

9216 海水ウラン採取用高性能吸着剤の合成と海流利用型吸着装置の最適設計

助成研究者: 諸岡 成治(九州大学 工学部)

共同研究者: 草壁 克巳(九州大学)

: 林 潤一郎(九州大学)

「研究目的」

海水中のウランを効率よく採取するためには、平衡吸着量、吸着速度に優れた安定な吸着剤を開発するとともに、大量の海水との接触が良好なプロセスを開発する必要がある。本研究では市販アクリル繊維から高性能のアミドキシム繊維吸着剤を合成し、球状プラスチックネット内に纏めて吸着体とする。これを直径1mの円盤状ケージに充填し、海中に係留して長期にわたりウランの採取実験を行う。さらに、アミドキシム繊維吸着剤からのウランの脱着特性についても検討する。

「研究方法」

佐賀県伊万里湾内で、円盤状ケージを小型ボートで $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ の速度で曳航する実験、及び長期間係留する実験を行った。また、実際の海流ならびに波力の効果を調べるために、伊万里湾沖において平均速度 $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ の海流中に係留する実験を行い、吸着速度に及ぼす流速、空間率の影響を調べた。さらに塩酸水溶液を脱着剤とした脱着実験を行うと共に、脱水効率についても検討した。

「研究結果」

至適条件で合成したアミドキシム繊維吸着剤のウラン吸着量は、繊維の膨潤径が小さいほど高くなり、1.5denierのアクリル繊維を用いた場合には、乾燥繊維重量当たりで $850\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ の吸着量を示した。また、実海域の吸着実験の結果、装置単位体積当たりの吸着量は、ある空間率において最大となることがわかった。曳航実験における吸着量の実測値は、充填床吸着モデルから計算した値と一致した。湾外では、海流に加えて波力による上下方向の運動によって充填繊維内への海水の流れ込みが起こるので、平均潮流が約 $0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ の場所で、計32時間の係留で吸着量が $320\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ となり、海流のない湾内で $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ の速度でボートで曳航した結果に匹敵する量となった。また、回分脱着実験を行った結果、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の塩酸水溶液を脱着液とすると、脱着液中にウランが15ppmまで濃縮された条件でも100%脱着できることがわかった。ボール状吸着体を充填したカラムに塩酸水溶液を循環して脱着速度を測定したところ、脱着速度は繊維内部の拡散が律速であると推定された。さらに、軽度の遠心によってボール状吸着体から容易に脱水できることを示した。



## 9216 海水ウラン採取用高性能吸着剤の合成と海流利用型吸着装置の最適設計

助成研究者: 諸岡 成治(九州大学 工学部)

共同研究者: 草壁 克巳(九州大学)

: 林 潤一郎(九州大学)

## 1. 研究目的

海水中には約3.3ppbという非常に希薄な濃度でウランが溶解している。これを経済的に採取するためには、平衡吸着量が高く、吸着速度の速い吸着剤を合成するとともに、大量の海水と効率よく接触できる装置システムを開発しなければならない。昨年度は、吸着剤として有望なアミドキシム繊維の最適調製法を検索するとともに、繊維状吸着剤を球状のネットでおおって作成した糸まり吸着剤を充填する方式を提案し、この充填層を係留した場合の吸着特性をモデル化した。

本年度は、吸着剤を充填したケージをボートで曳航あるいは長期係留して吸着速度を調べた。また、脱着と脱水に関する実験的研究を行なった。以上の結果を総合して本吸着剤を用いるウランの回収システムの妥当性を検討した。

## 2. 研究方法

## 2. 1 アミドキシム繊維吸着剤の調製 [1-7]

6 denierのアクリル繊維を用い、NaOHでpH7に調整したメタノール溶液中に1.5wt%あるいは3wt%の濃度で混合したヒドロキシルアミンで処理し、アミドキシム基を導入した。反応温度は80°Cとした。繊維を洗浄した後、30あるいは80°Cにおいて $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ のNaOH水溶液中で所定時間アルカリ処理し、水洗乾燥した。得られた繊維は薄く広げてプラスチックネットで挟み、25°Cのろ過海水中で攪はんした後に回収し、 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の塩酸で脱着した。吸着量は乾燥繊維1kg当たりのウラン質量で表わした。

## 2. 2 実海域における吸着実験 [8-10]

直径0.9m、厚さ0.15mの円盤状のケージに吸着床を設置し、これを曳航あるいは係留してウランを吸着することとした。1991年8月から9月に伊万里湾内で曳航と長期係留による吸着実験を、1992年8月に長崎県鷹島北方海上(伊万里湾沖)で係留による吸着実験をそれぞれ行なった。

伊万里湾内実験では、15cm×15cm、厚さ1cmのセラミックハネカムのセルに所定

の空間率で繊維を充填した吸着床を用いた。ハネカムは全部で15段あり、繊維は2、3、4、5段目に充填した。このケージを日本近海の海流の速度に近い $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で1日につき10時間曳航した後、繊維を回収した。長期係留実験では19日間の係留後、10時間曳航し、再度18日間の係留を行った。

一方、伊万里湾沖の実験では、船長20mの実験船の船首をアンカーで固定し、常に船体が潮流の方向に向くようにした。ケージは船尾に、潮流の方向に水平から30度傾けて釣り下げた。ケージ内には次に示す3種類の吸着床を設置した。(a)直径2cmのプラスチックネットのシェルにアミドキシム繊維を所定の空間率で詰めたボール状吸着剤と、同じシェルに未処理繊維を詰めたダミーボールを混合して、直径10cm、高さ15cmのカラムに充填した吸着床。(b)湾内実験と同じ吸着床。(c)(b)と同じ形状のハネカムに充填したものであるが、各段の間隔を約1cmとした吸着床。吸着は昼間の約8時間行ない、1日毎に引き上げてサンプルを回収する操作を5日間行った。固定点の潮流、上下方向流速および波高は実験開始時、4時間後、終了時に測定した。

## 2. 3 脱着実験 [11,12]

アミドキシム繊維吸着剤からウランを脱着する場合、脱着液としては酸溶液が有効であるが、 $\text{UO}_2$ が炭酸イオンと安定な錯体を作るので、濃厚な炭酸水溶液を用いても溶出することが知られている。本研究ではまず回分脱着を行い、脱着液の種類、脱着液中のウラン濃度およびその他の金属イオン濃度の影響を明らかにするとともに、繰り返し吸脱着についても検討した。次にボール状吸着剤を充填してカラム法による脱着試験を行なった。なお、長期間天然海水と接触させた場合と同量のウランを迅速に吸着させるために、炭酸ウラニルのカリウム塩 ( $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を海水に溶解させて、濃厚ウラン溶液 (約1-10ppm) を調製した。このとき、ウランの主な溶存形態が海水中と同じ三炭酸ウラニルとなるように、所定の炭酸ナトリウムを溶解させた。繊維吸着剤の実吸着性能としては、約40日間の係留で最大 $1.3\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ が達成できているので、今後の吸着剤の性能向上も考慮し、脱着開始時の吸着量は1-10 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ とした。

脱着液には $0.01\text{-}1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 塩酸、 $0.01\text{-}0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸、 $0.025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸、 $0.5\text{-}2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 炭酸ナトリウムおよび $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ と飽和の炭酸水素ナトリウムを用いた。50mlの脱着液中に、ウランを吸着させたアミドキシム繊維吸着剤0.05gを浸して振とう器で撪はんし、一定時間毎に脱着液をサンプリングした。脱着率は次式から求めた。

$$\text{脱着率} = (\text{脱着液中のウラン量}) / (\text{脱着前の繊維中のウラン量}) \quad (1)$$

塩酸については吸着と脱着の繰り返し試験を行なった。このとき、脱着液中のウラ

ン初濃度を 0、5、10 および 15ppm と変化させて実験を行なった。また、海水中に含まれるその他の主要な金属イオン（Mg、Ca、Fe、Cu および Zn）が脱着に及ぼす影響を調べるために、一定量の金属イオンを含む脱着液を用いた。次に直径 10cm、高さ 100cm の脱着カラムにボール状吸着剤を充填し、塩酸水溶液を循環させて脱着した。ウラン富化海水中及び脱着液中のウラン濃度は、液を 500 倍に希釈して ICP-MAS で測定した。

### 3. 研究結果及び考察

#### 3. 1 アミドキシム繊維によるウランの吸着 [1-7]

Fig. 1 は各繊維の膨潤径と最大吸着速度との関係を示す。吸着速度は繊維膨潤径が細いほど大きく、径 1.5denier の繊維では最大  $850 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  の吸着量が得られた。繊維表面にマクロポアを有する吸水性アクリル繊維を出発原料とした場合も、膨潤径で整理すると通常のアクリル繊維（表面が平滑）の場合と同程度となった。これは、アミドキシム基の導入やウランの吸着過程が表面の形状に関係なく進行しているからであろう。繊維の強度を考慮して、実海域での吸着実験と脱着実験には 6denier の繊維を使用した。

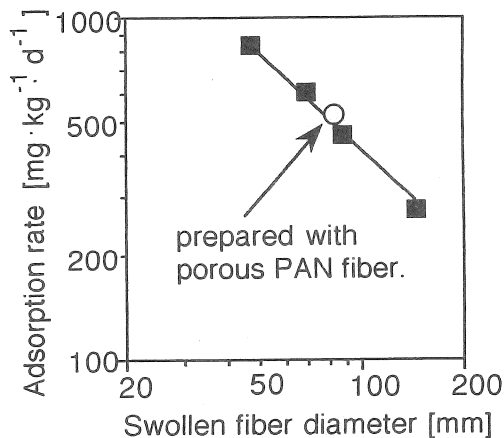


Figure 1. Effect of swollen diameter on adsorption rate.

#### 3. 2 係留型吸着装置によるウラン吸着 [8-10]

Fig. 2 は、伊万里湾内における曳航日数の影響、さらに海中に係留した日数の影響を示す。0.95 の空間率では、合計 30 時間の曳航後の吸着量は約  $350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  となり、実験室内で得た 1 日当たりの吸着量に近い。また、合計 37 日間の係留によって、空間率が 0.9 ではおよそ  $1300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  の吸着量が得られた。空間率が 0.85 のとき容量が小さいのは、湾内係留であるために、繊維を充填したセル内への海水の透過が不十分であったからである。Fig. 3 は、充填層の単位体積当たりのウラン吸着量とセル内の

空間率との関係を示す。装置単位体積当たりの吸着量は空間率が0.75-0.8で最大となった。図中の実線は装置モデル [5,7] に基づいて計算した値である。充填層の上下面に加わる圧力は実測値のバラツキを考慮して40、60及び83Paでとした。このとき吸着量の計算値は実測値とほぼ一致した。

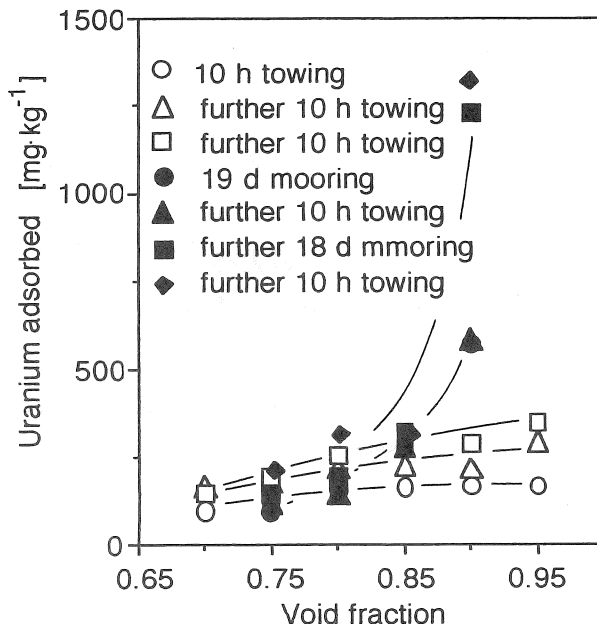


Figure 2 Uranium adsorbed in towing-mooring experiments:

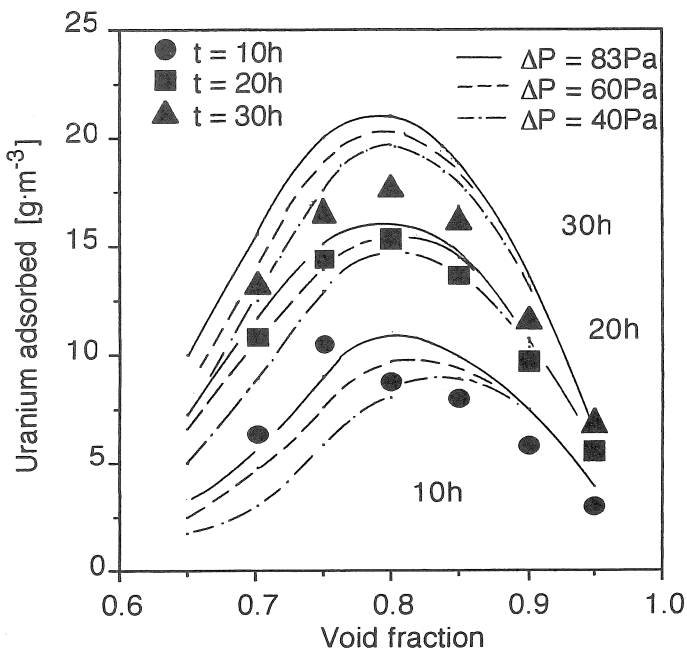


Figure 3 Effect of towing period on uranium adsorbed.

Fig. 4 は伊万里湾沖での係留実験の際の、海流速度、波力による船体の上下方向速度及び波高を示す。Fig. 5 はボール状吸着体を用いた吸着床(a)について吸着時間と乾燥繊維重量当たりの吸着量との関係を示す。実験室で強制攪拌した場合には、吸着量は吸着時間の1/2次に比例して増加する。[7] Fig. 4 で示すように今回の実験では、第4日目に潮流が、第5日目に上下流と波高が最大になっており、このため3-5日の間で吸着量が増大した。

Fig. 6 およびFig. 7 は、それぞれ吸着床(b)および(c)の吸着実験の結果を示す。乾燥繊維重量当たりの吸着量は吸着口数とともに増加し、また、空間率が大きいほど効率よく吸着する。ハネカムの各段間に空間を開けた吸着床(c)の吸着量は、吸着床(b)に比べて高い値となった。次に、吸着床(b)について、空間率0.95の結果を伊万里湾

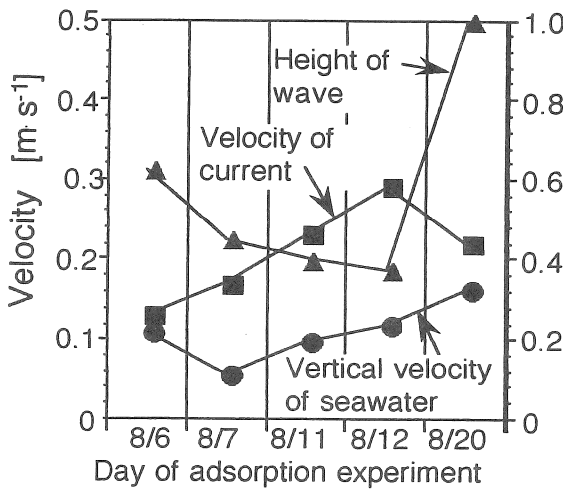


Figure 4 Velocity of current and height of wave

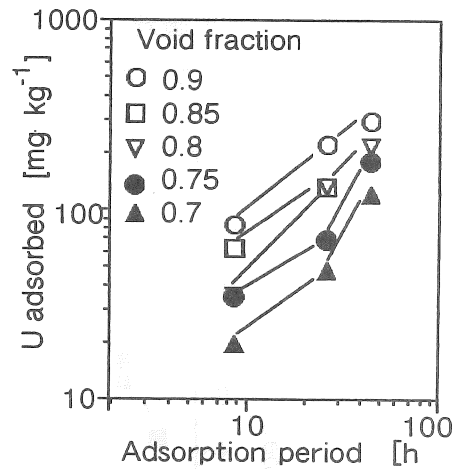


Figure 5 Adsorption amount per dry fiber weight: Packed bed (a).

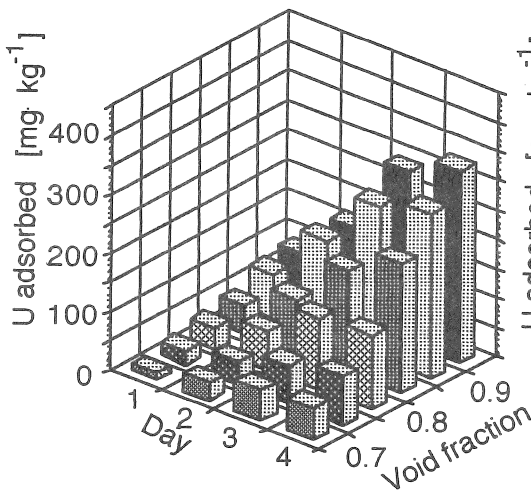


Figure 6 Effect of void fraction on uranium adsorbed: Packed bed (b).

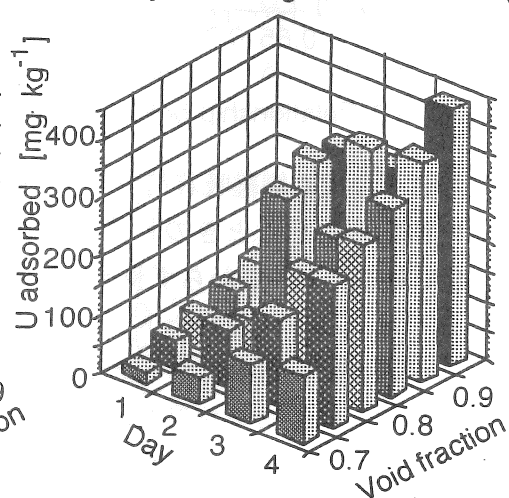


Figure 7 Effect of void fraction on uranium adsorbed: Packed bed (c).

内における曳航実験の結果と比較した。なお、繊維の基本性能、水温共に昨年度より多少低い点を補正した。 $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ の速度でボートを曳航した実験では、30時間で $350\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ の吸着量であった。湾外の係留実験では平均海流速度が約 $0.2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で、曳航実験に比べて1/5の速度にもかかわらず、32時間で $320\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ とほぼ同量の吸着量を得た。実海域での吸着では、潮流と共に波高やケージの上下振幅の影響についてさらに検討する必要がある。

Fig. 8は装置単位体積当たりのウラン吸着量と空間率との関係を示す。どの吸着床についても最適な空間率が存在する。ボール状吸着体を用いた吸着床(a)は、(b)および(c)と比較して充填層高さが高いので、通液量が減少するために、装置単位体積当たりのウラン吸着量は他に比べて低くなった。一方、吸着床(b)と(c)を比較すると、装置単位体積当たりの吸着量はほとんど等しい値となった。Fig. 7およびFig. 8の結果から、繊維当たりの吸着量は吸着床(c)が高いことから、吸着繊維の間に空間を開けることが効果的であり、ボール状吸着体を充填する形式の有効性を示唆している。

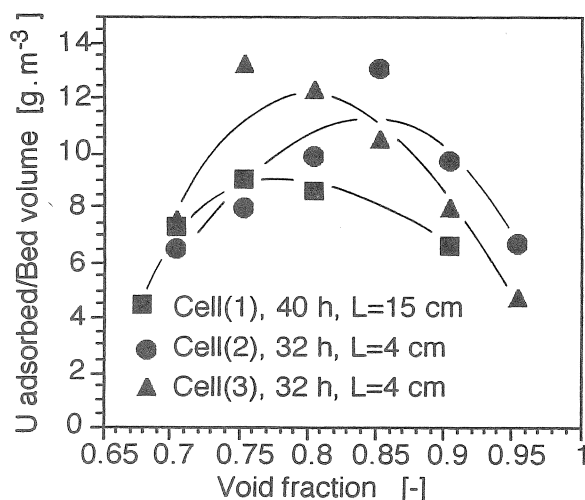


Figure 8 Relationship between uranium adsorbed and void fraction.

### 3. 3 アミドキシム繊維吸着剤からのウラン脱着 [11,12]

脱着液の種類を変えたときの脱着率の経時変化をFig. 9に示す。鉍酸は炭酸塩の1/10の濃度であるにもかかわらず脱着速度が速く、 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 塩酸では6時間後には完全に脱着した。一方、炭酸ナトリウムでは10時間後でも脱着率が約60%で、炭酸水素ナトリウムでは約45%であった。また、炭酸ナトリウムの濃度を $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ まで上げて脱着しても同じ結果を得た。炭酸塩は繊維吸着剤の性能低下は引き起こさないが、十分な脱着速度と脱着率を与えることができない。また、鉍酸の脱着性能は種類によらずpHで決まるので、酸化性のある硝酸や脱水性のある硫酸を使用することは得策ではない。そこで、以後の実験は塩酸を用いて行なった。



Fig.10およびFig.11は、吸着量が $10\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ と $1\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ の繊維について、ウラン脱着率に及ぼす塩酸濃度の影響を示す。吸着量が $10\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ の繊維では、 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HClでは30分以内で、 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ では120分で100%脱着できる。 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HClでは約5%の脱着率で平衡となった。一方、吸着量が $1\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ の繊維では、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HClでも完全に脱着するために約150分必要であった。

脱着液中のウラン濃度が高いほど、2次濃縮プロセスに有利である。Fig.12は脱着液中のウラン初濃度を0から15ppmに変えたときの脱着率を示す。脱着液中の初濃度が変わっても脱着速度に影響はなかった。次に、ウラン吸・脱着のサイクルをさらに3回繰り返した。Fig.13は各サイクルの120分後の脱着率を示す。合計4回の繰り返し後も吸着量、脱着率ともに低下しなかった。

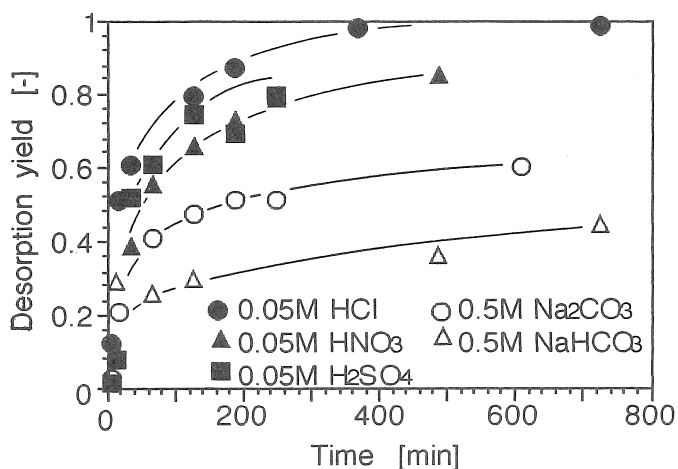


Figure 9 Effect of leaching solution on desorption yield.

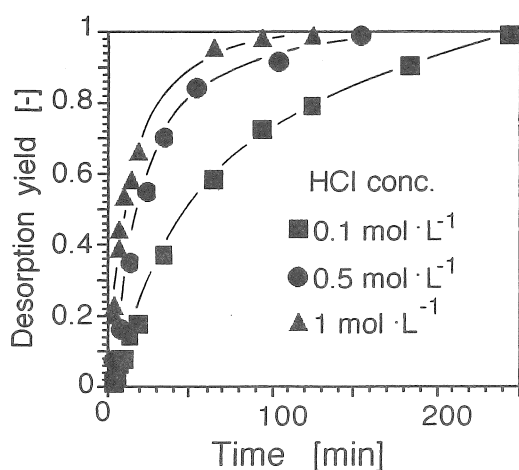


Figure 10 Effect of HCl concentration on desorption yield: Initial uranium adsorbed =  $10\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

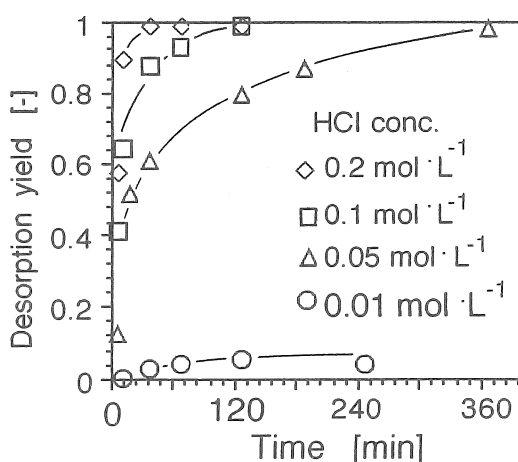


Figure 11 Effect of HCl concentration on desorption yield: Initial uranium adsorbed =  $1\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

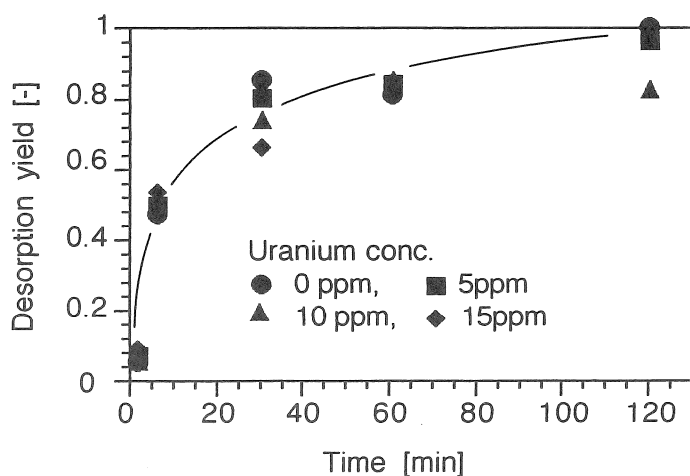


Figure 12 Effect of initial uranium concentration in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl solution on desorption yield.

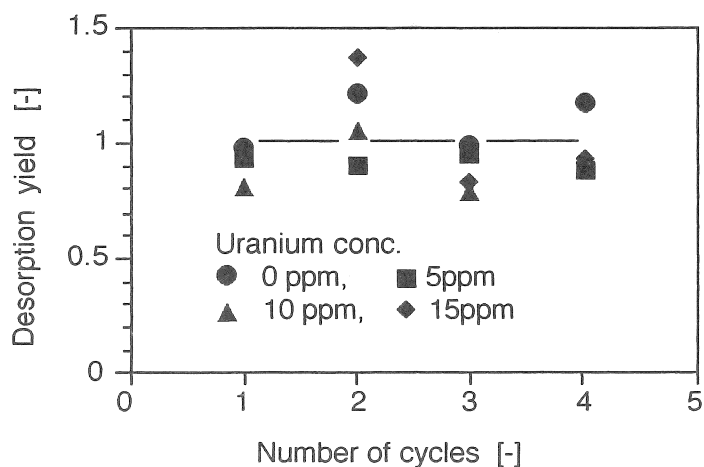


Figure 13 Change in desorption yield by number of cycles

実海水からのウランの回収では、ウランと共にその他の重金属が繊維吸着剤に吸着する。脱着液を繰り返し使用するとウランだけでなくその他の重金属イオンも濃縮される。Table 1 は、海水中に存在して吸着剤に吸着される主な重金属イオンである Fe、Zn、Cu、Mg、Ca を、10ppm のウランを含む脱着液に添加した場合の脱着率を示す。脱着液(1)と(3)に対して、大量の Mg、Ca を加えた脱着液(2)と(4)とを比較すると、脱着率はほとんど変化しないことがわかる。脱着液(1)と(3)の比較から、全重金属イオン濃度を  $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  まで上げると、120 分後の脱着率は 64-66% まで低下することが示される。しかし、この条件でも脱着液の塩酸濃度を  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  とすれば、脱着率は 90% まで回復した。

Table 1 Desorption yield by eluents containing metal ions.

	Eluent(1)	Eluent(2)	Eluent(3)	Eluent(4)
Metal ion conc. in 0.1 mol·L <sup>-1</sup> HCl solution. [mol·L <sup>-1</sup> ]				
Fe(II)	4.7 x 10 <sup>-4</sup>	4.7 x 10 <sup>-4</sup>	9.3 x 10 <sup>-4</sup>	9.3 x 10 <sup>-4</sup>
Zn(II)	3.6 x 10 <sup>-4</sup>	3.6 x 10 <sup>-4</sup>	7.2 x 10 <sup>-4</sup>	7.2 x 10 <sup>-4</sup>
Cu(II)	6.8 x 10 <sup>-5</sup>	6.8 x 10 <sup>-5</sup>	1.4 x 10 <sup>-4</sup>	1.4 x 10 <sup>-4</sup>
Mg(II)	-	5.6 x 10 <sup>-2</sup>	-	5.6 x 10 <sup>-2</sup>
Ca(II)	-	3.4 x 10 <sup>-2</sup>	-	3.4 x 10 <sup>-2</sup>
Desorption yield after 120 min [%]				
	87.6	90.2	64.4	68.0

Fig.14は、ボール状吸着剤をカラムに充填して流通脱着した場合と回分脱着した場合の、初期脱着速度に及ぼす空間率の影響を示す。流通式では流速を4.2cm·s<sup>-1</sup>とし、回分式では液を穏やかに攪拌した。図中の点線は完全に分散した状態の繊維の脱着速度である。空間率が高くなると、本実験の脱着速度はこの値に近づいた。一方、実線は繊維内部からのウラニルイオンの分子拡散に基づいて計算した値であり、密に充填した場合にはこの値に近くなった。

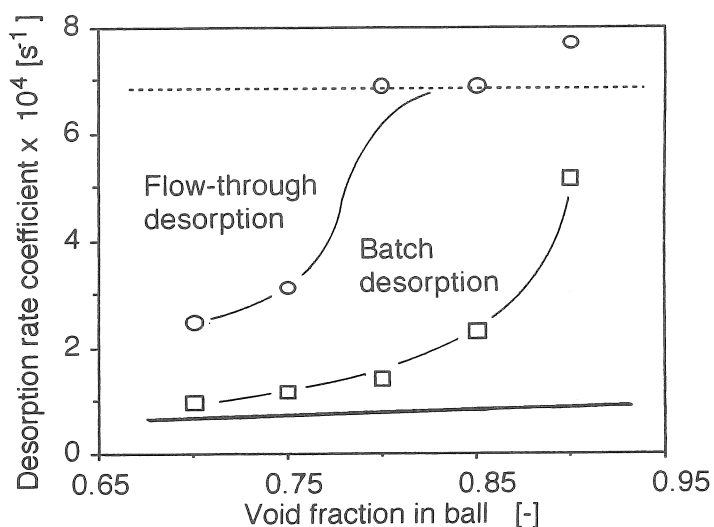


Figure 14 Effect of void fraction in balls on desorption rate coefficient.

実際の脱着工程においては、ボール状吸着体に付着した水を除去するためにケージを回転させ遠心力で脱水する必要がある。Fig.15に示すように、2cmのボール状吸着体では脱水速度は空間率に依存するが、重力に対する遠心力の比が14から56程度で20分間遠心することによって、90%以上の水分が除去できることが明らかになった。

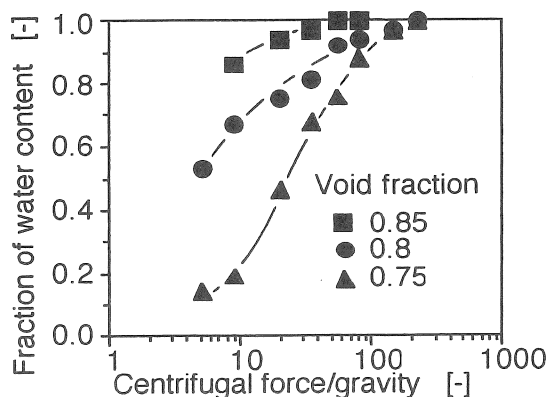


Figure 15 Effect of dimensionless centrifugal force on fraction dewatered: Centrifugal time = 20 min.

#### 4. 今後の課題

本研究により得られたアミドキシム繊維吸着剤を用いて、円盤状ケージを係留する海流利用型ウラン吸着プロセスのコスト試算を行ったところ、最適化された条件ではウラン1 kg当たりの回収コストは5 -10万円となり、現状では市価との開きがあることがわかった。コストを減少させるためには、耐久性があり、かつ安価であるという吸着剤条件を満足しながら、ウラン吸着速度を増大させることが最も重要である。従って、昨年度検討を行ったカリックスアレーン等の新規吸着剤の開発や、現状で最も有望なアミドキシム吸着剤の吸着性能の向上が強く望まれる。

#### 5. 参考文献

- [1] Morooka, S. et al., *2nd Japan-Korea Sym. on Separation Technol.*, p.419 (1990). [2] Morooka, S. et al., *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 18 (1990). [3] Morooka, S. et al., *2nd Asian Conf. on Fluidized bed and Three-Phase Reactor*, p.342 (1990). [4] Morooka, S. et al., *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 744 (1990). [5] Morooka, S. et al., *I&EC Res.*, 30, 190 (1991). [6] Kago, T. et al., *I&EC Res.*, 31, 204 (1992). [7] Goto, A. et al., *J. Chem. Eng. Japan*, 25, 195 (1992). [8] Goto A. et al., *Sep. Sci. Tech.*, 28, 1273 (1993). [9] Morooka, S. et al., *Proc. of IVth Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption*, (1992). [10] Kusakabe K. et al., *3rd Japan- Korea Sym. on Separation Technol.*, (1993). [11] Goto, A. et al., *Sep. Sci. Tech.*, 印刷中 (1993). [12] Kusakabe K. et al., *Sep. Sci. Tech.*, 投稿中.

# PREPARATION OF HIGH EFFICIENT ADSORBENTS AND DESIGN OF ADSORPTION BED FOR RECOVERY OF URANIUM FROM SEAWATER

Shigeharu MOROOKA, Katsuki KUSAKABE  
and Jun-ichiro HAYASHI

Department of Chemical Science and Technology,  
Kyushu University

## Summary

Uranium was recovered from seawater with high-performance amidoxime fibers synthesized from commercial poly(acrylonitrile) fibers. The adsorption rate of uranium with optimized 1.5-denier fiber was about 850 mg kg<sup>-1</sup>-dry fiber day<sup>-1</sup>. To increase the contact between adsorbent and seawater, amidoxime fiber was packed in spherical plastic shells, and the adsorbent balls were packed in a cage moored below the sea surface. The first field test was carried out in Imari bay. The cage was towed for 30 hours at a velocity of 1 m s<sup>-1</sup> or moored in the bay for 37 days. The amount of uranium adsorbed agreed well with the simulation model, and the adsorption fiber proved to be resistant to biological erosion. The second field test was performed outside the bay to investigate the effects of ocean current on the adsorption rate. The adsorption rate was significantly increased even at the current flow rate of 0.2 m s<sup>-1</sup> because of the vertical wave motion.

The desorption of uranium from the amidoxime fiber was also investigated using batchwise and flow-through operations. With an eluent of 0.1mol L<sup>-1</sup> HCl, the desorption was accomplished in 2h even after uranium was accumulated to 15 ppm in the solution. The desorption rate from adsorbent balls packed in a flow-through desorber was found to be controlled by the molecular diffusion in the swollen fiber. Water in the void of adsorbent balls was removed by a weak centrifugation.