

ホスホン酸エステル含浸型液体膜による ウラン(VI)の輸送

中村 重人[®], 大橋 伸一, 秋葉 健一*

(1991年6月18日受理)

2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル (EHPA; HA) による U(VI) の抽出挙動を調べ, U は $\text{UO}_2(\text{HA}_2)_2$ として抽出されることを確認した. この抽出試薬のケロシン溶液をテフロン膜へ含浸させて液体膜とした. U は低い酸性度で液体膜へ抽出され, 膜内を拡散して酸溶液に逆抽出されることにより, 連続的に輸送される. 液体膜へ 1-デカノールを添加すると逆抽出が改善され, 又液体膜の安定性も向上する. U の輸送速度は供給相の pH (2~3) とともに増加し, やがて一定値をとる. 又受容相の酸濃度の変化 (0.1~1 M H_2SO_4 , HNO_3) は輸送速度に影響しない. U は低濃度から高濃度へ上り坂輸送され, 広い U 濃度領域で定量的に濃縮できた.

1 緒 言

液体膜法は, 目的の金属イオンに適した輸送担体により, 金属イオンを濃度こう配に逆らって上り坂輸送できることから, 新しい簡便な分離濃縮法として期待されている. 金属イオンは輸送担体を含む液体膜に抽出され反対側で逆抽出されることにより連続的に輸送される. 輸送担体としては, 目的金属と選択的に反応し, かつ膜の両側で大量の水相と接することから水相への溶解損失の少ない試薬が利用される.

核燃料物質として重要な U は, その製錬や使用済み燃料の再処理などでの分離過程に液体膜輸送法を利用することが考えられており, 高分子量のキレート抽出試薬などの対向輸送担体^{1)~3)}, あるいはアミン⁴⁾や中性配位子⁵⁾⁶⁾などの共輸送担体を用いて, 種々の液性の溶液からの輸送が調べられている. 対向輸送は水素イオンの濃度こう配を駆動力としており, 液-液抽出のデータに基づいて抽出及び逆抽出側の pH を容易に設定でき, 又大幅な水素イオン濃度こう配が利用できるなどの特徴を持っている. 酸性有機リン化合物はアクチノイドなどの硬い金属イオンに適した陽イオン交換型の抽出試薬であり, 対向輸送担体として利用できる. しかし, ジ(2-エチルヘキシル)リン酸 (DEHPA) を用いた場合⁷⁾, 抽出能が大きいため逆抽出が不完全となって定量的な液体膜輸送が困難になる場合があり, 担体の抽出能は必要以上

に大きくないほうが望ましいことが指摘された.

本研究では 2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル (EHPA) を用いて U の抽出挙動を調べ輸送担体への適用を試みた. EHPA の抽出能は DEHPA より幾分小さく, 抽出と逆抽出を同時に行う液体膜輸送の担体として適した試薬であると考えられる. 液-液抽出の結果に基づいてこの EHPA を輸送担体とする含浸型液体膜を用いて U の輸送条件の検討を行った.

2 実 験

2.1 試 薬

2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル (EHPA; 商品名 PC-88A, 大八化学工業所) はケロシンで適宜希釈して使用した. 1-デカノールは 125°C, 10 mmHg で減圧蒸留した. トレーサーとして用いた ^{237}U は東北大学理学部原子核理学研究施設の電子直線加速器を用いて 30~60 MeV の制動ふく射線を U_3O_8 に照射し, $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$ により製造した. U はリン酸トリブチル抽出法により分離精製した⁸⁾.

2.2 U の液体膜輸送

液体膜輸送には二つのポリエチレン容器を用い, 抽出側の溶液を入れた外部容器内に, 下部に疎水性支持膜を装着した逆抽出側容器を浮べた¹⁾. 支持膜として多孔性ポリテトラフルオロエチレン膜 (フロロポア FP045, 住友電工) を用いた. これは平均孔径 0.45 μm , 気孔率

* 東北大学選鉱製錬研究所: 980 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

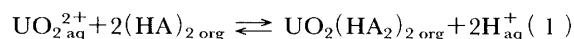
74% 及び厚さ 80 μm であり、膜面積は 26 cm^2 である。この支持膜に EHPA のケロシン溶液を染み込ませて含浸型液体膜 (supported liquid membrane, SLM) とした。

^{237}U を含む 10^{-5} M U 溶液 (供給相とする) はギ酸緩衝液により pH を調整し、逆抽出用の水溶液 (受容相とする) には通常硫酸を用いた。供給相及び受容相溶液を入れた容器全体を 25°C の恒温槽中に入れ、一定速度で振り混ぜる。一定時間ごとにそれぞれの溶液から 2 cm^3 を採取して、NaI(Tl) シンチレーション検出器で ^{237}U の γ 放射能を測定して U の移動を調べた。なお、採取した溶液は放射能測定後再び容器内へ戻した。

3 結果と考察

3.1 U の液-液抽出

U の分配比 (D_{U}) に対する pH の影響を Fig. 1(a) に、又抽出試薬 EHPA の濃度の影響を Fig. 1(b) に示す。EHPA はケロシン中で二量体を形成することから濃度は二量体として表す。なお、抽出平衡に達していることは正及び逆抽出による分配比が一致することにより確認した。 $\log D_{\text{U}}$ は pH 及び $\log[(\text{EHPA})_2]$ の双方に対してこう配 2 で直線的に増加した。従って U の抽出平衡は次式により表される。



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{UO}_2(\text{HA}_2)_2]_{\text{org}}[\text{H}^+]_{\text{aq}}^2}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}[(\text{HA}_2)_2]_{\text{org}}^2} \quad (2)$$

ここで HA は EHPA を示す。抽出定数 K_{ex} は、実験結果より $\log K_{\text{ex}} = 4.0$ が得られた。DEHPA の $\log K_{\text{ex}}$ は

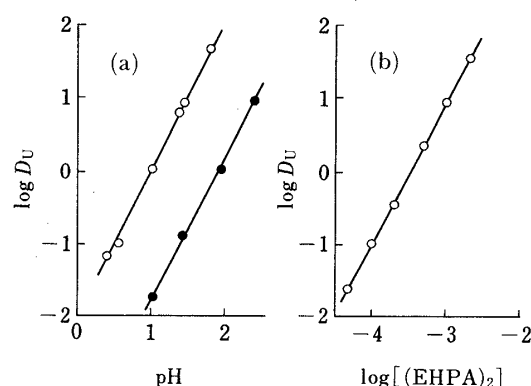


Fig. 1 Variation in the distribution ratio of uranium(VI)

10^{-5} M U in H_2SO_4 or 10^{-2} M formate buffer solutions. (a): (○) 10^{-5} M , (●) 10^{-4} M $(\text{EHPA})_2$ in kerosene; (b): pH 1.40

4.6 (ヘキサン)⁹⁾であり、EHPA のほうが U の抽出能は幾分小さいことを示している。

3.2 U の液体膜輸送

EHPA を含む液体膜を用いて U の輸送を行い、その結果を Fig. 2 に示す。供給相中の U の割合は時間と共に減少し、一方、受容相中の U の割合は時間と共に増加している。EHPA の濃度が 10^{-3} M ($\text{M}=\text{mol dm}^{-3}$) の場合は U は供給相から受容相へ定量的に輸送されている。受容相の体積は供給相の 1/10 であるから、最終的には U は 10 倍に濃縮されたことになる。しかし EHPA が 10^{-2} M では受容相側には 90% が輸送され、更に $3 \times 10^{-2}\text{ M}$ では 60% しか輸送されない。これらの場合、供給相と受容相を合わせた U 量ははじめの供給相中の U 量に対して不足している。輸送実験終了後、放射能測定により U は液体膜及び装置の器壁に残っていることが分かった。これは、試薬濃度が増すと液体膜から受容相への逆抽出が不完全になり U が膜内に残留すること、又振り混ぜ中に少量の有機相が膜からはく離し器壁に付着して U を抽出していることによると考えられる。これを避けるためには担体濃度を高く保ったまま抽出能を低下させることや、膜の安定性を増すことが必要である。

3.3 1-デカノール添加の影響

DEHPA による U の抽出において、長鎖アルコールを添加すると分配比は低下することが示された⁷⁾。本研究では、分子量が大きく支持膜に安定に保持されると考

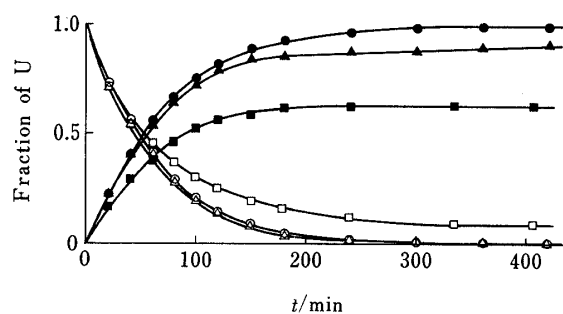


Fig. 2 Transport of uranium across a supported liquid membrane (SLM) containing EHPA

Feed solution: 10^{-5} M U , pH 3.5, 100 cm^3 ; Receiving solution: 1 M H_2SO_4 , 10 cm^3 ; SLM: (○, ●) 10^{-3} M , (△, ▲) 10^{-2} M , (□, ■) $3 \times 10^{-2}\text{ M}$ $(\text{EHPA})_2$ in kerosene. The open and closed symbols refer to the feed and receiving solutions, respectively.

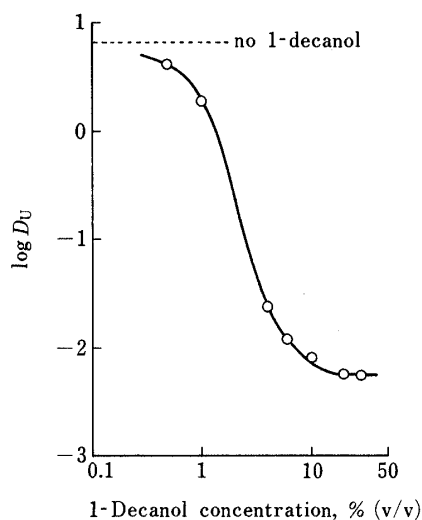
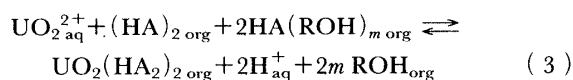


Fig. 3 Effect of the 1-decanol concentration on the distribution ratio
pH 1.40; 10^{-3} M (EHPA)₂

えられる 1-デカノールを添加して, EHPA の抽出能を低下させることを試みた. Fig. 3 に示すように, 1-デカノールを 1% (v/v) 程度共存させると分配比は低下しはじめ, 10% 共存下では EHPA のみの場合に比べて数百分の一に低下する. 従って, 1-デカノールの添加によって分配比を自由に調節することが可能である.

1-デカノールの共存下では EHPA のみの場合に比べて分配比は大幅に低下するが, $\log D_U$ の pH に対するプロットはこう配 2 の直線となった. 一方, $\log D_U$ の $\log[(\text{EHPA})_2]$ に対するプロットはこう配 3 の直線を示した. これらのことから, U の抽出平衡式は次のように考えられる.



ここで, ROH は 1-デカノールを示す. 有機相中で二量体となっている EHPA は, 1-デカノールとの相互作用により一部単量化し, U の分配比も低下すると考えられる.

1-デカノールを添加した液体膜による U の輸送を Fig. 4 に示す. 受容相への逆抽出が改善され, U の定量的な輸送が可能となることが確かめられた. 又, 1-デカノールの添加により, 液体膜はより安定に支持膜に保持されるようになり, 10% の 1-デカノールを加えた系では 8 時間振り混ぜても膜の損傷は認められなかった. これらのことから, 以後は 10% 1-デカノールを添

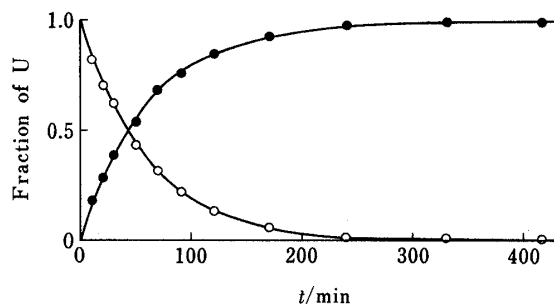


Fig. 4 Transport of uranium across the SLM in the presence of 10% 1-decanol
Feed solution (○): pH 3.4, 100 cm^3 ; Receiving solution (●): 1 M H_2SO_4 , 10 cm^3 ; SLM: 10^{-2} M (EHPA)₂

加した液体膜により U の輸送を行った.

供給相中の U 濃度は時間と共に指数関数的に減少しており次の式で表せる.

$$\ln \frac{[\text{U}]_{t,t}}{[\text{U}]_{t,0}} = -k_{\text{obs}} t \quad (4)$$

ここで $[\text{U}]_{t,0}$ は供給相溶液の初期 U 濃度, $[\text{U}]_{t,t}$ は時間 t 後の U 濃度である. 供給相中の U 濃度の減少に対して受容相側の増加の時間的ずれは小さいので, 以後, U の輸送速度の尺度として $k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$, 見掛けの輸送速度定数, を用いた.

3・4 振り混ぜ速度の影響

k_{obs} に対する振り混ぜ速度の影響を Fig. 5 に示す. 60 spm (spm = strokes min^{-1}) 以下では k_{obs} はほとんど変わらないが, それ以上では振り混ぜ速度に対して $\log k_{\text{obs}}$ が直線的に増加し, 振り混ぜ装置の最大速度である

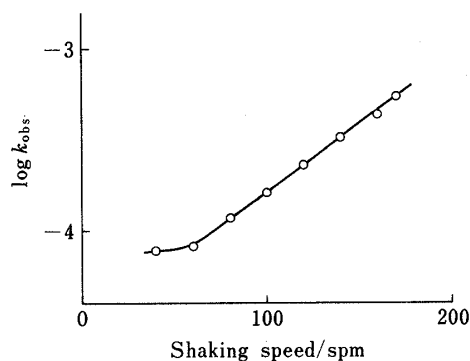


Fig. 5 Effect of the shaking speed on k_{obs}
Feed solution: pH 3.4; Receiving solution: 1 M H_2SO_4 ; SLM: 10^{-3} M (EHPA)₂, 10% 1-decanol

170 spm でも輸送速度は増加する傾向を示した. 170 spm では 1~2 時間で支持膜から有機相がはく離すること, 又振り混ぜ速度が大きいと供給相及び受容相溶液が容器内に飛び散ることから, 実験に支障がなく, かつ比較的大きな輸送速度が得られる 120 spm で実験を行った.

3・5 供給相 pH の影響

受容相を 1 M 硫酸溶液として, 供給相の pH を変えて U の液体膜輸送を調べ, 得られた $\log k_{\text{obs}}$ の pH に対するプロットを Fig. 6 に示す. pH の増加とともに k_{obs} は増加し, pH 3.3 以上で一定値となる.

希薄溶液からの金属イオンの輸送において, その素過程として, (a) 供給相バルク-液体膜間の境界層 (不かくはん層) 中の拡散, (b) 輸送担体による液体膜への抽出, (c) 液体膜中の拡散, (d) 反対側での逆抽出, (e) 受容相側境界層中の拡散が考えられる. Danesi ら¹⁰⁾が述べているように, 受容相側の逆抽出条件が十分である場合には, (a), (b) 及び (c) の過程を考慮すればよく, 又 U の抽出反応は十分速く抽出平衡が成立していると考えられるので, U の流束 J_U は次式で表される.

$$J_U = \frac{[U]_{f,t}}{\frac{\delta_a}{D_a} + \frac{\delta_o}{D_o D_U}} \quad (5)$$

ここで, δ_a , δ_o は境界層及び液体膜の厚さ, D_a , D_o は境界層及び液体膜中での U 化学種の拡散係数である. k_{obs} は式 (4) の両辺を t で微分することにより J_U と関係づけられる.

$$k_{\text{obs}} = -\frac{d[U]_{f,t}}{dt} \times \frac{1}{[U]_{f,t}} = \frac{J_U S}{V_f} \times \frac{1}{[U]_{f,t}}$$

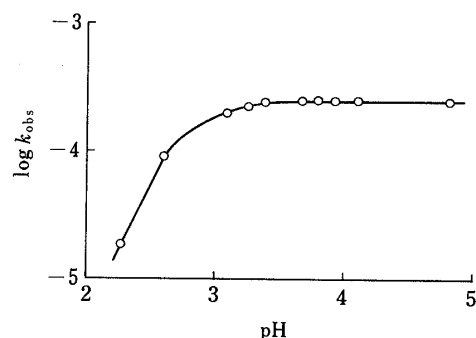


Fig. 6 Effect of the pH of the feed solution on k_{obs}
Receiving solution: 1 M H_2SO_4 ; SLM: 10^{-3} M (EHPA)₂, 10% 1-decanol

$$= \frac{1}{\frac{\delta_a}{D_a} + \frac{\delta_o}{D_o D_U}} \times \frac{S}{V_f} \quad (6)$$

ここで V_f は供給相溶液の体積, S は液体膜の表面積である. 供給相溶液-液体膜間での分配比 D_U は液-液抽出挙動の検討から水相中の水素イオン濃度に対して -2 次の関係を持つ. 従って, 低 pH 領域では D_U は小さく, k_{obs} は $\{(D_o D_U)/\delta_o\} (S/V_f)$ と近似され, 液体膜内の錯体の拡散が律速過程で $\log k_{\text{obs}}$ は pH に対してこう配 2 の直線関係となる. 同様に, 高 pH 領域では k_{obs} は $(D_a/\delta_a) \times (S/V_f)$ と近似され, 境界層中の拡散が律速過程で k_{obs} は一定値となる. 又この領域では振り混ぜを速くすると δ_a が小さくなるため k_{obs} は増加するものと考えられ, 振り混ぜ速度の影響の結果はこれを反映している.

3・6 受容相の酸濃度の影響

受容相溶液に硫酸又は硝酸溶液を用いて, その酸濃度を変化させた場合の U の k_{obs} 及び受容相への回収率を Table 1 に示す.

硫酸濃度が 10^{-2} M より低い場合には, 供給相と受容相の水素イオン濃度の差が小さいため輸送速度も低く定量的な輸送は困難である. 硫酸濃度 0.1~1 M の領域では供給相側の減少に対してほぼ対称に受容相側が増加し, U は膜内に滞留することなく定量的に輸送される. 又この領域では供給相の減少曲線はほぼ一致しており, k_{obs} は一定となる. 硫酸濃度が 2 M 以上の場合に

Table 1 Effect of the acid concentration of the receiving solution on the transport of uranium

	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	Recovery, %
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_r$ 0.001 M	1.3×10^{-4}	70(at 6h)
0.01	2.3×10^{-4}	99
0.1	2.3×10^{-4}	99
0.3	2.4×10^{-4}	99
1	2.3×10^{-4}	99
2	2.0×10^{-4}	42
$[\text{HNO}_3]_r$ 0.001	1.3×10^{-4}	38(at 7h)
0.01	1.9×10^{-4}	95
0.1	2.3×10^{-4}	99
0.3	2.6×10^{-4}	99
1	2.0×10^{-4}	97
2	1.6×10^{-4}	37

Feed solution: pH 3.4, 100 cm³; Receiving solution: 10 cm³; SLM: 10^{-3} M (EHPA)₂, 10% 1-decanol

は受容相側には U は一部しか逆抽出されない。硫酸濃度の高い領域での液-液抽出における U の分配比は十分低い値を示しており受容相側への逆抽出が遅い理由は不明である。

一方, 受容相に硝酸溶液を用いた場合, 0.1~1 M の領域では硫酸の場合と同様に k_{obs} は大きく 97% 以上の回収率が得られた。2 M 以上では k_{obs} , 回収率共に大幅に低下している。これは受容相中の硝酸濃度が高いため液体膜を通して供給相側に硝酸が輸送され, 供給相の pH が低下したことが原因である。なお, 硫酸溶液を用いた場合には供給相の pH の低下は認められなかった。

3・7 初期 U 濃度の影響

定量的な U の輸送が可能な系, すなわち, 供給相を pH 3.4, 受容相を 0.1 M 硫酸として, 供給相の初期 U 濃度を 10^{-6} ~ 10^{-3} M の範囲にわたって変化させ, 液体膜を通過する U の初期流束 $J_{\text{U},0}$ ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) への影響を調べた。 $J_{\text{U},0}$ は次式により求めた。

$$J_{\text{U},0} = \left[\frac{d[\text{U}]_{\text{f},t}}{dt} \right]_{t=0} \frac{V_{\text{f}}}{S} \quad (7)$$

初期 U 濃度に対する $J_{\text{U},0}$ のプロットを Fig. 7 に示す。U の流束は低濃度領域では初期 U 濃度に比例して増加し, やがて一定値となる。 $\log J_{\text{U},0}$ が一定値となる領域では液体膜内の試薬がすべて輸送に費やされるため液体膜中での錯体の拡散が律速となっている。この流束は輸送担体濃度を高くすることにより大きくすることが可能と考えられ, 本研究のように 1-デカノールを添加することにより液体膜の抽出力を自由に制御できる系は担体濃度を増すことも可能で, 高濃度の U の輸送にも有用なものであろう。なお, U の初期濃度が高いときにも最終的には定量的輸送が可能であった。

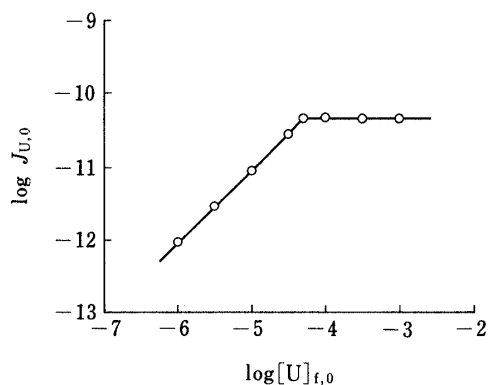


Fig. 7 Effect of the uranium concentration on $J_{\text{U},0}$
Feed solution: pH 3.4; Receiving solution: 0.1 M H_2SO_4 ; SLM: 10^{-3} M (EHPA)₂, 10% 1-decanol

文 献

- 1) K. Akiba, T. Kanno: *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 831 (1983).
- 2) K. Akiba, H. Hashimoto: *Talanta*, **32**, 824 (1985).
- 3) 秋葉健一, 大橋弘三郎: 分析化学, **36**, 707 (1987).
- 4) W. C. Babcock, R. W. Baker, E. D. LaChapelle, K. L. Smith: *J. Memb. Sci.*, **7**, 71 (1980).
- 5) M. A. Chaudry, N. U. Islam, D. Mohammad: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **109**, 11 (1987).
- 6) K. Akiba, H. Hashimoto: *Anal. Sci.*, **2**, 541 (1986).
- 7) 秋葉健一, 高橋敏彦, 菅野卓治: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **40**, 11 (1984).
- 8) K. Akiba, N. Suzuki, H. Asano, T. Kanno: *J. Radioanal. Chem.*, **7**, 203 (1971).
- 9) C. F. Baes, Jr., R. A. Zingaro, C. F. Coleman: *J. Phys. Chem.*, **62**, 129 (1958).
- 10) P. R. Danesi, E. P. Horwitz, G. F. Vandegrift, R. Chiarizia: *Sep. Sci. Technol.*, **16**, 201 (1981); P. R. Danesi, E. P. Horwitz, P. G. Rickert: *J. Phys. Chem.*, **87**, 4708 (1983).



Transport of uranium(VI) through a liquid membrane impregnated with phosphonic acid ester. Shigeto NAKAMURA, Shinichi OHASHI and Kenichi AKIBA (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980)

The extraction behavior of U(VI) by 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (EHPA; HA) was investigated; the extracted species was found to be $\text{UO}_2(\text{HA})_2$. This extractant was employed as a mobile carrier for U transport across a supported liquid membrane (SLM) consisting of EHPA in kerosene impregnated into a microporous polytetrafluoroethylene sheet. Uranium was transported from a feed solution into a sulfuric acid solution (receiving solution) by a large concentration gradient of hydrogen ions be-

tween both sides of the SLM. Quantitative stripping became impossible with increasing EHPA concentrations. The addition of 1-decanol to the membrane solution improved the U stripping and contributed further to stabilize the EHPA-membranes without any leaching loss into the aqueous phases. The apparent rate constant of U transport (k_{obs}) was evaluated from $\ln([U]_{f,t}/[U]_{f,0}) = -k_{\text{obs}}t$. The values of k_{obs} varied linearly with pH of the feed solution, and then reached a plateau. The acidity (0.1~1 M) of the receiving solution had little effect on k_{obs} . Uranium in a relatively wide concentration region was quantitatively transported through SLM and concentrated into acidic receiving solutions.

(Received June 18, 1991)

Keyword phrases

2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as a mobile carrier; uranium transport across a supported liquid membrane; improvement of stripping by the addition of 1-decanol; quantitative transport in wide concentration region of uranium.
