

# 湿式リン酸からのウラン回収技術開発

—OPPA-D2EHPA-TOPOによる抽出試験—

昭和57年12月

動力炉・核燃料開発事業団  
資源開発部 鉍石試験室

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。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団  
技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

湿式リン酸からのウラン回収技術開発  
— OPPA-D2EHFA-TOPOによる抽出試験 —

期 間 昭和 53 年 1 月～昭和 54 年 3 月

目 的 動力炉・核燃料開発事業団が研究開発した特許発明特許出願番号 昭 52-42968 発明の名称「湿式リン酸からウラン回収方法に係る湿式リン酸より混合溶媒抽出プロセスによるウラン回収技術」（動燃プロセスという）の実用化のための研究開発を行う。

要 旨 動燃プロセスの実用化を目的として、小型ミキサーセトラー、ミニカラム、パイロットプラントを運転し湿式リン酸からウランを回収する商業プラントの建設に必要な技術を開発するため研究を実施した。ここに技術開発のための基礎試験及び運転結果について報告する。

## 目 次

§ 1. 概 要 .....	1
§ 2. 抽出剤の開発 .....	2
2-1) OPFA濃度と6価ウラン抽出率との関係 .....	2
2-2) D2EHPA濃度及びTOPO濃度と4価ウラン, 6価ウランの抽出率の関係 .....	3
2-3) TOPO濃度と抽出率 .....	4
2-4) 0.75 <sup>M</sup> OPFAと抽出率 .....	5
2-5) OPFAのモノエステルとジエステルの検討 .....	6
2-6) 希釈剤の検討 .....	7
2-7) 抽出剤組成の再検討 .....	9
§ 3. 逆抽出剤の開発 .....	10
3-1) 逆抽出液の弗酸濃度と逆抽出率 .....	10
3-2) 逆抽出液のリサイクル使用 .....	10
3-3) 弗酸の等温平衡線 .....	12
3-4) 還元用鉄の検討 .....	12
3-5) 逆抽出液中のFe <sup>2+</sup> 酸化速度 .....	13
3-6) 逆抽出におけるFe <sup>2+</sup> 消費量 .....	14
§ 4. 試験装置 .....	15
4-1) 小型ミキサーセトラー .....	15
4-2) 小型カラム .....	16
4-3) パイロットプラント .....	17
§ 5. ミキサーセトラーによる逆抽出工程の連続運転 .....	20
§ 6. 小型カラムによる試験 .....	23
§ 7. パイロットプラントによる実証試験 .....	25
§ 8. 溶媒分析法の確立 .....	27
§ 9. 経済的評価 - 試算 .....	29
§ 10. 総 括 .....	32

## § 1. 概 要

リン鉱石は産地によって差はあるが、約 100 mg/kg 程度のウランが含まれている。世界で毎年生産されるリン酸肥料中のウラン総量は約 20,000 トンと推定される。

このウランを副産物として回収できれば安く、ウランを供給することができる。

リン鉱石浸出工程から得られるリン酸溶液中のウランは 4 価と 6 価が等量存在することが予想される。

このウランを還元又は酸化の操作をしないでそのままの状態でも回収できれば工程の簡略化及びコストダウンができる。そして、リン酸工場の規模が一般に小さい日本ではそれに応じた回収法と設備を同時に考える必要がある。

我々はリン酸溶液中の 4 価及び 6 価のウランを良く抽出する溶媒を探索し、さらに 4 価と 6 価のウランを同時に回収する目的で抽出率のよいものを探索した。

最もよい溶媒として OPPA-D2EHPA-TOPO の混合溶媒を開発した。

混合溶媒を用いて小型ミキサーセトラ、ミニカラム、パイロットプラント（パルスカラム）の装置を使って検討した。

---

OPPA = オクチルフェニルリン酸

D2EHPA = ジースエチルヘキシルリン酸

TOPO = トリオクチルホスフィンオキシド

## § 2. 抽出剤の開発

4 価ウランの抽出剤である OPPA と 6 価ウランの抽出剤である D2EHPA-TOPO を混合した溶媒を用いれば 4 価と 6 価のウランを同時に抽出することが可能であると考えられる。

抽出率が  $O/A=1/3$  ,  $40^{\circ}\text{C}$  と, 一段抽出率 60% 以上を目標に溶媒組成を検討した。

しかしながら, 4 価のウラン抽出率を高めるために, OPPA の濃度をあげると D2EHPA により 6 価のウランの抽出が阻害される。又逆も同様である。

目標の抽出率を得るためには抽出剤濃度が高く粘度が高い組成になった。

### 2-1) OPPA 濃度と 6 価ウラン抽出率の関係

D2EHPA-TOPO 濃度を一定にして OPPA 濃度を変化させ, 酸化リン酸から 6 価のウランを抽出すると Fig-1 に示すように OPPA は 6 価ウランの抽出を阻害する。

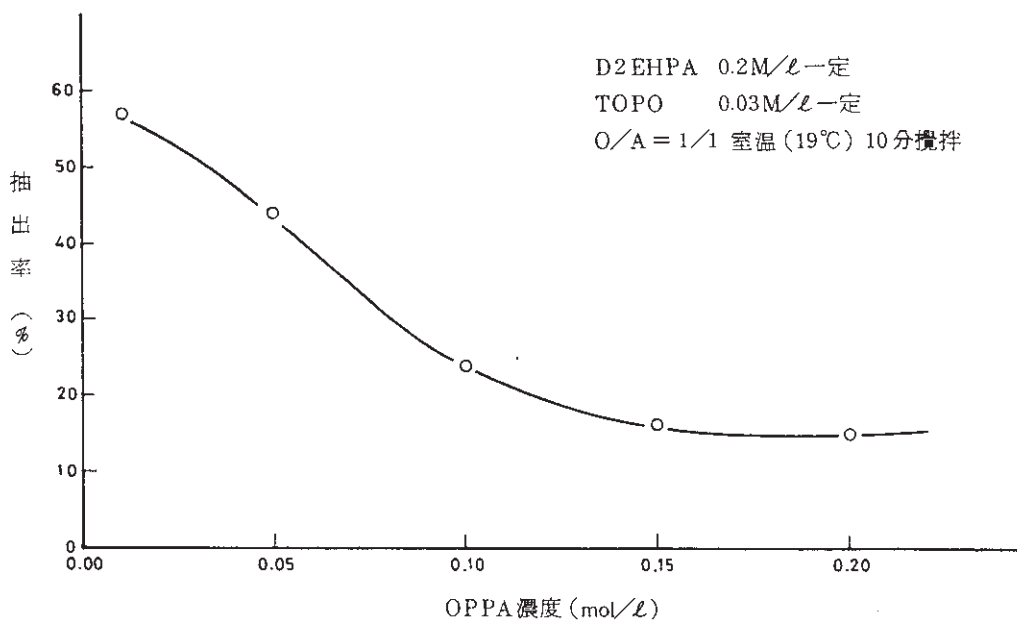


Fig-1 OPPA 濃度と  $\text{U}^{6+}$  抽出率

2-2) D2EHPA 濃度及び TOPO 濃度と 4 価ウラン, 6 価ウランの抽出率の関係

D2EHPA 濃度を変化させ酸化リン酸及び還元リン酸からの抽出率の変化を Fig-2 に,  
TOPO 濃度を変化させ酸化リン酸及び還元リン酸からの抽出率の変化を Fig-3 に示した。  
D2EHPA 及び TOPO は 4 価のウランの抽出を阻害している。

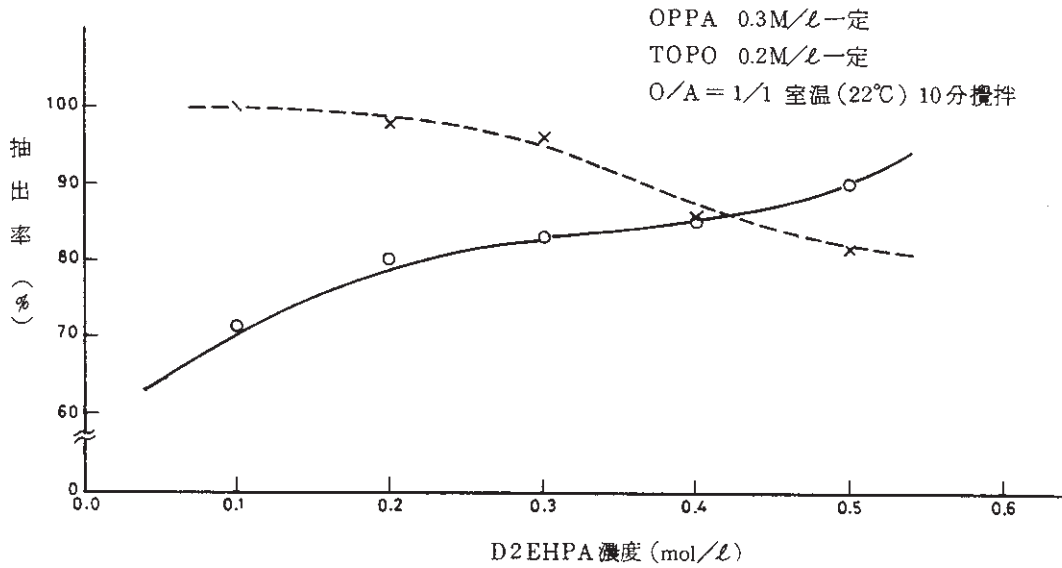


Fig-2 D2EHPA 濃度と U<sup>4+</sup>, U<sup>6+</sup> 抽出率

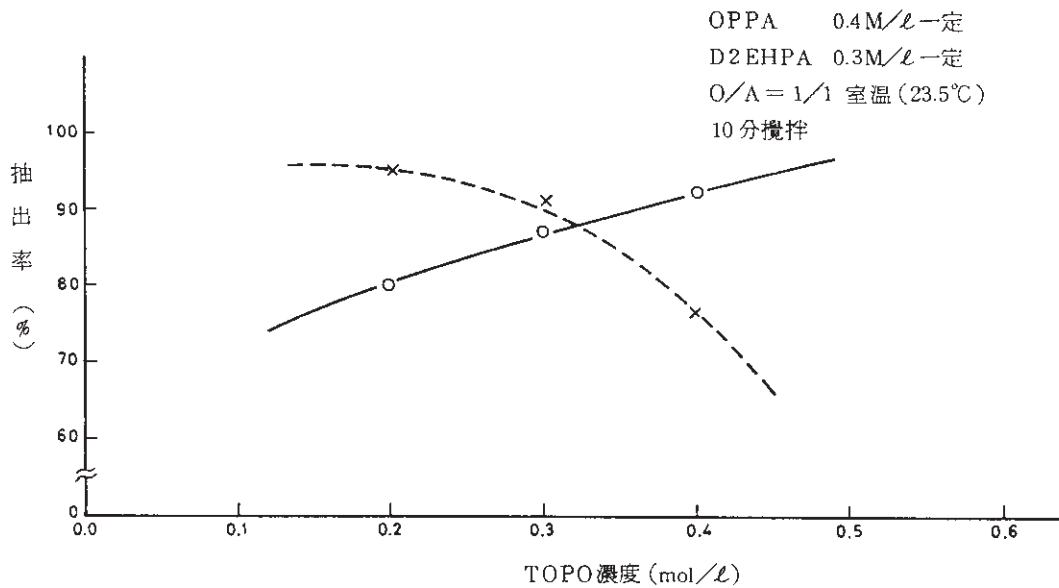


Fig-3 TOPO 濃度と U<sup>4+</sup>, U<sup>6+</sup> 抽出率

### 2-3) TOPO濃度と抽出率

OPPA-D2EHPAを0.4M-0.2MにしてTOPO濃度を変化させ、酸化リン酸、還元リン酸及び $U^{6+}/U^{4+} = 1/1$ リン酸からのウラン抽出率をFig-4に示した。

結果は酸化リン酸と還元リン酸の抽出率の平均と $U^{6+}/U^{4+} = 1/1$ リン酸の抽出率がほぼ一致している。

抽出率は $O/A = 1/3$ 、 $40^\circ\text{C}$ で約40%と低い、 $U^{6+}$ 、 $U^{4+}$ を共に抽出するTOPO濃度は0.2~0.25M/lが良い。

抽出率を向上させるためにOPPA-TOPOの割合を0.4-0.2-0.22に固定して濃度を高め、抽出率を調べた。

その結果、Fig-5に示すように抽出率が $O/A = 1/3$ 、 $40^\circ\text{C}$ 1段で60%以上得るにはOPPA 0.75M/l以上が必要であった。

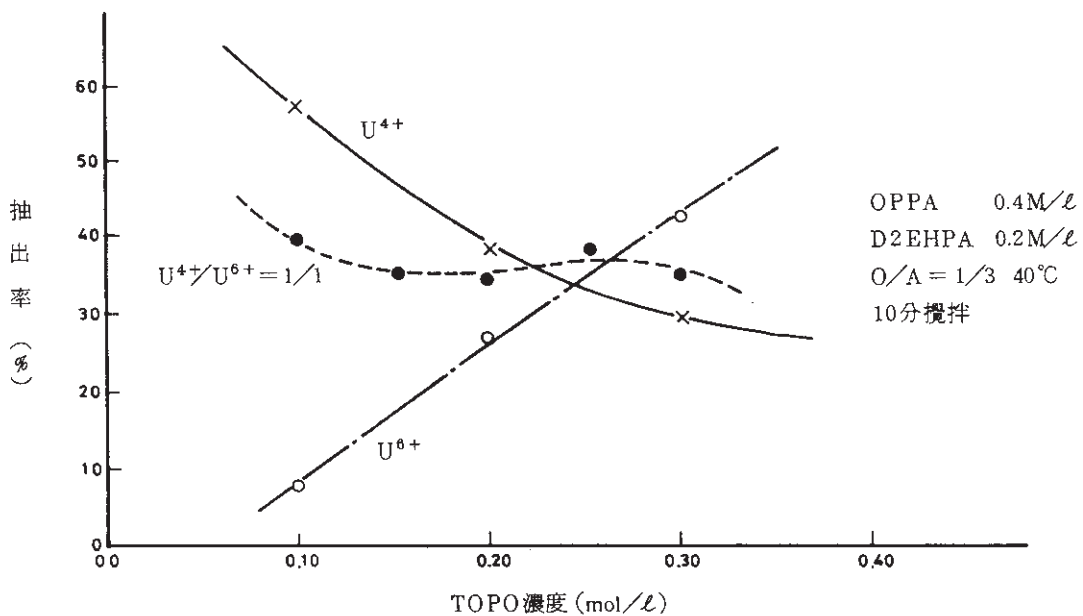


Fig-4 TOPO濃度と $U^{4+}$ 、 $U^{6+}$ 、 $U^{4+}/U^{6+} = 1/1$ 抽出率



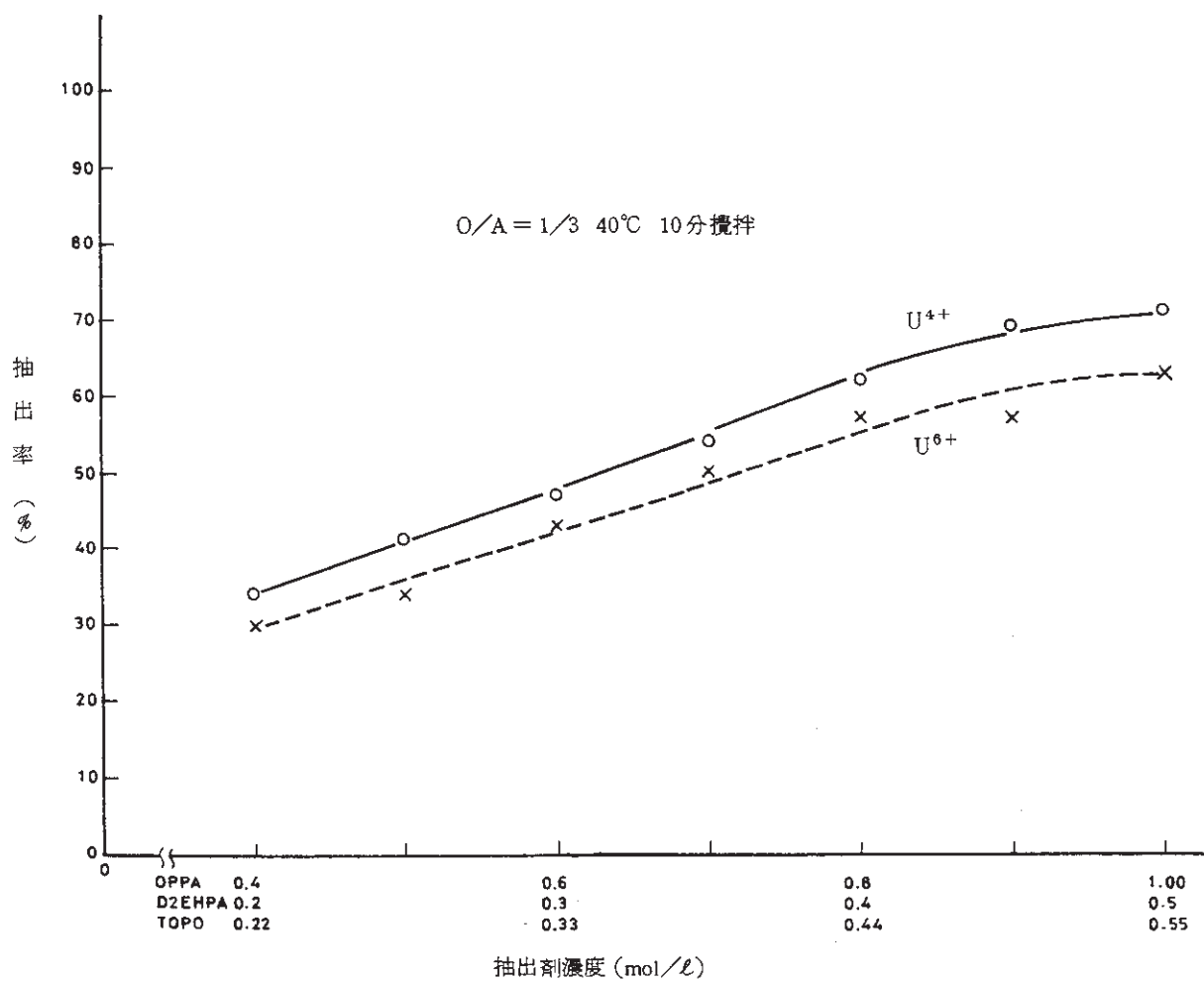


Fig-5 抽出剤濃度と抽出率

#### 2-4) 0.75 mol/l OPFAと抽出率

OPFAを0.75M/l一定にしてD2EHPA濃度を0.475M/lと0.275M/l及びTOPO濃度を変化させて抽出率を調べた。

結果をFig-6に示した。D2EHPAは0.475M/l、TOPOは0.45M/lが4価ウラン及び6価ウラン同時抽出として良い抽出率を示した。

しかし、抽出剤の濃度が高く、粘性が高くなる。

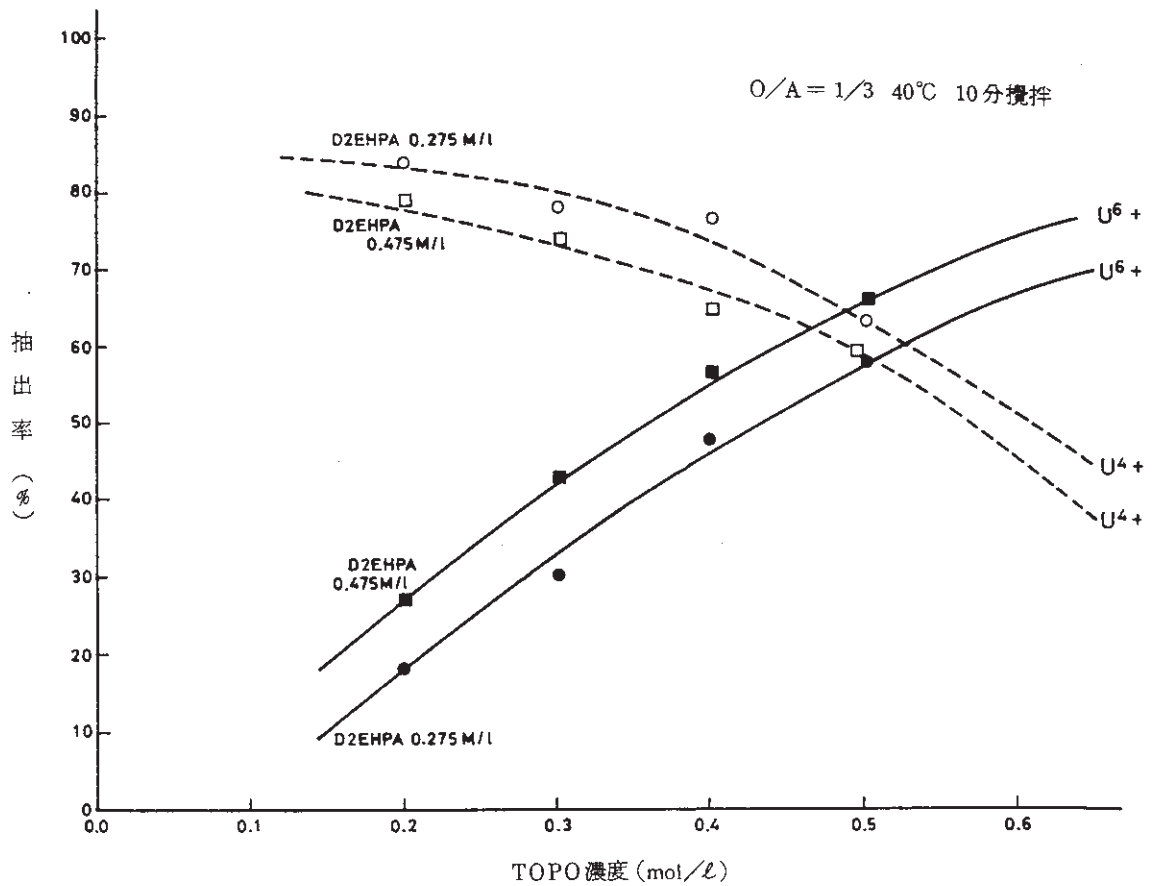


Fig-6 OPPA 0.75 M/l における D2EHPA・TOPO の効果

2-5) **OPPA** のモノエステルとジエステルの検討

OPPA のモノエステル体，ジエステル体の割合を変えて抽出率の相違を検討した。  
 OPPA 単独で抽出すると Di/Mono 比 0.36 以上あれば 4 価ウランの抽出率はよい。  
 Table-1 に結果の一部を示した。  
 混合溶媒系で抽出すると Di/Mono 比が大きいと 4 価ウラン抽出率は悪い。  
 我々は Lot NO. 64 Di/Mono 比 1.49 を使用した。

Table-1 各OPPAの組成と抽出率

Lot NO	Di/Mono	平均分子量	抽出率 U <sup>4+</sup>
66	0.17	313	58.1
52	0.19	331	73.5
62	0.36	357	95.3
64 (OPPA-R)	1.49	430	99.2
54	2.34	435	99.3
63	4.86	453	97.1

#### 2-6) 希釈剤の検討

抽出剤濃度を変えて、希釈剤の効果を調べた。

代表的な希釈剤の結果を Table-2 に示した。

希釈剤による差はなく、安全性から考えると、引火点の高い希釈剤が好ましい。

O/A=1/2, 1/3 では分配係数にかなりの差がある。

Table-2 稀釈剤と抽出試験

溶媒濃度		抽出率・係数	稀釈剤 O/A リン酸	チロシン				IP-2028				ESCAI-100			
				1/3		1/2		1/3		1/2		1/3		1/2	
				酸化	還元	酸化	還元	酸化	還元	酸化	還元	酸化	還元	酸化	還元
OPPA	0.5 M	抽出率 %	抽出率 %	27.9	46.0	37.9	62.7	34.9	38.9	50.6	56.3	32.6	35.6	46.3	50.0
D2EHPA	0.25			分配係数 E <sub>d</sub>	1.16	2.55	1.22	3.36	1.61	1.90	2.05	2.58	1.45	1.66	1.72
TOPO	0.275														
OPPA	0.6 M	抽出率 %	抽出率 %	36.0	47.4	48.9	64.2	41.1	43.2	61.6	64.9	38.8	42.2	56.2	62.8
D2EHPA	0.3			分配係数 E <sub>d</sub>	1.69	2.70	1.92	3.59	2.09	2.29	3.21	3.69	1.90	2.19	2.56
TOPO	0.33														
OPPA	0.7 M	抽出率 %	抽出率 %	46.4	53.6	67.2	74.2	49.4	51.6	69.5	72.6	43.3	46.0	60.7	67.2
D2EHPA	0.35			分配係数 E <sub>d</sub>	2.59	3.47	4.09	5.76	2.93	3.19	4.56	5.29	2.29	2.55	3.09
TOPO	0.385														
OPPA	0.8 M	抽出率 %	抽出率 %	55.0	57.6	74.8	77.0	53.4	57.0	70.7	75.4	50.8	56.4	65.9	71.0
D2EHPA	0.4			分配係数 E <sub>d</sub>	3.67	4.07	5.93	6.71	3.44	3.97	4.82	6.12	3.10	3.89	3.86
TOPO	0.44														

リン酸原液中ウラン濃度 96.2 mg/l

$$\text{抽出率(\%)} = \frac{(\text{リン酸原液中U濃度}) - (\text{抽出後リン酸液中U濃度})}{\text{リン酸原液中U濃度 (96.2)}} \times 100$$

$$\text{分配係数} = \frac{(\text{リン酸原液中U濃度}) - (\text{抽出後リン酸液中U濃度})}{\text{抽出後リン酸液中U濃度}} \times \frac{1}{\text{O/A}}$$

2-7) 抽出剤組成の再検討

0.75 M OPPA-0.475 M D2EHPA-0.375 M TOPOの溶媒組成は粘性が高い。又、TOPO濃度が高いと逆抽出(後述)の際にHF消費量が多くなる。

できるだけ濃度を下げ(特にTOPO)で粘性を低くした組成で且つ、1段抽出で60%の抽出率を目標に再検討した。

この結果0.4 M OPPA-0.4 M D2EHPA-0.22 M TOPOでO/Aは1/2が最適であった。結果の一部をFig-7に示した。

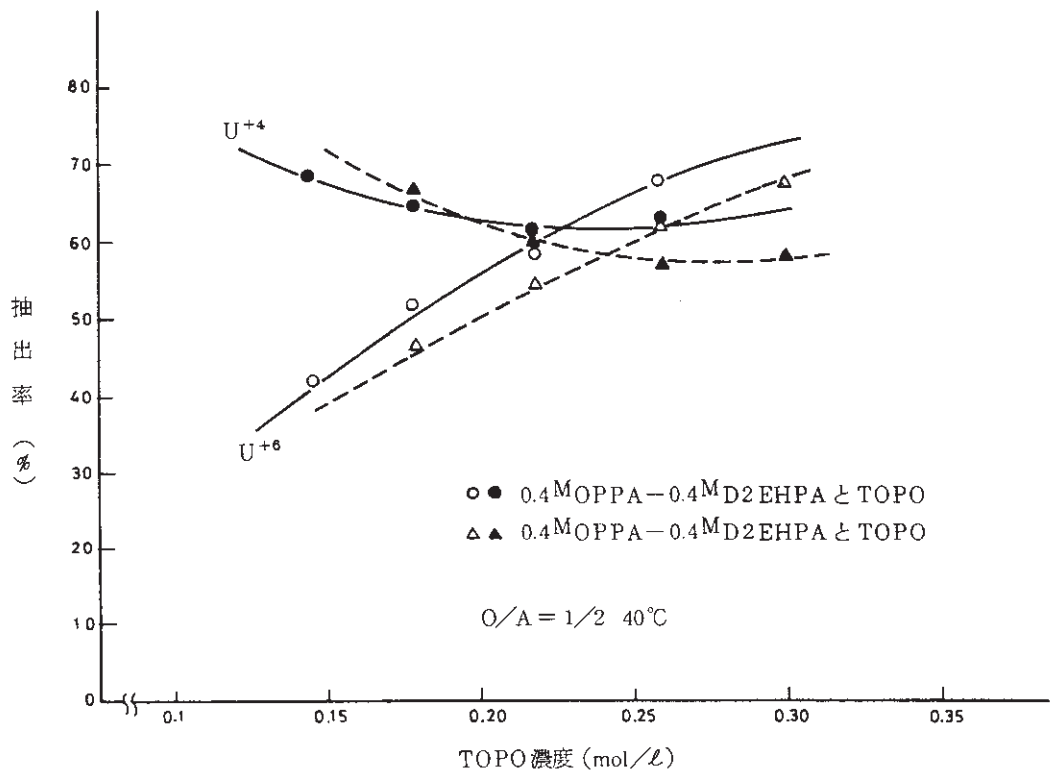


Fig-7 OPPA-D2EHPA と TOPO の抽出率

### § 3. 逆抽出剤の開発

逆抽出剤は炭酸ソーダ，炭酸アンモニウム，濃縮リン酸，弗酸，及び弗酸－硫酸などを検討した。

最も良い逆抽出剤として，弗酸－硫酸を採用した。

しかし6価ウランは4価ウランに還元しないと逆抽出できない。還元剤としては鉄粉を用いた。 $\text{Fe}^{2+}$ の消費量は6価ウランに対して理論量の約3倍必要である。

逆抽出液のリサイクル使用は弗酸が溶媒のTOPOに抽出されるためにHFの補給が必要である。

#### 3-1) 逆抽出液の弗酸濃度と逆抽出率

$3^{\text{M}}\text{H}_2\text{SO}_4$ を一定にしてHF濃度を変化させるO/A=5/1，40℃で逆抽出率との関係を調べた。

#### 3-2) 逆抽出液のリサイクル使用

O/A=5/1，20℃， $5^{\text{M}}\text{HF}-3^{\text{M}}\text{H}_2\text{SO}_4$ 及び $2.5^{\text{M}}\text{HF}-3^{\text{M}}\text{H}_2\text{SO}_4$ 逆抽出液でくり返し逆抽出した。Fig-9に結果を示した。逆抽出液の逆抽出能力は使用回数と共に急激に低下している。原因はHFが溶媒のTOPOに抽出されるためである。

HFの補給が必要になる。

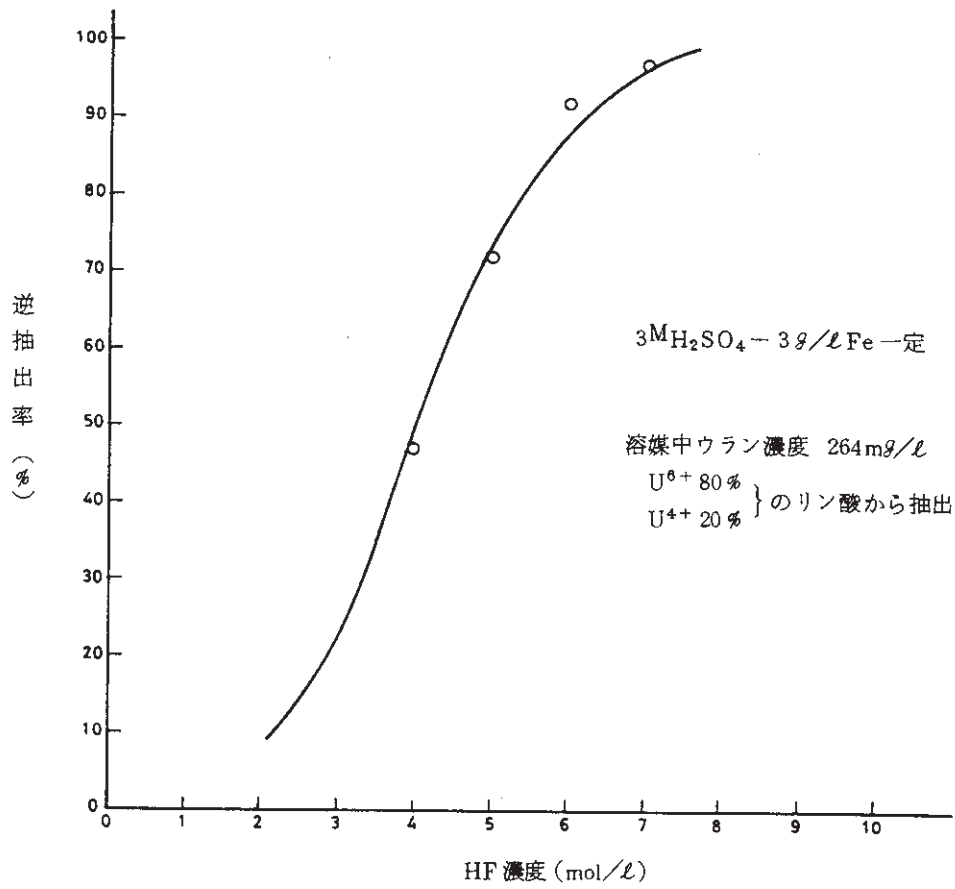


Fig-8 HF 濃度と逆抽出率

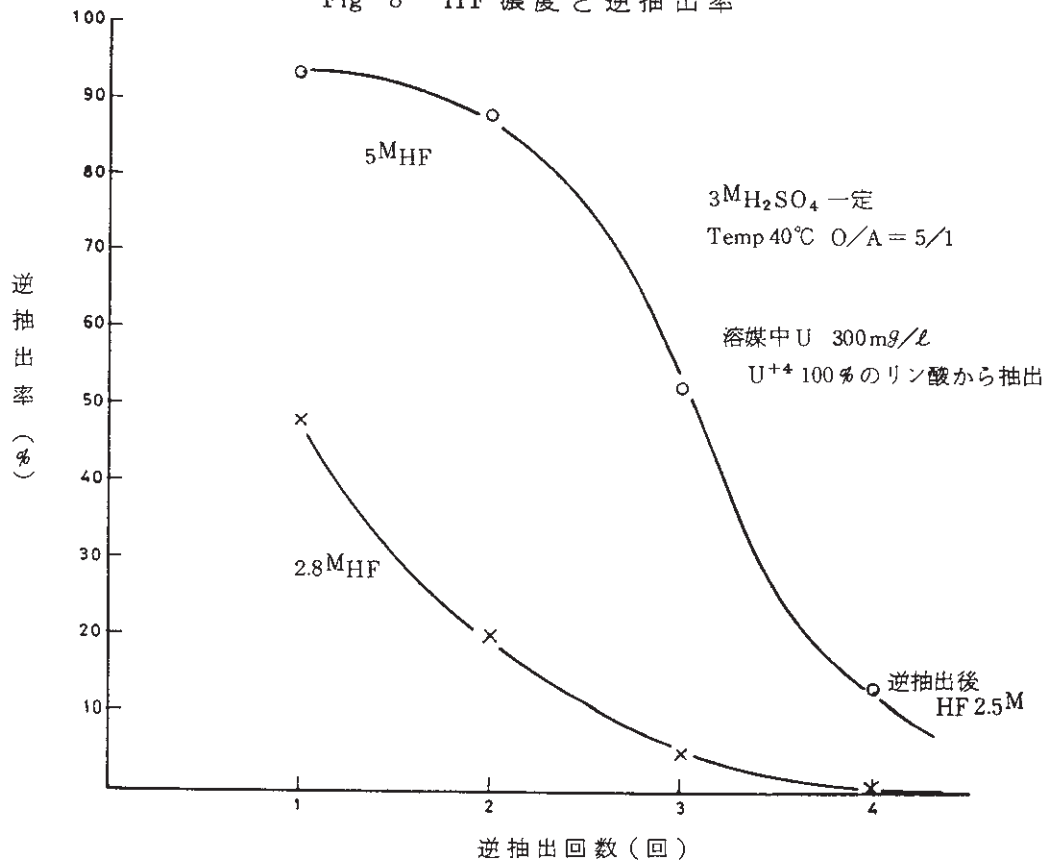


Fig-9 逆抽出液のリサイクル

### 3-3) 弗酸の等温平衡線

40℃における逆抽出液（HF-3M<sub>H</sub>SO<sub>4</sub>）の溶媒との平衡線を求めた。Fig-10に等温平衡線を示す。

これから水相 5 mol/l と平衡な溶媒相 HF は 0.25 mol/l となる。O/A=5/1 なら 0.25 × 5 = 1.25 M/l の HF が溶媒にもち去られる。

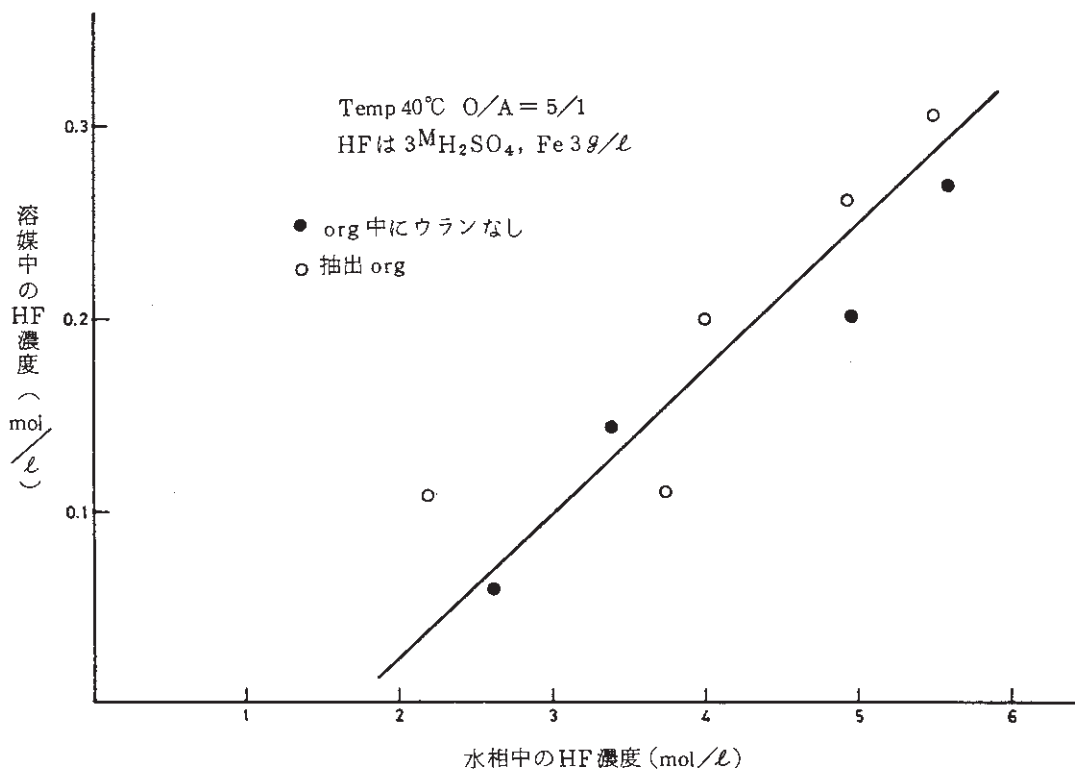


Fig-10 HFの等温平衡線

### 3-4) 還元用鉄の検討

6価ウランは還元しないと逆抽出できないため、還元剤として鉄粉を使用した。逆抽出液中の鉄量と逆抽出率の関係を Fig-11 に示した。

鉄粉 (Fe<sup>2+</sup>) は 3 g/l 以上が好ましい。



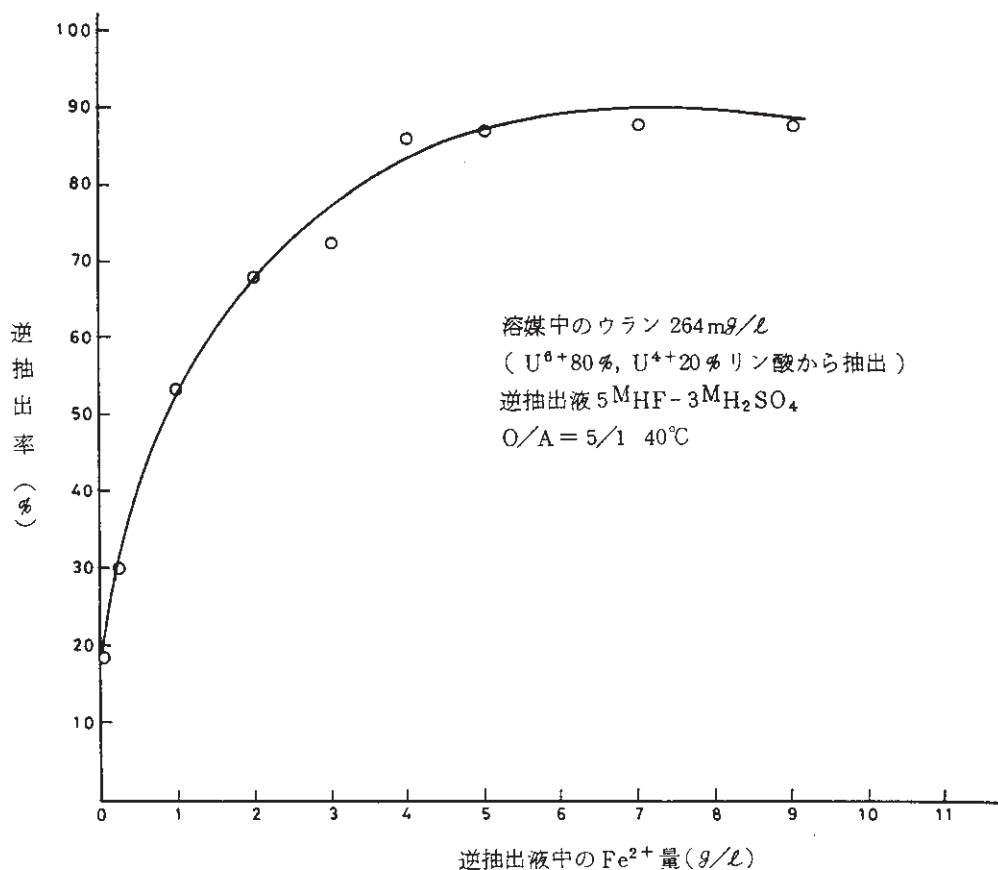


Fig-11 逆抽出液中の Fe<sup>2+</sup> と逆抽出率

### 3-5) 逆抽出液中の Fe<sup>2+</sup> 酸化速度

5MHF-3MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に鉄粉を溶かし、ポリエチ容器に入れて静止した場合と O/A=5/1 で室温で攪拌した場合の Fe<sup>2+</sup> 酸化速度を調べた。

結果を Fig-12 に示したが、攪拌での酸化が速いことから逆抽出は N<sub>2</sub> パージをする必要がある。

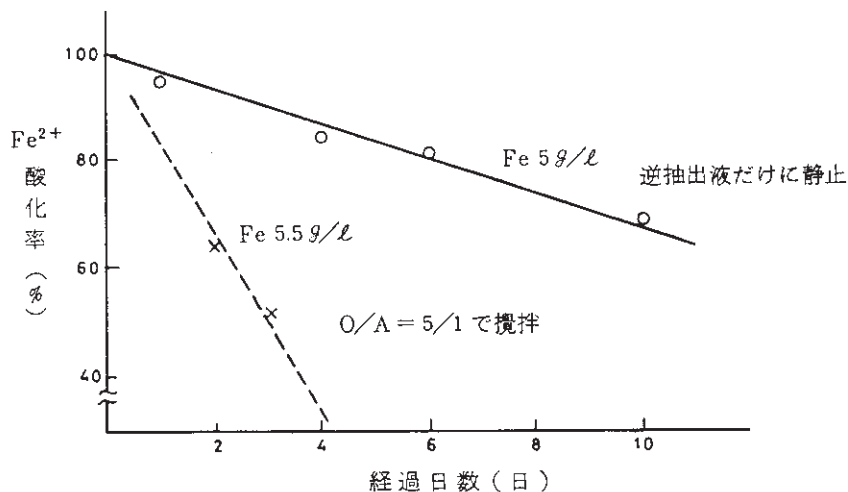


Fig-12 逆抽出液中の Fe<sup>2+</sup> 酸化速度

### 3-6) 逆抽出における $\text{Fe}^{2+}$ 消費量

逆抽出における  $\text{Fe}^{2+}$  消費量を  $\text{O/A} = 5/1$ ,  $40^\circ\text{C}$ , 溶媒中のウラン  $264 \text{ mg/l}$  ( $\text{U}^{4+}/\text{U}^{6+} = 20/80$  リン酸から抽出) を  $5 \text{ M HF} - 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  に鉄を溶かして逆抽出し減少量を求めた。

Table-3 逆抽出における  $\text{Fe}^{2+}$  消費量

逆抽出前	$\text{Fe}^{2+}$ (g/l)	2.35	6.37	7.86
	Total Fe (g/l)	3.06	7.40	8.80
逆抽出後	$\text{Fe}^{2+}$ (g/l)	1.35	5.36	6.06
	Total Fe (g/l)	2.60	6.53	8.34
$\text{Fe}^{2+}$ 減少量 (g/l)		1.00	1.01	1.80
逆抽出率 (%)		72	87	89
$\text{Fe}^{2+}$ 減少量/理論量		2.8	2.3	4.1

Table-3 に示すように  $\text{Fe}^{2+}$  の消費量は  $\text{U}^{6+}$  に対して理論量の約 3 倍である。

$\text{Fe}^{3+}$  は逆抽出液から溶媒に抽出された。

## § 4. 試験装置

本テーマに用いた装置は小型ミキサーセトラー、パルスカラム（小型カラム）、パイロットプラントである。

小型ミキサーセトラーはUF<sub>4</sub>沈殿の発生する逆抽出工程で用いた。

小型カラムは長時間連続運転及び相分離性の検討に用いた。

パイロットプラントは基礎試験結果の実証に用いた。

### 4-1) 小型ミキサーセトラー

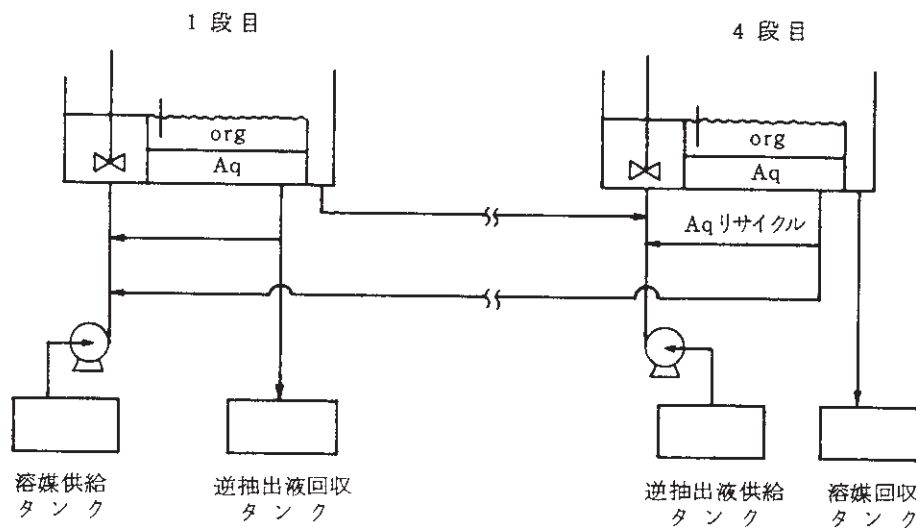


Fig-13 フローシート

ミキサーセトラー 4 段

ミキサー容積 176 ml

セトラー容積 392 ml

4-2) 小型カラム

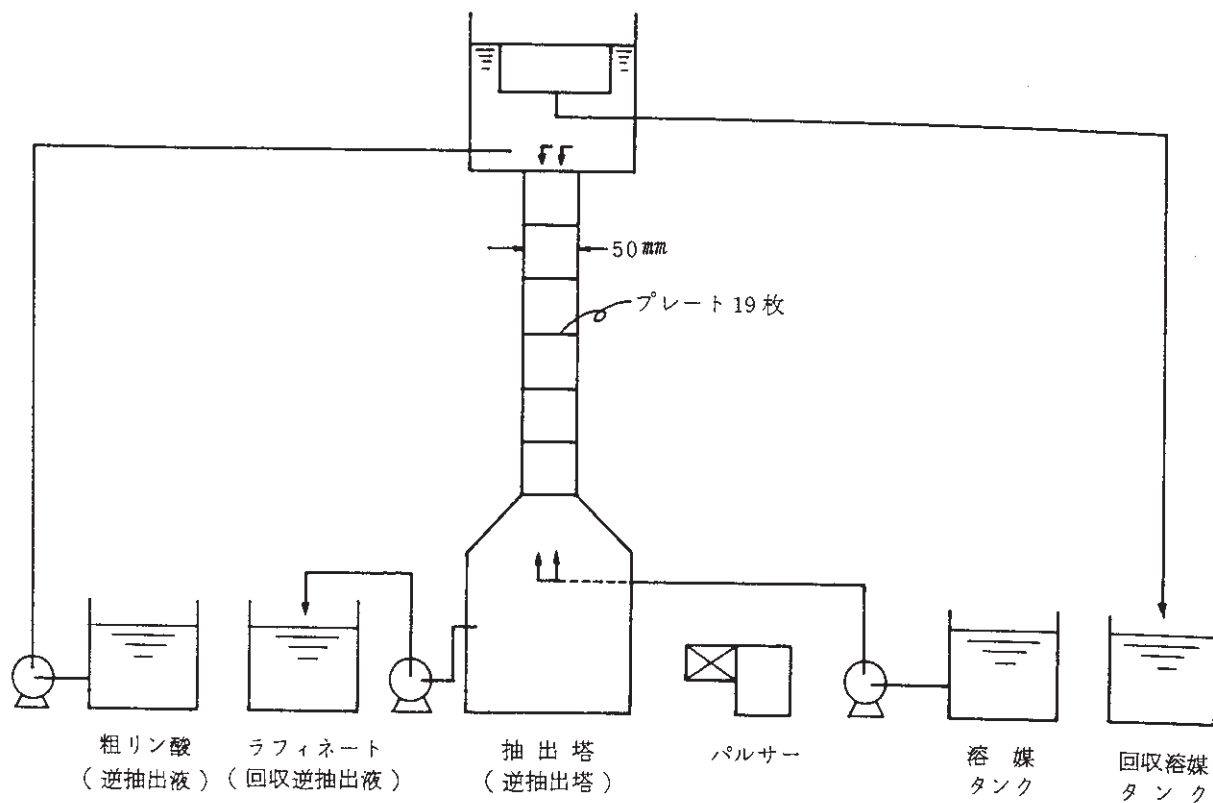


Fig-14 フローシート

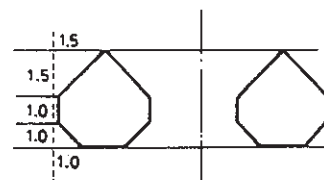
<主要機器>

1) 塔

材質	透明アクリル
寸法	62 ID×72 OD×1000H <sup>mm</sup>
容積	1.96 ℓ

2) シーブプレート

材質	ポリエチレン, テフロン
寸法	60φ×2.5 t 右図参照
開孔率	約 25%



3) スペーサーリング

材 質 透明アクリル

寸 法 50 ID×60 OD×50 H<sup>mm</sup>

4) パルサー

ダイヤフラム型定量ポンプ (塩ビ+テフロン)

付 法 1.2 ℓ/min × 7 kg/cm<sup>2</sup> × 0.1 kW (200 V)

4-3) パイロットプラント

< Fig-15 にフローシートを示す >

< 主要機器 >

1) 抽出塔

本 体	寸 法	214 φ × 10,000 H (有効内径 200 φ) <sup>mm</sup>
	カラム 段 数	200 段
	内容積	326 ℓ
上部分相タンク	寸 法	500 φ × 690 H <sup>mm</sup>
	内容積	67.5 ℓ
下部分相タンク	寸 法	800 φ × 1,300 H <sup>mm</sup>
	内容積	551 ℓ

2) 逆抽出塔

本 体	寸 法	114 φ × 6,000 H (有効内径 103 φ) <sup>mm</sup>
	カラム 段 数	120 段
	内容積	53.3 ℓ
上部分相タンク	寸 法	500 φ × 690 H <sup>mm</sup>
	内容積	67.5 ℓ
下部分相タンク	寸 法	282 φ × 600 H <sup>mm</sup>
	内容積	34 ℓ

3) 洗 浄 塔

本 体	寸 法	114 φ × 4,000 H (有効内径 103 φ) <sup>mm</sup>
	カラム 段 数	80 段
	内容積	36.6 ℓ

上部分相タンク	寸法	500 $\phi$ ×690H <sup>mm</sup>
	内容積	67.5 $\ell$
下部分相タンク	寸法	282 $\phi$ ×670H <sup>mm</sup>
	内容積	38 $\ell$

#### 4) タンク類

原液貯槽タンク	2,030 $\phi$ ×2,380H <sup>mm</sup>	6 $m^3$
還元タンク	1,610 $\phi$ ×1,910H <sup>mm</sup>	3 $m^3$
原液供給タンク	1,610 $\phi$ ×1,910H <sup>mm</sup>	3 $m^3$
溶媒タンク	1,200 $\phi$ ×1,400H <sup>mm</sup>	1.5 $m^3$
逆抽出液タンク	400 $\phi$ ×800H <sup>mm</sup>	100 $\ell$
洗浄液タンク	600 $\phi$ ×1,100H <sup>mm</sup>	300 $\ell$

#### 5) ポンプ類

原液ポンプ	50 $\ell$ /min×3 $m$	0.15kW
還元液送液ポンプ	50 $\ell$ /min×5 $m$	0.25kW
原液供給ポンプ	7 $\ell$ /min×18 $m$	0.75kW
回収液送液ポンプ	7 $\ell$ /min×8 $m$	0.15kW
溶媒ポンプ	23 $\ell$ /min×18 $m$	0.75kW
ろ過器送液ポンプ	0.23 $\ell$ /min×2 $kg/cm^2$	0.20kW
逆抽出液供給ポンプ	1.20 $\ell$ /min×2 $kg/cm^2$	0.20kW
洗浄液供給ポンプ	1.20 $\ell$ /min×2 $kg/cm^2$	0.20kW

6) コンプレッサー 7 $kg/cm^2$ ×2 $Nm^3$ /min

7) アルカリスクラバー 充填塔式

8) ろ過器 加圧型 1.3 $\ell$

- 9) 管理用計器
- (1) 抽出塔入口原液流量指示調節計
  - (2) 抽出塔入口溶媒流量指示調節計
  - (3) 逆抽出塔入口逆抽出液流量指示調節計
  - (4) 6点温度記録計
  - (5) 抽出塔入口原液温度指示調節計
  - (6) 抽出塔入口溶媒温度指示調節計

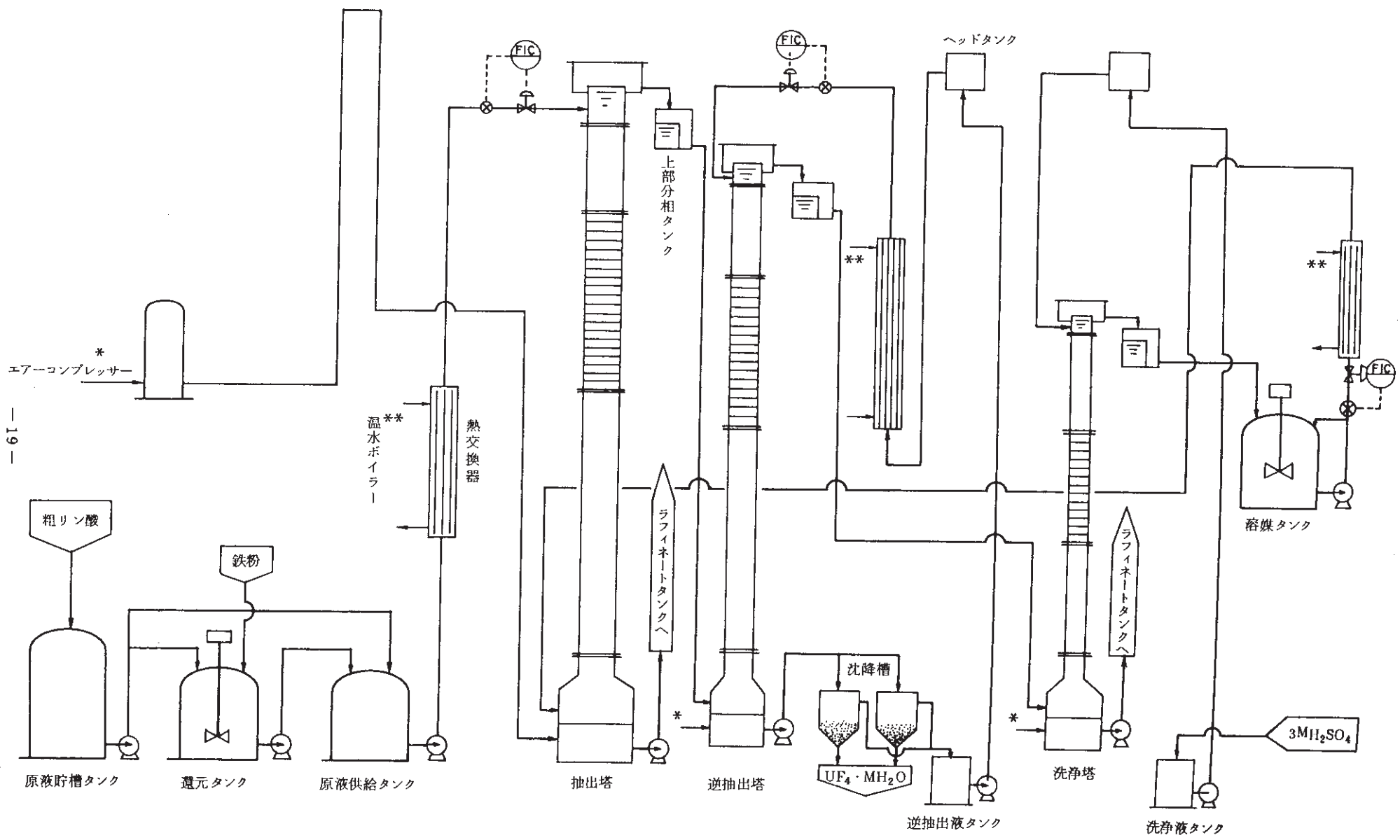


Fig-15 リン酸からのウラン回収パイロットプラント，フローシート

## § 5. ミキサーセトラーによる逆抽出工程の連続運転

1) 試験装置 Fig-13 参照

2) 運転条件

溶 媒	供 給 量	9.2 ~ 10 ml/min
	ウラン濃度	301 mg/l
	OPPA	0.75 mol/l
	D2EHPA	0.475 mol/l ケロシン
	TOPO	0.375 mol/l
逆抽出液	供 給 量	1.9 ~ 2.4 mol/min
	HF 濃度	4.9 ~ 5.7 mol/l
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度	2.7 ~ 3.1 mol/l
	Fe <sup>2+</sup>	3.2 ~ 6.8 g/l
温 度		20 ~ 47°C

3) 実験結果

- (1) Fig-16 に各段のウラン濃度と逆抽出率の結果を示した。  
1 段で 60% , 2 段で 95% と 4 段逆抽出で安定した結果を得た。
- (2) HF 及び Fe<sup>2+</sup> の消費量の結果を Fig-17 及び Fig-18 に示した。  
HF , Fe<sup>2+</sup> 共にビーカーテストからの推定値を超えた。
- (3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の消費量はほとんどない。
- (4) Fe<sup>3+</sup> は溶媒に抽出されて、逆抽出液中には蓄積されない。  
逆抽出工程のマスバランスを Table-4 に示す。



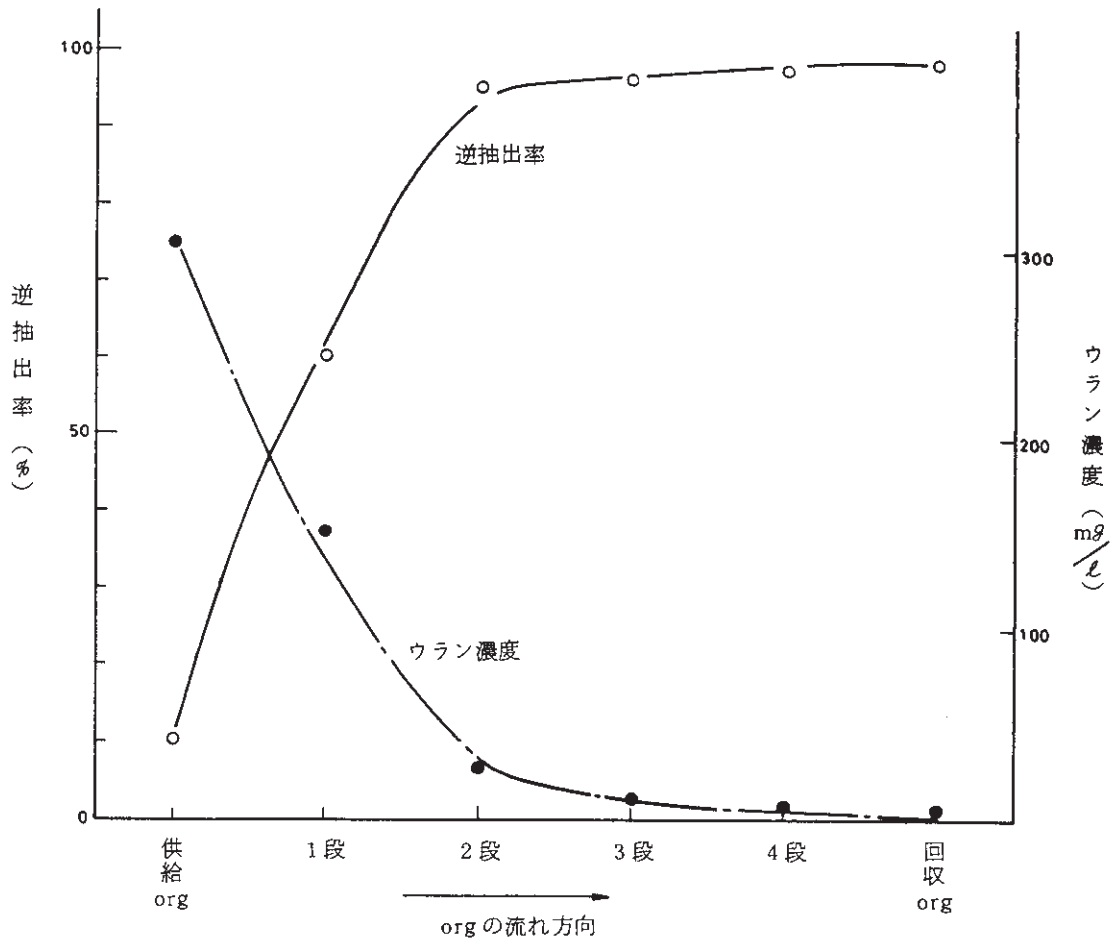


Fig-16 各段のウラン濃度と抽出率

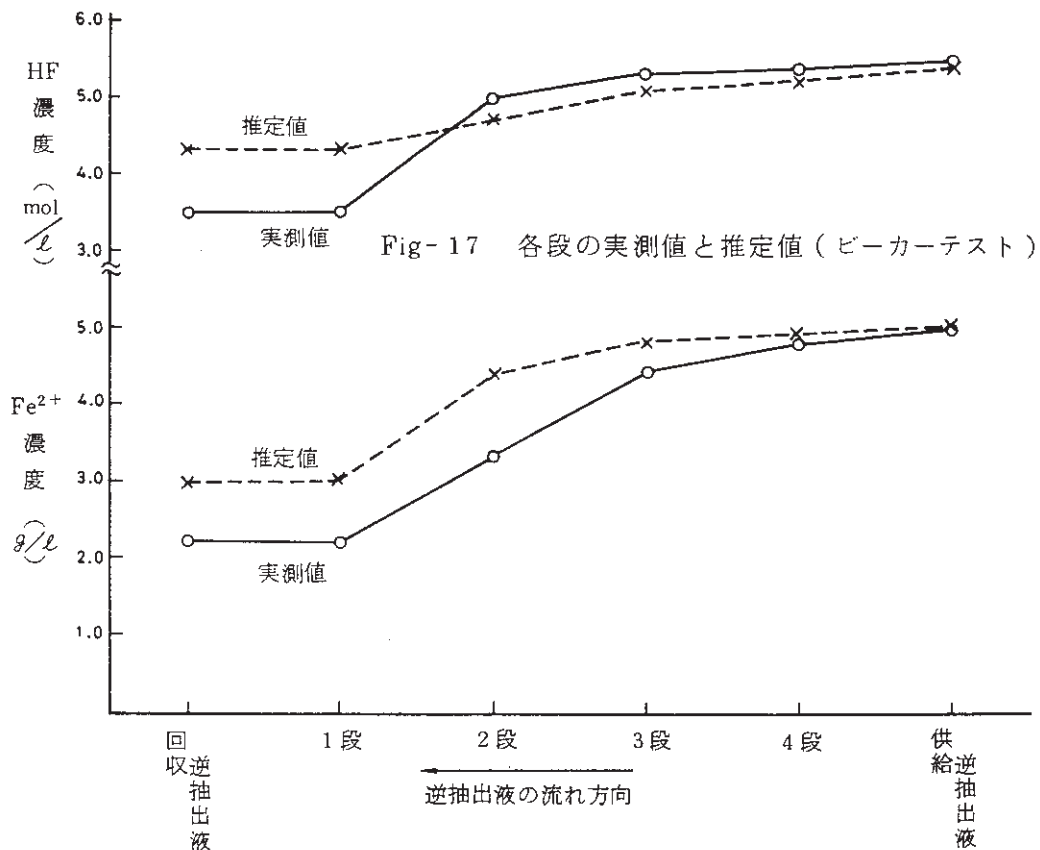


Fig-18 各段の実測値と推定値 (ピーカーテスト)

Table-4 逆抽出工程のマスバランス

	流量	ウラン濃度		フッ化水素濃度		Fe <sup>2+</sup> 濃度		Fe <sup>3+</sup> 濃度	
	ml/min	mg/l	mg/Hr	mol/l	mol/Hr	g/l	g/Hr	g/l	g/Hr
供給溶媒	9.5	300	171	0	0	0	0	10.00*	5.70
回収溶媒	9.5	6	3	0.46	0.26	0	0	10.72	6.11
回収 - 供給	0	-294	-168	0.46	0.26	0	0	0.72	0.41
供給逆抽出液	2.3	**100	14	5.5	0.76	5.0	0.69	0.4	0.06
回収逆抽出液	2.3	1,319	182	3.6	0.50	2.2	0.30	0.3	0.04
回収 - 供給	0	1,219	168	-1.9	0.26	-2.8	-0.39	-0.1	-0.02

\* 供給溶媒中の Fe<sup>3+</sup> の濃度で推定した値。

\*\* 供給逆抽出液に溶解しているウランの濃度で推定した値。

## § 6. 小型カラムによる試験

パイロットプラント運転前に小型カラムで、流動性並びに相分離性を調べた。

1) 試験装置 Fig-14 に示した。

2)  $0.75\text{M}_{\text{OPPA}}-0.475\text{M}_{\text{D2EHPA}}-0.375\text{M}_{\text{TOPO}}$ での抽出

<運転条件>

	実験 - 1	実験 - 2
(イ) O/A=溶媒流量/リン酸流量	157 ml/min/470 ml/min	130 ml/min/200 ml/min
(ロ) パルス条件 $am \times f$	1.0 cm × 120 cycle	0.15 cm × 52 cycle
(ハ) 温度	40 °C	40 °C
(ニ) リン酸	30 %	30 %
(ホ) シーブプレート	穴径 3 mm $\phi$	5 mm $\phi$ と 7 mm $\phi$

<運転結果>

実験 - 1 では 1 分後にカラム内が不透明になり、5 分後にエマルジョンを起こす。

実験 - 2 ではエマルジョンを起こさずに流れるが、水相の粒が大きくなりすぎて抽出率が悪くなる。

パルス条件を  $am \times f = 7.8$  以上にするとエマルジョンを起こす。

3)  $0.4\text{M}_{\text{OPPA}}-0.4\text{M}_{\text{D2EHPA}}-0.25\text{M}_{\text{TOPO}}$ での抽出

<運転結果>

	実験 - 1	実験 - 2
(イ) O/A=溶媒流量/リン酸流量	140 ml/min/280 ml/min	140 ml/min/280 ml/min
(ロ) パルス条件 $am \times f$	0.6 cm × 74 cycle	0.3 × 30 cycle

<運転結果>

実験 - 1 では 1 時間運転したが、エマルジョンを起こさずに運転できる。

温度が 41 °C 以下になるとエマルジョンを起こす。

実験 - 2 では  $am \times f$  を増やせば水相の液滴が細かくなり、流れにくい。 $am \times f$  を減ずれば水相の液滴が大きくなり、プレートの穴を素通りしていくようになる。

4)  $5\text{M}_{\text{HF}}-3\text{M}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  と  $0.4\text{M}_{\text{OPPA}}-0.4\text{M}_{\text{D2EHPA}}-0.25\text{M}_{\text{TOPO}}$ での逆抽出

<運転条件>

(イ) O/A=溶媒流量/逆抽出液流量 = 502 ml/min/110 ml/min

(ロ) パルス条件： $a_m \times f = 0.7 \text{ cm} \times 68 \text{ cycle}$

(リ) 温度：21～23℃

<運転結果>

連続2時間運転したがエマルジョンを起こさず運転できる。

温度をあげる方がエマルジョン化し難い。

エマルジョン化しても5分以内に溶媒相と水相は分離する。

## § 7. パイロットプラントによる実証試験

基礎試験と小型カラムのデータを参考にしてパイロットプラントの運転を実施した。

1) 実験装置は Fig-15 に示した。

2) 運転条件及び目標

(1) 抽出溶媒  $0.4^M\text{OPPA}-0.4^M\text{D2EHPA}-0.22^M\text{TOPO}/\text{IP}-2028$

(2) 逆抽出液  $5^M\text{HF}-3^M\text{H}_2\text{SO}_4$

(3) 洗浄液  $5^M\text{H}_2\text{SO}_4$

(4) 抽出塔  $\text{O}/\text{A} = 1/2$      $4.5 \text{ l}/\text{min}/2.25 \text{ l}/\text{min}$

(5) 逆抽出塔  $\text{O}/\text{A} = 5/1 \sim 10/1$

(6) 洗浄塔  $\text{O}/\text{A} = 5/1 \sim 10/1$

3) 運転結果

Table-5 に 13 時間連続運転の結果を示す。

抽出塔，逆抽出塔共に流量は目標値を確保し，運転当初は好調であった。各塔の液温の低下で運転の経過と共に不調となり，エマルジョン化が起こる。

抽出塔は温度を上げることで解決したが，逆抽出塔は温度を上げることができず，解決できなかった。

逆抽出塔内にウランケーキが付着するとともに，エマルジョン化を発生し易くしている。

13 時間連続運転の結果，抽出率，逆抽出率ともに低いレベルで推移し，ウラン回収率が予想外に悪かった。

Table-5 パイロットプラント運転結果

項 目 \ 運転時間	4.75	7.75	9.00	11.25	13.00
原液タンクウラン濃度 (mg/l)	81.5		78.9	95.1	
ラフィネートウラン濃度 (mg/l)	57.3	60.6	63.1	59.1	64.6
抽出塔入口溶媒ウラン濃度 (カウント×10 <sup>-3</sup> )	16.8	17.5	17.5	17.1	17.8
逆抽出塔 " " (カウント×10 <sup>-3</sup> )	66.8	67.8	72.1	79.3	83.8
逆抽出塔出口 " " (カウント×10 <sup>-3</sup> )	31.4	23.3	36.1	33.1	45.2
抽出率 (水相ベース) (%)	29.7	25.6	20.0	37.9	32.1
溶媒流量 (l/m) / ルン酸流量 (l/m)	2.27 / 4.5	2.27 / 4.5	2.27 / 4.5	2.27 / 4.5	2.27 / 4.5
抽出塔 パルス条件 am × f	79.2	79.2	79.2	89.8	116.2
逆抽出率 (溶媒相ベース) (%)	53.0	65.6	49.9	58.3	46.1
溶媒流量 (l/m) / 逆抽出液流量 (l/m)	2.27 / 0.17	2.27 / 0.20	2.27 / 0.20	2.27 / 0.20	2.27 / 0.20
逆抽出塔 パルス条件 am × f	471.8	144.8	135.7	138.8	175.0

$U^{+4}/U^{+6} = 74/26$  を使用。

## § 8. 溶解分析法の確立

抽出溶媒中のOPPA, D2EHPA, TOPOの定量を高速液体クロマトグラフィー(L.C)を用いて検討した。

### 1. 使用機器

日本ウォーターズ社株

6000A型高圧ポンプ

400型紫外線吸光度計(UV) 254 mm 固定

R401型偏光型示差屈折計(RI)

U6K型インジェクター

### 2. 分離条件

カラム:  $\mu$ -Bondapak Phenyl (0.6 m)

キャリアー液:  $0.05 M$ - $NH_4H_2PO_4/H_2O$  (20 Vol %) +  $CH_3OH$  (80%)

キャリアー流量: 0.4 ml/min

キャリアー液温度: 15~16°C

室温: 14~17°C

注入量: 5  $\mu$ l

チャートスピード: 600 mm/Hr (但 TOPOのみ 200 mm/Hr)

### 3. 分離ピーク

分離条件に順じて分離されたクロマトグラムの各ピークは Fig-19 に示した。

各ピークの同定は  $CH_3OH$  に溶解した。

### 4. 溶媒中の溶質の定量

希釈剤 IP-2028 (イソパラフィン系炭化水素) は, この機器の UV や RI に感応しないので直接測定できる。

希釈剤ケロシンは UV に感応してしまい直接測定はできない。ケロシンを軟加熱した後  $CH_3OH$  で再溶解して測定する。

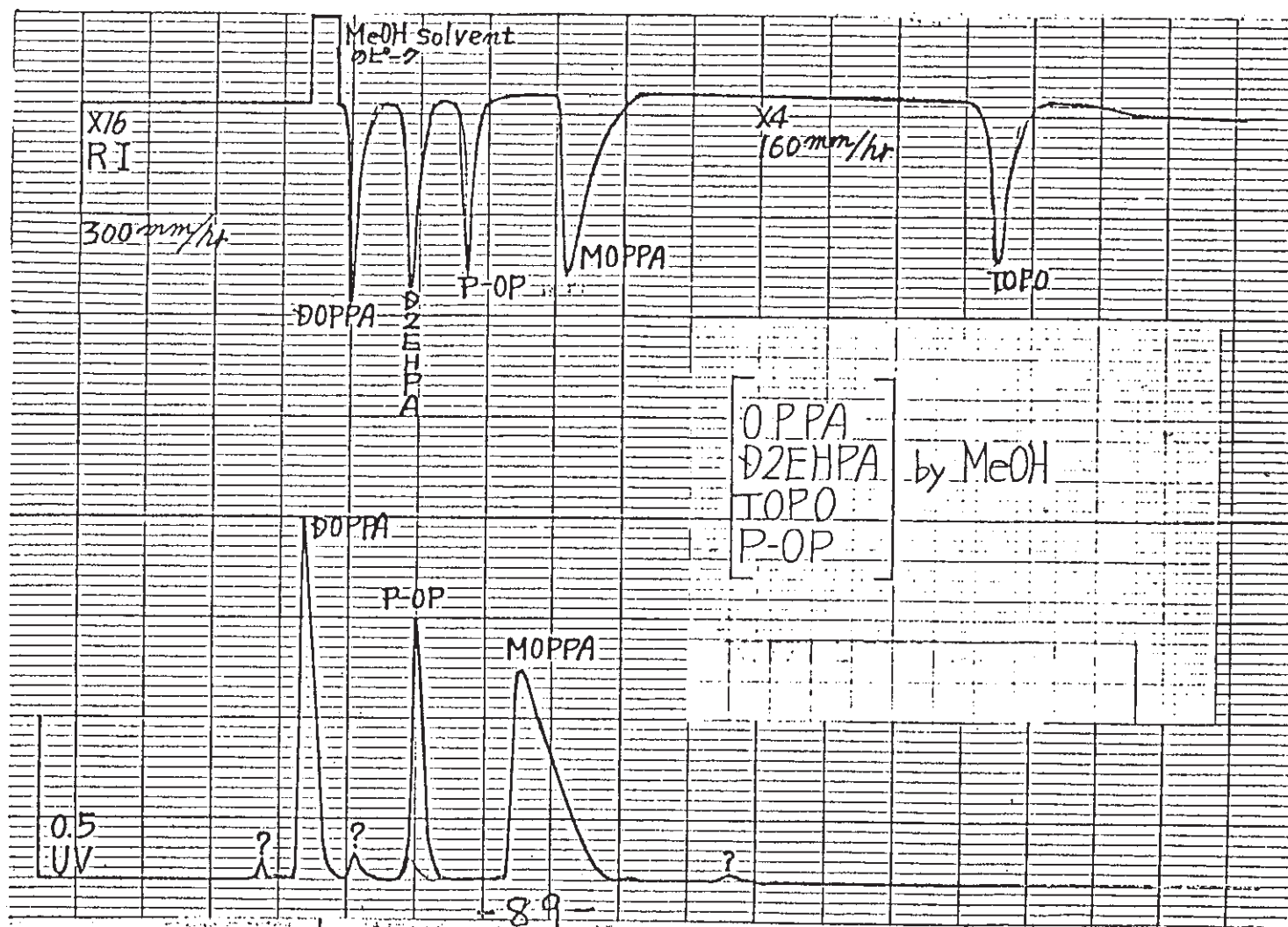


Fig-19 液クロによる溶媒中の各成分ピーク



## § 9. 経済的評価の試算

試算の前提条件

- 1) プラント規模  $P_2O_5$  200 t/D (500 m<sup>3</sup>/D)
- 2) 年間稼働日数 330 D/y
- 3) 抽出条件  $O/A = 1/2$

溶媒組成

OPPA-D2EHPA-TOPO

0.4 - 0.4 - 0.22 M/l

### 1) 売 上 げ

回収ウラン量

りん酸中のウラン(U)を100 g/m<sup>3</sup>とすると

$$500 \text{ m}^3 \times 0.1 \text{ kg} \times 330 \text{ D} = 16.5 \text{ t/y (U)}$$

売 上 げ

$U_3O_8 = 40 \text{ \$ / lb.}$  1 \$ = 200 円とすると

$$16.5 \times 10^3 \times 20,800 \text{ 円/kg} = 343 \text{ 百万円 (収率 100\%)}$$

### 2) 固 定 費

#### (1) 償 却 費

建設費\*

りん酸 65 m <sup>3</sup> /D 処理プラント	270 百万円
建 家	18 "
基 礎	20 "
安全対策・試運転費	20 "
合 計	328 百万円

500 m<sup>3</sup>/Dでは  $(328)(500/65)^{0.6} = 1,115$  百万円

償却費は9年償却で9年後の資産残を10%とすると 111.5 百万円/y

#### (2) 金 利

金利は8%とすると

89.2 百万円/y

\* 建設費：大同化学装置㈱の見積を一部、抽出のO/A = 1/2に修正した。

(3) 人件費

$$4 \text{ 百万円} \times 1 \text{ 名/直} \times 4 \text{ 直} = 16.0 \text{ 百万円/y}$$

(4) 修繕費

$$1,115 \times 0.05 = 55.8 \text{ 百万円/y}$$

3) 主なる比例費

(1) 溶媒ロス

溶媒単価

OPPA	168 kg/m <sup>3</sup>	× 1,000 円/kg	= 168,000 円/m <sup>3</sup>
D2EHPA	128.8 "	1,600 "	= 206,100 "
TOPO	84.92 "	7,000 "	= 594,400 "
ケロシン	650 l/m <sup>3</sup>	40 円/l	= 26,000 "
合 計			994,500 円/m <sup>3</sup>

溶媒ロスは米国のデータと同じとみなした。

( Oak Ridge National Laboratory のパイロット試験 )

りん酸処理量の 0.03% がロスするとしている。

$$500 \times 330 \times 0.03 / 100 = 49.5 \text{ m}^3/\text{y}$$

$$49.5 \times 994,500 = 49.2 \text{ 百万円/y}$$

(2) 溶媒の劣化

溶媒と逆抽液の確純混合接触による溶媒劣化試験では、溶媒の抽出率比の低下速度は 0.27%/Hr であった。

そこで溶媒劣化は 1 サイクル当り 0.08% とすると、

$$500 \times 330 \times \frac{1}{2} \times \frac{0.08}{100} = 66 \text{ m}^3/\text{y}$$

$$66 \times 994,500 = 65.6 \text{ 百万円/y}$$

(3) 弗酸の消費量

弗酸のロスは基礎試験の結果より 0.17M-HF/l-Org とみなした。

$$500 \times 1/2 \times 0.17 \times 20 = 850 \text{ kg/D}$$

$$850 \times 1/0.55 \times 330 \times 150 \text{ 円/kg} = 76.5 \text{ 百万円/y}$$

( 55% の HF を 150 円/kg とした。 )

4) 試算のまとめ

概略の製造原価（百万円/y）		売上げ（百万円/y）
固 定 費		343（収率100%）
償 却 費	111.5	
金 利	89.2	
人 件 費	16.0	
修 繕 費	55.8	
小 計		
272.5		
主なる比例費		
溶 媒 ロ ス	49.2	
溶 媒 劣 化	65.6	
弗 酸 ロ ス	76.5	
小 計		
191.3		
合 計		
463.8		

## § 10. 総 括

抽出溶媒として最も良いと考えられた OPPA-D2EHPA-TOPO は高抽出率を得るために、溶質濃度を高くしなければならない。溶質濃度を高くすることは、抽出工程における相分離性が良くない。従って安定した運転が難かしくなる。

逆抽出としての HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は 4 段で満足な逆抽出率を得る。しかしながら、還元逆抽出しなければならないことと、OPPA-D2EHPA-TOPO 系の場合は、弗酸ロスが大になってしまい経済性に乏しい。

実証プラントとしてのパルスカラム方式は、本逆抽出工程のような固体結晶が発生する場合、連続操業の面で難かしい問題が残った。

結論として抽出率の向上と経済性の改良がポイントで、本プロセスの実用化にはさらに多くの検討が必要である。