

ウ ラ ン 製 錬

1982年7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)

July, 1982

Uranium Processing

Shuichiro Hirono

Ore Processing Laboratory

Abstract

Uranium resources and uranium processing in the world are described and process innovations and challenges for the future presented.

It will be predicted that the social concerns and the stringency of regulatory controls in regard to the radioactive waste from uranium processing increase abruptly.

The cost for the waste treatment is expensive under the present conditions. It will be necessary to develop the new uranium processings which include the waste treatment and is economical.

PNC TN454 82-03

1982年 7月

ウ ラ ン 製 錬

人形峠事業所 資源開発部
鉾石試験室

広 野 修一郎

要 旨

世界のウラン資源と世界でおこなわれているウラン製錬法の現状とを概説すると共に、新しい製錬についての開発状況を記述した。

今後、ウラン製錬は、製錬から生じる放射性廃棄物の処理に関して、社会的な関心の高まりと共に法的な規制も世界的に厳しくなると予想されるが、現状では廃棄物処理は一般に高コストである。

したがって、製錬法と廃棄物処理とを一体にして考えた経済性のよい製錬法の開発が、いそがれるであろう。

目 次

1. はじめに	1
2. 世界のウラン資源	1
2-1. 資源量	1
2-2. ウラン鉱床	3
2-3. ウラン鉱物	7
3. インプレースリーチングおよびヒープリーチング	8
3-1. インプレースリーチング	10
3-2. ヒープリーチング	20
4. ウラン製錬	23
4-1. 破碎工程	23
4-2. 前処理工程	24
4-3. 浸出工程	25
4-3-1. 硫酸浸出	27
4-3-2. アルカリ浸出	30
4-4. 固液分離工程	35
4-5. 濃縮と精製工程	37
4-5-1. イオン交換	38
4-5-1-1. 固定床法	38
4-5-1-2. R I P 法式	39
4-5-1-3. 連続方式	41
4-5-1-4. 溶離液	46
4-5-1-5. R I P および C I X 方式の利点	46
4-5-1-6. R I P および C I X 方式の利点	47
4-5-2. 溶媒抽出	48
4-5-3. I X と S X との組合せ	51
4-6. ウランの沈殿	51
4-7. イエローケーキ	53

4-8. ウラン一般製錬法のまとめ	54
4-9. 特殊なウラン製錬法	54
4-9-1. 粗・精製錬一貫法	56
4-9-2. 燐酸からのウラン回収	56
4-9-3. 銅浸出液からのウラン回収	61
4-9-4. 海水からのウラン回収	61
5. 廃棄物処理	62
5-1. 液体廃棄物	62
5-2. 固体廃棄物	64
6. 鉱山評価	66
7. パイロットプラント	67
8. むすび	67
文 献	69

図

- 図- 1. ウラン製錬の単純化したフローシート
- 図- 2. ロールフロント型鉱床(ワイオミング型)の模式断面図
- 図- 3. テキサス, Clay Westでのウラン回収フローシート
- 図- 4. 炭酸ソーダ濃度とウラン吸着量との関係
- 図- 5. 炭酸溶液中の Cl^- 量とイオン交換樹脂へのウラン吸着容量との関係
- 図- 6. 炭酸塩溶液中の SO_4^{2-} 量とイオン交換樹脂へのウラン吸着容量との関係
- 図- 7. フランス, Ecarpiere 鉱山でのヒープリーチング
- 図- 8. 2段浸出の1例のフローシート
- 図- 9. 硫酸およびアルカリ浸出によるウラン製錬
- 図- 10. Homestake 製錬所のフローシート
- 図- 11. Enviro-clear シックナー
- 図- 12. 固定床式イオン交換
- 図- 13. Screen-mix-RIP法
- 図- 14. CHEM-SEPS装置
- 図- 15. Himsley CIX装置
- 図- 16. NIM CIX装置
- 図- 17. Porter CIX装置
- 図- 18. SXの一般的なフローシート
- 図- 19. 連続2段沈殿の一般的なフローシート
- 図- 20. Bluewater 製錬所のフローシート
- 図- 21. オクチロピロリン酸によるリン酸からのウラン回収フローシート
- 図- 22. D2EHPA+TOPOによるリン酸からのウラン回収フローシート
- 図- 23. OPPAとD2EHPA+TOPOによるリン酸からのウラン回収フローシート
- 図- 24. ラジウムの分配挙動

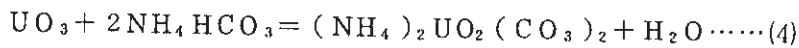
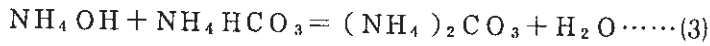
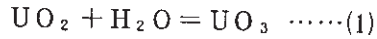
表

- 表－ 1. 世界のウラン資源
- 表－ 2. 磷酸からのウラン回収設備
- 表－ 3. 世界の主要ウラン製錬所（ウラン生産が年間100 t以上）
- 表－ 4. 世界のウラン鉱床の鉱床型と鉱山数，ウラン生産量との関係
- 表－ 5. 一般に使用されるイオン交換樹脂（アルカリ浸出）
- 表－ 6. イオン交換樹脂のウラン吸着容量
- 表－ 7. オーストラリアのかん水の化学分析値
- 表－ 8. 硫酸浸出液の分析値
- 表－ 9. 一般に使用されるイオン交換樹脂（硫酸浸出）
- 表－ 10. イエローケーキの分析値
- 表－ 11. イエローケーキのラジウム含有量
- 表－ 12. 燐鉱石中のウラン含有量

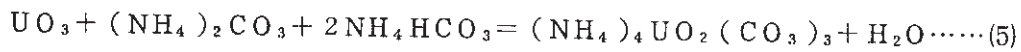
化学反応式

インブレスリーチング

炭酸アンモニウム浸出液（酸化剤として、 H_2O_2 を使用）での閃ウラン鉱浸出：



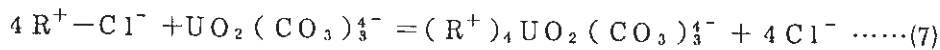
$$(2) + (3) \times 2 + (4)$$



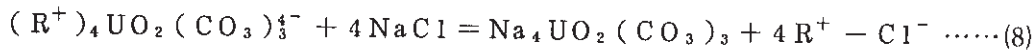
$(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ の解離：



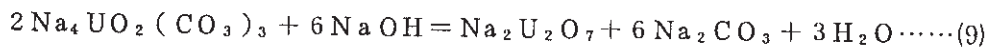
塩基性陰イオン交換樹脂 (R^+X^-) へのウラン吸着： R : 交換樹脂の固定イオン
 $\text{X} : \text{Cl}^-$



NaCl 溶離液での溶離：

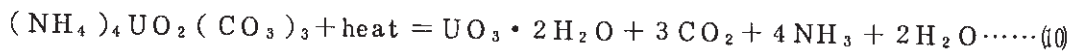


NaCl 溶離液からの NaOH によるウラン沈殿：



$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶離液からのウラン沈殿：

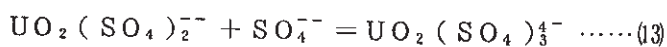
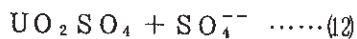
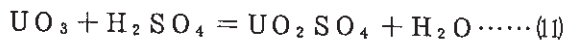
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶離液でのウラン溶離は、(2)式



ヒープリーチング

閃ウラン鉱の硫酸による浸出：

(1)式, および



閃ウラン鉱のアルカリによる浸出：

(2), (3)および(4)式

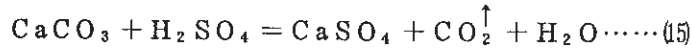
ウラン製錬

硫酸浸出液と反応する主な金属と鉱物

金属鉄:

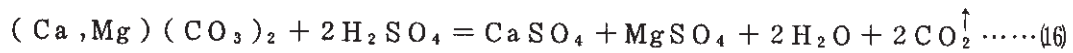


方解石:



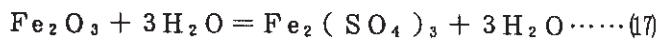
(約66℃以下では, CaSO_4 は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として沈殿する)

苦灰石:

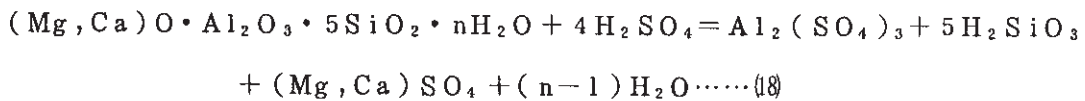


(約66℃以下では, CaSO_4 は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として沈殿する)

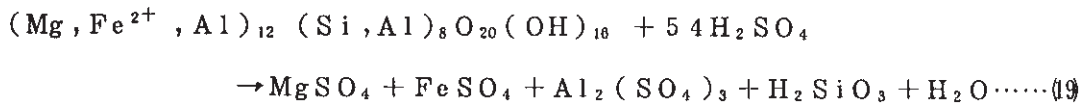
赤鉄鉱:



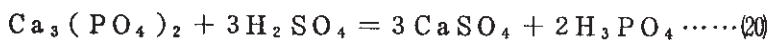
モンモリロン石:



緑泥石:



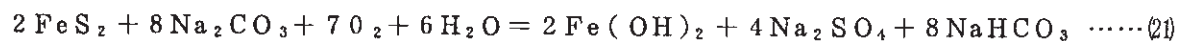
磷灰石:



(約66℃以下では, CaSO_4 は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として沈殿する)

炭酸塩浸出液と反応する主な鉱物

黄鉄鉱:



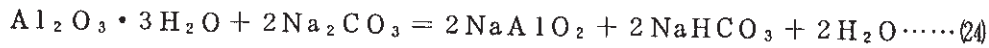
石膏:



珪酸塩含有鉱物:

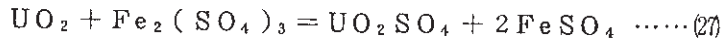
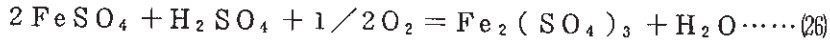
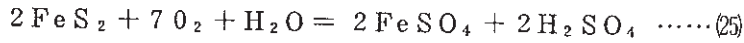


アルミナ含有鉱物：

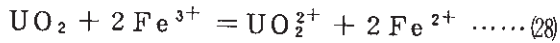


加圧浸出：

黄鉄鉱と閃ウラン鉱の場合：

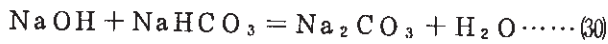
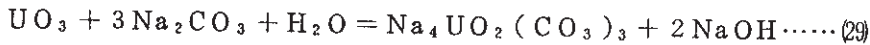


閃ウラン鉱の Fe^{3+} による酸化

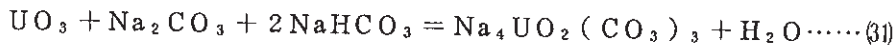


アルカリ浸出液による閃ウラン鉱の溶解：

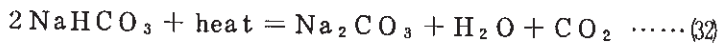
(1)式



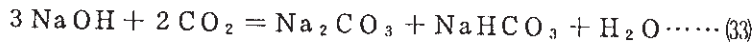
(29) + (30) × 2 :



酸性炭酸ソーダの分解：



ウラン沈殿廃液と廃ガス (CO_2) との反応：



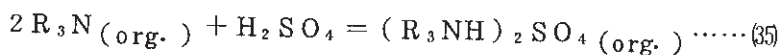
イオン交換樹脂 (R^+X^-) での硫酸ウラニル醋イオン, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ の吸着。X:Clの時,



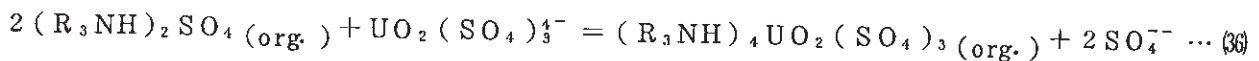
TNOAによるウラン抽出とTNOAからのウラン逆抽出：

TNOA: R_3N , (ただし, R: n-オクチル基)

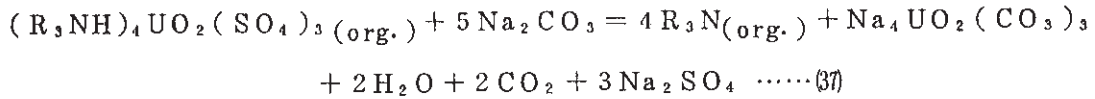
アミン硫酸塩：



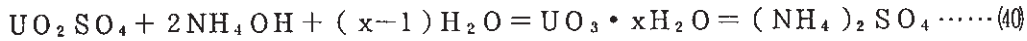
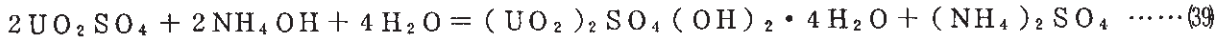
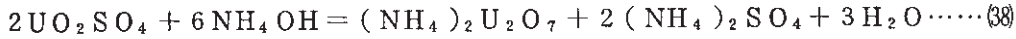
抽出：



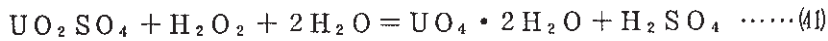
逆抽出 (Na_2CO_3 での逆抽出)



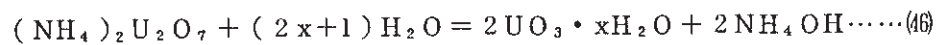
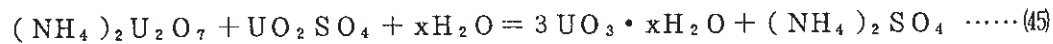
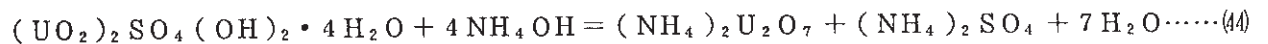
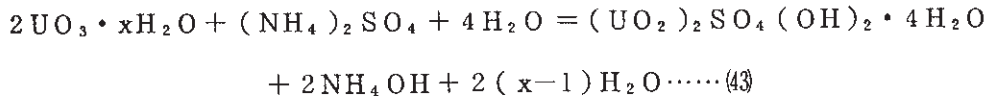
アンモニア水による硫酸ウラニルからのウラン沈殿：



過酸化水素水による硫酸ウラニルからのウラン沈殿：



ウラン沈殿の際に生ずるいくつかの反応：



苛性ソーダによる炭酸ウラニルナトリウムからのウラン沈殿：

(9)式

ウラン製錬

広野修一郎

1. はじめに

世界のウラン資源から記述して、世界のウラン製錬の現状と製錬に関する新しい試みを概説する。ウラン製錬から生じる廃棄物の処理と採掘地などの後処理に関して、自然環境の原状復帰と環境汚染など自然を保護する問題で厳しい対策が必要とされる。将来は更に厳重な管理をおこなわねばならないので、そのような観点から、製錬、廃棄物処理と原状復帰を一体として考えた製錬法が必要であろう。

2. 世界のウラン資源

2-1. 資源量

世界のウラン資源について、OECD・NEAおよびIAEAが共同で、ほぼ隔年毎に調査し、調査結果を公表している¹⁾それによると、主要ウラン資源国(ソ連、東欧諸国および中国を除く)のウラン埋蔵量は、表-1に示すようである。確認および推定追加資源を加えると、世界のウラン資源は、およそ500万t存在する。

海水中には、平均 $3.34\mu\text{g/l}$ の濃度でウランが含まれており、その総量は、約40億tに達すると推定される²⁾海水からのウラン回収は、日本、米国および西ドイツなどで、実験的におこなわれており、その中でも、日本はもつとも大規模におこなっているが、ごく低濃度のウランを回収し、イエローケーキを生産するには、鉱山からのウラン生産に比べて、著しく生産費を要し、現状では経済性に乏しい。

燐鉱石(海底堆積型)に平均0.01%含有されるウランは、副産物として生産されている。工場数および産出量とももつとも多いのは米国であるが、モロッコ、トーゴなどの燐鉱石産出国で、燐酸製造設備にウラン回収設備を付加する工場が増加してきた。表-2³⁾は、米国での燐酸からのウラン回収設備である。ウラン年間生産容量は $4,025,000\text{lb}$ ($1,826\text{t}$)であるが、1980年のウラン生産量は、約730tである。しかしながら、燐酸からのウラン回収量は、世界的に増大する傾向にある。

主として米国では、銅鉱山での浸出液に含まれる $1\sim 12\text{ppm}$ の U_3O_8 を、イオン交換樹脂で回収している⁴⁾回収ウラン量は、年間110t(1981年)と推定される。

表-1 世界のウラン資源

	確認資源 (1,000tU)			推定追加資源 (1,000tU)		
	<\$80/kgU	\$80~130/kgU	計	<\$80/kgU	\$80~130/kgU	計
アルジェリア	26	0	26	0	0	0
アルゼンチン	23	5.1	28.1	3.8	5.3	9.1
オーストラリア	299	21	320	208	19	227
オーストリア	-	0.3	0.3	0.73	1	1.73
ブラジル	119	0	119	81.2	0	81.2
カナダ	230	28	258	358	402	760
中央アフリカ	18	0	18	0	0	0
チリ	0	0.02	0.02	0	6.7	6.7
デンマーク	0	27	27	0	16	16
エジプト	0	0	0	0	5	5
フィンランド	0	3.4	3.4	0	0	0
フランス	59.3	15.6	74.9	26.2	20	46.2
ガボン	19.4	2.2	21.6	0	9.9	9.9
西独	1	4	5	1.5	7	8.5
インド	32.0	0	32.0	0.9	24.2	25.1
イタリア	0	2.4	2.4	0	2	2
日本	7.7	0	7.7	0	0	0
韓国	0	4.4	4.4	0	0	0
メキシコ	2.9	0	2.9	3.5	2.6	6.1
ナミビア	119	16	135	30	23	53
ニジェール	160	0	160	53	0	53
ポルトガル	6.7	1.5	8.2	2.5	0	2.5
ソマリア	0	6.6	6.6	0	3.4	3.4
南アフリカ	247	109	356	84	91	175
スペイン	9.8	0	9.8	8.5	0	8.5
スウェーデン	0	301	301	0	3	3
トルコ	2.5	2.1	4.6	0	0	0
英国	0	0	0	0	7.4	7.4
米国	362	243	605	681	416	1,097
ユーゴスラビア	4.5	2.0	6.5	5	15.5	20.5
ザール	1.8	0	1.8	1.7	0	1.7
計	1,748	797	2,545	1,549	1,068	2,617

動燃事業団社内報 (N433-81-02)
 海外諸国におけるウラン資源開発の現況(1981)
 でのとりまとめ

石炭の中心
 合資会社、J.P.C. の中心と

P-7 の中心

表-2³⁾ 燐酸からのウラン回収設備

会 社	位 置	生産容量		現 状
		Tons P ₂ O ₅ /yr	Pounds U ₃ O ₈ /yr	
Freeport Uranium Recovery Co.	Uncle Sam, La.	750,000	690,000	生産中
Freeport Uranium Recovery Co. (@Agrico Chemical Co.)	Donaldsonville, La.	425,000	418,000	1981年中頃に発足
Wyoming Mineral Corp. (@Farmland Industries)	Pierce, Fla.	500,000	425,000	生産中
Gardinier	Tampa, Fla.	560,000	450,000	生産中
Earth Sciences, Inc. (@Western Cooperative Fertilizers, Ltd.)	Calgary, Alberta Canada	160,000	100,000	生産中
International Minerals & Chemical Corp. (New Wales Plant)	Mulberry, Fla.	840,000	750,000	生産中
International Minerals & Chemical Corp. (@C.F. Chemical, Inc.)	Bartow, Fla. and Plant City, Fla.	1,315,000	1,260,000	生産中
Uranium Recovery Corp. (@W. R. Grace & Co.)	Bartow, Fla.	330,000	285,000	操業していない
Totals		4,525,000	4,025,000	

出典: U. S. Department of Energy and AIF survey. 1980

副産物または共産物 (co-production) として, 南アフリカで金と共にウランを生産している。金回収後の堆積スライムからのウラン回収量と合わせて, 1980年には, 約6,000 tのウランが生産された。鉱石中のウラン含有量は, 0.05%以下⁵⁾で, 金含有量は, 2~5 g/t⁶⁾程度である。

↓
0.03%

2-2. ウラン鉱床

ウラン鉱床は, 鉱床学的な観点から詳細に分類されている^{7), 8)} ことではごく簡単に, ペグマタイト (pegmatite), 鉱脈 (vein), 不整合関連鉱脈 (unconformity), 礫岩 (conglomerate), 陸成砂岩 (sand stone), 黒色頁岩 (bituminous shale), および変成 (metasomatic) の鉱床型に分けて記述する (表-3は, この分類で示している)。

表-3から, 上述の鉱床型の分類で, 鉱山数およびウラン生産量を分けた結果を, 表-4に示す。

表-4でわかるように, 鉱山数およびウラン生産量ともに, 陸成砂岩型はもっとも多く, 次いで, 礫岩, 鉱脈および不整合関連鉱脈型の順位となる。これら陸成砂岩, 礫岩, 鉱脈および不整合関連鉱脈の4鉱床型で, 世界のウラン鉱山数の93%と, またウラン生産量

現行の
生産中止の場所と

表-3⁵⁾ 世界の主要ウラン製錬所 (ウラン生産が年間100 t以上)

鉱山	位置	ウラン生産量	鉱床型	ウラン鉱物	ウラン浸出方法
ANK-CLUFF LAKE	Saskatchewan (Carswell Structure), Canada	1000 - 2000 t U/a	Vein- on or close to unconformity	Pitchblende, Uraninite, Coffinite	Acid
DEHISON	Ontario (Elliot Lake), Canada	2000 - 3000 t U/a	Conglomerate	Brannerite, Uraninite, Monazite	Acid
ELDORADO-BEAVERLODGE	Saskatchewan (North of Lake Athabasca), Canada	1000 - 2000 t U/a	Vein	Pitchblende	Alkaline
GULF-RABBIT LAKE	Saskatchewan (Wollaston Lake Fold Belt), Canada	1000 - 2000 t U/a	Vein	Pitchblende, Carnotite	Acid
KERR ADDISON-AGNEW LAKE	Ontario (Agnew Lake), Canada	100 - 500 t U/a	Conglomerate	Uranothorite, Monazite	Acid in place, Acid heap
MADAWASKA-BANCROFT	Ontario (Bancroft), Canada	100 - 500 t U/a	Pegmatite	Uraninite, Uranothorite	Acid
RIO ALGON-QUIRKE	Ontario (Elliot Lake), Canada	1000 - 2000 t U/a	Conglomerate	Uraninite, Braunerite, Monazite	Acid
RIO ALGON-PANEL	Ontario (Elliot Lake), Canada	500 - 1000 t U/a	Conglomerate	Uraninite, Brannerite, Monazite	Acid
PRESTON MINE-STANLEIGH	Ontario (Elliot Lake), Canada	500 - 1000 t U/a	Conglomerate	Uraninite, Brannerite, Monazite	
ANACONDA-BLUEWATER	New Mexico (Grants Mineral Belt), U.S.A.	2000 - 3000 t U/a	Sandstone	Uraninite	Acid
ATLAS-INDAB	Utah (Big Indian District), U.S.A.	200 - 600 t U/a	Sandstone	Uraninite	Alkaline, Acid
CONOCO-FALLS CITY	South Texas, U.S.A.	500 - 1000 t U/a	Sandstone	Uraninite, Coffinite	Acid
COTTER-CANON CITY	Colorado (Front Range), U.S.A.	200 - 1000 t U/a	Sandstone (75%) Vein (25%)	Uraninite, Coffinite (Sandstone) Pitchblende (Vein)	Alkaline
DAWN-FORD	Washington (Spokane), U.S.A.	100 - 500 t U/a	Vein	Uraninite, Coffinite, Pitchblende	Acid
EXXON-POWDER RIVER	Wyoming (Powder River Basin), U.S.A.	1000 - 1500 t U/a	Sandstone	Coffinite, Uraninite	Acid
FEDERAL AMERICAN-GAS HILLS	Wyoming (Gas Hills), U.S.A.	100 - 500 t U/a	Sandstone	Coffinite	Acid
KERR MCGEE-GRANTS	New Mexico (Grants Mineral Belt), U.S.A.	3000 - 4000 t U/a	Sandstone	Coffinite	Acid
PATHFINDER-GAS HILLS	Wyoming (Gas Hills), U.S.A.	500 - 1000 t U/a	Sandstone	Uraninite, Coffinite	Acid

{ Uraninite UO₂
 Coffinite USiO₄
 Brannerite ReO₃

Uraninite ThO₂
 Pitchblende UO₂
 UO₂IX

表-3⁵⁾ (続き) 世界の主要ウラン製錬所 (ウラン生産が年間100 t 以上)

PATHFINDER-SHIRLEY BASIN	Wyoming (Shirley Basin), U.S.A.	500 - 1000 t U/a	Sandstone	Uraninite	Acid
RIO ALGOM-LA SAL	Utah (Big Indian District), U.S.A.	100 - 500 t U/a	Sandstone	Uraninite	Alkaline
SOHIO-L BAR	New Mexico (Grants Mineral Belt), U.S.A.	500 - 1000 t U/a	Sandstone	Coffinite, Uraninite	Acid
UNION CARBIDE-URAVAN	Colorado (Uravan Mineral Belt), U.S.A.	500 - 1000 t U/a	Sandstone	Uraninite, Coffinite	Acid
UNION CARBIDE-NATRONA	Wyoming (Gas Hills), U.S.A.	100 - 500 t U/a	Sandstone	Uraninite, Coffinite	Acid
UNITED NUCLEAR HOMESTAKE	New Mexico (Grants Mineral Belt), U.S.A.	500 - 1000 t U/a	Sandstone	Coffinite, Uraninite, Carnotite, Carbonaceous materials	Alkaline
U.S. STEEL-CLAY WEST	South Texas, U.S.A.	100 - 500 t U/a	Sandstone	Uraninite, Coffinite	Alkaline in place
WESTERN NUCLEAR-JEFFERY CITY	Wyoming (Gas Hills-Crooks Gap), U.S.A.	100 - 500 t U/a	Sandstone	Uraninite, Coffinite	Acid
CNEA-SIERRA PINTADA	Mendoza (Sierra Pintada-Malergue), Argentina	500 - 1000 t U/a	Sandstone-asphaltic	Uraninite, Thucolite, Carnotite, Tyuyamunite, Uranophane, Autunite	Acid
NUCLEBRAS POCOS DE CALDAS	Mines Gerais, Brazil	100 - 500 t U/a	Sandstone	Coffinite	
ALUSUISSE-BAKOUMA	Mbomou (Bakouma), Central African Empire	700 t U/a	Phosphates	Fluorapatite, Autunite, Torbanite	
COMUF-MOUHANA	Haut-ogooue (Franceville), Gabon	1000 t U/a	Sandstone	Francevillite, Vanuranilite	Acid
RIO TINTO-ROSSING	Swakopmund, South West Africa (Namibia)	4000 - 5000 t U/a	Granite	Uraninite	Acid
SONAIR-ARLIT	Azbine (Agades), Niger	1000 - 2000 t U/a	Sandstone	Pitchblende and coffinite (70-80%) Organo-uranium compound 20-30%	Strong acid
COMINAK-AKGUTA	Azbine (Agades), Niger	2000 t U/a	Sandstone	Pitchblende, Coffinite, Organo-uranium compounds	Strong acid
IMOURAREN	Azbine (Agades), Niger	3000 t U/a	Sandstone	Uranophane	Acid
ARHI	Azbine (Agades), Niger	1000 - 1500 t U/a	Sandstone	Coffinite, Pitchblende	
ANGLO-VAAL REEFS	Transvaal (Klerksdorp), South Africa	1000 - 2000 t U/a	Conglomerate	Uraninite, Brannerite	Acid
ANGLO-WESTERN DELP LEVELS	Transvaal (West Witwatersrand), South Africa	200 - 500 t U/a	Conglomerate	Uraninite, Thucolite	Acid
ANGRO-PRESIDENT BRAND (Joint Metallurgical Scheme)	Orange Free State (Free State Goldfelds), South Africa	500 - 1000 t U/a	Conglomerate	Uraninite, Brannerite, Thucolite	Acid
ANGLOVAAL-HAARTBEST-FONTEIN	Transvaal (Klerksdorp), South Africa	200 - 500 t U/a	Conglomerate	Uraninite	Acid
GENERAL MINING-BUFFELSFONTEIN	Transvaal (Klerksdorp), South Africa	500 - 1000 t U/a	Conglomerate	Uraninite	Acid
GENERAL MINING-W.R. CONSOLIDATED	Transvaal (Central and Near West Rand), South Africa	200 - 500 t U/a	Conglomerate	Uraninite	Acid

表- 3⁵⁾ (続き) 世界の主要ウラン製錬所 (ウラン生産が年間 100 t 以上)

GOLDFIELDS-WESTDORIE-FONTEIN	Transvaal (West Witwatersrand), South Africa	200 - 500 t U/a	Conglomerate	Uraninite	Acid
JCI-RANDFONTEIN	Transvaal (Central and near West Rand), South Africa	500 - 1000 t U/a	Conglomerate	Uraninite, Brannerite, Thucolite	Acid
RAND MINES BLYVOOR-UITZICHT	Transvaal (West Witwatersrand), South Africa	200 - 500 t U/a	Conglomerate	Uraninite, Uraniferous carbon	Acid
RAND MINES-HARMONY	Orange Free State (Free State Goldfields), South Africa	500 - 1000 t U/a	Conglomerate	Uraninite	Acid
RISØ-KVANEFJELD	Greenland (Ilimaussaq), Denmark	500 - 1000 t U/a	An intrusion composed mainly augite syenite	Steenstrupine, Monazite, Thorite, Eudialyte, Pyrochlores, Rinkite	Alkaline pressure.
SIHO-BESSINES	Limousin (Crouzille), France	1000 t U/a	Vein	Pitchblende, Coffinite, Subugalite, Autunite, Gumites, Uranospathite, Phosphuranylite, Beta-uranotile	Acid
SIMO-L'ECARPIERE	Poitou (Vandée), France	600 t U/a	Vein	Pitchblende, Coffinite, Johanite	Acid
COGEMA-LODEVE	Languedoc (Herault), France	900 - 1000 t U/a	Sandstone	Pitchblende, Coffinite, Uraniferous organic material), Uranium molybdate, Saleite, Novacekite, Billietite, Uranophane, Zippeite, Curite, Zunerite	Alkaline pressure
ENUSA-FE	Salamanca (Saelices el chico), Spain	400 - 500 t U/a	Vein	Pitchblende, Coffinite, Uranophane, Kasolite, Gumite, Autunite	Acid, Acid heap
LKAB-RANSTAD	Vastergötland (Billigen), Sweden	1000 - 2000 t U/a	Bituminous coal	Uranium associated with organic material)	Strong acid vat <i>2-3% Au-235</i>
RANGER-JABIRU	Northern Territory (Alligator Rivers), Australia	2000 - 3000 t U/a	Vein	Pitchblende, Uraninite(major), Uranium silicate, Pseudo brannerite (minor)	Acid
PANCONTINENTAL-JABILUKA	Northern Territory (Alligator Rivers), Australia	3000 - 4000 t U/a	Vein	Pitchblende, Uraninite	Acid
QUEENSLAND MINES-NABARLEK	Northern Territory (Alligator Rivers), Australia	1000 - 2000 t U/a	Vein	Pitchblende, Uraninite (major) Sklodowskite, Coffinite, Kasolite, Zircon, Psuedo brannerite	Acid
RIO TINTO-MARY KATHLEEN	Queensland (Mt Isa- Cloncurry), Australia	500 - 1000 t U/a	Metasomatic	Uraninite	Acid

表-4 世界のウラン鉱床の鉱床型と鉱山数, ウラン生産量との関係

鉱床型	鉱山		ウラン生産	
	数	比率%	量, t/a	比率%
鉱脈と不整合関連鉱脈	10	18.5	9550 - 17250	25.7 - 23.7
礫岩	15	27.8	8700 - 16000	23.4 - 22.0
陸成砂岩	24	44.4	13350 - 30350	35.9 - 41.7
黒色頁岩	1	1.9	1000 - 2000	2.7 - 2.7
変成	1	1.9	500 - 1000	1.3 - 1.4
その他	3	5.6	4100 - 6200	11.0 - 8.5

では85~88%と、鉱山数および生産量とも大部分を占めている。

2-3. ウラン鉱物

ウランを含有する鉱物は多く、約200種類が存在する⁹⁾ しながら、製錬のために採掘される鉱石中の主要ウラン鉱物の種類は、驚くほど少なく、表-3に示すように、主として、閃ウラン鉱(uraninite, UO_2)、閃ウラン鉱と同じ化学式をもつ瀝青ウラン鉱^{*}(pitchblende)、コフィン石(coffinite, $USiO_4$)、およびブラネライト(brannerite, $U, Ca, Fe, Th, Y)(Ti, Fe)_2O_6$)の4種類である。

これら4種類のウラン鉱物中のウランは、 U^{4+} の状態が存在しており、 U^{6+} を含むウラン鉱物が主要ウラン鉱物となりえないことは、ウラン鉱床の生成機構と深い関連性がある。一般に、水溶液中でウランの溶解度は、 U^{6+} よりも U^{4+} の方が著しく低いために、 U^{6+} が還元されると U^{4+} となって沈殿し、ウラン鉱床が生成される¹⁰⁾

上述の4種類のウラン鉱物のほかに、ウラン生産量は少ないが、含ウラン鉱石として、炭質岩と燐鉱石とがある。スウェーデンのRanstad鉱山(表-3参照)のアラム頁岩といわれている炭質頁岩は含ウラン炭質岩の一例で、ウランは、炭質物に吸着または吸着後に有機炭素化合物と結合した状態で存在していると考えられる。

また燐鉱石中のウランは、 U^{4+} として燐鉱石中のCaを置換して存在する¹¹⁾ 燐酸製造工場、燐鉱石と硫酸とを反応させて燐酸を製造する際に、ウランは燐酸中に移行するので、

* 表-3では、 UO_2 の組成をもつ鉱物を慣用的に、閃ウラン鉱または瀝青ウラン鉱のどちらかでよんでいる。なお、本文中でも両鉱物名を厳密に区別しない

副産物として磷酸からウランを回収する¹²⁾

ウラン鉱石からのウラン浸出性は、ウラン鉱物の種類に大きく依存する。ブラネライトやデービデ鉱 (davidite, $(\text{Fe}, \text{U}, \text{Ca}, \text{Zr}, \text{Th})(\text{Ti}_3, \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr})_3\text{O}_7$) のような複酸化鉱物は、いわゆる難鉱物 (refractory mineral) で、通常の浸出法では高いウラン浸出率を得ることは困難である。浸出に關与する要因の多くを、できるだけ溶解しやすい方向へもって行って、総合的に浸出率を向上させることがおこなわれている。

珪酸塩鉱物であるコフィン石とウラントール石 (uranothorite, $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$) については、難溶性ではあるが、よい条件下では、ウランは経済的に浸出される。

閃ウラン鉱および瀝青ウラン鉱は、コフィン石などの珪酸塩鉱物に比べると、ウランは浸出されやすい。これら U^{4+} のウラン鉱を含む鉱石からのウラン浸出には、一般に酸化剤を添加して、ウラン浸出率の向上を計っている。

3. インプレースリーチングおよびヒープリーチング

製錬のためのウラン鉱石は、鉱山で採掘され、製錬所へ給鉱されるが、このように鉱石を採掘せずに原位置のままの鉱床に、ちかに浸出液を注入滲透させてウランを浸出させ、浸出液を鉱床から取出す方法がある。これをおこなうには、鉱床および鉱床周辺の地質および地下水に、いくつかの限定された条件が必要とされる。インプレースリーチング (in place leaching) , in situ leaching^{*} または原位置浸出という。

また、採掘した鉱石を、一般に粗・粉碎をおこなわずに野積にして、上部から浸出液を散布し、滲透後、下部に溜った浸出液をまた上部にもどして散布するという浸出液のリサイクルをおこなって、ウランを浸出する方法がある。ヒープリング (heap leaching)^{**} という。

* in situ leaching と in place leaching とを区別して用いる場合がある。

in situ leaching は、鉱床の地質的状況を変えずに、その位置においたままウランを浸出する。通常は、浸出液は水平方向に流れる。

また in place leaching は、鉱床を発破で破壊するが、鉱石をそのままの位置においた状態でウランを浸出する。通常は、浸出液は上部から下部へと流される。

** heap leaching と percolation leaching とを区別して用いる場合がある。

heap leaching は、本文で述べた方法でおこなわれる。

percolation leaching は、鉱石を普通 1 mm 以下に粉碎し、タンクあるいはバットに入れる。浸出液は、上部あるいは下部方向に流される。

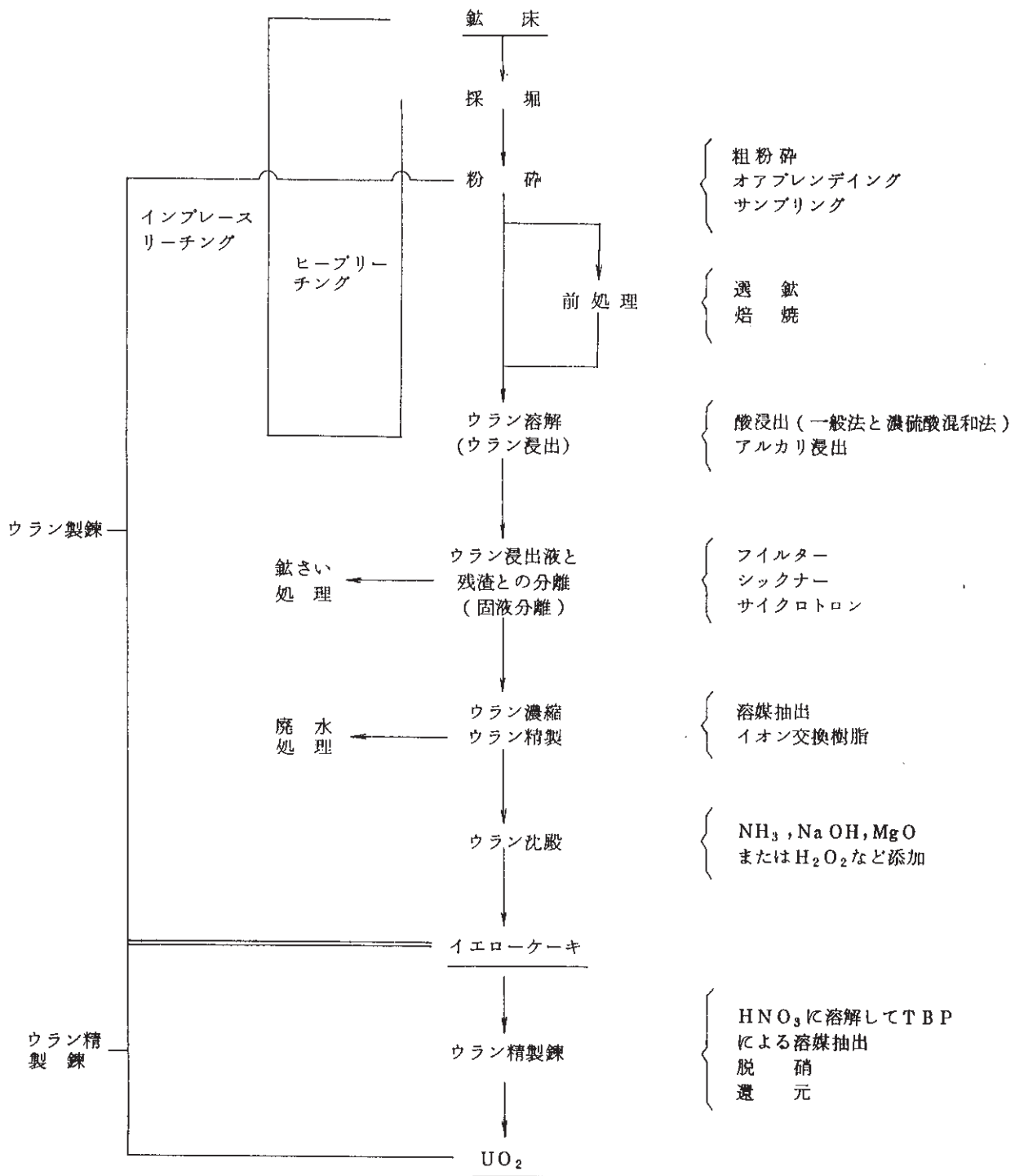


図-1 ウラン製錬の単純化したフローシート

インプレースリーチングとヒーブリーチングのように採鉱と製錬の一部とにまたがるウラン浸出法と、一般のウラン製錬法とを比較するために、単純化したフローシートを図-1に示す。

3-1. インプレースリーチング

この方法は、1963年から1969年まで、米国、ワイオミングにおいて、最初に企業規模でおこなわれた。浸出液として、硫酸を使用した。鉱床は、このワイオミングのほか、テキサス、コロラドおよびニューメキシコに分布しており、ロールフロント (roll front) 型という砂岩型堆積鉱床である。

図-2に示すように、一般に上下を不透水層にはさまれた透水性のよい砂岩中で、酸化帯と還元帯の境界にウラン鉱床が存在する。ウラン鉱物は、主として閃ウラン鉱とコフィン石で、いずれも4価のウラン鉱物である。

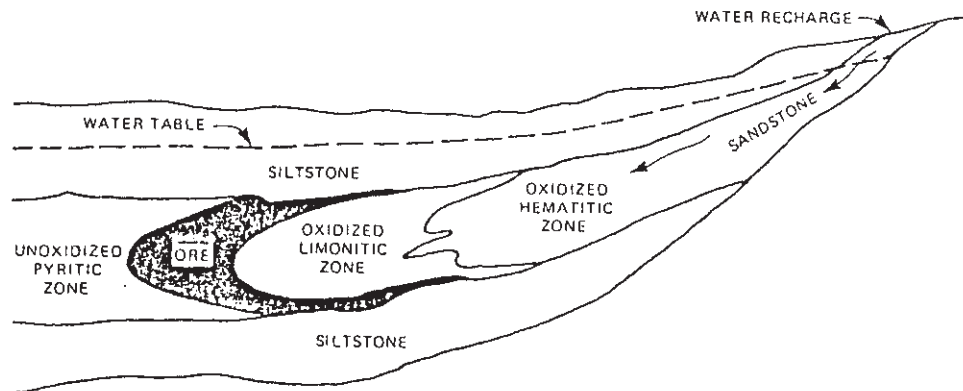


図-2¹³⁾ ロールフロント型鉱床 (ワイオミング型) の模式断面図

この鉱床の成因は、地下水に含有する U^{6+} が、還元帯で U^{4+} に還元された結果、ウランが沈殿したためと考えられる¹³⁾。そして、鉱床生成時の地質環境が、現在もほぼ保持されていると考えられている。

インプレースリーチングは、この透水性のよい母岩である砂岩層を通して、ウランの酸化剤とウランを溶解させる浸出液を滲透させ、鉱床の生成に比べると、はるかに短時間でウランを溶解させ、地上にウランを持ち出すことである。ウラン鉱床の生成とは逆の過程を人工的に短時間で作ることにあるといえよう。

インプレースリーチングは、鉱石の採掘、運搬および粉碎の工程を必要とせず、かつウ

- インプレースリーチング条件
- 1. 透水性がよい
 - 2. 上下に不透水層
 - 3. 鉱床が地下水面下

ラン回収設備も一般に簡単でよいので、露天堀や坑内堀などで鉱石を採掘し、通常の製錬法でイエローケーキを生産する一般の方法と比べると、生産費は一般に安価である¹⁴⁾したがって、通常の採掘および製錬法では、経済的に開発が困難な小鉱体や低品位鉱体に多く適用されている。米国の全ウラン生産量の中、インプレースリーチングによって生産されたウラン量は、1976年には2%だったが、1978年には約6%に、そして1987年には約13%と、その生産量は増大している¹⁵⁾

鉱床にボーリングをおこない¹⁶⁾通常4~6 in径のパイプ(注入井)で鉱床内に浸出液を注入し、同径のパイプ(回収井)で浸出液を回収する。鉱床の透水率によって変化するが、回収井の周辺に、回収井を中心として、およそ25~300 ftの距離で4~6個の注入井を配置する。注入井への浸出液の注入は自然流下で、回収井では水中ポンプで浸出液をくみあげる。くみあげ量を調節することによって、鉱床中の浸出液の流れを制御し、浸出液を最大限に回収するようにする。

浸出液は、初期には主として硫酸が用いられたが、現在では、パイロットプラント規模の操業も含めて、米国では、硫酸浸出液使用の1ヶ所¹⁷⁾以外は、26ヶ所のすべてで、炭酸アンモニウムと酸性炭酸アンモニウムの混合液であるアルカリ浸出液を使用している。しかしながら、含ウラン炭質物を含む砂岩鉱床でインプレースリーチングをおこなう場合には、アルカリ浸出液では、炭質物中のフミン質などが溶解し、浸出液の粘性が著しく増大するし、透水層の孔隙をフミン質が充填してしまうので、アルカリ浸出液と比べると多くの欠点を有しているにもかかわらず、硫酸浸出液が用いられるであろう。

硫酸浸出液とアルカリ浸出液($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$)との長所および欠点を比べてみると、硫酸浸出液は、ウラン鉱物との反応が速やかで、ウランをよく溶解させるが、鉱石に含まれる不純物も多量に溶かすので、地上に設置されたウラン回収設備に送られた含ウラン浸出液からウラン回収後、浸出液をリサイクルさせるためには、これら不純物を除去する必要がある。さらに、硫酸は、粘土鉱物、方解石(CaCO_3)および珪酸塩鉱物などと反応して石こうやシリカゲルを作り、鉱床の空隙を埋めるので、浸出液の滲透量が減

* ボーリングの時に、ベントナイトを混合した水を一般に循環使用するが、鉱床の孔隙内にベントナイトが入り込み、浸出液の滲透が減少する恐れのある場合には、ベントナイトの代わりに、米国で“Revert”の商品名で売っている有機物泥(organic muds)を使用する。これは孔隙に入っても、数日中に CO_2 と水に分解してしまう¹⁸⁾

少する。

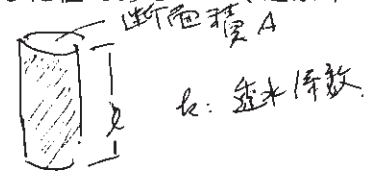
アルカリ浸出では、 Na_2CO_3 と NaHCO_3 との混合液または $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ と NaHCO_3 との混合液（以下、炭酸アンモニウム浸出液という）とが用いられているが、現在は、後者だけが使用されている。

アルカリ浸出液の長所としては、浸出には選択性があり、主としてウランだけを溶解し、鉱石に多量に含有される3価のFeはほとんど溶解されない。

また、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 混合液は、炭酸アンモニウム浸出液と比べて、はるかに安価であるが、それにもかゝらず後者がもっぱら使用される理由は、前者に含まれる Na^+ は粘土鉱物と反応して、粘土鉱物を膨潤させるので、その結果、浸出液の滲透量が著しく減少するからである。¹⁷⁾

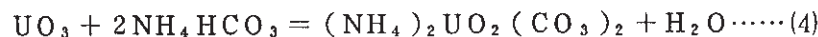
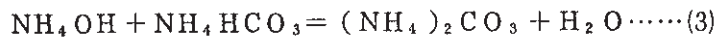
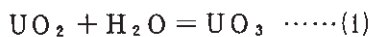
インプレースリーチングがおこなえる鉱床の条件としては^{14), 18)}

- (1) 鉱床は比較的水平和で、鉱床直下部に、また更に理想的な形態としては、直上部にも不透水層が存在すること（上下の不透水層は、条件によっては、必ずしも必要ではない）。
- (2) 鉱床は、地下水面下にあること。
- (3) 鉱床の透水率および孔隙率がインプレースリーチングに適した値であること（透水率は150ミリダルシー以上）。 $Q = k \cdot A \cdot h/l$
- (4) 鉱物は化学的浸出に適したものであること。



などがあげられる。

炭酸アンモニウム浸出液（酸化剤として、 H_2O_2 を使用）でのウラン浸出の反応式を、閃ウラン鉱の場合を例にとると、



$$(2) + (3) \times 2 + (4)$$



となる。

(2)式で生成した NH_4OH は、 $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ の溶解をさまたげるので、(3)式に示したように NH_4HCO_3 を加えて、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を生成させる。

ウランを溶解した炭酸アンモニウム浸出液は、回収井中の水中パイプで地上にくみあげられ、ウラン回収設備へ送られる。

ウラン回収設備では、イオン交換樹脂（塩基性陰イオン交換樹脂）で、浸出液中の $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ を吸着させる。ウランを除かれた浸出液に、必要量の $(NH_4)_2CO_3$ と NH_4HCO_3 を添加するために、 CO_2 ガスと NH_3 ガスの一定量が加えられて、再び注入孔へとリサイクルされる（この時に酸化剤として H_2O_2 も加えられる）。

ウラン回収設備は、通常のウラン製錬所比べると比較的簡単である。商業規模で操作しているテキサス、Clay west での設備を一例として、図-3に示す。

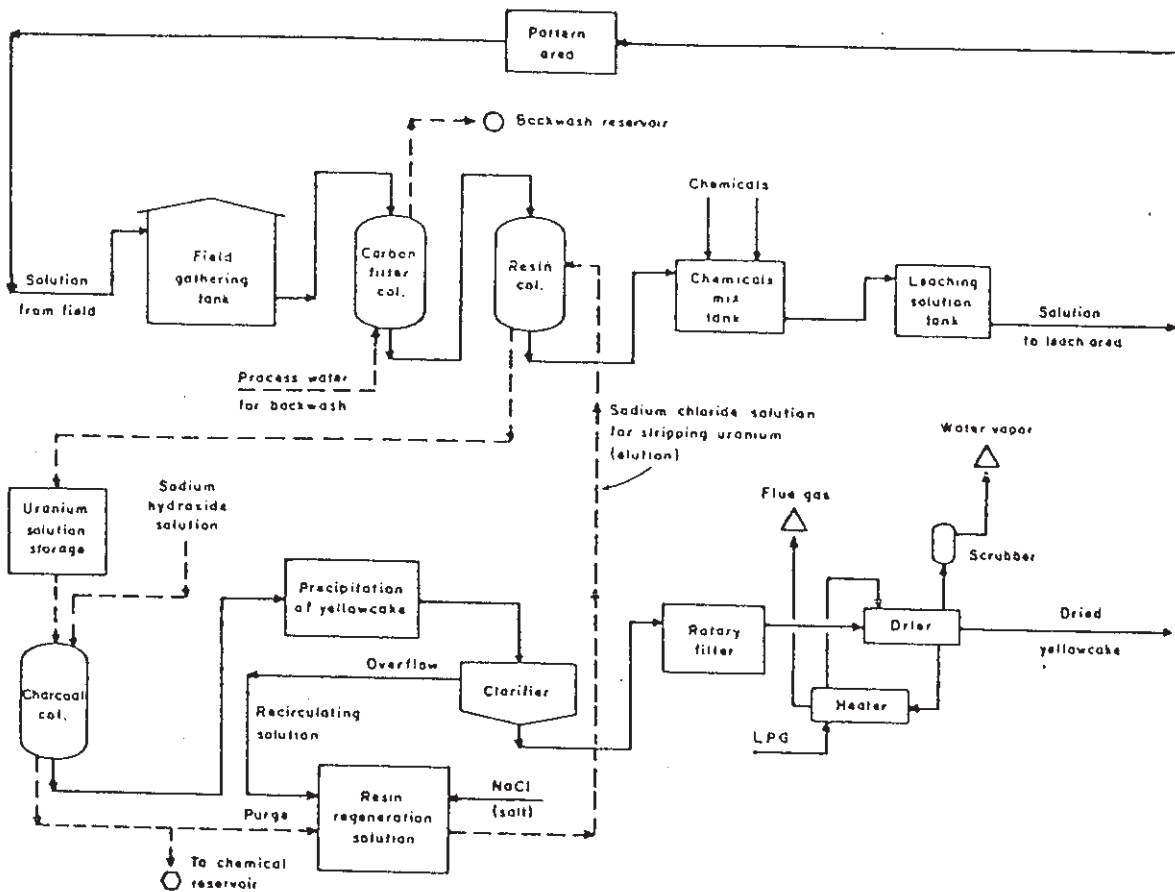


図-3^{14), 16)} テキサス、Clay Westでのウラン回収フローシート

酸化剤としては、過酸化水素水 (H_2O_2) がもつともよく用いられており、一般には、浸出液中に 1 g/l 以下に保たれるように添加される¹⁴⁾

$(NH_4)_2CO_3$ と NH_4HCO_3 の濃度は、なるべく低くして（たとえば、 $(NH_4)_2CO_3$ と

NH_4HCO_3 の合計濃度が、 5 g/l またはそれ以下)、鉍床中を滲透する際に失われる量をできるだけ少なくしようとしている。

一方、濃度を高くすることによって、ウラン浸出率が増大し、カルシウム浸出率が減少するという利点と共に、イオン交換樹脂へのウラン吸着量が減少するという欠点もある。したがって、これら長短所を知った上で、鉍床に適した濃度の浸出液を使用する¹⁴⁾

図-4は、炭酸ソーダ濃度とウラン吸着量との関係を示したもので、どのイオン交換樹

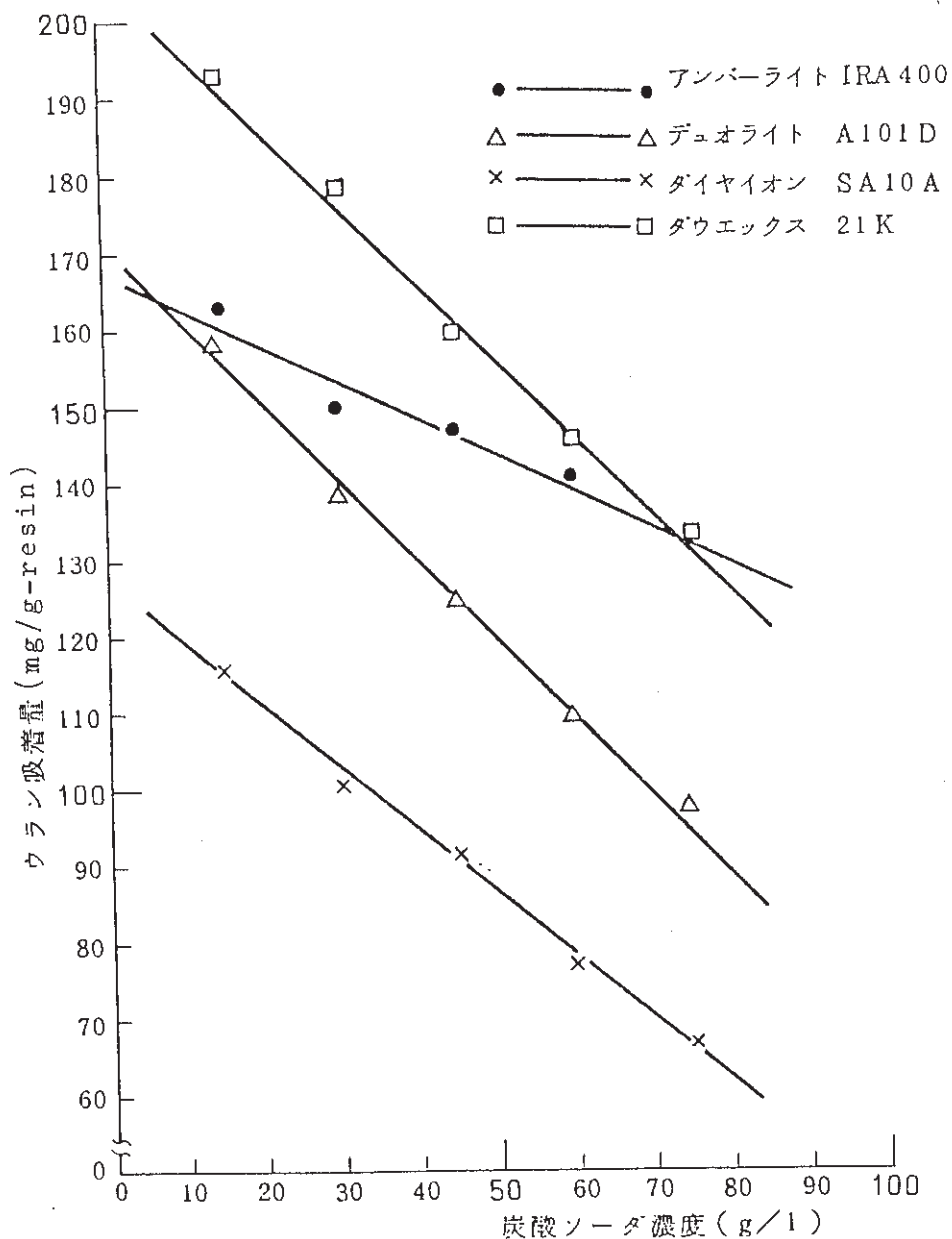


図-4¹⁴⁾ 炭酸ソーダ濃度とウラン吸着量との関係

脂も、炭酸ソーダの濃度が増大すると、ウラン吸着量は減少する。¹⁹⁾

浸出液に溶解したカルシウムは、イオン交換樹脂表面に沈着して、ウラン吸着能力を低下させると共に、吸着塔の通水性を著しく悪化させる。またカルシウムを除去せずに浸出液を鉱床内にリサイクルさせると、鉱床内でカルシウムが沈殿し、その結果、鉱床の透水率が低下して、最終的には浸出液の滲透が不可能となる。さらに、浸出液中のラジウム含有量はカルシウム含有量にほぼ比例するので、浸出液中にカルシウムが多量に溶解するプラントでは、カルシウムを減少させる対策、たとえば、pHの調整によるカルシウムの沈殿、ウラン回収後の浸出液からイオン交換樹脂によってカルシウムを除去する工程の付加、や上記した浸出液濃度を高くすることなどの対策が必要となろう。

回収井からくみあげられた浸出液中のウラン濃度は、一般に0.15 g/l以下の低い濃度であり、また液はアルカリ性であるために、ウランの濃縮・精製には、溶媒抽出法ではなくて、もっぱらイオン交換樹脂法によっている。

一般に使用されているイオン交換樹脂は、強塩基性陰イオン交換樹脂で、使用交換樹脂の一例を、表-5に示す。これら樹脂およびこれらと同系統の樹脂のウラン吸着量を、表-6に示す。ウラン吸着容量は、どの樹脂でもあまり相違はないが、操業では、浸出液濃度、浸出液中のウラン濃度、pH、および浸出液のそのほかの特性などによって、ウラン

表-5¹⁴⁾ 一般に使用されるイオン交換樹脂
(アルカリ浸出)

イオン交換樹脂名	製造会社
Amberlite IRA 430	Rohm and Haas Co.
Dowex 21K	Dow Chemical Co.
Duolite A-101D	Diamond Alkali Co.
Ionac A-580	Ionac Chemical Co.
Permutit S-700	Permutit Research and Development Center

表-6¹⁰⁾ イオン交換樹脂のウラン吸着容量

イオン交換樹脂	ダイヤイオン SA10A	デュオライト A101D	アンバーライト IRA400	ダウエックス 21K
吸着容量 g-U/50ml-resin	2.71	2.99	3.17	3.22

塩分の著しく多い場合には、イオン交換樹脂でのウラン濃縮は不可能となる。たとえば、西オーストラリアでのかん水成分の分析値は、表-7に示すように、塩分は高濃度である。

表-7 オーストラリアのかん水の化学分析値

	Officer Basin		Honeymoon
	1-324	1-49	
pH	7.1	7.3	6.8-7.0
TDS	16576	33024	12000-18000
Na	4725	11250	3800-5000
K	103	227.5	
Ca	570	980	700-1400
Mg	409	1400	300-450
HCO ₃ ⁻	64.66	153.7	120-180
Cl	7455	19596	7000-10000
SO ₄ ⁻	2571.4	4144	1500-2000
NO ₃	0.1	7.09	5-15
Fe	5.5	0.25	0-0.4
CO ₃ ⁻	0.6	0.05	
U ₃ O ₈			0.01-0.3
F			0-2
Ra ²²⁶			2430-12015 pCi/l

unit: mg/l

浸出剤をかん水で溶解して浸出液を作るので、イオン交換樹脂へのウラン吸着はおこなわれない。アルカリ溶液中のCl⁻およびSO₄⁻量がイオン交換樹脂へのウラン吸着容量に与える影響を、図-5²⁰⁾および図-6²⁰⁾で示す。

したがって、地下水がかん水の場合の浸出液からのウランの濃縮および精製は、Cl⁻やSO₄⁻にあまり影響をうけない種類のキレート樹脂の使用や、酸浸出液の場合は、D2E-HPAを主とする抽出剤での溶媒抽出の使用²¹⁾などが考えられる。

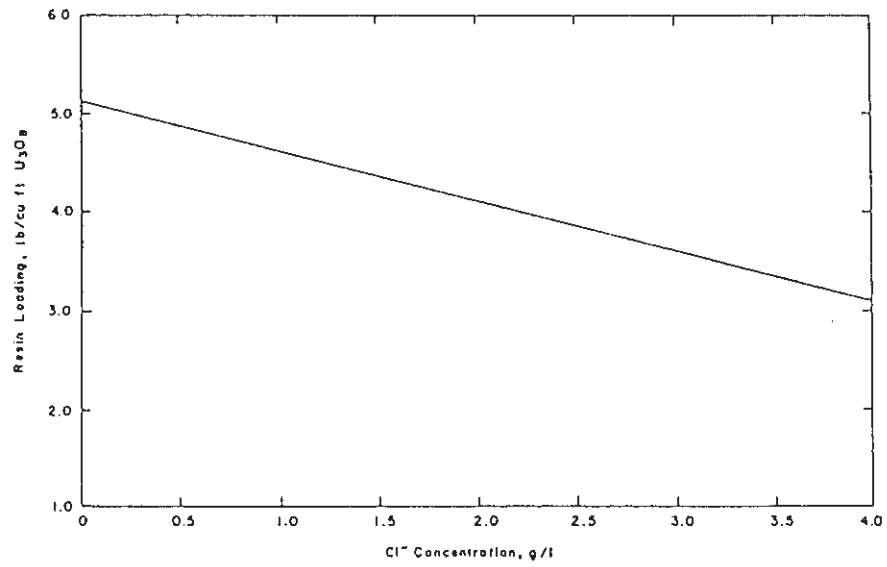


図-5²⁰⁾ 炭酸塩溶液中のCl⁻量とイオン交換樹脂へのウラン吸着容量との関係

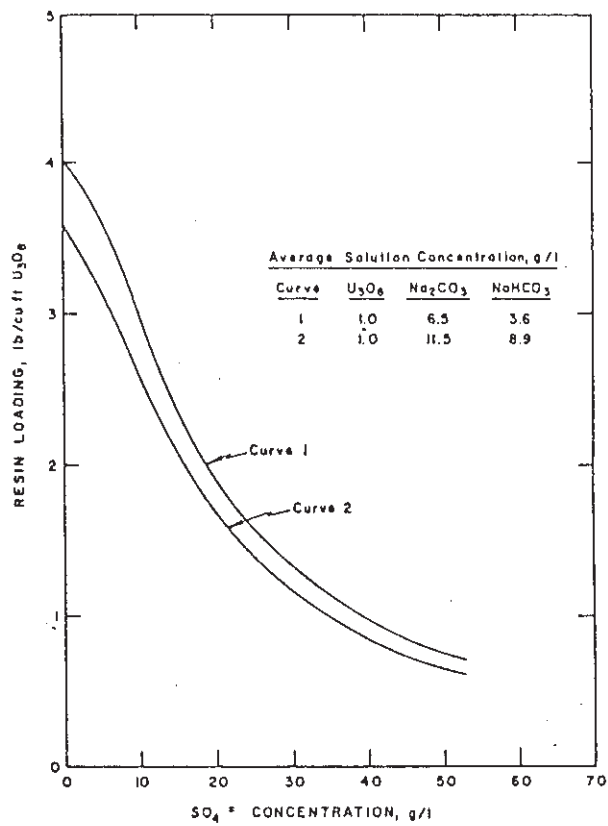


図-6²⁰⁾ 炭酸塩溶液中のSO₄²⁻量とイオン交換樹脂へのウラン吸着容量との関係

インプレースリーチングを鉱床に適用するために、ウラン浸出性の適否を判定する基礎試験の一例²²⁾、²³⁾をあげると、試験項目として、攪拌浸出とカラム浸出をおこなっている。攪拌浸出は、数種の濃度に調製した浸出液の各々について、鉱石25%と浸出液75%を混合して一定時間の浸出をおこない、次いで、浸出液の1/2を取出して、新しい浸出液を、取出した量と同量補充し、一定時間の浸出をおこなう。この操作を5回繰返して、取出した浸出液中のウランおよびその他必要な元素の分析をおこなう。またカラム浸出では、原地から送られた地下水で浸出液を調製し、1ベット/日の流量で浸出液を通液する。通過した液から、分析試料を定期的に採取するが、通過液はイオン交換樹脂充填カラムを通してウラン除去後、前と同一濃度になるように浸出剤を加え、再びカラムへ通液する。これら2項目の試験結果から、ウランの浸出性について解析し、その良否の評価をおこなっている。

インプレースリーチングは、一般に低価格でウラン浸出がおこなえることから、低品位ウラン鉱床への応用についての研究²³⁾がなされている。

インプレースリーチング操業時または操業後に生ずる周辺環境に対する影響については、一般の製錬よりも少ない¹⁴⁾たとえば、通常のウラン製錬所では、0.10%のウランを含む鉱石を処理し、 U_3O_8 を1lb生産すると、固体廃棄物は約1000lb生じる。一方、インプレースリーチングでは、同量の U_3O_8 を生産する際に生ずる固体廃棄物は、僅かに1~2lbにすぎない²³⁾

また、通常の鉱山の外観とは異なり、インプレースリーチングの鉱山は、地表から垂直におろされたボーリング孔の頭部が規則正しく配列されているさく井区(well field)である。¹⁵⁾ 地表の自然を変化させること、および汚染させることは、通常の鉱山に比べて著しく少ない。

しかしながら、インプレースリーチング独自の周辺環境問題が存在する。その主要なものを列記すると、

- (1) 余剰浸出廃液の処理
- (2) 操業時の浸出液の地下水中への混入
- (3) 操業終了後の地下水水質の復旧

である。

回収井から回収される浸出液量は、浸出液の逸出防止と地下水混入を少なくするために、

注入量より多くする。そのために、余剰の浸出廃液が多量に生じる結果となり、この処理が必要とされる。自然蒸発させるPVC製の蒸発槽を作ったり、人工的に蒸発濃縮したり、また操業期間中に生ずる全余剰廃液を入れる貯水池を作るなどの対策をおこなっている。

浸出液が地下水中へ逸出し、周辺の地下水を汚染する問題は、注入量に対する回収量を調節することによって、最少限に防止できる。また監視井から定期的に採取される地下水の分析が重要となる。

操業が終了した後、浸出液によって変化した地下水の水質をもとの状態にもどすには、一般に多量の水を透水させて希釈する方法をとっている。

浸出液として使用される炭酸アンモニウム浸出液に含まれる NH_4^+ は、粘土鉱物に容易に吸着される。吸着後の NH_4^+ は、操業終了後、地下水中へと徐々に溶脱されていくので、地下水中の NH_4^+ 濃度はゆっくりと減少していき、急激な減少は望めない。 NH_4^+ は、硝酸塩に変化することも考えられるので、毒性についても考慮しなくてはならない。

テキサスでは、もとの水質値を基準として、それより10%多い水質値以内までに水質が回復するよう要求している。

3-2. ヒープリーチング

この方法は、1950年初めに、ポルトガルの小鉱山で、最初におこなわれた²⁴⁾採掘されたウラン鉱石は、一般に粗・粉砕することなくそのまま、または特殊な場合は-1 in以下に粉砕して、野積にし、またはバットに入れて、ヒープリーチングをおこなう。浸出液を上部から散布し、滲透して下部に溜った浸出液を再び上部から散布するという浸出液の循環をおこなって、ウランを浸出液中に溶解させる。

この方法だけによってウランを浸出している鉱山は、メキシコとスペインに各1鉱山があるにすぎず、ウラン生産も、各100t以下と少ない*。

製錬所でウラン製錬をおこなう鉱石以外に、通常の製錬に適合しない低品位のウラン鉱石が付随的に採掘されるし、また選鉱によっても生ずる。この低品位鉱から、できる限り低コストでウランを浸出する目的で、インプレースリーチングが、通常の製錬と合わせて、

* 例外として、スウェーデンのRanstad鉱山(表-3参照)では、バットリーチングでウランを浸出し、年間100t程度のウランを生産していた。その技術をもととして、年間1,000~2,000tのウラン生産を計画したが、後処理問題で、この計画は進んでいない。

各国で多くおこなわれている。

浸出設備としては、なるべく簡単で、かつ漏液のない、たとえば、図-7²⁵) に示したような構造のものが作られる。

フランス、Vandee Ecarpiere 鉱山を例にとると、図-5 に示した堆積設備上に、採掘されたままの鉱石を、高さ2~4 m (平均3 m) で、鉱石量約5,000 t を堆積する。

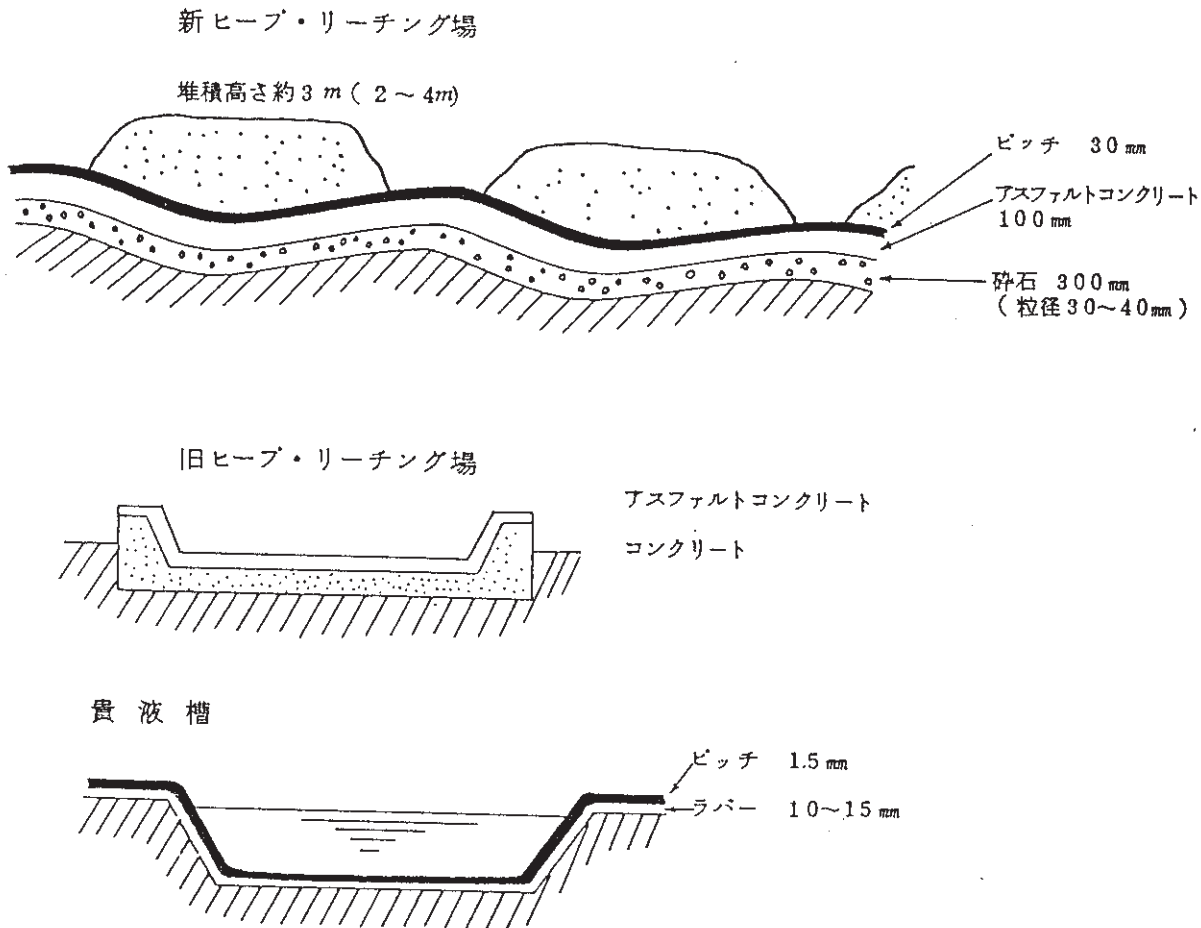


図-7²⁵) フランス、Ecarpiere 鉱山でのヒープリーチング

浸出には、通常20 g/lの希硫酸を使用している。浸出液は、堆積上部から散布する。約15 cm毎に適当に穴をあけたビニール管を、堆積上に蛇行または分岐させて、鉱石になるべく一様に浸出液を透水させるようにする。透水して、下部に集まった浸出液は、貴液槽(図-5参照)に集まり、槽内のフロートに連動されたポンプで、自動的に再び散布される。

浸出液には、通常は硫酸が用いられているが、アルカリ浸出液によるヒープリーチング

もおこなわれている²⁰⁾

酸化剤は、一般に塩素酸ナトリウムが多く使用されている。

ヒープリーチングは、通常、採掘したまま粗砕しない鉱石を使用するので、鉱石中のウラン分布状態などの鉱物学的特性は、通常の製錬でおこなう攪拌浸出の際に比べて、浸出率に大きく影響する。鉱石中にウラン鉱物が細かく分散している場合、透水性の悪いマトリックスにおおわれている場合、炭酸塩鉱物が含まれている場合（硫酸浸出）、および粘土鉱物が含まれている場合とくに、（アルカリ浸出）などは、ウラン浸出率は低下する。

ある鉱石に対してのヒープリーチングの適否を決める場合には、小型のカラム試験や鉱物学的試験結果からだけでは不十分であり、ベンチ試験とパイロット試験で浸出率を求めることが重要である。

ヒープリーチングの長所は、

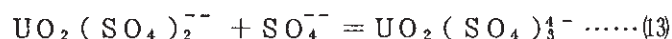
- (1) 通常の製錬には不適な低品位鉱を使用して、比較的低コストでウランが回収できること²¹⁾
- (2) 洗条後の鉱さいに含まれている水分は低いので廃棄物として取扱いやすいこと。
- (3) 鉱さい粒度が大きいので、ダストや風水による浸蝕の問題が少ない。
- (4) バクテリアリーチングがおこなえることもある。

(1)については、浸出液を均一に透水させるように、浸出液の散布法や透水法を工夫することによって、浸出率はかなり向上する。

ヒープリーチングでのウラン浸出の際の主な化学反応は、次のようである。

閃ウラン鉱の硫酸による浸出：

(1)式、および



閃ウラン鉱のアルカリ浸出：

(2)、(3)および(4)式

ヒープリーチング後の鉱さいは、そのまま原位置に残しておくことが多い。しかしながら、周辺環境を汚染することから、後処理が必要となってきた。鉱さいの後処理と

同じなので、後述する。

4. ウラン製錬

ウラン製錬とは、図-1に示したように、一般に採掘された鉱石を受入れて、粗・粉碎後、浸出、固液分離、濃縮・精製などの工程を経て、イエローケーキを生産するまでをいう。製錬所は、ウラン鉱山の近傍に建設される。一般に精製錬まではおこなわず、生産されたイエローケーキは売却される。

ウラン鉱石の特性は、鉱床によってそれぞれ異なる。同じような成因の鉱床でも、鉱石の特性は、かなり相違することが多い。

ウラン製錬で、鉱石の特性が大きく影響を与える工程は、主として、破碎、浸出および固液分離工程である。破碎工程では、破碎強度に関する物理特性、ウラン鉱物の鉱物学的特性（鉱物粒度および分布状態など）、および脈石鉱物（種類および分布状態など）など多くの点で、鉱石の特性に影響される。浸出工程では、主として、ウラン鉱物の種類、および脈石鉱物が、そして固液分離工程では、粘土鉱物など微細な粒度の鉱物量が、鉱石の特性として問題になる。濃縮・精製工程では、主として、鉱石から溶解した不純物元素とそれらの量、および有機物質などがある。その後の工程では、ウラン鉱石の特性は、ほとんど影響しなくなる。

このように、ウラン鉱石の特性は、ウラン製錬のはじめの工程に大きな影響を与えるので、ウラン生産計画のある鉱床からの鉱石の製錬について、詳細な決定をおこなうには、鉱物試験で、鉱石の特性を充分に知ることが望ましい。

4-1. 破碎工程

破碎工程は、ウラン以外の鉱石と、とくに相違する点はない。主として、混合、粗碎、サンプリング、および粉碎がおこなわれる。

混合は、ウラン含有量の異なる鉱石をある比率で混合して、常にウラン含有量をある一定範囲内にあるようにすることが主体であるが、そのほかに、鉱石中のある鉱物量、たとえば、炭酸塩鉱物量、炭質物量や粘土鉱物量など、浸出やその後の工程に影響を与える鉱物量、元素量を一定にするなどの目的でおこなわれる。採掘前後のウラン迅速分析や放射能強度によるウラン換算値によって鉱石のウラン含有量がわかるので、含有量の相違によ

自生粉砕機 (mill)
Autogeneous crusher
半自生粉砕機 semi Autogeneous crusher (or mill)
混合機
粗碎機
サンプリング機
混合機
粗碎機
サンプリング機

って鉍石をいくつかに区別し、鉍石貯蔵所に一時、貯蔵される。粗砕に際して、鉍石が一定のウラン含有量になるように、これらいくつかの貯蔵所から、ある量ずつ鉍石が製錬所へ供給される。

粗砕および粉碎では、過粉碎を避けて、ウラン浸出に適した粒度までに鉍石を砕く。砂岩型堆積鉍床では、砂粒が分離し、かつ砂粒が破砕されない程度までに粉碎する。鉍石の特性と製錬法によって、もっとも適した粉碎粒度（粒度分布）がある。粉碎粒度は、浸出と共に、浸出後の工程、とくに固液分離工程および鉍さい処理への影響も考慮して決定される。一般に、粉碎粒度は、14～200メッシュの範囲²⁷⁾にあることが多い。

最近では、破砕および粉碎に半自生粉碎ミル（semi-autogeneous mill）を使用することが多い。このミルの特徴は、破砕（主として、第2次破砕）と粉碎をこれだけでおこなえる場合が多いので、破・粉碎工程が簡単になること、水分、粘土鉍物や有機物が多くて取扱いにくい鉍石の、貯蔵に伴う問題がなくなること、およびダストとラドンガスが飛散放出する場所が小さく、かつ限定されているために、これらの管理が容易になることなどである^{5), 27)}

粗砕 10
Aust 6
カマ 3
シジメ 2
2.0m
1
→ SOMAIR
COMNAK.

4-2. 前処理工程

効率のよい浸出をおこなうために、前処理工程を設けて、選鉍や焙焼をおこなうことがある。

選鉍は、ウラン含有量を高める目的や浸出に先立って、特定の鉍物を除去する目的でおこなわれる。

ウラン含有量を高めるための選鉍は、放射能、重液、比重による選鉍および手選があるが、操業にはほとんど用いられていない。小規模な製錬所の一部では、手選が僅かに用いられている。

硫化鉍石では、浮選で、有用硫化鉍物だけを効果的に高濃集化することができるが、ウラン鉍石では、効率よくウランを分離できる手段は、まだ存在しない。しかしながら、ウラン鉍石を選鉍することによって、製錬所で処理する鉍石（精鉍）量が著しく少なくなり、かつ選鉍で生じた低品位鉍も、ヒーブリーチングなど簡単な手段で効率よくウランを回収することが、経済的に有利であるならば、現状でも、選鉍は用いられるであろう。

有害鉍物の除去、たとえば、浸出の際に有害な炭酸塩鉍物、炭素、および硫化鉍の除去、

および副産物として特定鉱物を分離するための選鉱はおこなわれている。南アフリカ（数製錬所）およびカナダ（1製錬所）では、浮選で黄鉄鉱を除去し、硫酸製造の原料としている。また、石灰石を除去するために、スウェーデンのRanstad 鉱山では、重液選鉱をおこなっている。

焙焼は、有機物または炭質物を除去するために、スペインの製錬所でおこなわれている。

焙焼により、粘土鉱物に変化し、滲透性や沈降性がよくなること、およびウランとバナジウムを含む鉱石では、バナジウムの溶解性がよくなり、バナジウムを分離して回収できることが知られている。

→ Na₂U₂O₇ 焙焼
(酸化物質と可)

4-3. 浸出工程

ウラン鉱石からウランを浸出するに際しては、浸出液に、硫酸と炭酸塩溶液とが用いられている。表-3に示した世界の主要ウラン製錬所の中、44製錬所では硫酸浸出を、そして8製錬所では炭酸塩浸出をおこなっている。

ウラン鉱床では、堆積型、鉱脈型およびその他を問わず、炭酸塩鉱物（方解石、苦灰石など）、硫化鉱物（黄鉄鉱など）、および粘土鉱物（モンモリロン石、カオリンなど）が多少なりとも存在する。堆積型では、これらのほかに、鉄酸化鉱物および燐鉱物が、そして鉱脈型などでは、種々の硫化鉱物、硫酸塩鉱物、緑泥石および鉄炭酸塩鉱物などが、しばしば含まれている。

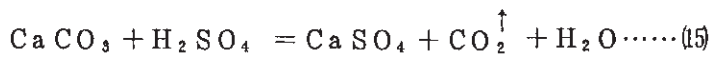
浸出液と反応する鉱物^{*}が、ウラン鉱石中にある程度以上存在すると、浸出液の消費量が多くなる。浸出液の消費を防ぐために、あらかじめ選鉱で、浸出液と反応する鉱物を取除いておくことがある。

硫酸浸出液と反応する主な鉱物の反応式は、次のようである。

金属鉄：



方解石：



（約66℃以下では、CaSO₄はCaSO₄・2H₂Oとして沈殿する）

* 鉱物以外には、主として破碎工程で混入した金属鉄がある。

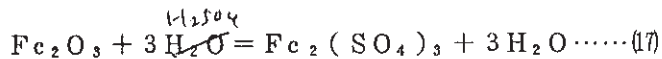
→ 混入量
→ 6%程度
H₂SO₄浸出は無理がある。

苦 灰 石:

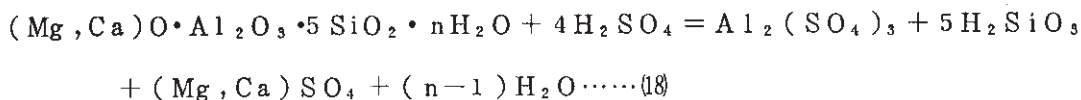


(約66℃以下では、CaSO₄はCaSO₄・2H₂Oとして沈殿する)

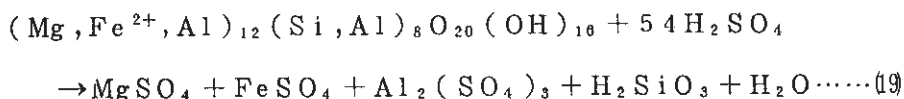
赤 鉄 鉱:



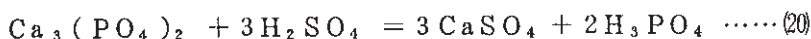
モンモリロン石: *モンモリロン*



緑 泥 石:



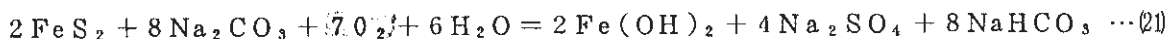
磷 灰 石:



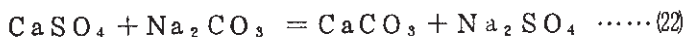
(約66℃以下では、CaSO₄はCaSO₄・2H₂Oとして沈殿する)

炭酸塩浸出液と反応する主な鉱物の反応式は、次のようである。

黄 鉄 鉱:

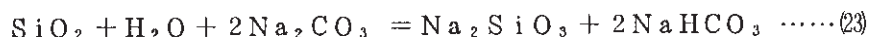


石 膏:

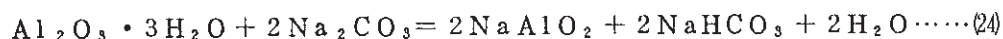


沈出物

珪酸塩分含有鉱物:



アルミナ含有鉱物:



珪酸塩およびアルミナ含有鉱物として一般的には、粘土鉱物、緑泥石、沸石および長石などがある。このほかに、堆積型ウラン鉱床では、炭質物が存在することが多い。炭質物に含まれるフミン質は、アルカリ溶液に溶解し、液は褐色となる。

浸出において、浸出液と反応する鉱物は、上述の反応式で示された化学当量で浸出剤を消費し、また沈殿物の生成により固液分離に問題が生ずるなどの障害をもたらす。

硫酸浸出の特徴としては、

(1) 反応性が秀れているので、アルカリ浸出では浸出困難な鉱石でも、比較的よくウラン浸出がおこなえる。浸出は、比較的、低温度および短時間でよく、一般に加圧浸出の必要はない。

(2) 鉱石の粉碎粒度は、比較的粗くてよい。

アルカリ浸出の特徴としては、

(1) ウランを選択的に溶解するので、浸出液中の不純物は少ない。

(2) 精製工程を経ることなく、ウランを直接沈殿させてイエローケーキを製造する。

(3) 製錬装置での発錆の恐れはない。

(4) 浸出液は再生して、リサイクルできる。

(5) 炭酸塩鉱石が母岩であるウラン鉱石（たとえば、カルクリート）に適用できる。

ウラン浸出率は、鉱石粒度（粒度分布）、浸出液種類、浸出時間、浸出温度、浸出圧力、酸化剤の種類と量、および鉱石と浸出液との比などによって変化する。

ウラン浸出率と浸出時間との関係を、その他の要因を一定にして、求めてみると、閃亜鉛精鉱の硫酸浸出などの際によく一致する溶解速度の理論式²³⁾に、あまりあてはまらない。その原因としては、閃亜鉛精鉱は、浸出される鉱物が鉱粒の大部分またはすべてを占めているのに反して、ウラン鉱石は、鉱粒中に占めるウラン鉱石量は著しく少ないこと、溶解する他鉱物量が多いこと、および粒度分布の範囲が広いことなどによると考えられる。しかしながら、浸出速度は、初期には速くて、時間の経過と共に次第に遅くなっていく傾向は、ほぼ同じである。

ウラン鉱石中に溶解速度が異なるウラン鉱物が2種類以上存在する場合（たとえば、閃ウラン鉱とブラネライト）は、1回の浸出では目的の浸出率に達しないことがある。その場合は、浸出液と鉱石を分離後、再び浸出して浸出率を高める2段浸出をおこなうことがある。2段浸出の一例のフローシートを、図-8²⁷⁾に示す。

4-3-1. 硫酸浸出

硫酸でのウラン浸出には、希硫酸を用いる一般的な方法と、濃度の高い硫酸（4~6N）を用いる硫酸混和法（strong acid cure leaching）とがある。

希硫酸を用いる一般法で、使用硫酸量は、鉱石1 t当り、通常は、20~55 kg²⁸⁾である。硫酸の濃度と量および浸出温度が増大すると、浸出時間は短縮できるが、ウラン

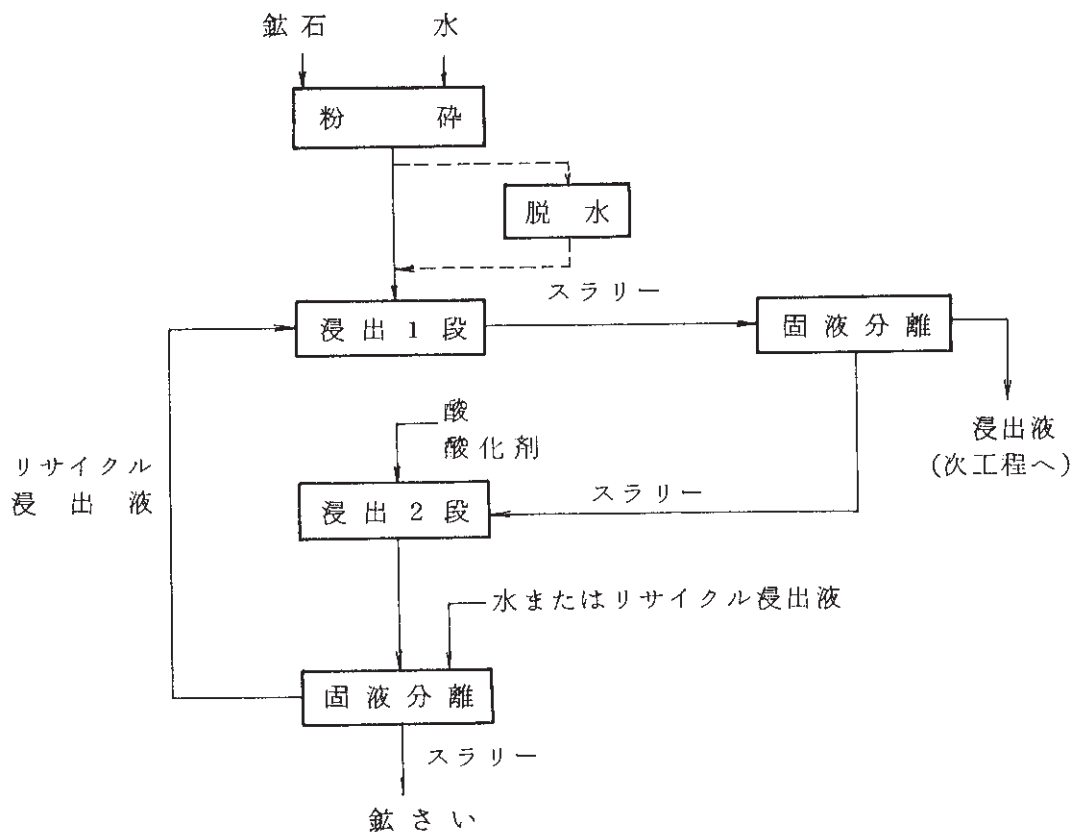


図-8²⁷⁾ 2段浸出の1例のフローシート

鉍物以外の鉍物の分解が速進されるほか、機器の腐蝕の増進、および廃液の中和により多くの経費を要する。

浸出条件としては、硫酸量は、鉍石 1 t 当り 20~55 kg のほか、浸出時間は 4~24 時間、浸出温度は室温から 60℃位まで、パルプ濃度は、鉍石が 50~60%、および鉍石粒度は、米国の砂岩型鉍石の場合で、28メッシュ(0.6 mm)程度である。一般に、アルカリ浸出に比べると鉍石粒度は大きい。

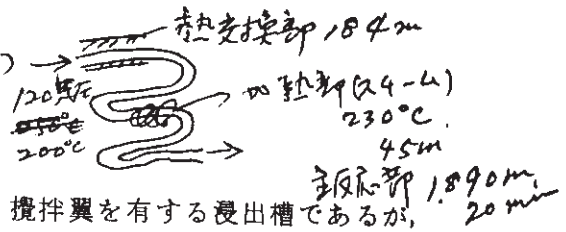
濃縮・精製工程で排出される廃液は、再利用のために、硫酸を添加して、浸出液として用いられることが多い。再利用の際に、溶媒抽出工程からの廃液では、抽出剤や希釈剤が微量ながら混入しているので、浸出設備のゴムライニングを浸す恐れがある。また繰返し再利用すると、浸出液中の不純物が次第に増加するので、それらについての対策は考慮しなくてはならない²⁸⁾

ウラン浸出後の浸出液では、pHは1.6以上で、 SO_4^{2-} 濃度は0.5 M程度であると、次工程でのウラン濃縮・精製では、手を加えることなくそのまま処理できる。

Stempstrupine フェニール

希土類硫酸塩鉱物 (セシウム)

パイプオートクレーブ

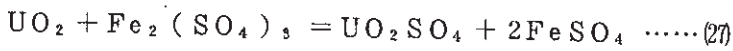
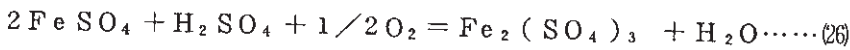
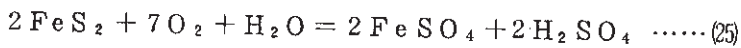


浸出設備で、一般にもっとも多く用いられるのは、攪拌翼を有する浸出槽であるが、パチュカ攪拌浸出槽もよく用いられている。

浸出法は、浸出槽を直列に並べて、鉍石と浸出液の流れが順流式である方法や向流式 (図-8 参照) など、鉍石の特性に応じて効果的な浸出法がとられている。

南アフリカで、1950年代に加圧浸出の研究がおこなわれた。硫化鉍や硫酸塩鉍物を含む鉍石 (還元帯の礫岩型、鉍脈型や不整合関連鉍脈型の鉍石など) に対して適用されるもので、次のような反応で硫酸が生成され、硫酸の添加を必要としない。

黄鉄鉍と閃ウラン鉍の場合



ウラン浸出率は、94%以上の高い値を得たが、コスト計算で経済的でないことが判った。しかしながら、最近、技術の進歩とこの方法の効率のよさなどのために、再評価され、カナダのKey Lakeでの製錬に使用される計画である¹⁷⁾。浸出条件は、パルプ濃度は鉍石が40~60%、温度は70°C (鉍石により140°Cまで)、酸素分圧は650 k Pa、および時間は4時間であり、ウラン浸出率は、約95~98%となる^{5), 17), 20)}。

ソ連において、硫酸を用いての難鉍物のウラン加圧浸出が研究され、比較的lowコストでおこなえると報告している。³⁰⁾

浸出装置の新しい試みとしては、tube digesterがある。スラリーは、まず浸出管の外壁に接して通る浸出が終了したスラリーによって予熱されて後、蒸気または熔融塩で熱せられ、ウランは加圧浸出される。この装置は、通常のオートクレーブに比べると熱伝導がよく、可動部分がないことが特徴で、反応時間が短かくてすみ、浸出の開始または休止を急速におこなえる¹⁷⁾。

硫酸混和法は、なるべく濃度の高い硫酸を均一に鉍石と混和し、80~100°Cの温度で一定時間熟成の後、水を加えてウランを溶解させる。通常の希硫酸による浸出法では、ウラン浸出率が低く、また粘土鉍物が多くて沈降や滲過性が悪い場合に、この硫酸混和法が適用される。

ε(21)0.76 (心)1111) 熱濃硫酸は酸化剤としても作用するので、一般に酸化剤は使用しない。

* $6.9 \times 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ lbf/in}^2 (\text{g})$

鉍石をほとんど乾燥しておかないと、硫酸が希釈されてしまうので、硫酸混和法の効果が少なくなる。

ニジエールの Arlit および Akouta 製錬所 (表-3 参照) での浸出には、硫酸混和法が用いられている。両製錬所の浸出法は、ほとんど同一なので、Akouta の浸出法について簡単に記す。

まず造粒ドラム (granulation drum) で、600 μ まで粉砕した鉍石 1 t と 130 ~ 150 kg の 50 % 硫酸とを混和させ、団鉍を作る。次いで、長さ 36 m、直径 4 m のロータリーキルンで、温度 80 ~ 90 °C に保ち、約 2.5 ~ 3 時間滞留熟成させる。その後、粉砕後、水を加えてウランを溶解させる。Arlit 製錬所では、ロータリーキルンの代りに、ベルトコンベアを使用している。

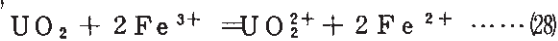
両鉍山の鉍石からのウラン浸出の基礎研究において、通常の希硫酸による浸出法では、鉍石 1 t 当り 150 kg の硫酸と 1000 l の水を必要とするが、硫酸混和法では、55 kg の硫酸と 50 l の水を必要とするにすぎないことが明らかになっている。²⁹⁾

硫酸混和法を使用している製錬所は、このほかに、米国の Naturita 鉍山で、以前に塩化焙焼法によって処理していた鉍石の鉍さい中に含まれる 0.03 ~ 0.05 % のウランを、硫酸混和法によって再製錬をおこない、イエローケーキを生産している⁵⁾。

酸化剤は、希硫酸を用いる一般法で用いられる。世界の主要ウラン製錬所の約 50 % は、酸化剤として塩素酸ナトリウム、約 40 % は二酸化マンガン (南アが多数を占める) を、そしてその他は、空気や酸素などを使用している。

三価の鉄はほとんどの鉍石中に含まれていて、ウランを 4 価から 6 価へ酸化させるのに役立っている。第二鉄塩を添加して、ウラン浸出率を高める場合がある^{29), 31)}。

閃ウラン鉍の Fe³⁺ による酸化の反応式は、次のようである。



4-3-2. アルカリ浸出

インプレスリーチングでのアルカリ浸出では、炭酸アンモニウムと酸性炭酸アンモニウムの混合液が使用されているが、製錬所での浸出には、もっぱら炭酸ソーダと酸性炭酸ソーダの混合液が使用されている。

鉍石粒度は、前述したように、酸浸出の場合よりも細粒であり、-100 ~ -200 メッ

70 両
carbonic acid
H₂SO₄ + H₂O₂
→ H₂SO₅ + H₂O
酸鉄反応

H₂SO₅
→ HSO₅⁻ + H⁺
E₀ = 1.810 mV

Na₂CO₃
CO₃²⁻
E₀ = 1.580 mV

MnO₂
E₀ = 1.210 mV

caro's acid
100 ~ 150 °C

割合 - 30 -
Conc H₂SO₄ (3)
50 ~ 70 % H₂O₂ (1)
H₂SO₅ 26 %
H₂O₂ 10 %
H₂SO₄ 57 %
H₂O 16 %

シュが70～80%を占める粒度が一般的である。

炭酸ソーダと酸性炭酸ソーダの量は、各々30～50g/lと10～20g/lが一般である。

浸出温度は、パチュカ槽では80～95℃、オートクレーブでは110～140℃程度であり、パルプ濃度は鉍石が50%である。~~オートクレーブでの圧力は、一般に1.47気圧以下である。~~浸出時間は、5～30時間とかなり相違はあるが、一般に硫酸浸出よりも長時間の浸出が必要である。

酸化剤は、空気をもっとも多く、次いで酸素が使用されている。

浸出設備は、加圧しない場合は主としてパチュカ槽を、加圧の場合はオートクレーブが用いられている。

アルカリ浸出では、ウランおよびバナジウム以外の元素はほとんど溶解しないので、ウランおよびバナジウムを回収後、浸出液は再生されて、再使用される。

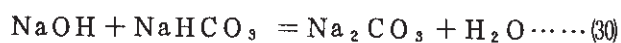
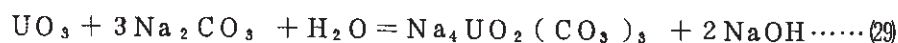
浸出の際に、硫化鉍物、硫酸塩鉍物、や珪酸塩およびアルミナ含有鉍物が鉍石に含まれていると、化学反応式(21)～(24)に示したように、炭酸ソーダが消費される。また酸性炭酸ソーダは、ウランと炭酸ソーダが反応して、ウランが溶解するときに苛性ソーダを生ずるので、苛性ソーダとの反応で消費されるし、また加熱によっても分解して失われる。これらの消費量をまとめて、炭酸ソーダ量としてみると、鉍石1t当たり、はゞ7～35kgである。²⁷⁾

浸出工程に続く沈殿工程では、浸出液中のウランを濃縮せずに、浸出液に苛性ソーダを加えてウランを直接に沈殿する方法は、もつとも一般的であるが、その場合には、沈殿廃液中に、炭酸ソーダ、酸性炭酸ソーダに加えて苛性ソーダが含まれる。この廃液に、炭酸ガスを含む発電などの廃ガスを通じると、炭酸ガスと苛性ソーダとが反応して、炭酸ソーダと酸性炭酸ソーダとが生成されるので、この液を再び浸出液として使用する。

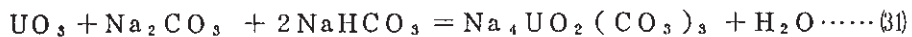
アルカリ浸出に関する化学反応式は、次のようである。

アルカリ浸出液による閃ウラン鉍の溶解：

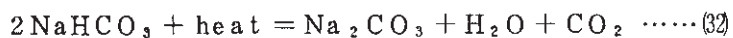
(1) 式



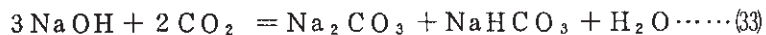
(29) + (30) × 2 :



酸性炭酸ソーダの分解：



ウラン沈殿廃液と廃ガス (CO₂) との反応：



アルカリ浸出によって浸出されたウランは、ウラニル炭酸醋イオン、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ の形態をとる。

硫酸浸出とアルカリ浸出では、浸出以降の工程が異なっている。両方の相違をフローシートで、図-9²⁷⁾に示した。

実操業でのウランの流れおよび機器種類を、やゝ詳しく記したフローシート(米国のHomestake製錬所)を、図-10に示した。

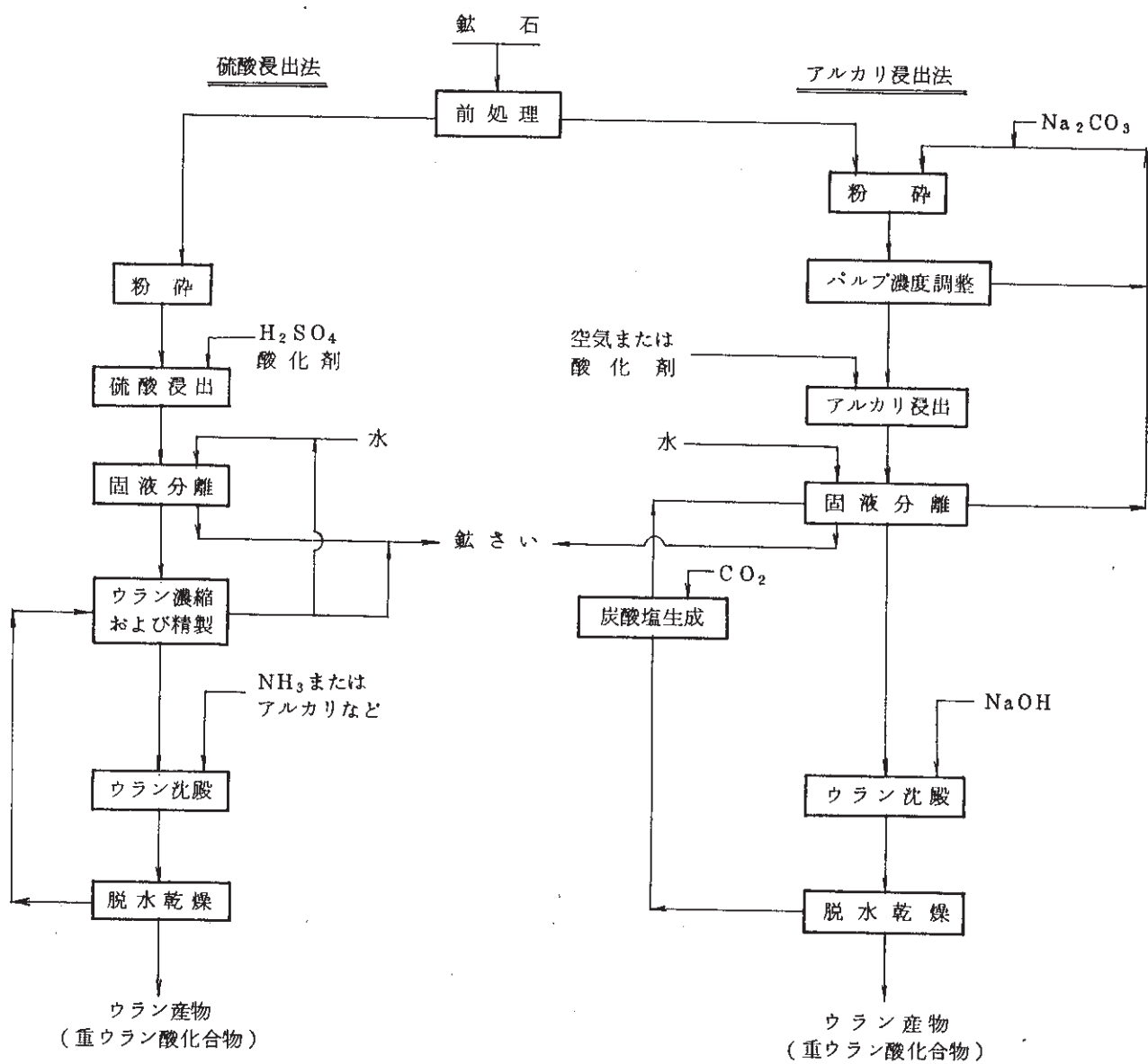


図-9²⁷) 硫酸およびアルカリ浸出によるウラン製錬

濾過特性 } 必要あり
沈降

4-4. 固液分離工程

ウラン浸出後の鉍石（鉍さい）と浸出液とは、この工程で分離され、鉍さいは洗条される。鉍石と浸出液（または洗条水）との分離効果は、ウラン回収率および洗条水量に影響する。効果的な固液分離は、経済性の観点から重要である。

固液分離特性は、鉍石の性質によってかなり相違する。また、同一鉍床でも、採掘場所によって、鉍石の特性がかなり相違することがあるので、これら鉍石の特性を前もって充分に知っておき、固液分離工程の設計には、目的とする効果があがるように留意しなければならない。

南西アフリカ（ナミビア）の Rössing 鉍山（表-3 参照）は、製錬所建設を 1973 年に始めて、1976 年後期に生産を開始した。しかしながら、生産開始後、いくつかの問題が生じたのである。生じた問題は、固液分離に関するもののほかに、固液分離に至るまでの問題がある。こゝでまとめて、それらを記述する。

まず第一の問題は、鉍さいによって、かなり著しくゴムライニングパイプが磨耗した。これは予想に反したことであり、その結果、数多くの操業停止をおこなわねばならなかった（パイプ径を大きくして、流速を減少させることにより解決された）。第二の問題は、浸出タンクでの攪拌が不十分のため、鉍粒はタンク内で充分に流動せず、沈降した鉍粒は、タンク高さの約半分位までに達した（強力な攪拌モータの設置、および浸出時間を 6 時間から 13 時間に延長した）。第三の問題は、固液分離工程において、シックナー容量が小さすぎ、浸出工程から送られてくるスラリーの全量を処理できなくなった（より大きなシックナーを数台設置し、現在の 3 段での操業を 5 段でおこなうように変更した）。また更に、各工程における鉍石の取扱いを容易にするために、粗粒と細粒に分ける分級の系統を新たに設置して、浸出のための鉍石粒度を、より細粒になるようにした。³²⁾

このように、鉍石を直接取扱い浸出および固液分離工程では、鉍石の特性がとくに大きな影響を与えるので、これらの工程の設計には、鉍石の特性を充分に考慮しなくてはならない。

設備としては、一般に、とくに米国では、シックナーを配列して、向流で固液分離をおこなっている（CCD 法：countercurrent decantation）。浮過機による固液分離は、主としてアルカリ浸出において、また南アフリカのプラントにおいて用いられている。アルカリ浸出では、粉碎粒度が細かく、かつ浸出液は比較的粘性が高いため、鉍さいの濃縮度

と洗条効果を増すために浮遊機を用い、また南アフリカでは、細粒に粉砕して金を回収後、ウランを回収するので、浮遊機の方が効果的である。

固液分離後の処理鉱さい重量と浸出液重量との比は、一般に CCD では、1 : 2.0 ~ 3.0 で、浮遊法では、1 : 1.0 ~ 1.4 であり、CCD の方が、浸出液は希釈される。²⁸⁾

固液分離の方法と設備は、鉱さい濃度が高い一般の鉱石の場合と、ほとんど同一である。分級機やサイクロンが、シックナーまたは浮遊機と併用されているし、またシックナーと浮遊機を併用する場合もある。分級機およびサイクロンは、主として、シックナーが過負担にならないように、粗鉱さい粒を前もって除去する目的で設置される。サイクロンと分級機の組合せでは、ある例を示すと、両機の組合せで分級されて次工程へ送りこまれるスライム粒度は、- 325 メッシュ (約 - 40 μm) と粗粒はすべて除かれるが、ウランの損失はほとんどなく、浸出ウラン量の 99 % 以上が含まれている。²⁷⁾

浮遊機での固液分離は、浮遊機で浮遊、洗条後、ケーキを再び水と混合してスライムとし、再び浮遊する方式をとることが多い。オリバー浮遊機などの円筒真空型が、もっとも多く用いられている。

凝集剤は、スライムの凝集および沈降の促進のために用いられる。効果的な凝集剤の利用によって、シックナーと浮遊機をかなり増大させることができる。

凝集剤としては、有機凝集剤が主として用いられており、天然物としては、グァーゴムやにかわなどが、そして人工的な製品としては、アクリルアミド系 (たとえば、セパラン) がよく用いられている。いずれの凝集剤にしても、溶液の pH、添加場所、添加量および攪拌速度などによって、凝集速度はかなり異なるので、もっとも適した凝集剤の選択と適切な添加条件が必要である。また、凝集剤の種類によっては、溶媒抽出工程で、安定なエマルジョンが発生して、順調な操業ができなくなることもある。²⁸⁾

最近、凝集剤を専用するシックナーが開発されて、米国、カナダおよび南アフリカの製錬所で使用されている。凝集沈殿装置の一種で、米国では Enviro-clear シックナーと呼ばれている。同一処理容量を有する従来のシックナーに比べると、かなり小型となり、高性能である。図 - 11⁵⁾ に示すように、スラッジ堆積面下のシックナー底

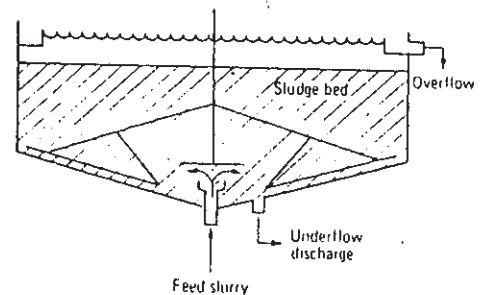


図 - 11⁵⁾ Enviro-clear シックナー

凝集剤
50ppm 2.5% 電圧
(10.9g/l)

面中央部から凝集剤の混ったスラリーが送られる。沈積しているスラッチは、スラリー通過の役目を果たす。²⁸⁾

このほかに、高性能のベルト通過機も、フランスおよびアフリカの製錬所で使用されて、好結果をもたらしている。小型で、かつ洗条効果もよいので、洗条水の混合比率の少ない高濃度の浸出液と水分の少ない高い密度の鉱さいとに分離できる。²⁷⁾

一般に、分離された浸出液（浄液）中の固体濃度は、20 ppm 以下であるが、ウラン濃縮・精製工程で、RIP法やCIX法を使用する場合には、これより多い。

固液分離法およびその装置に関する種々の計算は、たとえば、文献33、34 および35を参照されたい。

4.5.3 濃縮と精製工程

表-8 硫酸浸出液の分析値

固液分離工程で分離された浄液は、硫酸浸出液で、約0.5~1.5 g/lのウランのほか、表-8に示すように、種々の成分が溶解している。

アルカリ浸出では、浸出液中にウランとバナジウム以外の成分はほとんど含まれていないので、濃縮・精製工程を省略して、固液分離工程から、すぐウラン沈殿工程へと続く。

成分	代表例 ³⁷⁾	人形	ランスタッド
UO ₂ ⁺⁺	0.2~1.0	0.98	0.8
Fe ³⁺	3.5	2.15	9.8
Fe ²⁺	0.5		
Al ₂ O ₃	2.6	1.30	18.0
Mn	4.5	0.18	
CaO	0.6	0.40	1.1
MgO	3.0	0.11	4.8
PO ₄ ³⁻	0.2	0.55	4.9
AS ₂ O ₃	0.2		0.16
SO ₄ ⁻	33.0	38.8	
SiO ₂	1.0	1.1	

濃縮・精製工程では、イオン交換、溶媒抽出、またはその両方を組合わせて、浸出液からウランだけを高濃度で、選択的に抽出する。

世界の主要ウラン製錬所（表-3参照）の中で、濃縮・精製工程として、~~イオン交換を~~
amine solvent
おこなっている製錬所は約24%、溶媒抽出は約59%で、両者の組合せは約83%である。

濃縮・精製工程に、イオン交換および溶媒抽出の技術が導入された1950年代より以前では、かなり複雑な手法である熔融法や化学沈殿法がおこなわれていた。新しい技術の導入によって、この工程の操業は簡単になると共に、ウラン純度が著しく増大し、操業費は以前に比べて安価となった。⁵⁾

4-5-1. イオン交換 (IX)

イオン交換樹脂法によるウランの濃縮・精製には、表-9に示すようなイオン交換樹脂が使用されている。使用されているイオン交換樹脂は、主として強塩基性陰イオン交換樹脂であるが、2, 3の製錬所では、弱塩基性陰イオン交換樹脂を使用している。

弱塩基性陰イオン交換樹脂は、強塩基性に比べて、ウラン吸着に対する選択性³²⁾がよいことから、イオン交換樹脂と溶媒抽出とを組合わせた Eluex 法の代りに用いられている。^{*}

4-5-1-1. 固定床方式†

1950年代に、米国で、まず固定床 (fixed bed) 方式によってイオン交換樹脂が使用され、この方式は現在でも、多くの製錬所で使用されている。

図-12に、簡単な固定床式の使用方法を示す。まず実線で示すような経路で含ウラン浸出液を通すと、カラム3の上部から下部に向かって、ウランは吸着されていく。下部からのウラン漏

洩が、ある一定濃度に達すると、含ウラン浸出液の経路を、点線に変える。ウランを十分に吸着したカラムに、溶離液を通してウランを溶離する。このような繰返しによって、ウランの濃縮・精製をおこなう。通液する浸出液に、200~400 mg/lのウランが含まれていると、第1段のカラムのイオン交換樹脂には、交換樹脂1ℓ当り50

* 反面、輸送係数は悪く、またシリカで汚染されやすい。

表-9 一般に使用されるイオン交換樹脂 (硫酸浸出)

Amberlite IRA-400	Rohm & Haas Co.
Amberlite IRA-405	Rohm & Haas Co.
Amberlite IRA-425 ^a	Rohm & Haas Co.
Dowex 1	Dow Chemical Co.
Dowex 11	Dow Chemical Co.
Dowex 21 K ^a	Dow Chemical Co.
Duolite A-101 D	Diamond Alkali Co.
Duolite A-101 D-A	Diamond Shamrock
Duolite ES-133	"
Duolite ES-137	"
Diaion SA-11 A	三菱化成
Nalcite	b
Ionac A-580	Ionac Chemical Co.
Ionac A-590 ^a	Ionac Chemical Co.
Permutit SK	c
Permutit SKB ^a	d

a Available as coarse-bead product for use in resin-in-pulp circuits.

b Dowex resins marketed by Nalco Chemical Company.

c Same as Ionac A-580

d Same as Ionac A-590

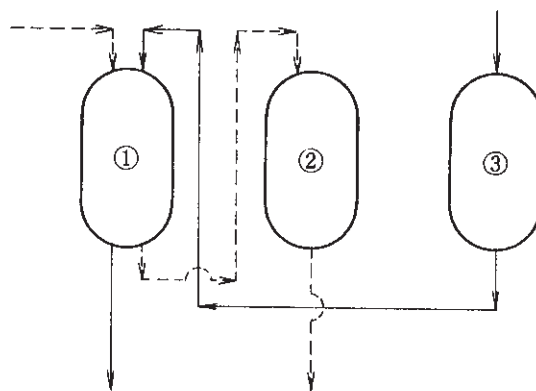


図-12 固定床式イオン交換

～60 のウランが吸着され、2つのカラムを通じて排出される浸出液に残るウランは、5 ppm 以下と少なくなってしまう。通液速度は、一般に、 $5\sim 10\text{ SV}^*$ 程度である。溶離液には、 $12\sim 20\text{ g/l}$ のウランが含まれており、溶離後のイオン交換樹脂中には、交換樹脂 1 l 当り、 $1\sim 3\text{ g}$ のウランが残留する。

固定床式は、その他の方式に比べて、もっとも古くから使用されていることから、装置に関する技術的データも多いので、実験室規模の実験データから、企業規模の装置を製作することも、むつかしいことではない。

この方式は、カラムを大型化するのに限界があるので、多量の浸出液を処理するには、複数個のカラムを平行に並べる必要がある。そのため、大型化による省力化がほとんどないこと、イオン交換樹脂の使用効率が悪いので多量のイオン交換樹脂を要すること、およびカラムを閉そくさせないために、浸出液の清澄化を要することなどが、欠点といえよう⁵⁾。

4-5-1-2. RIP方式

RIP (resin in pulp) 法では、浸出液に、 $1\sim 2\text{ g/l}$ 程度の細粒スライムが含まれていても、イオン交換樹脂によりウランを濃縮・精製することができる。

初期には、次のような装置で操業された。

複数個のタンク（一般には 10 個以上）を直列に並べて、スライムを一方から他方へ順に流送する（タンク総数の約 70 % のタンクは吸着工程を、そして約 30 % は溶離工程をおこなっている）。イオン交換樹脂は、各タンクに付けられたバスケット内に入っていて、バスケットは、タンク内のスライム（溶離工程では溶離液）中で、上下にゆっくりと振動して（1 分間に 6～12 回位）、スライム中のウランはイオン交換樹脂に吸着（溶離工程では溶離）される。この方法でのウランの吸着と溶離は、図-12 に示した固定床の原理図で説明できる。すなわち、図-12 の各カラムは 3～4 個の直列につながったタンクであり、浄液の代りにスライムが流れていると考えればよい。バスケット内のイオン交換樹脂にウランが充分に吸着されたタンク（3～4 タンクで、図-12 では、カラム 3 に相当する）は、スライム供給が中断され、洗浄後、

* SV (specific volume) : 1 時間当りの通液量を、イオン交換樹脂量で除した値。

溶離液が流され、イオン交換樹脂中のウランは溶離されている。したがって、スライムは、図-12の点線にしたがって供給される。

このバスケット方式は、径の大きいイオン交換樹脂（径1mm程度）を用いるので、ウランの輸送係数が悪く、かつ交換樹脂の破損も著しいことから、現在は使用されていない。しかしながら、この方式とはやや異なるが、同じRIP法である混合篩分け（screen-mix）方式が、主として米国の2～3の製錬所で使用されている。

混合篩分け方式は、図-13に示すように、タンク内にスライムが、連続的に流入し、混合され、連続的にタンク外へ排出される。排出されたスライムとイオン交換樹脂は、篩で分離され（イオン交換樹脂の一部は、もとのタンクにもどるが）、互いに反対方向のタンクに移動する。溶離も同じ装置を用いており、吸着には普通は6～8装置を、そして浸出には、高濃度のウラン溶液（7～9 g/l）を得るために、普通は7～14装置を直列に使用している。この装置で、15年以上も操業している製錬所がある。

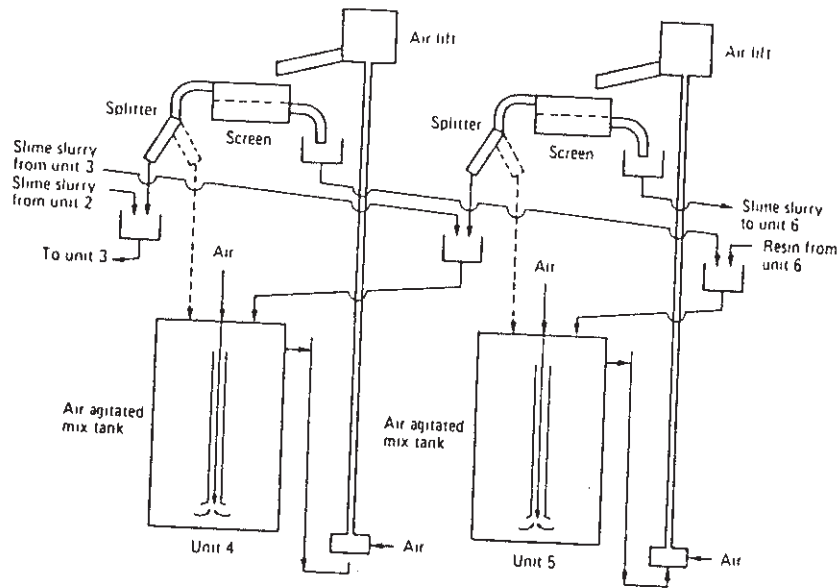


図-13⁵⁾ Screen-mix-RIP法

この方式の欠点としては、スライムとイオン交換樹脂の流れを一様に保ち、かつタンク内のスライムとイオン交換樹脂の容量比をほぼ一定に保つためには、熟練を要することである。⁵⁾

4-5-1-3 連続方式

連続方式(Continuous ion exchange)はすべて向流式であり、上述の混合篩分け方式も、この方式に属する。

CIX方式の装置は多数考案されているが、⁵⁾ 其中、主要なものについて記述する。

CHEM-SEPS装置は、ヒギンス塔(Higgins loop)として知られており、CIX方式ではもともと初期に作られた。

1955年に試運転され、水処理用として使用されたが、ウラン製錬に応用された。

米国ユタ州で、銅鉱山のタンブリーチングからの浸出液に約10 ppmの U_3O_8 が含まれており、これを回収するために、ヒギンス塔が現在でも用いられている。²⁷⁾

ループ状のカラム内を、イオン交換樹脂が水圧で移動し、一周の中に、ウラン吸着、洗条、および溶離をおこなう。^{*} 図-14に、その概要図を示す。用いられるイオン交換樹脂は、耐磨耗および耐破損性に秀れた樹脂でないと、破損樹脂量が多くなり、年間破損量は、最大50%位までに達することがある。

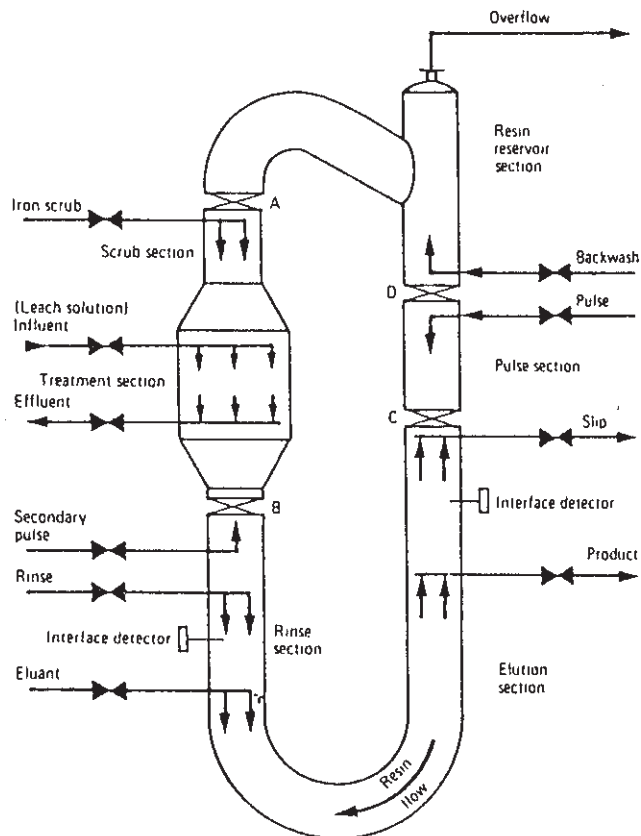


図-14⁵⁾ CHEM-SEPS装置

Himsley CIX方式は、吸着カラム、樹脂計量器(resin-measuring chamber)、と溶離-洗条カラムよりなっている。図-15にこの方式を示す。吸着カラムでは、上部からイオン交換樹脂、そして下部から含ウラン浸出液が供給される。浸出液は連続的に供給され、イオン交換樹脂が、カラム下部から取出される際も、浸出液の供給は停止しない。吸着カラムは、6~9の区画に分かれており、区画下面中央部より、

* この装置の操業法は、文献34および35に詳しい。

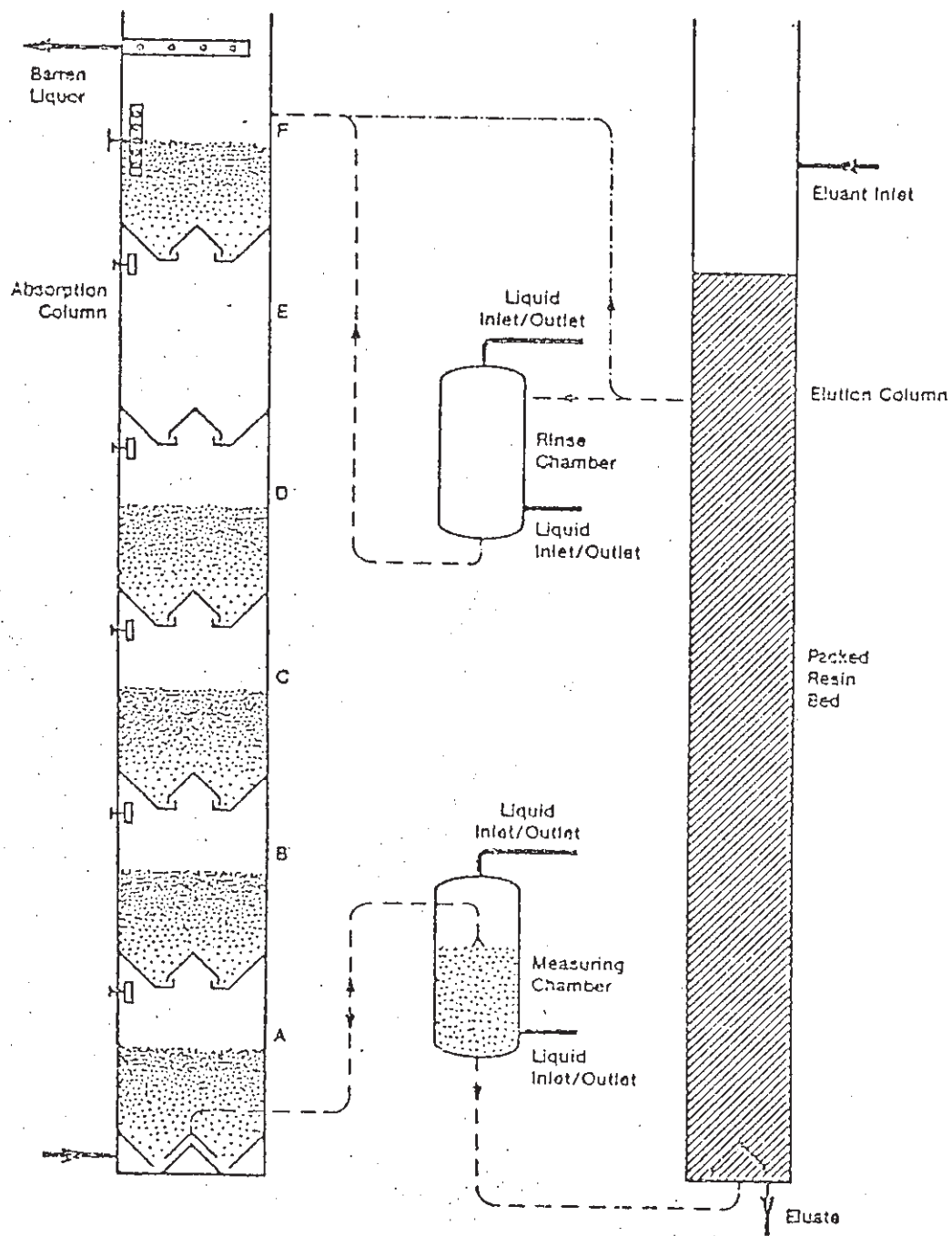


図-15³⁶⁾ Himsley CIX 装置

含ウラン浸出液が流入し、樹脂粒を一様に流動させる。樹脂の上部区画から下部区画への移動は、DとE区画を例にとると、DストレーナからEストレーナへ浸出液を移送することによっておこなわれる。A区画から樹脂計量器への樹脂の移送は、A区画下部→樹脂計量器→計量器上部よりA区画ストレーナと、浸出液を循環させることに

よっておこなわれる³⁶⁾。吸着カラム底部から出た交換樹脂は、樹脂計量器へと入る。オーバーフローは、吸着カラム底部へともどされるが、交換樹脂の大部分は、溶離-洗条カラム底部へ送られる。溶離-洗条カラムの下部では溶離を、そして上部では洗条をおこなう。カラム内での樹脂移動は、下部から送られる交換樹脂によって、全体の交換樹脂が押し上げられ、カラム上部から送り出された交換樹脂は、既に溶離と洗条が終了しているのので、吸着カラムへと送られる。

この装置は、カナダ、Agnew Lake の Kerr Addison ウラン製錬所に、はじめて設置された。既存の建物の中に設置する関係上、吸着カラムは2分され、直径2 m で高さ7.3 m の2カラムを直列につないでおり、それぞれのカラムは5区画と4区画に内部が分かれている。15℃の浸出温度で、3カラム並列での、各吸着カラム毎に、約50 m³/h の処理容量で浸出液を処理している。供給される浸出液中の固体濃度は、20~100 ppm 程度である。⁵⁾

この装置は、Kerr Addison のほかに、南アフリカの2製錬所にも設置されている。直径4 m のファイバグラス製の吸着カラム4基で、1,050 m³/h の処理能力を有している。⁵⁾

NLMC-LX方式は、図-16に示すように、多くのトレイによって内部を区画したカラムよりなっている。含ウラン浸出液は、カラム下部から上部へ、そしてイオン交換樹脂は、上部から下部へと流れる向流であり、それら両者の流れは間断的におこなわれる。トレイは多くの円

孔を有しているが、最下段のトレイだけは異なり、円孔上に特殊なキャップを有して

いて、イオン交換樹脂が、必要以外の時に、下部へ流下することを防止している。

この装置の操業は、次のようにしておこなわれる。

(1) 流動：含ウラン浸出液が、カラム下部から上部へ向かって通液される。この通液によって、各区画内でイオン交換樹脂は流動し、区画一杯に樹脂粒は広がる。

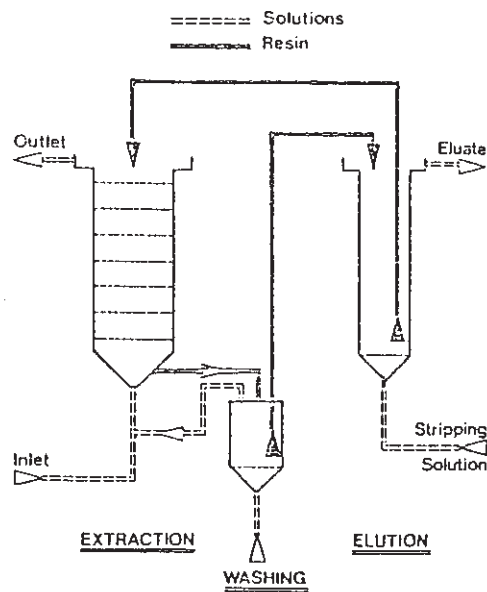


図-16 NIM CIX 装置

(2)沈降：含ウラン浸出液の通液は停止され、トレイ上にイオン交換樹脂は沈降する。樹脂の沈降によって、次段階でおこなう樹脂移動の準備が完了すると共に、浸出液の逆流が防止される。最下段トレイ上のキャップは、下部逆円錐状部への樹脂の流動落下を防止する。

(3)引出し：カラム下部からイオン交換樹脂移送容器（transfer vessel）へと、一定容量の浸出液を引出す。この時に、一定容量のイオン交換樹脂が浸出液と共に、各区画から各区画下部へと引出される。最下段トレイでは、下部に引出されたイオン交換樹脂は、カラム下部の逆円錐状部、樹脂移送容器、および上記両者間をつなぐパイプ内に分布する。

(4)移送容器までの移送：吸着カラム下部の逆円錐状部と樹脂移送容器の間で浸出液が循環され、逆円錐状部から樹脂移送容器までの間に分布していたイオン交換樹脂は、すべて樹脂移送容器内に移送される。この循環の間、吸着カラム最下段トレイ上のキャップは、イオン交換樹脂の下部への落下を防止する。

(5)溶離カラムまでの移送：吸着カラムと樹脂移送容器の間のパイプは遮断されて、移送ポンプによって容器内に液が送られるので、イオン交換樹脂は溶離カラムへ移送される。(5)の操作の終了と同時に、再び(1)から(5)の操作が繰返しおこなわれる。

溶離カラムは、吸着カラムに比べて、一般に小型である。吸着カラムから引出されたイオン交換樹脂は、溶離カラムの上部へ送られるが、溶離カラム上部に設置した超音波レベル検出器によって、移送量が調節される。すなわち、溶離カラム上部のイオン交換樹脂量が多いと、検出器が感知して、吸着カラムでの(1)の操作での通液時間を短縮させるし、樹脂量が少ないと通液時間を長くすることによって、溶離カラムへ送られる樹脂量は、ほぼ一定に保たれる。

NIM CIX 装置は、南アフリカで開発され、CCDまたは水平ベルトフィルターとの組合せで操業されている。この装置へ供給される浸出液中の固体濃度は、20～1000 ppm 程度である。

NIM CIX 装置（吸着カラムの直径は2.5 mで、イオン交換樹脂として、IRA-400を用い、その装填量は、14.8 m³）の実証プラントで、操業条件として、浸出液供給量：1450 l/min、ウラン回収率：99%、および溶離液中のウラン濃度：5 g/lを設定して連続操業をおこなったところ、ほぼ設定条件を満足する結果がえら

れた。³⁸⁾

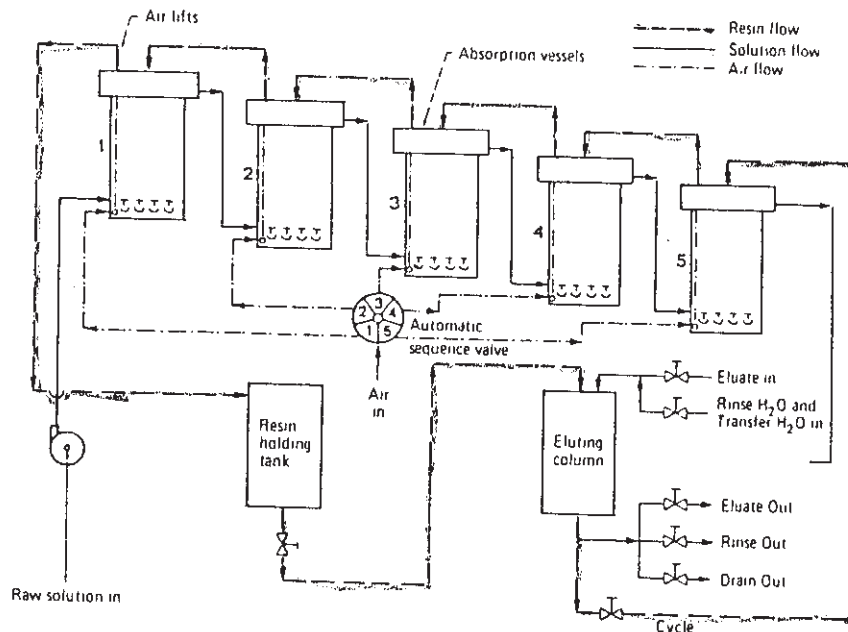


図-17⁵⁾ Porter CIX 装置

Porter CIX 方式は、図-17 に示すように、直列につながったタンクよりなっており、含ウラン浸出液とイオン交換樹脂の流れは向流である。イオン交換樹脂は、回分操作で、定期的に各タンクの底部よりエアリフトによって引出され、次のタンクに上部中央から供給される。操作を図-17 にて示すと、たとえば、1 番目のタンクから、まずエアリフトによって、イオン交換樹脂が一時貯留タンクへ移送される。次いで、バルブ操作で、2 番目のタンク内のイオン交換樹脂は、1 番目のタンクへ移送される。順次このような操作がおこなわれ、5 番目のタンク内のイオン交換樹脂が4 番目のタンクへ移送されるまで続く。5 番目のタンクには、溶離再生されたイオン交換樹脂が、溶離カラムから送られてくる。浸出液は、連続的に各タンクに供給されている。

この装置では、ウラン濃縮・精製を効果的におこなうには、各タンクに常に一定量のイオン交換樹脂が保持されているように留意する必要がある。

溶離は、固定床カラムでおこなっている。

オーストラリア、Rossing 製錬所では、この装置を使用している。供給される含ウラン浸出液には、20~1000 ppm のスライムが含まれている。

連続方式としては、上述した4装置のほか、更に30以上の装置がある。既知の装置を使用している製錬所でも、それら製錬所特有のいくつかの問題点があるので、それらを解決するために、装置や操業法に多少なりとも改良を加えて、操業をおこなっている。

上述のRIP法(バスケットおよび混合篩分け方式)およびCIX法(Himsley, NIMおよびPorter方式)は、供給される含ウラン浸出液にスライムが含まれていても処理でき、機種によって異なるが、最大数%²⁷⁾(一般に、100~1000 ppm)のスライム含有量までは、無理なく操業はおこなえる。しかしながら、各鉱山によって鉱石の特性は異なる。製錬所で受入れる鉱石中の粘土鉱物量、フミン質量や Fe^{3+} 量などが異なると、浸出液の、主として粘性や見かけ比重に影響を与える。したがって、浸出液の性質を把握して、それに適合した方式を採用することである。

4-5-1-4. 溶離液

溶離液としては、硝酸塩(たとえば、硝酸アンモニウム)、硫酸酸性塩化ナトリウム溶液、塩化ナトリウム溶液、および10%硫酸溶液が用いられている。イオン交換樹脂でウランを濃縮した後に溶媒抽出をおこなうEluex[®]法では、一般に、50℃まで加熱した10%硫酸が溶離液として用いられる。これは、次の溶媒抽出で、3級アミン(TNOA)を抽出剤として用いるので、その際にウランが抽出しやすい硫酸濃度の上限が、ほぼ10%硫酸に相当するからである。

4-5-1-5. イオン交換樹脂の特性

固定床方式では、イオン交換樹脂は移動しないので、破碎および磨耗による損失はほとんどなくて、主として、浸透圧的破壊(osmotic shock)だけが問題となり、したがって、年間の破損量は少ない。強塩基性陰イオン交換樹脂が、もっぱら用いられている。

RIPおよびCIX方式では、樹脂は移動および流動するので、浸透圧的破壊と共に、破碎および磨耗による損失がある。マクロポラスのイオン交換樹脂は、強固であるが、シリカで汚染しやすいので、シリカ含有量の少ない浸出液を扱う2,3の製錬所で用いられているにすぎず、ほとんどはゲル型を使用している。主として不均一

系の架橋を有し、DVB (divinylbenzene) 量を多くして、耐磨耗および耐破損性と
したゲル型イオン交換樹脂である。

RIP および CIX 方式では、スライムを含んだ浸出液を取扱うが、一般に強塩基
性陰イオン交換樹脂 (SO₄ 型で、ウランを含まない) の比重は、1.1 ~ 1.14 程度で
あり、それに対して含ウラン浸出液の比重は、1.02 ~ 1.05 程度で、イオン交換樹脂
の方が、0.1 程度、比重は大きい。浸出液中のスライム量の増大は、浸出液の比重と
粘性を大きくするので、イオン交換樹脂と浸出液との比重差は少くなり、イオン交換
樹脂の沈降速度が低下することから操作時間が長くなるので、浸出液の処理能力は減
少する。²⁸⁾

実作業時に、イオン交換樹脂と浸出液とに関するいくつかの問題が生ずることがあ
る。一例として、カナダ、Agnew Lake の Kerr Adison 製錬所 (既述) について記
述する。

この製錬所では、Himsley CIX 装置を新設して、作業を開始した。作業開始時は、
鉱山での発破で使われた爆薬が残留して鉱石に混入していたために、浸出液中に、2
g/l の硝酸塩が含まれていた。加えるに、浸出液中の Fe³⁺ 濃度も、Fe³⁺ / U の
モル比で 30 にも達していたので、イオン交換樹脂へのウラン吸着能力は減少した。
対策としては、吸着カラムから排出される廃液中のウラン量が許容濃度に低下するよ
うに、吸着カラムへの浸出液の供給流量を減少させた。更に、その後、鉱区のある個
所からの鉱石の浸出液に、約 100 ppm のポリチオン酸塩が含まれていることが判っ
た。そのため、この浸出液は還元性を呈し、イオン交換樹脂 1 l 当りに 140 g 以上
も蓄積して、イオン交換樹脂を汚染させると共に、とくに溶離カラム内と 316-ステ
ンレス製器具を腐蝕させた。対策として、イオン交換樹脂は、苛性ソーダと食塩で洗
条して再生する方法がとられた。このような、いくつかの問題が生じたにもかかわらず、
問題を解決しながら、この装置での作業は、引続きおこなわれている。

強塩基性陰イオン交換樹脂へのウラン吸着に関する理論的な研究は、たとえば、文
献 53 がある。

52

4-5-1-6. RIP および CIX 方式の利点

RIP 法は、8 ~ 15 % のスライム濃度の含ウラン浸出液を取扱うことができるので、

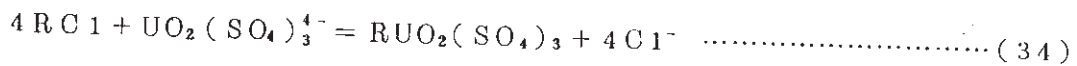
固液分離工程におけるスライムと砂粒との分離には、比較的簡単な装置でよい。一般的に、固液分離工程は製錬所設備費の中、1.5～3.5%を要し、~~操業費としては、全~~操業費の10～20%¹⁷⁾を要することや、複雑な固液分離工程で失われる浸出液中のウラン損失量も減少することが、RIP法の主要な利点である。

CIX法は、0.1～1 g/l程度のスライムを有する含ウラン浸出液を取扱うことができる。固定床法よりも、使用するイオン交換樹脂はかなり少量ですみ、また大型化が可能なので、多量の浸出液を処理できる。

RIPおよびCIX法で使用する強塩基性陰イオン交換樹脂で、現在使用しているものの比重(約1.1)よりも高比重の強塩基性イオン交換樹脂が開発されている。樹脂径が小さく、かつ高比重のイオン交換樹脂を用いると、ウラン輸送効率がよくなり、更にスライム濃度が高くても使用できる。スライム濃度が一定の浸出液を処理する場合に、小粒で高密度のイオン交換樹脂を使用すると、浸出液の通液量を多くすることができる。

RIP法およびCIX法とも、低品位ウラン鉱石の製錬において、ウラン濃度の低い浸出液からウランを濃縮する手段として、今後は更に開発され、使用されるであろう。

イオン交換樹脂($R^+ \begin{matrix} R^- \\ X \end{matrix}$)での硫酸ウラニル錯イオン、 $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ の吸着は、 $X:Cl$ の時、次のようである。



4-5-2. 溶媒抽出

溶媒抽出(SX)法の抽出剤としては、南アフリカのPalaborwaでのTBP(tri-butyl phosphate)使用^{*}を除いて、ほかのすべての製錬所においては、硫酸浸出液に対して、TNOA(tri-n-octyl amine)を使用している。TNOAを使用して溶媒抽出する方法は、AMEX法といわれている。Eluex法を含めると、世界の主要ウラン製錬所(表-3参照)のほぼ75%は、SX法をおこなっている。

希釈剤としては、クロシンまたはクロシンより比較的引火点の高い石油系炭化水素が用いられている。

* ウラン方トリウム石、(Th, U)O₂の溶解に硝酸を使用しているので、TNOAでは、ウランは抽出されない。

主として、相分離とアミンの塩類の溶解性を高めるために、調節剤(modifier)として、水に不溶または難溶性の高級アルコール、たとえば、2-デカノール、3-デカノール、や2エチルヘキサノールなど、が用いられている。

希釈剤の種類や調節剤の種類と量によって、ウラン抽出率は変化する。

ウランの溶媒抽出には、一般に、4~7%のTNOA、および2~4%の調節剤をクロソニンに溶解して使用する。

装置としては、ほとんどすべての製錬所で、ミキサーセトラーを使用している。ミキサーとセトラーが一体となった長方形のミキサーセトラーのいくつかを並べて、密閉型としたものが、最近多く用いられている。

ミキサーセトラーの設計や段効率の計算については、文献39,40および35を参考にされたい。

TNOAは、イオン交換樹脂に比べると、イオン選択性に秀れており、ウラン以外では、~~モリブデン~~および~~ジルコニウム~~を抽出するだけで、その他の金属イオンはほとんど抽出されない。

目的とするウラン抽出率および逆抽出率を得るためのミキサーセトラー数(段数)の決定には、分離ロートでのバッチ法による実験および実験室規模の小型ミキサーセトラーによる連続向流抽出(または逆抽出)試験から得られたデータは、信頼性があり、大型化へのデータとして使用できる。

~~ミキサーセトラー~~操作で、~~もっとも大きな問題となるのは、セトラー~~での液と有機溶媒相の中間に生じる第三相や定常的な泡の発生である。浄液化の不備や液相中に含まれる~~フミン質、遊離珪酸および菌類の繁殖などのために、第三相の生成や起泡現象がおき~~ることが多い。このような現象は、実験室規模の連続操作では、生じないか、また生じてもあまり問題にならぬことが多い。しかしながら、商業規模での操作において、このような現象が生じることがあり、その結果、この工程での生産能率は低下する。浸出液流量を少なくすること、~~鉍石を焙焼~~して炭質物などの有機物を酸化させてしまうことや浸出液に消泡剤(たとえば、DOW H-10)を加えることなどの対策が考えられる。

逆抽出でも、抽出と同様にミキサーセトラーを用いる。ミキサーセトラーの大きさは、抽出時に比べて、小型の場合もある。

逆抽出としては、塩化ナトリウム溶液(硫酸酸性にする場合が多い)がもっとも多く

用いられるが、そのほかに、1.5 M程度の硫酸アンモニウム（pHを、アンモニアで、4～4.3の間に保持）、や炭酸ソーダなどが用いられている。逆抽出されたウラン濃度は、一般に17～35 g/l程度である。

有機溶媒相の再生は、充分に逆抽出できなかつた金属イオンが、有機溶媒相のリサイクルと共に残留蓄積するので、この金属イオンを除去するためにおこなう。金属イオンが残留蓄積すると、ウラン交換容量の減少や相分離の悪化など、いくつかの問題が生じる。とくにモリブデンの場合は、蓄積すると、有機溶媒相と水相の間に、ゴム状の物質として析出し、操業の障害となる。再生液として、10%の熱炭酸ソーダ溶液を用いて、ミキサーセトラで洗条する。

ミキサーセトラでの一般的なフローシートを、図-18に示す。

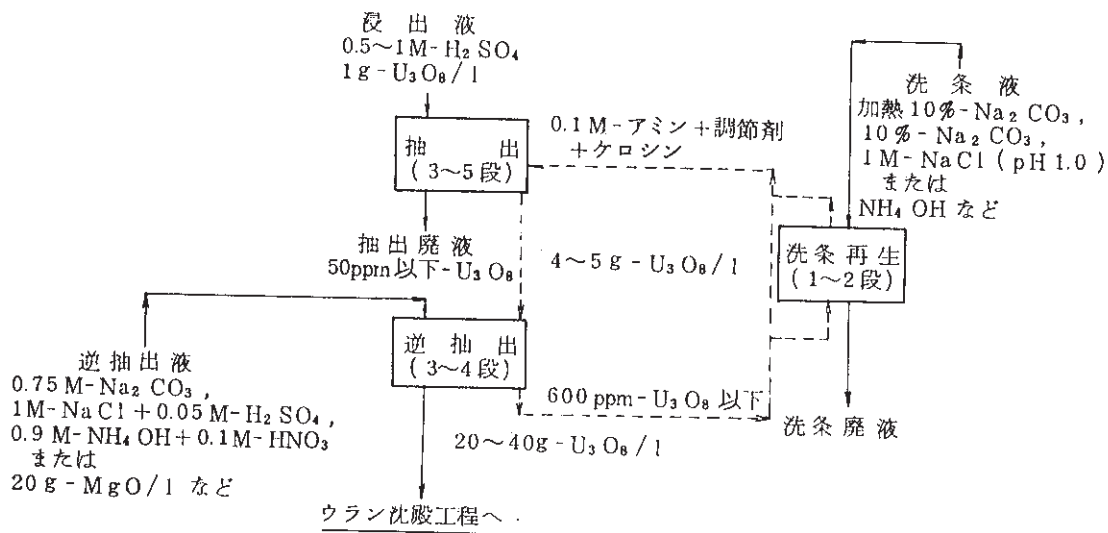
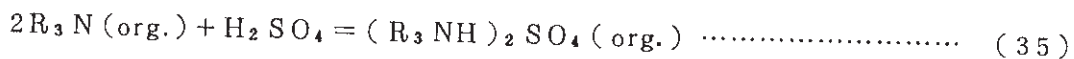


図-18 SXの一般的なフローシート

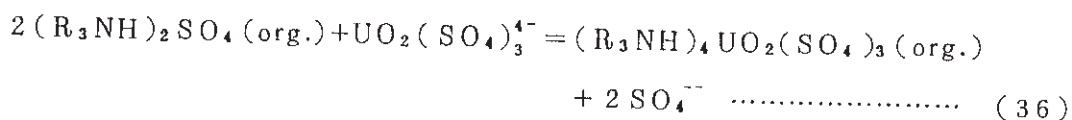
TNOAによるウラン抽出、およびTNOAからのウラン逆抽出の反応は、次のようである。

TNOA: R₃N, (ただし, R: n-オクチル基)

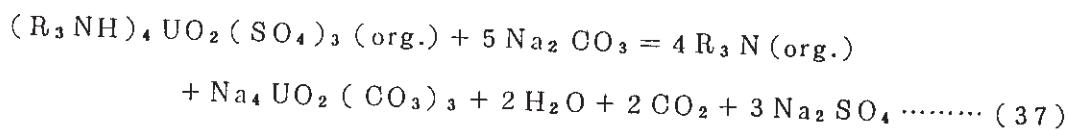
アミン硫酸塩:



抽出:



逆抽出 (Na_2CO_3 での逆抽出) :



一般に、浸出液中のウラン濃度が、 0.8 g/l 以上の場合は SX 法の使用が、そして、 0.3 g/l 以下の場合は IX 法の使用が、経済的に有利であるといわれている⁴¹⁾

59.9.8

4-5-3. IX と SX との組合せ

この組合せは、Eluex 法といわれているが、主として南アフリカでは、Bufflex 法と呼ばれている。

Eluex 法の利点は、およそ次のようである。

(1) スライムを含む浸出液を CIX 法にて処理すると、清澄な溶離液が得られるので、溶離液を SX 法にて、更に濃縮・精製する。この方法では、固液分離工程は簡単な施設でよく、また固液分離が困難な鉱石に適する。

(2) 多量の浸出液、とくにウラン濃度の低い多量の浸出液を処理する場合に、まず CIX 法または IX 法にて処理すると、浸出液に比べてウラン濃度の高い、少量の溶離液が得られるので、溶離液を SX 法にて、更に濃縮・精製する。この方法では、SX 法の施設規模は、浸出液を直接に SX 法で処理する場合よりも、かなり小規模ですむし、溶媒消費量を大巾に減少できる。

南アフリカの含金礫岩から金を生産すると共に、ウランを副産物として生産している製錬所では、浸出液中のウラン濃度が低く、また鉱石も細かく粉砕されているので、CIX 法と Amex 法とを組合せた Eluex 法 (Bufflex 法) を用いている所が多い。

4-6. ウラン沈殿

この工程は、最近ではほとんど、多段階の連続沈殿法でおこなわれている。例として、連続 2 段沈殿法を、図-19 に示す。第 1 段の沈殿には、 CaO または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用い、pH を $3.5 \sim 4.0$ までに高めて、液中に不純物として含まれている、Fe、Al および Th を除去すると共に、硫酸塩の一部も除去する。次いで、第 2 段では、 NH_3 を用いて、重ウラン酸アンモニウム (ADU : ammonium diuranate) の沈殿を生産する。 NH_3 は一般に、アンモニアガスを用いる。液よりも取扱いが容易であるし、生成する ADU も、沈殿、汚

過および洗条性が良好である。第1段での沈殿物は、Fe, Alなどの水酸物のほかに、少量のウランも含まれているので、浸出工程へ送られて、鈹石と共に再び溶解される。

装置としては、第1段の沈殿では、普通は2~3タンクを直列に用い、固液分離には、真空連続ろ過機、またはシックナーとろ過機との組合せがよく用いられている。第2段のアンモニアによる沈殿では、一般に複数のタンクを直列に用いておこなう。ろ過には、真空連続ろ過機、加圧ろ過機や遠心分離機などが用いられる。

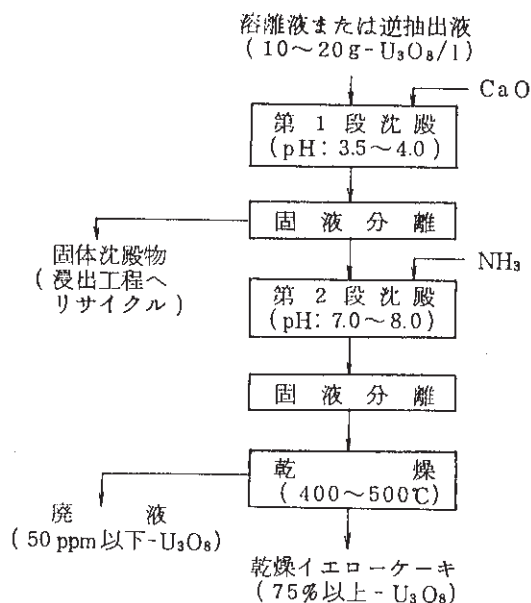


図-19 連続2段沈殿の一般的なフローシート

沈殿法としては、このほかに、1段沈殿法、同一沈殿剤による複数段での連続沈殿法、または第1段でウラン沈殿後、溶解して、第2段で再沈殿させる方法などがある。

過酸化水素によるウラン沈殿は、まずpHを約3.5に調整後、過酸化水素を加える。この反応では、酸が生成されて(化学反応式41)、pHが低くなるので、最適pHに保つために、NH₃を連続的に添加する。この方法でのウラン沈殿は、他の方法よりも高価につくが、U₃O₈の純度は高く、98%以上である。モリブデンおよびバナジウム含有量の低いイエローケーキを作るのによい方法であり、かつ、沈殿、ろ過および洗条性とも、アンモニアにより沈殿したイエローケーキと比べて良好である。

ウラン沈殿物の化学形態は、重ウラン酸塩(たとえば、(NH₄)₂U₂O₇)、塩基性ウラニル硫酸塩(たとえば、(UO₂)₂SO₄(OH)₂·4H₂O)、および含水ウラン酸化物(たとえば、UO₃·xH₂O)であるが、沈殿条件によって、化学反応式42~46に示すような反応がおこり、沈殿物は、いくつかのウラン化合物の混合物よりなることがある。含水ウラン化合物(UO₃·xH₂O)は、一般にゼラチン状で、ろ過性が悪く、その後の工程での取扱いが難かしくなる。塩基性ウラニル硫酸塩は、沈殿およびろ過性がよい。

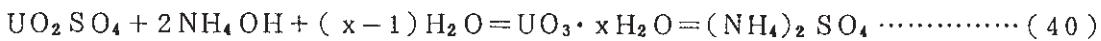
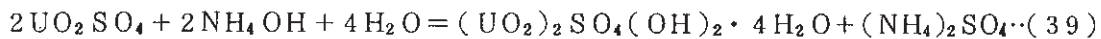
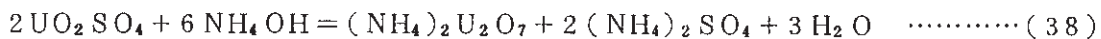
沈殿およびろ過性のよいウラン沈殿物を作るために、各製錬所で工夫をこらしているが、一般に、連続法でおこない、沈殿温度を高くして、ゆっくりと中和させ、かつ沈殿物の種晶を加えるなどの方法がとられている。

アルカリ浸出では、浸出液中のウランは、安定な負の炭酸錯イオン ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) として存在し、苛性ソーダの添加によって、重ウラン酸ナトリウムまたはポリウラン酸ナトリウムとして沈殿する。沈殿物中のナトリウム含有量は多いが、硫酸アンモニウムでの洗条や沈殿物の溶解後、アンモニアによって再沈殿させることによって、ナトリウム量を減少させることができる。

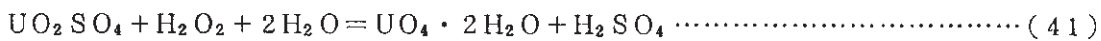
Amex 法で、逆抽出液に炭酸塩溶液を用いた場合には、酸性にして炭酸塩を分解した後、アンモニアを加えて、ADU を沈殿させる。

ウラン沈殿についての化学反応式は、次のようである。

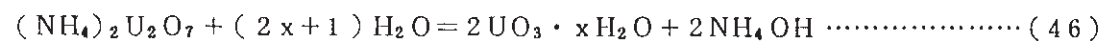
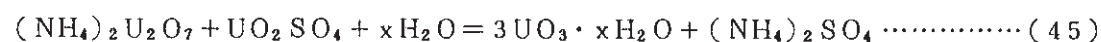
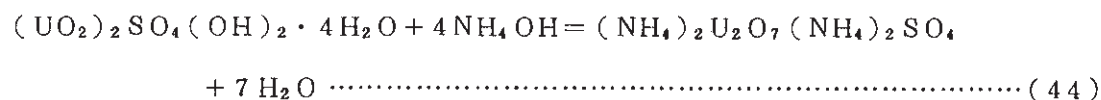
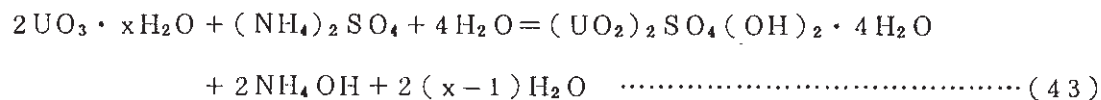
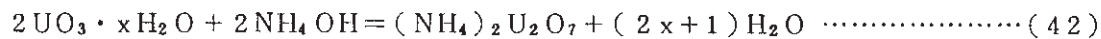
アンモニア水による硫酸ウラニルからのウラン沈殿：



過酸化水素水による硫酸ウラニルからのウラン沈殿：



ウラン沈殿の際に生ずるいくつかの反応：



苛性ソーダによる炭酸ウラニルナトリウムからのウラン沈殿：

(9)式

4-7. イエローケーキ

沈殿したウラン化合物は、通常 400~500℃ で脱水乾燥され、最終産物としてのイエローケーキとなる。

乾燥温度は、約 600℃ 以上になると、精製練および転換工程でおこなう UF_4 製造の

際に、弗素系と反応し難いウラン化合物が生じる。

乾燥器としては、もつとも多く用いられている多段乾燥機のほかに、段乾燥機、ドラム型乾燥機、Halo Flite スクリュー型乾燥機および輻射熱乾燥機などが用いられている。

イエローケーキの化学分析値を、表-10 に示す。またラジウム含有量は、表-11 に示す。

通常、ウランはイエローケーキとして売買され、イエローケーキに含まれるウランは、 U_3O_8 量として、1 lb 当りの価格で表示される。

表-10 イエローケーキ分析値

	アライトケミカル	カーマギー	中国	(単位:%)
U	75	65	74	
V_2O_5	0.10	0.116	0.05	
PO_4	0.10	0.698	0.38	
F	0.01	0.098		
Mo	0.10	0.098	0.24	
SO_4	3.00	6.82	1.20	
Fe	0.15	0.975	0.37	
As	0.05	0.65	0.001	
CO_3	0.20	1.30		
Ca	0.05	0.65	0.13	
Na	0.50	0.	1.29	
B	0.005	0.098		
K	0.20	0	0.04	
Ti	0.01	0		
Zr	0.01	0.325	0.28	
SiO_2	0.50	1.41	0.34	
Mg	0.02	0.65	0.29	
Th	0	1.30		
Ra				$4.6 \times 10^{-5} \text{ Ci/g}$
H_2O	2.00	7.50	3.01	

表-11 イエローケーキ中のラジウム含有量

生産国	ラジウム含有量 (PCi/g)
ニジェール	35.6
カナダ	2.36
アフリカ	3.66
南アフリカ	0.21

分析および解析：動燃，入形時，福島覚

4-8. 一般のウラン製錬法のまとめ

ウラン製錬の各工程については記述したが、企業として操業されている製錬所

のウランの流れや設備機器を知るために、やゝ詳細なフローシートを示す。図-10 に、アルカリ浸出をおこなっている製錬所として、米国、Homestake 製錬所を、そして図-20 に、硫酸浸出をおこなっている、米国、Bluewater 製錬所を示す。いずれの図でもわかるように、工程はかなり複雑であり、ウランを経済的に、高率で回収するよう工夫されている。

4-9. 特殊なウラン製錬法

ウラン製錬所は、鉱床近辺に建設し、製錬所ではイエローケーキまでを生産するのが一般的であるが、イエローケーキを作ることなく湿式法で精製錬を続けておこない、 UF_4 までを生産する、粗・精製錬一貫法がある。

また、燐酸から溶媒抽出でウランを回収する製錬法、および銅製錬所浸出液と海水から

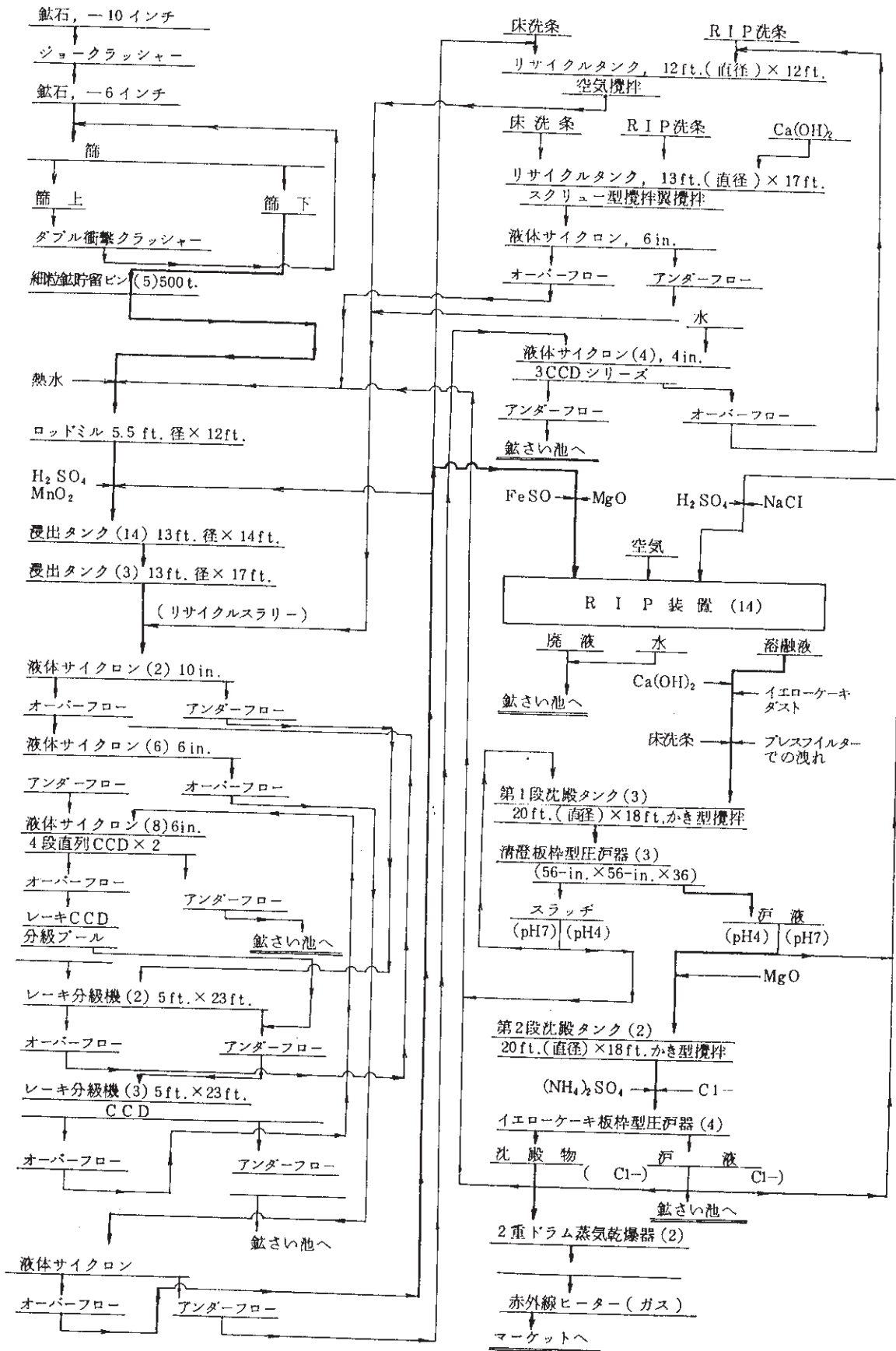


図-20. Bluewater 製錬所のフローシート

ウランを回収する方法がある。

4-9-1. 粗・精製錬一貫法⁴³⁾

この製錬の概要は次のようである。

硫酸でウラン浸出をおこない、AMEX法でウランを抽出する。逆抽出は塩酸溶液でおこない、約100 g/lの高濃度ウラン逆抽出液を得る。ウランの還元は電解還元法でおこない、得られた4価のウランの塩酸・硫酸混液を弗酸溶液と、約90℃で攪拌タンク内で反応させ、連続的に含水4弗化ウランを得る。PNC (Power reactor and nuclear fuel development corporation)法といわれている。

この方法は、含水4弗化ウラン生産までのすべての工程を湿式法でおこなうので、装置は強化プラスチックなど安価な材質のものが使用できること、装置は特殊ではなくて、構造も簡単なものが多いこと、および電解還元と4弗化ウラン沈殿工程でも、不純物が除去されることのほか、精製錬では一般に硝酸塩を含む廃液を生じ、周辺環境を汚染する恐れがあるが、この方法では、そのような問題は生じないなどの利点を有する。

4-9-2. 燐酸からのウラン回収¹²⁾

海底堆積型燐鉱石には、表-12に示すように、平均0.01%程度のウランが含有される。

燐酸の製造には、燐鉱石と硫酸を反応させる。その際に、ウランのほとんどすべては燐酸中に移行し、燐酸中のウラン濃度は、0.1~0.2 g/lとなる。

現在おこなわれている方法は、すべて溶媒抽出法であり、抽出剤としては、オクチルピロ燐酸、D2EHPA (di-2-ethyl hexyl phosphoric acid) + TOPO (trioctyl phosphine oxide)、またはOPPA (octyl phenyl phosphoric acid)が用いられている。オクチルピロ燐酸とOPPAは、4価のウランを抽出するので、^{*}燐酸に還元剤として、金属鉄を加える。またD2EHPA + TOPOは6価のウランを抽出するので、燐酸に塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を加える。これら抽出剤を使用して、ウラン回収をおこなうフローシートを、図-21, 22および23に示す。

* 製造直後の燐酸中のウランは、4価と6価とが、ほぼ同率であるといわれている。

表-12 燐鉍石中のウラン含有量

産 出 地	鉍 床 型	ウ ラ ン 含 有 量, %
Florida 2)	堆 積 型	0.0085 - 0.0170
Florida 68 1)	"	0.014
Florida 77 2)	"	0.007
Florida 3)	"	0.008
Florida 2)	"	0.011
Morocco 1)	"	0.0093 - 0.0119
" 1)	"	0.013
" 3)	"	0.010
" 3)	"	0.011
Jordan 2)	"	0.0105 - 0.0149
" 1)	"	0.014
" 3)	"	0.007
Sahara 3)	"	0.006
" 3)	"	0.006
Tunisia 2)	"	0.0032 - 0.0047
Algeria 2)	"	0.0110 - 0.0132
Israel 2)	"	0.0120 - 0.0140
" 3)	"	0.013
Togo 3)	"	0.011
Makatea 1)	グアノ	0.006
Kosseir 1)	"	0.004
Angaur 1)	"	0.005
Nauru 3)	"	0.007

1) 燐酸液よりの溶剤抽出によるウラン精製に関する研究(政府助成金による試験報告書)昭34, 日産化学

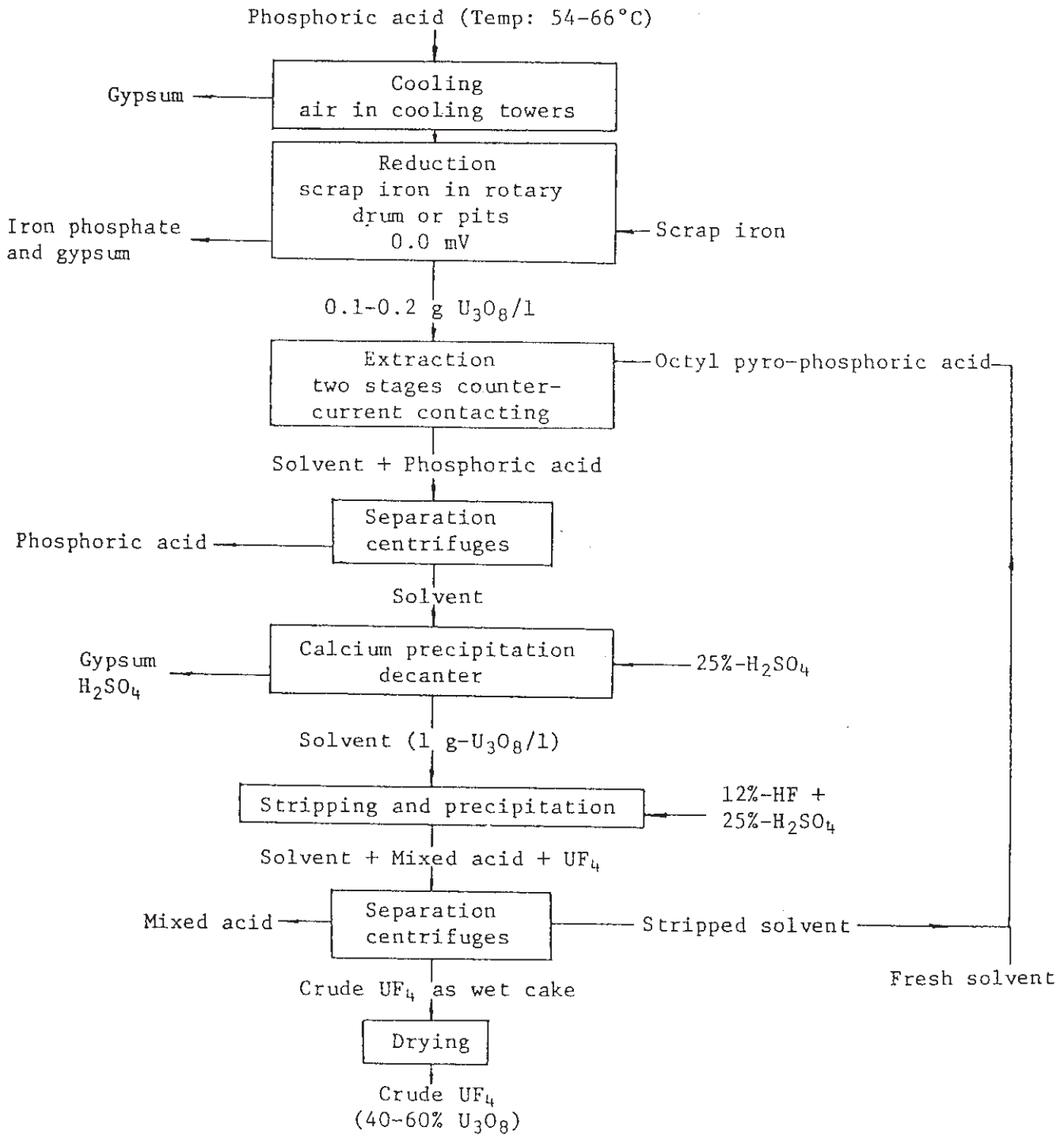
2) Ana Deleon, M. Lazarevic, 1966, IAEA - SM - 135/39

3) 動燃, 東海で分析

図-21は, フランスで, そして図-22および23は, 主として米国でおこなわれている。米国では, 主としてフロリダで生産される燐酸から, 3社でウランを回収して¹⁾おり, そのほか数社では建設または計画をおこなっている。

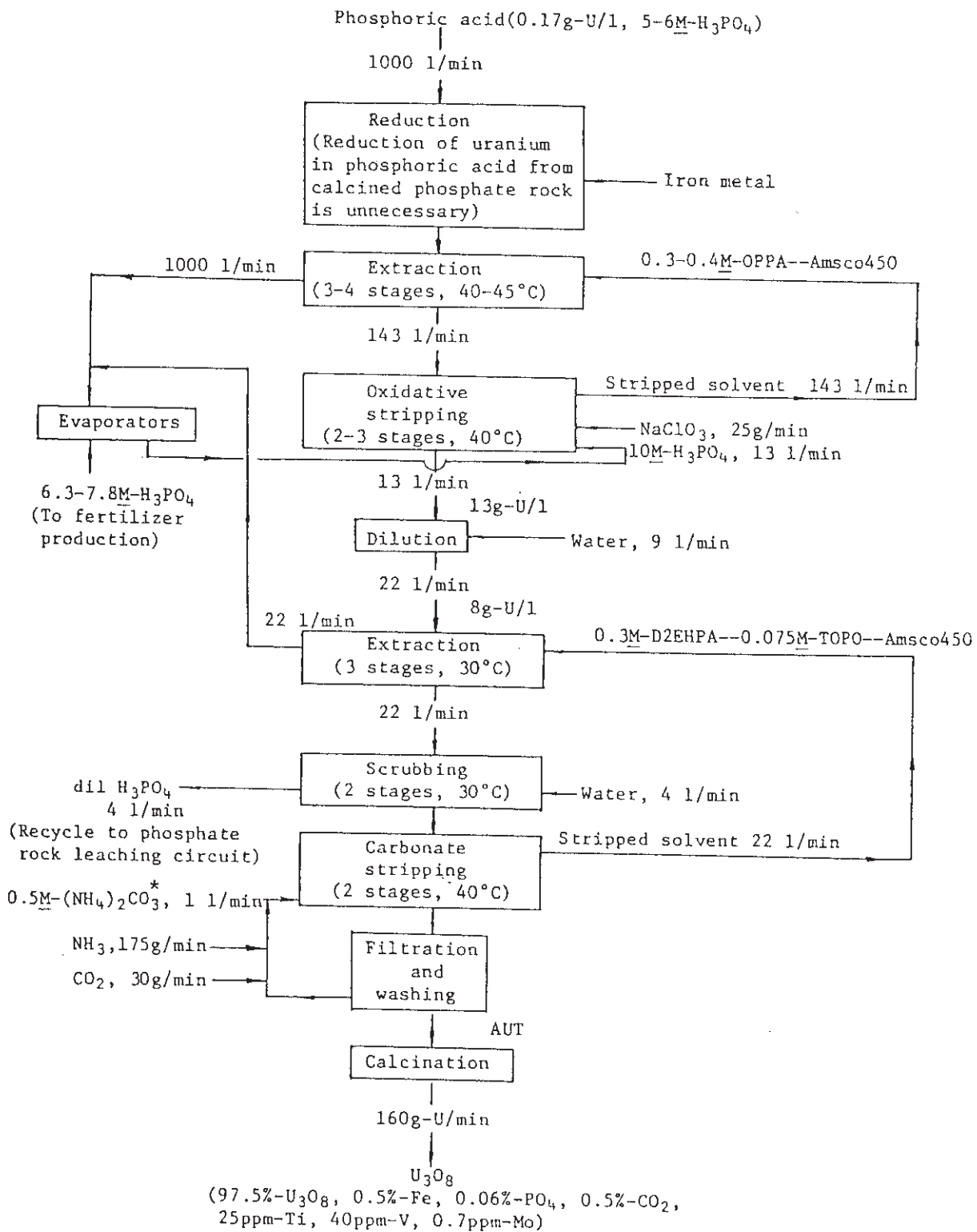
米国でおこなわれている方法での主要な特徴は, (1) 処理する燐酸の浄液化とウランの還元または酸化をおこなうこと, および(2)第1回の逆抽出液を再び抽出して逆抽出をおこなう, すなわち, 溶媒抽出工程を2回おこなって, ウラン濃度の増大とイエローケーキ中の不純物の減少をはかっていること, である。

フランスでおこなわれている方法では, 設備機器は単純で少ないことが利点であるが, 抽出剤の寿命は短かく, ウラン製品(粗製4弗化ウラン)の純度はよくない。



Uranium recovery; ab. 70%

図-21¹²⁾ オクチルピロリン酸によるリン酸からのウラン回収フローシート



* 17g-NH₃/min, 22g-CO₂/min

図-23¹²⁾ OPFAとD2EHPA+TOPOによる磷酸からのウラン回収フローシート

4-9-3. 銅浸出液からのウラン回収

米国の斑銅鉱山で、銅廃鉱のダンブリーチング^{*}の硫酸浸出液中に、1~2 ppm の U_3O_8 が含まれており、浸出液を再循環させると、 U_3O_8 量は、40 ppm 程度まで増加する。

米国では2ヶ所の銅製錬所で、副産物としてウランを回収しており、各社とも年間55 tのウランを生産している。1製錬所では、沈殿銅採取後の廃液からヒギンス塔で、イオン交換樹脂を用いてウランを吸着させ、硫酸溶離液を、D2 EHPA + TOPOの抽出剤で溶媒抽出し、10%炭酸ソーダで逆抽出する Eluex 法を採用している。他の1製錬所は、流動床により、イオン交換樹脂にウランを吸着させ、1M- H_2SO_4 で溶離する。溶離液中のウランは Amex 法によって溶媒抽出し、硫酸アンモニウム溶液 (pH: 4) で逆抽出する Eluex 法を用いている。¹⁷⁾

4-9-4. 海水からのウラン回収

海水中には、総量として40億t以上のウランが存在するが、平均含有量は、0.003 ppm と少ない。

英国において、1953年から研究をはじめ、有機および無機系ウラン吸着剤138種類について詳細な研究をおこなった。それらの吸着剤から10種類の優れた吸着剤を選びだし⁴⁴⁾、それら10種の吸着剤の中には、その後、米国のオークリッジ国立研究所でおこなったウラン生産費の試算⁴⁵⁾、および日本でのウラン回収に用いられている水酸化チタンの吸着剤が入っている。

米国、西ドイツ、イタリアおよび日本などで研究がおこなわれており、日本では、モデルプラントで、1983年頃から、年間10kg程度のウランを、水酸化チタン系吸着剤を用いて、回収する計画を有している。

ウラン吸着剤には、水酸化チタン系のほかに、活性炭と水酸化チタンの複合吸着剤やアミドオキシム系のキレート樹脂なども研究されている。

連続的な操業には、技術的に解決すべき多くの問題点があり、また経済的に企業として成立するためには、更に多岐にわたる研究が必要である。

* 廃石を対象としたヒープリーチング

5. 廃棄物処理

ウラン製錬所から生ずる主要な廃棄物は、浸出液からウランを回収したあとの廃液、ウラン沈殿の際に生じる廃液、および洗条廃液を主とする液体廃棄物と鉍さい、および抽出廃液を中和する際に生じる固体廃棄物である。

いずれの廃棄物にしろ、廃棄物利用の観点から、廃棄物中より利用できる物質をとりだして再利用する方が、操業上コスト的に有利な場合がある。¹⁶⁾ また一方、廃棄物中の有害物質を除去し、自然環境を保護するという、経済面よりもむしろ、環境面に主眼をおいた廃棄物処理が考えられる。社会上および法規上からも、世界的に環境面からみた廃棄物処理が重視されており、今後は当然、廃棄物処理に重点を置くことが必要になってくるが、現状では、廃棄物処理には、かなりの費用を要する。安価で適切な廃棄物処理法の開発が要望されている。

5-1. 液体廃棄物

ウラン製錬所では、洗条水や鉍さい池からの廃水を再利用するために、製錬工程へもどして、使用可能な工程部分で再使用しているが、一般に、1 t の鉍石を製錬するのに、1 ~ 5 t の水を必要とする。

再使用できない廃水は、蒸発池で自然蒸発させるか、または有害物質を除去するための処理をおこなった後、河川などに放流される。

浸出液には、鉍石から溶解したラジウムを含む。50 g/l の硫酸溶液は、350 PCi/ml のラジウムを溶解することができるが、硫酸浸出液では、僅かの硫酸塩の沈殿に伴うラジウムの共沈のため、浸出液中のラジウム量は、2 PCi/ml 程度の値を示す。したがって、鉍石中のラジウムのほとんどすべては、鉍さい中に残留する。ウラン含有量が0.1%の鉍石を1000 l の硫酸浸出液で浸出した場合のラジウム (Ra^{226}) 平衡関係は、鉍石中には約 400 PCi/g 、そして浸出液中には約 1 PCi/ml のラジウム量となる¹⁷⁾ (鉍石中の Ra^{226} の0.25%だけが浸出液中に溶解する)。

ヒープリーチングでの浸出液を Eluex 法で濃縮・精製する際のラジウム (Ra^{226}) の分配挙動は、図-24 に示す。上述の鉍さいと浸出液への Ra^{226} の分配の値と、よく一致している。また別の報告⁴⁷⁾ では、硫酸浸出廃液中のラジウム量は $2.8 \sim 28 \text{ PCi/ml}$ で、アルカリ浸出廃液中のラジウム量は $0.1 \sim 1.2 \text{ PCi/ml}$ であり、アルカリ浸出廃液の方が、ラジウム含有量はかなり少ない。

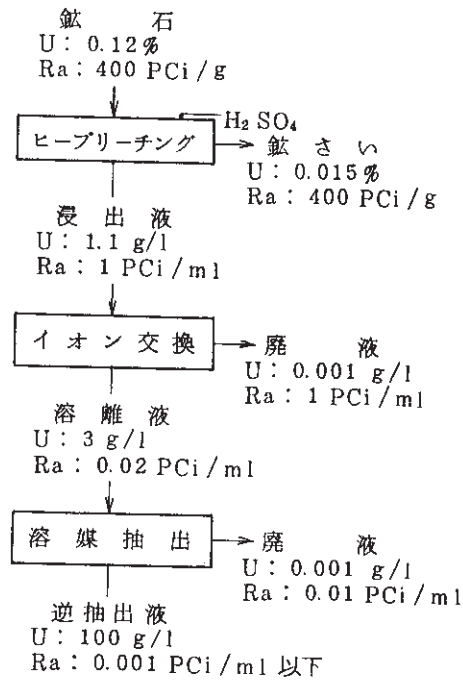
硫酸浸出廃液は、硫酸酸性を示し、上記したようにラジウムを数 PCi/ml 含むほか、ウランを 10～50 ppm 程度含有する。廃液処理のために、消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) で中和すると、 SO_4^{2-} は $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として、そして Fe^{3+} は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈殿するほか、 U^{6+} や重金属も沈殿する。沈殿後の滲過液中のウランは 2～3 ppm 以下、そしてラジウムは 0.1～0.01 PCi/ml に減少する。ラジウムを更に減少させたい時には、塩化バリウム (BaCl_2) 溶液を加える。液中の SO_4^{2-} と反応して BaSO_4 が沈殿する際に、Ra も共沈して、液中の Ra 量は、 1×10^{-3} PCi/ml 以下に減少する。ウランを更に除去回収する時には、

動燃では、アミドオキシム系キレート樹脂を使用している。液中のウランは、0.03 ppm 以下に減少する。樹脂に吸着したウランは、1 N- H_2SO_4 で溶離すると、溶離液中のウラン濃度は 1～2 g/l となるので、製錬所の溶媒抽出工程へ、そのまま供給できる。この方法をおこなう以前では、ウラン除去のために、 Na_2HPO_4 溶液を添加していた。液中の Ca^{++} と反応して、燐酸のカルシウム塩が作られ沈殿するが、その際に U^{6+} も共沈して、液中のウラン濃度は、0.1 ppm 以下となる。しかしながら、この方法は、固体廃棄物が生じるし、ウランを回収できないので、キレート樹脂法に改められた。

塩化バリウムによるラジウム沈殿法では、硫酸バリウムが生成される。硫酸バリウムは沈殿池で沈殿するが、沈降速度がおそいので、有機系凝集沈降剤やベントナイトなどを加えて、沈降を早める。

塩化バリウム法では、放射性固体廃棄物が生じる欠点があるので、吸着剤使用による、固体廃棄物がほとんど生じない方法が研究されている。

アルカリ浸出法を用いる製錬では、浸出液から直接沈殿でウランを回収し、その際に生じる廃液は、廃ガス (CO_2 を含む) で再生され、再使用されるので、液体廃棄物量は、硫酸浸出法に比べると少ない。



分析および解析：動燃，人形峠，福島覚

図-24 ラジウムの分配挙動

アルカリ浸出液中のラジウム量は、硫酸浸出液より少ない傾向にある。浸出液に苛性ソーダを加えてウラン沈殿を作る際に、浸出液中のラジウムの大部分は、ウラン沈殿物中に移行する。⁵⁾

洗浄液などを主とする液体廃棄物は、鉍さい池に送られる。アルカリ浸出による製錬から生じた廃液中に含まれるウランおよびラジウムを除去するための処理は、一般におこなわれていない。

カナダ、オンタリオ州では、廃水中のアンモニア含有量を 1 ppm 以上にないように、行政指導をおこなっている。Agnew Lake では、溶媒抽出と沈殿工程でアンモニアを用いているので、放流水中のアンモニア量を指導値まで減少させるために、硫酸アンモニウムを含む廃水に石灰乳を加えて加熱反応させて、石こう沈殿とアンモニア回収をおこなう工程をもうけた。⁵⁾

地域によっては、鉍さい池からの漏水が、全損失水量の 80 % 以上となっている。透水性のよい地層上に、新たに鉍さい池を設ける場合は、漏水防止のために、不透水性物質で処置することや、鉍さい処理地区附近に監視井を設けることを法規で決めている。⁵⁾

米国西部では、廃液の自然蒸発が一般におこなわれている。

5 - 2. 固体廃棄物

ウラン鉍石中のウラン含有量は、銅、亜鉛などの有用金属鉍石と異って、一般に 0.1 ~ 0.5 % と少なく、また選鉍の手段で精鉍を得ることも効果的でないので、製錬の結果、生じる鉍さい量は、処理鉍石量とほとんど同一である。

一般に、鉍さいは、スラリーとして鉍さい池に送られ、水分蒸発後もそのままに置かれる。鉍さい中には、副原料剤、ウラン、ラジウムなど種々の物質が含まれている。これら物質の中、周辺の環境および周辺の住民に与えるのは、主としてラジウムとその崩壊生成物であるラドンである。

鉍石中に含まれていたラジウムの 95 % 以上が鉍さい中に残留する。鉍さい池周辺への鉍さいの飛散による放射能汚染やラドンガス (Rn^{222}) 放出などは、主としてラジウムによるものである。鉍さいに硫化鉍物が含まれていると、湿度と空気による酸化で硫酸が生成されるので、鉍さい中のラジウムを溶出し、周辺を汚染する。

鉍さいによる放射能汚染とラドン放出を防止するために、鉍さい下部および上部を、水

や空気が透過し難い安定な物質でおおってしまう方法が、最近、米国でおこなわれており、また更に研究と改良がおこなわれている。

鉍さい下部に敷きつめるライニング材には、不透水性土壌のほか、防水アスファルトコンクリート、ゴム引アスファルト膜、クロルスルホン化ポリエチレン（商品名：Hypalon）、ナトリウムベントナイト土壌、および Saline Seal 100 で処理した土壌⁴⁷⁾などがある。

鉍さい上部をおおうカバー材としては、ライニングにも用いられる不透水性土壌、植生、および岩石礫などが用いられている。これらのカバー材によって、風、水、紫外線、霜などの自然現象、鉍さい中に含まれる物質の化学的変化、および植物による分解などから鉍さいを守って、周辺への鉍さいの拡散を防止すると共に、ラドンガスの放出を防ぐためである。ラドンガス放出防止には、カバーされた鉍さい中に、ある程度の水分が常に保持されていることが重要である。水分保持のために、毛細管現象による水分の表面への移動を遮断する目的で、カバー中に礫層をはさむこともおこなわれている。

米国では、公法 95-604 “ウラン製錬所鉍さいからの放射線管理に関する法規(1978)” (Uranium mill tailing radiation control act of 1978) の決定の下に、休止ウラン製錬所鉍さいの処置をおこなっており、鉍さいの調査を、ウラン製錬所鉍さい施設改善 (UMTRA) 計画のもとに、DOE がおこなっている。調査では、ラドン放出、鉍さいダスト飛散防止、および地下水や雨水による放射性物質の溶解防止のために、鉍さい表面を 3 m 以上の厚さで安定な土壌などでおおうこと、鉍さいを安全な処理地区まで運搬すること、および再製錬することなどについて、安全性および経済性の観点から評価し、選択をおこなっている。

鉍さい処理についての研究は多くおこなわれているが、その背景として^{48), 49)}は、環境保護や放射線の影響を防止するための法規制定や住民の要望などが強く影響していて、今後は、鉍山採掘および製錬から生じた鉍さいなどの放射性廃棄物の処理は、更に嚴重におこなわれるであろう。

製錬の際に、鉍さいからラジウムを除去する研究が、かなりおこなわれているが、生産規模での実施例はない。⁵¹⁾

6. 鉱山評価

ウラン鉱床が発見され、鉱量、含有量および分布状態などウランの産状がほぼ明確になった段階で、採鉱および製錬についての調査および試験がおこなわれる。それらの結果から、この鉱床の評価をおこない、ウランを生産することの経済的可能性を確かめることとなる。調査および試験の主要項目を列挙する。

(1) 鉱区：位置，取得年度，ライセンスの種類，面積など鉱区に関する事項。

(2) 気候：年間の気温，雨量，降雨日数，湿度，日照量，日照日，風向，風力，および四季の特別な変化など。

(3) 地系，水系，地質および地理：地形，地質構造および河川，湖などに関する事項。

(4) 地下水：地下水系，水質，地下水面，および井戸位置など。

(5) 植物相と動物相

(6) 特別地区の有無

(7) ウラン採掘および製錬などウラン生産に関する州法，国法および国相互間の条約

(8) 基幹施設：鉄道，道路，給水，電気，ガスおよびコミュニケーションなど。

(9) 牧畜地域：位置，面積，家畜種類と頭数，および代表者名など。

(10) 鉱床と鉱石：産状，鉱量，ウラン含有量，特性および可採鉱量など。

(11) 採鉱法：岩石種類，岩石強度，孔隙率，透水率などの基礎データ，および採鉱法。

(12) 製錬法：ピーカーテスト規模および小規模連続テストで，製錬法の主要部の決定。それ以後の拡大テストでの，実操業に関する改良，データ収集や詳細部分の決定。副原料購入に関する調査（いくつかの明示された仮定の下で，いくつかの製錬法が提示されることが多い）。

(13) 使用水：飲料水，工業用水の使用量および水質など。かん水地区では脱塩法。

(14) 廃棄物処理および放射能に関する周辺監視：製錬に付随して生じる廃棄物の処理。環境および周辺住民への影響。

(15) 採掘地などの後処理：原状復帰の方法。

(16) 上述の事項をとりまとめ，年間採掘量，製錬施設，付帯設備，起業費，副原料費，人件費，および借入費利子などウラン生産に関する規模と経済面から，ウラン最終産物の生産単価を求める。

鉱山評価をもととして，現在および鉱山操業予定年度中のウラン価格の推移および物価上昇率など経済の動向を推定して，経済的に充分操業できうる見通し，および生産されたウラ

ンの販売先の見通しがたつた段階で、通常はパイロットプラントを建設して、試験的に生産をおこなう。パイロットプラント操業期間中に、採掘および製錬などウラン生産に関する種のデータがとられ、また問題点の解決や改良がおこなわれる。

7. パイロットプラント

操業プラント建設に先立って、パイロットプラントで試験的に操業をおこなうが、給鉱からイエローケーキ生産までを連続的におこなうことは、必ずしも必要でない。実験室規模の製錬テストと、個々の工程別のパイロット操業でも、充分効果的であることが多い。

パイロットプラントの連続操業の目的は、(1)各工程で要望される条件を^満足させながら、一連の連続操業は、期待通りの結果を得られていることを確かめる、(2)リサイクルをおこなう工程で、多数回のリサイクルに伴う影響の有無を確かめること、鉱石に含まれていて浸出液に溶解する不純物の影響を確かめること、実際に連続操業をおこなわないと判らない問題の抽出、フローシートの細部の変更、および人員の養成と教育などである。

パイロットプラントでの操業で問題が生じて、再び実験室規模の製錬テストをおこなう場合もある。

規模の小さい鉱山では、パイロットプラントを順次拡大して行って、本格的な操業をおこなう能力を有する製錬所とする場合もある。

8. むすび

ウラン製錬をおこないイエローケーキを生産するまでの過程を細かく検討して、もっとも経済性に富んだ製錬法を確立しても、その製錬法は、製錬の際に生じる廃棄物量が少なく、かつ廃棄物処理が容易な方法でもあるとは必ずしもいえない。

最近までは、より経済的な製錬法に主眼がおかれてきたが、今後は、製錬法と廃棄物処理とを一体にした、廃棄物処理を包含したウラン製錬法を考え、その新しい製錬法がより経済的におこなえるよう努めるべきであろう。

放射性廃棄物の管理と自然環境の保護がますます厳重になってゆくことが予想されるので、それら放射性廃棄物および自然保護に関する社会意識および法規よりも、一步前進した考えの上に立って、ウラン製錬法(廃棄物処理を包含したウラン製錬法)を確立しないと、ウラン製錬は困難に遭遇するであろう。新しい製錬法は、今まで築かれてきた多くの製錬技術と

廃棄物処理技術を有機的に結合させたものの中から、新しい技術としてまず生じてくる。

文 献

- 1) OECD, NEA and IAEA (1981), Uranium-resource, production and demand;
- 2) R.V. Davies et al. (1964), Extraction of uranium from sea water; Nature (Sept.), 12, 203, 1110-1115
- 3) 動燃事業団資源部(1981), 海外諸国におけるウラン資源開発の現況(1981), 動燃社内報 N 433-81-02, 182
- 4) D.R. George and J.R. Ross (1967), Recovery of uranium from uranium mine waters and copper ore leaching solutions; Processing of low-grade uranium ores, IAEA, 227-234
- 5) IAEA(1980), Significance of mineralogy in the development of flow-sheet for processing uranium ores; IAEA, 230-241
- 6) J.W. von Backstrom and R.E. Jacob (1979), Uranium in South Africa and South West Africa (Namibia); Phil. Trans. R. Soc. Lond. A., 291, 307-319
- 7) F.J. Dahlkamp (1980), The time related occurrence of uranium deposits; Mineral. Deposits (Berl.), 15, 69-79
- 8) F.J. Dahlkamp (1979), Classification of uranium deposits; Mineral. Deposits (Berl.), 13, 83-104
- 9) ウラン・トリウム鉱物研究委員会(昭36), ウラン—その資源と鉱物,; 朝倉書店, 332-341
- 10) 武藤正, 広野修一郎, 倉田英男(1965), 天然水からのウラン固定機構について; 鉱山地質, 15(6), 287-298
- 11) R.S. Clarke Jr. and Z.S. Altschuler (1958), Determination of the oxidation state of uranium in apatite and phosphorite deposits; Geochimica et Cosmochimica Acta, 13, 127-142
- 12) 広野修一郎(1975), りん酸(りん酸肥料用)からのウラン回収; 動燃社内報 PNOT 842-75-05
- 13) H.H. Adler (1974), Concepts of uranium-ore formation in reducing environments in sandstones and other sediments; Formation of

- uranium ore deposits, IAEA, IAEA-SM-183/43, 141-168
- 14) H.C. Christopher and J.R. William (1979), Recovery of uranium by in situ solution mining; Colorado school of mines, 0010-1745/79/2201, 12
 - 15) Monitor (June 1980), Solution mining in the United States; 29-32
 - 16) L.D. Boughton (1971), Solution mining well completion services and techniques; 71-AS-36, Society of mining engineers of aime, New York, 18
 - 17) NEA/IAEA, Uranium extraction technology (draft); NEA/IAEA
 - 18) A.J. Kuhaida, Jr. and M.J. Kelly (不明), Solution (in situ leach)
 - 19) 広野修一郎, 福島覚, 高橋義明, 宮川精正(昭54), アルカリ浸出液からのウラン回収, その1, — イオン交換樹脂法 — ; 動燃事業団社内報 ZN-441-79-05, 25
 - 20) R.C. Merrit (1971), The extractive metallurgy of uranium; Johnson publishing company, 576
 - 21) Mines administration pty. limited (Australia) (March 1981), Honey-moon project - Final environmental impact statement, 87
 - 22) Hazen research, Inc. (1980), In-situ recovery of uranium from Peterson property samples; 35
 - 23) G. Hunkin (1975), Environmental impact of solution mining for uranium; Mining Congress Journal, October
 - 24) J. Cameron (1979), The history of the evaluation and exploitation of a group of small uranium mines in Portugal; International symposium on uranium evaluation and mining techniques, IAEA, Buenos Aires
 - 25) 杉杖陽三, 広野修一郎(1978), スペイン, フランスおよびニジェール出張報告書; 動燃事業団社内報 PNC-N455-78-01, 20
 - 26) R.G. Woslery and S. Ramachandran (1978), An alkaline heap leach evaluation; South Texas uranium seminar, 87-90
 - 27) R.C. Merrit (1979), Uranium ore processing; Uranium resource/technology seminar, 208-243
 - 28) D.J. King and P.M. Blythe (May 1979), The impact of the design of uranium extraction plants due to the use of a fluidized bed solid

- ion exchange loading system; CIM Bulltin, 135-140
- 29) R.J. Ring (1979), Alternative leaching process for uranium ores; Seventh Australian conference on chemical engineering, 1979, 22-24 August, 226-230
 - 30) D.D. Skorovarov, et al. (1979), Processing of low grade uranium ores in the USSR; Proceedings of an advisory group meeting on uranium ore processing, IAEA, Vienna, AAEC-LIB/TRANS-621
 - 31) D.W. Boydell (1980), Impurities in uranium process solutions; Production of yellow cake and uranium fluoride, Proceedings of an advisory group meeting, Paris, June 1979, IAEA, 29-49
 - 32) Mining engineers (August 1974), United Nuclear-Homestake parters recover U_3O_8 via alkaline leaching; 34-36
 - 33) 日本金属学会 (1980), 非鉄金属製錬, 講座・現代の金属学, 製錬編 2 ; 社団法人日本金属学会, 338
 - 34) 矢沢彬, 江口元徳 (1975), 湿式製錬と廃水処理 ; 共立出版株式会社, 309
 - 35) 化学工学協会 (1975), 化学工学便覧, 改訂三版 ; 丸善株式会社, 1450
 - 36) A. Himsley (1979), Continuous ion exchange processes in uranium extraction; Pacific southwest minerals conference, 25
 - 37) J.W. Clegg and D.D. Foley (1958), Uranium ore processing; Addison-Wesley publishing company, Inc., 436
 - 38) W.M. Craig, et al. (July 1978) The design and operation of a continuous ion exchange demonstration plant for the recovery of uranium; Journal of the South-African institute of mining and metallurgy, 316-324
 - 39) J.H. Perry (1963), Chemical engineers' handbook; 21-17, McGraw-Hill, New York
 - 40) R.E. Treybal (1963), Liquid extraction, 2nd edition,
 - 41) A.J. Brown and B.C. Hayden (1978), A comparison of liquid and resin ion exchange process for purification and concentration of urani-

- ferous solution; Can. inst. min. metal, Annual conf. Metallurgists, Montreal
- 42) Mining engineering (1974), Anacond's resin-in-pulp process: Another route to yellow cake; 32, August, 31-33
- 43) 高田真吾 (1981), 人形峠事業所におけるウラン製錬および転換; 日本鉱業会誌, 97, 860-865
- 44) J. Kennedy (1965), Extraction of uranium from sea water, Part 1: The physical and chemical states of uranium in sea water; Chemistry division, Atomic energy research establishment, Harwell, Berkshire, AERE-R5023, 49
- 45) F.E. Harrington, et al. (1966), Cost commentary on a proposed method for recovery of uranium from sea water; Oak Ridge national laboratory, ORNL-TM-4757, 77
- 46) H.R. Beard, I.L. Nichols and D.C. Seidel (1979), Absorption of radium and thorium from Wyoming and Utah uranium mill tailing solution; Bureau of mines report of investigations, RI8396, 15
- 47) S.M. Barmes, J.L. Buelt and V.O. Hale (1981), Accelerated aging tests of liners for uranium mill tailings disposal; DOE/UMT-0205, PNL-4049, UC-70A, 42
- 48) U.S. Nuclear regulatory commission (1979), Draft generic environmental impact statement on uranium milling; NUREG-0511, 1, summary and text
- 49) U.S. Nuclear regulatory commission (1979), Draft generic environmental impact statement on uranium milling: NUREG-0511.2. Appendices
- 50) R.K. Ryan and D.M. Levins (1980), Extraction of radium from uranium tailings; CIM Bulletin, 73, 822, 126-133
- 51) C.N. Wentz, R.C. Merritt, and H.D. Peterson (1979), Heap leaching of uranium ore; 108th AIME annual meeting, 19

- 52) C.A. Fleming and M.J. Nicol (Feb. 1980), A comparative study of kinetic models for the extraction of uranium by strong-base anion-exchange resins; Journal of the South African institute of mining and metallurgy, 89-99