

ウラン鉱石と製錬鉱滓からの
放射性物質除去法に関する文献調査

1994年9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ください。

〒708-06 岡山県苫田郡上斎原村1550番地
動力炉・核燃料開発事業団
人形峠事業所
ウラン濃縮工場・技術課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Engineering Section, Uranium Enrichment Plant, Ningyo Toge Works,
Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation,
1550 Kamisaibara-son, Tomada-gun, Okayama-ken, 708-06, Japan

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

1994年 9月

ウラン鉱石と製錬鉱滓からの放射性物質除去法に関する文献調査

島崎 雅夫* , 滝 富弘*

要 旨

この資料は、ウラン鉱石と製錬鉱滓からのRa-226とTh-230の除去法に関する研究について、主にカナダの文献に報告されている内容を引用してまとめたものである。

ウラン鉱石と製錬鉱滓からのRa-226とTh-230の除去法に関しては、各種の浸出剤（鉱酸、無機塩類、有機錯化剤）を用いた浸出試験が実施されている。しかし、本研究の目標である浸出残渣を無管理で処分する処理法を開発した報告例はなく、研究開発の現状にあることがわかった。

本研究の目的は、放射性物質による環境汚染の低減化に向けた新しい処理プロセスの開発にある。鉱滓処理の法律基準が年々厳しくなると予想される現状からして、環境資源開発課においても環境にやさしい製錬法の開発に取り組んでいる。本資料は、今後、本研究に取り組んでいく上での参考資料として役立つものと考えられる。

* 人形峠事業所 環境資源開発部 環境資源開発課

目次

	ページ
1. はじめに	1
2. 硫酸浸出における ^{226}Ra , ^{230}Th の挙動	1
3. 製錬所で発生する廃棄物の一般的な処理法	1
4. 製錬鉍滓が抱えている課題	2
5. 海外での処理研究の目的	2
6. 放射性物質の除去レベルについて	2
7. 鉍滓処理法の事例	2
8. ウラン鉍石からの処理法の事例	4
9. コスト比較	8
10. まとめ	9
文献	10
表および図	11~19

1. はじめに

世界のウラン製錬所では、通常硫酸を用いてウラン鉱石からウランを浸出しているため、始めから鉱石中に存在しているラジウムは浸出段階において不溶性の硫酸塩を形成し、鉱滓中に蓄積する。 ^{226}Ra （半減期1620年）の崩壊によって娘核種であるラドンガスが生成することから、ウラン製錬鉱滓中に存在する ^{226}Ra 及びその親核種 ^{230}Th は環境に影響を与える。現状の鉱滓処理法においては、環境に影響を与えないために廃水の化学的処理を行って放射性物質や重金属を除去することによって、排水基準値は十分クリアしている。しかし、今後長期間にわたる鉱滓管理とその費用が必要であり、かつ今まで知られている封じ込めの技術での信頼性は低いことから、各国では将来の処理方策として安価で適切な鉱滓処理を求めて現在研究開発が進められている。カナダ、アメリカ等では、今後厳しくなると予想される法律基準に対応したウラン製錬鉱滓を得るため、これまでのウラン浸出剤である希硫酸にかわって塩酸、硝酸等による浸出段階での ^{226}Ra と ^{230}Th の除去法に関する研究開発が行われている。

環境資源開発課においても、環境にやさしいウラン製錬法の開発として、鉱石中や製錬所から発生する固体廃棄物から放射性物質および重金属等の鉱害物質を除去する処理プロセスの開発に取り組んでいる。

本報では、文献に報告されている鉱石及び鉱滓処理事例を引用してここにまとめ、今後、本研究に取り組んでいく上での参考資料として作成したものである。

2. 硫酸浸出における ^{226}Ra 、 ^{230}Th の挙動

硫酸による鉱石の化学浸出では、 ^{230}Th は ^{238}U と同様に可溶性の硫酸塩を形成するので、両者は同一の行動をとるといわれている。しかしながら、 ^{230}Th の浸出率はウランより低い。その理由としては、ウラン鉱石中の ^{230}Th の含有量は微量であり、浸出液中に形成されたトリウム硫酸塩はコロイドとして挙動し、アモルファスなシリカ及び浸出液中に出来た他の吸着物質表面によって吸着されるからであろう。一方 ^{226}Ra は、浸出工程において不溶性の硫酸塩として沈澱し、大半の ^{226}Ra が鉱滓中に残留してしまう。

3. 製錬所で発生する廃棄物の一般的な処理法

ウラン製錬所から発生する主な廃棄物は、浸出液からウランを回収した後の廃液、ウラン精製の際に生じる廃液、ウラン沈澱の際に生じる廃液で、これらはウラン、ラジウムおよび重金属等を含むために廃液処理が行われる。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、また Fe^{3+} は、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈澱するほか U^{6+} や重金属も沈澱する。そしてラジウムを更に減少させたい時には塩化バリウム溶液を加える。液中の SO_4^{2-} と反応して BaSO_4 が沈澱する際にラジウムも共沈し、液中のラジウム量は減少する。一方、鉱滓はスラリーとして鉱滓池に送られ、水分蒸発後もそのままに置かれる。鉱滓中にはウラン、ラジウムなど種々の物質が含まれているため処理が必要であり、処分を行わなければならない。鉱滓中のこれら物質のなかで周辺環境および住民に影響を与えるのは、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。

4. 製錬鉍滓が抱えている課題

現在の製錬鉍滓が抱えている課題を整理すると次のようなことがいえる。

- ・鉍滓中に硫化鉍物が含まれていると湿度と空気による酸化、もしくは微生物による酸化作用により、硫酸を生成し鉍滓中のラジウムや他の重金属を溶出し食物連鎖に關与する。
- ・鉍滓中の放射性物質は乾燥地域においては風、湿潤地域においては降雨、降雪による水の物理作用により、環境へ拡散し公衆被曝の原因となる。
- ・ラジウムの半減期が長いため、仮に囲い込みを行ったとしても鉍滓の管理は長期間にわたり、コストもかかる。また、親核種である ^{230}Th の存在により、鉍滓管理期間はより一層長くなる。
- ・ラジウムの崩壊によって生成したラドンは、空气中に拡散し人体に影響を与える。

5. 海外での処理研究の目的

これらの課題をふまえ、海外での処理研究の目的は放射性物質による環境汚染の低減化に向けられている。鉍滓には既に時間がたっている古い鉍滓と現在発生している新しい鉍滓等があるが、それらの鉍滓に対する安価で適切な鉍滓処理法の開発が必要である。さらに将来のウラン製錬法として、ウラン鉍石からのウラン浸出時に他の放射性物質も同時に浸出し、鉍滓を無管理で処分することを目標としたプロセスの開発も行われている。放射性物質としては主にラジウムが主体であるが、ラジウムはトリウム崩壊によって再び鉍滓中に生成するため、トリウムの除去についてもその目標の一つとなっている。

6. 放射性物質の除去レベルについて

参考として、火成岩¹⁾、一般土壌²⁾、カナダ粗製錬地域³⁾の土壌における ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th の濃度についてTable-1に示した。その他、カナダのMarylandの土壌中の ^{226}Ra 濃度は、0.148Bq/gと報告されている³⁾。

これに対し、国もしくはその機関は、環境保全のため ^{226}Ra に対する規制値をいくつか示している。United Kingdom³⁾においては、土壌や建築材に関する ^{226}Ra 濃度は0.925Bq/g以下とし、カナダオンタリオ州では⁵⁾、飲料水としての ^{226}Ra 標準値は0.111Bq/L以下としている。

近年では、USEPA (United State Environment Protection Agency)は⁴⁾、鉍滓中の ^{226}Ra 濃度については0.56Bq/g以下にすることを提案しており、アメリカのBorrowmanらは⁴⁾、鉍滓中の ^{226}Ra 濃度が0.7Bq/g以下であれば、建築材や鉍山埋め戻材として使用しても安全であると述べている。しかし、これらの ^{226}Ra 濃度値を設定した根拠については、調査した文献の範囲内では述べられていない。

これらのことから、最近の研究は残渣中の ^{226}Ra 濃度を0.74Bq/g以下にすることを目標に進められている⁴⁾。

7. 鉍滓処理法の事例

硝酸、無機塩溶液及び有機錯化剤による浸出テストが行われ、その結果についての概要を示す。

(HNO₃浸出)

A. D. Ryonらは³⁾、硫酸浸出鉍滓から4試料をサンプリングし硝酸浸出法がどの程度の効果が得られるか試験を行った。浸出条件は、3M-HNO₃、33% solid、70°C、5時間を2段で行った(なお、4つの試料については硫酸浸出鉍滓としか示されておらず、どの鉍石に対する鉍滓なのか明確に示されていない)。1つの試料についてのみ、硝酸浸出後の残渣中の²²⁶Ra濃度が0.662Bq/gとなり環境に受入れられるレベルの処理残渣を得たが、その他の3つの試料については浸出後の²²⁶Ra濃度が高く、これら全てを平均すると、1.46 Bq/gとなった。

硝酸浸出法は、U、²²⁶Ra、²³⁰Th以外に他の放射性物質(Pb, Po)や重金属を鉍滓中から浸出することができるが、その試薬コストは高く、新たに廃液中の硝酸陰イオンの問題が発生する¹⁷⁾。

(KCl浸出)

²²⁶Raは無機塩類で処理することにより鉍滓から効果的に浸出されるが、それは各ウラン鉍石鉍滓によって異なっている。Havlikらの報告⁶⁾によると、チェコスロバキアの製錬鉍滓の²²⁶Ra除去についてより効果的な無機塩はK⁺ > Na⁺ > Ca²⁺であるとしているが、Seeley⁷⁾の報告によるとアメリカの製錬鉍滓の²²⁶Ra除去に対しては、Ca²⁺ > Ba²⁺ > Fe²⁺ > Na⁺ > Al³⁺ > NH₄⁺ > K⁺ > Li⁺である。またLevins⁸⁾は、オーストラリアの製錬鉍滓に対し5M-NaClによる4段浸出により²²⁶Raの99%以上を浸出している。

M. Silverらは⁹⁾、先の研究によりエリオットレイク・ウラン鉍滓を1M-KClで1時間洗浄することによって²²⁶Raを40%除去できることを示した。このことから、引き続き塩洗浄によるエリオットレイク・ウラン鉍滓からの²²⁶Ra除去についてその最適条件の検討を行った。この結果2M-KCl、33% solid、30°C、0.5時間の浸出を5段で行うことによって、残渣中の²²⁶Ra濃度1.665Bq/gを得た(²²⁶Ra浸出率は74%)。この研究結果は、KCl溶液で連続浸出することによって鉍滓中から²²⁶Raを除去できることを示した。したがって、商業上、この塩処理をプロセスに導入できる可能性があるとしている。

(EDTA浸出)

Ryan, Levinらは、キレート試薬は化学薬品としてはコストが高いため、浸出プロセスに使用するのは困難であるとしている。しかし、A. Nixon¹⁰⁾らは、キレート試薬は残渣中の²²⁶Ra浸出を効果的に行うことから、EDTA試薬について²²⁶Ra浸出の最適条件を決定することを目的に研究を行った。この結果、0.04M-EDTA、33%solid、22°C、1時間の1段にて残渣中の²²⁶Ra濃度1.11Bq/g、²²⁶Ra浸出率85%を得た。そしてEDTAによる²²⁶Ra浸出は硫酸塩の存在に影響されないため、EDTA法は塩洗浄サイクルにおいて予想される硫酸塩の問題を避けることができる。

しかしながら、有機及び無機浸出剤を用いてウラン製錬鉍滓から²²⁶Raを浸出し、残渣中の²²⁶Ra濃度を0.74Bq/g以下にすることは一般的に困難である。それは、アルカリ土類金属の硫酸塩が溶液中にわずかに溶解するからである。有機錯化剤は、²²⁶Ra浸出工程において硫酸イオン濃度に影響されないため有用である。

I. Nirdoshらは¹¹⁾、鉍滓に対する有機錯化剤処理(有機錯化剤、還元剤、無機塩化物

の混合液)に関するデータを示した。このプロセスにおいて金属酸化物/水酸化物や、ジャロサイト〔 $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 〕は、還元剤と錯化剤の混合液に溶解し、シリカは無機塩を加えることによって中和される。還元剤は、Fe, Ti などの金属を還元し、また有機錯化剤の存在下で酸化物/水酸化物塩が簡単に溶解するよう低い原子価状態にするために必要である。

I. Nirdosh らは、有機錯化剤としてEDTAを選択した。これはEDTAが低濃度で ^{226}Ra 浸出率が高く、容易に回収リサイクルができるからである。還元剤は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、無機塩化物はKCl を使用し有機錯化剤処理の最適条件の検討を行った。この結果、0.04M-EDTA, 0.04M- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 1M-KCl, 6.25%solid, 20°C, 1時間の浸出により、残渣中の ^{226}Ra 濃度は0.9583Bq/gで92%の浸出率を得た。この結果を基にフローシートの作成を行った(Fig-1参照)。

このプロセスは、現在のウラン製錬プロセスに組合せることが可能である。さらにEDTAを92%回収し、試薬コストの低減化を試みた。また、鉱滓1トン进行处理した時の試薬量はEDTA-0.6 Kg, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -3.5Kg, H_2SO_4 -3.22Kgであった。

このフローシートにより得られた浸出残渣は、 ^{226}Ra 濃度が低いため浅層処分や埋め戻し材として使用できる可能性があり、このプロセスを現在のウラン製錬プロセスに組み合わせれば、永久に続くであろう鉱滓管理が必要でなくなることも可能である。

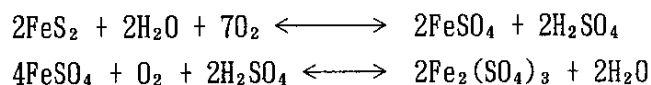
以上の結果をTable-2 に示す。

一部ではあるが、 HNO_3 浸出法によってウラン製錬鉱滓から放射能濃度の低い残渣を得ている。しかし、その効果は安定していないため引き続き研究を必要としている。EDTA浸出法については、試薬が高価であるものの回収リサイクルが容易なことから、今後の鉱滓処理プロセスに導入することが可能である。

8. ウラン鉱石からの処理法の事例

硝酸、塩酸、塩素ガス及び無機塩溶液による浸出試験が行われ、その結果についての概要を示す。

環境に受け入れられるウラン製錬鉱滓中には、黄鉄鉱または硫化物の混入を避けなければならない。それは黄鉄鉱が鉱滓中において自然に酸化し、硫酸と Fe^{3+} を生成するからである。その反応式を次に示す。



したがって、パイライトを除去するための手段として、浮選や重液分離などが行われている。

(HNO_3 浸出)

A. D. Ryonらは³⁾、硝酸浸出法によりウラン鉱石からどの程度 U, ^{230}Th , ^{226}Ra が浸出するかについて調査し報告している。これによると5タイプのウラン鉱石(組成不明)に対し、3M- HNO_3 , 33%solid, 70 °C, 5時間の浸出を2段で行った結果、最も良い効果が得られた。鉱石中の放射性物質の浸出率は、U-99%, ^{230}Th -98%, ^{226}Ra -98%であった。この時の残渣中の ^{226}Ra 濃度は0.629Bq/gである。しかし、他の4つの鉱石については、いずれも1.0Bq/g以上であり平均すると1.51Bq/gとなった。

硝酸浸出によるウラン回収率は99%以上であるが、硫酸浸出法に比べると非常にコストが高く、また廃水中の硝酸イオンは環境条例により厳しく規制されているため、硝酸の大部分を経済的にリサイクルさせることが必要である。

(HCl 浸出)

HCl 浸出は、ウラン鉱石処理において硫酸浸出法にかわる妥当な解決方法と考えられている。しかしながら、この手法はコストが高く、またHClの腐食に対する適切な材料がないことからHCl処理をウラン浸出に適用した例はない。しかし、HCl処理によって多くの有価金属が回収できるという事実から、この技術は将来可能性のある処理方法として考えられている。

K. E. Haque らは¹²⁾、エリオットレイク・ウラン鉱石 (U-0.14%, Th- 0.036%, ²²⁶Ra-14.8Bq/g) に対するHCl 浸出法の効果を確認した。浸出条件は、44Kg-HCl/tonne ore, 2.5Kg-NaClO₃/tonne ore, 50%solid, 75°C, 18時間にて行った。この結果、残渣中の放射性物質の濃度は、それぞれU-0.0027%, Th-0.0076%, ²²⁶Ra-0.74Bq/gとなり、U-96%, Th-81%, ²²⁶Ra-91%の浸出率を得た。

またK. E. Haque らは¹³⁾、Agnew Lake・ウラン鉱石 (U-0.124%, Th- 0.600%, ²²⁶Ra-15.355Bq/g) について浮選、重液分離でウランを濃集した試料を用いてHCl 浸出を行った。浸出は2段にて処理しており、この時の条件は次の通りである。

1 st. 88Kg-HCl/tonne ore, 2.5Kg-NaClO₃/tonne ore, 50%solid, 75°C, 36時間

2 nd. 44Kg-HCl/tonne ore, 3.0Kg-NaClO₃/tonne ore, 50%solid, 75°C, 18時間

2段によりU-92%, Th-72%, ²²⁶Ra-83%を浸出したが、残渣中には依然放射性物質を2.59 Bq/g含んでおり、環境問題を考える上では完全に切り離すことができないレベルにある。また浮選のために使用した試薬が鉱物表面をコーティングする可能性があり、U, Th, ²²⁶Raの浸出率を改良するためには、コーティングの除去を検討しなければならないとしている。

K. E. Haque は¹⁴⁾、ラビットレイク・ウラン鉱石 (U-0.40%, ²²⁶Ra-46.250Bq/g) に対してもHCl 浸出法の効果を確認した。実験はHCl 浸出2段, KCl 浸出2段の合わせて4段にて行った。この時の条件は次の通りである。

1 st. 88Kg-HCl/tonne ore, 50%solid, 60 °C, 10時間

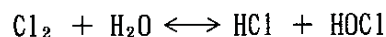
2 nd. 66Kg-HCl/tonne ore, 50%solid, 60 °C, 6 時間

3 rd. 4 th. 2M-KCl, 50%solid, 50°C, 2 時間

ラビットレイク・ウラン鉱石に対するHCl 浸出は、ファーストステージではU-92%, Th-72%, ²²⁶Ra-83%を浸出した。しかし、残渣中にU-0.005%, Ra-5.55Bq/gが残っている。KClはウラン浸出残渣から²²⁶Raを浸出する場合において、他の塩化物より効果的であるとされていることからさらにKCl 浸出を2段で行った。しかし、この結果においても残渣中の²²⁶Ra濃度は3.33Bq/gであった。

(Cl₂+ HCl浸出)

塩素は水と接触するとすぐに次のような平衡式を成立する。



この結果できた溶液は、HClが存在するために強酸となるばかりでなく強酸化体(HOCl)

も含んでいる。それゆえにこの試薬の特性は、U やTh, ^{226}Ra を可溶化させるのに大変効果があると言われている。

鉱石処理における塩素の使用は、そのコストと腐食性のために制限される。しかし試薬としては相対的に安価である塩素の利用は、ウラン鉱石からのウラン浸出に対して有用であり、また対腐食性材を使用した設備に改良することにより、ウラン浸出装置として採用することができる。

K. E. Haque は¹⁵⁾、高品位ウラン鉱石〔Key Lake: (U-1.50%, Th- 0.002%, ^{226}Ra -193.1Bq/g)〕に対し塩素ガス吹き込み浸出法を試み、この結果を報告している。ファーストステージは塩素ガス吹き込み浸出法、セカンドステージはHCl 浸出法を行った。この時の条件は次の通りである。

- | | |
|-------|--|
| 1 st. | 23Kg-Cl ₂ /tonne ore, 50%solid, 80 °C, 10時間 |
| 2 nd. | 44KgH-Cl/tonne ore, 50%solid, 65 °C, 6時間 |

Key Lakeウラン鉱石に対する塩素ガス吹き込み浸出は、U や ^{226}Ra 、その他の重金属を溶解するのにとても効果があり、ファーストステージではU-96%, ^{226}Ra -91%の浸出率を得た。引き続きHCl 浸出を行った結果、浸出率は向上したが放射性物質を完全除去するには至らず、残渣中の ^{226}Ra 濃度は7.4Bq/g であった(浸出率96%)。今後の課題として、HCl 浸出をマルチステージで行うか、または無機塩類による洗浄方法を検討しなければならないとしている。

(前処理後のHCl 浸出)

K. E. Haque は¹⁶⁾、高品位ウラン鉱石〔ミッドウエスト: (U-1.74%, ^{226}Ra -106.4Bq/g)〕に対し、前段処理としてKCl 浸出を行った後にHCl 浸出を行った。KCl 処理の導入については、KCl がU を溶解することなく50% 以上の ^{226}Ra を浸出するというK. E. Haque 自身の報告書に基づいている。

KCl 前処理ウラン鉱石 (U-1.74%, ^{226}Ra -106.4Bq/g) を 88Kg-HCl/tonne ore, 10Kg-NaClO₃/tonne ore, 50%solid, 60°C, 4 時間にて浸出を行った。これによりU-99%, ^{226}Ra -98% の浸出率を得たが、残渣中の ^{226}Ra 濃度は3.996Bq/g であった。これに対し酸素加圧下で浸出試験を行ったが、U を除き他の重金属や ^{226}Ra の浸出率は常圧時より低くなり、その効果は認められなかった。しかし、硫酸浸出プロセスはウラン浸出に対してのみ有効であったのに対し、酸塩化物浸出法はほとんどの重金属を浸出できる上 (Ni-88%, As-90%) 高品位ウラン鉱石に対しても放射性物質の濃度を下げることができる点で有用だとしている。

(FeCl₃ 浸出)

I. Nirdosh らは⁵⁾、ウラン鉱石から ^{226}Ra を浸出できる無機塩について検討した結果、FeCl₃ にその効果が高いことを見出した。エリオットレイク・ウラン鉱石に対し ^{226}Ra 浸出に関する最適条件を調査した結果、浮選により黄鉄鉱を除去した試料に対し、0.1M-FeCl₃ in 0.1M-HCl, 28.6%solid, 60°C, 4 時間で浸出するとその効果が最も高いことがわかった。これによってU-97%, ^{226}Ra -92%の浸出率が得られ、残渣中の ^{226}Ra 濃度は、0.888 Bq/gとなった。この結果からI. Nirdosh らはFeCl₃ 浸出法のフローシートを作成し

た (Fig-2 に示す)。資本コストは FeCl_3 が腐食性を有しているため硫酸浸出法より高くなるが、試薬コストは低く、イエローケーキまでのコスト比較を行うとほとんど同じであると述べられている。

($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ による浸出)

I. Nirdosh は¹⁷⁾、U と ^{226}Ra を浸出できる試薬として $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の研究を行った。この試薬は次の点で魅力があるからである。

- a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の溶液中では、 Fe^{3+} カチオンが鉱石中の4価のU (不溶性) を6価のU (可溶性) にするのに効果的である。
- b) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ と NO_3^- / X ($\text{X} = \text{NO}_2^-$, HNO_2 , N_2O_4) の標準酸化還元能力において、 Fe^{2+} は NO_3^- によって Fe^{3+} に酸化される。

I. Nirdosh は浸出液中に ^{226}Ra 硫酸塩の沈澱物が生成するのを防止するため、エリオットレイク・ウラン鉱石 (U-0.10%, ^{226}Ra -15.133%) を浸出する前に浮選を行い、硫化物 (黄鉄鉱) の除去を行った。この試料を用いて0.02M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 50%solid, 75°C, 24時間の浸出を行った結果、U-97%, ^{226}Ra -93% の浸出率を得た。この時の残渣中の ^{226}Ra 濃度は0.925 Bq/gであった。この処理はベンチスケールのみで行われた結果であり、操業段階での最適条件を決定するには至っていない。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浸出法に関するフローシートをFig-3に示す。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ は腐食性がないため有利であるが、硝酸が環境的に問題となる。しかし、試薬消費の低さと浸出廃液からの硝酸除去を行うことにより、このプロセスは将来のウラン製錬に使用できる可能性があるとしている。またこのフローシートによる鉱石1トン当たりの試薬量は、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -0.723Kg, FeCl_3 -2.43Kg, H_2SO_4 -33.0Kgと算出している。

(HCl 浸出法・ミニパイロットスケール)

K. E. Haque らは¹⁸⁾、環境に受け入れられる鉱滓は本質的に放射性物質や黄鉄鉱もしくは硫化物を含むべきではないと考え、エリオットレイク・ウラン鉱石 (U-0.08%, Th-0.038%, ^{226}Ra -10.99%) に対しHCl 浸出法や HNO_3 浸出法などの検討を行った。これらの結果、ベンチスケールにてHCl 浸出法を用いることにより残渣中の放射性物質の濃度を、U-0.002%, Th-0.006%, ^{226}Ra -0.74Bq/g にすることができた。しかし黄鉄鉱は反応せずに残渣中に残ったため、ミニパイロットスケールでは後工程に浮選を追加し、その効果の実証を行った。フローシートをFig-4に示す。

- 1st. 44Kg-HCl/tonne ore, 2.5Kg- NaClO_3 /tonne ore, 50%solid, 75 °C, 4 時間
- 2nd. 44Kg-HCl/tonne ore, 50%solid, 75 °C, 4 時間

ミニパイロットスケールで実施した結果、残渣中の放射性物質の濃度はU-0.002%, Th-0.007%, ^{226}Ra -1.11Bq/gとなり、浸出率はそれぞれU-98%, Th-85%, ^{226}Ra -93%であった。これに基づきK. E. Haque らは、硫酸浸出法と塩酸浸出法とのコスト比較を行った。この詳細については次のコスト比較の項目で述べる。

以上、これまで述べてきたウラン鉱石の処理事例をTable-3 に示す。

低品位ウラン鉱石に対し、塩酸を浸出剤として用いた時に最も良い結果が得られている。この時の浸出条件は44Kg-HCl/tonne ore, 2.0Kg- NaClO_3 /tonne ore, 50%solid, 75°C,

6 時間であり、2 段浸出によって残渣中の²²⁶Ra 濃度は0.740Bq/g となった。一方、高品位ウラン鉱石を対象とした中では、ミッドウエスト・ウラン鉱石に対し前段処理として KCl による浸出を行い、その後に HCl 浸出した時に良い結果が得られている。HCl 浸出の条件は88Kg-HCl/tonne ore, 10Kg-NaClO₃/tonne ore, 50%solid, 70 °C, 4時間で、²²⁶Raは 98% の高浸出率を得たが、残渣中の²²⁶Ra 濃度は3.996Bq/g にとどまっている。したがって、高品位ウラン鉱石に対する浸出法については、HCl 浸出法により²²⁶Ra の大半を浸出することが示されているが、この結果得られた残渣中の²²⁶Ra 濃度は依然高く、今後の研究成果が期待される。また低品位ウラン鉱石に対する浸出法についても、目標とする除去レベルに近づいているものの未だ達成されていないのが現状である。

9. コスト比較

一般に硫酸浸出法にかわる新しいウラン浸出プロセスは、資本や操業コストなど経済的に有利なものでなければならない。そこで文献に示されていたコスト比較事例を、参考までにここに紹介する。

(硫酸浸出プロセスと塩素ガス吹き込み浸出プロセスの比較)¹⁹⁾

鉱石1トン当たりの試薬コストをTable-4 に示す。エリオットレイク・ウラン鉱石の場合、硫酸浸出プロセスは0.97ドルであるが塩素ガス吹き込み浸出プロセスは2.56ドル必要となり、塩素ガス吹き込み浸出プロセスは、硫酸浸出プロセスに比べて約2.5 倍のコスト高となっている。したがって、このような新しいプロセスにおいては、いかにその試薬の回収リサイクルを行うかがポイントとなっている。

(硫酸浸出プロセスと塩酸浸出プロセスの比較)¹⁸⁾

塩酸浸出プロセスを、Fig.-4に示す。

0.1wt%U を含む鉱石を4720t/day で処理した場合の硫酸浸出プロセスと、塩酸浸出プロセスのコストは次の通りである。

イエローケーキ生成までのコストはH₂SO₄ 浸出法の方が安価である。

H ₂ SO ₄ 浸出法	\$ 89.0 ×10 ⁶
HCl 浸出法	\$ 115.0 ×10 ⁶

これに対し、H₂SO₄ 浸出プロセスに残渣処理（残渣中の²²⁶Ra をHCl で浸出し、その後に黄鉄鉱を除去する）を加えたならば、その処理に必要なコストは \$ 112.0×10⁶ であり、イエローケーキ生成までに要したコストと合わせると、最終的なコストは急激に増加する。

一方、HCl 浸出法は、そのプロセス中に²²⁶Ra の浸出と黄鉄鉱の除去が含まれているため、残渣処理に必要なコストを最小限に抑えることができる。従ってウラン浸出と残渣処理を終えた時点での総コストを比較すると、次の通りになる。

H ₂ SO ₄ 浸出法	\$ 201.0 ×10 ⁶
HCl 浸出法	\$ 171.6 ×10 ⁶

この結果に基づいて、U, ²³⁰Th, ²²⁶Ra 及び希土類の回収と黄鉄鉱処理に対応するHCl 浸出プロセスは、イエローケーキ生成までのプロセスなら現在のH₂SO₄ 浸出法より高価であるが、引き続き残渣処理を行った場合には、HCl 浸出法の方が安価であると述べている。

10. まとめ

主にカナダの文献を基に鉍滓及びウラン鉍石からのU, ^{226}Ra , ^{230}Th の処理法について事例の概要を紹介してきた。ウラン鉍石又は鉍滓からの U, ^{226}Ra , ^{230}Th の除去について湿式法による各種の浸出剤による試験が行われているが、鉍滓を無管理で処分することを目標とした残渣中の放射能濃度レベルに達したという報告例はなく未だ研究段階にある。また、研究は ^{226}Ra の除去を目的とした報告書が多く、その親核種である ^{230}Th の挙動についての詳細な研究報告は少ないことがわかった。文献調査した内容を基に、湿式法による除去プロセスを検討する上での主な留意事項を以下にまとめた。

1) 浸出剤による環境汚染対策

高濃度 (1 ~3M) の酸を必要とするために、汚染物質である塩素や硝酸陰イオンの環境への排出管理と著しいコストを要することから、廃液問題に対応する方法を検討しなければならない。

2) 試薬コストの低減化

高濃度 (1 ~3M) の酸を必要とするために、現在の H_2SO_4 浸出法よりコスト高となることから、浸出剤の回収リサイクルを検討しなければならない。

3) 対腐食性材の検討

塩素ガス、塩酸などはその腐食性が高いことから、建設にあたってはこの化学的性質を考慮した上で、材質を検討しなければならない。

今後、本研究を環境資源開発課で進めるにあたっての意義を次のように考えている。

世界のウラン鉍山は、現状の処理法で鉍滓管理の法律基準を十分満足しているが、今後法律基準が社会環境への影響に対してより厳しい目標値が設定される事態が予想されることから、従来の硫酸処理法に変わる新しい処理法の開発に取り組む必要がある。新しい処理法の開発として、湿式法によるウラン、ラジウムおよびトリウムの除去についてはすでに海外で多くの研究事例が報告されていることから、環境資源開発課では文献等で報告されていない処理技術である乾式法による処理プロセスの構築に向けた技術開発に取り組んでいる。ウラン、ラジウム及びトリウムの放射性核種の挙動を把握し、除去技術を確立するとともに経済性を考慮した上での放射能濃度の除去レベルの見通しを得ることが当面の課題と考えている。

現在のようにウラン価格が低いと、従来の硫酸浸出法にかわる手法を採用するプロジェクトはないであろう。しかし、鉍滓処理の法規基準が年々厳しくなると予想される現状からして、各鉍山は新たな処理法を開発せざるを得ない状況になるであろう。また、市場の経済性が良くなるとか、 ^{226}Ra の有効利用法が開発されるなどすれば、従来の処理法に変わる新たな処理法がクローズアップされてくるものと予想される。

文 献

1. M. アイゼンバット「環境放射能」—環境科学特論—1973
2. 恵 和子「天然放射性核種の分布」保健物理22 93~100, 1983
3. A. D. Ryon, F. J. Hurst, F. G. Seely., Nitric Acid Leaching and Other Significant Radionuclides from Uranium Ores and Tailings, 1977
4. I. Nirdosh., RADIUM IN URANIUM MILL TAILING — SOME OBSERVATIONS ON RETENTION AND REMOVAL, 1984
5. I. Nirdosh, M. H. I. Baird, S. V. Muthuswami, S. Banerjee., COEXTRACTION OF URANIUM AND RADIUM FROM ORE WITH FERRIC CHLORIDE, 1983
6. Havlik. B, Grafov. J, Nycova. B., Radium-226 liberation from uranium ore processing mill waste solid and uranium rocks into surface stream, 1968
7. Seeley, S. G., Problems in the separation of radium from uranium ore tailings, 1977
8. Levins, D. M., Ryan, R. K. Strong, K. P., Leaching of radium from tailings, 1978
9. M. Silver, J. E. Andersen., REMOVAL OF RADIUM FROM ELLIOT LAKE URANIUM TAILINGS BY SALT WASHING, 1979
10. A. Nixon, D. Keller., RADIUM REMOVAL FROM ELLIOT LAKE URANIUM-MILL SOLIDS BY EDTA LEACHING, 1983
11. I. Nirdosh, S. V. Muthuswami, M. H. I. Baird, C. R. Johnson., THE REDUCING — COMPLEXING TREATMENT FOR THE LEACHING OF RADIUM FROM URANIUM MILL TAILINGS, 1985
12. K. E. Haque, B. H. Lucas., Hydrochloric acid leaching of an Elliot Lake uranium ore, 1980
13. K. E. Haque, B. Ipekoglu., HYDROCHLORIC ACID LEACH OF AGNEW LAKE URANIUM CONCENTRATE, 1981
14. K. E. Haque., HYDROCHLORIC ACID LEACH OF RABBIT LAKE URANIUM ORE, 1981
15. K. E. Haque., CHLORINE-ASSISTED LEACHING OF KEY LAKE URANIUM ORE, 1981
16. K. E. Haque., Acid Chloride Leaching of Midwest Lake Uranium Ore, 1988
17. I. Nirdosh., FERRIC NITRATE LEACHING OF URANIUM AND RADIUM FROM URANIUM ORES, 1985
18. K. E. Haque, B. H. Lucas., MINI-PILOT-SCALE HYDROCHLORIC ACID LEACHING OF AN ELLIOT LAKE URANIUM ORES, 1986
19. K. E. Haque., AQUEOUS-CHLORINE LEACHING OF TYPICAL CANADA URANIUM ORES, 1982

Table-1 目標とする残渣中の放射能濃度レベル

	^{238}U (Bq/g)	^{226}Ra (Bq/g)	^{232}Th (Bq/g)
火成岩	0.048	0.048	0.048
土壌	0.01~0.05	—	0.007~0.048
カナダ粗製錬地域	—	0.037~0.111	—
目標値	—	0.56 *1 0.70 *2	—

*1 USEPA⁴⁾

*2 Brrowman⁴⁾

Table-2 硫酸浸出後の鉍滓処理

浸出剤	浸出法					浸出試料			処理後の残査			浸出率		
	濃度 M	L/S %	温度 °C	時間 H	段数	U (wt%)	²³⁰ Th (Bq/g)	²²⁸ Ra (Bq/g)	U (wt%)	²³⁰ Th (Bq/g)	²²⁸ Ra (Bq/g)	U (%)	²³⁰ Th (%)	²²⁶ Ra (%)
HNO ₃						0.015	11.9	33.670	0.0024	0.81	1.887	84	93	95
	3	33.0	70	5	2	0.006	3.26	24.716	0.0009	0.27	1.443	84	99	95
						0.016	15.3	22.533	0.0011	0.74	1.887	93	96	92
						0.007	4.92	26.492	0.0006	0.48	0.629	90	92	98
HCl	2	33.0	30	0.5	5	0.007	—	6.290	—	—	—	—	—	74
EDTA	0.04	33.0	22	1	1	—	—	12.060	—	—	1.110	—	—	85
EDTA Na ₂ S ₂ O ₄ KCl	0.04 0.04 1.0	6.25	20	1	1	0.003	—	12.062	—	—	0.958	—	—	92

Table-3 鉍石からの処理

1/2

鉍石	浸出剤	浸出法				浸出試料			処理後の残査			浸出率			
		濃度 M	L/S %	温度 °C	時間 H	段数	U (wt%)	²³⁰ Th (Bq/g)	²²⁶ Ra (Bq/g)	U (wt%)	²³⁰ Th (Bq/g)	²²⁶ Ra (Bq/g)	U (%)	²³⁰ Th (%)	²²⁶ Ra (%)
不明	HNO ₃	3	33.0	70	5	2	0.21	23.5	21.275	0.0006	0.31	1.406	99.7	99	94
							0.28	37.7	28.120	0.0008	0.74	2.294	99.7	96	93
							0.23	36.7	28.416	0.0007	0.74	0.629	99.7	98	98
Elliot Lake	HCl	44* ²	50.0	75	18	1	0.10	12.8	9.879	0.0004	0.67	1.665	99.6	96	85
							0.32	41.4	39.590	0.0016	1.18	1.554	99.5	97	97
							0.14	0.03 *	14.80	0.0027	0.007 *	0.740	96	81	91
Agnew Lake	HCl	66* ²	50.0	75	36	1	0.124	0.60 *	15.355	0.016	0.240 *	3.145	87	60	80
							0.016	0.24 *	3.145	0.010	0.170 *	2.590	92	72	83

鉱石	浸出剤	浸出法					浸出試料			処理後の残査			浸出率		
		濃度 M	L/S %	温度 °C	時間 H	段数	U (wt%)	²³⁰ Th (Bq/g)	²²⁶ Ra (Bq/g)	U (wt%)	²³⁰ Th (Bq/g)	²²⁶ Ra (Bq/g)	U (%)	²³⁰ Th (%)	²²⁶ Ra (%)
Rabbit Lake	HCl+KCl	88* ²	50.0	60	10	1	0.400	—	46.250	0.016	—	10.730	96	—	79
		66* ²	50.0	60	6	1	0.025	—	26.270	0.005	—	5.550	99	—	88
		2	50.0	50	2	2	—	—	5.920	—	—	3.330	—	—	93
Key Lake	Cl ₂ +HCl	23* ³	50.0	80	10	1	1.50	0.002*	193.10	0.0600	—	35.150	96	—	91
		44* ²	50.0	65	6	1	0.06	—	35.15	0.0076	—	7.400	99	—	96
Midwest	HCl	88* ²	50.0	70	4	1	1.80	—	217.00	0.0180	—	3.996	99	—	98
Elliot Lake	FeCl ₃	0.1	28.6	74	24	1	0.10	—	15.133	0.003	—	0.888	97	—	92
Elliot Lake	Fe(NO ₃) ₃	0.02	50.0	75	24	1	0.10	0.030*	14.00	0.030	—	0.925	97	—	93
	HCl	44* ²	50.0	75	4	2	0.08	0.038*	10.99	0.002	0.007*	1.110	98	85	93

* Th(wt/%)

*² Kg-HCl/tonne ore*³ Kg-Cl₂/tonne ore

Table-4 コスト比較

浸出剤のコスト比較

ウラン鉱石サンプル	硫酸浸出プロセス		塩素ガス吹き込み浸出プロセス	
	H ₂ SO ₄ * (Kg)	NaClO ₂ * (Kg)	Cost (\$)	Kg Chlorine* Cost (\$)
Elliot Lake	35.0	0.72	0.97	16.0 2.56
Bancroft	30.0	0.58	0.80	16.0 2.56
Rabbit Lake	78.0	2.80	2.61	28.0 4.48

* H₂SO₄: \$20.00 tonne⁻¹; Cl₂: \$160.00 tonne⁻¹; NaClO₂: \$380.00 tonne⁻¹ (Chem. Mfrk. R., 1980)

文献引用 K. E. HAGUE 1982 AQUEOUS-CHLORINE LEACHING OF TYPICAL CANADA URANIUM ORES

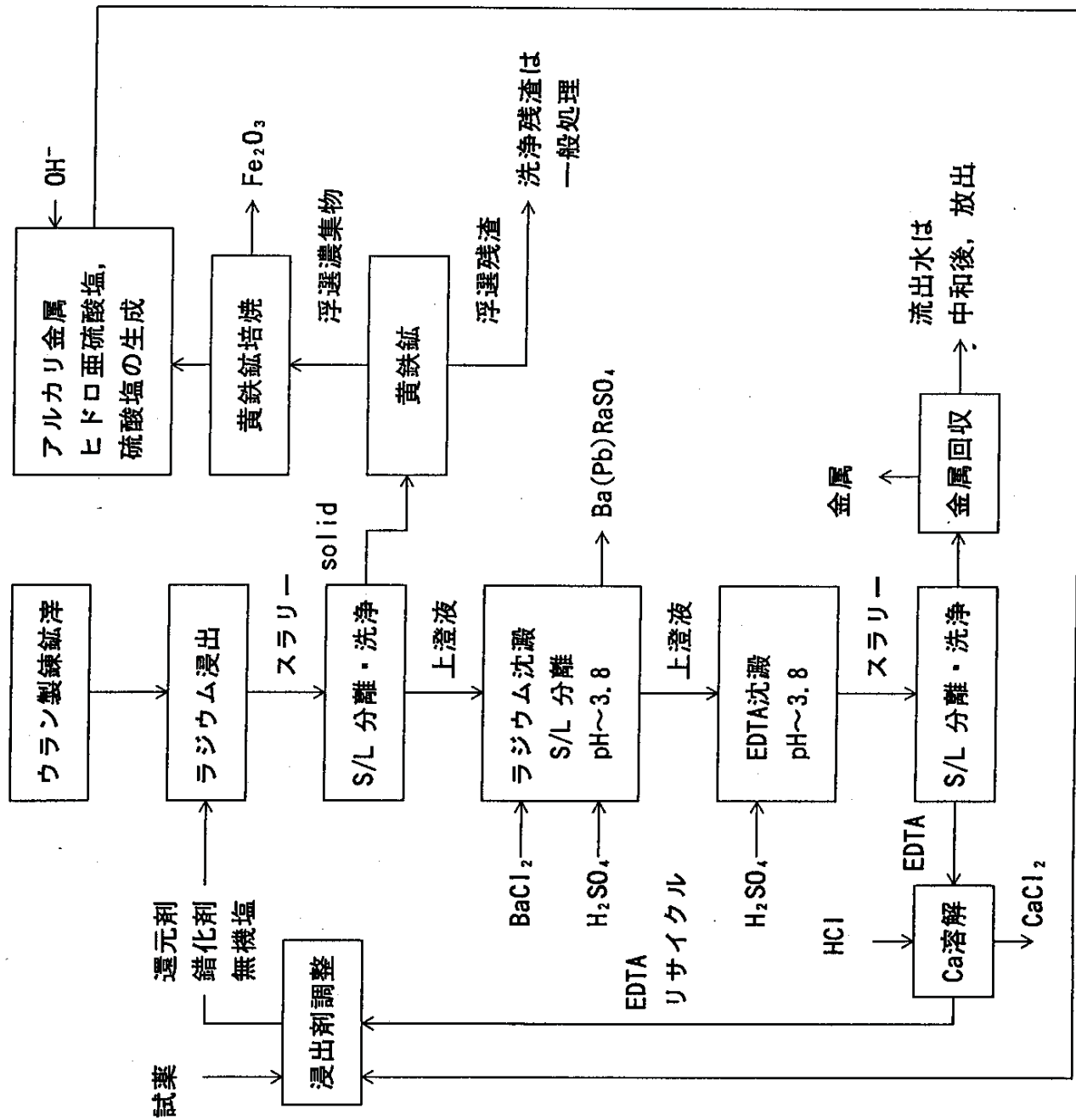


Fig.-1 EDTA による²²⁶Ra 除去フローシート

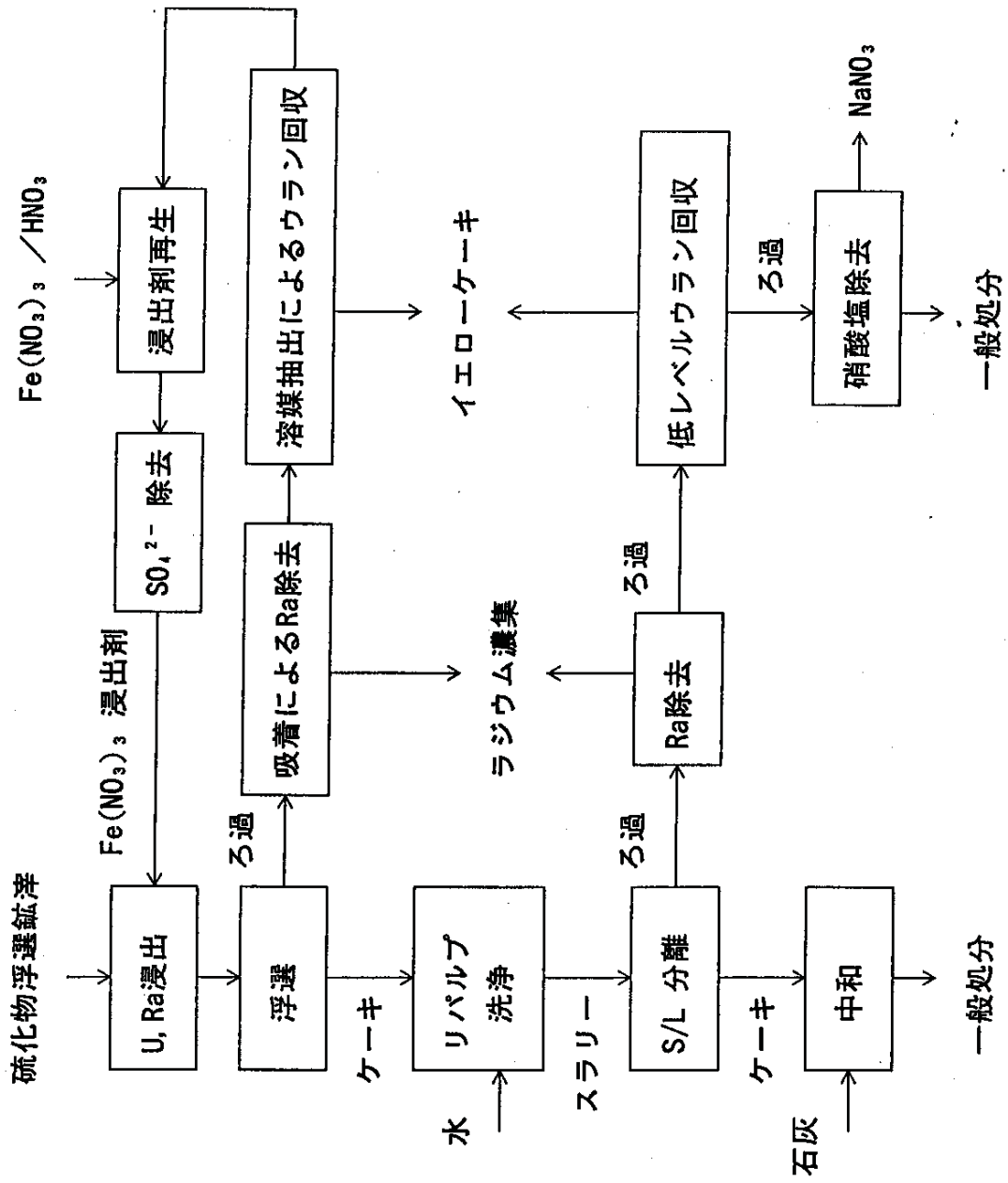


Fig.-3 Fe(NO₃)₃ によるU, ²²⁶Ra 除去フローシート

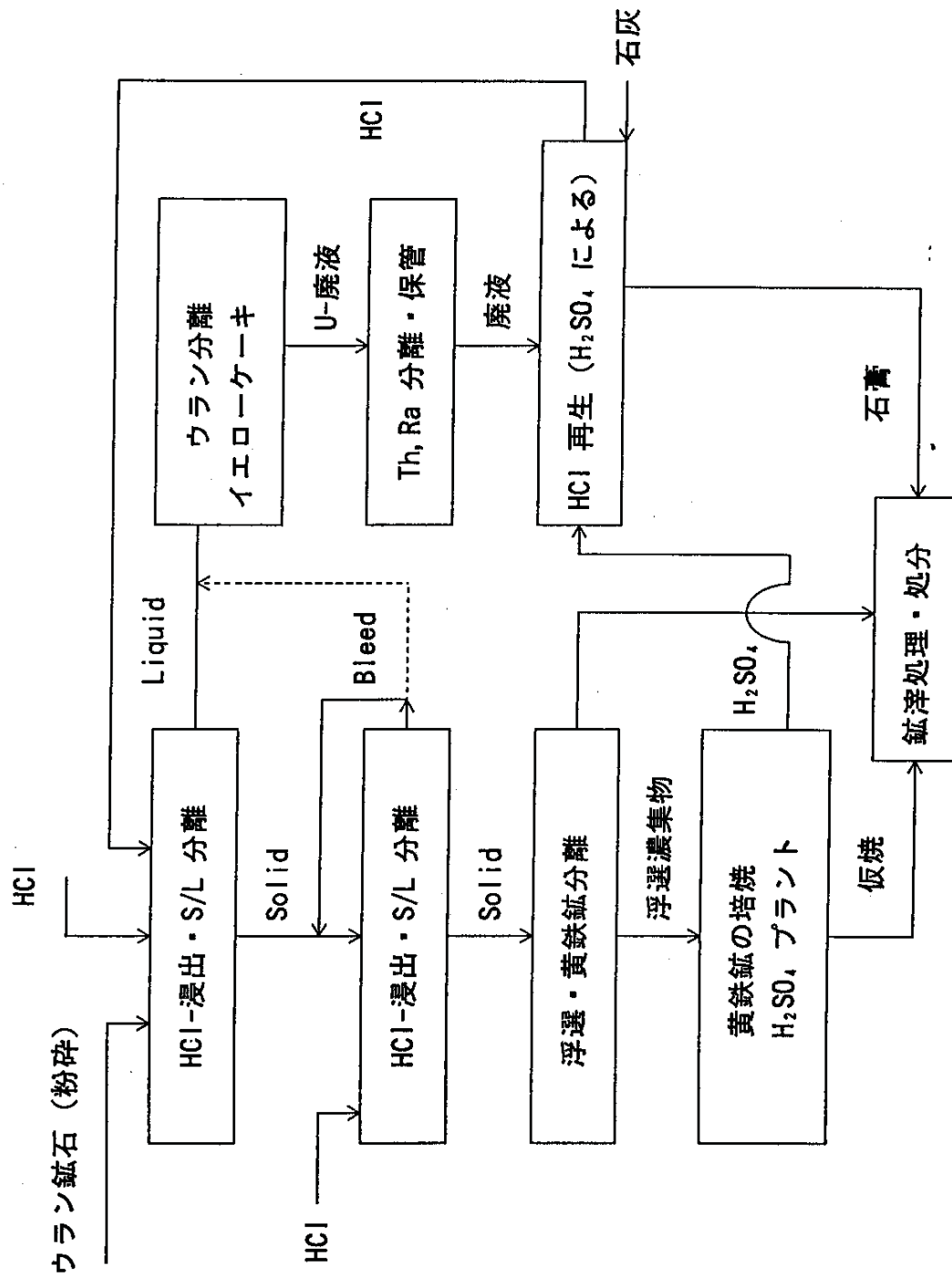


Fig. -4 ウラン鉱石からのHCl 浸出プロセス