



Title	含水酸化チタンによる海水中ウランの採取に関する基礎的研究
Author(s)	山下, 壽生
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1794
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

含水酸化チタンによる海水中ウラン の採取に関する基礎的研究

著者
田中 伸

著者
田中 伸

含水酸化チタンによる海水中ウラン の採取に関する基礎的研究

昭和 55 年

山 下 壽 生

含水酸化チタンによる海水中ウラ ンの採取に関する基礎的研究

目 次

第 1 章 緒 論	1
第 2 章 含水酸化チタンの物性とウラン吸着	11
2. 1 緒 言	11
2. 2 実 験	12
2. 2. 1 含水酸化チタンの調製	12
2. 2. 2 ウランの吸着実験	12
2. 2. 3 ウランの分析方法	13
2. 2. 4 含水酸化チタンの物性測定	13
2. 2. 5 OH基量の測定	14
2. 3 実験結果と考察	14
2. 3. 1 含水酸化チタンの物性	14
2. 3. 2 含水酸化チタンのウラン吸着能	20
2. 3. 3 物性とウラン吸着の関係	25
第 3 章 含水酸化チタンによるウラン吸着機構	33
3. 1 緒 言	33
3. 2 実 験	34
3. 2. 1 含水酸化チタンの調製	34
3. 2. 2 吸着実験	34
3. 2. 3 分析方法	35
3. 3 実験結果と考察	35
3. 3. 1 吸着平衡	35
3. 3. 2 溶液の pH とウラン吸着量の関係	37

3. 3. 3 ウラン吸着量に及ぼす炭酸塩の影響	43
3. 3. 4 ウラン吸着量に及ぼす温度の影響	44
3. 3. 5 活性化エネルギー	49
3. 3. 6 ウラン吸着機構の推定	52
第4章 ウラン吸着に及ぼす共存イオンの影響 56	
4. 1 緒 言	56
4. 2 実 験	57
4. 2. 1 含水酸化チタンの調製	57
4. 2. 2 吸着実験	57
4. 2. 3 分析方法	58
4. 2. 4 比表面積と細孔容積の測定	59
4. 3 実験結果と考察	59
4. 3. 1 ウランの吸着等温線	59
4. 3. 2 共存イオンの影響	61
第5章 ウランの脱着 71	
5. 1 緒 言	71
5. 2 実 験	72
5. 2. 1 含水酸化チタンの調製	72
5. 2. 2 ウランの吸・脱着実験	72
5. 2. 3 分析方法	72
5. 3 実験結果と考察	73
5. 3. 1 種々の脱着剤によるウランの脱着	73
5. 3. 2 炭酸アンモニウムおよびリン酸によるウランの脱着	77
第6章 結 論 84	

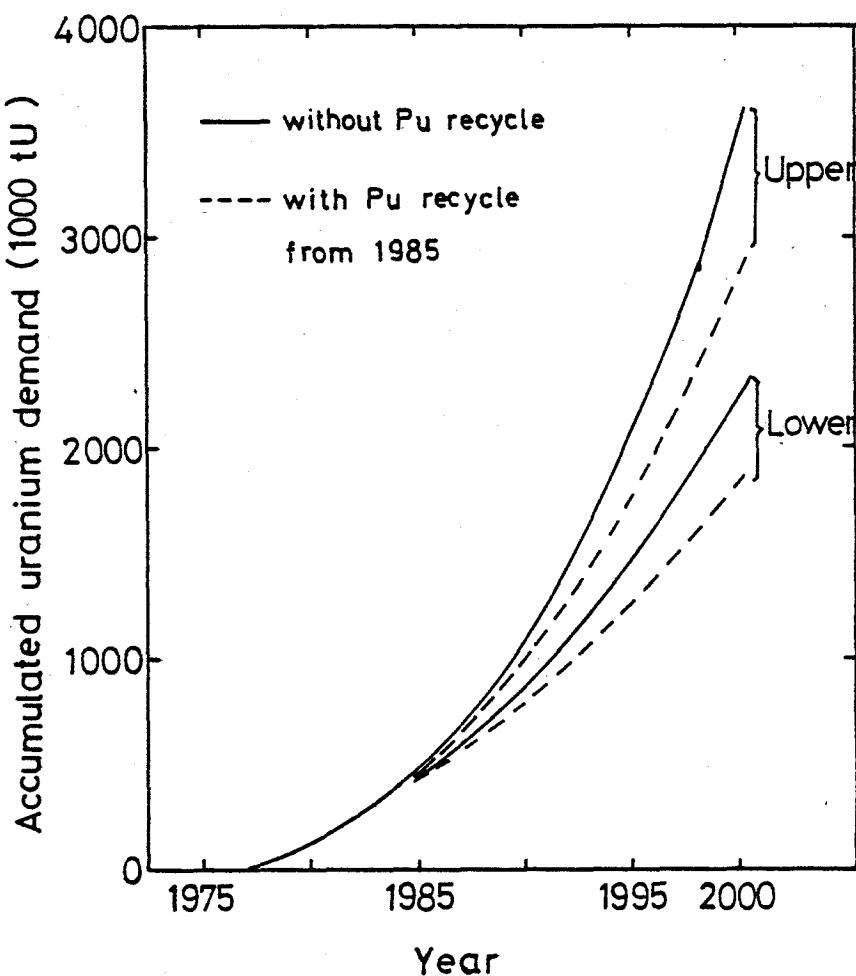
第 1 章 緒論

第 1 章

緒 論

1973年10月の石油危機以来資源問題がにわかに注目され、石油に代るエネルギー資源の開発が世界各国で活発に進められている。特にエネルギー需要の85%以上を海外からの輸入に依存し、かつ石油への依存度が高い日本では、今後更に増加するエネルギー需要にいかに対処するかは極めて重要な課題である。石油危機以前においては比較的容易にエネルギー資源を海外から輸入することができたが、石油の枯渇問題が論議されるに至って資源ナショナリズムが高揚し、資源産出国では資源の輸出を制限したり、価格の高騰を行っている。このため石油代替エネルギーとしてこれまで原子力エネルギー、太陽エネルギー、地熱エネルギー、波力・風力エネルギー、水素エネルギー、また石炭の液化・ガス化、核融合など各種の研究開発が進められてきた。しかしこれらの代替エネルギーは将来性のあるものとして期待されてはいるが、原子力エネルギー以外はいずれもまだ研究段階であり、その実用化には更に20年から30年を要する。したがって当面は技術的にはまだ未完成の部分を残してはいるが、これまで30年以上も研究されすでに実用化段階にある原子力エネルギーを利用する以外はないと考えられる。

原子力エネルギーの利用はM.H.Klaprothが1789年にSaxony地方から出土したビックチブレンドの標本のなかからウランを発見したことに始まり¹⁾、1939年HahnとStrassmannによってその核分裂現象が発見されるに至って核エネルギー分野における重要性が認識された²⁾。このウランの核分裂現象を利用した原子力発電は現在世界で約70GWeの発電規模であるが、1985年には500GWe、2000年には2000GWeになると予想されている。また日本の原子力発電容量は、1985年で35GWe、2000年には120GWeになると推定される。このように原子力発電は今後更に増加の一途をたどるが、これとともに原子炉の燃料であるウランの需要量も当然増加する。1977年にIAEAでは原子力発電の増加に伴なうウランの需要量について、予想される原子炉型や燃料サイクル、すなわちブルトニウムリサイクルなしの場合と、1985年から熱中性子炉へのブルトニウムリサイクルを考えた場合のそれぞれについて上限と下限を予測した。第1-1図にその結果を示す。これによると2000年迄の累積ウラン需要量はブルトニウムリサイクルを行った場合でも上限値で約300万トン、下限値で約200万トンに達することがわかる。また日本における累積ウラン需要量は1985年迄に約9万トンと推算されている。これらのウラン需要量に対し、世界のウラン資源は



第1-1図 世界のウラン需要量

十分にあるかどうかが重要な問題となる。第1-1表に1977年に報告された自由世界のウラン資源量を国別に示した。⁶⁾ 世界的にみるとアメリカ、南アフリカ、オーストラリア、カナダ、ニジエール、スウェーデンなどの一部の国に偏在し、この6ヶ国が保有する確認資源の合計量は低価格分、高価格分を合わせると実に193万トンとなり自由世界の確認資源量の90%を占める。第1-1図および第1-1表から明らかのように219万トンの確認資源量はウラン需要量の上限値をとった場合は約1995年、下限値をとった場合でも2000年までの需要を満たすに過ぎないことがわかる。また日本の場合、ウラン資源は高々8000トンであるのに対し、1985年迄の需要量は90,000トンであることから石油と同様国内資源には全く頼れない。以上のことから原子力発電が計画通りに実施されれば、それに供給すべきウラン資源の量は十分とはいえない。更にウラン資源の絶対量の不足に加えて価格にも大きな不安がある。石油危機以前の1972年ではウランのスポット価格はU₃O₈ ポンド当たり約6ドルであったが、1978年には43ドルとなりこの間の価格上昇は6年間で約7倍にも達した。⁷⁾ これは石油危機の影響によるものであり、化石燃料の高騰による原子

第1-1表 世界のウラン資源

(単位 1000tU)

	Possible Resources			Speculative Resources		
	<\$30	\$30~50	Total	<\$30	\$30~50	Total
United State	523	120	643	838	215	1,053
South Africa	306	42	348	34	38	72
Australia	289	7	296	44	5	49
Canada	167	15	182	392	264	656
Niger	160	0	160	53	0	53
Sweden	1	300	301	3	0	3
France	37	14.8	51.8	24.1	20	44.1
Argentina	17.8	24	41.8	0	0	0
India	29.8	0	29.8	23.7	0	23.7
Algeria	28	0	28	50	0	50
Gabon	20	0	20	5	5	10
Brazil	18.2	0	18.2	8.2	0	8.2
Portugal	6.8	1.5	8.3	0.9	0	0.9
Central Africa Republic	8	0	8	8	0	8
Japan	7.7	0	7.7	0	0	0
Spain	6.8	0	6.8	8.5	0	8.5
Yugoslavia	4.5	2	6.5	5	15.5	20.5
Somalia	0	6.2	6.2	0	3.4	3.4
Greenland	0	5.8	5.8	0	8.7	8.7
Mexico	4.7	0	4.7	2.4	0	2.4
Turkey	4.1	0	4.1	0	0	0
Finland	1.3	1.9	3.2	0	0	0
Korea	0	3	3.0	0	0	0
Germany	1.5	0.5	2.0	3.0	0.5	3.5
Zaire	1.8	0	1.8	1.7	0	1.7
Austria	1.8	0	1.8	0	0	0
Italy	1.2	0	1.2	1	0	1
Philippine	0.3	0	0.3	0	0	0
United Kingdom	0	0	0	0	7.4	7.4
Chili	0	0	0	5.1	0	5.1
Madagascar	0	0	0	0	2	2
Bolivia	0	0	0	0	0.5	0.5
Total	1,647.3	543.7	2,191.0	1,510.6	585.0	2,095.6

力発電への志向が高められたことに起因する。今後石油価格の高騰とともにウラン価格も上昇すると考えなければならない。

以上のようにウランの需給関係は満足できる状態ではなく、将来に大きな不安を残している。このような背景のなかで、ウランを確保するために種々の努力がなされてきた。たとえばウランの利用率を上げるため天然ウランの中に多量に含まれる²³⁸UをPuに転換してこれを燃料とする高速増殖炉の開発や、頁岩、花こう岩、リン鉱石など従来は経済的な見地からほとんど見捨てられていた低品位鉱の探鉱や製錬の開発が進められている。しかしながらこれらの技術開発がいずれも十分に進んでいない今日、日本のようにウラン資源を持っていない国ではウラン産出国からの輸入に頼る以外はない。ウランは石油や石炭に比べ嵩が小さいので運搬や貯蔵には便利であるが、先に述べたように資源ナショナリズムの台頭や各国の原子力政策の思惑もありウランの輸入は必ずしも自由であるとは言えない。

このようにウラン資源が逼迫している状況において、最大のウラン資源である海水中のウランを採取することは重要な意義をもつものと考える。海水中のウラン濃度は約3.3 ppm (3.3 $\mu\text{g/l}$)^{8,9)}と極めて低いが、海水量が $1.4 \times 10^{18} \text{ m}^3$ と莫大であるため総量としては約40億トンにも達する。また河川水のためにやや薄められている陸地に近い沿岸を除けば、世界のどの海においてもウラン濃度はほとんど一定である。¹⁰⁾したがって絶対量としての制約がなく、国家間の問題もないことから、もし採取することができれば無限の資源を手に入れたことになる。

海水中には約80種の元素が存在し、これらの溶存量は現在ではかなり正確に知ることができる。第1-2表に主な元素の濃度と海水中での溶存形態を示した。この表においてC1からFの11元素が主成分であり、これらの成分を合計すると全溶存成分の99.6%を占める。これ以外の溶存成分は大部分が1 ppm以下の低濃度であるため、これまで資源として評価されなかった。しかし前述のように海水量が莫大であることから、その総量も莫大となる。したがって従来資源として利用してきた塩化ナトリウム、マグネシウム、臭素などの他に有効な元素例えはカリウム、リチウム、ストロンチウム、バナジウム、モリブデンなどがウランと同時に回収できれば経済的に更に有利となる。

ところで海水中のウランは第1-2表に示すように炭酸ウラニルイオン、tris(carbonato)dioxouranate $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ として存在し、固形物等に付着しているのは0.1%以下と考えられている。¹³⁾ウランの原子価状態は、 U^{3+} から U^{6+} まで変化するがその典型的

第1-2表 海水中に溶存する元素

Element	Chemical form	Concentration (ppm)	Element	Chemical form	Concentration (ppm)
Cl	Cl ⁻	19,350	Fe	Fe(OH) ₃ (?)	0.01
Na	Na ⁺	10,770	As	HAsO ₄ ²⁻	0.01
Mg	Mg ²⁺	1,290	Zn	Zn ²⁺	0.005
S	SO ₄ ²⁻	885	Pb	Pb ²⁺	0.004
Ca	Ca ²⁺	412	U	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	0.003
K	K ⁺	391	Cu	Cu ²⁺	0.003
Br	Br ⁻	67.3	Mn	Mn ²⁺	0.002
C	HCO ₃ ⁻	43	Ni	Ni ²⁺	0.002
Sr	Sr ²⁺	8.1	V	VO ₂ (OH) ₃ ²⁻	0.002
B	H ₃ BO ₃	4.5	Ti	H ₄ TiO ₄ (?)	0.001
F	F ⁻	1.4	Ag	AgCl ₂ ²⁻	0.0004
Li	Li ⁺	0.17	Cr	CrO ₄ ²⁻	0.0002
I	I ⁻ , IO ₃ ⁻	0.06	Hg	HgCl ₄ ²⁻	0.00015
Ba	Ba ²⁺	0.03	Au	AuCl ₃ (?)	0.00001
Mo	MoO ₄ ²⁻	0.01			

なものは U⁴⁺ と U⁶⁺ である。酸素が共存するときには U⁴⁺ より U⁶⁺ の方が安定であるが、このものは加水分解により UO₂²⁺ (ウラニルイオン) として存在する。UO₂²⁺ は化学的に非常に安定であり、普通の反応条件ではあたかも 1 つの金属イオンの如く振舞う。ところが海水中では UO₂²⁺ は多量に存在する炭酸塩と結合して [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ という非常に安定な錯体を形成する。このため海水中のウランは固相 (コロイド粒子) で存在するのではなく、液相中に安定に存在する。¹⁴⁾ [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ の安定度定数は溶液のイオン強度が 0, 0.2, 1.0 の場合それぞれ $10^{18.3}$, $10^{20.7}$, $10^{22.8}$ である。¹⁵⁾ 海水のイオン強度 (I) は 25 °C, 1 気圧で $I = 0.0206S$ で表わされる。ここで S は塩分 (%) である。通常の海水は $S = 35\%$ であるから、イオン強度は 0.722 となる。¹⁶⁾ 尾方らは $I = 0.722$ における [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ の安定度定数を $10^{22.5}$ として、海水中に存在するウランの化学形態を平衡計算から求め、第 1-3 表に示すような結果を得た。¹⁷⁾ 海水中のウランは 97 % 以上が [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ として存在し、[UO₂(OH)₃]⁻ および [UO₂(CO₃)₂]²⁻ がわずかに存在する。Schwochau は [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ のイオン半径を求め少なくとも 4.7 Å 以上であることを報告している。¹⁸⁾ この値は海水中に含まれるイオン例えは Na⁺ = 1.87 Å, Mg²⁺ = 4.28 Å, Ca²⁺ = 3.64 Å, Cl⁻ = 1.28 Å, SO₄²⁻ = 2.53 Å, CO₃²⁻ = 2.93 Å に比べてはるかに大きい。

第1-3表 海水中のウランの化学形態

Species	Concentration (mol dm ⁻³)	Ratio (%)
UO_2^{2+}	1.53×10^{-17}	0.00
$[\text{UO}_2(\text{OH})_2]$	7.73×10^{-12}	0.01
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	5.46×10^{-11}	0.38
$[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$	2.43×10^{-10}	1.73
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	1.37×10^{-8}	97.88

このように海水中のウランは濃度が極めて低く、多種多量にわたる元素と共に共存し、しかも化学的に非常に安定な錯体として存在しているので、その抽出に関してはかなり困難であることが予想される。海水から微量成分を採取する最初の研究は、アンモニア合成法で知られるドイツの Haber が 1920 年項行つた金および銀採取の試みである。¹⁹⁾ しかしこの研究は海水中の金の溶存量が始めの予想より遙かに少なかったため失敗に終つた。海水中のウランの研究は 1935 年 Herwegger らが海水中のウランを初めて定量した時に始まつたが、²⁰⁾ 1960 年までは地球化学、分析化学の領域の研究にとどまつた。²¹⁾ 海水からウランを採取する最初の研究は、1960 年項イギリスの Harwell 研究所で行われた。²²⁾ その後西独、ソ連、フランス、イタリア、日本などで研究が行われたが、世界のエネルギー需給事情ならびにその国のエネルギー政策によって研究の盛衰がみられる。最近では前に述べたようにウランの需給関係が逼迫していることから再び研究が盛んに行われるようになった。なかでも日本はナショナルプロジェクト的に研究開発を進めている世界で唯一の国であり、その技術的レベルは高い。

海水中のウランを採取する方法としてはこれまで 1) 共沈法 2) 溶媒抽出法 3) 起泡分離法 4) 生体濃縮法 5) 吸着法などが研究されている。共沈法は分析化学上の分離法として従来から用いられた方法であり、海水中で金属水酸化物などの固相を生成させ、この生成物にウランを捕集させるものである。²³⁾ Davies らは水酸化チタン、塩基性炭酸亜鉛、硫化鉛による共沈、石橋らは水酸化第 2 鉄による共沈、山辺らはリン酸カルシウムによる共沈について報告している。²⁴⁾ また尾方は水酸化第 2 鉄、水酸化アルミニウム、水酸化チタンによる共沈を検討した結果、水酸化チタンが最も高い共沈率を示すことを報告している。²⁵⁾ 共沈法は一般に高い分配比が得られるが、共沈剤を海水から分離することが難しく、大量の海水を処理しなければならないウラン採取法としては不適である。

溶媒抽出法は Davies らによってジブトオキシンジエチルエーテルまたはケロシンに溶かしたジブチルリン酸が試験され、ウランの抽出は行なえるが溶媒の海水への損失が非常に大きく実用的でないことがわかった。

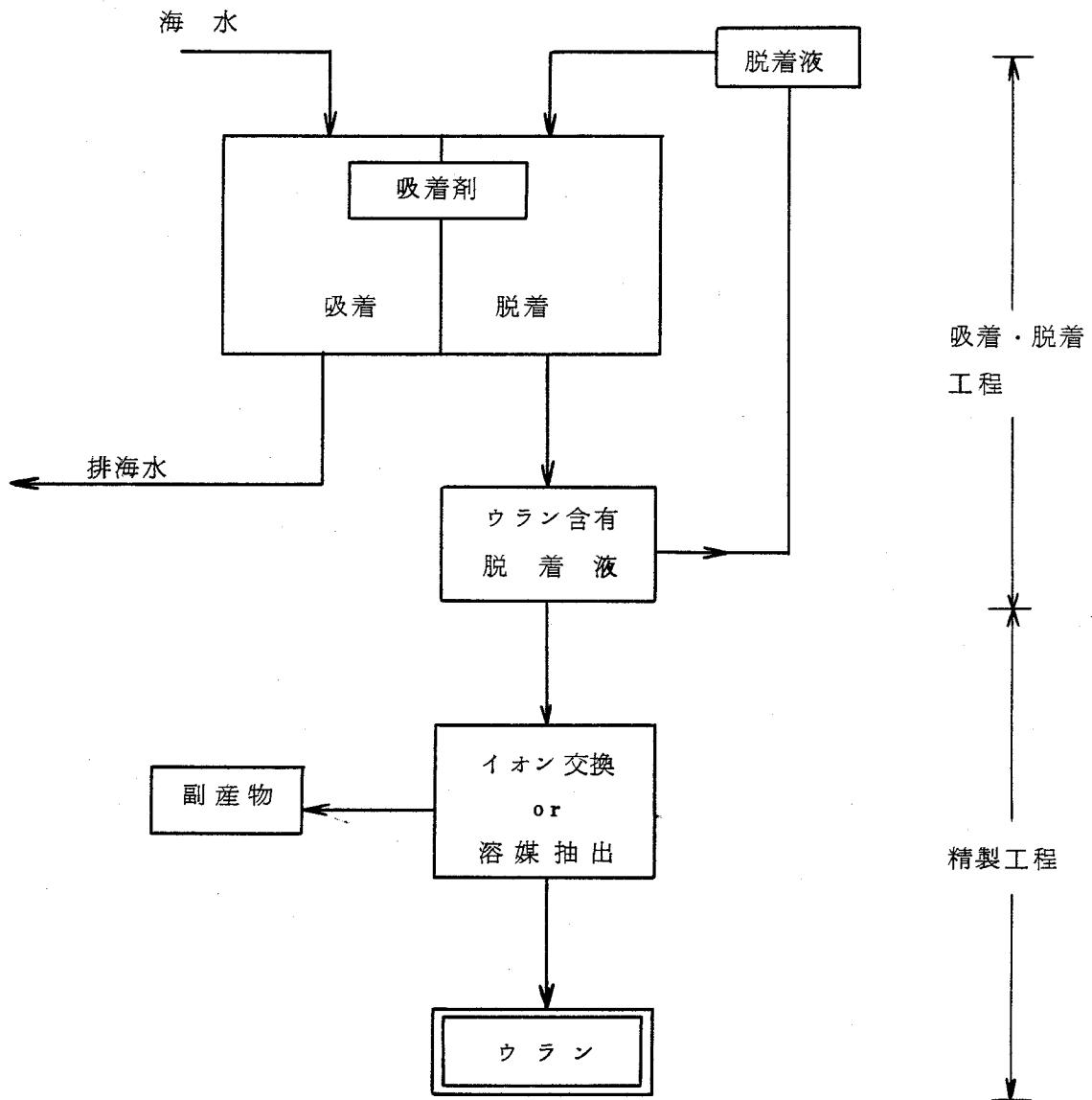
起泡分離法は海水中に界面活性剤と空気を送り、発生した気泡にウランを吸着させる方法である。²⁶⁾これまで界面活性剤としてラウリルアミン硫酸塩、リン酸エステルなどが報告されている。この方法は界面活性剤の回収や再使用が困難なこと、ウランの吸着率が低いこと、環境汚染があることなどから現在ほとんど研究されていない。²⁷⁾

生体濃縮法は生物が天然自然に行っている選択的濃縮機構を化学工学的に応用しようとするもので、海水中の生物にはイシゲ(750倍)、ヒジキ(220倍)、ケイ藻(26倍)などウランを濃縮していることが知られている。生体濃縮法は西ドイツで特に研究され、X線照射処理した特殊の緑藻では最高 10^5 ²⁸⁾のウラン濃縮比が得られたといわれている。またクロレラによるウランの濃縮についても調べられた。²⁹⁾藻類の増殖には光、空気、温度、栄養を与えなければならず広大な海洋面積を必要とするため立地上の制約が大きい。

吸着法はウラン回収率、使用条件、大量の海水の取扱いなど技術的、経済的見地から現在最も実現性が高いとされ研究例も多い。海水中のウランを吸着法により採取する基本プロセスを第1-2図に示す。海水を吸着剤に接触させウランを吸着させた後、この吸着剤に脱着剤を加えてウランを脱着させる。得られた脱着液は従来のウラン鉱石浸出液の処理技術で濃縮精製しウランを得る。したがって吸着法による海水中ウラン採取の特有の問題は、吸着剤の性能、大量の海水との接触法、脱着剤の性能およびシステムの構成などである。この中でも最も重要な問題は吸着剤の選択である。すなわち通常の化学プラントなどで使用される吸着剤と異なり、次のような特殊な性能をもつことが要求される。

- (1) 処理海水量が極めて多量で、薬剤を添加したり、温度や塩濃度を変えることは不可能であるから、通常の海水の状態で高いウラン吸着能をもつこと
- (2) 共存物質が多種多量にあるので、ウランに対する選択性が高いこと
- (3) 化学的に安定で海水および脱着剤に溶解しないこと
- (4) 大量の海水と接触させるのに適した形体でありかつ機械的強度が優れていること
- (5) 吸着剤は大量に使用することから、安価でかつ資源的に問題がないこと

このような条件を満足する吸着剤を得るため、これまでに様々な研究がなされ現在も続けられている。



第 1-2 図 吸着法の基本プロセス

海水からウランを採取するための吸着剤の研究は1960年頃イギリスで始められたが、それ以前においても天然水あるいは低品位の鉱石からのウラン回収用の吸着剤が研究されていた。たとえばソ連では60 ppbの天然水からウランを吸着させる場合の吸着剤について多くの鉱物、合成ゲル、イオン交換樹脂について研究し、リン酸カルシウム、アルミナゲルなどが優れた吸着能を持つことを報告している。³⁰⁾ ³¹⁾ また北条らは没食子酸とフェノールとの共縮合で生成した樹脂のウラン吸着能は0.33 gU/g-樹脂という大きな吸着量を示すことを報告している。これらの結果については今後実際の海水で実験を行ってみる必要がある。

これまでに研究された海水中のウラン採取用吸着剤を大別すると有機系樹脂と無機系吸着剤に分類される。有機系樹脂は各種の有機リン酸，ヒドロオキシキノリン，サリチル酸，アミナカルボオキシル酸，アミノリン酸などの活性基をもつものが海水でテストされたが，実用的になり得るとみられたのはレゾルシノール・アルソン酸樹脂のみで吸着量は 1.01 mg/g-樹脂であった。しかしこの樹脂は C-As の結合が海水により加水分解を起こし次第に劣化してしまうことがわかった。またドイツでは Glyoxal-bis-2-hydroxyanil の重合体，チェコスロバキアでは α -hydroxy phosphonic acid HO-C-PO(OH)₂ を持つポリスチレン型の樹脂が調べられている。また最近ヘキサケトンの重合体が優れたウラン吸着能を示すことがわかった。このように合成樹脂を用いた研究は断片的に行われているが，系統的あるいは組織的には行われていず，今後に待つものが多いと思われる。

無機系吸着剤はこれまで数多くの研究例がある。イギリスでは塩基性炭酸亜鉛，水酸化チタン，水酸化第2鉄，水酸化アルミニウム，リン酸亜鉛など約 60 種以上の無機イオン交換体が研究された。その結果硫酸チタンあるいは塩化チタンにアンモニア水を添加して調製した水酸化チタンが最も吸着能が大きく 550 $\mu\text{g}/\text{g}$ を示した。この他にソ連では活性炭，アルミナゲル，ピートなど，ドイツでは合成ウルトラマリン，チタン酸などが研究されている。一方日本では尾方らによってチタン，鉄，アルミニウム，マグネシウム，ケイ素，亜鉛，クロム，鉛，マンガンおよびスズに關しその水酸化物，酸化物，硫化物，リン酸塩など約 40 種についてウラン吸着能が調べられた。その結果水酸化チタン，硫化鉛，水酸化クロムが高いウラン吸着能をもつことがわかった。古屋伸は方鉛鉱(硫化鉛)，仁宮らは活性炭に担持した水酸化アルミニウム，水酸化ニッケルなどのウラン吸着能を調べた。しかし方鉛鉱は含水酸化チタンと同程度の高い吸着能を示すが，表面が酸化して吸着能が著しく低下することがわかった。また広野は酸・アルカリ処理したピート，木材などについて調べた。

海水からウランを採取するための吸着剤としては単に吸着量が大きいだけではなく，前に述べたような種々の条件を具備していなければならない。これまでの報告からチタンの水酸化物(含水酸化チタン)が最も優れたウラン採取用吸着剤であろうと考えられる。

一方含水酸化チタンと他の成分を混合したいわゆる複合吸着剤も数多く研究されている。これは主に吸着能や強度の向上を目的とする。活性炭あるいはポリアクリルアミドゲルに含水酸化チタンを担持した吸着剤などが調べられ良好な結果が得られている。

る。また含水酸化チタンにアルミニウム、鉄、ケイ素などを加えた二元系含水酸化物についても報告されている。^{46,47,48)} 海水ウラン採取用吸着剤に関するこれまでの研究は、数多くの吸着剤を試作しその性能をテストすることによりいかにウラン吸着量の大きい吸着剤をスクリーニングするかに重点が置かれてきた。そのため海水ウラン採取用吸着剤として最も優れている含水酸化チタンに関しても、系統的な研究は行われておらず、ウランの吸着現象はほとんど解明されていない。

本研究は含水酸化チタンによる海水中のウラン採取という問題から出発し、含水酸化チタンの表面特性とウラン吸着の関係、ウランの吸着速度および吸着機構、共存イオンの影響、脱着特性などを調べ海水中ウランの吸着現象を明らかにすることを目的とした。

第2章では含水酸化チタンの結晶粒径、比表面積、細孔径などの物理的特性とウラン吸着の関係を明らかにすることを目的とし、種々の条件で調製した含水酸化チタンのウラン吸着量を測定した。またウラン吸着の速度論的考察を行い、吸着における律速過程についても検討した。

第3章では溶液中のウランの化学形態を平衡計算により推定し、含水酸化チタンによるウラニル錯体の吸着機構を明らかにすることを目的とした。また $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の吸着におけるエンタルピー変化、活性化エネルギーを求め熱力学的考察も行った。

第4章ではウラン吸着に及ぼす共存イオンの影響を調べるため、 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 溶液に海水と同量の種々のイオンを添加してウラン吸着量を測定し、妨害イオンを明らかにするとともにその原因を調べた。

第5章では含水酸化チタンに吸着したウランの脱着について検討した。すなわち種々の脱着剤によるウランの脱着効果を調べるとともに、脱着に及ぼす影響について検討した。

第6章は結論である。

第2章 含水酸化チタンの物性とウラン吸着

第 2 章

含水酸化チタンの物性とウラン吸着

2.1 緒 言

含水酸化チタンは無機イオン交換体として従来から広く知られている。ことに最近では第1章で述べたように海水中のウランを効率よく回収するため吸着剤としてその利用価値が注目されている。これまでに含水酸化チタンの調製条件とウラン吸着量の関係については二三の研究者によって調べられた。^{49,50)} 含水酸化チタンのウラン吸着能はその調製条件すなわちチタン塩の種類、水溶液の濃度、添加するアルカリの種類、沈殿生成時の液のpHや温度などによって異なるといわれている。^{51,52)} また同一条件で調製したつもりであっても、これらの種々の調製条件による変動が重なって現われるため一定の性能をもつたものが得られがたいことがしばしばある。

尾方らは硫酸チタン溶液から調製した含水酸化チタンの海水中ウランに対する吸着能は、沈殿生成時のpHが小さいほど、また室温より加熱して沈殿させた試料ほど大きいことを報告している。これらの理由については明確ではないが、含水酸化チタンの結晶化度、細孔構造、比表面積などの物理的性質がウラン吸着能に大きく寄与するものと考えられる。⁵³⁾ これまでに含水酸化チタンの調製条件と物性の関係を調べた文献は少なく、したがって物性とウラン吸着との関係もほとんど明らかにされていない。含水酸化チタン以外では水酸化アルミニウム-活性炭系複合吸着剤についてその物性とウラン吸着量の関係が菅坡らによって調べられた。⁵⁴⁾ それによるとウラン吸着量は吸着剤の比表面積が小さく、平均細孔半径が大きくなるほど大きくなる。しかしながらこの場合活性成分である水酸化アルミニウムは、細孔半径が約10 Å、比表面積が約500 m²/g である多孔質の活性炭に担持されているため、物性はほとんど活性炭によって決ってしまう。

本研究では四塩化チタン溶液にアンモニア水を添加して調製した含水酸化チタンについて調製条件(沈殿のpH、温度)が化学組成、結晶化度、比表面積、細孔半径などの物理的性質に及ぼす影響を調べ、更にこれらの物理的性質の異なった含水酸化チタンのウラン吸着量を測定することによって物性とウラン吸着との関係を明らかにした。またウラン吸着における速度論的考察を行い、吸着過程の律速段階についても考察した。

2.2 実験

2.2.1 含水酸化チタンの調製

含水酸化チタンの調製は中和法により行った。以下その概略を示す。0.6 mol dm⁻³ の四塩化チタン溶液 200 ml を 2 l のビーカーに入れ、所定温度に保ちながら攪拌する。この溶液に 7 % アンモニア水を定量ポンプで毎分 3.5 ml づつ連続的に添加する。溶液の最終 pH が所定の値に達した後、アンモニア水の供給を停止し、そのまま約 1 時間放置する。沈殿生成に要する時間は約 2 時間であった。白色沈殿を含む溶液を室温まで冷却した後、蒸留水を用いてデカンテーションにより繰返し洗浄する。遠心分離により得られた白色沈殿を室温で約 10 日間乾燥後メノールバチで粉碎し、ふるい分けをして所定の粒径に揃えたものを試料に供した。沈殿を生成させる時の溶液の最終 pH は 3 ~ 9、沈殿生成時の温度は室温から 90 °C 迄とした。

2.2.2 ウランの吸着実験

含水酸化チタンによるウランの吸着実験は全てバッチ法で行った。海水 1 l をビーカーに入れ、恒温槽で所定温度に保つ。この海水にウランの標準溶液である 10 ppm の塩化ウラニル溶液を添加し、ウラン濃度を 10 ~ 30 ppb とする。このウラン富化海水に所定の粒径をもつ含水酸化チタン 40 mg を添加し、ガラス攪拌棒で所定時間かきませる。この場合塩化ウラニル溶液を加えた海水の pH は、含水酸化チタン投入後においても変化しなかった。攪拌後含水酸化チタンを含む海水をミリボア社製ミリボアフィルター (孔径 0.45 μm) で汎別する。汎液中に残存するウランを 2.2.3 で述べる分析法によって定量した。含水酸化チタン投入前後の液中ウランの濃度差から、含水酸化チタン単位重量当りのウラン吸着量を求めた。なお汎紙に吸着されるウラン量は無視できることを確認した。通常のウラン吸着条件は、含水酸化チタンの粒径が 300 ~ 400 メッシュ、ウラン濃度 10 ppb、吸着温度 20 °C、攪拌時間 5 h とした。

使用した海水は茨城県日立市久慈浜海岸から 3 km の沖合いで採取したものであり、ウラン濃度は 3.1 ppb、pH は 8.1 であった。吸着実験に際しては、No5A の汎紙で汎過した海水を使用した。またウラン濃度を 10 ~ 30 ppb にするために加えた塩化ウラニル溶液は海水 1 l に対し高々 3 ml であるため、pH は全く変化し

なかった。したがって溶液中のウランの化学形態は海水と同様大部分 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ¹⁴⁾ で存在する。

2.2.3 ウランの分析方法

海水中のウランの分析はキレート樹脂によって分離濃縮した後、アルセナゾⅢによる比色法で行った。以下その概略を示す。溶液 1 l をビーカーに入れ、濃塩酸 10 ml を加えて煮沸した後、室温まで冷却する。これに 20% 酢酸アンモニウム溶液を 10 ml 添加し、アンモニア水で pH を 3 ~ 4 に調製した後、1% CyDTA 溶液 5 ml、キレート樹脂 (Dowex A-1) 4 g を添加し、約 35 °C で 1 時間攪拌する。攪拌後沪過して樹脂を分離し、この樹脂に 3% 炭酸アンモニウム溶液 20 ml を加えて 30 分間放置する。樹脂を沪別した後、溶液はヒーターで静かに加熱して蒸発乾固する。この残渣を 6 N 塩酸 20 ml で溶解した後、亜鉛粉末を 1 g 加えてウラン (VI) をウラン (IV) に還元する。還元が終了した後、溶液を 25 ml メスフラスコに移し、0.1% アルセナゾⅢを 1 ml 加えて 6 N 塩酸で全量を 25 ml とする。蒸留水 1 l を同様にして操作したものを対照液にして、665 nm における吸光度を測定する。

装置は日立製分光光度計 124 型を使用し、測定用セルは 50 mm 角形を使用した。試料液の 665 nm における吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線からウラン量を求めた。本分析法は 10 μg 以下で直線性があり、吸着前後の液中ウランの変化量が 0.2 μg (このときのウラン吸着量は 5 μg/g に相当する) 以上あれば有意差として認めることができる。

2.2.4 含水酸化チタンの物性測定

含水酸化チタンの加熱挙動を調べるために、理学電機製卓上型示差熱天秤を用いて熱重量分析 (以下 TG と略す) と示差熱分析 (以下 DTA と略す) を行った。試料採取量は 25 mg、昇温速度は 5 °C/min である。標準試料は α -Al₂O₃ を使用した。

粉末 X 線回折は理学電機製 X 線回折装置 D-3F 型を用い、30 kV, 15 mA, ニッケルフィルターを通した CuK_α 線を用いて行った。またみかけの結晶粒径はアナタースの (101) 面の半値幅から次式に示す Scherrer の式により求めた。ただし式中の形状因子 K は 0.9 として計算した。

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad \dots \quad (2-1)$$

ここで D : みかけの結晶粒径、λ : X 線波長、β : ピークの半値幅、θ : 回折

角，である。

比表面積および細孔半径の測定は CARLO ELBA 社製 Sorptmatic 1800 型を使用して，-196 ℃における N_2 ガスの吸着量から求めた。平均細孔半径 r は，細孔を円管状の毛細管群として，次式の関係から求めた。

$$r = 2V/S \quad \dots \quad (2-2)$$

ここで V は細孔容積， S は比表面積である。測定に当っては，50 ℃で 1 h 加熱し脱ガスを行ったが，この前処理による変化は認められなかった。

2. 2. 5 OH 基量の測定

含水酸化チタンの OH 基量はフッ素法で求めた。⁵⁷⁾ 酢酸ナトリウム緩衝液で pH 4.6 にした 0.01 mol dm^{-3} フッ化ナトリウム溶液 100 mL に含水酸化チタンを 0.25 g 添加する。フッ化物イオン電極をこの溶液中に浸漬し，イオンメータの電位が変化しなくなるまでスターラーで攪拌する（1.5～2 時間）。同じ緩衝液であらかじめ作成してある検量線からこの時のフッ化物イオン濃度を求め，初濃度との差から含水酸化チタンの単位重量当たりのフッ素吸着量を求めた。このフッ素吸着量を OH 量とした。

フッ化物イオン電極はオリオン社製 94-09 型，イオンメーターは同社製 801 型デジタル pH/mV メーターを使用した。

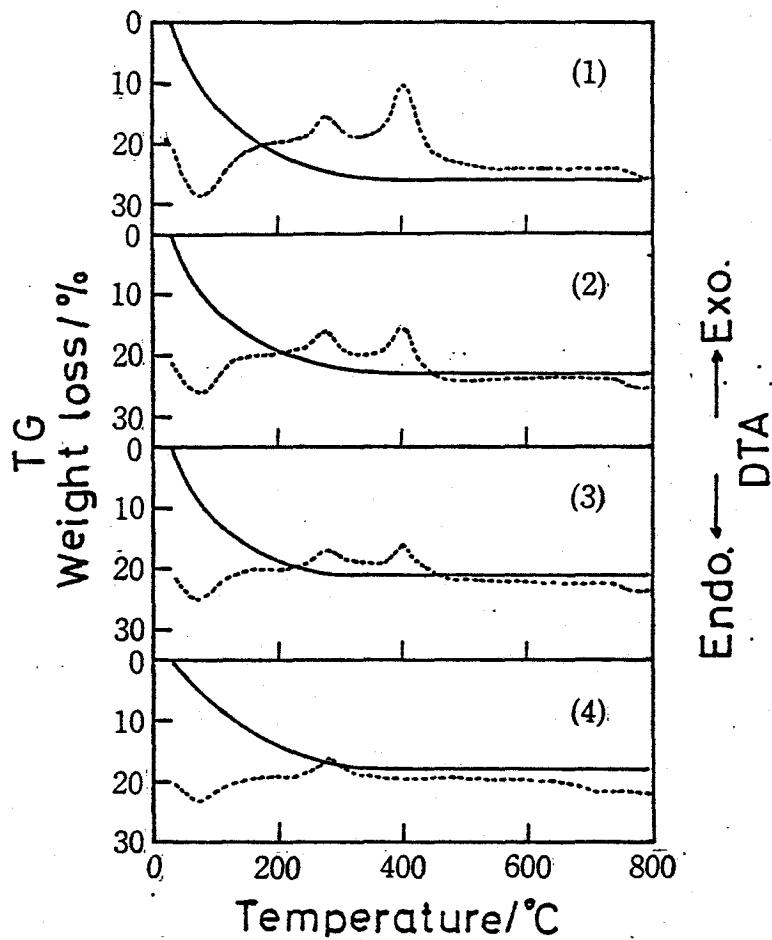
2. 3 実験結果と考察

2. 3. 1 含水酸化チタンの物性

四塩化チタン溶液を 20 ℃，50 ℃，70 ℃，90 ℃ に加熱し，pH が 5 になるまでアンモニア水を加えて調製した含水酸化チタンの TG, DTA を測定した。その結果を第 2-1 図に示す。なお図中実線は TG，点線は DTA 曲線を示している。いずれの試料においても TG，DTA 曲線はほぼ同形の曲線を与えており，本質的な相違はみられない。DTAにおいて，いずれの試料も約 80 ℃にピークをもつ幅広い吸熱がみられる。この吸熱ピークは脱水によるもので，脱水はかなり広い温度範囲でゆっくりと進行し，約 200 ℃を過ぎて完了している。この吸熱ピークは調製温度が低い含水酸化チタンほど大きいことがわかる。300 ℃および 400 ℃付近に発熱ピークがみられ，調製温度が高いものほどそのピーク面積は減少している。これらの発熱ピークの原因について，1) 残存アンモニアの放出，2) 結晶構造の変化

などの点から考察したが、1)についてはアンモニアの放出は吸熱であること、また2)については300°C, 400°Cで加熱焼成した試料のX線回折では特に変化が認められなかつたことなどから、明確な結論は得られず現在のところ不明である。

一方調製温度の異なる含水酸化チタンのTG曲線において、いずれの試料も加熱と同時に減量が始まり約400°C付近まで単調な減量を示している。このときの重量減少率は低温で調製した含水酸化チタンほど大きく、調製温度が上昇するにつれて小さくなっている。すなわち20°Cで調製した含水酸化チタンの重量減少率は26%であるのに対し、50°C調製では23%，70°C調製では21%，90



第2-1図 含水酸化チタンのTG, DTA曲線

実線: TG 点線: DTA

調製 pH : 5

調製温度: (1) 20°C, (2) 50°C

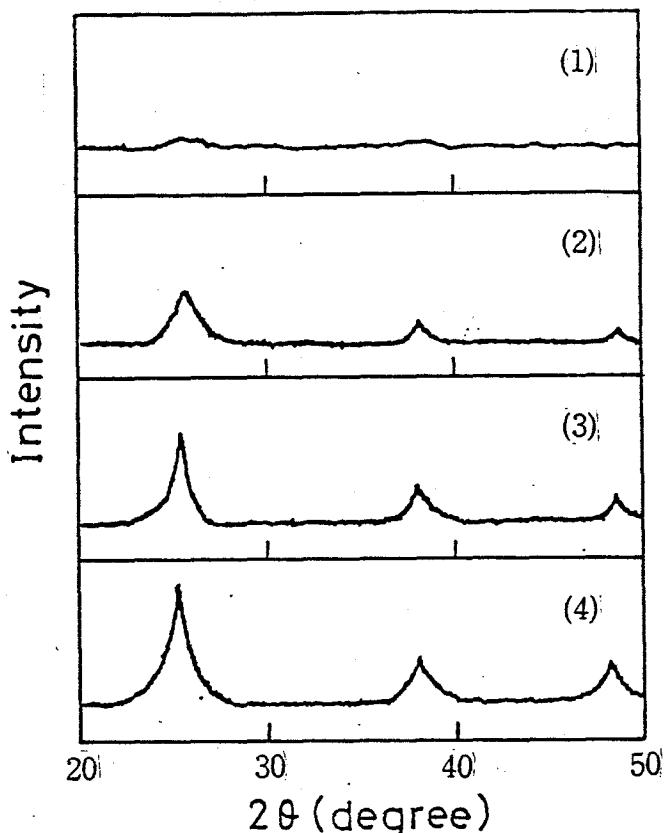
(3) 70°C, (4) 90°C

℃調製では 18 % であった。これは調製温度の低い含水酸化チタンほど脱水による吸熱ピークが大きいという DTA の結果と対応する。

含水酸化チタンを $TiO_2 \cdot nH_2O$ としたときの n を TG における重量減少率から求めると、20 ℃調製の場合 1.5, 50 ℃調製で 1.3, 70 ℃調製で 1.2, 90 ℃調製で 1.0 であった。またこの重量減少は広い温度範囲で起こることから、単なる付着水によるものではなく、水素結合した水あるいは結晶水、表面水酸基 (OH 基) の縮合で生じた水などの脱離によるものと思われる。

井本らは微粒酸化チタンと種々の強さで結合した水分子が離脱するとき含水酸化チタンの結晶化が進行することを報告している。したがって本実験において含水酸化チタンの調製温度が高くなるにしたがい脱水による重量減少率が小さくなっているのは、調製温度の上昇とともに結晶化が進行しているためと考えられる。

そこで調製温度と結晶化との関係を知るため、これらの含水酸化チタンについて X 線回折を行った。第 2-2 図にその結果を示す。調製温度が含水酸化チタンの結



第 2-2 図 含水酸化チタンの X 線回折図

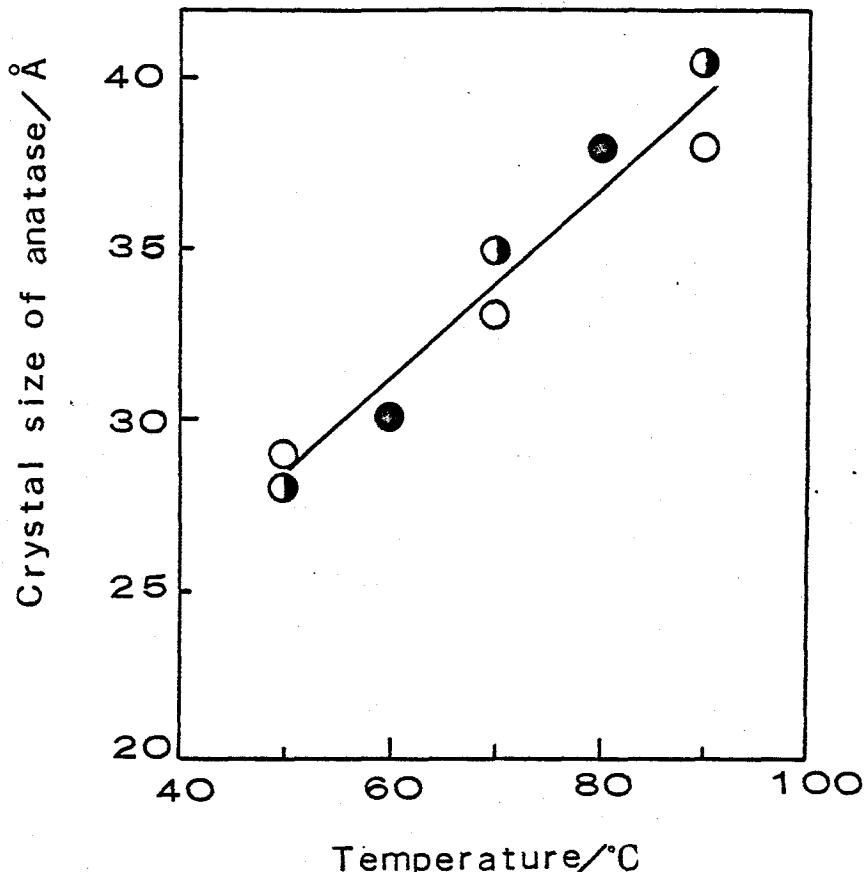
調製 pH : 5

調製温度 : (1) 20 ℃, (2) 50 ℃

(3) 70 ℃, (4) 90 ℃

晶化に著しく影響することが良くわかる。すなわち 20 ℃で調製した含水酸化チタンではほとんどピークがみられず無定形であるのに対し、50℃, 70℃, 90℃と調製温度が上昇するにしたがいアナタース形のピークが顕著になっているのがわかる。このように含水酸化チタンは調製温度を変えることにより、比較的容易に結晶化が起こる。

この回折図からアナタースの最強線 (101) 面の半値幅より求めた見かけの結晶粒径を求めると、50 ℃ 調製の含水酸化チタンで 29 Å, 70 ℃ 調製で 33 Å, 90 ℃ 調製で 38 Å であった。第 2-3 図は調製温度と見かけの結晶粒径の大きさの関係を示したものであるが、前に述べた pH 5 以外に pH 7, pH 9 で調製した含水酸化チタンについても X 線回折図から結晶粒径を求め、調製温度との関係を調べた。図から明らかなように結晶粒径の大きさは調製 pH にはほとんど影響されず、調製温度だけに支配されていることがわかる。

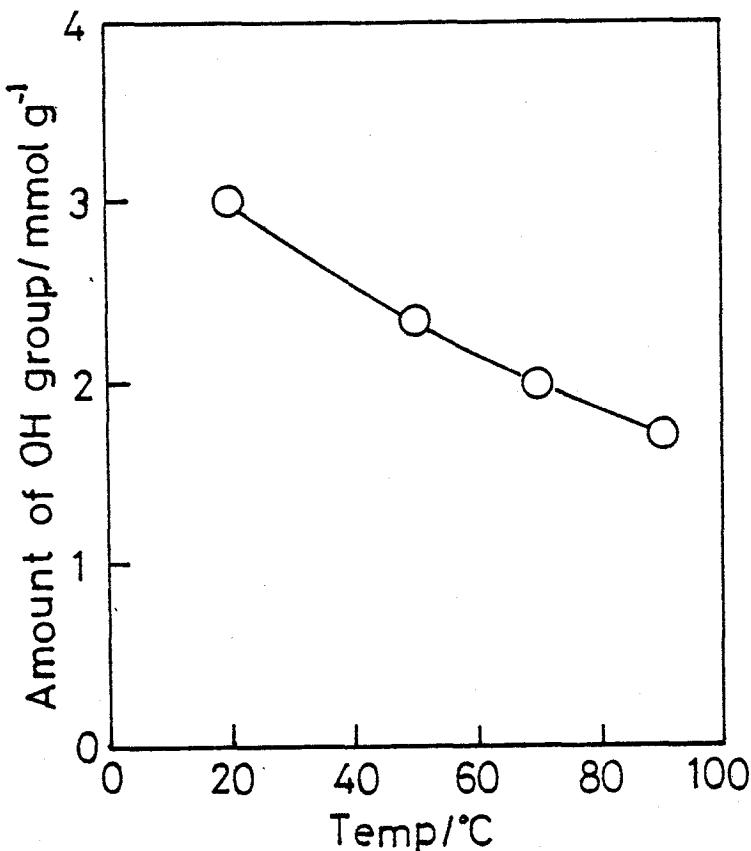
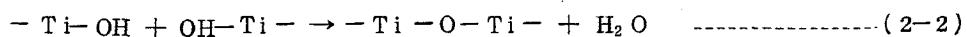


第 2-3 図 結晶粒径に及ぼす調製温度の影響

調製 pH : ○ 5, ● 7, ◐ 9

以上X線回折の結果から調製温度の高い含水酸化チタンは調製温度の低いものに比べ結晶化していることが確認された。⁵⁹⁾ 金子らによると、含水酸化スズは $\text{Sn}-\text{OH} + \text{OH}-\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}-\text{O}-\text{Sn} + \text{H}_2\text{O}$ のような脱水縮合反応により結晶化する。このことから無定形な含水酸化チタンほどOH基量が多く、OH基の脱水縮合によつて結晶化が進んだ含水酸化チタンは、OH基量は少なくなっていることが予想される。そこでOH基量について調べた。

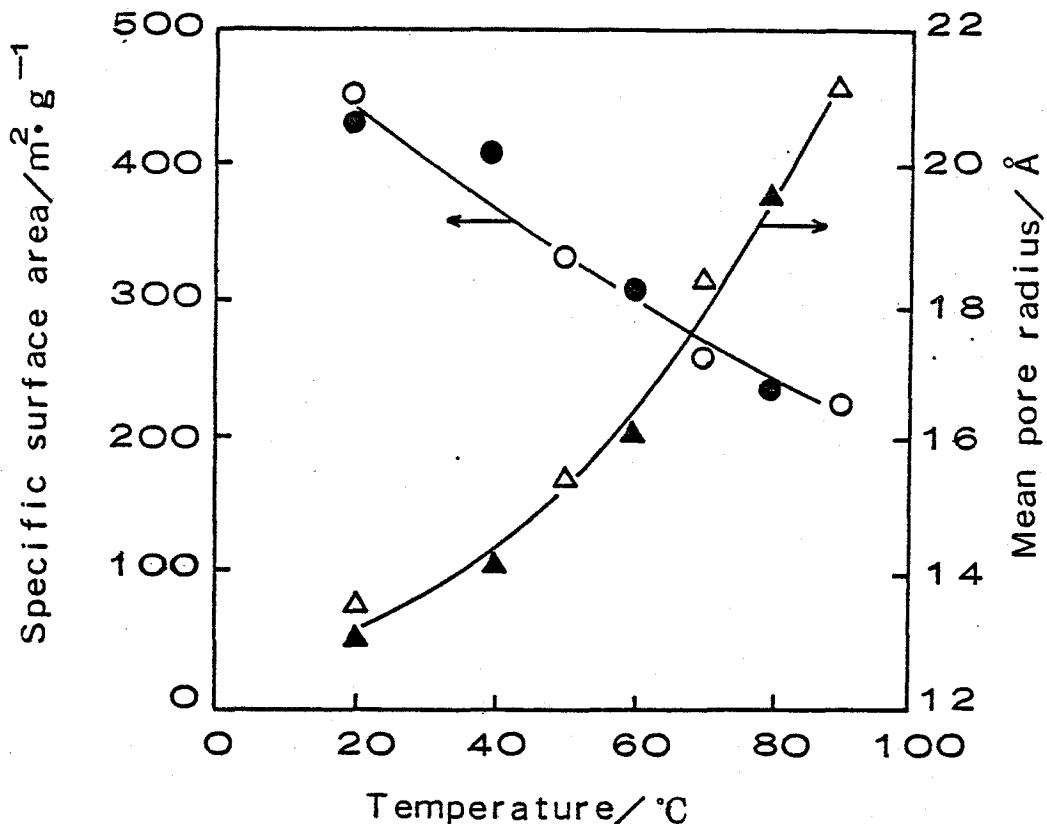
第2-4図は含水酸化チタンの調製温度によるOH基量の変化を示したものである。調製温度が上昇するにしたがいOH基量は次第に減少している。すなわち20°Cで調製した含水酸化チタンのOH基量は3.0 mmol/gであるのに対し、50°C調製では2.3 mmol/g、70°C調製では2.0 mmol/g、90°C調製では1.7 mmol/gに減少している。この結果、調製温度が上昇するにしたがい次式で示す脱水縮合反応が起こるため、結晶化が進行するものと推定される。



第2-4図 含水酸化チタンの表面OH基量に及ぼす調製温度の影響

調製pH: 5

調製温度の上昇とともに、水分子の離脱、表面OH基の脱水縮合などにより結晶化が進み、結晶粒径が大きくなることがわかった。したがって結晶粒径が変化することにより、比表面積、細孔半径も変化することが予想される。そこで種々の温度で調製した含水酸化チタンの比表面積および細孔半径を調べた。第2-5図にその結果を示す。比表面積、平均細孔半径とも調製pHには影響されず、調製温度



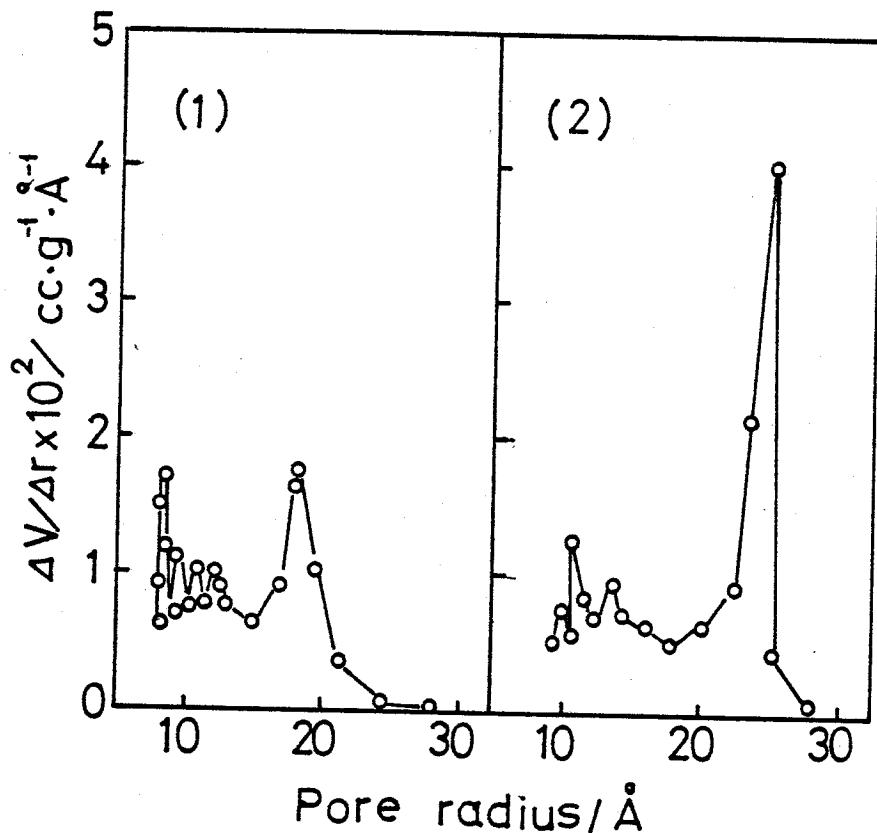
第2-5図 比表面積、細孔半径に及ぼす調製

温度の影響

調製pH: ○△5, ●▲9

にのみ依存することがわかる。調製温度20°Cの含水酸化チタンの比表面積は約400 m²/gと極めて大きいが、調製温度の上昇とともに減少し、90°C調製では約200 m²/gとなる。一方平均細孔半径は調製温度の上昇とともに大きくなる。すなわち20°C調製では約13Åであるのに対し、50°Cで約15Å, 90°Cで約21Åであることがわかる。なおこれらの値はいずれも(2-2)式から求めた平均細孔半径

であるが、第2-6図に20℃および90℃で調製した含水酸化チタンの細孔分布曲線を示した。90℃で調製した含水酸化チタンは20℃で調製したものに比べ、小さい径の細孔が潰されて大きい径の細孔に移行しているのがわかる。以上のよ



第2-6図 含水酸化チタンの細孔分布曲線

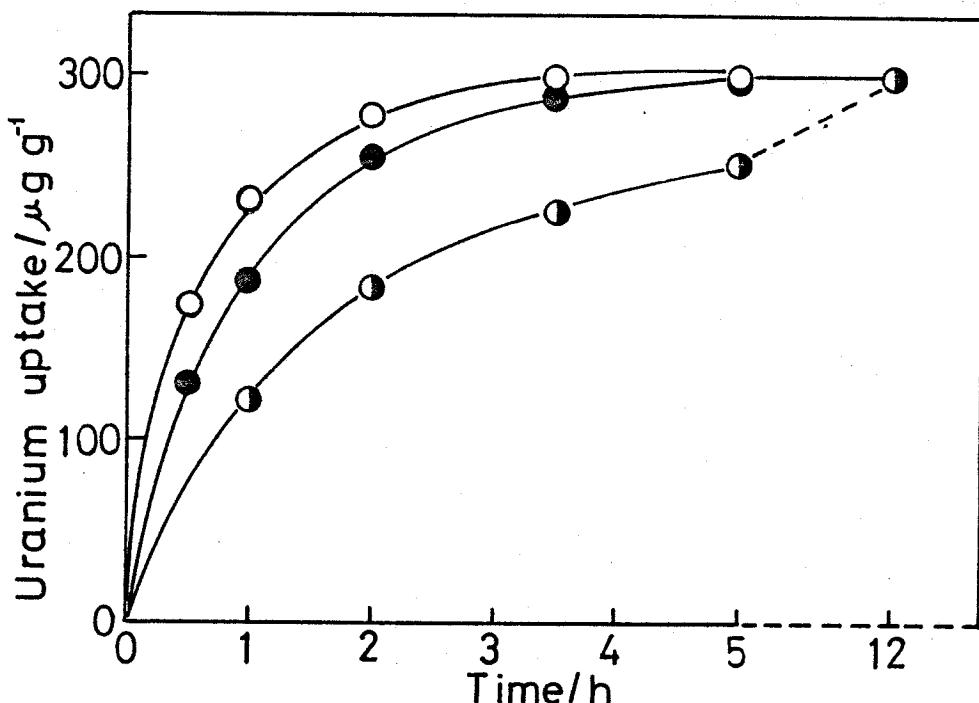
調製温度：(1) 20℃. (2) 90℃

うに調製温度が上昇するにしたがい、細孔径が大きくなり、結果的には比表面積が小さくなることがわかった。

2.3.2 含水酸化チタンのウラン吸着能

海水中ウランの吸着性を検討するに当り、先ず粒径の異なった含水酸化チタンに対するウランの吸着速度を測定し、平衡に達するまでの時間を求めた。含水酸化チタンは見掛け上、ゲル状物を乾燥したものであり、吸着速度は粒径の大きさによってかなり異なることが知られている。⁶⁰⁾

実験は pH 5, 温度 90 °C で調製した含水酸化チタンを 100~150, 150~200, 300~400 メッシュに揃え, これらについて吸着温度 25 °C, ウラン濃度 30 ppb のウラン富化海水での, 攪拌時間とウラン吸着量との関係を調べた。第 2-7 図にその結果を示した。300~400 メッシュのものは約 3.5 時間, 150~200 メッ



第 2-7 図 ウラン吸着量の経時変化

ウラン濃度 : 30 ppb 吸着温度 : 25 °C

含水酸化チタン : 調製 pH 5, 調製温度 90 °C

粒径 : ● 100~150 メッシュ, ● 150~200 メッシュ,

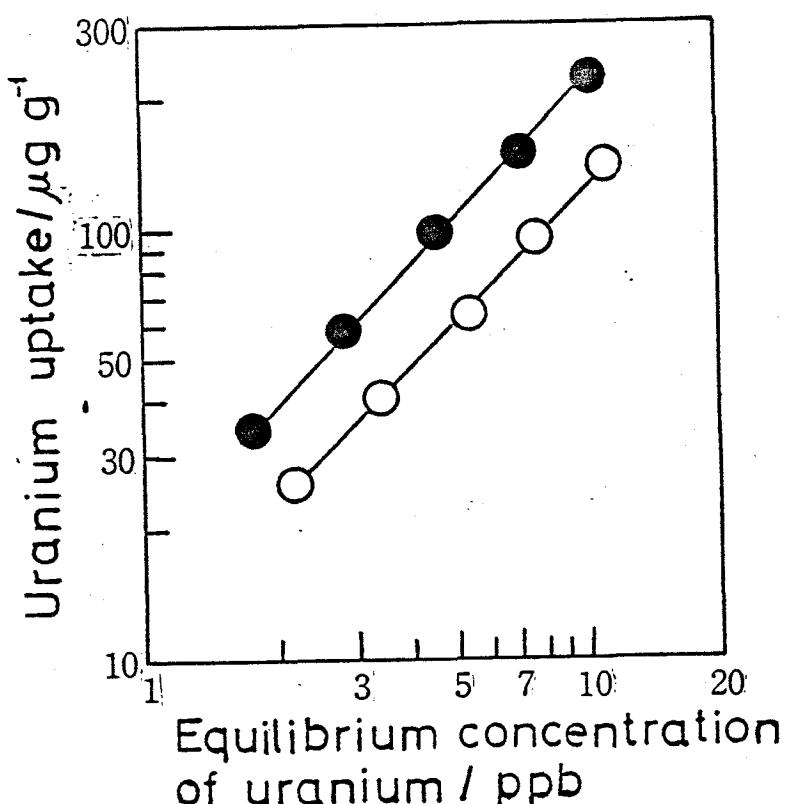
○ 300~400 メッシュ

シュのものは約 5 時間で一定の吸着量に達し, 粒径が大きくなるにしたがって吸着平衡に達するのに時間がかかる事を示している。また平衡時における吸着量は粒径の大きさに関係なく 300 $\mu\text{g/g}$ と一定値を示した。また図からわかるように吸着は初期のはやい部分と終りのおそい部分があり, この吸着はウラニルイオンの吸着剤内部への拡散が律速になっていることが予想される。これについては 2.3.3 で詳しく検討する。

以上の結果から, 以後のウラン吸着実験では 300~400 メッシュの含水酸化チタンを使用し, 吸着時間は 5 h とした。

これまで含水酸化チタンを用いて海水濃度でのウラン吸着等温線を測定した例⁶⁰⁾は見当らない。わずかに菅野らが人工海水を用いて吸着等温線を測定し、ウラン吸着はFreundlich型であることを報告している。しかし人工海水と実際の海水とではかなりウラン吸着の様子は異なるものと思われる。そこで本実験では実際の海水を用いてウランの吸着等温線を求め、いかなる型の吸着等温式で表わされるかを調べた。

第2-8図に調製温度20℃と90℃における含水酸化チタンによる海水中ウランの吸着等温線を示した。いずれの吸着剤においてもFreundlichの式($v = kC^{1/n}$, v :吸着量, k :定数, C :平衡におけるウランの濃度, $n > 1$)で示される。またこの直線の勾配から n を求めると20℃調製の含水酸化チタンで1.1, 90℃のもので1.2であった。このように含水酸化チタンによる海水中ウランの



第2-8図 ウランの吸着等温線(25℃)

含水酸化チタン

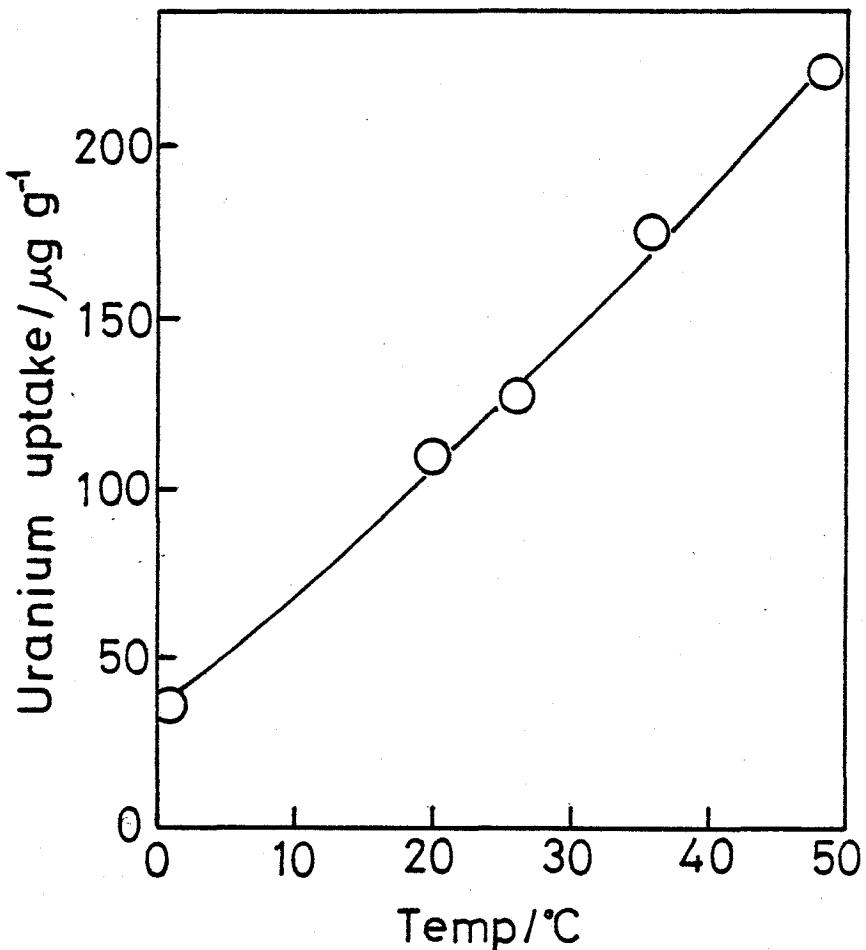
調製温度: ○ 20℃, ● 90℃

吸着は Freundlich 型であることから、その表面吸着点は必ずしも活性的に同等なものではなく、いわゆる不均一表面による吸着であると考えられる。⁶¹⁾

第 2-8 図において、90 °C 調製と 20 °C 調製の含水酸化チタンを比較した場合、

前者の方がウラン吸着量は大きかった。しかし両者ともウラン吸着は Freundlich の式で表わされ、直線の勾配もほぼ同じであることから吸着機構に本質的な相違はないものと考えられる。

次にウラン吸着に及ぼす吸着温度の影響を調べた。実験はウラン濃度を 20 ppb にした海水を 0 ~ 50 °C に変化させた時のウラン吸着量を測定した。なお含水酸化チタンは pH 5, 90 °C で調製したものを使用した。第 2-9 図にその結果を示す。



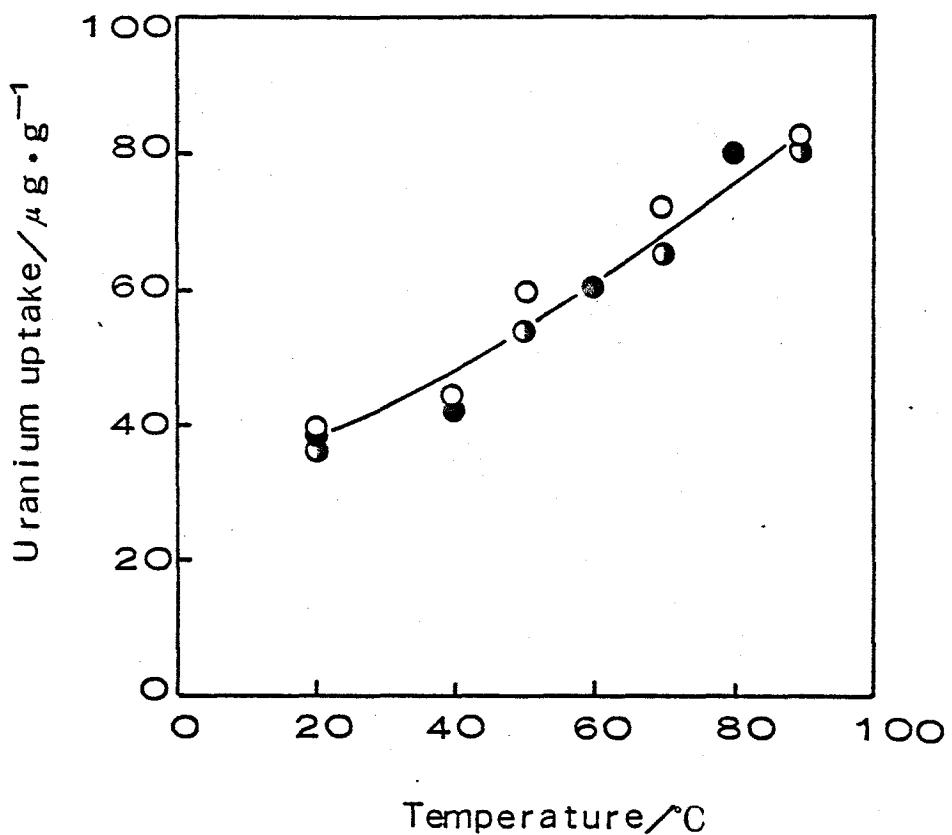
第 2-9 図 ウラン吸着に及ぼす吸着温度の影響

ウラン濃度 : 20 ppb

含水酸化チタン : 調製 pH 5, 調製温度 90 °C

吸着温度の上昇とともにウラン吸着量は著しく増加することがわかる。すなわち 1 °Cでのウラン吸着量は $37 \mu\text{g/g}$ であるのに対し, 20 °Cで $110 \mu\text{g/g}$, 36 °Cで $175 \mu\text{g/g}$, 48 °Cで $222 \mu\text{g/g}$ を示す。⁶²⁾ 尾方も含水酸化チタンを用いて同様な実験を行い, ウラン吸着量は温度に著しく影響されることを報告している。このように吸着量が温度と共に増加するのは可逆的吸着すなわち物理吸着ではなく, 化学反応が関与する不可逆的吸着のためであると推定される。この化学反応については第3章で詳細に述べる。

第2-8図で含水酸化チタンはその調製温度によってウラン吸着量が異なることを示した。すなわち 90 °Cで調製した含水酸化チタンのウラン吸着量は 20 °Cで調製したものより大きいことがわかった。そこで含水酸化チタンの調製温度がウラン吸着量に及ぼす影響を更に詳しく検討するため, 種々の温度で調製した含水酸化チタンのウラン吸着量を測定した。第2-10図は調製 pHを 5, 7, 9 とし, 調製温度を 20~90 °Cとした試料のウラン吸着量を示したものである。図から明らかのようにウラン吸着量は, 調製 pHには依存しないが, 調製温度によって著しく影響されることがわかる。すなわち調製温度が 20 °Cのものは約 $40 \mu\text{g/g}$ であるのに対し, 50 °Cのものでは約 $50 \mu\text{g/g}$, 70 °Cのは約 $65 \mu\text{g/g}$, 90 °Cのは約 $80 \mu\text{g/g}$ と温度の上昇とともに吸着量が増加する。このように含水酸化チタンの調製温度は, ウラン吸着量に大きく影響することがわかった。



第2-10図 含水酸化チタンの調製温度がウラン吸着量に及ぼす影響

ウラン濃度 : 10 ppb

含水酸化チタン

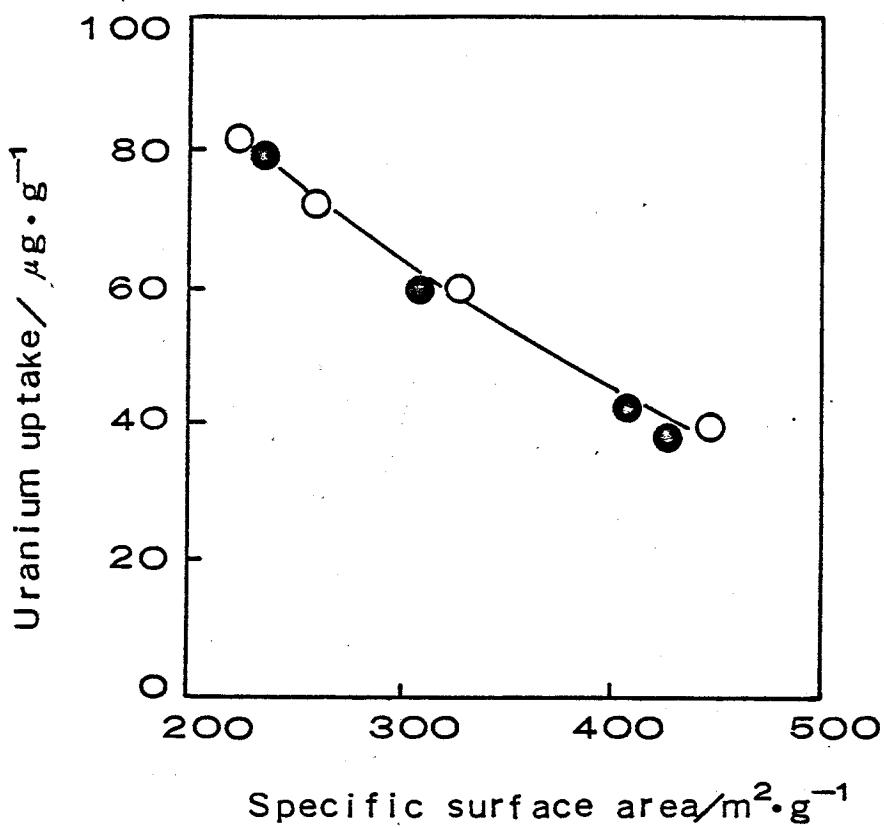
調製 pH : ○ 5, ● 7, ◐ 9

2.3.3 物性とウラン吸着の関係

第2-8図において、含水酸化チタンの調製温度が異なっても、ウラン吸着機構は本質的に同じであることを述べたが、これからウラン吸着量が調製温度により異なる原因是、含水酸化チタンの結晶粒径、比表面積、細孔半径などの物理的性質によるのではないかと考えられる。

そこで2.3.1で明らかにした物性と、2.3.2で測定したウラン吸着量の実験結果から、物性とウラン吸着の関係について調べた。

第2-5図および第2-6図をもとに、含水酸化チタンの比表面積とウラン吸着量の関係を第2-11図、含水酸化チタンの平均細孔半径とウラン吸着量の関



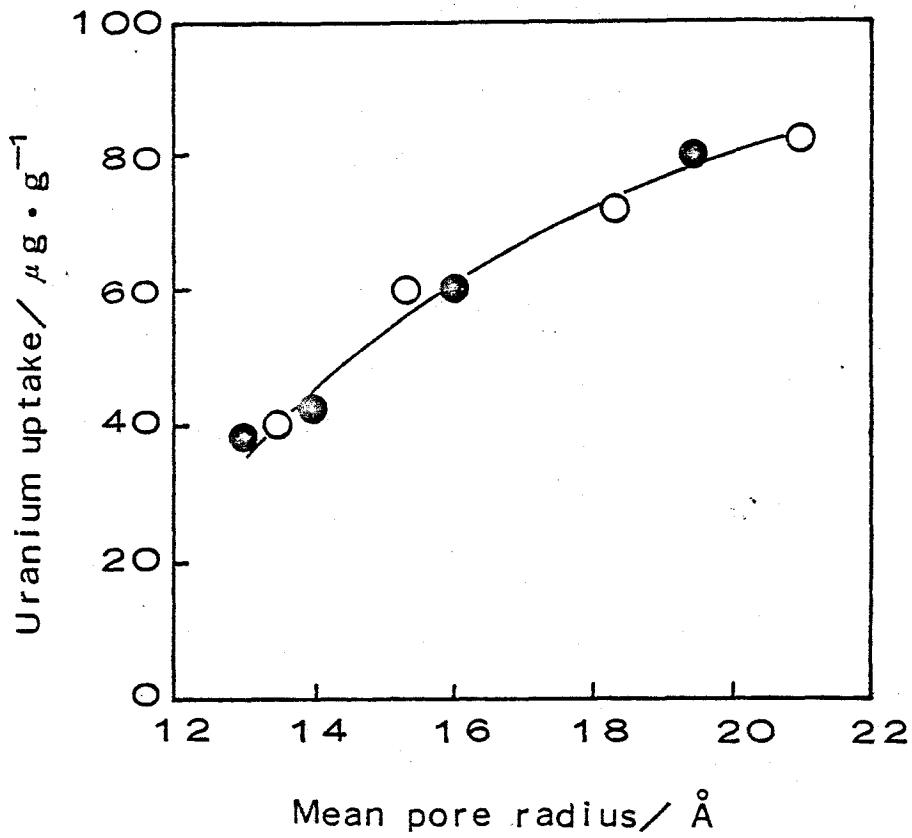
第2-11図 含水酸化チタンの比表面積と

ウラン吸着量の関係

調製 pH : ○ 5, ● 9

係を第2-12図に示した。ウラン吸着量は比表面積が増加すると減少するが、平均細孔半径が大きくなると増加することがわかる。すなわち比表面積が小さくても細孔半径が大きい含水酸化チタン（高温で調製したものほどこの傾向は強い第2-5図）はウラン吸着量が大きいことを示している。このことからウラン吸着は比表面積よりむしろ細孔径に支配されていることがわかる。

このように細孔径によってウランの吸着が支配されるのは、含水酸化チタンがいわゆる多孔性物質であって細孔半径が比較的小さいこと、および溶液中のウランのイオン半径が大きいためと推定される。第1章で述べたように海水中のウランの化学形態は $[UO_2(CO_3)_3]^{14}$ であり、このイオンの構造は第2-13図で



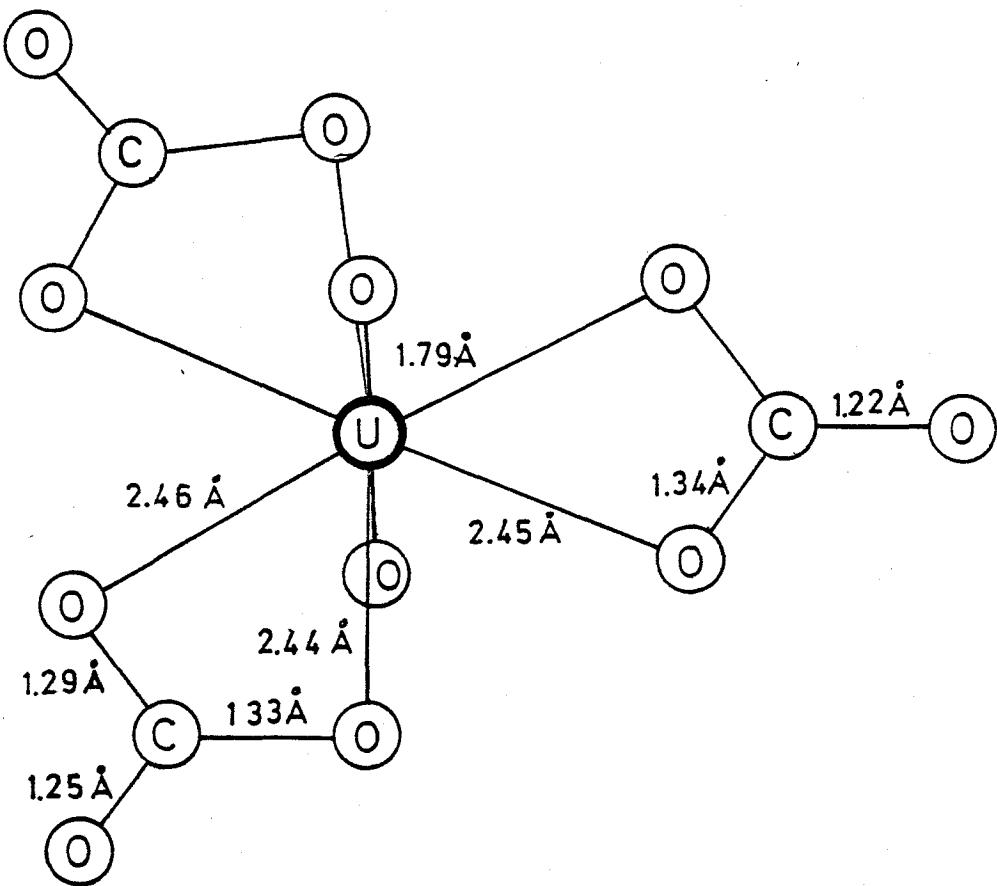
第2-12図 含水酸化チタンの平均細孔

半径とウラン吸着量の関係

調製 pH : ○ 5, ● 9

示されるが⁶³⁾、この構造からイオン半径を求める¹⁷⁾と 4.7 \AA 以上となる。この値は通常のイオンに比べかなり大きい。これらのことから含水酸化チタンの細孔半径が小さいと、ウランは細孔内に入していくことが困難になるため吸着量が少なく、逆に細孔半径が大きくなれば、ウランは細孔内に入りやすくなるため吸着量は増加するものと考えられる。したがって第2-5図および第2-6図に示したように、調製温度を上げて平均細孔半径を大きくした一大きい細孔径を増加させた一含水酸化チタンほどウラン吸着量は大きくなるものと推定される。

以上のことから、含水酸化チタンによる海水中ウランの吸着は、含水酸化チタンの細孔径と密接な関係にあることがわかった。そこでこれら細孔径の異なる含水酸化チタンのウラン吸着における速度論的考察を行った。



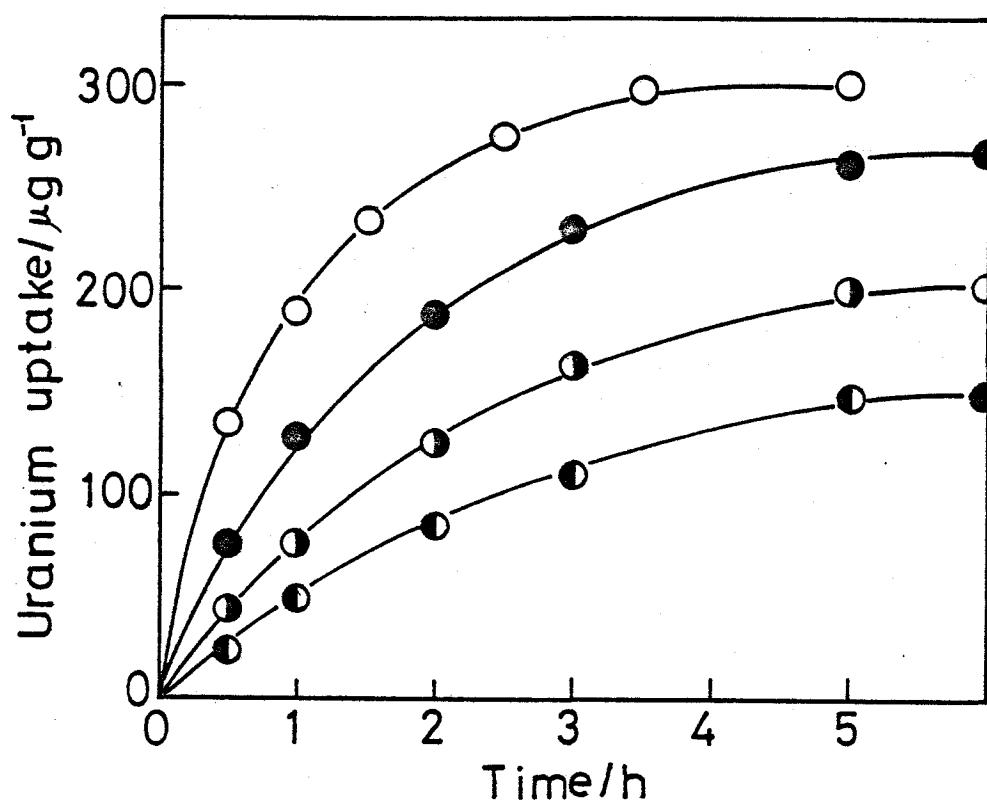
第 2-13 図 炭酸ウラニルイオン $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の構造

一般に吸着の素過程としては、(1)吸着分子の液境膜中の拡散(粒子外拡散)、(2)吸着分子の吸着剤細孔内の拡散(粒子内拡散)、(3)固体表面への吸着の三つの過程が考えられる。吸着速度はこれらの過程の内で最も遅い速度によって支配される。含水酸化チタンによるウラン吸着では、前述のように細孔径によってウラン吸着量が支配されていることから、反応速度も粒子内拡散によって支配されることが予想される。

⁶⁴⁾ Boyd らは、十分攪拌が行われ、粒子内拡散が律速の場合の混合槽による吸着速度について、粒子内拡散係数は吸着量によって変化しないとして物質収支の式から(2-3)式を導出した。

$$F = Q_t / Q_\infty = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{D_i \pi^2 n^2 t}{R^2} \right) \quad (2-3)$$

ここで Q_∞ は濃度 C における平衡吸着量, Q_t は t 時間後の吸着量, R は吸着剤の半径, D_i は粒子濃度に基づく粒子内拡散係数である。
^{64,65)}



第 2-14 図 調製温度の異なつた含水酸化チタン

によるウラン吸着量の経時変化

ウラン濃度 : 30 ppb

吸着温度 : 25 °C

含水酸化チタン

調製 pH : 5

調製温度 : ○ 90 °C, ● 70 °C

◐ 50 °C, ◑ 20 °C

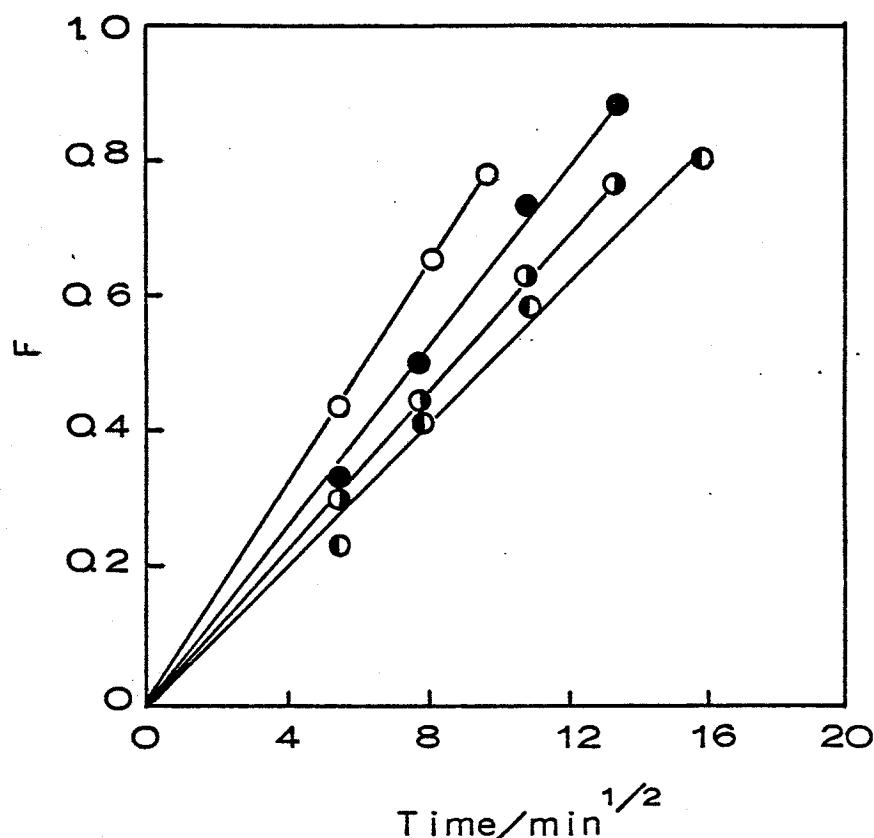
粒径 : 150~200 メッシュ

(2-3)式は t の小さい吸着初期の条件では、(2-4)式のように近似でき、これから粒子内拡散係数が求められる。

$$F = Qt/Q_\infty = \frac{6}{R} \sqrt{\frac{D_i t}{\pi}} \quad \text{----- (2-4)}$$

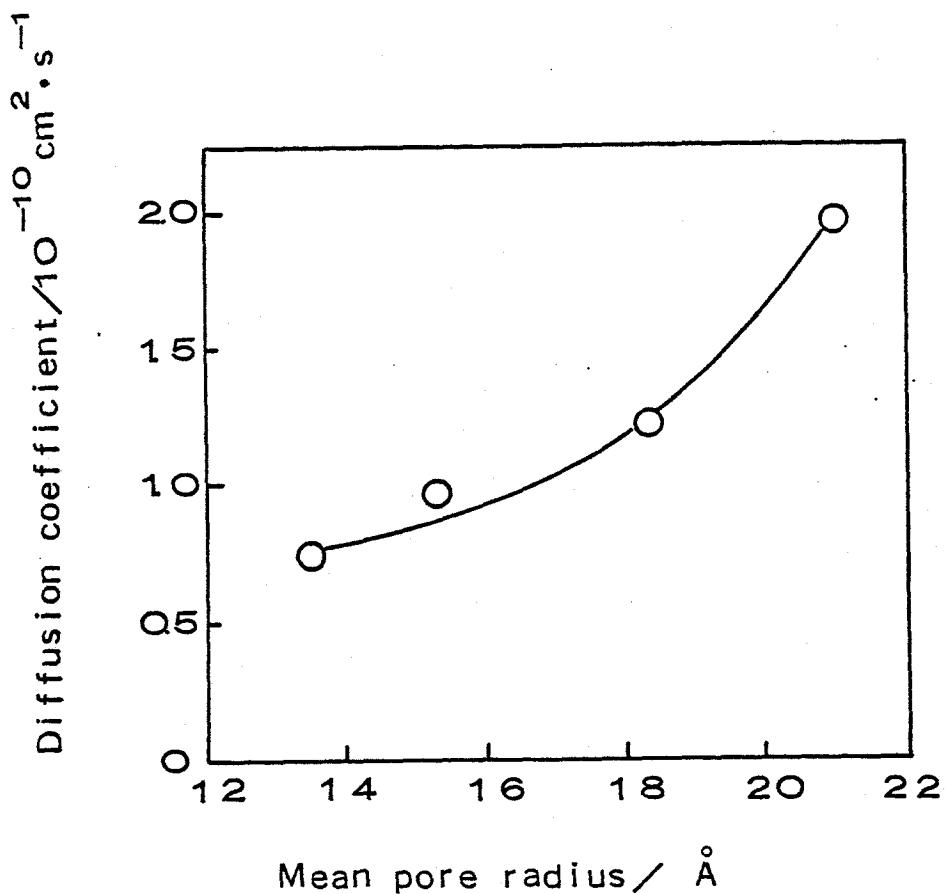
したがって、もし含水酸化チタンによるウランの吸着が粒子内拡散であれば、(2-4)式において F と \sqrt{t} は直接関係となり、この勾配から拡散係数 D_i が求められる。

そこでまず、調製 pH 5 で調製温度が 20 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C の含水酸化チタンのウラン吸着量の経時変化を測定した。第 2-14 図は粒径が 150~200 メッシュの含水酸化チタンを用いて吸着温度 25 °C, ウラン濃度 30 ppb におけるウラン吸着量と時間との関係を示したものである。次にこの図をもとに (2-4) 式で示した F と \sqrt{t} の関係を求めたものが第 2-15 図である。この図から明らかなようにいずれの含水酸化チタンにおいても、 F と \sqrt{t} は良好な直接関係にあることがわかる。したがってウラン吸着の場合、その速度式は (2-4) 式



第 2-15 図 $F \sim \sqrt{t}$ の関係

が適合し、吸着の律速段階は粒子内拡散であることが確かめられた。またこれらの直線の勾配から拡散係数(D_i)を求めると、20°C調製の含水酸化チタンでは $0.73 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、50°C調製では $0.95 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、70°C調製では $1.24 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、90°C調製では $1.98 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であった。したがって調製温度が高い含水酸化チタンほどウランの拡散係数が大きくなることがわかる。第2-16図はこれらの拡散係数と含水酸化チタンの平均細孔半径との関係を示したものである。平均細孔半径が大きくなると、 D_i も大きくなる。すなわち調製温度を上げて細孔半径を大きくした含水酸化チタンほど、粒子内拡散速度は大きく吸着平衡に達する時間は短くなる。



第2-16図 含水酸化チタンの平均細孔半径
とウランの拡散係数の関係

⁶⁶⁾
浦野らは、細孔半径が $10 \sim 30 \text{ \AA}$ の活性炭に、イオン半径が約 4.5 \AA であるメチレンブルーが吸着する場合、粒子内拡散が律速であり D_i は $1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であることを報告しているが、ほぼ同じ条件である本実験でもこの値にオーダー的に近いことがわかる。種々の溶質の水中拡散係数は $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (例えは酢酸では $1.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁶⁷⁾、メチレンブルーでは $5.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁶⁸⁾ で分子径による変化は少ない。したがって粒子内拡散係数(D_i)は水中拡散係数(D_L)に比べ $1/10^4 \sim 1/10^5$ と小さくなる ($D_i/D_L = 10^{-10} / 10^{-5} \sim 10^{-6}$)。

第3章 含水酸化チタンによるウラン吸着機構

第 3 章

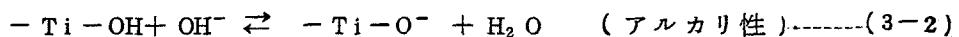
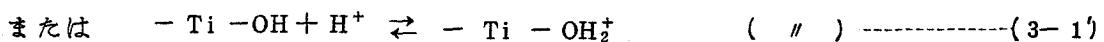
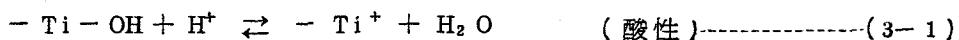
含水酸化チタンによるウラン吸着機構

3.1 緒 言

第2章において含水酸化チタンの調製条件が物理的性質に及ぼす影響を調べ、その物性とウラン吸着との関係を明らかにした。本章では含水酸化チタンによる海水中ウランの吸着機構を明らかにすることを目的とする。

これまで含水酸化チタンは無機イオン交換体として数多く研究されそのイオン交換特性についてかなり明らかにされている。^{49,50)}

含水酸化チタンは両性イオン交換体であり、次式のように解離し、酸性側で陰イオン交換、アルカリ側で陽イオン交換が起こる。⁶⁹⁾



溶液のpHにより $-\text{Ti}^+$ （あるいは $-\text{Ti}-\text{OH}_2^+$ ）、 $-\text{Ti}-\text{O}^-$ の生成量が異なるため、⁷⁰⁾イオン交換容量はpHの値に著しく依存する。そして溶液のpHが5のとき等吸着点（⁷⁰⁾陽、陰イオン交換反応とも起こらない点）を示す。またイオン交換容量は調製条件により異なり、高温で焼成すると交換基である $-\text{Ti}-\text{OH}$ の脱水結合が起こるため、イオン交換容量は減少する。⁷¹⁾含水酸化チタンの場合特に Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} などの遷移金属を特異的に吸着するすることが知られている。⁵³⁾

このような表面特性をもつ含水酸化チタンが、海水中のウランをどのような機構で吸着するかについてはこれまであまり研究されなかった。Keenは陽イオン交換反応による UO_2^{2+} の吸着を推定した。しかしながら第1章で述べたように海水中のウランの化学形態は $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ であり、 UO_2^{2+} としては存在し得ないことから、 UO_2^{2+} の陽イオン交換反応とは考え難い。一方尾方らはKeenとは全く逆の陰イオン交換反応による $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の吸着であることを報告している。しかし前述したように等吸着点がpH5である含水酸化チタンが、pH8の海水中で陰イオン交換反応を起こすかどうか疑問である。また加藤らは水酸化アルミニウム-活性炭系複合吸着剤による海水

中ウランの吸着は、カチオン交換的あるいは加水分解吸着を推定している。

このように吸着機構に関してはこれらの結果だけでは十分説明できない。そこで本章では含水酸化チタンによる海水中ウランの吸着機構を明らかにすることを目的とした。実験に際しては、実際の海水は多種多量の共存イオンを含むため、ウラン吸着機構を調べる上においてこれらのイオンによる妨害が考えられた。そこで海水中と同じウランの化学形態 ($[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$) をもつ $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液を用いて種々の実験を行い、海水中ウランの吸着機構を調べた。また $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ が含水酸化チタンに吸着する際のエンタルピー変化 (ΔH)、活性化エネルギー (E) などを求め熱力学的考察も行った。

3.2 実験

3.2.1 含水酸化チタンの調製

含水酸化チタンの調製方法は 2.2.1 に述べた通りである。調製温度は 90 °C、溶液の最終 pH は 5 とし、粒径を 400~600 メッシュにしたものを使用した。この含水酸化チタンの含水率を 800 °C で 2 時間加熱した時の重量減少から求めたところ 18 % であった。したがってこの吸着剤の組成は $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ として表わされ、いわゆるメタチタン酸 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ であることがわかった。

3.2.2 吸着実験

吸着量の測定はウラン、炭酸根、カリウムについて行った。またこれらの測定は全てバッチ法で行なった。

ウランと炭酸根の吸着実験には $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液にウランを添加した溶液を用いた。 NaCl は溶液のイオン強度を海水と同じにするため 0.72 mol dm^{-3} とし、 NaHCO_3 は $0 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ としたが通常の実験では海水と同じ $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ とした。ウラン濃度は塩化ウラニル溶液を加えて 40~500 ppb とし、pH は塩酸またはカセイソーダ溶液により 4~12 に調整した（通常の実験では pH = 8.0 である）。

ウラン吸着実験は次のようにして行なった。0.04 g の含水酸化チタンを 1 l の $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ -U 混合溶液に添加し、一定温度で所定時間攪拌する。攪拌後ミリポアフィルタ（孔径 $0.45 \mu\text{m}$ ）で戻過した後、戻液中のウランを分析し吸着前後の濃度差から吸着量を求めた。

炭酸根の吸着実験は次のようにして行なった。0.2 g の含水酸化チタンを 40~500 ppb のウランを含む 0.72 mol dm^{-3} $\text{NaCl} + 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO_3 溶液 5 ℥ に添加し, pH 8.0, 25 ℃ で 5 時間攪拌する。攪拌後上記のフィルタで吸着剤を沪過し, 十分水洗した後吸着剤中の炭酸根を 3.2.3 で述べる分析法で定量した。

カリウムの吸着実験は, KOH と KC1 を所定量混合して, pH 8~12, カリウム濃度 400 ppm とした KOH-KC1 溶液 100 ml に 0.25 g の含水酸化チタンを添加し, 5 時間攪拌した後沪過し, 沪液中に残存するカリウムを分析して初濃度との差から吸着量を求めた。

3.2.3 分析方法

溶液中のウランの分析方法は 2.2.3 で述べたと同じアルセナゾⅢによる比色法である。吸着剤中の炭酸根の分析は以下の通りである。3.2.2 で述べた炭酸根の吸着実験後の試料を, 沪紙ごと三ッロフラスコに入れる。フラスコ内にキャリアーガスとして N_2 を導入しながら, フラスコの上部より 0.1 N HCl を約 10 ml 々々に滴加する。滴加後フラスコを約 50 ℃ に加温する。炭酸塩の分解により発生した CO_2 を N_2 ガスをバージガスとして国際電気製 "Coulomatic C" に導入し, 電量滴定により炭素量を求め, これを炭酸根に換算して吸着剤 g 当りの吸着量を求めた。吸着剤中の炭酸塩が完全に分解したかどうかについては, HCl 濃度と液量, 溶液の温度, 時間を調べ上述の実験条件で良いことを確かめた。"Coulomatic C" は CO_2 が発生している間は連続的に炭素量をカウントするが, CO_2 の発生が止まるとカウントしなくなるので, 炭酸根の分解の終了がわかる(約 10~15 分)。

なお "Coulomatic C" は電量法による炭素検出装置であり, 吸収液は $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ⁷³⁾ である。また本分析法の定量下限は炭素として $4 \times 10^{-5} \text{ mmol}$ である。また標準試料として 5 mg の CaCO_3 を本操作により定量した結果, その変動係数は 3.5 % であった。

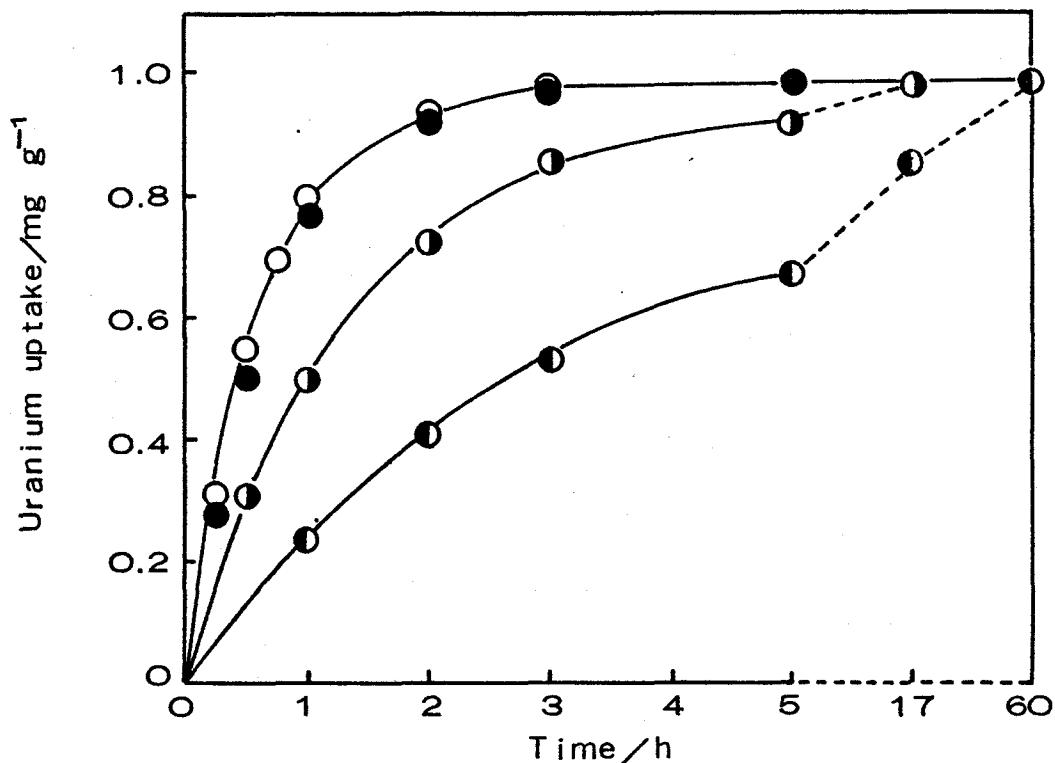
溶液中のカリウムの分析は日立製原子吸光装置 207 型を用いて行なった。本実験下では 0.2 mg/g 以上の吸着量があれば有意差として認めることができる。

含水酸化チタンの表面 OH 基量の測定は 2.2.5 で述べたと同じ方法である。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 吸着平衡

60 ppb のウランを含む 0.72 mol dm^{-3} $\text{NaCl} + 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO_3 溶液を用いて、粒径の異なる含水酸化チタンの攪拌時間とウラン吸着量との関係を測定し、吸着平衡に達するまでの時間を調べた。第 3-1 図にその結果を示す。なお溶液の温度は 25 ℃, pH は 8.0 であった。含水酸化チタンの粒径が小さくなるにしたがい平衡に達する時間は短くなることがわかる。300~400 メッシュでは約 3 時間で平衡に達し、吸着量曲線は 400~600 メッシュのものとほとんど一致している。すなわち 300 メッシュ以上の含水酸化チタンを用いた場合、ウラン吸着量は粒径に依存しないことがわかる。したがって以後の実験では粒径を 400~600 メッシュとし、吸着時間を 5 時間とした。



第 3-1 図 ウラン吸着量の経時変化

溶液: 0.72 mol dm^{-3} NaCl , $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

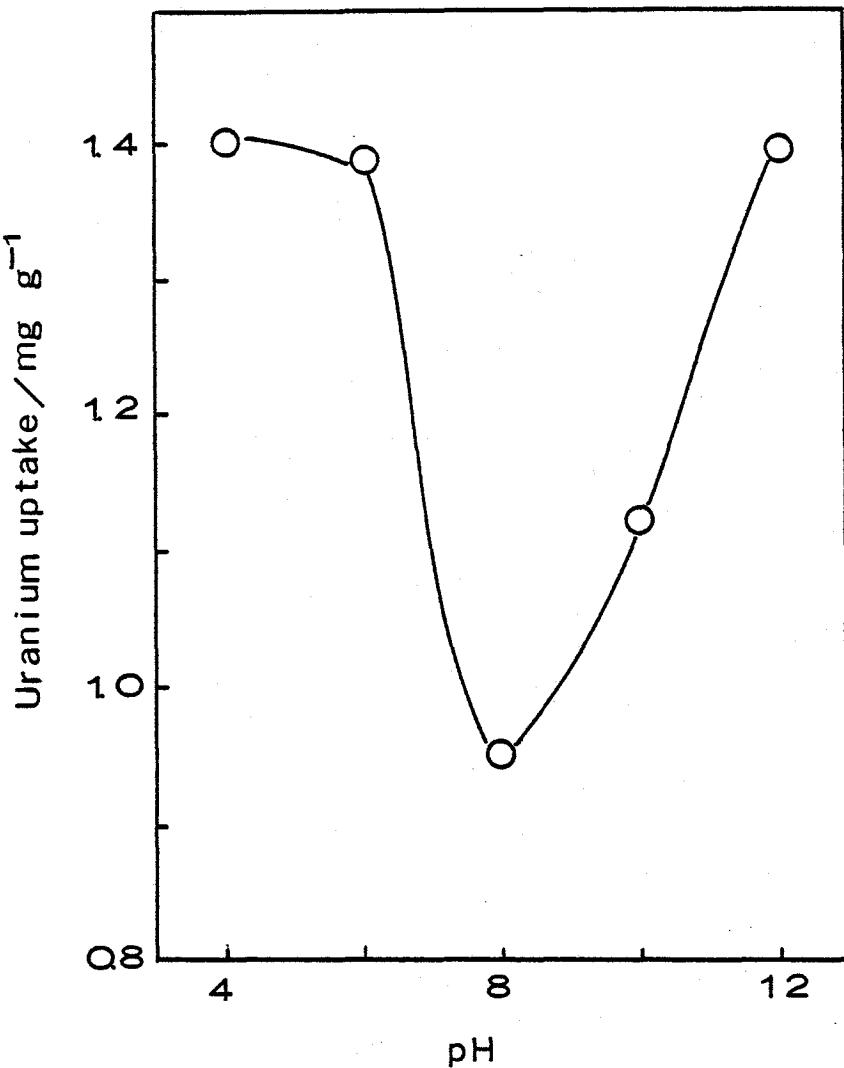
NaHCO_3 , 60 ppb ウラン, pH 8.0, 25 ℃

粒径 (メッシュ): ○ 400~600, ● 300~400

◐ 100~200, ● 50~100

3. 3. 2 溶液の pH とウラン吸着量の関係

NaCl - NaHCO₃ - U 溶液の pH がウラン吸着に及ぼす影響について調べた。第 3-2 図はウラン濃度が 60 ppb である 0.72 mol dm^{-3} NaCl + $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO₃ 溶液の pH を 4 ~ 12 まで変化させた時のウラン吸着量を示したものである。図から明らかなようにウラン吸着量は溶液の pH に著しく影響され、pH が 8 のとき極小値を示すことがわかる。



第 3-2 図 溶液の pH とウラン吸着量の関係

溶液 : 0.72 mol dm^{-3} NaCl
 $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO₃
60 ppb ウラン
温度 25 °C

石橋ら²³⁾は海水中ウランの水酸化鉄への共沈について調べた結果、溶液の pH が 7 以上になると、ウランの化学形態が $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ になるために共沈率が低下することを報告している。これはウランが溶液中で非常に安定な錯イオンを形成するため、水酸化鉄への吸着が起こらなくなつたものと考えられる。本実験においても、溶液の pH 変化によりウランの化学形態が異なり、しかもそれらの化学種の含水酸化チタンへの吸着能が違うために、溶液の pH により吸着量が変化したものと推定される。

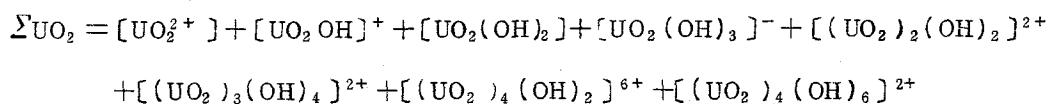
本実験で使用した $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3-\text{U}$ 溶液ではウランはヒドロキソ錯体、クロロ錯体、カルボナト錯体あるいはウラニルイオンなどの形で存在しているものと考えられる。そこで pH を変えてウラン吸着実験を行なつた $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液について、それぞれの pH で存在するウランのイオン種を推定した。

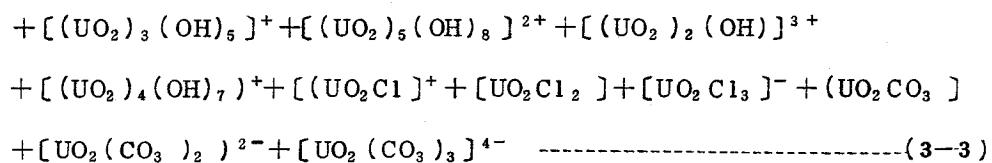
イオン平衡計算の基礎となるウラニル錯体の安定度定数 (K) は Sillén の編集した表から本研究に必要なものを抜粋し、第 3-1 表にまとめて示した。本研究において最も重要なウランの錯体である $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の安定度定数は表中 $10^{22.8}$ となっているが、これはイオン強度が 1.0 の場合であり、イオン強度が 0 の場合は $10^{18.3}$ 、0.2 の場合は $10^{20.7}$ である。尾方ら¹⁴⁾はこれらのイオン強度に対し $\log K$ をプロットし、内挿法によって種々のイオン強度における K を求めた。本研究でもこの方法によってイオン強度 0.72 における $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の K を求めたところ $10^{22.6}$ であった。

いま代表的な例として下記の溶液をとり、その中におけるウランの化学種を推定する。¹⁴⁾

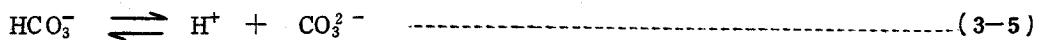
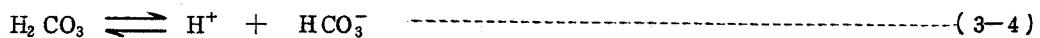
NaCl :	0.72 mol dm^{-3}
NaHCO_3 :	$2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
ウラン :	$60 \text{ ppb} (2.52 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3})$
pH :	8.0
温度 :	25 °C

全ウラン濃度を ΣUO_2 で表わすと溶液中のウランの総計は次式になる。





一方溶液の pH は 8 であるから水素イオン濃度は $[\text{H}^+] = 10^{-8}$ であり、また塩素イオン濃度は $[\text{Cl}^-] = 7.2 \times 10^{-1}$ となる。炭酸イオンは溶液の pH により $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ などの形態があるため、これらの存在比を求める必要がある。そこで本計算に必要な $[\text{CO}_3^{2-}]$ の存在比は次式により求めた。



(3-4), (3-5) 式の平衡定数をそれぞれ K_1 , K_2 とすると次式を得る。

第 3-1 表 ウラニル錯体の安定度定数

		$\log K$
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$		-5.0
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$		-11.2
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$		-17.1
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$		-5.96
$3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$		-12.8
$4\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_2^{6+} + 2\text{H}^+$		-1.26
$4\text{UO}_2^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_6^{2+} + 6\text{H}^+$		-20.0
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$		-16.21
$5\text{UO}_2^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_5(\text{OH})_8^{2+} + 8\text{H}^+$		-32.14
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^{3+} + \text{H}^+$		-4.2
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + \text{H}^+$		-24.9
$\text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{Cl}^+$		-0.1
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{Cl}_2^-$		-0.91
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{Cl}_3^-$		-2.6
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3$		9.11
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$		15.57
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$		22.8

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (3-6)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (3-7)$$

25 °C では $K_1 = 4.45 \times 10^{-7}$, $K_2 = 4.69 \times 10^{-11}$ である。これらの値と $[H^+] = 10^{-8}$ を (3-6), (3-7) 式に代入し, 変形すると次式を得る。

$$[CO_3^{2-}] = 2.08 \times 10^{-1} [H_2CO_3] \quad (3-8)$$

$$[HCO_3^-] = 4.45 \times 10 [H_2CO_3] \quad (3-9)$$

(3-8), (3-9) 式より $[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 4.6 \times 10^{-3}$ となる。全炭酸濃度は $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ であるから $[CO_3^{2-}] = 1.06 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ となる。

(3-3) 式において, 第 3-1 表および上述の $[H^+]$, $[Cl^-]$, $[CO_3^{2-}]$ の値を代入するとすべて $[UO_2^{2+}]$ の関数として表わすことがでたる。以下に (3-3) 式のウラニル錯体について, $[UO_2^{2+}]$ の関数として表わした式を示す。

$$\begin{aligned} [UO_2OH]^+ &= 10^{-5.0} [H^+]^{-1} [UO_2^{2+}] = 10^3 [UO_2^{2+}] \\ [UO_2(OH)_2] &= 10^{-11.2} [H^+]^{-2} [UO_2^{2+}] = 10^{4.8} [UO_2^{2+}] \\ [UO_2(OH)_3]^- &= 10^{-17.1} [H^+]^{-3} [UO_2^{2+}] = 10^{6.9} [UO_2^{2+}] \\ [(UO_2)_2(OH)_2]^{2+} &= 10^{-5.96} [H^+]^{-2} [UO_2^{2+}]^2 = 10^{10.04} [UO_2^{2+}]^2 \\ [(UO_2)_3(OH)_4]^{2+} &= 10^{-12.8} [H^+]^{-4} [UO_2^{2+}]^3 = 10^{19.2} [UO_2^{2+}]^3 \\ [(UO_2)_4(OH)_6]^{2+} &= 10^{-1.26} [H^+]^{-2} [UO_2^{2+}]^4 = 10^{3.4} [UO_2^{2+}]^4 \\ [(UO_2)_4(OH)_6]^{2+} &= 10^{-20} [H^+]^{-6} [UO_2^{2+}]^4 = 10^{28} [UO_2^{2+}]^4 \\ [(UO_2)_3(OH)_5]^+ &= 10^{-16.21} [H^+]^{-5} [UO_2^{2+}]^3 = 10^{23.79} [UO_2^{2+}]^3 \\ [(UO_2)_5(OH)_8]^{2+} &= 10^{-32.14} [H^+]^{-8} [UO_2^{2+}]^5 = 10^{31.86} [UO_2^{2+}]^5 \\ [(UO_2)_2(OH)]^{3+} &= 10^{-4.2} [H^+]^{-1} [UO_2^{2+}]^2 = 10^{3.8} [UO_2^{2+}]^2 \\ [(UO_2)_4(OH)_7]^+ &= 10^{-24.9} [H^+]^{-7} [UO_2^{2+}]^4 = 10^{31.1} [UO_2^{2+}]^4 \\ [UO_2Cl]^+ &= 10^{-0.1} [Cl^-] [UO_2^{2+}] = 7.2 \times 10^{-1.1} [UO_2^{2+}] \\ [UO_2Cl_2] &= 10^{-0.91} [Cl^-]^2 [UO_2^{2+}] = 5.2 \times 10^{-1.91} [UO_2^{2+}] \\ [UO_2Cl_3]^- &= 10^{-2.6} [Cl^-]^3 [UO_2^{2+}] = 3.7 \times 10^{-3.6} [UO_2^{2+}] \\ [UO_2CO_3] &= 10^{9.11} [CO_3^{2-}] [UO_2^{2+}] = 1.06 \times 10^{4.11} [UO_2^{2+}] \\ [UO_2(CO_3)_2]^{2-} &= 10^{15.57} [CO_3^{2-}]^2 [UO_2^{2+}] = 1.12 \times 10^{5.57} [UO_2^{2+}] \end{aligned}$$

$$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4]^{4-} = 10^{22.6} [\text{CO}_3^{2-}]^3 [\text{UO}_2^{2+}] = 1.19 \times 10^{7.6} [\text{UO}_2^{2+}]$$

ここで $[\text{UO}_2^{2+}]$ は最大でも $2.52 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ であるから、 $[\text{UO}_2^{2+}]$ が 2 次以上の項のものは無視できる。また $[\text{UO}_2\text{Cl}]^+ [\text{UO}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^-$ についても定数項が小さいので無視できる。したがって予想されるイオン種としては $[\text{UO}_2^{2+}]$, $[\text{UO}_2\text{OH}]^+$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$, $[\text{UO}_2\text{CO}_3]$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ である。(3-3) 式にこれらのイオンの $[\text{UO}_2^{2+}]$ に関する式を代入すると

$$\sum \text{UO}_2 = 2.52 \times 10^{-7} = 10^3 [\text{UO}_2^{2+}] + 10^{4.8} [\text{UO}_2^{2+}] + 10^{6.9} [\text{UO}_2^{2+}] + 1.06 \times 10^{4.11} [\text{UO}_2^{2+}] + 1.12 \times 10^{5.57} [\text{UO}_2^{2+}] + 1.19 \times 10^{7.6} [\text{UO}_2^{2+}]$$

となり、この式から $[\text{UO}_2^{2+}]$ を求めると

$$[\text{UO}_2^{2+}] = \frac{2.52 \times 10^{-7}}{10^3 + 10^{4.8} + 10^{6.9} + 1.06 \times 10^{4.11} + 1.12 \times 10^{5.57} + 1.19 \times 10^{7.6}}$$

$$= 4.52 \times 10^{-15} \text{ mol dm}^{-3}$$

となる。この値を各イオンの $[\text{UO}_2^{2+}]$ に関する式に代入し、濃度を求めるときのようになる。

$$[\text{UO}_2\text{OH}]^+ = 10^3 \times 4.52 \times 10^{-15} = 4.52 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{UO}_2(\text{OH})_2] = 10^{4.8} \times 4.52 \times 10^{-15} = 2.85 \times 10^{-10} //$$

$$[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^- = 10^{6.9} \times 4.52 \times 10^{-15} = 3.58 \times 10^{-8} //$$

$$[\text{UO}_2\text{CO}_3] = 1.06 \times 10^{4.11} \times 4.52 \times 10^{-15} = 6.14 \times 10^{-11} //$$

$$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-} = 1.12 \times 10^{5.57} \times 4.52 \times 10^{-15} = 1.88 \times 10^{-9} //$$

$$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} = 1.19 \times 10^{7.6} \times 4.52 \times 10^{-15} = 2.14 \times 10^{-7} //$$

これらの濃度から、その存在比を求めるとき、 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ が 84.9 %, $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ が 14.1 %, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ が 0.8 %, $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]$ が 0.1 % となる。

第 3-2 表はこのようにして計算した $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3 + 60 \text{ ppb}$ ウラン溶液の種々の pH に対するウラニル錯体の存在比を示したものである。溶液の pH が酸性側では $[\text{UO}_2^{2+}]$, $[\text{UO}_2\text{Cl}]^+$ が増加し、アルカリ側では $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ が増加する。これに対して海水中に存在するウランの化学種である $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ は、本実験の溶液では pH 8 で約 85 %, pH 10 で約 60 % 存在する。このようにウランの化学形態は、溶液の pH により著しく異なることが平衡計算からわかる。そこでこれらのウラニル錯体の存在比から第 3-2 図で

示した溶液の pH 变化によるウラン吸着量について考察してみる。溶液の pH が 4 ～ 6 である場合、ウラン吸着量は大きいことから UO_2^{2+} , $[\text{UO}_2\text{Cl}]^+$, $[\text{UO}_2(\text{OH})]^{+}$ などのウラニル錯体は比較的容易に含水酸化チタンに吸着したものと思われる。また pH 12 ではウラニル錯体は全て $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ で存在するが、この pH でのウラン吸着量は大きくしたがって $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ もまた含水酸化チタンへの吸着能は大きいことがわかる。これに対し、溶液中のウラニル錯体が $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ であると、ウラン吸着量は著しく小さくなる。すなわち溶液の pH が 8 になるとウラニル錯体の大部分は $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ となるが、これに伴ってウラン吸着量は急激に減少する。逆に pH が 8 から 10 になると $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ が減少し、吸着

第 3-2 表 pH に対する各種ウラニル

錯体の存在比 (%)

Species	pH				
	4	6	8	10	12
UO_2^{2+}	57.6	3.9	0	0	0
$[\text{UO}_2(\text{OH})]^{+}$	5.8	38.6	0	0	0
$[\text{UO}_2(\text{OH})_2]$	0	24.3	0.1	0	0
$[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$	0	30.7	14.1	39.8	100
$[\text{UO}_2\text{Cl}]^+$	32.9	2.2	0	0	0
$[\text{UO}_2\text{Cl}_2]$	3.6	0.3	0	0	0
$[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^-$	0.1	0	0	0	0
$[\text{UO}_2\text{CO}_3]$	0	0	0	0	0
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	0	0	0.9	0	0
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	0	0	84.9	60.2	0

NaCl 0.72 mol dm⁻³

NaHCO₃ 2.3 × 10⁻³ mol dm⁻³

Temp. 25 °C

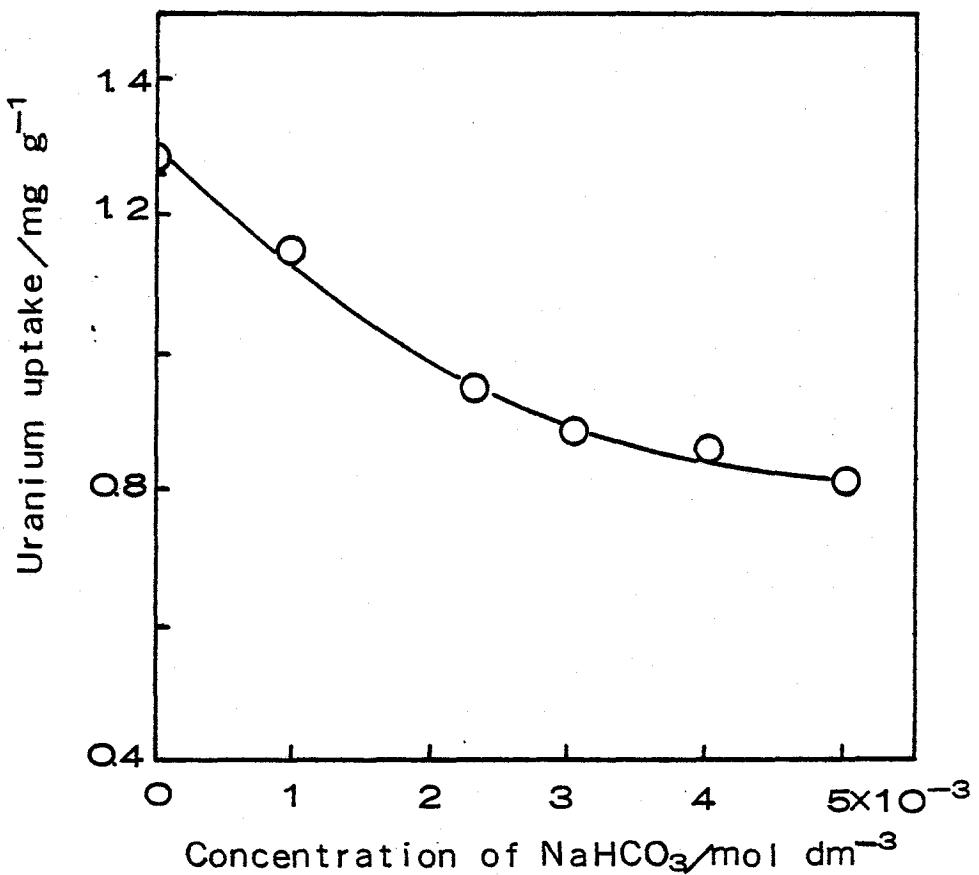
能の大きい $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ が増加するためにウラン吸着量も増加する。

以上から $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の含水酸化チタンへの吸着能は $[\text{UO}_2^{2+}]$, $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ などに比べ著しく低く, したがって海水中からウランを採取するにあたっては最も困難なイオン種において吸着を行なわなければならないことがわかった。

3.3.3 ウラン吸着量に及ぼす炭酸塩の影響

3.3.2で $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ は含水酸化チタンへの吸着能が低いことを述べた。これを更に明確にするため $\text{NaCl-NaHCO}_3 - \text{U}$ 溶液において, NaHCO_3 の濃度を $0 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 変化させた時のウラニル錯体の存在比を推定し, ウラン吸着量との関係を調べた。

第3-3図はウランを 60 ppb 含む 0.72 mol dm^{-3} NaCl 溶液に NaHCO_3 を添加し, ウラン吸着量に及ぼす炭酸塩濃度の影響を調べた結果である。なお溶液の温



第3-3図 ウラン吸着量に及ぼす NaHCO_3

濃度の影響

溶液: 0.72 mol dm^{-3} NaCl , 60 ppb ウラン

温度 25 °C, pH 8.0

度は 25 ℃, pH は 8.0 である。ウラン吸着量は炭酸塩が増加すると次第に減少することがわかる。すなわち NaHCO_3 が存在しなければ、ウラン吸着量は約 1.3 mg/g であるが、 NaHCO_3 が $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ になると 1.15 mg/g, $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ では 0.96 mg/g, $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ では 0.8 mg/g となる。一方この溶液のウランの化学形態を第 3-2 表で示したと同じ方法により求め、第 3-3 表にその結果を示した。この表から明らかのように、 NaHCO_3 が存在しなければ溶液中のウラニル錯体は $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ で存在し、 NaHCO_3 の濃度が増加するにしたがって $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ が増加する。そして NaHCO_3 の濃度が $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ になると溶液中のウラニル錯体の 98.5 % 近が $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ になることがわかる。第

第 3-3 表 種々の NaHCO_3 濃度における

ウラニル錯体の存在比 (%)

Species	$\text{NaHCO}_3 / \text{mol dm}^{-3}$			
	0	10^{-3}	2.3×10^{-3}	5×10^{-3}
$[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$	100	66.7	14.1	0
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	0	31	84.9	98.5

$\text{NaCl} : 0.72 \text{ mol dm}^{-3}$, pH : 8.0, Temp : 25 ℃

3-3 図および第 3-3 表から溶液中の炭酸塩が増加し、ウラニル錯体が $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ となるにしたがいウラン吸着量は低下することがわかった。

以上のように他のウラニル錯体に比べ $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の吸着能が低いのは、第 3-1 表に示したように安定度定数が極めて高く、溶液中で安定に存在するため、含水酸化チタンとの吸着反応が容易には起こらないためと推定される。

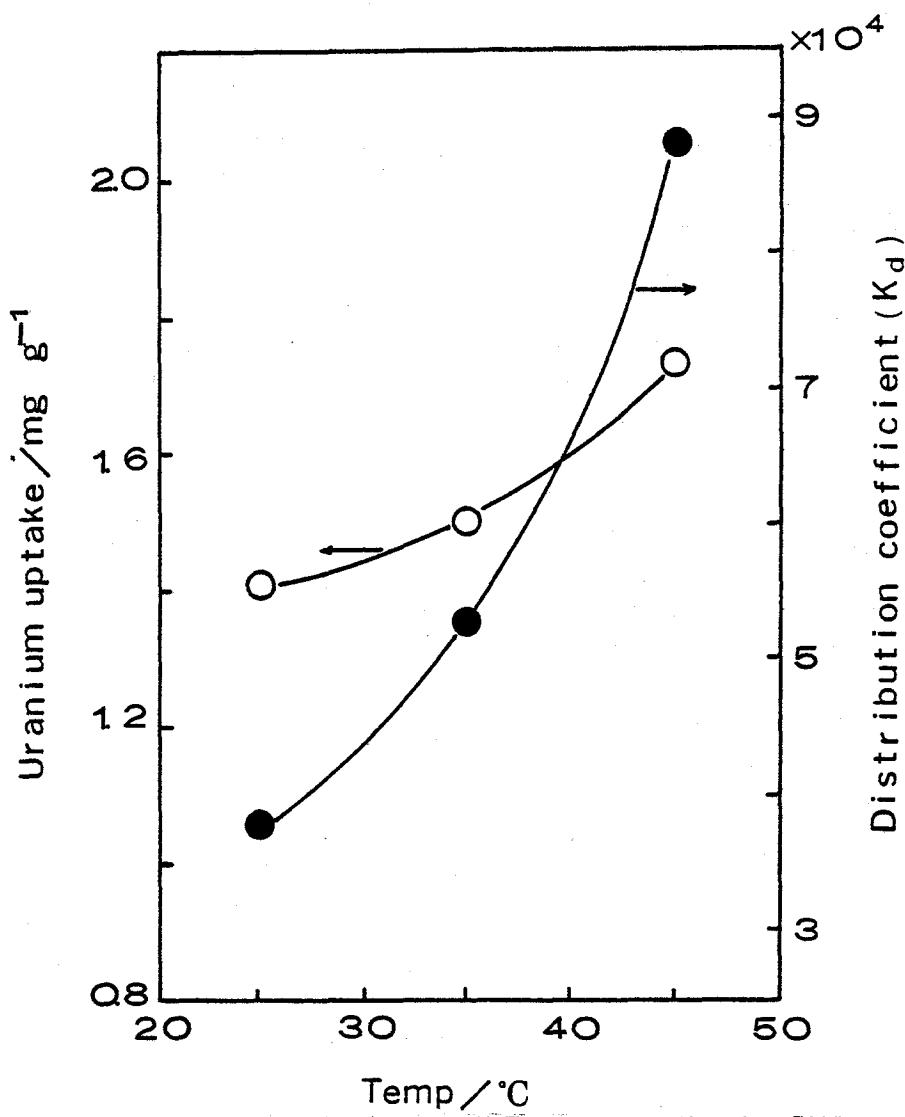
3.3.4 ウラン吸着量に及ぼす温度の影響

尾方らによると⁶²⁾、含水酸化チタンのウラン吸着量は海水の温度に著しく影響され、温度が高くなるにしたがい吸着量は増加する。そこで本実験でもウラン吸着量に及ぼす溶液温度の影響を調べた。第 3-4 図はウラン 90 ppb を含む $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ 溶液の pH 8 におけるウラン吸着量を温度 25~45 ℃で測定した結果を示したものである。ウラン吸着量は温度の上昇とともに増加することがわかる。また第 3-4 図には各温度におけるウランの分配係数を示した。なお分配係数 (K_d) は次式で定義される。

$$K_d = C_s / C_e \quad \dots \quad (3-10)$$

ここで C_s は吸着剤 1 g に吸着したウランの量, C_e は吸着平衡において溶液 1 ml 中に含まれるウランの量である。

分配係数は温度 25 °C で 38000, 35 °C で 53000, 45 °C で 88000 となり温度依存性が著しく大きいことがわかる。このことはウランの吸着が単なる物理的な吸着ではないことを示唆している。第 3-4 図の各温度におけるウランの分配係数



第 3-4 図 ウラン吸着量に及ぼす吸着温度の影響

溶液: $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$,

$2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$,

60 ppb ウラン

pH 8.0

から、ウラン吸着におけるエンタルピー変化(ΔH)を求めた。 ΔH は次式で示さ
れる。⁷⁵⁾

$$\frac{d \ln K_d}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{--- (3-11)}$$

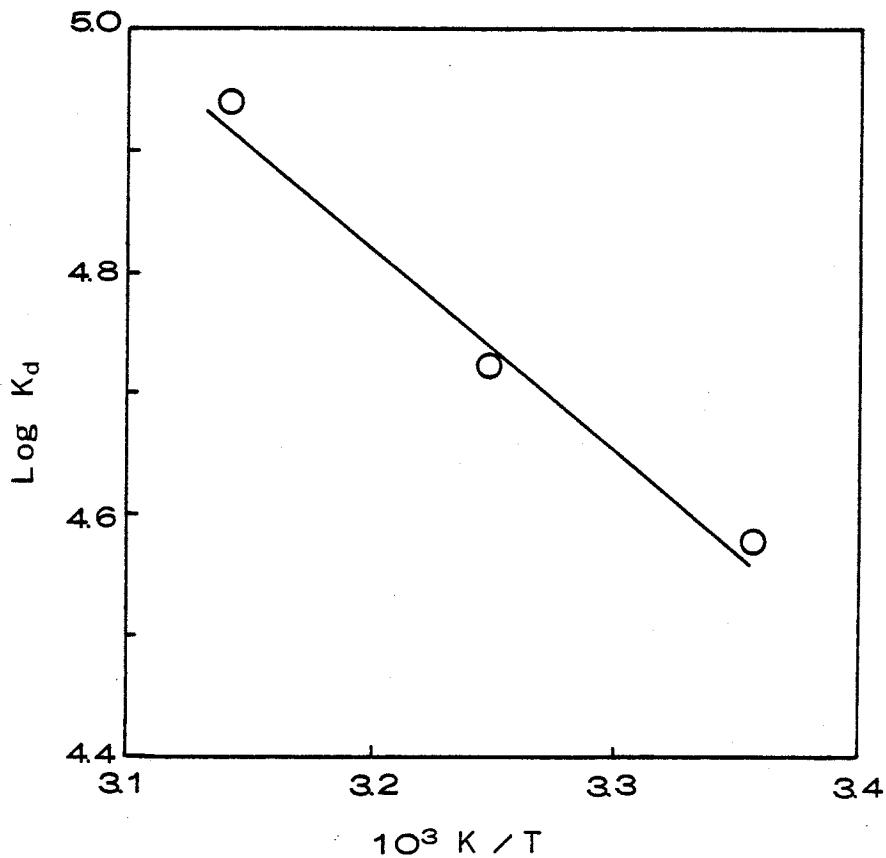
ここで T は吸着温度、 R は気体定数である。

(3-11)式を積分すると、(3-12)式が得られる。

$$\log K_d = - \frac{\Delta H}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \quad \text{--- (3-12)}$$

$1/T$ に對して $\log K_d$ をプロットし、得られた直線の勾配から ΔH が求められる。第 3-5 図は第 3-4 図をもとに $1/T$ と $\log K_d$ の関係をプロットしたものであり、良好な直線関係が得られた。この直線から ΔH を求めると 7.8 Kcal/mol となり、 ΔH が正の値を示すことから、含水酸化チタンにウランが吸着するときには、 7.8 Kcal/mol の吸熱を伴なうことがわかった。

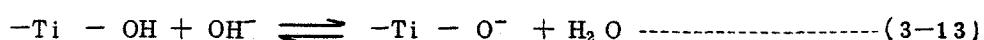
一般に物理吸着では発熱反応である。したがってウラン吸着にみられるような



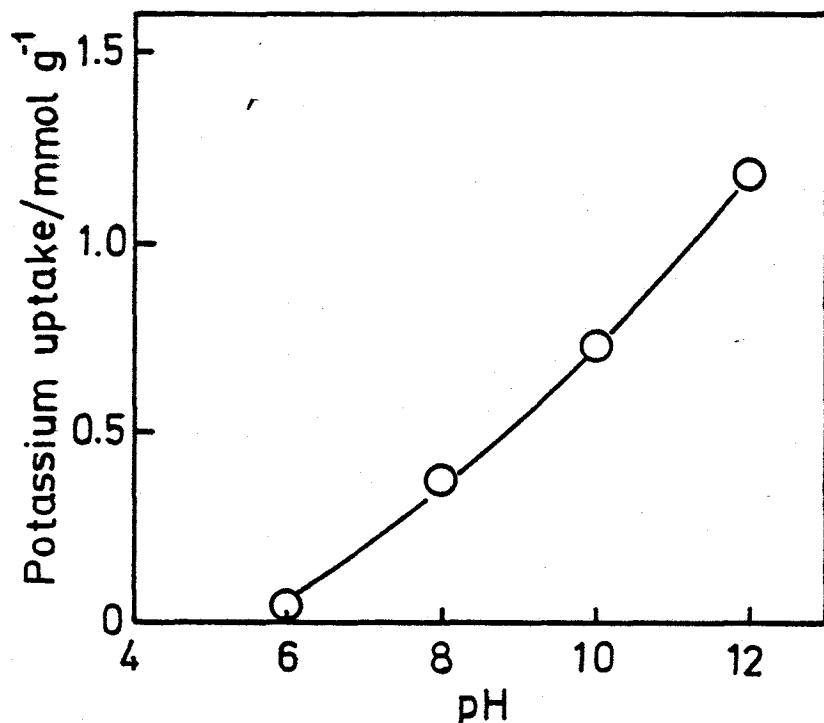
第 3-5 図 ウラン吸着における $1/T$ と $\log K_d$
との関係

吸熱を伴なう吸着は前にも述べたように単なる物理吸着ではないと考えられる。一方 3.1 で述べたように含水酸化チタンは無機イオン交換体であり、イオン交換反応により種々のイオンを吸着する。しかし一般にイオン交換反応は温度による影響が少なく、吸着によるエンタルピー変化は通常 $-2 \sim 3 \text{ Kcal/mol}$ である。⁷⁵⁾ そこでこのことを確認するため、含水酸化チタンによるカリウムの吸着について検討した。

含水酸化チタンによるカリウムの吸着は、典型的な無機イオン交換反応であり^{76,77)} 次式で示される。



上式から、溶液の pH が高くなるとイオン交換基である $[-\text{Ti}-\text{O}^-]$ が増加するため、カリウム吸着量も大きくなることが予想される。



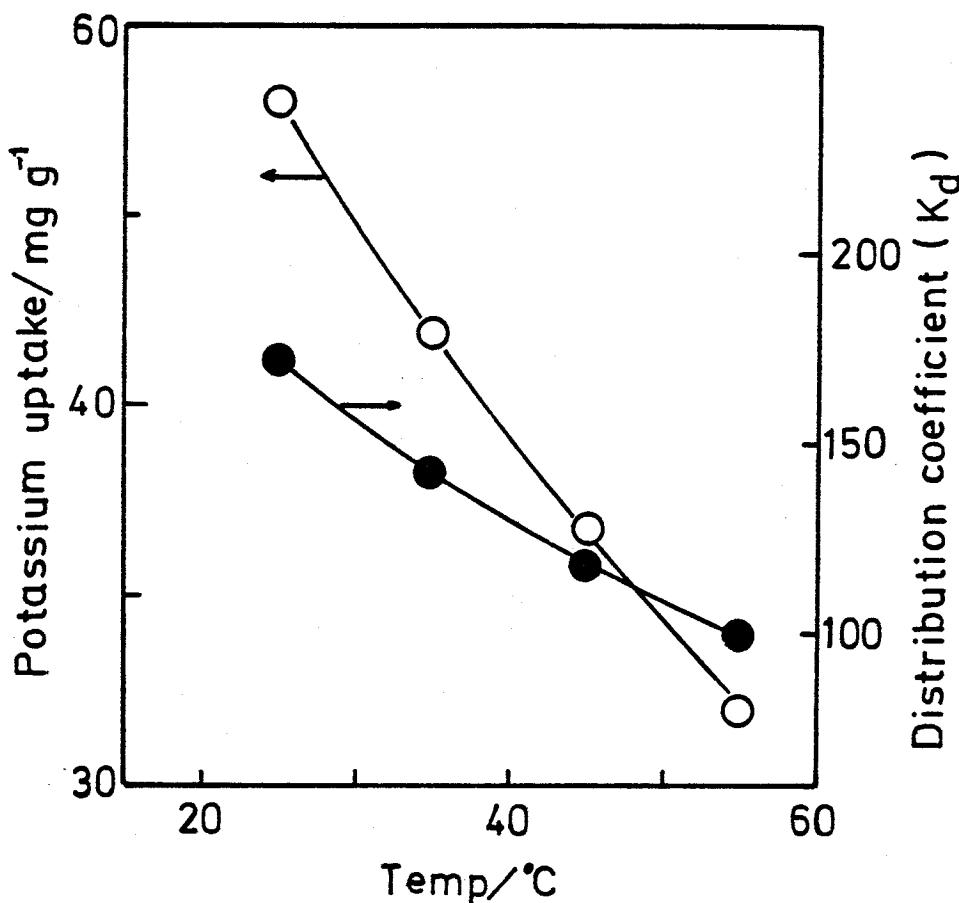
第 3-6 図 含水酸化チタンによるカリウム
吸着量の変化

溶液: $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH-KCl}$

温度 20 °C

第3-6図に 1.7 mmol/g の表面OH基量をもつ含水酸化チタンを用いて、
 0.01 mol dm^{-3} KOH-KCl溶液からのカリウム吸着量を示した。溶液のpHがアルカリ側になるほどカリウム吸着量は増加し、上述の説明とよく一致する。

第3-7図はカリウム吸着量に及ぼす温度の影響を示したものである。また(3-10)式に示した分配係数をカリウムについて求めた結果も示してある。この図から明らかなようにカリウム吸着量は温度が上昇すると減少することがわかる。ウラン吸着の場合は溶液の温度が上昇すると吸着量も増加するが(第3-4図)カリウム吸着では全く逆の結果となった。またウラン吸着の場合に比べ、カリウム吸着では分配係数の温度依存性は小さいことがわかる。第3-8図はウラン吸着の場合と同様に $1/T$ と $\log K_d$ との関係をプロットしたものである。良好な直



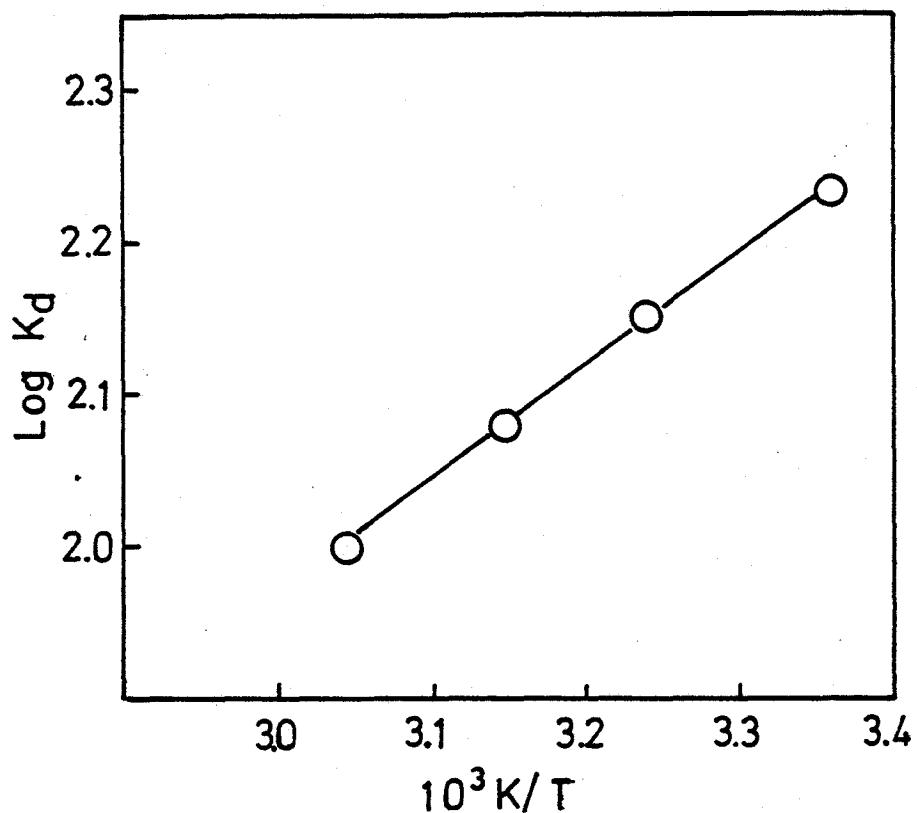
第3-7図 カリウム吸着量に及ぼす吸着温度
の影響

溶液: 0.01 mol dm^{-3} KOH-KCl

pH 12, 温度 25 °C

線が得られ、この勾配から ΔH を求めると -3.1 Kcal/mol であった。すなわち含水酸化チタンによるカリウム吸着は、一般に知られているようなイオン交換反応に伴なう発熱量を示すことがわかった。これに対しウラン吸着では前に述べたように 7.8 Kcal/mol の吸熱を示すことから、イオン交換反応の ΔH とは異なるものと考えられる。

以上の結果から、含水酸化チタンによるウランの吸着は、吸着温度に著しく影響され、しかも吸熱であることから単に物理的な吸着あるいはイオン交換反応ではないことが推定された。



第3-8図 カリウム吸着における $1/T$ と
 $\log K_d$ との関係

3.3.5 活性化エネルギー

含水酸化チタンによるウランの吸着速度を調べ、各温度における速度定数から吸着の活性化エネルギー(E)を求めた。実験には $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3 + 60 \text{ ppb U}$ 溶液を使用し、溶液のpHは8とし、温度を 25°C 、

35 °C, 45 °Cとした。第3-9図は各温度におけるウラン吸着量の経時変化を示したものである。吸着温度が高くなるにしたがいウランの吸着速度は速くなることがわかる。⁷⁸⁾ 不均一吸着に対する吸着速度式は次式で示される。

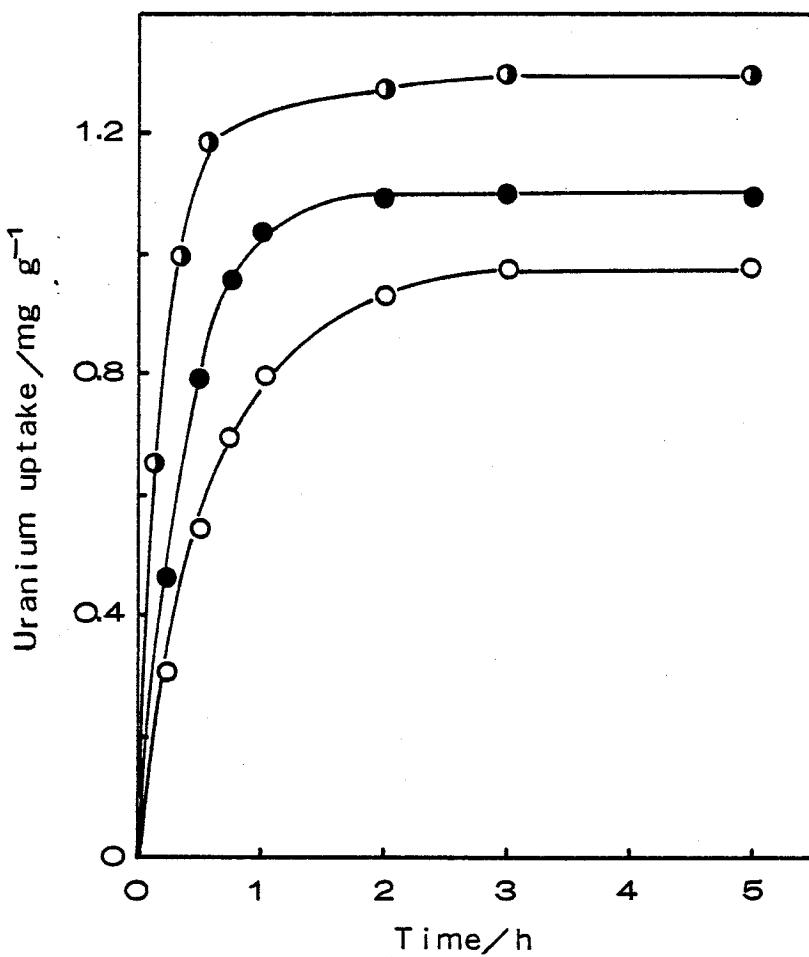
$$dv/dt = k (v_e - v) \quad \dots \dots \dots \quad (3-15)$$

ここで v は時間 t における吸着量, v_e は平衡吸着量, k は速度定数である。

(3-15) 式を積分すると (3-16) 式を得る。

$$\ln \frac{1}{1 - \theta} = kt \quad \dots \dots \dots \quad (3-16)$$

ここで $\theta = v/v_e$ であり, 吸着率を示す。



第3-9図 種々の温度におけるウラン吸着量の経時変化

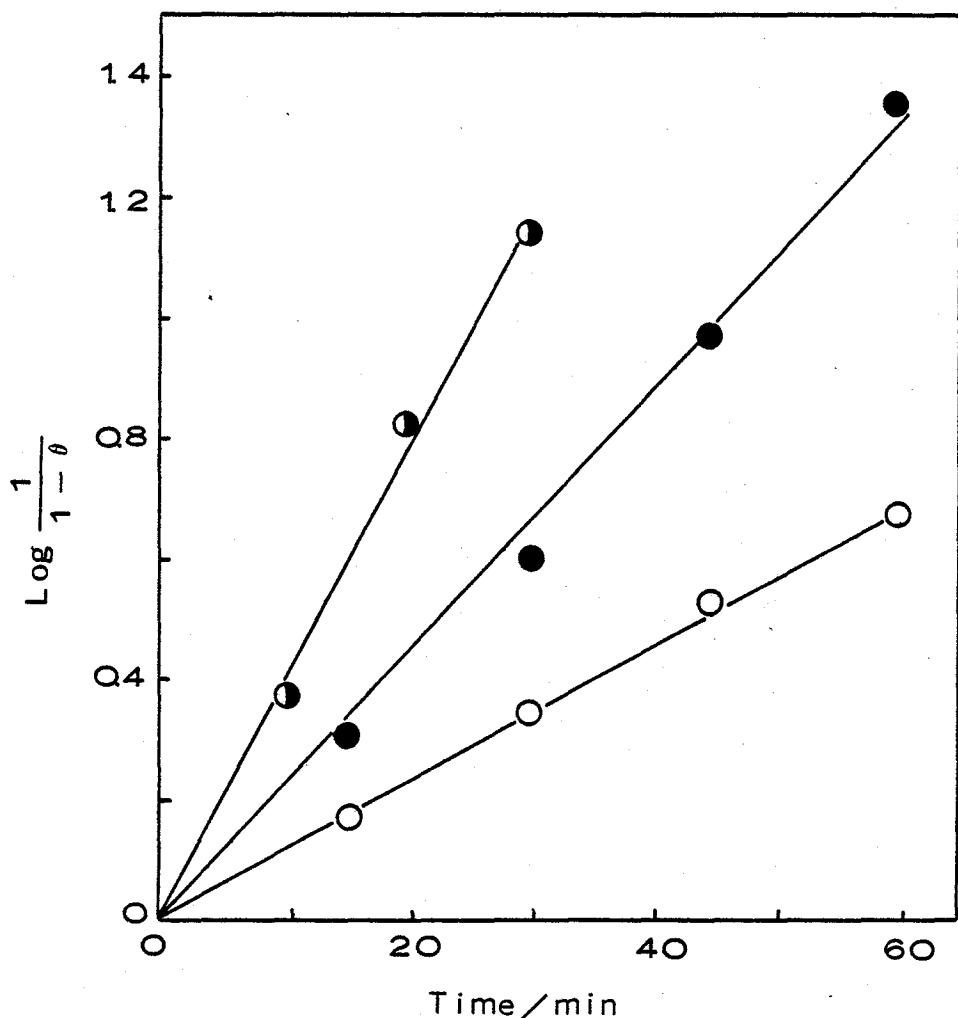
溶液 : $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$,
 $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$

60 ppb ウラン, pH 8.0

温度 : ○ 25 °C, ● 35 °C, ◐ 45 °C

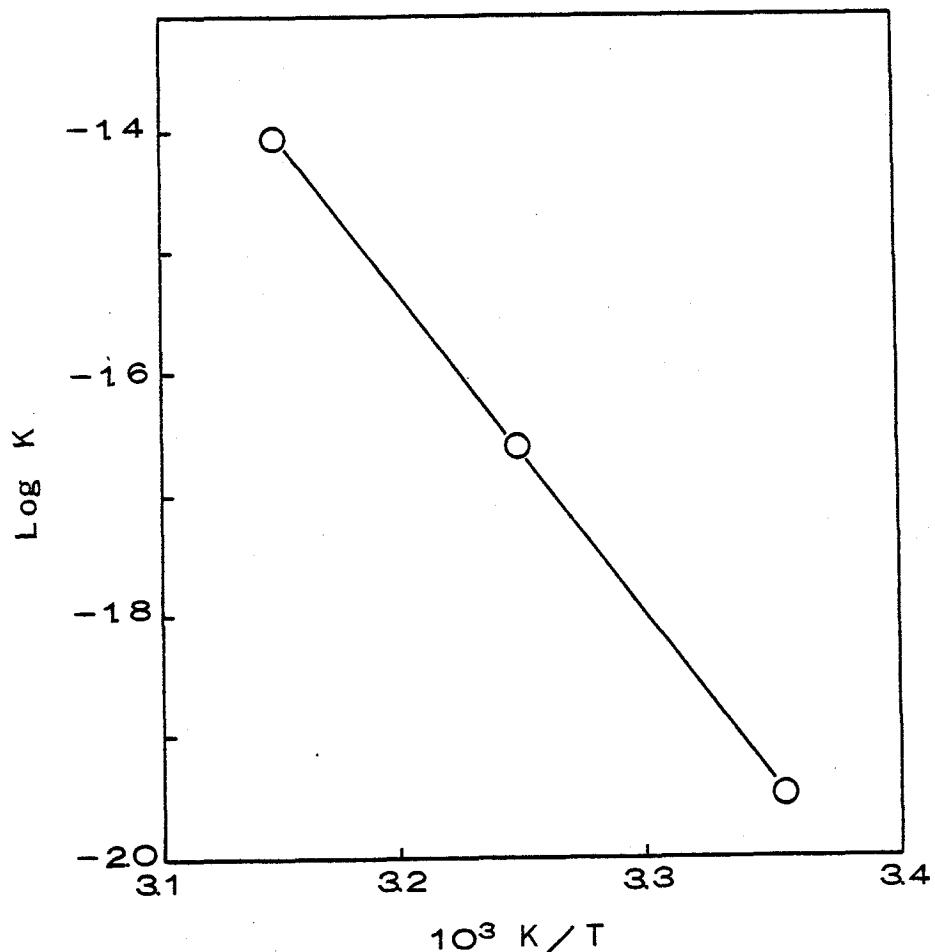
吸着速度式が (3-15) 式で表わされるとしたら, t と $\log 1/(1-\theta)$ は直線関係となる。第 3-10 図は第 3-9 図をもとに t と $\log 1/(1-\theta)$ の関係をプロットしたものである。いずれの温度においても良好な直線が得られ, 吸着速度式は (3-15) 式で示されることがわかった。これらの直線の勾配から速度定数 (k) を求めると, 25 °C で $1.13 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 35 °C で $2.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 45 °C で $3.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ であった。

次に活性化エネルギー (E) を Arrhenius の式から求めた。第 3-11 図は $1/T$ に対して $\log k$ をプロットしたものである。良好な直線が得られ, 25~45 °C の温度範囲では吸着機構に変化がないことがわかる。この直線の勾配から活性化エネルギーを求める 12.5 Kcal/mol であった。活性化エネルギーがこのように大



第 3-10 図 $t \sim \log 1/(1-\theta)$ の関係

きいことから、含水酸化チタンによるウランの吸着は化学的な吸着反応によることが推定される。



第3-11図 Arrheniusプロット

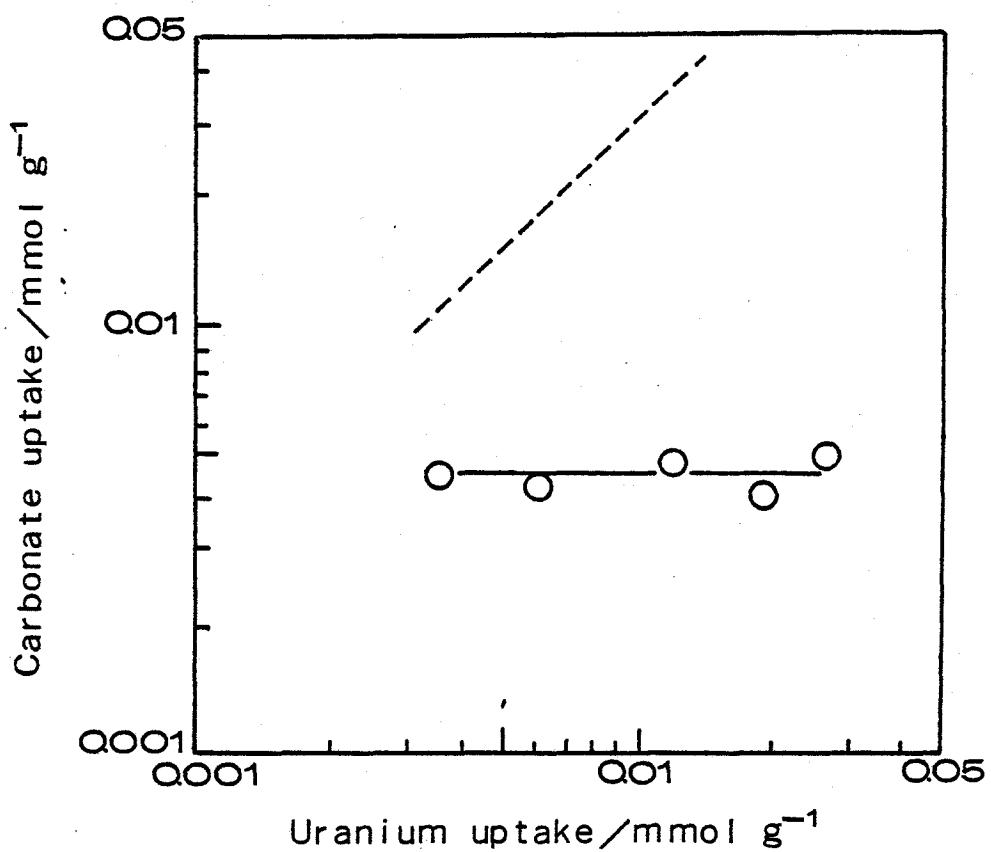
3.3.6 ウラン吸着機構の推定

これまでの実験結果から、

- 1) 温度 25 ℃, pH 8.0 の 0.72 mol dm^{-3} NaCl + $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO₃ 溶液におけるウランの化変形態は海水と同じ $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ であること
- 2) $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ は他のウラニル錯体に比べ、含水酸化チタンへの吸着能が劣ること
- 3) 吸着のエンタルピー変化から、 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の吸着は単なる物理吸着あるいはイオン交換反応による吸着ではないこと
- 4) $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ が含水酸化チタンへ吸着するときの活性化エネルギーが大

きく、化学反応を伴なう吸着であること

などが推定された。これらの実験結果をもとに海水中ウランの吸着機構について以下考察する。まず溶液中では $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ として存在するウランが吸着剤に吸着した場合、どのような形で吸着しているかを調べた。すなわち含水酸化チタンに吸着したウランの形態も $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ であるかどうかを検討するため、98.5 %が $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ として存在する $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3 + 40-500 \text{ ppb U}$ 溶液（第3-3表）からのウラン吸着量および炭酸根の吸着量を測定し、そのモル比を求めた。もし吸着剤に吸着したウランの形態が $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ であれば、ウランと炭酸根の吸着量とのモル比は 1 : 3 になるはずである。第3-12図はウラン吸着量と炭酸根吸着量の関係を測定した結果



第3-12図 ウランと炭酸根の吸着量の関係

溶液: $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$

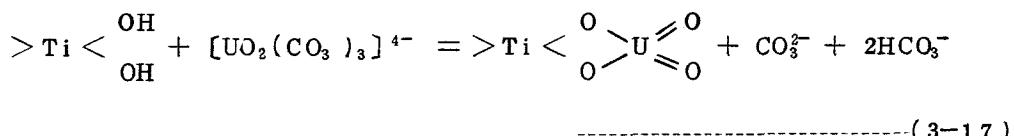
$5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$

pH 8.0, 温度 25 °C

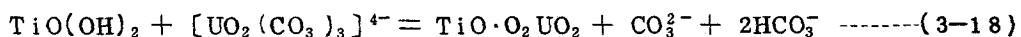
果である。図中の点線はウランが $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の形で吸着した場合のウラン吸着量と炭酸根吸着量の関係を計算により求めたものである（炭酸根吸着量はウラン吸着量の3倍）。一方炭酸根吸着量の実測値（実線）はウラン吸着量が増加するにも拘らず 0.0045 mmol/g と一定値を示している。これは溶液中の $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ は吸着剤にそのままの形で吸着されるのではなく、炭酸根を溶液中に放出し、 UO_2 として吸着することを意味している。

前にも述べたように含水酸化チタンの表面OH基 $[-\text{Ti}-\text{OH}]$ は、塩基性の溶液中では解離して $-\text{Ti}-\text{O}^-$ となり、この $-\text{Ti}-\text{O}^-$ の量は溶液のpHが高くなるにつれて増加する。本実験で使用した含水酸化チタンの $-\text{Ti}-\text{OH}$ 量をフッ素イオンの吸着量から求めたところ、 1.7 mmol/g であった。また第3-6図に示したようにウリウムの吸着実験から、この含水酸化チタンのpH 8.0における $-\text{Ti}-\text{O}^-$ は 0.4 mmol/g が得られている。したがってウラン吸着実験に使用したpH 8.0の $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ -U溶液中では、含水酸化チタンの表面OH基は $-\text{Ti}-\text{OH}$ (1.3 mmol/g)と $-\text{Ti}-\text{O}^-$ (0.4 mmol/g)が共に存在するものと考えられる。しかしながら溶液中のウランの化学形態が $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ である場合、 $-\text{Ti}-\text{O}^-$ はウラン吸着のための反応基とは考え難い。なぜなら両者は同じ負の電荷をもつため、静電的に反発し合うからである。したがってこの場合の反応基としては $-\text{Ti}-\text{OH}$ とするのが妥当と考えられる。

以上のことから含水酸化チタンによる $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の吸着機構を次のように推定した。



本実験で使用した含水酸化チタンはメタチタン酸 (TiO(OH)_2) であるから吸着機構は次の様になる。



このように $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ は表面OH基と化学結合し、しかも炭酸根を溶液中に放出することによって含水酸化チタンに吸着する。したがって単に物理吸着あるいはイオン交換反応ではないため、吸着における活性エネルギー (12.5 Kcal/g)

mol) が大きくなったものと考えられる。

以上本研究では海水中のウランの化学形態が $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ であることを前提として、含水酸化チタンによる吸着機構を明らかにしたものであるが、 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 以外のウラニル錯体の吸着機構については今後の研究を待たなければならぬ。

第4章 ウラン吸着に及ぼす共存イオンの影響

第 4 章

ウラン吸着に及ぼす共存イオンの影響

4.1 緒 言

従来含水酸化チタンによる海水中ウラン採取の研究は、吸着量をいかに大きくするかに向けられてきた。その結果、含水酸化チタンをベースとした二元系吸着剤あるいは担体付吸着剤などの優れた吸着剤が開発された。^{43, 44, 46)} しかしながら前にも述べたように基礎的な研究はほとんどされていないため、解明すべき点が多い。

第2章および第3章でウラン吸着に及ぼす含水酸化チタンの物理的性質の影響とウラン吸着機構を明らかにし、海水中ウラン採取に関する基礎的な知見が得られた。しかしながら海水中に存在する共存イオンの影響については明らかではない。すなわち第1章で述べたように海水中には約80種の元素が存在し、しかもウラン濃度より遙かに高い濃度の元素が数多く共存しているため、ウラン吸着に対して大きな影響を及ぼすことが予想される。特に第2章のカリウム吸着実験でわかるように、弱アルカリ性である海水中では含水酸化チタンは陽イオン交換反応を起こすため、ナトリウムイオンを始めとしてマグネシウム、カルシウムイオンなどの陽イオンによる影響が考えられる。

ウラン吸着に及ぼす海水中の共存イオンの影響に関する報告は少なく、人工海水を用いての研究例が二・三あるのみである。菅野らは Lyman-Fleming の方法で調製した模擬海水を用いて、 NaHCO_3 濃度によるウラン吸着量の変化を求め、 HCO_3^- 濃度が $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上になると吸着量は急激に低下することを報告している。⁶⁰⁾ また尾方ら⁷⁹⁾ はウラン 50 ppb を含む模擬海水にグルコース、ポリペプトンなどの有機物および PO_4^{3-} 、 F^- 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} などの無機イオンをそれぞれ 50 ppm 添加し、含水酸化チタンによるウラン吸着量を求め、これらのイオンによる影響を調べた。その結果 PO_4^{3-} 、 F^- 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} はウラン吸着に対して若干の影響を与えるが、この実験では共存イオンの濃度が海水の場合に比べ約 50~15000 倍であるため、実際の海水ではその影響はほとんど無視してよいと報告している。⁸⁰⁾ しかし同時に尾方らは天然海水を用いた場合のウラン吸着量は、模擬海水を用いた場合のそれに比べ著

しく低いこと、および吸着後の含水酸化チタンの重量が吸着前に比べ約2.4倍になっていたことから多量の無機物の吸着によってウラン吸着が妨害されていることを予測している。

海水中の共存物質がウラン吸着に及ぼす影響については、これらの研究結果からだけでは十分説明することができない。本章では海水および模擬海水を用いて、海水濃度での共存イオンの影響について詳細に検討した。実験に当っては第3章で用いた $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液に海水と同じ濃度になるように種々のイオンを添加した溶液を用いてウラン吸着量を測定するとともに、吸着後の含水酸化チタンに含まれる成分を調べ、かつこのときの吸着剤の物性の変化（比表面積、細孔容積）をも調べた。これによってウラン吸着に影響を及ぼすイオンを明確にし、またその原因について明らかにすることを試みた。

4.2 実験

4.2.1 含水酸化チタンの調製

含水酸化チタンは 0.6 mol dm^{-3} 四塩化チタン溶液に7%アンモニア水を添加し、得られた白色沈殿をデカンテーションにより水洗した後、遠心分離機で分離し、室温で約2週間乾燥して得た。沈殿生成温度は 90°C 、沈殿生成時の溶液の最終pHは5とした。乾燥後の沈殿は白色ゲル状であり、これをメノー乳バチで300～400メッシュに粉碎したものを試料に供した。このようにして得た試料の含水率を 800°C で加熱した時の重量減少から求めたところ18%であり、組成式としては $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることがわかった。またX線回折からこの含水酸化チタンはアナタース形を示し、見掛けの結果晶径は 38 \AA であった。

4.2.2 吸着実験

吸着実験は全てバッチ法で行なった。溶液としては1)海水 2) $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液に種々のイオンを添加したものを使用した。1)の海水は茨城県日立市久慈浜海岸の沖合3kmの地点で採取したものであり、第4-1表に主な成分およびウランの濃度について示した。またpHは8.0～8.1であった。実験に当ってはこの海水をNo.5Aの戸紙で戸過したものを使用した。ウラン濃度は 10 ppm の塩化ウラニルの標準溶液を添加して $3 \sim 60 \text{ ppb}$ とした。2)の $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液はイオン強度を海水と同じにするため NaCl 濃度を 0.72 mol dm^{-3} とし、 NaHCO_3 濃度は通常の吸着実験では海水と同じ $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ とした。この溶液に 10 ppm

の塩化ウラニル標準溶液及び種々の塩を添加し、カセイソーダ溶液で pH 8.0 にて調製したものを試料液とした。この他に試料液として実験目的に合せて、0.72 mol dm⁻³ NaCl 溶液をベースに適宜共存塩を添加したものを使用した。

第 4-1 表 海水中に含まれる主な元素の濃度

	mol dm ⁻³
Cl ⁻	5.4 × 10 ⁻¹
Na ⁺	4.6 × 10 ⁻¹
Mg ²⁺	5.2 × 10 ⁻²
SO ₄ ²⁻	2.7 × 10 ⁻²
Ca ²⁺	9.9 × 10 ⁻³
K ⁺	9.7 × 10 ⁻³
HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	2.3 × 10 ⁻³
U	1.3 × 10 ⁻⁸
pH	8.0 ~ 8.1

海水取水場所 : 茨城県日立市久慈浜海岸

沖合 3 km

" 日時 : 昭和 52 年 2 月 15 日

これらの溶液を用いて含水酸化チタンによるウラン、カルシウム、マグネシウム、炭酸根などの吸着量を次のような方法で測定した。0.04~0.2 g の含水酸化チタンを 1~5 l の溶液に添加し、25 °C で 5 時間攪拌した後ミリポア社製ミリポアフィルター(孔径 0.45 μm)で沪別する。ウラン吸着量はこの沪液中に残存するウランを分析し、またカルシウム、マグネシウム、炭酸根の吸着量は沪過後の吸着剤を水洗した後、4.2.3 で述べる方法により分析して求めた。

4.2.3 分析方法

溶液中のウランおよび吸着剤中の炭酸根の分析方法はそれぞれ 3.2.3 で述べたと同じアルセナゾⅢによる比色法および電量滴定法である。

吸着剤中のカルシウムとマグネシウムの分析は次のようにした。吸着後の含水酸化チタンを炭酸ナトリウムとホウ酸で加熱溶融した後冷却し、塩酸を加えて溶解する。この塩酸溶液中のカルシウム、マグネシウムを原子吸光法で求めた。原子吸光は日立製 207 型原子吸光装置を用いた。

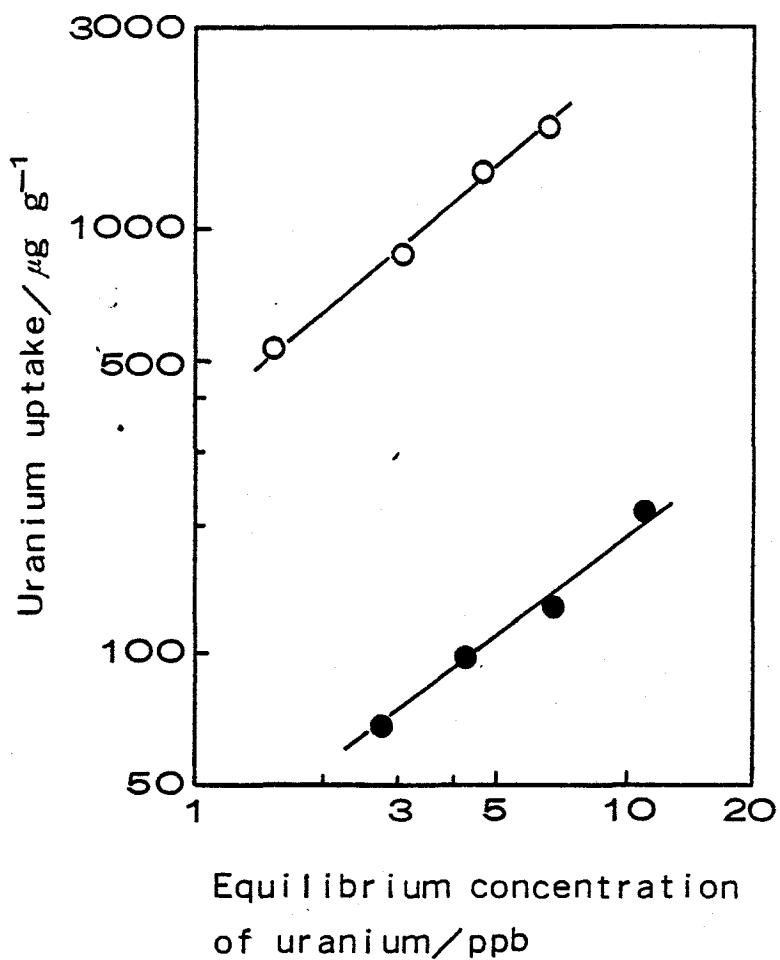
4.2.4 比表面積と細孔容積の測定

含水酸化チタンの比表面積および細孔容積の測定は、2.2.4で述べたと同じ—196℃における窒素ガスの吸着量から求めた。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 ウランの吸着等温線

第4-1図は海水および $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ 溶液を用いた場合のウランの吸着等温線を示したものである。NaCl-NaHCO₃



第4-1図 ウランの吸着等温線(25℃)

○: $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

NaHCO₃

●: 海水

溶液からのウラン吸着量は、同じ平衡濃度で比べると海水からのそれに比べ約10倍も大きいことがわかる。例えばウランの平衡濃度が3 ppb（海水中の濃度）の場合、海水での吸着量は80 $\mu\text{g}/\text{g}$ であるのに対し、NaCl-NaHCO₃溶液では約900 $\mu\text{g}/\text{g}$ を示す。

以下このようにウラン吸着量が大きく異なる原因について考察する。第3章において、溶液中のウランの化学形態が異なるとウラン吸着量も異なり、特に海水中でのウランの化学形態である $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ は含水酸化チタンに対する吸着能が最も低いことを示した。したがって海水と NaCl-NaHCO₃ 溶液とでウラン吸着量を比較する場合、ウランの化学形態が同じであることを確かめておかねばならない。海水でのウランの化学形態は前にも示したように $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ であるが、第4-2表に示すように pH 8.0, 25 °C における 0.72 mol dm⁻³ NaCl + 2.3 × 10⁻³ mol dm⁻³ NaHCO₃ 溶液でのウランの化学形態もまた大部分が海水と同じ $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ である（第4-2表は第3-2表の pH 8.0 の値を示す）。したがって両者の溶液におけるウラン吸着量の異なる原因をウランの化学形態から説明することはできない。

第4-2表 溶液中のウランの化学形態と

その存在比

Species	Ratio (%)
UO_2^{2+}	0
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	0.1
$[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$	14.1
$[\text{UO}_2\text{Cl}]^+$	0
$[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^-$	0
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	0.9
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	84.9

第4-1図の吸着等温線において、海水および NaCl-NaHCO₃ 溶液とも含水酸化チタンによるウランの吸着は Freundlich型吸着を示し、いわゆる不均一吸着であることがわかる。これらの直線から Freundlich の吸着式 ($v = kC^{1/n}$) の n を求めると、海水で 1.4, NaCl-NaHCO₃ 溶液で 1.3 となりほぼ等しいことがわかった。

以上のように、両者の溶液においてウランの化学形態が同じであること、吸着式は共に Freundlich の式で表わされその傾き(n)もほとんど等しいことから、ウランの吸着機構は本質的に相違ないものと推定される。したがって海水と NaCl-NaHCO₃ 溶液とでウラン吸着量が異なる原因是、海水中に多量に存在する共存イオンによるものではないかと考えた。

4.3.2 共存イオンの影響

海水中の共存イオンがウラン吸着に及ぼす影響を調べるために、ウランを 20 ppb 含む pH 8.0 の 0.72 mol dm^{-3} NaCl + $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO₃ 溶液に海水と同じ濃度の種々の塩を添加し、それぞれの溶液でのウラン吸着量を測定した。すなわち NaCl-NaHCO₃ 溶液をベースとしてこれに Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Sr²⁺ などの陽イオンあるいは BO₃³⁻, SO₄²⁻, Br⁻, F⁻ などの陰イオンを添加し海水と同じ濃度にした溶液からのウラン吸着量を求め比較検討した。第 4-3 表にこれらの結果を

第 4-3 表 種々の共存物質を含む NaCl-NaHCO₃

溶液からのウラン吸着量

Sample No	Salt added	Concentration (mol dm ⁻³)	Uranium uptake ($\mu\text{g/g}$)
1	Not added	—	460
2	MgCl ₂	5×10^{-2}	428
3	Na ₂ SO ₄	3×10^{-2}	458
4	CaCl ₂	1×10^{-2}	273
5	KCl	9×10^{-3}	462
6	KBr	8×10^{-4}	460
7	H ₃ BO ₃	4×10^{-4}	460
8	SrCl ₂	2×10^{-4}	457
9	NaF	7×10^{-5}	435
10	No 2 to No 9 added		223
11	Sea Water		220

溶液: 0.72 mol dm^{-3} NaCl + $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaHCO₃ +
20 ppb U,
pH 8.0, Temp. 25 °C

まとめて示した。共存イオンを添加しない $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液からのウラン吸着量は $460 \mu\text{g/g}$ (表中 No.1) であるが、これに SO_4^{2-} (No.3)、 K^+ (No.5)、 Br^- (No.6)、 BO_3^{3-} (No.7)、 Sr^{2+} (No.8) を加えてもウラン吸着量はほとんど変化せず、これらのイオンはウラン吸着に影響しないことがわかる。これに対して $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液に Mg^{2+} (No.2)、 Ca^{2+} (No.4)、 F^- (No.9) が共存するとウラン吸着量は減少し、特に Ca^{2+} はウラン吸着を著しく妨害することがわかる。すなわち Ca^{2+} の共存によりウラン吸着量は $273 \mu\text{g/g}$ に減少し、これは $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液からの吸着量 (No.1 の $460 \mu\text{g/g}$) に対して約 41 % の低下率となる。また Mg^{2+} の共存によりウラン吸着量は $428 \mu\text{g/g}$ となりその低下率は 7 %、 F^- の共存によりウラン吸着量は $435 \mu\text{g/g}$ となりその低下率は 5 % となる。したがって Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- によるウラン吸着量の低下率の総計は 53 % となる。

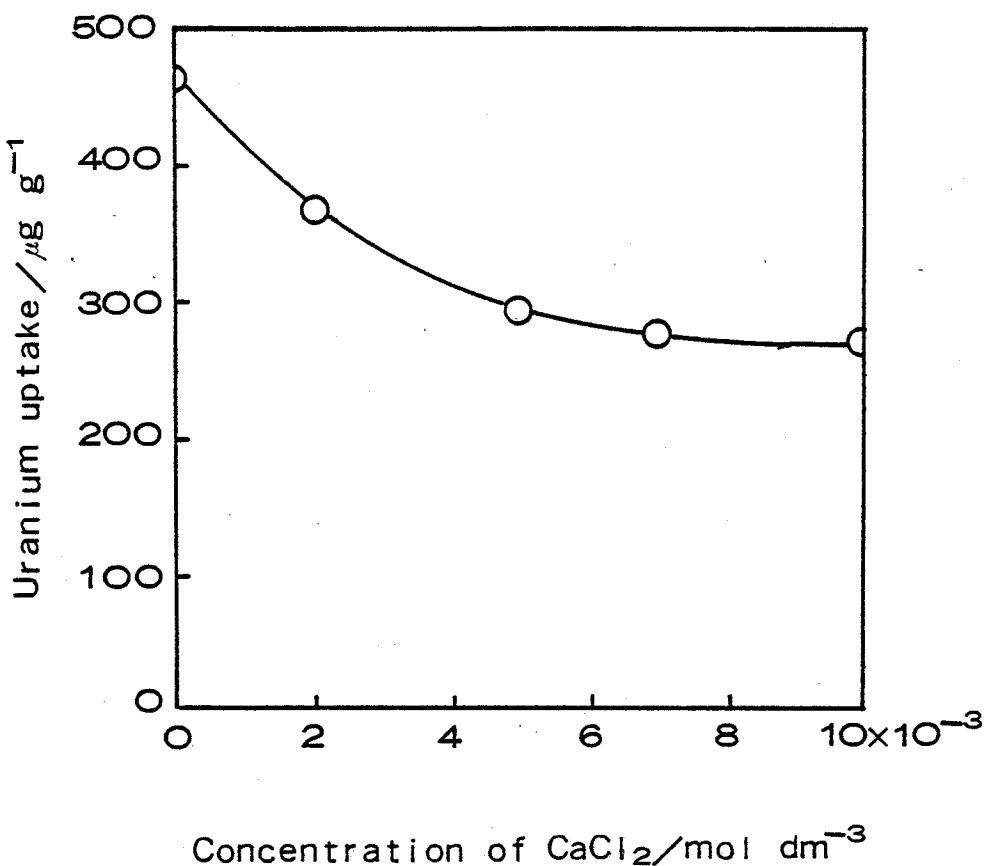
一方第 4-3 表において No.2 から No.9 のイオンを全て含む溶液でのウラン吸着量は $223 \mu\text{g/g}$ (表中 No.10) であり、その低下率は 52 % となる。これは前述の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- による低下率の総計と良く一致する。このことはこれらのイオンはそれぞれ単独でウラン吸着を妨害していることを示している。また海水からのウラン吸着量は $220 \mu\text{g/g}$ (表中 No.11) であり、 No.10 の溶液からの吸着量とほとんど同じである。

以上のことからウラン吸着に影響を及ぼす海水中の共存イオンは Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- であり、特に Ca^{2+} はウラン吸着を妨害する主成分であることがわかった。そこでこれらのイオンがウラン吸着を妨害する原因について考察した。

海水中ウランの吸着機構は第 3 章で述べたように、 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ と含水酸化チタンの表面水酸基 $[-\text{Ti}-\text{OH}]$ との化学結合によるものである。一方 F^- は金属酸化物あるいは金属水酸化物の表面水酸基 $[-\text{M}-\text{OH}]$ (M : 金属元素) と反応して $[-\text{M}-\text{F}]$ を生成することから表面 OH 基量の定量法としてよく知られている。⁸¹⁾ したがって F^- が溶液中に存在すると、ウランの吸着活性点である $[-\text{Ti}-\text{OH}]$ は $[-\text{Ti}-\text{F}]$ となってしまうため、ウラン吸着が妨害されるものと推定される。しかししながら海水中の F^- 濃度が低いため、ウラン吸着に及ぼす影響は小さい。

次に Ca^{2+} および Mg^{2+} の影響について検討した。第 4-2 図はウラン吸着量に及ぼす Ca^{2+} 濃度の影響を調べたものである。すなわち 20 ppb のウランを含む

0.72 mol dm⁻³ NaCl + 2.3 × 10⁻³ mol dm⁻³ NaHCO₃ 溶液に CaCl₂ を種々の濃度で添加した場合のウラン吸着量の変化を示したものである。CaCl₂ の濃度が増加するとウラン吸着量は次第に減少することがわかる。特に CaCl₂ 濃度が 5 × 10⁻³ mol dm⁻³ 迄のウラン吸着量の低下が著しい。このように NaCl-NaHCO₃ 溶液中の Ca²⁺ 濃度が増加するとウラン吸着量が減少するのは、吸着剤表面に Ca²⁺ が吸着したりあるいはカルシウム化合物が析出し、化学的あるいは物理的な要因によって [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ と含水酸化チタンの表面水酸基との反応を妨害するためではないかと考えられる。そこでこのことを更に詳細に検討するため、吸着実験後の吸



第4-2図 ウラン吸着量に及ぼす CaCl₂ の影響

溶液: 0.72 mol dm⁻³ NaCl,

2.3 × 10⁻³ mol dm⁻³ NaHCO₃,

pH 8.0, 温度 25 °C

着剤中に含まれるカルシウム、炭酸根の測定を行なった。第4-4表にその結果を示した。カルシウム吸着量は NaCl-NaHCO₃-CaCl₂ 溶液では 0.56 mmol/g

(表中 No. 3) であり, 溶液中に NaHCO_3 が存在することによりカルシウム吸着量は著しく増加することがわかる。3.3.4 で述べたように pH 8 の弱アルカリ性溶液では含水酸化チタンは陽イオン交換反応を起こすことから, $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 溶液でのカルシウムの吸着は, イオン交換反応によるものと考えられる。これに対して $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3-\text{CaCl}_2$ 溶液でのカルシウム吸着量は, $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 溶液での吸着量に比べ著しく大きいことからイオン交換反応による吸着だけではなく他の吸着反応も関与していることが考えられる。すなわち $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3-\text{CaCl}_2$ 溶液からのカルシウム吸着量は 0.56 mmol/g であるが, この中の 0.34 mmol/g はイオン交換反応によるものであり, 0.22 mmol/g ($= 0.56 \text{ mmol/g} - 0.34 \text{ mmol/g}$) は他の吸着反応によるものであると推定される。そこでこのイオン交換反応

第 4-4 表 種々の溶液からのカルシウム, マグネシウム, 炭酸根の吸着量

Sample No.	Solution 1)	Uptake (mmol/g)		
		Calcium	Magnesium	Carbonate
1	$\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$	—	—	0.003
2	$\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3-\text{CaCl}_2$	0.56	—	0.20
3	$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$	0.34	—	—
4	$\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3-\text{MgCl}_2$	—	0.25	0.04
5	$\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$	—	0.20	—
6	Sea Water	0.51	0.18	0.22

1) $\text{NaCl} : 0.72 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{NaHCO}_3 : 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$,

$\text{CaCl}_2 : 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{MgCl}_2 : 5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

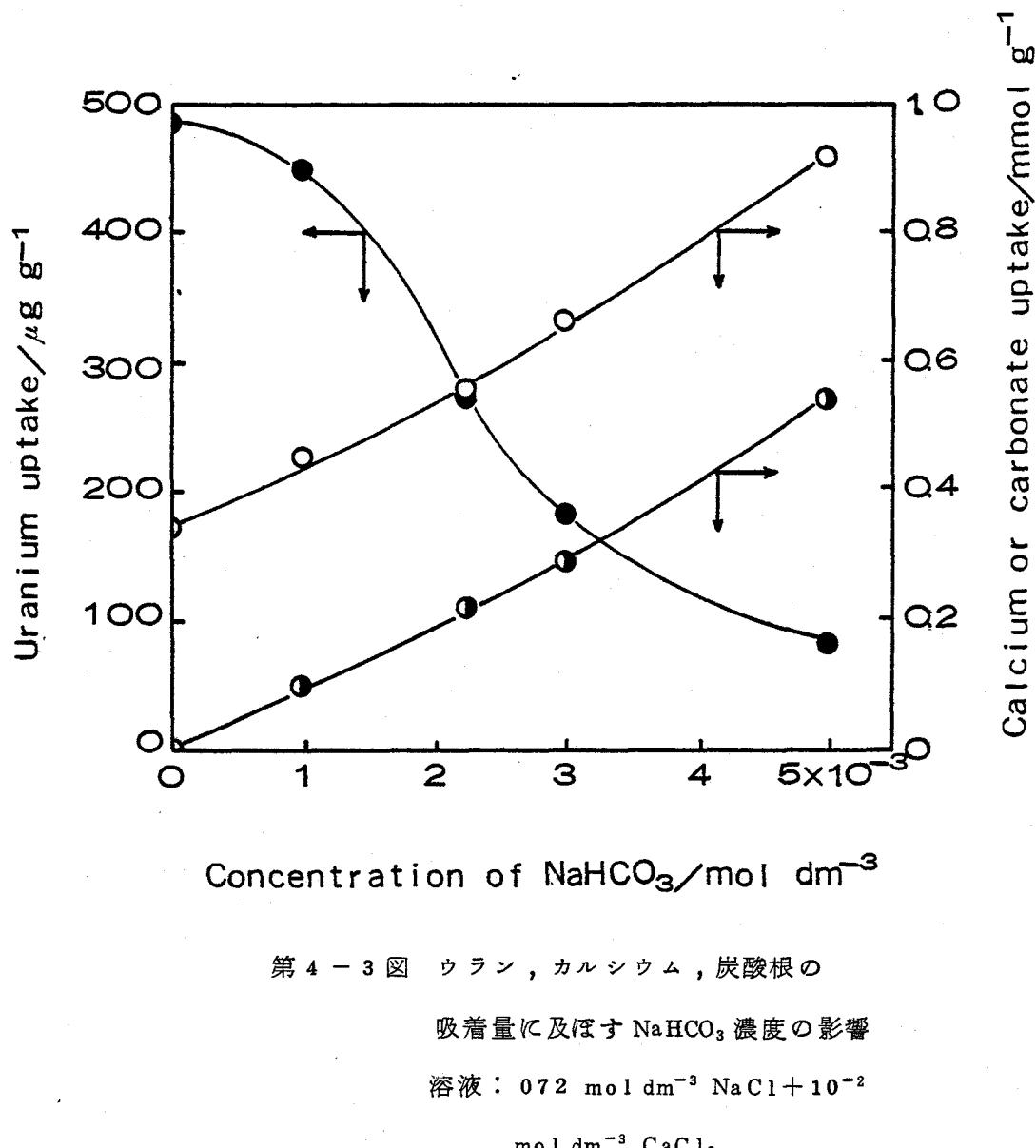
pH 8.0, Temp. 25 °C

以外のカルシウム吸着について炭酸根の吸着量から検討した。第 4-4 表において炭酸根の吸着量は $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液で 0.003 mmol/g (表中 No. 1) とほとんど吸着しないが, $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3-\text{CaCl}_2$ 溶液では 0.20 mmol/g (No. 2) であり, 溶液中に CaCl_2 が存在すると炭酸根の吸着量は著しく増加することがわかる。これは前述のカルシウム吸着において, $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 溶液に NaHCO_3 が共存すると吸着量が著しく増加することとよく似ている。ここで興味あることは, カルシウ

ム吸着においてイオン交換反応以外で吸着しているカルシウム吸着量 (0.22 mmol/g) と炭酸根吸着 (0.20 mmol/g) がほぼ等しく、モル比で 1:1 になっていることである。これは吸着したカルシウムの一部は吸着剤表面上で炭酸カルシウムとなって析出しているためと推定される。すなわち $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3-\text{CaCl}_2$ 溶液でのカルシウム吸着量は 0.56 mmol/g であるが、この中の 0.34 mmol/g はイオン交換反応による吸着であり、0.22 mmol/g は炭酸カルシウムとして吸着剤表面に析出しているものと考えられる。第 4-3 表で $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液に CaCl_2 を加えるとウラン吸着量は著しく低下することを示したが、上述の考察からこの理由として吸着剤表面に炭酸カルシウムが析出したことが推定される。そこでこのことを更に明確にするため、 $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ 溶液において NaHCO_3 濃度を $0 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ にした場合のウラン、カルシウム、炭酸根の吸着量を調べた。第 4-3 図にその結果を示す。 NaHCO_3 濃度が増加するにしたがい、カルシウムおよび炭酸根の吸着量は増加する。これに対しウラン吸着量は、溶液中の NaHCO_3 濃度が増加して吸着剤中のカルシウムおよび炭酸根の吸着量が多くなると著しく減少することがわかる。この図において NaHCO_3 濃度が 0 のときのカルシウム吸着量は 0.34 mmol/g であるが、これは前に述べたようにイオン交換反応によって吸着したものである。 NaHCO_3 の各濃度におけるカルシウム吸着量からこの 0.34 mmol/g を差引いた値 (イオン交換反応以外のカルシウム吸着量に相当する) のカルシウム吸着量曲線は、炭酸根の吸着量曲線とほぼ一致する。すなわちいずれの NaHCO_3 濃度においても、イオン交換反応によって吸着したカルシウム量を差引いたカルシウム吸着量と炭酸根吸着量は等しくなる。たとえば NaHCO_3 濃度が $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき、カルシウム吸着量は 0.92 mmol/g であるが、イオン交換反応による値を差引くと 0.58 mmol/g (= 0.92 mmol/g - 0.34 mmol/g) となり、この時の炭酸根吸着量 0.55 mmol/g とよく一致する。以上のことから $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液において、 NaHCO_3 濃度が増加するとウラン吸着量が減少するのは、炭酸カルシウムが吸着剤表面に次第に析出していくためと考えられる。

次に Ca^{2+} を含まない $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$ 溶液における NaHCO_3 濃度とウランおよび炭酸根吸着量の関係を調べた。第 4-4 図はウラン 20 ppb を含む $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液に NaHCO_3 を添加した場合の NaHCO_3 濃度とウランおよび炭酸根吸着量

との関係を示したものである。第4-3図の Ca^{2+} が共存している場合に比べ、 NaHCO_3 濃度が増加しても炭酸根の吸着量はほとんど無視できるほど小さい。この場合吸着剤表面にウラン吸着を妨害する物質は析出しないのでウラン吸着量もあまり低下しないのであろう。



第4-3図 ウラン、カルシウム、炭酸根の
吸着量に及ぼす NaHCO_3 濃度の影響

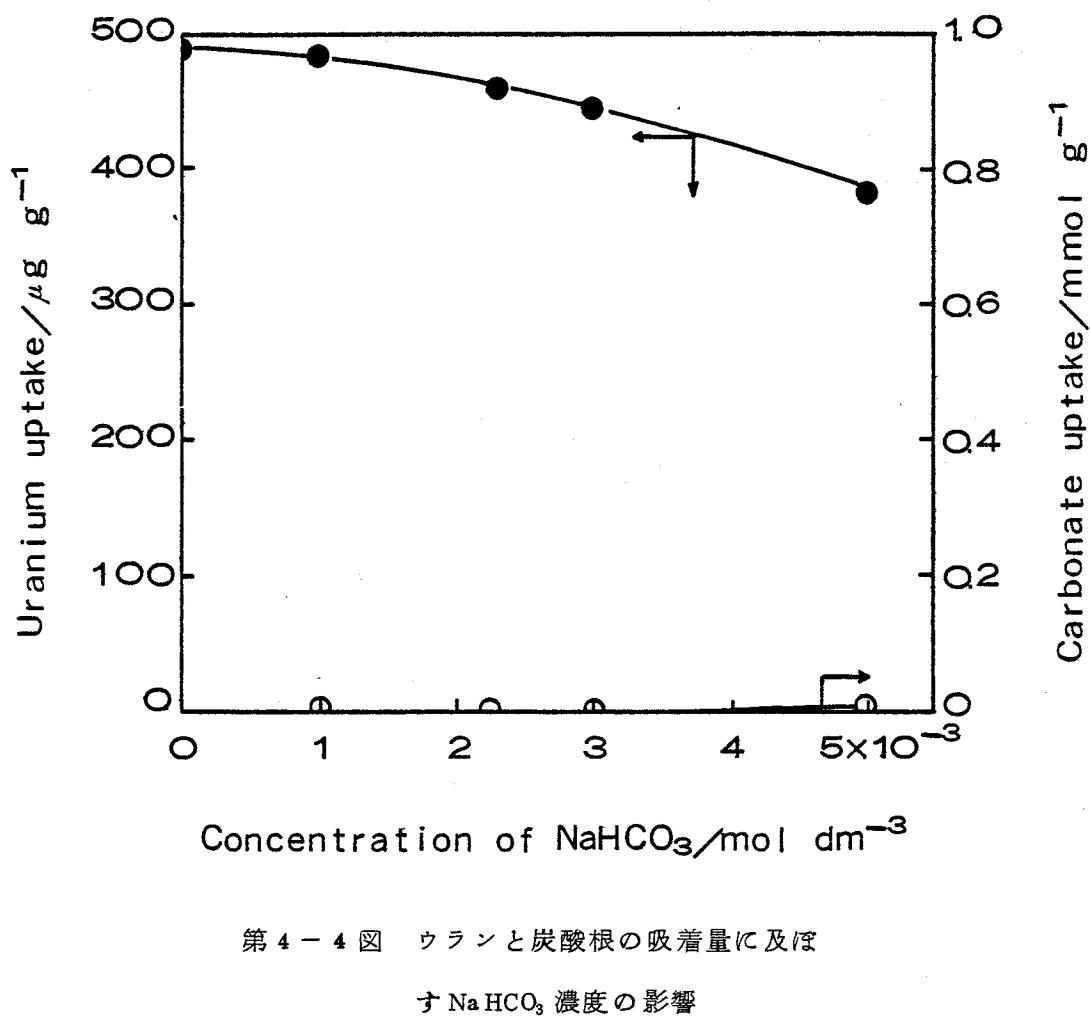
溶液: $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl} + 10^{-2}$

$\text{mol dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$

●: ウラン

○: カルシウム

◐: 炭酸根



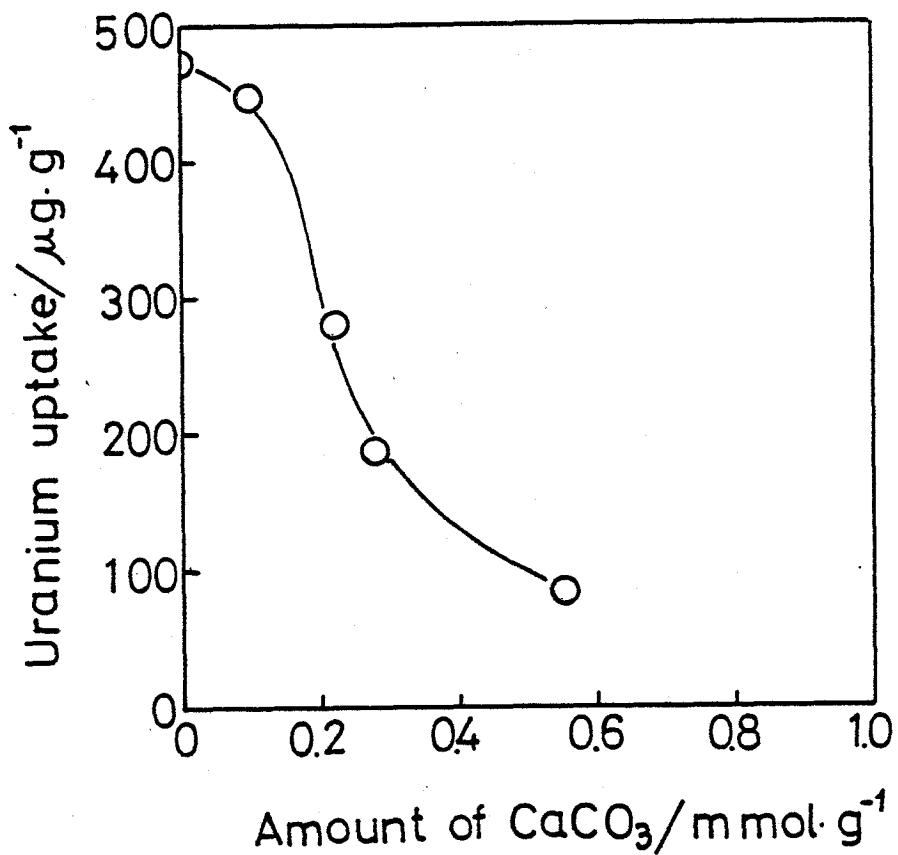
第4-4図 ウランと炭酸根の吸着量に及ぼ

す NaHCO_3 濃度の影響

溶液: $0.72 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$

第4-5図は吸着剤上に析出した炭酸カルシウムの析出量とウラン吸着量の関係を示したものである。吸着剤上に炭酸カルシウムが 0.1 mmol/g 以上析出するとウラン吸着量は急激に低下し、 0.6 mmol/g 析出すると初期のウラン吸着量に対して約 80 % 以上も低下することがわかる。

以上ウラン吸着に及ぼす Ca^{2+} の影響についてはほぼ明らかとなつたので、次に Mg^{2+} の影響について検討したが、以下に述べるよう に本質的にはカルシウムと同じ炭酸塩の析出によるものであることがわかつた。第4-4表に $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3-\text{MgCl}_2$ 溶液からのマグネシウムおよび炭酸根の吸着量を示した。 $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ 溶液からのマグネシウム吸着量は 0.20 mmol/g (表中 No. 5) であるが、これは前に述べた $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 溶液からのカルシウム吸着の場合と同様にイオン交換反応によるものである。一方 $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3-\text{MgCl}_2$ 溶液からのマグネシウム



第4-5図 ウラン吸着量と炭酸カルシウム
の析出量の影響

ム吸着量は 0.25 mmol/g であり, $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ 溶液に NaHCO_3 を添加することにより 0.05 mmol/g ($= 0.25 \text{ mmol/g} - 0.20 \text{ mmol/g}$) 増加したことがわかる。この増加した 0.05 mmol/g のマグネシウム吸着量は, イオン交換反応以外の吸着によるものであるが, $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3-\text{MgCl}_2$ 溶液での炭酸根の吸着量 (0.04 mmol/g , 表中 16.4) とほぼ等しい。以上のことから, Mg^{2+} の存在により吸着剤表面に炭酸マグネシウムが析出するためウラン吸着量が低下するものと考えられる。しかしながら炭酸カルシウムが吸着剤に 0.02 mmol/g 析出するのに対し, 炭酸マグネシウムは 0.04 mmol/g と少ないために, ウラン吸着に及ぼす影響は小さい(第4-3表, 16.2と16.4)。これは炭酸カルシウムの溶解度積 (K_{sp}) が 4.8×10^{-9} ⁸²⁾ であるのに対し, 炭酸マグネシウムの K_{sp} は 4.5×10^{-1} ⁸²⁾ と大きく, 吸着剤表面上で析出しにくいためと推定される。

以上 Ca^{2+} , Mg^{2+} のウラン吸着量に及ぼす影響を調べるため, $\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3$

溶液をベースとしてこれに Ca^{2+} , Mg^{2+} を添加し, カルシウム, マグネシウム, 炭酸根の吸着量を測定したが, 最後に実際の海水を用いてこれらの吸着量を測定した。第 4-4 表の No. 6 にその結果を示した。カルシウム吸着量が 0.5 mmol/g , マグネシウム吸着量が 0.18 mmol/g , 炭酸根吸着量が 0.22 mmol/g であり, NaCl-NaHCO_3 溶液に Ca^{2+} , Mg^{2+} を添加した溶液での値と良く一致する。更にウラン吸着量を比較した場合, 第 4-3 表に示したように海水とこれらの溶液とでほとんど一致した。これらのことから海水におけるウラン吸着の妨害機構は, これまで調べてきた NaCl-NaHCO_3 溶液に Ca^{2+} , Mg^{2+} を添加した溶液の場合と本質的に同じであり, これらの炭酸塩の吸着剤表面への析出と推定される。

吸着剤表面に炭酸塩が析出するとなぜウラン吸着量が低下するかについては次のように考えられる。第 4-5 表は, 吸着前および種々の溶液で吸着した後の含水酸化チタンの比表面積と細孔容積を測定した結果である。 NaCl-NaHCO_3 溶液で吸着した後の含水酸化チタンの比表面積および細孔容積は, 吸着前のものとほとんど変わっていない。これに対し $\text{NaCl-NaHCO}_3-\text{CaCl}_2$ 溶液および海水での吸着後の含水酸化チタンは, 比表面積, 細孔容積とも著しく減少していることがわかる。すなわち吸着剤の表面上に炭酸カルシウムが析出したため, 比表面積と細孔容積とが減少し, これによってウラン吸着が妨害されたものと推定される。

以上の実験結果から, 海水中に溶存するカルシウムイオンと炭酸イオンとが吸着剤表面上で炭酸カルシウムとなって析出しウラン吸着を妨害することがわかった。しかし炭酸カルシウムの析出機構については今後更に検討をしなければならない問題が残っている。

第4-5表 ウラン吸着前後の含水酸化チタンの比表面積(S)
と細孔容積(V)

Before adsorption	After adsorption		
	NaCl-HaHCO ₃	NaCl-NaHCO ₃ -CaCl ₂	Sea Water
S (m ² /g)	261	250	177
V (cm ³ /g)	0.34	0.33	0.26

NaCl: 0.72 mol dm⁻³, NaHCO₃: 2.3 × 10⁻³ mol dm⁻³,

CaCl₂: 10⁻² mol dm⁻³

pH 8.0, Temp. 25 °C

第 5 章 ウランの脱着

第 5 章

ウランの脱着

5.1 緒 言

これまでに含水酸化チタンの物性とウラン吸着の関係（第2章），含水酸化チタンによるウランの吸着機構（第3章），ウラン吸着に及ぼす共存イオンの影響（第4章）などについてほぼ明らかにすることことができた。これにより含水酸化チタンによる海水中ウランの吸着に関しては多くの知見が得られた。第1章で述べたように，海水中からウランを採取するためにはウラン吸着量が大きく，かつ海水に溶解しない吸着剤が要求されるが，吸着したウランを効率よく脱着させるための優れた脱着剤も必要である。しかしながらこれまでの海水中ウラン採取の報告はほとんど吸着に関するものであり，脱着に関しては断片的には報告されているが系統的な研究はなされていない。

これまで含水酸化チタンに吸着したウランの脱着に関しては，炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)，炭酸アンモニウム($(NH_4)_2CO_3$)，重炭酸ナトリウム($NaHCO_3$)などの炭酸塩および塩酸(HCl)，硝酸(HNO_3)，硫酸(H_2SO_4)などの酸による脱着性能が調べられた。

Davies³⁴⁾らは Na_2CO_3 ， $(NH_4)_2CO_3$ および HNO_3 を脱着剤として，含水酸化チタンからのウランの脱着実験を行ない， $(NH_4)_2CO_3$ を用いた場合が最も良い結果を得たことを報告している。また菅野⁶⁰⁾らは炭酸塩によるウランの脱着について検討し，Daviesらと同様 $(NH_4)_2CO_3$ による脱着が最も効果的であることを報告している。これに対し尾方⁸³⁾らは $(NH_4)_2CO_3$ - NH_4OH 混合溶液， Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ 混合溶液， H_2SO_4 ，HClを用いてウランの脱着実験を行ない，従来不利とされていた酸による脱着に対しては，溶解度の低い結晶性の含水酸化チタンを用いることにより可能であることを示した。

脱着剤としてはまず吸着したウランを選択的にしかも効率よく脱着させることが必要であるが，吸着剤を溶解しないことも重要な条件となる。本研究ではこれらの条件を満足する脱着剤の検討を行ない，その脱着に及ぼす影響について詳細に検討した。実験は予めウランを吸着させた含水酸化チタンを種々の脱着液に浸漬することによりウラン脱着率を求めた。脱着剤としては従来の炭酸塩ある

いは塩酸以外に酢酸，亜酸，クエン酸，リン酸などを検討した。これらの脱着剤についてウラン脱着性能を調べるとともに，濃度，温度，液量などの影響について検討した。更に吸着剤の溶解，高濃度のウランを含む脱着液でのウランの逆吸着などについても調べた。

5.2 実験

5.2.1 含水酸化チタンの調製

含水酸化チタンは3.2.1で述べたと同じく90℃の四塩化チタン溶液にアンモニア水を添加して調製した。なお粒径は300～400メッシュに揃えたものを使用した。この含水酸化チタンの組成は $TiO_2 \cdot H_2O$ で表わされ，いわゆるメタチタン酸であった。

5.2.2 ウランの吸・脱着実験

ウランの脱着実験を行なうに当り，まず試料となるウランを吸着した含水酸化チタンを調製する必要がある。これは次のような方法で行なった。5.2.1で調製した含水酸化チタン50mgを50ppbのウランを含む1lの海水に添加し，20℃で5時間攪拌しウランを吸着させる。吸着後の含水酸化チタンをミリポアー社製ミリポアフィルター(孔径0.45μm)で沪過した後，蒸留水で十分水洗する。沪液中のウランを分析し，吸着前後の濃度差から吸着剤中に含まれるウランの量を求めた。本実験の条件下では50mgの含水酸化チタンに吸着するウランの量は平均21μg(吸着量として420μg/g)であった。このようにして得た含水酸化チタンを沪紙ごと所定の脱着液に浸漬し，攪拌してウランの脱着を行なう。通常の脱着条件は脱着液20ml，脱着剤濃度 1 mol dm^{-3} で温度20℃，攪拌時間は2hである。脱着後上記のミリポアーフィルターで含水酸化チタンを沪別し，蒸留水で十分水洗した後，5.2.3で述べる方法により吸着剤中に残存しているウランを分析して脱着率を求めた。

なお，海水は4.2.2で述べたと同じものであるが，これに塩化ウラニルの標準溶液を加えてウランを50ppbとしたウラン富化海水を使用した。

5.2.3 分析方法

溶液中のウランの分析方法は3.2.3で述べたと同じアルセナゾⅢによる比色法で行なった。また脱着実験後の含水酸化チタンに残存するウランはリン酸トリブ

チル (TBP と略す) と四塩化炭素 (CCl_4) の混合溶液で抽出分離した後, アルセナゾⅢによる比色法で行なつた。⁸⁴⁾ 以下その概略を示す。5.2.2 で述べた脱着後の含水酸化チタンを沪紙ごとビーカーにとり, 硝酸 5 ml を加え加熱して有機物を分解した後, 硫酸 (1 + 1) 4 ml を加えて白煙が発生するまで加熱を続け試料を完全に溶解する。冷却後水を添加して全量を 20 ml にし分液ロートに移す。この溶液に 2.5 % EDTA 溶液 5 ml , 20 % チオシアン酸アンモニウム溶液 2.5 ml , 5 % アスコルビン酸溶液 5 ml を加える。次に $TBP : CC_4 = 1:9$ の混合溶媒 20 ml を 10 ml づつ 2 回に分け, それぞれ 2 分間振とうしウランを有機相に抽出する。水相を除去した後, 有機相に pH 2.0 の 0.01 % アルセナゾⅢ溶液 5 ml を加えて 1 分間振とうし, ウランを水相に逆抽出する。アルセナゾⅢ溶液を対照液として, 波長 655 nm における吸光度を測定し, あらかじめ作成してある検量線からウラン含有量を求めた。定量範囲は 1 ~ 20 μg であり, 分析精度はウランが 10 μg のとき変動係数で 4.8 % であった。

脱着液に溶解したチタンの定量方法は次の通りである。⁸⁴⁾ 5.2.2 で述べた脱着後の脱着液を水を加えて 30 ml にする。10 ml を分液ロートに分取し, 塩酸 15 ml , 10 % 塩化第一スズ溶液 2 ml , 20 % チオシアン酸アンモニウム溶液 6 ml , 0.3 % トリオクチルホスフィンジオキサイド (TOPO と略す) - シクロヘキサン (C_6H_{12}) 混合溶液 10 ml を加えて 5 分間振とうする。有機相を乾燥沪紙で沪過し, TOPO - C_6H_{12} 溶液を対照液として波長 420 nm における吸光度を測定し, あらかじめ作成してある検量線からチタン含有量を求めた。定量範囲は 0.5 ~ 10 μg であり, 分析精度は 5 μg のときの変動係数で 2.1 % であった。

脱着液中のカルシウム, マグネシウム, カリウムの定量は原子吸光法により, 各波長における吸光度を測定し, それぞれの検量線から含有量を求めた。

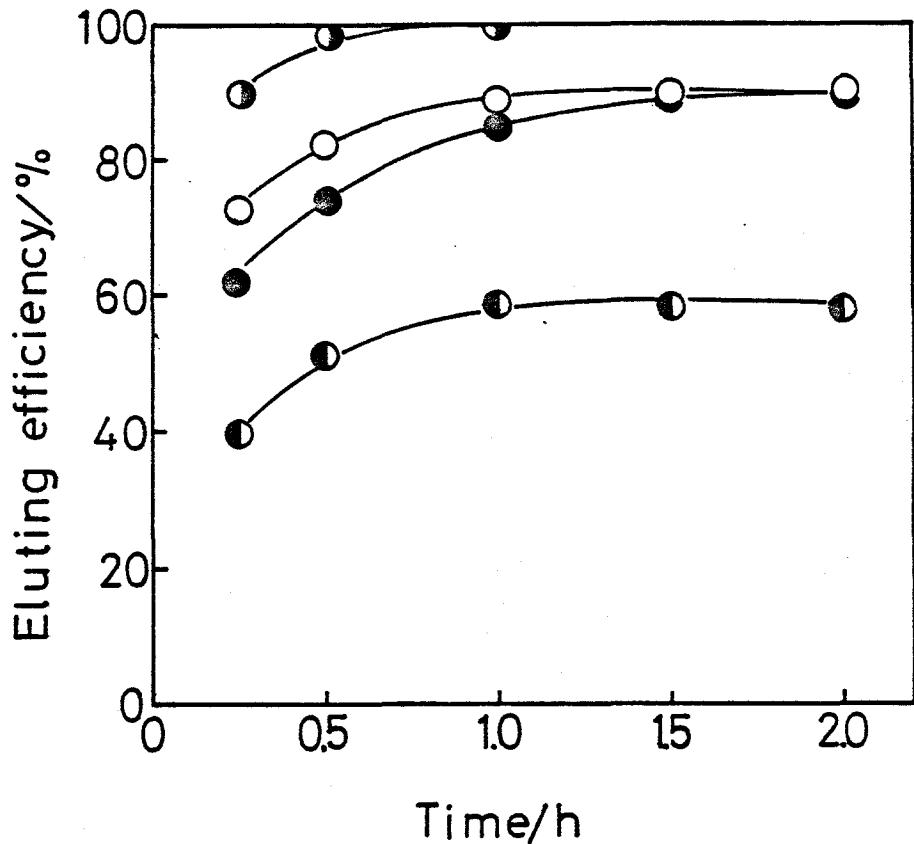
分光光度計は日立 124 型分光光度計, 原子吸光装置は日立製原子吸光装置 207 型を使用した。

5.3 実験結果と考察

5.3.1 種々の脱着剤によるウランの脱着

脱着剤としては炭酸ナトリウム (Na_2CO_3), 炭酸アンモニウム ($(NH_4)_2CO_3$), 塩酸 (HCl), リン酸 (H_3PO_4) の無機物および酢酸 (CH_3COOH), 薄酸 (CO_2H_2),

クエン酸 ($C_6H_8O_7$)、酒石酸 ($C_4H_6O_6$)などの有機酸を選んだ。脱着実験としてはウランを g 当り $420 \mu g$ 吸着している含水酸化チタン 50 mg を、 1 mol dm^{-3} の上記脱着液（但し塩酸は 0.5 mol dm^{-3} ） 20 ml に浸漬し、温度 20°C で攪拌し、各時間ごとに吸着剤中に残存しているウラン量を測定し脱着率を求めた。第 5-1 図に無機物、第 5



第 5-1 図 種々の脱着剤によるウランの脱着(I)

脱着液

濃度: 1 mol dm^{-3} (HCl は 0.5 mol dm^{-3})

液量: 20 ml

温度: 20°C

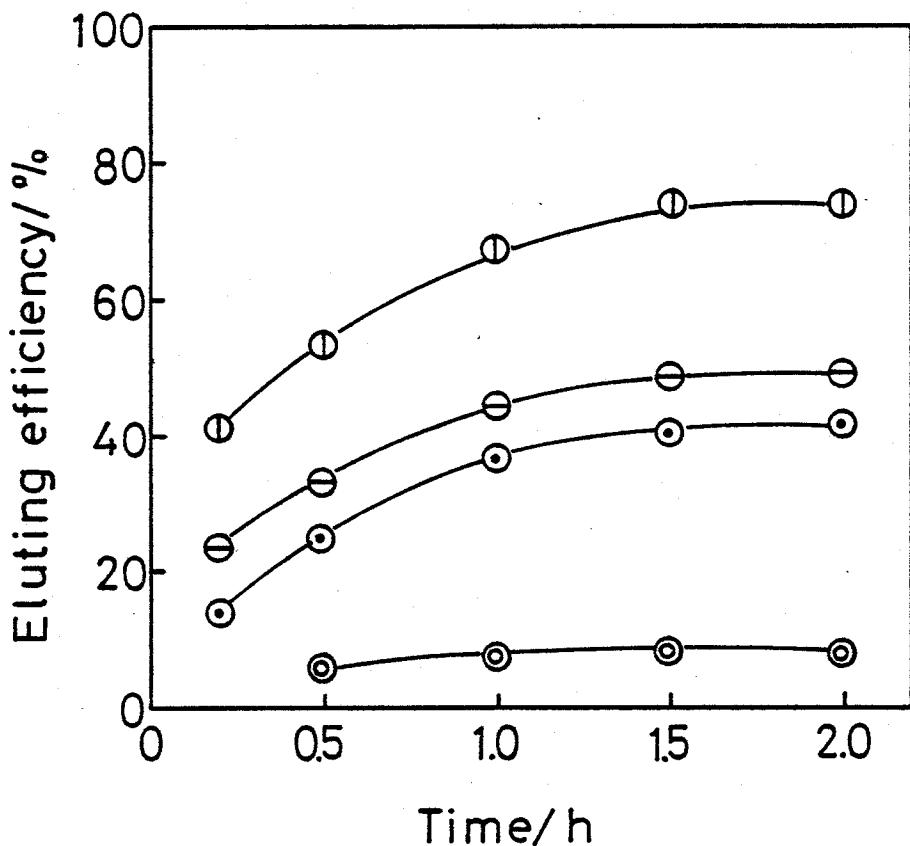
吸着剤

含水酸化チタン 50 mg (ウラン吸着量 $420 \mu g/g$)

○: 炭酸アンモニウム ●: リン酸

●: 塩酸

○: 炭酸ナトリウム



第5-2図 種々の脱着剤によるウランの脱着④

実験条件は第5-1図と同じ

①：クエン酸 ⊖：酒石酸

◎：マル酸 ◎：酢酸

-2図に有機酸によるウランの脱着率と時間の関係を示した。いずれの脱着液においても約1.5時間で脱着率は一定となり、比較的短い時間で脱着平衡に達するのがわかる。したがって以後の実験では脱着時間を2時間とした。

第5-1図の無機物による脱着では、塩酸が最も効果的であり約1時間でウランは完全に脱着することがわかる。塩酸に次いで高い脱着率を示すものは炭酸アンモニウム及びリン酸であり、いずれも脱着率は90%に達する。しかしこの場合、脱着率が90%で平衡となり完全にウランを脱着することはできなかった。また炭酸ナトリウムでは脱着率が約60%であり、炭酸アンモニウムに比べかなり低い。このように同じ炭酸塩であってもNa塩よりNH₄塩の方が高い脱着率を示す。同じ傾向が菅野らによって報告されているが、この原因については溶液のpH(1 mol dm⁻³ Na₂CO₃溶液のpHは12.0, 1 mol dm⁻³ (NH₄)₂CO₃溶液のpHは9.7), 炭酸

イオンの化学形態 (HCO_3^- , CO_3^{2-}) などの相異が考えられる。

上に述べた無機物系の脱着剤に対して、第5-2図に示した有機酸による脱着は、クエン酸が比較的良く 75 % の脱着率を示すが、酒石酸は 49 %, 薄酸は 42 %, 醋酸はわずか 8 % であり、ウランの脱着に対してはあまり効果的ではないことがわかった。

吸着剤に吸着しているウランを脱着させるためには、吸着の場合とは逆にウランの液相への分配係数が大きいことが必要であり、これは液相におけるウランの安定度定数 (K) と密接な関係にある。すなはち溶液中で安定なウラニル錯体を形成する炭酸アンモニウム ($[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, $\log K = 22.8$) およびリン酸 ($[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]^-$, $\log K = 7.4$) ではウラン脱着率は高い。これに対して塩酸の場合は、ウラニル錯体の安定度定数が小さい ($[\text{UO}_2\text{Cl}]^+$, $\log K = -0.1$) にもかかわらず、脱着率は最も高い。これは緒言でも述べたように吸着剤の脱着液への溶解によるものと考えられる。すなはち吸着剤表面が溶解すると同時に吸着していたウランも一緒に溶出することが考えられる。そこで塩酸に対する吸着剤の溶解度を調べた。また前にも述べた様に脱着剤はウランを効率よく脱着し、吸着剤を溶解しないことが重要な条件である。したがってウランの脱着率とともに吸着剤の溶解度も調べる必要がある。そこで脱着率の高い炭酸アンモニウム溶液とリン酸溶液についても吸着剤の溶解度を調べた。実験は 0.5 mol dm^{-3} の塩酸, 1 mol dm^{-3} の炭酸アンモニウムおよびリン溶液のそれぞれ 20 mL に含水酸化チタンを 80 mg 添加し, 20°C , 60°C で 5 時間攪拌した後、溶液中のチタンを分析した。第5-1表にその結果を示す。

第5-1表 種々の脱着液における含水酸化チタン

の溶解度

Eluant	Temperature	Solubility
$1 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	20°C	$0.7 \text{ } \mu\text{g Ti/mL}$
"	60°C	1.8
$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_3\text{PO}_4$	20°C	1.6
"	60°C	4.8
$0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{HCl}$	20°C	13.0

Adsorbent: 80 mg , Eluting solution: 20 mL

温度 20 ℃ の場合、これら 3 種の脱着剤に溶解する含水酸化チタンの量は、塩酸で $13 \mu\text{g} \cdot \text{Ti}/\text{ml}$ と最も多く次いでリン酸溶液の $2.1 \mu\text{g} \cdot \text{Ti}/\text{ml}$ 、最も低い炭酸アンモニウム溶液で $0.7 \mu\text{g} \cdot \text{Ti}/\text{ml}$ であった。この結果から明らかのように、塩酸による脱着は吸着剤の溶解量が著しく多いため、ウラン脱着液として使用するには問題があることがわかる。炭酸アンモニウム溶液、リン酸溶液とも溶液温度が上昇すると、後述するようにウランの脱着率は高くなるが、吸着剤の溶解量も増加するので最適な脱着温度を選ぶ必要がある。

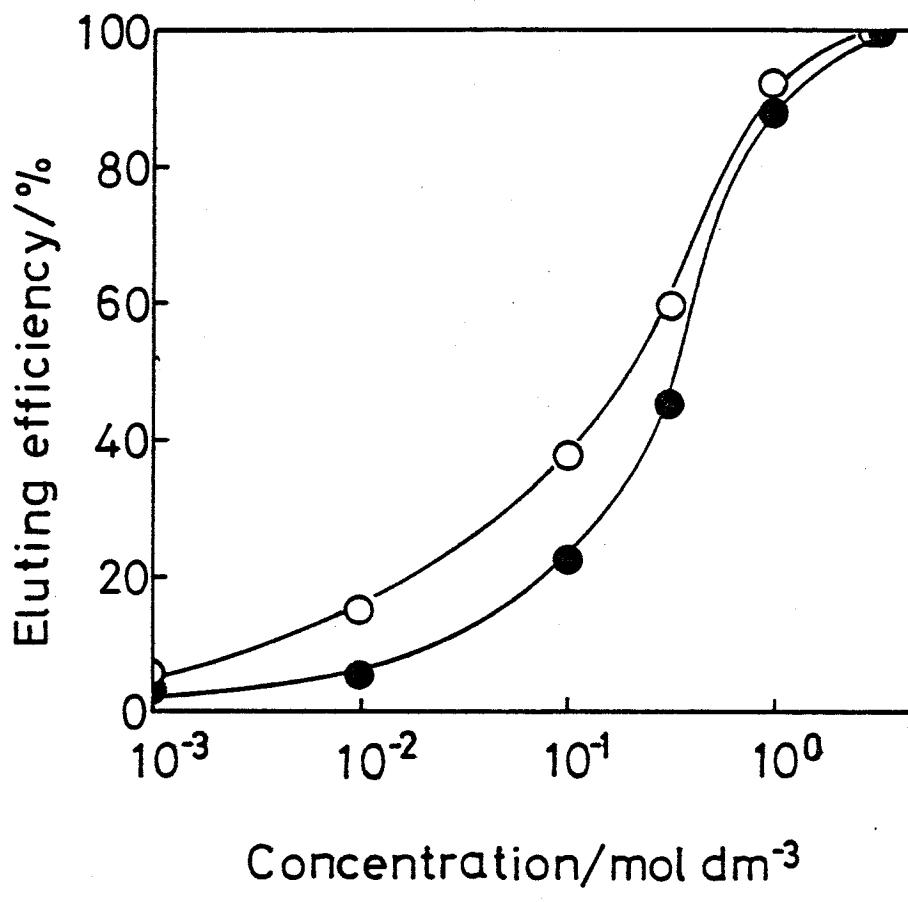
以上種々の脱着剤についてウラン脱着率および吸着剤の溶解量を調べた結果、炭酸アンモニウムおよびリン酸溶液が優れた脱着剤であることがわかった。

5.3.2 炭酸アンモニウムおよびリン酸によるウランの脱着

5.3.1 で含水酸化チタンに吸着したウランを脱着させるための脱着剤として、炭酸アンモニウムとリン酸が良いことがわかった。そこでこの両者の脱着液について更に詳細に検討し、脱着率に及ぼす影響を検討した。

まずウランの脱着率に及ぼす脱着剤濃度の影響を調べた。すなわち $10^{-3} \sim 5 \text{ mol dm}^{-3}$ の脱着液 20 ml に $420 \mu\text{g/g}$ のウランを吸着している吸着剤 50 mg を添加し、20 ℃ で 2 時間攪拌した後のウラン脱着率を求めた。第 5-3 図にその結果を示す。炭酸アンモニウムおよびリン酸溶液ともほぼ同じ傾向にあることがわかる。すなわち両溶液とも濃度が増加するにしたがい、ウランの脱着率は高くなる。 $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ では脱着率は 5 % 以下でほとんどウランは脱着されない。脱着剤の濃度を 5 mol dm^{-3} にすると、両液ともウランは完全に脱着することがわかる。しかしながら脱着剤の濃度を高くすると吸着剤の溶解量が増加することが予想され、特にリン酸溶液ではこの傾向が強いと考えられる。したがってウランを 100 % 脱着させるために、高濃度の脱着剤を使用することは吸着剤の溶解を考慮するとあまり好ましい方法ではなく、むしろ脱着率は 90 % であるが吸着剤の溶解が少ない 1 mol dm^{-3} での脱着が適当であろうと考えられる。

次に炭酸アンモニウムおよびリン酸溶液について、脱着温度を 20, 40, 60 ℃ に変えて脱着率に及ぼす温度の影響を調べた。実験は前述と同様に $420 \mu\text{g/g}$ のウランを吸着させた含水酸化チタン 50 mg を 20 ml の脱着液に添加し 2 時間攪拌した後、ウランの脱着率を求めた。但し脱着剤の濃度を 1 mol dm^{-3} にした場合、20 ℃ で脱着率は既に 90 % に達しているので更に温度を上げてもその効果



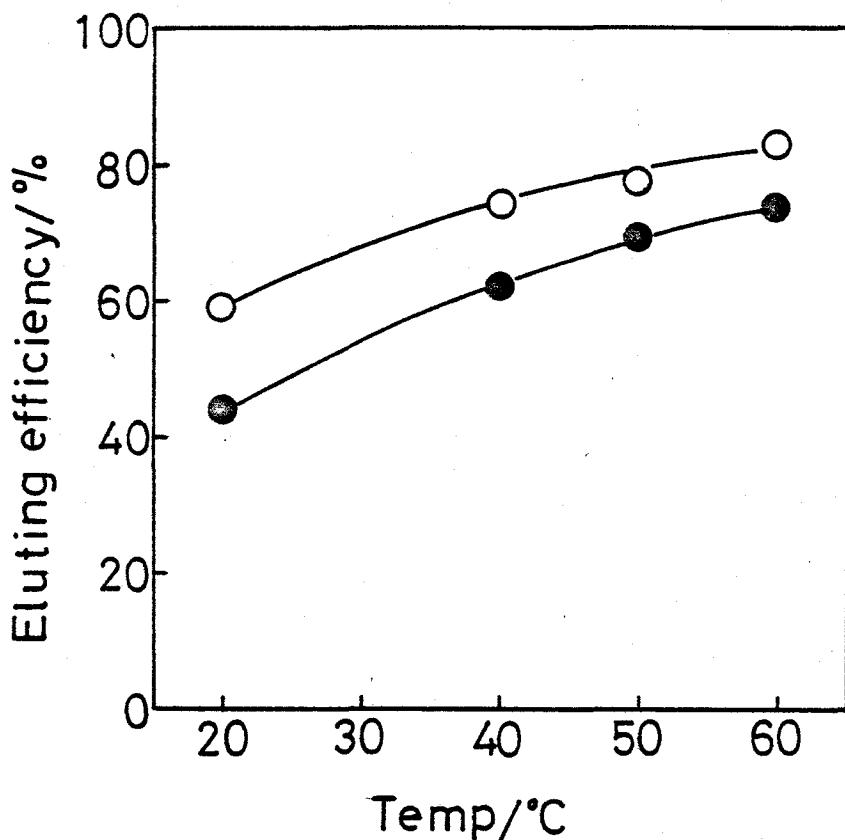
第 5-3 図 脱着率に及ぼす脱着剤濃度の影響

温度 : 20 °C

○ : 炭酸アンモニウム

● : リン酸

をはっきり認めることができないと考え、本実験では脱着剤濃度を 0.5 mol dm^{-3} とした。第 5-4 図にその結果を示す。図から明らかのように、脱着率は温度依存性があり、脱着温度の上昇とともに高くなることがわかる。炭酸アンモニウムでは 20°C の場合脱着率は 58 % であるが、 60°C にすると 82 % に向上する。またリン酸では 20°C で 43 % の脱着率であるが、 60°C にすると 74 % となり、炭酸アンモニウムの場合に比べ脱着における温度依存性は大きい、このように両脱着液とも温度の上昇によって脱着率は著しく向上するが、第 5-1 表に示したように吸着剤の溶解量も増加する。特にリン酸溶液では 60°C にすると含水酸化チタンの溶解量は著しく増加し、このためにウランの脱着率が高くなつたとも考えられる。また炭酸アンモニウム溶液の場合は、脱着温度の上昇による吸着剤の溶解は少な



第5-4図 脱着率に及ぼす温度の影響

脱着液: 0.5 mol dm^{-3} , 20 ml

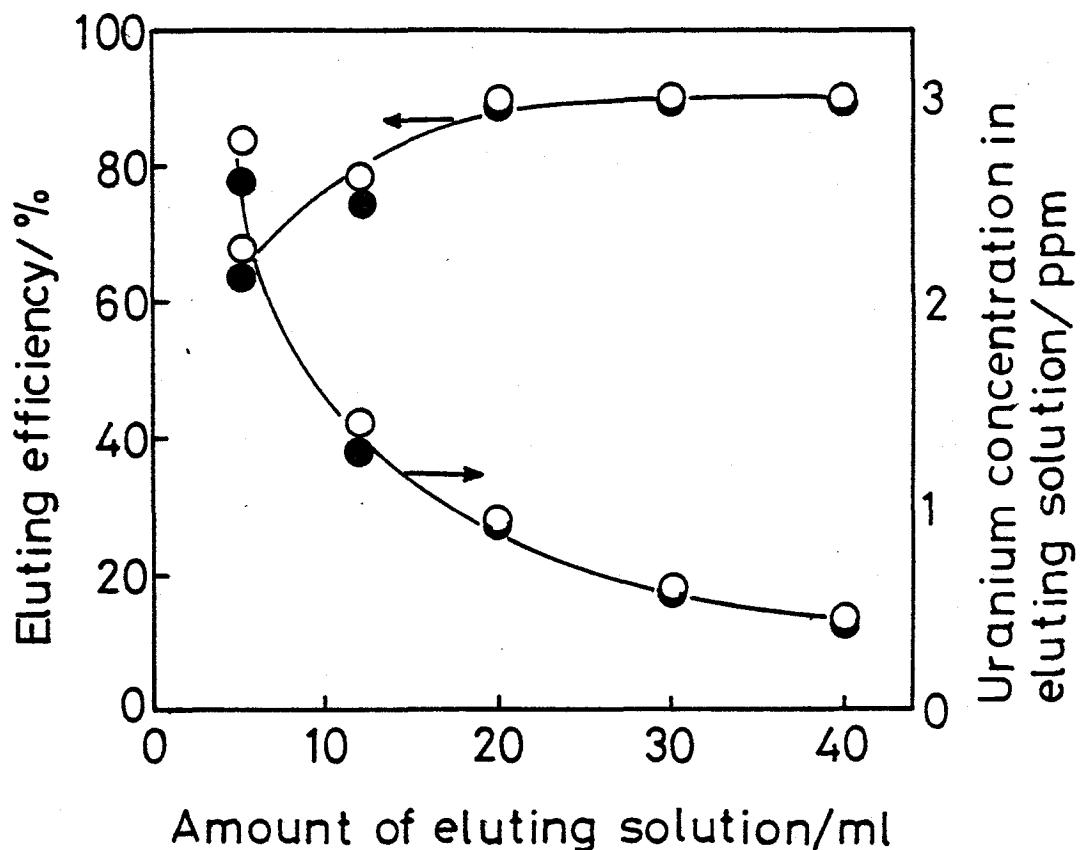
○ : 炭酸アンモニウム

● : リン酸

いが、加熱によって溶液からアンモニアガスが多量に逃散することが実験中に観察された。したがって長い時間加熱して使用すると、脱着剤濃度が次第に希薄になりウランの脱着性能が劣化する原因になる。

第1章の吸着法によるウラン採取の基本プロセス(第1-2図)で述べたように、脱着液のウラン濃度としてはできるだけ高い方が以後の分離・濃縮、精製工程において操作が容易となる。したがって脱着をする際、脱着液量はできるだけ少ない方が望ましいわけである。本実験ではこれまで、 $420 \mu\text{g/g}$ のウランを吸着している含水酸化チタン 50 mg に対し、脱着液は 20 ml を使用した。この場合ウランの脱着率が 90 % であれば、脱着液中のウラン濃度は 0.95 ppm となる。これは海水中のウラン濃度が 3 ppb であるから約 320 倍濃縮したことになるが、更に高濃度にすることが可能かどうか検討する必要がある。そこでウラン脱着に

おける固液比の検討を行なった。実験はこれまでと同じウランを吸着した含水酸化チタン 50 mg IC, 脱着液を 5, 12, 20, 30, 40 ml とした場合の脱着率及び脱着液のウラン濃度を調べた。この結果を第 5-5 図に示す。炭酸アンモニウム溶液とリン酸溶液とではほとんど同じ曲線を示すことがわかる。脱着率は脱着液量とともに増加するが, 20 ml 以上でほとんど変化せず一定となる。一方脱着液のウラン濃度は, 脱着液量が 5 ml の場合約 2.7 ppm (海水に対して約 870 倍濃縮), 12 ml で約 1.3 ppm (同 430 倍濃縮), 20 ml で約 0.95 ppm (同 320 倍濃縮) となる。脱着液量を 20 ml 以上にしても, ウランの脱着率は同じであるから, これ以上液量を増加してもウラン濃度を低下するだけでありあまり有効ではない。



第 5-5 図 脱着率に及ぼす脱着液量の影響

吸着剤: 50 mg (ウラン吸着量 420 $\mu\text{g/g}$)

脱着液: 1 mol dm^{-3} , 20 °C

○ : 炭酸アンモニウム

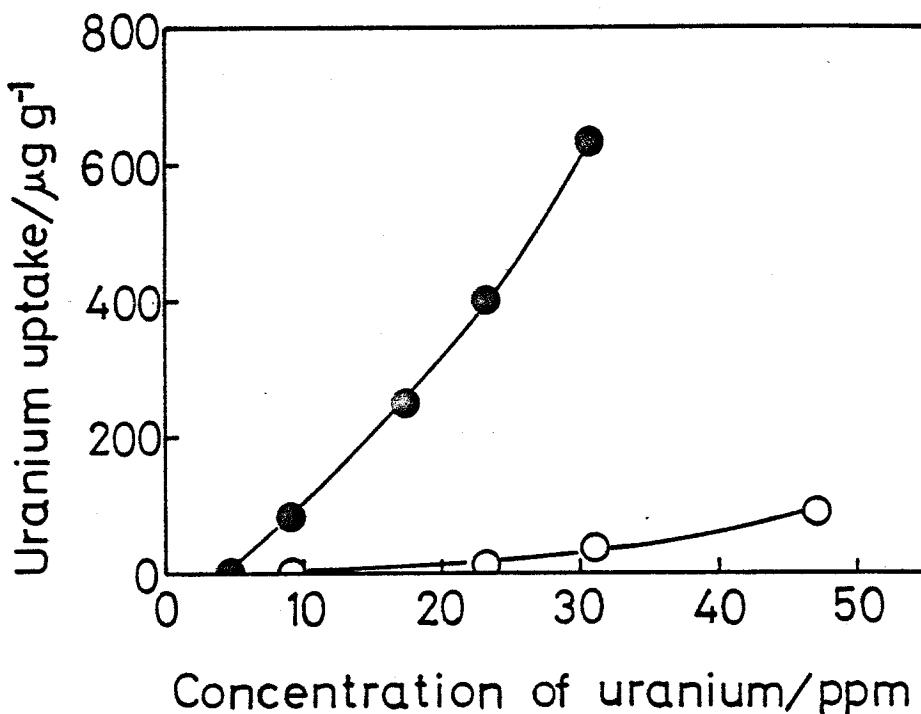
● : リン酸

これに対し脱着液量を 20 ml 以下にすると脱着率は低下するが、その低下率が液量の減少率に比べかなり小さいためウラン濃度としては高くなることがわかる。しかし液量を減少すると吸着剤中に残るウランの量も多くなるため、ウランの回収率としては低下することになる。したがってウランを脱着する際の脱着液の量については、脱着以降の分離濃縮工程、ウラン回収率をも考慮した上で最適量を検討する必要がある。

前述したように、脱着液のウラン濃度はできるだけ高くすることが望ましい。しかし脱着液を繰り返し使用し、その中のウラン濃度が高くなると、溶液中のウランは逆に吸着剤に吸着することが考えられる。すなわち脱着液のウラン濃度がある一定の値以上になると、ウランの逆吸着が起こることが予想される。そこで 1 mol dm^{-3} の炭酸アンモニウムおよびリン酸溶液にあらかじめウランを添加した溶液からのウラン吸着量を調べた。第 5-6 図にその結果を示す。リン酸溶液ではウランが約 5 ppm 含まれると逆吸着が起り、かつ吸着量はウラン濃度の増加とともに急激に増加する。これに対し炭酸アンモニウム溶液ではウラン濃度が約 10 ppm になる迄逆吸着は起ららず、かつ逆吸着が現われてもその吸着量はリン酸の場合に比べ著しく少ないことがわかる。このことは、リン酸に比べ炭酸アンモニウムの方がウラン濃度の高い脱着液が得られることを示している。たとえばウラン吸着量が $100 \mu\text{g/g}$ の含水酸化チタンからウランを脱着させる場合、リン酸では $100 \mu\text{g/g}$ のウラン吸着量と平衡にある溶液中のウラン濃度は約 10 ppm であるが、炭酸アンモニウムでは約 50 ppm である。したがってこの場合における脱着液のウランの最高濃度はリン酸で約 10 ppm、炭酸アンモニウムで約 50 ppm と予想される。これを換言するとウランを 10 ppm 含む 1 mol dm^{-3} リン酸溶液あるいはウランを 50 ppm 含む 1 mol dm^{-3} 炭酸アンモニウム溶液では、ウラン吸着量が $100 \mu\text{g/g}$ である含水酸化チタンからウランを脱着させることはできないことを示している。

以上の結果から炭酸アンモニウムの方がリン酸より平衡的にウラン濃度の高い脱着液が得られることがわかった。

5.1 で述べたように脱着剤としては吸着剤を溶解しないことの他に、吸着剤からウランを選択的に脱着させることも重要である。すなわち吸着後の吸着剤には、



第5-6図 ウランを含む脱着液からのウラン

の逆吸着

温度： 20 °C

溶液： 1 mol dm⁻³, 20 mL

○： 炭酸アンモニウム

●： リン酸

海水に含まれる種々の成分が吸着している。これらの吸着成分がウランとともに脱着されると脱着液中の不純物が多くなり、純度の高いウラン脱着液は得られ難くなる。そこで本実験では海水による吸着後および炭酸アンモニウム、リン酸、塩酸溶液で脱着した後の吸着剤中に含まれるCa, Mg, Kについて調べた。この結果を第5-2表に示した。塩酸による脱着の場合、これらの成分は吸着剤には残らず大部分が脱着液に移っていることがわかる。またリン酸の場合も、脱着液に移る傾向が強い。これに対して炭酸アンモニウムによる脱着ではほとんど吸着剤に残り、脱着液への移行は少ないことがわかる。

以上のことから塩酸、リン酸による脱着に比べ炭酸アンモニウムによる脱着では、脱着液中の不純物が少ないことがわかった。

第5-2表 吸着後および脱着後の吸着剤中に含
まれる元素量

Amount of cation (mg/g-ad)			
	Ca	Mg	K
After adsorption	25	5.3	2.1
After desorption			
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	2.4	4.8	1.9
H_3PO_4	1.6	1.2	1.4
HCl	3	0	0.01

第 6 章 結 論

第 6 章

結 論

1973年の石油危機以来，エネルギー供給の多様化が求められ，石油代替エネルギーとしての原子力エネルギーは今後益々増加の一途をたどることは疑いのない事実である。しかし原子力発電の燃料であるウラン資源は石油と同様十分とはいえない。1990年代には需給バランスが崩れることが憂慮されている。このため最大のウラン資源である海水からウランを採取することは，資源小国のわが国にとって非常に重要な意義をもつものと考える。

本研究は第1章でも述べたように，含水酸化チタンを吸着剤として吸着法により海水からウランを効率よく採取することを目的として行なったものである。本研究の内容は含水酸化チタンによる海水中ウランの吸着およびその脱着に関する基礎的な検討を行なったものであり，第2章で吸着剤の物性とウラン吸着の関係，第3章でウラン吸着機構，第4章で共存イオンの影響，第5章でウランの脱着について記述した。

以下に本研究で得られたこれらの結論について述べる。

(1) 含水酸化チタンの物性とウラン吸着について

含水酸化チタンの調製条件とウラン吸着量の関係については二三の研究者によって調べられ^{51,52)}，チタン塩の種類，水溶液の濃度，添加するアルカリの種類，沈殿生成時のpHや温度などでウラン吸着量が異なることが知られている。しかしながらこれまで含水酸化チタンの調製条件と物性の関係を調べた例はほとんどなく，したがってウラン吸着と物性との関係も明らかにされていなかった。本研究ではこの関係を明らかにすることにより，ウラン吸着量の大きい吸着剤を得るための手掛りを得た。

四塩化チタンとアンモニア水から含水酸化チタンを調製する場合，沈殿生成時の温度（調製温度）によってその化学組成，物理的性質は著しく異なる。20℃で調製したものは無定形で $TiO_2 \cdot 1.5 H_2O$ で表わされるのに対し，調製温度が上昇すると次第にアナターフ形への結晶成長がみられ，90℃で調製したものは化学組成が $TiO_2 \cdot H_2O$ で，みかけの結晶粒径は約 38Å となる。また比表面積，細孔径については，調製温度が上昇すると平均細孔半径は大きくなり，比表面積は減少することを示した。調製温度は含水酸化チタンの物性に著しく影響するが，調製pH（沈殿生成時のpH）はほとんど影響しないこと

が確かめられた。

これら物性の異なった含水酸化チタンによる海水からのウラン吸着では、調製温度が高いものほど吸着量は大きい。しかし吸着剤の調製温度が異なっても、ウランの吸着等温線はいずれも Freundlich 型吸着であり、吸着機構に本質的な相違は認められなかつたことから、この原因は化学的なものではなくむしろ吸着剤の物理的性質によるものであることを明らかにした。すなわち海水中のウランは炭酸ウラニルイオン $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ¹³⁾ として存在するが、この錯イオンのイオン半径が 4.7 \AA ¹⁷⁾ 以上と大きいため、調製温度の低い、すなわち細孔半径の小さい含水酸化チタンではウランが細孔内に入していくことが困難であるため吸着量が少なく、逆に調製温度を上げて細孔半径を大きくするとウランは細孔内に入りやすくなるため吸着量が増加することを明らかにした。

このように海水中ウランの吸着は、吸着剤の細孔と密接な関係にあり、したがってその吸着速度も細孔内拡散に支配される。吸着速度式は Bayd⁶⁴⁾ らの粒子内拡散式で表わされ、粒子内拡散係数は $0.95 \sim 1.98 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、これは水中拡散係数の $1/10^4 \sim 1/10^5$ であることを明らかにした。

(2) 含水酸化チタンによるウラン吸着機構に関して

第3章の緒言で述べたように海水中ウランの吸着機構については、Keen³⁵⁾ の陽イオン交換反応による UO_2^{2+} ¹⁴⁾ の吸着、尾方らの陰イオン交換反応による $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の吸着などが報告されているが、まだ十分解明されていない。本研究では海水中のウランが $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ であることを前提として、種々の吸着実験から含水酸化チタンによるウランの吸着機構を明らかにするとともに、吸着のエンタルピー変化 (ΔH)、活性化エネルギー (E) を求めた。

第1章で述べたように海水中のウランの化学形態は 97.8 % が tris(carbonato) diuranate ion $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ であるが、この化学種は他のウランの化学種例えは UO_2^{2+} 、 $[\text{UO}_2\text{Cl}]^+$ 、 $[\text{UO}_2\text{OH}]^+$ 、 $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$ に比べ含水酸化チタンに対する吸着能は著しく劣る。したがって海水からウランを採取する場合、最も吸着が困難なイオン種で行なわなければならない。これは次に述べるように、ウランの吸着機構が単純な物理的吸着あるいはイオン交換反応ではなく、化学的な反応を伴なう吸着のためである。含水酸化チタンは無機イオン交換体であり、その反応基である表面水酸基は弱アルカリ性である海水 ($\text{pH } 8.1$) 中では $[-\text{Ti}-\text{O}^-]$ として存在する。しかし $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の

吸着に対する反応基は $[-\text{Ti}-\text{OH}]$ と考えられる。なぜなら $[-\text{Ti}-\text{O}^-]$ と $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ とでは静電的に反発し合うからである。次に含水酸化チタンに吸着したウランと炭酸根の関係から、ウランは $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ として吸着するのではなく、炭酸根を液中に放出して UO_2 として吸着していることがわかった。以上のことから海水中ウランの吸着機構は(3-17)式で示したような、化学反応を伴なう吸着であることを明らかにした。この吸着反応に対する ΔH は 7.8 Kcal/mol であり、Eは 12.5 Kcal/mol を示したが、いずれも化学吸着に対しては妥当な値であると考えられる。

本研究では海水中ウランの吸着機構を明らかにすることを目的としたため、 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 以外のウラニル錯体についてはほとんど触れなかった。この点については今後の課題としたい。

(3) 共存イオンの影響について

第3章で示したように含水酸化チタンは両性イオン交換体であり、海水中では陽イオン交換体としての挙動を示す。このことから海水中に含まれる多種多量の陽イオンがウラン吸着に何らかの影響を与えることは十分予想される。

尾方は天然海水を用いた場合のウラン吸着量は、Lyman-Fleming の方法で調製した模擬海水を用いた場合のそれに比べ著しく低いこと、および吸着後の含水酸化チタンの重量が吸着前に比べ約 2.4 倍になっていたことから多量の無機物の吸着によってウラン吸着が妨害されていることを予想している。しかしながらこの妨害する成分および原因などについてはこれまで全く解明されていなかった。そこで本研究ではまず海水と模擬海水 ($\text{NaCl}-\text{NaHCO}_3-\text{U}$ 溶液) でのウラン吸着等温線を求め、海水からの吸着量は模擬海水のそれに比べ約 $1/10$ も少ないと示した。この模擬海水でのウランの化学形態は海水と同じ $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ であること、および両液でのウランの吸着機構が本質的には同じであることから、ウラン吸着量の相違は共存イオンによるものであることがわかった。そこでこの模擬海水に種々のイオンを添加しウラン吸着量を求め比較検討した結果、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- がウラン吸着を妨害することが明らかとなった。 F^- は含水酸化チタンのウラン吸着基である $[-\text{Ti}-\text{OH}]$ と反応して $[-\text{Ti}-\text{F}]$ となるためウラン吸着を妨害するが、海水中での F^- 濃度が低いのでその影響は非常に小さい。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は共に吸着剤上で炭酸塩となって析出しウラン吸着を妨害するが、炭酸マグネシウムの溶解度は炭酸カルシウムに比べ著しく大きいため、 Mg^{2+} の影響は Ca^{2+} に比べ極端に小さい。

したがってウラン吸着を妨害する主原因是、海水中に共存する Ca^{2+} が吸着剤上で炭酸カルシウムとなって析出し、吸着剤表面を覆ってしまうためであることを明らかにした。なお炭酸カルシウムの析出機構については今後更に検討を要する。

(4) ウランの脱着について

これまで含水酸化チタンによる海水ウラン採取に関する研究は、いかにウラン吸着量の大きい吸着剤をつくるか、あるいは大量の海水と吸着剤をいかにして接触させるかの2つに大別される。したがってウランの吸着についてはこれまで種々の報告があるが、脱着については断片的に報告されているのみで系統的な研究はなされていなかった。本研究ではまず従来の炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウムなどの炭酸塩の他にリン酸、酢酸、蔥酸など種々の脱着剤による含水酸化チタンからのウランの脱着効果を調べた。これらの脱着剤のなかでは、炭酸アンモニウムとリン酸が高いウラン脱着率を示した。塩酸は完全にウランを脱着するが、吸着剤の溶解が大きいため問題があることがわかった。炭酸アンモニウムとリン酸を脱着剤とした場合の、濃度、温度、液量がウランの脱着率に及ぼす影響を調べ、脱着条件を明らかにした。またリン酸の場合は液中のウラン濃度が約 5 ppm 以上になると、液中のウランは逆に吸着剤に吸着することが認められた（逆吸着）。一方炭酸アンモニウムの場合は、この現象は液中のウラン濃度が約 10 ppm 以上で起こることがわかった。このことは炭酸アンモニウムの方がより高いウラン濃度の脱着液が得られることを示している。また炭酸アンモニウムはリン酸に比べ含水酸化チタンの溶解が少なく、ウランを選択的に脱着するため脱着液中の不純物が少ないことが明らかとなった。本研究は海水からウランを効率よく採取することを目的としたものであるが、ここで得られた結論はその工学的応用面に対して有益なものであり、また含水酸化チタンは無機イオン交換体として今後更に用途開発されると思われるが、本研究で得られた含水酸化チタンに関する基礎的知見はこれに対しても有益なものになるものと考える。

終りにあたって本研究に関して終始御指導を賜わりました大阪大学井本正介教授に心から感謝の意を捧げます。

また本論文に対し有益な御教示を頂いた大阪大学塩川二朗教授、田村英雄教授に深く謝意を表します。

さらに御懇切なる御指導を頂いた通産省工業技術院四国工業試験所の宮崎秀甫部長、菅坡和彦主任研究員に心から感謝します。

日立製作所日立研究所において、本研究を長期に遂行し得たことは、有川喜次郎元部長、
村田寿典前部長、中島史登部長、松田臣平主任研究員の方々の御支援と御援助の賜であり、
ここに厚くお礼申し上げます。さらに研究を実質的に御指導頂いた藤田一紀研究員、また
日頃有意義な御討論を頂いた武内潔士技師、前小屋千秋企画員、エネルギー研究所小沢義
弘研究員に対し心から感謝の意を表わします。

本研究に関係した発表論文および投稿中の論文は次の通りである。

- 1) 含水酸化物吸着剤による海水中ウランの採取(第1報), 含水酸化チタン(N)のイオン交換特性とウラン吸着

日化, 1978, 1057.

山下寿生, 小沢義弘, 中島史登, 村田寿典

- 2) The Collection of Uranium from Sea Water with Hydrous Metal Oxide.

II. The Mechanism of Uranium Adsorption on Hydrous Titanium (N) Oxide,

Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 1 (1980)

Hisao Yamashita, Yoshihiro Ozawa, Fumito Nakajima, and Toshifumi Murata.

- 3) The Collection of Uranium from Sea Water with Hydrous Metal Oxide.

III. The Effect of Diverse Ions in Sea Water on Uranium Adsorption by Hydrous Titanium (N) Oxide.

Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 1331 (1980)

Hisao Yamashita, Yoshihiro Ozawa, Fumito Nakajima, and Toshifumi Murata.

- 4) The Collection of Uranium from Sea Water with Hydrous Metal Oxide. IV. Physical Properties and Uranium Adsorption of Hydrous Titanium (N) Oxide.

Bull. Chem. Soc. Jpn., (1980年, 掲載予定)

Hisao Yamashita, Yoshihiro Ozawa, Fumito Nakajima, and Toshifumi Murata.

- 5) The Collection of Uranium from Sea Water with Hydrous Metal Oxide. V.

Desorption of Uranium Adsorbed on Hydrous Titanium (N) Oxide.

Bull. Chem. Soc. Jpn., (投稿予定)

Hisao Yamashita, Yoshihiro Ozawa, Fumito Nakajima, and Toshifumi Murata.

本研究に関する学会講演

昭和 52 年

日本化学会第 36 春季年会（於 大阪）

含水酸化チタンのイオン交換特性

日本原子力学会昭和 52 年年会（於 大阪）

含水酸化チタンの表面特性とウラン吸着の関係

日本原子力学会昭和 52 年秋の年会（於 北海道）

ウラン吸着に及ぼす共存イオンの影響

昭和 53 年

日本原子力学会昭和 53 年年会（於 東京）

含水酸化チタンによるウランの吸着機構

参考文献

- 1) J. J. Katz and G. T. Seaborg "The Chemistry of the Actinide Elements" Methuen and Co. LTD, London (1957) ; 邦訳“アクチニドの化学”，三宅泰雄他訳，朝倉書店 (1961)
- 2) 菅野昌義，海水誌，31, 155 (1977)
- 3) 尾方昇，海水誌，31, 97 (1977)
- 4) OECD-NEA/IAEA, "Uranium resources, Production and demand" (Dec. 1977)
- 5) 宮崎秀甫，化学と工業，30, 661 (1979)
- 6) 林昇一郎，原子力工業，24, 26 (1978)
- 7) 湯浅俊昭，原子力工業，24, 15 (1978)
- 8) J. P. Wilson, et al., Anal. Chim. Acta., 23, 505 (1960)
- 9) Y. Miyake, Y. Sugimura, and T. Uchida, "Records of Oceanographic Works in Japan" 11, 53 (1972)
- 10) 三宅泰雄，杉村行勇，日本海洋学会誌，26, 123 (1970)
- 11) J. P. Riley and S. Skirrow, Chemical Oceanography, Vol 1, 2nd Edition Academic Press, (1957)
- 12) 尾方昇，原子力工業，20, 51 (1974)
- 13) J. Kennedy, The physical and chemical state of uranium in sea water, Atomic Energy Research Establishment Report No AERE-R5023, 1965.
- 14) 尾方昇，井上信子，垣花秀武，原子力誌，13, 560 (1971)
- 15) L. G. Sillén, "Stability Constants of metal-Ion Complexes", The Chem. Soc., London (1964), p. 138.
- 16) 堀部純男編，「海洋科学基礎講座 10, 海水の化学」東海大学出版会 (1972)
- 17) K. Schwochau, "Some recent aspects of extraction of uranium from sea water" IUPAC, Tokyo (1977)

- 18) 木曾義之“ゾーン電気泳動”，南江堂 (1977)
- 19) 垣花秀武，材料化学，12, 47 (1975)
- 20) F. Hernegger and B. Karlrik, Göteborgs Kgl. Vetenskaps-Vitterhets-Samhall, Handl. Ser. B., 4 (1935)
- 21) 例えば J. D. Willson, R. K. Webster, G. W. C. Milner, G. A. Barnett, and A. A. Smales, Anal. Chim. Acta., 23, 505 (1960)
- 22) R. V. Davies, J. Kennedy, and R. Spence, Nature, 203, 1110 (1964)
- 23) 石橋雅義，藤永太一郎，桑本融，萩野善紀，日化，88, 73 (1967)，
- 24) 山辺武郎，高井信治，海水誌，24, 16 (1970)
- 25) 尾方昇，原子力誌，10, 672 (1968)
- 26) 尾方昇，垣花秀武，原子力誌，11, 469 (1971)
- 27) 高井信治，山辺武郎，水処理技術，12, 3 (1971)
- 28) E. A. Heide et al., Naturwissenschaften, 60, 431 (1973)
- 29) 中島暉，堀越孝雄，坂口孝司，昭和54年原子力学会年会要旨集，第Ⅱ分冊 (1979)
- 30) B. N. Laskolin et al., Proc, 2nd Geneva Conf., P/2063 (1958)
- 31) 北条舒正，木藤健一郎，滝沢孝正，信州大学繊維学部研究報告，第8号，133 (1958)
- 32) 井本正介，生産と技術，29, 26 (1977)
- 33) I. Tabushi, Y. Kobuke and T. Nishiya, Nature, 280, 665 (1979)
- 34) R. V. Davies, J. Kennedy, J. W. A. Pockett, B. K. Robinson, and R. J. W. Streeton, Atomic Energy Res. Establishment Report, R 5024 (1965)
- 35) N. J. Keen, J. Brit. Energy Soc., 7, 178 (1968)
- 36) V. S. Roslyakov and M. P. Ezhova, Radiokhimiya, 8, 360 (1966)
- 37) A. I. Ryabinin et al., Radiokhimiya, 15, 437 (1973)
- 38) H. J. Riedel, Kerntechnik, 12, 16 (1970)
- 39) 尾方昇，垣花秀武，原子力誌，11, 82 (1969)
- 40) Y. Koyanaka, J. Nucl. Sci. Technol., 7, 426 (1970)
- 41) 仁宮章夫，菅坡和彦，藤井綾子，工化，74, 204 (1971)
- 42) 広野修一郎，特開昭 48-97785,

- 43) 菅坡和彥他, 日本海水学会第 28 年会要旨集 (1977)
- 44) Y. Shigetomi, T. Kojima, and M. Shinagawa, J. Nucl. Sci. Technol., 14, 811 (1977)
- 45) 重富康正, 小嶋健博, 品川睦明, 原子力誌, 18, 796 (1976)
- 46) 小沢義弘, 山下寿生, 中島史登, 村田寿典, 原子力誌, 21, 676 (1979)
- 47) Y. Ozawa, T. Murata, H. Yamashita, and F. Nakajima, J. Nucl. Sci. Technol., 16, 671 (1979)
- 48) 三好光治, 特開昭 52-28489
- 49) V. Vesely and V. Pekarek, Talanta, 19, 219 (1972)
- 50) M. Abe, Jpn. Analyst, 23, 1254 (1974)
- 51) 尾方昇, 海水誌, 24, 5 (1971)
- 52) 牧俊夫, 日化, 1978, 945.
- 53) C. Heintner-Wirguin and A. Albu-Yaron, J. inorg. nucl. Chem., 28, 2379 (1966).
- 54) 菅坡和彥, 加藤俊作, 藤井綾子, 宮井良孝, 高木憲夫, 宮崎秀甫, 海水誌, 30, 118 (1976)
- 55) 大西勝利, 堀良万, 泊康雄, 分析化学, 26, 74 (1977)
- 56) H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials" John Wiley & Sons (1974), p 687.
- 57) H. P. Boehm (高橋浩, 提和男訳), 表面, 5, 604 (1967).
- 58) 井本文夫, 金子正治, 工化, 74, 591 (1971)
- 59) 金子正治, 金森順, 井本文夫, 日化, 1976, 906.
- 60) 菅野昌義, 小沢義弘, 向坊隆, 原子力誌, 12, 708 (1970)
- 61) 慶伊富長, 「吸着」 p 29 共立全書, 東京 (1967)
- 62) 尾方昇, 原子力誌, 13, 121 (1971)
- 63) R. Graziani, G. Bombieri and E. Forcellini, J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1972, 2052.

- 64) G.E.Boyd,A.W.Anderson.and LS.Myers,Jr.,J.Amer.Chem.Soc.69,2836
(1947)
- 65) 河添邦太郎,化学工学,29,404(1965)
- 66) 浦野絢平,清浦雷作,工化誌,73,1921(1970)
- 67) 化学工学協会編,化学工学便覧,丸善(1958)
- 68) National Research Council of U.S.A., "Intern.Critical Tables"
Vol 5,McGraw Hill(1926)
- 69) D.Britz and G.H.Nancollas, J.inorga.nucl.Chem., 31, 3861(1969)
- 70) 阿部光雄,伊藤卓爾,日化,86,1259(1965)
- 71) G.Heitner-Wirguin and A.Albu-Yaron, J.appl.Chem., 15, 445(1965)
- 72) 加藤俊作,菅坡和彦,藤井綾子,高木憲夫,宮井良孝,海水誌,30,118(1976)
- 73) 例えば JISG 1211
- 74) L.G.Sillén and A.E.Martell, "Stability Constans of Metal-Ion
Complexes" The Chem.Soc.,London(1964),p 138.
- 75) F.Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill (1962), p 166
- 76) C.Heitner-Wirguin and A.Albu-Yaron, J.appl.Chem., 15, 445(1965)
- 77) Y.Inoue and M.Tsuji, Bull.Chem.Soc.Jpn., 49, 111(1976)
- 78) 慶伊富長編,「触媒工学講座1,触媒反応速度論」地人書館. p 90.
- 79) G.Lyman and R.H.Fleming, J.Mar.Res., 3, 136(1940)
- 80) 尾方昇,井上信子,垣花秀武,海水誌, 24, 68(1970)
- 81) 森本哲雄,触媒, 18, 107(1976)
- 82) 日本化学会編, "化学便覧,基礎編", 丸善(1966), p 1338
- 83) 尾方昇,原子力誌, 13, 253(1971)
- 84) 日本原子力研究所, JAERI-4050(1969),