

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 02. 3. 20

[技術情報室]

T B P回収再利用工学試験

1979年2月

三菱金属株式会社

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大字村松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

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)
2001



配布限定
J 121 79-03
1979年2月28日

T B P 回収再利用工学試験*

板倉 慶次^{**}, 黒田 康雄^{**}, 菅 福彦^{**}
小林慎一郎^{**}, 小木 勝美^{**}, 西嶋 直孝^{**}
佐藤 輝義^{**}, 高橋 豊^{**}

要 旨

再処理工程で発生する n-ドデカソーリン酸トリブチルを主成分とする廃溶媒から減圧蒸留法によるリン酸トリブチルの回収法について、非放射性の模擬溶液を用いた基礎試験および中規模試験を行なった。中規模試験装置の蒸留塔は内径 8.49mmφ であり、6mmマクマホンパッキングを 1000mmH充填したものである。

その結果、次のようなことが判明した。

(1) リン酸トリブチル-リン酸ジブチル溶液からリン酸トリブチルをほぼ全量回収することが可能である。その蒸留操作条件は次のようである。

圧力 : 4 ~ 10 mmHg

還流比 : 1/2

平均蒸気速度 : 700 kg/m²·h

(2) 回収したリン酸トリブチルの品質は次のようである。

比重 : 0.978 at 20°C / 20°C

酸度 : 0.0006 mole/kg

n-C₄H₉OH : 0.23 w/w %

加熱減量 : 0.464 w/w % at 105°C, 3 h

* 本報告書は、三菱金属株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究成果である。

** ㈱三菱金属中央研究所



NOT FOR PUBLICATION
=SJ 121 79-03
Feb. 28, 1979

Engineering Examination on the Recovery of TBP from Solvent Waste for Waste Treatment Plant*

Keiji Itakura**, Yasuo Kuroda**,
Yoshihiko Kan**, Shinichiro Kobayashi**,
Katsumi Ogi**, Naotaka Nishijima**,
Teruyoshi Satoh** and Yutaka Takahashi**

Abstract

The recovery of TBP from n-dodecane and TBP waste solvent by reduced pressure distillation was studied in laboratory and bench scale plant using simulated non-radioactive solvent. The bench scale distillation column is 84.9 mm in diameter and 6 mm McMahon packing of SUS 316 is packed to the height of 1000 mm.

The following experimental results were obtained.

- (1) Nearly a total amount of TBP is recoverable from TBP-DBP Solution.
The operating conditions for the distillation are as follows.

Pressure : 4~10 mmHg
Reflux Ratio : 1/2
Average Boil-Up : 700 kg/m² h

- (2) The quality of recovered TBP is as follows.

Specific Gravity : 0.978 at 20°C/20°C
Acidity : 0.0006 mole/kg
n-C₄H₉OH Concn. : 0.23 w/w %
Weight Loss : 0.464 w/w % at 105°C, 3h

* Work is performed under contracts between Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation and Mitsubishi Metal Corporation.

** Mitsubishi Metal Research Institute.

目 次

1 緒 言	1
2 基礎試験	2
2.1 蒸留基礎試験	2
2.1.1 実験方法および装置	2
2.1.2 分析方法	2
2.1.3 実験結果および考察	5
2.1.3.1 TBP-DBP模擬溶液	5
2.1.3.2 n-C ₁₂ H ₂₆ -TBP-DBP模擬溶液	6
2.1.3.3 TBP-DBP-HNO ₃ 模擬溶液	6
2.2 平衡蒸留試験	8
2.2.1 実験方法および装置	8
2.2.2 分析方法	8
2.2.3 実験結果および考察	8
2.3 TBPの分解試験	9
2.3.1 実験方法および装置	9
2.3.2 分析方法	9
2.3.3 実験結果および考察	10
3 TBPの模擬溶液におけるUおよびRuの蒸留挙動	11
3.1 実験方法および装置	12
3.1.1 放射性 ¹⁰³ Ru添加蒸留試験	12
3.1.2 硝酸ウラニル添加蒸留試験	15
3.2 分析方法	16
3.2.1 ルテニウムの分析	16
3.2.2 ウランの分析	16
3.3 実験結果および考察	18

4 TBP回収蒸留中規模試験	20
4.1 実験方法および装置	20
4.2 分析方法	21
4.3 実験結果および考察	21
4.3.1 ケロシン-TBP模擬溶液	21
4.3.2 ケロシン-TBP-DBP模擬溶液	22
4.3.3 ケロシン-TBP-HNO ₃ 模擬溶液	22
4.3.4 TBP-DBP模擬溶液	23
4.4 充填式蒸留塔の設計について	25
5 結論	28
6 プロポーザル	30

List of Tables

Table 2.1	Operating Condition of NMR Spectrometer for TBP Analysis.	3
Table 2.2	Operating Condition of Gas Chromatograph for TBP Analysis.	3
Table 2.3	Operating Condition of Gas Chromatograph for $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ Analysis.	4
Table 2.4	Operating Condition of Gas Chromatograph for $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ Analysis.	4
Table 2.5	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. Material Balance of TBP, DBP and MBP.	3 6
Table 2.6	Distillation of TBP from 90% TBP-10% DBP -0.1N HNO_3 Solution. Material Balance of HNO_3	4 0
Table 2.7	Vapor-Liquid Equilibrium Data at 10 mmHg for $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ and TBP Systems.	4 3
Table 2.8	Vapor-Liquid Equilibrium Data for TBP and DBP Systems.	4 6
Table 2.9	Decomposition Rate Constant of TBP.	5 4
Table 3.1	Experimental Data.	5 7
Table 3.2	Experimental Data.	5 8
Table 3.3	Experimental Data.	5 9
Table 3.4	Experimental Data.	6 0
Table 3.5	Experimental Data.	6 1
Table 3.6	Counting Efficiency Factor of Standard.	6 2
Table 3.7	Detection Limit of Radioactivity in Distillates.	6 2
Table 3.8	Decontamination Factor of Ruthenium Chloride for TBP Distillation.	6 3
Table 3.9	Decontamination Factor of Ruthenium Nitrate for TBP Distillation.	6 4
Table 3.10	Decontamination Factor of Uranyl Nitrate for TBP Distillation.	6 5
Table 4.1	Distillation of Kerosene from 75% Kerosene-25% TBP Solution.	6 9

Table 4.2	Distillation of Kerosene from 50% Kerosene-50% TBP Solution.	7 0
Table 4.3	Performance of 1/4 inch McMahon Packing for Reduced Pressure Distillation.	7 4
Table 4.4	Distillation of Kerosene and TBP from 20% Kerosene -30% TBP-50% DBP Solution.	7 6
Table 4.5	Distillation of Kerosene and TBP from 20% Kerosene -30% TBP-50% DBP Solution.	7 7
Table 4.6	Distillation of Kerosene from 30% Kerosene-70% TBP -0.2N HNO ₃ Solution.	8 0
Table 4.7	Material Balance of HNO ₃	8 3
Table 4.8	Operating Condition of Distillation of TBP-DBP Solution.	2 3
Table 4.9	Simple Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 1)	8 5
Table 4.10	Simple Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 2)	8 6
Table 4.11	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 3)	8 7
Table 4.12	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 4)	8 8
Table 4.13	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 5)	8 9
Table 4.14	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 6)	9 0
Table 4.15	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 7)	9 1
Table 4.16	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 8)	9 2
Table 4.17	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 9)	9 3
Table 4.18	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 10)	9 4
Table 4.19	Distillation of TBP from Reagent TBP. (Run 11)	9 5
Table 4.20	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 12)	9 6
Table 4.21	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 13)	9 7
Table 4.22	Quality of Recovered TBP.	1 0 5
Table 4.23	Quality of Still Residue.	1 0 5
Table 4.24	Material Balance of Run 12 and 13.	1 0 9
Table 4.25	Skeleton of Distillation Column.	2 7

List of Figures

Fig. 2.1	Apparatus for Fractional Distillation.	3 1
Fig. 2.2	Distillation Curve for 90% TBP-10% DBP Solution.	3 3
Fig. 2.3	Distillation Curve for 70% TBP-30% DBP Solution.	3 4
Fig. 2.4	Distillation Curve for 50% TBP-50% DBP Solution.	3 5
Fig. 2.5	Distillation Curve for 40% n-C ₁₂ H ₂₆ -30% TBP-30% DBP Solution.	3 7
Fig. 2.6	Distillation of n-C ₁₂ H ₂₆ and TBP from 40% n-C ₁₂ H ₂₆ -30% TBP-30% DBP Solution. Concentration of n-C ₁₂ H ₂₆ , TBP, Acidity and n-C ₄ H ₉ OH in Distillate.	3 8
Fig. 2.7	Distillation Curve for 90% TBP-10% DBP-0.1N HNO ₃	3 9
Fig. 2.8	Vapor-Liquid Equilibrium Distillation Apparatus, Othmer Type.	4 1
Fig. 2.9	Liquid Boiling Points and Vapor Condensation Temperature at 10 mmHg for n-C ₁₂ H ₂₆ -TBP Systems.	4 4
Fig. 2.10	Vapor-Liquid Equilibrium Data at 10 mmHg for n-C ₁₂ H ₂₆ -TBP Systems.	4 5
Fig. 2.11	Liquid Boiling Points and Vapor Condensation Temperature at 5~10 mmHg for TBP-DBP Systems.	4 7
Fig. 2.12	Vapor-Liquid Equilibrium Data at 5~10 mmHg for TBP-DBP System.	4 8
Fig. 2.13	Decomposition of TBP.	4 9
Fig. 2.14	Decomposition of TBP in Contact with DBP.	5 0
Fig. 2.15	Decomposition of TBP in Contact with HNO ₃	5 1
Fig. 2.16	Decomposition of TBP in Contact with HNO ₃	5 2
Fig. 2.17	Decomposition of TBP in Contact with HNO ₃ . Variation of HNO ₃ Concentration in Solution.	5 3
Fig. 2.18	Decomposition Rate Constant of TBP.	5 5
Fig. 3.1	Apparatus for ¹⁰³ Ru Tracer Distillation at Reduced Pressure.	5 6
Fig. 4.1	Process Flow Sheet of Waste Solvent Treatment Plant.	6 6

Fig. 4.2	Equipment for Fractional Distillation.	6 8
Fig. 4.3	Distillation Curve for TBP-Kerosene Solution.	7 1
Fig. 4.4	Distillation Curve for TBP-Kerosene Solution.	7 2
Fig. 4.5	Distillation of Kerosene from TBP-Kerosene Solution. The Relationship between TBP in Distillate and Bottoms.	7 3
Fig. 4.6	McCabe-Thiele Procedure for Theoretical Plate Calculation.	7 5
Fig. 4.7	Distillation Curve for Kerosene-TBP-DBP Solution.	7 8
Fig. 4.8	Distillation of Kerosene and TBP from Kerosene-TBP -DBP Solution. Concentration of TBP, n-C ₄ H ₉ OH and Acidity in Distillate.	7 9
Fig. 4.9	Distillation Curve for Kerosene-TBP-DBP Solution.	8 1
Fig. 4.10	IR Absorption Spectra.	8 2
Fig. 4.11	Vapor Pressure of H ₂ O, HNO ₃ , n-C ₄ H ₉ OH, n-C ₁₂ H ₂₆ and TBP.	8 4
Fig. 4.12	Simple Distillation of TBP from TBP-DBP Solution.	9 8
Fig. 4.13	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. Influence of Reflux Ratio on Acidity in Distillate.	9 9
Fig. 4.14	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. Influence of Reflux Ratio on Acidity in Distillate.	1 0 0
Fig. 4.15	Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. Influence of Average Boil-Up on Acidity in Distillate.	1 0 1
Fig. 4.16	Titration Curve of Initial Distillate of TBP-DBP Solution.	1 0 2
Fig. 4.17	Distillation Curve for TBP-DBP Solution. (Run 12)	1 0 3
Fig. 4.18	Distillation Curve for TBP-DBP Solution. (Run 13)	1 0 4
Fig. 4.19	IR Absorption Spectra of Recovered TBP.	1 0 6
Fig. 4.20	IR Absorption Spectra of Still Residue.	1 0 8
Fig. 4.21	Rate of n-C ₄ H ₉ OH Formation in TBP-DBP Solution.	1 1 0
Fig. 4.22	Pressure Drop of 1/4 inch McMahon Packing.	1 1 1

List of Photos

Photo 2.1	Apparatus for Fractional Distillation.	3 2
Photo 2.2	Apparatus for Vapor-Liquid Equilibrium Distillation, Othmer Type.	4 2
Photo 4.1	Equipment for Fractional Distillation.	6 7
Photo 4.2	Recovered Distillate and Still Residue.	1 0 7

1. 緒 論

再処理工程で発生する n-ドデカン-1-リン酸トリブチルを主成分とする廃溶媒については、その処理・処分方法の開発が急がれている。先に実施した「廃有機溶媒の処理試験」「再処理廃有機溶媒処理工学試験」の結果、減圧蒸留法により模擬廃溶媒から n-ドデカンを高収率で回収することが可能であることが確認された。しかし、n-ドデカンを回収した後のリン酸トリブチルを主成分とする釜残の処理法については未だ確立されていない。

そこで、本試験においては、n-ドデカンを回収した後のリン酸トリブチルを主成分とする模擬溶液を用いて、基礎試験および中規模試験を行い、本プロセスの実用化に必要なデータを得ることを目的とした。

2 基 础 試 験

2.1 蒸留基礎試験

リン酸トリブチル（以下、TBPと略記）を主成分とする模擬溶液を用いて減圧下において回分蒸留基礎試験を行い、その蒸留挙動について検討した。

2.1.1 実験方法および装置

実験に使用した減圧蒸留基礎試験装置は東京科学精機㈱製KS型蒸留装置であり、Fig. 2.1およびPhoto 2.1に示す。充填式蒸留塔は内径20mmφ、有効高さ600mmH_gであり、充填物としてSUS 316製6mmマクマホンパッキングを100cc（充填高さ：400mmH_g）粗充填した。釜フラスコは1000ml容三口フラスコであり、模擬溶液約500gを入れ、マントルヒーターにより所定電流で加熱し、蒸留した。釜フラスコで発生した蒸気は、充填式蒸留塔において気液接触した後、塔頂部の水冷コンデンサーで凝縮し、電磁開閉型還流弁によって所定還流比で一部は蒸留塔に還流させるとともに、残部は留出液受器に留出させた。還流比は、還流比設定器のタイマーを所定比率に設定し、電磁開閉型還流弁をタイマーと連動させることにより一定に保持した。系内の圧力は、非凝縮性ガスをコールドトラップ（トリクレンードライアイス浴）に通じた後、真空ポンプにより吸引し、圧力調整器により一定減圧度（塔頂部において5～10mmHg）に保持した。また、硝酸（以下、HNO₃と略記）を含有する模擬溶液を用いた試験には、コールドトラップと真空ポンプの間にHNO₃を吸収するためのソーダライムを充填したHNO₃吸収管を設けた。なお、充填式蒸留塔および塔頂部は真空ジャケットにより保温される構造となっている。

模擬溶液は、東京化成工業㈱製n-C₁₂H₂₆（純度：99%以上）、㈱大八化学工業所製TBP（酸度：0.019mg KOH/g）、㈱大八化学工業所製DBP（DBP：96.5 w/w%，MBP：1.9 w/w%，中性残分：1.6 w/w%，酸度：271mg KOH/g）および純正化学（株）製1級HNO₃（純度：60～62%）を用いて所定の組成に調整した。

2.1.2 分析方法

DBPおよびMBP濃度は、JIS K 2502「石油製品中和価試験方法（電位差滴定法）」に準じて、平沼産業㈱製自動滴定装置RAT-11s（T.W）型を使用し、N/10アルコール性KOH溶液による中和滴定法により定量した。なお、留出液中のDBPおよびMBP濃度については、電位差滴定により第2中和点（pH：11～12）までに要したKOH消費量を酸度（mole/kg）として代表させた。

TBPは、その濃度が10～90%の場合、Varian社製T-60型NMRスペクトロメータを使用し、内部標準としてベンゼンを用いてTable 2.1の操作条件で定量した。

Table 2.1 Operating Condition of NMR Spectrometer for
TBP Analysis.

Sweep Offset	:	0 Hz
Spectrum Amplitude	:	0.5
Integral Amplitude	:	5.2
Spinning Rate	:	50 RPS
Sweep Time	:	50 sec
Sweep Width	:	500 Hz
Filter	:	1

また、TBPは、その濃度が0～10%の場合、試料をn-C₆H₁₄により適宜に希釈した後、水素炎イオン化検出器を備えた㈱柳本製作所製ガスクロマトグラフG 80型を使用し、Table 2.2に示す測定条件で定量した。

Table 2.1 Operating Condition of Gas Chromatograph for
TBP Analysis.

Column Temp.	:	220 °C
Injection Temp.	:	250 °C
Packing	:	Silicon OV-17
Column	:	Glass, 2.25m
Carrier Gas	:	N ₂ 1.0 kg/cm ² G
FID	:	He 0.5 kg/cm ² G ; Air 10ml/min.
Sens.	:	10 ⁻¹
Atten.	:	1/32

n-C₁₂H₂₆濃度は、試料をCS₂により適宜に希釈した後、水素炎イオン化検出器を備えた㈱柳本製作所ガスクロマトグラフG 80型を使用し、Table 2.3に示す測定条件で定量した。

Table 2.3 Operating Condition of Gas Chromatograph for
n-C₁₂H₂₆ Analysis.

Column Temp.	:	220°C
Injection Temp.	:	250°C
Packing	:	Silicon OV-17
Column	:	Glass, 225m
Carrier Gas	:	N ₂ 1.0 kg/cm ² G
FID	:	He 0.5 kg/cm ² G; Air 10ml/min.
Sens.	:	10 ⁻¹
Atten.	:	1/64

n-C₄H₉OH 濃度は、試料を C₂H₂により適宜に希釈した後、水素炎イオン化検出器を備えた(株)柳本製作所ガスクロマトグラフ G 80型を使用し、Table 2.4 に示す測定条件で定量した。

Table 2.4 Operation Condition of Gas Chromatograph for
n-C₄H₉OH Analysis.

Column Temp.	:	220°C
Injection Temp.	:	250°C
Packing	:	Silicon OV-17
Column	:	Glass 2.25m
Carrier Gas	:	N ₂ 1.0 kg/cm ² G
FID	:	He 0.5 kg/cm ² G; Air 500ml/min.
Sens.	:	10 ⁻¹
Atten.	:	1/64

HNO₃濃度は、JIS K 0102「工場排水試験方法」に準じて定量した。すなわち、試料約25gを精秤後、200ml分液ロートに移して飽和炭酸ナトリウム水溶液により抽出操作を2回繰り返し、水相の全量についてデバルダ合金を用いたアンモニア蒸留法により全窒素分を定量することにより NO₃⁻濃度を算出した。

2.1.3 実験結果および考察

2.1.3.1 TBP-DBP 模擬溶液

5mmHg、還流比1/1において、原液中のDBP濃度10, 30および50w/w%の場合の回分蒸留基礎試験結果を各々Fig.2.2, 2.3および2.4に示す。

留出液中の酸度は留出液量の増加とともに徐々に増加する傾向が認められ、特に原液中のTBP相当分のはば全量が留出する蒸留操作の後期において急激に増大し、最高0.0090mole/kgに達した。

釜温度は、留出液量の増加にともなう釜液中の(DBP+MBP)濃度の増加とともに徐々に上昇し、特に蒸留操作の後期において急激に上昇し、蒸留操作の終了時には210~220°Cに達した。また、塔頂部温度はほぼ140~160°Cであった。しかし、蒸留操作の後期において塔頂部温度は低下したが、その原因は塔内を上昇する蒸気量が急激に減少したことによるものと考えられる。

蒸留塔の塔頂部における減圧度は、蒸留操作の後期における釜液温度の急激な上昇とともに5mmHgに保持することが困難となり、急激に上昇して最高32mmHgに達した。その原因は、釜温度の急激な上昇および釜液中の(DBP+MBP)濃度の増加にともない、2.4章に後述するようにTBPおよびDBPの分解反応が著しく促進されることにより、その分解生成物であるn-C₄H₉OH等が多量に生成し、水冷コンデンサーおよびコールドトラップでは十分に凝縮できなかったためと考えられる。

なお、各試験における物質収支の算出結果をTable 2.5に示す。いずれの試験においても原液中のTBP相当分以上を留出させたにもかかわらず釜残中の(DBP+MBP)濃度の中和滴定法による分析結果は87.5, 86.4および102.8w/w%と100%に達しない場合があり、一方、原液中のTBP相当分のはば全量が留出液として回収されたと考えられることから、釜残中の(DBP+MBP)濃度の分析結果から釜残の組成を推定することは困難であると考えられた。したがって、本試験の結果からTBP, DBPおよびMBPの収支について検討することはできなかった。これらのことから、黒褐色の粘ちゅうな釜残液はDBPとMBPとの単純な混合溶液ではなく、むしろTBP, DBPおよびMBPの分解生成物等が複雑に結合してポリマー形成している可能性があることが認められた。また、回収した留出液中には不純物としてTBPおよびDBPの分解生成物であるn-C₄H₉OH等がかなり含有していることが予想される。

2.1.3.2 n-C₁₂H₂₆-TBP-DBP 模擬溶液

5mmHg、還流比1/1における40w/w% n-C₁₂H₂₆-30w/w% TBP-30w/w% DBP 模擬溶液の回分蒸留基礎試験結果をFig.2.5および2.6に示す。

原液中にn-C₁₂H₂₆相当分のほぼ全量が留出する段階において、留出液中のn-C₁₂H₂₆濃度は急激に減少すると同時に、TBP濃度は急激に増大した。n-C₁₂H₂₆がほぼ全量留出した後の釜液はほぼTBP-DBP溶液と考えられ、その蒸留挙動については2.1.3.1と同様の傾向を示した。

TBPおよびDBPの分解反応による主要な生成物と考えられるn-C₄H₉OHの留出液中の濃度は、Fig.2.6に示すように、蒸留操作の後期において、釜温度の上昇とともに急激に増大し、最高5.5w/w%に達したことから、2.1.3.1に述べたようにTBPおよびDBPの分解反応が著しく促進されていることが確認された。

なお、釜残中のDBPおよびMBP濃度は各々58.9w/w%および33.0w/w%であり、Table 2.5とほぼ同様の分析結果であった。

2.1.3.3 TBP-DBP-HNO₃模擬溶液

4mmHg、還流比1/1における90w/w% TBP-10w/w% DBP-0.1N HNO₃模擬溶液の回分蒸留基礎試験結果をFig.2.7に示す。

留出液中の酸度は蒸留操作の初期において0.0038mole/kgと2.1.3.1で述べたTBP-DBP模擬溶液の場合に比べてかなり高く、留出液中にHNO₃を含有している可能性が認められた。また、蒸留操作の後期において留出液中の酸度は急激に増大し、2.1.3.1で述べたTBP-DBP模擬溶液の場合と同様の傾向を示した。

本試験におけるHNO₃の物質収支の算出結果をTable 2.6に示す。原液中のHNO₃は留出液、釜残およびHNO₃吸収管へ各々1, 7および7%移行していることが判明したが、残部の約85%の行先は不明であり、HNO₃は主にガス状物質となり系外へ逃げていることが予想される。なお、物質収支を算出する際、留出液中の酸度はすべてHNO₃に起因するものと仮定し、またコールドトラップについては分析を行わなかつた。

以上のことから、TBP-DBP模擬溶液を回分蒸留することにより、原液中のTBP相当分のほぼ全量を留出液として回収することが可能であるが、蒸留操作の後期において留出液中の酸度およびTBP、DBPの分解生成物であるn-C₄H₉OH濃度は急激に増大し、各々最高0.0090mole/kgおよび5.5w/w%に達することが判明した。

また、模擬溶液中に $n-C_{12}H_{26}$ を含有する場合、 $n-C_{12}H_{26}$ は蒸留操作の初期においてそのほぼ全量が留出することが確認された。しかし、 HNO_3 を含有する場合、 HNO_3 の約 85 %の行先は不明であったが、主にガス状物質として系外へ逃げていることが予想された。

また、釜残液には TBP、DBP および MBP の分解生成物等が複雑に結合してポリマー等を形成している可能性があることが認められた。

2.2 平衡蒸留試験

$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ -TBP系およびTBP-DBP系の気液平衡関係について検討した。

2.2.1 実験方法 および装置

減圧用オスマーラ型平衡蒸留試験装置を用いて、 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ -TBP系は10mmHg および TBP-DBP系は5mmHgにおいて平衡蒸留試験を行った。

なお、減圧用オスマーラ型平衡蒸留試験装置を Fig. 2.8 および Photo 2.2 に示す。

実験に供した $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ 、TBP および DBP は 2.1.1 と同様の試薬である。

2.2.2 分析方法

$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ -TBP系の場合、 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ および TBP 濃度は 2.1.2 と同様にして定量した。

TBP-DBP系の場合、DBP および MBP 濃度を 2.1.2 と同様にして定量し、(2.1) 式により TBP 濃度を算出した。

$$\text{TBP 濃度 (w/w\%)} = 100 - \{\text{DBP 濃度 (w/w\%)} + \text{MBP 濃度 (w/w\%)}\} \quad (2.1)$$

2.2.3 実験結果 および 考察

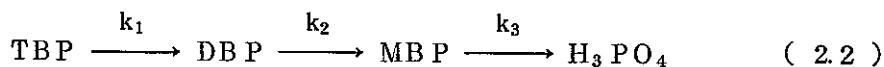
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ -TBP系の10mmHgにおける気液平衡データ、沸点および露点曲線および気液平衡線図を各々 Table 2.7、Fig. 2.9 および 2.10 に示す。なお、 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ -TBP系の気液平衡の比揮発度の平均値は約 50 であった。

TBP-DBP系の5mmHgにかける気液平衡データ、沸点および露点曲線および気液平衡線図を各々 Table 2.8、Fig. 2.11 および 2.12 に示す。なお、TBP-DBP系の気液平衡の比揮発度の平均値は約 130 であった。

しかし、溶液中のDBP濃度が高くなり、溶液温度が上昇するとTBPおよびDBPの分解反応が促進され、その分解生成物により系内の減圧度を一定に保持することが困難となったこと、かつMBP、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 等の分解生成物により系が多元化している可能性があることから、正確な TBP-DBP系の気液平衡関係を求めるためには、さらに高真空中において平衡蒸留試験を行い、当該圧力における比揮発度を推定するなどの工夫が必要であると考えられる。

2.3 TBP の分解試験

TBPは硝酸存在下において(2.2)式に示すように加水分解をうけて、連続一次反応によってDBP、MBPおよびH₃PO₄を生成することがよく知られている。



この反応は有機相および水相の双方で進行するが、水相における加水分解速度が大きいと言われており、水相における加水分解の速度定数kはk₁>k₂>k₃と報告されており、条件によって異なるがk₁は10⁻⁵～10⁻³の値である。また、有機相における加水分解速度は水相と比べて一桁程度小さいと言われている。

再処理廃溶媒からTBPを減圧蒸留法によって回収する際、TBPは100℃以上の高温にさらされるためTBPの分解速度が増大し、かつ廃溶媒に含有するHNO₃およびTBPの分解生成物であるDBPおよびMBPにより分解速度が促進されることが予想される。しかし、100℃以上におけるTBPの分解に関する報告はほとんどない。

そこで、本試験においてはTBPの分解に及ぼす温度およびDBP、HNO₃添加の影響について検討した。

2.3.1 実験方法および装置

TBPまたは90w/w%TBP-10w/w%DBP溶液250～500gを水冷コンデンサーを備えた1000ml容の三口フラスコにとり、油浴中で150～250℃の所定温度に保持し、磁気攪拌器により攪拌しながら所定時間毎に5～25gサンプリングし、分析した。なお、HNO₃を添加する場合には、TBP溶液が所定温度に達した後、所定量のHNO₃を添加し、反応を開始させた。

実験に供したTBP、DBPおよびHNO₃は2.1.1と同様の試薬である。

2.3.2 分析方法

DBP、MBPおよびHNO₃濃度は2.1.2と同様にして定量した。

なお、TBP-HNO₃溶液の場合、中和滴定法により定量した見掛けDBPおよびMBP濃度とデバルダ合金を用いたアンモニア蒸留法により定量したHNO₃濃度とから(2.3)式により真の(DBP+MBP)濃度を算出し、かつ(2.4)式によりTBP分解率を算出した。

$$\begin{aligned} \text{真の(DBP+MBP)濃度(mole/kg)} &= \text{見掛け(DBP+MBP)濃度(mole/kg)} \\ &\quad - \text{HNO}_3 \text{濃度(mole/kg)} \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$TBP\text{分解率}(\%) = \frac{(DBP+MBP)\text{濃度(mole/kg)} - \text{初期(DBP+MBP)濃度(mole/kg)}}{\text{初期 TBP 濃度 (mole/kg)}} \times 100 \quad (2.4)$$

2.3.3 実験結果および考察

TBP 分解率に及ぼす温度の影響を Fig. 2.13 に示す。TBP の分解速度は温度の上昇とともに急激に上昇した。また、TBP 分解率は反応初期において反応時間とともにほぼ直線的に増加することから、TBP の分解反応は見掛け上 0 次反応と考えることができ、かつ、TBP の分解反応生成物である DBP および MBP 濃度の増加とともに TBP の分解速度が促進される傾向を示した。

さらに、TBP 分解率に及ぼす DBP 濃度の影響を詳しく検討するため 90 w/w % TBP - 10 w/w % DBP 溶液を用いて TBP の分解試験を行った。その結果を Fig. 2.14 に示す。この結果、TBP の分解速度は DBP が共存することによりかなり促進されることが確認された。

初期 HNO₃ 濃度が 0.1 および 0.2 N の場合の TBP 分解率に及ぼす HNO₃ 添加の影響を各々 Fig. 2.15 および 2.16 に示す。初期 HNO₃ 濃度の増加とともに TBP の分解速度は非常に促進され、かつ、その促進効果は DBP と比べて大きいことが判明した。なお、溶液中の HNO₃ の経時変化は Fig. 2.17 に示すように、反応初期において急激に減少し、かつ NO₂ と考えられる黄褐色のガス状物質の発生が認められたことから、HNO₃ の一部は NO₂ 等として系外へ逃げたものと考えられる。しかし、溶液中の HNO₃ 濃度の急激な減少にもかかわらず TBP の分解速度にはその影響は認められないことから、TBP の分解反応に及ぼす HNO₃ の影響については、さらに詳しく検討する必要がある。

以上の結果から、TBP の分解反応を見掛け上 0 次反応と仮定して反応速度 k を算出すると Table 2.9 のようになり、Fig. 2.18 に示す Arrhenius プロットから TBP の分解反応の活性化エネルギーは 15 ~ 20 kcal/mole と算出される。

なお、TBP の分解速度に及ぼす酸の種類の影響は HNO₃ > DBP の序列であることが判明した。

3. TBP 模擬溶液における U および Ru の蒸留挙動

再処理溶媒には U, Ru および種々の F.P. が混入している。一般に U, Ru 等の不揮発性物質の蒸留操作における除染係数（以下 D.F.と略す）は¹⁾10⁴以上が期待されるが、ルテニウムには化学形 Ru O₄ のような揮発性物質が知られており、濃硝酸のような強酸化性の条件下やオゾン、過マンガン酸塩の存在下において生成すると言われているので、I₂等の揮発性放射性物質とともに、D.F.を減少させる可能性がある。

そこで、蒸留操作時に、Ru が蒸留釜雰囲気中で揮発性物質を生成する可能性の有無を考察するため揮発性物質を生成する恐れの少ない U 化合物を対照として、ルテニウム化合物のTBP 回収蒸留操作条件下（釜組成、温度等）における蒸留挙動を検討した。なお、ルテニウム添加物としては留出液中のルテニウム濃度が希薄になることが予想されるので、微量のルテニウムを検出する都合から、放射性¹⁰³Ru をトレーサーとして利用した。

1) "Design and Operation of Evaporators for Radioactive Waste", IAEA Technical Reports Series, No. 87 (1968).

3.1 実験方法および装置

蒸留仕込液の組成としては、塩酸酸性ルテニウムを含有する TBP、硝酸酸性ルテニウムを含有する TBP および TBP-DBP 混合溶液ならびに硝酸ウラニルを含有する TBP および $n-C_{12}H_{26}$ -TBP 混合溶液について蒸留し、留出液中および蒸留仕込中のルテニウムまたはウランの濃度を測定することにより、ウランおよびルテニウムの蒸留時の D.F. を算出し、その蒸留挙動を考察した。

この場合、再処理廃溶媒中に存在するルテニウムの化学形について Fletcher らは照射ウランの硝酸溶液中に存在するルテニウムは 3 価のニトロシルルテニウム錯体 $Ru NO(OH)_x(NO_3)_{3-x}$ などであると指摘している。²⁾ 従って、ルテニウムの化学形は再処理廃溶媒中に存在するルテニウムと同等にすることが望ましいが、再処理廃溶媒中のルテニウムの化学形は必ずしも明確ではなく、また、ニトロシル錯体であるとしても、放射性物質として入手可能な ¹⁰³RuCl₃ からの合成は容易ではない。そこで、ルテニウムに関しては、塩化ルテニウムの塩酸溶液から TBP でルテニウムを抽出した系および再処理溶媒中のルテニウム化合物に組成を近づけるために上記塩酸溶液を硝酸性に置換させた溶液を TBP で抽出した系の 2 系について蒸留試験を行った。

3.1.1 放射性 ¹⁰³Ru 添加蒸留試験

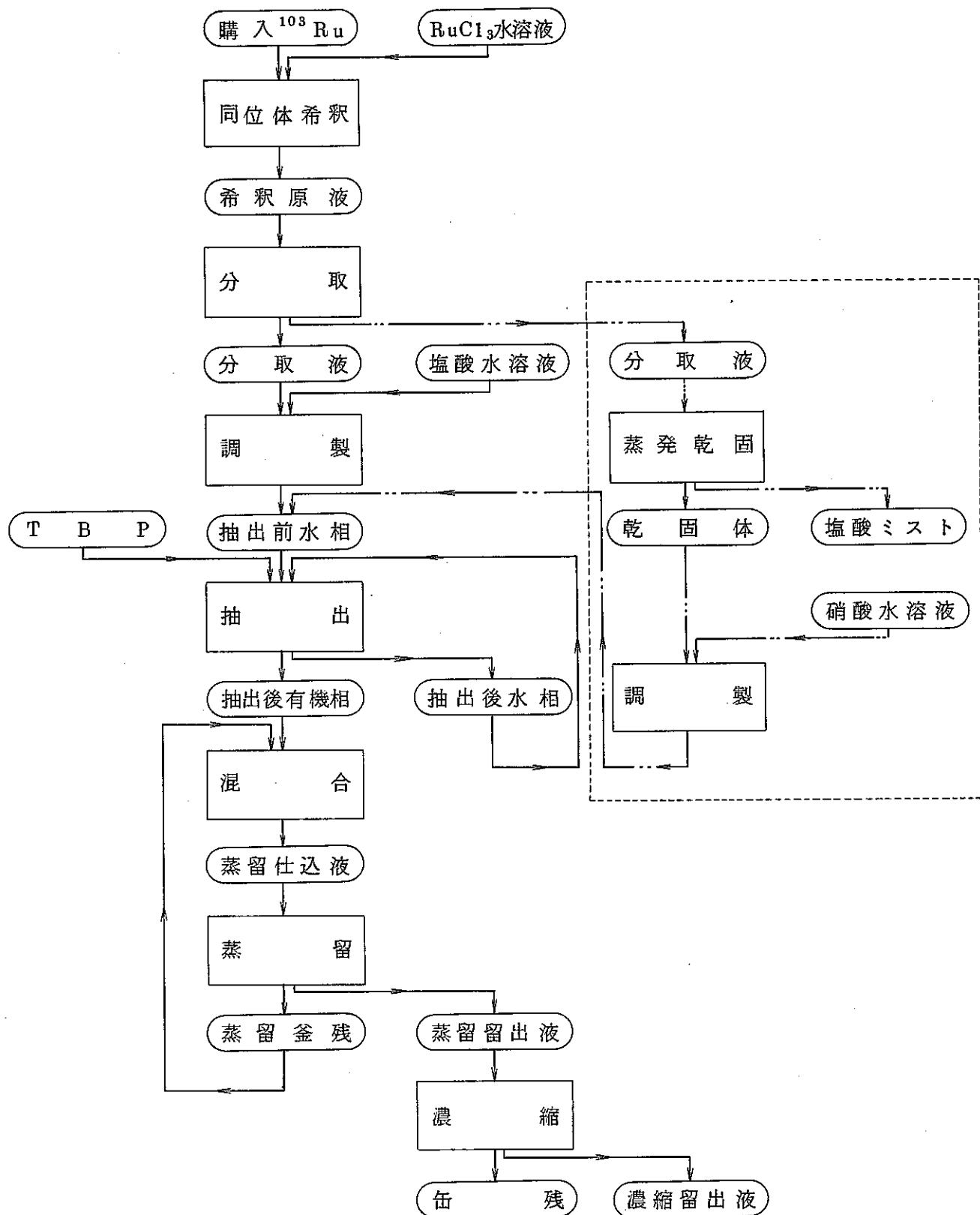
購入したトレーサー用の ¹⁰³Ru は次ページの流れ図に示すように、 $Ru Cl_3$ 塩酸水溶液により同位体希釈して希釈原液を得たのち、分取し、抽出用の抽出前水相を調製し、 TBP によりルテニウムを抽出し、有機相として塩酸酸性ルテニウムを含有する TBP の蒸留仕込液を得たのち蒸留を行った。

なお、いずれの試験においても留出液の各留分の放射能は検出限度以下であったことから、さらに留出液の全量を減圧下において蒸発濃縮し、その釜残について放射能を測定した。

一方、硝酸性のルテニウムを含有する TBP 溶液は希釈原液を分取し、蒸発乾固したのち硝酸水溶液を添加し、抽出前水相を得て以下、塩酸系と同様の手順に従った。

2) J.M. Fletcher, "Progress in Nuclear Energy", Series III, Vol. 1, Pergamon Press, London, p 105 (1956).

J.M. Fletcher, J. Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. 1, p. 378 (1955).



(1) 試 料 調 製

i) 購入した放射性同位元素の仕様

核 種 $^{103}\text{Ru} + ^{103}\text{Rh}$
放射能 $100 \mu\text{Ci}/\text{ml}$
液 性 0.1 N HCl 水溶液
液 量 1 ml

ii) 希釀原液の調整

購入した i) の組成の RI 全量を 24 ml の塩化ルテニウム塩酸水溶液（塩化ルテニウム濃度 $3.80 \text{ mg}/\text{ml}$ ）で同位体希釀し、以下の組成の希釀原液を得た。

液 量 25 ml
放射能 $4 \mu\text{Ci}/\text{ml}$
ルテニウム濃度 $17.8 \text{ mg}/\text{ml}$
液 性 3 N 塩酸酸性水溶液

この溶液から γ 線測定用の標準溶液を調製すると同時に以下の抽出・蒸留操作の原液とした。

iii) 蒸留仕込液

同位体希釀された希釀原液 10 ml を 3 N 塩酸酸性水溶液 40 ml で希釀したのち、50 ml の TBP で抽出し、概略以下の組成に代表される蒸留仕込液を得た。

液 量 約 50 ml
放射能 約 $300 \text{ nCi}/\text{ml}$
ルテニウム濃度 約 $1.5 \text{ mg}/\text{ml}$
液 性 TBP (抽出の際、水相から水分および塩酸の混入はあると思われるが定量していない)

なお、一回の蒸留操作後、得られた釜残液は、新規の TBP 50 ml で上記の抽出操作を繰り返して得られた抽出有機相と合わせて次回の蒸留仕込液とすることにより仕込液中の放射能が蒸留の Ru n 毎に自然減衰により減少する効果を補償した。

また、再処理廃溶媒中のルテニウム化合物に組成を近づけるため、希釀原液 14 ml を蒸発乾固し、1 N の硝酸水溶液 30 ml に溶解させたのち、50 ml の TBP または DBP を 10 % 含有する TBP で抽出し硝酸性の蒸留仕込液を得、以降は塩酸系と同様な操作を行った。得られた蒸留仕込液の概略組成は以下のとおりである。

液 量 約 50 ml
放 射 能 約 $300 \text{ nCi}/\text{ml}$
ルテニウム濃度 約 $100 \mu\text{g}/\text{ml}$

(2) 蒸 留

i) 蒸 留 装 置

100mlのハート型2口フラスコ, Vigreux管(10φ×200L), Riebig冷却管, 受器, トランプ, マノメーター, 真空ポンプからなるFig. 3.1のような蒸留装置を使用した。

ii) 蒸 留 条 件

i) の蒸留装置を用い、蒸気発生量20～900g/h, 還流比0/1, 減圧度5～8mmHg 最終釜温度約160℃の条件で蒸留を行った。

3. 1. 2 硝酸ウラニル添加蒸留試験

(1) 試 料 調 製

i) n-C₁₂H₂₆-TBP蒸留仕込液

硝酸ウラニル濃度46.9mg/ml(ウラン濃度22.2mg/ml)の1N硝酸溶液90mlを30W/W% TBP-n-C₁₂H₂₆溶液300mlで抽出して、以下の組成の蒸留仕込液を得た。

液 量 300 ml

ウラン濃度 5.5 mg/ml

ii) TBP蒸留

i) と同様な硝酸溶液90mlをTBP150mlで抽出して、以下の組成の蒸留仕込液を得た。

液 量 150 ml

ウラン濃度 1.5 mg/ml

(2) 蒸 留

i) 蒸 留 装 置

減圧蒸留基礎試験に用いた装置を使用した。

ii) 蒸 留 条 件

i) の蒸留装置による試験条件の概略は以下のとおりである。

発生蒸気量 80～200 g/h

還 流 比 3/1

3.2 分析方法

3.2.1 ルテニウムの分析

蒸留および試料調製のための抽出操作の前後における各液のルテニウム濃度は、トレーサーとして添加した ^{103}Ru の放射能を測定することにより算出した。

(1) 測定装置

使用した放射能測定装置は以下のとおりである。

波高分析器 日立 RAH-403型 400チャンネル分析装置

検出器 日立 R-451 ウェル型 シンチレーション検出器

(2) 放射能測定標準試料

前述の希釀原液 1ml を蒸留水 100ml で希釀して放射能測定標準とし、この溶液 5ml を内径 14φ のポリエチレン製試験管に移し、ウェル型シンチレーション・カウンターで ^{103}Ru の γ 線測定を行い、次ページの流れ図に示す如く、計数効率を求め、未知試料中の放射能測定に供した。

(3) 試料中の放射能測定

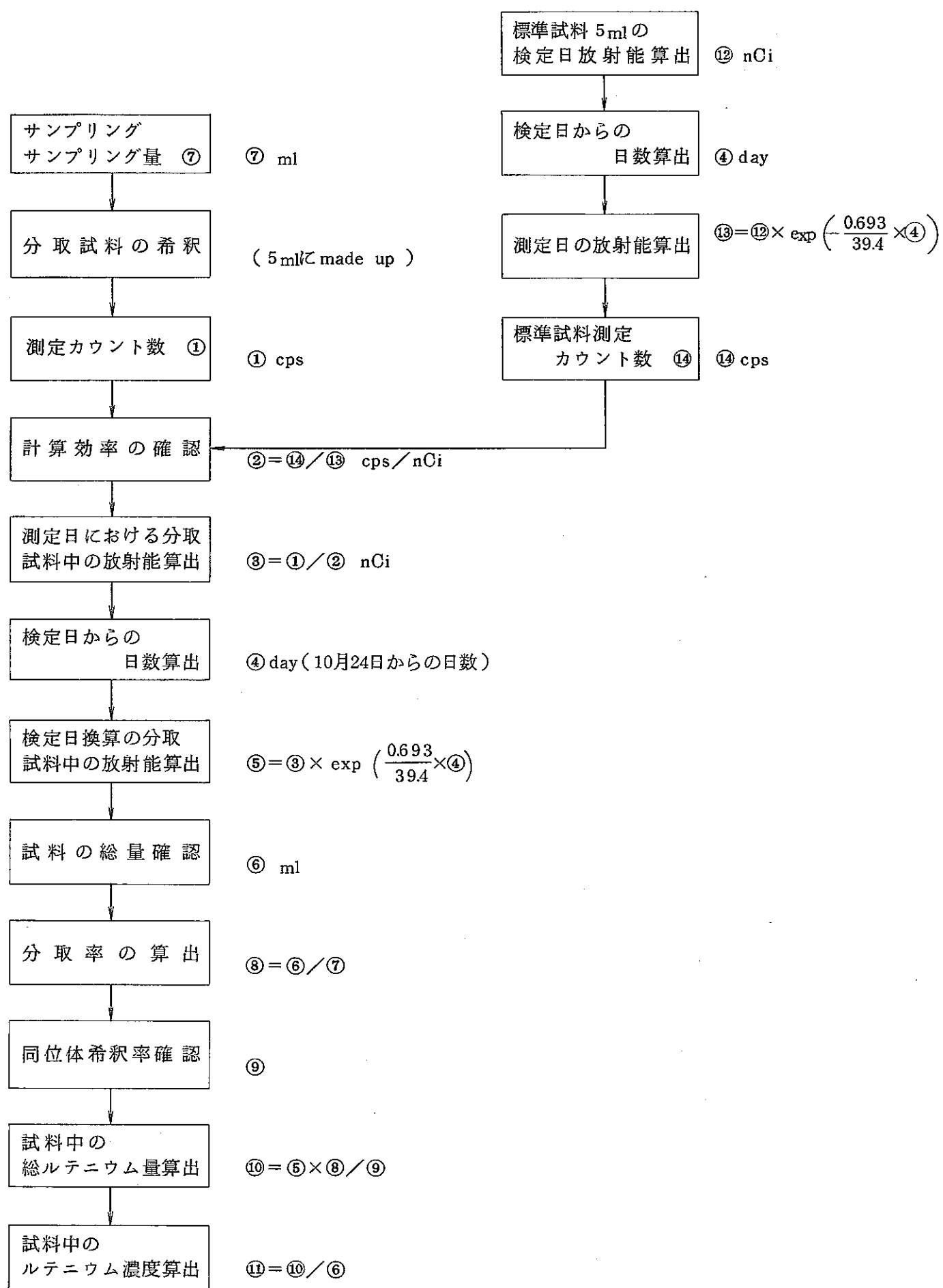
試料中の放射能はその強度に応じて、適量サンプリングした上で水相は蒸留水で、有機相は TBP で適宜 5ml に希釀することにより標準試料と計数効率が同じになるよう調整したのち、(2)と同様に γ 線を測定して上記の標準試料の測定により求められる計数効率 (Table 3.6) と希釀原液調製時に規定された同位体希釀率 268.8 nCi/mg Ru (検定日 10月24日換算) を用いて、ルテニウム濃度に換算した。計算手順は次ページの流れ図に示すとおりであり、計算結果は、試験結果の項 (Table 3.1 ~ Table 3.6) に詳述する。

なお、蒸留留出物は 5ml に濃縮して、その γ 線を 9000 sec 測定したが、バックグラウンドと差がないと判断されたため、便宜上、それ以上測定に時間をかけずに、測定カウント数とバックグラウンドのカウント数の和の平方根を測定時間で除した値を検出限界とした。

3.2.2 ウランの分析

蒸留仕込液、留出液のウラン濃度は、試料を水酸化ナトリウム水溶液で中和し、さらに 5% 炭酸ナトリウム水溶液で水相にウランを抽出後、アルセナゾⅡ法³⁾の常法に従い、比色定量した。

³⁾ 大西 寛ら、分析化学 14, 1141(1965)



3.3 実験結果および考察

塩酸酸性ルテニウム含有TBP、硝酸酸性ルテニウム含有TBP および TBP-DBP 混合溶液、硝酸ウラニル含有TBP および $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ -TBP 混合溶液のいずれを蒸留した場合も、Table 3.8, Table 3.9 および Table 3.10 に示すように留出液からはルテニウムないしウランは検出されなかった。従って、検体中のウランおよびルテニウムの検出限界の数値を留出液中の両元素の含有量と仮定して、留出液中の両元素の濃度を蒸留仕込液の両元素の濃度で除してD. F. を求め、真のD. F. はその数値以上であるとした。

その結果、硝酸ウラニルのD. F. は TBP- $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ 系からの $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ の回収の際は 6×10^5 以上、TBP 回収の際は 8×10^4 以上となるのに対して、塩酸酸性ルテニウム含有TBP系からTBP回収の際は 10^6 オーダー以上、硝酸酸性ルテニウム含有TBPからのTBP回収では 10^5 オーダー以上となり、本試験条件下のような模擬溶媒試料調製の範囲では、ルテニウムがとくに揮発性物質を生成し、ウランの減圧蒸留時 D. F. を下回わることはなかった。

なお、模擬溶媒中のルテニウム濃度は、蒸留仕込液の段階で塩酸性では $1.5\text{mg}/\text{ml}$ 、硝酸性では $100\mu\text{g}/\text{ml}$ であったが再処理廃溶媒では $\text{Ru}+\text{Rh}$ 濃度が $5\text{ Ci}/\text{m}^3$ 程度と予想されるので、キャリヤー・フリーとして $1.5 \times 10^{-7}\text{mg}/\text{ml}$ と算出され、本実験の模擬溶媒と実廃液とでは 10^7 オーダー以上の濃度差があることを付記する。

また、本試験では、抽出・蒸留操作前後の各試料中のルテニウム濃度は、重量濃度表示とした。この計算過程は、Table 3.1 ~ Table 3.5 に示すとおりである。表中で、抽出および蒸留操作前後における液量の収支に誤差が生じているのは、抽出を 100% TBP で行ったために水相・有機相の分離が不十分であったことおよび蒸留時に TBP 中の水分が蒸発し、十分にトラップできなかつことによるものと思われる。

さらに、今回の試験では、ルテニウムの存在形態、濃度および蒸留時の蒸気速度等を変化させたが、いずれの場合も留出液中にはルテニウムが検出されなかったため、これらの条件を変動させた場合のD. F. の差異を論ずるには及ばなかった。

また、蒸留釜の液性として、蒸留釜残を次回蒸留仕込液に加えることにより、TBP 熱分解物が通常よりも多く存在すると考えられる条件下で蒸留を行っていることおよびルテニウム添加試料とウラン添加試料の場合で、蒸留装置および蒸留条件に差異があることはルテニウムの蒸留釜における反応性を考察する上でとくに問題はないと考える。

以上のように、塩化ルテニウムならびに硝酸ルテニウム水溶液から TBP で有機相に抽

出されたルテニウム化合物ないし錯体の状態での蒸留挙動との条件は付随するもののTBP回収蒸留条件下でルテニウムがD. F. を $10^5 \sim 10^8$ オーダー以下に低下させるほどには、揮発性物質を生成しないことを確認したので、次のステップとしては実廃溶媒を使用したホット試験により、蒸留液中のルテニウム等の γ 放射能を測定を通じ蒸留釜におけるF. P.の化学反応性を検討することが適當と考える。

一方、ルテニウムをはじめとするF. P.やウラン等が蒸留釜中に存在したことによる影響として

- ① 蒸留釜中でのU, Pu, F. P.などの金属化合物によるTBP等の化学分解によるTBP回収率の低下ならびに回収TBPの純度の低下の有無
- ② 放射性物質によるTBPなどの放射線分解生成物が回収TBP純度に及ぼす影響などの検討が必要と考える。

4. TBP回収蒸留中規模試験

2章において検討した減圧蒸留法によるTBPの回収法について、さらに中規模試験により蒸留基礎試験結果の実証を行うとともに、本プロセスを実用化するために必要な工学データを得ることとした。

本試験においては、まずケロシン-TBP 模擬溶液の回分蒸留試験を行い、前年度実施した「再処理廃溶媒処理工学試験」の結果を実証し、さらに、TBP-DBP を主体とした模擬溶液の回分蒸留試験を行い、TBPを回収蒸留する際のケロシン、DBPおよびHNO₃ の蒸留挙動を把握するとともに、充填式蒸留塔の蒸留特性について検討した。

4.1 実験方法および装置

中規模試験設備のプロセスフローをFig. 4.1 および Photo 4.1 に示す。

蒸留塔および蒸留釜の概略をFig. 4.2 に示す。

蒸留塔は充填塔式であり、充填部の塔径は内径 84.9 mmØ であり、充填物としてSUS 316製6mm マクマホンパッキングを1000mmH充填した。蒸留塔の塔壁はテープヒーターおよび断熱材により充填部の中央部の温度と同一になるように加熱・保温した。

蒸留釜は有効 40 l であり、下部には加熱用のパイプヒーターが設けられており、またガラス製毛細管を付属したバブリングノズルを通じて大気を吸引することにより釜液を空気攪拌できる構造になっている。

全縮器は多管円筒式熱交換器（伝熱面積は 0.2m²）であり、蒸留塔で生成した蒸気を凝縮させ、所定還流比で一部は蒸留塔へ還流し、残部はさらに二重管式冷却器に通じて冷却した後、受タンクに一次貯蔵し、所定時間毎に抜き出した。なお、還流比はタイマーにより空気作動バルブの開時間をコントロールすることにより任意に設定することが可能である。

蒸留試験は、3 ~ 10 mmHg(蒸留塔の塔頂部)の減圧下において回分的に行い、模擬溶液 20 ~ 40 kgを蒸留釜に仕込み、パイプヒーターにより一定電流で加熱し、蒸留した。なお、系内の圧力は、全縮器における非凝縮ガスをさらにコールドトラップ（トリクレンードライアイス浴）に通じた後、真空ポンプにより吸引するとともに圧力調整器およびそれと連動する電磁開閉弁を用いて一定にコントロールした。なお、ケロシン-TBP-HNO₃ 模擬溶液の蒸留試験においては、コールドトラップと真空ポンプの間に粒状水酸化ナトリウム約 250 gを充填したHNO₃ 吸收管を設けた。

模擬溶液は、市販のケロシンおよび2.1.1と同様のTBP, DBPおよびHNO₃を用いて所定の組成に調製した。

4.2 分析方法

留出液および釜液中のTBP, DBP, MBPおよびn-C₄H₉OH濃度は2.1.2と同様にして定量した。

留出液および釜残液の比重はJIS K 2249「石油製品比重試験方法」に準じて測定した。

留出液の加熱減量は、試料約30gを秤量瓶に採取し、精秤した後、105°Cに調節された恒温乾燥器中で3時間加熱し、その減量から算出した。

ケロシン-TBP-HNO₃模擬溶液の蒸留試験における留出液は、淡黄色を呈したため、日立製作所製MODEL 101型吸光光度計を使用して、410nmにおいて水を対照液としてその吸光度を測定した。

IR吸収スペクトルは、日本分光工業製IRA-2型IR吸収スペクトロメーターを使用して、液膜法によって測定した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 ケロシン-TBP模擬溶液

5~10mmHg, 還流比1/1において原液中のTBP濃度が25および50w/w%の場合の回分蒸留試験結果をTable 4.1および4.2およびFig. 4.3および4.4に示す。また、釜液中のTBP濃度と留出液中のTBP濃度の関係をFig. 4.5に示す。

Fig. 4.4に示すように、回分蒸留操作により釜液中のTBPが濃縮され、その濃度が70w/w%以上になると留出液中のTBP濃度は急激に増大し、Table 4.2に示すように原液中のケロシン相当分のほぼ全量が留出し、釜液中のTBP濃度が99w/w%になった時の留出液中のTBP濃度は63w/w%であった。

Table 4.1および4.2の結果に基づいて、McCabe-Thiele法により充填物のH.E.T.P.(理論段数1段に相当する充填層高さ)を算出した結果をTable 4.3に示す。理論段数は0.9~2.3段と相当のバラツキがあったが、本試験条件において理論段数を一応1.7段と考えるとH.E.T.P.は約600mmと算出された。なお、H.E.T.P.を算出するための階段作図例をFig. 4.6に示したが、気液平衡線は2.2.3で述べた平衡蒸留試験結果から

n-C₁₂H₂₆-TBP系の比揮発度を50とし、かつケロシンは*n*-C₁₂H₂₆と同等として取扱った。また、理論段数のバラツキはTBPの分析結果の精度に帰因するものと考えられる。

4.3.2 ケロシン-TBP-DBP模擬溶液

4mmHg, 還流比1/1における20%ケロシン-30%TBP-50%DBP模擬溶液の回分蒸留試験結果をTable 4.4, 4.5およびFig. 4.7, 4.8に示す。

原液中のケロシン相当分のほぼ全量が留出する段階において留出液中のTBP濃度は急激に増大するとともに、留出速度は極小値を示した。さらに、蒸留操作を続け原液中のTBP相当分のほぼ全量が留出する段階に近づくと、留出液中の*n*-C₄H₉OH濃度は急激に増大し最高8.6w/w%に達するとともに系内の圧力は急激に上昇し最終的に14mmHgに達した。

4.3.3 ケロシン-TBP-HNO₃模擬溶液

10mmHg, 還流比1/1における30%ケロシン-70%TBP-0.2N HNO₃模擬溶液の回分蒸留試験結果をTable 4.6およびFig. 4.9に示す。

留出液中の酸度は、初留において0.0178mole/kgと非常に高いが、急激に低下して0.0005mole/kgになる。さらに蒸留を続け原液中のケロシン相当分のほぼ全量が留出する段階において一旦0.0020mole/kgまで上昇した後、再び徐々に低下した。

なお、留出液は蒸留操作の進行とともに留出液は淡黄色を呈したので、その410nmの可視光の吸光度を測定したところ、Table 4.6に示すように、蒸留操作の初期においては留出液中の酸度の減少に対応して一旦増大したが、後期においては留出液中の酸度とは無関係に急激に減少していることが判明した。しかし、Fig. 4.10に示す留出液、釜残およびコールドトラップ液のIR吸収スペクトルの測定結果には、ニトロ基の特性吸収帯である1560, および1350cm⁻¹付近には吸収は認められなかったが、HNO₃共存することにより淡黄色を呈するTBPまたはケロシンの分解生成物が生成し、かつ、釜温度の上昇とともにその生成量が増大していることが定性的ながら確認された。

本試験におけるHNO₃の物質収支の算出結果をTable 4.7に示す。原液に供給したHNO₃は留出液、釜残、コールドトラップおよびHNO₃吸収管へ各々0.7, 4, 31および1%移行し、残部の64%は2.1.3.3で述べた基礎蒸留試験結果と同様にその行先は不明であった。しかし、Fig. 4.11に示すようにHNO₃の蒸気圧はケロシンおよびTBPと比べて非常に大きいこと、初留の酸度が非常に高いこと、さらにHNO₃のコールドトラップへの移行量が最大であったことから、ケロシン-TBP-HNO₃模擬溶液を蒸留す

る場合、蒸留操作の初期において HNO_3 の大部分がガス状物質として系外に逃げることが予想される。

4.3.4 TBP-DBP 模擬溶液

4~10mmHg, 原液中の (DBP+MBP) 初濃度 0~25 w/w %, 還流比 0/1~1/3 および平均塔内蒸気速度 400~900 kg/m²·h の操作条件で行った回分蒸留試験結果を、Table 4.9~4.21に示す。また、操作条件の一覧表を Table 4.8 に示す。

Table 4.8 Operating Condition of Distillation of TBP-DBP Solution.

Run No.	Operating Condition			Table No.
	Initial DBP Concn. (w/w%)	Reflux Ratio (-)	Average Boil -Up (kg/m ² ·h)	
1	10	0/1	700	4.9
2	20	0/1	700	4.10
3	15	2/1	700	4.11
4	15	1/1	700	4.12
5	15	1/2	700	4.13
6	15	1/1	400	4.14
7	15	1/1	900	4.15
8	25	1/1	700	4.16
9	25	1/2	700	4.17
10	25	1/3	700	4.18
11	0	1/1	700	4.19
12	10	1/2	700	4.20
13	25	1/2	700	4.21

還流比 0/1 (単蒸留) の場合、Run 1 および 2 の結果から、釜液中の (DBP+MBP) 濃度と留出液中の酸度の関係は、Fig. 4.12に示すように、2.2.3 で述べた TBP-DBP 系の平衡蒸留試験結果と同様の傾向を示した。

留出液中の酸度に及ぼす還流比の影響は、DBP 初濃度 15 w/w % の場合 Run 3, 4

および 5 の結果から Fig. 4.13 に、DBP 初濃度 25 w/w % の場合 Run 8, 9 および 10 の結果から Fig. 4.14 に示すが、いずれの場合も留出液中の酸度は 0.0003~0.0010 mole/kg であり、還流比が 2/1~1/3 の範囲では有意差は認められなかった。

留出液中の酸度に及ぼす塔内蒸気速度の影響は、Run 4, 6 および 7 の結果から、Fig. 4.15 に示すように、0.0003~0.0010 mole/kg であり、塔内蒸気速度が 400~900 kg/m²·h の範囲ではその有意差は認められなかった。

なお、いずれの試験においても、その蒸留操作の初期において、Fig. 4.16 に示す中和滴定曲線の一例でも明らかなように、蒸留液には PH 7~11 の範囲でアルカリを消費する弱酸に相当する成分の存在が認められ、DBP および MBP の中和滴定曲線の傾向と明らかに異っている。しかし、IR 吸収スペクトルには特性吸収帯の変化は認められずその同定はできなかったが、おそらく、この物質は TBP または DBP の分解により生成する TBP より低沸点の物質と考えられる。また、試薬 TBP を用いた Run 11 の試験の初留においてもこの物質の存在が若干認められた。

さらに、総合試験として TBP-DBP 模擬溶液を用いて原液中の TBP 相当分をほぼ全量回収するための試験を、4~10 mmHg、還流比 1/2 の操作条件で Run 12 および 13 において行った。本試験では、蒸留釜の構造上の制約から、まず Run 12 において (DBP + MBP) 濃度が 10 w/w % の原液 3.45 kg を約 30 w/w % まで濃縮し、引き続き Run 12 の釜残に TBP および DBP を補給して (DBP+MBP) 濃度 27 w/w % の原液 3.76 kg を調製した後、Run 13 の試験を行った。その結果を Table 4.20, 4.21 および Fig. 4.17 および 4.18 に示す。

総合試験の結果、回収した TBP の性状は、Table 4.22 に示すように、比重 0.978, 酸度 0.0006 mole/kg, n-C₄H₉OH 0.23 w/w % および 加熱減量 0.464 % とその品質は市販 TBP に比べ若干劣っていた。しかし、Fig. 4.19 に示す IR 吸収スペクトルには市販 TBP との差違はほとんど認められなかった。一方、釜残は Photo 4.2 に示すように黒褐色の粘ちような物質であり、Table 4.23 に示すように比重 1.107, DBP 65.2 w/w % および MBP 23.7 w/w % であり、2.1.3.1 と同様の分析結果であった。また、Fig. 4.20 に示す釜残の IR 吸収スペクトルには試薬 DBP との差違はほとんど認められなかった。

なお、Table 4.24 に示す総合試験の物質収支の算出結果から、原液として供給した TBP 相当分のほぼ全量を留出液として回収することが可能であることが確認された。

TBP および DBP の分解により生成する $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ の蒸留操作の過程における生成速度は Fig. 4.21 に示すように、釜温度との密接な関係が認められ、165°C 付近から急激に増大した。なお、いずれの試験においても、コールドトラップ液には $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ が 60 ~ 80 w/w % 含有していた。

以上のことから、TBP-DBP を主体とした模擬溶液から回分蒸留法により高収率で TBP を回収することが可能であることが確認された。しかし、回収した TBP には TBP および DBP の分解生成物である $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ が相当量混入し、特に、蒸留操作の後期において釜温度が上昇し 175°C 以上に上昇すると、1 w/w % 以上になる。また、蒸留操作の初期において、アルカリを消費する弱酸に相当する物質が若干留出することが判明したが、この物質を同定することはできなかった。

HNO_3 の蒸留挙動については、前述の 2.1.3 および 2.3.3 の結果をも考慮に入れると、 HNO_3 の大部分は HNO_3 蒸気および NO_2 等のガス状物質となって蒸留操作の初期において系外に逃げるものと予想される。また、 HNO_3 が共存することにより TBP および DBP の分解生成物と考えられる淡黄色の物質が留出することが認められたが、この物質を同定することはできなかった。

ケロシンの蒸留挙動については、前年度実施した「再処理廃有機溶媒処理工学試験」の結果とほぼ同様であり、6mm マクマホンパッキング の H. E. T. P. は約 600mm であった。

なお、本試験において、TBP-DBP 溶液を回収蒸留する際の H. E. T. P. 等の充填物の蒸留特性は、釜液および留出液中の TBP を精度よく直接定量することが難しいこと、前述の 2.2.3 で求めた TBP-DBP 系の気液平衡関係は分解生成物により多元化している等の不確定要素を含んでいて参考値と考えた方が妥当であること等から、算出することは困難であった。

4.4 充填式蒸留塔の設計について

4.3 で述べたように、TBP-DBP 模擬溶液から回分蒸留により TBP を回収する際、本試験の操作条件の範囲においては留出液中の酸度は 0.0003 ~ 0.0010 mole/kg と有意差は認められなかったことから、6mm マクマホンパッキング の H. E. T. P. 等 蒸留特性を算出することは無理と考えられる。

しかし、中規模試験設備の充填式蒸留塔により、TBP-DBP 模擬溶液の回分蒸留によ

りほぼ市販TBPに相当する品質のTBPをほぼ全量回収することが可能であった。したがって、本試験設備の設計基準に準じて充填式蒸留塔を設計すれば、所期の性能を発揮することが可能であると考えられる。

そこで、以下に中規模試験設備の充填式蒸留塔の設計仕様を記す。

(I) 基本的な考え方

- (1) TBP-DBP溶液の回収蒸留は5~10mmHgの減圧下において回分的に行う。
- (2) 蒸留塔は充填塔式とし、かつ充填物として高性能充填物であるマクマホンパッキングを使用する。

(II) 充填物の充填層高さ

2成分系の回分蒸留における理論段数は一般的に(4.1)式のRoseの関係から求められ、

$$2.4/\log \alpha \leq R, S \leq 3.5/\log \alpha \quad (4.1)$$

ただし α : 比揮発度

R : 還流比

S : ステップ数

今、比揮発度を2.2.3の結果から $\alpha=130$ と仮定すると、ステップ数および還流比は

$$1.14 \leq R, S \leq 1.66$$

と算出される。

一方、前年度実施した「再処理廃有機溶媒処理工学試験」の結果、ケロシン-TBP溶液の減圧蒸留の場合、9mmマクマホンパッキングのH.E.T.P.は600~700mmであり、かつ、4.3.1の結果6mmマクマホンパッキングのH.E.T.P.は600mmとほぼ同様の値であった。したがって、充填層高さは(4.2)式から

$$Z = S \cdot H.E.T.P. \quad (4.2)$$

ただし Z : 充填層高さ

S : ステップ数

H.E.T.P. : 理論段数1段に相当する充填層高さ

$$Z = 680 \sim 1000 \text{ (mm)}$$

と算出される。

したがって、充填物の充填層高さは 1000 mm とする。

(II) 塔内許容蒸気速度および塔径

充填式蒸留塔の系内の圧力は釜温度との関係から極力低くすることが望ましい。したがって、充填層の圧力損失を低くした方が望ましいが、一応圧力損失は最大 5 mmHg とする。したがって、Cannon らの 6 mm マクマホンパッキングを使用した場合の圧力損失と塔内蒸気速度の関係から塔内許容蒸気速度は $700 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}$ となる。なお、本試験における TBP-DBP 溶液の圧力損失と塔内蒸気速度との関係は、Fig. 4.22 に示すように Cannon らの n-Decane-Transdecaline 溶液の場合の報告とほぼ同様の傾向を示した。

一方、還流比 1/1 と設定し、かつ留出液量を 2 kg/h で操業するものとすると、塔径は 85 mm ϕ となる。

以上の結果から、中規模試験設備の充填式蒸留塔の概要は Table 4.25 のように決定された。

Table 4.25 Skeleton of Distillation Column

Column	:	SUS 3B Sch 5s (89.1 mm ϕ O.D., t=2.1 mm)
Packing	:	1/4 inch McMahon Packing
Packing Height	:	1000 mm H

5. 結 論

再処理廃溶媒からTBPを回収する方法として減圧下における回分蒸留法について、基礎試験および中規模試験を行った結果、次のようなことが明らかになった。

- (1) 6mmマクマホンパッキングを1000mm充填した内径84.9mmの充填式蒸留塔を用いて、4~10mmHg、還流比1/2、平均塔内蒸気速度700kg/m²·hの操作条件で、TBP-DBP模擬溶液を回分蒸留することにより、模擬溶液中のTBPをほぼ全量回収することが可能であることが確認された。回収したTBPは比重0.978、酸度0.0006mole/kg、n-C₄H₉OH 0.23w/w%であった。
- (2) n-C₁₂H₂₆-TBP系およびTBP-DBP系の比揮発度は各々50および130と算出された。
- (3) 150°C以上におけるTBPの分解反応は見掛け上0次反応と考えられ、その活性化エネルギーは15~20kcal/moleと算出された。また、DBPおよびHNO₃が共存することによりTBPの分解速度はかなり促進されることが確認され、その促進効果の序列はHNO₃>DBPであった。
- (4) 模擬溶液からTBPを回収蒸留する際のRuおよびUの蒸留挙動については、本試験を行った液性、操作条件の範囲ではRuは揮発性の化合物を生成する現象は認められなかった。

さらに、次のような問題点も明らかになった。

- (1) TBP-DBP模擬溶液の回分蒸留において、その初留にはアルカリを消費する弱酸に相当する物質が留出したこと、また蒸留操作の後期において釜温度が175°C以上になると留出液中にはTBPおよびDBPの分解生成物であるn-C₄H₉OHが1w/w%留出液中に含まれること、さらに原液中のTBP相当分のほぼ全量が留出する段階において真空ポンプ排気は刺激臭を放つこと、以上のことから、これらTBP、DBPおよびMBPの分解により生成する物質の同定または留出液の抽出挙動(エインデックス)を十分に検討して回収TBPの評価を行い、TBPの回収率、蒸留操作条件(系内圧力等)を決定する必要がある。
- (2) TBPを回収した後の釜残は、その主成分はDBPおよびMBPと考えられるが、実際にはこれら分解生成物が複雑に結合してポリマー等を生成していることが予想されることから、その性状を十分に把握するとともに、さらにその処理法を開発する必要がある。
- (3) 模擬溶液中に共存するHNO₃の蒸留挙動は、その大部分は蒸留操作の初期においてHNO₃蒸気およびNO₂等がガス状物質として系外へ逃げていることが予想された。しかし、HNO₃

が共存した場合の留出液は淡黄色を呈したことから、未知の物質の存在が認められる。したがって、 HNO_3 の挙留挙動、回収 TBP の抽出挙動および HNO_3 共存下における $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ 、TBP、DBP の化学反応性について十分把握する必要がある。

(4) TBP-DBP 模擬溶液の場合の充填式蒸留塔の蒸留特性 (H.E.T.P. 等) を今回の試験結果から把握することは困難であった。その原因は、留出液および釜液中の TBP 濃度を直接精度よく定量することが困難であったこと、蒸留塔の構造上、還流比を大きくとれなかったことによる。したがって、蒸留装置の改造を行い、さらに広汎な操作条件で蒸留試験を行うとともに、TBP の直接定量方法についても再度検討し、充填式蒸留塔の蒸留特性を十分に把握する必要がある。

6. プロポーザル

減圧回分蒸留法により再処理廃溶媒から $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ および TBP を回収するプロセスを実用化するためには、さらに次のような試験を行い、本プロセスの総合的な評価を行う必要がある。

- (1) 回収 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ および TBP の評価
- (2) 再処理廃溶媒から $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ および TBP を回収した釜残の処理方法の開発

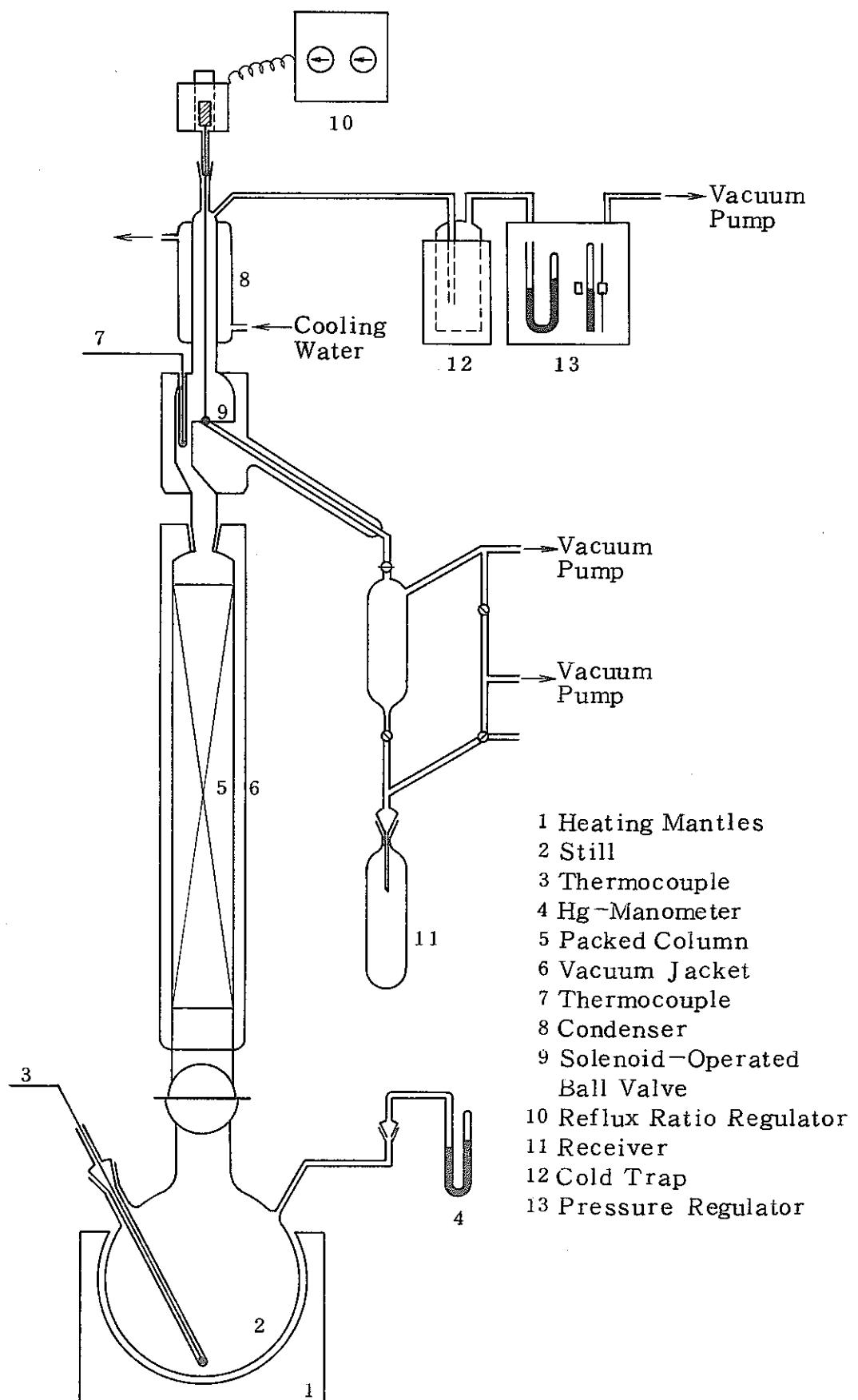


Fig. 2.1 Apparatus for Fractional Distillation.

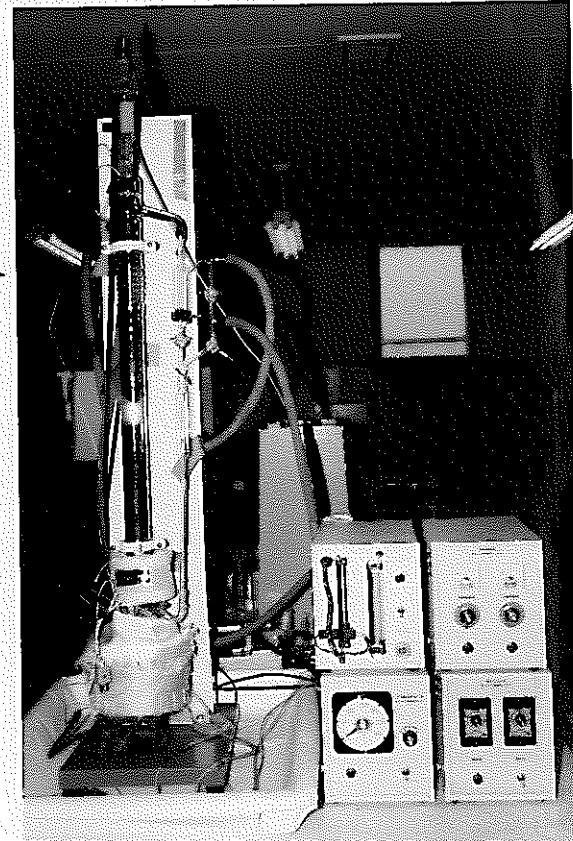


Photo 2.1 Apparatus for Fractional Distillation.

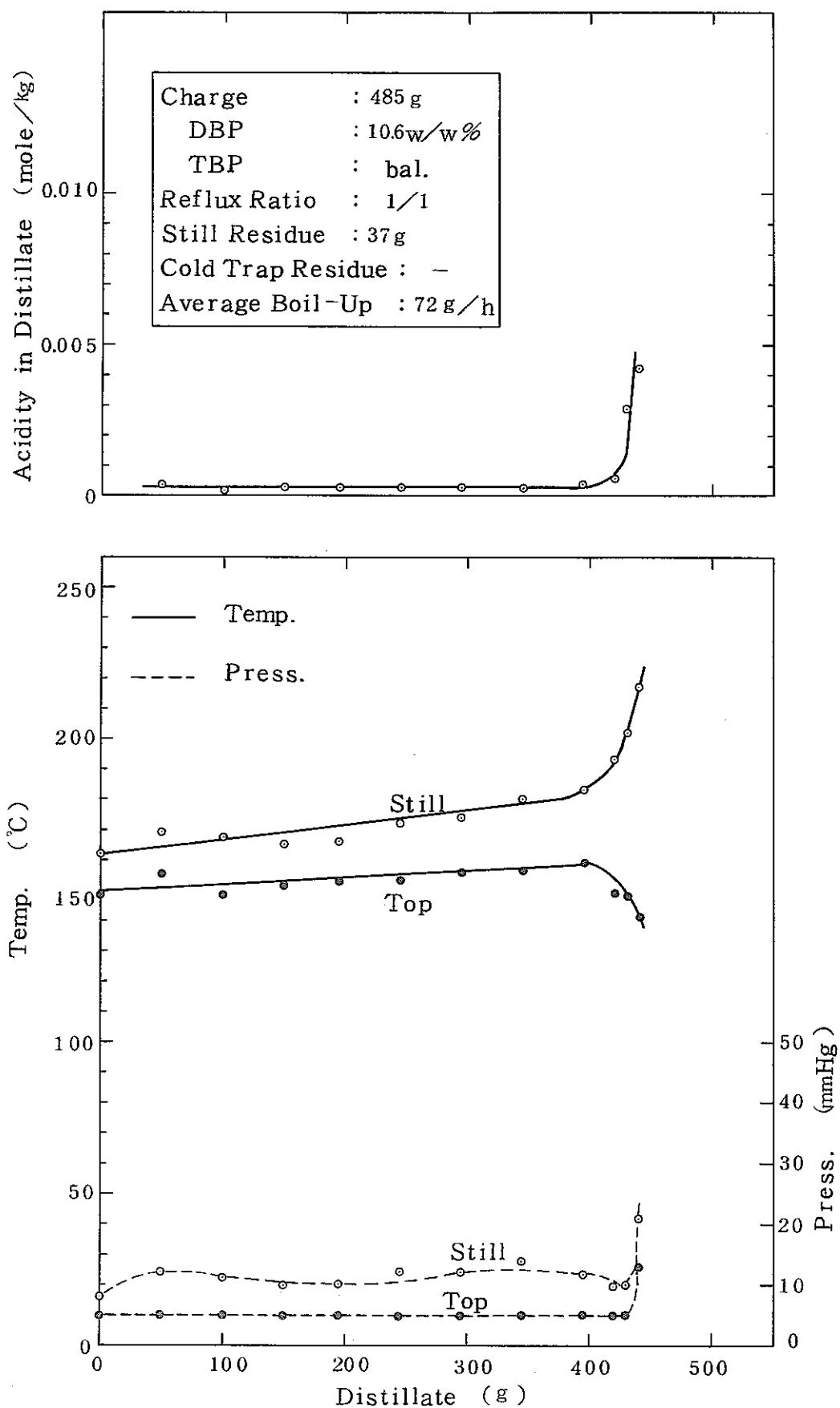


Fig. 2.2 Distillation Curve for 90% TBP - 10% DBP Solution.

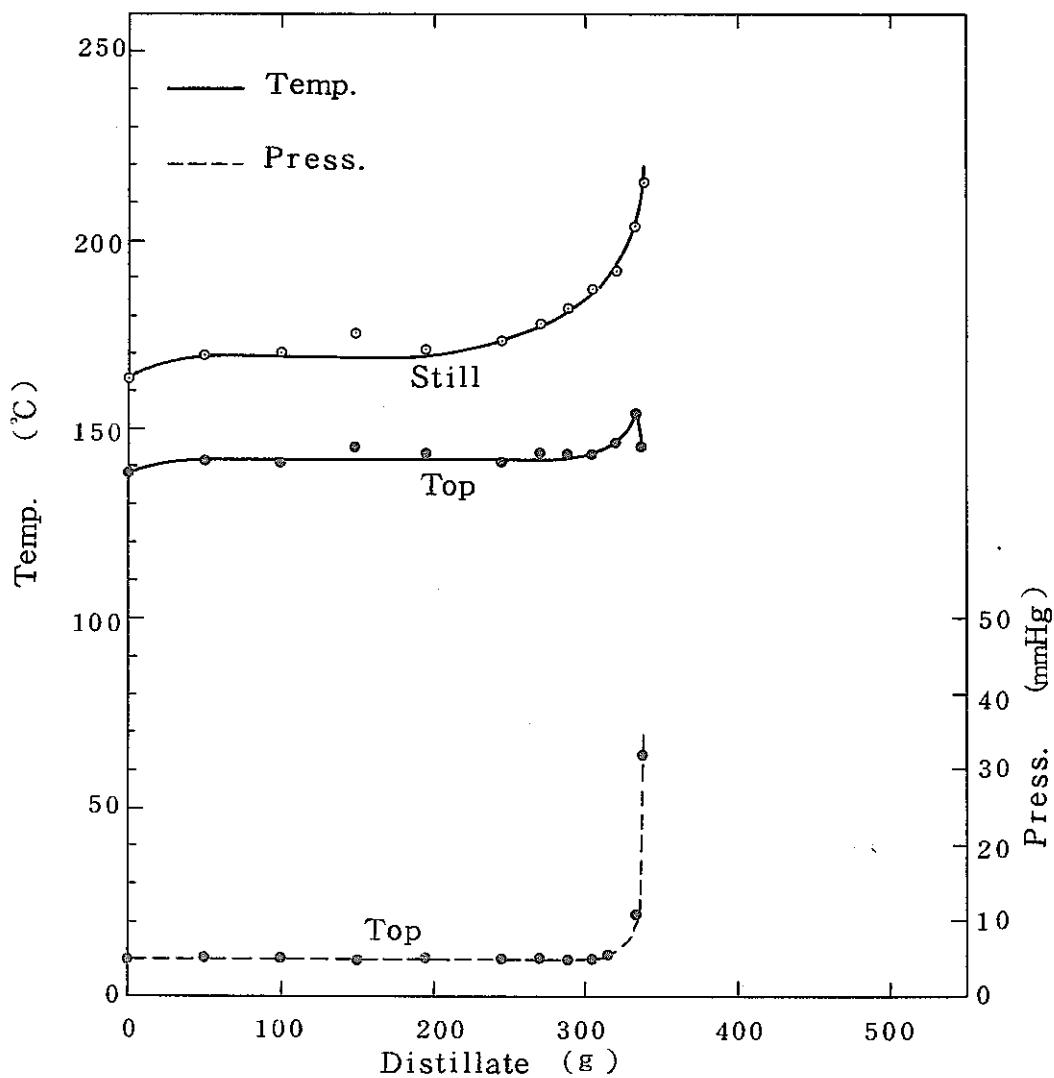
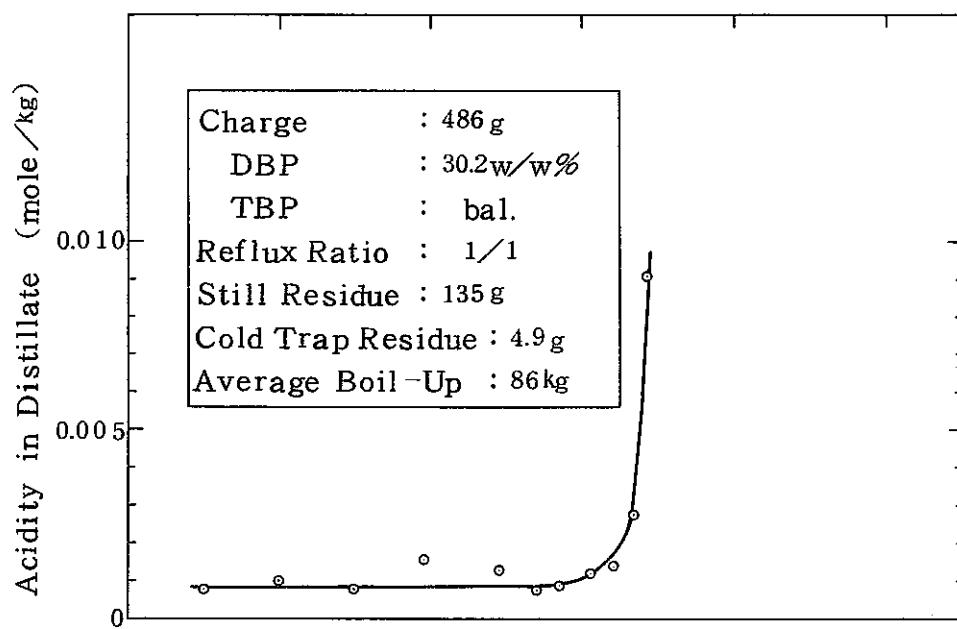


Fig. 2.3 Distillation Curve for 70%TBP - 30%DBP Solution.

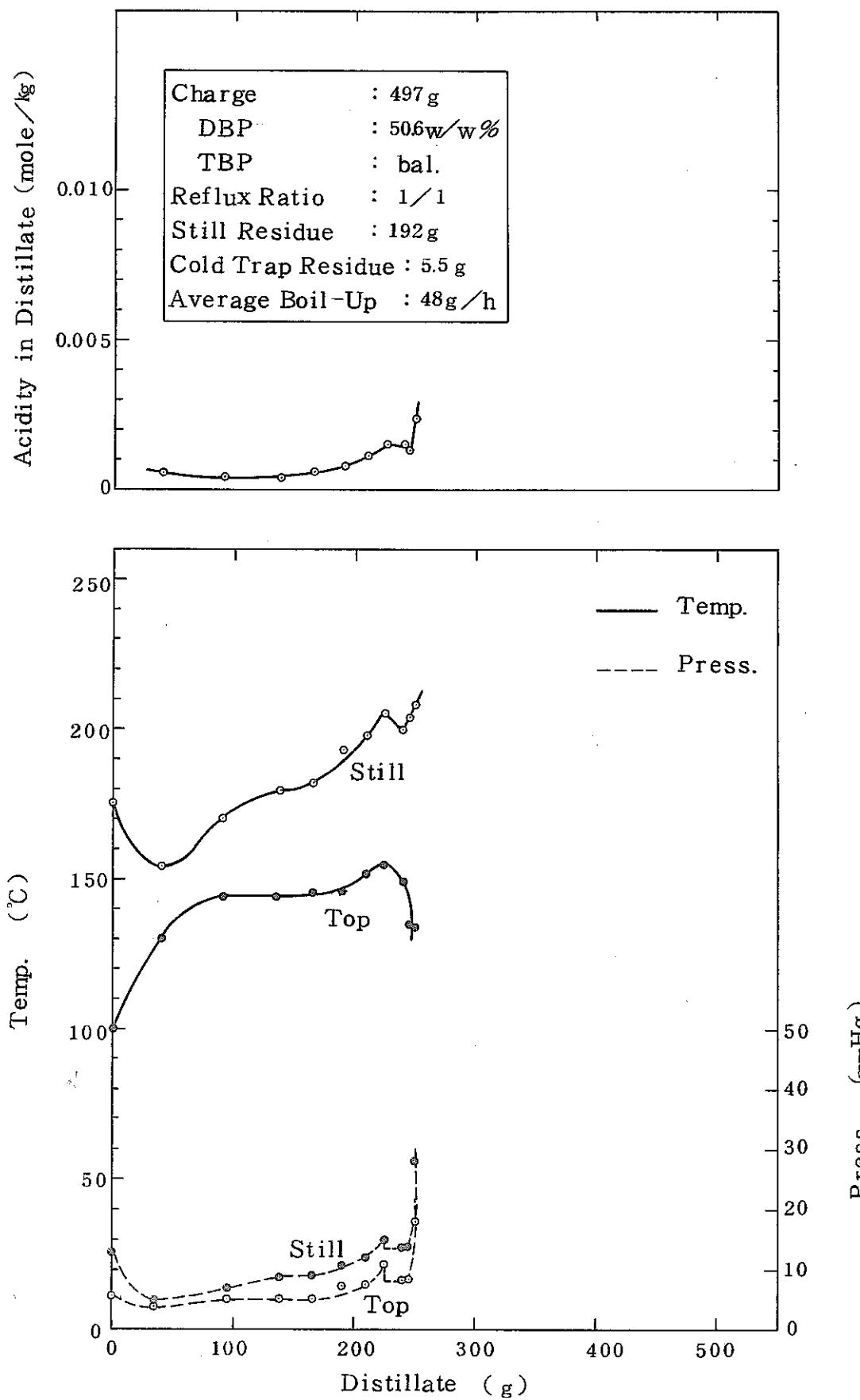


Fig. 2.4 Distillation Curve for 50% TBP - 50% DBP Solution.

Table 2.5 Distillation of TBP from TBP-DBP Solution
Material Balance of TBP, DBP and MBP.

			90%TBP-10%DBP	70%TBP-30%DBP	50%TBP-50%DBP	
Charge	TBP	(g)	4 3 1.9	3 3 5.8	2 4 0.1	
		(w/w%)	8 9.1	6 9.1	4 8.3	
	DBP	(g)	5 1.4	1 4 6.8	2 5 1.6	
		(w/w%)	1 0.6	3 0.2	5 0.6	
	MBP	(g)	1.5	3.4	5.5	
		(w/w%)	0.3	0.7	1.1	
Total		(g)	4 8 4.8	4 8 6.0	4 9 7.2	
Distillate		(g)	4 4 1.7	3 3 6.6	2 4 9.1	
Still Residue	DBP	(g)	1 6.0	8 7.7	1 1 6.4	
		(w/w%)	4 3.8	6 4.9	6 0.6	
	MBP	(g)	1 6.0	2 9.0	8 1.0	
		(w/w%)	4 3.7	2 1.5	4 2.2	
	Total	(g)	3 6.6	1 3 5.1	1 9 2.1	
Cold Trap Residue		(g)	—	4.9	5.5	

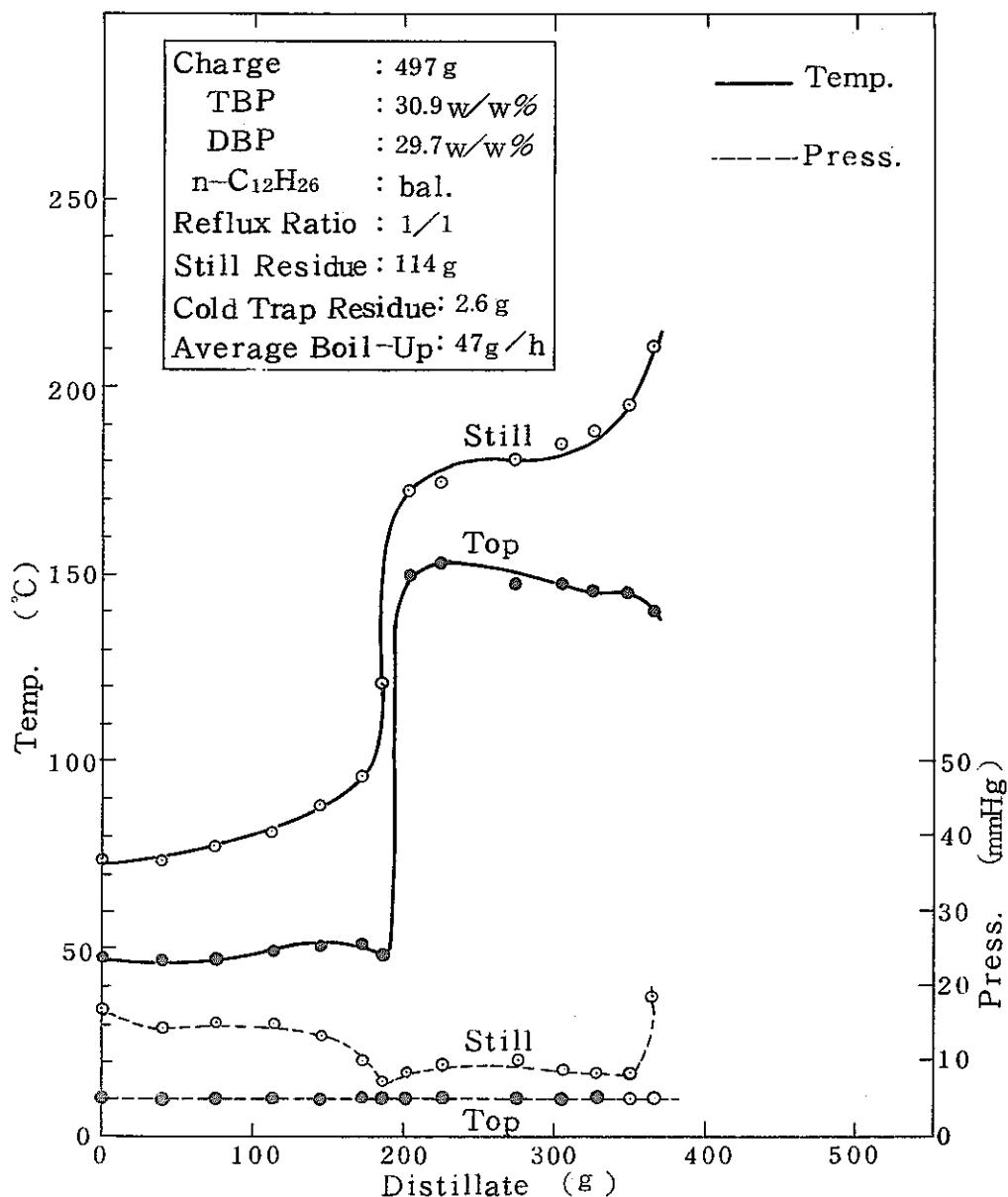


Fig. 2.5 Distillation Curve for 40% n-C₁₂H₂₆-30%TBP-30%DBP Solution.

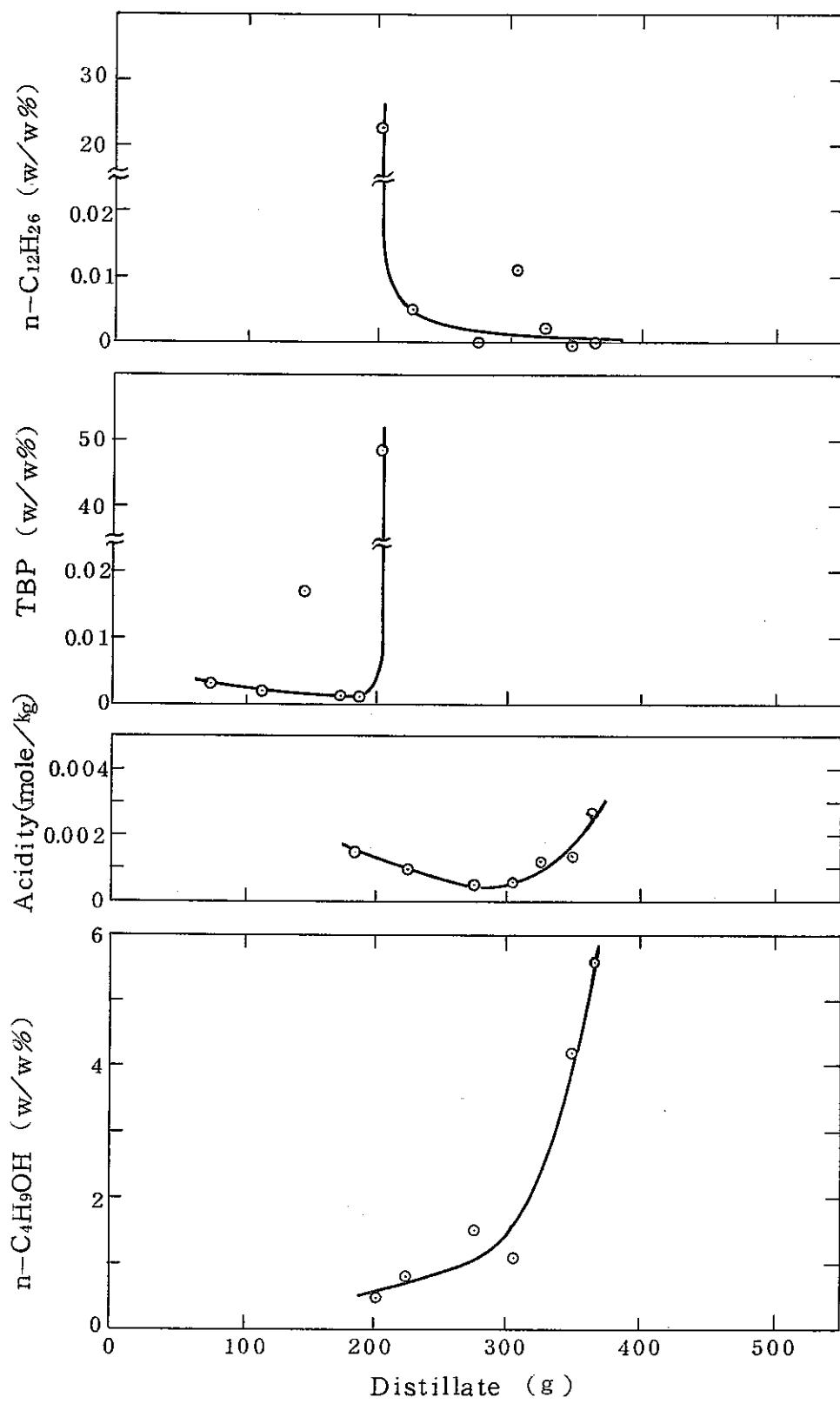


Fig. 2.6 Distillation of $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ and TBP from 40% $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ -30% TBP-30% DBP Solution.

Concentratin of $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$, TBP, Acidity and $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ in Distillate.

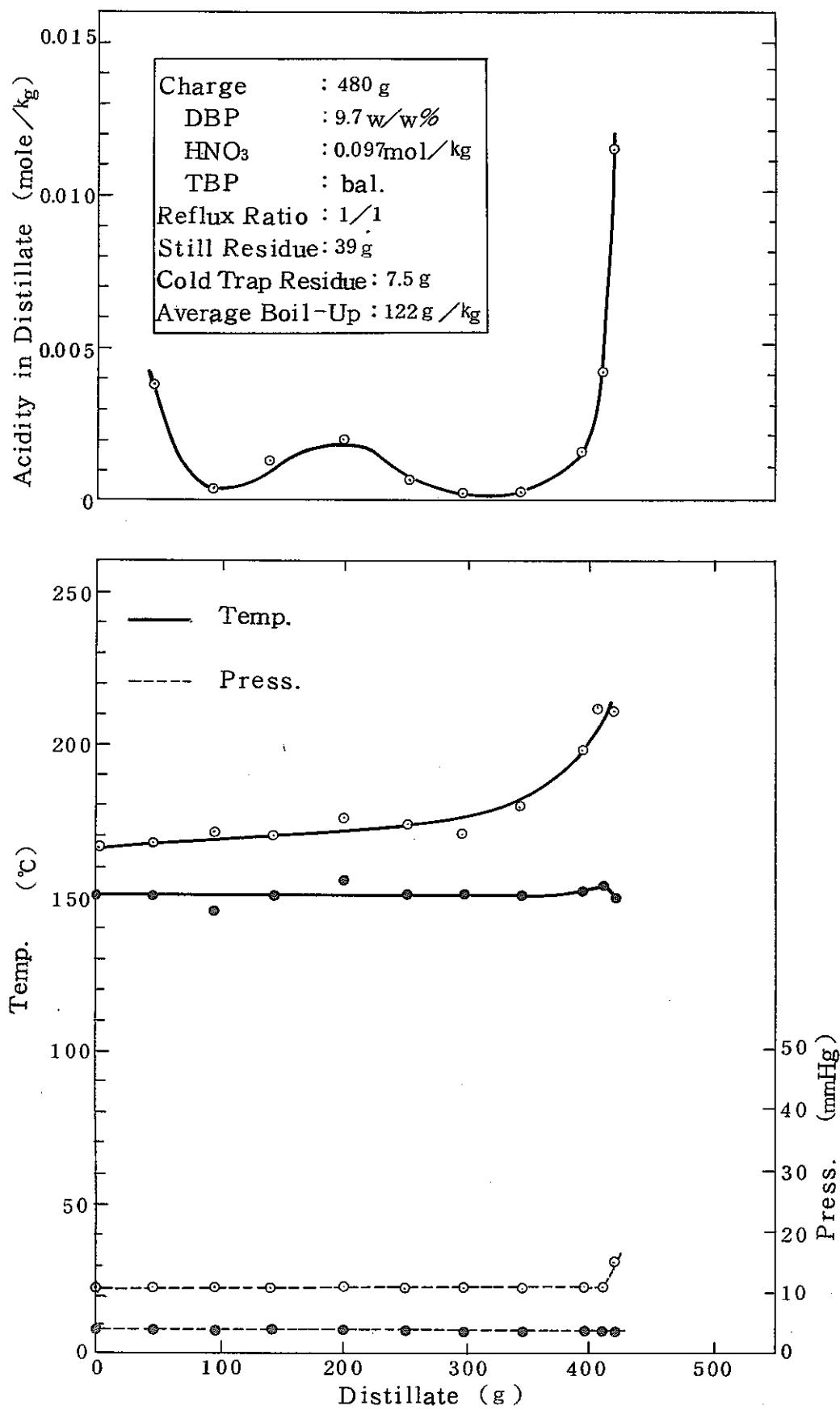


Fig. 2.7 Distillation Curve for 90%TBP-10%DBP-0.1N HNO₃ Solution.

Table 2.6 Distillation of TBP from 90%TBP-10%DBP-0.1 N HNO₃
Solution.

Material Balance of HNO₃.

	Weight (g)	HNO ₃		
		Weight (g)	Concn (w/w%)	Recovery %
Charge	480.4	2.9	0.61	—
Distillate	418.5	0.04	0.01 (av.)	1
Still Residue	338.7	0.2	0.52	7
Cold Trap Residue	7.5	—	no measured	—
HNO ₃ Trap (Soda Lime)	—	0.2	—	7

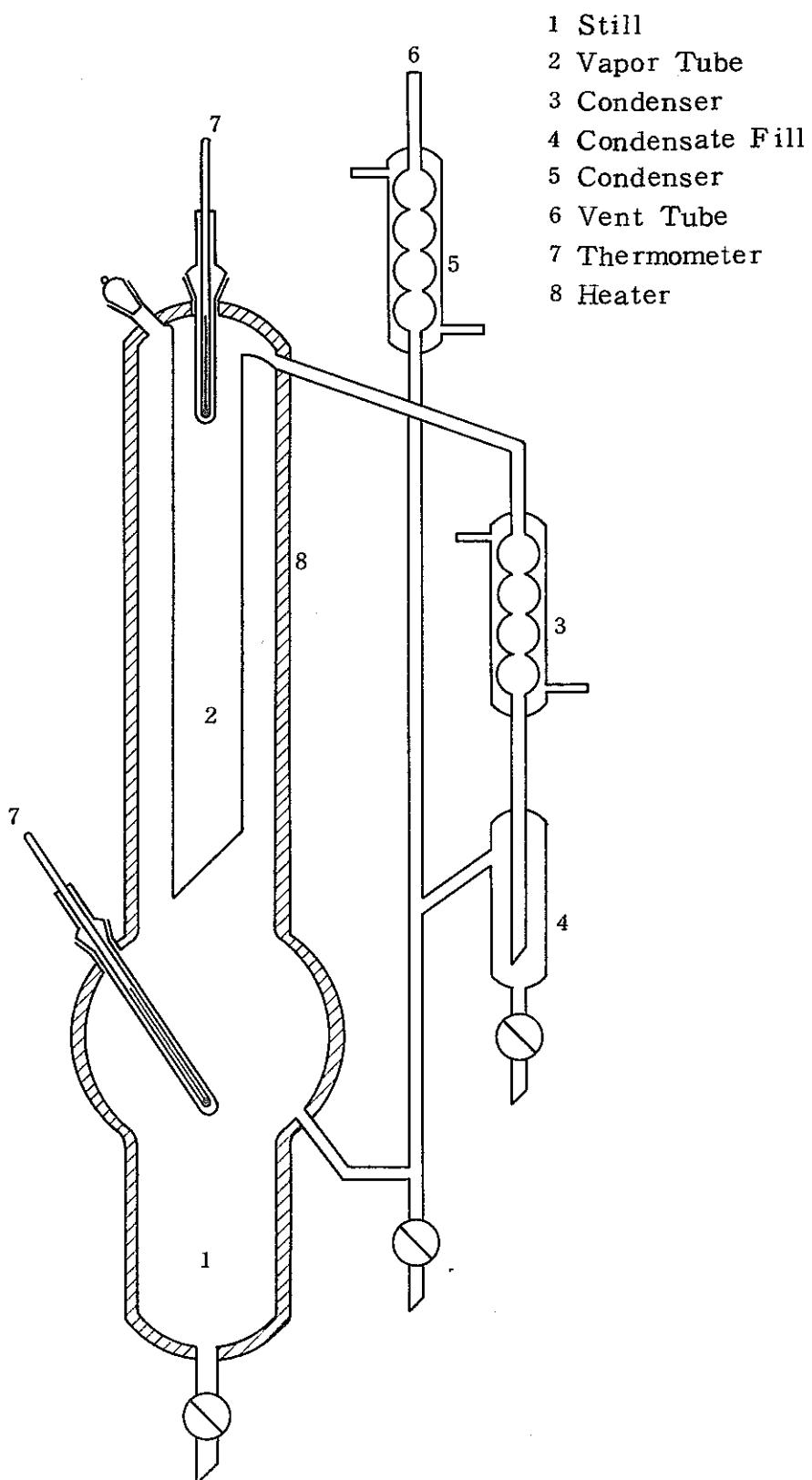


Fig. 2.8 Vapor-Liquid Equilibrium Distillation Apparatus, Othmer Type.

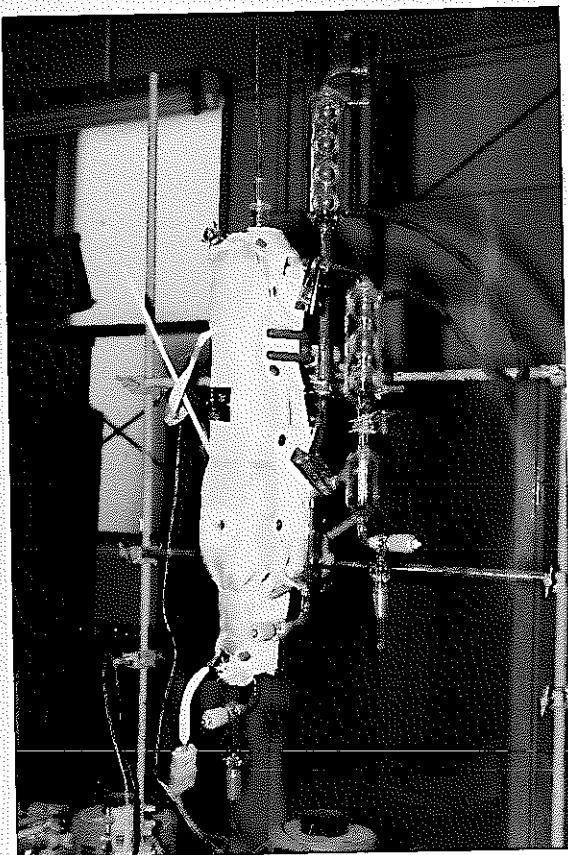


Photo 2.2 Apparatus for Vapor-Liquid Equilibrium

Distillation, Othmer Type.

Table 27 Vapor-Liquid Equilibrium Data at 10 mmHg for
 n-C₁₂H₂₆ and TBP Systems.

Temp (°C)	n-C ₁₂ H ₂₆ in Liquid (mole fr.)	n-C ₁₂ H ₂₆ in Vapor (mole fr.)	Relative Volatility (-)
93.5	0.880	0.995	27
90.5	0.868	0.998	76
92.0	0.802	0.996	61
93.0	0.781	0.995	56
94.0	0.743	0.994	57
98.0	0.577	0.978	33
98.0	0.558	0.976	32
102.0	0.431	0.983	76
103.5	0.367	0.980	85
113.0	0.216	0.931	49
114.0	0.208	0.928	49
115.0	0.196	0.945	70
122.0	0.137	0.907	61
139.0	0.134	0.601	9.7
134.5	0.127	0.741	20
137.0	0.048	0.733	54
139.0	0.039	0.666	49
143.0	0.025	0.625	65
147.0	0.017	0.483	54
149.0	0.014	0.446	56
153.5	0.005	0.170	41
154.0	0.003	0.060	21
154.0	0.001	0.033	34

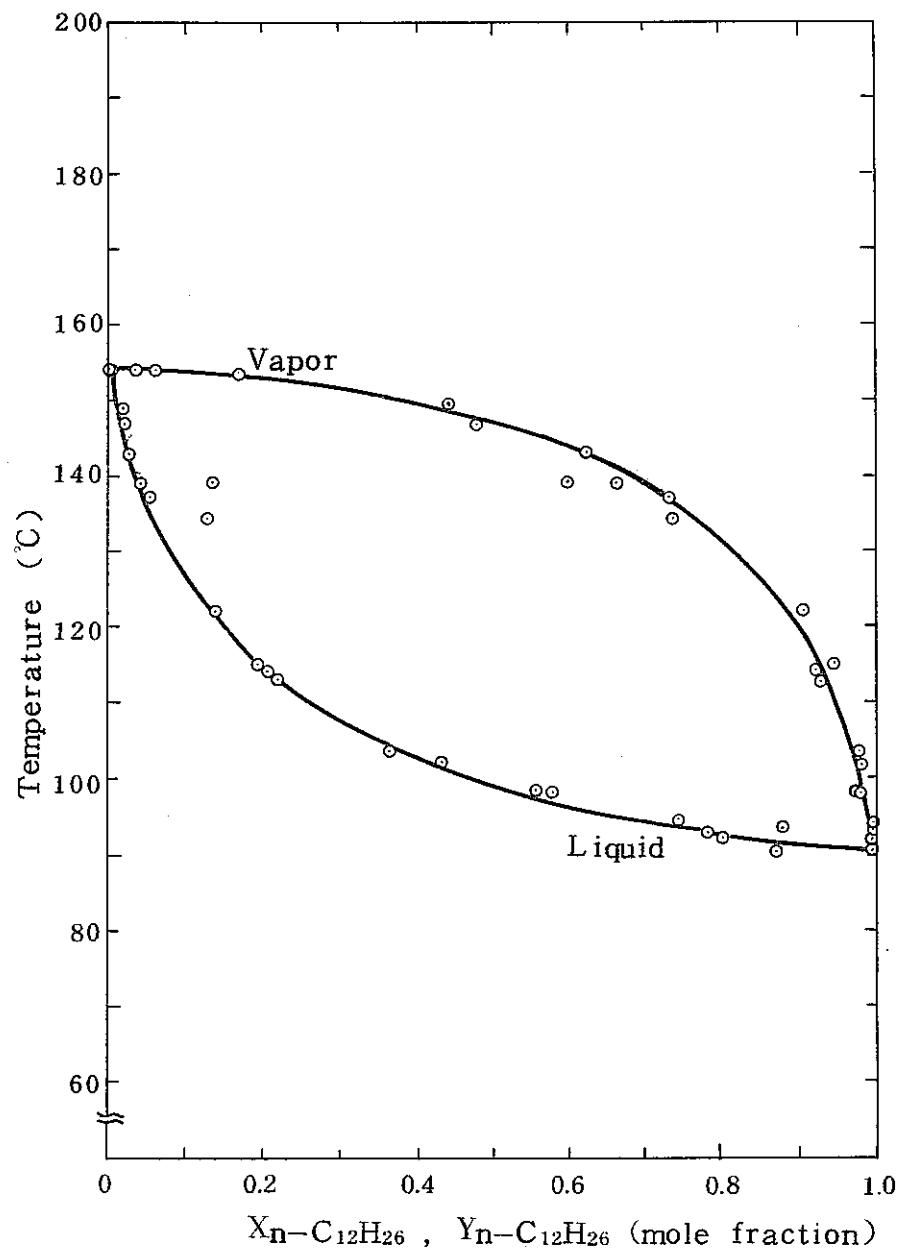


Fig. 2.9 Liquid Boiling Points and Vapor Condensation Temperature at 10mmHg for $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ and TBP Systems.

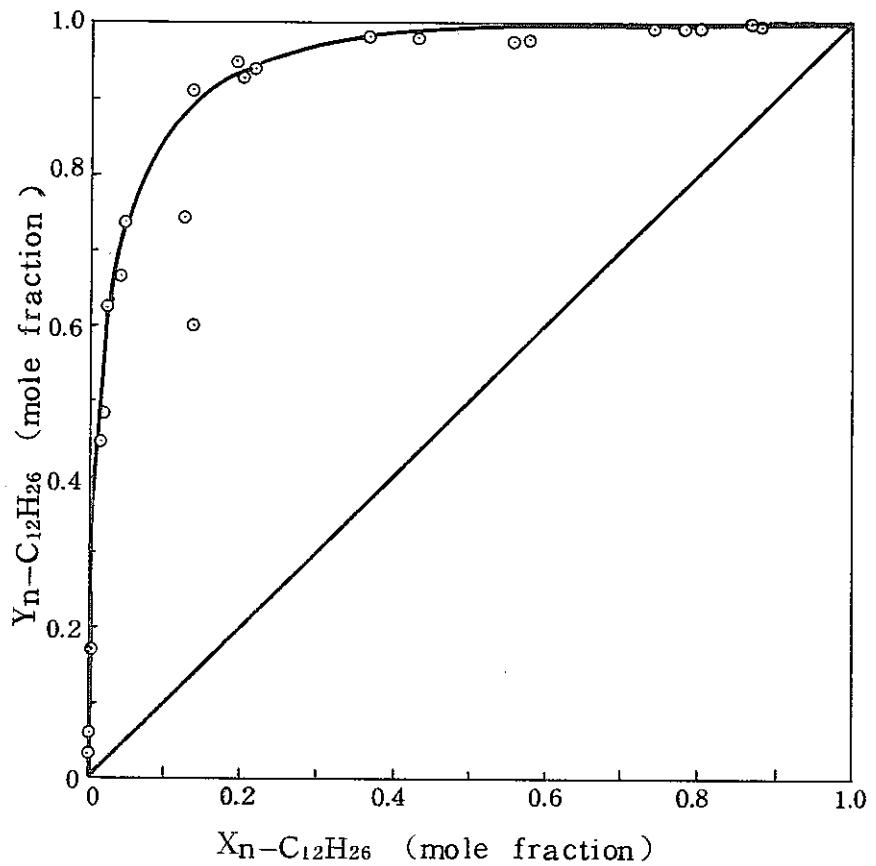


Fig. 2.10 Vapor-Liquid Equilibrium Data at 10 mm Hg for n-C₁₂H₂₆ and TBP Systems.

Table 2.8 Vapor-Liquid Equilibrium Data for TBP and DBP Systems.

Temp. (°C)	Total Press. (mmHg)	Liquid Composition			Vapor Composition			Relative Volatality (-)
		MBP (mole fr.)	DBP (mole fr.)	TBP (mole fr.)	MBP (mole fr.)	DBP (mole fr.)	TBP (mole fr.)	
145.0	5.0	0.0012	0.014	0.985	0.0003	0.0013	0.9984	9.5
144.0	5.0	0.0085	0.059	0.932	0.0006	0.0008	0.9986	52
144.0	5.0	0.017	0.091	0.892	0.0007	0.0011	0.9984	76
147.0	5.0	0.010	0.147	0.843	0.0003	0.0007	0.9990	190
145.5	5.0	0.019	0.161	0.820	0.0008	0.0014	0.9978	100
148.0	5.0	0.0095	0.186	0.804	0.0003	0.0015	0.9982	140
147.0	5.0	0.021	0.247	0.732	0.0009	0.0018	0.9973	140
149.0	5.0	0.038	0.281	0.681	0.0008	0.0024	0.9968	150
154.0	5.0	0.052	0.402	0.546	0.0003	0.0055	0.9942	140
155.0	5.0	0.074	0.434	0.492	0.0010	0.0055	0.9936	160
168.5	5.5	0.240	0.484	0.276	0.011	0.017	0.973	95
165.0	5.0	0.162	0.586	0.252	0.003	0.058	0.939	46
182.0	9.0	0.285	0.615	0.100	0.014	0.017	0.969	280
180.0	6.0	0.321	0.599	0.081	0.024	0.019	0.958	260

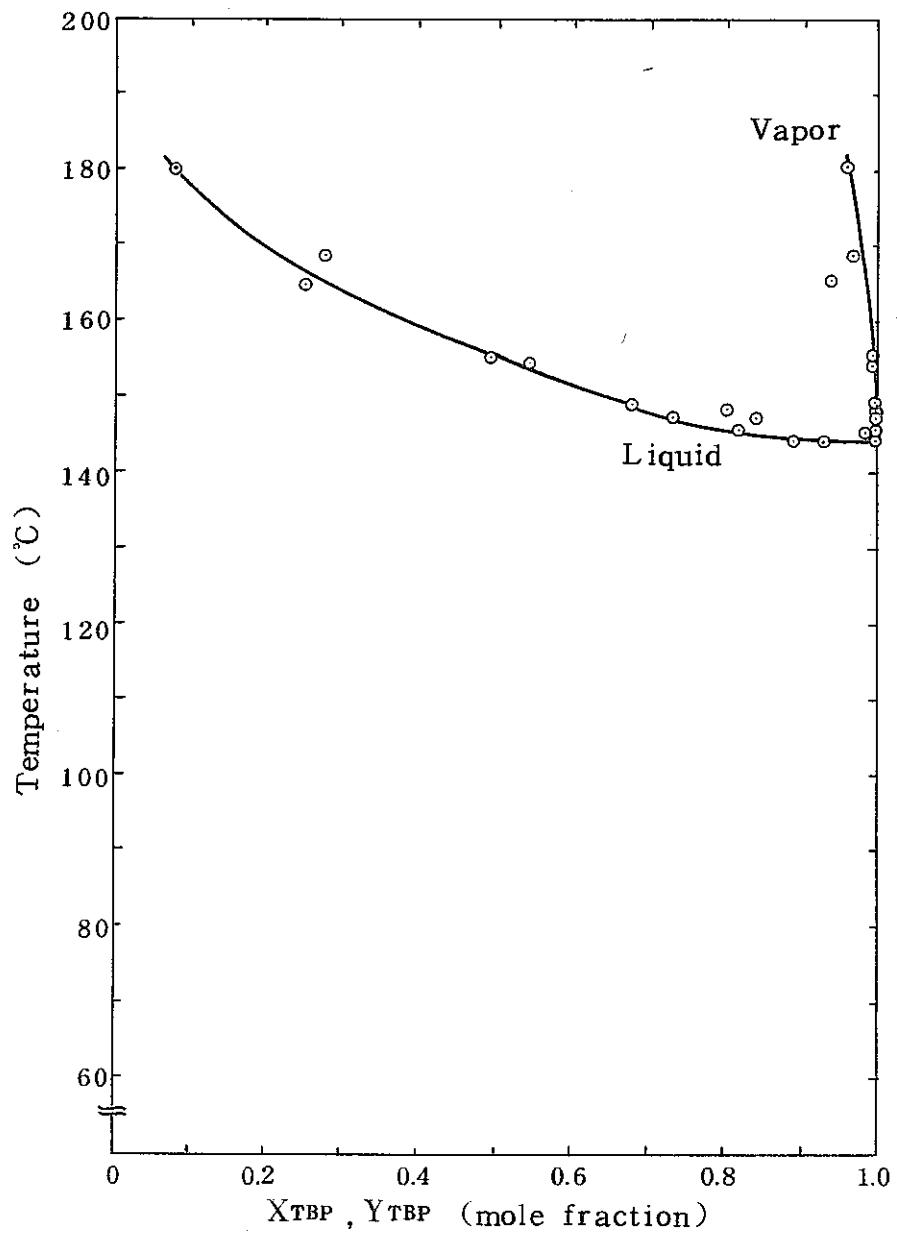


Fig. 2.11 Liquid Boiling Points and Vapor Condensation Temperature
at 5~10mmHg for TBP-DBP Systems.

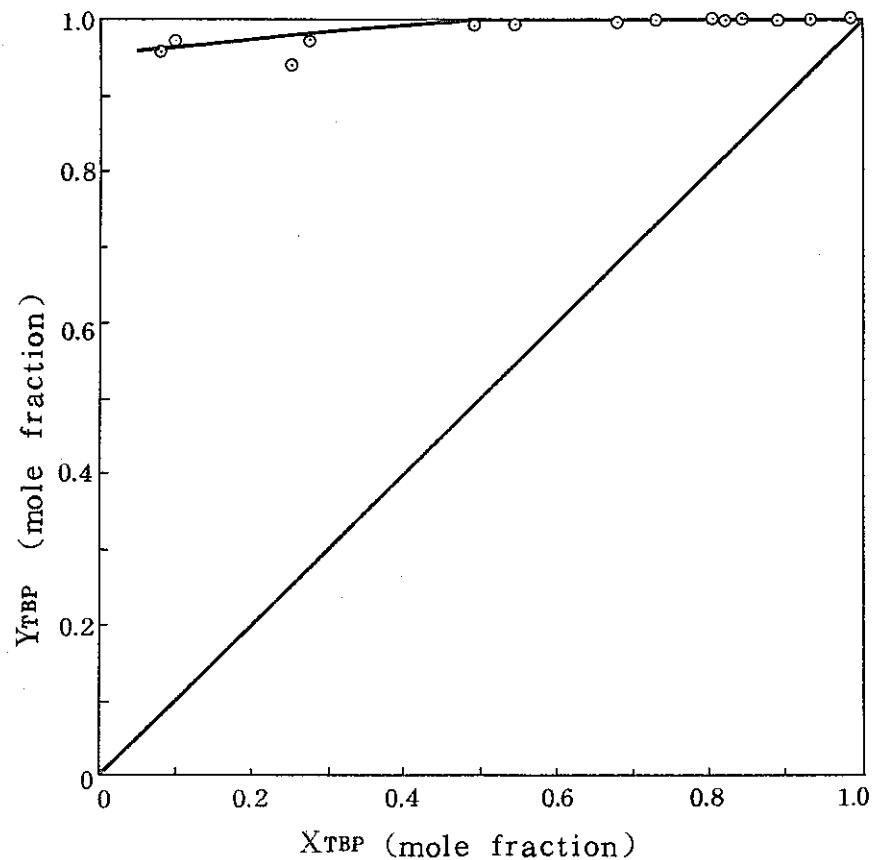


Fig. 2.12 Vapor-Liquid Equilibrium Data at 5~10mmHg for
TBP-DBP Systems.

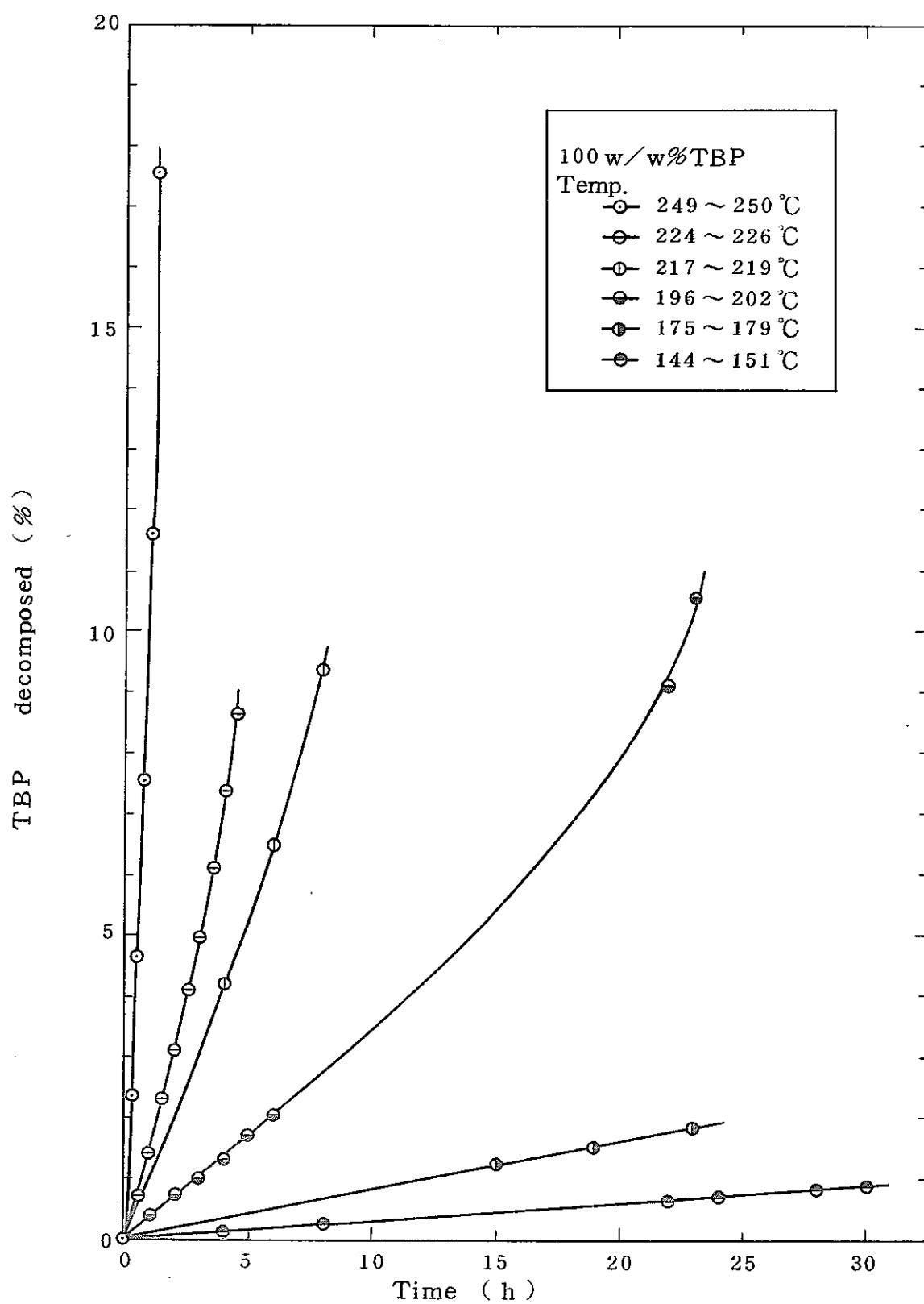


Fig. 2.13 Decomposition of TBP.

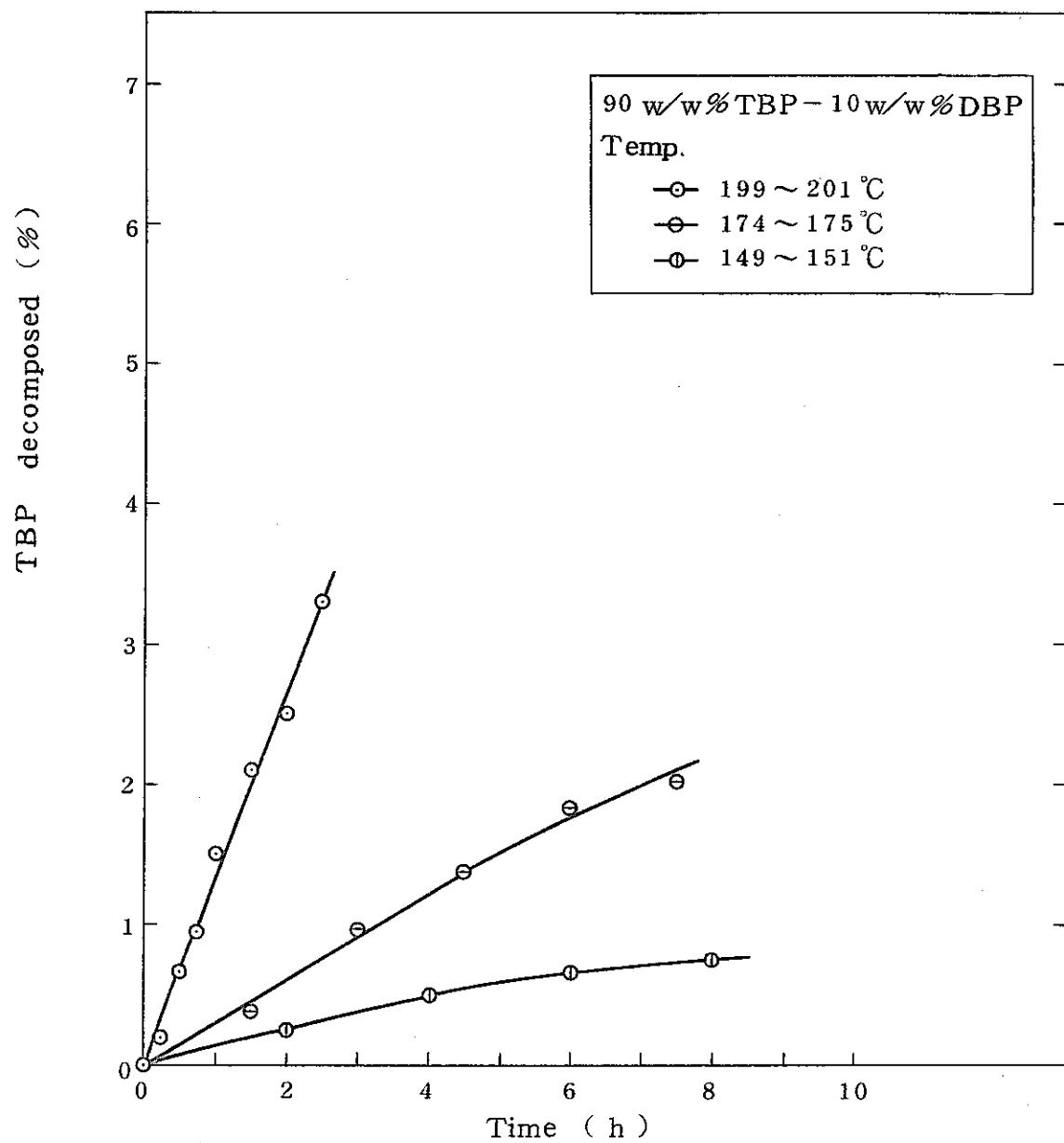


Fig. 2.14 Decomposition of TBP in Contact with DBP.

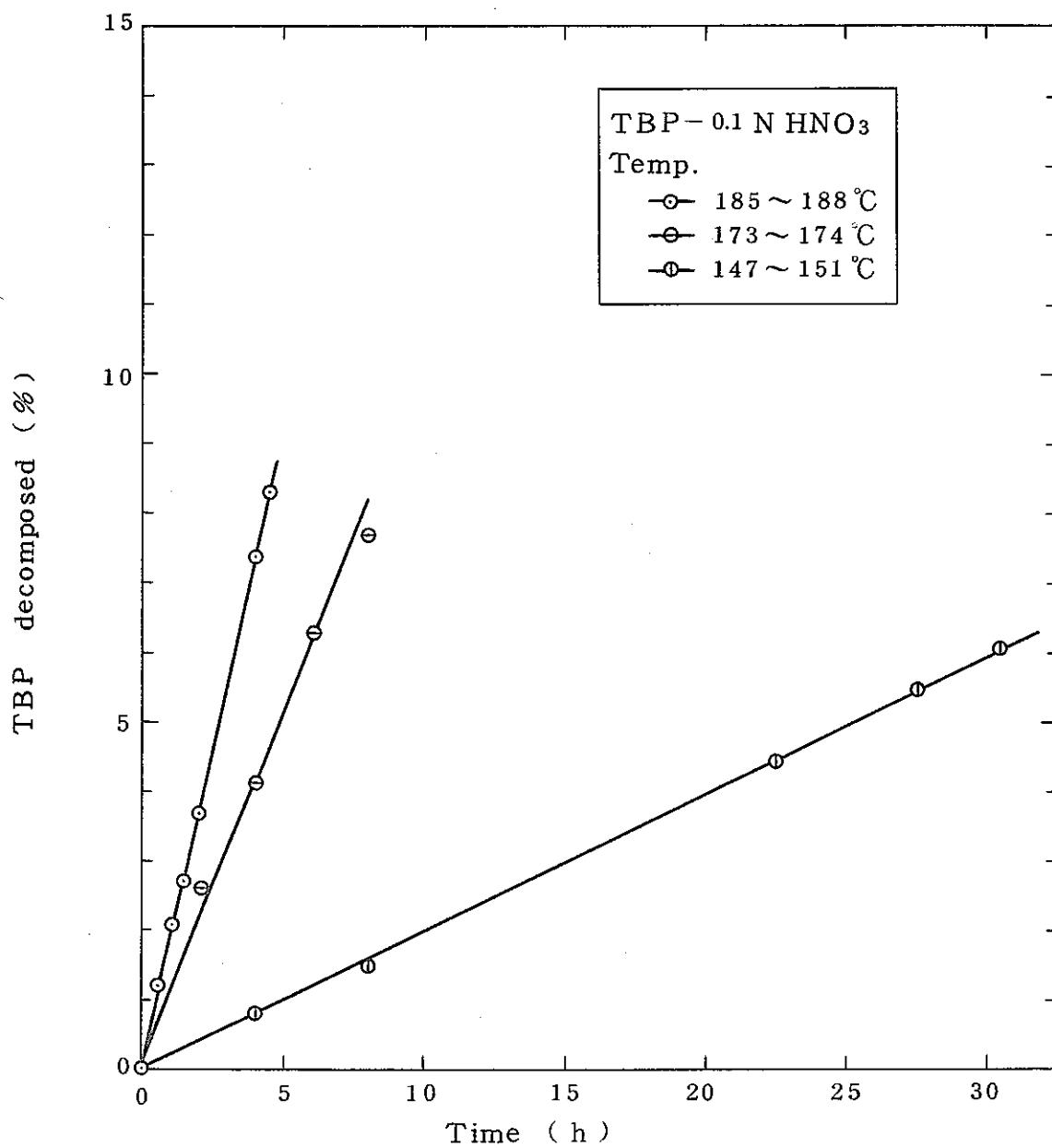


Fig. 2.15 Decomposition of TBP in Contact with HNO_3 .

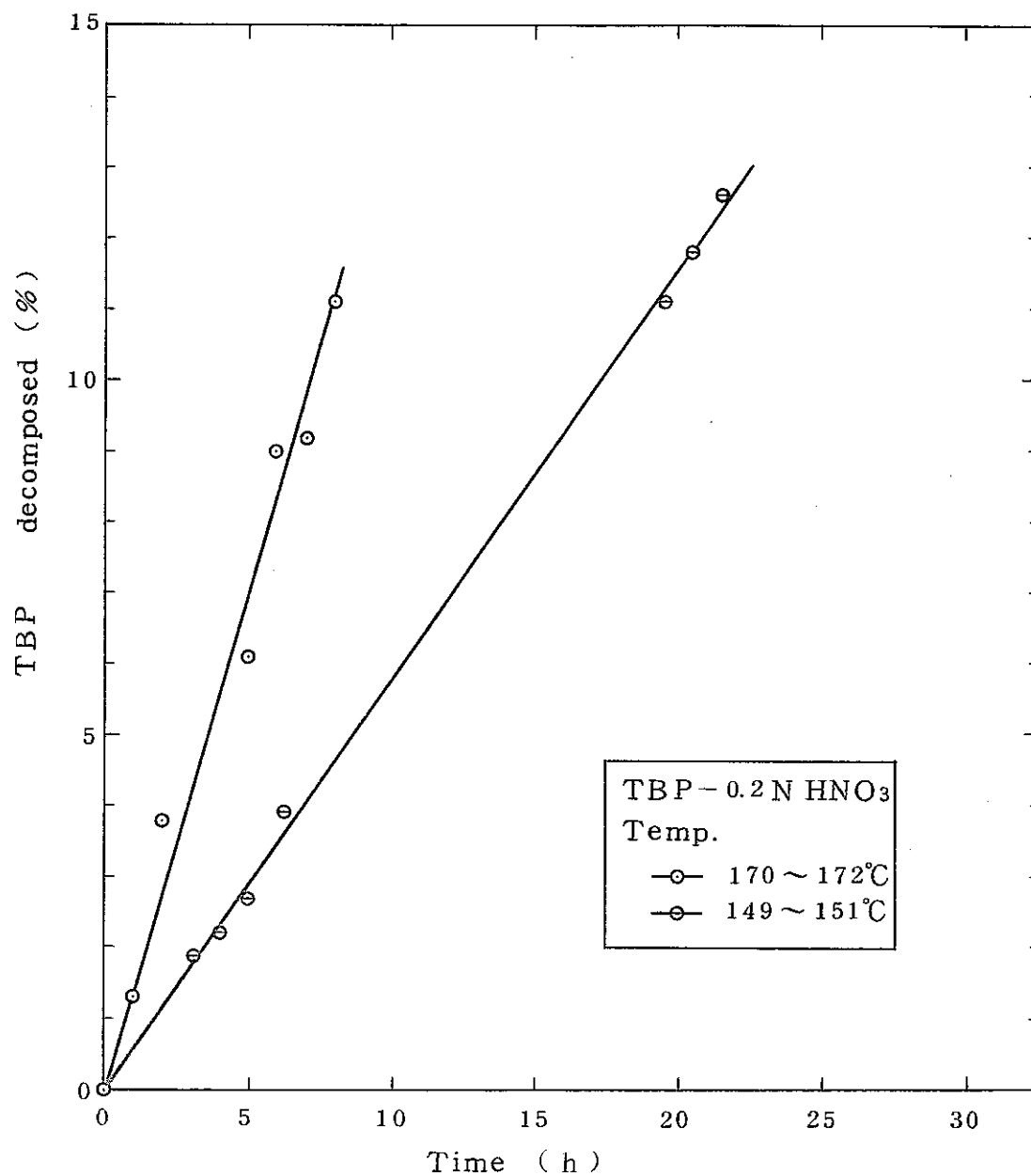


Fig. 2.16 Decomposition of TBP in Contact with HNO_3 .

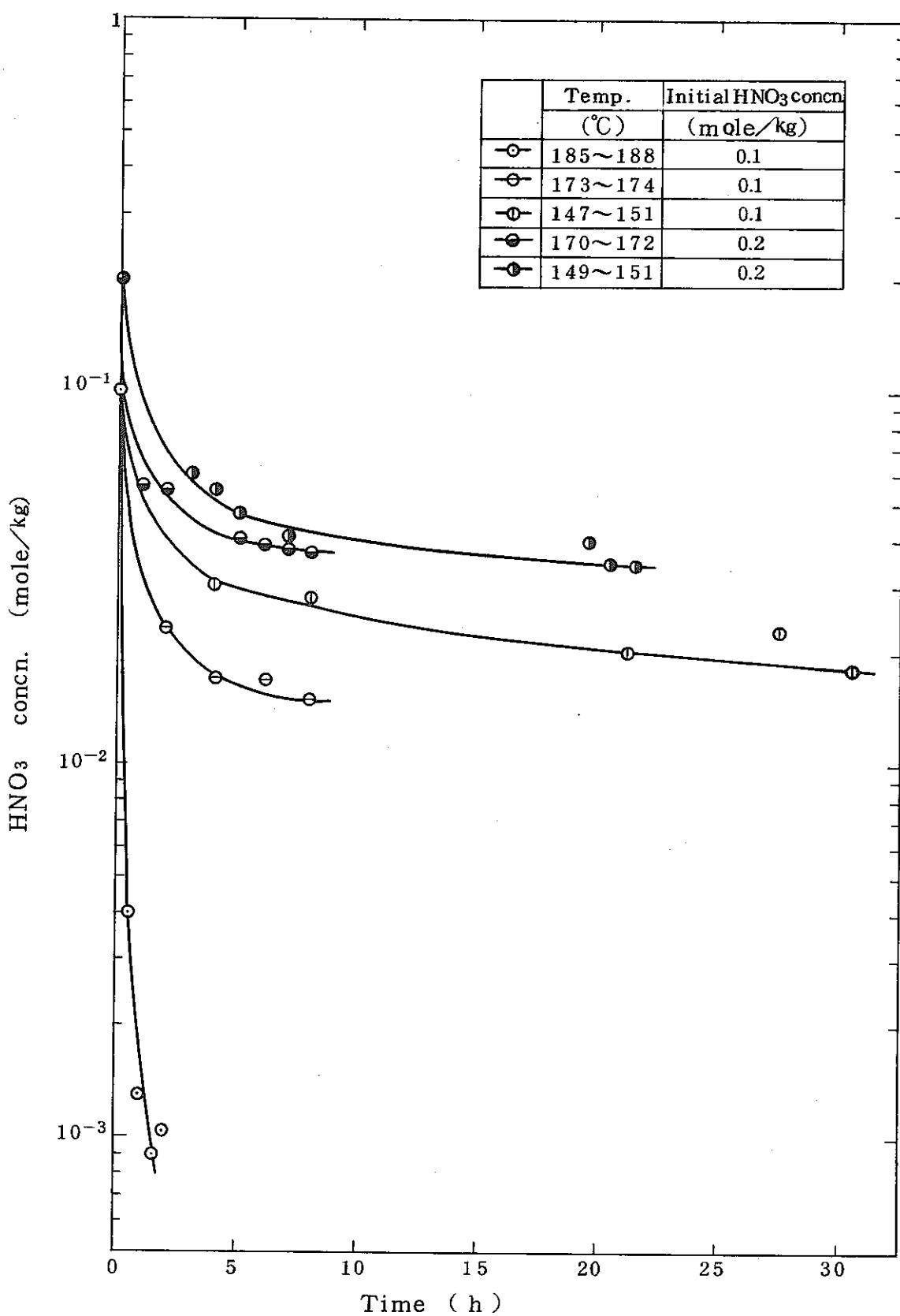


Fig. 2.17 Decomposition of TBP in Contact with HNO₃.
Variation of HNO₃ Concentration in Solution.

Table 29 Decomposition Rate Constant of TBP.

Composition	Temp. °C	Zero Order Rate Constant
		mole/kg · h
100 w/w% TBP	249~250	0.439
	224~226	0.0661
	217~219	0.0509
	196~202	0.0155
	175~179	0.0040
	144~151	0.0014
90 w/w% TBP - 10 w/w% DBP	199~201	0.0570
	174~175	0.0132
	149~151	0.0058
TBP - 0.1N HNO ₃	185~188	0.0695
	173~174	0.0379
	147~151	0.0074
TBP - 0.2N HNO ₃	170~172	0.0517
	149~151	0.0218

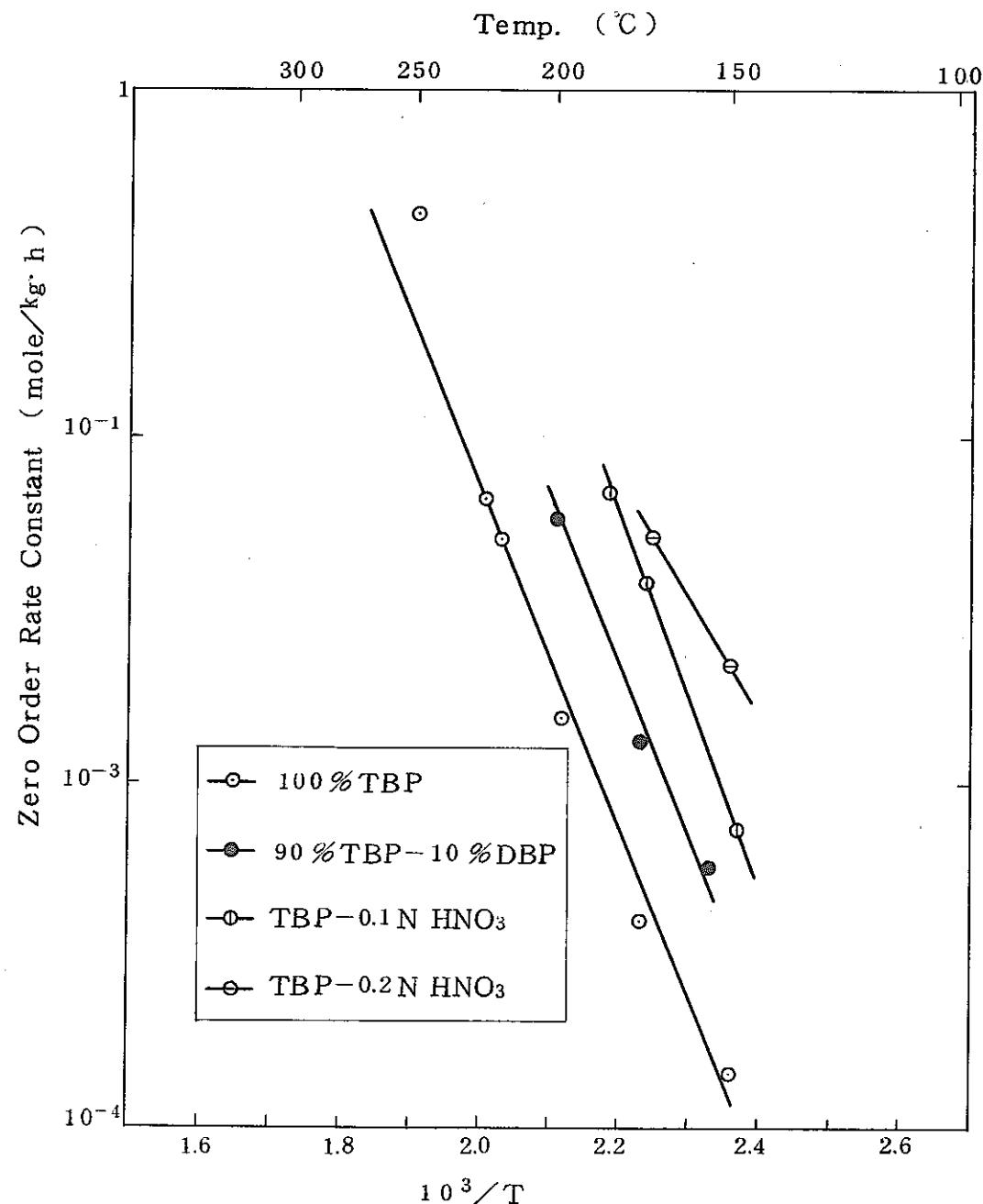


Fig. 2.18 Decomposition Rate Constant of TBP.

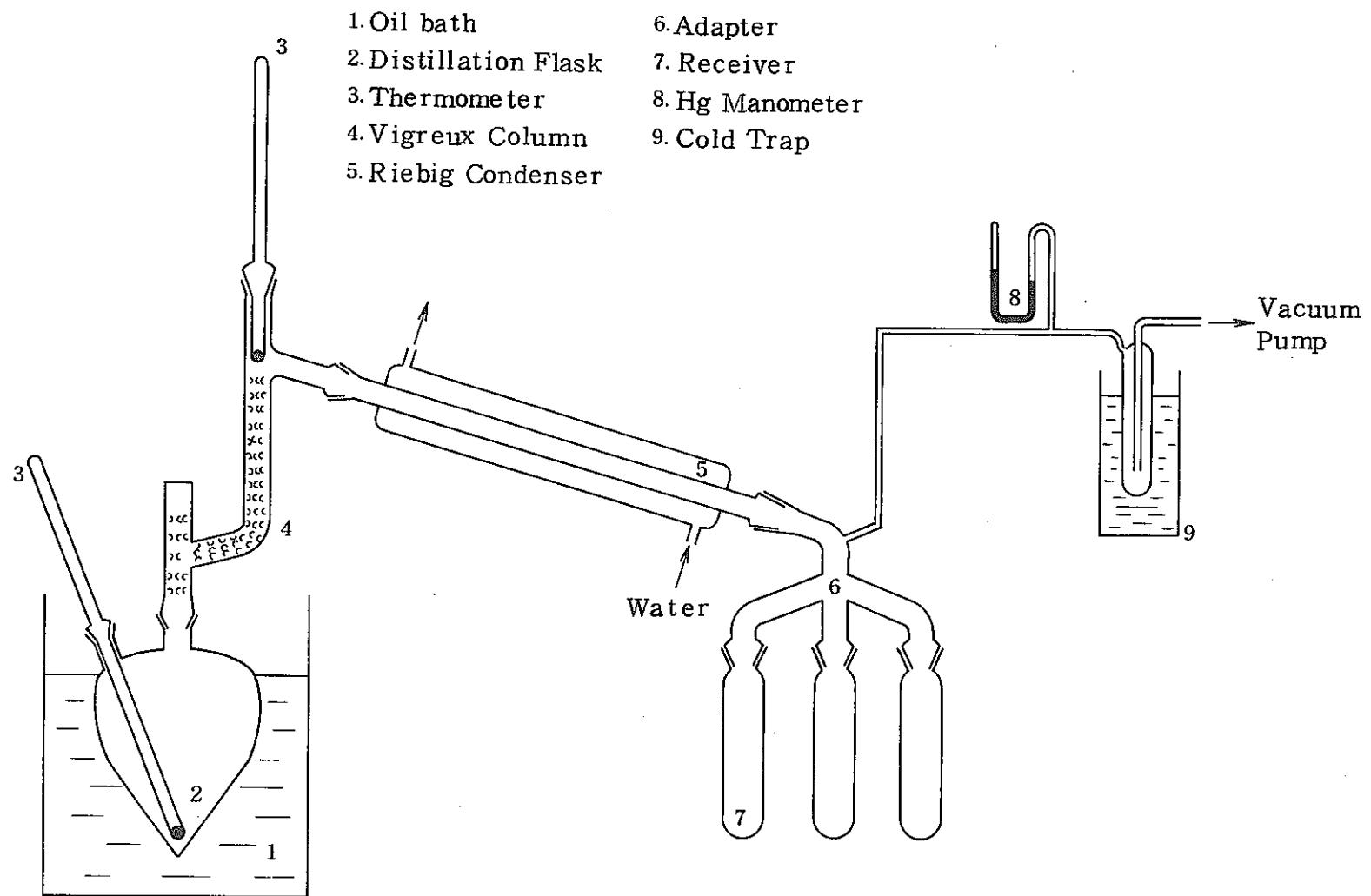


Fig. 3.1 Apparatus for ^{103}Ru Tracer Distillation at Reduced Pressure

Table 3.1 Experimental data.

Run No.		Radioactivity of samples in (1)			Date 24th October	Radioactivity of samples in the 24th October	Samples			Ru contents				
		Counts per second	Factor of counting efficiency	Radioactivity			Volume	Volume for measurement	Dilution (Concentration) ratio	Ratio of Isotope dilution (10 / 24)	Total Ru	Ru balance		
		cps	cps/nCi	nCi			day	nCi	ml	ml	nCi/mgRu	mg	mg/ml	
I	Inorganic phase (I) ***	1344.10	5.124	262.3	11/22	2.9	436.8	30.0	0.5	6.0	268.8	97.5	—	3.25
	Inorganic phase (II) ***	1266.62	5.124	247.2	11/22	2.9	411.7	23.5	0.5	4.7	268.8	72.0	—	3.06
	Organic phase (III) ***	149.11	5.124	29.10	11/22	2.9	48.46	55.0	0.5	11.0	268.8	19.8	—	0.36
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	△ 5.7	—	—
	previous still residue	2822.42	5.124	550.8	11/22	2.9	917.3	5.5	0.5	11	268.8	37.5	—	6.82
	Feed	503.66	5.124	98.29	11/22	2.9	163.7	59.5	0.5	11.9	268.8	7.25	—	1.22@
	Distillate	2.3 × 10 ⁻²	5.410	4.25 × 10 ⁻³	11/23	3.5	7.87 × 10 ⁻³	4.70	5.0	9.4	268.8	2.93 × 10 ⁻⁵	—	6.23 × 10 ⁻⁷@
	Still residue	3364.40	5.410	621.9	11/28	3.5	1151	8.5	0.5	17	268.8	72.8	—	8.56 $\frac{a}{b} \div 2 \times 10^6$
2	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—
	Inorganic phase (I) ***	1266.62	5.124	247.2	11/22	2.9	411.7	23.0	0.5	4.6	268.8	70.5	—	3.06
	Inorganic phase (II) ***	1250.24	5.306	235.6	11/29	3.6	443.8	18.0	0.5	3.6	268.8	59.4	—	3.30
	Organic phase (III) ***	251.08	5.306	47.32	11/29	3.6	89.13	56.5	0.5	11.3	268.8	37.5	—	0.66
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	26.4	—
	Previous still residue	3364.40	5.410	621.9	11/28	3.5	1151	8.0	0.5	1.6	268.8	68.5	—	8.56
	Feed	573.29	5.306	108.0	11/29	3.6	203.4	63.5	0.5	12.7	268.8	9.61	—	1.51@
	Distillate	2.27 × 10 ⁻²	5.306	4.28 × 10 ⁻³	11/29	3.6	8.06 × 10 ⁻³	5.20	5.0	10.4	268.8	3.0 × 10 ⁻⁵	—	5.77 × 10 ⁻⁷@
	Still residue	5354.85	5.306	1009	11/29	3.6	1901	6.0	0.5	1.2	268.8	84.9	—	14.2 $\frac{a}{b} \div 3 \times 10^6$
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	△ 11.2	—

* (5) = (3) × exp $(\frac{0.693}{39.4} \times (4))$ ** For distillate, (10) = (5) / (9) *** Before extraction **** After extraction

Table 3-2 Experimental data.

Run	No.	Radioactivity of samples in (2)			Date the 24th October	Radioactivity of samples in the 24th October	Sample			Ru contents				
		Counts per second	Factor of counting efficiency	Radioactivity			Volume	Volume for measurement	Dilution (Concentration) ratio	Ratio of Isotope dilution (10 / 24)	Total Ru	Ru balance	Ru contents	
		(1) cps	(2) cps/nCi	(3) nCi = (1)/(2)	(4) day 24	(5) nCi *	(6) ml	(7)	(8) =(5)/(7)	(9) nCi/mgRu =(5)(8)/(9) (=5)/(9)**	(10) mg =(5)(8)/(9)	(11) mg =(10)/(6)	(D.F.) (2)/(6)	
3	Inorganic phase (I)***	1250.24	5.306	235.6	11/29	3.6	443.8	17.5	0.5	3.5	268.8	57.8	—	3.30
	Inorganic phase (II)***	1250.27	5.265	237.5	11/30	3.7	455.3	12.5	0.5	2.5	268.8	42.3	—	3.38
	Organic phase (III)***	251.07	5.265	47.69	11/30	3.7	914.2	53.5	0.5	10.7	268.8	36.4	—	0.68
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20.9	—	
	previous still residue	5354.85	5.306	1009	11/29	3.6	1901	5.5	0.5	11	268.8	77.8	—	14.2
	Feed	573.27	5.265	108.9	11/30	3.7	208.8	58.0	0.5	11.6	268.8	90.1	—	1.55@
	Distillate	2.27×10^{-2}	5.265	4.31×10^{-3}	11/30	3.7	8.26×10^{-3}	47.0	5.0	9.4	268.8	3.07×10^{-5}	—	6.53×10^7@
	Still residue	7773.97	5.265	1477	11/30	3.7	2831	4.0	0.5	8	268.8	84.3	—	$21.1 \frac{a}{b} \div 2 \times 10^6$
4	Inorganic phase (I)***	1250.27	5.265	237.5	11/30	3.7	455.3	12.0	0.5	2.4	268.8	40.7	—	3.39
	Inorganic phase (II)***	1377.25	5.304	259.7	12/1	3.8	506.7	8.0	0.5	1.6	268.8	30.2	—	3.78
	Organic phase (III)***	97.08	5.304	18.3	12/1	3.8	35.7	54.0	0.5	10.8	268.8	14.3	—	0.265
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.8	—
	Previous still residue	7773.97	5.265	1477	11/30	3.7	2831	3.5	0.5	7	268.8	73.7	—	21.1
	Feed	537.00	5.304	101.2	12/1	3.8	197.4	56.5	0.5	11.3	268.8	83.0	—	1.47
	Distillate	2.29×10^{-2}	5.304	4.32×10^{-3}	12/1	3.8	8.43×10^{-3}	37.0	5.0	7.4	268.8	3.14×10^{-5}	—	8.49×10^7@
	Still residue	2847.76	5.304	536.9	12/1	3.8	1048	10.0	0.5	20	268.8	78.0	—	7.8@
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$\Delta 5.0$	—
													$\frac{a}{b} \div 1 \times 10^6$	

* $\textcircled{5} = \textcircled{3} \times \exp(\frac{0.693}{39.4} \times \textcircled{4})$ ** For distillate, $\textcircled{10} = \textcircled{5}/\textcircled{9}$ *** Before extraction **** After extraction

Table 3-3 Experimental data.

Run	No.	Radioactivity of samples in ②			Date	Days from the 24th October	Radioactivity of samples in the 24th October	Samples			Ru contents				
		Counts per second	Factor of counting efficiency	Radioactivity				Volume	Volume for measurement	Dilution (Concentration) ratio	Ratio Isotope dilution (10 / 24)	Total Ru	Ru balance	Ru contents	
		①	cps/nCi	nCi	②	day	⑤	ml	ml	⑧	⑨	mg	mg	mg/ml	
				= ①/②			*			= ⑥/⑦	= ⑤/⑧/⑨			= ⑩/⑥	D. F ④/⑤
1	Inorganic phase (I)***	2355.41	5.548	424.6	12/8	4.5	936.96	29.5	0.5	5.9	268.8	20.6	—	6.98	
	Inorganic phase (II)**	2024.42	5.548	364.89	12/8	4.5	805.2	25.0	0.5	5.0	268.8	15.0	—	6.0	
	Organic phase (III)**	34.77	6.548	6.267	12/8	4.5	13.83	54.5	0.5	10.9	268.8	5.61	—	0.103	
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	△50.4	—	
	previous still residue	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	Feed	34.77	5.548	6.267	12/8	4.5	13.83	54.0	0.5	10.8	268.8	5.56	—	0.103⑧
	Distillate	2.31×10^2	5.548	4.16×10^{-3}	12/8	4.5	9.18×10^{-3}	41.0	5.0	8.2	268.8	3.42×10^{-5}	—	8.34×10^{-7}⑯
	Still residue	253.43	5.548	45.68	12/8	4.5	100.8	7.5	0.5	15	268.8	5.63	—	0.751	$\frac{a}{b} = 1 \times 10^5$
2	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07	—	
	Inorganic phase (I)***	2024.42	5.548	364.9	12/8	4.5	805.2	24.5	0.5	4.9	268.8	17.4	—	6.0	
	Inorganic phase (II)**	2272.55	5.394	421.3	12/9	4.6	946.2	20.5	0.5	4.1	268.8	14.4	—	7.0	
	Organic phase (III)**	32.19	5.394	5.968	12/9	4.6	13.4	53.5	0.5	10.7	268.8	5.33	—	0.0996	
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.33	—	
	Previous still residue	253.49	5.548	45.69	12/8	4.5	100.8	7.0	0.5	14	268.8	5.25	—	0.751	
	Feed	50.49	5.394	9.36	12/9	4.6	21.02	59.5	0.5	11.9	268.8	3.1	—	0.156⑧
	Distillate	2.27×10^2	5.394	4.21×10^{-3}	12/9	4.6	9.46×10^{-3}	48.5	5.0	9.7	268.8	3.52×10^{-5}	—	7.26×10^{-7}⑯
	Still residue	791.64	5.394	146.8	12/9	4.6	329.7	4.0	0.5	8	268.8	9.81	—	2.45	$\frac{a}{b} = 2 \times 10^5$
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	

$$* \quad ⑤ = (3) \times \exp \left(\frac{0.693}{39.4} \times (4) \right) \quad ** \text{ For distillate, } ⑩ = ⑤/⑨ \quad *** \text{ Before extraction} \quad **** \text{ After extraction}$$

Table 3-4 Experimental data.

Run	No.	Radioactivity of samples in cpm			Date	Days from the 24th October	Radioactivity of samples in the 24th October	Samples			Ru contents				
		Counts per second	Factor of counting efficiency	Radioactivity				Volume	Volume for measurement	Dilution (Concentration) ratio	Ratio of Isotope dilution (10 / 24)	Total Ru	Ru balance	Ru contents	
		cps	cps/nCi	nCi	day	nCi	ml	ml	nCi/mgRu	mg	mg	mg/ml	D. F.		
		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	
				=① × ②		*			= ⑥ / ⑦	= ⑥ × ⑧ / ⑨	= ⑩ / ⑪	= ⑪ / ⑬	= ⑩ / ⑬	= ⑪ / ⑭	
3	Inorganic phase (I) ***	2272.55	5.394	421.3	12/ 9	4.6	946.2	20.0	0.5	40	268.8	14.1	—	7.0	
	Inorganic phase (II) ***	2439.19	5.382	453.2	12/12	4.9	1073	15.0	0.5	30	268.8	12.0	—	8.0	
	Organic phase (III) ***	417.3	5.382	7.754	12/12	4.9	183.6	54.5	0.5	109	268.8	7.45	—	0.137	
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	△ 13.6	—	
	Previous still residue	791.64	5.394	246.8	12/ 9	4.6	329.7	3.5	0.5	7	268.8	8.59	—	2.45	
	Feed	78.07	5.382	14.51	12/12	4.9	34.35	57.0	0.5	114	268.8	14.6	—	0.256⑮
	Distillate	2.3×10^{-2}	5.382	4.27×10^{-3}	12/12	4.9	1.01×10^{-2}	45.5	5.0	9.1	268.8	3.76×10^{-6}	—	8.07×10^{-7}⑯
	Still residue	741.71	5.382	137.8	12/12	4.9	326.2	6.5	0.5	13	268.8	15.8	—	2.43	$\frac{a}{b} \div 3 \times 10^5$
4	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2	—
	Inorganic phase (I) ***	2439.19	5.382	453.2	12/12	4.9	1073	14.5	0.5	29	268.8	11.6	—	8.0	
	Inorganic phase (II) ****	2888.09	5.408	534.0	12/14	5.1	1310	11.0	0.5	22	268.8	10.7	—	9.73	
	Organic phase (III) ***	79.39	5.408	14.68	12/14	5.1	36.0	54.0	0.5	108	268.8	14.5	—	0.269	
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	
	Previous still residue	741.71	5.382	137.8	12/12	4.9	326.2	6.0	0.5	12	268.8	14.6	—	2.43	
	Feed	138.89	5.408	25.68	12/14	5.1	62.98	59.0	0.5	118	268.8	27.6	—	0.468⑮
	Distillate	2.26×10^{-2}	5.408	4.18×10^{-3}	12/14	5.1	$1.03 + 10^{-2}$	47.0	5.0	9.4	268.8	3.83×10^{-6}	—	8.15×10^{-7}⑯
	Still residue	1216.02	5.408	224.9	12/14	5.1	551.5	6.5	0.5	13	268.8	26.7	—	4.11	$\frac{a}{b} \div 6 \times 10^5$
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	△ 0.9	—	

* (5) = (3) × exp ($\frac{0.693}{39.4} \times (4)$) ** For distillate, (10) = (5) / (9) *** Before extraction **** After extraction

Table 3-5 Experimental data.

Run	No.	Radioactivity of samples in (2)			Date	Days from the 24th October	Radioactivity of sample in the 24th October	Samples			Ru content			
		Counts per second	Factor of counting efficiency	Radioactivity				Volume	Volume for measurement	Dilution (Concentration) ratio	Ratio of Isotope dilution (10 / 24)	Total Ru	Ru balance	Ru contents
cps	cps/nCi	nCi	day	nCi	ml	ml	nCi/mgRu	mg	mg	mg/ml	D. F.			
①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑩	⑪	⑫	⑬			
5	Inorganic phase (I)***	977.83	5.431	180.0	12/19	5.6	482.0	6.5	0.5	1.3	268.8	23.3	—	3.58
	Inorganic phase (II)***	2608.60	5.431	480.3	12/19	5.6	1286	2.0	0.5	4	268.8	19.1	—	9.55
	Organic phase (III)****	63.07	5.431	11.61	12/19	5.6	31.09	54.0	0.5	1.08	268.8	12.5	—	0.231
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.3	—
	Previous still residue	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Feed	63.07	5.431	11.61	12/19	5.6	31.09	53.5	0.5	1.07	268.8	12.4	—	0.232⑬
	Distillate	2.29×10^2	5.431	4.22×10^{-3}	12/19	5.6	1.13×10^{-2}	42.0	5.0	8.4	268.8	4.2×10^{-5}	—	1.0×10^{-6}⑯
	Still residue	462.51	5.431	85.16	12/19	5.6	228.0	7.5	0.5	1.5	268.8	12.7	—	1.69
	Balance	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.4	$\frac{a}{b} \mp 2 \times 10^5$

* $\textcircled{5} = \textcircled{3} \times \exp \left(\frac{0.693}{39.4} \times \textcircled{4} \right)$ ** For distillate, $\textcircled{10} = \textcircled{5}/\textcircled{9}$ *** Before extraction **** After extraction

Table 3-6 Counting efficiency factor of standard.

Date	Days from the 24th October	Radioactivity			Factor of counting efficiency
		In the 24th October	In ②	Counts per second	
②	day	nCi	nCi	eps	eps/nCi
④	④	②	③ *	④	② = ④ / ③
11/22	2.9	239.2	143.6	735.85	5,124
11/28	3.5	239.2	129.2	698.95	5,410
11/29	3.6	239.2	127.0	673.88	5,206
11/30	3.7	239.2	124.8	657.07	5,265
12/1	3.8	239.2	122.6	650.22	5,304
12/8	4.5	239.2	108.4	601.40	5,548
12/9	4.6	239.2	106.5	574.44	5,394
12/12	4.9	239.2	101.0	543.60	5,382
12/14	5.1	239.2	97.52	527.38	5,408
12/19	5.6	239.2	89.31	485.01	6,431

$$* \text{③} = \text{②} \times \exp(-\frac{0.693}{39.4} \times \text{④})$$

Table 3-7 Detection limit of radioactivity in distillates.

Run No.	Time	Concentrate of distillate		Background		Detection limit eps	
		Total counts	Counts per second	Total counts	Counts per second		
	sec	counts	eps	counts	eps		
④	⑤	⑥	⑦ = ⑥ / ⑤	⑧	⑨ = ⑧ / ⑤	⑩ * → ⑪	
HCl	1	9000	2239.2	2.49	20521	2.28	2.3×10^{-2}
	2	9000	20817	2.31	20852	2.32	2.27×10^{-2}
	3	9000	20664	2.30	20962	2.33	2.27×10^{-2}
	4	9000	21249	2.36	21374	2.35	2.29×10^{-2}
HNO ₃	1	9000	21735	2.42	21479	2.39	2.31×10^{-2}
	2	9000	20682	2.30	21036	2.34	2.27×10^{-2}
	3	9000	21420	2.38	21352	2.37	2.3×10^{-2}
	4	9000	20574	2.29	20822	2.31	2.26×10^{-2}
	5	9000	21402	2.38	20960	2.33	2.29×10^{-2}

$$* \text{⑩} = (\frac{\text{⑥}}{(\text{⑤})^2} + \frac{\text{⑧}}{(\text{⑤})^2})^{-\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\text{⑦} + \text{⑨}}{\text{⑤}}}$$

Table 3-8 Decontamination factor of ruthenium chloride for TBP distillation.

Isotope dilution ratio : 268.8 nCi/mg (10/24)

Run No.	CONDITIONS			F E E D		DISTILLATE		STILL RESIDUE		D. F.
	Press. mmHg	STILL TEMP °C	Average Boil-Up g/h	VOLUME ml	Ru CONTENTS mg/ml	VOLUME ml	Ru CONTENTS mg/ml	VOLUME ml	Ru CONTENTS mg/ml	
1	8	148~154	19	59.5	1.22	47.0	<6.2×10 ⁻⁷	8.5	8.56	>2×10 ⁶
2	8	151~155	41	63.5	1.51	52.0	<5.8×10 ⁻⁷	6.0	14.2	>3×10 ⁶
3	5	150~179	900	58.0	1.55	47.0	<6.5×10 ⁻⁷	4.0	21.1	>2×10 ⁶
4	8	148~154	271	56.5	1.47	37.0	<8.5×10 ⁻⁷	10.0	7.8	>1×10 ⁶

Table 3-9 Decontamination factor of ruthenium nitrate for TBP distillation.

Isotope dilution ratio : 268.8nCi/mg (10/24)

Run No.	CONDITIONS			FEED		DISTILLATE		STILL RESIDVE		D. F.
	Press. mmHg	STILL TEMP. °C	Average Boil-Up g/h	VOLUME ml	Ru CONTENTS mg/ml	VOLUME ml	Ru CONTENTS mg/ml	VOLUME ml	Ru CONTENTS mg/ml	
1	7	157~166	4.5	54.0	0.103	41.0	<8.3×10 ⁻⁷	7.5	0.751	>1×10 ⁵
2	8	161~172	13.5	59.5	0.156	48.5	<7.3×10 ⁻⁷	4.0	2.45	>2×10 ⁵
3	8	156~161	24.2	57.0	0.256	45.5	<8.1×10 ⁻⁷	6.5	2.43	>3×10 ⁵
4	8	151~153	3.4	59.0	0.468	47.0	<8.2×10 ⁻⁷	6.5	4.11	>6×10 ⁵
5	8	154~178	4.2	53.5	0.232	42.0	<1.0×10 ⁻⁶	7.5	1.69	>2×10 ⁵

Table 3-10 Decontamination factor of uranyl nitrate for TBP distillation.

Run No.	CONDITIONS			FEED		DISTILLATE			D. F.
	Press. mmHg	STILL TEMP. °C	Average Boil-Up g/h	VOLUME ml	U CONTENTS mg/ml	VOLUME ml	U CONTENTS mg/ml	TBP CONCENTRATION %	
1	13	105~112	200	200	55	97	<1x10 ⁻⁴	0	>6x10 ⁵
2	2	139~140	8	150	15	54	<1.9x10 ⁻⁴	100	>8x10 ⁴

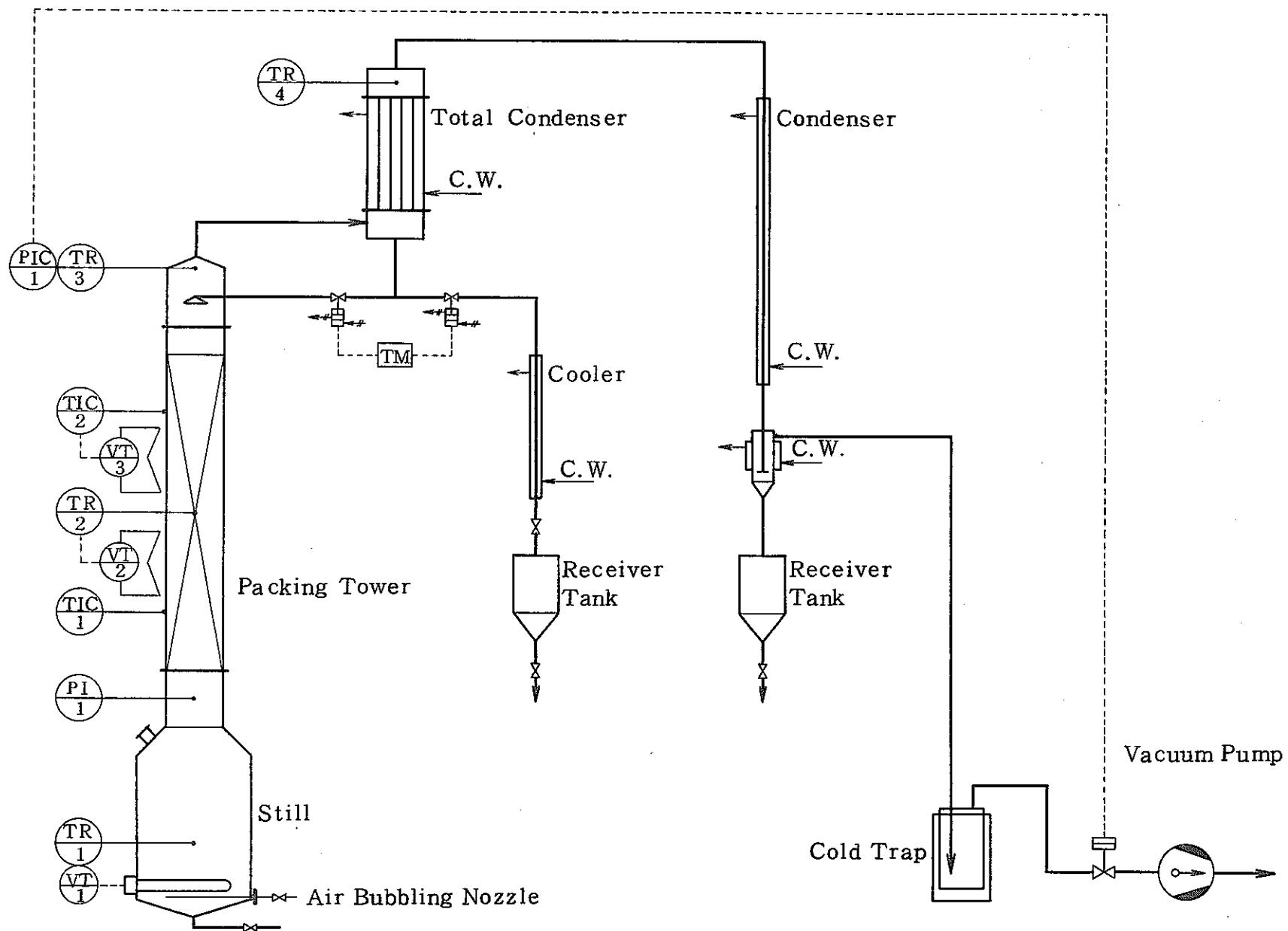


Fig. 4.1 Process Flow Sheet of Waste Solvent Treatment Plant.

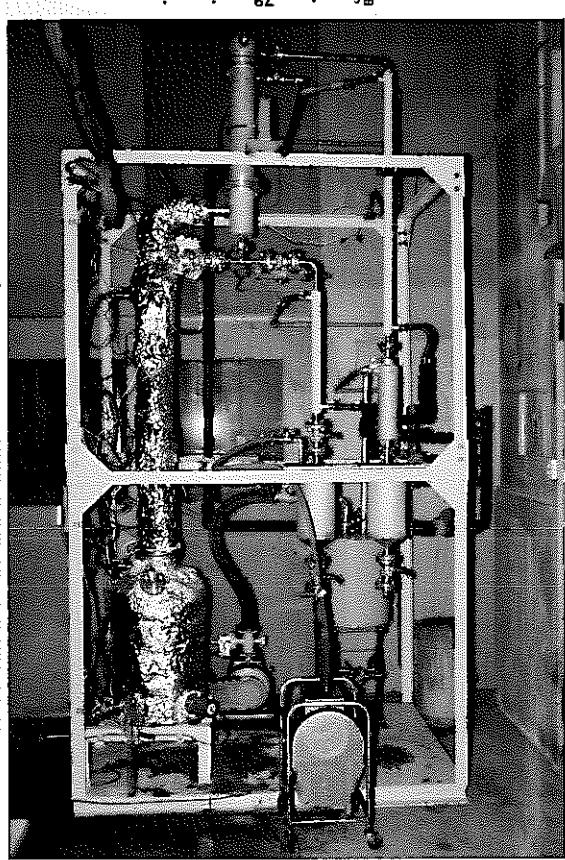


Photo 4.1 Equipment for Fractional Distillation.

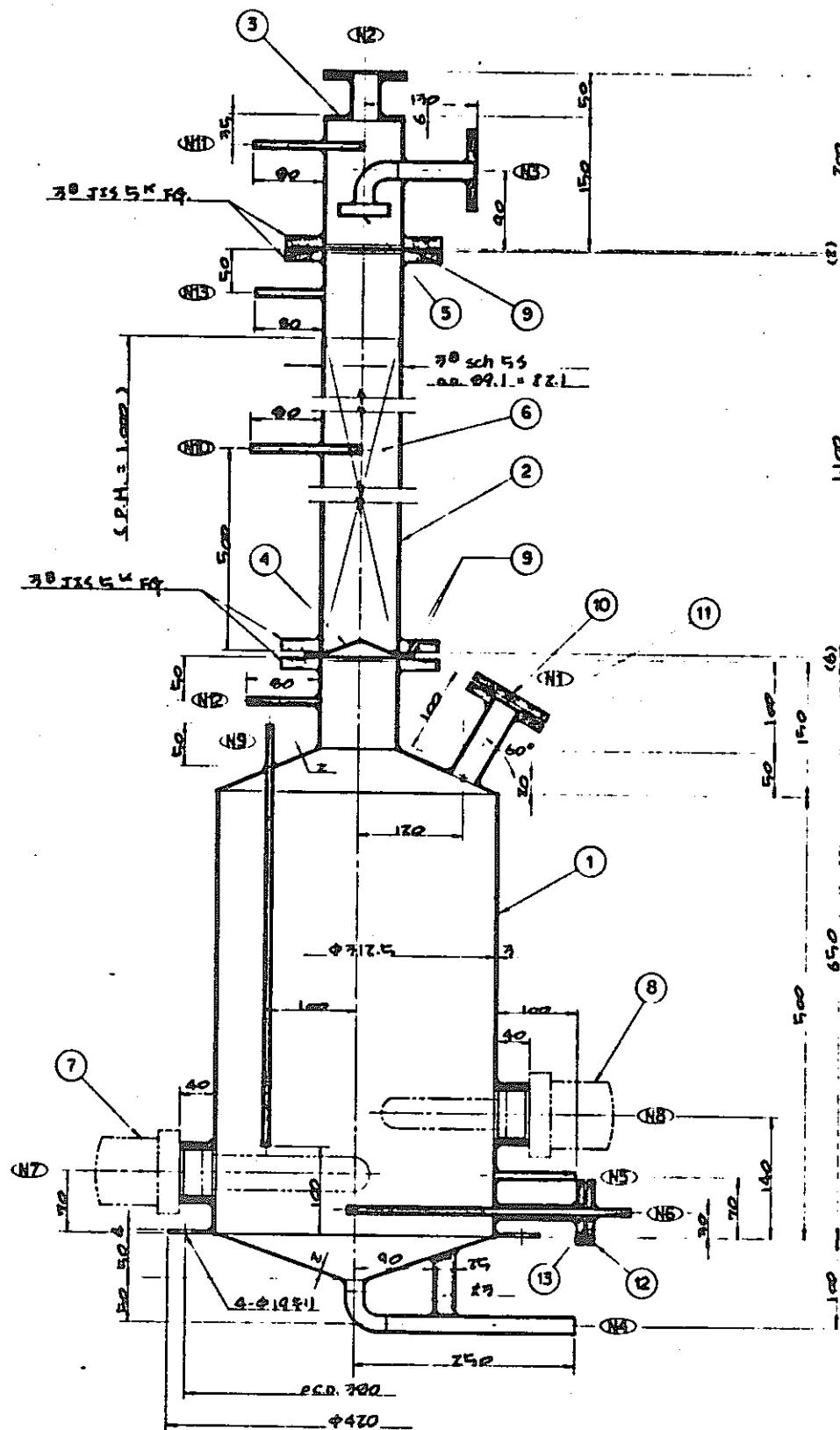


Fig. 4.2 Equipment for Fractional Distillation.

Table 4.1 Distillation of Kerosene from 75%Kerosene—25%TBP Solution.

Charge : 20.1 kg
 Reflux Ratio : 1/1
 Still Residue : 7.8 kg
 Cold Trap Residue : no used
 Average Boil - Up : 820 kg/m³·h

Cut No.	Time h	Temp.		Press.		Distilled kg	Bottoms			Distillate	
		Still	Top	Sill	Top		TBP	DBP	MBP	TBP	Acidity
		°C		mmHg			w/w %		w/w %	mole/kg	
1	0	86	44	13.5	9.0	—	2.4	0.39	0.12	—	—
2	0.33	86	49	12.0	8.5	1.02	5.1	3.0	0.37	0.15	0.37 tr.
3	0.67	88	55	10.5	9.0	0.94	9.7				0.11 tr.
4	1.0	91	56	9.5	7.0	0.80	13.7	3.3	0.27	0.08	0.05 tr.
5	1.5	96	61	9.0	7.0	1.21	19.7				0.03 tr.
6	2.0	102	68	9.0	7.0	1.20	25.7				0.03 tr.
7	2.5	107	72	9.0	7.0	1.12	31.3				0.03 tr.
8	3.0	112	80	8.5	7.0	1.09	36.7	5.0	0.35	0.11	0.02 tr.
9	3.5	119	84	8.0	7.0	0.99	41.6				0.02 tr.
10	4.0	125	90	7.5	7.0	1.04	46.8	5.9	0.42	0.15	0.06 tr.
11	4.5	132	98	7.5	7.0	1.02	51.9	6.8	0.53	0.16	0.64 tr.

Table 4.2 Distillation of Kerosene from 50% Kerosene - 50% TBP Solution.

Charge : 17.8 kg

Reflux Ratio : 1/1

Still Residue : 9.0 kg

Cold Trap Residue : 0.38 kg

Average Boil-Up : 730 kg/m² • h

Cut No.	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distilled		Bottoms w/w%			Distillate	
		Still	Top	Still	Top			TBP	DBP	MBP	TBP	Acidity
						kg	%				w/w%	mole/kg
1	0	93	47	11.0	5.0	—	—	4.9	0.012	0.006	—	—
2	0.33	95	52	10.5	5.0	0.92	5.2	5.4	0.013	0.006	0.04	tr.
3	0.67	99	60	10.0	5.0	0.85	9.9				0.02	tr.
4	1.0	103	64	9.0	5.0	0.80	14.4	6.0	0.013	0.005	0.01	tr.
5	1.5	110	70	7.5	5.0	1.07	20.4				0.01	tr.
6	2.0	117	76	7.0	5.0	0.98	26.0	7.2	0.017	0.006	0.01	tr.
7	2.5	125	84	6.5	5.0	0.98	31.5				0.14	tr.
8	3.0	132	93	6.5	5.0	0.90	36.5	8.3	0.019	0.007	1.3	tr.
9	3.33	136	98	6.5	5.0	0.62	40.0				4.6	tr.
10	3.67	140	106	6.5	5.0	0.59	43.3	9.1	0.022	0.008	1.4	tr.
11	4.00	143	116	6.5	5.0	0.58	46.6				3.7	tr.
12	4.33	145	122	6.5	5.0	0.62	50.1	9.9	0.026	0.008	6.3	0.0002

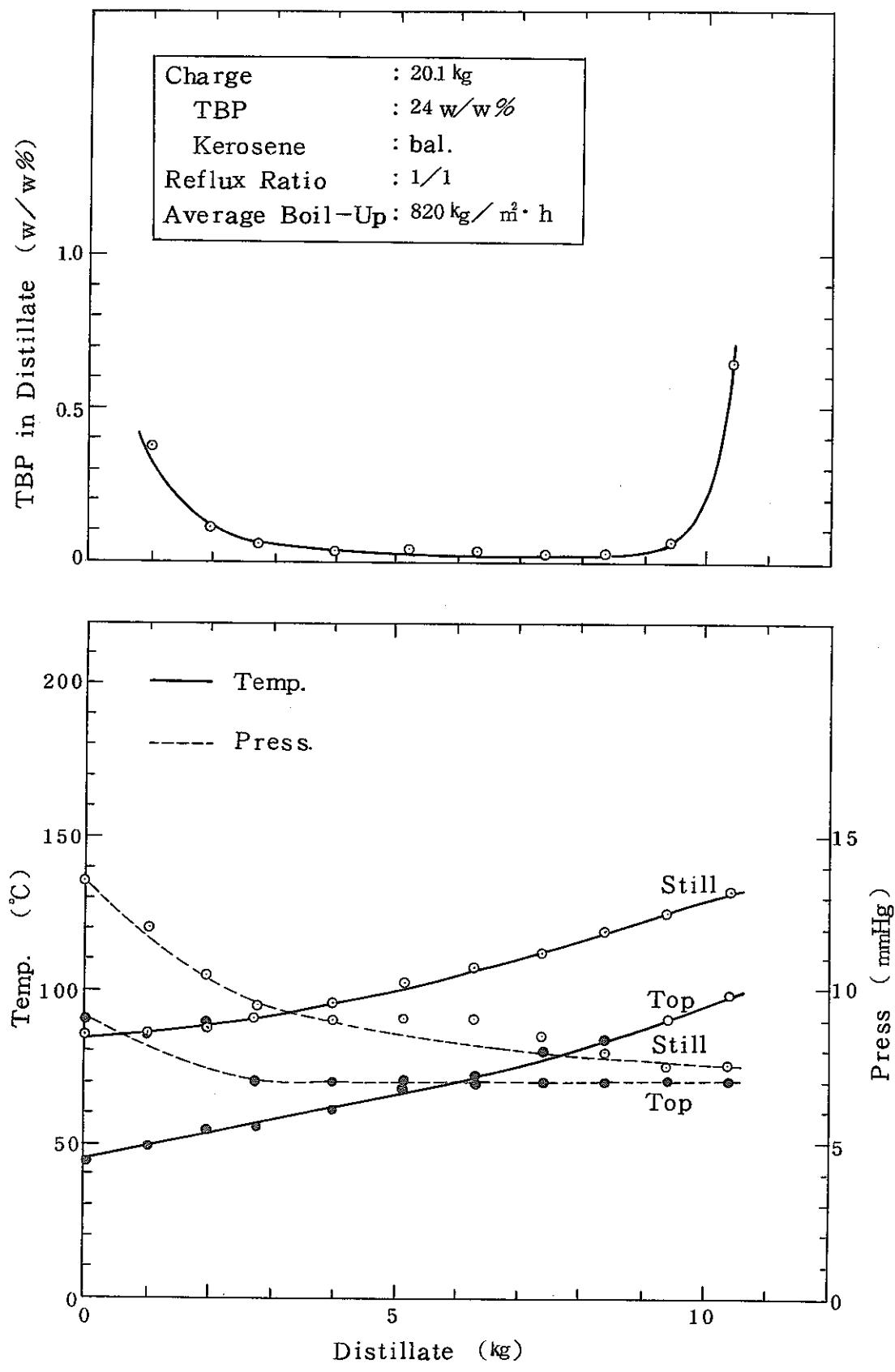


Fig. 4.3 Distillation Curve for TBP-Kerosene Solution.

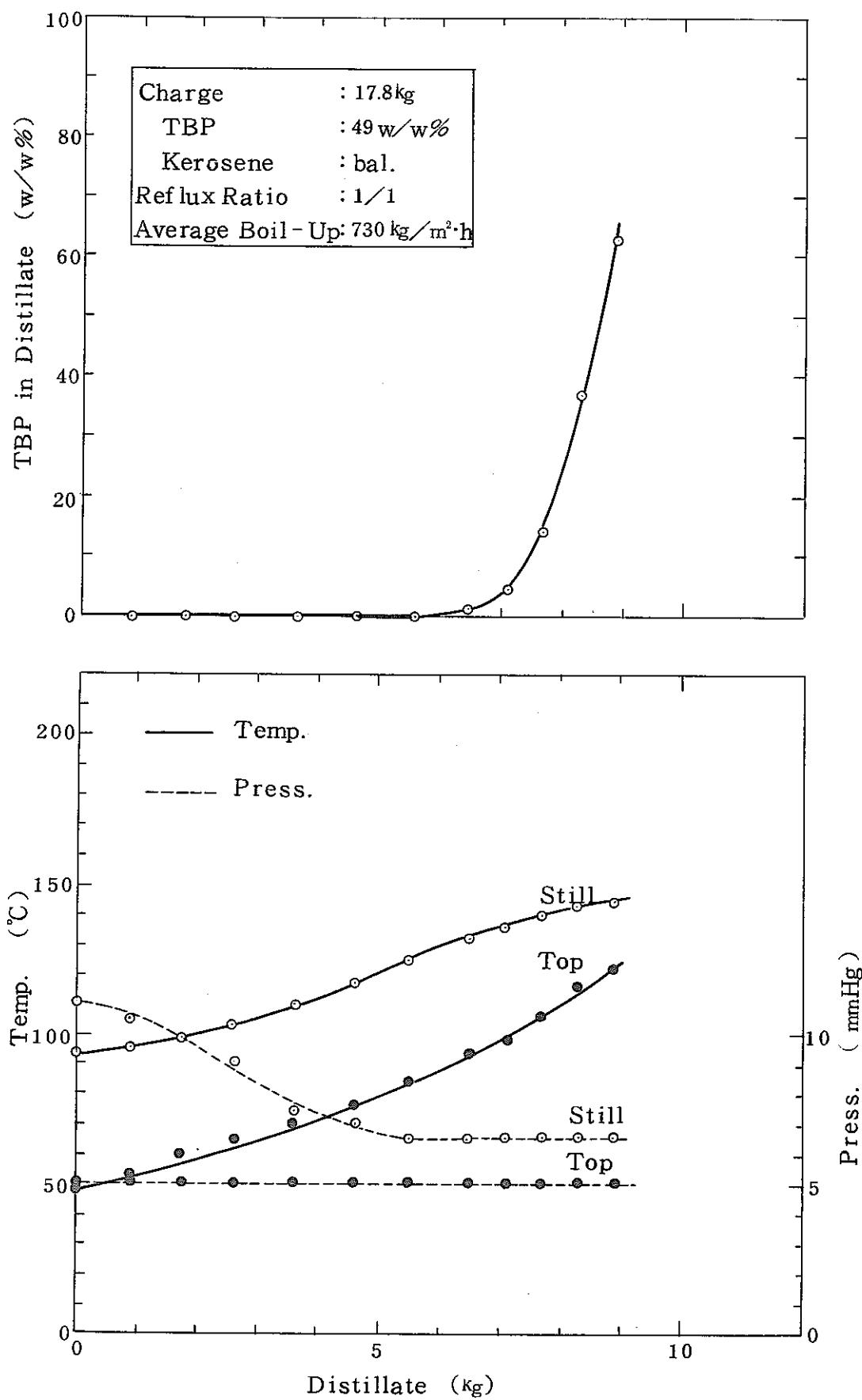


Fig. 4.4 Distillation Curve for TBP-Kerosene Solution.

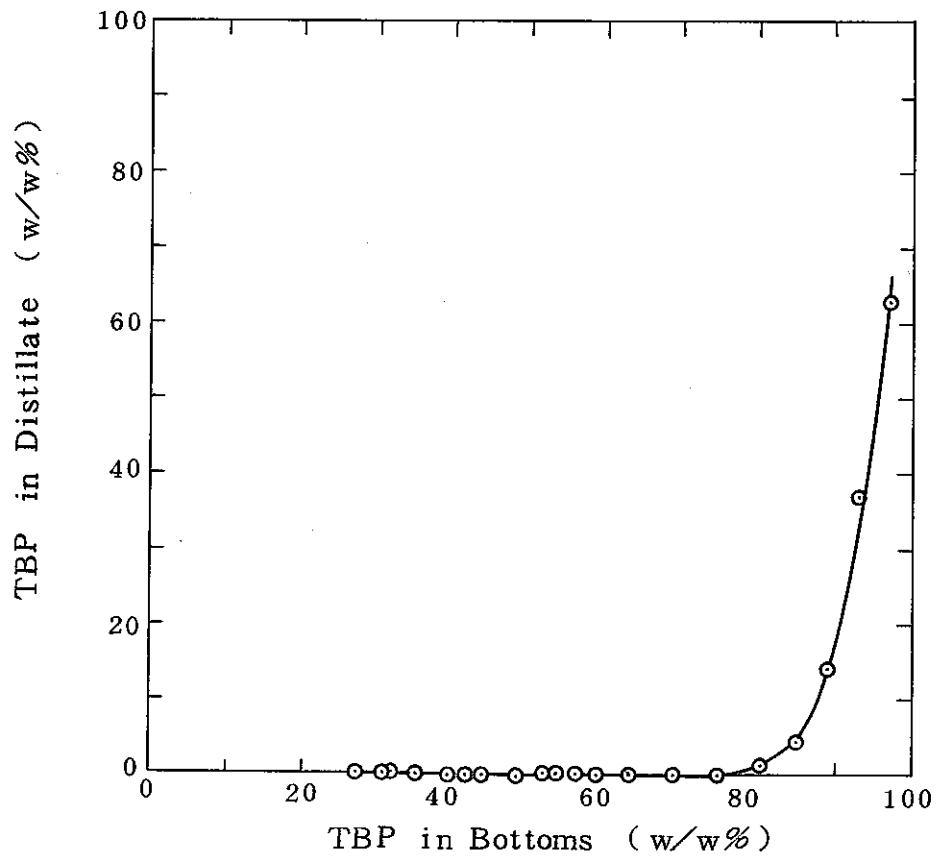


Fig. 4.5 Distillation of Kerosene from TBP-Kerosene Solution.
The Relationship between TBP in Distillate and Bottoms.

Table 4.3 Performance of 1/4 inch McMahon Packing for Reduced Pressure Distillation
of Kerosene - TBP Solution. (Packing Height : 1000mmHg)

TBP in Bottoms	(w/w%)	7.5	8.0	8.5	8.9	5.2	5.7	6.4
	(mole fr.)	0.654	0.722	0.784	0.838	0.412	0.456	0.527
TBP in Distillate	(w/w%)	0.14	1.3	4.6	1.4	0.02	0.06	0.62
	(mole fr.)	0.0009	0.009	0.030	0.094	0.0001	0.0004	0.0040
Reflux Ratio	(-)	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
Boil-Up	(kg/m ² . h)	6.90	6.40	6.60	6.30	7.00	7.40	7.20
Theoretical Plate	(-)	2.3	1.7	1.7	0.9	2.5	2.2	1.6
H. E. T. P.	(mm)	430	590	590	1110	400	450	630

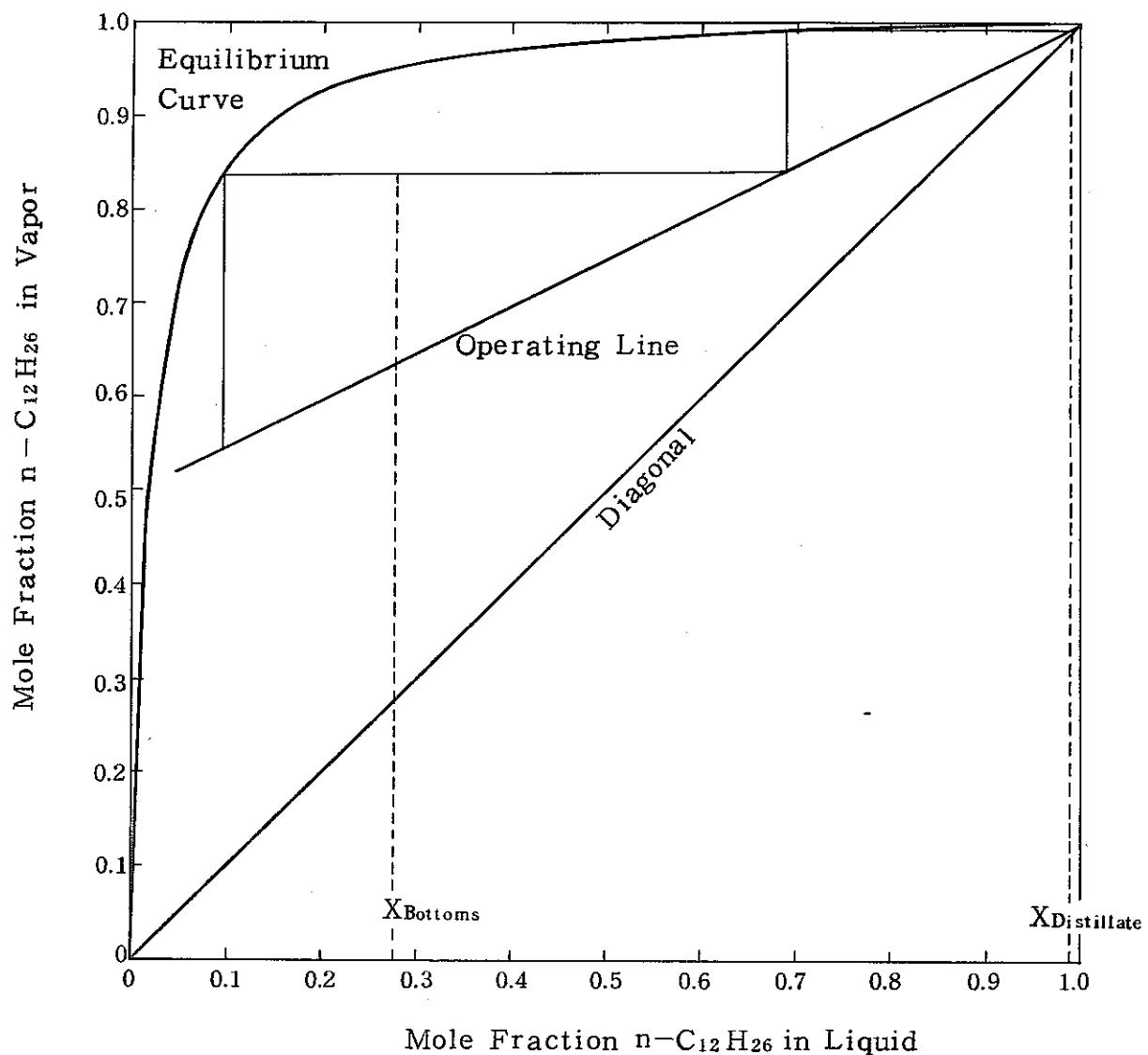


Fig. 4.6 McCabe - Thiele Procedure for Theoretical Plate Calculation.

Table 4.4 Distillation of Kerosene and TBP from 20%Kerosene—
30% TBP—50% DBP Solution.

Charge : 20.9 kg
 Reflux Ratio : 1/1
 Still Residue : 7.8kg
 Cold Trap Residue : 0.5kg
 Average Boil-Up : 230 kg/m² · h

Cut No	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distilled		
		Still	Top	Still	Top	kg	kg/h	%
1	0	101	43	8.0	4.0	—	—	—
2	0.33	105	50	7.0	4.0	0.67	2.01	3.2
3	0.67	112	60	6.0	4.0	0.54	1.62	5.8
4	1.00	119	67	5.0	4.0	0.45	1.35	7.9
5	1.33	125	73	4.0	4.0	0.37	1.11	9.7
6	1.67	132	77	4.0	4.0	0.34	1.02	11.3
7	2.00	139	83	4.0	4.0	0.26	0.78	12.6
8	2.33	143	87	4.0	4.0	0.24	0.72	13.7
9	2.67	148	93	4.0	4.0	0.22	0.66	14.8
10	3.00	152	102	4.0	4.0	0.23	0.67	15.9
11	3.33	155	117	4.0	4.0	0.26	0.78	17.1
12	3.67	158	122	4.0	4.0	0.29	0.87	18.5
13	4.00	162	126	5.0	4.0	0.40	1.20	20.3
14	4.33	164	128	5.0	4.0	0.47	1.41	22.6
15	4.67	166	129	6.0	4.0	0.50	1.50	25.0
16	5.00	167	129	6.0	4.0	0.55	1.65	27.7
17	5.33	169	129	6.0	4.0	0.54	1.62	30.2
18	5.67	171	129	6.0	4.0	0.54	1.62	32.8
19	6.00	173	129	6.5	4.0	0.57	1.71	35.5
20	6.33	175	130	6.5	5.0	0.56	1.78	38.2
21	6.67	177	130	6.5	5.0	0.53	1.59	40.7
22	7.00	179	129	7.0	5.0	0.52	1.56	43.2
23	7.33	182	129	8.0	5.0	0.45	1.35	45.4
24	7.67	184	127	8.0	5.0	0.40	1.20	47.3
25	8.00	187	125	10.5	7.0	0.35	1.05	48.9
26	8.33	189	121	14.0	14.0	0.40	1.20	50.9

Table 4.5 Distillation of Kerosene and TBP from 20%Kerosene—
30%TBP—50%DBP Solution.

Cut No	Bottoms		Distillate		
	DBP	MBP	TBP	Acidity	n-C ₄ H ₉ OH
	w/w%	w/w%		mole/kg	w/w%
1	51.5	1.0	—	—	—
2	55.6	1.0			
3					
4	58.0	1.0	0.07		
5				0	
6	58.9	1.5	0.03	0	
7				0	
8	59.5	2.2	0.37	0.0001	
9			0.70	0.0002	
10	58.6	3.3	6.3	0.0001	
11			63	0.0001	
12	56.8	4.5	86	0.0003	0.7
13			96	0.0002	
14	55.6	6.5	99	0.0001	
15				0.0003	
16	53.5	8.5	97	0.0003	0.9
17				0.0003	
18	56.5	10.0	99	0.0003	1.1
19				0.0003	
20	56.4	12.3	100	0.0003	1.6
21				0.0004	
22	56.3	12.3	100	0.0003	2.5
23				0.0003	
24	62.3	17.2	100	0.0003	3.5
25				0.0003	4.2
26	65.5	24.0	100	0.0005	8.6

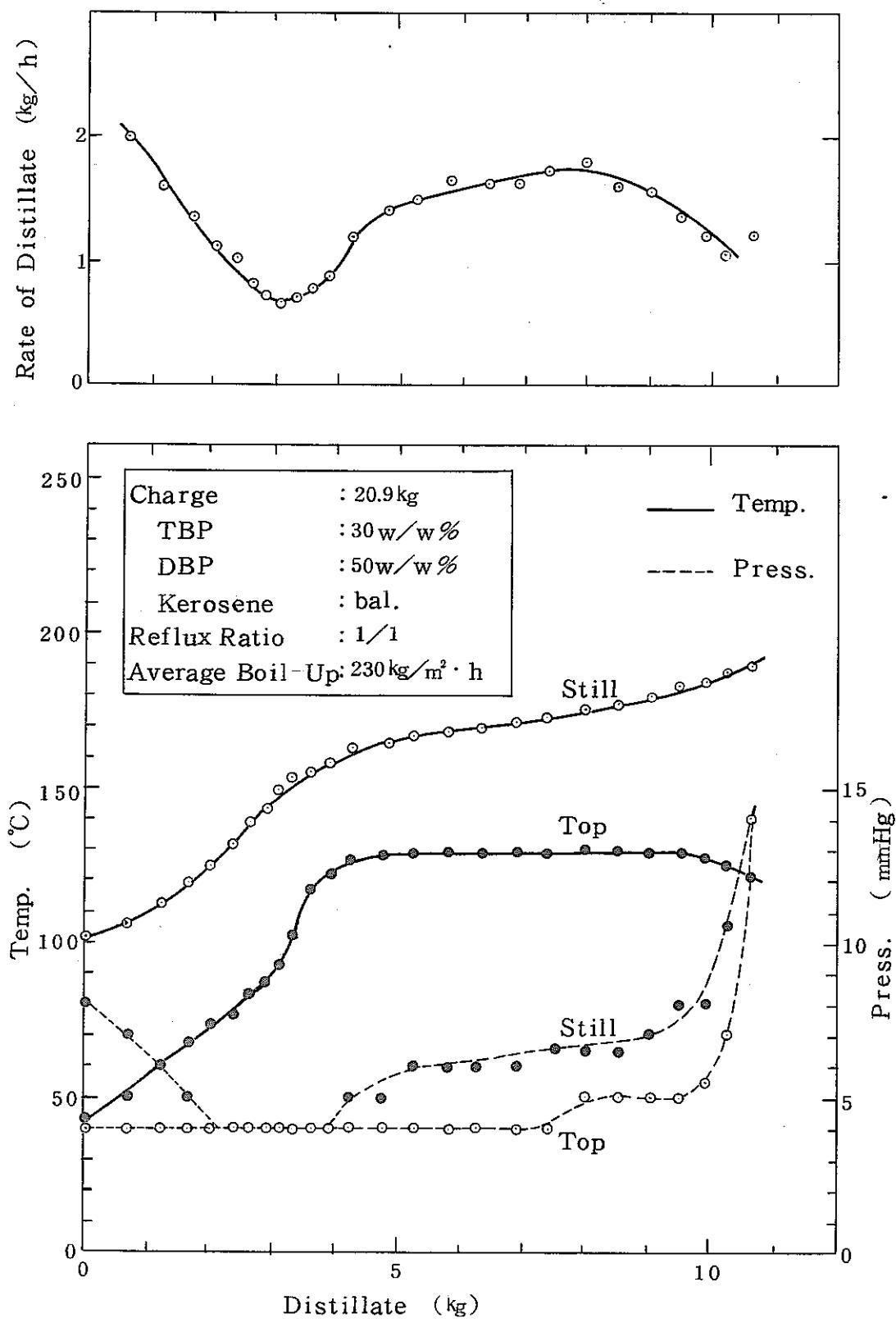


Fig. 4.7 Distillation Curve for Kerosene - TBP - DBP Solution.

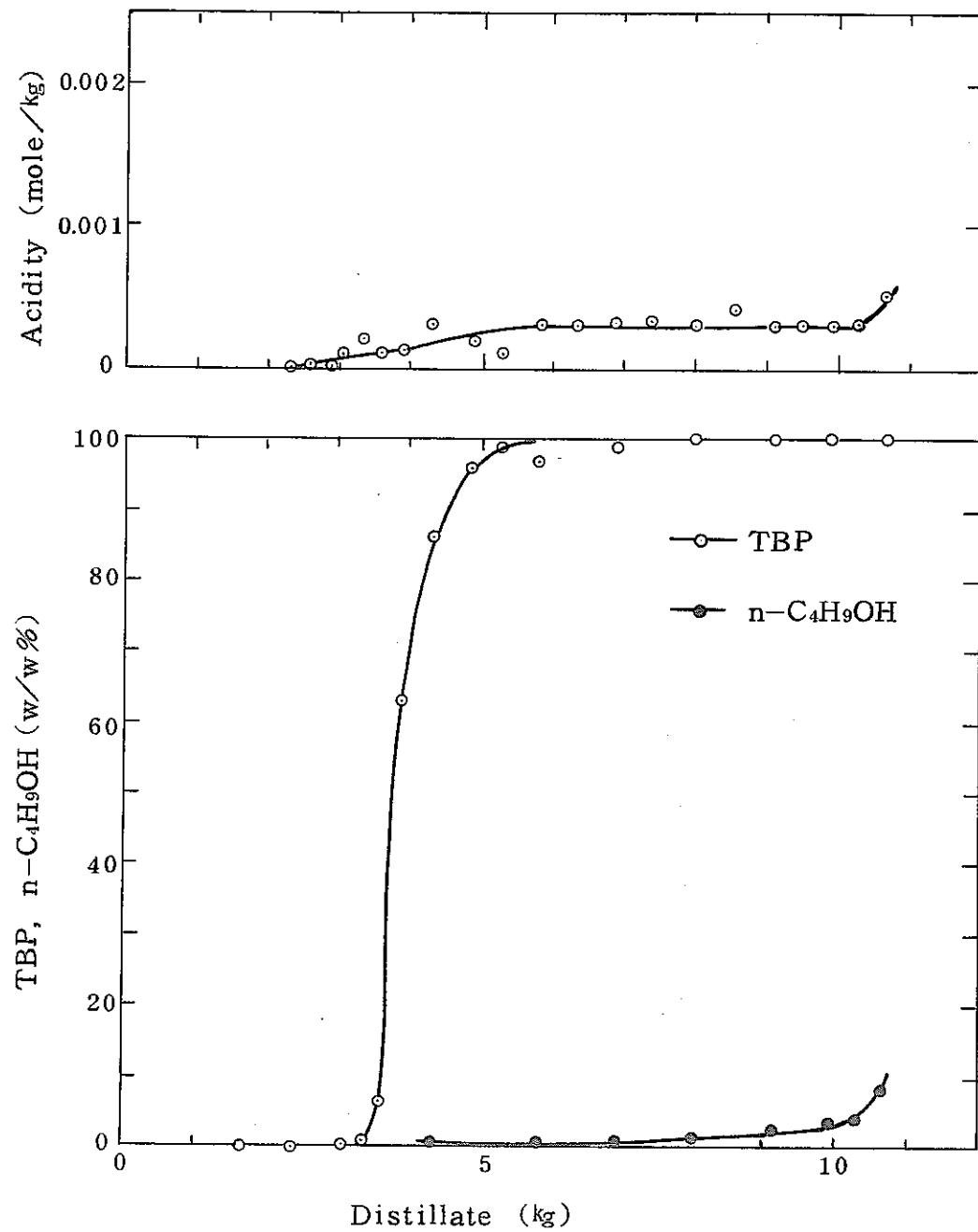


Fig. 4.8 Distillation of Kerosene and TBP from Kerosene-TBP-DBP Solution.
Concentration of TBP, n-C₄H₉OH and Acidity in Distillate.

Table 4.6 Distillation of Kerosene from 30%Kerosene - 70% TBP -
0.2N HNO₃ Solution.

Charge : 20.2kg
 Reflux Ratio : 1/1
 Still Residue : 8.2kg
 Cold Trap Residue : 1.0kg
 Average Boil Up : 680 kg/m³ · h

Cut No	Time h	Temp.		Press.		Distilled		Bottoms HNO ₃	Distillate	
		Still	Top	Still	Top				HNO ₃	Acidity
		°C		mmHg		kg	%		mole/kg	Absorbance
1	0	98	50	16.0	13.0	—	—	—	—	—
2	0.5	104	70	14.5	13.5	0.95	4.7	0.0178	9.25	
3	1.0	114	80	11.5	11.5	0.91	9.2	0.0038	9.27	
4	1.5	124	91	10.5	10.5	0.84	13.4	0.0004	9.70	
5	2.0	134	101	10.0	10.0	0.78	17.2	0.0004	9.72	
6	2.5	142	114	10.0	10.0	0.62	20.3	0.048	0.0006	9.40
7	3.0	149	137	10.0	10.0	0.61	23.3	0.0016	8.40	
8	3.5	153	146	10.5	10.5	0.84	27.5	0.0018	6.83	
9	4.0	156	148	11.0	10.5	1.06	32.7	0.0021	5.31	
10	4.5	157	150	11.0	10.5	1.30	39.1	0.0014	4.31	
11	5.0	158	152	11.0	10.5	1.32	45.7	0.0007	3.61	
12	5.5	159	152	11.5	10.5	1.34	52.3	0.022	0.0005	3.30

* 410nm , 10mm cell , blank : Distilled Water

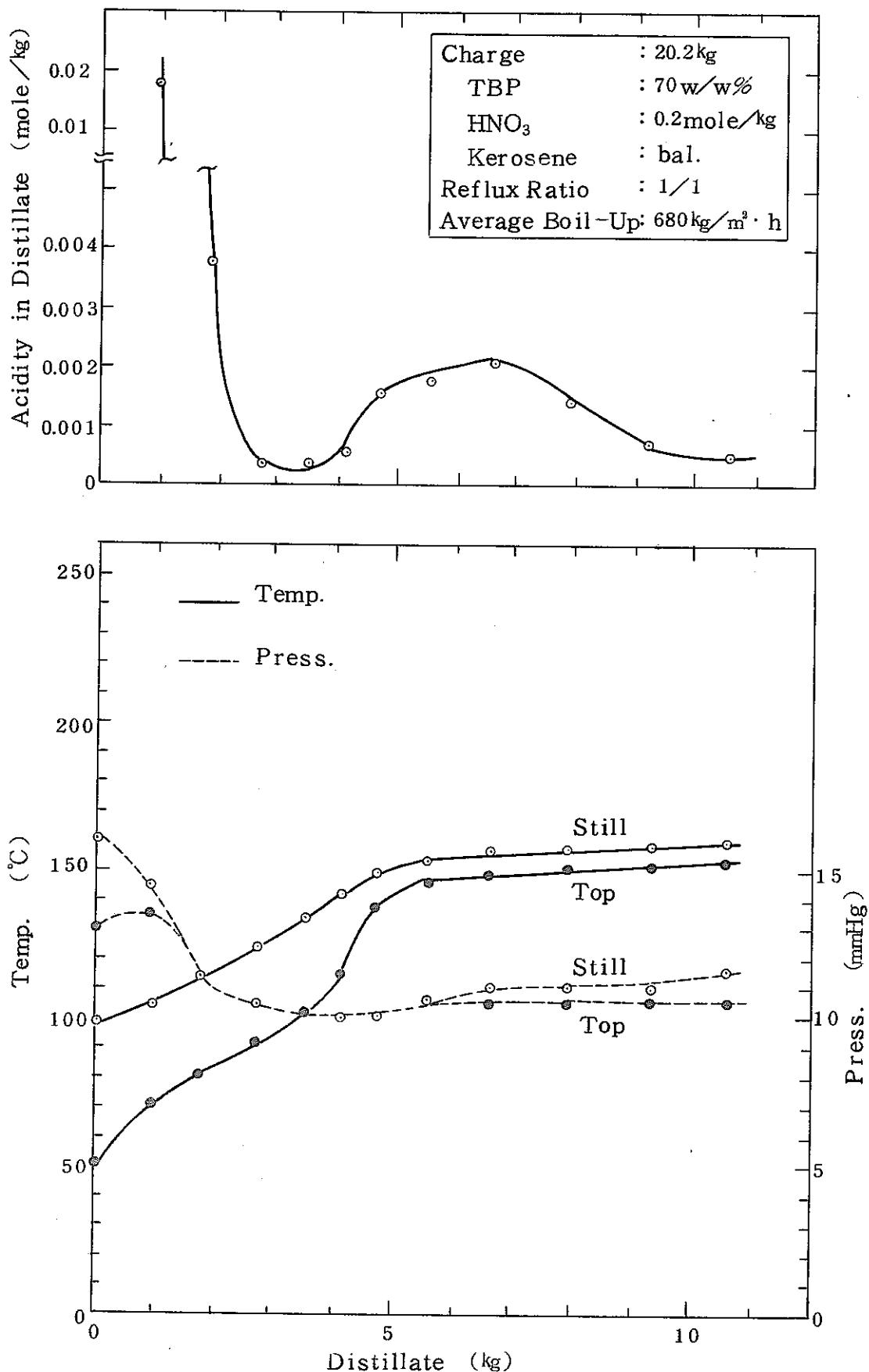


Fig. 4.9 Distillation Curve for Kerosene-TBP-HNO₃ Solution.

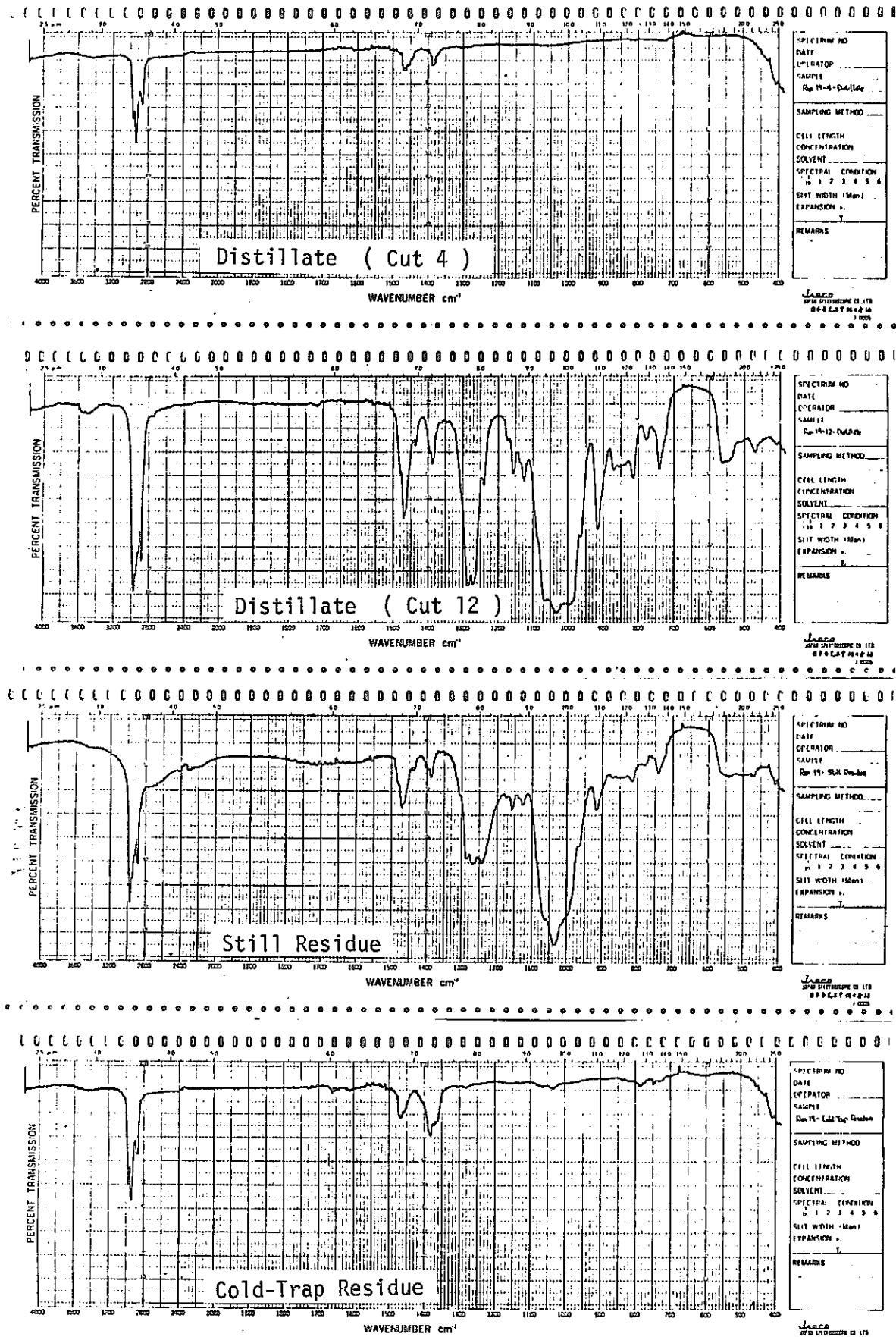


Fig. 4.10 IR Absorption Spectra.

Table 4.7 Material Balance of HNO₃

		Weight (kg)	HNO ₃		
			Concn.(w/w%)	Weight(g)	Recovery (%)
Charge		20.2	1.3	272.	—
Distillate		10.6	0.018	1.9	0.7
Still Residue		8.2	0.14	11	4
Cold Trap	Organic Phase	0.70	1.2	8.4	31
Residue	Inorganic Phase	0.40	19.0	7.6	
HNO ₃ Trap(NaOH)		—	—	3.3	1

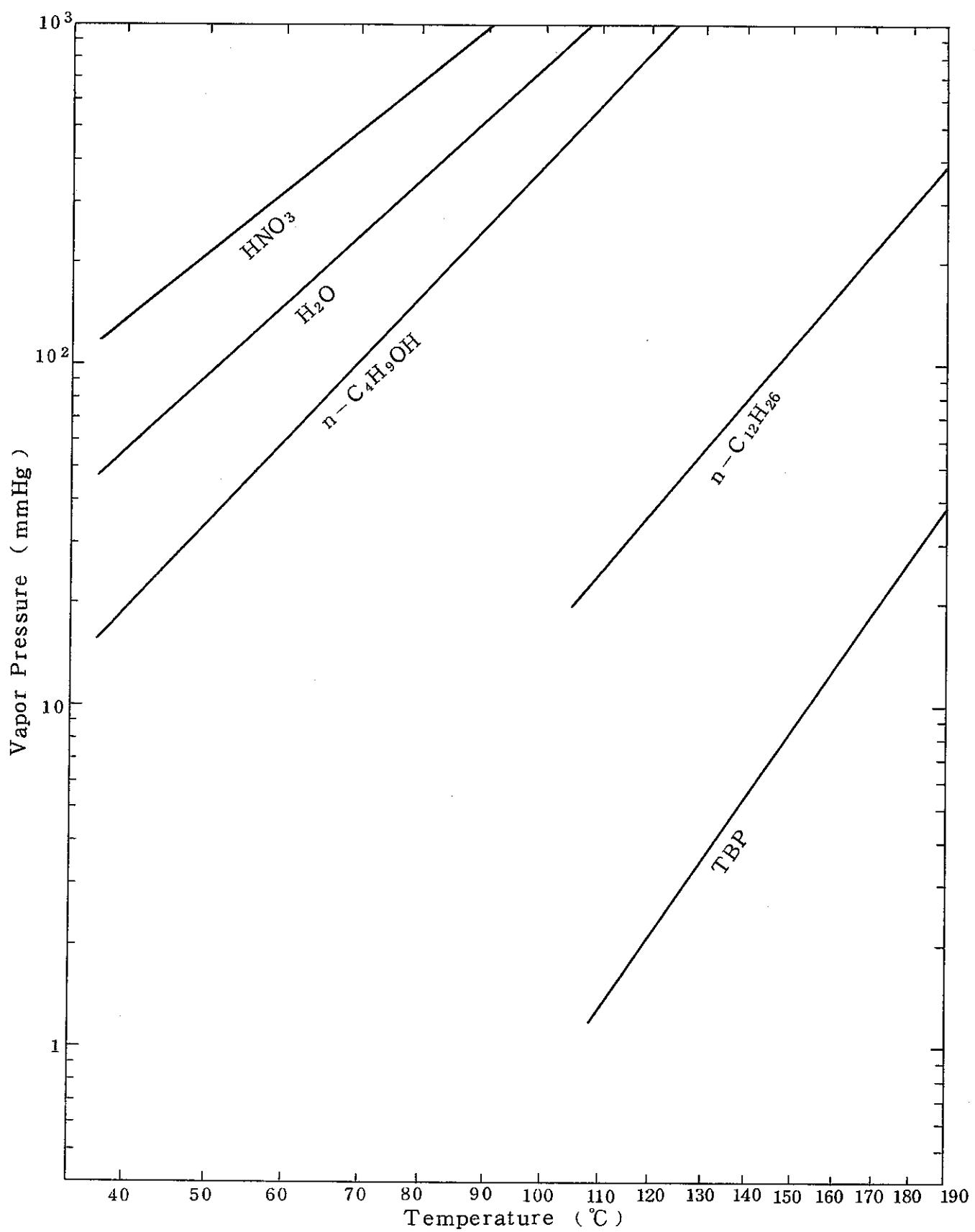


Fig. 4.11 Vapor Pressure of H_2O , HNO_3 , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ and TBP.

Table 4.9 Simple Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 1)

Charge : 38.2 kg
 Reflux Ratio : 0/1
 Still Residue : 11.0 kg
 Cold Trap Residue : 0.03 kg
 Average Boil-Up : 660 kg/m²· h

Cut No.	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distilled		Bottoms		Distillate
		Still	Top	Still	Top			DBP	MBP	Acidity
						kg	%	w/w%	mole/kg	
1	0	152	137	11.0	4.0	—	—	9.30	0.51	—
2	0.5	154	138	11.0	3.5	1.46	3.8	10.0	0.51	0.0187
3	1.0	152	140	9.5	4.0	1.95	8.9	10.7	0.52	0.0286
4	1.5	153	144	9.0	4.0	2.02	14.2	12.6	0.48	0.0136
5	2.0	153	145	9.5	4.0	1.99	19.4	12.2	0.39	0.0137
6	3.0	153	143	9.0	4.0	3.77	29.3	13.8	0.59	0.0100
7	4.0	154	145	9.0	4.0	3.91	39.6	15.7	0.69	0.0117
8	5.0	153	145	9.0	4.0	3.82	49.6	18.8	0.86	0.0136
9	6.0	155	144	8.5	3.5	3.50	58.7	22.3	1.3	0.0156
10	7.0	156	144	8.5	3.5	3.82	68.7	29.0	1.8	0.0226

Table 4.10 Simple Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 2)

Charge : 34.0 kg
 Reflux Ratio : 0/1
 Still Residue : 9.9 kg
 Cold Trap Residue : 0.4 kg
 Average Boil-Up : 680 kg/m²·h

Cut No.	Time	Temp		Press.		Distilled		Bottoms		Distillate
		Still	Top	Still	Top			DBP	MBP	Acidity
		h	°C	mmHg		kg	%	w/w%		mole/kg
1	0	162	141	—	4.5	—	—	22.7	0.97	—
2	0.5	167	151	—	4.5	1.80	4.5	22.1	1.7	0.0709
3	1.5	163	149	—	6.5	5.04	17.1	25.2	1.8	0.101
4	2.5	158	148	10.0	5.5	4.71	28.9	29.2	2.2	0.0395
5	3.5	157	145	9.0	4.5	3.79	38.4	32.6	2.8	0.0318
6	4.5	159	145	9.0	4.5	3.55	47.3	37.2	3.7	0.0355
7	5.5	162	145	8.5	4.5	3.39	55.8	43.9	4.5	0.0434
8	6.5	167	145	8.5	4.5	3.46	64.4	51.3	7.1	0.0630
9	7.0	170	144	8.5	4.5	1.63	68.5	55.7	8.6	0.0859
10	7.5	174	144	8.5	4.5	1.51	72.3	60.1	10.8	0.114

Table 4.1.1 Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 3)

Charge : 21.4 kg
 Reflux Ratio : 2/1
 Still Residue : 10.9 kg
 Cold Trap Residue : 0.04 kg
 Average Boil-Up : 770 kg/m²·h

Cut No.	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distilled		Bottoms		Distillate
		Still	Top	Still	Top			DBP	MBP	Acidity
						kg	%	w/w%	mole/kg	
1	0	151	126	8.0	4.0	—	—	14.8	1.3	—
2	1	152	129	8.0	4.0	1.38	6.4	17.2	1.0	0.011
3	2	153	129	8.5	4.5	1.59	13.9	18.9	0.99	0.0011
4	3	153	129	8.5	4.5	1.50	20.9	20.4	1.1	0.0008
5	4	154	129	8.5	4.5	1.62	28.4	22.5	1.3	0.0006
6	5	155	129	8.5	4.5	1.61	35.9	24.8	1.4	0.0006
7	6	156	129	8.5	4.5	1.51	43.2	27.8	1.8	0.0004
8	7	157	128	9.0	4.5	0.85	47.2	29.3	2.1	0.0004

Table 4.1.2 Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 4)

Charge : 22.1 kg
 Reflux Ratio : 1/1
 Still Residue : 10.4 kg
 Cold Trap Residue : 0.1 kg
 Average Boil-Up : 730 kg/m²·h

Cut No.	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distilled		Bottoms		Distillate
		Still	Top	Still	Top			DBP	MBP	Acidity
						kg	%	w/w%		mole/kg
1	0	153	135	9.0	4.0	—	—	17.6	0.90	—
2	1	154	130	9.0	4.0	2.09	9.5	18.7	1.0	0.0018
3	2	156	130	9.5	4.0	2.18	19.3	20.8	1.1	0.0005
4	3	155	129	9.5	4.0	2.16	29.1	23.7	1.3	0.0005
5	4	153	127	8.5	4.0	1.98	38.1	26.0	2.0	0.0005
6	5	155	127	8.5	4.0	1.95	46.9	30.3	2.1	0.0005
7	5.5	157	128	8.5	4.0	1.95	55.8	32.3	2.4	0.0004

Table 4.13 Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 5)

Charge : 21.9 kg
 Reflux Ratio : 1/2
 Still Residue : 10.1 kg
 Cold Trap Residue : 0.03 g
 Average Boil-up : 770 kg/m². h

Cut No.	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distilled kg	Bottoms		Distillate	
		Still	Top	Still	Top		DBP	MBP	Acidity	
							w/w%		mole/kg	
1	0	153	127	9.0	4.5	—	—	14.6	1.4	—
2	1	154	130	9.0	4.5	2.93	13.4	16.6	1.8	0.0051
3	2	155	130	9.5	5.0	2.87	26.4	21.2	1.5	0.0009
4	3	156	130	9.5	5.0	2.98	40.0	25.1	2.3	0.0007
5	4	157	129	8.5	5.0	2.87	53.1	32.9	2.2	0.0005

Table 4.1.4 Distillation of TBP from TBP-DBP Solution.(Run 6)

Charge : 20.9 kg
 Reflux Ratio : 1/1
 Still Residue : 12.4 kg
 Cold Trap Residue : 0.06 kg
 Average Boil-Up : 420 kg/m²·h

Cut No.	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distilled		Bottoms		Distillate
		Still	Top	Still	Top			DBP	MBP	Acidity
						kg	%	w/w %	mole/kg	
1	0	142	121	6.5	4.0	—	—	15.6	1.3	—
2	0.33	142	122	6.0	4.0	0.31	1.5	16.3	1.1	0.029
3	0.67	142	123	6.0	4.5	0.34	3.1			0.0035
4	1.0	142	123	6.0	4.5	0.32	4.6	16.9	1.1	0.0017
5	1.5	142	123	6.0	4.5	0.55	7.3			0.0013
6	2.0	142	123	6.0	4.5	0.51	9.7	17.9	1.2	0.0011
7	2.5	142	122	6.0	4.5	0.58	12.5			0.0012
8	3.0	142	123	6.0	4.5	0.53	15.0	18.9	1.2	0.0010
9	3.5	141	122	6.0	4.5	0.48	17.3			0.0009
10	4.0	143	124	6.0	4.5	0.60	20.2	20.0	1.2	0.0007
11	4.5	143	124	6.0	4.5	0.66	23.3			0.0007
12	5.0	144	123	6.0	4.5	0.66	26.5	21.7	1.3	0.0007
13	5.5	144	123	6.0	4.5	0.66	29.7			0.0007
14	6.0	145	123	6.0	4.5	0.65	32.8	23.9	1.5	0.0007
15	6.5	146	123	6.0	4.5	0.72	36.2			0.0006
16	7.0	146	124	6.0	4.5	0.69	39.5	26.0	1.7	0.0005

Table 4.15 Distillation of TBP from TBP-DBP Solution.(Run 7)

Charge : 21.9 kg
 Reflux Ratio : 1/1
 Still Residue : 10.2 kg
 Cold Trap Residue : 0.06 kg
 Average Boil - Up : 890 kg/m²·h

Cut No.	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distilled kg %		Bottoms		Distillate
		Still	Top	Still	Top			DBP	MBP	Acidity
								w/w	%	mole/kg
1	0	155	126	9.0	4.5	—	—	17.5	0.42	—
2	1	158	130	10.0	4.5	2.30	10.5	18.8	0.77	0.0007
3	2	159	132	10.5	4.5	2.47	21.8	21.2	0.91	0.0004
4	3	161	132	11.0	4.5	2.58	33.6	24.5	1.3	0.0004
5	4	163	133	11.0	4.5	2.63	45.6	29.2	1.9	0.0003
6	4.5	163	132	11.0	4.5	1.39	51.9	32.0	2.4	0.0003

Table 4.1.6 Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 8)

Charge : 23.2 kg
 Reflux Ratio : 1/1
 Still Residue : 11.0 kg
 Cold Trap Residue : 0.1 kg
 Average Boil-UP : 700 kg/m²·h

Cut No.	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distilled		Bottoms		Distillate
		Still	Top	Still	Top			DBP	MBP	Acidity
						kg	%	w/w %		mole/kg
1	0	155	126	8.0	4.0	—	—	26.8	2.0	—
2	0.33	155	129	8.0	4.0	0.60	2.6	27.7	2.4	0.024
3	0.67	156	129	8.5	4.0	0.65	5.4			0.0019
4	1.0	156	129	8.5	4.0	0.63	8.1	29.6	2.4	0.0012
5	1.5	157	129	8.5	4.0	0.93	12.1			0.0008
6	2.0	157	128	8.5	4.0	0.98	16.3	32.2	2.4	0.0007
7	2.5	158	128	8.5	4.0	1.01	20.7			0.0008
8	3.0	159	128	8.5	4.0	1.00	25.0	35.1	3.1	0.0006
9	3.5	160	129	9.0	4.5	1.04	29.5			0.0005
10	4.0	161	129	9.0	4.0	1.03	33.9	38.6	3.8	0.0004
11	4.5	163	129	9.0	4.0	1.01	38.3			0.0004
12	5.0	164	128	9.0	4.0	1.00	42.6	43.3	4.8	0.0003
13	5.5	165	128	9.0	4.5	0.98	46.8			0.0003
14	6.0	166	128	9.0	4.5	1.01	51.2	48.2	6.4	0.0004

Table 4.1 7 Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 9)

Charge : 21.4 kg
 Reflux Ratio : 1/2
 Still Residue : 10.4 kg
 Cold Trap Residue : 0.06 kg
 Average Boil-Up : 700 kg/m² · h

Cut No.	Time h	Temp.		Press.		Distilled kg	Bottoms		Distillate
		Still	Top	Still	Top		DBP	MBP	Acidity
		°C		mmHg			w/w %		mole/kg
1	0	154	127	7.5	4.0	—	25.2	3.5	—
2	0.33	155	128	7.5	4.0	0.78	3.7	28.7	2.8
3	0.67	156	129	8.5	4.0	0.82	7.5		0.0009
4	1.0	157	128	8.5	4.5	0.94	11.9	31.3	3.0
5	1.5	158	128	8.5	4.5	1.25	17.7		0.0003
6	2.0	159	128	8.5	4.5	1.38	24.2	36.8	3.4
7	2.5	161	129	8.5	4.5	1.34	30.5		0.0004
8	3.0	163	128	8.5	4.5	1.33	36.7	42.4	4.6
9	3.5	165	128	9.0	4.5	1.42	43.4		0.0004
10	4.0	168	128	9.0	4.5	1.30	49.4	50.5	6.6

Table 4.1.8 Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 10)

Charge : 19.8 kg
 Reflux Ratio : 1/3
 Still Residue : 10.5 kg
 Cold Trap Residue : 0.05 kg
 Average Boil-Up : 630 kg/m²·h

Cut No.	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distillate		Bottoms		Distillate
		Still	Top	Still	Top			DBP	MBP	Acidity
						kg	%	w/w%	mole/kg	
1	0	155	126	8.0	4.0	—	—	25.6	3.5	—
2	0.33	156	128	8.0	4.0	0.85	4.3	30.4	2.9	0.015
3	0.67	157	128	8.0	4.0	0.92	8.9			0.0009
4	1.00	158	128	8.0	4.0	0.91	13.5	34.1	2.9	0.0006
5	1.33	158	128	8.5	4.0	0.90	18.1			0.0004
6	1.67	160	128	8.5	4.0	0.90	22.6	38.0	3.5	0.0003
7	2.00	161	127	8.5	4.0	0.88	27.0			0.0004
8	2.33	162	128	8.5	4.0	0.92	31.7	42.1	4.3	0.0004
9	2.67	162	127	8.5	4.5	0.86	36.0			0.0004
10	3.00	164	127	8.5	4.5	0.85	40.3	46.8	5.6	0.0003
11	3.33	166	127	8.5	4.5	0.89	44.8	50.0	6.3	0.0004

Table 4.1.9 Distillation of TBP from Reagent TBP. (Run 11)

Charge : 17.9 kg
 Reflux Ratio : 1/1
 Still Residue : 11.1 kg
 Cold Trap Residue : 0.04 kg
 Average Boil-Up : 790 kg/m²·h

Cut No.	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distilled		Bottoms		Distillate
		Still	Top	Still	Top			DBP	MBP	Acidity
						kg	%	w/w %	mole/kg	
1	0	149	126	8.5	4.0	—	—	0.25	0.03	—
2	0.33	150	129	9.0	4.0	0.60	3.3	0.27	0.02	0.0010
3	0.67	151	129	9.0	4.0	0.75	7.5			0.0005
4	1.00	151	129	9.5	4.0	0.74	11.7	0.25	0.01	0.0004
5	1.50	151	129	9.5	4.0	1.10	17.8			0.0004
6	2.00	151	130	9.5	4.0	1.10	23.9	0.30	0.01	0.0003
7	2.50	151	130	10.0	4.0	1.15	30.3			0.0003
8	3.00	152	130	10.0	4.0	1.23	37.2	0.39	0.01	0.0003

Table 4.2.0 Distillation of TBP from TBP-DBP Solution (Run 12)

Charge : 34.5 kg
 Reflux Ratio : 1/2
 Still Residue : 11.0 kg
 Cold Trap Residue : —
 Average Boil-Up : 760 kg/m².h

Cut No.	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distilled		Bottoms		Distillate	
		Still	Top	Still	Top			DBP	MBP	Acidity	n-C ₄ H ₉ OH
						kg	%	w/w %	mole/kg	w/w %	
1	0	150	128	6.0	4.0	0.86	—	9.86	0.10	—	—
2	0.33	151	130	6.5	3.5	0.90	2.5	9.92	0.21	0.0003	0.02
3	0.66	151	130	7.0	4.0	0.99	5.1			0.0008	0.02
4	1.0	151	129	7.0	4.0	1.42	8.0	10.6	0.21	0.0007	0.02
5	1.5	151	129	7.0	4.0	1.45	12.1			0.0007	
6	2.0	152	130	7.0	4.0	1.44	16.3	11.3	0.34	0.0006	0.02
7	2.5	152	130	7.0	4.0	1.37	20.5			0.0005	
8	3.0	151	129	7.0	4.0	1.45	24.5	12.6	0.37	0.0005	0.02
9	3.5	152	129	7.0	3.5	1.44	28.7			0.0005	
10	4.0	152	129	7.0	3.5	1.43	32.9	14.0	0.48	0.0005	0.02
11	4.5	153	129	6.5	3.5	1.44	37.0			0.0006	
12	5.0	152	128	6.5	3.5	1.39	41.2	15.8	0.64	0.0004	0.02
13	5.5	153	129	7.5	3.5	1.49	45.2			0.0004	
14	6.0	153	129	6.5	3.5	1.47	49.6	18.5	0.76	0.0003	0.03
15	6.5	154	129	7.0	3.5	1.42	53.8			0.0003	
16	7.0	154	129	7.0	4.0	1.42	57.9	21.7	1.1	0.0003	0.03
17	7.5	154	129	6.5	4.0	1.37	61.9			0.0005	
18	8.0	155	129	6.5	4.0	1.51	66.3	27.1	1.5	0.0003	0.03

Table 4.2.1 Distillation of TBP from TBP-DBP Solution. (Run 13)

Charge : 37.6 kg
 Reflux Ratio : 1/2
 Still Residue : 7.90 kg
 Cold Trap Residue : 0.29 kg
 Average Boil-Up : 650 kg/m² · h

Cut No.	Time h	Temp. °C		Press. mmHg		Distilled		Bottoms		Distillate	
		Still	Top	Still	Top			DBP	MBP	Acidity	n-C ₄ H ₉ OH
						kg	%	w/w %	mole/kg	w/w %	
1	0	159	121	—	3.5	—	—	25.7	1.3	—	—
2	0.33	159	125	—	3.5	0.65	1.7	25.4	1.6	0.0070	0.25
3	0.67	159	129	8.5	4.0	0.93	4.2			0.0026	0.27
4	1.0	157	120	8.5	4.0	1.06	7.0	26.7	1.7	0.0021	0.20
5	1.5	157	129	8.0	4.0	1.46	10.9			0.0014	
6	2.0	157	129	7.5	4.0	1.44	14.7	29.0	1.9	0.0010	0.13
7	2.5	156	129	7.5	4.5	1.59	19.0			0.0007	
8	3.0	156	128	7.0	4.5	1.39	22.7	31.4	2.3	0.0007	0.14
9	3.5	156	128	6.5	4.0	1.37	26.3			0.0006	
10	4.0	157	128	6.5	5.0	1.34	29.9	33.8	2.8	0.0005	0.14
11	4.5	157	128	6.5	4.0	1.32	33.4			0.0004	
12	5.0	157	127	6.0	4.0	1.23	36.6	37.4	3.4	0.0005	0.15
13	5.5	157	126	6.0	4.0	1.30	40.1			0.0005	
14	6.0	157	126	5.5	4.0	1.16	43.2	40.6	4.1	0.0004	0.16
15	6.5	157	125	5.5	4.0	1.15	46.3			0.0003	
16	7.0	157	124	5.5	4.0	1.08	49.1	50.7	4.8	0.0003	0.20
17	7.5	158	124	5.5	5.0	1.02	51.8			0.0003	
18	8.0	160	125	5.0	4.0	1.08	54.7	56.2	6.3	0.0003	0.22
19	8.5	163	125	5.0	4.0	1.11	57.7			0.0004	
20	9.0	166	125	5.0	3.5	1.13	60.7	54.7	7.9	0.0003	0.37
21	9.5	169	125	5.5	4.0	1.10	63.6			0.0003	0.46
22	10.0	174	127	5.5	4.0	1.14	66.6	60.3	11.7	0.0004	0.70
23	10.33	176	127	6.0	4.0	0.78	68.7	61.0	14.0	0.0003	1.2
24	10.67	180	127	7.0	4.0	0.68	70.5	61.0	15.4	0.0004	1.8
25	10.83	182	128	7.0	5.5	0.38	71.5	62.0	17.5	0.0004	2.1
26	11.00	183	127	7.5	5.5	0.28	72.3	64.0	18.2	0.0006	2.8
27	11.17	185	127	8.5	7.0	0.26	73.0	64.1	20.7	0.0009	3.6
28	11.33	187	127	9.5	8.0	0.22	73.5	65.2	23.7	0.0009	4.1

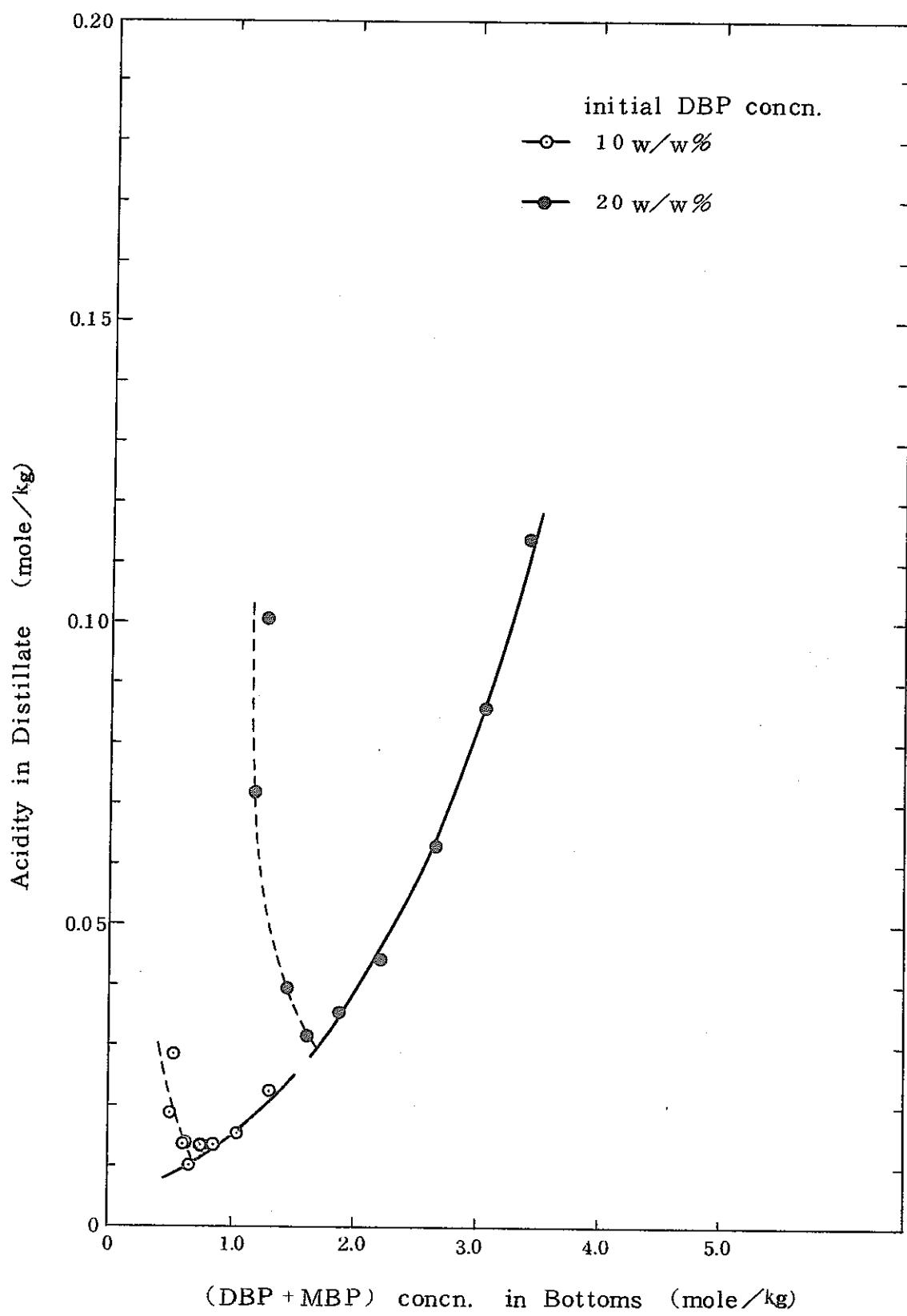


Fig. 4.12 Simple Distillation of TBP from TBP-DBP solution.

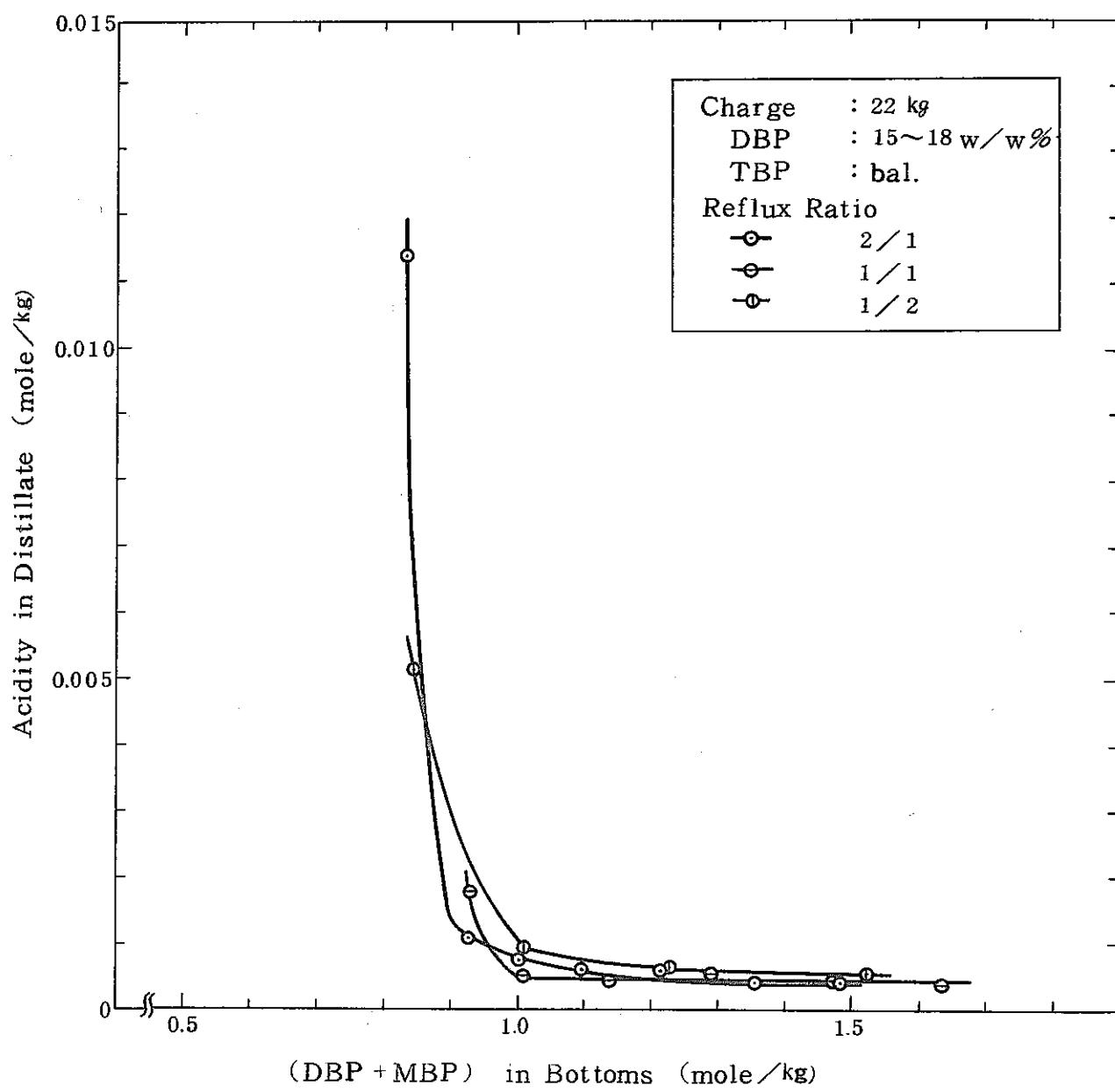


Fig. 4.13 Distillation of TBP from TBP-DBP Solution.
Influence of Reflux Ratio on Acidity in Distillate.

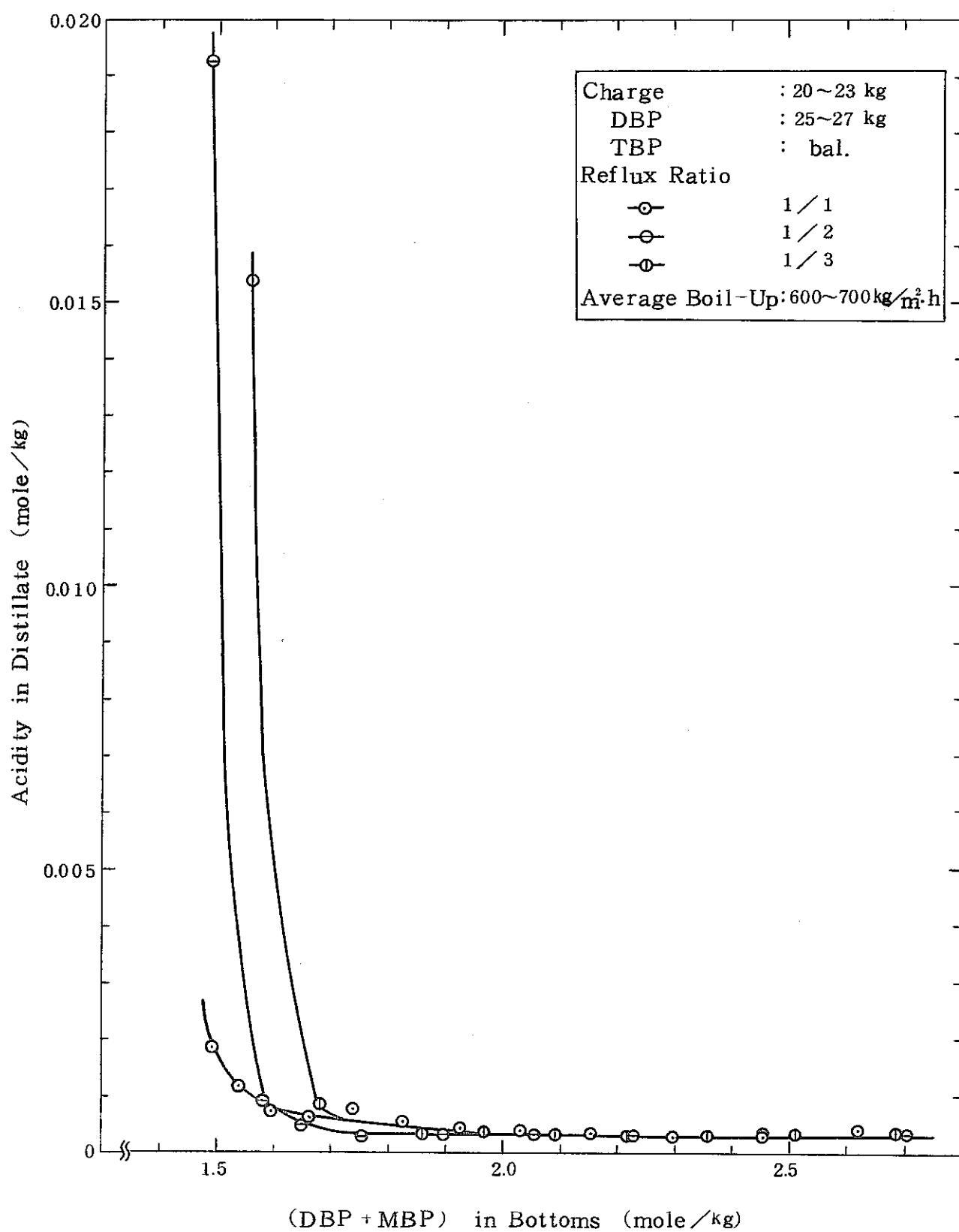


Fig. 4.14 Distillation of TBP from TBP - DBP Solution.
Influence of Reflux Ratio on Acidity in Distillate.

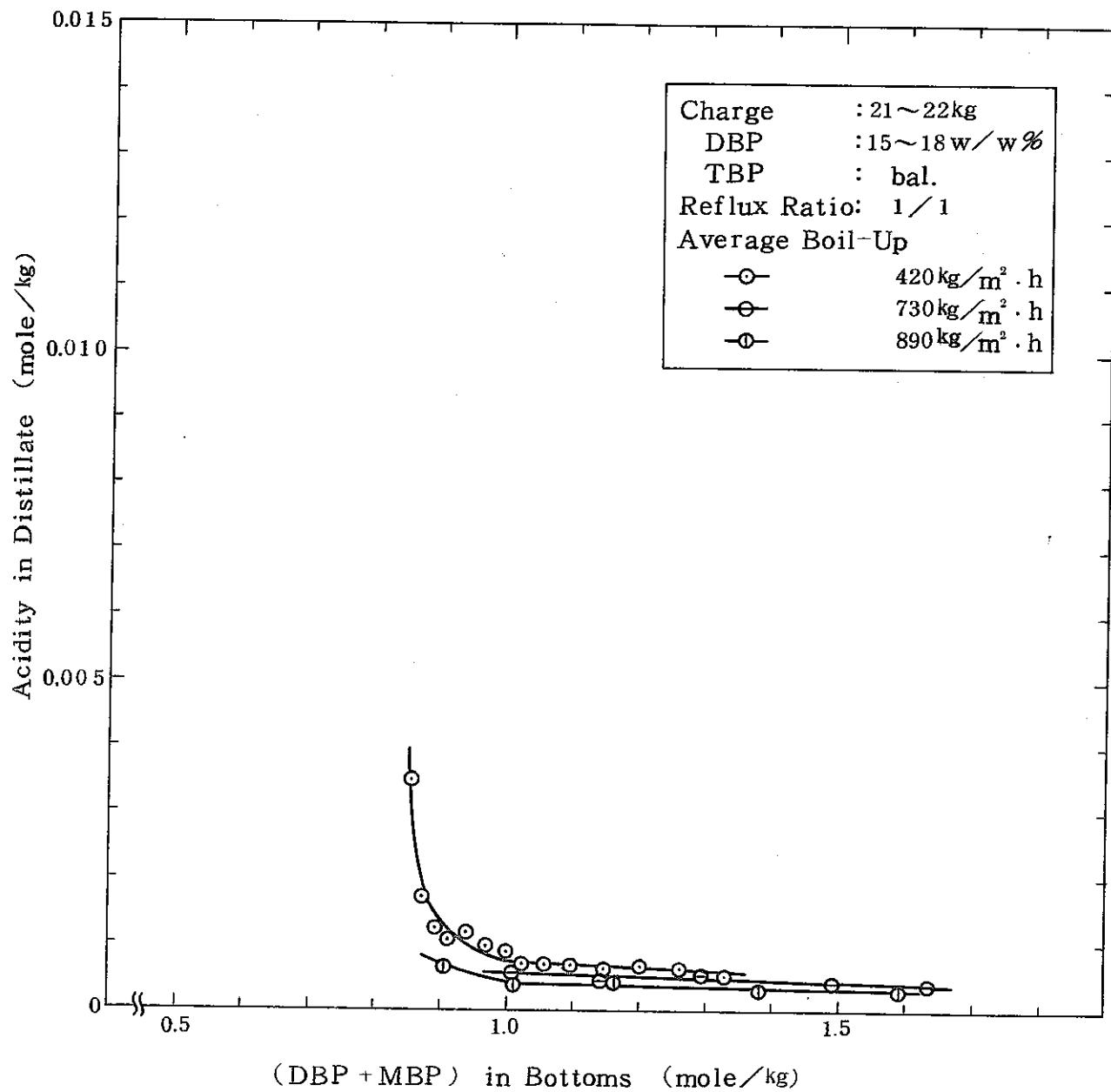


Fig. 4.15 Distillation of TBP from TBP - DBP Solution.
Influence of Average Boil - Up on Acidity in Distillate.

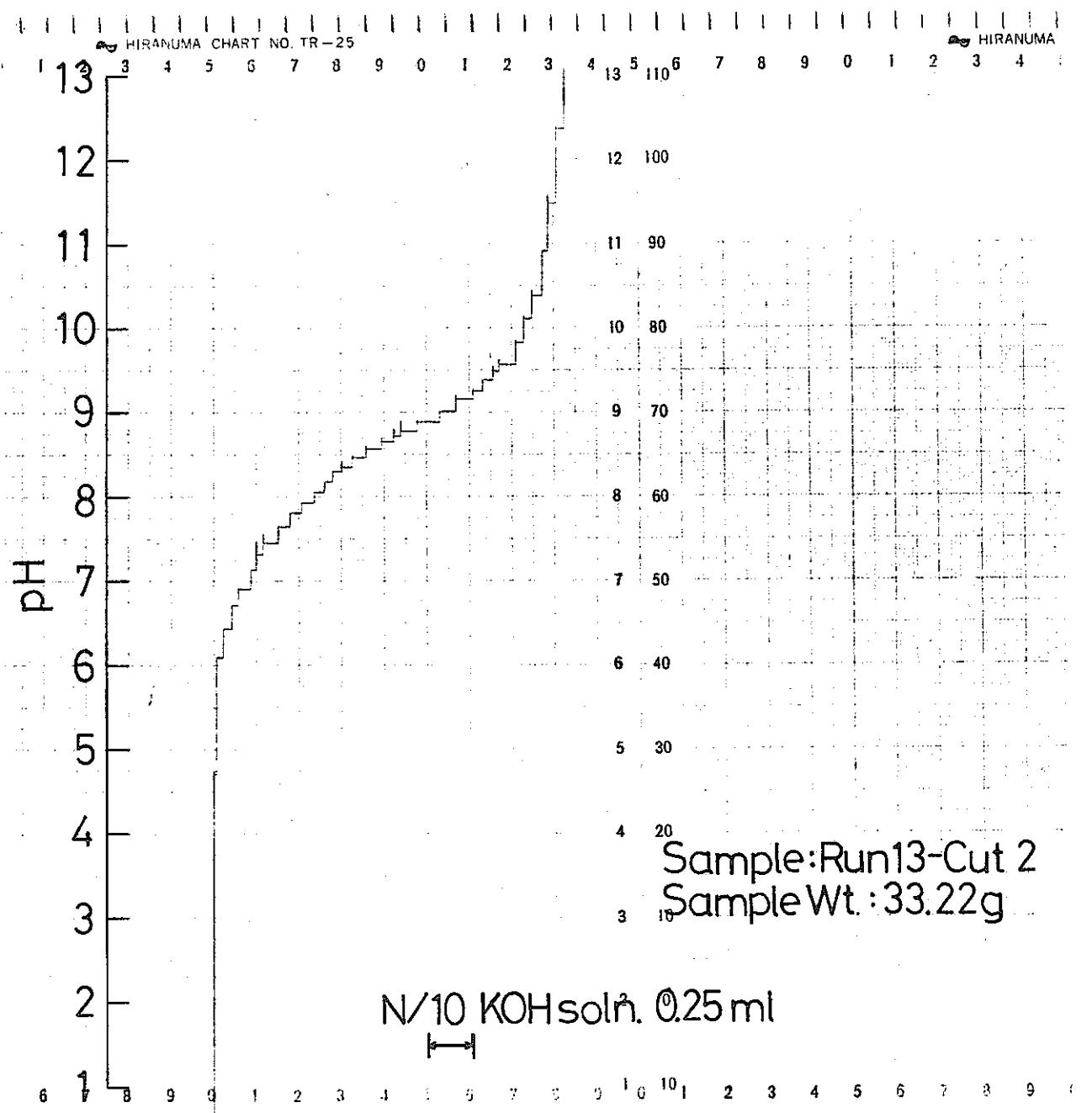


Fig. 4.16 Titration Curve of Initial Distillate of TBP-DBP Solution.

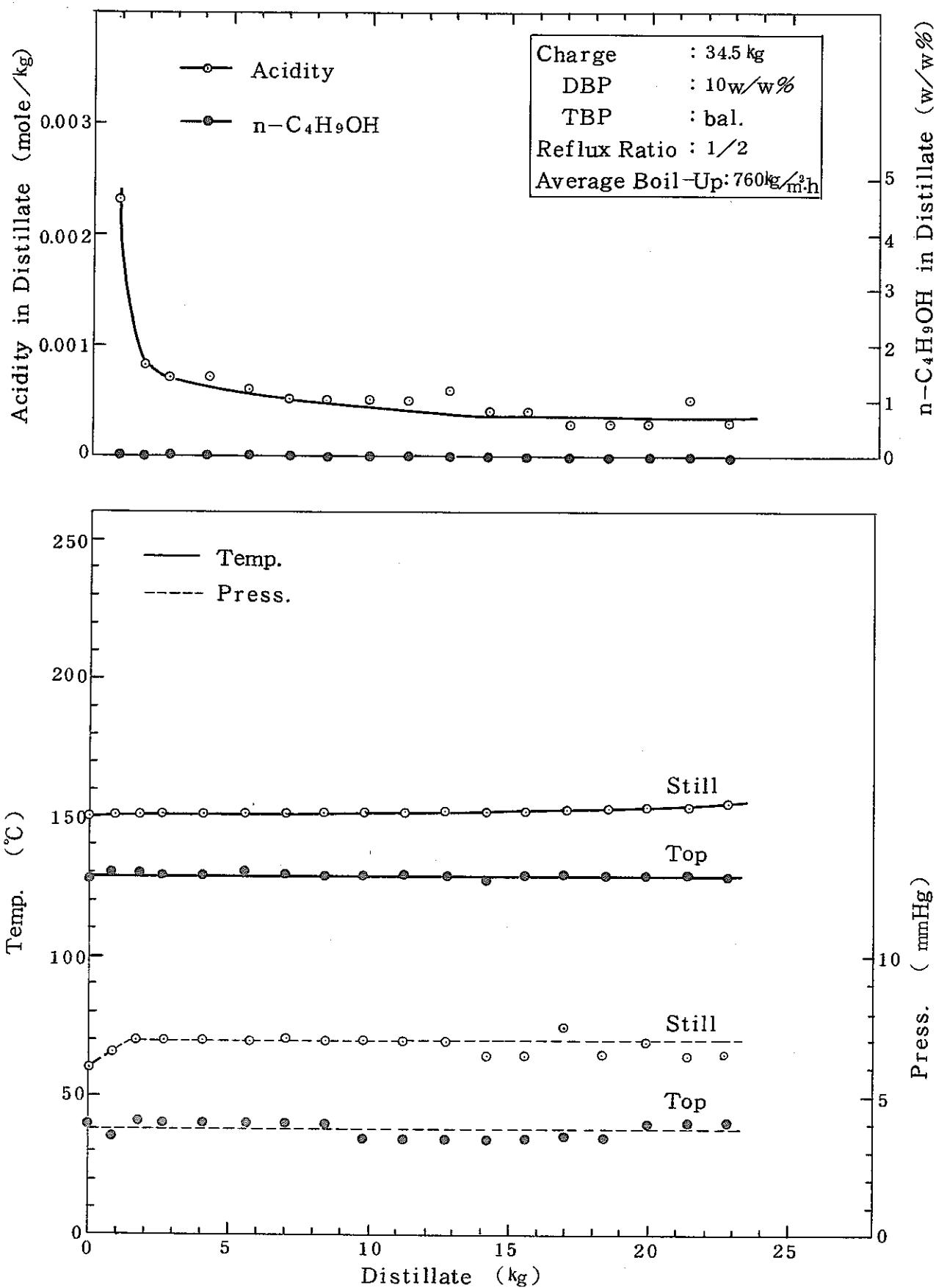


Fig. 4.17 Distillation Curve for TBP-DBP Solution. (Run 12)

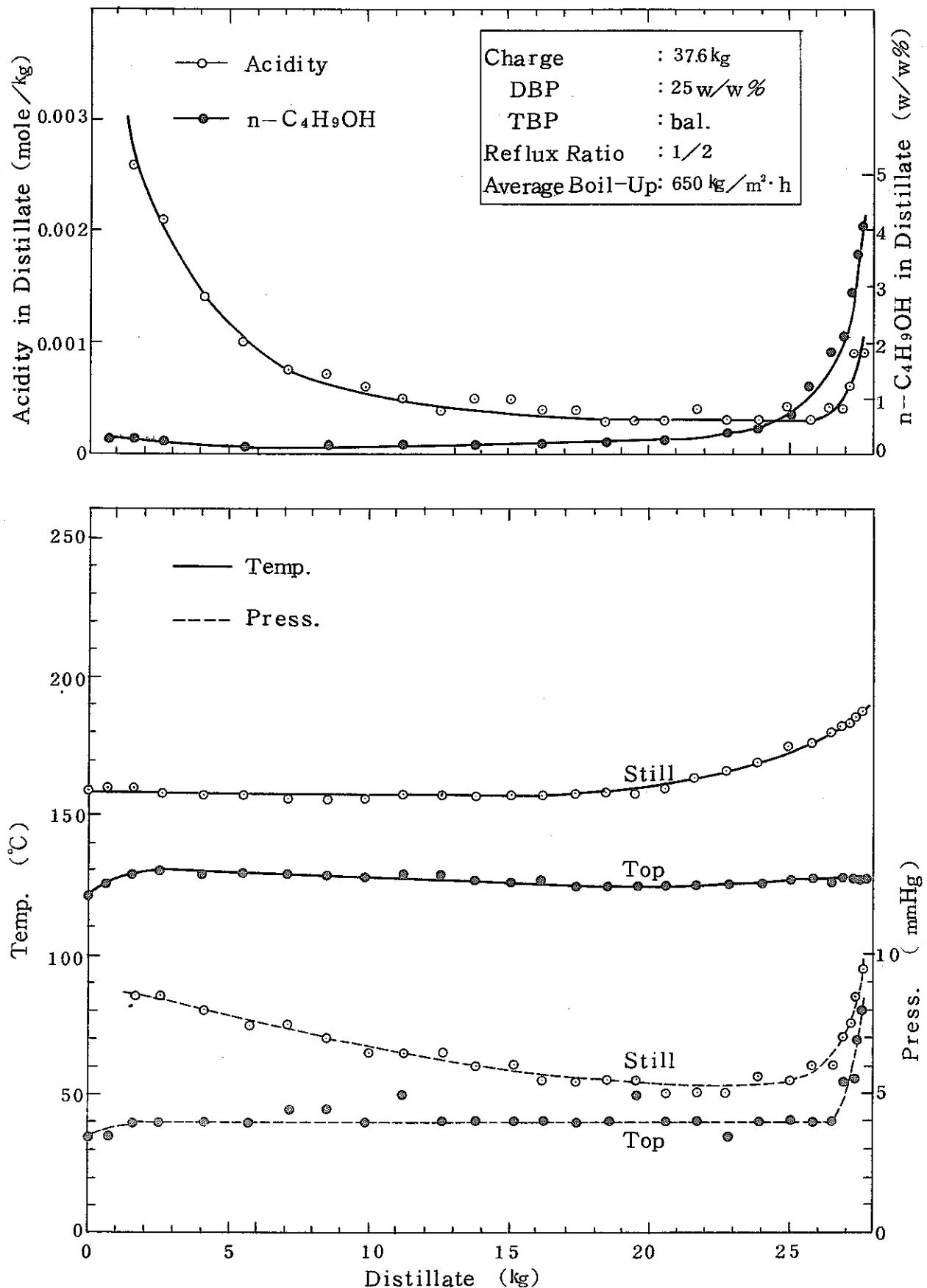


Fig. 4.18 Distillation Curve for TBP-DBP Solution. (Run 13)

Table 4.22 Quality of Recovered TBP.

	Recovered TBP	Reagent TBP
Specific Gravity (20°C/20°C)	0.978	0.979
Acidity (mole/kg)	0.0006	0.0003
n - C ₄ H ₉ OH (w/w%)	0.23	-
Weight Loss (105°C. 3h) (%)	0.464	0.345

Table 4.23 Quality of Still Residue.

Specific Gravity	1.107 (20°C/20°C)
DBP	65.2 (w/w%)
MBP	23.7 (w/w%)

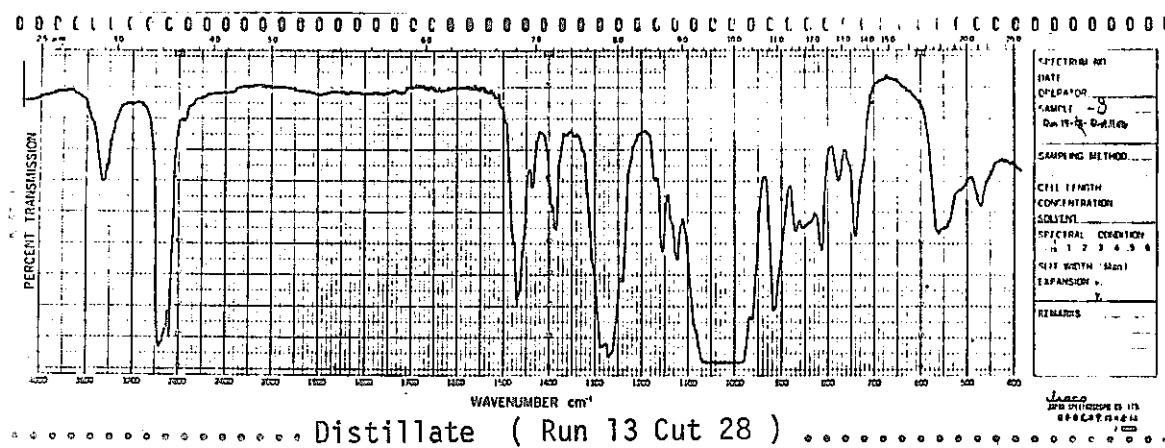
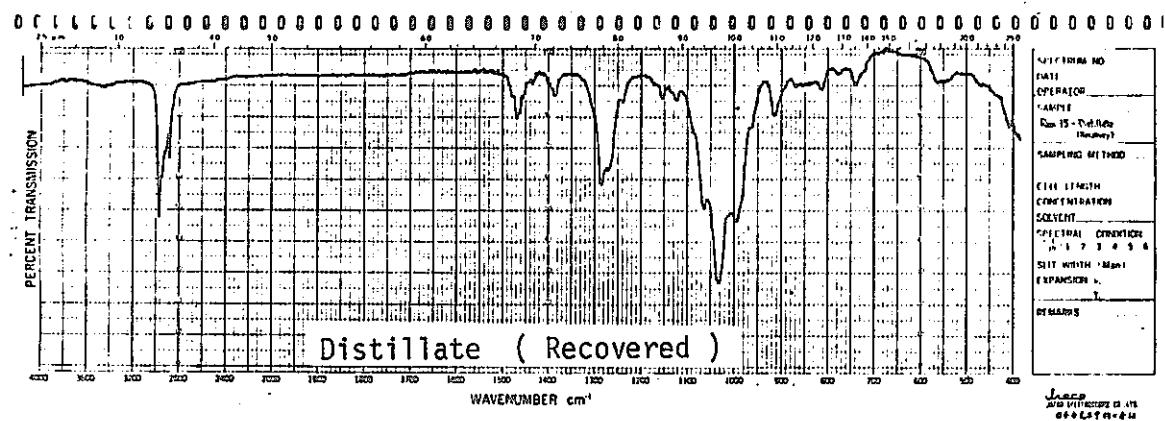
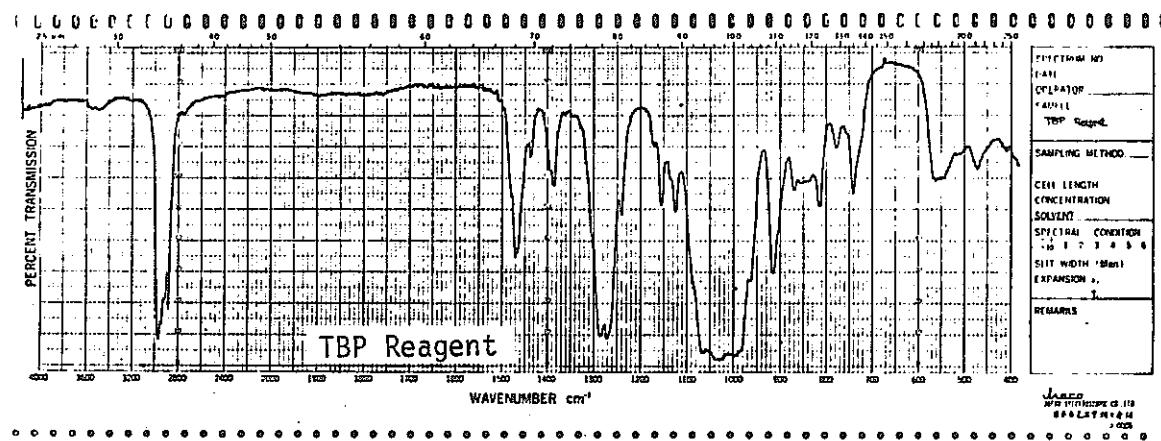
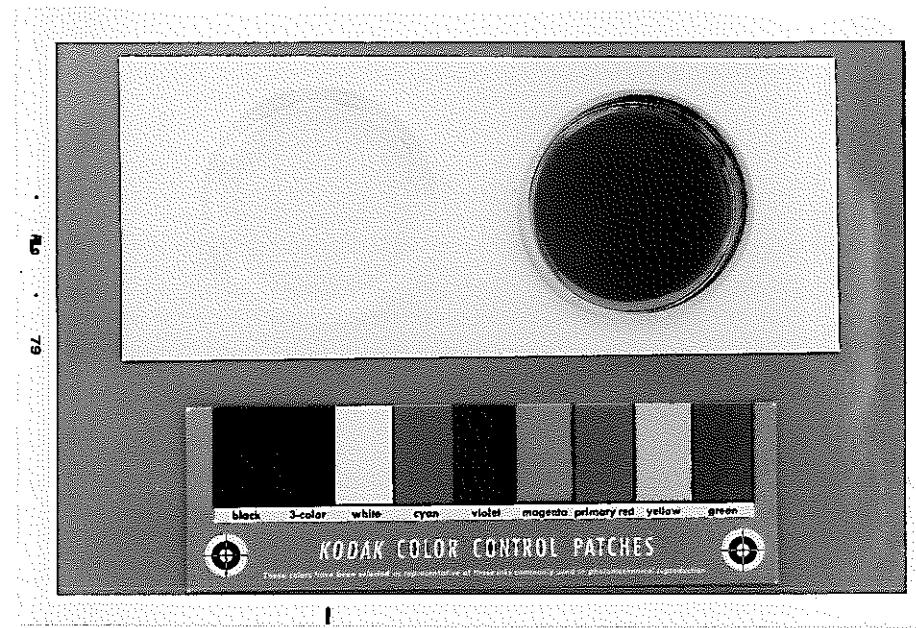


Fig. 4.19 IR Absorption Spectra of Recovered TBP.



Distillate

Still Residue

Photo 4.2 Recovered Distillate and Still Residue.

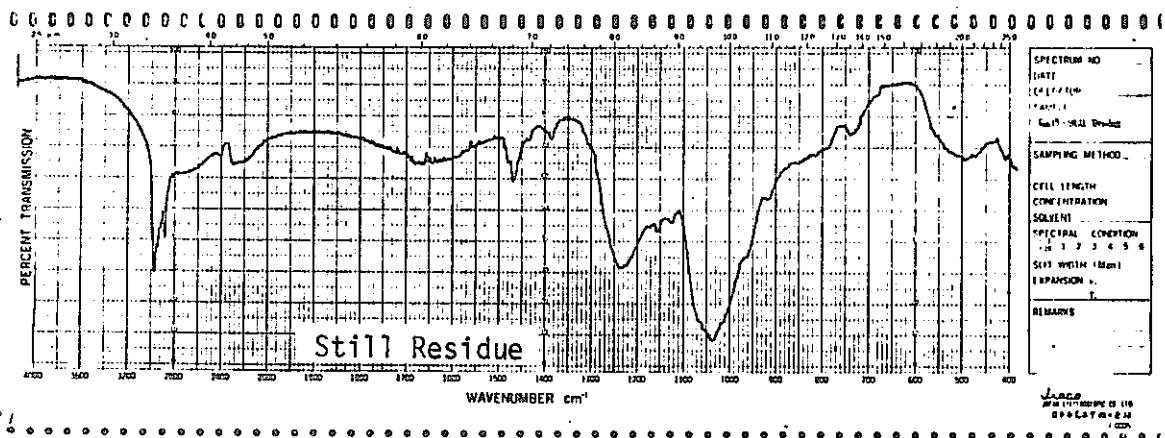
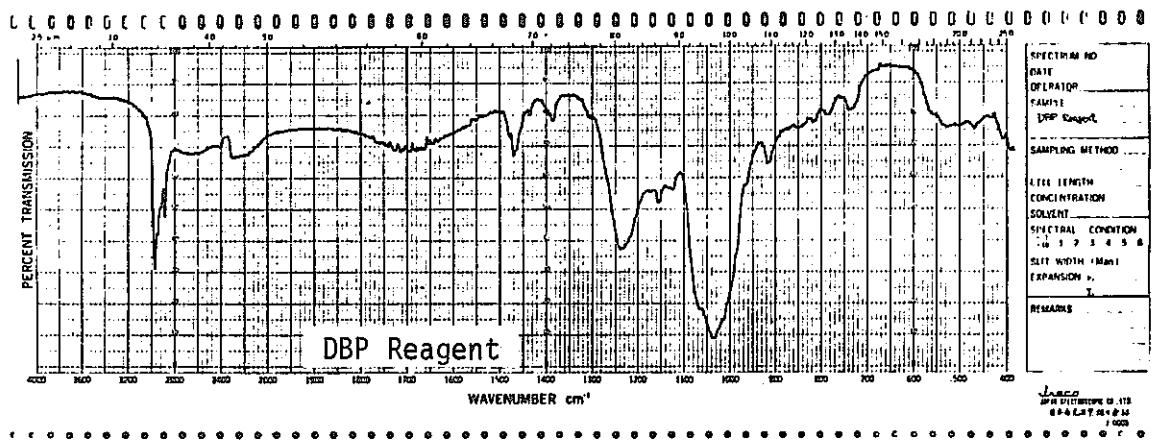


Fig. 4.20 IR Absorption Spectra of Still Residue.

Table 4.24 Material Balance of Run 12 and 13.

	TBP	50.2 kg
Charge	DBP + MBP	10.9 kg
	Total	61.1 kg
Distillate		50.5 kg
Still Residue		7.9 kg
Cold Trap Residue		0.3 kg

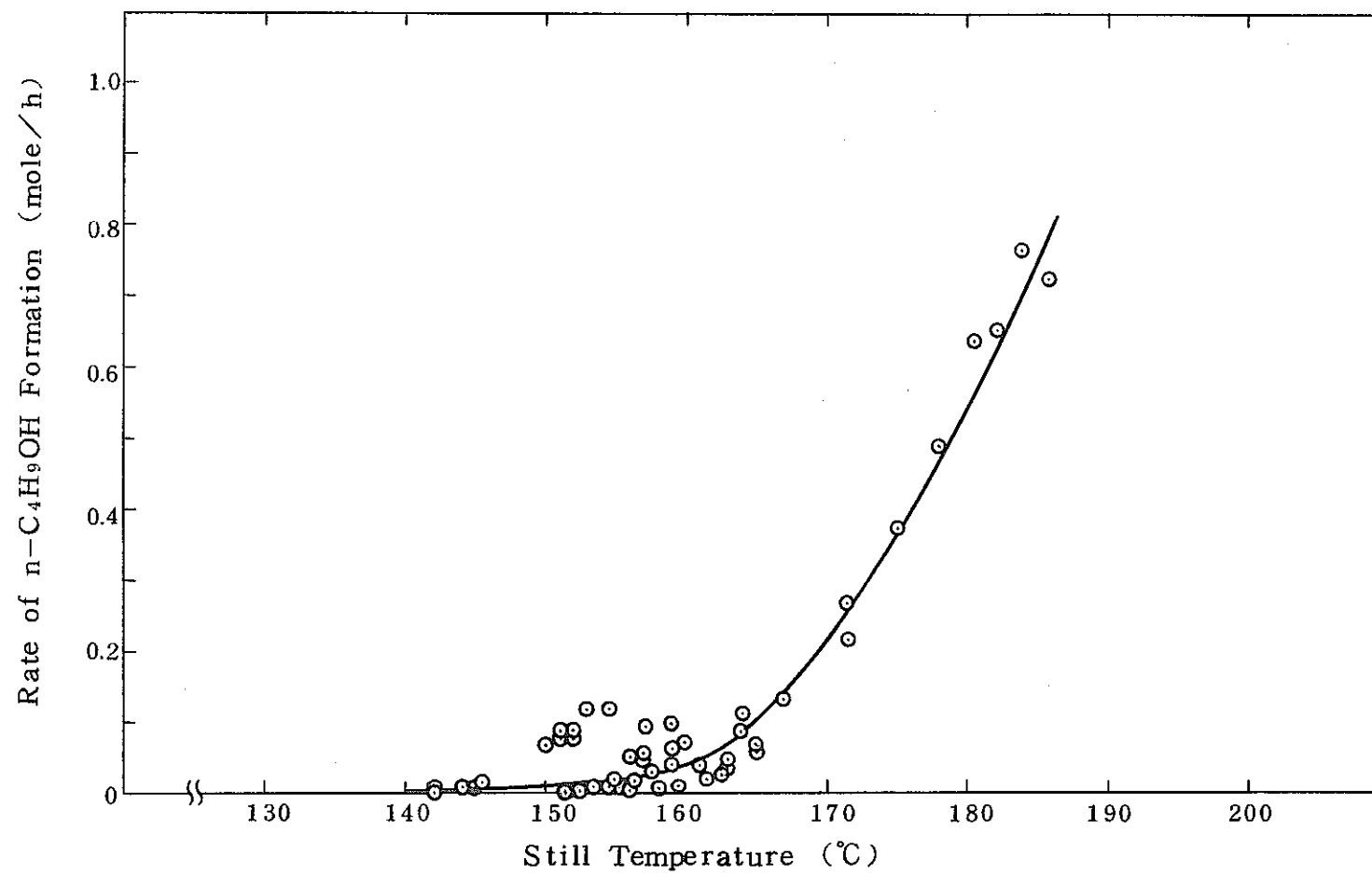


Fig. 4.21 Rate of $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ Formation in TBP-DBP Solution.

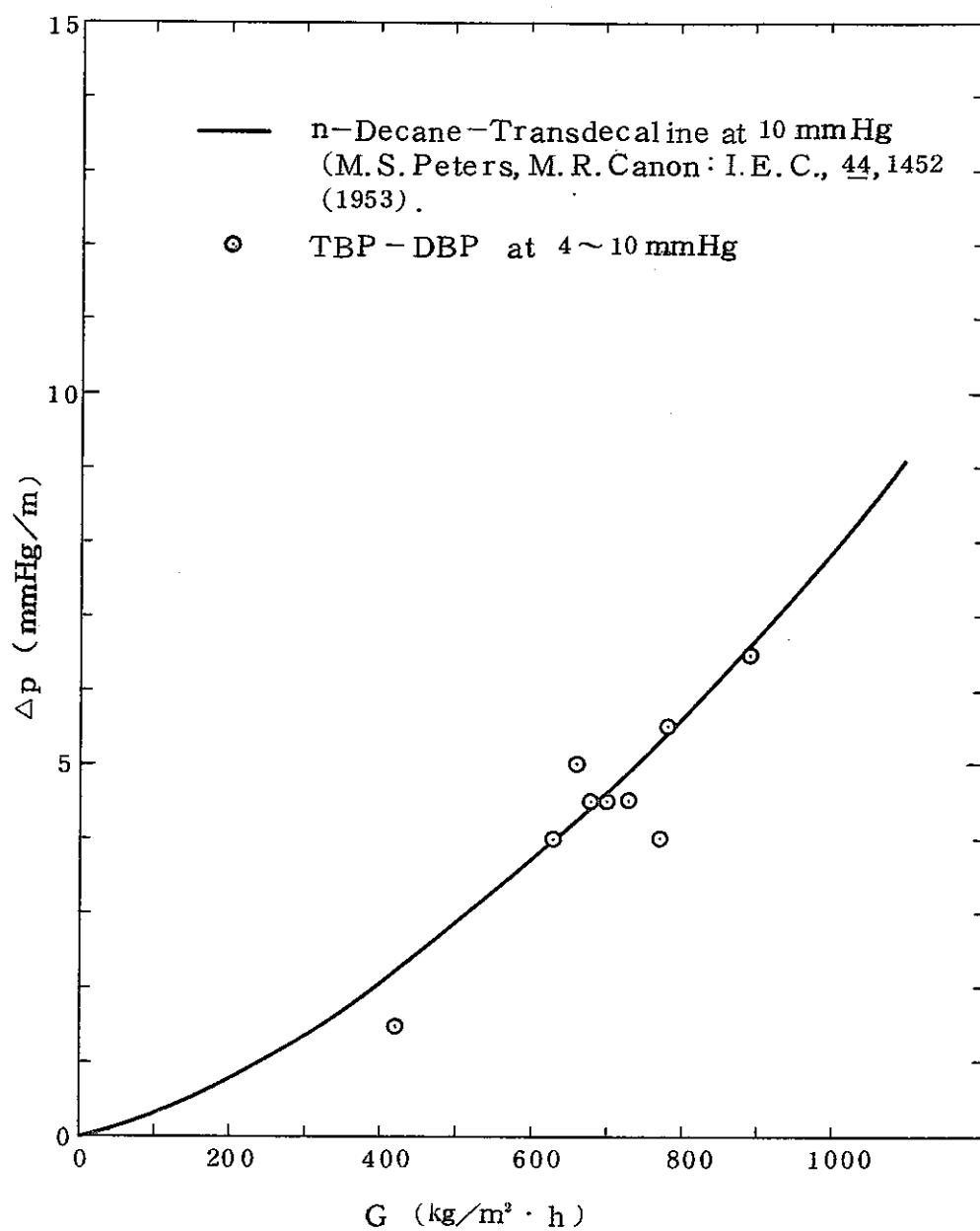


Fig. 4.22 Pressure Drop of $1/4$ inch McMahon Packing.