

オーストラリア, 西オーストラリア州オフィサーベースン鉍石の
製錬試験, (中間報告)

1984年4月



動力炉・核燃料開発事業団
人形峠事業所

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)

オーストラリア，西オーストラリア州オフィサーベースン鉱石の
製錬試験，（中間報告）

広野 修一郎*，河本 薫明*
滝 富弘*

要 旨

オフィサーベースン鉱石の主要な特性は，多量の微細な低炭化度の炭質物（泥炭）を含有することと，高濃度の塩分を含む地下水を35-50%程度含有することである。したがって，主としてこれらの特性から，この鉱石の製錬法は，次の様に要約できる。

- 1) 鉱石は既に多くの塩分を含有するので，ウラン浸出工程で塩分も浸出液中に溶解し，その塩分は浸出工程に影響を与える。したがって，製錬用水は，純水を必要とする工程以外では，塩分を含む地下水をそのまま使用する。
- 2) 鉱石は主として泥炭よりなり，1,200 cal/g 程度の発熱量を有するので，焙焼による熱エネルギーの発生，減容積や固液分離性の改善が考えられる。焙焼により重量は，もとの1/2以下となる。
- 3) 溶媒抽出では，塩に影響されない抽出剤として，D2EHPA + TOPO + n-ドデカンやD2EHPA + TNOA + ケロシンなどの組合せが考えられる。

* 人形峠事業所 資源開発部 鉱石試験室

目 次

1. ウラン鉱石	1
2. 製錬試験	5
2-1 粉碎工程	6
2-2 焙焼工程	6
2-3 製錬用水	7
2-4 ウラン浸出工程	7
2-5 固液分離工程	15
2-6 溶媒抽出	17
2-7 逆抽出	25
3. 考 察	28
付録1 ウラン浸出の際の一般的条件, 浸出方法 (硫酸混和法も含む) および分析方法	34
付録2 地下水中の塩分についての諸問題	36
付録3 鉱石の自然乾燥	39

1. ウラン鉱石

オフィサーベーズンのウラン鉱石は、下記の特性を有しており、その特性が製錬法を決定する主要因となる。この特性は、オフィサーベーズン西部鉱区全般にわたっておこなわれたボーリングおよび昭和58年度に開掘したオープンピットから得た鉱石の観察および種々の試験結果によって確かめられたもので、オフィサーベーズン西部鉱区全般の特性を示すものである。

- 1) 鉱石の鉱物組成では、炭質物をもっとも多く、次いでカオリナイト鉱物および石炭の順である。炭質物（泥岩）は低炭化度で、多い個所では、炭素（C）量で約58%を含有し今回の製錬試験に用いたコンポジットサンプル（Composite Sample）でも、表-1のAに示すように、炭素量で10.61%を含有する。またコンポジットサンプルを室内で乾燥した後、灰分、揮発分や発熱量などを測定した値は、表-1のBに示した。発熱量は、1,170 cal/g であるが、鉱床の個所によっては、固定炭素量が17.7%、炭素量が44%で、発熱量は3,910 cal/gと多い。

（このような性質からみて、鉱石からのウラン浸出をアルカリ浸出液でおこなうと、炭質物中に多量に含まれるフミン質も同時に浸出して、褐色の粘性の高い液体となり、その後の工程で多くの問題が生じる。この鉱石について、アルカリ浸出法と硫酸浸出法とを比較すると、硫酸浸出法の方が、浸出およびその後の工程において、はるかに容易である。

鉱石は多量の低炭化度で微細な炭質物のほかに、カオリナイト鉱物も含むので、水が加わると軟らかくなり、更に水が多くなると泥状となる。したがって、固液分離には工夫を要するし、また水分を一定量以上含有する鉱石では、破・粉碎工程で機器に付着するようになるので、この防止にも工夫を要する。）

- 2) ウランは、主として炭質物に伴っており、ウラン鉱物は認められない。すなわち、ウランの大部分は炭質物に吸着しており、それ以外の一部はウランと有機物（炭質物）との化合物として存在していると推定される。炭質物中のウランは、局部的に偏在するのではなくて、図-1のラジオラクトグラフで示すように、ほぼ一様に分布している。（鉱石を硫酸で浸出すると、そのpHに応じて、吸着されたウランはごく容易に浸出される。しかしながら、ウランの一部である有機物と化合していると推定されるウランの浸出は、吸着ウランの浸出ほど容易ではない。）

Table 1-A. Analytical data of the ore and its residue

Sample Element	Composite Sample	Residue (Composite sample after leaching) *	
	%		**
SiO ₂	27.98	38.04	(28.18)
Al ₂ O ₃	19.84	27.10	(20.08)
TiO ₂	0.78	1.08	(0.80)
T-Fe ₂ O ₃	0.90	1.10	(0.81)
FeO	0.25	0.35	(0.26)
Fe ₂ O ₃	0.61	0.71	(0.53)
MnO	0.00	0.00	(0.00)
MgO	0.13	0.05	(0.04)
CaO	0.09	< 0.02	(<0.01)
K ₂ O	0.14	0.15	(0.11)
Na ₂ O	0.07	0.09	(0.07)
P ₂ O ₅	0.07	0.04	(0.03)
H ₂ O (±)	34.72	11.88	(34.72)
Cl	0.75	0.2	(0.01)
SO ₄	4.42	5.21	(3.86)
F	0.01	0.01	(0.01)
C	10.61	14.51	(9.30)
U	0.0732		

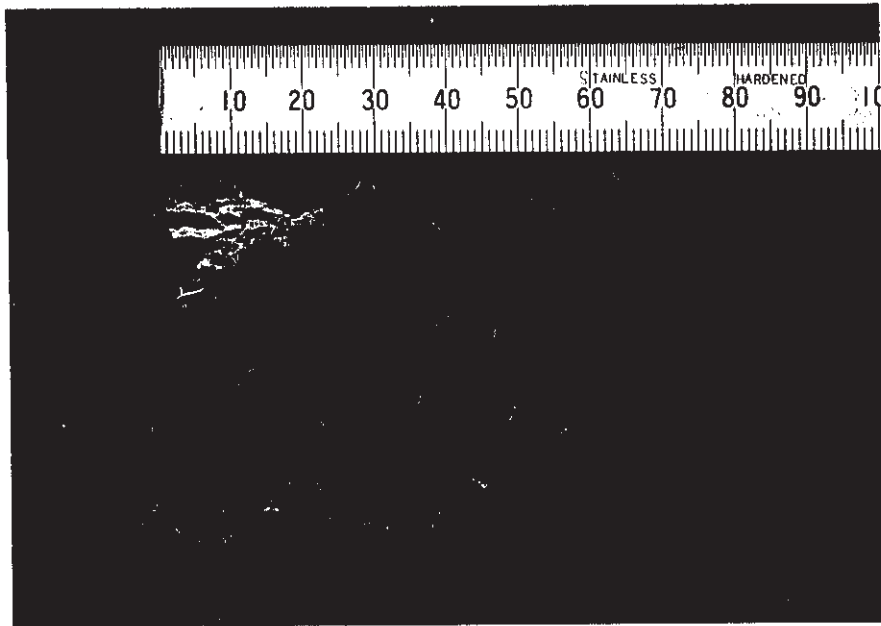
* Leaching condition
 Reagents
 sulphuric acid, 98% : 60 kg/t-ore
 sodium chlorate : 3 kg/t-ore
 Pulp density : 50% solids
 Leaching time : 90 min.
 Leaching temperature : 60°C
 Final pH : 0.52
 Uranium leaching ratio : 92.5%

** The value in parentheses indicates the content of each element in the residue, assuming that the residue contains the same weight percent of H₂O as the composite sample.

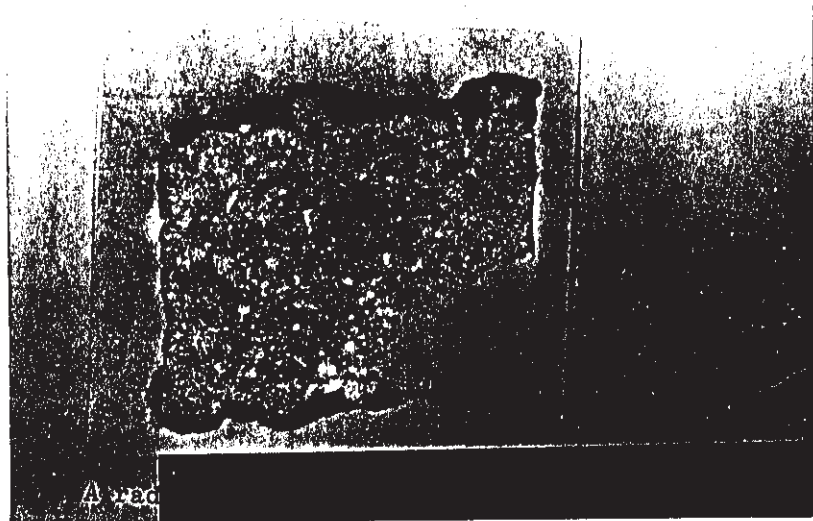
Table 1-B. Analytical data of the composite sample

	Composite sample
Inherent moisture, %	5.2
Ash, %	64.5
Volatile matter, %	22.6
Fixed carbon, %	7.7
Carbon, %	12.7
Calorific value, cal/g	1170

Note: The composite sample was dried in air.



A polish section of the core from OFCD-1-155
(28.70-28.83 m in depth)



A radioluxograph of its section

Fig. 1. A photograph of the ore and its radioluxograph

The black part on a photograph of the ore consist of mainly carbonaceous materials (peat). The yellow veinlets, the right-lower portion, consist of native sulphur, and radium is present in abnormally rich amount in the portion and its surroundings, which correspond to the right-lower white portion on the radioluxograph.

- 3) 一般に $eU < U$ の関係を示すことが多いが、一部では、含ラジウムパライト(ラジオパライト)またはトリウムのために、 $eU > U$ の関係を示すこともある。
- 4) 透水率は、0.3 - 16.0 ミリダルシーときわめて低い。(インプ्रेसリーチングがおこなえる透水率は一般に150 ミリダルシー以上である。したがって、この地区の鉱床は低透水率のために、インプ्रेसリーチングは不可能である。また採掘したまゝで粉砕しない鉱石でのヒープリーチングでは、塊状鉱からのウラン浸出率は悪いと推定される。)
- 5) 鉱石は、35 - 50%程度の水を含有し、その含有水はかん水である。(含有するかん水の塩分濃度は、場所によって異なるが、オープンピットを掘ったショークン地区、CD-1-155 ボーリング孔付近のかん水は、表-2のNo.3に示すように、海水の塩素濃度(表-2参照)の約2.2倍とかなり高い。したがって、通常の溶媒抽出法であるAMEX法は適用できがたい。)
- 6) 鉱石の比重は、炭質物の多い部分(黒色を呈する鉱石)では、1.24 - 1.30で、また粘土を比較的多く含む部分(一般に黒色鉱石の直上部で、酸化帯と還元帯の境界部であり、褐-白褐色を呈する)では、1.36程度で、いずれも一般のウラン鉱石よりも比重はかなり小さい。

なお今回の試験に使用した鉱石は、オープンピットを掘った地点と同一地点であるCD-1-155 試錐孔を中心として10 m グリッドでおこなった16孔の試錐からの無水掘スラッジで、総重量は73 kgである。このスラッジは、地表へ出されると直ちに、ほど0.5 m 深度毎に分割してビニール袋に密封し、水分の蒸発を防いだ。スラッジは細粉となつてでてくるが、ビニール袋に密封しておく、水分で細粉同士がくっついて、最大1 cm 径程度の小塊の集合となつていた。したがって、室内乾燥後、-2 mmの粒度に粉砕した。テストの際に、乾燥した鉱石に水を加えて、採取時の水分量にもどして使用した。採取時の鉱石(テストに使用する際の鉱石)の分析値は、Composite Sampleとして、表-1-Aに示す。

2. 製錬試験

上述したようなウラン鉱石の特性からみて、製錬に際しては、一般におこなわれている方法と比べて、やゝ異つた方法が考えられる。

2-1. 粉砕工程

この鉍石は、主として泥炭質シルト岩 (Peaty Siltstone) よりなるので、乾燥時においては脆く、また水分を含む割合が多くなると泥質化する。風乾して水分が5-10%程度となった鉍石は、ジョークラッシャーでの粉砕時に、粉砕部にあまり付着することはないが、水分が多くなると粘着性をおびてきて、粉砕部の表面に付着してくる。

数mm以下の粒径だと、浸出の際に浸出液を加えて攪拌すると、鉍粒は水を吸収して泥状となるので、過大な粒度でない限り、粒度は、ウラン浸出率にあまり影響しないであろう。

鉍石は脆く、かつ水を加えると軟かく泥状化することから、鉍石の粉砕は、たとえばロッドミルを使用して、数cm径以下の鉍石に所定量の水を加えながらおこなうことが考えられる。

2-2. 焙焼工程

鉍石は多量の炭質物を含有しているので、焙焼することによって、炭質物を灰化することができる。

焙焼の利点は、重量および容積の減少化と共に、主として固液分離工程で、多量の炭質物 (泥炭) による固液分離の困難さを除去し、かつ焙焼で粘土鉍物の性質が変化することによる固液分離性の向上である。またそのほか、未焙焼の鉍石でウラン浸出後、固液分離工程で洗浄をおこなうと、洗浄効果によってpHが上昇してくるので、浸出されたウランの一部が再び炭質物に、その時のpHに依存して、吸着する傾向がある (詳細は、2-4.ウラン浸出工程で述べる)。焙焼した鉍石では、このような問題は生じない。

しかしながら、鉍石を焙焼すると、鉍石中の6価ウランの大部分は4価還元されると考えられるので、ウラン浸出には、未焙焼の鉍石と比べると、いくらか多くの酸化剤を必要とするであろう。

焙焼については予備テストをおこなっただけなので、まだ不十分であり、今後もおこなう予定であるが、現在までにおこなった事柄は次のようである。

平底皿に、厚さがほぼ1cmになるように鉍石を平らに入れ、電気炉中で戸を少しあけた状態で加熱した。600℃で60分間の加熱では、下部に未燃焼部が残っているので、温度を700℃とし、15分毎に鉍石をかきまぜて80分間加熱すると、全体が一様に焙焼され、未燃焼部はなくなっていた。焙焼による減量比は0.58 (焙焼前の重量-焙焼後の重量/焙焼前の重量) である。

焙焼したウラン鉍石からのウラン浸出については、ウラン浸出の項で記すが、同じ浸出

条件では、焙焼鉍石の方が浸出率は悪い。

2-3. 製錬用水

製錬用水については、この地区の地下水は表-2に示すように、かん水なので、このかん水をそのまま使用するか、または脱塩後使用するかの問題がある。

かん水中の塩分濃度が、表-2のNo.3のように高いと、脱塩するのに費用がかさみ、かつ回収率も悪くなる。

また脱塩した水を使用しても、鉍石には既にかん水を含有しているので、浸出液中に塩分が含まれることとなる。付録-2に示したように、それでは溶媒抽出工程で、アミン(TNOA)を単独に用いることはできない。したがって、塩分を含むウラン溶液からでもウランを抽出できる抽出剤を使用すると共に、かん水をそのまま製錬用水として使用する製錬法を考える必要がある。

したがって、今回のテストで使用する水は、付録-1で示したような塩濃度、すなわち、 $\text{NaCl} : 75 \text{ g/l}$ と $\text{Na}_2\text{SO}_4 : 17 \text{ g/l}$ を含むかん水とし、特別な工程を除くすべての工程のテストに使用した。今後とくにことわらない限り、使用水は、上記の塩濃度を有するかん水である。

2-4. ウラン浸出工程

ウラン浸出の際の一般的な条件、浸出法、および分析方法については、付録-1に示す。

ウラン浸出率に影響する要因としては、①鉍石粒度、②硫酸の濃度と量、③酸化剤の種類と量、④浸出温度、⑤浸出時間、および⑥浸出機器種類などであるが、こゝでは、②、③、④、および⑤についてテストをおこなった。①については既に記したように採取時から細粒になっていたこと、および粒径がmmオーダーでは、粒径があまり浸出率に影響を与えないと考えられることから、そして⑥については、今回のテスト終了後考えるべきこととして、こゝでは検討をおこなわなかった。

2-4-1. 希硫酸法

この方法でのウラン浸出テストは、要因を変えて約90回おこなったが、その中から重要なものだけをまとめて、上記主要因との間の関係を、図-2および表-3に示した。浸出率計算は、図-2では簡使法(付録-1参照)でおこない、表-3では一般法(付録-1参照)でおこなった。

図-2に示されるように、浸出時間がゼロ(付録-1で記したように、鉍石と浸出液を

Table 2. Analytical data of groundwaters

Bore hole No.	Officer Basin										Honeymoon	Sea water
	B . P	No. 2 (OF-1-471B)	No. 3 (OF-1-472)	No. 4 (OF-1-885)	OF-1-987	OF-1-1029	OF-1-1030	OF-1-1036	OF-1-1040	Coastein		
pH	6.56	7.41	3.84	3.87	4.17	6.39	6.39	7.9	7.68	3.41	6.8-7.0	7.3-8.6
Conductivity ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	2270	32300	140400	120200	25400	23300	23300	46800	31600	69700		
T.F.R. (calculated) (mg/l)	1453	20670	89860	76930	16260	14910	14910	29950	20220	44610	12000- 18000	
Na ⁺ (mg/l)	382.5	5800	26600	22900	4375	4225	5225	8300	5550	12750	3800- 5000	10556
K ⁺ (mg/l)	26	159	539	509	120	110	194	399	209	317		380
Ca ⁺⁺ (mg/l)	31.5	433.5	578.5	503.5	293.5	313.5	378.5	573.5	413.5	1020	700- 1400	400
Mg ⁺⁺ (mg/l)	35	500	2600	2150	410	380	530	850	540	1275	300-450	1271
Fe (mg/l)	0.05	0.5	36	22	1.8	0.5	0.25	3.1	0.35	1.6	0-0.4	
Cl ⁻ (mg/l)	644.7	944.3	44870	39050	7313	7100	9017	14770	9514	22150	7000- 10000	18080
CO ₃ ⁻⁻ (mg/l)	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3		
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	4.88	41.48	<0.6	<0.6	<0.6	4.88	75.64	366.1	158.6	<0.6	120-180	140
SO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	217.6	2176	9416	6949	1826	1453	2087	3000	2444	4618	1500- 2000	2649
NO ₃ ⁻ (mg/l)	1.875	0.7	2.37	2.13	1.3	0.55	0.95	3	1.6	1.5	5-15	
U ($\mu\text{g}/\text{l}$)										350		
Th (mg/l)										5		
Ra (pCi/l)											2430- 12015	

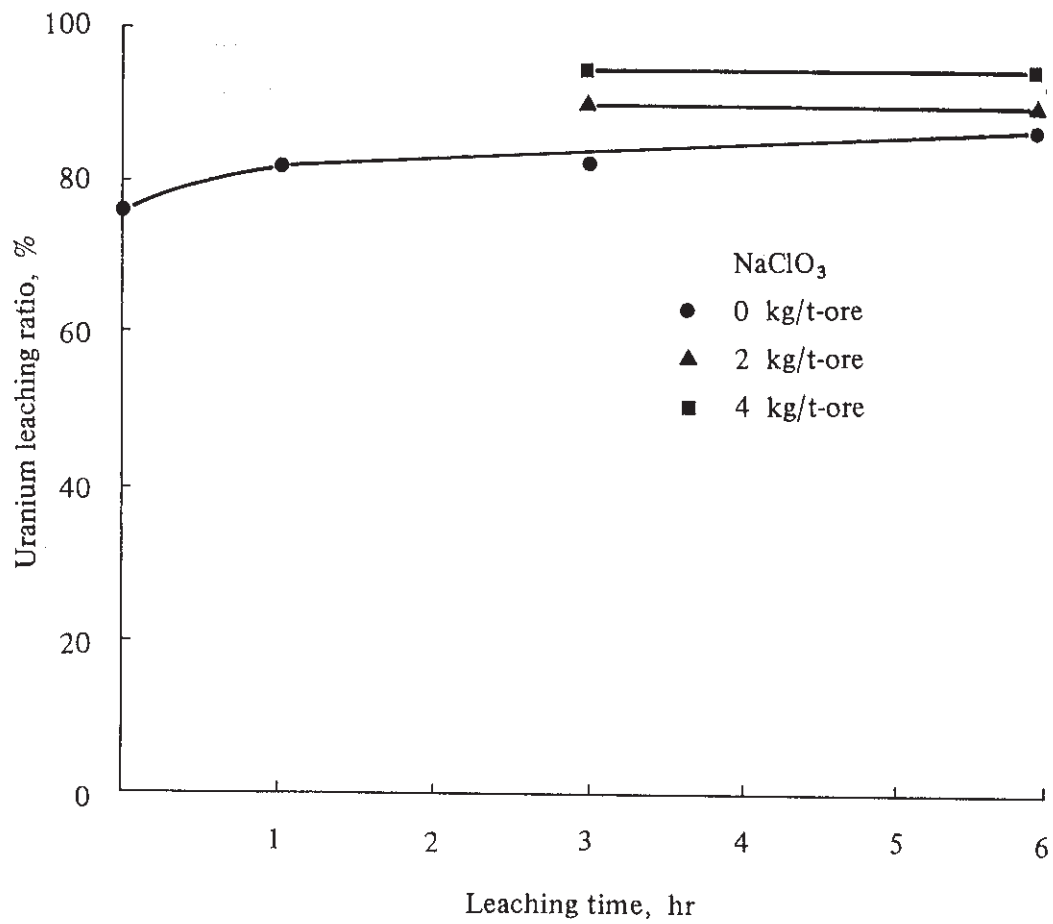


Fig. 2. Effect of oxidant on leaching time

Leaching condition

Reagent

sulphuric acid : 60 kg/t-ore

Leaching temperature : 40°C

Pulp density : 50% solid

The uranium leaching ratio was calculated by the informal method.

Table 3. Leaching data – 1

Test No.	H ₂ SO ₄ , kg/t-ore	NaClO ₃ , kg/t-ore	Leaching temperature, °C	Leaching time, min	Uranium leaching ratio, %
1	40	0	40	60	84.9
2	"	3	"	"	84.0
3	"	6	"	"	84.2
4	"	12	"	"	90.8
5	"	24	"	"	88.8
6	40	0	60	60	84.6
7	"	3	"	"	90.1
8	"	6	"	"	86.1
9	"	12	"	"	90.6
10	"	24	"	"	92.4
11	60	0	40	60	88.1
12	"	3	"	"	90.8
13	"	6	"	"	90.9
14	"	12	"	"	91.4
15	"	24	"	"	92.2
16	60	0	60	60	85.1
17	"	3	"	"	93.9
18	"	6	"	"	92.8
19	"	12	"	"	94.8
20	"	24	"	"	93.4

The pulp density in all the tests is 50% solid.

The uranium leaching ratio was calculated by the formal method.

Table 4. Leaching data – 2

Test No.	H ₂ SO ₄ , kg/t-ore	Pulp density %	NaClO ₃ , kg/t-ore	Leaching temperature, °C	Leaching time, min	Uranium leaching ratio, %
21	40	50	3	60	20	89.9
22	"	"	"	"	60	90.1
23	"	"	"	"	90	89.9
24	"	"	"	"	150	89.7
25	60	"	"	"	20	92.5
26	"	"	"	"	60	93.9
27	"	"	"	"	90	92.5
28	"	"	"	"	150	92.6

Note: Brine of the same pH as the leaching solution prepared by adding of sulphuric acid was used as wash water.

The salinity in the brine is shown in Appendix-1.

The uranium leaching ratio was calculated by the formal method.

まず8分間、室温で振とうしてよく混ぜあわせるが、この時間は浸出時間に入れない。したがって、浸出時間ゼロとは、上記8分間経過直後の時間である)で、既にウランは80%近くまで浸出されている。そして未浸出の残りのウランは、時間と共に徐々に浸出されていくことがわかる。

表-3からみて、経済的にもっともよくウラン浸出できる条件は、表-3の実験番号7と17とである。これらの浸出時間は、いずれも60分であるが、もっと短い時間でも充分かもしれない。したがって、実験番号7と17の浸出条件から浸出時間だけを短縮させて、ウラン浸出率をしらべてみた。これらの結果を表-4に示す。表-4のウラン浸出率の計算には一般法を用いた。

表-4の結果から、希硫酸法でのウラン浸出の最適条件は次のようである。

硫酸(浸出液)濃度: 40 g/l (ウラン浸出率は90%)

または、60 g/l (ウラン浸出率は92-93%)

鉱石と浸出液との重量比: 1/1

NaClO₃量: 3 kg/t-ore

浸出温度: 60℃

浸出時間: 20分程度

洗浄液: かん水に硫酸を加え、pHを浸出液と同一にした液

浸出後の残渣の洗浄に、かん水または水を用いると、残渣に含まれている浸出液が洗浄されるにしたがい、浸出液と洗浄液とが混合してpHが上昇する。pHの上昇にともない、浸出液中のウランが残渣中の炭質物に吸着し、浸出液中のウラン濃度が薄くなる(すなわち、ウラン浸出率が低下する)現象が、この鉱石の特性からみて生じると考えられる。同一条件で浸出したスラリーを、かん水で洗浄する方法またはかん水に硫酸を加えスラリーのpHと同一にした液で洗浄するという方法から生ずるウラン浸出率の変化(一般法で算出)を確かめた。その結果は、表-5に示し、表-5をグラフにして、図-3に示した。

図-3でわかるように、かん水で洗浄したよりも、硫酸を加えてpHを浸出液程度に低くしたかん水で洗浄した方が、ウラン浸出率は6-8%程度高くなっている。したがって、ウランを効率よく回収するには、まずスラリーまたはスラリー滷過後の残渣を硫酸酸性液で洗浄して、ウラン浸出液を残渣から取除いた後、水でスラリーに含まれる硫酸分の洗浄をおこなうなどの方法をとらねばならないだろう。

Table 5. Effect of the acidity of wash water on the uranium leaching ratio

Test No.	H ₂ SO ₄ , kg/t-ore	Pulp density %	NaClO ₃ , kg/t-ore	Leaching temperature, °C	Leaching time, min	Uranium leaching ratio, %	Wash water
1	60	50	3	60	20	91.7	Brine+H ₂ SO ₄
2	"	"	"	"	60	93.9	"
3	"	"	"	"	90	92.5	"
4	"	"	"	"	150	92.6	"
5	"	"	"	"	90	86.1	Brine
6	"	"	"	"	150	84.5	"

Note: The uranium leaching ratio was calculated by the formal method.

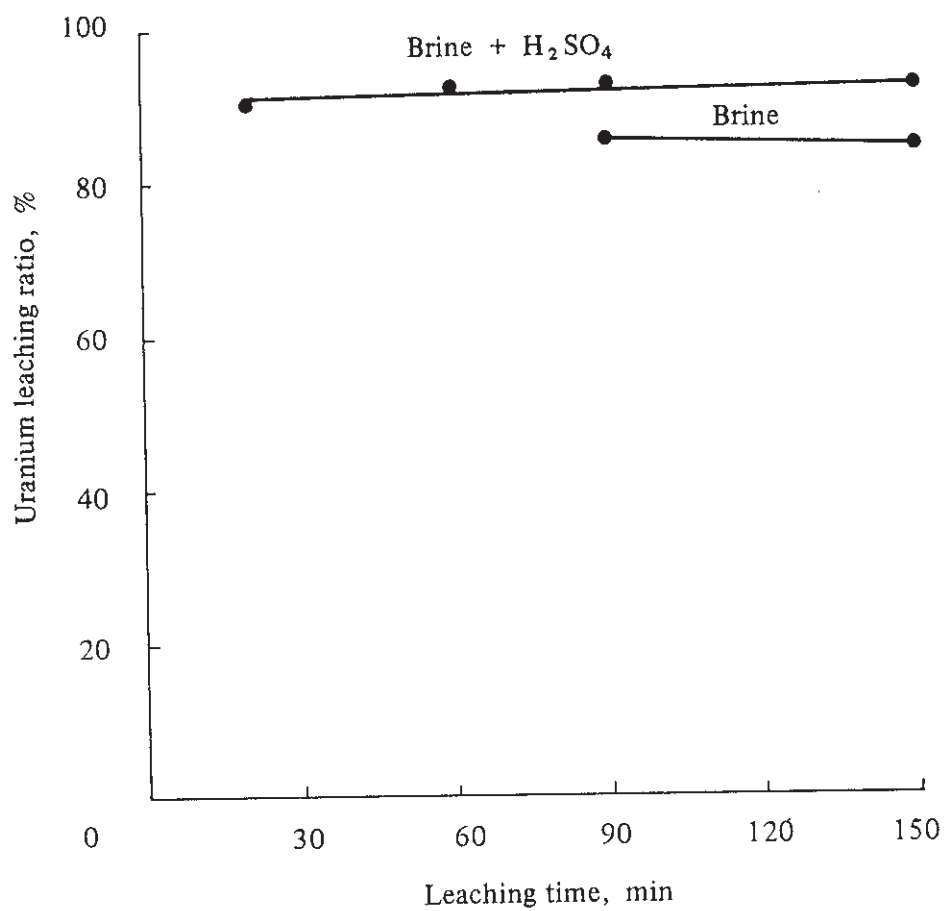


Fig. 3. Effect of washing water on uranium leaching ratio

Leaching condition

Reagents

sulphuric acid : 60 kg/t-ore

sodium chlorate : 3 kg/t-ore

Leaching temperature : 60°C

Pulp density : 50% solid

The uranium leaching ratio was calculated by the formal method.

2-4-2. 硫酸混和法

実験の方法は、付録-1に示してある。

浸出条件は、98%硫酸を40 kg/t-oreとNaClO₃を3 kg/t-ore添加して、8分間よく混和する。一定温度で一定時間加熱した後、水を加えてウランを溶解させる。その結果は、図-4に示した(分析法は簡便法である)。実験回数はまだ少ないが、同一使用硫酸量で希硫酸法とほぼ等しいウラン浸出率がえられているので、更にくわしい結果を得るために、実験は続行する。硫酸量、酸化剤量、加熱時間などの条件を変化させて、焙焼しない鉱石と焙焼した鉱石とで実験をおこなう予定である。

硫酸混和法により、主として粘土鉱物の性質に変化をおよぼすので、水を加えた時に粘性が減少することや濾過性がよくなることが期待できる。濾過比抵抗値と沈降性の測定をおこない、性質の変化をしらべる予定である。

2-5. 固液分離工程

浸出した鉱石スラリーを洗浄する場合に、洗浄液のpHによって浸出率が異なってくることは、既に2-4.ウラン浸出工程の項で述べた。このような現象は、一般のウラン鉱石では認められないことである。

鉱石スラリーの濾過性の良否を求めるために、濾過比抵抗値を測定した。

希硫酸法のスラリーは、ウラン浸出工程の項に記した最適の浸出条件(浸出温度:60°C)で浸出したものを使用した。

このスラリーそのまま、およびスラリーに約80 ppmのセパラン(凝集剤)を混合して、濾過比抵抗値を測定した結果、両者ともあまり相違せず、それらの値は、(2.4~3) × 10¹² m/kgであった。またスラリーに鉱石と同量の水を更に加え、約55 ppmのセパランを混合すると、濾過比抵抗値は、5 × 10¹⁰ m/kgと、水を加えない時より値は低くなった。

なお比較のために、人形峠鉱石の濾過比抵抗値は、1 × (10¹¹ ~ 10¹³) m/kg程度である。一般に濾過比抵抗値は、目安として、10¹¹程度までは抵抗が小さく、10¹² ~ 10¹³程度は中程度、そして10¹³以上は難濾過といえる。

浸出後のスラリー(濾過比抵抗を測定したスラリーと同様に、最適の浸出条件で浸出)についての沈降試験は、いずれもアクリルアミド系の、Separan MG 200(Daw Chemical Co.)、Uni-flocker UF202(Yunichica Co.)およびHiset 6010T(Dai-ichi

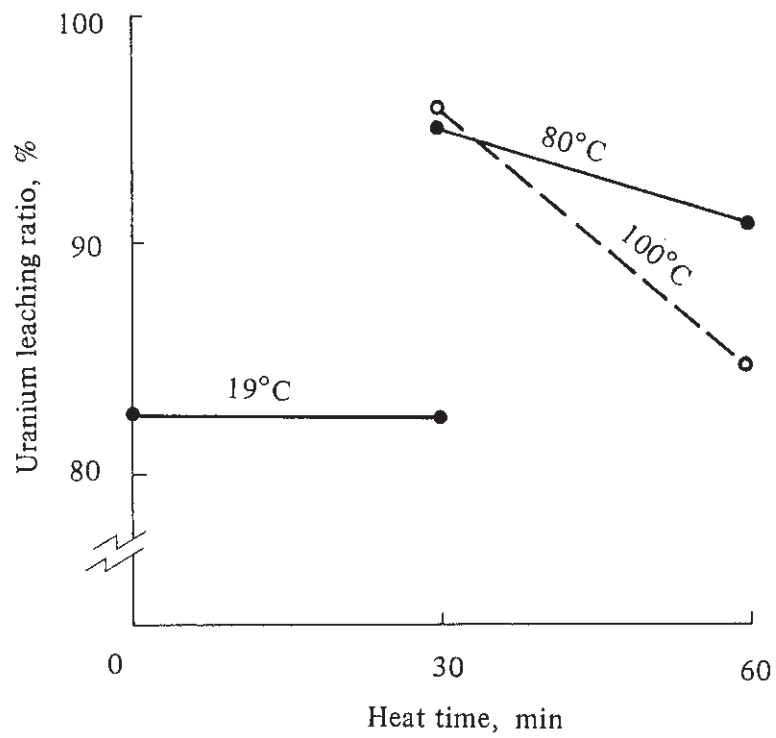


Fig. 4. Effect of heat time and temperature in curing on uranium leaching ratio

The uranium leaching ratio was calculated by the informal method.

Kogyo Seiyaku Co.) を使用しておこなった。それらの結果については、図-5 から図-8 までに示す。いずれの沈降剤を用いても 30 ppm 以上を使用しないと効果がないが、Separan と Uni-flocker とが Hiset に較べてよいようである。またパルプ濃度が 30 % と 5 % とを較べると、5 % の方が沈降速度が速くなる。

上記有機系高分子凝集剤のほか、無機系の硫酸バンドおよび PAC (Poly-aluminium Chloride) を用いて沈降試験をおこなったが、自然沈降速度とほとんど変らなかった。

比較的少量の水を使用して固液分離する工夫が必要となる。

2-6. 溶媒抽出

オフイサーベーズン鉱石に含まれるかん水のために、一般に用いられている抽出剤である Tri-normal octylamine (TNOA) は使用できないので、D2EHPA + TBP と D2EHPA + TOPO とについて試験をおこなった。

D2EHPA にある一定量の TBP または TOPO を添加すると協同効果によってウラン抽出率は増大する。これら混合抽出剤の混合量とウラン分配係数 (E_A^0) との関係を求めて、図-9 から図-11 に示す。なおこれらの測定に用いたウラン溶液は、合成液である。

図-9 は、0.1 M-D2EHPA + ケロシン に TBP を添加してウラン分配係数を求めたもので、ウラン溶液中のウラン濃度は、浸出液中のウラン濃度を想定して 0.78 g/l とした。TBP は、0.1 M がもっともよく、その時のウラン分配係数は約 110 である。

一方、図-10 および 11 は、0.1 M-D2EHPA に ケロシン または *n*-ドデカン を希釈剤として加えたものに TOPO を添加して、ウラン分配係数との関係をもとめたものである。

図-9 では比較のためにウラン濃度 0.78 g/l と 2.46 g/l (0.78 g/l の約 3 倍) とにおける TOPO 濃度とウラン分配係数との関係もあわせて示した。0.78 g/l のウラン溶液では、0.04 M-TOPO でもっともウラン分配係数が高く、その値はほぼ 3,000 である。したがってウラン分配係数を較べると、TOPO の方が TBP より約 27 倍大きい。また D2EHPA + TOPO の協同効果のもっとも高い点における TOPO 濃度は、ウラン濃度によって異なることがわかる。

図-11 は、0.1 M-D2EHPA + *n*-ドデカン に TOPO を添加してウラン分配係数を求めたもので、ウラン濃度が 0.272 g/l の場合では、0.02 M-TOPO でもっともウラン分配係数が高く、その値はほぼ 3,000 である。更に希釈剤に *n*-ドデカンを

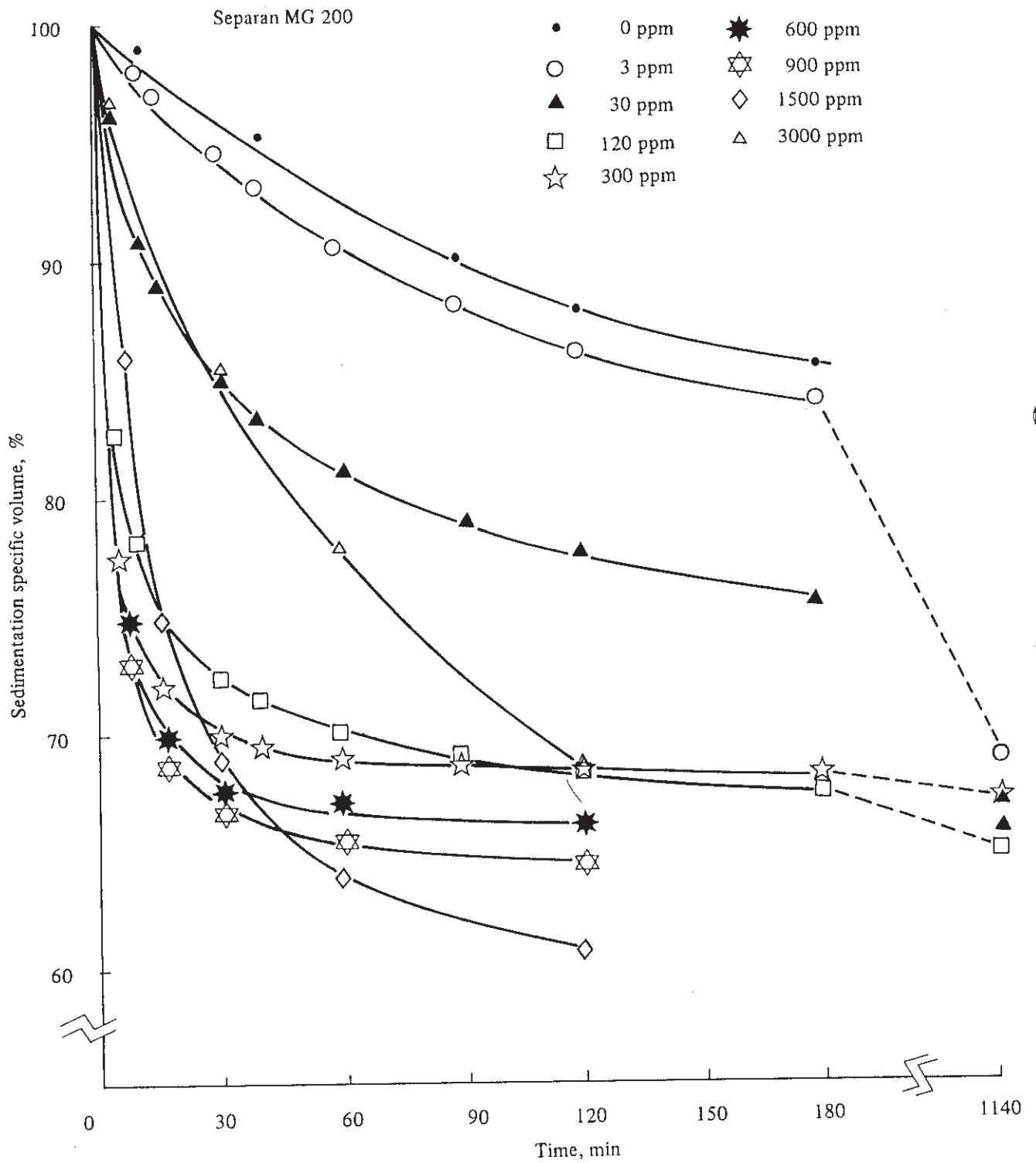


Fig. 5. Effect of the amount of Separan MG200 added on sedimentation specific volume
pulp density : 30% solid

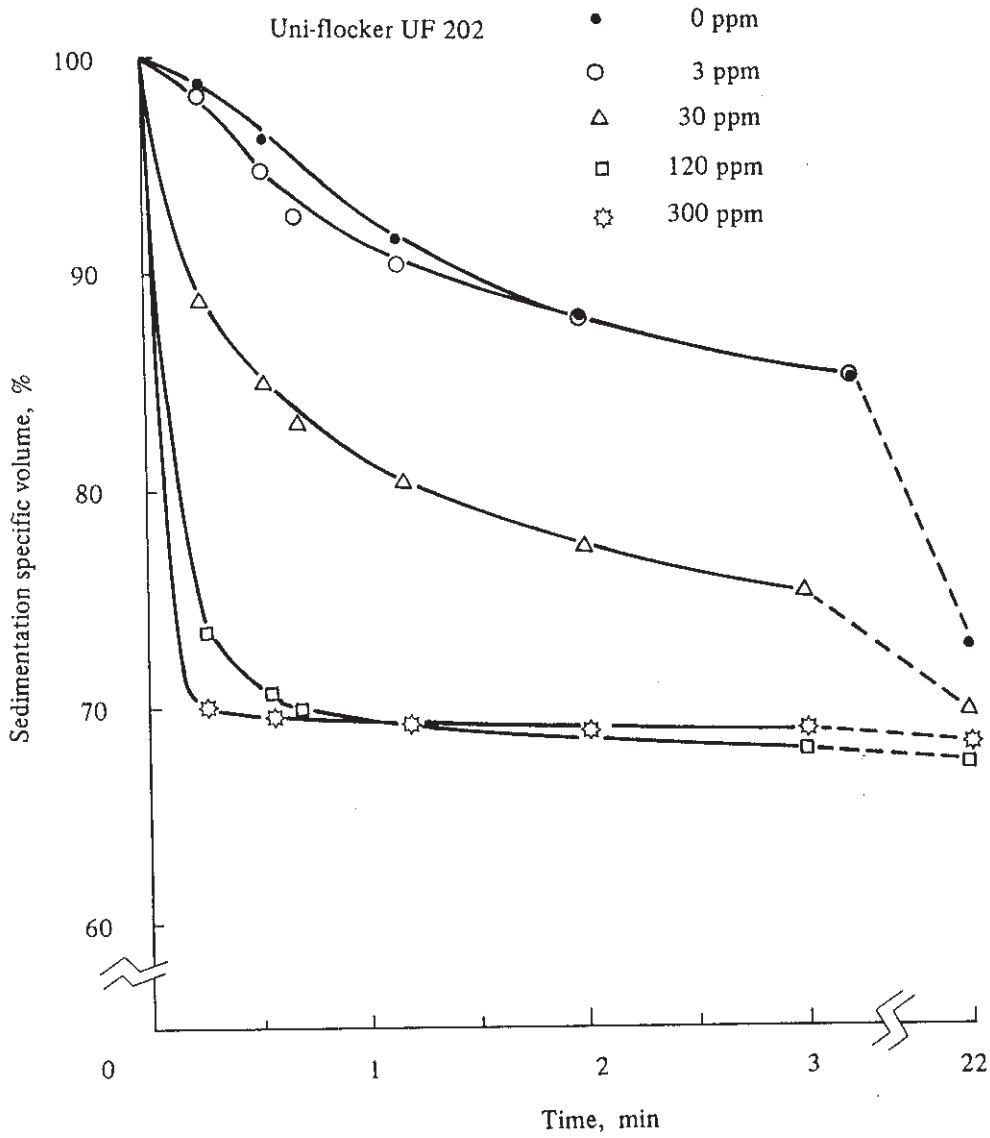


Fig. 6. Effect of the quantity of Uni-flocker UF 202 added on sedimentation specific volume
pulp density : 30% solid

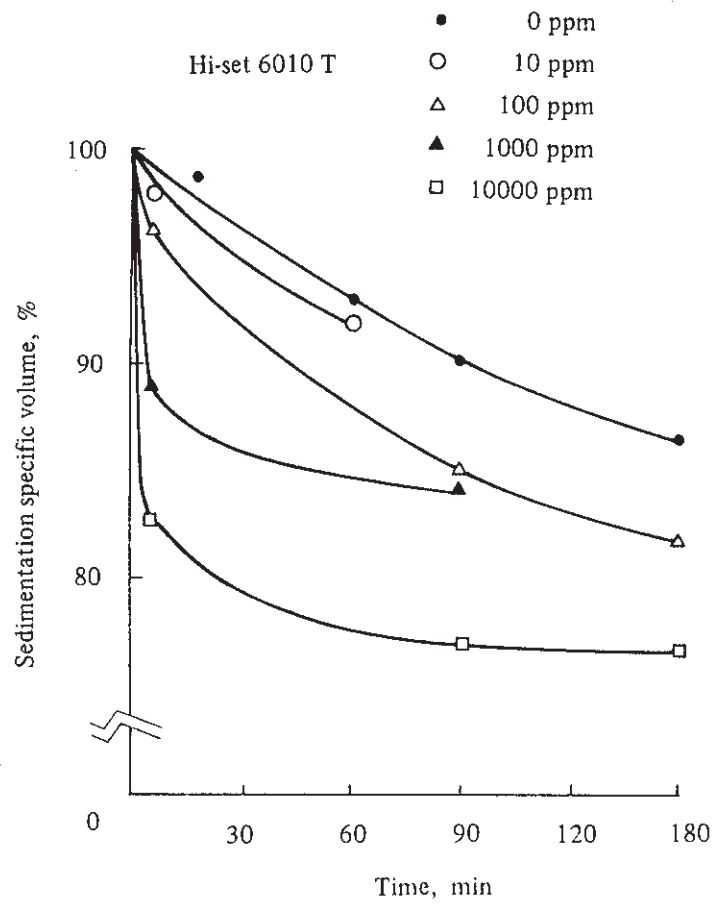


Fig. 7. Effect of the quantity of Hi-set 6010 T added on sedimentation specific volume
pulp density : 30% solid

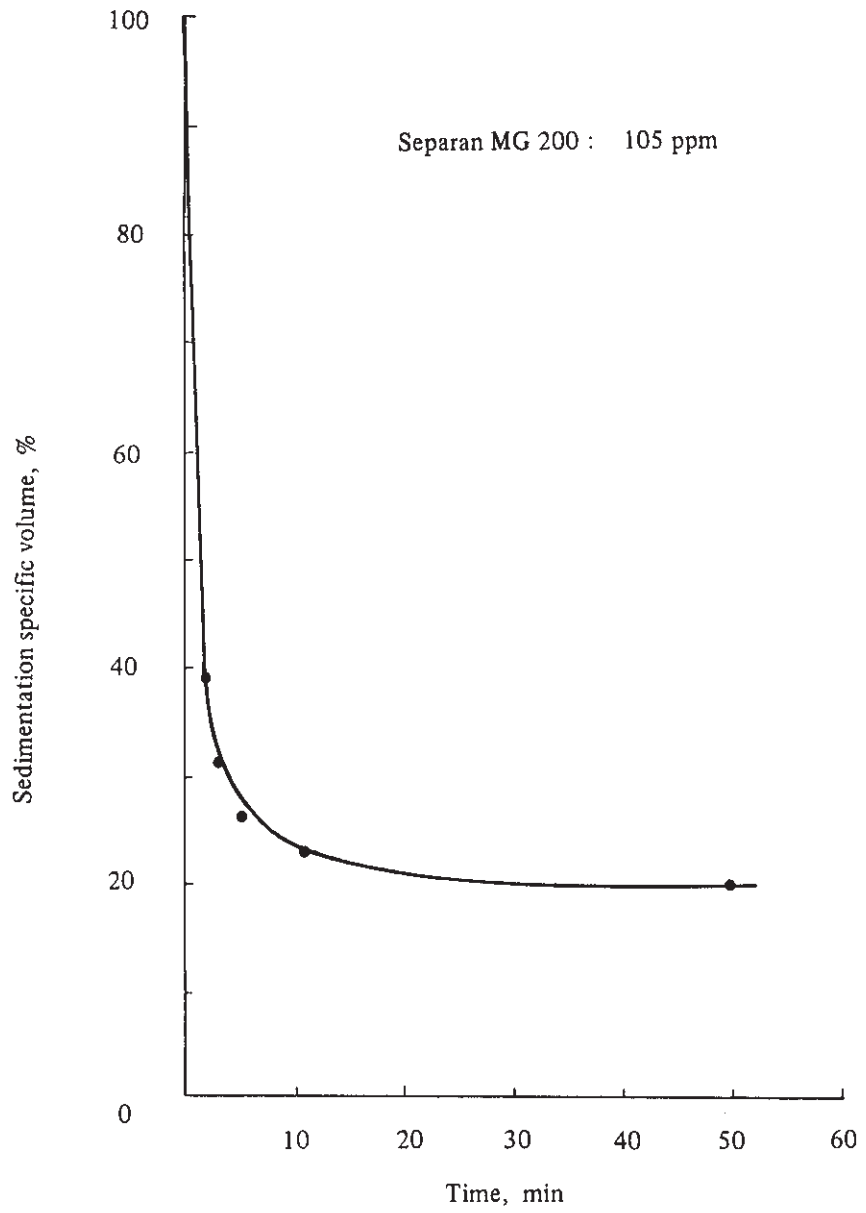


Fig. 8. Effect of the quantity of Separan MG 200 added on sedimentation specific volume
pulp density : 5% solid

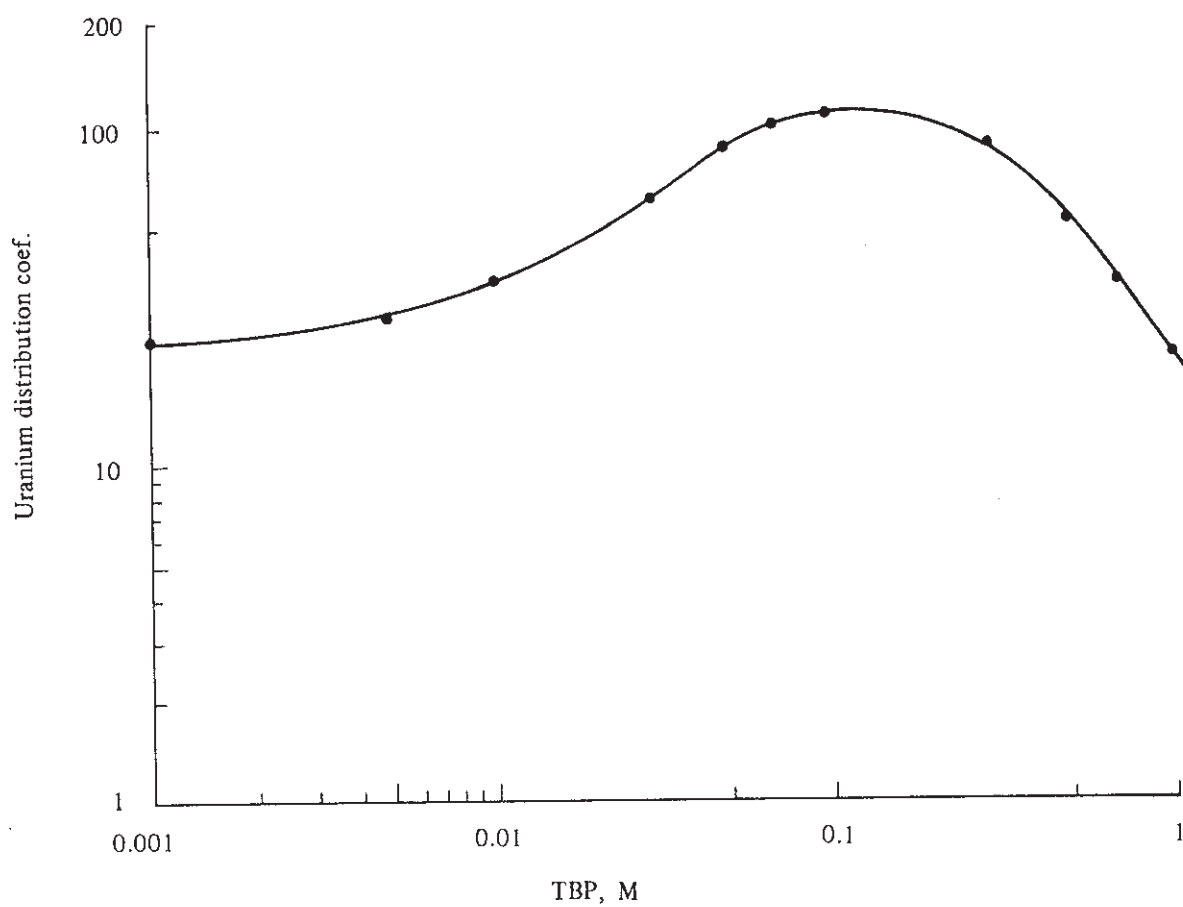


Fig. 9. Effect of TBP concentration on uranium distribution coefficient

Condition

Uranyl solution

U: 0.78 g/l
 SO_4^{2-} : 0.78 g/l
 NaCl: 75 g/l
 Na_2SO_4 : 17 g/l
 pH: 1.00

Extraction

O/A: 1/5

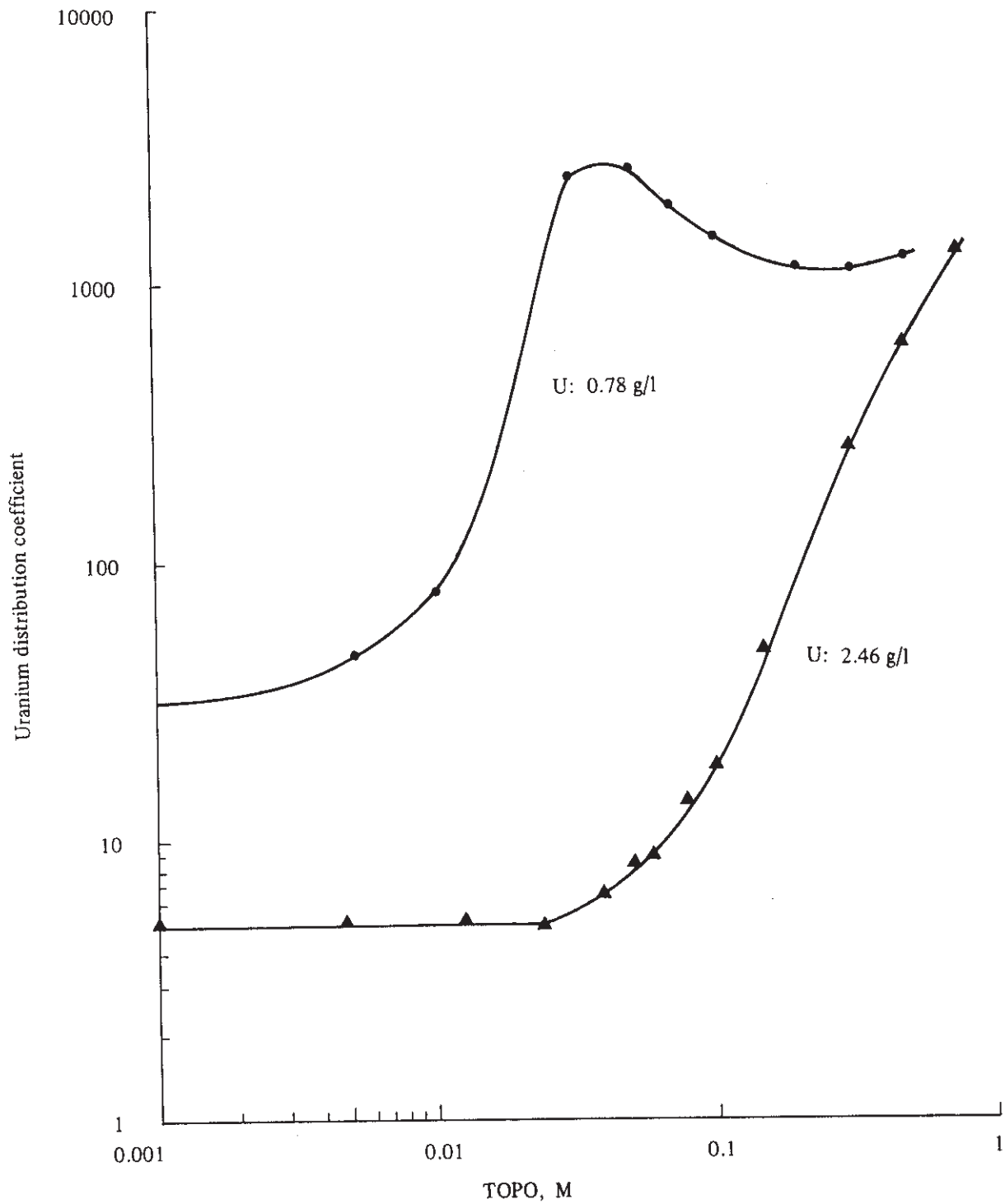


Fig. 10. Effect of TOPO concentration on uranium distribution coefficient

Condition

Uranyl solution

U: 0.78 and 2.46 g/l

SO_4^{2-} : 0.52 M

NaCl: 75 g/l

Na_2SO_4 : 17 g/l

pH: 1.00

Extraction

O/A: 1/5

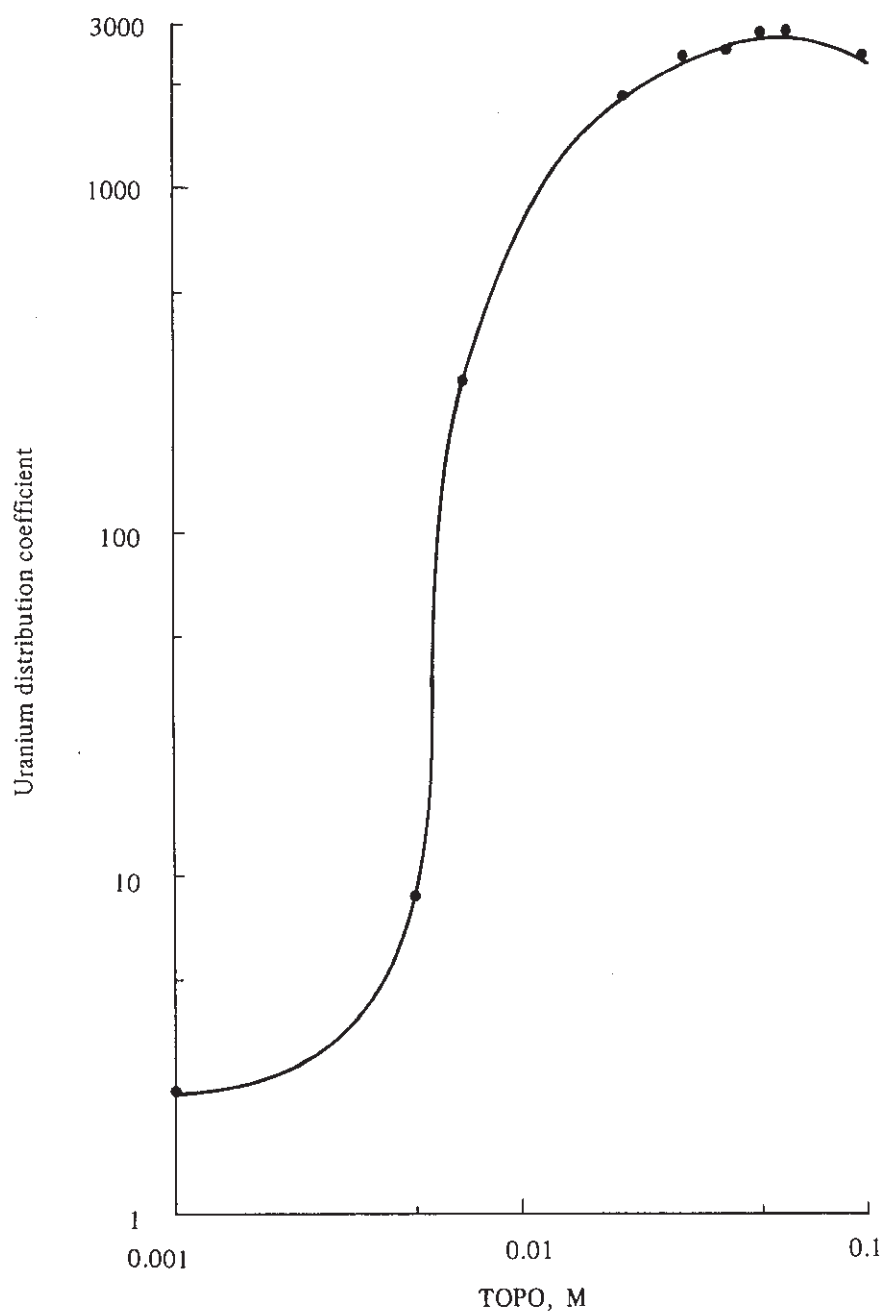


Fig. 11. Effect of TOPO concentration on uranium distribution coefficient

Condition

Uranyl solution

U: 0.26 g/l

NaCl: 75 g/l

SO₄⁻: 0.28M

Na₂SO₄: 17 g/l

Fe⁺⁺: 158 ppm

Fe⁺⁺⁺: 115 ppm

Extraction

O/A: 1/5

用いて異ったウラン濃度の溶液からのウラン抽出をおこなう。またD2EHPA+TNOAの混合抽剤でもテストする予定である。

0.1M-D2EHPA+0.025M-TOPO+クロシンの混合溶媒を用いて、ウラン濃度0.96g/lの浸出液からウランを抽出した場合の等温度曲線を図-12に示す。

また図-12に示した混合溶媒で、塩濃度によるウラン浸出率の変化を求めた。NaCl濃度は99g/lまで、Na₂SO₄濃度は30g/lまで、そしてNaCl+Na₂SO₄濃度は66g/l+15g/lまでの塩濃度を含むウラン溶液についてウラン抽出率を求めたが、ウラン抽出率は、塩濃度に関係なく一定であった。

日本における抽出剤および希釈剤の価格は、およそ次の通りである。

T O P O	:	4,000	円/kg
T B P	:	1,200	円/kg
D2EHPA	:	2,000	円/kg
T N O A	:	2,000	円/kg
ケ ロ シ ン	:	100	円/l
n-ドデカン	:	350	円/l

この価格を用いて、混合溶媒のリットル当たりの価格を求めると次の通りである。

- 1) 0.1M-D2EHPA+0.04M-TOPO+クロシン: 226円/l
- 2) 0.1M-D2EHPA+0.1M-TBP+クロシン: 196円/l
- 3) 0.1M-D2EHPA+0.04M-TOPO+n-ドデカン: 476円/l

混合溶媒では、1)は逆抽出の際に問題がある(後述)ので、2)と3)とを比べると、2)の方がリットル当たりの単価は安いですが、ウラン分配係数は、3)の方が約2.7倍大きいので、溶媒保有量は少なくてすむ。

2-7. 逆 抽 出

最適条件で浸出した浸出液およびその浸出液を0.1M-D2EHPA+0.04M-TOPO+n-ドデカンの混合溶媒で抽出したときの溶媒の分析結果は、表-6に示す。溶媒中には、FeおよびAlがかなり抽出されていることがわかる。

溶媒中にFeやAlが抽出されることを防ぐために、浸出液中のFe³⁺をFe²⁺に還元することがおこなわれている。テストでは還元鉄粉を浸出液中に投入攪拌してFe³⁺の還元をおこなった。

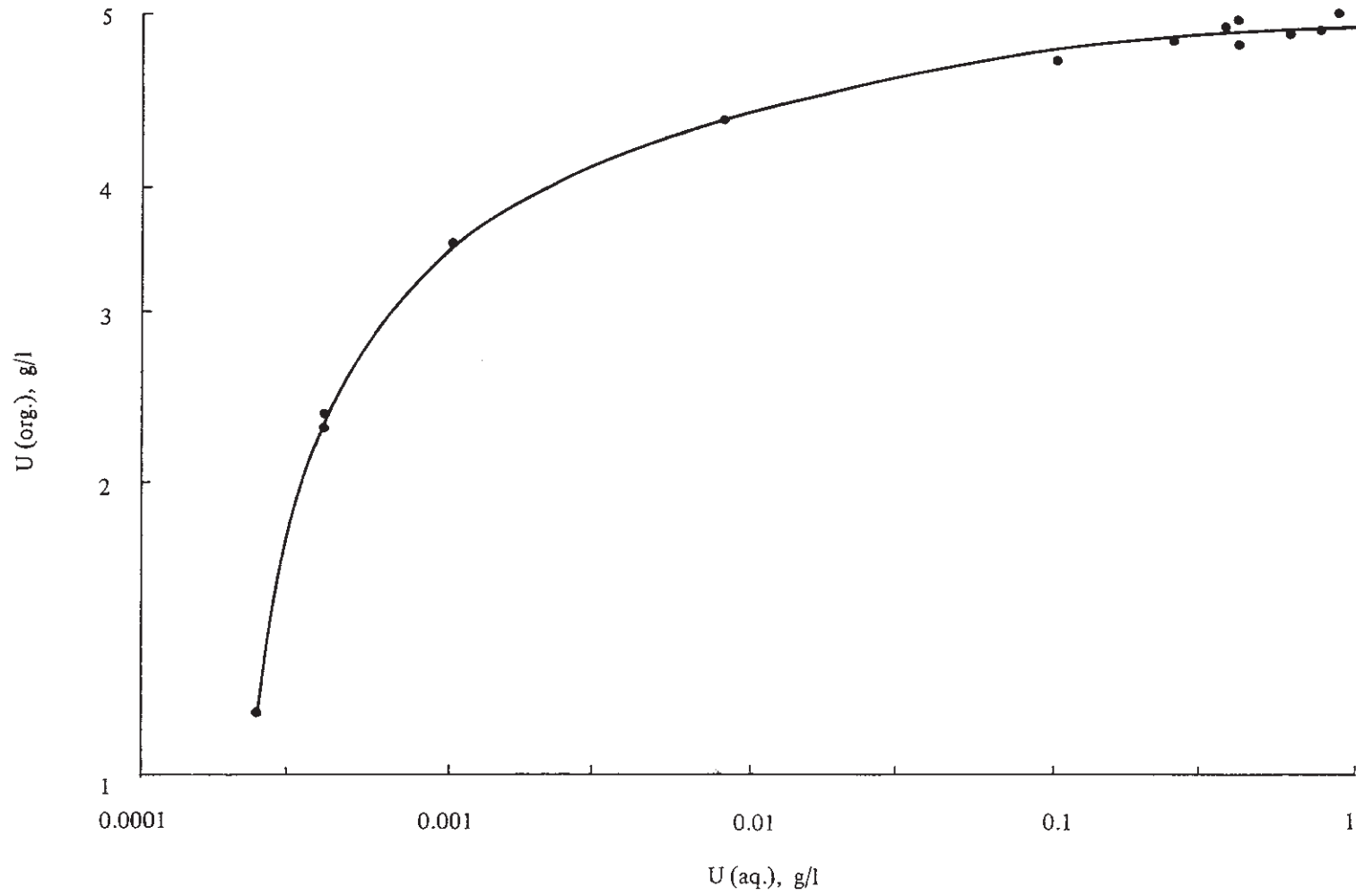


Fig. 12. Isotherm of uranium extracted by 0.1M-D2EHPA + 0.025M-TOPO + kerosene

Table 6. Extraction of elements in the leaching solution
by the organic phase

Element	Leaching solution	Organic phase
Al	831	235
Ca	249	90
Cu	112	185
K	159	65
Fe ²⁺	120	} Fe ²⁺ + Fe ³⁺ 499
Fe ³⁺	139	
Ni	12.0	4
Pb	39.5	15.5
Sr	3.0	0.5
Ti	1.9	9.5
Zn	82.5	—
Zr	0.4	1.0

Unit : mg/l

- Note :
- 1) Leaching solution was obtained by leaching under an optimal condition.
 - 2) Organic phase consists of (0.1M-D2EHPA + 0.03M-TOPO + n-dodecane).
 - 3) O/A = 1/5, when extracting

浸出液調製には、ウラン浸出工程で記した最適条件で浸出をおこなった。浸出液の組成は、 $U: 0.26 \text{ g/l}$ 、 $Fe^{3+}: 0.125 \text{ g/l}$ 、および $Fe^{2+}: 0.154 \text{ g/l}$ である。還元鉄の投入量は、浸出液中の Fe^{3+} 総量 $\times 3/2$ とすると、図-13 に示すように、 480 mV の電位が最低 186 mV まで低下するが、鉄粉のすべてが溶解すると電位はまた上昇してくる。

また組成が、 $Fe^{3+}: 0.139 \text{ g/l}$ 、および $Fe^{2+}: 0.120 \text{ g/l}$ の浸出液に、 Fe^{3+} 量 $\times 3/2$ の還元鉄を投入して、一定時間毎に浸出液の電位を測定し、その時の Fe^{3+} および Fe^{2+} 量と、その浸出液を混合溶媒で抽出したときの抽出 Fe 量とを測定して、表-7 に示す。電位の低下と共に Fe^{2+} 量が増加し、また混合溶媒 ($0.1 \text{ M-D2EHPA} + 0.03 \text{ M-TOPPO} + n\text{-ドデカン}$) 中に抽出される Fe 量が減少するのがわかる。

この鉱石の主要な特徴の1つとして、低炭化度の炭質物に大部分のウランが吸着していることは既述したが、浸出液中にその炭質物の一部の有機成分が溶解していて、それが浸出液中の Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元すると推定される。図-14 は、浸出液中の Fe^{3+} が時間経過と共に Fe^{2+} に還元されていくことを示している。浸出液の固液分離工程で要する時間中に、自ら Fe^{3+} を還元していく訳である。

3. 考 察

1) 酸化剤については、一般に MnO_2 か ($NaClO_3$) がもっとも多く用いられており、これらの選択は、製錬所の存在する地方で安く入手できる酸化剤であることが多い。ここでは $NaClO_3$ を用いたが、クロ酸は廃液処理および酸化剤と硫酸の使用量を減少できる点から利点があるので、このクロ酸のテストをおこなう予定である。

オーストラリア、北部準州、アリゲータリバー地域では、新たに作られる製錬所では、廃液の放出はできないという管理政策があるので、水は再使用しなければならないが、その際に不純物が蓄積されるので、 MnO_2 は使用できないかもしれない。

2) 鉱石の焙焼については、鉱石には $35 - 50\%$ のかん水が含まれているために、焙焼前に乾燥工程が必要であろう。鉱石を堆積して、自然条件下で乾燥させることが、1年を通じて可能であるか、またどの程度まで乾燥するかも考えねばならない(付録-3参照)。水を含んだまま焙焼するには、水を蒸発させるエネルギーが必要となるが、焙焼の際の鉱石燃焼エネルギーが、蒸発のために使えるかもしれない。また焙焼による体積と重量の

Table 7. Effect of the extraction of iron on the redox potential of the leaching solution

Sample No.	Leaching solution			Organic phase
	Redox potential, mV	Fe ³⁺ mg/l	Fe ²⁺ mg/l	Total-Fe, mg/l
1	480	139	120	598.2
2	404	15.7	354.6	162.6
3	361	2.2	399.7	58.8
4	300	2.2	401.9	72.0
5	281	5.0	441.5	95.4

Note: O/A = 1/6, when extracting

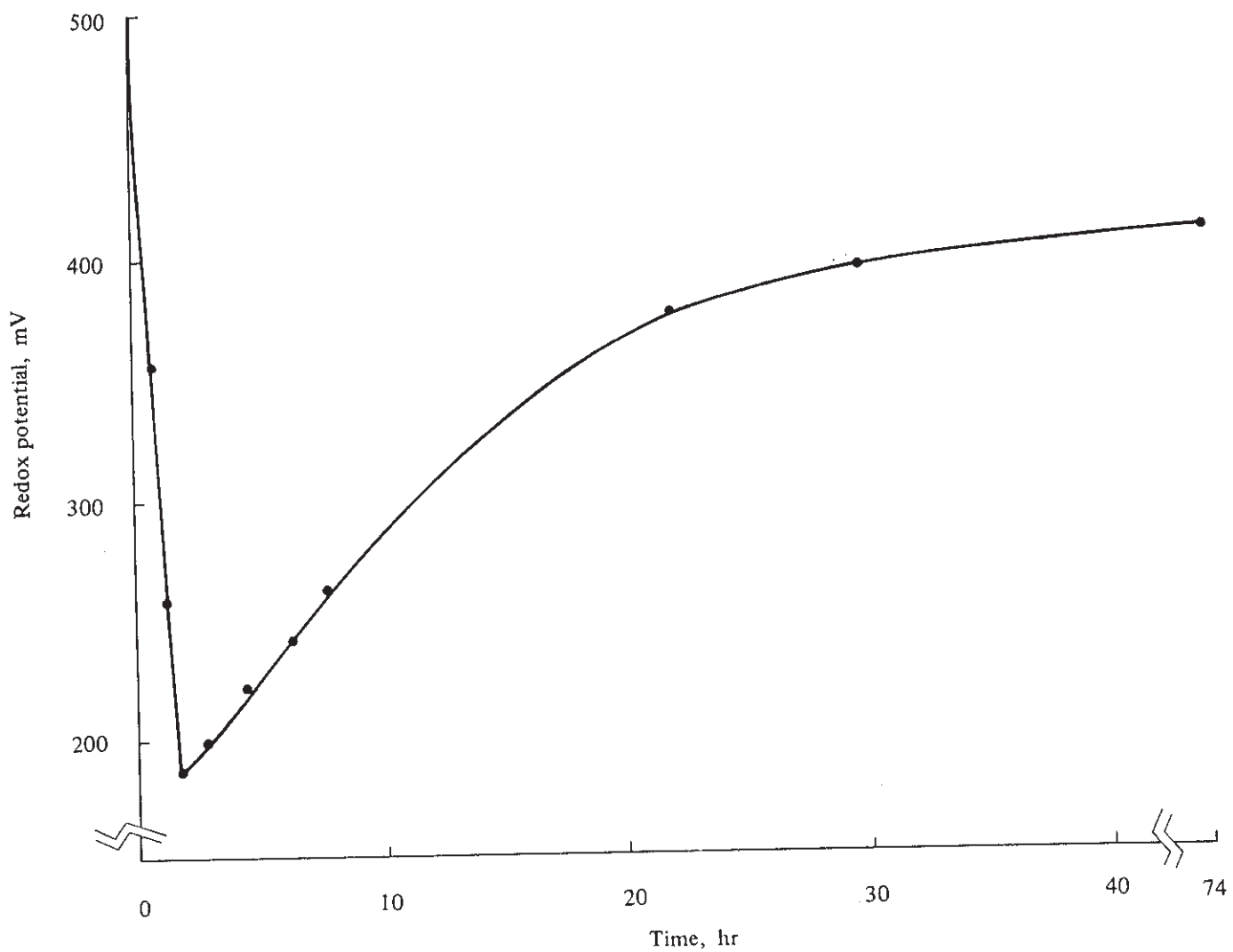


Fig. 13. Reduction of Fe^{+++} in pregnant solution by addition of iron metal

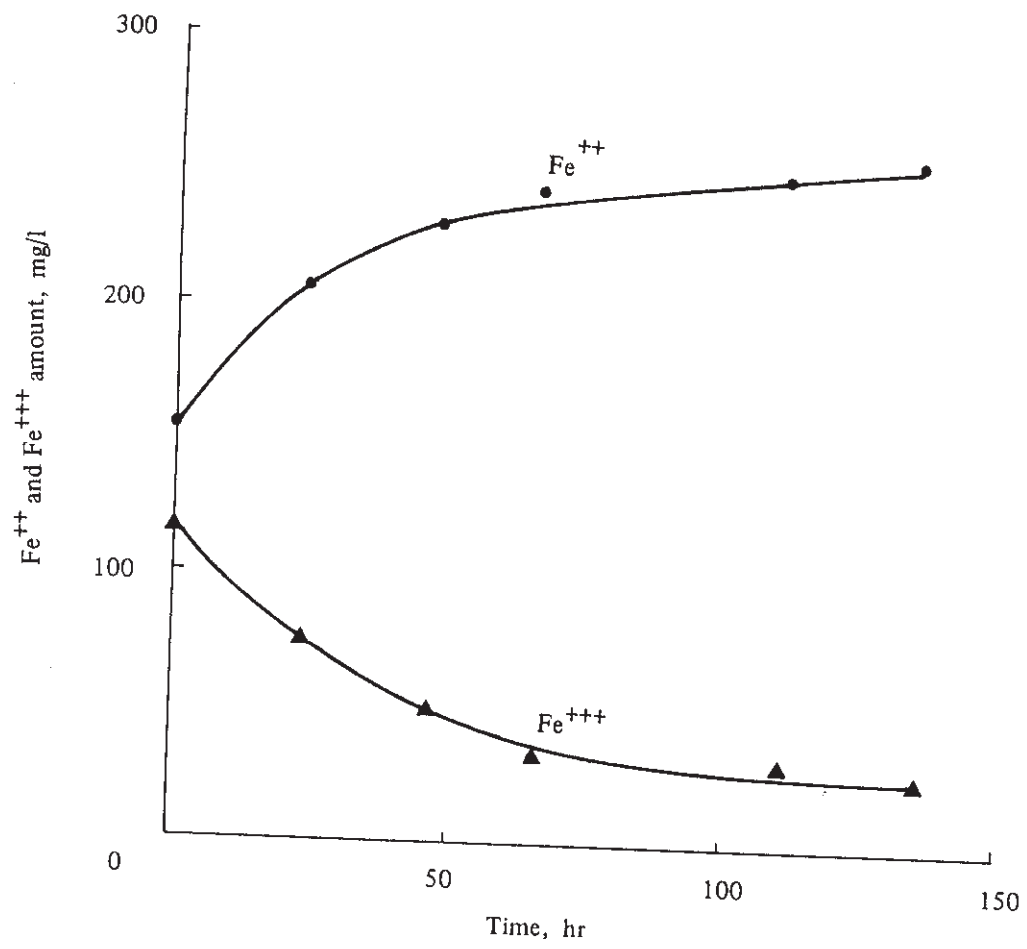


Fig. 14. Reduction of Fe⁺⁺⁺ by some organic materials in pregnant solution

減少と固液分離の際の沈降速度の早さ（定性的だが、凝集剤なしですみやかに分離する）は魅力的であるし、更に洗浄の際に、炭質物へのウラン吸着防止のために、硫酸を加えてpHを低くした洗浄液を使う必要はない。これらなどいくつかの利点によって、比較的濃いウラン浸出酸が得られる。

3) 硫酸混和浸出法は、まだ不十分なテストではあるが、希硫酸法と同一消費量の硫酸でほぼ同様のウラン浸出率が得られると思われる。焙焼と硫酸混和法とを併用すると、硫酸混和工程での混和量も少なくすむし、混和後の加熱には、焙焼時の廃熱が利用できるかもしれない。

また焙焼しない鉱石を硫酸混和法で浸出すると、鉱石中の粘土鉱物の性質が変化するので、固液分離は、希硫酸浸出法の時よりも改善されるかもしれない。しかしながら、鉱石は35-50%程度のかん水を含んでいるので、濃硫酸混和に際して硫酸濃度をうすめないうために、鉱石をあらかじめ乾燥しておく必要がある。

4) 溶媒抽出では、浸出液に塩分を含むのでアミン抽出はおこなえず、D2EHPAを主体とした混合抽出剤でのウラン抽出となる。D2EHPA+TOPO+n-ドデカンについては、現在テストをおこなっているが、このほかに、D2EHPA+TNOA+クロシンについてもおこない、両者の比較をおこなう予定である。

5) 溶媒抽出以後の工程のテストについては現在おこなっているが、それらの工程を含めて考えられる製錬法のフローシートを、図-15に示した。

図-15で、浸出法ではIからIVまでの方法が考えられ、溶媒抽出工程では、AとBとの方法が考えられる。これらの中からの最適フローシートの選択は、今後のテストの結果からおこなわれるであろう。

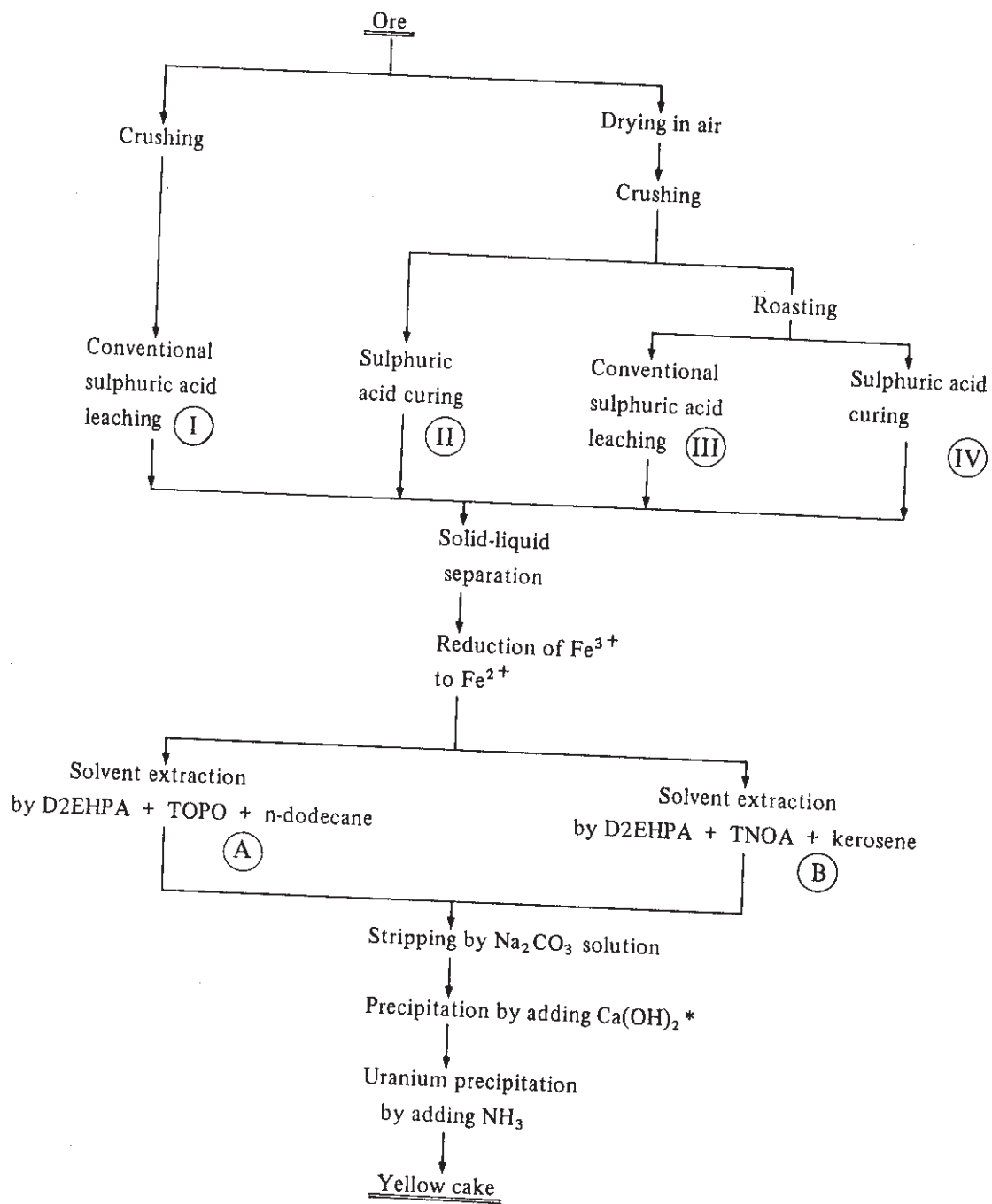


Fig. 15. Flowsheet including alternative processes

* The precipitation may not be required because of little impurities in the stripped solution.

付録 - 1.

ウラン浸出の際の一般的条件，浸出方法（硫酸混和法も含む），および分析方法

1. 一般的条件

- 1) 鉍石の含水率は，採取時の含水率（34.72%）に調製し，その鉍石を試験試料とする。
- 2) 鉍石と浸出酸の重量比は，とくに断らない限り，1/1である。
- 3) 鉍石と浸出液をはじめによく混合させるために，手で8分間振とうしたが，この時間は浸出時間に入れない。
- 4) 浸出液，浸出後に加える水，および洗浄水など浸出の際に用いる水は，すべて人工的に調整したかん水とした。かん水に含有する塩およびその濃度は，NaCl：75 g/l， Na_2SO_4 ：17 g/lである（このかん水の塩濃度は，本文の表-2に示す472 Bore-3からのかん水と近似する）。
- 5) ウラン浸出率の求め方は，とくに断らない限り，浸出前の鉍石のウラン含有量（0.0732% - U）および浸出液のウラン分析値から，計算によって求めた（この方法を簡便法とよぶ）。

また，より正確にウラン浸出率を求めたいときは，浸出後の鉍石（残渣）中のウラン量および浸出液中のウラン濃度を分析し，それぞれらの値から計算によって求めた。この方法によって求めたウラン浸出率は，簡便法で求めた値よりも正確であると考えられる（この方法を一般法とよぶ）。

2. 浸出方法

2-1. 希硫酸法

次の順序でおこなう。

- a) 細口三角フラスコ（容量500 ml）に鉍石（平均して100 g位），浸出液（硫酸溶液で，平均して100 g位），および酸化剤を各々一定量入れ，栓をして，手で8分間振とうする。
- b) ゴム栓付コンデンサーを口に付け，重量を測定する。
- c) 一定温度の水中にフラスコを漬け，一定時間振とうする（保温，振とうにはインキュベータを用いる）。
- d) インキュベータから三角フラスコを取出して，表面の水をよく除き，重量を測定する。

重量変化が0.5 g以上の時は、水を加えて前の重量と同じにする（重量変化はほとんどなかった）。

e) スラリーをロートで濾過し、濾液のpHおよび E_h 測定後、ウラン分析をおこなう。一般法でウラン浸出率を求めるときには、残渣を、浸出液量の3倍量に相当するかん水で洗浄し、濾液のすべてを集めて、ウラン濃度を分析し、また洗浄後の残渣は110℃で乾燥した後、ウラン分析をおこなう。

2-2. 硫酸混和法

- a) 鉍石採取時の含水量にするために、鉍石に一定量の水をあらかじめ加えるが、その水に一定量の酸化剤を溶かしておく。
- b) 平底皿に入れた鉍石に一定量の98%濃硫酸を徐々に加えて、へらなどでよく混和する。平たく伸ばし厚さ5mm位にする。
- c) あらかじめ一定温度に加熱した電気炉中に入れ、一定時間加熱する。
- d) 炉から平底皿を取出して、約80℃の温水を一定量入れ、よく攪拌する。30分後濾過する。これ以後は、希硫酸法のe)と同じ。

2-3. 分析方法

化学分析で、チオシアン酸法である。

地下水中の塩分についての諸問題

表-2に示した水井からの地下水に含まれる塩分は、海水の2倍以上のものから海水以下のものとさまざまであり、井戸の位置（あるいは掘削深度）によって、塩分量がかなり異ってくる。

またボーリング孔での地下水面測定から、地下水面は鉱床の数cm上位にあるので、鉱石は水分を含んでいると考えられていたが、オープンピットの開さくで多量の鉱石を採取し、実際に測定した結果、40-48%（40.0、42.6と48.0%）の水分を含有することがわかった。この地区全体の鉱石は一般にほぼ同一組成を示すので、地下水面下にあるこの地区全体の鉱石はやはり40%程度の水を含有していると考えてよいと思われる。

オープンピットの鉱石層から滲み出した地下水の分析値（表-2）から、オープンピットの鉱石は、14.6%のNaClを含有していることとなる（含有水分を40%とした）。

いま、この鉱石を浸出するに際して塩分を含まない水を使用するとし、パルプ密度を50%として、浸出後、鉱石と同重量の水で洗浄したとすると、浸出液中に鉱石から塩分が溶解されるので、浸出液中のNaCl濃度は7.3g/lとなる。溶媒抽出廃液を浸出液として再利用したとすると、塩分濃度は再利用毎に濃くなる。NaCl濃度は、利用2回目では11.0g/l、利用3回目では12.8g/lとなる。

図2-1および図2-2に示すように、アミン抽出剤によるウラン分配係数は、浸出液中の Na_2SO_4 にはほとんど影響されないが、NaClには影響され、ウラン分配係数は著しく低下する。

したがって、アミン抽出での分配係数は、NaClを含まないときに比べて、はじめの浸出液で1/25になってしまい、3回利用では1/100になってしまうので、アミン抽出はこの鉱石に適用できない。

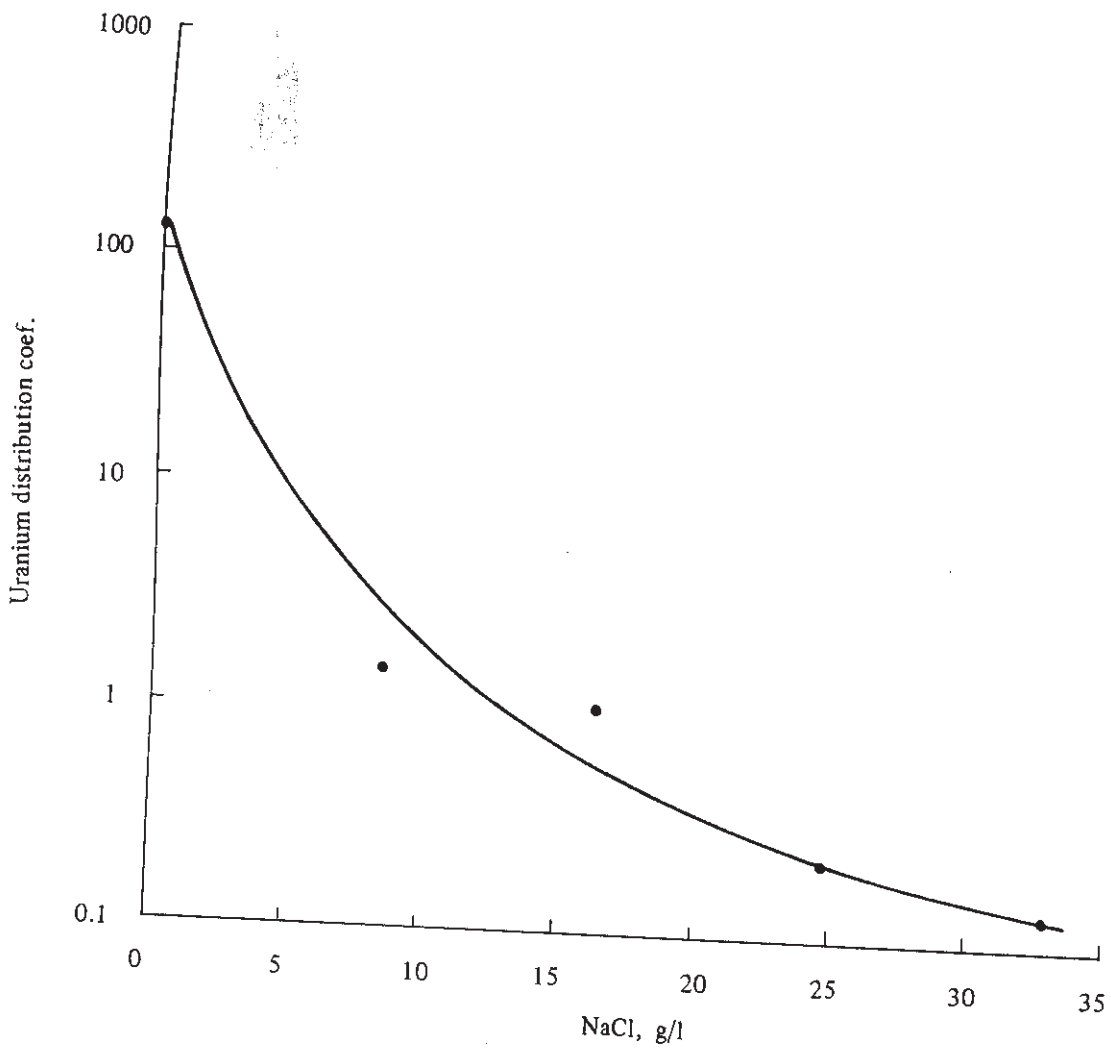


Fig. 2-1. Effect of sodium chloride on uranium distribution coefficient

Condition

uranium solution

uranyl sulphate : 2.36 g/l.

SO₄ : 0.58M

pH : 0.96

organic phase

0.1M - TNOA + 3vol.% - 2-ethyl hexanol + kerosene

shaking

O/A = 1/2

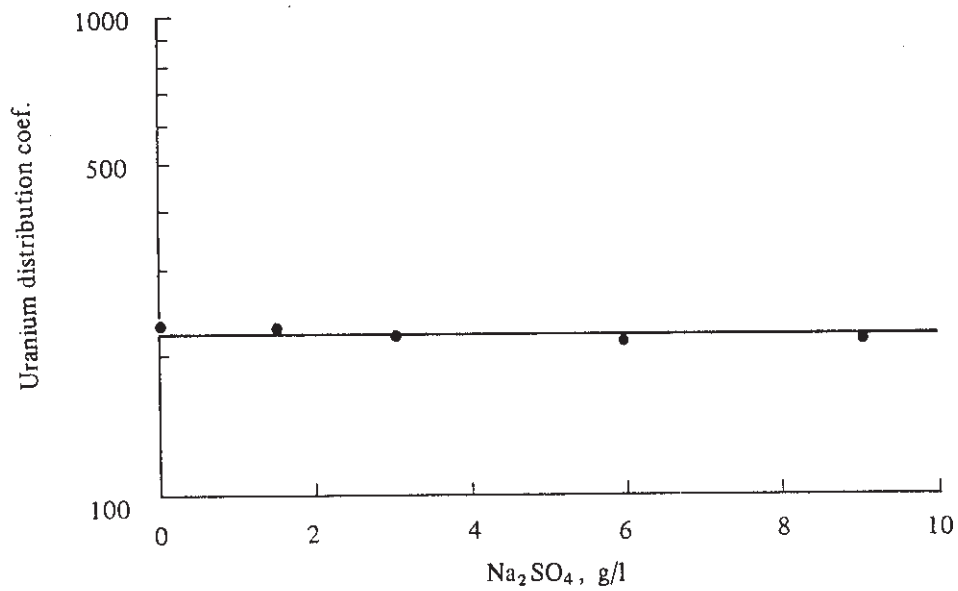


Fig. 2-2. Effect of sodium sulphate on uranium distribution coefficient

The condition is as mentioned in Fig. 2-1.

鉍石の自然乾燥

開掘直後のオープンビットから採掘した鉍石を、表-3-1に示すような円錐形に地表上に堆積させて、自然条件下での鉍石中の水分の蒸発による鉍石重量の減少を測定した。

表に示されるように、鉍石重量はかなり減少する。鉍石中には35-50%の水分が含まれており、少くとも34%以上の水分が10日間に蒸発したことがわかるが、多量の鉍石の堆積では内部の鉍石からの水分の蒸発にはかなりの時間を要するし、また季節によつての水分蒸発量の変動はかなりあると考えられる。

Table 3-1. Decrease of the weight of the ore by drying under sunshine

Date	Days dried	Temperature, °C		Heap, mm *			Weight before drying, Kg (A)	Weight after drying, Kg (B)	Dry ratio, % (A-B/A) 100
		Max.	Min.	H	Dmax	Dmin			
Dec. 7	0	8	30						
8	1	12	38						
9	2	16	42	500	1200	1150	167	140	16.2
10	3	17	43						
11	4	19	42	430	1200	1120	150	119	20.7
12	5	16	33						
13	6	17	43	420	1220	1150	159	101	36.5
14	7	18	32						
15	8	17	36	460	1400	1200	169	121	28.4
16	9	23	42						
17	10	25		490	1200	1100	139	85	38.8
				450	1300	1250	164	108	34.1
				410	1350	1200	160	89	44.0

* : The maximum and minimum diameters of the base, and the height of a heap were measured.

