

氏名	たき とみ ひろ 瀧 富 弘
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成13年2月14日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和52年3月 茨城大学工業短期大学部機械工学科第二部 卒業
学位論文題目	含ウラン鉱石の塩化および熔融塩処理とキレート樹脂による 分離回収
論文審査委員	主査 東北大学教授 藤野威男 東北大学教授 秋葉健一 東北大学教授 板垣乙未生 東北大学助教授 佐藤修彰

## 論文内容要旨

### 第1章 序論

ウラン鉱中のウランの選鉱に関しては、有効な方法は少ないので、通常は粉碎したのち、直接に酸またはアルカリで鉱石中のウランを浸出する湿式法が採用されている。酸浸出では硫酸が鉱酸の中で最も安価であるために採用されている。また、アルカリ浸出は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のような炭酸塩が使用されている。これは炭酸イオンがウラニル(VI)イオンと特異的に安定な錯体をつくり、溶解するためである。ふつうは酸浸出法が用いられるが、鉱石中に炭酸塩が  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  換算で 5-6 %以上含まれていると酸の消費量が大きくなるので、その場合には  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浸出が行われる。しかし、湿式法には制約と限界があり、鉱石によっては使うことができないため、乾式法が期待される。ところが乾式法による浸出、製錬の研究は現在まで非常に少ない。

本研究では従来の湿式法では経済的に成り立たない含ウランリン鉱石から、乾式法によりウランを回収する経済性の高い技術の開発を目指して、基礎的研究を行う。すなわち、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  の様な固体塩化剤を炭素共存下で使用する方法、および塩素ガスを塩化剤とする塩化揮発の研究を行う。各種金属の塩、酸化物、硫化物、窒化物などの化合物は塩化剤との加熱により塩化物を生成し、塩化物は一般に揮発性が高い。そこで、系内の酸素分圧、塩素分圧、水蒸気分圧、反応温度、反応時間などの塩化条件を変えて、選択分離の最適条件を求める。つぎに、高品位かつ大規模鉱床として重要性の高い不整合関連型ウラン鉱石からの不純物除去、有価金属の回収を研究する。これら鉱石にはヒ素、ラジウムなどの有害元素が含まれるが、ニッケル、モリブデンなどの有価金属も含まれる。これらの元素は効果的に分離回収する技術が確立されていないため、混在したまま廃棄保管されているのが現状である。本研究ではナトリウム塩を用いた鉱石中のウランおよびラジウムの複合酸化物化と選択的浸出、ならびに残渣からの除去に関する処理プロセスを調べる。複合酸化物は酸に易溶であるため、分離が可能となる。つぎにウラン鉱石の硫酸浸出液中に含まれるウランとともに、不純物中の有価金属も選択的に分離回収することを目指し、キレート樹脂を用いた処理法を調べる。キレート樹脂の使用は、金属イオン間の選択性が高いほか、微量成分を分離濃縮する目的に適している。そこで、本研究

ではウラン、ニッケル、ヒ素を主成分とし、モリブデン、鉄、アルミニウムを副成分とする鉱石から、ウラン、モリブデン、ニッケルを回収し、さらに相互分離する処理プロセスの研究を行う。

## 第2章 熱力学的考察

リン酸塩鉱物を主体とする低品位ウラン鉱石から塩化揮発法によるウランの乾式製錬の可能性について熱力学的な検討を行った。また、ウラン鉱石に水酸化ナトリウムを加え、加熱することによりウランの複合酸化物をつくり、この複合酸化物が酸に容易に溶けることを利用して残渣処理を行う技術についても熱力学的な検討を行い、複合酸化物の生成の可能性を調べた。

塩化揮発法については、 $M-Cl_2$  および  $M-Cl_2-O_2$  系について塩化物を生成する反応の標準ギブス自由エネルギー $\Delta G^\circ$ を温度の関数として求め、ポテンシャル状態図をつくって比較・検討した。つづいて、 $Ca_3(PO_4)_2$  が反応する可能性について調べた。結果は以下のようにまとめられる。1) 鉱石中のウランの塩化処理は塩素分圧、酸素分圧の制御により可能である。2) カルシウムは塩化せず、ウランを選択塩化する分圧領域が存在する。3) ウランの高率揮発化を図れば鉄も揮発する。しかし、アルミニウム、ケイ素、リンの塩化揮発は殆ど起こらない。4) カルシウムがリン酸塩で存在した場合には $CaCl_2$ が生成し、 $1000^\circ C$ では融解相を形成する。5) 鉄は塩化するが、 $UCl_4$ と $FeCl_3$ の凝縮温度が大きく異なるので、ウランと鉄の分離は可能である。

ウラン鉱石中のウラン酸化物を $NaOH$ と加熱・反応させ、ウランの複合酸化物を生成する反応の可能性を計算した。すなわち、 $UO_2$ 、 $U_3O_8$ 、 $UO_3$ について、 $Na_3UO_4$ 、 $Na_2UO_4$ を生成する反応の $\Delta G^\circ$ を求め、比較・検討した。その結果、ウランのいずれの酸化物も $NaOH$ との反応の $\Delta G^\circ$ は、室温から $1000^\circ C$ までの広い温度範囲にわたって大きな負の値を示し、反応が進むことが分った。

## 第3章 固体塩化剤による含ウラン鉱の乾式処理

中央アフリカ産バクーマ鉱石に対し、固体塩化剤 $NaCl$ ならびに $CaCl_2$ を炭素共存下で加熱して、ウランを塩化揮発させる実験を行った。微粉碎した鉱石に $NaCl$  20 wt%、活性炭素 5 wt%を加えて、よく摩砕・混合した後、ペレットに成型し、所定の温度( $700-1000^\circ C$ )で120分間加熱して生成物を調べた。鉄は温度が上昇するとともに揮発率が増加し、 $1000^\circ C$ で70%に達した。しかし、ウランは $1000^\circ C$ でも残渣中に止まり、全く揮発しなかった。イオウ粉末 2 wt%を加えて実験を行ったが、やはりウランは全く揮発しなかった。 $CaCl_2$ を用いた場合には鉄の揮発率は高まり、 $600^\circ C$ から塩化が始まって、 $1000^\circ C$ では90%以上の揮発率を示したが、ウランは $1000^\circ C$ でも塩化がみられなかった。熱力学的にウランの反応のポテンシャル関係を計算してみると、 $NaCl$  および  $CaCl_2$  が塩素を放出してそれぞれ $Na_2O$ 、 $CaO$ になる共存線上の $UCl_4$ の蒸気は $600-1000^\circ C$ で低いので、実験の結果は納得される。理論上は温度をさらに上げるか、あるいは $FeS_2$ を添加すればウラン塩化の可能性はあるが、高温は経済性に問題があり、また硫化物の使用は一般に好まれないので、さらにこの方法を追求することは避けた。しかし、本実験の結果をみると、鉄はほぼ定量的に揮発除去されるので、ウラン塩化の前処理に使えば以後、鉄の分離が不必要になり、この方法は大いに有望であることが分った。

## 第4章 塩素を用いた含ウラン鉱の乾式塩化処理

中央アフリカ産バクーマ鉱石に対し、炭素共存下で塩素ガスを流しながら加熱して、ウランを塩化揮発させる実験を行った。微粉碎した鉱石に1.2倍等量の活性炭粉末(36 wt%)を加えて摩砕・混合の後、塩素-窒素混合ガスを流しながら電気炉の温度を次第に上げ、塩化反応を観察した。揮発した塩化物は

トラップに回収した。塩素，窒素流量各 200 ml/min，反応時間 120 分の反応条件でみると，ウラン，リン，アルミニウムは 650°C から 950°C まで温度が高いほど揮発率が高い。ウラン，鉄，リンの揮発率は 950°C で 90 % 以上に達している。しかし，アルミニウムは若干低く，950°C で 86 % であった。一方，カルシウムは反応温度によらず殆ど揮発しない。また，ケイ素も揮発率が低く，950°C で 20-30 % 程度であった。炭素の添加量を変えてみると，鉄は 15 wt% の添加で既に 100 % 近くの揮発率を示している。ウラン，リン，アルミニウムの揮発率は添加量とともに増加し，90 % のウラン揮発率を得るためには 20 % 以上の活性炭を必要とする。つぎにウランのみを選択的に塩化揮発させ，リン，アルミニウム，ケイ素を塩化させずに残すために，塩素に酸素を添加して実験を行った。微粉碎した鉱石に炭素 5 wt% を添加し，塩素流量 100 ml/min，酸素 25 ml/min，窒素 375 ml/min で 60 分間反応させた場合，ウランは 950°C で 90 % 以上の揮発率を示す。一方，酸素添加によりリン，アルミニウム，ケイ素の揮発率は著しく低下し，アルミニウムで 10 %，リン，ケイ素は数% になった。すなわち，酸素を加えた塩素の使用により，目的条件を満たすウランの選択塩化ができた。

### 第 5 章 ナトリウム塩を用いた含ウラン鉱の熔融塩処理

ナトリウム塩としては NaOH，NaCl および NaCl+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合塩について調べた。鉱石との反応は NaOH が最もよく進んだ。NaCl と NaCl+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> では反応は十分に進行しなかった。そこで，以下は NaOH について記す。鉱石 5 g に NaOH を加え，350°C で 1 時間加熱した試料の添加量依存性をみると，NaOH 10 g 以上で未反応鉱石は無くなった。生成物はまず水で浸出し，つづいて 1 M 硝酸で浸出した。結果をみると，ウランもラジウムも水には浸出されない。しかし，水は残存 NaOH を除去する効果がある。硝酸で浸出すると，残渣中のウラン，ラジウムが減少しており，硝酸へこれら元素が溶出したことが分る。特にラジウムは殆ど検出されず，酸への完全な浸出が認められた。反応の際にウランは酸化されて U(VI) となるので，酸化力を増すために NaOH との反応中に大気ないしは酸素ガスの吹き込みを行い，その効果について検討した。大気流下の実験では粉碎鉱石 1.5 g，NaOH 6 g を横置き炉にセットし，空気を流しながら 350°C まで加熱した。反応時間の影響をみると 30 分で十分であることが分った。ガス吹き込みなしの場合には残渣中のウラン量は約 30 % であったが，大気流下では 7.2-15.6 %，酸素吹き込み条件下では 0.9-1.9 % に下がった。すなわち，残渣中のウランは大気吹き込みにより 1/3 に下がり，酸素吹き込みでは 1/30 に下がる。したがって，酸素吹き込み反応を採用すれば，ウラン，ラジウムともにほぼ完全に鉱石から除去が可能であることが分った。

### 第 6 章 キレート樹脂を用いた含ウラン鉱からのウランと不純物の分離回収

不整合関連型ウラン鉱床としてウラン，ニッケル，ヒ素を主成分とし，モリブデン，鉄，およびアルミニウムを副成分とするカナダ産ミッドウェスト鉱石の硫酸浸出液からウラン，モリブデン，ニッケルおよびヒ素を分離回収するプロセスを研究した。硫酸浸出液をメチレンホスホン酸型キレート樹脂 (RCSP) のカラムに通すとウランとモリブデンが選択的に吸着され，鉄，アルミニウムは若干吸着されるが，ヒ素とニッケルは全く吸着されない。吸着イオンの分別溶離のため，1 M CH<sub>3</sub>COONa，1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，水，6 M HCl の順に通液した。CH<sub>3</sub>COONa により，まず殆どのモリブデンと若干のアルミニウムならびに微量のウランが溶出する。つぎに Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に変えるとウランが効率よく溶出し，その最大濃度は 21 g/l に達する。6 M HCl では鉄が溶離される。ウラン鉱石のチタン含量が多い場合にはチタンがウランよりも RCSP に強く吸着されることから，分別溶離が必要となる。この場合，まず 1 M CH<sub>3</sub>COONa によりモリブデンを溶離したのち，3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-0.5 M EDTA 溶液によりチタンを溶離

する。つづいて1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  でウランを溶離する。3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ -0.5 M EDTA の使用はチタンがこれら試薬と安定な錯体をつくることを利用した。モリブデン溶液中に混入した微量のウランは Duolite C-467 のカラムにモリブデンの  $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶液を pH を 9 に調整したのち通液した。モリブデンは全く吸着されず、そのまま溶出したが、ウランは完全に吸着・分離された。つぎに分別溶離後の溶液からニッケルを回収した。硫酸浸出液を RCSP カラムに通液後、pH を 5 に調整し、生成した沈殿をろ別し、ろ液をイミノ二酢酸型キレート樹脂 Dowex-A1 に通液することにより、ヒ素を溶離し、ニッケルを定量的に吸着してニッケルを分離・回収することができた。

## 第7章 総括

本章は本論文の内容を要約している。本論文では含ウラン鉱石からのウランおよび不純物の分離回収に関して、従来の湿式製錬法では経済的に成り立たない含ウランリン鉱石を対象にした乾式塩化揮発法ならびに環境保全を考慮した鉱石残渣中のウランおよびラジウムの回収について、熔融塩処理法の基礎的な研究を行った。ウランを分別揮発する塩化処理法を見出すとともに鉱石残渣からのウラン、ラジウムの除去に成功した。また、高品位かつ大規模鉱床として重要性の高い不整合関連型ウラン鉱床のウラン鉱石を対象に、硫酸浸出液中に含まれるウランおよび有価金属の回収と、不純物の除去についてキレート樹脂を用いた分離・回収の研究を行い、各種の元素を十分の純度で分離することができた。

本研究により得られた成果は、従来の湿式法では困難なリン鉱石からのウランの分離・回収に応用することができる。また、本方法はウランの製錬に関して高い経済性をもつ工程を提供するのみでなく、製錬工程で発生する廃棄物に含まれる有害元素を除去し、有価金属を分離・回収することで、環境負荷の低減へ大きく寄与するものと期待される。

## 審査結果の要旨

ウラン鉱からウランを選鉱・製錬する技術は採掘の可能性を左右する大きな要素となる。ウラン鉱の製錬には通常、粉碎のち直接、酸またはアルカリで浸出する湿式法が採用されている。この方法には限界があり、場合により経済性と環境負荷の観点から乾式法が求められる。しかし、乾式法の研究は現在まで非常に少ない。本研究では従来の湿式法では経済的に成り立たない含ウランリン鉱石から乾式塩化揮発法によりウランを分離回収するための基礎的研究を行った。すなわち、固体塩化剤の検討のち、鉱石に活性炭を添加し、これに塩素、酸素の混合ガスを流しながら加熱・塩化させる方法を開発し、ウランのみを揮発分離することに成功した。また、鉱石残渣をナトリウム塩と加熱し、複合酸化物としてウラン、ラジウムを酸に浸出、除去した。つぎに硫酸浸出液からウランとともに有価金属を選択的に回収するキレート樹脂処理法の研究を行い、微量成分の分離濃縮の目的を果たすことができた。本研究は、これらの研究成果についてまとめたもので、全編7章より成る。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では塩化揮発法によるウランの乾式製錬について熱力学計算を行った。すなわち塩化物生成反応の標準ギブス自由エネルギーを求め、ポテンシャル状態図から塩素化の可能性を確認した。また、鉱滓の複合酸化物化法について熱力学的な検討を行った。

第3章では固体塩化剤による含ウラン鉱石の乾式処理について実験と検討を行った。鉱石を炭素共存下で塩化ナトリウムと加熱すれば、鉄が定量的に塩化・揮発し、鉄除去の前処理法として用いることができることが分った。

第4章では塩化ガスを用いた塩化揮発法について研究した。鉱石に少量の活性炭を添加し、塩素を流しながら加熱することにより、ウランをほぼ定量的に塩化した。つぎに塩素に酸素を加えた混合ガスで塩化を行い、アルミニウム、リン、ケイ素などの塩化を抑え、ウランのみを選択的に塩化・回収した。

第5章はナトリウム塩を用いた含ウラン鉱石の熔融塩処理について述べている。鉱石残渣から環境に有害なウラン、ラジウムを除去するため、残渣に水酸化ナトリウムを加え、酸素気流中で加熱して混合酸化物（ウラン酸塩）とした。これを希酸に溶解して、ほぼ完全にウラン、ラジウムを鉱滓から分離した。

第6章ではキレート樹脂を用いた含ウラン鉱石からのウランと不純物元素の分離回収について研究した。すなわち硫酸浸出液からウラン、モリブデン、ニッケルおよびヒ素を分離回収するプロセスを調べた。各種キレート樹脂を使い、溶離液を変えて分別溶離した。また、チタンをウランから定量的に分離回収した。

第7章は総括であり、本研究の成果をまとめて展望を述べている。

以上要するに本論文は、通常の湿式法では成り立たないリン鉱石から乾式塩化揮発法によりウランのみを選択的に分離回収する技術を開発し、複合酸化物化によりウラン鉱滓から環境に好ましくない影響を与えるウランとラジウムを完全に除去し、また、キレート樹脂を用いて硫酸浸出液から多種類の有価金属を定量的に分離回収したもので、核燃料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。