研究論文

48. 八三酸化ウランの反応活性に関する研究, (Ⅱ)

硝酸ウラニル, 重ウラン酸アンモニウムおよび過酸化ウランの熱分解
により得られた八三酸化ウランの反応活性の相違について*

宇 梶 六 夫**

On the Reactivity of Uranouranic Oxide, (Ⅱ)

*On the reactivity of uranouranic oxides prepared by thermal decomposition
of uranyl nitrate, ammonium diuranate and uranium peroxide*

By R. UKAZI

The rates of reduction, hydrofluorination, fluorination and oxidation were measured for uranouranic oxides, U_3O_8 I, II and III, which was prepared from uranyl nitrate, ammonium diuranate and uranium peroxide, respectively.

In these reactions, U_3O_8 III was always the most reactive, U_3O_8 II was the next and U_3O_8 I was the least.

It is found that the rate of reduction of U_3O_8 with hydrogen can be expressed by
 $(1-c)^{1/2} = 1-kt$

where c is the molar fraction of uranous oxide and t is the reaction time and k is the velocity constant. The constant k is the best measure for the reactivity of U_3O_8 .

The presence of nitrogen less than 0.05 wt% and other impurities such as iron, nickel, silicon and thorium in the oxide did not change the value of k appreciably.

緒 言

八三酸化ウランの結晶系については Katz⁽¹⁾ および Grönvold⁽²⁾ が斜方晶系であることを報告しているが, ASTM カード⁽³⁾にはこのほかに六方晶系のカードもある。また結晶系からみた八三酸化ウランと二酸化ウラン間の変移については, 多くの研究^{(4)~(7)} がなされているが, 八三酸化ウランの化学的な反応活性に関しては Bruce ら⁽⁸⁾ が製造法の相違により相当異なることを単にのべているに過ぎない。また反応活性に対する不純物の影響についても, ただ Vaughan ら⁽⁹⁾ が三酸化ウランの水和反応に対する含有チッ素の影響について述べているくらいのものである。

著者は硝酸ウラニル, 重ウラン酸アンモニウムおよび過酸化ウランから前報¹⁰⁾で述べた方法に従って造った3種の八三酸化ウラン(それぞれ U_3O_8 I, II, IIIとする)について, その反応活性の相違を水素還元, フッ素化および酸化の各反応(いずれも常圧)の速度からしらべた。また反応活性に及ぼすチッ素, 鉄, ニッケル, ケイ素およびトリウムの影響についてもしらべたので, その結果を報告する。

I. 試 料

上記3種の U_3O_8 はすべて600℃, 2時間空气中で熱分解して造ったもので, その純度は U_3O_8 として99.9%以上である。不純物としては Fe 0.001, Ni 0.001, Si 0.002, Th 0.005 および N<0.01 wt% 程度含まれている。その結晶系はすべて斜方晶であり, またそのO/U モル比もすべて2.67(±0.01)である。

Ⅱ. 各種反応に対する活性度の測定と結果

1. 水素還元反応速度の測定

水素はパラジウム触媒(250℃)およびモレキュラーシーブ(No. 4A)を通した後, さらに液体酸素トラップを通して精製したが, その露点は-70℃であった。加熱には自動調節付横型管状炉を使用し, 反応管はモネルメタル製900×50φ(内径, mm単位), 試料ポートは

* 第9回溶融塩委員会(1960年2月, 大阪)発表の一部である。

** 大阪金属工業(株) 淀川製作所 (Osaka Metal Ind. Co., Yodogawa Works)

第1図のような磁製三子型を用い、これに上記3種八三酸化ウランを盛り、これを反応管内に入れて所定の温度および水素流量で、所定の時間同時に還元を行ない、3種試料をなるべく同一条件で反応させるようにした。反応後水素気流中で冷却し、空気中に取り出して後述する方法でO/Uモル比をきめた。その結果を第2図に示す。実験条件は試料約5g、反応温度300°~750℃(50°間隔)、水素流量2 l/min、還元時間30分であった。

第1図 試料ポート

第2図 一定時間における還元度におよぼす温度の影響

また別に熱天秤(応用理化学工業K.K.製, ORK-B型)により一定還元温度で還元による重量減を時間的に追跡した。すなわち、前述の結果から比較に適当な温度として500℃を選んだ。試料は白金ルツボの底面にうすくひろげた。その重量は見かけ比重によって異なるが大体0.25g前後を使用し、得られた減量時間曲線から UO_2 の生成率 $C(UO_2$ モル比)の増加を求めた。結果は第3図に示す。この減量曲線から求めた C/U モル比は化学分析からのO/Uモル比に、 ± 0.01 の範囲で一致した。

2. フッ化水素によるフッ素化の反応速度の測定

フッ化水素は(大阪金属工業K.K.製) HF 99%以上

第3図 一定温度における還元の時間的進行

(H_2SiF_6 0.4% 以下, H_2O 0.5% 以下, H_2SO_4 および H_2SO_3 微量)のものを用いた。装置は水素還元の場合と同じものを用い、試料ポートはモネルメタル製または銅製の三子型を用い、これに前記3種の U_3O_8 を盛り、反応管内に入れてフッ素化した。反応後はアルゴン気流中で冷却し、空気中に取り出して次のような方法で未反応 U_3O_8 , UF_4 および UO_2F_2 を分析し、活性度をしらべた。

すなわち、この反応では次式の起ることが考えられる⁽¹⁾。

そこで、まず反応終了後の固体残物中から UO_2F_2 をエチルアルコールにより抽出⁽¹¹⁾してこれを定量し、その残物から UF_4 および U_3O_8 を分離定量する⁽¹²⁾方法をとった。結果は第1表に示す。

第1表 フッ化水素によるフッ素化生成物の量ならびに残った U_3O_8 の量

試料	U_3O_8 wt%	反応温度 500℃ 反応時間 10 min フッ化水素流量 3 l/min 常圧	
		UF_4 wt%	UO_2F_2 wt%
U_3O_8 I	26.5	30.5	44.3
U_3O_8 II	2.0	38.2	63.1
U_3O_8 III	1.2	38.4	60.2

3. フッ素によるフッ素化の反応速度の測定

フッ素(大阪金属工業K.K.製)は F_2 98% (不純物は主として HF) のものを用いた。装置は前節と同様のものを用いた。この反応は低温では主として次の反応

が起るといわれている⁽¹⁰⁾。

一方高温ではさらに次の反応の起ることが予想される⁽¹¹⁾。

したがって、反応後の残物には未反応 U_3O_8 のほかに、 UF_4 、 UO_2F_2 および UF_5 ** などがある。これらのうち UF_5 だけが次式により

加水分解をうけるので、まず反応残物を水に溶かし、直ちに HF を標準アルカリ液で中和滴定(フェノールフタレーンによる)してから汙別し、汙液中の全ウラン量を分析して UF_5 および初めの固体残物中の UO_2F_2 の量を求めた。一方汉別の際に残った不溶分から UF_4 および U_3O_8 を分離定量した⁽¹²⁾。このようにして得た結果を第 2 表に示す。

第 2 表 フッ素によるフッ素化生成物の量ならびに残った U_3O_8 の量

試料	U_3O_8 wt%	UF_5 wt%	UO_2F_2 wt%	UF_4 wt%	UF_6 wt%
U_3O_8 I	2.3	17.5	54.3	24.3	-
U_3O_8 II	1.0	18.8	58.4	20.1	-
U_3O_8 III	-	16.3	59.5	16.1	2.0

4. 酸化反応速度の測定

酸素気流中、熱天秤(前出)によって重量変化を追跡した。酸素は市販品 (O_2 99.9%以上) をそのまま使用し、流量は天秤に振動をあたえない範囲に大きく(約 0.5 l/min) して行なった。

反応温度 500°~750°C。その結果 U_3O_8 III を除いて反応の進行が遅く、定量的な比較は困難であった。

5. 上記反応速度の測定に用いた分析法

(1) 4 価と 6 価のウランの分離定量

Rodden⁽¹³⁾の重量法(UO_2 を空気中加熱して U_3O_8 とし、定量する)のほかに、Lundell ら⁽¹⁴⁾の方法を次のように改良した定量法をも併用して検討した。

すなわち、試料ウラン酸化物約 0.5 g を 10~15 ml のフッ酸で処理し、小塊を砕き十分攪拌してから希硫酸 15 ml を加えると 4 価のウランから不溶性 UF_4 が析出し、6 価のウランから可溶性の UO_2F_2 が溶液中に移

る。ここで Lundell 法により汉別の煩をさけて、そのままホウ酸冷飽和液 100~150 ml 中に移し、 UF_4 が溶解するまで十分攪拌してから KMnO_4 標準溶液で U^{IV} → U^{VI} まで滴定する。滴定の終わった溶液を硫酸の白煙の出るまで濃縮加熱して硫酸塩としてから、Hg-Zn で 6 価のウランを 4 価のウランまで還元し、 KMnO_4 標準溶液で全ウラン量を求める。この方法によれば予備試験の結果、O/U モル比で精度 ± 0.01 が得られた。

(2) フッ素の分析

Rodden(前出)および Treadwell ら⁽¹⁵⁾の溶液法をとり、指示薬にアリザリン S を用い、硝酸トリウム標準溶液で ThF_4 の析出し終る(微紅色を呈する)まで滴定した。

Ⅲ. 反応活性に対する不純物の影響

原料物質にチッ素、鉄、ニッケル、ケイ素およびトリウムを添加して造った試料を用いた。原料物質ならびに一部の合成試料中のケイ素はケイモリブデン酸法により生成したケイモリブデン酸をアミルアルコールで抽出し、モリブデン青の吸光度を測定して定量した。またトリウムは 1 度大部分のウランを希フッ酸法で分離した後、パラソニック酸 (*p*-dimethyl-aminoazophenylarsonic acid) でトリウム分を沈殿させてから、アモニア水を加えて吸光度を測定した⁽¹⁶⁾。一方、鉄およびニッケルはポーログラフ法により分析したが、著者の場合その感度は約 1×10^{-3} wt% であった。なおチッ素はケルダール法によって分析した。

活性度は 500°C における水素還元による減量時間曲線を熱天秤により求め、それから得た速度定数 k (min⁻¹) によってしらべた。結果は第 3 表に示す。

Ⅳ. 考案および総括

1. 各種反応に対する活性度の比較

水素還元(第 2 図)、フッ化水素によるフッ素化(第 1 表)およびフッ素によるフッ素化(第 2 表)の結果から明らかのように、どの反応の場合でも U_3O_8 II がもっとも反応活性に富むことがわかる。

これらの反応のうち、フッ素化ではどの場合でも UF_4 が生成し、これが焼結を起しやすく⁽¹⁷⁾、未反応 U_3O_8 粒子の表面を被い、その結果 U_3O_8 粒子面への

* OF_2 ではなく O_2 が発生するともいわれているが、この研究には特に関係はない。

** このほかに U_2F_9 などの中間体の生成も予想されたが、反応活性の比較の目安には特に影響はないものとして考えた。

第 3 表 不純物の反応活性に対する影響

不純物 wt% 試料	Fe	Ni	Si	Th	N	k ₅₀₀	note
1	0.001	0.001	0.002	0.005	<0.01	0.010	UNH in air
2	0.001	0.001	0.002	0.005	<0.01	0.015	ADU in air
3	0.001	0.001	0.002	0.005	<0.01	0.023	UPO in air
4	0.002	0.001	0.002	0.005	0.27	0.0085	UNH+HNO ₃
5	0.001	0.001	0.002	0.005	0.21	0.0091	UNH+NH ₄ OH
6	0.002	0.001	0.002	0.005	0.20	0.014	ADU+HNO ₃
7	0.001	0.001	0.003	0.005	0.18	0.022	ADU+NH ₄ OH
8	0.001	0.001	0.002	0.004	0.10	0.019	UPO+HNO ₃
9	0.001	0.001	0.002	0.005	0.07	0.028	UPO+NH ₄ OH
10	0.021	0.002	0.002	0.005	<0.01	0.010	UNH+Fe
11	0.087	0.003	0.002	0.005	<0.01	0.012	UNH+Fe
12	0.033	0.002	0.002	0.005	0.03	0.016	ADU+Fe
13	0.058	0.002	0.002	0.005	<0.01	0.018	AUD+Fe
14	0.007	0.001	0.002	0.005	<0.01	0.023	UPO+Fe
15	0.039	0.002	0.002	0.005	<0.01	0.024	UPO+Fe
16	0.002	0.050	0.002	0.005	<0.01	0.009	UNH+Ni
17	0.003	0.077	0.002	0.005	<0.01	0.0097	UNH+Ni
18	0.002	0.003	0.002	0.005	<0.01	0.014	ADU+Ni
19	0.003	0.035	0.002	0.005	<0.01	0.017	ADU+Ni
20	0.002	0.022	0.002	0.005	<0.01	0.022	UPO+Ni
21	0.002	0.040	0.002	0.005	<0.01	0.023	UPO+Ni
22	0.001	0.001	0.016	0.005	<0.01	0.0088	UNH+Si
23	0.001	0.001	0.036	0.005	<0.01	0.0080	UNH+Si
24	0.001	0.001	0.029	0.005	<0.01	0.012	ADU+Si
25	0.001	0.001	0.050	0.005	<0.01	0.012	ADU+Si
26	0.001	0.001	0.008	0.005	<0.01	0.019	UPO+Si
27	0.001	0.001	0.130	0.005	<0.01	0.020	UPO+Si
28	0.001	0.001	0.005	0.027	<0.01	0.010	UNH+Th
29	0.001	0.001	0.009	0.046	<0.01	0.0099	UNH+Th
30	0.001	0.001	0.007	0.035	<0.01	0.016	ADU+Th
31	0.001	0.001	0.012	0.068	<0.01	0.015	ADU+Th
32	0.001	0.001	0.001	0.010	<0.01	0.020	UPO+Th
33	0.001	0.001	0.010	0.060	<0.01	0.021	UPO+Th

反応気体の拡散を困難にすることが予想され、反応の進行は単純ではない。酸化反応は定量的な比較が困難である。

一方水素還元では、UO₂はU₃O₈より一応分子量が小さいにもかかわらず比重が大きく(UO₂: 10.97⁽¹⁹⁾, U₃O₈: 8.39⁽²⁰⁾)かつ焼結を起し難い事実(後報で述べる)とから、U₃O₈粒子の周囲に生成したUO₂層は、おそらく収縮して裂け目を生じ、その結果反応気体のU₃O₈面への拡散を困難にすることはないものと思われる。この推論の正しいことは、熱天秤による測定結

果(第3図)から速度式 $(1-c)^{1/2} = 1-kt$ (k : 速度定数, t : 反応時間(min), c : UO₂モル分率)が大体成立する事実からわかる。

以上のことから以後 U₃O₈の反応活性の比較には、熱天秤による水素還元速度定数 k を用いることにした。

2. 不純物の影響の比較

(1) チッ素の影響

試料 No. 4~9 が示すように、一般に HNO₃ よりも NH₄OH を添加した場合の方が k は大きくなってい

る。これらの結果を HNO_3 または NH_4OH を添加することなく、空气中でそのまま熱分解した場合 (No.1~3) と比較して、反応活性の順位であらわすと次のようになる。

ただし、 $\text{UNH} + \text{NH}_4\text{OH}$ とは UNH に微量のアノモニア水を添加し熱分解して造った U_3O_8 のことである (以下同じ)。

とくに (1), (2) および (3) 式のうちで、 ADU にアノモニア水を加えた場合 (No.7) は、 UPO に硝酸を加えた場合 (No.8) よりも k が大きく、また ADU に硝酸を加えた場合 (No.6) は、 UNH にアノモニア水を加えた場合 (No.5) よりも k が大きい。これらの結果は次式のようになる。

以上の結果から、不純物として U_3O_8 中に含まれるチッ素が活性度に影響をあたえていることは明らかである。しかしこの影響もチッ素がおよそ 0.05 wt% 以上含まれている場合であって、0.01 wt% 以下 (添加しない場合) では UPO からの U_3O_8 が常に大きい活性度を示し、その順位は $\text{III} > \text{II} > \text{I}$ である。

(2) 他の不純物の影響

鉄を添加した場合 (No.10~15) は添加しない場合に比べて k がやや大きい。しかし U_3O_8 I, II および III の順位には変わりはない。ニッケル、ケイ素およびトリウムを添加した場合 (No.16~33) についても特にこれら不純物による影響は見出せなかった。

以上を総括すると U_3O_8 I, II および III 間には反応活性に差があり、その差は不純物によるものとは考えられない。おそらく出発物質種が違うので、結果物たる U_3O_8 の性状にも差をあたえていることがその原因になっているのではなからうか。

終りにこの研究を行なうにあたり終始懇切なご指導とご討論をいただいた京都大学教授佐々木申二先生に深く感謝します。また化学分析にご指導ご協力をいただいた理化学研究所主任研究員島 誠博士に感謝します。さらに本研究の発表を許可された大阪金属工業 (株)、研究にあたりご指示をいただいた同淀川製作所所長専務岡村一夫博士に感謝します。またこの実験に協力してくれた同研究課和田裕之、前田信幸両氏の労にお礼申し上げます。

(1959年 11月 27日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) J. J. KATZ, E. RABINOWITCH: "Chemistry of Uranium", 250, 269, 271, 294, 396 (1951), McGraw Hill, New York.
- (2) F. GRØNVOLD: *Nature*, **162**, 70 (1948).
- (3) ASTM Card, (1957).
- (4) K. B. ALLBERMAN, J. S. ANDERSON: *J. Chem. Soc.*, 303 (1949).
- (5) F. GRØNVOLD: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 357 (1955).
- (6) J. BELLE, L. T. JONES: "Uranium-Oxide Data VII", WAPD-PWR-RMM-904 (Dec. 3, 1956).
- (7) G. T. SEABORG, J. J. KATZ: "Chemistry of Actinide Elements", 138 (1957), McGraw Hill, New York.
- (8) F. R. BRUCE, et al.: "Process Chemistry", 123, 137 (1958), Pergamon.
- (9) D. A. VAUGHAN, et al.: BMI-1205, (July 9, 1957).
- (10) 宇梶六夫: 本 誌, **1**, No.7, 405 (1959).
- (11) A. R. EBERLE, et al.: A-1018, 2C (Nov., 15 1942).
- (12) O. R. KREIMEYER, et al.: A-2912, **3**, 19 (1946); N. H. FURMAN, et al.: *ibid*, **3**, 27 (1949).
- (13) C. J. RODDEN: "Analytical Chemistry of Manhattan Project," VII-1, 46 (1950), McGraw Hill.
- (14) G. E. F. LUNDELL, H. B. KNOWLES: *J. Am. Chem. Soc.*, **47** 2642 (1925).
- (15) F. P. TREADWELL, W. T. HALL: "Analytical Chemistry," (1942), John Wiley and Jones.
- (16) C. J. RODDEN: 前出 p.188.
- (17) L. M. FERRIS: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 200 (1959).
- (18) R. E. RUNDLE, N. C. BAENZIGER: *Rept. CC-* 1980, 23 (1944).