

劣化溶媒試験及び再処理工場内劣化挙動調査報告書

(再処理工場 再処理劣化溶媒対策委員会、ワーキンググループ)

1994年6月

動力炉・核燃料開発事業団
東 海 事 業 所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1994

劣化溶媒試験及び再処理工場内劣化挙動調査報告書

報告者 再処理劣化溶媒対策委員会*
再処理劣化溶媒対策ワーキンググループ**

要 旨

ピューレックス再処理におけるTBP劣化生成物である硝酸ブチル、ブチルアルコールの化学的挙動について調べた。得られた結果は以下のとおりである。

DBP、MBPなど既に知られている劣化物以外のTBP劣化物は硝酸ブチルが主なるものであることが分かった。これについて実際の再処理の分離サイクルにおいて低い濃度の硝酸ブチルが検出されたものの、有機相（30%TBP-ドデカン）への蓄積はないことが確認された。また化学劣化、および放射線劣化両者とも硝酸系における溶液劣化生成物は（ブチルアルコールではなく）硝酸ブチルであることが確認できた。さらに硝酸ブチル／ブチルアルコールともに容易に気相へ移行することが確認できた。これらの結果をもとに、再処理工程内の挙動について説明を行った。

* 小山兼二、杉山俊英、大西徹、清水甫、加藤修司、由川幸次、小形佳昭、
舛井仁一、久野祐輔

** 早川剛、中島節男、鹿志村卓男、綿引優、秋山和樹、大森栄一、山田敬二、
佐藤宗一

目 次

概要	-----	1
1. はじめに	-----	1
2. 実験		
2.1 試薬	-----	2
2.2 分析方法	-----	2
3. 結果および考察		
3.1 硝酸系におけるTBPの化学分解	-----	3
3.2 硝酸系におけるTBPの放射線分解	-----	4
3.3 有機相／水相混合系における硝酸ブチル (ブチルアルコール) の特性	-----	4
3.4 ピューレックス再処理プラントにおける 硝酸ブチルとブチルアルコールの挙動	-----	5
4. 結論	-----	7
参照文献	-----	8

劣化溶媒試験及び再処理工場内劣化挙動調査報告書

平成6年6月

動力炉・核燃料開発事業団 再処理工場
 再処理劣化溶媒対策委員会*
 再処理劣化溶媒対策ワーキンググループ**

概要

ピューレックス再処理におけるTBP劣化生成物である硝酸ブチル、ブチルアルコールの化学的挙動について調べた。得られた結果は以下のとおりである; DBP、MBPなど既に知られている劣化物以外のTBP劣化物は硝酸ブチルが主なるものであることが分かった。これについて実際の再処理の分離サイクルにおいて低い濃度の硝酸ブチルが検出されたものの、有機相(30%TBP-ドデカン)への蓄積はないことが確認された。また化学劣化、および放射線劣化両者とも硝酸系における溶液劣化生成物は(ブチルアルコールではなく)硝酸ブチルであることが確認できた。さらに硝酸ブチル/ブチルアルコールとともに容易に気相へ移行することが確認できた。これらの結果を基に、再処理工程内の挙動について説明を行った。

1. はじめに

ピューレックス再処理におけるトリプチルfosfate(TBP)の脱アルキル化に基づく劣化物であるブチル/ブチルアルコールの化学的な挙動は、ロシアのトムスク再処理における事故以来注目されつつある。TBPの劣化に関する研究は30年にわたって続けられ、これらの研究はSchulzおよびNavratil[1]によりまとめられている。しかしピューレックス系における硝酸ブチル、ブチルアルコールの生成や挙動については情報が非常に少ないので現状である。

MoffattおよびThompson[2,3]により、2M以上の硝酸系において加水分解によって生じるTBPの劣化物は硝酸ブチルであることが報告されている。しかしながらそれ以下の濃度における加水分解についての情報はない。

一方、TBPの放射線分解(有機相(单相)照射)によりブチルアルコールが生成することがBarelko,Solyanina[4]、Burger, McClanahan[5]により報告されているが、Wagnerら[6]は、ブチルアルコールの収率の低さを指摘し、TBPの放射線分解においてはP-O結合でなくC-O結合の開裂であることを示唆している。この

* 小山兼二、杉山俊英、大西徹、清水甫、加藤修司、由川幸次、小形佳昭、舛井仁一、久野祐輔

**早川剛、中島節男、鹿志村卓男、綿引優、秋山和樹、大森栄一、山田敬二、佐藤宗一

ことから有機相および硝酸水溶液の混合系では硝酸ブチルの生成が予測される。

よって、本研究では、化学分解および放射線劣化による硝酸ブチルおよびブチルアルコールの生成について検討した。さらにPUREX再処理におけるこれらの化合物の挙動について示すとともに、基礎試験結果に基づき考察を行った。

2. 実験

2.1. 試薬

ICNバイオメデカル社製の硝酸ブチルを使用した。純度（ほぼ100%）についてはフーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）にて確認した。その他の試薬について特級品を使用した。ガスクロマトグラフ法で使用した窒素ガスの純度は99.99%であった。

2.2. 分析方法

TBP-nドデカン-硝酸水溶液混合系の有機相から分取された試料は同容量の水にて洗浄した。洗浄によるロスについては、いくつかの濃度による標準試料を同様の処理を行うことにより試験し影響を求めることにより補正を行った。水相中の硝酸ブチルおよびブチルアルコールは、同容量のクロロホルムにより抽出した。抽出率は同様に標準試料を用い確認し補正を行った。その他再現性が悪い場合の方法として、プランク試料により差し引く方法を採用した。

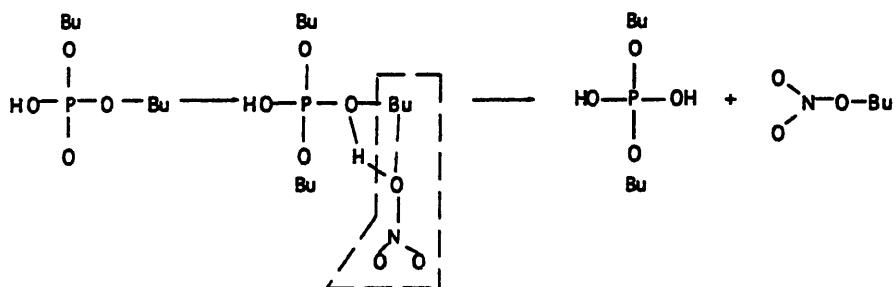
上記の方法にて調製された有機相中の硝酸ブチルおよびブチルアルコールは、ガスクロマトグラフ（島津製作所製、モデルGC-14A；カラムはThermon-1000, 5%Sunpack-A使用、検出器はFID）により測定した。クロマトグラムの例をFig. 1に示した。また両者の検量線をFig. 2(a)(b)に示す。非放射性試料および放射性試料の検出下限はそれぞれ 10 mg l^{-1} 、 20 mg l^{-1} であった。

硝酸ブチルおよびブチルアルコールの分析法としてFTIRについても検討・使用した。Fig. 3(a)(b)には両者のスペクトルを示した。硝酸ブチルのO-NO₂の対称伸縮振動、非対称伸縮振動に対応する波数 $\nu_{\text{O-NO}_2}$ はそれぞれ 1250 cm^{-1} および 1630 cm^{-1} 、C-CH₃の伸縮振動波数 $\nu_{\text{C-CH}_3}$ は 2900 cm^{-1} 付近であった。またブチルアルコールのO-Hの伸縮振動の波数 $\nu_{\text{O-H}}$ 、C-CH₃の伸縮振動 $\nu_{\text{C-CH}_3}$ は、それぞれ 3650 cm^{-1} および 2900 cm^{-1} 付近であった。TBP、DBP、nドデカンなどの妨害のないピークである 1630 cm^{-1} における $\nu_{\text{O-NO}_2}$ および 3650 cm^{-1} における $\nu_{\text{O-H}}$ を、それぞれ硝酸ブチル、ブチルアルコールの分析に用いることにした。硝酸ブチルおよびブチルアルコールの検出下限はそれぞれ 10 mg l^{-1} 、 50 mg l^{-1} であった。

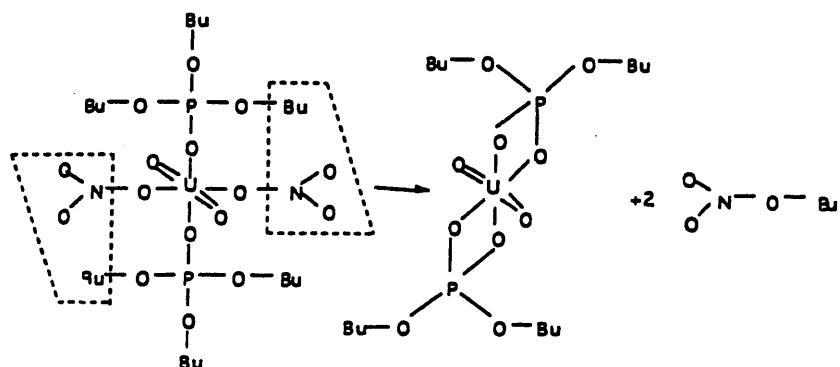
3. 結果および考察

3.1. 硝酸系におけるTBPの化学分解

硝酸系における硝酸ブチル・ブチルアルコールの化学的生成について調べた。密封容器内でTBP(30%) nドデカンおよび硝酸水溶液を1:1の容量比で混合し1分間攪拌したのち適宜放置した。Table 1に示すように24時間では両者とも有意な生成は検出されなかった。一方、48時間では硝酸ブチルについてわずかに有意な生成が検出されたため、(Table 2参照) これから速度定数を求めた。硝酸ブチルの生成についてはFTIRでも確認を行い、一致した結果(生成濃度: 0.1 M, 0.9 M硝酸で 10 mg l^{-1} , 15 mg l^{-1})の得られることを確認した。得られた定数は文献[1]におけるTBPの分解速度とほぼ一致している。以上の実験から2M以下の硝酸溶液においてもTBPの主たる劣化生成物(小さい分子量で溶液)はブチルアルコールではなく硝酸ブチルであることが分かった。生成メカニズムは以下のとおりである。



生成定数は硝酸濃度の変化により増大する。またTable 3には60℃における値を示した。これから温度の上昇は硝酸ブチルの生成に正の影響を及ぼすことが分かる。文献[1]から再処理工程においてはウランやその他の含有物が化学劣化速度を増大することが予測できる。またFrydrychら[7]はTBPと硝酸ウラニルの錯化合物から硝酸ブチルが以下のメカニズムで生成されることを示している。



一方、アルカリ溶液からのTBP分解によるブチルアルコールの生成についても、25℃ 密封系にて実験を行った。その結果、TBP(30%)-nドデカン-1.3M

N a O H または 0.2M N a₂C O₃ 混合溶液での速度定数はそれぞれ 1.1×10^{-5} hr⁻¹、 1.6×10^{-6} hr⁻¹であった。

3.2. 硝酸系におけるTBPの放射線分解

TBP (30%) nドデカンおよび3M硝酸水溶液を1:1の容量比で混合したものについて密封系にて攪拌あるいは静止状態での放射線分解について調べた。X線発生装置（フィリップス MCN-165, 150 KV, 20 mAで照射）を適当なコリメータを用い使用した。ブランク（非照射）との比較により化学劣化の補正を行った。Table 4に示すように硝酸ブチルのみが攪拌の有無に係わらず有意に検出されている。なお、ある程度のブテンやブタンなどのガスの生成もあるものと考えらる。機構としてはNO₃ラジカルとTBPの分解により生成されるC₄H₉との反応もしくは、NO₃ラジカルによるTBP直接分解などが考えられる。これは0.7 M以上の硝酸溶液系におけるG(NO₃)が高い(>3)こと[8]、および水の放射線分解によるOHラジカルをスカベンジする条件が整っていること(HNO₃[9,10]、TBP[11]がOHスカベンジャーとして働く)によるものと考える。

以上のことから、ミキサセトラー等抽出工程における放射線分解による溶液生成物は、HDBP, H₂MBP, リン酸以外に、(ブチルアルコールではなく)硝酸ブチルであるものと推定できる。

3.3. 有機相／水相混合系における硝酸ブチル(ブチルアルコール)の特性

硝酸ブチル100 mg l⁻¹および20 mg l⁻¹を含むTBP (30%) - nドデカンおよび水を容量比1:1で混合したもの(密封系、気相なし)を10分間攪拌し調製したものを準備した。それぞれの有機相における硝酸ブチルの濃度を求めた。その結果、2相系において水相への存在が期待されない硝酸ブチルについて、20 mg l⁻¹のケースで有機相中においてわずかではあるが有意な減少(消失; 3 ± 1 %)が観察された。しかし硝酸ブチル100 mg l⁻¹では有意な減少は見られなかつた。適切な説明は見いだされていないが、硝酸ブチルの水への溶解というような何らかの現象が生じているものと考える。3.4における挙動評価においては水相への溶解限度という考え方で最大溶解度 0.6 mg l⁻¹ (20 mg l⁻¹の 3%)を想定することとした。なお、100 mg l⁻¹において検出されなかったことについては、「100 mg l⁻¹に対する僅かな濃度変化 (0.6 mg l⁻¹)」における分析誤差から説明が可能と考える。

本研究の初期の段階で、硝酸ブチルの分配について再現性のある結果が得られなかつた。これに関し原因を調べた結果、実験において開放系を採用していたため硝酸ブチルの気相へ移行が生じていたことがわかつた。再処理工程の全ての槽

類は換気されていることから、実際の再処理の系において硝酸ブチルの挙動を扱う場合には上記の現象は重要であると考えられる。

硝酸ブチルとブチルアルコールを各々 500 mg l^{-1} 含む 30% TBP ドデカン溶液を気流中の解放系にて放置した。有機溶媒上部における空気流速は 0.5 cm sec^{-1} であり、硝酸ブチルとブチルアルコールの蒸気圧を常に、0 気圧とするのに十分な値である。また、同時にプランク試料として同一の試料を気相のない状態で密封し放置したもの用意した。Fig. 4に示した結果から、硝酸ブチルとブチルアルコール残留率は次の式で与えられる。

$$C/C_0 = \exp(-kt) \quad (1)$$

$k_{\text{butyl nitrate}}: 0.09 \text{ hr}^{-1} \text{ at } 25^\circ\text{C}, 0.46 \text{ hr}^{-1} \text{ at } 60^\circ\text{C}$,

$k_{\text{butyl alcohol}}: 0.07 \text{ hr}^{-1} \text{ at } 25^\circ\text{C}$

本結果から、濃度の減少速度は一次の速度式で表すことが可能で、このときの速度定数 k は、初期濃度に依存しないことがわかった。また、硝酸ブチルの方がブチルアルコールよりも早く気相へ移行することが言える。さらに、気相と液相を体積比で 1:1 になるように密封した試料ビン中の気相から有意量の硝酸ブチルと、ブチルアルコールとが検出された。また、気相中の濃度は液相の濃度に比例することを確認した。

3. 4. ピューレックス再処理プラントにおける硝酸ブチルとブチルアルコールの挙動

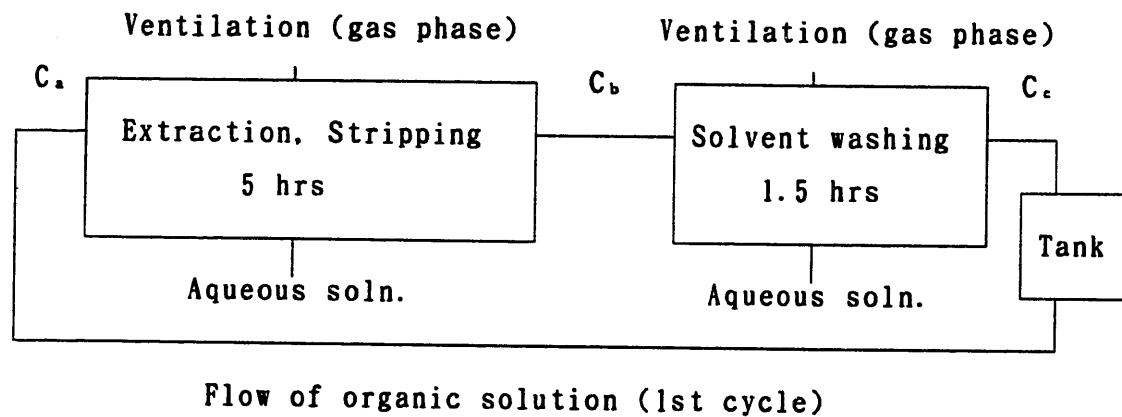
東海再処理工場における硝酸ブチルとブチルアルコールの挙動について述べる。高放射性試料においては硝酸ブチル、ブチルアルコールの分析が困難であったため試料採取ポイントを限定せざるを得なかった。Fig. 5に示した結果の通り、ブチルアルコールは検出されなかった。

ブチルアルコールはアルカリによる溶媒洗浄工程において若干量生成されることが考えられるが、3. 1 で示したブチルアルコールの生成速度定数を用いて計算すれば、溶媒洗浄工程（1.5 時間）の間で生成するその最大濃度は、検出限界値以下であることが予想できる。また、ブチルアルコールは抽出の際に水相へ移行することも予想される。これらによりブチルアルコールの蓄積が観察されなかつたものと考えられる。

有機溶媒はウラン精製工程、プルトニウム精製工程、ウラン、プルトニウム分

離工程で一定期間使用された後に分離第1サイクル（共除染工程）にて使用される。分離第1サイクルで検出されたこれらの濃度は、硝酸ブチルが蓄積すると仮定した場合に、化学劣化／放射線劣化により生成する計算値と比較してかなり小さな値となった。

以上のことから、再処理工程中における、硝酸ブチルの挙動はたとえば分離第1サイクルを例に取れば、3. 2、3. 3の結果から次のように説明できる。再処理工程の抽出、逆抽出工程および溶媒洗浄工程の滞留および接触時間はそれぞれ5時間、1.5時間と計算できる。溶媒洗浄工程における硝酸ブチルの生成はこの工程においては放射能が低いことと、硝酸が存在しないことから無視しうると判断した。溶媒抽出、逆抽出工程においては温度は室温(25℃)であり、さらに溶媒洗浄工程では60℃とした。



G（硝酸ブチル）の値として3. 2で述べたように1. 3の値を採用した。硝酸ブチルは、水溶液中の放射線のエネルギー(0.2 W l^{-1})とG（硝酸ブチル）の値から $12 \text{ mg l}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ と評価できる。したがって、分離第1サイクルを一度溶媒が循環することにより 60 mg l^{-1} ($12 \times 5 \text{ hr}$)生成することになる。

化学劣化を考慮した場合ウランの存在を無視することはできない[1]。そこで、ウランの影響を考慮した試験の文献値を使用した。H D B Pの生成速度を文献[12]の値 $3 \times 10^{-1} \text{ mg l}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ (30% TBPアルカンと3M HNO₃+120gU l⁻¹の混合物)を抽出工程における劣化の評価に用いた。逆抽出工程においては、ウラン濃度に依存する水相にて大部分のTBPの加水分解反応が進行すると考えられるため、異なる速度定数 $1 \times 10^{-5} \text{ hr}^{-1}$ (60 gU l⁻¹ 25℃)[13]を採用した[1]。抽出および逆抽出の時間はそれぞれ3時間と2時間とした。以上の

ことから化学劣化物の全量を求めれば1st. サイクルで一度循環した後には、およそ 4 mg l^{-1} となる。

抽出、逆抽出工程における、硝酸ブチルの溶解による濃度の低下は3. 3で述べたように 0.6 mg l^{-1} である。また、溶媒洗浄工程におけるこの現象による影響は水相／有機相の流量比が非常に小さいため無視することができる。

ベンチレーションによる濃度の低下 ($C_s - C_b$) は (1) 式において $k = 0.46 \text{ hr}^{-1}$ (60°C) とすれば $0.5 C_b$ と計算できる。この工程における溶解による減量は上に述べたように無視できる。したがって、全減量分は $0.5 C_b$ となる。この値はFig. 5で示したように、工程内の実測値でも C_b が C_s のおよそ2倍となっていることと一致している。

硝酸ブチル濃度の初期値 C_s ($= C_0$) は放射線劣化により 60 mg l^{-1} 、化学劣化により 4 mg l^{-1} が抽出、逆抽出工程において生成する。溶解により 0.6 mg l^{-1} 減量し、(1) 式で示された量がベンチレーションにより減量する。一段あたりの濃度変化は濃度変化が均一に上昇すると仮定すれば以下のように与えられる。

$$C_{m+1} = C_m (\exp(-0.09T) + 64 \cdot (T/5)) \quad (2)$$

ここで T は有機溶媒の1段での滞留時間である。抽出、逆抽出工程の最終段 (C_b) での得られる濃度は (2) 式と溶解による減量 (0.6 mg l^{-1}) から計算すれば 92 mg l^{-1} に収束する。ここで計算された C_b の値は Fig. 5 で示した実測値 106 mg l^{-1} とほぼ一致する。

以上のことから、化学劣化／放射線劣化により硝酸ブチルが抽出系で生成するが、ベンチレーションにより気相へ移行することにより減少する。そのため最大濃度も 100 mg l^{-1} 程度であり工程内の蓄積はないことがわかった。

なおリワークタンク中の硝酸ブチルとブチルアルコールは検出限界以下 (20 mg l^{-1}) であることを確認した。

4. 結論

再処理抽出工程において TBP の劣化生成物 (HDBP, H₂MBP やリン酸以外) としてブチルアルコールは検出されなかったが、低濃度の硝酸ブチルが検出された。また、30% TBP ドテカンと硝酸の混合系において TBP の化学劣化物と放射線劣化物では硝酸ブチルのみが観察された。実際の再処理工場において

は、主にベンチレーションによる気相への移動により硝酸ブチルの蓄積は生じないことがわかった。

参照文献

1. Schulz, W.W. and Navratil, J.: "Science and Technology of Tributyl Phosphate", Vol. 1, Chapt. 7, 1984, CRC Press.
2. Moffatt, A.J., and Thompson, R.D.: U.S. Atomic Energy Commission Report No. IDO-14543, Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Idaho, 1961.
3. Moffatt, A.J., and Thompson, R.D.: J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 365, 1961
4. Bareiko, E.P., Solyanina, I.P., and Tsvetkova, Z.I.: Atomaya Energia, 21, 281, 1966; Sov. Atomic Energy (transl.) 21, 946, 1966.
5. Burger, L.L. and McClanahan, E.D.: Ind. Eng. Chem., 50, 153, 1958.
6. Wagner, R.M., Kinderman, E.M. and Towle, L.H.: Ind. Eng. Chem., 51, 45, 1959.
7. Frydrych, C., Frydrych, R. and Marx, G.: Isotopenpraxis, 28, 193, 1993.
8. Katsumura, Y., Jiang, P.Y., Nagaishi, R., Oishi, K. and Ishigre, K.: J. Phys. Chem., 95, 4435, 1991.
9. Broszkiewicz, R.K.: Int. J. Appl. Radiat. Isot., 18, 25, 1967.
10. Redrich, O., Duerst, R.W. and Merback, A: J. Chem. Phys., 49, 2986, 1968
11. Kuno, Y. and Hina, T: Radiochim. Acta, 60, 193, 1993.
12. Stieglitz, L. and Becker, R.: Nukleare Entsorgung, Band, 2, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
13. Burger, L.L.: Nucl. Energy, Series III Process Chem. Vol.2, Bruce, F.R., Fletcher, J.M., and Hyman, H.H., Eds. Pergamon Press, London, 1958, 307.

**Table1. Formation of butyl alcohol and butyl nitrate
(after 24hrs, ambient temperature)**

nitric acid concentration (M)	butyl alcohol (mg l ⁻¹)		butyl nitrate organic phase (mg l ⁻¹)
	organic phase	aqueous phase	
0.02	<10	<10	<10
0.1	<10	<10	<10
0.9	<10	<10	<10
2.7	<10	<10	<10
4.4	<10	<10	<10

**Table2. Formation of butyl alcohol and butyl nitrate
(after 48hrs, ambient temperature)**

nitric acid concentration (M)	butyl alcohol (mg l ⁻¹)		butyl nitrate organic phase (mg l ⁻¹)	rate constant for formation of butyl nitrate (hr ⁻¹)
	organic phase	aqueous phase		
0.02	<10	<10	<10	—
0.1	<10	<10	11	8X10 ⁻⁷
0.9	<10	<10	16	1.1X10 ⁻⁶
2.7	<10	<10	18	1.3X10 ⁻⁶
4.4	<10	<10	18	1.3X10 ⁻⁶

Table3. Formation of butyl alcohol and butyl nitrate

(after 26.5hrs, at 60°C)

nitric acid concentration (M)	butyl alcohol (mg l ⁻¹)		butyl nitrate organic phase (mg l ⁻¹)	rate constant for formation of butyl nitrate (hr ⁻¹)
	organic phase	aqueous phase		
0.02	<10	<10	44	6X10 ⁻⁶
0.1	<10	<10	53	7X10 ⁻⁶
0.9	<10	<10	73	9X10 ⁻⁶
2.7	<10	<10	90	1.1X10 ⁻⁶
4.4	<10	<10	94	1.2X10 ⁻⁵

Table4. Formation of butyl alcohol and butyl nitrate

by radiolysis degradation of TBP

(30%-TBP/dodecane+3M-HNO₃, irradiation time: 5 hrs,absorption dose: 3X10⁵ rad (org · 1ml))

G value		
	butyl alcohol	butyl nitrate
mixing	—	1.3
not mixing	—	1.2

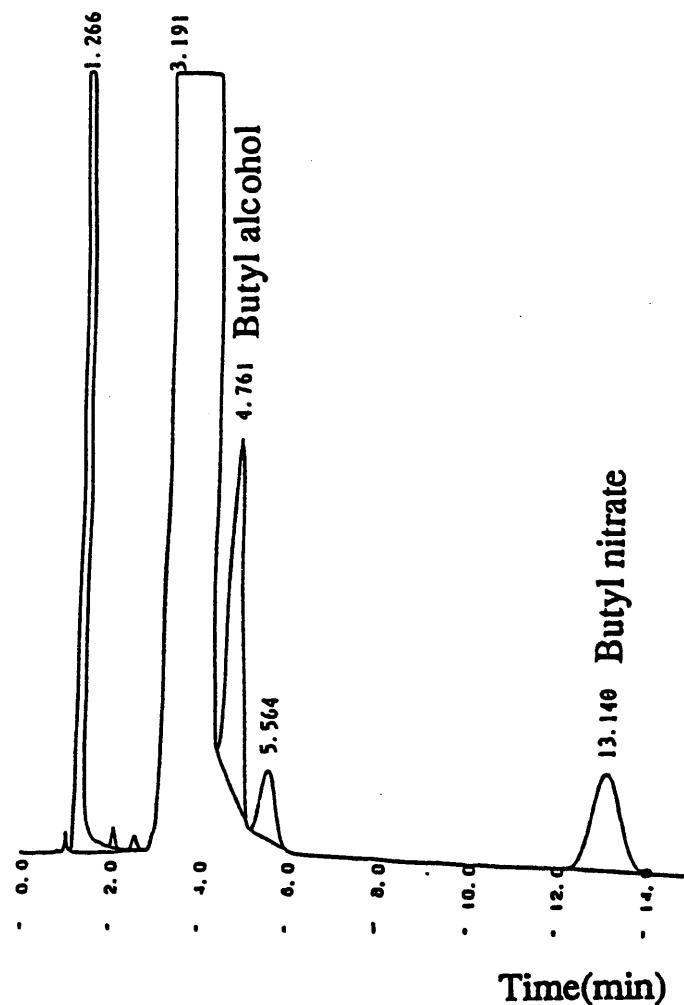


Fig.1 Chromatogram of butyl alcohol and butyl nitrate

Column:Thermon-1000 5% Sunpack-A(2m)

Detector:FID

Temperature:column,180°C

Injection,200°C

detector,200°C

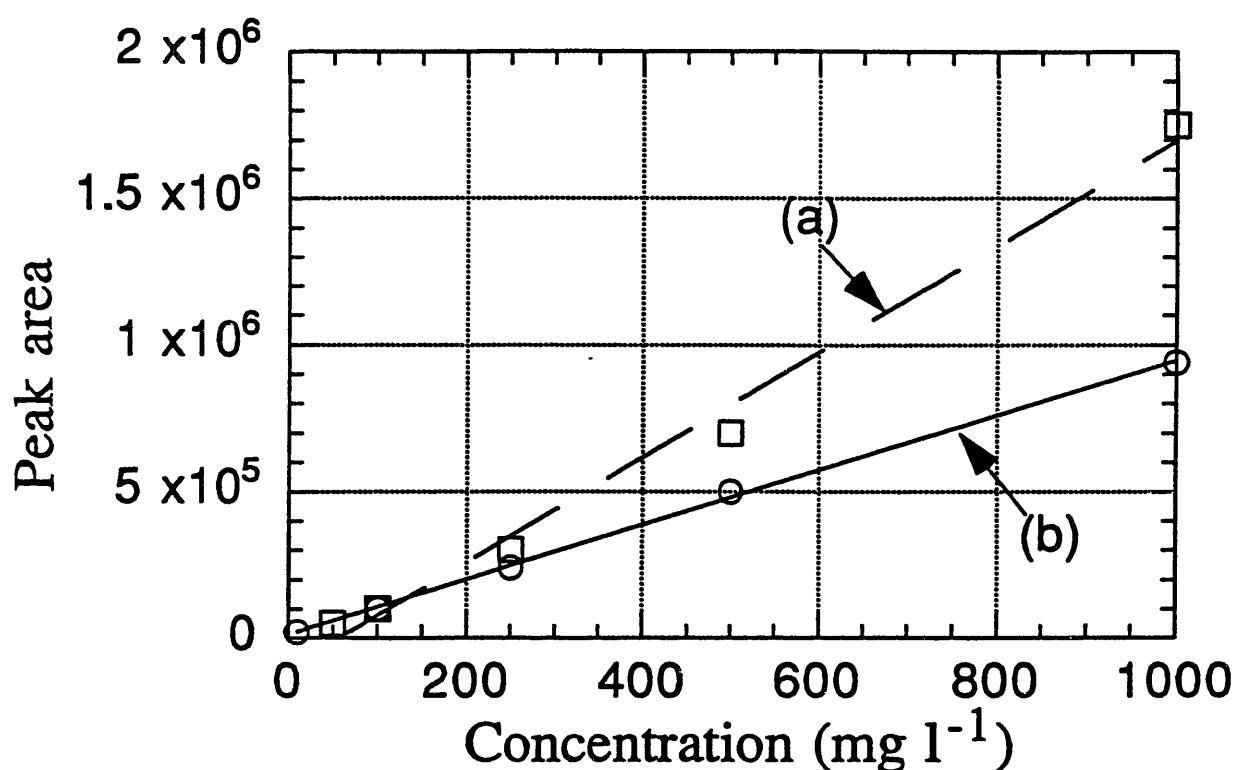


Fig.2 Calibration curve for butyl alcohol and butyl nitrate by gas chromatography

- (a):butyl alcohol
(retention time:4.5min)
- (b):butyl nitrate
(retention time:13min)

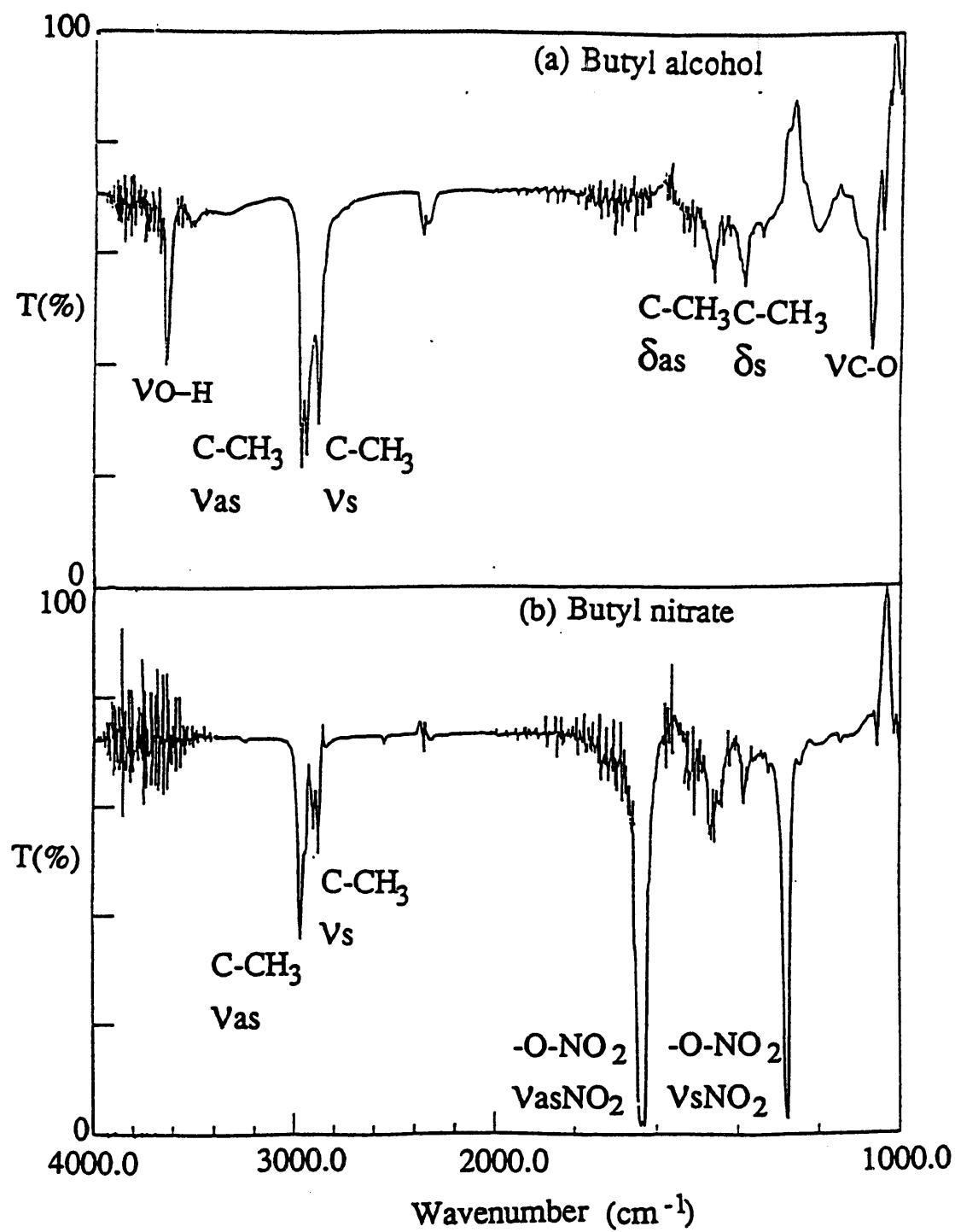


Fig.3 IR spectra of butyl alcohol and butyl nitrate

ν :stretching vibration

vas:asymmetric stretching vibration

vs :symmetric stretching vibration

δ :deformation vidration

δas:asymmetric deformation vibration

δs :symmetric deformation vibration

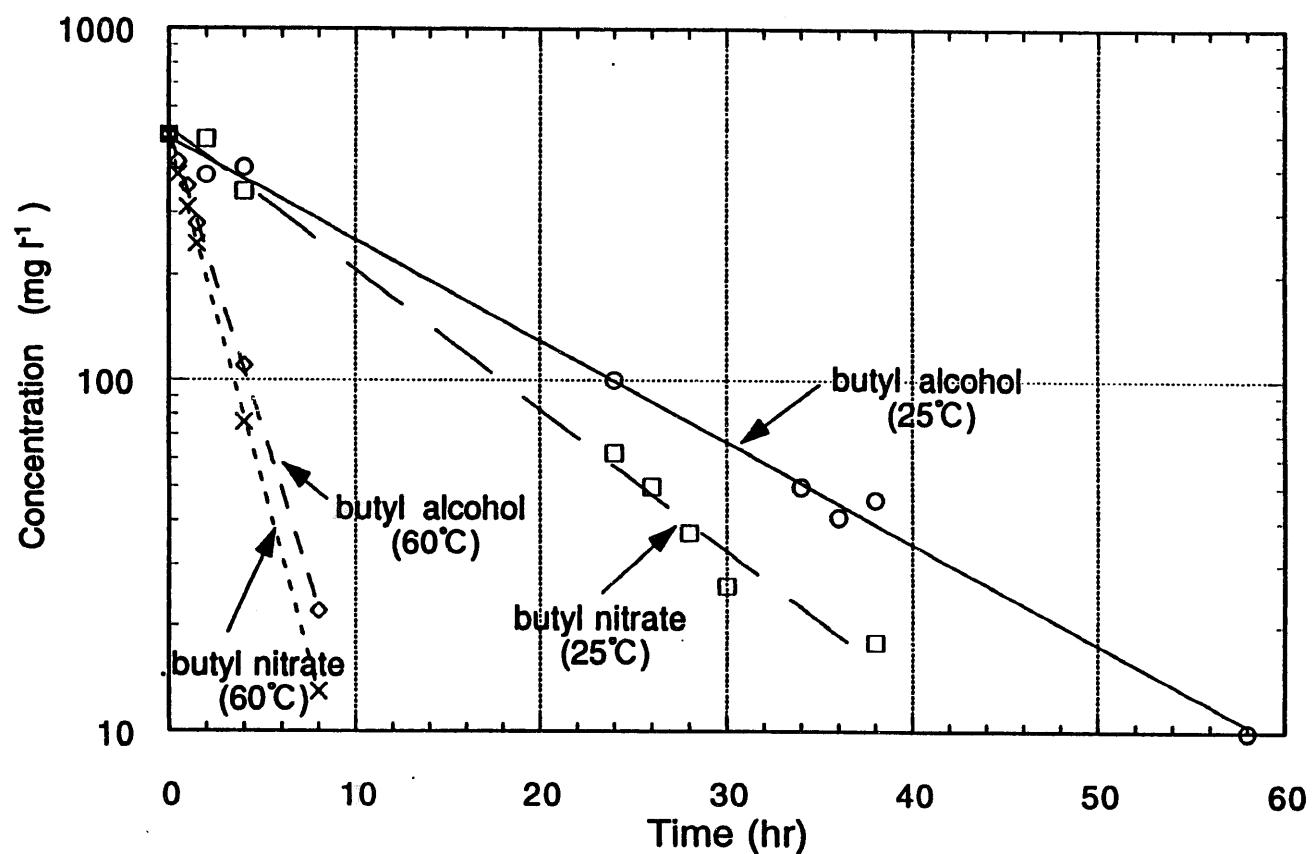


Fig. 4 The concentration of butyl nitrate and butyl alcohol remaining in the 30% TBP/dodecane (Open system, air flow rate: 0.5m sec^{-1})

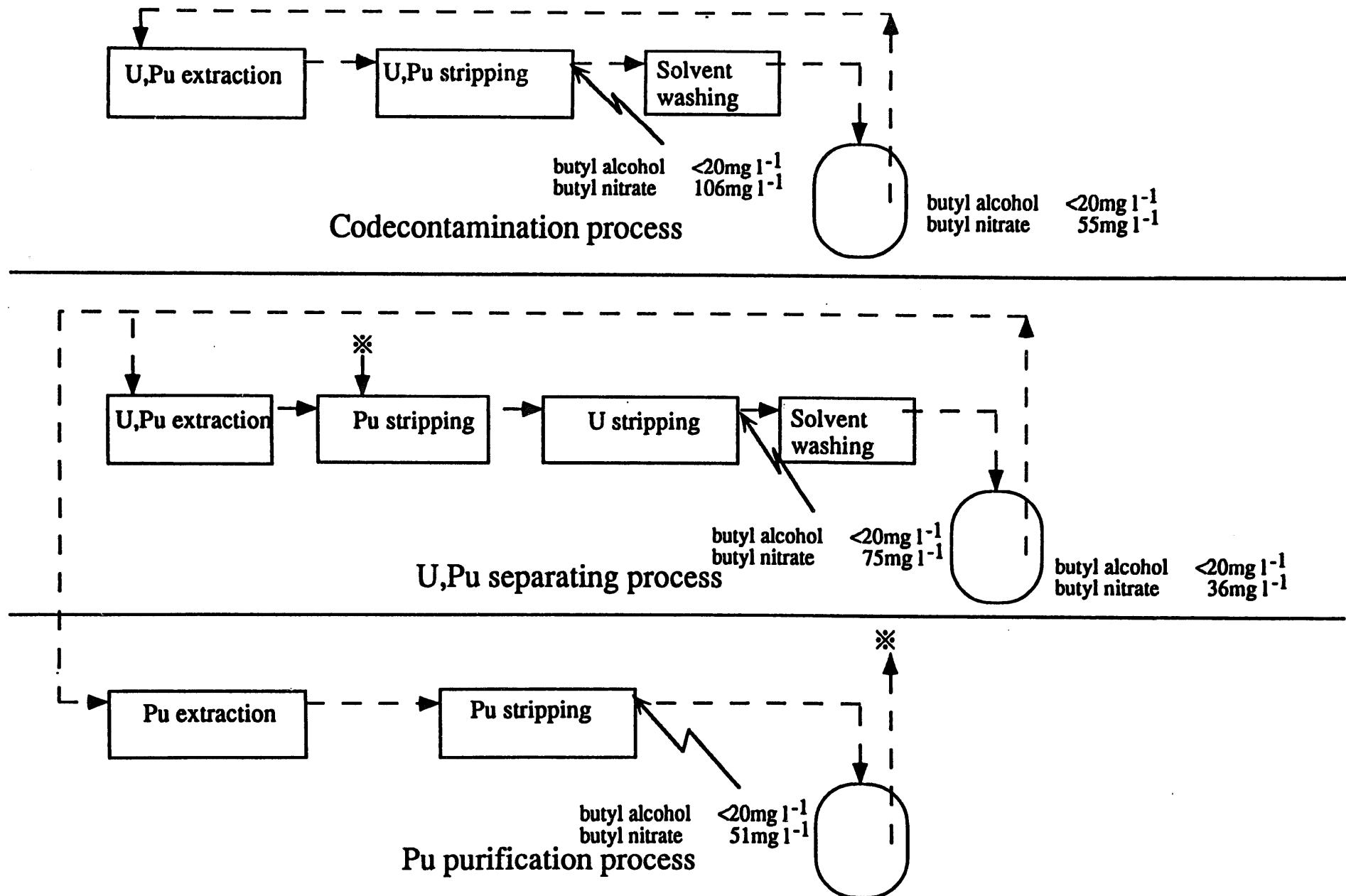


Fig. 5 Concentration of butyl alcohol/butyl nitrate in the reprocessing plant