

(11) リン鉱石の塩素処理によるウラン の揮発回収方法の研究 (第1報)

東京工業試験所

鈴木 篤

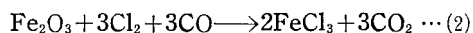
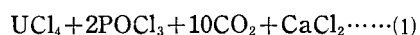
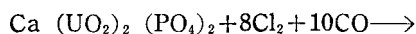
リン鉱石には既に知られているように0.01～0.02%前後の酸化ウラン (U_3O_8) が含有されている。一方本邦のリン鉱石の需要量は年間120万トンに達するので、そのウランの量は相当大きなものとなり本邦のようにその資源に望みの少ない国ではこれを軽視することはできない。リン鉱石からウランを回収する工業は未だ本格的操業とは認め難いながら、既にアメリカにおいて、一、二の工場で実施されている模様であり、わが国においても二、三カ所でその研究が開始されている。これらの処理法はほとんど総て硫酸処理によりリン酸を製造し、さらにこれから重過リン酸、硫リン安、その他の化成肥料を得る際の何処かの工程でウラン分を分離採取する方法である。すなわち、必ず一度リン鉱石をリン酸の形とし、このリン酸分とウラン分とを分離するのである。したがってリン鉱石から一度リン酸を造ってこれから肥料を造る場合には都合がよいが、リン鉱石のおもな用途である過リン酸石灰、溶成リン肥、焼成リン肥等の製造についてはこの処理法は不適當である。わが国においてはリン酸肥料の大部分は過リン酸石灰であり、続いて溶成リン肥で、重過リン酸、硫リン安等は生産も、需要も未だ微々たるものである。従ってこれら大量に処理される過リン酸石灰、溶成リン肥等の製造工程に大きな支障を来さないウラン回収

方法の確立が必要である。本研究はこの主旨に添ったきわめて簡単な方法である。

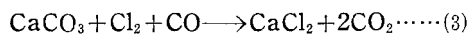
方法の概要

リン鉱石中のウラン分がどんな形で存在するかは未だ明らかではないが、恐らくは $Ca(UO_2)_2(PO_4)$ として存在し、しかも吸着型であるといわれ、物理選鉱は相当困難なものと考えられる。一方リン鉱石の主成分はリン酸カルシウム $Ca_3(PO_4)_2$ あるいはフッ素アパタイト $3[Ca_3(PO_4)_2] \cdot CaF_2$ であり、この外、各10%前後の炭酸カルシウム $CaCO_3$ 、ケイ酸 SiO_2 等を含有し、さらに1～2%の酸化鉄、アルミナ等を含有している。本研究の方法はリン鉱石を $600 \sim 900^\circ C$ に加熱して少量かつ低濃度の塩素と一酸化炭素の混合ガスで処理し、その中の鉄、ウラン分だけを揮発回収し、他の成分はそのまゝ残してリン酸肥料その他にしようとする方法である。

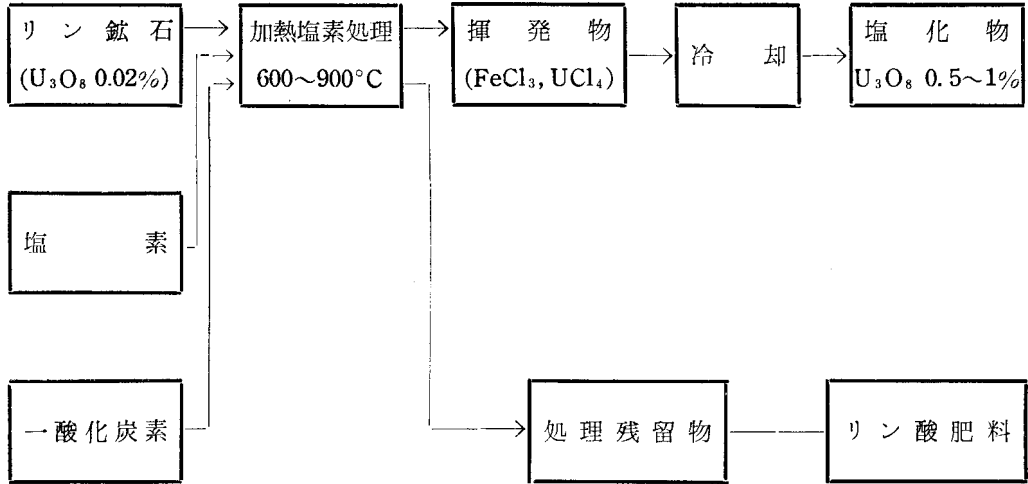
この際の化学方程式は



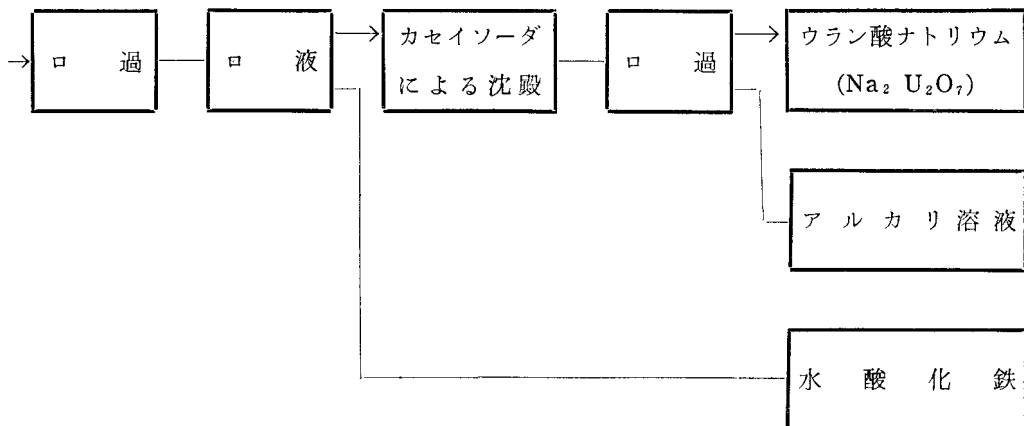
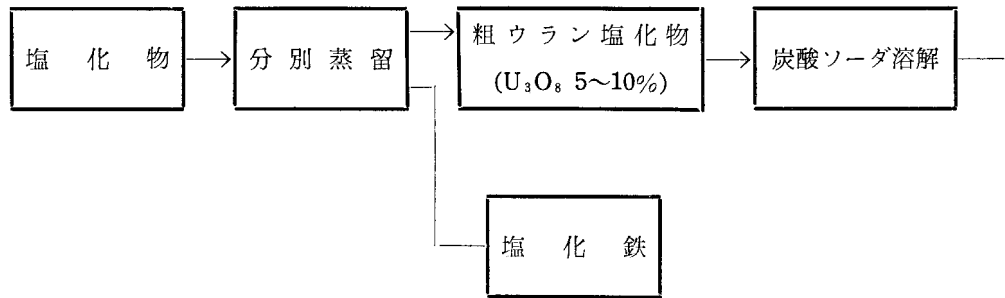
その外1部分は次のような変化をする。



しかしてその他の成分はそのまゝ残るように処理条件を選ぶのである。さらにこれを工程図で書けば



塩化物以後の精製については



必要により上記Na₂U₂O₇についてはさらに精製を行うのである。

(i) 試 料

試料としてはフロリダ産リン鈳石を用いた。

第1表に試料および参考試料の一般化学成分を、第2表に酸化ウラン含有量とカウント数を掲げた。

第1表 試料および参考試料の成分

試料番号	産地	水分 (%)	強熱減量 (%)	(SiO ₂) (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)
1	フロリダ	1.04	6.00	8.91	0.34	1.00	0.02	47.03	0.00	30.94
2	〃	1.72	3.77	4.67	0.78	0.78	0.00	48.13	0.00	36.34
3	〃	1.53	—	—	—	2.11	—	47.47	—	32.21
4	〃	0.90	—	—	—	1.86	—	47.35	—	31.35
5	フロリダ・コシア	—	8.84	7.01	1.04	0.68	0.21	47.54	0.01	31.66

第2表 試料のウラン含有量とカウント数

試料番号	ウラン含有量 U ₃ O ₈ (%)	カウント数 (Counts/min)
1	0.019	30.0
2	0.012	22.9
3	0.017	27.6
4	0.014	27.2
5	0.010	18.1

注1) 試料の多くは日産化学工業株式会社から分与されたものである。

注2) カウント数測定には東大教養学部の装置を借用した。

(ii) 実験装置および方法

塩素処理実験装置の、主要部分は塩素、炭酸ガス等のボンベ、一酸化炭素発生装置、塩素化炉、捕収フラスコ等で、その他は付属装置である。塩素化炉には外径40mm、高さ400mmの石英管を入れ、これにリン鉱石をつめて塩素処理を行った。

すなわち第1表1のリン鉱石(80mesh全通程度)を水でぬって0.5~1cmのブリケット状とし、これを乾燥して毎回100gずつ用いた。塩素は塩素ボンベから、一酸化炭素は炭酸ガスを約1000°Cに加熱した木炭層を通して造り、これを用いた。塩素処理によって得た揮発物は捕収フラスコに捕収し、後これ

を希塩酸で回収した。この際石英管の底部、フラスコとの接続管にも相当凝集物がたまるので、これも同様に溶解回収した。

回収した液についてウラン分を分析し、このウランとリン鉱石中の全ウランに対する百分率を求めてウランの回収率を算出し各実験について比較した。ウラン分析法は主として容量法を用い、時に重量法を併用して互にその精度を比較し、結果の検討に資した。一方塩素処理残留物のウラン含有量の測定、カウント数の測定等を行い更に結果を確めた。

(iii) 実験結果とその考察

第3表に塩素処理条件とウランの回収率との関係を掲げる。また第4表には塩素、一酸

化炭素の外にこれに窒素を加えて塩素をうすめて行った処理結果を掲げる。第3表の処理物のカウント数、ウラン回収率等により、塩素処理によってウランの大部分が揮発回収されることは明らかである。1時間処理の場合には800°C以上が回収率よく、2時間処理の場合には600°Cでも回収率は相当良好である。塩素の量を少なくしてゆくと一般にはウランの

第4表により窒素でうすめたガスを使ってゆくと、塩素量を落してもウランの回収率は減少しないことが確かめられている。特に実験24はリン鉱石100gに対し塩素3ℓしか使用していないが、ウランはほとんど完全に揮発回収されている。

なお第5表に第3表実験1～3の塩素処理物の全分析およびリン酸の溶率の測定結果を

第3表 塩素処理とウランの回収率

実験番号	リン鉱石量 (g)	塩素 (l/hr)	一酸化炭素 (l/hr)	処理温度 (°C)	処理時間 (hr)	ウラン回収率 (%)	処理物カウント数 (Counts/min)	処理物重量 (g)
1	100	9	9	600	1	26	22.3	97.0
2	"	"	"	700	"	10	26.7	94.8
3	"	"	"	800	"	—	14.3	96.0
4	"	"	"	850	"	95	15.9	95.3
5	"	"	"	900	"	79	13.8	95.8
6	"	"	"	600	2	84	14.9	98.0
7	"	"	"	700	"	78	17.2	97.6
8	"	"	"	800	"	69	—	97.5
9	"	"	"	850	"	96	16.0	99.3
10	"	"	"	900	"	77	17.1	98.0
11	"	4.5	4.5	800	1	84	—	96.6
12	"	"	"	850	"	57	—	97.2
13	"	"	"	900	"	64	—	97.0
14	"	3	3	800	1	33	—	98.2
15	"	"	"	850	"	58	—	97.3
16	"	"	"	900	"	58	—	96.8

回収率が悪くなるが、塩素量に比例しては悪くならないことが認められる。

掲げる。表によってリン鉱石はこの程度の塩素処理ではほとんど変化のないことは明らか

で、したがって塩素、リン等の損失は極めて少量であることは確かである。またリン酸の

ク溶化はこの処理だけでは十分でないこともわかるのである。

第 4 表 窒素でうすめた場合の塩素処理とウラン回収率

実験 番号	リン鉱石 (g)	塩 素 (l/hr)	一 酸 化 素 炭 (l/hr)	窒 素 (l/hr)	処理温度 (°C)	処理時間 (hr)	ウ ラ ン 回 收 率 (%)	処 理 物 量 (g)
21	100	4.5	4.5	9	800	1	80	96.4
22	"	"	"	"	850	"	83	97.0
23	"	"	"	"	900	"	97	97.0
24	"	3	3	6	700	"	102	97.0
25	"	"	"	"	800	"	74	97.0
26	"	"	"	"	850	"	63	95.5
27	"	"	"	"	900	"	52	97.0

第 5 表 リン鉱石塩素処理物の成分

試 料 成 分 %	フロリダリン鉱石	600°C/hr 処理物 (第 3 表 1)	700°C/hr 処理物 (第 3 表 2)	800°C/hr 処理物 (第 3 表 3)
強 熱 減 量	6.00	7.80	8.36	7.00
SiO ₂	8.91	8.61	9.03	8.78
Al ₂ O ₃	0.34	0.50	0.48	0.38
Fe ₂ O ₃	1.00	0.13	0.11	0.03
TiO ₂	0.02	0.01	0.006	0.002
CaO	47.03	48.30	46.25	46.09
MgO	0.00	—	—	—
T-P ₂ O ₅	30.94	32.01	31.57	32.08
合 計	94.24	97.41	95.81	94.37
C-P ₂ O ₅	10.32	16.26	12.75	11.16
P ₂ O ₅ ク 溶 率	33.2	50.7	40.2	34.8