研究論文

481. 海水中のウランの採取, (I)

金属水酸化物による海水中のウランの共沈

尾 方 昇*

(1967年 9月30日 受 理)

(1968年 1月31日 再受理)

*Collection of Uranium in Sea-Water, (I)**Coprecipitation of Uranium in Sea-water with Metal Hydroxide*

By Noboru OGATA

With the view to studying the possibility of separating uranium from sea-water by coprecipitation, the carrier properties of ferric, aluminium and titanium hydroxides were examined, with the following results:

- (1) The values of pH at which uranium started to coprecipitate with the carriers were 4.5 for ferric hydroxide, 5.0 for aluminium hydroxide and 2.8 for titanium hydroxide.
- (2) Optimum pH values for decarbonated sea-water to obtain maximum recovery of uranium were 8~9 for aluminium and ferric hydroxides, and 4.5~9 for titanium hydroxide with natural sea-water, the values were appreciably lower for ferric and aluminium hydroxides, but unchanged for titanium hydroxide.
- (3) In the case of ferric and aluminium hydroxides, the coprecipitation ratios of uranium were much smaller in natural than in decarbonated sea-water. With titanium hydroxide however, uranium coprecipitated with equal ease in natural sea-water as in decarbonated sea-water.
- (4) Uranium was effectively separated from the carriers by carbonate salt extraction but not by acid extraction.

I. 緒 言

海水中のウランの分離法については、共沈法、イオン交換樹脂法およびイオンフローテーションなどが報告されている。これらのうち、共沈法は比較的確実な方法と考えられ、Davis ら⁽¹⁾により水酸化チタン、塩基性炭酸亜鉛、硫化鉛 およびピロリン酸鉛による共沈、石橋ら⁽²⁾および著者⁽³⁾によって水酸化第二鉄による共沈について報告されている。しかし、これらの担体による共沈についても、海水中のウランの分離法としての基礎的検討は不充分であった。本報では、まず分析化学上の共沈剤としても、また水処理の凝集剤としても広く使用されている水酸化第二鉄、水酸化アルミニ

ウムおよび水酸化チタンの3種の金属水酸化物の共沈により、海水中のウランを回収するために基礎的試験を行なった。これらの水酸化物は、水酸化物を形成するpH領域が広く担体のpHに対する特性を求めるにも便利な利点があった。なおウランを共沈した担体からのウランの分離についても2, 3の検討を加えた。

II. 実験方法

1. 試薬および装置

塩化第二鉄溶液: 塩化第二鉄($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 235 g を純水に溶解して1 l として使用した。この溶液の濃度

* 日本専売公社小田原製塩試験場 (Odawara Salt Experiment Station, Japan Monopoly Corporation)

は EDTA による滴定で標定した結果 38.8mg Fe/ml であった。

塩化アルミニウム溶液: 塩化アルミニウム ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 90 g を水に溶解して 1 l として使用した。この溶液の濃度は、重量法で標定した結果 10 mg Al/ml であった。

硫酸チタン溶液: 四塩化チタンを硫酸に溶解して調製した。この溶液の濃度は、重量法で標定した結果 63 mg Ti/ml であった。

ウラン標準溶液: シリカゲルデシケータ中で乾燥した硝酸ウラニル 2.11 g を硝酸 (1:100) に溶解して 1 l とした原液 (1 mg U/ml) を、使用のつど炭酸ナトリウム溶液 (5%) で適当に希釈して使用した。

分析用融剤⁽⁴⁾: フッ化ナトリウム 9 g, 無水炭酸ナトリウム 45.5 g および無水炭酸カリウム 45.5 g を乳鉢中で混合粉碎し、白金蒸発皿を用いて 700°C で融解後充分粉碎して使用した。

蛍光測定装置: 八木式蛍光光度計(コタキ製作所) MR 型, 光源フィルタ・マツダ UV₂, 励起光フィルタ・マツダ O₂, 測定セル, 白金皿・径 20 mm, 深さ 5 mm,

pH 測定装置: ガラス電極 pH 計(東亜電波) HM 5 型

2. 共沈および分析操作

工業用砂ろ過装置でろ過されたろ過海水 200 ml に、ウラン標準溶液を用いてウランとして 20 μg を加え、担体を陽イオン量として 50mg 添加したのちアンモニアガスまたは塩酸で pH を調節し、直ちに遠心沈殿器で沈殿を分別し、沈殿には液中濃度が 5% 以上となるように炭酸アンモニウムを加え、さらにアンモニア水 5 ml を加えてガラス棒で沈殿を充分分散させたのち 60°C で約 4 hr 加温し、ろ過後沈殿は炭酸アンモニウム溶液 (1%) で洗浄し、ろ液および洗液を合わせて 10 ml に濃縮して分析試料とした。

この試料溶液 1 ml を白金皿にとり、電気恒温乾燥器で 90°C で乾燥し、分析用融剤 1 g を加えてバーナー上で 3.5 min 融解後白金線と混合して放冷し、蛍光光度計を用いて蛍光強度を求めてウランを定量した。

なお、調製直後の pH と遠心沈殿器により分離した上澄液の pH とは変動があるので、以後共沈時の pH は遠沈上澄液で表示した。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. pH の影響

微量成分の吸着共沈において pH はもっとも大きな因子であり、従来ウランと水酸化第二鉄の共沈における pH の影響については、石橋ら⁽²⁾および著者⁽³⁾によ

て報告されているが、これらはウラン濃度が非常に高い条件で実験されており、海水にそのまま適用できるとは考えられない。本報では、担体に水酸化第二鉄以外に水酸化アルミニウムおよび水酸化チタンをも採用し、ウラン濃度を 10 $\mu\text{g}/200\text{ml}$ まで下げて炭酸ウラニルの形でウランを添加して、海水中のウランと化学形を近似させることにより、実際に海水中のウランを吸着共沈する状態に近づけて実験した。

実験操作はⅡに記した方法によったが、使用海水のうち脱炭酸海水による実験は、予め海水 200 ml に対し濃塩酸 1 ml を加えて煮沸して脱炭酸したのち使用した。実験した pH 範囲は、それぞれの水酸化物が生成する最低 pH から pH 9 までとした。pH 9 以上では水酸化マグネシウムが生成し、それぞれの担体の独自の特性を知ることができないため実験は行わなかった。

実験結果を Figs. 1~3 に pH-共沈率の関係として示した。Fig. 1 には石橋ら⁽²⁾のデータを付記した。共沈開始点は水酸化第二鉄 pH 4.5~5.0, 水酸化アルミニウム pH 5.0, 水酸化チタン pH 2.8 付近にあり、水酸化チタンは比較的酸性側で共沈することが注目された。また共沈の最適 pH は、脱炭酸海水では水酸化第二鉄で pH 8 以上、水酸化アルミニウムでは pH 7 以上、水酸化チタンでは pH 4 を示したが、未処理の炭酸イオンを含む海水では、水酸化第二鉄および水酸化アルミニウムを担体とした場合影響が大で、最適 pH も酸性側に移行した。なお、pH 6~6.5 の付近でいずれも曲線がわん曲しており、水酸化第二鉄および水酸化アルミ

Fig. 1 Effects of pH on coprecipitation of uranium with ferric hydroxide

Fig. 2 Effects of pH on coprecipitation of uranium with aluminium hydroxide

Fig. 3 Effects of pH on coprecipitation of uranium with titanium hydroxide

ニウムでは共沈率が低下する側に、水酸化チタンでは共沈率が上昇する側にわん曲していた。この原因は海水では pH 6~6.5 付近は非緩衝性であるため pH が変動したのか、コロイドの表面電荷の変動かに起因するものと推測されるが明瞭でない。

アルカリ側において、水酸化第二鉄および水酸化アルミニウムによる共沈率は、脱炭酸していない海水では低下する。この原因として推測されることは、①空気中の炭酸ガスが海水に溶解して海水中の炭酸イオン濃度が増加し、ウランは炭酸ウラニルイオンを形成して⁽⁵⁾ウランの溶解度を増大させて共沈率が低下すること。② pH の変化によりコロイドの表面電荷が変動

し、または等電点が中性付近にあって電荷の逆転などを生じてコロイド表面の電位による電気的イオン吸着を阻害すること。③担体自体が炭酸塩に一部変化し、特に表面構造の変化によって共沈が阻害されること。など3種の理由が想像される。このうち①の炭酸ウラニル形成による共沈率の低下は、すでに石橋ら⁽⁶⁾の基礎実験からも推論されているが、海水中のウランは通常すべて炭酸ウラニルとして存在していると考えられる⁽⁵⁾ため、Fig. 1 の(2)の曲線のように pH 8 付近で比較的共沈率が高いデータが得られることは、炭酸ウラニル形成による共沈率の低下という仮定を否定するものと考えられる。しかしこの結論は前報⁽³⁾で記したように、金属水酸化物と各種陽イオンの共沈は、液中のイオンが不溶性化合物を形成する領域で行われる場合が多い、という結果と矛盾することになりさらに検討を要する。②の表面電荷の変動による共沈率の低下は、ウランと担体の共沈現象が電気的吸着に起因するという仮定のもとに成立する。この仮定を完全に否定するデータはないが、担体の表面電荷は、同一の担体でかつ同一の pH では、時間的経過などに無関係に一定と考えられるにもかかわらず、後述の共沈速度に関する実験(Fig. 7)では、時間の経過とともに共沈率の低下がおこり、表面電荷による吸着ではこの結果を説明できない。③の担体が炭酸塩となって共沈率が低下する場合については、担体が炭酸塩になりやすいかどうか、もし担体が炭酸塩となった場合その担体の炭酸塩がウランと共沈するか否かが問題となる。担体が炭酸塩を形成するかどうか検討するため、チタン、鉄およびアルミニウムの塩類溶液に炭酸ナトリウムを添加して沈殿を作り、さらに炭酸ナトリウムで pH 8 に調節しつつ炭酸ガスを 30 min 通気して生成した沈殿を 50°C で真空乾燥した粉末を X 線回折した結果、無定形で炭酸塩を検出できなかった。この結果は、炭酸塩の生成が局部的であり、その発生があったとしても極く表面に限られると考えられる。なお、沈殿物中の炭酸の化学的分析は困難なため行わなかった。このため各担体の炭酸塩になり易さを決定することはできなかった。

次に、担体の炭酸塩による吸着しやすさについて検討するため、海水 200 ml にウラン 10 μ g を添加し、各担体イオン 50 mg を加えて弱酸性溶液としたのち、炭酸ガスを通気しながら炭酸ナトリウムで pH 8 に調節し、遠心分離器で沈殿を分離したのちウランを定量して共沈率を求めた。この結果、チタン 83%、鉄 51%、アルミニウム 38% となり、チタンによる共沈は炭酸ガスの影響がないことを立証した。

以上のような推論および実験から、アルカリ側における共沈率の低下の有無は、その担体の一部に形成される炭酸塩によるウランの共沈率が大きな因子となると考えられる。

Fig. 1 において石橋らのデータ、著者の炭酸塩共存および脱炭酸海水のデータの差異の原因については、石橋らのデータが 24 hr 放置され、著者の実験が共沈後直ちに分離されており、その間の炭酸ガスの影響度の差異によって生じたものと考えられる。

2. 担体濃度およびウラン濃度の影響

海水 200 ml にウラン標準溶液を添加してウラン濃度 5~100 $\mu\text{g}/200\text{ ml}$ とし、担体濃度を陽イオン添加量に換算して 10~100 mg の範囲で加え、pH 7.8 で II の操作に準じて共沈操作を行なったのちウランを定量して共沈率を求めた。実験は天然海水と脱炭酸海水を対比して行なった。実験結果はウラン濃度の影響について Fig. 4(a), (b), (c) に、担体濃度の影響について Fig. 5 (a), (b), (c) に示した。ウラン濃度に関する実験結果は、担体濃度 50, 150, 500 mg/l の 3 点の平均値をもって図

示した。共沈におけるウラン濃度効果は通常の共沈に比較し小さいが、水酸化鉄および水酸化チタンによる共沈ではわずかながらウラン濃度の増加とともに共沈率の増加があるが、水酸化アルミニウムではわずかに低下する。担体濃度に関する実験結果は、ウラン濃度 25, 125, 500 $\mu\text{g}/\text{l}$ における 3 点の実験結果の平均で図示したが、天然海水を使用して担体として水酸化鉄を用いた場合、担体濃度の影響がきわめて顕著に現われたのが注目された。

これらの実験結果から、水酸化鉄の場合にはウランは脱炭酸海水から比較的一定した共沈率で回収され、約 80~90% の共沈率を示したが、天然海水では担体濃度を高くする必要がある、また海水中のウラン濃度の影響も他の担体に比較して大きく、海水のように低ウラン濃度溶液からの共沈には不利と推測された。水酸化アルミニウムは、脱炭酸海水と天然海水との共沈率の差が著しく、炭酸イオンの影響を受けやすく、天然海水における共沈率が低いと海水の大量処理に不適当と考えられた。水酸化チタンは、海水中ウラン濃度、

Fig. 4 Effects of concentration of uranium

Fig. 5 Effects of concentration of carriers

炭酸イオン、pH などの諸条件に対して共沈率が大きな影響を受けず、安定した共沈率を示しており、これら3種の担体のうちもっとも高く評価された。

3. 温度および共沈速度

共沈の際の液温の影響および共沈速度、すなわち放置時間の影響についての実験結果を Figs. 6, 7 にそれぞれ図示した。実験操作はⅡに準じて行い、共沈時の pH は 7.5~8.0 とした。温度に関する実験結果は、担体添加直後、1 hr 後および 6 hr 後に分離した結果の平均値をプロットし、放置時間の影響は 20° および 50°C における実験結果の平均値をプロットした。担体は前項の結果から、比較的共沈率のよい水酸化第二鉄および水酸化チタンについて実験した。また、水酸化第二鉄は 90°C の熱溶液中で含水酸化鉄に変化するため、この温度での実験は行わなかった。

実験結果から温度の影響はほとんど認められなかつ

(1) Ferric hydroxide, (2) Titanium hydroxide

Fig. 6 Effects of temperature on coprecipitation of uranium

(1) Ferric hydroxide, (2) Titanium hydroxide

Fig. 7 Effects of elapsed time on coprecipitation of uranium

た。放置時間は 5 min 後においてすでにウランと担体との反応はほぼ平衡状態に達しており、担体による共沈速度は比較的速やかであると考えられる。水酸化チタンでは 24 hr までの放置時間で、時間による共沈率の変化は比較的少ないが、水酸化第二鉄では放置時間の増加とともに共沈率は低下の傾向を示した。この現象も空気中の炭酸ガスの影響と推測される。

4. 担体からウランの分離

水酸化第二鉄あるいは水酸化チタンに吸着されたウランはこれらの担体から分離する必要がある。分離法については、従来鉱石からの抽出に用いられた酸性抽出法および炭酸抽出法がそのまま適用できると考えられる。しかし、本研究で対象とする担体は、ウラン濃度が低い可能性が多く、従来の抽出法をそのまま適用できるかどうかについては疑問があり、担体の再生使用ができる方法を選定しなければならないので、分離法について基礎的な実験を行った。

(1) 酸性抽出

試料とした担体はウラン 0.25 ppm を添加した海水に塩化第二鉄溶液または硫酸チタン溶液を添加し、pH 7 で共沈させて分離後使用した。理論含有量はⅡに記した炭酸溶脱法を 3 回繰返し、抽出されたウラン濃度をもって表示した。操作は沈殿に水 30~60 ml を加えて pH を塩酸または硫酸で調節し、室温 60°C 湯浴上(100°C)で一定時間放置後、沈殿とともにメスフラスコに移して水で 50 ml としてその一部をろ過し、ろ液中のウランを定量して回収率を求めた。実験結果を Table 1 に示した。この実験範囲では、もっとも回収率がよい条件でも、水酸化第二鉄から 75%、水酸化チタンから 61% にとどまった。なお抽出条件として、水酸化第二鉄からの抽出では pH を低く、温度が高くなる方が回収率が高く、水酸化チタンでは大きな差は認められないが、60°C の方が 100°C よりわずかに回収率がよかった。

(2) 炭酸抽出

前項と同様の方法で調製した水酸化第二鉄または水酸化チタンに対して水 30~60 ml を加え、炭酸アンモニウムまたは炭酸ナトリウムの溶液を溶離剤として加え、アンモニア水で pH を調節し、室温、60°C または湯浴上(100°C)で一定時間放置したのち、水で 50 ml としてその一部をろ過し、ろ液中のウランを定量して回収率を求めた。実験結果を Fig. 8 および Table 2 に示した。

Fig. 8 の結果は炭酸塩濃度の影響を示したもので、炭酸アンモニウム 5% 以上、炭酸ナトリウム 10% 以上

Table 1 Acid extraction of uranium from carriers

Carriers	Acid	pH	Temp. (°C)	Time (hr)	Vol. of soln. (ml)	U (μ g)		
						Content	Found	Recovery
Fe(OH) ₃	HCl	3	20	24	30	80	22	28
		4	20	24	60	80	3	3
		3	50	1	60	80	60	75
		4	50	1	30	80	51	64
Ti(OH) ₄	HCl	2	100	0.17	30	33	13	42
		2	60	0.5	30	33	16	49
		2	100	0.5	30	33	18	55
		2	60	2	30	33	14	44
	H ₂ SO ₄	2	100	0.17	30	33	16	49
		2	60	0.5	30	33	20	61
		2	100	0.5	30	33	16	49
		2	60	2	30	33	20	61

(1) Ammonium carbonate, (2) Sodium carbonate
Fig. 8 Effects of concentration of carbonate on extraction of uranium

では完全にウランを抽出することができた。この際の実験条件は、炭酸アンモニウム抽出では、沈殿中のウラン濃度 $41 \mu\text{g}/10 \text{ g}$ 、液量 40 ml 、pH 10.2、温度 50°C 、放置時間 2 hr とした。炭酸ナトリウム抽出では、沈殿中のウラン濃度 $41 \mu\text{g}/10 \text{ g}$ 、液量 40 ml 、pH 11.8、直火上で 1 hr 加熱し、加熱中は液量変動がないように還流冷却器を付けた。

Table 2 の結果は Fig. 8 の実験結果にもとずいて、液中炭酸塩濃度を 5% とし、pH、温度、抽出時間および抽出液量の影響を求めた結果で、液温および抽出時間の増加により抽出率は上昇するが、抽出液量および pH の影響はこの実験範囲では少ないという結論を得た。これらの実験結果から、炭酸塩抽出は酸性抽出に比較して抽出率が良好であり、炭酸アンモニウム抽出

Table 2 Carbonate extraction of uranium from carriers

Carrier	Elutant	pH	Temp. (°C)	Time (hr)	Vol. of soln. (ml)	U (μ g)		
						Content	Found	Recovery
Fe(OH) ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	9.5	20	24	30	82	59	60
		10.2	20	24	60	82	45	55
		9.5	90	1	60	82	78	94
		10.2	90	1	30	82	82	100
	Na ₂ CO ₃	11.8	100	0.5	40	41	33.6	82
		11.8	100	1	40	41	37.7	92
Ti(OH) ₄	(NH ₄) ₂ CO ₃	10	60	2	30	24.5	24.0	98
		10	60	0.3	30	24.5	15.4	63
		10	20	2	30	24.5	2.0	8
		10	20	6	30	24.5	16.4	67

の場合、液中濃度 5%, 液温 55°C, 抽出所要時間 2 hr, 炭酸ナトリウム抽出の場合、液中濃度 10%, 液温 100°C, 抽出時間 1 hr が適当と認められた。

IV. 総 括

水酸化第二鉄、水酸化アルミニウムおよび水酸化チタンによる海水中のウランの共沈、およびこれらの沈殿からウランの分離について検討した。

脱炭酸した海水において、水酸化第二鉄による共沈は pH 4.5 以上、最適 pH 8、水酸化アルミニウムでは pH 5.0 以上、最適 pH 8、水酸化チタンでは pH 2.8 以上、最適 pH 4 の結果を得た。しかし水酸化第二鉄による共沈は、液中に炭酸イオンが共存する天然海水では多量の水酸化第二鉄の添加が必要であり、またウラン濃度の低下とともに共沈率が低下する欠点があり、水酸化アルミニウムでは天然海水で著しく共沈率が低下した。水酸化チタンは脱炭酸海水と天然海水の共沈率の差が少なく、安定して高い共沈率を示しており、これら 3 種の担体のうち、海水からウランを採取する

にはもっともすぐれていると考えられる。

沈殿からウランの分離は、酸性抽出に比較して炭酸塩抽出がすぐれており、炭酸アンモニウム抽出では液中濃度 5%, 温度 55°C, 抽出時間 2 hr, 炭酸ナトリウム抽出では濃度 10%, 温度 100°C, 抽出時間 1 hr ではほぼ完全に担体からウランを分離できた。

終りに本研究に懇切なご指導を頂いた東京工業大学垣花秀武教授および実験に協力された当試験場井上信子氏に厚く感謝の意を表します。

— 参 考 文 献 —

- (1) DAVIS, R.V., KENNEDY, J., SPENCE, R.: *Nature*, **203**, 1110 (1964).
- (2) 石橋雅義, 藤永太郎, 桑本 融, 他: 日 化, **88**, 73 (1967).
- (3) 尾方 昇: 海水誌, **19**, 158 (1965).
- (4) 阪上正信, 市川倫夫: 分析化学, **10**, 645 (1961).
- (5) 杉村行男: 海洋誌, **19**, 200 (1964).

研究論文

482. 粉末充填型セラミック燃料体と被覆管との間に挿入した ビスマス熱媒体の挙動

久保田 正*, 高橋修一郎*, 本田 裕*, 小 峯 勲*, 小田島 丈夫*

(1967年 12月15日 受 理)

(1968年 2月10日 再受理)

Behavior of Bismuth Bonding between Powder Compacted Ceramic Fuel and Cladding

By Tadashi KUBOTA, Shuichiro TAKAHASHI,
Yutaka HONDA, Isao KOMINE and Takeo ODAJIMA

Evaluation by out-of-pile heating experiment was made on two types of bismuth heat transfer bonding between powder compacted ceramic fuel and cladding, 1) vibration compaction of a mixture of ceramic fuel powder and bismuth powder in cladding tube, 2) vibration compaction of ceramic fuel powder in cladding tube with bismuth lamella formed on the inner surface of cladding. The principal results were as follows:

- (1) In the first case of mixed UO_2 and bismuth powder, the bismuth originally

* 三菱原子力工業(株)研究所 (Eng. and Res. Lab., Mitsubishi Atomic Power Ind., Inc.)