599. 酸化ウランとヘキサクロロプロペンとの反応

伊藤勝雄*, 菅野卓治*, 橋本裕之*

(1974年 3月4日 受理)

Reaction of Uranium Oxide with Hexachloropropene

By Katsuo ITO, Takuji KANNO and Hiroyuki HASHIMOTO

Chlorination of triuraniumoctaoxide (U_3O_8) with the organic chloride HCP (hexachloropropene, $Cl_3CCl=CCl_2$) was studied in order to gain basic information useful for the reprocessing of nuclear spent fuels.

Hexachloropropene reacts with U_3O_8 at temperatures above $70^\circ C$. When mixtures of HCP/ U_3O_8 molar ratio above 9 are heated at $100^\circ C$ for 4 hr, there is seen formation of two kinds of intermediate chloride— $UCl_5 \cdot TCAC$ (TCAC: trichloroacrylyl chloride, $Cl_2C=CClCOC(=O)Cl$)—and a new adduct compound of UCl_5 with HCP— $UCl_5 \cdot nHCP$.

The $UCl_5 \cdot TCAC$ is mainly produced at HCP/ U_3O_8 molar ratios from 9 to 18, while at higher molar ratios (HCP/ U_3O_8) above 24 the $UCl_5 \cdot nHCP$ is formed.

Also, $UCl_5 \cdot TCAC$ is converted to $UCl_5 \cdot nHCP$ with HCP at $100^\circ C$.

The $UCl_5 \cdot TCAC$ is soluble in hot HCP, but the new adduct compound is insoluble.

Above $110^\circ C$, these intermediate chlorides decompose thermally into UCl_4 .

KEYWORDS: chlorination, triuraniumoctaoxide, organic chloride compounds, hexachloropropene, fuel reprocessing, nuclear spent fuels, molar ratio, intermediate chlorides, uranium chlorides

I. 緒 言

酸化燃料を対象とした使用済み燃料の乾式再処理法としては、フッ化物揮発法が有望とされているがフッ化物は腐食性が大いという欠点がある。

一方、塩化物はフッ化物ほど化学反応性が大きくはないので安全な操作がしやすく、装置材料の選定などにおいて有利であると考えられる。従来塩化物揮発法における除染係数はかなり小さいといわれていたが、平野⁽¹⁾⁽²⁾の研究によって $BaCl_2$ ベッドを用いた吸脱着法が提唱され、その方法によって除染係数は 10^4 程度まで引き上げられた。しかしながらフッ化物揮発法に較べると3～4桁程度小さい。現在まで塩素化には酸化物に CCl_4 を作用させるとか、酸化物と炭素粉とを混合したものに Cl_2 を作用させるなどの方法が採用されているが、これらの方法では塩素化反応にほとんど選択性がない。そのため生成した塩化物の蒸気圧の差や固体塩化物への選択的吸着脱着などを用いて、燃料

元素と核分裂生成物との分離を行なっているのが現状である。

著者らは、塩素化反応に選択性を持たせれば、さらに除染係数を向上させることができると考え、選択性のある塩素化反応について検討した。

ヘキサクロロプロペンがある種の金属酸化物と有効に反応し、おのおのの塩化物を生成することは Pitt⁽³⁾ によって定性的な報告がなされている。それによると UO_3 および U_3O_8 はヘキサクロロプロペンと沸点付近で反応し、 UCl_4 を生成するとされているが、定性的な検討しか行われていない。なおこの報告によると、沸点付近でヘキサクロロプロペンと反応する金属酸化物は HgO , Nb_2O_5 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , CrO_3 , MoO_3 , WO_3 および Fe_2O_3 であるとされている。また、 UO_3 とヘキサクロロプロペンとの反応は UCl_4 の製造法⁽⁴⁾として

* 東北大学選鉱製錬研究所 (Res. Inst. Mineral Dressing & Met., Tohoku Univ.)

記載されている。

著者らは U_3O_8 とヘキサクロロプロペンとの反応について、反応開始温度、中間生成物の安定温度領域、 UCl_4 の生成温度および有機試薬と金属酸化物とのモル比の影響などについて基礎的な検討を行なったのでその結果について報告する。

II. 実験方法

UO_2 および U_3O_8 とヘキサクロロプロペンとをおのおの反応させると、 UO_2 は発熱反応が激しく反応温度の調節が困難であるが、 U_3O_8 では反応が比較的穏やかで反応温度を容易に調節することができる。それゆえウラン酸化物としては U_3O_8 を選んで検討を行なった。

1. 試料および試薬

U_3O_8 : 三菱金属鉱業(株)から購入したもので、その粒度は約90%が1から5 μm の微細粉末であり、その表面積をソーブトメータ (Perkin-Elmer Shell Model 212-D型) で測定した結果は3.75 m^2/g であった。加熱による重量の増減は認められず、またX線回折スペクトルも ASTM カード*の値に一致した。これらの検討の結果から、市販品をそのまま U_3O_8 として使用することとした。

ヘキサクロロプロペン: 次のようにして合成した。四塩化エチレンとクロロホルムとを、 $AlCl_3$ を触媒として反応させ、m.p. 29~30°Cのヘプタクロロプロパン($CHCl_2CCl_2CCl_3$)⁽⁶⁾を得た。これに KOH 水溶液を作用させ脱塩化水素を行い、b.p. 82.0~82.5°C/10 mmHgのヘキサクロロプロペン⁽⁶⁾を合成し、真空蒸留を繰り返して精製した。これはガスクロマトグラフィーおよび赤外線吸収スペクトルによる分析法で純品であることを確認した。

2. 実験装置

設定温度($\pm 0.5^\circ C$)で制御されるオイルバスにFig. 1で示すような100 mlの三つ口フラスコを入れる。フラスコの中央口にヘキサクロロプロペンを入れて予熱するカラムを付け、その上部に、 $CaCl_2$ 管を付けた還流コンデンサを付ける。フラスコの左口には乾燥した Ar ガス(50 ml/min)を流すための導入管を付ける。もう一方の口は通常は栓をしておくが、反応槽内の温度測定が必要な時はここから温度計を入れて測定する。

3. 実験方法

精秤した U_3O_8 1 g と攪拌子をフラスコに入れて、Ar ガスを流しながらオイルバスを所定の温度まで加熱しておく。予熱用カラムに U_3O_8 の約100倍モルの

Fig. 1 Reaction apparatus

ヘキサクロロプロペン(16.7 ml)を入れ、所定の温度まで加熱したのち、これを反応槽内に注入し、同時に一定速度で攪拌子を回転させて反応を開始する。加熱用カラム内のヘキサクロロプロペンが均一な所定温度になるまでの時間はあらかじめ測定しておいた。所定時間反応後、氷水浴にて急冷して反応を停止させる。900 rpm 以下では攪拌速度の影響が認められなかった。

反応率の測定: 反応生成物のウラン塩化物およびヘキサクロロプロペンはエチルアルコールに溶解するので、反応停止後の混合物をエチルアルコールで溶解し、濾過したのちエチルアルコールで洗浄する。未反応の残渣(U_3O_8)を過塩素酸に溶かし、アルセナゾⅢによる吸光光度法⁽⁷⁾によりUを定量した。

UCl_4 の生成率の測定: UCl_4 は CCl_4 には溶解しないので、急冷後、反応混合物をドライボックスに移してから、液相をガラス濾過器を用いて濾過したのちソックスレー抽出器にガラス濾過器を移す。この実験は U_3O_8 残渣が残らないような条件の下で行なったので、濾過器内には UCl_4 と中間生成物の混合物が残存することになる。水素化カルシウムで乾燥した CCl_4 を用いて、この混合物から中間生成物のみを溶解抽出し、抽出液中のUを過塩素酸水溶液に抽出したのち、吸光光度法によりUを定量した。

III. 実験結果と考察

1. U_3O_8 の反応率

60~140°Cの種々の温度で反応時間を変えて反応率との関係を求め、その結果をFig. 2に示した。この実験では U_3O_8 の反応率は次のようにして求めた。

* ASTM 2-0276(GEC)

$$CR = \frac{W_I - W_R}{W_I} \times 100$$

CR: U_3O_8 の反応率

W_I : U_3O_8 の初めの採取量

W_R : U_3O_8 の未反応残渣量

Fig. 2 Effect of differences in reaction time and temperature on conversion ratio of U_3O_8

この結果によると、60°Cでは反応が全く認められず、 U_3O_8 とヘキサクロプロペンとは70°C付近から反応を開始し、反応は穏やかに進む。Selbinら⁽⁸⁾によれば、 U_3O_8 はヘキサクロプロペンと約60°Cで強い発熱反応を起して急激に発煙するため、100°C以下に保持するには氷水浴で冷却する必要があるとされている。著者らの実験によれば、 UO_3 の場合には結晶形によって多少異なるが、Selbinらと同様に60~80°Cで反応を開始していずれの結晶形の時でも急激な発熱反応を示した。このような結果から Selbin らとの反応の相異の原因は、彼らの使用した U_3O_8 になんらかの原因で UO_3 が残っていたためではないかと想像される。

Fig. 2の結果によれば、100°Cでは4 hrで99.9%の反応率に達し、この時の中間生成物は100°Cでヘキサクロプロペンに暗褐色溶液となって一部溶解し、一部黒色沈殿を析出していた。100°Cに24 hr以上放置しても緑色の UCl_4 の析出は認められなかった。110°C以上では1 hr以内に定量的に反応が完了するが、中間生成物の熱分解による UCl_4 の析出が認められた。

2. UCl_4 の生成率

この実験は U_3O_8 の反応率を求めた結果を基にして、未反応の U_3O_8 残渣がないような条件下で行い、 UCl_4 の生成率は次のようにして求めた。

$$FR = \frac{W_I - W_{IM}}{W_I} \times 100$$

FR: UCl_4 の生成率

W_I : U_3O_8 の初めの採取量

W_{IM} : 中間生成物の U_3O_8 への換算量

UCl_4 の生成率と反応時間との関係を110°Cから150°Cの範囲で測定しその結果をFig. 3に示す。

Fig. 3 Effect of differences in reaction time and temperature on formation of UCl_4

中間生成物が熱分解により UCl_4 を析出するのは110°C付近からであり、この温度における UCl_4 の生成率は8 hrで99.1%に達する。130°C以上では短時間で UCl_4 を定量的に生成している。150°Cで6 hr加熱後、生成物を濾過して有機物を分離したものについて、Uおよび Cl_2 の重量分析を行い、Cl/Uの原子比を求めると3.93とほぼ4に近い値を得た。さらに析出物をX線回折で調べた結果は、Staritzky⁽⁹⁾による UCl_4 の回折結果とよく一致しており UCl_4 であることを確認した。

3. ヘキサクロプロペンと U_3O_8 との反応におけるモル比の影響

以上の結果から、 UCl_4 の生成しない温度として100°Cを選び、反応時間を4 hrとして、ヘキサクロプロペンと U_3O_8 とのモル比と反応率との関係を検討した。結果をTable 1に示す。この表に見られるように、モル比が6の時には反応率は92%であるが、モル比が9倍以上になると常に定量的に反応している。またモル比が9から18の時の中間生成物は赤橙色であり、100°Cのヘキサクロプロペンには溶解しているが、冷却すると赤橙色の結晶として析出する。モル比が24倍以上になるとヘキサクロプロペンに溶けない黒色の結晶が析出してくる。

赤橙色結晶の溶液にモル比で100倍になるようにヘキサクロプロペンを加えて、さらに反応させると黒色結晶が析出してくる。これより U_3O_8 とヘキサクロプロペンとの反応はまず赤橙色の中間生成物を生成し、このものは多量に存在するヘキサクロプロペン

Table 1 Effect of changes in HCP/ U_3O_8 molar ratio on the reaction at 100°C for 4 hr

U_3O_8		HCP†		HCP†/ U_3O_8	Converted U_3O_8 (%)
Weight (g)	mol (10^{-3})	Volume (ml)	mol (10^{-2})	Molar ratio	
1.000	1.186	10.0	7.1 ₀	59.9	99.9
1.000	1.186	5.0	3.5 ₀	29.9	99.9
1.000	1.186	3.0	2.1 ₃	17.9	99.9
1.000	1.186	2.0	1.4 ₂	11.9	99.9
1.000	1.186	1.5	1.0 ₆	9.0	99.9
1.000	1.186	1.0	0.7 ₁	5.9	92.4

† HCP: Hexachloropropene

によって黒色の中間生成物に変換すると推定される。

4. 中間生成物の組成

Ⅲ-3節の実験でみられたように反応終了後、ドライボックス中で析出させて得られた結晶の概観は、モル比が18倍以上の時は赤橙色であり、モル比が100倍の時は黒色であった。中間のモル比のところでは赤橙色結晶と黒色結晶の混じったものが得られた。この場合反応時間の影響は認められなかった。

これらの結晶は水と反応して発煙し HCl ガスを発生するので、おのおのの結晶の分析はメスフラスコに秤取後、多量の硝酸水溶液を一度に加えて直ちに密栓をし、発生したHClガスを完全に吸収させてから行なった。Uの分析はアンモニア水で重ウラン酸アンモニウムを沈殿させ、これを U_3O_8 として秤量し、また Cl₂ の分析は AgCl として重量法で行なった。

赤橙色結晶は有機成分を含みこの結晶を熱分解させると、 UCl_4 ができるとともに有機成分を遊離する。この有機成分をガスクロマトグラフィーおよび赤外線吸収スペクトル (Fig. 4 (b)) で調べた結果、トリクロロアクリリルクロライド (TCAC: trichloroacrylyl chloride, $Cl_2C=CClCOCl$) と同定された。TCAC は無水有機酸塩化物であるため、水と反応して1原子の Cl を放出して有機酸になることが考えられる。TCAC が水と定量的に反応するには室温で少なくとも8日間にかかることを確認した。それゆえ赤橙色結晶の分析は TCAC の加水分解が完了してから行い、Cl₂ の分析値には TCAC から遊離された Cl 量の補正を行なった。分析の結果は U 39.1%; Cl 29.7%; Cl/U=5.1 であり、 $UCl_5 \cdot TCAC$ の計算値 (U 39.1%; Cl 29.1%) と良い一致を示した。以上の結果から赤橙色結晶は Selbin ら⁽⁹⁾ が報告しているように $UCl_5 \cdot TCAC$ (ura-

(a) Pure $Cl_2C=CClCOCl$
 (b) Organic constituent evolved from $UCl_5 \cdot Cl_2C=CClCOCl$
 (c) Pure $Cl_3CCCl=CCl_2$
 (d) Organic constituent evolved from $UCl_5 \cdot \eta-Cl_3CCCl=CCl_2$

Fig. 4 Infrared spectra of organic constituents evolving from pyrolysis of intermediate chlorides

nium(V) chloride trichloroacrylyl chloride, $UCl_5 \cdot Cl_2C=CClCOCl$) と同定された。

黒色結晶も有機成分を含有し、熱分解により有機成分を遊離する。 UCl_4 と一緒に得られた有機成分をガスクロマトグラフィーおよび赤外線吸収スペクトル (Fig. 4 (d)) で調べた結果ヘキサクロプロペンと同定された。ヘキサクロプロペンは加水分解をしないので、塩素の分析値に補正をしなくともよい。これらの分析の結果を Table 2 に示す。

Table 2 Analysis of black compound

	%U	%Cl	Cl/U
Sample 1	35.3	32.3	6.1
Sample 2	35.3	32.3	6.1
Theoretical value	34.0	30.4	6

この表から、黒色結晶は UCl_6 と $Cl_3CCCl=CCl_2$ との付加化合物と認められるが、実際に得られたものは

$\text{UCl}_5 : \text{Cl}_3\text{CCCl}=\text{CCl}_2$ が 1 : 0.83 程度のものであった。このような化合物については現在まで報告が見られず新化合物と考えられるが、組成、その他の性質についてはさらに検討する必要がある。

ガスクロマトグラフ法の結果によれば、反応中に生成する有機成分は大部分が TCAC であるが、このほかに CCl_4 、テトラクロロエチレンおよびヘキサクロロエタンなどが検出された。

IV. 結 論

- (1) U_3O_8 とヘキサクロロプロペンとの 100°C 以下における反応では、 $\text{UCl}_5 \cdot \text{TCAC}$ および $\text{UCl}_5 \cdot n\text{-Cl}_3\text{CCCl}=\text{CCl}_2$ を生成し、 110°C 以上では UCl_4 を生成する。
- (2) 反応が完結するには、ヘキサクロロプロペンは U_3O_8 のモル比で 9 倍以上必要であり、モル比が 18 倍モル以下では $\text{UCl}_5 \cdot \text{TCAC}$ を生成し、24 倍モル以上では主に $\text{UCl}_5 \cdot n\text{-Cl}_3\text{CCCl}=\text{CCl}_2$ を析出するが、100 倍モルではほとんど $\text{UCl}_5 \cdot n\text{-Cl}_3\text{C}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$ であった。
- (3) 第 1 段階で、 U_3O_8 とヘキサクロロプロペンとを 100°C 以上で反応させて逡過すると、未反応の金属酸化物およびヘキサクロロプロペンに溶解しない金属塩化物などが $\text{UCl}_5 \cdot \text{TCAC}$ から分離できると予想される。
- (4) 第 2 段階で、 $\text{UCl}_5 \cdot \text{TCAC}$ を 110°C 以上で熱分

解させて UCl_4 を析出させてから逡過すると、ヘキサクロロプロペンに溶解している金属塩化物と UCl_4 とを分離できると予想される。

- (5) 以上のような選択性のある塩素化反応を塩化物揮発法の前処理として利用すると、除染係数を向上させ得ると期待される。

終りに臨みヘキサクロロプロペンなどの合成についてご指導いただいた東北大学選鉱製錬研究所故山崎太郎教授および助言をいただいた同理学部化学教室鈴木信男教授に心からの謝意を表する。

なお、本研究の一部は昭和 47 年度文部省科学研究費（一般研究 C）によるものであることを付記し、あわせて感謝の意を表する。

— 参 考 文 献 —

- (1) HIRANO, K.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 7[11], 553 (1970).
- (2) *idem: ibid.*, 7[12], 601 (1970).
- (3) PITT, B.M., WAGNER, E.L., MILLER, A.J.: *AECD-3965*, (1946).
- (4) HERMANN, J.A., SUTTLE, J.F.: "*Inorg. Synthesis*" 5, 145 (1957).
- (5) BLATT, A.H. (ed.): "*Organic Synthesis*", Coll. Vol. 2, 312 (1948).
- (6) GERDING, H., HARING, H.G.: *Recueil*, 74, 957 (1955).
- (7) 本島健次, 山本忠夫, 加藤義春: 分析化学, 18, 208 (1969).
- (8) SELBIN, J., ORTEGO, J.D., GRIITZNER, G.: *Inorg. Chem.*, 5, 976 (1968).
- (9) STARIZKY, E.: *Anal. Chem.*, 28, 1056 (1956).

☆国際会議のご案内☆

"Conf. on Nuclear Cross Sections and Technology"

◎1975年3月3日～7日（於 ワシントン）

共 催 ANS Reactor and Shielding Div. Amer. Phys. Soc., Nucl. Phys. Div. Inter. Union Pure & Appl. Phys. NBS, U.S.AEC

主 題 核分裂炉への核データの利用、核融合炉への核データの利用、ミクロスコピック・データと測定技術、標準、ベンチマーク実験と感度、材料分析のための核データ、核物質査察および管理、環境保護のための核データ、核データの生物・医学への利用、核データのその他の利用

著者抄録 200語以内で *Bull. Amer. Phys. Soc.* の format に従うこと。著者抄録にもとずいて選考される。
(締切1974年12月6日)

宛 先 Prof. W.W. Havens, Jr., Div. Nucl. Sci. Eng., Columbia Univ. 520 West 120 St., New York, N.Y. 10027, U.S.A.

お問合せ先 原研物理部部長 塚田甲子男氏 (Tel. 02928-2-5445) [本件国際会議の International Advisor]

IAEA 原子力発電所の信頼性シンポジウム

◎1975年4月14日～18日（於 ウィーン）

提出書類

- (1) 参加申込書 (Form-A), 論文提出申込書 (Form-B)
(英文 1 部, 写し 3 部)
- (2) 論文アブストラクト
(和文 3 部, 英文 9 部 (350 語以内))

提出期限: 1974年10月15日 (火) (参加申込書の場合は 1975年2月15日)

提出先 〒100 千代田区霞が関二丁目2番1号

科学技術庁原子力局国際協力課

[Tel. 03-581-5271 内線 623]

「和文誌」・「欧文誌」各専用

◇合本ファイル◇

簡単な操作で自由に入替えてできるファイルです。布装幀で、金文字の和文、欧文の各誌名が入った美麗・堅牢なもの。

1冊 ￥350円 (〒実費)