

2-2 ウラン探鉱，探鉱，製錬

1. はじめに

現在，わが国の原子力発電用軽水炉では，主に天然ウランが燃料として使用される。天然ウランは金属鉱物資源であるため，その生産には有望なウラン鉱床を探し出す探鉱，確保した鉱床を開発して鉱石を採掘し，鉱石の運搬までを行う採掘，及び鉱石中から目的物質を抽出，濃集，精製する製錬（製錬の前段階として選鉱プロセスを加える場合もある）の三つのプロセスから成る一般の金属鉱山の開発技術が適用できる。ただしウラン製錬の場合には，ウラン濃縮用原料となる六フッ化ウラン（ UF_6 ）の中間製品である四フッ化ウラン（ UF_4 ）を製造する工程も含まれる。以下に各プロセスを概説する。

2. ウラン探鉱

目的とする鉱床の賦存地域の特定を科学的に行うことを探鉱という。前節（2-1 世界のウラン資源とわが国のウラン調達）の第1表に示したように，ウランの探鉱では，商業規模の探鉱を目指し，既知情報の調査，地質鉱床概査，地質鉱床精査，企業化探鉱，及び企業化調査を段階的に進め，発見したウラン鉱床が開発の対象となるかどうかについて，総合的な観点から検討する。第1図にウラン探鉱・開発の流れを示す。

3. ウラン採掘

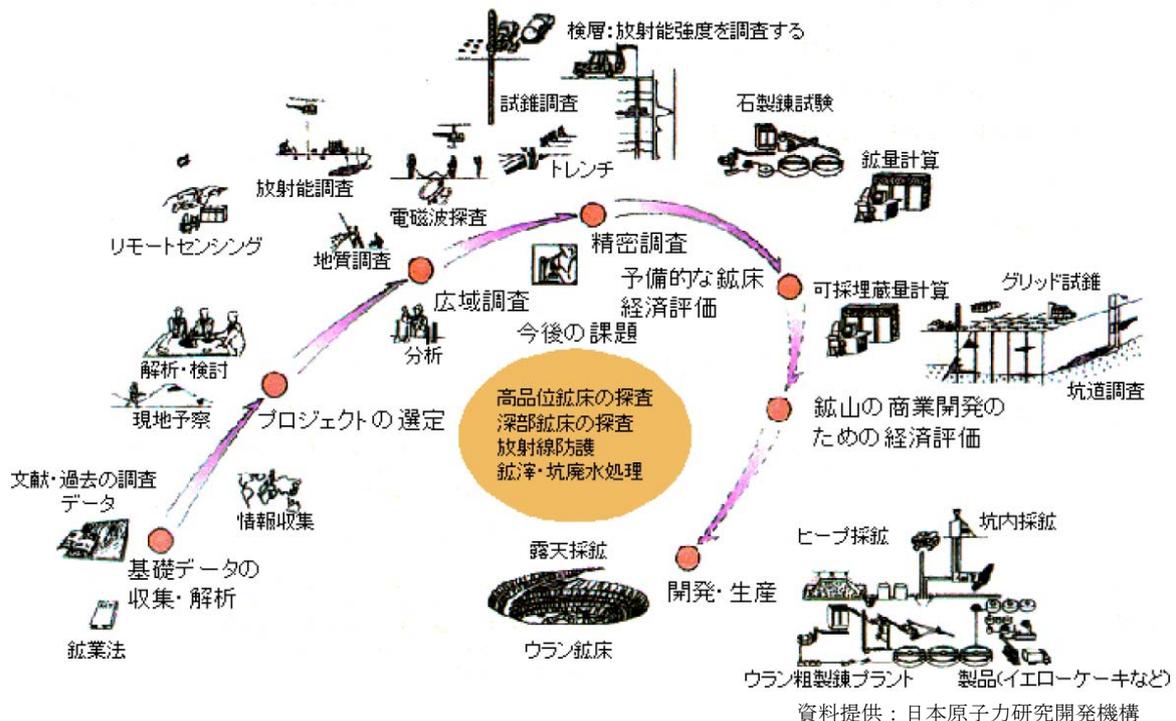
ウランの採掘を行うに当たっては，鉱床の形態，鉱石の性質，母岩の性質等に鑑みて，適切な採掘法を選択しなければならない。ウランの採掘法は，露天採掘法，坑内採掘法，及びインシチュリーチング法（*in situ leaching*，原位浸出法）に大別される。この内，露天採掘法と坑内採掘法は，通常の鉱山においてよくみかけられる採掘法である。一方，インシチュリーチング法は，ウラン，銅，一部の希少金属等の採掘に用いられている。採掘法の概要を以下に述べる。

3.1 露天採掘法（第2図参照）

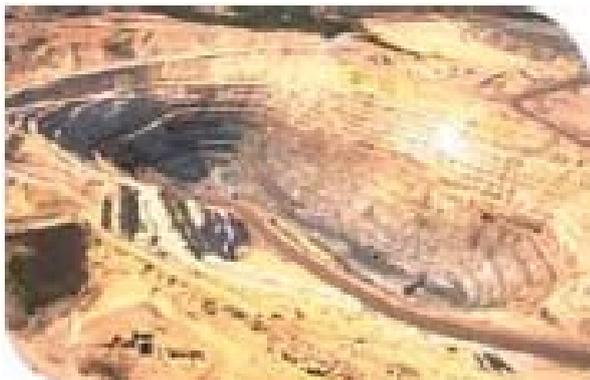
比較的浅い鉱床（150m以下）について，表土を取り除いて鉱石を採掘する方法である。露天採掘は，採掘後の埋め戻しが必要であり，跡地が捨石や製錬廃滓の処分利用される場合もある。

3.2 坑内採掘法（第3図参照）

経済性等の観点から，露天採掘法では採掘できない深部の鉱床に対する方法で，柱房式採掘法などの採掘技術が活用できる。ただし，換気性の悪い坑道内では，ウランやウラン系列元素の崩壊生成物に対する放射線被ばく管理，ラドンガスの濃度管理，ラジウムに関する管理等を行う必要がある。



第1図 ウラン探鉱・開発の流れ



資料提供： Cameco Corporation

第2図 キーレイク鉱山 (カナダ)
操業期間：1996-1998 (現在は粗製錬所)

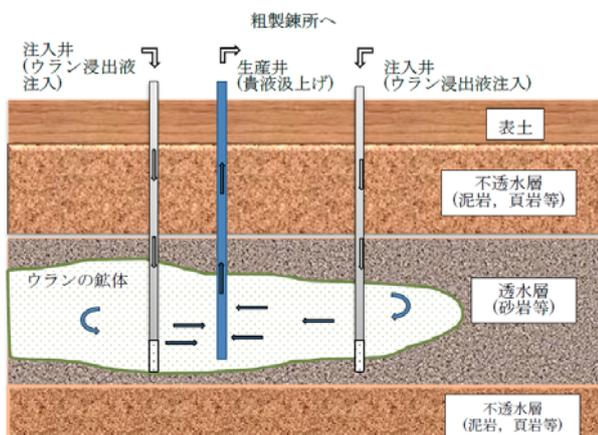


資料提供： Cameco Corporation

第3図 マッカーサーリバー鉱山 (カナダ)
世界最大のウラン鉱山：地下 640m

3.3 インシチュリーチング法

第4図に示すように、目的とする鉱床に井戸を掘削し、そこから浸出液[例えば硫酸(H_2SO_4)溶液、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)と炭酸水素ナトリウム($NaHCO_3$)の混合溶液等)を注入して、ウランを液中に溶解して回収する方法であり、上下が不透水層で挟まれた砂岩中のウラン鉱床等



第4図 インシチュリーチング法概略図

に適用できる。本法を導入することにより、ウラン鉱石の採掘、運搬、及び破碎・粉碎までの工程が不要となる。

4. ウラン製錬

ウラン製錬は、ウラン鉱石からウランを抽出し、これを濃集、精製して、 UF_4 に加工するまでの一連の操作を含む。一般的に、粗製錬と精製錬から成る。すなわち、ウラン鉱石を処理しウラン濃集物であるイエローケーキを生成させるまでの操作を粗製錬、イエローケーキを精製し UF_4 に転換するまでの操作を精製錬という。ウランの粗製錬を行う製錬所は、ウラン鉱山と同じ敷地内に併設され、ウラン鉱石の採掘からイエローケーキの生産までを一貫して行なっている場合が多い。ウラン製錬の概要を以下に述べる。

4.1 ウランの粗製錬 (第5図参照)

(1)破碎・粉碎工程

ウランの粗製錬は、採掘したウラン鉱石を、破碎・粉碎する工程から始まる。鉱石をジョークラッシャーやジャイロトリークラッシャー等により、製錬所の処理条件を満たす小粒塊に砕く(破碎工程)。破碎後、鉱石にアルカリ溶液や加熱水を添加し、ボールミルやロッドミルで0.12~1mm程度に粉碎する(粉碎工程)。この操作によりウラン鉱石中のウラン鉱物の浸出液に対する接触面積が増し、浸出効率が向上する。

(2)浸出工程

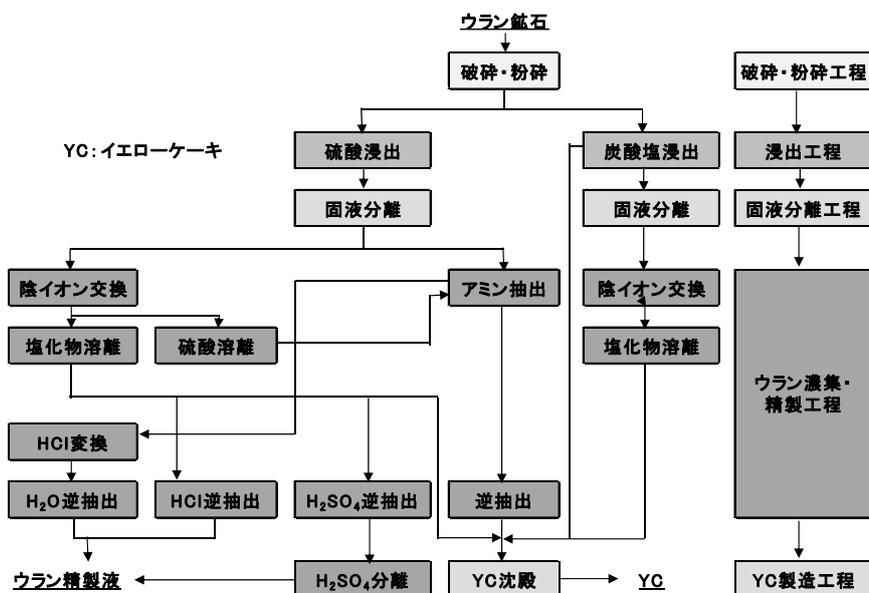
粉碎工程でスラリー状になった鉱石は浸出槽に送られる。同槽において、鉱石中のウランを酸(H_2SO_4)またはアルカリ(Na_2CO_3 と $NaHCO_3$ の混合液)溶液中に、40~100°Cで浸出する。ウランが浸出した液を「貴液」と呼ぶ。浸出液の選定は、対象とする鉱石中の炭酸カルシウム($CaCO_3$)含有量による。5~6%以上の $CaCO_3$ を含有する鉱石にはアルカリ溶液による浸出法が有利である。浸出槽を利用する方法の他にも、粉碎したウラン鉱石を野積みし、上部から浸出液を散布してウランを溶解させる方法(ヒープリーチング法)や、採掘法で述べたウラン鉱床から直接ウランを浸出させるインシチュリーチング法等がある。

(3)固液分離工程

浸出工程で得られた貴液中には、鉱滓が懸濁固体として含有されているので、貴液と鉱滓とを分離する必要がある。この操作を固液分離とよび、多段に組んだシクナヤろ過機で貴液から鉱滓を取り除く。処理後の鉱滓は、鉱滓ダムへ送られる。

(4)ウラン濃集・精製工程

鉱滓を取り除いた後の貴液から、イオン交換法、または溶媒抽出法で溶存する不純物が除去され、同時に溶液中のウラン濃度が高められ、ウラン精製液が得られる。通常、イオン交換樹脂として第4級アンモニウム型強塩基



第5図 ウラン粗製錬工程関連各種プロセスフロー

性イオン交換樹脂が、また反応器として固定床式反応器または移動床式反応器が使用される。ここで、反応器に充填したイオン交換樹脂が、動きを伴わずに貴液と接触する方式を固定床といい、反応器の上部から連続的にイオン交換樹脂を降下させ、向流または並流で貴液と接触させる方式を移動床という。溶媒抽出法は、利用する有機溶媒の種類によって、アミンを溶媒とするアメックス (Amex) 法とジアルキルリン酸を溶媒とするダペックス (Dapex) 法に分類される。反応装置としてミキサ・セトラや抽出塔が用いられる。

(5) イエローケーキ製造工程

ウラン精製液は製品沈殿槽に送られ、これに強塩基性物質やアンモニアを添加することにより重ウラン酸塩 ($(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ 等)が、または過酸化水素水 (H_2O_2)を添加することにより過酸化ウラン水和物 ($\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)が生成し、イエローケーキ (“ウラン精鉱”ともいう)として沈殿する (イエローケーキ沈殿工程)。イエローケーキはフィルタを用いて脱水後、重ウラン酸塩は100~500°C程度で、また過酸化ウラン水和物は100~300°C程度で、空气中で乾燥させる。なお、より高温で乾燥させることもある (乾燥工程)。乾燥したイエローケーキは、八酸化三ウラン (U_3O_8)を70~90wt%含有する製品となる。なお、イエローケーキを焙焼して U_3O_8 にする場合もある (焙焼工程)。

4.2 ウランの精製錬

ウランの精製錬には、湿式法、乾式法、及び湿式法と乾式法を組み合わせた方式が用いられる。これらの方式のプロセスフローを第6図に示す。

(1) 湿式法

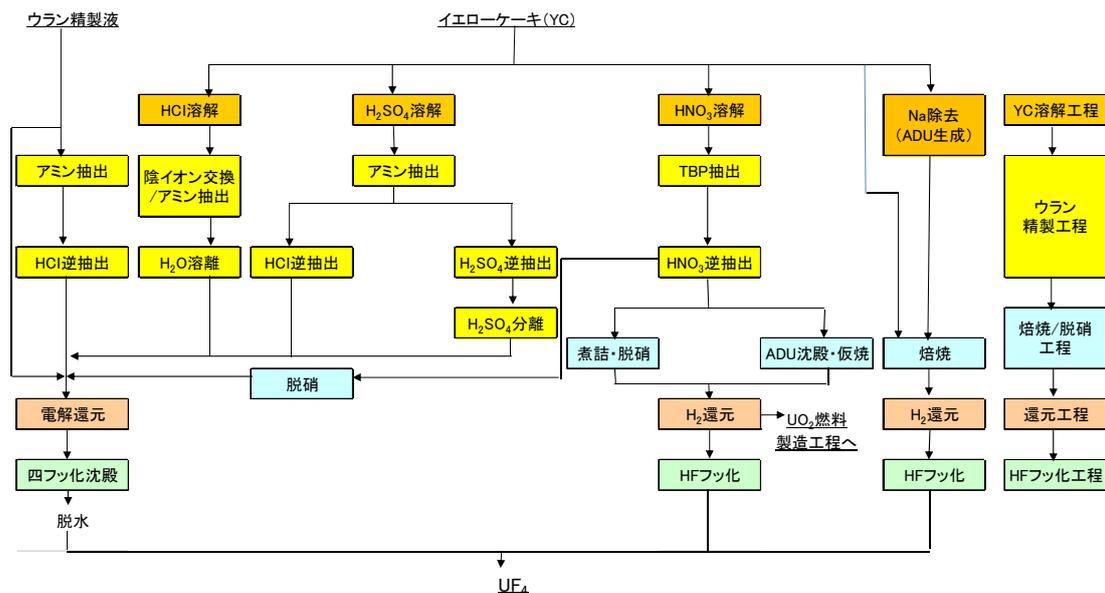
湿式法は、我が国が開発した独自の技術で、ウラン濃集・精製工程もプロセスの一部としており、湿式一貫製錬法、または開発した機関名 (動力炉・核燃料開発事業

団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)、現日本原子力研究開発機構)の略称から、通称「PNC法」とも呼ばれている。

PNC法は、次の5工程から成り立つ。

- ① イエローケーキ溶解工程：イエローケーキを硫酸に溶解し、硫酸ウラニル (UO_2SO_4) 溶液を製造する工程。ウラン精製液を直接処理する場合は本工程を必要としない。
- ② ウラン精製工程：3級アミンを溶媒とする溶媒抽出法で、ウラン精製液またはイエローケーキ溶解液の精製、及びウラン濃度調整を行う。抽出塔やミキサ・セトラを用いる。精製後の溶液中のウランの化学形態は、 UO_2SO_4 、または塩化ウラニル (UO_2Cl_2)。
- ③ 還元工程： UO_2SO_4 溶液、または UO_2Cl_2 溶液を電解還元槽に送り、ウランを電気化学的に還元する工程。還元後のウランの価数は6価から4価に変化し、硫酸ウラナス ($\text{U}(\text{SO}_4)_2$)溶液、または塩酸ウラナス (UCl_4)溶液が生成する。
- ④ HFフッ化工程： $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ 溶液、または UCl_4 溶液を50%フッ化水素酸 (HF)水溶液と約90°Cで反応させ、 UF_4 の沈殿を析出させる工程。反応槽は、繊維強化プラスチック (fiber reinforced plastics:FRP)製。HFとのフッ化反応により生成した UF_4 は、グリーンソルトとも呼ばれる非揮発性、非吸湿性の緑色の固体であり、ろ過、水洗後、熱風で付着水を除去する。
- ⑤ 脱水工程：付着水を取り除いた後の UF_4 は、流動床型反応炉 (以下、「流動床」という)を使用し、約350°Cで結晶水の脱水を行う。

PNC法は、パイロットプラント規模の実証試験までを行った実績がある。同法は、原料 (貴液またはイエローケーキ溶解液) から UF_4 までを液体で処理するため、ウランの工程間移送が容易であり、脱水工程以外は比較的低温 (100°C以下)で運転するため、装置の材質がFRP等の安価なもので済む、フッ化沈殿工程に不純物除去効果が



第6図 ウラン精製錬工程関連各種プロセスフロー

ある等の利点がある。ただし湿式工程の特徴として、廃液の発生量が多い。

(2)乾式法

乾式法は、米国で開発された方法であり、湿式法におけるイエローケーキ溶解工程と溶媒抽出工程が省略できる。すなわち、前処理したイエローケーキをまず水素還元し、不純物はUF₆転換時に同工程に組み込んだ精留塔で取り除く。乾式法の利点として、廃液の発生量が少ないことが挙げられる。乾式法は以下の工程から成る。

①イエローケーキ溶解工程：イエローケーキがナトリウム塩系化合物(Na₂U₂O₇)の場合、硫酸とアンモニアを添加して重ウラン酸アンモニウム((NH₄)₂U₂O₇)を生成させ、ナトリウムを除去する。

②焙焼工程：(NH₄)₂U₂O₇を焙焼してUO₃とし、粉碎・整粒する。

③還元工程：前処理したイエローケーキを水素ガスで二酸化ウラン(UO₂)に還元する工程。反応装置には、流動床またはロータリーキルンを用い、500～620℃で運転する。

④HFフッ化工程：流動床やロータリーキルン内で、UO₂をフッ化水素(HF)ガスと400～600℃で反応させ、UF₄にフッ化する工程。

(3)湿式法と乾式法の組み合わせ方式

商業規模の精製錬工場でも一般的に採用されている方法が湿式法と乾式法を組み合わせた方式であり、イギリス、フランス、カナダ等において実績がある。本方式の利点として、装置が単純で廃液量が少ないなどが挙げられるが、脱硝して得られるUO₃の反応性が悪い、UO₃が微粉化する場合がある等の問題点もある。以下の小工

程から成る。

①イエローケーキ溶解工程：イエローケーキを硝酸に溶解する工程。溶解後、イエローケーキは硝酸ウラニル(UO₂(NO₃)₂)溶液になる。

②ウラン精製工程：イエローケーキ溶解液(UO₂(NO₃)₂溶液)を溶媒抽出法によって精製する工程。溶媒としてリン酸トリブチル(tributyl phosphate, TBP)を用い、抽出塔やミキサ・セトラを使用する。

③焙焼/脱硝工程：精製したUO₂(NO₃)₂溶液を約300℃で加熱して硝酸イオンを取り除き、粒状のUO₃を製造する工程。脱硝法には、UO₂(NO₃)₂溶液とアンモニアを反応させてイエローケーキを生成し、これを熱分解してUO₃(U₃O₈の場合もある)を得る方法もある。

④還元工程：前記の(2)乾式法に準ずる。

⑤HFフッ化工程：前記の(2)乾式法に準ずる。

参考文献

1) IAEA(Ed.), “Manual on safe production, transport, handling and storage of uranium hexafluoride”, AEA (1994).
 2) 「高度燃料技術」研究専門委員会編, “最新核燃料工学”, (社会)日本原子力学会(2001).

日本原子力研究開発機構 天本一平
(2012年12月20日)