



JAERI-Tech

JP9950403

99-039



再処理溶媒及びその劣化物と  
硝酸との反応に関する安全性試験  
(受託研究)

1999年5月

宮田定次郎・高田準一・井田正明\*・中吉直隆\*  
塚本導雄・小池忠雄・渡邊浩二・西尾軍治\*

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、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

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

---

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1999

編集兼発行 日本原子力研究所

再処理溶媒及びその劣化物と硝酸との反応に関する安全性試験  
(受託研究)

日本原子力研究所東海研究所安全性試験研究センター燃料サイクル安全工学部

宮田定次郎<sup>+</sup>・高田 準一・井田 正明<sup>\*</sup>・中吉 直隆<sup>\*2</sup>

塙本 導雄・小池 忠雄・渡邊 浩二・西尾 軍治<sup>\*3</sup>

(1999年4月5日受理)

溶媒及び劣化溶媒と硝酸との反応の反応特性及び発熱特性に関する情報収集を目的として、純粋な溶媒並びに熱化学的及び放射線化学的に劣化させた溶媒を用いて、密封セル示差走査熱量計(SC-DSC) 及び加速速度熱量計(ARC)による熱分析試験、並びに、密閉容器(内容積3.0 l)による熱分解試験を実施し、以下に述べる結果を得た。

硝酸飽和溶媒、100%TBP溶媒(100%TBP/～2.7M HNO<sub>3</sub>)及びドデカン含有溶媒(30%TBP/70%n-ドデカン/～0.8M HNO<sub>3</sub>)、は約170℃と約210℃に極大を有する発熱ピークを与える、前者のピークは溶媒と硝酸との反応に起因し、その活性化エネルギーと頻度因子は124kJ/mol及び8.4×10<sup>13</sup>sec<sup>-1</sup>である。硝酸水溶液共存下での、密閉系における硝酸による溶媒の急激熱分解の開始温度は、開放系の場合とほぼ等しく140℃以上である。過濃縮したCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>含有硝酸配位溶媒は約180℃以上で急激に熱分解する。ドデカノン、n-ブタノール、硝酸n-ブチル等の溶媒劣化物は約80℃以下で硝酸と発熱的に反応する。

---

本報告書は、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。

東海研究所：〒319-1195茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

+ 高崎研究所環境・資源利用研究部

\* 日揮プランテック株式会社

\*2 日揮株式会社

\*3 財団法人高度情報科学技術研究機構

Investigation of the Exothermic Characteristics of Purex Solvents  
and its Main Degradation Products in the Presence of Nitric Acid  
(Contract Research)

Teijiro MIYATA <sup>†</sup>, Junichi TAKADA, Masaaki IDA <sup>\*</sup>, Naotaka NAKAGIRI <sup>\*2</sup>,  
Michio TSUKAMOTO, Tadao KOIKE, Koji WATANABE and Gunji NISHIO <sup>\*3</sup>

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

(Received April 5, 1999)

To make the safety evaluation of thermal hazard of the organic solvent (Tri-n-butyl Phosphate, TBP, and TBP/n-Dodecane mixture) in Purex reprocessing plants, thermal analysis of the solvent and its degradation products in the presence of nitric acid was made using a differential scanning calorimeter (DSC) and an accelerating rate calorimeter (ARC), and heating test of the solvent-nitric acid solution mixture with a pressure vessel (3.0 liter) at temperatures up to about 200 °C.

An ARC experiment of both nitric acid saturated solvents, 100%TBP/ $\sim$  2.7M HNO<sub>3</sub> and 30%TBP/70%n-Dodecane/ $\sim$  0.8M HNO<sub>3</sub>, showed a low temperature exotherm at about 170 °C and a second less energetic exotherm at about 210 °C. The former exotherm would be associated with the exothermic reaction of TBP and nitric acid, and a mathematical treatment of the ARC data leads to 124kJ/mole and  $8.4 \times 10^{13}$ sec<sup>-1</sup> as the activation energy and frequency factor for the reaction, respectively.

---

This work was carried out by Japan Atomic Energy Research Institute under the auspices of the Science and Technology Agency of Japan.

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

\* JGC PLANTECH CO.,LTD

\*2 JGC Corp.

\*3 Research Organization Information Science & Technology

A DSC measurement revealed the occurrence of exothermic reaction of the solvent degradation products such as dodecanone, n-butanol and n-butyl nitrate with nitric acid at temperatures below 80 °C.

The violent exothermic reaction was observed between the solvent and nitric acid at about 140 °C in the presence of aqueous nitric acid solution in a closed vessel, the temperature being the same as that in an open vessel. A viscous mass obtained by drying out the solvent-nitric acid mixture containing Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> used as a model substance of uranyl nitrate underwent an explosive decomposition with a flame at temperatures above 180 °C.

Keywords: Purex, Reprocessing Plants, Thermal Analysis, TBP, n-Dodecane, Nitric Acid, DSC, ARC, Activation Energy, Frequency Factor, Degradation Products

This is a blank page.

## 目 次

1.はじめに -----	1
2.試験方法 -----	1
2.1 試薬 -----	1
2.2 劣化溶媒の調製 -----	2
2.2.1 熱化学的劣化溶媒の調製 -----	2
2.2.2 放射線化学的劣化溶媒の調製 -----	3
2.3 密閉容器での硝酸による溶媒の急激熱分解試験 -----	3
2.3.1 密閉容器 -----	3
2.3.2 試験方法 -----	3
2.4 热分析装置及び測定法 -----	3
2.5 溶媒劣化物の分析 -----	4
2.5.1 ガスクロマトグラフ (GC) による分析 -----	4
2.5.2 ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) による分析 -----	5
2.5.3 イオンクロマトグラフ (IC) による分析 -----	5
3.試験結果及び考察 -----	6
3.1 溶媒劣化物及び劣化溶媒と硝酸との反応の発熱挙動 -----	6
3.1.1 密封セル示差走査熱量計 (SC-DSC) による検討 -----	6
3.1.2 加速速度熱量計 (ARC) による検討 -----	7
3.2 密閉容器による硝酸水溶液共存下での溶媒及び劣化溶媒の急激熱分解試験 -----	9
3.2.1 硝酸による溶媒の急激熱分解が誘起される条件 -----	10
3.2.2 硝酸による溶媒の急激熱分解の開始温度と熱的制限値(135 °C)の関係 -----	11
3.2.3 開放系と密閉系の違いが溶媒の急激熱分解に及ぼす影響 -----	12
3.3 溶媒の過濃縮が急激熱分解に及ぼす影響 -----	12
3.4 異常化学反応の防止対策 -----	14
3.5 含窒素溶媒劣化物の熱安定性評価 -----	14
4.まとめ -----	15
謝辞 -----	16
参考文献 -----	17

## Contents

1. Introduction -----	1
2. Experimental Procedures -----	1
2.1 Reagents -----	1
2.2 Preparation of Degraded Solvents -----	2
2.2.1 Preparation of Thermochemically Degraded Solvents -----	2
2.2.2 Preparation of Radiolytically Degraded Solvents -----	3
2.3 Violent Exothermic Reaction of Solvents with Nitric Acid in Pressure Vessel -----	3
2.3.1 Pressure Vessel -----	3
2.3.2 Procedure of Test with Pressure Vessel -----	3
2.4 Apparatus of Thermal Analysis and Methods -----	3
2.5 Chemical Analysis of Solvent Degradation Products -----	4
2.5.1 Analysis with Gas Chromatograph (GC) -----	4
2.5.2 Analysis with Gas Chromatograph/Mas Spectrometer (GC/MS) -----	5
2.5.3 Analysis with Ion Chromatograph (IC) -----	5
3. Results and Discussion -----	6
3.1 Exothermic Behaviour of Solvent and Solvent Degraded Products in the Presence of Nitric Acid -----	6
3.1.1 Measurement with Sealed Cell-differential Scanning Calorimeter (SC-DSC) -----	6
3.1.2 Measurement with Accelerating Rate Calorimeter (ARC) -----	7
3.2 Violent Exothermic Reaction of Solvents in Presence of Aqueous Nitric Acid Solution in Pressure Vessel -----	9
3.2.1 Conditions for Occurrence of Violent Exothermic Reaction of Solvents with Nitric Acid -----	10
3.2.2 Relationship between Thermal Limit(135 °C) and Temperature of Initiation of Violent Exothermic Reaction of Solvents with Nitric Acid in Presence of Aqueous Nitric Acid Solution -----	11
3.2.3 Dependence of Test Conditions (Open and Closed Systems) upon Violent Exothermic Reaction of Solvents with Nitric Acid -----	12
3.3 Exothermic Thermal Decomposition of Viscous Mass Obtained by Drying out Mixture of Solvent and Nitric Acid Solution Containing Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -----	12
3.4 Counterplan for Preventing Exothermic Reaction at Lower Temperatures (< 80 °C) -----	14
3.5 Test of Thermal Stability of Nitrogen-containing Solvent Degradation Products -----	14
4. Summary -----	15
Acknowledgments -----	16
References -----	17

## 1. はじめに

わが国で建設されているピューレックス法再処理プラント（青森県六ヶ所村）では、ウランやプルトニウムの抽出・精製に TBP (Tributyl Phosphate) と n-ドデカン希釀剤との混合物（通常 30vol%TBP+70vol%n-ドデカン）が有機溶媒（ここでは溶媒と記す）として用いられる<sup>1)</sup>。TBP は、硝酸や金属硝酸塩と錯体を生成すると共に、有機化合物としては水に対する溶解性が比較的高い(0.380g/l 22 °C)<sup>2)</sup>。したがって、再処理工程では、溶媒は通常硝酸または硝酸塩と接触した状態にある場合が多い。

硝酸は強力な酸化剤であり、はげしい条件の下では有機化合物を完全に酸化する能力を有し<sup>3)</sup>、この酸化反応は一般的に発熱を伴う。したがって、再処理施設の Pu 蒸発缶や濃縮缶等の加熱工程では、万一溶媒が混入した場合には硝酸または硝酸塩との間で発熱を伴う急激な熱分解反応を誘起する恐れがある。こうした溶媒と硝酸または硝酸塩との急激な熱分解反応を防止するために、わが国の再処理施設の Pu 蒸発缶等の加熱を伴う工程には熱的制限値（135 °C）が設定されている。この値が妥当であることは、再処理モデルプラントを想定して実施した安全性実証試験で確認されている<sup>4)</sup>。

一方、1993 年 4 月 6 日、ロシアのトムスク-7 再処理施設において、ウラン水溶液の酸濃度を調製する貯槽で、爆発事故が発生した<sup>5)</sup>。科学技術庁による事故情報の収集と事故原因の分析に関する調査・検討の結果、事故が発生した貯槽の温度がわが国の再処理施設に設定されている熱的制限値を大きく下回っていた（70 ~ 90 °C と推定されている<sup>6)</sup>）ことから、比較的低い温度での発熱反応（異常化学反応と称する）が引き金となって、爆発事故の直接原因となった溶媒と硝酸との急激な熱分解反応が誘起されたと結論された<sup>7)</sup>。これらの調査の過程で、事故を招いた原因が溶媒の劣化物の蓄積、もしくは希釀剤中に混入した芳香族化合物の可能性が濃厚とされた。しかし、溶媒劣化物や希釀剤中の不純物と硝酸との熱化学反応の情報は皆無に等しい。わが国の再処理施設の安全確保のためにも、トムスク事故の教訓を反映させることは重要であり、そのためにはこの事故の原因を究明する必要がある。そこで、日本原子力研究所（以下、原研と略記する）は溶媒劣化物や芳香族化合物と硝酸との化学反応に関する安全性実証試験を、科学技術庁の委託を受けて実施してきた。

この安全性実証試験に関しては、これまでに TBP の主要な劣化生成物である n-ブタノール及び硝酸 n-ブチル並びに希釀剤中の不純物として芳香族化合物のトリメチルベンゼン（TMB）及び飽和環状炭化水素のトリメチルシクロヘキサン（TMC）を用いて検討し、その結果をすでに報告した<sup>8)</sup>。本論文では、本実証試験においてその後の検討で得られた溶媒及び溶媒の熱化学的及び放射線化学的劣化生成物と硝酸との化学反応に関する結果を報告する。

## 2. 試験方法

### 2.1 試薬

n-ドデカン (n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>) は、日本鉱業(株) 製 (GC) による純度 98.9%、その他の不純物として n-C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>

と n-C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> をそれぞれ 0.5% と 0.6% 含む) を使用した。TBP ((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>3</sub>PO) は純度 98% 以上 (DBP は 0.15% 以下) の市販特級品を使用した。また、硝酸は関東化学(株)製の特級試薬(濃度 60-62%、規定度 13.6N、比重 1.38) を使用した。水は、市販の精製水をミリポア・スーパー Q システム(日本ミリポア社)により比抵抗 18 Ω·cm 以上、有機物濃度 0.1mg/l 以下に精製し、使用した。

硝酸 n-ブチル、2-及び 6-ニトロドデカン、リン酸ジブチル=2-ニトロブチル、並びにリン酸ジブチル=3,3-ジニトロブチルは、合成品<sup>9)</sup> を用いた。ドデカノン類及びドデカノール類、DBP、n-ブタノール、有機酸、ニトリル類は市販の特級品を用いた。

## 2.2 劣化溶媒の調製

試験に用いる劣化溶媒は、硝酸を飽和濃度含む硝酸配位溶媒を所定時間加熱(最大 196 °C)する方法(熱化学的劣化と称する)並びに放射線を照射する方法(放射線化学的劣化と称する)により調製した。劣化溶媒の調製に用いた硝酸配位溶媒は、TBP または 30%TBP/70%n-ドデカンに等量の 10N 硝酸水溶液を加え、振蕩機により約 30 分間攪拌の後、水溶液相を分離する方法により調製した。溶媒に配位した硝酸の濃度は、1N NaOH 標準液により、フェノールフタレンのエタノール溶液を指示薬とする滴定法により求めた。なお、上述の方法により調製した硝酸配位溶媒及び劣化溶媒は、使用に供するまで冷蔵庫(-5 °C)に保管した。

以下に、それぞれの溶媒劣化方法について述べる。

### 2.2.1 热化学的劣化溶媒の調製

#### (1) 热化学的劣化装置及び劣化方法

熱化学的劣化に用いた装置のフロー図を図 2.2-1 に示す。装置は、耐圧ガラス反応容器(耐圧ガラス工業(株)製 TEMV-1,000 型を一部改良、最大溶媒仕込量 850 mL、使用温度範囲 0 ~ 200 °C)、溶媒循環供給ライン、硝酸供給ライン、冷却器、ガス捕集部、ガスマータ等からなる。接液部は、ガラス、SUS-316 またはテフロンである。反応容器には、攪拌機、水冷却管、圧力センサー、温度センサー、安全弁(作動圧力 3kg/cm<sup>2</sup>) 等が設置されている。溶媒循環供給ラインは、内径 6mm の SUS-316 製の配管部と循環ポンプ(富士ポンプ株式会社製 MC401-30 型、流量 50 ~ 500 mL/min) からなり、溶媒の仕込、分析用試料の分取、溶媒の溶存空気の He 置換及び溶媒の温度コントロールに供した。また、硝酸供給ラインは硝酸を追加するのに用い、内径 6mm の SUS-316 製の配管部と硝酸供給ポンプ(富士ポンプ株式会社製 MCE071-18 型、流量 2.6 ~ 26 mL/min) からなる。また、ガスマータは品川精器株式会社製の湿式ガスマータ W-NK-0.5 型(シリコンオイル使用。最小目盛り 0.001 L) である。

劣化は、所定量(約 800 mL) の硝酸配位溶媒をこの装置に仕込み、He ガスで溶媒中の空気を置換した後、所定の昇温速度(1.25 ~ 2.5 °C/min) °C で加熱する方法で行なった。溶媒温度が 120 °C 近辺に達すると硝酸の熱分解により NO<sub>2</sub> ガスが発生し、溶媒は茶褐色を呈した。温度が 135 °C を越えると、硝酸が消費尽くされるまで激しい発泡を繰り返した後、薄黄色透明となった。

劣化を継続する場合には濃硝酸(約 13N) を追加した。硝酸を完全に消費した後、20 ~ 30 °C 昇温すると溶媒は赤色に変色した。熱化学的劣化では、種々の条件(表 2.2-1 参照) で劣化を行い、性状の異なる複数の劣化溶媒を調製した。

### 2.2.2 放射線化学的劣化溶媒の調製

放射線化学的劣化溶媒は、硝酸配位溶媒をパイレックスガラス製の共栓付き三角フラスコに入れ外部から<sup>60</sup>Coのγ線（線量率8.8～14.9kGy/h）を照射するか、またはSUS製の反応容器内でArガスを溶媒液面に通気しながら高エネルギーの電子線（2MeV）を照射する（吸収線量は最大2,000kGy）方法により調製した。照射はいずれも室温で行なった。

## 2.3 密閉容器での硝酸による溶媒の急激熱分解試験

### 2.3.1 密閉容器

密閉容器の外形を図2.3-1に示す。本容器（内容積3.0 l）は、溶媒加熱用の外部ヒータ（AC210V、5kW）、破裂板（設定圧力2～7MPa）及び容器内高圧ガス排出用ベント系より構成される。密閉容器の材質は、SUSF316である。図2.3-2に、ベント系配管系統図を示す。

### 2.3.2 試験方法

再処理施設セル換気系安全性実証試験に用いられている第1モデルセル（内径3mφ、胴長約2.7m、容積18.6m<sup>3</sup>、SUS304製）<sup>10)</sup>内に設置された密閉容器に、硝酸配位溶媒と硝酸水溶液を全量で2.0 lになるように仕込み、一定の電力（0.85～3kW）で加熱し、反応させた。また、試験では、反応で発生したガス、硝酸水溶液からの水蒸気等の蓄積により上昇する容器内の圧力、ヒータと反応熱により上昇する溶媒、水溶液及びガスの温度を測定すると共に、加熱反応後の溶媒の劣化生成物を同定・定量した。

熱分解試験は、通常破裂板が破れるまで反応させ、セル内にガスを放出させた。また、放出ガスの着火と爆発の有無を調べるため、破裂板の近傍に設置された点火源を点火させた。

## 2.4 热分析装置及び測定法

熱分析には、密封セル示差走査熱量計（SC-DSC）及び加速速度熱量計（ARC）を用いた。SC-DSC測定は理学電機株式会社製のTAS-300シリーズDSC-8230型により、SUS製の密封セル（耐圧50kg/cm<sup>2</sup>）に試料1～3mgを空気雰囲気下で封入し、通常昇温速度10°C/minの条件で行なった。硝酸添加の測定では、所定の割合になるように、溶媒劣化物と硝酸とをセルに直接封入した。封入後は、速やかに昇温を開始した。なお、硝酸n-ブチル、2-及び6-ニトロドデカン、リン酸ジブチル=2-ニトロブチル、並びに、リン酸ジブチル=3,3-ジニトロブチルの溶媒劣化物のDSC測定は、住友化工業（株）の協力を得て行なった。この測定では、SUS-304製セル（容量15μl、耐圧50kg/cm<sup>2</sup>以上）とセイコー電子工業（株）製の示差走査熱量計（DSC-200型）を用いた。

一方、ARC測定は、CSI（Columbia Scienctific Industries）社製のARC2,000型により、チタニウム製ポンプ（厚さ0.081または0.06mm、内径2.54cm、重さ6～10g）に、空気雰囲気下で所定量の試料（0.5～5g）をシリジンで直接導入し、密封下で加熱する方法で行なった。硝酸添加の測定では、試料と濃硝酸（13M）を個別にシリジンにより直接ポンプに導入した。導入後は、速やかに測定を開始した。検出感度（最小検知発熱速度）は、通常0.02°C/minであった。一部のARC測定では、測定時に発生するガスを採取し、ガスクロマトグラフ（GC）またはガスクロ

マトグラフ/質量分析計 (GC/MS) により成分を分析した。

## 2.5 溶媒劣化物の分析

劣化溶媒、溶媒劣化物及びガス分析装置として、GC、GC/MS 及びイオンクロマトグラフ (IC) を使用した。これらの分析装置及び測定法は以下の通りであった。なお、置換異性体の化学形同定等の詳細は、他の報告書<sup>9)</sup>を参照されたい。

### 2.5.1 ガスクロマトグラフ (GC) による分析

液体生成物の GC 分析には、検出器として水素炎イオン化検出器 (FID) 及び炎光光度検出器 (FPD) を付置した島津製作所製の GC-7A PFFP 型の装置を用いた。カラムには溶融シリカ・キャピラリカラム (J&W 社製 DBP-5、30m) を用い、試料の導入はスプレット・スプレットレス試料導入装置 (島津製作所製 SPL-G9 型、スプリット比=2/30) により行なった。キャリアガスは He を用い、分析は昇温条件 (初期温度 100 °C (8min) → 3 °C/min → 260 °C) で行ない、試料導入部の温度は 250 °C であった。なお、試料は、所定量の試料をマイクロシリンジで分取し、GC に直接注入 (0.5 ~ 1 μl) した。

また、原子発光検出器 (AED) による GC 分析では、横河アナリティカルシステムズ社製の HP5890A 型の GC と溶融シリカ・キャピラリカラム (J&W 社製 DBP-5、25m) を用い、FID 分析と同様の昇温条件で行なった。検出波長は、炭素 (C) 含有化合物と窒素 (N) 含有化合物それぞれ 193 と 174nm であった。キャリアガスに He を用い、スプリット比 2/30 で測定した。その他の条件は、FID 分析に準じた。

一部の試料では、前処理として、高沸点で、かつ熱安定性が低いために GC 分析が困難な有機酸、酸素含有有機物、有機リン酸化合物等をメチルエステル誘導体化 (ME 化) して、GC 分析に供した。ME 化処理は、N-Methyl-N-nitroso-p-toluenesulfonamide (PTSA) と強アルカリで発生させたジアゾメタンをメチル化剤として用い、自動微量試料エ斯特化装置<sup>11)</sup> (住友化学工業 (株) 製) により行なった。

ガス状生成物の GC 分析では、装置として島津製作所製の GC-3B T 型を主に用い、C<sub>5</sub> 以上の炭化水素および全有機炭素 (プロピレン換算) の分析では同社製の GC-4C PTF 型を使用した。カラムと測定条件は以下の通りであった。

- ① He、水素 (H<sub>2</sub>)、酸素 (O<sub>2</sub>)、窒素 (N<sub>2</sub>) 及び一酸化炭素 (CO) 等の無機ガスは、Porapak Q (50-80 Mesh) 2m と Molecular Sieve 5A (60-80 Mesh) 2.9m を連結したカラムを用い、カラム温度 70 °C、注入口温度 100 °C、検出器 (TCD) 温度 70 °C、キャリアガス流量 30 mL/min (アルゴン) の条件で分析した。
- ② 二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) と亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O) は、カラムとして Porapak Q (50-80 Mesh) 3.5m を用い、カラム温度 50 °C、注入口温度 80 °C、検出器 (TCD) 温度 50 °C、キャリアガス流量 50 mL/min (He) の条件で分析した。
- ③ C<sub>1</sub> 及び C<sub>2</sub> 並びに C<sub>3</sub> 及び C<sub>4</sub> の炭化水素は、カラムとしてそれぞれ Porapak Q (50-80 Mesh) 3.5m 及び Dimethyl Sulfolane (25%) (Simalite (60-80 Mesh)) 6m を用い、カラム温度 0 °C、注入口温度 110 °C、検出器 (FID) 温度 110 °C、キャリアガス流量 20 mL/min (N<sub>2</sub>) の条件で分

析した。

- ④ C<sub>5</sub> 以上の炭化水素は、カラムとして Silicone Gum SE-30(20%) (Chromosorb-WAW(60-80 Mesh) 3m を用い、カラム温度 (50 °C (4min) → 6 °C/min → 230 °C)、注入温度 100 °C、検出器 (FID) 温度 100 °C、キャリアガス流量 40 mL/min (N<sub>2</sub>) の条件で分析した。
- ⑤ 全有機炭素 (プロピレン換算) は、カラムとして Diasolid L(100-120 Mesh) 1.5m を用い、カラムと注入の温度 100 °C、検出器 (FID) 温度 100 °C、キャリアガス流量 40 mL/min (N<sub>2</sub>) の条件で分析した。

GC による定量分析は、液状物質では内部標準法により行なった。内部標準物質には、n-ペンタデカン (n-C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>) または TEP (Triethyl Phosphate) を用いた。一方、ガス状物質の定量分析では、それぞれの標準ガスの分析結果に基づいて作成した検量線を利用して行なった。また、発生ガス量は反応前後のガスマータのよみから求めた。標準ガスは、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 及び CO は住化精化 (株) 製を、また He と N<sub>2</sub>O は純ガスを窒素で希釈して調製したもの用いた。また、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 炭化水素は住化精化(株)製、C<sub>5</sub> 以上の炭化水素は純物質の液体の一定量を窒素で満たしたガラス容器に注入、気化させて調製したものを用いた。この場合、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 及び C<sub>7</sub> 成分の検量線は、それぞれ n-ペンタン、n-ヘキサン及び n-ヘプタンで代表させた。亜硝酸-n-ブチルと硝酸-n-ブチルはそれぞれ標準物質を用いて検量線を作成した。プロピレンは (全有機炭素測定用) は、純物質を窒素で希釈して調製した標準ガスを用いた。

なお、窒素酸化物 (NO 及び NO<sub>2</sub>) の定量は、JIS K 0104 (1984) に従い、光吸收測定法により行なった。この場合のガス分析は、窒素酸化物の反応による影響を避けるために、試料採取後 30 分以内に開始した。

### 2.5.2 ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) による分析

液体生成物の GC/MS 分析には、横河アナリティカルシステムズ社製の HP5890A 型と HP5989A 型をそれぞれ GC と MS として構成された装置を用いた。GC 部の操作条件とカラム等は、先に述べた FID による GC 分析と同じであった。MS 部の操作条件は、電子衝撃イオン化 (EI 法) では、イオン化エネルギー 70eV、イオン源温度 250 °C、電子増倍管印加電圧 1800 ~ 2,200V であり、化学イオン化 (CI 法) では、反応ガスとしてイソブタンを用い、イオン化電圧 240eV、イオン源温度 150 °C、電子増倍管印加電圧 1800 ~ 2,200V であった。

一方、ガス状生成物の GC/MS 分析では、島津製作所製の QP1100EX 型システムを用いた。GC には Silicone Gum SE-30(20%) (Chromosorb-WAW、60-80 Mesh) を充填した内径 3mmx 長さ 3.0m のカラムを用いた。分析は、キャリアガスとして He を用い、注入部温度 100 °C、昇温条件 (50 °C (8min) → 6 °C/min → 260 °C) で行なった。また、MS は、EI 法 (イオン化エネルギー:70eV) 及び CI 法 (イオン化エネルギー:240eV、反応ガス:メタンとイソブタン) により、イオン源温度 250 °C で行なった。

### 2.5.3 イオンクロマトグラフ (IC) による分析

IC 分析は、DBP の定量に利用した。測定には、Waters 社製の高圧ポンプ (50 型) 及び検出器 (M430 型電気伝導度検出器) を用い、カラムには東ソー (株) 製の TSKgel DEAE-2SW

(4.6mmI.D.x250mm) を用いた。溶離液は、緩衝液 (pH6.1、0.1N-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0.1N-Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> の 4 対 1 混合液) とアセトニトリルの混合液 (80vol%/20vol%) を用いた。流速、測定温度及び注入量はそれぞれ 0.8 mL/min、室温、20 μL であった。

### 3. 試験結果及び考察

#### 3.1 溶媒劣化物及び劣化溶媒と硝酸との反応の発熱挙動

硝酸は強力な酸化剤であり、激しい条件の下では広範囲の有機物を完全に酸化分解する能力を有し<sup>3)</sup>、反応性の高い有機物とは穏和な条件下でも発熱的に反応する。このように他の物質と発熱を伴う化学反応を起こす反応性の化学物質が係わる施設や化学工程における熱分解等の危険性を実験的に予測する方法の一つとして、熱分析は有用である。この方法は DSC、DTA、TG 等の非断熱系での測定方法と ARC 等の断熱系での測定方法に大別される。

前者による方法は、微量 (数 mg) の試料量で反応熱、発熱開始温度等を短時間で測定できる等の利点があるが、感度が比較的低く (0.04 ~ 0.8 °C/min)<sup>1,2)</sup>、最近では反応性化学物質の危険性のスクリーニング試験に利用される<sup>1,3)</sup>。これに対して、後者の方法は、発熱検知限界が 0.02 °C/min (発熱量として  $2.4 \times 10^7 \text{ cal/g} \cdot \text{sec}$ )<sup>1,2)</sup> 以下と感度が高く、かつ多量の試料 (0.5 ~ 3g) を用いることが出来るので、DSC 等に比べてより正確な情報が得られる。

本試験では、両測定法により検討した。以下に、それぞれの測定方法により得られた結果を述べる。

##### 3.1.1 密封セル示差走査熱量計 (SC-DSC) による検討

通常の昇温条件 (10 °C/min) での SC-DSC 測定では、高純度の TBP と n-ドデカンは濃硝酸 (13M) とは熱的制限値 (135 °C) 以下の温度では、図 3.1-1 及び図 3.1-2 から明らかなように、発熱は観測されない。しかし、昇温速度を 3 °C/min (図 3.1-3) に下げると、100 °C 近傍から発熱が検知される。測定時間が長くなると、溶媒の劣化により生成した反応性の物質が蓄積し、低温で検知可能な発熱反応が誘起されるためと考えられる。したがって、溶媒劣化物は異常化学反応の原因になり得る。

電子線照射 (最大吸収線量 2,000kGy) により劣化させた 2 種類の硝酸配位溶媒 (100%TBP/2.6M HNO<sub>3</sub>、30%TBP/70%n-Dodecane/1.2M HNO<sub>3</sub>) の SC-DSC 測定では、図 3.1-4 及び図 3.1-5 に示すように、両溶媒とも線量の増加と共に発熱ピークは低温側に大きくシフトし、熱的制限値 (135 °C) 以上であった発熱開始温度が 80 °C 以下まで低下する結果が得られた。放射線化学的劣化は、熱化学的劣化とほぼ同様の劣化物を生じる<sup>9)</sup>ので、明らかに劣化溶媒が溶媒と硝酸との急激な熱分解反応の引き金になる異常化学反応を誘起する可能性がある。なお、溶媒に初期に配位させた硝酸は放射線照射により分解される (2,000kGy では、前者で 2.6M から 2.34M、後者で 1.2M から 0.49M に減少) ので、発熱ピークの極大値は単純に比較できない。

劣化溶媒が異常化学反応の原因になり得ることは、先に述べた。その原因物質を特定するため、溶媒と硝酸との熱化学的劣化で生成が確認された 17 種類の溶媒劣化物<sup>9)</sup>について、濃硝酸 (13N)

との反応の発熱挙動を SC-DSC により調べた。その結果の一部を図 3.1-6～図 3.1-12 に示す。TBP と硝酸の反応として、最も重要な脱アルキル化<sup>14)</sup>で生成する硝酸 n-ブチル ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONO}_2$ ) は、約 73 ℃から発熱を開始し、約 169 ℃に極大値を有する DSC 発熱曲線を与える（図 3.1-6）。また、脱アルキル化に次いで重要な加水分解反応で生成する n-ブタノールも、図 3.1-7 に示すように、約 52 ℃で発熱を開始し、150 ℃までにはほぼ反応を終了する。したがって、これらの溶媒劣化物は明らかに異常化学反応の原因物質になり得る。

その他の主要な溶媒劣化物の中では、n-ドデカノール ( $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ )、ドデカノン ( $n\text{-C}_{12}(\text{O})\text{H}_{23}$ ) 等のドデカンの酸化生成物が 80 ℃以下で発熱を開始する（図 3.1-8 と図 3.1-9 参照）。また、n-酪酸 n-ブチル ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ) は、約 80 ℃から発熱を開始し（図 3.1-10）、有機酸（図 3.1-11）及びニトリル類（図 3.1-12）は 100 ℃以上で発熱を開始する。さらに、DBP は、発熱開始温度は TBP より少し低い（図 3.1-13）が、135 ℃以下では安定である。

DSC 法では、温度と発熱速度（Heat Flow）の関係を示す DSC 発熱曲線（図 3.1-14）が得られる。この発熱曲線の発熱ピークの傾斜が最大となる温度での接線をベースラインに外挿し、それと交わった温度 ( $T_0$ ) を、一般的に発熱開始温度 ( $T_{DSC}$ ) とする<sup>13)</sup>。このようにして求めた各種溶媒劣化物の発熱開始温度及び最も低温側の発熱ピークが極大となる温度を、表 3.1-1 に示す。測定時の濃硝酸の添加量と溶媒劣化物の量が異なることによる多少のばらつきが見られるが、アルコール類、ケトン類と硝酸 n-ブチルの発熱開始温度は 50 ～ 78 ℃と特に低い。これらの物質は、溶媒中に蓄積されると異常化学反応の原因になる可能性がある。

### 3.1.2 加速速度熱量計（ARC）による検討

#### (1) 異常化学反応の原因物質の検討

ARC 法は、発熱を伴う反応を容易に起こす反応性化学物質の潜在的危険性（エネルギー危険性）を評価するための代表的な試験法の一つであり<sup>15)</sup>、DSC 法に比べて多量の試料が利用でき、かつ発生ガスによる圧力変化の情報も得られるので、より正確な評価が可能である。また、ARC 測定では、DSC で測定出来ない微弱な発熱も検知できるので、DSC 法に比べて相当低い発熱開始温度が得られる。なお、ARC 法での発熱開始温度は、一般的に発熱が検知された温度（正確には φ ファクター補正<sup>15)</sup>が必要）とされている。

ARC 測定では、自己発熱速度（Self Heat Rate）及び圧力上昇速度（Pressure Rate）とポンプ温度との関係として結果が通常表示される。図 3.1-15 は、硝酸を配位させた高純度の 100%TBP 溶媒（100%TBP/2.6M HNO<sub>3</sub>）についての結果を示す。これから、発熱開始温度は約 95 ℃であることが分かる。この値は SC-DSC 測定（図 3.1-1）の結果に比べて約 40 ℃低い。この程度の差は両測定法で通常認められている<sup>15)</sup>。

ARC で検出した 95 ℃近傍の発熱（図 3.1-1 参照）は、SC-DSC では検知されなかったが、この温度でも TBP と硝酸との反応が進行することを示唆しており、このことは反応生成物の分析から確認される（図 3.1-16）。

ARC 測定で得られる自己発熱速度（SHR）曲線は、溶媒に配位する硝酸の濃度が低下するにつれて高温側にシフトし、発熱開始温度も上昇する（図 3.1-17）。このことは、高濃度の硝酸を溶媒に接触させなければ、異常化学反応を防止し得る可能性があることを示唆する。

劣化溶媒の ARC 測定では、電子線照射（最大 2,000kGy）した 2 種類の硝酸配位溶媒（100%TBP/2.6M HNO<sub>3</sub>、30%TBP/70%n-Dodecane/1.2M HNO<sub>3</sub>）を調べた。その結果、いずれも線量の増加と共に SHR 曲線は低温側に大きくシフトし、50 °C近傍から発熱が検知されることが分かった（図 3.1-18 と図 3.1-19）。なお、溶媒中の硝酸は放射線照射により分解される。したがって、初期に配位させた硝酸濃度が低い TBP とドデカンの混合溶媒（図 3.1-19 参照）では、十分な発熱曲線を得られない場合を考えられるので、測定時に濃硝酸を新たに添加して測定した。

放射線劣化溶媒の 50 °C近傍から現れる発熱の原因を明らかにするために、溶媒劣化物を主体とする添加物（添加量～3wt%）を含む硝酸配位溶媒（100%TBP/～3M HNO<sub>3</sub>）を測定した。その結果、図 3.1-20 に示すように、少量の添加でも低温から発熱が検出されること、また、調べた添加物の中では n-ブタノールが最も低温から発熱すること等が分かった。この場合の発熱開始温度（約 60 °C）は、SC-DSC により求めた n-ブタノールと硝酸との反応の発熱開始温度（表 3.1-1 参照）にほぼ一致する。n-ブタノールは、熱化学的劣化での主要生成物でない（図 3.1-16 参照）が、放射線化学的劣化では主要生成物の一つである（図 3.1-21）。さらに、n-ブタノールに限らずアルコール類は、先に述べた SC-DSC 測定でも述べたように、硝酸とは 80 °C以下の温度で発熱反応を起こす（表 3.1-1 参照）ので、TBP のブチル基に水酸基が置換したリン酸ジブチル=ヒドロキシルブチル等の TBP 由来の劣化生成物も n-ブタノールと同様に低温での発熱の原因になり得ると考えられる。なお、図 3.1-20 に示した TMB（Trimethylbenzene）はロシアのトムスク再処理工場のモデル希釈剤不純物として検討したものである。

放射線劣化させたドデカン混合溶媒（30%TBP/70%n-Dodecane/～1M HNO<sub>3</sub>）の場合には、低温での発熱挙動（図 3.1-19 参照）は非照射溶媒に n-ブタノールとドデカノンを添加した場合の発熱挙動（図 3.1-22）と類似している。両物質は、この溶媒での主要な劣化生成物である（図 3.1-23）ので、低温での発熱の主要原因物質であると考えられる。

## （2）溶媒と硝酸の反応の活性化エネルギーと頻度因子の導出

ARC 法では、断熱系の反応理論に基づいた解析が可能である<sup>15)</sup>。この機能を利用して、劣化溶媒と硝酸との反応の活性化エネルギーと頻度因子を、フィッティング法により求めた。これは、断熱条件下では温度と反応物濃度が、また発熱速度と反応速度が等価となるので、反応速度をアレニウス型で表示し、かつ反応次数を一次と仮定して、実測した ARC 発熱曲線に最もフィットするカーブを与える活性化エネルギーと頻度因子を試行錯誤式に内蔵するソフトを利用して求める方法である。

先に述べたように、硝酸配位 100%TBP 溶媒（100%TBP/～3M HNO<sub>3</sub>）の ARC 測定では、約 170 °Cと約 210 °Cに極大を持つ 2 つのピークを有する発熱曲線が得られた（図 3.1-17 参照）。この発熱ピークの低温側と高温側のピークに係わる反応にこの方法を適用し、活性化エネルギーと頻度因子を求めた結果、低温側の反応ではそれぞれ約 124kJ/mol と  $8.4 \times 10^{13} \text{sec}^{-1}$ 、また高温側の反応ではそれぞれ 153kJ/mol と  $1.3 \times 10^{16} \text{sec}^{-1}$  を得た。

ここで得られた低温側の反応の活性化エネルギーは、この溶媒の加熱下での脱アルキル化における DBP と硝酸 n-ブチルの生成速度の温度依存性から求めた我々の値（106kJ/mol）と Steiglitz 等の値（107.3kJ/mol）<sup>16)</sup>、及びキャビラリカラムを反応容器として用いた密閉系でのガス圧の

変化から求めた Nicols の値 (112.0kJ/mol)<sup>17)</sup> より若干大きく、純硝酸の熱分解の活性化エネルギー (134 ~ 155kJ/mol)<sup>18)</sup> より僅かに小さい。また SC-DSC 測定から、TBP の脱アルキル化や加水分解で生成する硝酸 n-ブチルと n-ブタノールは硝酸とはそれぞれ約 60 °C と約 90 °C から発熱反応を起こすことはすでに分かっている。これらのことから、低温側の発熱ピークの原因となる反応は、TBP の脱アルキル化や加水分解により生じた硝酸 n-ブチルや n-ブタノール硝酸との反応を主体として、硝酸の熱分解で生成した NO<sub>2</sub> ラジカルと TBP との反応を一部含む機構からなると推定される。なお、NO<sub>2</sub> ラジカルと有機化合物との反応の活性化エネルギーについては、シクロヘキサンとの反応では 138kJ/mol<sup>19)</sup> が報告されている。この値は純硝酸の熱分解の活性化エネルギーより若干小さいので、硝酸の熱分解が引き金になって起こる溶媒との発熱反応は、硝酸の熱分解が律速になると考えられる。

一方、高温側ピークに係わる反応は、溶媒と硝酸との反応で生成した反応性物質（主に硝酸 n-ブチル）の発熱的な熱分解と推定される。その理由は、硝酸 n-ブチル等の硝酸エステルの熱分解の活性化エネルギーと頻度因子（例えば、硝酸エチルでは 150.7 ~ 167.0kJ/mol, 10<sup>14</sup> ~ 10<sup>16</sup>sec<sup>-1</sup>)<sup>20)</sup> にほぼ等しいこと、硝酸 n-ブチルの生成量の低いドデカン含有溶媒系では高温側のピークが極めて弱いこと、ピーク極大を与える温度が硝酸 n-ブチルの SC-DSC での発熱ピーク極大の温度（図 3.1-7 参照）にほぼ等しいこと、等である。なお、硝酸 n-ブチルの沸点は 135 °C であるので、ARC や SC-DSC のような密閉系での測定でなければ、この発熱ピークは測定できない。

異常化学反応に係わる低温側ピークの原因となる反応に関して、放射線劣化 100%TBP 溶媒では、活性化エネルギーと頻度因子の値は、線量の増加と共に低下し、2,000kGy の場合それぞれ 100.7kJ/mol と 9.7 × 10<sup>11</sup> となった（図 3.1-24）。このような放射線照射が活性化エネルギーと頻度因子を低下させる効果は、ドデカン含有溶媒 (30%TBP/70%n-Dodecane/～ 1M HNO<sub>3</sub>) の方がより顕著に現れ、2,000kGy の照射で活性化エネルギーは 73.1kJ/mol まで低下した（図 3.1-25）。ドデカン含有劣化溶媒の方が異常化学反応の原因物質を生じる可能性が高いと考えられる。なお、この図に示した T<sub>0</sub> と T<sub>f</sub> はそれぞれフィッティングに用いた発熱開始温度と断熱系での到達温度である<sup>15)</sup>。

### 3.2 密閉容器による硝酸水溶液共存下での溶媒及び劣化溶媒の急激熱分解試験

溶媒と硝酸との反応の安全性に関する問題は、Pu 濃縮蒸発缶を主に対象としており、反応条件として、硝酸水溶液が共存する開放系を想定し、これまで主に小型溶媒硝酸反応試験で検討した<sup>4)</sup>。その結果、溶媒温度は硝酸と水の共沸点 (121 °C) に留まり、熱的制限値を越えることはなく、急激な熱分解には至らないことが確認された。しかし、硝酸水溶液が蒸留し終え、溶媒が過濃縮の状態になると、開放系であっても、放熱速度を僅かでも上回る発熱速度を与える発熱反応が進行している場合には、溶媒温度は熱的制限値以上に上昇し、急激熱分解が誘起される<sup>4)</sup>。また、これまでの比較的少量（数 g 以下）の試料による SC-DSC、ARC 等の密閉下での熱分析試験では、硝酸水溶液が共存しても、急激熱分解が誘起された。溶媒と硝酸水溶液が共存する貯槽や蒸発缶等は、密閉状態になることは通常考えられないが、トムスク再処理工場での爆発事故に関連して、ベント系の閉鎖が重要な鍵を握っているとの解析結果も報告されている<sup>7)</sup>。

そこで、本安全性実証試験では、密閉系での溶媒及び劣化溶媒と硝酸との急激な熱分解に係わ

る安全性評価に関する情報を収集することを目的に、密閉容器による溶媒及び劣化溶媒の熱分解試験を実施した。

熱分解試験は、2.3で述べた密閉容器（内容積 3.0 l）を用い、この装置に硝酸を飽和濃度配位させた溶媒または劣化溶媒（0.4～1.9 l）と硝酸水溶液（硝酸濃度 7～13M、容量 0.1～1.9 l）を全量で 2.0 l になるように仕込み、表 3.2-1 に示す条件で行なった。溶媒加熱温度は最大 220 ℃であり、破裂板の設定圧力は 2～7MPa であった。

試験では、溶媒組成、溶媒の劣化の有無、溶媒仕込量、硝酸水溶液中の硝酸濃度等を色々変えて調べると共に、密閉系での急激熱分解開始温度と熱的制限値との関係等を調べた。

### 3.2.1 硝酸による溶媒の急激熱分解が誘起される条件

溶媒の急激熱分解が誘起される条件を明らかにするため、全量が 2.0 l になるように、溶媒（30%TBP/70%n-ドデカン/0.8M HNO<sub>3</sub>）と硝酸水溶液（硝酸濃度 7M）を色々な割合（表 3.2-1(a) 参照）で混合した試料を密閉容器に仕込み、加熱した。その時の容器内の温度と上昇した圧力の変化を図 3.2-1 に示す。この結果から、NITR2008 及び NITR2009 の場合には 140 ℃以上で急激な温度と圧力の上昇が見られるが、NITR2007 では温度と圧力の上昇は緩やかであり、急激な熱分解は NITR2008 及び NITR2009 では誘起されたが、NITR2007 では誘起されなかつたことが分かる。

また、硝酸配位 100%TBP 溶媒（100%TBP/2.7M HNO<sub>3</sub>）と硝酸水溶液（硝酸濃度 7 及び 13M）を色々な割合で混合した試料についても同様の熱分解試験を行った。この場合には、図 3.2-2 (NITR4004 のみ気相温度) 及び図 3.2-3 (破裂板設定圧力は 5 及び 7MPa) の結果から明らかなように、急激熱分解が誘起されたのは NITR4002、NITR4003、NITR4004 及び NITR4005 の場合であり、NITR4001 と NITR40A1 (NITR4001 の確認試験) の場合には急激熱分解には至らなかつた。なお、いずれの場合にも、溶媒相と水溶液相の温度は、ヒータ出力範囲内 (0.85～3.3kW) では、120 ℃以上の温度ではほぼ等しい (図 3.2-4)。

以上に述べたように、溶媒と硝酸水溶液が共存する密閉系では、溶媒の急激な熱分解が起こる場合と起こらない場合がある。それを決定する条件は、溶媒温度が急激熱分解開始温度に達した時点での残存 TBP 量にあると考えられる。その理由は、TBP 仕込量の少ない TBP が 0.1 l の場合 (NITRO4001 及び NITR4004) と 0.3 l (NITR3006) の場合において、硝酸濃度 7M の場合 (NITR4004、NITR4003) には急激熱分解が誘起されたが、13M の場合 (NITR4001 と NITR3006) には誘起されなかつた (図 3.2-2、図 3.2-3 及び図 3.2-5 参照) ことにある。つまり、溶媒と硝酸との反応は急激熱分解開始温度に達するまでにも進行するが、硝酸濃度が高いとその分 TBP の消費量も増加し、急激熱分解を誘起するのに必要な TBP 濃度が残存していなかつたとする考えである。硝酸濃度が高いと、TBP と硝酸との反応が促進されることは、TBP 仕込量が同じであるにもかかわらず、NITRO4001 の方が NITRO4004 の場合と比較して、急激熱分解開始温度以下の温度領域における温度と圧力の上昇がいずれも大きいという事実 (図 3.2-2 及び図 3.2-3 参照) から明らかである。以上に述べたように、急激熱分解が誘起されるかどうかは残存 TBP 量が重要な鍵を握っていることは、試験したいずれの硝酸濃度及び硝酸水溶液仕込量の場合でも、TBP 仕込量 0.5 l 以上では急激熱分解が誘起されたことからも判断される。

なお、溶媒の急激熱分解は主に溶媒相で誘起される。また、溶媒相に配位する硝酸の濃度は TBP 濃度にほぼ等しい<sup>4)</sup>。したがって、n-ドデカンと TBP の混合溶媒では、TBP の濃度が異常に低い場合（例えば、NITR3007）には、溶媒中の配位硝酸濃度が極端に低下するので、急激熱分解には至らない。

急激熱分解が誘起されない場合でも、容器内の圧力は破裂板設定値を越える場合があった。これは、急激熱分解開始温度以下の温度でも溶媒と硝酸との脱アルキル化により生成した硝酸 n-ブチルが硝酸と反応して CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等の気体を大量に生成することによる<sup>17, 21, 22)</sup>。溶媒と硝酸との反応におけるガス発生量（反応物質の反応量に比例）は、熱的制限値以下の温度では、硝酸濃度に依存し、硝酸 1M 当たり 100%TBP 溶媒と 30%TBP/70%n-ドデカン溶媒でそれぞれ約 10 と 20 l である<sup>4)</sup>。なお、水の飽和蒸気圧は 150 及び 200 °C ではそれぞれ約 0.47 及び 1.5MPa である。

### 3.2.2 硝酸による溶媒の急激熱分解の開始温度と熱的制限値（135 °C）の関係

開放系では、硝酸水溶液が共存する場合、溶媒温度は硝酸と水の共沸点（121 °C）に留まり溶媒の急激熱分解に至らないことは 3.2 すでに述べた。密閉系での試験では、これまで高純度の溶媒を用いて検討し、試験した条件では 140 °C 以上でないと急激な熱分解には至らなかった（図 3.2-2 及び図 3.2-5 参照）。しかし、溶媒は硝酸存在下では脱アルキル化や加水分解等により劣化するので、通常は溶媒劣化物を含む。したがって、安全性を評価するためには、溶媒劣化物を含む劣化溶媒と硝酸との反応についても検討する必要がある。

そこで、放射線 (<sup>60</sup>C0 の γ 線、最大 2,000kGy) により劣化させた硝酸配位溶媒を用いて、熱的制限値近傍の温度における密閉容器による熱分解試験を行なった。

図 3.2-6 及び図 3.2-7 は、n-ドデカン混合溶媒（30%TBP/70%n-ドデカン/～0.7M HNO<sub>3</sub>）で得られた容器内の温度と圧力（上昇分）の変化を示す。また、図 3.2-8 には 100%TBP 溶媒（100%TBP/2.7M HNO<sub>3</sub>）で得られた結果を示す。溶媒と硝酸水溶液（硝酸濃度約 7M）の仕込量は等しく 1 l であった。また、図に示した試験 No.の後の( )内の温度は加熱時の最大設定温度である。この設定温度と線量は試験 No.により異なる。

HEAT2004、HEAT2006 及び HEAT2007 は n-ドデカン/TBP 混合溶媒で設定温度がそれぞれ 120、110 及び 130 °C であり、線量はいずれも 1,000kGy である。HEAT1001、HEAT1003、HEAT2004 及び HEAT2005 は n-ドデカン/TBP 混合溶媒で設定温度はいずれも 120 °C であり、線量はそれぞれ 0、2,000、1,000 及び 500kGy である。また、HEAT1002、HEAT2001 及び HEAT2003 は 100%TBP 溶媒で設定温度はいずれも 120 °C であり、線量はそれぞれ 0、2,000 及び 1,000kGy である。

先に示した結果から明らかなように、いずれの場合にも、設定温度に達した後は、圧力は上昇し続けるにもかかわらず、長時間加熱後も設定温度を大きく越えて温度が上昇することはなかつた。また、図 3.2-9(HEAT2007) 及び図 3.2-10(HEAT2001) に示すように、これらの劣化溶媒には、ニトロ化物等の溶媒劣化物が含まれると共に、その後の熱分解試験により、その濃度が著しく増大していた。したがって、相当量の溶媒劣化物が共存しても、溶媒と硝酸の急激熱分解の開始温度に鋭敏に反映されることはないと考えられる。以上のことから、密閉系においても、硝酸水溶液が共存する場合には、熱的制限値は有効であると言える。ただし、この結論は本熱分解試験装

置による結果から判断されたものである。溶媒温度の上昇は、外部からの加熱と反応熱による発熱量並びに容器から逃げる放熱量とのバランスに直接依存するので、正確な結論を得るためにには、実際の施設のデータに基づく解析が必要である。再処理 Pu 濃縮蒸発缶に関する溶媒の熱分解に関わる安全解析は、すでになされている<sup>4)</sup>。

### 3.2.3 開放系と密閉系の違いが溶媒の急激熱分解に及ぼす影響

溶媒の急激熱分解は、硝酸水溶液が共存する場合には、開放系と密閉系いずれにおいても、約 140 °C以上でないと誘起されることはすでに述べた。また、相当量の溶媒劣化物が共存しても、溶媒の急激熱分解の開始温度が顕著に影響されることはない。これらの事実、この反応の生成物分析結果<sup>9)</sup>等から、溶媒の急激熱分解の開始機構に関して、溶媒劣化物は直接関与せず、TBP と硝酸との脱アルキル化が重要な働きをしていると考えられる。

TBP の脱アルキル化が起こると、硝酸 n-ブチルが生成し、この物質は硝酸により容易に酸化分解され、この時大きな発熱<sup>22)</sup>を生じる。その結果、溶媒の温度はさらに上昇し、反応は自己加速度的に進行し、急激熱分解に至ると考えられる。

熱的制限値以上の温度では、硝酸による TBP の脱アルキル化に加えて、硝酸の熱分解により生成する NO<sub>2</sub> ラジカルの寄与が無視できなくなる。このラジカルは、溶媒と反応すると大量の熱を発生する<sup>23)</sup>が、開放系では反応系から容易に逃れるので、こうした発熱反応は比較的穏やかに進行するが、密閉系では溶媒に溶解し、蓄積されるので、反応は益々加速される。過去に起きた米国等の再処理施設での溶媒が関与した爆発事故の大半が、密閉系で起こったことが、このことを証明している。

NO<sub>2</sub> ラジカルは、硝酸の熱分解以外にも、硝酸 n-ブチル等の硝酸エステルの熱分解<sup>24)</sup>、金属硝酸塩等の熱分解でも生成する。それらの反応の開始温度はそれぞれ異なり、硝酸ウランによる溶媒の熱分解の開始温度は約 214 °Cである<sup>4)</sup>ので、このような金属硝酸塩しか含まれていない場合には熱分解は容易には起こらないが、この温度以上では硝酸が蒸発してしまっていても非常に激しい熱分解が起こる。

なお、溶媒の急激熱分解により、溶媒が 250 °C近傍に昇温されると、TBP 自身が熱分解し、可燃性のブテンガスを与える<sup>20)</sup>ので、密閉系では圧力が急激に上昇し、開放系では火災の危険性が生じる。

## 3.3 溶媒の過濃縮が急激熱分解に及ぼす影響

再処理工程では、溶媒は通常硝酸水溶液が共存した状態で存在する。この場合には、すでに述べてきたように、開放系であっても、また密閉系であっても熱的制限値以下の温度では、溶媒の急激な熱分解は誘起されない。しかし、Pu 濃縮蒸発缶等のような加熱工程では、熱的制限値以下の温度であっても、硝酸水溶液が蒸発等によって濃縮され、極端な場合には硝酸水溶液が殆ど共存しない状態（過濃縮状態と称する）になる可能性も想定する必要がある。

溶媒を含む金属硝酸水溶液の過濃縮は、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）<sup>25)</sup>の原因として広く知られており、溶媒と硝酸との反応の安全性評価のためには、この問題は特に重要である。

そこで、U と Pu の硝酸塩を模擬した Ce 硝酸塩 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ) を添加した硝酸配位溶媒 (30%TBP/70%*n*-ドデカン/～0.7M HNO<sub>3</sub> 及び 100%TBP/～2.7M HNO<sub>3</sub>) を用いて、3.2 で述べた熱分解試験に用いた密閉容器の破裂板を取り外した状態で試料を加熱し、過濃縮が溶媒の急激熱分解に及ぼす影響を調べた。その時の試験条件を、表 3.3-1 に示す。

TBP と *n*-ドデカンの混合溶媒 (30%TBP/70%*n*-ドデカン/0.7M HNO<sub>3</sub>) では、溶媒量と Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の添加量の異なる 3 種類の試験 (NITR3009、NITR3010 及び NITR4008、NITRO408A は NITR4008 の再試験) を行なった。その時の容器内の温度の変化 (開放条件で圧力はほぼ 0) を、図 3.3-1 ～図 3.3-3 (TC-18A 等は熱電対の位置を示す、図 2.3-1 参照) に示す。NITR3009 の場合には、硝酸水溶液が蒸発 (硝酸と水の共沸点は 121 °C) し終えた後、溶媒 (TC-18B 及び TC-18C) と気相 (TC-18A) の温度が徐々に上昇し、150 °C 近傍から急激な熱分解が開始された。しかし、熱分解をビデオカメラで観察した限りでは、突沸を伴なうような激しい反応は起きなかった。また、試験中、口火を点火していたが着火は見られなかった。なお、これらの試験では、*n*-ドデカンの沸騰を避けるため、溶媒温度が 200 °C に達した時点でヒータによる加熱を停止した。また、溶媒量と Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 添加量の多い NITR3010、NITR408A 及び NITR4008 の場合には、いずれも溶媒温度が 180 °C を越えた時点で容器内から発火 (花火の発火に類似) し、数秒間継続した。この時、気相部の温度が 1,000 °C 以上に上昇し、熱電対が溶断したが、セル内に放出された熱分解ガスへの着火は口火によっても起こらなかった。

一方、100%TBP 溶媒 (100%TBP/～2.7M HNO<sub>3</sub>) では、2 種類の試験 (NITR4009 及び NITR4010) を行なった (図 3.3-3 参照)。NITR4009 では、NITR408A の場合とほぼ同様に、溶媒温度が 180 °C を越えた時点で容器内で発火 (花火の発火に類似) し、激しい燃焼が数秒間継続した。この時、赤熱した Ce 酸化物が炎と共にセル気相に噴出した。また、セル内に噴出した熱分解ガスへの着火は口火を用いても起こらなかった。さらに、気相部の温度は 1,300 °C 以上に上昇した。TBP 量の多い NITR4010 では、試料が蒸発・乾固した後に溶媒の激しい熱分解が起り、溶媒ミストと熱分解ガスが激しくセル内に噴出し、セルの上部で小規模の燃焼が見られた (容器内では発火しなかった)。

以上に述べた試験では、試験条件は異なるが、いずれの場合にも溶媒と硝酸との熱分解開始温度は 140 °C 付近であり、容器内温度が 180 °C を越えると激しい熱分解を起こして発火した。激しい発火は、溶媒の硝酸による酸化と Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> による酸化 (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の熱分解開始温度は 200 °C) が合わさったものと考えられる。試験後の容器内には、多量の白色で軽石状の固形物 (Ce 酸化物と思われる) が残っていた。

なお、NITR4010 での容器内温度の変化は、溶媒と硝酸との熱分解の開始温度が 140 °C 付近であるが、170 °C からの熱分解は TBP 量の多い NITR4009 の場合より穏やかに進行した (図 3.3-3 参照)。溶媒と Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の濃度比が影響していると考えられる。NITR4009 と NITR4010 では、Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/TBP のモル比はそれぞれ約 8 と 1.5 であり、前者の場合は Ce 硝酸塩の比率が非常に大きい。

以上の結果、過濃縮状態であっても、溶媒と硝酸または金属硝酸塩との急激熱分解の開始温度は 140 °C 近傍であることが分かった。この温度は熱的制限値より高いので、反応系が高い断熱条件である場合を除けば、微弱な発熱を伴う反応が進行していたとしても、溶媒の急激な熱分解が

誘起される可能性は低いと思われる。

### 3.4 異常化学反応の防止対策

異常化学反応は熱的制限値（135 °C）以上の温度領域で起こる溶媒と硝酸との急激な熱分解反応の引き金になるので、この反応の防止対策を検討することは、溶媒が係わる施設の安全性を確保する上で重要である。

異常化学反応の主たる原因是、溶媒劣化物にあることはすでに述べた（3.1.1 及び 3.1.2 の(1)参照）。したがって、この反応を防止するためには、溶媒劣化物を排除するのが最も確実である。しかし、硝酸存在下で 2,000kGy の電子線照射により劣化させた後、硝酸を除去した硝酸配位溶媒（30%TBP/70%on-Dodecane/～1M HNO<sub>3</sub>）の ARC 測定では、図 3.4-1 に示すように、熱的制限値以下の温度では有意な発熱反応は観測されなかった。したがって、溶媒劣化物の除去が困難な場合の対策として、硝酸との接触を避ける方法は有効である。

劣化溶媒が硝酸水溶液と共に存在する場合、溶媒劣化物の大半は有機溶媒相に存在するので、溶媒劣化物と硝酸との異常化学反応は溶媒相においてのみ誘起される。また、有機溶媒相に抽出されている硝酸の濃度は、共存硝酸水溶液の硝酸濃度が 2M 以下では急減する<sup>26, 27)</sup>。したがって、有機溶媒と硝酸水溶液の接触が避けられない場合には、高濃度の硝酸を直接溶媒と接触させないか、硝酸水溶液中の硝酸濃度を 2M 以下にする等の対策が有効である。

### 3.5 含窒素溶媒劣化物の熱安定性評価

溶媒と硝酸との反応では様々な含窒素溶媒劣化物が生成する<sup>9)</sup>。これらの中には、熱的に不安定である温度以上では自身で分解したり、他の物質と反応するものがある。これらの反応はしばしば発熱を伴い、安全上問題になる圧力や温度の急激な上昇をもたらしたり、発火の原因になる場合があるので、安全性評価のためには、こうした物質が潜在的に有する危険性（爆発危険性）を正しく把握しておく必要がある。

そこで、溶媒と硝酸との反応で生成が確認されている主要な含窒素溶媒劣化物の中で、潜在的危険性が高いと推定される物質について、消防法において自己反応性物質として区分されている危険物第 5 類の判定基準に照らして、その危険性を判断するのに用いられている SC-DSC 測定で得られる発熱量と発熱開始温度から危険性を評価した<sup>28)</sup>。試料は合成品<sup>9)</sup> (( )内は純度) を使用し、以下の 5 種類、つまり硝酸 n-ブチル（約 93%）、2-ニトロドデカン（約 92%）、6-ニトロドデカン（約 92%）、リン酸ジブチル=2-ニトロブチル（約 90%）及びリン酸ジブチル=3,3-ジニトロブチル（約 98%）を対象とした。

SC-DSC の測定は、住友化学工業（株）の協力を得て行なった。危険物第 5 類判定線の作成には、標準物質として純度 99% 以上の 2,4-ジニトロトルエン（DNT）と過酸化ベンゾイル（BPO）を用いた。SC-DSC 測定は、各物質について 2 回づつを行い、判定にはその平均値を用いた。また、昇温速度は 10 °C/min であった。

SC-DSC 測定の結果、図 3.5-1 ～図 3.5-5 に示すように、全物質で自身が発熱的に熱分解することが分かった。主発熱ピークの立ち上がり部の最大勾配での接線をベースラインに外挿して求めた発熱開始温度（図 3.1-14 参照）は、硝酸 n-ブチルが最も低く（228 °C）、以下リン酸ジブチル=2-

ニトロブチル（約 247 °C）、リン酸ジブチル=3,3-ジニトロブチル（約 262 °C）、2-ニトロドデカン（約 288 °C）、6-ニトロドデカン（約 319 °C）の順に大きくなるが、最も低い値を与えた硝酸 n-ブチルの場合でも熱的制限値より 90 °C 以上高い。

得られた発熱量 ( $Q_{DSC}$ ) 及び発熱開始温度 ( $T_{DSC}$ )、並びに発熱開始温度と想定される再処理工程の最高操作温度 ( $T_{OPE}$ ) である熱的制限値 (135 °C) との差 ( $T_{DSC}-T_{OPE}$ ) をまとめたものを表 3.5-1 に示す。これらの値を危険物第 5 類判定線上にプロットした結果を、図 3.5-6 に示す。同図に示した危険物第 5 類の危険性評価のための判定線は、マニュアルに従い、測定で得られた DNT と BPO の発熱量の 70% と 80% の値を直線で結んで得たものである。

この判定線より上部にある物質は爆発の危険性を有すると判定される。これに従うと、純粋の硝酸 n-ブチルとリン酸ジブチル=3,3-ジニトロブチルは危険性を有する。特に、硝酸 n-ブチルの場合には、発熱量が爆発性物質であるトリニトロトルエン (TNT) の約 4.6kJ/g<sup>29)</sup> に近い約 3.97kJ/g に達するので、高濃度に蓄積した場合には、注意が必要である。また、その他の物質は危険性が小さい。しかし、いずれにしてもこれらの含窒素劣化物が劣化溶媒中に大量に含まれることは通常有り得ないので、劣化溶媒自身の爆発危険性が重大問題になる可能性は極めて低いと考えられる。

#### 4. まとめ

異常化学反応の原因物質及びその防止対策の解明、並びに溶媒及び劣化溶媒と硝酸との反応の反応速度と発熱特性に関する情報の収集を目的に、非劣化溶媒並びに熱化学的劣化溶媒と放射線化学的劣化溶媒として  $\gamma$  線照射（最大 800kGy）または電子線照射（最大 2,000kGy）により劣化させた硝酸配位溶媒 (100%TBP/HNO<sub>3</sub>、30%TBP/70%n-ドデカン/HNO<sub>3</sub>) を試料に用いて、SC-DSC 及び ARC による試験を実施すると共に、密閉容器による熱分解試験を実施し、以下に述べる結果を得た。

- ① ドデカノン、n-ブタノール、硝酸 n-ブチル等の溶媒劣化物は、80 °C 以下でも硝酸と反応し発熱する。
- ② 硝酸配位の 100%TBP 溶媒と 30%TBP/70% ドデカン溶媒は、約 170 °C と約 210 °C に極大を有する 2 つの発熱ピークを持った類似した ARC 発熱曲線を与える、両ピークに対応する反応の活性化エネルギーと頻度因子はそれぞれ 124kJ/mol 及び  $8.4 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  並びに 153kJ/mol 及び  $1.3 \times 10^{16} \text{ sec}^{-1}$  である。
- ③ ARC 発熱曲線の低温側の発熱ピークは、溶媒と硝酸との反応に起因し、高温側の発熱ピークは低温側の反応で生成した発熱性物質の熱分解に起因する。
- ④ 溶媒の熱化学的及び放射線化学的劣化では、DBP 及びドデカノンがそれぞれ TBP 及び n-ドデカンの劣化の指標となる。
- ⑤ 開放系、密閉系いずれの場合にも、硝酸水溶液の共存下では、溶媒の硝酸による急激熱分解の開始温度は 140 °C 以上である。
- ⑥ 溶媒と Ce 硝酸塩含有硝酸水溶液との混合物を蒸発乾固して得た過濃縮物は、180 °C 近傍か

ら火花を伴いながら激しく熱分解し、気相部の温度は1,000 °C以上に達する。

- ⑦含窒素溶媒劣化物である硝酸 n-ブチル、2-及び 6-ニトロドデカン、リン酸ジブチル=2-ニトロブチル並びにリン酸ジブチル=3,3-ジニトロブチルの中では、硝酸 n-ブチルとリン酸ジブチル=3,3-ジニトロブチルを除いて爆発危険性（消防法危険物第5類判定線から評価）は小さい。

## 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まとめたものである。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、試験方法、試験の結果等について懇切な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。また、含窒素溶媒劣化物の危険性評価試験では、SC-DSC の測定及び危険性評価にご協力を頂いた住友化学工業（株）の永田英雄氏にお礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 浅田忠一他編,原子力ハンドブック, オーム社,p.591,(1976).
- 2) K.Alcock,S.S.Grimley,T.V.Healy,J.Kennedy,H.A.C.McKay,「The Extraction of Nitrates by Tri-n-butyl Phosphate (TBP)」, Trans.Faraday Soc.,52,39 (1956).
- 3) 日本化学会編,実験化学講座,17巻,有機化合物の反応 I (上),丸善 p.145 (1954).
- 4) 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,「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 95-005,(1995).
- 5) IAEA、「Mission Report Radiological Accident at TOMSK7」,Russian Federation,(1993年4月6日)
- 6) 西尾軍治,小池忠雄,宮田定次郎,高田準一,渡邊浩二,「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 95-029,(1995).
- 7) 科学技術庁,「ロシアのトムスク-7 再処理施設の事故に関する調査報告書」,(1994年9月8日)
- 8) 西尾軍治,渡邊浩二,小池忠雄,宮田定次郎,「トムスク-7 再処理施設で発生した反応性物質を含む溶媒と硝酸の熱分解反応に関する反応速度と反応熱」,JAERI-Tech 96-056,(1996).
- 9) 宮田定次郎,高田準一,中吉直隆,小池忠雄,塚本導雄,渡邊浩二,西尾軍治,「レッドオイルの合成と化学形同定」,JAERI-Tech 99-040 (1999) .
- 10) G.Nisio,M.Suzuki,S.Mukaide,J.Takada,M.Tsukamoto,T.Koike 「Safety Demonstration Tests of Hypothetical Explosive Burning in the Cell and Air Ventilation System in a Nuclear Fuel Reprocessing Plant」, Nucl.Technol.,vol.95,325,Sep.(1991)
- 11) 志賀周二郎,「自動微量エステル化装置の開発」,住友化学 1987-I,p.84.
- 12) 「Guidelines for Chemical Reactivity Evaluation and Application to Process Design」, Center for Chemical Process Safety of the American Institute of Chemical Engineers.
- 13) 田中則章,菊池武史,「化学プロセスの安全性評価技術」,化学工場,第57巻,第6号、p.426(1993).
- 14) L.L.Burger,「The Chemistry of Tributyl Phosphate」, HW-40910,(1959).W.H.Baldwin Chemical Division Annual Progress Report,ORNL-2782,p.40,June 20,(1959).
- 15) 菊池武史,「ARCによる反応性化学物質の熱暴走危険性の評価」,住友化学、1989- I ,p.61.
- 16) L.Steiglitz,R.Becker, Nuclear Fuel Cycle,vol.2,p.333 (1983).
- 17) G.S.Nicoles,DP-526,Chemistry-Separation Process for Plutonium and Uranium (TID-4500,15th ED.,) ,1960.J.B.Levy,J.Am.Chem.Soc.,vol.76,3254 (1954) .
- 18) G.D.Robertson,Jr.,D.M.Mason,W.H.Cocoran, J.Phys.Chem.,vol.59,683 (1955) .
- 19) R.Lee,L.F.Albright, Ind.Eng.Chem.,Process Design & Development,vol.4,411 (1965) .
- 20) G.S.Barney,T.D.Cooper,「The Chemistry of Tributyl Phosphate at Elevated Temperature in the Plutonium Finishing Plant Process Vessels」, WHC-EP-0737.
- 21) Y.Hou,D.W.Tedder,S.I.Abdel-Khalik,「Thermal Decomposition of Nitrated Tributyl Phosphate」,Nucl.Technol.,vol.113,304 (1996) .
- 22) M.L.Hyder,「The reactions of Tri-n-butyl Phosphate with Nitrates」,Nucl.Technol.,vol.116,327 (1996)

- 23) 吉田忠雄,難波桂芳,「脂肪族炭化水素のニトロ化」,工業火薬協会誌、27巻(3),3(1966).
- 24) P.Gray,A.Williams,「The Thermochemistry and Reactivity of Alkoxy Radicals」, Chem.Rev., 59,239(1959).
- 25) T.J.Colven.,G.N.Nicoles,T.H.Siddall, DP-25(1953).
- 26) K.Alock,S.S.Grimley,T.V.Healy,J.Kennedy,H.A.C.McKay, Trans.Faraday Soc.,vol.52,39 (1956).
- 27) W.Davis,Jr.,J.Mrochek,J.Hardy, J.Nucl.Chem.,vol.28,2001(1966).
- 28) 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ュアル」,新日本法規出版,東京,p.66-82(1989).
- 29) R.Myer,Explosives,VCH,3rdEdn.,1987.

表2.2-1 溶媒の熱化学的劣化試験に用いた溶媒系と試験条件

試験番号	溶媒組成(vol%)		HNO <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	U	試験条件	合成レッドオイル性状
	TBP	n-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>				
NER-1A	30	70	0.96	無	室温～190°C、180分	赤色
NER-2A	100	0	4.6M	無	180分間で196°Cまで加熱	赤色
NER-5	31	69	0.89M	有	180分間で190°Cまで加熱	赤色、粘性大
NER-6	100	0	3.0M	有	180分間で192°Cまで加熱	赤色、粘性大
NGR-1	30	70	1.1M +288ml	無	140～180°Cで270分間加熱 ガス発生量 52.3 l	赤色
NGR-3	30	70	0 +312ml	無	約140°Cで220分間加熱 ガス発生量 51.4 l	赤色
NGR-4	100	0	0 +365ml	無	143～161°Cで220分間加熱 ガス発生量 62.2 l	赤色
NGR-5 <sup>2)</sup>	30	70	1.42M +11ml	有	129～165°Cで130分間加熱 ガス発生量 7.8 l	赤色
NGR-6	0	100	0 +95ml	無	104～138°Cで135分間加熱 ガス発生量 5.9 l	黄緑色
NHR-3 <sup>3), 4)</sup>	30	70	0.78M	無	125分間で140°Cまで加熱 発生ガス量 5.2 l	
NHR-4 <sup>4)</sup>	100	0	3.13M	無	90分間で150°Cまで加熱 発生ガス量 13.5 l	
NHR-5 <sup>4)</sup>	30	70	1.16M	無	130分間で132°Cまで加熱 発生ガス量 5.2 l	

注) 1) 初期配位硝酸濃度 (M) と追加した濃硝酸 (13N) の量 (ml)

2) ウラン添加量 : 0.25g/ml-solv.

3) 0.8MGy照射済

4) 加熱速度 : 1.25°C/min

表3.1-1 SC-DSC測定で得られた低温側の発熱ピーク極大の温度と発熱開始温度 ( $T_{DSC}$ )

化合物名	発熱ピーク極大温度 (°C)	発熱開始温度 (°C)
n-ブタノール	80	62
n-ペンタノール	73	61
n-ヘキサノール	77	65
n-ヘプタノール	88	70
n-ドデカノール	85	78
2-ドデカノン	72	64
3-ドデカノン	80	50
5-ドデカノン	72	53
酢酸	263	222
プロピオン酸	219	188
n-酪酸	205	175
n-吉草酸	185	160
n-カプリン酸	169	141
n-酪酸n-ブチル	146	114
n-ブチロニトリル	200	161
n-吉草酸ニトリル	208	192
n-ヘキサンニトリル	198	185
DBP	190	156
硝酸n-ブチル	169	75

表3.2-1(a) 密閉容器による溶媒と硝酸との熱分解試験の試験条件

試験番号	溶 媒 相			硝酸水溶液相		備 考
	溶媒組成	硝酸濃度(M)	仕込量(ℓ)	硝酸濃度(M)	仕込量(ℓ)	
NITR2002	100%TBP	2.6	1.0	7.0	1.0	ヒータ出力1.7kW
NITR2003	100%TBP	2.6	1.0	7.0	1.0	ヒータ出力3.3kW
NITR2004	100%TBP	2.7	1.0	7.2	1.0	ヒータ出力1.0kW
NITR2006	100%TBP	2.7	1.0	7.2	1.0	ヒータ出力1.5kW
NITR2007	30%TBP/70%n-ドデカノン	0.8	0.4	7.0	1.6	ヒータ出力0.85kW
NITR2008	30%TBP/70%n-ドデカノン	0.8	0.8	7.3	1.2	TBP濃度依存性 0.85kW
NITR2009	30%TBP/70%n-ドデカノン	0.8	1.2	7.0	0.8	TBP濃度依存性 0.85kW
NITR3003	100%TBP	2.6	1.5	13.0	0.5	TBP濃度依存性 0.85kW
NITR3004	100%TBP	2.6	1.9	13.3	0.1	TBP濃度依存性 0.85kW
NITR3005	100%TBP	2.7	1.0	13.0	1.0	TBP濃度依存性 0.85kW
NITR3006	100%TBP	2.9	0.3	13.2	1.7	溶媒量依存性 1.7kW
NITR3007	5%TBP/95%n-ドデカノン	0.13	1.0	7.0	1.0	TBP濃度依存性 1.7kW

表3.2-1(b) 密閉容器による溶媒と硝酸との熱分解試験の試験条件

試験番号	溶 媒 相			硝酸水溶液相		備 考
	溶媒組成	硝酸濃度(Μ)	仕込量(ℓ)	硝酸濃度(Μ)	仕込量(ℓ)	
N1TR4001	100%TBP	3.2	0.1	13.1	1.9	水槽硝酸濃度依存性0.85kw
N1TR4002	100%TBP	2.7	1.0	6.9	1.0	TBP濃度依存性 0.85kw
N1TR4003	100%TBP	2.6	0.3	7.0	1.7	TBP濃度依存性 0.85kw
N1TR4004	100%TBP	2.8	0.1	6.6	1.9	TBP濃度依存性 0.85kw
N1TR4005	100%TBP	2.7	0.5	6.9	1.5	TBP濃度依存性 0.85kw
N1TR40A1	100%TBP	2.7	0.1	13.0	1.9	水槽硝酸濃度依存性0.85kw

表3.2-1(c) 密閉容器による溶媒と硝酸との熱分解試験の試験条件

試験番号	溶媒組成			硝酸水溶液相			備考
	硝酸濃度(M)	仕込量(ℓ)	硝酸濃度(M)	仕込量(ℓ)	硝酸濃度(M)	仕込量(ℓ)	
HEAT1001	30%TBP/70%n-ドデカン	0.8	1.0	7.1	1.0		0kGy、設定温度120°C
HEAT1003	30%TBP/70%n-ドデカン	0.8	1.0	7.2	1.0		2,000kGy、設定温度120°C
HEAT2005	30%TBP/70%n-ドデカン	0.9	1.0	6.9	1.0		500kGy、設定温度120°C
HEAT2004	30%TBP/70%n-ドデカン	0.7	1.0	6.7	1.0		1,000kGy、設定温度120°C
HEAT2006	30%TBP/70%n-ドデカン	0.8	1.0	7.4	1.0		1,000kGy、設定温度110°C
HEAT2007	30%TBP/70%n-ドデカン	0.7	1.0	6.9	1.0		1,000kGy、設定温度130°C

表3.3-1  $Ce(NO_3)_3$ を含む溶媒と硝酸水溶液の蒸発乾固で得られた過濃縮物の熱分解試験の試験条件

試験番号	溶媒相			硝酸水溶液相		備考
	溶媒組成	硝酸濃度(M)	仕込量(ℓ)	硝酸濃度(M)	仕込量(ℓ)	
NITR3009	30%TBP/70%n-ドデカン	0.7	1.0	6.0	1.0	$Ce(NO_3)_3$ :450g、1.7kW
NITR3010	30%TBP/70%n-ドデカン	0.6	0.5	5.6	1.0	$Ce(NO_3)_3$ :945g、1.7kW
NITR4008	30%TBP/70%n-ドデカン	0.7	0.5	5.6	1.5	$Ce(NO_3)_3$ :945g、1.7kW
NITR40A8	30%TBP/70%n-ドデカン	0.8	0.5	5.6	1.5	NITR4008の再試験
NITR4009	100%TBP	2.6	0.1	6.0	1.9	$Ce(NO_3)_3$ :945g、1.7kW
NITR4010	100%TBP	2.7	0.5	5.6	1.5	$Ce(NO_3)_3$ :945g、1.7kW

表3.5-1 窒素含有溶媒劣化物のSC-DSC測定結果及び危険性判定用データ

溶媒劣化物	$Q_{DSC}$ (cal/g)	$T_{DSC}$ (°C)	$T_{DSC}-T_{OPE}$ (°C)	$\log (T_{DSC}-T_{OPE})$	$\log Q_{DSC}$
硝酸n-ブチル	948	203	68	2.25	2.98
2-ニトロドデカン	307	260	125	2.37	2.49
6-ニトロドデカン	199	286	151	2.42	2.30
リン酸ジブチル=3,3-ジニトロブチル	480	229	94	2.31	2.68
リン酸ジブチル=2-ニトロブチル	310	227	92	2.31	2.49

 $Q_{DSC}$  : 発熱量 (1cal=4.18J) $T_{DSC}$  : 発熱開始温度 $T_{OPE}$  : 再処理工程最高操作温度 (熱的制限値、135°C)

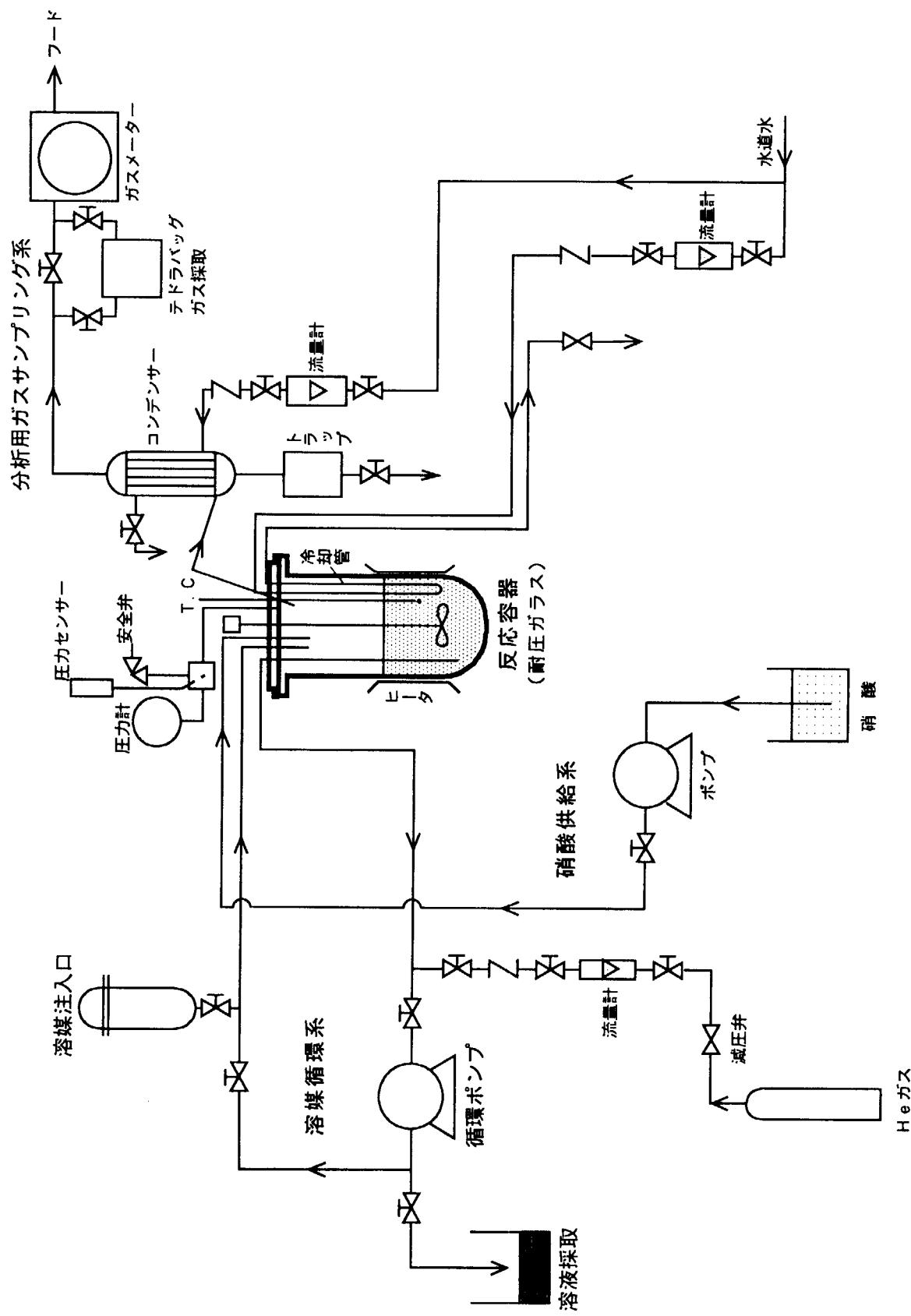


図2.2-1 溶媒の熱化学的劣化試験に用いた装置のフロー図

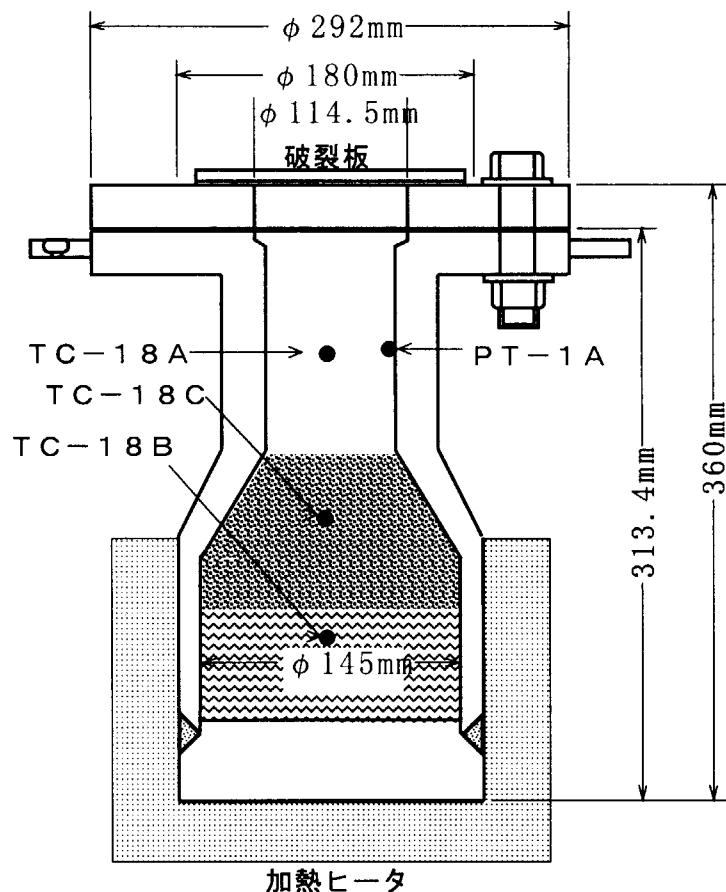


図2.3-1 溶媒の熱分解試験に用いた密閉容器  
熱電対 (TC18A, TC18B, TC18C) と圧力センサー (PT-1A) の位置

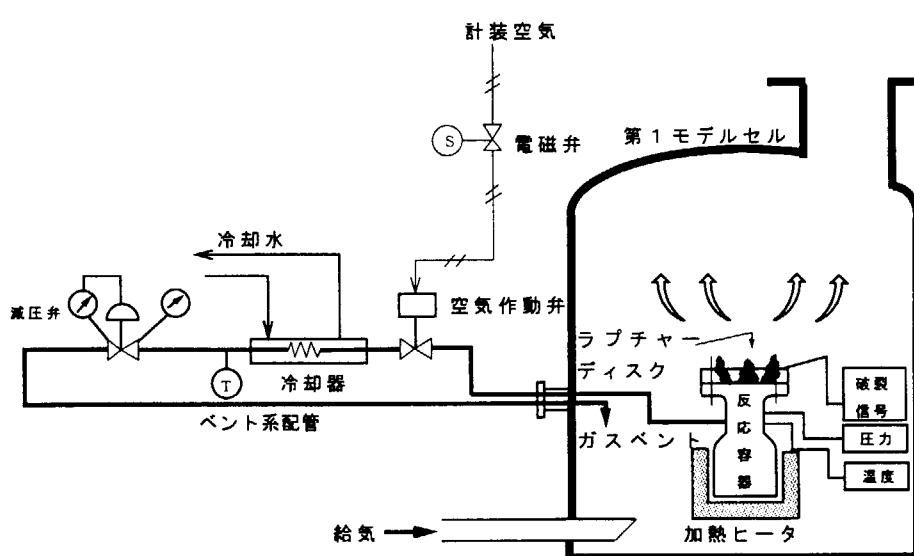


図2.3-2 第1モデルセル内の所定位置に設置された熱分解試験設備の概要  
及びベント系配管系統図

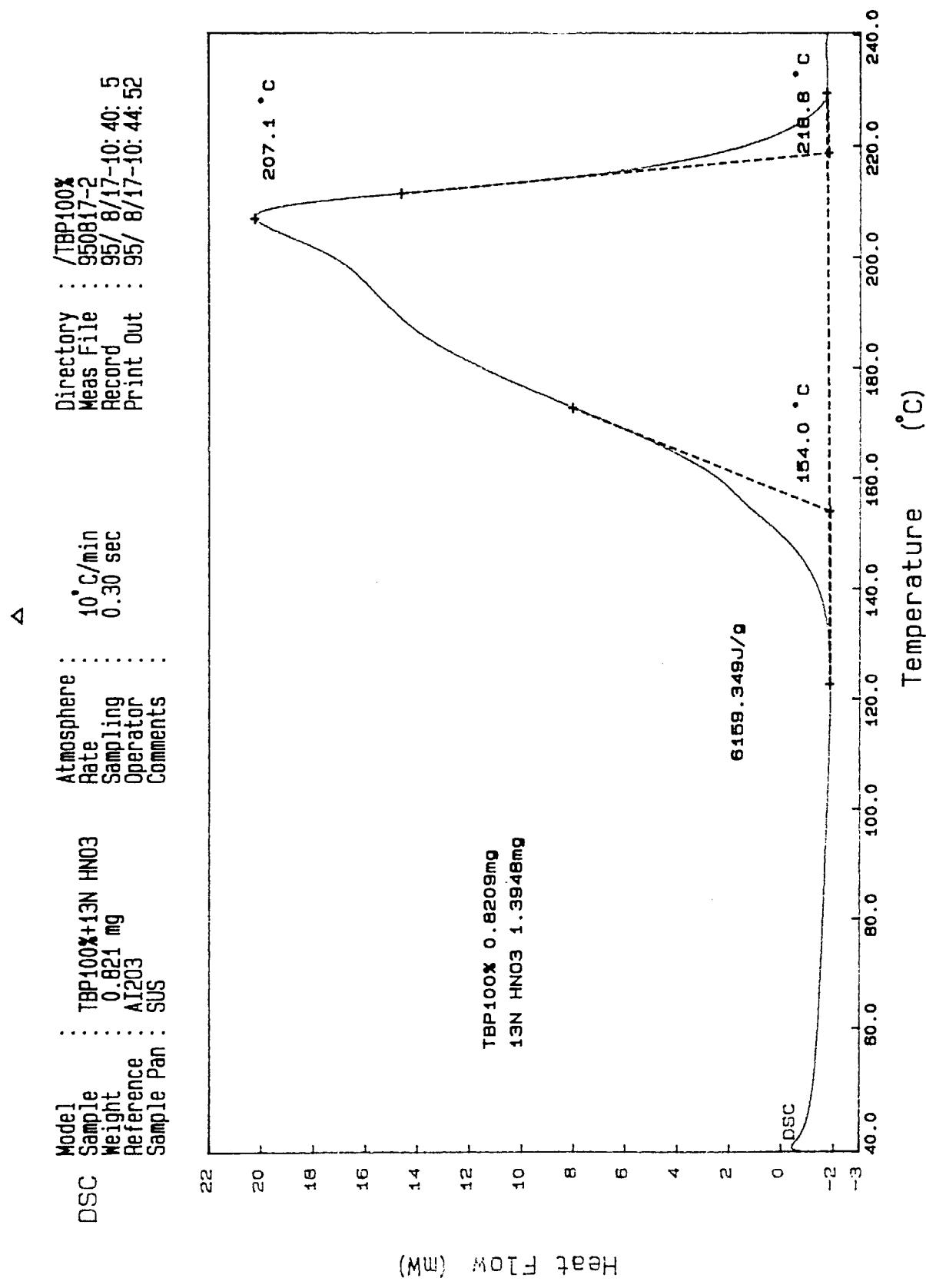


図3.1-1 高純度のTBPと硝酸との反応のSC-DSC発熱曲線（昇温速度10°C/min）

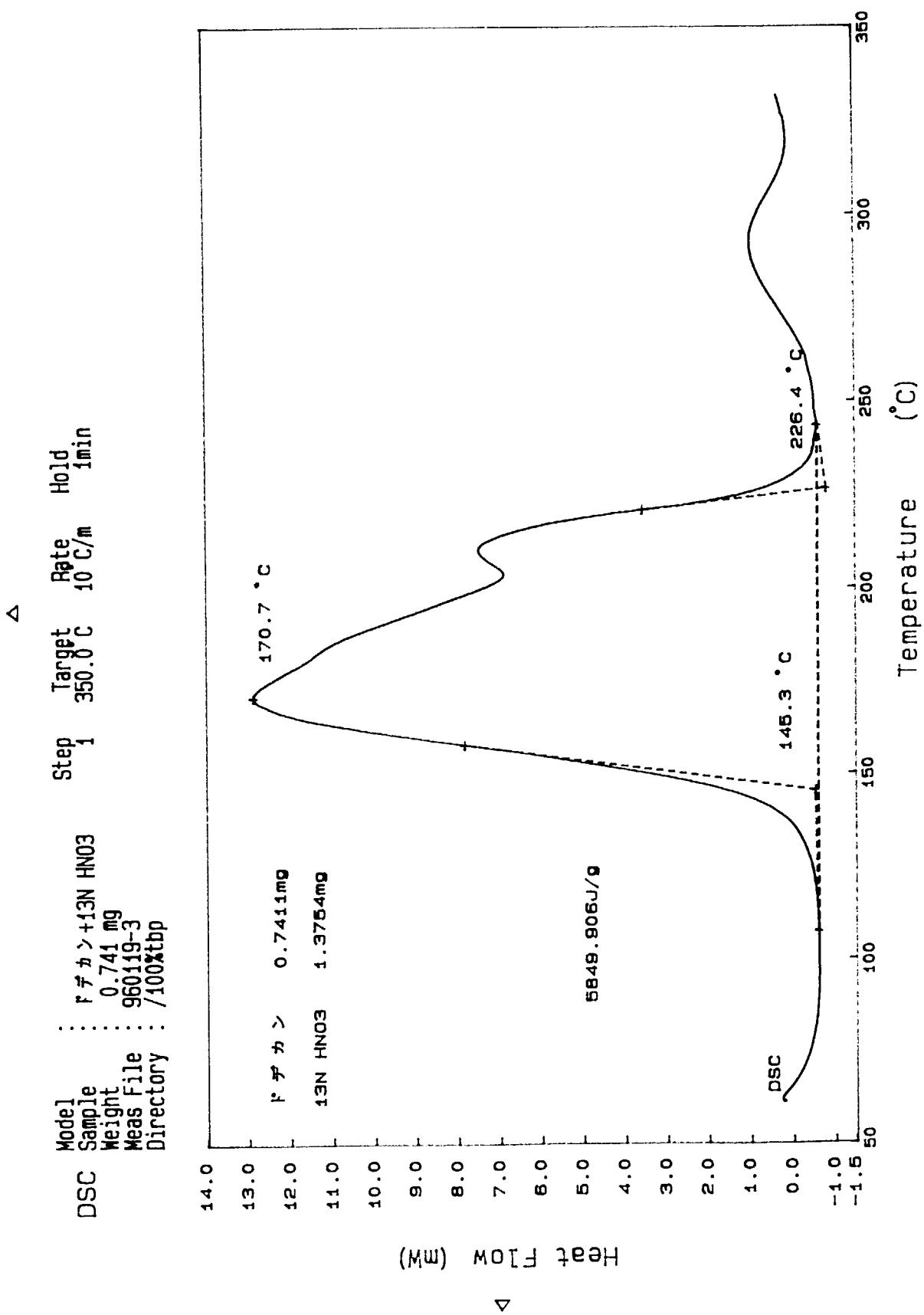


図3.1-2 高純度のn-ドテカソと硝酸との反応のSC-DSC発熱曲線（昇温速度10°C/min）

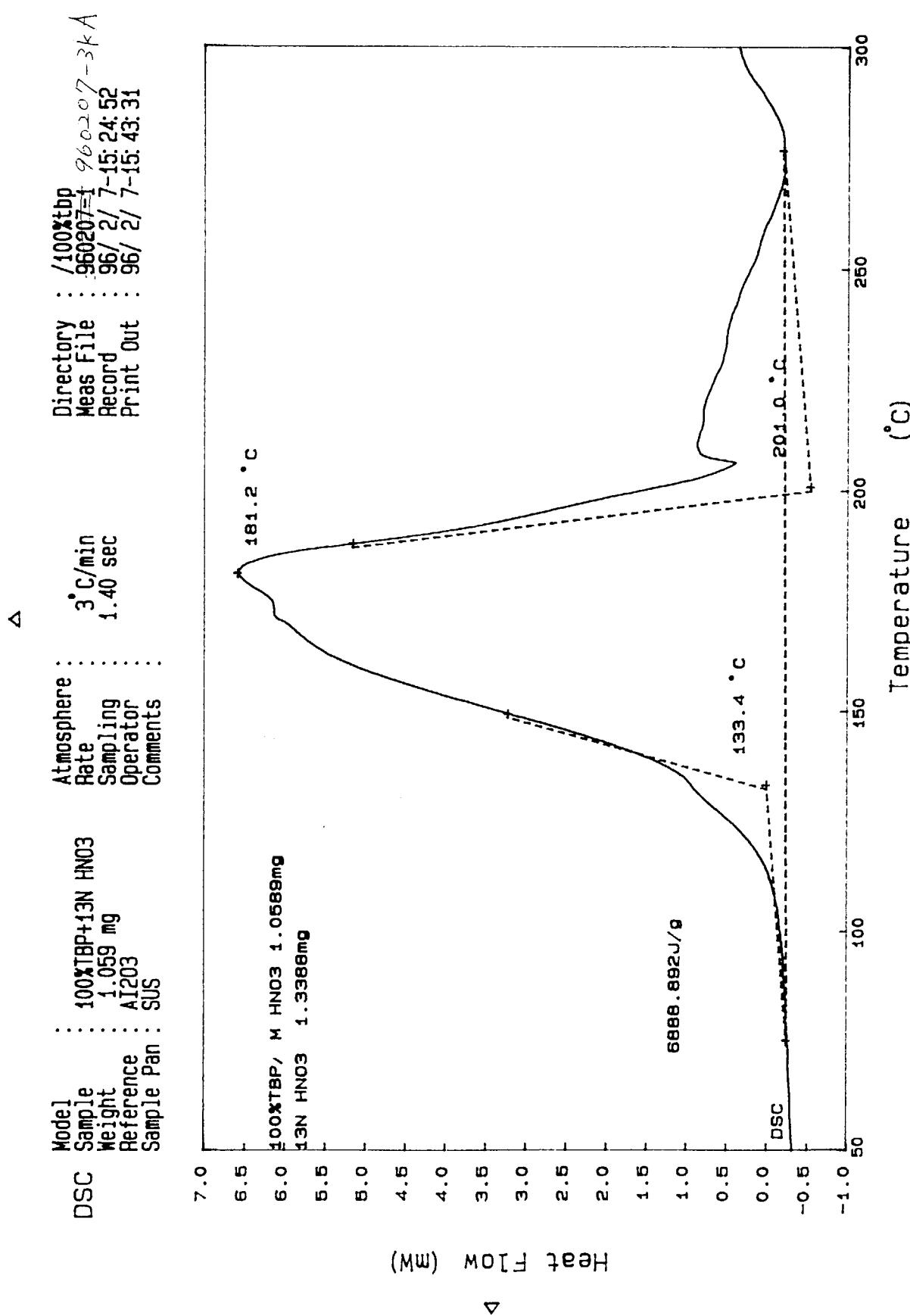


図3.1-3 高純度のTBPと硝酸との反応のSC-DSC発熱曲線（昇温速度3°C/min）

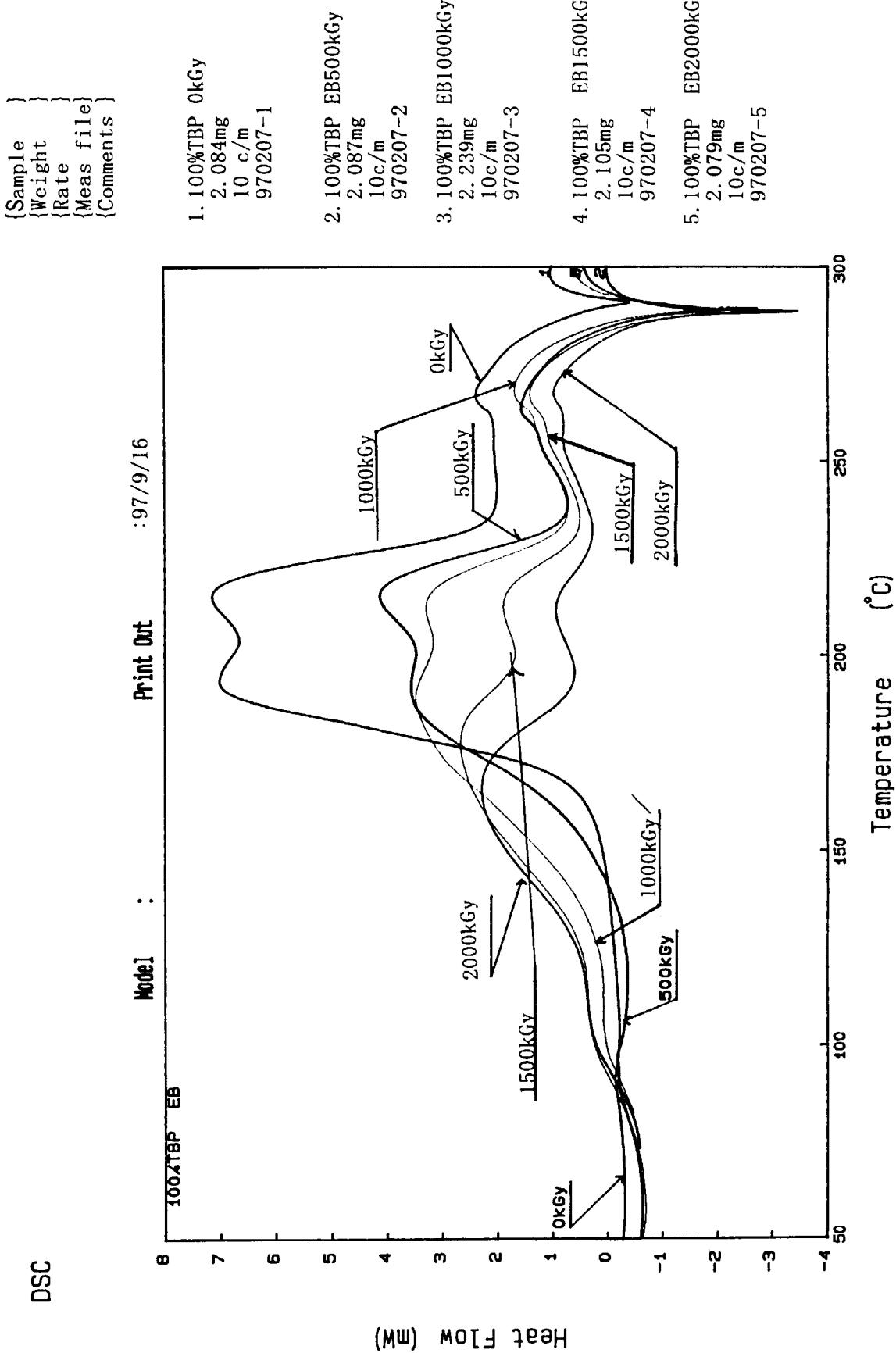


図3.1-4 電子線照射(最大2,000kGy)により劣化させた硝酸配位溶媒  
(100%TBP/2.6M HNO<sub>3</sub>) のSSC-DSC発熱曲線

DSC

▲

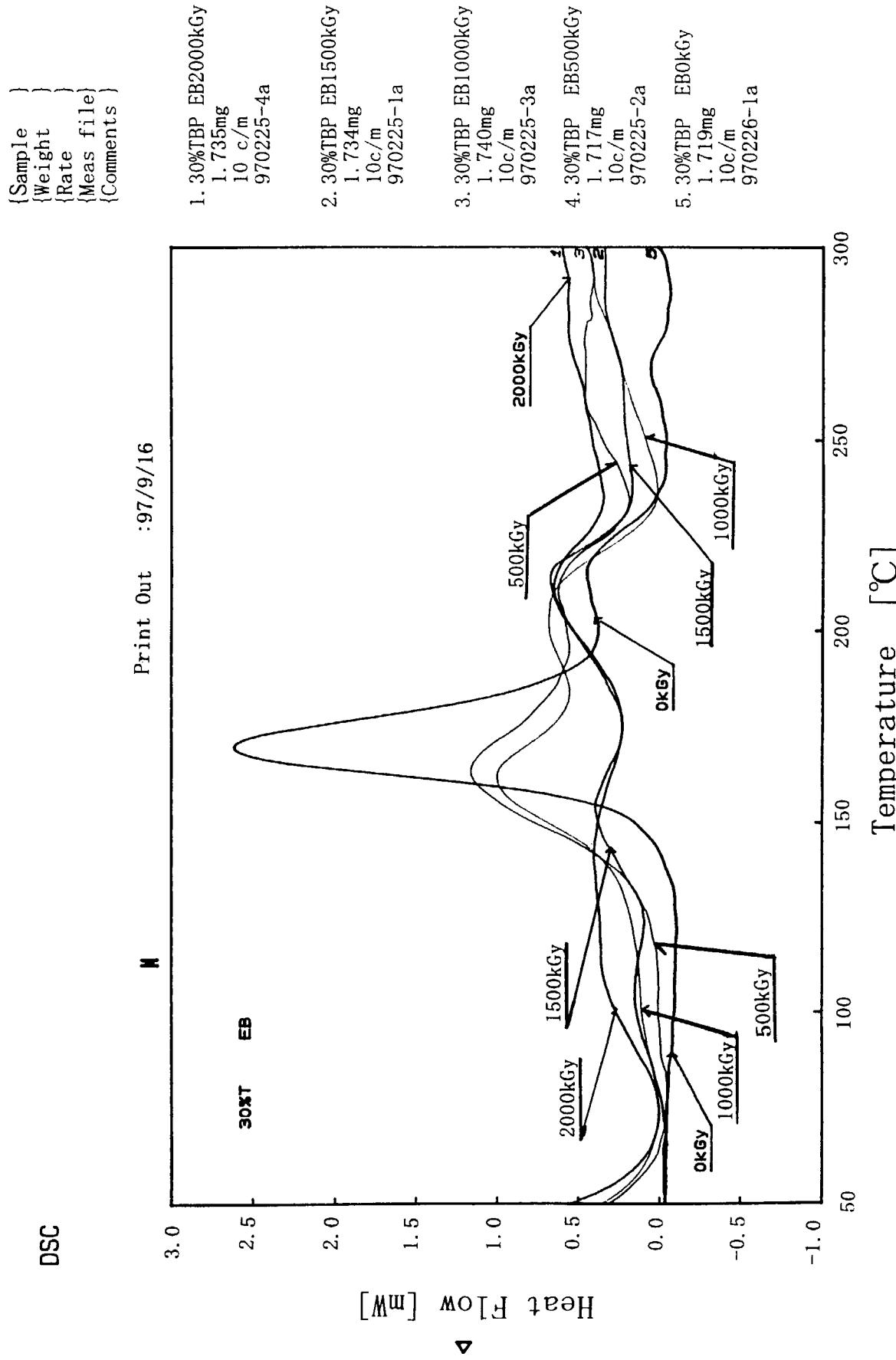


図3.1-5 電子線照射(最大2,000kGy)により劣化させた硝酸配位浴媒  
(30%TBP/70%n-ドデカン/1.2M HNO<sub>3</sub>) の SC-DSC発熱曲線

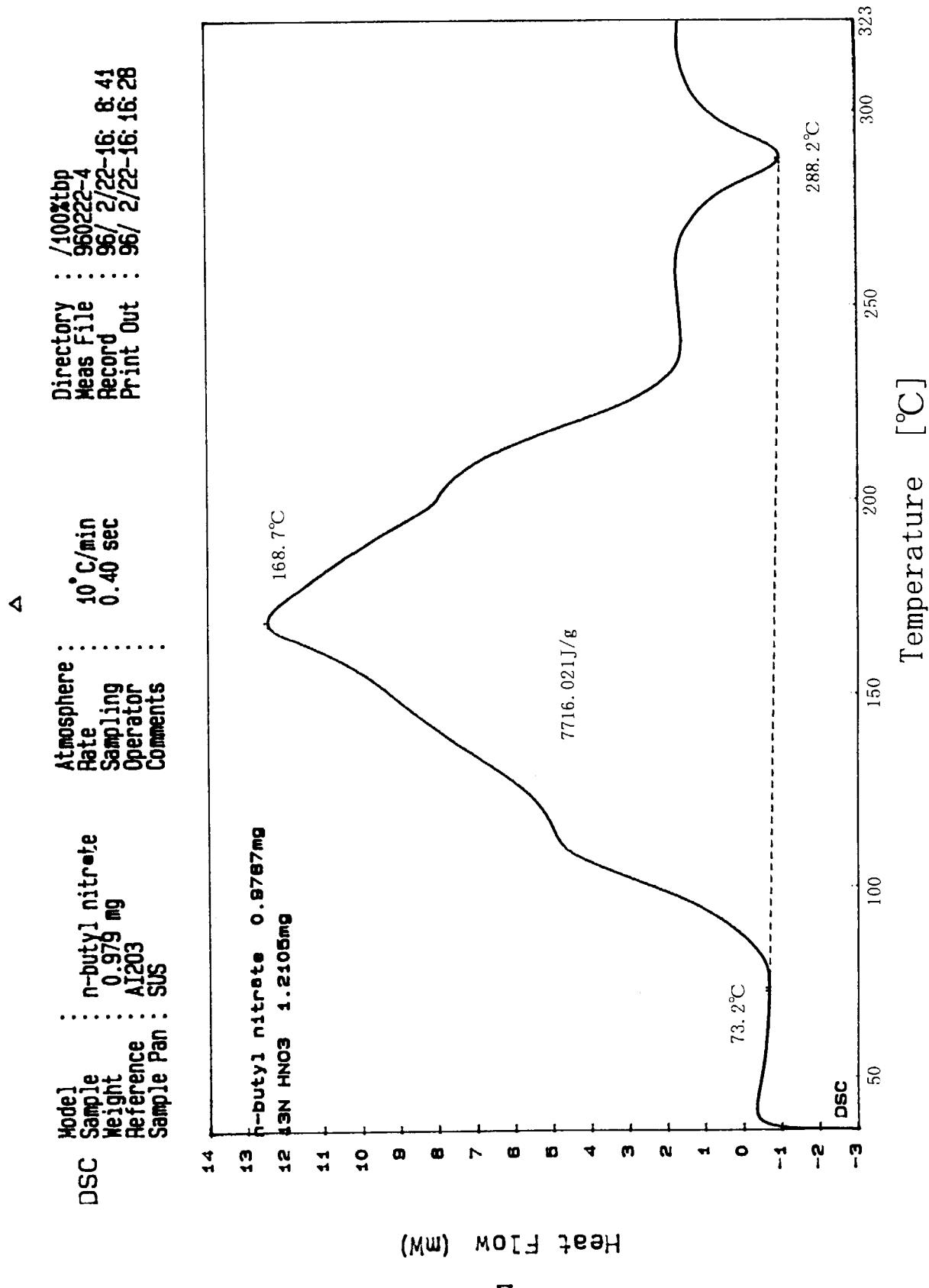


図3.1-6 溶媒劣化物（硝酸n-ブチル）と硝酸との反応のSC-DSC発熱曲線

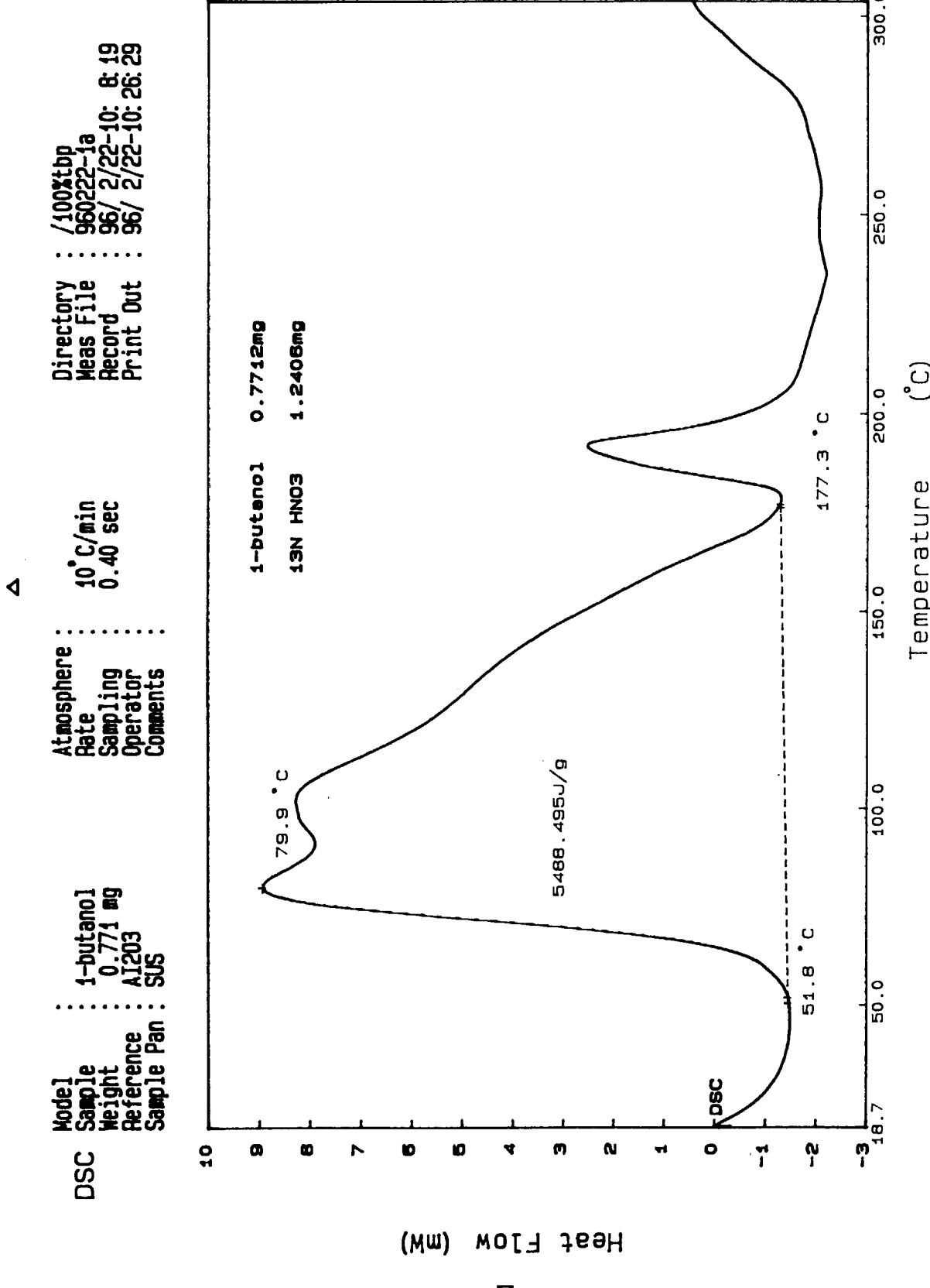


図3.1-7 溶媒劣化物 (n-ブタノール) と硝酸との反応のSC-DSC発熱曲線

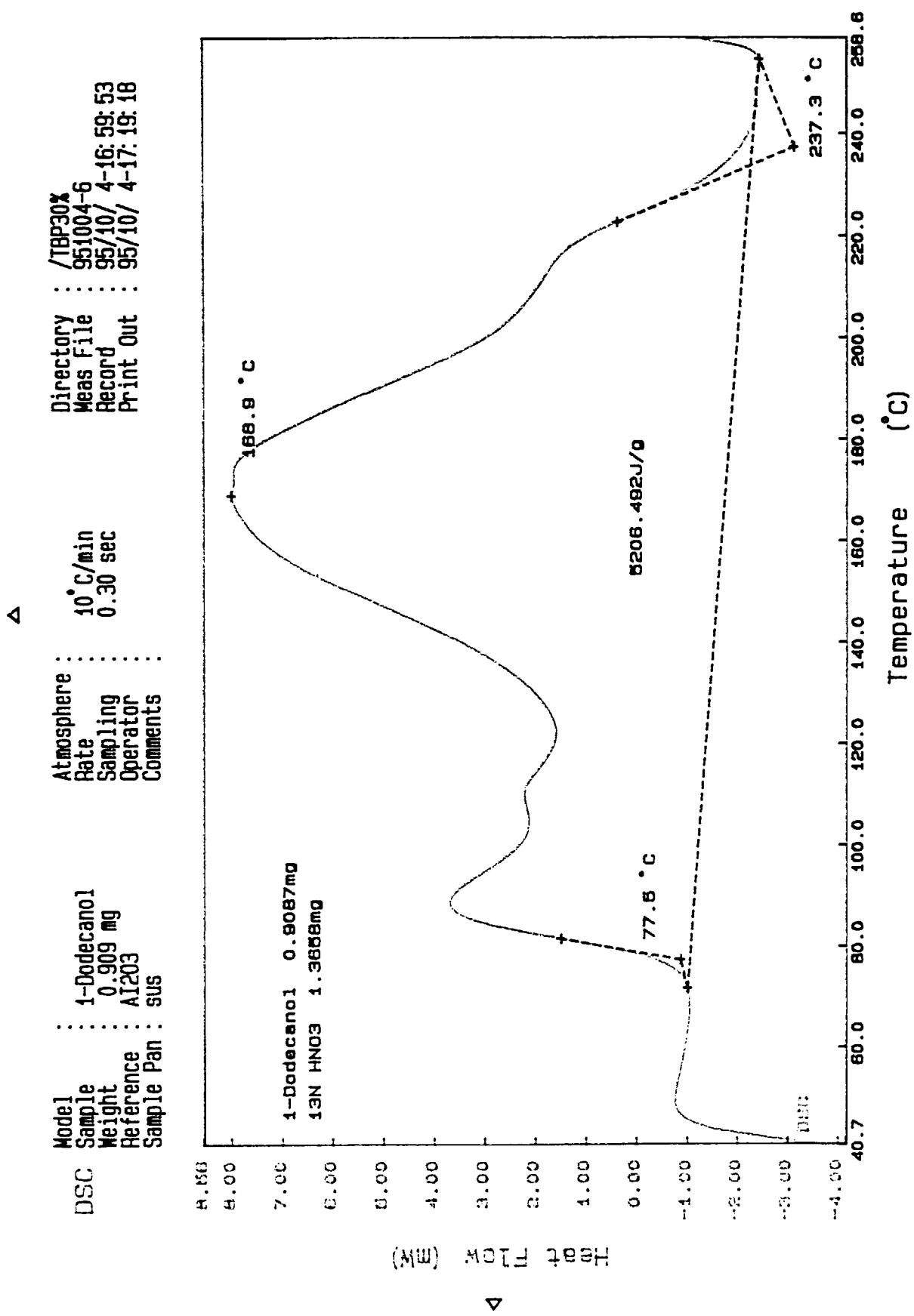


図3.1-8 溶媒芳香物（n-ドテカノール）と硝酸との反応のSC-DSC発熱曲線

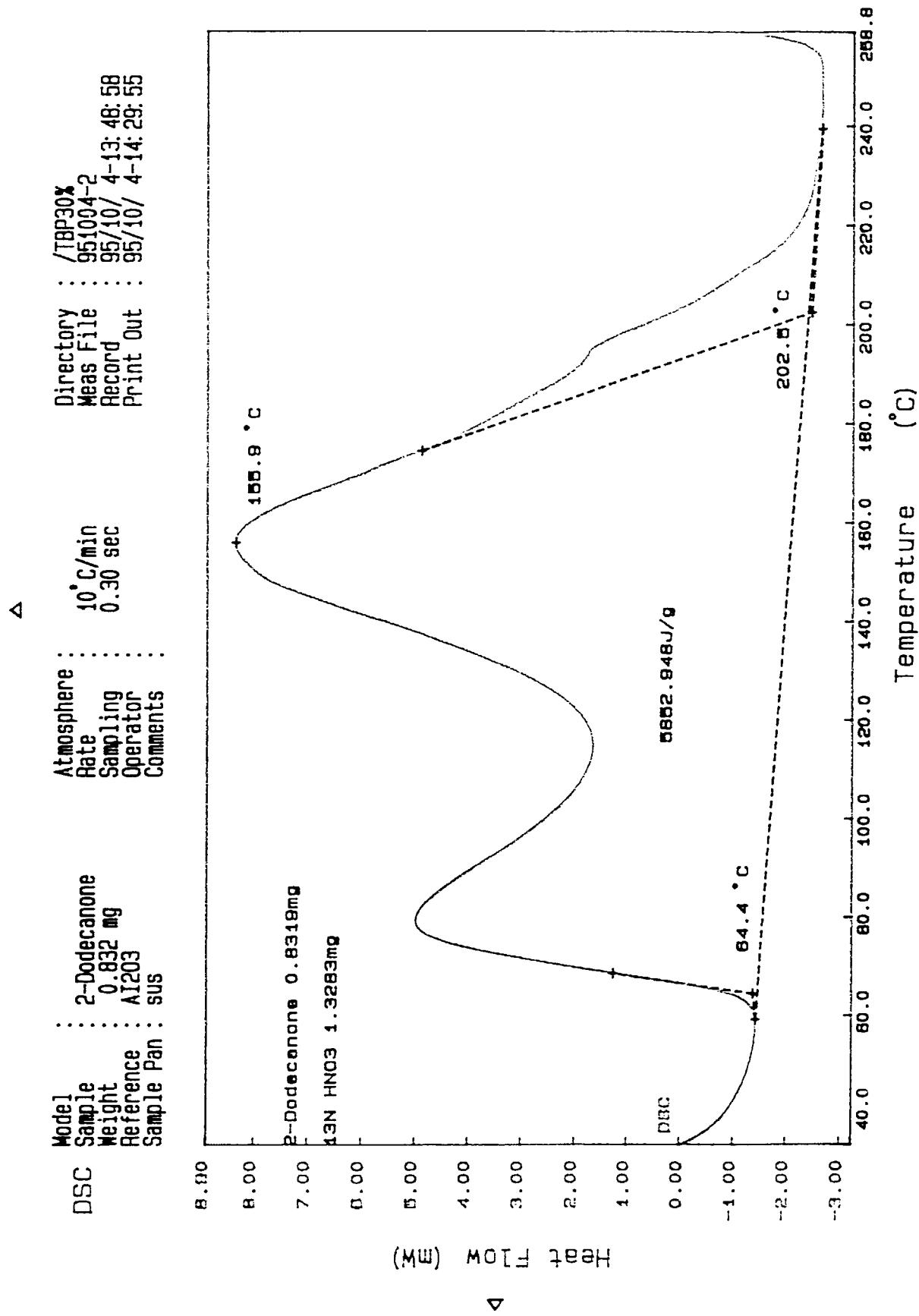


図3.1-9 溶媒劣化物（2-ドデカノン）と硝酸との反応のSC-DSC差熱曲線

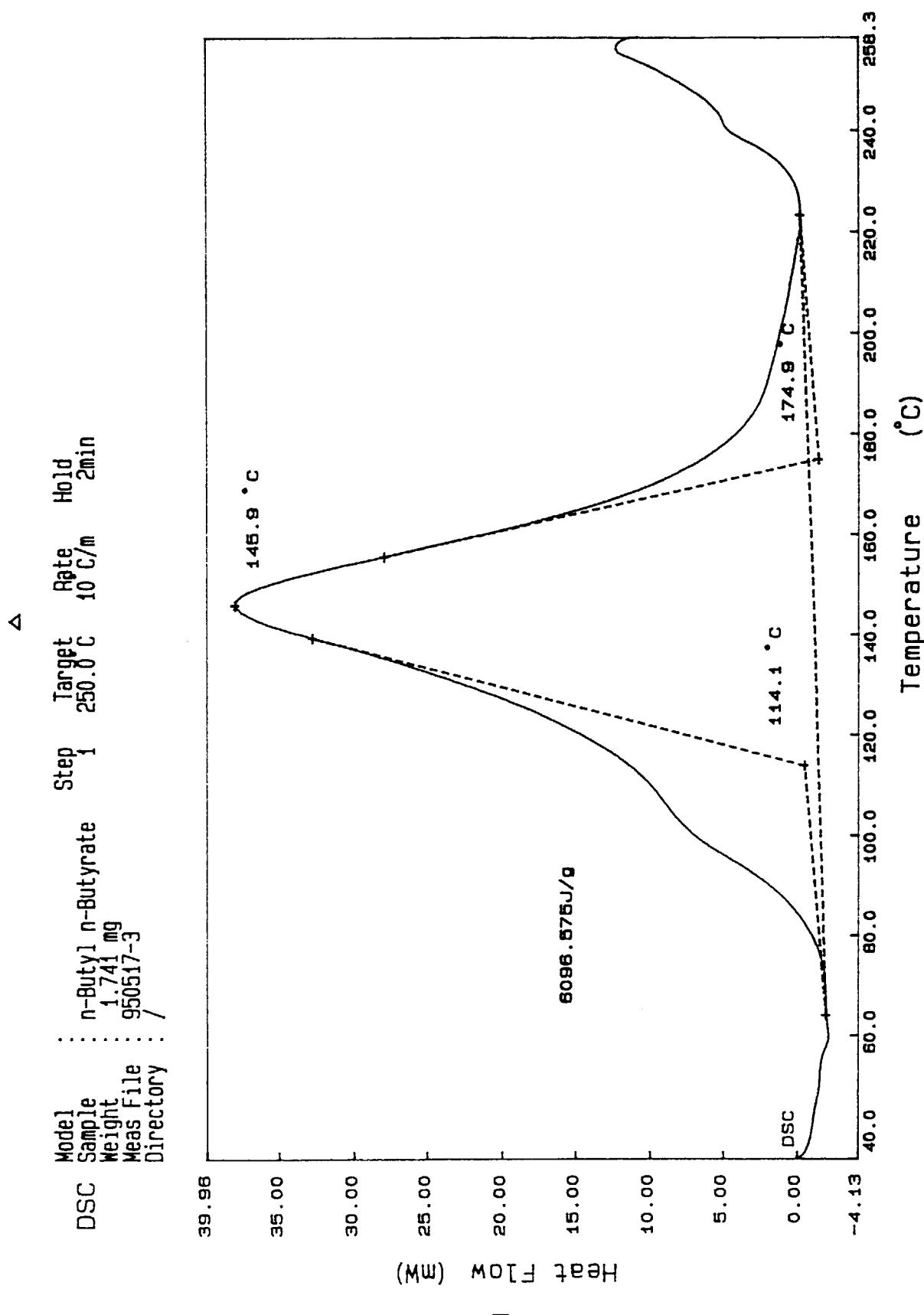


図3.1-10 溶媒劣化物 (n-酪酸n-ブチル) と硝酸との反応のSC-DSC発熱曲線

DSC

Sample
Weight
Date
Heat file

Comments

JAERI-Tech 99-039

Print Out : 96/ 2/19-16:56:39

Model :

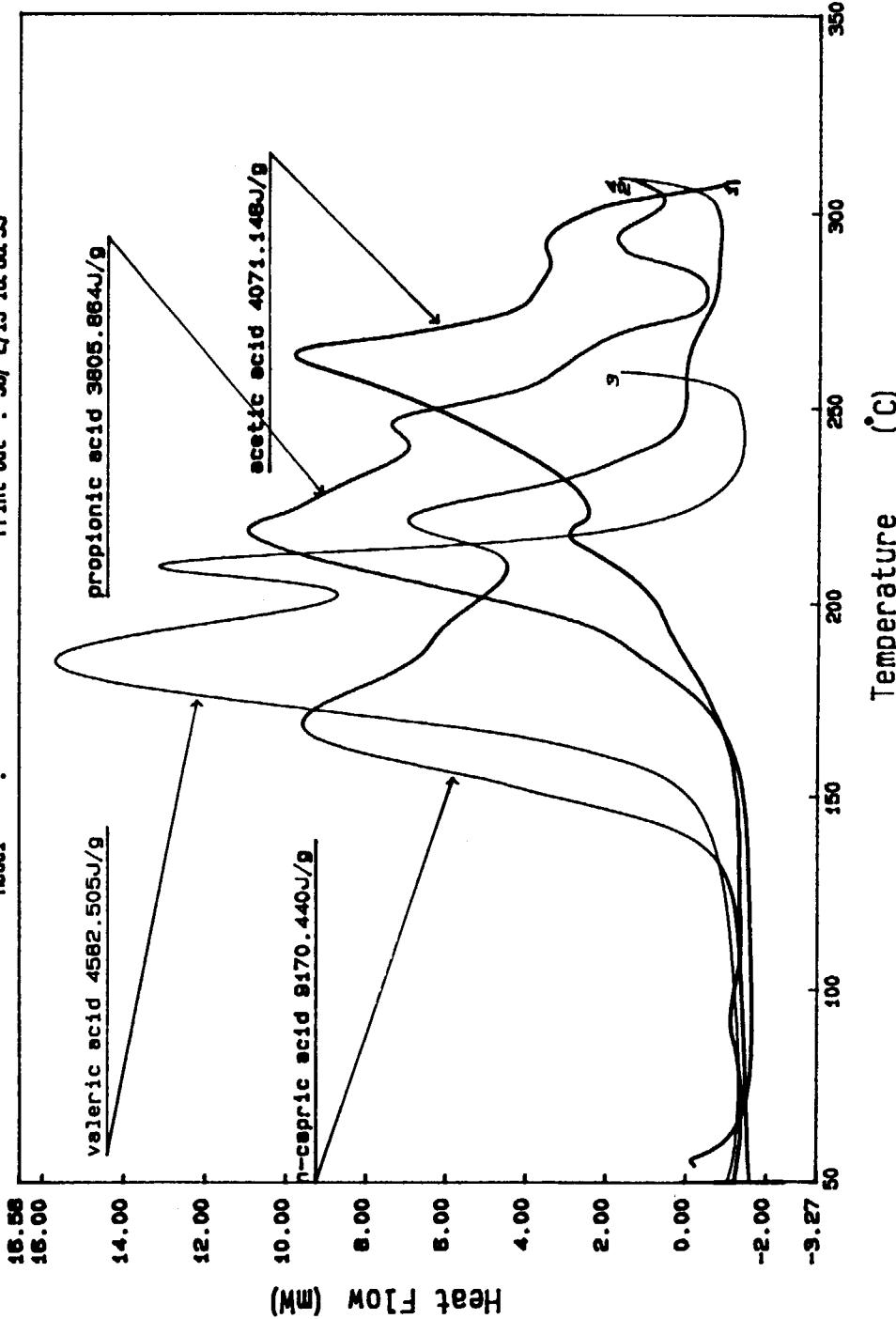


図3.1-11 溶媒劣化物（各種有機酸）と硝酸との反応のSC-DSC発熱曲線

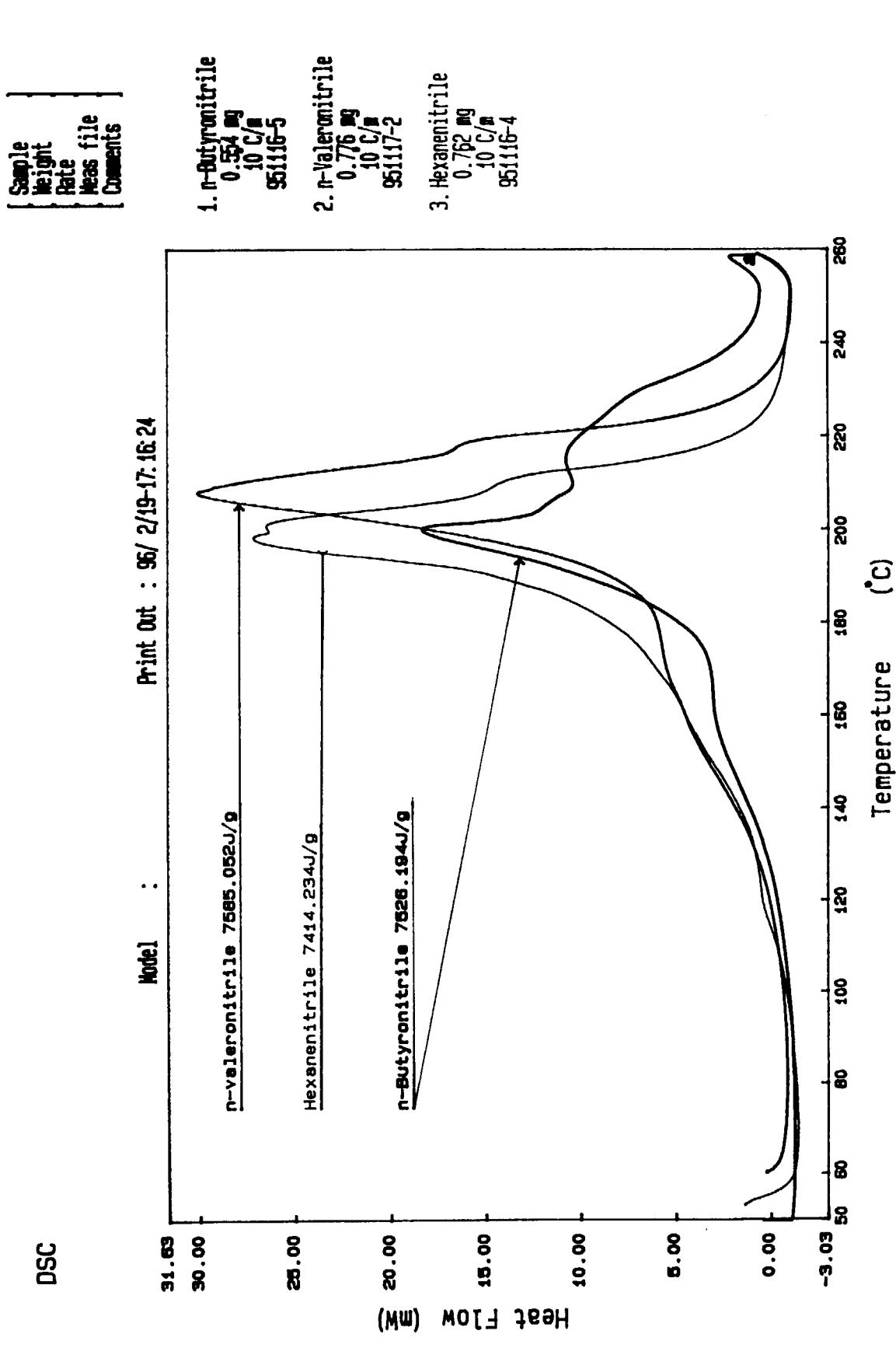


図3.1-12 溶媒劣化物（各種ニトリル類）と硝酸との反応のSC-DSC発熱曲線

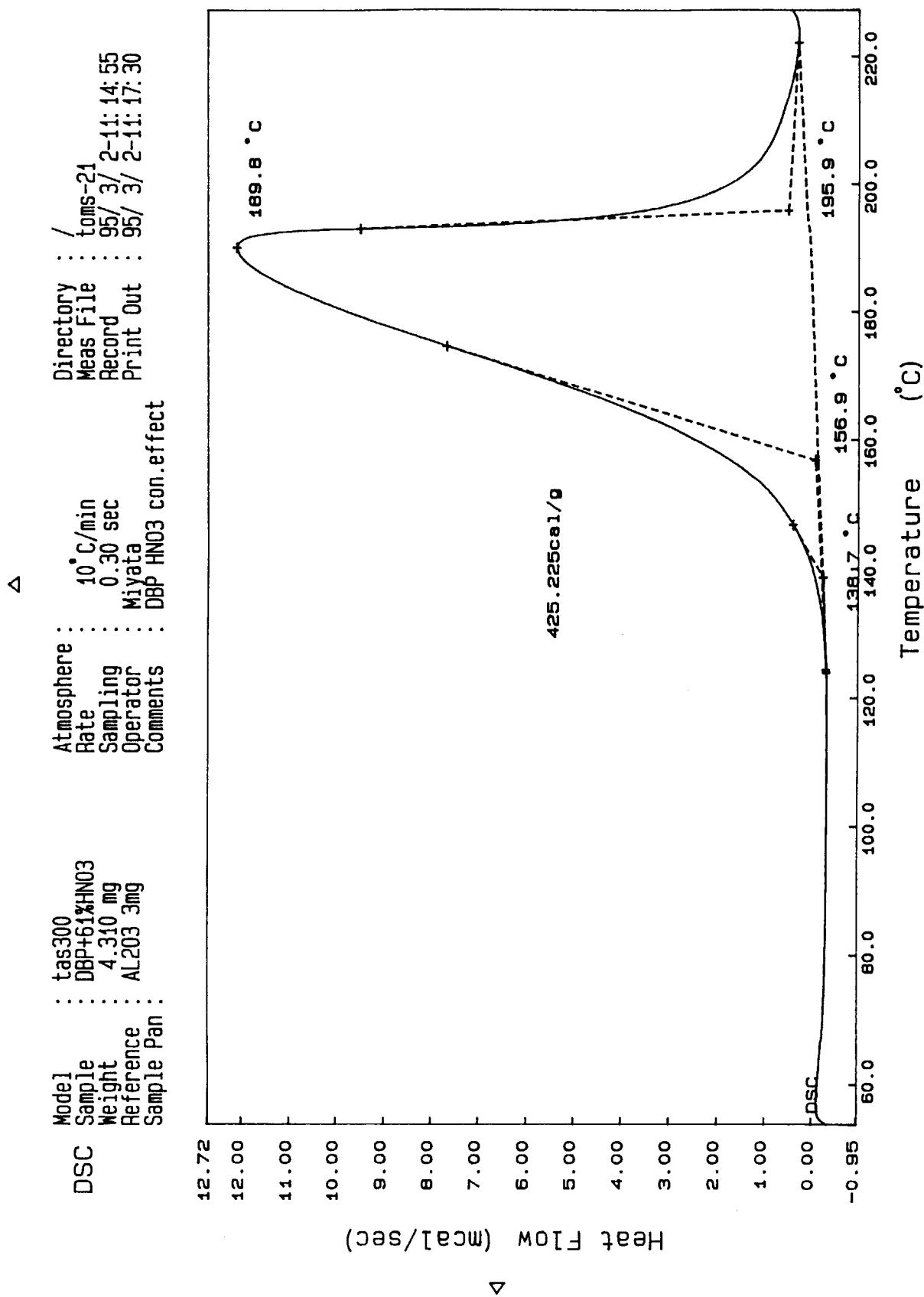


図3.1-13 溶媒劣化物(DBP)と硝酸との反応のSC-DSC発熱曲線

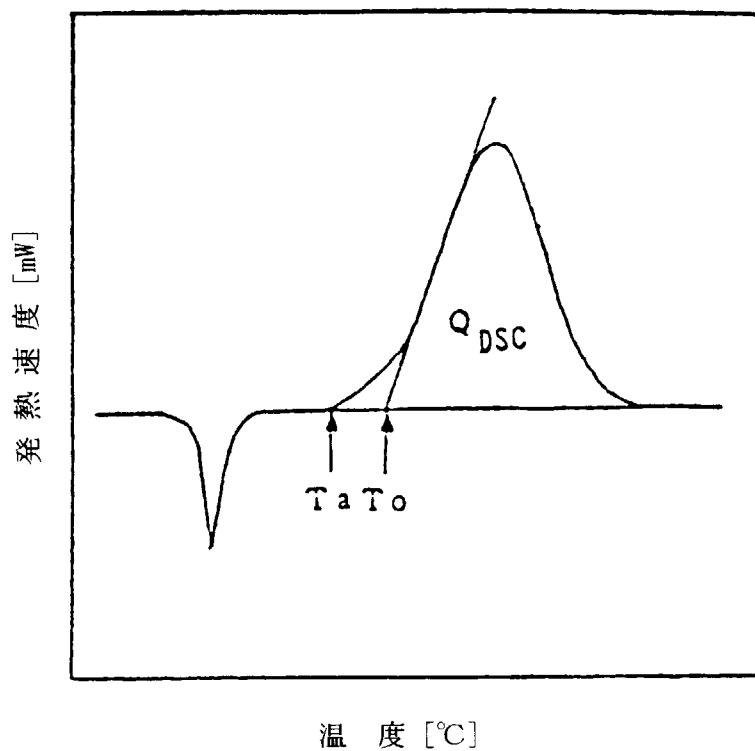


図3.1-14 DSC測定で得られる代表的な発熱曲線と発熱開始温度

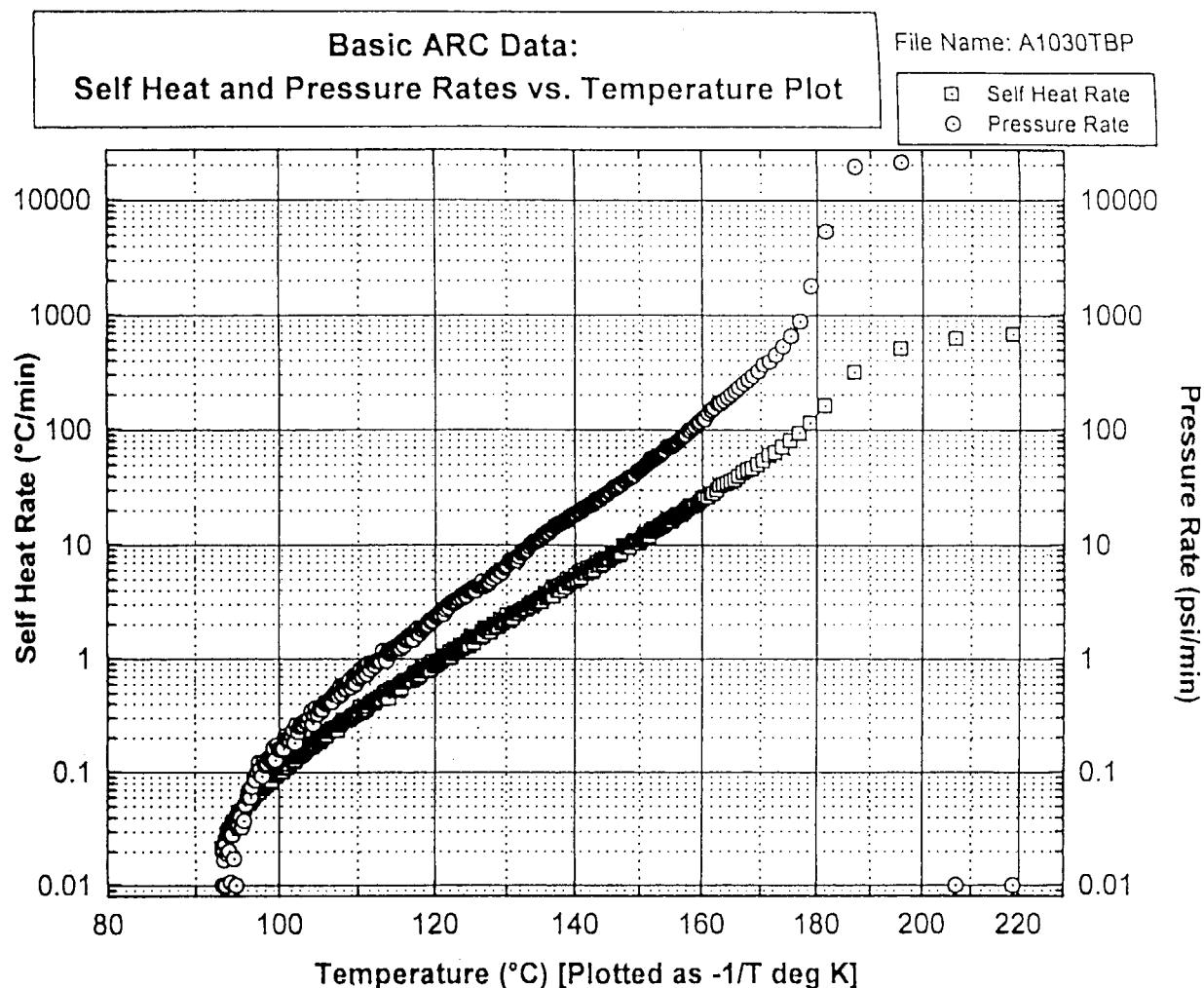


図3.1-15 硝酸配位溶媒（100%TBP/2.6M HNO<sub>3</sub>）のARC測定で得られる  
自己発熱速度とポンプ温度の関係

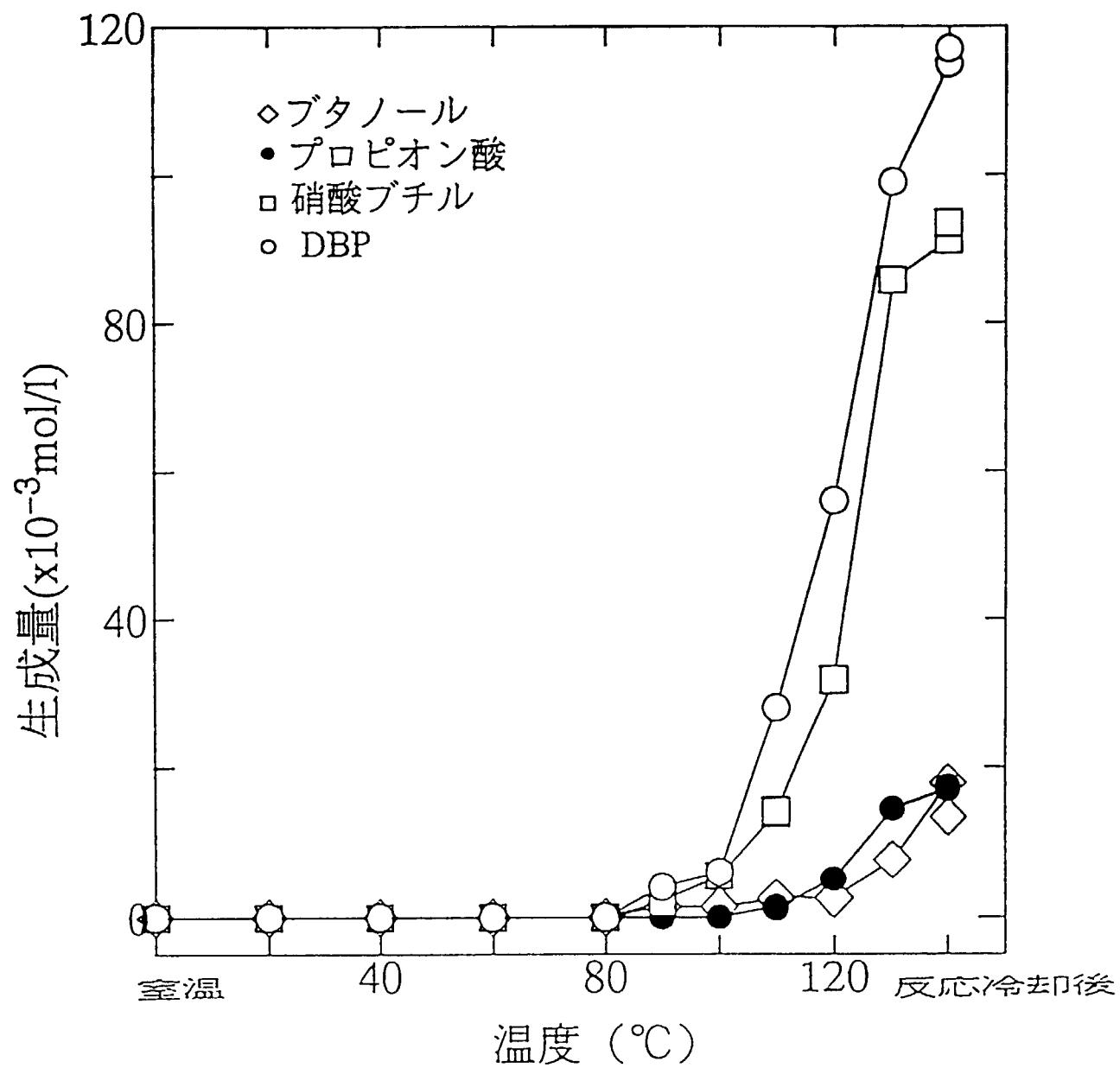


図3.1-16 硝酸配位溶媒溶媒 (100%TBP/2.6M HNO<sub>3</sub>) の加熱試験における主要溶媒劣化生成物の生成挙動

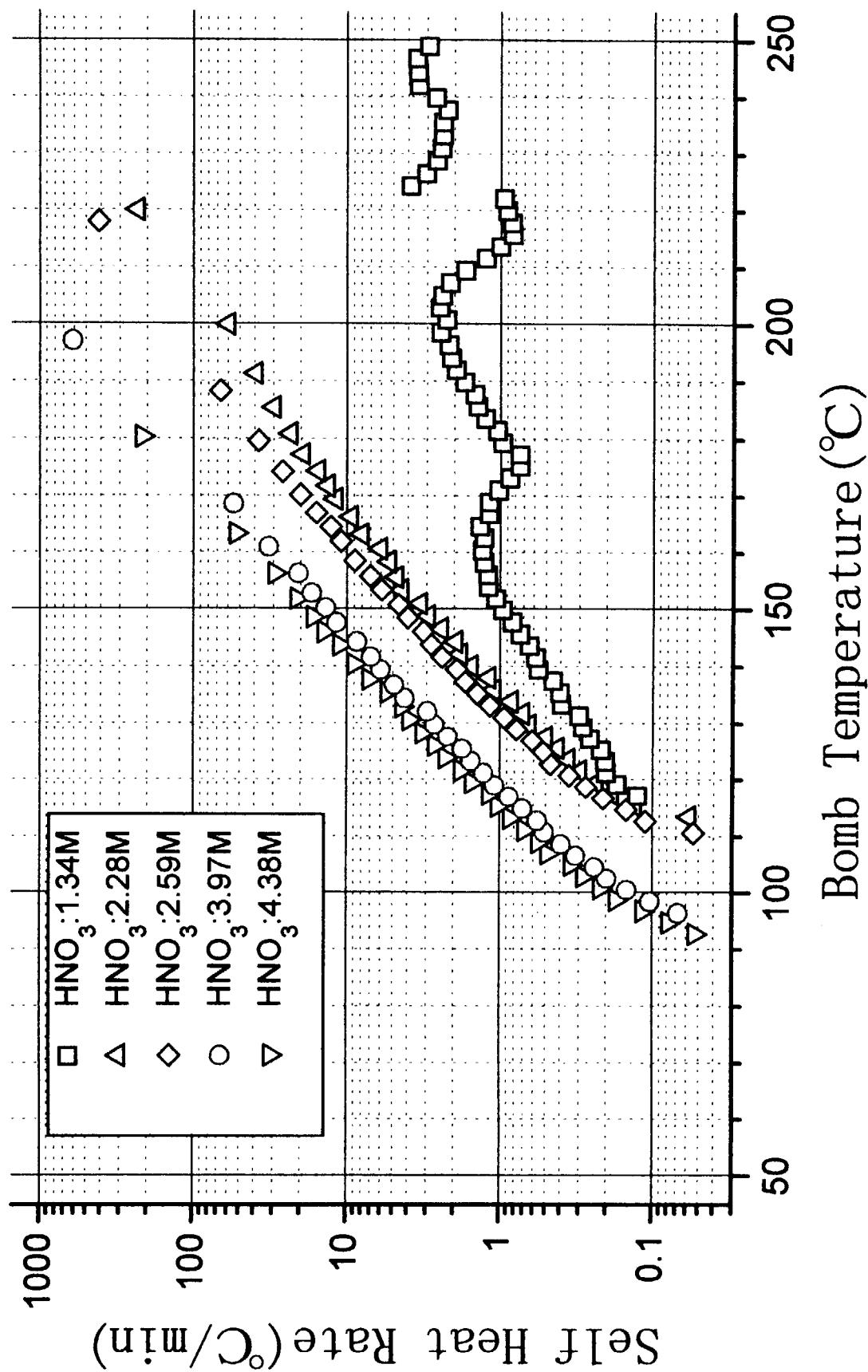


図3.1-17 硝酸配位溶媒溶液 (100%TBP/2.6M  $\text{HNO}_3$ ) のARC発熱曲線に及ぼす配位硝酸濃度の影響

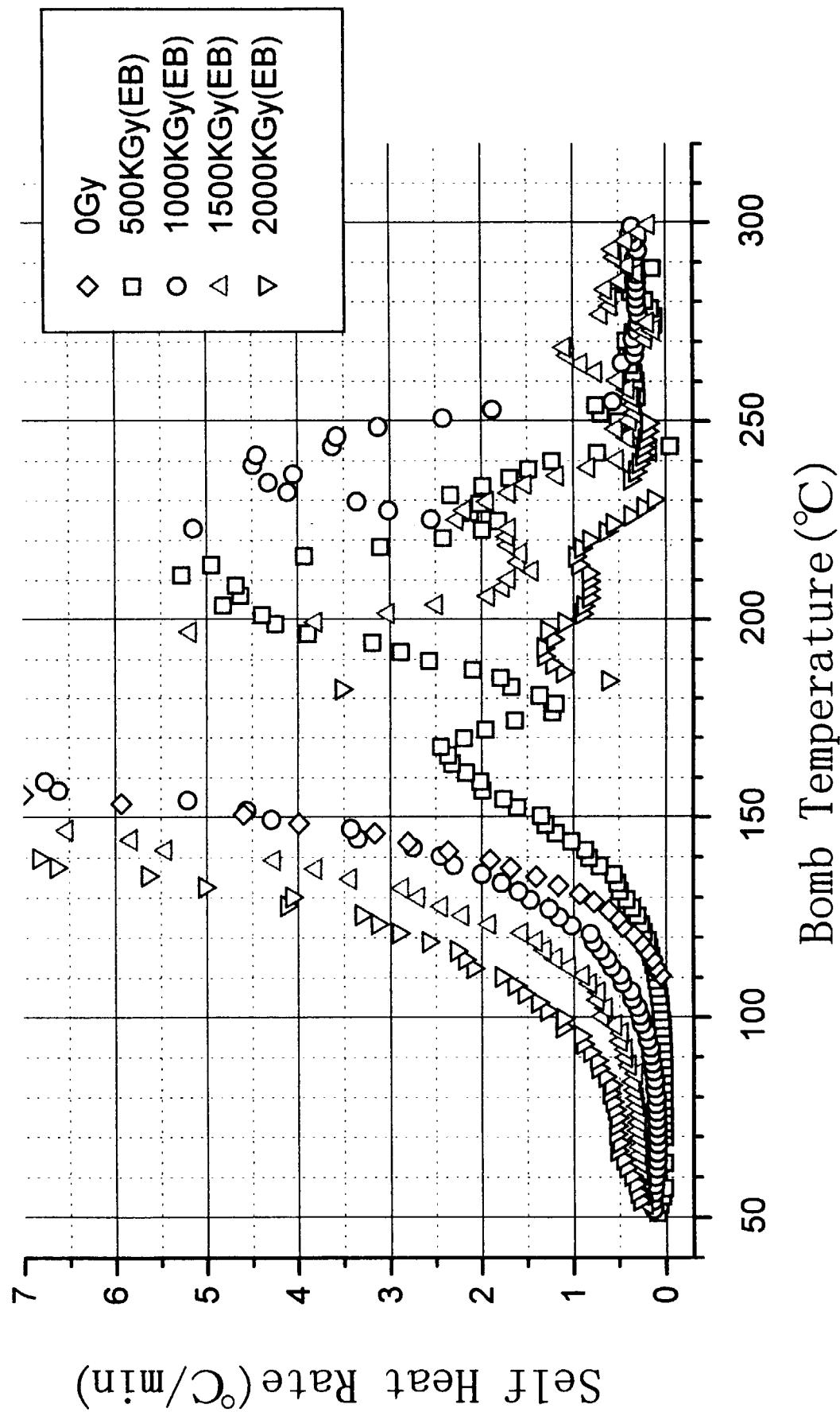


図3.1-18 電子線照射硝酸配位溶媒溶液 (100%TBP/2.6M  $\text{HNO}_3$ ) のARC発熱曲線に及ぼす線量の影響

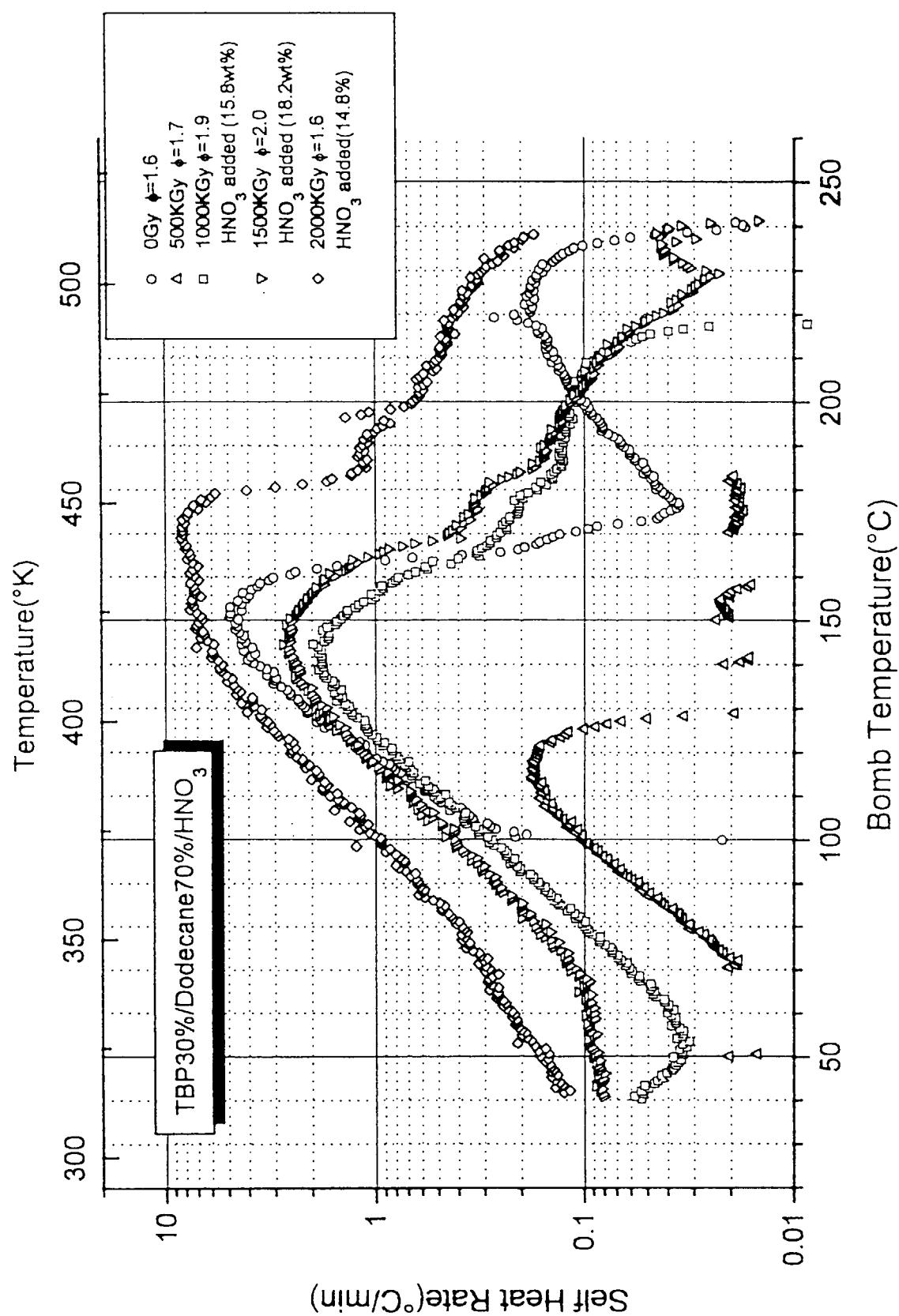


図3.1-19 電子線照射硝酸配位溶媒溶液（30%TBP/70% $\eta$ -ドデカノン/1M  $\text{HNO}_3$ ）のARC発熱曲線に及ぼす線量の影響

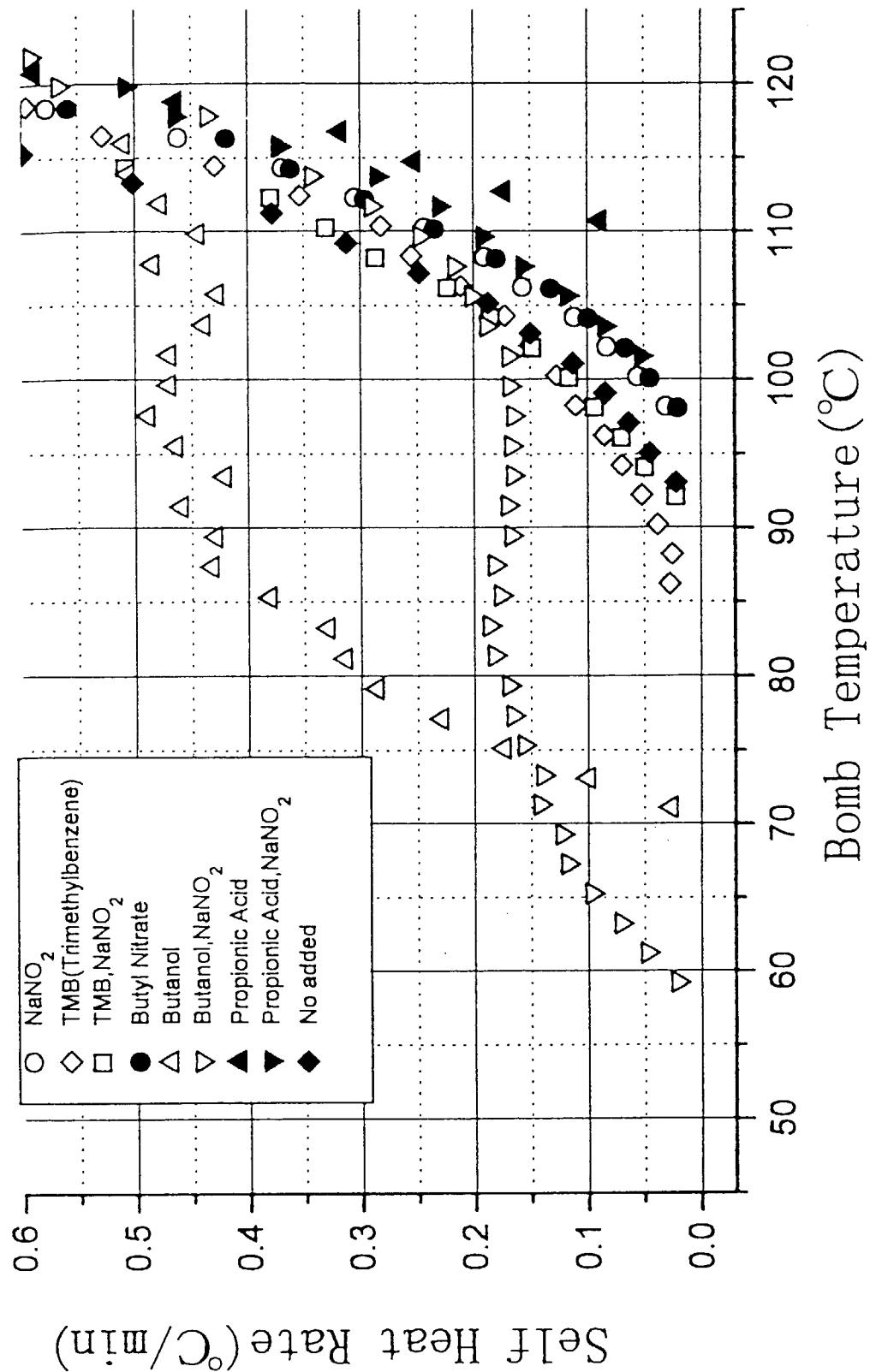
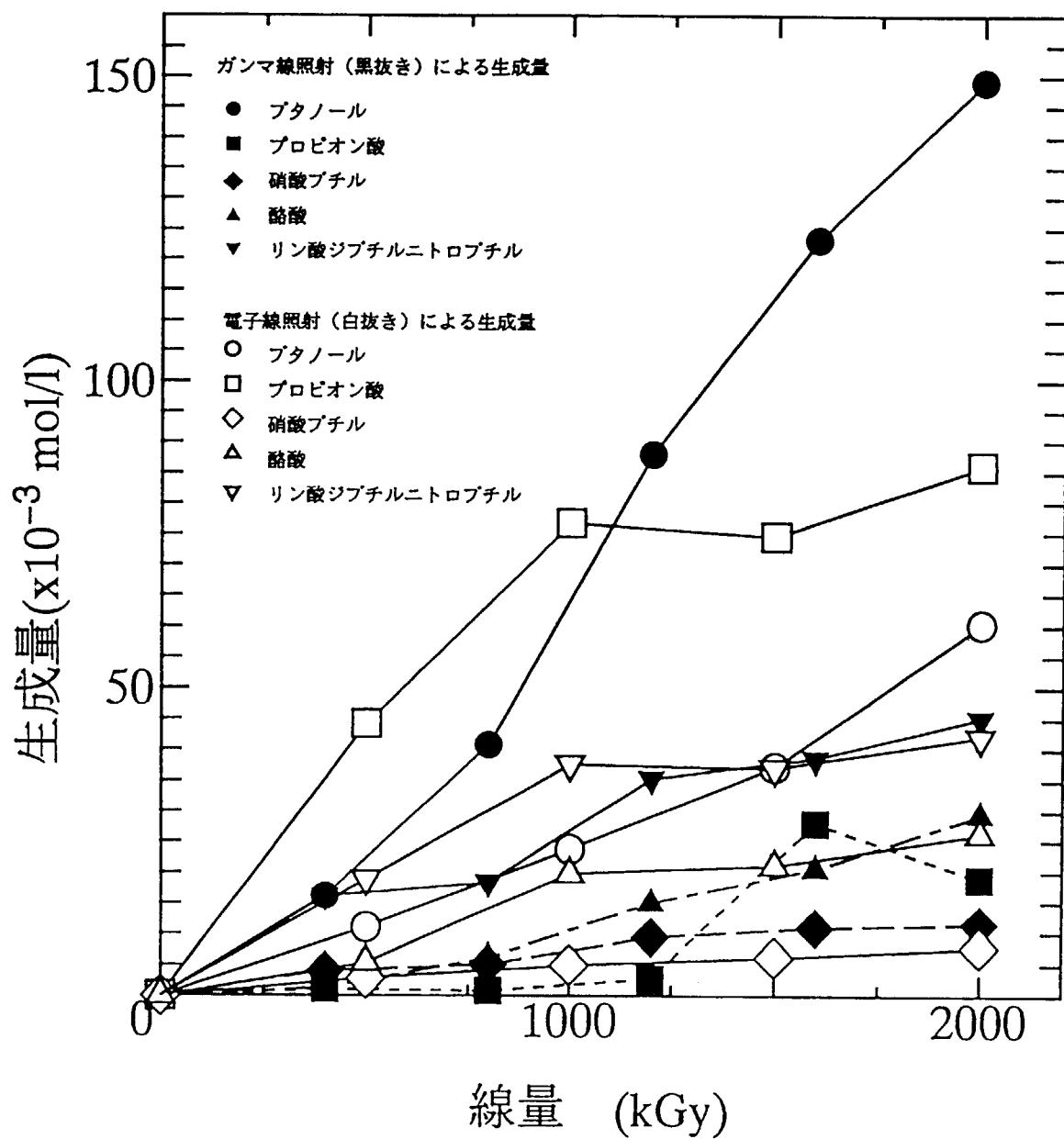


図3.1-20 各種添加物を含む硝酸配位溶媒溶液（100%TBP/2.6M  $\text{HNO}_3$ ）のARC発熱曲線  
(添加量2~3wt%)



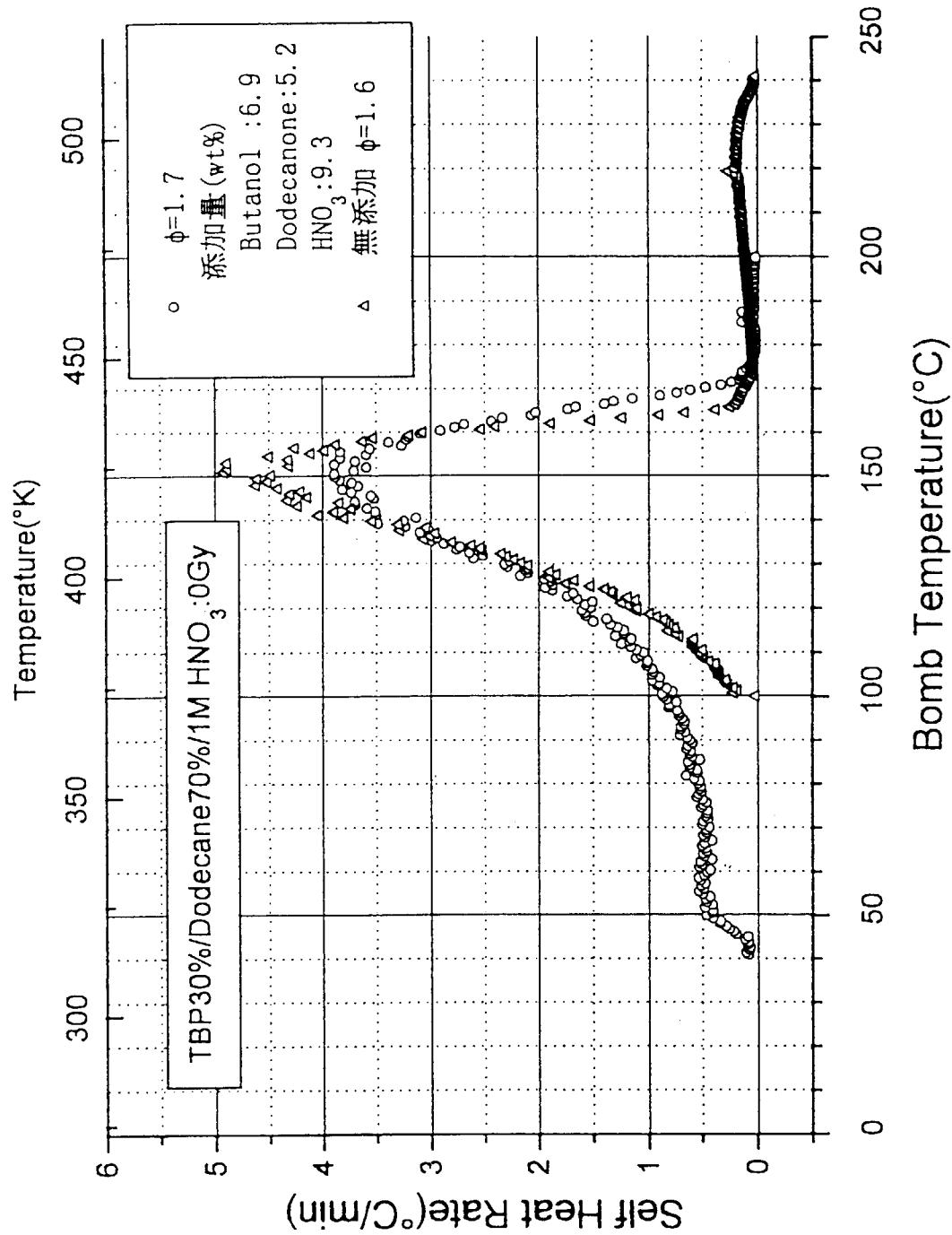


図3.1-22 n-ブタノールとドデカノンを添加した非照射率媒 (30%TBP/70%n-ドデカン/1M  $\text{HNO}_3$ ) のARC発熱曲線

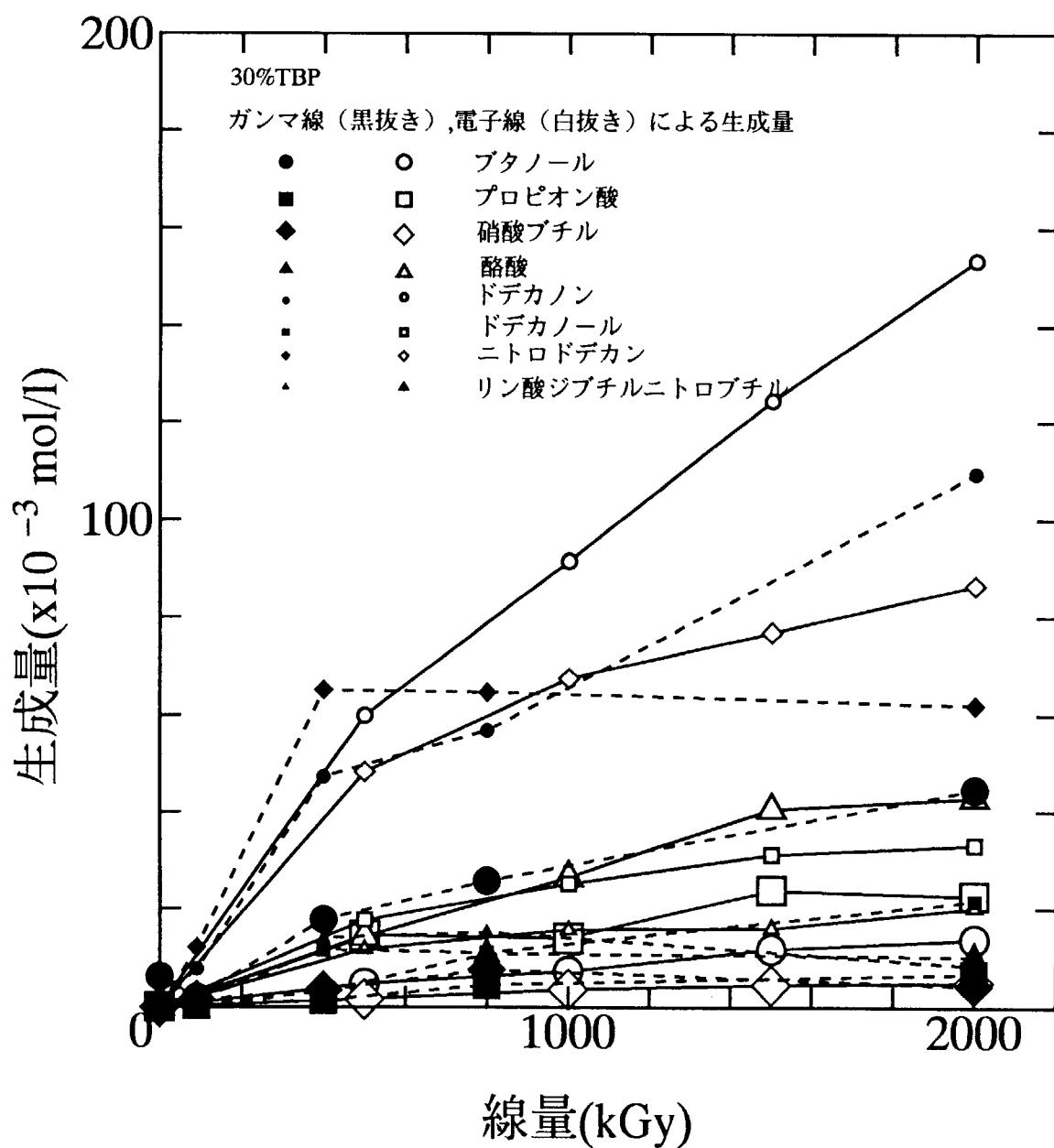
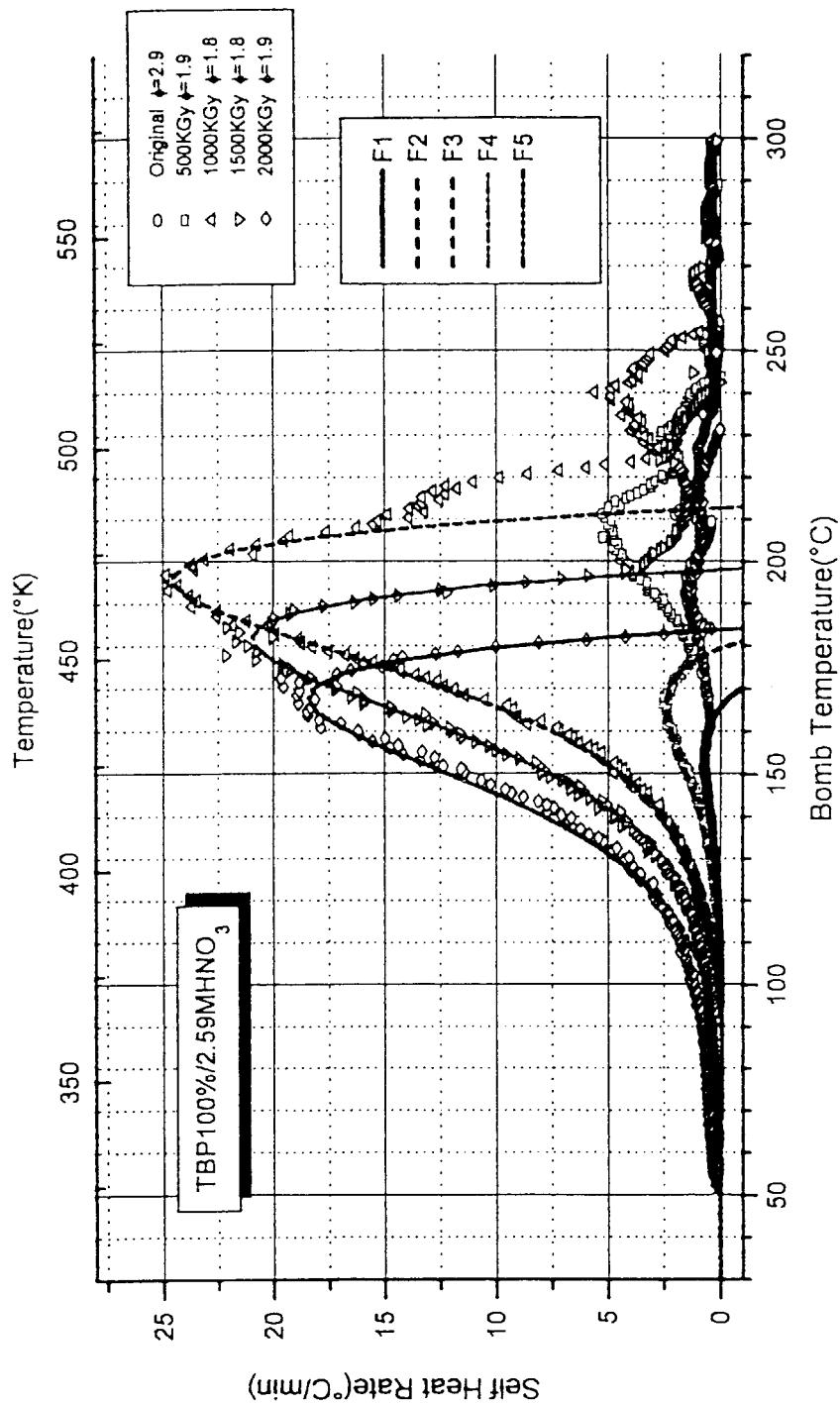


図3.1-23 電子線照射硝酸配位溶媒溶媒 (30%TBP/70%n-ドデカン/1M HNO<sub>3</sub>)における主要溶媒劣化生成物の生成量と線量の関係



Curve	T <sub>0</sub> °C	T <sub>f</sub> °C	N	E <sub>a</sub> kJ/mol	A 1/sec
1	F1	102	16.6	1	123.8
2	F2	71	17.9	1	121.3
3	F3	52	21.3	1	4.8E13
4	F4	55	19.8	1	1.9E12
5	F5	56	18.4	1	105.2
					9.7E11

図3.1-24 電子線照射硝酸配位溶媒（100%TBP/2.6M HNO<sub>3</sub>）のARC発熱曲線から求めた活性エネルギーと頻度因子

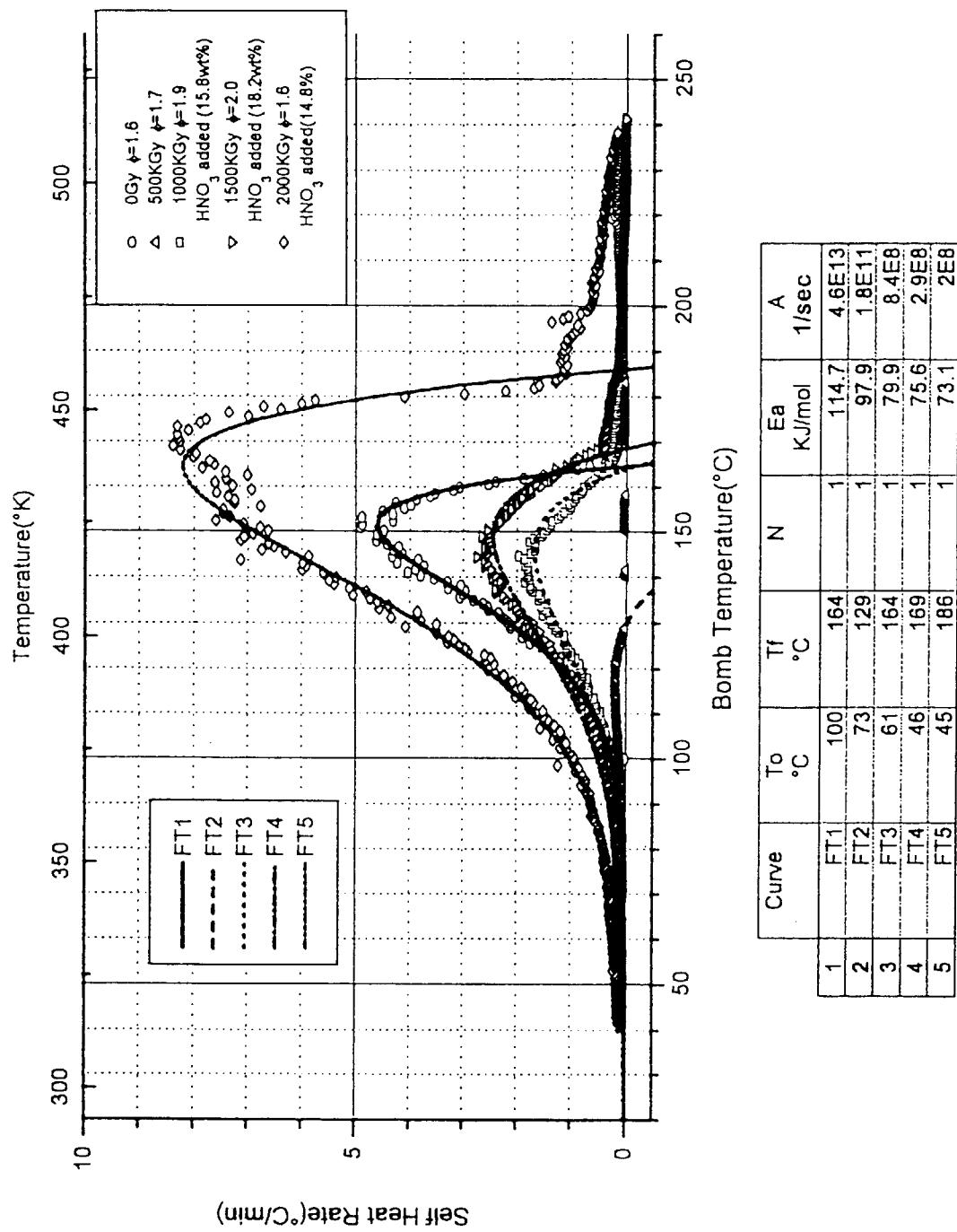


図3.1-25 電子線照射硝酸配位溶媒溶液（30%TBP/70%n-ドデカン/1M  $\text{HNO}_3$ ）のARC発熱曲線から求めた活性エネルギーと頻度因子

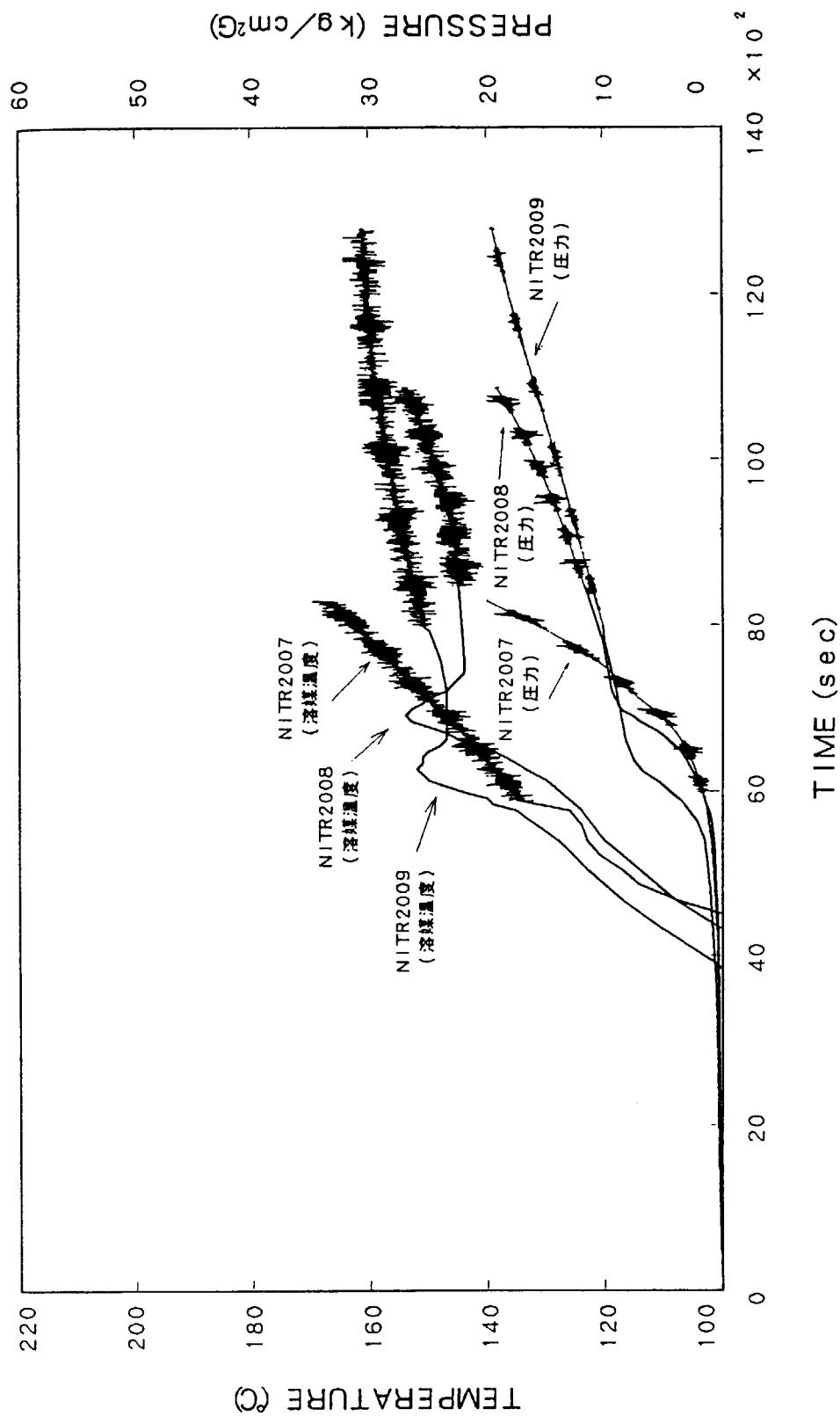


図3.2-1 密閉容器による硝酸配位溶媒（30%TBP/70%n-ドデカン-0.8M  $\text{HNO}_3$ ）の硝酸水溶液共存下における加熱試験

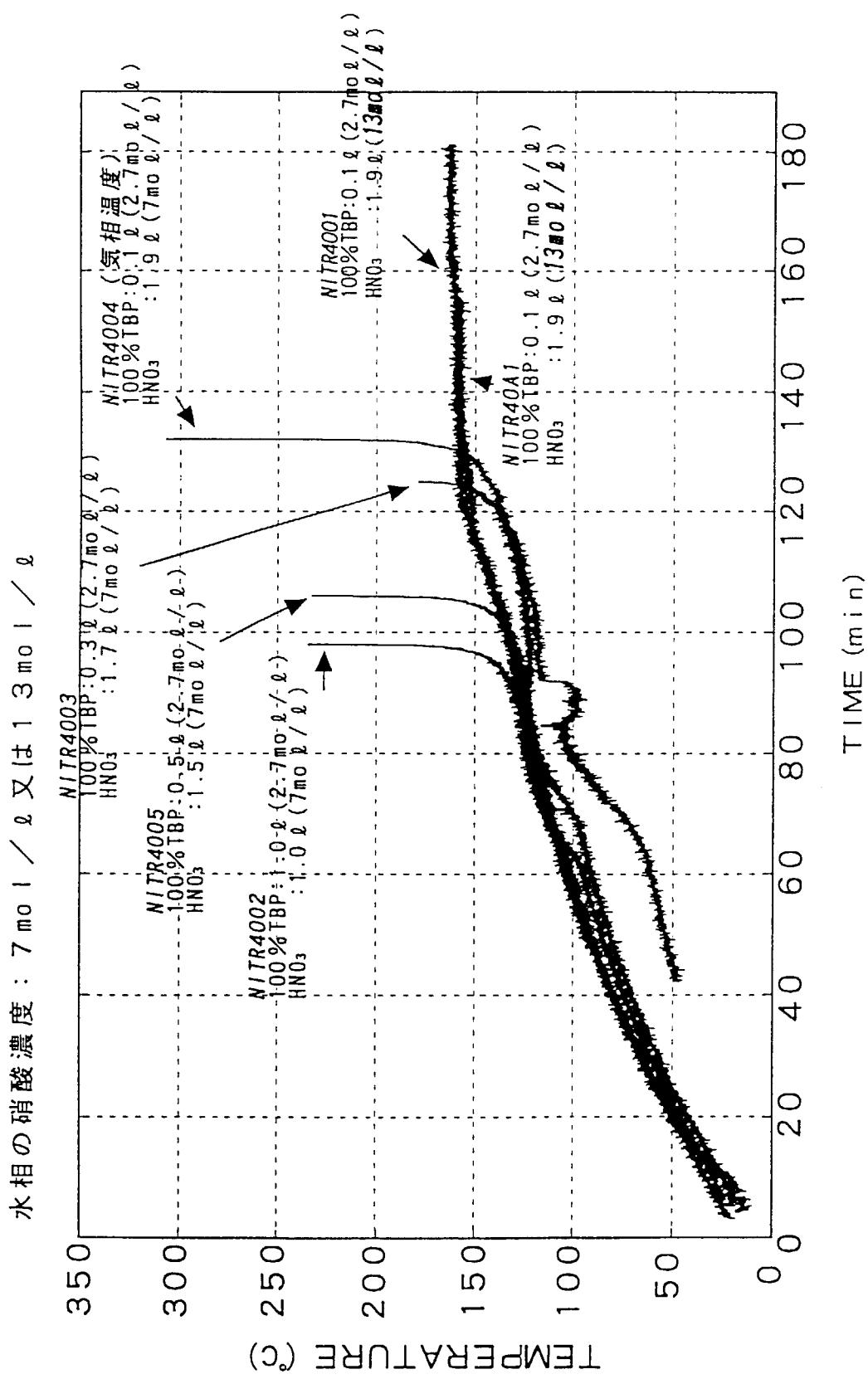


図3.2-2 密閉容器による硝酸配位溶媒（100%TBP/2.7M HN<sub>3</sub>）の硝酸水溶液共存下における加熱試験（溶媒温度と共存硝酸水溶液の硝酸濃度の関係）

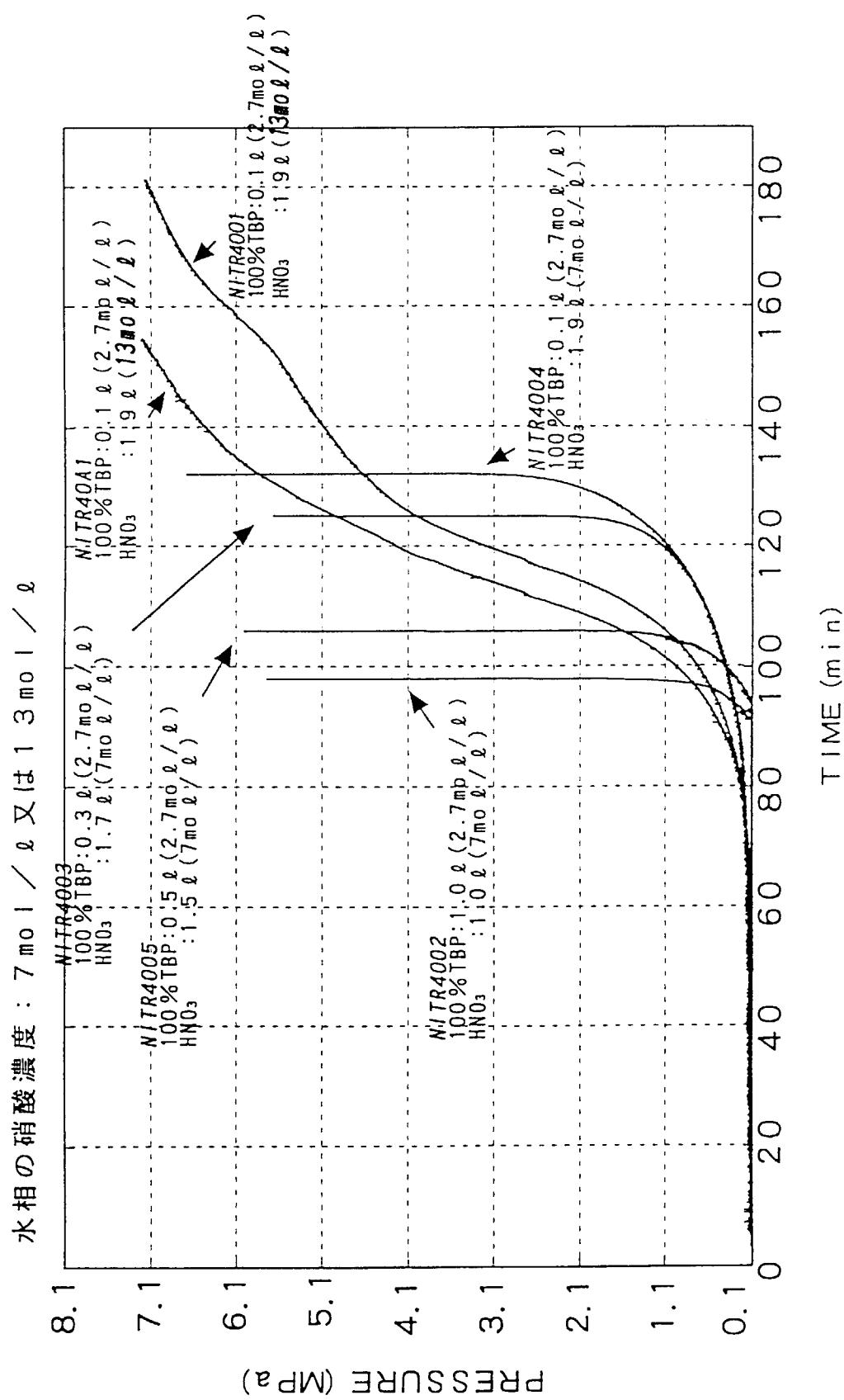


図3.2-3 密閉容器による硝酸配位溶媒（100%TBP/2.7M HNO<sub>3</sub>）の硝酸水溶液共存下における加熱試験（容器内圧力と共存硝酸水溶液の硝酸濃度の関係）

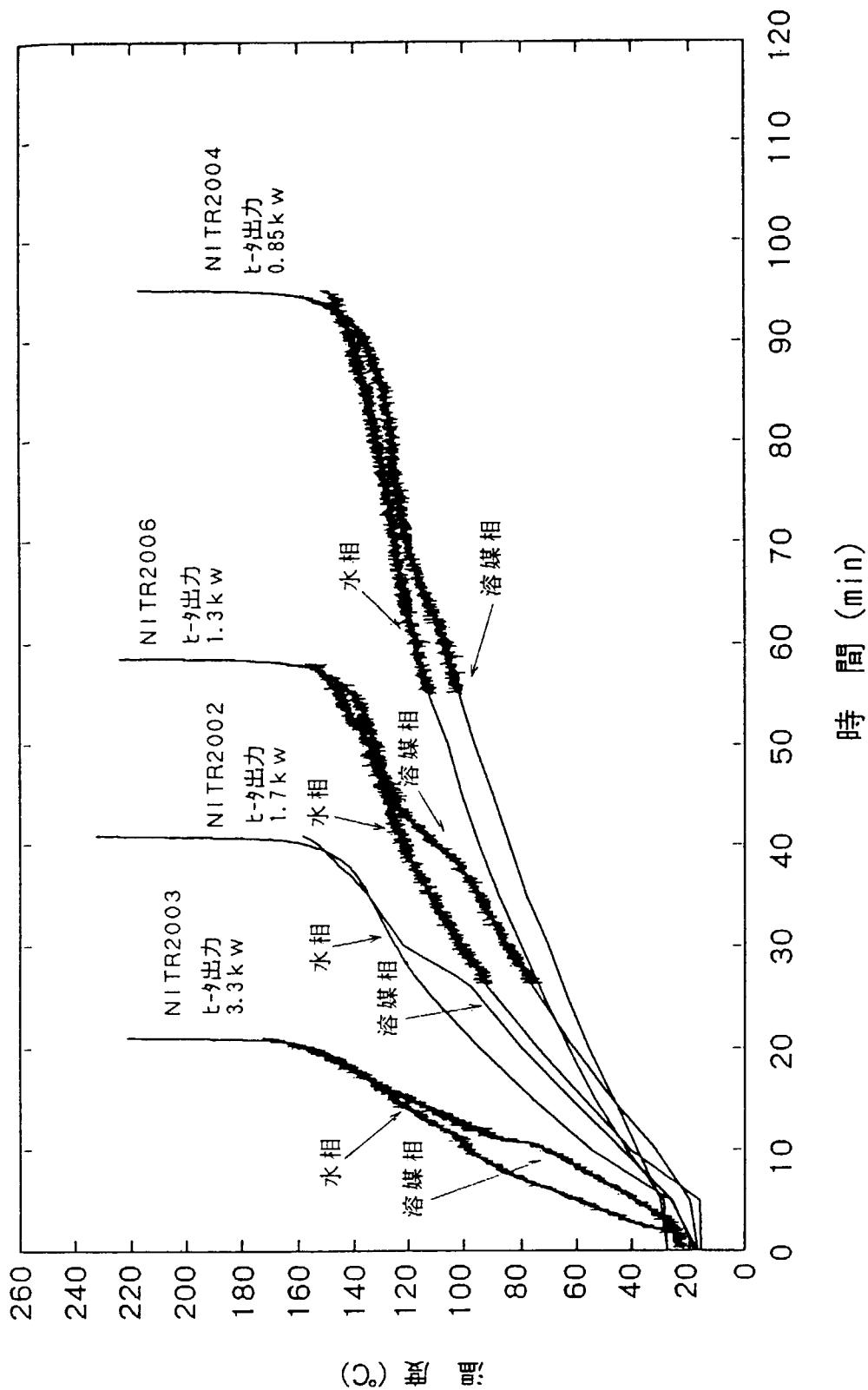


図3.2-4 密閉容器による硝酸配位溶媒（100%TBP/2.7M HNO<sub>3</sub>）の硝酸水溶液共存下における加熱試験（溶媒温度とヒータ出力の関係）

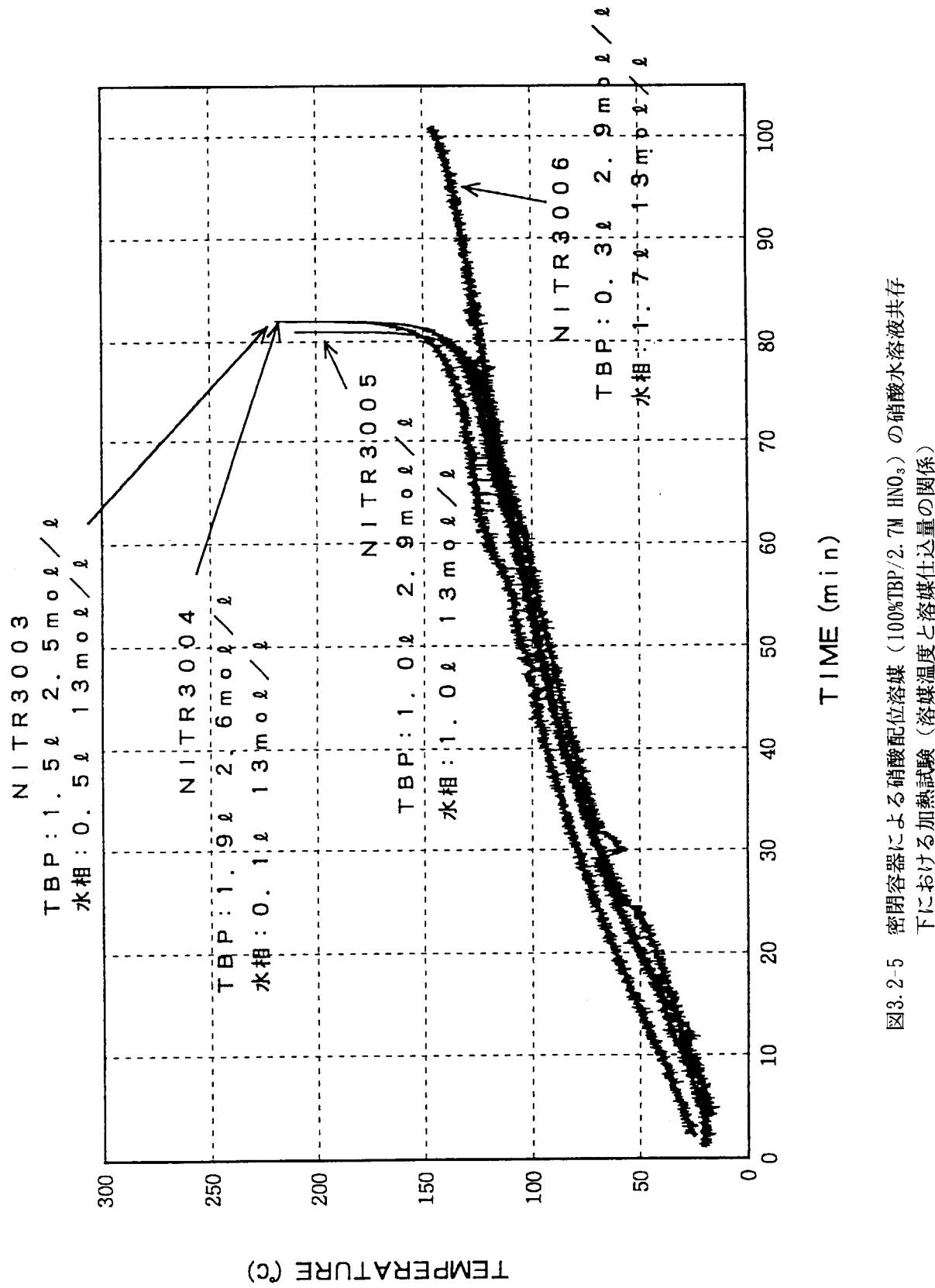


図3.2-5 密閉容器による硝酸配位溶媒（100%TBP/2.7M HNO<sub>3</sub>）の硝酸水溶液共存下における加熱試験（溶媒温度と溶媒仕込量の関係）

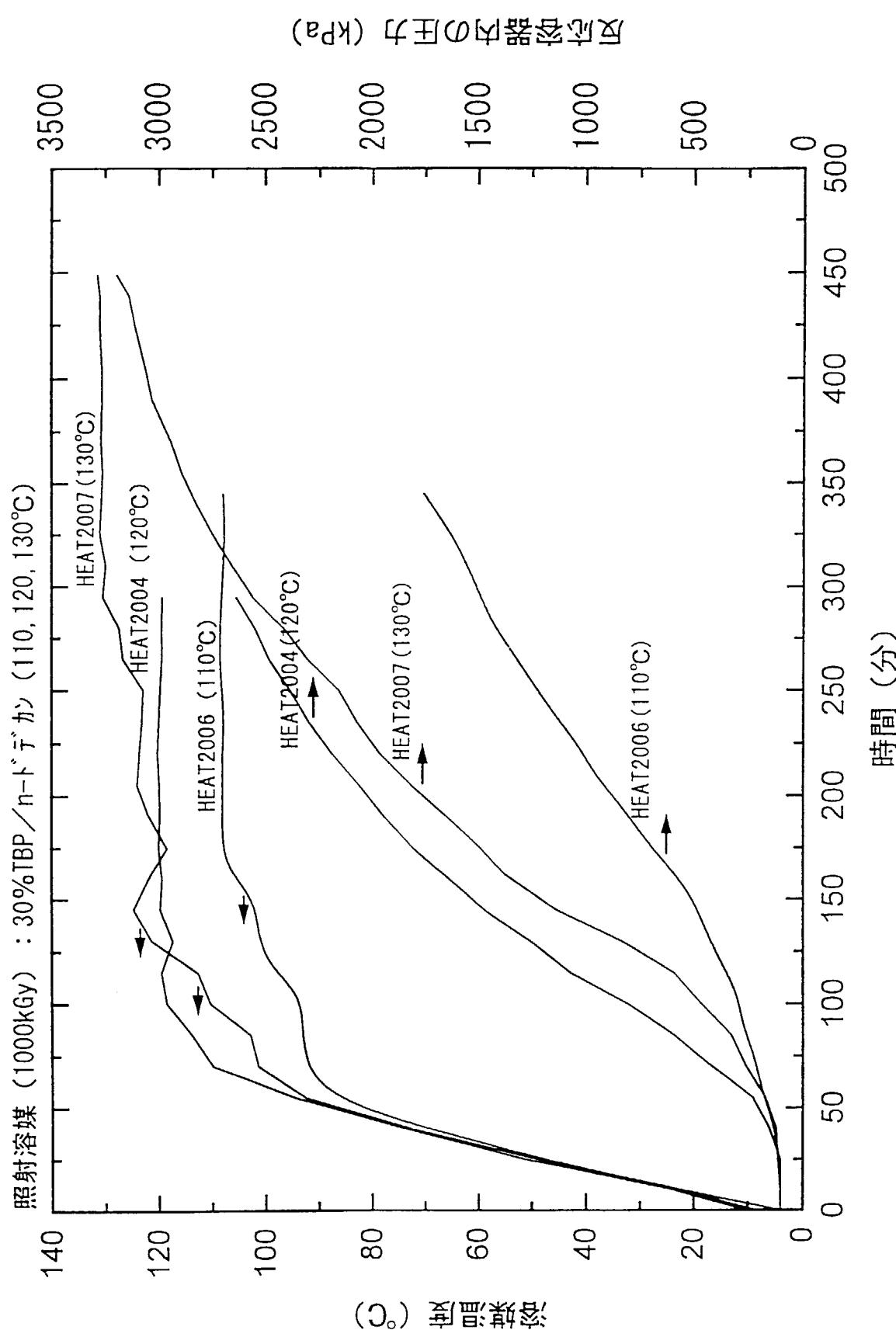


図3.2-6 密閉容器による放射線照射硝酸配位溶媒 (30%TBP/70% $n$ -ドデカン/0.8M  $\text{HNO}_3$ ) の  
硝酸水溶液共存下における加熱試験 (溶媒温度と加熱時間の関係に及ぼす設定温度の影響)

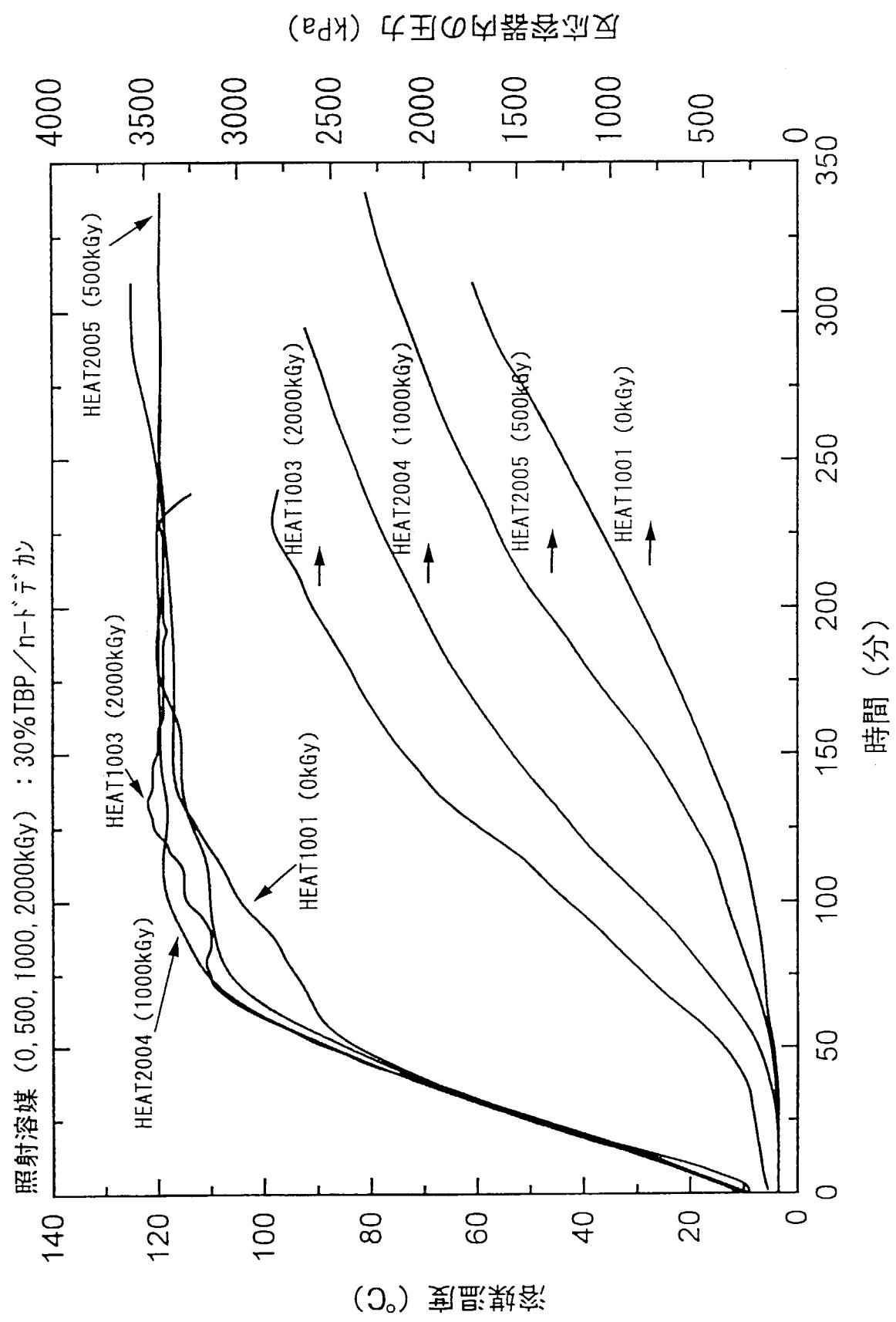


図3.2-7 密閉容器による放射線照射硝酸配位溶媒 (30%TBP/70% $n$ -ドテカン/0.8M  $\text{HNO}_3$ ) の硝酸水溶液共存下における加熱試験 (溶媒温度と加熱時間の関係に及ぼす線量の影響)

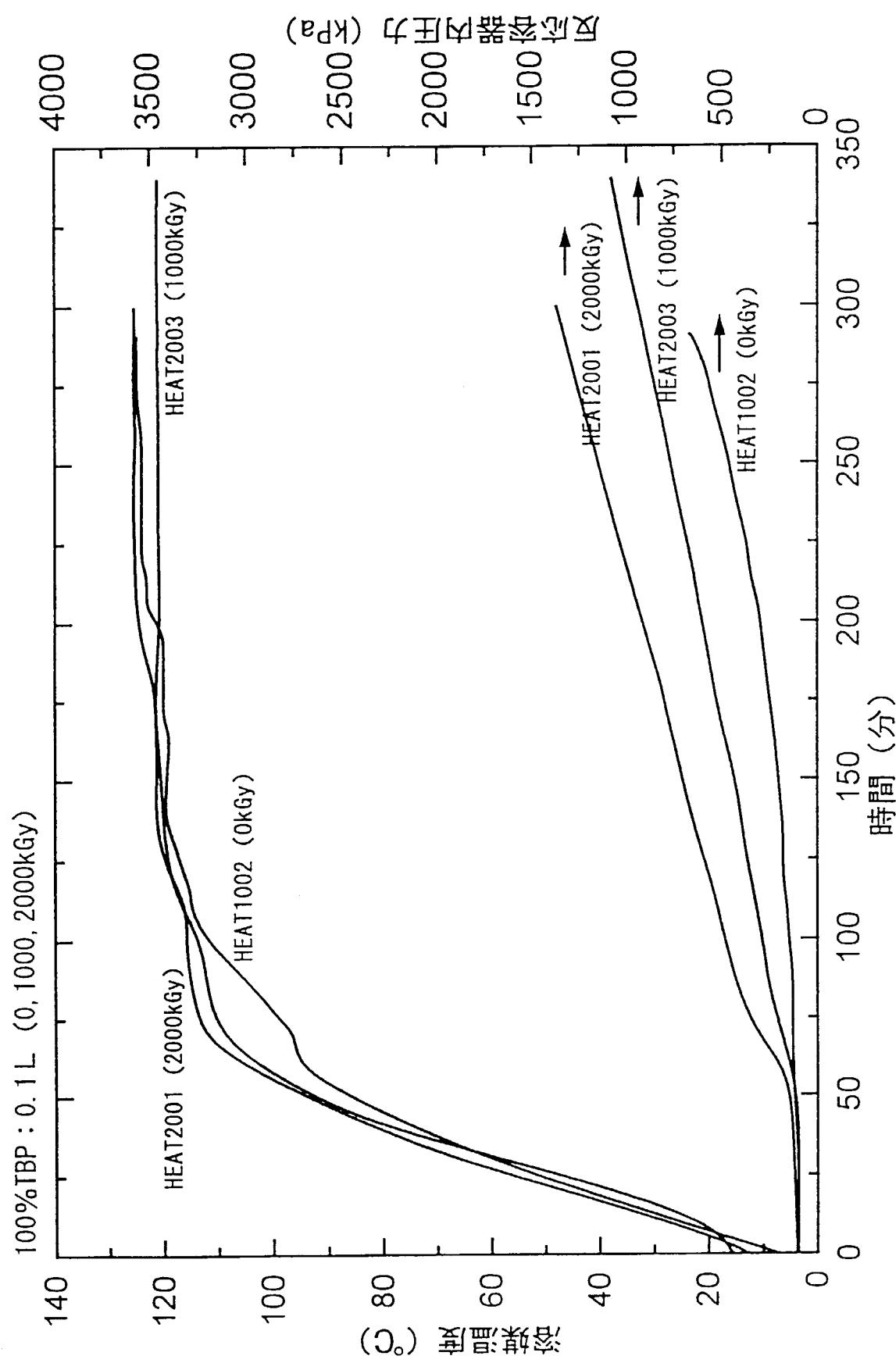


図3.2-8 密閉容器による放射線照射硝酸配位溶媒 ( $100\% \text{TBP}/2.7\text{M HNO}_3$ ) の硝酸水溶液共存下における加熱試験（溶媒温度と加熱時間の関係に及ぼす線量の影響）

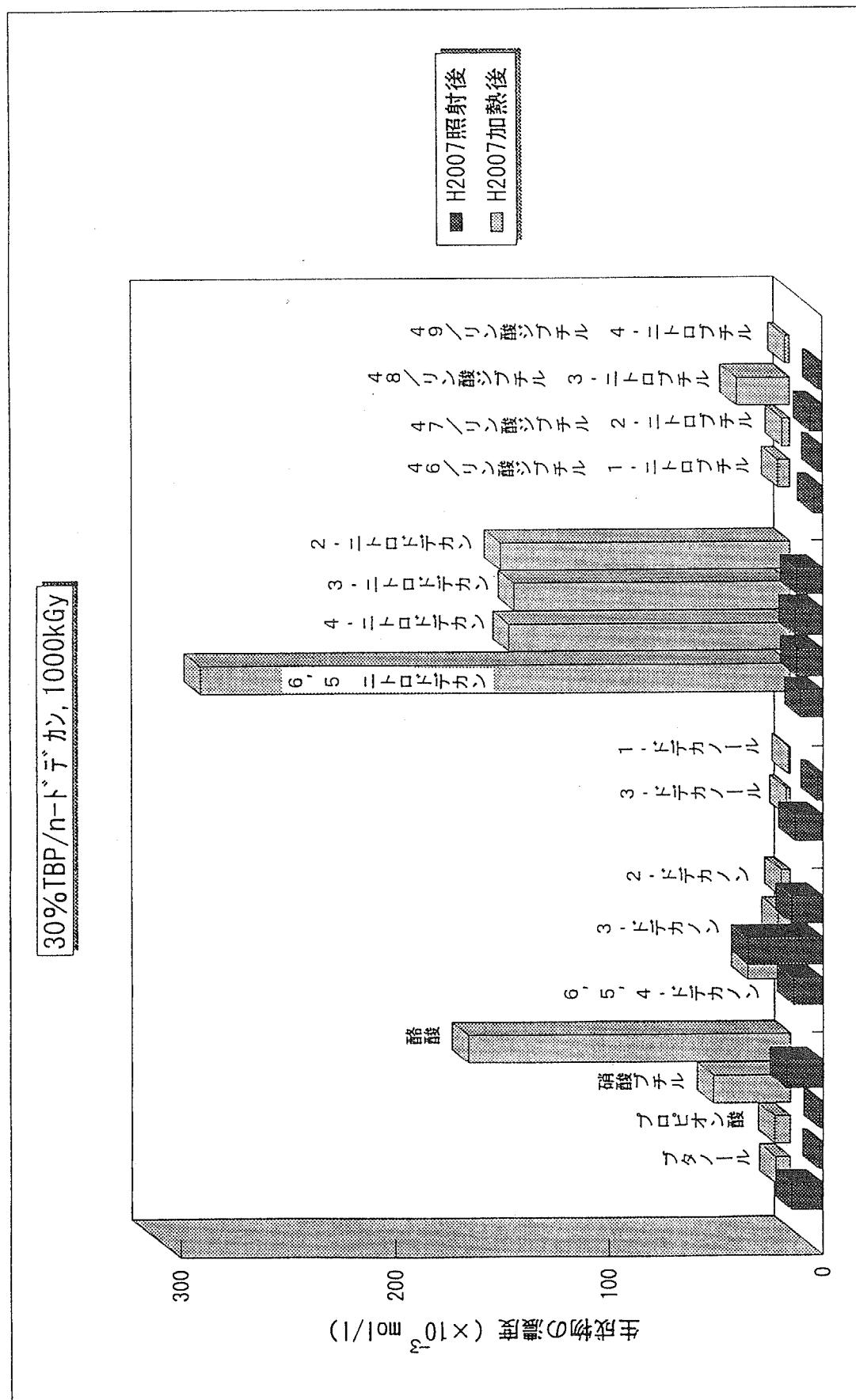


図3.2-9 放射線照射硝酸配位溶媒 (30%TBP/70% $n$ -ドテカノン-0.8M  $HNO_3$ ) 中の主要劣化生成物の硝酸水溶液共存下における密閉容器による加熱試験による変化

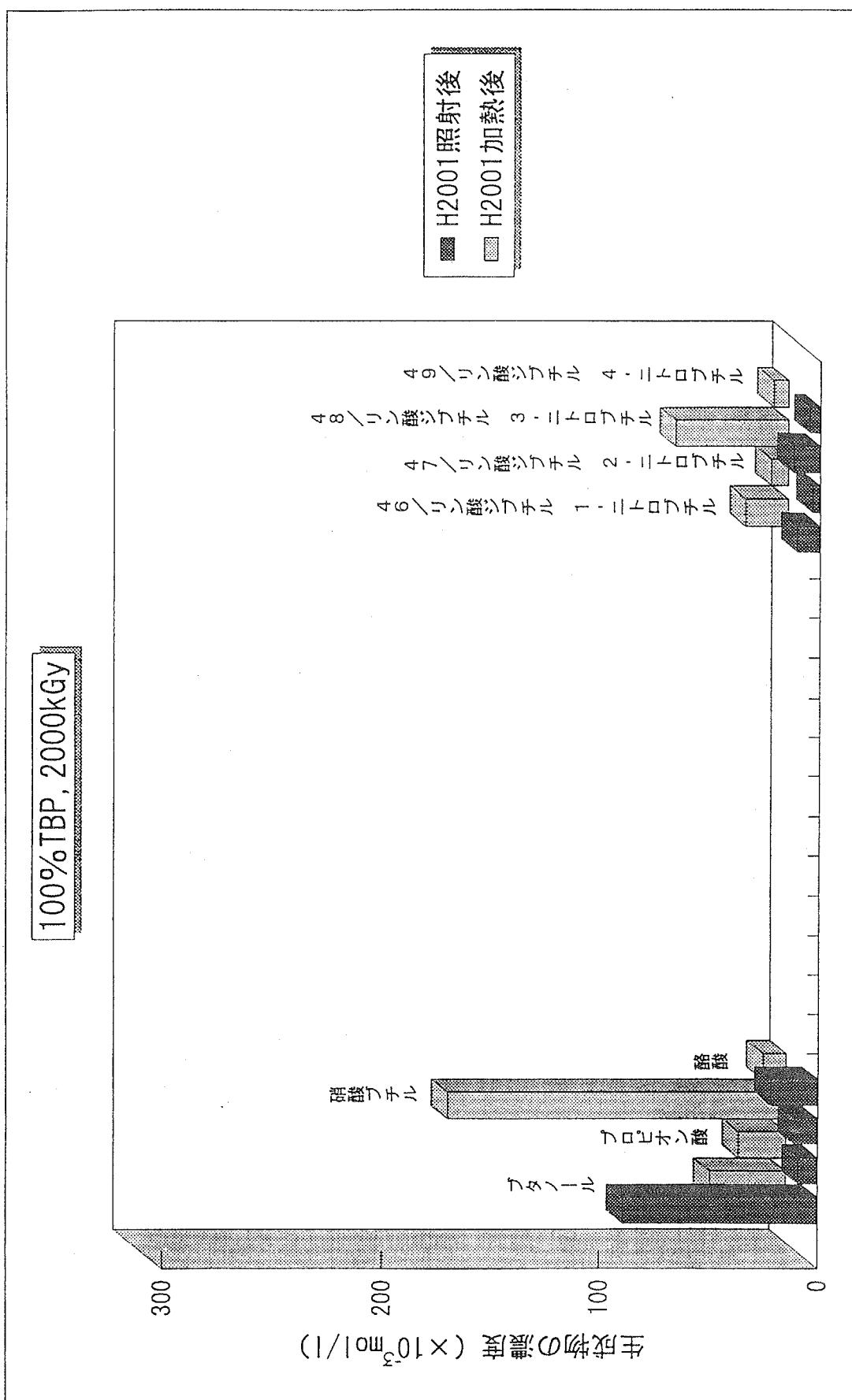


図3.2-10 放射線照射硝酸配位溶媒 (100%TBP/2.7M  $\text{HNO}_3$ ) 中の主要劣化生成物の  
硝酸水溶液共存下における密閉容器による加熱試験による変化

N ITR3009 1994. 01. 27 TCDL

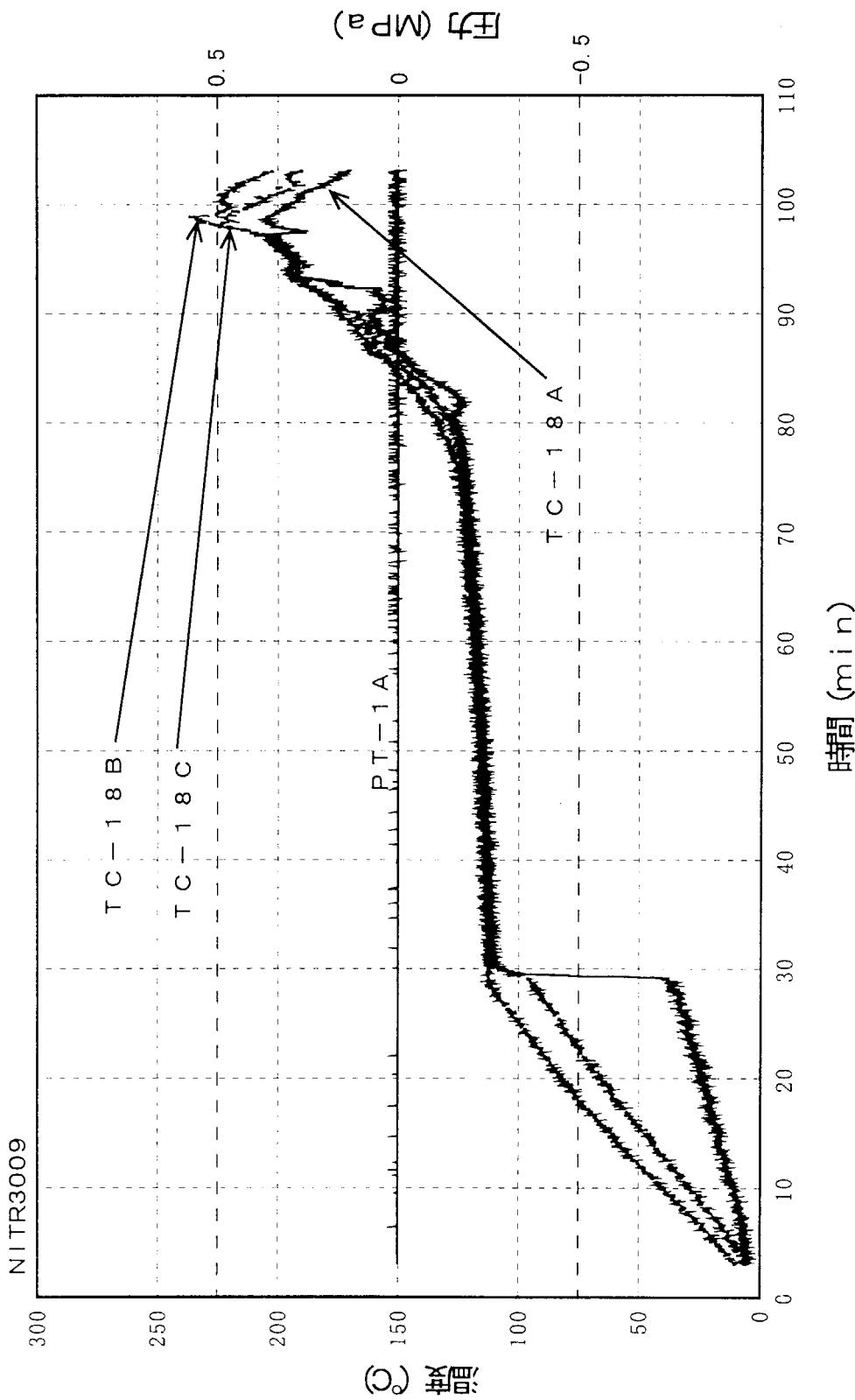


図3-1  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を含む硝酸配位溶媒 (30%TBP/70%ドデカン/0.7M  $\text{HNO}_3$ ) の蒸発乾固により得られた過濃縮物を密閉容器により加熱した時の容器内温度の経時変化  
(溶媒仕込量 1.0 ℥)

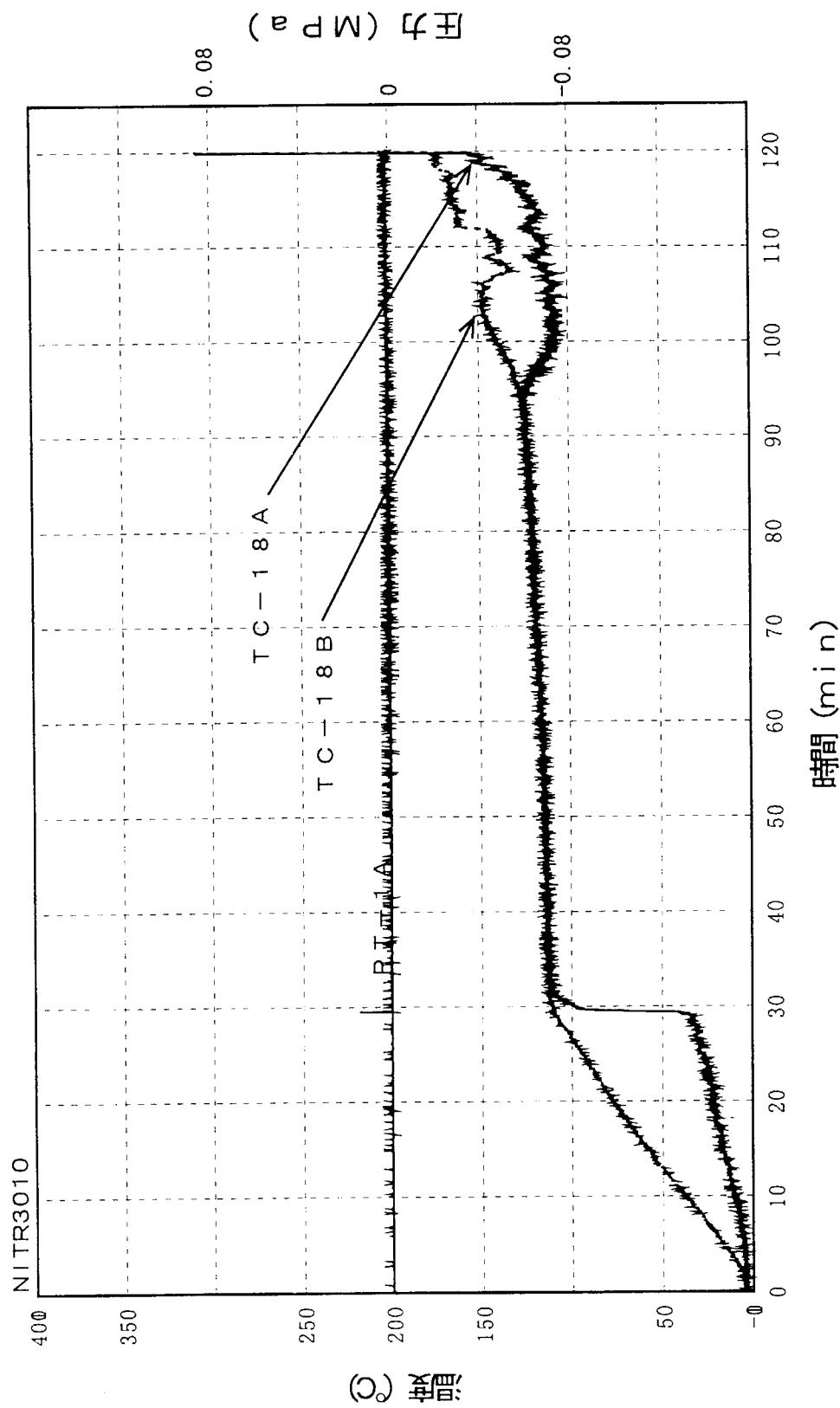


図3.3-2  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を含む硝酸配位溶媒（30%TBP/70%*n*-ドデカン/0.7M  $\text{HNO}_3$ ）の蒸発乾固により得られた過濃縮物を密閉容器により加熱した時の容器内温度の経時変化  
(溶媒仕込量 0.5 ℥)

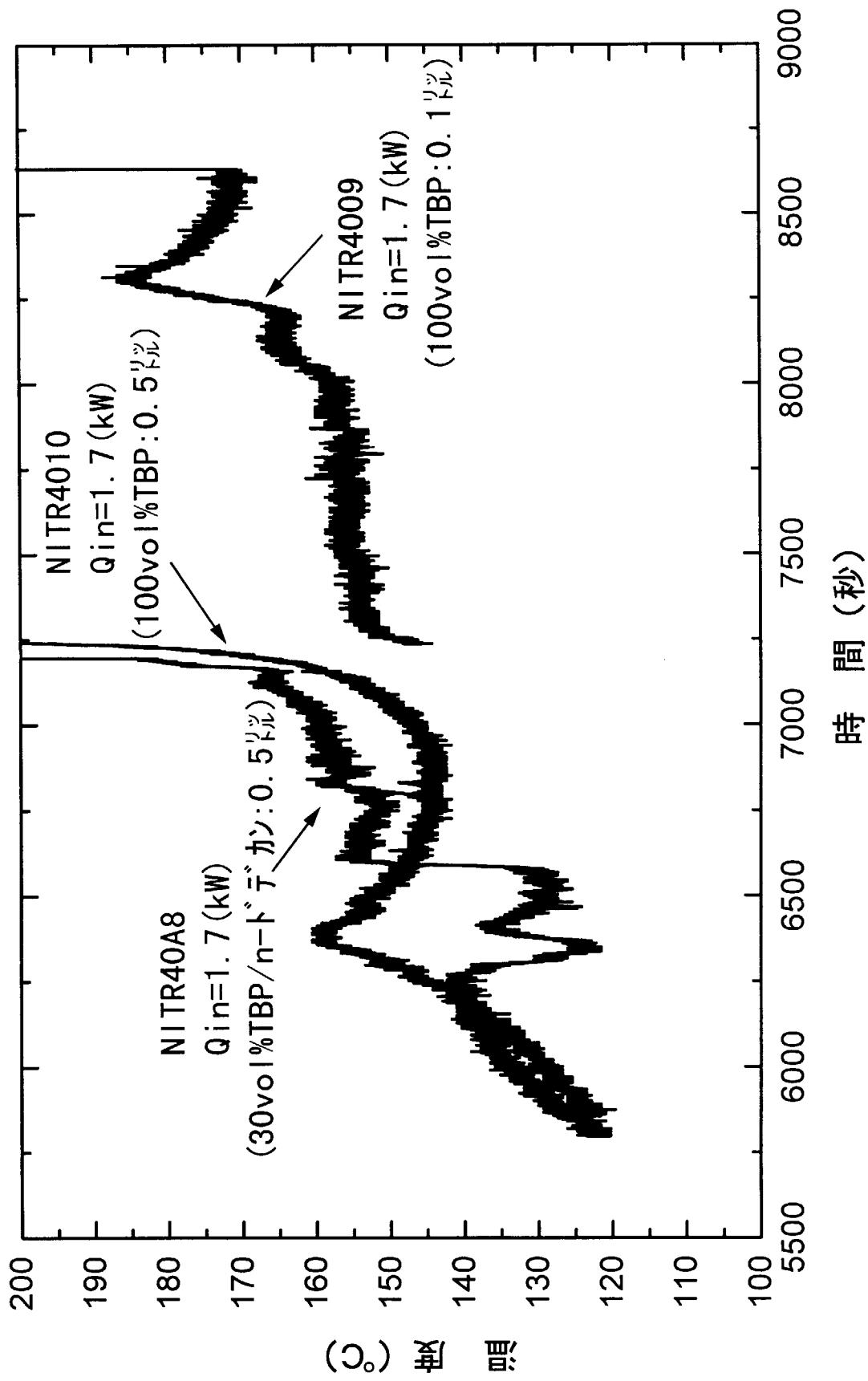


図3-3  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を含む硝酸配位溶媒 ( $100\% \text{TBP}/2.7\text{M HNO}_3$ ) の蒸発乾固により得られた過濃縮物を密閉容器により加熱した時の容器内温度の経時変化  
(溶媒仕込量の影響) (NITR40A8はNITR4008の再試験)

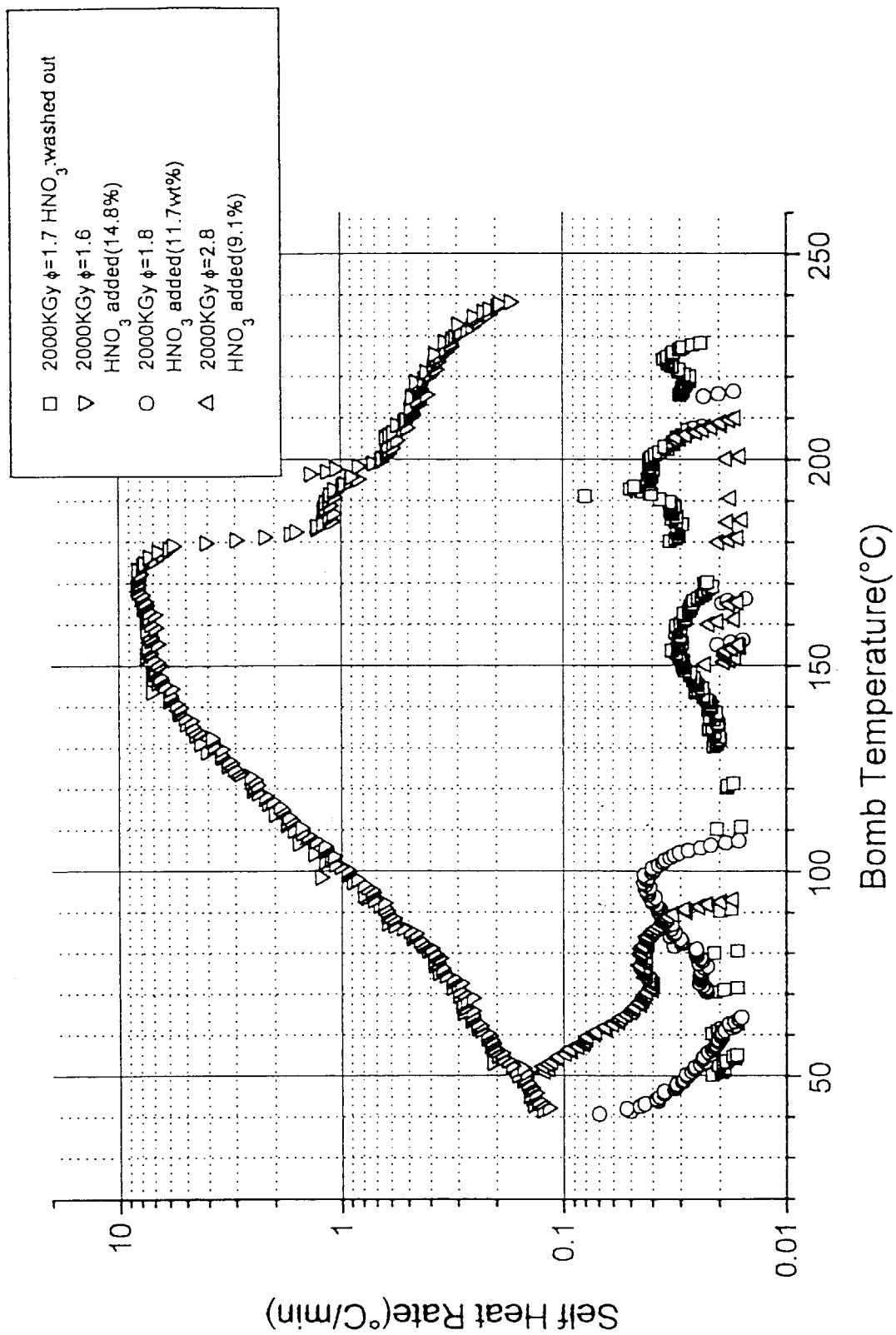


図3.4-1 電子線照射硝酸配位溶媒溶液（30%TBP/70% $n$ -ドデカン/1M HNO<sub>3</sub>）のARC発熱曲線に及ぼす残存硝酸量の影響

DSC

Name: H05081703      Sample: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>  
 Date: 93/08/17 12:00      Weight: 1.700 mg  
 Comment: 10°C/min      Reference:  
 SUS SC-DSC      AL203 ( 1.720 mg)  
 ----- Sampling: 0.5 sec

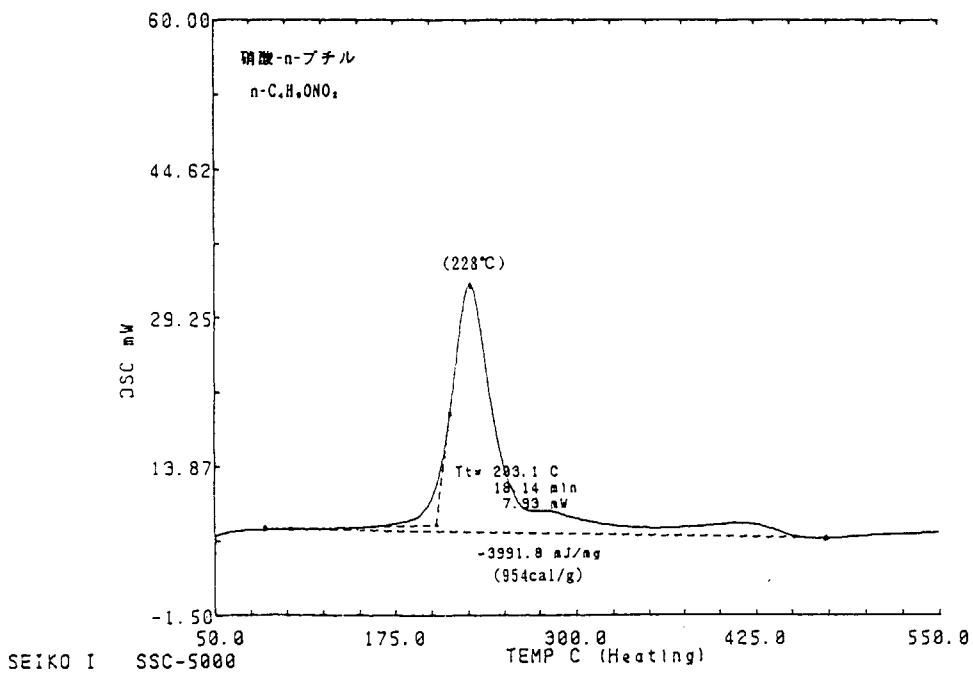


図3.5-1 硝酸配位溶媒の熱化学的劣化により生成する主要な窒素含有有機物のSC-DSC発熱曲線（硝酸n-ブチル）

DSC

Name: H05081705      Sample: 2-ニトロ・テカン  
 Date: 93/08/17 17:01      Weight: 2.570 mg  
 Comment: 10°C/min      Reference:  
 SUS SC-DSC      AL203 ( 2.600 mg)  
 ----- Sampling: 0.5 sec

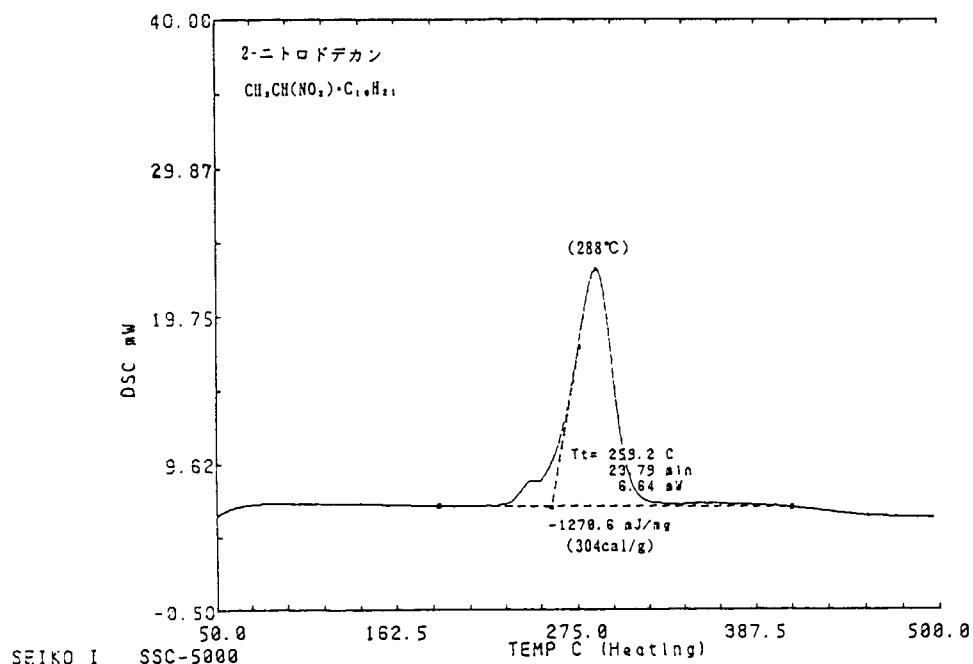


図3.5-2 硝酸配位溶媒の熱化学的劣化により生成する主要な窒素含有有機物のSC-DSC発熱曲線（2-ニトロドデカン）

DSC

Name: H05081801      Sample: 6-ニトロ・テイカン  
 Date: 93/08/18 08:20      Weight: 2.250 mg  
 Comment: 10°C/min      Reference:  
 SUS SC-DSC  
 -----  
 Sampling: 0.5 sec

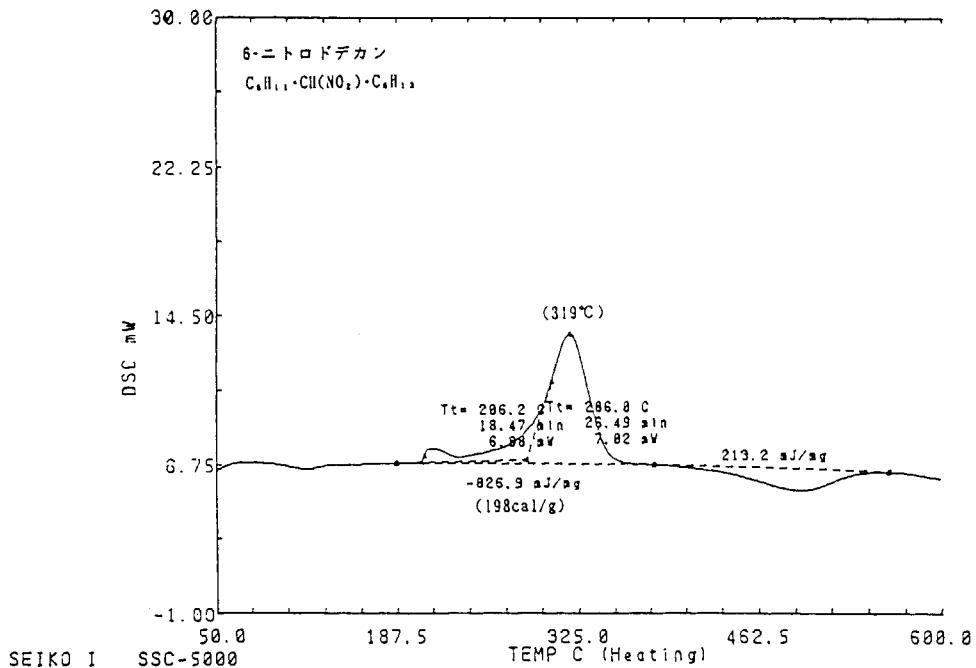


図3.5-3 硝酸配位溶媒の熱化学的劣化により生成する主要な窒素含有有機物のSC-DSC発熱曲線（6-ニトロドデカン）

DSC

Name: H05100406      Sample: リン酸ジブチル=2-ニトロブチル  
 Date: 93/10/04 17:44      Weight: 1.740 mg  
 Comment: 10°C/min      Reference:  
 SUS SC-DSC  
 -----  
 Sampling: 0.5 sec

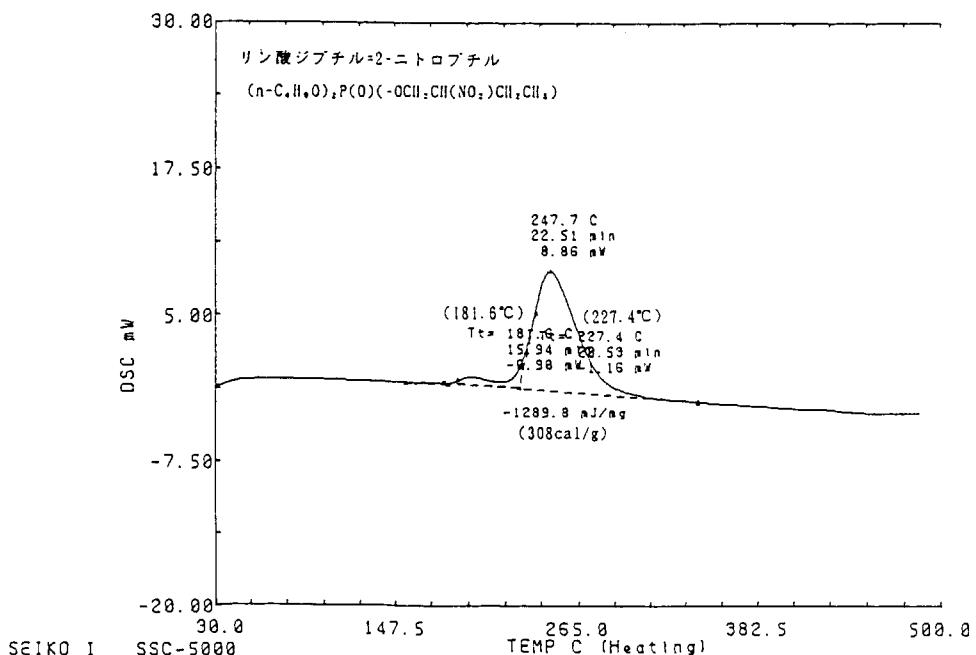


図3.5-4 硝酸配位溶媒の熱化学的劣化により生成する主要な窒素含有有機物のSC-DSC発熱曲線（リン酸ジブチル=2-ニトロブチル）

DSC

Name: H05100501 Sample:  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$  50  
 Date: 93/10/05 08:59 Weight: 1.990 mg  
 Comment: 10°C/min Reference: AL203 (1.990 mg)  
 SUS SC-DSC Sampling: 0.5 Sec

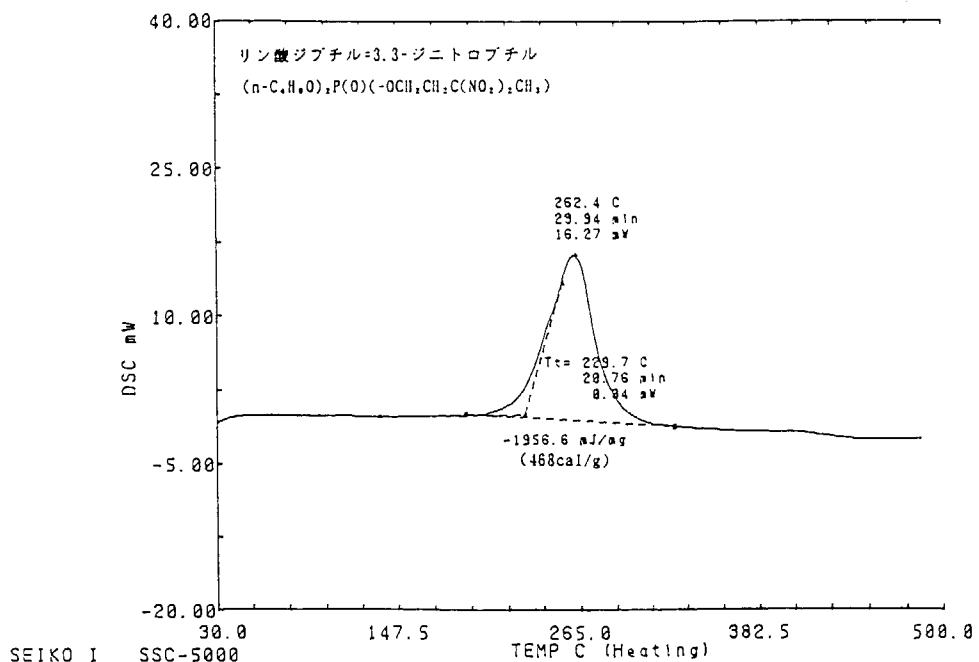


図3.5-5 硝酸配位溶媒の熱化学的劣化により生成する主要な窒素含有有機物のSC-DSC発熱曲線（リン酸ジブチル=3,3-ジニトロブチル）

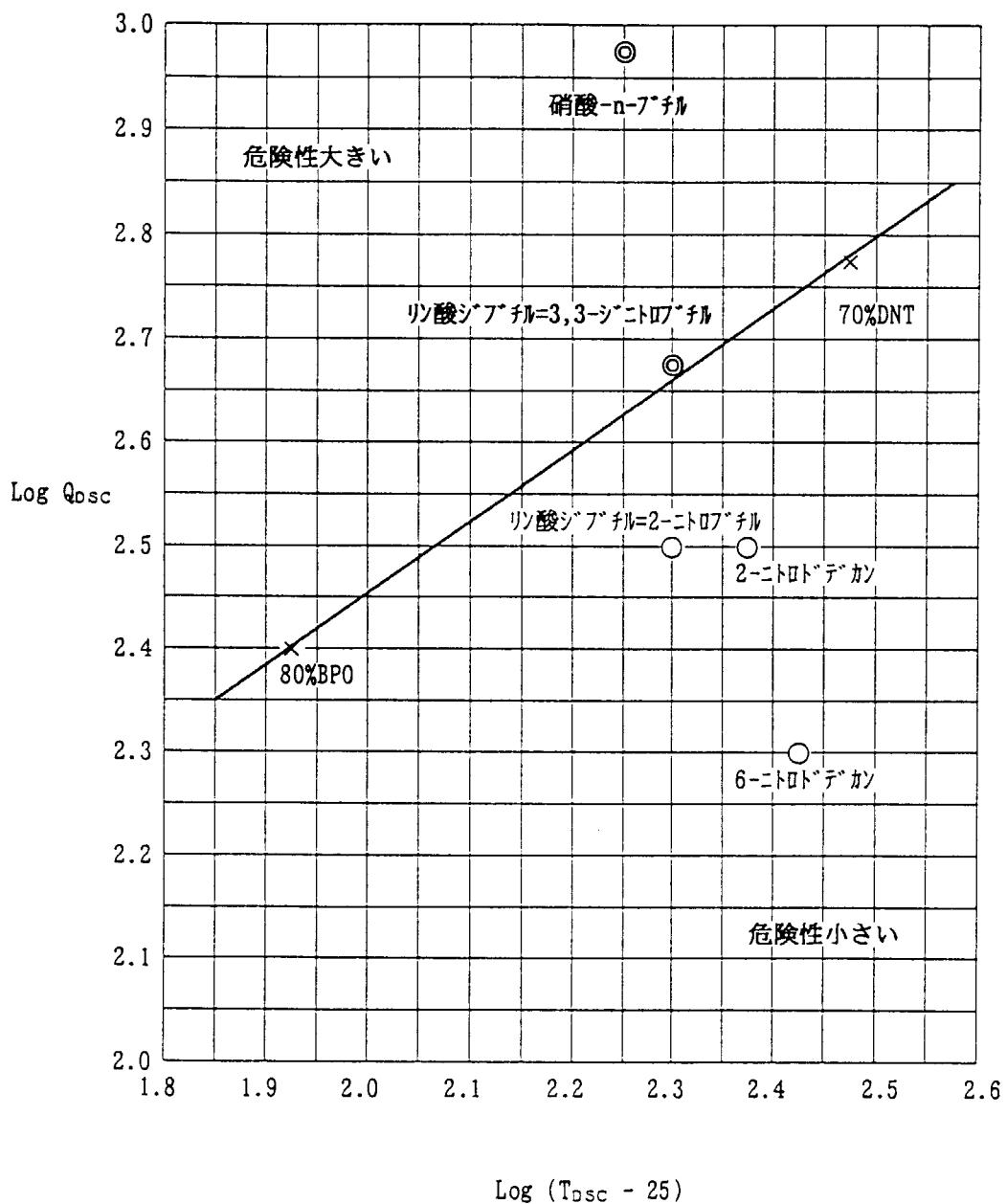


図3.5-6 窒素含有溶媒劣化生成物のSC-DSCによる消防法危険物第5類判定結果

# 国際単位系(SI)と換算表

表 1 SI基本単位および補助単位

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

表 3 固有の名称をもつSI組立単位

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

表 2 SIと併用される単位

名 称	記 号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	L, l
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表 5 SI接頭語

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

(注)

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

換算表

力	N(=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf	MPa(=10 bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg(Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
1	0.101972	0.224809		1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 <sup>3</sup>	145.038
9.80665		1	2.20462	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
4.44822	0.453592	1		0.101325	1.03323	1	760	14.6959
粘度 1 Pa·s(N·s/m <sup>2</sup> ) = 10 P(ボアズ)(g/(cm·s))				1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>
動粘度 1 m <sup>2</sup> /s = 10 <sup>4</sup> St(ストークス)(cm <sup>2</sup> /s)				6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法) = 4.184 J(熱化学) = 4.1855 J(15 °C) = 4.1868 J(国際蒸気表)
1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>		0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>	仕事率 1 PS(仮馬力)
9.80665		1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>	= 75 kgf·m/s
3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1		8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>	= 735.559
4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>		1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>	1 PS = 735.499 W
1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>		252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>	
1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>		0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>	
1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>		3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1	

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad	照射線量	C/kg	R	線量当量	Sv	rem
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>		1	100		1	3876		0.01	1
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1	0.01	1		2.58 × 10 <sup>-1</sup>	1				

(86年12月26日現在)

再処理溶媒及びその劣化物と硝酸との反応に関する安全性試験（受託研究）