

UDC 551.464.679.09  
661.879.1.081.3

## 海水の微量成分とくにウランの分離について

On the Separation of Trace Elements, particularly Uranium, from Sea Water

山 辺 武 郎\*・高 井 信 治\*

Takeo YAMABE and Nobuharu TAKAI

海水成分の総合利用の観点からその微量成分を取り上げ、とくにウランの分離について述べた。海水の微量成分の分離法として沈殿吸着法と起泡分離法について一般的に解説し、ウランの分離についての現状について述べた。最後にウランの製錬について簡単に述べ、海水からのウランの分離との関連から種々の問題点を指摘した。

## 1. は し が き

最近海洋開発の重要性が話題となっているが、それと関連のある海水成分の総合利用についても多大の関心が持たれている。海水からの製塩についてはすでにわが国でイオン交換膜法による海水濃縮の技術が確立し、輸入塩にはまだ大刀討ちできないにしても従来のわが国の塩田法に代るべき方法として着々その地歩を固めている。また世界的な問題として海水淡水化はその実現が現実のものとなり、元来水に恵まれているとされていたわが国においても、すでに実用プラントが運転されており、将来予想される水不足と相まってその重要性はさらに増大するであろう。その他海水成分の利用としてはマグネシウム、臭素が採取されているが、微量成分についてはまだ今後の問題である。今回は微量成分とくにその中でも有望と思われるウランの分離を中心として解説する。

2. 海水の微量成分<sup>1)</sup>

## (1) 海水の主成分

海水の主成分は陽イオンとしてナトリウムイオン (Na<sup>+</sup>)、マグネシウムイオン (Mg<sup>2+</sup>)、カルシウムイオン (Ca<sup>2+</sup>)、カリウムイオン (K<sup>+</sup>) であり、陰イオンとして塩素イオン (Cl<sup>-</sup>)、硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、炭酸水素イオン (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) である。海水の濃度は約3%前後で、場所によりその濃淡はあるにしても、主成分間の割合は

表1 海水の主成分の組成<sup>2)</sup>

| 陽イオン             | 濃 度     |        | 陰イオン                           | 濃 度     |        |
|------------------|---------|--------|--------------------------------|---------|--------|
|                  | g/kg    | eq/kg  |                                | g/kg    | eq/kg  |
| Na <sup>+</sup>  | 10.5561 | 0.4590 | Cl <sup>-</sup>                | 18.9799 | 0.5353 |
| Mg <sup>2+</sup> | 1.2720  | 0.1046 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | 2.6486  | 0.0551 |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.4001  | 0.0200 | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.1397  | 0.0023 |
| K <sup>+</sup>   | 0.3800  | 0.0097 | Br <sup>-</sup>                | 0.0646  | 0.0008 |
| Sr <sup>2+</sup> | 0.0133  | 0.0003 | F <sup>-</sup>                 | 0.0013  | 0.0001 |
|                  |         |        | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 0.0260  | 分離せず   |
| 計                | 12.6215 | 0.5936 | 計                              | 21.8601 | 0.5936 |

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

一定のものと言われている。

表1はこれらの主成分の他にやや多量に存在する成分すなわち陽イオンとしてストロンチウムイオン (Sr<sup>2+</sup>)、陰イオンとして臭素イオン (Br<sup>-</sup>)、フッ素イオン (F<sup>-</sup>) およびホウ酸 (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) を加え、その濃度を g/kg と eq/kg (eq は当量) で示したものである<sup>2)</sup>。eq/kg は陽イオンと陰イオンとの合計が等しい。またホウ素 (B) は陰イオンに解離していない。

## (2) 海水の微量成分

海水の成分で主成分以外のもの、あるいは表1の成分以外のものを微量成分 (trace elements) という。

海水の微量成分を含め海水中の元素の存在量を図1に示した<sup>3)</sup>。図は元素の周期表の元素記号の下にその元素の海水中の濃度を mg/l で示したものである。図でたとえばウラン (U) のように mg/t 以上の存在を示すものは0.003のような表現方法を用い、それ以下のものは金 (Au) のように  $4 \times 10^{-6}$  という表現方法を用いた。

海水の微量成分の存在量の報告は変動が多い、この理由は第1は実際に存在量が場所によって変動することであり、第2は微量元素の分析法が困難でありそのために結果がばらつくことである。最近では特殊の場合を除き存在量にはあまり大きな変動が無いという見方が有力である。

表2は、各元素の海水中の溶存状態を示したものである。これによるとウランは [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> のような錯陰イオンと考えられており、また前に述べたようにBはH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>として存在しイオンには解離していない。しかし(?)がついているのが多いようになお不明のものが多い<sup>4)</sup>。

ウランの存在量は3 mg/tと推定されている<sup>5)</sup>。ところで海の深さの平均は3,795m、したがって全容積は $1.37 \times 10^8$  m<sup>3</sup>、比重を1.026として $1.41 \times 10^{18}$  tとなる<sup>2)</sup>。したがってウランの総量は $4.2 \times 10^9$  (42億) tになる。一方ウランの需要は2000年までに、150万t以上と考えられるが、これに対し地上ウラン資源は製錬不能の貧鉱を除いて100万t程度と考えられる。製錬技術の進歩とともに製錬可能の貧鉱もお増加すると思うが、ある

|     |                            |                             |                              |                              |                              |                              |               |                              |                              |                              |                            |                              |                              |                              |                              |                              |                              |                              |                              |
|-----|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|     | I A                        | II A                        |                              |                              |                              |                              |               |                              |                              |                              |                            |                              |                              | III B                        | IV B                         | V B                          | VI B                         | VII B                        | O                            |
| 1   | 1H<br>108,000              |                             |                              |                              |                              |                              |               |                              |                              |                              |                            |                              |                              |                              |                              |                              |                              |                              | 2He<br>6.9×10 <sup>-6</sup>  |
| 2   | 3Li<br>0.17                | 4Be<br>6×10 <sup>-7</sup>   |                              |                              |                              |                              |               |                              |                              |                              |                            |                              |                              | 5B<br>4.6                    | 6C<br>2.8                    | 7N<br>0.5                    | 8O<br>857,000                | 9F<br>1.3                    | 10Ne<br>1.4×10 <sup>-4</sup> |
| 3   | 11Na<br>10,500             | 12Mg<br>1,350               |                              |                              |                              |                              |               |                              |                              |                              |                            |                              |                              | 13Al<br>0.01                 | 14Si<br>3.0                  | 15P<br>0.07                  | 16S<br>885                   | 17Cl<br>19,000               | 18Ar<br>0.6                  |
|     |                            |                             | III A                        | IV A                         | V A                          | VI A                         | VII A         | VIII A                       |                              |                              |                            | I B                          | II B                         |                              |                              |                              |                              |                              |                              |
| 4   | 19K<br>380                 | 20Ca<br>400                 | 21Sc<br>4×10 <sup>-5</sup>   | 22Ti<br>0.001                | 23V<br>0.002                 | 24Cr<br>5×10 <sup>-5</sup>   | 25Mn<br>0.002 | 26Fe<br>0.01                 | 27Co<br>1×10 <sup>-4</sup>   | 28Ni<br>0.002                | 29Cu<br>0.003              | 30Zn<br>0.01                 | 31Ga<br>3×10 <sup>-5</sup>   | 32Ge<br>6×10 <sup>-5</sup>   | 33As<br>0.003                | 34Se<br>4×10 <sup>-3</sup>   | 35Br<br>65                   | 36Kr<br>0.0025               |                              |
| 5   | 37Rb<br>0.12               | 38Sr<br>8.0                 | 39Y<br>3×10 <sup>-4</sup>    | 40Zr<br>2.2×10 <sup>-5</sup> | 41Nb<br>1×10 <sup>-5</sup>   | 42Mo<br>0.01                 | 43Tc<br>—     | 44Ru<br>—                    | 45Rh<br>—                    | 46Pd<br>—                    | 47Ag<br>4×10 <sup>-5</sup> | 48Cd<br>1.1×10 <sup>-4</sup> | 49In<br>(0.02)               | 50Sn<br>8×10 <sup>-4</sup>   | 51Sb<br>5×10 <sup>-4</sup>   | 52Te<br>—                    | 53I<br>0.06                  | 54Xe<br>5.2×10 <sup>-5</sup> |                              |
| 6   | 55Cs<br>5×10 <sup>-4</sup> | 56Ba<br>0.03                | La~Lu<br>(1)                 | 72Hf<br><8×10 <sup>-6</sup>  | 73Ta<br>2.5×10 <sup>-4</sup> | 74W<br>1×10 <sup>-4</sup>    | 75Re<br>—     | 76Os<br>—                    | 77Ir<br>—                    | 78Pt<br>—                    | 79Au<br>4×10 <sup>-5</sup> | 80Hg<br>3×10 <sup>-5</sup>   | 81Tl<br><1×10 <sup>-5</sup>  | 82Pb<br>3×10 <sup>-5</sup>   | 83Bi<br>1.5×10 <sup>-5</sup> | 84Po<br>—                    | 85At<br>—                    | 86Rn<br>6×10 <sup>-16</sup>  |                              |
| 7   | 87Fr<br>—                  | 88Ra<br>1×10 <sup>-10</sup> | Ac~Lr<br>(2)                 |                              |                              |                              |               |                              |                              |                              |                            |                              |                              |                              |                              |                              |                              |                              |                              |
| (1) | ランタニド                      |                             | 57La<br>1.2×10 <sup>-5</sup> | 58Ce<br>5.2×10 <sup>-5</sup> | 59Pr<br>2.6×10 <sup>-6</sup> | 60Nd<br>9.2×10 <sup>-6</sup> | 61Pm<br>—     | 62Sm<br>1.7×10 <sup>-6</sup> | 63Eu<br>4.6×10 <sup>-7</sup> | 64Gd<br>2.4×10 <sup>-6</sup> | 65Tb<br>—                  | 66Dy<br>2.9×10 <sup>-5</sup> | 67Ho<br>8.8×10 <sup>-7</sup> | 68Er<br>2.4×10 <sup>-6</sup> | 69Tm<br>5.2×10 <sup>-7</sup> | 70Yb<br>2.0×10 <sup>-6</sup> | 71Lu<br>4.8×10 <sup>-7</sup> |                              |                              |
| (2) | アクチニド                      |                             | 89Ac<br>—                    | 90Th<br>5×10 <sup>-5</sup>   | 91Pa<br>2×10 <sup>-3</sup>   | 92U<br>0.003                 | 93Np<br>—     | 94Pu<br>—                    | 95Am<br>—                    | 96Cm<br>—                    | 97Bk<br>—                  | 98Cf<br>—                    | 99Es<br>—                    | 100Fm<br>—                   | 101Md<br>—                   | 102No<br>—                   | 103Lr<br>—                   |                              |                              |

\* 海水中の濃度 mg/l

図1 海水中の元素量\*\*)

表2 海水中の元素の溶存状態<sup>4)</sup>

| 元 素   | 溶存状態  | 元 素   | 溶存状態  | 元 素   | 溶存状態  | 元 素   | 溶存状態   |
|-------|---|-------|---|-------|---|-------|--|
| 1 H   | H <sub>2</sub> O など   | 16 S  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                   | 30 Zn | Zn <sup>2+</sup>                                  | 55 Cs | Cs <sup>+</sup>  |
| 3 Li  | Li <sup>+</sup>   | 17 Cl | Cl <sup>-</sup> など                              | 32 Ge | Ge(OH) <sub>4</sub>                               | 56 Ba | Ba <sup>2+</sup>   |
| 5 B   | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  | 19 K  | K <sup>+</sup>                                  | 33 As | HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                   | 57 La | La <sup>3+</sup>   |
| 6 C   | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> など  | 20 Ca | Ca <sup>2+</sup>                                | 34 Se | SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                    | 58 Ce | Ce <sup>3+</sup> (?)   |
| 7 N   | N <sub>2</sub> *(g) など  | 22 Ti | H <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> (?)             | 35 Br | Br <sup>-</sup>                                   | 74 W  | WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  |
| 8 O   | O <sub>2</sub> *(g)<br>H <sub>2</sub> O<br>SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> など | 23 V  | VO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> | 37 Rb | Rb <sup>+</sup>                                   | 79 Au | AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> } (?) |
|       |   | 14 Cr | CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (?)              | 38 Sr | Sr <sup>2+</sup>                                  | 80 Hg | HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  |
| 9 F   | F <sup>-</sup><br>MgF <sup>+</sup>  | 25 Mn | Mn <sup>2+</sup><br>MnO(OH) } (?)               | 42 Mo | MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                    | 91 Tl | Tl <sup>+</sup>  |
|       |   | 26 Fe | Fe(OH) <sub>3</sub> (?)                         | 47 Ag | AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                   | 82 Pb | Pb <sup>2+</sup><br>PbOH <sup>+</sup><br>PbCl <sup>+</sup>             |
| 11 Na | Na <sup>+</sup>   | 27 Co | Co <sup>2+</sup>                                | 48 Cd | Cd <sup>2+</sup><br>CdCl <sub>2</sub> } (?)       |       |  |
| 12 Mg | Mg <sup>2+</sup> など   | 28 Ni | Ni <sup>2+</sup>                                | 51 Sb | Sb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup> (?)              | 92 U  | UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>          |
| 13 Al | Al(OH) <sub>3</sub> (?)   | 29 Cu | {Cu <sup>2+</sup><br>CuOH <sup>+</sup> }        | 53 I  | {I <sup>-</sup><br>IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> } |       |  |

\* (g) はガス

時期に海水からのウランの採取が量的に必要なとなるとも、コスト的にも可能になると考えられる。

### 3. 種々の分離法<sup>6)</sup>

海水の微量成分の分離に関して重要な点は海水それ自身は塩分3%に達し濃厚溶液に属するが、微量成分それ自身は極めて希薄溶液という点である。このような分離

は一般にその成分に対し相当大きな選択性を持つ方法を利用せねばならない。以下海水中のウランの分離を中心として種々の分離法について解説する<sup>7)8)</sup>。

#### (1) イオン交換法

イオン交換法では、このような選択性はキレート樹脂(chelate resin)によって与えることができる。水銀、銀などに選択性のある樹脂としては、3-オキシフェニルチ

オ尿素-フェノール樹脂<sup>9)</sup>, あるいは *m* (または *p*)-フェニレンジチオ尿素-レゾルシン樹脂<sup>10)</sup> などが見いだされている。ウランに選択性のある樹脂としてはレゾルシンアルソン酸-ホルムアルデヒド樹脂が提出されている<sup>7)</sup>。レゾルシンアルソン酸は図2のような構造で、ウラニルイオン ( $UO_2^{2+}$ ) を図のように捕集する。ウランの捕集量は 1 mg/g (0.1%) で他の樹脂にくらべてはるかに大であった。

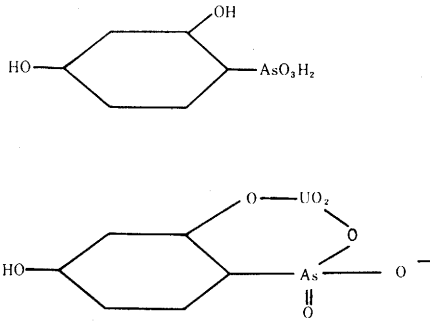


図2 レゾルシンアルソン酸とウラニル塩<sup>7)</sup>

(2) 溶媒抽出法

溶媒抽出法として海水からウランの抽出に用いられたものはリン酸ジブチルに対しケロシンなどを溶媒としたもので 20 l の海水から定量的に 60 μg の U を得た<sup>7)</sup>。

(3) 沈殿吸着法

沈殿吸着法は従来共同沈殿法あるいは共沈法といわれたものである。共沈(coprecipitation)は溶液に沈殿剤を加えたときに、沈殿に他の溶解度積に達しない希薄イオンが吸着される現象である。しかし実際には共沈法の他にあらかじめつくった沈殿を溶液に加えて吸着させる方法(吸着法)とか、沈殿剤によって目的成分の濃度が溶解度をこえて沈殿する方法(沈殿法)があり、これらが同時に生じる場合もある。したがって本説ではこれらの沈殿法、共沈法、吸着法を総括して沈殿吸着法と呼ぶこととした。

海水中の微量成分の捕集のため、海水に塩化第二鉄溶液を加え塩酸またはアンモニア水により pH を調節し、生じた水酸化第二鉄への各成分の吸着率すなわち共沈率を調べた結果を図3に示した。これによると海水中の微量成分は pH 7 付近でモリブデン (Mo) を除きいずれも高い共沈率を示した<sup>11)</sup>。

(4) 起泡分離法

溶液中に気泡を送りこむか発生させて液中に存在する物質を気泡に吸着または付着させて分離する方法を起泡分離法 (separation by foaming)<sup>12)</sup> といひ最近発展して来た方法である。この方法はイオン浮選 (ion flotation) と泡沫分離 (foam separation) に大別されるが、この両者は厳密には区別できない場合が多い。

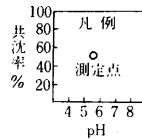
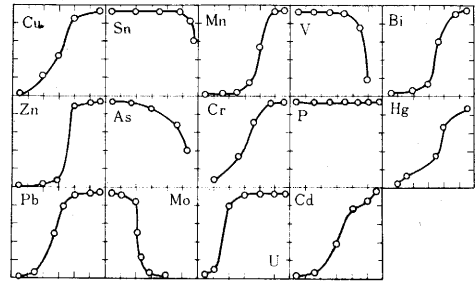


図3 pH 共沈率曲線<sup>11)</sup>

イオン浮選はイオンに捕集剤を加え不溶性の化合物として気泡に付着させて分離する方法<sup>13)~15)</sup>で、泡沫分離はそれ自身界面活性かまたはイオンに界面活性剤を加えて通気し泡沫をつくり分離する方法である<sup>16)</sup>。図4は泡沫分離の装置を示した。

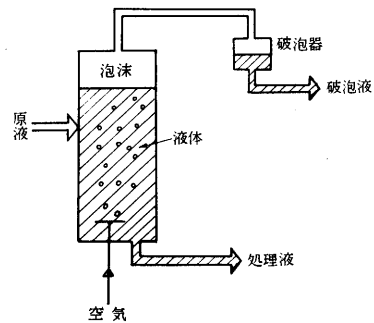


図4 泡沫分離装置<sup>16)</sup>

起泡分離法では気泡を中空のイオン交換体と考えることができる<sup>12)</sup>。したがって用いる界面活性剤が陰イオン活性剤のときは陽イオン交換体を用いるときと同様に陽イオンを浮上分離でき、逆に陽イオン活性剤のときは陰イオン交換体を用いるときと同様に陰イオンを浮上分離できる。陰イオン活性剤としてはオレイン酸ナトリウムなど普通の石ケンの成分を始めとしてアルキルスルホコハク酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウムなどの酸性硫酸エステルのアルカリ塩、酸性リン酸エステルなどが用いられ、陽イオン活性剤としては塩化ジドデシルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウムなどの第4アンモニウム塩、塩化ドデシルピリジニウム、ドデシルアミン塩酸塩などが用いられる<sup>12)15)</sup>。

イオン浮選による分離例として陽イオン活性剤の第4アンモニウム塩によるクロム酸イオン ( $CrO_4^{2-}$ ) および重クロム酸イオン ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) の浮選<sup>17)</sup>、銅などのシアン化カリウムの存在における浮選<sup>18)</sup>などが行なわれ、泡沫

分離による分離例としてアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムによる  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  の濃縮<sup>19)</sup>などが行なわれている。

#### (5) 分離法に対する考察

沈殿吸着法あるいは起泡分離法は海水のような濃厚溶液中の微量成分を分離濃縮する方法として、他の主成分の妨害を受けない点と、分離しようとする成分が微量である程有効である点などから最も有望な方法だと考えられている。

またこれらの方法は他の方法と結合して有利に行なうことができる。海水中の放射性核種の捕集に水酸化第二鉄を吸着した陽イオン交換樹脂<sup>20)</sup>および金属硫化物を吸着した陽および陰イオン交換樹脂<sup>21)</sup>を用いた例はイオン交換法と沈殿吸着法を併用した方法であり、また水酸化第二鉄に共沈させた放射性核種をイオン浮選により捕集する方法<sup>22)</sup>も提案されている。

### 4. 沈殿吸着法によるウランの分離

#### (1) 種々の吸着剤

ウランの分析の目的のため海水中のウランの水酸化第二鉄に対する吸着実験が試みられ、pH 5~6 で 100% 吸着されることを認めた<sup>23)</sup>。しかし別の実験ではウランはあまりよく捕集されないことが報告された<sup>24)</sup>。

海水からウランを工業的に分離する研究は先ずイギリスで行なわれた<sup>7)8)</sup>。塩基性炭酸亜鉛 ( $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$ )<sup>25)</sup>、チタン酸<sup>26)</sup>、ピロリン酸鉛、硫化鉛などをガラス綿の上で沈殿せしめ、ガラスカラムにつめ、海水を 2.5 cm/min の速さで流した。ついで沈殿は炭酸ナトリウム溶液などでウランを溶離した。しかしチタン酸以外のものは海水中にとけ去るか、あるいは溶離液に対し不安定であった。

日本専売公社は東京工大垣花教授と共同でこの方法の開発を行なった。共沈によく用いられるチタン酸、水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄を比較した結果、水酸化アルミニウムは共沈率が低く、水酸化第二鉄は炭酸イオンが共存しかつウランの希薄な天然海水では不利であった<sup>27)</sup>。ついで多くの無機吸着剤で飽和吸着量の大きいものとして硫化鉛 (U0.013%)、水酸化クロム (U0.007%) に対しチタン酸 (U0.02%) を得た<sup>28)29)</sup>。

活性炭を吸着剤あるいは担体に用いる報告はあったが詳細は不明であった<sup>8)</sup>。四国工業技術試験所では活性炭を担体として水酸化アルミニウムを吸着剤として高いウラン吸着量 (U 170 mg/1g 吸着剤) を得たと報告している。

#### (2) チタン酸

チタン酸について好結果を得たことは前節に述べたがイギリスの研究では四塩化チタンに水酸化ナトリウムあるいはアンモニア水を加えてチタン酸をつくり、担体と

してモスリンあるいはガラス綿を用いた。海水を流すと 20 日で飽和に達し吸着量は U270  $\mu\text{g}/1\text{g}$  吸着剤であった。溶離剤は炭酸アンモニウムが最も優れていた<sup>7)</sup>。日本専売公社は均一沈殿法と称し、室温で硫酸チタン濃度を小とし、アンモニア水の添加速度を小とし、十分に攪拌させて沈殿をつくり活性なチタン酸を得た。この沈殿による吸着量は U0.1% であった。また溶離液は炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムいずれも良結果を得た<sup>30)</sup>。

#### (3) リン酸塩

リン酸イオンを用いて海水中のウランあるいは  $UO_2^{2+}$  を沈殿吸着させる方法が検討された<sup>31)32)</sup>。筆者らは硝酸ウラニル (U 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) を加えた K, Na のみの人工海水にリン酸ナトリウム溶液 ( $NaH_2PO_4$  と  $Na_2HPO_4$  の混合溶液) を加えてウランをリン酸ウラニルとして沈殿させた。ついで Ca, Mg をも加えた人工海水で同様な実験を行なったが、Ca, Mg のリン酸塩沈殿に対する U の共沈は認められなかった。また両者共に吸着量は U 1  $\text{g}/\text{gP}_2\text{O}_5$  に達した。ついであらかじめつくったリン酸カルシウム結晶に対する吸着実験を行なったが、その吸着量は U 400  $\text{mg}/\text{gP}_2\text{O}_5$  であった。リン酸イオンはウラニルイオンに対し非常に難溶性の化合物をつくり、有力な沈殿剤あるいは吸着剤と考えられる。

### 5. 起泡分離法によるウランの分離

海水からイオン浮選法によりウランを分離する方法も有力な方法と考えられており<sup>8)</sup>、南アフリカの金鉱中のウランの回収にこの方法を用いた例も報告されている<sup>33)</sup>。

泡沫分離によるウランの分離例として、捕集剤として第 4 アンモニウム塩を用い、炭酸イオンの存在における U とバナジウム (V) の分離<sup>34)</sup>、塩酸の存在における U とトリウム (Th) の分離<sup>35)</sup>の報告がある。

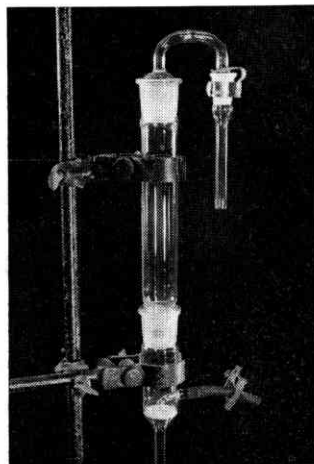


写真1

筆者らは、海水からのウランの分離に泡沫分離を用いた。写真1のような装置を用い、硝酸ウラニルを加えた人工海水に界面活性剤を加え通気して泡沫にウランを吸

表3 リン酸エステルを用いる海水中のウランの泡沫分離  
使用した人工海水 5 ml  
ウラン濃度  $U$   $1 \mu\text{g/ml}$  (ppm) (A)

| 活性剤濃度 | Uの泡沫相への吸着率(%) | U濃度       |            | 分配比(D)<br>$(D = \frac{B}{C} \times 10^4)$ | 濃縮比(E)<br>$(E = \frac{B}{A} \times 10^4)$ |
|-------|---------------|-----------|------------|---|---|
|       |               | 泡沫相(B)(%) | 液相(C)(ppm) |   |   |
| 20    | 40            | 2.00      | 0.60       | $3.3 \times 10^4$                         | $2.0 \times 10^4$                         |
| 40    | 60            | 1.50      | 0.40       | $4.0 \times 10^4$                         | $1.5 \times 10^4$                         |
| 60    | 76            | 1.30      | 0.24       | $5.4 \times 10^4$                         | $1.3 \times 10^4$                         |
| 80    | 84            | 1.05      | 0.16       | $6.5 \times 10^4$                         | $1.05 \times 10^4$                        |
| 100   | 90            | 0.95      | 0.10       | $9.5 \times 10^4$                         | $9.5 \times 10^3$                         |
| 200   | 90            | 0.95      | 0.10       | $4.5 \times 10^4$                         | $4.5 \times 10^3$                         |

着分離する方法である(図4参照)。ウランは海水の300倍( $1 \mu\text{g/ml}$ )を用い、人工海水は5 ml用いた。表3は界面活性剤にリン酸エステル(酸性リン酸エステルを含むので陰イオン活性剤と考えられる)を用いた例で、泡沫相には界面活性剤のみが移行したと仮定して濃度を求め、分配比(D)(泡沫相と液相の濃度比)あるいは濃縮比(E)(泡沫相と原液の濃度比)を求めた<sup>36)</sup>。濃縮比は活性剤20 ppmで2万倍、100 ppmで1万倍であった。泡沫相のU濃度は仮想濃度であるが1~2%に達し、ウランの吸着率は40~90%であった。Uは海水中で $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ になっているので、むしろ陽イオン活性剤に付着すべきであるが、陰イオン活性剤に付着されるのはリン酸が $\text{UO}_2^{2+}$ と強力に結合するためと考えられる。ついで陽イオン活性剤の第4アンモニウム塩、アミン塩酸塩などを用いた実験を行なったが、ウランの吸着率は最高40%程度にすぎなかった<sup>37)</sup>。

## 6. ウランの製錬と海水からウランの分離の問題点

### (1) ウランの製錬

ウランの製錬は粗製錬と精製錬とに分かれる。粗製錬は鉱石からエローケーキ〔主成分は重ウラン酸アンモニウム、 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ 〕を製造するまでの工程で、精製錬はエローケーキから金属ウランあるいは二酸化ウラン( $\text{UO}_2$ )などを製造する工程である。しかし今日広く行なわれている方法の1つにエローケーキをつくらない貫法がある。粗製錬で得た塩化ウラニル( $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ )<sup>38)39)</sup>あるいは硫酸ウラニル( $\text{UO}_2\text{SO}_4$ )<sup>40)</sup>からすぐ精製錬に進む方法である。

ウラン製錬のもう1つの問題は濃縮と転換である。濃縮は天然ウラン中に0.7%存在するウラン235の含有量を増加させる工程で、四フッ化ウラン( $\text{UF}_4$ )にフッ素( $\text{F}_2$ )などを通じてつくった六フッ化ウラン( $\text{UF}_6$ )をガス拡散法あるいは遠心分離法により通常数%程度に濃縮する。転換は濃縮した $\text{UF}_6$ を $\text{UO}_2$ などに転換する工程である<sup>39)-41)</sup>。

粗製錬はイオン交換法あるいは溶媒抽出法が用いられる。イオン交換法は鉱石を硫酸に溶解し、ついで強塩基性陰イオン交換樹脂に $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ として捕集し<sup>42)</sup>

<sup>43)</sup>、硝酸アンモニウムなどで溶離しエローケーキとする。溶媒抽出法は液状陽イオン交換体のリン酸ジ-2-エチルヘキシルあるいは液状陰イオン交換体の第3あるいは第2アミンに対し、ケロシンを溶媒として、イオン交換法と同様に行なう。

精製錬は普通は溶媒抽出法を用いる。エローケーキに硝酸を加え硝酸ウラニル( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ )としTBP(リン酸トリブチル)-ケロシンで抽出する。ついでウランは水で逆抽出、アンモニア水で沈殿させウラン酸アンモニウムとし、ばい焼して八三酸化ウラン( $\text{U}_3\text{O}_8$ )とし、水素で還元して $\text{UO}_2$ とする。 $\text{UO}_2$ はまたフッ化水素(HF)で $\text{UF}_4$ とし、Mgで還元してウラン金属とする。

### (2) ウランの製錬に対する海水からウランの分離の問題点

海水からウランの分離は粗製錬における鉱石(U0.1%程度)あるいは硫酸抽出液と同じものをつくるのが目的である。そして粗製錬の費用が1 kg Uに2万円以下ならば経済的に可能と考えられる。したがって沈殿剤あるいは捕集剤の費用すなわち沈殿剤の損失、捕集剤の回収などを考えた費用と大量の海水を取扱うための費用とが問題になる。イギリスでは大量の海水を動かすのに干満のある塩水湖をつくること、海峡などでの潮流の利用などを考慮している<sup>7)26)</sup>が、この点については相当大規模で、長時間の実験を行なわないと結論は出ないであろう。

しかしまたウラン1 tを採取するには海水4億 tを必要とし、海水からウランだけを採取することが果たして経済的に可能であるかどうかとも問題である。イオン交換膜製錬、水酸化マグネシウムあるいは臭素の製造、さらには海水淡水化において使用する大量の海水から副生物としてウランを回収する方が得策であるかも知れない。

海水からのウランの分離には、種々のアプローチがあり、どの方法が最適であるかはなお数多くの経験が必要であろう。

## 7. む す び

(1) 海水の微量成分について説明し、また種々の分離法とくにウランの分離法について解説した。

(2) 沈殿吸着法についてはチタン酸を用いる方法についてとくに詳しくのべ、活性炭を担体として用いる方法、リン酸塩を用いる方法にも言及した。

(3) 起泡分離法についてはとくに界面活性剤としてリン酸エステルを用いる泡沫分離について、詳しくのべた。

(4) これらの海水からのウランの分離とウランの製錬との関係は今後なお技術的に解明すべき点が多く、さらに数多くの経験を必要とする。

(1969年7月10日受理)

## 参 考 文 献

- 1) 杉二郎編：“海塩の化学” p. 30, 日本塩学会 (1961)
- 2) 山辺武郎：“解説無機工業化学” p. 148, 共立出版(1969)
- 3) 重松恒信：海水誌, **21**, 221 (1968)
- 4) 藤永太郎, 中山英一郎：化学 **24**, 272 (1969)
- 5) R. Spence, *Talanta*, **15**, 1307 (1968)
- 6) 日本化学会実験化学講座続 2：“分離と精製”丸善(1967)
- 7) R. V. Davies, J. Kennedy, R. W. McIlroy, R. Spence, K. M. Hill, *Nature*, **203**, 1110 (1964)
- 8) A. R. Sani, *Nucleus (Lahore)* **3**, 102 (1966); *C. A.* **67**, 101490 y (1967)
- 9) 北条舒正：工化誌, **59**, 631 (1956)
- 10) 松尾哲男, 能村恵美子：海水誌, **20**, 225 (1967)
- 11) 尾方昇：海水誌, **19**, 158 (1965)
- 12) 佐々木恒孝：化学と工業, **20**, 862 (1967)
- 13) F. Sebba “Ion Flotation” Elsevier (1962)
- 14) F. Sebba, *Nature*, **184**, 1062 (1959)
- 15) F. Sebba, 特許公告, 昭 36-8717
- 16) C. A. Brunner, D. G. Stephan, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, No. 5, 40 (1965)
- 17) R. B. Grieves, T. E. Wilson, K. Y. Shih, *Am. Inst. Chem. Engrs. J.* **11**, 820 (1965)
- 18) 水池敦, 福田克顕, 鈴木淳三：分析化学, **18**, 519(1969)
- 19) 小泉勇：工化誌, **65**, 1343 (1962)
- 20) 渡利一夫, 坪田博行, 小柳卓, 伊沢正実：原子力誌, **8**, 130 (1966)
- 21) 渡利一夫, 坪田博行, 小柳卓, 伊沢正実：原子力誌, **8**, 182 (1966)
- 22) 古屋伸芳男：原子力誌, **7**, 621 (1965)
- 23) 石橋雅義, 藤永太郎, 桑本融, 荻野善紀：日化誌, **88**, 73 (1967)
- 24) D. Lal, J. R. Arnold, B. L. K. Somayajulu, *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1111 (1964); *C. A.* **61**, 11756 C (1964)
- 25) United Kingdom Atomic Energy Authority, B. P. 977460 (1964)
- 26) N. J. Keen, *J. Brit. Nucl. Energy Soc.*, **7**, 178(1968); *C. A.* **69**, 21261 a (1968)
- 27) 尾方昇：原子力誌, **10**, 672 (1968)
- 28) 垣花秀武, 尾方昇, 井上信子：“海水中のウランの採取” 日本海水学会第 19 年会講演, 福岡 (1968. 6. 5)
- 29) 尾方昇, 垣花秀武：原子力誌 **11**, 82 (1969)
- 30) 尾方昇, 井上信子, 垣花秀武：“海水中のウランの採取 (II), チタン酸の吸着特性” 日本海水学会第 20 年会講演, 名古屋 (1969. 6. 5)
- 31) A. R. Doshi, *Indian J. Chem.*, **5**, 580 (1967); *C. A.* **68**, 89785 j (1968)
- 32) 山辺武郎, 高井信治：“海水中の微量成分の分離の基礎的研究” 日本海水学会第 18 年会講演, 金沢 (1967. 6. 7)
- 33) E. J. Mahne, T. A. Pinfold, *J. Appl. Chem.(London)*, **19**, 57 (1969)
- 34) C. Jacobelli-Turi, A. Barocas, S. Terenzi, I & EC Process Des. & Develop. **6**, 161 (1967)
- 35) C. Jacobelli-Turi, S. Terenzi, M. Palmera, I & EC Process Des. & Develop. **6**, 162 (1967)
- 36) 山辺武郎, 高井信治：“海水中のウランの分離に関する基礎的研究” 日本海水学会第 19 年会講演, 福岡 (1968. 6. 5)
- 37) 高井信治, 山辺武郎：“消水中のウランの分離に関する基礎的研究” 日本海水学会第 20 年会講演, 名古屋 (1969. 6. 5)
- 38) 錦戸義一, 高田真吾, 福田五郎：日本鋳業会誌, **84**, 989 (1968)
- 39) 清沢暢人：日本鋳業会誌, **84**, 993 (1968)
- 40) 伊東良孝：日本鋳業会誌, **84**, 1004 (1968)
- 41) 中村文男：日本鋳業会誌, **84**, 998 (1968)
- 42) 山辺武郎：“イオン交換樹脂” p. 236, 金原出版 (1962)
- 43) T. V. Arden “Water Purification by Ion Exchange” p. 164, Butterworths (1968)

