

受託研究報告書

本資料は 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

液膜及び光を利用した新製錬法の研究

平成 元 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.	緒 言	3
2.	乳化型液膜法による U(VI) の抽出反応機構	4
3.	乳化型液膜の安定性	5
3-1	実験方法	5
3-1-1	試 薬	5
3-1-2	エマルジョンの作製	5
3-1-3	エマルジョンの写真撮影	5
3-1-4	エマルジョンの安定性に関する実験	6
3-2	実験結果および考察	6
3-2-1	エマルジョン作製時の攪拌条件の影響	6
3-2-1-1	ホモジナイザーの攪拌速度の影響	6
3-2-1-2	乳化時間の影響	7
3-2-2	Span 80 濃度の影響	7
3-2-3	TNOA 濃度の影響	8
3-2-4	内部水相と有機相の体積比の影響	8
3-2-5	抽出時の攪拌速度の影響	9
3-2-6	温度の影響	9
4.	乳化型液膜法による U(VI) の回収	10
4-1	実験方法	10
4-1-1	試 薬	10
4-1-2	エマルジョンの作製	10
4-1-3	抽出実験	10
4-2	実験結果および考察	11
4-2-1	乳化型液膜法と溶媒抽出法との比較	11
4-2-2	乳化型液膜法による U(VI) 抽出率及び抽出速度に及ぼす 種々の因子の影響	11
4-2-2-1	界面活性剤 Span 80 の濃度の影響	11
4-2-2-2	抽出剤 TNOA の濃度の影響	12
4-2-2-3	抽出剤の種類による影響	12
4-2-2-4	外部水相中の硫酸濃度の影響	12
4-2-2-5	外部水相中の U(VI) 濃度の影響	13

4-2-2-6	内部水相の組成の影響	13
4-2-2-7	温度の影響	14
4-2-2-8	抽出時の攪拌速度の影響	14
4-2-2-9	内部水相と有機相の体積比の影響	14
4-2-2-10	エマルジョンと外部水相の体積比の影響	15
4-2-3	硫酸ウラニルの乳化型液膜法による多段階抽出の可能性について	15
4-2-4	静置時のエマルジョンの安定性と濃縮U(VI)の回収	16
5.	光化学反応を利用した新製錬法に関する文献調査	18
6.	結 言	19
	参 考 文 献	21

動力炉・核燃料開発事業団より、液膜及び光を利用した新しいウランの湿式製錬法の開発をめざして、京都大学工学部の真嶋及び粟倉に研究依頼があった。

本年度は、ウラン鉱石の硫酸浸出工程から得られる硫酸-硫酸ウラニル水溶液から、三級アミンの代表的な抽出剤であるトリ-*n*-オクチルアミン (TNOA) を用いた U(VI) の回収における乳化型液膜法の適用の可能性について検討するとともに、光化学反応による新しい製錬法に関する文献調査を行った。得られた結果は大略次の通りである。

有機相として抽出剤 TNOA、界面活性剤 Span 80 をクロシンで希釈したもの、内部水相として硫酸または塩酸を用いたエマルジョンを作製し、このエマルジョンを $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中に攪拌分散させ、その崩壊率を測定することにより乳化型液膜の安定性について検討した。エマルジョン作製時に用いるホモジナイザーの攪拌速度が大きいほど、また乳化時間が長いほど、エマルジョン中の内部水相の粒径は小さく、エマルジョンは安定である。さらに Span 80 濃度が高いほど、TNOA 濃度が低いほどエマルジョンは安定であり、抽出時の攪拌翼の攪拌速度が小さくて抽出温度が低いほど、エマルジョンは安定であった。

硫酸-硫酸ウラニル水溶液からの U(VI) 回収を目的とし、抽出剤 TNOA 及び界面活性剤 Span 80 をクロシンで希釈した有機相と、主に炭酸ナトリウム水溶液を内部水相に用いた乳化型液膜法の適用の可能性を検討した。Span 80 濃度の減少及び TNOA 濃度の増加は、U(VI) 抽出速度及び抽出率の増大をもたらすが、一方エマルジョンは不安定になる。抽出剤として TNOA 又は Alamine 336 を用いると、いずれも高い抽出率を得られるが、トリ-*i*-オクチルアミン (TIOA) を用いた場合の抽出率は、それらより低い。外部水相中の硫酸濃度の減少は、U(VI) 抽出速度及び抽出率の増大をもたらす。外部水相中の U(VI) 濃度を変化させても、U(VI) 抽出速度及び抽出率には、ほとんど差はないが、U(VI) 濃度が低いと最高抽出率への到達時間は短くなる。抽出機構が陰イオン交換型となる例えば塩酸水溶液のような内部水相を用いるよりは、外部水相と内部水相の pH の差を抽出の駆動力とする例えば炭酸ナトリウム水溶液などの内部水相を用いる方が、U(VI) 抽出速度は大で、抽出率は高い。抽出時の温度は U(VI) 抽出速度及び最高抽出率にはほとんど影響を与えないが、温度が高い場合、抽出時間が長くなるとエマルジョンは若干不安定になった。抽出時の攪拌速度の増大は、U(VI) の抽出速度及び抽出率の増大をもたらすが、同時にエマルジョンは不安定になる。エマルジョンの量を一定とした場合、内部水相と有機相の体積比については、内部水相量の増大に伴い、U(VI) 抽出率は高く、エマルジョンは安定になる。しかし抽出速度は小さくなるという傾向が認められた。エマルジョンと外部水相の体積比を変化させた場合、エマルジョン比が増大すると U(VI) 抽出速度は増加し、かつ抽出率は高くなる。しかし外部水相をエマルジョンにまき込み膨潤しやすくなる

という欠点を示すようになる。以上の結果より、抽出剤としてTNOAを用いた乳
化型液膜法の最適な条件下で、二段階抽出を行うことにより初期U(VI)濃度が
 $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度の原液を処理し、抽出残液中のU(VI)濃度を1 ppm以下にすること
は可能であることがわかった。

光化学反応を利用した新しい製錬法に関する文献調査を行った。光エネルギー
の利用はウラン核燃料の製錬及び再処理において利用しうる種々の酸化還元反応
の際に供する廃棄物の減容という観点から魅力ある方法であり、将来注目を浴びる
と予想されるが、現在基礎研究の段階にあり、実用化へ向けての応用研究には今
しばらくの時間を要すると思われる。

動力炉・核燃料開発事業団・人形峠事業所では、人形峠で採掘されたウラン鉱石からイエローケーキを作ることなく六弗化ウランを直接製造する湿式一貫製錬法を開発した。この一貫製錬法においては、ウラン鉱石は濃度 $20 \sim 30 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸水溶液で浸出され、浸出液中のウランは硫酸ウラニルとなる。このようにして得られた比較的低濃度の U(VI) を含む浸出液はイオン交換樹脂法によりウラン濃度 $3 \sim 5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ に濃縮された後、溶媒抽出法を用いてさらにウラン濃度及び純度が高められる。

一般にイオン交換樹脂法は低濃度溶液に対して適用されるものであり、通常処理時間は溶媒抽出法に較べ、はるかに長いという欠点をもつ。一方、低濃度ウラン溶液に対し、溶媒抽出法を適用すると、溶媒ロスが大であり、効率のよい濃縮・分離法にはなり得ない。

近年これに代わる方法として液膜法が注目されている。液膜法は1968年に Li が乳化型液膜法を用いて炭化水素類を分離したことに始まる¹⁻³⁾ 液膜法は比較的低い濃度から高い濃度範囲の金属塩水溶液から金属イオンを回収するのに適しており溶媒ロスが少なく、抽出剤使用量も少なく、処理時間が短いという利点がある。液膜法は $W/O/W$ 型エマルジョンを利用する乳化型液膜法¹⁻⁶⁾ とポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔質固体膜を利用する含浸型液膜法⁷⁻¹²⁾ に大別される。現在までに含浸型液膜法を用いたウランの回収に関してはいくつかの報告がある。例えば Sifniades ら⁷⁾ は抽出剤に $\text{D2EHPA}/\text{TOPO}$ を用いてウラン-リン酸水溶液からウランを回収し、又 Babcock ら⁸⁻¹⁰⁾ は硫酸-硫酸ウラニル水溶液に対し抽出剤に Alamine 336 を用いたウランの抽出反応について研究し、その経済性の評価も行っている。一方、乳化型液膜法は液膜の安定性、相分離性等の問題点はあるものの含浸型液膜法に較べ処理液との接触面積が大きく、処理時間が短くて済み、従来の溶媒抽出法に用いられるミキサーセトラ法が適用できる等の利点があり、その実用化が望まれている。これに関しては Hayworth ら⁶⁾ による抽出剤として $\text{D2EHPA}/\text{TOPO}$ を用いてウラン-リン酸水溶液からウランを回収した報告はあるものの、硫酸系水溶液から TNOA を用いたウランの回収に関する詳細な研究は見当たらない。

そこで、本研究では TNOA のケロシン溶液を有機相に用いたエマルジョンの安定性に関して、 TNOA 及び界面活性剤濃度などの種々の因子がエマルジョンの安定性に及ぼす影響を調べるとともに、硫酸-硫酸ウラニル水溶液から TNOA を用いた U(VI) の回収における乳化型液膜法の適用の可能性について検討した。

2. 乳化型液膜法による U(VI) の抽出反応機構

Fig. 2-1 に乳化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（乳化剤）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。作製したエマルジ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ジョンを分散させる。外部水相中の金属イオンは、有機相と外部水相の界面で抽出され、さらに内部水相との界面で逆抽出される。このようにして、内部水相に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、エマルジョンを外部水相と分離した後、このエマルジョンを例えば高い静電場を利用して有機相と水相に分離し、金属イオンが濃縮された水相を回収する。又、有機相は再びエマルジョンの作製に利用する。

Fig. 2-2a 及び Fig. 2-2b に本実験で用いた硫酸-硫酸ウラニル水溶液からの TNOA を抽出剤とする液膜法による抽出系について、その抽出反応機構を示す。Fig. 2-2a は内部水相と外部水相との pH の差を駆動力とする抽出機構を示したものである。これは例えば内部水相に炭酸ナトリウムあるいは炭酸アンモニウム等の pH の高い水溶液を用いた場合に相当する。この抽出系では、外部水相中の H^+ イオン濃度が高く、内部水相中の H^+ イオン濃度は低いため外部水相-有機相界面で TNOA が H^+ 及び $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ と結合し、膜内を移動し、有機相-内部水相界面で H^+ 及び $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ を共に内部水相中へ放出する。ここで遊離された TNOA は、有機相-外部水相界面にもどり、再度抽出に関与する。一方、Fig. 2-2b には陰イオンの濃度差を駆動力とする抽出機構を示す。これは例えば内部水相として塩酸あるいは硫酸水溶液を用いた場合に相当する。この抽出系では外部水相及び内部水相の両相の H^+ イオン濃度はいずれも大である。エマルジョンを調製する際、内部水相-有機相界面において、TNOA は内部水相中の H^+ 及び Cl^- と結合する。このエマルジョンが外部水相と接触すると有機相-外部水相界面で、TNOA と結合していた Cl^- と外部水相中の $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ が交換される。この TNOA と結合した $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ は有機相-内部水相界面で内部水相中に放出され、TNOA は再度 Cl^- と結合する。この場合には TNOA は陰イオン交換型の抽出剤であり、抽出の駆動力は外部水相と内部水相における $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ 及び Cl^- の濃度差である。

3. 乳化型液膜の安定性

乳化型液膜法を用いた抽出反応工程においては抽出中にエマルジョンが崩壊し、内部水相中に抽出された金属イオンが再び外部水相に漏出するという欠点があり、エマルジョンの安定性を検討することは重要である。しかしながら、抽出剤にTNOAを用いたエマルジョンの安定性に関する報告が少ないのが現状である。そこで、本研究ではTNOAのケロシン溶液を有機相に用いたエマルジョンの安定性に及ぼすTNOA及び界面活性剤濃度、エマルジョン中の内部水相の粒径などの因子の影響について調べた。

3-1 実験方法

3-1-1 試薬

抽出剤としてトリ-n-オクチルアミン(TNOA)を、界面活性剤としてソルビタンモノオレート(商品名Span 80)を用いた。これらは市販の試薬一級のものであり、さらに精製することなく使用した。

Table 3-1 に、TNOAとSpan 80の構造式を示す。希釈剤として市販のケロシンを精製することなく使用した。その他の無機試薬は、市販の特級のものを用いた。又、各種水溶液の調整には、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 エマルジョンの作製

あらかじめ所定の組成に調整した有機相と内部水相の体積を合計で 80 cm^3 とし、内径 3.7 cm 、容積 100 cm^3 のガラス製容器に入れ、高速ホモジナイザー(特殊機化工業株式会社・TKホモミクサーM型、最高速度 $12,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)を用い、攪拌乳化した。

内部水相には $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiSO}_4$ または、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl} - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiCl}_2$ を用い、Niをエマルジョン崩壊のトレーサーとした。NiがTNOAで抽出されないことは、予備実験で確かめた。

なお、断りのない限り、乳化条件は攪拌速度 $12,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、乳化時間 5 min とする。又、有機相中のSpan 80濃度は $5 \text{ wt}\%$ とする。

3-1-3 エマルジョンの写真撮影

プレパラート上に試料エマルジョンの有機相と同組成のTNOA-Span 80-ケロシン溶液をガラス棒で一滴落とし、その上に試料エマルジョンを微量浮かべ、

その上からカバーガラスをかぶせる。その試料を光学顕微鏡を用いて観察するとともに、写真撮影を行った。

3-1-4 エマルジョンの安定性に関する実験

Fig. 3-1 にエマルジョンの安定性を測定した実験に用いた装置の模式図を示す。恒温槽中に浸漬した抽出槽中に、あらかじめ体積 400 cm^3 の外部水相を入れる。所定温度に到達した後、抽出槽上部のサンプル口より、ろうとを用い、作製したエマルジョンを静かに注ぎ入れた後、攪拌を開始した。攪拌を開始した時刻を実験の開始時刻とした。その後、所定の時間毎にピペットを用いて外部水相を 15 cm^3 採取し、採取した外部水相に混入したエマルジョンを取り除くためろ紙 (5C) を用いてろ過し、ろ液をサンプルとした。サンプル中の Ni 濃度は、EDTA によるキレート滴定法で分析した。外部水相中に漏出した Ni 量から、崩壊したエマルジョンの内部水相体積を計算し、次式によりエマルジョンの崩壊率を決定した。

$$\text{崩壊率 (\%)} = \frac{\text{崩壊した内部水相体積}}{\text{内部水相初期体積}} \times 100$$

なお、断りのない限り、実験温度は 298 K 、攪拌速度は $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ とし、外部水相は $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ とする。又、内部水相、有機相及び外部水相の体積比 $W_I / O / W_E^*$ は $1/1/10$ とした。

3-2 実験結果および考察

3-2-1 エマルジョン作製時の攪拌条件の影響

3-2-1-1 ホモジナイザーの攪拌速度の影響

内部水相に $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用い、有機相の TNOA 濃度を $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とし、ホモジナイザーの攪拌速度を $8,000$ 、 $10,000$ 、 $12,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ と変化させたときのエマルジョンの崩壊率の経時変化を Fig. 3-2 に示す。攪拌速度が大きいほど崩壊率は小さく、エマルジョンは安定である。又、それぞれのエマルジョンの光学顕微鏡写真を Fig. 3-3 に示す。写真から攪拌速度が大きいと、エマルジョンの内部水相の粒径が小さくなっているのがわかる。例えば、攪拌速度 $8,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ では、粒径 $5 \sim 8 \mu\text{m}$ 程度の大きな粒子が多数見られるが、 $12,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ では、粒径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度のほぼ均一な粒径

* ここで W_I 、 O 及び W_E はそれぞれ内部水相、有機相及び外部水相を表わす。

となっている。

なお、内部水相に $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 水溶液を用い、有機相の TNOA 濃度を $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とし、同様の実験を試みた。しかし、攪拌速度 $8,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ で作製したエマルジョンでは、実験開始後 15 分で溶液全体がエマルジョンとなり、エマルジョンと外部水相が分相しなくなったので、実験を中止した。

3-2-1-2 乳化時間の影響

内部水相に $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液を用い、有機相の TNOA 濃度を $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とし、乳化時間を 5, 3, 2 min と変化させたときのエマルジョンの崩壊率の経時変化を Fig. 3-4 に示す。乳化時間が長いほど崩壊率は小さく、エマルジョンは安定である。しかし、乳化時間が 2 min のときでも、40 分後の崩壊率は 2% 以下であり、乳化時間が崩壊率に及ぼす影響は、ホモジナイザーによる攪拌速度の影響に比べて小さいものと思われる。

なお、これらのエマルジョンの光学顕微鏡写真を Fig. 3-5 に示す。乳化時間 2 min では、有機相中に粒径 $5 \sim 8 \mu\text{m}$ 程度の大きな内部水相粒子が存在するが、3 min 及び 5 min では、粒径 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 以下のほぼ均一な粒子になっているのが観察される。

以上述べた、エマルジョン作製時のホモジナイザーの攪拌速度及び攪拌時間が、エマルジョンの安定性に及ぼす影響を調べた実験の結果を総合的に判断すると、内部水相の粒径が小さいほどエマルジョンは安定であり、より小さな粒径の内部水相を得るには、エマルジョン作製時のホモジナイザーの攪拌速度を大きくすることが有効であると思われる。

3-2-2 Span 80 濃度の影響

有機相の TNOA 濃度を $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とし、Span 80 濃度を 5, 3, 2 wt% と変化させたときの崩壊率の経時変化を Fig. 3-6 に示す。図中ぬりつぶした印で示したプロットは、内部水相に $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 水溶液を用いたときの結果で、中ぬきの印で示したプロットは、 $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液を用いたときの結果である。Span 80 濃度が 5 wt% の場合は、内部水相が HCl, H_2SO_4 いづれの時も、エマルジョンはほとんど崩壊せず、Span 80 濃度が低くなると崩壊速度は急激に大きくなった。このことから、Span 80 濃度が高いほどエマルジョンは安定であると思われる。又、同じ Span 80 濃度で比較すると、内部水相が HCl の時の方が H_2SO_4 の時より崩壊速度は大きい。

なお、内部水相を $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液としたときのエマルジョンの光学顕微鏡写真を Fig. 3-7 に示す。Span 80 濃度が 5 wt% のときは、2 wt% と 3 wt% のときと比べ、内部水相の粒径は、はるかに小さいが、2 wt%

と 3 wt% の粒径の間には大きな差は認められない。しかしながら、Span 80 濃度 2 wt% 及び 3 wt% のエマルジョンの崩壊率には大きな差が認められる。従って、エマルジョンの安定性は単に内部水相の粒径に依存するだけでなく、Span 80 濃度それ自体にも依存すると考えられる。

3-2-3 TNOA 濃度の影響

有機相の TNOA 濃度を $0.1, 0.05, 0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ と変化させたときの崩壊率の経時変化を Fig. 3-8 に示す。図中ぬりつぶした印で示したプロットは、内部水相に $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 水溶液を用いたときの結果で、中ぬきの印で示したプロットは、 $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液を用いたときの結果である。内部水相が HCl 水溶液であるか、それとも H_2SO_4 水溶液であるかにかかわらず、同じ TNOA 濃度においては、エマルジョンはほぼ同じ崩壊速度を示し、いずれの場合も TNOA 濃度が高くなると、崩壊速度が大きくなった。TNOA 濃度が $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ では、内部水相にいずれの酸溶液を用いた場合もエマルジョンはきわめて安定で、実験開始後 40 分経過した時点の崩壊率はほとんど零であった。TNOA 濃度が $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に増大するとエマルジョンの崩壊速度はいちぢるしく高くなる。これらの結果より、TNOA 濃度が低いほどエマルジョンは安定であると思われる。

なお、内部水相に $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液を用い、種々の TNOA 濃度で作製したエマルジョンの光学顕微鏡写真を Fig. 3-9 に示す。 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TNOA の場合、他に比べて内部水相の粒径がやゝ大きい。しかし、TNOA 濃度が $0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときと $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときでは、両者のエマルジョン中の内部水相の粒径に大きな差は認められなかった。

3-2-4 内部水相と有機相の体積比の影響

内部水相として $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液を使用し、有機相の TNOA 濃度を $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ とし、内部水相と有機相の体積比 W_I/O を $1/2, 1/1, 2/1$ と変化させたときのエマルジョンの崩壊率の経時変化を Fig. 3-10 に示す。体積比が $1/1$ と $2/1$ のエマルジョンの崩壊速度はほとんど差はないが、 $1/2$ のエマルジョンの崩壊速度は大きくなっている。

なお、内部水相に $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 水溶液を使用したエマルジョンで同様の実験を行った。しかし、体積比が $1/2$ のエマルジョンに関する実験において、開始後 30 分で溶液全体がエマルジョンとなり、エマルジョンと外部水相が分相しなくなったので、実験を中止した。

3-2-5 抽出時の攪拌速度の影響

内部水相として $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 水溶液を使用し、有機相の TNOA 濃度を $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ としたエマルションを作製し、これを外部水相中に分散させる際の攪拌速度を $250, 200, 150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ と変化させたときのエマルションの崩壊率の経時変化を Fig. 3-11 に示す。攪拌速度が、 150 及び $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ の場合、崩壊率に大きな差はなかったが、 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ の場合、崩壊率は他に比べていちど大きく大きかった。

3-2-6 温度の影響

内部水相として $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液を使用し、有機相の TNOA 濃度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のエマルションを作製し、このエマルションの外部水相中への分散時の温度を、 $308, 303, 298 \text{ K}$ と変化させたときの崩壊率の経時変化を Fig. 3-12 に示す。図より、温度が高くなるほどエマルションの崩壊速度が大きくなることがわかる。このことから、温度が低いほどエマルションは安定だと思われる。

4. 乳 化 型 液 膜 法 に よ る U(VI) の 回 収

ウラン濃度 $1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度の比較的希薄な硫酸—硫酸ウラニル水溶液からの U(VI) の回収を目的として、三級アミンを抽出剤とする乳化型液膜法による U(VI) の回収率及び抽出速度に及ぼす各種因子の影響を調べた。得られた実験結果に基づき、乳化型液膜法による U(VI) 回収の最適条件下における二段階抽出の模擬試験を行った。

4-1 実 験 方 法

4-1-1 試 薬

本実験においては、抽出剤として TNOA の他に トリー*i*-オクチルアミン (TIOA) 及び Alamine 336 を用いた。これらはいずれも市販の試薬一級のものであり、精製することなく使用した。その他の試薬は 3-1-1 で述べたものと同様である。

4-1-2 エマルジョンの作製

あらかじめ所定の組成に調整した有機相と内部水相の体積を合計で 80 cm^3 とし、内径 3.7 cm 、容積 100 cm^3 の内筒形ガラス製容器に入れ、高速ホモジナイザー (特殊機化工業製、TK オートホモミクサー M 型) を用い、攪拌乳化した。特にことわらない限り、ホモジナイザーの攪拌速度は $12,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、乳化時間 5 分であり、有機相としては、 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TNOA—5 wt% Span 80—ケロシン溶液 40 cm^3 、内部水相には、 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液 40 cm^3 を用いた。

4-1-3 抽 出 実 験

Fig. 4-1 は、抽出実験に用いた抽出槽および攪拌翼を模式的に示したものである。抽出槽としては、ガラス製五口セパラブルフラスコを、また攪拌翼はテフロン製の二枚羽根のものを用いた。図に示すように、これらをセットして恒温槽中に浸漬した。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 cm^3 を恒温槽中に浸漬した抽出槽に入れ、所定温度に到達したのち、上部のサンプル口よりろう斗を用いて乳化したエマルジョンを静かに注ぎ入れ攪拌を開始した。この時点を以て抽出実験の開始時間とした。抽出条件は特にことわらない限り、温度 298 K 、攪拌速度 $170 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、外部水相組成 $1.15 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ U(VI)— $33 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 、内部水相、有機相及び外部水相の体積比は 1/1/10

である。所定の時間ごとに外部水相を 15 cm^3 採取した。サンプル液中に混入しているエマルジョンを取り除くため、ろ紙 (5A) でろ過した後 U(VI) 濃度の分析を行った。サンプル液中の U(VI) 濃度が $0.2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上の場合は、過酸化水素を発色剤とする比色法で、 $0.2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下の場合は、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。

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

4-2 実験結果及び考察

4-2-1 乳化型液膜法と溶媒抽出法との比較

乳化型液膜法の抽出能力を従来の溶媒抽出法のそれと比較するため、通常溶媒抽出法を用いて TNOA による U(VI) の抽出実験を行った。この際、有機相と外部水相の体積比 O/W_E を $1/10$ とした。得られた抽出実験の結果を同量の抽出剤を用いた液膜法のそれと合わせて Table 4-1 に示した。この表に明らかなように、同量の抽出剤を用いた場合には、通常溶媒抽出法と較べ、液膜法の方がはるかに高い抽出率が得られた。このことから本実験で用いた系では、いったん有機相中に抽出された U(VI) が内部水相に逆抽出されており、液膜法の機構が有効に働いていることがわかる。

4-2-2 乳化型液膜法による U(VI) 抽出率及び抽出速度に及ぼす種々の因子の影響

4-2-2-1 界面活性剤 Span 80 の濃度の影響

有機相中の界面活性剤 Span 80 の濃度を 3.5 及び 8 wt% と変化させた際の U(VI) 抽出率の経時変化を Fig. 4-2 に示す。いずれの濃度においても抽出率は、抽出時間が 15 分までは時間とともに増加するが、その後減少する傾向が見られた。これは抽出時間が長くなるにつれてエマルジョンの一部が崩壊し、一度内部水相中に逆抽出された U(VI) が再び外部水相中にもどったためと考えられる。図より明らかなように Span 80 の濃度が高いほど抽出速度は小さいが、これは界面活性剤が外部水相-有機相界面及び有機相-内部水相界面に配列し、界面における抽出剤濃度を下げるためと考えられる。

Span 80 濃度 3 wt% の場合、抽出速度及び抽出率ともに他の場合を上まわっているが、この条件下ではエマルジョンが不安定であり、その崩壊が著しく、実用的でないと考えられる。また Span 80 濃度 8 wt% の場合には、外部水相の

まき込みによるエマルジョンの膨潤が著しかった。

以上の結果より、本実験の条件下では Span 80 濃度は 5 wt% 程度が適当であると思われる。

4-2-2-2 抽出剤 TNOA の濃度の影響

Fig. 4-3 に有機相中の TNOA 濃度を 0.01, 0.02, 0.03 及び 0.05 mol·dm⁻³ と変化させたときの U(VI) 抽出率の経時変化を示す。TNOA 濃度が増すと抽出速度は大きくなり、また最高抽出率も高くなる傾向が見られた。ただし、0.05 mol·dm⁻³ TNOA の場合は、0.03 mol·dm⁻³ TNOA の場合に比べ、最高抽出率は劣ったが、これはエマルジョンが不安定になるためと思われる。また TNOA 濃度 0.01 mol·dm⁻³ の場合には、最高抽出率約 60% と他に較べて著しく劣った。

以上の結果より、本実験の条件下では TNOA 濃度は、0.02 ~ 0.03 mol·dm⁻³ が適当であると思われる。

4-2-2-3 抽出剤の種類による影響

代表的な三級アミンである TNOA, TIOA 及び Alamine 336 を抽出剤として乳化型液膜法による抽出実験を行った。得られた結果を Fig. 4-4 に示す。これらの実験における抽出剤濃度はいずれも 0.02 mol·dm⁻³ であった。TNOA 及び Alamine 336 はともに高い抽出率を与え、抽出の経時挙動もほぼ同じであったが、TIOA は最高抽出率が 75% と、他の 2 つの抽出剤に比べ低い値を示した。

4-2-2-4 外部水相中の硫酸濃度の影響

外部水相中の硫酸濃度は、硫酸-硫酸ウラニル水溶液の実操業では 30 g·dm⁻³ 以上である。そこで外部水相中の硫酸濃度を 33, 66 及び 105 g·dm⁻³ と変化させ、U(VI) 抽出率に及ぼす硫酸濃度の影響について検討した。実験結果を Fig. 4-5 に示す。図より明らかなように、硫酸濃度が低いほど、抽出速度は大きくなり、また最高抽出率も高い。また抽出開始後 15 分における外部水相中の硫酸根濃度を分析したところ、いずれの場合も初期の硫酸根濃度値よりは、約 5 g·dm⁻³ 減少していることが判明した。U(VI) アニオン ($\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ あるいは $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$) の抽出にともなう硫酸根濃度の減少は最大限に見積っても 1.4 g·dm⁻³ 程度であり、その差に相当する量の硫酸根が U(VI) アニオンと競合して抽出されていることになる。従って、供試液中の硫酸濃度が高いほど、U(VI) アニオン較べ硫酸根の抽出される割合が増し、その結果、抽出速度が小さく最高抽

出率も低くなつたと考えられる。

以上の結果より、本実験の条件下では外部水相中の硫酸濃度は $33 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度が適当であると思われる。

4-2-2-5 外部水相中の U(VI) 濃度の影響

外部水相中の U(VI) 濃度を 0.29 , 0.58 及び $1.15 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ と変化させ、外部水相中の残留 U(VI) 濃度の経時変化及び U(VI) 抽出率の経時変化をそれぞれ Fig. 4-6(a) 及び 4-6(b) に示す。Fig. 4-6(a) より判るように抽出時間の初期においては、U(VI) 濃度によらず、U(VI) の抽出速度はほぼ同じであった。また Fig. 4-6(b) に見られるように最高抽出率はいづれの場合も 90% 以上の良好な値を示すが、外部水相中の U(VI) 濃度が低いほど最高抽出率への到達時間が短くてすむ。これは抽出すべき U(VI) 量が少ないことを考えれば容易に納得できよう。

以上の結果より、本実験の条件下でのエマルジョン型液膜法は U(VI) 濃度がウラン鉱石の硫酸浸出液程度の濃度のものに対しても適用できるが、低い濃度の水溶液から U(VI) を回収する場合に、より有効と考えられる。

4-2-2-6 内部水相の組成の影響

内部水相の組成を $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3 - 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 及び $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3$ の各種水溶液とし、内部水相組成が U(VI) の抽出特性に及ぼす影響について検討した。Fig. 4-7 はこれらの内部水相を用いた場合の U(VI) 抽出率の経時変化を示す。図中に示した各曲線を比較すると、内部水相として Na_2CO_3 水溶液を用いた場合、抽出率及びエマルジョンの安定性ともに良好な結果が得られることが判る。特に内部水相として $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を用いた場合、抽出速度、抽出率ともに最良であった。一方、内部水相として HCl 水溶液を用いた場合、他に比べて著しく抽出率が低かった。

内部水相として HCl 以外の水溶液を用いた場合、抽出の駆動力は外部水相と内部水相の pH の差である。一方、内部水相として HCl 水溶液を用いた場合、抽出機構は Cl^- と U(VI) アニオンの陰イオン交換型であり、抽出の駆動力は、外部水相と内部水相における Cl^- と U(VI) アニオンの濃度差である。TNOA を用いたエマルジョン型液膜法においては、陰イオン交換型の内部水相を用いるより、pH の差を抽出の駆動力とする内部水相を用いた方が有効であると思われる。

4-2-2-7 温度の影響

乳化型液膜法によるU(VI)抽出反応へ及ぼす温度の影響を調べた。Fig. 4-8は温度288, 298及び308 KにおけるU(VI)抽出率の経時変化を示す。図から明らかのように、抽出開始後20分までの抽出率-時間曲線にはほとんど差はない。しかし、抽出開始後30分では抽出温度288及び298 Kにおける抽出率は約90%であるのに対し、抽出温度300 Kにおいては抽出率70%と他に較べ抽出率が低くなった。

以上の結果より、抽出温度288~308 Kの範囲では、抽出温度は抽出挙動に大きな影響を与えず抽出温度308 Kの場合、他の温度に較べてエマルジョンが若干不安定になると考えられる。

4-2-2-8 抽出時の攪拌速度の影響

乳化型液膜法によるU(VI)抽出時の攪拌速度を170及び200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ とした時のU(VI)抽出率の経時変化をFig. 4-9に示す。攪拌速度170 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ は外部水相中に、エマルジョンを見掛け上、均一に分散し得る最小の攪拌速度である。攪拌速度200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ における抽出速度及び抽出率は、いずれも攪拌速度170 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ のときよりも大きい。しかしながら、攪拌速度200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ においては、抽出開始後15分でエマルジョンの崩壊と思われる抽出率の減少が見られた。抽出時の攪拌速度が大きくなると外部水相中に分散するエマルジョンの粒径が小さくなることが観察された。従って、外部水相に分散するエマルジョンの粒径が小さくなることによる反応表面積の増大により、抽出速度が増大したと思われる。一方、攪拌速度200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ においては、抽出開始後30分で外部水相のまき込みによるエマルジョンの著しい膨潤が観察された。

4-2-2-9 内部水相と有機相の体積比の影響

エマルジョンの全体積を80 cm^3 一定とし、内部水相と有機相の体積比 W_I/O を1/2, 1/1及び2/1と変化させたときのU(VI)抽出率の経時変化をFig. 4-10に示す。抽出率は体積比が1/2の場合、最高でも61%であり、またエマルジョンの安定性も悪い。一方、体積比が1/1及び2/1の場合には、最高抽出率はそれぞれ91及び94%と高い値が値られたが、体積比が1/1の場合は10分で最高抽出率に達するのに対し、体積比が2/1の場合は、最高抽出率達成までに30分を要した。これは、体積比が1/1の場合よりは2/1の場合の方が、エマルジョンの粘性が高く、そのまま分散したときのエマルジョンの粒子の径が大きく外部水相との接触面積が小さいためと思われる。

以上の結果より、本実験の条件下では、内部水相と有機相の体積比 W_I/O は

1/1が適当であると思われる。

4-2-2-10 エマルジョンと外部水相の体積比の影響

内部水相と有機相の体積比は1/1がよいことが判ったので、この条件を一定とし、内部水相、有機相及び外部水相の体積比 $W_I/O/W_E$ を、1/1/20, 1/1/10及び1/1/5と変化させたときのU(VI)抽出率の経時変化をFig. 4-11に示す。図より明らかなように、エマルジョン/外部水相の体積比が大きくなるほど、抽出速度は大きくなり、抽出率は高くなる。しかし、 $W_I/O/W_E$ 比が1/1/5の場合、エマルジョンと外部水相の分相性が悪く、抽出開始後24分でエマルジョンが外部水相をまき込み、抽出槽中の溶液全てがエマルジョンとなる現象が観察された。また $W_I/O/W_E$ 比が1/1/20の場合には、抽出開始20分以降で抽出率が下った。

以上の結果より、本実験の条件下では $W_I/O/W_E$ は1/1/10が適当であると思われる。

4-2-3 硫酸ウラニルの乳化型液膜法による 多段階抽出の可能性について

本実験で得られた結果を総合的に判断し、特にU(VI)抽出率、抽出速度及び膜の安定性を考慮すると、U(VI)抽出にはエマルジョンの組成はTNOA濃度 $0.02 \sim 0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Span 80濃度5 wt%, 内部水相 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液、 $W_I/O/W_E$ は1/1/10が最適条件と考えられる。そこでこれらの抽出条件を固定し、抽出残液中のU(VI)濃度を十分低くすることを目的として、二段階抽出への適用の可能性について検討した。前掲のFig. 4-7に示す実験結果より、抽出時間約20分間はエマルジョンが安定に存在し得ると考えられるので、各段の抽出時間はそれぞれ10分とした。従来のTNOAによるU(VI)の溶媒抽出においては、抽出残液中のU(VI)は1 ppm以下であるので、本実験においても液膜法による抽出残液中のU(VI)濃度を1 ppm ($0.001 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$)以下にすることを目標にした。二段階抽出の系統図をFig. 4-12に示す。図中Eはエマルジョン、SはU(VI)を含む水相を示し、添字1, 2はそれぞれ一段目, 二段目の抽出を示す。先ず、二段目の抽出の模擬実験を行った。二段目の抽出において、エマルジョンE₂は新しいものであり、水相S₂は一段目で抽出された抽出残液である。二段目の抽出を模擬的に行うため新しいエマルジョンを用い、水相の初期U(VI)濃度を変えて抽出実験を行った。Table 4-2のS₂に水相初期U(VI)濃度及び抽出時間10分後の抽出残液中のU(VI)濃度を示す。この結果より二段目の抽出残液中のU(VI)濃度を $0.001 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下にするためには、一段目の抽出残液中のU(VI)濃度がおよそ $0.1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下でなければならないことがわかった。そ

ここで一段目の抽出で水相 S_1 の抽出残液中の $U(VI)$ 濃度が $0.1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ となる抽出条件を検討するため次のような模擬実験を行った。一段目の抽出におけるエマルジョン E_1 は二段目の抽出で $U(VI)$ 及び H_2SO_4 を負荷されたエマルジョンである。そこであらかじめ約 $0.1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ の $U(VI)$ を含む硫酸水溶液に新しいエマルジョンを接触させ、 $U(VI)$ 及び H_2SO_4 を負荷したエマルジョンを作製した。このエマルジョンを用いて種々の $U(VI)$ 濃度の水溶液について抽出実験を行った。その結果を Table 4-2 の S_1 に示す。TNOA 濃度 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のエマルジョンを用いた場合、初期 $U(VI)$ 濃度はおよそ $0.6 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下、抽出速度のより大きい TNOA 濃度 $0.03 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のエマルジョンを用いた場合、 $1.15 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度であれば上記の条件を満たすことがわかった。これらのことから本実験で行った条件下では液膜法による溶媒抽出は $U(VI)$ 濃度が $1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度の浸出液であれば、二段抽出により抽出残液の $U(VI)$ 濃度を 1 ppm 以下にすることは十分可能であると思われる。ウラン鈹の硫酸を用いた浸出液中の $U(VI)$ 濃度は $1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度であり、本実験の知見は、乳化型液膜法による $U(VI)$ の抽出が実用的にも有効であることを示唆すると思われる。

4-2-4 静置時のエマルジョンの安定性と濃縮 $U(VI)$ の回収

内部水相に $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を用いた液膜法による 20 分間の抽出実験を行い、その後 10 分静置し、静置後のエマルジョンの安定性を調べた。静置約 2 分でエマルジョンと外部水相はほぼ完全に分相した。抽出開始後 20 分の外部水相中の $U(VI)$ 濃度は $0.050 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、静置 10 分後の $U(VI)$ 濃度は $0.056 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ であった。従って抽出開始後 20 分で内部水相中の $U(VI)$ 濃度を $11 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ とすると、静置時の外部水相中の $U(VI)$ 濃度の増加 $0.006 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ から計算されるエマルジョンの崩壊率は 0.5% であった。この実験結果は抽出後、系を静置しておいてもエマルジョンはほとんど崩壊しないことを示している。

上記の実験後、エマルジョン及び外部水相を分液ろう斗を用いて分離し、得られたエマルジョンを温度約 353K の温水中に浸漬したガラス容器中で約 2 時間放置したところエマルジョンは崩壊し、内部水相と有機相に分離した。内部水相中の $U(VI)$ 濃度は $10.0 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ であった。この $U(VI)$ 濃度は、有機相中の $U(VI)$ が完全に内部水相中に逆抽出されると仮定して、静置後の外部水相中の $U(VI)$ 濃度から推定される内部水相中の $U(VI)$ 濃度 $10.9 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ よりやや低い。これは抽出時にエマルジョンが外部水相を若干まき込み、その結果回収した内部水相中の $U(VI)$ 濃度が下がったものと思われる。

以上の結果より $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を内部水相として用いた乳化型液膜法によって $1.15 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ の $U(VI)$ を含む水溶液を約 9 倍に濃縮できることがわかった。

$U(VI)$ 濃度 $1.15 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 及び硫酸濃度の外部水相から内部水相に $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Na_2CO_3 水溶液を用いた液膜法により U(VI) の抽出を行った後の内部水相中の U(VI) 濃度及び硫酸濃度はそれぞれ $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 及び $50 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 程度である。そこで、これに近い組成の水溶液、すなわち $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3 - 9.1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ U(VI)} - 50 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を調整し、これからの抽出剤として TNOA を用いた溶媒抽出法による U(VI) の濃縮を試みた。そのためこの水溶液にさらに硫酸を加え、硫酸濃度を 150, 200 及び $250 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ とした。この際、硫酸を加えることにより、炭酸ガスの発生が観察された。それぞれの水溶液に対し $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TNOA を含む有機相を用い体積比を 1/1 として U(VI) の抽出を行った。その結果 U(VI) 抽出率は硫酸濃度が $200 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときが最も高く 95% であり、硫酸濃度が $250 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときは 78%、硫酸濃度が $150 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときは 0% であった。

5. 光化学反応を利用した新製錬法に関する文献調査

現在、使用済みウラン燃料の再処理法の一つとして、硝酸に溶解後、種々の酸化還元処理を行い、その後TBPを用いる溶媒抽出法によりウランとプルトニウムの分離を行う。いわゆるPurex法がある¹³⁾ すなわち、使用済み核燃料を溶解した硝酸水溶液中のウランは6価でプルトニウムは6価及び4価で存在している。U(VI)はTBPにより容易に抽出されるがPu(VI)の抽出率が低い為、これをPu(IV)に還元して抽出し、その後プルトニウムをPu(III)に還元し、逆抽出することによってウランとプルトニウムの分離を計ろうとする方法である。この時、Pu(VI)の還元剤として、たとえば亜硝酸ナトリウムや二酸化窒素等が使用される。しかしながら、化学的な還元剤の使用は放射性廃棄物の容量を増大させる欠点がある。

一方、化学的な還元剤のかわりに、多くの金属イオンの酸化還元を光エネルギーを利用した光化学反応によって行おうとする試みがある^{14, 15)} このような光化学反応による酸化還元プロセスを核燃料再処理に利用できれば廃棄物の減容という点で効果的である。

アクチノイドの光化学の研究は、1930年代にウランに関する研究で始まり、その後プルトニウムについてもなされている。U(VI)イオンは水溶液中で安定であるが、適当な還元剤が共存すると、U(IV)への光還元が容易に起る^{15, 16)} この反応の量子収率は0.5と比較的高い。又、U(VI)イオンの光化学反応の他の特徴として、広い波長領域(200~500 nm)の光を励起光として使用できることがある。Pu(VI)のPu(IV)及びPu(III)への光還元反応^{17, 18, 19)} はエタノールを含む過塩素酸水溶液中で進行することは知られているが、その量子収率は0.02及び0.03といづれも小さい。但し、硫酸水溶液中ではPu(IV)までの還元のみ進行する。

Purex法によるUとPuの分離は、Pu(IV)をPu(III)に還元してTBPを含む有機相から逆抽出して行うことを先に述べたが、この時の還元剤に、U(VI)イオンの光還元生成物であるU(IV)を利用しようという試みがある^{18, 20)} この反応は硝酸水溶液だけでなくTBP有機相においても進行するという報告がある¹⁷⁾ 又、必要に応じて使用する光の波長を300~500 nmに限定することにより²¹⁾ 硝酸の分解による亜硝酸の生成を抑えることも可能であり、さらに光還元剤として亜硝酸の分解剤であるヒドラジンの使用²²⁾ も提案されている。

以上のように光化学反応を利用した核燃料再処理法は新しい方法の一つとして魅力あるものであり将来注目を浴びると予想されるが、現在のところ基礎研究の段階であり、実用化へ向けての応用研究には今しばらく時を有するものと思われる。

6. 結 言

硫酸-硫酸ウラニル水溶液からのU(VI)回収における、三級アミンを抽出剤とする乳化型液膜法の適用の可能性に関する検討を行い、次の諸点を明らかにした。

- 1 抽出剤TNOA及び界面活性剤Span 80をケロシンに溶かした有機相と、硫酸あるいは塩酸水溶液を内部水相とするエマルションを作製し、これを外部水相 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液中に分散させたときのエマルションの安定性に及ぼす各種因子の影響について実験後検討し、次の諸点を明らかにした。
 - (a) ホモジナイザーの攪拌速度が大きいほど、また乳化時間が長いほど、エマルション中の内部水相の粒径は小さく、またエマルションは安定である。
 - (b) Span 80濃度が高いほどエマルションは安定である。
 - (c) TNOA濃度が低いほどエマルションは安定である。
 - (d) エマルションを外部水相に分散させる時の攪拌翼の攪拌速度が小さいほど、また温度が低いほど、エマルションは安定である。

- 2 抽出剤としてTNOAを用いた乳化型液膜法によるU(VI)の回収に及ぼす、各種因子の影響及び抽出残液中のU(VI)濃度を1 ppm以下に下げることの可能性について検討し、次の諸点を明らかにするとともに、二段階抽出のフローシートを提案した。
 - (a) 界面活性剤としてSpan 80を用い、その作用について検討したが、この界面活性剤濃度を低くするとU(VI)抽出速度は増加し、かつ抽出率は高くなるが、その反面エマルションが不安定になる傾向が認められた。
 - (b) 抽出剤TNOA濃度の増加は、U(VI)抽出速度及び抽出率の増大をもたらすが、その反面エマルションが不安定になる傾向を示す。
 - (c) 抽出剤としていずれも第三級アミンであるTNOAまたはAlamine 336を用いた場合には、いずれも高いU(VI)抽出率が得られた。これに対し、抽出剤としてTIOAを用いた場合には、良好な抽出率が得られなかった。
 - (d) 外部水相中の硫酸濃度の減少は、U(VI)抽出速度の増大を導き、かつ抽出率は高くなる傾向を示す。
 - (e) 外部水相中のU(VI)濃度を変化させてもU(VI)抽出速度及び抽出率にほとんど差はないが、U(VI)濃度が低いほど最高抽出率への到達時間は短くなる傾向を示す。
 - (f) 抽出機構が陰イオン交換型となる内部水相を用いるよりは、外部水相と内部水相のpHの差を抽出の駆動力とする内部水相を用いる方がU(VI)抽出速度は大で、かつ抽出率は高い。
 - (g) 抽出温度はU(VI)抽出速度ならびに最高抽出率にはほとんど影響を与えないが、抽出温度が高くなると、エマルションが若干不安定になる傾向が見

られた。

- (h) 抽出時の攪拌速度の増大は U(VI) 抽出速度及び抽出率の増大をもたらすが、一方、エマルションは不安定になる。
- (i) エマルションと外部水相の体積比を変化させた場合、エマルション比が増大すると U(VI) 抽出速度は増加し、かつ抽出率は高くなる。しかし外部水相をエマルションにまき込み膨潤しやすくなるという欠点を示すようになる。

3 以上の実験結果から、抽出剤として TNOA また界面活性剤として Span 80 を用いた乳化型液膜法によって U(VI) を回収するための最適な内部水相、有機相及び外部水相の組成、ならびにこれら三相の体積比は以下のように考えられる。

内部水相 : $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液

有機相 : $0.02 \sim 0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ TNOA} - 5 \text{ wt}\% \text{ Span 80} -$
ケロシン溶液

外部水相 : U(VI) を含む $33 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液

内部水相 / 有機相 / 外部水相 : 1 / 1 / 10

これらの条件を満足させる乳化型液膜法を利用し、二段階抽出を行うことにより、初期濃度が $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ U(VI) 程度の原液を処理し、抽出残液中の U(VI) 濃度を 1 ppm 以下にすることが可能である。

参 考 文 献

- 1) N.N.Li ; US Patent 3410794 (1968).
- 2) N.N.Li ; AIChE Journal, 1971, vol.17, No. 2, p.459.
- 3) N.N.Li ; Ind. Eng. Chem. Process Des. Devel., 1971, vol.10, No.2, p.215.
- 4) T.P.Martin and G.A.Davies ; Hydrometallurgy, 1976/1977, vol.2, pp.314-334.
- 5) J.Strzelblich and W.Charewicz ; Hydrometallurgy, 1980, vol.5, pp.243-254.
- 6) H.C.Hayworth, W.S.Ho and W.A.Burns.Jr ; Sep. Sci. Technol., 1983, vol.18, No.6, pp.493-521.
- 7) S.Sifniades, T.Largman, A.A.Tunick and F.W.Koff ; Hydrometallurgy, 1981, vol.7, pp.201-212.
- 8) W.C.Babcock, R.W.Barker, E.D.LaChapelle and K.L.Smith ; J. Membr. Sci., 1980, vol.7, pp.71-87.
- 9) W.C.Babcock, R.W.Barker, E.D.LaChapelle and K.L.Smith ; J. Membr. Sci., 1980, vol.7, pp.89-100.
- 10) W.C.Babcock, R.W.Barker, D.J.Kelly and E.D.LaChapelle ; Proc. ISEC 80, 1980, vol.2, pp.80-90.
- 11) H.Matsuoka, M.Aizawa and S.Suzuki ; J. Membr. Sci., 1980, vol.7, pp.11-19.
- 12) K.Akiba and H.Hashimoto ; Talanta, 1985, vol.8B, pp.824-826.
- 13) "Handbook of Solvent Extraction", ed. by T.C.Lo, M.H.I.Baird and C.Hanson, John Wiley & Sons, 1983, p.783.
- 14) "無機光化学", 富永健, 他編, 学会出版センター, 1983.
- 15) T.Gangwer ; BNL-50715, 1977.
- 16) E.Rabinowitch and R.L.Belford ; "Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds", MacMillan, New York, 1964.
- 17) J.T.Bell and L.M.Toth ; Radiochim. Acta, 1978, vol.25, p.225.
- 18) L.M.Toth et al. ; ASC ymp. Ser. 117, 1980, p.253.
- 19) J.T.Bell et al. ; ASC ymp. Ser. 216, 1983, p.216.
- 20) M.Goldstein et al. ; Nucl. Eng. Int., 1977, vol.22, p.69.
- 21) G.Depoorter et al. ; ASC Symp. Ser. 117, 1980, p.267.
- 22) 榎田洋一, 他 ; NEUT Res. Rep., 1985, pp.84-101.

Table 3-1 TNOA 及び Span 80 の構造式

Reagent	Structural Formula
TNOA	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{N}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \end{array}$
Span80	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHCH}_2\text{OOCR} \\ \quad \\ \text{HOHC} \quad \text{CHOH} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>R : $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$</p>

Table 4-1 U(VI) 回収における TNOA を抽出剤とする
 溶媒抽出と乳化型液膜法との比較

TNOA /mol·dm ⁻³	U(VI) /g·dm ⁻³	H ₂ SO ₄ /g·dm ⁻³	Extraction %	
			SX	LM
0.05	1.15	33	22	92
0.02	1.15	33	9	90
0.02	0.58	33	16	95
0.02	0.29	33	28	96

Table 4-2 二段階抽出における初期 U(VI) 濃度及び抽出残液中の U(VI) 濃度

	TNOA /mol dm ⁻³	U(VI) /g dm ⁻³	
		Initial	Final
S1	0.02	1.15	0.26
	0.02	0.58	0.07
	0.03	1.15	0.05
S2	0.02	0.29	0.007
	0.02	0.115	0.0011
	0.02	0.051	0.0003

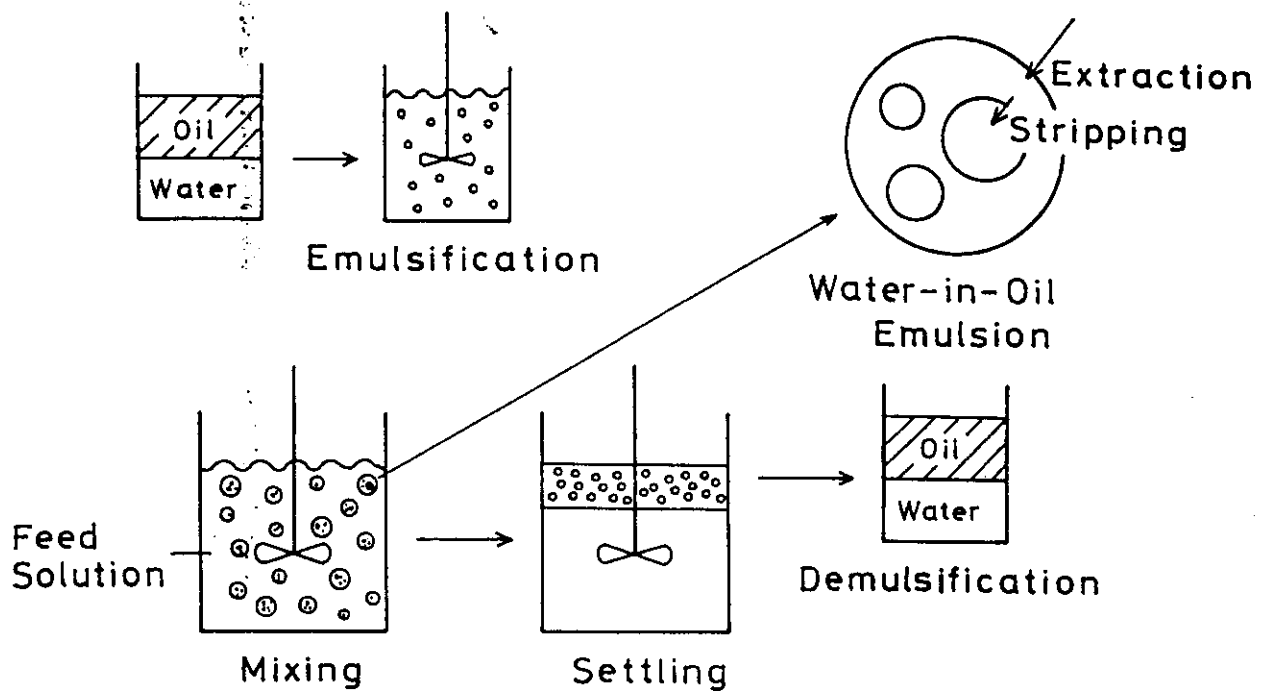


Fig. 2-1 乳化型液膜法による抽出工程の概略図

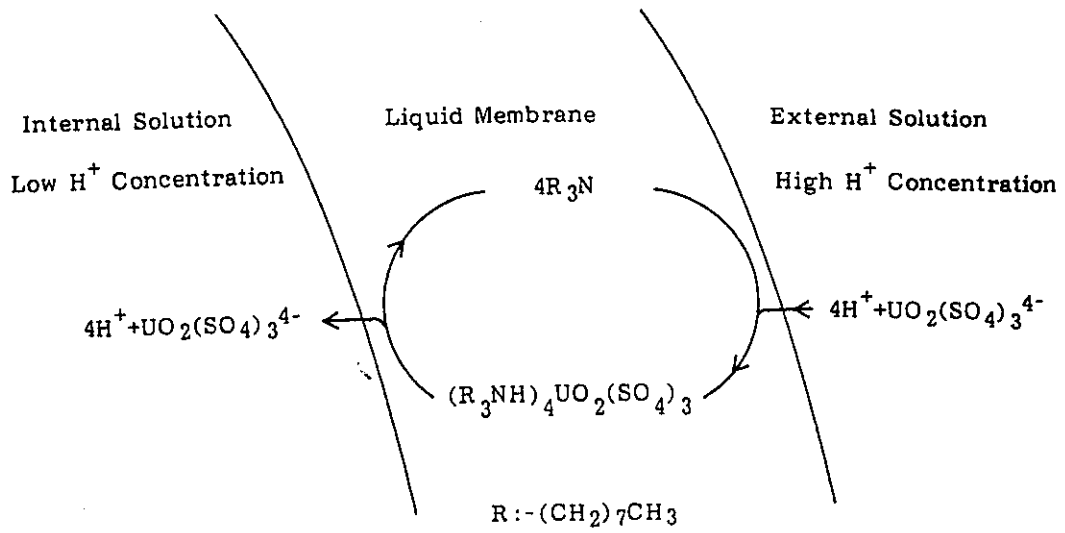


Fig. 2-2 a pH の差を駆動力とする液膜抽出機構

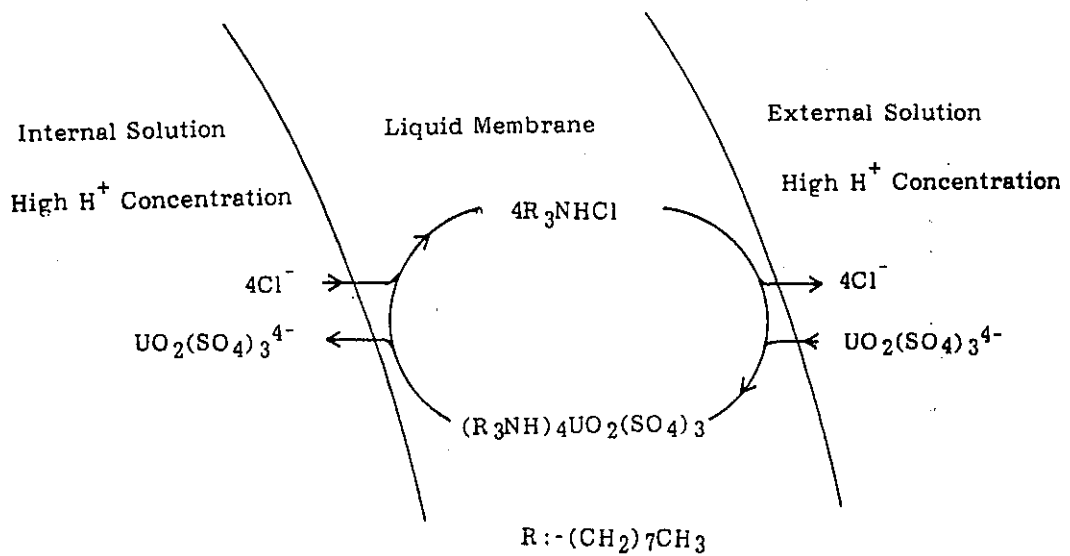


Fig. 2-2 b 陰イオンの濃度差を駆動力とする液膜抽出機構

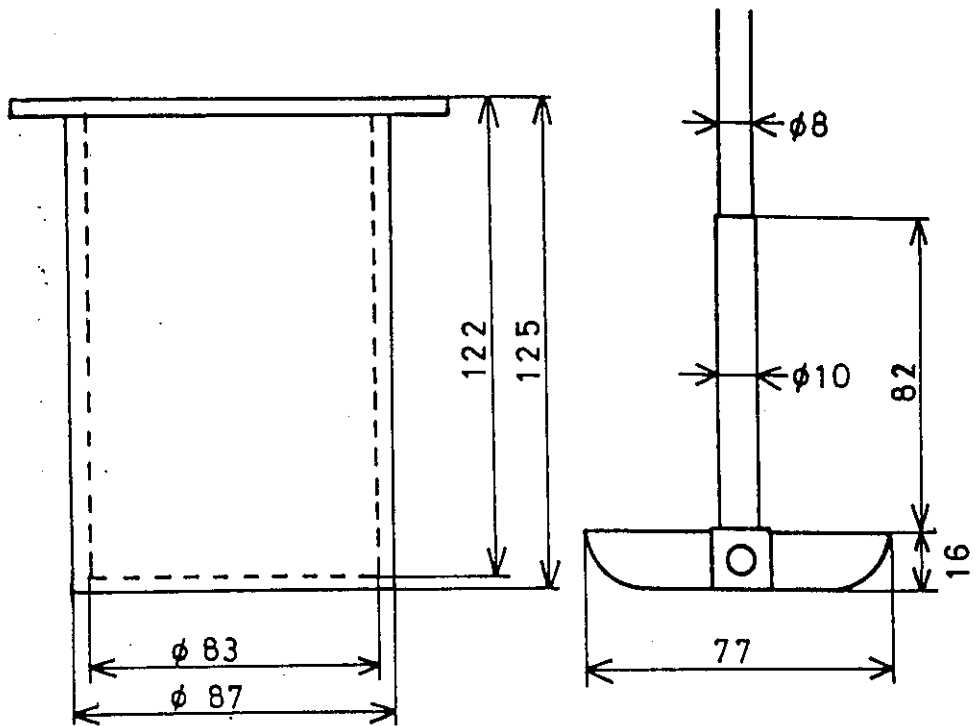
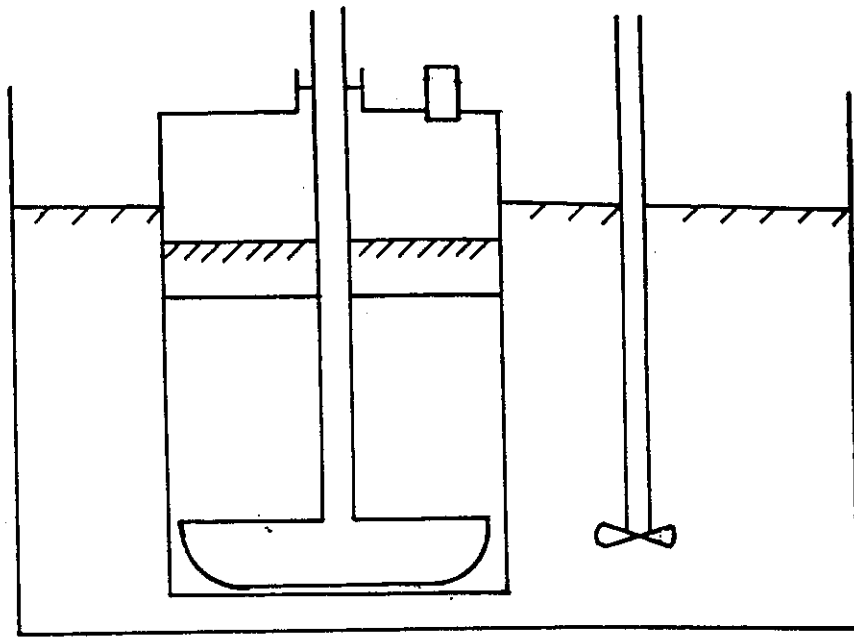


Fig. 3-1 エマルジョンの安定性測定装置

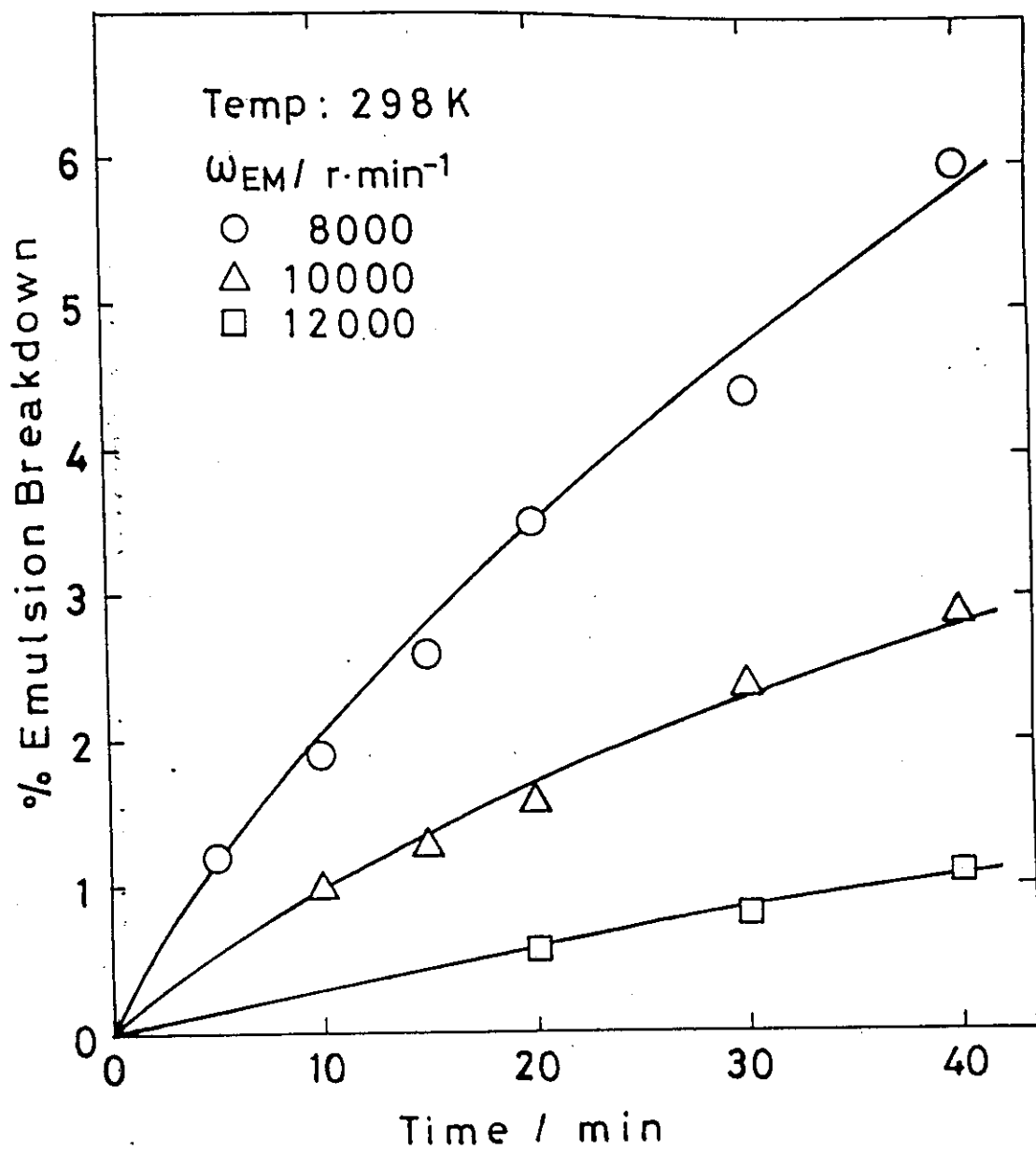
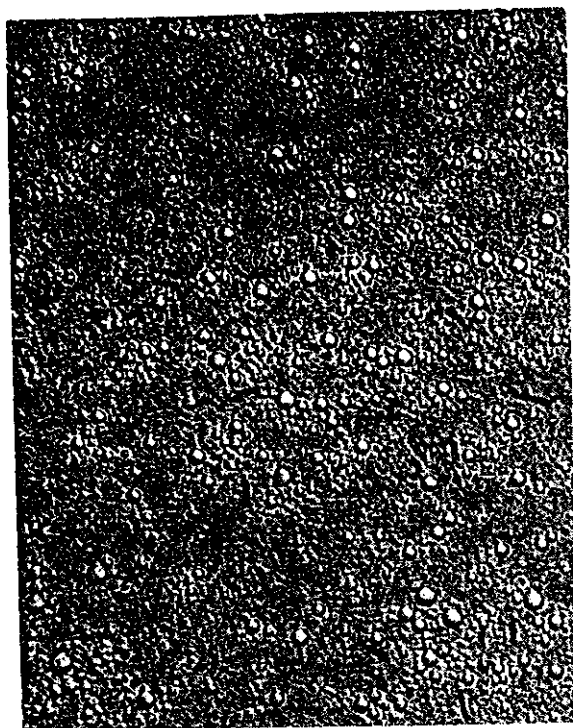
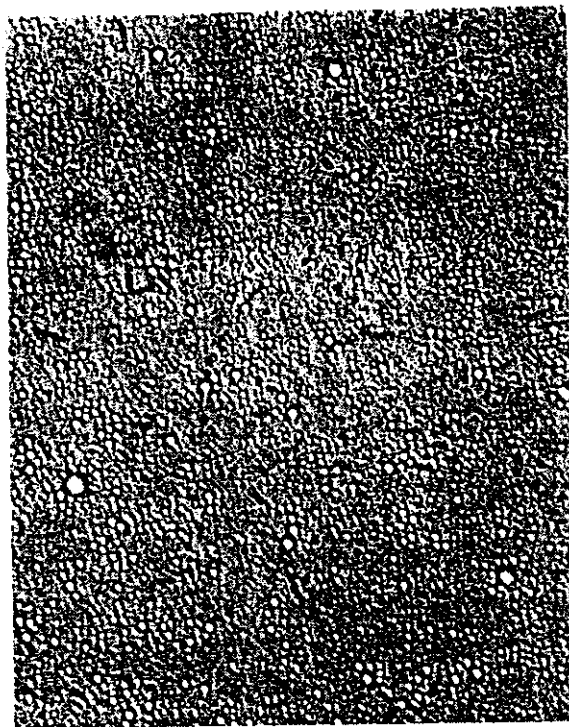


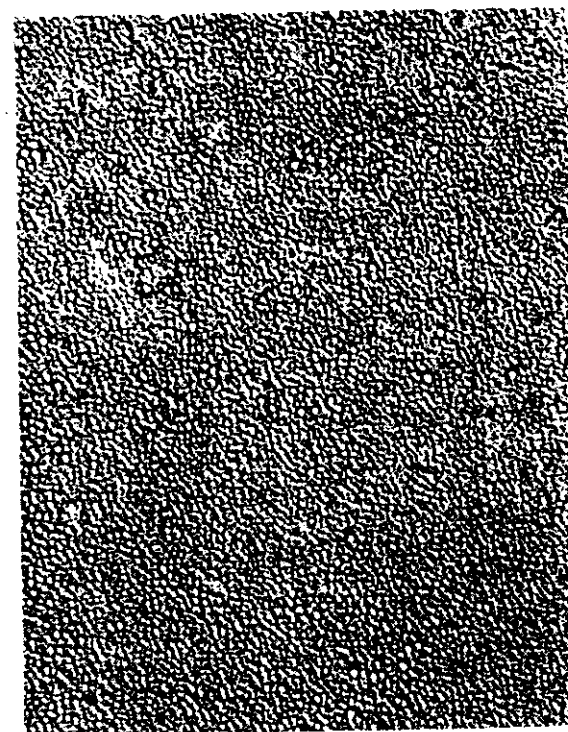
Fig. 3-2 エマルションの崩壊率の経時変化に及ぼす
ホモジナイザーの攪拌速度の影響



(a) $8,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$



(b) $10,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$



(c) $12,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

— 50 μm

Fig. 3-3 エマルジョンの生成形態に及ぼすホモジナイザーの攪拌速度の影響

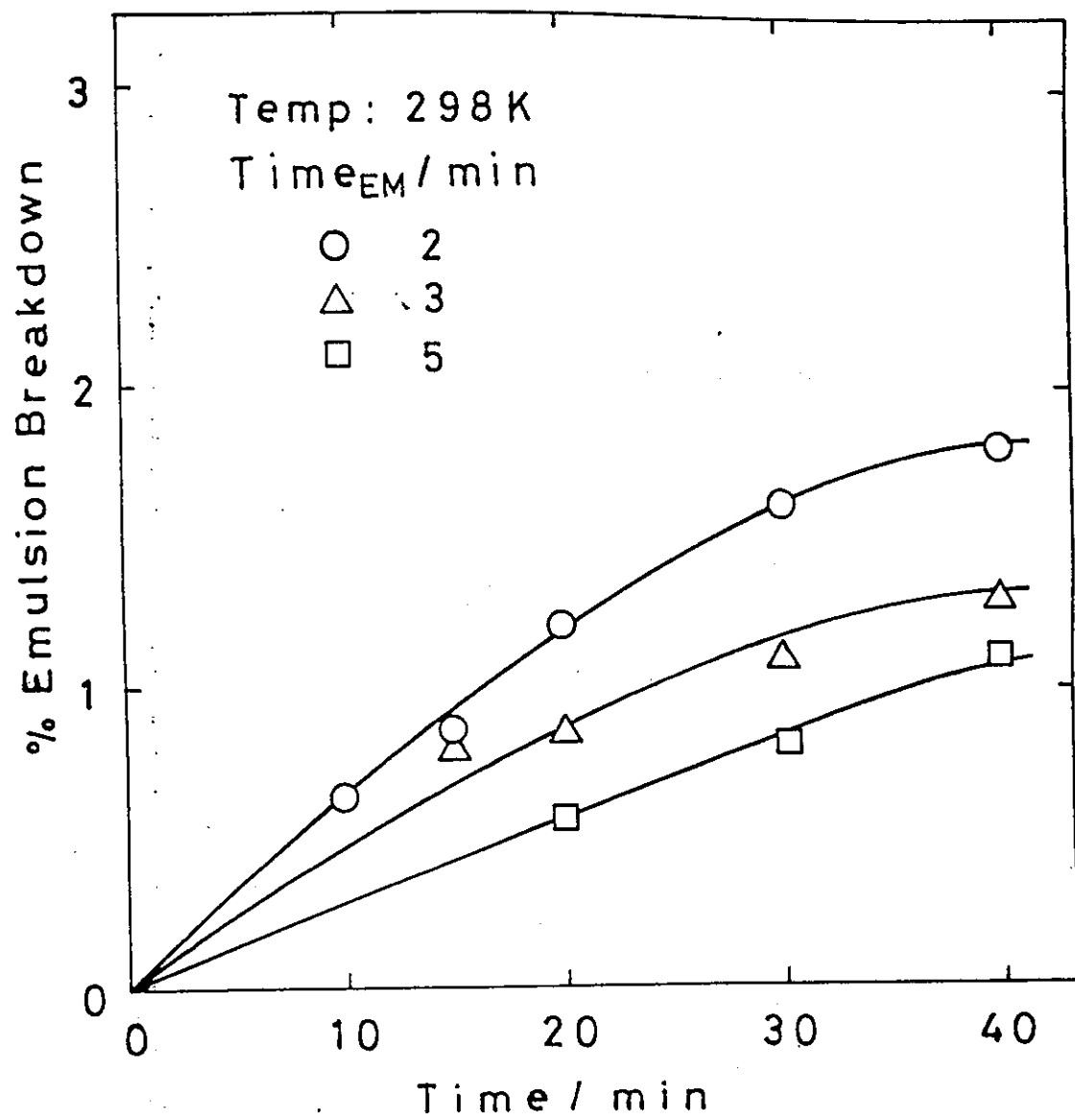
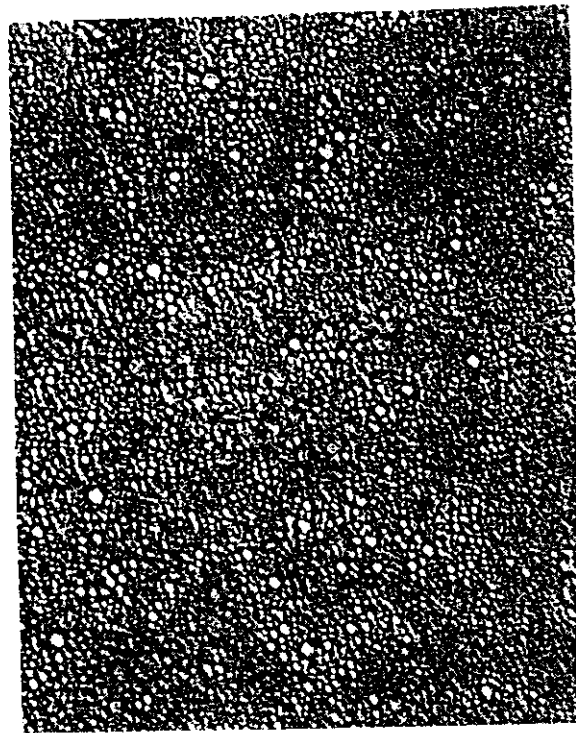
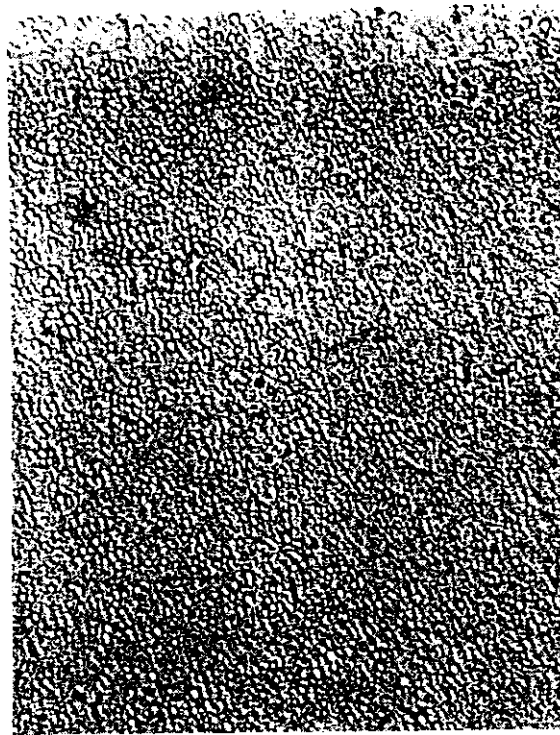


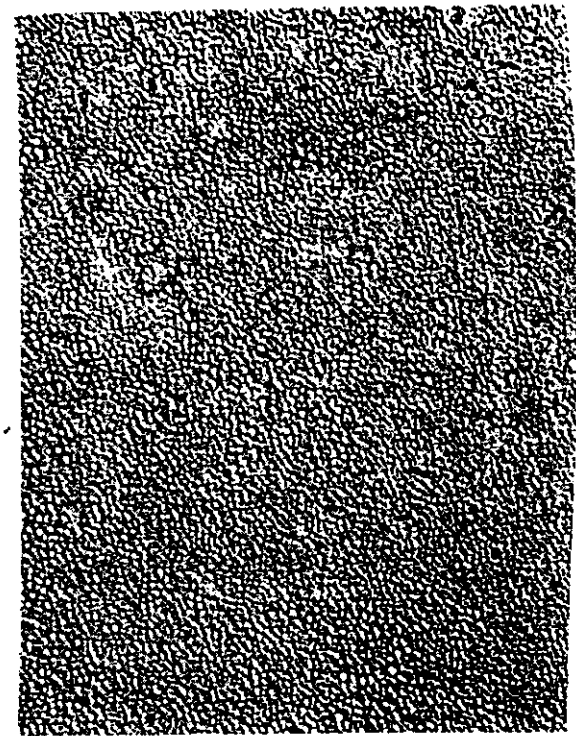
Fig. 3-4 エマルションの崩壊率の経時変化に及ぼす乳化時間の影響



(a) 2 min



(b) 3 min



(c) 5 min

— 50 μm

Fig. 3-5 エマルションの生成形態に及ぼす乳化時間の影響

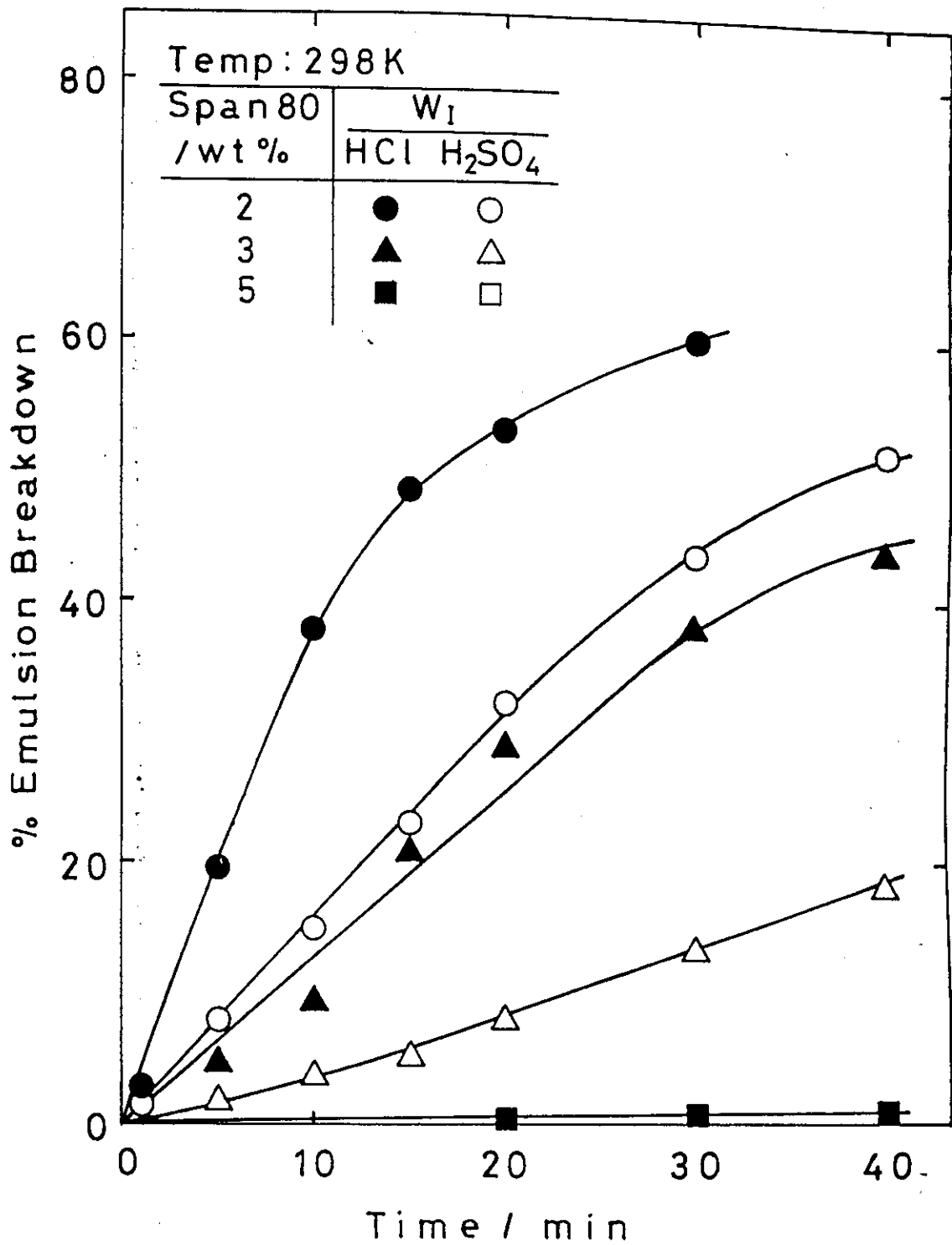
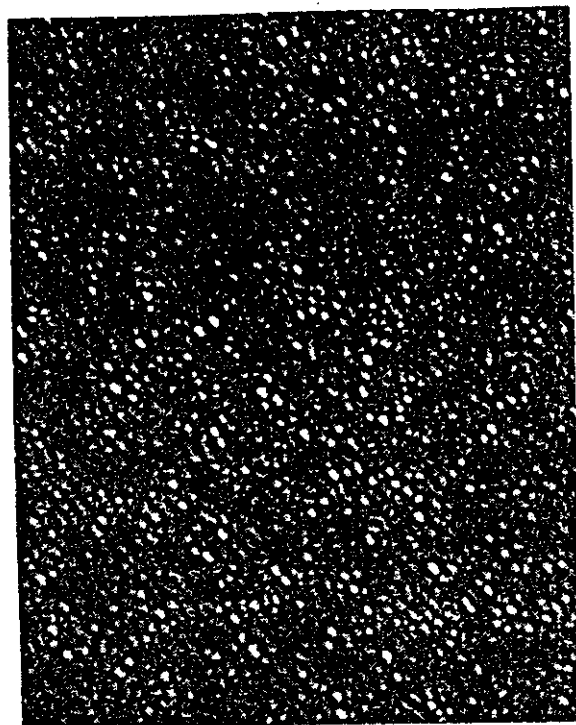
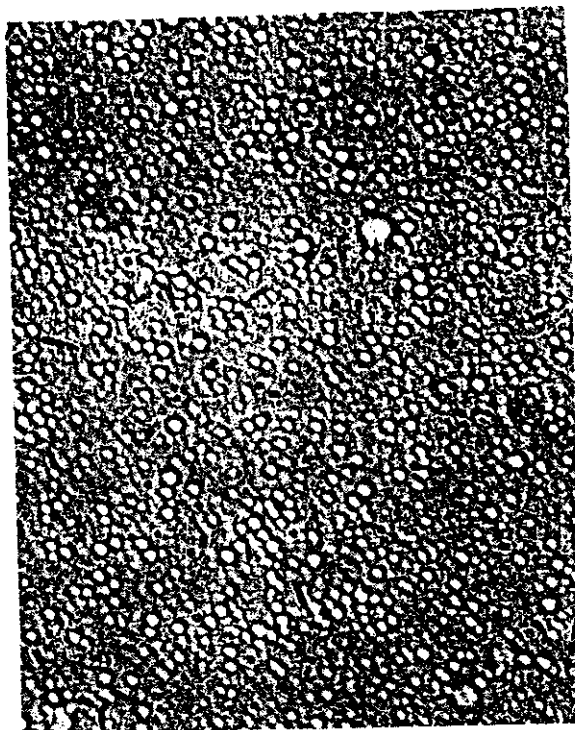


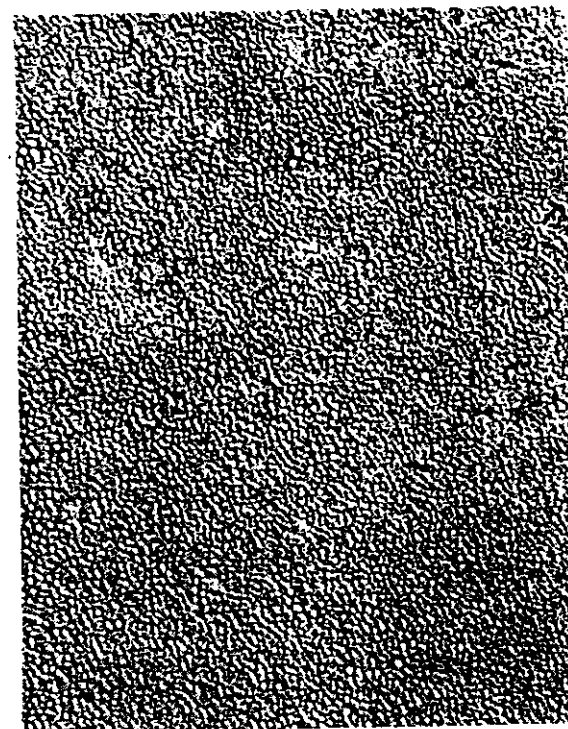
Fig. 3-6 エマルジョンの崩壊率の経時変化に及ぼす Span 80 濃度の影響



(a) 2 wt%



(b) 3 wt%



(c) 5 wt%

50 μm

Fig. 3-7 エマルションの生成形態に及ぼす Span 80 濃度の影響

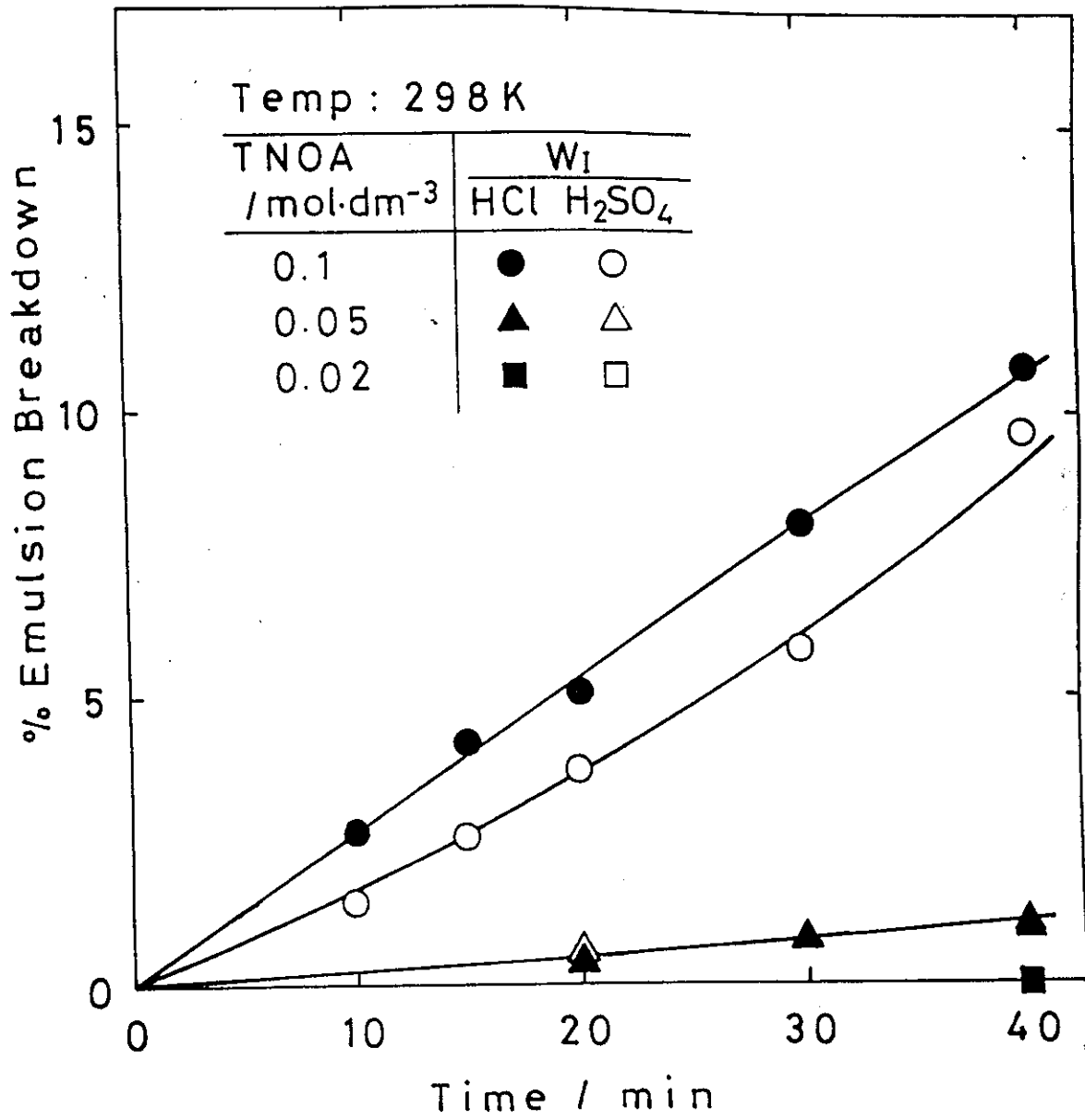
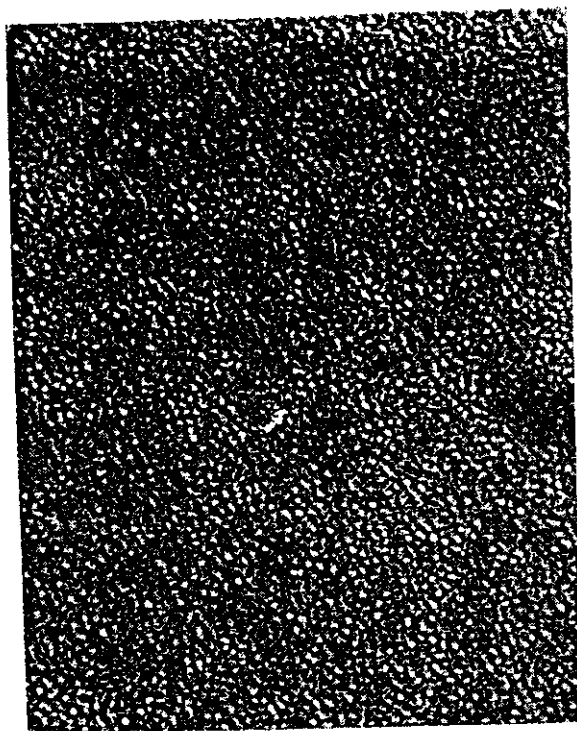
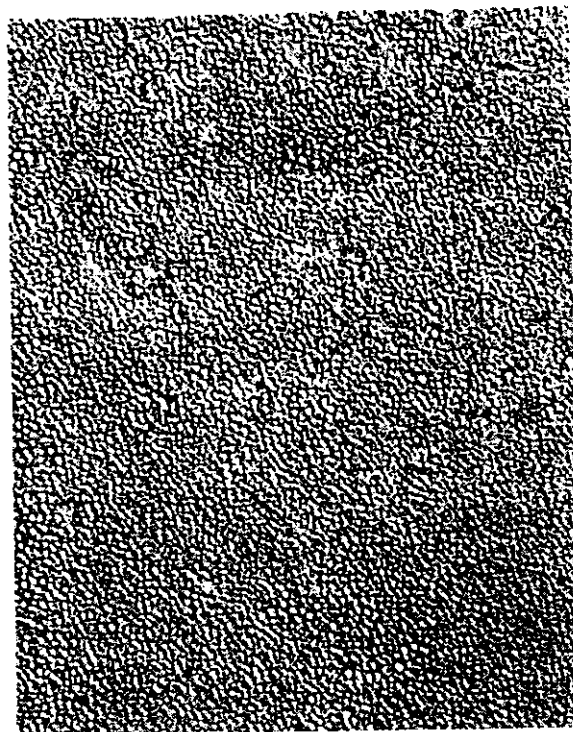


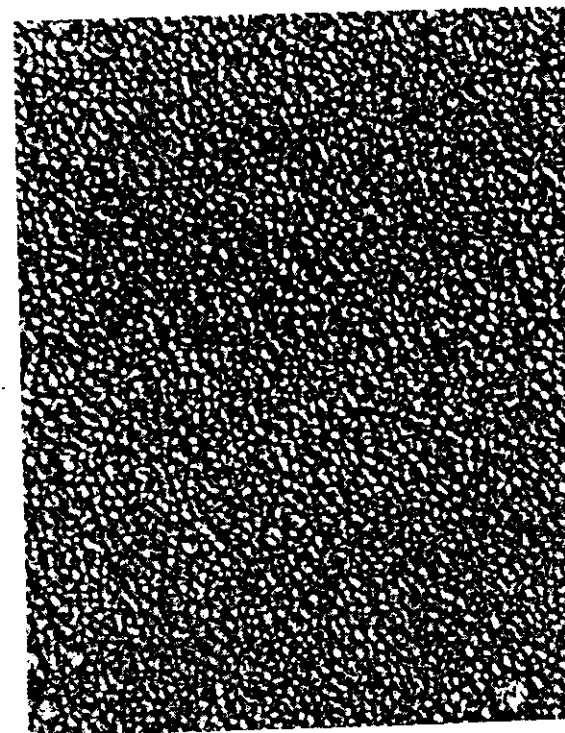
Fig. 3-8 エマルジョンの崩壊率の経時変化に及ぼす TNOA 濃度の影響



(a) $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



(b) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



(c) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

—| 50 μm

Fig. 3-9 エマルションの生成形態に及ぼす TNOA 濃度の影響

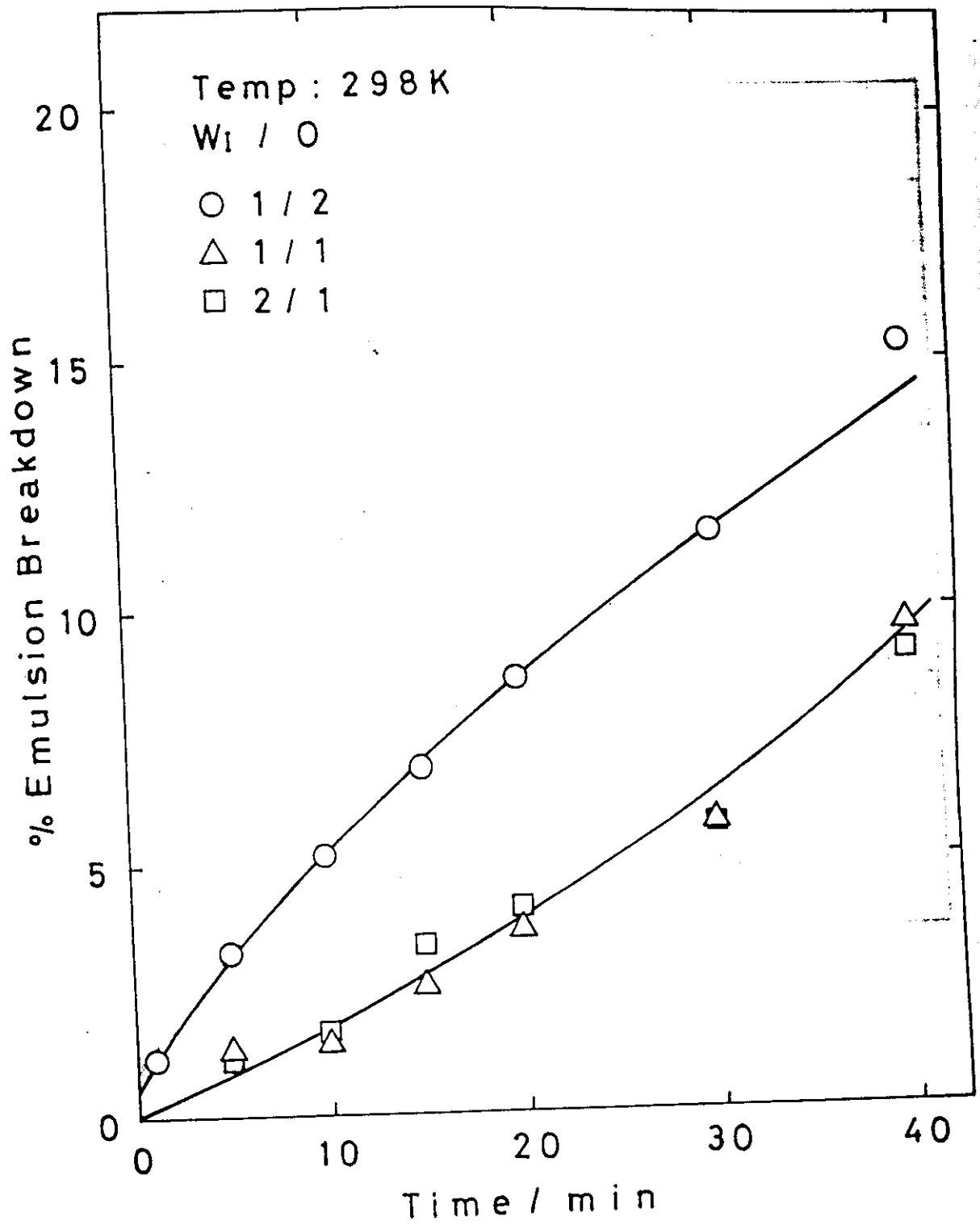


Fig. 3-10 エマルジョンの崩壊率の経時変化に及ぼす内部水相と有機相の体積比 (W_1/O) の影響

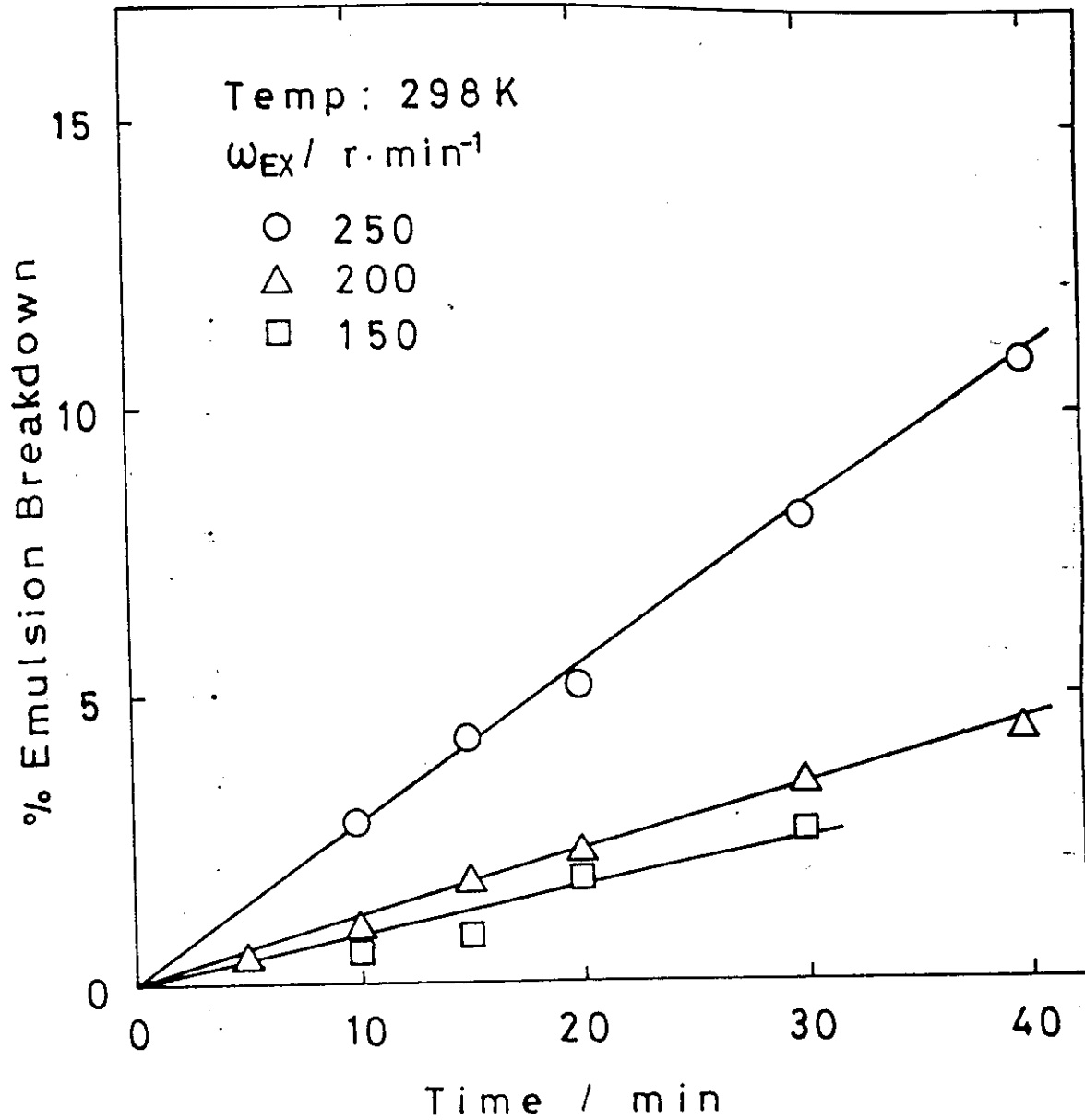


Fig. 3-11 エマルションの崩壊率の経時変化に及ぼす安定性実験時の攪拌速度の影響

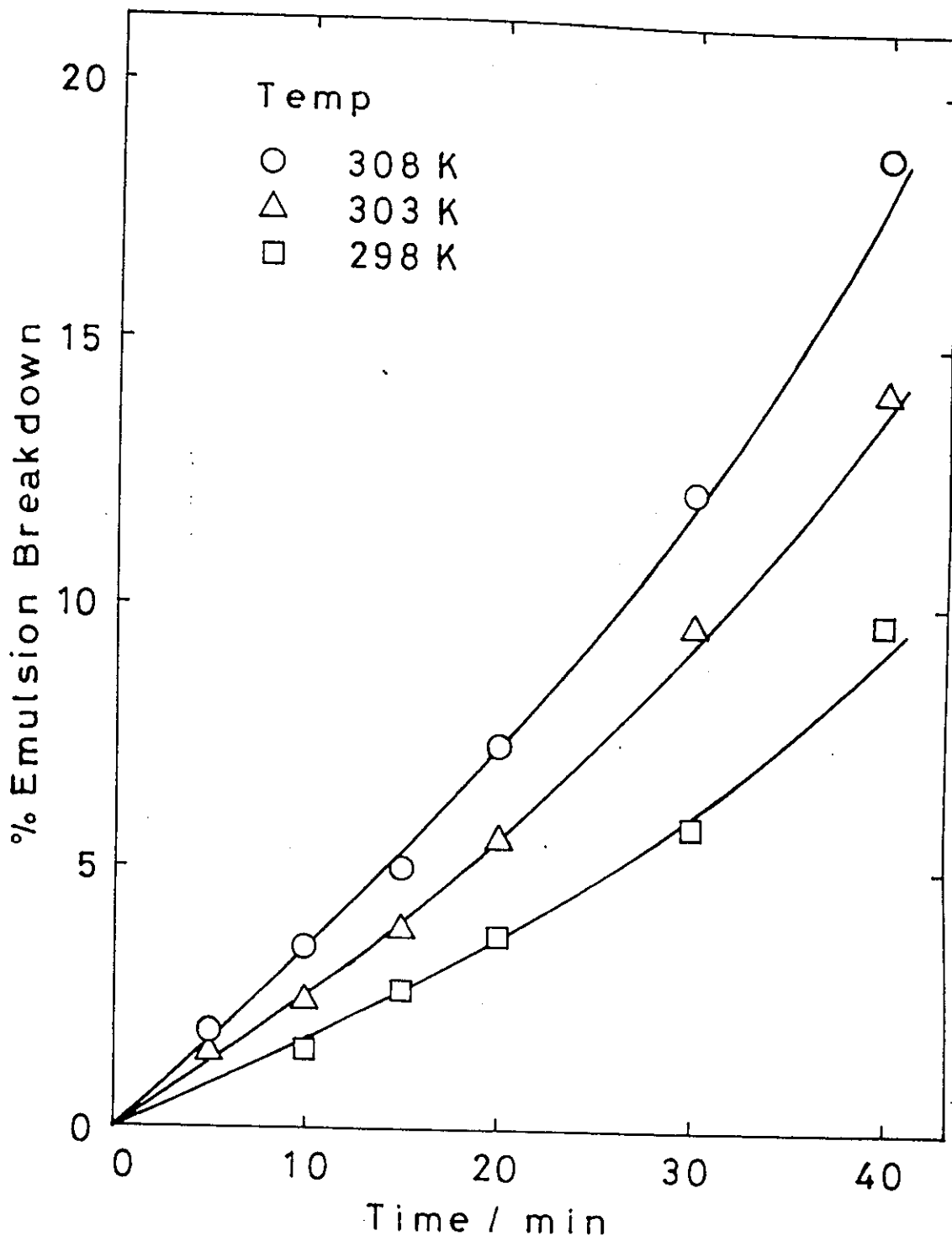


Fig. 3-12 エマルジョンの崩壊率の経時変化に及ぼす安定性実験温度の影響

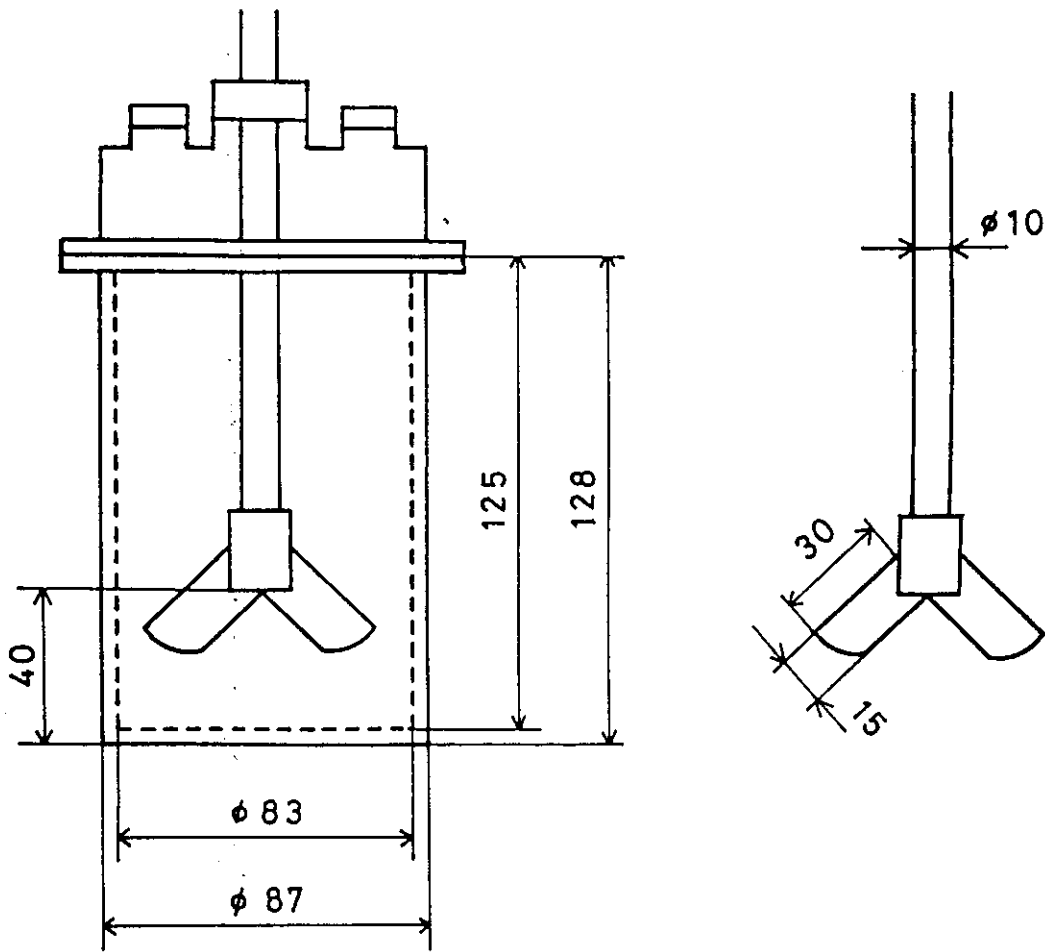


Fig. 4-1 抽出実験装置

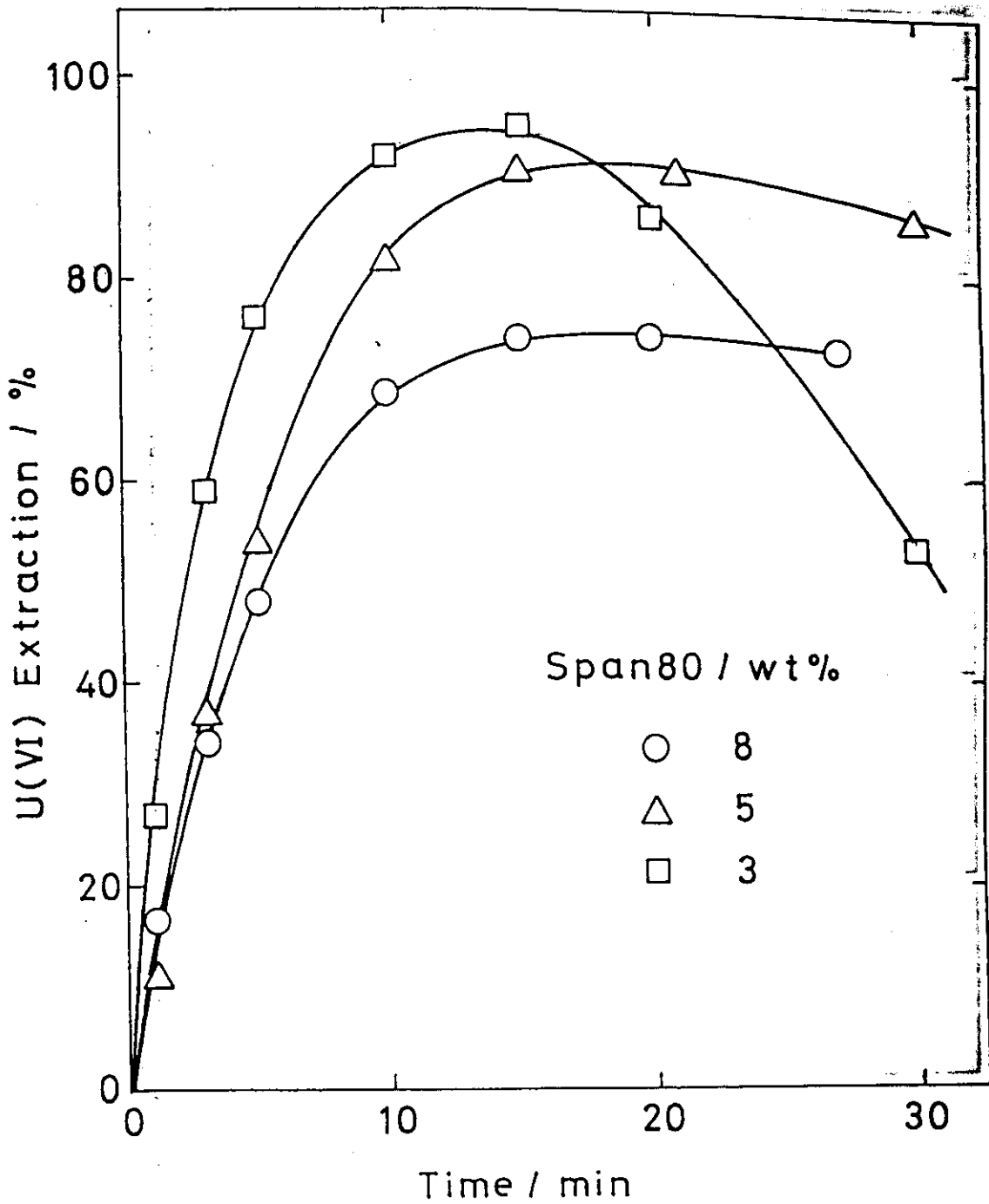


Fig. 4-2 U(VI) 抽出率の経時変化に及ぼす Span 80 濃度の影響

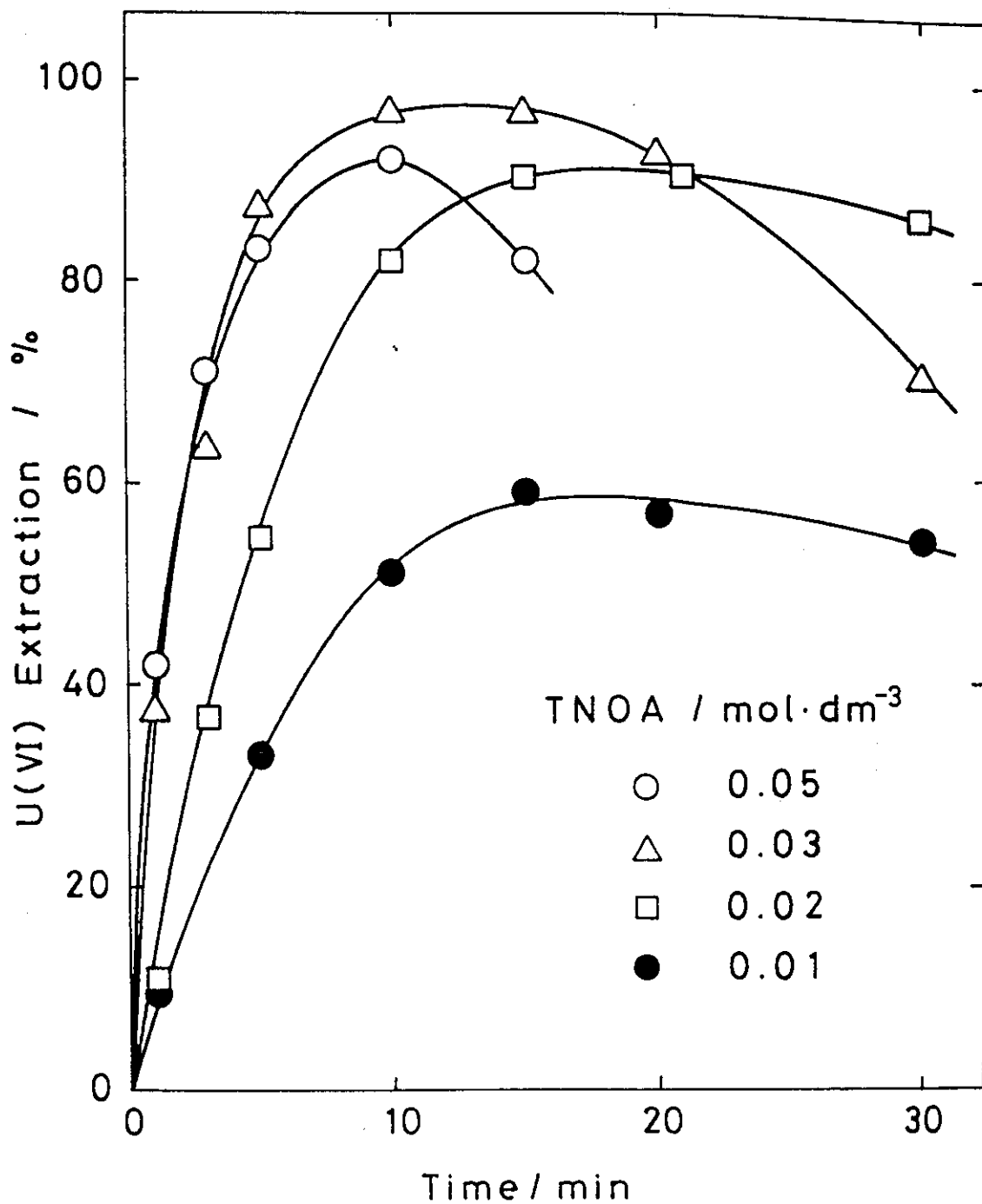


Fig. 4-3 U(VI) 抽出率の経時変化に及ぼす TNOA 濃度の影響

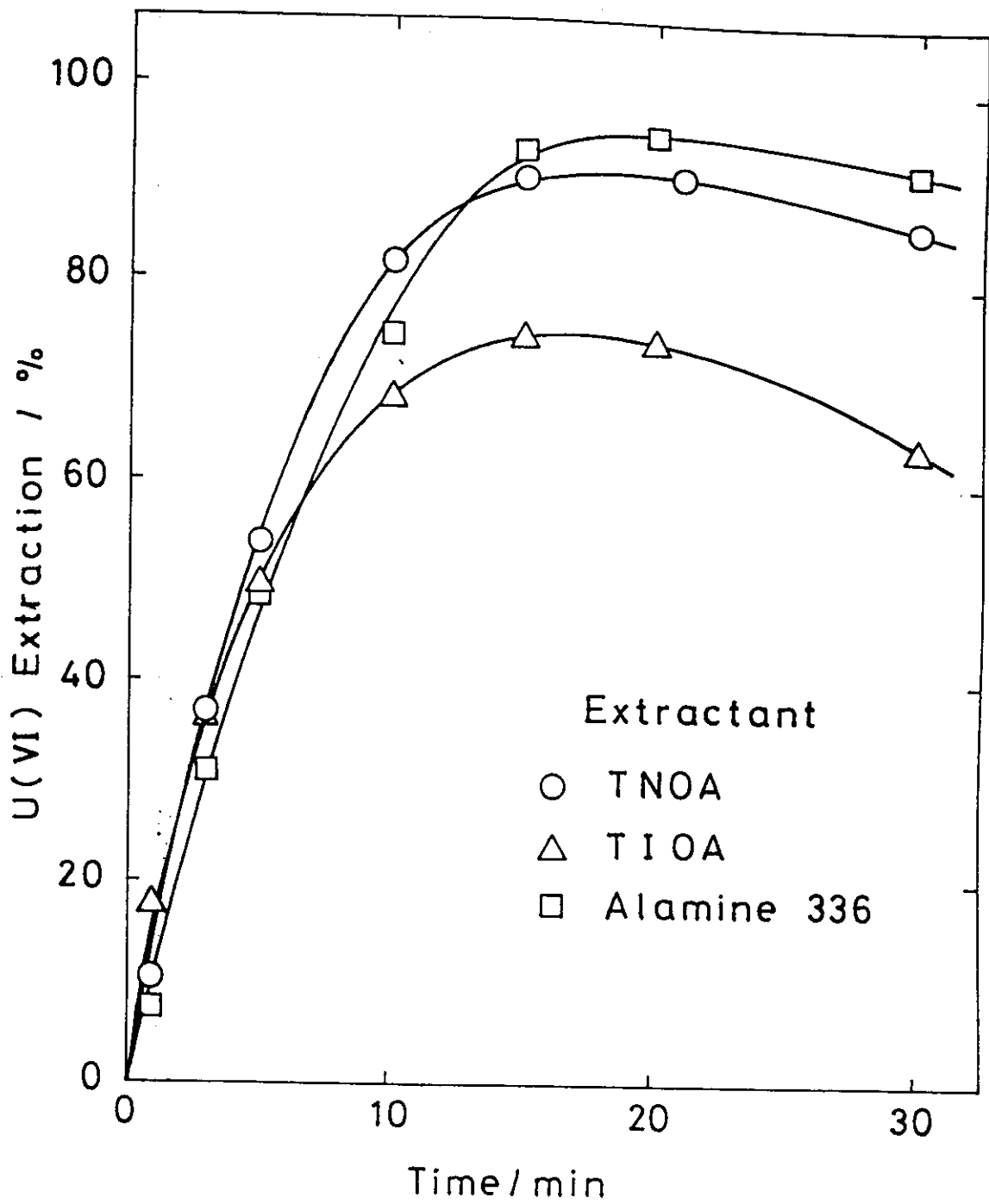


Fig. 4-4 U(VI) 抽出率の経時変化に及ぼす抽出剤の種類の影響

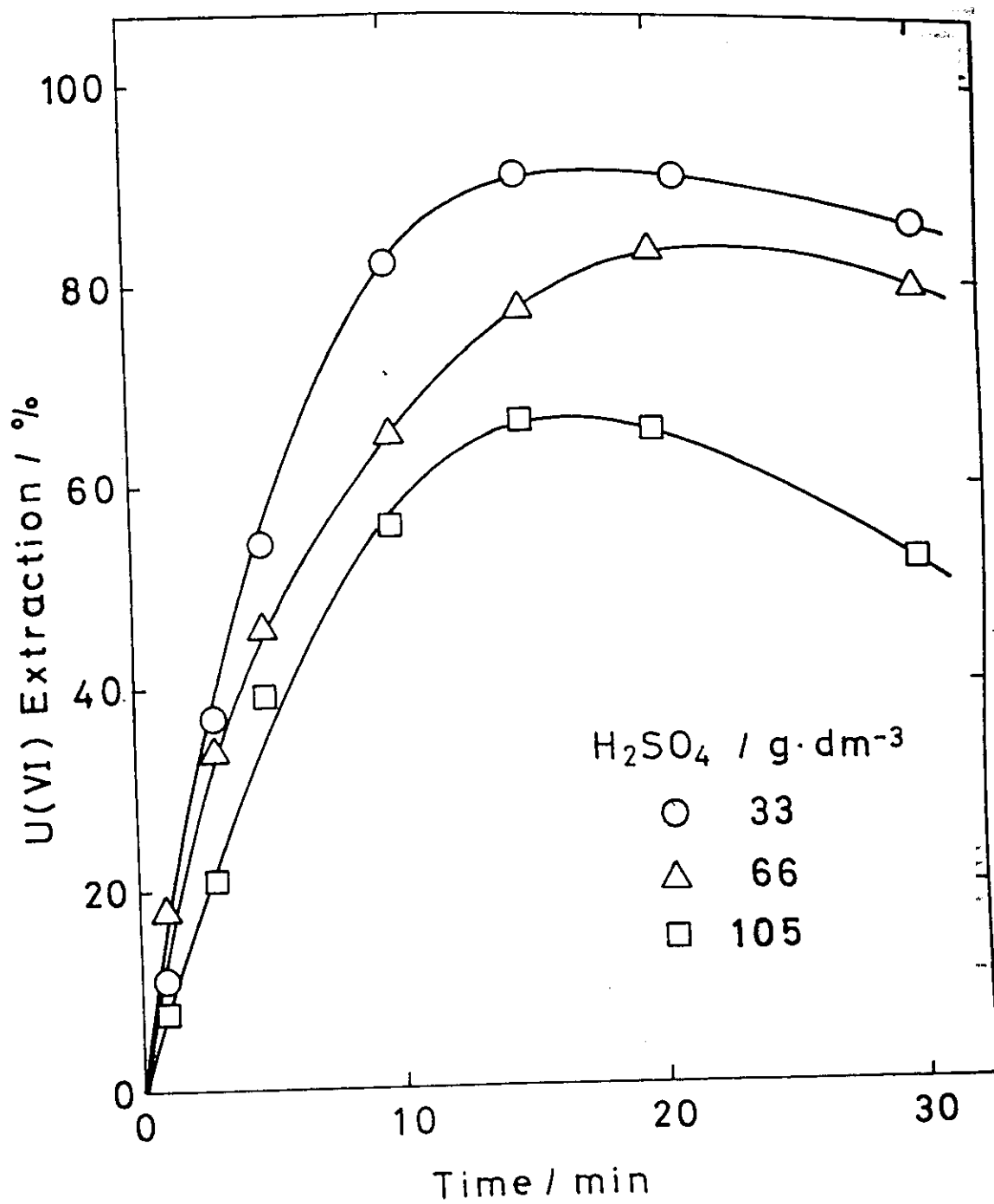


Fig. 4-5 U(VI) 抽出率の経時変化に及ぼす外部水相中の硫酸濃度の影響

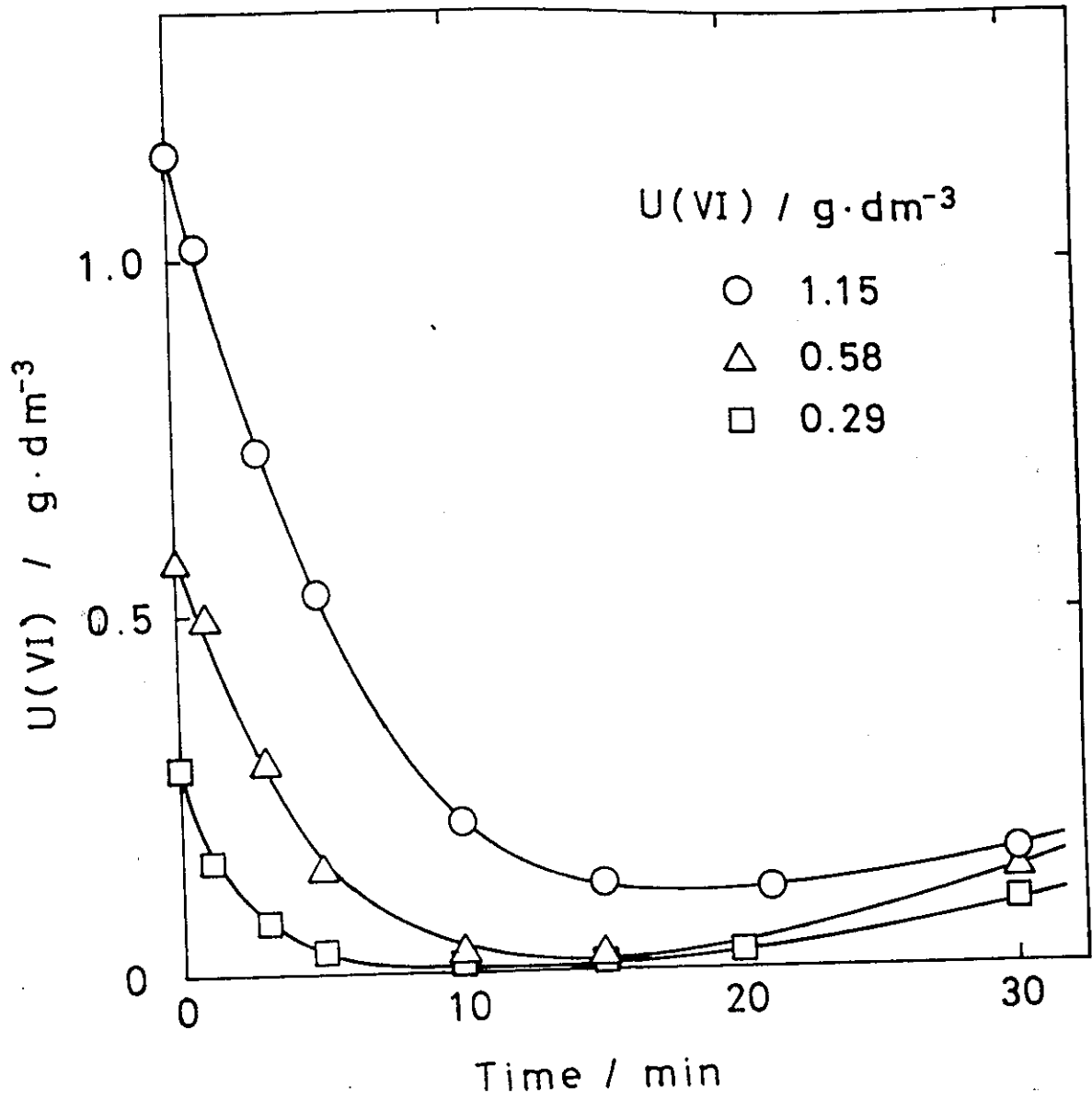


Fig. 4-6a 外部水相中の残留U(VI)濃度の経時変化に及ぼす初期U(VI)濃度の影響

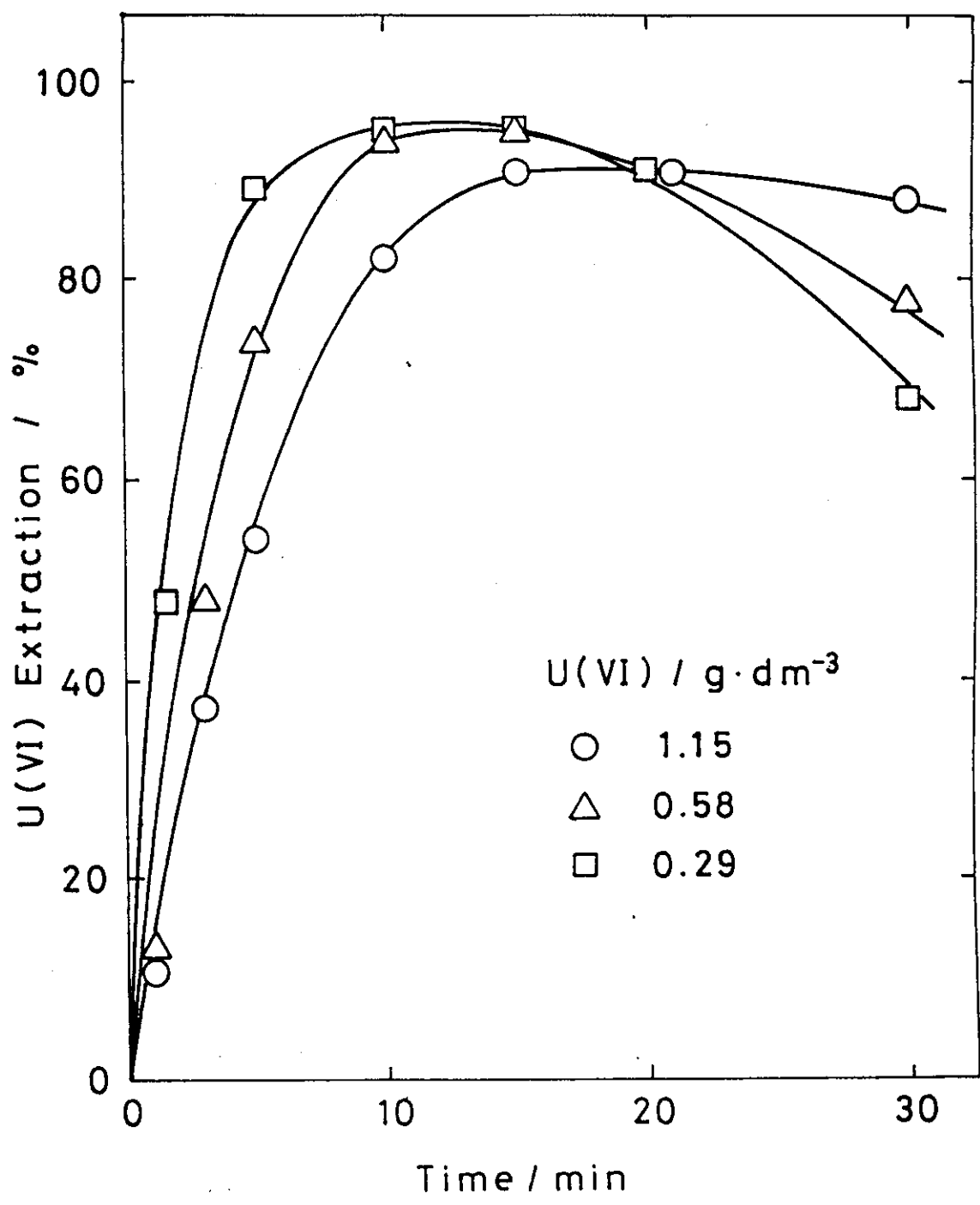


Fig. 4-6b U(VI) 抽出率の経時変化に及ぼす外部水相中の初期 U(VI) 濃度の影響

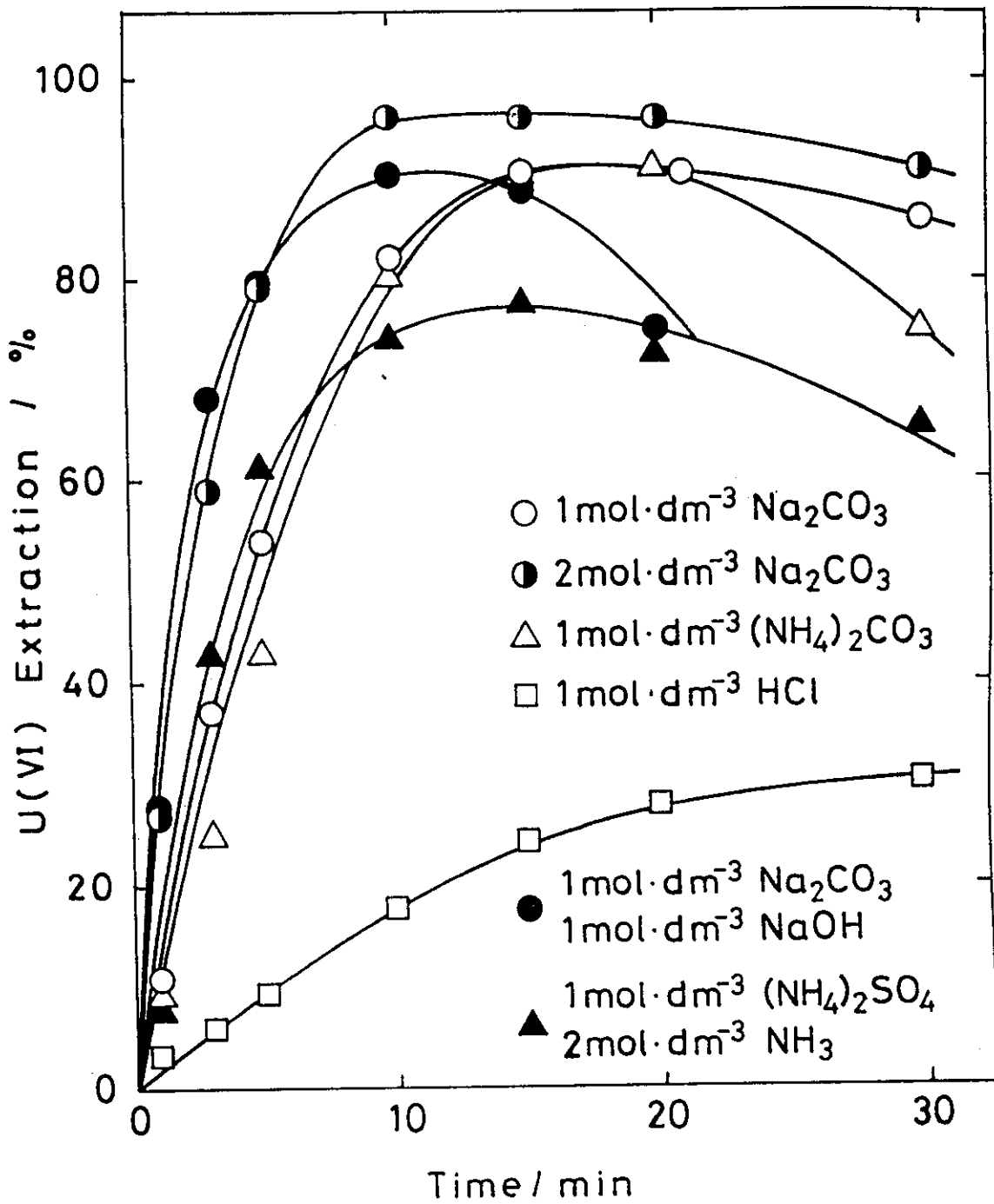


Fig. 4-7 U(VI) 抽出率の経時変化に及ぼす内部水相の組成の影響

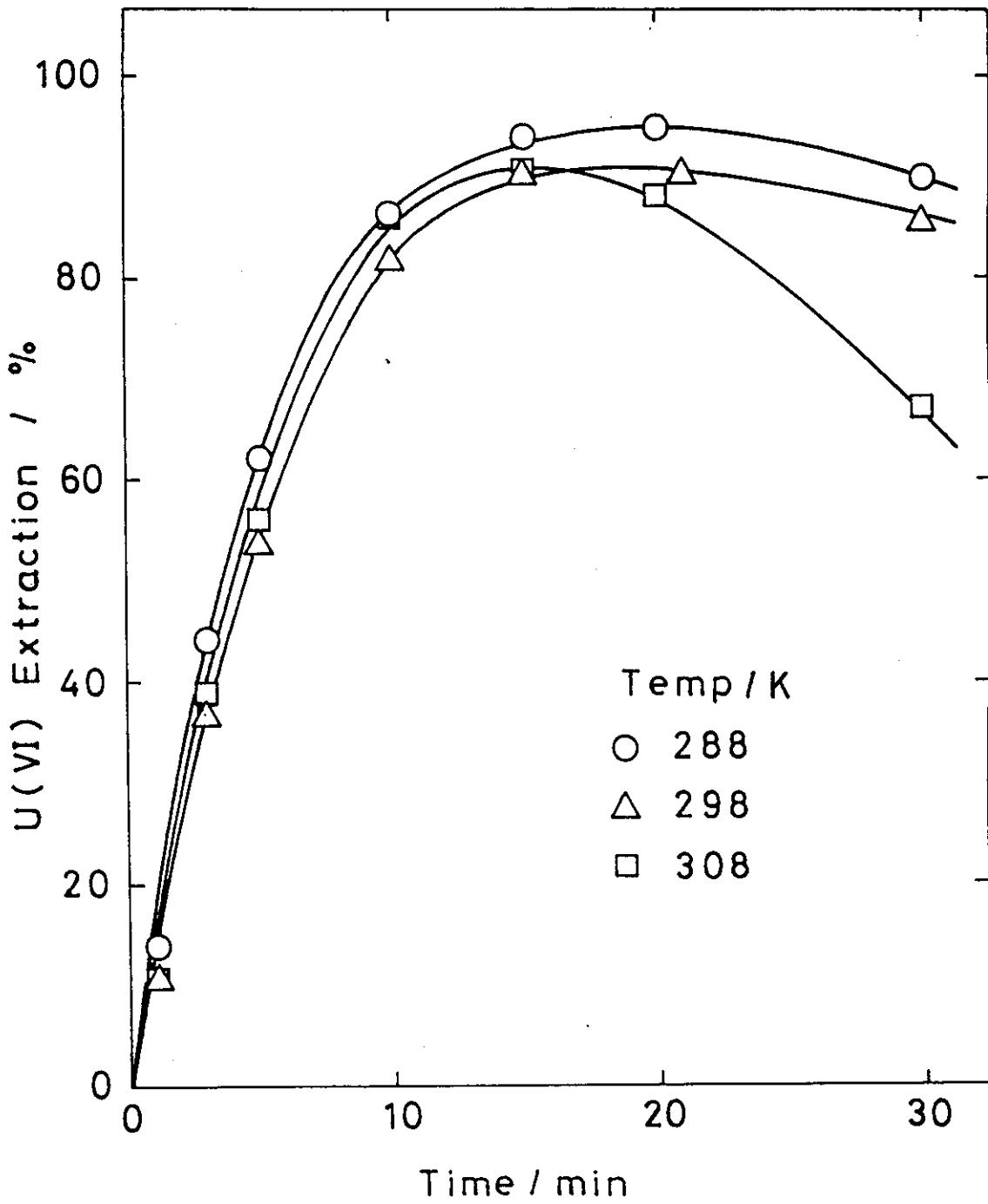


Fig. 4-8 U(VI) 抽出率の経時変化に及ぼす抽出温度の影響

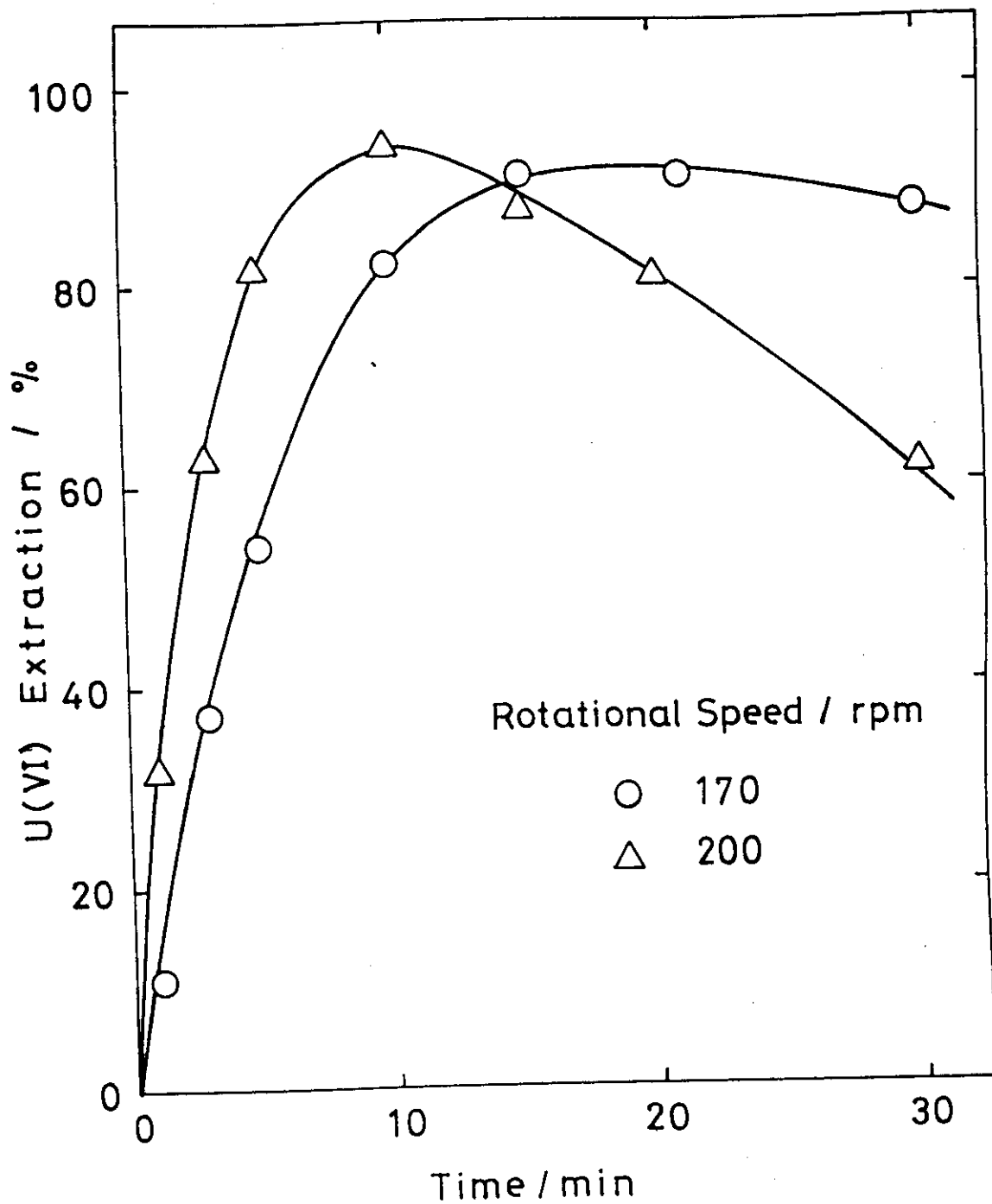


Fig. 4-9 U(VI) 抽出率の経時変化に及ぼす抽出時の攪拌速度の影響

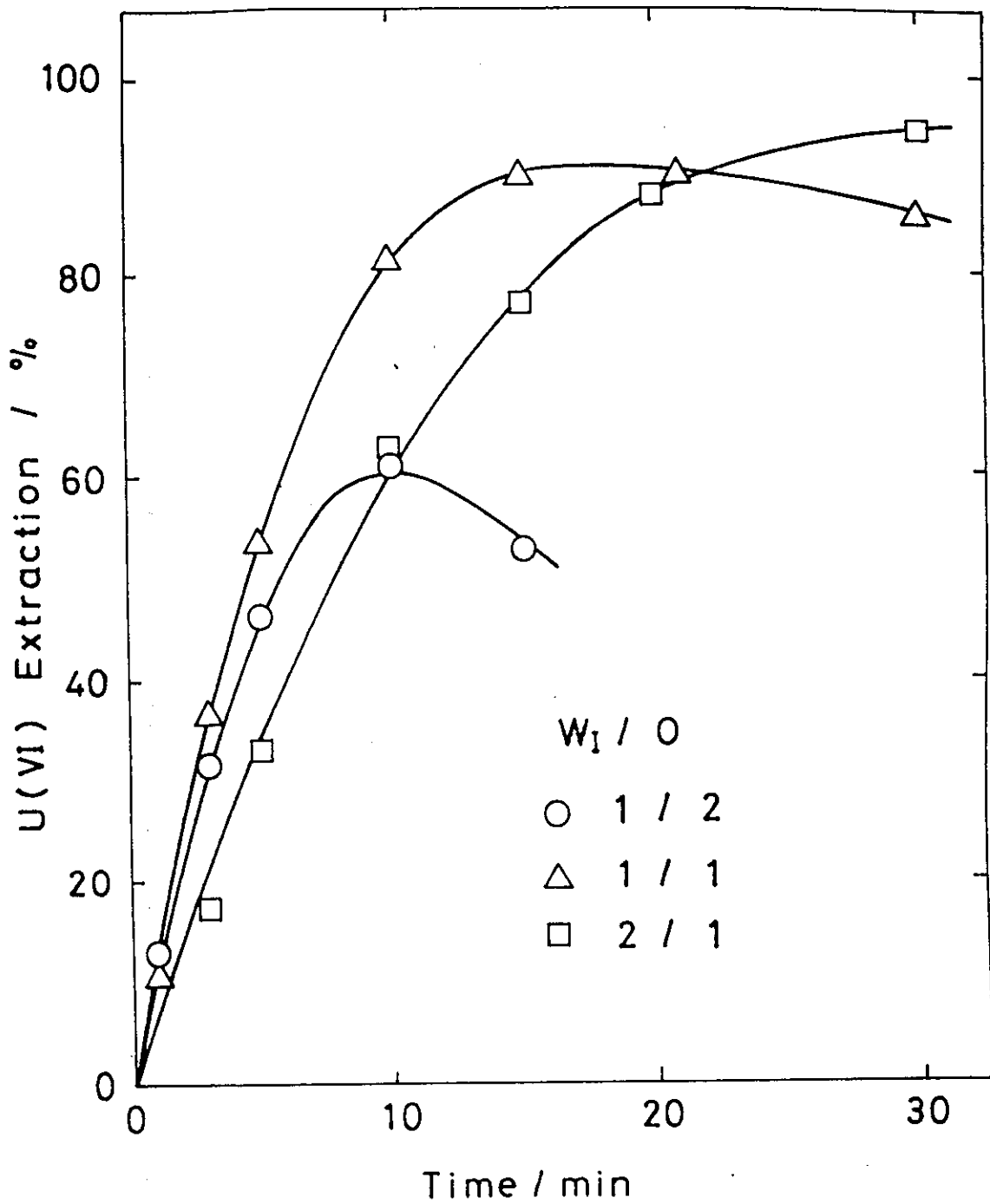


Fig. 4-10 U(VI) 抽出率の経時変化に及ぼす
内部水相と有機相の体積比 (W_I/O) の影響

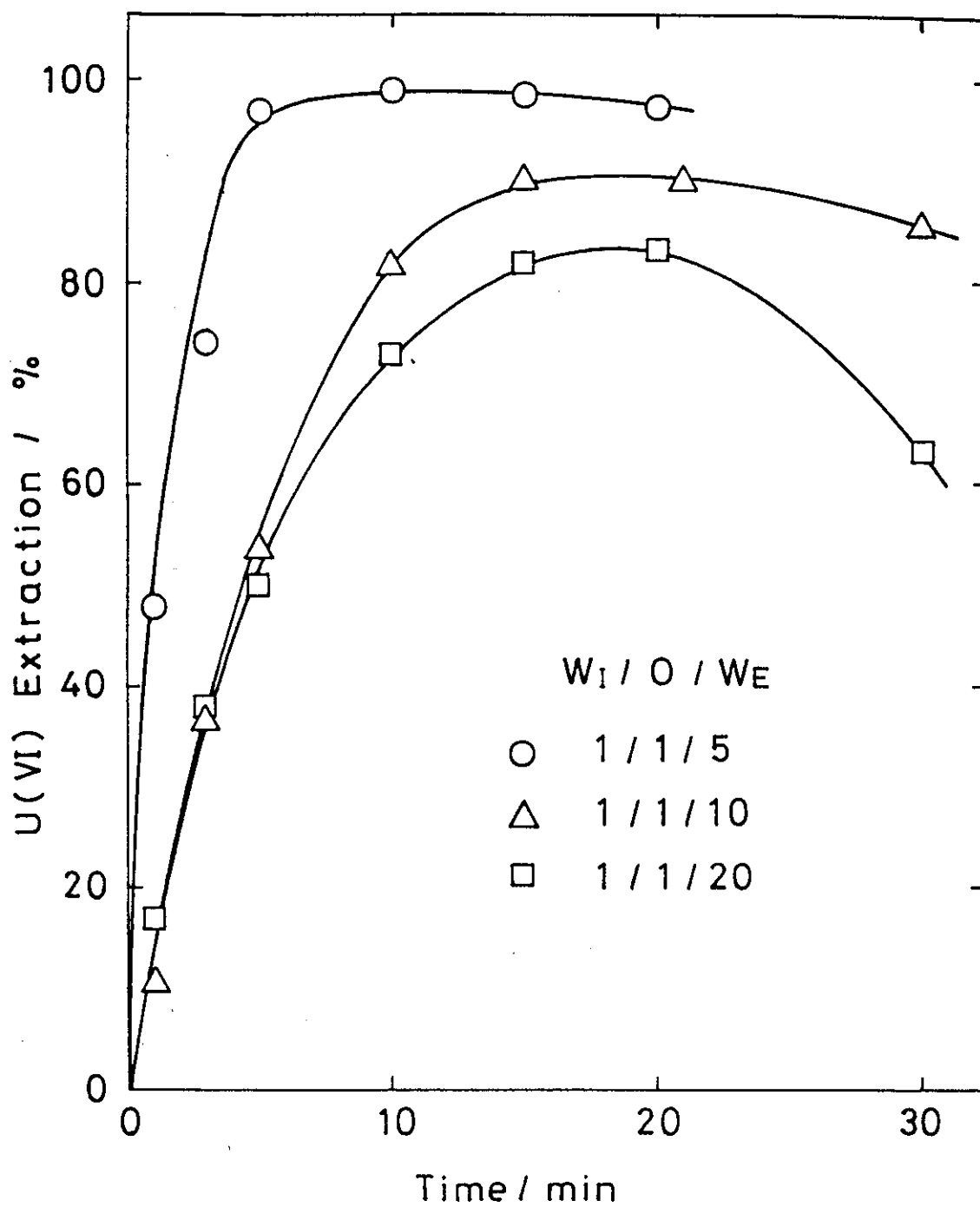


Fig. 4-11 U(VI) 抽出率の経時変化に及ぼす
エマルジョンと外部水相の体積比の影響

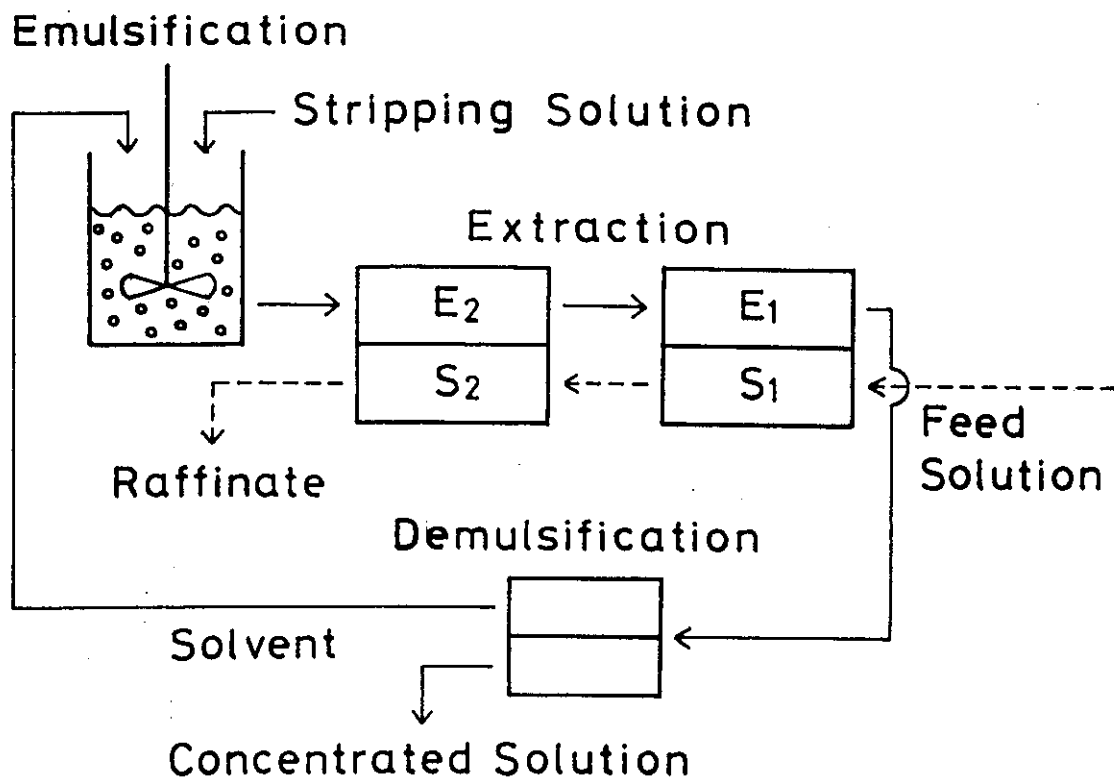


Fig. 4-12 乳化型液膜法による二段階抽出の系統図