

特集

多様なエネルギー資源の利用における新展開

吸着法による海水からのウラン採取

Recovery of Uranium from Seawater by Absorption Method

古崎 新太郎*・斎藤 恭一**
Shintaro Furusaki Kyoichi Saito

1. はじめに

わが国の電力消費量は依然として伸び、その資源をすべて輸入に頼っている。原子力発電は現在、総発電量の約25%をまかなっており、少なくとも代替エネルギーを実用化するまでは原子力発電を続ける必要がある。さらに、石油の備蓄は進められているけれども、天然ウランの備蓄はその性質上、不可能である。後で述べるように、吸着剤とよばれる固体材料と海水とを接触させてウランを採ることができるので、海水中でウランを吸着した吸着剤はウランの備蓄資源とみなすことができる。吸着剤にはウランの他に今後需要が大きく伸びる希少資源も濃縮されているので、海水ウラン採取はウランおよびレアメタル資源の海中備蓄と考えられる。こうした観点からも海水ウラン採取の技術開発はわが国のエネルギー政策上重要であろう。日本では文部省の重点領域研究グループや金属鉱業事業団、通産省四国工業技術試験所などで研究が進められてきたが、現状では、石油需給関係が安定しているので諸外国では海水ウラン採取の研究はほとんど行われていない。

海水中のウラン濃度は約 3 mg/m^3 (1.4×10^{-5} モル/ m^3) であり、その溶存形態は三炭酸ウラニルイオン $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ である。このイオンは棒状のウラニルイオン (UO_2^{2+}) の中心のウランを三つの炭酸イオン (CO_3^{2-}) が同一平面上で取り囲んだ構造である。ウラン濃度を海水中の他の成分、例えばナトリウムの濃度 10.5 kg/m^3 (4.6×10^2 モル/ m^3) と比較すると、モル比でナトリウムはウランの3300万倍程度溶存していることになる。したがって、海水ウラン採取技術は、きわめて多種類の成分を高濃度で含む水溶液から、きわめて低い濃度の成分をとりだす分離技術といえる。ウランは全海洋に均一に溶存していて、その

濃度は希薄ではあるけれども、海水量をかけ算するとその総量は約45億トンにもものぼる。これは陸上の採算可能なウラン採掘量の約 10^3 倍にあたる。

さて、海水ウランの研究においては海水中で分解したり、摩耗したりしない固体の吸着剤を海水と接触させて、なるべく速く、なるべく高品位（高含有率）の人工ウラン鉱石をつくるのが技術目標である。海水ウラン採取プロセスでは、原料が海水、中間製品がウランを吸着した吸着剤、製品がイエローケーキ（重ウラン酸アンモン $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ というウラン化合物の黄色い粉末）である。現在までに、イエローケーキから原子力発電用ウラン燃料までの製造プロセスはすでに確立されている。吸着法による海水ウラン採取プロセスは、図-1に示したように吸着・脱着工程と分離・濃縮工程からなる¹⁾。それぞれの工程では、ウラン以外の成分を除去し、しかもウラン濃度を高くするための工夫がなされる。このなかで、吸着工程では海水中のウラン濃度 3 mg-U/m^3 を、吸着剤中のウラン濃度 1 g/kg にまで濃縮する必要がある。ここでいう 1 g/kg すなわちウラン含有率0.1%という値は現在採

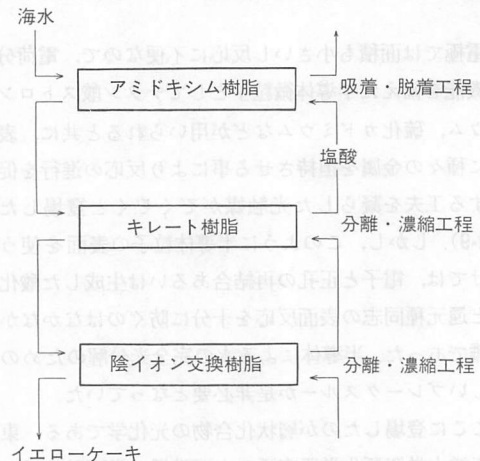


図-1 海水ウラン採取プロセス

* 東京大学工学部化学工学科教授

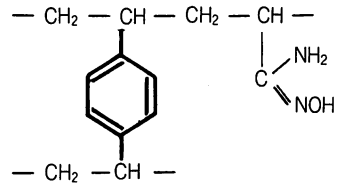
** " 助教授

〒113 東京都文京区文郷7-3-1

掘されている低品位ウラン鉱石のウラン含有率である。この目標を達成するためには、吸着剤のウラン回収率を100%と仮定しても1kgの吸着剤を約300m³(重量比で30万倍)という大量の海水と接触させなければならない。以上の点からみて、海水ウラン採取プロセスのなかで吸着システムが最も課題の多いことが理解されるであろう²⁾。ここでは、吸着剤と吸着システムの現状について解説したい。

2. 吸着剤³⁻⁵⁾

海水ウラン採取用吸着剤は、化学構造から無機系と有機系とに大別できる。無機系吸着剤としてはさまざまな金属を含む水酸化物、硫化物などのスクリーニングテストの結果、含水酸化チタン(TiO₂·(H₂O)_n)が最も優れたウラン吸着性能を示した。有機系吸着剤はさらに次の3つに分類できる。1)アミドキシム基などのキレート形成基で、すなわち蟹のはさみ(ギリシャ語でキレート)でウランを捕捉する吸着剤(図-2)、2)大環状化合物あるいはカレックスアレーンというような籠のかたちをした捕捉基でウランを取り込む吸着剤、3)アミノ酸、ペプチド⁶⁾、タンニン⁷⁾を配位子として固定した吸着剤である。ウランは海水中で三炭酸ウラニルイオンとして溶けていて、吸着剤に捕捉される際には、炭酸イオンがはずれてウラニルイオン(UO₂²⁺)が吸着することが多い。これらの吸着剤の中でも、アミドキシム基をもつキレート樹脂吸着剤は、合成が容易であることなどの理由から現在最も有望な吸着剤である。アミドキシム樹脂は、形状によって1)ビーズ状⁸⁾、2)繊維状⁹⁾、および3)繊維成形体¹⁰⁻¹³⁾に分けられる。アクリル繊維をヒドロキシルアミン(NH₂OH)水溶液に浸せば、海水ウラン採取用のアミドキシム繊維を容易に得ることができる。



アミドキシム型樹脂

図-2 ウラン採取用キレート樹脂吸着剤

吸着剤の狭い意味での性能評価は、吸着速度、吸着容量、耐久性および合成コストの点から行うことができる。アミドキシム樹脂については、吸着平衡に達していない場合でも、3g-U/kgという吸着量が報告されている。このとき、濃縮係数(CF=(吸着剤中の平均吸着量)/(海水中の初期濃度))を計算すると、CFは10⁶(単位はL/kg)となる。すなわち、固体吸着剤中に100万倍にウランが濃縮されたことになる。一方、海水中の主成分であるカルシウムやマグネシウムなどのCFは10程度である。通常の吸着操作に用いる吸着剤、例えば有機物を吸着する活性炭のCFは、アミドキシム樹脂に比較して、2-3桁程小さい値である。ウランを吸着した吸着剤1gを塩酸100mL中に浸すことにより、ウランを吸着剤から脱着させることができる。なお、アミドキシム樹脂は合成が容易な割には優れた性能を有している。海水中での吸着操作-塩酸中での脱着操作の繰り返し使用に対し樹脂がわずかに劣化していくということがあり、これらの樹脂の改良が進められている。

どんな大きさの、またどんな形状のアミドキシム吸着剤が望ましいのだろうか。例えば、ビーズの直径が小さければ小さいほど接触面積が大きくなるので、ウランを速く濃縮できる。しかしながら、それを詰めた

表1 これまでに提案された海水ウラン吸着システム

接触方式	吸着装置	吸着剤形状	研究者
ポンプ利用(洋上)	固定層	布状	Driscoll ¹⁴⁾
ポンプ利用	流動層	球状	Kanno ¹⁵⁾ , 鈴木ら ¹⁶⁾
ポンプ利用(船上)	ループ	球状	Koske et al. ^{17,18)}
海流利用	固定層	球状	岡崎ら ¹⁹⁾
海流利用	固定層	繊維状	為広 ²⁰⁾
海流利用	流動層	球状	Bitte et al. ²¹⁾
海流利用	流動層	球状	茅原 ²²⁾
海流利用	ループ	球状	Nakamura et al. ²³⁾
波力利用	固定層	球状	Forberg et al. ²⁴⁾
波力利用	流動層	球状	Suzuki et al. ²⁵⁾

装置、システムの設計に言及しているものに限定した。また、特許についても省略した。

装置にポンプを利用して海水を流したときは圧力損失は大きくなり、また、海流中に装置を設置したときは海水は装置内に流れ込まずに逃げてしまうだろう。したがって、吸着システムとの関連で最適な吸着剤の大きさや形状が決められることになる。

3. 吸着システム

吸着剤と海水との接触方式は海水を動かす力によって分類され、ポンプ利用方式と海流利用方式がある。吸着装置は吸着剤の保持方法によって固定層と流動層とに分けられる。また、吸着剤は形状によって、球状および繊維状のものに分類できる。これらの接触方式、吸着装置、および吸着剤形状の組合せでさまざまな海水ウラン吸着システムが考案されている。これまでに報告された吸着システムを表1に示した。

3.1 ポンプ利用システム²⁸⁻²⁹⁾

吸着剤を詰めた装置にポンプを利用して海水を流通させる吸着システムを検討する。この接触方式は、海水流速をコントロールできるので基礎研究のしやすい方式である。また、この方式では回収率（吸着剤に捕捉されたウラン量をポンプで流した海水中のウラン量で割った値）を、できるだけ高流速において実現することが重要である。流動抵抗が小さくかつ体積当たりの表面積が大きいという特長を生かして、中空糸膜をろ過膜としてではなく繊維状充填材として用いることも提案されている。即ち、円筒状のカラムに、アミドキシム繊維を束にして、流れ方向と平行になるように充填した。海水は中空繊維の内側にも外側にも流れる。層高90cmのカラム吸着試験装置（図-3）を太平洋岸に設置し、沿岸海水を砂ろ過後、カラム入口から上向きに海水流速4 cm/sで流通させた。カラム平均のウラン吸着量の経時変化を図-4に示した。30日間で繊維吸着剤1 kg 当たり約1 g-Uの吸着量を得た。このときの回収率は30%であった。ウランを吸着したカラムに純水を流通させて繊維表面の海水を洗い出した。続いて希塩酸を流通させて、カルシウムやマグネシウムなどの吸着剤と弱く結合している金属を脱着させた。その後、1 モル/Lの塩酸を流し、ウランの溶出を行った。溶出液量に対する液中のウラン濃度、すなわち溶出曲線を図-5に示した。溶出液中のウランのピーク濃度が230ppm（ppmはg/m³）に達している。吸着したウラン量を全量溶出させたとき、溶出液中の平均ウラン濃度は約40ppmとなる。この値は吸着・脱着工程に続く分離・濃縮工程での条件を満足している。

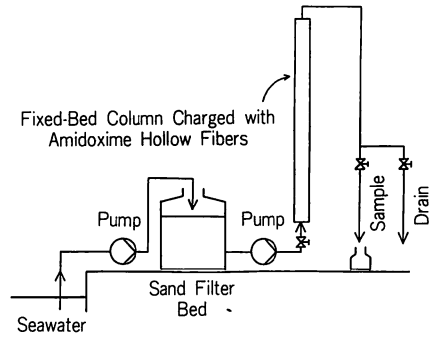


図-3 ポンプ利用吸着システムの実験装置

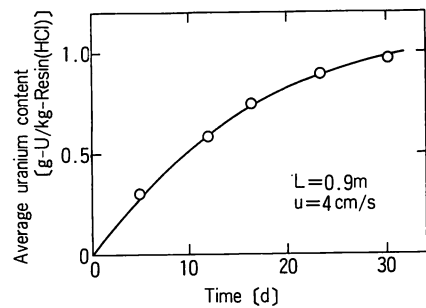


図-4 ウラン吸着量の経時変化

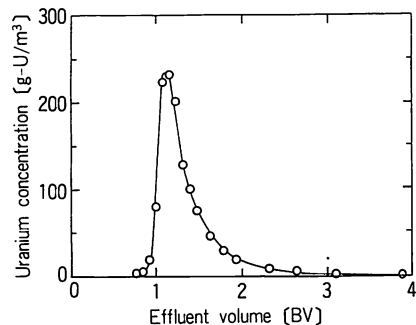


図-5 ウランの溶出曲線

この実験結果に基づいて、一年間に1000トンのウランを採取するのに必要な吸着装置のサイズを算出する。吸着層高を90cm、流速を4 cm/sとしたとき、実験値を代入すると、装置の延べ床面積は約10⁶ m²となる。わが国の年間ウラン使用量は約6000トンであるので、その1/6を海水からウランを採ってまかなうとなると、海流になるべく近い沿岸に1 km 四方の床面積のウラン採取装置を造ればよいという計算になる。

3.2 海流利用方式²⁹⁻³¹⁾

海流と波力の自然エネルギーを利用してウランを採取する吸着システムが提案されている。この接触方式

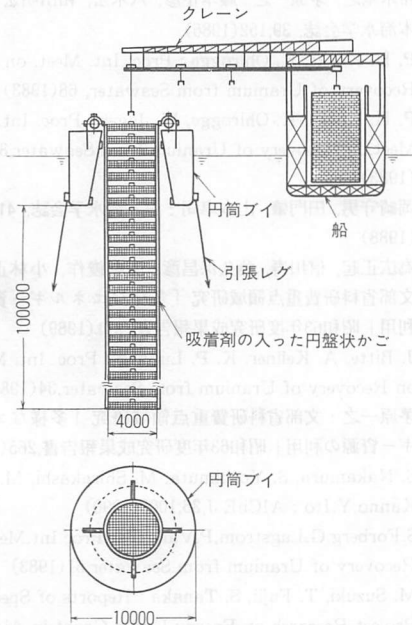
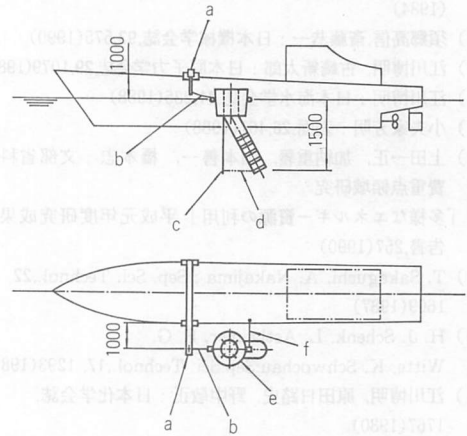


図-6 浮体式ウラン吸着システム (単位ミリメートル)

では海水を吸着装置に導入するための動力を要しない。そのかわりに、海水の流れ込み易い構造を装置にもたせることが必要である。また、採取したウランを船で陸上まで輸送する手間がある。現在研究中的方法は周囲をネットで覆った薄い円盤状のかごの中に繊維成形成体吸着剤を入れた吸着床を基本ユニットとする。これを水平にして鉛直方向に多段に配列して、これらをロープでつないで長い帯状の吸着床群を構成する。この一本の吸着床群を中空円筒浮体の中央の穴からロープで吊して海中に設置する(図-6)。この吸着剤の入った吸着床中を海流あるいは波力を利用して海水は通過する。このときウランの吸着が起きる。吸着床の回収時はロープを巻き上げて各ユニットを作業船上のクレーンからベルトコンベアで船内の脱着槽内へ移し、酸による脱着処理後は再び浮体に移送して海中に吊される。このようなシステムの設計にあたり、浮体から吊された吸着床群の海流による変位や張力を計算して、台風などが来襲しても十分頑丈な構造体であることもシミュレーションにより示されている。また、アミドキシム繊維成形成体吸着剤内をポンプで強制的に海水を流通させたときに得られるウラン吸着量を採取率100%として、このシステムでの採取率を想定したウラン採取コストを試算した。ウランの採取コストはウラン1kg当たり約5万円程度と計算された。現在、石油価格の安定に連動して、ウラン鉱石の価格もkg当たり1万円

程度であり、海水から採れるウラン資源は不利ではある。しかしながら、電力費を計算すると、この差がそのまま現れることにはならず、1円/kWh以下の差におさまることは間違いない。はじめに述べた理由からもわが国が海水ウラン採取の研究を継続していくべきと考えている。



a: 固定アーム b, f: ロープ c, d: 吸着層の傾斜調整用ロープおよび保持管 e: ブイ

図-7 海流利用吸着システムの臨海実験装置 (単位ミリメートル)

文部省科学研究費補助金重点領域研究の海水ウラン班では伊万里湾に共同の試験装置を設置し、実海域でのウラン吸着速度の測定や吸着剤の汚れの観察をおこなっている。設置された係留式吸着装置に吸着剤を充填した直径30cm、高さ4cmのプラスチックネットをくぐり付け、モーターボートで海流の速度(約1m/s)の速度で走らせている(図-7)。この方法で各種形状の吸着剤を長期間海水に接触させて基礎データを収集し、海流利用吸着システムのプラント設計およびコスト試算をおこなっている。

4. まとめ

海水ウラン採取プロセスのうち、吸着システムは最も重要なところである。海流利用吸着システムは海水を動かす力を必要としない点で魅力のある方法であるけれども、海流中へ吸着装置を設置した場合の装置への海水の流れ込み量に関する研究や海流中での吸着剤や吸着装置の生物や懸濁物による汚染についての研究といった実証研究の成果が待たれる。海水ウラン採取の技術開発は、吸着剤の分子設計から、吸着装置の装置設計、さらには海洋構造物の構造設計に至るまで、

広範な工学的アプローチの上に成り立つものである。エネルギー資源であるウランを海水から採取する試みに対するご理解とご協力をいただきたい。

参 考 文 献

- 1) 佐々木昭夫, 越後良彰, 山尾睦矩, 末松義之, 石倉正, 広津孝弘, 加藤俊作, 菅坂和彦: 日本海水学会誌, 37, 341 (1984)
- 2) 須郷高信, 斎藤恭一: 日本機械学会誌, 93, 575 (1990)
- 3) 江川博明, 古崎新太郎: 日本原子力学会誌, 29, 1079 (1987)
- 4) 江川博明: 日本海水学会誌, 41, 235 (1988)
- 5) 小夫家芳明: 表面, 26, 461 (1988)
- 6) 上田一正, 加納重義, 山本善一, 橋本忠: 文部省科研費重点領域研究「多様なエネルギー資源の利用」平成元年度研究成果報告書, 257 (1990)
- 7) T. Sakaguchi, A. Nakajima: Sep. Sci. Technol., 22, 1609 (1987)
- 8) H. J. Schenk, L. Astheimer, E. G. Witte, K. Schwochau: Sep. Sci. Technol., 17, 1293 (1982)
- 9) 江川博明, 原田日路史, 野中敬正: 日本化学会誌, 1767 (1980)
- 10) 加藤俊作, 菅坂和彦: 日本海水学会誌, 40, 265 (1987)
- 11) J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, H. Omichi: J. Appl. Polym. Sci., 30, 2967 (1985)
- 12) Y. Kobuke, I. Tabushi, T. Aoki, T. Kamaishi, I. Hagiwara: Ind. Eng. Chem. Research, 27, 1461 (1988)
- 13) T. Kato, T. Kago, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Egawa: J. Chem. Eng. Japan, 23, 744 (1990)
- 14) M. J. Driscoll: Proc. Int. Meet. on Recovery of Uranium from Seawater, 1 (1983)
- 15) M. Kanno: Proc. Int. Meet. on Recovery of Uranium from Seawater, 12 (1983)
- 16) 鈴木基之, 茅原一之, 藤本正彦, 八木宏, 和田明宏: 日本海水学会誌, 39, 152 (1985)
- 17) P. H. Koske, K. Ohlrogge: Proc. Int. Meet. on Recovery of Uranium from Seawater, 68 (1983)
- 18) P. H. Koske, K. Ohlrogge, W. Jager: Proc. Int. Meet. on Recovery of Uranium from Seawater, 89 (1983)
- 19) 岡崎守男, 田門肇, 山本卓司: 日本海水学会誌, 41, 257 (1988)
- 20) 為広正起, 信川寿, 藤久保昌彦, 加藤俊作, 小林正典: 文部省科研費重点領域研究「多様なエネルギー資源の利用」昭和63年度研究成果報告書, 271 (1989)
- 21) J. Bitte, A. Kellner, K. P. Ludwig: Proc. Int. Meet. on Recovery of Uranium from Seawater, 34 (1983)
- 22) 茅原一之: 文部省科研費重点領域研究「多様なエネルギー資源の利用」昭和63年度研究成果報告書, 265 (1989)
- 23) S. Nakamura, S. Yoshimuta, M. Shirakashi, M. Kanno, Y. Ito: AIChE J., 36, 1003 (1990)
- 24) S. Forberg, G. Lagstrom, P. Vallander: Proc. Int. Meet. on Recovery of Uranium from Seawater, 51 (1983)
- 25) M. Suzuki, T. Fujii, S. Tanaka: Reports of Special Project Research on Energy Under Grant in Aid of Scientific Research of the Ministry of Education, Science and Culture, Japan, 49 (1987)
- 26) 須郷高信, 斎藤恭一: 膜, 13, 272 (1988)
- 27) T. Takeda, K. Saito, K. Uezu, S. Furusaki, T. Sugo, J. Okamoto: Ind. Eng. Chem. Research, 30, 185 (1991)
- 28) 小西聡史, 山田英夫, 斎藤恭一, 古崎新太郎, 須郷高信, 岡本次郎: 日本原子力学会誌, 印刷中
- 29) 信川寿, 為広正起, 小林正典, 中川寛之, 榊原実雄, 高木憲夫: 日本造船学会誌, 165, 281 (1989)
- 30) 信川寿, 道本順一, 小林正典, 中川寛之, 榊原実雄, 高木憲夫, 為広正起: 日本造船学会誌, 168, 321 (1990)
- 31) S. Morooka, T. Kato, M. Inada, T. Kago, K. Kusakabe: Ind. Eng. Chem. Research, 30, 190 (1991)