

ウランおよびトリウム化合物の高温における 挙動について (第1報)

硫酸ウラニル, 硫酸トリウムの熱分解について

須藤 欽吾* 大川 淳*

On the Properties of Uranium and Thorium Compounds at High Temperature.
(I) On the Thermal Decompositions of Uranyl and Thorium Sulfates. By Kingo
SUDO and Atsushi OKAWA.

The thermal decompositions of uranyl and thorium sulfates were investigated in a neutral atmosphere with thermogravimetric technique. Purified nitrogen having a constant flow rate was sent into the reaction vessel and pumped out through the O' Gorman's pressure controlling system. Then the reaction vessel could be maintained under constant pressure of a neutral atmosphere for several hours. Samples in the reaction vessel were heated with an electric furnace and the weight change was observed with a quartz spring thermobalance.

The results obtained are summarised in the following formulae showing the relation between the decomposition pressure and temperature:

$$\text{For uranyl sulfate, } \log P_{atm} = -\frac{16.6}{T} \times 10^3 + 18.7.$$

$$\text{For thorium sulfate, } \log P_{atm} = -\frac{17.9}{T} \times 10^3 + 18.8.$$

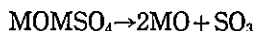
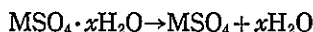
(Received June 13, 1960)

1. 緒 言

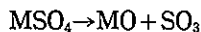
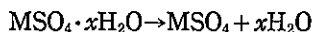
現在有望視されている原子炉核燃料の一つの形態は、ウラニヤ、トリヤ等の焼結体燃料であつて、これらの原料となるウラニヤ、トリヤ等は、ウラン、トリウム等の各種の塩、例えば硫酸塩、硝酸塩、過酸化物、蓆酸塩、塩基性アンモニヤ塩等の熱分解に依つて生産されている。しかしながらウラン、トリウムの各種の塩の熱分解過程は、尚種々の問題が残されている現状である。我々は此の点に着目し基礎的な実験に着手した。

金属塩の熱分解については数多くの研究がなされているが、その例として硫酸塩の熱分解を挙げると下記のように表すことが出来る。しかし硫酸塩の分解の場合、塩基性硫酸塩の生成を伴う場合があるので、ここでは分けて表すことにする。

a. 塩基性硫酸塩の生成する場合



b. 塩基性硫酸塩の生成しない場合

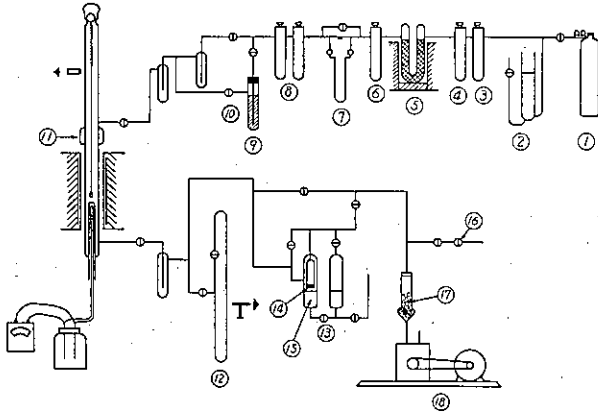


これらの反応は、2固相存在の平衡状態においてはそれぞれ自由度は1であり、圧力を一定にすることによつて分解温度は定まる。故にもし反応系の気相の圧を長時間にわたつて一定に保つことが実験的に可能であるとすれば、金属塩の熱分解の開始温度をなんらかの方法で知ることによつて、解離圧の温度変化が求められるはずである。我々は此の点に着目し、O' Gorman 型の

マノスタットを主体とした実験装置を作り、 10^{-2} ~ 1 気圧の範囲で前述の条件を満足することが出来た。此の実験装置によつて硫酸ウラニルおよび硫酸トリウムの解離圧の測定を行つた。

2. 実験装置

装置のブロックダイアグラムを第1図に示す。実験は中性雰囲気中、即ち精製した窒素気流中で実験し、反応過程を知る方法としては浜田電気製の石英スプリング熱天秤を用い、マノスタットはO' Gorman¹⁾が述べているものを試作して用いた。此のブロックダイアグラムを説明すると次のようになる。



第1図 実験装置

1	窒素ポンペ	10	スローリークコック
2	ブリーダ	11	熱天秤(水冷附)
3	塩化カルシウム	12	水銀マンメータ
4	五酸化燐	13	マノスタット
5	銅金網(500°C)	14	グラスフィルター
6	五酸化燐	15	水
7	流量計	16	スローリークコック
8	五酸化燐	17	塩化カルシウム
9	キャピラリー	18	回転ポンプ

公称排気能力35立/分 於大気圧
公称到達真空度 2×10^{-3} mmHg

を一定に保つことが出来る。このグラスフィルターの目の粗さは-60メッシュである。定圧部の圧力調整は、系を一定の圧にマンメータで定めておき、定圧部の上部にあるコックを開いて内部を同一の圧にした後コックを閉じる。此のマノスタットの位置はブロックダイアグラムからも判る様に、排気系と熱天秤との間に入れ、反応系内部の圧力を一定に保てる様にした。排気は島津製S-2型回転ポンプを用いた。系の内部の圧の変動は、マンメータを読取顕微鏡で読取る事に依り知る事が出来た。

マノスタットのグラスフィルターは、前述の様な目の粗いものを用いたため、 $10 \sim 30$ mmHg位の間では応答が早く、圧力も良く調節出来るが、 50 mmHgを超すと水銀が漏つて実験が不可能となる。此の場合にはポンプの排気側のスローリークコックを開いて空気を流し、ポンプの見掛けの流量を調節することによつて 250 mmHg位までは使用可能であつた。尚、高圧の実験においては更に目のこまかいグラスフィルターを使用すべきであると思われる。

(B) 恒圧保持可能真空度および圧の変動

系の真空度は、系に流す気体の流量とポンプの排気能力で決定される。我々は前述の回転真空ポンプを用いて第2図の如き結果を得た。更に此つ装置を用いて実験した場合の圧の変動を第3図に示す。マノスタットを働かさない時の圧の変動を第4図に示す。これらの図でわかる様に、適当

1) O' Gorman, J.M.: Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.), 19 (1947), 506.

な流量を選ぶことにより、多少の流量の変動があつても圧の調節が可能であり、又反応系内部におかなりの量のガスの吸収、放出が行われ、ても充分安定に作動することが判つた。

4. 試料

(A) 硫酸ウラニル

硫酸ウラニルは市販のものをエーテル抽出し、再結晶させて用いた。X線回折の結果、結晶性は良い様に思われた。又試料の組成は $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ であつた。

(B) 硫酸トリウム

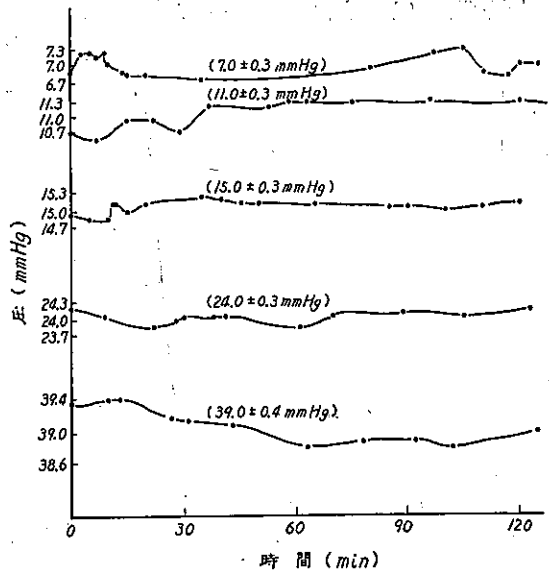
硫酸トリウムは市販の硝酸トリウムを一旦水溶液とし、アンモニア水を加えて水酸化物として沈澱させ、これをガラスフィルターで濾過した後、充分に洗滌した。更にその沈澱を硫酸で溶解した後、加熱濃縮して沈澱を作り熱いうちにガラスフィルターで濾過した。此の方法の理由は、硫酸トリウムは高温の方が溶解度が小さいためである。濾過後、試料を五酸化燐を入れた低圧デシケーター中で乾燥した。尚試料の組成は $Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ であつた。

5. 実験および結果

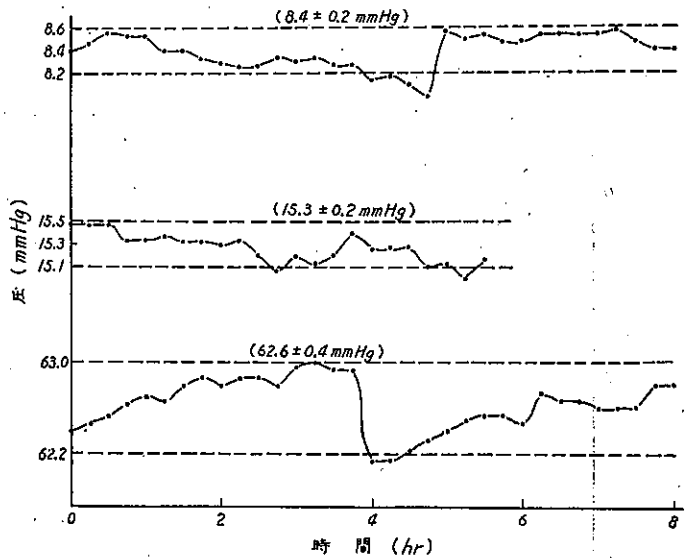
(A) 硫酸ウラニルの熱分解

硫酸ウラニルの1気圧、窒素ガス気流中における熱分解曲線を第5図に示す。X線回折の結果、分解生成物は U_3O_8 であつた。今、第5図の熱分解曲線の水平部分を UO_2SO_4

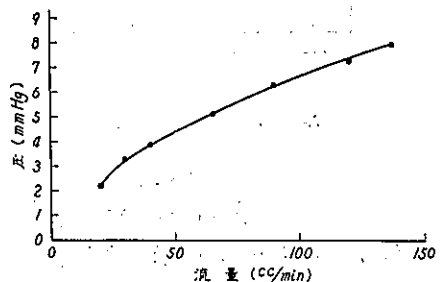
と仮定して重量変化から計算すると、分解生成物は U_3O_8 となつてX線回折の結果と一致し、試料は $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ となる。故に此の水平部分が脱水の終つた過程であることが判つた。此の水平部分は約 $400^\circ C$ から始まり、此の温度以前の重量変化は脱水によるものとしてよいと思われる。無水物の分解開始後の熱分解曲線は、途中中等の化合物の生成の様子もなく、約 $800^\circ C$ に到つて重量変化はなくなり、此の部分の試料をX線回折によつて調べた所、 U_3O_8 であつた事は前述の通りであ



第2図 短時間における圧の変動



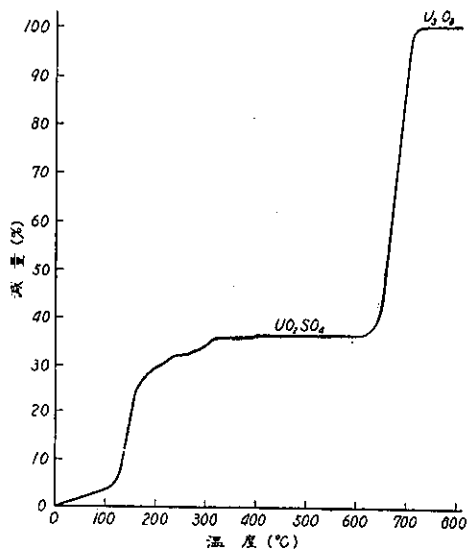
第3図 長時間における圧の変動



第4図 恒圧保持可能真空度(マノスタットなし)

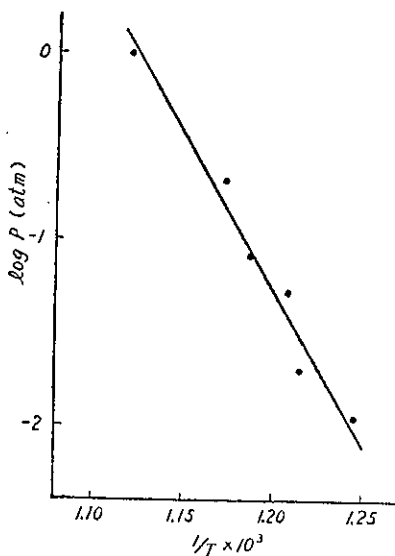
る。

大気圧下, 窒素気流中において加熱速度を変えた場合の分解点の移動の様相を見た結果は, 第1表に示すように加熱速度が余りに早いと分解温度が高温側にずれて認められやすいので, 分



第5図 UO₂SO₄·3H₂Oの分解曲線

雰囲気 窒素気流
加熱速度 100°C/hr



第6図 UO₂SO₄の熱分解

第1表 UO₂SO₄の加熱速度と分解温度との関係
(大気圧, 窒素気流中)

加熱速度(°C/hr)	分解温度(°C)
240	620
180	620
150	600
130	620
100	600
20	620
10	620
5	620

解温度の決定は加熱速度を変えても分解の開始する温度が一致する点を平衡点と定め, 此の温度を分解温度とした. 以後の実験はその一致した加熱速度附近で2, 3の実験を行つた結果, 分解点の一致する事を確めた.

脱水過程の温度が判つてから後の実験は, 全て無水物から出発した. 更に減圧下で行つた分解温度と圧力の関係を求めると第2表の様な

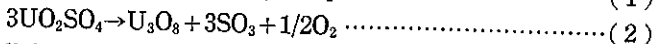
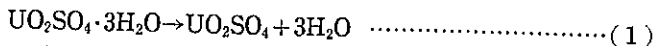
第2表 UO₂SO₄分解測定結果

圧力(mmHg)	分解温度(°C)
8.2 ± 0.2	530
15.3 ± 0.2	550
39.1 ± 0.3	555
62.6 ± 0.4	570
160 ± 2	580
760	620

り, 分解圧と分解温度との関係を求めると第6図の様なつた. 更に実験式は下記の様なつた.

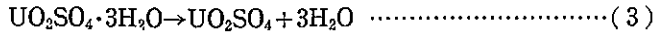
$$\log P(\text{atm}) = -\frac{16.6}{T} \times 10^3 + 18.7$$

以上の事から考えて硫酸ウラニルの分解反応を考えると下記の様になると思われる.



Notz および Jaffe²⁾ は示差熱分析法に依り大気中において実験を行い, 次記の様な発表をしている.

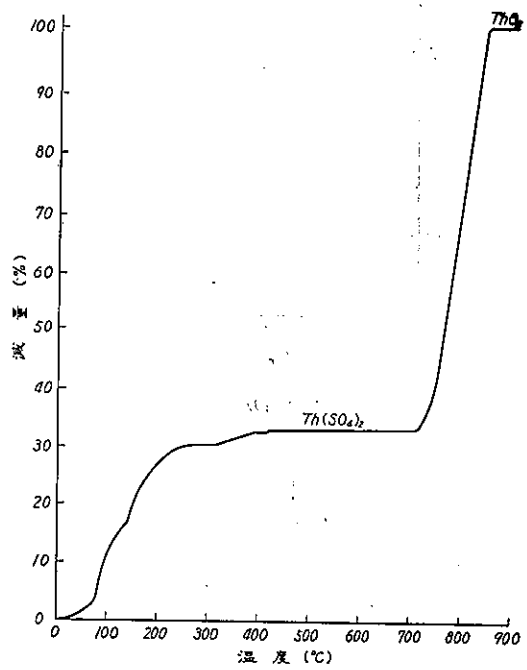
2) Notz, K.J. and H.H. Jaffe: J. Am. Cer. Soc. 43 (1960), 53.



更に Coninck³⁾ および宇梶⁴⁾ らの報告によれば、いずれも UO_3 の生成を認めているが、これらの報告による UO_3 の生成はいずれも 500°C 付近において UO_3 の生成を認めて居るので、本実験の分解反応としては (1) および (2) を考えた。

(B) 硫酸トリウムの熱分解

硫酸トリウムの1気圧、窒素ガス気流中における熱分解曲線を第7図に示す。X線回析の結果生成物質は ThO_2 であつた。硫酸ウラニルの場合と同様に、第7図の熱分解曲線の水平部分を $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ であると仮定して重量変化から計算すると、分解生成物は ThO_2 となり X線回析の結果と一致し、此の水平部分が脱水の終つた過程であることが判つた。故に約 400°C 附近までの重量変化は脱水によるものの様である。無水物の分解開始後の熱分解曲線は、途中何等の化合物の生成の様子もなく、約 850°C に到つて重量変化はなくなり、此の試料を X線回析によつて調べた所、 ThO_2 であつた事は前述の通りである。



第7図 $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の分解曲線
 雰囲気 窒素気流
 加熱速度 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$

分解温度の決定は、硫酸ウラニルの場合と同様に加熱速度を変えて分解開始温度の変わらない点を平衡点とし、その加熱速度附近で以後の実験を行い、分解温度の移動のない事を確めた。加熱速度と分解温度との関係の一例を第3表に示す。かくして求めた実験の分解温度と圧を第4表に示す。

脱水過程の温度が判つた後の実験は全て無水物から出発した。此の試料で行つた実験の分解圧と分解温度との関係を求めると第8図の様になり、実験式は下記の様になつた。

第3表 $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ の加熱速度と分解温度 (大気圧、窒素気流中)

加熱速度 ($^\circ\text{C}/\text{hr}$)	分解温度 ($^\circ\text{C}$)
200	720
150	720
100	720
10	680
5	680

第4表 $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ の分解測定結果

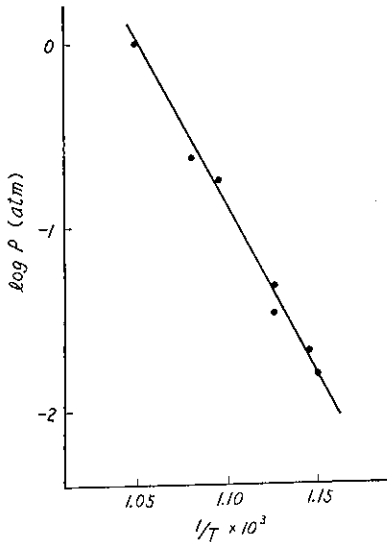
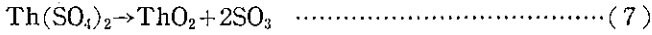
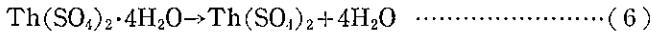
圧力 (mmHg)	分解温度 ($^\circ\text{C}$)
16.2 ± 0.2	600
26.2 ± 0.2	615
36.0 ± 0.3	615
134 ± 2	640
760	680

$$\log P(\text{atm}) = -\frac{17.9}{T} \times 10^3 + 18.8$$

3) de Coninck, W.O.: Bull. Acad. Belg. (1908), 933.

4) 宇梶六夫: 日本原子力学会誌. 1 (1959), 405.

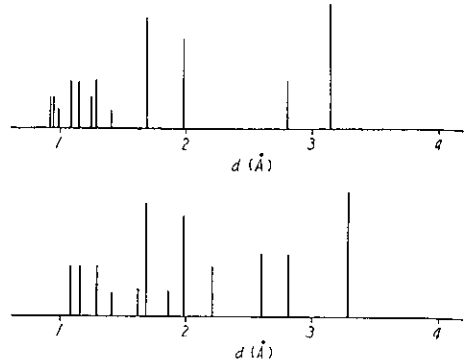
以上の事から考えて硫酸トリウムの分解反応を求めると下記の様になるものと思われる。



第8図 $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ の熱分解

(c) X線解析

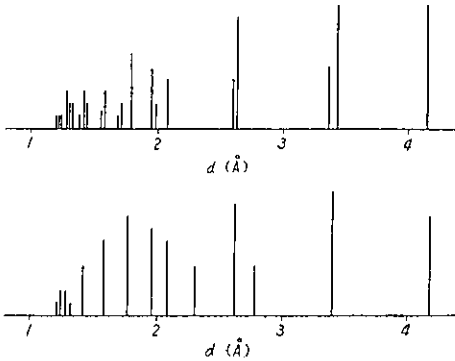
硫酸ウラニル, 硫酸トリウムの熱分解生成物のX線解析の結果を第9, 10図に示す。解析の標準としては, ASTM⁵⁾, X線回折に依る化学分析法⁶⁾によつた。



第9図 ThO_2 のX線回折結果

上図 ASTM

下図 本実験試料



第10図 U_3O_8 のX線回折結果

上図 ASTM

下図 本実験試料

6. 結 言

減圧下において一定圧に保持出来る様なマノスタットを試作し, 比較的長時間にわたつてかなりの精度で一定の圧が保たれる事を認め, これを用いて硫酸ウラニル, 硫酸トリウムの熱分解を行わせ, これらの熱分解の解離圧の温度変化を検討した。

最後に本実験を行うに当り援助下さつた木越助教授および増子昇君, 実験を手伝つて頂いた近江光雄君, 更にX線写真に関し援助下さつた木所岡田講師に対し感謝致します。

5) ASTM : 1-0059, 1-0236, 2-0276, 4-0556, 8-244.

6) 久保輝一郎, 加藤誠軌 : X線回折に依る化学分析法. 日刊工業 (1955).