

JNC TJ7601 90-001

~~PNC SJ7601 90-001~~

本資料は 〇年 〇月 〇日付けで登録区分
変更する。

人形峠環境技術センター
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（Ⅱ）

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（II）

東北大学選鉱製錬研究所

竹中 俊英

佐藤 修彰

南條 道夫

目 次

1.	緒言	1 頁
2.	ウランと鉄の塩化	2 頁
3.	混合塩化物の蒸留分離	9 頁
4.	混合酸化物の塩化実験	14 頁
5.	混合塩化物の蒸留分離実験	19 頁
6.	リン酸カルシウムの挙動	25 頁
7.	結言	27 頁
	参考文献	28 頁

1. 緒言

動力炉・核燃料開発事業団人形事業所，環境資源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，塩化法によるウランの乾式製錬技術の確立を進めている。

バクーマ産鉱石を硫酸を用いる従来の湿式製錬法で処理する方法では，硫酸使用量が極めて多くなり，現地での硫酸の供給が難しいため，適用が困難である。そこで乾式製錬からのアプローチを考え，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を技術的，また経済的に成立できるプロセスとして検討し，既に3年前より開発研究に着手している。昨年度までに，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を行ってきた。これらの結果，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方法が可能であることを見だし，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軽金属製錬研究部門では，チタン，ニオブ，タンタルなどのレアメタルを対象として，塩化物を経由するウランの新製錬法，高純度精製，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の燃料の再処理法として，塩化物を用いた揮発分離，熔融塩電解に関する研究も行っている。

以上を背景として，当研究室では，動力炉・核燃料開発事業団から依頼により，ウラン鉱石の塩化法による乾式処理技術の基礎研究，即ち，バクーマ鉱石に対する塩化製錬法の適用の検討，及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，乾式製錬の可能性を検討した。

昨年度までにウランとアルミニウム，シリコン，リンの分離に関しては検討がなされていることから，本研究では鉱石に含まれるもう1つの不純物である，鉄の分離に関する検討を行った。具体的には，まず鉱石中の，ウランと鉄を選択的に塩化し，混合塩化物として回収する。これを蒸留してウランと鉄に分離する，いわばバッチ法について検討した。また，鉱石に含まれる成分のうちリン酸カルシウムの塩化の際の挙動についても熱力学的に検討した。

本研究における熱力学計算には，パソコン用熱力学データベース”m a l t”（日本熱測定学会・熱力学データベース作業グループ 著）を用いた。

2. ウランと鉄の塩化

昨年度までの実験結果により、 U_3O_8 を $950^\circ C$ で塩化した場合の生成物は UCl_4 であることが、また、 U_3O_8 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO を混合した模擬鉱石の塩化では生成物が UCl_4 と $FeCl_3$ であることが確認されている。

Fig.1 に $1200K$ における $U-Cl-O$ 系の stability diagram を示す。これによれば、昨年度までに求めた最適塩化条件、塩化温度 $950^\circ C$, $p(Cl_2)=0.2 \text{ atm}$, $p(O_2)=0.05 \text{ atm}$ における安定な生成物は U_3O_8 であることが判る。 U_3O_8 と UCl_5 , Cl_2 , O_2 の関係は次式で表される。

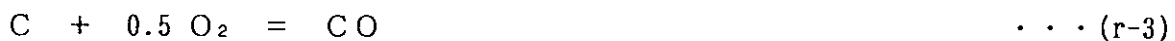
$$K_p = \frac{a(UO_2) \cdot p(O_2)^{2.5}}{p(UCl_5) \cdot p(O_2)}$$

$1200 K$ での K_p の値と、実験に用いた Cl_2 分圧, O_2 分圧から、発生する UCl_5 分圧は $1.44 \times 10^{-6} \text{ atm}$ と計算される。 500 ml/min (at $25^\circ C$) の流量でガスを流し、 UCl_5 が気相に完全に飽和した場合、輸送される UCl_5 の量は $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol/min}$ であり、1時間では 0.8 mg にしかならない。しかし、実際には炭材を加えているため、より多量のウランが塩化され、揮発する。

以下、酸化物を塩化して得られる反応生成物について考察する。温度は便宜的に $1200 K$ とした。

2-1. ウランの塩化

U_3O_8 に C を混ぜ、 Cl_2 と O_2 の混合ガスにより塩化する場合を考える。 U_3O_8 と C が過剰に存在すると考えた場合、反応表面では Cl_2 と O_2 が消費され、これらの分圧が低下する。成立する平衡関係は、以下の3つである。



従って、以下の式が成立する。

$$\log K_{p1} = 3 \log p(UCl_4) + 8 \log p(CO) - 6 \log p(Cl_2) \quad \dots (f-1)$$

$$\log K_{p2} = \log p(UCl_5) - \log p(UCl_4) - 0.5 \log p(Cl_2) \quad \dots (f-2)$$

$$\log K_{p3} = \log p(CO) + 0.5 \log p(O_2) \quad \dots (f-3)$$

実際には表面での Cl_2 分圧がかなり下がるため、 UCl_5 は安定ではない。このため、式

(r-2)の反応は無視し得る.

次にマスバランスを考える. 単位時間当りの供給ガス量として Cl_2 を a mol, O_2 を b mol, N_2 を c mol とし, UCl_4 の生成量を x mol, CO の消費量を y mol とする. Cl_2 の消費量は $2x$, CO の生成量は $8x/3 + 2y$ となるはずである. 従って, 生成ガス中の各成分の量は以下の通りである.

$$\begin{aligned} \text{UCl}_4 &: x \text{ mol} & \text{CO} &: 8x/3 + 2y \text{ mol} \\ \text{Cl}_2 &: a - 2x \text{ mol}, & \text{O}_2 &: b - y \text{ mol}, & \text{N}_2 &: c \text{ mol} \\ \text{total} &: a + b + c + 5x/3 + y \text{ mol} \end{aligned}$$

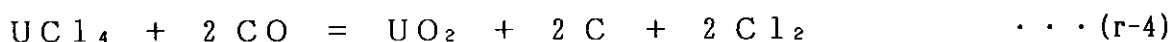
以上の式より各成分の分圧を記述でき, 最終的に式 (f-1), (f-3) より a , b , c の関数として計算を行うことができる.

ウランの塩化に最適な供給ガスは純 Cl_2 ガスであり, この場合 $b = c = y = 0$ である. この塩化条件では, 生成ガス量は以下のように計算された.

$$\begin{aligned} \text{UCl}_4 &: 2.73 \times 10^{-1} \text{ atm}, & \text{CO} &: 7.27 \times 10^{-1} \text{ atm}, \\ \text{Cl}_2 &: 2.86 \times 10^{-9} \text{ atm} \end{aligned}$$

(r-2) 式により UCl_5 の分圧は 5.95×10^{-4} atm と計算され, 生成するウラン塩化物は主に UCl_4 である. この条件に必要な炭素量は U_3O_8 1 mol に対して, 8 mol, また, Cl_2 流量が 200 ml/min (25°C, 約 0.09 mol/min) の場合, 発生する UCl_4 は 約 0.0045 mol/min となる. これを重量に換算すると, 発生する UCl_4 は 1.7 g/min, 消費される U_3O_8 は 1.3 g/min となる.

生成ガス中では次式の反応により UCl_4 と CO が消費され UO_2 が生成する.

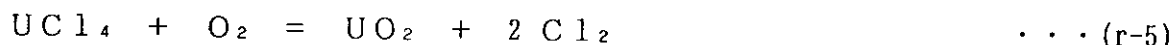


この反応により Cl_2 分圧が上昇し, $p(\text{Cl}_2) = 2.32 \times 10^{-7}$ atm となる. しかし, UCl_4 分圧, CO 分圧は減少するものの全体としては無視し得るほど小さく, UO_2 の生成量も非常に少ない.

一方, アルミニウム等の塩化の抑制を勘案して実験的に求めた最適塩化条件 (Cl_2 : 100 ml/min, O_2 : 25 ml/min, N_2 : 375 ml/min) で U_3O_8 の塩化を行ったとき, 生成される各成分は以下の通りである.

$$\begin{aligned} \text{UCl}_4 &: 8.22 \times 10^{-2} \text{ atm} \\ \text{Cl}_2 &: 4.86 \times 10^{-10} \text{ atm}, & \text{CO} &: 3.01 \times 10^{-1} \text{ atm} \\ \text{O}_2 &: 9.96 \times 10^{-21} \text{ atm}, & \text{N}_2 &: 6.17 \times 10^{-1} \text{ atm} \end{aligned}$$

発生した UCl_4 が気相で O_2 と反応して UO_2 を生成する反応,



はかなり右に傾き、 $p(\text{O}_2) = 2.82 \times 10^{-27}$ atm となる。しかし、マスバランスから考えてごく微量の UCl_4 しか消費されず、 UCl_4 分圧、 Cl_2 分圧にはほとんど影響がないものと考えられる。

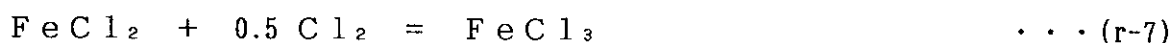
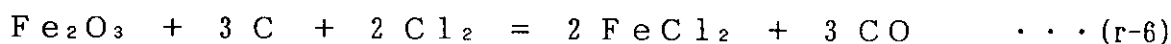
また、必要な炭素量は U_3O_8 1 mol に対して、11.0 mol となる。供給ガスが Cl_2 のみの場合と較べて多くの炭素を必要とするのは、供給ガス中の O_2 により消費されるためである。 Cl_2 流量が 100 ml/min の場合、発生する UCl_4 は 0.85 g/min, 消費される U_3O_8 は 0.63 g/min と計算される。

以上の結果は、供給ガスが完全に消費され、反応が進行した場合である。この場合、反応生成物は主に UCl_4 と CO であり、 Cl_2 と O_2 はほとんどが消費されていることになる。この結果は、実験で回収したウラン塩化物が UCl_4 であったことと一致する。しかし、この計算によるウランの反応量はかなり大きく、実験結果とは必ずしも一致しない。このことは、供給ガスがすべて反応していないことを意味するものと考えられる。

2-2. 鉄の塩化

Fig.2 に 1200 K における Fe-Cl-O 系の stability diagram を示す。これによれば、昨年度までに求めた最適塩化条件、塩化温度 950°C, $p(\text{Cl}_2) = 0.2$ atm, $p(\text{O}_2) = 0.05$ atm における安定な生成物は FeO であることが示される。

しかしウランの場合と同じく、炭材の存在により試料表面での平衡関係は Fig.2 から予想されるものとはかなり異なる。成立する反応式は以下のものと考えられる。



これらの反応の平衡定数、及びマスバランスから、生成ガス中の各成分は供給ガス成分の関数として表される。供給ガスが純 Cl_2 である場合、反応後の気相中の各成分の分圧を計算し次の値を得た。



この場合の主な生成物は FeCl_2 と考えられる。

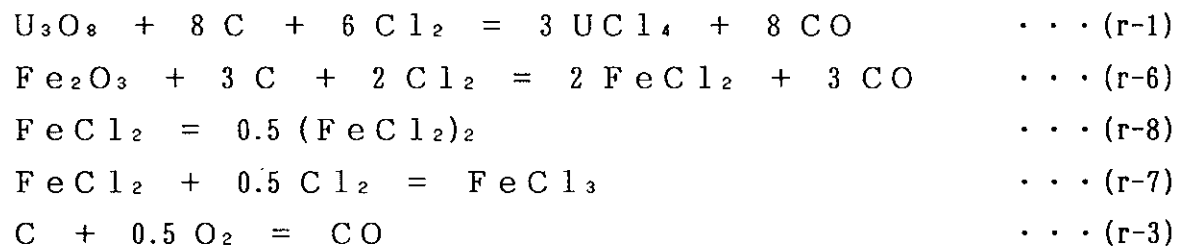
一方、アルミニウム等の塩化の抑制を勘案して実験的に求めた最適塩化条件 (Cl_2 : 100 ml/min, O_2 : 25 ml/min, N_2 : 375 ml/min) で生成される各成分は以下の通りである。

FeCl_2	: 1.37×10^{-1} atm,	$(\text{FeCl}_2)_2$: 5.86×10^{-3} atm
FeCl_3	: 3.67×10^{-7} atm,	Fe_2Cl_6	: 1.62×10^{-14} atm
Cl_2	: 2.84×10^{-14} atm,	CO	: 2.98×10^{-1} atm
O_2	: 5.51×10^{-20} atm,	N_2	: 5.59×10^{-1} atm

この場合にも、主な生成物は FeCl_2 と考えられる。この領域で安定な鉄の化合物は Fig. 2 から考えれば、金属 Fe であるが、ごく少量の FeCl_2 の分解により塩素分圧が上昇し、 FeCl_2 等の分圧にはほとんど影響しないものと考えられる。

2-3. 混合酸化物の塩化

U_3O_8 と Fe_2O_3 の混合酸化物に炭材を加えて塩化すると、 FeCl_2 , $(\text{FeCl}_2)_2$, UCl_4 が主に生成すると考えられる。この際の反応は以下のものであろう。



純 Cl_2 ガスを供給した場合、反応後の気相中の各成分分圧は、以下のように計算された。

FeCl_2	: 3.42×10^{-1} atm,	$(\text{FeCl}_2)_2$: 3.63×10^{-2} atm
UCl_4	: 2.29×10^{-9} atm,	FeCl_3	: 2.51×10^{-6} atm
Cl_2	: 2.13×10^{-13} atm,	CO	: 6.22×10^{-1} atm

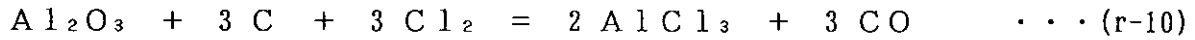
一方、供給ガスを Cl_2 : 100 ml/min, O_2 : 25 ml/min, N_2 : 375 ml/min とした場合の各分圧は以下のように計算された。

FeCl_2	: 1.42×10^{-1} atm,	$(\text{FeCl}_2)_2$: 6.29×10^{-3} atm
UCl_4	: 3.01×10^{-10} atm,	FeCl_3	: 3.61×10^{-7} atm
Cl_2	: 2.55×10^{-14} atm,	CO	: 2.71×10^{-1} atm
O_2	: 7.89×10^{-21} atm,	N_2	: 5.81×10^{-1} atm

いずれの場合も反応生成物は鉄の塩化物であり、ウランの塩化は抑制されることになる。但し、上の計算は供給ガスが完全に消費され、反応が平衡に達した場合のものである。実際の反応では反応速度などの影響があり、正確にはこれを加味して計算する必要がある。

2-4. アルミニウムの塩化

Al_2O_3 の塩化反応は次式で表される.



塩化後の生成ガス中の各成分分圧は供給ガスが純 Cl_2 の場合は以下のように計算される.

$$AlCl_3: 3.88 \times 10^{-1} \text{ atm}, \quad Al_2Cl_6: 7.55 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$Cl_2 : 5.49 \times 10^{-7} \text{ atm}, \quad CO : 6.05 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

供給ガスを $Cl_2: 100 \text{ ml/min}$, $O_2: 25 \text{ ml/min}$, $N_2: 375 \text{ ml/min}$ とした場合の各分圧は以下のように計算された.

$$AlCl_3: 1.12 \times 10^{-1} \text{ atm}, \quad Al_2Cl_6: 6.24 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$Cl_2 : 1.00 \times 10^{-7} \text{ atm}, \quad CO : 2.54 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

$$O_2 : 6.92 \times 10^{-21} \text{ atm}, \quad N_2 : 6.34 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

一方, Al_2O_3 と U_3O_8 の混合酸化物を塩化する場合の反応後の各成分分圧を計算した. 供給ガスが純 Cl_2 の場合は以下の通りである.

$$UCl_4 : 2.73 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

$$AlCl_3: 1.10 \times 10^{-4} \text{ atm}, \quad Al_2Cl_6: 6.11 \times 10^{-10} \text{ atm}$$

$$Cl_2 : 2.86 \times 10^{-9} \text{ atm}, \quad CO : 7.27 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

アルミニウムの塩化の抑制を勘案して実験的に求めた最適塩化条件 ($Cl_2: 100 \text{ ml/min}$, $O_2: 25 \text{ ml/min}$, $N_2: 375 \text{ ml/min}$) で生成される各成分は以下の通りである.

$$UCl_4 : 8.22 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

$$AlCl_3: 2.90 \times 10^{-5} \text{ atm}, \quad Al_2Cl_6: 4.21 \times 10^{-11} \text{ atm}$$

$$Cl_2 : 4.86 \times 10^{-10} \text{ atm}, \quad CO : 3.01 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

$$O_2 : 9.96 \times 10^{-21} \text{ atm}, \quad N_2 : 6.17 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

いずれの場合もウランが優先的に塩化されることが判る. 実際には反応が平衡に達しておらず, 特に純 Cl_2 を供給ガスとした場合には アルミニウム塩化物がもう少し揮発するものと考えられる. しかし O_2 を付加した場合には, 存在する O_2 によりアルミニウムの塩化が抑制されるため良い分離性が得られるものと考えられる.

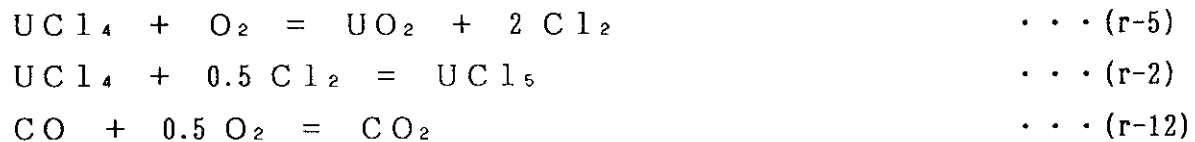
2-5. 反応生成物と未反応ガスの反応

表面で生成したガスはバルク中に輸送され、ここでバルクのガスと混合され、これと平衡する。[2-1] で考察した結果を基に、 U_3O_8 の塩化生成物の気相中での反応を検討する。

純 Cl_2 を供給した場合の各反応生成物の分圧は [2-1] の結果により与えられ、純 Cl_2 を反応させた場合、(r-2)式の反応が起こる。反応生成ガスと純 Cl_2 ガスを 1:1, 及び 10:1 で混合した場合、ガス中の各成分の分圧は以下ようになる。() 内は混合比 10:1 の場合)

UCl_4 :	5.06×10^{-3} atm,	UCl_5 :	1.41×10^{-1} atm
	(7.94×10^{-2} atm)		(1.92×10^{-1} atm)
Cl_2 :	4.65×10^{-1} atm,	CO :	3.89×10^{-1} atm
	(3.52×10^{-3} atm)		(7.25×10^{-1} atm)

次に供給ガスに O_2 を付加した場合には以下の反応が起こる。



供給ガスが Cl_2 : 100 ml/min, O_2 : 25 ml/min, N_2 : 375 ml/minで、反応生成ガスと未反応供給ガスの混合比が 1:1 のとき、各成分の分圧は次のように計算される。

UCl_4 :	6.28×10^{-2} atm	UCl_5 :	2.84×10^{-2} atm
Cl_2 :	1.23×10^{-4} atm,		
CO :	1.62×10^{-2} atm,	CO_2 :	1.48×10^{-1} atm
O_2 :	2.39×10^{-14} atm,	N_2 :	7.44×10^{-1} atm

以上、ウランの塩化の際、気相の反応生成物が未反応な供給ガスと反応する場合について考察し、 UCl_5 の生成は十分に起こり得ることが確認された。

塩化の初期においては供給ガスはほとんどが利用されると考えられるので、 UCl_5 の生成は少なく、反応の進行と共に利用されない Cl_2 が増加し、 UCl_5 が生成するものと考えられる。また、 O_2 を付加した塩化の場合には、 UCl_4 の UCl_5 への塩化と、 CO の CO_2 への酸化が起こることが確かめられた。

しかし、Fig.3 に示す U-Cl 系の stability diagram から、 UCl_5 は 1200 K では安定なもの、温度を下げる過程で不安定で存在し得ない領域を通過する。従って UCl_5 は、この不安定領域で不均化反応により UCl_4 と UCl_6 に分解するか、気相中のガス成分と反応し、存在しなくなることが予想される。このため、生成塩化物中に UCl_5 が存在しなかったものと考えられる。

Fe_2O_3 を塩化する場合も、塩化による生成物は主に FeCl_2 と考えられるものの、未反応の供給ガスとの反応により FeCl_3 などが生成すると考えられる。

実際の塩化においては、反応管の内部で連続的に気相成分が変化していく。従って、正確な取り扱いには、系を長さ方向、及び高さ方向に細分し、微小区間の平衡と区間同士の関連を基に計算を行う必要がある。

2-6. 酸塩化物による影響

U-Cl-O 系では安定な酸塩化物が存在する。750 K における stability diagram が報告されている¹⁾ので Fig.4 に示す。これによれば、いくつかの安定な酸塩化物が存在するものの、安定領域は比較的狭い。1200 K では酸塩化物自体の物性もはっきりせず、平衡計算を行うことはできなかった。存在するデータを 1000 K まで外挿した結果によれば、実験で用いた塩化条件で生成する可能性のある酸塩化物は UOCl 、及び UOCl_2 であると考えられる。

しかし、実際の塩化では Cl_2 、または O_2 が完全に消費されるものと考えられるので、これらの酸塩化物の安定領域が狭い場合には影響は小さいものと考えられる。

2-7. まとめ

以上の考察より U_3O_8 の塩化により生ずる塩化物が主に UCl_4 であることを説明できた。また、 UCl_5 の生成も可能性があることを示した。一方、 Fe_2O_3 の塩化においては FeCl_2 と $(\text{FeCl}_2)_2$ が主に生成されることを示した。実際に得られる塩化物は FeCl_3 であり、未反応の供給ガスによる塩化が行われているものと考えられる。

また、混合酸化物の塩化の場合について考察し、U-Fe 系では鉄が、U-Al 系ではウランが選択的に塩化されることを示した。また O_2 を付加した塩化における抑制効果についても考察した。

ウラン、鉄の塩化生成物として考えられる UCl_4 、 UCl_5 、 UCl_6 、 FeCl_2 、 FeCl_3 はいずれも常温で蒸気圧をもたず、すべて凝縮するはずである。このため、気相中の凝縮物を効率的に回収できるトラップを用いることにより、生成物の全量を回収することができると考えられる。

3. 混合塩化物の蒸留分離

鉍石を塩化して得られる塩化物は主に UCl_4 と $FeCl_3$ であることが実験により確認されている。以下では回収された両物質を $250^\circ C$ 程度の温度で蒸留・分離する方法について検討する。

3-1. 蒸留条件

実験では塩化生成物が主に UCl_4 と $FeCl_3$ であることが判っている。これを参考に、実験に関与する可能性のあるウラン塩化物、鉄塩化物を考え、 $100\sim 400^\circ C$ での蒸気圧を求めた。結果を Table 1 に示す。この温度領域で気相に存在するのは、主に UCl_5 , UCl_6 , Fe_2Cl_6 であることが判る。また、 $150^\circ C$ 以上の温度で、 $FeCl_3$ は Fe_2Cl_6 として十分な蒸気圧を持つ。これに対して UCl_4 は $300^\circ C$ でも事実上蒸気圧を持たず、この温度で蒸留すれば両者の分離が可能であると予想される。

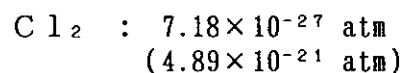
3-2. ウラン塩化物の蒸留

Fig.5 に $250^\circ C$ における U-Cl-O 系の stability diagram を示す。実験より塩化生成物は主に UCl_4 であることが判っている。この UCl_4 を不活性ガス気流中で加熱した場合の蒸発種、蒸発量を考察する。

UCl_4 を $200\sim 300^\circ C$ に加熱した場合に起こる反応は以下のものであろう。



これらの式から $200^\circ C$, $300^\circ C$ で UCl_4 に飽和する気相中の各成分の分圧は、以下のように計算される。() 内は $300^\circ C$ の場合)

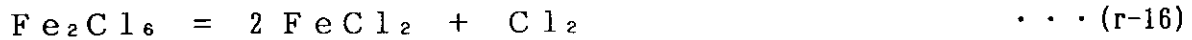


この程度の温度の不活性ガス気流中では、ウラン塩化物は事実上全く揮発しないことが示された。

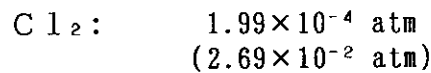
3-3. 鉄塩化物の蒸留

Fig.6 に 250°C における Fe-Cl-O 系の stability diagram を示す。

塩化実験により得られる鉄の塩化物は FeCl₃ である。これを 200~ 300°C の不活性ガス気流中で揮発させた場合、次の反応が起こる。

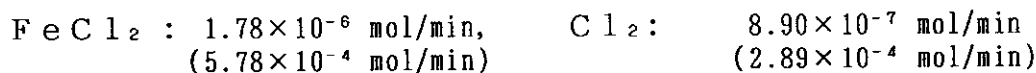
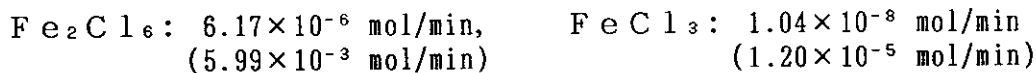


200°C, 300°C の FeCl₃(s) に飽和する気相中の各成分分圧は以下の通りである。()内は 300°C の場合)



FeCl₃ はこの程度の温度でよく揮発し、揮発に伴って FeCl₂ が生成され、残留物となることが判る。

気相に Fe₂Cl₆ が完全に飽和した場合、流量 100 ml/min (at 25°C) で不活性ガスを流したときに輸送される物質の蒸発速度、残留物生成速度を計算した。温度 200°C, 300°C の結果は以下の通りである。()内は 300°C の場合)



FeCl₃ を揮発させる場合、重量減は 200°C で 2.0 mg/min, 300°C で 1.96 g/min であり、温度の上昇に伴い急激に揮発速度が増加する。一方、FeCl₃ を完全に揮発させたとき、揮発分と FeCl₂ としての残留分の比は、200°C で約 6.9, 250°C で約 20.7 となる。これは温度上昇に伴う熱分解の進行より、FeCl₃ の蒸発速度の増加が著しいためと説明できる。

以上の考察より、FeCl₃ を不活性ガス気流中で蒸留する場合、蒸留温度が高いほど、揮発速度が大きく、残渣量も少ない。このため、FeCl₃ の蒸留はできるだけ高い温度で行う方が有利であると考えられる。

3-4. 混合塩化物の蒸留分離

Fig.7 に FeCl₃-UCl₄ 系の状態図²⁾を示す。これによれば、この系は単純な共晶型であり、共融点は 298°C である。蒸留では混合融体とすると活量が減少して蒸留に不利にな

る可能性があり、蒸留は 298℃ 以下で行うほうが良いと考えられる。蒸留速度を考慮すれば蒸留温度として 200~280℃ が適するものと思われる。

FeCl₃ と UCl₄ が全く互いに影響せず揮発すると仮定した場合、[3-2] と [3-3] の結果を利用して UCl₄ と FeCl₃ との分離を検討することができる。一例として UCl₄ 1 g, FeCl₃ 9 g の試料を 200℃ で蒸留したときの結果を考える。

不活性ガスの流量を 100 ml/min(at 25℃) とすると、完全に蒸留を終了させ、FeCl₃ の全量を揮発、または FeCl₂ に分解させるのに要する時間は、65 hr と計算される。このとき、揮発物質は FeCl₃ で 7.87 g, 残渣は UCl₄ 1 g と FeCl₂ 0.87 g と計算される。従って、ウラン化合物の割合は原料中の 10 wt% から、残渣中では 53 wt% まで濃縮できることが判る。また、原料中のウラン化合物の割合が 1 wt% の場合には、蒸留を完全に行うことにより 9.3 wt% まで濃縮できるはずである。即ち、蒸留による濃縮率は低ウラン品位の原料の方が良いことになる。

一方、温度を 250℃, 不活性ガス流量 100ml/min, 試料が UCl₄ 1 g, FeCl₃ 9 g の場合には、蒸留時間 144 min と計算される。揮発物質は FeCl₃ で 8.34 g, 残渣は UCl₄ 1 g と FeCl₂ 0.52 g と計算され、ウラン化合物の割合は原料の 10 wt% から 66 wt% まで濃縮できたことになる。また、ウラン化合物を 1 wt% 含む原料を蒸留した場合には 15 wt% まで濃縮できるはずである。

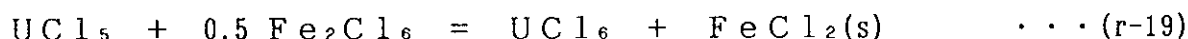
以上の考察により、FeCl₃ と UCl₄ の混合塩化物を蒸留により分離する場合、蒸留温度は高い方が蒸留時間、分離性の上で有利であることが判った。但し、両塩化物が 298℃ で共融するため、この温度以下で行う方が望ましく、具体的には 250℃ 程度の温度が適するものと推定できる。

一方、不活性ガスを用いた蒸留分離では FeCl₃ の熱分解により FeCl₂ が生成し、これが揮発せず残渣として UCl₄ に混入する。このため、ウランと鉄の完全な分離は不可能であって、むしろ低ウラン品位の原料の濃縮に適する方法であると考えられる。

3-5. 反応を伴う蒸留分離

[3-4] では FeCl₃, UCl₄ 各々の揮発性より、両者を混合した場合の蒸留分離を検討した。

しかし、熱力学的な平衡から考えると、例えば Fe₂Cl₆ は UCl₄ を塩化して UCl₅ を生成する可能性がある。FeCl₃ と UCl₄ の混合物を蒸留する場合に起こり得る反応は以下の通りである。但し、気相に FeCl₃ として存在する量は小さいため、無視した。



固相に過剰の FeCl_3 が存在し、 Fe_2Cl_6 の分圧が蒸気圧に等しいと仮定すると、 FeCl_3 と UCl_4 の混合物に飽和する気相中の各成分分圧は 200°C 、 250°C で以下の通り計算される。
() 内は 250°C の場合)

$$\begin{array}{ll} \text{Fe}_2\text{Cl}_6: 1.38 \times 10^{-3} \text{ atm}, & \text{Cl}_2 : 1.99 \times 10^{-4} \text{ atm} \\ (3.83 \times 10^{-2} \text{ atm}) & (3.02 \times 10^{-3} \text{ atm}) \\ \text{UCl}_5 : 2.13 \times 10^{-2} \text{ atm}, & \text{UCl}_6: 1.54 \times 10^{-4} \text{ atm} \\ (2.92 \times 10^{-1} \text{ atm}) & (2.36 \times 10^{-3} \text{ atm}) \end{array}$$

気相中でのウランと鉄の mol 比は 200°C で 7.8, 250°C で 3.8 となり、気相にウランを濃縮でき、温度は低い方が濃縮性は良いことになる。

流量 100 ml/min (at 25°C) の不活性ガス気流中、 200°C 、 250°C で蒸留を行った場合、輸送される各物質量は以下のように計算される。() 内は 250°C の場合)

$$\begin{array}{ll} \text{Fe}_2\text{Cl}_6: 6.31 \times 10^{-6} \text{ mol/min}, & \text{Cl}_2 : 9.09 \times 10^{-7} \text{ mol/min} \\ (2.57 \times 10^{-4} \text{ mol/min}) & (2.03 \times 10^{-5} \text{ mol/min}) \\ \text{UCl}_5 : 9.73 \times 10^{-5} \text{ mol/min}, & \text{UCl}_6: 7.04 \times 10^{-7} \text{ mol/min} \\ (1.96 \times 10^{-3} \text{ mol/min}) & (1.59 \times 10^{-5} \text{ mol/min}) \end{array}$$

FeCl_2 生成量は 200°C で $1.01 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$, 250°C で $2.03 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$, UCl_4 減少量は 200°C で $9.80 \times 10^{-5} \text{ mol/min}$, 250°C で $1.98 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ と計算される。

UCl_4 1 g と FeCl_3 9 g の混合物をこの温度で蒸留した場合、 UCl_4 の全量が反応して揮発するのに要する時間は 200°C で 26 min, 250°C で 1.3 min と計算される。揮発物中に含まれるウラン化合物の割合は 200°C で 95 wt%, 250°C で 90 wt% となる。この場合、原料中のウラン化合物の割合は分離性には影響を与えず、かなりの濃縮が可能である。また、蒸留温度は低い方がウランと鉄の分離の上からは望ましい。但し、 UCl_4 が完全に揮発した後は Fe_2Cl_6 のみが揮発され、ウランの濃縮性を悪化させる。

以上の考察により、系が平衡に達した場合には、 FeCl_3 が UCl_4 を塩化することによりウランが優先的に揮発されることになり、[3-4] の結果と全く異なる。

しかし実際の蒸留では FeCl_3 が揮発する際、固体の UCl_4 と反応する。 250°C 程度での蒸留の場合、温度が比較的低温、反応の自由エネルギー自体も小さいため、この塩化反応が起こるかどうかは不明である。また、反応が起こったとしても、温度が低いため反応速度が小さいことが予想され、反応はそれほど進行しないものと考えられる。

3-6. まとめ

FeCl_3 と UCl_4 を $200 \sim 300^\circ\text{C}$ で蒸留分離する方法について考察した。まず、それぞれ単独の場合の揮発性を検討し、次に混合物の分離について検討した。

単純に両者が揮発すると考えた場合には、 FeCl_3 が優先的に揮発し、残渣に UCl_4 が濃

縮され、高いウラン品位の原料の濃縮にはあまり適さないものの、低いウラン品位の原料に対してはかなりの濃縮効果が期待できることが判った。この場合、蒸留は FeCl_3 と UCl_4 との共融点 298°C 以下のできるだけ高い温度で行う方が望ましいことが示された。

しかし、 FeCl_3 と UCl_4 は反応して UCl_5 と UCl_6 を生成する可能性がある。この反応が起こる場合には、上の場合とは逆に揮発物中にウランが濃縮され、低い蒸留温度の方が分離性が良いことが計算された。

蒸留温度などから考えて、 FeCl_3 と UCl_4 の反応は起こりにくいと考えられるが、可能性はあり、実験で確認する必要があるものと考えられる。

4. 混合酸化物の塩化実験

混合酸化物を塩化し、混合塩化物を回収する段階で、特にウランと鉄の挙動を検討した。

4-1. 方法、及び結果

Fig.8 に塩化実験装置図を示す。塩化部は石英ガラス製、トラップ部はパイレックスガラス製である。

原料には U_3O_8 1.25 g, Fe_2O_3 0.75 g, Al_2O_3 1.0 g, SiO_2 2.0 g, 全量 5.0 g に黒鉛粉 0.5 g をよく混合したものを用了。供給ガスは Cl_2 100 ml/min, O_2 25 ml/min, N_2 375 ml/min, 全量 500 ml/min (いずれも 25°C, 大気圧) とした。塩化は供給ガスを流しながら混合酸化物を次第に加熱し、最終的に 1000°C とし、15 min 保持した後、放冷した。

目視による観測では、温度 700°C 付近で赤褐色のガスが発生し、1000°C 付近で黒色のガスとなった。放冷時にはガスの発生は止まっているように見えた。生成物はトラップに回収し、放冷後、両端を封じた。このトラップを不活性ガス雰囲気のドライボックス内で開封し、得られた塩化物をサンプル瓶に移した。このサンプル瓶中の塩化物の一部を、次章で述べる蒸留サンプルとした。

塩化後の分析は、①塩化残渣、②反応管壁とトラップの残存物（サンプル瓶へ移した残り）、③サンプル瓶の残存物（蒸留サンプルとして用いた残り）、④トラップに捕集されず洗浄塔直前のトラップに捕集されたもの、の4つについて行った。この分析結果と重量を基に、全体の物質の流れを推算した。結果を Table 2 に示す。

4-2. 炭素使用量

各酸化物の塩化反応は次式に従うものと考えられる。

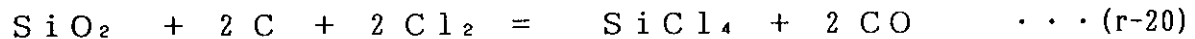
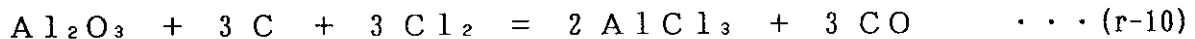
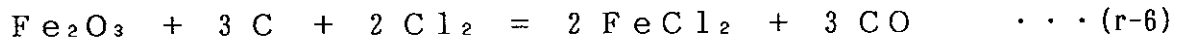
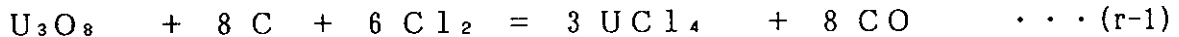


Table 2 中の A から B への質量変化がすべて上式によるものと考えると、使用される炭素量は、

$$0.056(U) + 0.169(Fe) + 0.104(Al) + 0.078(Si) = 0.407mg$$

となるはずである。このほか、第2章で考察したように、供給ガス中の O_2 が炭素を消費していることが予想されるが、この量に関しては推定できなかった。原料に添加した炭素

量は 0.5 g であり、上で計算した酸化物の塩化に必要な量は確保されており、塩化残渣にも炭素が含まれていたことから、反応には不足しなかったものと考えられる。

4-3. 塩化残渣

塩化残渣の X 線回折による結果では、 U_3O_8 、 Al_2O_3 、 SiO_2 が確認されている。分析結果においても鉄分は検出されず、全量が塩化されたものと考えられる。

残渣には上記の 3 つの化合物、及び使用されなかった炭素が含まれると考えられる。その重量は、

$$0.7582(U) + 0.706(Al) + 1.804(Si) + 0.093(C) = 3.361 \text{ g}$$

と計算される。実際の残渣重量は 3.602 g で両者の比は 0.93 となる。この差の原因として、以下の理由が考えられる

- ①化合物の一部が石英製内管と反応・固着して分析できなかった。
- ②炭素使用量の過大評価（Al, Siの揮発率を過大評価）した可能性がある。
- ③塩化物、酸塩化物の存在（塩化物の方が式量大きい）した可能性がある。

（例 $UCl_4/U=1.596$, $U_3O_8/3U=1.179$ ）

④分析誤差

特に③については、塩化の際の液相の形成とも関連があり、重要な要素となり得る。

4-4. サンプル瓶中の成分

サンプル瓶中に残った試料 (Table 2 E) が最初サンプル瓶に移した試料を代表するとして計算した (Table 2 F)。サンプル瓶中のウラン量は 0.0441 g、鉄量は 0.2748 g (いずれも金属換算) である。このうちウランについては UCl_4 の形態で、鉄については $FeCl_3$ の形態であると考え、各化合物の重量は、

$$UCl_4 = 0.070 \text{ g}, \quad FeCl_3 = 0.799 \text{ g}$$

合計重量は 0.869 g であるはずである。実際の重量は 1.059 g であり、差引 0.190 g の誤差を生じる。

この誤差について、酸化物等の混入では一般に重要が減少する傾向となるはず (4-3 ③参照) であり、塩素等の吸着量としても大き過ぎる。また、鉄のより高級な塩化物の存在は考えられない。ウランの高級塩化物については、 U_3O_8 の塩化で得られた塩化物は $UCl_{4.73}$ であった。この結果を今回の実験結果に適用すると、ウラン塩化物の重量は 0.075 g となる。しかしこの場合でも両塩化物の合計重量は 0.874 g であり、実際の重量を説明できない。

誤差の大部分はアルミニウム、シリコン塩化物の混入による可能性が大きい。このうち、シリコン塩化物についてはマスバランスがとれておらず、データとして信用できない (Table 2 A,B)。また、生成する SiCl_4 の沸点が約 60°C とかなり低いことから、トラップに捕集される量はかなり少ないと考えられる。そこで、アルミニウム塩化物の影響について検討する。

トラップに捕集されるアルミニウム塩化物、 AlCl_3 はの分析は行っていない。このため FeCl_3 と同様の挙動をとるものとして計算する。鉄の揮発分中でサンプル瓶に回収される比率は、0.523 (F/(A-B) in Table 2) である。この値を用いると回収されるアルミニウムの量は 0.081 g(金属換算)と推算され、これにより AlCl_3 の重量は 0.226 g となるはずである。従って、ウラン、鉄、アルミニウムの塩化物の合計重量は、

$$0.070(\text{U}) + 0.799(\text{Fe}) + 0.226(\text{Al}) = 1.095 \text{ g}$$

と計算される。実際には AlCl_3 は FeCl_3 より蒸発し易く、トラップに捕集されずに逃げ易いと考えられる。従って、 AlCl_3 の値はやや過大評価である可能性が大きい。概ね実際の重量を説明できる。

4-5. 管壁付着物

トラップ中に回収された生成物の一部をサンプル瓶に移した。サンプル瓶の分析値がトラップに回収された生成物を代表する値であると仮定すると、ウラン量は 0.0606 g、鉄の量は 0.3892 g(いずれも金属換算)と推算される (Table 2 G)。このうちサンプル瓶に移された量(同F)を差し引いた値がトラップ中に残った量である。この値は U 0.0178 g、Fe 0.1144 g となる。

一方、生成物の一部をサンプル瓶に移した後、トラップ内と反応管内を洗浄し、残存物と管壁付着物を分析した (Table 2 C)。この値から上記の残存物の量を引けば、管壁付着物の量が計算される。それによれば、

$$\text{U: } 0.0178 \text{ g, } \quad \text{Fe: } 0.0171 \text{ g} \quad (\text{いずれも金属換算})$$

となる。管壁に付着した量とトラップに回収できた量との比率は、ウランが 0.29、鉄が 0.04 となり、特にウランに関して管壁に付着する量が無視し得ないことを意味している。この現象は FeCl_3 と UCl_4 の蒸気圧の違いによるものと考えられる。

4-6. 第3トラップ

捕集された生成物の量 (Table 2 G) と捕集されず第3トラップにまで達した量 (同 D) とを比較する。D/Gの値は、

U: 0.067, Fe: 0.016

となる。この値は FeCl_3 と UCl_4 の蒸気圧と逆の傾向を持つ。

第3トラップに捕集された物質は、気相で凝縮した微粒子が飛散したものとも考えられる。この場合、運ばれるウランと鉄の比は凝縮粒子の大きさ等により変化し、実験結果を説明することは困難となる。しかし一方で、ウランのより高級な塩化物 (UCl_6 など) の形成と揮発による影響が無いとは断言できない。このことについてはウランの収率の低さとも関連があり、さらに検討の余地があると思われる。

4-7. 揮発率

今回の実験において鉄の揮発率は 100% とほぼ完全に揮発した。一方、ウランに関しては揮発率は 39% と非常に低く、鉍石の塩化実験と著しく異なった。今回の実験が鉍石の塩化実験と異なるのは、かなり多量の Fe_2O_3 を含むことである。

鉄の存在による影響として、以下のものが考えられる。

- ① 固相に塩化が困難となるような複合相を形成する
- ② 塩化速度の違いにより選択的に鉄が塩化され、ウランの塩化が阻害される。

①の複合相としては融解相などが考えられるが、塩化終了後の残渣には融解相が形成された痕跡はなかった。微視的な相の形成の可能性はあるものの、反応後期でほぼ鉄が除去されていたことから、①が主な理由とは考え難い。

②については、鉄の揮発が完全に行われていることから、可能性がある。塩化中の目視による観察でも反応初期に赤褐色の物質 (FeCl_3 ?) の発生が起こり、続いて黒色の物質 (UCl_4 ?) の発生を確認した。第2章の考察でも、鉄の塩化・揮発が優先的に起こることが予想される。従って、バッチ法により鉍石を処理する場合には、予め鉄分を塩化・除去した後、ウランを塩化することにより、より効率的な分離も可能かもしれない。

一方、このウランの揮発率 (~40%) は、850℃、同じガス組成で鉍石の塩化を行った場合の結果と類似している。実験当日、電気炉の故障があり、温度が十分に上がりきらなかった可能性も捨てきれない。

今回の実験ではウランを十分に揮発できなかった。その理由もいくつか考えられるが、断定するためには再実験が必要であろう。但し、鉄の塩化・揮発が良好に行われたことから、塩化の段階で鉄のみを除去することが可能かも知れない。

4-8. 収率

今回の実験での収率は、これは装置の性質上やもおえない点はあるものの、鉄が約80%、ウランが約70% (Table 2) で良好とはいえない。特にウランの収率は重要な操業要素で

あり、軽視することはできない。

実験結果によれば、トラップに捕集されなかった量がかなりある (Table 2 D)。これは操業ロスとしてだけでなく、環境への漏れにも関する問題であり、重大である。今後、トラップの後部に何等かの捕集装置を付け、トラップより逃げ出た物質の定量的な把握が必要であろう。

また、塩化反応で反応速度が充分でない場合には、塩素が十分に消費されず塩素分圧がかなり上昇することが考えられる。この場合には、第2章で考察したように、生成した UCl_4 が気相で塩化され、高級な塩化物 (UCl_5 , UCl_6) になる可能性がある。これらは比較的沸点が低く、より揮発し易いためトラップには捕集されにくいと考えられる。また、気相での $FeCl_3$ と UCl_4 の反応により高級塩化物を生じることも有り得る。

4-9. まとめ

今回の塩化実験ではこれまでの結果とかなり異なる点があった。この理由としては、かなり多量の鉄が存在したことが挙げられる。しかし今回、実験条件があまり適切でなかった (温度設定など) ことも事実である。今後は、各物質の分布や収率に着目した検討を行い、鉍石組成の影響を判断する必要があると考えられる。

しかし、実験ではウランの揮発率がかなり悪かったにも関わらず、鉄は残渣中に検出されず、ほとんどが揮発したものと考えられる。また、実験初期において、鉄の優先的な塩化を観測した。これらのことから、塩化条件の設定、例えば温度設定によっては最初に鉄のみを選択的に塩化除去した後、ウランを塩化・回収する方法も可能であると考えられる。鉄の選択塩化は、特にバッチ法により鉍石を処理する場合には有効であろう。

5. 混合塩化物の蒸留分離実験

塩化物の状態を検討するための尺度として次の2つのパラメーターを用いる。

$$W = \frac{U(\text{Fe}) \text{ 重量}}{\text{化合物重量}}$$
$$A = \frac{Cl \text{ 量 (mol)}}{U(\text{Fe}) \text{ 量 (mol)}} = \frac{(\text{化合物重量} - U(\text{Fe}) \text{ 重量}) / Cl \text{ 式量}}{U(\text{Fe}) \text{ 重量} / U(\text{Fe}) \text{ 式量}}$$

5-1. 蒸留サンプル

a) FeCl_3 :

蒸留に用いた FeCl_3 は、金属 Fe を 250°C で Cl_2 ガスにより直接塩化して合成した。装置は Fig.8 と同様なものを用いた。

b) UCl_4 :

UCl_4 は Fig.8 と同様な装置を用い、 U_3O_8 を炭材と共に 1000°C で加熱、 Cl_2 ガスで塩化して得た。得られたウラン塩化物の一部を分析したところ、 $W_U = 0.587$ 、 $A_U = 4.73$ であった。試料が UCl_4 である場合には、 $W_U = 0.627$ 、 $A_U = 4.0$ となるはずであり、得られた塩化物は純粋な UCl_4 ではないと考えられる。得られた塩化物がウランと塩素のみで構成されているとすれば、平均的には $\text{UCl}_{4.73}$ となり、 UCl_4 、 UCl_5 、 UCl_6 の混合物である可能性が大きい。このような高級塩化物の存在は、第2章で考察した。

一方、ウランの一部が酸化したことも考えられる。しかし代表的な酸化物の W 値は、 $W(\text{UO}_2) = 0.881$ 、 $W(\text{U}_3\text{O}_8) = 0.848$ 、 $W(\text{UO}_3) = 0.832$ であり、試料の $W = 0.587$ とは逆の傾向をもつ。従って、酸化物も多量には含まれないものと考えられる。

塩化した得た塩化物には塩素が吸着されることがある。試料に塩素が吸着された場合にも試料中のウラン含有量は、重量より計算される値より小さくなる。

以上の理由により、実験に用いたウラン塩化物は高級な塩化物を含むか、塩素を吸着している可能性が大きい。

c) 混合塩化物:

UCl_4 と FeCl_3 の混合塩化物は、2種類のものを用いた。1つは、各々別個に合成した UCl_4 、 FeCl_3 を室温で混合したものである。各々の塩化物は、上述の a)、b) である。

もう1つは、第4章で詳述した混合酸化物を直接塩化したものであり、サンプル瓶に回収したもの (Table 2 F) の一部を移して用いた。組成はサンプル瓶に残留したものより推算したが、アルミニウム塩化物の混入が予想され、含まれる AlCl_3 の量は 0.166 g となる。

5-2. 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.9 に示す装置を用いた。この装置は3重管を用いたもので、試料を載せたボートを内管の内部に置き、この上を不活性ガスを流す。試料からの蒸気をボート上で不活性ガス中に飽和させ、毛細管を通して凝縮管に導き、ここで急冷して蒸気を凝縮させる。この際、副ガスを流すことにより、試料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。

この方法では、理想的には蒸気圧の測定も可能である。しかし、蒸留温度にまで非常に短時間に到達させねばならないこと、蒸気を完全に飽和させねばならないことなど、実際には蒸気圧の測定は困難であり、ここでは混合物の分離性を確認するために用いた。実験温度は第3章の考察に基づき、250℃とし、予め余熱した電気炉中に完全にセットアップした3重管を置くことにより、できるだけ速く蒸留温度に到達させるようにした。但し、温度設定自体も困難であり、実験によっては蒸留温度が異なる場合もある。

5-3. FeCl₃ の揮発実験

まず [5-1,a)] で述べた試料を用いて、FeCl₃ の揮発について検討した。不活性ガス流量は 100 ml/min, 及び 180 ml/min の2つの条件で行い、蒸留温度はいずれも 250℃ とした。結果を Table 3(a),(b) に示す。

FeCl₃ については揮発実験の収率が常に 96.5% 程度となる。これは、試料が純粋な FeCl₃ ではなく、塩素等が吸着しているため、実際の鉄含有量が重量から計算される値より小さいとすれば説明できる。

蒸留残渣は FeCl₃, 及び熱分解により生じる FeCl₂ である。蒸留残渣の W, A 値はそれぞれ, W=0.479 or 0.63, A=1.72 or 1.40 である。従って、残留物は FeCl₃ ではなく、FeCl₂ が主であると考えられる。しかし、残渣が鉄と塩素のみから構成される化合物としては説明が困難である。酸化物 Fe₂O₃, FeO が生成する可能性はあり、これらの W 値は 0.538, 0.777 であることから、酸化物が部分的に生成したものと考えられる。揮発した鉄分と、残留した鉄分の比の値は 1.42 or 1.62であり、理論的な値 (~10(=3.91/0.31)) と大きく食い違い、この結果も酸化物の生成を示唆している。

5-4. UCl₄ の揮発実験

[5-1,b)] で述べた UCl₄ を用いて、蒸留実験を行った。実験条件としては、不活性ガス流量 100ml/min, 蒸留時間 1.4時間, 蒸留温度 266.5℃ であった。結果を Table 4 に示す。

第3章で考察したように、UCl₄ は 250℃ では非常に小さい蒸気圧しか持たず、UCl₄ の熱分解により発生する Cl₂ 量も無視し得るほど小さい。従って 試料が純粋な UCl₄ の

場合には、物質の揮発はほとんど無いはずである。一方、試料が UCl_5 や UCl_6 などを含む場合、これらは非常に大きな蒸気圧を持つため速やかに揮発すると考えられる。

実験結果よれば、ウラン分は全く揮発しなかった。従って、この試料中には UCl_5 や UCl_6 はほとんど含まれず、 W 値 ($W=0.587$) が純粋な UCl_4 の値 ($W=0.627$) より小さい原因は Cl_2 等の吸着であると考えられる。

揮発後の残留物の重量減は 0.052 g であり、残渣の W , A 値はそれぞれ、 $W=0.650$, $A=3.62$ である。これらの値は UCl_4 がほとんど熱分解をおこさないという条件からは説明できない。重量減は主に吸着物質の脱離によるものと考えられるが、 W , A 値は説明できず、 $FeCl_3$ の場合と同じく酸化物、すなわち UO_2 ($W=0.881$)、 U_3O_8 ($W=0.848$) 等が一部生成したと考えるのが最もよく実験結果を説明し得る。

5-5. UCl_4 - $FeCl_3$ 混合物の揮発実験 (I)

まず、別個に合成した UCl_4 と $FeCl_3$ を室温で混合した試料を蒸留した。但し、用いた $FeCl_3$ は非常に吸湿し易いうえ、かさ密度が小さいため混合は困難であった。そこで、蒸留に用いるポート上に、 $FeCl_3$ を載せ、その上に UCl_4 、さらに $FeCl_3$ を載せ、層状になるようにした。これは、第3章で考察した Fe_2Cl_6 による UCl_4 の塩化を配慮したためである。蒸留条件は、不活性ガス流量 100 ml/min, 蒸留時間 1.0 時間, 蒸留温度 $267.0^\circ C$ とした。結果を Table 5 に示す。

この混合塩化物の蒸留においては、第3章で考察したように、 $FeCl_3$ のみが揮発する場合、 UCl_4 が主に揮発し $FeCl_3$ を伴う場合、及びその中間的な場合、の3つが考えられる。実験によれば、鉄はかなり揮発しているにもかかわらず、ウランは全く揮発していなかった。即ち、[3-5] で考察した Fe_2Cl_6 による UCl_4 の塩化はこの温度では進行せず、それぞれの蒸気圧差により $FeCl_3$ だけが揮発し、 UCl_4 は揮発しないと考えられる。

実際に揮発前のサンプル中では、ウラン分/鉄分(重量) $=1.47$ であったのに対し、揮発後は 3.89 となり、ウラン分がかなり濃縮された。今回の実験 ($FeCl_3$ 単純系, $FeCl_3$ - UCl_4 混合系) ではいずれの場合も鉄分のおおよそ 60% が揮発除去されている。もしこの値が鉄の揮発限界であるとすれば、実鉱石からの混合塩化物 ($U/Fe=1/6$, $UCl_4/FeCl_3=1/11$, いずれも重量) を同様の方法で $U/Fe=1/2.5$ 程度まで濃縮できる。また $FeCl_3$ の発では、理想的には残留鉄分と揮発鉄分の比は $1/12$ であり、この場合には実鉱石からの混合塩化物を $U/Fe=2/1$ にまで濃縮可能である。

残留物中のウラン化合物の W 値が $W=0.650$ ([3-3] より)、鉄化合物の W 値が $W=0.5$ ([3-1] より) であると仮定すると、ウラン化合物の重量は 0.329 g, 鉄化合物の重量は 0.110 g と計算され、残留物の合計重量は 0.439 g と計算される。この値は、実測値 0.438 g と非常によく一致する。

5-6. UCl_4 - $FeCl_3$ 混合物の揮発実験 (II)

第4章で述べた混合酸化物を塩化して得た混合塩化物を用いて蒸留実験を行った。蒸留条件は、不活性ガス流量 100 ml/min, 蒸留時間 約 2 時間, 蒸留温度 228°C とした。結果を Table 6 に示す。

a) 蒸留残渣:

残渣中のウランは UCl_4 として存在するものと考えられ、その重量は 0.049 g と考えられる。一方、鉄については $FeCl_3$ が揮発すると共に、熱分解により $FeCl_2$ が生成し、これが残渣となる。従って、 $FeCl_3$ を完全に蒸発させた状態では、塩素と鉄の比は 2 となるはずである。しかし蒸留が完全でない場合には $FeCl_3$ の一部が残存し、比は 2~3 の間の値をとる。本研究のような固体混合物の蒸留の場合、蒸留の進行と共に蒸発速度は低下するため、完全な蒸留は困難であり、実操業でも蒸留時間の上で不利になる。ここでは残渣を完全に $FeCl_2$ と仮定した場合、 $FeCl_3$ と仮定した場合を考える。

$FeCl_2$ であると仮定した場合、残渣中に含まれる重量は 0.306 g となる。ウラン分と鉄分の合計重量は 0.355 g となり、実重量 0.442 g との差は 0.087 g と計算される。この量はアルミニウム塩化物の残留量と考えられる。残留する形態が $AlCl_3$ であると仮定した場合、アルミニウムの揮発率は 0.48 となる。

$FeCl_3$ であると仮定した場合、残渣中に含まれる重量は 0.392 g となる。ウラン分と鉄分の合計重量は 0.441 g となり、実重量とほぼ等しくなる。従って、この場合には残渣中には、アルミニウム分はほとんど含まれないことになる。

$AlCl_3$ の昇華点は約 190°C であり、実験条件ではかなりの量が揮発したのと考えられる。従って残渣に含まれる鉄は主として $FeCl_3$ であると考えられる。このことは残留した鉄分がかなり多く、あまり蒸留が進行しなかったことによると考えられる。

b) 蒸留物:

蒸留物の主成分は鉄分で、これは $FeCl_3$ の形態であると考えられる。しかし [5-5] で述べた、鉄塩化物とウラン塩化物を各々別個に合成し、これを蒸留した場合とは異なり、蒸留物中にも少量ではあるが、ウラン分が測定された。 UCl_4 の実験温度での蒸気圧は十分に小さく、蒸発することは有り得ない。また Fig.7 の状態図によれば、 $FeCl_3$ と UCl_4 は複化合物を生じないことから、 $FeCl_3$ に付随してウラン分が蒸発する可能性は少ない。従って、ウラン分の蒸発は、より高級な塩化物 (UCl_6 など) の蒸発によるものと考えられる。このような高級塩化物は、混合酸化物の塩化の際か、蒸留の際に合成されたものと考えられる。

第4章で述べた混合酸化物の塩化実験では、ウラン揮発量が著しく低かったため、気相中の UCl_4 分圧と Cl_2 分圧の比が小さくなった可能性があり、より高級な塩化物の合成が起こり易い条件であったと言える。高級塩化物が存在すれば、蒸留実験での蒸留物への

ウラン分の移動が説明できるばかりでなく、塩化実験におけるU収率の不良も説明できる。

一方 [3-5] で考察したように FeCl_3 の蒸気は UCl_4 をより高級な塩化物に塩化する可能性がある。各塩化物を別個に合成し、これを混合して蒸留した結果と、今回の蒸留の結果との違いについては、混合酸化物を塩化して得た混合塩化物の方が微視的レベルでよく混合されているため、より塩化反応が起こり易かったためであるとすれば説明できる。

c) 収率、及び揮発率:

ウランの収率は 1.04、鉄の収率は 1.02 であり、良好であった。一方、ウランの揮発率（揮発量／サンプル量）は 0.06、鉄の揮発率は 0.35 であった。ウランの揮発が起こったこと、鉄が充分揮発しなかったことが重大である。このうち、ウラン分の揮発については前項で検討した。

試料は微視的なレベルで混合されており、各成分の分圧は単体ではなく、ヘンリーの法則や、ラウールの法則に従うと考えられ、別個に合成した塩化物を混合した場合よりは各成分の分圧は低下する。しかし、状態図によれば、 FeCl_3 と UCl_4 は複化合物を生じず、異常な蒸気圧の低下はないものと考えられる。

アルミニウム塩化物の存在も蒸留に影響した可能性がある。 AlCl_3 は単体では液相をとらず、昇華する。また、状態図によれば AlCl_3 と FeCl_3 は全域固溶型で、複化合物は存在せず、揮発への影響もないと考えられる。 AlCl_3 - UCl_4 系の状態図、 AlCl_3 - UCl_4 - FeCl_3 系の状態図はなかったが、 AlCl_3 や FeCl_3 の揮発過程で融解相を形成する可能性は否定できない。この場合には試料表面積の低下がおこるほか、試料の表面に膜状に融解相が形成される場合には内部からの揮発を阻害する可能性もある。従って、アルミニウムの挙動は重要な要因となり得る。

d) ウラン分の濃縮:

蒸留前のウラン／鉄（重量）は 0.156 であり、蒸留により残渣中での比を 0.228 にまで濃縮できたが、濃縮は要求されるものには程遠かった。これは FeCl_3 を十分に揮発させることができず、残渣中に多量の鉄分が残ったためであると考えられる。

蒸留物中のウラン分の存在する原因については [5-6, b)] で述べた。しかし、存在量はかなり小さく、量的にはあまり問題はないものと考えられる。但し、環境への影響を考慮すれば、回収して塩化工程などへ戻すことが必要であろう。

5-7. まとめ

FeCl_3 、 UCl_4 、それぞれ単独の塩化物の蒸留、これらを混合した UCl_4 - FeCl_3 混合塩化物の蒸留、さらに混合酸化物を塩化して得た混合塩化物の蒸留実験を行った。

単独塩化物の蒸留においては UCl_4 は揮発しなかったが、 FeCl_3 はよく揮発し、鉄分の約6割が除去可能であった。 UCl_4 と FeCl_3 を混合した試料の蒸留では、 FeCl_3 のみが揮

発し、 UCl_4 は全く揮発せず、蒸留残渣にウランが濃縮できた。混合酸化物を塩化して得た混合塩化物の蒸留でも、揮発物は主に FeCl_3 であり、蒸留残渣にウランを濃縮できたが、揮発物にも少量のウランが含まれていた。また、残渣中へのウラン分の濃縮もあまり良くなかった。

UCl_4 と FeCl_3 を混合した試料の蒸留結果と、混合酸化物を塩化して得た混合塩化物の蒸留結果の違いは、後者が微視的レベルでよく混合されていること、及びアルミニウム塩化物の存在による影響であると考えられる。

今後は実験条件、特に温度条件による分離性への影響を検討する必要がある。また、最大限どれぐらいの分離が可能かを確認するために長時間の蒸留や、ウランが揮発する場合にはその化学形態の確認なども重要な課題であろう。さらに、試料が一部酸化した可能性が考えられることから、取り扱いのより一層の検討も必要であろう。

6. リン酸カルシウムの挙動

鉱石を 1000℃ で塩化した際の塩化残渣を観察したところ、一部に CaCl_2 を主体とする塩化物相が存在し、これが融解していた形跡があった。この CaCl_2 はリン酸カルシウムの塩化により生成するものであると考えられる。また、この塩化物相にはウランが濃縮している部分があり、リンも分布していた。従って、この塩化物相はウランの収率やリンの揮発率に影響するものと考えられる。

そこで、リン酸カルシウムの塩化時の挙動について簡単に考察してみた。リン酸カルシウムは CaO と P_2O_5 の結合したものと見なせ、さらに結合水を含むため、いくつかの組成のものが存在する。ここでは、最も一般的な無水物である $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を対象とした。

6-1. リン酸カルシウムの反応

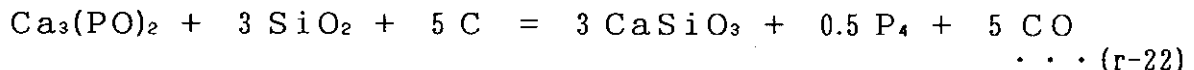
まず、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の各種の反応について検討してみた。

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は融点 1670℃、空気中で安定な物質である。市販の特級試薬を DTA・TG 分析法により不活性ガス雰囲気中で 1000℃ まで加熱したが、脱水反応と考えられる反応以外は起こらなかった。

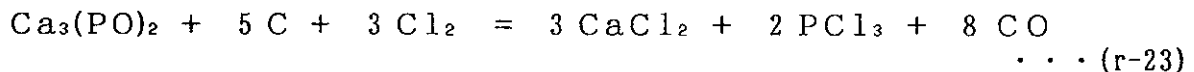
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に炭材を加え加熱した場合の反応は以下のものと考えられる。



実際には (r-21) 式の反応は進みにくい。しかし、黄リンの製造法として工業化されている方法は、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に炭材、及びケイ砂を加えて加熱する方法である。この反応は、1500℃ 以上で進行し、黄リンが生産される。



$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に炭材を加え、これを高温で加熱、塩化した場合、次式の反応が起こると考えられる。



以上の3つの反応と、参考として他の3つの反応の自由エネルギー変化を Fig.10 に示す。この図より (r-21) 式の反応は 1600 K 以下では起こり難く、(r-22) 式に反応は 1500 K 以上で起こり得ることが判る。また、(r-23) 式の反応は全ての温度範囲で起こり得る。従って、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む鉱石を塩化すれば、 PCl_3 及び CaCl_2 が生成されるものと考えられる。

6-2. 融解相に関する考察

U_3O_8 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , $Ca_3(PO_4)_2$, 及びこれらを塩化した場合に生成が予想される各塩化物の融点, 沸点を Table 7 に示す. 塩化温度は $900\sim 1000^\circ C$ であり, この温度で液体である物質は $FeCl_2$, 及び $CaCl_2$ である.

原料である混合酸化物自体が融解相を形成するかどうかを検討した. 調査できた状態図を見る限り, $1000^\circ C$ 程度の温度で融解する混合酸化物は存在しなかった. 従って, 原料自体が融解相を形成することはなく, 融解相は塩化物に関したものであると考えられる.

しかし, 多くの塩化物は塩化温度で非常に揮発し易く, 生成と同時に気相に移るため, 融解相の形成には余り影響がないと考えられる. 融解相の形成に最も大きな影響を及ぼす化合物は, 塩化温度で液体であり, しかも塩化条件下で安定な $CaCl_2$ であり, 融解相は $CaCl_2$ 中へ他の化合物がとけ込んだものであると考えられる.

Fig.11 に $CaCl_2-FeCl_2$ 系の状態図³⁾, Fig.12 に $CaCl_2-UCl_3$ 系の状態図⁴⁾, Fig.13 に $CaCl_2-UCl_4$ 系の状態図⁵⁾を示す. いずれの系でも混合物は $CaCl_2$ の融点以下で融け合い, 複化合物は存在しない. Fig.14 に $CaCl_2-Ca_3(PO_4)_2$ 系の状態図⁶⁾を示す. $1000^\circ C$ では $Ca_3(PO_4)_2$ は 10% 程度の溶解度を持つことが判る. $CaCl_2$ と他の酸化物の状態図は見つけることができなかった.

$CaCl_2$ は $Ca_3(PO_4)_2$ の表面で生成され, 揮発しないために膜状にこれを覆うと考えられる. このため, 塩化は $CaCl_2$ 融解相に溶けた $Ca_3(PO_4)_2$ が表面で反応するか, Cl_2 が融解相を通して内部に侵入して反応することにより起こるのであろう. 実験で観察された $CaCl_2$ 相中に分布したリンは, 溶けた $Ca_3(PO_4)_2$ であると考えられる. 塩化反応の進行に伴い, $Ca_3(PO_4)_2$ 表面の融解相は厚くなり, 隣接した粒子の融解相同士が結合して大きな融解相を形成したり, 内部の酸化物がすべて反応して融解相だけが残ると考えられる.

$CaCl_2$ 自体は Cl_2 と反応しないため, 融解相が粒子表面を覆うと $Ca_3(PO_4)_2$ の塩化を抑制するはずであり, リンの塩化を抑制する観点からは有利である. しかし, ウランを含む粒子表面を融解相が覆った場合, ウランの塩化を阻害することが予想される. また, ウラン塩化物が $CaCl_2$ 中に溶けると, 蒸気圧が減少し, 塩化物の揮発が抑制される可能性もある.

アルミニウムなどと同様の, Cl_2 分圧と O_2 分圧の制御による選択的塩化は, ウランの方がむしろ酸素との親和性が強いいため困難である. しかし実際の塩化では, 反応速度などの影響により平衡論から予想される結果とは異なった結果を示すことがある. $Ca_3(PO_4)_2$ 単独の塩化実験により, 塩化の始まる温度や, 生成物, Cl_2 分圧と O_2 分圧の及ぼす影響などを確認しておく必要があると考えられる.

また, 塩化過程で $CaSiO_3$ を形成させ, CaO 活量を減少させることができれば CaO の安定領域が広がり, 分離に有利に働くかも知れない.

7. 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、混合酸化物の塩化について熱力学的な検討を行い、塩化実験の結果を説明した。

次に、塩化実験で得られ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考え、熱力学的な検討、及び実験を行った。この結果、混合塩化物を 250℃ で蒸留することにより、残渣中にウラン分を濃縮し得ることを示した。但し、分離性は充分ではなく、最適な蒸留条件の決定が必要である。また、混合酸化物の塩化実験とも併せて、鉄分を塩化初期に優先的に塩化除去する方法も検討に値するものと考えられる。

また、混合酸化物の塩化時にウランの揮発率を悪化させる恐れのある融解相についても熱力学的に検討した。

今後は、より効率的なウランの回収を図るため、最適な条件を細かく決定するための研究が必要である。そのためには各物質の収率や分布に着目した実験を行う必要であると考えられる。

また、乾式製錬法の経済性の面からは、塩素の有効な利用が非常に重要な課題である。そのため、塩化において排ガス中に含まれる未使用塩素ガスの効率的な回収・精製法の確立、塩化において副生される鉄塩化物などからの塩素の回収法の検討が必要であろう。

参考文献

- 1) E.H.P.Cordfunke and O.Kubaschewski, *Thermochim. Acta*, 74, 235 (1984)
- 2) A.G.Krokhina, V.A.Khrokin and I.S.Morozov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 18, 719 (1973)
- 3) A.Ferrari and A.Inganni, *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat.*, 10, 255 (1929)
- 4) V.N.Desyatnik, B.V.Dubinina, Yu.T.Mel'nikov and S.P.Raspopin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 20, 608 (1975)
- 5) V.N.Desyatnik, Yu.T.Mel'nikov, S.P.Raspopin and V.I.Sushko, *Sov. J. At. Energ.*, 31, 1423 (1971)
- 6) R.Nacken, *Zentr. Mineral. Geol.*, 1912, p.550

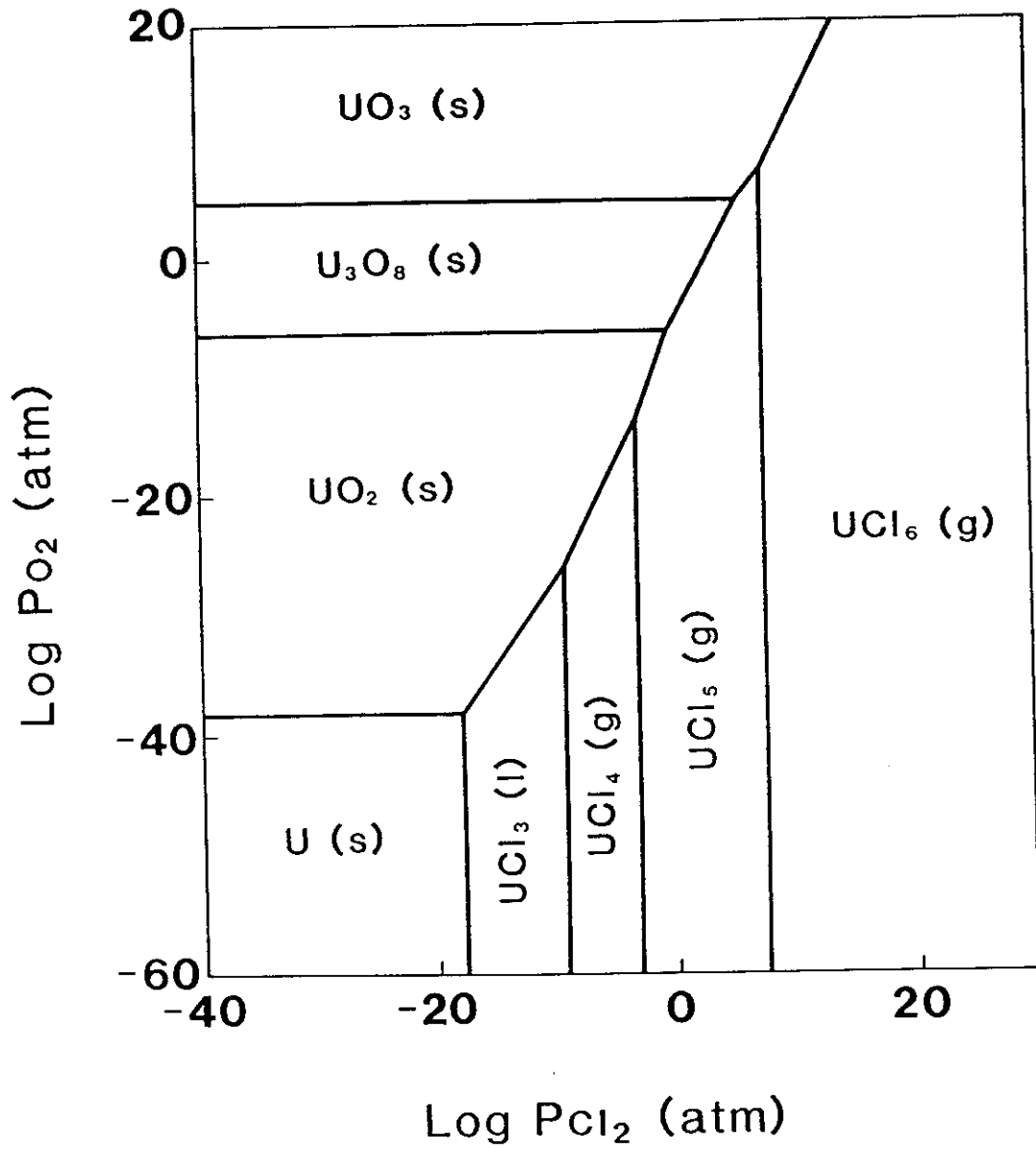


Fig. 1 U-Cl-O 系のポテンシャル図(1) (1200K)

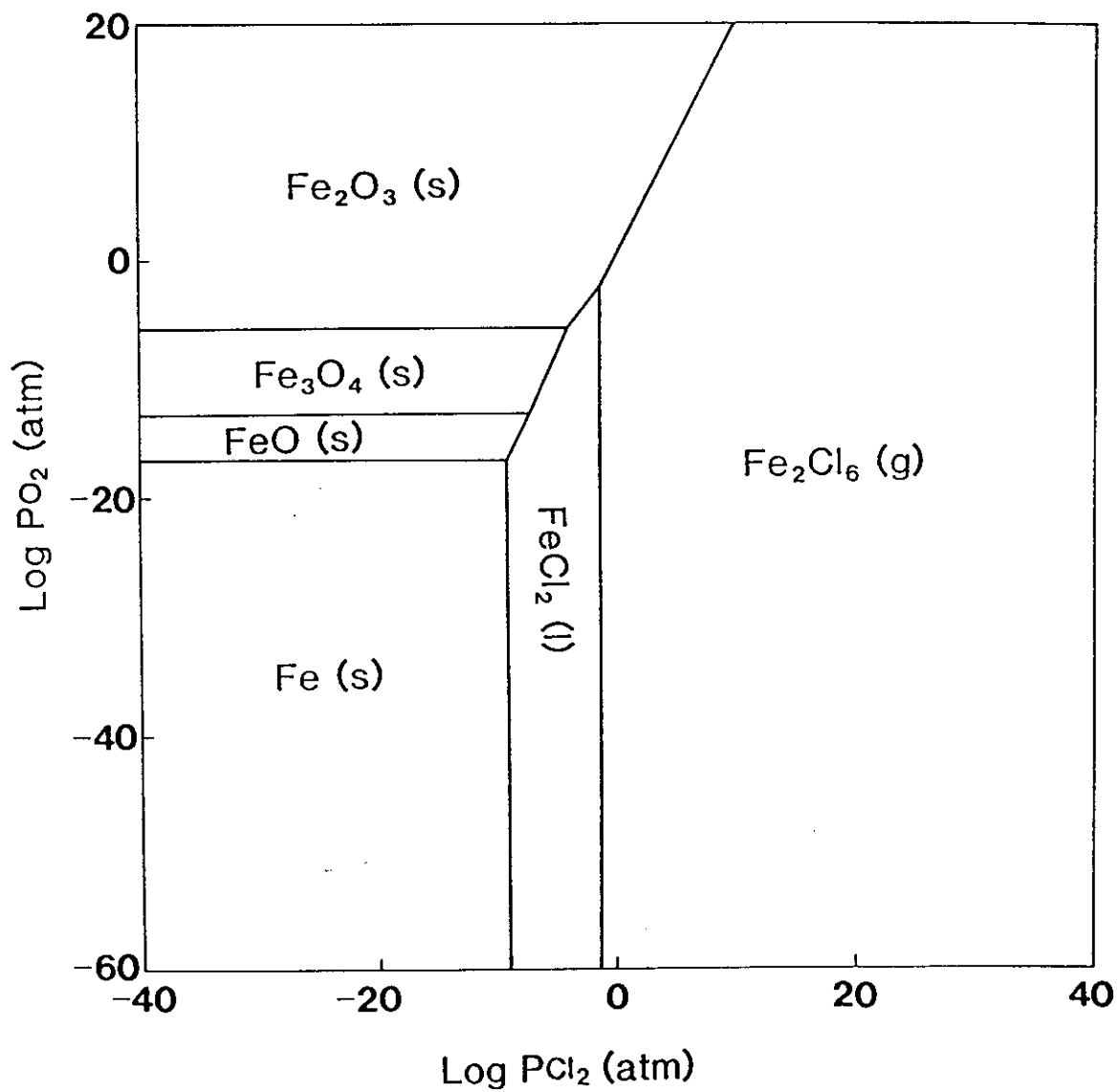


Fig. 2 Fe-Cl-O 系のポテンシャル図 (1200K)

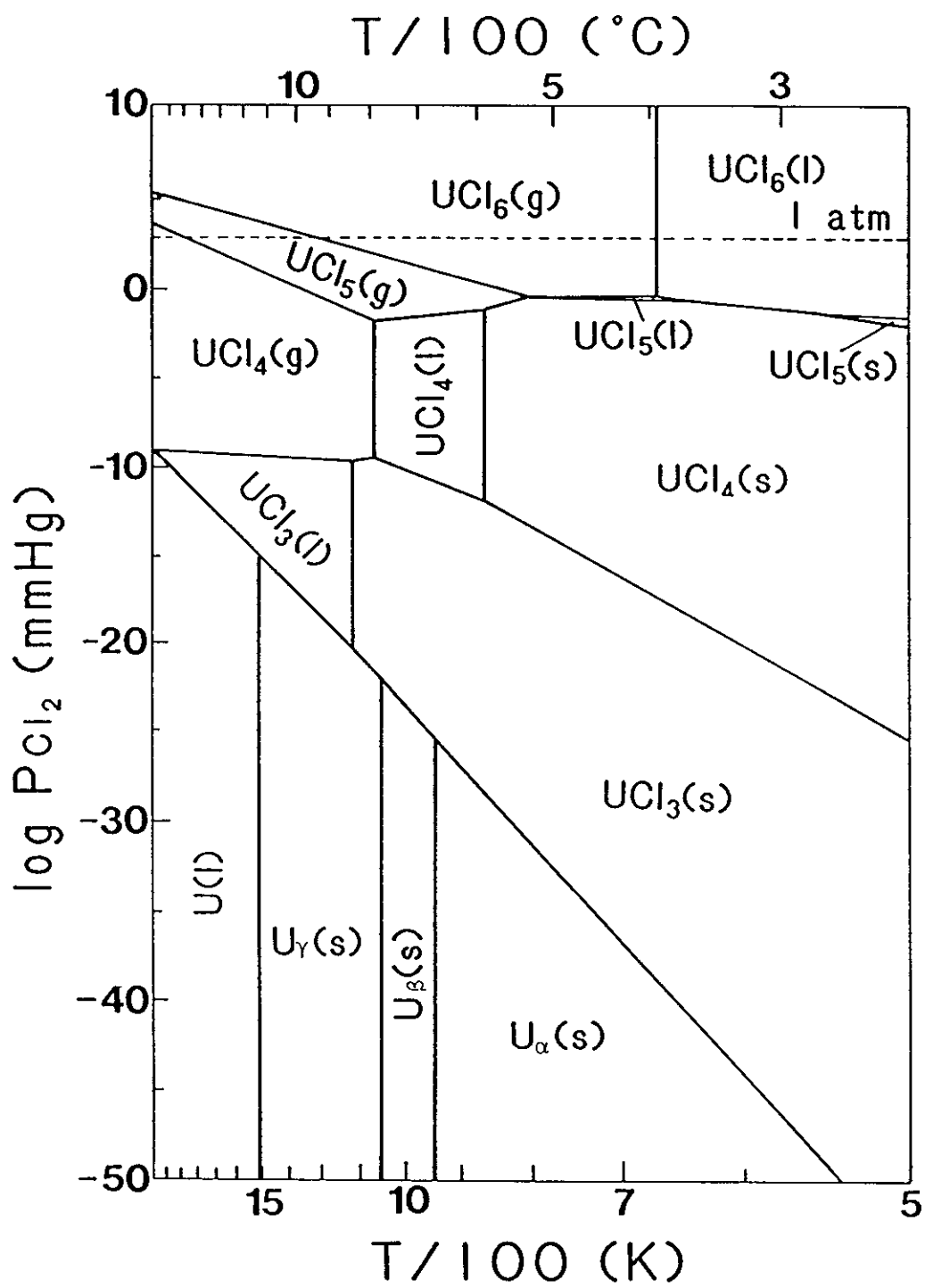


Fig. 3 U-Cl 系のポテンシャル図

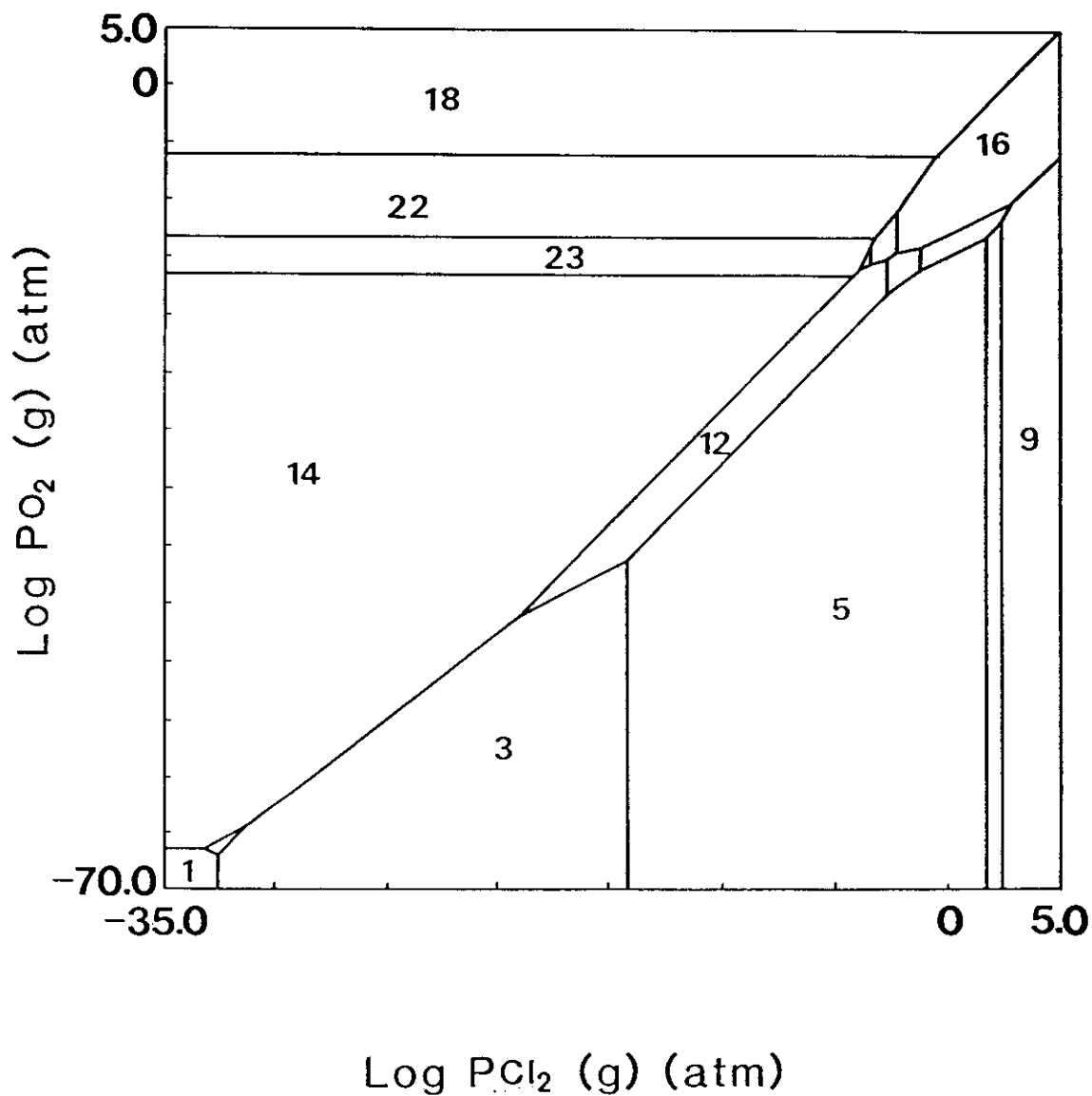


Fig. 4 (a) U-Cl-O 系のポテンシャル図 (2) (750K)

1:U, 3:UCl₃, 5:UCl₄, 7:UCl₅, 9:UCl₆
 11:UOCl, 12:UOCl₂, 13:UOCl₃, 14:UO₂, 15:UO₂Cl, 16:UO₂Cl
 18:UO₃, 20:U₂O₂Cl₅, 21:U₂O₄Cl₃, 22:U₃O₈, 23:U₄O₉

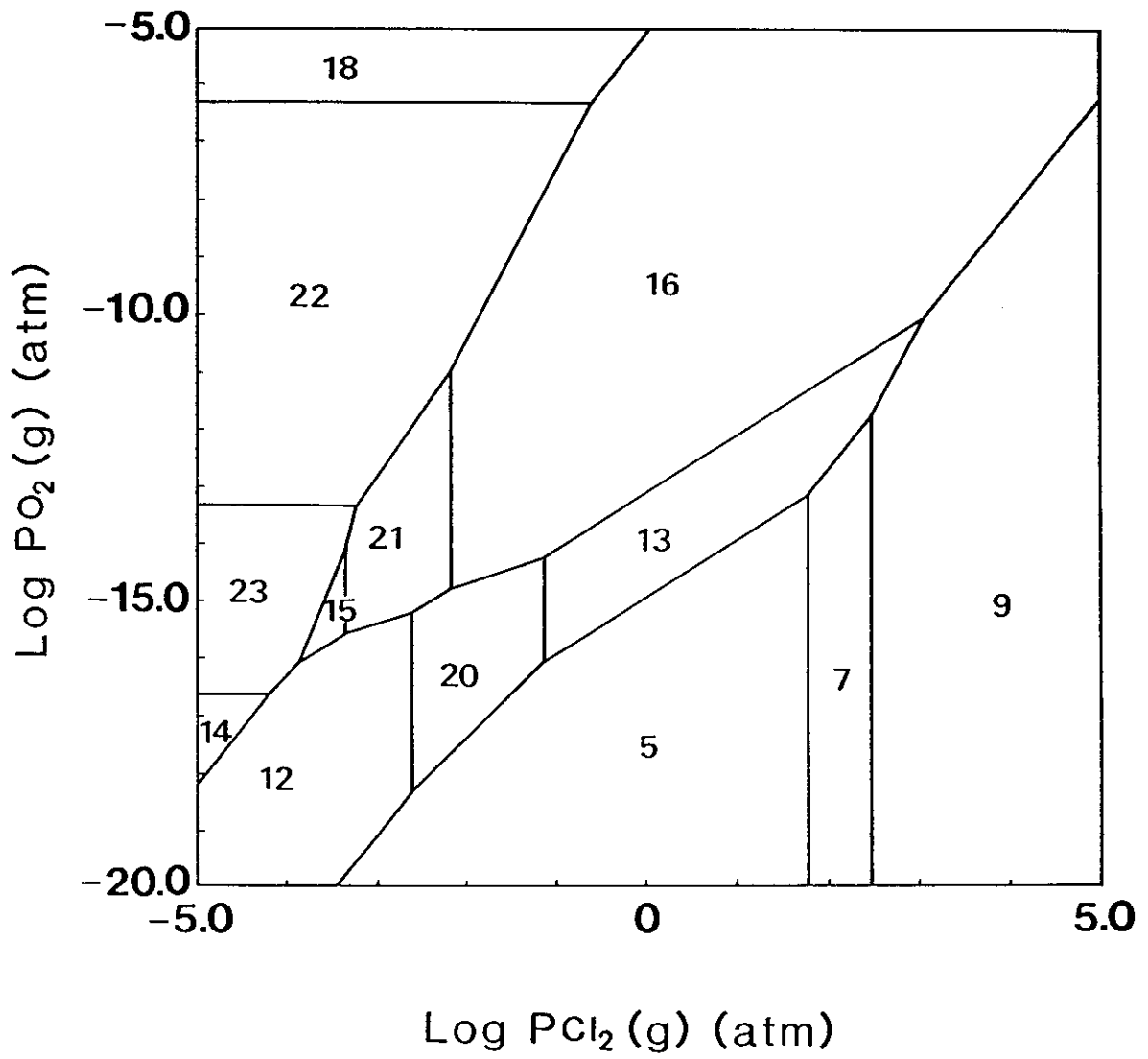


Fig. 4 (b) U-Cl-O 系のポテンシャル図 (2) の細部 (750K)

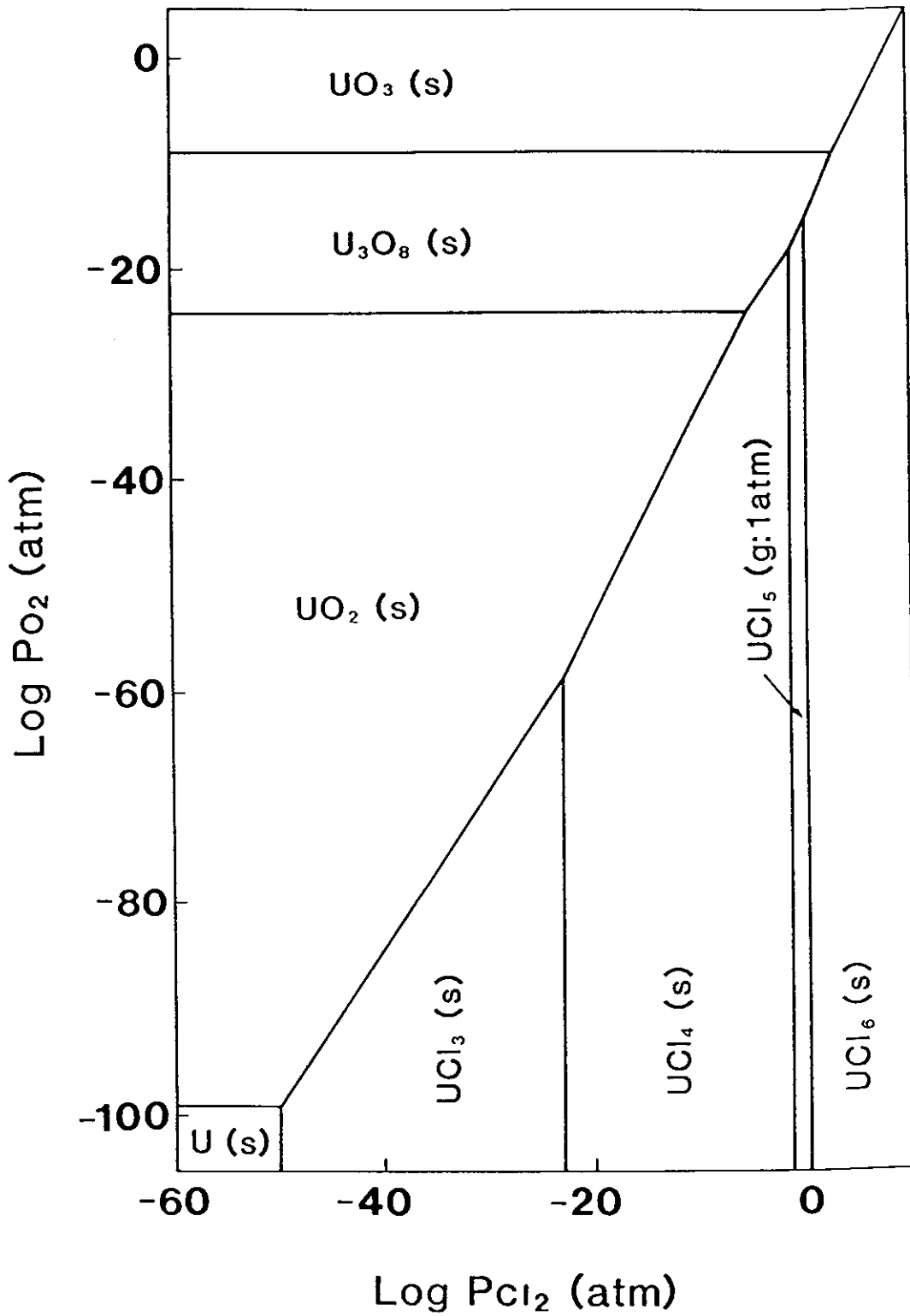


Fig. 5 U-Cl-O系のポテンシャル図 (250°C)

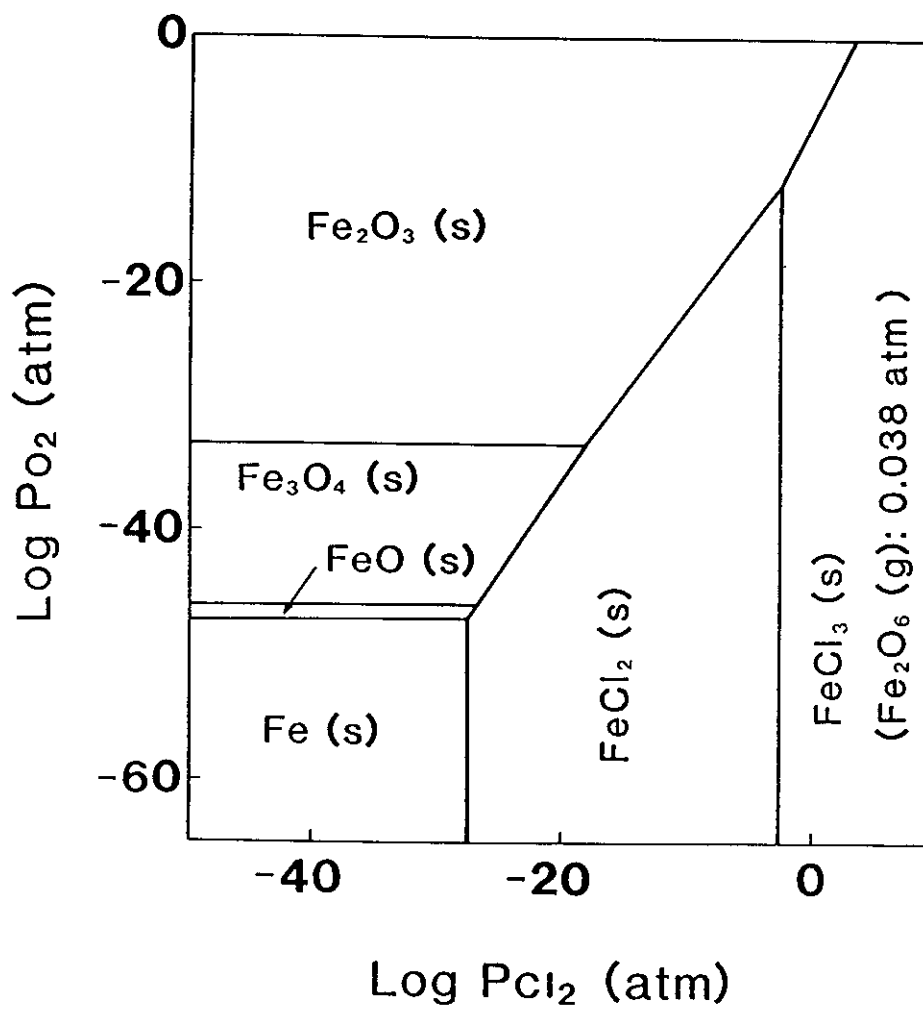


Fig. 6 Fe-Cl-O系のポテンシャル図 (250°C)

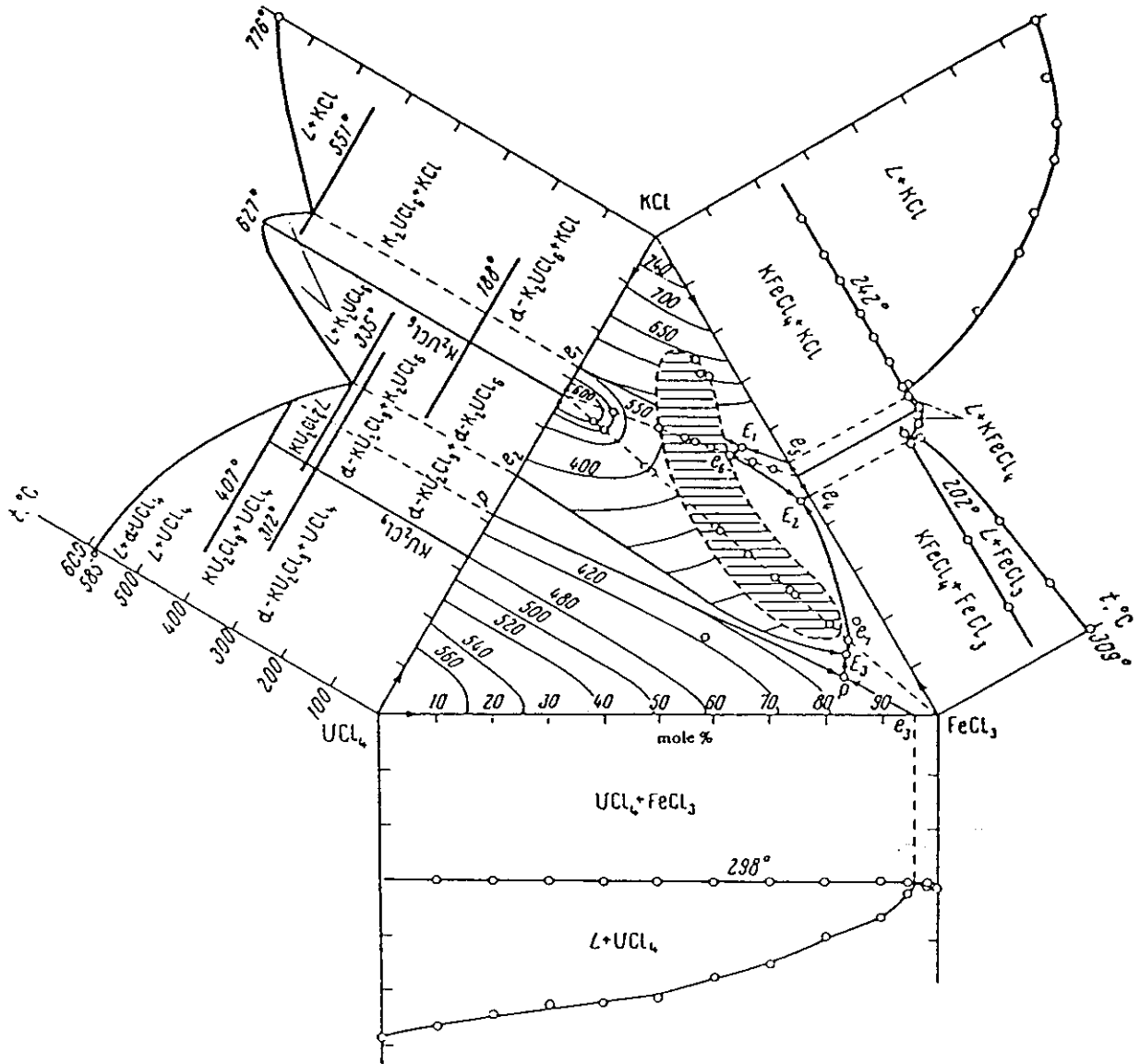


Fig. 7 UCl_4 - $FeCl_3$ 系の状態図

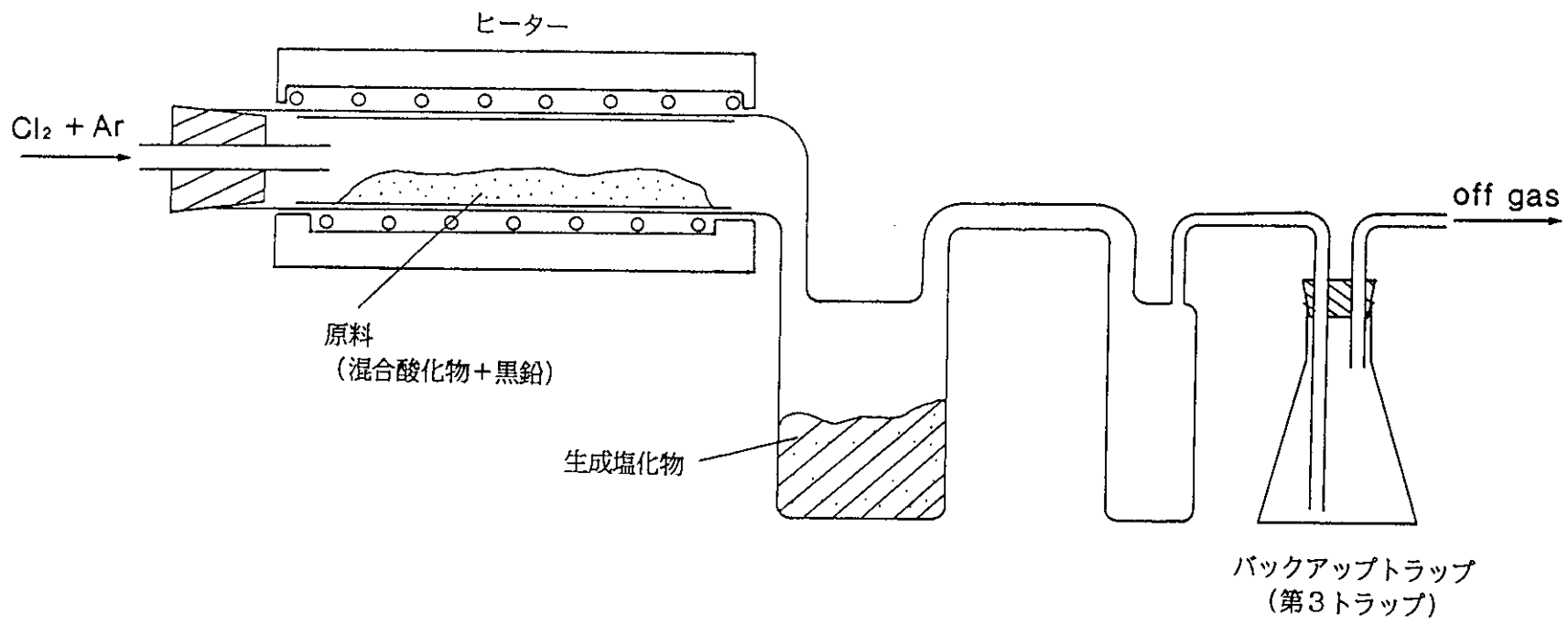


Fig. 8 塩化実験装置

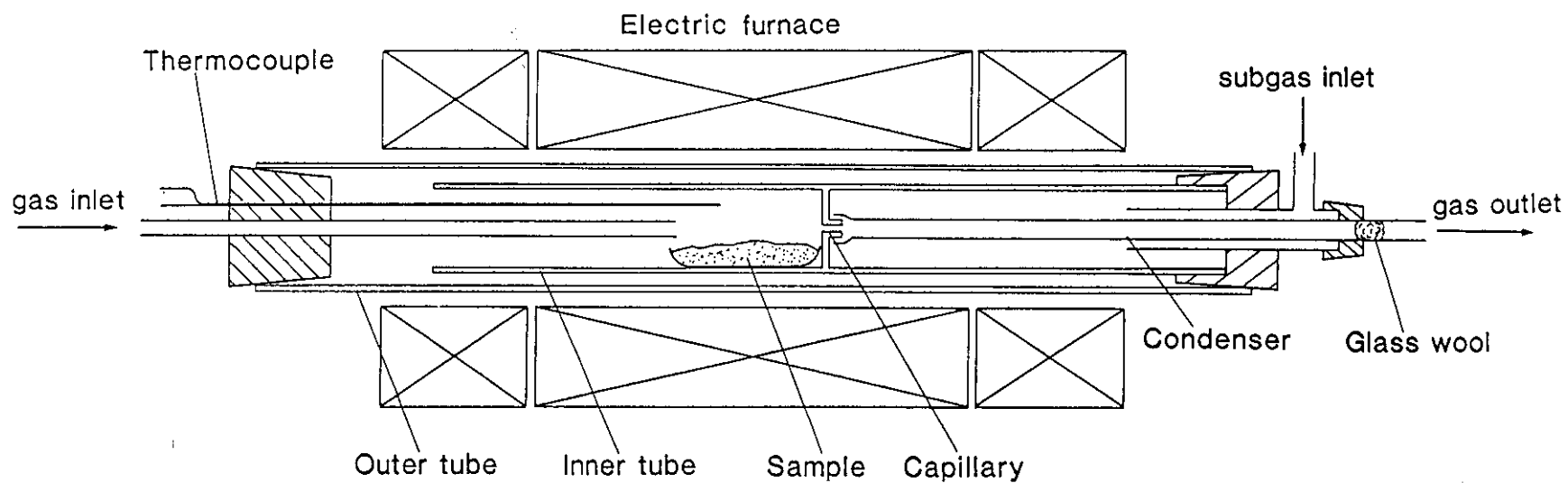


Fig. 9 蒸留実験装置

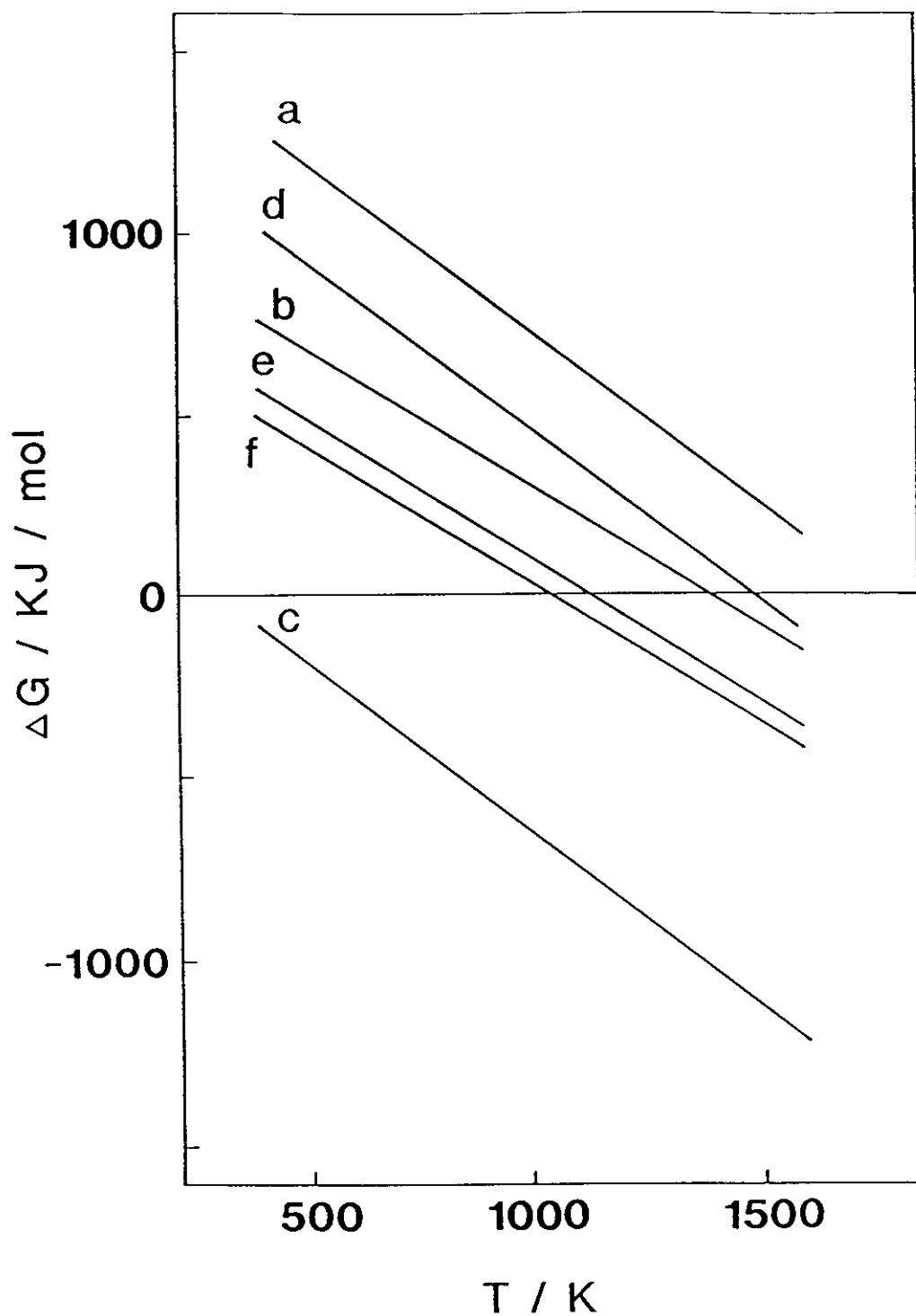
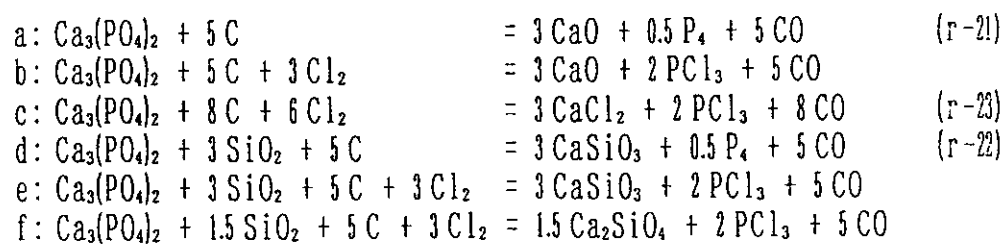


Fig. 10 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の関与する反応の自由エネルギー変化



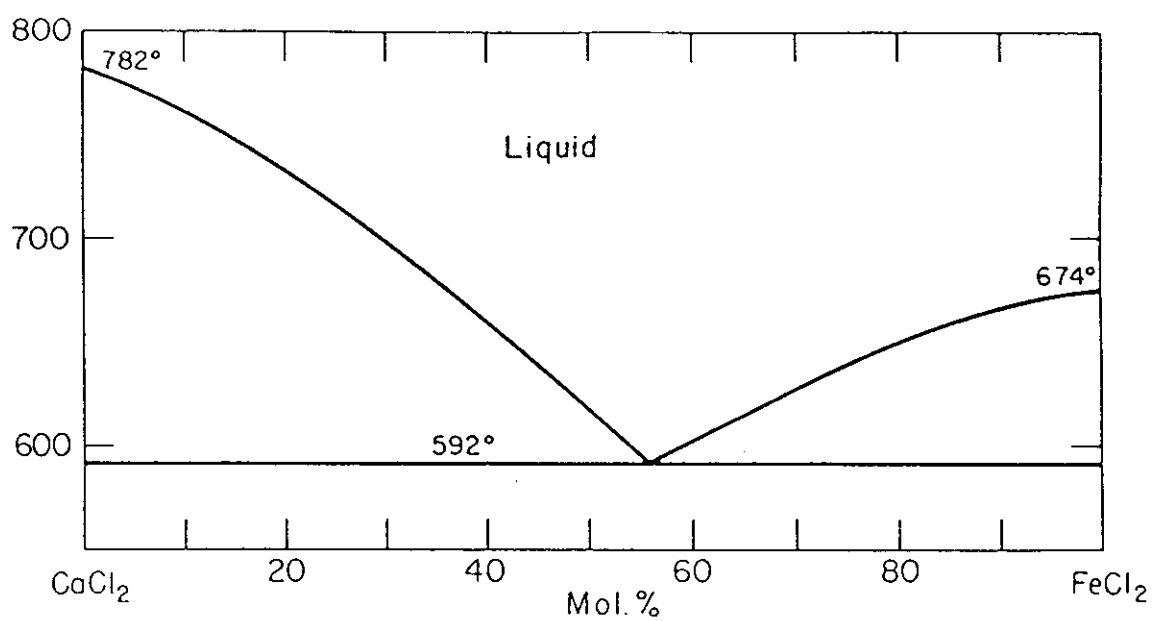


Fig. 11 CaCl_2 - FeCl_2 系の状態図

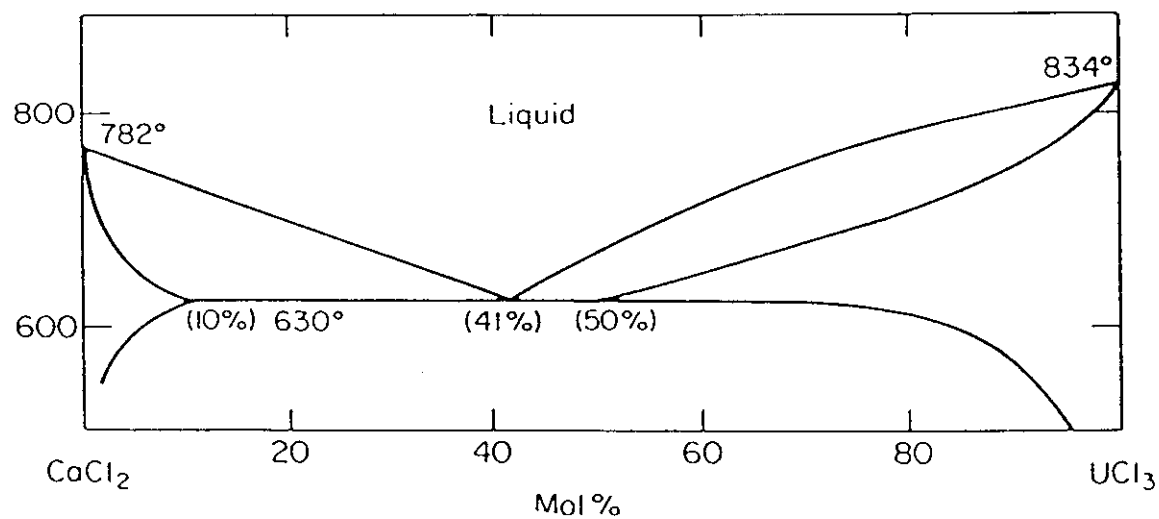


Fig. 12 CaCl_2 - UCl_3 系の状態図

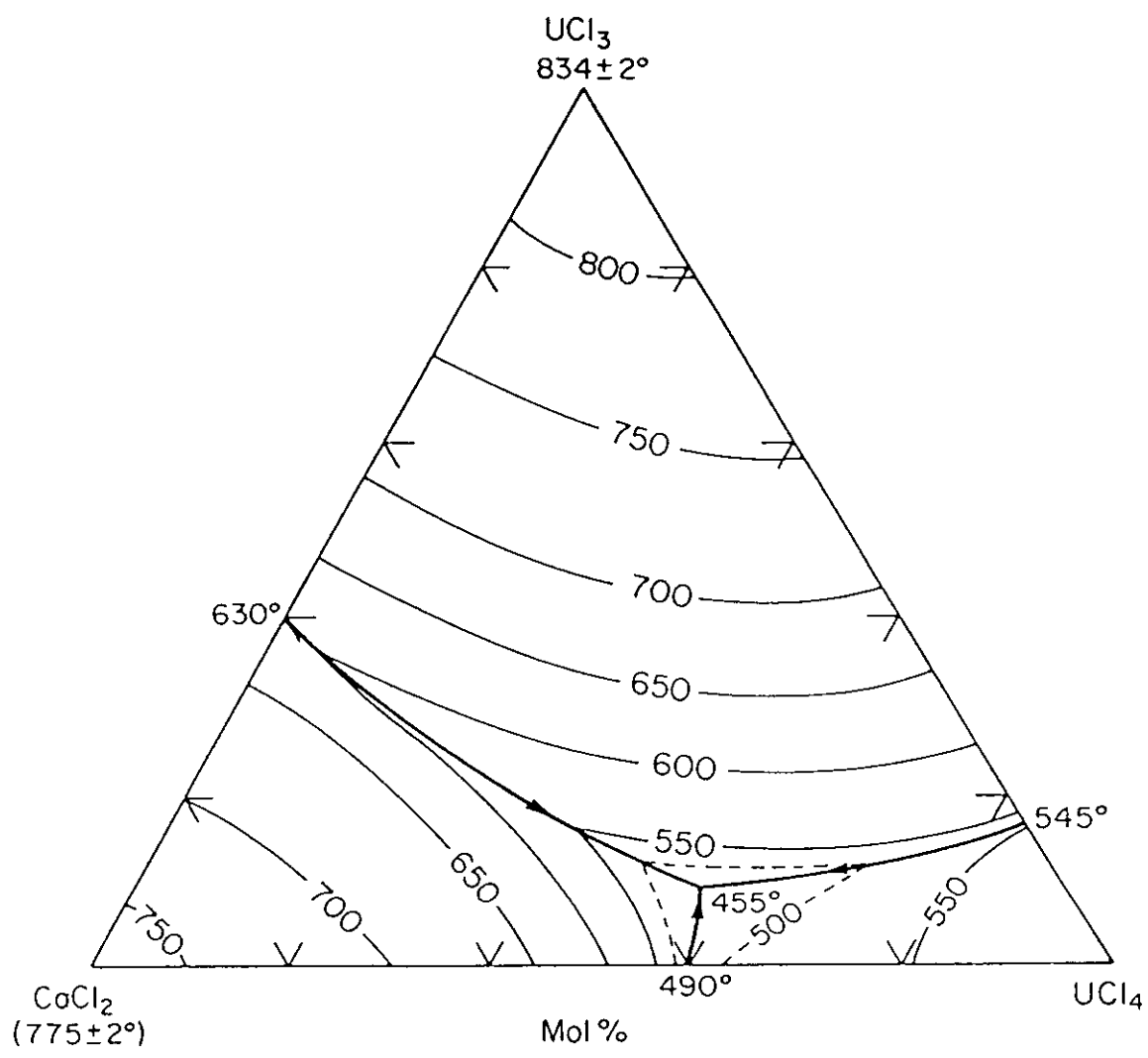


Fig. 13 $\text{CaCl}_2\text{-UCl}_4$ 系の状態図

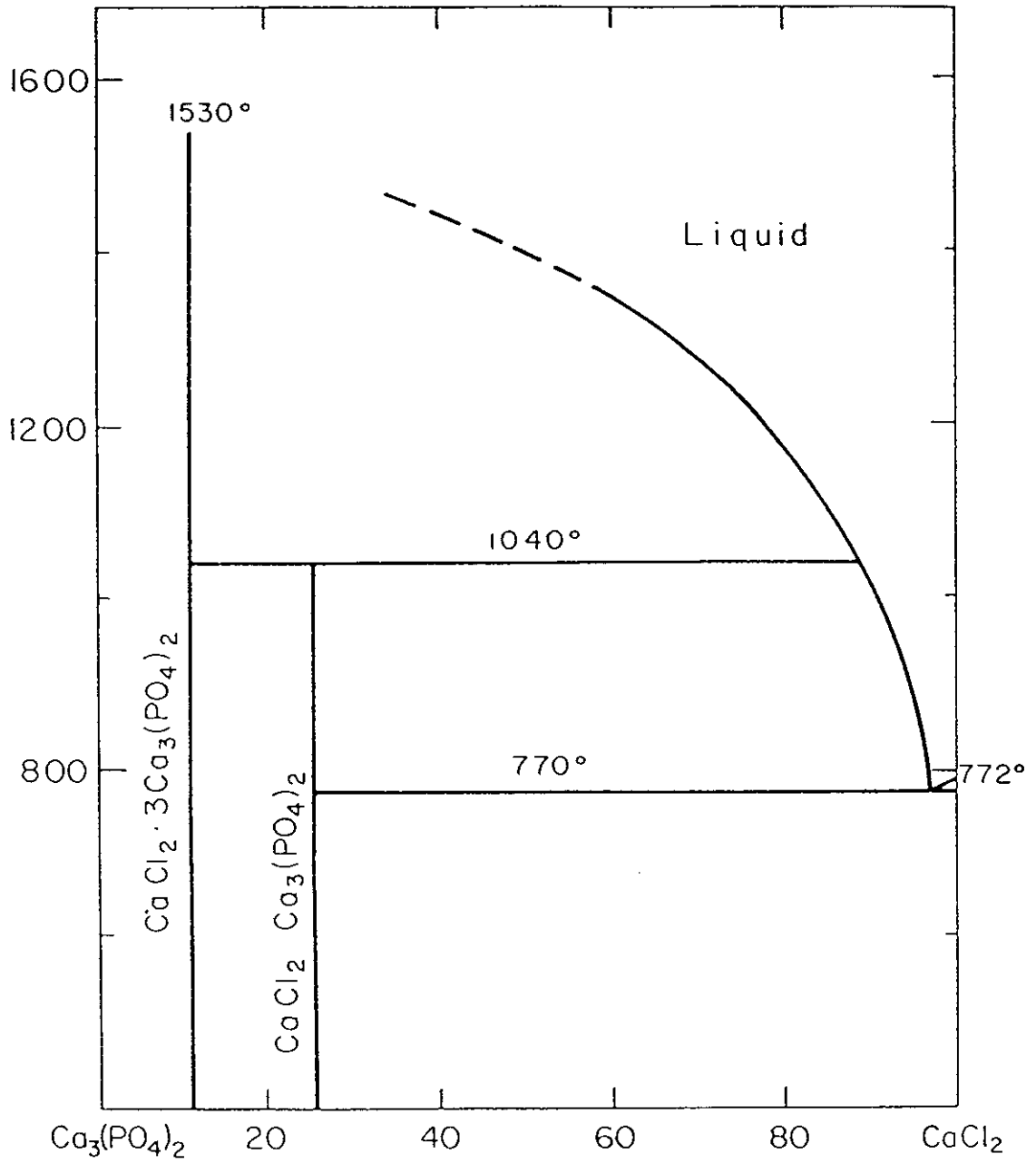


Fig. 14 CaCl_2 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 系の状態図

Tabel 1 ウラン塩化物, 鉄塩化物の蒸気圧 (~400°C)

element	UCl ₄	UCl ₅	UCl ₆	FeCl ₂	FeCl ₃	Fe ₂ Cl 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 混合酸化物の塩化による各物質の分布

	全重量 g	U as U_3O_8	Fe as Fe-metl	Al as Al_2O_3	Si as SiO_2
A 原料	5.00	1.25	0.525 (0.75***)	1.00	2.00
B 塩化残渣	3.602	0.7582	tr.	0.706	1.804
C トラップ・管壁	?	0.0819	0.1315	—	6.7(?)
D 第3トラップ	?	0.0048	0.0061	—	—
E サンプル瓶残り	0.237	0.0113	0.0615	—	—
F サンプル瓶全量 (Eより計算)	1.059	0.0505 (0.0428**)	0.2748	—	—
G トラップ全量 (Fより推算)	1.50	0.0715	0.3892	—	—
H B+C+D+F	—	0.8954	0.4124	—	—
揮発率 (A-B)/A	—	0.393	1.00	0.294	0.098
回収率 G/(A-B)	—	0.145	0.741	—	—
収率 H/A	—	0.716	0.786	—	—

炭素添加量 0.50 g

* : すべて実測値, ** : 金属 U 換算, *** : Fe_2O_3 換算

Table 3 FeCl₃ の蒸留実験

a) 不活性ガス流量: 100 ml/min

	全量	Fe量	W _{Fe}	A _{Fe}
サンプル量	206 mg	70.9 mg (FeCl ₃ 換算)	0.344	3
残留量	59 mg	28.2 mg (分析値)	0.479	1.72
揮発量	—	40.0 mg (分析値)	—	—
収率		96.2 %		

b) 不活性ガス流量: 180 ml/min

	全量	Fe量	W _{Fe}	A _{Fe}
サンプル量	150 mg	51.7 mg (FeCl ₃ 換算)	0.344	3
残留量	36 mg	19.1 mg (分析値)	0.53	1.40
揮発量	—	30.9 mg (分析値)	—	—
収率		96.7 %		

Table 4 UCl₄ の蒸留実験

	全量	U量	W _U	A _U
サンプル量	623 mg	390 mg (UCl ₄ 換算) 365.7 mg (3-2より)	0.627 0.587	4 4.73
残留量	571 mg	371 mg (分析値)	0.650	3.62
揮発量	—	< 0.2 mg (分析値)	—	—
収率		95.1 % (UCl ₄ 換算) 101.4 % (3-2のより)		

Table 5 UCl₄-FeCl₃ 混合物の蒸留

	全重量		U量	Fe量	W _U	A _U	W _{Fe}	A _{Fe}
	UCl ₄	FeCl ₃						
サンプル量	760 mg 353 mg	407 mg	221 mg ¹⁾ 207 mg ²⁾	140 mg ³⁾	.627 .587	4 4.73	.344	3
残留量 揮発量	438 mg —	—	214 mg · <0.2 mg ·	54.9 mg · 80.2 mg ·	— —	— —	— —	— —
収率			96.8 % ¹⁾ 103.3 % ²⁾	96.5 %				

- 1) UCl₄として換算 2) 3-2の結果より
3) FeCl₃として換算 * 分析値

Table 6 混合酸化物を塩化して得た混合塩化物の蒸留

	全重量 g	U as metal	Fe as metal	U/Fe
サンプル ¹⁾	0.779	0.0315	0.2021	0.156
蒸留残渣	0.442	0.0308	0.1350	0.228
蒸留物	—	0.0020	0.0711	0.028
揮発率	—	0.06	0.35	
収率	—	1.04	1.02	—

- 1) Table 2 中の サンプルE より計算

Table 7 各種 塩化物, 酸化物の融点, 沸点

compound	mp. °C	bp. (sp.) °C		compound	mp. °C	bp. (sp.) °C	
UO ₂	2878		→ UO ₂	SiO ₂	1550	2950	quartz
U ₃ O ₈	d. (1300)			SiCl ₄	- 70	58	
UO ₃	d.			Si ₂ Cl ₆	- 1	145	
UCl ₃	837	1657		CaO	2572	2850	
UCl ₄	590	789		CaCl ₂	772	1412	
UCl ₅	327	d.		Ca ₃ (PO ₄) ₂	1670		
UCl ₆	179	392		CaSiO ₃	1540		
FeO	1377		Ca ₂ SiO ₄	2130			
Fe ₃ O ₄	1597		P	44			
Fe ₂ O ₃	1594		P ₂ O ₅	580	605		
FeCl ₂	677	1012	PCl ₃	- 91	75		
FeCl ₃	306	315	PCl ₅	160	159		
Al ₂ O ₃	2054	2980					
AlCl ₃	(193)	s. 183					

mp.: melting point
 bp.: boiling point
 sp.: sublimation point

d.: decomposition
 s.: sublimation