

JNC TJ6604 92-002

~~JNC PJ6604 92-002~~

~~社内資料~~

本資料は、~~92~~年 9月 18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

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告)

1992年3月

京都大学工学部冶金学教室

助教授 栗倉 泰弘

助手 平藤 哲司

目 次

要 約	1
1 緒 言	3
2 エマルション型液膜法による U(VI) の抽出	4
2-1 エマルション型液膜法による溶媒抽出の概略	4
2-2 実験方法	4
2-2-1 試薬及び溶液の調製	4
2-2-2 エマルションの作製	5
2-2-3 エマルション型液膜法による回分式抽出実験	5
2-2-4 抽出塔による連続式抽出実験	6
2-2-5 エマルションの解乳化	7
2-3 実験結果及び考察	7
2-3-1 回分式抽出実験による U(VI) の抽出	7
2-3-2 エマルション型液膜法による U(VI) の連続抽出	8
(i) ミキサーセトラ型抽出装置による U(VI) の連続抽出	8
(ii) 抽出塔型抽出装置による U(VI) の連続抽出	9
2-3-3 エマルション型液膜法の U(VI) 抽出への適用性	10
3 静電的擬液膜法による Ni(II) の回収・濃縮	13
3-1 静電的擬液膜法の原理	14
3-2 実験方法	15
3-2-1 試薬および溶液の調整	15
3-2-2 静電的擬液膜法による金属の濃縮実験	15
3-3 実験結果及び考察	16
3-3-1 静電的擬液膜法の安定性	16
3-3-2 Ni(II) の濃縮に及ぼす印加電圧の影響	18

3 - 3 - 3	N i (II) の濃縮に及ぼす逆抽出液中の 塩酸濃度の影響	18
3 - 3 - 4	N i (II) の濃縮に及ぼす逆抽出液の 無機酸の種類の影響	19
3 - 3 - 5	N i (II) の濃縮に及ぼす抽出剤濃度の影響	19
4	結 言	21
	参 考 文 献	23

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、平成2年度に引き続き、今年度も京都大学工学部冶金学教室の栗倉泰弘に研究依頼があった。

今年度は、ミキサーセトラ型および抽出塔型の抽出装置を用いて、エマルション型液膜法による連続抽出実験を行い、昨年度までに得られた結果と合わせて、エマルション型液膜法のU(VI)抽出への適用性の検討を行った。また、最近新しい液膜法として注目されている静電的擬液膜法の金属イオンの回収・濃縮への適用性について、抽出剤としてD2EHPA、逆抽出液としてHCl、H₂SO₄、HNO₃水溶液を用い、この方法によるNi(II)の濃縮に及ぼす様々の因子について検討した。得られた結果は大略次の通りである。

エマルション型液膜法によるU(VI)の抽出に適する条件は、外部水相：0.1~1 kg・m⁻³ U(VI)-10~33 kg・m⁻³ H₂SO₄ 水溶液、内部水相：1~2 kmol・m⁻³ Na₂CO₃ 水溶液、有機相：0.02~0.03 kmol・m⁻³ TNOA、内部水相 W_i、有機相 O、外部水相 W_e の体積比、W_i/O/W_e：1/1/10 であり、この条件を大きく変えることは困難である。従って、エマルション型液膜法に適する工程としては、比較的低濃度のU(VI)廃液からのU(VI)回収などが考えられる。また、エマルション型液膜法により連続的また定常的な抽出を行うには、ミキサーセトラ型の抽出装置に比べ、抽出塔型の抽出装置の方がエマルションの膨潤が小さく適している。

静電的擬液膜法による0.1 kg・m⁻³ のNi(II)を含むNiSO₄-0.1 kmol・m⁻³ CH₃COONa 水溶液から10 vol% D2EHPA - ケロシン溶液を用いたNi(II)の濃縮への種々の因子の影響について調べた。その結果、抽出室の電極間距離を10 mm 逆抽出室の電極間距離を5 mm、印加電圧を3.7 kV、逆抽出液として0.5あるいは1.0 kmol・m⁻³ のHCl水溶液を用いた条件下で安定した約10倍の濃縮が可能であった。また逆抽出液として1.0 kmol・m⁻³ のHCl、H₂SO₄、HNO₃水溶液のいずれを用いてもほぼ同様のNi(II)の濃縮を行うことができた。さらにこの方法によるNi(II)の濃縮実験中のNi(II)濃度の分布を調べた結果、良好な濃縮反応が進行しているときには、有機相中の平均Ni(II)濃度は約0.1 kg・m⁻³ であり、反応容器上部より下部の有機相のNi(II)濃度が高く、また逆抽出

室より抽出室の有機相のNi(II)が高い。このような有機相中のNi(II)濃度分布は、特に逆抽出室においてNi(II)濃度の低い上部で逆抽出液の良好な静電分散を促し、この分散水滴がNi(II)濃度の高い下部に突入することになり、Ni(II)の濃縮にとって理想的な濃度分布と思われる。

1 緒 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型エマルジョンを利用するエマルジョン型液膜法と、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。エマルジ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ジョンの崩壊や膨潤、抽出後エマルジ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、液膜法は安定であるが有機相-水相間の接触界面積が小さく実用化には工夫を要する。

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・濃縮へのエマルジ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)を用いるエマルジ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¹⁻⁹⁾。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、抽出時のエマルジョンの安定性、エマルジ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。また、ウラン鉱石浸出液からのU(VI)の回収・濃縮へのエマルジョン型液膜法の適用性を検討するため、エマルジ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。

今年度は、ミキサーセトラ型および抽出塔型の抽出装置を用いて、エマルジョン型液膜法による連続抽出実験を行い、昨年度までに得られた結果と合わせて、エマルジョン型液膜法のU(VI)抽出への適用性の検討を行った。また、新しい液膜法として最近中国のGuとZhouによって報告された静電的擬液膜法(Electrostatic Pseudo Liquid Membrane : ESPLIM)の金属の濃縮・回収工程への適用性についても検討したので、合わせて報告する。

2 エマルション型液膜法による U(VI) の抽出

2-1 エマルション型液膜法による溶媒抽出の概略

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。

本研究で用いた TNOA を抽出剤とする U(VI) の液膜法による抽出系の抽出反応機構を図 2-2 に示す。U(VI) を含む硫酸酸性水溶液を外部水相とすると、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) の硫酸錯体は膜内(有機相)を移動し、有機相-内部水相界面で H^+ と共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。

2-2 実験方法

2-2-1 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 2 - 1 に示す。その他の試薬に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 $5 \times 10^4 \Omega \cdot m$ 以上の脱イオン水を用いた。

2 - 2 - 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を所定の体積比で混合し、高速ホモジナイザー（特殊機化工業(株)製、TKオートホモキサー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 10分とし、有機相には $0.02 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ TNOA - 2 wt% ECA 4360J - ケロシン溶液、内部水相には $1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液を用いた。

2 - 2 - 3 エマルション型液膜法による回分式抽出実験

図 2 - 3 はエマルション型液膜法の回分式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 U(VI)濃度と硫酸濃度を調整した供試液(外部水相) 400 ml 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 130 rpm、内部水相、有機相及び外部水相の体積比、 $W_i / O / W_e$ は 40 / 40 / 400 である（以後これを標準抽出操作条件と呼ぶ）。所定の時間毎に外部水相を 15 ml 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(5 A)で濾過した後分析を行った。サンプル液中の U(VI)の分析は、U(VI)濃度が $0.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上の場合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。

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

また、抽出実験終了後エマルションと外部水相を分離し、エマルションの体積をメスシリンダーで測定し、次式に従って膨潤率を決定した。

$$\text{膨潤率(\%)} = \left(\frac{\text{抽出後のエマルションの体積}}{\text{抽出前のエマルションの体積}} - 1 \right) \times 100 \quad (1-2)$$

2-2-4 抽出塔による連続式抽出実験

図 2-4 に連続式抽出実験に用いた抽出塔の模式図を示す。内径 30 mm 長さ 500 mm 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-I 0 2 1 6 型(外部水相用)、1 2 0 1 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もので、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 U(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。外部水相および内部水相中の U(VI) 濃度は、2-2-3 に示したものと同様の方法で分析した。なお抽出実験は室温下で行った。

2-2-5 エマルションの解乳化

本実験で用いた解乳化装置の模式図を図2-5に示す。装置本体は、ガラス製分液漏斗の下部に断面10 mm x 10 mm、長さ50 mm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 cm²の2枚の白金板を電極間距離が10 mm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（0.6～10 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。

2-3 実験結果及び考察

2-3-1 回分式抽出実験によるU(VI)の抽出

昨年度までの研究により明かになったエマルション型液膜法によるU(VI)抽出に適する外部水相、内部水相および有機相の溶液組成を表2-2に示す。従来の報告では抽出実験後のエマルションの膨潤率、並びに内部水相中のU(VI)濃度について定量的検討を行っていなかった。そこで内部水相として、1.5 kmol・m⁻³ Na₂CO₃水溶液、有機相として、0.02 kmol・m⁻³ TNOA - 2 wt% ESC 4360J ケロシン溶液を用い、外部水相の硫酸濃度を16 kg・m⁻³とし、U(VI)濃度を種々に変化させて抽出実験を行い、抽出実験後エマルションの膨潤率ならびに内部水相中のU(VI)濃度を測定した。表2-3に抽出実験前、抽出時間10分および20分の外部水相中のU(VI)濃度、抽出時間20分における内部水相中のU(VI)濃度、

およびエマルションの膨潤率を示す。なお、実験 1 から 4 では標準抽出操作条件下で、実験 5 ではエマルションと外部水相の体積比 $W_1/O/W_E$ を 50/50/400 とし、また実験 6 では攪拌速度を 170 rpm とし、他の条件は標準抽出操作条件下で抽出実験を行った。表より明らかなように、標準抽出操作条件下で行った抽出実験では、初期 U(VI) 濃度にかかわらず、抽出率は 96.5 から 99.2 %、膨潤率は 41 から 45 % の範囲であり、ほぼ同様の結果が得られた。回収された内部水相中の U(VI) の濃縮率は、標準抽出操作条件下では理想的には 10 倍であるが、エマルションの膨潤による内部水相の体積増加により何れの場合も約 4 倍強となっている。昨年度までの研究では、最高約 9 倍の濃縮率を報告しているが、このような高い濃縮率が達成されるのは、エマルションの崩壊と膨潤の微妙なバランスの結果であり、そのような条件下で安定な操業を行うことは困難である。また、外部水相に対するエマルションの体積比を増大させた場合（実験 5）および抽出時の攪拌速度を増大させた場合（実験 6）とも、標準抽出操作条件下の同じ初期 U(VI) 濃度での抽出に比べ、抽出率は増大しており、特に実験 6 では抽残液中の U(VI) 濃度は $0.00045 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (0.45 ppm) と、本研究の目標値である 1 ppm を下回っている。ただし、何れの場合もエマルションの膨潤率は標準条件の場合のそれを大きく上回っており、濃縮率は小さくなっている。

2-3-2 エマルション型液膜法による U(VI) の連続抽出

(i) ミキサーセトラ型抽出装置による U(VI) の連続抽出

エマルション型液膜法による U(VI) の連続抽出へのミキサーセトラ型抽出装置の適用性を検討するため、動燃事業団人形峠事業所抽出試験室に設置されているミキサーセトラ型の抽出装置を用いて 2 段の向流抽出実験を試みた。本実験で用いた装置のミキサー容積およびセトラ容積は、それぞれ、0.19 l および 0.50 l である。本装置では、水相のミキサー室への流入口はミキサー室の底にあり、攪拌用プロペラの回転により生じる上昇流によって、1 段目のセトラ室の水相が 2 段目のミキサー室内に吸い込まれる仕組みになっている。従って本装置を定常状態で運転するためには、有機相、水相の流量およびミキサー内の攪

拌速度を調節する必要がある。そこで、エマルションを用いた抽出実験を行う前に、ケロシンと $16 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いて予備試験を行い、種々の条件を検討した結果、有機相流量 $12 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 、水相流量 $60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 、ミキサーの攪拌速度 900 rpm の条件下で定常状態の運転が可能であることが明かとなった。この条件は、エマルションと外部水相の体積比が $1 : 5$ ならびにミキサーの回転速度が最小となる条件である。上記の条件下で、内部水相として、 $1.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を、有機相として $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ TNOA} - 2 \text{ wt}\% \text{ ECA 4360J} - \text{ケロシン}$ 溶液を、外部水相として $16 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いて、エマルション型液膜法による抽出実験を行った。実験開始直後より、ミキサー室からセトラ室に移動したエマルションの外部水相との分相性が悪く、セトラ室内の水相は白濁した。また、時間の経過とともにセトラ室内に滞留するエマルションの体積が増大し、実験開始後 20 分でほぼ全体がエマルションとなり、定常的に抽出実験を継続することは不可能であった。これはミキサーの攪拌速度が大きいため、ミキサー室内でのエマルションの膨潤が大きくなったためと考えられる。先にも述べたように、本実験で採用した攪拌速度は本装置における定常的な溶液の流動のための最小の値であり、本装置を用いて定常状態で抽出実験を行うことは困難である。

(ii) 抽出塔型抽出装置による U(VI) の連続抽出

内部水相として、 $1.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を、有機相として $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ TNOA} - 2 \text{ wt}\% \text{ ECA 4360J} - \text{ケロシン}$ 溶液を、外部水相として $0.12 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ U(VI)} - 16 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いて、抽出塔型抽出装置による抽出実験を行った。外部水相流量は $10.5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で一定とし、エマルション流量を 2.2 および $4.4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の 2 水準に変化させた。外部水相中の U(VI) 濃度の経時変化を図 2-6 に示す。エマルション流量の大きいほうが、同じ抽出時間における U(VI) 濃度は低いものの、何れのエマルション流量においても、抽出開始より約 30 分間は外部水相中の U(VI) 濃度は時間に対してほぼ直線的に減少し、その後時間の経過とともに濃度の減少する速度は減少し、抽出時間約 50 分以後はほぼ一定値となる。一方、図 2-7 に示すように、内部水相中の U(VI) 濃度も

抽出時間 50 分程度でほぼ一定になっており、この時点では抽出が定常的に進行しているものと思われる。また、本実験では、抽出開始時に抽出塔内に満たされている外部水相は 300 ml であり、この外部水相が抽出実験開始後に抽出塔内に導入された外部水相と置き代わるために必要な時間は、単純なピストンフローを仮定すると、29 分となる。抽出開始後 30 分間程度、外部水相中の U(VI)濃度が時間に対して直線的に減少するのは、この外部水相の置き代わりのためと考えられ、その後比較的速やかに抽出反応は定常状態に達しているものと思われる。この定常状態下での外部水相中の U(VI)の抽出率およびエマルジョンの膨潤率は、エマルジョン流量 $2.2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の場合、それぞれ 66 % および 27 %、 $4.4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の場合、77 % および 25 %であった。このように抽出塔型の抽出装置による抽出においては、表 2-3 に示した回分式抽出の結果に較べ、抽出率では劣るものの、膨潤率は小さい。本実験の範囲内ではエマルジョンおよび外部水相の流れには特に問題は認められず、抽出塔高さを高くすること、あるいは多段向流抽出を適用することにより、さらに抽出率を高めることも可能であろう。

2-3-3 エマルジョン型液膜法の U(VI)抽出への適用性

以上の結果および昨年度までの研究で得られた結果を総括し、エマルジョン型液膜法の U(VI)抽出への適用性を検討する。

エマルジョン型液膜法の利点のひとつとして、抽出剤は外部水相から内部水相へと U(VI)を運ぶ担体として働くため、従来の溶媒抽出法に較べ抽出剤の使用量が少ないことがあげられる。本研究で使用した TNOA についても、表 2-2 に示したように、その濃度は $0.02\sim 0.03 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ と一般の溶媒抽出で用いられている濃度の 10 分の 1 程度であり、また、使用する有機相の外部水相に対する体積比も小さくすることができる。従って、エマルジョン型液膜法は、従来の溶媒抽出法では溶媒ロスの大きい希薄な U(VI)溶液からの U(VI)の回収・濃縮に適しているものと思われる。

本研究で用いた TNOA を抽出剤とするエマルジョン型液膜法を適用する際、特に注意すべきことは、従来の溶媒抽出法で用いられている逆抽出剤が必ずしもエマルジョン型液膜法に応用できないことである。すなわち、従来の溶媒抽出法

においては、TNOAのような塩基性の抽出剤に対して、本研究で使用した Na_2CO_3 の他 NaCl 、 HCl 、 H_2SO_4 などが逆抽出剤として使用されるが、このうちエマルション型液膜法に適用できるのは Na_2CO_3 のみである。これについては昭和63年度の報告書に詳しく述べたが、 Na_2CO_3 がpHの差を駆動力とする逆抽出剤であるのに対し、他は Cl^- あるいは SO_4^{2-} イオンとU(VI)硫酸錯体との陰イオン交換反応による逆抽出剤であることによる。すなわち、従来の溶媒抽出法においては、貴液と逆抽出液は別々に有機相と接触するため、逆抽出剤としてU(VI)硫酸錯体よりもTNOAと結合しやすい陰イオンを用いることにより、U(VI)硫酸錯体を逆抽出できるが、エマルション型液膜法においては有機相は常に内部水相と外部水相の両方に接触しており、U(VI)硫酸錯体よりもTNOAと結合しやすい陰イオンが内部水相に存在すると、TNOAはこれらの内部水相中の陰イオンと結合してしまい外部水相中のU(VI)硫酸錯体を抽出する能力を失う。言い換えれば、この場合、内部水相中の Cl^- や SO_4^{2-} イオンが液膜を通して外部水相へと輸送されることになる。また、内部水相の組成は抽出反応のみならずエマルションの安定性や解乳化の容易さにも大きく影響を与えるため、従来の溶媒抽出法に較べ内部水相組成の選択の自由度は小さい。

逆抽出剤以外の有機相や外部水相の組成も表2-2に示した組成から、大きく変化させることは困難である。この理由のひとつは、用いるエマルションに対し、抽出時には安定であり膨潤が小さいこと、また、抽出後には解乳化が容易であること、という互いに相反する性質が要求されることにある。例えば、エマルションの安定性を高めるために界面活性剤の濃度を高くすると、エマルションの膨潤が増大しまた解乳化はより困難になる。この他、エマルションは有機相内に水相を含む構造であることから、その密度は必然的に有機相単相の場合よりも大きく、抽出後エマルションと外部水相を効率よく分離するためには、外部水相の密度はある程度大きく、内部水相の密度はある程度小さい必要があり、また、エマルション中に占める内部水相の割合も制限される。

抽出時の外部水相の巻き込みによる機械的なエマルションの膨潤もエマルション型液膜法の問題点のひとつである。この外部水相の巻き込みのため、抽出後のエマルションに外部水相中の不純物がそのまま取り込まれることになり、不純物の完全な除去は困難である。例えば、昨年度報告したように、含浸型液膜法による抽出では分離が可能と思われる不純物も、エマルション型液膜法による抽出に

においては、解乳化して得られる内部水相中に混入が認められる。このような外部水相の巻き込みによるエマルジョンの膨潤は、抽出塔型の抽出装置を用いた場合よりもミキサーセトラ型¹⁰の抽出装置を用いた場合に特に大きく、エマルジョン型液膜法による抽出には抽出塔型の抽出装置の方が適当と思われる。

エマルジョン型液膜法による抽出に連続多段抽出法を適用するにあたっては、エマルジョンの膨潤による体積増加が問題となる。すなわち、各段抽出槽でエマルジョンの体積が異なり、移動するエマルジョンの流量を調整する必要がある。これに関して、Mori¹⁰らは各段抽出槽の中間にエマルジョンの液溜を設けることにより流量を調節する方法を提案しており、参考になろう。

以上のことから、エマルジョン型液膜法が適用できるU(VI)抽出の条件は非常に限られており、現状の溶媒抽出工程への適用は困難であり、むしろ微量のU(VI)を含む廃液からのU(VI)の回収等、廃液処理工程での利用を検討すべきであろう。

3 静電的擬液膜法による Ni(II)の回収・濃縮

先にも述べたように、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、抽出時のエマルションの崩壊や膨潤、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、有機相の担体として多孔質膜を使用するため物質移動抵抗が大きく、実用化には工夫を必要とする。最近中国の Gu と Zhou によって報告された静電的擬液膜法 (Electrostatic Pseudo Liquid Membrane : ESPLIM)^{11,12} は溶媒と液膜を組合せ、静電場による液滴分散を利用した新しい溶媒抽出法であり、エマルション型液膜法の様に界面活性剤を使用する必要がなく、一つのセルの中で抽出反応と逆抽出反応を同時に行え、また、多孔質固体膜を使用しないので物質移動に対する抵抗が小さい等の利点がある。しかしながら、現在、静電的擬液膜法の詳細については不明な点が多く、この方法による金属の濃縮・回収に影響を与える種々の因子についての系統だった検討もなされていない。そこで本研究では、水溶液からの金属イオンの回収・濃縮への静電的擬液膜法の適用の可能性を検討するため、この方法による D2EHPA を抽出剤とする Ni(II) の濃縮に及ぼす様々の因子の影響について検討した。金属イオンとして Ni(II) を選んだのは、Gu と Zhou による簡単な報告が Ni(II) の抽出に関するものであり、基礎的なデータを得るには適当と判断したためである。

なお、本研究で使用した抽出剤 D2EHPA は酸性抽出剤であり、弱酸性水溶液中からの金属イオンの溶媒抽出に使用されている。その抽出反応式は D2EHPA が金属イオンに対して十分多量に存在する条件下では次式によって表される¹³。



但し、式(3-1)において RH は D2EHPA を示し [] は有機相中の化学種を示す。一方、有機相中に抽出された Ni(II) 化学種は、その有機相を適当な濃度の無機酸水溶液と接触させることにより、水溶液中へ逆抽出できる。

3 - 1 静電的擬液膜法の原理

静電的擬液膜法は有機相中に滴下された水溶液が高電圧下で小さな水滴に分散すること（静電分散）^{14, 15}を利用して金属の抽出及び逆抽出反応を同一の反応容器中で同時に進行させ、金属の回収・濃縮を行う方法である。矩型容器の両端に表面を絶縁膜でコーティングした2枚の金属板電極、また容器中央には表面を絶縁膜でコーティングした2枚の金属網電極を配置し、そこへ金属イオンの抽出剤を含む有機相を満たした後、板電極と網電極の間に高電場を印加する。一方の板電極と網電極の間の有機相中に金属イオンを含む水溶液（貴液）を滴下すると、この水滴は高電場の下で微小水滴に分散し、表面積の増大及び有機相中を落下する際の滞留時間が増大する。したがって、この微小水滴中の金属イオンは落下する間に十分有機相中へ抽出される。反応容器底部に達した微小水滴は高電場の領域を通過すると再び合体し抽残液として容器外部へ取り出される。一方、有機相中へ抽出された金属化学種は網電極を通り抜け、他方の板電極と網電極の間の有機相中へと拡散する。この有機相中へ適当な逆抽出液を滴下すると、高電場の下で微小水滴に分散し、落下する間に金属イオンの逆抽出反応を完了する。従って、高電場領域を通過し容器底部で再び合体した液を濃縮液として容器の外部へ取り出すことにより金属イオンの濃縮が達成される。

静電的擬液膜法によって金属イオン濃縮を行っている時の、反応容器に対する金属イオンの物質収支は次のように表される。

$$(c_i - c_r) v_i = c_c v_c \quad (3-2)$$

但し、 c_i 及び c_r はそれぞれ貴液及び抽残液の金属イオン濃度とし、 c_c は濃縮液の濃度とする。また v_i 及び v_c は貴液及び逆抽出液の供給速度である。

式(3-2)より次式を得る。

$$\frac{c_c}{c_i} = \left(\frac{v_i}{v_c} \right) \left\{ 1 - \frac{c_r}{c_i} \right\} \quad (3-3)$$

この式から明らかなように、濃縮率 c_c/c_i は抽残液の金属イオン濃度 c_r が零の時最大値 v_i/v_c を示し、一般には $0 \sim v_i/v_c$ の間の任意の値をとる。

3 - 2 実験方法

3 - 2 - 1 試薬および溶液の調整

本研究で使用した水溶液はすべて市販の特級試薬を比抵抗 $5 \times 10^4 \Omega \text{ m}$ 以上の脱イオン水に溶かして準備した。また、有機相は試薬一級の D2EHPA をケロシンで 10 vol% になるよう希釈したものである。

3 - 2 - 2 静電的凝液膜法による金属の濃縮実験

図 3 - 1 は静電的凝液膜法による金属の濃縮実験で使用した装置の模式図を示したものである。反応容器は内寸法 $10 \times 130 \times 25 \text{ mm}^3$ のアクリル樹脂製矩型容器で、その中央部に表面をテフロンコーティングした 2 枚の金属網電極を配置し、それぞれ、抽出室、緩衝室、逆抽出室に分割されている。さらにこの矩型容器の両端には塩化ビニールシートで表面を絶縁した $10 \times 100 \text{ mm}^2$ の 2 枚の金属板電極を配置した。この反応容器に所定濃度の D2EHPA を含むケロシン溶液を 30 ml 満たした後、金属板電極と中央の金属網電極の間にネオントランスを用いて高電圧を印加する。ペリスターポンプを用いて濃度 $0.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ の Ni(II)を含む $\text{NiSO}_4 - 0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa}$ 水溶液(貴液)を一定速度で抽出室へ滴下すると共に、逆抽出室には濃度 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ から $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の HCl 、 H_2SO_4 あるいは HNO_3 水溶液(逆抽出液)を滴下し、反応容器の底部より回収される各々の水溶液を 30 分毎にサンプリングし Ni(II)濃度を測定した。なお、特に断らない限り、貴液の滴下速度は $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 、逆抽出液の滴下速度は $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ (流量比 10) とした。

また実験終了後、有機相をすべてサンプリングしその有機相を適量の $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCl}$ 水溶液と共に分液漏斗に入れ振とうし、有機相中の Ni(II)を HCl 水溶液中へ逆抽出した。この HCl 水溶液中の Ni(II)濃度を測定することにより実験終了時の有機相中の Ni(II)濃度を決定した。

水溶液中の Ni(II)濃度の定量には、 $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ EDTA}$ 水溶液と MX 指示薬を用いるキレート滴定法を採用した。

3 - 3 実験結果及び考察

3 - 3 - 1 静電的擬液膜法の安定性

静電的擬液膜法による希薄水溶液中の金属イオンの回収・濃縮挙動は反応容器の抽出室及び逆抽出室における水相の静電分散の程度により大きく影響されると思われる。そこで、静電的擬液膜法による抽出実験に先立ち、有機相中での静電分散に及ぼす種々の因子の影響について検討した。その結果、1) 電極間に印加する電圧が大きいほど水相の分散は良好である、2) 有機相中のNi(II)濃度が高くなると水相の分散性が低下する、3) 印加電圧が等しければ、貴液に較べ逆抽出液の分散の程度は著しく小さいことなどが明らかになった。

これらの結果をふまえて、静電的擬液膜法による金属イオンの回収・濃縮が安定に行える条件を電極間に印加する電圧を変化させて検討した。図3-1に示した反応容器に10 vol% D2EHPA ケロシン溶液をみだし、抽出室に貴液を、逆抽出室には $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 水溶液を滴下し、それぞれ10 mmの電極間へ印加する電圧を変化させ静電的擬液膜法によるNi(II)の濃縮実験を行った。選んだ印加電圧の条件は、a) 各々の金属板電極と金属網電極の間に3.7 kVの電圧を印加、b) 4.9 kVを印加、c) 抽出室には電圧を印加しないで逆抽出室にのみ4.9 kVの電圧を印加、の3条件である。

図3-2は上記のように電極間に印加する電圧条件を変えた場合の抽出室及び逆抽出室の底部より回収される抽残液及び濃縮液中のNi(II)濃度の経時変化を示したものである。印加電圧3.7 kVでは逆抽出液は全く分散せず、図より明らかのように、Ni(II)濃縮率も期待値である10倍にはるかに及ばない。有機相中のNi(II)濃度は時間と共に増大し、実験開始後4時間で $2.08 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ まで達した。印加電圧4.9 kVでは実験開始直後8倍近いNi(II)濃縮率を示すもののその後急激に濃縮率が低下し、再び濃縮率の増加は認められるものの、それと共に抽残液中のNi(II)濃度も上昇し、その後は印加電圧3.7 kVの場合と同様の挙動を示した。この場合も実験終了後の有機相中のNi(II)濃度は $1.92 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ と高い濃度を示す。一方、上記c)の条件の場合には濃縮液のNi(II)濃度にややばらつきはあるものの8倍程度の安定なNi(II)濃縮率を達成した。

先にも述べたように、電極間電圧の変化は水相の有機相中での静電分散の程度

に影響を与える。反応容器内の $Ni(II)$ の抽出速度 R_E 及び逆抽出速度 R_S はいずれも水相の有機相内での滞留時間と界面積の積に比例する。従って、上記の a) 及び b) の印加電圧条件下では逆抽出液の分散が十分でなく、 $R_E > R_S$ であったため静電的擬液膜法による $Ni(II)$ の濃縮が期待通りに進行しなかったものと思われる。c) の印加電圧条件下では抽出室の電極間電圧が 0 kV であったため R_E が若干減少し $R_E < R_S$ となり順調な濃縮が達成されたものと思われる。濃縮液中の $Ni(II)$ 濃度がややばらつきを見せるのは、抽出室内の有機相の攪拌状態が悪く、抽出 $Ni(II)$ 濃度に局所的ばらつきがあるためと思われる。

次に、積極的に逆抽出速度 R_S を抽出速度 R_E より大きくして、より安定な濃縮を試みた。そのために、逆抽出室の電極間距離のみ 5 mm に減少させ、電界強度を増大させて、よりよい逆抽出液の分散を図り $Ni(II)$ の濃縮実験を行った。その結果を図 3-3 に示す。図より明らかなように、約 8 から 9 倍の濃縮が達成されており濃縮液の $Ni(II)$ 濃度のばらつきも見られない。また抽残液中の $Ni(II)$ 濃度は実験中 $0.005 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 前後で推移しており図 3-2 の c) に示した実験結果よりかなり低く押えられている。さらに、実験終了後測定した有機相中の平均 $Ni(II)$ 濃度は $0.080 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。

以上述べてきたように静電的擬液膜法による $Ni(II)$ の濃縮が順調に進行している場合の有機相中の平均 $Ni(II)$ 濃度は $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 前後で推移している。一方、目標の濃縮率に大きく及ばない場合には有機相中の $Ni(II)$ 濃度は時間の経過と共にどんどん高くなり滴下している水溶液の分散が悪くなる。そこで、濃縮が順調に進行している場合の実験中の反応容器内の有機相 $Ni(II)$ 濃度の分布を調べるため実験を終了した後、反応容器中の有機相の攪乱を出来るだけ避けながら、抽出室上部、抽出室下部、逆抽出室上部及び逆抽出室下部の有機相から各々約 5 ml の試料溶液を採取しそれぞれの $Ni(II)$ 濃度を測定した。その結果、 $Ni(II)$ 濃度は抽出室上部では $0.115 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、抽出室下部では $0.175 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、逆抽出室上部では $0.055 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ そして逆抽出室下部では $0.075 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。静電的擬液膜法において、良好な濃縮反応が進行しているときには反応容器内には常にこの様な濃度分布があると思われる；つまり反応容器上部より下部の有機相の $Ni(II)$ 濃度が高く、また、逆抽出室より抽出室の有機相の $Ni(II)$ 濃度が高い。このような有機相中の $Ni(II)$ 濃度の分布は、特に逆抽出室において $Ni(II)$ 濃度の低い上部で逆抽出液がよく分散し、この分散水滴が $Ni(II)$ 濃度

の高い下部に突入する事になり、静電的擬液膜法によるNi(II)の濃縮にとって理想的な濃度分布と思われる。一方、濃縮が目標通りに行われなかった場合には有機相中にこのような理想的な濃度分布がなく、有機相中のNi(II)濃度がどんどん高くなる結果、逆抽出液の分散が悪くなり、このことがさらに有機相内のNi(II)濃度を上昇させ、悪循環に陥るものと思われる。

3-3-2 Ni(II)の濃縮に及ぼす印加電圧の影響

逆抽出室の電極間距離を5 mm(抽出室の電極間距離は10 mm)にして逆抽出液のよりよい分散を図った条件下で印加電圧を2.5 kV、4.9 kVと変え、濃縮特性に及ぼす印加電圧の影響について調べた。実験結果を図3-4に示す。図より明らかなように印加電圧が3.7 kV、4.9 kVの時には安定したNi(II)の濃縮が行えるが、2.5 kVまで印加電圧を低くすると濃縮率が低下し、Ni(II)の逆抽出速度が低下したときに認められるものと類似の挙動を示す。また、実験終了後の有機相中の平均Ni(II)濃度は濃縮が順調に進行している3.7 kVや4.9 kVの場合には $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 前後であるのに対し濃縮率の低下する2.5 kVでは $2.0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 近くにも達した。

3-3-3 Ni(II)の濃縮に及ぼす逆抽出液中の塩酸濃度の影響

逆抽出液の塩酸濃度を变化させNi(II)の濃縮に及ぼす塩酸濃度の影響を調べた。図3-5は、それぞれ逆抽出液のHCl濃度a) $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ b) $0.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ c) $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の場合の濃縮液及び抽残中のNi(II)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HCl濃度が $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 及び $0.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の場合には静電的擬液膜法による約10倍のNi(II)濃縮が達成され、両者の間の抽出挙動に顕著な差はなく、実験後の有機相中の平均Ni(II)濃度も約 $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。しかし、HCl濃度が $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ に減少するとNi(II)濃縮率が低下し、また実験後の有機相中の平均Ni(II)濃度も $2.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ に達し、いずれもNi(II)の逆抽出速度が低下したときに認められるものと類似

の挙動を示した。逆抽出平衡実験の結果、逆抽出液である HCl 水溶液の濃度が $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ でも Ni (II) を十分逆抽出でき、容量もあることが確かめられている。ただし、 $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HCl 水溶液の逆抽出速度は $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HCl 水溶液のそれに比べてかなり小さく、 $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HCl 逆抽出液の場合の Ni (II) 濃縮率低下の原因は速度論的要因に基づくものと思われる。

3-3-4 Ni (II) の濃縮に及ぼす逆抽出液の無機酸の種類の影響

逆抽出液の種類を H_2SO_4 水溶液及び HNO_3 水溶液に変えて静電的擬液膜法による Ni (II) の濃縮実験を行った。図 3-6 は、それぞれ逆抽出液を $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の a) HCl b) H_2SO_4 c) HNO_3 水溶液に選んだ場合の濃縮液及び抽残液中の Ni (II) 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逆抽出液として $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HCl 水溶液の代わりに同濃度の H_2SO_4 あるいは HNO_3 水溶液を使用してもほぼ同様の Ni (II) の濃縮を行うことができる。また、いずれの逆抽出液を用いても実験後の有機相中の平均 Ni (II) 濃度は約 $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。

3-3-5 Ni (II) の濃縮に及ぼす抽出剤濃度の影響

本研究で標準条件として採用した有機相中の抽出剤 D2EHPA 濃度は 10 vol% であるが、一般に液膜法で用いられる抽出剤の濃度はこの値よりかなり小さい。そこで D2EHPA 濃度を 5 及び 2 vol% と減少させ、Ni (II) の濃縮実験に及ぼす抽出剤濃度の影響を調べる実験を行った。図 3-7 は、有機相中の D2EHPA 濃度をそれぞれ a) 10 vol%、b) 5 vol%、c) 2 vol% と変化させ、Ni (II) の濃縮実験を行った時の濃縮液及び抽残液の Ni (II) 濃度の経時変化を示したものである。D2EHPA 濃度が 5 vol% に減少すると実験開始後 2 時間経過した頃より Ni (II) 濃縮率が低下すると共に、抽残液中の Ni (II) 濃度が増大する。同様の傾向は D2EHPA 濃度 2 vol% の時にも認められ、3.5 時間後には逆抽出室底部から回収される濃縮液中に Ni (II) が検出されなくなった。同時に、抽残液中

のNi(II)濃度は貴液中のそれと同じ $0.100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ に達し抽出反応が進行していないことを示した。また実験終了後、有機相中のNi(II)濃度を測定したがNi(II)は検出されなかった。さらに、c)の実験終了後、この有機相の抽出能力を調べるため次の実験を行った。すなわち、この有機相 5 mlと、濃度 $0.200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ のNi(II)を含む $\text{NiSO}_4 - 0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa}$ 水溶液 30 ml を混合、振とうし、20分後水相中のNi(II)濃度を測定することによって有機相中に抽出されたNi(II)濃度を決定した。同時に、実験前の新しい2 vol% D2EHPA有機相についても上記と同じ手順で有機相中に抽出されたNi(II)濃度を決定した。その結果、実験前の有機相は $0.798 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ のNi(II)を抽出する能力があるのに対し、実験後の有機相は $0.024 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ のNi(II)を抽出する能力しかないことが分かった。これらの結果は、本研究で使用した静電的擬液膜法の実験装置ではNi(II)の濃縮実験中に有機相中の抽出剤であるD2EHPAが抽残液あるいは濃縮液と共に反応容器外に漏洩していることを示している。したがって、水相の過度の静電分散を避けるとともに、反応装置内のセトラー部を大きくして水相と有機相の分離を促進するか、抽残液あるいは濃縮液からの抽出剤の回収を図る必要がある。

4 結 言

抽出剤としてTNOAを用いたエマルジョン型液膜法によるU(VI)の抽出に及ぼす各種因子の影響について調べ、U(VI)抽出工程へのエマルジョン型液膜法の適用性を検討した。また、最近新しい液膜法として注目されている静電的擬液膜法の金属イオンの回収・濃縮への適用性について検討した。その結果、以下に述べる諸点を明らかにした。

- (1) エマルジョン型液膜法によるU(VI)の抽出に適する条件は、外部水相： $0.1 \sim 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ U(VI) - $10 \sim 33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液、内部水相： $1 \sim 2 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 水溶液、有機相： $0.02 \sim 0.03 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ TNOA、 $W_i/O/W_e$ ： $1/1/10$ であり、この条件を大きく変えることは困難である。
- (2) エマルジョン型液膜法により連続的また定常的な抽出を行うには、ミキサーセトラ型抽出装置よりも抽出塔型抽出装置の方が適している。
- (3) 静電的擬液膜法によるNi(II)の濃縮実験においては、逆抽出室の電極間距離 10 mm に印加する電圧を 3.7 kV、4.9 kV とするいずれの条件下でもNi(II)の濃縮は順調に進行しない。しかし、抽出室に電圧を印加しない時には濃縮率約 8 倍程度であるが、安定にNi(II)の濃縮が進行する。一方、逆抽出室の電極間距離を 5 mm と小さくし、これに印加する電圧を 3.7 kV、あるいは 4.9 kV とすると安定したNi(II)の濃縮が可能である。しかし、印加電圧を 2.5 kV とすると安定した濃縮は行えない。
- (4) 静電的擬液膜法によるNi(II)の濃縮実験中の反応容器内の有機相Ni(II)濃度の分布を調べた。その結果、良好な濃縮反応が進行しているときには、有機相中の平均Ni(II)濃度は約 $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ であり、反応容器上部より下部の有機相のNi(II)濃度は高く、また逆抽出室より抽出室の有機相のNi(II)濃度は高い。このような有機相中のNi(II)濃度分布は、特に逆抽出室においてNi(II)濃度の低い上部で逆抽液の良好な分散を促し、この分散水滴がNi(II)濃度の高い下部に突入することになり、Ni(II)の濃縮にとっ

て理想的な濃度分布と思われる。一方、濃縮が目標通りに行われない場合には有機相中の平均Ni(II)濃度は約 $2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ と高く、これは上記のようなNi(II)濃度分布が達成されず逆抽出液の分散が悪くなり、このことがさらに有機相内のNi(II)濃度を上昇させ、悪循環に陥った結果であると思われる。従って、静電的擬液膜法によるNi(II)の良好な濃縮の為には逆抽出速度は抽出速度より大きいことが必要である。

- (5) 逆抽出液のHCl濃度が $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、及び $0.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の場合には安定にNi(II)濃縮が進行し両者の間に顕著な差はない。しかし、HCl濃度 $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の場合、Ni(II)濃縮は不安定な挙動を示す。また逆抽出液として $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ のHCl水溶液、 H_2SO_4 水溶液、 HNO_3 水溶液のいずれを用いてもほぼ同様のNi(II)の濃縮を行うことができる。
- (6) 有機相中の抽出剤D2EHPAの濃度を10 vol%、5 vol%、2 vol%と減らすにつれて実験中時間の経過とともにNi(II)の濃縮率が低下することが認められた。これは、有機相中のD2EHPAが漏出するためであり、例えばD2EHPA濃度2 vol%では実験開始後3時間で有機相中からD2EHPAがほとんど無くなっていた。したがって、反応装置内のセトラ一部を大きくして水相と有機相の分離を促進するか、抽残液あるいは濃縮液からの抽出剤の回収を図る必要がある。

参 考 文 献

- 1) 真嶋 宏、栗倉康弘、平藤哲司；昭和63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、栗倉康弘、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、1990年3月。
- 3) 真嶋 宏、栗倉康弘、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、1991年3月。
- 4) T. Hirato, I. Kishigami, Y. Awakura and H. Majima; Hydrometallurgy, 1991, vol. 26, pp. 19-33.
- 5) T. Hirato, K. Koyama, Y. Awakura and H. Majima; Materials Transactions, JIM, 1990, vol. 31, No. 3, pp. 213-218.
- 6) T. Hirato, K. Koyama, Y. Awakura and H. Majima; ISEC '90 in press.
- 7) 平藤哲司, 須山健, 真嶋宏；日本金属学会誌, 1989, 第53巻, pp. 1041-1046
- 8) T. Hirato, K. Koyama, T. Tanaka, Y. Awakura and H. Majima; Mater. Trans. JIM, 1991, vol. 32, No. 3, pp. 257-263.
- 9) D. Hartmann, D. Pareau, A. Chesne and G. Durand; ISEC '90 in press.
- 10) Y. Mori, M. Tanigaki and W. Eguchi; ISEC '90 in press.
- 11) Z. Gu and Q. Zhou; Proceedings of the 1st International Conference on Hydrometallurgy, Beijing, 1989, pp. 576-579
- 12) Z. Gu; Chinese Patent, Application No. 86101730 (1986)
- 13) I. Komasaawa, T. Otake and Y. Higaki; J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, vol. 43, No. 12, pp. 3351-3356.
- 14) M. Yamaguchi, H. Sugaya and T. Katayama; J. Chem. Eng. Japan, 1989, vol. 22, pp. 25-29.
- 15) F. Yoshida, M. Yamaguchi and T. Katayama; J. Chem. Eng. Japan, 1988, vol. 21, pp. 123-128.

表 2 - 1 TNOA及びECA 4360Jの構造式

Reagent	Structural formula
TNOA	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{N}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \end{array}$
ECA 4360J	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{C} \quad \text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_x-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{R}: (\text{CH}_2-\text{C})_n-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ $x=3 \sim 10 \quad n=10 \sim 60$

表 2 - 2 エマルジョン型液膜法による
U(VI)抽出に適する条件

<u>External aqueous phase</u>	
U(VI)	: 0.1 ~ 1 kg·m ⁻³
H ₂ SO ₄	: 10 ~ 33 kg·m ⁻³
<u>Internal aqueous phase</u>	
Na ₂ CO ₃	: 1 ~ 2 kmol·m ⁻³
<u>Organic phase</u>	
TNOA	: 0.02 ~ 0.03 kmol·m ⁻³
ECA 4360J	: 2 wt%

表 2 - 3 エマルション型液膜法による回分式抽出実験の結果

Exp.	External solution U (VI) / kg·m ⁻³			Extraction / %	Swelling / %	Internal solution U (VI) / kg·m ⁻³
	Initial	10 min	20 min			
1	1.24	0.040	0.0097	99.2	45	5.78
2	0.63	0.057	0.0086	98.6	43	2.72
3	0.25	0.0309	0.0087	96.5	41	1.03
4	0.13	0.0105	0.0028	98.8	41	0.545
5*	0.13	0.00154	0.00129	99.2	75	0.414
6**	0.13	0.00094	0.00045	99.7	83	0.494

* W_I/O/W_E : 50/50/400

** 攪拌速度 : 170 rpm

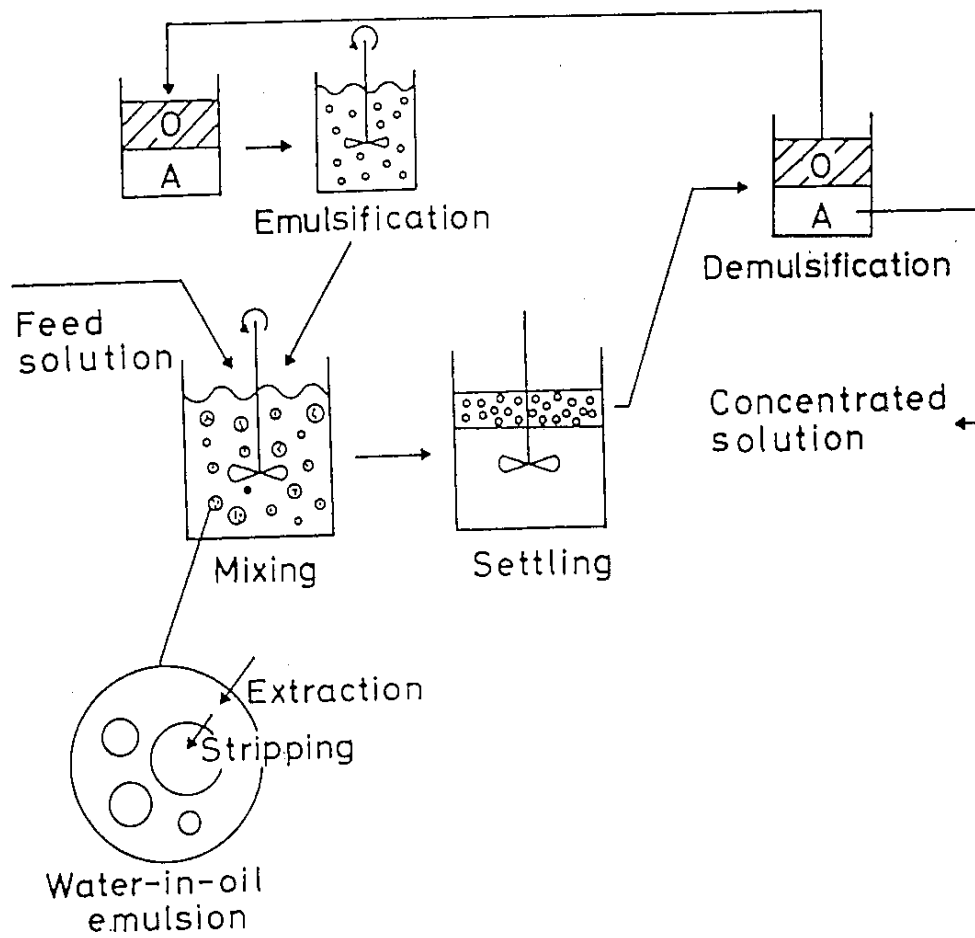


図 2 - 1 エマルション型液膜法による抽出工程

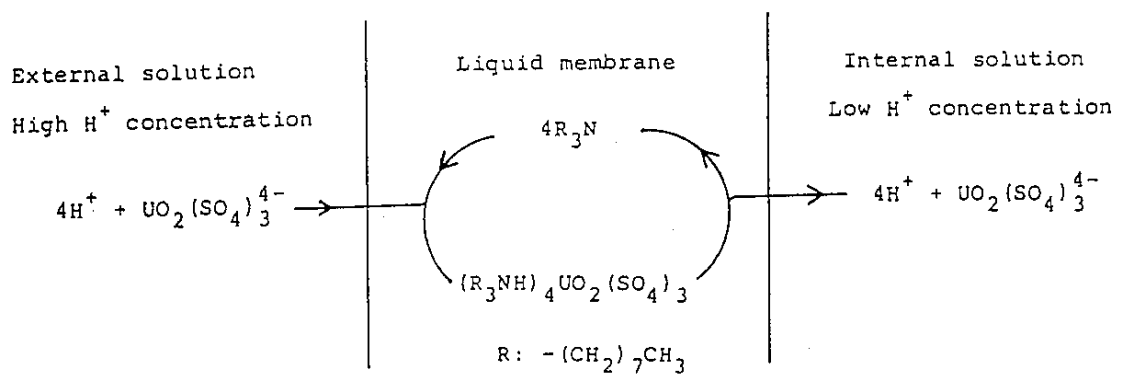


図 2 - 2 液膜法による U(VI) の抽出機構

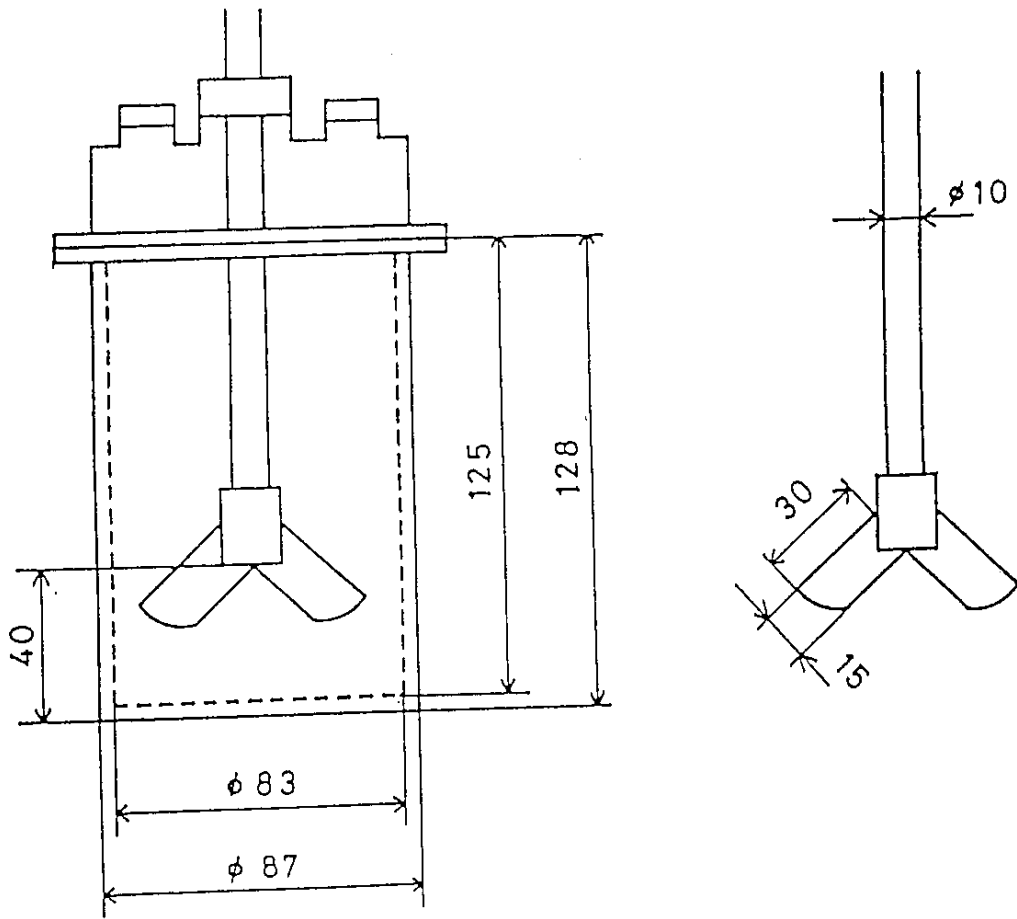


図 2 - 3 エマルジョン型液膜法に使用した抽出槽及び攪拌翼

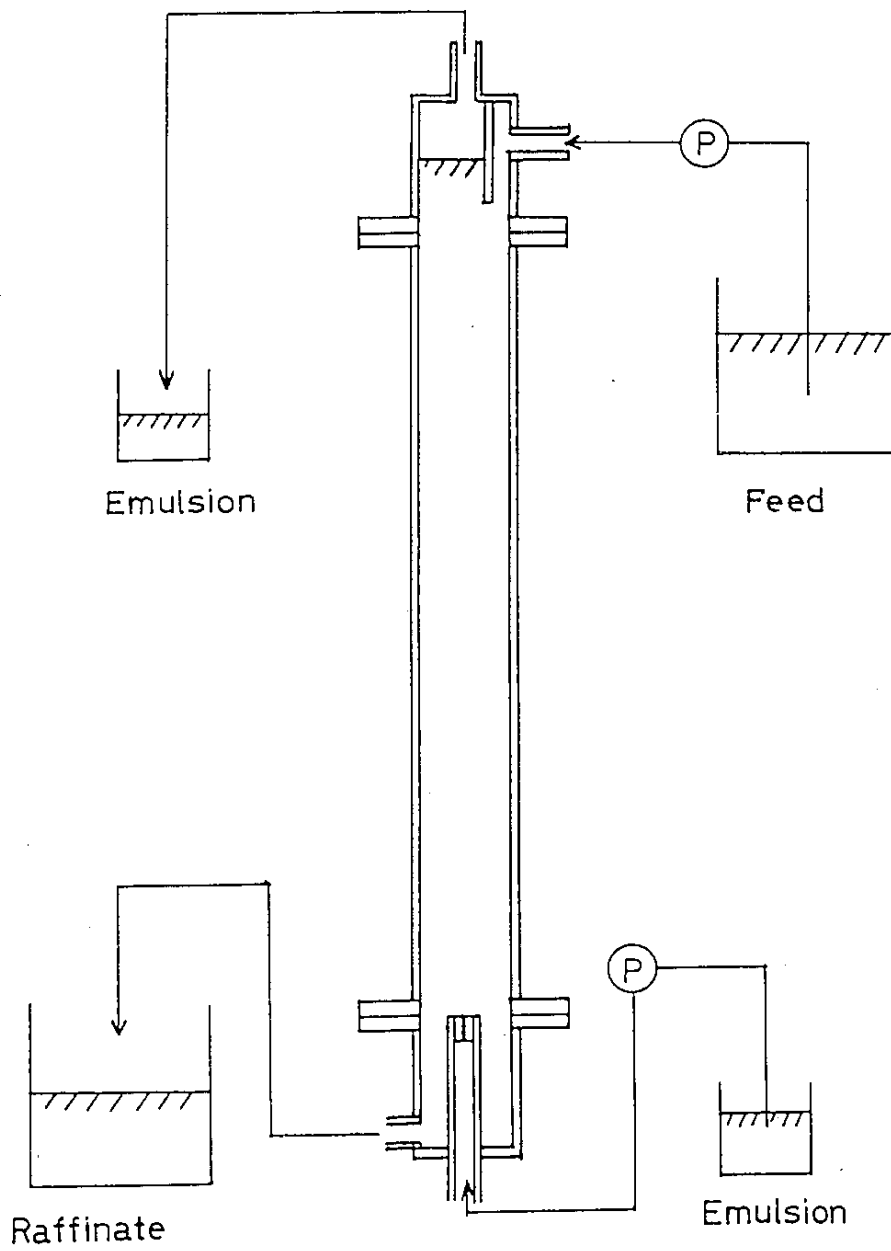


図 2 - 4 連続式抽出実験に用いた抽出塔型実験装置

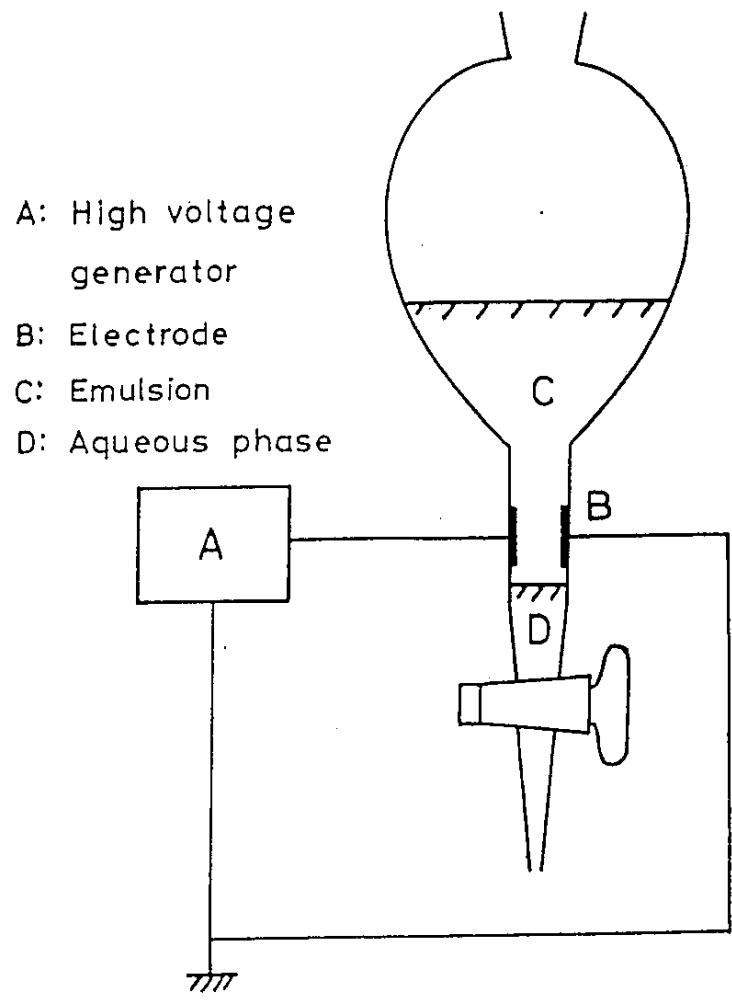


图 2 - 5 解 乳 化 装 置

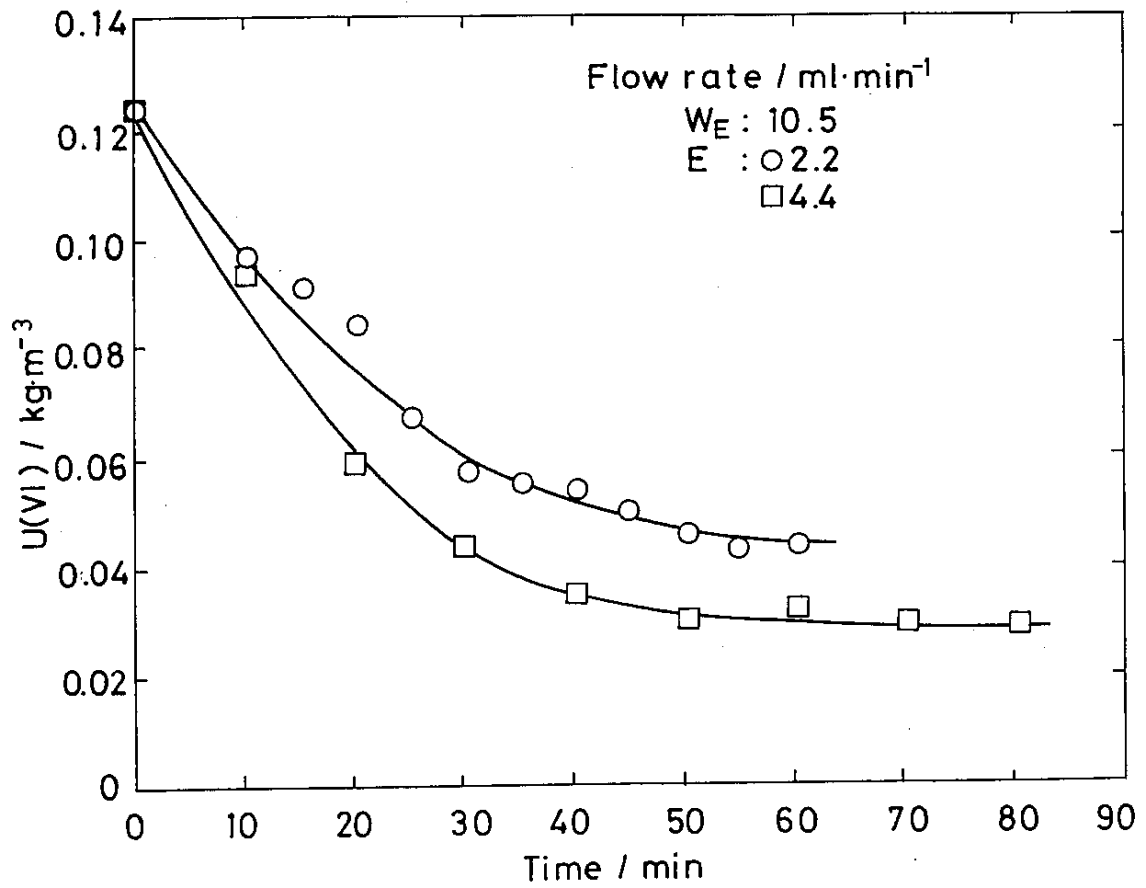


図 2 - 6 抽出塔による U(VI)抽出実験における外部水相中の U(VI)濃度の経時変化

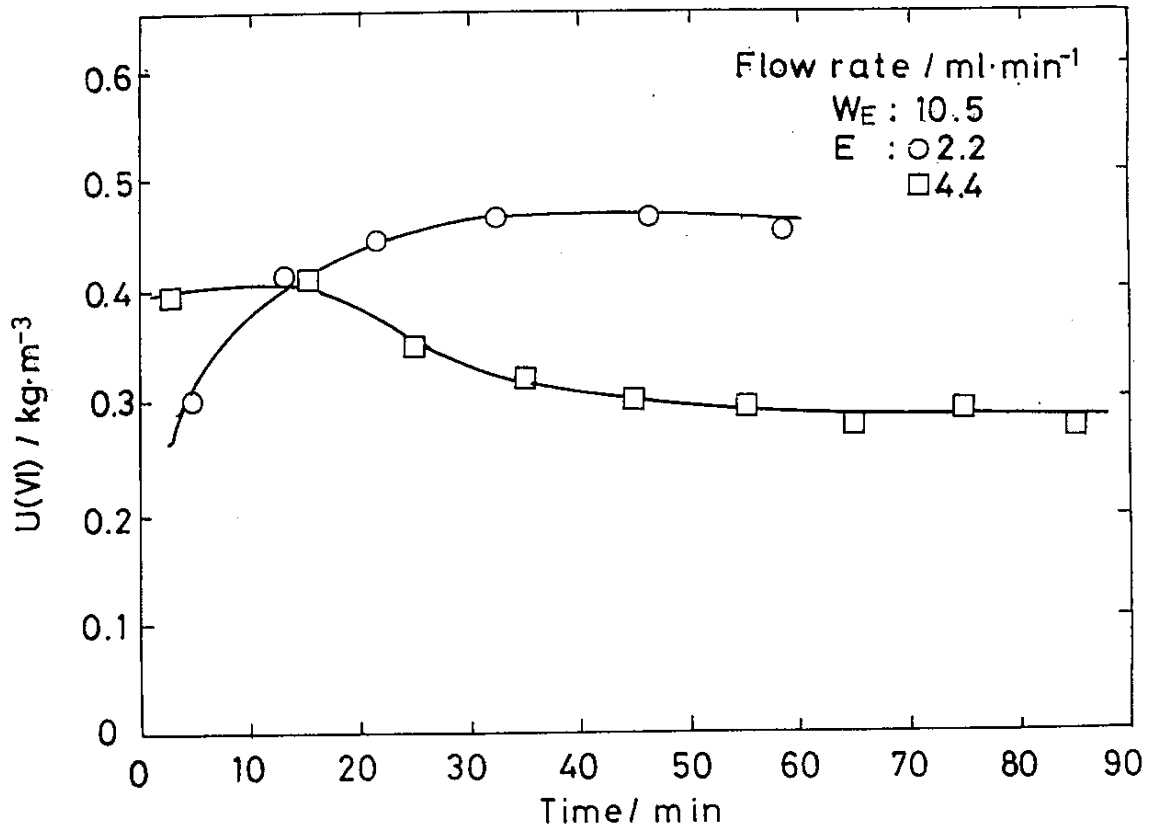
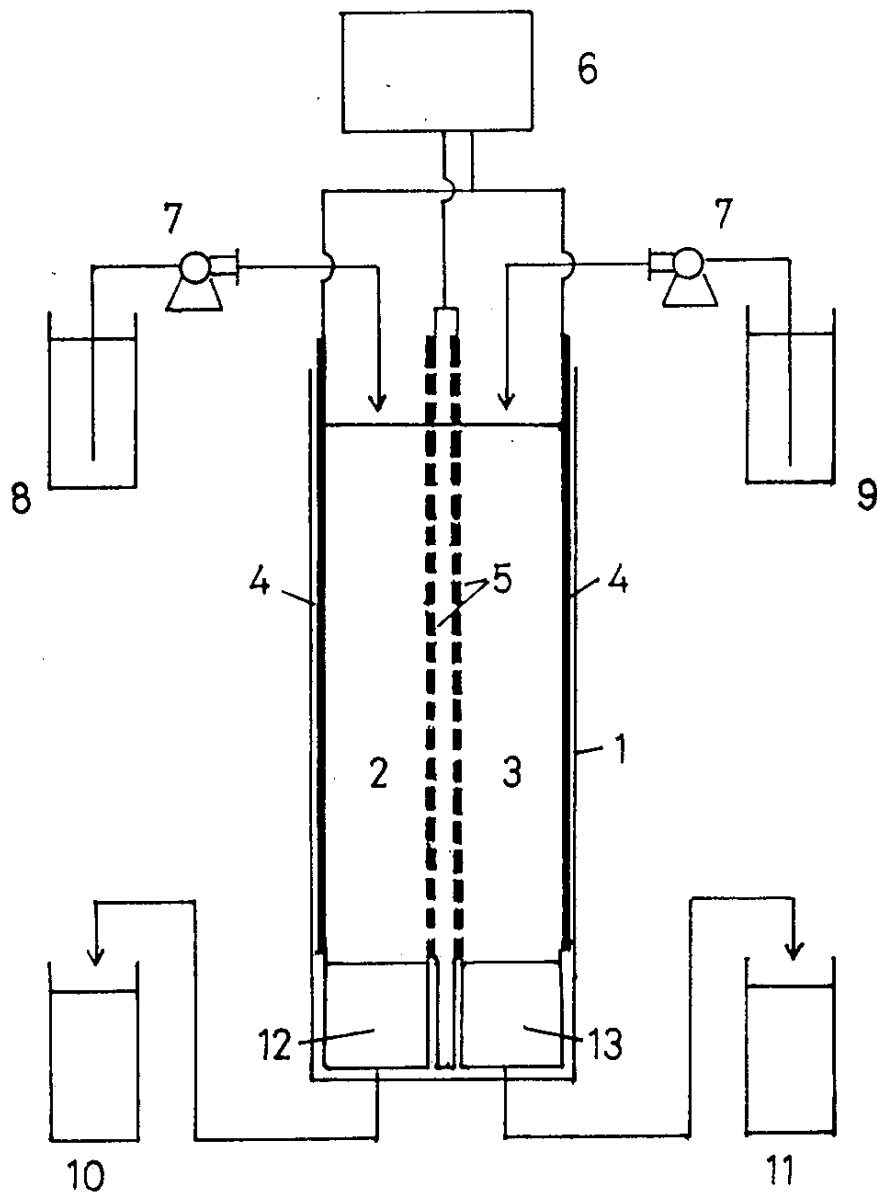


図 2 - 7 抽出塔による U(VI)抽出実験における内部水相中の U(VI)濃度の経時変化



- | | |
|--------------------------|--------------------------------|
| 1. Reaction vessel | 8. Feed solution tank |
| 2. Extraction cell | 9. Stripping solution tank |
| 3. Stripping cell | 10. Raffinate tank |
| 4. Electrode | 11. Concentrated solution tank |
| 5. Mesh electrode | 12. Extraction settler |
| 6. Neon-sign transformer | 13. Stripping settler |
| 7. Pump | |

図3-1 静電的擬液膜法によるNi(II)濃縮実験に使用した装置

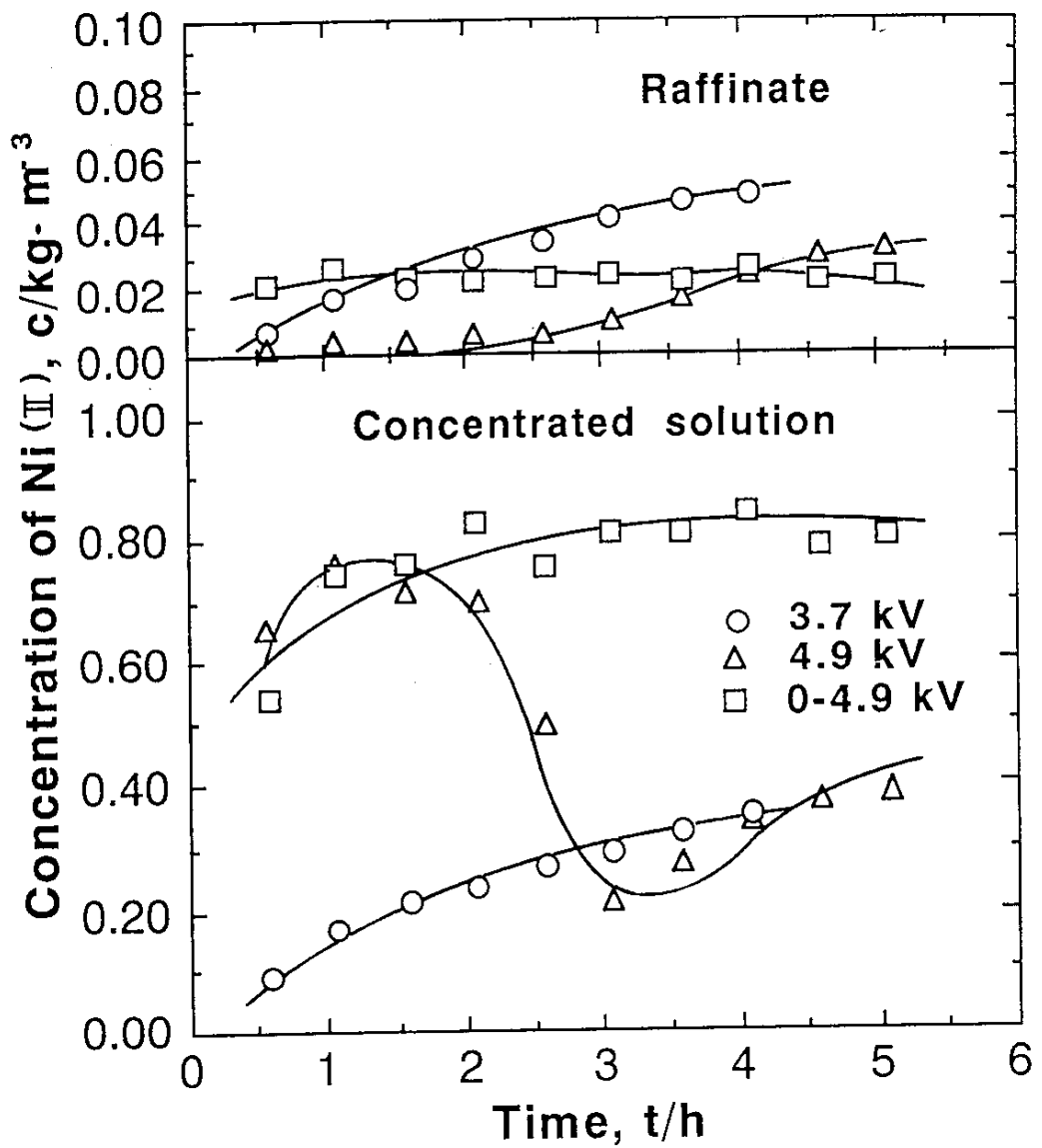


図3-2 静電的擬液膜法によるNi(II)の濃縮実験における
 抽残液および濃縮液中のNi(II)濃度の経時変化

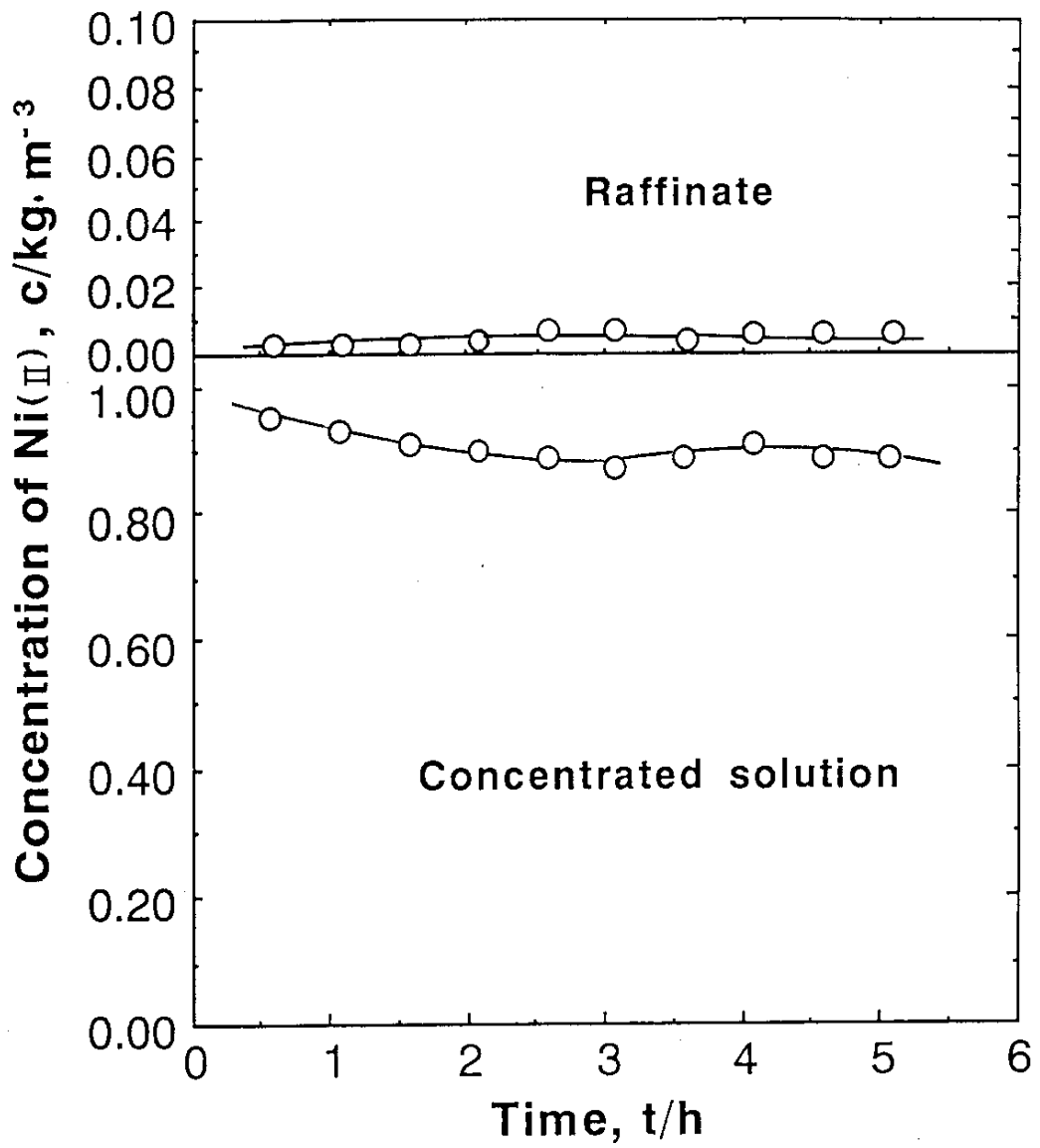


図3-3 静電的擬液膜法によるNi(II)の濃縮実験における
 抽残液および濃縮液中のNi(II)濃度の経時変化
 (逆抽出室の電極間距離 5 mm)

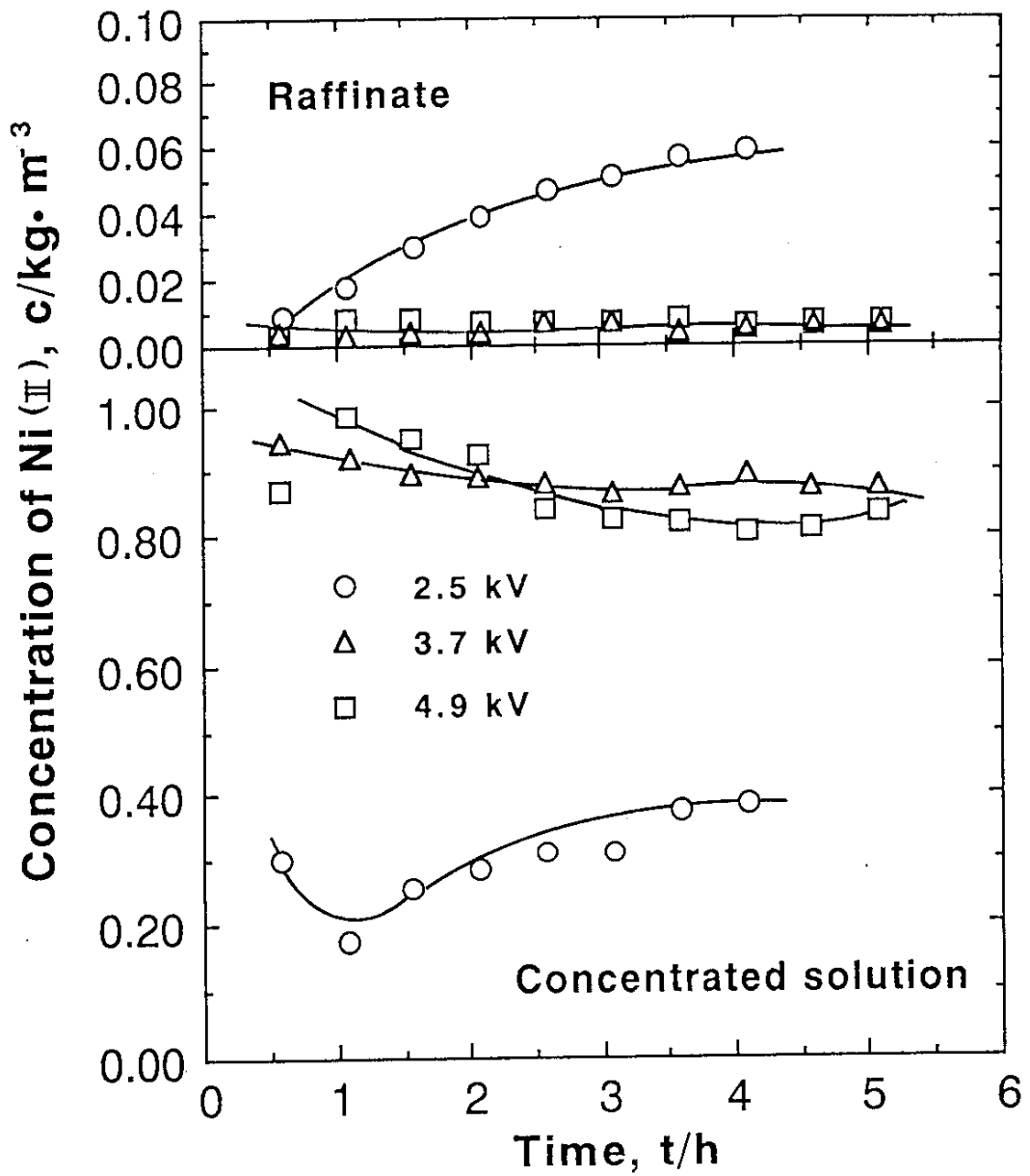


図 3-4 静電的擬液膜法による $\text{Ni}(\text{II})$ の濃縮に及ぼす印加電圧の影響

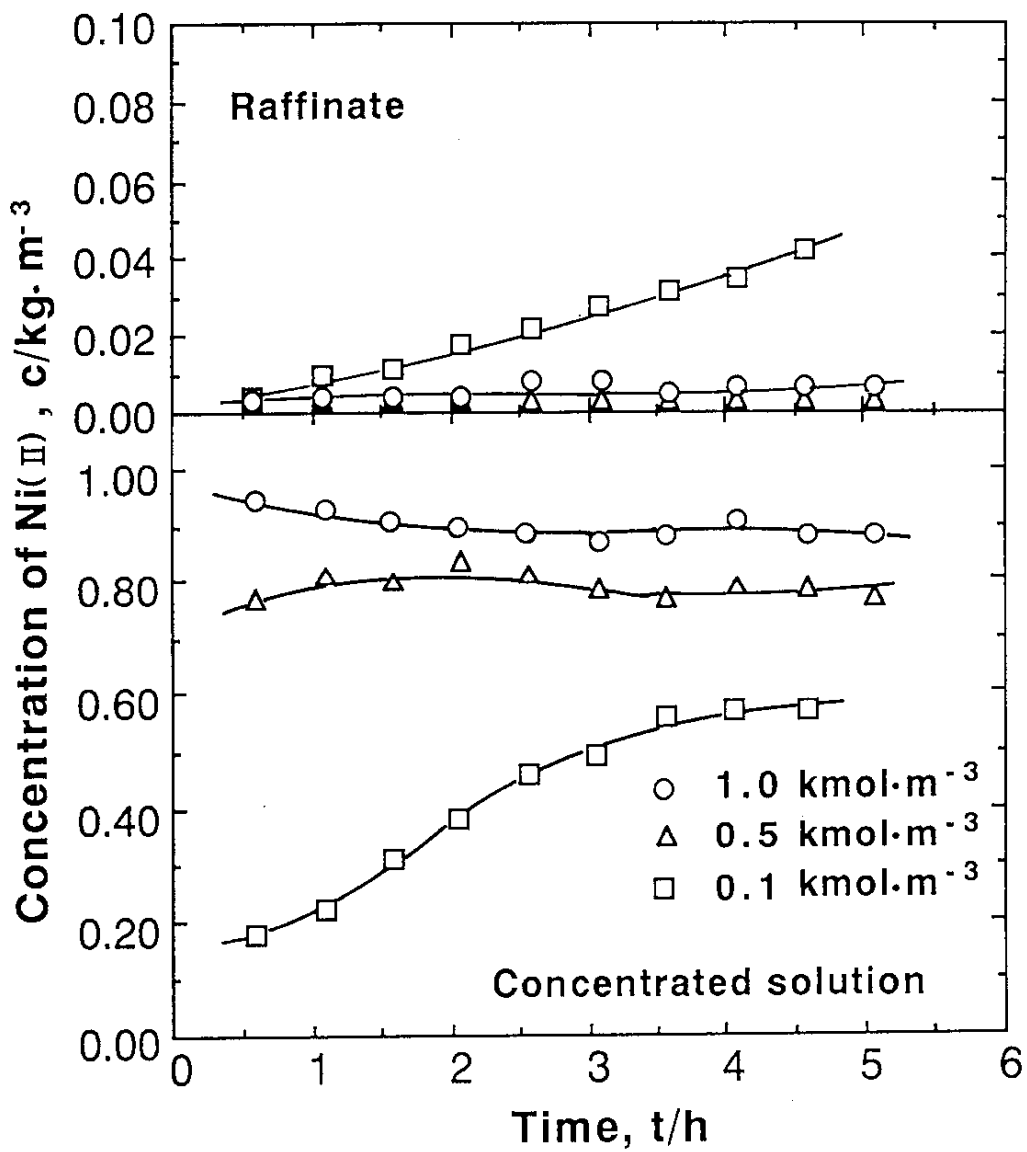


図 3 - 5 静電的擬液膜法による Ni (II) の濃縮に及ぼす逆抽出液中の塩酸濃度の影響

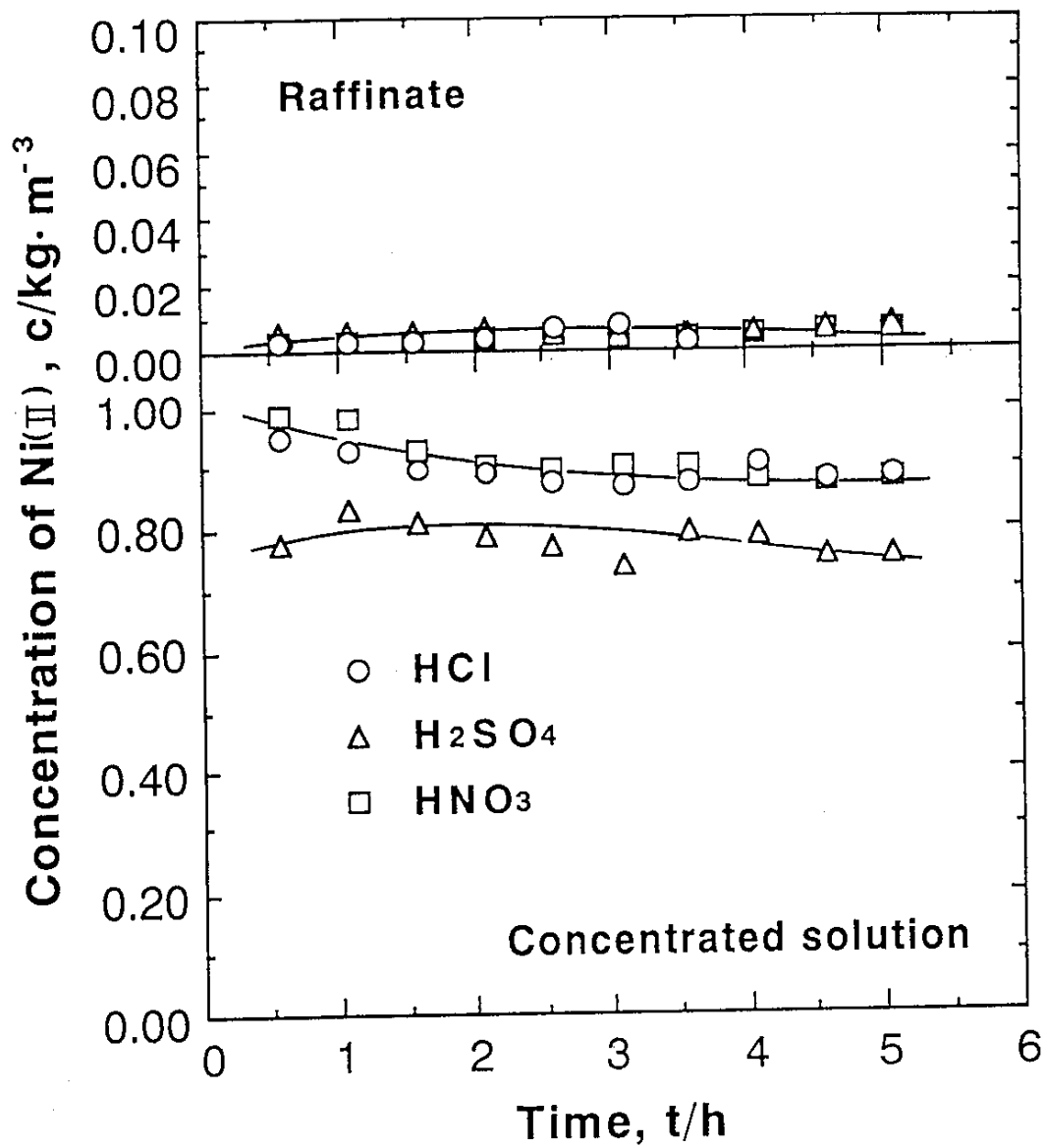


図 3 - 6 静電的擬液膜法による Ni (II) の濃縮に及ぼす逆抽出液の無機酸の影響

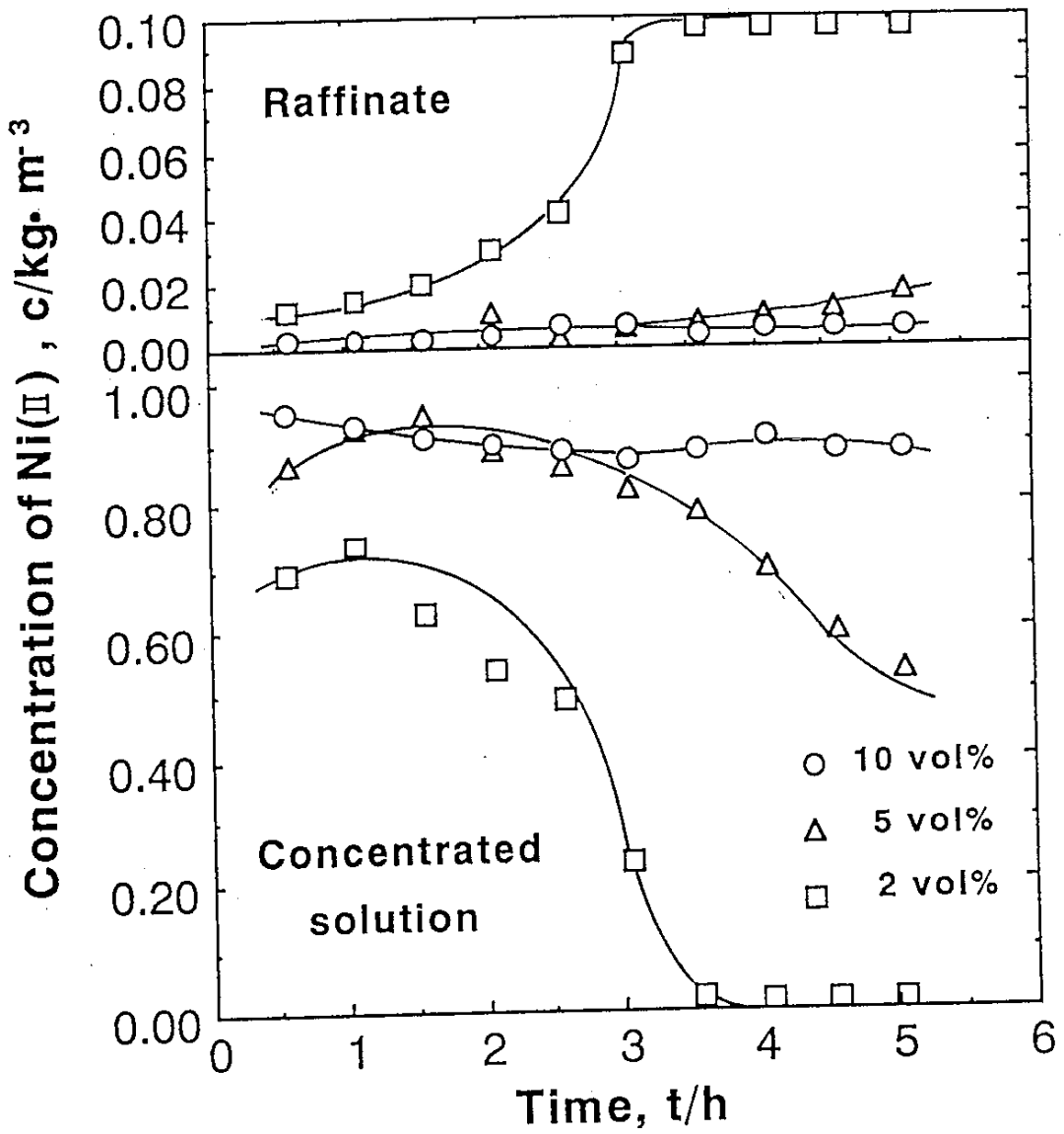


図 3 - 7 静電的擬液膜法による Ni (II) の濃縮に及ぼす有機相中の抽出剤濃度の影響