

JNC TJ6614 94-001
~~PNC PJ6614 94-001~~

~~社内資料~~

本資料は 〇〇年 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)

1994年3月

熊本大学工学部応用化学科

江川 博明

動力炉・核燃料開発事業団受託研究報告書
(平成5年度)

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 —

熊本大学工学部応用化学科

江 川 博 明

要旨

昨年度の研究において、酸浸出液をホスホン酸基を有するMR型キレート樹脂RCSPを充填したカラムに通液することにより、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ことが明らかになった。また、RCSPに吸着されたウランとモリブデンの溶離について検討したところ、 $0.25\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 炭酸ナトリウム水溶液によりウランおよびモリブデンがともに100%溶離されるが、これらを完全に分離することは困難であった。以上の成果を基礎に、本年度はウランとモリブデンの分離回収およびヒ素とニッケルの分離について詳細に検討した。

まず、アミン-N-ポリ酢酸基を有するキレート樹脂が酸性溶液からモリブデンを選択的に吸着するという報告(日化、1983, pp.363-367)に着目し、ウランとモリブデンの分離を検討した。酸浸出液をH型のUnicellex UR-50(ユニチカ性、フェノール樹脂を基体とするアミン-N-ポリ酢酸型キレート樹脂)を充填したカラムに通液することにより、モリブデンと若干量の鉄が吸着されるが、他の金属は吸着されないことが明らかになった。吸着されたモリブデンおよび鉄は溶離剤を選択することにより定量的に分離可能になった。すなわち、モリブデンは樹脂床の10倍量の $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム水溶液を通液することにより100%溶離された。カラムの水洗につづいて、樹脂のH形への再生を兼ねて樹脂床の15倍量の $4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸を通液することにより、鉄も100%溶離されることがわかった。モリブデンの除去率は、酸浸出液の通液量が樹脂床体積の20倍以下の場合、90%以上であった。しかし、Unicellex UR-50は、Na形の湿潤容積がH形のその約2倍と膨潤収縮が大きく、カラム操作上問題があることを認めた。

つづいて、上記カラムに通液した酸浸出液を、H型のRCSPを充填したカラムに通液し、各金属イオンの吸着挙動を検討した。樹脂床の体積によって漏出容量に若干の差異が認められたが、樹脂床体積の15~20倍量の通液までは、ウランが定量的に吸着されることがわかった。ほかに、残存モリブデン、鉄ならびにアルミニウムが若干量吸着された。吸着された金属の溶離性を検討したところ、 $0.25\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 炭酸ナトリウム水溶液によりウランおよびモリブデンが定量的に溶離され、若干遅れてアルミニウムが溶離されることがわかった。また、再生を兼ねた $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸の通液により、鉄およびアルミニウムも完全に溶離可能であった。以上の検討により、ウランへのモリブデンの混入率を低くするには、前段階でのモノリブデンの吸着率を向上させる必要があることが明らかになった。

最後に、RCSPカラム通液後の主要残存金属であるヒ素とニッケルの相互分離について検討した。酸浸出液を前記2種のキレート樹脂カラムに通液した後でも、酸濃度がほとんど変化しないことに注目し、RCSPカラム通液後の酸浸出液に硫化水素を直接通気する方法すなわち沈殿法による分離を検討した。この方法により、ヒ素は定量的に硫化物として沈殿するが、ニッケルは沈殿せず液相に残存することがわかった。

以上、本年度は、モリブデン、ウラン、ニッケルならびにヒ素について、それぞれを高純度で分離回収する方法を確立することができた。今後、湿潤体積の変化が少なくモリブデンに対する吸着容量も大きいアミン-N-ポリ酢酸型樹脂の探索を行うとともに、あわせてニッケルの回収に適する樹脂についての検討も行いたい。

目 次

1. 緒言	_____	P 1
2. 実験方法	_____	P 2
2-1. 実験に使用したキレート樹脂		
2-2. キレート樹脂の性質評価		
2-2-1. カチオン交換容量測定法		
2-2-2. 中性塩分解能測定法		
2-2-3. 膨潤度測定法		
2-3. 鉍石酸浸出液の分析		
2-3-1. 装置		
2-3-2. pH 滴定による酸濃度の測定		
2-3-3. 酸浸出液に含まれる金属元素の定量		
2-3-4. ヒ素の定量		
2-4. カラム操作による金属の分離・回収		
2-4-1. 装置		
2-5. 鉍石酸浸出液からのモリブデンの分離		
2-5-1. イミノ二酢酸型キレート樹脂 (UR-50) による分離		
2-6. 鉍石酸浸出液の UR-50 漏出液からのウランの分離		
2-6-1. ホスホン酸型キレート樹脂 (RCSP128) による分離		
2-7. 鉍石酸浸出液の UR-50・RCSP128 漏出液中からのヒ素の沈殿法による分離		
2-7-1. 硫化水素ガスによる分離		

3. 結果と考察

_____ P 11

- 3-1. 各樹脂の性能評価
- 3-2. 鉍石酸浸出液の分析結果
 - 3-2-1. pH 滴定による酸濃度測定結果
 - 3-2-2. 主要金属イオン濃度測定結果
- 3-3. イミノ二酢酸型キレート樹脂 (UR-50) による鉍石酸浸出液からのモリブデンの分離
- 3-4. 鉍石酸浸出液のUR-50 漏出液の分析結果
 - 3-4-1. pH 滴定による酸濃度測定結果
 - 3-4-2. 主要金属イオン濃度測定結果
- 3-5. ホスホン酸型キレート樹脂 (RCSP128) による酸浸出液のUR-50 漏出液からの分離
- 3-6. 鉍石酸浸出液のUR-50・RCSP128 漏出液の分析結果
 - 3-6-1. pH 滴定による酸濃度測定結果
 - 3-6-2. 主要金属イオン濃度測定結果
- 3-7. 鉍石酸浸出液のUR-50・RCSP128 漏出液からのヒ素の沈殿法による分離
 - 3-7-1. 試料溶液3倍希釈液を用いた実験結果
 - 3-7-2. 試験管サイズでの実験結果
 - 3-7-3. 多量の溶液を用いての実験結果
- 3-8. グラフの実測値

4. 総括

_____ P 35

1. 緒言

高品位の可採ウラン量は限られているので、経済性のみならず環境対策にも充分配慮された低品位ウラン鉱石処理プロセスが重要になるものと予測できる。本研究では、吸着剤（イオン交換樹脂ならびにキレート樹脂）を用いて、鉱石主要金属成分からウランを分離・回収するプロセスを開発し、実用化することを目的としている。

カナダ産のある鉱石を硫酸法により酸化雰囲気下で加圧浸出して得られた酸浸出液中の主要成分はヒ素とニッケルで、それらのモル濃度はそれぞれ約 0.1M ($\text{M}=\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) である。目的成分のウランは、前記金属の約10分の1の濃度で含まれており、ほかにモリブデン、鉄、アルミニウムがそれぞれウランの約5分の1の濃度で含まれている。また、水素イオン濃度は約 1M であり、酸浸出液は強酸性である。昨年度までの研究で、筆者らが開発した多孔性ホスホン酸型樹脂RCSPが、酸浸出液からウランとモリブデンを優先的に吸着することが明らかになった。RCSPに吸着されたウランとモリブデンは、 0.25M 炭酸ナトリウム水溶液により定量的に溶離されるが、これらを完全に分別溶離することは困難であった。高純度ウランを得るためには、モリブデンとウランの分離法の開発が必要不可欠である。また、ヒ素ならびにニッケルの分離回収も、環境対策ならびに資源の有効利用の両面から解決すべき重要課題である。本年度は、モリブデンとウランの分離法、ならびにヒ素とニッケルの分離法を開発することを目標とした。

まず、汎用のキレート樹脂であるイミノ二酢酸型樹脂（アミン-N-ポリ酢酸基を有するキレート樹脂）は酸性条件下でモリブデンを吸着することが報告されている。この樹脂は、強酸性条件下では他の金属イオンを吸着し難いので、この樹脂を充填したカラムに酸浸出液を通液すればモリブデンのみが他の金属に優先して吸着除去可能と期待される。この予測に従って、イミノ二酢酸型樹脂によるモリブデンの前段除去を検討したところ、ほぼ予測通りの結果が得られた。つづいて、上記カラム通過後の酸浸出液をRCSP充填カラムに通液し、ウランの吸着・回収の検討を行った結果、回収ウラン中へのモリブデンの混入率をかなり低減できる見通しを得た。最後に、モリブデンとウランを回収した酸浸出液中に残存するヒ素とニッケルの分離について検討した。ヒ素とニッケルを含む強酸性溶液に硫化水素を通気すればヒ素のみが硫化物として定量的に沈殿することはよく知られている。前述のカラム法によりウランとモリブデンを吸着・回収後の酸浸出液の水素イオン濃度はほとんど変化しないので、酸濃度の調整なしに硫化水素を酸浸出液に通気することによりヒ素とニッケルが分離可能と予測される。この点についても、期待した通りの結果が得られた。

以上、酸浸出液に前処理を施さずに、2種のキレート樹脂カラムならびに硫化水素を用いて、4種の金属（モリブデン、ウラン、ヒ素ならびにニッケル）の相互分離プロセスが確立できる見通しが得られた。

2. 実験方法

2-1. 実験に使用したキレート樹脂

- ・ Unicellex UR-50 ユニチカ製のイミノ二酢酸型キレート樹脂
- ・ RCSP128 本研究室で研究開発されたホスホン酸型キレート樹脂

2-2. キレート樹脂の性質評価

2-2-1. カチオン交換容量測定法

H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を用いた。

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

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)

2-2-2. 中性塩分解能測定法

H型乾燥樹脂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)

2-2-3. 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
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) ICAP-575

2-3-2. pH滴定による酸濃度の測定

酸浸出液(又はカラム漏出液) 5ml を50mlメスフラスコに取り、10倍に希釈した。この溶液10mlを取り、適量の水を加えた後、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		
(ジエチルジチオカルバミン酸銀塩)	: 和光純薬工業 (株)	

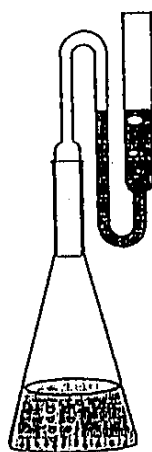
(B) 装置

分光光度計 : 日本分光工業 (株) U best-30型

(C) 操作

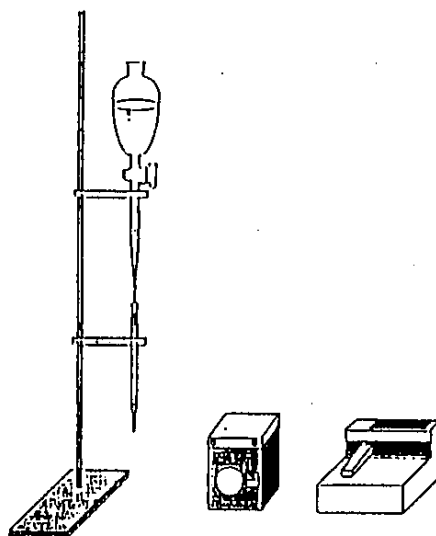
0 ~ 15 μg のヒ素を含むヒ素標準液を作り、これを100ml 三角フラスコに1ml 正確に図り、蒸留水で25mlとし、濃硫酸 5ml、15% ヨウ化カリウム溶液 2ml、および40% 塩化第一スズ塩酸溶液 0.5mlを加えた。As⁵⁺を完全にAs³⁺に還元するためにフラスコをよく振とうし15分間放置した。次にH₂S 吸収管に、10%酢酸鉛溶液で湿した硝子綿をつめ、0.5%アルセメートピリジン溶液3ml を入れ、次にフラスコに粒状亜鉛 (無ヒ素) 3gを入れ、ただちに吸収管を挿入した。

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. カラム操作による金属の分離、回収

2-4-1. 装置



・分画・分析 カラム流出液は、全てフラクションコレクターを用いて1 Bed Volumes ずつ行い各分画液を水で50倍に希釈し、金属濃度をICP-AES法で決定した。

吸着量は、通液した浸出液の含有量から分画液の漏出量を引いたものとして算出した。

溶離量は、分画液濃度の和で表した。

・試薬

・水酸化ナトリウム	: 和光純薬工業(株)	試薬特級
・塩酸	: 和光純薬工業(株)	試薬特級
・炭酸ナトリウム	: キシダ科学(株)	特級

2-5. 鉍石酸浸出液からのモリブデンの分離

2-5-1. イミノ二酢酸型キレート樹脂 (UR-50) による分離

- ・樹脂 イミノ二酢酸型キレート樹脂としてUnicellex UR-50(ユニチカ) を用いた。
- ・カラム UR-50 1ml 充填カラム(内径 7mm) …①
 UR-50 5ml 充填カラム(内径12mm) …②
 1M塩酸水溶液に一夜以上浸漬し3回以上液を取り替えてH型とした樹脂をガラスフィルター付きカラムに充填したものを用了。
- ・吸着 酸浸出液 20 Bed Volumes (通液量/樹脂量) 続いて、洗浄の目的で水 10 Bed Volumes を順に空間速度 $10h^{-1}$ で通液した。
- ・溶離
 - (A) 1M 水酸化ナトリウム 10 Bed Volumes、水(純水) 10 Bed Volumes、0.25M 炭酸ナトリウム 10 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、1N 塩酸 10 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、を順に通液した。
 - (B) 6M 塩酸 10 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、0.25M 水酸化ナトリウム 15 Bed Volumes、水 10 Bed Volumesを順に通液した。
 - (C) 1M 水酸化ナトリウム 15 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、0.25M 炭酸ナトリウム 10 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、4M 塩酸 10 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、を順に通液した。
 - (D) 1M 水酸化ナトリウム 15 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、4M 塩酸 10 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、を順に通液した。
 - (E) 1M 水酸化ナトリウム 15 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、4M 塩酸 15 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、を順に通液した。
 - (F) 1M 水酸化ナトリウム 10 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、4M 塩酸 10 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、を順に通液した。

2-6. 鉍石酸浸出液のUR-50 漏出液の分離

2-6-1. ホスホン酸型キレート樹脂 (RCSP128) による分離

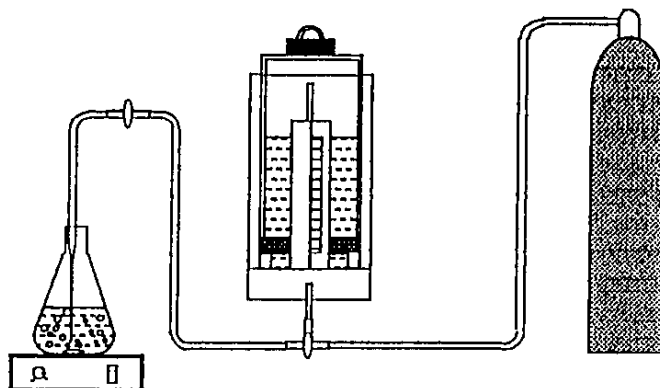
- ・樹脂 ホスホン酸型キレート樹脂としてRCSP128 を用いた。
- ・カラム RCSP128 1ml 充填カラム (内径 7mm) …①
 RCSP128 5ml 充填カラム (内径10mm) …②
 1M塩酸水溶液に一夜以上浸漬し3回以上液を取り替えてH型とした樹脂をガラスフィルター付きカラムに充填したものを用了。
- ・吸着 ① 酸浸出液UR-50 の漏出液30 Bed Volumes 続いて、洗浄の目的で水 10 Bed Volumes を順に空間速度 $10h^{-1}$ で通液した。
 ② 酸浸出液UR-50 の漏出液15 Bed Volumes 続いて、洗浄の目的で水 10 Bed Volumes を順に空間速度 $10h^{-1}$ で通液した。
- ・溶離
 - (A) 0.25M 炭酸ナトリウム 20 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、6M 塩酸 15 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、を順に通液した。
 - (B) 0.25M 炭酸ナトリウム 20 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、6M 塩酸 25 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、を順に通液した。
 - (C) 6M 塩酸 20 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、0.25M 炭酸ナトリウム 20 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、を順に通液した。
 - (D) 0.25M 炭酸ナトリウム 20 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、6M 塩酸 30 Bed Volumes、水 10 Bed Volumes、を順に通液した。

2-7. 沈殿法による鉍石酸浸出液のUR-50・RCSP128 漏出液（以下試料溶液と略記）
からの沈殿法によるヒ素の分離

2-7-1. 硫化水素ガスによる分離（硫化ヒ素沈殿法）

(A) 試料溶液 3 倍希釈液を用いた実験

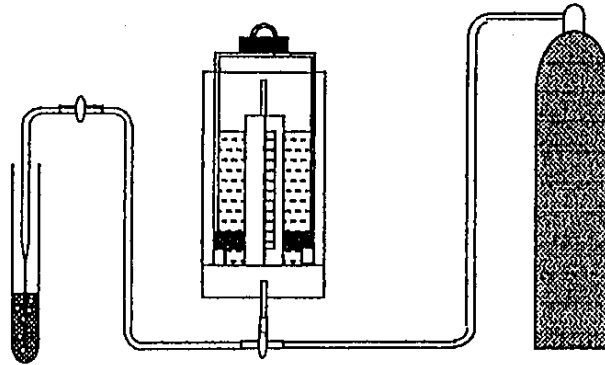
・装置



50ml三角フラスコに試料溶液10ml、イオン交換水20mlを入れ、攪拌しながら硫化水素ガスを10分間通じた。沈殿は一晚放置し、生成した沈殿をガラスフィルター(G4)でろ過した。その後0.3M塩酸で十分に洗浄した後、1M水酸化ナトリウム水溶液で溶解させ100mlとした。ろ液は、洗浄液と共に取り100mlとした。これらの溶液に含まれる金属イオン濃度を測定した。

(B) 試料溶液を用いての実験 (試験管サイズでの実験)

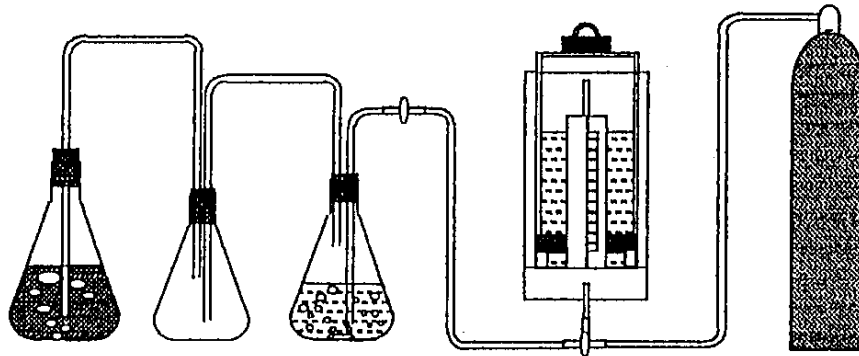
・装置



試験管 (内径17mm) に、試料溶液5ml を取り、硫化水素ガスをバスツールピペットの先から試験管に吹き込んだ。通気するガスはガスホルダーにて量り、その量は50, 75, 100, 200, 400, 600ml とした。通気において、要した時間を測定しながら行った。通気後、試験管の中身をガラスフィルター (G4) でろ過し、0.5M硫酸で洗浄した。ろ液は洗液と共に取り0.5M硫酸で50mlとした。沈殿は、1M水酸化ナトリウム水溶液で溶解させ、50mlとした。これらの溶液に含まれるヒ素濃度を測定した。

(C) 試料溶液を用いての実験 (多量の溶液を用いての)

・装置



500ml 容三角フラスコに、試料溶液450ml を入れ、ガラス管の先から硫化水素ガスを吹き込んだ。通気中はマグネチックスターラーにより攪拌を行った。50分通気したところで通気をやめ、ガラスフィルター (G4) でろ過しろ液中に含まれるヒ素の濃度を測定した。

3. 結果

3-1. 各樹脂の性能評価

使用したキレート樹脂の諸性能を表1に示した。

Table 1 Properties of chelating resins

Resins	Cc ¹⁾ (meq/g)	Cn ²⁾ (meq/g)	V _D ³⁾ (ml/g)	V _W ⁴⁾ (ml/g)	Swelling ⁵⁾ ratio	P content ⁶⁾ (mmol/g)
UR-50	6.0	0.86	1.35	1.80	1.33	
				5.60 ⁷⁾	4.15 ⁸⁾	
RCSP128	7.4	1.9	2.19	3.10	1.42	4.4

- 1) Specific surface area 2) Cation exchange capacity
3) Dry volume 4) Wet volume 5) Wet volume/Dry volume
6) Salt splitting capacity 7) Wet volume (Na-type)
8) Wet volume (Na-type)/Dry volume

3-2. 酸浸出液の分析

3-2-1. pH 滴定による酸濃度測定結果

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0.5Mであった。また、実測値を3-8(1)に示した。

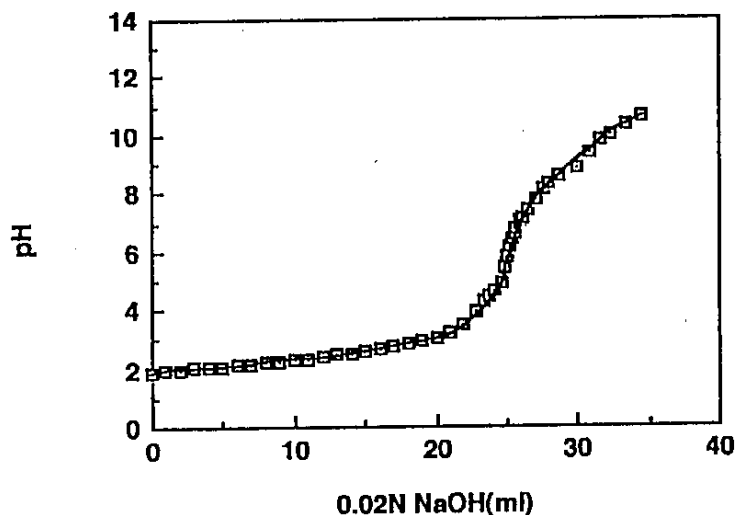


Fig. 3 pH titration curve of acid-extracted solution of uranium ore.

3-2-2. 主要金属イオン濃度測定結果

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

	As	Ni	U	Mo	Fe	Al
Concentration (ppm)	8552	5774	2423	229.4	935.2	543.7
(mol/l)	0.1141	0.0984	0.0102	0.0024	0.0167	0.0202

3-3. イミノ二酢酸型キレート樹脂 (UR-50) による鉍石酸浸出液からの モリブデンの分離

市販イミノ二酢酸型樹脂 Unicellex UR-50 (ユニチカ) を用いて、カラム操作によるモリブデンの他金属からの分離を検討した。(吸着・溶離方法は P 7 に示した) 吸着実験において、カラム漏出液中のモリブデン濃度は徐々に上がってくるので、カラム通液量は 20 Bed Volumes 程度とした。この時、ニッケル、ウラン、アルミニウムは、ほとんど吸着されないことが判った。鉄は、20% 程度吸着され、モリブデンは、90% 程度吸着された。

溶離実験において、吸着された、モリブデンとそのほかの金属の分離について検討した。

溶離法 (A) において、水酸化ナトリウム水溶液による溶離において、ほぼ完全にモリブデンが溶離されること、0.25M 炭酸ナトリウム水溶液で、ほとんど何も溶離されないこと、また、1M 塩酸では鉄の溶離が十分にできないことが判った。そのため、溶離法 (B) では、塩酸を 2M とし、炭酸ナトリウムによる溶離をやめた。また、溶離順を塩酸による溶離を先にし検討した。塩酸による溶離において、若干のモリブデンが溶離されるため、塩酸は、水酸化ナトリウムの後に通液することが好ましいということが判った。また、2M 塩酸でも鉄は十分に溶離されないことが判った。よって、溶離法 (D) においては、1M 水酸化ナトリウム水溶液 15 Bed Volumes の後、4M 塩酸 10 Bed Volumes を通液した。塩酸の通液は 10 Bed Volumes では不十分であったため、溶離法 (E) では、これを 15 Bed Volumes とした。この時、水酸化ナトリウム水溶液を 10 Bed Volumes 通液したところでモリブデンは、完全に溶離されていたので、溶離法 (F) では、水酸化ナトリウム水溶液の通液量を 10 Bed Volumes とした。この溶離法 (F) により、吸着された金属イオンは、完全に溶離され、カラムはリサイクルして使用することができる。各金属の破過曲線、溶離曲線を図 4~10 に示し、それより、求めた吸着量・溶離量を表 3, 4 に示した。また、実測値を、3-8 (2)~(8) に示した。

Table 3 Adsorption of elements

Column	Adsorption of elements (mmol/ml-R (%))				
	Ni	U	Mo	Fe	Al
1cc ①	0.101 (5.1)	0.015 (7.5)	0.042 (88.0)	0.085 (24.4)	0.017 (4.2)
②	0	0.001 (0.3)	0.043 (91.1)	0.088 (25.3)	0.005 (1.1)
5cc ①	0.017 (0.9)	0.010 (4.7)	0.045 (92.2)	0.083 (24.4)	0.012 (3.0)
②	0	0.005 (2.3)	0.042 (88.9)	0.062 (18.4)	0.008 (2.0)
③	0.002 (0.1)	0.002 (0.9)	0.046 (92.9)	0.063 (18.5)	0.013 (3.1)
④	0	0.005 (2.3)	0.043 (90.3)	0.078 (23.2)	0.004 (1.1)
⑤	0	0 (0.1)	0.043 (89.8)	0.054 (16.5)	0.003 (0.7)
⑥	0	0.001 (0.6)	0.043 (88.9)	0.054 (15.9)	0.001 (0.3)
⑦	0	0	0.042 (88.2)	0.062 (18.5)	0
⑧	0.002 (0.1)	0.002 (0.8)	0.042 (89.2)	0.065 (19.3)	0.002 (0.6)
⑨	0.018 (0.9)	0.004 (1.8)	0.044 (89.8)	0.058 (17.3)	0.024 (6.0)
⑩	0	0.003 (1.4)	0.043 (90.0)	0.055 (16.6)	0.004 (1.0)

Table 4 Elution of elements

Eluants Column	Elution of elements (mmol/ml-R (%))					
	Ni	U	Mo	Fe	Al	
1M NaOH	1cc①	0	0.001 (-)	0.043 (101.3)	0 (0.5)	0.019 (-)
	②	0	0.002 (-)	0.045 (104.4)	0 (0.3)	0.018 (-)
	5cc①	0.001 (-)	0.002 (-)	0.043 (97.1)	0.001 (1.4)	0.013 (-)
0.25M Na ₂ CO ₃	1cc①	0	0	0	0 (0.3)	0
	②	0	0.001 (-)	0	0	0.004 (-)
	5cc①	0	0.002 (-)	0	0 (0.1)	0
(A) 1N HCl	1cc①	0.001 (-)	0	0	0.055 (64.9)	0
	②	0.001 (-)	0	0	0.062 (70.8)	0.002 (-)
	5cc①	0.001 (-)	0.001 (-)	0	0.056 (66.9)	0
Total	1cc①	0.001 (-)	0.001 (-)	0.043 (101.3)	0.056 (65.7)	0.019 (-)
	②	0.001 (-)	0.003 (-)	0.045 (104.4)	0.063 (71.1)	0.023 (-)
	5cc①	0.002 (-)	0.004 (-)	0.043 (97.1)	0.057 (68.5)	0.009 (-)

* (-) は吸着量が少ないため正確な値が得られなかった。

		Elution of elements (mmol/ml-R (%))				
Eluants	Column	Ni	U	Mo	Fe	Al
	2N HCl 5cc②	0.003(-)	0.005(-)	0.004(8.5)	0.001(1.4)	0.003(-)
(B)	1M NaOH 5cc②	0.001(-)	0	0.041(98.7)	0.001(1.4)	0.007(-)
	Total 5cc②	0.004(-)	0.005(-)	0.045(107.3)	0.001(1.4)	0.010(-)
	1M NaOH 5cc③	0	0	0.047(100.4)	0.001(1.4)	0.005(-)
(C)	Na ₂ CO ₃ 5cc③	0	0.002(-)	0	0.001(1.4)	0.001(-)
	4N HCl 5cc③	0.003(-)	0	0	0.001(1.4)	0
	Total 5cc③	0.003(-)	0.002(-)	0.047(100.4)	0.001(1.4)	0.006(-)
	1M NaOH 5cc④	0.001(-)	0.001(-)	0.047(110.1)	0.001(1.4)	0.009(-)
(D)	4N HCl 5cc④	0.001(-)	0.002(-)	0	0.001(1.4)	0.001(-)
	Total 5cc④	0.003(-)	0.004(-)	0.047(110.1)	0.001(1.4)	0.010(-)
	1M NaOH 5cc⑤	0.001(-)	0.002(-)	0.057(106.0)	0.001(1.4)	0.006(-)
	⑥	0.001(-)	0.002(-)	0.045(104.8)	0.001(1.4)	0.006(-)
	⑨	0	0.001(-)	0.047(93.3)	0.001(1.4)	0.005(-)
	⑩	0	0.001(-)	0.047(98.8)	0.001(1.4)	0.004(-)
(E)	4N HCl 5cc⑤	0.002(-)	0.002(-)	0	0.001(1.4)	0
	⑥	0.002(-)	0.002(-)	0	0.001(1.4)	0
	⑨	0.003(-)	0.002(-)	0	0.001(1.4)	0
	⑩	0.002(-)	0.002(-)	0	0.001(1.4)	0
	Total 5cc⑤	0.003(-)	0.003(-)	0.057(106.0)	0.001(1.4)	0.007(-)
	⑥	0.003(-)	0.003(-)	0.045(104.8)	0.001(1.4)	0.007(-)
	⑨	0.003(-)	0.003(-)	0.047(93.3)	0.001(1.4)	0.005(-)
	⑩	0.002(-)	0.003(-)	0.047(98.8)	0.001(1.4)	0.004(-)
	1M NaOH 5cc⑦	0.001(-)	0.001(-)	0.047(110.8)	0.001(1.4)	0.006(-)
	⑧	0	0.001(-)	0.043(101.8)	0.001(1.4)	0.006(-)
(F)	4N HCl 5cc⑦	0.003(-)	0.002(-)	0	0.001(1.4)	0
	⑧	0	0.002(-)	0	0.001(1.4)	0
	Total 5cc⑦	0.003(-)	0.003(-)	0.047(110.8)	0.001(1.4)	0.006(-)
	⑧	0.003(-)	0.003(-)	0.043(101.8)	0.001(1.4)	0.006(-)

* (-) は吸着量が少ないため正確な値が得られなかった。

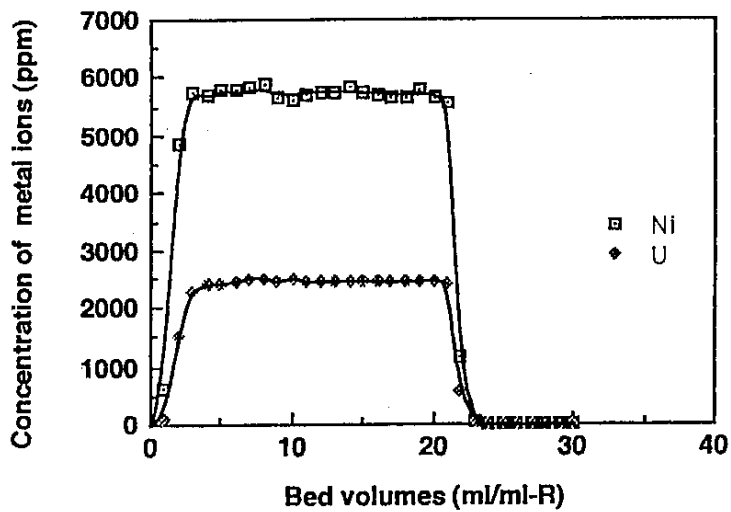
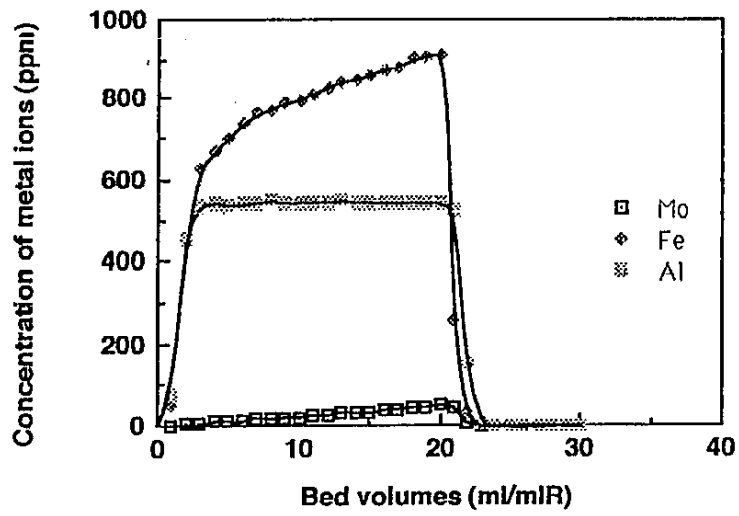


Fig. 4 Breakthrough curves by means of chelating resin
 Column : Unicellex UR-50 5ml, acid-extracted solution 100ml
 (space velocity $10h^{-1}$).

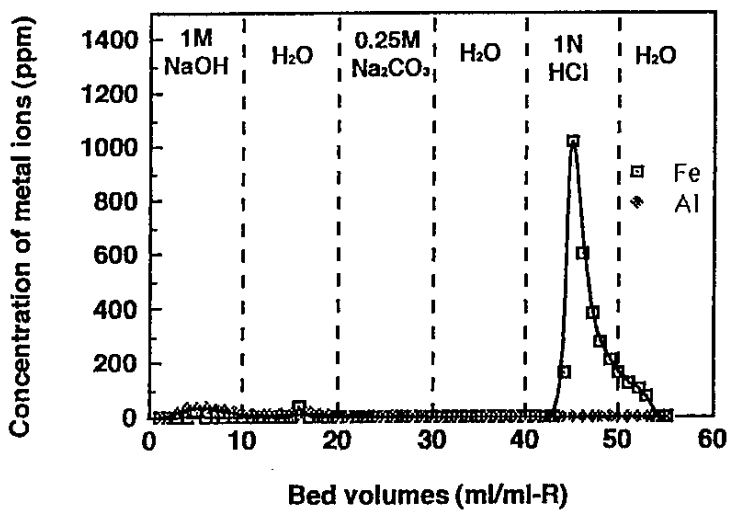
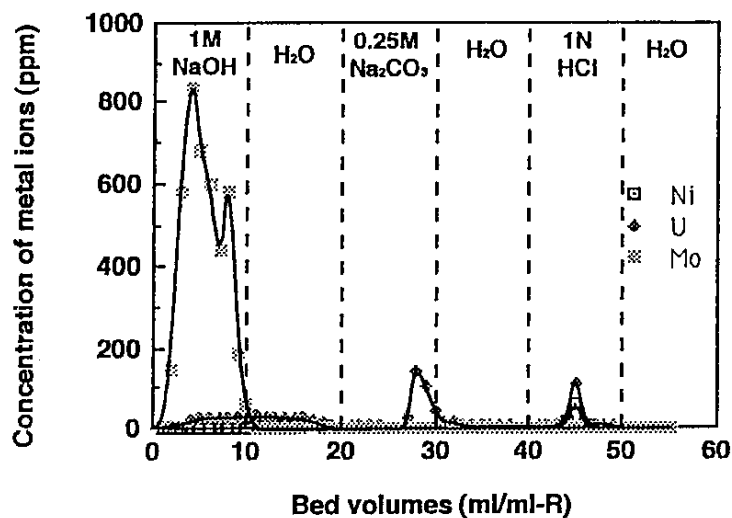


Fig. 5 Elution curves (A) by means of chelating resin
 Column : Unicellex UR-50 5ml, Space velocity of eluants
 and water was $3h^{-1}$.

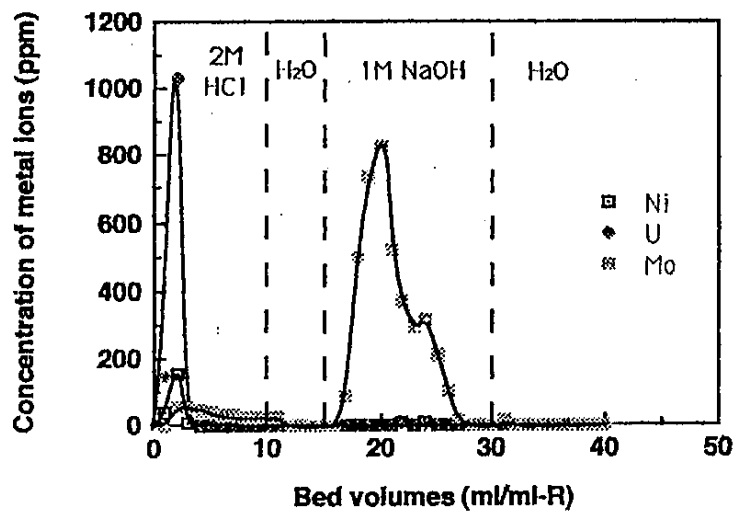
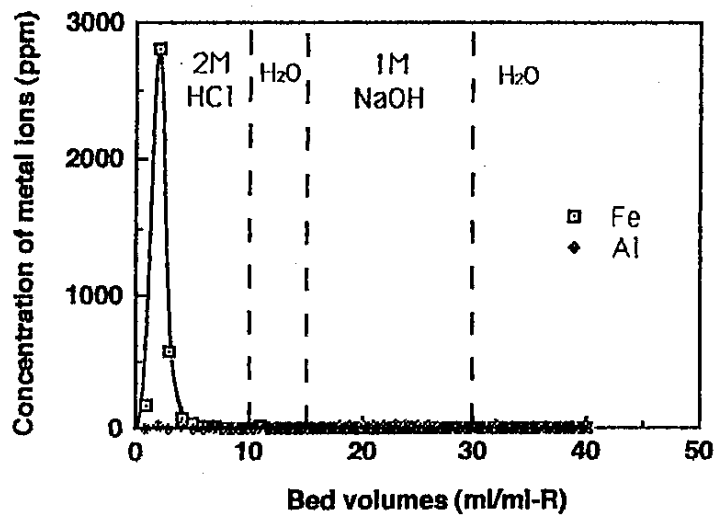


Fig. 6 Elution curves (B) by means of chelating resin

Column : Unicellex UR-50 5ml, Space velocity of eluants and water was $3h^{-1}$.

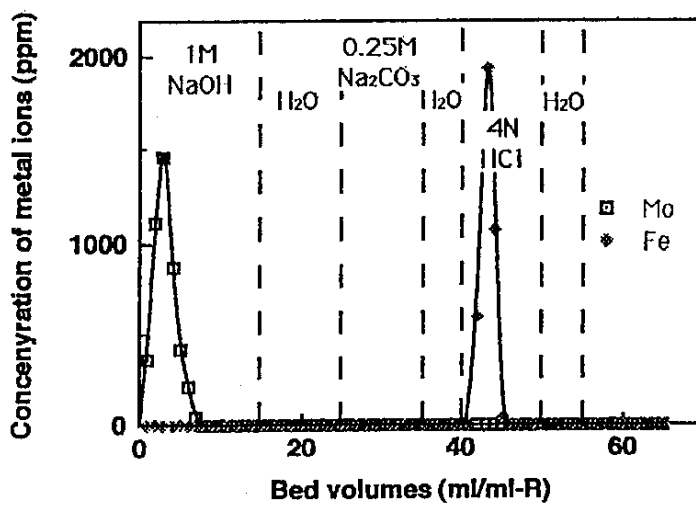
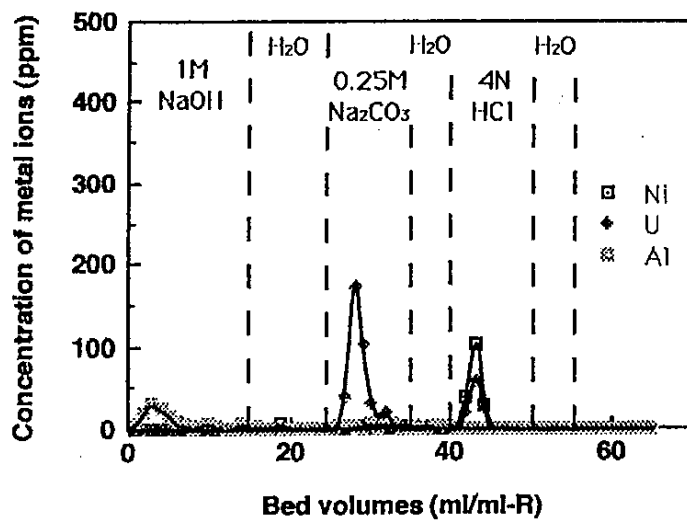


Fig. 7 Elution curves (C) by means of chelating resin

Column : Unicellex UR-50 5ml, Space velocity of eluants and water was $3h^{-1}$.

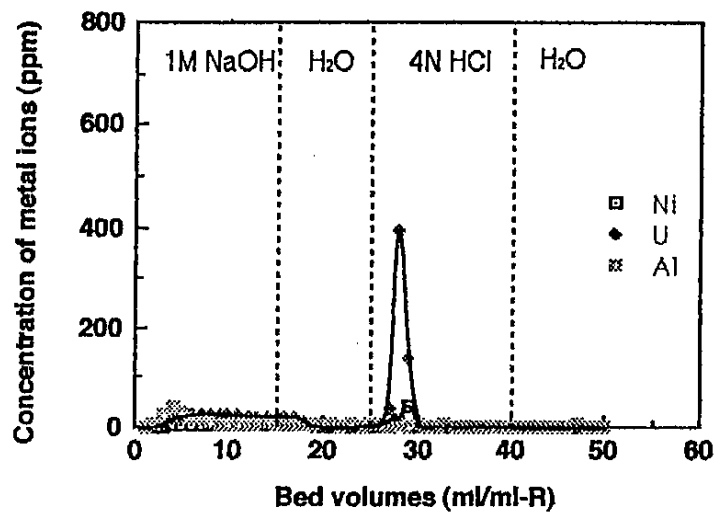
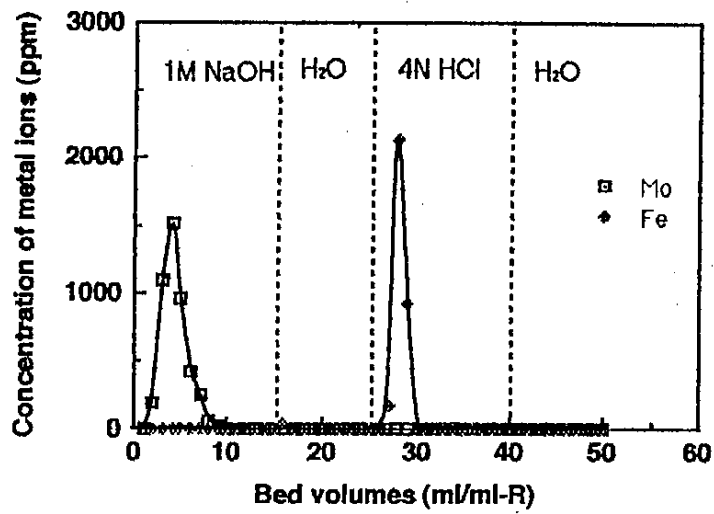


Fig. 8 Elution curves (D) by means of chelating resin

Column : Unicellex UR-50 5ml, Space velocity of eluants and water was $3h^{-1}$.

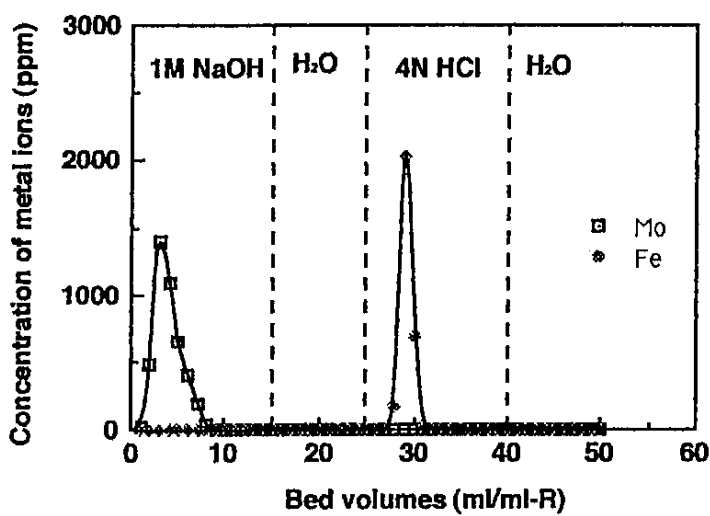
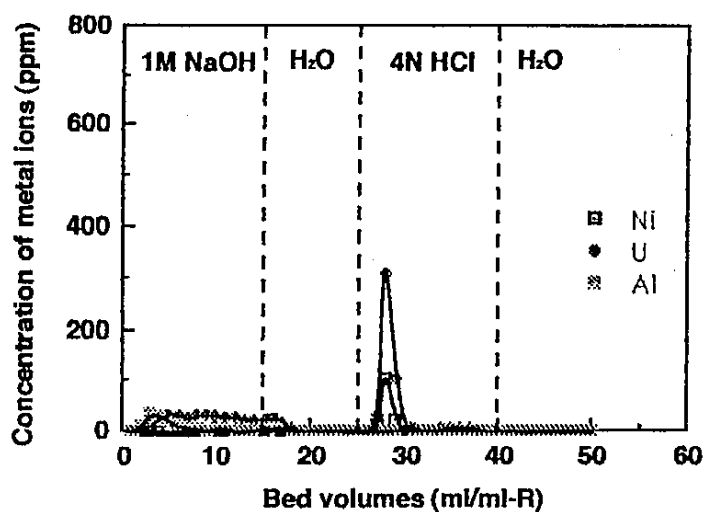


Fig. 9 Elution curves (E) by means of chelating resin

Column : Unicellex UR-50 5ml, Space velocity of eluents
and water was $3h^{-1}$.

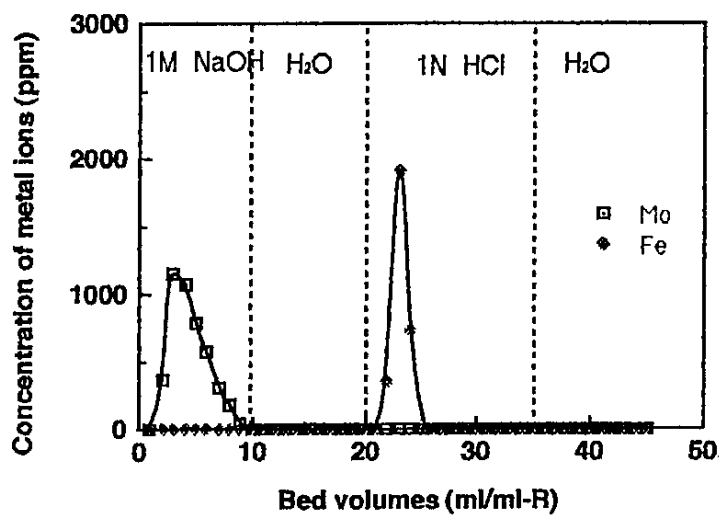
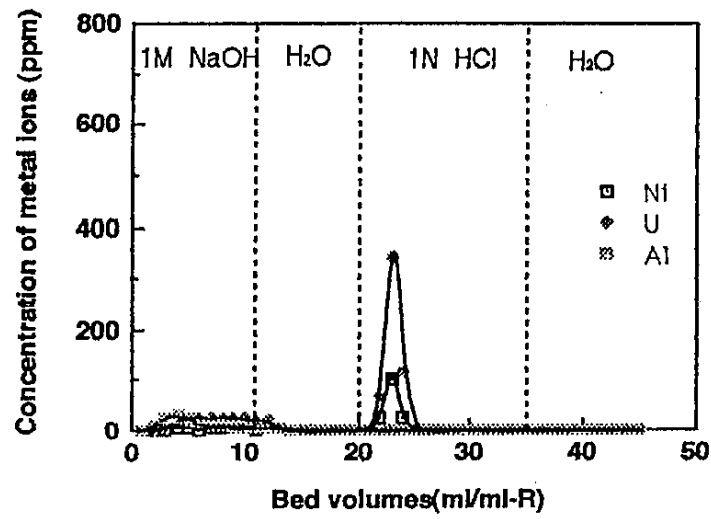


Fig. 10 Elution curves (F) by means of chelating resin
 Column : Unicellex UR-50 5ml, Space velocity of eluants
 and water was $3h^{-1}$.

3-4. 酸浸出液のUR-50 漏出液の分析

3-4-1. pH 滴定による酸濃度測定結果

酸浸出液のUR-50 漏出液を10倍に希釈した溶液のpH滴定曲線を図11に示した。これより、酸濃度を求めた結果、酸濃度は0.45Mであった。また、実測値を3-8(9)に示した。

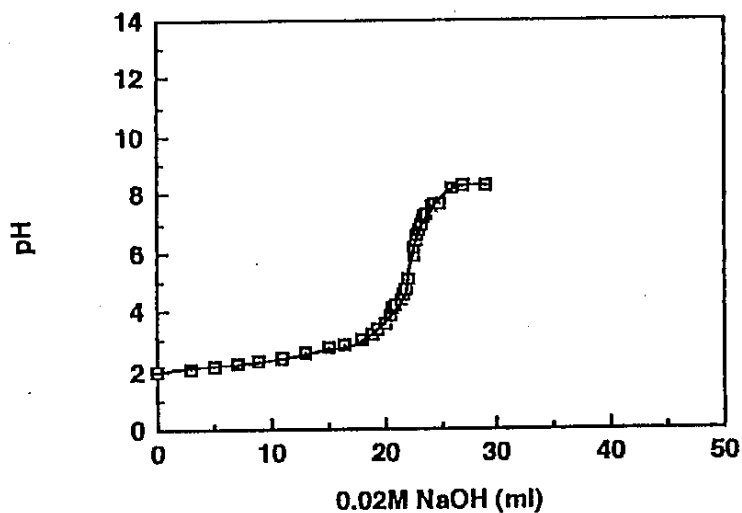


Fig. 11 pH titration curve of the acid-extracted solution passed through the UR-50 column

3-4-2. 主要金属イオン濃度測定結果

酸浸出液のUR-50 漏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5に示した。ウラン、ニッケル、ヒ素が主要金属イオンとして含まれている。

Table 5 Result of analysis of the acid-extracted solution passed through the UR-50 column

	As	Ni	U	Mo	Fe	Al
Concentration (ppm)	7817	5130	2132	20.9	695.9	478.2
(mol/l)	0.10	0.089	0.009	0.0002	0.012	0.018

3-5. ホスホン酸型キレート樹脂 (RCSP128) による酸浸出液のUR-50 漏出液からのウランの分離

ホスホン酸型キレート樹脂 RCSP128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。(吸着・溶離方法はP 8に示した)

吸着実験①において、ニッケルは、ほとんど吸着されず、モリブデンは強く吸着された。鉄、アルミニウムは、若干量吸着された。また、ウランは、30 Bed Volumesの酸浸出液を通液した時、16 Bed Volumes通液したところでウランの濃度が10ppm を越えた。よって、吸着実験②では、通液量を15 Bed Volumesとした。この時ウランは99%程度吸着された。また、両実験を通じての鉄の漏出濃度は一定となっている。これは3価の鉄が選択的に吸着されたためと思われる。

溶離実験において、吸着されたウランとそのほかの金属の分離について検討した。

溶離法(A)において、0.25M 炭酸ナトリウム水溶液を20 Bed Volumes通液することでウランはほぼ完全に溶離された。続いてカラム再生のため6M塩酸を15 Bed Volumes通液したが、完全に再生することができなかつたので、溶離法(B)では6N塩酸を25 Bed Volumes通液した。しかし、これでもまた、完全に溶離することができなかつたので溶離法(D)では6M塩酸を30 Bed Volumes通液した。溶離法(C)では、溶離液の通液順を変えたが、鉄の溶離とウランの溶離が同時であったのでこの方法で分離をすることはできないことがわかつた。これらの実験から、溶離法(D)が最も適していることがわかつた。この方法で、カラムは再生され、リサイクルして使用することができる。各金属の破過曲線、溶離曲線を図12~17に示し、それより求めた吸着量・溶離量を表6, 7に示した。また、実測値を、3-8(10)~(15)に示した。

Table 6 Adsorption of elements

Column	Elution of elements (mmol/ml-R (%))				
	Ni	U	Mo	Fe	Al
1cc①		0.232 (81.6)	0.003 (50.9)	0.143 (38.5)	0.025 (4.4)
②		0.212 (82.6)	0.004 (63.2)	0.147 (42.2)	0.025 (5.0)
③		0.209 (81.3)	0.004 (60.8)	0.154 (43.4)	0.037 (7.2)
④		0.204 (81.4)	0.004 (64.9)	0.153 (43.7)	0.029 (6.0)
⑤		0.202 (81.3)	0.004 (60.3)	0.148 (43.2)	0.010 (2.1)
⑥		0.201 (74.9)	0.004 (64.2)	0.163 (43.0)	0.032 (6.1)
⑦		0.194 (76.0)	0.004 (57.5)	0.152 (43.0)	0.015 (3.0)
5cc⑤	0 (0.007)	0.133 (99.9)	0.003 (84.5)	0.089 (47.0)	0.040 (14.9)

Table 7 Elution of elements

		Elution of elements (mmol/ml-R (%))			
Eluants	Column	U	Mo	Fe	Al
	0.25M Na ₂ CO ₃ 1cc①	0.233(100.3)	0.003(92.9)	0.001(0.3)	0.011(-)
(A)	6N HCl 1cc①	0	0	0.138(96.3)	0.002(-)
	Total 1cc①	0.233(100.3)	0.003(92.9)	0.138(96.6)	0.014(-)
	0.25M Na ₂ CO ₃ 1cc②	0.213(100.4)	0.002(66.7)	0	0.022(-)
	③	0.210(100.8)	0.003(88.6)	0	0.011(-)
(B)	6N HCl 1cc②	0 (0.2)	0	0.150(103.2)	0.007(-)
	③	0 (0.2)	0	0.156(101.5)	0.004(-)
	Total 1cc②	0.213(100.7)	0.002(66.7)	0.150(103.2)	0.030(-)
	③	0.210(100.8)	0.003(88.6)	0.156(101.5)	0.015(-)
	6N HCl 1cc④	0.188(91.9)	0.002	0.154(100.8)	0.019(-)
	⑤	0.176(87.4)	0.003	0.149(100.1)	0.026(-)
	⑥	0.178(92.6)	0.002	0.149(97.1)	0.015(-)
(C)	0.25M Na ₂ CO ₃ 1cc④	0.013(6.2)	0	0	0
	⑤	0.025(12.5)	0.001	0	0
	⑥	0.015(7.6)	0.001	0	0
	Total 1cc④	0.200(98.1)	0.002(68.4)	0.154(100.8)	0.019(-)
	⑤	0.202(99.9)	0.004(82.4)	0.149(100.1)	0.026(-)
	⑥	0.195(100.2)	0.003(80.5)	0.149(97.1)	0.015(-)
	0.25M Na ₂ CO ₃ 5cc⑤	0.139(104.1)	0.002(82.9)	0	0.026(-)
(D)	6N HCl 5cc⑤	0.003(1.9)	0	0.086(94.6)	0.007(-)
	Total 5cc⑤	0.142(106.0)	0.002(82.9)	0.086(94.6)	0.033(-)

* (-) は吸着量が少ないため正確な値が得られなかった。

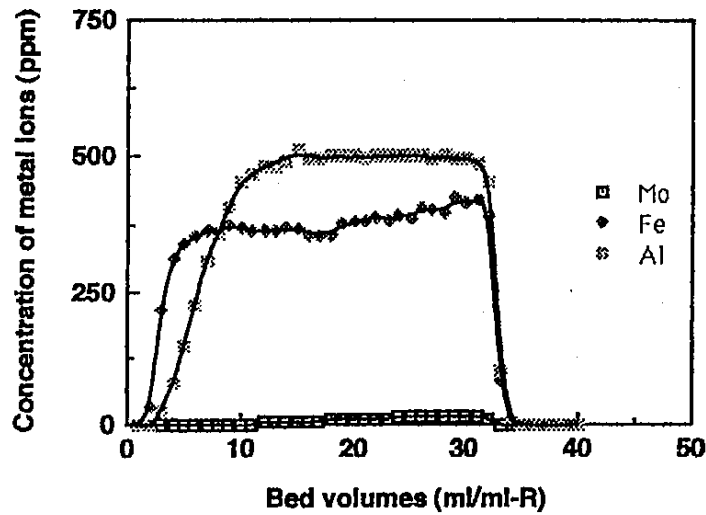
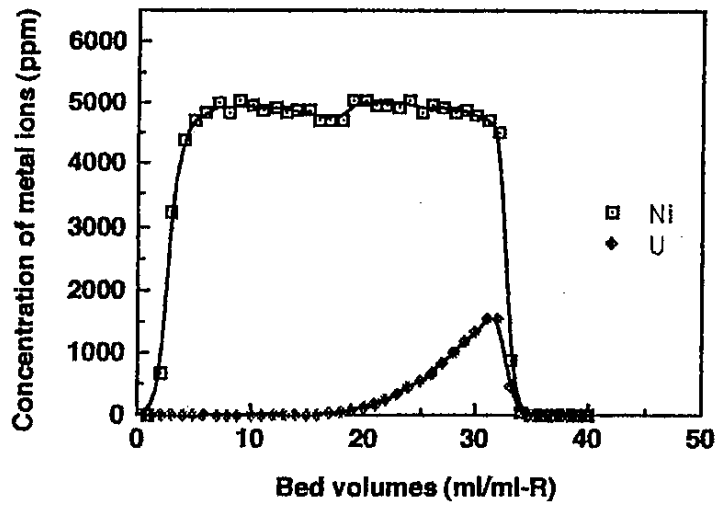


Fig. 12 Breakthrough curves by means of chelating resin
 Column : RCSP128 1ml, the acid-exudate passed through
 the UR-50 column 30ml (space velocity 10h^{-1}).

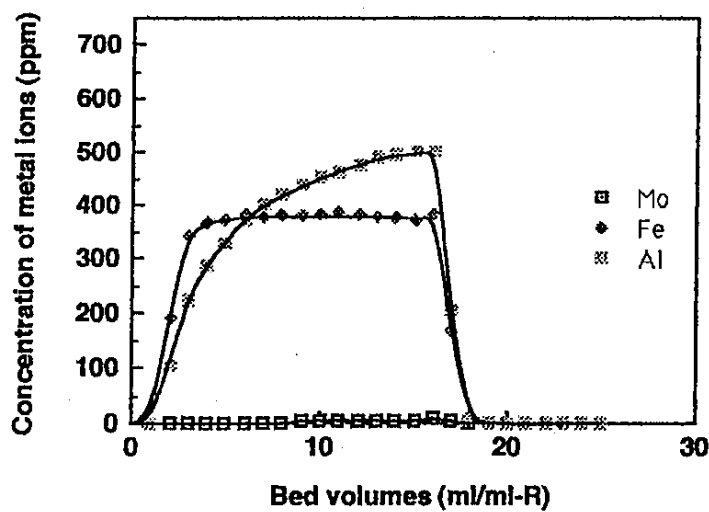
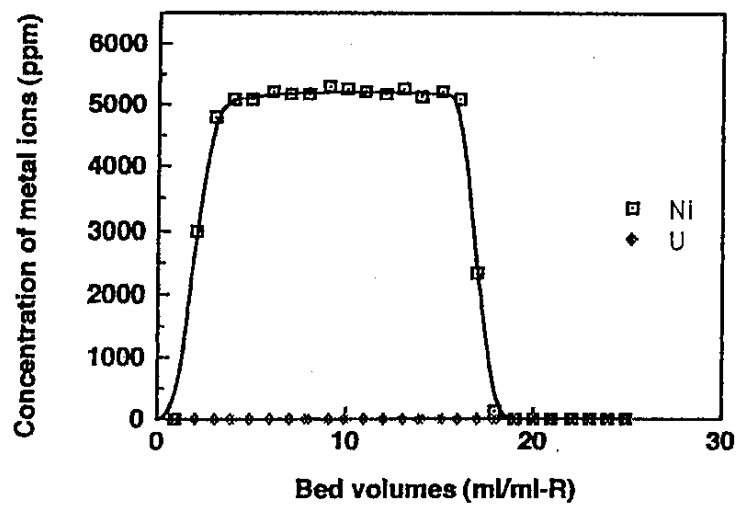


Fig. 13 Break through curves by means of chelating resin
 Column : RCSP128 5ml, the acid-exudate passed through
 the UR-50 column 75ml (space velocity $10h^{-1}$).

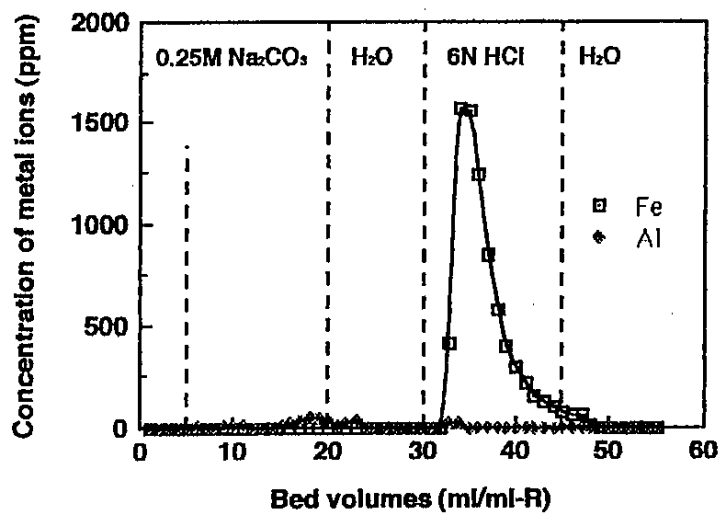
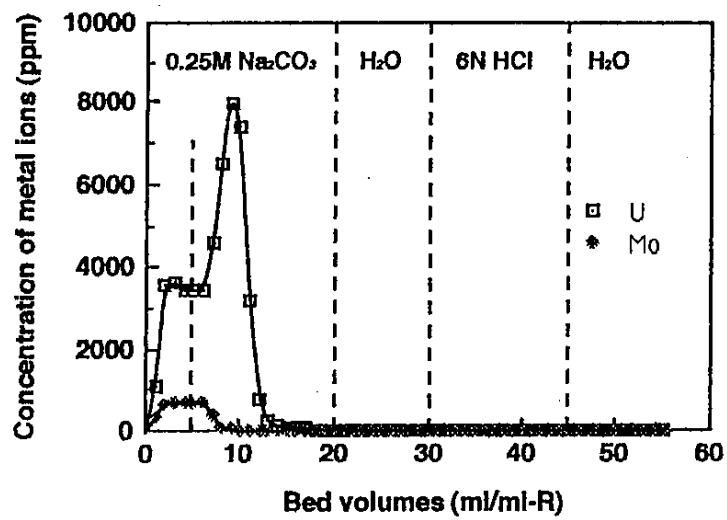


Fig. 14 Elution curves (A) by means of chelating resin
 Column : RCSP128 1ml, Space velocity of eluant
 and water was $3h^{-1}$.

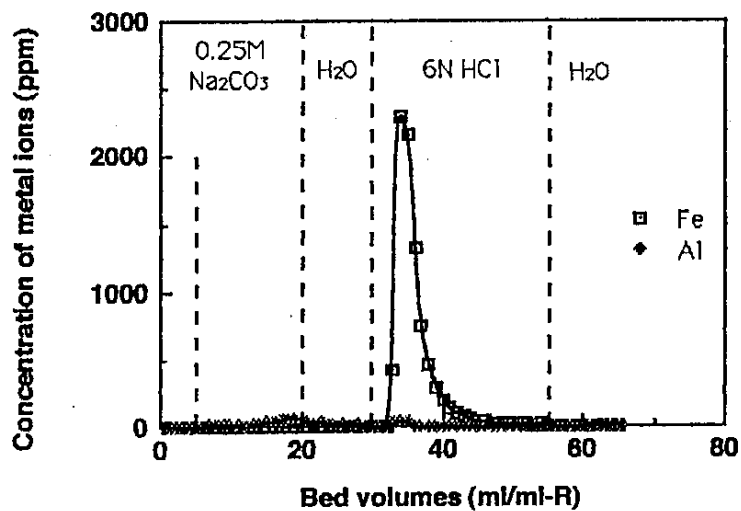
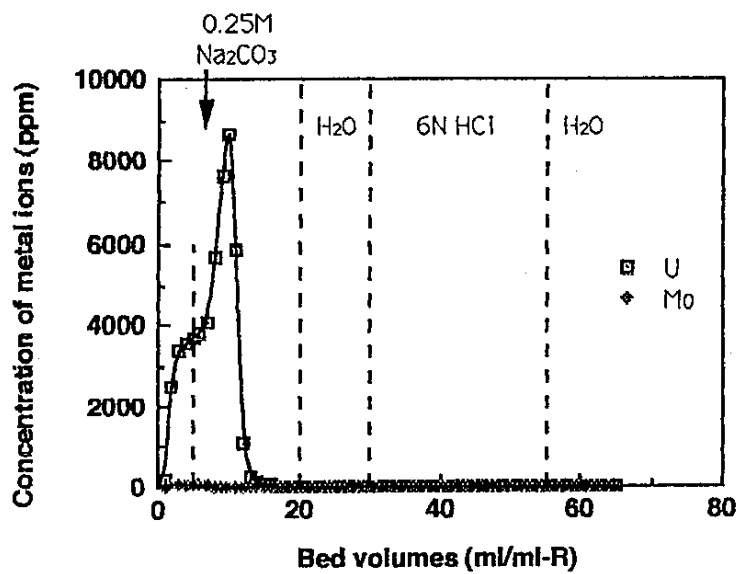


Fig. 15 Elution curves (B) by means of chelating resin
Column : RCSP128 5ml, Space velocity of eluant
and water was 3h⁻¹.

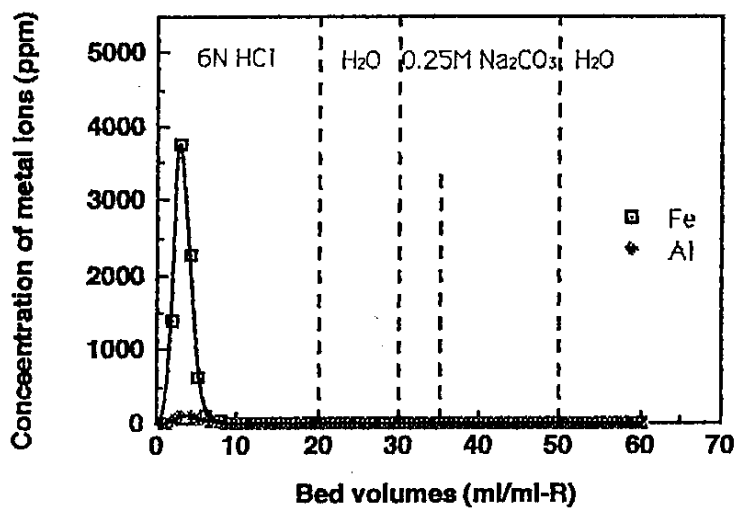
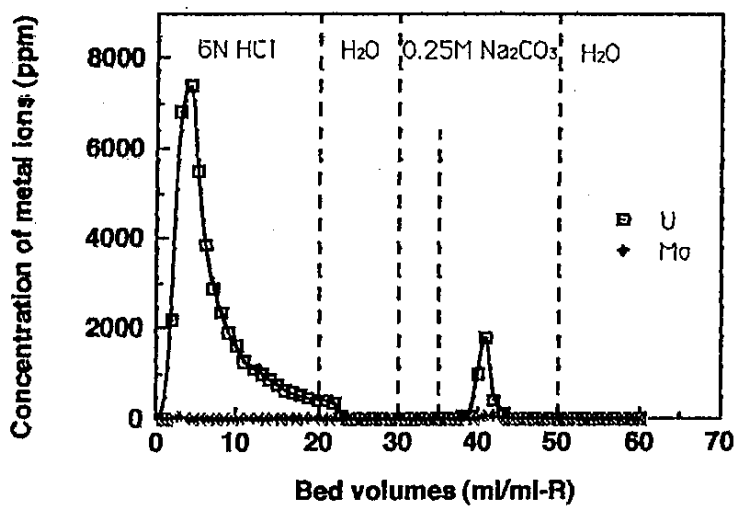


Fig. 16 Elution curves (C) by means of chelating resin
 Column : RCSP128 5ml, Space velocity of eluant
 and water was $3h^{-1}$.

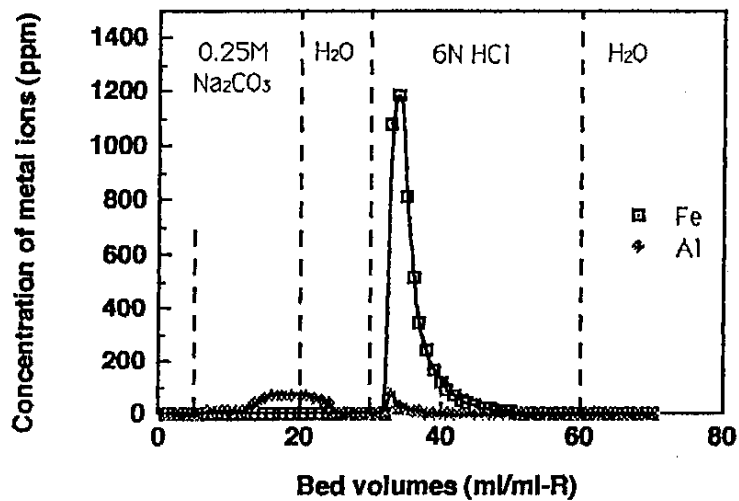
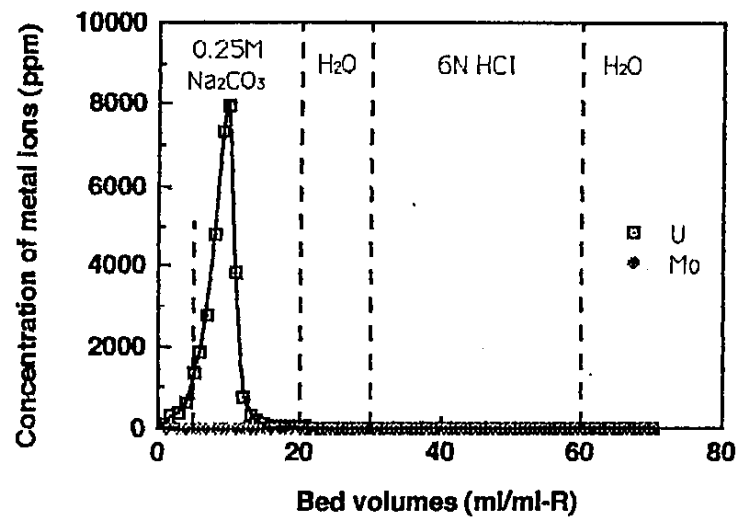


Fig. 17 Elution curves (D) by means of chelating resin
 Column : RCSP128 5ml, Space velocity of eluant
 and water was $3h^{-1}$.

3-6. 酸浸出液のUR-50・RCSP128 漏出液の分析

3-6-1. pH 滴定による酸濃度測定結果

酸浸出液のUR-50・RCSP128 漏出液を10倍に希釈した溶液のpH滴定曲線を図18に示した。これより、酸濃度を求めた結果、酸濃度は0.44Mであった。また、実測値を3-8(16)に示した。

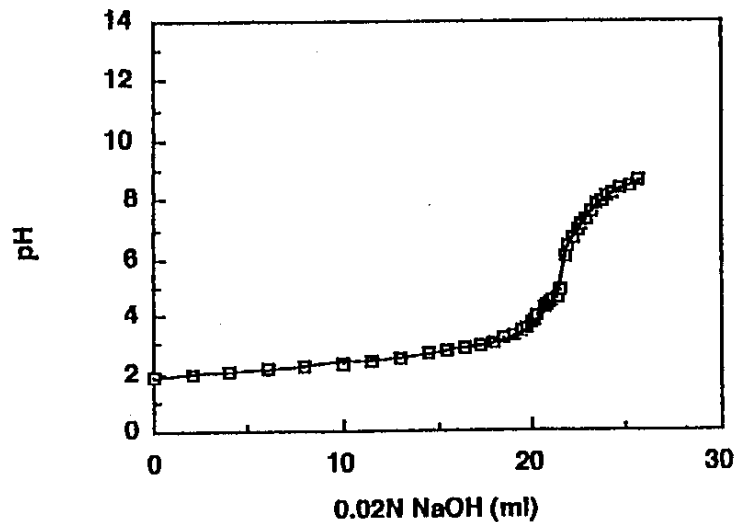


Fig. 18 pH titration curve of the acid-extracted solution passed through the UR-50 column and RCSP128 column

3-6-2. 主要金属イオン濃度測定結果

酸浸出液のUR-50・RCSP128 漏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8に示した。ニッケル、ヒ素が主要金属イオンとして含まれている。

Table 8 Result of analysis of the acid-extracted solution passed through the UR-50 column and RCSP128 column

	As	Ni	U	Mo	Fe	Al
Concentration (ppm)	7415	4997	3.1	2.8	348.4	387.8
(mol/l)	0.099	0.085	0.00001	0.00003	0.006	0.014

3-7. 酸浸出液のUR-50・RCSP128 漏出液からのヒ素の沈殿法による分離

酸浸出液のUR-50・RCSP128 漏出液の主要成分であるニッケルとヒ素の分離について検討した。予備実験により、キレート樹脂によるヒ素の分離はヒ素が高濃度であるため十分にできなかつたこと、また、アルカリによる水酸化ニッケルの沈殿分離はヒ素が共沈してしまうこと、硫化ナトリウムによる硫化ヒ素の沈殿分離は、ヒ素が完全に沈殿しないこと、溶液の酸性が損なわれることなどがわかつた。そのため、硫化水素による硫化ヒ素の沈殿分離について検討した。

3-7-1. 試料3倍希釈液を用いた実験

多量のヒ素が含まれているため、3倍に希釈し実験を行った。生成した沈殿を1M水酸化ナトリウムに溶解した溶液、および、ろ液について、金属イオン濃度を測定した結果を表9に示す。(値は、未希釈の状態に換算したものを記載した。)結果から、ヒ素とニッケルがほぼ分離できることがわかつた。

Table 9 Analyses of precipitation and filtrate

	Concentration of elements (ppm)					
	As	Ni	U	Mo	Al	Fe
filtrate	360	6068.5	12.3	0.2	516.9	516.4
precipitation	8202	16.6	0.9	12.7	0	15.5

3-7-2. 試験管サイズでの実験

通気量・通気時間に対するろ液・沈殿中のヒ素の分析結果を表10に示す。
この結果から、ヒ素の量 ($7415 \times 5 / 74.92 \times 1000 = 0.49 \text{mmol}$) に対し硫化水素ガス
100ml 以上 ($100/22.4 = 4.46 \text{mmol}$)、約10倍量通気することでヒ素を分離することが
できた。

Table 10 Analyses of precipitation and filtrate

H ₂ S gas (ml)	Times	Filtrate (ppm)	Precipitation (ppm)
50	51sec.	2344	3474
50	3min. 9sec.	2015	3774
75	2min. 35sec.	1107	5479
75	3min. 0sec.	382	5997
100	4min. 8sec.	12	5815
100	2min. 54sec.	5	5788
200	5min. 23sec.	12	5913
400	6min. 52sec.	19	5897
600	7min. 17sec.	5	7275

3-7-3. 多量の溶液を用いての実験

多量の溶液 (450ml) を用いての沈殿生成において、50分後にろ過した時のろ液と、そのろ液に更に70分通気 (120分通気) した後ろ過した液に含まれるヒ素濃度を測定した。50分通気後は64ppm、120分通気後は0ppmであった。

次に、260ml を用いて同様に、155分通気した後のヒ素濃度は6ppmであった。
このことから、ヒ素を完全に除去するには、一度沈殿を取り除いた後、通気した方が
良いと思われる。

4. 総括

昨年度までに、酸浸出液をホスホン酸基を有するHR型キレート樹脂RCSPを充填したカラムに通液することにより、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ことが明らかになった。また、RCSPに吸着されたウランとモリブデンの溶離について検討したところ、 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 炭酸ナトリウム水溶液によりウランおよびモリブデンがともに100%溶離されるが、これらを完全に分離することは困難であった。以上の成果を基礎に、本年度はウランとモリブデンの分離回収、およびヒ素とニッケルの分離について詳細に検討し以下の結果を得た。

1. アミン-N-ポリ酢酸基を有するキレート樹脂が酸性溶液からモリブデンを選択的に吸着するという報告(日化、1983、pp.363-367)に着目し、ウランとモリブデンの分離を検討した。酸浸出液をH型のUnicellex UR-50(ユニチカ性、フェノール樹脂を基体とするアミン-N-ポリ酢酸型キレート樹脂)を充填したカラムに通液することにより、モリブデンと若干量の鉄が吸着されるが、他の金属は吸着されないことが明らかになった。吸着されたモリブデンおよび鉄は溶離剤を選択することにより定量的に分離可能になった。すなわち、モリブデンは樹脂床の10倍量の $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム水溶液を通液することにより100%溶離された。カラムの水洗につづいて、樹脂のH形への再生を兼ねて樹脂床の15倍量の $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩酸を通液することにより、鉄も100%溶離されることがわかった。モリブデンの除去率は、酸浸出液の通液量が樹脂床体積の20倍以下の場合、90%以上であった。しかし、Unicellex UR-50は、Na形の湿潤容積がII形のその約2倍と膨潤収縮が大きく、カラム操作上問題があることを認めた。

2. Unicellex UR-50に充填したカラムに通液した酸浸出液を、H型のRCSPを充填したカラムに通液し、各金属イオンの吸着挙動を検討した。樹脂床の体積によって漏出容量に若干の差異が認められたが、樹脂床体積の15~20倍量の通液までは、ウランが定量的に吸着されることがわかった。ほかに、残存モリブデン、鉄ならびにアルミニウムが若干量吸着された。吸着された金属の溶離性を検討したところ、 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 炭酸ナトリウム水溶液によりウランおよびモリブデンが定量的に溶離され、若干遅れてアルミニウムが溶離されることがわかった。また、再生を兼ねた $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩酸の通液により、鉄およびアルミニウムも完全に溶離可能であった。以上の検討により、ウランへのモリブデンの混入率を低くするには、前段階でのモノリブデンの吸着率を向上させる必要があることが明らかになった。

3. RCSPカラム通液後の主要残存金属であるヒ素とニッケルの相互分離について検討した。酸浸出液を前記2種のキレート樹脂カラムに通液した後でも、酸濃度がほとんど変化しないことに注目し、RCSPカラム通液後の酸浸出液に硫化水素を直接通気する方法すなわち沈殿法による分離を検討した。この方法により、ヒ素は定量的に硫化物として沈殿するが、ニッケルは沈殿せず液相に残存することがわかった。

以上、本年度は、モリブデン、ウラン、ニッケルならびにヒ素について、それぞれを高純度で分離回収する方法を確立することができた。今後、湿潤体積の変化が少なくモリブデンに対する吸着容量も大きいアミン-N-ポリ酢酸型樹脂の探索を行うとともに、あわせてニッケルの回収に適する樹脂についての検討も行いたい。