

海水ウラン採取用の モール状捕集材の作製と評価

SYNTHESIS AND EVALUATION OF LONG BRAID ADSORBENT FOR RECOVERY OF URANIUM FROM SEAWATER

瀬古典明¹・玉田正男²・笠井昇³・吉井文男⁴・清水隆夫⁵

Noriaki SEKO, Masao TAMADA, Noboru KASAI, Fumio YOSHII and Takao SIMIZU

¹工修 日本原子力研究所高崎研究所材料開発部 (〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町1233)

²工博 日本原子力研究所高崎研究所材料開発部 (〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町1233)

³工修 日本原子力研究所高崎研究所材料開発部 (〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町1233)

⁴工博 日本原子力研究所高崎研究所材料開発部 (〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町1233)

⁵正会員 工修 電力中央研究所環境科学研究所 (〒277-0094 千葉県我孫子市我孫子1646)

Braid adsorbent having functional group of amidoxime is a promising material for the recovery of uranium dissolved in the seawater. This braid adsorbent was made by polyethylene multi-fibers which were fictionalized by radiation-induced graft polymerization and subsequent chemical treatment. There was correlation between the grafting time and the degree of crystalline orientation of the fiber. The braid adsorbent obtained was moored at the offing of Okinawa Island. The adsorption of uranium increased three times when the stacks of cloth adsorbent was soaked in seawater at the offing of Aomori prefecture. It was found that the braid adsorbents could improve the efficiency of contact between the adsorbent and the seawater. Moreover, the mooring system has possibility which reduced the cost for the recovery of uranium from seawater.

Key Words : Uranium, seawater, amidoxime, mooring system, graft polymerization, braid adsorbent

1. はじめに

現在, 日本における原子力発電の設備規模は4,300万kWで総発電電力の約34%を占めている。これに必要なウラン燃料は年に8,500トンであるが, 全量を輸入に頼っている。世界の原子力発電の需要を考慮すると, 近い将来供給が不足すると推測されている。一方, 海水には約7割の元素が溶存しており, ウラン, バナジウムといった有用希少金属の宝庫である。その濃度はナトリウム, マグネシウムといった主要成分と比較して1千万分の1程度の3.3ppbと希薄であるが, 海水全量を掛け合わせると, その溶存総量はウランの場合で約45億トンと言われ膨大であるため, 全世界の需要に対しては実質的には無尽蔵といえる。日本近海では黒潮により運ばれるウラン量は, 年間520万トンと試算されており, 陸ウランの経済的に採掘が可能とされる総埋蔵量に匹敵するといわれている。将来にわたる鉱物資源の安定供給のため, 海水中に溶存する有用希少金属の捕集技術の実用化が待たれている。

ウランの捕集については, これまで様々な研究がなされ^{1~4)}, アミドキシム基を有する吸着材が極めてウランに対して吸着性能が高いことが知られている。我々は, このウラン捕集材に放射線グラフト重合技術を用いてアミドキシム基を導入した。放射線グラフト重合は, 基材に放射線(電子線またはγ線)を照射させた後に, 目的とする官能基をもつ反応試薬を接ぎ木のように重合させるもので, 布や糸などの種々の形状の基材に官能基を付与できることが特徴である。導入された官能基は化学処理により, 金属捕集ができるキレート基への変換が可能である。主な合成工程は①重合反応開始種となるラジカル生成のための基材への放射線の照射②反応試薬であるアクリロニトリルのグラフト重合③ヒドロキシルアミンによるグラフト重合鎖中のシアノ基のアミドキシム基への変換からなる。最近, 著者らは, この技術を用いて作製した布状の捕集材をカセット状に積層した場合について海洋試験を進め^{5), 6)}, 1kgのイエローケーキの回収に成功した。ここで, 実用化のための技術的課題の抽出を行った結果, 捕集材の係留

システムの軽量化が回収コストの合理化に向けて重要であることが明らかとなった⁷⁾。これについては、糸状の捕集材をモール状に編みあげ、係留と捕集の機能を併せ持たせることにより、係留システムの軽量化が期待されるため、本研究ではその作製法を開発するとともに性能評価を行った。

2. モール状捕集材の作製

(1) 糸状捕集材の合成

a) 放射線グラフト重合

放射線グラフト重合の工程を図-1に示す。ビーカースケールでのグラフト重合は、照射前に予め基材のポリエチレン製のマルチフィラメントを10cm程度に切り出し、窒素雰囲気中で加速電圧2.0MeVの電子線を電流1mAの強度で、10kGy/passとなる条件で最大200kGyの吸収線量になるように照射した。照射後の試料は-80℃下で保存した。照射後の基材はモノマーと所定時間、所定温度で反応させる。モノマーはアクリロニトリル (AN) とメタクリル酸 (MAA) の混合液を用いた。ANとMAAの比率は70/30重量%で行い、溶媒にはジメチルスルホキシド (DMSO) を用いた。混合後のモノマーは予め窒素バブリングを行い、脱酸素化を行った。平行して反応容器に照射済みの基材を入れ、真空ラインで脱気した後、モノマーを反応容器に移送させて40℃で共グラフト反応を行った。グラフト重合後に洗浄した後、真空乾燥した。反応率=グラフト率 (d. g.) を以下の式で求めた。

$$\text{d. g. [\%]} = 100 (W_1 - W_0) / W_0 \quad (1)$$

ここで、 W_1 、 W_0 はそれぞれ重合後の乾燥重量、重合前の基材の重量である。重合後の試料について窒素 (N) の割合を元素分析で測定し、グラフト鎖中のシアノ基 (-CN) とカルボキシル基 (-COOH) の割合を算出した。元素分析とは高分子材料を高温で昇華させて、試料中に含まれる炭素、水素、窒素、酸素の成分分析を行う分析方法であり、パーキンエルマー

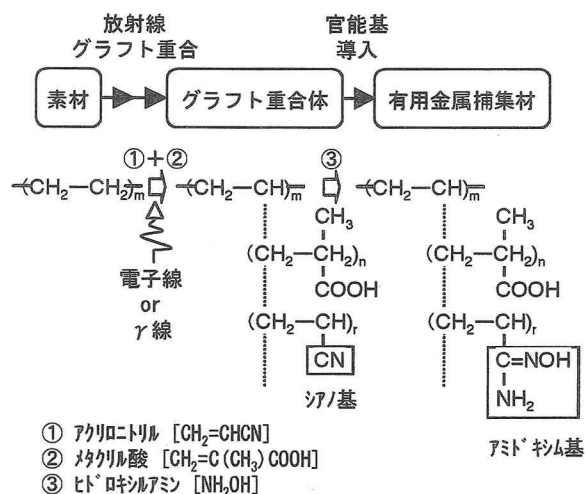


図-1 放射線グラフト重合法を利用したモール状捕集材の合成方法

社製のシリーズII 2400を用いて行った。

モール状捕集材を合成する場合、大量の基材を必要とする。大量合成に使用する試料には、最低1kg以上のマルチフィラメントを直接またはボビンに巻いて使用するため、電子線を用いた照射では試料全体でラジカルむらが生じる。それゆえ、透過力の高い γ 線を用いて放射線照射を行った。 γ 線を用いることで反応率の差異は認められず、電子線を用いた反応と同じ効果が得られたことから、 γ 線を用いた。図-2に示すようにポリエチレン糸 (792デニール/220フィラメント, 1kg) をポリエチレン製のボビンに巻き、-78℃に冷却して γ 線を200kGy照射した。デニール (d) は長繊維の太さを表す単位で、9,000mで繊維の重さが1gのものを1dと定義されている。密度が1の時、1dは12 μm となる。3.6dのポリエチレン製のモノフィラメントを220本束ねたマルチフィラメントをボビンに巻きつけた。照射後のボビンは反応治具に装着した後、反応装置に装填した。

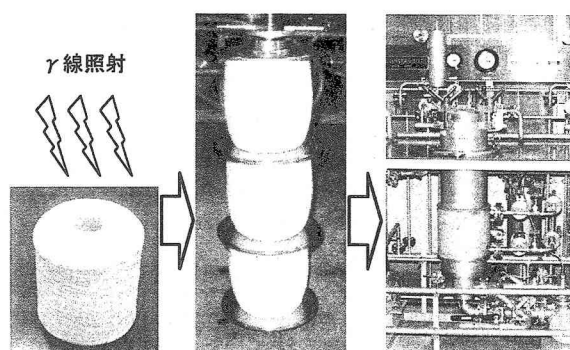


図-2 ボビン巻きした原糸および反応装置

次いで、予め窒素で置換したモノマー溶液 (AN/MAA=70/30重量%, 50重量%DMSO溶液) を強制循環させて40℃、5時間の条件でグラフト重合を行った。

モール状捕集材を比較評価するにあたり、標準試料 (不織布試料) も同様な方法で作製した。

b) 2次反応

グラフト重合で付与したシアノ基はヒドロキシルアミンと反応させることにより、アミドキシム基に変換する。アミドキシム化反応は3%の塩酸ヒドロキシルアミン中性溶液 (水/メタノール=50/50%) 中、80℃で1時間還流させて行った。転化率 (アミドキシム基密度: A0) は以下の式により算出した。

$$\text{転化率} = \text{付加アミドキシム基密度} [\text{mol/kg}] \\ = 1000 (W_2 - W_1) / 33W_2 \quad (2)$$

ここで、 W_1 、 W_2 はアミドキシム化前後の重量であり、33はヒドロキシルアミンの分子量である。大量合成をする際のアミドキシム化反応は、液とグラフト物の通液効率が重要になる。内でグラフト物が密になっている部分は通液が良好ではなく、液との接触が限定されている。これに起因した反応率低下を防ぐため、反応液路を一方方向の循環式ではなく、所定時間ごと逆方向に送液できるようにした。また、反

応液の吐出部をグラフト物で覆う形にして強制的に反応液がグラフト物に通液するようにした。

アミドキシム化反応後は、捕集材の親水性を向上させる目的⁹⁾で、2.5%の水酸化カリウム水溶液中で80℃、30分浸漬してアルカリ処理を行った。アルカリ処理後は捕集材が乾燥しないように純水中で保管した。

(2) モール状捕集材

得られたウラン捕集機能を有する糸状捕集材を加工機を用いてモール状捕集材を作製した。モール状捕集材の外観図を図-3に示す。この捕集材は、芯部にフロートを組込むことで浮きとしての効果を、周部には捕集機能を備えることでそれ自体が捕集材と係留策の役目を果たすことができる。芯材にはポリエチレンテレフタレートを用いて補強しているものの、直接海水に接触するため、その環境下で耐えうる構造を必要とする。220本束ねたマルチフィラメントをさらに16本縫ったフィラメントを1つのループ状に編んで、モール状捕集材に加工した。

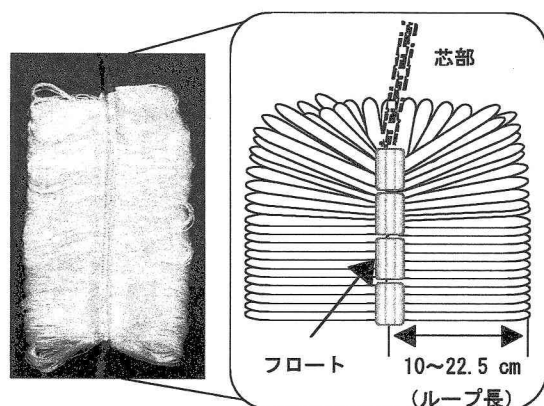


図-3 モール状捕集材の外観

(3) 捕集材特性評価

作製した捕集材を評価するために、力学的強度および捕集性能を検討した。

a) 力学的特性評価

マルチフィラメントをモール状の捕集材に成型する際には、繊維1gあたり1dの引張強度を必要とする。そのため、引張試験は捕集材を作製する過程で繊維強度が変化すると思われる放射線照射前後、グラフト反応前後、アミドキシム化反応前後で行った。引張試験は空気中で行い、繊維の破断時にかけていた荷重をその強度とし、オリエンテック社製Tensilon RTC-1310Aを用いて測定した。

b) 捕集性能評価

捕集材の捕集性能評価は、海洋での試験前に合成後の試料を切り出し、予めビーカースケールで評価を行ったのちに海洋での捕集試験に用いた。予備試験は、1Lのビーカーに実海水をくみとり、25℃に調温した恒温水槽内にセットした後、切り出した捕集材を24時間浸漬して攪拌した。捕集後は捕集材を純

水洗浄後、1Mの塩酸で1時間溶離を行い、溶離液中に溶存するウラン量を誘導結合プラズマ質量分析計 (Hewlett Packard 4500 Series) で定量し評価した。

海洋での捕集試験は沖縄県恩納村沖3kmで、モール状捕集材のループ長（フロートの組み込んだ芯部から端への距離）の異なるものを浸漬に用いて最適の形状を検討した。比較に、3cm角の標準不織布試料 (d.g. : 150%, A0基密度 : 4.5mol/kg) およびビーカースケールで合成した10cmのマルチフィラメント (d.g. : 100%, A0基密度 : 2.5mol/kg) を用いた。標準試料は写真-1aに示すようなネットに入れた後、ポリエチレンの樹脂で上下を融着固定させた。このネットをさらにポリプロピレン製の筒に入れた後、上下をインシュロック等で梱包した (写真-1b)。試料片を装填した筒は、100mの海底から立ち上げた係留索に固縛し、直接海水と接触できる状態にして約30日間係留した。

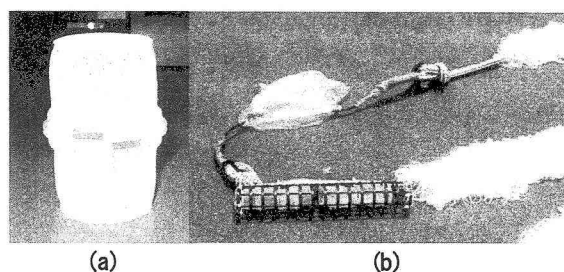


写真-1 標準試料の浸漬容器(a)及び固縛方法(b)

3. 試験結果

(1) モール状捕集材の合成

a) グラフト重合

グラフト反応時間とグラフト率の関係を図-4に示す。反応時間の増加にともないグラフト率は増加するが、不織布基材と比較して糸の基材は、反応速度が遅いことが確認された。グラフト反応において、結晶化度に起因する分子配向度が高くなると、グラ

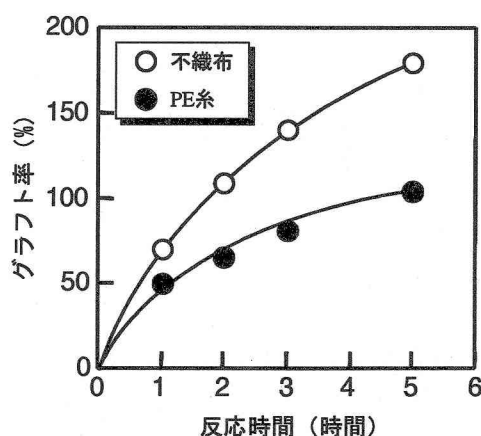


図-4 グラフト率の反応時間依存性

フト率は低下する⁹⁾ことがわかっている。モール状捕集材の基材に用いているようなポリエチレン繊維は、繊維の引張強度を保持して繊維径を細くするために、同方向に分子を配向させる必要があるが、繊維径を細くすると、反比例して分子配向度が高くなる。配向させると反応が容易な領域が限定されるため、反応率の低下が起こる。ポリエチレンの構造は結晶相と非晶相に分けられ、不活性ガス中または真空中での照射はアルキルラジカル、アリルラジカル等のラジカルが均一に生成するが、その後の条件によりラジカルの濃度分布は変化する。本グラフト重合法では照射工程と重合工程間において照射基材が大気と接触する。このため、非晶相に存在するラジカルは大気中の酸素分子と連鎖反応を起こす。また、この部位は分子の運動性が高いため即座に再結合・不均一化を起こし不活性になる。それゆえ、グラフト反応活性点の欠乏により、グラフト反応率は低下すると考えられる。しかし、本試験ではこのポリエチレン繊維を用いた反応でグラフト率が100%超のものを得ることができた。グラフト率が100%以上の場合、捕集に必要な官能基量が2.5mol/kg以上得られる利点がある。グラフト重合後の繊維は、シアノ基に起因した黄色を呈示していた。また、元素分析の結果から8%程の窒素含有量を示したことにより、ANが導入されていることを確認した。ボビン巻にして重合装置を用いて大量合成したマルチフィラメントの表面も均一に黄変し、グラフト率も100%のものを得ることができた。

b) アミドキシム化反応

不織布試料のアミドキシム化の官能基密度は平均で繊維重量グラムあたり3~4mmolであった。また、窒素含有量も2~3%の増加が認められたことから、反応が進行していることが確認できた。重合装置を用いたアミドキシム化の大量合成反応は、通液方法を二方向循環方式をとったことにより、アミドキシム基密度2.8mmol/gのアミドキシム物が得られた。ビーカースケールの合成結果と比較すると、アミドキシム基密度は小さいが、ビーカースケールで吸着試験を行ったところ、ボビン巻きの長さ方向、芯方向のいずれの方向にも均一に吸着できた。

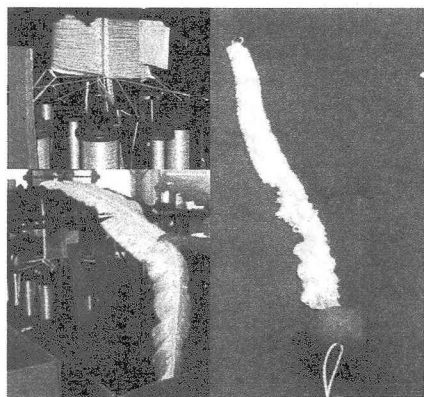


図-5 加工機によるモール状捕集材の作製

得られたウラン捕集機能を有する糸は図-5に示すようにモール状に加工した。

(2) 捕集材性能評価

a) 力学的特性評価

グラフト重合に必要な線量は200kGyである。この200kGyまでの線量に伴う強度変化を図-6に示す。照

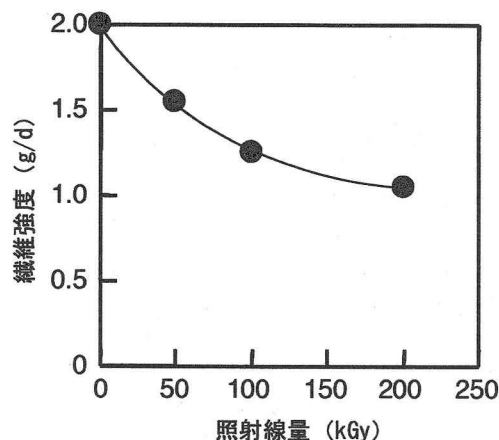


図-6 照射線量に対するポリエチレン繊維の引張強度

射線量の増加に伴い、引張強度は低下し、200kGyの照射後では未照射値より半減するが、1g/dの強度を保っていた。次に、グラフト反応を行った繊維の強度変化を図-7に示す。グラフト反応の進行に伴う強度の低下はなく、官能基を導入できることが明らかになった。さらに、アミドキシム化反応でも強度の低下は認められなかった。引張試験は繊維1本についての試験であり、モール成型時のマルチフィラメント（最低60本）の状態ではさらに強度を確保できると思われる。

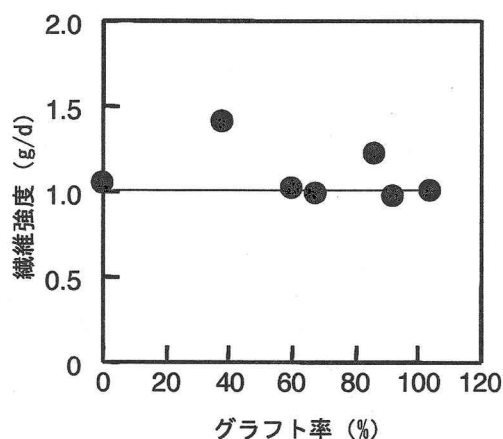


図-7 グラフト率に対するポリエチレン繊維の引張強度

b) 捕集性能

捕集後の捕集材の色は茶変し、様々な金属が捕集されていると予想された。モールのループ長を10, 15, 22.5cmと変えて浸漬させた際のウラン捕集量とループ長の関係⁹⁾を図-8に示す。ループ長が長くな

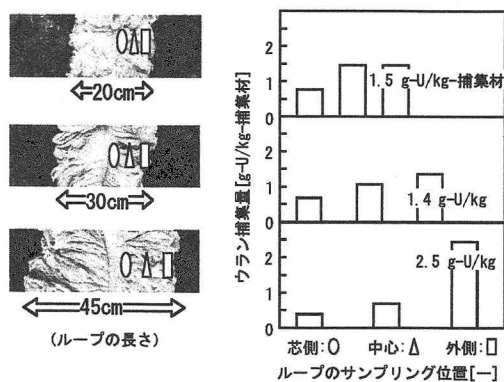


図-8 モール状捕集材のウラン捕集分布

るにつれて、海水と直接接触しやすい外側の捕集量は高くなり、2.5g-U/kg-捕集材であった。捕集したウランの総量は、ループ長の短いもの程、ループの芯部まで海水が浸透しており、ループ長が10cmのもの（モール巾として20cm）が最も効率的であることがわかった。また、深度の違いによる捕集量の差異は認められず、捕集材kgあたり、平均で1.5gのウランを捕集した。この捕集量は、ビーカースケールで合成したフィラメント繊維捕集材と同等の値であった。最大の捕集量は標準不織布試料で、1kgあたり2.9gのウランを捕集することができた。フィラメントの捕集量と比較すると約2倍であるが、フィラメントの繊維径は3.6dであり、不織布片を構成している短繊維の繊維径0.9dに対して3倍以上の太さであるため、繊維径が標準試料と同等なものを作製する

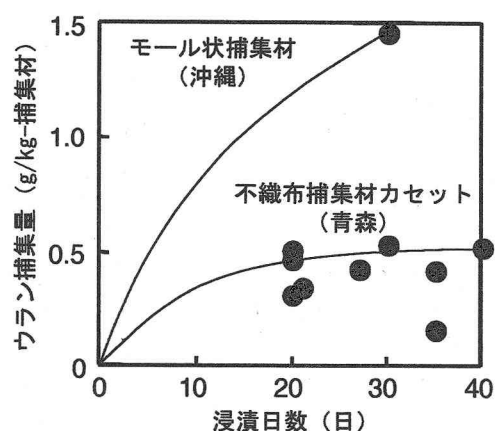


図-9 モール状捕集材と不織布捕集材とのウラン捕集量の比較

ことで繊維の表面積の利用効率が増加し、捕集量も増加すると思われる。

青森県むつ関根浜沖合で捕集試験を行った別海域の捕集結果¹⁰⁾と比較したところ、海水温度の10℃上昇に伴い1.5倍の捕集性能になる¹¹⁾効果があるものの、捕集材カセットに充填した不織布捕集材が0.5g (g-U/kg-捕集材) であるのに対し、沖縄における試験では、モール状に成型してそれ自体係留索として浸漬すると、捕集量は1.5g (g-U/kg-捕集材) であった（図-9）。沖縄海域で行った場合、海水温が10℃上昇することで1.5倍の効果があり、さらに、モール形状にすることにより、海水との接触効率が

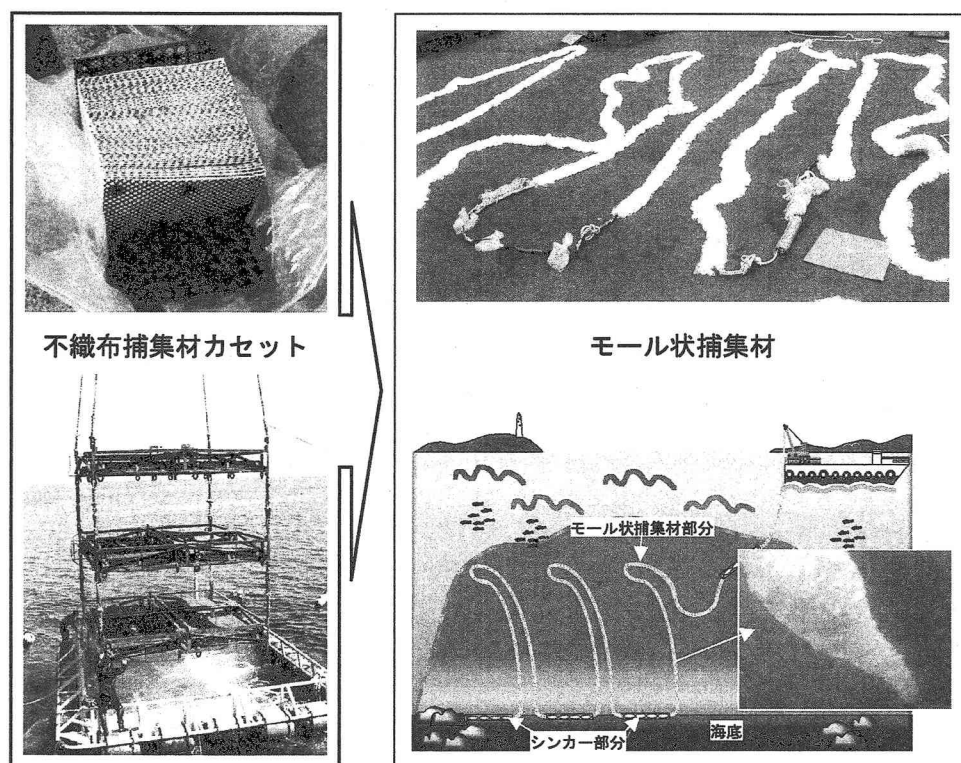


図-10 布状捕集材カセット浸漬方法とモール状捕集材浸漬概念図

2.0倍に向上したことで、青森県むつ関根浜沖の海域試験と比較して併せて約3倍の捕集性能が得られたことになる。

青森県沖における海洋試験とモール状捕集材の係留システムを比較すると、図-10および表-1に示すように、モール状捕集材を利用した係留システムでは捕集材収納容器を必要とせず、また安全面から見ても利用価値が大きい。青森県むつ関根浜沖における試験では約80%が係留のため費用であり、捕集材350kgを係留するための捕集材カセットおよび係留装置の総重量も約4tであった。モール捕集材を利用した場合、その重量が10分の1程度に軽減され、海域における占有面積も大幅に減少できる。また、その係留方法の特性から、海嘯の影響も受けにくく、船舶の航行にも支障をきたさないことも予想できる。

表-1 不織布捕集材とモール状捕集材の係留システムの相違

項 目	不織布捕集材 係留システム	モール状捕集材 係留システム
捕集材収納容器	吸着床及びカセットが必要	不要
係留物の重量 (捕集材350kg使用と仮定)	カセット432ヶ、 吸着床12ヶ 総重量3.8トン	モール100×4本 総重量400kg
捕集材の回収	大動力	小動力
波浪の影響 (台風等)	波風の影響を強く 受ける	海底立ち上げの ため影響を受け にくい
船舶の航行	支障あり	支障なし
藻類の着生	海面上部で着生	海底立ち上げの ため影響を受け にくい

4. まとめ

海水中からウランを効率的に捕集するため、モール状捕集材を作製して海洋試験を進め、不織布捕集材カセットを用いた海洋試験と比較し、以下の結論を得た。

- (1) ポリエチレン繊維を用いたモール状捕集材の作製では、繊維の強度を保持し、捕集に必要な官能基量を導入することができた。
- (2) ウラン捕集量は、浸漬日数が約 30 日でカセット型捕集システムでは捕集材 kg あたり約 0.5g のウランを捕集するのにに対し、モール状

捕集材は約 1.5g のウランを捕集できた。この捕集量は、温度効果が 1.5 倍あるが、形状をモール状にしたことで接触効率を 2 倍に向上できることがわかった。

謝辞：本試験を進めるにあたり、原子力発電株式会社の宮本智司氏、牧野朋子氏のご助言、恩納村漁業協同組合の皆様のご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Davies, R.V., Kennedy, J., McIlroy, R.W., Spence, R., Hill, K.M.: Extraction of uranium from sea water. *Nature*, 203, pp1110-1115, 1964.
- 2) 尾形昇：海水からウランを採る(II), 日本海水学会誌, 31, pp97-109, 1977.
- 3) 菅野昌義：わが国における海水ウラン採取研究の現状, 日本原子力学会誌, 23, pp36-43, 1980.
- 4) 江川博明：マイクロポーラス型キレート樹脂の合成と応用, 日本海水学会誌, 41, pp235-250, 1988.
- 5) 片貝秋雄, 瀬古典明, 川上尚志, 斉藤恭一, 須郷高信：アクリロニトリルとメタクリル酸との共グラフト重合不織布のアミドキシム化反応による吸着材の作成および実海域試験, 日本海水学会誌, 53, pp180-184, 1999.
- 6) Seko, N., Katakai, A., Hasegawa, S., Tamada, M., Kasai, N., Takeda, H., Sugo, T. and Saito, K.: Aquaculture of Uranium in Seawater by A Fabric-Adsorbent Submerged System, *Nucl. Technol.*, 144, pp274-278, 2003.
- 7) 須郷高信, 玉田正男, 瀬口忠男, 清水隆夫, 魚谷正樹, 鹿島遼一：海水ウラン捕集コスト評価と実用化に向けての技術課題, 日本原子力学会誌, 43, pp76-82, 2001.
- 8) 堀隆博, 斉藤恭一, 古崎新太郎, 須郷高信, 岡本次郎：放射線グラフト重合により合成したアミドキシム樹脂の特性に対する酸およびアルカリ処理の効果, 日本化学会誌, pp1607-1611, 9, 1988.
- 9) モール状捕集材による実海域有用金属に関する受託報告書：日本原子力発電株式会社, 2002.
- 10) 片貝秋雄, 笠井昇, 玉田正男, 長谷川伸, 瀬古典明, 川端幸哉, 大沼謙二, 武田隼人, 須郷高信：海水中有用金属捕集材実海域特性試験, *Jaeri-Tech*, 2002-40, 2002.
- 11) Takeda, T., Saito, K., Uezu, K., Furusaki, S., Sugo, T. and Okamoto, J.: Adsorption and Elution in Hollow-Fiber-Packed Bed for Recovery of Uranium from Seawater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 pp.185-190, 1991.