



Title	海水中のウランの回収に関する基礎的研究
Author(s)	関, 秀司; SEKI, Hideshi; 櫻木, 勇 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 33(3), 166-171
Issue Date	1982-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23797
Type	departmental bulletin paper
File Information	33(3)_P166-171.pdf



海水中のウランの回収に関する基礎的研究

関 秀司*・樫木 勇*・酒井 信*・鈴木 翼*

A Preliminary Study for Recovery of Uranium from Dilute Solution by Adsorption

Hideshi SEKI, Isamu KASHIKI, Makoto SAKAI
and Akira SUZUKI

Abstract

A preliminary study for the recovery of heavy metals from dilute solution by means of adsorption was carried out. $UO_2(NO_3)_2$ and $AlPO_4$ were used as the adsorbate and the adsorbent, respectively. Experimental conditions such as adsorption time and particle size of the adsorbent were examined. It was found that $AlPO_4$ is a good adsorbent for the recovery of trace uranium, and the adsorption of uranyl cation onto $AlPO_4$ can substantially be regarded as an irreversible process.

緒 言

非常に希薄な状態で水中に溶存している重金属イオンの選択的回収は、資源の有効利用、汚染物質の除去と関連して重要な課題である。これらの課題のうちで、海水中からのウランの回収については比較的よく研究が行われており、二酸化チタンを吸着剤とする吸着回収が有望であると報告されている^{1,2)}。しかし、実用的観点からは、吸着性能、機械的強度、コストなどの吸着剤に関する種々の問題が残されている。さらにこれらの研究のうち吸着機構に関する研究は極めて少ない。

著者らは、コスト面で非常に安価で、かつ、プロトンが電位決定イオン³⁾でないために、pHによる界面電位変化が少ないリン酸アルミニウムを吸着剤とするウラニルイオンの吸着回収を試みた。

本報では、まず、吸着操作におけるいくつかの基本的変数に関する予備的研究を行ない、リン酸アルミニウムへのウラニルイオンの吸着機構に関して若干の検討を行った。

実 験 方 法

試薬・装置

ウラニル標準溶液；和光純薬，特級試薬硝酸ウラニルをそのまま用いて，再蒸留水に溶かし 0.01M とした。アルセナゾ III 溶液；ドータイト・アルセナゾ III 1.0 g を再蒸留水に溶かし 1000 ml とした。0.1N 塩酸溶液；和光純薬特級塩酸 (1.0N) を再蒸留水で 10 倍に薄めて得た。

吸着剤；和光純薬 $AlPO_4$ を，①；市販のままのもの，②；再蒸留水で 3 回洗浄し，吸引ろ過した後乾燥しふるいで 65~35 Mesh に分級したもの，③；②と同様の処理をした後，100 Mesh 以下に分

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

級したもの、④；②と同様の処理をした後、ボール・ミルで 24 hr 粉碎したもの、⑤；市販の AlPO_4 を、 $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ で洗浄後、乾燥し、ボール・ミルで 24 hr 粉碎したもの——以上の 5 種類を用いた。以下では、これらを各々、AP-0、AP-1、AP-2、AP-3、AP-4 とする。

ウランの定量は、アルセナゾ III を用いる比色分析法で行った⁴⁾。固液分離には、遠心分離機 (6000 rpm) または、ミリポアフィルター (孔径 $0.025 \mu\text{m}$) による圧ろ過装置を使用した。また、吸着実験は 30°C の恒温槽中で行った。

実験手順

AlPO_4 の所定濃度の懸濁液に、所定量の硝酸ウラニル標準液を加え、一定時間、吸着反応を行った後、固液分離し、上澄液中のウラニルイオンの濃度を定量することによって、 AlPO_4 へのウラニルイオンの吸着量を求めた。吸着剤懸濁液は、固液界面の接触条件を一定にするために、吸着剤を水中に投入後、一定時間 (90 秒) 煮沸して調製した。また、試料液の攪拌は、マグネチックスターラーで行った。

結果と考察

接触時間

まず、吸着平衡に要する吸着剤と吸着質の接触時間、 t について検討した結果、Fig. 1 を得た。この結果は、吸着剤として AP-3 を用い、吸着操作後、遠心分離 (6000 rpm) を 15 分間行うことによって固液分離して得た。また、試料液量、 V を 0.5l とし、その液中でのウラニルイオンの全濃度、 C_U^T すなわち、固相または液相を問わず、系中に存在するウラニルイオンの全量 (mol) を試料液体積 (l) で除した濃度を 10^{-4}M とした。Fig. 1 から、吸着量、 W は t の増加とともに急速に増大し、約 25 分ぐらいで、ほぼ、吸着平衡に達することがわかる。

固液分離時間

吸着操作において、固液分離が完全に行われないと、上澄液中のウラニルイオンと共に AlPO_4 微粒子に吸着したウラニルイオンまで定量されてしまうので、固液分離は完全に行われなければならない。Fig. 2 では、AP-3 に対するウラニルイオンの吸着量、 W と遠心分離時間、 T との関係を示した。ここで、先の実験から、接触時間は 25 分とした。Fig. 2 の結果から、固液分離に必要な遠心分離時間は 15 分とした。

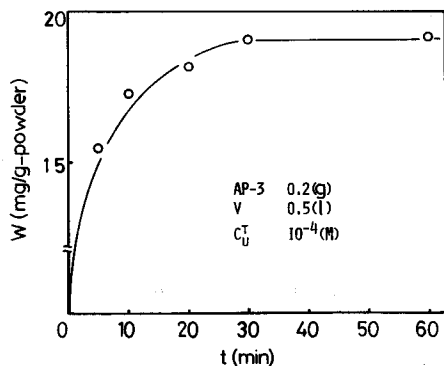


Fig. 1. Effect of contact time, t , on the adsorption amount, W .

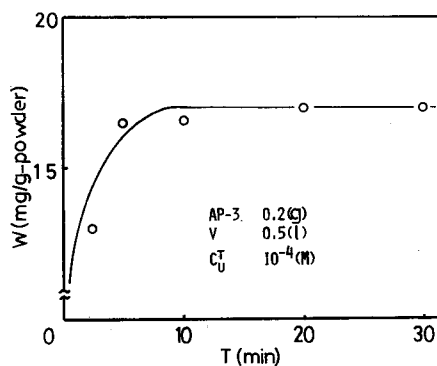


Fig. 2. Effect of centrifuging time, T , on the adsorption amount, W .

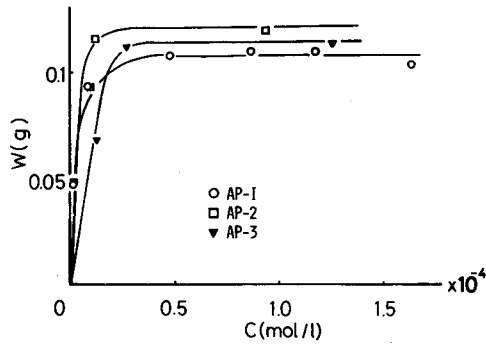


Fig. 3. Dependence of adsorption amount upon the particle size of the adsorbent.

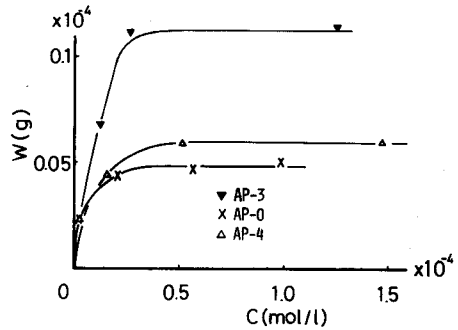


Fig. 4. Dependence of adsorption amount upon the surface condition of the adsorbent.

吸着剤粒度の影響

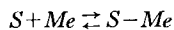
さらに、 AlPO_4 を吸着剤とするウランの回収のための予備的実験として、吸着剤濃度がウラニルイオンの吸着量に及ぼす影響を検討した。上記の結果より、接触時間を25分間、固液分離時間を15分間とし、前処理（市販のものを水洗）などは同じで、粒度だけが異なる各 AlPO_4 吸着剤について、平衡吸着濃度、 C と吸着量、 W の関係を求め、Fig. 3 を得た。この図の結果は、吸着剤の粒度が小さくなるに従って、吸着量が増大する傾向にあるが、その差は小さいことを示している。これは、吸着剤の粒度の差異が真の固体粒子の大小に起因するのではなく、十分に小さな一次粒子の付着による集合体としての二次粒子の形成とその集合度合の違いに起因すると推定される。すなわち、一次粒子が十分に小さいならば、粉碎によるこの集合度合の減少は、十分に小さなウラニルイオンの吸着に対して、余り大きな影響を与えないと考えられる。

吸着剤の表面状態の影響

次に、吸着剤の表面状態がウラニルイオンの吸着に及ぼす影響を知るために、以下の実験を行った。吸着剤として、AP-0、AP-3、AP-4 の3種類を用いて吸着実験を行い、Fig. 4 を得た。実験条件は、前項の場合と同様に行った。この図から、ウラニルイオンの AlPO_4 への吸着は、吸着剤の前処理に大きく依存することがわかる。市販の AlPO_4 を再蒸留水で洗浄した AP-3 では、全く前処理を行わなかった AP-0 に比べ、飽和吸着量が、ほぼ2倍近く増加する。これは、①ウラニルイオンの AlPO_4 への吸着が、吸着剤表面に存在するアルミニウム部分と、リン酸根部分のうち、後者を吸着座席として行われること、② AP-0、または AP-4 の表面では、 AlPO_4 の正負の電位決定イオン、すなわち、 Al^{3+} および PO_4^{3-} のうち Al^{3+} が相対的に過剰になっていること、③したがって、AP-0 または AP-4 では、ウラニルイオンの吸着座席の一部が、 Al^{3+} によって占拠されていること——によると推定される。このことについては、さらに検討する予定である。

吸着機構についての考察

以下では、Fig. 3 および Fig. 4 で得た吸着等温線の Langmuir の吸着式への適用と、それによる吸着機構の若干の考察を試みる。Langmuir の吸着は、吸着式を一種の化学反応、



と考え、その化学平衡を考えることにより導かれる。上式で、 S は吸着座席、 Me は被吸着金属イオ

ン, $S-Me$ は吸着座席に“結合”した金属イオンを意味する。吸着剤表面に一定の座席数, N_s^T が存在し, その座席は均一で, 吸着質が座席, S と 1 対 1 で“結合”し, さらに吸着した吸着質間の相互作用がないものと仮定すると, 上記の吸着反応の平衡状態について

$$K_a = \frac{N_s^T \cdot \theta}{N_s^T (1-\theta) \cdot C} = \frac{\theta}{(1-\theta) \cdot C} \quad (1)$$

が成立する⁵⁾。ここで, θ および C は, 各々, 吸着平衡状態における全座席数に対する吸着質によって占められた座席の割合 (被覆率) および吸着質の平衡濃度で, K_a は吸着平衡定数である。式 (1) を変形して

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_a} \quad (2)$$

を得る。Fig. 3 および Fig. 4 の結果に対して, 式 (2) による Langmuir プロットを行うと, Fig. 5 を得る。ここで被覆率, θ は, AP-0, AP-1, AP-2, AP-3 および AP-4 の各吸着剤について, ウラニルイオンの飽和吸着量を Fig. 3 および Fig. 4 の結果から, 各々, 50 mg, 122 mg, 110 mg, 124 mg, 62 mg であるとして計算した。Fig. 5 から, 各吸着剤は, Langmuir の式 (2) によく従うことがわかる。これは, $AlPO_4$ に対するウラニルイオンの吸着が, Langmuir の式の導出の基礎となっている上記の 4 つの仮定を満足して起っていることを示唆している。さらに, Fig. 5 は各吸着剤に対する Langmuir プロットが, 粒度または表面状態の違いにかかわらず, 同一直線

$$\frac{C}{\theta} = C + 1.5 \times 10^{-6} \quad (3)$$

で表わされ, したがって, 各吸着剤について, 吸着平衡定数, K_a が同一値, $6.7 \times 10^5 (M^{-1})$ になることを示している。これは, 吸着座席の同一性と吸着した吸着質間の相互作用がないことを示しており, したがって, 上述の推論の正当性を証明している。

すなわち, AP-3 の全座席数, $N_s^T = 122 \times 10^{-3} / 238 = 5.13 \times 10^{-4} (mol/g)$ のうち, AP-0 または AP-4 のようにその一部が種々の割合でウラニルイオンの吸着操作以前に, 他の吸着質によって占拠された場合でも, 残された座席に対するウラニルイオンの“結合”の強さは変化しないことを示している。

式 (3) において, K_a は非常に大きく, したがって, 定数項は非常に小さい。これを無視すると

$$\frac{C}{\theta} = C, \quad \text{すなわち, } C(1-\theta) = 0 \quad (4)$$

となる。この式は, $\theta \neq 1$ (すなわち, $\theta < 1$) のとき, $C=0, C \neq 0$ (すなわち, $C > 0$) のとき $\theta=1$ を意味する。したがって, $AlPO_4$ に対するウラニルイオンの吸着は, 不可逆吸着に近いことを示している。そこで, 以上の考察に基づき, Table 1 のように不可逆吸着モデルを考え, Fig. 3 および Fig. 4 の結果に, このモデルを適用して, Fig. 6 を得た。ここで,

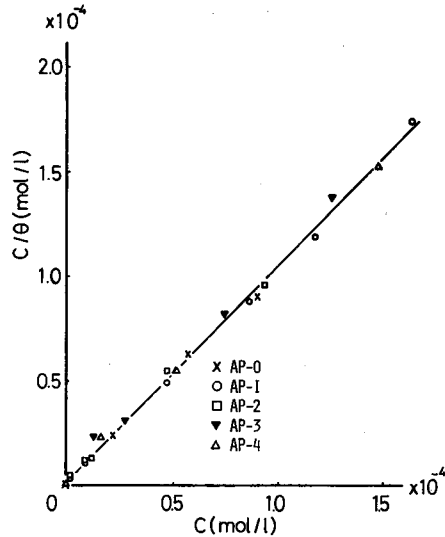


Fig. 5. Langmuir isotherm for the adsorption of UO_2^{2+} onto $AlPO_4$.

Table 1. Irreversible adsorption model

1) in the case of $V \leq N/C_u^T$ $P = 1$
2) in the case of $V > N/C_u^T$ $PV = N/C_u^T = \text{const}$

P ; fractional adsorption
 V ; volume of sample
 C_u^T ; concentration of adsorbate
 N ; number of adsorption sites

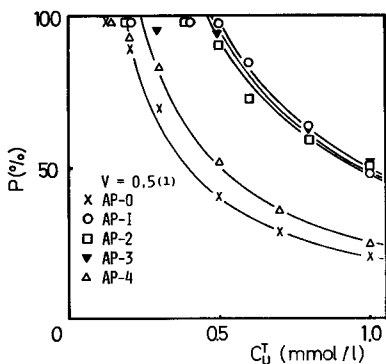


Fig. 6. Plots for fractional adsorption, p , vs. total concentration of UO_2^{+2} , C_u^T .

P は試料液中に初めに存在したウラニルイオンのうち、吸着された割合、 $P=1-C/C_u^T$ 、である。Table 1 に示した不可逆吸着モデルは、吸着剤の座席が空いている限り ($\theta < 1$)、液中の吸着質をすべて吸着する ($C=0$) こと、および、座席が完全に満された後 ($\theta=1$)、 P と C_u^T は $P \cdot C_u^T = N_s^T/V (= \text{const.})$ の双曲線の関係に従うことを意味する。

Fig. 6 の実線は、各々の吸着剤に対するこの不可逆吸着モデルに基づいて計算された理論線である。Fig. 6 の結果は、 AlPO_4 へのウラニルイオンの吸着に対する、上記不可逆吸着モデルでの近似が良くあてはまることを示している。なお、Fig. 6 の各曲線と、 $P=1$ の直線の交点の横軸座標から、各吸着剤の全座席数、 N_s^T 、が求められる。したがって、このプロットは、吸着剤の性能を評価する上で重要であると考えられる。

緒言で述べたように、海水中のウランの回収について、これまで広く研究が行われ、無機系吸着剤としては二酸化チタンが最高であることが、尾方らによって報告されている^{2,6)}。尾方らの報告によれば、 TiO_2 へのウラニルイオンの飽和吸着量は、 $750 \mu\text{g/g-adsorbent}$ となっているが、本報での AP-2 では、飽和吸着量が、 $122 \text{ mg/g-adsorbent}$ となり、これは、 TiO_2 の場合の約 163 倍に相当する。したがって、 AlPO_4 がウランの回収にとって優れた吸着剤であることがわかる。実際の、例えば、海水中からのウランの回収の場合、共存イオンの存在、ウラン濃度が 3.3 ppb と本報での実験条件よりかなり希薄であることなど、解決されねばならない問題が多く残されている。したがって、実用的観点からは、未だ、多くの研究課題が残されており、これについては今後さらに検討する予定である。なお、式(3)を用いると、海水中のウラニルイオンの濃度、 $3.3 \text{ ppb} = 1.39 \times 10^{-8} \text{ M}$ を吸着平衡濃度として、この点における AP-2 へのウランの吸着量および被覆率が、各々、 $W=1.12 \text{ mg/g-adsorbent}$ 、および $\theta=0.009$ と求められる。

結 論

AlPO_4 を吸着剤として、ウランを吸着回収する研究を行っている。本報では、吸着平衡の達成に要する実験条件、 AlPO_4 の粒度、前処理の違いが吸着性能に及ぼす影響など、基礎的実験を行い、その結果を吸着機構の面から若干の検討を加えた。その結果、要約、次のことがわかった。

- 1) AlPO_4 に対するウラニルイオンの吸着反応は、比較的速く進行し、約 25 分で吸着平衡に達する。
- 2) 吸着量に対する吸着剤の粒度の影響は本報の範囲で小さく、ほぼ無視できる。
- 3) 前処理条件とそれによる吸着剤の表面状態の違いは、吸着量に大きな影響を与える。
- 4) 前処理条件、粒度の違いにかかわらず、 AlPO_4 へのウラニルイオンの吸着は、Langmuir の吸着式に従う。

関ら： 海水中のウランの回収

5) さらに、上記の各種 AlPO_4 吸着剤は、飽和吸着量が、各々、異なるにもかかわらず、ウラニルイオンの吸着に対して、同一の吸着平衡定数、 $K_a=6.7 \times 10^{-5}$ (l/mol) をもつ。

6) 上記の平衡定数は、非常に大きく、Langmuir の吸着式 (式(2)) で、 $1/K_a$ の項を無視すると、不可逆吸着モデルが導かれ、 AlPO_4 へのウラニルイオンの吸着は、このモデルで近似できる。

文 献

- 1) Ogata, N., (1982): Adsorption rate of uranium in seawater on granulated hydrous titanium oxide and its application for the plant design. *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **35**, 266-273.
- 2) 尾方 昇 (1977). 海水からウランを採る (II). 海水学会誌, **31**, 3.
- 3) Duncan, J.S. (1970). Introduction to Colloid and Surface Chemistry. chapter 7, 8. Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London.
- 4) 神森大彦・田口 勇・吉川建二 (1965). アルセナゾ III による鉄鋼中のウランの定量. 分析化学, 111-115.
- 5) 慶伊富長 (1965). 吸着. 第3章, 共立出版社, 東京.
- 6) 尾方 昇・垣花秀武 (1969). 海水中からのウランの採取. 原子力誌, **11**, 82.