

人形峠環境技術センターのウラン廃棄物処理研究  
(その3)

— 殿物からのウランとフッ素の分離基礎試験 —

1999年3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 Development Institute 1550, Kamisaibarason, Tomada-gun, Okayama-ken, 708-0698, Japan

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

## 人形峠環境技術センターのウラン廃棄物 処理研究(その3)

— 殿物からのウランとフッ素の分離基礎試験 —

島崎雅夫<sup>\*-1</sup>，滝 富弘<sup>\*-1</sup>

### 要 旨

人形峠環境技術センターでは、各施設からウラン廃棄物が発生する。これらの廃棄物の中で、最も代表的なのが製錬転換施設から発生した殿物である。この殿物は主としてウラン、フッ素、カルシウム等を含有している。

今後の廃棄物の発生予測量に対する貯蔵庫の収容能力及び貯蔵庫における安全性を考慮すると、現在最も多く貯蔵保管されている殿物を早急に減容化する必要がある。

本報告書は、殿物の処理技術を開発するため殿物からのウランとフッ素の分離法として樹脂法を検討し、そ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

March 1999

## Study on the Treatment Process of Uranium Waste at Ningyo-Toge Environmental Engineering Center (Part3)

— Basic Study on the Uranium and Fluorine Separation from uranium waste —

Masao Shimazaki<sup>\*-1</sup>, Tomihiro Taki<sup>\*-1</sup>

### Abstract

Uranium solid waste are generated from each facility in Ningyo Toge Environmental Engineering Center.

One of the most representatives of them is sludge that came from Milling and Conversion Pilot Plant. The sludge generally consist of uranium, fluorine, calcium, and so on.

Considering the capacity of their storage and the appreciation of safty in the storage shed, in the near future, a lot of sludge have to be reduced in volume without delay.

This report summarizes the experimental results of basic study on the uranium and fluorine separation by chelating resin in order to develope the treatment process of sludge.

---

\*-1 Environmental Management Section

## 目次

1. 緒言	1
1.1 目的	
1.2 殿物処理試験の具体的な進め方	
2. 試験の概要	2
2.1 想定殿物処理プロセスの概要	
2.2 これまでに実施した塩酸系での基礎試験の概要	
2.3 今年度を実施した塩酸系での基礎試験の概要	
3. 試験方法	4
3.1 殿物及び殿物を酸で溶解した液中に含まれる各元素の定量	
3.2 バッチ法による樹脂の吸着特性評価	
3.3 キレート樹脂による液相吸着の平衡	
3.4 キレート樹脂によるウランとフッ素の分離	
3.5 バッチ法によるウラン吸着樹脂からのウラン溶離特性評価	
3.6 カラム法によるウラン吸着樹脂からのウラン溶離特性評価	
4. 試験結果と考察	8
4.1 殿物及び殿物の塩酸又は硝酸による溶解液中の主要元素濃度	
4.2 バッチ法によるキレート樹脂の吸着特性調査結果	
4.3 キレート樹脂のウラン吸着等温線	
4.4 キレート樹脂によるカラム吸着試験結果	
4.5 バッチ法による樹脂の溶離特性評価	
4.6 カラム法によるウラン吸着樹脂からのウランの溶離結果	
5. 結果のまとめ	12
6. 結言	13
7. 参考文献	14

表一覧

表3-1	殿物の化学組成	1 5
表3-2	殿物溶解液の組成	1 5
表3-3	キレート樹脂による吸着量の変化	1 6
表3-4	R C S Pに吸着されたウランの溶離試験結果	1 6

図一覧

図2-1	塩酸系想定殿物処理プロセス	1 7
図2-2	硝酸系想定殿物処理プロセス	1 8
図3-1	塩酸液におけるウラン分配比（アルミニウム無添加）	1 9
図3-2	塩酸液におけるウラン分配比（アミニウム添加）	1 9
図3-3	硝酸液におけるウラン分配比（アルミニウム無添加）	1 9
図3-4	硝酸液におけるウラン分配比（アミニウム添加）	1 9
図3-5	塩酸液におけるフッ素分配比（アルミニウム無添加）	2 0
図3-6	塩酸液におけるフッ素分配比（アミニウム添加）	2 0
図3-7	硝酸液におけるフッ素分配比（アルミニウム無添加）	2 0
図3-8	硝酸液におけるフッ素分配比（アミニウム添加）	2 0
図3-9	塩酸液における鉄分配比（アルミニウム無添加）	2 1
図3-10	塩酸液における鉄分配比（アミニウム添加）	2 1
図3-11	塩酸液におけるアルミニウム分配比（アミニウム添加）	2 1
図3-12	塩酸液におけるカルシウム分配比（アルミニウム無添加）	2 2
図3-13	塩酸液におけるカルシウム分配比（アミニウム添加）	2 2
図3-14	塩酸液におけるマグネシウム分配比（アルミニウム無添加）	2 2
図3-15	塩酸液におけるマグネシウム分配比（アミニウム添加）	2 2
図3-16	キレート樹脂R C S Pの吸着等温線	2 3
図3-17	キレート樹脂C R P - 2 0 0の吸着等温線	2 4
図3-18	殿物塩酸溶解液をR C S Pカラムに通液した場合のウラン及び フッ素イオンの漏出曲線	2 5
図3-19	殿物塩酸溶解液をC R P - 2 0 0カラムに通液した場合の ウラン及びフッ素イオンの漏出曲線	2 6
図3-20	ウラン吸着樹脂からの6 M塩酸によるウランの溶離	2 7

## 1. 緒 言

### 1.1 目的

人形峠環境技術センターでは、放射性廃棄物貯蔵庫に保管されているウラン廃棄物の発生量の増加による貯蔵庫負担の軽減と、貯蔵時及び将来の処分時の安全性向上の観点から処理済廃棄物の化学的安定化をはかることを基本とする。併せて国における放射性廃棄物の規制除外レベルが設定されることを想定して、できるだけ廃棄物中に含まれる放射性物質を除去し極めて放射能レベルの低い廃棄物とする計画にある。

そこで、廃棄物貯蔵庫に保管されている廢物の処理プロセスを設計するために、必要なデータの取得を行って設計に反映させると同時に、処理プロセスを確立する上で発生する課題に対して技術開発を行うことを目的とする。

### 1.2 廢物処理試験の具体的な進め方

転換施設から発生したフッ化カルシウムを主成分とする廢物については、一旦溶解してウランを主とした放射性物質を除去し、管理区域外へ排出できる廢液としたい。

この処理法の達成に向けて、これまでの検討結果から選択された(1)塩酸による溶解法、(2)硝酸による溶解法、の両方法について技術評価を行い、経済性を考慮した最適と考えられる処理プロセスを選定し、実規模処理の設計に反映させる。

## 2. 試験の概要

### 2.1 想定殿物処理プロセスの概要

想定殿物処理プロセスの概要を図2-1 及び図2-2 に示す。図2-1 は殿物の溶解に塩酸を使用した場合のプロセス（以下「塩酸系」という）であり、溶解液中に含まれるウランを過酸化水素を用いた晶析法でイエローケーキとして回収することによってウランとフッ素を分離する。さらに廃液中に含まれる微量の放射性物質を樹脂法で回収したあと、廃液中に含まれるフッ素を水酸化カルシウムを用いた中和処理によってフッ化カルシウムの沈殿物として保管する。一方、図2-2 は殿物を硝酸で溶解した場合のプロセスである。溶媒抽出法を適用する上でウラン濃度を調整する必要があるため、溶解液に過酸化水素を添加してイエローケーキを生成させ固液分離する。この処理によってウラン濃度が一定になった廃液に対して溶媒抽出を行いウランとフッ素を分離する。廃液中に含まれるフッ素は塩酸系処理プロセスと同様に水酸化カルシウムによる中和処理によってフッ化カルシウムの沈殿物として回収する。この処理を行った後の廃液は硝酸カルシウムが主成分であることから、環境に与える影響を最小限に抑えるためにシュウ酸を添加して硝酸を回収し工程で再使用する。

本報では、塩酸系処理プロセスの方が、工程的にシンプルで運転操作が容易でありコストが安いと考えられることから、この処理方法に関する試験を優先的に行いプロセスの成立性を評価する。

### 2.2 これまでに実施した塩酸系での基礎試験の概要

想定殿物処理プロセスを評価するために実施してきたこれまでの基礎試験結果について、その概要を以下に示す。

#### 2.2.1 殿物からのウラン溶出試験<sup>1)</sup>

塩酸は、その酸濃度を調整することによって殿物をほぼ全量溶解することが可能であり、この結果、ほぼ100%のウランを溶出できる。

#### 2.2.2 殿物溶解液からのウランとフッ素の分離試験<sup>2)</sup>

ウラン含有量の高い殿物を塩酸で溶解した液に塩化アルミニウムを加え、溶液中のフッ素イオンとアルミニウムイオンによる錯体を形成させた状態で、ウラン



を過酸化水素により酸化物として沈殿させ、イエローケーキとして回収した。

その結果、塩化アルミニウムの添加量をフッ素イオン濃度に応じて調整することによってイエローケーキに含まれるフッ素含有量を抑制することができ、ウランとフッ素との分離条件を明らかにした。

### 2.2.3 樹脂による微量ウランの吸着試験

殿物の塩酸溶解液中のウランを、過酸化水素法でイエローケーキとした後の廃液に含まれる微量ウランの回収法として、キレート樹脂または強塩基性イオン交換樹脂の適用性について検討した。

その結果、廃液に水酸化ナトリウム溶液を添加しpHを2.0に調整した後にキレート樹脂（UR-40H）と接触させることによって、ウランを回収できる可能性を見出した。

### 2.3 今年度を実施した塩酸系での基礎試験の概要

ウラン含有量の低い殿物を溶解した液中のウラン濃度は、他のフッ素やカルシウムの濃度に比べ非常に低いために、フッ化物や塩基性塩が多量に存在する溶液からの過酸化水素による晶析法ではウランの沈殿生成に悪影響を及ぼすことから<sup>3)</sup>ウランの回収率を高めることは困難であると考えられ、前もって溶解液中のウラン濃度を高める操作が必要となる。また、ウラン含有量の高い殿物についても、これを溶解し、過酸化水素による晶析法でウランを回収した後の廃液中には多量のフッ素とともに依然として数ppmのウランが含まれていることから、非放射性廃液とするには更にウランを回収しなければならない。そこで溶液中に存在するウランとフッ素からウランのみを効果的に回収し、かつ濃縮できる方法として樹脂法を選択しその性能を評価する。

今年度は、樹脂の選択のためのスクリーニング試験を実施し、その結果から得られた条件をもとにウランの吸着、溶離試験を行いそれらの処理プロセスに対する適応性について評価を行った。

### 3. 試験方法

ウランを吸着する樹脂は多数存在するが、殿物処理プロセスの開発に要求される条件はウランの吸着に関して高い選択性を有し、ウランとフッ素を選択的に分離可能なことである。そこで、これまでに得られた情報を基に以下の3種類の樹脂を選択し、殿物溶解した液に含まれる主要な元素イオンに対する吸着特性を評価した。

- (1)MR型スチレンージビニルベンゼン共重体メチレンホスホン酸型キレート樹脂  
(以下、RCSPという)

過去に環境資源開発課（現在、環境保全課）で実施した「高濃度不純物を含有するウラン溶液からのウランの回収法」<sup>4)</sup>で報告された樹脂。キレート樹脂の中でも特にウランに対する選択性が優れており、開発目的に適した樹脂と考えられる。

- (2)CRP-200

3価金属イオンと選択的にキレート形成するリン酸基をスチレン系母体に導入したキレート樹脂であり、多量の2価イオンが混在する低pH溶液の中から3価金属イオンのみを吸着する能力が高い<sup>5)</sup>。ウランイオンについての選択性は調査が行われていないが、官能基がリン酸基であることからリン酸基がウランイオンを補足しリン酸ウラニル錯塩として吸着されることと期待される。

- (3)UR-40H

イミノジ酢酸基をポリスチレン系母体に導入したキレート樹脂であり、昨年度の調査結果からウランに対する選択性を有することがわかっている。

以下、金属イオンの分析はICP高周波プラズマ発光分光分析装置、陰イオンの定量はイオンクロマトアナライザを用いて行った。

#### 3.1 殿物及び殿物を酸で溶解した液中に含まれる各元素の定量

##### 3.1.1 装置

高周波プラズマ発光分光分析装置：日本ジャーレル・アッシュ(株) ICAP-575

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) IC-7000

### 3.1.2 試験に供した殿物の化学組成と殿物の溶解液の調製方法

殿物を乾燥機に入れ温度 110℃で24時間乾燥した後に塩酸で溶解した。

試験に供した殿物の溶解液は、特に断りのない限り殿物（乾燥前）10 g に対し、0.5M塩酸又は 0.5M硝酸 1 ℓ を添加してこれを調製した。また、過酸化水素による晶析法でウランとフッ素を分離した溶液を想定するため、塩化アルミニウム（結晶）又は硝酸アルミニウム（結晶）を溶液中のフッ素に対し、Al/F（モル比）= 0.644で添加した。

### 3.2 バッチ法による樹脂の吸着特性評価

#### 3.2.1 キレート樹脂の各元素イオン吸着における pH 依存性及び選択性

本試験では、殿物を塩酸で溶解した液又は殿物を硝酸で溶解した液に水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 1.0～ 2.5 に調整した。これに 1 M 塩酸に一晩以上浸せきして H 型とした乾燥樹脂 0.5 g をそれぞれ添加し、25℃の恒温槽で 20 時間振とう攪拌した。この後、No. 2 の定性ろ紙でろ過して溶液中の各元素濃度を分析し、その濃度変化から分配比を算出し吸着特性を評価した。

#### 3.2.2 分配比算出方法

分配比の算出方法について次に示す。

分配比<sup>6)</sup>：対象とするイオン濃度と体積のわかっている試料溶液中に既知量の樹脂を入れ平衡させる。この溶液の対象とするイオンの濃度を分析し、この結果得られた濃度変化から分配比  $K_d$  を計算する。

$$K_d = \frac{1 \text{ g の乾燥樹脂中の対象イオンのミリ当量数}}{1 \text{ ml の溶液中の対象イオンのミリ当量数}} \dots\dots\dots (1)$$

### 3.3 キレート樹脂による液相吸着の平衡

#### 3.3.1 キレート樹脂のウランイオン吸着における平衡の測定

本試験では、溶解させる殿物量を変化させて得た 7 種類の殿物の塩酸による溶解液に、水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 2.0 に調整した。これに H 型乾燥樹脂（RCSP, CRP-200）をそれぞれ添加し、25℃の恒温槽で 20 時間振とう攪拌した。この後 No. 2 の定性ろ紙でろ過して溶液中のウラン濃度を分析

し、その濃度変化から樹脂の吸着平衡時のウラン吸着量を算出し、キレート樹脂の吸着特性を評価した。

### 3.3.2 キレート樹脂の吸着等温線の作成方法

キレート樹脂の吸着等温線を作成するために用いたウラン吸着量は次の方法で算出した。

ウラン吸着量<sup>7)</sup>：濃度 $C_0$ で吸着質を含んだ容積 $V$ の溶液と重量 $W$ の吸着剤を一定温度の下で接触させ、十分時間が経過した後に平衡濃度 $C$ を測定する。 $C$ に平衡な吸着量 $q$ は次式で計算できる。

$$q = V (C_0 - C) / W \text{-----} (2)$$

吸着等温線は、希薄水溶液からの吸着によく適合するといわれているフロインドリッヒ (Freundlich) の式を用いて整理した<sup>8)</sup>。

(フロインドリッヒ式)

$$q = k C^{1/n} \text{-----} (3)$$

ただし、 $q$ ：吸着剤 1 g 当たりの吸着量 (mg-U / g-Re)

$C$ ：平衡濃度 (mg / l)

$k$ ,  $n$ ：吸着剤と吸着系によって決まる定数

フロインドリッヒ吸着等温線の定数は、平衡濃度と吸着量の関係を両対数グラフにプロットし最小自乗法によって求めた。

## 3.4 キレート樹脂によるウランとフッ素の分離

### 3.4.1 装置

微量定量ポンプ	：タイテック(株) デカーフN-10
フラクションコレクター	：アドバンテック東洋(株) SF-2120
カラム径 (内径φ 8)	

### 3.4.2 カラム法によるウランとフッ素の分離

各樹脂を 1 M 塩酸に一晩以上浸せきして H 型とした樹脂を水洗し、ガラスフィルター付きガラスカラム (内径 8 mm) に 2 ml 充填した。その後、殿物を塩酸で溶解した液を空間速度  $10 \text{ h}^{-1}$  で通液し、カラム流出液はフラクションコレクターを用いて 4 ml づつ分画採取した。各分画液について溶液中の濃度を分析し、ウラン

とフッ素の分離性を評価した。

### 3.5 バッチ法によるウラン吸着樹脂からのウラン溶離特性評価

#### 3.5.1 溶離特性の評価

本試験では、殿物を塩酸で溶解した液に水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを2.0に調整し、これにH型乾燥樹脂を添加し、25℃の恒温槽で20時間振とう攪拌した樹脂をウラン吸着樹脂として用いた。この樹脂0.5mlに酸性溶離剤として塩酸を10ml又はアルカリ性溶離剤として炭酸カルシウム溶液を12ml添加して25℃の恒温槽で2時間振とう攪拌した。その後No.2の定性ろ紙でろ過して溶液中のウラン濃度を分析し、その濃度変化から溶離率を算出し溶離特性を評価した。

#### 3.5.2 溶離率の算出方法

溶離率は次の方法で算出した。

樹脂に吸着されているウラン量(A)は、前述の(2)式により算出した。この樹脂に溶離剤を添加し、常温で2時間振とうした後ウランの平衡濃度を測定し、溶液中のウラン量(B)を求めた。

$$\text{溶離率 (\%)} = (B/A) \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

### 3.6 カラム法によるウラン吸着樹脂からのウラン溶離特性評価

#### 3.6.1 装置

3.4.1装置の項と同様である。

#### 3.6.2 カラム法によるウラン吸着樹脂からのウラン溶離

殿物を塩酸で溶解した液に水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを2.0に調整し、これにH型乾燥樹脂(RCSP)を添加し、25℃の恒温槽で20時間振とう攪拌した樹脂をウラン吸着樹脂として用いた。この樹脂をガラスフィルター付きガラスカラム(内径8mm)に5ml充填した。その後、6M塩酸を空間速度5h<sup>-1</sup>で通液し、カラム流出液はフラクションコレクターを用いて5mlずつ分画採取した。各分画液中のウラン濃度を分析し、RCSPのウラン溶離特性を評価した。ここで、ウランの溶離量は流出液100mlまでの分画液の濃度の和で算出した。

## 4. 試験結果と考察

### 4.1 殿物及び殿物の塩酸又は硝酸による溶解液中の主要元素濃度

殿物を塩酸又は硝酸で溶解した液中の主要元素濃度の分析結果を表 3-1及び表 3-2 に示す。今回試験に供した殿物は、主成分がウランとカルシウムであり次いでフッ素、塩素、マグネシウム等を含有している。

### 4.2 バッチ法によるキレート樹脂の吸着特性調査結果

塩酸系処理プロセスにおいて、溶液中に存在するウランとフッ素からウランのみを効果的に回収し、かつ濃縮できる方法として樹脂法を選択する理由は既に述べた。このことは硝酸で殿物を溶解するプロセスでも同様な考えである。このプロセスではウランとフッ素の分離操作において溶媒抽出法を用いてウランを回収するが、その後のフッ素を多量に含有する廃液に含まれる微量のウランについてもその回収工程が必要と考えられる。

本試験では、塩酸系処理プロセス及び硝酸系処理プロセスの両方を視野にいれ、それぞれの酸で殿物を溶解した液におけるキレート樹脂の吸着特性を評価した。

ウランとフッ素の吸着特性について図3-1 ～図3-8 に示す。

殿物を塩酸で溶解した液におけるウランの吸着性は、その分配比から  $RCSP > CRP - 200 > UR - 40H$  の順であることがわかった。特に  $RCSP$  のウランの吸着性は  $pH$  が高くなるほど向上する。この特性はアルミニウムを添加するとより顕著であり、 $pH 2.5$  における分配比は8000近くになる。また、 $CRP - 200$  のウラン吸着における分配比も、アルミニウムの添加の有無に係わらず  $pH 2.0$  以上の条件で1000を越えており、この樹脂もウランの吸着性は高いといえる。昨年度の試験結果からウランに対する選択性が認められた  $UR - 40H$  は、今回試験に供した樹脂のなかでは、最も分配比が低いことがわかった。

殿物を硝酸で溶解した液におけるウランの吸着性は、アルミニウム無添加の条件では  $RCSP = CRP - 200 > UR - 40H$  となり、 $RCSP$  についてのみその吸着性が殿物を塩酸で溶解した液における試験結果より劣っている。この吸着性の低下の原因については現在のところ解明されていない。一方、アルミニウムを添加した場合の吸着性は、殿物を塩酸で溶解した液の試験結果と同様であった。 $CRP - 200$ 、 $UR - 40H$  については、殿物を塩酸で溶解した液での試験結果と比較してもその傾

向に変化は認められなかった。

次にフッ素の吸着性を分配比の変化で見ると、殿物を塩酸又は硝酸で溶解した液ともにアルミニウム無添加の場合にpH 2.5で分配比が上昇している。これは、試験中の溶液にかすかなけん濁現象が生じたことから、溶液中のフッ素が加水分解によって微細な沈殿物を生成し、試験上のろ過による固液分離で除去されたためと考えられる。これに対し、アルミニウムを添加した場合はこの変化が認められない。このことは、フッ素とアルミニウムが反応し安定な錯体を形成していることを示唆している。全体的にみるとフッ素の分配比は非常に低いレベルにあり、これらの結果から今回試験を行ったキレート樹脂は、フッ素イオンに対してほとんど吸着性はないといえる。この他、殿物を塩酸で溶解した液からの鉄、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムについても吸着特性を調べ、その結果を図3-9～図3-15に示す。

鉄に対しては、試験を行ったキレート樹脂全てがウランよりも吸着性を持っていることが分かる。特にRCSPとCRP-200は、アルミニウム添加時で分配比10,000を上回ることから、今後キレート樹脂の性能評価を行っていく上での課題として、ウランの吸着溶離に与える鉄の影響について調査する必要がある。

アルミニウムも殿物そのものにはほとんど含まれていないが、ウランを高濃度で含有する殿物からウランとフッ素を分離する方法として、殿物を塩酸又は硝酸で溶解した溶液にアルミニウムを添加し溶液中のフッ素と安定な錯体を形成させた上で、ウランを過酸化水素を用いた晶析法により回収するプロセスを検討している。したがって、この方法に対する樹脂法の適用性を検討するためにもアルミニウムの吸着性を調査する必要がある。特にCRP-200は、3価の金属を選択的に吸着するキレート樹脂であることは既に述べた。しかしながら、試験結果からわかるようにpHが上昇するにつれていずれの樹脂もアルミニウムの分配比が高くなる傾向にあるが、その値はpH 2.5で50以下であった。

カルシウム、マグネシウムについては、いずれの条件においてもその分配比が10以下であり、吸着性はほとんどないと判断する。

以上の結果から、試験を行ったキレート樹脂のなかではRCSPが最も本試験の目的にあった樹脂であることが明らかとなった。

#### 4.3 キレート樹脂のウラン吸着等温線

殿物の塩酸による溶解液を用いてバッチ吸着法を用い、キレート樹脂（RCSP、CRP-200）のウラン吸着等温線を決定した。この結果を図3-16、図3-17及び表3-3に示す。フロインドリッヒ式は一種の実験式に相当し、 $0.1 < 1/n < 0.5$ の範囲では吸着が容易であり、 $1/n > 2$ であれば吸着が困難なことを示すといわれている。また、 $k$ の値は平衡濃度  $C = 1 \text{ mg/l}$  の時の吸着量  $q$  を示すもので、 $k$ の値が大きいほど吸着剤の性能は高いと判断される<sup>9)</sup>。これらに基づき、RCSPとCRP-200のウランに対する吸着性能を評価すると、両樹脂は $1/n$ の値が0.5以下であることから優れていると判断できる。一方、 $k$ の値を見ると、RCSPの方がCRP-200を上回っていることから、吸着系ではRCSPの方がより殿物処理プロセスへの適応性が高いといえる。しかし、樹脂の総合的な評価を行うためには、さらに溶離系、再生系等の評価を行っていく必要がある。

#### 4.4 キレート樹脂によるカラム吸着試験結果

試験の結果得られたウランの漏出曲線を図3-18及び図3-19に示す。これらの結果からわかるように、CRP-200は10ベッド付近でウランが漏出したが、RCSPではそれが60ベッド付近まで認められなかった。また、フッ素については両樹脂とも通液初期段階から漏出し、ほとんど吸着されなかった。以上のことから、殿物塩酸溶解液を水酸化ナトリウム水溶液でpH調整しカラムへ通液することによって、ウランとフッ素を分離できることを確認した。

#### 4.5 バッチ法による樹脂の溶離特性評価

金属を吸着したキレート樹脂は、一般に鉍酸を用いて金属を溶離し、再使用される。この時使用される溶離剤の種類、量、及びキレート樹脂の種類、吸着された金属の種類等によって再生率、次サイクルの吸着容量が異なってくる<sup>9)</sup>。

本試験で使用したRCSPについては過去に実施した結果からウランの溶離剤として炭酸ナトリウム溶液を用いることによって、吸着されたウランのほぼ全量が回収できると報告されている<sup>10)</sup>。しかし、炭酸ナトリウム溶液によるウランの溶離方法では、その初期段階で二酸化炭素ガスが発生するという問題を解決するために、前段階で酢酸ナトリウム溶液による中和処理を必要とする。この操作過程が入ることにより



廃液処理上でCODが上昇するという問題が発生する。一方、RCSPに吸着されたウランの溶離が鉍酸（ここでは塩酸）で可能ならば、吸脱着工程が非常に簡略化され以降のプロセスの設定についても有利に作用する。

そこで、殿物の塩酸による溶解液からウランを吸着したキレート樹脂（RCSP）に対する塩酸及び炭酸カルシウム溶液によるウランの溶離条件について、バッチ法を用いて溶離率を算出し評価した。この結果を表3-4に示す。

炭酸カルシウム溶液又は炭酸カルシウム溶液に炭酸水素ナトリウム溶液を添加した水溶液を溶離剤に用いた場合、90%以上のウランが溶離しているが、ウランを吸着しているキレート樹脂と炭酸カルシウム溶液が接触した直後に気泡が発生した。これに対し、塩酸を溶離剤に用いた場合では気泡こそ発生しないもののウランの溶離率が低く6M塩酸の場合で60%に満たなかった。

#### 4.6カラム法によるウラン吸着樹脂からのウランの溶離結果

ウラン吸着樹脂からの塩酸によるウラン溶離結果を図3-20に示す。この溶離曲線からわかるように、20ベッドまでのウランの溶離率は74.9%と低く10ベッド付近からテーリング現象を起こしていることがわかった。

## 5. 結果のまとめ

溶液中に含まれるウランとフッ素の分離回収法を開発するため、その吸着材として有機系吸着材であるキレート樹脂を選択し、その性能に関する検討を行った結果、以下の成果が得られた。

- (1)キレート樹脂のウランイオン吸着におけるpH依存性及び選択性をバッチ法で調べた結果、pH2の条件でウランイオンに対する良好な吸着性及び選択性が見られた。また、その順位はCRP-200>RCSP>UR-40Hであり、いずれの樹脂もウランとフッ素を分離できる性能を有していることがわかった。
- (2)試験を行ったキレート樹脂全てが、鉄に対してウランよりも高い吸着性を持っていることがわかった。今後キレート樹脂の性能評価を行っていく上で、ウランの吸着溶離に与える鉄の影響について調査する必要がある。
- (3)キレート樹脂(RCSP, CRP-200)のウラン吸着等温線を決定し、フロイドリッヒ式を用いて整理した結果、両樹脂はウランの吸着が容易であり、吸着性能が優れていることがわかった。
- (4)キレート樹脂(RCSP, CRP-200)をカラムに充填し、殿物を塩酸で溶解した液を空間速度 $10\text{ h}^{-1}$ で通液した結果、ウランとフッ素を良好に分離できることを確認した。
- (5)RCSPに吸着されたウランの溶離条件についてバッチ法を用いてウラン溶離率を算出した結果、炭酸ナトリウム溶液等のアルカリ溶液を用いた場合ではウランはほぼ全量が溶離できるが、塩酸の場合(6M塩酸)では約60%しか溶離しないことがわかった。

## 6. 結 言

殿物の処理プロセスの確立に向けて、昨年度まではウランを比較的多量に含有する殿物について、鉍酸に対する溶解性、ウランとフッ素の分離方法等を検討してきた。今年度は、現在想定している塩酸系処理プロセスの中で重要度の高い次の2項目に取り組んだ。

- ①ウラン含有量の低い殿物は、塩酸等で溶解した時のウラン濃度が低いため、晶析法でウランを回収するためにはその濃度を高める操作を必要とする。
- ②ウラン含有量の高い殿物の処理方法においても、殿物を塩酸で溶解した液から晶析法でウランを回収した場合、廃液中には依然数ppmのウランが含まれていることから、非放射性廃液とするには更にウランを回収しなければならない。

これらの課題を解決するために、ウランの吸着剤として数種類のキレート樹脂を選定し、その吸着特性について検討した。

これまでの本試験で得た成果をもとに、塩酸系による殿物処理プロセスを構築するための次年度の取り組むべき課題を次のように考えている。

- 1) 廃棄物貯蔵庫に保管されている殿物をその化学的組成に基づいてグループ化し、それらをほぼ溶解できる条件を把握する。
- 2) 前項の条件で殿物を溶解した溶液に対して、樹脂法によるウラン吸着性の評価及び晶析法（過酸化水素法）によるウラン回収条件の検討
- 3) 樹脂の溶離再生法の確立

## 7. 参考文献

- 1) 前田肇, 滝本定男, 島崎雅夫, 滝富弘: 「人形峠事業所のウラン廃棄物処理研究 (その1) — 殿物からのウラン溶出基礎試験—」 [ PNC PN 6410 95-003 ]
- 2) 前田肇, 滝本定男, 島崎雅夫, 牧田彰典, 長沼政喜, 滝富弘: 「人形峠事業所のウラン廃棄物処理研究 (その2) — 殿物等からのウランとフッ素の分離試験—」 [ PNC PN 6410 96-012 ]
- 3) 柴田雄次: 「無機化学全書」XV II (放射性元素) - 1 丸善(株)
- 4) 滝富弘, 長沼政喜, 城昭典: 「吸着によるウランと不純物の分離回収法の開発」動燃技報 No.104 1997.12
- 5) 三菱化成(株)総合研究所: Mitsubishi Kasei R&D Review Vol.7 No.2 (1993) 別刷
- 6) 垣花秀武, 森芳弘: 「イオン交換入門」広川書店
- 7) 清水博: 「吸着技術ハンドブック」第III編(株)NTS
- 8) 清水博: 「吸着技術ハンドブック」第IV編(株)NTS
- 9) 清水博: 「吸着技術ハンドブック」第II編(株)NTS
- 10) 城昭典: 「高濃度不純物の吸着試験研究—吸着によるウランと不純物との分離試験—」 [ PNC PJ 6614 96-001 ]

表3-1 殿物の化学組成

	軽 金 属 (mg/g-dry)						重 金 属 (mg/g-dry)					
	Ca	K	Cl	S	P	Si	U	Y	Sr	Fe	Mn	V
試験に供した殿物	286.6	N.D.	64.100	12.200	0.519	0.313	233.63	0.020	0.067	1.200	0.164	1.730
	Al	Mg	Na	F	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							
	0.736	43.86	11.20	112.30	2.125							

表3-2 殿物溶解液の組成

(単位: mg/l)

	U	Ca	F	Fe	Mg	Al無添加	Al 添加
殿物塩酸溶解液	825.3	1250.0	472.4	27.0	196.2	—	500.0
殿物硝酸溶解液	859.1	1100.0	505.1	24.5	206.5	—	490.0

表3-3 キレート樹脂による吸着量の変化

RCSP				CRP-200			
$k^{*1}$	$1/n^{*1}$	$k_{0.01}^{*2}$	$C_0^{*3}$ (ppm)	$k^{*1}$	$1/n^{*1}$	$k_{0.01}^{*2}$	$C_0^{*3}$ (ppm)
16.70	0.392	2.746	784.3	15.37	0.472	1.749	762.3

- \*1 フロインドリッヒの吸着等温式の定数
- \*2  $k_{0.01}$  = 平衡濃度が0.01mg-U/lの時の吸着量qを示す。
- \*3 溶液中のウランの初濃度

表3-4 RCSPに吸着されたウランの溶離試験結果

溶 離 剤	樹脂に吸着されている ウラン量 (mg)	溶液中のウラン量 (mg)	ウラン溶離率 (%)
1M塩酸 (10ml)	79.42	27.73	34.9
3M塩酸 (10ml)	79.42	36.58	46.1
6M塩酸 (10ml)	79.42	45.78	57.6
1M炭酸ナトリウム (12ml)	76.15	70.38	92.4
1M炭酸ナトリウム (10ml) + 3.5%炭酸水素ナトリウム*1 (2 ml)	76.15	70.04	92.0

\*1 炭酸水素ナトリウムは、生成すると予想される水酸化ナトリウムに対して反応当量を添加した。

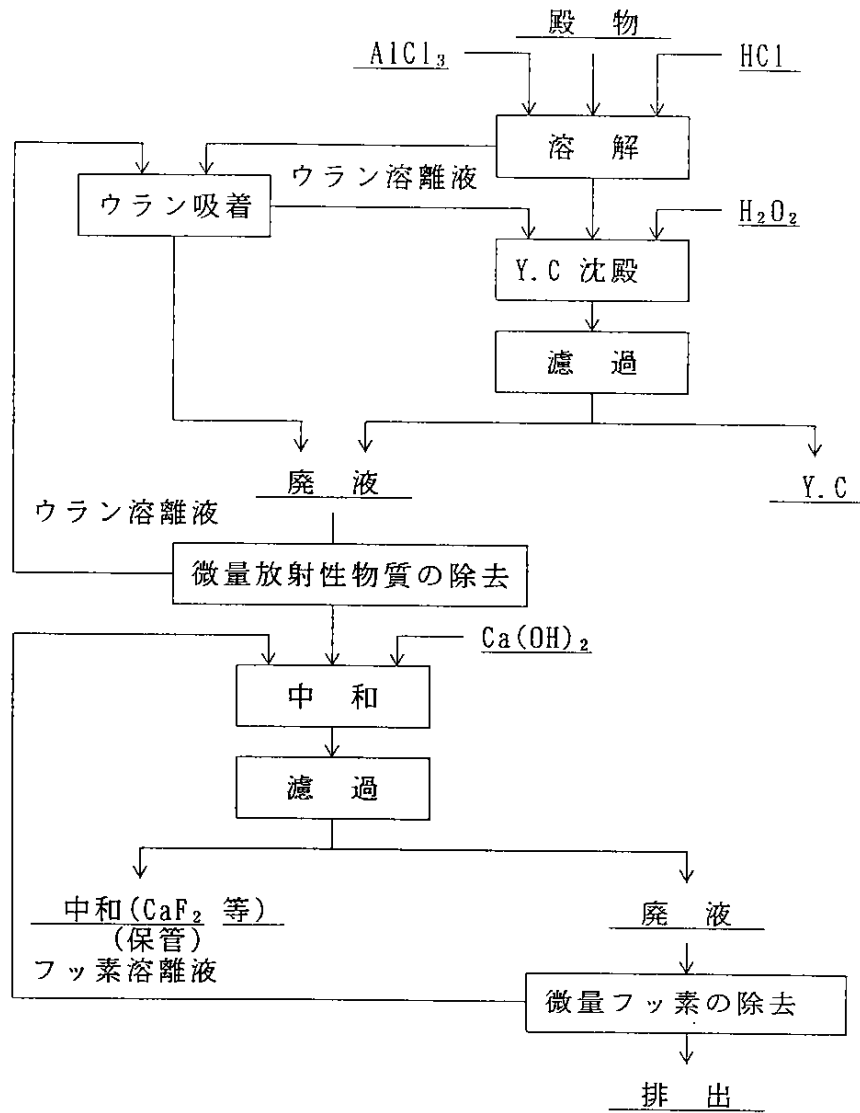


図 2-1 塩酸系想定廃物処理プロセス

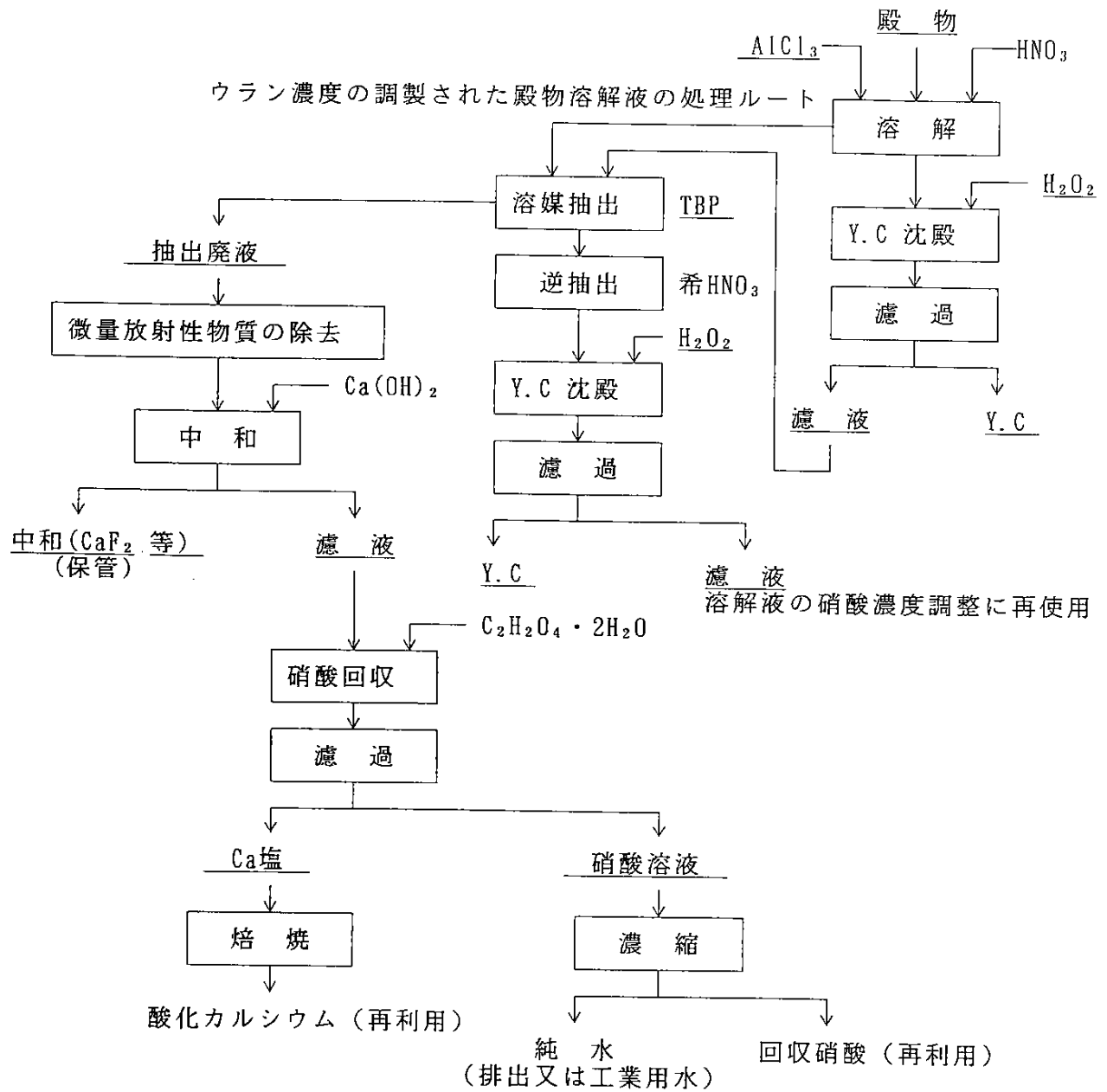


図 2-2 硝酸系想定殿物処理プロセス



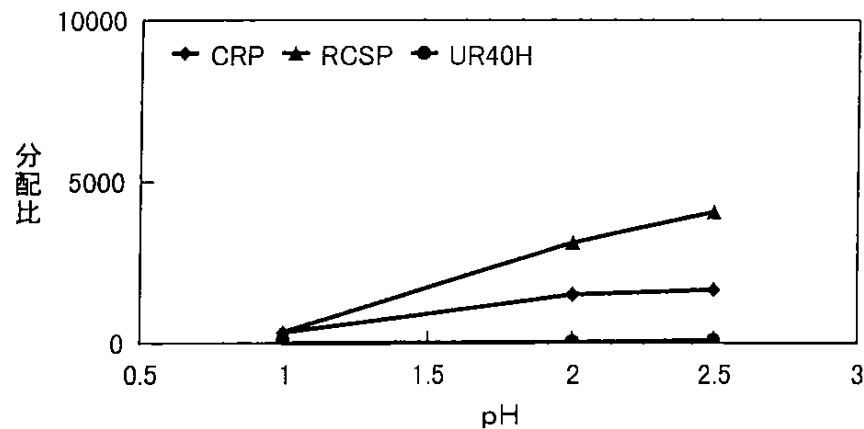


図3-1 塩酸液におけるウラン分配比  
アルミニウム無添加

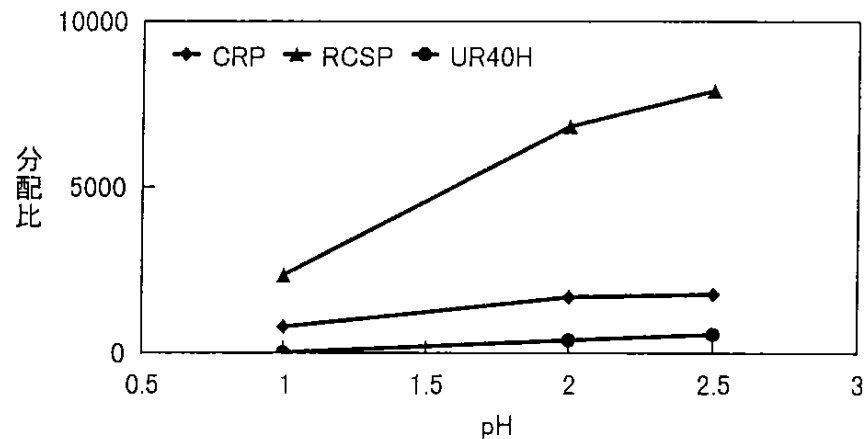


図3-2 塩酸液におけるウラン分配比  
アルミニウム添加

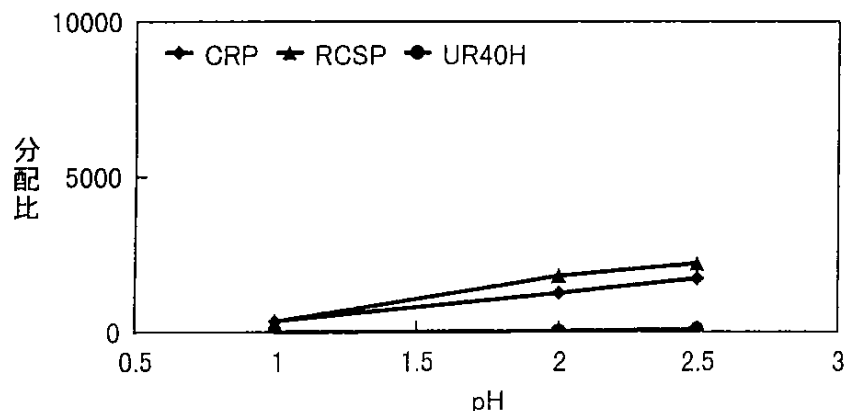


図3-3 硝酸液におけるウラン分配比  
アルミニウム無添加

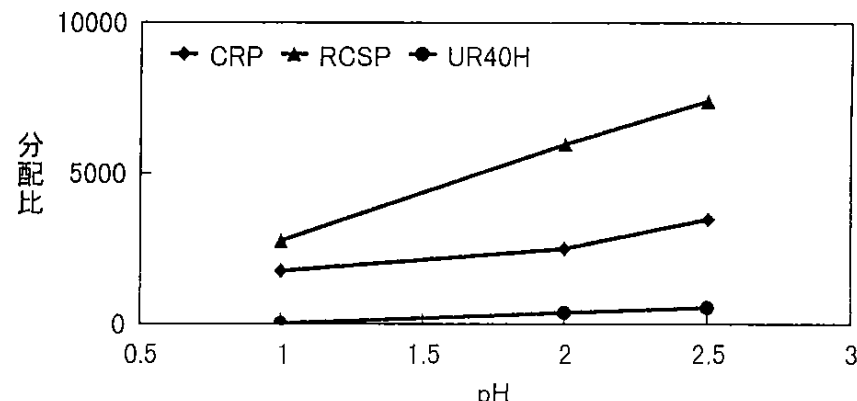


図3-4 硝酸液におけるウラン分配比  
アルミニウム添加

試験条件: 樹脂0.5g  
 殿物塩酸溶解液、または殿物硝酸溶解液 50ml  
 pH調整剤=水酸化ナトリウム溶液  
 25°Cで20時間振とう

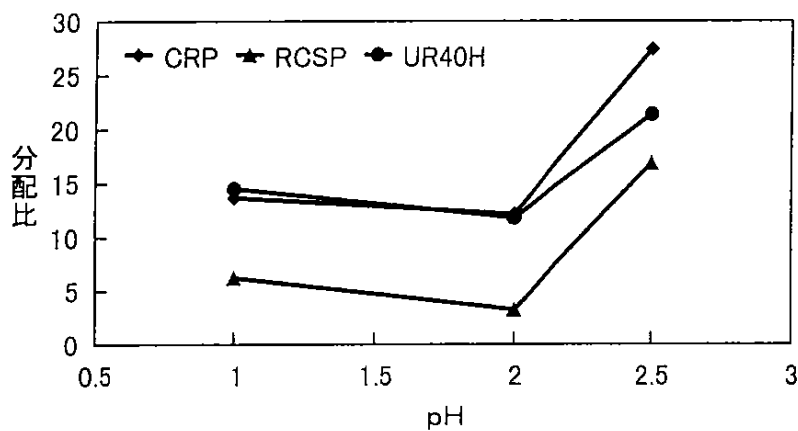


図3-5 塩酸液におけるフッ素分配比  
アルミニウム無添加

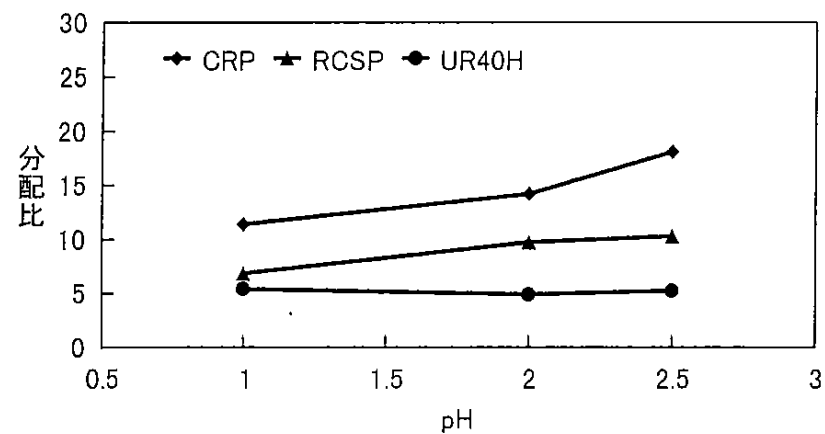


図3-6 塩酸液におけるフッ素分配比  
アルミニウム添加

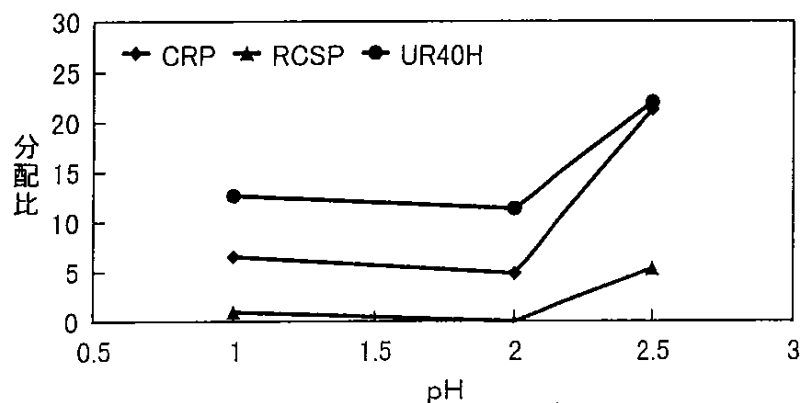


図3-7 硝酸液におけるフッ素分配比  
アルミニウム無添加

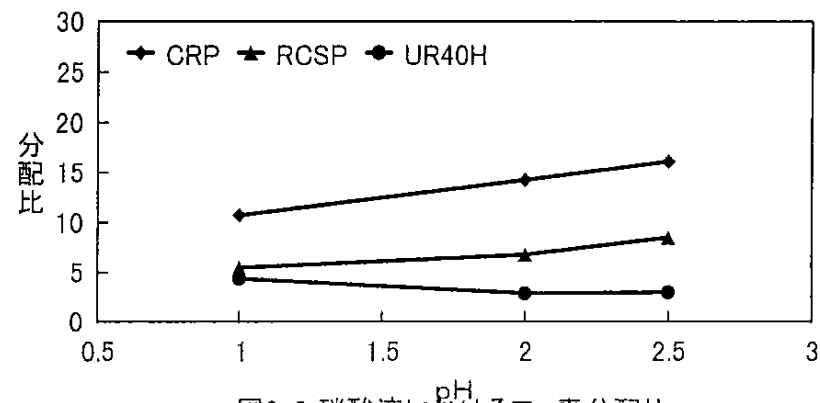


図3-8 硝酸液におけるフッ素分配比  
アルミニウム添加

試験条件: 樹脂0.5g  
 殿物塩酸溶解液、または殿物硝酸溶解液 50ml  
 pH調整剤=水酸化ナトリウム溶液  
 25°Cで20時間振とう

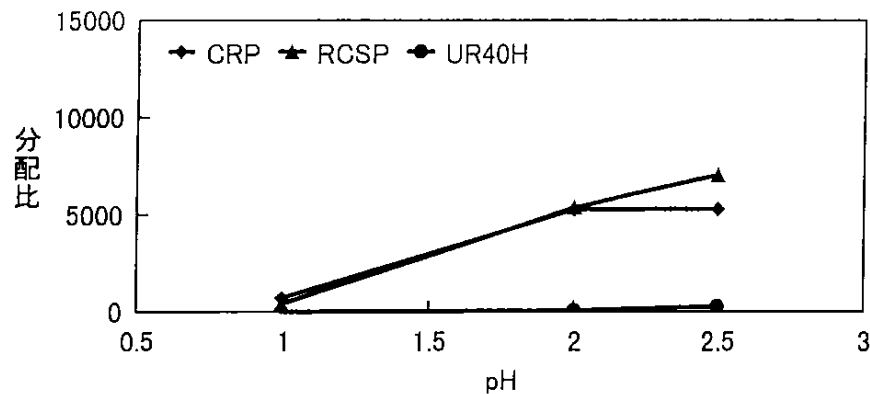


図3-9 塩酸液における鉄分配比  
アルミニウム無添加

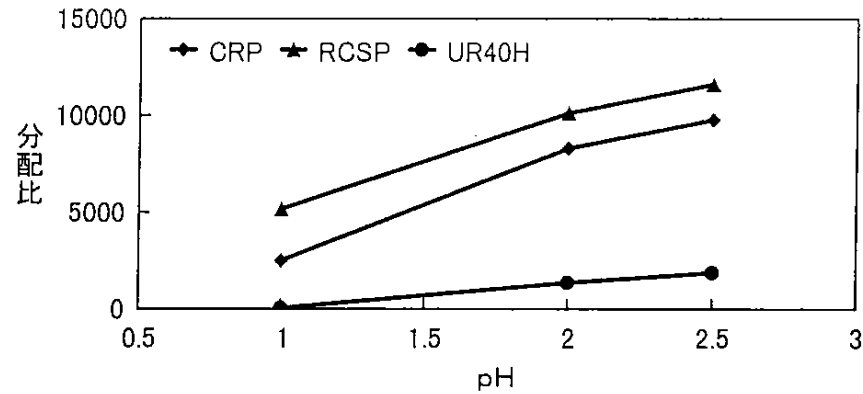


図3-10 塩酸液における鉄分配比  
アルミニウム添加

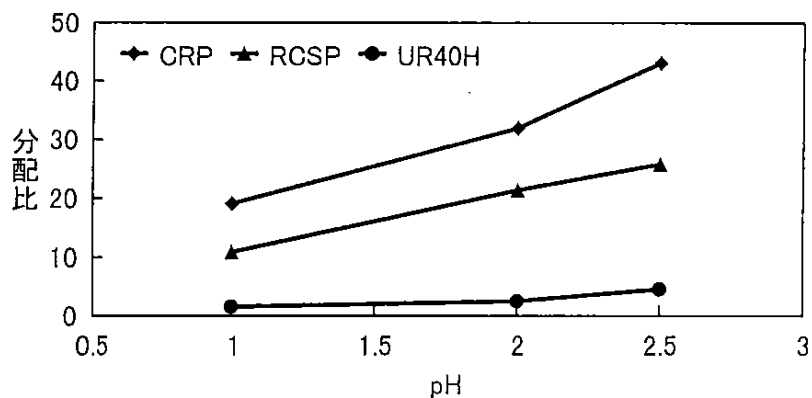


図3-11 塩酸液におけるアルミニウム分配比  
アルミニウム添加

試験条件: 樹脂0.5g  
 殿物塩酸溶解液 50ml  
 pH調整剤=水酸化ナトリウム溶液  
 25°Cで20時間振とう

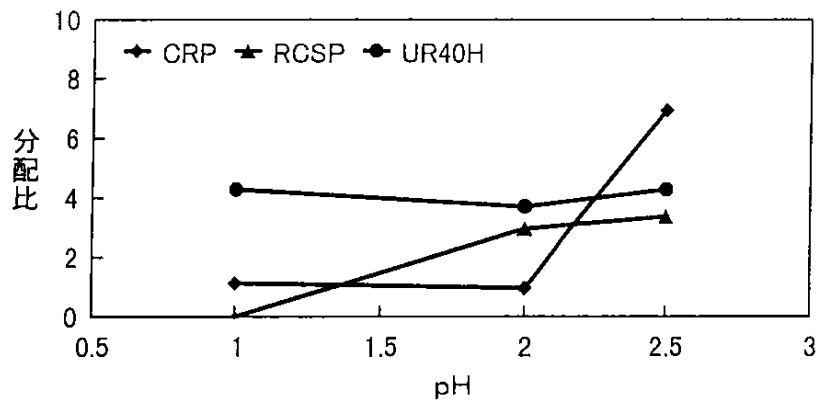


図3-12 塩酸液におけるカルシウム分配比  
アルミニウム無添加

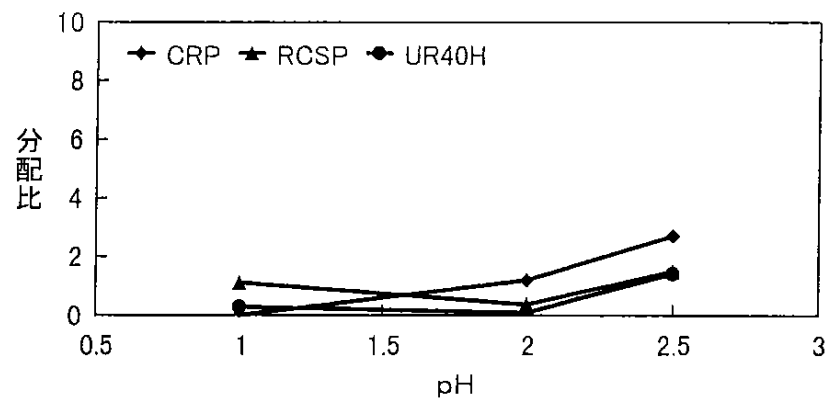


図3-13 塩酸液におけるカルシウム分配比  
アルミニウム添加

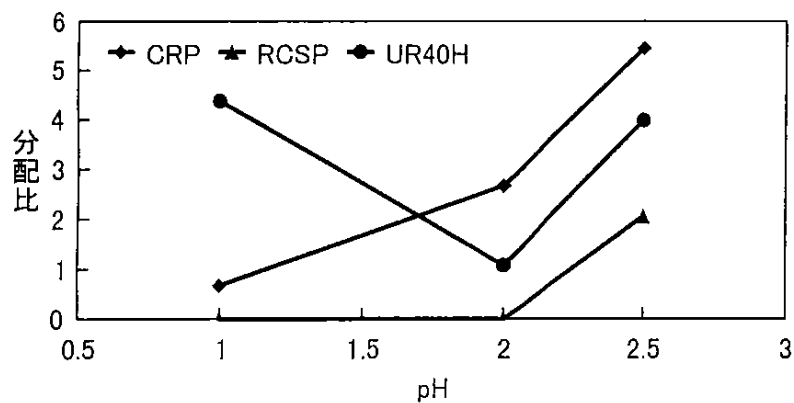


図3-14 塩酸液におけるマグネシウム分配比  
アルミニウム無添加

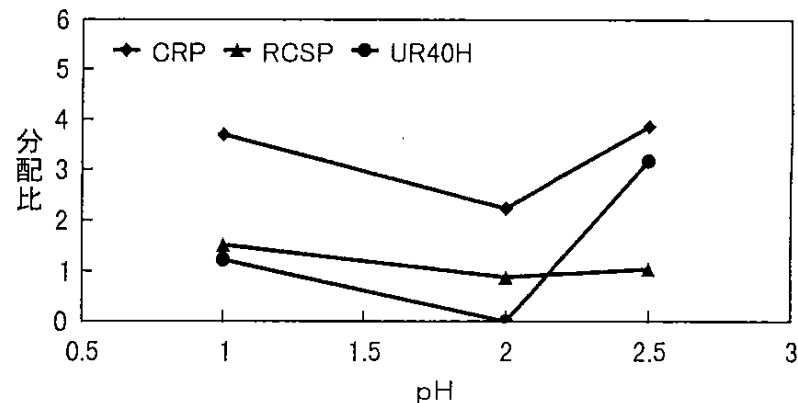


図3-15 塩酸液におけるマグネシウム分配比  
アルミニウム添加

試験条件: 樹脂0.5g  
 殿物塩酸溶解液 50ml  
 pH調整剤=水酸化ナトリウム溶液  
 25°Cで20時間振とう

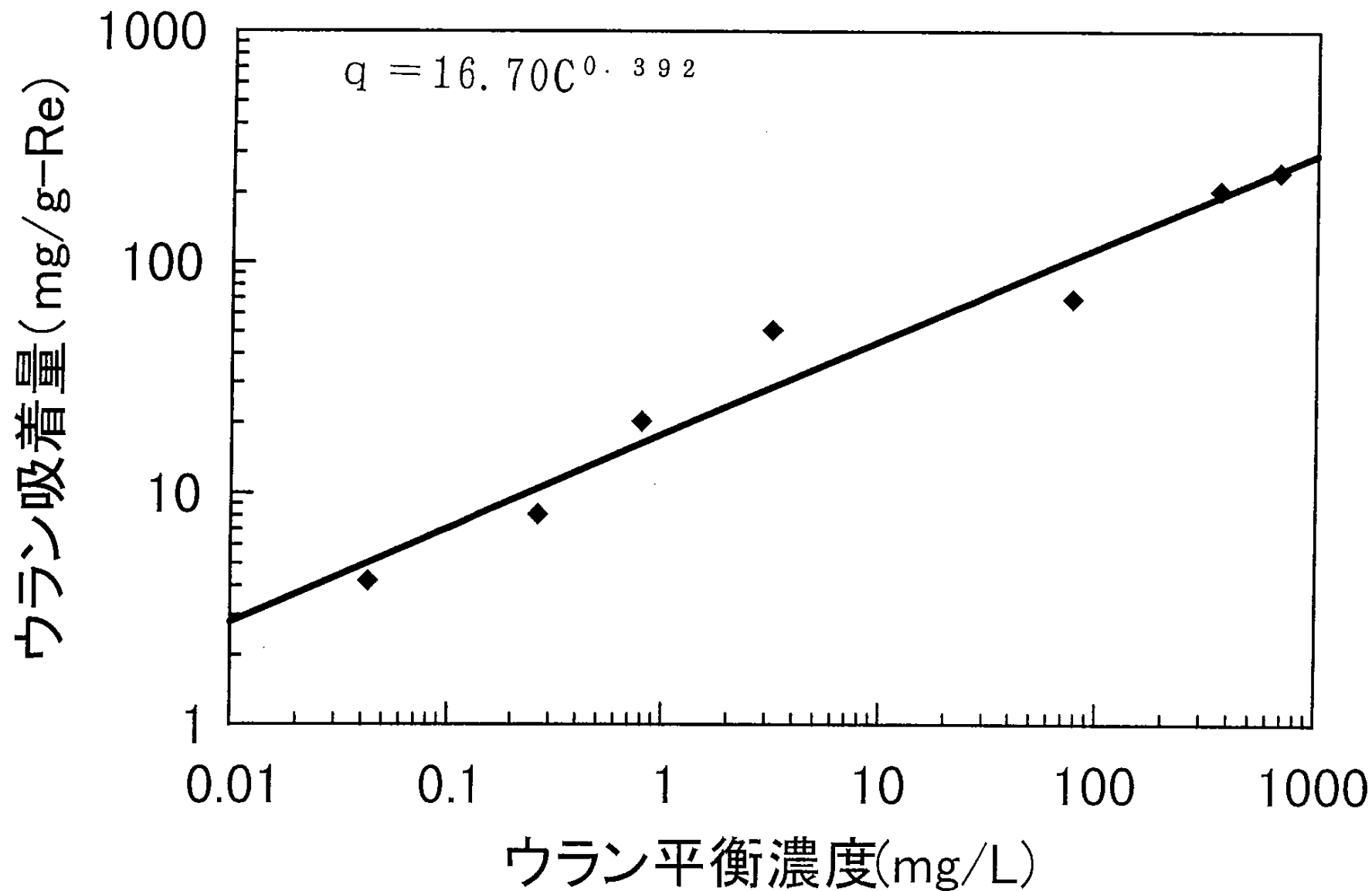


図3-16 キレート樹脂RCSPの吸着等温線

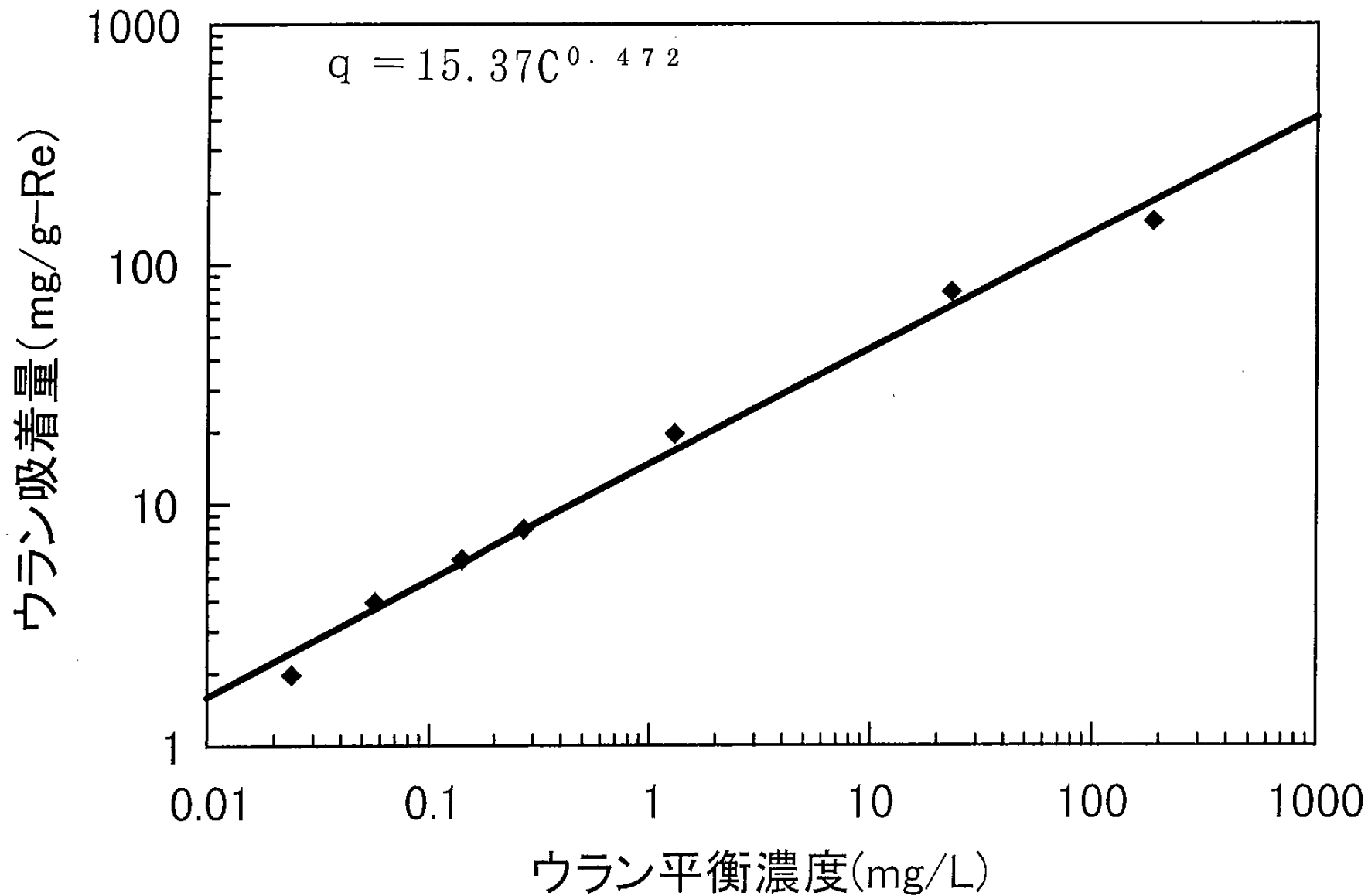


図3-17 キレート樹脂 CRP200の吸着等温線

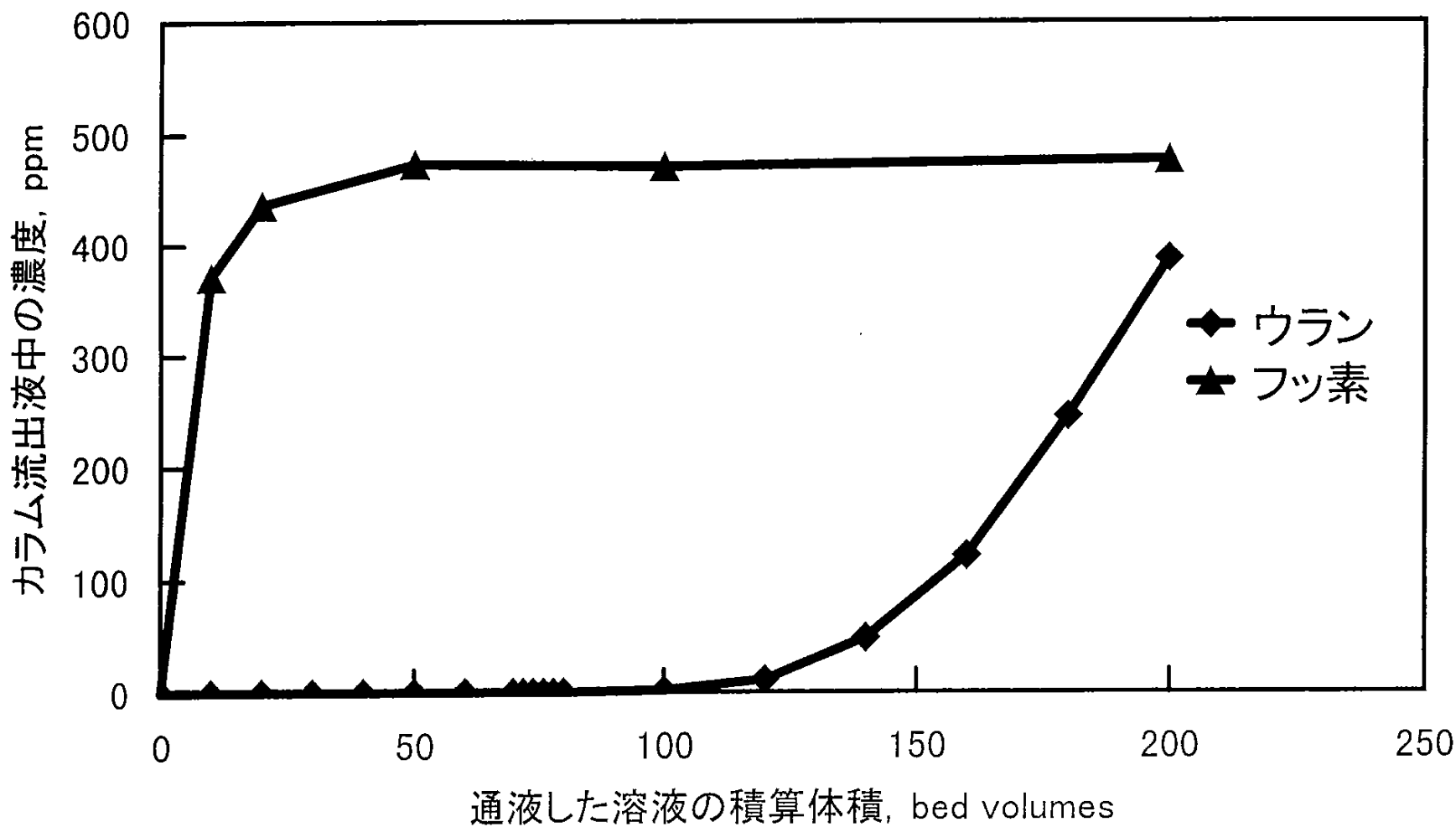


図3-18 殿物塩酸溶解液をRCSPカラムに通液した場合の  
ウラン及びフッ素イオンの漏出曲線  
吸着：殿物塩酸溶解液の空間速度 $10\text{h}^{-1}$

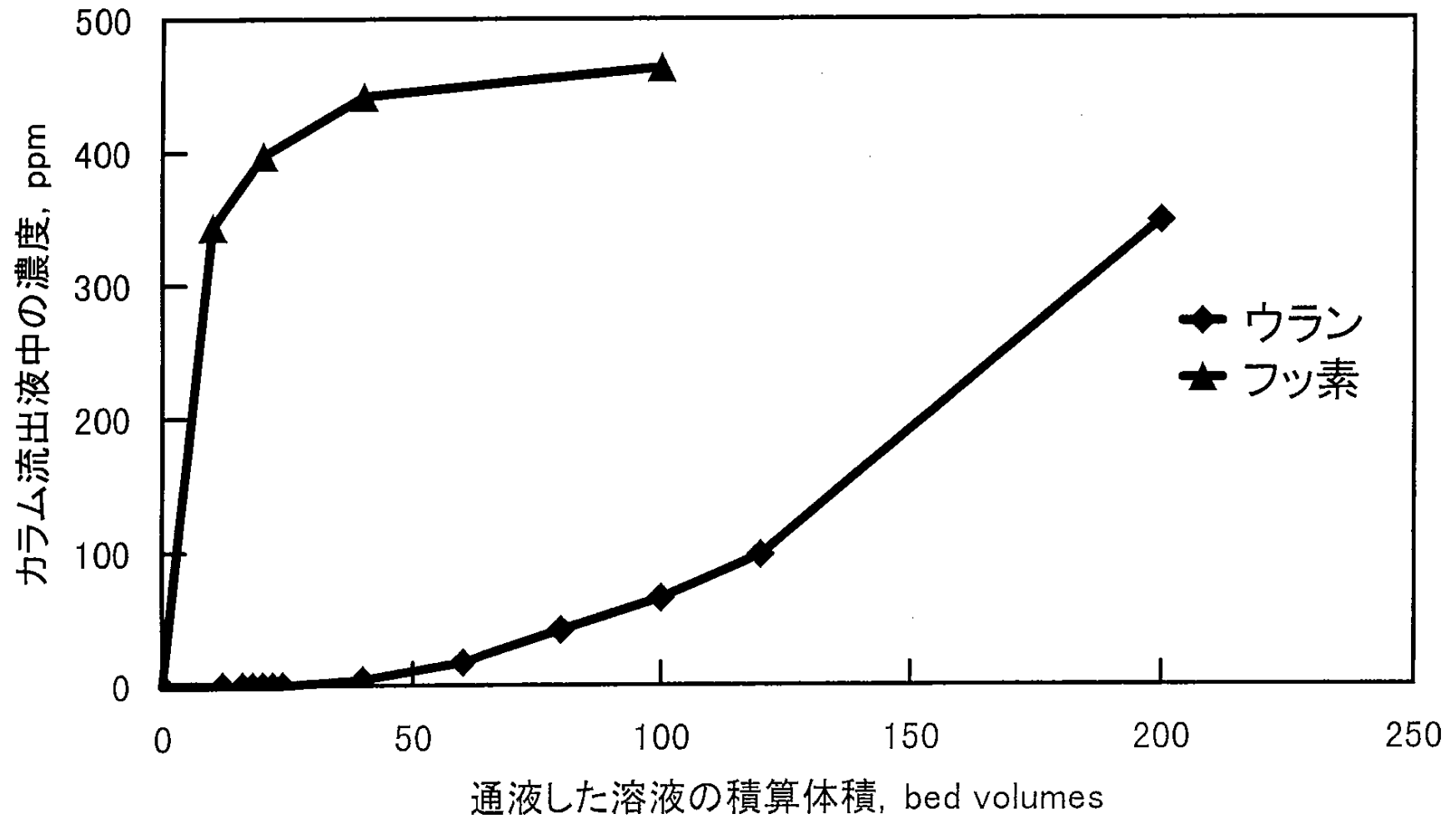


図3-19 殿物塩酸溶解液をCRP-200カラムに通液した場合の  
ウラン及びフッ素イオンの漏出曲線  
吸着：殿物塩酸溶解液の空間速度 $10\text{h}^{-1}$



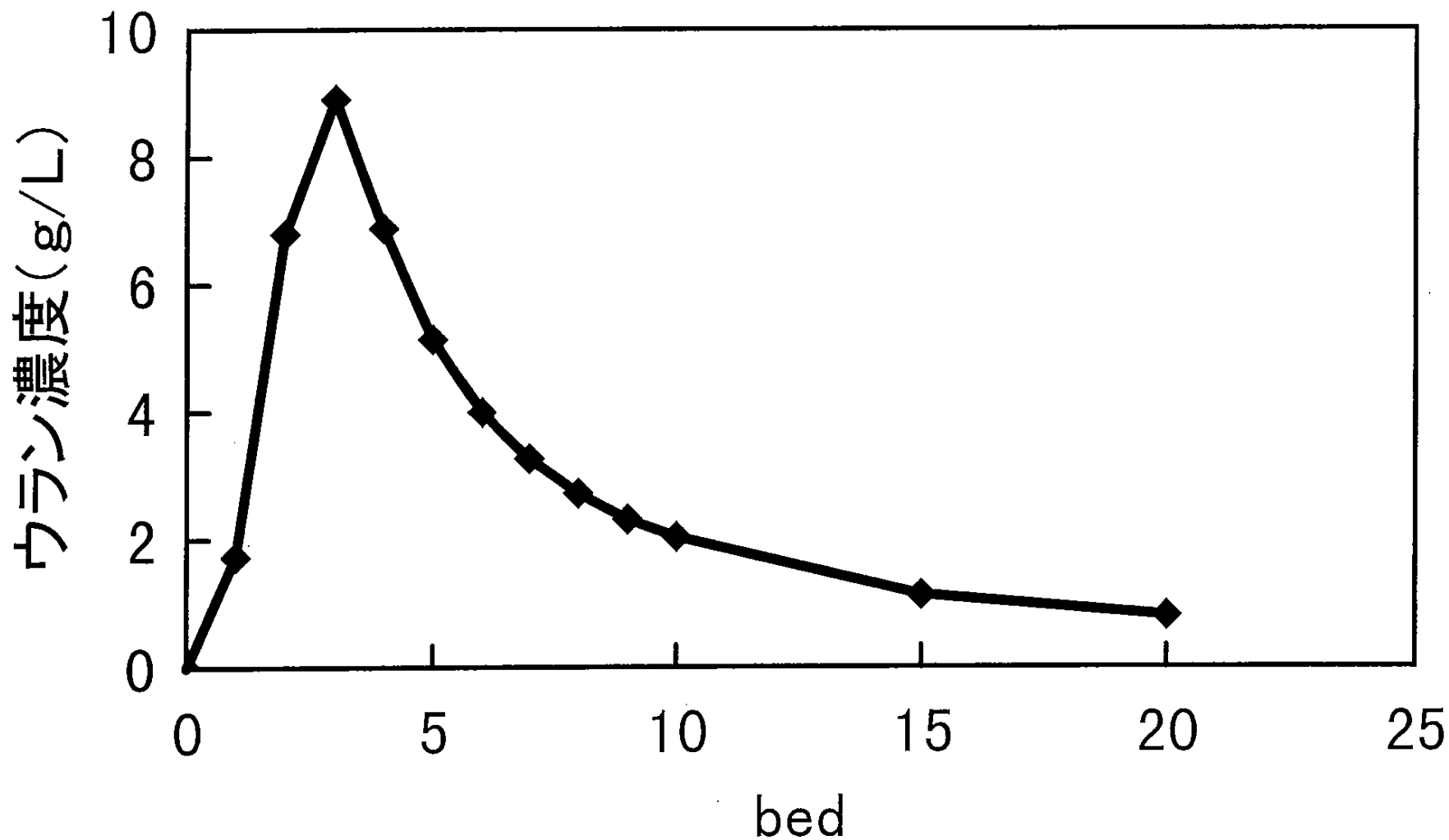


図3-20 ウラン吸着樹脂からの6M塩酸によるウランの溶離  
溶離: 溶離液の空間速度 $5h^{-1}$   
溶離液: 6M塩酸