

JNC TJ6601 91-051
~~PNC PJ6601 91-051~~

本資料は / メ年 9月 18日付けて登録区分
変更する。

人形検環境技術センター
環境保全技術開発部 管理課

受託研究成果報告書

研究題目：ウランの乾式製錬に関する基礎的研究（Ⅲ）

平成 3 年 3 月

東北大学還元製錬研究所

佐藤 修彰

竹中 俊英

藤野 威男

目 次

1. 緒 言	1 頁
2. 混合塩化物の蒸留分離	2 頁
3. リン酸カルシウムの塩化	6 頁
4. 塩化鉄からの塩素の回収	8 頁
5. 結 言	11 頁

1. 緒 言

動力炉・核燃料開発事業団人形峠事業所、環境資源開発部環境資源開発課では昭和61年度から中央アフリカ、バクーマ産含ウランリン鉱石からのウランの回収プロジェクトを開始し、塩化法によウランの乾式製錬技術の確立を進めている。

バクーマ産鉱石をはじめとして、リン鉱石からのウランの回収では、硫酸を用いる従来の湿式製錬法では、硫酸の使用量が多く、現地における硫酸の供給などコスト面において適用が難しい。そこで乾式製錬法について、ウランを塩化物として鉱石より揮発回収する塩化物揮発法の適用を検討してきた。そして技術的、また経済的に成立し得るプロセスの開発研究に4年前より着手している。これまでの成果としては、塩化ナトリウムや塩化カルシウムを用いた固体塩化剤による含ウラン鉱石の塩化揮発試験、塩素ガスを用いた塩化揮発試験、塩素ガスと酸素ガスの混合ガスを用いた塩化揮発試験、さらにウラン-鉄混合塩化物の蒸留分離試験を行ってきた。これらの試験の結果、混合ガスを用いてアルミニウム、シリコン、リンの塩化を抑制しながらウランの塩化を行うことが可能であることを見いだし、効率的な塩化条件を決定した。

一方、東北大学選鉱製錬研究所では、チタン、ニオブ、タンタルなどのレアメタルを対象として、塩化物を経由する新製錬法、高純度精製法、新素材合成プロセスの研究を行っている。また、金属核燃料を使用する新型原子炉用核燃料の再処理法として、塩化物を用いる揮発分離・溶融塩電解に関する研究も行っている。

以上を背景として、当研究所では、動力炉・核燃料開発事業団からの依頼により、含ウランリン鉱石の塩化法による乾式処理法の基礎研究として、バクーマ鉱石に対する塩化製錬法の適用の検討、およびその熱力学的検討と実験室規模での塩化試験を受託研究として行い、乾式製錬法の可能性を検討してきた。

昨年までにウランとアルミニウム、シリコン、リンの塩化分離に関しての検討と生成するウラン-鉄混合塩化物の揮発分離に関しての基礎的検討を行った。本研究では、ウラン-鉄混合塩化物からのウランの揮発分離精製について検討を加えた。また、リン酸カルシウムの塩化の際の挙動や生成する塩化鉄からの塩素の回収についても検討を行った。

2. 混合塩化物の蒸留分離

ウランと鉄の混合塩化物の蒸留分離については、昨年の報告書(平成元年度)に熱力学的検討と、250°Cにおける蒸留試験結果を報告している。本研究では蒸留温度を変化させて蒸留試験を行った。

蒸留分離状態を検討するために次のパラメーターを用いる。

$$W = \frac{U(Fe) \text{ 重量}}{\text{化合物重量}}$$

$$\text{揮発率 (D)} = \frac{\text{蒸留物中の U (Fe) 重量}}{\text{試料中の U (Fe) 重量}}$$

$$\text{回収率 (R)} = \frac{\text{蒸留物中の U (Fe) 重量}}{\text{試料中の U (Fe) 重量}}$$

なお、以下の検討に必要な塩化物の物性、状態図を Table 1、2 と Fig. 1~3 に示した。

2-1 蒸留サンプル

蒸留実験に用いた UCl_4 と $FeCl_3$ の混合塩化物中のウランと鉄の比は、用いた実験装置に最適な取扱い量、およびウラン分析の精度を考慮し、鉱石の塩化により得られる混合塩化物中のウランと鉄の比よりウランの多い、 $UCl_4 : FeCl_3 = 1:5$ （重量比）とした。

実験には次の3種類の試料を用い、比較検討した。

- a) 各々別個に合成した UCl_4 と $FeCl_3$ を室温で混合したもの。
(以下「物理的混合塩化物」と呼ぶ)
- b) 物理的混合塩化物をバイレックス製アンプルに封入して300°C付近で溶融し、均一融体とした後、冷却したもの。(「溶融混合塩化物」と呼ぶ)
- c) Fe_2O_3 および U_3O_8 の混合酸化物に炭素を加え、石英製反応管中で950°Cで塩素と反応させ、合成したもの。(「合成混合塩化物」と呼ぶ)

2-2 実験方法

実験は流動法による蒸気圧測定法と類似した方法により行い、Fig. 4 に示す装置を用いた。この装置はバイレックス製の3重管を用いたもので、試料を載せたポートを内管の内部に置き、この上を不活性ガスを流す。試料から運ばれる蒸気をガラスウールを詰めた細い凝縮管に導き、ここで蒸気を凝縮回収する。この際、副ガスを流すことにより、試料部より揮発した蒸気全てを凝縮管に回収できるようにしてある。また外管を薄い銅製のパイプで覆い、加熱はその外側からシーズ

ヒーターにより行い、温度の均一性を保った。

2-2 UC₁₄-FeCl₃混合塩化物の揮発実験

まず物理的混合塩化物 ([2-1] 試料 a)) を用いて、UC₁₄およびFeCl₃の揮発分離について検討した。

Fe₂Cl₆によるUC₁₄の塩化の可能性が熱力学的検討より示唆されている。このため試料を蒸留ポート上に載せる際にはまずFeCl₃を載せ、その上にUC₁₄を、さらにFeCl₃を載せ層状になる様にした。蒸留温度は昨年度行った実験と同様に250°C、蒸留時間1時間で行った。なお昨年度は不活性ガス流量を100ml/minとしていたが、この流量では凝縮物が回収部の外側に凝縮する恐れがあったので、本研究では流量を50ml/minとした。

実験結果をTable3に示す。実験結果において、ウランおよび鉄の回収率はいずれも1.0よりずれているが、これは実験に用いたUC₁₄およびFeCl₃への塩素の吸着、または高級あるいは低級塩化物の含有が原因であると考えられる。またウラン分析に関して、用いたチオシアニ酸吸光光度法は鉄濃度に比べてウラン濃度が非常に低い場合に、鉄の妨害を受けるため分析値には多少の誤差が含まれる可能性がある。

実験結果によれば鉄分のおおよそ60%が揮発除去され、ウランはまったく揮発していない。これらの結果は昨年度の結果とよく一致している。従って物理的に混合した塩化物の蒸留ではUC₁₄とFeCl₃とは反応を起こさず、それぞれの蒸気圧の差によりFeCl₃のみが揮発し、UC₁₄は揮発しないものと考えられる。

このような方法でU/Fe比は実験試料の0.25から蒸留残渣では0.78と3倍程度にまで濃縮されることがわかった。

2-4 UC₁₄-FeCl₃溶融混合物の揮発実験

溶融混合塩化物 ([2-1] 試料 b)) を用いて、[2-3]と同様な蒸留実験を行った。

UC₁₄-FeCl₃二元系は状態図 (Fig. 1) に見られるように、複合化物を生成せず、298°Cで共融する。このため溶融処理は共融点より少し高温で行い、目視により全体が均一に溶融していることを確認した。溶融処理後の試料はFeCl₃と同様の緑色のりん片状をしており、UC₁₄の偏析も認められず、均一混合物と考えられる。

蒸留実験の条件のうち不活性ガス流量および蒸留時間については[2-3]と同様とした。蒸留温度については[2-3]と比較のために250°Cでおこない、さらに温度の影響を調べるために290°Cでの蒸留実験も行った。また溶融処理により試料のかさ密度が大きくなつたため、用いた試料重量は3倍以上とした。実験結果をTable4に示す。

250°Cでの実験結果を[2-3]の結果と比較した場合、FeCl₃の揮発率が若干低い。これは実験に用いた試料の量が[2-3]の場合の4倍弱とかなり多量であったため、FeCl₃の揮発が十分には行えなかつたことによると考えられる。また、この

ことが試料のU/Feと蒸留残渣中のU/Feとの比、 $0.434/0.189=2.29$ が、[2-3]の結果と比較して低くなっていることにつながってきている。一方、290°Cで蒸留を行った結果では、鉄が88%ときわめて高い揮発率を示している。また、蒸留残渣中のウランと鉄の比 U/Feも1.75と大きく、ウランを残渣中にかなり濃縮することができた。

FeCl₃を不活性ガス雰囲気下で蒸発させる場合、蒸発と同時に熱分解が起こり、不揮発性のFeCl₂が生成して残渣となる。このためFeCl₃をすべて蒸発させることは原理的に不可能で、揮発するFeと残渣として残るFeのmol比は200°Cで約7、250°Cでは約21となる。すなわち熱力学的な考察からは、蒸留温度が高い方が鉄の揮発率は向上することが示唆される。本実験結果も蒸留温度が高くなるとFeの揮発率が著しく改善されることを示しており、熱力学的考察と一致する。

[2-3]で述べた物理的混合塩化物の蒸留の場合、揮発物中にはウランは検出されなかったが、溶融混合塩化物の揮発物中には多少のウランが検出された。UCl₄の蒸気圧は300°Cにおいて 1.88×10^{-8} atmであり、250°C、290°Cで UCl₄が単独で揮発することは考え難い。従って、溶融処理により何らかの混合蒸気種が生成されるか、より蒸気圧の高いウランの高級塩化物が生成され、これが揮発した可能性がある。

2-5 混合酸化物を塩化して得た混合塩化物の蒸留

合成混合塩化物 ([2-1] 試料 c)) を用いて蒸留実験を行った。

蒸留は不活性ガス流量50ml/min、蒸留時間約1時間で行い、蒸留温度は250°C、290°Cとした。実験結果を Table 5 に示す。

塩化した混合酸化物は U₃O₈:0.746g, Fe₂O₃:5.737gで、全量が塩化された場合には UCl₄ 1gとFeCl₃ 11.7gを生成する。この混合酸化物中のU/Fe比は0.158で、Bakuma鉱石の U/Fe=0.169に近い組成にしてある。得られた混合塩化物中のウランおよび鉄の量は直接分析されていないが、蒸留実験の残渣、蒸留量から計算できる。例えば、250°Cで蒸留実験した場合の残渣および蒸留物を分析し UCl₄および FeCl₃に換算したときの合計重量は 829mgとなり、この値は実際の試料全重量 862mgとほぼ一致する。また原料酸化物中の U/Feの値は 0.179であり、残渣と揮発物から計算された U/Feの値 0.169 および 0.188とほぼ一致した。従って混合酸化物中のウラン、鉄は同様に塩化され、揮発回収されたものと考えられる。

生成塩化物を UCl₄-FeCl₃として考えた場合、250°Cで蒸留を行うと、鉄の揮発率はきわめて高く、効率的に揮発除去されている。しかしウランの揮発率は物理的混合塩化物や溶融混合塩化物の蒸留実験の結果に比べて高く、塩化の際に生成する Fe₂Cl₅蒸気がウランを塩化してウランの高級塩化物を生成するか、または揮発性の錯体を生成することが考えられる。このために蒸留分離の際の分離性の低下、ウランのロスが生じるものと類推される。

一方、蒸留温度を 290°Cとした場合、鉄の揮発率は低く、ウランの回収率については良好な結果が得られているが、溶融塩化物の場合ほど顕著な分離効果は得

られなかった。従って蒸留の際には鉄を丁寧に揮発させ、ウラン品位を上げていくことが必要である。

2-6 まとめ

$\text{UCl}_4\text{-FeCl}_3$ 混合塩化物の揮発分離実験を、物理的混合塩化物、溶融混合塩化物、合成混合塩化物の3種類の試料を用いて、温度を 250°C と 290°C に変えて行った。いずれの場合にも鉄が優先的に揮発され、残渣中にウランが濃縮された。特に溶融混合化合物を 290°C で蒸留した場合、試料中のウラン品位を揮発分離により8倍濃縮することができた。

鉄、ウランの挙動は用いた試料により多少変化した。まず、物理的混合化合物ではウランは全く揮発されず、揮発は FeCl_3 と UCl_4 各々の蒸気圧により支配されていると考えられる。一方、溶融混合化合物と合成混合化合物では少量ではあるがウランが揮発されており、鉄塩化物とウラン塩化物の相互作用により揮発性の高いウラン化合物が生成された可能性がある。蒸留温度の影響については、蒸留温度の上昇にともない鉄の揮発率は高くなることが熱力学的に示唆されおり、溶融混合塩化物を用いた実験結果でも同様の結果が得られた。しかし合成混合化合物を用いた実験結果では蒸留温度の上昇にともなって必ずしも鉄の揮発率は向上せず、混合塩化物中の微視的な形状が蒸留に影響していることが示唆される。

今後は、鉱石の塩化生成物を用いて実験条件、とくに温度条件の分離性に及ぼす影響についての詳細に検討を行うとともに、塩素分圧の制御により FeCl_3 の熱分解を抑えながら鉄の揮発除去を促進する方法の検討を行う必要があろう。このような蒸留法でどこまでウランを濃縮し得るかを明らかにする必要があろう。また、そのような検討に伴い $\text{UCl}_4\text{-FeCl}_3$ 混合系の蒸気圧や活量測定、混合ガス種の同定など基礎的データの研究も必要であろう。

3. リン酸カルシウムの塩化反応試験

含ウラン鉱石の主成分であるリン酸カルシウムの塩化反応により、リン塩化物および塩化カルシウムの生成が予想される。このうち塩化カルシウムは塩化温度である1000°C付近では揮発せずに液体状態で残留し、これが塩化原料の表面を覆うと、塩化が阻害される可能性がある。従ってリン酸カルシウムの塩化挙動は実際の塩化に大きな影響を及ぼす恐れがあり、検討が必要である。

昨年度は上記の観点から、リン酸カルシウムの塩化挙動を熱力学的に考察した。本研究では昨年度の熱力学的検討に基づき、市販の合成リン酸カルシウム、合成リン酸カルシウムと市販のヘマタイトを混合した疑似鉱石、および天然リン鉱石の塩化を行い、ウラン鉱石の塩化の場合と比較検討した。

3-1 実験方法

試料には次の3種類のものを使用した。

1. 合成リン酸カルシウム ($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$)
2. 合成リン酸カルシウム+ヘマタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 + \text{Fe}_2\text{O}_3$)
3. リン鉱石 (モロッコ産アパタイト)
($\text{CaO}:50.85, \text{P}_2\text{O}_5:32.84, \text{SiO}_2:1.91, \text{H}_2\text{O}:1.52\%$)

実験装置は Fig. 5に示す装置を用いた。試料には炭素を10%添加・混合し、これを反応管内にセットする。反応管内を真空乾燥後、Ar置換し、さらにArを500 ml/minの流量で流しながら500°Cまで昇温する。この温度でガスをAr、O₂、Cl₂の混合ガス (Ar:375ml/min、O₂:25ml/min、Cl₂:100ml/min) に変え、反応の様子を観察しながら1000°Cまで昇温した。温度を1000°Cで保ち、あらたに反応生成物が観測されなくなったことを確認した後、温度を下げ、塩化を終了した。温度が十分に下がった時点でCl₂、O₂を止め、Arのみ流し、系内をAr置換した。

トラップに回収された反応生成物、反応管内に残った塩化残渣の状態、揮発性、色を観察し、さらに残渣についてX線回折を行い、塩化反応を検討した。

3-2 結果

各試料の塩化反応の結果を Table 6 に示す。

いずれの試料を塩化した場合にも 600°C前後より赤褐色の反応生成物が観測された。この生成物は形状から考えて FeCl₃であると考えられる。純リン酸カルシウム、ヘマタイトを殆ど含まない天然リン鉱石の塩化においても FeCl₃が生成するのは奇異であるが、その量は非常に微量であり、これらに含まれた不純物に起因すると考えられる。

疑似鉱石、天然鉱石の塩化の際、800°C付近から観測された白色あるいは淡黄色の反応生成物は FeCl₃とは考えられない。これらは原料の成分、塩化による重

量減から考えてリンの塩化物と考えられる。1000°C付近で安定なリン塩化物は PCl_3 であり、 PCl_3 は常温で無色の液体であり、トラップに回収された生成物の一部が液状であることにも合致している。なお他に常温で液体の反応生成物は考えられない。生成物が淡黄色を呈していることについては PCl_3 に FeCl_3 が溶けて着色したものと考えられるが、比較的低温で塩素分圧の高い場合に安定な PCl_3 が生成された可能性もある。

疑似鉱石の塩化において、塩化による重量減は鉄の塩化だけでは説明できず、かなりの量のリン酸カルシウムが塩化されたものと考えられる。純リン酸カルシウムの塩化では殆ど塩化反応が進行しなかったことから考えて、ヘマタイトの存在が塩化反応の進行を促進する、例えばヘマタイトの塩化により生成する鉄の塩化物がリン酸カルシウムの塩化に関与することが考えられる。天然鉱石の塩化も殆ど進行せず、やはりヘマタイトの存在がリン酸カルシウムの塩化に深くかかわっていることを示唆している。

リン酸カルシウムの塩化がかなり進行した疑似鉱石の場合、反応後の反応管内部に相当量の融体化した白色固体が観察された。昨年度までに得た実験結果、熱力学的検討から考えて、これは主に塩化カルシウムであると考えられ、塩化が進行した場合にはある程度の融体化が起こることを示している。

3-3 まとめ

以上の実験結果よりリン酸カルシウムの塩化に関する次のような知見が得られた。

- 1) Fe_2O_3 の存在が、リン酸カルシウムの塩化に大きく影響している。
- 2) Fe_2O_3 の塩化反応は600°C付近で起こり、 FeCl_3 を生成する。
- 3) ウラン鉱石の場合と同様、 CaCl_2 の生成により、融体化が見られる。
- 4) リンについては、塩化物の性状またP-Cl₂状態図から PCl_3 が考えられる。

今後リン酸カルシウムの塩化挙動をさらに詳細に検討するためには、残渣のEPMA観察および生成塩化物の同定、リン酸カルシウムの塩化における Al_2O_3 および SiO_2 の影響などを検討していく必要があろう。

4. 塩素のリサイクル

ウラン鉱石の塩化においては、理想的にはウランのみが塩化され、揮発分離回収されることが望ましいが、実際にはウラン以外のシリコン、アルミ、リン、鉄、カルシウムなども塩化される。このうちシリコン、アルミ、リンについては、酸素富化での塩化により揮発分離を抑制できるものの、鉄の塩化の抑制は困難であり回収ウランには鉄が伴う。鉱石中の U_3O_8 量が 0.3wt%、total-Fe が 1.6wt% の場合には、生成される $FeCl_3$ の量は UCl_4 の約25倍(モル量)にのぼる。このため $FeCl_3$ と U_3O_8 の分離は重要であり、本研究でも蒸留によりウラン-鉄混合塩化物から $FeCl_3$ を揮発分離させ、ウランの品位を上げる方法について検討し、一定の成果を得た。

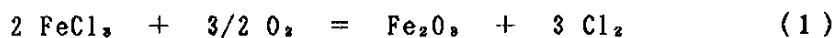
このようにウランと鉄の分離は可能であるものの、鉄の塩化のため消費される Cl_2 量はウランの塩化のため消費される Cl_2 量の約15倍にのぼる。従って貴重な Cl_2 を有効に利用するためには $FeCl_3$ からの Cl_2 の回収をはかる必要があり、 Cl_2 のリサイクル法の検討はプロセスの経済評価において大いに意義がある。

将来的には実験室規模での試験をおこなう必要があるが、ここでは流動床を用いて $FeCl_3$ と O_2 との気固反応により、 Cl_2 を生成、回収する報告があるので、これを引用して工業的に $FeCl_3$ からの塩素のリサイクルについて可能性を検討することにした。

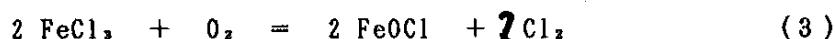
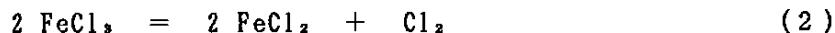
"Dechlorination of Ferric Chloride With Oxygen" by A.W. Henderson, T.T. Campbell, and F.E. Block, Metallurgical Transactions, Vol 3, (1972), 2579.

4-1 塩素回収の基本反応

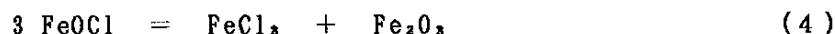
まず $FeCl_3$ を流動床で O_2 と反応させ、 Cl_2 と Fe_2O_3 を回収する。脱 Cl_2 の基本反応は(1)式である。



この反応は 100°C 以下では起こらず、100~200°C では $FeCl_3$ の熱分解および酸塩化物生成の反応が起こる。



さらに 200°C 以上では $FeOCl$ が酸化物と塩化物に分解する。



300°C 以下では(1)式の反応は顕著でなく、600°C 以上が効率よく反応すると報告されている。

4-2 塩素回収実験

用いられた実験装置を Fig. 6 に示す。流動床形成のために用いる Fe_2O_3 粉末は、無水 FeCl_3 と混合して、焼いた後、20mesh以下の Fe_2O_3 粉末に篩い分けする。この粉末をVycor製反応管内に NaCl 粉末とともにセットし、 O_2 ガスで流動床とする。流動床サイズは高さ 33~38cm、断面積 18cm²、圧損 60~80mm/Hgで、 Fe_2O_3 800 gを保持できる。使用する O_2 流量は 1950 ml/min(108ml/cm²·min)である。

実験では FeCl_3 をホッパーより一定量供給し、回収されるガス中の O_2 および Cl_2 を測定し、 FeCl_3 から Fe_2O_3 への転換率を求めている。また Cl_2 の定量は紫外吸光分析法により行っている。

4-3 結 果

FeCl_3 の酸化反応（式(1)）は、500°C以上では5~10分で定常状態になり、反応は極めて早く進行する。Fig. 7には FeCl_3 の転換率とオフガス中の Cl_2 量に及ぼす温度の影響を示す。この図より FeCl_3 の転換率を90%以上にするには650°C以上の温度が、また回収ガス中の Cl_2 含有率を90%以上とするには600°C以上の温度が必要である。 FeCl_3 の転換率に及ぼす FeCl_3 の供給量の影響を調べた実験結果では、回収ガス中の Cl_2 含有率を90%以上にするには、流す O_2 と等量の FeCl_3 を供給する必要であることが示され、実験条件の O_2 流量(1950ml/min)に対しては18.15g/min(1.01g/cm²·min)の FeCl_3 の供給が必要であった。

さらに Fe_2O_3 流動床中に NaCl を混ぜた場合、これが触媒のように働き、 FeCl_3 の酸化反応が促進されることを明らかにしている。Fig. 8には NaCl を0.25%添加した時の500°Cでの FeCl_3 転換率を示した。 NaCl を添加しない場合には500°Cでは FeCl_3 の供給量が等量の40%以上になると転換率は90%以下に下がる。しかし、2.5wt%の NaCl を流動床中に添加すると、 O_2 流量に対して等量の FeCl_3 を供給してもなお FeCl_3 転換率は90%となり、 NaCl の添加により反応温度を低下させることができ、かつ FeCl_3 から Fe_2O_3 への転換率も著しく改善されている。

この研究では、次のように結論している。

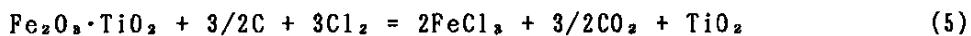
- 1) 流動床を用いて FeCl_3 と O_2 を反応させるにより、 FeCl_3 転換率95%以上、回収ガス中の Cl_2 含有量90%以上を達成することが可能である。
- 2) 流動床に少量の NaCl を添加した場合、その触媒効果により反応温度を大幅に低下させることが可能で、1)の結果は NaCl 無添加の場合の650°Cが必要であるのに対し、0.2%程度の NaCl を添加した場合には500°Cで達成できる。反応温度の低下は、 Cl_2 や FeCl_3 による材料の腐蝕を抑えるうえで効果がある。

4-4 まとめ

この研究での FeCl_3 処理能力は、18g/minであり、これは25.9kg/dayに相当する。

バクーマ鉱石(T-Feで1.6%含有)の場合に、含有Fe分がすべて塩化され、生成した FeCl_3 を揮発分離により100%回収できたと考えると、鉱石1tから46.6kgの FeCl_3 が生成する。このことは鉱石0.5tから発生する23.3kgの FeCl_3 をこの大きさの流動床により処理できることになる。

工業的に塩化プロセスを適用しているチタン製錬ではイルメナイト(FeTiO_3)の脱鉄によるアップグレード法に塩化法を用い、この時副製する FeCl_3 から(1)式の酸化反応により Cl_2 を回収している。 FeTiO_3 を酸化ばい焼して $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ とした後、鉄分を流動床で選択的に塩化し((5)式)、 FeCl_3 として揮発除去して TiO_2 を得ている。



FeCl_3 を含む塩化後のガスはそのまま酸化炉へ送られ、酸化炉入り口でのガス組成は FeCl_3 : 57.1%、 CO_2 : 42.9%で、出口では Cl_2 : 51%、 CO_2 : 28%、 $\text{O}_2 + \text{N}_2$: 21%となっている。(1)式の反応は高温において反応阻害がおこるため、炉頂900°C、炉底700°Cの第一炉と、出口温度600~700°Cの第二炉による2段酸化方式により、 Cl_2 の完全回収を図っている。 Cl_2 ガスの回収については7気圧に加圧して排出ガスを集め、 CO_2 を気化して、液化塩素として回収している。

また、バクーマ鉱石中の他の主成分について、生成する塩化物の酸化反応の $\Delta G^\circ - T$ 図を FeCl_3 の場合と比較して示した。これより、 CaCl_2 からの Cl_2 回収は難しいが、 CaCl_2 は銅鉱石のセグリゲーションにおける金属酸化物の固体塩化剤として使用されており、このような用途が考えられる。 AlCl_3 は FeCl_3 と同様は揮発性、反応性があり、酸化反応による Cl_2 回収が可能である。 SiCl_4 は TiCl_4 と同様に常温で液体であるため、液化による分離回収の後、 TiCl_4 の酸化による高純度 TiO_2 製造の場合と同様に酸化物製造が可能である。

以上のように含ウランリン鉱石の塩化により生じる FeCl_3 についても、流動床を用いて O_2 と反応させることにより、 Fe_2O_3 を製造し、 Cl_2 を回収することが工業的に可能であると考えられる。この方法による Cl_2 回収率は適切な条件を選べば90%以上であり、鉄の塩化のため消費される Cl_2 の大部分が回収できることになり、 Cl_2 の有効利用に大きく寄与するものと考えられる。

5. 結 言

本研究では、含ウランリン鉱石である中央アフリカ産バクーマ鉱石を対象に、塩化法による乾式製錬法に関する基礎的検討を行った。

まず、鉱石の塩化により生成するウランと鉄の混合塩化物を蒸留により分離する方法を適用し、種々の $\text{UCl}_4\text{-FeCl}_3$ 混合塩化物を合成して、蒸留分離実験を行った。この結果、混合塩化物を 250°C で蒸留することにより FeCl_3 を揮発分離させ、残渣中にウランを濃縮し得ることを示した。温度を 290°C にするとさらに分離性が良くなるが、混合塩化物の状態によりウランの揮発ロスが大きくなる傾向も見られ、混合塩化物の揮発挙動に関するより詳細な検討が必要であることが判った。

次に、含ウランリン鉱石の塩化挙動を調べるために、主成分であるリン酸カルシウムの塩化について種々の試料を用いて塩化実験を行い、その挙動を明らかにした。

また、塩素の有効利用をはかるため、鉱石の塩化および $\text{UCl}_4\text{-FeCl}_3$ 混合塩化物の蒸留分離により生成する FeCl_3 からの Cl_2 のリサイクルについて、研究例を引用し、流動床を用いることにより、工業的に塩素のリサイクルが可能であることを検討した。

今後、 $\text{UCl}_4\text{-FeCl}_3$ 混合塩化物の気相に関する情報と、より精密な蒸留分離による回収塩化物のウラン品位の向上を検討する必要がある。また鉱石中のリン酸カルシウムにより、ウランの揮発分離性に影響があるかどうか、など含ウランリン鉱石への塩化法の適用範囲についても検討する必要がある。

Table 1 ウラン塩化物、鉄塩化物の蒸気圧 ($\sim 400^{\circ}\text{C}$)

element	UCl_4	UCl_6	UCl_8	FeCl_2	FeCl_3	Fe_2Cl_6
temp. °C	vapour pressure (atm)					
100	1.65 E-18	2.96 E-4	5.19 E-4	2.45 E-18	1.40 E-10	9.51 E-8
150	4.44 E-15	1.05 E-2	8.44 E-3	3.58 E-15	3.29 E-8	2.09 E-5
200	2.18 E-12	1.66 E-1	5.54 E-2	1.09 E-12	2.33 E-6	1.38 E-3
250	3.17 E-10	1.49 E 0	1.73 E-1	1.08 E-10	7.01 E-5	3.83 E-2
300	1.88 E-8	8.80 E 0	4.12 E-1	4.68 E-9	1.12 E-3	5.57 E-1
350	5.68 E-7	2.91 E+1	8.09 E-1	1.09 E-7	(>1.0)	(>1.0)
400	1.01 E-5	5.83 E+2	(>1.0)	1.57 E-6		

Table 2 塩化物、酸化物の融点と沸点

compound	mp. °C	bp. (sp.) °C		compound	mp. °C	bp. (sp.) °C	
UO_2	2878			SiO_2	1550	2950	quartz
U_2O_5	d. (1300)		$\rightarrow \text{UO}_2$	SiCl_4	- 70	58	
UO_3	d.			Si_2Cl_6	- 1	145	
UCl_3	837	1657		CaO	2572	2850	
UCl_4	590	789		CaCl_2	772	1412	
UCl_5	327	d.		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1670		
UCl_6	179	392		CaSiO_3	1540		
FeO	1377			Ca_2SiO_4	2130		
Fe_2O_3	1597			P	44		
Fe_3O_4	1594			P_2O_5	580	605	
FeCl_2	677	1012		PCl_3	- 91	75	
FeCl_3	306	315		PCl_5	160	159	
Al_2O_3	2054	2980					
AlCl_3	(193)	s. 183					

mp.: melting point

bp.: boiling point

sp.: sublimation point

d.: decomposition

s.: sublimation

Table 3 物理的混合塩化物の蒸留試験結果

	全重量 (mg)	U (mg:as metal)	Fe (mg:as metal)	U/Fe
試料 (250°C)	412	31	125	0.248
蒸留残渣	---	37	49	0.775
蒸留物	---	N.D.	70	---
揮発率	---	---	0.56	---
回収率	---	1.19	0.952	---

2.69

Table 4 溶融混合塩化物の蒸留試験結果

	全重量 (mg)	U (mg:as metal)	Fe (mg:as metal)	U/Fe
試料①(250°C)	1409	83	439	0.189
蒸留残渣	---	98	226	0.434
蒸留物	---	2	208	0.0095
揮発率	---	0.024	0.474	
回収率	---	1.20	0.995	
試料②(290°C)	1176	82	360	0.228
蒸留残渣	---	70	47	1.75
蒸留物	---	8	316	0.0253
揮発率	---	0.098	0.878	
回収率	---	0.951	1.008	

Table 5 合成混合塩化物の蒸留試験結果

	全重量 (mg)	U (mg:as metal)	Fe (mg:as metal)	U/Fe
試料①(250°C)	862	44	260	0.169
蒸留残渣	---	36	47	0.766
蒸留物	---	8	213	0.0376
揮発率	---	0.182	0.819	
試料②(290°C)	418	21	112	0.188
蒸留残渣	---	21	61	0.344
蒸留物	---	N.D.	51	
揮発率	---	---	0.455	

Table 6 リン酸カルシウムの塩化試験結果

試料	リン酸カルシウム 9.25g C 3.34	リン酸カルシウム 9.14g Fe ₂ O ₃ 0.81 C 3.46	apatite 10.01g C 2.91
回収物	残渣 12.08g (4%減) 特に変化なし	残渣 6.73g 融体化した様子、内外ガラス管の間に白色固体トライアゴン(1):1.49g、赤緑色淡黄色、一部液状	内外ガラス管の間に融体化した様子 炉端付近に少量の不揮発性固体
同定相		残渣:CaCl ₂ トライアゴン:FeCl ₃	
反応状況			
500°C	少量の水滴付着	---	---
600°C	炉端付近に微量の赤褐色生成物	炉端からトライアゴン部に緑色赤褐色生成物(FeCl ₃)	炉端付近に微量の赤褐色生成物
700°C	---	再びFeCl ₃ 生成	---
800°C	---	白色生成物+FeCl ₃	---
900°C	---	淡黄色生成物、液状化(POCl ₃ +FeCl ₃ ?)	---
1000°C	---	淡黄色生成物、液状化 排ガストライアゴンまで飛散	少量の白色付着物
備考	石英内管が試料接触部で結晶化	450°C付近で水滴付着 内管外管が塩により付着	反応管内管は破損

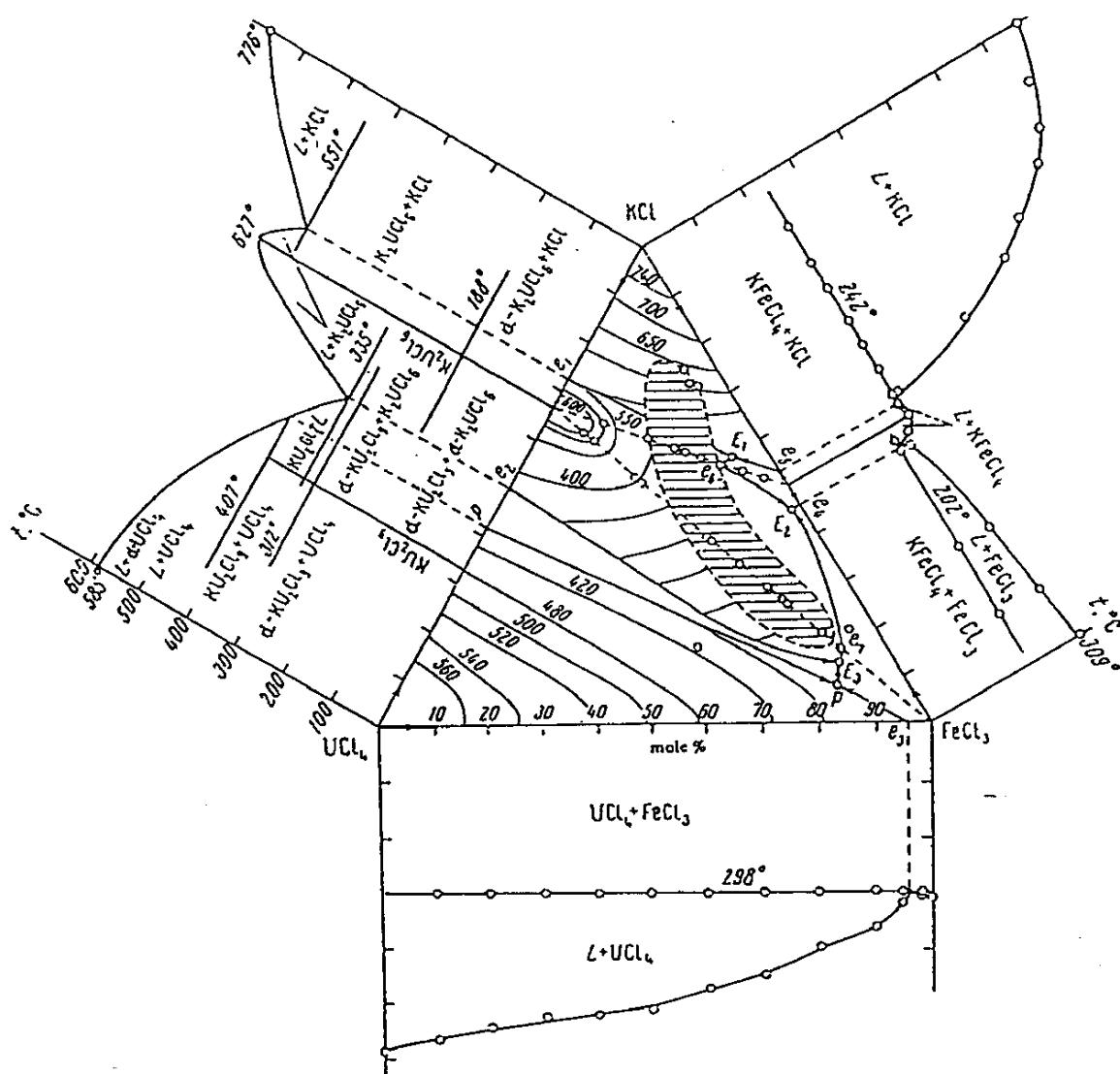


Fig.1 $\text{UCl}_4\text{-FeCl}_3$ 系の状態図

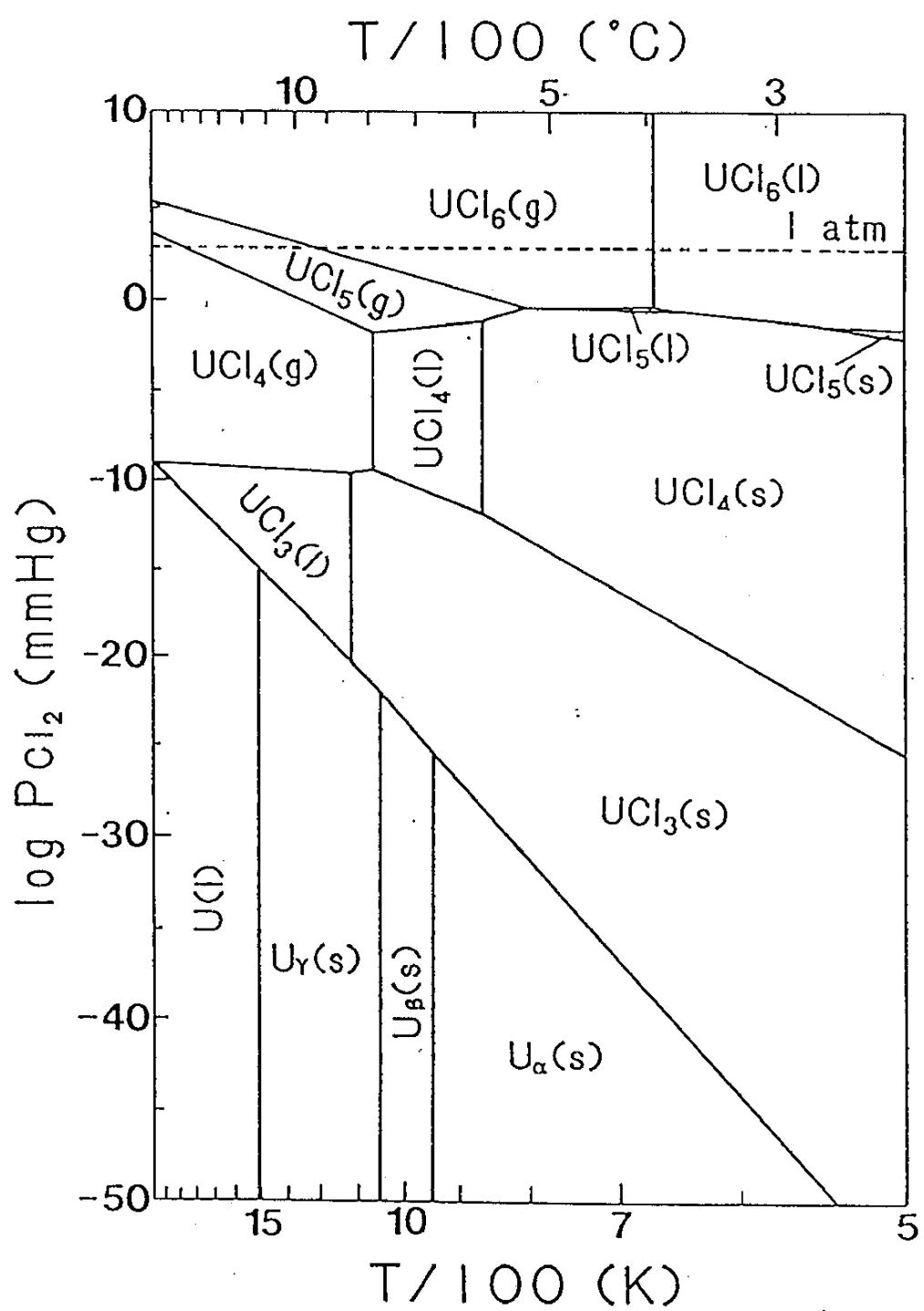


Fig. 2 $\text{U}-\text{Cl}_2$ 系のポテンシャル図

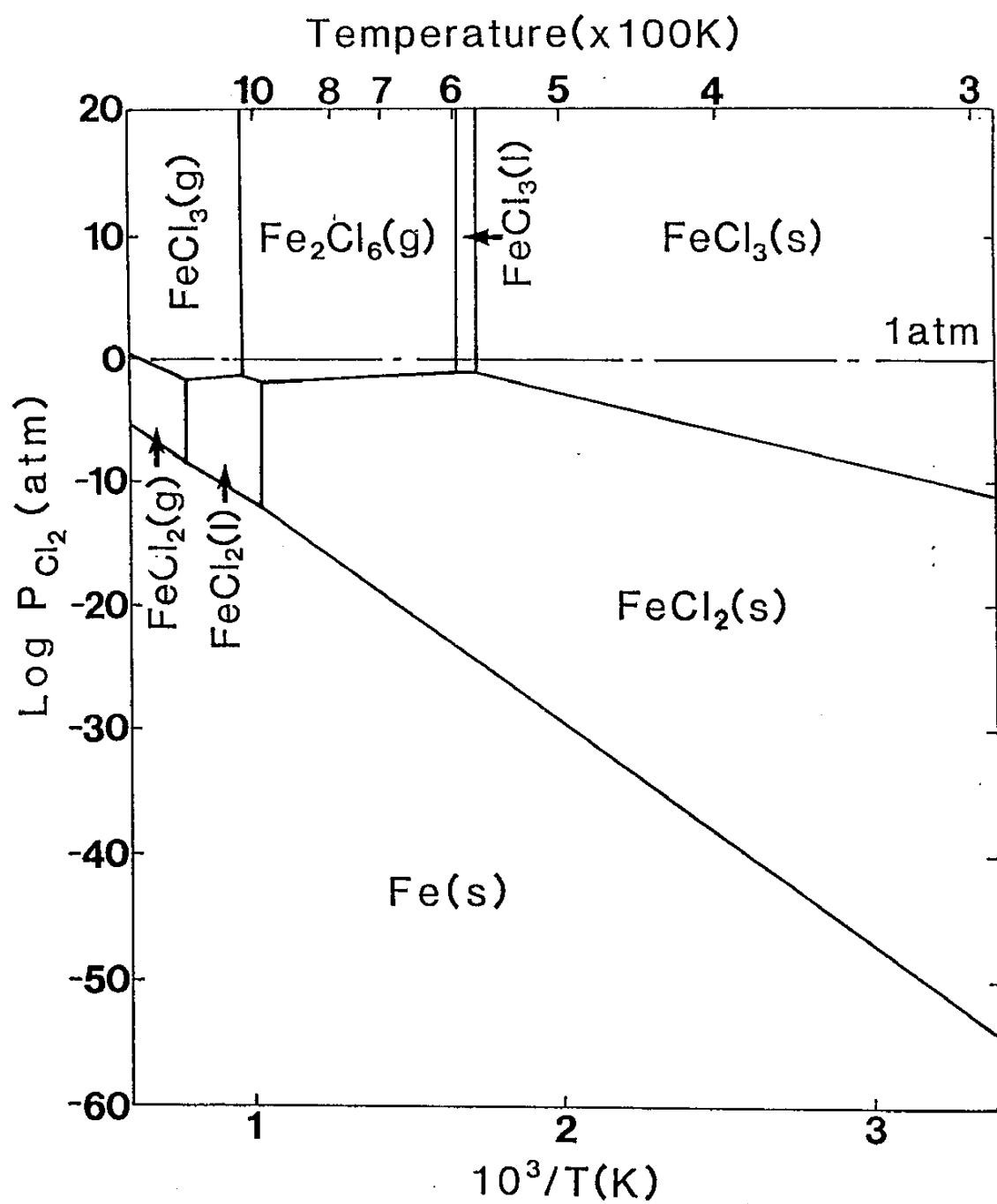


Fig.3 Fe-Cl₂ 系のポテンシャル図

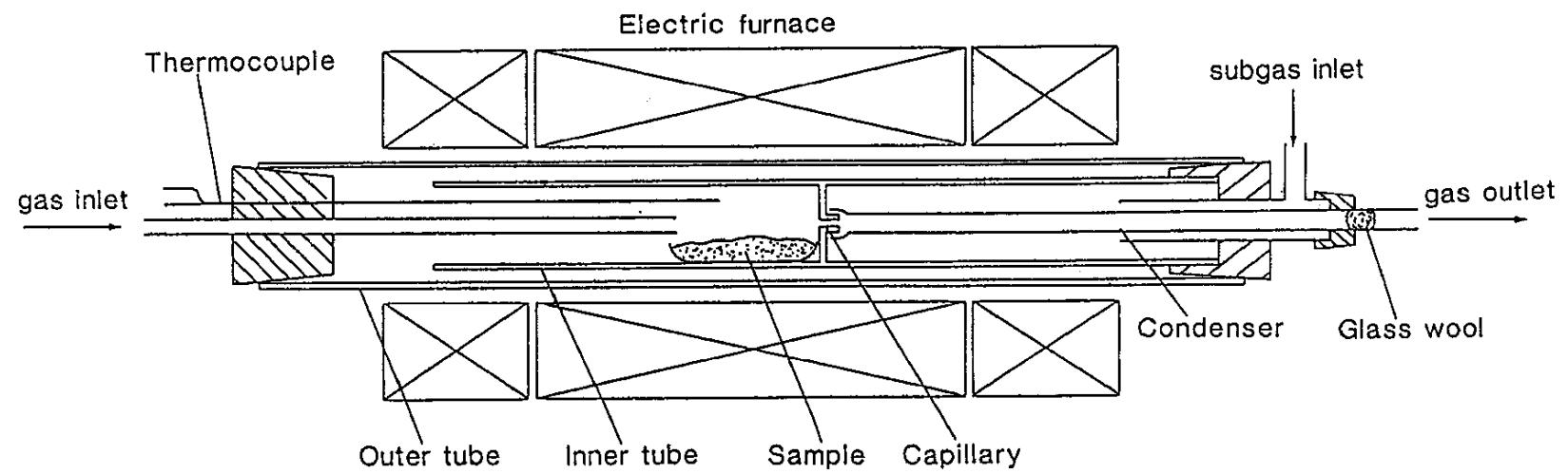


Fig.4 混合塩化物蒸留実験装置図

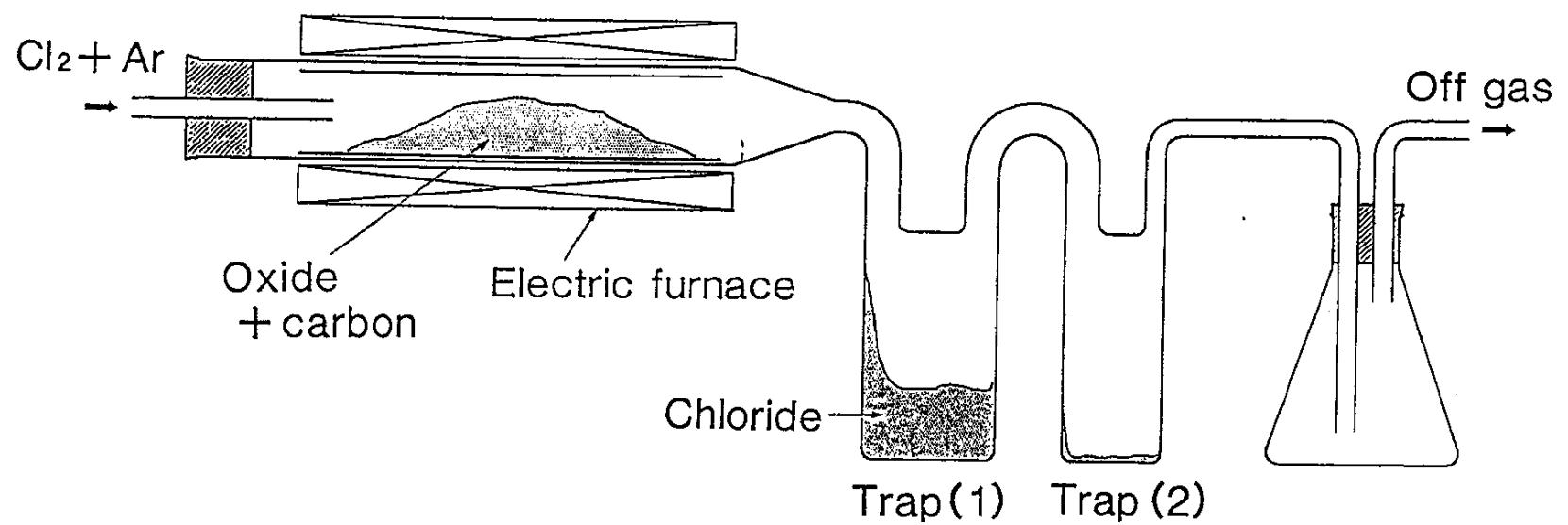


Fig.5 リン酸カルシウム塩化実験装置図

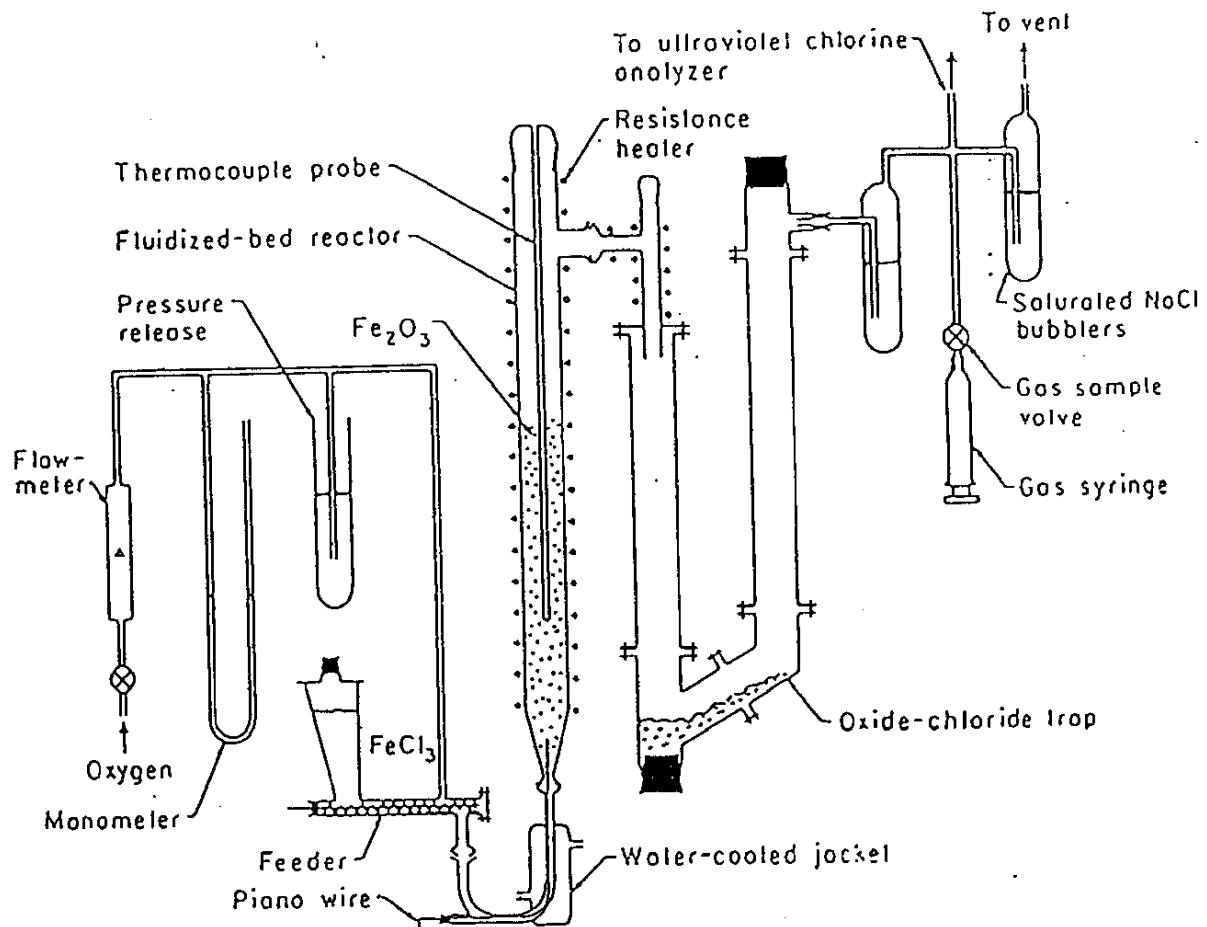


Figure 6 FeCl_3 から Fe_2O_3 と Cl_2 への転換実験用流動床

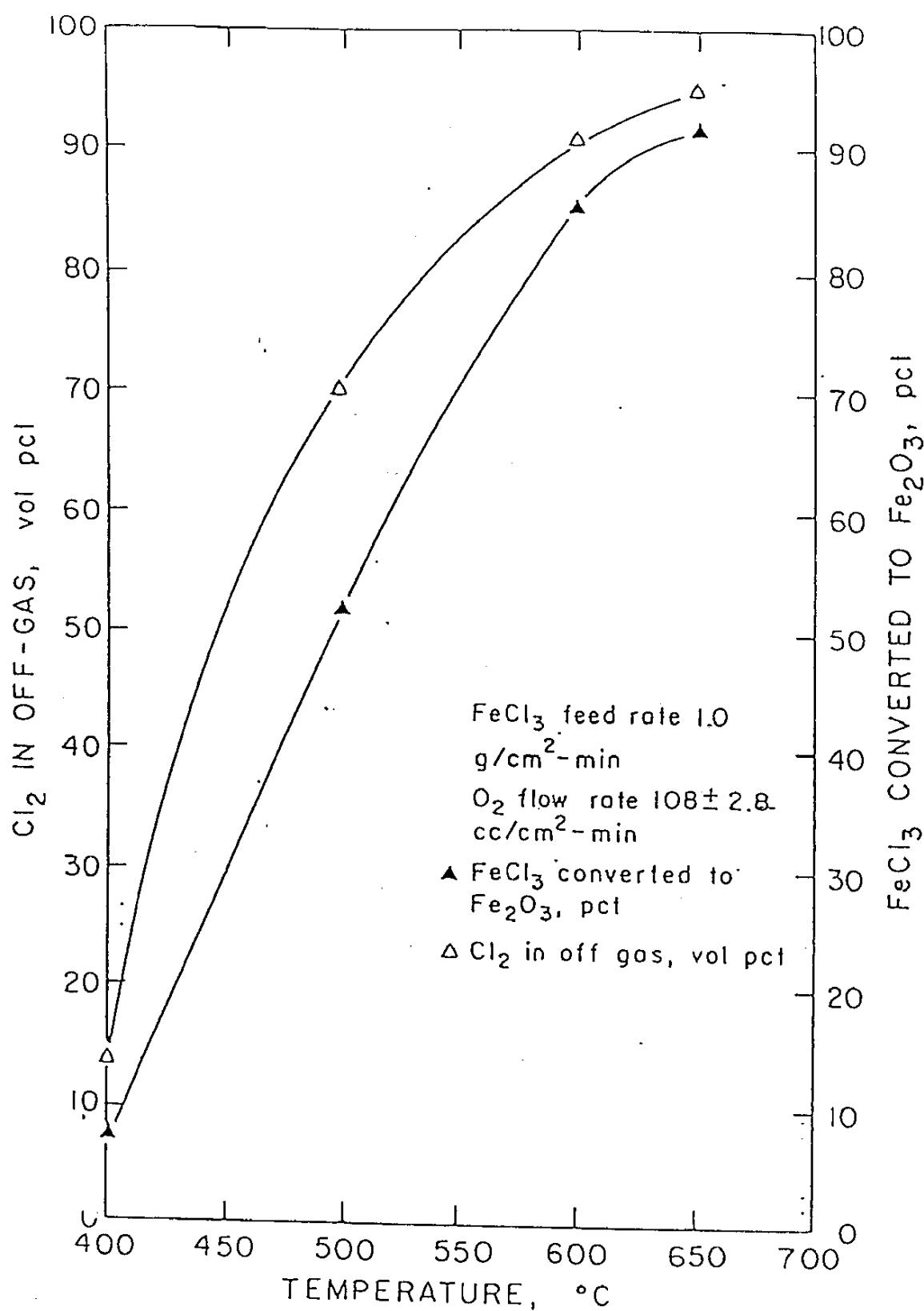


Figure 7 FeCl_3 の転換率とオフガス中の Cl_2 量に及ぼす温度の影響

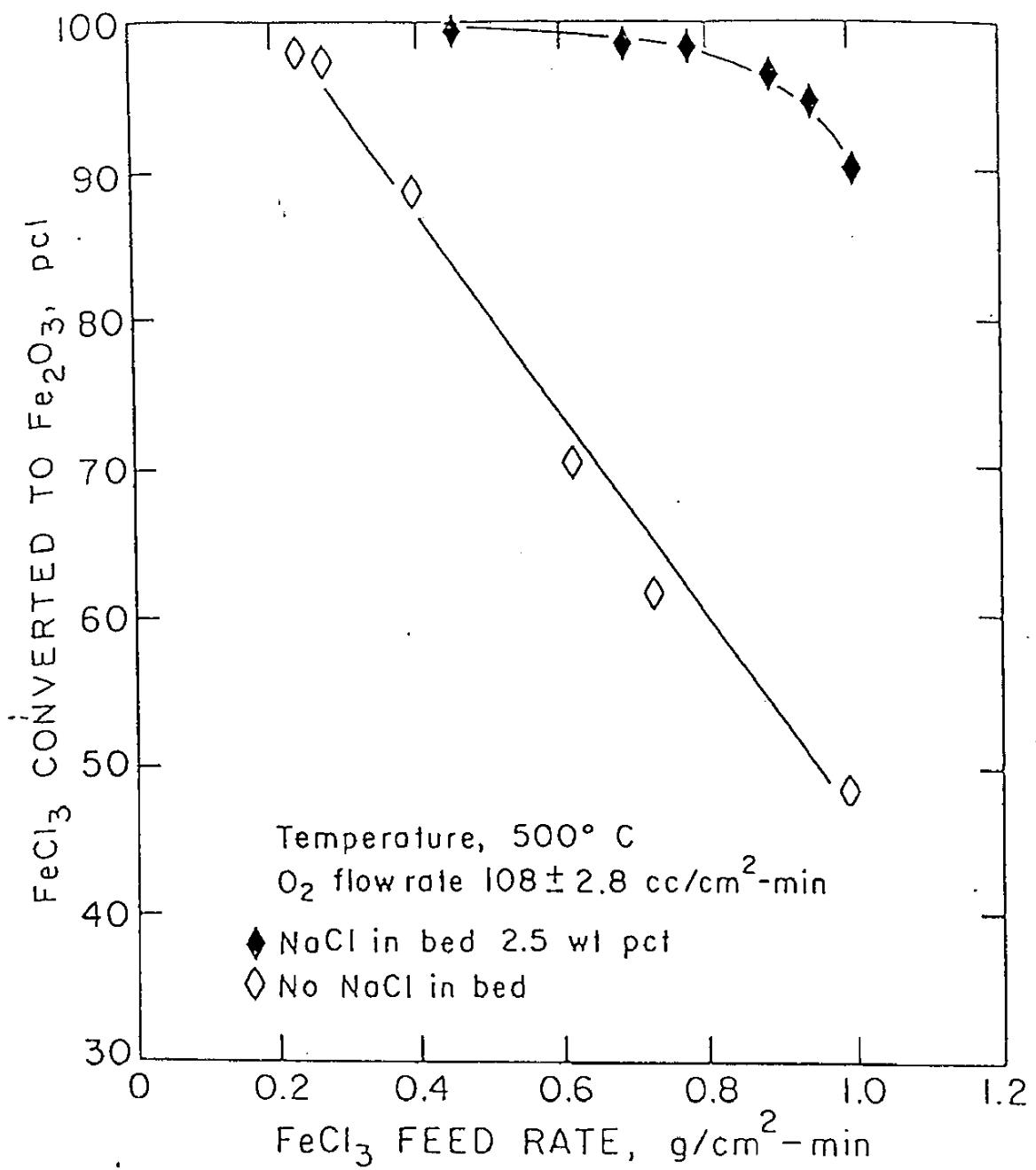


Figure 8 NaClを添加した時のFeCl₃の転換率に及ぼす供給量の影響

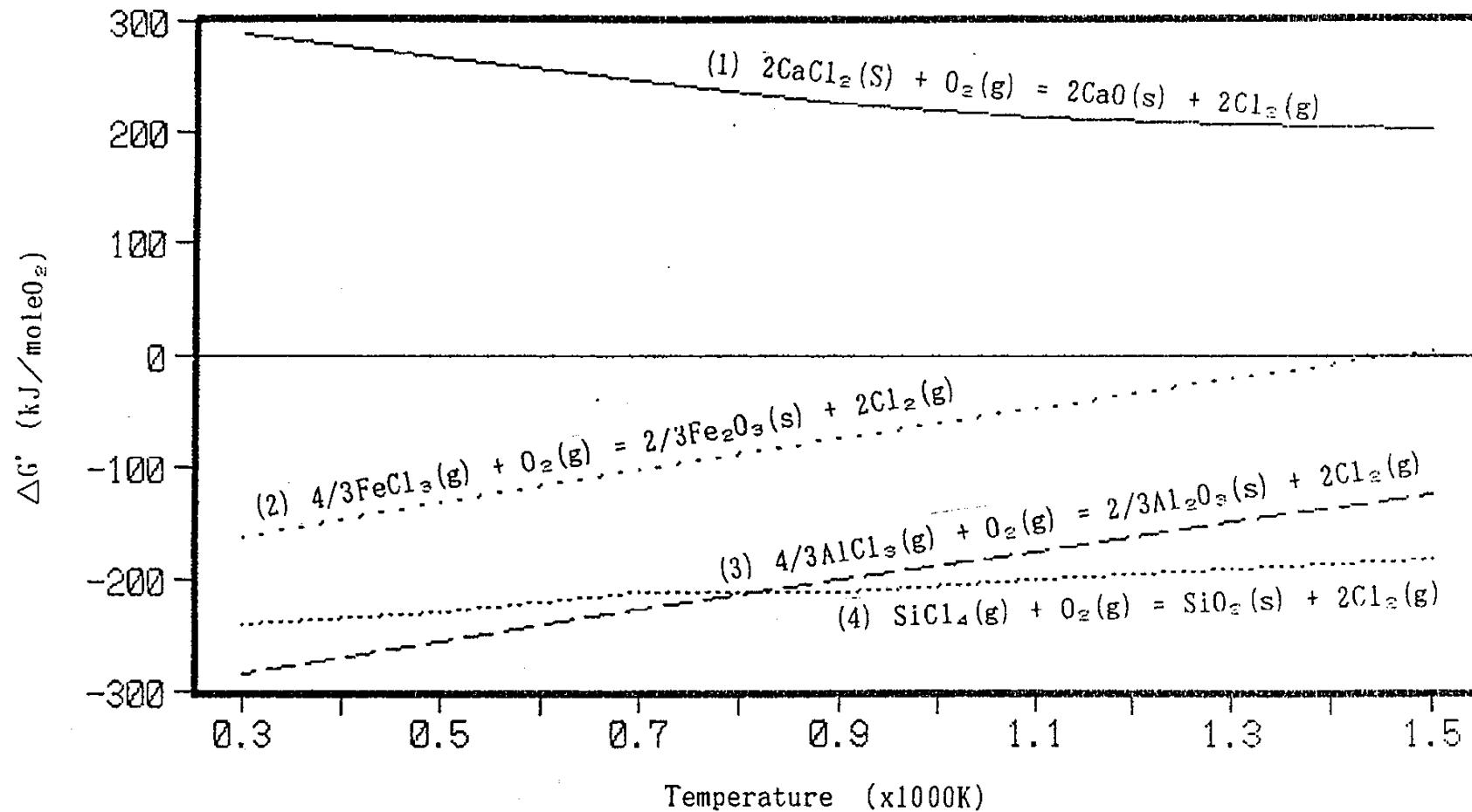


Figure 9 金属塩化物の酸化反応の ΔG° - T図