

ウラン選択吸着性樹脂

江川 博 明*

1. はじめに

石油に代わるエネルギー資源としてウランは将来最も重要な元素であるが、ウランの埋蔵量（推定約500万トン）もまた将来世界各国の需要を満たすに十分ではなく、1995年から2005年にかけて、ウラン資源は枯渇するのではないかと予想されている¹⁾。ところで、海水中にはウランが約0.003mg/lと極めて低い濃度であるが含まれており、全世界の海水には総量で約42億トンものウランが溶存すると計算され、最近特に世界各国において海水からのウラン採取技術の開発が注目されるようになってきている。海水からウランを採取する方法として、共沈法、吸着法、溶媒抽出法、浮選法、生物濃縮法など種々の方法が検討されたが、現在吸着法が最も適した方法であると考えられている。吸着法における最大の課題は、海水のように多種類のイオンを高濃度に含む溶液から微量のウランを選択的に吸着する吸着剤の開発である。このような要望に応じて最近ウラン選択吸着性樹脂の開発研究が進められ、興味深い研究報告が発表されるようになった。

ウラン選択吸着性樹脂は海水からのウラン採取という大きな目的以外に、動力炉・核燃料開発事業団（以下動燃と略記する）人形峠事業所におけるダム上澄水からのウランの回収、除去に利用できる。また原子力発電やウラン濃縮における洗浄水などの処理に有効に利用できるものとする。

2. 海水からのウラン吸着剤の開発

海水からウランを吸着する吸着剤の研究を最初に計画的に行ったのは、1960年代イギリスの Harwell 研究所である。有機系、無機系120種類もの化合物についてウラン吸着性の試験を行い、含水酸化チタン ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が最も有望であることを見いだしている。有機系吸着剤ではレゾルシノールアルソン酸ホルムアルデヒド樹脂が良好なウラン吸着性をもつことが見いだされたが、この樹脂は海水中で次第に分解することが報告された。その後長い間有機系吸着剤の研究はほとんど行われなかった。日本では1960年代から日本専売公社、京都大学、東京大学、四国工業技術試験所などで含水酸化チタン系吸着剤の研究が主として行われ、そのウラン吸着量が表1に示すように大幅に改善された。

* 熊本大学工学部教授 工学博士 当協会理事

表 1 チタン系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 μ g/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 〃
チタン-活性炭 複合吸着剤		1,600 μ g/g-吸着剤

現在、平均粒径1mmの造粒含水酸化チタン吸着剤について、吸着性能0.2mg/g-吸着剤/10日が目標とされている。しかし、含水酸化チタン系吸着剤は、ごく僅かではあるが海水に溶解することや、成型造粒することにより吸着速度が低下すること、及び成型造粒物の物理的強度が小さいことなどに問題点が残されている。

我々の研究室では10数年来、工場排水や海水などに含まれる有害金属イオンの除去および有用金属イオンの分離回収を目的とした金属イオン選択吸着性樹脂の合成と利用について研究を行ってきたが、1975年から良好なウラン選択吸着性樹脂の開発を目的として研究を行い、アミドキシム基を有する巨大網状構造（以下MR型と略記する）キレート樹脂1が海水中のウランに対し選択吸着性を示すことを見いだした³⁾。この吸着剤は球状、繊維状、布状など種々の型に製造できるので、海水との接触に種々の方法が適用できる利点を有する。またアミドキシム型吸着剤に吸着されたウランは希硫酸(0.5~1 mol/l 塩酸または硫酸)により容易に溶離できる特徴をもっている。現在四国工業技術試験所でアミドキシム型吸着剤を用いて海水からウラン採取の実用化試験が行われている。繊維状および球状のアミドキシム型吸着剤を用いて四国工業技術試験所で実験された海水からのウラン吸着曲線を図1²⁾に示す。吸着容量、吸着速度ともに含水酸化チタンよりも優れている。唯一の欠点はアミドキシム基が酸に不安定であるということである。長期間酸との接触においてウラン吸着能力が低下することが認められた³⁾。著者らはさらに新しいウラン選択吸着性樹脂の開発研究を行い、ホスホン基を有するMR型樹脂2が海水から良好なウラン吸

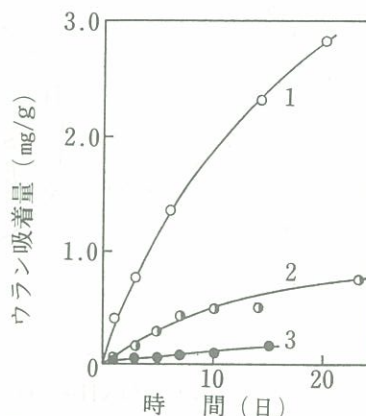
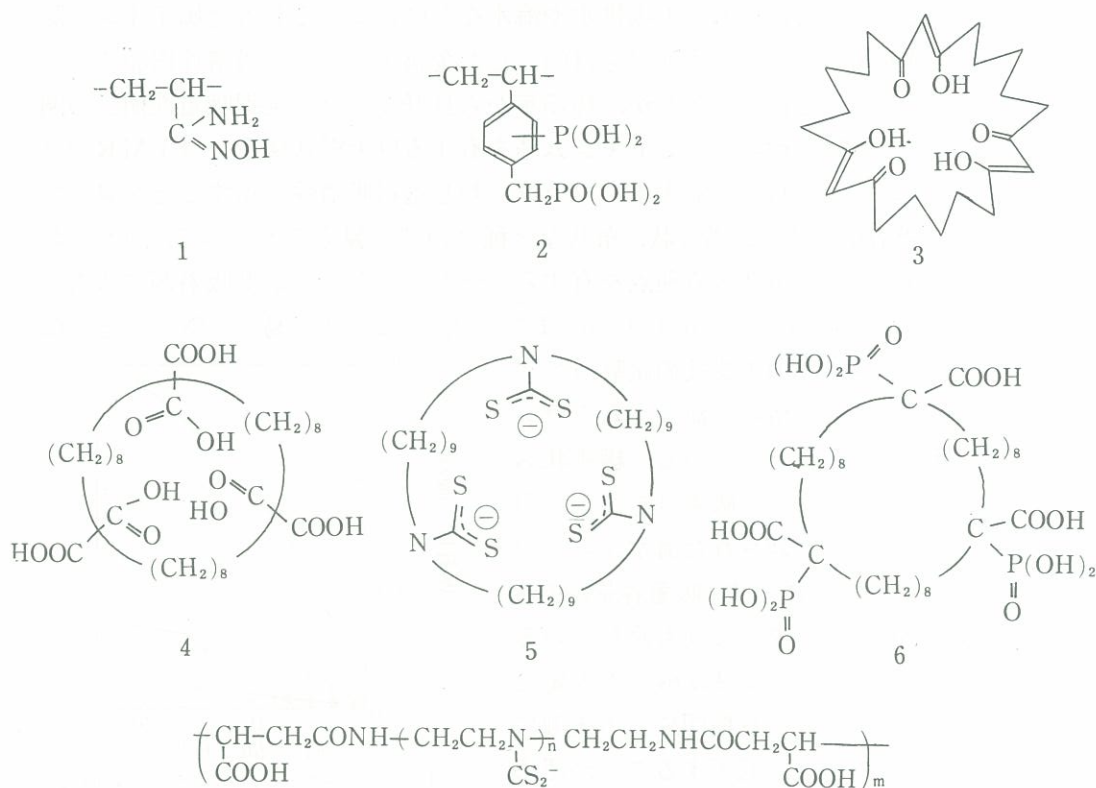
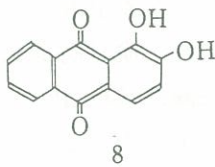


図1 天然海水からのウラン吸着曲線⁴⁾
 流速: $SV=100-150\text{ h}^{-1}$
 温度: 室温
 1: アミドキシム型繊維
 2: アミドキシム型樹脂
 3: 含水酸化チタン

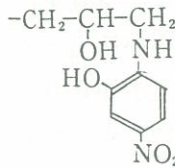
着性を示すことを見いだした⁴⁾。本樹脂に吸着されたウランは、0.25~1 mol/l 炭酸塩水溶液で容易に溶離することができる。海水を樹脂量の5,000倍、空間速度(SV) 60 h⁻¹で通液し、0.25mol/l 炭酸ナトリウム水溶液で溶離し、水洗したのち再び海水を流す操作を繰り返した結果、10回リサイクルにおいて吸着性能の低下は認められず、ウランの平均回収率は84.9%と非常に良好な選択吸着性を示している。本樹脂は酸及びアルカリに対し非常に安定である。今後アミドキシム型樹脂との優劣が選択吸着性、吸着速度、吸着容量、化学的安定性、物理的強度及び長期リサイクルによる吸着性能の変動などの検討により比較評価されることになろう。その他、海水からのウラン吸着剤の開発を目的として行われている最近の注目すべき研究として次の報告がみられる。

田伏、小夫家らはウラニルイオン(UO₂²⁺)が偽平面六配位構造(図2参照)をとることに着目して大環状ヘキサケトン3、大環状ヘキサカルボン酸4、大環状ジチオカルバメート5及び大環状トリリン酸6を合成し、これらをポリマーに固定化して海水からウランの捕集を試みている⁵⁾。

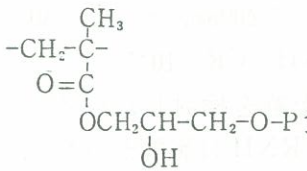




8



9



10

へキサカルボン酸を固定化した樹脂100mgを5 lの海水と4日間接触させて6.85 μ gのウランが回収(回収率42%)されている。ウランの溶離は15%重炭酸アンモニウム水溶液を用いて行われた。また、ブタンテトラカルボン酸とエチレンイミンオリゴマーの縮合物を二硫化炭素と反応させて合成したジチオカルバメート樹脂7が海水から良好なウラン吸着性を示すことが見いだされた。本樹脂を用い、直接海流からのウラン捕集実験が行われ、1日当り、樹脂1 g当り35~40 μ gのウランを採取することができたと報告している⁶⁾。

坂口らはここ数年来藻類、微生物、生体系物質などのウラン選択吸着性について一連の研究を行っているが、最近1,2-ジオキシー-9,10-アントラキノン8が高いウラン選択吸着性を示すことを見だし、これをアミノポリスチレンで固定化した。この吸着体は天然海水から94%程度の吸着率でウランを回収できると報告している⁷⁾。

陣はテトラエチレンペンタミン、ポリエチレングリコール、アセチルアセトンおよびエピクロルヒドリンから合成した共縮合樹脂を5-ニトロ-2-アミノフェノールと反応させて得られた樹脂9が海水中のウランに対し良好な吸着性を示すことを報告している⁸⁾。しかし、これらの吸着剤についてはまだ性能を評価できる十分なデータが得られていない。今後の研究の進展が期待される。

以上、海水からウラン採取技術の確立を目的としたウラン選択吸着性樹脂開発の最近の状況を概説した。

3. 動燃人形峠事業所のダム上澄水からのウランの回収、除去

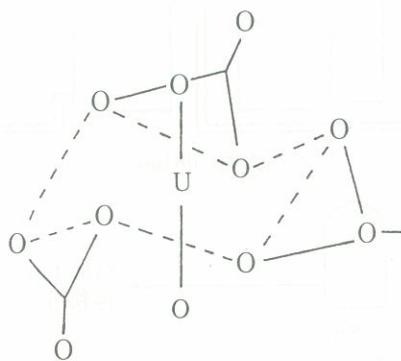


図2 (NH₄)₄UO₂(CO₃)₃の構造

動燃人形峠事業所では、ウラン精錬廃水や坑内水及び雨水などをすべて一度ダムに貯水し、その上澄水を塩化バリウム処理を行い、Ra, U量を環境規制値以下にして放流している。この処理前のダム上澄水中には、ウランが0.2~1 ppm程度含まれており、これを回収、除去する技術を確認することは資源の回収及び環境公害対策上非常に望ましいことである。著者らはこのダム上澄水中のウランを除

去すると同時に回収する技術について動燃と共同研究を行った。ダム上澄水の組成は、ウラン精錬工程の操業状況および天候により大きく変動する。検討期間中の分析値はU：0.05～0.97ppm, Ca^{2+} ：72～460ppm, Fe^{3+} ：0.02～0.2ppm, Ra： 10^{-7} ～ 10^{-8} $\mu\text{Ci/ml}$, SO_4^{2-} ：116～800ppm, Cl^- ：30～70ppm, pH：6.0～7.5であった。このようにダム上澄水には Ca^{2+} が多量に含まれているので、この中からウランを効果的に捕集するには、ウランに対し選択吸着性を有する樹脂を使用する吸着法が適当と考えられる。まずウラニルイオン(UO_2^{2+})に対し、選択吸着性を示すことが知られているイミノ酢酸型キレート樹脂（以下CR-10と略記する）、リン酸型陽イオン交換樹脂⁹⁾10（以下RGPと略記する）及び前述したアミドキシム型キレート樹脂（以下RNHと略記する）についてバッチ法によりダム上澄水（ Ca^{2+} ：200ppm, SO_4^{2-} ：480ppm）からの吸着等温線を求めた。ウラン吸着性はRGP>RNH>CR-10であった。RGPとRNHについてウラン吸着に及ぼす Ca^{2+} 濃度の影響を検討した結果、RGPのウラン吸着性は Ca^{2+} 濃度により大きく影響されるがRNHは影響が小さく、 Ca^{2+} 濃度が高い場合の使用樹脂としてはRNHが適当と考えられる。吸着速度に及ぼす温度の影響はRGPの方が小さい。樹脂に吸着されたウランの溶離は、溶離液をウラン鉱石からのウランの抽出に再使用することを考慮すると、溶離剤として硫酸が使用できることが望ましい。RNHに吸着されたウランは0.5mol/l硫酸を10l/l-R通液することにより100%溶離できるが、RGPの場合は0.5mol/l硫酸では溶離困難であり、3mol/l硫酸を10l/l-R通液した場合に96%溶離できた。RNH, RGPについて吸着-溶離のリサイクル実験を行った結果を表2に示す。両者ともに吸着-溶離のリサイクルがなり立つことが認められた。また、RNH 4 mlを充

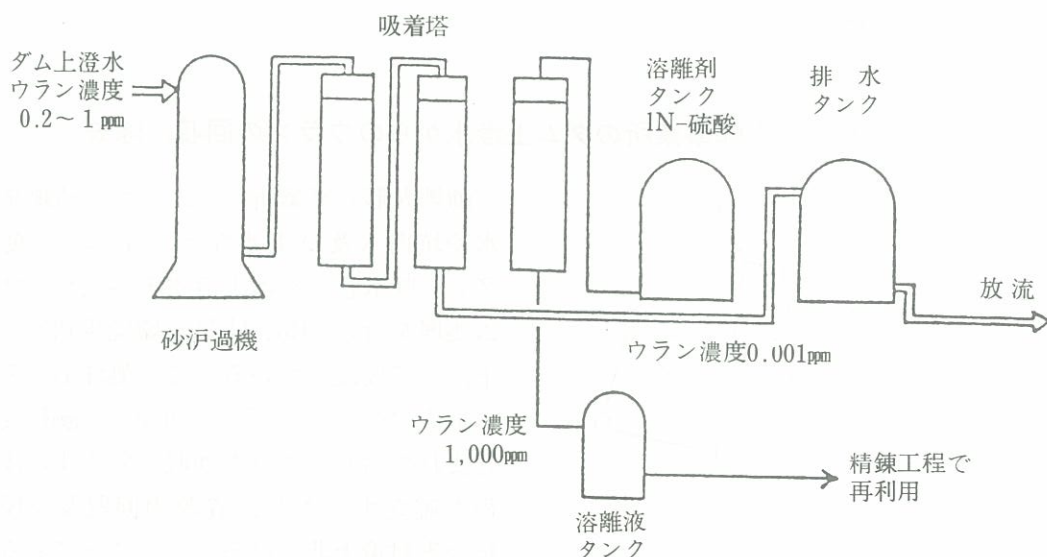


図3 人形峠ダム上澄水からのウラン回収のフローシート

表2 人形峠ダム上澄水からのウランの回収

樹脂	サイクル No.	ウラン漏出容量 (g/l-R)
RGP	1	5.32
	2	5.08
	3	5.14
	4	5.10
	5	5.06
RNH	1	7.92
	2	8.02
	3	8.00
	4	8.01
	5	7.80

樹脂層：4 ml (10mm×50mm)

通液組成：U 9~10ppm, Ca²⁺160ppm, Fe³⁺ 0.06ppm, SO₄²⁻260ppm, Cl⁻35ppm, pH6.8

流速：SV40h⁻¹

填したカラム (10mm×50mm) に U : 0.22~0.28ppm, Ca²⁺ : 71.8ppm, Fe³⁺ : 0.15ppm, SO₄²⁻ : 116ppm, Cl⁻ : 32ppm, pH : 6.3 のダム上澄水を空間速度 (SV) 60 h⁻¹ で通液した場合、ウラン漏出濃度は通液量が 15m³/l-R 迄 0.03ppm 以下であった¹⁰⁾。検討の結果 RNH が、1) 選択的にウランを吸着する、2) 吸着速度が大きいので通液速度を大きくすることができる、3) 吸着したウランを 0.5mol/l 硫酸で容易に溶離できる、点ですぐれていることが認められた。引き続き現地において RNH を使用し、樹脂層 20~50 l 規模の中間プラント (図 3 参照：吸着塔 3 塔のうち 2 塔使用のメリーゴーランド方式) による試験を行った。第 1 塔の通過液のウラン濃度が 0.1ppm に達する (その時の第 2 塔目の通過液のウラン濃度は 0.001ppm 程度) と通液を止め、第 1 塔をその系からはずして 0.

5mol/l 硫酸 (10 l/l-R) で溶離する。溶離液のウラン濃度は 1 g/l 程度となる¹¹⁾。この溶離液は精錬工程で再使用できる。2 年以上の通水実験で大きな問題は生じなかった。1981 年から本格的プラントの建設が行われ、1983 年 3 月に完成の予定である。

4. おわりに

エネルギー資源の少ないわが国では、海水からのウラン採取技術の確立は重要な課題である。現在、海水からのウラン採取は通産省資源エネルギー庁が金属鉱業事業団に委託して 1990 年代を目標に開発研究が進められ、1981 年に香川県仁尾町にウラン年産 10kg の実験プラントの建設が着工された。またウラン選択吸着性樹脂の開発研究も最近盛んに行われるようになり、性能の良い樹脂が合成されている。このようなウラン選択吸着性樹脂は、海水からのウラン採取の他ウラン精錬廃水や原子力発電およびウラン濃縮工程における洗浄水など、ウランを微量に含む溶液からのウランの回収、除去に有効に利用できると考えられる。

参考文献

- 1) 菅野：エネルギー，2，No.7 (1982)。
- 2) 宮崎：高分子，30，193 (1981)。

- 3) 江川他：日化，1979，958；1980，1767；1980，1773；特開昭53-126088，特許第996884号
- 4) 江川他：日本海水学会第33年会講演要旨集，P. 31(1982)。；特願昭57-069487
- 5) 田伏，小夫家他：Nature，280，23(1979)。；J. Am. Chem. Soc.，102，5948(1980)。；高分子学会予稿集，29，1011(1981)。；日化第45春季年会講演予稿集
- 6) 小夫家：文部省科学研究費補助金エネルギー特別研究 昭和56年度研究成果報告書，P. 8(1982)。
- 7) 中島他：日化第45春季年会講演予稿集II，1253(1982)。
- 8) 陣：海水試，35，24(1981)。
- 9) 江川他：高分子学会予稿集，30，336，(1981)。
- 10) 江川他：日化第43春季年会講演予稿集II，1239(1981)。
- 11) 広野他：日本鉱業会昭和56年度春季年会講演要旨集，144(1981)。

海岸線の今と昔

現在の佐賀平野北部を走る5メートル等高線は、往古の海岸線で、地下にカキ殻層を有する溝渠の北限に当たり、洪積層と沖積層、畑作と稲作の漸移地帯となっている。また、牛津、佐賀、久留米を結ぶ道路の線は、概ね海拔4メートル前後で、弥生文化期の貝塚が散在する点から、約2,000年前の海岸線と推定されている。

平野の伸展量は、貝塚線から筑後川右岸に沿って、河口先端までは100年に1キロ、その西方では0.5キロ、さらに西方では0.35キロの割合で進出している。従って、約1万年前と推定される海岸線は、北東から南西方向をとるのに対し、貝塚線はやや北東から南西へ、約1,200年前の平安初期では、南東から北西へと変り、現在ではさらにその偏向が増大している。これは、筑後川の沖積作用が極めて大きいことを示している。

(吉海潮)