



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	定電位制御されたフェリシアンイオンによる二酸化ウランの酸化溶解
Author(s)	大橋, 弘士; Ohashi, Hiroshi; 五十川, 哲男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 77, 127-136
Issue Date	1975-10-04
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41308
Type	departmental bulletin paper
File Information	77_127-136.pdf



定電位制御されたフェリシアンイオンによる 二酸化ウランの酸化溶解

大橋 弘士* 五十川 哲男* 諸住 高*

(昭和50年3月31日受理)

Oxidative Dissolution of Uranium Dioxide by Potentiostatically Controlled Ferricyanide Ions

Hiroshi OHASHI Tetsuo ISOGAWA Takashi MOROZUMI

(Received March 31, 1975)

Abstract

The rate of oxidative dissolution of uranium dioxide with ferricyanide ions was measured by the potentiostatically controlled coulometry. The rate and the total amount of the reaction were influenced by many factors including the concentration of ferricyanide, the kind and the concentration of supporting electrolytes, pH and temperature. The main product of the reaction was uranyl ions which formed the complexes competitively with ferrocyanide ions and with the anions of the supporting electrolytes. When the rate of the formation of uranyl ferrocyanide is predominant, an insoluble film produced on the surface of uranium dioxide inhibits further dissolution. Jander's equation was applicable to the initial rate of the reaction; and this fact suggests that the reaction proceeds predominantly by the film formation even in the initial stage. The film formation may be prevented by adoption of other supporting electrolytes which can form a soluble complex of high stability constant with uranyl ions.

1. 緒 言

天然に産するウランは主として UO_2 あるいは U_3O_8 の形で存在し、また動力用原子炉の核燃料は主として UO_2 セラミックスのペレットの形で使用されている。したがって、二酸化ウランの溶解反応は鉱物からのウランの浸出あるいは核燃料の再処理における重要な単位反応の一つである。最近になって、二酸化ウランの溶解は酸化溶解であることが認められ、腐食反応に類似した局部電池模型による解釈が行なわれている¹⁾。また溶解速度と溶液の酸化還元電位との間の関連性についての報告もある²⁾。しかしながら二酸化ウランの溶解に関しては今なお不明の点が多い。Needsらはフェリシアンイオンが二酸化ウランの酸化溶解剤となりうることを指摘しており、新しい溶解剤として興味をもたれるが、詳細については明らかでない点が多い。そこで、著者らが開発した酸化還元系を電気化学的に制御する方法を応用して、この反応について検討してみた。

* 原子炉材料学講座

2. 実験方法

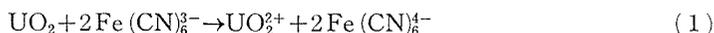
2.1 試料および試験溶液

本研究において用いた試料は市販の UO_2 粉末である。その公称純度は 99.927% U であり、主な不純物は Al (<10 ppm), Ca (<10), Cr (<100), Fe (500), Mn (10), Ni (50), Si (10), W (<20) および Zn (<10) である。試料は若干酸化しており、その組成は $\text{UO}_{2.08}$ であった。また Ar 吸着法によって求めた BET 表面積は $1.48 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

測定に用いた試験溶液はいずれも市販特級試薬と再蒸留水とによって調製した。

2.2 測定方法

フェリシアン化カリウムと支持電解質を含む 100 ml の電解液におおよそ 100 cm^2 の有効表面積の白金網電極を挿入し、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ レドックス電極系として働かせ、これを定電位制御することによって両イオンの濃度比 (正確には活量比) を一定に保持した。この電解液のなかに二酸化ウランを投入し、発生する電流から反応速度を求めた。すなわち、



という反応によって、溶液中の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 濃度が減少する傾向が生ずる。これを補償するため、白金網電極上において



という反応が起こり、溶液内の溶解反応とバランスするので、このポテンシオスタット電流を測定することによって溶解速度を求めることができる。ここで、 UO_2 試料投入前、ポテンシオスタット電流がほぼ零になることから、上述の反応以外の副反応が起こらないことを確かめた。また、電流を時間積分して、ある時間迄に反応した二酸化ウランの量を

$$Q(t) = \frac{1}{F} \int_0^t i(t) dt \quad [\text{g-equivalent}] \quad (3)$$

として求めた。ここで、 $i(t)$ はポテンシオスタット電流、 F は Faraday 定数である。

具体的な測定方法は既報³⁾に詳しく述べてあるものとほぼ同様なので、それを参照されたい。

測定は窒素ガス飽和条件下で行ない、主電極室の電解液はマグネティック・スタラーでかきまぜた。

3. 実験結果

3.1 フェリシアン濃度の影響

各種濃度のフェリシアン化カリウムと 0.3 mole/l 硫酸ナトリウム支持電解質を含み、pH を 2、酸化還元電位を 400 ないし 450 mV vs S.C.E. に一定に保った電解セル中に 50 mg の精秤した二酸化ウランを投入した際のポテンシオスタット電流の過渡応答例を Fig. 1 に両対数プロットして示した。電流の極性から溶液内反応が (1) 式によって表わされることが確認された。

電流は試料投入後、時間の経過とともに一度増大し、極大を経た後再び減少するという挙動を示した。この挙動は電気化学制御系の応答と溶液内の酸化物- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ イオン間の反応速度によって支配されるものであるが、時間の経過とともに主として後者に支配される特性を示した。

設定電位を変化させた時のポテンシオスタット電流の時間的変化を観測するという方法によって、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ レドックス電極系の定電位制御特性を調べてみた。設定電位のステップ状の変化にたいしてポテンシオスタット電流は時間とともに指数関数的に減少した。電流

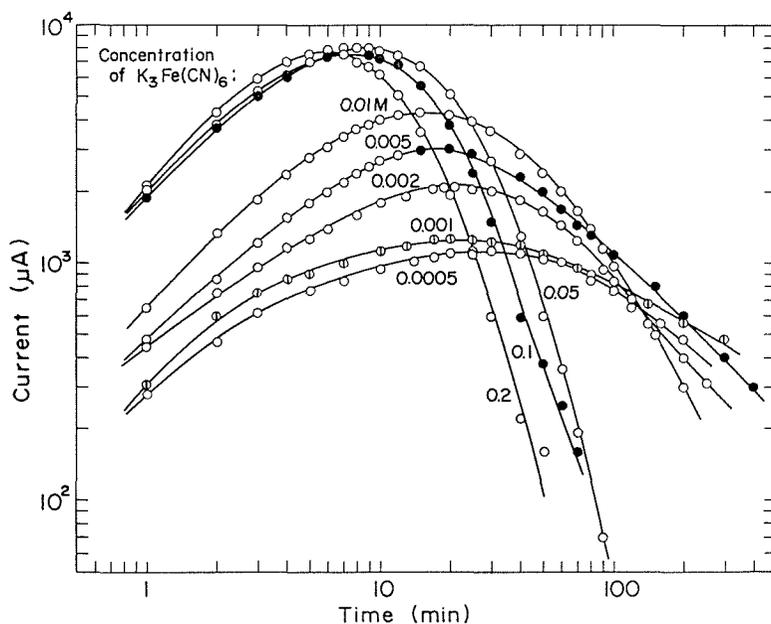


Fig. 1. An example of current transient after instant insertion of UO_2 specimen in electrolytic cell.

Solution, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 2, saturated with N_2 , 100 ml.

Temperature, 30°C .

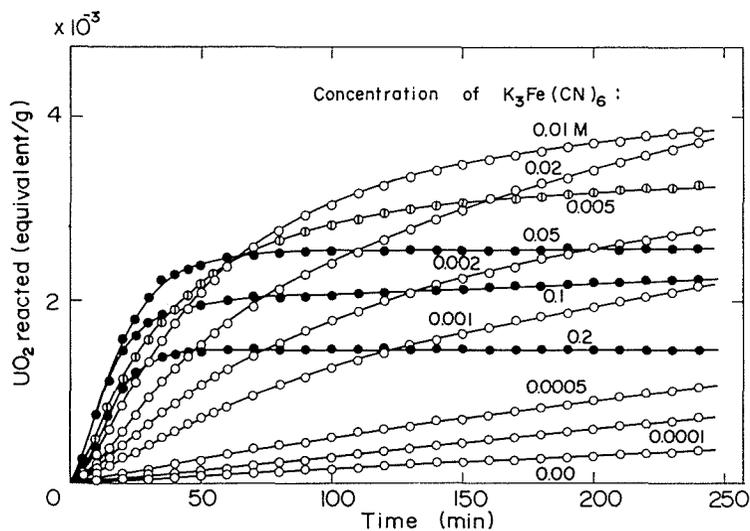


Fig. 2. Dependence of amount of reacted UO_2 on duration of reaction.

Solution, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 2, saturated with N_2 , 100 ml.

Temperature, 30°C .

たい時間の勾配から求めた電極系の応答をあらわすパラメーターはフェリシアン化カリウムの濃度によって多少変動したが、350ないし470 mVの電位範囲では 0.02 ないし 0.1 min^{-1} の範囲で設定電位とともに増大した。試料投入時の応答速度がこれよりもはるかに遅いことから、反応速度の変化を十分追従出来ることを確かめた。

(3)式によって反応量を求めたところ Fig. 2 に示すようになった。この図から明らかな様に、反応量はフェリシアン塩濃度が 0.01 mole/l までは時間とともに徐々に増大するが、 0.01 mole/l を超過すると初期の急速な酸化反応を経た後頭打ちになる傾向を示した。また、フェリシアン塩を全く含まない電解液においても、わずかの反応が認められたが、その量はフェリシアン塩を含む場合に較べて極めて少なく、二酸化ウランの酸化は主としてフェリシアンイオンによって起こることが認められた。そこで以下においては、試料投入後240分の反応量を、一応、全体的な反応量の目安とみなし、これに対する溶液側諸因子の影響を調べてみた。

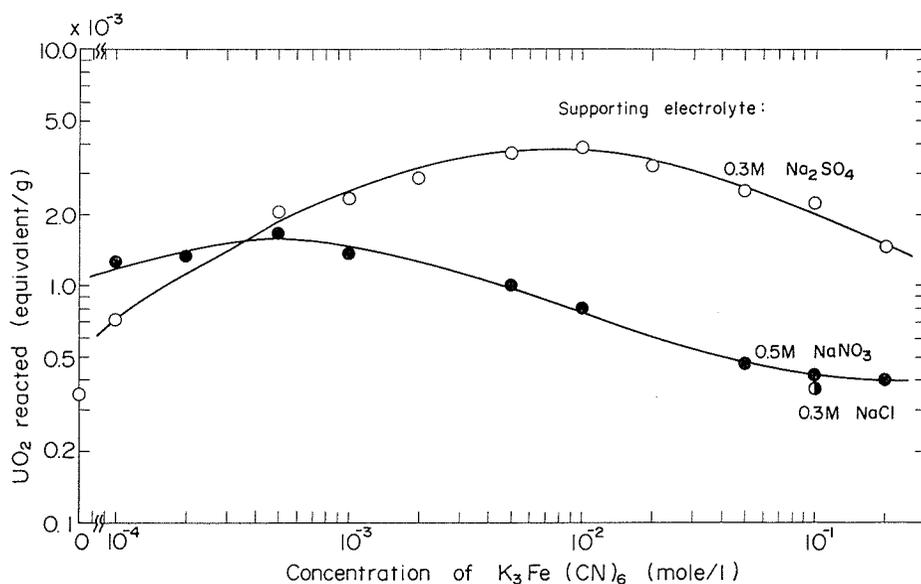


Fig. 3. Dependence of amount of UO_2 reacted within 4 hours on concentration of $K_3Fe(CN)_6$.

Solution, $K_3Fe(CN)_6$ +supporting electrolyte, pH 2, saturated with N_2 , 100 ml.
Temperature, $30^\circ C$.

まず、Fig. 3は240分までの反応量にたいするフェリシアン塩の影響を調べた結果を示したものである。ここで併せて支持電解質の差異による影響も検討したが、フェリシアン塩濃度のみならず、支持電解質の種類によっても大幅に変動することがわかった。支持電解質として硫酸ナトリウムを用いた場合、フェリシアン塩濃度が 0.01 mole/l まではフェリシアン塩の濃度増加とともに反応量が増大し、フェリシアン塩濃度が 0.01 mole/l 以上では逆にフェリシアン塩の濃度増加につれて反応率は低下した。支持電解質を硝酸ナトリウムにした場合には、硫酸ナトリウムの場合よりも全体的に反応量は低下したが、ほぼ同様のフェリシアン塩依存性を示した。塩化ナトリウムを支持電解質とした場合には硝酸ナトリウムの場合とほぼ同程度の反応量になった。

3.2 支持電解質濃度の影響

反応量にたいする支持電解質濃度の影響を硫酸ナトリウムを例として Fig. 4 に示した。反応

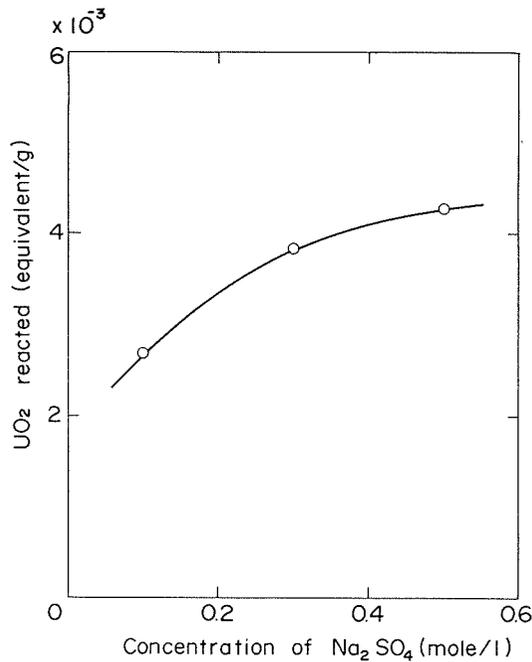


Fig. 4. Dependence of amount of UO₂ reacted within 4 hours on concentration of supporting electrolyte.

Solution, 0.01 M K₃Fe(CN)₆+Na₂SO₄, pH 2, saturated with N₂, 100 ml.
Temperature, 30°C.

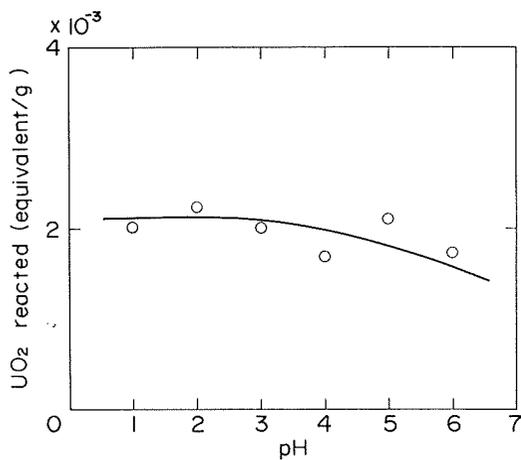


Fig. 5. Dependence of amount of UO₂ reacted within 4 hours on pH.

Solution, 0.1 M K₃Fe(CN)₆+0.3 M Na₂SO₄, saturated with N₂, 100 ml.
Temperature, 30°C.

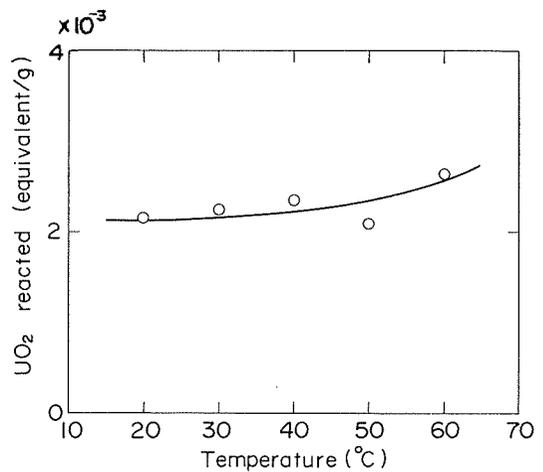


Fig. 6. Dependence of amount of UO₂ reacted within 4 hours on temperature.

Solution, 0.1 M K₃Fe(CN)₆+0.3 M Na₂SO₄, pH 2, saturated with N₂, 100 ml.

量は支持電解質濃度の増加とともに増大したが、濃度が高くなるにつれて影響が頭打ちになる傾向を示した。

3.3 pH と温度の影響

反応量に対する pH の影響を Fig. 5 に、また、温度の影響を Fig. 6 に示した。反応量は pH 3 程度までは pH にほとんど依存せず、pH 3 以上の高 pH においては若干低下した。また、温度が高くなると反応量が若干増大する傾向を示した。

4. 考 察

4.1 反応率について

50 mg の UO_2 が完全に酸化溶解してウラニルイオン UO_2^{2+} になると仮定すると 32.8 coulombs の電気量すなわち 6.80×10^{-3} equivalent/g が観測されるはずである。これにたいして Fig. 3 ないし Fig. 6 の 240 分反応量は少ない場合には計算値の 30% 程度、最大でもその 63% 程度に過ぎなかった。このように反応が 240 分程度で見掛上完結せず、頭打ちになる理由としては、種々の推測が可能である。その一つは反応生成物が全て UO_2^{2+} ではなく、溶液内において平衡値を保ちつつ U^{4+} も存在するために見掛上反応量が上述の 6.80×10^{-3} equivalent/g よりも少くなるという考え方である。しかし測定条件として用いた溶液の酸化還元電位は 400 ないし 500 mV vs S.C.E. の範囲であり、この電位範囲では熱力学的には圧倒的に UO_2^{2+} に優位であり、 U^{4+} の存在を考える必要は全くない。もう一つの考え方は測定開始後 240 分を経過しても反応が完全に終了しないために、測定値が過渡的なものであるとするものである。事実フェリシアンイオン濃度が 0.02 mole/l 以下のやや希薄な場合には試料投入後 240 分であっても 300 ないし 600 μA 程度の電流が観測され、反応がさらに進行していることが認められた。したがって、このような測定条件の場合にはこのような考え方も十分可能であろう。しかし、この考え方では、フェリシアン濃度が増加した際に反応が全く飽和してしまい、以後反応がほとんど停止して反応量が逆に低下する理由を説明できない。第 3 の考え方は次のようなものである。すなわち二酸化ウランはフェリシアンイオンによって酸化されてウラニルイオン UO_2^{2+} になるが、これは 100% 溶解せず、一部は溶液中のある種のアニオンと反応して、二酸化ウラン表面に難溶性の沈澱被膜を生成し、この被膜によって以後の反応の進行が阻害されるというものである。この沈澱被膜を確認する目的で、硝酸ウラニル溶液とフェリシアン化カリウム溶液とを混合してみたが、この場合には何ら沈澱の生成を認めなかった。安定度定数の既成値⁴⁾を調べてみたところ、フェロシアン化ウラニル塩の溶解度積は 7.07×10^{-12} であった。したがって、この難溶性沈澱被膜はフェロシアン化ウラニルであろうと推定された。そこで、硝酸ウラニル溶液とフェロシアン化カリウム溶液を混合してみたところ黒褐色の沈澱物を得た。したがって上述の推定は一応妥当なものであろう。この沈澱物および上述の実験において最大の 240 分反応量を示した 0.3 mole/l 硫酸ナトリウム、0.01 mole/l フェリシアン化カリウムおよび pH 2 という溶液に二酸化ウランを 240 分間浸漬し反応させた後、濾過残渣を水洗乾燥して得た試料について X 線回折を行ってみたが、いずれについても明確な回折像は得られず、かなり無定形に近い構造を有することが推測されるにとどまった。

いずれにせよ、Fig. 3 に示したように、240 分反応量がフェリシアン塩の濃度によって相違する理由は、二酸化ウランがフェリシアンイオンによって酸化されて生成したウラニルイオンがフェロシアンイオンあるいは支持電解質アニオンのいずれかと競争的に錯化し、難溶性フェロシアン化ウラニルおよび可溶性錯体の生成の速度が、フェリシアン塩たい支持電解質アニオンの濃度比によって相違するためと考えられる。この推論はフェリシアン塩濃度を一定とした場合、支

支持電解質の硫酸ナトリウム濃度が高くなると反応量が増大することからも支持される。また、支持電解質による反応性の順序は、Fig. 3 に示したように、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- \geq \text{Cl}^-$ の順序になったが、 UO_2^{2+} イオンとこれらのアニオンとの錯体の安定度定数は $\text{UO}_2^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ にたいし 50, $\text{UO}_2^{2+} - \text{NO}_3^-$ にたいし 0.5 および $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ にたいし $0.5 \sim 0.8 (\text{mole}/\ell)^{-1}$ とされており^{5),6)}、支持電解質による反応性の順序はこの順序とほぼ一致している。このことは上述の考えが一応正しいことを示しているものと思われる。

なお、400 ないし 500 mV vs S. C. E. の範囲では反応量にたいして溶液の酸化還元電位の影響は認められなかった。これはこの電位範囲においてはフェリシアンイオンたいフェロシアンイオンの濃度比が圧倒的に大きく、二酸化ウランとの反応によって生成するフェロシアンイオン濃度に較べて二酸化ウラン投入以前に存在するフェロシアンイオン濃度は無視しうること、また、速度論的な理由からフェリシアンイオンにより酸化されて生成したウラニルイオンは二酸化ウラン表面の極く近傍に存在するフェロシアンイオンによってのみ沈澱被膜を形成することが可能であるという二つの理由によって説明できる。二酸化ウラン表面を離脱できて溶液中に入ったウラニルイオンは水和イオン、支持電解質アニオンとの錯イオンあるいはフェロシアン化ウラニルとして存在しているものと思われる。

4.2 初期反応速度を支配する因子

上述した結果は試料投入後 240 分間の反応量であって、二酸化ウランの全体的な反応性の一応の目安を与えることは出来るが、反応速度は反応時間の経過とともに大幅に変動するので、反応の全過程を通して一つの速度式で表わすことは困難である。しかし、この様な場合にも反応初期における速度から反応速度式を決定することができる。そこで、反応の初期に限定して可能な速度式の適用を試みた⁷⁾。

二酸化ウランの粒子が球形であり、反応によっては外径不変であり、反応物あるいは生成物が反応界面と生成物—溶液界面の間を拡散する段階が律速段階である場合（内部拡散律速）には、Jander の式

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k_1 t^{1/2} \quad (4)$$

が適合する。ここで、 $k_1 = (2DC)^{1/2}/r_0$ は見掛けの反応速度定数、 x は反応率、 D および C は拡散種の拡散定数および溶液内濃度、 r_0 は球形と仮定した粒子の半径、 t は反応時間を示している。一方反応中外径不変であって、固体表面上の反応が律速の場合（反応律速）および外径が反応の進行と共に減少し、かつ固体と溶液の界面を拡散する段階が律速段階である場合（外部拡散律速）には速度式は

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k_2 t \quad (5)$$

となる。ここで、見掛けの速度定数は $k_2 = k_0 C / r_0 d_s$ であり、 k_0 は単位表面積あたりの速度定数、 d_s は固体の比重である。 x, t, C および r_0 は (4) 式の場合と同様な内容を示している。

Fig. 2 に示した観測値に (4) および (5) 式を適用して Fig. 7 および Fig. 8 のような結果を得た。いずれの速度式も測定値が頭打ちを示すよりもかなり以前の測定初期にのみ適合したが、どちらかと言うと Jander の式の方がより長時間に亘って適合することが判明した。したがって、以下の解析は Jander の式によって行なうこととした。

直線の勾配として求めた速度定数は Fig. 9 ないし Fig. 11 に示すとおりである。初期反応速度はフェリシアン塩濃度が 0.05 mole/ℓ までは塩濃度の増加とともに増大し、これ以上の濃度では逆に濃度の増加とともに減少した。また、初期反応速度は pH 3 程度までの低 pH においては

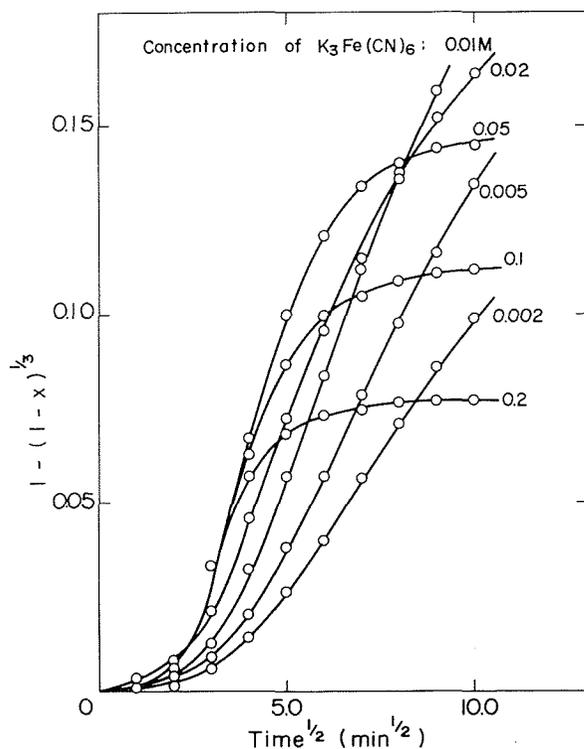


Fig. 7. Plot of reaction rate after Jander's equation, $1 - (1-x)^{1/3} = k_1 t^{1/2}$.
Solution, $K_3Fe(CN)_6 + 0.3 M Na_2SO_4$, pH 2, saturated with N_2 , 100 ml.

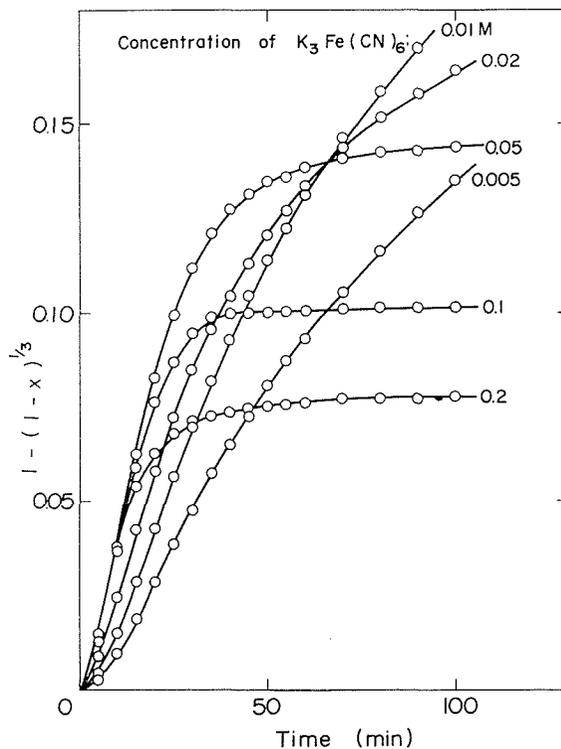


Fig. 8. Plot of reaction rate after the equation, $1 - (1-x)^{1/3} = k_2 t$.
Solution, $K_3Fe(CN)_6 + 0.3 M Na_2SO_4$, pH 2, saturated with N_2 , 100 ml.
Temperature, 30°C.

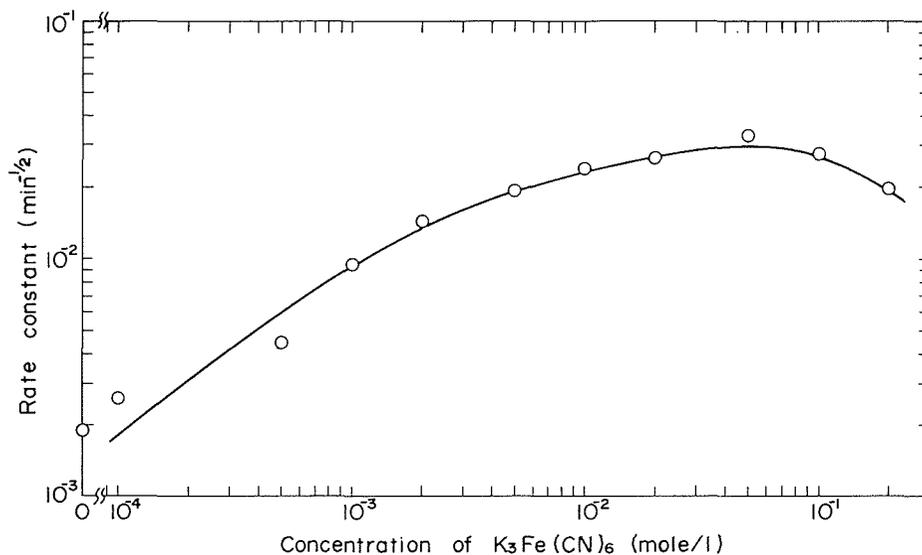


Fig. 9. Dependence of rate constant on concentration of $K_3Fe(CN)_6$.
Solution, $K_3Fe(CN)_6 + 0.3 M Na_2SO_4$, pH 2, saturated with N_2 , 100 ml.
Temperature, 30°C.

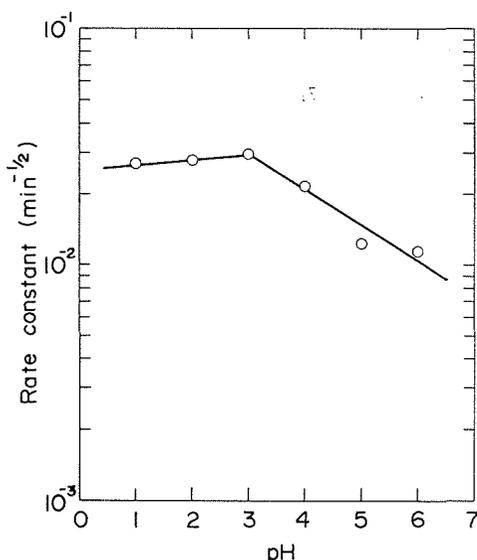


Fig. 10. Dependence of rate constant on pH.
Solution, 0.1 M $K_3Fe(CN)_6$ +0.3 M Na_2SO_4 , saturated with N_2 , 100 ml.
Temperature, 30°C.

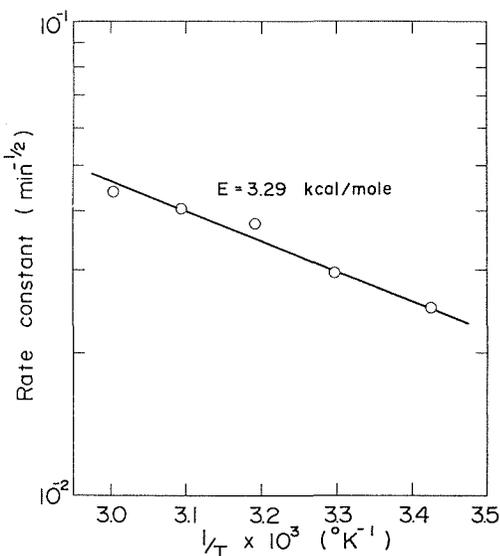


Fig. 11. Arrhenius plot of rate constant.
Solution, 0.1 M $Fe(CN)_6$ +0.3 M Na_2SO_4 , pH 2, saturated with N_2 , 100 ml.

pH によってほとんど相違がないが、pH 3 以上においては pH が高くなるとともに低下する傾向を示し、水素イオン濃度のおおよそ $1/6.5$ 乗に比例した。

反応速度定数の温度依存性から反応の活性化エネルギーとしておおよそ 3.3 kcal/mole という値を得た。なお、pH 2、温度 30°C においてフェリシアン塩濃度を 0.1 mole/l、支持電解質を 0.3 mole/l 硫酸ナトリウムとした場合、速度定数は 400 ないし 500 mV vs S.C.E. の範囲においては溶液の酸化還元電位によって変わらず、ほぼ $2.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ となった。また、同様の測定条件において支持電解質濃度のみを 0.1 ないし 0.5 mole/l の範囲で変えても速度定数には相違が見出されず、おおよそ $2.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ となった。なお、これらの速度定数にたいして電極系の応答速度の影響がないことは確認している。

5. 結 言

定電位制御したフェリシアン化カリウム溶液による二酸化ウランの酸化溶解反応を研究した。反応速度と最終反応量にたいして、フェリシアン塩濃度、支持電解質の種類と濃度、pH および温度等の諸因子が影響する。ウラニルイオンはフェロシアンイオンおよび支持電解質アニオンと錯化競争反応をおこし、前者との反応速度が後者とのそれよりも大きい場合には、二酸化ウラン表面に難溶性のフェロシアン化ウラニルの沈澱被膜が生成し、以後の反応の継続を阻害する。この性質は実用的な観点から見ると好ましくない。しかし、ウラニルイオンとの可溶性錯体の安定度定数の大きなアニオンを十分に含んだ溶液を使用すればこの問題を解決できる可能性がある。

初期反応速度にたいしては Jander の速度式が適合する。このことは初期においても造膜反応型で反応が進行することを示唆している。

文 献

- 1) F. Habashi and G. A. Thurston: *Energia nucleare* **14**, 238 (1967).
- 2) C. R. S. Needs and M. J. Nicol: Report of National Institute for Metallurgy, South Africa, No. 1380 (1972).
- 3) 大橋弘士, 広原邦彦, 諸住 高: *電気化学* **38**, 208 (1970).
大橋弘士, 広原邦彦: 同上 **40**, 872 (1972).
大橋弘士: 同上 **40**, 966 (1972).
- 4) I. V. Tananaev, M. A. Glushkova and G. B. Seifer: *Zhur. Neorg. Khim.*, **1**, 66 (1956).
- 5) S. Ahrland: *Acta Chem. Scand.*, **5**, 1151 (1951).
- 6) idem: *ibid.*, **5**, 1271 (1951).
- 7) 鍵谷 勤: 化学反応の速度論的研究法 (1970), p. 389, 化学同人.