

アスファルト固化体に含有されるTBP等の
核種の溶解度および溶存化学種への影響の検討
(研究報告)

2005年9月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122(代表)
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2005

アスファルト固化体に含有される TBP 等の
核種の溶解度および溶存化学種への影響の検討

(研究報告)

柴田 雅博*, 三原 守弘**, 佐々木 良一**, 本田 明**

要 旨

TRU 廃棄物の地層処分の性能評価において考慮すべき有機物として、有機系廃棄物、セメント混和剤および天然有機物が挙げられる。これらのうち JNC の再処理施設から発生するアスファルト固化体には抽出工程で用いられる TBP およびその劣化物がわずかに含まれる。これらは、化学的な条件を整えばアクチノイド元素と錯体を形成する可能性がある。この錯体が可溶性の場合には放射性核種の溶解度および収着挙動に影響を及ぼし、放射性核種の移行挙動に影響を及ぼす可能性がある。本報告では、TBP およびその劣化物のアクチノイドの溶解度および収着挙動に及ぼす影響を評価することを目的として、既往の実験的研究に対する文献調査、核種との相互作用に関する熱力学データの調査とそれに基づく溶解度・化学種分配計算を実施した。その結果、想定される条件では TBP およびその劣化生成物である DBP および MBP が、核種の溶解度および溶存化学種分配に与える影響は小さく、保守的な見積りをしたとしても数倍程度と考えられた。

* 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能研究グループ

** 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分材料研究グループ

Effects of TBP and Its Degradation Products Contained in Asphalt Waste on the Nuclide Solubility and Speciation

(Research Document)

Masahiro SHIBATA*, Morihito MIHARA**, Ryoichi SASAKI**, Akira HONDA**

Abstract

In the performance assessment for the geological disposal of the TRU waste, effects of organic material (i.e. organic wastes, cement additives, and natural organic matter) should be considered. TBP and its degradation products are contained in the asphalt waste generated from the reprocessing facility of JNC. These solvent and degradation products have the possibility of forming the complexes with actinide elements if a chemical condition is satisfactory.

The complexation could negatively influence the solubility and sorption behavior of the radionuclides when the complexes are soluble in aqueous solution. In that case, there is a possibility to influence the behavior of the radionuclide migration.

In order to evaluate the influence of TBP and its degradation products (DBP and MBP) on the solubility and the sorption behavior of the actinide, 1) literature survey for the experimental research, 2) survey for the thermodynamic data concerning the interaction with the radionuclides and calculation for solubility and speciation in the expected environments, were conducted.

As a result, it was thought that the influences of TBP and its degradation products on the solubility and speciation of radionuclides were small (times of several in solubility at most).

* Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division, Tokai Works

** Material Research Group, Waste Isolation Research Division, Tokai Works

目 次

1. はじめに	1
2. アスファルト固化体中の TBP 等の量と処分施設間隙水中の濃度	2
3. 放射性核種と TBP 等の相互作用	3
3.1 溶解度実験に関わる文献調査と評価	3
3.1.1 文献調査	3
3.1.2 調査結果	3
3.2 地球化学計算による TBP 等の核種の溶解度および化学種分配に及ぼす影響の評価	5
3.2.1 TBP 等の化学的性質と評価の考え方	5
3.2.2 熱力学データの調査対象および調査結果	5
3.2.3 地球化学計算による評価結果	6
4. おわりに	8
参考文献	9
添付資料 熱力学データベース（PHREEQC フォーマット，DBP 関連部分の抜粋）	10

図 目 次

図－1	TBP および DBP が溶解度を与える影響（セメント劣化物および鉄水酸化物と平衡にせしめた飽和 NaCl 溶液中）（Marx and Keiling (1989)を基に作成）	4
図－2	降水系高 pH 地下水（pH 約 8.5）における核種の溶解度に及ぼす DBP 濃度の影響	7

表 目 次

表－1	DBP との錯生成を考慮した核種の溶解度計算結果	7
-----	--------------------------------	---

1. はじめに

わが国においては、原子炉で発電に供した後の使用済み燃料は、再処理されウランとプルトニウムが回収される。現在、再処理法としては国際的に PUREX 法が主流であり、我が国の再処理工場においても PUREX 法が採用されている。PUREX 法は、n-ドデカンを用いた希釈剤とした、リン酸トリブチル (TBP) を用いた溶媒抽出法である。サイクル機構東海事業所の再処理施設において発生したアスファルト固化体には、廃溶媒の処理過程から発生する TBP およびその劣化生成物であるリン酸ジブチル (DBP)、リン酸モノブチル (MBP) が含まれる。これらの物質は、化学的な条件を整えばアクチノイド元素等と錯体を形成する可能性があり、溶液中での錯生成の程度によっては、評価対象元素の溶解度および溶存化学種分配に影響し、放射性核種の移行挙動に影響を及ぼす可能性がある。

本報告書では、TBP およびその劣化物である DBP、MBP がアクチノイド元素の溶解度および収着挙動に及ぼす影響を評価することを目的として、既往の実験的研究に対する文献調査、核種との相互作用に関する熱力学データの調査とそれに基づく溶解度・化学種分配計算を実施した。

2. アスファルト固化体中の TBP 等の量と処分施設間隙水中の濃度

固化対象廃液の分析結果¹⁾においては、TBP は検出下限値未満であるのに対し、DBP が有意に検出されている。これらのデータから、未検出のものについては検出下限値を用いる等の保守的な仮定を行い、アスファルト固化体 1 体(200L ドラム)あたりの TBP、DBP および MBP の量を評価すると、それぞれ 4.3g、150g および 8.6g と設定できる。

この量の TBP 等が、廃棄体パッケージ（炭素鋼容器にモルタル充填 1,500x1,500x1,100[mm]；200L ドラム 4 本収納）の間隙中に全量溶出するとして濃度を評価する。廃棄物パッケージ 1 体あたりのモルタル部の体積は、 1.46m^3 である。間隙率を 15%とすると廃棄物パッケージ 1 体あたりの間隙量は $0.22\text{m}^3(220\text{L})$ となる。したがって廃棄体 4 本中の TBP、DBP および MBP が廃棄体パッケージのモルタル部の空隙に全量溶出したと仮定すると、その濃度はそれぞれ $7.8 \times 10^{-2}\text{g/L}$ 、 2.7g/L および $1.6 \times 10^{-1}\text{g/L}$ となる。ここで TBP、DBP および MBP の分子量は、それぞれ 266.3、210.2 および 154.1 であるから、モル濃度としては、TBP が $2.9 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 、DBP が $1.3 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 、MBP が $1.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ となる。この濃度はアスファルト固化体を収納した廃棄体パッケージ間隙の濃度であり、グループ 3 の処分施設全体の空隙ではさらに低い濃度に希釈される。

3. 放射性核種と TBP 等の相互作用

3.1 溶解度実験に関わる文献調査と評価

3.1.1 文献調査

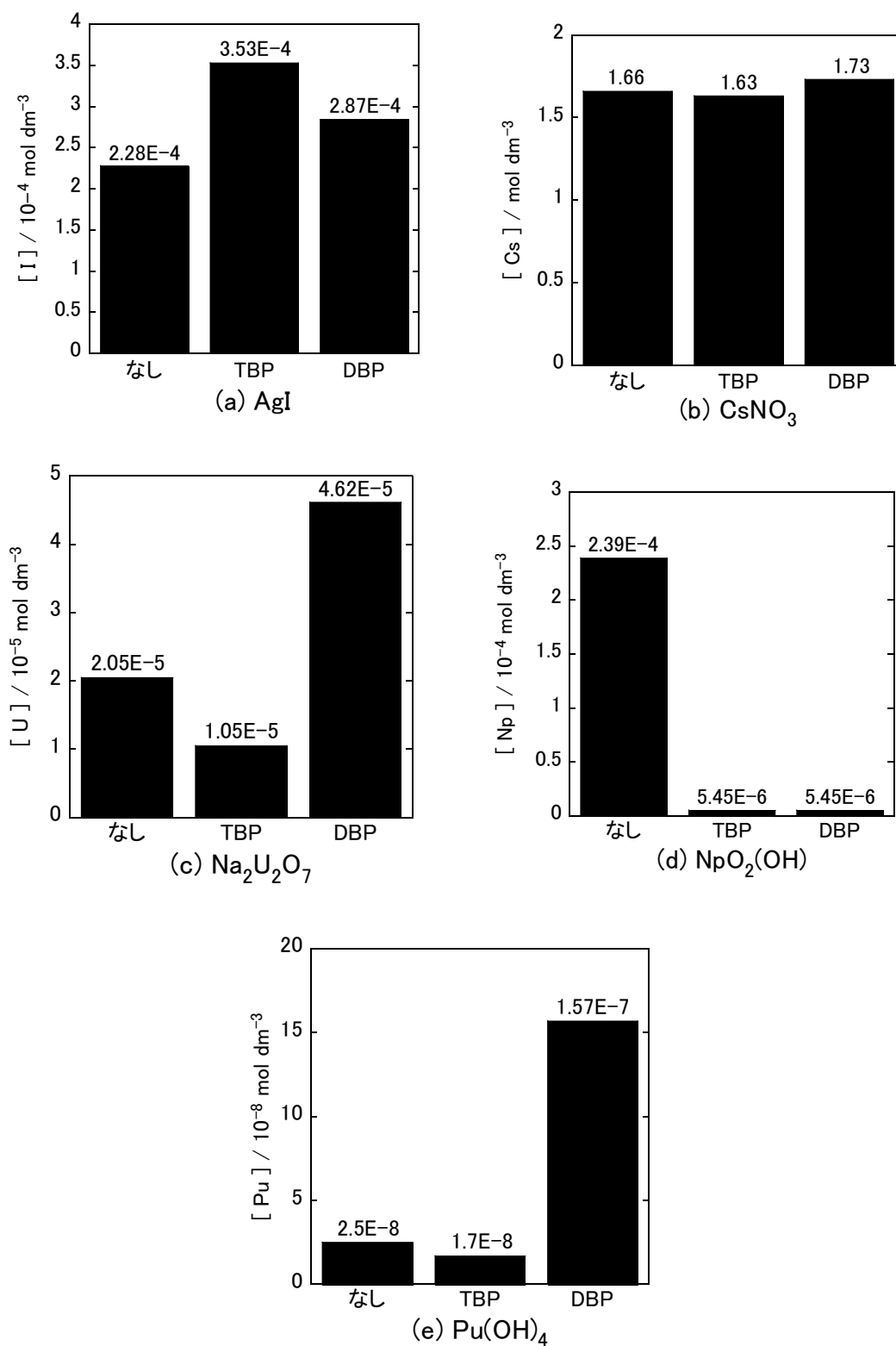
文献調査は、原子力文献データベース NUCLEN により実施した。検索キーワードを (solubility + solubilities) x (TBP + DBP + MBP) として、検索を行なった結果 7 件の該当文献が存在したが、本調査に有効な文献は 1 件²⁾であった。

3.1.2 調査結果

Marx and Keiling (1989)²⁾ は、岩塩層を対象とした中レベル廃棄物セメント固化体処分場における元素の化学的性質を調べるための実験的研究であり、ポルトランドセメント 35F の劣化物および鉄水酸化物（腐食生成物を模擬）と平衡にせしめた飽和 NaCl 水溶液中での実験を実施している。この中で、人工の錯形成剤として、TBP および DBP を添加した試験を実施しており、これらが I, Cs, U, Np, Pu の溶解度に及ぼす影響について調べている。

上記の溶液に TBP および DBP を飽和させて、フィルターによりろ過をして試験に供した。温度、pH、試験期間等の詳細な記述はない。溶解度試験結果の抜粋を図－1 に示す。

AgI, CsNO₃ および Na₂U₂O₇ (U(VI 価)) の溶解度については、TBP および DBP の存在により、倍半分程度の相違しか認められない。NpO₂OH (Np(V 価)) の溶解度は、むしろ TBP および DBP の存在により 2 桁程度低下した。この原因については特に議論はされていない。Pu(OH)₄ (Pu(IV 価)) については、TBP ではその影響は認められない。DBP については、Pu(OH)₄ の溶解度の上昇が認められるが、せいぜい数倍程度であり顕著ではない。したがって、TBP および DBP が飽和濃度で存在したとしても上記の核種(いずれも酸化条件)については数倍程度以上の濃度上昇は認められなかった。



図ー 1 TBP および DBP が溶解度に与える影響
 (セメント劣化物および鉄水酸化物と平衡にせしめた飽和 NaCl 溶液中)
 (Marx and Keiling (1989)を基に作成)

3.2 地球化学計算による TBP 等の核種の溶解度および化学種分配に及ぼす影響の評価

3.2.1 TBP 等の化学的性質と評価の考え方

一般に TBP は硝酸酸性領域において、U(VI)、Pu(IV)、Pu(VI)、Np(VI)等と錯生成を起こし、有機溶媒中に抽出される。一方、Am、Cm といった 3 価が安定なアクチノイド元素や Pu(III)、あるいは Np(V)などとは錯生成しにくく抽出されない。この抽出条件、すなわち TBP との錯生成条件は一般に水中の硝酸濃度が 1 M 以上の条件であり、0.01M では水相に逆抽出される (=TBP との錯生成割合は極めて小さくなる)。このことから、天然の地下水条件下やセメント系材料と共存する高 pH 環境下では、放射性元素の TBP との錯生成が問題となるとは考え難い。また、TBP はそれ自体が水への溶解度がそれほど高くなく、 $0.39\text{g/l} = 1.3 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ と報告されており³⁾、実際の間隙水濃度はさらに低く 2.1 項の評価では、 $2.9 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ となった。

一方、DBP は、再処理工程における TBP の劣化生成物の主たるものであり、Zr、Pu(IV)、U(VI)、Nb などと極めて強い錯生成を起こし、再処理における抽出工程に混在した場合に、通常の逆抽出作業では有機相中に残る（金属は DBP との錯生成状態を保持する）ことが知られている³⁾。また、DBP は TBP と比較すると水への溶解度が高く、 $18 \text{g/l} = 8.6 \times 10^{-2} \text{mol}$ であると報告されている⁴⁾。中性付近の水相中で元素が DBP と錯生成した状態で存在する可能性があることから、DBP の主要核種との錯生成が核種濃度に及ぼす影響について評価を行なうことが重要であると考えた。

なお、MBP についても水中における主要核種との錯生成の可能性は否定できないが、含有量が DBP と比較して少ない（モル濃度で 1/10 以下）ことから DBP の評価により代表させることとした。

3.2.2 熱力学データの調査対象および調査結果

TBP、DBP および MBP の元素との相互作用に関する熱力学データについて、既存のデータベースおよび文献の調査を行った。データベースとしては、Smith and Martell⁵⁾および HATCHES(ver.NEA15)⁶⁾を調査対象としたが、前者には DBP の解離定数がコンパイルされているのみであり金属との錯生成定数は得られなかった。後者については、TBP、MBP のデータは認められなかったが、DBP については Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pu^{4+} 、 PuO_2^{2+} 、 TcO_2^{2+} 、 Th^{4+} 、 U^{4+} 、 UO_2^{2+} の各元素の酸化状態についてデータが掲載されていた。しなしながら、それらのデータのほとんどすべてが、対象元素の実測に基づくものではなく、1983 年の IUPAC のデータに対し、Unified Theory を適用し導出したものである。

個別文献の検索については、3.1.1 項と同様に原子力文献データベース NUCLEN により実施した。検索キーワードを (complex) x (TBP + DBP + MBP) として、検索を行

なった結果 63 件の該当文献が存在したが、抄録から錯生成定数を取り扱っていると推定できたものは 1 件のみ⁷⁾であった。

検索により得られた Musikas and Livet⁷⁾ では、DBP のランタニド元素との錯生成定数が報告されている。ランタニドⅢ価元素とアクチニドⅢ価元素の化学アナログを考慮し、Am に対して La の値を用いた試算を行なうこととした。

次項の計算に用いる熱力学データは、PHREEQC フォーマットの JNC-TDB (ファイル名 011213c2)⁸⁾ に上述の DBP に関するデータを追加したものを用いた。添付資料に、計算に用いた PHREEQC フォーマットデータベースの内、DBP に関するデータの部分を示す。

3.2.3 地球化学計算による評価結果

前項で述べた熱力学データを用いて、Ni, Am, Pu, Th および U の溶解度の試算を行った。解析に用いた水溶液組成として、降水系高 pH 地下水がセメント系材料と反応した pH12.5 の溶液を想定した。DBP の濃度については、 10^{-6}mol/L ～ 10^0mol/L とし、活量係数の計算には、Davies の式を用い、イオン強度が 0.3mol/L を超える場合は、イオン強度 0.3mol/L の値で一定とした (Truncated Davies 式)。各々の核種の溶解度制限固相については水酸化物を基本とし、これらの計算には、PHREEQC (Version 2) に Truncated Davies 式を組み込んだ PhrqC-T を用いた。

計算により得られた核種の溶液中の濃度と各々の条件における核種の主たる溶存化学種を表－1 にまとめる。DBP が存在しない系での計算結果も併せて示す。この計算結果から、DBP の核種の溶解度に及ぼす影響は認められない。支配溶存化学種はいずれも加水分解種である。セメント系材料の影響を受けた高 pH 条件では、核種と DBP との錯形成よりも、加水分解種の形成が支配的となり、DBP の影響が生じない。

参考として、セメント系材料の影響を考慮せず、降水系高 pH 地下水に対して同じ溶解度制限固相を用い、同様な解析を行った。結果を図－2 に示す。Ni 及び Am について、DBP 濃度が 10^{-2}mol/L 以上において、溶解度への影響が見られる。

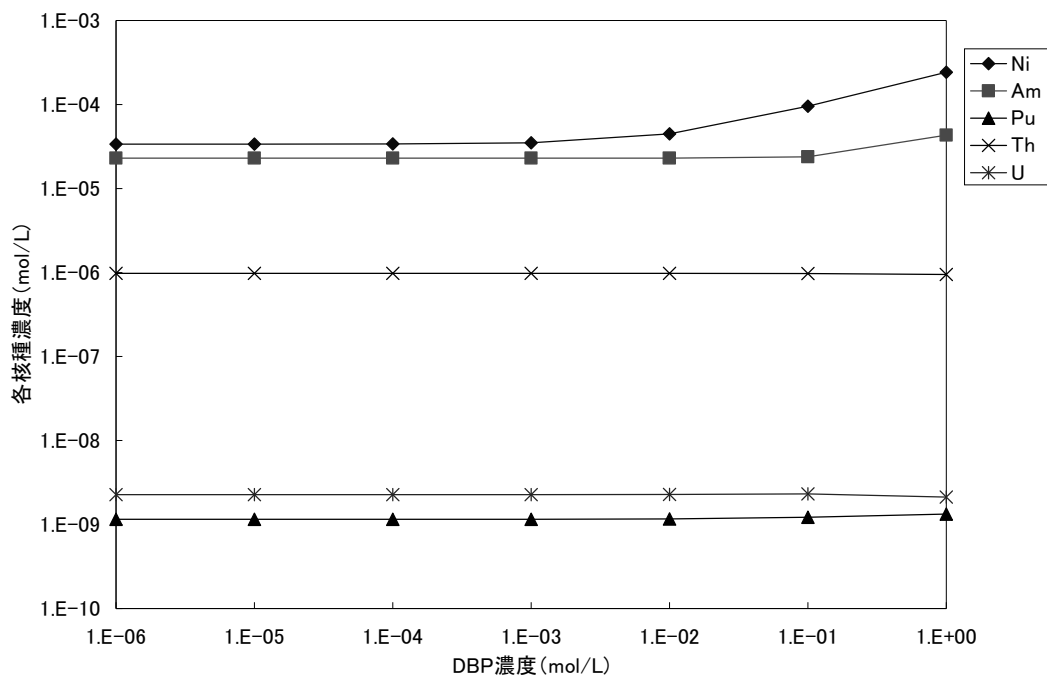
DBP の物量と廃棄体パッケージの仕様から導いた DBP の間隙水濃度は $1.3 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ であり、表－1 及び図－2 の結果を踏まえれば、これらの核種の溶解度に対する DBP の影響は小さいと考えられる

表－１ DBP との錯形成を考慮した核種の溶解度計算結果

[DBP] mol/L	0	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁰
Ni	2.1E-5	1.1E-05	1.1E-05	1.1E-05	1.1E-05	1.1E-05	1.2E-05	1.4E-05
	Ni(OH) ₃ ⁻	Ni(OH) ₃ ⁻	Ni(OH) ₃ ⁻	Ni(OH) ₃ ⁻	Ni(OH) ₃ ⁻	Ni(OH) ₃ ⁻	Ni(OH) ₃ ⁻	Ni(OH) ₃ ⁻
Am	3.1E-10	3.1E-10	3.1E-10	3.1E-10	3.1E-10	3.1E-10	3.1E-10	3.0E-10
	Am(OH) ₂ ⁺	Am(OH) ₂ ⁺	Am(OH) ₂ ⁺	Am(OH) ₂ ⁺	Am(OH) ₂ ⁺	Am(OH) ₂ ⁺	Am(OH) ₂ ⁺	Am(OH) ₂ ⁺
Pu	9.9E-11	9.9E-11	9.9E-11	9.9E-11	9.9E-11	9.8E-11	9.7E-11	8.5E-11
	Pu(OH) ₄	Pu(OH) ₄	Pu(OH) ₄	Pu(OH) ₄	Pu(OH) ₄	Pu(OH) ₄	Pu(OH) ₄	Pu(OH) ₄
Th	6.2E-10	6.2E-10	6.2E-10	6.2E-10	6.2E-10	6.2E-10	6.1E-10	5.4E-10
	Th(OH) ₄	Th(OH) ₄	Th(OH) ₄	Th(OH) ₄	Th(OH) ₄	Th(OH) ₄	Th(OH) ₄	Th(OH) ₄
U	1.0E-9	2.0E-9	2.0E-9	2.0E-9	2.0E-9	2.0E-9	2.0E-9	1.7E-9
	U(OH) ₄	U(OH) ₄	U(OH) ₄	U(OH) ₄	U(OH) ₄	U(OH) ₄	U(OH) ₄	U(OH) ₄

上段：溶解度

下段：支配化学種



図－２ 降水系高 pH 地下水（pH 約 8.5）における核種の溶解度に及ぼす DBP 濃度の影響

4. おわりに

以上の検討から，想定される条件では TBP，DBP および MBP が，核種の溶解度および溶存化学種分配に与える影響は小さい（せいぜい数倍程度）と考えられた。しかしながら，上記検討では，入手可能な DBP に関する熱力学データの妥当性を評価せずに利用した計算結果であり，今後，熱力学データの検証が必要である。また，本評価では TBP 等のセメント系材料に対する収着挙動がわからないため，保守的に無視している。現実的な評価を行うためにはこれらの知見も必要である。

参考文献

- 1) 動力炉・核燃料開発事業団：東海再処理施設アスファルト固化処理施設における火災爆発事故調査委員会第18回会合資料〔事業団作成分—平成9年7月31日開催〕，資料 18-4 アスファルト固化処理施設等からの採取試料の分析について，PNC TN8410 97-365. (1997)
- 2) Marx, G. and Keiling, Ch. : Investigation into the Solubilities, Sorption and Migration Behaviour of AgI, CsNO₃, Na₂U₂O₇, NpO₂OH and Pu(OH)₄ in Near-Field-Systems, Material Research Society Symposium Proceedings, vol.127, pp.855-862(1989).
- 3) Benedict, M. et al.(清瀬 量平 訳)：燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学，原子力化学工学第IV分冊，日刊工業新聞社(1981).
- 4) IPCS : International Chemical Safety sheet -日本語版- (<http://www.nihs.go.jp/ICSC/>) (2004).
- 5) Smith, R. M. and Martell, A. E : Critical Stability Constants, Volume3: Other Organic Ligands, Plenum Press, New York. (1977)
- 6) OECD/NEA : Data Bank Computer Program Services, nea-1210, HATCHES-15, Database for Radio Chemical Modelling (<http://www.nea.fr/abs/html/nea-1210.html>)
- 7) Musikas, C. and Livet, J. : 5f and 4f Ion Complexes with Dibutylphosphate Ions, Inorganica Chimica Acta, 140, pp.257-259. (1987).
- 8) サイクル機構：サイクル機構 熱力学・収着データベース (<http://migrationdb.jnc.go.jp/>), (2003).

添付資料

熱力学データベース (PHREEQC フォーマット, DBP 関連部分の抜粋)

SOLUTION_MASTER_SPECIES

#element species alk gfw_formula element_gfw

【中略】

D	D-	0.0	0.20919e+03	0.20919e+03
---	----	-----	-------------	-------------

SOLUTION_SPECIES

【中略】

+1.0D-1	=D-1	
log_k		0.000

【中略】

+	1.0Am+3	+	1.0D-1		= AmD+2
	log_k		2.020		
+	1.0Am+3	+	2.0D-1		= AmD2+
	log_k		3.500		
+	1.0Am+3	+	3.0D-1		= AmD3
	log_k		4.600		
+	1.0Ca+2	+	1.0D-1		= CaD+
	log_k		-0.200		
+	1.0H+1	+	1.0D-1		= HD
	log_k		1.200		
+	1.0Ni+2	+	1.0D-1		= NiD+
	log_k		2.040		
+	1.0Pu+4	+	1.0D-1		= PuD+3
	log_k		9.000		
+	1.0PuO2+	+	1.0D-1		= PuO2D
	log_k		6.280		
+	1.0TcO+2	+	1.0D-1	+	1.0H2O
	log_k		4.800	-	1.0H+1
					= TcO(OH)D
+	1.0Th+4	+	1.0D-1		= ThD+3
	log_k		7.800		
+	1.0Th+4	+	1.0D-1	+	1.0H2O
	log_k		1.860	-	1.0H+1
					= ThD(OH)+2

+	1.0U+4		+	1.0D-1	= UD+3
	log_k	8.400			
+	1.0UO2+2		+	1.0D-1	= UO2D+
	log_k	4.300			
+	1.0UO2+2		+	4.0D-1	= UO2D4-2
	log_k	8.400			

PHASES

AmD3

Am	1.000D	3.000	=	+1.000Am+3	+3.000D-1
	log_k	-9.500			

ThD4

Th	1.000D	4.000	=	+1.000Th+4	+4.000D-1
	log_k	-28.450			

【中略】

END