

JNC TJ6601 94-001
~~PNC PJ6601 94-001~~

社内資料

本資料は /3 年 9 月 18 日付けで登録区分
変更する。

大日本製糖技術センター
新規研究技術開発部 研究課

ウランの乾式製錬に関する基礎的研究 (VI)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告)

1994年3月

東北大学素材工学研究所

藤野威男, 佐藤修彰, 山田耕太

JNC TJ6601 94-001
~~PNC PJ6601 94-001~~

1994年 3月



ウランの乾式製錬に関する基礎的研究（VI）

藤野威男*，佐藤修彰*，山田耕太*

要　　旨

ウランの乾式製錬に関する基礎的研究として、溶融NaOHを用いる複合酸化物化による鉱石中のウランおよびラジウムの分離・回収を試み、NaOHとの反応後HNO₃を用いて浸出させることにより、残渣中のウランおよびラジウムをそれぞれ10数%，数%に分離、除去できることがわかった。また、フッ素の有効利用に関して、酸素を用いることにより効率的にUO₂を転換、再転換できるプロセスや、劣化UF₆からヨウ化物を経由する金属ウランへの再転換プロセスについて検討した。

* 東北大学素材工学研究所

March, 1994

Pyrometallurgical Treatment of Uranium Ore (VI)

T.FUJINO * , N.SATOU * , K.YAMADA*

Abstract

Separation study of uranium and radium as their mixed oxides from the uranium ore by the reaction with molten NaOH followed by the leaching with HNO₃ was conducted with the aim of the decontamination of ore tailing. The result showed that uranium and radium in the residue was reduced to about 10% and a few %, respectively. Regarding the effective use of the fluorin, (1) the conversion- re-conversion process of UO₂ via UF₆ using oxygen, and (2) the conversion process of UF₆ to UI₄ using Al₂I₆ were studied.

* Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University

目次

1. 緒言.....	1
2. NaOHを用いる鉱石中のウランの複合酸化物化と選択的浸出.....	2
3. 酸素を用いる転換、再転換プロセス.....	25
4. ハロゲン化物を経由する金属への再転換プロセス.....	28
5. 結言.....	30

1. 緒 言

動力炉・核燃料開発事業団人形峠事業所、環境資源開発部環境資源開発課では昭和61年度から中央アフリカ、バクーマ産含ウランリン鉱石からのウラン回収プロジェクトを開始し、ウランの乾式製錬技術の確立を進めてきた。バクーマ産鉱石のようなリン鉱石からのウランの回収において、硫酸を用いる従来の湿式製錬法では、硫酸の使用量が多く、現地における硫酸の供給などコスト面において適用が難しい。そこで乾式製錬法について、ウランを塩化物として鉱石より揮発回収する塩化物揮発法の適用を検討してきた。

一方、東北大学素材工学研究所では、チタン、ニオブ、タンタルなどのレアメタルを対象として、塩化物を経由する新製錬法、高純度精製法、新素材合成プロセスの研究を行ってきた。また、高燃焼度用の新型酸化物核燃料の開発に関する研究のほか、硫化物などのアクチノイド素材の新しい合成プロセスに関する研究も行っている。

そこで、昭和63年より東北大学において動燃事業団からの受託研究として「ウランの乾式製錬に関する基礎的研究」を進めてきた。平成3年度までは、主としてバクーマ産含ウランリン鉱石を対象に、塩化物揮発法によるウランの回収について検討してきた。これまでに塩素ガスを用いた塩化揮発試験や塩素ガスと酸素ガスの混合ガスを用いた塩化揮発および分別凝縮試験、さらにウラン-鉄混合塩化物の蒸留分離試験を行ってきた。得られた試験結果より、含リンウラン鉱石の効率的な塩化揮発および分離条件やウラン-鉄混合塩化物からのウランの揮発分離精製について検討を加えるとともに、塩化物揮発法によるウラン回収のプロセスとしての評価も行った。

平成4年度より、主に不整合関連型ウラン鉱床を対象にして、乾式法などによる鉱石からのウランおよび有価金属の回収と、環境に与える不純物の除去について各成分の挙動を明らかにするとともに、分離、回収するプロセスの開発を行い、経済性のある乾式製錬技術を確立することを目的として進めている。昨年度は、次の3つのプロセス、(1)アルミニウム還元と塩化揮発によるウラン鉱石の処理、(2)水素+塩素を用いる還元塩化による含ウラン鉱石の処理、(3)硫化物を経由する塩化処理プロセスについて、ウランを鉱石から分離回収する方法、条件および不純物の挙動について検討した。

今年度は、以下の2項目を取り上げた。

(1) 鉱石中のウラン、ラジウムおよびトリウムの分離・回収法に関する基礎的研究

(2) ウランとフッ素の有効利用法に関する基礎的研究

(1)では、NaOHを用いる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、ならびに残さからの除去について基礎的な検討を行った。(2)については、ウランとフッ素の分離法に関して調査し、酸素を用いる新しい転換工程やフッ化物から他のハロゲン化物への再転換工程について基礎的な検討を行った。

2. NaOHを用いる鉱石中のウランの複酸化物化と選択的浸出

2.1 熱力学的考察

この方法では、まずNaOHと鉱石中のウランとの反応により、ウランの複酸化物 Na_2UO_4 を生成させる。続いて、生成した Na_2UO_4 を希硝酸により選択的に溶出させる。また、このとき生じる残さ中にはウランの含まれないことが期待できる。

ウラン酸化物とNaOHとでは次式のような反応が考えられ、図1にこれらの反応の自由エネルギー変化の温度依存性を示す。

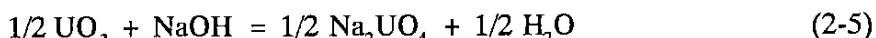
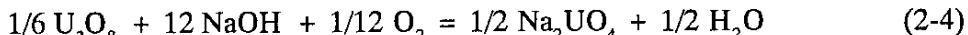
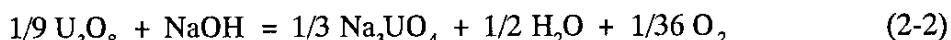
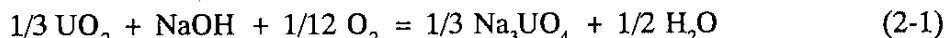


図1から分かるように、いずれのウラン酸化物においてもNaOHとの反応では、その自由エネルギー変化は室温から1000 Kの広い温度範囲において負の値を示し、NaOHによるウランの複酸化物化が可能であるといえる。また、 Na_2UO_4 のほか Na_3UO_4 を生成する反応((2-1), (2-2) 式)も考えられるが、この化合物は非常に低い酸素圧の場合にしか安定に存在しないので、ここでは生成しないものと考えることができる。

また、ラジウムについては熱力学データがなく反応の自由エネルギー変化は計算できないが、同じアルカリ土類元素のバリウムと同様な挙動をとるものと考えられる。この場合、ウラン酸化物とは RaUO_4 のような複酸化物の生成が考えられ、酸処理により選択的に溶出するものと推定される。

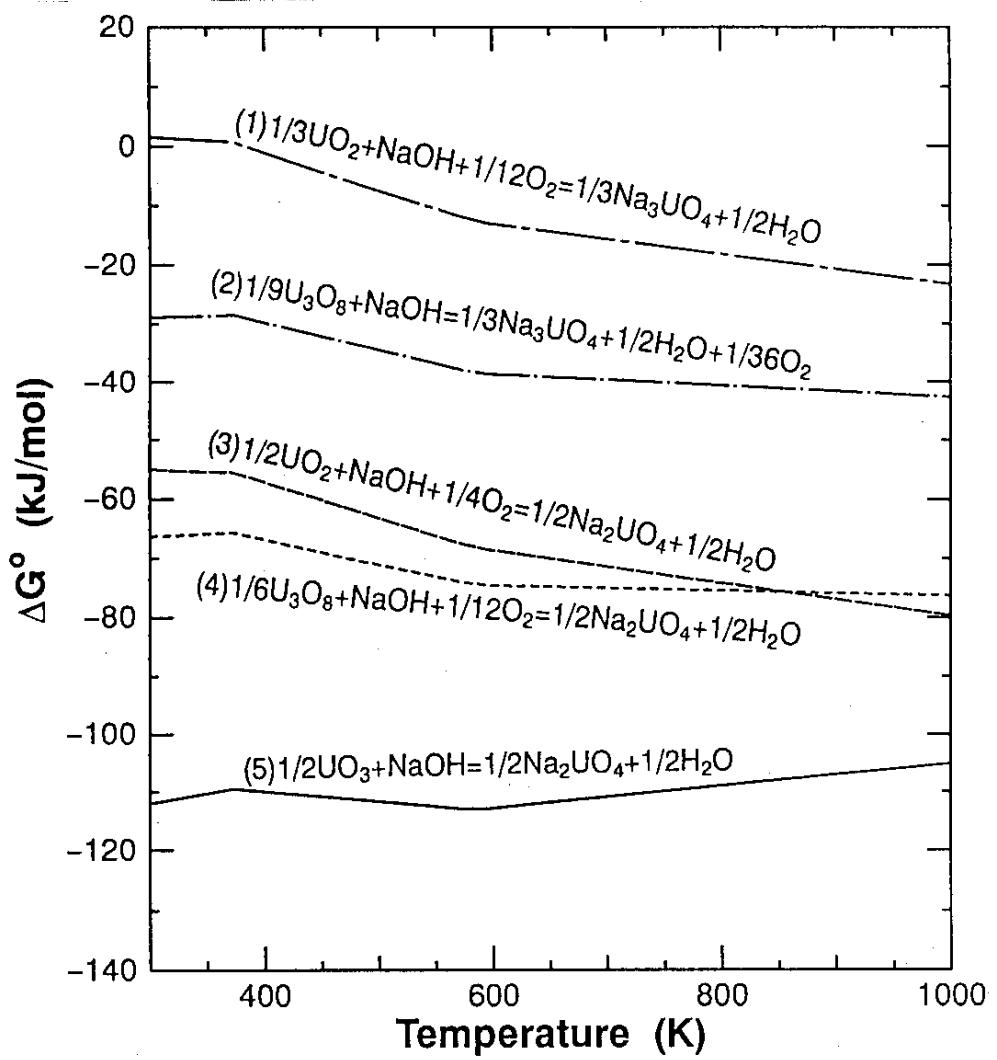


図 1 ウラン酸化物とNaOHの反応に関する自由エネルギー変化

2.2 実験方法

2.2.1 反応実験

実験に用いた装置の概略図を図2に示す。ウラン鉱石試料5gとNaOH 5, 10, 20, 50gの入ったモネル製反応管を石英製反応管内に入れ、これを縦型電気炉にセットする。温度を320°Cまで徐々に上げてNaOH(m.p. 318°C)を溶融した後、所定温度にて反応させた。反応時間は、60, 30, 2 minとした。反応中、NaOHの分解を抑制するために、酸化性ガスとして加湿空気をAirポンプにて石英反応管内に通気した。

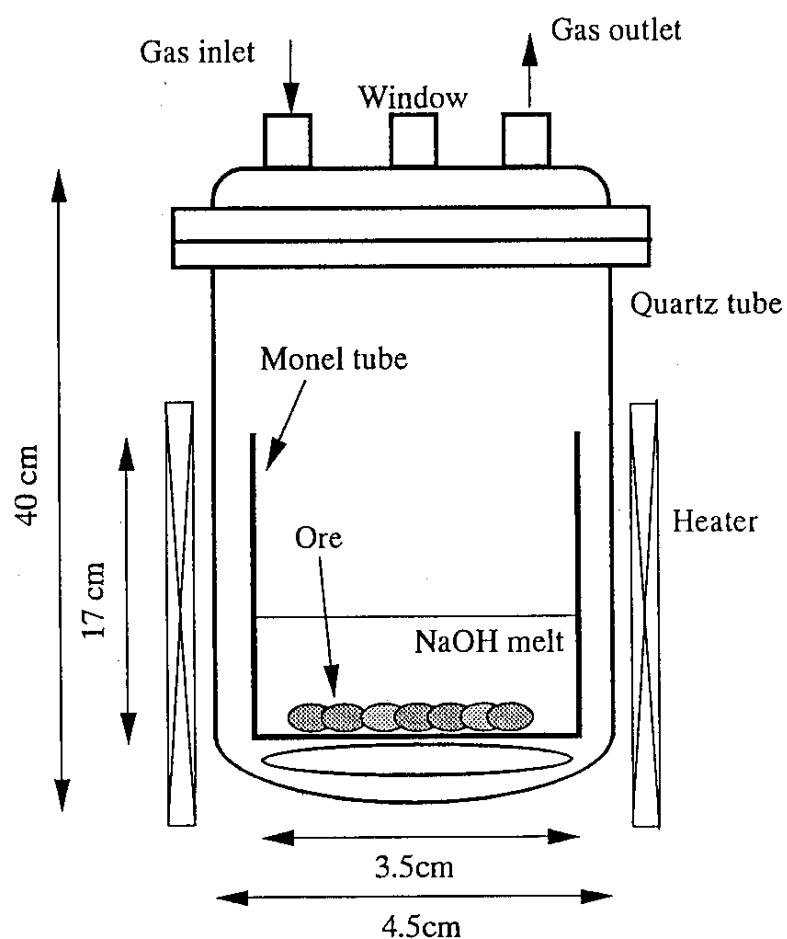


図2 反応装置の概念図

反応後、溶融状態にあるNaOHを石英ガラス管とピペットで吸い上げ、サンプリングを行なった。続いて、反応管を室温まで放冷しNaOHを固化させた。固化したNaOHはモネル反応管ごと蒸留水の入ったビーカーに入れ、超音波をかけながら溶かし出した。溶出後、残さ（残さ(1)とよぶ）のγ線スペクトロメトリーからウラン、ラジウム量を求めた。さらに残さ(1)は希HNO₃による浸出を行ない、このとき生じる残さ（残さ(2)とよぶ）についてもその放射能測定からウランおよびラジウム量を求めた。得られたウランあるいはラジウム量から、鉱石のNaOH処理における両元素の重量バランスを求め、両元素の挙動について検討した。

2.2.2 γ線スペクトロメトリー

Ge半導体検出器により試料のγ線スペクトルを求めた。ウランに関しては、²³⁵Uの144keVのγ線強度から²³⁸U量に換算した。また、ラジウムに関しては親核種²²⁶Raの半減期(1600y)が娘核種²¹⁴Pbの半減期(2.68m)より充分に長いことから放射平衡を仮定し、²¹⁴Pbの296あるいは352kevのγ線強度を用いてラジウム量を求めた。ウランおよびラジウムの含有量とγ線強度の関係は次式で表わせる。

$$W = \frac{(C_{\text{sample}} - C_0)}{A \cdot \epsilon \cdot D_m} \quad (2-6)$$

ここでC_{sample}およびC₀は試料およびバックグラウンドのカウント数(cps), Aはγ線の放出割合, εは検出効率, D_mは単位質量あたりの崩壊数(dps/g), Wは試料中の含有量を示す。²³⁵Uの144keVのγ線の検出効率については、鉱石のウランの放射能測定値と分析値から補正し、また、²¹⁴Pbの296あるいは352kevのγ線の検出効率については標準線源測定から得られたエネルギー(keV)-ε較正曲線より求めた。

2.3 Key Lake鉱石のγ線スペクトロメトリー

Key Lake 鉱石のγ線測定により得られたスペクトルを図3に示す。アクチニウム系列の²³⁵Uの144, 186 keVのγ線や、ウラン系列の²²⁶Raの186 keV, ²¹⁴Pbの242, 296, 352 keVのγ線が見られるが、²²⁸Acや²¹²Biなどトリウム系列に属する核種のγ線は見られず、鉱石中にトリウムが含まれていないことがわかる。この結果は鉱石

の組成分析の結果とも対応している。 γ 線スペクトロメトリーより求められた鉱石(5.04g)中のウランおよびラジウムの含有量は0.969 mgおよび 1.1×10^{-4} mgである。

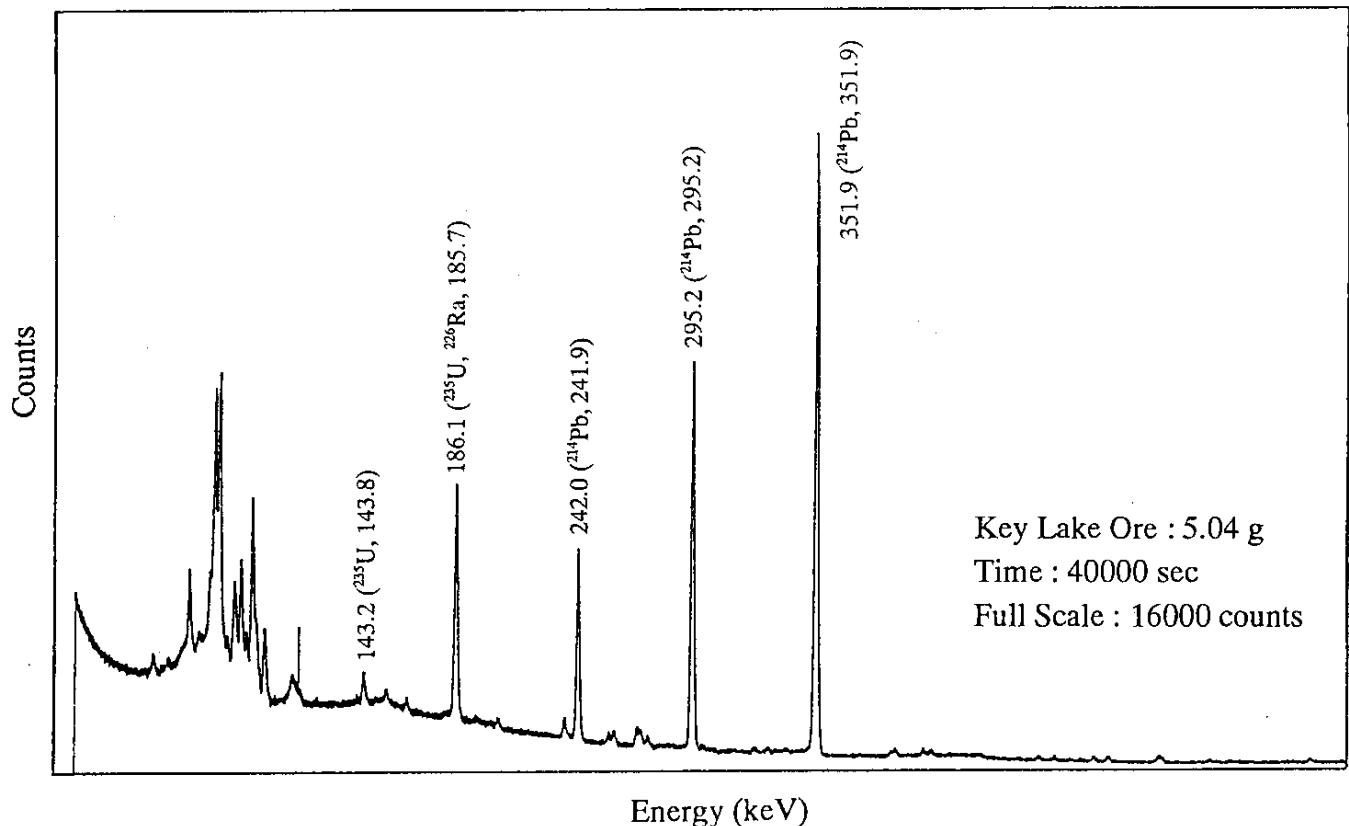


図3 鉱石の γ 線スペクトロメトリー

Table 1 Activity and content of uranium and radium in Key Lake Ore.

$T_{1/2}$	γ -ray	C_{obs}	B.G.	C_0	ε	A	D	Activity	Dm	W	Content
(year)	(keV)	(cps)	(cps)	(cps)	(dps)			(μ Ci)	(dps/g)	(mg)	(wt.%,n-U)
^{235}U	7.04×10^8	144	1.99	0.094	1.90	0.223	0.11	2.1×10^{-3}	8×10^4	0.969	2.67
^{238}U	4.51×10^9						3882	0.105	1.2×10^4	315	6.3
^{226}Ra	1600	296	5.84	0.063	5.78	0.00743	0.19	4094	0.111	3.7×10^{10}	1.1×10^{-4}
	352	9.07	0.064	9.01	0.00664	0.37	3670	0.099	3.7×10^{10}	0.99×10^{-4}	2.0×10^{-6}

Ore: 5.04 g

2.4 溶融NaOH処理

2.4.1 鉱石の溶融NaOH処理

溶融 NaOH を用いて 350°C, 1 時間鉱石の浸出実験を行った結果を Ex.1 に示す。反応後にサンプリングした NaOH は茶色をしており、黒褐色の鉱石が反応して溶出したか、反応生成物を巻き込んでいるものと考えられる。残さ(1)には全ウラン量の 13%が存在している。これについては、1) NaOH 中へウランおよびラジウムが溶出したか、あるいは、2) 生成した複合酸化物は水、NaOH には溶けないが、例えば微粒であったために溶液中に分散しロスしたか、などの可能性が考えられる。次に残さ(1)を希 HNO₃ に溶解して得られた残さ(2)では、残さ(1)の場合よりさらにウラン量が低減しており、希 HNO₃ 処理によりウランが溶出し、残さより除去できることがわかった。

1 時間の反応時間中に反応は殆ど終わっている様子なので、次に、大粒の鉱石を用い、短い反応時間（30分）において同様の浸出実験を行った。その結果を Ex.2 に示す。残さ量が増えているものの、Ex.1 と同様な結果が得られた。さらに、ウランを 6 倍に保つために酸化剤 (KO₂) を添加した酸化雰囲気において、2 分間の反応時間で、同様の浸出実験を行った結果 (Ex.3) からも、同様な結果が得られた。

また、ラジウムについては、Ex.1 から 3 の結果をみると、残さ中に少量とどまるものの、大半が溶出していることがわかった。

2.4.2 UO₃の溶融NaOH処理

ウランの挙動を調べるために、UO₃を試料として、2.4.1 と同様の浸出実験を行った結果を Ex.4 に示す。反応後固化した NaOH は赤橙色を示し、また、この NaOH を蒸留水で溶解した後の溶液は黄色を呈していた。これは UO₂²⁺ が溶液中に存在しているためと考えられるが、2.4.1 の場合と同様にウランの NaOH 中への溶出か、生成した複合酸化物の溶液へのロスによる可能性がある。

2.5 NaOH 溶液あるいは水による浸出

溶融 NaOH を用いた場合には鉱石中のウランの浸出率が高いことから、比較実験として蒸留水による浸出実験を行い、その結果を Ex.5,6 に示す。この結果をみると、ウランはあまり溶出していないとも考えられるが、ウラン量の 60% 以下しか残さ中に検出されない例もあり、この要因には、まず、γ 線スペクトロメトリーの精度によることが考えられた。また、NaOH 溶液 (25g/l) を用いた浸出実験の結果を Ex.7 に示す。この場合にも、NaOH 溶液による浸出後の残さ(1)に HNO₃ 处理するとウラン

およびラジウムがさらに溶出し残さ(2)から分離除去されており、蒸留水による浸出実験の結果(Ex.5)と同様な結果が得られた。

2.6 分析値の比較

これまでの結果から γ 線スペクトロメトリーによるウラン、ラジウムの分析精度について調べておく必要があることがわかった。そこで、動燃のTBP-オキシン吸光光度法、エマネーション法による測定結果と、東北大学の γ 線スペクトロメトリーによる測定結果を比較した(Table 2)。ウランの場合、溶液試料(Sample No.3, 5, 7)については放射能測定においてバックグラウンド以下であり分析値は得られなかった。これに対し、固体試料については50%程度の誤差がある場合(Sample No.1)を除いて、15~20%の誤差でおおよそ一致した結果が得られた。したがって、上の現象の要因には γ 線スペクトロメトリーの精度は考えにくく、他の理由として、測定試料に起因するもの、あるいは実験操作上ウランを回収できていないことによるものか、などが考えられ、今後検討を要する。また、ラジウムの場合にも、両者の結果においてオーダーはあるが、さらに検討を要する。

Table 2 動燃、東北大学試験サンプル分析結果の比較

Sample No.	U		^{226}Ra	
	動燃	東北大学	動燃	東北大学
1 (Ex.1 上ずみNaOH)	0.104 %	0.068 %	3.70×10^1 Bq/g	0.47×10^1 Bq/g
2 (Ex.2 上ずみNaOH)	0.069 %	0.060 %	2.07×10^1 Bq/g	0.58×10^1 Bq/g
3 (Ex.4 上ずみHNO ₃)	0.50 g/l	---	---	---
4 (Ex.5 残さ(2))	1.96 %	1.64 %	1.96×10^2 Bq/g	3.57×10^2 Bq/g
5 (Ex.5 上ずみHNO ₃)	0.66 g/l	---	---	---
6 (Ex.7 残さ(2))	2.02 %	1.75 %	1.96×10^2 Bq/g	3.55×10^2 Bq/g
7 (Ex.7 上ずみHNO ₃)	0.70 g/l	---	---	---

2.7 ウラン浸出量のNaOH量依存性

鉱石を一定（約5 g）とし、NaOH量を変えた（0, 4.99, 9.97, 20.02 g）場合の浸出実験の結果をEx.8—Ex.11に示す。NaOH量以外の実験条件はすべて同一とし、反応は350°C、30分である。また、上ずみ液と残さとの分離はろ過などにおけるロスを生じないようにデカンテーションにより行った。上ずみ液についてはオープン中で十分に乾燥させたのち測定を行った。

鉱石は溶融NaOHと反応すると膨れ上がるようになるが、NaOH量が比較的少ない4.99gの場合には一部膨れ上がるものの、膨れ上がらない部分もあり未反応鉱石が残っていることが確認された。一方、NaOH量9.97 g以上では未反応鉱石は見られなかつたが、反応状況についてはさらに検討を要する。

Ex.8—Ex.11の結果をもとに、まず、残さ(1)中のウラン量、ラジウム量のNaOH量依存性を図4に示す。また、図5には残さ(1)と同時に得られる上ずみ液中のウラン量、ラジウム量のNaOH量依存性を示す。残さ(1)中のウラン、ラジウム量はNaOH量とともに減少し、溶融NaOHにより浸出が進むことを示している。一方、上ずみ液中のウラン、ラジウム量はNaOH量に対してほとんど依存性を示していない。この結果は、見かけ上、残さ(1)中と上ずみ液中のウラン量あるいはラジウム量について物質収支がとれていないことを示している。この要因としては2.5でも述べたように、測定試料に起因するもの、あるいは実験操作上ウランを回収できていないことによるものか、などが考えられる。具体的には、NaOH中にウランおよびラジウムが溶出しているものの、水浸出により加水分解し、微粒状の固体がモネル反応管やビーカーなどの壁面に付着して、結果的に溶液中にはほとんど存在していない。また、これとは対照的に、NaOH処理により複合酸化物を生成するが、これは溶融NaOHおよびNaOH溶液にほとんど溶解せず、残さ(1)に残っている。しかし、中には微粒状の複合酸化物があり、これが溶融NaOHあるいはNaOH水溶液中に分散してロスとなり、結果的に残さ中の量が減少したというようなことが考えられる。これらの点についてはさらに十分な検討が必要であり今後の課題である。

次に、図6には残さ(2)中のウラン、ラジウム量のNaOH量依存性を、図7には残さ(2)と同時に得られる上ずみ液中のウラン、ラジウム量のNaOH量依存性を示す。図4と図6を比べると残さ(1)より残さ(2)中ではウラン、ラジウム量が減少しており、硝酸中にウラン、ラジウムが溶出していることがわかる。特に、ラジウムは残さ(2)中ではほとんど検出されず、硝酸中に溶出していることがわかる。これは、ウランおよびラジウムがNaOHとの反応により一部複合酸化物となり、水には浸出されず硝酸により浸出されたものと考えられる。これらの結果から、NaOH-HNO₃処理により残さ中のウランおよびラジウム量をそれぞれ10数%，数%までに除去できることがわかった。

2.8 まとめ

以上、溶融NaOHによるKey Lake鉱石のウランの複酸化物化と選択的浸出について調べた。その結果、以下のようなことがわかった。

- (1) Key Lake鉱石は溶融NaOHと反応する。
- (2) ウランおよびラジウムはNaOH処理により、溶融NaOHあるいはNaOH溶液中へ浸出されるか、あるいは複合酸化物化により浸出されない可能性が考えられた。
- (3) 次に、残さの硝酸処理によりウラン、ラジウムが溶出し、複酸化物の生成と対応していた。
- (4) 鉱石のNaOH-HNO₃処理により、残さ中のウランおよびラジウムをそれぞれ10数%，数%までに分離除去できた。

さらに、得られた結果から考えられる2つの場合のプロセスをフローシートにして図8に示す。図8.1はウランおよびラジウムがNaOH中に溶出する場合のプロセスで、まず、鉱石を溶融NaOHにより分解する。反応終了後、固液分離によりNaOH溶融塩相と、沈殿した反応生成物（複合酸化物）および未反応の鉱石残さを含む固相とに分ける。固相部分については、HNO₃を加えてU, Raを含む複合酸化物を溶解し、鉱石残さを分解する。Uを含む硝酸溶液にBa(NO₃)₂およびH₂SO₄を加え、RaSO₄の沈殿を生成させてRaを分離除去する。Uを含む溶液は通常の湿式処理を行うことが考えられる。一方、UおよびRaを含むNaOH溶融塩相については乾式法が望ましく、例えば、溶融塩電解法によるUO₂, Raの分離回収などが考えられる。図8.2はウランおよびラジウムはNaOH処理により複酸化物を生成するが、溶融NaOHおよびNaOH溶液には溶解しない場合のプロセスで、モナザイト鉱石に対するアルカリ分解法と同様なプロセスである。まず、鉱石を高濃度NaOH溶液で高温処理し、ウランおよびラジウムは複酸化物として残さに残す。NaOH溶液による反応が十分でない場合には、溶融NaOH処理を行い、水浸出後のNaOH溶液は再使用する。HNO₃により残さからウランおよびラジウムの複酸化物を溶解し、Ba塩を加えて、RaSO₄を分離除去する。

今後の課題としては以下のようことが挙げられる。

- (1) 溶融NaOH処理した鉱石のウランの物質収支について検討する。
- (2) 主要元素を含む模擬鉱石を用いる溶融NaOH処理により、他元素の挙動を調べる。
- (3) 高温のNaOH水溶液による選択的なウランの反応と残さの除染について調べる。
- (4) 溶融NaOH中のUおよびRaの分離回収について検討する。
- (5) Naを含む他の溶融塩の適用について検討する。

Ex. 1

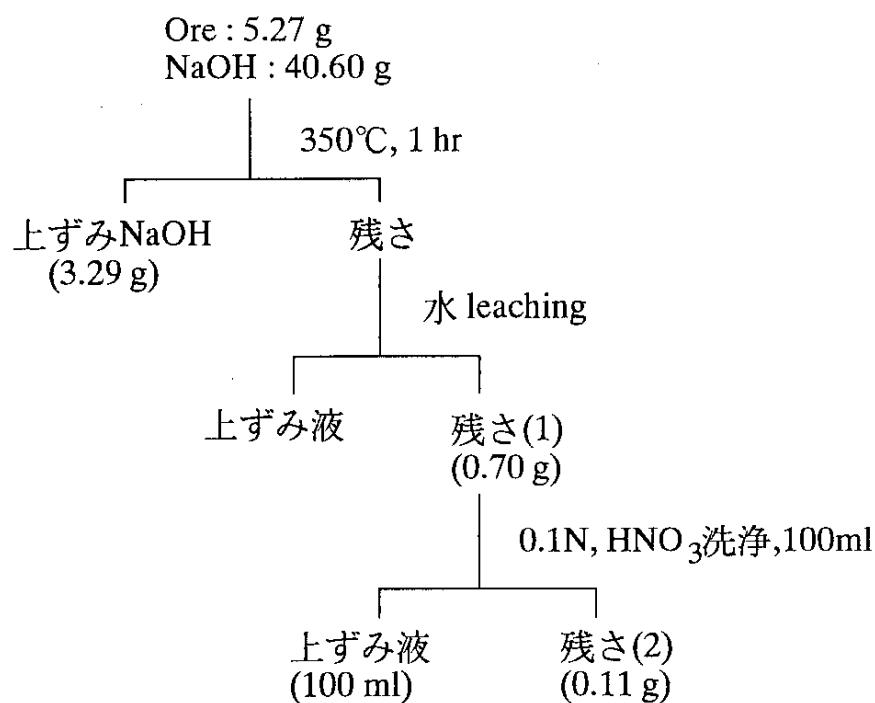


Table Results of Activity Measurement and Distribution of Uranium and Radium (Ex. 1).

Nuclei		Ore	NaOH part	Residue(1)	Residue(2)
U content	(mg)	1.013	0.013	0.13	0.013
U distribution	(wt%)	100	1.3	13	1.3
Ra content	(mg)	1.2×10^{-4}	4.2×10^{-7}	3.1×10^{-6}	7.2×10^{-7}
Ra distribution	(wt%)	100	0.4	3.0	0.7

Ex. 2

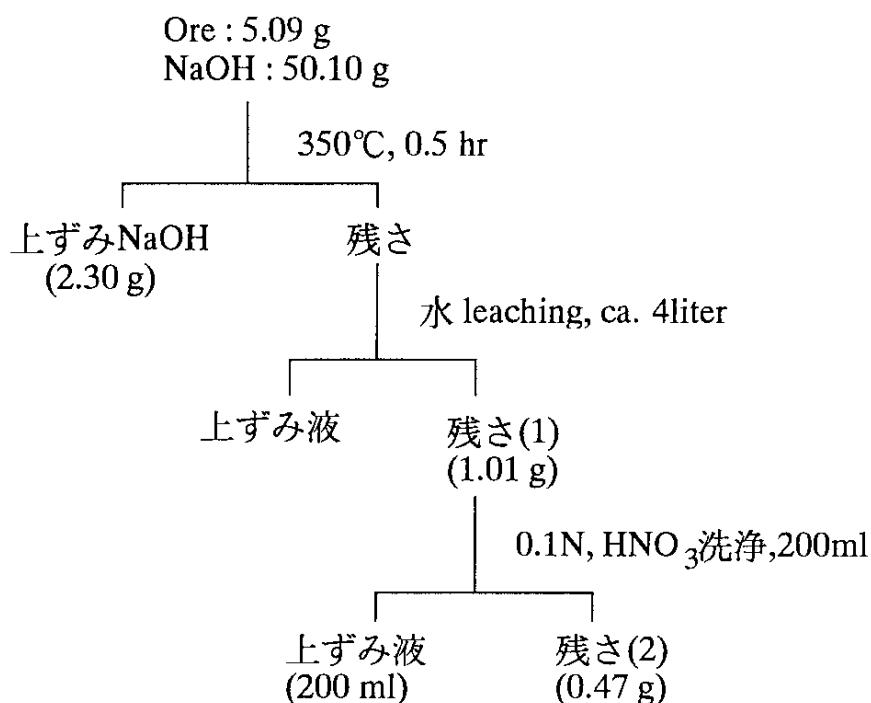


Table Result of Activity Measurement and distribution of Uranium and Radium (Ex. 2).

Nuclei		Ore	NaOH part	Residue(1)	Residue(2)
U content	(mg)	0.979	0.008	0.14	0.024
U distribution	(wt%)	100	0.8	14	2.5
Ra content	(mg)	1.1×10^{-4}	3.6×10^{-7}	8.8×10^{-6}	5.5×10^{-6}
Ra distribution	(wt%)	100	0.4	8.4	5.2

Ex. 3

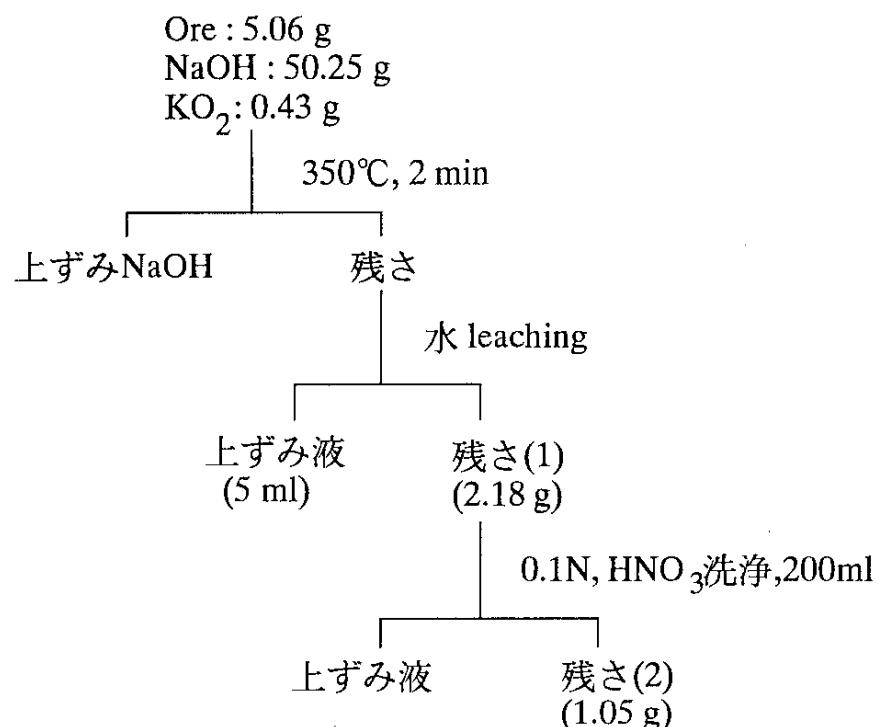


Table Result of Activity Measurement and Distribution of Uranium and Radium (Ex. 3).

Nuclei		Ore	Residue(1)	Residue(2)
U content	(mg)	0.973	0.112	0.034
U distribution	(wt%)	100	12	3.5
Ra content	(mg)	1.1×10^{-4}	8.3×10^{-6}	4.7×10^{-6}
Ra distribution	(wt%)	100	8.0	4.5

Ex. 4

UO₃: 0.20 g
NaOH : 50.0 g

350°C, 2 min

上ずみNaOH
(すべてleaching)

残さ

NaOHを固化させたとき
UO₃は赤橙色

水 leaching

上ずみ液
(濃縮)

残さ(1)
(0.11 g)

leaching後の上ずみ液
は黄色

0.1N, HNO₃洗浄, 50ml

上ずみ液
(?)

残さ
(?)

Table Result of Activity Measurement and Distribution of Uranium (Ex. 4).

Nuclei		UO ₃	Residue(1)	Residue(2)
U content	(mg)	0.076	0.029	---
U distribution	(wt%)	100	38	---

Ex. 5

Ore : 4.97 g

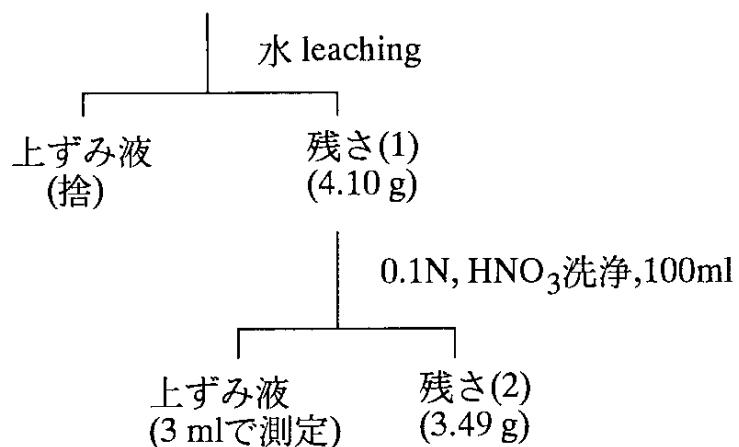


Table Result of Activity Measurement and Distribution of Uranium and Radium (Ex. 5).

Nuclei		Ore	Residue(1)	Residue(2)	HNO ₃ part
U content	(mg)	0.956	0.542	0.345	under B.G.
U distribution	(wt%)	100	57	36	---
Ra content	(mg)	1.1×10^{-4}	5.8×10^{-5}	3.4×10^{-5}	---
Ra distribution	(wt%)	100	57	33	---

Ex. 6

Ore : 5.18 g

水100ml leaching

上すみ液
(100ml) 残さ(1)
(3.97 g)

HNO₃添加

5 mlに濃縮

Table Result of Activity Measurement and Distribution of Uranium and Radium (Ex. 6).

Nuclei		Ore	Residue(1)	H ₂ O part
U content	(mg)	0.996	0.76	0.013
U distribution	(wt%)	100	76	1.3
Ra content	(mg)	1.1×10^{-4}	7.4×10^{-5}	6.0×10^{-8}
Ra distribution	(wt%)	100	74	0.05

Ex. 7

Ore : 4.93 g
NaOH : 25 g/l

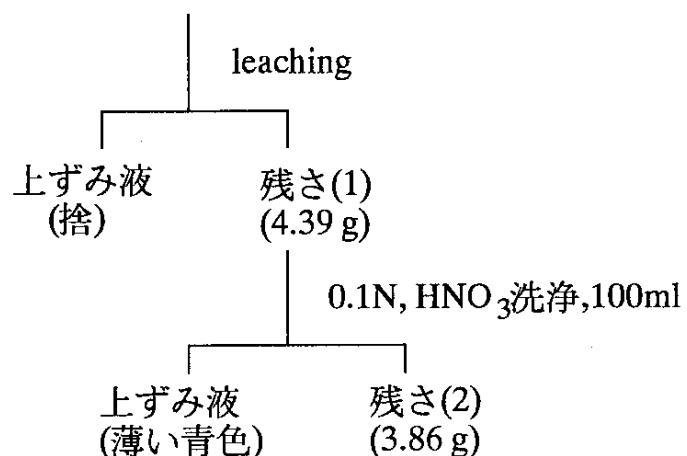


Table Result of Activity Measurement and Distribution of Uranium and Radium (Ex. 7).

Nuclei		Ore	Residue(1)	Residue(2)
U content	(mg)	0.948	0.588	0.410
U distribution	(wt%)	100	62	43
Ra content	(mg)	1.1×10^{-4}	6.3×10^{-5}	3.7×10^{-5}
Ra distribution	(wt%)	100	61	36

Ex.8

Ore : 4.97 g

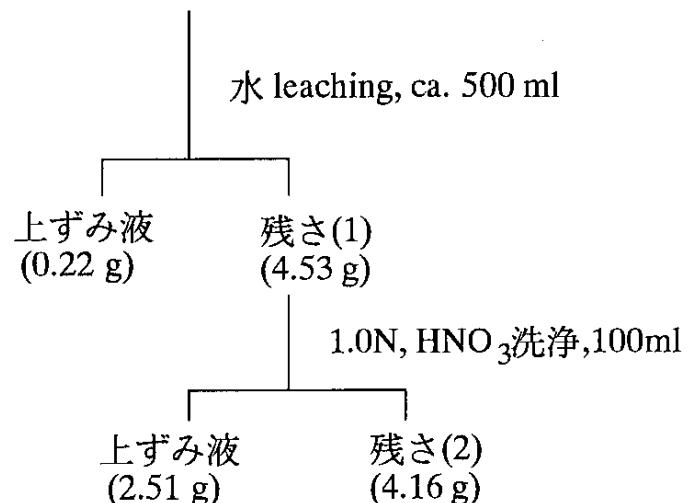


Table Result of Activity Measurement and Distribution of Uranium and Radium (Ex. 8).

Nuclei		Ore	Residue(1)	H ₂ O part	Residue(2)	HNO ₃ part
U content	(mg)	0.956	0.85	0.023	0.33	0.31
U distribution	(wt%)	100	88	2.4	34	32
Ra content	(mg)	1.1×10^{-4}	6.1×10^{-5}	5.4×10^{-7}	2.7×10^{-5}	9.8×10^{-6}
Ra distribution	(wt%)	100	59	0.6	26	9.4

Ex.9

Ore : 4.98 g
NaOH : 4.99 g

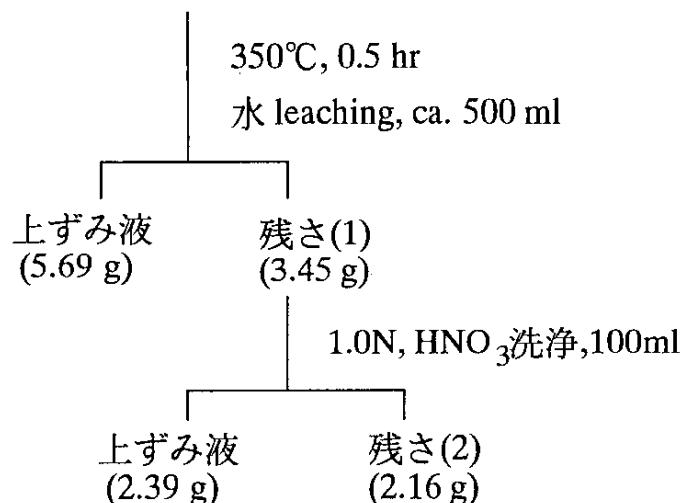


Table Result of Activity Measurement and Distribution of Uranium and Radium (Ex. 9).

Nuclei		Ore	Residue(1)	NaOH aq part	Residue(2)	HNO ₃ part
U content	(mg)	0.965	0.56	0.031	0.15	0.30
U distribution	(wt%)	100	58	17	16	31
Ra content	(mg)	1.1×10^{-4}	2.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}	1.9×10^{-6}	8.9×10^{-6}
Ra distribution	(wt%)	100	26	0.8	1.8	8.6

Ex.10

Ore : 4.98 g
NaOH : 9.97 g

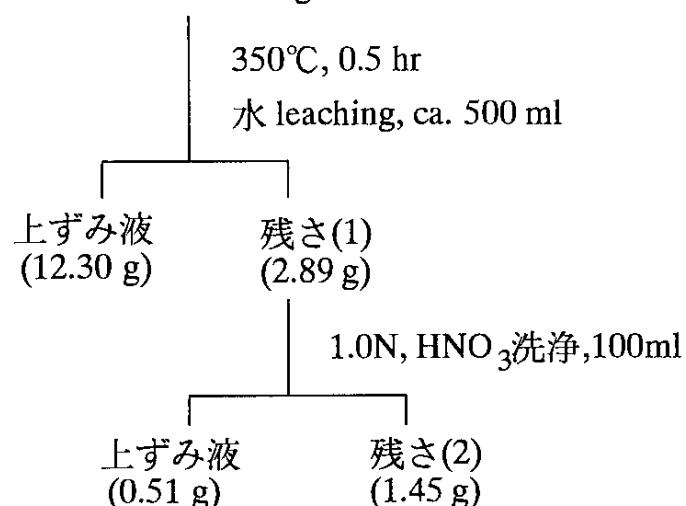


Table Result of Activity Measurement and Distribution of Uranium and Radium (Ex. 10).

Nuclei		Ore	Residue(1)	NaOH aq part	Residue(2)	HNO_3 part
U content	(mg)	0.957	0.54	0.092	0.13	0.40
U distribution	(wt%)	100	57	2.5	13	41
Ra content	(mg)	1.1×10^{-4}	3.1×10^{-5}	5.4×10^{-8}	7.3×10^{-6}	2.4×10^{-5}
Ra distribution	(wt%)	100	30	0.17	7.0	23

Ex.11

Ore : 5.02 g
NaOH : 20.02 g

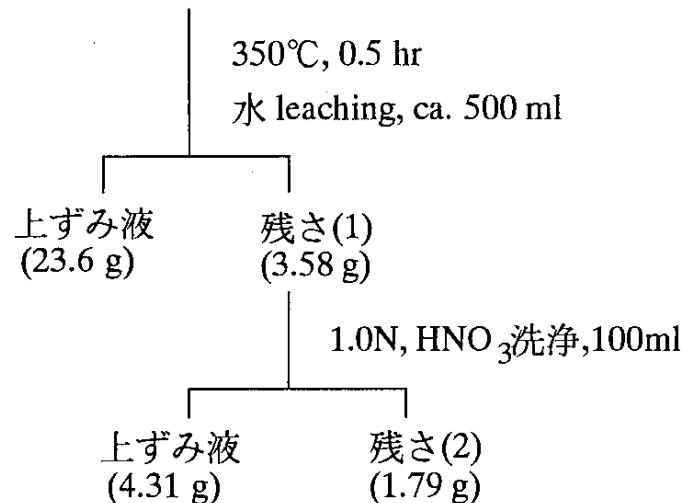


Table Result of Activity Measurement and Distribution of Uranium and Radium (Ex. 11).

Nuclei		Ore	Residue(1)	NaOH aq part	Residue(2)	HNO ₃ part
U content	(mg)	0.957	0.33	0.067	0.16	0.25
U distribution	(wt%)	100	34	6.7	17	26
Ra content	(mg)	1.1×10^{-4}	2.7×10^{-5}	5.3×10^{-7}	4.2×10^{-6}	3.9×10^{-6}
Ra distribution	(wt%)	100	26	0.5	1.8	3.8

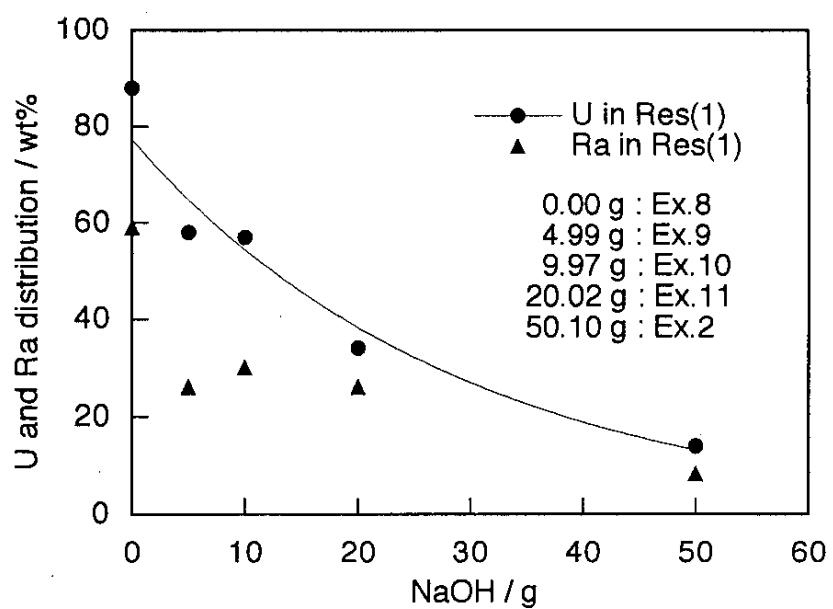


図4 残さ(1)中のU,Ra量とNaOH量の相関

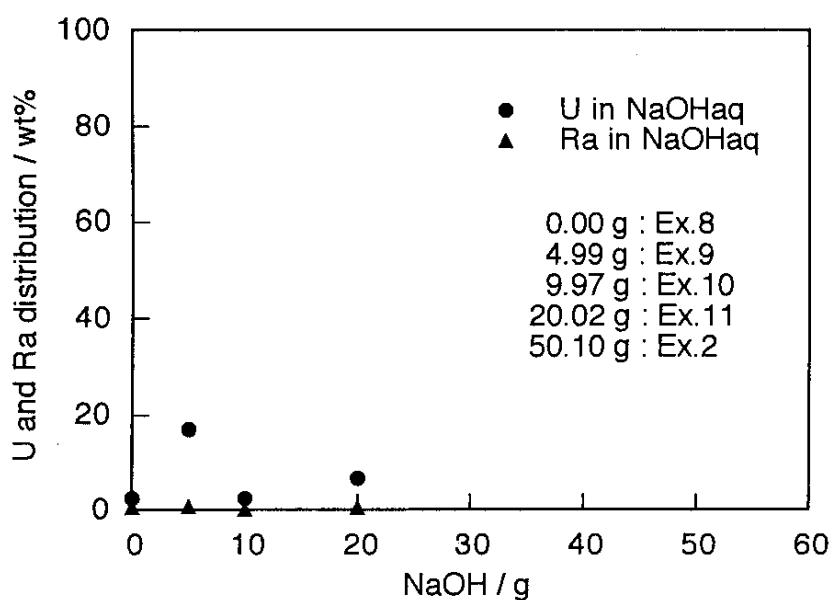


図5 上ずみ液 (NaOH aq) 中のU,Ra量とNaOH量の相関

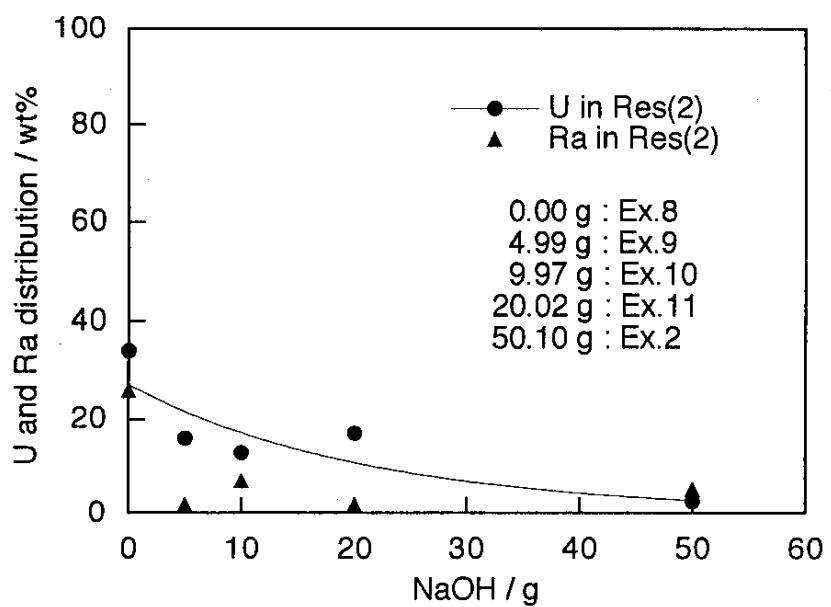


図6 残さ(2)中のU,Ra量とNaOH量の相関

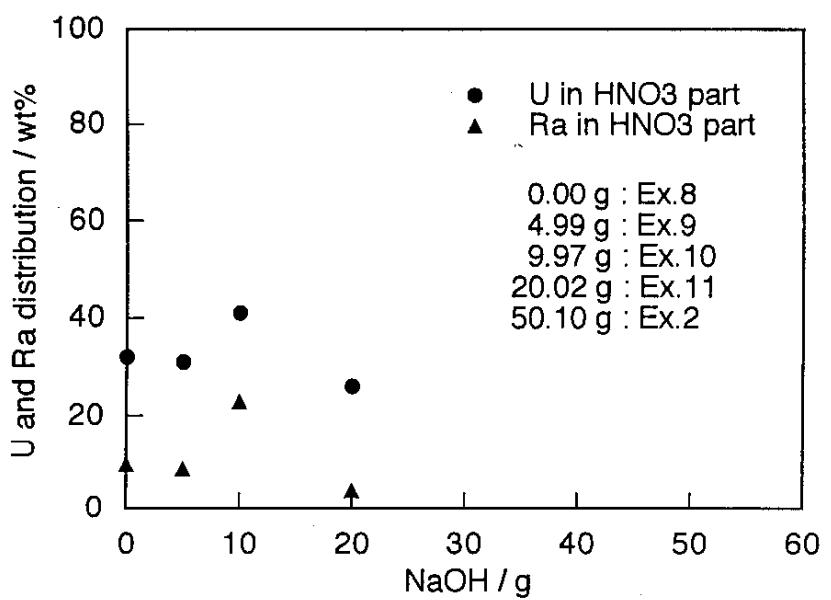


図7 上ずみ液 (HNO₃ aq) 中のU,Ra量とNaOH量の相関

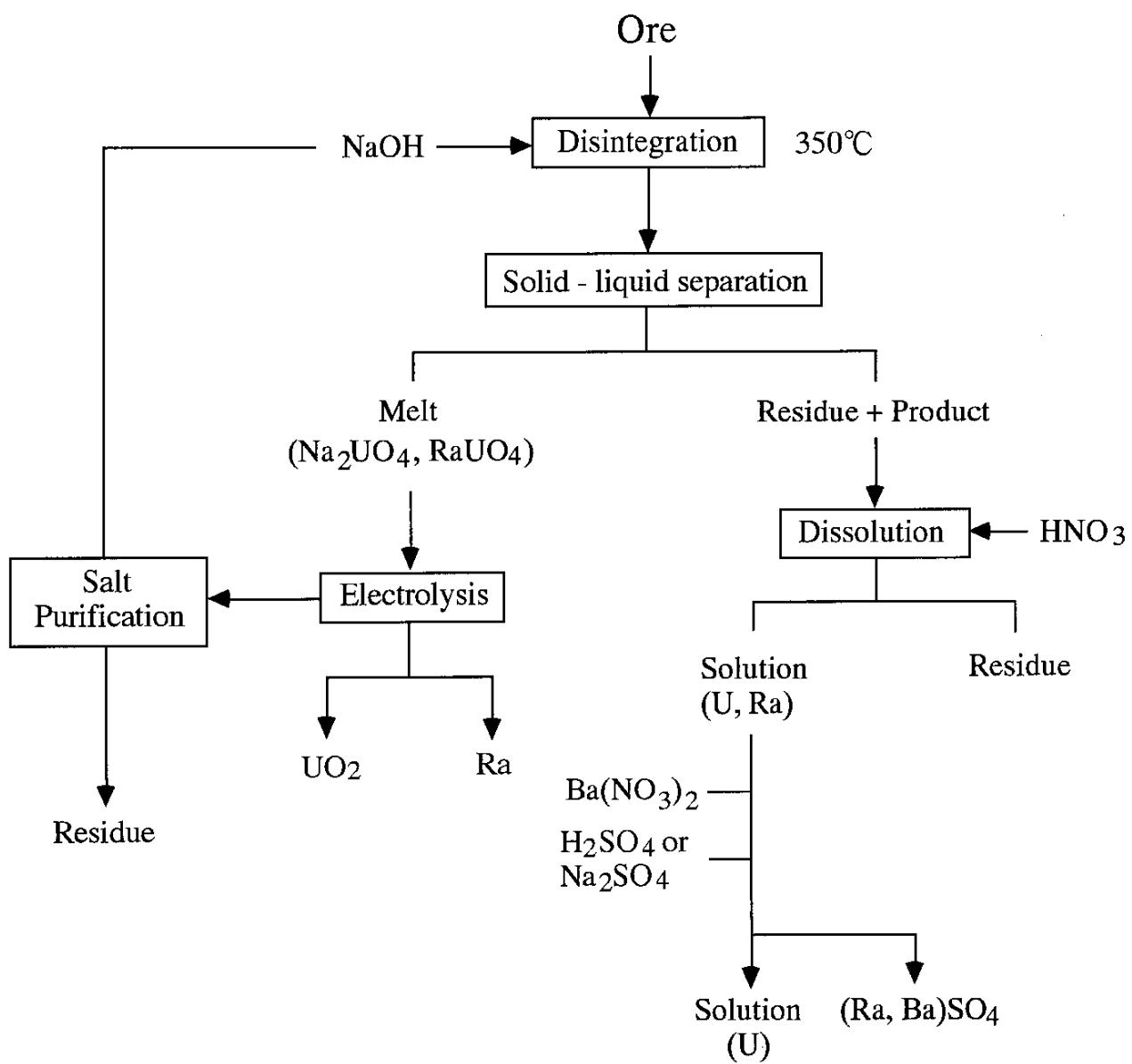


図8.1 NaOH を用いる鉱石中のウランおよびラジウムの分離回収プロセスフローシート (1)

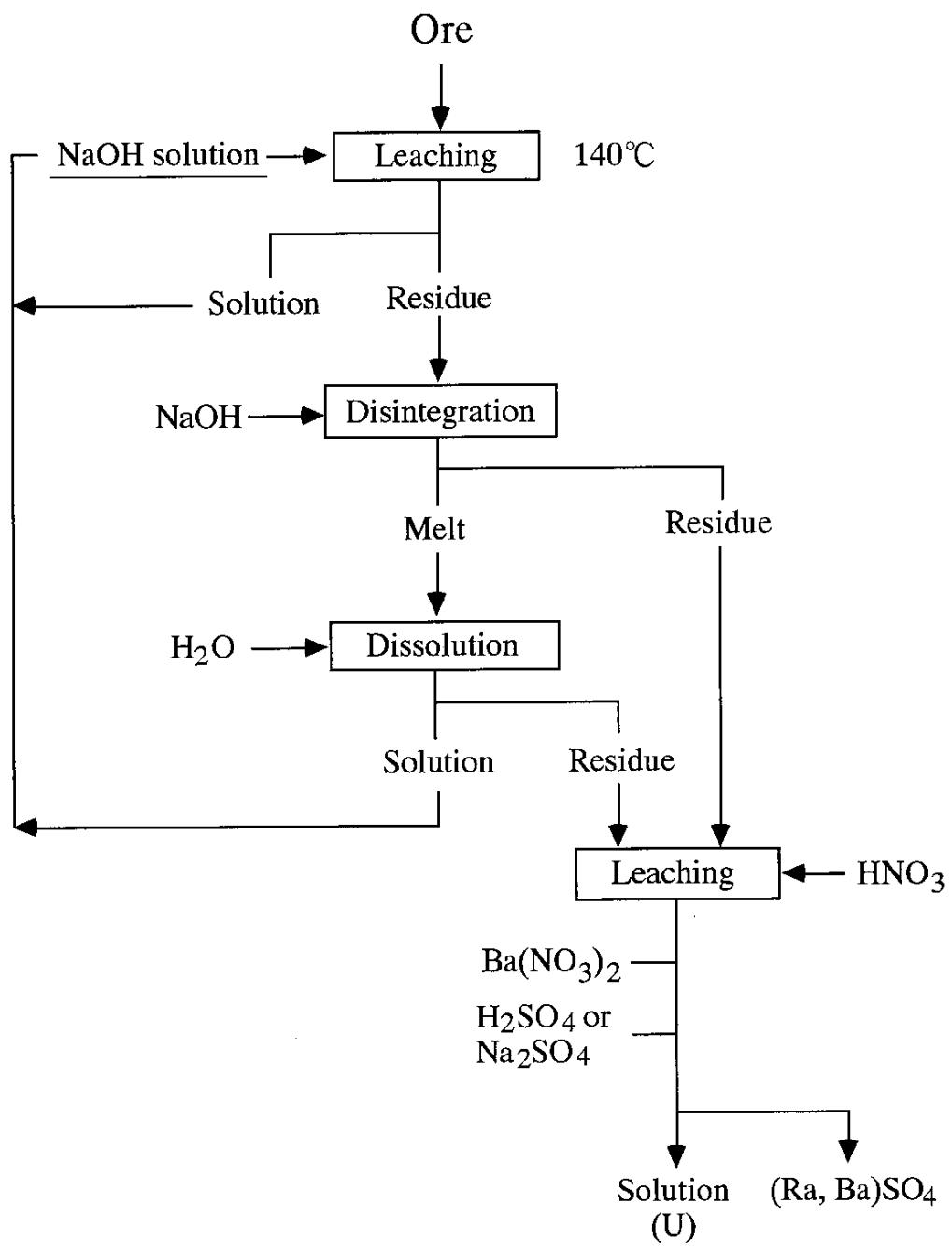


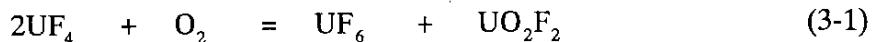
図8.2 NaOH を用いる鉱石中のウランおよびラジウムの分離回収プロセスフローシート (2)

3. 酸素を用いる転換、再転換プロセス

ウランとフッ素の有効利用法に関する基礎的研究として、酸素を用いる転換、再転換プロセスについて検討した。濃縮工程から大量に排出される劣化UF₆は、そのまま保管する方法では、UF₆の取り扱いが難しく、またウラン濃度が低く、フッ素を再利用することができないため、別の安定なウラン化合物に転換して保管するとともに、フッ素を有効に利用することが望ましい。

天然UO₂(n-UO₂)の転換、再転換プロセスは、乾式法、湿式法を含めて種々あるが、乾式法によるUO₂の転換、再転換工程のフローシートを図9に示す。まず、転換工程では、n-UO₂を無水フッ化水素(AHF)と反応させてn-UF₄を生成し、さらにF₂との反応によりn-UF₆を製造する。このn-UF₆は濃縮により濃縮UF₆(n-UF₆)と劣化UF₆(d-UF₆)に分かれるが、d-UF₆はそのまま保管・管理している。一方、e-UF₆はH₂Oとの反応によりe-UO₂F₂に再転換した後、さらにH₂との反応によりe-UO₂粉末として、ペレット製造工程へ送られる。このプロセスでは、F₂を取り扱う必要があり、F₂を工程内でもリサイクルすることが難しい。

そこで、n-UF₄からn-UF₆を製造する段階で、O₂を用いた転換、再転換工程を考える(図10)。まず、n-UO₂とAHFとの反応により得られたn-UF₄をO₂と反応させて、次式によりn-UF₆とn-UO₂F₂を製造する。



n-UO₂F₂はH₂との反応により、n-UO₂とAHFにする。e-UF₆およびd-UF₆はH₂Oとの反応によりそれぞれe-UO₂F₂およびd-UO₂F₂にし、発生するAHFはリサイクルする。さらにオキシフッ化物はH₂と反応させてe-UO₂あるいはd-UO₂の粉末とし、e-UO₂はペレット製造へ送り、またd-UO₂は保管・管理する。このプロセスにおける物質収支を見てみると、1/2モルのO₂、1モルのH₂および1モルのH₂Oを新たに使用し、2モルのH₂Oを生成しているのみである。UO₂はそのままUO₂として取り出し、また、F₂はAHFとして系内を循環再利用しているので、F₂の過消費および環境への排出を抑えることができる利点がある。

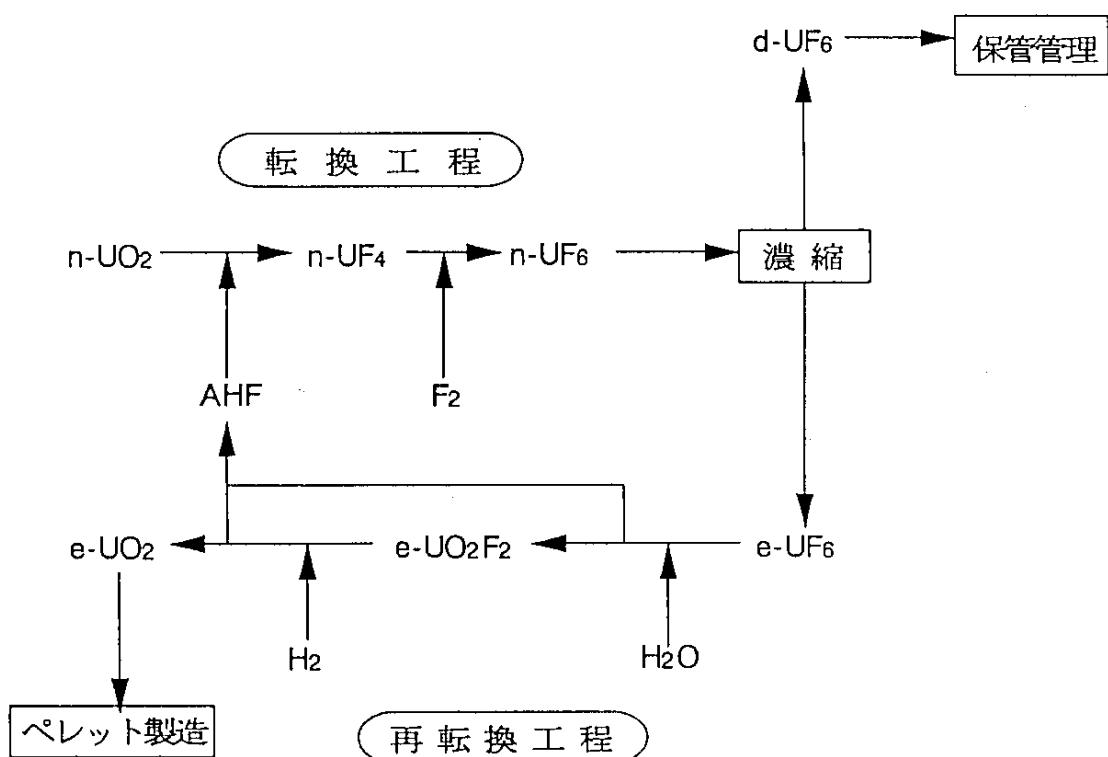


図9 乾式法による UO_2 の転換、再転換行程のフローシート

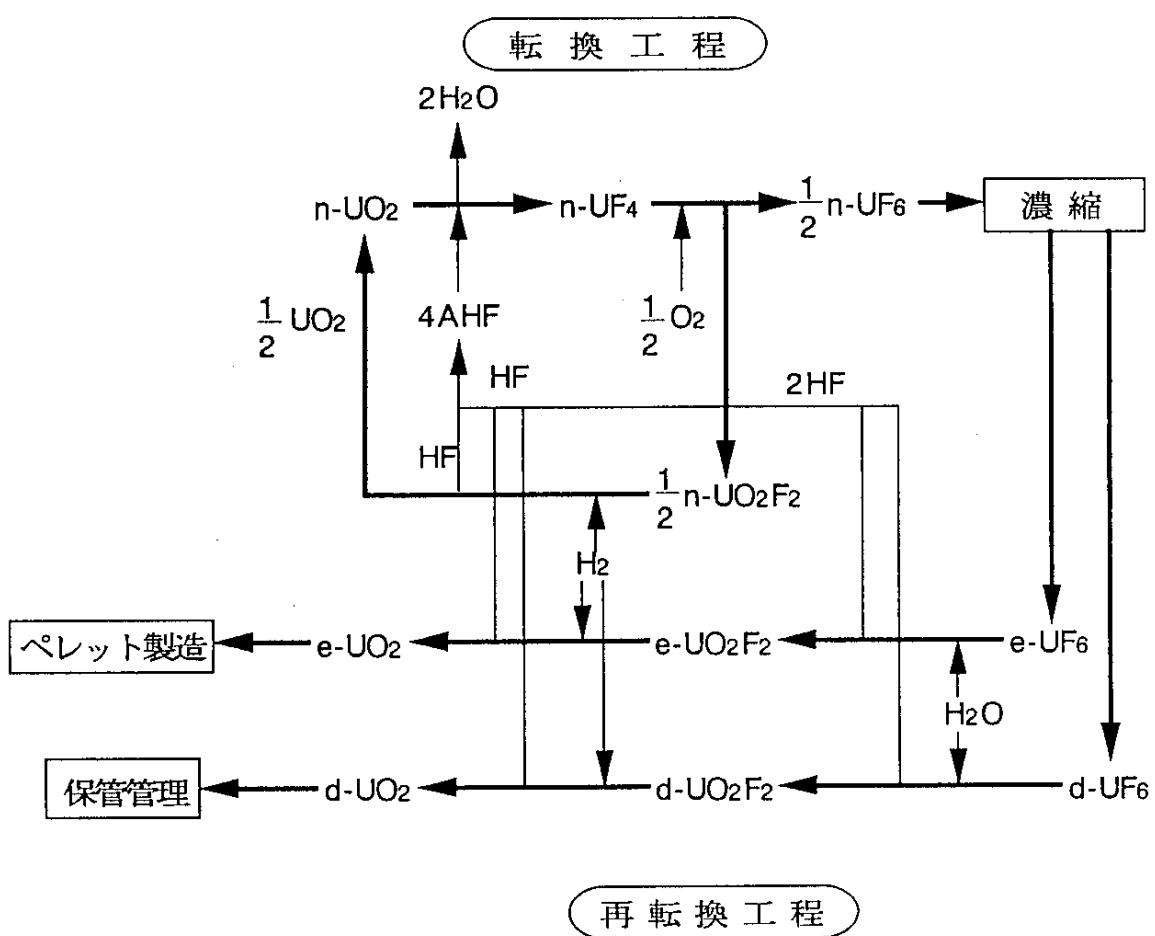
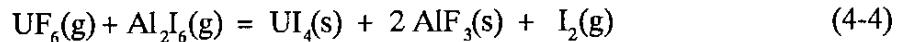
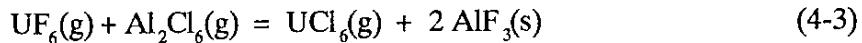
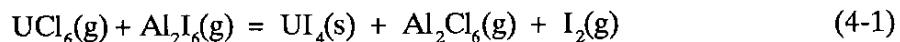


図10 O_2 を用いる乾式法による UO_2 の転換、再転換行程のフローシート

4. ハロゲン化物を経由する金属への再転換プロセス

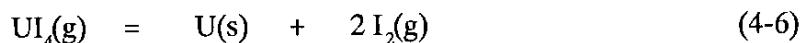
n-UF₆からUを金属として回収できれば、U濃度を高めて保管・管理したり、あるいは他用途への展開を図ることができるので、ここではd-UF₆から他のハロゲン化物を経由して、金属Uへ再転換するプロセスについて検討する。金属製造のためには、ヨウ化物の熱分解による方法(Van Arkel - de Boer 法)が適している。通常、ヨウ化物から、順次臭化物、塩化物、フッ化物へと原子番号の高いハロゲンから原子番号の低いハロゲンへの置換は容易に進むが、フッ物からヨウ化物のような逆方向の置換は難しい。そこで、Uより、より安定なハロゲン化物を用いて、ハロゲンの置換を行い、UF₆からUのヨウ化物(UI₄)を合成する。ここではAlのハロゲン化物を取り上げた。可能性のあるUのハロゲン化物との置換反応には次のようなものが考えられる。



これらの反応の ΔG° の温度変化を図11に示す。この結果を見ると、UF₆から直接UI₄やUCl₆を生成することが可能である。このプロセスでは、Fは副生するAlF₃として回収され、Al電解など他の工業用途に売却することになる。また、AlCl₃についても有機合成工業における触媒などの用途に売却する。ヨウ化剤として用いる、Al₂I₆はAlとI₂から低温で容易に合成でき、(4-1)式および(4-4)式で発生するI₂はそのままリサイクルできる。一方、UI₄は融点506°C、沸点762°Cであり、その蒸気圧は次式である。

$$\log P(mmHg) = -\frac{11,520}{T(K)} + 15.53 \quad (4-5)$$

このUI₄を500°C付近に加熱すると、UI₄(g)(~4mmHg)となる。UI₄(g)は1000°C付近の高温部において、TiやZrの場合と同様にUI₃のような低級ヨウ化物を経由すると考えられるが、(4-6)式の熱分解反応により金属Uとして回収できる。また、発生するI₂はAl₂I₆製造に再利用する。



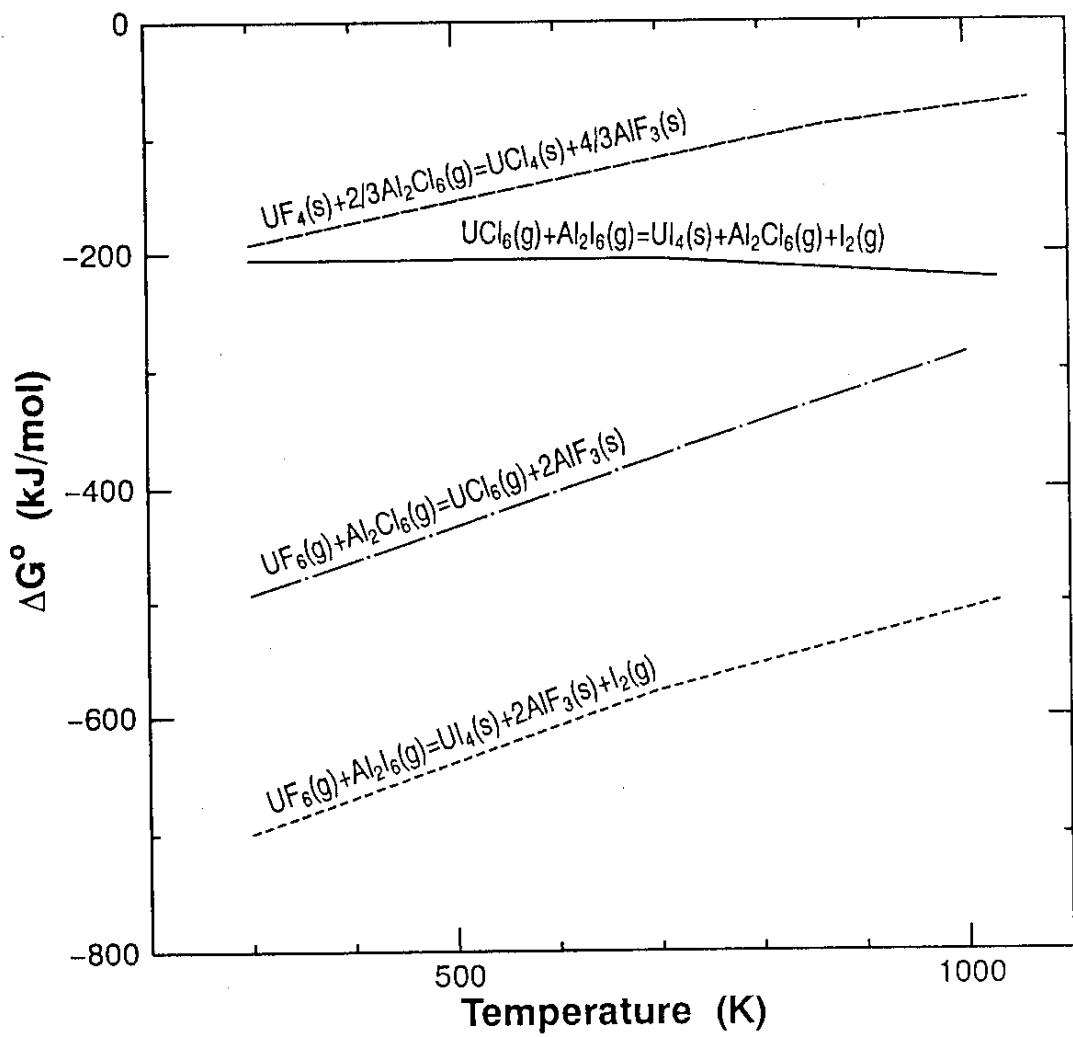


図11 ウランおよびアルミニウムハロゲン化物間の反応の
 ΔG° の温度変化

5. 結 言

不整合関連型ウラン鉱床の鉱石を対象にした乾式製錬プロセスの開発に関する検討をおこなった。

NaOHを用いる複合酸化物化による鉱石中のウランおよびラジウムの分離、回収に関しては、鉱石試料を用いた基礎的な浸出実験を行い、NaOHとの反応後にHNO₃を用いて浸出させることで、残さ中のウランおよびラジウムをそれぞれ10数%，数%に分離、除去できることを明らかにするとともに、処理プロセスのフローについて検討した。

また、フッ素の有効利用法に関する基礎的研究を取り上げ、O₂を用いることにより効率的にUO₂を転換、再転換するプロセスや、劣化UF₆からのヨウ化物を経由する金属Uへの再転換プロセスについて検討した。