

ウラン溶液の処理方法について（その1）

1999年4月

核燃料サイクル開発機構
人形峠環境技術センター
環境保全課

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒708-0698 岡山県苫田郡上斎原村1550

核燃料サイクル開発機構 人形峠環境技術センター

施設管理部 管理課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:Co-ordination Section. Facility Management Division. Ningyo-Toge Environmental Engineering Center. Japan Nuclear Cycle Deveropment Institute 1550, Kamisaibara-son, Tomada-gun, Okayama-ken, 708-0698, Japan

核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Deveropment Institute) 1999

ウラン溶液の処理方法について（その1）

野広 哲也^{*-1}，滝 富弘^{*-1}

要 旨

人形峠環境技術センターのヒープリーチング施設のタンクにウラン溶液（坑水処理施設で回収されたウラン溶離液）が貯留されている。

そこで屋外タンクに貯留されているウラン溶液及び今後発生するウランの溶離液の処理方法について技術的，経済性の観点から新たな処理プロセスの確立を行い，処理を行う計画にある。

本報告書は，(1)ウラン溶液に直接過酸化水素を加えてウランの酸化物を製造する処理法についての予察試験及び(2)ウラン溶液を樹脂に通液してウラン濃度を高めた後に，過酸化水素を加えてウランの酸化物を製造する処理法（樹脂の選定並びにウランの吸着・溶離），について平成10年度の成果をまとめたものである。

*-1 環境保全技術開発部 環境保全課

April 1999

Recovery of Uranium in the eluted solution from waste water treatment Facilities at Ningyo-toge Environmental Engineering Center (Part1)

Tetuya Nohiro ^{*-1}, Tomihiro Taki ^{*-1}

Abstract

In Ningyo-toge Environmental Engineering Center, uranium eluted solution from Uranium Recovery Facility is stored in a vessel of Heap Leaching Facility.

In consideration of technical and economical aspects, we have studied to eliminate uranium from the solution by means of adsorption method.

This report summarizes the experimental results of basic study on the uranium absorption by ion exchange resins in order to develop the uranium treatment process.

*-1 Environmental Management Section

1. はじめに

人形峠環境技術センターのヒープリーチング施設のタンクにウラン溶液（坑水処理施設で回収されたウラン溶離液）が貯留されている。現在、処理法が確立されていないため、タンク内で貯留しているが処理方法を確立し、処理していく計画である。

そこでウラン溶液の処理方法の確立に向けて、次の2通りの処理方法について試験を行い技術的、経済性の観点から処理プロセスを選定したい。

(1)ウラン溶液に直接過酸化水素を加えてウランの酸化物を製造する処理法

(2)ウラン溶液を樹脂に通液してウラン濃度を高めた後に、過酸化水素を加えてウランの酸化物を製造する処理法

今年度は、(1)の処理法についての予察試験及び(2)の処理法についての樹脂の選定並びにウランの吸着・溶離試験を行ったので、その結果について報告する。

2. ウラン溶液の元素分析

ヒープリーチング施設のタンクから採取したウラン溶液の元素分析を行った。

2. 1 分析方法

2. 1. 1 ウラン溶液中の金属イオンの定量

屋外タンク下部の取り出しバルブから採取したウラン溶液 2 ml を硝酸で分解した後、100 ml メスフラスコに入れ純粋で標線まで希釈し、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置により分析した。以下金属イオンの分析には、同装置を使用した。

2. 1. 2 ウラン溶液中の陰イオンの定量

ウラン溶液 0.1 ml を 100 ml メスフラスコに入れ純粋で標線まで希釈し、イオンクロマトアナライザにより分析した。以下陰イオンの分析には、同装置を使用した。

2. 1. 3 分析装置

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置：日本ジャーレル・アッシュ(株) IC AP-577型

イオンクロマトアナライザ：横河アナリティカルシステムズ(株) IC7000シリーズⅡ

2. 2 ウラン溶液の分析結果

ウラン溶液中の各イオンの分析結果を表 2-1 に示す。

表 2-1 からわかるようにウラン以外に鉄、マンガンが多く含まれているが、これは坑水処理施設での排水の処理過程でウラン吸着樹脂の表面に物理的に吸着されていたものが、溶離の過程で脱離したものと考えられる。

3. ウラン溶液からの過酸化水素によるウラン酸化物の製造予察試験

ウラン溶液に直接過酸化水素を加えてウランの酸化物を製造する条件を把握することを目的に、予察試験を行った。

ウラン溶液中には鉄が含まれているので、ウラン廃棄物処理研究で鉄を含有するウラン溶液からのウランの酸化物を製造する条件を定めた報告書¹⁾を参考にして沈殿条件を設定した。

3. 1 試験方法

ウラン溶液100 mlを300 mlガラスビーカーに入れ、水酸化ナトリウム溶液を添加して初期pH1.5に調整した。その後、同液に3%濃度の過酸化水素を下記の反応により



過酸化ウランの生成に必要な化学量論的量に対して3倍過剰に添加してスターラ上で15分間反応させた。その後さらにスターラで攪拌しながら水酸化ナトリウム溶液を添加して最終pHを2.7に調整し、室温で4時間熟成した。その後、減圧濾過用フィルターフォルダーを用いてメンブランフィルター(0.45 μ)で濾過し、濾液中の金属イオン濃度を分析した。また沈殿物は一定量になるまで乾燥機(110℃)で乾燥させた後、デシケーターに入れ室温まで冷却させ秤量した。

3. 2 試験装置

減圧濾過用フィルターフォルダー：アドバンテック東洋^(株)

3. 3 試験結果

ウラン廃棄物処理研究で報告されている過酸化水素によるウランの沈殿条件を基に試験を行ったが、液組成の違いからウラン沈殿物の生成量は極微量であり、本試験液には適合しないことがわかった。

そこで、ウランの沈殿条件である最終pHを2.7から水酸化ナトリウム溶液を加えて4.0に調整し、更に1時間熟成した。その結果を表3-1に示す。

この表からわかるように本試験条件下ではウランの回収率は非常に低いことが確認された。ウランの回収率が低かったのは、ウラン溶液中の硫酸濃度が高いとウランと過酸化水素との反応がおだやかになることから、沈殿物の熟成時間を長く保持

しなければウランの回収率は高められないとの報告²⁾もあり、沈殿物の熟成時間が短かったことも一つの原因と考えられる。

今後、過酸化水素による直接ウランの酸化物を製造する処理プロセスの検討にあたっては、ウランの製造条件である種々の要因²⁾による影響を把握した上で、処理プロセスの成立性を評価したいと考えている。

4. 樹脂によるウラン溶液の処理試験

樹脂を用いた処理法を検討するにあたって、ウラン溶液の化学組成から判断して強塩基性イオン交換樹脂及びキレート樹脂を選定し、ウランの吸着性能を調べた。

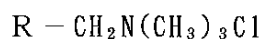
4. 1 バッチ操作

4. 1. 1 供試樹脂の構造

(1) PA-316 (三菱化学㈱)

スチレンージビニルベンゼンの共重合体にトリメチルアミン形のイオン交換基を導入した多孔性(ポラス型)樹脂。概念的には、スチレン部分のベンゼン環にイオン交換基が付いている。

[化学式]

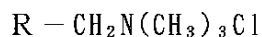


R : スチレン基

(2) SA-11A (三菱化学㈱)

スチレンージビニルベンゼンの共重合体にトリメチルアミン形のイオン交換基を導入した透明なゲル型の樹脂。概念的には、スチレン部分のベンゼン環にイオン交換基が付いている。

[化学式]



R : スチレン基

(3) CR-20 (三菱化学㈱)

スチレンージビニルベンゼンの共重合体にポリアミン型のキレート官能基を導入した樹脂。概念的には、スチレン部分のベンゼン環にキレート官能基が付いている。

[化学式]



R : スチレン基

(4) UR-3300(ユニチカ㈱)

スチレンージビニルベンゼンの共重合体にアミノリン酸型のキレート官能基を導入した樹脂。概念的には、スチレン部分のベンゼン環にキレート官能基が

付いている。

[化学式]

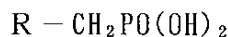


R : スチレン基

(5) CRP-200 (三菱化学㈱)

スチレン-ジビニルベンゼンの共重合体にホスホン酸型のキレート官能基を導入した樹脂。概念的には、スチレン部分のベンゼン環にキレート官能基が付いている。

[化学式]

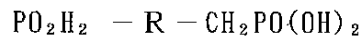


R : スチレン基

(6) RCSP (熊本大学試作品)

スチレン-ジビニルベンゼンの共重合体にホスホン酸型のキレート官能基を導入した樹脂。概念的には、スチレン部分のベンゼン環にキレート官能基が付いている。

[化学式]



R : スチレン基

4. 1. 2 試験方法

(1) 樹脂のコンディショニング

① PA-316 (SO_4^{2-} 型) を除く樹脂のコンディショニング

ガラスビーカーに適量の樹脂を取り、純粋に浸漬し浮遊物を除去した後、No. 5Aの定量ろ紙上で風乾した樹脂を試験に供した。

② PA-316のコンディショニング

市販樹脂の末端型は Cl^- 型であるので、 SO_4^{2-} 型とのウランの吸着性の違いを調べるために、PA-316(湿潤状態)を13mlをガラスフィルター付きガラスカラム(内径13mm)に充填し、0.5 M硫酸溶液をSV 2 /Hr で50 l / l-Re 通液した後、純粋をSV 2 /Hr で通過液のpHが中性付近になるまで通液した。その後、No.5Aの定量ろ紙上で風乾させて試験に用いた。

(2) ウラン吸着性能評価

ウラン溶液(100ml)に樹脂0.5gを直接加え温度25℃で振とう機により24時間振とう攪拌を行った。その後No.2の定性ろ紙で固液分離を行い液中のウラン濃度を分析し、分配比を求めた。

分配比(D)は以下の式で求めた。

$$D = \text{樹脂相の金属イオン量 (mmol/g-Re)} / \text{水相の金属イオン量 (mmol/ml)}$$

(3) ウランのpH依存性

ウラン吸着性能の結果から、ウランの吸着容量の高い樹脂(PA-316, CRP-200, RCSP)を選定し、ウラン溶液のpHを水酸化ナトリウム溶液で1, 1.5, 2及び2.5に調整したそれぞれのウラン溶液(100ml)に樹脂0.5gを加え温度25℃で振とう機により24時間振とう攪拌を行った。その後No.2の定性ろ紙で固液分離を行い液中のウラン濃度を分析し、ウランの分配比を求めた。

4. 1. 3 試験結果

(1) ウラン吸着性能

ウランの分配比を表4-1に示す。

この表からわかるようにpH0.5におけるウランの分配比の高い樹脂は、CRP-200>RCSP>PA-316の順であることを確認した。また、PA-316の末端イオン型はCl⁻型よりもSO₄²⁻型の方がウランの吸着量は高いことがわかった。

(2) 金属イオンのpH依存性

① PA-316 (SO₄²⁻型)

ウランの分配比の結果を図4-1に示す。

この図からわかるように、ウラン溶液のpHが高くなるにつれてウランの吸着量は高くなる傾向にあり、pH0.5の分配比に比べてpH2.5でのウランの分配比は9倍程度高くなった。また鉄は、ほとんど吸着されていなかった。

② CRP-200

ウラン、鉄、マンガンの分配比の結果を図4-2に示す。

この図からウランの分配比はpH0.5から2.5の範囲ではあまり変化はない

が、鉄はウラン以上に吸着し易いことを確認した。

③ RCSP

ウラン、鉄、マンガンの分配比の結果を図4-3に示す。

CRP-200と同様な傾向にあり、ウランとともに鉄も非常に吸着し易いことを確認した。

以上の結果、鉄、マンガンを含むウラン溶液からウランを選択的に吸着できる樹脂はPA-316であり、本試験の目的に最も適した樹脂であるといえる。

4. 2 PA-316によるカラム操作

4. 2. 1 試験方法

樹脂の末端イオン型を SO_4^{2-} 型にしたPA-316をガラスフィルター付きガラスカラム（内径8mm）に5ml充填し、水酸化ナトリウム溶液でpHを2に調整したウラン溶液を微量定量ポンプを使用して、SV10/Hr及びSV5/Hrと空間速度を変えて試験を行った。カラム流出液は、フラクションコレクターで分画採取して各分画液の金属イオンを分析し、金属イオンの漏出曲線を求めた。

4. 2. 2 試験装置

微量定量ポンプ：タイテック(株)デカーフN-10型

フラクションコレクター：アドバンテック東洋(株)SF-2120型

4. 2. 3 試験結果

金属イオンの漏出曲線を図4-3及び図4-4に示す。

ウランの漏出（慣流点）はSV10/Hrで25 l/l -Re付近から始まり、SV5/Hrでは35 l/l -Re付近であった。SV10/Hr及びSV5/Hrのウラン交換容量を各分画液のウラン量の和から求めた結果、SV10/Hrで64.5g-U/ l -Re、SV5/Hrで68.6g-U/ l -Reであった。

SV10/Hr及びSV5/Hrともウラン以外の金属イオンは1 l/l -Re通液した分画液から漏出を始めており、鉄は10 l/l -Re通液でマンガン及びカルシウムは5 l/l -Re付近の通液で供試液の元の濃度に達していた。

4. 3 PA-316からのウラン溶離

4. 3. 1 試験方法

(1) バッチ操作によるウラン溶離剤の選定

ウランの溶離剤を選定する為に、溶離剤として硫酸と塩酸溶液の両方に付いて試験を行った。

蓋付き25mlガラスサンプル瓶にNo.5Aの定量ろ紙上で風乾したウランを吸着したPA-316 0.1g と所定の濃度に調整した溶離剤(10ml)を入れ、温度25℃で振とう機により3時間振とう攪拌を行った。その後No.2のろ紙で固液分離を行い液中のウラン濃度を分析し、ウランの溶離率を求めた。

なお、溶離率は以下の式で求めた。

$$\text{溶離率 (\%)} = \frac{\text{溶離液中のウラン量}}{\text{PA-316に吸着したウラン量}} \times 100$$

(2) カラム操作によるPA-316からのウラン溶離

ウランを吸着させたPA-316をガラスフィルター付きガラスカラム(内径8mm)に5ml充填して、ウラン溶離剤(0.5M硫酸及び0.5M塩酸)を微量定量ポンプを使用してSV1/Hrで通液した。カラム流出液はフラクションコレクターで分画採取し、各分画液のウランを分析し、ウランの溶離曲線を求めた。

なお、ウランの溶離率は以下の式から求めた。

$$\text{溶離率 (\%)} = \frac{\text{各分画液中のウラン量の和}}{\text{カラムに充填したPA-316に吸着したウラン量}} \times 100$$

4. 3. 2 試験装置

4. 2. 2 試験装置の項と同様である。

4. 3. 3 試験結果

(1) バッチ操作によるウラン溶離剤の選定

硫酸と塩酸溶液によるウランの溶離率の結果を表4-2に示す。

この表からわかるように、硫酸、塩酸溶液ともウランは溶離できるが、硫酸よりも塩酸の方がウランをより溶離し易いことがわかった。

ウランの溶離剤としては、硫酸溶液を用いる方が樹脂の溶離と再生が同時に行なわれ、処理コストの低減化となり望ましい溶離剤といえる。

しかし、硫酸溶液でウランを溶離した場合には、テーリング現象が起こりウランの溶離が困難である事が報告³⁾されている。但し、報告されている樹脂はPA-318であるが、この樹脂はすでに製造が中止されており、この樹脂を改良したものがPA-316である。

そこで、硫酸と塩酸溶液を用いてカラムによるウランの溶離試験を行った。

(2) カラム操作によるPA-316からのウラン溶離

カラム操作により求めた0.5 M硫酸と0.5 M塩酸溶液によるウランの溶離曲線を図4-6に示す。

この図からわかるように、硫酸と塩酸では溶離曲線が大きく異なり、硫酸はテーリング現象を起こし塩酸に比べて溶離が困難であることを確認した。

塩酸溶液で溶離を行った場合、ウラン濃度は最大で11.4g/lに達しており、10 l / l-Re 通液することによってほぼ100%の溶離率が得られた。溶離液中のウラン濃度は4.17g/l、鉄イオンの濃度は24mg/l、マンガン、カルシウムイオンの濃度は1 mg/l以下であり、ウラン以外の金属イオンとして鉄が微量含まれるだけで、他の金属イオンは含まれないことが明らかになった。

5. まとめ

ヒープリーチング施設内のタンクに貯留されているウラン溶液の処理方法を確立することを目的として処理試験を行った結果、以下の事が明らかになった。

(1)ウラン溶液に直接過酸化水素水を添加してウランの酸化物を製造する処理法

今回、予察試験としてウラン廃棄物の処理研究で報告されている鉄を含有するウラン溶液からの過酸化水素によるウラン沈殿条件を参考にして行ったが、液組成の違いから期待した成果は得られなかった。今後、沈殿条件である種々の要因について影響を把握した上で、処理方法の成立性を評価したいと考えている。

(2)樹脂によるウラン溶液の処理法

バッチ試験の結果からウランを選択的に吸着する樹脂として、強塩基性陰イオン交換樹脂（三菱化学社製，PA-316）を選定し、ウランの溶離剤として塩酸溶液でほぼ100%溶離できる条件を見いだした。但し、PA-316の末端イオン型は SO_4^{2-} 型がウランの吸着性能が高いことから、塩酸で溶離した後硫酸による再生工程を必要とする。

以上の結果を踏まえて、上記2通りの処理法について試験を継続し、処理プロセスとしての成立性を評価し、技術的、経済性の観点から処理プロセスを選定したいと考えている。

6. 参考文献

- 1) 島崎 雅夫, 滝本 定男, 滝 富弘: 「平成 8. 9 年度人形峠事業所環境資源開発部業務報告 2.3 ウラン廃棄物処理研究」〔PNC PC 6410 98-003〕
- 2) M. Shabbir and K. E. Tame: 「Hydrogen Peroxide Precipitation of Uranium」〔BuMines RI 7931 〕
- 3) 油井 三和, 大野 善一郎: 「ヒープリーチングイオン交換報告書 1978.5.8」

表 2 - 1 ウラン溶液中のイオン濃度

	U	Fe	Mn	Ca	Na	Mg	P	K
濃度 (mg/ℓ)	829.1	606.5	229.7	246.1	57.87	11.38	12.23	8.07
	Zn	Si	Ni	Co	Cu	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
濃度 (mg/ℓ)	6.18	2.92	2.19	1.65	0.70	310.0	28.52	77480

*ウラン溶液中のpH=0.5

表 3 - 1 ろ過液中の金属イオン濃度

	U	Fe	Mn	Ga	Na
濃度 (mg/ℓ)	551.7	6.36	154.3	160.0	25590

表 4 - 1 ウランの分配係数

	PA-316 (Cl ⁻ 型)	PA-316 (SO ₄ ²⁻ 型)	SA-11A	CR-20	UR-3300	CRP-200	RCSP
D	16.02	23.30	0.85	11.45	2.02	70.37	46.06

表 4 - 2 PA-316からの硫酸及び塩酸溶液によるウラン溶離試験

溶 離 剤	PA-316ウラン吸着量	溶離液中のウラン量	ウラン溶離率
0.5M-H ₂ SO ₄	5.48mg	4.10mg	74.8%
1 M-H ₂ SO ₄	5.48mg	4.45mg	81.2%
0.1M-HCl	5.48mg	4.32mg	78.8%
0.5M-HCl	5.48mg	5.22mg	95.3%
1 M-HCl	5.48mg	5.46mg	99.6%

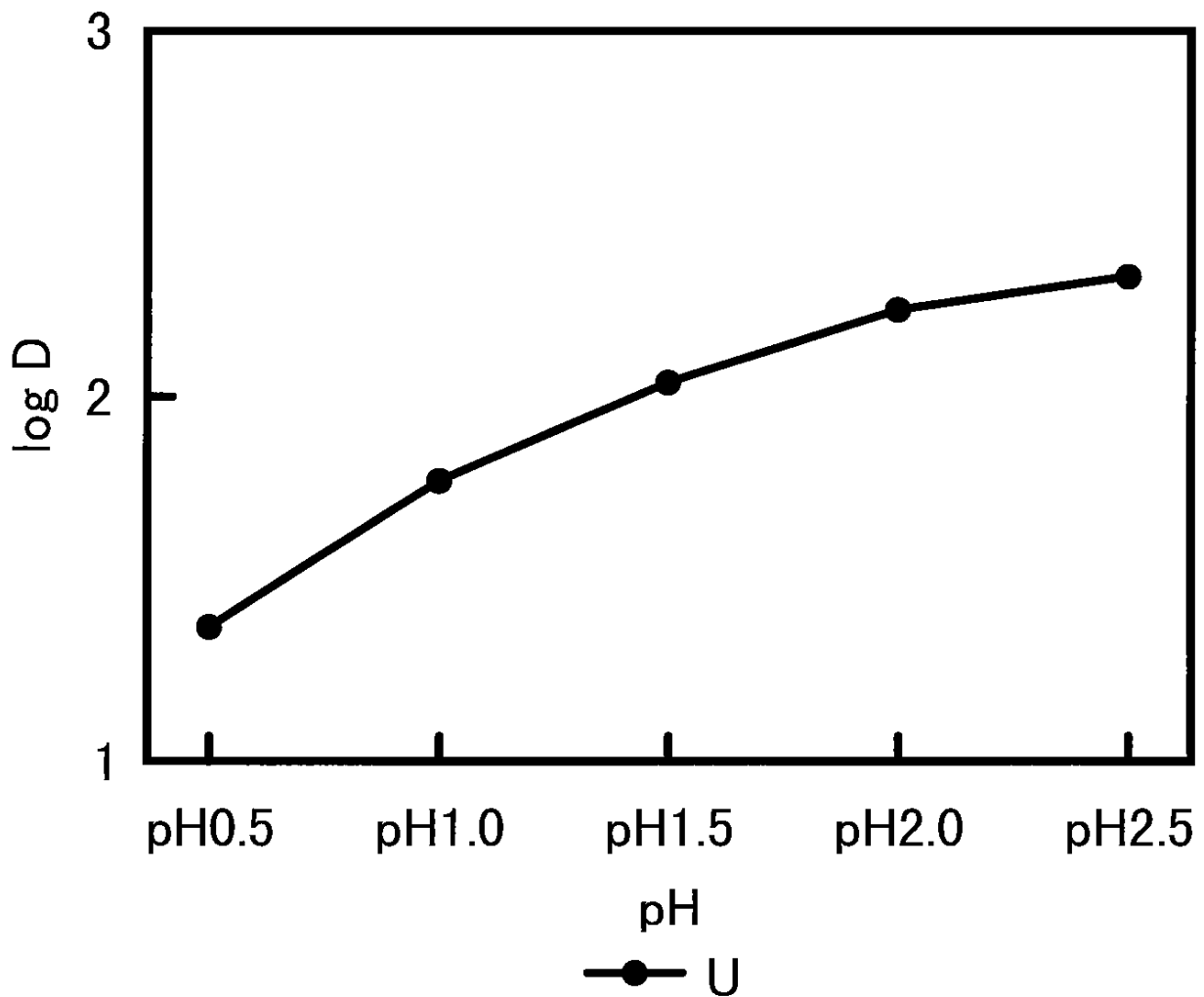


図4-1 ウランの分配比のpH依存性
 樹脂量:0.5g-Re(PA-316) 液量:100ml
 時間:24Hr 温度:25°C

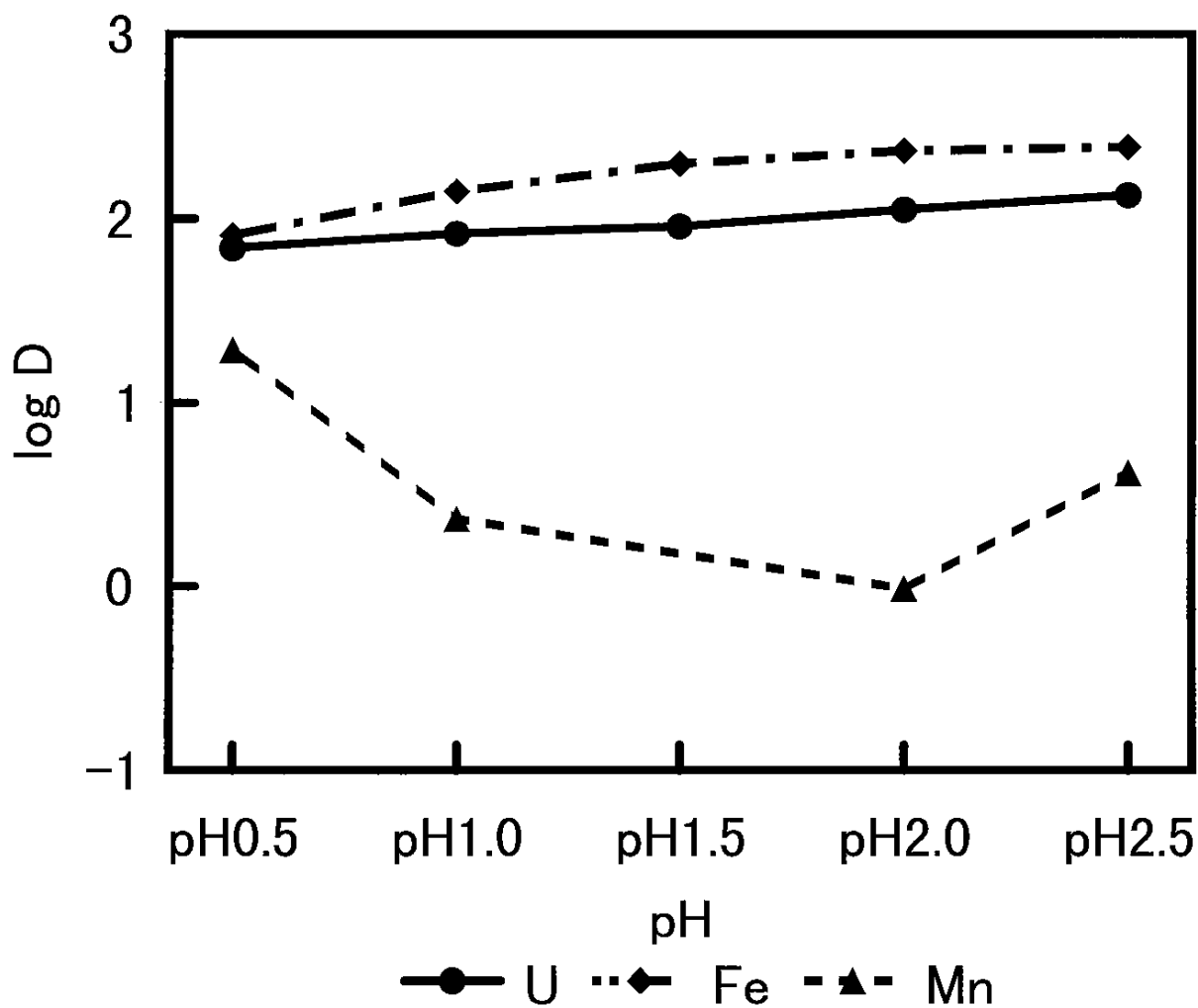


図4-2 ウラン, 鉄, マンガンの分配比のpH依存性
 樹脂量:0.5g-Re(CRP-200) 液量:100ml
 時間:24Hr 温度:25°C

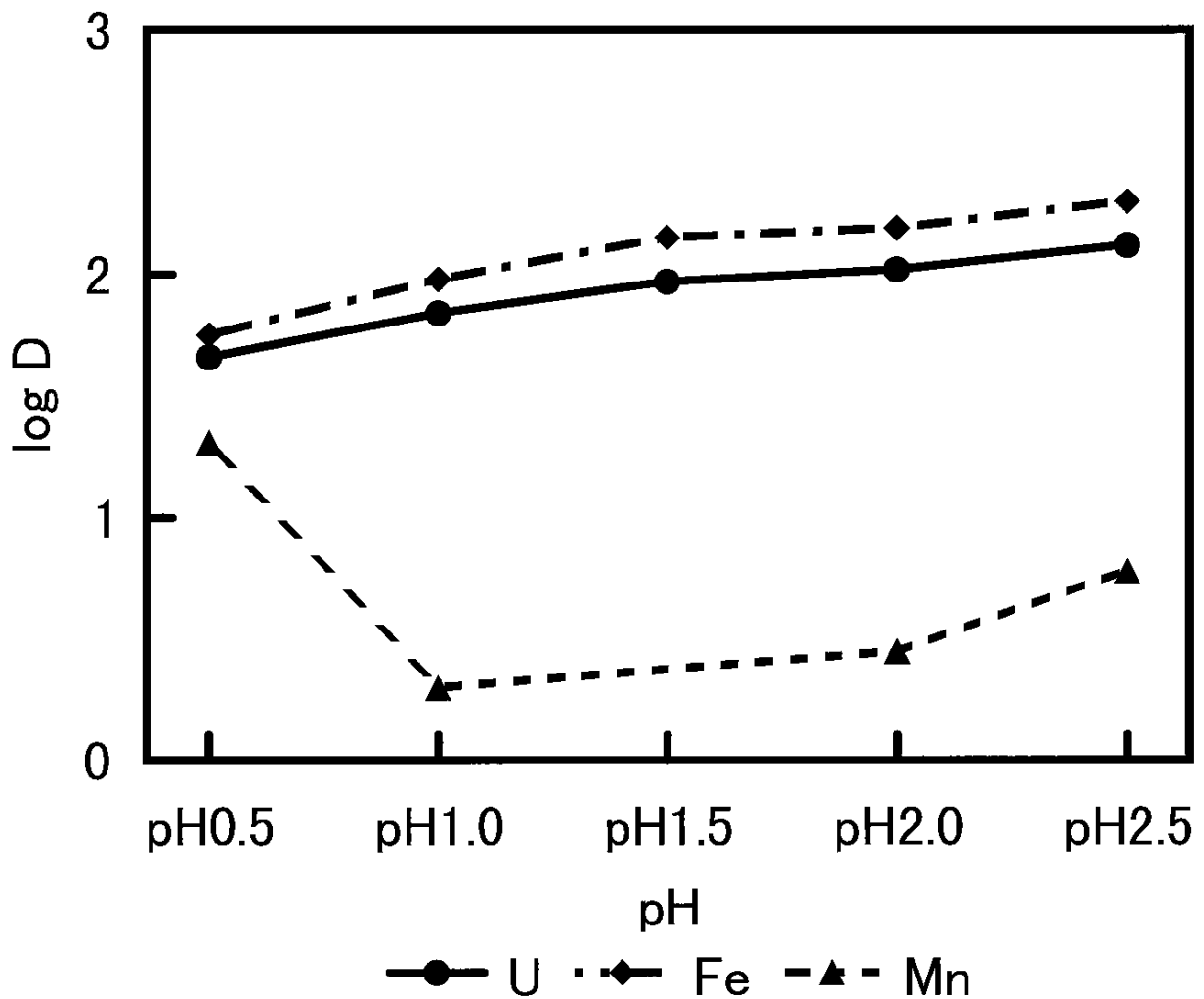


図4-3 ウラン, 鉄, マンガンの分配比のpH依存性
 樹脂量: 0.5g-Re(RCSP) 液量: 100ml
 時間: 24Hr 温度: 25°C

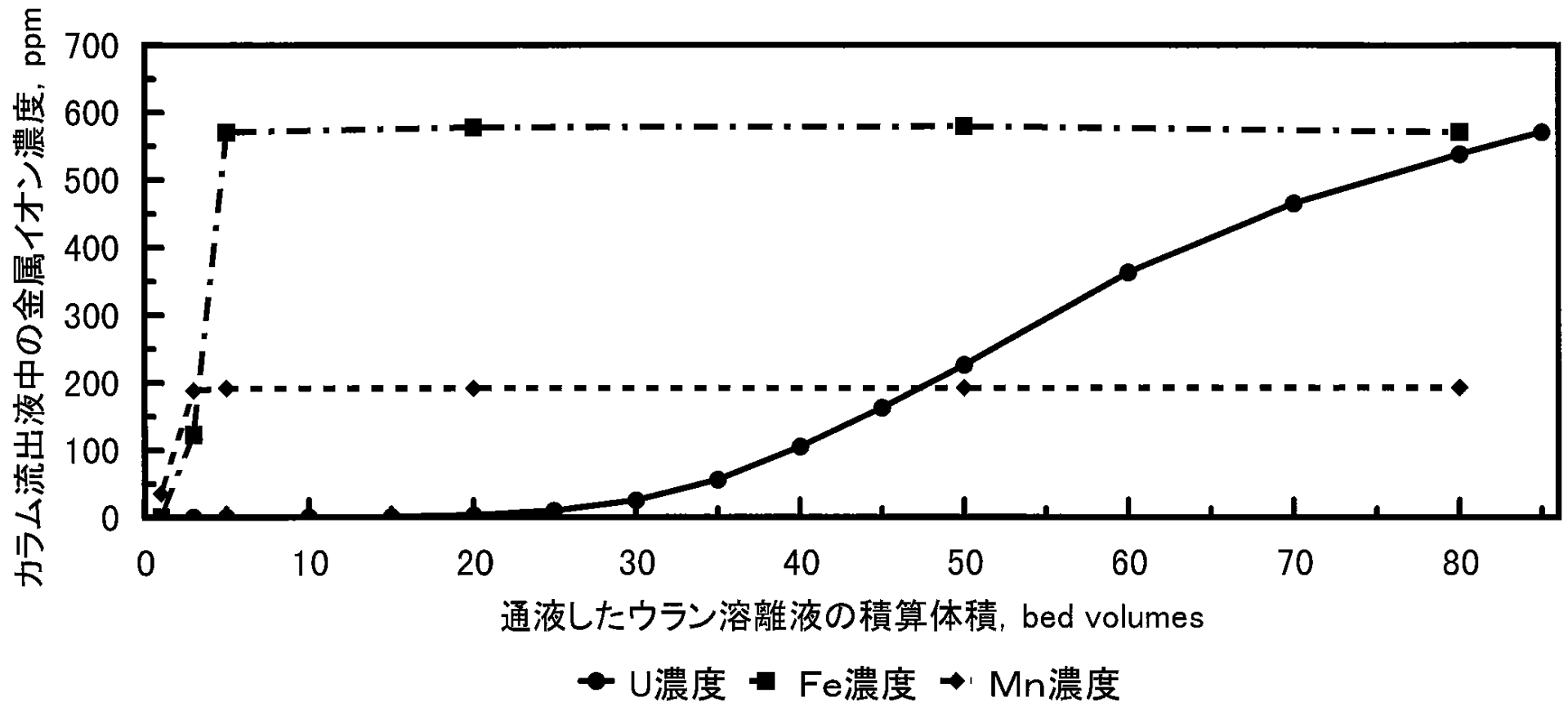


図4-4 PA-316充填カラムにウラン溶液(pH2に調整)を通液した場合の金属イオンの漏出曲線
通過液:ウラン溶液[U:764.9ppm, Fe:577.3ppm, Mn:201.1ppm]
空間速度:10/Hr 温度:室温

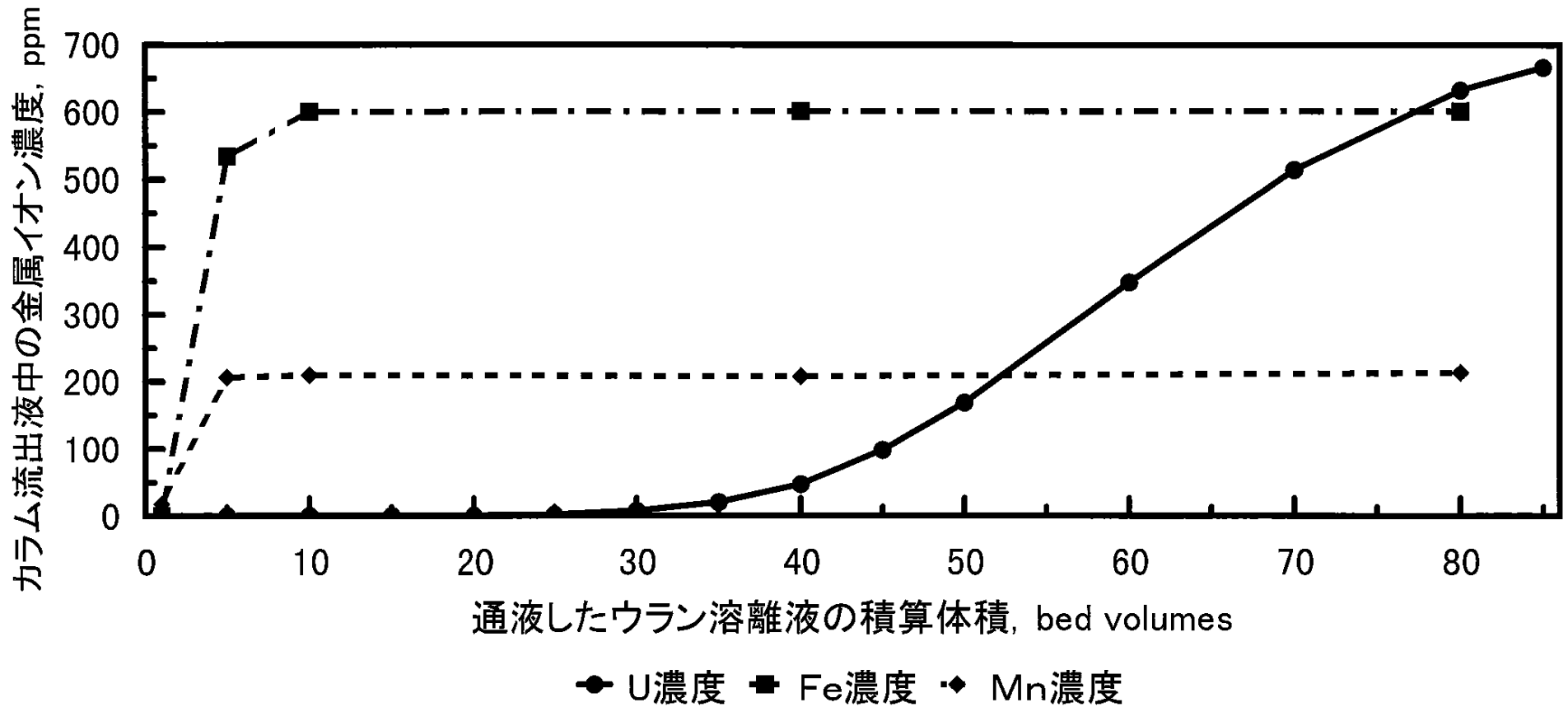


図4-5 PA-316充填カラムにウラン溶液(pH2に調整)を通液した場合の金属イオンの漏出曲線
通過液:ウラン溶液[U:815.4ppm, Fe:600.6ppm, Mn:218.6ppm]
空間速度:5/Hr 温度:室温

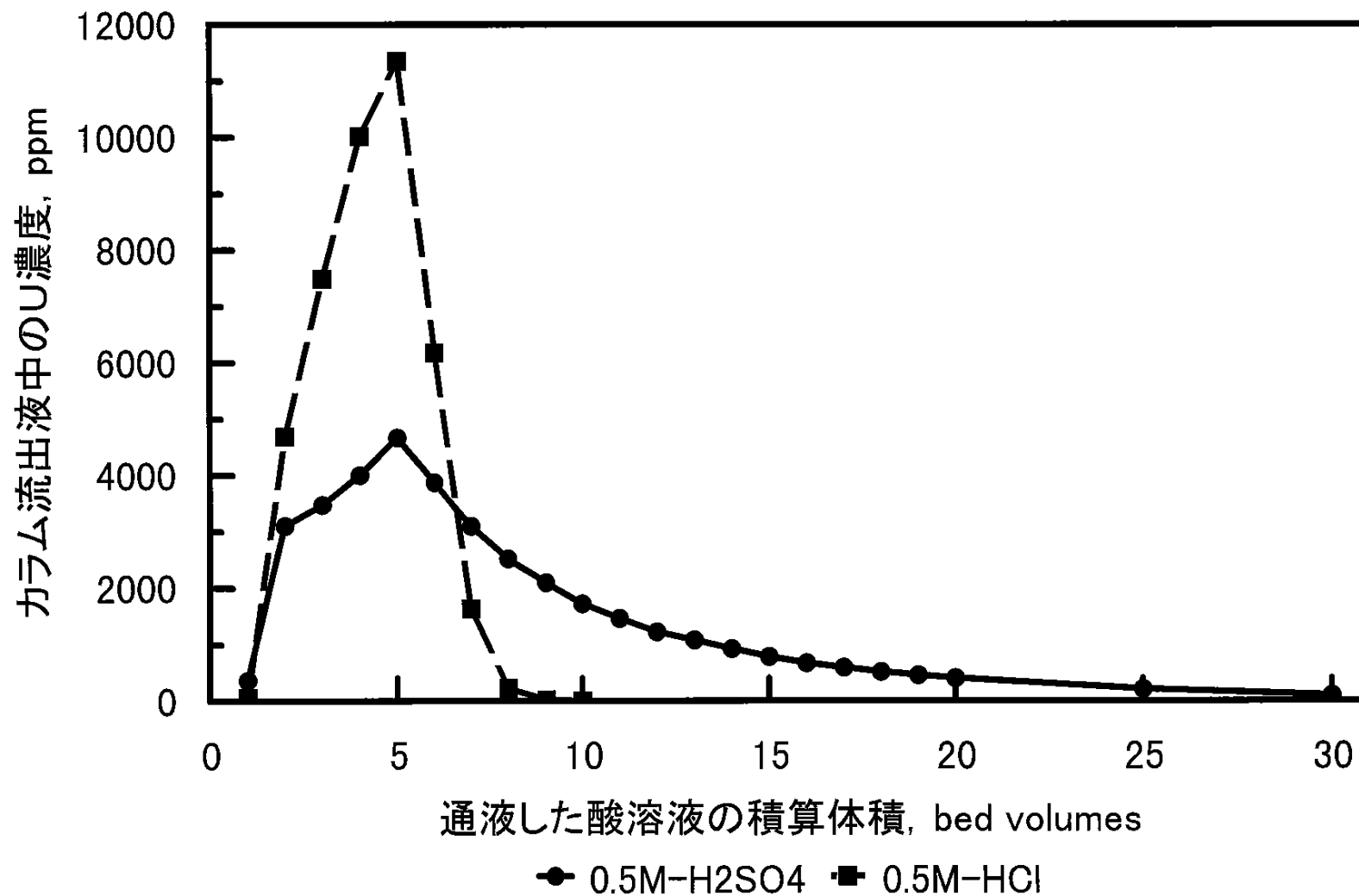


図4-6 PA-316に吸着されたウランの硫酸及び塩酸溶液による溶離曲線
溶離剤: 0.5M-H₂SO₄及び0.5M-HCl
空間速度: 1/Hr, 温度: 室温