

JNC TJ6614 93-001
~~PNC PJ6614 93-001~~

~~社内資料~~

本資料は 〇年 〇月 〇日付けで登録区分
変更する。

人形峠環境技術センター
環境保全技術開発部 管理課

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－

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告)

1993年3月

動力炉・核燃料開発事業団
熊本大学工学部応用化学科



JNC TJ6614 93-001
~~JNC PJ6614 93-001~~

要 旨

高品位の可採ウラン量は限られているので、低品位ウラン鉱石資源の経済性、環境問題を考慮した処理プロセス及び廃水処理に係る技術の開発は重要な研究課題である。

本研究はその一展開として、低品位ウラン鉱石を酸化雰囲気で硫酸法により加圧浸出して得られた浸出液からのウランの選択的分離・回収プロセスの開発を目的とする。前記浸出液は強酸性であり、ウランの他に多量のニッケル、ヒ素ならびに少量のモリブデン、鉄、アルミニウムなどを含んでいる。

昨年度の研究成果を基に、本年度はホスホン酸基を有するキレート樹脂(RCSP)によるウランの分離・精製技術の確立を目的として詳細な検討を行った。また、ホスホン酸基と同様な化学的特性を有する新規なリン酸型樹脂(RGP)の合成を行って検討した。さらに、昨年度検討することができなかった陰イオン交換樹脂及びアルカリ添加沈澱法によるウランと他金属イオンとの分離についても検討した。RCSP、RGPを用いて、カラム操作によりウランの他金属からの分離を検討した結果、RCSP、RGPに浸出液中のヒ素、ニッケルは全く吸着されず、モリブデンは強く吸着された。鉄、アルミニウムは若干量吸着されるが、アルミニウムはより高選択的な金属(例えばウラン)により置換溶出されることが判った。RCSPとRGPではRCSPがより高い破過容量を示すことが認められた。次に、樹脂に吸着されたウランの溶離・回収について検討した。炭酸ナトリウム通液時の二酸化炭素ガス発生を抑制する目的で、まず1M水酸化ナトリウムで樹脂中の水素イオンを中和した後に、0.25M炭酸ナトリウムの通液を行った結果、ウランの回収率はRCSPで69.2%、RGPで72.1%であった。これは、水酸化ナトリウムを通液することでウランは樹脂内部で水酸化ウランとして沈着し、炭酸ナトリウムによる溶離・回収が困難になったためと考えられる。次に、水酸化ナトリウム通液を行わず、0.25M炭酸ナトリウムを樹脂容積の5倍量加えカラム中で振りまぜて、水素イオンを中和し、発生する炭酸ガスを除去した後、空間速度(SV) 3 h^{-1} で吸引し、ひきつづき0.25M炭酸ナトリウム15倍量を通液してウランの溶離を試みた結果、ウランは100%回収できることが明らかになった。モリブデンは炭酸ナトリウム通液初期の段階でほぼ100%溶離(ウランと共存している)することが判った。また、アルミニウムは炭酸ナトリウム溶離液中に低濃度で混入してくることが認められた。吸着された鉄は炭酸ナトリウム通液後6M塩酸を通液することにより100%溶離できた。炭酸ナトリウム通液による初期溶離液中に含まれるウランとモリブデンの分離について、強塩基性陰イオン交換樹脂(Amberlite IRA-402)を用いて予備的検討を行った結果(さらに、詳細な検討が必要であるが)、ウランを高効率で濃縮できることが判った。その他、前記酸性浸出液から陰イオン交換樹脂を用いて、ウランと他金属との分離を検討した。モリブデン以外の金属

とウランの分離は容易であるが、ウランとモリブデンの十分な分離はできなかった。また、アルカリ添加沈澱法によるウランの他金属からの分離を検討した結果、炭酸ナトリウムを酸浸出液の中和に必要な量の 1.5 倍量添加した場合にウランは炭酸錯イオンとして再溶解し、モリブデンを除く他金属と分離できるが、モリブデンが相当量混入してくることが判った。

以上、昨年度にひきつづき本年度の研究によって、低品位ウラン鉱石を酸化雰囲気
で硫酸で加圧浸出して得られた浸出液からのウランの選択的分離・回収プロセスが、
本研究室で開発したホスホン酸基を有するMR型キレート樹脂（RCSP）と強塩基
性陰イオン交換樹脂を利用することにより、確立できることが見いだされた。今後の
検討課題としては、ウランとモリブデンを吸着分離した後の高濃度のニッケル、ヒ素
を含む酸性溶液からニッケルとヒ素の分離・回収及び除去技術の開発があげられる。

目 次

1. 緒言	—— P 1
2. 実験方法	—— P 2
2-1. キレート樹脂の合成	
2-2. キレート樹脂の性質評価	
2-3. 鉍石酸浸出液の分析	
2-4. カラム操作によるウランの他金属からの分離、回収	
2-5. アルカリ添加沈澱法によるウランと他金属の分離	
3. 結果と考察	—— P 14
3-1. キレート樹脂の諸性能	
3-2. pH滴定による酸濃度の測定結果	
3-3. 金属元素の分析	
3-4. 陽イオン交換樹脂によるウランの他金属からの分離	
3-5. 溶離法の改善（水酸化ナトリウムを用いない溶離法）	
3-6. 陰イオン交換樹脂によるウランの他金属からの分離	
3-7. 初期炭酸塩溶離液の分析	
3-8. 初期炭酸塩溶離液に含まれるウラン、モリブデンの分離	
3-9. アルカリ添加沈澱法によるウランの他金属からの分離	
4. 結語、今後の検討課題	—— P 32
5. 参考文献	—— P 32

1. 緒言

高品位の可採ウラン量は限られているので、低品位ウラン鉱石資源の経済性、環境問題を考慮した処理プロセス及び廃水処理に係わる技術の開発は重要な研究課題である。本研究はその一貫として、吸着剤によるウランと高濃度不純物との分離試験を行い、実用化への展開を図る。

本年度はその一展開として、低品位鉱石を酸化雰囲気で硫酸法により加圧浸出して得られた浸出液からのウランの選択的分離・回収プロセスの開発を目的とする。処理対象となる浸出液は、後述するように強酸性であり、ウランの他に多量のニッケル、ヒ素ならびに少量のモリブデン、鉄、アルミニウムなどを含んでいる。

昨年度の研究から、前記浸出液に含まれているウランはホスホン酸基を有するキレート樹脂に選択的に吸着され、ウラン以外の不純物成分と分離できる可能性が見いだされた。本年度は昨年度の研究成果を基にホスホン酸基を有するキレート樹脂によるウランの分離・精製技術の確立を目的として詳細な検討を行った。また、ホスホン酸基と同様な基礎的特性を有する新規なリン酸型樹脂の合成を行って検討した。さらに、昨年度検討することができなかった陰イオン交換樹脂及びアルカリ添加沈澱法によるウランと他金属イオンとの分離についても検討した。

2. 実験方法

2-1. キレート樹脂の合成

2-1-1. 単量体（モノマー）の精製

(A) スチレン (St) の精製

冷却したスチレンモノマー（試薬特級）を必要量分液ロートにいれ、これに冷却した1M水酸化ナトリウム水溶液を同量加え、よく振り混ぜtert-ブチルカテコールを水酸化ナトリウム相（下層）に抽出し除去した。この操作を水酸化ナトリウム相が赤色を示さなくなるまで行った。続いて冷却しておいたイオン交換水を用い同様な操作を水相がアルカリ性を示さなくなるまで行った。洗浄したStはシリカゲルを適量加え冷蔵庫内で一晩放置した。このStを56~58℃/40mmHgを留分として減圧蒸留を行った。蒸留後、精製したスチレンは冷蔵庫内で保存した。

(B) グリシジルメタクリレート (GMA) の精製

1 l ナス型フラスコにGMA（日本油脂[®]製ブレンマーG）を必要量入れ、減圧蒸留装置に組み込み、蒸留をおこなった。初期蒸留分は小さなナス型フラスコに分取し、温度が安定したところの留分を採取した。精製したGMAは冷蔵庫内で保存した。

(C) ジビニルベンゼン (DVB) の精製

冷却したDVB（純度57%：試薬特級）を必要量分液ロートにいれ、これに冷却した1M水酸化ナトリウム水溶液を同量加え、よく振り混ぜtert-ブチルカテコールを水酸化ナトリウム相（下層）に抽出し除去した。この操作を水酸化ナトリウム相が赤色を示さなくなるまで行った。続いて冷却しておいたイオン交換水を用い同様な操作を水相がアルカリ性を示さなくなるまで行った。精製したDVBはシリカゲルを適量加え冷蔵庫内で保存した。

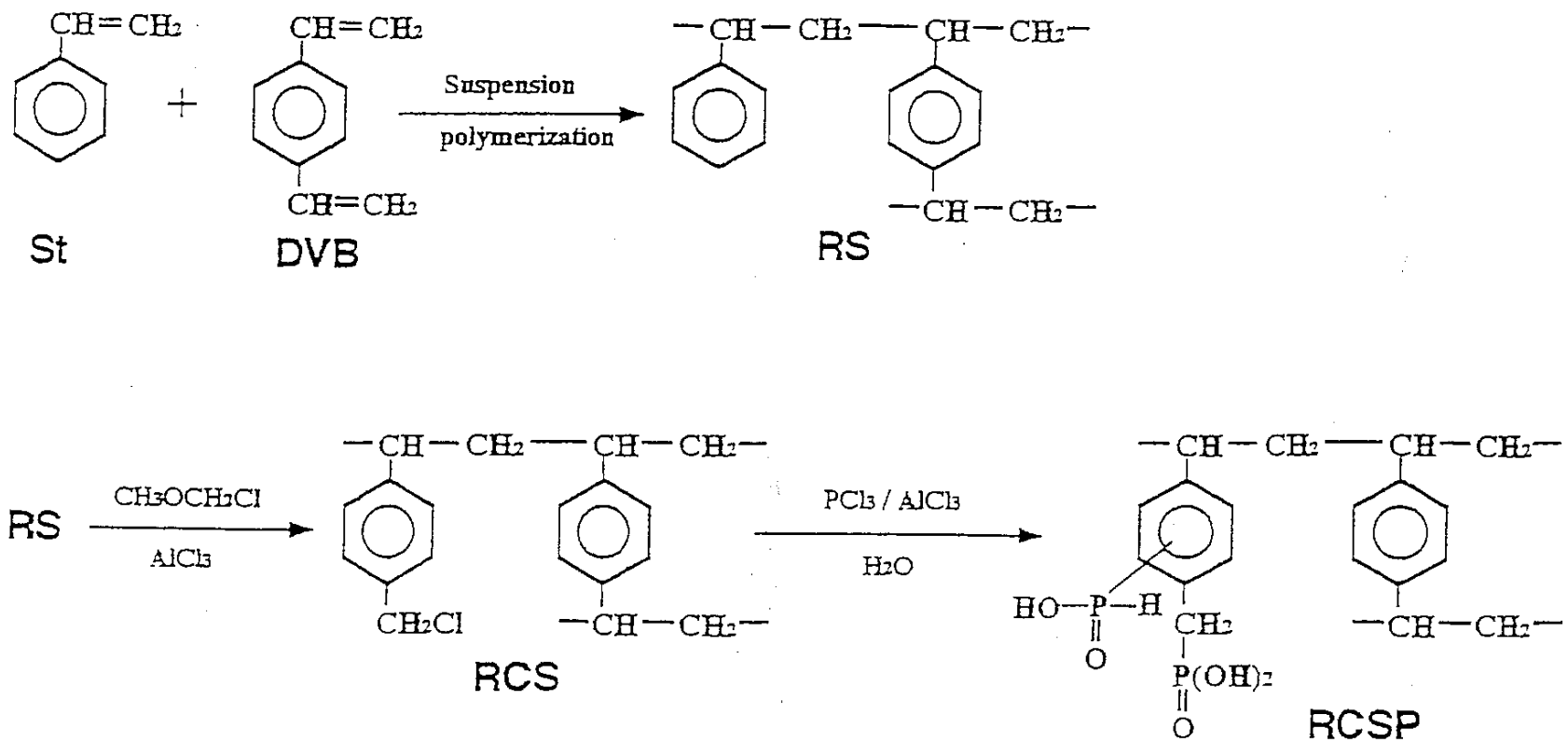
2-1-2. スチレン-ジビニルベンゼン球状共重合体(RS)の合成

分散浴はヒドロキシエチルセルロース(4500~6500cps : 25℃)1.0gを水に加熱溶解させ放冷後、全量を500mlとして調製した。モノマー溶液はスチレン(St)39.69mlとジビニルベンゼン(DVB)10.31mlに2,2,4-トリメチルペンタン(試薬一級)を所定の割合で加え調製した。このモノマー溶液に過酸化ベンゾイルをStとDVBの重量の和に対して1.5wt%加え完全に溶解させた後、分散浴を入れた耐圧ガラスオートクレーブに移した。攪はん速度を調製し、モノマー溶液の分散粒子の大きさを決め室温下で約10分間攪はんし粒子を安定化させた。次に、30分を要して液温を70℃に上げ、70℃で攪はん速度、温度を一定にして6時間重合し30分を要して90℃以上に上げ90℃以上で2時間熟成し重合を完了した。その後、放冷してブフナーロートで共重合体を濾別し、大量のイオン交換水に移しドラフト内で煮沸(30分を3回)しヒドロキシエチルセルロースを除去した。重合体を濾別後、メタノールに一晩浸漬して希釈剤を完全に除去した。重合体を風乾した後32~60meshの大きさのものをふるいで分けて、適当な勾配を持たせた金属板上を転がし、球状のものだけを分離した。以下この操作により合成したSt-DVB球状共重合体をRSと略記する。

2-1-3. ホスホン酸基を有するキレート樹脂(RCSP)の合成

乾燥(真空乾燥器で40℃、2時間以上乾燥、以下乾燥樹脂と略記する)したRS 5gに対してクロロメチルエーテル31.4mlを加え30分放置した。これに1,1,2,2-テトラクロロエタン(試薬特級)3.1mlを加え0~5℃に冷却し、使用直前に粉碎した無水塩化アルミニウム(試薬一級)13.3gを約1時間をかけて加え、更に2時間反応させた。反応後得られた樹脂を十分水洗し、アセトンに一夜浸漬し、風乾してRSのクロロメチル化体(以後RCSと略記する)を得た。

RCS1gに対し、使用直前に粉碎した無水塩化アルミニウム4.5gと三塩化リン10mlを加え、80℃で6時間還流下で反応させた。反応後樹脂を氷水浴に移し未反応物を分解させた。樹脂を2M水酸化ナトリウム水溶液に一夜浸漬後、1M塩酸で一昼夜(数回液を交換)処理し、更にイオン交換水で洗液が中性になるまで洗浄して風乾し、ホスホン化RCS(以後RCSPと略記する)を得た。



Scheme. 1 Preparation of RCSP

2-1-4. グリシジルメタクリレート-ジビニルベンゼン球状共重合体(RG)の合成

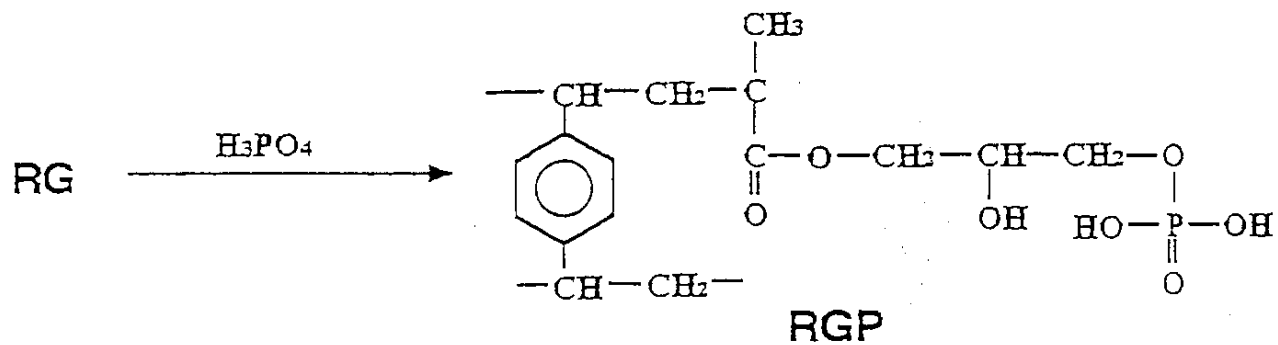
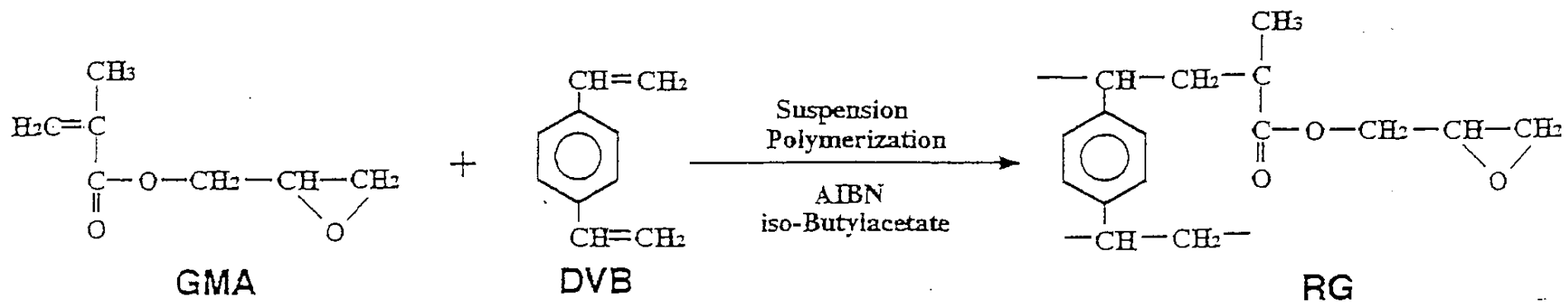
- DVB 7.5mol%の場合 -

ゼラチン(試薬特級) 0.5gを水50mlに加熱溶解し、1wt%ゼラチン水溶液とした。耐圧ガラスオートクレーブ(11)にイオン交換水450mlをいれ、1wt%ゼラチン水溶液50ml、無水硫酸ナトリウム(試薬特級) 6gを加え溶解させ、オートクレーブを20分間ゆっくり攪はんさせた。

別の容器(三角フラスコ)にDVBが7.5mol%となるようにGMAとDVBを加え(GMA 43ml, DVB 7ml)全量50mlのモノマー液とした。それに希釈剤として酢酸イソブチル(IBA)(試薬特級) 80mlを加えよく混合した。その後、分散浴とモノマーに1時間窒素置換を行った。窒素置換後、モノマーにアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(試薬特級) 0.5g(精秤)を加え振り混ぜて完全に溶解させ、モノマー液を分散浴に加え280~320rpmの攪はん、次いで1時間を要して75~80℃(78℃を目標)にあげ、1時間温度、攪はん速度を一定にして重合を行い、1.5時間かけて90℃まであげ、90℃以上で2時間熟成した。ついで重合体を多量のイオン交換水に移しドラフト内で30分以上煮沸させて(突沸しやすいのでかき混ぜながら煮沸すること)ゼラチンを除去し、更にブフナーロートで重合体を分離し、メタノールに一夜浸せきさせて完全に希釈剤を除去させ、重合体を風乾させて32~60meshのものをふるいで分けて、適当な傾斜を持たせて金属板上を転がし、球状粒子だけを分離した。

2-1-5. リン酸基を有するキレート樹脂(RGP)の合成

真空乾燥させたRG 5gに、リン酸(試薬特級) 50mlを加え、140℃、3時間反応させた(反応容器は500mlビーカー)。反応後、メチルオレンジ中性まで水洗し、風乾させてリン酸型樹脂(RGP)を得た。



Scheme. 2 Preparation of RGP

2-2. キレート樹脂の性質評価

2-2-1. 比表面積測定法

乾燥(真空乾燥機で40℃,4時間乾燥)樹脂0.1gを窒素ガス吸着法を用い、比表面積測定装置(モノソープ直読式比表面積測定装置、クワンタクロム社製)で測定した(測定法はマニュアル参照)。

2-2-2. リン含量測定法

II型樹脂0.05gをケルダールフラスコに入れ、濃硝酸(試薬特級)5mlを加え弱火で突沸に注意しながら加熱し、褐色の蒸気が白色となるまで加熱後、放冷した。放冷後、60%過塩素酸(試薬特級)5mlを加えフラスコにロートを付ける。次に、これを弱火～中火で樹脂が分解するまで加熱する。分解後さらに2～3時間加熱を続け、放冷後ケルダールフラスコ内の溶液を全て100mlメスフラスコに入れ(ろ過しながら)、イオン交換水で標線まで合わせた。この溶液を50mlメスフラスコに5ml取り、これにフェノールフタレイン1滴加え微紅色を示すまで希アンモニア水(1:4)を加えた。次に5mol/l硝酸5ml,0.25%メタバナジン酸アンモニウム(試薬特級)水溶液5ml,5%モリブデン酸アンモニウム(試薬特級)水溶液5mlを順次加えイオン交換水で標線まで合わせた。この溶液の440nmにおける吸光度を可視紫外分光光度計(UVIDEC-340型、日本分光工業株式会社製)を用いて測定し、100ppmリン標準液から同様に調製した検量線を用いてリン含量を次式により計算した。

$$\text{リン含量 (wt\%)} = \frac{A \times V/v \times 0.001}{W} \times 100$$

A: 検量線から求めた測定液中のリンの量(mg)

V: 試料溶液全量(ml)

v: 比色法に用いた試量溶液の全量(ml)

W: 測定に用いた樹脂の重量(g)

2-2-3. カチオン交換容量測定法

II型乾燥樹脂0.25gに0.1M 水酸化ナトリウム-1M 硝酸ナトリウム溶液50mlを加え、30℃で24時間振とうした。振とう後、上澄み液(ろ紙でろ過はしない)10mlを取り、水酸化ナトリウム量を0.1M 塩酸で中和滴定して次式により求めた。指示薬はメチルオレンジ。

$$\text{カチオン交換容量 (meq/g)} = \frac{5 \times 0.1 \times (B-A) \times f}{W}$$

A: 試料の滴定に要した0.1M 塩酸の滴定量(ml)

B: ブランクテストに要した0.1M 塩酸の滴定量(ml)

f: 0.1M 塩酸のファクター

W: 測定に用いた樹脂の重量(g)

2-2-4. 中性塩分解能測定法

II型樹脂0.25gに2M 塩化ナトリウム水溶液50mlを加え、30℃で1時間振とうし、その上澄み液を250mlメスフラスコに取った。この操作を5回繰り返して2M 塩化ナトリウム水溶液で標線まで合わせた。この溶液から50mlとり水素イオン量を0.1M 水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定して次式により求めた。

$$\text{中性塩分解能 (meq/g)} = \frac{0.1 \times f \times A \times 5}{W}$$

A: 試料の滴定に要した0.1M 水酸化ナトリウム水溶液の滴定量(ml)

f: 0.1M 水酸化ナトリウム水溶液のファクター

W: 測定に用いた樹脂の重量(g)

2-2-5. 膨潤度測定法

乾燥樹脂1gの乾燥体積(V_D)を測定した。次に、この樹脂をイオン交換水50mlに浸漬し十分膨潤させた後、湿潤体積(V_H)を測定した。乾燥及び湿潤体積の比から膨潤度を求めた。

$$\text{膨潤度} = \frac{V_H}{V_D}$$

V_D : 乾燥体積(ml)

V_H : 湿潤体積(ml)

2-3. 鉍石酸浸出液の分析

2-3-1. 装置

pHメーター : 東亜電波工業(株) HM-35V
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

2-3-2. pH滴定による酸濃度の測定

酸浸出液5mlを50mlメスフラスコにとり、10倍に希釈した。この溶液10mlをとり、適量の水を加えたのち、0.02M水酸化ナトリウム溶液(容量分析用)で滴定した。

2-3-3. 酸浸出液に含まれる金属元素の定量

酸浸出液を50倍に希釈し測定した。この希釈液中のニッケル、モリブデン、アルミニウム、鉄及びウランの含有量を誘導結合プラズマ原子発光スペクトル法(ICP-AES)により分析した。

2-3-4. ヒ素の定量

(A) 試薬

硫酸	:	和光純薬工業(株)	精密分析用
ヨウ化カリウム	:	和光純薬工業(株)	試薬特級
塩化第一スズ	:	和光純薬工業(株)	試薬特級
酢酸鉛(II)三水和物	:	和光純薬工業(株)	
粒状亜鉛	:	和光純薬工業(株)	ヒ素分析用
ドータイト アルセメート	:	和光純薬工業(株)	
(ジエチルジチオカルバミン酸銀塩)			

(B) 装置

分光光度計 : 日本分光工業(株) U best-30型

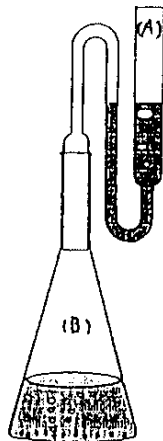


図1 ヒ素分析装置

(A) H₂S 吸収管

(B) 100ml 三角フラスコ

(C) 操作

0~15 μ gのヒ素を含むヒ素標準液を作り、これを100ml三角フラスコに1ml正確に計り、蒸留水で25mlとし、濃硫酸 5ml、15%ヨウ化カリウム溶液 2ml、および40%塩化第一スズ塩酸溶液 0.5mlを加えた。As⁵⁺を完全にAs³⁺に還元するためにフラスコをよく振とうし15分間放置した。次にH₂S 吸収管に、10%酢酸鉛溶液で湿した硝子綿をつめ、0.5%アルセメートピリジン溶液3ml入れ、つぎにフラスコに粒状亜鉛(無ヒ素) 3gを入れ、ただちに吸収管を挿入した。

常温で60分間ヒ化水素を発生させ、赤紫色に呈色した溶液を10mmセルに移し、波長530nmで吸光度を測定した。

2-4. カラム操作によるウランの他金属からの分離、回収

2-4-1. 装置

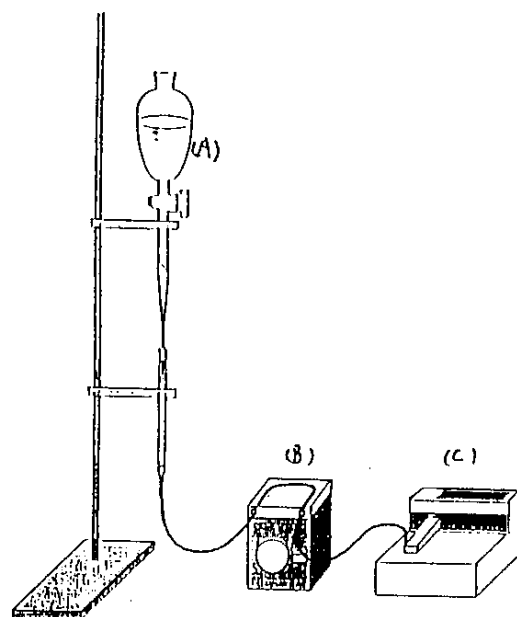


図2 カラム通液装置
(A) 分液ロート
(B) マイクロチューブポンプ
(C) フラクツィオンコレクター

2-4-2. 陽イオン交換樹脂による分離

(A) 吸着

各樹脂を1M塩酸水溶液に一夜以上浸漬してH型とした。H型とした樹脂1mlをガラスフィルター付ガラスカラム(内径8mm)に充填した。樹脂充填カラムに1M塩酸 10ml, 水 10mlの順に空間速度 10h^{-1} で通液してコンディショニングを行った。

その後、鈹石浸出液 25ml続いて洗浄の目的で水 10mlを順に空間速度 10h^{-1} で通液した。カラム流出液は洗浄液も含めて全てフラクションコレクターを用いて1mlづつ分画採取した。各分画液を水で50倍に希釈し、金属濃度をICP-AES法で決定した。

吸着量は、浸出液25mlの含有量から分画液の漏出量を引いたものを吸着量として算出した。破過吸着容量は、漏出液濃度が原液の約2%(50ppm)になるまでの吸着量を示した。

(B) 溶離

1M水酸化ナトリウム 5ml, 水 10ml, 0.25M炭酸ナトリウム 10ml, 水 10ml, 6M塩酸 10ml, 水 10mlの順に通液した。通液はすべて空間速度 10h^{-1} で行った。カラム流出液の分画採取ならびに金属濃度分析は吸着の場合と同様に行った。ここで、溶離量は、分画液濃度の和で算出した。

(C) . 溶離法の改善 (水酸化ナトリウムを用いない溶離法)

(a) 吸着

II型とした樹脂1mlをガラスフィルター付ガラスカラム(内径8mm)に充填した。その後、酸浸出液 20ml続いて洗浄の目的で水 10mlを順に空間速度 10h^{-1} で通液した。カラム流出液は洗浄液も含めて全てフラクションコレクターを用いて1mlずつ分画採取した。各分画液を水で50倍に希釈し、金属濃度をICP-AES法で決定した。

(b) 溶離

樹脂の充填されたカラム中の水を抜き、ガス抜きの目的で0.25M 炭酸ナトリウム 5mlをいれよく振り混ぜた。その後、カラム中の炭酸ナトリウム 4mlを1mlずつ分画し(残りの1mlは樹脂に浸したまま)ひきつづき0.25M 炭酸ナトリウム 15ml、水 10ml、6M塩酸 10ml、水10mlの順に空間速度 3h^{-1} にて通液溶離を行った。

2-4-3. 陰イオン交換樹脂による分離

(A) 吸着

各樹脂を1M塩酸水溶液に一夜以上浸漬してCl型とした。Cl型とした樹脂1mlをガラスフィルター付ガラスカラム(内径8mm)に充填した。樹脂充填カラムに、鉱石浸出液 20ml続いて洗浄の目的で水 10mlを順に空間速度 10h^{-1} で通液した。カラム流出液は洗浄液も含めて全てフラクションコレクターを用いて1mlずつ分画採取した。各分画液を水で50倍に希釈し、金属濃度をICP-AES法で決定した。OH型樹脂による吸着の場合は、各Cl型樹脂1mlの吸着、溶離後に、2M水酸化ナトリウムを通液しOH型としたものを使用した。

(B) 溶離

2M塩化ナトリウム 10ml、水 10ml、4M塩酸 10ml、水 10ml、樹脂をOH型にするために2M水酸化ナトリウム 15ml、水 10mlの順に通液した。通液はすべて空間速度 3h^{-1} で行った。流出液の分画採取ならびに金属濃度分析は吸着の場合と同様に行った。

2-4-4. 炭酸塩溶離液に含まれるウラン、モリブデンの陰イオン交換樹脂による分離

(A) 吸着

Cl型としたアニオン交換樹脂 Amberlite IRA-402 1mlをガラスフィルター付ガラスカラム(内径8mm)に充填した。樹脂充填カラムに、炭酸塩溶離液 40ml続いて洗浄の目的で水 10mlを順に空間速度 10h^{-1} で通液した。カラム流出液は洗浄液も含めて全てフラクションコレクターを用いて1mlずつ分画採取した。各分画液を水で50倍に希釈しウラン、モリブデン濃度をICP-AES法で決定した。

(B) 溶離

2M 塩化ナトリウム 10ml、水10mlの順に通液した。カラム流出液は洗浄液も含めて全てフラクションコレクターを用いて1mlずつ分画採取した。各分画液を水で50倍に希釈し、ウラン、モリブデン濃度をICP-AES法で決定した。

2-5. アルカリ添加沈澱法によるウランと他金属の分離

酸浸出液10mlをpH8にするのに必要な水酸化ナトリウム量を求め、これを当量とした。さらにこれと1.5倍、2倍量の水酸化ナトリウムを、pHメーターでpHをはかりながら少量ずつ加えた。(炭酸ナトリウムも同様に計算して加えた。)生成した沈澱は、50ml三角フラスコに移し、 30°C 、1時間浸透し熟成させた。分離には、ガラスフィルターを用いた。濾液は水で50mlに希釈し、沈澱は、6M塩酸少量で溶解し50mlに希釈した。両者は水で更に10倍に希釈し、含まれる金属元素をICP-AES法にて定量した。

3. 結果と考察

3-1. キレート樹脂の諸性能

使用したRCSP、RGPの諸性能を表1に示した。

Table 1 Properties of chelating resins

Resins	Functional groups	S.S.A (m ² /g)	Cc ¹⁾ (meq/g)	Cn ²⁾ (meq/g)	P content ³⁾ (mmol/g)	V _D ⁴⁾ (ml/g)	V _H ⁵⁾ (ml/g)	Swelling ⁶⁾ ratio
RCSP	ホスホン酸基	33.8	7.3	1.9	4.4	2.1	3.9	1.9
RGP	リン酸基	55.2	6.0	2.2	3.2	2.4	3.3	1.4

- 1) Specific surface area 2) Cation exchange capacity
 3) Salt splitting capacity 4) Dry volume 5) Wet volume
 6) Wet volume / Dry volume

3-2. pH滴定による酸濃度の測定結果

酸浸出液を10倍に希釈した溶液のpH滴定曲線を図3に示した。金属イオンの加水分解にアルカリが消費され、pHの立ち上がりが緩やかであった。これより酸濃度を求めた結果、酸濃度は0.5Nであった。又、実測値を3-10.(1)に示した。

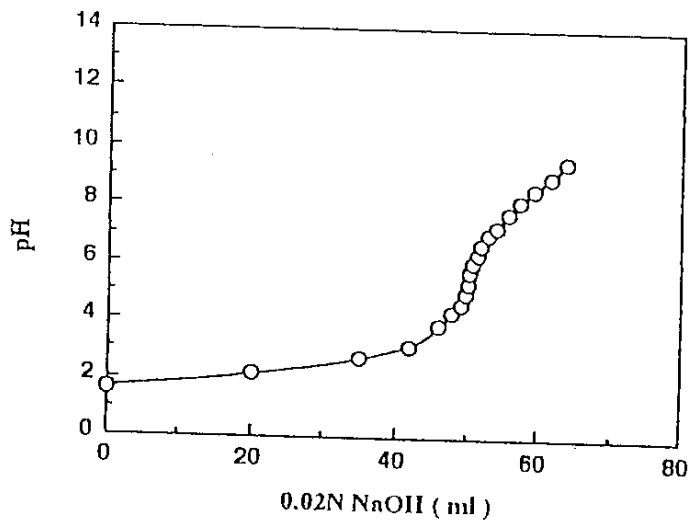


Fig.3 pH titration curve of acid-extracted solution of uranium ore
 Concentration of acid : 0.5N

3-3. 金属元素の分析

与えられた酸浸出液に含まれる主な金属元素の定量を行った。その結果を表2に示したが、ニッケル、ヒ素はモル数でそれぞれウランの約10倍、11倍含まれ、モリブデンはウランの約4.5倍含まれている。

Table 2 Result of analysis of acid- extracted solution

Main elements	Concentration	
	(ppm)	(mol/l)
U	2350	0.0099
As	8552	0.1141
Ni	5685	0.0968
Fe	894.2	0.0160
Al	537.4	0.0199
Mo	222.1	0.0023

3-4. 陽イオン交換樹脂によるウランの他金属からの分離

RCSP、RGPを用いて、カラム操作によるウランの他金属からの分離を検討した。RCSP、RGP共にヒ素、ニッケルは全く吸着されず、モリブデンは強く吸着された。ウランは、RGPに比べRCSPの方がより高い破過吸着容量を示すことが判った。鉄、アルミニウムは若干量吸着されるが、アルミニウムは、より高選択的な金属により置換溶出されるのが判明した。表4から明らかのように、本実験で行った溶離条件では吸着されたウランの回収が定量的に行われていないので、最適溶離条件の探索が必要である。これについては後述する。各金属の破過曲線、溶離曲線を図4、5に、ヒ素の破過曲線、溶離曲線を図6、7に示し、それより求めた吸着量、溶離量を表3、4に示した。又実測値を3-10.(2)~(9)に示した。

Table 3 Adsorption of main elements

Resins	Adsorption of U		Ni		Mo		As	
	(mmol)	(%)	(mmol)	(%)	(mmol)	(%)	(mmol)	(%)
RCSP	0.224(0.156) ¹⁾	95.2	0	-	0.053	89.9	0	-
RGP	0.117(0.068)	47.7	0	-	0.033	51.6	0	-

1) Breakthrough capacity

Table 4 Elution of main elements

Resins	Amount of eluted elements(mmol)									
	Eluants		1M NaOH		0.25M Na ₂ CO ₃		6M HCl		Recovery(%)	
	(U)	(Mo)	(U)	(Mo)	(U)	(Mo)	(U)	(Mo)	U	Mo
RCSP	0.002	0.05	0.08	0	0.074	0	69.2	94.3		
RGP	0.003	0.02	0.038	0	0.043	0	72.1	60.6		

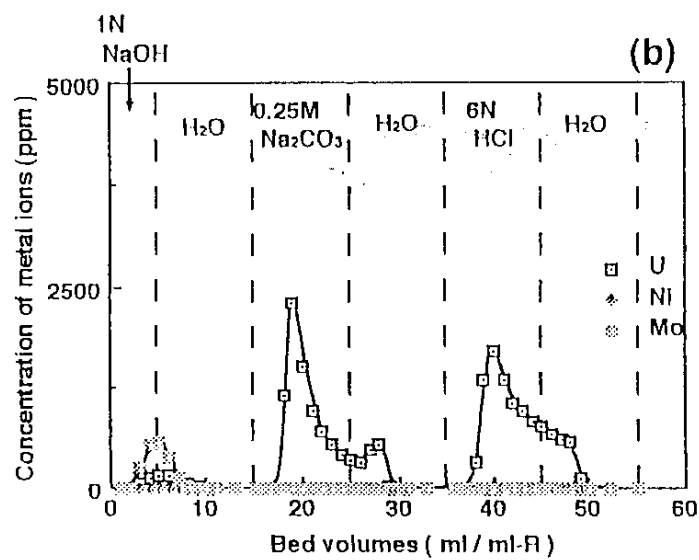
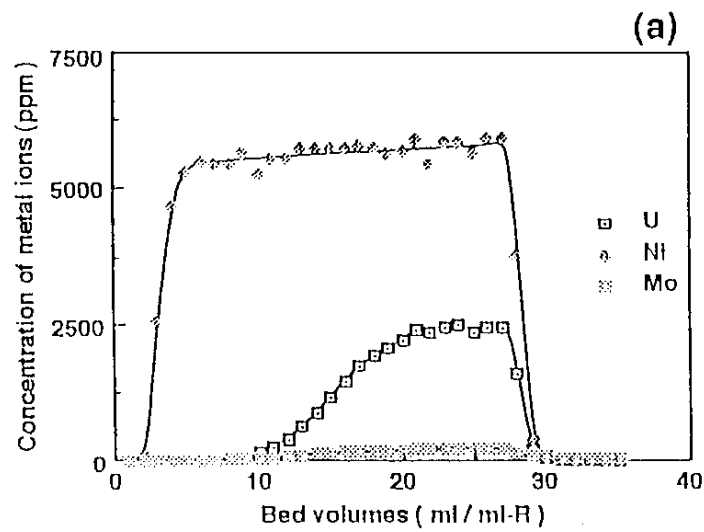


Fig. 5 Breakthrough^(a) and elution^(b) curves by means of cation exchange resin

Column : RGP 1ml , acid-extracted solution 25ml (space velocity 10 h^{-1}).
Space velocity of eluants and water was 3 h^{-1} .

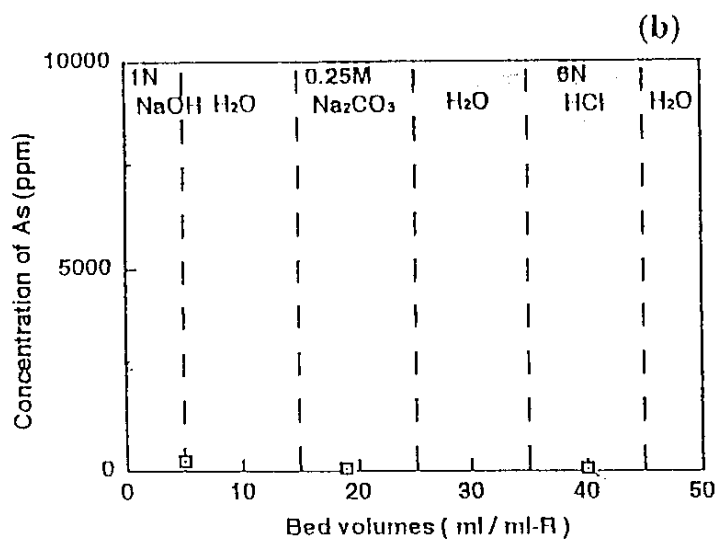
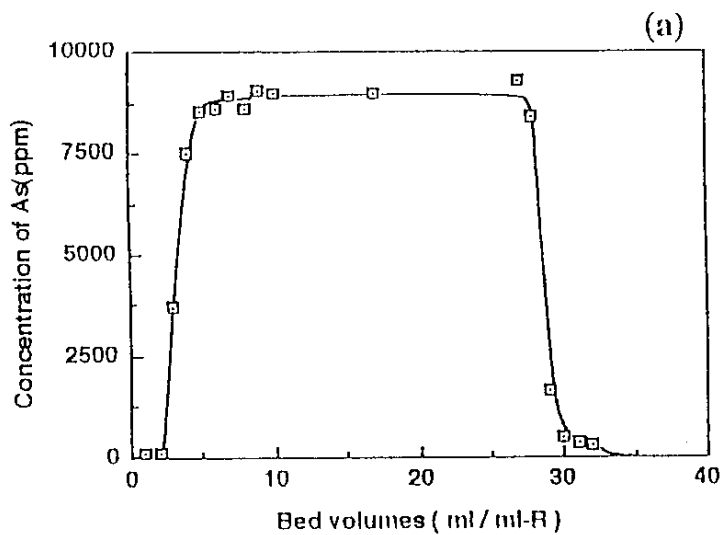


Fig. 6 Breakthrough^(a) and elution^(b) curve of As
 Column : RCSP 1ml , acid-extracted solution 25ml
 (space velocity 10h^{-1}). Space velocity of eluants and
 water was 3h^{-1} .

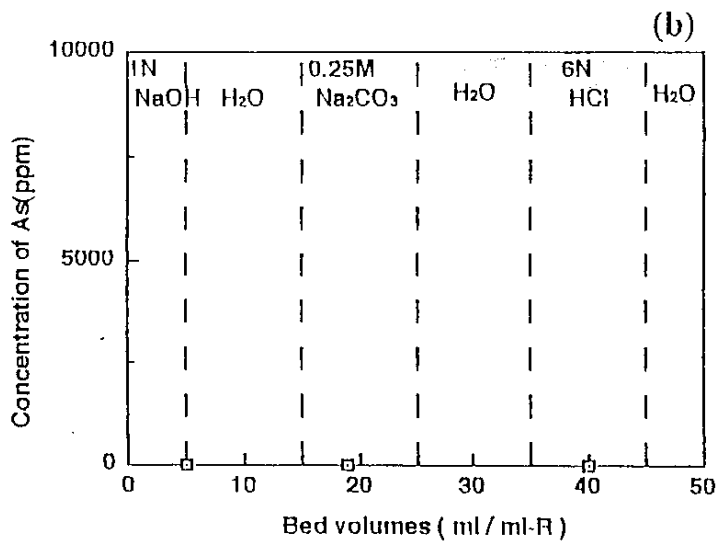
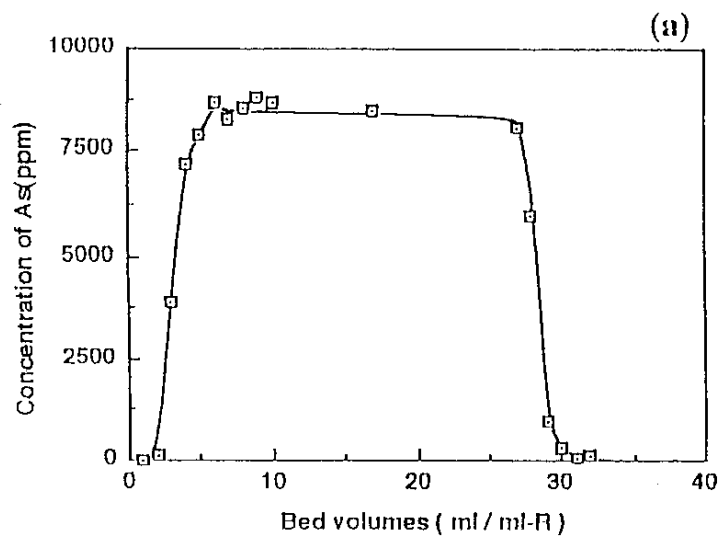


Fig. 7 Breakthrough^(a) and elution^(b) curve of As
 Column : RGP 1ml, acid-extracted solution 25ml
 (space velocity 10h^{-1}). Space velocity of eluants and
 water was 3h^{-1} .

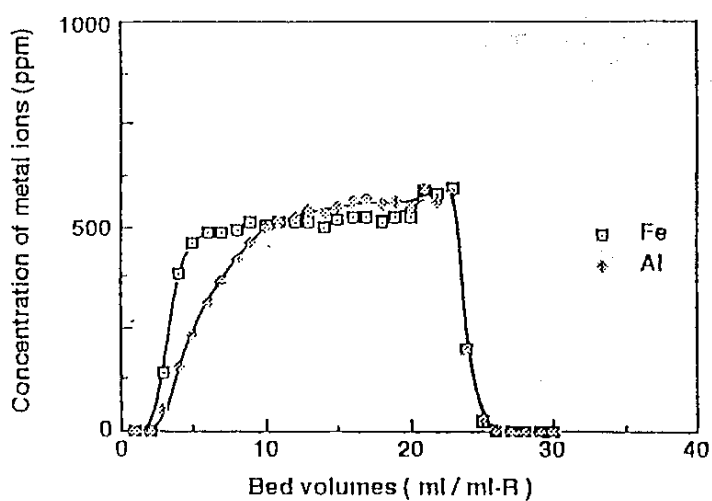
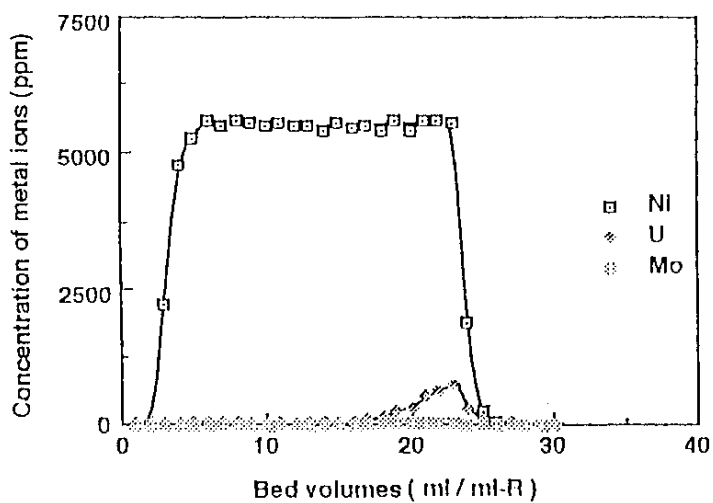


Fig. 8 Breakthrough curves by means of RCSP column

Column : RCSP 1ml , acid-extracted solution 20ml
 Space velocity of acid-exudate solution was 10 h^{-1} .

3-5. 溶離法の改善（水酸化ナトリウムを用いない溶離法）

前述の方法では、まず1M水酸化ナトリウムで樹脂中の水素イオンを中和して、炭酸ナトリウム通液時の二酸化炭素ガス発生を抑制する目的で行ったが、水酸化ナトリウムを通液することでウランは樹脂内部で水酸化ウラニルとして沈澱してしまい、ウランの回収が困難となった。そのため、水酸化ナトリウムを用いずに、最初から炭酸ナトリウム通液を行った結果、ウランは100%回収が可能となった。モリブデンは炭酸ナトリウム通液初期の段階でほぼ100%（ウランと共存してしまうが）溶離することが判った。また吸着された鉄は6N塩酸でほぼ100%溶離出来た。アルミニウムは炭酸ナトリウム溶離液中に低濃度で混入してくることが判った。アルミニウムについて回収率が100%を越えているのは、低濃度のための測定誤差によるものと考えられる。各金属の破過曲線、溶離曲線を図8、9に示し、それより求めた吸着量、溶離量を表5に示した。又、図の実測値を3-10.(10)(11)に示した。

Table 5 Summary of adsorption and elution of acid exudate solutions by means of RCSP column

Element	Amount of adsorption (mmol)	Amount of eluted elements (mmol)		Recovery (%)
		Eluents	0.25M Na ₂ CO ₃ 6N HCl	
U	0.183	0.183	0	100
Ni	0	0	0	-
Fe	0.15	0	0.148	99
Al	0.026	0.024	0.005	112
Mo	0.044	0.042	0	96

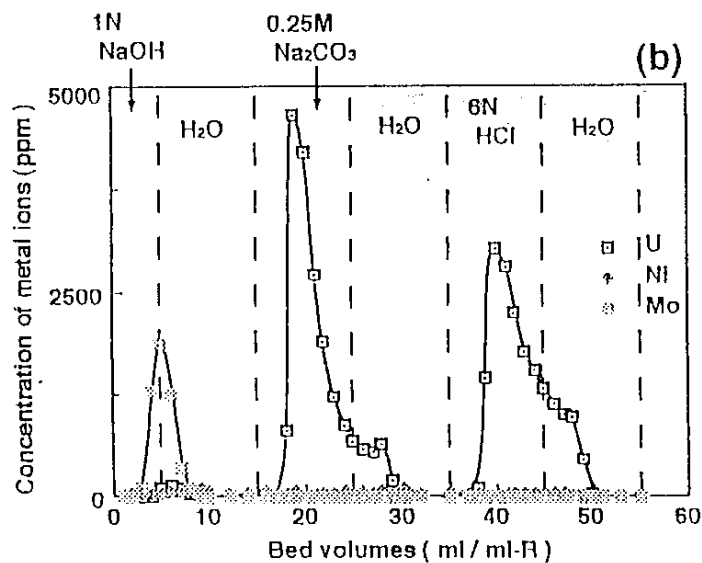
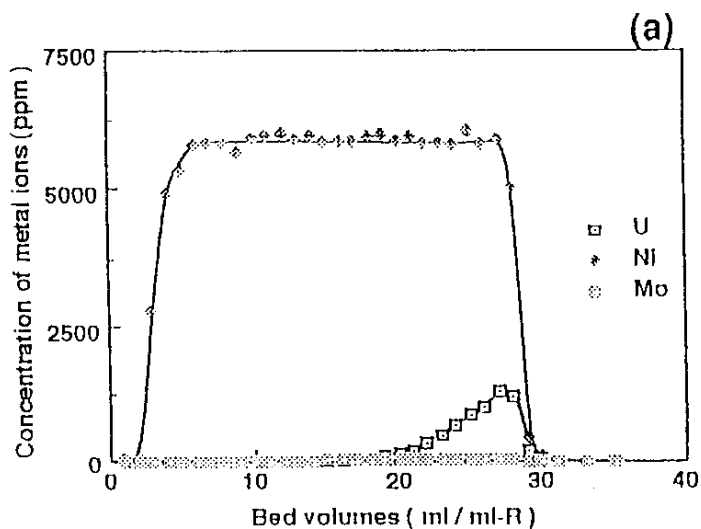


Fig. 4 Breakthrough^(a) and elution^(b) curves by means of cation exchange resin

Column : RCSP 1ml , acid-extracted solution 25ml (space velocity 10 h^{-1}).
Space velocity of eluants and water was 3 h^{-1} .

3-6. 陰イオン交換樹脂によるウランの他金属からの分離

市販の強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-402 (I型) IRA-411 (II型) を用いて、ウランの他金属からの分離を検討した。ニッケル、鉄及びアルミニウムは、陽イオンとして存在するので、全く吸着されないが、モリブデンは強く樹脂に吸着された。ウランは、吸着されるが陽イオン交換樹脂RCSPの吸着容量の半分にも満たないことが判った。又、Cl型、OH型による吸着溶離挙動変化も併せて検討したが、影響はみられないことが判明した。各金属の破過曲線、溶離曲線を図10、11、12、13に示し、それより求めた吸着量、溶離量を表6、7に示した。又、実測値を3-10.(12)~(19)に示した。

Table 6 Adsorption of U, Mo

	Adsorption of U		Adsorption of Mo	
	(mmol)	(%)	(mmol)	(%)
IRA-402 Cl-form	0.106(0.02) ¹⁾	52.5	0.038(0.022)	79.2
OH-form	0.099(0.01)	48.8	0.036(0.018)	75.0
-411 Cl-form	0.060(0.01)	30.0	0.036(0.015)	76.6
OH-form	0.056(0.01)	27.9	0.037(0.019)	77.1

1) Breakthrough capacity

Table 7 Result of elution

Resins	Amount of eluted U(mmol)				Amount of eluted Mo(mmol)			
	Eluents	2M NaCl, 4N HCl, 2M NaOH			2M NaCl, 4N HCl, 2M NaOH			
IRA-402 Cl-form	0.062	0.031	0.002 (90%) ¹⁾	0	0.009	0.019 (74%) ²⁾		
OH-form	0.059	0.028	0.002 (90%)	0	0.005	0.022 (78%)		
-411 Cl-form	0.031	0.02	0 (85%)	0.002	0.002	0.028 (94%)		
OH-form	0.035	0.014	0 (88%)	0	0.003	0.033 (97%)		

1) Recovery of U

2) Recovery of Mo

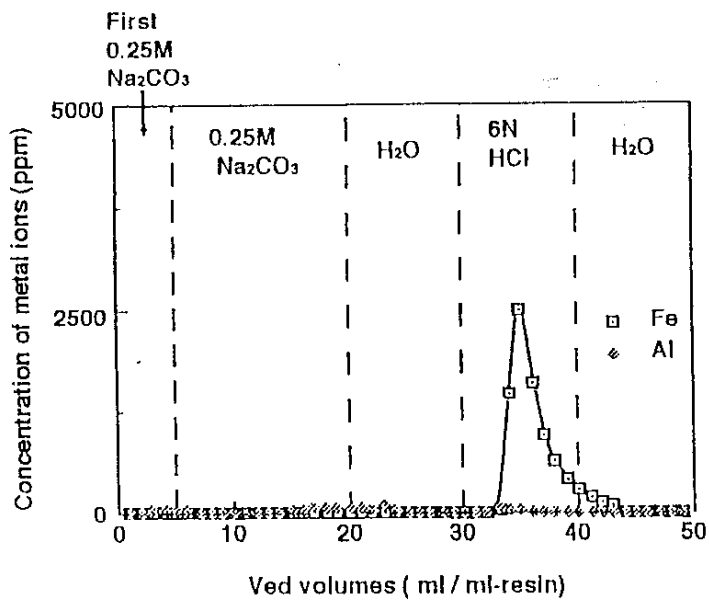
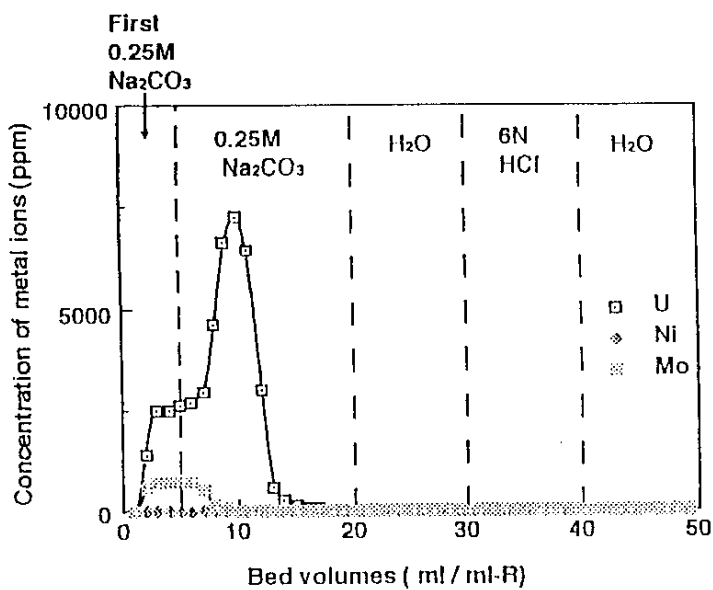


Fig. 9 Elution curves by means of RCSP column

Column : RCSP 1ml , Space velocity of eluants and water was 10 li^l .

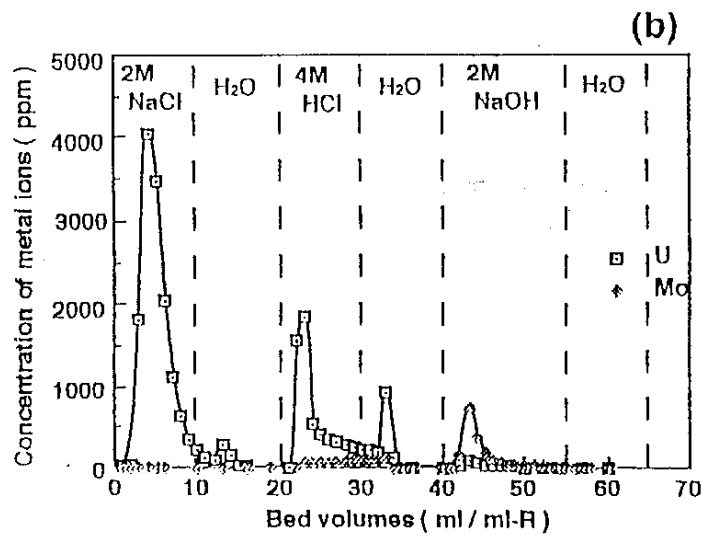
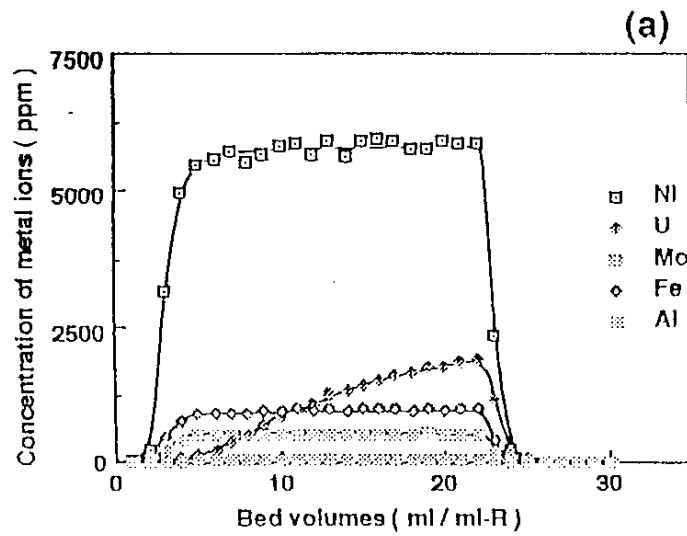


Fig. 10 Breakthrough^(a) and elution^(b) curves by means of anion exchange resin of Cl-form

Column : Amberlite IRA-402 1ml , acid-extracted solution 20ml
(space velocity 10 l⁻¹) . Space velocity of eluants and water was 3 l⁻¹.

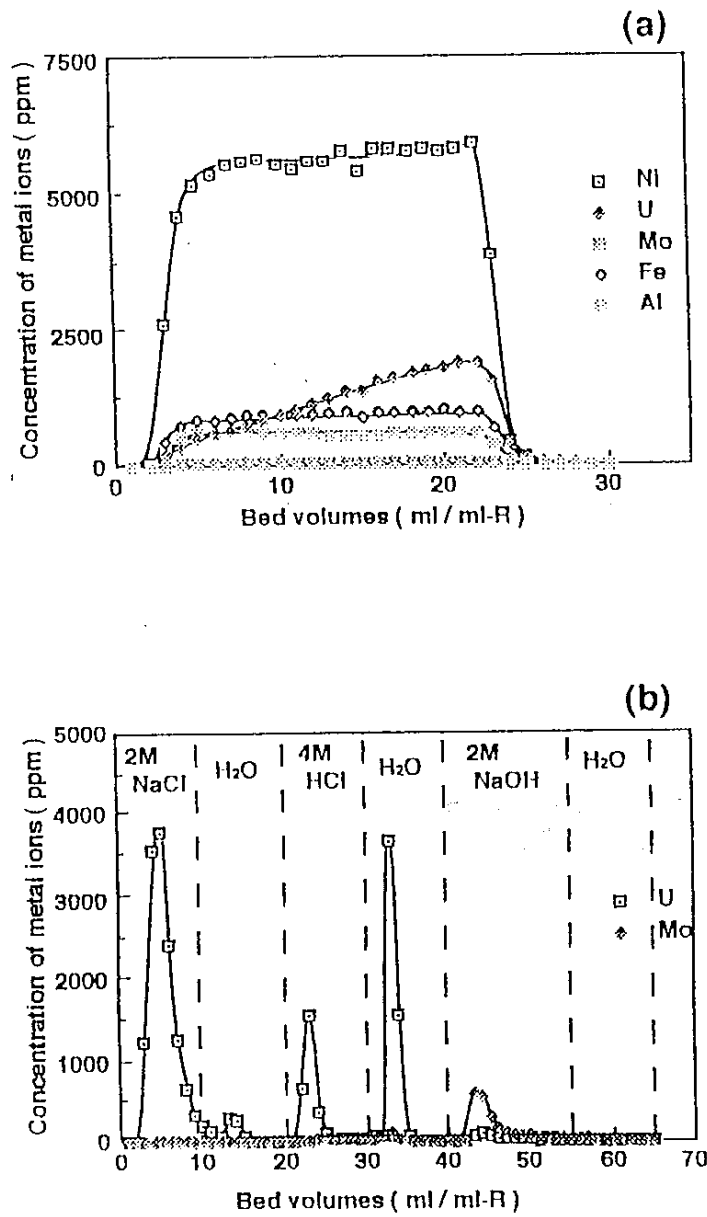


Fig. 11 Breakthrough^(a) and elution^(b) curves by means of anion exchange resin of OH-form

Column : Amberlite IRA-402 1ml , acid-extracted solution 20ml (space velocity 10 h⁻¹) . Space velocity of eluants and water was 3 h⁻¹ .

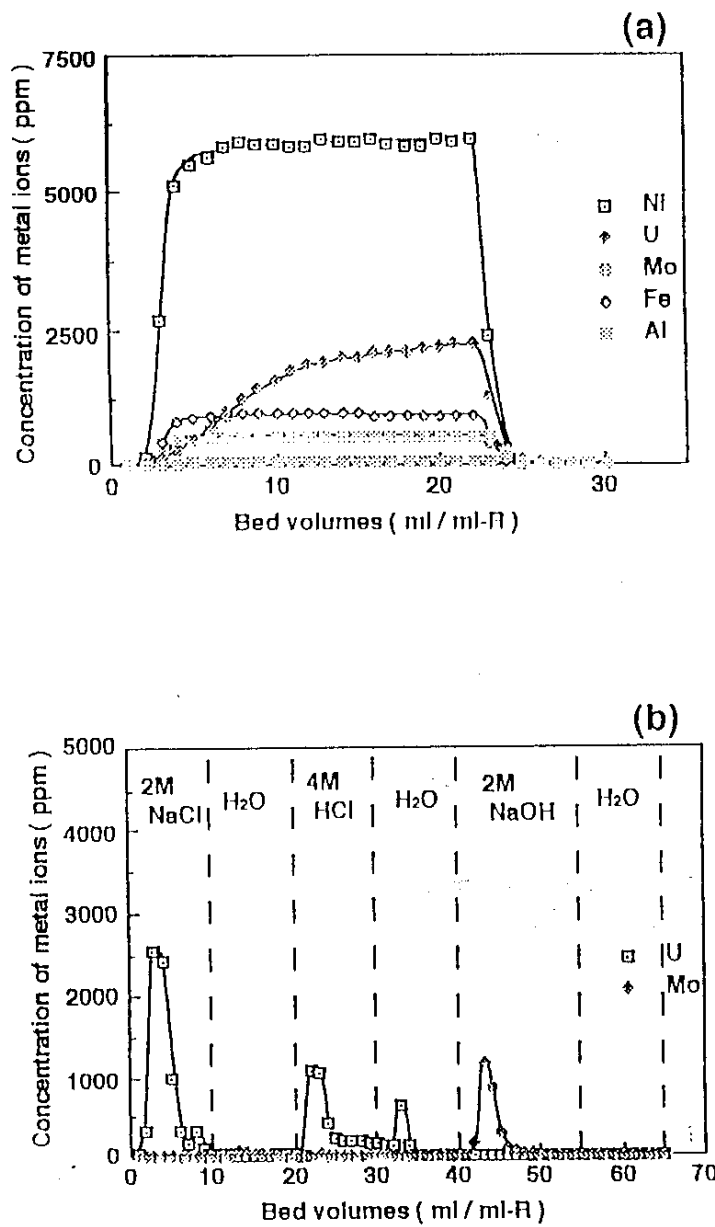


Fig. 12 Breakthrough^(a) and elution^(b) curves by means of anion exchange resin of Cl-form

Column : Amberlite IRA-411 1ml , acid-extracted solution 20ml (space velocity 10 l⁻¹) . Space velocity of eluants and water was 3 l⁻¹.

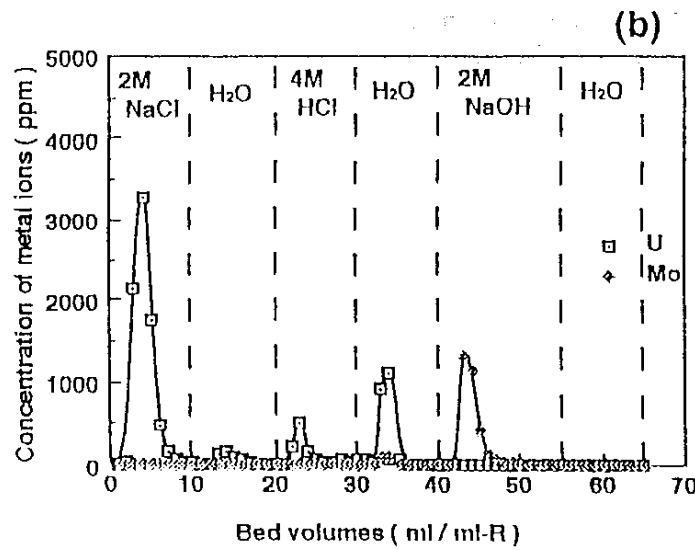
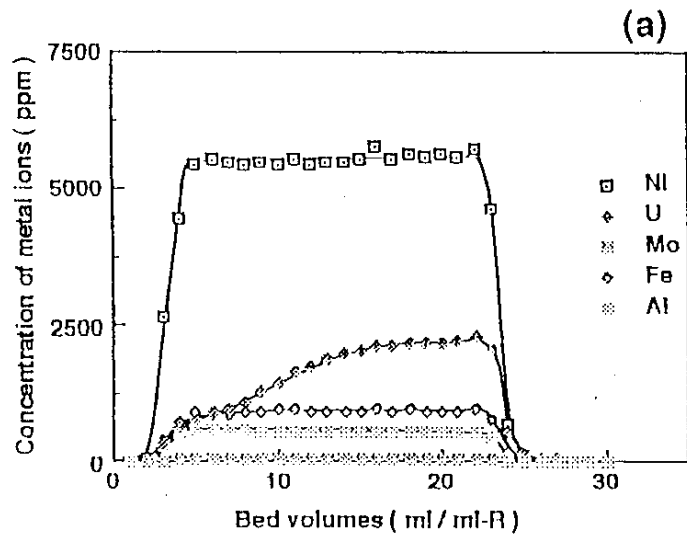


Fig. 13 Breakthrough^(a) and elution^(b) curves by means of anion exchange resin of OH-form

Column : Amberlite IRA-411 1ml , acid-extracted solution 20ml
(space velocity 10 h^{-1}) . Space velocity of eluants and water was 3 h^{-1} .

3-7. 初期炭酸塩溶離液の分析

ウラン、モリブデンを含む初期炭酸塩溶離液の分析を行った。炭酸塩溶離液のpHをpHメーターで測定したところ9.75であった。又、含まれるウラン、モリブデン濃度をICP-AES法にて測定した。結果を表8に示した。

Table 8 Result of analysis of carbonate eluates

Main elements	Concentration	
	(ppm)	(mol/l)
U	2743	0.012
Mo	470	0.005

3-8. 初期炭酸塩溶離液に含まれるウラン、モリブデンの分離

前述で、ウラン、モリブデンの分離に陰イオン交換樹脂が有用であることが判明したので、IRA-402を用いて炭酸塩溶離液に含まれるウラン、モリブデンの分離を検討した。炭酸ナトリウム通液初期の段階でウラン、モリブデン共に吸着されるが、モリブデンは、より高選択的であるウランにより置換溶出されるのが判った。樹脂に吸着されたウランは2M塩化ナトリウムにより容易にほぼ定量的に溶離されることが判った。この時のウラン、モリブデンの破過曲線、溶離曲線を図14に示し、それより求めた吸着量、溶離量を表9に示した。又、実測値を3-10.(20)(21)に示した。

Table 9 Separation of U,Mo by means of IRA-402 column

Element	Adsorption		Amount of elution (mmol)	Recovery (%)
	(mmol)	(%)		
U	0.273	59.2	0.250	92
Mo	0.015	7.7	0.013	87

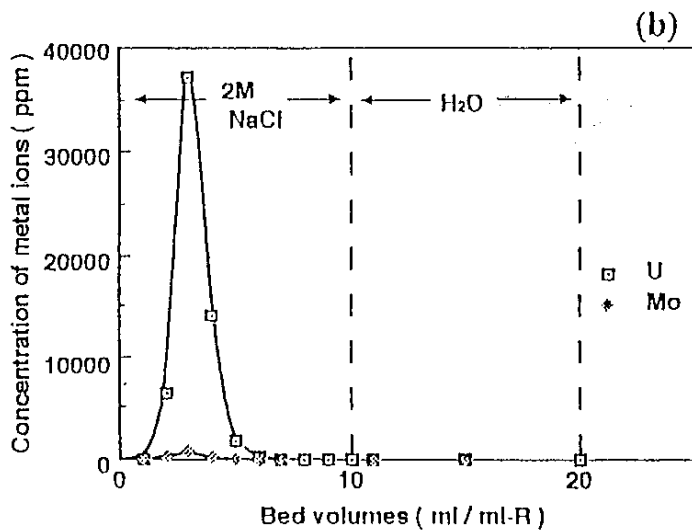
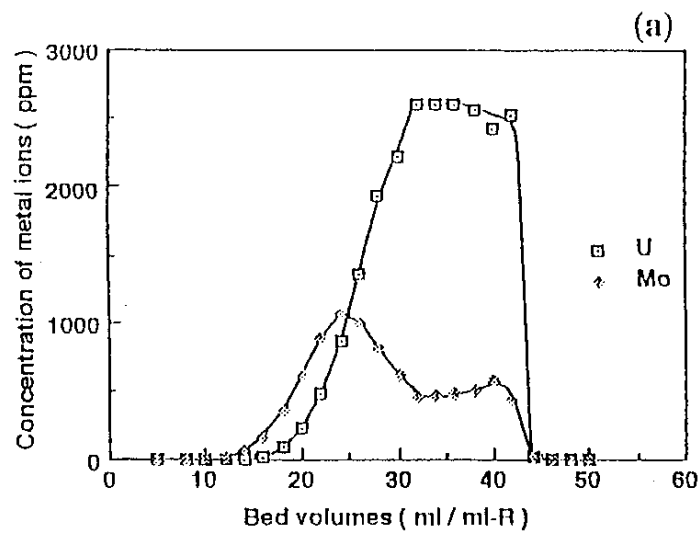


Fig. 14 Adsorption of Mo and U from carbonate eluate^(a) and elution^(b) of the metals with 2M NaCl

Column : Amberlite IRA-402 Cl-form 1ml, carbonate eluate 40ml (space velocity 10h^{-1}). Space velocity of 2M NaCl was 3h^{-1} .

3-9. アルカリ添加沈澱法によるウランの他金属からの分離

キレート樹脂による酸浸出液からのウランの分離回収プロセスの開発と併行して、酸浸出液へのアルカリ添加により、ウランと他金属が分離できるか否かについて検討した。酸浸出液へのアルカリ添加により、含有されている各種金属元素が沈澱、及び濾液中へ分配された比率を表に示した。アルカリに水酸化ナトリウムを使用した場合は、モリブデンを除き他の金属はすべてほぼ100%沈澱し、ウランを他の金属と分離することはできない。炭酸ナトリウムを当量使用した場合は、水酸化ナトリウムを添加した場合と殆ど同じ結果を示したが、過剰（1.5倍量）の炭酸ナトリウムを加えた場合にウランは炭酸錯イオンとして再溶解し、他金属元素と分離できるが、モリブデンが相当量混入してくることが判った。

Table 10 濾液、沈澱に含まれる金属元素の割合

アルカリ 添加量		金属分配率(%)					
		U	Ni	Mo	Al	Fe	
NaOH 当倍量	濾液	0	8	29	0	1	
	沈澱	101	94	43	98	100	
	1.5倍	濾液	0	0	45	3	1
		沈澱	101	98	11	95	100
	2倍	濾液	2	0	45	4	1
		沈澱	97	100	11	94	100
Na ₂ CO ₃ 当倍	濾液	1	53	22	0	1	
	沈澱	98	49	56	98	101	
	1.5倍	濾液	91	0	45	3	1
		沈澱	9	97	11	94	102
	2倍	濾液	91	0	45	3	1
		沈澱	8	98	7	94	99

4. 結語、今後の検討課題

以上、昨年度にひきつづいて本年度は低品位ウラン鉱石を酸化雰囲気中で硫酸で加圧浸出して得られた酸性浸出液からのウランとその他金属イオンとの選択的分離・回収プロセスの確立を目的として、詳細な検討を行った。

本研究室で開発したホスホン酸基を有するMR型キレート樹脂(RCSP)を利用することにより、カラム法でウランとモリブデンをその他金属(ニッケル、ヒ素、鉄、アルミニウム)と効率よく分離できることが判った。樹脂に吸着されたウランとモリブデンは炭酸ナトリウムで100%溶離でき、炭酸ナトリウム溶離液中のウランとモリブデンは強塩基性陰イオン交換樹脂を利用することにより、分離できることが見いだされた。

今後の検討課題としては、ウランとモリブデンを吸着分離した後の高濃度のニッケル、ヒ素を含む酸性溶液からニッケルとヒ素の分離・回収及び除去技術の開発があげられる。

5. 参考文献

- 1) 兼重 正, 滝沢 宗治, 永井 博, JAPAN ANALYST, 1964, Vol 13, P 780-787.
- 2) H. EGAWA, T. NONAKA, M. IKARI, Journal of Applied Polymer Science, Vol 29, (1984), P 2045-2055.
- 3) H. EGAWA, T. NONAKA, M. NAKAYAMA, Ind. Eng. Chem. Res, 1990, 29, P 2273-2277.