

LIX 63 担持ポリウレタンフォームによるウランの捕集

秋葉 健一* 橋本 裕之* 長谷川伸一**

Collection of Uranium by Polyurethane Foam Loaded with LIX 63. By Kenichi AKIBA, Hiroyuki HASHIMOTO and Shinichi HASEGAWA.

Recovery of uranium(VI) from dilute solutions by the use of the open-cell polyurethane foam (PUF) loaded with 5,8-diethyl-7-hydroxy-6-dodecanone oxime (LIX 63) has been investigated. Above pH 4.5 more than 99% of the uranium in the solutions was sorbed onto the LIX 63 loaded PUF. The sorbed uranium was recovered from the PUF with dilute acid solutions, and the loaded PUF could be repeatedly used in a batch or column method. The sorption of uranium was accelerated by squeezing the PUF and by increasing temperature.

The sorption capacity for uranium increases linearly with an increase in LIX 63 loading the PUF. Quantitative collection of uranium over a relatively wide range of concentrations can be achieved, provided that the PUF contains an excess of LIX 63. (Received June 5, 1987)

Keywords: collection of uranium, polyurethane foam, LIX 63, sorption, desorption, sorption capacity.

1. 緒 言

原子燃料を取り扱う施設においては、工程からの廃液や多種類の除染廃液などを生じ、これらに含まれるウランの濃度を可能な限り低く抑えることが要求される。そのため種々の物質が共存する廃液から選択的に低濃度のウランを回収する方法の確立が望まれている。以前よりイオン交換樹脂法やキレート樹脂法によるウランの回収が試みられており、操作も簡便で大量の廃液処理にも適している。しかし、樹脂に吸着したウランの脱着が容易でなく、樹脂の再生使用に支障があり、高価な樹脂の廃棄物が増すという問題もある。

著者らは先に溶媒抽出法における選択性や希薄溶液への適用性に加えて、樹脂による操作の簡便さを生かす方法として、抽出試薬を多孔質樹脂(MR樹脂)に担持させることを試みた。これにより高濃度の塩が共存する廃液からウランは効率的に捕集できた。また、吸着されたウランは薄い酸により容易に脱着回収できることを見だし、樹脂の繰り返し使用が可能であることを示した¹⁾。しかし、MR樹脂はイオン交換樹脂同様高価であり、また吸着および脱着に時間がかかるなどの問題もある。MR樹脂に代わるより安価で使いやすい保持体があれば実用には好都合となる。

最近、内部表面積が大きく物理化学的に安定な性質を持つポリウレタンフォーム(PUF)が吸着体として注目され、微量元素の捕集や濃縮に利用されている^{2)~6)}。酸化トリオクチルホスフィ

選鉱製錬研究所報告 第998号 日本原子力学会昭和62年年会にて発表

*東北大学選鉱製錬研究所

**三菱原子燃料株式会社

1) 秋葉健一, 橋本裕之, 西山浩一, 本田 裕, 長谷川伸一: 選研彙, **42** (1986), 231.

2) Braun, T.; Navratil, J.D.; Farag, A.B.: *Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science*, (1985), CRC Press, Inc.

3) 渡利一夫, 今井靖子, 柴田貞夫, 三浦正敏: 原子力誌, **26** (1984), 384.

4) Jones, L.; Nel, I.; Koch, K.R.: *Anal. Chim. Acta*, **182** (1986), 61.

5) Al-Bazi, S.J.; Chow, A.: *Talanta*, **30** (1983), 487.

6) Caletka, R.; Hausbeck, R.; Krivan, V.: *Talanta*, **33** (1986), 219.

ン (TOPO) を担持させた PUF を用いてウランの分離回収も試みられている^{7),8)}.

本研究では PUF を保持体として選び、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) を担持させて、ウランの吸着および脱着特性について調べ、希薄溶液からのウランの捕集について基礎的検討を行った。

2. 実 験

2.1 ポリウレタンフォーム (PUF)

オープンセル高級ポリエステル系ポリウレタンフォーム (大黒工業) を 1 M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) 硝酸で洗浄後、pH 5 以上になるまで水洗を繰り返しアセトン洗浄をして絞り、減圧下 50~60°C で乾燥し、ポリエチレン容器に密栓保存した。PUF を球状あるいは柱状にカットしその重量を測定し、球状のものはバッチ吸着実験に、また、柱状のものはカラム吸着実験に使用した。乾燥 PUF の見かけの密度は 0.03 g/cm^3 であった。

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溶液 (LIX 63, ヘンケル) を適宜ベンゼンで希釈した。これに PUF を浸し PUF を圧縮して空気を追い出して LIX 63 溶液を含浸させた。PUF を絞り余分の試薬溶液を除いた後、減圧下 50~60°C で乾燥しベンゼンを蒸発させた。

2.2 バッチ法によるウランの吸着

LINAC の制動放射線を利用して $^{238}\text{U} (\gamma, n) ^{237}\text{U}$ 反応で製造した ^{237}U をトレーサーとして用いた。 10^{-5}M U を含む 10^{-2}M ギ酸あるいは酢酸緩衝液 40 ml に LIX 63 担持 PUF* を入れる。初め 3~4 回 PUF を圧縮して空気を追い出し充分水溶液を吸わせ、通常その後は圧縮せず 25°C で 100 rpm で回転振とうした。

一日振とう後、溶液の一定容量をとり ^{237}U の γ -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 PUF への吸着率を求めた。

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

ここで A_0 および A_f は初期および PUF と振とう後の溶液の放射能計数値である。ウランを吸着した PUF を水洗して付着したウラン溶液を除いた後、0.1 M 硝酸と振り混ぜてウランを脱着した。

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

ここで A_d は脱着後の脱着液の全放射能および A_r は PUF 中に残留した全放射能である。

2.3 カラム法によるウランの吸着

カラム径よりもわずかに太目の柱状にカットした PUF に LIX 63 を担持させた後、内径 8 mm のカラムに充填し、定量ポンプによりウラン溶液を SV 2.7 で通液した。流出液をフラクションコレクターで分取して、放射能測定により流出液と初期溶液のウラン濃度の比 (C/C_0) を求め、breakthrough curve を作成した。

*LIX 63 を担持する前の PUF の乾燥重量は 0.1 g である。

7) Pearson, S.; Bowen, H. J. M.: J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, **96** (1985), 499.

8) Krkisch, J.; Steffan, I.: Solvent Extr. Ion Exch., **1** (1983), 607.

3. 結果と考察

3.1 LIX 63 担持 PUF へのウランの吸着

LIX 63 はウランの抽出試薬として優れており⁹⁾, LIX 63 を担持させた MR 樹脂はウランの捕集に有効であることを前報で明らかにした¹⁾. PUF を保持体として用いた場合のウランの捕集を知るため, 0.1 M LIX 63 担持 PUF への pH 変化によるウランの吸着率の変化を調べ, その結果を Fig.1 に示す. ウラン溶液の pH は硝酸または

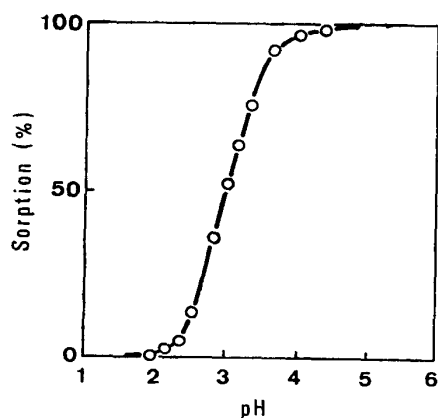


Fig. 1 Effect of pH on the sorption of uranium(VI) on PUF loaded with LIX 63. 0.1 M LIX 63/0.1 g PUF; 10^{-5} M U in HNO_3 or formate buffer solution, 40 ml; 24 h; 25 °C.

10⁻² M ギ酸緩衝液により調節した. pH の増大とともにウランの PUF への吸着率は増加し, pH 4.5 以上ではウランは定量的に PUF へ捕集される. また, pH 2 以下では吸着率は 1% 以下となり, 薄い酸によりウランの脱着が可能であると考えられる. なお, 試薬を担持させない PUF のみによるウランの吸着率は pH 4.7 で 1.2% となり, LIX 63 担持 PUF への吸着に比べて無視できる. Fig.1 のウランの吸着率の pH 依存性は MR 樹脂を保持体とした場合と類似している¹⁾.

3.2 LIX 63 濃度の影響

PUF に担持させる LIX 63 濃度を 0.1 M から 1.0 M まで変化させて希薄溶液からのウランの吸着を調べた結果を Table 1 に示す. 99% 以上の吸着率を示し, ウランはほぼ定量的に捕集できる. また, PUF に吸着

されたウランは 0.1 M 硝酸により脱着回収できることが確かめられた.

0.1 M LIX 63 担持 PUF を用いてウランの吸着と脱着を繰り返した場合, 吸着率は 3 回目までは 98% を維持し, 4 回目で 95% に低下した. この際 LIX 63 を再含浸すると初期の吸着率に回復する. なお, いずれの場合も 0.1 M 硝酸により 99% 以上脱着され, 脱着には問題がない. このように試薬担持 PUF の繰り返し使用が可能であることが確認された.

Table 1 Sorption and desorption of uranium.

LIX 63 M	Sorption* %	Desorption** %
0.1	99.9	99.9
0.2	99.2	99.6
0.4	99.1	99.8
0.6	99.4	99.7
1.0	99.6	99.0

*LIX 63/0.1 g PUF; 10^{-5} M U in 10^{-2} M acetate buffer (pH 4.7), 40 ml

**0.1 M HNO_3 , 40 ml

Fig. 2 にはウラン溶液の容量 (V ml) と PUF 量 (m g) との比 (V/m) の吸着率への影響を示す. PUF に対してウラン溶液の容量が増す程ウランの吸着率は低下する. LIX 63 濃度が 1 M の場合に比べて 0.1 M の薄い濃度の方の低下が著しい. これは PUF に担持した LIX 63 がウランに対して不足するためと考えられる. V/m が大きすぎると吸着率が低下し, また, V/m が小さすぎると PUF

の体積が大きくなり溶液と十分に接触できないので, 通常 $V/m=400$ ml/g で実験を行った.

3.3 吸着速度

10~40°C の各温度でウランの吸着率の時間変化を調べ, その結果を Fig. 3 に示す. 吸着率が 50% に達するのに要する時間は 10°C で 25 分であるのに対し, 25°C で 10 分, 30°C で 6 分, 40°C

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

で4分と短縮され、温度が高い程平衡に達する時間も短い。通常は25°Cで一日振とうして吸着率を求めた。また、0.1 M 硝酸による脱着は吸着に比べて速く、温度が高い程脱着も速い。なお、PUFを圧縮すると、PUF内部の水相が外部に拡散するため吸着は促進され、圧縮間隔が短い程吸着速度は増す。たとえば、Fig. 4 に示すように、25°Cで圧縮なしの場合100分で吸着率は約90%に達するのに対し10分毎の圧縮を行うと約30分で90%に達する。脱着の場合も同様で、圧縮によりウランを脱着した高濃度のウラン溶液が外部に拡散し脱着液のウラン濃度が増す。このようにPUFを保持体として用いた場合は圧縮操作の繰り返しにより、吸着および脱着速度の改善を図ることができる。なお、圧縮操作を行ってもLIX 63担持PUFからの試薬の脱離は無視できる。

3. 4 ウラン濃度の影響

LIX 63担持PUFによりウランを捕集するには、広い濃度範囲に適用できることが望ましい。特に、共沈等によりある程度高い濃度のウランを除いた後のプロセスとして、低濃度溶液からの捕集が望まれる。ウラン濃度を 10^{-6} Mから 10^{-2} Mまで変化させて、ウランのPUFへの吸着を調べて、その結果をFig. 5に示す。

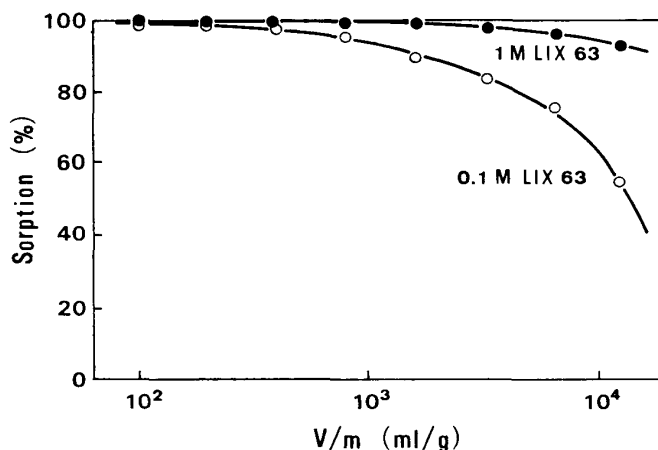


Fig. 2 Effect of V/m ratio on the sorption of uranium. 10^{-5} M U in 10^{-2} M acetate buffer solution, pH 4.7.

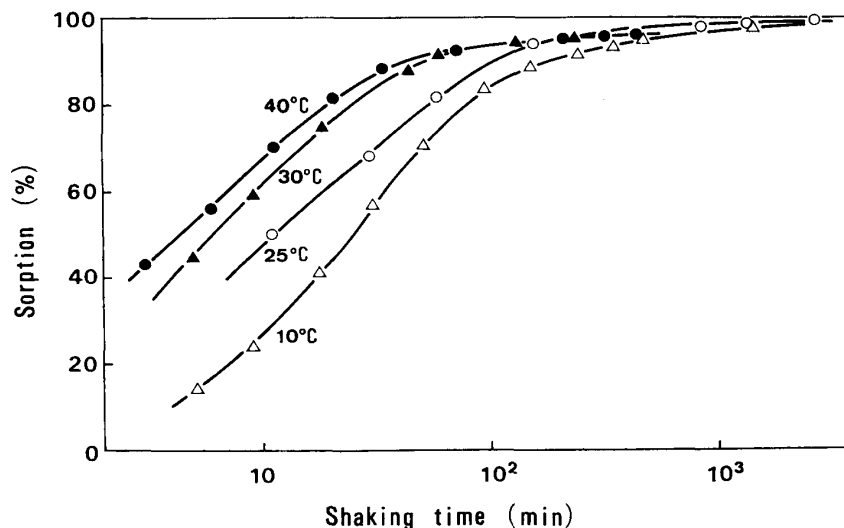


Fig. 3 Effect of temperature on the rate of uranium sorption. 0.1 M LIX 63/0.1 g PUF; 10^{-2} M acetate buffer solution, pH 4.7, 40 ml.

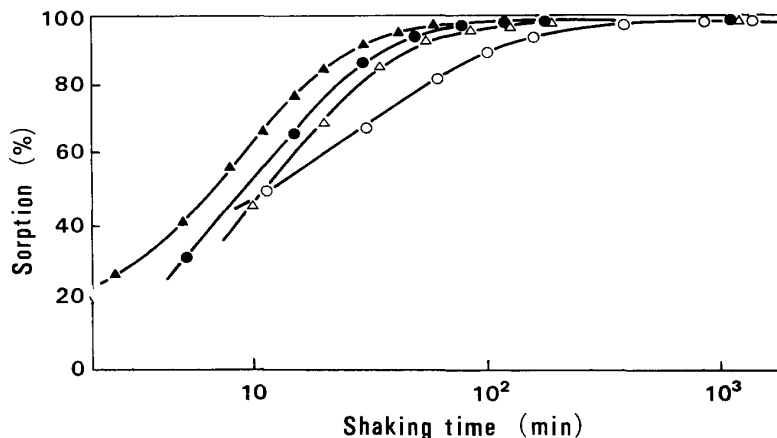


Fig. 4 Effect of squeezing on the sorption of uranium. 0.1 M LIX 63/0.1 g PUF; pH 4.7; squeezing interval: (▲) 2 min, (●) 10 min, (△) 30 min, (○) no squeezing.

0.1 M LIX 63 担持 PUF

の場合, ウラン濃度 10^{-4} M 以下では吸着率は約 99% の一定値をとり, ウラン濃度が 10^{-4} M を越えると吸着率は急激に低下する. 一方, 1 M LIX 63 の場合は, 一桁高い 10^{-3} M ウランまで吸着率は一定値を示す. ウランの高濃度での吸着率の低下は, ウランとの錯生成により LIX 63 が飽和したためと考えられる. 飽和吸着量以下のウラン濃度, すなわち溶液中のウランに対して, PUF へ担持された試薬が過剰に存在すれば, 吸着率の低下なしに定量的にウランを捕集できることが分かる.

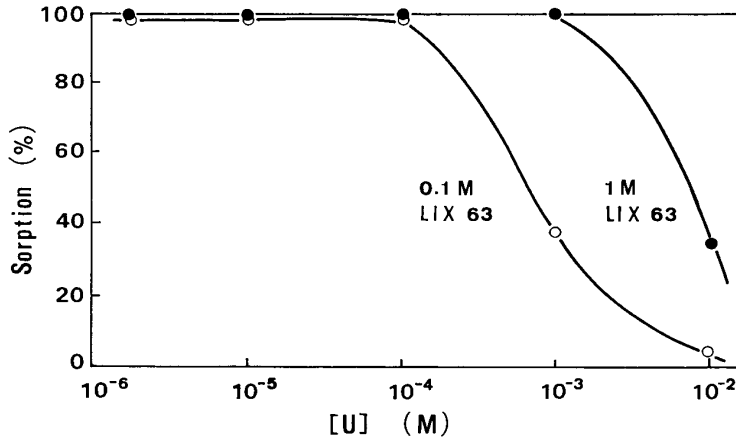


Fig. 5 Effect of uranium concentrations on the sorption of uranium. 10^{-2} M acetate buffer solution, 40 mL.

の吸着率が低下すること (Fig. 2), およびウラン濃度が高くなると吸着率が低下すること (Fig. 5) はいずれも PUF 中の LIX 63 がウランによって飽和されるためと考えられる. そのため試薬担持 PUF の吸着容量をカラム法により求めた.

濃度の異なる LIX 63 を 0.1 g の PUF に担持させて, カラム (直径 8 mm × 高さ 40 mm) とし, 2×10^{-3} M ウラン溶液を SV 2.7 で通液して得られた breakthrough curve を Fig. 6 に示す. LIX 63 濃度が増すにつれ漏出点も大きくなり, 立ち上がりの緩い breakthrough curve が得られる. breakthrough curve の面積より吸着容量を見積り, その結果を Fig. 7 に示す. また, カラム法により, $C/C_0=1$ となり飽和に達した後, PUF を水洗して付着水を除き, 0.1 M 硝酸により脱着した. 脱着液および PUF に残留した放射能の測定から求めた値も breakthrough curve の面積による方法とほぼ一致した.

Fig. 7 に示すように吸着容量は PUF に含浸させた LIX 63 の濃度に比例して増加することが分かる. 1 M LIX 63 を含浸させた場合, 約 1 mmol U/g PUF の吸着容量が得られ, これは通常

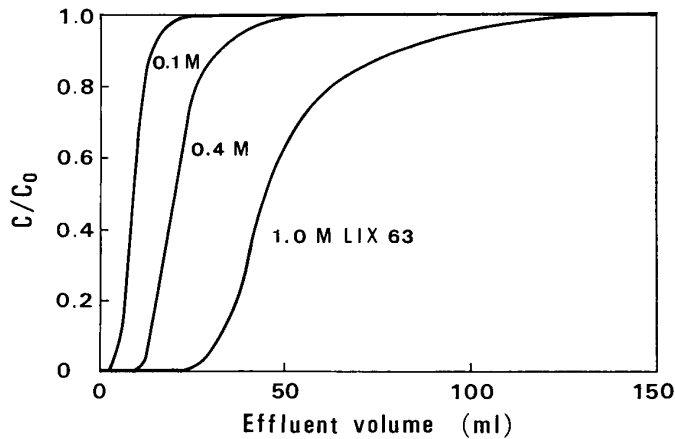


Fig. 6 Breakthrough curves for uranium sorption on PUF loaded with LIX 63. LIX 63/0.1 g PUF; 2×10^{-3} M U in 10^{-2} M acetate buffer solution, pH 4.7.

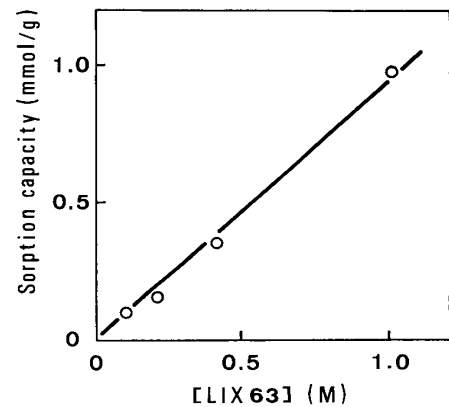


Fig. 7 Correlation between the sorption capacity of uranium and the concentration of LIX 63 loaded.

のイオン交換樹脂やキレート樹脂の交換容量に匹敵する値であり、試薬担持 PUF の有用性を示している。しかし、PUF は密度が小さくその体積が著しく大きいことから、見かけの体積に対する吸着容量は小さいと言える。例えば、XAD-4 に 1 M LIX 63 を担持させた場合は、吸着容量は 0.28 mmol/g XAD-4 であり PUF に比べて小さいが¹⁾、見かけの体積に対する吸着容量は XAD-4 の方がはるかに大きい。

一般にキレート樹脂や無機イオン交換体などの吸着容量は溶液の条件、特に、

pH の影響を受けることが知られている。0.4 M LIX 63 担持 PUF に対する吸着容量の pH 依存性を Fig. 8 に示す。pH 3~4 の範囲ではウランの吸着容量は 0.27 mmol/g 程度の一定値をとり、pH 4.5 以上では吸着容量は増加する傾向を示すが、pH による吸着容量の変化は少ないと言える。

3. 6 希薄溶液からのウランの捕集

LIX 63 担持 PUF を用いて、種々の塩が共存する溶液からの微量ウランの回収を試みた。

1) 硝酸アンモニウム溶液

容器や器具等に付着したウランを希硝酸で除染後アンモニア水で中和した廃液を想定し、硝酸アンモニウム共存下のウランの吸着を調べた。Table 2 に示すように、1 M の硝酸アンモニウムが共存しても吸着率への影響はほとんどなく、ウランは定量的に吸着捕集できる。

2) 炭酸塩溶液

廃液は通常大気中の二酸化炭素と平衡関係にあり、ウラニルイオンが炭酸錯体を生成しやすいことから、炭酸塩共存による吸着への影響を調べた。

炭酸の酸解離定数が小さく、pH 7 以下でのウラニル-炭酸錯体の生成は無視でき、ウランの吸着率への影響は小さい。しかし、pH 7 を越すと炭酸錯体の生成が支配的となり、吸着率は大幅に低下することが認められた。

3) 海水

海水は pH 8 前後で、しかも炭酸塩濃度も高いため、炭酸錯体の生成が無視できなくなり、ウランの吸着率も低い値を示す。しかし、硝酸により海水の pH を約 5 にすると、ウランの吸着率は大幅に増加し、ウランは定量的に捕集できる。pH を低下させると、炭酸錯体が無くなるためと考えられる。

4) フッ化アンモニウム溶液

転換工程廃水等にはフッ素イオンが存在するが、その濃度が 0.1 M 程度でウランの吸着率の

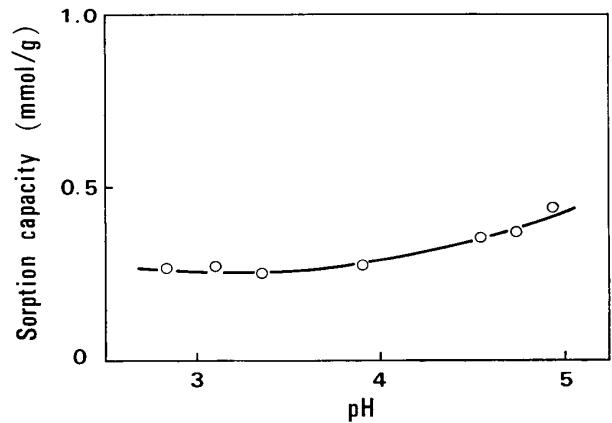


Fig. 8 Effect of pH on the sorption capacity of uranium on PUF loaded with 0.4 M LIX 63.

Table 2 Collection of uranium from dilute solutions.

Solution	M	pH	Sorption %
NH ₄ NO ₃	0.02	7.0	99.8
	0.1	7.0	99.9
	1.0	7.0	100
(NH ₄) ₂ CO ₃	10 ⁻⁴	7.0	99.4
	10 ⁻³	7.0	99.5
	10 ⁻²	8.2	15
Seawater		8.0	50
		5.0	99.9
NH ₄ F	0.01	7.0	99.4
	0.1	7.0	70
	1.0	7.0	0

0.1 M LIX 63/0.1 g PUF; solution 40 ml

低下が認められ、濃度の増加と共に吸着率は急激に低下する。ウラニルイオンがフッ素イオンと安定な錯体を生成するためと考えられる。

このような安定な錯体を生成する場合を除いて、LIX 63 担持 PUF は弱酸性から中性領域でのウランの捕集に適しており、ウランの定量的回収が可能であることが分かった。

4. 結 言

弱酸性から中性領域でウランの抽出試薬として優れている LIX 63 を PUF に担持させることにより、希薄溶液からウランを効率よく捕集できた。PUF へ吸着されたウランは 0.1 M 硝酸で容易に脱着でき、試薬担持 PUF の繰り返し使用が可能である。PUF は様々な形態で使用でき、また、圧縮を繰り返すことにより、吸着および脱着が促進されることが認められた。

PUF へのウランの吸着容量は担持した試薬の濃度に比例して増加する。試薬が過剰であればウラン濃度に影響なく定量的にウランを捕集できた。1 M 硝酸アンモニウム、 10^{-3} M 以下の炭酸塩および 10^{-2} M 以下のフッ素イオンの共存は吸着に影響しない。しかし、高濃度の炭酸イオンおよびフッ素イオンの共存では吸着率は大きく低下した。