財団法人作行会が著者の1人(成田)に経済上のご援助を与えて下さったことに感謝いたします。

— 参 考 文 献 —

- (1) CORMACK, A.M.: *Nucl. Instrum.*, **15**, 263 (1962).
- (2) 小沢保知, 加地郁夫, 成田正邦: 本誌, **5**[3], 190 (1963).
- (3) NARITA, M., OZAWA, Y.: *Japan. J. Appl. Phys.*, **7**, 422 (1968).
- (4) 成田正邦, 他: 応用物理, **32**, 363 (1963).
- (5) PRICE, J.W.: "*Nuclear Radiation Detection*", 2nd Ed., Chap. 3, p. 63 (1964), McGraw-Hill, New York.
- (6) 押野昌夫, 他: 応用物理, **32**, 376 (1963).

研究論文

544. 海 水 中 の ウ ラ ン の 採 取, (Ⅶ)

チタン酸に吸着したウランの脱着

尾 方 昇*

(1970年 3月11日 受 理)

(1970年 12月 5日 再受理)

Collection of Uranium in Sea-Water, (Ⅶ)

Desorption of Uranium adsorbed on Titanic Acid

By Noboru OGATA

A basic study was carried out on the desorption of uranium adsorbed on titanic acid, using alternatively, a mixed solution of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and NH_4OH , a mixed solution of Na_2CO_3 and NaHCO_3 , dilute H_2SO_4 or dilute HCl . The titanic acid used was prepared by homogeneous precipitation, in which urea was added to $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ solution and then the solution was heated to produce titanic acid precipitate. Uranium was adsorbed by dipping the titanic acid in natural sea water. The results obtained were as follows.

In the case of uranium desorption with carbonate solution, there was little dissolution of the titanic acid and of impurities in the solution after desorption, but the drawback of this agent is its expensiveness and it is further liable to be gradually consumed upon repeated use. Desorption with acid, while it was believed to have the disadvantage of dissolving titanic acid in much greater quantity, proved upon experiment not to be any worse than with carbonate. The cost of acid, moreover, is lower, and there is little deterioration of the adsorption ability of titanic acid because of the little amount of impurities remaining in it. The foregoing observations lead to the conclusion that desorption with acid could be used in practice with good chances of rivaling the carbonate method. For the desorption, it is recommended to heat above 90°C the titanic acid carrying the uranium in HCl (0.5N) or in a mixed solution of $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ (8/2 to 0/10) containing over 6% CO_3 .

* 日本専売公社中央研究所(The Central Res. Inst., Japan Monopoly Corp.)

I. 緒 言

チタン酸による海水中のUの吸着についてはすでに報告したが⁽¹⁾⁽²⁾、本報では海水中のU吸着剤としてすぐれた性質を有する、尿素法チタン酸⁽¹⁾に吸着したUを脱着する方法について検討した。チタン酸によるUの吸着の研究は非常に少なく、したがって、チタン酸からUの脱着についてもその研究は限られている。Davisら⁽³⁾は Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ および HNO_3 を用いた脱着実験を行なって、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を用いた場合がもっともよい結果を得たことを報告した。その後Keen⁽⁴⁾は $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ は高温で気化して回収が可能であり、酸を用いる方法はチタン酸の溶解量が大きく使用できないと報告している。著者⁽⁵⁾はチタン酸からUの脱着について予備実験の結果を報告したが、Davisら⁽³⁾およびKeenと同様の結論になった。しかし従来の脱着実験は、いずれも常温で硫酸チタンをアルカリ溶液で中和して得た非晶質のチタン酸であり、結晶質の尿素法チタン酸では溶解性およびU吸着性などの性質が変わっているため⁽⁶⁾、過去の研究をそのまま適用できないと思われる。本報では、酸による脱着方法として HCl および H_2SO_4 、炭酸塩による方法として Na_2CO_3 - NaHCO_3 混合溶液および $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - NH_4OH 混合溶液を用い、脱着温度、時間、脱着液の濃度、固液比などについて、2nd型直交配列の実験計画法⁽⁷⁾を用いて適当な条件を定め、それぞれの方法の比較試験からその特徴を明らかにした。さらに、脱着後のチタン酸について蛍光X線分析を行い、不純物についての検討をした。

II. 実験方法

1. 試験用チタン酸の調製

$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液 (40%) 25g に尿素 100g を加えて水で約2lとし、電熱器上で攪拌しつつ約95℃で1hr加熱してチタン酸を調製した。このチタンを300lの海水に加えて攪拌し、静置沈降させて上澄液を除いて新しい海水を加える操作を3回くり返し、900lの海水と接触させたチタン酸を試験用チタン酸とした。このチタン酸には、Ti 1g に対し U 550 μg を吸着していた。

2. 分析方法

Uの定量⁽⁸⁾ Uを含む溶液に Na_2CO_3 溶液を加えて炭酸塩溶液とし、Dowex 1-X8 CO_3 型の陰イオン交換樹脂カラムに吸着後、 HCl (1N) で溶離してその一定量を白金皿にとり、蒸発乾固したのち NaF -炭酸塩混

合融剤を加えて強熱し、融成物の蛍光強度を測定してUを定量した。

Tiの定量⁽⁹⁾ H_2O_2 を用いる吸光光度定量法によった。

蛍光X線分析 チタン酸に吸着したU以外の無機成分の定性および半定量を目的とした。使用した装置は、理学電機製蛍光X線分析装置 DS 型、管球W、回折結晶 LiF 。定量は標準添加法によったが、検出感度は約0.05%であった。

3. 脱着実験

平底フラスコ (100 ml) に試験用チタン酸を秤りとり、脱着剤を加え水で一定量とし、恒温水槽または振とう恒温水槽中で一定時間加熱した。チタン酸量、脱着剤量または濃度、液量、温度、加熱時間、振とうの有無はそれぞれの実験結果中に記した。

脱着液はチタン酸を含有したまま水で 50 ml とし、遠心分離して沈殿を除いた上澄液中の U および Ti を定量し、U回収率および Ti 溶解濃度を求めた。なお実験結果の分散分析で有意差が認められた条件について、それぞれの条件の平均値を図示した。分散分析のF検定の有意水準は、信頼度95%を**で、90%を*でそれぞれ示した。

III. 実験結果

1. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - NH_4OH 混合溶液による脱着

予備実験⁽⁵⁾の結果から脱着温度 60℃、加熱時間 1hr を適当と認めたので、 NH_4OH 量、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 量、チタン酸量、全液量および攪拌の有無が脱着に及ぼす影響を求めた。

実験条件および結果を Table 1 および Fig. 1 に示した。Fig. 1(1) および(2)の結果から、 NH_4OH 量が多くて液中のチタン酸量(チタン酸 g/脱着液 ml)が少ない場合にU回収率は増加した。炭酸塩濃度の影響は実験範囲内で小である。Fig. 1(3)の結果から、 NH_4OH と $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ はいずれかが充分存在すればよいことを示している。チタン酸溶解量は Fig. 1(5) から $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 量をもっとも大きな影響が認められた。以上の結果から、最適条件は Table 1, No. 8 で、固液比(チタン酸 g/脱着液 ml)を小さくし、 NH_4OH 量を多くし、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 量を少なくして充分攪拌しつつ60℃で1hr加熱する方法を適当と認めた。

2. Na_2CO_3 - NaHCO_3 混合溶液による脱着

温度、加熱時間、炭酸濃度、固液比(チタン酸 g/脱着液 ml) および NaHCO_3 混合溶液が脱着に及ぼす影響を求めた。チタン酸溶解量は、予備実験結果から小で

Table 1 Experimental results on effects of condition for desorption with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and NH_4OH

No.	Added NH_4OH (ml)	Added $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (g)	Titanic acid (Ti mg)	Vol. of soln. (ml)	Agitation	Recovery of U (%)	Concn. of Ti in soln. (ppm)
1	2	3	31.7	40	+	74.5	12
2	2	3	31.7	20	-	75.8	110
3	2	3	15.4	40	-	79.1	45
4	2	3	15.4	20	+	86.3	40
5	2	1	31.7	40	-	75.1	0
6	2	1	31.7	20	+	70.3	0
7	2	1	15.4	40	+	85.4	0
8	2	1	15.4	20	-	87.0	0
9	0.5	3	31.7	40	-	71.7	20
10	0.5	3	31.7	20	+	71.4	35
11	0.5	3	15.4	40	+	84.1	75
12	0.5	3	15.4	20	-	82.5	85
13	0.5	1	31.7	40	+	62.6	0
14	0.5	1	31.7	20	-	66.9	0
15	0.5	1	15.4	40	-	77.5	0
16	0.5	1	15.4	20	+	83.2	0

Fig. 1 Effects of condition for desorption with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Table 2 Experimental results on effects of condition for desorption with Na_2CO_3 and NaHCO_3

No.	Temp. (°C)	Time (hr)	NaHCO_3 (%)	Concn. of CO_3 (%)	Titanic acid (Ti mg)	Vol. of soln. (ml)	Recovery of U (%)
1	60	0.5	0	8	15.6	20	16.0
2	60	0.5	20	4	31.2	40	54.5
3	60	5	0	8	31.2	40	53.6
4	60	5	20	4	15.6	20	17.9
5	95	0.5	0	4	31.2	40	30.1
6	95	0.5	20	8	15.6	20	51.7
7	95	5	0	4	15.6	20	7.5
8	95	5	20	8	31.2	40	94.0

Fig. 2 Effects of condition for desorption with Na_2CO_3 - NaHCO_3

あったから求めなかった。

実験条件および結果を Table 2 および Fig. 2 に示した。なお、攪拌は全実験について行なった。

Fig. 2(1)から NaHCO_3 の混合溶液, (2)から炭酸塩濃度の増加, (3)から固液比が増加すると, U回収率は高くなる。

しかし固液比の増加は操作上の限界があり, 炭酸塩濃度の増加は溶解度の制約のため 8% 以上は困難であるが, Na_2CO_3 - NaHCO_3 混合比は任意に変えられるの

Fig. 3 Effect of the ratio of Na_2CO_3 to NaHCO_3 on recovery of U

で, 特にその効果について実験した。実験条件および結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3 の条件は Table 2, No. 7 および 8 に近似している。Fig. 3 の実験結果から, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 比は 8/2~0/10 の範囲で, ほぼ

Table 3 Experimental results on effects of condition for desorption with HCl

No.	Temp. (°C)	Time (hr)	Concn. of HCl (%)	Titanic acid (Ti mg)	Recovery of U (%)	Concn. of Ti in soln. (ppm)
1	60	0.5	1+50	110	75.2	24
2	90	0.5	1+50	200	59.0	12
3	60	0.5	1+20	200	90.8	176
4	90	0.5	1+20	110	81.8	72
5	60	2	1+50	200	86.2	16
6	90	2	1+50	110	73.3	100
7	60	2	1+20	110	88.7	112
8	90	2	1+20	200	98.0	64

Fig. 4 Effects of condition for desorption with HCl

同程度の高い回収率が得られた。

3. HCl による脱着

HCl 濃度, 固液比, 脱着温度, 加熱時間が脱着に及ぼす影響を求めた。実験条件および結果を Table 3 および Fig. 4 に示した。なお, 脱着液量は 50 ml として攪拌しつつ脱着した。

Fig. 4 (1) の結果から, HCl 濃度が高ければ U 回収率は大きく, 他の条件の影響は小さい。チタン酸溶解量は, Fig. 4 (2) から HCl 濃度の増加とともに増加するが, Fig. 4 (3) でわかるように, 高温では HCl 濃度の影響は小さい。以上の結果から, Table 3, No. 8 が最適条件で, HCl 濃度および固液比を大にして, 高温長時間加熱する方法を適当と認めた。

4. H₂SO₄ による脱着

HCl 濃度, 固液比, 温度および加熱時間が脱着に及ぼす影響を求めた。実験条件および結果を Table 4 および Fig. 5 に示した。なお, 脱着液量は 50 ml として攪拌しつつ脱着した。

U 回収率は Fig. 5 (1) から固液比が大であり, Fig. 5

(2) から高温短時間または低温長時間の脱着で増加した。チタン酸溶解量は, Fig. 5 (3) から H₂SO₄ 濃度の低下によって減少した。以上の結果から Table 4, No. 5 が最適条件で, H₂SO₄ 濃度を低くして低温長時間加熱する方法を適当と認めた。

5. 各種脱着方法による U 回収率

試験用チタン酸を Ti として 500 mg 相当量秤りとして脱着液量 40 ml とし, これ以外は前項までの実験で適当と認めた方法で脱着し, U 回収率およびチタン酸溶解量を求めた。実験条件の概要と結果を Table 5 に示した。HCl および Na₂CO₃-NaHCO₃ 混合溶液による方法は, U 回収率が高く, かつチタン酸溶解量も少なくすぐれた方法である。(NH₄)₂CO₃-NH₄OH 混合溶液および H₂SO₄ による脱着は U 回収率が約 10% 低下した。

6. チタン酸中の不純物

吸着前チタン酸, U を吸着したチタン酸および脱着後のチタン酸の蛍光 X 線分析結果を Table 6 に示した。海水中への浸漬により, 多量の Fe, Cu, Zn, Sr,

Table 4 Experimental results on effects of condition for desorption with H₂SO₄

No.	Temp. (°C)	Time (hr)	Concn. of H ₂ SO ₄ (%)	Titanic acid (Ti mg)	Recovery of U (%)	Concn. of Ti in soln. (ppm)
1	60	0.5	1+50	110	61.4	144
2	90	0.5	1+50	200	86.2	116
3	60	0.5	1+20	200	82.5	616
4	90	0.5	1+20	110	74.5	264
5	60	2	1+50	200	88.0	100
6	90	2	1+50	110	69.5	40
7	60	2	1+20	110	75.0	370
8	90	2	1+20	200	80.1	168

Fig.5 Effects of condition for desorption with H₂SO₄

Table 5 Comparison of the various desorption methods

Kinds of agents	Na ₂ CO ₃ 2.2g NaHCO ₃ 1.7g	(NH ₄) ₂ CO ₃ 3.8g NH ₄ OH 2ml	H ₂ SO ₄ 1ml	HCl 2.5ml
Concentration	CO ₂ 6%	CO ₂ 6%	0.05 N	0.05 N
Heating time (hr)	2	1	2	2
Temp. (°C)	95	60	60	90
Recovery of U (%)	94	86	88	96
Concn. of Ti in soln. (ppm)	37	53	100	64

Table 6 Impurities in titanic acid (% in titanic acid)

	Fe	Cu	Zn	Sr	Nb	Others
Before adsorption	0.25	0.11	0	0	2.0	Pb, Mo
After adsorption	2.6	0.22	0.41	0.09	2.0	Ni, Pb, Mn
After desorption with						
Na ₂ CO ₃ +NaHCO ₃	2.6	0.20	0.41	0.09	2.0	
(NH ₄) ₂ CO ₃ +NH ₄ OH	2.2	0.21	0.41	0.09	2.0	
H ₂ SO ₄	1.9	0.10	0.01	0.01	2.0	
HCl	1.1	0.01	0.01	0.01	2.0	

少量の Ni, Mn の吸着が認められた。炭酸塩による脱着では、これら不純物の大部分はチタン酸中に残ったが、酸による脱着では、Fe の一部を除くと大部分脱着液に移っている。

Ⅳ. 考 察

炭酸塩による脱着の一般的特色は、チタン酸溶解量が少なく、脱着液中の不純物が少ない点にある。しかし処理薬品費が高く、アルカリ処理によるチタン酸の U 吸着能力の低下が予測される。チタン酸は調製時にアルカリ性であると著しく U 吸着能力が低下することが実験的に明らかになっており⁽¹⁾、またチタン酸中に残る不純物が多いことも U 吸着量低下の原因になると

考えられる。緒言に述べたように、Davis ら⁽³⁾および Keen⁽⁴⁾は (NH₄)₂CO₃ を用いる方法を推奨したが、(NH₄)₂CO₃ の加熱分解による回収が可能であり、チタン酸の溶解損失が少ないという利点は、本報で用いたような酸溶解性の低いチタン酸を用いる方法に比して、その有利性は少なくなったと考えられる。

酸による脱着の一般的特色は、処理薬品費が安く、チタン酸中の残存不純物が少なく、かつチタン酸の吸着能力の低下が少ない点にある。しかし、脱着液中の不純物が多いため精製に問題が残る、またチタン酸の溶解量は炭酸塩による方法に比して大きい。しかし、本報で用いたチタン酸は、従来 U 吸着剤として用いたチタン酸に比して溶解度は非常に小さく、従来不利と

考えられてきた酸による脱着法を可能とした点に意義がある。

V. 総 括

$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液に尿素を加えて加熱して調製した、いわゆる均質沈殿法で調製したチタン酸を海水中に浸漬してUを吸着させ、そのチタン酸からUを分離するために、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ 混合溶液、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 混合溶液、希 H_2SO_4 溶液、希 HCl 溶液を用いて脱着した場合の基礎的条件を検討した。炭酸塩による方法は、チタン酸溶解量が少なく脱着液中の不純物も少ないが処理薬品費が高く、チタン酸の再使用の際U吸着能力が低下すると予測された。酸による方法は処理薬品費が安くチタン酸中の残存不純物が少なく、チタン酸の再使用の際U吸着能力の低下が少ないと予測されたが、チタン酸の溶解量は炭酸塩による方法に比してやや多い欠点がある。しかし、従来不利と考えられた酸脱着は、酸に対する溶解性が低い上記チタン酸を用いることにより可能となった。脱着条件としては、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ (8/2~0/10)混合溶液を用いて炭酸塩濃度を高くして高温長時間加熱する方法、およ

び HCl (1+20)を用いて高温長時間加熱する方法を適当と認めた。

本研究にご指導頂いた東京工大垣花秀武教授および終始実験に協力して頂いた日本専売公社小田原製塩試験場井上信子氏に厚く御礼申し上げる。

— 参 考 文 献 —

- (1) 尾方 昇: 本誌, 13 [3], 121 (1971).
- (2) 尾方 昇, 井上信子, 垣花秀武: 海水誌, 24, 68 (1970).
- (3) DAVIS, R.V., KENNEDY, J., McLROY, R.W., et al.: *Nature*, 203, 1110 (1964).
- (4) KEEN, N.J.: *Brit. Nucl. Energy Soc.*, 7, 178 (1968).
- (5) 尾方 昇: 本誌, 10 [12], 672 (1968).
- (6) 尾方 昇, 井上信子: 海水誌, 24, 149 (1971).
- (7) 石川 馨, 藤森利美: 化学と工業, 16, 583 (1963); 15, 1163 (1962).
- (8) 尾方 昇, 井上信子: 海水誌, 23, 148 (1970).
- (9) SANDELL, E.B.: "Colorimetric Determination of Trace of Metals", p. 420 (1944), Intersci. Publ., New York.

研究論文

545. 核融合炉の熱的安定性

太田 充*, 大和春海**, 森 茂*

(1970年 11月17日 受理)

(1970年 12月19日 再受理)

Thermal Stability of Fusion Reactor

By Mitsuru OHTA, Harumi YAMATO and Shigeru MORI

The stability of equilibrium density and temperature of plasma is discussed for a steady state D-T fusion reactor operated without any dynamic control. A critical temperature above which the reactor is stable may be determined from the dependence of the durations of energy and particle confinement on the temperature and density.

If the confinement duration is independent of these parameters, the critical temperature is given by the minimum value

* 日本原子力研究所 (Japan At. Energy Res. Inst.)

** 東京芝浦電気(株) 総合研究所 (Res. & Develop. Center, Tokyo Shibaura Elec. Co. Ltd.)