

フッ化物揮発法の開発に向けたアンチモン化合物のフッ化反応に関する検討

Study on fluorination reaction of antimony compounds for development of fluoride volatility method

*渡邊 大輔¹、秋山 大輔¹、佐藤 修彰¹

¹ 東北大

核分裂生成物の構成元素の一つであるアンチモンについて、フッ化物揮発法における移行挙動を理解するため、熱重量・示差熱分析法によりアンチモン化合物のフッ化反応を評価した。酸化アンチモンは約 350 °C 以上でフッ素と反応して揮発した。アンチモンの 5 価への酸化反応を伴い、オキシフッ化物を経由して SbF₅ を生成したと考える。

キーワード：再処理、フッ化物揮発法、核分裂生成物、アンチモン

1. 緒言

フッ化物揮発法では使用済燃料をフッ化剤と反応させ、生成したフッ化物の蒸気圧の差を利用して核燃料物質を選択的に揮発分離して回収する。アンチモンは使用済燃料に含まれる核分裂生成物元素の一つであり、フッ化物の熱力学データが少ないことからフッ化物揮発法における移行挙動の検討が難しい元素である。本研究では、フッ化物揮発法におけるアンチモンの移行挙動を検討する第一段階として、アンチモン化合物のフッ化反応について反応温度および反応経路を熱重量・示差熱分析法により明らかにすることを目的とした。

2. 実験

アンチモン化合物のフッ化反応の熱重量・示差熱分析には、アルゴン雰囲気グローブボックス内に設置された熱天秤 (Rigaku, Themoplus 2) を用いた。フッ化するサンプルには金属 Sb、SbF₃、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅ を用いた。各実験におけるサンプル重量は 10 mg 程度とした。供給ガスの流量は 60 ml/min、F₂ 濃度は 1.7%、キャリアガスは Ar と N₂ の混合ガスとした。昇温速度 2、5、10 °C/min で常温から 500 °C までサンプルを加熱しながらフッ素ガスを供給し、その時のサンプルの重量変化および熱量変化を測定した。

3. 結果および結論

Sb₂O₃ および Sb₂O₅ をフッ素ガスと反応させた結果 (重量変化 (ΔM) および熱量変化 (DTA)) を図 1(a)(b) にそれぞれ示す。いずれの酸化アンチモンの場合でも、約 350 °C 以上で発熱を伴い重量が減少した。Sb₂O₅ の場合は緩やかな発熱ピークのみが、Sb₂O₃ の場合は緩やかな発熱ピークと重なって急激な発熱ピークも見られた。この結果から、酸化アンチモンとフッ素ガスとの反応には緩やかな発熱反応と、Sb₂O₃ の場合にのみ見られる急激な発熱反応の 2 種の反応があるとわかった。

アンチモンの価数は最大で 5 価のため、Sb₂O₅ のフッ化反応ではアンチモンの価数の変化は伴わず、酸素原子とフッ素原子の交換反応のみが起こる。アンチモンの 5 価のオキシフッ化物が存在[1]し、かつ SbF₅ の沸点が 142.7 °C [1]と報告されていることから、Sb₂O₅ のフッ化反応で見られた重量減少を伴う緩やかな発熱反応は酸素原子とフッ素原子の交換反応によりオキシフッ化物を経由して SbF₅ を生成する反応と考える。

Sb₂O₃ の場合、フッ素と反応して SbF₃ もしくは SbF₅ を生成して揮発する可能性がある。SbF₃ は 190 °C 以上でフッ素と反応して SbF₅ を生成したため (結果は図示せず)、350 °C 以上では Sb₂O₃ はフッ化により SbF₅ を生成して揮発したと考える。Sb₂O₃ から SbF₅ を生成するためにはアンチモンの酸化が必要となるため、急激な発熱反応はアンチモンの酸化反応に相当すると考える。したがって、Sb₂O₃ の場合、アンチモンが 5 価に酸化されてオキシフッ化物を生成した後、酸素原子とフッ素原子が交換して SbF₅ が生成したと考える。

以上のように、酸化アンチモンとフッ素ガスとの反応では、アンチモンの 5 価への酸化反応を伴い、アンチモンのオキシフッ化物を経由して SbF₅ が生成すると考える。

参考文献

[1] Odile C., CEA-BIB-236, 1982.

*Daisuke Watanabe¹, Daisuke Akiyama¹ and Nobuaki Sato¹

¹Tohoku Univ.

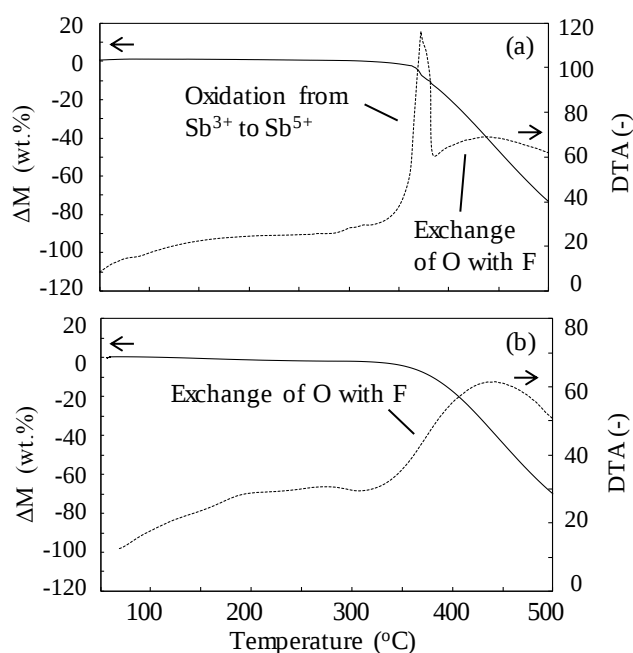


図1 アンチモンのフッ化試験結果
(a)Sb₂O₃、(b)Sb₂O₅、昇温速度：5°C/min