

氏 名	高 田 眞 吾 たか だ しん ご
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1314 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 55 年 7 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	人形峠ウラン鉱石の湿式一貫製錬法に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 森山徐一郎 教 授 眞 嶋 宏 教 授 大 石 純

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は人形峠ウラン鉱石から原子炉級純度の六フッ化ウランを製造することを目的として、原鉱石の硫酸浸出、Amex 変換法による濃縮、塩化ウラニルの電解還元、四フッ化ウランの沈殿、脱水、六フッ化ウランへの転換の各工程からなる著者が開発した新しい方法についての基礎実験および工業化試験の結果をまとめたもので、序文および8章からなっている。

序文では昭和34年、Excer 法技術導入以降のわが国におけるウラン製錬研究の経緯をのべている。

第1章では、ウラン製錬に関する初期の操業方法をまとめ、それぞれの特徴について検討し、湿式法を主体とするこの開発研究を行うにいたった動機をのべ、さらに工業化の際に発生すると思われる問題点について考察している。

第2章では、人形峠地域のウラン鉱床は非酸化帯と酸化帯に大別出来、前者には4価のウランを含む人形石が、また後者には主に6価のウランを含むリンカイウラン石が存在しており、さらに鉱床の特徴としてウランはがれきや砂の隙間に微細な沈殿として晶出していることを明らかにした。つぎに硫酸浸出について、硫酸の使用量、濃度、浸出時間および温度、4価ウランの酸化条件、鉱石粒度に関する実験を行っている。浸出後のスラリーは鉱石中の粘土微粒子を含み汙過困難なため、シックナーによる向流デカンテーションによる固液分離の実験を行い、ウランを貴液中に回収するための条件を定めた。

上記の実験結果に基づき、ウラン品位0.2%の鉱石を用いて中規模装置による連続試験を行い、ウラン浸出率96%および固液分離における回収率97%以上が保証出来ることを明らかにした。

第3章では、Amex 変換法による浸出工程でえられた貴液中のウランの濃縮ならびに不純物除去に関する実験結果をのべている。まず貴液から3級アミンによるウラン抽出、有機相中の硫酸錯塩の塩酸による塩化ウラニルへの変換、水による逆抽出について詳細な実験を行い、さらに塩酸変換の際に過剰の塩素イオンがアミンと結合し、これが収率に変動をもたらすことを見出し、この除去方法を検討し Amex 変換工程の改善を行った。これらの実験結果により、ウラン濃度 1g/l の貴液から、ウラン濃度約 100g/l の塩化ウラニル溶液が99%の収率で定常的にえられることが中規模試験でも実証された。

ウラン鉱石中に含まれる不純物元素のうち、Ni, Mn, Cu, V について、アミン抽出と希硫酸洗浄における挙動を検討し、これらの条件と除染係数の関係を求め、これらが原子炉級純度まで除去しうることを明らかにした。また Mo については Amex 変換法による除去の限界を定めた。

第4章では、陽イオン交換膜を隔膜とした電解槽による塩化ウラニル溶液の塩化ウラナス溶液への還元試験の結果をのべている。

第5章ではフッ酸による塩化ウラナス溶液からの含水四フッ化ウラン沈殿の製造について記している。まず、著者が考案した実験装置について、その給液濃度、液温、滞留時間等の影響に関する検討を行い、直径50から100ミクロンの $UF_4 \cdot 1-1.2H_2O$ の結晶性沈殿をうることに成功し、さらに中規模装置による試験においても同様な結果がえられることを確認した。また、X線解析、走査型電子顕微鏡により沈殿の結晶構造と集合状態を、また熱天秤により脱水反応について検討した。また沈殿生成の際の不純物の挙動についても実験を行い、特に Mo はこの工程で約5000以上の除染係数で除去されることを見出した。

第6章では、 $UF_4 \cdot 1-1.2H_2O$ の脱水試験についてのべている。まず、脱水反応を速度論的に考察し、この沈殿の脱水は低温と高温の2段で行われ、また一次反応であることを認め、反応速度式を求めた。これより脱水の際に生成する UO_2 量についての理論式を導き、脱水条件の検討を行い、また基礎実験によりこれらの確認を行った。さらに、製品水分目標値0.01%までの脱水を中規模流動床炉で350°から380℃までの温度で行い、 UO_2 生成量を1%以下にとどめ得ることを明らかにした。

第7章では、六フッ化ウランへの転換に関する実験結果をのべている。フッ化炉には流動床炉を選び、回分式試験によりフッ化反応速度を熱伝導度セルを用いて測定したところ、この反応は0次反応であることがわかり、これより反応速度式を求めた。さらに、炉内操作温度に対するフッ素利用率を推定し、また、ガス線速度および処理能力とフッ素利用率との関係を検討して連続式反応試験を行い、転換率100%、フッ素利用率99.9%の好結果をえている。

第8章は総括および結論である。

論文審査の結果の要旨

わが国のウラン製錬は昭和34年に旧原子燃料公社東海製錬所において、米国オークリッジ国立研究所で開発された Excer 法を用いて開始された。一方、これと併行して人形峠ウラン鉱石を原料として、原子炉級ウラン化合物を製造する基礎研究が進められ、昭和39年からは人形峠製錬所において、工業化試験装置による検討が続けられ、PNC 法と呼ばれるわが国独自の技術が確立された。

本論文はこの開発研究に関して、著者が担当した基礎および中間工業試験の結果をまとめたもので、えられた主な成果はつぎのとおりである。

(1) 人形峠ウラン鉱石の推定埋蔵量はウランとして約2000トン、その平均品位は約0.05%である。著者はこのウラン鉱石について、地質鉱床学および鉱物学的な検討を行い、人形石ならびにリンカイウラン石の賦存状態の特徴を見出し、粉碎および硫酸浸出の条件を定めた。つぎに浸出後のスラリーは粘土微粒子を含み汙過が困難なため、著者が考案した装置によりシックナー向流デカンテーション法の実験を行い、さらにこの結果を中規模試験により確認し、1g/l のウランを含むほぼ透明な貴液をうることに成功した。

(2) 浸出工程でえた貴液中のウランを濃縮し、同時に随伴不純物を除去するため、Amex 変換法を採用し、その抽出条件を検討するとともに、変換後の有機相中の過剰の塩素イオンの除去等の工程を新たに加えることにより、ウラン濃度約 100 g/l の塩化ウラニル溶液を99%の収率で定常的にうることに成功した。また、Amex 変換法を改良することにより、Ni, Mn, Cu, V の除染係数の増大をはかり、原子炉級純度に到達できる条件を明らかにした。

(3) 陽イオン交換膜を隔膜に用いた電解槽で還元した塩化ウラナス溶液を用いて、四フッ化ウランの沈殿生成の研究を行い、直径50から100 ミクロンの沈殿をえた。この沈殿は沈降性、汙過性、脱水性ともに良好であり、また安定な結晶の集合体であるため、この沈殿工程において、Amex 変換工程では除去が困難である Mo が5000以上の除染係数で除去されることを見出した。

(4) $UF_4 \cdot 1-1.2H_2O$ の脱水について検討し、その結晶型と脱水温度およびそれらの速度について実験を重ね、水分含有量0.01%の無水フッ化ウランを UO_2 生成量1%以下でうる条件を中規模試験により明らかにした。さらに、六フッ化ウランへの転換についても速度論的検討を行い、流動床炉の操作条件とフッ素利用率との関係を求め、転換率、フッ素利用率とも99%以上の好成績をえた。

(5) さらに著者は、人形峠ウラン鉱石についての実験を行うとともに、資源の少ないわが国として、将来、処理の対象となると思われる外国産鉱石およびイエローケーキについても広範な検討を行い、上記の方法は、若干修正することにより、これらの原料にも適用しうることを明らかにした。

以上要するにこの論文は、人形峠ウラン鉱石を原料として、浸出、三級アミンによる濃縮、四フッ化ウラン沈殿、脱水、六フッ化ウランへの転換からなる一貫製錬法の開発についての基礎ならびに中間規模研究をまとめたもので、工業上は勿論学術上にも寄与するところが少なくない。

よって、この論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。