

# LOTUSプロセス技術開発(Ⅲ)

——低温晶析法によるTBP-nドデカン系混合溶媒の粗分離試験——

1991年12月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついては複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所  
技術開発推進部・技術管理室

LOTUSプロセス技術開発 (Ⅲ)  
— 低温晶析法によるTBP-nドデカン系混合溶媒の粗分離試験 —

根本 剛\* 大内 仁\*  
岡田 尚\* 近藤 勲\*  
高橋芳晴\*

要 旨

再処理プロセスやスクラップ燃料湿式回収プロセスに用いているTBP-nドデカン系混合溶媒のソルトフリー再生処理を目指して、凍結真空乾燥法、低温真空蒸留法、低温晶析法等の低温技術による技術開発を行っている。これらの低温技術の中から低温晶析法を取り上げ、模擬TBP-nドデカン系混合溶媒を用いて、TBPとnドデカンの粗分離試験を行った結果、次に示す結論を得た。

- (1) TBPの希釈剤である高融点物質のnドデカンが最初に結晶化し、その結晶成長速度は冷媒の温度に依存すると共に、TBPの取り込み率に影響する。最終的にはnドデカン中にTBPを取り込みシャーベット状になる。
- (2) TBPはnドデカンの結晶成長の過程で未結晶部に押し出されるため、nドデカンの結晶とTBPが粗分離できる。
- (3) nドデカン結晶中に取り込まれたTBPは、冷却エタノールと接触することにより洗浄できる。
- (4) 溶媒再生プロセスの前処理に本低温晶析法を採用することにより、従来考えていた低温真空蒸留法で処理する対象物を削減する可能性があると共に、主再生処理プロセスとしても適用性がある。

---

\* 核燃料技術開発部 転換技術開発室

## 目次

1. 緒言	1
2. TBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡図と低温晶析	2
3. 実験装置及び方法	4
3.1 試薬及び実験装置	4
3.1.1 試薬	4
3.1.2 実験装置	4
3.2 実験方法	5
3.2.1 冷却温度による結晶成長速度測定	5
3.2.2 結晶体の表面洗浄	5
3.3 分析方法	5
4. 実験結果及び考察	6
4.1 TBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡状態図	6
4.2 低温晶析法によるTBP-nドデカンの粗分離	8
4.2.1 冷却速度によるTBP-nドデカン分離時の結晶化速度	8
4.2.2 冷却速度によるTBP-nドデカン分離時の結晶中のTBP濃度分布	9
4.2.3 分別晶析時の未晶析部中のTBP濃度の経時変化	10
4.2.4 晶析時におけるnドデカンの結晶純度	11
4.2.5 晶析時の結晶状態観察	11
4.3 エタノール溶液による結晶体の洗浄効果	13
4.3.1 洗浄液の選定	13
4.3.2 冷却エタノール洗浄液による洗浄効果(1)	13
4.3.3 冷却エタノール洗浄液による洗浄効果(2)	15
4.3.4 nドデカン結晶体内へのTBPの取込み挙動	16
5. 低温晶析法による再生処理プロセス概念	18
6. 結論	20
7. 参考文献	21

## 1. 緒言

使用済燃料再処理プロセスあるいは核燃料加工工場のスクラップ湿式回収プロセスの溶媒抽出工程では、TBP-nドデカン系混合溶媒を使用している。この溶媒は抽出操作中に放射線損傷、硝酸、熱等により劣化し、劣化物により第三相の生成、相分離の困難さ、リーク等支障をきたすため、劣化物を除去する必要がある。これらの劣化物を除去する方法として、従来から苛性ソーダ、炭酸ソーダ溶液等によるアルカリ洗浄法<sup>1)</sup>が主流であるが、副生物として劣化物を含む放射性洗浄廃液が多量発生する欠点がある。そのために、後工程の廃液処理工程の簡素化あるいは放射性廃棄物の低減化の観点から、塩を使用しないソルトフリー洗浄法<sup>2)</sup>の開発が行われている。このように、アルカリ洗浄法の廃液処理上の欠点を改良する目的で開発された硝酸ヒドラジン洗浄法等にも、放射性洗浄廃液中に含まれるヒドラジンを分解するための電解装置の設置やヒドラジン自体の化学的不安定さ等が挙げられている。

LOTUSプロセス<sup>3)</sup>では試薬を全く使用しないソルトフリー溶媒再生技術として、これまで凍結真空乾燥法<sup>4)</sup>を選定し技術開発を進めている。この方法は溶媒を約-60℃まで冷却・凍結した後、nドデカン、TBP及びDBP金属錯塩等を含む劣化物をそれぞれの蒸気圧の差を利用して分留するものであり、粗分離したnドデカン及びTBP中の不純物は吸着カラム<sup>5)、6)</sup>により除去・精製し、再利用することを目指している。さらに、最終的に残渣として残る劣化物は安定貯蔵や減容化の面から焼却・無機化させる方向で検討している。しかし、本法ではnドデカン及びTBPの蒸気圧が低いために、装置の大型化、処理速度の向上化が開発ポイントになっている。

現在、この解決策の一つの方法として、凍結真空乾燥法に代わり低温真空蒸留法を検討している。すなわち、高真空(10<sup>-3</sup>torr)下で、nドデカン及びTBPをそれぞれ0℃、+40℃で真空蒸留し劣化物を残渣として缶底に残す方法である<sup>7)</sup>。この方法は、処理温度を若干高温側にシフトさせることにより処理速度が速くなる改良案であり、基本的には処理対象溶媒を全量処理することには変わらない。

我々は、低温真空蒸留装置で処理する処理対象物を減らす方法(前処理法)として、溶媒中のnドデカンとTBPが低温晶折法により分離の可能性があることを予備実験の結果から確認できた<sup>8)</sup>。この方法は処理対象溶媒をnドデカンの凝固温度以下まで冷却し、nドデカンを結晶体、TBP(含むDBP)を液相とし、固液分離する方法である。すなわち、nドデカンをTBPから粗分離し、液相(TBP、DBP金属錯塩、劣化物等)のみを低温真空蒸留法により処理し、処理対象溶媒量を削減できる見通しが得られた。本報では、全く新しい低温晶折法による模擬溶媒の粗分離試験で得られた結果について報告する。

## 2. TBP-nドデカン系混合溶媒の 固液平衡図と低温晶析

TBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡図は最も単純な単純共晶型の変形である<sup>9)</sup>。TBP-nドデカン系混合溶媒をビーカーに入れて、凝固温度以下に冷却した恒温槽中で冷却すると、溶媒の外側がその凝固温度に達するとビーカーの内側にnドデカンを主成分とする結晶がゆっくりと中心部に向かって成長する。その際、TBPは液相中に残って濃縮される。液相中でのTBPの移動とnドデカンの析出する現象、すなわち一般的に言うところの相変化の際における相間境界面での混合物の成分が再分布する偏析現象が起こる。単純な偏析によって目的成分の純度を向上させる方法として、ノルマル・フリージングがある。この方法は、溶液の一端から徐々に固化させるもので、固体中の不純物が減少し、液相中で逆に増加するものである。このような偏析現象の原理<sup>10)</sup>については、模式的に示した図-2.1の共晶型固液平衡図により説明することができる。

混合溶媒中の成分Aの濃度がJである液体を徐々に冷却すると、組成は不変のまま温度が下がる。液相線と合致する温度Nに達すると、成分Aの純粋な結晶(初晶)が分離しはじめ、液相中の成分Bの濃度は増加する。さらに、冷却を続けると成分Aの分離が続き、残りの液相の濃度と温度は液相線(NU)に沿って変化する。例えば、点Qは結晶AがPQ/PR、濃度Pの液がQR/PRの割合で共存する平衡状態にある混合系を示している。そして、成分Aは成分Aの固相線に沿って晶析を続けながら温度降下する。一方、液相は液相線(NPU)に沿って降下し、成分Aが晶析した分だけ成分Bの濃度が上昇しながら、共晶点に向かって成分Aの冷却速度と同じ速度で降下し、この傾向は共晶点に達するまで続く。共晶点に達すると、液体はその濃度と温度とを保ちつつ固化しはじめ、全て結晶として晶析するまで温度変化がない。点Tは温度Zでの混合系を示し、含まれる固体Aと共晶体の割合はそれぞれTV/ZVとZT/ZVになる。

TBP-nドデカン系混合溶媒をnドデカンの凍結温度-10℃以下に冷却し、結晶化したnドデカンと液体のTBPを固液分離し、nドデカンの純度を向上させると同時に、劣化物であるDBP金属錯体が高粘性であるため、nドデカンに取り込まれないという原理である。

このように単純共晶型の場合には、原理的に共晶温度以上の温度で析出した結晶の中に他の成分は存在しないはずである。しかし、実際に通常の晶析操作で得られる結晶体の分離効率は100%にならないことが多い<sup>11)</sup>。また、与えられた条件下で得られる結晶体の組成は他の成分も含まれるために、あたかも固溶体のような挙動を示す場合が大部分である。したがって、分離と精製を目的とした有機物の晶析操作においては、高純度の結晶を得るためには多段晶析や多回晶析さらには圧力晶析法を採用するのが一般的である。

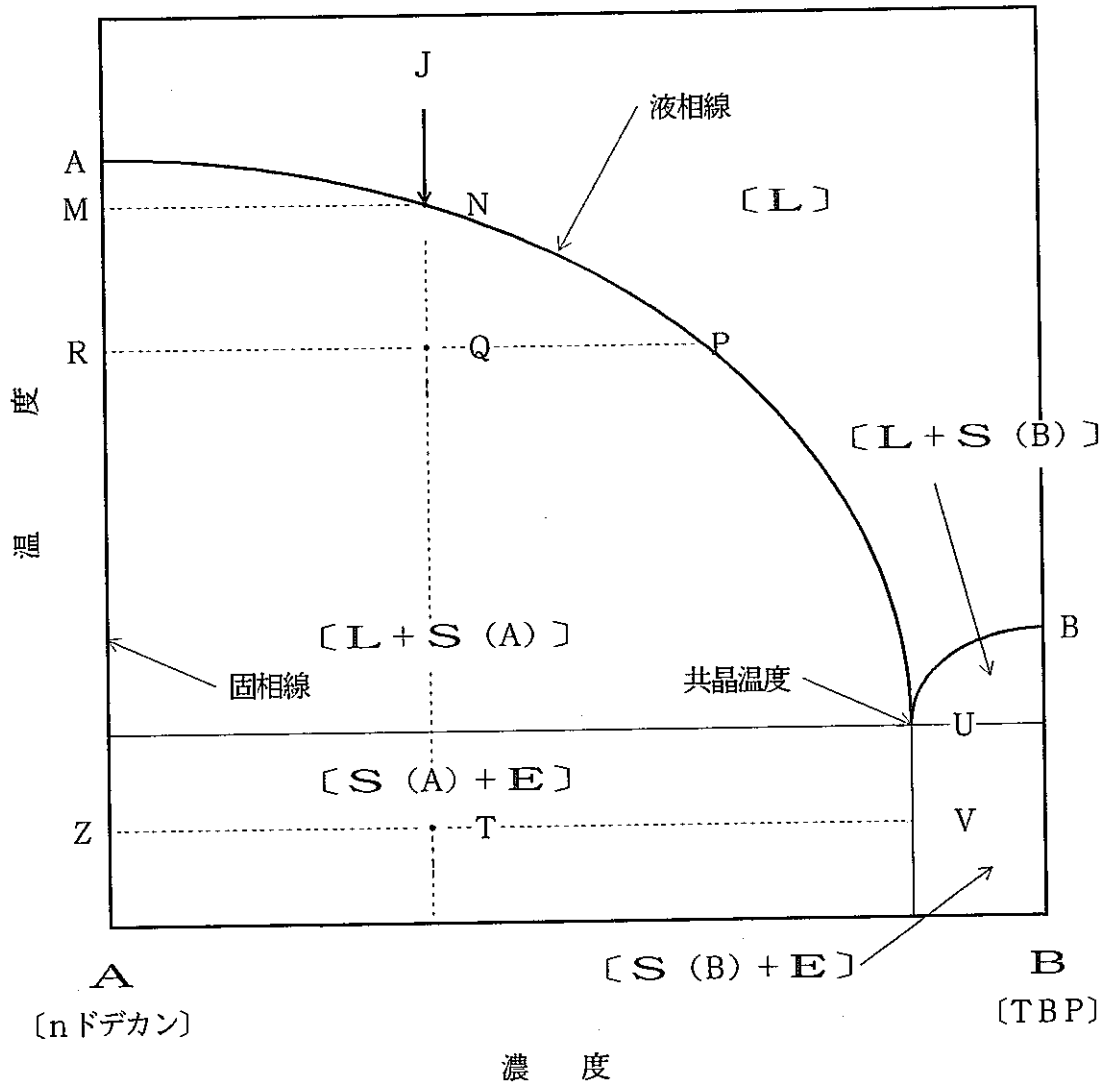


図-2.1 模式的なTBP-nドデカン系混合溶媒の単純共晶型固液平衡図

### 3. 実験装置及び方法

#### 3.1 試薬及び実験装置

##### 3.1.1 試薬

りん酸トリ-*n*-ブチル  $[[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_3\text{P}=\text{O}$  , TBP (特級, 和光純薬工業製) , *n*ドデカン  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$  , (特級, 関東化学製) ] は, 市販の特級試薬を使用した。

30%TBP-*n*ドデカンは, 市販のTBPに*n*ドデカンで希釈して30%TBPに調整した。

##### 3.1.2 実験装置

TBP-*n*ドデカン系混合溶媒の低温晶折法による*n*-ドデカン及びTBPの分離の可否について検討するためには, 大気圧下での固液平衡図に基づいた分離条件による分離効率及び分離成分の純度の確認が必要である。そのための装置として, 市販の循環式低温恒温液槽を使用した。この装置の簡単な構成図を図-3.1に示す。恒温槽内に保持した試験用容器は, 容量約100ml ( $\phi 56 \times 70$ ) のものを用い, 側面から冷却させるため容器底部に断熱材用の樹脂をコーティングした。また, 試料容器内には, 内部温度を測定する熱電対を装備した。なお, 恒温槽内の制御可能な温度範囲は  $+5.0^\circ\text{C} \sim -4.0^\circ\text{C}$  であり, 精度  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  で制御できる。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 冷却温度による結晶成長速度測定

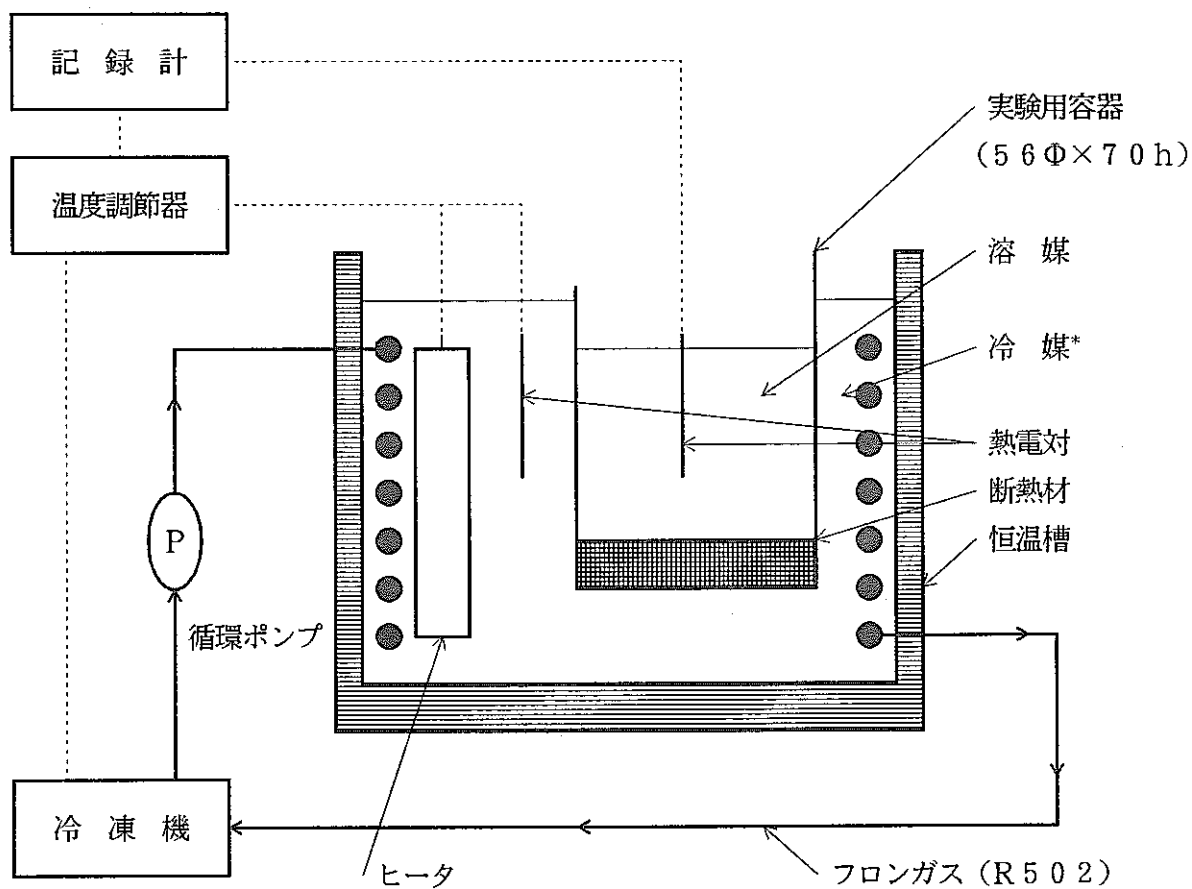
TBP-*n*ドデカン系混合溶媒 (60ml) を試験用容器に入れ, 予め所定の温度 ( $-1.5^\circ\text{C}$ ,  $-2.0^\circ\text{C}$  及び  $-3.0^\circ\text{C}$ ) に冷却した恒温槽内に挿入し, 固液平衡状態になるまで側面から冷却する方法で凍結操作を行った。その間, 30分毎に容器の中心部 (未凍結部) から試料を採取し, その濃度を分析して組成の経時変化を調べた。また固液平衡状態に到達後 (約3~4時間), 横方向に試料を採取し濃度分布を求めた。なお, 試験中の恒温槽温度, 試料温度等は自動記録計に記録した。

##### 3.2.2 結晶体の表面洗浄

試験容器表面に生成した結晶体を保持しながら, 液相をスポイト等で除去し, 予め晶析温度と同じ温度の冷却エタノール液を同量静かに注入し洗浄した。次いで, 結晶体と冷却エタノール洗浄液を分離し, 結晶体を室温下で融解した試料と洗浄液中の*n*ドデカン及びTBP濃度を求めた。

#### 3.3 分析方法

溶媒中の*n*-ドデカン及びTBP濃度は, 充填カラム (TENAX GC 60~80 mesh 充填剤に PEG-20M 10% をコーティング) を用いたガスクロマトグラフ<sup>1)2)</sup> により測定した。



冷媒\* : 70%エチレングリコール - 水系 (凍結温度-55℃)

図-3.1 晶析用実験装置の概略図

## 4. 試験結果及び考察

### 4.1 TBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡状態図

低温晶析法によりTBP-nドデカン系混合溶媒を分離する際、分離の可能性及び結晶中の純度の程度を予想するためには、先ず対象とする系の固液平衡関係を知る必要がある。特に、混合系溶媒の晶析分離の場合、処理対象溶液の固液平衡状態が理想系か非理想系か、単純共晶系か固溶体かにより分離効率が異なるために、基本的に必要である。

本系の大気圧下での状態図について文献検索をしたが全く見当たらず、わずかにTBP-水系の状態図<sup>13)</sup>があるだけである。このことは、これらの溶媒系の操作温度が室温以上を想定して選択したためであり、低温領域での関心が少なく研究が全くなれていないことを示唆している。

これまでの予察試験の結果<sup>14)</sup>、nドデカンの凝固点<sup>15)</sup>  $-9.6^{\circ}\text{C}$ でシャーベット状の凍結状態になり、 $-30^{\circ}\text{C}$ では見掛け上系全体が凍結することを確認している。この状態を熱的挙動により確認するため、示差走査熱量計により固液平衡状態図の測定を行った結果を図-4.1に示す<sup>9)</sup>。

2成分系有機物の固液平衡では、一般に固相で互いに全く溶け合わない系が大部分であるが、一部の有機物は固溶体を作ることが知られている<sup>16)</sup>。TBP-nドデカン系混合溶媒では、両者間に分子の大きさ、結晶構造、さらには極性等の性質がかなり異なっているため、固溶体を形成する可能性が少なく、予想したように単純共晶型の固液平衡状態を形成した。したがって、低温晶析時の処理条件や処理装置について最適な条件を選定をすることにより、分離が可能であることが予想できる。すなわち、TBP-nドデカン系混合溶媒を徐々に試験用容器内で一定方向に向けて平衡を保ちながら結晶化させた時の状態を模式的に表すと図-4.2のようになる。したがって、結晶化によって得られた結晶(nドデカン)のうち、高純度の部分を再び融解した後、再結晶化させる操作を繰り返すか、あるいは結晶を溶剤で洗浄するか、または融液の一部を結晶化させて分離したのち得られた結晶を溶かし再びその一部を結晶化させれば、かなりの純度で分離できることを固液平衡状態図から予想できることを示している。

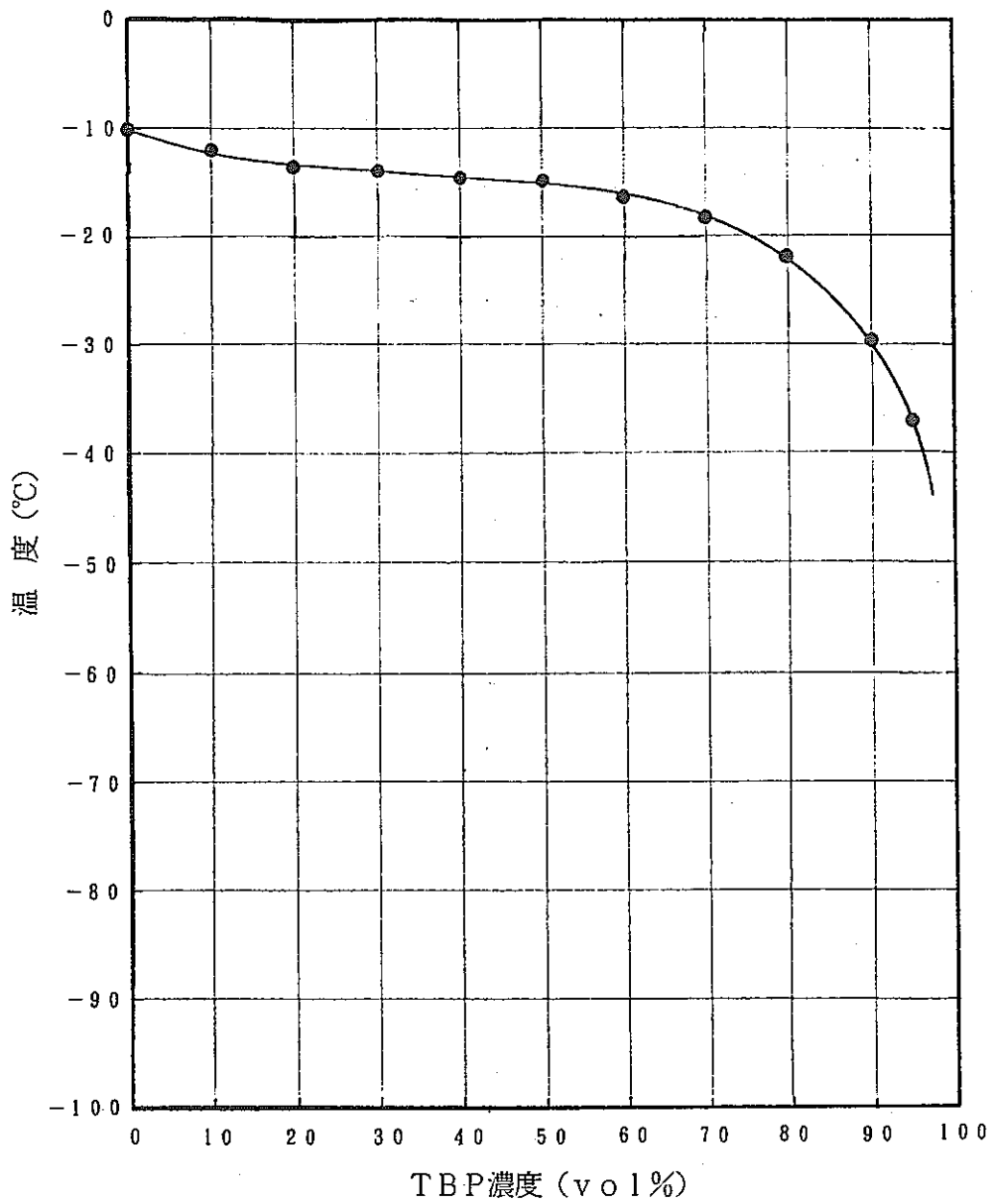


図-4.1 TBP-nドデカン系混合溶媒の固平衡状態図 (大気圧下)

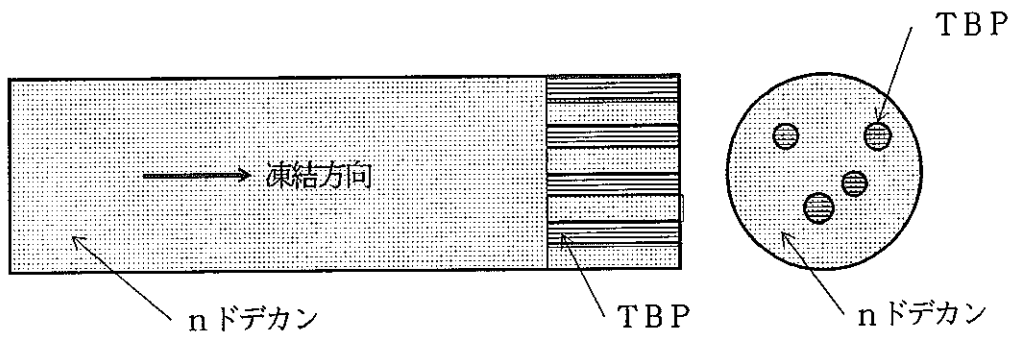


図-4.2 一方向に凍結した時のnドデカン及びTBPの濃度分布モデル

## 4.2 低温晶析法によるTBP-nドデカンの粗分離

### 4.2.1 冷却速度によるTBP-nドデカン分離時の結晶化速度

結晶化による相変換時に混合物中で組成の再分配が起こることが良く知られている<sup>17)</sup>。例えば、ドライアイス中に置かれたビーカ内の水と塩の溶液は、ビーカの外側が凍結温度に到着すると、純粋な氷結晶はビーカ中心の方向にゆっくり成長しながらビーカ内面に生成し、塩は未凍結液中に濃縮される。すなわち、冷却・凍結により高融点成分（純水）は純物質として晶析し、低融点成分（塩）は液相中に集まり、共晶点に到着するまで継続する。TBP-nドデカン系混合溶媒の場合は、この原理により粗分離するものである。

図-4.3に種々の恒温槽温度(-15°C～-30°C)で冷却した時の3時間放置後のビーカ壁面からの結晶厚さを示す。晶析分離に影響を及ぼす因子の一つに凍結移動速度が挙げられ、理想的な速度は $5 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3}$  cm/hrと言われている<sup>10)</sup>。今回の試験では装置上の制約から0.5 cm/hrと約10倍以上速い凍結速度であり、後述するように分離係数に影響を及ぼしていると考えられる。

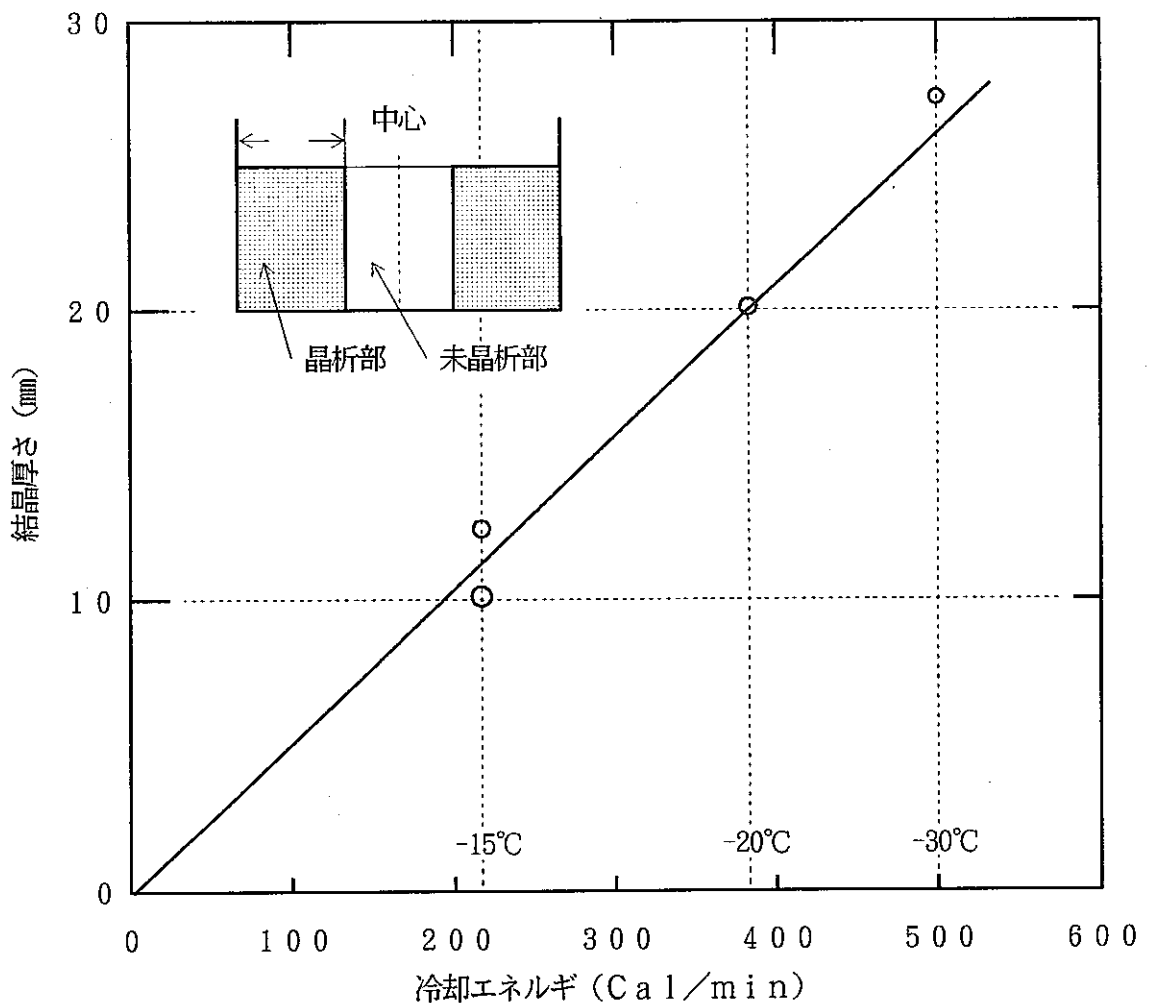


図-4.3 冷却速度によるビーカ壁面からの結晶成長厚さ変化

4.2.2 冷却速度によるTBP-nドデカン分離時の結晶中のTBP濃度分布

次に、上記の凍結条件下で晶析した時のビーカ内のTBP濃度分布を整理すると、図-4.4に示すようになる。中心方向へのTBP濃度勾配はあまりなく、上相で約20%、下相で約38%である。一方、上下方向での濃度勾配は僅か2.4cmで20~38%と大きな値を示している。したがってこの上下方向の濃度勾配が大きいことから、縦長の円柱状の晶析装置を用い、かつ攪拌し、また凍結移動速度を遅くすることにより、分離係数の改善が可能であると予想できる<sup>18)</sup>。

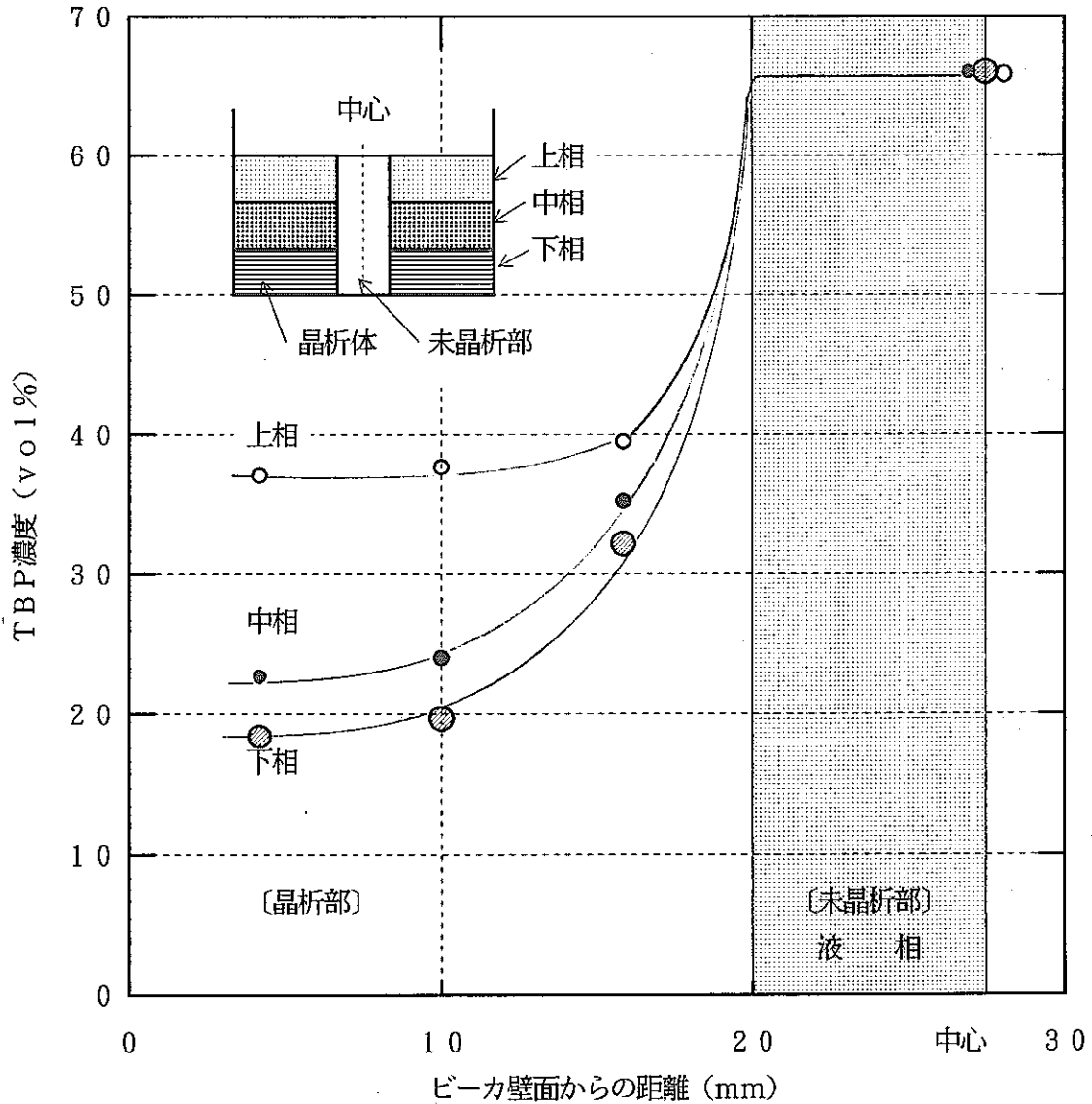


図-4.4 晶析時の晶析部及び未晶析部のTBP濃度分布

#### 4.2.3 晶析時における未晶析部中のTBP濃度の経時変化

冷却時の未晶析部のTBP濃度変化を測定するため、予め0°Cに冷却した試料を試験用容器に入れ、側面から無攪拌下で冷却し、1、2、3 hr毎にビーカー中心部から試料を採取し測定した。未晶析部のTBP濃度と共に晶析部の容量を図-4.5に示す。時間経過と共にビーカー内壁面から高融点成分のnドデカンが晶析し、その際TBPを液相部に排出するために液相中の濃度が上昇する。液相へのTBPの排出速度は、冷却速度、攪拌条件、粘性等に影響を受けることが知られており、今後条件によってはより効果的に分離ができるものと考えられる。

このように常圧晶折法（静置方式）の場合、装置形状として縦長円筒状装置を使用し、最適な低速移動速度下で粗分離し、次に得られた結晶を一度加熱融解し、再晶折操作を繰り返すことによりTBPとnドデカンの分離が可能であることが確認できた。しかしながら、この繰り返し回分操作の場合の欠点として、nドデカンの純度上昇と反対に収率の低下が挙げられる。この解決策として圧力晶折法<sup>19)</sup>がある。この方法は混合物の液体に圧力を加えて着目成分を晶析し、高圧下で固液分離し、減圧過程で精製するものであり、TBP-nドデカン系についても適用が可能と考えられる。

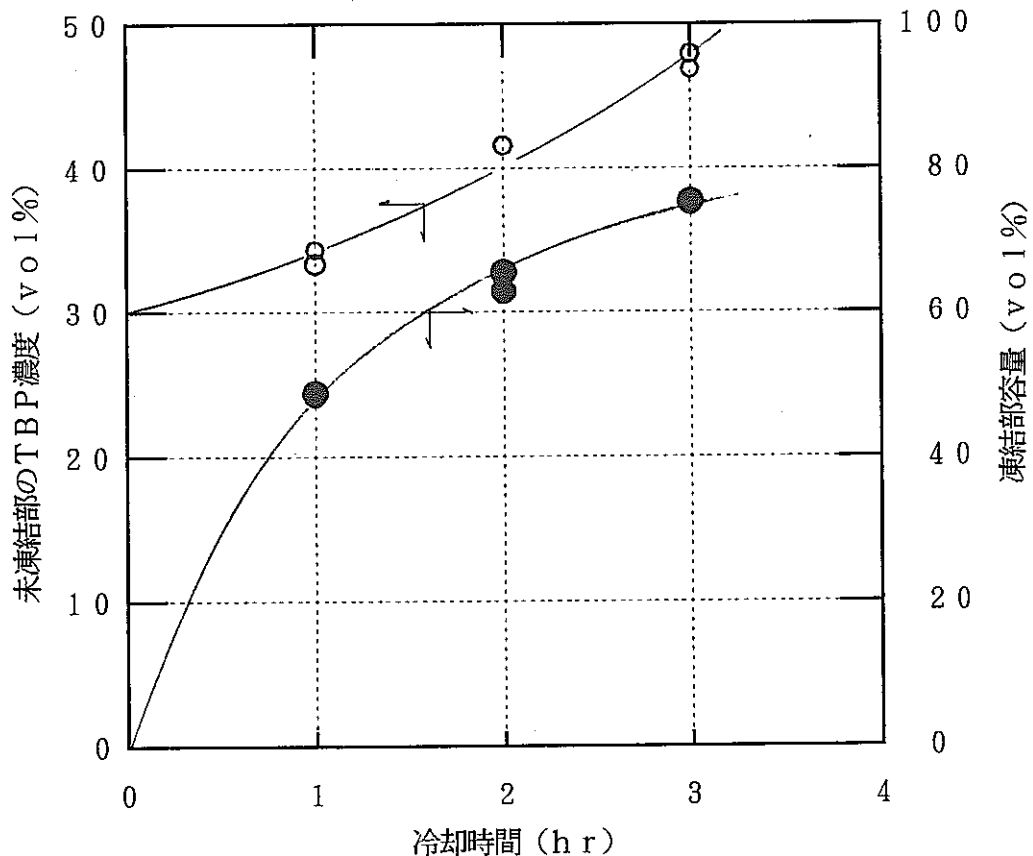


図-4.5 冷却時の未凍結液相中心部のTBP濃度変化

#### 4.2.4 分別晶析におけるnドデカンの結晶純度

実操作の分離・精製効率は組織的過冷却条件から推定されるように、成長速度、温度勾配や平衡分配係数等操作条件や系に固有な物性に依存するが、今回の予察試験で得られた1回の結晶の純度は約30%であり、通常の純度に比べてかなり低い値になった。

共晶系混合物を晶析によって分離する場合、原理的には純物質が得られるはずであるが、母液の結晶への取り込み、不純物分子の結晶表面への吸着及び母液の結晶表面への付着等によって、不純物の混入は避けられない。このように結晶中への混入の要因としてはいろいろ挙げられるが、

- (1) 成長過程中的結晶構造の変化による結晶内部への母液の密封
- (2) 生成結晶を液相から分離する際の母液の表面付着

の2つに大別される。

(1)の成長過程における混入について、いろいろな検討がなされているが、結晶成長時に局所的な熱のゆらぎにより、突起状結晶の生成が引き金になり柱状結晶間に共晶凝固物を内蔵したセル状組織を形成して混入すると言われている<sup>20)</sup>。この大きな原因は結晶成長速度に大きく依存し、 $12\mu\text{m}/\text{min}$ 以上の時に顕著に現れる。したがって、今回の予察試験で得られた純度は成長速度が約10倍も速いことから、この成長速度に起因するものが大きいと推定できる。

(2)の表面付着による混入は、母液との分離効率による影響が大きいが、結晶表面への付着液の量は無視できず、不純物混入に影響をもつことが知られている<sup>21)</sup>。したがって、結晶表面への付着液量が多くなると共に、付着母液の不純物濃度が高くなれば、結晶化による精製の妨げになるのは明らかである。予察試験では、結晶と母液の分離が $-15^{\circ}\text{C}$ と低温下で操作する必要があり、温度上昇による結晶融解との関連で非常に難しく、この原因もかなりあるものと推定できる。

したがって、今後結晶化温度、結晶成長速度、攪拌によるセル構造への取り込み防止等パラメータサーベイを行い、最適結晶化条件及び分離技術を検討する必要がある。

#### 4.2.5 晶析時の結晶状態観察

30%TBP-nドデカン系溶媒50mlを試験容器に入れ、予め $0^{\circ}\text{C}$ に冷却した後、 $-15^{\circ}\text{C}$ に制御した恒温槽内で冷却した。1, 2, 3hr毎に試験用容器上面より目視観察と写真撮影を行いながら、晶析状態を観察した。観察結果の一部を写真-4.1に示す。

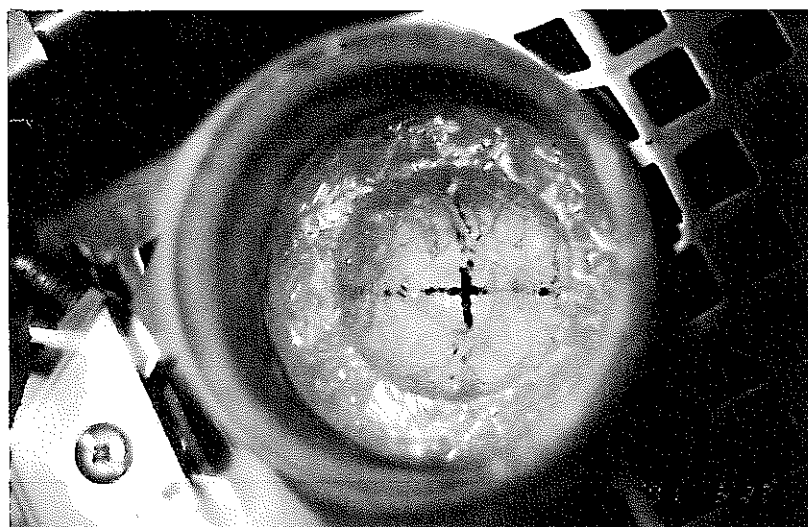
- (1) 冷却時間の経過と共に、側面からnドデカンが晶析し成長する。成長時の結晶状態は目視観察では針状結晶である。
- (2) 側面からnドデカンの晶析に伴って、TBPが中心部に移動するためにTBP組成比が高くなる。そのため、晶析温度が低温側に移行し晶析しづらくなる傾向が観察された。
- (3) 中心部の未凍結から液相を除去したところ低部にシャーベットになっている。すなわち、nドデカンの針状結晶の成長時にTBPを取り込みながら見掛け上結晶化した様相を呈していることが観察された。

このような観察結果から、攪拌しながら晶析することによりTBPの取り込みを防止できる可能性があること、また晶析体を圧縮操作することによりTBPを物理的に排除できる可能性があることなどが目視観察結果から推定できた。



〔冷却時間 1 hr〕

晶析厚さ約 6.2 mm



〔冷却時間 2 hr〕

晶析厚さ約 8.9 mm



〔冷却時間 3 hr〕

晶析厚さ約 13.6 mm

写真-4.1 冷却温度 $-15^{\circ}\text{C}$ での30%TBP-nドデカン系溶媒の晶析状態

### 4.3 エタノール溶液による結晶体の洗浄効果

#### 4.3.1 洗浄液の選定

結晶体を洗浄するための洗浄液は、次の要件が満たされることが必要である。

- (1) nドデカンの融解温度以下で、粘性の少ない液体である。
- (2) TBP, DBP, その他の劣化物等に対して溶解性が高く、反対にnドデカンに対しては溶解性が低い。
- (3) 沸点が室温よりやや高く、かつ融解温度が洗浄処理温度よりも低い等、使用した洗浄剤の回収が容易である。
- (4) 引火点、発火点が高い等、安全性が高い。

現在、メタノール及びエタノールを選定し、予察試験を実施した結果、主として(2)の要件からエタノールが適していることが判明した<sup>22)</sup>。すなわち、TBPは、アルコール、エーテル、アセトン、ベンゼン、四塩化炭素等多くの有機溶媒とあらゆる組成比で混和することが知られている<sup>15)</sup>。そのため、nドデカン結晶体の洗浄液は、メタノール及びエタノールへの溶解度から判断し、冷却エタノール液を使用した。今後、エタノール溶液を添加せず、未結晶体であるTBP自体による向流洗浄効果も確認しながら、試薬を使用しない洗浄方法も検討する必要がある。

#### 4.3.2 冷却エタノール洗浄液による洗浄効果(1)

表-4.1に示す組成の溶媒を50 ml入れた試験用容器を予め-15℃、-20℃に冷却した恒温槽内で1hr冷却した。試験用容器側面に生成した結晶体を保持したまま、予め-20℃に冷却したエタノールを容器内に添加して結晶を洗浄した。次いで、結晶体とエタノール洗浄液を分離した後、結晶体を室温下で融解し、ガスクロマトグラフィによりTBP濃度およびnドデカン濃度を求めた。洗浄後の晶析体中のTBP濃度およびnドデカン濃度を表-4.1に示す。

表-4.1 冷却エタノール液による洗浄後の結晶体中のTBP濃度

初期溶媒 組成	結晶体生成温度 (-15℃) *		結晶体生成温度 (-20℃)	
	1回洗浄	2回洗浄	1回洗浄	2回洗浄
8.9%	4.1%	3.9%	—	—
30.2%	21.5%	21.4%	18.2% 17.4%	18.5%
48.3%	22.4%	15.4%	—	—
53.5%	—	—	28.4% 35.3%	27.4% 25.0%
72.5%	—	—	28.7% 29.4% 35.4%	22.6% 21.2%

\* 結晶生成時の冷却槽温度

洗浄回数による洗浄効果を図-4.6及び-4.7に示す。1回の洗浄でTBPが約半分洗浄可能であるが、同じ条件で2回洗浄しても大きな洗浄効果が認められない。このことは、結晶体の成長過程で結晶体表面に付着していたTBPのみが簡単に洗浄できるが、結晶体内に取り込まれたTBPは容易に洗浄できないことを表している。

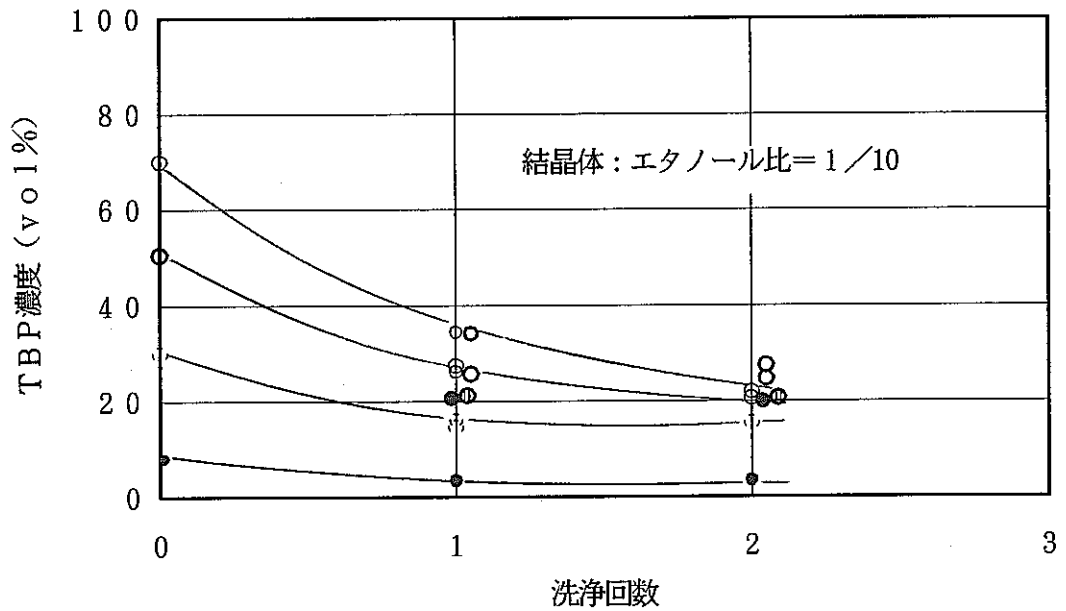


図-4.6 冷却エタノール液による洗浄効果

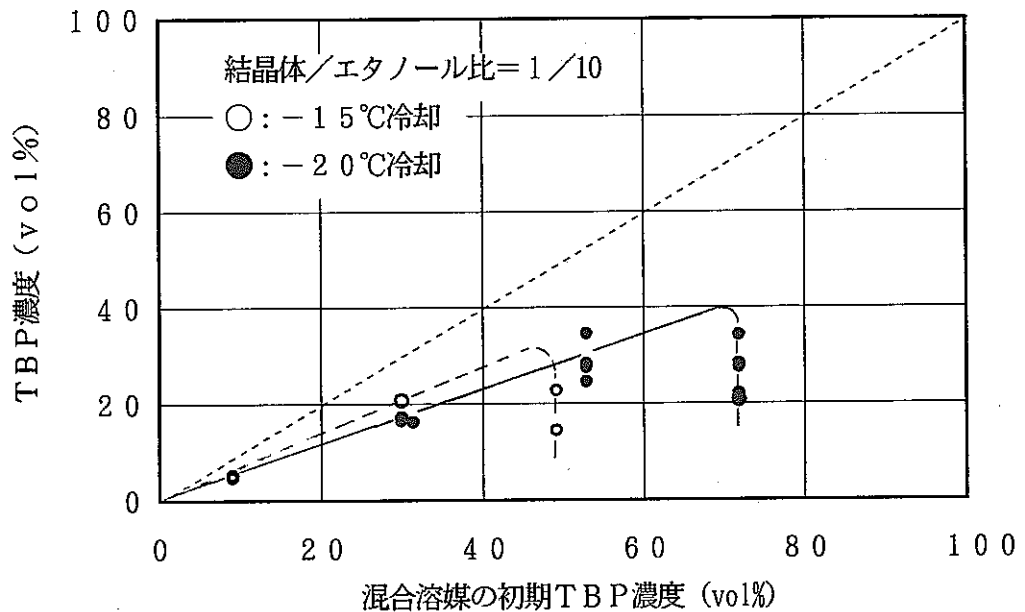


図-4.7 結晶体内へのTBPの取り込み率

4.3.3 冷却エタノール洗浄液による洗浄効果(2)

試験用容器内に生成した結晶体を可能のかぎり保持した状態で液相部を除去した後、予め-15℃に冷却したエタノール50mlを添加し、攪拌なしで約20~30sec 静置した。この操作を3回繰り返し、洗浄エタノール液中のTBP濃度を測定し、洗浄効果を観察した。測定結果を表-4.2及び図-4.8に示す。このような無攪拌状態下の洗浄効果は、何れの試料においても約20%であり、余り効果的な方法でない。したがって、攪拌下での洗浄あるいは結晶の粉碎化による結晶の微細化等を含めて検討する必要がある。

表-4.2 冷却エタノールによる晶析体のTBP洗浄効果

試料No.	冷却時間 (hr)	TBP濃度 (vol %)			
		洗浄前	1回洗浄	2回洗浄	3回洗浄
1	1	28.3	25.6	23.1	21.9
		26.6	24.1	22.9	21.7
2	2	25.0	21.9	20.3	19.2
		23.8	21.3	19.8	18.5
3	3	24.9	22.0	20.4	19.2
		24.8	22.1	20.8	19.7

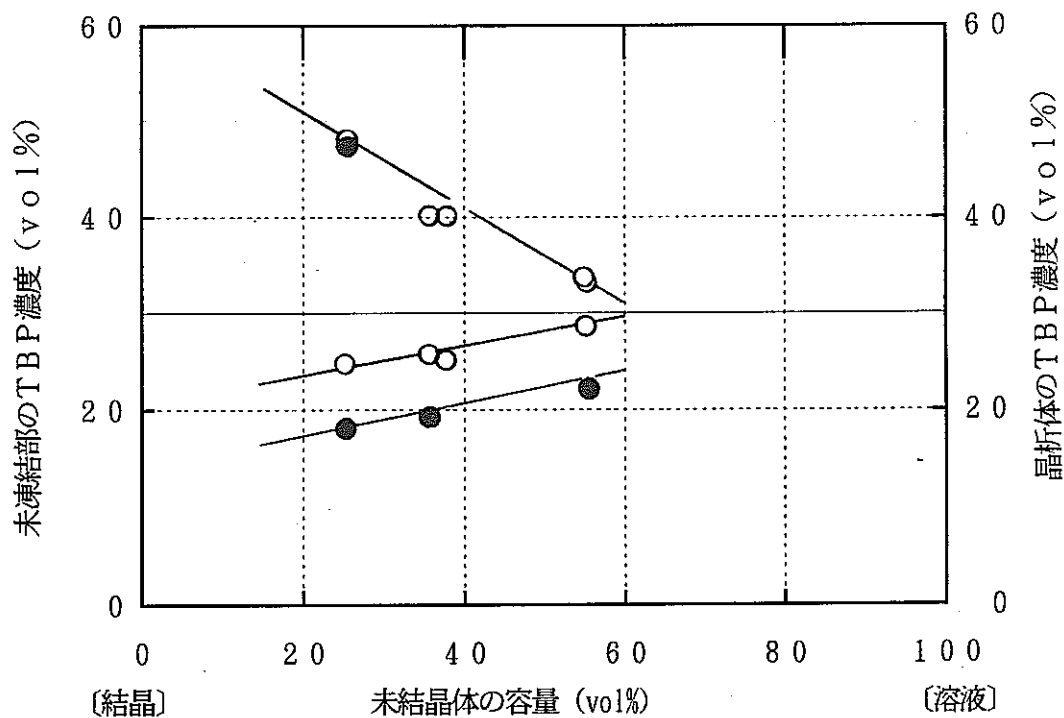


図-4.8 冷却エタノール洗浄液による洗浄効果

#### 4.3.4 nドデカン結晶体内へのTBPの取込み挙動

結晶体内へのTBPの取込み率は、冷却条件（冷却速度、冷却温度等）により影響を受ける。冷却速度＝結晶体の成長速度が遅い場合は、取込み率が低下すると言われている。模式的に示すと、図-4.9に示すようになる。すなわち、結晶体の成長速度が遅い場合にはTBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡図の固相線に沿って結晶体が生成することを意味している。また、結晶体の成長過程を模式的に表すと図-4.10のようになると推定できる。

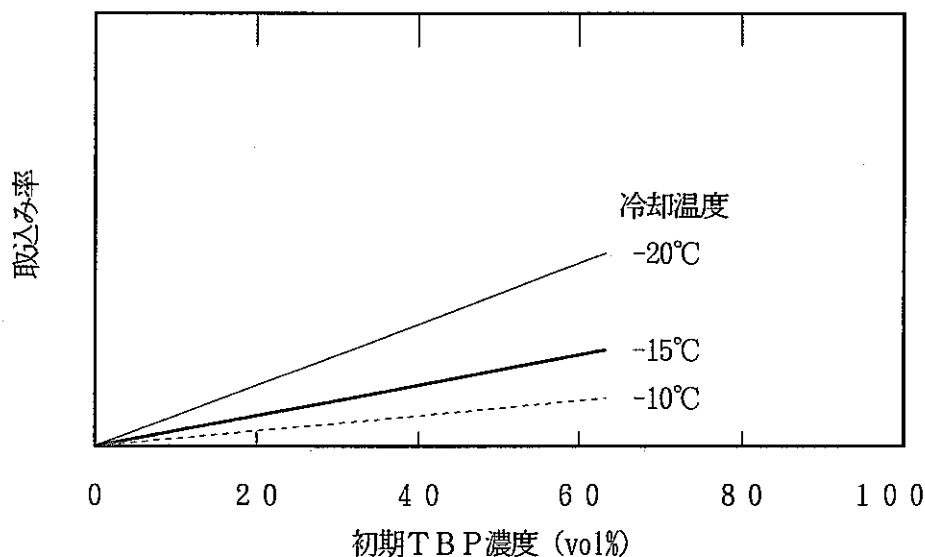


図-4.9 冷却条件による取込み率の変化

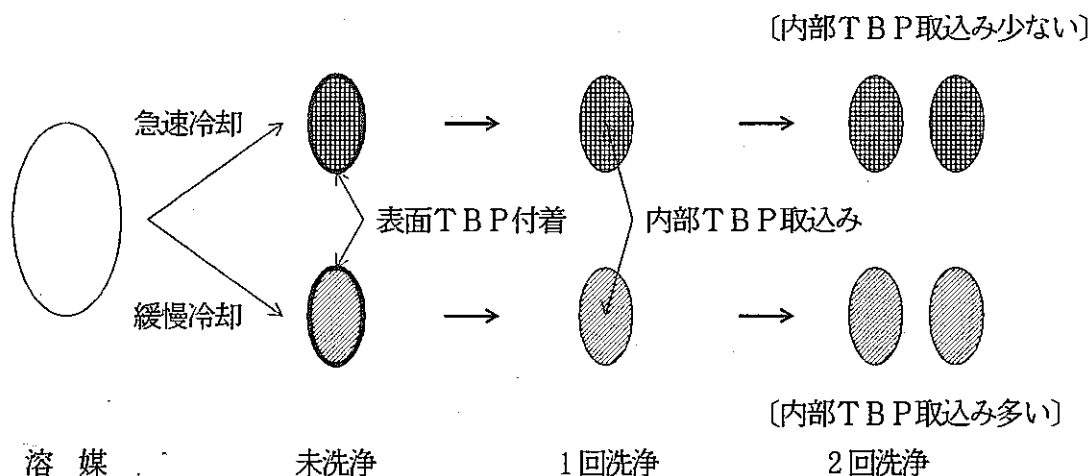


図-4.10 結晶体の模式的な成長過程

このように、TBP-nドデカン系混合溶媒は、最も一般的な単純共晶型の固液平衡図を示すものであるが、実際に通常の結晶操作で得られた結晶体の純度は100%とはならないことが多い。また、与えられた条件下で得られる結晶組成をプロットすると一見して固溶体系のような固相線を示すことが多い。したがって、分離と精製を目的とした晶析操作では本来純粋なはずの結晶（nドデカン）を高純度で得るために洗浄や再結晶をするのが一般的であり、本混合溶媒についても精製操作を検討する必要がある。このポイントは、

- (1) 結晶表面に付着している母液の除去のための最適洗浄液の選定
  - (2) 結晶成長時の母液の取込みの防止のための晶析条件の確立
- 等があげられる。

## 5. 低温晶析法による再生処理プロセス概念

晶析法による分離・精製は抽出晶析操作法と分別晶析操作法に大別される。これらの方法はいずれも比較的低温で操作されるので、熱分解しやすい物質や揮発性物質に用いられると有効とされ、有機系混合物の分離・精製に使用されている場合が多い<sup>2,3)</sup>。

抽出晶析操作法は共晶組成をもつ溶液に抽剤を加えて共晶点を変えるとともに、着目成分を析出させる方法と着目成分と包接化合物を形成するような性質の物質を利用して、着目成分を分離する方法である。一方、分別晶析操作は固溶体系または共晶系の混合物を冷却することにより、着目成分を固相変換させる。この場合、固相（*n*ドデカン結晶）中の着目成分の濃度は初期混合物中の着目成分濃度に比較して高くなるが、母液中に不純物（TBP, その他の劣化物）が濃縮される。したがって、分別晶析操作による分離・精製プロセスは、不純物の少ない結晶を生成するが、一方で結晶に付着する母液の洗浄方法が重要である。今回、対象とする混合系に対する洗浄剤としては前述のような理由から冷却エタノールを選定した。なお、結晶に付着する母液はろ過、遠心分離操作等により除去されるが、結晶形状や固-液間の界面張力等の影響により、若干量の付着母液が残留する場合が多い。以下、TBP-*n*ドデカン系混合溶媒の分離に低温晶析法（分別晶析法）を適用した場合のプロセス概念について記述する。

最も可能性のある分離・精製処理プロセスは、これまでの予察試験データに基づき検討した結果、塔型分別晶析法（KCP型精製装置<sup>2,4)</sup>）を用いた転送及び移動層式のプロセスが適していると考えられる。本装置は晶析部と精製部が分離されており、晶析部内で高融点の着目成分（*n*ドデカン）の結晶を生成し、ろ過器または遠心分離機により結晶に付着している低融点物質（TBP, DBP等）あるいは劣化物等の不純物を含む母液を除去する。このように母液を除いた結晶を塔型精製塔に供給すると、結晶粒は塔内の羽根付スクリュウにより上部に転送される。この輸送の過程で結晶表面に付着しているTBPを含む劣化物を洗浄するため、冷却エタノールを流下させて、TBP, その他の不純物エタノールへの溶解度により精製するものである。なお、装置全体は操作温度(-10℃～-15℃)に近い温度に保持された部屋内に設置する。概念的な溶媒再生に低温晶析法（分別晶析法）を適用したフローを図-5.1に示す。

なお、本再生プロセスの適用については、最適機器の選定を含めて晶析速度、冷却温度、洗浄剤流下速度等をパラメータとして実験データを蓄積し概念設計を進める計画である。

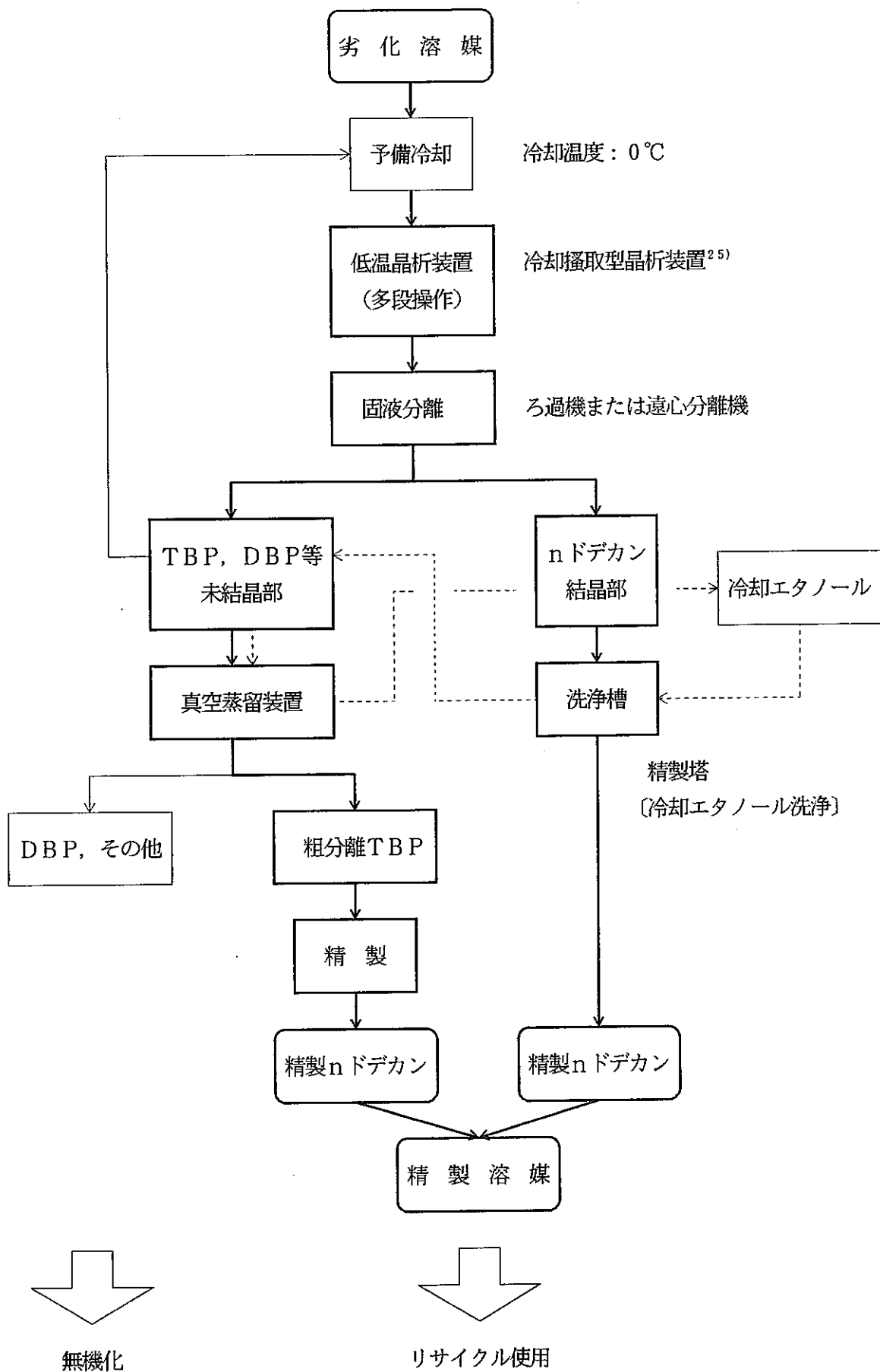


図-5.1 溶媒再生プロセスの概略フロー図

## 6. 結 論

低温技術の中の一つの方法として、低温晶析法によるTBP-nドデカン系混合溶媒の粗分離試験を実施した結果、次のようなことが明らかになった。

- (1) 結晶成長速度は恒温槽冷媒の温度に依存する。最終的にはTBPを取込んだ状態のシャーベット状になる。
- (2) 生成した結晶中のTBP濃度分布は、側面に近い方の濃度が低く中心に向かって濃度が上昇する傾向があり、さらに上下方向の濃度勾配も認められた。これは、TBPの粘度がnドデカンに比べて高く、結晶成長に伴って取込みがあったものと考えている。
- (3) 洗浄前のnドデカン結晶中へのTBPの平均取込み率は約30%である。
- (4) 冷却エタノール液による無攪拌洗浄（静置洗浄）結果、nドデカン結晶の表面付着TBPは約50%、結晶中への取込みTBPは50%である。
- (5) 低温晶析法による予察試験結果に基づき、この現象を応用した新しい再生処理プロセス概念の提案を行った。なお、ここに取り上げたプロセスは一つの例であり、今後他の手法との組合せを有効に応用すれば、新しいケミカルフリープロセスとしての未踏の分野を切り開くことになるだろう。

以上の試験結果から、溶媒抽出工程で使用するTBP-nドデカン系混合溶媒の再生方法として低温晶析法を採用することにより、ソルトフリー（ケミカルフリー）再生処理の可能性があることが明らかになった。今後、新しい再生処理法として処理能力の改善、粗分離純度の改良などを念頭に技術開発を進める。

## 7. 参考文献

- 1) H. Goldacker, H. Schmieder, F. Steinbrunn, L. Stieglitz, "A newly developed solvent wash process in nuclear fuel reprocessing decreasing the waste volume", *Kerntechnik.*, vol.18, 426 (1976)
- 2) 植竹直人, 山本博孝, 堤 潔, 近藤賀計, 田村信彦, 小沢正基, 岸本洋一郎, "再処理溶媒再生工程における放射性廃棄物低減技術の開発", *日本原子力学会誌*, vol.33, No.1, 96 (1991)
- 3) 大内 仁, 根本 剛, 近藤 勲, 高橋芳晴, 鈴木 徹, 岡田 尚, "LOTUSプロセス技術開発—プログレスレポート(1)—", PNC I8410 89-025 (1989)
- 4) 鈴木 徹, 川崎 猛, 岡田 尚, 近藤 勲, 大内 仁, "放射性廃液の低温処理技術開発", *日本原子力学会「1989秋の大会」要旨集*, H48 (1989)
- 5) 試験報告書, "吸着剤充填カラムによる溶剤類の精製試験—カラム吸着法による破過曲線の測", 室内内部資料(未発表データ) (1988)
- 6) 試験報告書, "バッチテストによる各種吸着剤の吸着容量の測定", 室内内部資料(未発表データ) (1988)
- 7) 岡田 尚, 鈴木 徹, 近藤 勲, 大内 仁, "劣化溶媒の低温処理試験", *日本原子力学会「1990年会」要旨集*, L37 (1990)
- 8) 岡田 尚, 鈴木 徹, 近藤 勲, 根本 剛, 大内 仁, "劣化溶媒の低温処理試験(II) — メタノール抽出分離 —", *日本原子力学会「1991春の大会」要旨集*, H15 (1991)
- 9) 根本 剛, 大内 仁, 岡田 尚, 鈴木 徹, 近藤 勲, 高橋芳晴, 猪熊康夫, 遠藤 文, "LOTUSプロセス技術開発(I) — 示差走査型熱量計によるTBP-nドデカン系混合溶媒の固液平衡図の作成 —", PNC PN8410 91-014 (1991)
- 10) 中村時久, 早川宗八郎, "有機化合物の帯精製(その1)", *電気化学*, vol.33, 626 (1965)
- 11) 宗 重雄, "晶析技術の新分野—石油化学への応用—", *化学工場*, vol.14, No.5, 34 (1970)
- 12) 雛 哲郎, 加藤史雄, 佐藤宗一, 川辺勝也, 久野祐輔, 秋山孝夫, "ガスクロマトグラフィーおよび電気泳動法による再処理工程中のTBP劣化物迅速分析法の開発—ガスクロマトグラフ法による水相中のTBP, DBP直接分析法および細管式等速電気泳動法による水相中, 有機相中のDBP, MBPの同時分析法—", PNC SN8410 90-049 (1990)
- 13) W.W. Schulz and J.D. Navratil, "Science and Technology of Tributyl Phosphate", vol.1, 38 (1984)
- 14) 社内検討資料
- 15) R.C. Weast editor, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 69<sup>TH</sup> Edition, C254 (1988) CRC Press
- 16) 松岡正邦, "有機固溶体系の晶析による分離", *ケミカルエンジニアリング*, vol.31, No.2, 45 (1986)
- 17) 河村祐治, 三宅寿夫, 品川秀夫, "固・液および固気相変換による分離・精製(第6回)", *化学工場*, vol.26, No2, 97 (1983)
- 18) 三宅寿夫, 中井 資, "各種分別晶析塔の精製特性", *化学工学論文集*, vol.6, No4, 372 (1980)
- 19) 守時正人, 北川一男, 西口信彦, "圧力晶析法の開発", *化学工学*, vol.51, No.11, 428 (1978)

- 20) 中井 資, 三宅寿夫, “分別晶析における結晶純度”, 化学工学論文集, vol. 4, No.1, 100 (1978)
- 21) 河村祐治, 三宅寿夫, 品川秀夫, “固・液および固気相変換による分離・精製 (第4回)”, 化学工場, vol. 25, No.11, 89 (1982)
- 22) 社内検討資料
- 23) 河村祐治, 三宅寿夫, 品川秀夫, “固・液および固気相変換による分離・精製 (第5回)”, 化学工場, vol. 25, No.1, 101 (1982)
- 24) 清水忠造, “クレハ連続結晶精製装置による有機化合物の精製”, ケミカルエンジニアリング, vol. 27, No.3, 209 (1982)
- 25) 化学工学協会編, “プロセス設計シリーズ5 晶析・分離・乾燥を中心にする設計”, 丸善, 15 (1975)