HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	PVA固定化チタン酸によるウラン捕集に関する基礎的研究
Author(s)	関, 秀司; 鈴木, 翼; 丸山, 英男
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 44(4), 220-228
Issue Date	1993-11
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/24127
Type	bulletin (article)
File Information	44(4)_P220-228.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北 大 水 産 彙 報
44(4), 220-228. 1993.

PVA固定化チタン酸によるウラン捕集に関する基礎的研究

関　秀司*・鈴木　翼*・丸山　英男*

Fundamental Study on the Recovery of Uranium by PVA-Immobilized Hydrous Titanic Acid

Hideshi SEKI*, Akira SUZUKI*
and Hideo MARUYAMA*

Abstract

A new technique was developed to immobilize undried hydrous titanic acid (HTA) with PVA. The optimum condition for preparing a flocculus adsorbent designated as FTA was experimentally determined and the characteristics of this newly developed adsorbent were examined. The equilibrium adsorption of uranium on the conventional dehydrated HTA decreased to 40% of the equilibrium adsorption on undried HTA in the adsorption of uranyl cation from dilute aqueous solution at pH 3.1. However, the HTA immobilized with PVA afforded nearly 80% attainment. PVA used as the immobilizing agent affected the rate of adsorption even though FTA provided fast adsorption kinetics compared with the dehydrated adsorbents.

緒　　言

地球の表面積の約70%を占める海は資源の宝庫であり，ウランだけでも約40億トン溶存している。また，産業廃棄物による地下水の重金属汚染についても近年の環境問題から関心が高まっている。これら希薄溶液中から金属を採取する具体的な方法として，共沈法，浮遊選鉱法，溶媒抽出法，生体濃縮法，吸着法などが試みられてきたが，現在では熱エネルギーをほとんど消費せず操作が簡単であることから吸着法が最も有望とされている。

吸着剤の性能は主に ① 吸着質に対する選択性，② 吸着容量および ③ 吸着速度等によって評価される。吸着質に対する選択性は吸着剤が有する官能基の特性に依存するが，吸着容量および速度に対しては吸着剤の細孔構造が著しい影響を与える (菅坡・加藤, 1982; 浅岡, 1986; Chanda and Rempel, 1993)。未乾燥の無機系吸着剤は極微粒子であり，接触装置での取り扱いが困難であるため，一般にこれを乾燥させ，高温で溶融または担体に固定することにより成形したものを用いている (菅坡・加藤，1982; 藤木，1988)。その際，乾燥に伴う細孔構造の変化が吸着能力に影響を与えることが考えられるが，乾燥条件が吸着剤の重金属イオン吸着能力に与える影響についての研究はほとんど行なわれていない。

本研究では海水ウラン採取用吸着剤として無機系吸着剤では最も優秀とされている含水チタン酸 (尾形，1984) の乾燥条件がウラン吸着能力に与える影響を平衡吸着量および吸着速度の点か

* 北海道大学水産学部化学工学講座
(*Laboratory of Chemical Engineering, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)

ら実験により検討した。さらに，未乾燥の含水チタン酸をポリビニルアルコール (PVA) によりフロック状に固定化する方法を開発し，この固定化方法が含水チタン酸のウラン吸着能力に与える影響について実験的に詳細な検討を行った。

実 験 方 法

試　薬

硫酸チタン水溶液；和光純薬工業から市販されている硫酸チタン溶液 (abt. 30%) を約 1 mole•dm^{-3} に希釈して用いた。PVA 水溶液；和光純薬工業から市販されている PVA (重合度 2,000) をそのまま蒸留水に溶かして用いた。硝酸ウラニル水溶液，硝酸ナトリウム水溶液，硫酸アンモニウム水溶液；これらはいずれも和光純薬工業から市販されている特級試薬をそのまま蒸留水に溶かして用いた。

含水チタン酸 (HTA)；硫酸チタン水溶液 (約 1 mole•dm^{-3}) にアンモニア水 (約 1 mole•dm^{-3}) を pH 約 8.5 となるまで加え，生じた沈澱を室温で 24 時間熟成させた後，吸引ろ過により固液分離し蒸留水で繰り返し洗浄したものを未乾燥のまま保存した。このようにして調製した HTA をアスピレーターを用いて所定の含水率となるまで室温で減圧乾燥し実験に供した。

PVA 固定化チタン酸 (FTA)；所定量の未乾燥 HTA に所定量の 0.5% PVA 水溶液を加え，マグネチックスターラーを用いて HTA が均一な懸濁液となるまで撹拌した。この懸濁液に硫酸アンモニウム飽和水溶液を加え，(a) 1 分間煮沸，(b) 127°C オートクレーブ中で 1 分間加熱，(c) 127°C オートクレーブ中で 30 分間加熱した後，蒸留水で十分洗浄したものを実験に供した。

実験操作

FTA 強度試験；蒸留水 200 cm^3 に乾燥重量で 0.1 g の HTA を含む FTA を加え，30°C 恒温水槽内でマグネチックスターラーを用いて 48 時間撹拌し，さらに 5 分間静置した後，液相の HTA 濃度を定量した。液相の HTA 濃度は分光光度計 (日本分光 Ubest-30) で 600 nm における吸光度 (濁度) を測定することにより決定した。ただし，本研究では HTA をるつぼ内で強熱した後の重量を HTA 乾燥重量とした。

ウラン吸着実験 (HTA)；乾燥重量で 0.04 g の HTA を含む懸濁液 0.18 cm^3 に 2 mole•dm^{-3} 硝酸ナトリウム水溶液を 10 cm^3 加え 30°C 恒温水槽内でマグネチックスターラーを用いて 24 時間撹拌した。この懸濁液に 2×10^{-3} mole•dm^{-3} 硝酸ウラニル酸性水溶液を 10 cm^3 加え，さらに所定時間撹拌した後 2,000 rpm で 5 分間遠心分離 (国産科学 H-103N) し，上澄液中のウラン濃度をアルセナゾ III を発色試薬とした比色法によって定量した。HTA へのウラン吸着量は吸着前後の液相のウラン濃度変化から決定した。また，上澄液の pH も pH メーター (Orion Research 501) によって併せて測定した。系の pH は硝酸の添加により調節した。

ウラン吸着実験 (FTA)；乾燥重量で 0.2 g の HTA を含む FTA 懸濁液 940 cm^3 に 2.0 mole•g^{-1} 硝酸ナトリウム水溶液を 50 cm^3 加え，30°C 恒温水槽内でマグネチックスターラーを用いて 24 時間撹拌した。この懸濁液に 1.0×10^{-2} mole•dm^{-3} 硝酸ウラニル酸性水溶液を 10 cm^3 加え，さらに所定時間撹拌した後，液相から採取した試料 (10 cm^3) 中のウラン濃度を定量することにより FTA へのウラン吸着量を決定した。また，試料採取時に液相の pH も併せて測定した。系の pH は硝酸の添加により調節した。

結 果 と 考 察

HTA のウラン吸着能力に与える乾燥条件の影響

ウラニルイオン溶存形態の推定

ウラニルイオンは水溶液中では加水分解により種々の錯体として存在することが知られている (Baes and Mesmer; 1976)。ウラニルイオンの溶存形態は系の pH により大きく変化するため，液相における複数のウラニルイオン種の平衡関係が HTA へのウラン吸着に影響を与えることが予測される。ウラニルイオンの加水分解反応とその安定度定数を Table 1 に示す (Lemire and Tremaine; 1980)。これらの値を用いて，Table 1 に示した錯体として存在するウラニルイオンの割合を pH の関数として推算した結果，Fig. 1 を得た。ただし，全ウラン濃度は本研究で行った吸着実験におけるウラン初期濃度である 1×10^{-4} mole•dm^3 を用いた。pH の上昇と共に UO_2^{2+} は急激に減少し，$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ および $(UO_2)_3(OH)_5^+$ が増加するが，pH 3.5 以下においては事実上すべてのウラニルイオンが UO_2^{2+} として存在していると考えてよい。よって，本研究ではウラニルイオンの錯体形成が無視し得る pH 3.1 においてウラン吸着実験を行うこととした。

Table 1. Stability constants of uranyl complexes.

Equilibrium formula	logalithm of stability constant
$UO_2^{2+}+H_2O\leftrightarrow UO_2(OH)^++H^+$	−5.8
$2UO_2^{2+}+2H_2O\leftrightarrow(UO_2)_2(OH)_2^{2+}+2H^+$	−5.6
$3UO_2^{2+}+5H_2O\leftrightarrow(UO_2)_3(OH)_5^++5H^+$	−15.6
$3UO_2^{2+}+7H_2O\leftrightarrow(UO_2)_3(OH)_7^-+7H^+$	−31
$UO_2^{2+}+2H_2O\leftrightarrow UO_2(OH)_2(aq)+2H^+$	−12

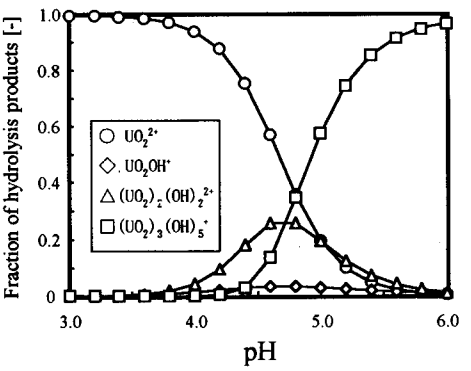

Fig. 1. Calculated fraction of hydrolysis products of U (VI) as a function of pH. The total U (VI) concentration was 1×10^{-4} mole • dm^{-3}.

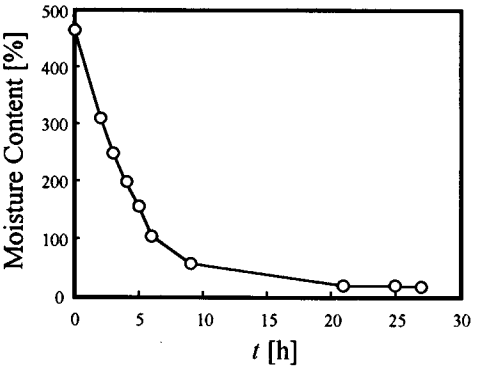

Fig. 2. Time dependence of moisture content of HTA (g of water in HTA/g of dry HTA) dried under reduced pressure. The initial moisture content and wet-weight of HTA were 473% and 10 g, respectively.

HTA のウラン平衡吸着量に与える乾燥条件の影響

未乾燥 HTA 約 10 g を室温で減圧乾燥した場合の乾燥曲線を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の縦軸は次式で定義される HTA の含水率，MC[%] を表わしている。

$$MC[\%]=100\cdot W_W/W_T \qquad (1)$$

ただし W_W[g] および W_T[g] は，それぞれ HTA に含まれる水分量および HTA をるつぼで強熱した後の固形分の重量を表わしている。未乾燥 HTA の含水率は 473% であった。HTA の含水率は時間の経過と共に急激に減少し，MC 6.5 でほぼ一定となる。MC 150 以上の HTA にはペースト状の部分が残っていたため，本研究では MC 117 以下を乾燥 HTA として実験に供した。

まず，乾燥した HTA へのウラン吸着が平衡に達するのに必要な接触時間を決定するために，MC 117 および 6.5 についてウラン吸着速度実験を行った結果を Fig. 3 に示す。図中の X_t [mmole•g^{-1}] は時間 t[h] における HTA 乾燥重量当たりのウラン吸着量を表している。Fig. 3 の結果から，最も乾燥の進んだ MC 6.5 についても 80 時間でほぼ吸着平衡に達することがわかる。

乾燥条件が HTA のウラン平衡吸着量に与える影響を明らかにするために，含水率の異なる HTA，MC 473, 117, 71, 48, 23 および 6.5 についてウラン吸着平衡実験を行った結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 中の X_e[mmole•g^{-1}]は平衡 pH 3.1 における HTA 乾燥重量当たりのウラン平衡吸着量を表している。MC 71 以上ではウラン平衡吸着量にほとんど変化は認められないが，含水率約 60% を境に急激に減少し，最も乾燥の進んだ MC 6.5 では未乾燥 HTA (MC 473) の約 40% にまで減少している。Fig. 4 に示した実験結果は，乾燥により HTA 内部の細孔が収縮し，ウラニルイオンが拡散できないミクロポアが形成されており，MC 6.5 においては HTA のウラン吸着座席の約 60% がこのようなミクロポアに存在していることを意味している。

HTA のウラン吸着速度に与える乾燥条件の影響

乾燥条件が HTA のウラン吸着速度に与える影響を明らかにするために，Fig. 4 に示した吸着剤

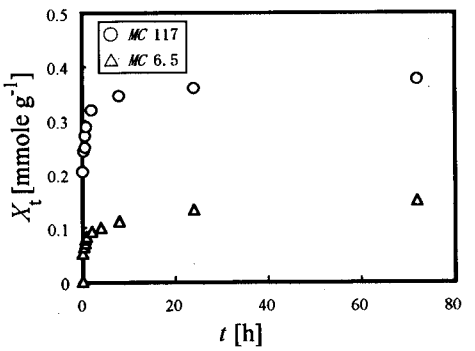

Fig. 3. Time depencence of uranium adsorption of HTA of moisture content 6.5 and 117%. Initial concentration of HTA, $UO_2(NO_3)_2$ and $NaNO_3$ in the solution were 0.2 g • dm^{-3} on dry weight basis, 1×10^{-4} and 0.1 mole • dm^{-3}, respectively. The temperature and pH of the solution were 30°C and 3.1, respectively.

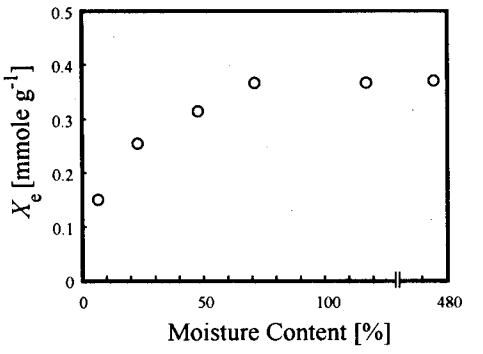

Fig. 4. Effect of moisture content on equilibrium adsorption of uranium on HTA. The experimental conditions were identical to those described in Figure 3.

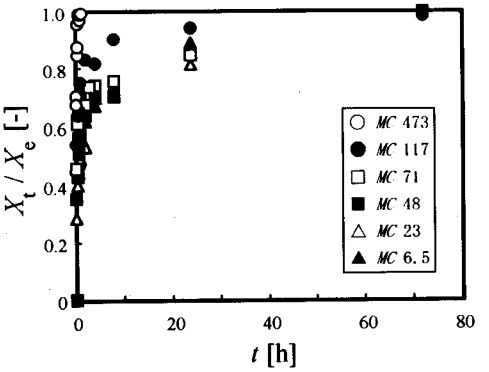

Fig. 5. Comparison of uranium adsorption rate on HTA of moisture content 6.5, 23, 48, 71, 117 and 473%. The experimental conditions were identical to those described in Figure 3.

についてウラン吸着速度実験を行った結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 の縦軸は時間 t[h]におけるウラン吸着量を各吸着剤の平衡吸着量に対する比，X_t/X_e[−]として表したものである。HTA のウラン吸着速度は含水率の減少と共に低下しており，乾燥による細孔分布の変化が吸着速度に大きく影響を与えていることは明らかである。注目すべきことは，平衡吸着量の点では乾燥による影響がほとんど認められなかった *MC* 117 および *MC* 71 においても吸着速度が著しく低下していることである。吸着速度の低下はウラニルイオンの拡散抵抗が増加したことに対応することから，細孔収縮は乾燥の初期段階において既に起こっていると考えてよい。

PVA ゲルの HTA 固定能力に与える諸因子の影響

PVA 不溶化方法の影響

前節において，HTA のウラン吸着能力は乾燥により著しく低下しており，従来の吸着剤製造法が吸着剤の本来有する吸着能力を大きく損なうものであることが明らかとなった。そこで筆者らは HTA を未乾燥のまま PVA によりフロック状に成形するという新しい固定化方法によりウラニルイオン吸着能力の高い吸着剤 (FTA) の開発を試みた。

硫酸アンモニウム等の濃厚水溶液中で調製した PVA ゲルは水溶性であるが，熱処理を加えることにより水に不溶となる。そこで，まず熱処理条件が HTA のウラン吸着能力に与える影響を明らかにするために，HTA-PVA 混合液に硫酸アンモニウム飽和水溶液を加えて HTA をフロック化し，さらにこれを硫酸アンモニウム飽和水溶液中で (a) 1 分間煮沸，(b) 127°C オートクレー

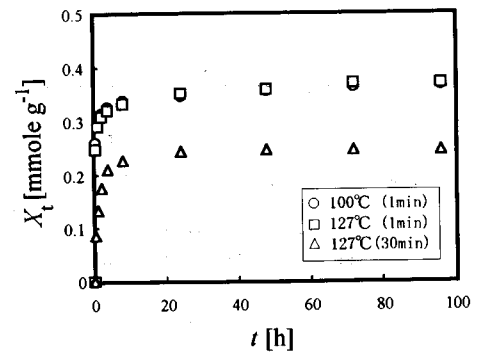

Fig. 6. Time dependence of uranium adsorption on three types of FTA prepared by different heat treatment; boiled for 7 minute, autoclaved for 1 and 30 minutes at 127°C. PVA content of FTA (g of dry PVA/g of dry HTA) was 25 %. Other experimental conditions were identical to those described in Figure 3.

ブ中で 1 分間加熱，(c) 127°C オートクレーブ中で 30 分間加熱することにより調製した 3 種類の FTA についてウラン吸着速度実験を行った結果を Fig. 6 に示す。これらの実験には PVA 含有率 25% の FTA を用いた。FTA の PVA 含有率 PC[%] は次式で表される。

$$PC[\%] = 100 \cdot W_P / W_T \qquad (2)$$

ただし，(2) 式中の W_P[g] は FTA 中に含まれる PVA の乾燥重量を表している。

処理温度にかかわらず，1 分間熱処理を行った FTA のウラン吸着能力にはほとんど違いが認められないが，127°C で 30 分間熱処理を行った FTA のウラン吸着能力は明らかに低下している。この結果から操作の簡便さも考慮し，硫酸アンモニウム飽和水溶液中でフロック化した FTA を 1 分間煮沸する不溶化方法が最適であると判断した。

PVA 添加量の影響

固定化剤である PVA の含有率を増やすことにより，FTA の物理強度を向上させることができるが，同時に HTA の含有率が減少するため FTA 単位重量当たりのウラン吸着容量は低下する。さらに，PVA 含有率の増加に伴い PVA ゲルの網目構造が高密度化し，ウラニルイオン拡散抵抗が大きくなり吸着速度に悪影響を与える恐れがある。これらの理由から PVA 添加量は必要最小限とすることが望ましい。そこで，HTA の固定化に必要な PVA 添加量を決定するために，PVA 含有率の異なる FTA について強度試験を行った結果を Fig. 7 に示す。図中の R[%] は 48 時間撹拌後の FTA からの HTA 漏出率を表している。PVA 含有率 7% において HTA 漏出率がすでに 5% 以下に低下していることは，PVA による HTA の固定化が非常に効果的であることを示している。また，PVA 含有率を増すほど漏出率が低下するのは当然であるが，PC=25% において事実上無視できるほど漏出率が低下 (R<1%) していることから，HTA 乾燥重量の 25% の PVA の添加で十分な固定化が可能であると判断した。

HTA のウラン吸着能力に与える固定化の影響

FTA のウラン平衡吸着量に与える PVA 含有率の影響

まず，FTA へのウラン吸着が平衡に達するのに必要な接触時間を決定するために，PC 25 および 100 についてウラン吸着速度実験を行った結果を Fig. 8 に示す。図中の X_t[mmole•g^{-1}] は時間

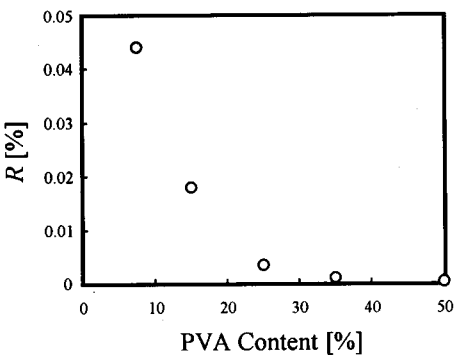

Fig. 7. Effect of PVA content on the percentage of HTA released from FTA containing 0.1 g of HTA on dry-weight basis after vigorous stirring for 48 hours in distilled water at 30°C.

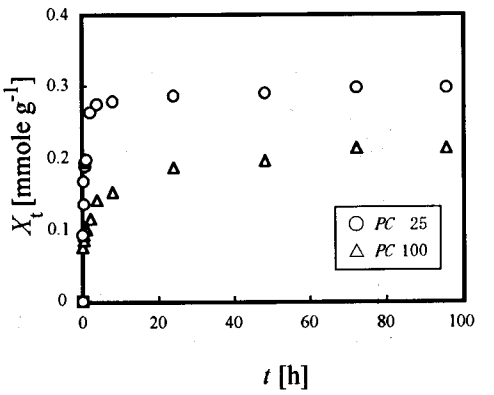

Fig. 8. Time dependence of uranium adsorption on FTA of PVA content 25 and 100%. The experimental conditions were identical to those described in Figure 3.

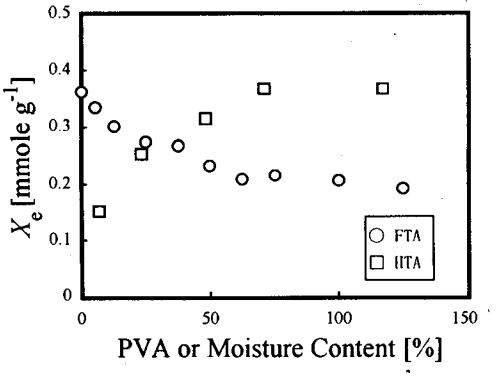

Fig. 9. Effect of PVA content on equilibrium adsorption of uranium on FTA. The experimental conditions were identical to those described in Figure 3.

t[h]における HTA 乾燥重量当たりのウラン吸着量を表している。Fig. 8 の結果から，PVA 含有率の高い *PC* 100 についても約 80 時間で吸着が平衡に達することがわかる。

固定化剤の添加が HTA のウラン平衡吸着量に与える影響を明らかにするために，PVA 含有率の異なる FTA についてウラン吸着平衡実験を行った結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 中の X_e [mmole•g^{-1}] は FTA 中に固定されている HTA 乾燥重量当たりのウラン平衡吸着量を表している。比較のために HTA についての実験結果も併せて示した。HTA では含水率約 60% を境に急激にウラン平衡吸着量が減少したのに対し，FTA の場合には PVA 含有率の増加と共に徐々に減少し，*PC* 60 以上でほぼ一定となる。また，前節において最適であると判断した *PC* 25 のウラン平衡吸着量は未乾燥 HTA (*MC* 473) の約 80% に減少した。このようにウラン平衡吸着量が減少する理由として，FTA の場合には乾燥による細孔収縮の影響は考えられない。そこで，本固定化方法では，HTA は固定化剤である PVA ゲルの網目構造内に包括されているのではなく，HTA 表面に吸着した PVA により架橋されていると仮定すると，PVA 含有率，すなわち HTA 表面への PVA 吸着量が増加すると共にウラン平衡吸着量が減少することは十分に考えられる。また，*PC* 60 以上でウラン平衡吸着量がほぼ一定となっていることから，*PC* 60 以上では HTA 表面への PVA 吸着が飽和に達していることが推測できる。

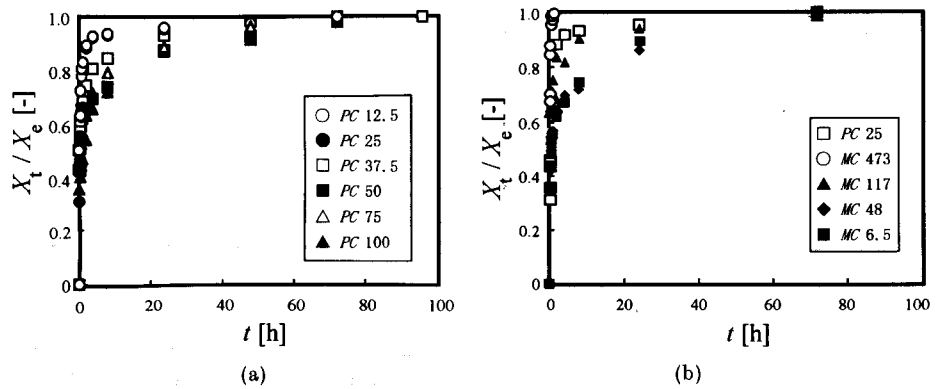

Fig. 10. Comparison of the uranium adsorption rate on different adsorbents: (a) *PC*12.5, 25, 37.5, 50, 75 and 100, (b) *MC* 6.5, 48, 117, 473 and *PC*25. The experimental conditions were identical to those described in Figure 3.

FTAのウラン吸着速度に与えるPVA含有率の影響

固定化剤であるPVAの添加量がFTAのウラン吸着速度に与える影響を明らかにするために，PVA含有率の異なる6種類のFTAについてウラン吸着速度実験を行った結果をFig. 10aに示す。*PC* 12.5と*PC* 25の間にはウラン吸着速度の違いがほとんど認められないが，*PC* 37.5以上ではPVA含有率の増加に伴い吸着速度が明らかに低下している。前述したように，FTAの場合には乾燥による細孔収縮の影響は考えられない。また，これらのFTAの形状を比較したところ，*PC* 37.5まではほとんどがフロック状であるのに対し，*PC* 50以上では粒状のものが多く存在していた。これらのことから，PVAを過剰に添加した場合にはPVAにより架橋されたHTAをさらにPVAゲルが取り囲み，高密度化したPVAゲルの網目構造がウラニルイオンの拡散抵抗を増大させていると考えられる。さらに，HTAと*PC* 25のウラン吸着速度を比較したところ (Fig. 10b)，*PC* 25は未乾燥HTA (*MC* 473) には劣るが乾燥したいずれのHTAよりも吸着速度の点で優れていることが明らかとなった。

Fig. 2に示したように，含水率50%以上のHTAは含水率が時間の経過と共に大きく変化する，いわば不安定な吸着剤であり，これらのHTAを含水率を保ちながら実際に吸着剤として使用することは非常に困難であると考えられる。この点を考慮した場合，FTA (*PC* 25) はウラン平衡吸着量の点においても*MC* 23および*MC* 6.5より優れており (Fig. 9)，本固定化方法が無機系吸着剤の成形において非常に有効な方法であることは明らかである。

結　　言

無機系吸着剤の調製条件，特に乾燥条件が重金属イオン吸着能力に与える影響を明らかにするために，乾燥条件 (含水率) の異なる含水チタン酸のウラン吸着能力を平衡吸着量および吸着速度の2点から実験により詳細に検討した。さらに，未乾燥の含水チタン酸をPVAによりフロック状に固定化する方法を開発し，この固定化方法がウラン吸着能力に与える影響について前述した2点から検討した結果，以下のことが明らかとなった。

① 含水チタン酸のウラン平衡吸着量は乾燥の初期段階ではほとんど影響を受けないが，含水率約60%を境に急激に減少し，最も乾燥の進んだ*MC* 6.5では未乾燥含水チタン酸の約40%にまで減少した。

② 含水チタン酸のウラン吸着速度に与える乾燥の影響は顕著であり，平衡吸着量では変化が認められなかった*MC* 117においても吸着速度が著しく低下した。

③ 新しく開発したFTA (PVA含有率25%) のウラン平衡吸着量は含水率6.5%の含水チタン酸の約2倍であった。

④ PVAによる固定化は含水チタン酸のウラン吸着速度に悪影響を与えたが，FTA (PVA含有率25%) はいずれの乾燥チタン酸と比較してもウラン吸着速度の点で優れていた。

文　　献

浅岡佐知夫 (1986). 担体の細孔構造の精密設計. 触媒, **28**, 256-261.

Baes C.F., Jr. and Mesmer R.E. (1976). *The hydrolysis of cations*. 489 p. A Wiley-Interscience Publication, New York.

Chanda M. and Garry L. Rempel (1993). Poly (4-vinylpyridine) gel coated on silica. High capacity and fast kinetics in uranyl sulfate recovery. *Ind. Eng. Chem. Res*, **32**, 726-732.

藤木良規 (1988). 無機イオン交換繊維. 繊維と工業, **44**, 253-259.

Lemire R.J. and Tremaine P.R. (1980). Uranium and plutonium equilibria in aqueous solutions to

200°C. *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 361-370.
尾形 昇 (1984). 海水中のウラン採取研究の動向. 日本海水学会誌. **38**, 14-27.
菅坡和彦・加藤俊作 (1982). 海水ウラン採取用吸着剤の展望. 日本海水学会誌. **35**, 317-325.