

■ 技術報告 ■

海水からのウラン採取用吸着剤の開発

Development of Adsorber for Extraction of Uranium from Seawater

宮崎 秀甫*

Hidetoshi Miyazaki

1. まえがき

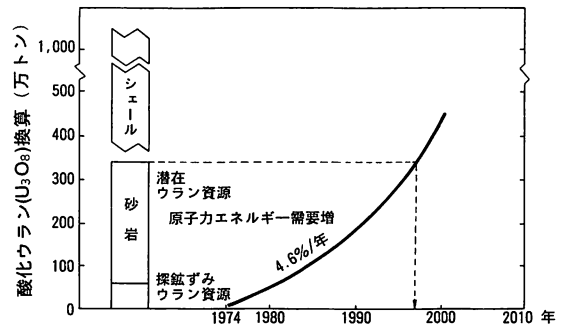
現在、我が国が直面している最大の資源問題は、エネルギー資源であり、そのため全海洋中には40億トン以上溶存するといわれるウランについても、大きい期待と強い関心が寄せられている。このことは、ひとり我が国のみの問題ではなく、世界的規模でみても、図-1に示したように、現在の技術で経済的に利用可能なウラン資源量は350万トンであり、原子力エネルギー需要の伸びを年4.6%と仮定すると、2000年以前に枯渇することになる。

海水からウランを採取する研究は、1958年のソ連の発表以来、20年近い歴史があり、研究実績のある国も十指に余るほど広く行われているが、いずれもまだまだ小規模な基礎研究の段階である。この間採取方法としては、共沈法、溶媒抽出法、生体濃縮法、イオン交換法、起泡分離法など各種の化学工程が試みられてきた。しかし現時点では、吸着法がもっとも実現性の高い方式と考えられ、現在の世界的研究の大勢も吸着方式に向けられている。吸着法におけるもっとも基本的な課題は次の2点である。

- (1) 吸着剤の開発
- (2) 吸着剤と海水の接触方式の確立

われわれの研究室では、二十数年来一貫して海水溶存資源の採取、利用に関する研究をとりあげてきたが、主として高濃度成分のみを対象としてきた。

1968年から微量成分にも注目し、ウラン採取用吸着剤の開発研究に着手し、1973年からはウラン以外にリチウムも対象に加え、科学技術庁の特別研究として現在まで継続して取り組んでいる。ここでは吸着法による海水からのウラン採取研究のうち、吸着剤

図-1 ウラン資源の需給予測¹⁾

の開発に限定して、われわれの研究を中心に、その概要を報告する。

2. 吸着剤の開発研究

ウラン採取に適した吸着剤の開発を目指して、これまでイギリス、西ドイツ、日本などを中心に、非常に沢山の化合物について、そのウラン吸着性が試験されてきた。このことは、海水中のウランの溶存状態が不明確であり、さらにその吸着機構も不明なまゝ、試行錯誤的に沢山の化合物を対象にせざるを得なかったとも考えられる。イギリスのHarwell研究所のレポート²⁾と尾方³⁾がまとめた吸着剤のリストを総括すると、無機化合物131種、有機物の金属塩27種、有機化合物15種となっている。

2.1 無機系吸着剤

われわれも研究の初期には、数十種の無機化合物を系統的に選んで、それらのウラン吸着性について一種のスクリーニングテストを行った。その一部を表1に示す。表中の物質名は、反応生成物が必ずしも明確でないものも含まれるので、ここでは出発物質名で表示した。評価は、ウラン富化海水(ウラン濃度: 50 μg/l)中でのバッチ式吸着テストで、吸着量の多い順序

*四国工業技術試験所 化学部長

761 香川県高松市花宮町2丁目3-3

表1 種々の化合物のウラン吸着性

物質名 (吸着剤調製物質)	評価	物質名 (吸着剤調製物質)	評価
CuSO ₄ +Na ₂ CO ₃	C	FeCl ₃ +Na ₂ CO ₃	C
CuCl ₂ +Na ₂ S	C	FeCl ₃ +Na ₂ S	C
CuCl ₂ +Na ₂ HPO ₄	C	FeCl ₃ +Na ₂ HPO ₄	C
CuCl ₂ +Na ₂ CrO ₄	B	FeCl ₃ +Na ₂ M ₀ O ₄	C
CuCl ₂ +Na ₂ M ₀ O ₄	B		
		AlCl ₃ +Na ₂ S	B
ZnCl ₂ +Na ₂ CO ₃	A	AlCl ₃ +Na ₂ HPO ₄	C
ZnCl ₂ +Na ₂ S	C	AlCl ₃ +Na ₂ M ₀ O ₄	B
ZnCl ₂ +Na ₂ CrO ₄	C		
ZnCl ₂ +Na ₂ M ₀ O ₄	C	Ti(SO ₄) ₂ +Na ₂ CO ₃	A
		Ti(SO ₄) ₂ +Na ₂ S	A
SnCl ₂ +Na ₂ CO ₃	C	Ti(SO ₄) ₂ +Na ₂ HPO ₄	C
SnCl ₂ +Na ₂ HPO ₄	C	Ti(SO ₄) ₂ +Na ₂ M ₀ O ₄	A
BaCl ₂ +Na ₂ CO ₃	C	ZrOCl ₂ +Na ₂ CO ₃	C
BaCl ₂ +Na ₂ CrO ₄	C	ZrOCl ₂ +Na ₂ HPO ₄	C
BaCl ₂ +Na ₂ M ₀ O ₄	C		

にA, B, Cの3ランクに分類した。

このように無機塩類が特定の金属イオンに対して選択的な吸着性を示すことと、活性炭が持っている多孔性と吸着性に着目し、この両者を組み合わせることによって、それぞれ単独とは異なる吸着性が現われることを期待して研究を進めた。事実、図-2に示したように、活性炭と無機塩類を組合わせた複合吸着剤では、明らかに両者の相乗効果が認められ、それぞれ単独の場合よりも高いウラン吸着量を示した。図-2に銅およびチタン-活性炭系複合吸着剤の金属塩量とウラン吸着性との関係を示した⁴⁾。いずれも含有金属塩量に最適値が認められた。

引き続き、金属塩としてAl, Zn, Fe, Tiの塩類を

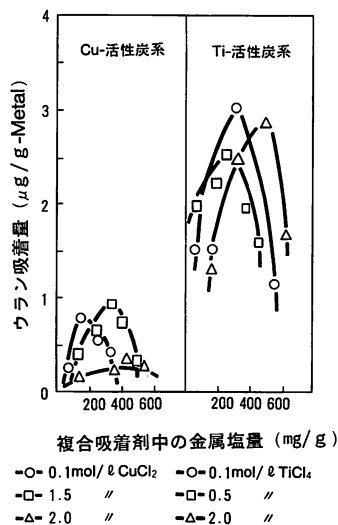


図-2 ウラン吸着量と複合吸着剤の金属塩量との関係

中心に活性炭との複合系について、さらに性能の高い吸着剤を探索する指針を求める意味で、その調製条件、表面特性などとウラン吸着性との相互関係を詳細に研究した。その結果、チタン塩を用いた複合系がもっとも良好な吸着性を示し、しかも含水酸化チタン単独よりもはるかに高い吸着量が得られた。同じ頃、尾方⁵⁾はHarwell研究所で見いだされた含水酸化チタンを詳細に検討した結果、この含水酸化チタンは調製条件によってウラン吸着性が大幅に変わることを見だし、表2に示したように、そのウラン吸着性を大幅に改善した。当初、われわれは吸着剤の開発目標として、低品位ウラン鉱石(ウラン含有率: 0.07%)と同品位以上にすることを狙い、ウラン含有率0.1%に相当する吸着剤1g当り1,000μgのウラン吸着容量を目標値とした。表2に示したように、この目標値はチタン-活性炭系複合吸着剤の開発によって達成された。しかしウラン採取用吸着剤として必要な性質には、ウラン吸着速度、選択性、化学的安定性、脱着性、耐久性、形態の任意性など、非常に沢山の性質が同時に要請される。各項目ごとに具体的目標値を設定して、着実にこれら諸条件を充たしていきたいと考えている。

2.2 粉末状吸着剤の成形

一般に無機系吸着剤は粉末状で得られるが、これを粉末のまま海水と有効に接触できると、比表面積が大きい吸着速度が大きい利点がある。そのため粉末状で海水と接触させる試みも行われている^{6,7)}。しかし粉末で用いる場合、固液分離工程に困難性がある。そこで粉末よりも取扱い容易な造粒体に成形し、充填カラム方式による吸着実験を行えるよう、造粒条件と得られる造粒体の強度ならびにウラン吸着性などを中心に検討した。

チタン-活性炭系複合吸着剤にバインダーとしてポリビニルアルコール(以下PVAと略記)水溶液を加え、

表2 各種の吸着剤のウラン吸着量

種類	調製法	吸着量
含水酸化チタン	イギリスでの最高値	700 μg/g-Ti
"	常温中和法	800 "
"	高温中和法	450 "
"	酢酸アンモニウム法	900 "
"	尿素法	1,440 "
"	熱分解法	1,550 "
アルミニウム-活性炭系複合吸着剤		260 μg/g-吸着剤
亜鉛-活性炭系複合吸着剤		500 "
チタン-活性炭系複合吸着剤		1,600 "

ニーダー中で混和した後、押出し成形機によって円柱状に成形し、続いて整粒機で500rpm、40~60秒間処理して球形に造粒する方法を選んだ⁸⁾。押出し成形機のスクリーン孔径を変えることにより、0.5~5mmの範囲でほぼ1mm間隔に粒径を調整できる。造粒後添加PVAの不溶化法としては、ホルマー化処理が適当であった。バインダーとして重合度2,000以上のPVAを10%以上添加すると、市販粒状活性炭に相当する強度の造粒体が得られた。このようにして球状に成形した吸着剤を用い天然海水からのウラン吸着速度を求めたところ、図-3に示したように、ウラン吸着速度は球体の表面積に密接に依存することが明らかになった。このPVAをバインダーとしたチタン-活性炭系複合吸着剤の造粒体(1mmφ)を用いて、固定床方式で天然海水から粉末状のイエローケーキの形でウランを採取した^{9, 10)}。

続いて、このPVAに代るバインダーとして、大塚化学薬品株式会社で開発したポリアクリル酸ヒドラジド(PAHと略記)を用いて、同様な造粒体についての共同研究を行った¹¹⁾。重合度40万、ヒドラジド化率73%のPAHを10%以上添加すると、PVAの場合と同等以上の強度の造粒体が得られ、PAHは65°Cに数日間保持するだけで簡単に不溶化する。ウラン吸着後、60°C、7時間の酸またはアルカリによる脱着処理でも造粒体の強度低下は認められず、PVAに比べ同一添加量でのウラン吸着率の低下が少ないという結果を得た。

しかし、いずれのバインダーを用いても、バインダーの添加により吸着剤の単位重量当りのウラン吸着量の低下は避けられず、その上ウラン吸着速度は造粒体の粒径が大きくなるほど低下する。そこで、粉末状の吸着剤と同等の吸着性を保持したまま、で取扱い容易な形

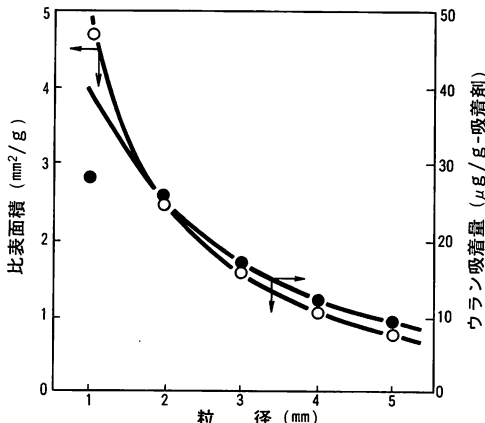


図-3 造粒吸着剤の粒径、比表面積とウラン吸着性の関係 (カラム法、天然海水、28日間吸着)

態の吸着剤を開発する目的で、粉末状吸着剤を海水中で凝集させ、一種のフロックとして用いる方法を考案した¹²⁾。PAHは水処理などにおける凝集沈殿法の凝集剤としても十分使用できるほどの凝集力を有する。PAHを粉末状複合吸着剤に対し0.1~0.5% (重量比)添加すると安定したフロックが得られ、その沈降速度は粉末の約10倍になった。しかもそのウラン吸着速度は粉末状のものとはほとんど差異が認められなかった。

同じ目的で、今一つは東レ株式会社繊維研究所と共同で、繊維状に成形することを試みた¹³⁾。アクリル系ポリマーのジメチルスルホキシド(DMSOと略記)溶液に粉末状複合吸着剤を混合し、DMSO-水系の凝固浴中で紡糸した。複合吸着剤の含有率75%で、繊維長2cm程度の短繊維が得られた。この繊維状成形体は当然のことながら、その径が小さいほど吸着速度は大きく、1mmφ以下のものは粉末状吸着剤とほぼ同程度の吸着速度をもち、カラム方式でも十分使用できるものが得られた。

上記のこれら成形体のウラン吸着速度を一括して図-4に示した。なおこれ以外にも、無機材質研究所との共同研究から、チタン酸カリウム繊維の全カリウムを溶出させた結晶質チタン酸繊維が、無機質のみの組成で繊維形態を持ったウラン吸着剤として用いられることを認めた¹⁴⁾。

2.3 有機系吸着剤

海水ウラン採取研究の初期には、イオン交換樹脂など有機化合物を中心に吸着剤の開発研究が進められ、吸着容量の高いものとして、レゾルシノールアルソン酸ホルムアルデヒド重合体が見いだされた²⁾。しかし

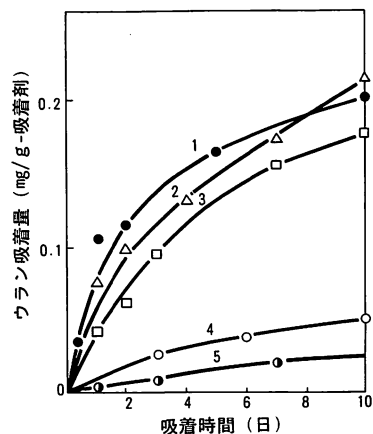


図-4 チタン-活性炭系複合吸着剤成形体のウラン吸着曲線

- (1) 粉末状 (バッチ法で測定)
- (2) 繊維状成形体
- (3) フロック状
- (4) PAH造粒体 (0.25~0.5mmφ)
- (5) PVA造粒体 (0.5~1.0mmφ)

この樹脂は海水中で不安定で、次第に分解することが明らかになり、その後一般に有機物は顧みられなくなり、無機化合物が研究対象の主流となった。ところが最近になって、再び有機物を見直す気運が拡がり、興味深い研究が多数発表されるようになってきた。

一般に有機化合物は無機化合物に比べ、その分子構造をデザインして合成することが容易であり、化学的修飾や物理的形態の変化範囲も広いと考えられる。今後はウランの吸着機構を追求しながら、その機構に合致した合理的有機系吸着剤を開発していく方向が、研究の主流になるべきものと考えている。

1978年、鐘紡株式会社¹⁵⁾から、ポリアミノスチレン系共重合体をベースに、これにカテコール誘導体、安息香酸アミド誘導体、ヒドロキサム酸誘導体などをカップリングさせた海水ウラン採取用高分子系吸着剤の製造法について、10件以上の一連の特許が出願されている。ウランを富化した人工海水での吸着実験例なので、正確な性能は不明である。

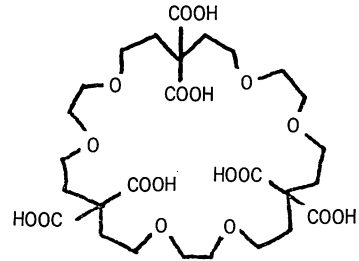
坂口ら¹⁶⁾は、1979年頃から生体物質のウラン吸着性に注目し、クロレラ乾燥体や柑橘類果実皮などの天然物や、カニ、エビなど節足動物の殻の重要な構成成分であるキチン及びキトサンなどセルロース類縁化合物の誘導体が、ウランをよく吸着捕集することを見いだしている。その結果の一部を表3に示した。

田伏ら¹⁷⁾は、海水中のウラン種であるウラニルイオン(UO₂²⁺)が偽平面6配位構造をとることに着目して、β-ジケトンをもつ3個環内に持った24員環のヘキサケトンを合成した。この大環状ケトンをもつポリスチレンに固定したものをを用い、海水からウランを抽出し、1NHClで逆抽出すると、1回の抽出-逆抽出操作で、海水中のウランの約30%を採取することができた。その後さらに合成が容易でウラニルイオンに対し選択性

表3 生体物質による人工海水(ウラン濃度:1ppm)からのウラン吸着性

試料	ウラン吸着量 (μg/g-吸着剤)	吸着率 (%)
キチン	0	0
キトサン	0	0
キチンリン酸塩	188	62.7
キトサンリン酸塩	185	61.7
アルギン酸	160	53.3
フィチンカルシウム	78	26.0
セルロース	0	0
セルロースリン酸塩	234	78.0
デンプン	0	0
アルギン酸カルシウムで固定したベクチン酸	240	80.0

の高い下記のようなヘキサカルボン酸を用いて、さらに良好な結果を得ている。



また江川ら¹⁸⁾は、アクリロニトリル-ジビニルベンゼン球状重合体(RCN)にNH₂OHを反応させて得られるアミドキシム型キレート樹脂(R-C(=O)-N(OH)-NH₂)が、海水中のウランを選択的に吸着することを見いだした。

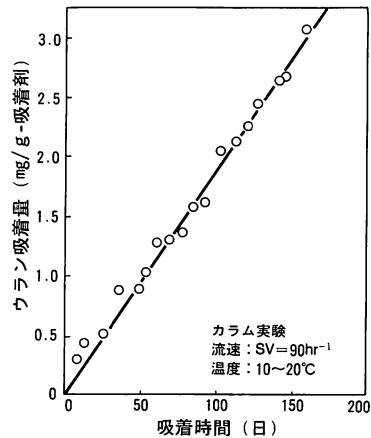


図-5 アミドキシム型樹脂による天然海水からのウラン吸着曲線

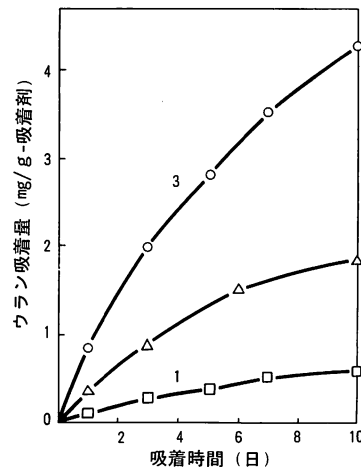


図-6 天然海水からのウラン吸着曲線

1. アミドキシム型樹脂
2. アミドキシム型繊維(a)²¹⁾
3. アミドキシム型繊維(b)²⁰⁾

われわれの研究室でも、アミドキシム型キレート樹脂に注目し、東大生産技研と三菱化成工業株式会社との三者の共同研究を進めている。図-5は、親水性橋かけ剤としてテトラエチレングリコールジメタアクリレート (TEGDM) を用いたアミドキシム型樹脂のウラン吸着曲線を示した¹⁹⁾。従来の吸着剤と比較して、非常に高い吸着容量を持ち、しかも長期間安定して使用できることを示している。図-6はアクリルニトリル繊維にアミドキシム基を導入し、アルカリ処理した繊維状吸着剤の吸着曲線を示した^{20, 21)}。この繊維状吸着剤は粒状のものに比べて、ウラン吸着速度が大きい、さらにアミドキシム化条件およびアルカリ処理条件によって一段と吸着速度が増大する条件を見だし、アルカリ処理による官能基の変化を詳細に検討している。

3. む す び

海水ウランの採取用吸着剤の開発研究を、ほぼ年代を追って簡単に紹介してきた。今後の開発方向として考えられることは、自然界のウラン濃縮機構を学びとる方向である。海洋底へのウランの析出、沈積などの地質学的、鉱物学的研究もあり、また海洋生物の中には海水からウランを選択的に体内に濃縮しているものが知られている。このように生物体が常温、常圧の下で自然に行っている選択的濃縮機構を、化学工学として生体外で応用しようという考えは、長年の科学者の夢でもある。

次に、性能のよい吸着剤が開発されても、海水中のウラン濃度が $3.3\mu\text{g}/\text{l}$ と低いので、ある程度の量のウランを海水から採取するためには、膨大な量の海水を吸着剤と接触させねばならない。吸着効率を100%としても、年間1,000トンのウランを採るためには、年間3,000億 m^3 、すなわち毎秒約1万トンの海水を処理しなければならない。

そのための海水を移動させる方式としては、ポンプ方式、海流利用方式、潮汐利用方式などが考えられ、吸着方式としては、固定床方式、流動床方式、移動床方式、スラリー方式など、非常に沢山の提案がなされている。また海洋温度差発電、波力発電、海流発電など他の海洋利用技術との組合せも考えられる。しかしいずれもまだアイディアの域を出ず、本格的研究は始められていない。これらの吸着システムの開発は、実用化のためには是非解決しなければならない今後の大きな課題であろう。

参 考 文 献

- 1) ERDA, USA: Advanced Nuclear Reactors; An Introduction, ERDA 76-107 (1976)
- 2) R.V. Davies 他, Atomic Energy Research Establishment Report No. R-5023 (1965)
- 3) 尾方, 海水誌, 31 (3), 97 (1977)
- 4) 仁宮他, 工化, 74, 1486 (1971)
- 5) 尾方, 海水誌, 24 (5), 197 (1971)
- 6) 菅坡他, 海水学会 第28年会 (1977. 6. 8)
- 7) 小沢他, 原子力誌, 21 (8), 676 (1979)
- 8) 宮井他, 海水誌, 33 (2), 102 (1979)
- 9) 坂根他, 日化中四国支部大会 (1977. 10. 8) 海水誌投稿中
- 10) 加藤他, 海水学会 第29年会 (1978. 6. 14) 海水誌投稿中
- 11) 宮井他, 海水学会 第30年会 (1979. 6. 8) 海水誌投稿中
- 12) 加藤他, 海水学会 第31年会 (1980. 6. 13)
- 13) 加藤他, 海水学会 第32年会 (1981. 6. 10)
- 14) 藤木他, 原子力学会 昭和56年年会 (1981. 3. 29) 特願昭55-63122
- 15) 中山他, 特開昭53-23889, 53-23890, 53-23891, 53-26887, 53-26888 など
- 16) 坂口他, 農化, 53 (6), 211 (1979), 日化, 1979 (6), 788
- 17) 田伏他, Nature, 280, 665 (1979), J. Am. Chem. Soc. 102 (18), 5947 (1980)
- 18) 江川他, 日化, 1979 (7), 958 日化, 1980 (11), 1767, 1773, 特開昭53-126088
- 19) 坂根他, 海水学会 第31年会 (1980. 6. 13)
- 20) 坂根他, 海水学会 第32年会 (1981. 6. 10)
- 21) 加藤他, 海水学会 第31年会 (1980. 6. 13)

