4・4・6 触媒再生 反応済みの触媒を空気中において約3時間、400~500°C で焼き、触媒上の炭素を除去し再生した。再生触媒について前記と同様な接触分解試験を行なった結果、活性の劣化はさほど見られなかった。また、X-線回折より、反応前の触媒と反応後再生した触媒とでは結晶構造に相違が見られないことが判った。

5 総 括

一定濃度に調製されたニッケル、コバルト、クロムなどの塩化物水溶液に、ドーソナイトの 400°C 焼成により得られたアルミニウム酸ナトリウムゲルの粉末を添加、攪拌処理することにより生成される共沈物をろ過水洗後成型して、550°C で焼成することにより容易に均質なアルミナを担体とするニッケル、コバルト、クロム系触媒を調製することが出来た。この触媒の *n*-ブタン接触分解試験を行ない次の結果を得た。

1) 熱分解の場合、650°C で転化率 38% を示すが、ニッケル

触媒 (Ni/Al=1/8) は 570°C で 75% の転化率を示し、コバルト系触媒の場合も 600°C で 48% の良好な結果を示した。

2) 特に、クロム系触媒 (Cr/Al=1/12) ではニッケル、コバルト系触媒では見られない 1-ブテンの生成が 600°C 付近で 10% (モル比) におよんでいるだけではなく、エチレン、プロピレンの生成割合も 600°C 付近で 12% を示した。この結果は本実験で調製されたクロム系触媒がもつ特徴であるといえる。

3) ニッケル系触媒、コバルト系触媒は比較的低温において、メタンおよび水素を多量に生成した。これはその活性がクロム系触媒に比べ大きいためであると考えられる。

4) したがって、*n*-ブタンの接触分解による 1-ブテン、エチレン、プロピレンの生成にはクロム系触媒、水素およびメタンの生成にはニッケル系触媒が有効であり、コバルト系触媒はニッケル系触媒とクロム系触媒の中間的な目的に使用できると考えられる。

酸性水溶液中における 6 価ウランのヒドラジン還元による四フッ化ウランの製造^{*1}

(昭和 46 年 4 月 26 日 受理)

石 島 格^{*2}・佐久間 彦弥^{*3}・舟木好右衛門^{*4}

フッ化水素酸共存下の塩酸酸性塩化ウラニル溶液のヒドラジン還元による四フッ化ウランの製造について調べた。95°C でアルゴンガスあるいは窒素ガスをバブルさせながら、各種の条件のもとで 6 価ウランの 4 価への還元率を測定した。還元率は不活性ガス流量の増加とともに増し、アルゴンガスの場合の方が窒素ガスの場合より高い還元率が得られた。ウラン 5.0 g/l、ヒドラジン 2.5、フッ化水素酸 2.5、塩酸 5.0 mol/l を含む塩化ウラニル溶液をアルゴンガスをバブルさせながら 95°C で 12 時間還元した場合の還元率は 96.4% に達した。還元生成物は緑色の、沈降しやすく、ろ過しやすい沈殿で、その組成は $UF_4 \cdot 1/2 (N_2H_4 \cdot 2HF)$ に相当するものであった。しかし、この錯体は水中では不安定で、水洗によって $UF_4 \cdot m(N_2H_4 \cdot HF) \cdot nH_2O$ ($m \leq 0.5$, $n \leq 2$) で示されるフッ化ウラン (IV) ヒドラジン錯体水和物に変化する。これら両錯体を 400°C で熱分解することによって容易に無水四フッ化ウランを得ることができる。さらに、酸性水溶液中における 6 価ウランのヒドラジン還元機構について若干の考察を加えた。

1 緒 言

前報¹⁾において、著者らはアルカリ性水溶液中における 6 価ウランのヒドラジン還元によって得られる含水二酸化ウランを湿式フッ化する四フッ化ウランの製造について報告した。この方法はきわめて高い還元率を得ることができるが、含水二酸化ウランのろ過、洗浄、酸溶解およびフッ化水素酸添加などの工程が必要であり、その間に還元されたウランが再酸化されやすい欠点がある。そこで、本報ではフッ化水素酸を加えた酸性溶液中で 6 価ウランのヒドラジン還元を行ない、生成した 4 価ウランを直ちにフッ化物として沈殿させる方法について検討した。

従来、酸性水溶液中における 6 価ウランのヒドラジン還元に関する報告は少なく、硝酸ウラニルにフッ化水素酸、塩酸ヒドラジンおよび触媒として硫酸銅を加え、80~90°C で太陽光を照射すると $UF_4(N_2H_4HF)$ が生成すること²⁾、ギ酸ウラニルにフッ酸ヒドラジン、フッ化水素酸およびエタノールを加えて太陽光を照射すると $UF_4(N_2H_4HF)_2$ が生成すること³⁾、無水フッ化水素酸あるいは四塩化炭素中で六フッ化ウランとフッ酸ヒドラジンの反応によって、0°C でウランは 5 価まで還元され $N_2H_6UF_7$ が生成する⁴⁾ ことなどが知られている程度で、触媒の使用、光照射を行わない場合の 6 価ウランのヒドラジン還元についての報告は見当たらない。

著者らは、主として塩化ウラニルの酸性溶液中におけるヒドラジン還元について調べ、フッ化剤の存在下ではウランは 4 価まで還元され、フッ化ウラン (IV) ヒドラジン塩を生成すること、還元生成物の二・三の性状およびその熱分解による無水四フッ化ウラ

*1 この報文を「国産原料からウランの湿式製錬に関する研究 (第 5 報)」とする。

*2 Itaru ISHIIJIMA 東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

*3 Hikoya SAKUMA 現東洋鋼鋳(株)総合研究所：神奈川県横浜市保土ヶ谷岡沢町。

*4 Koemon FUNAKI 元東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

1) 舟木好右衛門、石島 格、佐久間 彦弥、工化、74、349 (1971)。

2) B. Sahoo, D. Patnaik, *Current Sci.*, 30, 293 (1961).

3) B. Sahoo, K. C. Satpathy, *Indian J. Chem.*, 6, 460 (1968).

4) B. Frlc, B. S. Brčić, J. Slivnik, *J. Inorg. Chem.*, 5, 542 (1966).

ンの製造条件などを明らかにし、さらに酸性溶液中における 6 価ウランの還元反応について若干の考察を加えた。

2 実験および結果

2.1 還元率の測定法

還元実験に用いた反応容器は容量 300 ml のポリエチレン製三つ口フラスコで、ポリエチレン製の還流冷却器、不活性ガス導入パイプおよび温度計をとりつけたものである。これを定温水浴中にセットして使用した。

6 価ウラン水溶液は主として塩化ウラニル溶液であり、その調製は前報¹⁾と同様、三酸化ウランを計算量の塩酸に溶解する方法によった。この塩化ウラニル溶液に所定量のフッ化水素酸、塩酸、およびヒドラジンヒドラートを加えて還元原液とした。

還元原液 200 ml を反応容器に採取し、所定流量の窒素またはアルゴンガスを溶液内にバブルさせ、系内を非酸化性とするとともにかきまぜを兼ねさせた。所定時間還元を行なったのち、生成した緑色沈殿をろ別し、これを白金ルツボに入れ、空气中で 900°C に加熱し、ウランを U_3O_8 として定量し、原液中の全ウラン量に対する比から還元率を求めた。

反応温度は後述するように平衡論的には低温の方がよいと考えられるが、予備実験の結果から低温では反応速度が小さいこと、酸性溶液中ではヒドラジンのフッ酸塩 ($N_2H_4 \cdot 2HF$)、塩酸塩 ($N_2H_4 \cdot 2HCl$) の溶解度が小さいこと、反応容器の耐熱性などから適当と考えられる 95°C を選んだ。

2.2 還元率におよぼす不活性ガスの影響

不活性ガスの流量と還元率の関係は図 1 のようである。不活性ガスの流量が大きいほど一定時間後の還元率は高くなり、アルゴンを用いた場合の方が窒素を用いた場合より高い還元率を示すことがわかった。なお、図 1 の流量 0 の点の不活性ガスのバブルは初期の置換のみとした場合である。窒素の場合には流量 0.5 l/min 付近で一定の還元率となるが、アルゴンの場合には流量 1.2 l/min でも還元率は一定とならず、さらに流量の増加とともに還元率が增大する傾向が見られたが、本実験装置では冷却器の

図 1 還元率と不活性ガス流量の関係

U 1.5 g/l, HCl 5.0 mol/l, N_2H_4 1.75 mol/l, HF 2.0 mol/l
温度 95°C, 還元時間 6 hr

(1): アルゴンガス, (2): 窒素ガス

能力に限界があり、液量の変化および液温の保持を考慮した場合 0.7 l/min が適当であると考えられたので、以後の実験はすべてこの条件で行なった。

窒素を用いた場合にはアルゴンを用いた場合より低い還元率を示している。これは後に考察するように、この場合の還元反応は窒素ガスを生成する反応であるため、窒素ガス分圧が高いと還元反応の進行がさまたげられるためと考えられる。

2.3 液組成と還元率の関係

酸性溶液中における 6 価ウランのヒドラジン還元の良い条件を明らかにし、あわせてヒドラジン還元機構について若干の知見を得るため、還元原液の塩酸、ヒドラジン、フッ化水素酸およびウラン濃度と還元率の関係について調べた。

2.3.1 塩酸濃度の影響 まず、ウラン濃度、ヒドラジン濃度、フッ化水素酸濃度を一定とし、塩酸濃度を変えた還元原液を一定時間 (6 時間) 還元した場合の還元率を調べた。その結果は図 2 のようである。

いずれの場合も、塩酸濃度がある程度以上になってはじめて 6 価ウランの還元が認められ、その後は塩酸濃度の増加とともに還元率は急激に上昇し、図 2 の (1), (2) および (3) の場合それぞれ塩酸濃度 3.0, 5.0 および 4.5 mol/l 以上では還元率はほぼ一定値となる。さらに塩酸濃度を増すと、たとえば図 2 (3) のように還元率が減少する。これは塩酸濃度があまり高くなるとヒドラジン塩酸塩 ($N_2H_4 \cdot 2HCl$) の沈殿が生じ、溶液中のヒドラジン濃度が減少するためと考えられる。図 2 (3) の塩酸濃度 7.0 mol/l の場合、生成した沈殿中には $N_2H_4 \cdot 2HCl$ ⁵⁾ が含まれることが X 線分析の結果確かめられた。

これらの結果から、塩酸濃度はヒドラジン濃度のモル比で 2 倍程度で、 $N_2H_4 \cdot 2HCl$ の沈殿が生成しない範囲が適当であることがわかった。また、この結果とつぎに述べるヒドラジン濃度、フッ化水素酸濃度およびウラン濃度の影響について調べた結果を

図 2 還元率と HCl 濃度の関係

	U (g/l)	N_2H_4 (mol/l)	HF (mol/l)	
(1) ⊖ :	1.0	1.64	1.8	温度 95°C 還元時間 6 hr
(2) ⊙ :	1.5	2.5	2.0	
(3) ● :	8.3	2.4	1.9	

5) ASTM X-ray powder Data File, No.12-459.

わせ考えると図2の(1)と(2)の差はおもにヒドラジン濃度の差により、(2)と(3)の差はおもにウラン濃度の差によるものと考えられる。

2・3・2 ヒドラジン濃度の影響 つぎに、ウラン濃度 1.5 g/l, 塩酸濃度 5.0 mol/l, フッ化水素酸濃度 2.0 mol/l 一定とし、ヒドラジン濃度を変えて還元率を調べた。温度 95°C, 還元時間 6 時間の結果は図3のようである。

図3 還元率とヒドラジン濃度の関係

U 1.5 g/l, HCl 5.0 mol/l, HF 2.0 mol/l
温度 95°C, 還元時間 6 hr

還元率はヒドラジン濃度の増加とともに増加し、ヒドラジン濃度 2.5 mol/l で最大となり、さらにヒドラジン濃度を増すと逆に減少する。これは、この実験では塩酸およびフッ化水素酸濃度を一定とし、ヒドラジンの濃度を変化させているため、 $2\text{HCl} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, $2\text{HF} + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HF}$ などの反応により溶液中の遊離の酸濃度が変化するためと考えられる。すなわち、遊離の酸濃度を近似的に $[\text{HCl}] + [\text{HF}] - 2[\text{N}_2\text{H}_4]$ mol/l とすれば、図3のヒドラジン濃度 0.6~2.5 mol/l の範囲では遊離酸濃度は 5.8~2.0 mol/l となる。また、図2の結果からヒドラジン濃度が一定の場合には遊離酸濃度が 2~3 mol/l 以上では遊離酸濃度は還元率に影響をおよぼさないと見ることができる。したがって、図3のヒドラジン濃度 2.5 mol/l まではヒドラジン濃度の増加とともに還元率は増大するが、さらにヒドラジン濃度が増すと遊離酸の減少による還元率の減少が顕著に現われてくるものと考えられる。

2・3・3 フッ化水素酸濃度の影響 つぎに、塩酸濃度 5.0 mol/l, ヒドラジン濃度 2.5 mol/l, ウラン濃度 1.26 g/l 一定とし、フッ化水素酸濃度の影響を調べた。その結果は図4のようであり、フッ化水素酸濃度が 2.5~4.0 mol/l で還元率はほぼ一定となり、さらにフッ化水素酸の濃度を増すとフッ酸ヒドラジン ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HF}$) が析出してくることがわかった。これらの結果からフッ化水素酸濃度は約 2.5 mol/l が適当であることがわかった。

2・3・4 ウラン濃度の影響 以上の実験結果から、還元液組成としてはヒドラジン濃度 2.5 mol/l, 塩酸 5.0 mol/l, フッ化水素酸 2.5 mol/l が適当と考えられるので、この液組成でウラン濃度を 1.5, 5.0 および 8.3 g/l と変え、還元率と時間の関係を調べ

図4 還元率と HF 濃度の関係

U 1.26 g/l, HCl 5.0 mol/l, N₂H₄ 2.5 mol/l
温度 95°C, 還元時間 6 hr

図5 還元率と時間の関係

U 濃度 (1): 1.5 g/l, (2): 5.0 g/l, (3): 8.3 g/l
N₂H₄ 2.5 mol/l, HCl 5.0 mol/l, HF 2.5 mol/l
温度 95°C, アルゴンガス 0.7 l/min

た。その結果は図5のようであり、ウラン濃度が低い 1.5 g/l の場合には6時間で 93.3% の還元率が得られたが、他の場合には6時間では平衡に達せず、還元速度はかなりおそいことがわかる。

この場合ウラン濃度以外は反応中はほとんど変化しないと考えられるから、この実験結果から6個ウラン濃度と還元速度の関係を知ることができる。図6は還元率から求めた平均還元速度 ΔU (g/l)/(hr) と液相の6個ウラン濃度の関係を両対数紙上にプロットしたものである。これから、還元速度は液相の6個ウラン濃度の1乗に比例していることがわかる。

2・4 還元生成物の性状

前述の各種の還元条件のもとで生成した還元生成物は緑色の沈降しやすく、口過しやすい沈殿である。それらのX線分析の結果は沈殿の生成条件、洗浄条件などによってことなり、いずれも従来報告されている四フッ化ウラン水和物 ($\text{UF}_4 \cdot 5/2 \text{H}_2\text{O}$)⁶⁾, $\text{UF}_4 \cdot$

図 6 還元速度とウラン(V)濃度の関係

N_2H_4 2.5 mol/l, HF 2.5 mol/l, HCl 5.0 mol/l
温度 95°C, アルゴンガス 0.7 l/min

$4/3 \text{H}_2\text{O}^7)$, $\text{UF}_4 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}^8)$, $\text{UF}_4 \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}^9)$, フッ化ウラン(IV)ヒドラジン塩 ($\text{UF}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{HF}$)^{10,11)}, およびフッ化ウラン(V)ヒドラジン塩 ($\text{N}_2\text{H}_6\text{UF}_7$)⁴⁾ とはことなるものであった。

一例として、前述の好適条件すなわち、ヒドラジン 2.5, フッ化水素酸 2.5, 塩酸 5.0 mol/l, ウラン 5.0 g/l の原液組成で、95°C, 9 時間還元を行なった場合の生成物の X 線分析結果を示すと表 1 のようである。

X 線分析は理学電機(株)製の自記式 X 線回折計ガイガーフレックスにより、X 線はニッケルフィルターによる $\text{CuK}\alpha$ 線である。No. 1 は生成物を口過し、室温で自然乾燥したもの、No. 2 は生成物約 1 g をポリエチレンビーカー中で約 200 ml の蒸留水 (1 回当たり) で 10 回傾斜洗浄したのち、室温で真空 (10^{-2} mmHg 程度) 乾燥したもの、No. 3 は 80~90°C の熱水で 4 回傾斜洗浄したのち、110°C で 2 時間乾燥したもの、No. 4 は生成物を 100°C の蒸留水中で 5 時間処理したのち、110°C で 2 時間乾燥したものである。

また、この生成物は口過ののち、アルコール、エーテル洗浄し、自然乾燥しても No. 1 型の構造を示すが、水洗および熱水洗浄によっては明らかに構造が変わり、冷水で洗浄を行なった場合には外観的にも非常にボリュームのある沈殿となること、100°C の蒸留水中で処理した場合には、30 分処理では X 線的には No. 1 型の構造を保っているが、1 時間処理では No. 4 型の最強回折線が現われ、5 時間処理では表 1 の No. 4 型の構造を示すようになること、およびこの No. 4 型構造は安定でさらに水洗、110°C 乾燥を行なっても変化しないことなどがわかった。

これらの試料の化学分析の結果は表 2 のようであった。分析法

表 1 還元生成物の X 線分析結果

試料 No. 1		試料 No. 2		試料 No. 3		試料 No. 4	
d (Å)	I/I_1	d (Å)	I/I_1	d (Å)	I/I_1	d (Å)	I/I_1
6.92	100	8.47	100	8.12	27	8.04	100
4.93	7	8.04	100	6.97	100	5.37	18
4.33	7	6.97	20	4.93	15	4.33	13
3.69	6	5.41	15	4.34	20	4.06	21
3.65	4	4.02	70	4.08	40	3.69	12
3.47	12	3.95	20	3.69	15	3.58	30
3.29	6	3.56	30	3.66	15	3.55	30
3.26	6	3.49	35	3.53	20	3.51	18
3.11	10	3.29	15	3.48	30	3.27	15
2.95	8	3.19	15	3.29	15	3.20	22
2.68	4	2.90	20	3.27	10	2.93	12
2.56	6	2.89	20	3.12	20	2.74	12
2.36	4	2.73	15	2.98	20	2.67	4
2.32	4	2.52	35	2.69	10	2.51	13
2.20	12	2.21	20	2.37	15	2.33	6
2.15	6	2.13	15	2.20	30	2.29	4
2.12	5	1.93	25	2.06	20	2.23	7
2.06	3			1.84	15	2.20	4
2.02	4					2.18	4
1.98	4					2.17	4
1.94	5					2.14	12
1.74	6					2.08	8
1.69	6					2.07	8
1.65	4					2.05	6
1.62	7					2.01	5
						1.98	4
						1.94	10
						1.91	8
						1.85	7
						1.84	8
						1.83	8
						1.79	6
						1.74	7
						1.72	4
						1.67	5
						1.66	6
						1.61	5
						1.60	5
						1.57	4

表 2 還元生成物の分析結果

試料	U (%)	F (%)	N_2H_4 (%)	U : F : N_2H_4 モル比	推定組成
No. 1	68.0	27.1	4.5	1 : 5.0 : 0.6	$\text{UF}_4 \cdot 1/2 (\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HF})$
No. 2	66.1	25.2	5.5	1 : 4.8 : 0.6	—
No. 3	69.1	25.2	3.6	1 : 4.6 : 0.4	—
No. 4	62.7	22.8	4.4	1 : 4.5 : 0.5	$\text{UF}_4 \cdot 1/2 (\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HF}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

は、ウランは試料を空气中で 900°C に加熱し、 U_3O_8 として定量し、フッ素は硝酸トリウム滴定法、ヒドラジンはヨウ素滴定法によった。表 2 の試料 No. 1 は前述のようにアルコール、エーテル洗浄しても構造が変化しないことが確かめられているので、生成物を口過後、アルコール、エーテル洗浄によって付着成分を除去し、室温で自然乾燥したものである。その他の試料は表 1 の X 線分析試料と同一の乾燥条件で乾燥したものである。なお、表 2 に示した試料中には、アンモニウムイオンの存在は認められなかった。

化学分析の結果から、No. 1 は $\text{UF}_4 \cdot 1/2 (\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HF})$, No. 4 は $\text{UF}_4 \cdot 1/2 (\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HF}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に相当する組成の物質と推定される。また、No. 2 および No. 3 はこれらの中間的な組成を示し、ウラン含有量から見ると No. 2 は $\text{UF}_4 \cdot 5/2 \text{H}_2\text{O}$ に近く、No. 3 は $\text{UF}_4 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$ に近いものである。

従来、四フッ化ウラン低水合 $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.5 < n < 2$) は常温の希フッ化水素酸中で熟成すると $\text{UF}_4 \cdot 5/2 \text{H}_2\text{O}$ に転移すること⁸⁾、高温の希フッ化水素酸中では $\text{UF}_3 \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$ ¹²⁾, $\text{UF}_4 \cdot 1/4 \text{H}_2\text{O}$ ¹³⁾ に

- 6) ASTM X-ray Powder Data File, No. 10-92, No. 11-623.
- 7) Yu. V. Gagarinskii, E. I. Khanaev, N. P. Galkin, L. A. Anan'eva, S. P. Gabuda, *At. Energ. (USSR)*, 18, 40 (1965).
- 8) J. K. Dawson, R. W. M. D'Eye, A. E. Truswell, *J. Chem. Soc.*, 3922 (1954).
- 9) ASTM X-ray Powder Data File, No. 10-95.
- 10) T. Ratho, T. Patel, *Indian J. Phys.*, 42, 240 (1968).
- 11) Yu. A. Lukyanichev, N. S. Nikolaev, Yu. N. Michailov, *Zh. Neorgan. Khim.*, 8, 1617 (1963).

転移するといわれており、また 25°C の $\text{UF}_4\text{-HF-H}_2\text{O}$ 系の研究¹⁴⁾によれば、フッ化水素酸濃度 0~38% では $\text{UF}_4\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ 、38~56% では無水四フッ化ウラン、56~80% では $\text{UF}_4\cdot 4\text{HF}$ が平衡固相であるといわれている。そこで、もし本実験で得られた還元生成物が四フッ化ウラン低水和物とヒドラジン塩類の混合物であるならば、各種の濃度のフッ化水素酸中で熟成を行なえば対応する安定固相が得られると考えられる。

各種の濃度のフッ化水素酸、塩酸および水中で還元生成物の熟成による構造変化を調べた結果は表 3 のようであった。

表 3 還元生成物の熟成による構造変化

温度、時間 熟成液 (mol/l)	25°C, 21 日	50°C, 7 日	100°C, 5 時間
HF (23)	No. 1 型	No. 1 型	No. 1 型
" (5)	No. 1+No. 4 型	No. 1 型	No. 1 型
" (1)	No. 4 型	No. 1+No. 4 型	No. 1+No. 4 型
H_2O	No. 4 型	No. 4 型	No. 4 型
HCl (10)	$\text{UF}_4\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{UF}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$	$\text{UF}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$
" (6)	$\text{UF}_4\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{UF}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$	$\text{UF}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$
" (1)	$\text{UF}_4\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{UF}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$	$\text{UF}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$

この結果から、還元生成物は水中およびフッ化水素酸中では四フッ化ウラン水和物への転移は認められず、いわゆる四フッ化ウラン低水和物とは異なるものと考えられる。しかし、1~10 mol/l の塩酸中では四フッ化ウラン水和物への転移が認められ、25°C では $\text{UF}_4\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ 、50~100°C では $\text{UF}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ となることがわかった。また、還元生成物を 6 mol/l の塩酸で 100°C、5 時間処理したのち、その母液を湯浴上で蒸発乾固すると $\text{N}_2\text{H}_4\cdot 2\text{HCl}$ が得られることが X 線分析で確かめられた。

水中熟成では No. 1 型が No. 4 型に変化していること、低濃度のフッ化水素酸中では No. 1 型の一部が No. 4 型へ変化していること、および高濃度のフッ化水素酸中では No. 1 型が安定であることなどから考えて、水中では加水分解反応によって生成物中の HF の一部が除かれるものと考えられる。

これらの結果とつぎに述べる熱分解実験の結果をあわせ考えると、還元生成物 (No. 1 型) は $\text{UF}_4\cdot 1/2(\text{N}_2\text{H}_4\cdot 2\text{HF})$ に相当する組成をもったフッ化ウラン (IV) ヒドラジン錯体と考えられ、この物質は水中および低濃度のフッ化水素酸中では不安定で、分解および水和が進み、 $\text{UF}_4\cdot 1/2(\text{N}_2\text{H}_4\cdot \text{HF})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に相当する組成の No. 4 型に変化するものと考えられる。No. 2 および No. 3 は上記の変化の中間段階に相当するもので、組成的には $\text{UF}_4\cdot m(\text{N}_2\text{H}_4\cdot \text{HF})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m \leq 0$, $n \leq 2$) で表わされるものと考えられる。

2.5 還元生成物の熱分解による無水四フッ化ウランの製造

以上の実験で得られた還元生成物の加熱変化についての知見を得るとともに、その熱分解による無水四フッ化ウランの製造の可能性を明らかにするため、還元生成物およびその熟成によって得られた試料の示差熱分析および熱分解実験を行なった。

まず、上記の試料を理学電気 (株) 製の自記式示差熱分析装置を用いて、空気中および真空 (10^{-2} mmHg 程度) 中で示差熱分析を行なった。それらの結果は図 7~9 のようである。

これらの DTA 曲線を比較すると、還元生成物 No. 1 型、No.

4 型および No. 3 型はいずれも $\text{UF}_4\cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UF}_4\cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{UF}_4\cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ (図 8 の試料は前報のアルカリ法ヒドラジン還元およびフッ化法によって得られたもの) と明らかに異なるものであることがわかる。また、No. 1 および No. 4 型を 550°C まで加熱した試料、No. 3 型を真空中で 450°C まで加熱した試料は X 線分析の結果無水四フッ化ウランであることが確かめられた。

さらに、前報¹⁾で述べたようにアルカリ法ヒドラジン還元で得られた含水二酸化ウランを直接フッ化水素酸で湿式フッ化した際に生成するヒドラジンを含む四価ウランフッ化物は、それらの X 線分析、化学分析、熟成試験および熱分析の結果と本実験の結果から、四フッ化ウラン水和物とここでいう No. 1 型、No. 4 型の混合物であると考えられることがわかった。

つぎに、示差熱分析装置および横型電気炉を用いて熱分解によ

図 7 還元生成物の DTA 曲線 I

(1): 還元生成物 No. 1 型, (2): 還元生成物 No. 4 型
加熱速度 10°C/min, 空气中

図 8 還元生成物の DTA 曲線 II

(1): 還元生成物 No. 3 型, (2): $\text{UF}_4\cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$
加熱速度 10°C/min, 真空中

12) 向 正夫, 瀬川 猛, “湿式ウラン製錬に関する研究”, 原子燃料公社 (1958) p. 66.

13) S. Yamagata, Y. Imai, *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, Vol. 3, 287 (1958).

14) I. V. Tanane, G. S. Savchenko, *Atomnaya Energiya*, 12, 397 (1962).

図 9 還元生成物の熟成により得られた試料の DTA 曲線

(1): $\text{UF}_4 \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$, (2): $\text{UF}_4 \cdot 5/2 \text{H}_2\text{O}$
加熱速度 10°C/min, 空气中

る無水四フッ化ウランの製造条件について検討した。試料としてはウラン含有量の最も高い No. 3 型を使用した。

まず、前記の示差熱分析装置を用いて、白金製の試料容器中に試料約 800 mg をかなり密に充填し、白金製のキャップをかぶせて試料と空氣の接触をなるべく少なくした状態で、特に不活性ガスふんい気とせず加熱を行なった。この場合の加熱速度は所定温度までは 10°C/min とし、以後はその温度で所定時間保持する方法により、加熱重量減少率および X 線分析を行なった。

つぎに横型電気炉を用いて、アルゴンガスおよび窒素気流中で加熱分解を行なった。この場合は試料は約 2 g を磁製ボートに採り、磁製反応管中で十分に不活性ガスで置換したのち平均加熱速度約 7°C/min で所定温度まで加熱し、所定時間保持し、重量減少率の測定、生成物の X 線分析を行なった。結果は表 4 のようである。

この結果から、不活ガスの気流中では 400°C で無水四フッ化ウランが得られ、また示差熱分析装置を用いた場合には 500°C で無水四フッ化ウランが得られることがわかった。図 8 に示したように真空中では 450°C で無水四フッ化ウランが得られており、真空中では分解がはやめられるように思われる。観察の結果、示差熱分析装置を用いた場合は加熱温度 400°C 以上の生成物は表面がわずかに白色となる程度であったが、不活性ガスの気流中で加熱した場合は約 260°C でわずかに白煙が生じ、400°C まで加

表 4 各種の条件下における還元生成物の熱分解の結果

雰囲気	温度 (°C)	加熱時間 (hr)	重量減少率 (%)	X 線分析結果
示差熱分析装置内, 空气中	290	2.0	5.0	—
	350	2.0	6.1	—
	430	1.0	6.7	—
	500	0.5	8.5	UF_4
N_2 気流 150ml/min	200	2.0	0.7	—
	250	2.0	5.8	—
	300	2.0	6.4	—
	350	2.0	7.7	—
Ar 気流 150ml/min	400	2.0	8.5	UF_4
	350	2.0	7.4	—
	300	3.0	7.7	—
	150	400	8.6	UF_4

熱した生成物は表面に黒色加合物が生成することがわかった。これは前報のアルカリ法ヒドラジン還元生成物にも見られた現象である。

示差熱分析装置を用いて、空气中で加熱分解して得られた試料の X 線分析結果は文献値¹⁵⁾とよい一致を示した。またその化学分析の結果は表 5 のようであり、かなり純度の高い四フッ化ウランが容易に得られることがわかった。

表 5 加熱分解生成物の分析値

	U	F	N_2H_4
分析値 (%)	75.5	24.4	0
UF_4 の計算値	75.8	24.2	—

以上の諸結果から、フッ化水素酸を加えた塩化ウラニル溶液のヒドラジン還元によって得られる還元生成物は、不活性ガスの気流中で 400°C, 1~2 時間加熱をするか、あるいは空氣の流通をできるだけ少なくした状態で 500°C, 30 分間加熱を行なう、真空中 (10⁻² mmHg 程度) で 450°C まで加熱することなどによって無水四フッ化ウランとすることができるとことが明らかになった。

3 考 察

3.1 酸性水溶液中における 6 価ウランのヒドラジン還元反応の推定

酸性水溶液中では 6 価ウランは主としてウラニルイオンとして存在すると考えられ、またヒドラジンは溶液の pH によって N_2H_4 , N_2H_5^+ および $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ などの形で存在する。ヒドラジンによる UO_2^{2+} の U^{4+} への還元反応として考えられるおもなものをあげるとつぎのようなものがある。これらの反応の 25°C および 95°C における標準ギブスエネルギー変化を推算すると表 6 のようである。

ただし、計算に用いた熱力学的数値は Latimer¹⁶⁾ の値であり、95°C の ΔG_{95}^0 は ΔG_{25}^0 から Van't Hoff の式を用いて $\Delta H_{25}^0 = \Delta H_{95}^0$ として推算したものである。

(1)~(3) はヒドラジンが酸化して N_2 を発生する反応に、(4)~(6) は N_2 と NH_4^+ を生成する反応に対応している。表 6 の計算結果から見てわかるように、これらの反応はいずれも熱力学的にはおこりうるものであり、25°C と 95°C ではいずれの反応も ΔG^0 の値が温度が高いほど増加し、低温ほど平衡は右へかたよる傾向があることがわかる。しかし、その差は小さくむし

表 6 25, 95°C における標準ギブスエネルギー変化

反応式	ΔG_{25}^0 (kcal/mol)	ΔG_{95}^0 (kcal/mol)
(1)	-30.7	-29.2
(2)	-25.9	-24.7
(3)	-26.6	-25.7
(4)	-114.5	-110.4
(5)	-95.4	-89.2
(6)	-98.4	-75.8

15) ASTM X-ray Powder Data File, No.12-701.

16) W. M. Latimer, "Oxidation potential", 2nd Ed., Prentice Hall (1961).

ろ反応速度を高めるという点から実際には温度を上げて反応を行なわせた方がよいと考えられる。

また、これらの反応式からわかるように、いずれの反応も水素イオンが関与し、酸性の方がよいこと、窒素ガスを発生する反応であるから、窒素ガス分圧はできるだけ低く、生成した4価ウランを不溶性のフッ化物として反応系外に除いた方が、平衡的に反応は右へ進みやすくなることなどが考えられる。これらのことは、前述の実験結果で、酸濃度がある程度高くならないと還元反応が認められなかったこと、窒素ガスで系を不活性ふん囲気とした場合より、アルゴンガスをを用いた場合の方が高い還元率を与えること、フッ化水素酸の存在しない場合は還元反応がおそいこととよく一致している。また、還元生成物中にアンモニウムイオンの存在が認められなかったことから考えて(4)～(6)の反応ではないと思われる。(4)～(6)の反応は熱力学的には(1)～(3)の反応より起こりやすいと考えられるが、これらの反応は第1段階としてヒドラジル基(N_2H_3)が生成し、その分解によってアンモニウムイオンと窒素を生成すると考えられており、この種の反応は Fe^{3+} , Mn^{3+} の存在下では起こる^{17,18)}が、本実験の条件下では起こりにくいものと考えられる。

(1)～(3)の反応のうちいずれが主反応であるかは本実験の結果だけでは決定し得ないが、ヒドラジン濃度を変えて還元率の測定を行なった結果、および塩酸濃度を変えた場合の還元率の変化を見ると、ヒドラジン塩の溶解度の範囲内で酸性が高く、 N_2H_4 :HCl モル比が1:2付近で最も高い還元率を示していることなどから見て(3)式が主反応であり、(2)式の反応も若干は起きているものと考えられる。

さらに、6価ウランの5価、3価へのヒドラジンによる還元反応についても同様に検討したが、5価への還元も起こり得るが、5価ウランは不安定であり、4価と6価へ分解(不均化反応)するため全体としては4価まで還元進むものと考えられる。また、3価への還元も熱力学的には可能性はあるが、本実験の範囲内では認められなかった。

3・2 シュウ酸ウラニル錯イオンのヒドラジン還元

前報において精製シュウ酸ウラニルアンモン溶液をアルカリ性水溶液中でヒドラジン還元を行なった場合には高い還元率で含水二酸化ウランを得ることができることを明らかにした。そこで、酸性溶液中におけるシュウ酸ウラニル錯イオンのヒドラジン還元について熱力学的検討を行なった。

$UO_2(C_2O_4)^{2-2n}$ 型錯イオンのヒドラジン還元反応の ΔG_{25}^0 は(7)～(18)のようであり、 n の増とともに還元反応は起こりにくくなり、たとえば $n=3$ の(13)～(15)の場合には ΔG_{25}^0 はかなり小さく還元反応は困難なことが予想される。実験的にも、シュウ酸ウラニルアンモン溶液を2・3で得られた好適条件(ヒドラジン 2.5, フッ化水素酸 2.5, 塩酸 5.0, ウラン 0.1 mol/l, 還元温度 95°C, アルゴンガスバブル)のもとで9時間還元を行なっても還元生成物を得ることができなかった。

$n=3$ の場合

この結果から見ると反応(10)～(12)および(16)～(18)は熱力学的には起こりやすい反応のように思えるが、これらは3・1の(4)～(6)の反応と同様な理由から本実験の条件下では起こらないものと考えられる。

これらの考察の結果からも、シュウ酸ウラニル錯イオンを含む6価ウラン水溶液のヒドラジン還元の場合には、実用的な還元速度を得るためには光照射法^{2,9)}あるいは前報¹⁾で報告したようにアルカリ性溶液中でヒドラジン還元を行なう方法が適していると考えられる。

4 結 論

以上の結果を要約するとつぎのようである。

1) フッ化水素酸を加えた塩酸性塩化ウラニル溶液のヒドラジン還元によって、ウランは4価まで還元できる。

2) 還元率は不活性ガスの流速の影響を受け、流速が大きいほど還元速度が増し、アルゴンガスと窒素ガスを比べるとアルゴンガスをを用いた場合の方が高い還元率が得られる。

3) ウラン濃度 5.0 g/l, N_2H_4 2.5, HF 2.5, HCl 5.0 mol/l を含む塩化ウラニル溶液をアルゴンガスをバブルさせながら、95°C で12時間還元した場合還元率は96.4%に達した。

4) 上記の条件下で生成する還元生成物は沈降しやすく、口過しやすい沈殿であり、その組成は $UF_4 \cdot 1/2(N_2H_4 \cdot 2HF)$ に相当するものであるが、水洗によって $UF_4 \cdot m(N_2H_4 \cdot HF) \cdot nH_2O$ ($m \leq 0.5$, $n \leq 2$) で示されるフッ化ウラン(N)ヒドラジン錯体水和物に変化すると考えられる。

5) これらのフッ化ウラン(N)ヒドラジン錯体の熱分解によって無水四フッ化ウランが容易に得られる。

6) 本実験の結果から、酸性水溶液中でのウラニルイオンのヒドラジン還元反応機構について考察し、還元主反応はつぎのよう

17) E. J. Cuy, M. E. Rosenberg, W. C. Bray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**, 1796 (1924).

18) E. J. Cuy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**, 1810 (1924).

に考えられることを示した。

さらにシュウ酸ウラニル錯イオンの酸性溶液中におけるヒドラジン還元反応について熱力学的考察を加えた。

この研究にあたり有益なご助言を賜った本学資源化学研究所 佐伯雄造助教授にお礼申し上げる。また、本研究費の一部は著者の一人（舟木）の昭和 35, 36 年度文部省科学機関研究費および昭和 39, 40 年度文部省科学試験研究費によったことを付記して感謝の意を表する。

鉄 お よ び チ タ ン を 含 む 廃 硫 酸 の 電 解 処 理^{*1}

(昭和 46 年 6 月 26 日 受理)

田 村 英 雄・松 田 好 晴・辻 野 正 治^{*2}

鉄およびチタンを含む廃硫酸を処理することにより、鉄の電解再生と純硫酸の製造を行なうことが研究された。電解槽はアニオン透過膜で分けられた 2 室式のもので、その一室に鉄陰極が他方に鉛陽極がおかれている。電解透析は回分式と連続式が用いられた。この過程はチタンを含む廃硫酸を用いるといくつかの困難な問題に直面する。EDTA（エチレンジアミン四酢酸）を廃硫酸に添加することにより良好な透析状態が得られ、その際析出した鉄の表面状態は良好であった。鉄析出の電流効率は 60% 以上であった。

1 緒 言

廃硫酸の処理については従来石灰中和法が広く行なわれている¹⁾。しかしこれを単に工場廃水処理としてでなく、純鉄の電解精錬²⁻⁵⁾と組合わせて処理すれば公害対策上からも経済的にも有利になる。このような見地から前報⁶⁾においてイオン交換膜を用いる電解透析法による含鉄廃硫酸の処理を行ない、一応良好な結果が得られている。しかし含鉄廃硫酸のうちでも酸化チタン工業におけるようなチタンを不純物として含む場合について電解処理をすると電解鉄の析出が不良となりその電流効率が低くなる。本研究ではこのような場合の電解処理方法としてエチレンジアミン四酢酸を添加することにより良好な電解鉄の析出状態をうることで電流効率の向上をはかることが出来た。また電解液の連続処理法についても検討した。

2 実験装置と操作

2.1 電解槽と電極

電解槽は前報⁶⁾のものに準じた樹脂製のものであり、真中にイオン交換膜の隔膜を有する 2 室式である。陽極室および陰極室の大きさはそれぞれ深さ 13cm、槽の内幅 5cm、厚さ 4cm のものである。電解液を連続流入式とした場合、液の注入は液上面より底部に挿入されたガラス管を通して行ない、液の排出には各室の上部に排出口をもうけた。

陰極はステンレス、陽極は硬鉛板である。いずれも厚さ 1.5

mm、50×100 mm（片面の面積：0.5 dm²）で内径 2 mm の孔を多数あけた多孔板である。

陽極として用いたイオン交換膜は回分式の実験では市販のセlemion AAT を用い、電解液連続流入式では住友電工（株）製のアニオン交換膜を用いた。

2.2 電 解 液

陰極液は市販の試薬特級の硫酸第 1 鉄（FeSO₄・7 H₂O）および特級硫酸を脱イオン水に溶解させて廃硫酸としての試料液をつくり、pH はアンモニア水（またはカセイソーダ）で調節した。陰極液に添加するチタンについては、回分式電解の場合には酸化チタン 300 mg、濃硫酸 5 ml と硫酸アンモニウム 2.5 g をビーカー中で混合し、時計皿でふたをして砂浴上で加熱溶解したチタン原液の一定量を加えた。また電解液連続供給式電解の場合に添加したチタン原液は富士チタン工業（株）より提供していただいたもの（Ti 濃度 44.344 g/l、硫酸濃度 546.3 g/l）である。さらに電解鉄の析出状態と鉄析出の電流効率を向上させるために場合によりエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム二水和塩（本報では単に EDTA と記す）を添加した。

陽極液は純希硫酸である。

2.3 実 験 操 作

回分式電解の場合、陰極液と陽極液各 250 ml を電解槽に入れ電解した。電解のための電源その他は前報⁶⁾と同じである。サンプリングは 30 分ごとに行なった。pH 測定のために採取した電解液は測定後もとへもどしたが、鉄の定量、酸の定量などのために採取したさいには等量（体積）補充して補正した。

両極室の電解液を連続供給して電解したさいの流液速度はそれぞれ 2.0~2.5 ml/min とした。分析は電解前と後に全液について行なった。

なお各成分の分析法は既報⁷⁾において行なったと同様の方法である。

*1 本報を「含鉄廃硫酸の再生処理に関する研究(第 3 報)」とする。

*2 Hideo TAMURA, Yoshiharu MATSUDA, Syoji TSUJINO
大阪大学工学部：大阪府吹田市山田上。

1) たとえば、渡辺、用水と廃水、2, 847 (1960)。

2) C. T. Thomas, *Trans. Electrochem. Soc.*, 80, 499 (1940)。

3) 向、電気化学、26, 348 (1951)。

4) 向、同上、27, 128 (1952)。

5) H. C. Bramer, J. Coull, *Ind. Eng. Chem.* 47, 67 (1955)。

6) 田村、石野、工化、69, 1435 (1966)。

7) 田村、弦元、石野、工化、69, 1018 (1966)。