

再処理工程から生じる溶媒劣化物の高圧熱水処理に対する固体触媒の影響

Effect of Solid Catalyst on the Hydrothermal Decomposition of Solvent Degradation Products from Reprocessing Process

*本間 哲雄¹, 下沢 舞優¹, 堀米 達哉², 安齋 喜代志², 塚田 毅志²

¹八戸工業高等専門学校, ²日本原燃株式会社

再処理工程で生じる溶媒劣化物であるリン酸ジブチル(DBP)のアルカリ廃液中における処理方法として、高圧熱水処理を検討した。特に、高圧熱水中での DBP 分解温度低減を目的に、様々な金属酸化物を触媒とした処理を行った。分解率や反応速度定数の比較、分解生成物の同定から反応機構を検討した。

キーワード：高圧熱水、アルカリ廃液、溶媒劣化物、DBP、固体触媒

1. 緒言

PULEX 法における抽出溶媒であるリン酸トリブチルは放射線により劣化し、リン酸ジブチル(DBP)等の溶媒劣化物を生成し、再使用前に炭酸ナトリウム等の水溶液により洗浄される。洗浄で生じたアルカリ廃液に含まれる DBP は配管閉塞やガラス固化障害を起こすリスクあり、DBP 対策技術の確立が必要である。本研究では、これまで高温高圧水中での DBP 分解を行い、99%分解率を得るまで 300 °C で 30 分、350 °C では 5 分であることを明らかにしてきた。一方、アルカリ廃液中の炭酸ナトリウムが 300 °C 以上で配管閉塞を起こすことが課題であった。そこで本報告では、高温高圧水中での DBP の分解温度低減を目的に、金属酸化物を触媒とした処理により反応速度定数を触媒種毎に比較し、分解生成物を同定し、反応機構を検討した。

2. 実験方法

DBP 分解試験は内容積 6.8 mL の SUS316 製回分式反応器を使用した。原料液には DBP 濃度 5000 ppm とし、NaOH で pH10.2 に調製した溶液を使用した。反応管には DBP 溶液 3.4 g と金属酸化物触媒 0.14 g を仕込み、超音波洗浄器で固体触媒を液中分散させた後に、300 °C に設定した熔融塩浴中に投入して反応させた。使用触媒は購入した試薬をそのまま使用した。反応管投入から所定時間経過後、反応管を氷水浴中へ投入して冷却することで反応を停止させた。反応液は超音波洗浄器で触媒を液中分散させたのちに回収した。DBP 濃度は、反応液を HPLC/RI にて分析し、標準試料のクロマトグラムから絶対検量線法を用いて定量した。反応速度定数は DBP 濃度の一次に従うと仮定して算出し、同条件の実験を 2 回ずつ行った。また、一部の試料は GC/MS(Agilent Technologies 社製 8890/5977B)による生成物分析と定量解析を行った。

3. 結果・考察

図 1 は 300 °C での各種金属酸化物触媒を用いて行った 1 次反応速度定数である。速度定数は α -Al₂O₃ を除く全ての触媒種で無触媒を上回った。故に、ほぼ全ての金属酸化物触媒が DBP 分解反応を促進した。特に、WO₃ > TeO₂ > TiO₂(anatase)の順に大きい。周知の通り、周期律や比表面積とは相関がなく、今後の検討が必要である。GC/MS から得た分解生成物は、特に 1-Butanol が主生成物である他に 2-Butanol, Hexane が生成し、リン酸モノブチルの生成は僅少であった。アルコールの生成は DBP のエステル結合の切断を示唆すると考えられ、DBP の分解反応は加水分解反応で進行すると考える。

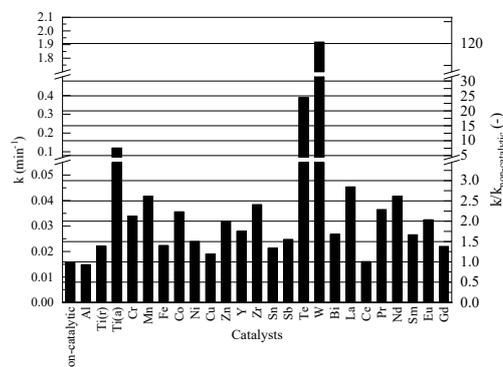


図 1 触媒種毎の反応速度定数及び無触媒との比

*Tetsuo Honma¹, Mayu Shimosawa¹, Tatsuya Horimai², Kiyoshi Anzai², and Tsuyoshi Tsukada²

¹NIT Hachinohe, ²JNFL