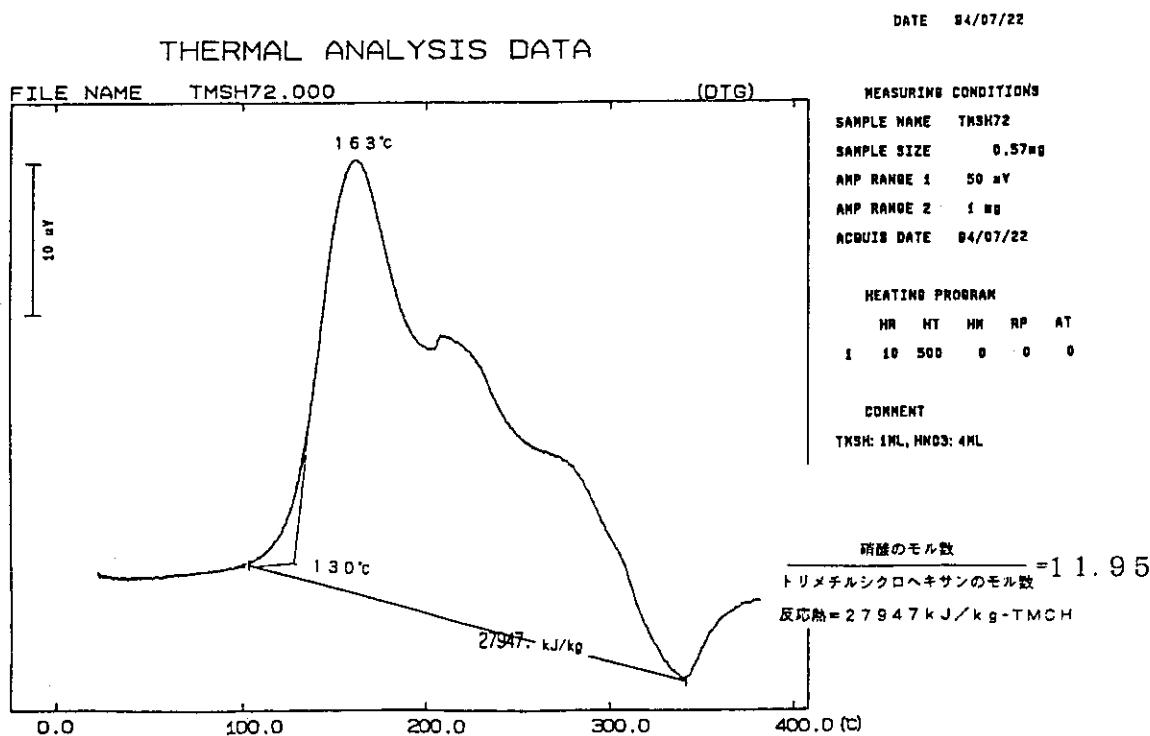


図 5. 14 硝酸／TMCHのDTA曲線 (TMCH72)

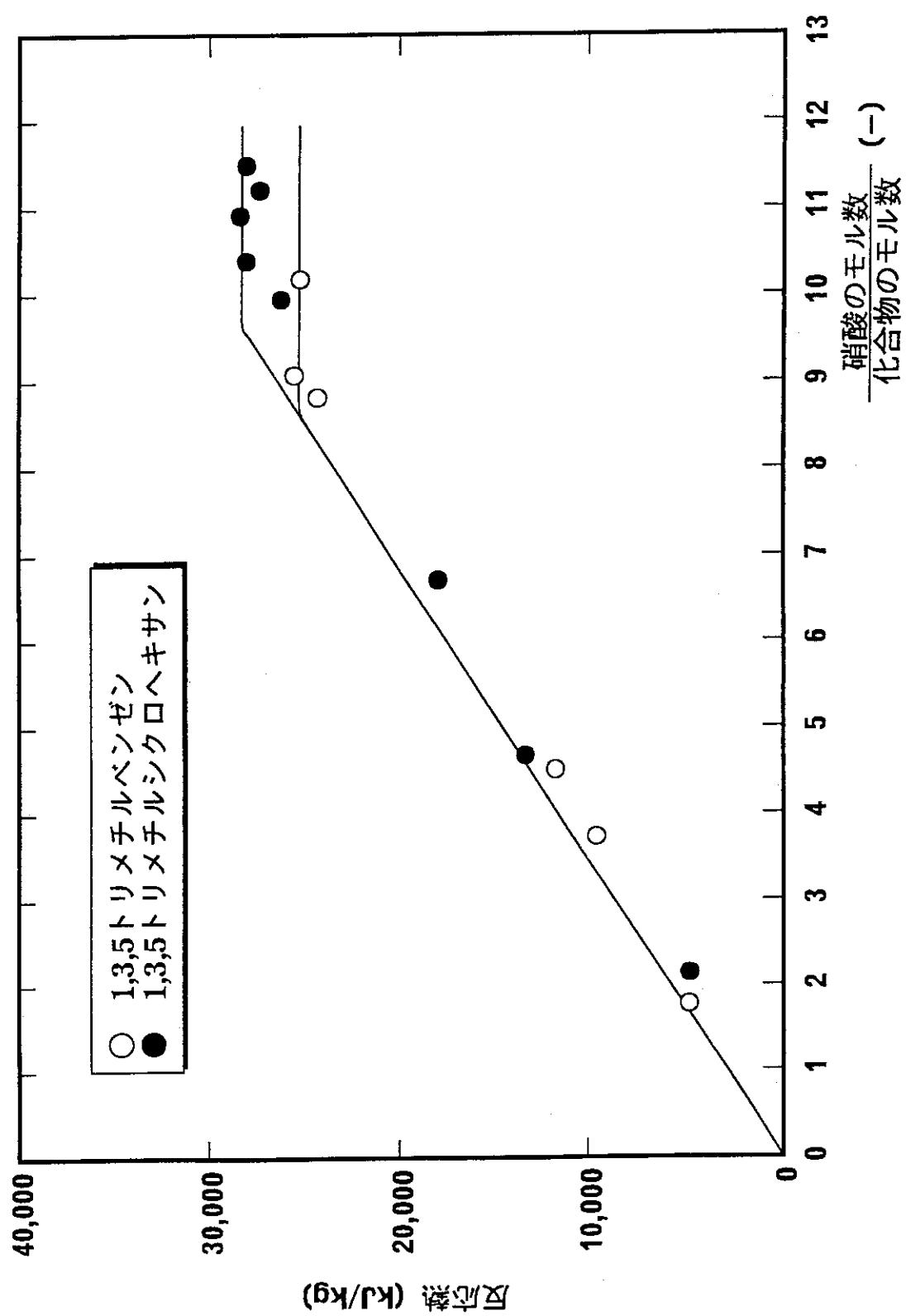


図 5. 15 硝酸／希釀剤不純物の反応熱とそのモル比の関係

## 6. まとめ

トムスク7では、貯槽が開放であるにも関わらず、硝酸水溶液の沸点を下回る温度で発熱反応が発生し、貯槽が破裂した。このような事象は、TBP/n-ドデカン系の溶媒を使用している限り考えにくい特異な事故である。そこで、トムスク7事故を誘引した原因を明らかにする調査を行つたが、その情報は極めて乏しく、事故の原因を究明する実験が必要になった。トムスク事故の推移からみて、事故を招いた原因が溶媒劣化生成物の蓄積、或いは希釀剤中の芳香族化合物の混入の可能性が濃厚になり、以下の実験を実施した。

- ① 劣化溶媒の分析と化学形の同定
- ② 溶媒劣化生成物と硝酸の反応熱
- ③ 希釀剤不純物と硝酸の反応熱

### (1) 劣化溶媒の分析と化学形の同定

硝化溶媒を分析した結果、溶媒と硝酸の反応により生成した劣化生成物は約110種類、含窒素劣化生成物としては35種類が検出された。これらの劣化生成物のうち、低温で熱分解する物質は低分子窒素化合物と硝酸n-ブチルである。低分子窒素化合物とは、亜硝酸n-プロピルや亜硝酸n-ブチルなどの低沸点成分である。n-ブタノールは、硝酸n-ブチルの生成量に比較して極端に小さい。従って、低沸点窒素化合物や硝酸n-ブチルが貯槽内に大量に蓄積した場合には、低温で発熱反応が発生する可能性があることが分かった。実験の結果、硝化溶媒中に生成したドデカンやTBPのニトロ化合物は熱的に比較的安定であり、急激な熱分解反応の起因物質にはならない。また、硝酸ウランが存在すると、溶媒と硝酸の熱分解反応は抑制されることが分かった。

### (2) 溶媒劣化生成物と硝酸の反応熱

TBPの加水分解生成物であるn-ブタノールと硝酸は、硝酸/n-ブタノールのモル比が小さいと30~60°C、モル比が増大すると常温で発熱を開始する。従って、n-ブタノールは硝酸と低温で反応して硝酸n-ブチルになると考えられる。硝酸が過剰に存在する場合には、n-ブタノールの反応熱はTBPの反応熱(約21,000kJ/kg)と殆ど同じである。

純度の高い硝酸n-ブチルを熱分解させると、その発熱開始温度は約203°Cである。しかし、硝酸が存在すると発熱開始温度は約90°Cまで低下する。また、過剰な硝酸が存在する場合には、硝酸n-ブチルの反応熱は約15,000kJ/kgになる。従って、硝酸n-ブチルは硝酸水溶液の沸点以下で大きな発熱を伴う熱分解反応を起こす可能性を持っている。

### (3) 希釀剤不純物と硝酸の反応熱

代表的な芳香族化合物である1,3,5トリメチルベンゼン(TMB)と硝酸の発熱開始温度は70~97°Cである。この発熱開始温度は硝酸水溶液の沸点より低いので、硝酸水溶液の沸点以下で発熱反応が発生する恐れがある。環式炭化水素である1,3,5トリメチルシクロヘキサン(TMCH)と硝酸の発熱開始温度は約130°Cである。この温度は硝酸水溶液の沸点より高く、貯槽が開放である限り、かつ

水相が存在する限り、急激な熱分解反応を引き起こす恐れは無いと言える。実験から、過剰な硝酸が存在する場合は、硝酸／芳香族化合物と硝酸／環式炭化水素の反応熱は共に約30,000kJ/kgである。

#### (4) 事故原因の推定

トムスク7において、低温で溶媒と硝酸の発熱反応を誘起し、貯槽を破裂させた原因是、以下の事象が重なり合ったと推定される。①トムスク7の工程には、貯槽内に溶媒の混入を防止する機器が備えられていない。②また、蒸発缶からウラン濃縮液を冷却せずに貯槽内に輸送している。③従って、貯槽内の温度上昇により溶媒の劣化反応が進行していたと考えられる。④この操作は、事故の以前にも行われていたと考えられ、貯槽内に長期間にわたって劣化溶媒が貯留されていた可能性が高い。⑤その結果、熱的に不安定な硝酸n-ブチルが蓄積した可能性がある。また、破裂した貯槽がウラン濃縮液を受け入れる役目を担っていたとするならば、蒸発缶内で希釀剤は水蒸気蒸留され、TBPが缶内で濃縮されるので、濃縮したTBPが劣化して硝酸n-ブチルが生成した可能性もある。⑥さらに、硝酸との反応性が高い芳香族化合物の混入も考えられる。⑦トムスク7の貯槽には、槽内を負圧に保つ槽類換気系がないので、排気能力が著しく劣っていたと考えられる。⑧従って、急激な熱分解反応が発生するとガスや水蒸気が大量に発生し、貯槽内の圧力の上昇により排気管の狭部が臨界流に達する可能性がある。⑨臨界流が起これば、その閉塞作用により貯槽が破裂する可能性を持っている。⑩貯槽が格納された地下セルの容積は小さいので、破裂エネルギーは減衰せず、これも被害を大きくした原因であると考えられる。

#### (5) 異常な化学反応に対する安全設計

わが国の再処理施設における多重防護の考え方に対照して、トムスク7では溶媒と硝酸の異常な化学反応の発生防止に関する安全対策や設計思想の仕組みにかなりの相違があると考えられる。表6.1に、わが国の安全確保対策に対比させて、トムスク7の設計思想と貯槽破裂の原因について纏めた一覧表を示す。表の結果から、トムスク7の事故は適切な安全確保対策が講じられていたならば、発生しなかった特異な事故であると判断される。

表 6. 1 トムスク貯槽の破裂原因と設計思想

項 目	トムスクの設計	事故原因の分析・検討	我が国 の 安全確保対策
トムスク事故の概要	<ul style="list-style-type: none"> <li>大型の貯槽（容積:35m<sup>3</sup>）</li> <li>濃硝酸の注入・液槽半省略</li> <li>圧力開放板（破裂板）の設置</li> <li>水蒸気加熱・冷却ラインの設置</li> <li>地下セルの容積小（110m<sup>3</sup>）</li> <li>煉瓦製の建家キャリー（約10000m<sup>3</sup>）</li> </ul>	<p>ウラン溶液を含む35m<sup>3</sup>の貯槽に14.2N 破砕せずに注入したところ、溶媒と硝酸の急激な熱分解反応が発生し、貯槽本体が破裂した。貯槽内の圧力は濃硝酸の注入（常圧）から150kPaまで2時間10分、500kPaまで2時間25分、1700kPaの貯槽破裂まで2時間25分かかった。貯槽本体の最高使用圧は約50g/cm<sup>2</sup>Gであると推算された。ガスチゲンガスが破裂したのに、貯槽が破裂した。貯槽を収納した地下セルの上蓋が飛び、キャラリーネ内で爆発して屋根や煉瓦壁が破壊した。環境放出量はbetaアイソトリーの~5%である。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>破裂部隔壁は小型である。</li> <li>硝酸注入時は、流れ下で搅拌する。</li> <li>密閉系の貯槽はない。</li> <li>建屋は鉄筋コンクリート製、煉瓦製無し。</li> <li>換気系の健全性は確保する。</li> <li>フィルタは定期検査する。</li> </ul>
事故の発生防止対策と貯槽排気管の仕切弁の閑度	<ul style="list-style-type: none"> <li>溶媒混入防止機器の欠落</li> <li>弁の操作で液体を圧送</li> <li>TBP/n-バラフィン系</li> <li>貯槽の排気能力の不足</li> <li>最高使用圧と破裂板設定圧（一般的には、使用圧と破裂板設定圧）</li> </ul>	<p>仕切弁は開（70%）。一般的に開放系であれば、急激な熱分解反応は起こらない。また、貯槽内の温度も硝酸／水の共沸点（121°C）を超えない（固有の安全性）。しかし、急激反応は~135°C以下で発生した。</p> <p>長期貯留のため、溶媒劣化が進行していた可能性あり。また、希硝酸不純物として芳香族化合物が混入した可能性がある。貯槽が破裂した原因は、仕切弁で流体が臨界流（非1）になつたためである。トムスクでは、貯槽の容量に比較して配管や仕切弁の径が小さい。破裂板は、使用圧以上で破裂した疑いがある。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>希硝酸洗浄機などの機器がある。</li> <li>過濾部防砂止板</li> <li>温度管理を実施する。</li> <li>槽内換気系の設置あり。</li> <li>排気ポート系には加圧／逆流のための仕切弁は無い。</li> <li>加圧方式の液輸送はない。</li> </ul>
貯槽の構造	<ul style="list-style-type: none"> <li>熱分解反応防止思想の欠如</li> <li>大容量の貯槽方式</li> <li>空気による換気系は無い。</li> </ul>	<p>密閉系では、発熱量が放熱量を上回れば温度が上昇し、急激な熱分解反応が発生する可能性がある。加圧液輸送方式は、弁の開閉を誤り、密閉系になる確率が高い。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>わが国では、原則として、密閉系の貯槽は無い。加圧／逆流のための弁類は設置しない。</li> </ul>
濃硝酸の注入操作	<ul style="list-style-type: none"> <li>液槽伴インタロック無し</li> <li>濃硝酸（14.2N）の注入</li> </ul>	<p>濃硝酸注入時に搅拌無し（誤操作）。溶媒／硝酸／ウラン溶液の3相が形成した。硝酸のみ密閉により局部的な発熱が起つた可能性がある。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>硝酸注入操作は次の流れ下で実施</li> <li>濃硝酸は注入しない。搅拌を行ふ。</li> </ul>
熱分解反応の誘因	<ul style="list-style-type: none"> <li>硝酸／溶媒の静置</li> <li>混入溶媒の検知不備</li> <li>混入溶媒のぬき出し口は無い。</li> <li>溶媒品質管理の不備</li> <li>負圧管理の欠如</li> </ul>	<p>TBPやドテカソの二トロ化合物は熱的に上昇的で安定であるので、起因物質にはならない。トムスクでは、溶媒劣化が進行し、硝酸n-ブチルが生成した可能性がある。硝酸n-ブチルは低温で昇熱するので、ガスと水蒸気の発生が極めて大きくなる。排气能力が劣つていれば、例え開放系でも圧力上昇の可能性がある（臨界流の発生）。硝酸ウランの存在は、事故の原因にはならない。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>溶媒受け入れ時の検査体制あり。</li> <li>溶媒の洗浄や精製の工程あり。</li> <li>負圧維持と十分な換気能力あり。</li> <li>溶媒／液相を長時間放置して貯留することはない。</li> </ul>

## 謝　　辞

この論文は、電源開発促進対策特別会計法に基づき、科学技術庁から日本原子力研究所が委託を受けて実施した「再処理施設セル換気系安全性実証試験」の研究成果の一部を纏めたものです。本研究の遂行にあたり、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）では研究計画、試験の方法、試験の結果などについて懇切なご検討とご審議を頂きました。ここに、深く感謝を申し上げます。

## 参考文献

- (1) IAEA, "Mission Report Radiological Accident at TOMSK7, Russian Federation, (1993年4月6日).
- (2) 小池、西尾、高田、塚本、宮田、渡辺、"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", JAERI-Techレポート (公開予定)
- (3) 科学技術庁 "ロシアのトムスクー7再処理施設の事故に関する調査報告書" (平成6年9月8日)
- (4) USDOE: "Trip Report Moscow and Tomsk, Russia June 19-29, 1993" (1993年9月).
- (5) ロシア原子力放射線安全監視国家委員会："トムスク7における放射能事故"、(1993年12月) (科学技術庁にて1994年4月に入手)
- (6) USDOE: "Joint United States/Russian Federation Meeting on Radiochemical Processing Safety" (1993年9月24日～25日).
- (7) H.A.Dewhurst, J. Phys. Chem. 61, 1466, (1957).
- (8) L.Stieglitz, R.Becker, Nuclear Fuel Cycle, 2, 333, (1983).
- (9) T.Colven, et al., "Interim Technical Report-TNX Evaporator Incident January 12, 1953", DP-25, Savannah River Laboratory (1953).
- (10) 消防庁危険物規制課監修、危険物技術研究会編、"危険物確認試験実施マニアル" 新日本法規出版、東京、p.66, (1966).

## 謝　　辞

この論文は、電源開発促進対策特別会計法に基づき、科学技術庁から日本原子力研究所が委託を受けて実施した「再処理施設セル換気系安全性実証試験」の研究成果の一部を纏めたものです。本研究の遂行にあたり、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）では研究計画、試験の方法、試験の結果などについて懇切なご検討とご審議を頂きました。ここに、深く感謝を申し上げます。

## 参考文献

- (1) IAEA, "Mission Report Radiological Accident at TOMSK7, Russian Federation, (1993年4月6日).
- (2) 小池、西尾、高田、塚本、宮田、渡辺、"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", JAERI-Techレポート (公開予定)
- (3) 科学技術庁 "ロシアのトムスクー7再処理施設の事故に関する調査報告書" (平成6年9月8日)
- (4) USDOE: "Trip Report Moscow and Tomsk, Russia June 19-29, 1993" (1993年9月).
- (5) ロシア原子力放射線安全監視国家委員会："トムスク7における放射能事故"、(1993年12月) (科学技術庁にて1994年4月に入手)
- (6) USDOE: "Joint United States/Russian Federation Meeting on Radiochemical Processing Safety" (1993年9月24日～25日).
- (7) H.A.Dewhurst, J. Phys. Chem. 61, 1466, (1957).
- (8) L.Stieglitz, R.Becker, Nuclear Fuel Cycle, 2, 333, (1983).
- (9) T.Colven, et al., "Interim Technical Report-TNX Evaporator Incident January 12, 1953", DP-25, Savannah River Laboratory (1953).
- (10) 消防庁危険物規制課監修、危険物技術研究会編、"危険物確認試験実施マニアル" 新日本法規出版、東京、p.66, (1966).