

# LIX 63 担持多孔質樹脂による低濃度ウランの回収

秋 葉 健 一\* 橋 本 裕 之\* 西 山 浩 一\*\*  
本 田 裕\*\*\* 長谷川 伸 一\*\*\*

Recovery of Uranium from Waste Solutions by Macroporous Resin Loaded with LIX 63. By Kenichi AKIBA, Hiroyuki HASHIMOTO, Koichi NISHIYAMA, Yutaka HONDA and Shinichi HASEGAWA.

Extraction of uranium by 5,8-diethyl-7-hydroxy-6-dodecanone oxime (LIX 63) has been studied from waste solutions containing high concentrations of ammonium fluoride and ammonia.

Uranium was efficiently sorbed on a macroporous resin Amberlite XAD-4 loaded with LIX 63, and the sorbed uranium was eluted with dilute acid solutions. The sorption capacity increased linearly with increasing concentration of loaded LIX 63.

More than 99% of the uranium at low concentrations was recovered by sorption on a column of loaded resin from the synthetic waste solutions, and a 95% recovery was attained from the waste solution in the conversion process. (Received Nov. 7, 1986)

**Keywords:** extraction, LIX 63, XAD resin, loaded resin, sorption of uranium, sorption capacity, desorption, recovery of uranium, waste solution.

## 1. 緒 言

原子力施設の排水中に含まれる核種の濃度は、可能な限り低減化することが望まれている。ウラン燃料の製造に際しても、六フッ化ウランから重ウラン酸アンモニウム (ADU) への湿式転換プロセスにおいて、高濃度のアンモニアおよびフッ化アンモニウムを含む廃液が発生する<sup>1)</sup>。この転換プロセス廃液に含まれるウランは凝集沈殿法などにより除かれるが、ろ液には低濃度のウランが含まれており、さらにイオン交換樹脂によりウランを除去したのち、アンモニアおよびフッ素イオンを回収し施設外へ排出される<sup>2),3)</sup>。

排水中のウラン濃度をさらに低くするには、プロセスの早い段階でウランを回収することが望まれ、そのためには高濃度の塩が共存するアンモニア溶液からウランを選択的に捕集することが必要となる。

ウランの回収には種々の方法が用いられており、イオン交換法やキレート樹脂法では吸着したウランの溶離に比較的高い濃度の酸やアルカリ溶液等を必要とし、繰り返し使用における樹脂の劣化等の問題がある<sup>2),3)</sup>。溶媒抽出法はプロセスが複雑となり大容量の廃液処理には適さない。液体膜法は少量の試薬でウランの回収が出来、抽出と逆抽出を同時に行える等の利点はあるが技術的にはまだ確立していない<sup>4)</sup>。

選鉱製錬研究所報告 第990号 日本原子力学会 昭和61年年会にて発表

\*東北大学選鉱製錬研究所

\*\*東北大学工学部 (現日本電池株式会社)

\*\*\*三菱原子燃料株式会社

- 1) 特許公報, 昭48—38320.
- 2) 公開特許公報, 昭56—92499.
- 3) 公開特許公報, 昭54—87622.
- 4) Akiba, K.; Hashimoto, H.: *Talanta*, **32** (1985), 824.

一方, キレート試薬を疎水性多孔質樹脂 (Macroporous resin あるいは Macroreticular resin, 以下 MR 樹脂と略す) に含浸することにより試薬担持樹脂が得られる<sup>5)~7)</sup>. これはキレート試薬により金属イオンに対する選択性を持たせることが出来, 操作も簡便なことから大量の溶液の処理にも好都合となる. そのため希薄溶液からの極低濃度の金属の捕集や濃縮に用いられている<sup>8)~10)</sup>. ウランとの錯生成に適した試薬を用いれば, 選択的にウランを捕集出来, 樹脂の繰り返し使用も可能になると考えられる.

本研究では高濃度の塩を含む廃液中のウランを回収するための基礎検討を行なった. LIX 63 を用いて液-液抽出平衡により高濃度のフッ化アンモニウム-アンモニア溶液からのウランの抽出の検討を行った. LIX 63 担持 MR 樹脂を用いて, バッチ法ならびにカラム法によるウランの吸着および脱着挙動を調べ, 高塩濃度下の微量のウランの回収を試みた. さらに転換プロセス実廃液からのウランの回収を試み, その有用性を見いだした.

## 2. 実 験

### 2. 1 試 薬

抽出試薬 5, 8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシム (LIX 63) はヘンケル日本より購入し, ケロシン溶液として使用した.

トレーサーとして用いた <sup>237</sup>U は東北大学核理研の LINAC の制動放射により, <sup>238</sup>U ( $\gamma, n$ ) <sup>237</sup>U 反応で製造し, TBP 抽出法により分離精製した<sup>11)</sup>.

### 2. 2 試薬担持樹脂の調製

抽出試薬を担持させる MR 樹脂 Amberlite XAD-4 (Rohm & Haas) は 2M ( $M = \text{mol dm}^{-3}$ ) 硝酸および 0.1M 水酸化ナトリウムで洗浄後, 中性になるまで水洗し, アセトン洗浄後減圧ろ過した. 25°C で 24 時間風乾し, 塩化カルシウムデシケータ内に保存した. この MR 樹脂に LIX 63 ケロシン溶液を 1 時間含浸した後, 樹脂をろ紙に取り余分の試薬溶液を除き, 25°C で 10 時間風乾した.

### 2. 3 ウラン溶液

低 pH 領域では必要に応じて 0.01M ギ酸緩衝液および酢酸緩衝液で pH を調整した. 転換プロセス廃液を想定した 1M フッ化アンモニウムおよび 1.2M アンモニアを含む合成廃液および転換プロセスからの実廃液も使用した. 各々の溶液を <sup>237</sup>U でスパイクし, 通常ウランの初濃度を  $10^{-5} \text{M}$  とした.

### 2. 4 液-液抽出

LIX 63 のケロシン溶液と等容のウラン水溶液を 1 時間振とう後, 両相の <sup>237</sup>U の放射能をウェル型 NaI(Tl) シンチレーションカウンターで測定してウランの分配比 ( $D_U$ ) を求めた.

### 2. 5 バッチ吸着試験

通常 0.1M の LIX 63 を 0.4g MR 樹脂に含浸させた担持樹脂とウラン溶液 40ml をポリプロピレン容器に入れ, サークルシェーカーにより 100rpm で 6 時間振とうした. 平衡後の溶液の <sup>237</sup>U の放射能を測定してウランの吸着率を求めた.

- 5) Flett, D. S. : Chem. Ind., **6** (1977), 641.
- 6) Warshawsky, A. : *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Vol. 8 edited by Marinsky, J. A. ; Marcus, Y., Marcel Dekker (1981), 229.
- 7) 渡利一夫, 今井靖子, 柴田貞夫, 三浦正敏 : 原子力誌, **26** (1984), 384.
- 8) Parrish, J. R. : Anal. Chem., **49** (1977), 1189.
- 9) King, J. N. ; Fritz, J. S. : Anal. Chem., **57** (1985), 1016.
- 10) Sakai, Y. ; Mori, N. : Talanta **33** (1986), 161.
- 11) Akiba, K. ; Suzuki, N. ; Asano, H. ; Kanno, T. : J. Radioanal. Chem., **2** (1971), 203

$$\text{吸着率(\%)} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

$A_0$  および  $A_f$  は初期および平衡後のウランの放射能の計数値である。ウランを吸着した担持樹脂は、水洗により樹脂に付着したウラン溶液を除き風乾した後、硝酸と振りまぜてウランの脱着を行った。

$$\text{脱着率(\%)} = \frac{A_d}{A_d + A_r} \times 100 \quad (2)$$

$A_d$  は脱着液の全計数値および  $A_r$  は脱着後の樹脂の全計数値である。

### 2. 6 カラム試験

内径 8mm のカラムに 2.0g の試薬担持樹脂を充填する (高さ約 10cm)。担持樹脂の比重が水よりも小さいので、カラム上部にガラスフィルターをつけ樹脂の浮上を防いだ。定量ポンプでウラン溶液をカラムの下部から給液し、流出液をフラクションコレクターにより分取し、その放射能測定により流出液と初期溶液とのウランの濃度比 ( $C/C_0$ ) を求め breakthrough curve を得た。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 ウランの液-液抽出

抽出試薬を MR 樹脂に安定に保持させるためには、試薬の水相への溶解損失の少ないことが望まれる。また本研究で対象とするアンモニア等を大量に含む溶液からウランを抽出するためには、高い pH でも安定な試薬でなければならない。

LIX 63 はウランの抽出試薬として優れており、しかもその高い分配定数 ( $K_{DR} = 6 \times 10^3$ ; ケロシン/水)<sup>12)</sup> および低い酸解離定数 ( $K_a = 5 \times 10^{-13}$ )<sup>13)</sup> から、広い pH 領域においてウランの抽出に適用出来ると考えられる。Fig.1 にはフッ化アンモニウム濃度を一定に保ち、アンモニア濃度を变化させた場合の分配比の変化を示す。アンモニアの低濃度では分配比は低下し、1M 以上ではアンモニア濃度に無関係に分配比はほぼ一定になる。図中に平衡 pH 値を示してあり pH9.4-10.4 での分配比の変化はわずかである。一方、アンモニア濃度を 1.2M と一定に保ち、フッ化アンモニウム濃度を増加させると、Fig.2 に示すようにフッ化アンモニウム濃度の増加につれ分配比は急激に減少する。なお、図中に示すようにフッ化アンモニウム添加による pH 変化は小さい。これらのことから、ウランはフッ化物アニオンとして存在し、抽出平衡は (3) 式と予想される。

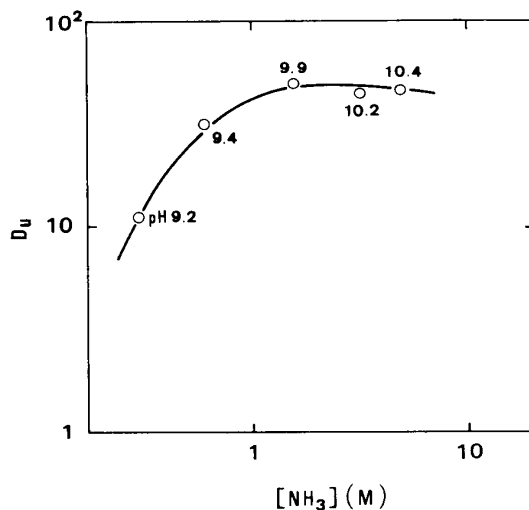
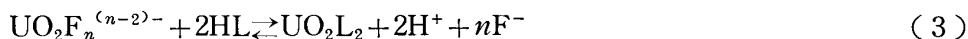


Fig.1 Effect of ammonia concentrations on the distribution ratio of uranium. 0.05M LIX 63 in kerosene; 1M NH<sub>4</sub>F.



ここで HL は LIX 63 を示す。転換プロセス廃液に想定される 1M フッ化アンモニウム-1.2M ア

12) Akiba, K.; Kanno, T.: Solvent Extr. Ion Exch., 1 (1983), 729.

13) Kojima, T.; Miyauchi, T.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 21 (1982), 220.

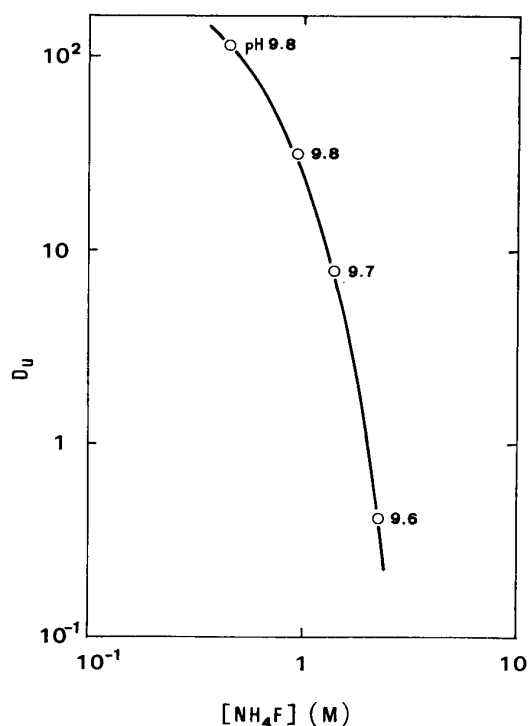


Fig. 2 Effect of ammonium fluoride concentrations on the distribution ratio of uranium.  
0.05M LIX 63; 1.2M NH<sub>3</sub>.

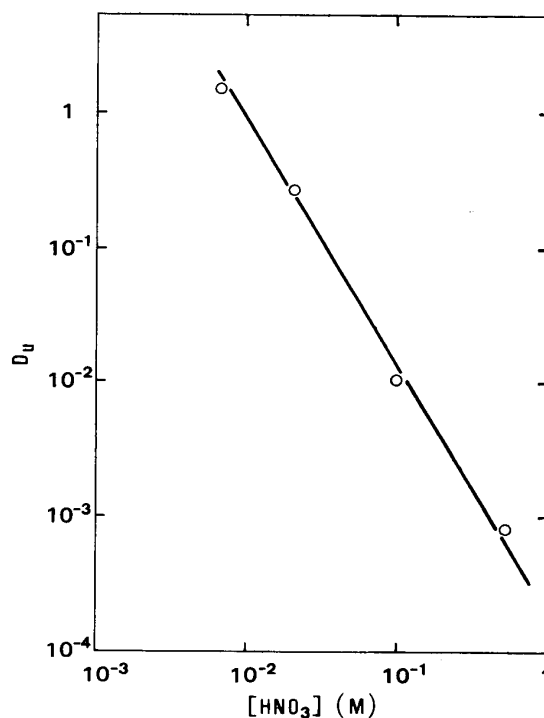


Fig. 3 Back extraction of uranium.  
0.1M LIX 63.

ンモニアにおけるウランの分配比は約40となり、高塩濃度でもウランの抽出が可能である。

LIX 63により有機相に抽出されたウランの硝酸溶液への逆抽出の結果を Fig. 3 に示す。硝酸濃度の増加につれ分配比は直線的に減少し、その傾きは  $-2$  となる。ウランの逆抽出は (4) 式で表すことができる。



Fig. 3 において、0.1M 硝酸で分配比は  $10^{-2}$  となりウランは低い酸濃度で逆抽出できる。

### 3. 2 試薬担持 MR 樹脂へのウランの吸着

キレート抽出試薬 LIX 63 は高濃度のアンモニアフッ素イオンの共存下においてもウランを抽出でき、この試薬を MR 樹脂に担持すれば、より簡便な操作で廃液からのウランの回収に利用可能と考えられる。また抽出されたウランは薄い酸で容易に逆抽出可能であり、試薬担持樹脂からのウランの脱着も困難ではないと考えられる。試薬担持 MR 樹脂の基本的特性を調べ、ウランの吸着および脱着挙動をバッチ試験により調べた。

#### 3. 2. 1 MR 樹脂の選択

キレート抽出試薬の保持担体として数種類の MR 樹脂を用いてウランの吸着率を調べた。無極性の担体として Amberlite XAD-2 および 4, 中間極性の担体として XAD-7 および 8 を用いて予備的にウランの吸着を調べ、その結果を Table 1 に示す。0.01M 酢酸緩衝液からはいずれの樹脂でも容易にウランが吸着出来る。合成廃液からは XAD-4 を担体として用いたとき最もよくウランを吸着する。このことから XAD-4 を担体として選択し、以後の実験に使用した。XAD-4 の吸着率が高いのは比表面積がこれらの樹脂中で最大であることが寄与していると考えられる。いずれの場合も 0.1M 硝酸によりウランは定量的に脱着出来た。なお、類似のスチレン-DVB 重合体である HP シリーズポーラス樹脂 (三菱化成) HP10, 20, 30, 40 および 50 についても同様

Table 1 Sorption of uranium on macroporous resins  
Amberlite XAD loaded with LIX 63.

MR resin	Sorption (%)			
	Acetate buff. soln (pH4.7)		Synthetic waste solution	
	Blank	0.1M LIX 63	Blank	0.1M LIX 63
XAD-2	14	97		51
XAD-4	50	99	2	85
XAD-7	30	98	2	15
XAD-8	12	96		33

uranium solution 40ml; XAD 0.4g.

に吸着および脱着挙動を調べたが、XAD-4 に優る吸脱着挙動は認められなかった。

### 3. 2. 2 ウランの吸着

pH による吸着率の変化を知るため、LIX 63 担持樹脂をギ酸緩衝液で pH を調整した  $10^{-5}$ M ウラン溶液と振とうし、バッチ法によりウランの吸着率を求め、その結果を Fig. 4 に示す。pH 4.5 以上ではウランはほぼ 100% 吸着され、pH 1.5 以下にすれば脱着が可能である。

LIX 63 を担持した樹脂の安定性を知るため、吸着および脱着の繰り返しを試みた。担持樹脂とウランを含む 0.01M 酢酸緩衝液 (pH 4.7) とを振とうしてウランを吸着させた後、0.1M 硝酸でウランを脱着し、ろ過風乾した。この樹脂を再び新しいウラン溶液と振とうし、その繰り返しによるウランの吸着率の変化を調べた。繰り返し使用する毎に吸着率はわずかに低下するが、その割合は小さく 5 回の繰り返しでも吸着率は 99% から 95% に低下するにすぎない。もし適宜 LIX 63 を再含浸すれば吸着率の大幅な低下なしに樹脂の繰り返し使用が可能と考えられる。なお、MR 樹脂自体の変化は認められなかった。

振とう温度を 15°C、25°C および 43°C と変えて、0.01M 酢酸緩衝液 (pH 4.7) から試薬担持樹脂へのウランの吸着率を求めた。いずれの温度でも吸着率は 99% 前後となり、吸着率への温度の影響は少ない。

一方、合成廃液からの担持樹脂へのウランの吸着率は 90% に達するのに対し、実廃液では吸着率は約 50% に低下した。この際、一度ウランを吸着平衡させた水相を再度新しい担持樹脂と平衡させると、さらにウランが吸着されることが認められ、吸着されるウランの化学種には問題がないと考えられる。

合成廃液の容積 ( $V$  ml) と MR 樹脂量 ( $m$  g) の比  $V/m$  を変えて吸着率の変化を調べ、その結果を Fig. 5 に示す。 $V/m$  の増大、すなわち樹脂の単位重量当りの溶液の容積が増大するにつれて吸着率は減少している。

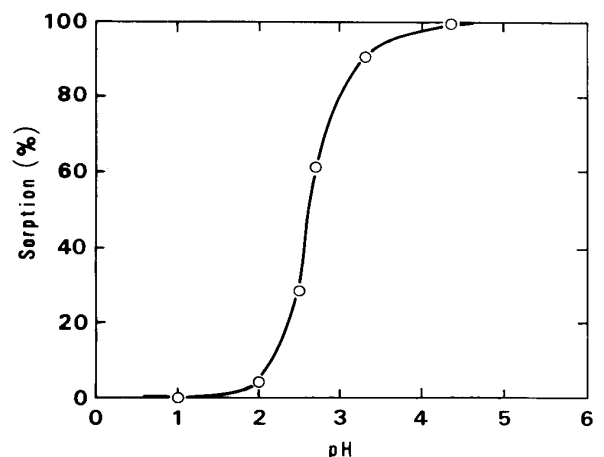


Fig. 4 Effect of pH on sorption of uranium on Amberlite XAD-4 loaded with 0.1M LIX 63.  
XAD-4 0.4g;  $10^{-2}$ M formate buffer solution 40ml.

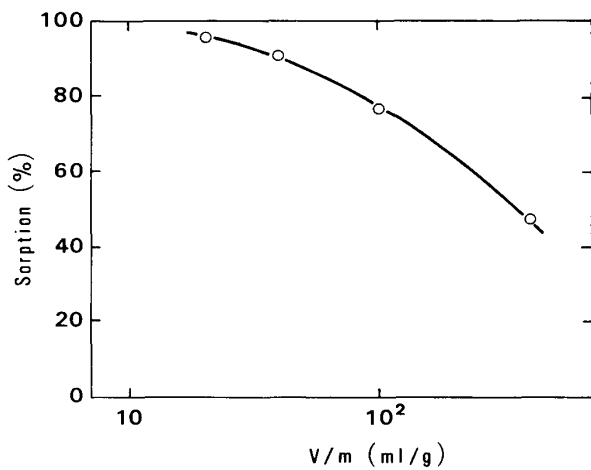


Fig. 5 Effect of  $V/m$  on sorption of uranium from the synthetic waste solution.  
0.1M LIX 63/XAD-4; 1M  $\text{NH}_4\text{F}$ -1.2M  $\text{NH}_3$ .

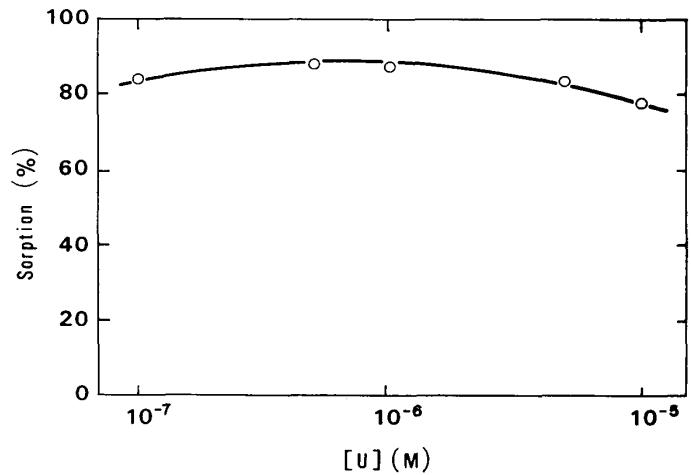


Fig. 6 Effect of uranium concentrations on sorption of uranium.  
0.1M LIX 63/XAD-4; 1M  $\text{NH}_4\text{F}$ -1.2M  $\text{NH}_3$ .

希薄溶液からのウランの回収の可能性を知るため、合成廃液中のウラン濃度を変えて吸着率に対する影響を調べ、その結果を Fig. 6 に示す。ウラン濃度が  $10^{-5}\text{M}$  を越えるとわずかに吸着率が低下するが、 $10^{-6}\text{M}$  以下のウラン濃度領域ではほとんど一定となり、低濃度ウランの回収が可能であることを示している。

### 3. 3 カラム吸着試験

ウラン溶液と担持 MR 樹脂の比  $V/m$  が 100 のバッチ試験においては、酢酸緩衝液からはウランは定量的に捕集出来るものの、合成廃液および実廃液での吸着率はそれぞれ90%および50%に低下している。ウランの回収率を高めるためにはバッチ吸着を繰り返す多段化、あるいは樹脂量を増やしカラムとする方法が考えられる。ここでは LIX 63 担持樹脂をカラムにした場合の特性について調べ、これをもとにウランの回収率の向上を図った。

#### 3. 3. 1 カラム吸着特性

試薬担持樹脂カラムによるウランの回収のため、酢酸緩衝液を用いて交換容量等のカラム特性を調べた。所定濃度の LIX 63 を担持させた MR 樹脂をカラムに詰め、ウラン溶液を SV 2 で通

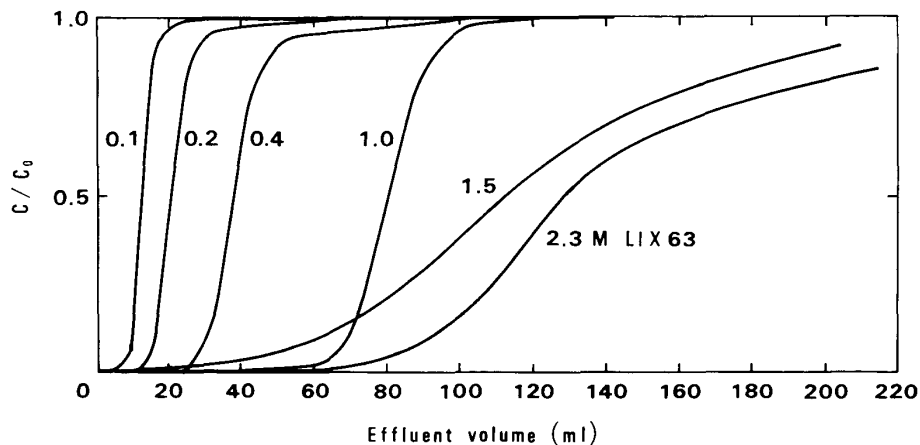


Fig. 7 Breakthrough curves for uranium sorption on XAD-4 loaded with various amounts of LIX 63.  
LIX 63/XAD-4 (0.5g);  $10^{-2}\text{M}$  acetate buffer solution (pH4.7);  $2 \times 10^{-3}\text{M}$  U; SV 2.

液して得られた breakthrough curve を Fig.7 に示す. LIX 63 が 1M 以下では立ち上がりの急な breakthrough curve が得られ, LIX 63 濃度が増すにつれてウランの漏出点も大きくなる. しかし LIX 63 濃度が 1.5M 以上では立ち上がりが緩くなり, 吸着帯も広くなることが認められた. これは含浸したクロシン溶液の粘性が高くなり, 交換速度が低下するためと考えられる. またウランの吸着が進むにつれウラニルイオンによる樹脂の着色が認められた. breakthrough curve を得た後, 樹脂の放射能測定からウランの吸着容量 (mmol/g) を求め, LIX 63 濃度との関係を Fig.8 に示す. LIX 63 濃度 1M 以下では (5) 式に示すように吸着容量は LIX 63 濃度に比例して増加している.

$$\begin{aligned} \text{吸着容量 (mmol/g)} = \\ 0.26 \times [\text{LIX 63}] + 0.02 \quad (5) \end{aligned}$$

LIX 63 の高濃度領域での負のずれは, Fig.7 の breakthrough curve に見られるように, 飽和に達していないためと考えられる. 通常のイオン交換樹脂やキレート樹脂の交換容量は数 mmol/g であるのと比べて, LIX 63 担持樹脂の交換容量は低い値を示している. したがって, この担持樹脂は低濃度の金属イオンの捕集には有効であるが, 高濃度の金属イオンの回収には適していないといえる.

### 3. 3. 2 脱 着

ウランの回収に樹脂を繰り返し使用するためには, 吸着されたウランは容易に脱着されなければならない. バッチ法による担持樹脂からの 0.1M 硝酸によるウランの脱着を Fig.9 に示す. LIX 63 濃度が 0.4M まではウランの吸着率は99%を示す. LIX 63 濃度が 1M 以上では脱着率の低下が認められる. なお, 2.3M の LIX 63 濃度でも 0.1M 硝酸を用いた2回の操作で脱着率は約96%となった. イオン交換樹脂やキレート樹脂では金属イオンの脱着のために, 強い酸やアルカリ溶液を必要としたり脱着が不十分であることが多いが, LIX 63 担持樹脂では薄い酸により容易に脱着可能であることがわかる. なお, ウランを吸着した樹脂カラムへ薄い酸 (0.1M 硝酸) を通液することによっても脱着は可能であり, 0.1M LIX 63 担持樹脂で99%の脱着率が得られた.

### 3. 3. 3 カラム法によるウランの回収

廃液中の低濃度ウランの回収のため, 2g の担持樹脂を詰めたカラムに,  $10^{-5}$ M ウランを含む各種の廃液を SV 2 で通液した. カラムの流出液の放射能を測定してウランの吸着挙動を調べた.

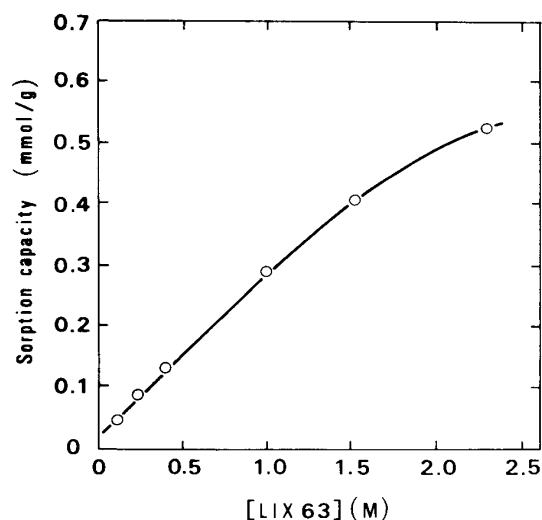


Fig. 8 Correlation between the sorption capacity of uranium and the concentration of LIX 63.

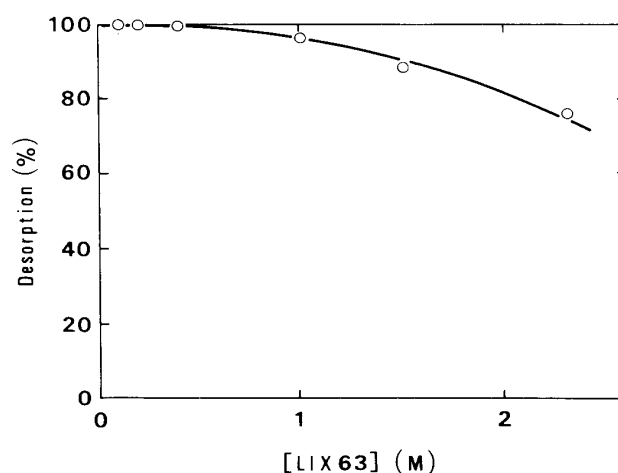


Fig. 9 Desorption of uranium with 0.1M HNO<sub>3</sub> from XAD-4 loaded with LIX 63.

0.01M 酢酸緩衝液中のウランはほぼ定量的に樹脂カラムに吸着され、流出液 100ml までの実験領域では、ウランの流出は1%以下であった。また中性のポンド廃液の場合も99%以上のウランが吸着されることがわかった。合成廃液の場合は Fig. 10 に破線で示すように、初期のみ5%程度のウランの流出が認められるが、次第に1%以下となり99%のウランは樹脂へ捕集される (Fig. 10)。実廃液の場合は Fig. 10 に実線で示すように、初期に10%をこえるウランの流出が認められ、次第に流出液中のウラン濃度は低下し、97%のウランは樹脂へ吸着されることがわかる。

一方、実廃液からのウランの除去に当たっては、できるだけ通液速度を上げることが望まれる。カラムの通液速度を変えてウランの回収を試み、その結果を Fig. 11 に示す。すなわち、通液の初期にのみ通液速度を下げることにより流出液のウラン濃度は5%以下となり、以後次第に通液速度を増しても流出液中のウラン濃度は増加せず約5%の一定値を示す。

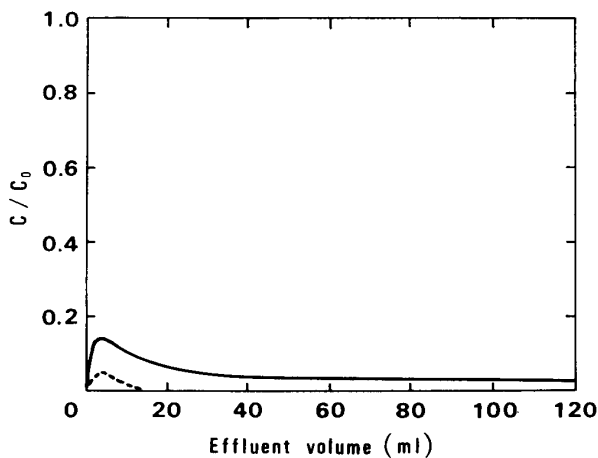


Fig. 10 Recovery of uranium from waste solutions in column modes. 0.1M LIX 63/XAD-4 (2g);  $10^{-5}$ M  $U^5$ ; SV 2; broken line: synthetic waste solution; solid line: waste solution in conversion process.

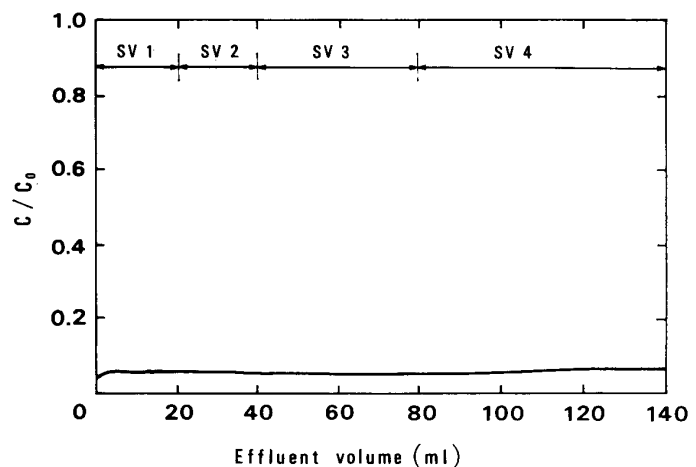


Fig. 11 Effect of flow rate on the recovery of uranium from the waste solution in conversion process. 1.0M LIX 63/XAD-4 (2g);  $10^{-5}$ M  $U$ .

このように高い濃度のフッ化アンモニウムとアンモニアを含む実廃液から低濃度ウランが回収出来、転換プロセス廃液のウラン濃度を一桁下げることが可能となった。さらに大型カラムを用い、操作条件を変化させることにより、ウランの回収率の向上も可能になると考えられる。

#### 4. 結 言

抽出試薬 LIX 63 は有機相—水相間の分配比が高く、高い pH 領域で高濃度のフッ化アンモニウムを含む溶液からウランを抽出することが出来る。

LIX 63 は多孔質 MR 樹脂 XAD-4 に安定に担持出来、担持樹脂のウランの吸着容量は LIX 63 濃度に比例して増大する。バッチ吸着により酢酸緩衝液や中性の塩濃度の低い排水からウランは定量的に回収出来た。しかしフッ化アンモニウム—アンモニアを含む合成廃液からの回収率は約 90%、実廃液からは 50% に低下した。

一方、カラム法により酢酸緩衝液および合成廃液から約 99% のウランが回収出来た。プロセス実廃液の場合は、通液初期にウランの回収率が 90% 以下に低下することが認められた。通液の初期にその速度を低くとり、次第に速度を増すことにより、実廃液からでも約 95% のウランの回収が可能となった。樹脂に吸着したウランは薄い硝酸により脱着出来、担持樹脂は容易に再生繰り返し使用出来る。