

DSCによる八酸化三ウランとヘキサクロプロペンとの反応の研究

伊藤勝雄*, 菅野卓治*

(昭和53年10月11日受理)

DSC Study on the Reaction of Triuranium Octoxide with Hexachloropropene

Katsuo Ito* and Takuji Kanno*

It was known that hexachloropropene (HCP) reacted exothermically with U_3O_8 and produced $UCl_5 \cdot TCAC$ ($TCAC = trichloroacrylyl\ chloride$), $UCl_6 \cdot HCP$ and UCl_4 . The peak areas of DSC curves for the reaction were proportional to the amount of U_3O_8 , and they were not practically affected by the time of soaking of U_3O_8 in HCP, but affected by the specific surface areas of U_3O_8 and the heat-treatments of UO_3 . As the specific surface areas of U_3O_8 decreased, the peak areas of the DSC curves were constant, but the initial temperature (T_i) of the reaction moved to high one and the shapes of the DSC curve became broader. These effect given by the specific surface areas involved also the heat-treatment of UO_3 , since specific surface areas influenced greatly by the temperature of the heat-treatment. Difference of crystal structure of starting UO_3 affected the T_i , that is, the lowest T_i temperature obtained for the U_3O_8 prepared from amorphous UO_3 . The overall heat of the reaction was estimated to be 569 kJ for one mole of U_3O_8 .

ヘキサクロプロペン(HCP)は U_3O_8 と発熱反応し、 $UCl_5 \cdot TCAC$ ($TCAC = trichloroacrylyl\ chloride$), $UCl_6 \cdot HCP$ および UCl_4 を生成する。反応のDSC曲線のピーク面積は U_3O_8 の量に比例し、HCPに U_3O_8 を漬けておく時間には影響されない。しかし U_3O_8 の比表面積や UO_3 の熱処理には影響される。 U_3O_8 の比表面積が減少する時DSC曲線のピーク面積は一定であるが、反応の開始温度は高温側に移動し、DSC曲線の形は幅広くなる。比表面積のこのような影響は UO_3 の熱処理の効果も含まれている。即ち比表面積は熱処理温度に大きく影響される。出発物質の UO_3 の結晶形の違いは T_i に影響し、無定形 UO_3 から作られた U_3O_8 に対して最も低い T_i 値を与える。反応の全体的な熱量は U_3O_8 1モル当り569 kJである。

1. 緒 言

使用済核燃料の再処理法として現在用いられている湿

式再処理法では燃料ペレットを硝酸により完全に溶解したのち、溶媒抽出法によってウラン、プルトニウムおよび核分裂生成物を分離している。このため核分裂生成物の大部分を含む高レベル放射性廃液を大量に発生し、その処理対策が重要問題となっている。この問題に対処する一つの考え方として、ウランおよびプルトニウムのみを選択的に溶解し、核分裂生成物を酸化物のまま固体の形で残すような溶解法が開発できれば、高レベル放射性廃液の発生量を大幅に減少させることが可能と考えられる。

著者らはさきにヘキサクロプロペン($Cl_2C=CCl_2$ 以下HCPと省略)による金属酸化物の塩素化反応を検討した結果¹⁾、HCPは100℃付近で八酸化三ウラン(U_3O_8)と穏やかに反応して、中間化合物 $UCl_5 \cdot TCAC$ ($TCAC = trichloroacrylyl\ chloride, Cl_2C=CClCOCl^{2,3)}$ および $UCl_6 \cdot HCP$ ¹⁾を生成するが、この温度では他の殆どの金属酸化物は反応しないことを見出した。上記2種の中間化合物は130℃以上で熱分解を起こし最終化合物 UCl_4 に変化する⁴⁾。以上の実験において、 U_3O_8 の製造条件によってHCPとの反応性が異なることを定性的に認めたので、示差走査熱量計(DSC)を用いて、 U_3O_8 の履歴とHCPとの反応性の関係について検討を行なった。

* 東北大学選鉱製錬研究所：仙台市片平2丁目1の1
Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 1-1, Katahira-2 chome, Sendai, Japan, 980

U₃O₈の製造条件と化学反応性および結晶学的性質との関係については宇梶⁵⁻⁹⁾が研究を行っており、フッ素化の反応率および粉末の諸性質などを検討した結果、無定形三酸化ウラン(UO₃)から作ったU₃O₈の反応性が最も良いことを明らかにしている。また内藤ら^{10,11)}は熱重量法および電気伝導度測定などにより、765から995℃の温度領域および10⁻⁴から1気圧の酸素圧領域においてζ₁~ζ₆ U₃O₈相が発生することを報告している。

著者らはU₃O₈の履歴とHCPとの反応性の関係をDSC曲線のピークの形、立上り温度およびピーク面積などから明らかにしようとして本研究を行なった。

5. 実験

2.1 試料

U₃O₈*¹およびUO₂(NO₃)₂・6H₂Oは三菱金属鉱業(株)より購入したもので、U₃O₈の粒径は90%以上が5μm以下の微粉末であり、その表面積は3.75 m²g⁻¹であった¹⁾。無定形、β-およびγ-UO₃は文献^{5,6)}に従って合成した。

HCPは前報¹⁾に従って合成した。

2.2 実験装置と方法

熱量計はPerkin-Elmer 1B型DSCを使用した。昇温速度は2°Cmin⁻¹で行ない、温度および熱量はインジウムを標準として補正した。記録紙の送り速度は0.5 cmmin⁻¹とした。U₃O₈の比表面積はPerkin-Elmer model 212-D Sorptometerを用いてBET法によって測定した。DSC曲線のピーク面積はプランメーターを用いて測定した。通常用いられているアルミニウム製容器はHCPと反応するため、測定には金製の容器を用いて行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 浸漬時間の影響

温度上昇前の浸漬時間、即ち三菱金属鉱業製のU₃O₈をHCPに漬けておいた時間によって、反応開始温度およびピーク面積などに変化があるかどうかを検討した。2mgのU₃O₈を、そのモル比で25倍に当る84mm³のHCPに室温で種々な時間漬けておいてから、混合物のDSC測定を行なった結果をTable 1に示す。浸漬時間が長くなるにつれて反応開始温度(T_i)は高温側に移り、98°C程度のものが72時間以上浸漬することによってほぼ一定の108°C程度まで上昇した。これに比べてピーク温度(T_p)および反応の終了温度(T_f)は殆ど変化しない。またピーク面積は浸漬時間が1時間以下では幾分

*¹ 硝酸ウラニル溶液にアンモニア水を加えて作製したADUを乾燥し、粉砕してから650~750°Cで45分間焼成したものである。

Table 1 Effect of soaking time on DSC curves

Soaking time	DSC curves			Peak area
	$\frac{t}{h}$	T_i °C	T_p °C	
0.083	99.0	122.0	144.0	11.2
0.5	98.0	121.5	142.0	11.4
1.0	97.0	121.5	142.5	12.0
2.0	98.0	120.5	138.0	12.0
3.0	98.0	121.0	140.0	12.3
7.7	101.5	121.5	140.0	12.7
23.0	103.5	122.0	142.0	12.3
48.0	106.0	123.5	141.0	12.3
72.0	108.0	124.5	142.0	12.3
96.0	107.0	124.0	141.0	12.7
120.0	108.0	123.0	142.0	12.3
				12.4*

* mean value of peak area

soaking time; above 3 h

range 8.368 × 10⁻³ Js⁻¹ (2 mcal/s)

scan speed 2°C/min

chart speed 5 mm/min

低い値を示すが、3時間以上ではほぼ一定となった。

3.2 U₃O₈の重量とDSC曲線との関係

U₃O₈の量がDSC曲線のピーク面積に与える影響を調べた。U₃O₈に対するモル比で20~100倍になるように84mm³のHCPと種々な重量のU₃O₈とを2°Cmin⁻¹の昇温速度で反応させた。結果はFig. 1に示したように、ピー

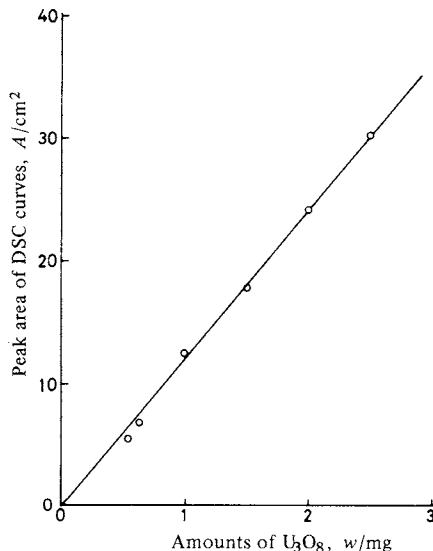


Fig. 1 Relation between peak areas of DSC curves and amounts of U₃O₈

range 8.368 × 10⁻³ Js⁻¹ (2 mcal/s)

scan speed 2°C/min

chart speed 5 mm/min

ク面積は U_3O_8 の重量に比例するが、1mg 以下の領域ではばらつきが大きい。このばらつきはピーク面積の読み取り誤差に基づくと考えられたので、以下の実験では測定誤差が無視しうるように 2mg の U_3O_8 を使用することにした。前報¹⁾の実験結果から、 U_3O_8 を定量的に反応させるにはモル比で 9 倍以上の HCP が必要であったので、2mg の U_3O_8 とモル比で 25 倍に相当する 84 mm³ の HCP とを反応させた。なお、 U_3O_8 の量を変えても T_p の値およびピークの形は殆ど変わりはなかった。

3.3 U_3O_8 の熱処理の影響

宇梶は、過酸化ウラン (UPO)、重ウラン酸アンモニウム (ADU) および硝酸ウラニル (UNH) から造った U_3O_8 I、II および III⁵⁾の間には化学的に反応活性の差があり⁶⁾、その差は不純物によるものではなく⁶⁾、比表面積⁷⁾や X 線的に見た粒子構造の特異性によるもの⁸⁾であることを示し、更に熱処理によっても反応活性に変化が認められること⁹⁾を報告している。それらのうち、熱処理即ち U_3O_8 の製造温度が DSC 曲線に与える影響を検討した。

粒径が 37 から 149 μm の無定形 UO_2 を 650~900°C で 4 時間加熱して試料を作製した。これらの試料の比表面積は Table 2 に示したように処理温度が高くなるに伴って減少しているが、これは焼結現象が起こることによるもの⁷⁾と考えられる。重量分析法によりこれらの U_3O_8 の O/U を調べたところ、処理温度が 650 および 700°C のそれらの比は 2.722 および 2.716 で 2.667 よりいくらか大きい値を示した。またこれらの試料の X 線回折スペクトルには特徴的な相違は認められなかった。

固体が微粒子になると比表面積が増し、表面エネルギーも大となるから小粒子ほど溶解し易くなる¹²⁾。このようなことは、 U_3O_8 粉末と HCP との反応にも期待される。Table 2 と Fig. 2 は加熱処理温度を変化させて得られた

Table 2 Effect of specific surface areas of U_3O_8 on peak areas of DSC curves

Specific surface area of U_3O_8 s/m^2g^{-1}	Preparation temperature T $^{\circ}C$	DSC curves			Peak area A cm^2mg^{-1}
		T_i $^{\circ}C$	T_p $^{\circ}C$	T_t $^{\circ}C$	
4.4	650	90.0	112.0	142.5	12.4
3.5	700	90.0	113.5	143.0	12.7
2.4	750	90.0	118.5	145.0	12.4
1.2	800	96.0	*	145.0	12.7
0.7	850	110.0	*	151.5	8.8
0.6	900	115.0	*	151.0	7.6

* 2~3 peaks

range $8.358 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1}$ (2 mcal/s)
scan speed $2^{\circ}C/min$
chart speed 5 mm/min

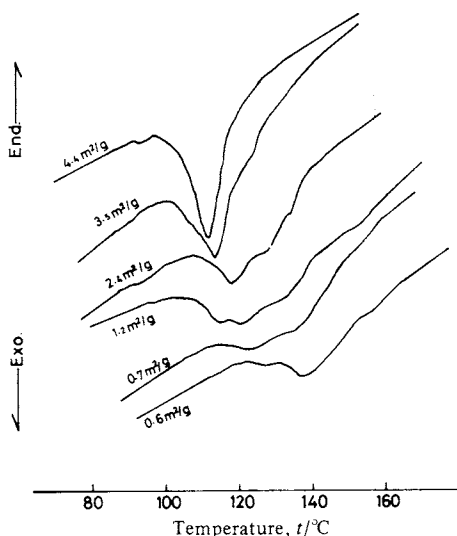


Fig. 2 DSC curves for U_3O_8 of different specific surface areas

range $8.368 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1}$ (2 mcal/s)
scan speed $2^{\circ}C/min$
chart speed 5 mm/min

色々な U_3O_8 と HCP との反応の DSC 曲線の測定結果である。反応のピーク面積は、Table 2 で見るように 800°C 以下で生成した U_3O_8 については平均値 12.5 cm^2mg^{-1} の一定値が得られた。850 と 900°C に加熱して作製した U_3O_8 と HCP とのピーク面積はそれぞれ 8.8 および 7.6 cm^2mg^{-1} の低値を示したが、測定後、それらの容器内を調べたところ未反応の U_3O_8 が残存しており、反応が定量的に完結していないことが分った。Fig. 2 では、比表面積が小さくなるに伴い、DSC 曲線の T_i 、 T_p および T_t の値が高温側へ移動し、反応が緩慢になっていくのが認められた。高温で焼成すれば結晶成長が起こり、平均結晶粒径は増大し、比表面積は減少する。宇梶⁷⁾は反応活性が比表面積だけによるものではなく、比表面積の減少とともに減少するある活性因子によるものであり、その因子は熱処理前に既に存在し、熱処理の進むにつれて減少するものであると指摘している。宇梶のこのような提案は著者らの場合にも考えられる。

処理温度が異なると U_3O_8 の O/U に変化が認められた結果は内藤ら^{10,11)}の結果と一致している。彼等は、ADU から作製した U_3O_8 について、765 から 995°C の範囲で熱重量分析や電気伝導度の測定などを行ない、 $\xi_{(1-6)}$ U_3O_8 相の存在を明らかにし、その ξ 相は高温になるに伴い、また酸素分圧が低くなるに伴い、O/U が減少しながら ξ_1 から ξ_6 相へ変化することを示した。本研究において、750°C 以上で処理した試料は U_3O_{8-x} 、即ち ξ_1

および ϵ_2 U_3O_8 であろうと推定される。石井ら¹³⁾によればウラン酸化物は CaF_2 型立方晶の UO_2 系と、六方晶の $\alpha-UO_3$ 系とに大別される。前者は UO_2 のほか UO_{2+x} , U_3O_8 などの4価ウランを基にした化合物であり、後者は U_3O_{8-x} 、各種の U_3O_8 および UO_3 など6価ウランが基になる化合物である。種々なウラン酸化物と HCP との反応について比較すると¹⁾ 各種の UO_3 とは激しく反応し、 U_3O_8 とは穏やかに反応するが、 UO_2 とはほとんど反応しない。即ち6価ウランの存在比が減少するに伴って種々なウラン酸化物と HCP との反応活性度は減少していくものと考えられる。従って U_3O_8 と HCP との不均一反応の DSC 曲線は、 U_3O_8 の比表面積の減少に伴う活性因子の減少を示しているばかりではなく、ウラン酸化物の6価ウランの存在比の少ない U_3O_{8-x} の方が U_3O_8 より反応性の劣ることをも示唆しているものと考えられる。

3.4 粒径の影響

試料の粒径および粒径の分布が示差熱分析 (DTA) の測定に影響するという多くの研究例¹⁴⁾がある。粒径の影響は U_3O_8 と HCP との反応の DSC 測定にも予想される。

250 μm 以下に篩った $\beta-UO_3$ を 700°C で4時間加熱し、得られた U_3O_8 粉末を粉砕することなく粒径の違いによって三つのグループに篩分けした。これらの試料について表面積を測定した結果、Table 3 に見られるように見掛けの粒度と関係なくほぼ表面積が一定であった。これは 700°C における加熱処理により試料の一部に焼結反応が起こり、そこにおいて粒子は軽度付着して粒子の集合体となるため、粒子間に空隙が残り、その結果生成物は多孔質となるので見掛け上の粒度とは関係なく表面積がほぼ一定になるものと考えられる。これらの試料を用いて粒径の DSC 曲線への影響を検討した結果は、Table 3 に示したように、DSC 曲線の T_i は U_3O_8 の粒径の増加とともに上昇するが、ピーク面積はほぼ一定であることが認められた。従って U_3O_8 と HCP との反応の開始温度は粒径の大きくなるに伴い高温側へ移動するものとい

Table 3 Effect of particle sizes of U_3O_8 on DSC curves

Particle size	Specific surface area	DSC curves			Peak area
		T_i	T_p	T_t	
d	s	T_i	T_p	T_t	A
μm	$m^2 g^{-1}$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$cm^2 mg^{-1}$
- 37	3.9	91.0	114.5	138.0	12.8
63-105	3.6	94.0	117.0	140.5	12.5
149-250	3.5	96.5	117.5	142.0	12.5

range $8.368 \times 10^{-3} Js^{-1}$ (2 mcal/s)
 scan speed $2^{\circ}C/min$
 chart speed 5 mm/min

える。

3.5 U_3O_8 の出発物質の影響

宇梶⁶⁾は出発物質の異なる3種の U_3O_8 について、 UO_2 への水素還元反応速度の測定、およびフッ化水素やフッ素によるフッ素化の反応速度の測定を行ない、それら3種の U_3O_8 の間には反応活性に差があることを示した。ここでは、出発物質を異にする U_3O_8 と HCP との DSC 曲線を測定した。

無定形、 β -および $\gamma-UO_3$ をそれぞれ 250 μm 以下に調整してから、700°C で4時間加熱して U_3O_8 -I, II および III に変え、その後それらの粉末を粉砕することなく 63 ~ 105 μm に篩分けした。これらの試料の X線回折スペクトルには差異は認められなかった。実験結果は Table 4 に示されている。 U_3O_8 -I の T_i の値が U_3O_8 -III の値よりも小さいがピークの面積はほぼ一定である。これらの粉末試料については、粒径は一定に調整してあり、また比表面積は Table 4 に示したようにほぼ一定であり、さらに熱処理は同一条件で行なわれた。従って U_3O_8 と HCP との反応の開始温度の移動は、上記のような粉末の諸性質の影響とは考えられず、宇梶が指摘しているような出発物質の影響と考えられる。 U_3O_8 -I, II および III の順序で反応活性が減少するという結果は、宇梶が行なった反応速度からの実験結果と一致した。

Table 4 Effect of starting materials of U_3O_8 on DSC curves

Types of U_3O_8	Specific surface areas	DSC curves			Peak area
		T_i	T_p	T_t	
	s	T_i	T_p	T_t	A
	$m^2 g^{-1}$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$cm^2 mg^{-1}$
U_3O_8 -I	2.7	88.0	116.5	145.5	12.8
U_3O_8 -II	2.6	94.0	117.0	140.5	12.5
U_3O_8 -III	2.1	101.0	122.0	151.0	12.3

range $8.368 \times 10^{-3} Js^{-1}$ (2 mcal/s)
 scan speed $2^{\circ}C/min$
 chart speed 5 mm/min

U_3O_8 と HCP との反応の見掛けの熱量は、インジウムの DSC 曲線を参照にして算出すると U_3O_8 1 モル当り 569 kJ であった。この値は U_3O_8 から UCl_4 に変換するまでの全体的評価であり、 U_3O_8 の HCP による吸着熱、中間化合物の融解熱および分解熱も含まれている。

4. 結論

U_3O_8 と HCP との反応は、 U_3O_8 粉末の熱処理条件、比表面積、粒径および出発物質の結晶形などに影響される。

DSC 分析法は固体-液体反応の研究に有効である。

U_3O_8 とHCPとの全体的反応熱は U_3O_8 1モル当り569 kJであった。

5. 謝 辞

本研究をまとめる際に討議をして頂いた名古屋大学工学部内藤奎爾教授に深謝致します。

文 献

- 1) 伊藤勝雄, 菅野卓治, 橋本裕之, 日本原子力学会誌 **16**, 544 (1974)
- 2) J. Selbin, J. D. Ortego, G. Gritzner, *Inorg. Chem.* **5**, 976 (1968)
- 3) D. Brown, T. L. Hall, *Inorganic Synthesis* **15**, 243 (1974)
- 4) J. A. Hermann, J. F. Suttle, *Inorganic Synthesis* **5**, 145 (1957)
- 5) 宇梶六夫, 日本原子力学会誌 **1**, 405 (1959)
- 6) 宇梶六夫, 日本原子力学会誌 **2**, 117 (1960)
- 7) 宇梶六夫, 日本原子力学会誌 **2**, 389 (1960)
- 8) 宇梶六夫, 日本原子力学会誌 **2**, 598 (1960)
- 9) 宇梶六夫, 日本原子力学会誌 **2**, 731 (1960)
- 10) Tsuneo Matui, Toshihide Tsuji, Keiji Naito, *J. Nucl. Sci. Tech.* **11**, 216 (1974)
- 11) Tsuneo Matui, Toshihide Tsuji, Keiji Naito, *J. Nucl. Sci. Tech.* **11**, 317 (1974)
- 12) 井伊谷鋼一, 荒川正文, 神保元二, 三輪茂雄共編, 粉体の物性と工学(化学増刊31)化学同人(1967)
- 13) 石井 保, 内藤奎爾, JAERI 4045 (1968)
- 14) W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, Wiley, New York, 2nd ed., (1974)