CaO-Al₂O₃-SO₃ 系仮焼粉末による 水溶液中のウランの回収

牧 俊 夫・*矢 野 正 行

(京都大学 化学研究所)
(* 現在 日本特殊陶業)

硫酸アルミニウムと塩化アルミニウムの水溶液及び消石灰乳液を種々の割合に混合することによって、主にエトリンジャイト ($6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{SO}_3\cdot32\text{H}_2\text{O}$) からなる白色のケーキを作製した。次にそのケーキを 500°C 及び 600°C で仮焼し、粉碎して $80\sim200$ メッシュの粒度をもつ試料を調製した。 $2.9\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot1.4\text{SO}_3$ または $2.5\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot1.2\text{SO}_3$ の酸化物組成をもつ仮焼粉末は、粒子強度とウランに対する捕集速度がかなり大きかった。すなわち U(VI) イオンの 100 ppm を主に $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の形で含むアルカリ水溶液の 50 ml 中に、それらの粉末の 0.100 g を 2 時間浸漬したとき、それらの試料は溶液中に存在する U(VI) イオンの $80\sim100\%$ を捕集した。捕集したウランは 60°C に保った 5% NaHCO_3 溶液中に試料を 1 時間浸漬する方法で脱着させることができる。

捕集前後の上記粉末の X 線回折分析及び試料粉末を浸漬したときに起こる純水及び吸着液の pH の変化から、本試料によるウランの捕集は、試料の加水分解により生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と吸着液中の $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ イオンが反応して試料表面に二ウラン酸カルシウム (CaU_2O_7) が生成するために起こること、また脱着は CaU_2O_7 と上記 NaHCO_3 溶液が反応して U(VI) がもとの $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ イオンに戻るために起こることを明らかにした。

(1980 年 9 月 8 日受付)

Recovery of Uranium from Aqueous Solutions Using Calcined Powders of CaO-Al₂O₃-SO₃ System

Toshio MAKI and Masayuki YANO

(Institute for Chemical Research, Kyoto University)
(Gokasho, Uji-shi 611)

Aqueous solutions of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1.05 g/100 ml), AlCl_3 (0.82 g/100 ml) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slurry (0.94 g/50 ml) were mixed in various volume ratios and passed through a filter. White cakes left on the filter consisted mainly of ettringite ($6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{SO}_3\cdot32\text{H}_2\text{O}$). The cakes were then calcined at various temperatures of $300^\circ\sim1000^\circ\text{C}$ for 30 and 60 min and pulverized to $80\sim200$ mesh powders.

The adsorption capacity of the powders for U(VI) ions dissolved in aqueous solutions was determined by immersing 0.100 g of their powders in 50 ml of the aqueous solution containing 100 ppm of U(VI) ions mainly in the form of $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ for 2 hours. The amount of the U(VI) ions adsorbed by the powders was determined colorimetrically by extracting with the TBP solution the U(VI) ions left in the solution after adsorption.

The results obtained were summarized as follows.

1) Among the powders prepared, those of the oxide compositions, $2.9\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot1.4\text{SO}_3$ and $2.5\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot1.2\text{SO}_3$, all fired at 500°C or 600°C showed high adsorption capacity for U(VI) ions; the ratios of the amount of U(VI) ions adsorbed by the powders to that originally dissolved in the solution were $80\sim100\%$, which were larger than for hydrous Ti(IV) oxide powders hitherto well known for their high adsorption capacity for U(VI) ions present in sea water.

2) X-ray diffraction analyses of the powders showed that small amount of II-CaSO_4 , $5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3$ and $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ crystals were present in the powders. The large parts of the powders, however, were considered to be dehydrated product of ettringite crystals in

an amorphous state. Each grain of the powders was hard and kept its shape for a long time in water and alkaline solutions.

3) On the surface of powders immersed in the U(VI) containing solution, a small amount of CaU_2O_7 crystals and a large amount of CaCO_3 crystals were found to produce to form a yellow thin layer. The formation of this layer was caused probably by the reaction of Ca^{2+} ions dissolved from the powders with the $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ions present in solutions.

4) The CaU_2O_7 crystals produced on the surface of the powders could be removed by immersing the powders in a 50 ml of 5 wt% NaHCO_3 solution kept at 60°C for one hour. The ratios of desorption to adsorption were 70~80 wt%.

Key-words : Adsorption, Desorption, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ion, Aqueous solution, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ system

1. 緒 言

近年、原子力エネルギーの利用が盛んになるに伴い、種々の放射性物質を含む廃液の処理が重要になった¹⁾。特に原子炉の中の核分裂生成物からウラン及びプルトニウムを分離し、これらを燃料として再使用する場合には、分離操作の際に従来より多くの U(VI) イオンが廃液中に混入してくる恐れがあり、その適切な処理が望まれる。一般に少量の放射性イオンを含む廃液を処理するには、従来、アルカリ水溶液中で水酸化物とともに目的イオンを凝集沈殿させるかイオン交換樹脂に吸着させるなどの方法が用いられている²⁾。しかし凝集沈殿法は水酸化物沈殿が多量の水を含むため、その後の汙別処理などの取り扱いが困難である。本研究で調製した材料は消石灰にアルミナゲルを混合し、これを 5, 600°C で焼成したもので、その粒状試料は水中で崩壊せずに水溶液中のウランを捕集することができるので取り扱いが便利である。また原料コストも低いので前記ウランを含む廃液に浸漬して大部分のウランを回収し、回収できなかった微量のウランについては、シリカゲルなど無機の吸着剤を用いて分離除去³⁾、廃液のウラン濃度を許容値以下とするのが望ましいと考えられる。

一方、海水中に含まれる微量のウランを回収するには、含水酸化チタンなどの吸着剤を用いるのが最も効果的とされ、近年多くの人によって海水ウラン回収のための吸着剤の研究が行われるようになった⁴⁾。含水酸化チタンに吸着したウランは普通、重炭酸ソーダ (NaHCO_3) などのアルカリ溶液で脱着する。この脱着液のウラン濃度は 10~20 ppm で、最終的にウランのみを沈殿させるには液を 0.5% 程度に濃縮する必要があるとされている⁵⁾。本研究で調製した試料は上記濃度の脱着液を 2 次的に濃縮する材料として使用可能と考えられる。

本研究で調製した試料はアルカリ液中に $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ イオンの形で含まれるウランを回収する場合に特に有効であり、その使用範囲は限られるが、捕集速度が大きいので本研究ではその調製法と吸着機構について報告する。

2. 実験方法

2.1 吸着試料の調製法と分析法 (化学分析, X 線分析)

カルシウムを含む化合物粉末の U(VI) イオン吸着量を調べた結果、消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 粉末のみ大きい吸着率を示したが、U(VI) イオンを吸着した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末は水中に分散し、これを単独で吸着剤として使用することは不可能である (表 3 参照)。そこで消石灰乳液にアルミナゲルをあらかじめ生成させたアルミニウム塩の水溶液を添加混合する以下の方法で、水中で分散崩壊しない吸着試料を調製しようとした。

2.1.1 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ 系試料

まず CaO と Al_2O_3 成分の割合を 80 : 20 (mol) とし、 Al_2O_3 の出発原料として硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, 特級試薬) 及び塩化アルミニウム ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 特級試薬) を使用し、これらの水溶液と消石灰乳液とを混合した。すなわち $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ 粉末 2.06 g を水 100 ml に溶解したもの、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 粉末 1.48 g を水 100 ml に溶解したものと及び消石灰乳液を表 1 に示す種々の容積比に混合して使用した。ただし消石灰乳液は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末 (純度 96%, メルク社製試薬, 粒度は平均 1 μ であるがこれより大きい粒子もかなり含

Table 1. Mixing volume ratios of solutions and slurry used for preparation of adsorbents.

Sample	Solution & slurry (ml)			Total
	* $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	* AlCl_3	** $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slurry ²	
A	100	---	50	150
B	75	25	50	150
C	50	50	50	150
D	---	100	50	150

*: 2.06g of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ and 1.48g of $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 100ml of pure water respectively.

**: 0.94g of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was suspended in 50ml of pure water.

まれる) 0.94 g を水 50 ml に入れ、あらかじめ 30 分かく拌したものを使用した。表 1 の試料 D は試料 A, B 及び C の比較試料である。アルミニウム塩の単独及び混合液は消石灰乳液と混合する前にあらかじめ NH_4OH (1:1) を液の pH が 8.0 になるまで添加し、加熱煮沸してアルミナゲルを生成させた。これは Al_2O_3 成分が他の成分より過剰となっても試料中にアルミナゲルとして残り、試料の粒子強度を大きくするのに役立つと考えたためである。アルミニウム塩溶液と消石灰乳液の混合液は 30 分かく拌し、沈殿物を少量の水で洗浄しながら吸引濾過した。使用した水の量は全部で約 150 ml であるが、ピーカーに付着したアルミナゲルを消石灰乳液に移す場合には、かなりの水を必要とし、混合液の全容量は約 200 ml である。生成した沈殿物は室温で乾燥後 $300^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ で 30 分焼成し、粉碎して 80~200 メッシュの粒度をもつ試料とした。

2.1.2 SO_3 を含まない試料

前記 SO_3 成分を含まない試料 D のほかに、 SO_3 を含む試料 A, B 及び C を仮焼したときに、 600°C 以上で生成する $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_5A) 及び $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) 結晶を合成した。 C_5A は CaCO_3 と Al_2O_3 の C_5A に相当する混合粉末を 1400°C 2 時間仮焼することにより、 C_5A は C_5A に相当する同じ原料の混合粉末を 1400°C 3 時間仮焼することにより調製した。

2.1.3 その他の試料

表 1 に示す A, B 及び C 試料と吸着能及び吸着機構を比較するため、 CaO と Al_2O_3 を主成分とする市販アルミナセメント (構成結晶, $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ など) 及び CaO , Al_2O_3 及び SiO_2 を主成分とする市販ポルトランドセメントの微粉末並びにこれらの微粉末に水を加えて凝固させた後、粉碎して 80~200 メッシュの粒度としたものを使用した。また吸着能の比較試料として緒言で述べた含水酸化チタン粉末を用いた。その調製方法は次のとおりである⁶⁾。すなわち硫酸第二チタン ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 1 級試薬) 5.0 g を水 300 ml に溶解し、30 分間かく拌して半透明になった液に NH_4OH (1:1) を液の pH が 8.0 になるまで加えて室温で沈殿を生成させた。次にこの沈殿に付着しているアンモニアがほとんどなくなるまで水洗、濾過後、沈殿物を 3 日間室内で乾燥した。吸着試料としては、これを粉碎して粒度が 80~200 メッシュのもののみを取り、更にこれを 50°C で 1 時間乾燥したものをを用いた。

2.1.4 化学分析

500°C で焼成した吸着試料の微粉末 0.100 g をピーカーにとり、濃塩酸を少量入れ加熱溶解した後液を 2 分し、一方の液で硫酸バリウム法により SO_3 を、他方の液で Al_2O_3 を重量法により定量した。 Al_2O_3 を水酸化アルミニウムとして分別したあとの液を用いてキレート法で

Ca の分析を行った。なお試料調製の際の沈殿物の構成成分を知るために、上記と同じ方法で沈殿物を取ったあとの母液の化学分析を行った。

2.1.5 X 線回折分析

焼成温度の増大による試料の構成結晶種の変化、吸着液及び純水に浸漬した場合に起こる試料表面の変化を知るため、ほとんどの試料について X 線回折を行った。また吸着後の試料表面に生成していると思われるウラン化合物の有無と種類を明らかにするため、試料微粉末 0.5~1.0 g を内径 15 mm, 幅 5 mm, 厚さ 1 mm のアルミニウム製リング内に入れ、4~5 トンでプレスしたものを作製し、これをウラン原液又は吸着液に 24 時間浸漬した後その表面の X 線回折を行い、微量のウラン化合物でも検出できるようにした。

2.2 ウラン含有液の調製

2.2.1 ウラン原液

ウラン含有試薬として入手しやすい酢酸ウラン [$(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot \text{UO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, メルク社製試薬, 純度 99% 以上] の 1.782 g を水 200 ml に溶解し、アンモニアを加えてウラン酸アンモン [$(\text{NH}_4)_2\text{UO}_7$] の黄色沈殿を生成させた。次いでこれを塩酸に溶解し、 CH_3COO^- イオンを分解するためいったん蒸発乾固した後、水で溶解したものを 500 ml メスフラスコに入れ、煮沸して炭酸ガスを追い出した水で薄め、U(VI) 2000 ppm の溶液を調製した。これをウラン原液として保存し、実験の都度この液の一定量を取り多くの場合希釈して使用した。

2.2.2 ウラン吸着液

一定量のウラン原液を水で 20 倍に薄め U(VI) 100 ppm の液を作製して吸着試験に使用した。この吸着液中の U(VI) の量は、種々の量の酸化ウラン粉末 (UO_2 , 純度ほとんど 100%) の塩酸溶解液を用いて液の吸光度とウラン量の関係を示す検量線をあらかじめ作成しておき、これを用いて検定した。上記吸着液の濃度はほとんど 100 ppm で、これより濃度が高い場合には水で希釈し正確に 100 ppm として使用した。また吸着液に含まれる U(VI) イオンがすべて $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ イオンとなるように液の CO_3/U 比が 10 となるまで無水炭酸ソーダの粉末を加えた。ただしこの液の pH は 10 を越え高すぎるので少量の希塩酸を加え pH を 8.0 に調節した液を使用した。試料をこの液に浸漬したときその表面に吸着する U(VI) は微量で X 線回折で検出できないので、この目的の場合にはウラン原液をそのまま吸着液として用いた。ただし上記希釈液の場合と同様、炭酸ソーダ粉末と希塩酸で液の pH を 8.0 に調節した。

次に上記錯イオンの安定度定数⁷⁾は大きい pH 8.0 の吸着液中の U(VI) がすべて $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の形で含まれているかどうかを確かめるため、分光光度計を用いて紫外部の吸収スペクトルを測定した。また同じ目的

でウラン原液に $\text{CO}_3/\text{U}=10$ まで炭酸ソーダを加えた液、及び炭酸ソーダと塩酸で pH を 8.0 とした液を約 20 倍に濃縮し、その 2, 3 滴を 2 枚の KRS 板 (ヨウ化タリウムと臭化タリウムの固溶体の板) の間に入れ、赤外分光光度計 (日立製作所製 EPI-S 2 型) を用いてそのスペクトルを測定した。

2.3 吸脱着実験

2.3.1 吸着量と脱着量の測定

吸着試験は粒度 80~200 メッシュの試料 0.100 g を 100 ml 三角フラスコに入れ、これに 100 ppm の U(VI) を含む上記吸着液 50 ml を入れて振とう機にかけて行った。吸着時間は 2 時間とし、2 時間経過する 10 分前に振とうを中止し、フラスコを静止させ 10 分後に上澄み液の 10 ml を採取した。振とうを止めた後液が濁っている場合には、遠心分離機にかけて透明な液と同じく 10 ml を採取した。採取液に硝酸ソーダを加え pH を 3.0 とした後、容量 50 ml の分液漏斗に同じ容量の抽出液 (TBP 25% とイソオクタン 75% 容量の混合液) とともに入れ室温で 2 時間振とうさせた⁹⁾。次いで分離した抽出液の紫外部 235 m μ の吸光度を測定し、あらかじめ作製した検量線により残留液中のウラン量を決定した。試料の U(VI) 吸着量は出発液の U(VI) 量から残留液中の U(VI) 量を差し引きこれを吸着率で表した。

吸着後の残留液を除き、三角フラスコに純水を入れて試料を 2 回洗浄し、次いで脱着液の 50 ml を入れ、容器をときどき振とうして $60 \pm 2^\circ\text{C}$ の恒温槽中に 1 時間保持した。室温まで冷却した後上澄み液中の U(VI) 量を同じ方法で定量し、この値を吸着量で除したものを脱着率とした。更に脱着後の試料について同じ方法で 2 回目の吸着率を測定した。なお脱着液としては重炭酸ソーダの 5% 溶液を使用する場合が結果がよく、脱着率の値はすべてこの液を使用したときの値である。

2.3.2 pH 測定

吸着による液の pH の変化を知るためすべての試料について吸着後の残留液の pH を測定した。また吸着機構を調べるため代表的な試料について、試料浸漬後 2 時間、吸着液の pH を連続測定した。同時に試料を純水に浸漬したときの pH の変化も測定した。

3. 実験結果

3.1 室温で乾燥した沈殿物の構成結晶

試料 A, B 及び C には液量に関係なくすべてエトリンジャイト (ettringite, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, 文献⁹⁾及び ASTM card 9-414) が認められた。混合液の量が少ない場合 (150 ml) には、多い場合 (200 ml) に比べエトリンジャイト (E 結晶と略す) の X 線回折強度が大きく、硫酸カルシウム二水塩 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の小さいピークも認められた。また E 結晶の回折強度

は $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ の順に小さくなった。これに対し混合液の量が多い場合には、いずれも $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は認められず、E 結晶の回折強度も液量の少ない場合より小さかったが、試料による違いはほとんど認められなかった。| AlCl_3 を用いて調製した試料 D には, calcium aluminate chloride hydrate ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 文献⁹⁾, α -form, ASTM card 19-202) と calcite (CaCO_3) がかなり認められた。しかし CaCl_2 を含む結晶の回折強度は、前記 E 結晶のそれより全体に小さく、沈殿物に入らず母液に逃げる Ca 成分も試料 A, B の場合よりかなり多かった。

3.2 500°C 仮焼試料の化学分析

試料調製の際の混合液の量を 150 ml とするか 200 ml にするかで得られる沈殿物の成分は厳密には異なる。しかし X 線回折図はいずれの場合も主に E 結晶の存在を示しており、また仮焼試料の水溶液中ウランに対する吸着能も両者で大きい差はなかった。むしろ試料の粒子強度は混合液の量が 200 ml の場合の方が大きかった。したがってこの試料 (ただし 500°C, 30 分仮焼) について分析した結果を表 2 に示す。表中の加熱減量を除くと初めの 3 成分または 2 成分のモル組成は試料 A, $2.9\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.4\text{SO}_3$; 試料 B, $2.9\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.4\text{SO}_3$; 試料 C, $2.5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{SO}_3$ 及び試料 D, $0.9\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ である。

3.3 仮焼温度と構成結晶の関係

試料 C を 500, 600 及び 1000°C で 30 分仮焼した粉末の X 線回折の結果を図 1 に示す。(a) は室温で乾燥した沈殿物の E 結晶の回折ピークである。仮焼温度が 100°C を越えると回折ピークはすべていったん消失する。500°C で仮焼時間を 30 分から 60 分にすると 600°C の場合と同じ結果が得られた。また 600°C で 60 分仮焼すると 1000°C で回折ピークが大きくなる C_6A_3 と C_3A 結晶もわずかに認められた。試料 D も仮焼温度が 100°C を越えると室温で生成した $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 結晶の回折ピークは消失し、500°C と 600°C では CaCO_3 の小さいピークのみになる。また 1000°C では C_6A_3 と C_3A の大きい回折ピークのみ現れる。

3.4 ウラン含有液

Table 2. Chemical analyses of powders calcined at 500°C for 30 min.

Sample	Composition (wt%)			
	CaO	Al_2O_3	SO_3	* Ig. loss Total
A	38.6	24.0	25.6	9.5 97.7
B	38.8	24.0	27.4	10.0 100.2
C	36.9	26.4	24.5	11.3 99.1
D	26.7	52.8	----	22.0 101.5

* Weight loss of sample powders heated until 1000°C

Fig. 1. Changes in X-ray powder diffraction patterns of calcined materials having $2.5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{SO}_3$ composition with increasing temperature.

(a) : Precipitate dried at room temperature for 3 days

(b) : Calcined at 500°C for 30 min.

(c) : Calcined at 600°C for 30 min.

(d) : Calcined at 1000°C for 30 min.

● : $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, ▲ : CaCO_3 (calcite),
△ : II-CaSO_4 , ○ : $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, ⊙ : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Fig. 2. Absorption spectra of aqueous solutions containing 100 ppm of U(VI) ions.

(a) : $\text{CO}_3/\text{U}=0$ NaOH powders were added to initial solution (pH 8.0)

(b) : $\text{CO}_3/\text{U}=2$ (pH 8.0)

(c) : $\text{CO}_3/\text{U}=5\sim 25$ (pH 10.4~11.0)

(d) : Decreased until pH 8.0 by adding dilute HCl to the solution of $\text{CO}_3/\text{U}=10$

図 2 (d) にウラン吸着液 (pH 8.0), 図 2 (c) に CO_3/U の比が 10 で希塩酸を加える前の pH が 10.5 の液の紫外外部吸収スペクトル測定結果を示す。図中の (a) と (b) 曲線は U(VI) 100 ppm の液 (pH 約 4.0) に NaOH 及び Na_2CO_3 を pH 8.0 まで加えた液についての結果を示したもので同じ pH 8.0 でも吸収スペクトルにかなり差のあることが分る。図 3 はウラン原液を濃縮した液の赤外吸収スペクトル測定結果で、点線で示す曲線が $\text{CO}_3/\text{U}=10$, pH 10.5 の液に希塩酸を加え pH 8.0 とした後濃縮した液、実線で示す曲線が希塩酸を加えずに pH 10.5 のまま濃縮した液についての結果を示す。

3.5 カルシウム化合物粉末のウラン吸着

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, II-CaSO_4 及び CaCO_3 微粉末のウラン吸着率測定結果を表 3 に示す。吸着後の残留液を遠心分離後測定した値と比較すると、 II-CaSO_4 と CaCO_3 は全く吸着が起こらないが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は 100% に近い吸着率を示し、比較のために測定した含水酸化チタンより大きい値をもつことが分る。

Fig. 3. IR spectra of solutions containing $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ions.

— : $\text{CO}_3/\text{U}=10$ (pH 10.5)

--- : Decreased until pH 8.0 by adding dilute HCl to the solution of $\text{CO}_3/\text{U}=10$

Table 3. Uptake of U(VI) ions in aqueous solutions by calcium compounds and state of residual solutions after adsorption.

Materials	** Uptake (%)	pH	State of solution
* $\text{Ca}(\text{OH})_2$	37.0(94.0)	12.0	Turbid & yellow
* CaSO_4	--- (0)	7.5	Turbid & white
* CaCO_3	0 (0)	8.7	Turbid & white
$\text{TiO}(\text{OH})_2$	39.0(40.0)	7.8	Clear

*: Fine powders of commercial reagent were used.

**: 0.100g of powders was immersed in 50ml of solution containing 100ppm of U(VI) ions for 2 hours. Uptake were calculated from analytical values of U(VI) ions remaining in solutions after adsorption. The values in parentheses were obtained for the residual solutions clarified with the centrifuge.

---: unable to measure because of high turbidity of solution

3.6 SO₃を含む焼成試料の吸脱着

表4に試料C(粒度80~200メッシュ)の吸脱着率測定結果を示す。試料を浸漬したときの吸着液の濁度はCa(OH)₂微粉末のみの場合よりはるかに小さくなり、残留液を遠心分離にかけてもかけなくても吸着率の値にほとんど差が認められなくなった。表4より500°Cや600°Cの低温で焼成した試料の吸着率が最も大きく、含水酸化チタン(粒度80~200メッシュ)の値(表3)よりかなり大きいことが分る。またこれらの試料の脱着率約70%は含水酸化チタンの値と同程度であった。しかし2回目の吸着率はいずれも小さく、吸着能が著しく低下していることが分る。

3.7 試料浸漬後の純水及び吸着液のpHの変化

図4に500°C、30分焼成した試料Cを純水及びウラ

Table 4. Adsorption and desorption of U(VI) ions by the powders of 2.5 CaO·Al₂O₃·1.2 SO₃ composition calcined at various temperatures.

Calcined temp. (°C) and time (min)	* Uptake (First) (%)	** Desorption (%)	*** Uptake (Second) (%)
400 30	75	70	10
500 30	100	70	10
600 30	80	68	13
1000 30	60	40	10

*: 0.100g of powders (80-200mesh) were immersed in 50ml of solution containing 100ppm of U(VI) ions for 2 hours.

**: The powders after first uptake were immersed in 5% NaHCO₃ solution and kept at 60°C for one hour.

***: The powders after desorption were again immersed in 50ml of solutions containing 100ml of U(VI) ions for 2 hours.

Fig. 4. Changes in pH of pure water and U(VI) containing solution caused by immersion of calcined powders of 2.5 CaO·Al₂O₃·1.2 SO₃ composition.

-x-: 0.100 g of powders calcined at 500°C was immersed in 50 ml of pure water.

-o-: 0.100 g of powders calcined at 500°C was immersed in 50 ml of solution containing 100 ppm of U(VI) ions.

ン吸着液に浸漬し液のpHを測定した結果を示す。図より純水に浸漬したときはpHが直ちに10~11の値を示すこと、吸着液に浸漬したときは直ちに9付近の値を示すこと及びそれらの値は2時間後も変わらないことが分る。

3.8 プレスした試料の吸着後の表面のX線回折

600°Cで焼成した試料Bについての結果を図5に示す。図より吸着前の試料に認められたII-CaSO₄が吸着後CaCO₃に変化していること及び二ウラン酸カルシウム(calcium diuranate, CaU₂O₇, ^{111),¹²²⁾ ASTM card 8-405)の3本の小さい回折ピークが現れていることが分る。}

3.9 C₅A₃及びC₅A粉末のウラン吸着

合成したC₅A₃粉末は2θ=30.1の回折ピークが最も大きかった。このピークは強度100のピークではないが、SO₃成分を含む1000°C焼成試料にもこの2θ位置にC₅A₃の大きいピークが現れる。C₅A₃の他のピークも強度が文献¹⁰⁾に一致せず、C₅A結晶と思われるピークも認められた。これに対してC₅A粉末の回折ピークの位置と強度は文献の値¹⁰⁾とほぼ一致した。これらの粉末を吸着液に浸漬し容器を振とうすると粒子強度が小さいためいずれも吸着液が白濁した。遠心分離後これらの吸着率を求めたところ、いずれも100%に近い値をとるがC₅A粉末の方がC₅A₃粉末より吸着率が大きかった。吸着率測定後のC₅A粉末のX線回折を行ったところ、C₅A結晶はほとんどCaCO₃に変化しているが、CaU₂O₇結晶の3本の小さいピークも認められた。100 ppmの吸着液に短時間浸漬してウラン化合物を検出できた試料の

Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of pressed surfaces of calcined materials having 2.9 CaO·Al₂O₃·1.4 SO₃ composition before and after immersion into solutions containing 2000 ppm of U(VI) ions.

(a): Materials calcined at 600°C for one hour, before immersion.

(b): Materials calcined at 600°C for one hour, after immersion.

△: II-CaSO₄, ▲: CaCO₃ (calcite), *: CaU₂O₇

例として吸着前後のX線回折図を図6(a), (b)に示す。図6(c)は純水に2時間浸漬後の同じ試料の回折図で、加水分解の結果2種の水和物が生成していることを示す。図6(b)と(c)に見られる $2\theta=11^\circ$ 付近の大きいピークは水和物結晶の回折ピークと考えられるが明らかではない。 C_3A_8 及び C_8A 粉末を純水に浸漬すると液のpHは約20分後にそれぞれ10~11及び12となり、以後はいずれもpHの値に変化がなかった。吸着液のpHもこれらの試料の浸漬により C_3A_8 では9~10, C_8A では11となり、この値は2時間後も変わらないことが分った。 C_8A の場合の結果を図7に示す。

3.10 市販セメントの吸脱着

ポルトランドセメント及びアルミナセメント微粉末のウラン吸着率はいずれも100% (ただし遠心分離したときの値) であった。これらの微粉末に水を70%加えて凝結させ、3日間放置後粉碎し、所定の粒度の試料を用いて吸着試験を行ったところ、残留液は濁らず、吸着率はいずれも約90%, 脱着率は70~80%であった。な

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of calcined powders of $3CaO \cdot Al_2O_3$ composition before and after immersion into solution containing 100 ppm of U(VI) ions or pure water. The samples subjected to pH measurement were used after dried.

(a): $3CaO \cdot Al_2O_3$ powders calcined at $1400^\circ C$ for 3 hours, before immersion.

(b): $3CaO \cdot Al_2O_3$ powders after immersion into U(VI) containing solution.

(c): $3CaO \cdot Al_2O_3$ powders after immersion into pure water.

○: $3CaO \cdot Al_2O_3$, ▲: $CaCO_3$ (calcite), *: CaU_2O_7 , ●: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, ◐: $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$.

Fig. 7. Changes in pH of pure water and U(VI) containing solution caused by immersion of calcined powders of $3CaO \cdot Al_2O_3$ composition.
-x-: 0.100 g of powders calcined at $1400^\circ C$ was immersed in 50 ml of pure water.
-o-: 0.100 g of powders calcined at $1400^\circ C$ was immersed in 50 ml of solution containing 100 ppm of U(VI) ions.

お残留液のpHはいずれの場合も12以上の値を示した。

3.11 吸着液と消石灰液の反応

本研究で調製した試料のウラン吸着機構を明らかにするため以下の実験を行った。すなわちpH 8.0のウラン吸着液 50 ml

Fig. 8. Precipitation rate of U(VI) ions in solution vs. pH value. $Ca(OH)_2$ solution was added to the solution containing 100 ppm of U(VI) ions at rate of 1 ml/min.

に透明な飽和消石灰液の20 mlを1 ml/分の速度で加えて液のpHを変え、生成する沈殿の種類、ウラン沈殿率などを調べた。その結果まず飽和消石灰水を約6 ml加え、液のpHが10となると白色沈殿が生成したが、これは $CaCO_3$ であることが分った。引き続き消石灰液を添加すると液のpHが急に大きくなった。これは次の式で示すように、 $Ca(OH)_2$ のうち Ca^{2+} が $CaCO_3$ の

生成に費され、 OH^- が一時的に多くなるためであろう。 $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$ の沈殿も考えられるがX線回折で検出できなかった。液のpHが11~12になると黄色の沈殿が生成したが、これは前記の CaU_2O_7 結晶である。これを式で書くと次の(2)式のようにになる。

液のpHが10, 11及び12になったところで消石灰液

心分離にかけ、液中のウラン量を分析し、その分析値からウランの沈殿率を計算してその値と pH の関係を求める添加を中止して液を遠た（ただし液量が時間とともに増すためウラン量の分析値に補正を加えた）。この結果を図 8 に示す。図よりウランの沈殿生成が顕著になるのは液の pH が 11 以上であることが分る。

4. 考 察

4.1 構成成分と試料仮焼温度の関係

本研究では CaO や Al_2O_3 を主成分とする吸着材料を湿式で調製する場合に、適量の SO_4^{2-} がこれらの成分と結合してまず安定な複塩を生成する。したがって試料が均一となり、比較的低温の仮焼で所望の材料が得られるという利点がある。すなわち出発原料として用いた $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中の SO_3 成分は、焼成前の沈殿物中に主にエトリンジャイト (ettringite, $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, 以下 E 結晶と略す) として残留する。Jones や D'Ans らは $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ の研究で 25°C における E 結晶の安定領域がかなり広いこと、しかし $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 過剰のときは E 結晶の溶解度が増しその生成量が減少することを示した^{13), 14)}。本研究でも $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の半量を AlCl_3 で置換したにもかかわらず E 結晶のみ生成し、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いず AlCl_3 のみを用いた場合に生成する CaCl_2 を含む結晶は生成しなかった (3.1 節)。これは同じ複塩でも SO_4 を含む結晶の方が Cl^- を含む結晶より複塩を生成する傾向が大きいととえられ。しかし原料混合液の量が増すと、E 結晶と共存する $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が溶解するのみならず E 結晶そのものの生成量も減少した。また液量を少なくすると沈殿物中に Ca や SO_4 が増加して焼成試料中に II- CaSO_4 が多くなり、試料を構成する粒子強度がかえって小さくなるので、適量の SO_4 を沈殿物中に残留させることが望ましいと考えられる。更に沈殿物が E 結晶のみから構成されるならば、 500°C 以上 1000°C まで加熱したときに生成する結晶は、II- CaSO_4 のほかに $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ となるはずである。しかし焼成試料中に見いだされる Ca-アルミネートの結晶は主に $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ である (図 1)。これは焼成前の試料が Al_2O_3 成分過剰すなわち沈殿物中にエトリンジャイトのほかに少量のアルミナゲルが存在することを示すと考えられる。

X 線回折で E 結晶が認められる試料を加熱すると、 100°C までに E 結晶が分解し、いったん回折ピークは消失するが、 500°C になると少量の CaCO_3 (calcite) と II- CaSO_4 が生成する (図 1 参照)。表 2 の試料の加熱減量は $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ で、このうち H_2O は主にアルミナゲルの残留水分 (アルミナゲルのみの実験では約 7%) であるから、 CO_2 したがって CaCO_3 の量が求まる。この量は試料 C については約 10% である。 500°C 焼成試料

では、II- CaSO_4 は CaCO_3 より少ない (図 1 X 線回折図) が、 600°C 焼成試料ではこの関係が逆になり、固体反応が進行したことを示している。 C_3A_3 及び C_3A 結晶は II- CaSO_4 より遅れて成長し、これらの結晶が増大し始めるのは 1000°C 近くである。したがって 500° や 600°C で焼成した試料の大部分は、II- CaSO_4 や上記 Ca-アルミネートの著しい結晶化が起こる前段階の活性に富んだ非晶質成分であると考えられる。なお使用した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の中の少量の大きい粒子はそのまま E 結晶中に残存し 500°C では CaO となる。図 1 の X 線回折図で認められる CaCO_3 は室温で生成したものもあるが、大部分は焼成中 CaO の表面の炭酸塩化により生成したのであろう。

4.2 ウラン吸着液の吸収スペクトル

Na_2CO_3 溶液に含まれる $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ イオンの紫外吸収スペクトルは、古くは Blake ら¹⁵⁾によって、最近では Cinnéide ら¹⁶⁾によって与えられている。Blake らは 0.035 M U(VI) , $\text{CO}_3/\text{U}=5$ の液について $400 \sim 470\text{ nm}$ の間に四つの吸収があることを示した。Cinnéide らは $[\text{UO}_2^{2+}] = 0.003\text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.1\text{ M}$ の液についてほぼ同じ吸収曲線を示している。著者らが調製したウラン吸着液は濃度が 0.0004 M U(VI) でかなり小さいが、前二者の場合とほぼ同じ強度比をもつ四つの吸収曲線が認められた (図 2 (d))。ただ前二者に比し吸収ピークの位置が全体に低波長にずれており、この原因は明らかでない。しかし吸収ピークの波長から波数を計算し各波数の差を求めると、波数は増大するのに波数差はほぼ同じで、これらの吸収が別々の化学種によるものでないことが分る。したがって U(VI) 濃度は小さいが液中 U(VI) はほとんど $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の形で含まれると考えられる。しかし pH 8.0 の吸着液の吸収は pH 10.5 のウラン含有液のそれと形状は同じであるが、上記の吸収の強度が小さい。これは次の式で示すように $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の一部が少量の UO_2^{2+} に変化したためと考えられる。

図 3 の赤外吸収スペクトル曲線でも、pH 8.0 の液は、 1370 及び 1500 cm^{-1} の吸収 (いずれも錯イオン中の CO_3^{2-} によるもの) が pH 10.5 の液のそれより小さいことが分る。 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ を吸着した試料でもこの二つの吸収が吸着前より大きくなること¹⁷⁾から、上記位置の赤外吸収の変化は $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の変化を示すものであろう。

4.3 ウラン吸着率と試料の加水分解の関係

カルシウム化合物のうち水溶液中の U(VI) を吸着するのは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみでその吸着率は大きい (表 3)。試料 A, B 及び C のいずれにも X 線回折で $\text{Ca}(\text{OH})_2$

が認められないが、これらの試料粉末を純水に浸漬すると液の pH が大きくなる (図 4) のでこれらの試料中のある成分が加水分解して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成すると考えられる。また試料の表面は II-CaSO_4 や CaCO_3 が生成していても内部はまだ未反応の CaO をもつ粒子が残存し、それが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として外部へ溶出することが考えられる。

次に加水分解して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成しやすい試料ほどウラン吸着率が大きいことを C_3A 結晶粉末の場合を例として説明する。この粉末を吸着試料として用いると、2 時間吸着液に浸漬するだけで試料 A, B 及び C に生成したのと同じウラン化合物が生成する (図 6)。これは C_3A 粉末では試料の一部でなく全体が次の一連の式で示すように加水分解し、多量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成するためと考えられる (図 7)。

C_3A 結晶はポルトランドセメント及びアルミナセメントを構成する結晶で、これらのセメント粉末及び水和物粒子がウランを吸着しやすい (3.10 節) のも上記加水分解の結果と考えられる¹⁵⁾。

1000°C で焼成した試料 A, B 及び C を構成する結晶のうち加水分解するのは C_3A と C_3A であるが、多量含まれる前者は後者ほどには加水分解しない (3.9 節)。500°C や 600°C の低温で焼成した試料でも、これらの結晶は多分まだ非晶質でその構造は結晶と似ているが C_3A ほどに加水分解するとは思えない。したがってこの点では両試料に差異はないが、低温焼成試料が高温焼成試料よりウラン吸着率が大きいのは、試料中未反応の CaO も含まれ、大部分が表面活性の大きい構造をもつためと考えられる。

4.4 ウラン吸脱着機構

X 線回折の結果 (図 5, 図 6) はウラン吸着液に浸漬した試料表面では、少量のウラン化合物が生成するほか、浸漬する前の II-CaSO_4 または C_3A が浸漬後ほとんど CaCO_3 (calcite) に変化し、また新しく少量の CaCO_3 が生成するなどの変化が起こっている。ウラン吸着液に飽和石灰水を加えた実験 (3.11 節) でも液の pH が 10 付近で CaCO_3 が生成した後 pH 11 を越えて CaU_2O_7 が急速に沈殿した。先にこの過程を二つに分けて考えたが、これらを一つの式で示すと次の式ようになる。

ただしウラン吸着液中に少量含まれる $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 以外の他のイオンは省略した。上記の式は前記混合液から CaCO_3 と CaU_2O_7 結晶が沈殿する反応を示してい

る。これを参考として試料 A, B 及び C をウラン吸着液に浸漬したときのウラン吸着機構を以下に記す。

まずウラン吸着液は 100 ppm のウラン含有液に炭酸ソーダを加え、更に塩酸で pH を 8.0 に調節したので、吸着液の構成は次の (1) 式の右辺ようになる。

弱アルカリ性の吸着液中でウランはほとんど安定な $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の形で含まれていることはすでに述べた (3.5 節 と 4.2 節)。一方吸着試料は少量の II-CaSO_4 を骨格とし、加水分解して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成しやすい大部分のマトリックスよりなる。したがってこの構成を II-CaSO_4 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合物と見なすと、

のように表わせる。この式の内容を図 5, 6 及び (3.11 節) の実験結果に基づき説明すると、1) 試料に接している吸着液中の $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ は、加水分解のため試料から生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によって次第に分解し、pH 10 で CaCO_3 が生成する。2) この反応の際、遊離する過剰の CO_3^{2-} によって試料表面の II-CaSO_4 が CaCO_3 に変化する。3) CaCO_3 の生成に伴って試料表面に接している液の pH が上昇するため、高アルカリで安定な CaU_2O_7 結晶が試料表面に生成するものと考えられる。

一方、脱着機構は試料表面に生成した CaCO_3 が脱着液によって影響を受けないのでこれを除いて考えると、

のように書ける。吸着したウランの脱着がかなり容易に行われるのは、(3) 式に示すように U(VI) が弱アルカリ液で安定な $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ にもどりやすいためと考えられる。

なお本研究で調製した焼成試料をウラン吸着液に浸漬すると、前記のように試料の一部が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に変化し、これがウラン化合物の生成に導く。したがって本試料のウラン捕集速度は大きい、表 3 に示したように吸脱着の繰り返し使用は困難である。原料コストは低いので 1 回きりの使用でもよいが、出発物質の沈殿物の微粉末をプレス成形し、これを焼成後所定の粒度にして使用したり、また脱着後の試料を再焼成して使用するなどの方法をとれば、繰り返し使用の方向で改善の余地はあるものと考えられる。

5. 総 括

硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (2.06 g/100 ml), 塩化アルミニウム $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.48 g/100 ml) 水溶液及び消石灰乳液 (0.94 g/50 ml) を種々の容積比に混合し, 生成した沈殿物を汙過した. 漏斗上に残った白色のケーキを構成する結晶は主に エットリンジャイト (ettringite, $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) である. 次にこのケーキを $300^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ の種々の温度に 30 分焼成し, 粉碎して 80~200 メッシュの範囲の粒度をもつ試料粉末を調製した.

水溶液に溶解しているウランに対する試料粉末の吸着能は, ウランの 100 ppm を主に $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ の形で含む水溶液の 50 ml 中にそれらの粉末の 0.100 g を 2 時間浸漬することにより決定した. 試料粉末が吸着したウランの量は, 吸着後の溶液に残ったウランを TBP 溶液で抽出し, 吸光度法によって決定した. 得られた結果は以下のように要約できる.

1) 調製した試料の中で酸化物組成が $2.9\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.4\text{SO}_3$ 及び $2.5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{SO}_3$ の, いずれも 500°C 及び 600°C で焼成した試料がウランに対し高い吸着能を示した. 溶液中に始めに溶解しているウランの量に対する試料が吸着したウランの量の割合は 80~100% であった. この値は従来, 海水中に存在する微量のウランに対し高い吸着能をもつことが知られている含水酸化チタン粉末の値より大きかった.

2) 上記粉末中には, X 線回折により少量の II-CaSO_4 と CaCO_3 (calcite) 結晶が含まれることが分った. しかし試料粉末の大部分は非晶質状態のエットリンジャイト結晶の脱水生成物であると考えられる. 粉末の各粒子は硬くて, 水中及びアルカリ溶液中で長時間その形を保持した.

3) ウラン含有液中に浸漬した試料粉末の表面には, 少量の二ウラン酸カルシウム塩 (CaU_2O_7) の結晶が, 多量のカルサイト (CaCO_3) の結晶とほとんど同時に生成

して黄色い薄層を形成していることが分った. この層は多分, 試料粉末から溶出した Ca^{2+} が溶液中に存在する $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ と反応して生成するのであろう.

4) 試料粉末の表面に生成した CaU_2O_7 結晶は 60°C に保った 5% NaHCO_3 溶液の 50 ml 中に 1 時間浸漬することによって脱着させることができた. その脱着率は 70~80 wt% である.

謝 辞 本研究に際し御指導賜りました京都大学化学研究所 田代 仁教授及び御討論いただきました松井正和教授と小久保 正助教授に厚くお礼申し上げます.

文 献

- 1) 筒井天尊, 他, *KURRI-IR-81*, 1-13 (1970); *KURRI-TR-91*, 1-8 (1971).
- 2) 筒井天尊, 他, *KURRI-IR-124*, 1-19 (1974); *KURRI-TR-186*, 1-18 (1979).
- 3) S. Ahrland, et al., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1077 (1960); C.B. Amphlett, "Inorganic Ion Exchangers", Elsevier, (1964) p. 89.
- 4) 宮崎秀甫, 化学教育, **27**, 41 (1979); 菅坡和彦, *MOL*, (7) 1-7 (1980).
- 5) 尾方 昇, 日本海水学会誌, **30**, 3 (1976).
- 6) 牧 俊夫, 日本化学会誌, [7] 945 (1978).
- 7) L.G. Sillen, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", The Chem. Soc., London, I (1964) p. 138.
- 8) B. Paige et al., *Anal. Chem.*, **29**, 1029 (1957).
- 9) R. Bogue, "The Chemistry of Portland Cement", Reinhold (1955) p. 582, p. 575.
- 10) R. Bogue, *ibid.*, p. 334, p. 740.
- 11) M.E. Mrose, *Am. Mineral.*, **38**, 1159 (1953).
- 12) E. Cordfunke and B. Loopstra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 51 (1967).
- 13) F. Jones, *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 1484 (1935).
- 14) J. D'Ans and H. Eick, *Zement-Kalk-Gips*, **6**, 302 (1953).
- 15) C. Blake et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5978 (1956).
- 16) S. Cinnéide et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1013 (1975).
- 17) T. Maki, *Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **59**, to be published.
- 18) J. Birchall et al., *Proc. Roy. Soc.*, **A 360**, 445 (1978).