

受託研究報告書

本資料は、3年9月20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 2 年 3 月

京都大学工学部冶金学教室

教授 真 嶋 宏

助教授 粟 倉 泰 弘

助手 平 藤 哲 司

目 次

| | |
|---|----|
| 要 約 | 1 |
| 1. 緒 言 | 2 |
| 2. 乳 化 型 液 膜 法 に よ る U(VI) の 回 収 | 3 |
| 2-1 実 験 方 法 | 3 |
| 2-1-1 試 薬 | 3 |
| 2-1-2 エ マ ル シ ョ ン の 作 製 | 3 |
| 2-1-3 抽 出 実 験 | 4 |
| 2-2 実 験 結 果 及 び 考 察 | 4 |
| 2-2-1 乳 化 型 液 膜 法 に よ る U(VI) あ る い は Mo(VI) の 抽 出 率 に 及 ぼ す 種 々 の 因 子 の 影 響 | 4 |
| 2-2-2 硫 酸 ウ ラ ニ ル の 乳 化 型 液 膜 法 に よ る 二 段 階 抽 出 の 可 能 性 に つ い て | 6 |
| 2-2-3 乳 化 型 液 膜 法 に よ る U(VI) と Mo(VI) の 分 離 | 7 |
| 3. エ マ ル シ ョ ン の 解 乳 化 及 び 回 収 し た 有 機 相 の 再 利 用 | 9 |
| 3-1 実 験 方 法 | 9 |
| 3-1-1 試 薬 | 9 |
| 3-1-2 エ マ ル シ ョ ン の 作 製 | 9 |
| 3-1-3 解 乳 化 実 験 | 9 |
| 3-1-4 抽 出 実 験 | 10 |
| 3-2 実 験 結 果 及 び 考 察 | 10 |
| 3-2-1 解 乳 化 に 及 ぼ す 種 々 の 因 子 の 影 響 | 10 |
| 3-2-2 抽 出 操 作 後 の エ マ ル シ ョ ン の 解 乳 化 | 12 |
| 3-2-3 エ マ ル シ ョ ン の 解 乳 化 に よ っ て 回 収 し た 有 機 相 の 再 利 用 | 13 |
| 結 言 | 16 |
| 参 考 文 献 | 18 |

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ウランの湿式製錬法の開発を目的として、昨年度に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。

本年度も、昨年度に引き続き、硫酸-硫酸ウラニル水溶液からの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。本年度は、特にポリアミン系界面活性剤ECA 4360Jを用いて作製したエマルジョンによるU(VI)の抽出、抽出操作後のエマルジョンの解乳化、及び解乳化し回収した有機相の再利用について検討した。得られた結果は大略次の通りである。

硫酸-硫酸ウラニル水溶液からのU(VI)の回収を目的とし、抽出剤としてTNOA、界面活性剤としてSpan 80あるいはECA 4360Jを含むクロシン溶液を有機相とし、主に Na_2CO_3 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。界面活性剤としてECA 4360Jを用いると、Span 80を用いた場合よりエマルジョンは安定であり、より高い抽出率が得られた。界面活性剤としてECA 4360Jを用いたエマルジョンによる、向流二段階抽出の模擬実験を行ったところ、初期U(VI)濃度が $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 程度の原液を処理し、抽出残液中のU(VI)濃度を1 ppm程度にすることが可能であった。

抽出剤としてTNOA、界面活性剤としてSpan 80あるいはECA 4360Jを含むクロシン溶液を有機相とし、 Na_2CO_3 水溶液を内部水相とするエマルジョンに、パルス状の直流の静電気高電圧を印加することにより解乳化し、エマルジョンの解乳化に及ぼす種々の因子の影響について検討し、以下の結果を得た。解乳化時の印加電圧が高いほど、解乳化速度は大きく、最終的な解乳化率も高くなる。有機相中のTNOAの濃度が $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下では、エマルジョンの解乳化挙動はTNOAの濃度に依存しないが、Span 80及びECA 4360Jの濃度が高いほど、解乳化が困難であった。たとし同濃度で比較すると、Span 80を使用した場合よりもECA 4360Jを使用した場合の方が、はるかに解乳化が困難であり、内部水相中の Na_2CO_3 の濃度が高いほど、解乳化が容易であった。エマルジョン中の有機相に対する内部水相の体積比が大きいほど、解乳化が容易であった。エマルジョン作製時の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、解乳化が困難であった。抽出条件によっては抽出操作を行うことによって、エマルジョンの解乳化が著しく容易になる。抽出操作後のエマルジョンの放置時間が長いほど、解乳化が困難であった。界面活性剤にECA 4360Jを用いたエマルジョンは、有機相の再利用時においても、U(VI)及びMo(VI)の抽出に対して、十分な能力を示した。一方、Span 80を用いたエマルジョンは、有機相を繰り返し使用する毎に、U(VI)及びMo(VI)の抽出率は低下した。従って、有機相の再利用の観点から、界面活性剤としては、Span 80よりもECA 4360Jを用いる方が望ましい。

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 $20 \sim 30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (g/l) 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によりウラン濃度 $3 \sim 5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 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。そこで、これに代わる方法として乳化型液膜の U(VI) 濃縮工程への適用が期待されている。

乳化型液膜法による金属の抽出工程の概略図を図 1-1 に示す。すなわち抽出剤と界面活性剤を含む有機相と内部水相を混合した後、高速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んだ外部水相に接触させつゝ攪拌し、エマルジョンを外部水相中に分散させる。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、解乳化し、有機相と水相に分離する。その後、金属イオンの濃縮された水相を回収し、有機相は再び次のエマルジョンの作製に利用する。

この乳化型液膜法では、従来の溶媒抽出法における抽出工程及び逆抽出工程を一つの工程で行うことができる他、ミキサーセトラが利用できる、抽出剤の使用量が少なくすむ、処理時間が短くすむ等の利点がある。しかしながら、問題点として、抽出時のエマルジョンの安定性、解乳化の難易、解乳化後の有機相の再利用等の問題点が指摘されている。

昨年度の受託研究においては、抽出剤として TNOA、界面活性剤として Span 80 を含むクロシン溶液を有機相とし、 Na_2CO_3 水溶液を内部水相に用いた W/O 型エマルジョンによる U(VI) の回収に関して、主として抽出時のエマルジョンの安定性、及び U(VI) の回収率ならびに抽出速度について検討し、 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 程度の U(VI) を含む硫酸-硫酸ウラニル水溶液からの U(VI) の回収への乳化型液膜法の適用・可能性を指摘した¹⁾。

今年度は、界面活性剤として Span 80 の代わりにポリアミン系の界面活性剤である ECA 4360J を用いたエマルジョンによる U(VI) の抽出挙動について検討するとともに、エマルジョンの解乳化及び、解乳化後の有機相の再利用について検討した。

2. 乳化型液膜法による U(VI) の回収

昨年度に続き、ウラン濃度 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 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、TNOA 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。昨年度は界面活性剤として、Span 80 を用いたエマルジョンによる U(VI) の回収について調べた。その結果、有機相中の TNOA 濃度の増大、外部水相中の H_2SO_4 濃度の増大、及び内部水相の pH の増大とともにエマルジョンが著しく不安定になること、また、Span 80 濃度が増大すると、外部水相の巻き込みによる膨潤が著しい等の問題点を指摘した。そこで本年度は、特に、界面活性剤として Span 80 の代わりにポリアミン系の界面活性剤 ECA 4360J を用いたエマルジョンによる U(VI) の回収について調べた。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。

2-1 実験方法

2-1-1 試薬

本研究においては、抽出剤として TNOA を、界面活性剤として Span 80、あるいは ECA 4360J (エクソン化学社製) を、それぞれ精製することなく使用した。

TNOA と Span 80 と ECA 4360J の構造式を表 2-1 に示す。希釈剤には、市販のク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、試薬特級として市販のものを用いた。また、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。

2-1-2 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を、所定の体積比の下で合計体積 80 cm^3 とし、これを内径 4.7 cm 、容積 150 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、最高攪拌速度 $12000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) を用いて、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 $12000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、乳化時間 5 min とし、有機相には $0.02 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ TNOA - $2 \text{ wt}\%$ ECA 4360J - クロシン溶液、内部水相には $1.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液を用いた。また内部水相と有機相との体積比、 W_I/O は $1/1$ とした。ただし、 W_I は内部水相の体積、 O は有機相の体積を表わす。

2-1-3 抽出実験

図2-1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。この時点を以っ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 $1.15\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ U(VI) - $33\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 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。所定の時間毎に外部水相を 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 $0.2\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 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。

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

また、上記と同様な方法でMo(VI)の抽出実験も行ったが、その時のMo(VI)の分析には SnCl_2 を還元剤とするチオシアン比色法を用いた。

2-2 実験結果及び考察

2-2-1 乳化型液膜法によるU(VI)あるいはMo(VI)の抽出率に及ぼす種々の因子の影響

界面活性剤としてECA 4360Jを用いた乳化型液膜法によるU(VI)の抽出実験を行うに先立ち、適当な抽出条件を決定するため、種々の条件下におけるMo(VI)の抽出実験を行った。なお、被抽出金属としてMo(VI)を選んだ理由は、TNOAによるMo(VI)抽出特性がU(VI)のそれと類似しているためである。

図2-2に内部水相として $1.5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液を用い有機相中の界面活性剤ECA 4360Jの濃度を $0.5\sim 8\text{ wt}\%$ の範囲で変化させたエマルジョンによるMo(VI)の抽出速度曲線を示す。図に明らかなように、ECA 4360J濃度が $0.5\text{ wt}\%$ のとき、他に比べ抽出率が低下するものの、 $1\text{ wt}\%$ 以上では抽出速度及び抽出率にほとんど差はない。これは、界面活性剤としてSpan 80を使用した場合、Span 80濃度の増大とともにMo(VI)の抽出速度が減少したことは異なる。また、ECA 4360J濃度 $8\text{ wt}\%$ においても、外部水相の巻き込みによるエマルジョンの膨潤の程度は同濃度のSpan 80を用いた場合に比べて

小さかった。ただし、ECA 4360J濃度 1 wt% においては、エマルジョン作製時のホモジナイザーによる攪拌時間 5 分では乳化せず、7 分程度の乳化時間を要する場合があった。以上結果より、ECA 4360J の濃度は 2 wt% 程度が適当と判断し、以後の抽出実験はこの濃度のもとで行った。

図 2-3 に内部水相として、 $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を用い、外部水相の H_2SO_4 濃度を変化させた際の Mo(VI) の抽出速度曲線を示す。比較のために同図には界面活性剤として Span 80 を用いた場合の抽出速度曲線も示した。 H_2SO_4 濃度 $33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ では、いずれの界面活性剤を用いても、 Mo(VI) の抽出特性に差は見られない。またいずれの界面活性剤を用いても、外部水相の H_2SO_4 濃度が増大するとともに抽出率は低下するものの、その程度は ECA 4360J を用いた場合の方が小さい。これは、ECA 4360J を用いることにより、エマルジョンがより安定になっているためと思われる。

昨年度、界面活性剤として Span 80 を用いた乳化型液膜法による U(VI) の抽出率及び抽出速度に及ぼす種々の因子の影響を検討した結果、有機相を $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ TNOA - 5 wt% Span 80 - ケロシン溶液とし、内部水相を $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液としたエマルジョンを用いた場合に、最も良好な抽出結果が得られた。そこで、他の条件は変化させず界面活性剤として 5 wt% Span 80 の代わりに 2 wt% ECA 4360J を用いて、 U(VI) の抽出実験を行った。得られた U(VI) の抽出率の経時変化を 5 wt% Span 80 を用いた場合の結果と合わせて図 2-4 に示した。図より明らかのように、界面活性剤として 2 wt% ECA 4360J を用いた場合、5 wt% Span 80 を用いた場合と比較して、抽出速度は大きく、また、最高抽出率及びエマルジョンの安定性も遜色ない。従って、界面活性剤として Span 80 の代わりに ECA 4360J を用いたエマルジョンによっても U(VI) の抽出は十分可能であると思われる。

界面活性剤として 2 wt% ECA 4360J を用い、内部水相の組成を変化させて U(VI) の抽出実験を行い、得られた U(VI) 抽出率の経時変化を、図 2-5 に示す。先に述べたように、内部水相に $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 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良好な結果が得られるが、抽出時間を 30 分にすると、抽出後のエマルジョンと外部水相との分相性が悪くなる現象が認められた。これは、外部水相からの水の浸透により、エマルジョンが膨潤し、その比重が大きくなったためと思われる。そこで、エマルジョンの内部水相として、 $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液より密度の小さい、 $1.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液あるいは $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - $1.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ NH}_4\text{OH}$ 水溶液を用いて U(VI) の抽出実験を行った。図 2-5 に明らかのように、これらの内部水相を用いた場合、 $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を用いた場合に比べ、抽出速度及び最高抽出速度は弱若劣るものの、エマルジョンは安定であり、また外部水相との分相性も良好であった。

また、昨年度報告した界面活性剤として Span 80 を用いたエマルジョンでは、

内部水相の pH が高くなるとエマルジョンが不安定になる現象がみられた。これに関して、界面活性剤 ECA 4360J を用いた場合には、高 pH の内部水相に対しても比較的安定なエマルジョンが得られることが知られている²⁾。そこで、内部水相として、 $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaOH 水溶液を用いて U(VI) の抽出実験を行った。抽出時間 10 分までは良好な抽出挙動を示すが、抽出時間 20 分では、エマルジョンの崩壊による抽出率の低下が顕著であった。一方、同じ $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaOH 水溶液を内部水相として用い、Mo(VI) の抽出を行ったところ、抽出時間 30 分においてもエマルジョンは安定であり、最高抽出率も、 $2.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 を用いた場合に比べて遜色なかった。このような、U(VI) 抽出と Mo(VI) 抽出でのエマルジョンの安定性の相違の一因として、内部水相中に逆抽出された際の U(VI) と Mo(VI) の存在形態の相違が考えられる。即ち、Mo(VI) はイオン種として NaOH 水溶液中に存在しうるが、U(VI) は $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ として沈澱析出する³⁾。このように、内部水相中に固体が存在することにより、エマルジョンが不安定になるものと思われる。

図 2-6 に界面活性剤として ECA 4360J を用い、有機相中の TNOA 濃度を 0.02 及び $0.05 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ と変化させたエマルジョンによる U(VI) 抽出率の経時変化を示す。いずれの TNOA 濃度においても、U(VI) 抽出率の経時変化にほとんど差は認められなかった。これは、昨年度報告した、界面活性剤に Span 80 を用いた場合、TNOA 濃度 $0.05 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ では抽出時間 15 分で、エマルジョンの崩壊による抽出率の低下が認められたこととは異なる結果である。従って、界面活性剤として Span 80 の代わりに ECA 4360J を用いることにより、エマルジョンの安定性が増すものと思われる。一方、同図には、抽出時の外部水相中の SO_4^{2-} 濃度の経時変化も合わせて示した。図より明らかなように、TNOA 濃度の増加により、一定抽出時間内の外部水相中の SO_4^{2-} 濃度の減少量が增大している。このように、有機相中の TNOA 濃度の増大は、 SO_4^{2-} の抽出の増加をもたらすものの、U(VI) の抽出には効果がなく、有機相中の TNOA 濃度は $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 程度で十分であると思われる。

2-2-2 硫酸ウラニルの乳化型液膜法による 二段階抽出の可能性について

$0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ TNOA, 2 wt% ECA 4360J を含むケロシン溶液と、 $1.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 内部水相から作製したエマルジョンを用いて、U(VI) の二段階抽出実験を行い乳化型液膜法の適用の可能性を検討した。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 ($0.001 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) 以下にすることを目標にした。二段階抽出の系統図を図 2-7 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 E_2 は新しいものであり、水相 S_2 は一段目の抽出工程を経た抽出残液である。外部水相（水相 S_2 ）中の $U(VI)$ 濃度は $0.111 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、硫酸濃度は $33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ とし、新しいエマルジョンを用いて抽出実験を行った。表 2-2 の $S_2-(a)$ に示すように抽出後の外部水相中の $U(VI)$ 濃度は、約 1 ppm となった。この結果より二段目の抽出残液中の $U(VI)$ 濃度を 1 ppm 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 $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下でなければならないことがわかった。そこで、一段目の抽出工程で水相 S_1 の抽出残液中の $U(VI)$ 濃度が $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ となる抽出条件を検討するため、次のような抽出実験を行った。一段目の抽出におけるエマルジョン E_1 は二段目の抽出工程で $U(VI)$ 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 $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 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 $1.11 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} U(VI) - 33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} H_2SO_4$ 水溶液からの抽出実験を行った。その結果を表 2-2 の $S_1-(a)$ に示す。抽出後、外部水相中の $U(VI)$ 濃度は $0.09 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ まで下っており、目標の $U(VI)$ 濃度 $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下になっている。表中に参考のため、界面活性剤として Span 80 を用いた同様の実験結果を示す。特に S_1 において、Span 80 の代わりに ECA 4360J を用いると、外部水相中の $U(VI)$ 濃度の減少が顕著である。以上の実験結果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 $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 程度の長出液であれば、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と思われる。

2-2-3 乳化型液膜法による $U(VI)$ と $Mo(VI)$ の分離

従来の溶媒抽出法では、TNOA 等の三級アミンを抽出剤とした場合、抽出工程のみでの硫酸酸性水溶液からの $U(VI)$ と $Mo(VI)$ の抽出分離は困難であると報告されている。すなわち、 $U(VI)$ の硫酸錯体と $Mo(VI)$ アニオンは共に TNOA によって抽出される。この $U(VI)$ 及び $Mo(VI)$ を含む有機相を、NaCl 水溶液等の Cl^- イオンを含む水溶液によって逆抽出処理を行うことによって、 $U(VI)$ を選択的に逆抽出し、その後 $Mo(VI)$ を Na_2CO_3 水溶液等のアルカリ性水溶液で逆抽出する。^{4~6)} しかしながら、液膜法においてこのような選択的逆抽出を行うことは困難である。なぜなら、内部水相として、NaCl 水溶液を用いると、有機相中に $Mo(VI)$ が蓄積し、その結果 $U(VI)$ の抽出が著しく妨げられるからである。

これに関して、Babcock らは、Alamine 336 を抽出剤とする含浸型液膜法において外部水相に NaCl を添加することにより、 $Mo(VI)$ の選択的抽出の可能性を検討し良好な結果を得ている。⁷⁾ そこで、乳化型液膜法を用いて、 $U(VI)$ と $Mo(VI)$ を共に含む硫酸水溶液（外部水相）に NaCl を添加し、 $U(VI)$ 及び Mo

(VI) の選択抽出の可能性を検討した。こゝで、内部水相には $2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液を用い、有機相には $0.02 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ TNOA - 2 wt% ECA 4360J - ケロシン溶液を使用した。なお、外部水相中の U(VI) 及び Mo(VI) 濃度はそれぞれ $1.11 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 及び $0.99 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ とし、 H_2SO_4 濃度は $33 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、NaCl 濃度は $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ とした。抽出実験中の外部水相中の U(VI) 及び Mo(VI) 濃度の経時変化を図 2-8 に示す。図には参考のため NaCl を添加していない場合の結果も合わせて示した。NaCl の添加により、U(VI) の抽出が著しく抑制されていることが判る。一方、Mo(VI) の抽出に関しては、NaCl を添加しないときに比べ、抽出速度はやゝ小さいものの、抽出時間 10 分程度で外部水相中の Mo(VI) 残量は NaCl を添加しないときとほぼ同程度まで低下している。このように乳化型液膜法を用いても、外部水相に NaCl を添加することによって Mo(VI) を選択的に抽出できることが明らかになった。

3. エマルションの解乳化及び回収した有機相の再利用

乳化型液膜法による分離・濃縮操作の実用化にあたって、操作の最終段階である解乳化過程を効率良く行うことが、重要な課題である。エマルションの解乳化法としては、直流あるいは交流の静電気高電圧をエマルションに印加する、解乳化剤を添加する、エマルションを加熱する、遠心分離するなどの方法がある⁸⁾が、すでに報告されている研究によれば、直流あるいは交流の高電圧を用いる方法が最も有効である^{9~17)}。従来より、エマルションの電氣的解乳化に関する基礎的な研究はいくつか報告がなされているものの、実際の金属イオンの抽出工程と直接結びついた研究は数少ない^{12,13)}。本研究では、有機相中に抽出剤としてTNOAを含むエマルションの直流高電圧を利用した解乳化実験を行い、解乳化に及ぼす印加電圧などの解乳化の操作条件およびエマルションの作製条件の影響を検討した。さらに、抽出実験に供したエマルションの解乳化によって回収した有機相の再利用の可能性についても検討した。

3-1 実験方法

3-1-1 試薬

本実験で用いた試薬は、2-1-1で述べたものと同様である。

3-1-2 エマルションの作製

本実験においても2-1-2に述べたのと同様の方法で、エマルションを作製した。ただし、特に断わらない限り、有機相には $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ TNOA-5 wt % ECA 4360J-ケロシン溶液、内部水相には $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液を用いた。

3-1-3 解乳化実験

本実験で用いた解乳化装置の模式図を図3-1に示す。装置本体は、ガラス製分液ろう斗の下部に断面 $1 \text{ cm}\times 1 \text{ cm}$ 、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できる。

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 下に位置するように、コックを調節して下部の取り出し口より解乳化により生じた水相を連続的に回収した。所定時間毎に回収した水相の体積を測定し、エマルションの解乳化率を次式に従って求めた。

$$\text{解乳化率 (\%)} = \frac{(\text{回収された水相の体積})}{\left[\begin{array}{l} \text{あらかじめエマルションに} \\ \text{含まれていた水相の体積} \end{array} \right]} \times 100$$

本研究では、特に断わらない限り、解乳化時の印加電圧 10 kV，パルス間隔 0.6 s とした。

3-1-4 抽出実験

抽出実験の方法は、2-1-3 で述べたものと同様である。

3-2 実験結果及び考察

3-2-1 解乳化に及ぼす種々の因子の影響

解乳化時に電極間に印加する電圧を 5 ~ 25 kV の範囲で変化させた時のエマルションの解乳化率の経時変化を図 3-2 に示す。いずれの印加電圧においても、解乳化率が 60 ~ 70 % までは解乳化率は解乳化時間に対して直線的に増加したが、その後解乳化速度は減少傾向を示した。印加電圧が高いほど、解乳化初期の解乳化速度は大きく、最終的な解乳化率も高くなった。最終的な解乳化率は 96 % 程度で、この際回収された有機相は白濁していた。これは解乳化されなかった微小水滴が混在しているためと思われる。

また図 3-2 に示した解乳化速度曲線の解乳化初期の直線部分の傾きから求めた解乳化速度と印加電圧の関係を図 3-3 に示す。図より解乳化速度と印加電圧の間には直線関係があるが、印加電圧には数居値の存在が認められる。

先に述べたように、解乳化率が 60 ~ 70 % を超えると、解乳化速度が減少する傾向がある。この原因としては、解乳化が進行するにつれて、エマルション中の内部水相の割合が減少したため、解乳化の効率が低下したことが考えられる。このことを確かめるため、次の実験を行った。即ち、解乳化率 60 % まで解乳化したエマルションを一晩静置し、解乳化によって生じた有機相と残存エマルションを分相させる。この分相した有機相を取り除き、エマルションのみを回収し、こ

れを再び解乳化実験に供した。得られた解乳化速度曲線を図3-4に示す。比較のために、新しいエマルジョンを同条件で解乳化して得られた解乳化速度曲線を、同図に破線で示した。図より明らかなように、静置回収したエマルジョンの解乳化速度は、新しいエマルジョンのそれとほぼ同程度まで回復している。この実験結果は、先に示した考え方が妥当であることを示唆している。

有機相中の抽出剤TNOAの濃度を $0 \sim 0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の範囲で変化させた時のエマルジョンの解乳化率の経時変化を図3-5に示す。TNOAの濃度が $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下では、エマルジョンの解乳化挙動はTNOAの濃度に依存しなかった。これは前年度報告されたエマルジョンの安定性に関する研究において、 $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上のTNOAの添加により抽出時のエマルジョンの安定性が著しく低下したこと¹⁾とは、異なる傾向を示している。このように、抽出時のエマルジョンの不安定さと静電場の印加による解乳化の容易さとは、必ずしも対応しない。

有機相中の界面活性剤Span 80の濃度を1~10 wt%の範囲で変化させた時のエマルジョンの解乳化率の経時変化を図3-6に示す。Span 80の濃度が高いほど、解乳化速度は小さく、最終的な解乳化率も低かった。これはSpan 80の濃度が高いほど、有機相-内部水相界面に配列する界面活性剤の濃度が高くなるためと思われる。

有機相中の界面活性剤としてSpan 80の代わりにECA 4360Jを用い、ECA 4360Jの濃度を0.5, 1.0及び2.0 wt%と変化させた時のエマルジョンの解乳化率の経時変化を図3-7に示す。ECA 4360J濃度が高いほど、解乳化速度ならびに最終的な解乳化率も低かった。参考のために、図中にSpan 80の濃度が1 wt%の場合の解乳化実験結果も合わせ示した。同濃度で比較すると、界面活性剤としてSpan 80を使用した場合よりもECA 4360Jを使用した場合の方が、はるかに解乳が困難であった。これはSpan 80よりもECA 4360Jの方が、有機相-内部水相界面の界面張力をより大きく低下させ、エマルジョンが安定となったためと思われる。

内部水相中の Na_2CO_3 の濃度を $0 \sim 2.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の範囲で変化させた時のエマルジョンの解乳化率の経時変化を図3-8に示す。 Na_2CO_3 の濃度が高いほど、解乳化速度は大きく、最終的な解乳化率も高かった。

エマルジョンの全体積を 40 cm^3 一定とし、内部水相と有機相の体積比 W_1/O を $1/2$, $1/1$ 及び $2/1$ と変化させた時のエマルジョンの解乳化率の経時変化を図3-9に示す。エマルジョン中の有機相に対する内部水相の体積比が大きいほど、解乳が容易になった。エマルジョン中の有機相に対する内部水相の体積比が大きいほど、内部水相の水滴間の距離が小さくなること及び内部水相と有機相の界面積が大きくなり単位界面積当りの界面活性剤の量が少なくなることを考えれば、理解し得る結果であろう。これに関して、藤縄らのグループは^{10, 11)}交流高電圧印加によるエマルジョンの解乳において、エマルジョン中の有機相に対

する内部水相の体積比が大きいほど、解乳化速度が小さくなるという本研究とは異なる結果を報告している。この原因としては、解乳化時の印加電圧の直流と交流の相違の他、本研究で用いたエマルジョンの内部水相の水滴の平均径が約 1 μm であるのに対し、藤縄らのそれが 3 ~ 5 μm と大きいことも考えられよう。

ホモジナイザーの攪拌速度を 8000, 10000 及び 12000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ と変化させた時のエマルジョンの解乳化率の経時変化を図 3-10 に示す。攪拌速度が大きいほど、解乳化速度は小さく、最終的な解乳化率も低かった。これは、攪拌速度が大きいほど、エマルジョンの内部水相の水滴の平均径が小さくなるため¹⁾と思われる。

乳化時間を 3 ~ 20 min の範囲で変化させた時のエマルジョンの解乳化率の経時変化を図 3-11 に示す。乳化時間が長いほど、解乳化速度は小さく、最終的な解乳化率も低くなった。これは、乳化時間が長いほど、エマルジョンの内部水相の水滴の平均径が小さくなるため¹⁾と思われる。

3-2-2 抽出操作後のエマルジョンの解乳化

内部水相として $1.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液、有機相として $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ TNOA - 2 wt% ECA 4360J - クロシン溶液を用いて作製したエマルジョンを、 $1.0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ Mo(VI) - $33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液と接触させ Mo(VI) の抽出操作を行った。所定時間の抽出後、エマルジョンを外部水相と分離し、解乳化実験に供した。抽出時間を 10, 20 及び 30 min と変化させた時のエマルジョンの解乳化率の経時変化を図 3-12 に示す。参考のために、同条件で作製し抽出実験に供試する前のエマルジョンの解乳化実験結果を合わせて示した。図より明らかのように、抽出時間にかかわらず抽出操作を経たエマルジョンの解乳化速度は、抽出操作を経ていない場合に比べ、著しく大きい。抽出操作を経たエマルジョンの解乳化時に、気泡の発生が観察された。発生した気体を集め石灰水に通すと石灰水が白濁したことにより、この気体が CO_2 であることを確認した。この実験結果は次のように解釈できる。すなわち、抽出操作を行うことによって、外部水相より Mo(VI) および SO_4^{2-} イオンとともに H^+ イオンが抽出され、内部水相の pH が下がったため、内部水相内で CO_2 ガスが発生したと思われる。このような内部水相内での気体の発生により、エマルジョンが破壊されやすい状態になっておりエマルジョンの解乳化が容易になったためと思われる。

抽出後のエマルジョンを外部水相と分離した後、解乳化に供するまでのエマルジョンの放置時間を 0.5 ~ 144 h の範囲で変化させ解乳化実験を行った。得られた結果を図 3-13 に示す。放置時間が 42 h 以下では解乳化初期の解乳化速度には大きな差異はないものの、放置時間が長いほど、最終的な解乳化率は低くなった。また放置時間が 144 h のエマルジョンは、解乳化初期の解乳化速度・最終的な解乳化率とも他に比べて小さかった。以上の結果より、外部水相と分離し

たエマルションはできるだけ早く解乳化することが望ましいと考えられる。

3-2-3 エマルションの解乳化によって回収した有機相の再利用

乳化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、抽出工程に供する必要がある。現在、このような有機相の再利用に関する知見は少ない。本研究では、界面活性剤として Span 80 あるいは ECA 4360J を用い、内部水相として Na_2CO_3 水溶液を用いて作製したエマルションによる U(VI) あるいは Mo(VI) 抽出における有機相の再利用について検討した。

図 3-14 に、回収した有機相を用いた乳化型液膜法による Mo(VI) 抽出実験の結果を示す。使用した界面活性剤は Span 80 である。内部水相としては $2 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液、外部水相としては $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ Mo(VI)} - 33 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いた。まず、新しい有機相を用いてエマルションを作製し 30 分間 Mo(VI) の抽出実験を行った。この抽出工程を本報告中では“1st run”と表わす。この 1st run の後、エマルションを外部水相から分離し、印加電圧 15 kV で解乳化した。エマルションから回収した有機相を用いて新たにエマルションを作製し、抽出実験を行った。この抽出実験を“2nd run”と表わす。この 2nd run の後、エマルションを再び同様に解乳化し、回収した有機相を用いて抽出実験に供した。この抽出実験を“3rd run”と表わす。図 3-14 より明らかなように、有機相を再利用するたびに Mo(VI) の抽出率は低下している。特に 3rd run においては、抽出時にエマルションの著しい崩壊が観察された。このような、エマルションの安定性の低下が、抽出率の低下をもたらすと思われる。

有機相の再利用時の抽出率の低下の原因を調べるために、有機相の再利用における各種単位操作の影響を調べた。考慮した単位操作は、抽出、解乳化、有機相の洗浄、及び遠心分離による有機相の上澄み回収である。

図 3-15 は、種々の印加電圧の下で、エマルションを解乳化し、回収した有機相を再利用した際の Mo(VI) の抽出率を示す。比較のために新しいエマルションを用いた Mo(VI) 抽出の結果も示した。解乳化時の印加電圧にかかわらず、有機相の再利用時の抽出率は、新しいエマルションを用いた場合の抽出率より低下している。

有機相を再利用する際に、二度目の抽出を行うまでの履歴を種々変化させ、各種単位操作の影響を調べた。得られた結果を図 3-16 に示す。図中記号、EM, EX, DE, SC 及び CE はそれぞれ、乳化、抽出、解乳化、溶媒洗浄及び遠心分離による上澄み回収の単位操作を表わす。比較のために図 3-14 の 1st run 及び 2nd run も図 3-16 中に合わせ示した。まず、有機相再利用に及ぼす抽出工

程の影響を調べるため、抽出工程を経していない新しいエマルジョンを解乳化し、回収した有機相を用いてエマルジョンを作製し、抽出実験を行った。実験結果は図中記号△で示されている。Mo(VI)の抽出速度及び最大抽出率ともに1st runに比べ減少している。さらに抽出速度は2nd runとほぼ同様であるが、最大抽出率は2nd runを上まわっている。以上の結果より、抽出操作及び解乳化操作のいずれもが、有機相の再利用時の抽出率の低下に影響しているものと思われる。

エマルジョンを抽出実験に供した後、解乳化し回収した有機相を $2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液を用いて洗浄した後、再び乳化して抽出実験を行った。得られた結果を、図3-16中に記号□で示した。抽出率は2nd runと類似しており、溶媒洗浄の効果はほとんどない。解乳化によって回収された有機相中には少量の未解乳のエマルジョンが残存している。そこで、遠心分離によって未解乳のエマルジョンを除去した有機相を用いてエマルジョンを作製し、抽出実験を行った。その結果は図3-16中に記号●で示されている。2nd runに比べて抽出率に顕著な改善は認められない。有機相を再利用した際に、エマルジョンが不安定になる原因の一つとして、有効な界面活性剤の量が減少していることが考えられる。そこで、解乳化して回収した有機相にさらに1 wt% Span 80を添加して再び乳化し、Mo(VI)抽出実験に供した。得られた結果を図3-16に記号■で示した。図より明らかなように、Mo(VI)の抽出率は2nd runよりも低下した。

上記の有機相の再利用に関する抽出実験をU(VI)についても行った。その結果を図3-17に示す。Mo(VI)の場合と同様に有機相再利用時のU(VI)抽出率は1st runに比べて低下し、また、その程度もMo(VI)の場合より大きい。

以上の結果より、界面活性剤としてSpan 80を用い内部水相として Na_2CO_3 水溶液を用いた場合、U(VI)やMo(VI)の抽出に関して、有機相を繰り返し利用することは困難であると思われる。

次に、界面活性剤としてSpan 80の代わりにECA 4360Jを用いて、有機相の再利用に関する同様の実験を行った。本実験では有機相中のECA 4360J濃度は2 wt%、内部水相中の Na_2CO_3 濃度 $2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ とした。得られた結果を図3-18に示す。図に明らかなようにECA 4360Jを用いた場合には、再利用を繰り返す毎に、初期のMo(VI)抽出速度は若干減少するものの、最高抽出率にはほとんど差が認められない。また、図3-19にU(VI)抽出に関して同様の検討を行った結果を示す。この実験においては外部水相として $1.13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ U(VI) - $3.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液を用いた。図より明らかなように、3rd runの抽出率は2nd runの抽出率を上まわっており、有機相の再利用を行っても抽出率の著しい低下は認められない。従って、界面活性剤としてECA 4360Jを用いた場合、Mo(VI)及びU(VI)の抽出に関する有機相の繰り返し利用は可能であると思われる。

図3-20は、有機相の再利用時のMo(VI)抽出率に与える解乳化時の印加電圧

の影響を調べた結果である。解乳化時の印加電圧を変化させても、Mo(VI)の抽出率に差はほとんど認められない。

以上の結果より、乳化型液膜法によるU(VI)あるいはMo(VI)の抽出反応を、有機相の再利用の観点から判断すると、界面活性剤としてSpan 80よりもECA 4360Jを用いる方が望ましいと結論できよう。

結 言

硫酸－硫酸ウラニル水溶液からのU(VI)回収における、TNOA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ECA 4360Jを含むクロシン溶液を有機相とし、主として Na_2CO_3 水溶液を内部水相とするエマルジョンによるU(VI)あるいはMo(VI)の回収に及ぼす、各種因子の影響を検討した。

- (a) 界面活性剤としてECA 4360Jを用い、界面活性剤濃度のMo(VI)抽出に対する影響を調べた。ECA 4360Jの濃度が1 wt% 以上であれば、ECA 4360Jの濃度はMo(VI)の抽出率にほとんど影響しない。
- (b) 外部水相中の H_2SO_4 の濃度を $105 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ とした場合、界面活性剤としてSpan 80を用いるよりも、ECA 4360Jを用いた方が、エマルジョンは安定であり、Mo(VI)の抽出率も高い。
- (c) U(VI)の抽出においては、界面活性剤としてSpan 80を用いるよりも、ECA 4360Jを用いた方が、U(VI)抽出の初期のU(VI)抽出速度は大きい。
- (d) 界面活性剤としてECA 4360Jを用いた場合、有機相中のTNOA濃度の増加は、U(VI)の抽出率にほとんど影響しない。
- (e) 内部水相を $1.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na_2CO_3 水溶液、有機相を $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ TNOA－2 wt% ECA 4360J－クロシン溶液としたエマルジョンを用いて、向流二段階抽出の模擬実験を行った。その結果、初期濃度約 $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ U(VI)程度の原液を処理し、抽出残液中のU(VI)濃度を約1 ppmとすることができた。
- (f) U(VI)とMo(VI)が共存する硫酸水溶液に濃度が $1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ のNaClを添加し、乳化型液膜法で抽出実験を行ったところ、Mo(VI)の選択的な抽出が可能であった。

2. 抽出剤TNOA及び界面活性剤Span 80あるいはECA 4360Jを含むクロシン溶液を有機相とし、 Na_2CO_3 水溶液を内部水相とするエマルジョンを、パルス状の直流の静電気高電圧を印加することによって、解乳化し、エマルジョンの解乳化に及ぼす各種因子の影響について検討し、次の諸点を明らかにした。

- (a) 解乳化時の印加電圧が高いほど、エマルジョンの解乳化速度は大きく、最終的な解乳化率も高い。
- (b) エマルジョンの有機相中のTNOA濃度が $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下では、エマルジョンの解乳化挙動はTNOA濃度に依存しない。界面活性剤Span 80及びECA 4360Jの濃度が高いほど、解乳化速度は小さく、最終的な解乳化率も低い。また界面活性剤濃度が同じであれば、界面活性剤として、Span 80を使用した場合よりもECA 4360Jを使用した場合の方が、は

るかに解乳化が困難である。エマルション中の有機相に対する内部水相の体積比が大きいほど、解乳化が容易であり、エマルションの内部水相中の Na_2CO_3 の濃度が高いほど、解乳化速度は大きく、最終的な解乳化率も高い。

- (c) エマルション作製時の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、解乳化速度は小さく、最終的な解乳化率も低い。
- (d) 抽出条件によっては抽出操作を行うことによって、エマルションの解乳化速度が著しく増大し、抽出操作後のエマルションの放置時間が長いほど、最終的な解乳化率は低くなる。
- (e) 界面活性剤としてECA 4360Jを用いたエマルションは、有機相の再利用時においても、U(VI)及びMo(VI)の抽出に対して、十分な能力を示す。一方、Span 80を用いたエマルションでは、有機相を繰り返し使用する毎に、U(VI)及びMo(VI)の抽出率は低下する。従って、有機相の再利用の観点から、界面活性剤としては、Span 80よりもECA 4360Jを用いる方が望ましい。

参 考 文 献

- 1) 真嶋宏，栗倉泰弘，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) J. Draxlev and R. Marr ; Chem. Eng. Process., 1986, vol. 20, pp. 319 - 329.
- 3) 高木誠司；“定性分析化学，中巻・イオン反応編”，南江堂，東京(1964)，p. 466.
- 4) K. B. Brown, C. F. Coleman, D. J. Crouse, C. A. Balke and A. D. Ryon; “Solvent extraction processing of uranium and thorium ores”, in: Geneva Papers, vol. 3, Sessions E-6 and E-7a Union Carbide Nuclear Co., Oak Ridge, TN, (1958), p. 475.
- 5) G. M. Ritcey ; “Extractive metallurgy of uranium - A short course, distributed by Department of Energy, Mines, and Resources”, Ottawa, Ontario, Canada, (1975), pp. 34 - 38.
- 6) D. J. Crouse, J. O. Denis, A. D. Kelmers and W. D. Arnold ; “Amine extraction processes for uranium recovery from sulfate liquors”, Vol. I, ORNL Contract No. W-7-105-eng-26 Report, Union Carbide Nuclear Co., Oak Ridge, TN, (1959), p. 30.
- 7) W. C. Babcock, D. T. Friesen and E. D. LaChapelle ; J. Membr. Sci., 1986, vol. 26, pp. 303 - 312.
- 8) N. N. Li, R. P. Cahn, D. Naden and R. W. M. Lai ; Hydrometallurgy, 1983, vol. 9, pp. 277 - 305.
- 9) T. P. Martin and G. A. Davies ; Hydrometallurgy, 1976/1977, vol. 2, pp. 315 - 334.
- 10) 井野一，今石宣之，宝沢光紀，藤縄勝彦；化学工学論文集，1983，第9巻，pp. 263 - 268.
- 11) K. Fujinawa, M. Morishita, M. Hozawa, N. Imaishi and H. Ino ; J. Chem. Eng. Japan, 1984, vol. 17, pp. 632 - 636.
- 12) 片岡健，西機忠昭；化学工学論文集，1986，第12巻，pp. 16 - 21.
- 13) 片岡健，西機忠昭；化学工学論文集，1987，第13巻，pp. 700 - 703.
- 14) T. Hano, T. Ohtake and K. Takagi ; J. Chem. Eng. Japan, 1988, vol. 21, pp. 345 - 351.
- 15) P. J. Bailes and S. K. L. Larkai ; Trans. Inst. Chem. Engrs., 1981, vol. 59, pp. 229 - 237.
- 16) P. J. Bailes and S. K. L. Larkai ; Trans. Inst. Chem. Engrs., 1982, vol. 60, pp. 115 - 121.
- 17) 宇治田喜朗；関西大学大学院工学研究科修士論文，1984.

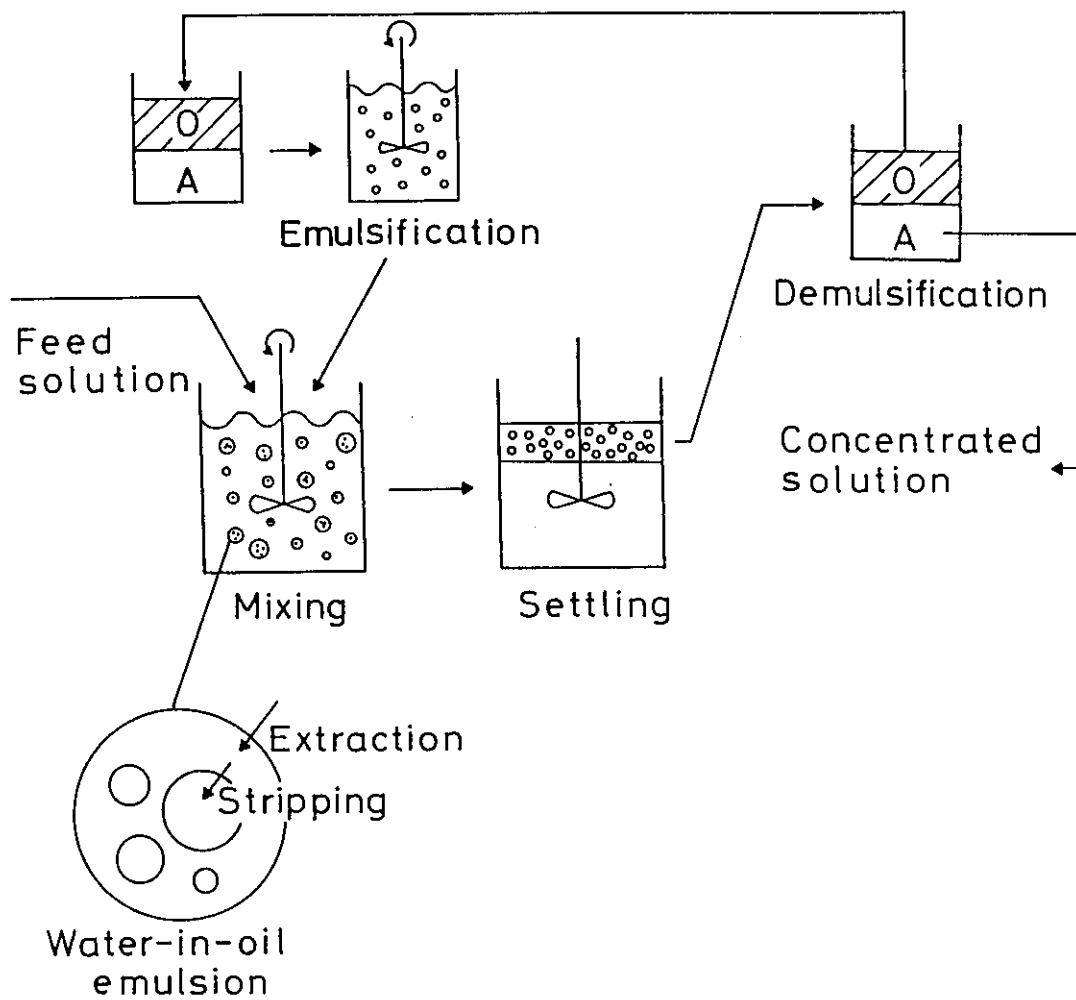


図 1-1 乳化型液膜法による抽出工程の概略図

表 2-1 TNOA と Span 80 と ECA 4360J の構造式

| Reagent | Structural formula |
|------------|---|
| TNOA | $\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{N}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \end{array}$ |
| 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> |
| ECA 4360 J | $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{R}-\text{CH}-\text{C} \quad \quad \quad \text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_x\text{CCH} \\ \qquad \qquad \qquad / \qquad \qquad \qquad \backslash \\ \text{CH}_2\text{C} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$ $\text{R} : \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ (\text{CH}_2-\text{C})_n-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>x=3 ~ 10 n=10 ~ 60</p> |

表 2-2 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

| | Surfactant | Na ₂ CO ₃ /kmol·m ⁻³ | U(VI) /kg·m ⁻³ | |
|----|---------------------|--|------------------------------|--------|
| | | | Initial | Final |
| S1 | (a) 2 wt% ECA 4360J | 1.5 | 1.11 | 0.09 |
| | (b) 5 wt% Span 80 | 2.0 | 1.15 | 0.26 |
| | (c) 5 wt% Span 80 | 2.0 | 0.58 | 0.07 |
| S2 | (a) 2 wt% ECA 4360J | 1.5 | 0.111 | 0.0011 |
| | (b) 5 wt% Span 80 | 2.0 | 0.29 | 0.007 |
| | (c) 5 wt% Span 80 | 2.0 | 0.115 | 0.0011 |

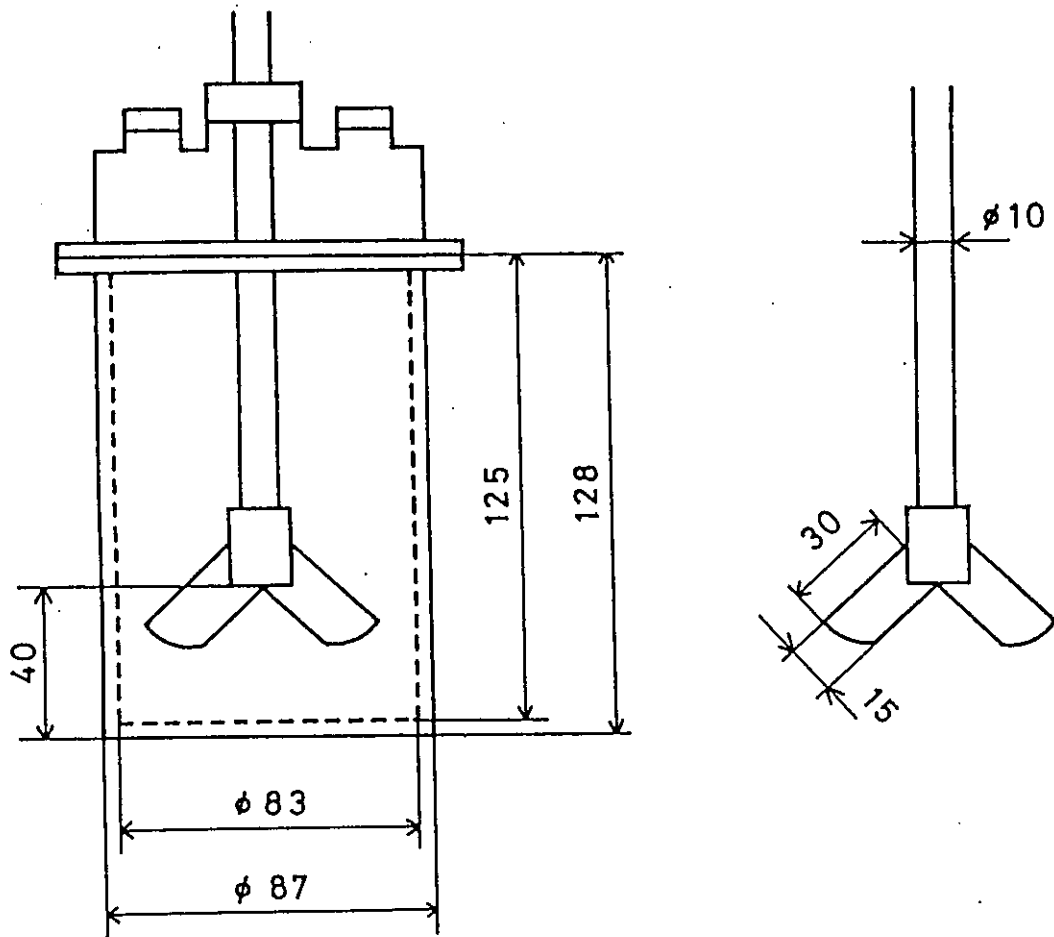


図 2-1 抽出実験で用いた抽出槽および攪拌翼の模式図

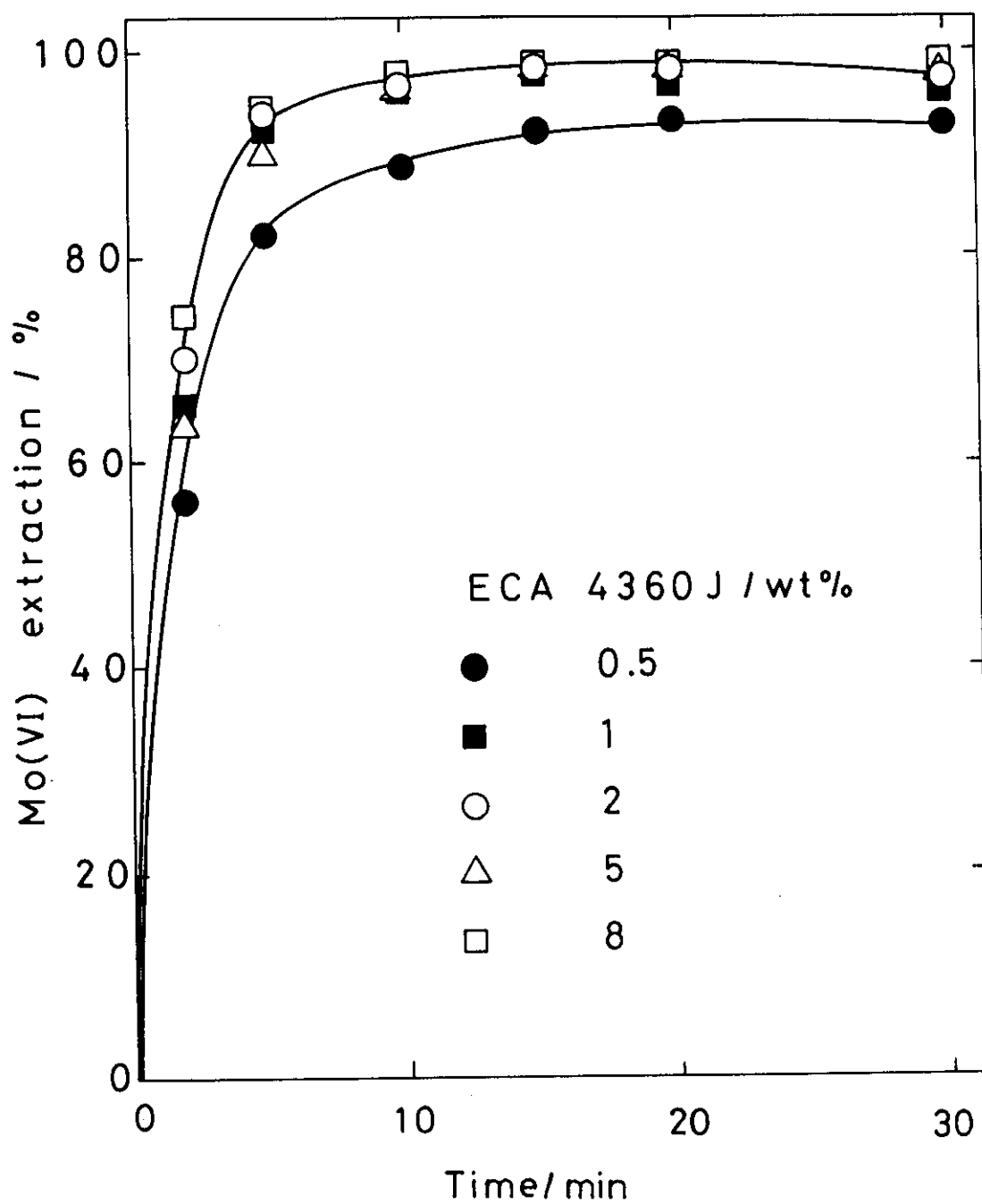


図 2-2 Mo(VI) 抽出に及ぼす ECA 4360 J 濃度の影響

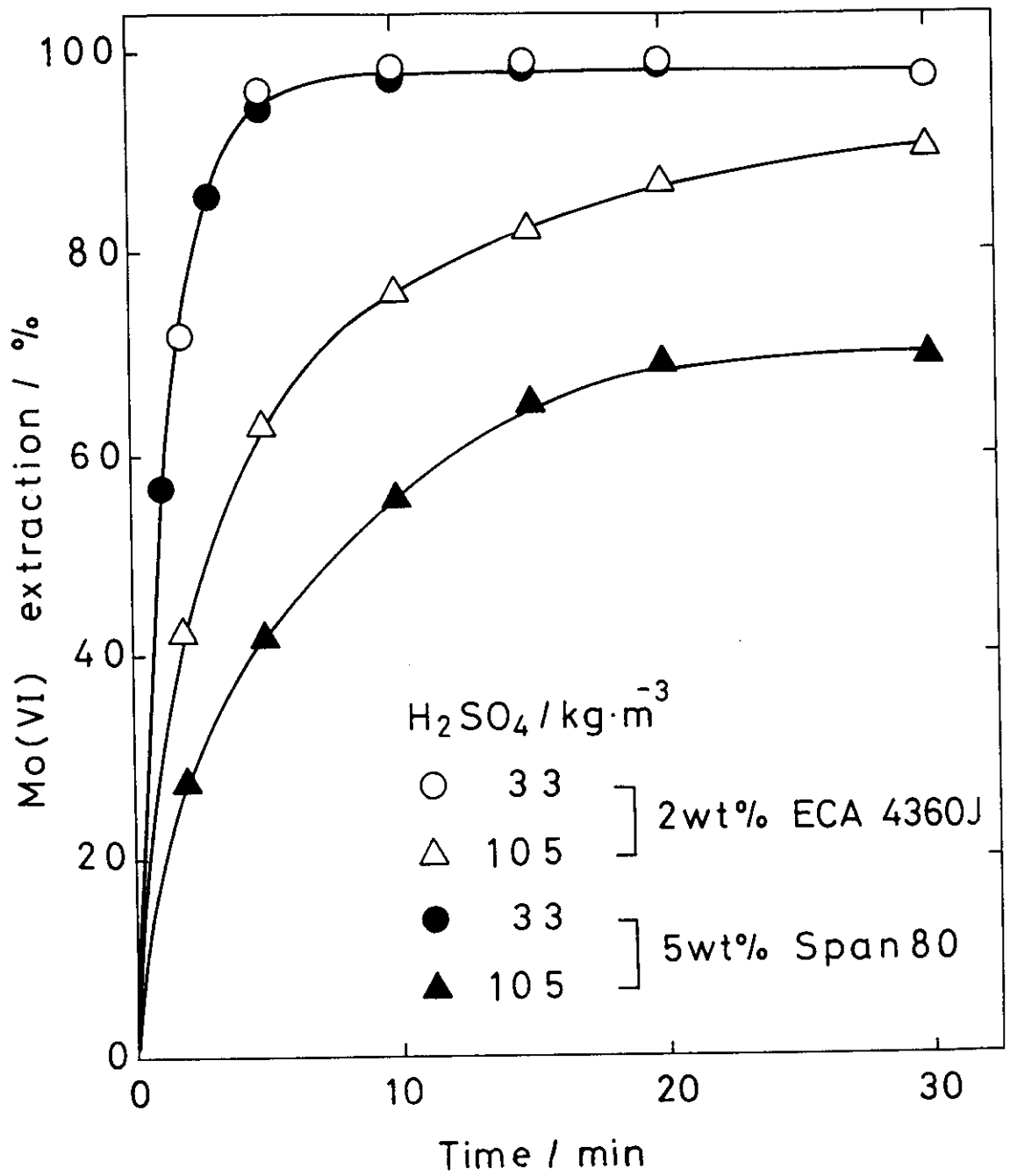


図 2-3 Mo(VI) 抽出に及ぼす界面活性剤の種類の影響

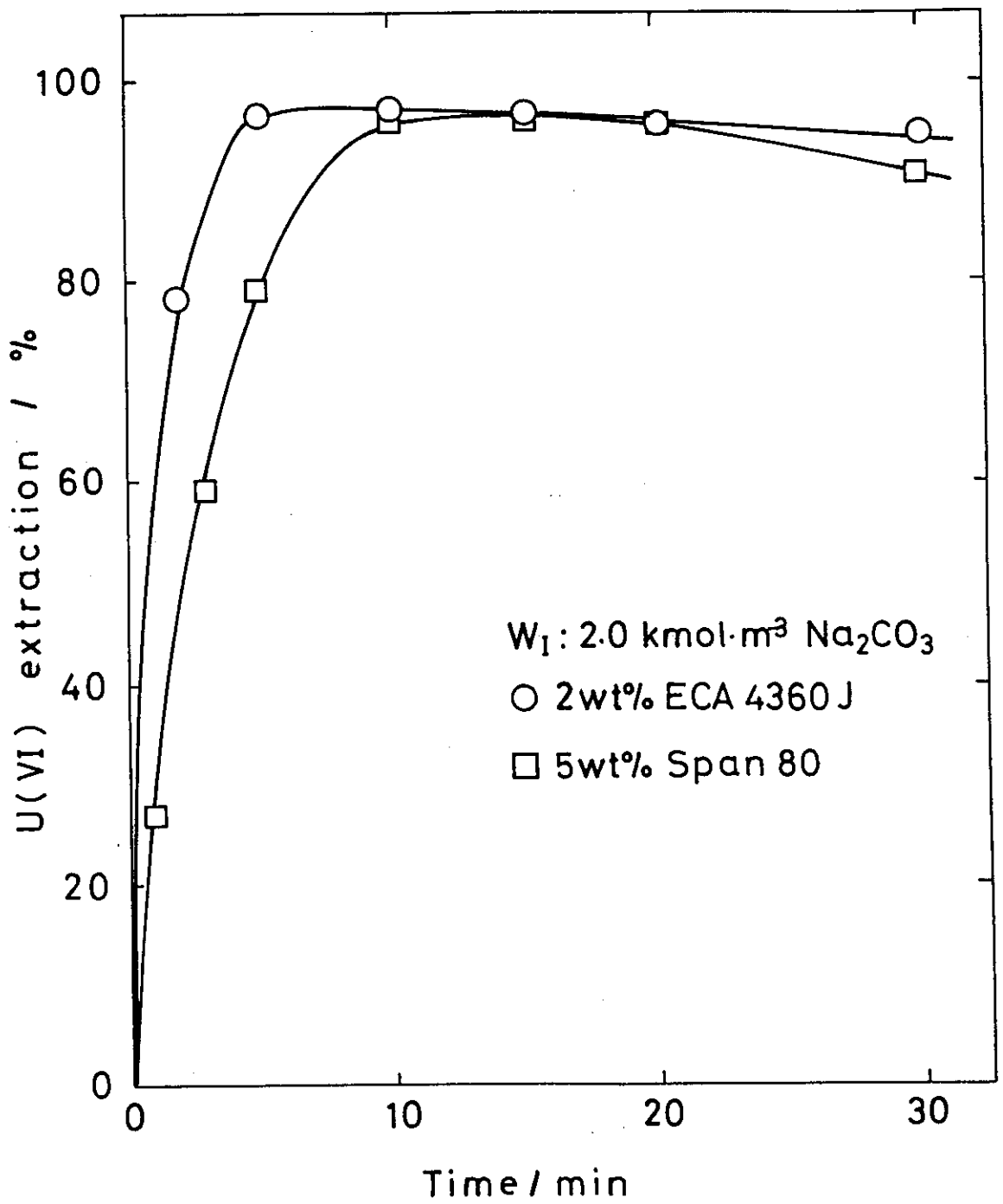


図 2-4 U(VI) の抽出率に及ぼす界面活性剤の種類の影響

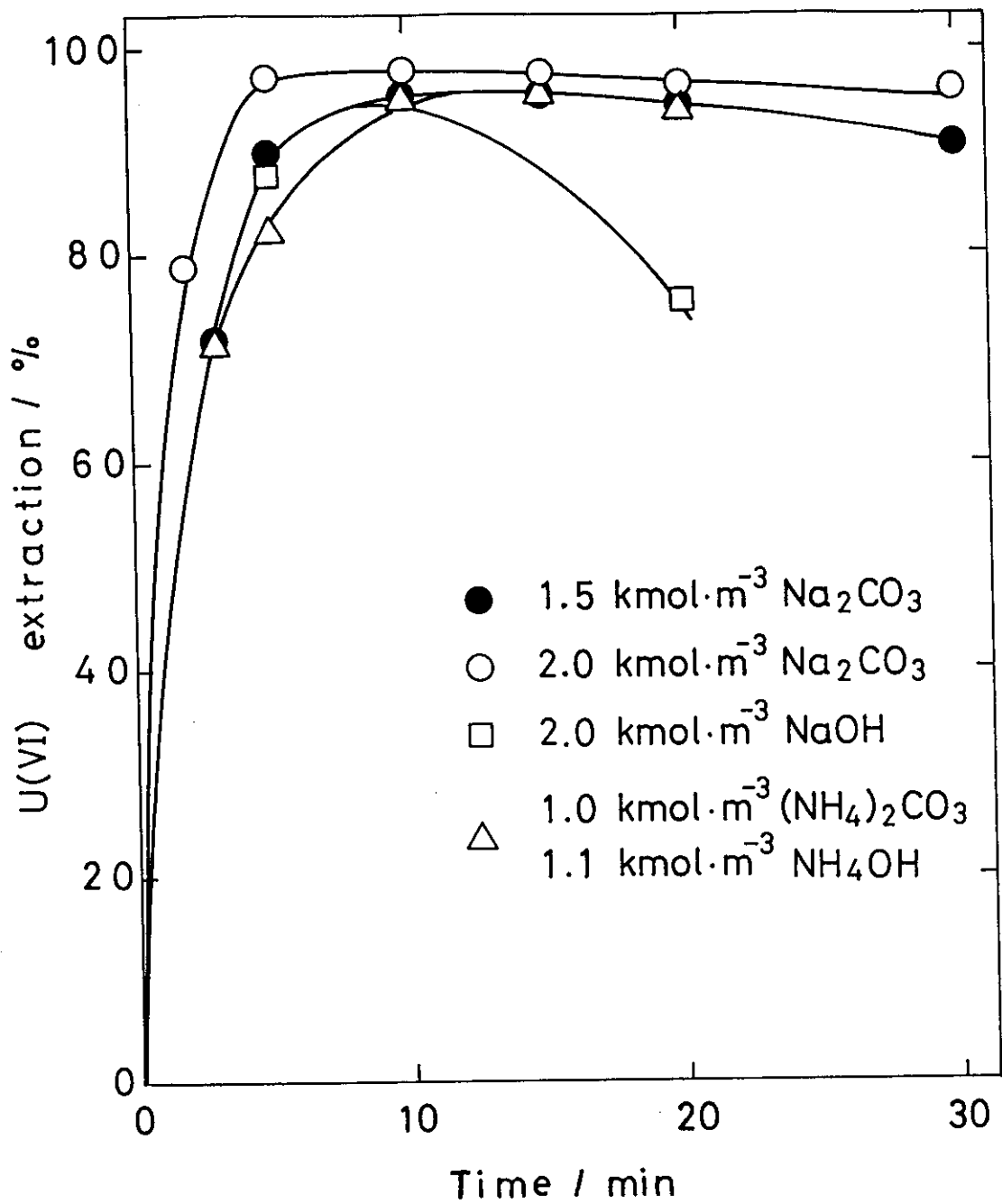


図 2-5 U(VI) 抽出に及ぼす内部水相組成の影響

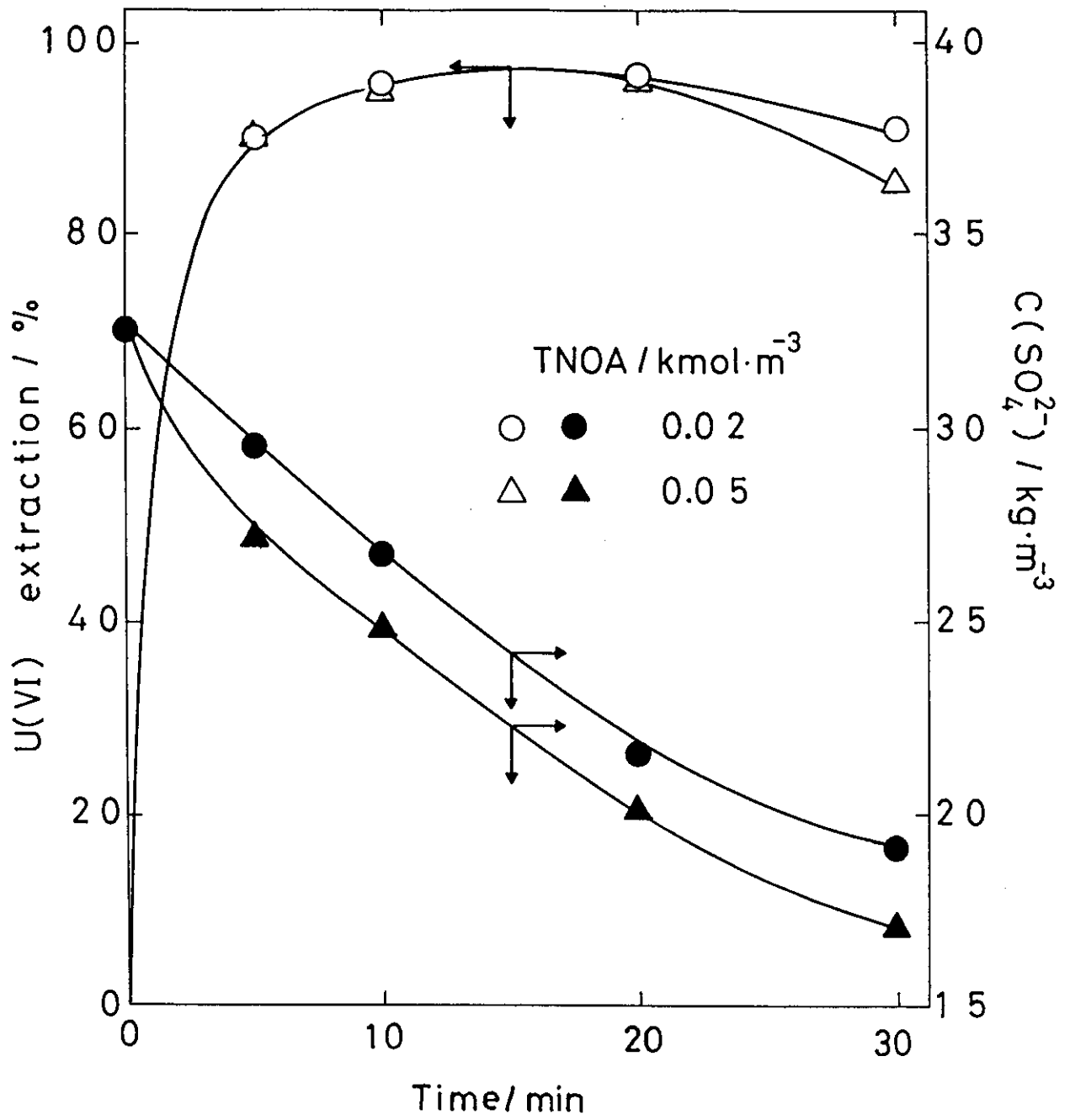


図 2-6 U(VI) 抽出に及ぼす TNOA 濃度の影響

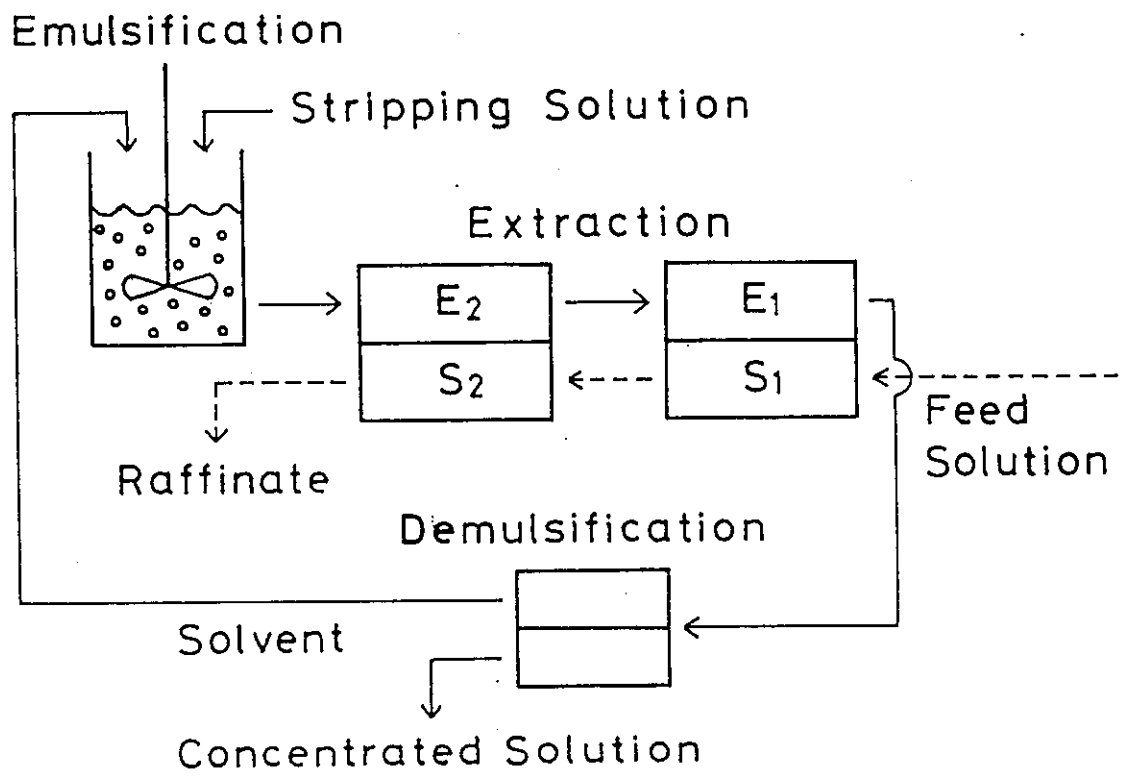


図 2-7 乳化型液膜法による二段階抽出の系統図

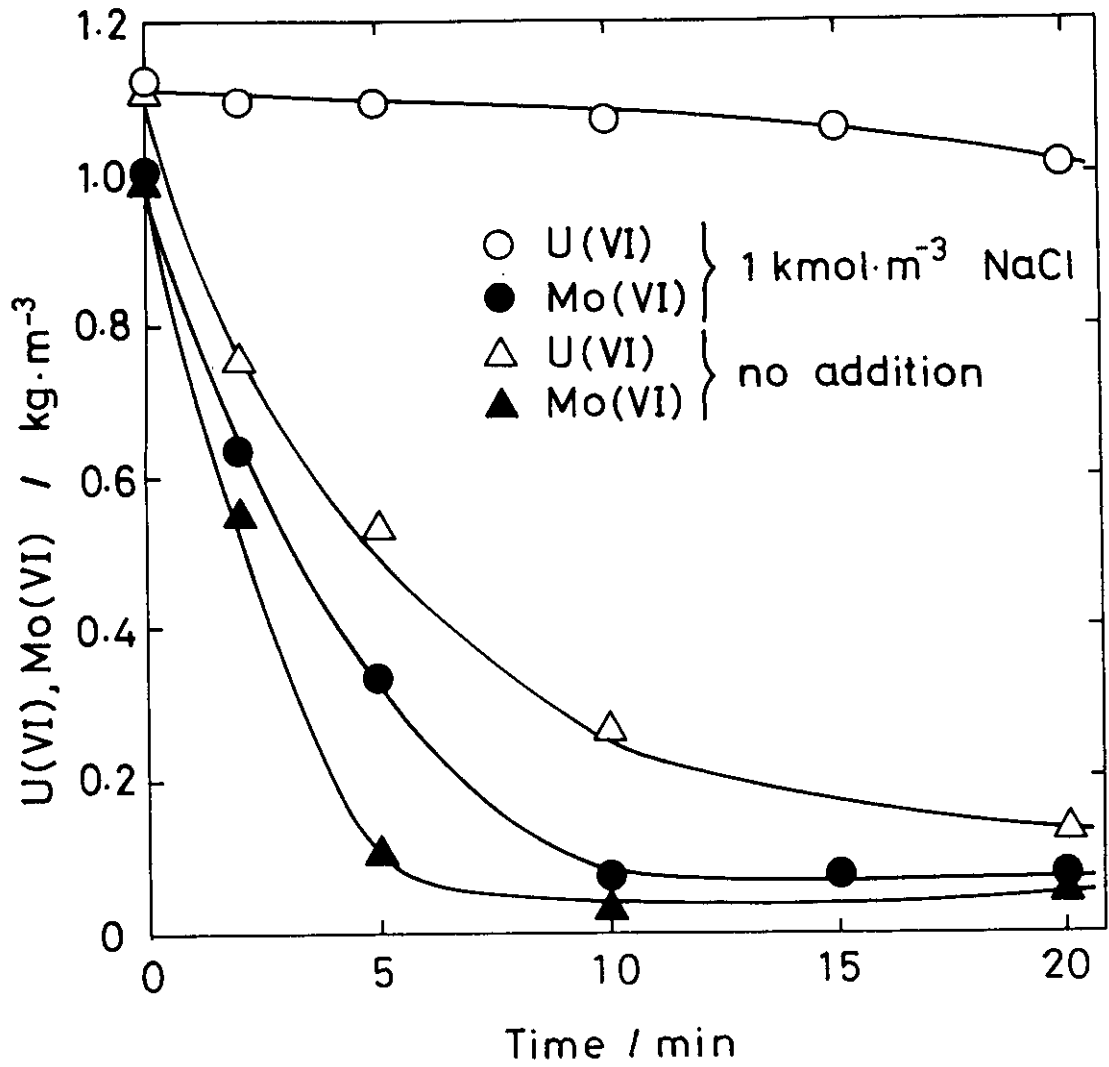


図 2-8 U(VI) 抽出に及ぼす外部水相への NaCl 添加の影響

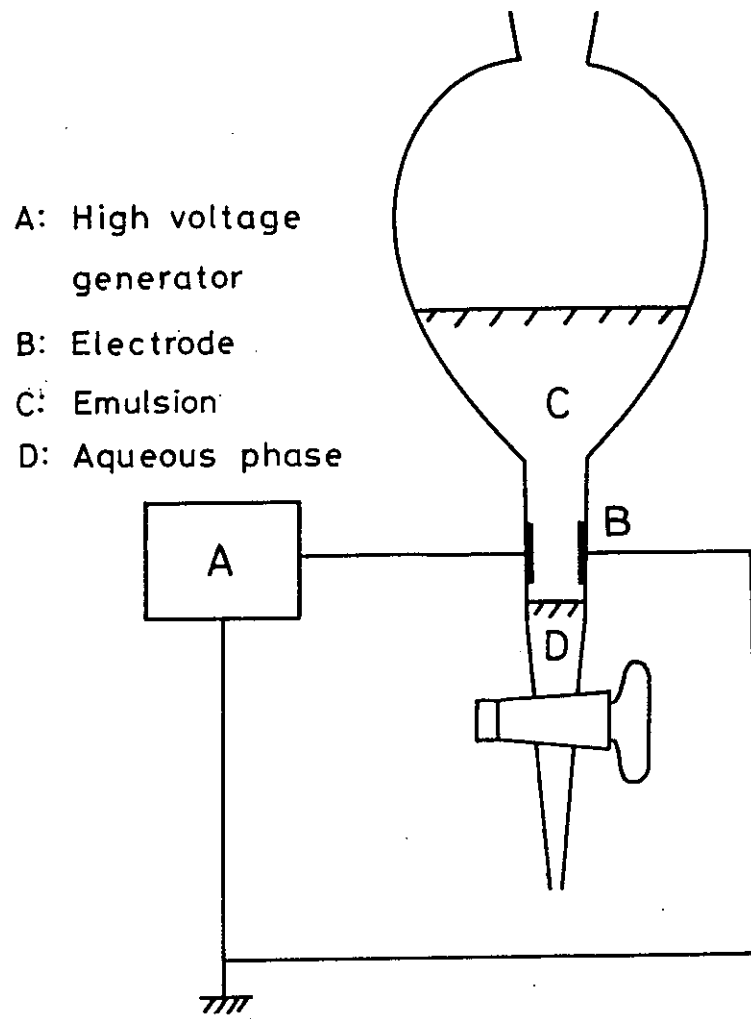


図 3-1 解乳化実験で用いた装置の模式図

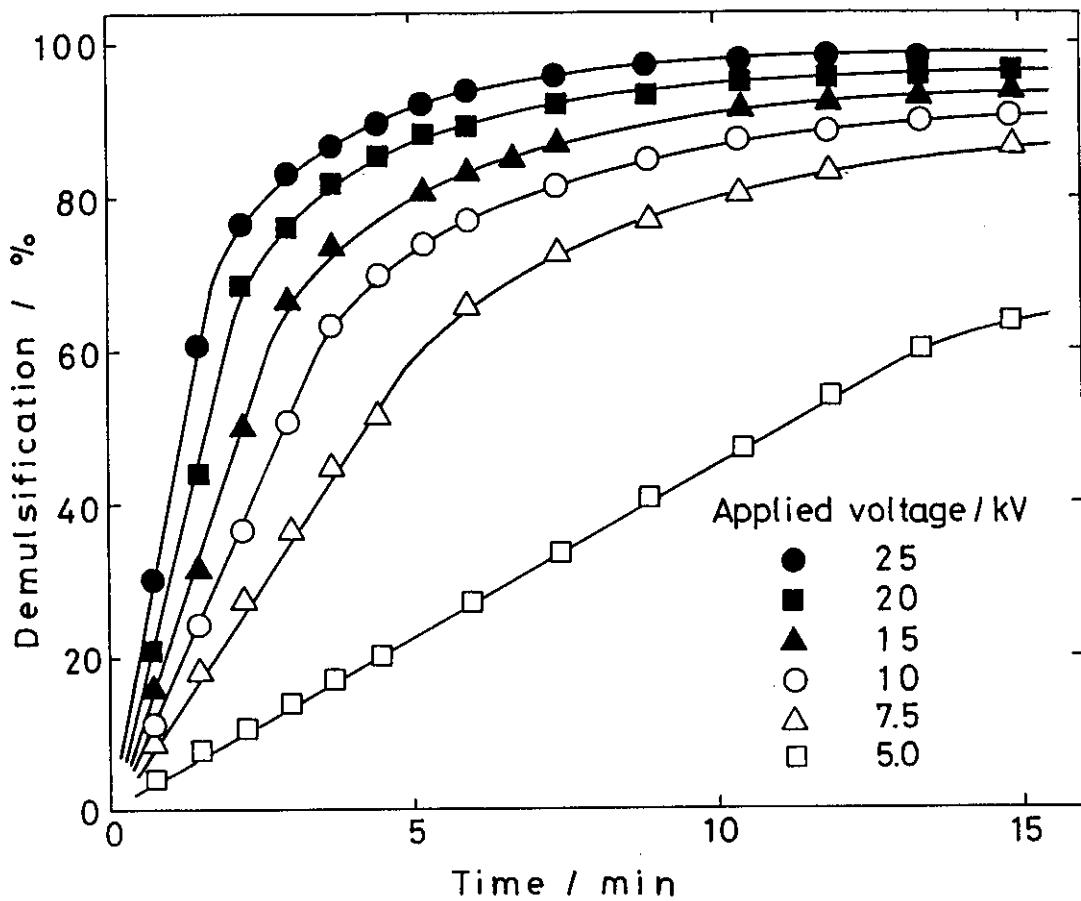


図 3-2 エマルションの解乳化に及ぼす印加電圧の影響

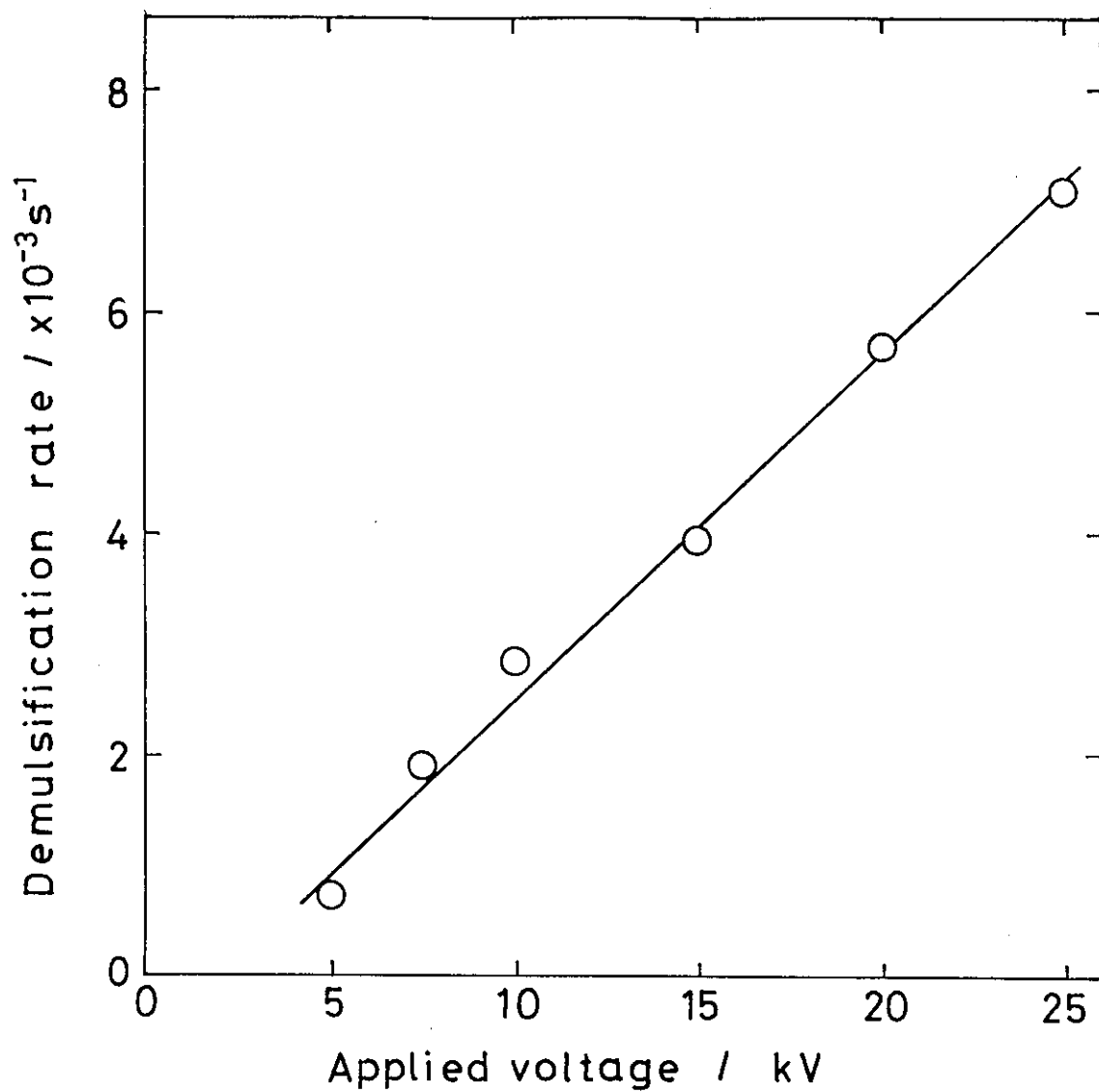


図 3-3 エマルジョンの解乳化速度に及ぼす印加電圧の影響

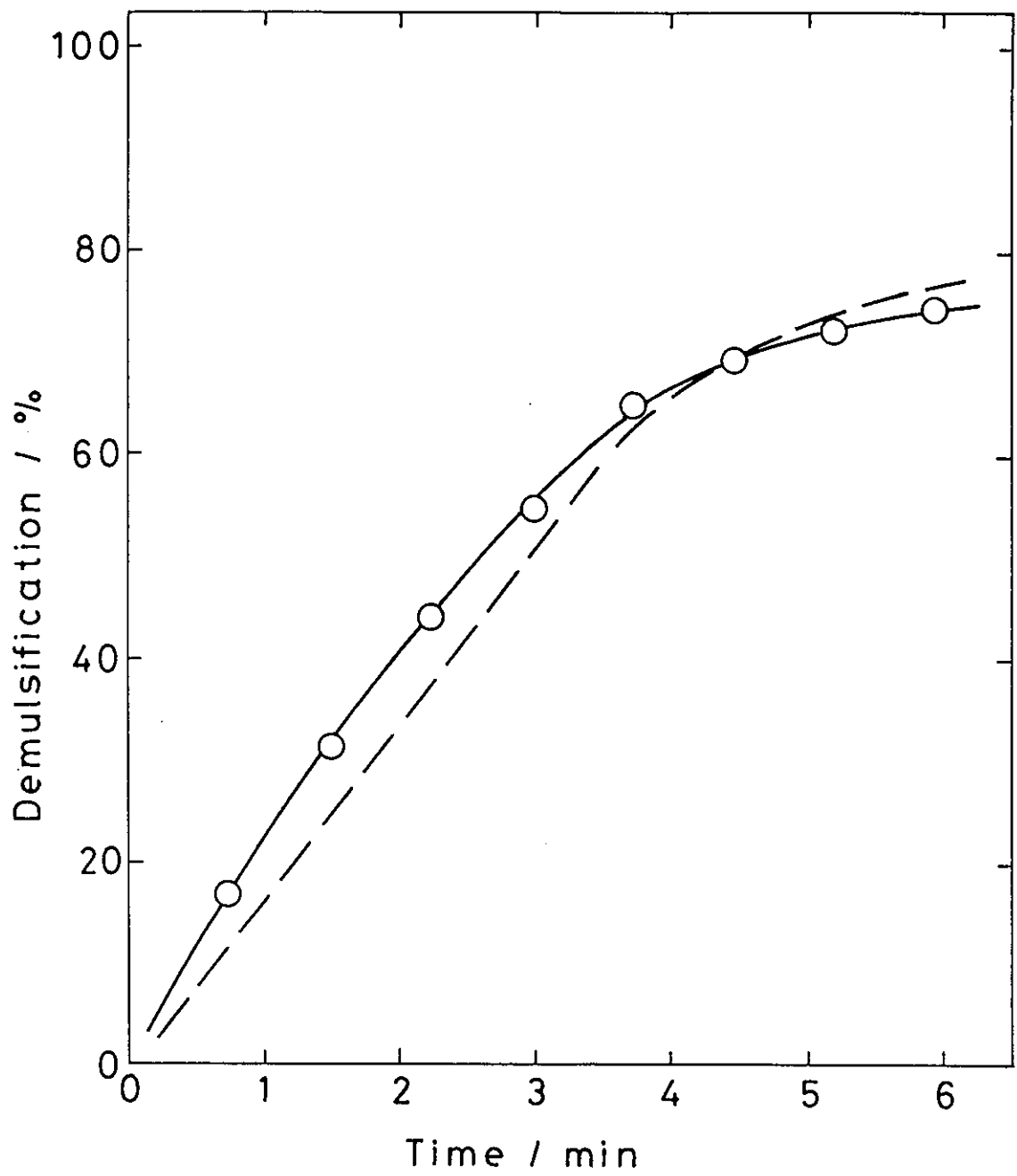


図 3-4 解乳化によって生じた有機相を取り除いた
エマルジョンの解乳化

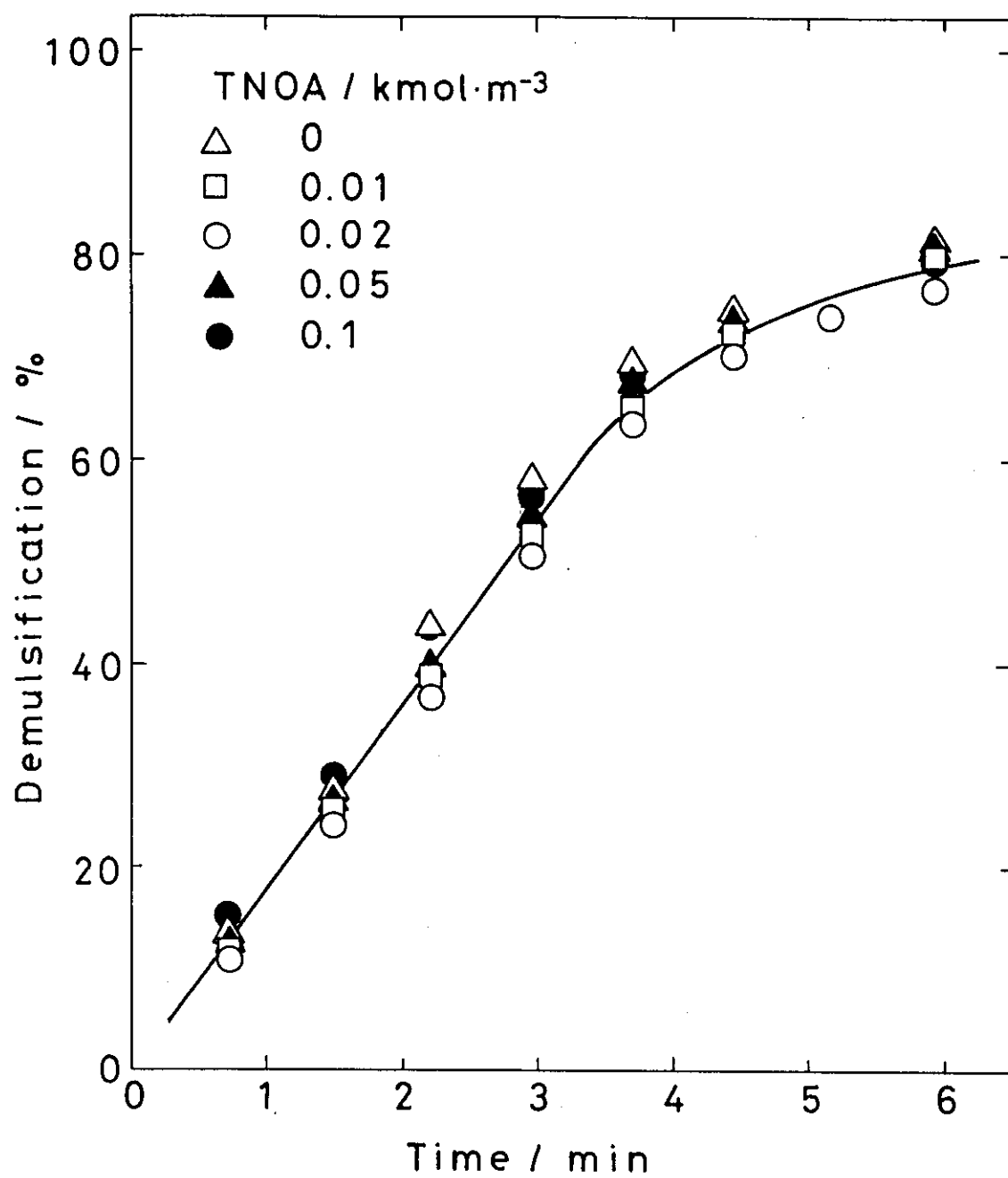


図 3-5 エマルションの解乳化に及ぼす TNOA の濃度の影響

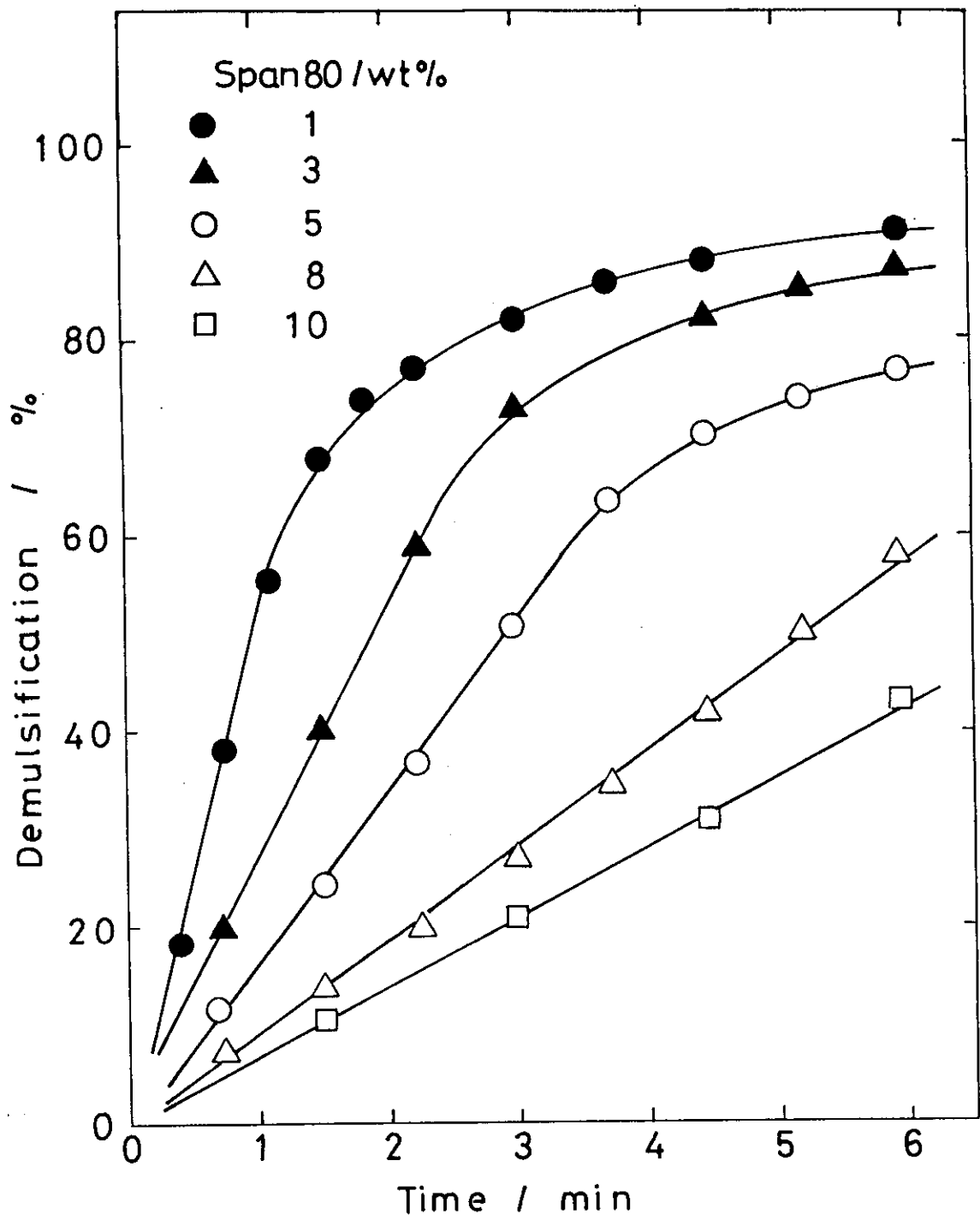


図 3-6 エマルションの解乳化に及ぼす Span 80 の濃度の影響

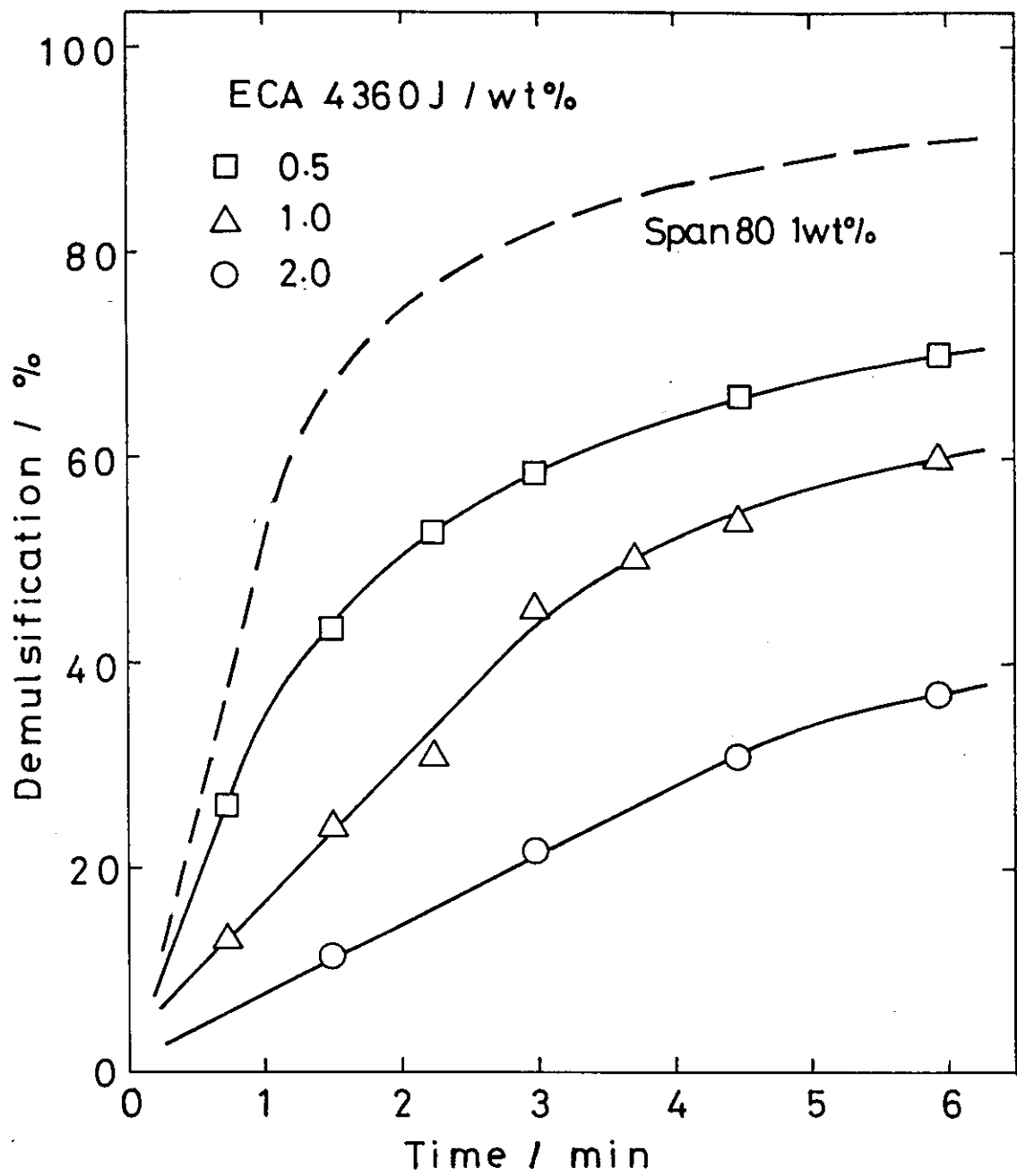


図 3-7 エマルジョンの解乳化に及ぼす ECA 4360J の濃度の影響

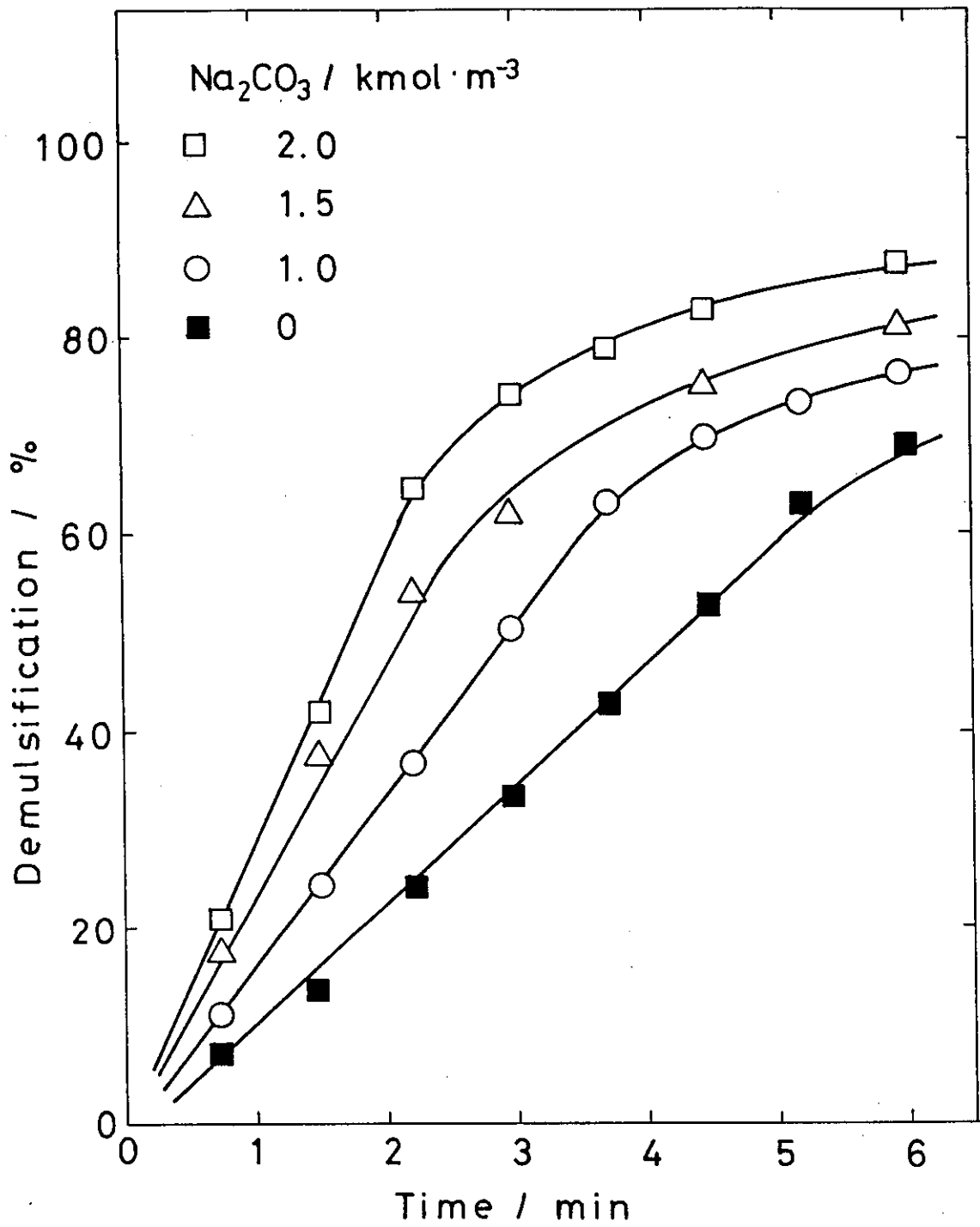


図 3-8 エマルションの解乳化に及ぼす Na_2CO_3 の濃度の影響

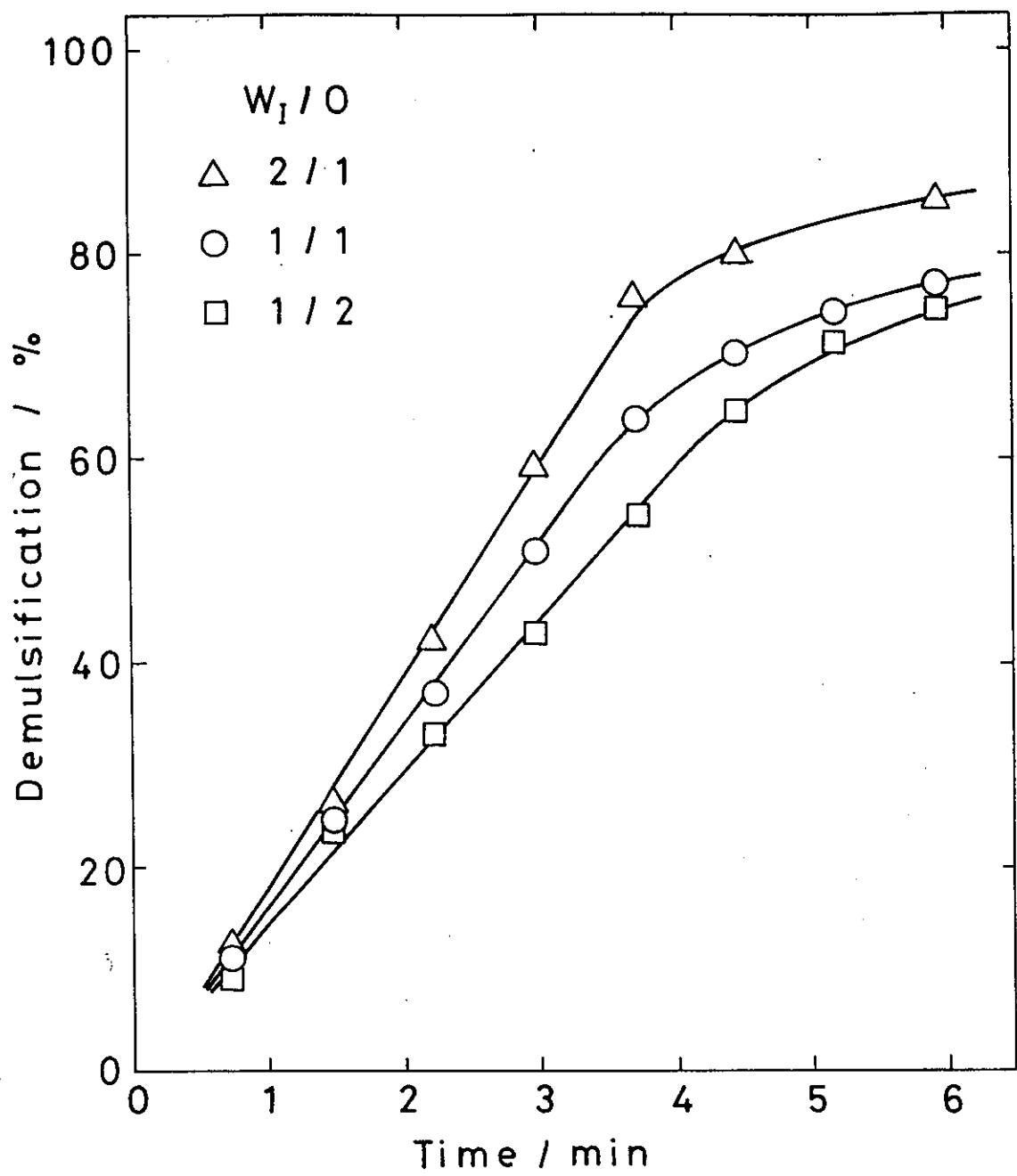


図 3-9 エマルジョンの解乳化に及ぼす内部水相と有機相の体積比の影響

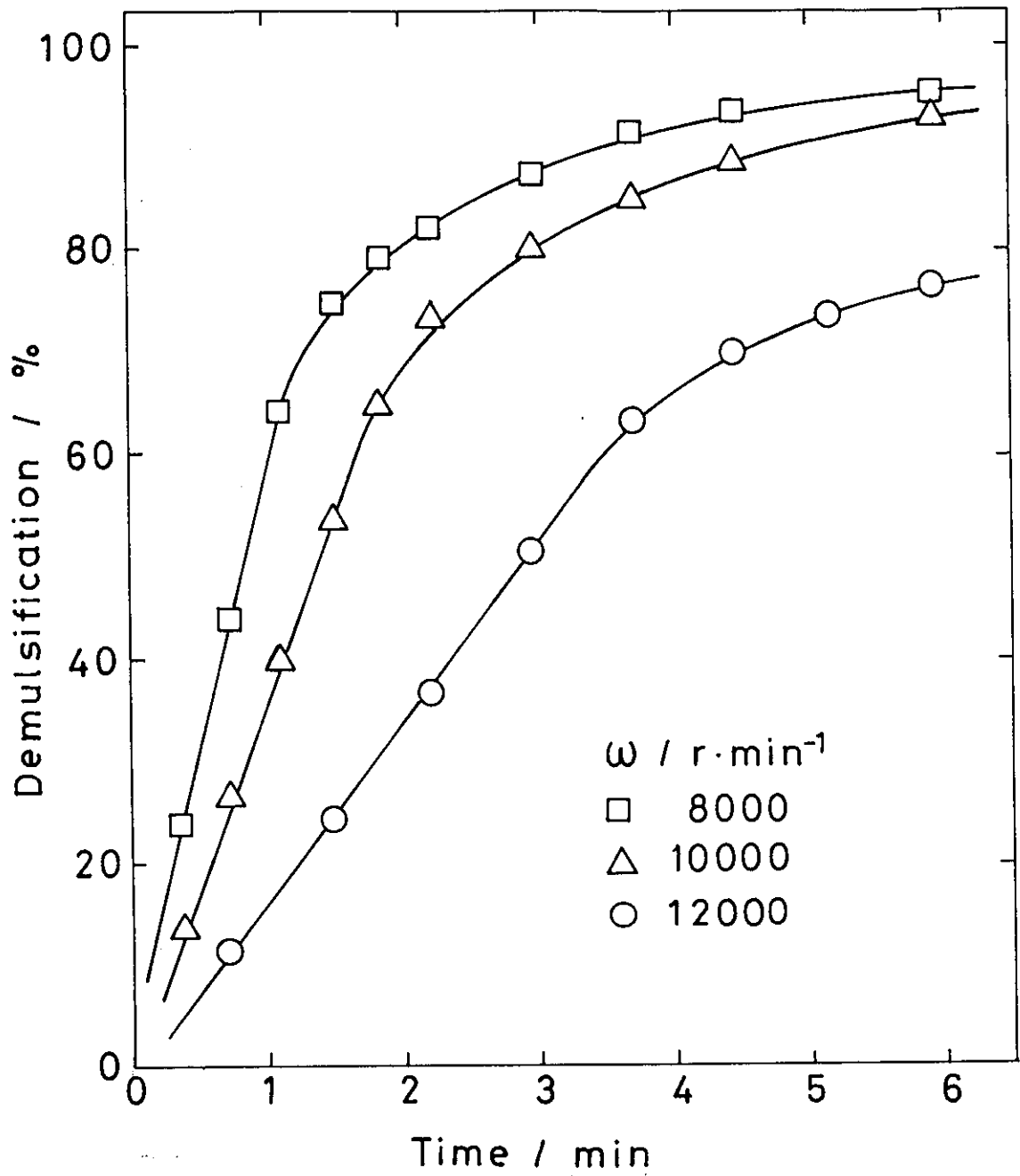


図 3-10 エマルションの解乳化に及ぼすホモジナイザーの攪拌速度の影響

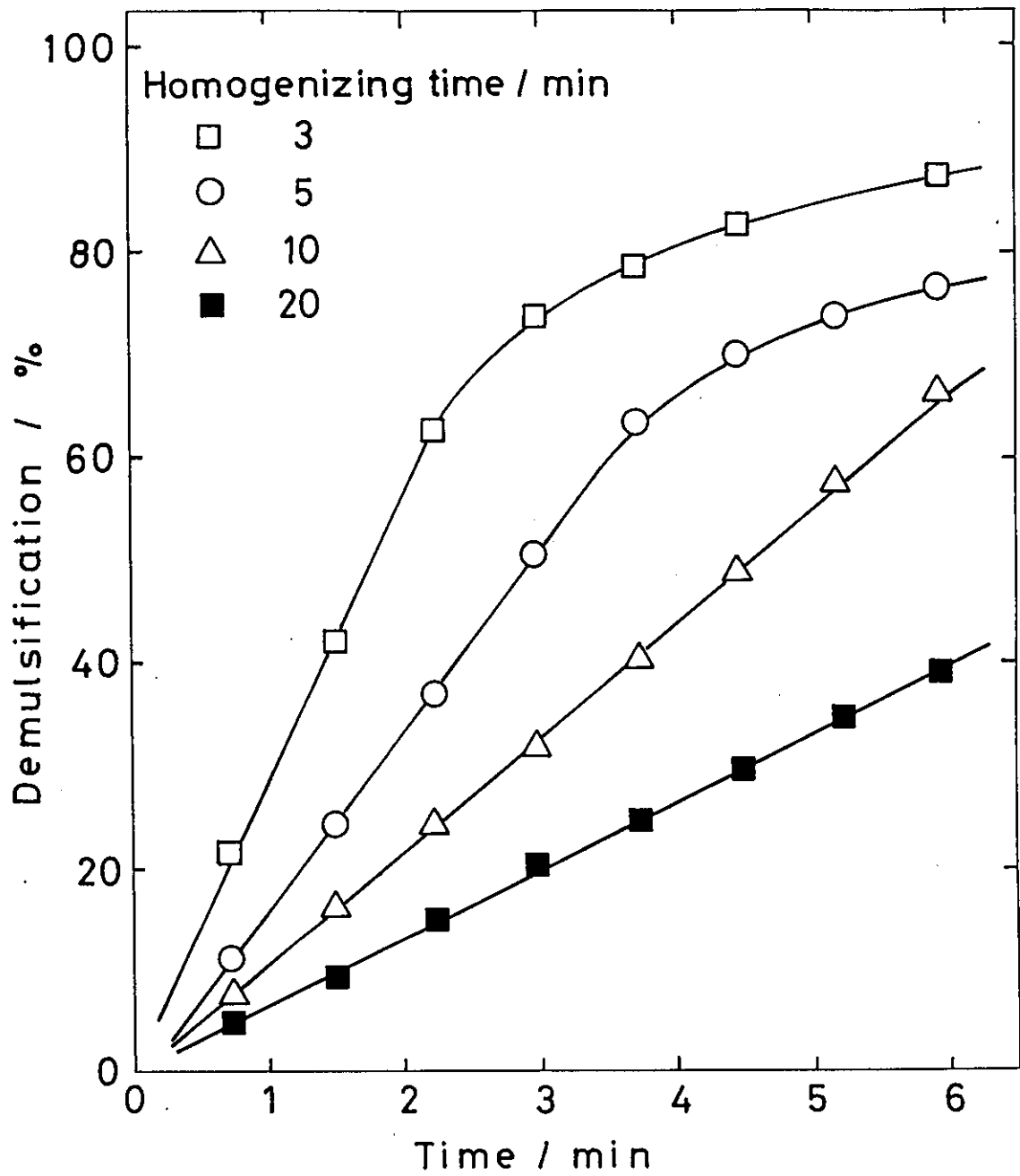


図 3-11 エマルションの解乳化に及ぼす乳化時間の影響

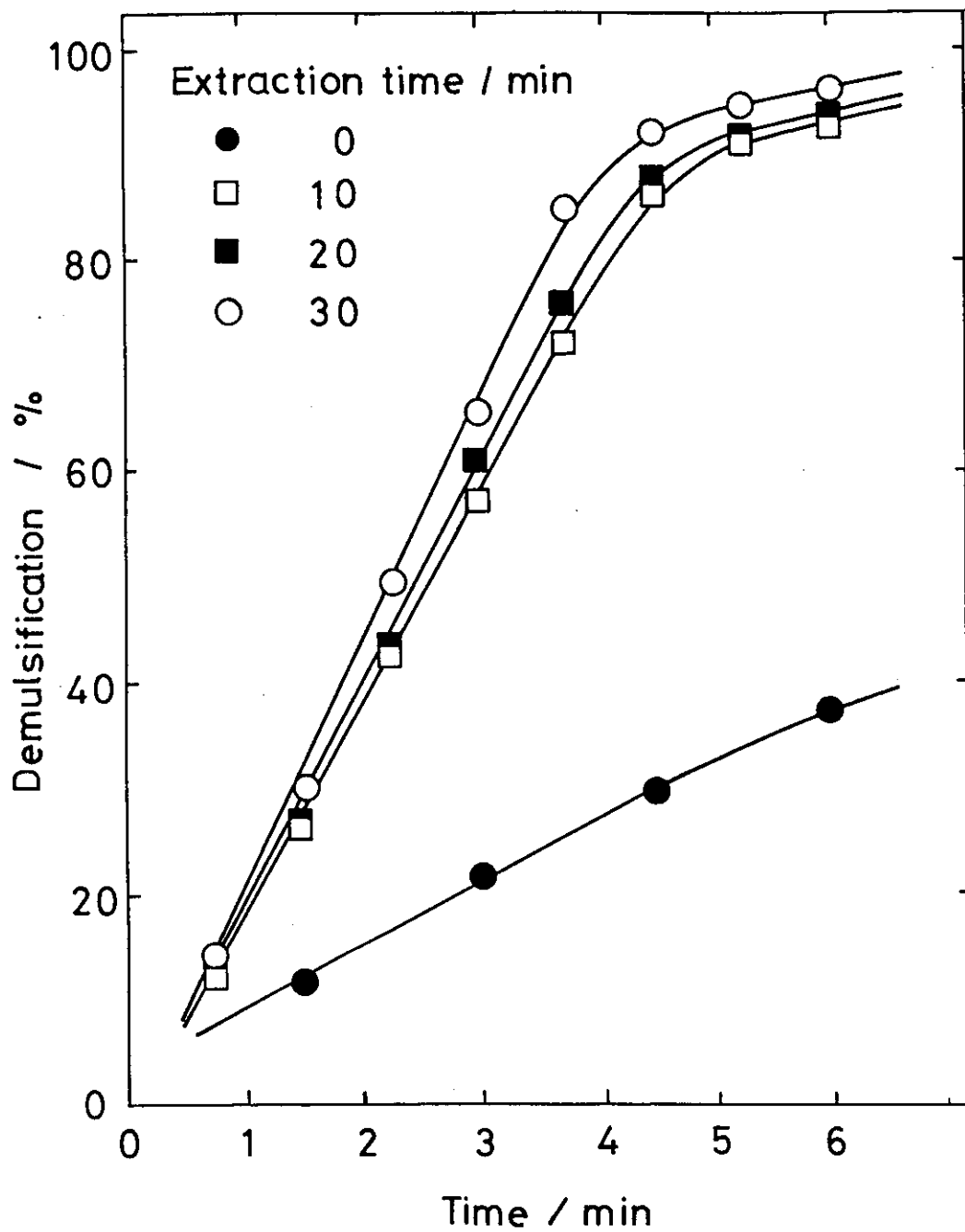


図 3-12 エマルションの解乳化に及ぼす抽出時間の影響

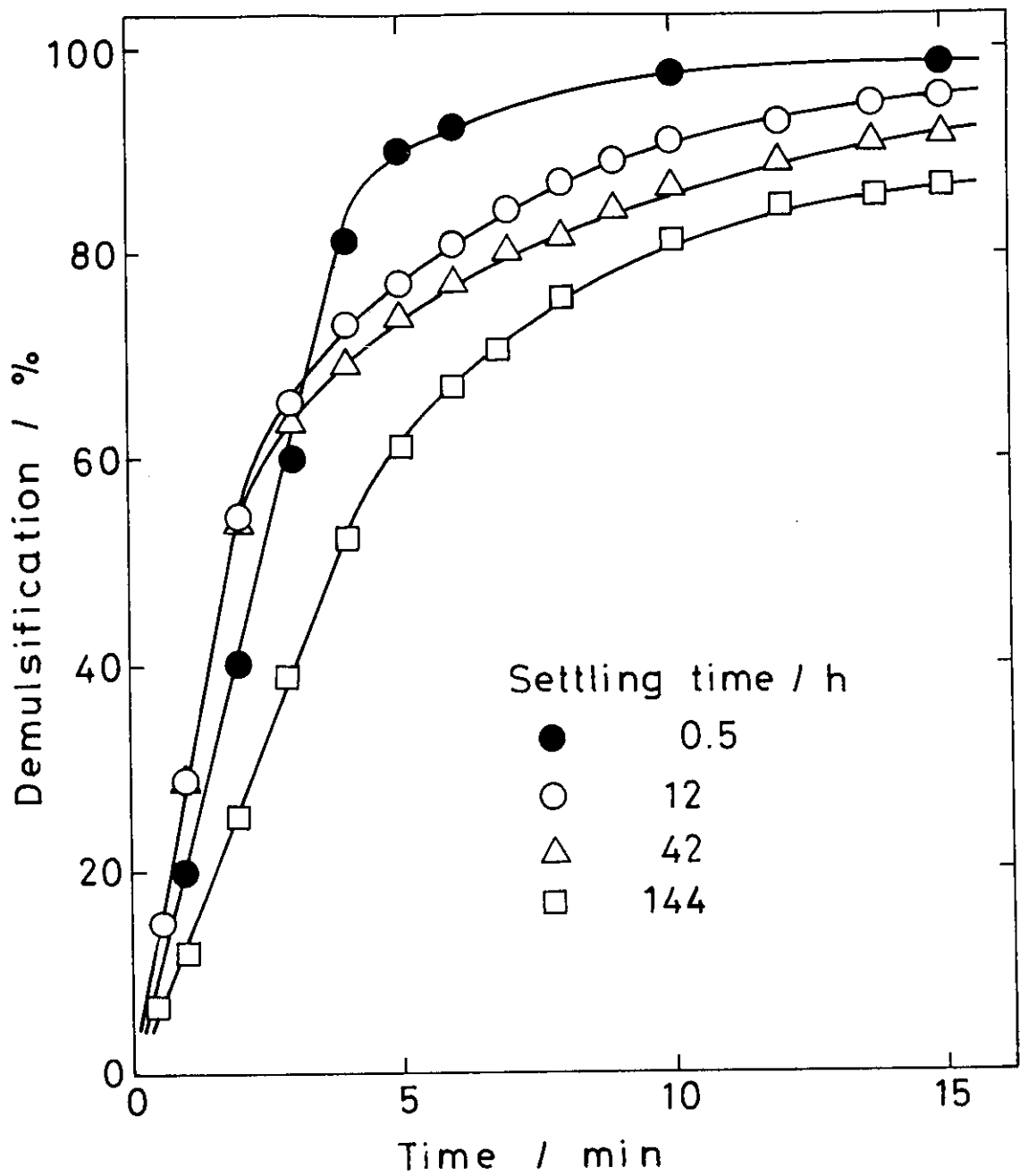


図 3-13 エマルションの解乳化に及ぼす、抽出実験後のエマルションの放置時間の影響

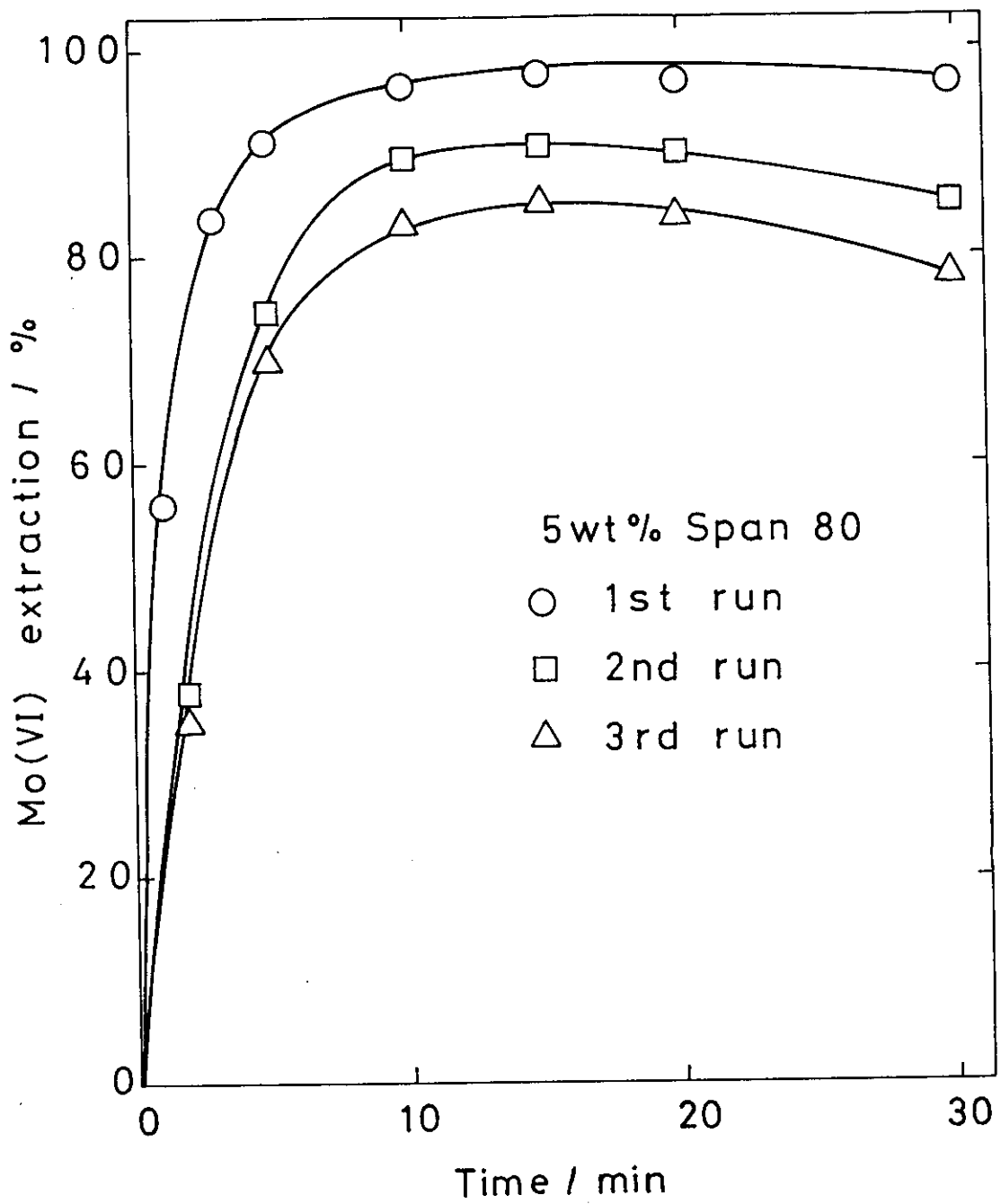


図 3-14 界面活性剤として Span 80 を含む回収有機相を用いて
 作製したエマルジョンによる Mo(VI) の抽出

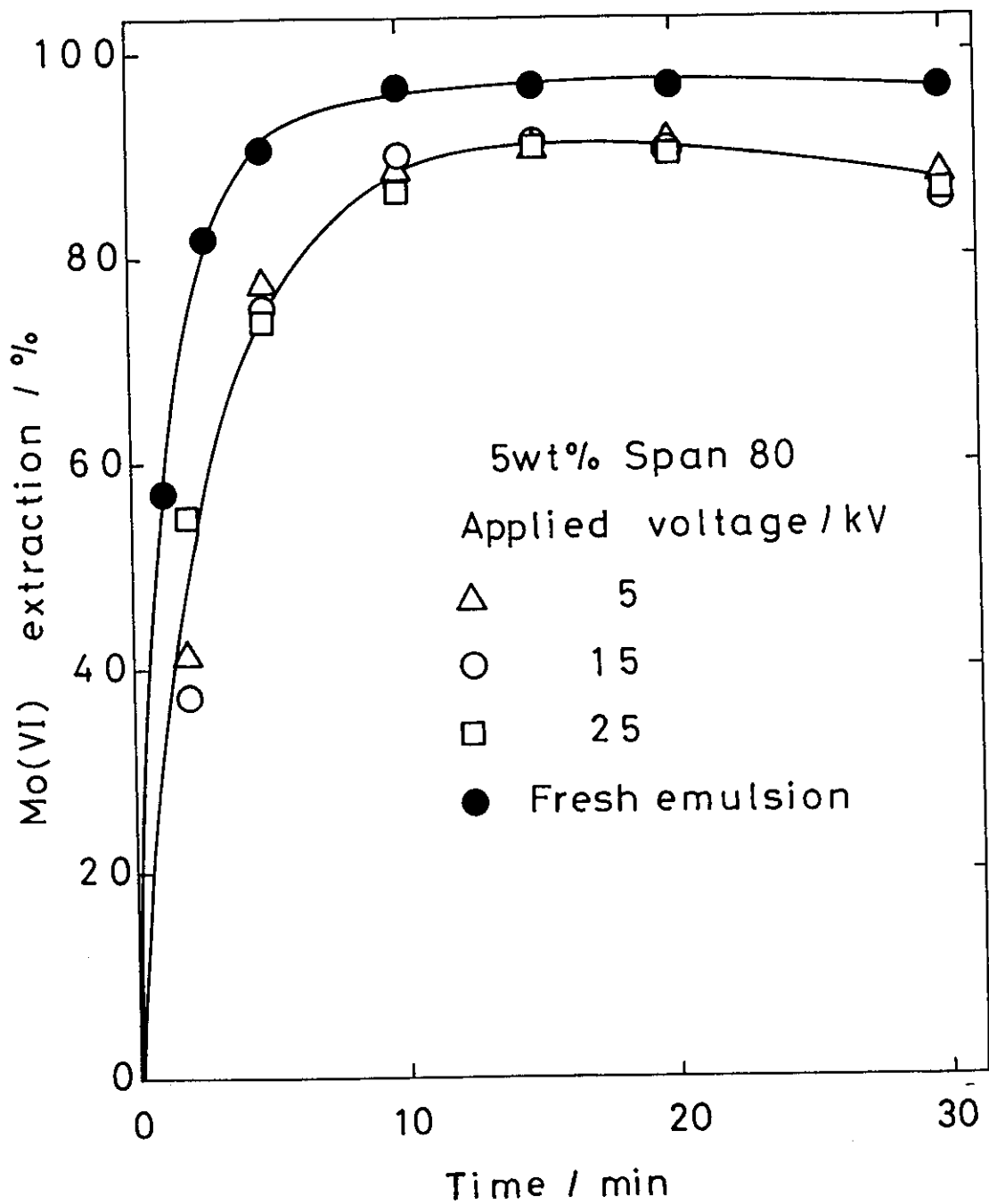


図 3-15 有機相の再利用時の Mo(VI) 抽出に及ぼす解乳化時の印加電圧の影響

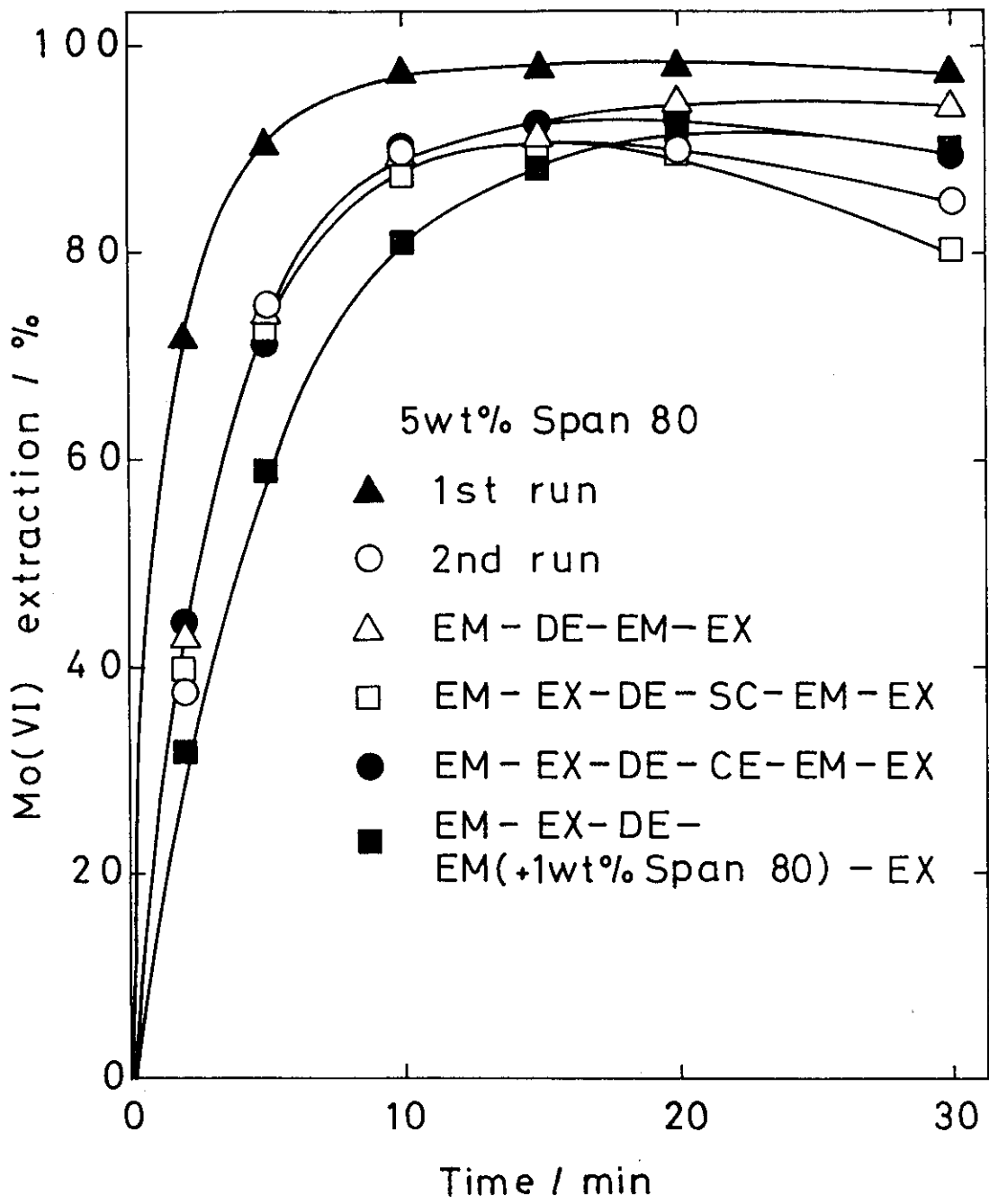


図 3-16 種々の履歴を経た回収有機相を用いて作製した
エマルジョンによる Mo(VI) の抽出

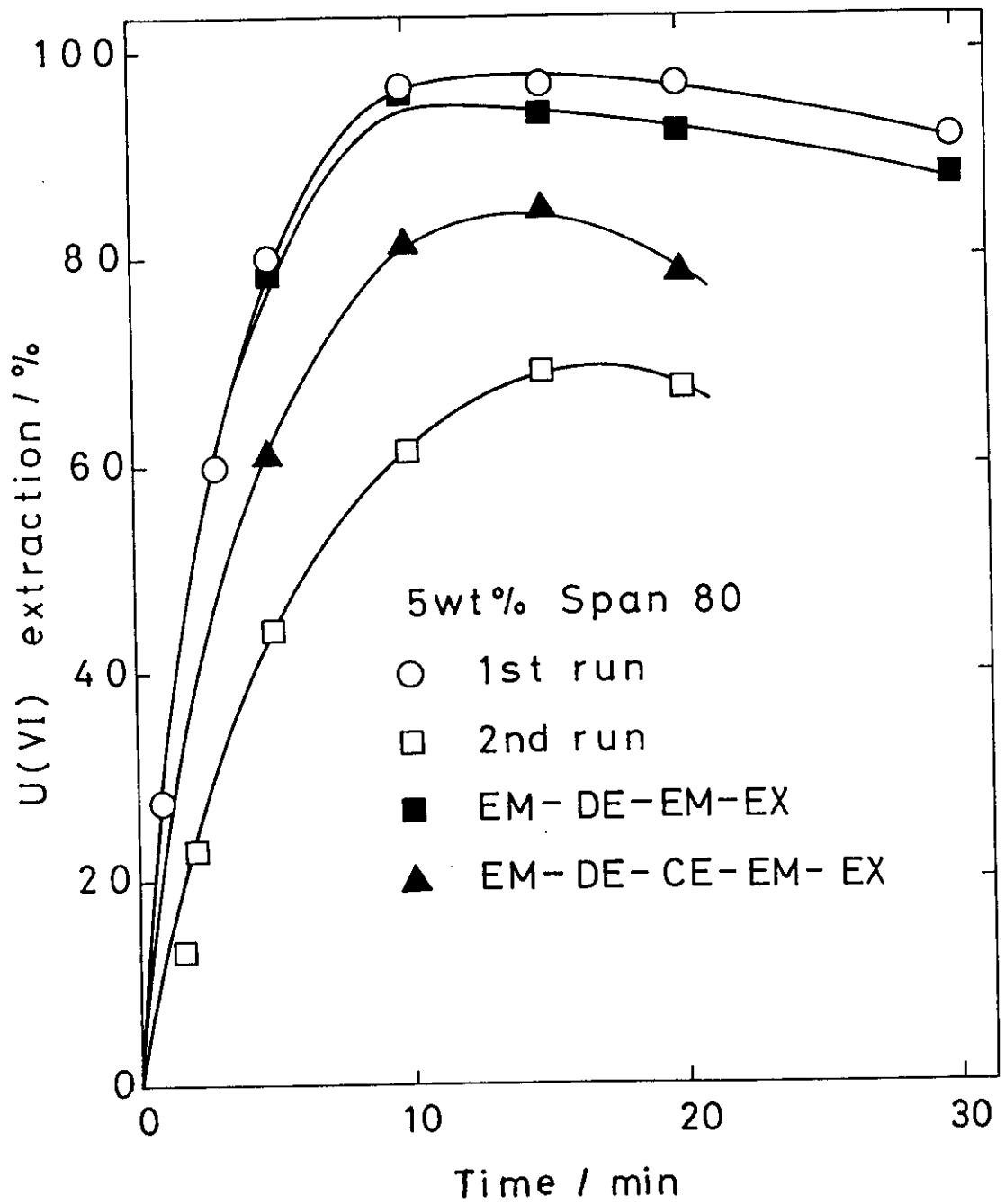


図 3-17 種々の履歴を経た回収有機相を用いて作製したエマルジョンによる U(VI) の抽出

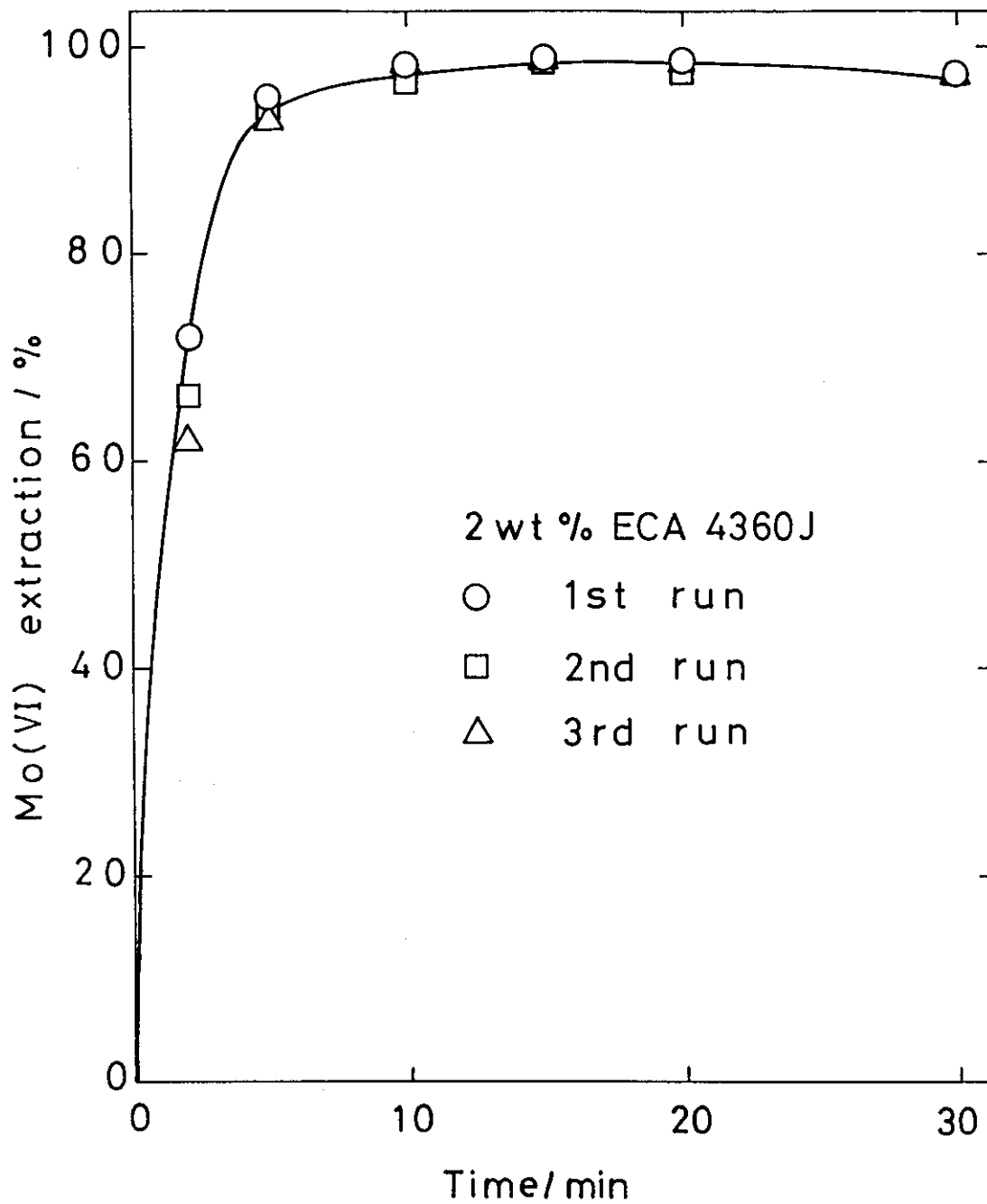


図 3-18 界面活性剤として ECA 4360J を含む回収有機相を用いて作製したエマルジョンによる Mo(VI) の抽出

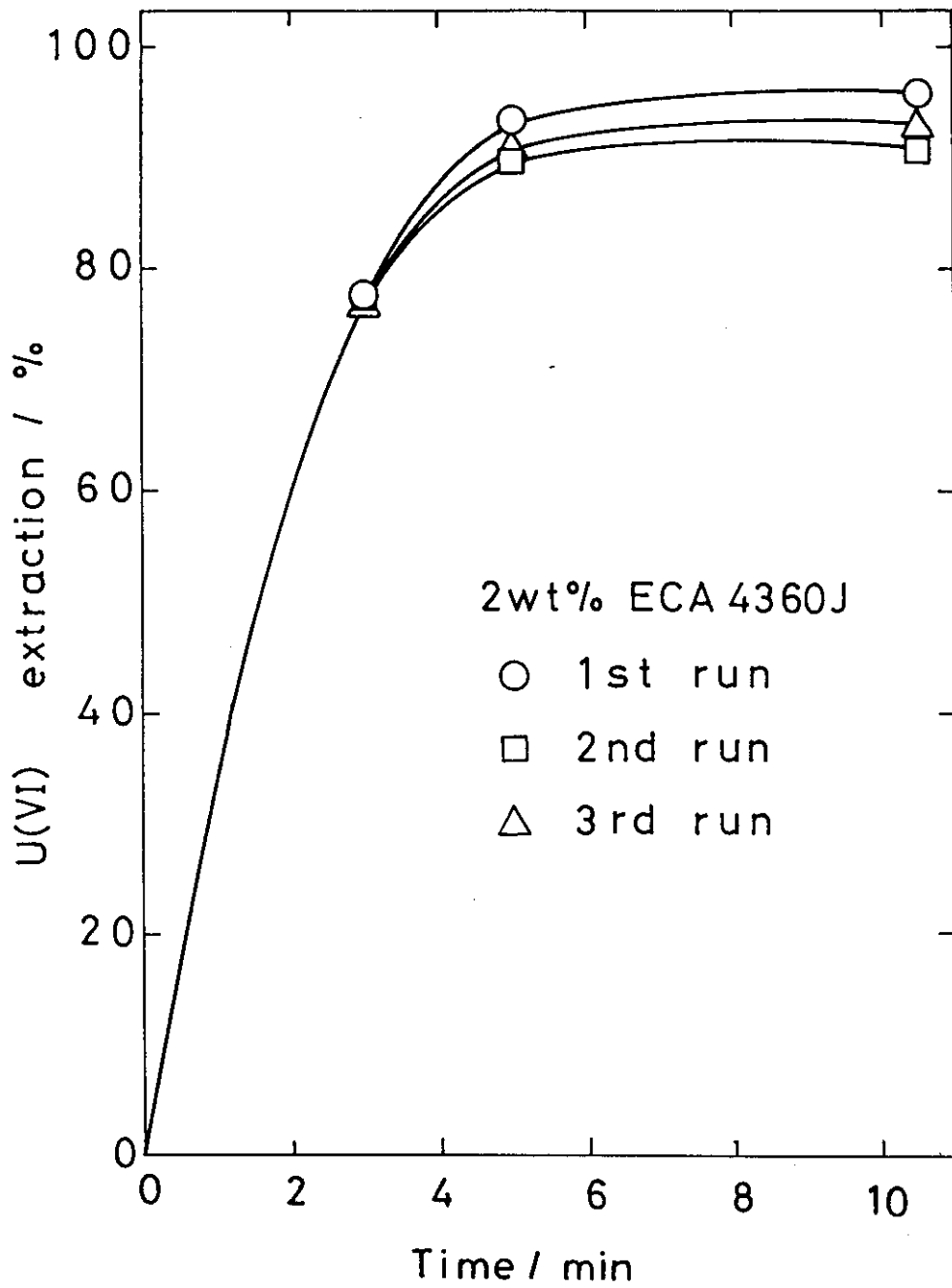


図 3-19 界面活性剤として ECA 4360J を含む回収有機相を用いて作製したエマルジョンによる U(VI) の抽出

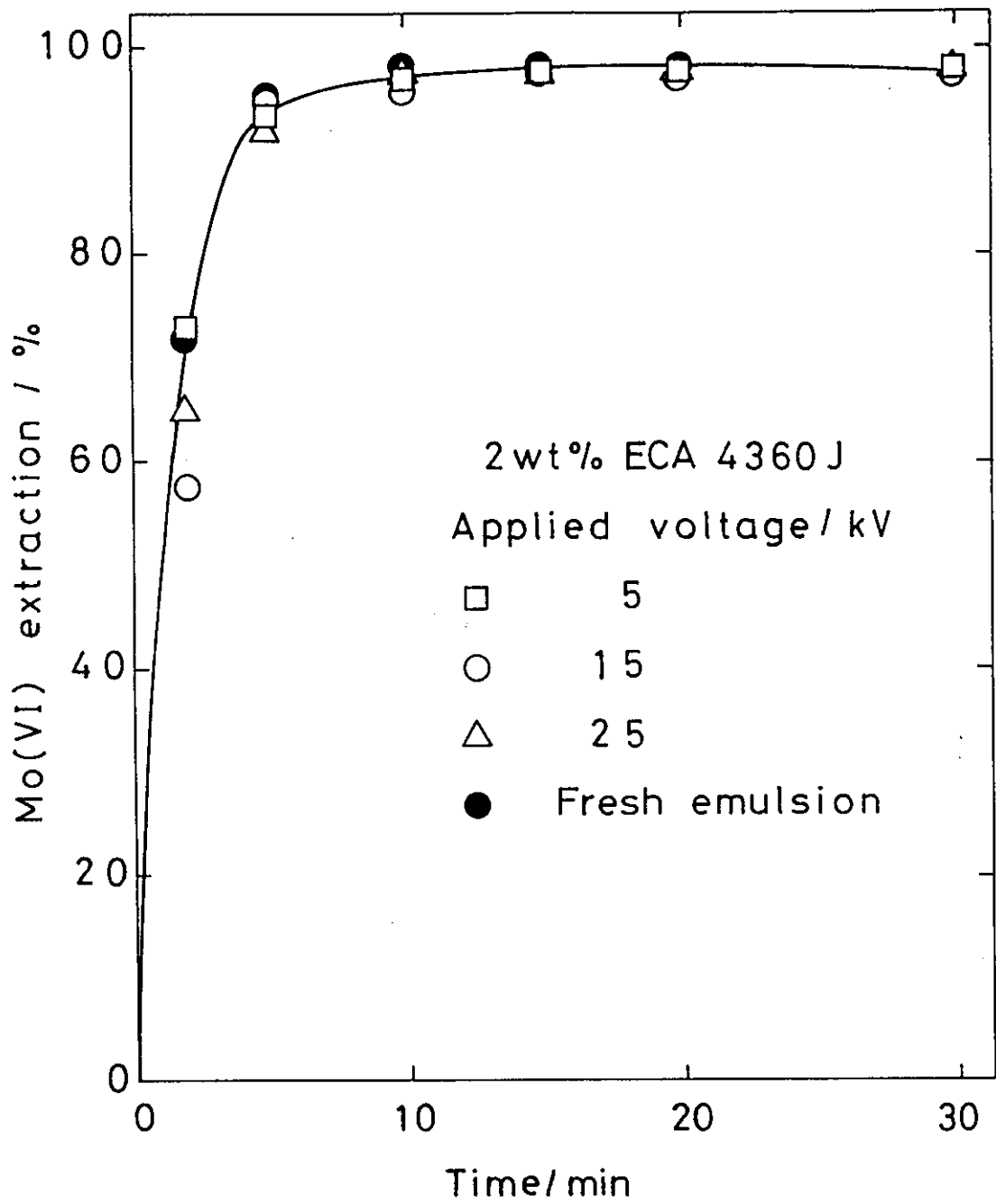


図 3-20 有機相の再利用時の Mo(VI) 抽出に及ぼす解乳化時の印加電圧の影響