

受託研究報告書

本資料は、〇〇年〇月〇日付けで登録区分
変更する。

人形峠環境技術センター
環境保全技術開発部 管理課

液膜を利用した新製錬法の研究

平成 3 年 3 月

京都大学工学部冶金学教室

教授 真 嶋 宏

助教授 栗 倉 泰 弘

助 手 平 藤 哲 司

目 次

要 約	1
1 結 言	2
2 エマルション型液膜法及び含浸型液膜法による抽出機構の概略	3
3 含浸型液膜法及びエマルション型液膜法によるU(VI)の抽出	4
3-1 実験方法	4
3-1-1 試薬及び溶液の調製	4
3-1-2 エマルションの作製	5
3-1-3 含浸膜の作製	5
3-1-4 エマルション型液膜法による抽出実験	5
3-1-5 含浸型液膜による抽出実験	6
3-2 実験結果及び考察	7
3-2-1 含浸型液膜法によるMo(VI)抽出実験の一例	7
3-2-2 含浸型液膜法におけるMo(VI)の抽出速度に及ぼす 内部水相及び外部水相の攪拌速度の影響	7
3-2-3 液膜法におけるMo(VI)の抽出に及ぼす 内部水相の組成の影響	8
3-2-4 液膜法によるMo(VI)の抽出に及ぼす 抽出剤TNOA濃度の影響	9
3-2-5 液膜法におけるU(VI)の抽出に及ぼす浸出液中の その他の金属イオンの影響	9
3-2-6 エマルション型液膜法による Key Lake 鉱山産の ウラン鉱石浸出液からのU(VI)の抽出	11
3-2-7 エマルション型液膜法における回収した 有機相の繰り返し利用	12

4	エマルション型液膜法によるMo(VI)の連続抽出	13
4-1	実験方法	13
4-1-1	試薬及び溶液の調整法	13
4-1-2	エマルションの作製	13
4-1-3	回分式抽出実験	13
4-1-4	抽出塔による連続式抽出実験	14
4-2	実験結果及び考察	15
4-2-1	回分式抽出実験における内部水相の影響	15
4-2-2	抽出塔型実験装置を用いた連続式抽出実験	16
4-2-3	Mo(VI)の連続式抽出に及ぼす エマルションの流量の影響	17
4-2-4	抽出塔高さの影響	17
5	結 言	18
	参 考 文 献	20

要 約

動力炉・核燃料開発事業団より、液膜を利用した新しいU(VI)の湿式製錬法の開発を目的として、昭和63年度、平成元年度に引き続き、今年度も京都大学工学部冶金学教室の真嶋及び粟倉に研究依頼があった。

今年度は、ウラン鉱石浸出液からのU(VI)の回収・濃縮へのエマルション型液膜法の適用性を検討するため、TNOAを抽出剤とするエマルション型液膜法及び含浸型液膜法を用いてU(VI)抽出に及ぼす浸出液中のU(VI)以外のイオンの影響を検討するとともに、ウラン鉱石浸出液を用いた抽出実験も行った。また、エマルション型液膜法による連続抽出時の定常状態下でのデータを求めるための予備実験として、抽出塔型の抽出装置を用いて、U(VI)と抽出特性の類似しているMo(VI)の硫酸酸性水溶液からの連続抽出実験も行った。得られた結果は大略次の通りである。

内部水相に Na_2CO_3 水溶液を用いた含浸型液膜法によるMo(VI)の抽出においては、 Na_2CO_3 濃度あるいは内部水相のpHの変化は、Mo(VI)の抽出速度にはほとんど影響しなかった。また、 $0.01 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下のTNOA濃度範囲において、Mo(VI)抽出速度はTNOA濃度の増大と共に増大するが、TNOA濃度 $0.01 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上では、Mo(VI)抽出速度はTNOA濃度に依存しなかった。エマルション型液膜法によるU(VI)の抽出に及ぼすMo(VI)及びAs(V)の影響について調べた結果、外部水相中のMo(VI)の存在はU(VI)の抽出を妨害するが、As(V)の存在はU(VI)の抽出にほとんど影響しなかった。エマルション型液膜法による実際のU(VI)浸出液からのU(VI)の回収・濃縮への適用を検討するため、ウラン鉱石の浸出液からのエマルション型液膜法によるU(VI)の抽出について検討した。その結果、浸出液のpHが1.5程度であれば、抽出残液中のU(VI)濃度を $0.001 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 程度に下げることができた。また、エマルションの解乳化により回収した有機相は繰り返し利用時においても、U(VI)の抽出に対して十分な能力を示した。また抽出塔型の実験装置を用いてMo(VI)の連続抽出実験を行った結果、外部水相のMo(VI)濃度は、抽出時間120分程度までは時間の経過と共に徐々に減少するが、抽出時間120分以降ではほぼ一定値を示した。この時点でのMo(VI)抽出率は40%であった。

1 結 言

液膜法は従来の溶媒抽出法に比べ、抽出、逆抽出の工程が一段の操作で行え、また、抽出剤の使用量が少ない等の利点を有し、比較的低濃度の金属イオンを含む水溶液からの金属の回収・濃縮に適した方法として注目されている。液膜法はW/O/W型エマルションを利用するエマルション型液膜法と、ポリエチレン、テフロン等の多孔質固体膜に抽出剤を含む有機相を含浸させた含浸膜を用いる含浸型液膜法に大別できる。エマルション型液膜法は有機相-水相間の接触界面積が大きく抽出速度が大きいという利点を持つが、抽出時におけるエマルションの崩壊や抽出後エマルションを解乳化する必要がある等の問題点も有する。一方、含浸型液膜法は有機相-水相間の接触界面積が小さく実用化には工夫を必要とするが、液膜は安定で反応界面積の評価も容易であり、液膜を通しての物質移動に関する基礎的知見を得る目的に適していると思われる。

当研究室では昭和63年度より、動力炉・核燃料開発事業団の依頼により、硫酸酸性水溶液からのU(VI)の回収・濃縮へのエマルション型液膜法の適用を目指し、抽出剤としてトリ-n-オクチルアミン(TNOA)を用いるエマルション型液膜法によるU(VI)およびMo(VI)の溶媒抽出に関する研究を行ってきた¹⁻⁷。昨年度までの受託研究では、ミキサーセトラ型抽出槽を用いて、硫酸ウラニル及び硫酸を用いて作製した模擬液からのU(VI)の回分式抽出実験を行い、U(VI)の抽出特性に及ぼす種々の因子の影響、抽出時のエマルションの安定性、エマルションの解乳化及び解乳化後の有機相の再利用等について検討し、模擬液中のU(VI)濃度が $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (g/l)程度であればU(VI)の抽出は効率よく行えることを明らかにした。

今年度は、ウラン鉱石浸出液からのU(VI)の回収・濃縮へのエマルション型液膜法の適用性を検討するため、エマルション型液膜法によるU(VI)抽出に及ぼす浸出液中のU(VI)以外のイオンの影響を検討するとともに、ウラン鉱石浸出液を用いた抽出実験も行った。また、エマルション型液膜法による連続抽出時の定常状態下でのデータを得るための予備実験として、抽出塔型の抽出装置を用いて、U(VI)と抽出特性の類似しているMo(VI)の硫酸酸性水溶液からの連続抽出実験も行った。

2 エマルション型液膜法及び含浸型液膜法による抽出機構の概略

図2-1にエマルション型液膜法による溶媒抽出の工程を示す。まず抽出剤及び界面活性剤を含む有機相と、逆抽出液である内部水相とを混合しホモジナイザーを用いて攪拌乳化する。作製したW/O型エマルションを金属イオンを含む外部水相に接触させつつ攪拌し、外部水相中にエマルションを分散させる。外部水相とエマルションを接触させると、外部水相中の金属イオンは外部水相-有機相界面で抽出され、有機相液膜内を内部水相に向かって移動し、有機相-内部水相界面で逆抽出される。この際、内部水相の体積を外部水相に対し小さくすることにより金属イオンが濃縮される。適当な攪拌時間後、攪拌を中止し、エマルションと外部水相を分離し、さらにエマルションを解乳化して内部水相と有機相に分離する。このようにしてエマルションの解乳化により回収された有機相は新たなエマルションの作製に用いる。

図2-2に含浸型液膜の作製方法を示す。テフロン等の多孔質膜と抽出剤を含む有機相と接触させ、孔中に有機相を浸み込ませる。この後、膜を有機相外へ取り出しても孔中の有機相は毛管引力により安定に保持される。このようにして作成した含浸膜の一方の面を金属イオンを含む水相（外部水相）に、他方を逆抽出剤を含む水相（内部水相）に接触させると、エマルション法の場合と同様に金属イオンは膜中を通過して移動する。

本研究で用いたTNOAを抽出剤とするU(VI)及びMo(VI)の液膜法による抽出系の抽出反応機構を図2-3に示す。硫酸酸性のU(VI)及びMo(VI)を含む水溶液を外部水相とし、内部水相のpHを外部水相のpHより高く保てば、図に示した反応式に従い、外部水相-有機相界面で抽出されたU(VI)及びMo(VI)は膜内を移動し、有機相-内部水相界面でH⁺とともに内部水相に放出される。ここで遊離したTNOAは有機相-外部水相界面に戻り、繰り返し金属イオンを抽出する。

3 含浸型液膜法及びエマルジョン型液膜法によるU(VI)の抽出

昨年度までに報告したエマルジョン型液膜法によるU(VI)あるいはMo(VI)の抽出実験において、初期の抽出速度の大きさと最終的なU(VI)あるいはMo(VI)の抽出率は必ずしも一致せず、また抽出時間が長くなると抽出率がかえって減少するような現象も見られた。この原因としてエマルジョン型液膜法による抽出においては、抽出条件を変化させることによって界面での抽出、逆抽出の化学反応速度、液膜内での物質移動速度の他、抽出時のエマルジョンの分散性及び安定性等の物理的な条件が変化することが考えられる。従って、エマルジョン型液膜法における抽出過程を理解するためには界面での抽出速度とその他の物理的因子による影響を区別することが有効と思われる。この目的のためには、反応界面積を一定に保つことのできる含浸型液膜法を用いて抽出速度に及ぼす各種因子の影響を調べ、エマルジョン型液膜法による抽出実験の結果と比較検討することが有効であると思われる。

そこで本実験では、TNOAを抽出剤に用いる含浸型液膜法によって、U(VI)と化学的性質が似ており、扱いの容易なMo(VI)の硫酸酸性水溶液からの抽出を行い、既に得られているエマルジョン型液膜法での実験結果¹⁻⁷と比較することにより液膜法におけるMo(VI)の抽出挙動を詳しく検討した。また従来行ってきたエマルジョン型液膜法によるU(VI)の回収・濃縮に関する研究の発展として、U(VI)抽出に及ぼす浸出液中の他の金属イオンの影響について検討するとともに実際のU(VI)浸出液を用いた抽出実験も行った。

3-1 実験方法

3-1-1 試薬及び溶液の調製

本研究においては、抽出剤としてTNOAを、また界面活性剤としてはECA 4360J(エクソン化学社製)を用いた。これらの試薬は精製することなく、市販のケロシンで希釈し有機相として用いた。TNOAとECA 4360Jの構造式を表3-1に示す。外部水相として用いたMo(VI)水溶液及びAs(V)水溶液の調製にはそれぞれモリブデン酸ナトリウム及びヒ酸水溶液を使用した。また、カナダ国 Key Lake 鉱山産のウラン鉱石からの浸出液を用いた抽出実験も行った。浸出液の組成を表3-2に示す。その他の試薬

は、試薬特級のものを用いた。また、各種水溶液の調製には比抵抗 $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の脱イオン水を用いた。

3-1-2 エマルションの作製

あらかじめ所定の組成に調製した有機相と内部水相の合計体積が 80 cm^3 となるよう、内径 3.7 cm 、容積 100 cm^3 の円筒形ガラス容器にいれ、高速ホモジナイザー（特殊機化工業㈱製、TKオートホモミキサーM型）を用い攪拌乳化した。特に断わらない限り、ホモジナイザーの攪拌速度は 12000 rpm 、また乳化時間5分とし、有機相には $0.02 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ TNOA-2 wt% ECA 4360 J-ケロシン溶液 40 cm^3 、内部水相には $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液 40 cm^3 を用いた。

3-1-3 含浸膜の作製

内径 4.0 cm のプラスチック製円筒の下部にテフロン製の多孔質膜（フロン工業㈱製、FP-065：膜厚 80μ 、平均孔径 0.65μ ）を取り付け、円筒内に有機相を約 25 cm^3 入れる。この円筒容器を膜が水平になるように保持し、有機相をテフロン膜に含浸させる。この際、膜を通過して減少した有機相は適宜補充し、円筒内の有機相体積はほぼ一定に保った。特に断わらない限り、有機相としては $0.02 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ TNOA-ケロシン溶液を用い、含浸時間は6時間とした。

3-1-4 エマルション型液膜法による抽出実験

図3-1はエマルション型液膜法の抽出実験に用いた抽出槽及び攪拌翼を模式的に示したものである。抽出槽としては、ガラス製セパラブルフラスコを、また、攪拌翼にはテフロン製の二枚羽根のものを用いた。あらかじめ Mo(VI) 及び U(VI) 濃度と硫酸濃度を調整した供試液（外部水相） 400 cm^3 を恒温槽中に浸漬した抽出槽にいれ、所定温度に到達したのち、上部のサンプル口より漏斗を用いてエマルションを静かに注ぎ入れ攪拌を開始した。この時点をもって抽出実験の開始時刻とした。抽出条件は特に断わらない限り、温度 298 K 、攪拌速度 170 rpm 、内部水相、有機相及び外部水相の体積比、 $W_I / O / W_E$ は $1 / 1 / 10$ である。所定の時間毎に外部水相を 15 cm^3 採取し、サンプル

液中に混入しているエマルションを取り除くため、ろ紙（5A）で濾過した後分析を行った。サンプル液中のMo(VI)の分析はチオシアン酸ナトリウムを発色剤とする比色法で、U(VI)の分析は、その濃度が $0.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下の場合には過酸化水素を発色剤とする比色法で、また $0.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下の場合にはチオシアン比色法で行った。なお、抽出率は次式によって決定した。

$$\text{抽出率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{外部水相中の残留 U(VI)濃度}}{\text{外部水相中の初期 U(VI)濃度}} \right) \times 100$$

本実験で用いた解乳化装置の模式図を図3-2に示す。装置本体は、ガラス製分液漏斗の下部に断面 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 、長さ 5 cm の角形ガラス管を継ぎ足し、この中央部に電極として面積 1 cm^2 の2枚の白金板を電極間距離が 1 cm となるように互いに平行に取り付けたものである。この電極は、高電圧発生装置（ノイズ研究所製 ESS-625S）に接続されている。本実験で使用した高電圧発生装置は充電方式で所定の電圧（ 25 kV 以下）を、所定のパルス間隔（ $0.6 \sim 10 \text{ s}$ ）で高電圧を発生させることが出来る。

エマルションの解乳化実験は、以下のように行った。すなわち作製したエマルションを、ガラス容器の上部の口よりガラス棒を用い静かに注ぎ入れた後、電極間に直流の静電気高電圧をパルス状に印加した。エマルションが解乳化すると、水相は下部に、有機相は上部に分離するので、エマルションと解乳化により生じた水相との界面が常に白金電極の下端より 5 mm 下になるように、コックを調整して解乳化により生じた水相を下部の取り出し口より連続的に回収した。本研究では、解乳化時の印加電圧 15 kV 、パルス間隔 0.6 s とした。

3-1-5 含浸型液膜による抽出実験

図3-3は含浸型液膜法の抽出実験に用いた抽出槽を模式的に示したものである。この装置は、下部に含浸膜を取り付けた内径 4.0 cm のプラスチック製円筒と内径 8.0 cm のプラスチック製円筒型容器よりなる。内側の容器に逆抽出液である内部水相を入れ、あらかじめMo(VI)あるいはU(VI)濃度と硫酸濃度を調整した外側の円筒内の供試液（外部水相）中に浸漬する。この装置全体を恒温槽中に浸漬して所定温度に保持し、両水相を攪拌翼及びマグネティックスタラーで攪拌しながら抽出実験を行った。なお、内部水相及び外部水相の

体積はそれぞれ 25 cm^3 及び 250 cm^3 とした。

3-2 実験結果及び考察

3-2-1 含浸型液膜法によるMo(VI)抽出実験の一例

有機相に $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ TNOA-ケロシン溶液、内部水相には $2 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液、外部水相には $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ Mo(VI)- $33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液を用い、含浸型液膜法によるMo(VI)の抽出実験を行った。内部水相及び外部水相のMo(VI)濃度の経時変化を図3-4に示す。内部水相のMo(VI)濃度は時間の経過とともに直線的に増大し、外部水相のMo(VI)濃度は時間とともに直線的に減少した。実験開始後 133 ks 経過した時点の内部水相及び外部水相のMo(VI)濃度は、それぞれ、 $4.26 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 及び $0.575 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ であり、含浸型液膜法によりMo(VI)の濃縮が起きていることがわかる。また両相のMo(VI)濃度より計算される内部水相のMo(VI)増加量及び外部水相のMo(VI)の減少量は、それぞれ 0.107 g 及び 0.106 g であり、良好なマスバランスを示し、液膜を通してのMo(VI)移動は順調に進行している。以後、含浸型液膜法による抽出実験の結果は内部水相のMo(VI)濃度の経時変化の直線の傾きと、膜と水相の接触界面積より算出した抽出速度を用いて示す。

3-2-2 含浸型液膜法におけるMo(VI)の抽出速度に及ぼす

内部水相及び外部水相の攪拌速度の影響

有機相に $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ TNOA-ケロシン溶液、内部水相には $1.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液、外部水相には $1.0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ Mo(VI)- $33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液を用い、内部水相の攪拌速度を $50 \sim 200 \text{ rpm}$ の範囲で変化させて含浸型液膜法によるMo(VI)の抽出実験を行った結果を図3-5に示す。内部水相の攪拌速度を変えてもMo(VI)の抽出速度に影響はみられなかった。また図3-6に同じ抽出条件下で外部水相の攪拌速度を変化させて含浸型液膜法によるMo(VI)の抽出実験を行った結果を示す。攪拌速度を $200 \sim 600 \text{ rpm}$ の範囲で変化させても、Mo(VI)の抽出速度に影響はなかった。従って以後の実験においては、内部水相及び外部水相の攪拌速度をそれぞれ 100 rpm 、 400 rpm とした。

3-2-3 液膜法におけるMo(VI)の抽出に及ぼす

内部水相の組成の影響

既に得られているエマルジョン型液膜法によるU(VI)及びMo(VI)の抽出実験の結果によると¹⁻⁵、 Na_2CO_3 水溶液が内部水相として最も適していた。また先に示した反応式からも明らかのように、TNOAで抽出したMo(VI)の逆抽出反応は内部水相のpHが高いほど容易に進行すると考えられる。そこで、内部水相中の Na_2CO_3 濃度及びpHのMo(VI)抽出速度に及ぼす影響を調べた。有機相に $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ TNOA - ケロシン溶液、外部水相には $1.0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ Mo(VI) - $33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液を用い、内部水相の組成を変えて含浸型液膜法によるMo(VI)の抽出実験を行って得られた抽出速度を表3-3に示す。内部水相の Na_2CO_3 濃度及びpHを変化させてもMo(VI)の抽出速度に大きな影響はみられなかった。このことは、この条件下での含浸型液膜法によるMo(VI)の抽出においては内部水相-有機相界面での逆抽出反応が抽出の律速段階ではないことを示唆している。

一方、図3-7に上記の含浸型液膜法による抽出実験と同組成の外部水相、有機相及び内部水相を用いてエマルジョン型液膜法によるMo(VI)の抽出実験を行って得られた結果を示す。エマルジョン型液膜法における初期抽出速度は内部水相に $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液を用いた場合、他よりやや大きな速度を示すが、その他の内部水相の組成においては抽出速度にあまり大きな差はない。このことは、先に示した含浸型液膜法による結果を合わせ考えると、 $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液を内部水相として用いた場合その密度が大きいためエマルジョンの密度も大きくなり、同じ攪拌条件で抽出実験を行うとエマルジョンの分散性が良い結果、反応界面積が増加し、見かけの抽出速度が増大したと考えられる。一方、実験後半の抽出率については、内部水相として $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 - $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaOH 水溶液を用いた場合、他に比べMo(VI)抽出率は著しく小さくなっている。このことは、内部水相として $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 - $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaOH 水溶液を用いると、エマルジョンが不安定になり抽出時間の経過とともにエマルジョンの崩壊が著しくなったためと考えられる。以上のことより、エマルジョン型液膜法においては内部水相組成を決定する際には、抽出速度よりもむしろエマルジョンの安定性に留意する必要があると思われる。

3-2-4 液膜法によるMo(VI)の抽出に及ぼす

抽出剤TNOA濃度の影響

内部水相には $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液、外部水相には $1.0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Mo(VI)} - 33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用い、有機相中の抽出剤TNOA濃度を $0.002 \sim 0.05 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の範囲で変化させて含浸型液膜法によるMo(VI)の抽出実験を行った。図3-8はMo(VI)抽出速度のTNOA濃度依存性を示したものである。 $0.01 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下のTNOA濃度においては、TNOA濃度の増大に伴いMo(VI)の抽出速度は増大しているが、 $0.01 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上の濃度ではMo(VI)の抽出速度はTNOA濃度の変化に依存せず一定の値となっている。これは、含浸型液膜法による抽出では有機相-水相界面積が小さくTNOA濃度が $0.01 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上になると界面のTNOA濃度が飽和に達しているためと考えられる。

一方、上記の含浸型液膜法による抽出実験と同じ抽出条件のもとで、有機相中の抽出剤TNOA濃度を変化させエマルジョン型液膜法によるMo(VI)の抽出を行った際のMo(VI)の抽出速度曲線を図3-9に示す。TNOA濃度が $0.002, 0.004, 0.02, 0.05$ 及び $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ と増大するにつれて、初期抽出速度は増大している。これは、含浸型液膜法による抽出においてTNOA濃度 $0.01 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上において、Mo(VI)の抽出速度がTNOA濃度にほとんど依存しなかったこととは異なる傾向である。これは含浸型液膜法に比べてエマルジョン型液膜法においては有機相-水相界面の面積がはるかに大きく、そのため有機相本体のTNOA濃度がより高濃度になっても界面におけるTNOA濃度が飽和せず、その結果有機相のTNOA濃度の増大とともにMo(VI)の抽出速度も増大するためと考えられる。

3-2-5 液膜法におけるU(VI)の抽出に及ぼす浸出液中の

その他の金属イオンの影響

塩基性抽出剤であるTNOAを用いた場合、U(VI)浸出液中の不純物イオンのうち水溶液中で陰イオンとして存在するMo(VI)あるいはAs(V)がU(VI)の抽出に影響を与える可能性が考えられる。そこでまず、含浸型液膜法を用いてU(VI)、Mo(VI)、As(V)及び SO_4^{2-} の抽出速度を調べた。外部水相に $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ U(VI)} - 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ As(V)} - 33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水

溶液を用いてU(VI)、As(V)及び SO_4^{2-} の抽出速度を、また外部水相に $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ Mo(VI) - $33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液を用いてMo(VI)の抽出速度を決定した。いずれの場合も内部水相には $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液を用いた。得られた結果を表3-4示す。表より明らかなようにU(VI)の抽出速度はMo(VI)の抽出速度の約 $1/2$ であり、As(V)の抽出速度より2桁程度大きい値を示す。また SO_4^{2-} の抽出速度はU(VI)のその6倍以上大きい。図2-3に示したU(VI)の抽出反応式から明らかなように、抽出されるU(VI)は SO_4^{2-} 錯体であり、U(VI)の抽出にともない SO_4^{2-} も抽出される。ただし、この反応式から予想されるU(VI)/ SO_4^{2-} のモル比は $1/3$ であり、本実験で得られた抽出速度の比より大きい。これらのことより外部水相中の SO_4^{2-} イオンはU(VI)の抽出にともなって抽出される他、 SO_4^{2-} イオンそれ自身としても抽出されていることがわかる。

一方、エマルジョン型液膜法についても同様にU(VI)抽出に及ぼすMo(VI)及びAs(V)の影響を調べた。 $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ U(VI) - $33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液にMo(VI)あるいはAs(V)濃度が $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ になるようにそれぞれモリブデン酸ナトリウムあるいはヒ酸水溶液を添加した水溶液を外部水相として用いて抽出実験を行った。使用した内部水相は $2 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液である。得られた結果を図3-10に示す。図より明らかなように、Mo(VI)を添加した場合は、無添加の場合に比べU(VI)の抽出率は著しく低下している。また、U(VI)とともに抽出されるMo(VI)の抽出率はU(VI)のそれよりも高く、Mo(VI)の抽出とU(VI)の抽出が競合している。一方、As(V)を添加した場合のU(VI)の抽出率はAs(V)無添加の場合とほとんど同様で、As(V)はU(VI)の抽出にほとんど影響を与えない。また、図には示さなかったが外部水相中のAs(V)濃度は抽出実験中ほとんど変化せず、As(V)はほとんど抽出されていなかった。これらの結果は含浸型液膜法を用いた抽出実験より求められた抽出速度から予想される結果とよく対応している。ただし、As(V)抽出速度はU(VI)のそれに比べて小さく、外部水相中のAs(V)の存在はU(VI)の抽出に影響を与えないものの、回収される内部水相中の不純物としてのAs(V)の存在には注意を払う必要がある。

この他、Key lake 鉱山産のウラン鉱石浸出液に多く含まれるFeおよび

Niについても同様の抽出実験を行ったが、これらの金属イオンの存在はU(VI)の抽出率にほとんど影響を与えなかった。このことはこれらの金属イオンが硫酸水溶液中で陽イオンとして存在することから考えて当然の結果と考えられる。

3-2-6 エマルジョン型液膜法による Key Lake 鉱山産の ウラン鉱石浸出液からのU(VI)の抽出

昨年までの研究により、エマルジョン型液膜法はU(VI)濃度 $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 程度の浸出液からのU(VI)の回収に適していることが判っている¹⁻⁵。そこで表3-2に示した Key lake 鉱山産のU(VI) 鉱石浸出液を約8倍希釈しU(VI)濃度を約 $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ として、抽出実験を行った。これは、より低品位のU(VI) 鉱石からの浸出液を用いた抽出実験を模したものである。まずエマルジョンの内部水相として $2 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液を用いてU(VI)の抽出実験を行ったところ、抽出時間10分で浸出液(外部水相)中のU(VI)濃度は $0.027 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ まで減少しU(VI)抽出率は97%に達するものの、抽出後エマルジョンと浸出液との分相性が悪く、エマルジョンの膨潤も著しかった。これは浸出液の密度が小さくエマルジョンとの比重差が小さいためと考えられる。そこで、内部水相の Na_2CO_3 濃度を $1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ としエマルジョンの比重を小さくし抽出実験を行ったところ、浸出液とエマルジョンの分相性は良好であり、以下に示すような抽出結果を得た。浸出液の抽出前及び抽出時間10分における外部水相中の各種イオンの濃度並びに10分抽出後エマルジョンを解乳化して得られた内部水相中の各種イオンの濃度を表3-5に示す。抽出時間10分で外部水相中のU(VI)濃度は $0.073 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ まで減少し、U(VI)抽出率は92%であった。なおU(VI)及びAs(V)以外の金属イオンについては、抽出前後で外部水相中の濃度に有為な差は認められなかった。一方、抽出実験後回収したエマルジョンを解乳化し得られた内部水相中のU(VI)濃度は初期の外部水相のU(VI)濃度に比べ約8倍に濃縮されており、またAs(V)濃度については元の浸出液に比べ1/4程度に減少している。なお、本実験で用いた Key Lake 鉱山産のウラン鉱石の浸出液中のMo(VI)濃度は低く、Mo(VI)はほとんど抽出されなかった。また内部水相中にFeの存在が認められるが、これは外部水相の機械的巻き込みによるものと思われる。

る。

U(VI) の溶媒抽出工程においては、最終的な抽出残液中の U(VI) 濃度は 0.001 kg m^{-3} 程度であることが望まれる。そこで、抽出残液中の U(VI) 濃度をさらに下げするため、上記の抽出実験で得られた抽出残液を外部水相として、新たに作製したエマルションを用いて抽出実験を行った。その結果抽出時間 10 分における外部水相中の U(VI) 濃度は $0.022 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ となり、U(VI) 抽出率は 69% と一度目の抽出に比べて低かった。この原因としては表 3-5 に示すように、一度抽出工程を経たことにより U(VI) とともに H_2SO_4 が抽出され外部水相の pH が上昇しており、このため抽出反応の駆動力が小さくなったことが考えられる。そこで、一度抽出工程を経た外部水相に H_2SO_4 を添加し pH を 1.5 とした後二度目の抽出を行った。その結果、外部水相中の U(VI) 濃度は $0.0016 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ となり U(VI) の抽出率は 98% に達した。このように抽出残液に H_2SO_4 を添加し pH を調整することにより抽出残液の U(VI) 濃度を $0.001 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 程度まで下げることが出来る。

3-2-7 エマルション型液膜法における回収した

有機相の繰り返し利用

エマルション型液膜法による抽出操作を連続的に行うには、解乳化によって回収した有機相を用いて再びエマルションを作製し、繰り返し抽出工程に供する必要がある。このような回収した有機相の繰り返し使用に関して、昨年度、界面活性剤として ECA 4360 J を用いれば有機相を繰り返し使用しても、エマルションの抽出能の劣化は認めらず、有機相の繰り返し使用は可能であることを報告している。そこで今回は有機相の繰り返し使用が、種々の元素を含む実際の浸出液に対しても可能かどうか検討した。すなわち Key Lake 鉱山産のウラン鉱山浸出液を 8 倍希釈した液に対して、回収した有機相を用いてエマルションを作製し U(VI) の抽出実験を行った。得られた結果を表 3-6 に示す。表中の No. は有機相の使用回数を示す。2 回目の有機相の繰り返し使用時において若干の抽出率の低下がみられるが、5 回有機相を繰り返し使用しても U(VI) の抽出率の低下はほとんどなく、有機相の繰り返し使用は可能と思われる。

4 エマルション型液膜法によるMo(VI)の連続抽出

昨年までの研究では、ミキサーセトラ型⁸⁾の抽出槽を用いてエマルション型液膜法による回分式抽出実験を行ってきたが、この実用化を目指すには多段の連続式抽出実験による定常状態下でのデータを得る必要がある。しかしミキサーセトラ型⁸⁾の抽出槽を用いた多段交流抽出では、エマルションと外部水相とを接触させる際に強撹拌することによりエマルションの崩壊が大きい、また、エマルションが膨潤するため体積が増加し、多段の連続抽出を行うにはエマルションの流量調整に工夫を要する、等の問題がある。このためエマルション型液膜法による抽出には抽出塔型の抽出装置が適していると考えられる⁸⁾。

そこで本実験では、硫酸酸性水溶液からのエマルション型液膜法によるMo(VI)の抽出に対し、抽出塔型の抽出装置を用いた連続的抽出実験を行った。

4-1 実験方法

4-1-1 試薬及び溶液の調整法

本実験で用いた試薬及び溶液の調整法は、3-1-1に述べたものと同様である。ただし、外部水相としてはMo(VI)の硫酸酸性水溶液のみを用いた。

4-1-2 エマルションの作製

あらかじめ所定の組成に調整した有機相と内部水相を体積比1/1で混合し、ガラス製容器にいれ、高速ホモジナイザー（特殊機化工業備製、TKオートホモミクサーM型）を用い、撹拌乳化した。なお、撹拌速度は12000 rpm、撹拌時間は10分とした。

4-1-3 回分式抽出実験

本実験においても3-1-4に述べたものと同様の方法で、回分式抽出実験を行った。ただし抽出時間は10分とした。抽出後、エマルションと外部水相を分離し、外部水相中のMo(VI)濃度を分析し抽出率を決定するとともに、エマルションの体積を測定しエマルションの膨潤率を、またエマルションを解乳化し解乳化率を決定した。エマルションの膨潤率及び解乳化率はそれぞれ次

式にしたがって決定した。

$$\text{膨潤率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{抽出後のエマルションの体積}}{\text{抽出前のエマルションの体積}} \right) \times 100$$

$$\text{解乳化率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{解乳化により回収された内部水相体積}}{\text{抽出後の内部水相の体積}} \right) \times 100$$

4-1-4 抽出塔による連続式抽出実験

図4-1に連続式抽出実験に用いた抽出塔の模式図を示す。内径 3.0 cm、長さ 25 cm のアクリル製円筒の上部に外部水相の注入口及びエマルションの取出し口を、下部に外部水相の取出し口及びエマルションの噴出口を取り付けたものである。外部水相注入口、外部水相及びエマルションの取り出し口は何れも円形で内径 8 mm、またエマルションの噴出口の内径は 2 mm である。なおこの抽出塔内には、適宜じゃま板を取り付けることができ、また抽出塔部を取り替えることにより抽出塔の高さを変えることができる。外部水相及びエマルションはそれぞれ溶液だめより定量ポンプ（プロミネント社製プロミネントガンマ/4:0216型（外部水相用）、1201型（エマルション用））により抽出塔に送られる。この定量ポンプは一定量の溶液をパルス状に吐出するので、一度に吐出する溶液量及び単位時間当りの吐出回数を調節することによって流量が調節できる。

抽出実験は以下のように行った。あらかじめ外部水相を満たした抽出塔内に、定量ポンプにより外部水相とエマルションを同時に送入する。抽出塔内に送入された外部水相は仕切り板によって下向きの流れとなり抽出塔内を下降し、抽出塔底部の外部水相取出口より回収される。またエマルションは直径 2 ~ 5 mm の粒となってエマルション噴出口より吐出される。エマルションの粒は抽出塔内を上昇し抽出塔上部に一時滞留した後、エマルション取出し口より回収される。このように外部水相と内部水相は抽出塔内で交流接触しており、この間にM o (VI) の抽出が行われる。抽出中外部水相並びにエマルションを適宜採取し、採取したエマルションは解乳化し内部水相を回収した。なお抽出実験は室温下で行った。

4-2 実験結果及び考察

4-2-1 回分式抽出実験における内部水相の影響

エマルション型液膜法による抽出を効率良く行うには、抽出反応が速やかに進行することはもちろん、外部水相から内部水相への水の浸入や外部水相の機械的巻き込みによるエマルションの膨潤が少ないこと、また、解乳化が容易であることなどが必要となる。そこでエマルション型液膜法による抽出実験に適した内部水相組成を調べるために、TNOAによる従来の溶媒抽出において逆抽出液として用いられている種々の内部水相を用いて、回分式抽出実験を行った。

外部水相として $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Mo(VI)} - 33 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液、有機相として $0.02 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ TNOA} - 0.2 \text{ wt\% ECA 4360J} - \text{ケロシン}$ 溶液を用い、内部水相として $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaOH}$ 、 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 、 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaOH} - 0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 、及び $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NH}_4\text{OH}$ の4種類の水溶液を用いた。内部水相/有機相/外部水相の体積比、 $W_1/O/W_2$ は何れも $1/1/10$ とし温度 298 K 、攪拌速度 170 rpm のもとで10分間実験を行った。得られた結果を表4-1に示す。内部水相として $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 、 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ あるいは $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaOH} - 0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ を用いた場合は、抽出率には著しい違いはないことが分かる。しかし、 $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NH}_4\text{OH}$ を用いた場合は、抽出時のエマルションの崩壊が著しく、10分間の抽出でエマルションがほぼ完全に崩壊してしまい抽出率を調べることができなかった。膨潤率に関しては、 $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 、 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ の場合は約18%程度であったが、 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaOH} - 0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ の場合は約45%と大きかった。解乳化率に関しては、 $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ の場合、解乳化時間30分程度でほぼ100%の解乳化が可能であったが、 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ の場合は49%しか解乳化できず、また $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaOH} - 0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ の場合、ほとんど解乳化できず、Pt陰極上にMo(VI)の還元によって生じたと思われる青色の物質 ($\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot x\text{MoO}_3$ 、モリアデン青)の生成がみられた。以上の結果を総合的に判断すると、本研究で用いるエマルション型液膜法の内部水相としては、 $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液が最も適していると考えられ、以後の抽

出塔型の連続式抽出実験ではこの組成の内部水相を用いた。

4-2-2 抽出塔型実験装置を用いた連続式抽出実験

高さ 25 cm の抽出塔型の装置を用いて抽出実験を行った。初期の外部水相組成を $0.087 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Mo(VI)}$ - $16.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 、エマルションの流量を $2.15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 、外部水相の流量を $12 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ とし、エマルションと外部水相の体積流量比は約 1/5 である。図 4-2 は外部水相中の Mo(VI) 濃度の経時変化を示したものである。図より明らかなように抽出開始初期においては抽出塔より回収される外部水相中の Mo(VI) 濃度は時間と共に減少するが、120 分程度でほぼ一定となった。これより抽出塔内におけるエマルションによる Mo(VI) 抽出が、120 分程度でほぼ定常状態に至ったものと考えられる。この時点での抽出率は 40% であった。

図 4-3 に抽出塔より回収されたエマルションを解乳化して得られた内部水相中の Mo(VI) 濃度の経時変化を示す。図より明らかなように、抽出開始後 120 分程度までは内部水相中の Mo(VI) 濃度は時間の経過と共に増大し、それ以後は、ややばらつきが認められるものの Mo(VI) 濃度はほぼ一定となっている。このように内部水相中の Mo(VI) 濃度についても外部水相の Mo(VI) 濃度と同様、抽出時間 120 分程度で定常状態に達していると思われる。また定常状態での Mo(VI) 濃度は $0.28 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ であり、初期の外部水相濃度に対し約 3 倍濃縮されている。内部水相中の Mo(VI) 濃度のばらつきが外部水相のそれに比べて大きいのが、この原因としてはエマルションを回収する際に外部水相が混入したことが考えられる。

図 4-2 に示した外部水相中の Mo(VI) 濃度の経時変化及び外部水相の流量より計算した、抽出時間 200 分での外部水相の Mo(VI) の減少量は 0.60 g であった。一方、図 4-3 に示した内部水相中の Mo(VI) 濃度の経時変化及びエマルションの流量より計算した内部水相への Mo(VI) の移動量は、抽出時間 200 分において 0.63 g であった。このよう両者の間には良一致がみられ、この抽出塔型による Mo(VI) の抽出は順調に進行しているものと思われる。

4-2-3 Mo(VI)の連続式抽出に及ぼす

エマルションの流量の影響

エマルションの流量を 2.2 から $1.2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ へと変化させて連続式抽出実験を行った。他の条件は先に示したものと同様である。すなわち、エマルションの流量の変化によりエマルションと外部水相の体積流量比は約 $1/5$ から約 $1/10$ に変化している。この実験で得られた外部水相中の Mo(VI) 濃度の経時変化を図 4-4 に示した。何れのエマルション流量においても抽出時間 120 分程度で定常状態に達していると考えられる。しかし、体積流量比約 $1/5$ の場合は抽出率は 40% 程度であったが、約 $1/10$ の場合は抽出率は 10% 程度と体積比の変化から予想されるものよりさらに低くなった。

4-2-4 抽出塔高さの影響

上に述べた連続式抽出実験は高さ 25 cm の抽出塔を用いて行ったものであるが、更に高い抽出塔を用ることによりエマルションと外部水相との接触時間が長くなり、より高い抽出率が期待できると考え、高さ 50 cm の抽出塔を用いた抽出実験を行い、高さ 25 cm の抽出塔で得られた実験結果と比較した。図 4-5 に高さ 50 cm の抽出塔を用いた実験における外部水相中の Mo(VI) 濃度の経時変化を示した。この実験においてはエマルションの流量を $2.1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 、また外部水相の流量を $11 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ とし、エマルションと外部水相の体積流量比約 $1/5$ で抽出実験を行った。抽出塔から回収される外部水相中の Mo(VI) 濃度は抽出開始後約 140 分でほぼ一定となっている。この時点での抽出率は 42% であり、高さ 25 cm の抽出塔を用いた場合と大きな差はなかった。これはエマルション粒の抽出塔内での滞留時間が抽出塔高さ 25 cm の場合、平均 7.5 s であったのに対し、50 cm の場合、平均 10.5 s とその差が小さかったためと考えられる。従ってエマルションと外部水相の接触時間を長くするためには抽出塔内にじゃま板を取り付けるなどの工夫が必要と思われる。

5 結 言

U(VI) 抽出工程へのエマルション型液膜法の適用を目指し、抽出剤として TNOA を用いた含浸型液膜法 及びエマルション型液膜法による Mo(VI) 及び U(VI) の抽出に及ぼす各種因子の影響について検討するとともに、Key Lake 鉱山産ウラン鉱石の浸出液からのエマルション型液膜法による U(VI) の回収及び有機相の再利用について検討した。また、エマルション型液膜法による連続式抽出に関する、定常状態下でのデータを得るため抽出塔型の抽出装置を用いて、Mo(VI) の連続式抽出実験を行った。その結果、以下に述べる諸点を明らかにした。

- (1) 含浸型液膜法による Mo(VI) の抽出においては、内部水相として Na_2CO_3 水溶液を用いた場合、 Na_2CO_3 濃度を $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ から $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ に増大させても、内部水相の pH を 11.2 から 13.5 の範囲で変化させても、Mo(VI) の抽出速度にはほとんど変化はなかった。
- (2) 含浸型液膜法による Mo(VI) の抽出においては、TNOA 濃度 $0.01 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下の濃度範囲では、Mo(VI) 抽出速度は TNOA 濃度の増大と共に増大するが、TNOA 濃度 $0.01 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上では、Mo(VI) 抽出速度は TNOA 濃度に依存しなかった。
- (3) エマルション型液膜法による U(VI) の抽出に及ぼす Mo(VI) 及び As(V) の影響について調べた結果、外部水相中の Mo(VI) の存在は U(VI) の抽出を妨害するが、As(V) の存在は U(VI) の抽出にほとんど影響を与えなかった。
- (4) U(VI) 浸出液からの U(VI) の濃縮・回収へのエマルション型液膜法の適用を検討するため、Key Lake 鉱山産のウラン鉱石浸出液の希釈液を用いエマルション型液膜法による U(VI) の抽出について検討した。その結果、浸出液の pH が 1.5 程度であれば、抽出残液中の U(VI) 濃度を $0.001 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 程度まで下げることができた。また、エマルションの解乳化により回収した有機相は繰り返し使用しても、U(VI) の抽出に対して十分な能力を示した。
- (5) 外部水相として $0.087 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ Mo(VI) - $16.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液

を用い、抽出塔型の実験装置を用いて抽出実験を行った結果、外部水相のMo(VI)濃度は、抽出時間120分程度までは時間の経過と共に徐々に減少するが、抽出時間120分以降ではほぼ一定値を示した。この時点でのMo(VI)抽出率は40%であった。またエマルションの流量の減少はMo(VI)の抽出率の減少をもたらした。

参 考 文 献

- 1) 真嶋宏、粟倉康弘、平藤哲司；平成元年度動力炉・核燃料開発事業団受託研究報告書、1989年3月。
- 2) 真嶋宏、粟倉康弘、平藤哲司；平成2年度動力炉・核燃料開発事業団受託研究報告書、1990年3月。
- 3) T. Hirato, I. Kisigami, Y. Awakura and H. Majima; Hydrometallurgy, 1991, vol. 26, pp. 19-33.
- 4) T. Hirato, K. Koyama, Y. Awakura and H. Majima; Materials Transactions, JIM, 1990, vol. 31, No. 3, pp. 213-218.
- 5) T. Hirato, K. Koyama, Y. Awakura and H. Majima; ISEC '90 in press.
- 6) 平藤哲司, 須山健, 真嶋宏；日本金属学会誌, 1989, 第53卷, pp. 1041-1046
- 7) T. Hirato, K. Koyama, T. Tanaka, Y. Awakura and H. Majima; Mater. Trans. JIM, in press
- 8) D. Hartmann, D. Pareau, A. Chesne and G. Durand; ISEC '90 in press.

表 3 - 2 Key Lake 鉬山産のウラン鉬石
浸出液の分析結果

	Concentration / kg·m ⁻³
U	7.76
Mo	0.00346
As	2.82
Ni	3.40
Fe	1.36
SO ₄ ²⁻	47.5

表 3 - 3 含浸型液膜法におけるMo(VI)抽出速度に及ぼす
内部水相の組成の影響

Internal solution			Mo(VI) flux / $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
/ $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$			
Na_2CO_3	NaOH	pH	
2.0	0	11.7	4.8
1.0	0	11.2	5.2
1.0	0.1	12.8	4.7
1.0	1.0	13.5	4.4

表 3 - 4 含浸型液膜法における抽出での
各種イオンの抽出速度

	Flux / mol · m ⁻² · s ⁻¹
U(VI)	2.52 x 10 ⁻⁶
Mo(VI)	4.81 x 10 ⁻⁶
As(V)	4.89 x 10 ⁻⁸
SO ₄ ²⁻	1.60 x 10 ⁻⁵

表 3 - 5 Key Lake 鉱山産ウラン鉱石浸出液のエマルジョン型
液膜法による抽出実験結果

	External solution		Internal solution / kg·m ⁻³
	/ kg·m ⁻³		
	Feed	Raffinate	
U	0.90	0.073	7.0
Mo	0.0005	0.0005	<0.005
As	0.40	0.38	0.11
Fe	0.19	0.19	0.017
Ni	0.48	0.48	<0.005
SO ₄ ²⁻	6.73	5.27	11.8

pH	1.57	1.80	

表3-6 有機相を繰り返し使用した抽出実験
におけるU(VI)抽出率

No.	U(VI) extraction / %	
	5 min	10 min
1	83.9	91.9
2	70.2	83.2
3	82.7	94.4
4	83.2	90.5
5	89.7	97.7

表 4 - 1 種々の組成の内部水相を用いた回分式抽出実験の結果

Internal phase	Extraction / %	Swelling / %	Demulsification / %
1.0 kmol·m ⁻³ Na ₂ CO ₃	95.3	18	100
0.5 kmol·m ⁻³ Na ₂ CO ₃	97.3	18	0
0.1 kmol·m ⁻³ NaOH - 0.5 kmol·m ⁻³ Na ₂ CO ₃	97.6	45	49
1.0 kmol·m ⁻³ NH ₄ OH	—	—	—

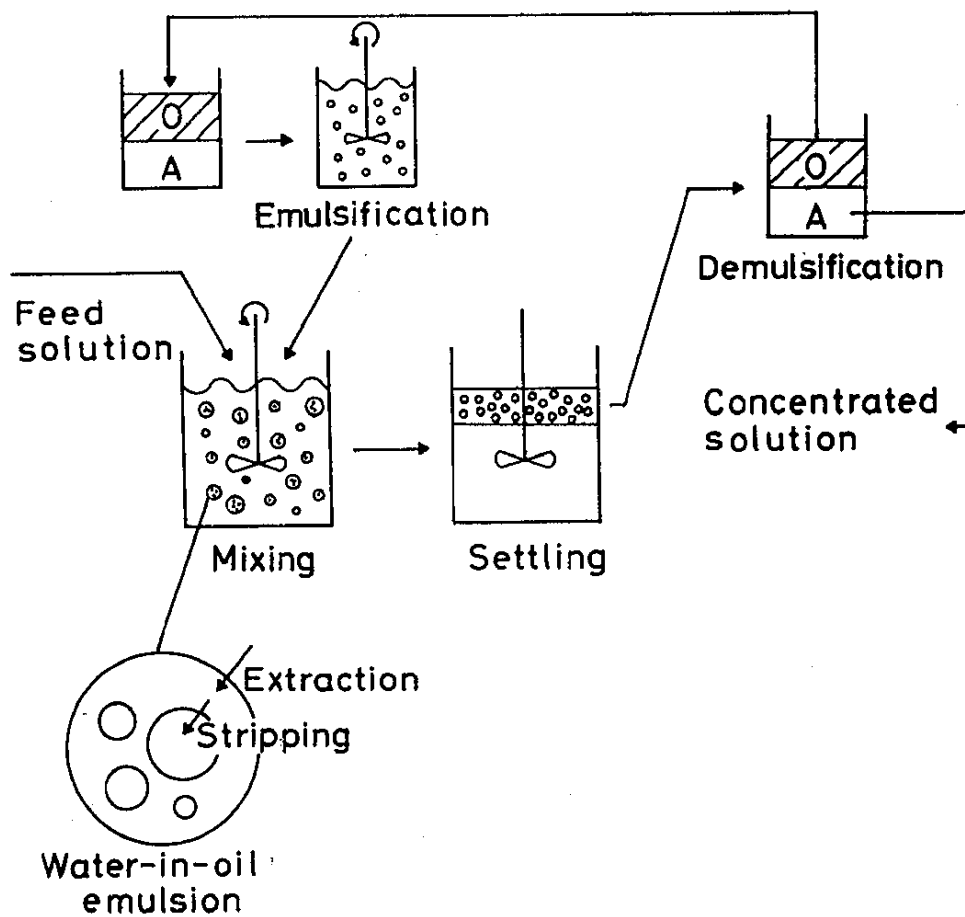


図 2 - 1 エマルション型液膜法による抽出工程

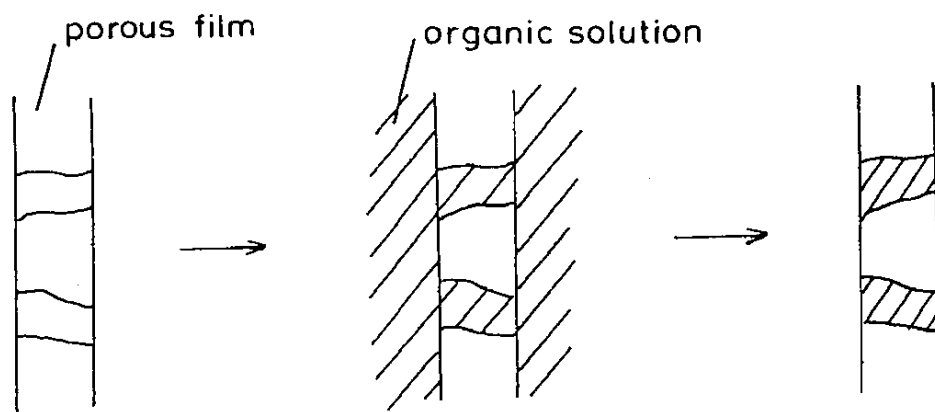


図 2 - 2 含浸型液膜の作製法

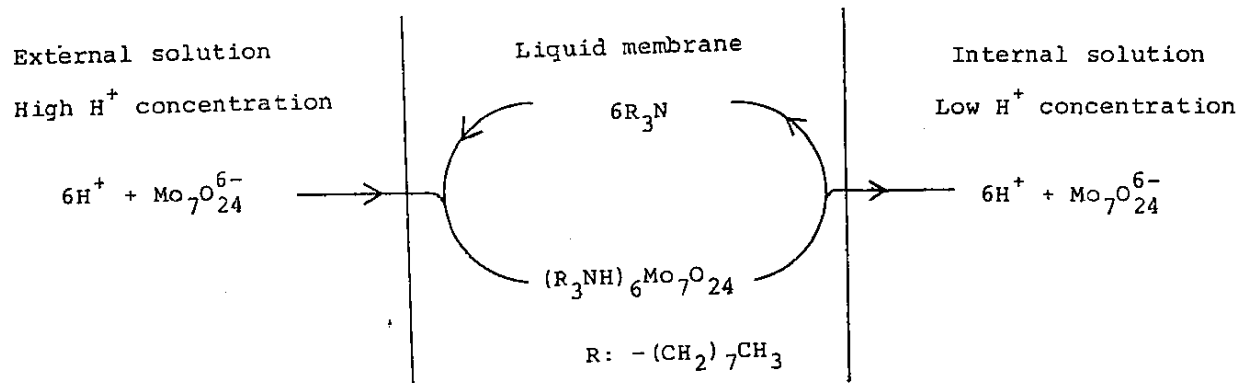
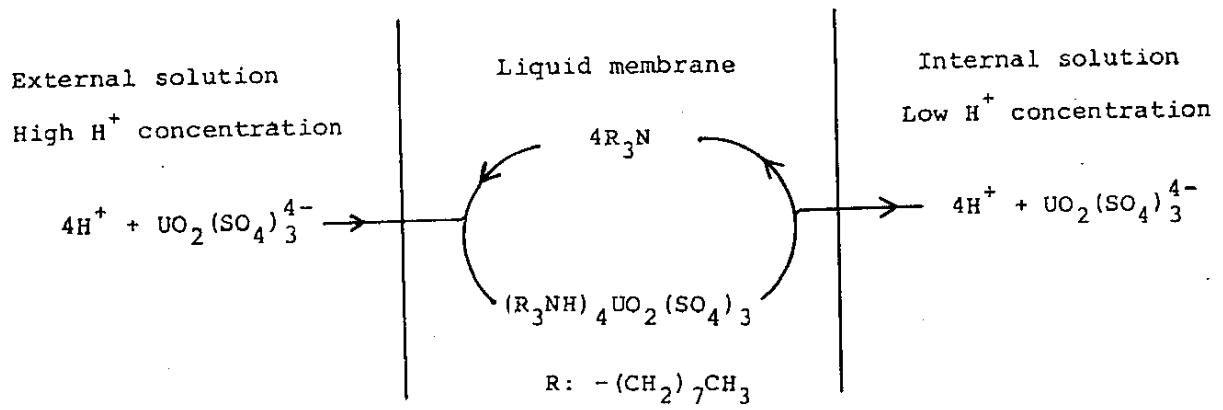


図 2 - 3 液膜法による U (VI) 及び Mo (VI) の抽出機構

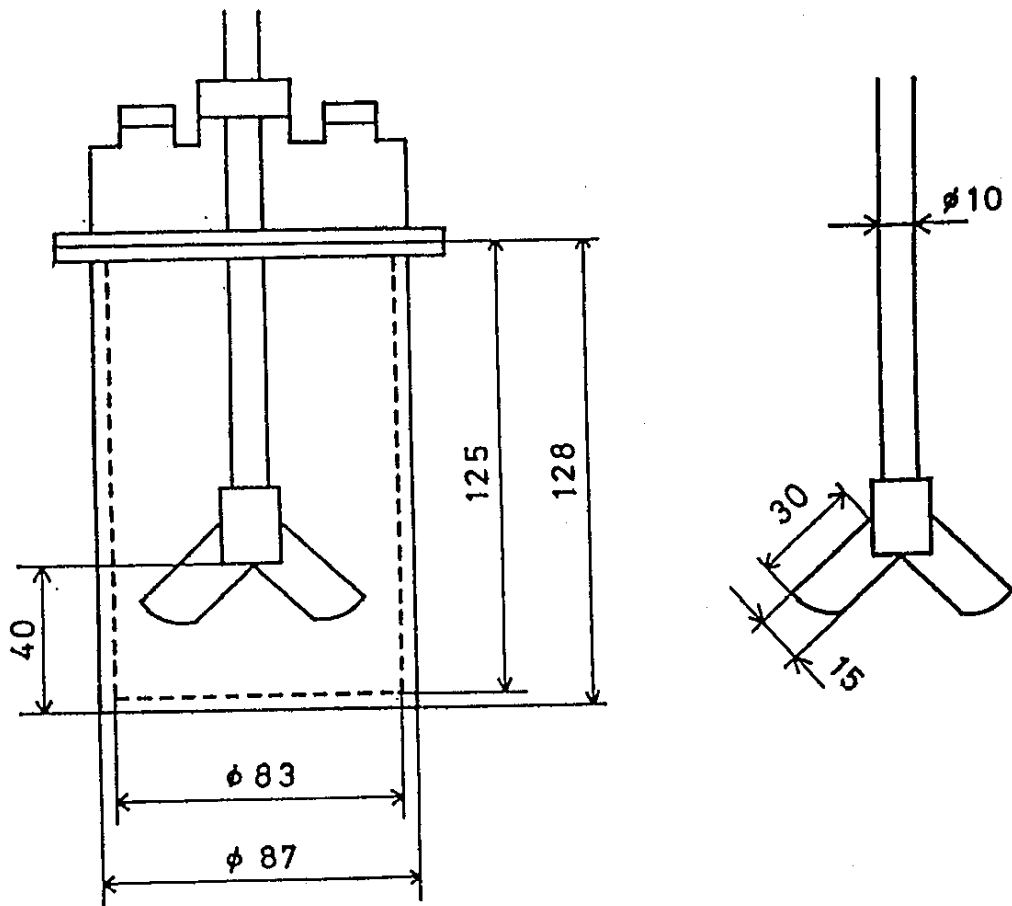


図 3 - 1 エマルション型液膜法に使用した抽出槽及び攪拌翼

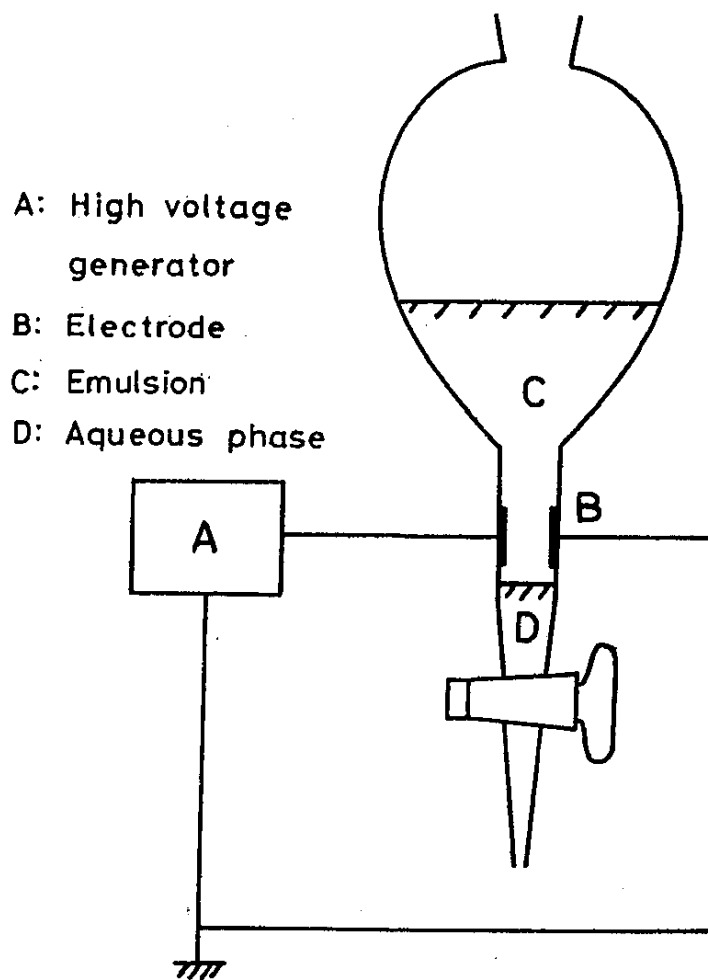
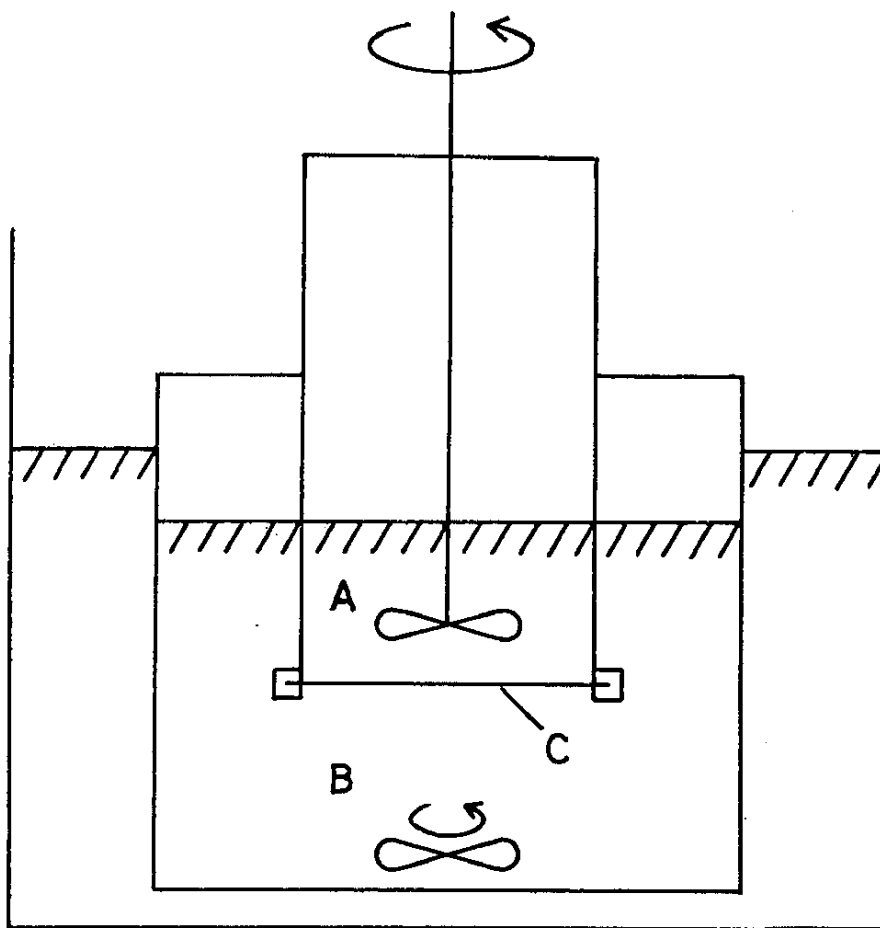


图 3 - 2 解 乳 化 装 置



- A : Internal phase
- B : External phase
- C : Supported liquid membrane

図 3 - 3 含浸型液膜法に使用した実験装置

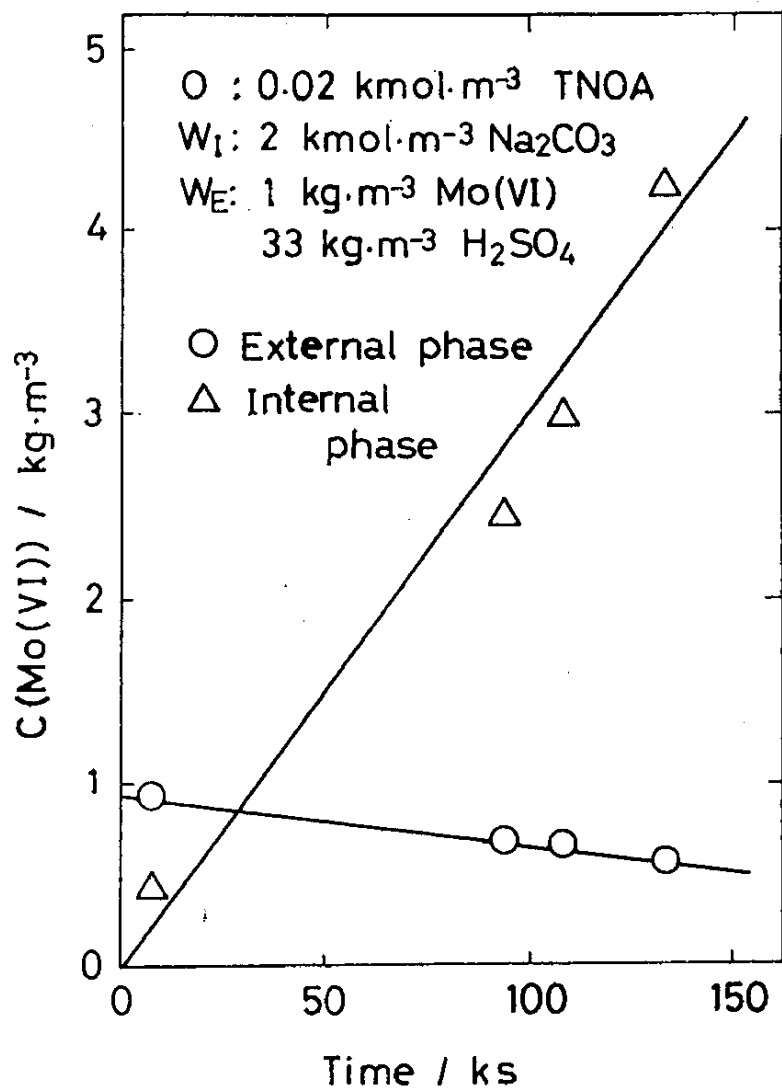


図3-4 含浸型液膜法によるMo(VI)抽出の一例

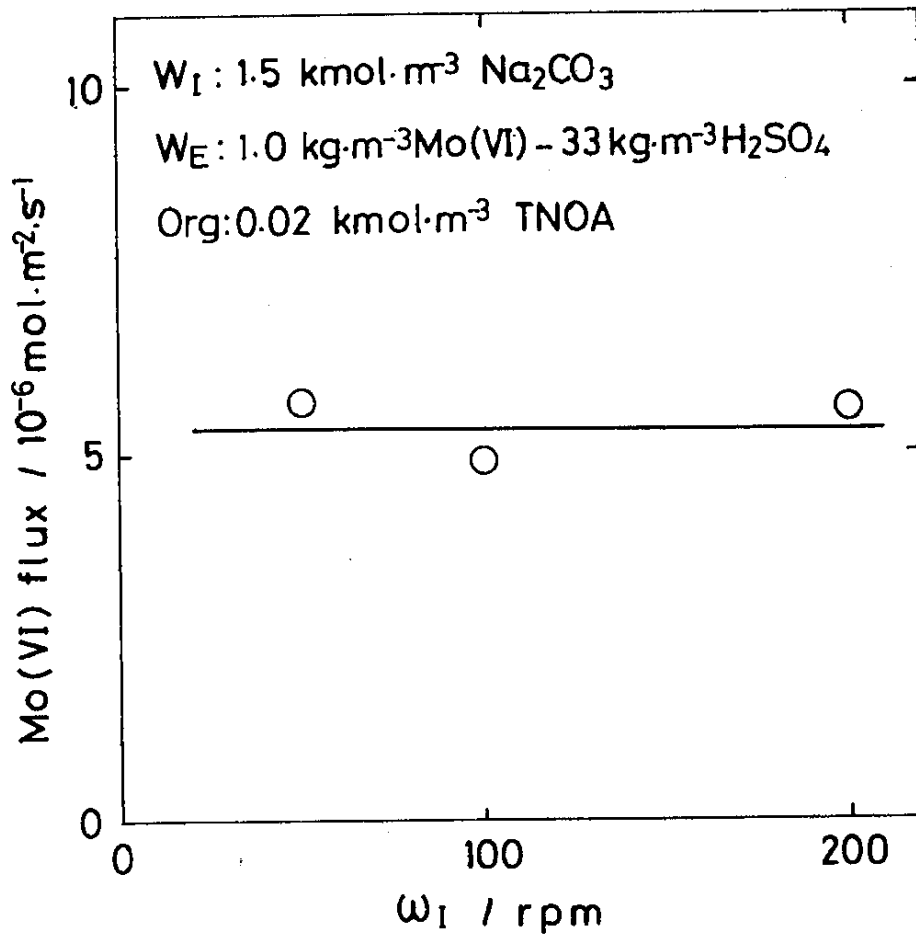


図 3 - 5 含浸型液膜法における Mo(VI) 抽出速度に及ぼす
 内部水相の攪拌速度の影響

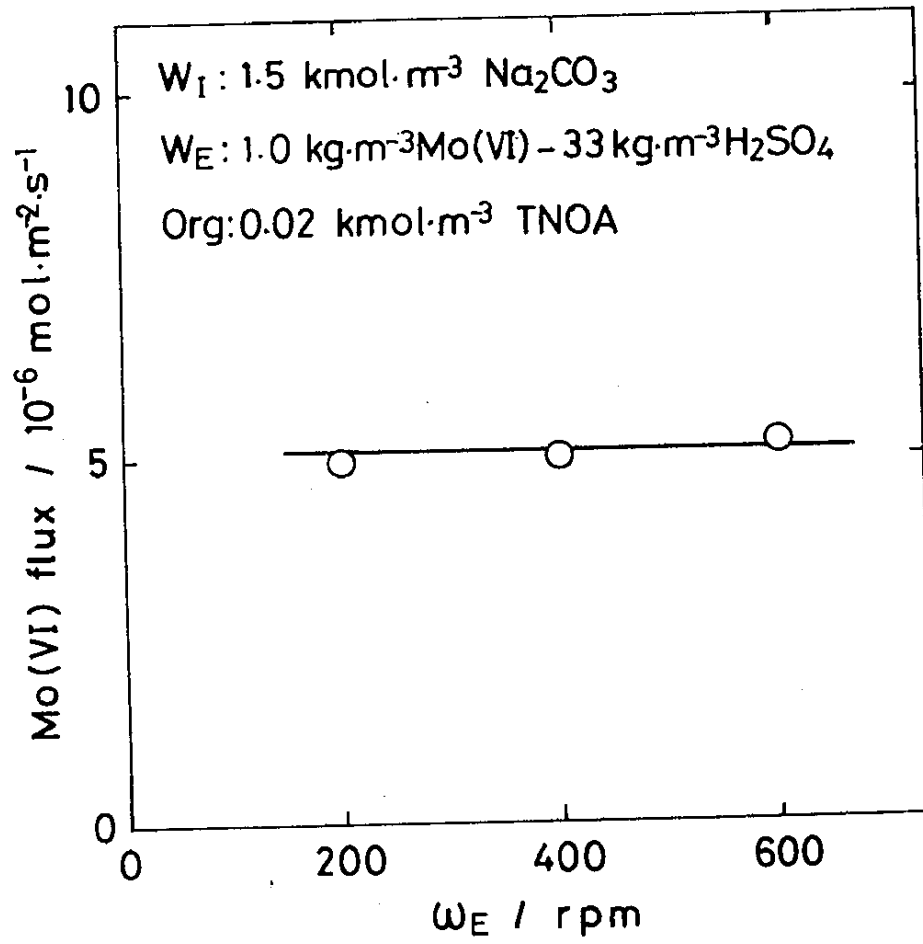


図3-6 含浸型液膜法におけるMo(VI)抽出速度に及ぼす外部水相の攪拌速度の影響

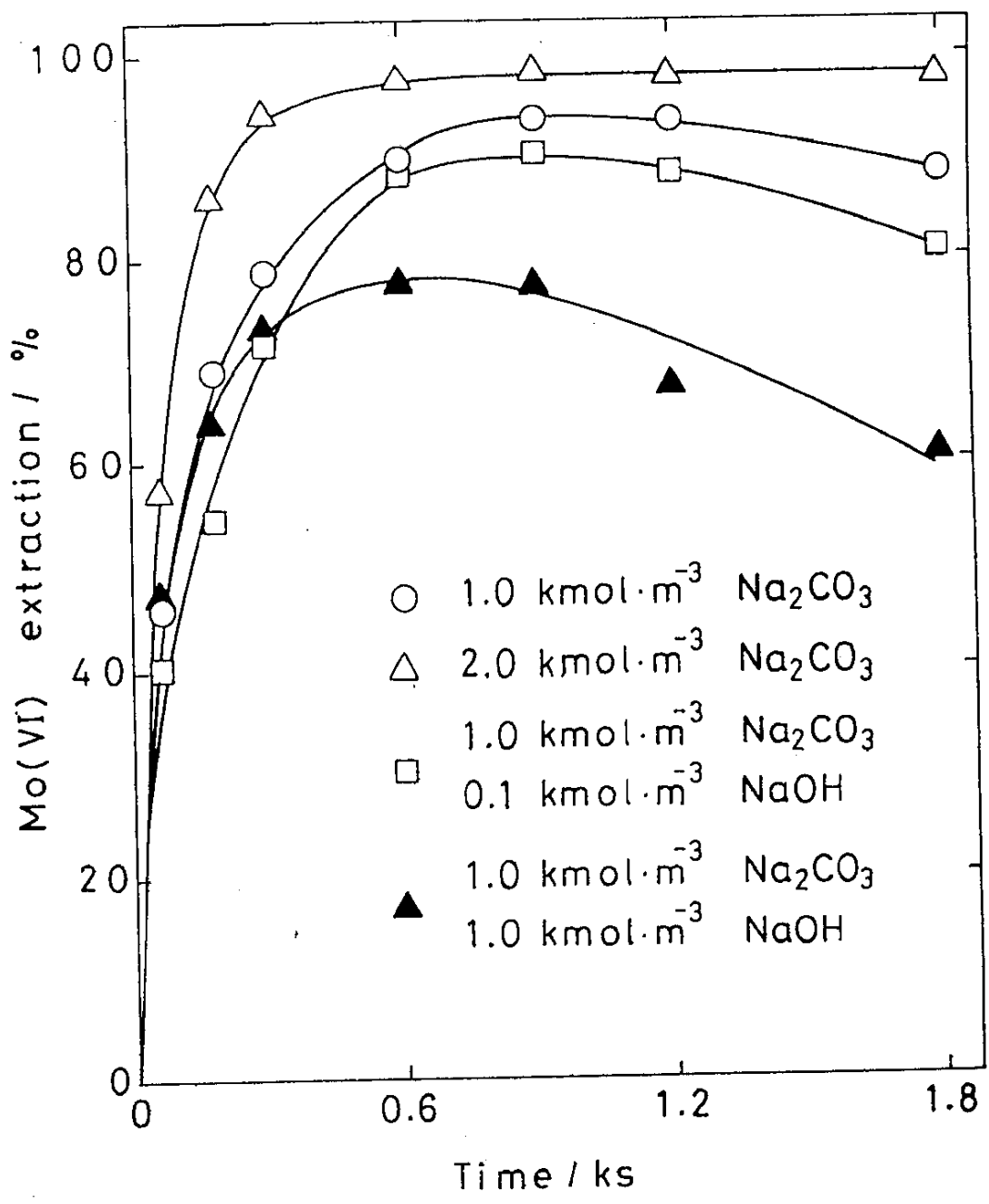


図3-7 エマルション型液膜法によるMo(VI)抽出に及ぼす内部水相の組成の影響

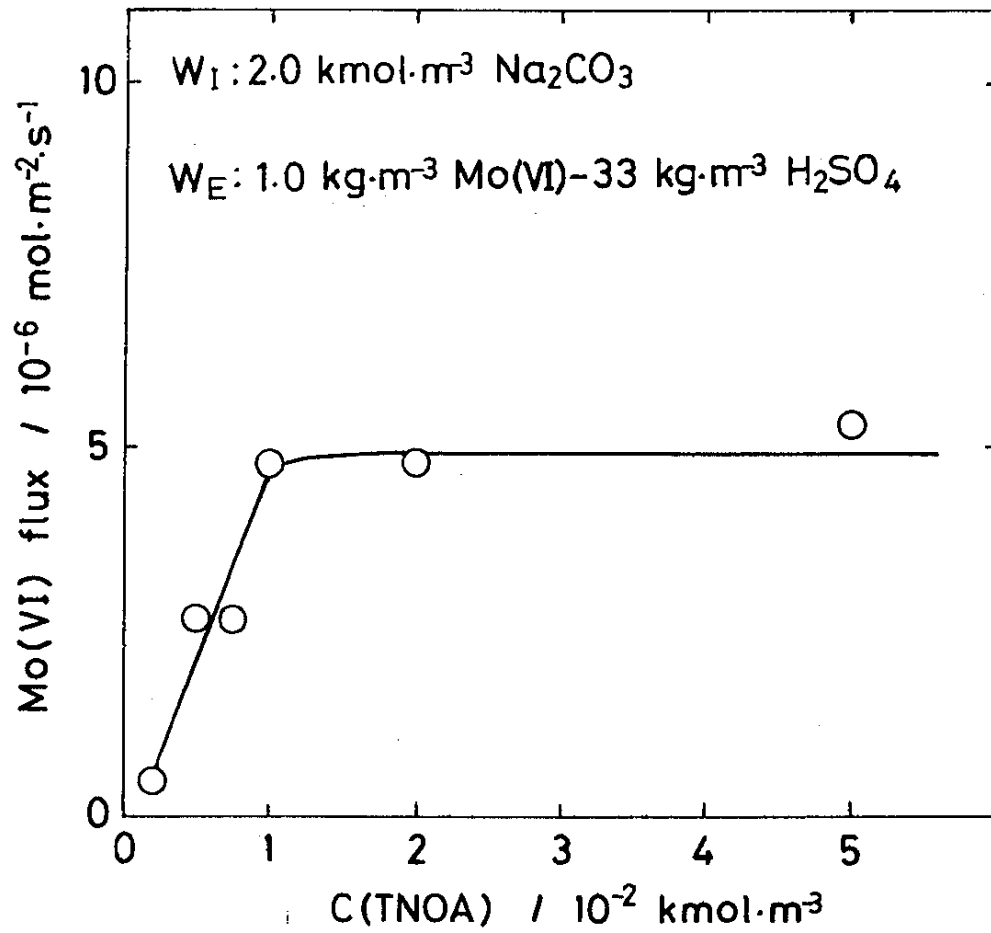


図 3 - 8 含浸型液膜法における Mo(VI) 抽出速度に及ぼす
 有機相中の TNOA 濃度の影響

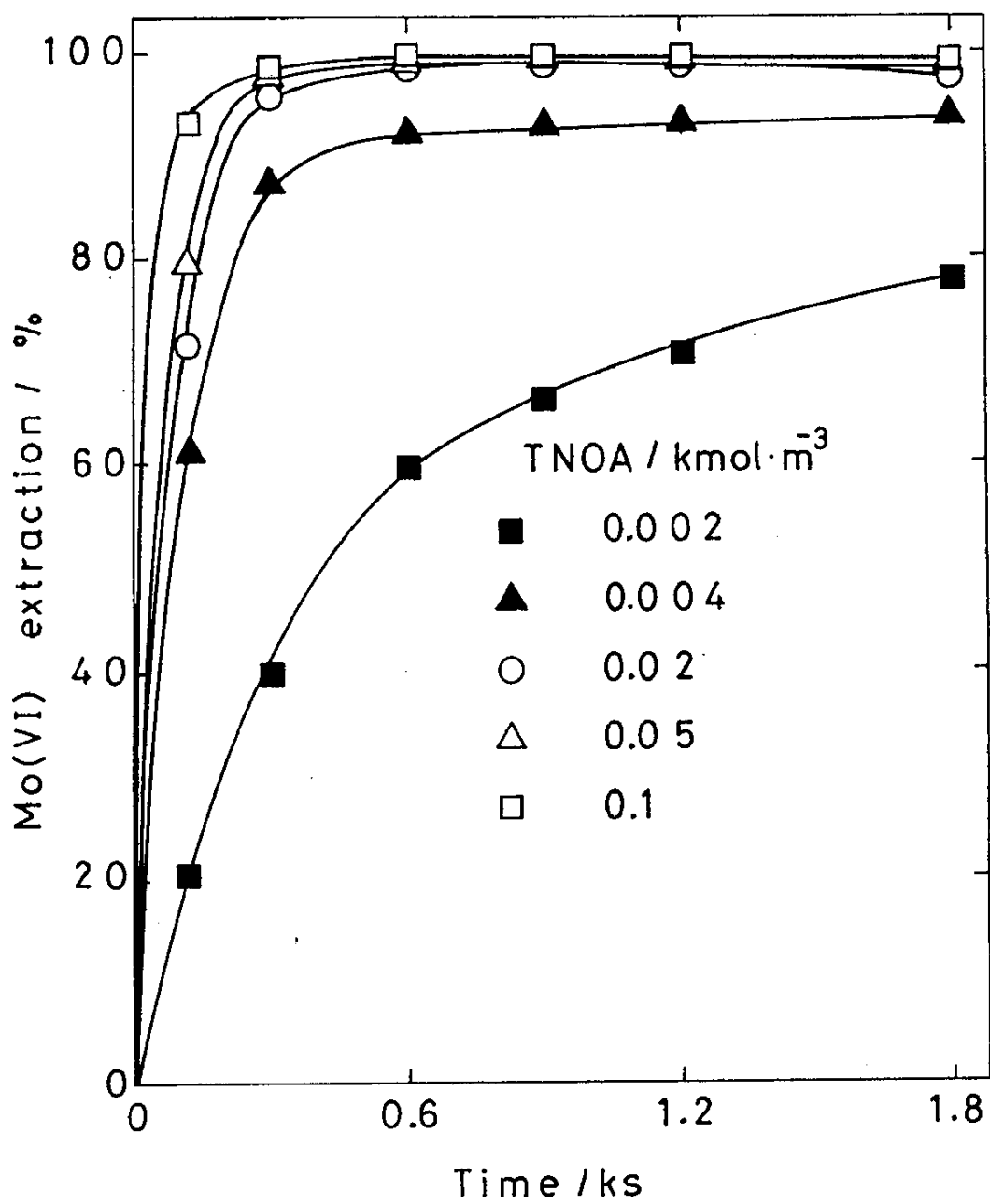


図3-9 エマルション型液膜法によるMo(VI)抽出に及ぼす有機相中のTNOA濃度の影響

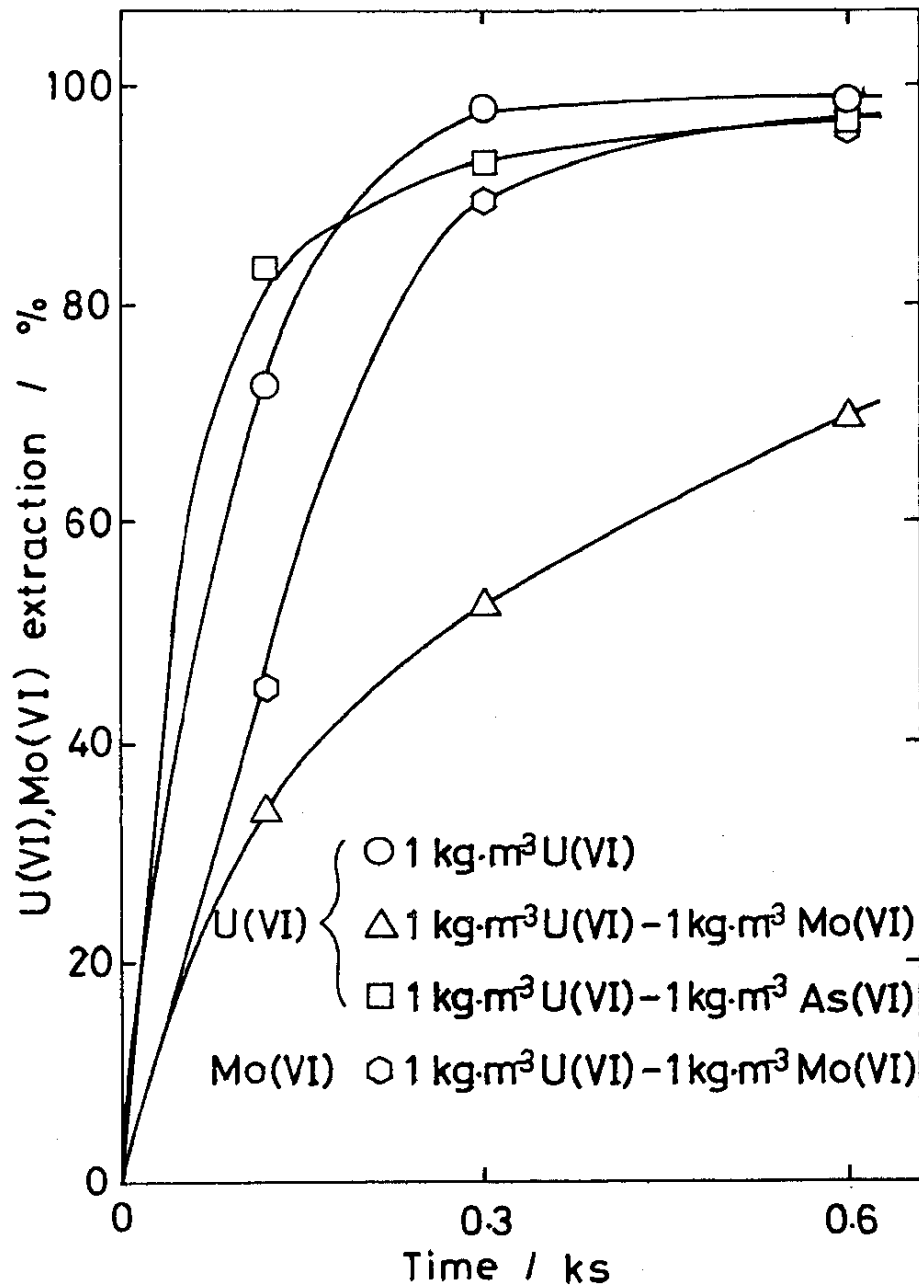


図 3 - 10 エマルション型液膜法による U(VI) の抽出に及ぼす外部水相中の Mo(VI)、As(V) の影響

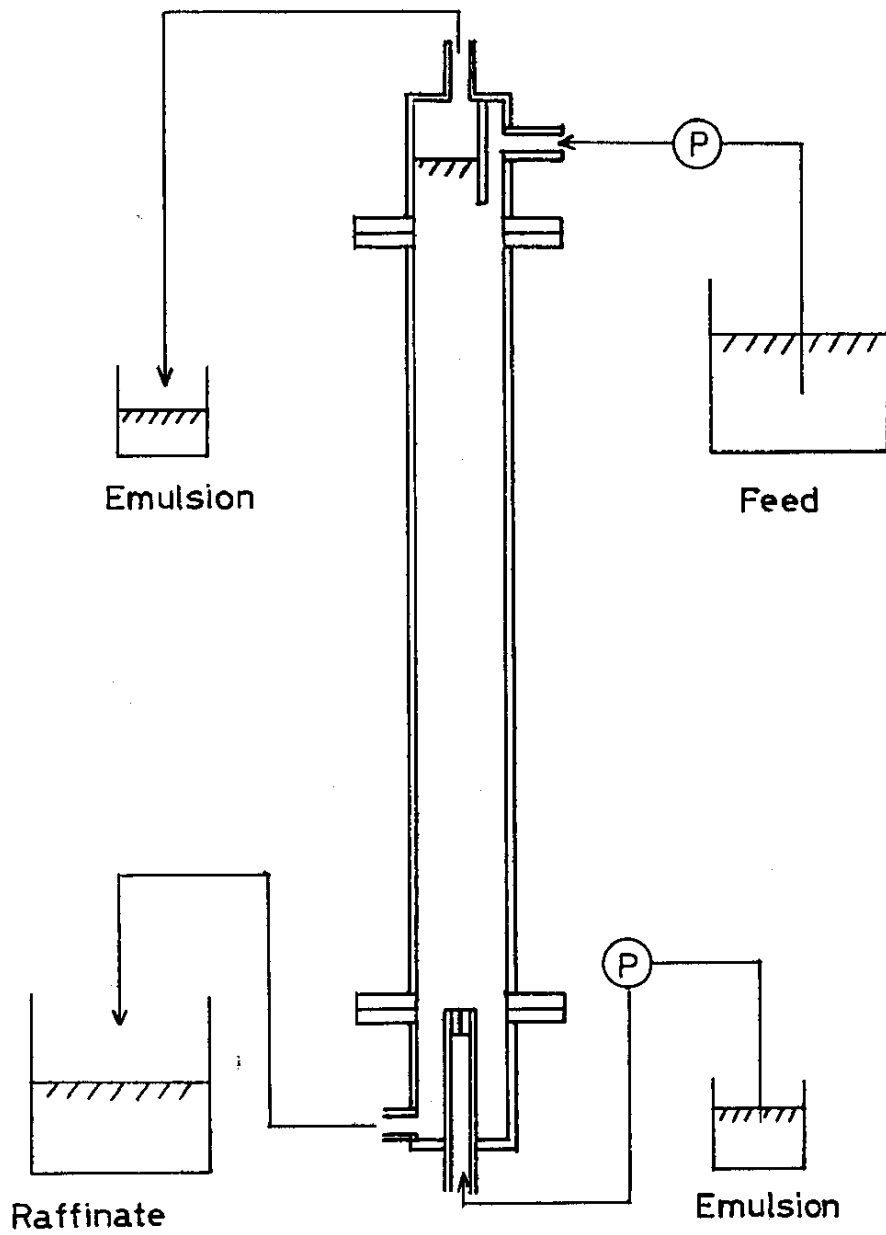


図 4 - 1 連続式抽出実験に用いた抽出塔型実験装置

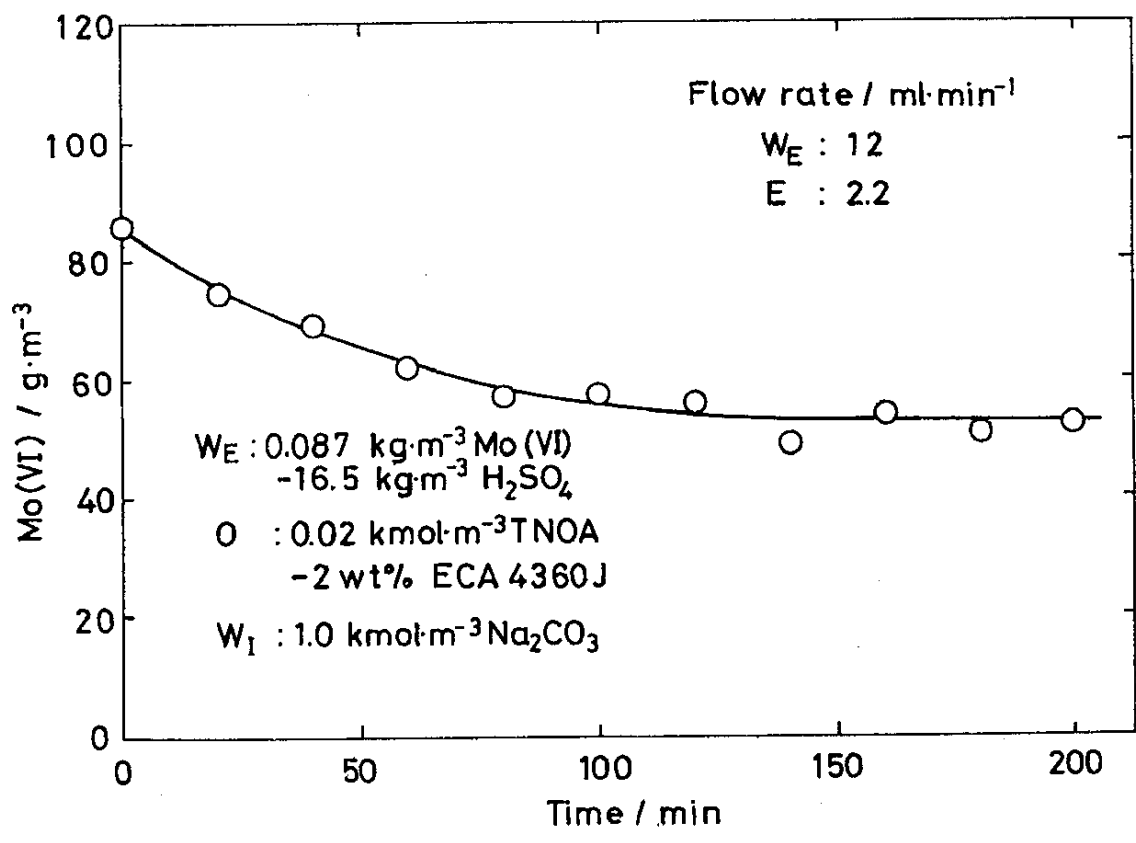


図4-2 抽出塔型実験装置を用いた連続式抽出実験における外部水相中のMo(VI)濃度の経時変化

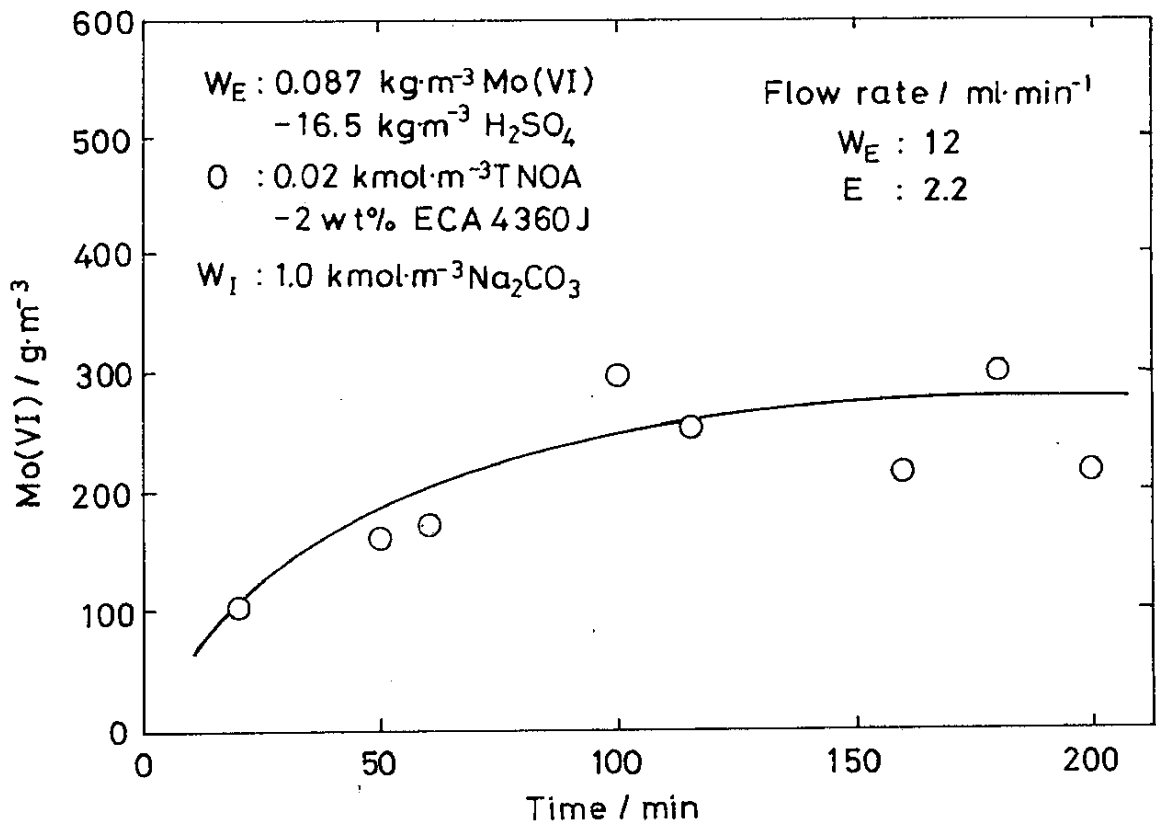


図 4 - 3 抽出塔型実験装置を用いた連続式抽出実験における
 内部水相中の Mo(VI) 濃度の経時変化

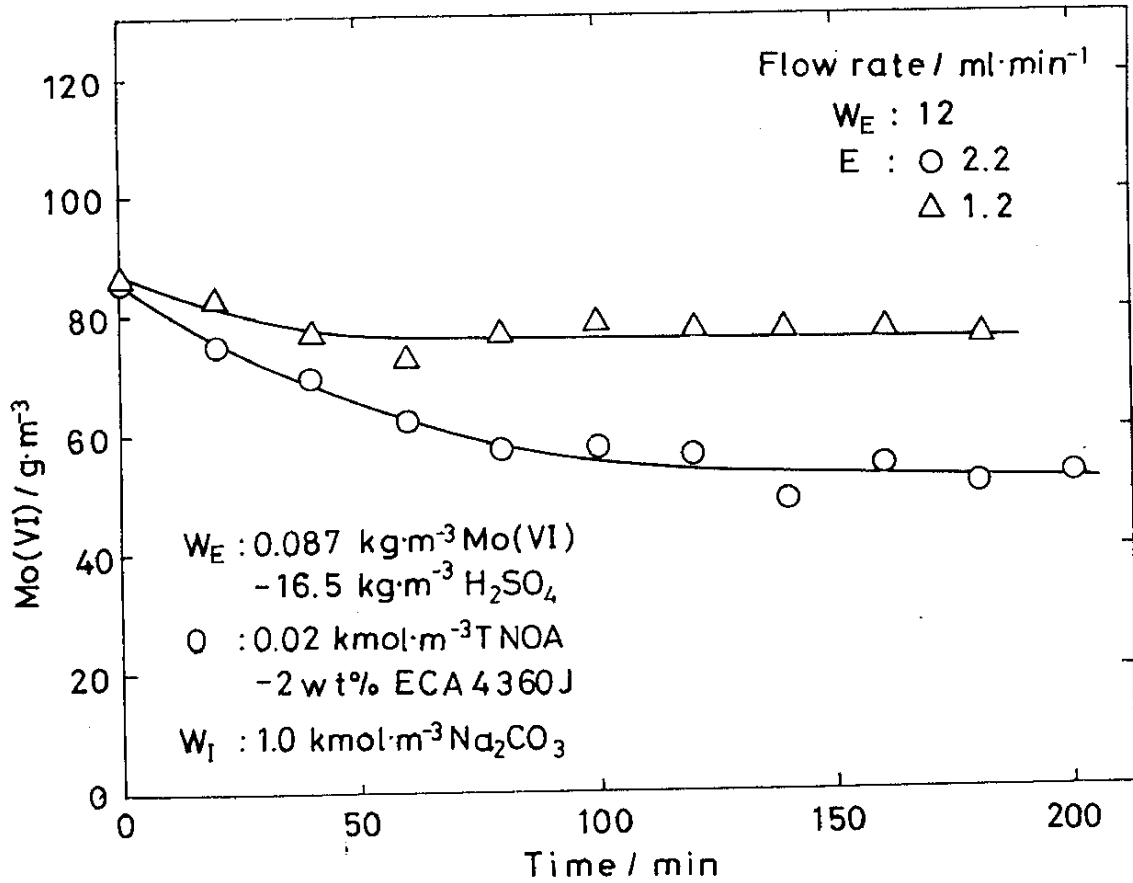


図4-4 外部水相中のMo(VI)濃度の経時変化に及ぼすエマルジョンの流量の影響

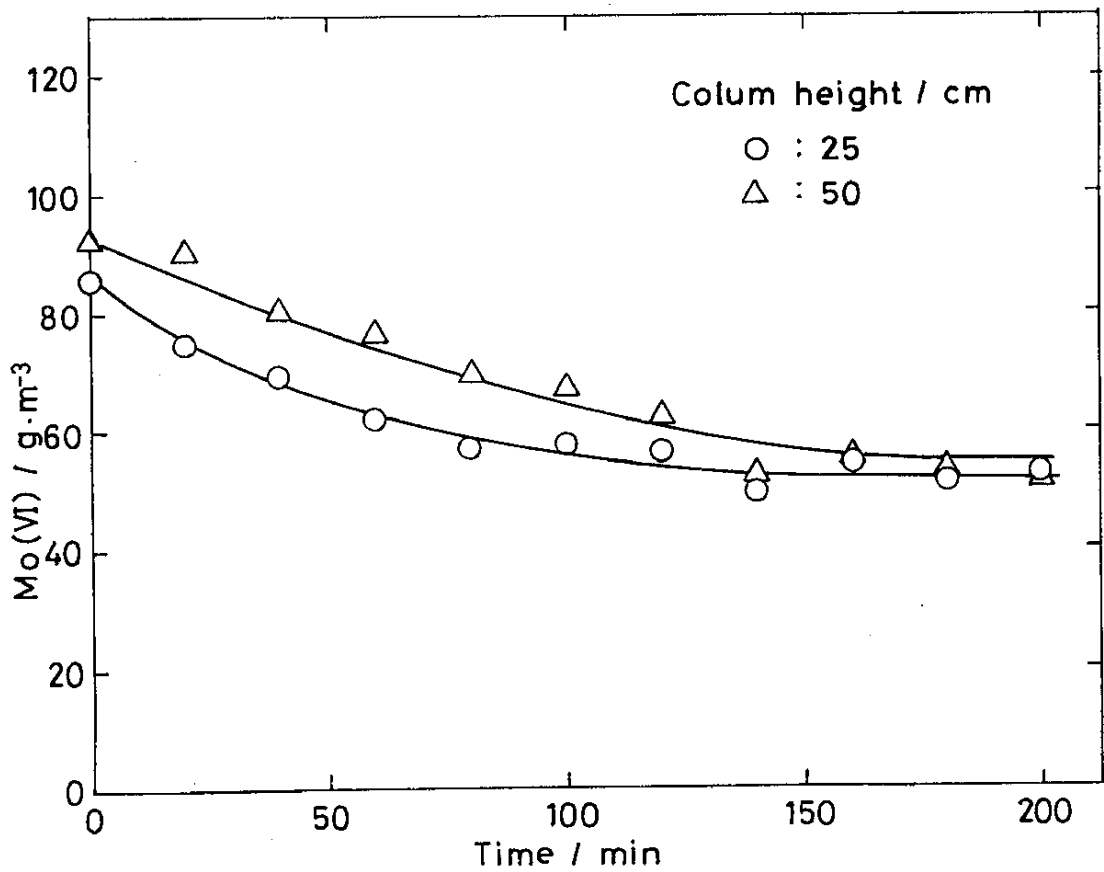


図 4 - 5 外部水相中の Mo(VI) 濃度の経時変化に及ぼす抽出塔高さの影響