

海水ウランを効率よく採取する吸着剤の開発

廣津孝弘 (HIROTSU Takahiro)

工業技術院四国工業技術試験所

要旨

四国工業技術試験所が 20 年にわたって推進した“海水中のウランの採取技術に関する研究”は、エネルギーの安定確保という背景を持つが、海水の超低品位ウランの資源化という挑戦的な技術開発でもあった。この研究がどのように展開され、いかなる成果を達成したかについて、概略紹介する。

1. はじめに

天然資源に乏しい我が国において、豊かで多様な国民生活を実現するため、経済発展の基盤であるエネルギーの安定的確保は重要な課題である。1970 年代以降、省資源・省エネルギー技術の開発とともに、化石燃料に過度に依存したエネルギー供給システムの転換が図られてきた。1973 年に発生した第 1 次オイルショックは、国民にこのような技術開発の必要性を現実認識させる契機となったのである。

重要な電力供給システムの一つとして原子力発電が位置づけられている。原子力発電には燃料としてウランが必要であるが、我が国はウラン資源をすべて海外に依存している。最近の報告によれば¹⁾、採掘可能な鉱石ウラン量は約 570 万トン-U (<130 US\$/kg-U)であり、ウランの需要量が年間当たり約 6.3 万トン-U であることから^{1a)}、単純に計算して約 90 年分に相当する。ウランの価格は、1990 年代以降 2004 年頃までは 10–20 US\$/lb-U₃O₈ で比較的安定していたが、2007 年から 2008 年頃そのスポット価格が 100 US\$/lb-U₃O₈ 以上に急騰したことがあり、最近では約 30 US\$/lb-U₃O₈ 弱で推移している^{1b)}。もしウラン資源を鉱石ウラン以外から産出することが可能になれば、必要量のウランを自力で確保することができることから、市場の異常な価格変動にも柔軟に対応できる。原子力発電による電力供給においてウラン資源の安定的確保は必須要件であり、海洋国である我が国において、本稿の主題である海水ウランの採取技術の開発が注目された。

海水は pH 値が 8.1–8.3 で、ほとんどすべての元素からなる高電解質系である。海水中のウランは、その濃度が約 1.3×10^{-8} mol/l (海水 1 トン中に 3.2 mg-U 含有)と極端に低いが、その推定総量は約 40 億トンである。上述の鉱石ウランと比較して、海水中のウラン採取は、高濃度の他の多くの元素と共存している極低濃度のウランを選択的に捕捉することが要求され、選択性の高いウラン分離材の開発と、莫大な量の海水を効率的に処理できる分離システムの開発が必要である。仮に海水中のウラン 1 トンを 100%の効率で完全に

採取するとして、処理すべき海水量は約 $0.3 \times 10^9 \text{ m}^3$ である。従って、海水ウランの採取は、超低品位ウランの資源化という全く新しい技術開発への挑戦であった。

海水ウラン採取の研究は、1964 年、Harwell 原子力研究所の Davies らによって初めて報告されている²⁾。彼らは有機系や無機系吸着剤のウラン吸着性を評価し、レゾルシノールアルソン酸樹脂やチタン酸水和物等が高いウラン吸着性を示すことを見出した。日本では、1968 年から 1971 にかけて尾方ら(日本専売公社)がウラン採取について共沈法、吸着剤、吸着機構に関する基礎的研究の成果を発表した³⁾。工業技術院四国工業技術試験所(四工試と略記)は、1971 年に新規ウラン吸着剤として金属水酸化物(M-OH)と活性炭(C)から成る複合吸着剤(C-M-OH)を発表している⁴⁾。これは、ウラン吸着性を示す金属水酸化物を多孔性の活性炭の表面に担持することによってさらに高いウラン吸着性の発現を意図したもので、 $M = \text{Ti}$ 系で最高のウラン吸着性を見出した。これからも分かるように、日本の海水ウラン採取の研究は 1970 年代初頭によりやく緒についた段階であった。しかし、1973 年 10 月に発生した第 1 次オイルショックはエネルギー危機の一つの事象と強く危惧され、当時の通産省資源エネルギー庁は 1975 年度から金属鉱業事業団(金鉱団と略記)に研究委託し、国家プロジェクト「海水ウラン回収システム技術確証調査」(1975 年度-1987 年度)が実施されることになった(図 1)。一方、四工試は、既に 1973 年度から旧科学技術庁の原子力平和利用技術特別研究「海水中のウラン及びリチウムの採取技術に関する研究」を開始し、以後 20 年間にわたり研究開発を推進する(図 1)。四工試は、第 1 次オイルショック発生の半年前から海水ウラン採取の研究に本格的に取り組んでいたことになる。当時の研究指導者の優れた先見性は勿論として、なぜそのようなことが可能だったのか？ 非常に興味のあるところである。

私は、大学 3 年時に発生した第 1 次オイルショックがやはり衝撃だったのか、「海水ウランの採取技術の研究」をやることに決め、大学院の修士課程を修了した 1977 年春、当時この研究を唯一行っていた四工試に入所した。大学では「電子線衝撃による単分子分解反応」という全く関係のない研究を行っていたので、送り出す大学の指導教官もそして受け入れる当時の故林禎一所長も心配されたと思うが、自分だけは張り切って、初めて四国の地を踏み、海水ウランの研究を行うことになった。同期で入所したのは、大井健太さん(後、海水リチウム分離材の開発者)だった。私は、四工試の海水ウラン採取に係わった研究集団の最若年者であり、20 年間のプロジェクトを総括するには少し任が重いのだが、四工試がどのような考えのもとでこのプロジェクトを展開し、海水ウラン採取の技術開発の発展に寄与したかについて、私自身が研究の過程で折々感じたことや気づいたことにも触れつつ紹介する。なお、詳しい海水ウラン採取の研究開発については、総説を参照できる^{5,6)}。

2. ウラン選択性吸着剤の開発

海水中にウランは 3.2 ppm と非常に低濃度で、かつほとんどすべての元素と共存してい

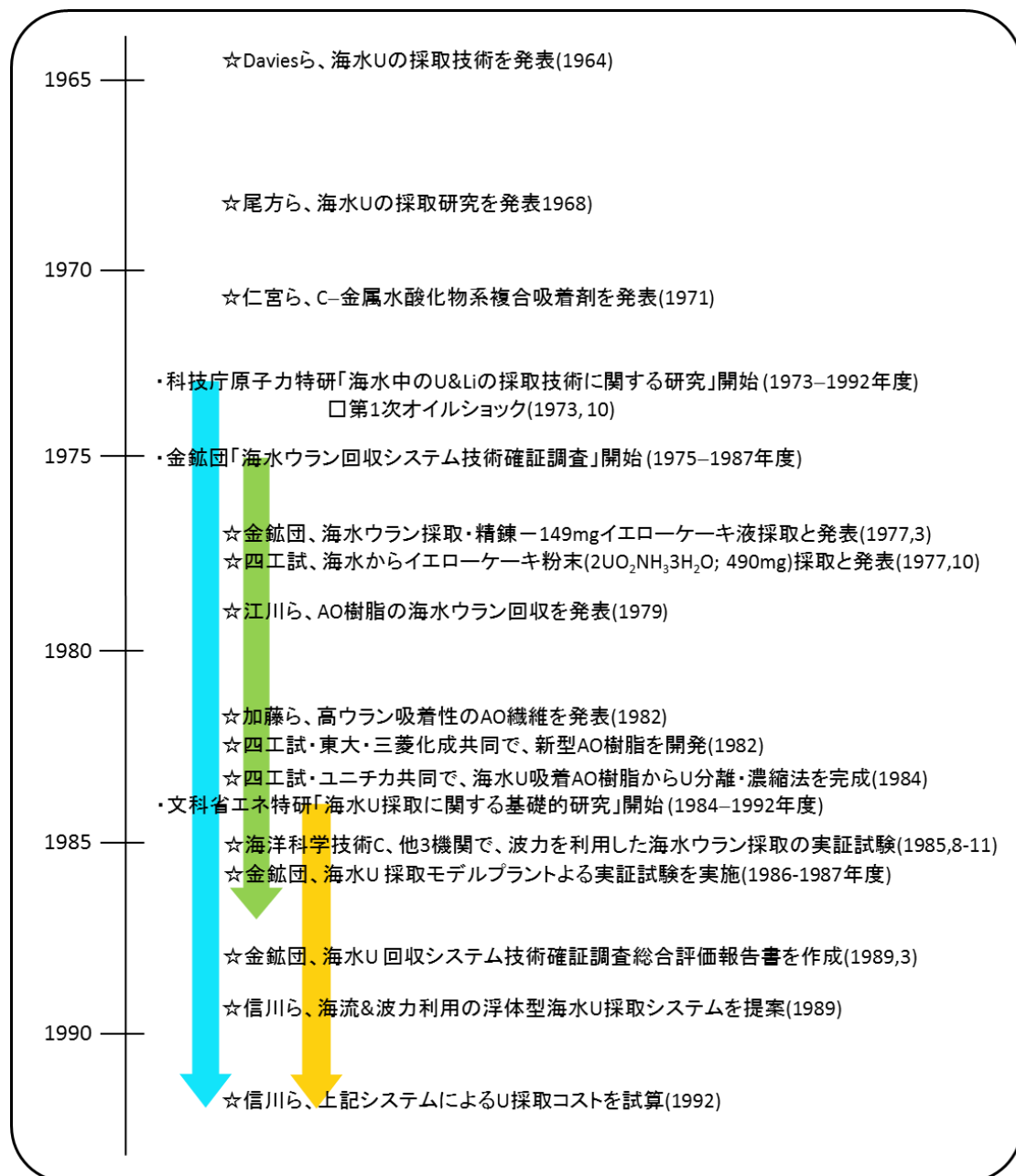


図 1 海水ウラン採取の研究・開発の主な展開

る(表 1)。このことから、これを効率よく採取しようと考え、選択性の高いウランの分離法が必要になる。同時に、ある必要量のウランを採取するためには、大量の海水を扱うことになり、従来にない大規模かつ高効率の分離システムが必要である。海水ウランの採取法として共沈法、吸着法、浮選法、溶媒抽出法、生物濃縮法等が採取システム&プロセスの効率、コスト等々から比較評価され、吸着法が最も実用性の高い方法であると結論された⁷⁾。1970年代以降、海水ウランの採取研究は、日本の他にも、特に英国、ドイツ(当

時は西独)、ロシア(当時ソ連)、スウェーデン、中国、等で行われた。その中でも最も精力的に研究開発を進め、世界をリードしたのは日本であった。それは、前述したエネルギー事情によるが、海水ウラン採取に有利な海象要件を満たしていたことにもよる。海水ウラン採取で必須のウラン選択性吸着剤の開発について、四工試が進めた研究開発を中心に紹介する。

2.1 複合吸着剤の開発(第1期：1973年–1978年頃)

四工試があった香川県高松市を含む瀬戸内地域は、温厚な気候と海象条件により、昔から製塩業が主要産業の一つであった。私が当所に入所した1977年の頃にはすでに塩田はなく、塩の製造はイオン交換膜法に技術革新されていた。四工試では、その以前から製塩過程で副産物として産出するMgやCaなどの利用技術を研究し、水酸化マグネシウム–酸化マグネシウム、せっこう、等々の製造法を開発していた⁸⁾。当時、菅坡和彦さん(後、四工試所長)や宮崎秀甫さん(後、化学部長)たち研究陣は、これら副産物の利用技術後の次の研究課題として何がよいか、いろいろと考え尽くした末に、海水中にMg (1300 ppm)やCa (410 ppm)と比べてはるかに低濃度で溶存するウラン (3.2 ppb)やリチウム (180 ppb)の採取をターゲットに定めたと聞いた。これは、原子力発電や将来の核融合の燃料資源の採取を意図していたが、研究対象としては、非常にハードルの高い挑戦的テーマであったと思う。一見無謀とも思えるが、彼らは海水の性状については熟知しており、日本海水学会等々を通じた関連の専門家、そして当時の讃岐塩業(株)(現(株)日本海水讃岐工場)の技術者、等々

表 1 海水中の主な溶存元素

原子 番号	M	濃度		M/U
		mg/ℓ ^{a)}	mmol/ℓ	mol/mol
3	Li	0.180	2.59×10^{-2}	1.9×10^3
6	C	27.0	2.25	1.7×10^5
9	F	1.3	6.8×10^{-2}	5.1×10^3
11	Na	1.078×10^4	4.689×10^2	3.5×10^7
12	Mg	1.28×10^3	52.7	3.9×10^6
15	P	6.2×10^{-2}	2.0×10^{-3}	1.5×10^2
16	S	8.98×10^2	28.0	2.1×10^6
17	Cl	1.935×10^4	5.458×10^2	4.1×10^7
19	K	3.99×10^2	10.2	7.6×10^5
20	Ca	4.12×10^2	10.3	7.7×10^5
23	V	2.0×10^{-3}	3.9×10^{-5}	2.9
26	Fe	3.0×10^{-5}	5.4×10^{-7}	4.0×10^{-2}
28	Ni	4.80×10^{-4}	8.18×10^{-6}	0.61
29	Cu	1.50×10^{-4}	2.36×10^{-6}	0.18
30	Zn	3.50×10^{-4}	5.35×10^{-6}	0.40
35	Br	67	0.84	6.3×10^4
37	Rb	0.12	1.4×10^{-3}	1.1×10^2
38	Sr	7.8	8.9×10^{-2}	6.6×10^3
42	Mo	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-4}	7.8
92	U	3.2×10^{-3}	1.3×10^{-5}	1

a) 出展: 野崎義行, “最新の海水の元素組成表(1996年版)とその解説,” 海水誌, 51(5), 302-308(1997).

との強い繋がりもあり、彼らなりの見通しと自信はあったのだろう。こうして、上述した金属水酸化物-活性炭系複合吸着剤の開発を手掛かりに、1973年度から科技庁の原子力特研「海水中のウラン及びリチウムの採取技術に関する研究」を開始した(図 1)。

1977 年当時、既に C-Al-OH⁹⁾、C-Zn-OH¹⁰⁾、C-Ti-OH 系複合吸着剤の研究が進み、この中で、ウラン吸着性、吸着剤の安定性(金属成分の低溶解性)等から、C-Ti-OH 系複合吸着剤が最も有効なウラン吸着剤であることが見出されていた¹¹⁾。一般に金属水酸化物の諸性状は相互に複雑に関係し合うため、例えば、酸化物表面でウランを捕捉する官能基である-OH 基のプロトン解離性やその総数、それを保持するマトリックスの表面構造(表面積、細孔特性)と結晶構造などを独立に制御することは困難である¹²⁾。さらに厄介なことに、対象となる海水はウランを含む多成分系で、複雑な系である(表 1)。従って、ウラン吸着剤の開発は、吸着剤の調製条件とウラン吸着性の関係を詳細に調べることで進められていた。C-Ti-OH の合成法は中和法で、活性炭の有無を除けば含水酸化チタン(HTiO)のそれと基本的には同じである。しかし、C-Ti-OH の場合は、活性炭の表面が含水酸化チタンの沈析-結晶成長の場として作用するため、その最適な調製条件は HTiO の場合とかなり異なる¹¹⁾。HTiO のイオン交換特性、そしてウラン吸着特性は、山下ら(株)日立製作所)による詳細な報告がある¹³⁾。彼らによると、HTiO はイオン交換とは異なるリガンド交換でウランを捕捉する。イオン交換機構では海水ウランを捕捉できないことは表 1 から大よそ予測ができる。私は、誌上発表の前だったと記憶するが、この機構を当時の化学部長室で拝聴したことがある。その明快な説明を今でも覚えている。C-Ti-OH 複合吸着剤もウラン吸着に係わる主要なサイトは含水酸化チタンの成分が担うと推定されるので同様のリガンド交換によるウラン吸着と考えて良い。詳細は省略するが、最適な調製条件 (pH=7.0、調製温度=50 °C) で得た C-Ti-OH の主なウラン吸着特性は、以下のとおりである¹¹⁾。

- ・ウランの吸着等温線：Freundlich 型
- ・平衡ウラン吸着量：1.0 mg-U/g-Ad (ウラン添加海水系、25 °C)
- ・粒子内拡散係数 (D_p)： 5.5×10^{-7} cm²/s (ウラン添加海水系、25 °C)
- ・ウラン吸着速度：180 µg-U/g-Ad/20 d、680 µg-U/g-Ti/20 d (生海水系、25 °C)

ここに示す平衡ウラン吸着量は金鉱団による尿素法で得た HTiO の 800 µg/g-Ad とほぼ匹敵しており、複合効果の反映と言える。なお、平衡吸着量は 1000 ppm-U に相当し、低品位ウラン鉱石レベルである¹⁴⁾。これに反してウラン吸着速度はかなり遅い。海水中の Ca²⁺ が炭酸塩として吸着剤表面に沈析することにもよる。海水から C-Ti-OH 複合吸着剤に吸着される全元素は質量分析法により精密に定量され、濃縮係数 CF ¹⁴⁾ が解析された¹⁵⁾。Ca は $CF = 36$ mL-SW/g-Ad であるから、海水中の濃度 = 412 ppm を考慮すると、15 mg/g-Ad 吸着されている。海水中のウランは安定な炭酸ウラニル(VI)イオン[UO₂(CO₃)₃]⁴⁻ と推定されており、ウラン吸着に伴うエンタルピー変化は $\Delta H = 36.7$ kJ/mol でかなり大きい¹¹⁾ため、ウラン吸着は高温ほど進行する。また、ウラン吸着は、共存イオンの影響を受けやすく、pH、炭酸イオンに強く依存する。これについては後で触れる。

C-Ti-OH 複合吸着剤は粉末状で得られるので、これを実際に使用するためには粒状化など成形する必要がある。複合吸着剤のバインダーとしてポリビニルアルコール (PVA)¹⁶⁾ やポリアクリル酸ヒドラジド (PAH)¹⁷⁾ が詳細に検討された。PVA の場合、C-Ti-OH との混合物を熱処理 (210 °C-10 min) あるいはホルマール化 (60 °C-120 min) し不溶化する。PVA の添加量 15%以下では、Ti 量換算の平衡ウラン吸着量はいずれの場合も PVA 添加量に依存しないが、吸着速度は Ti 量換算で評価するとホルマール化処理の場合のみ PVA の添加量によらず一定である。従って、PVA による複合吸着剤の粒状化は、その物理的強度とウラン吸着性からホルマール化が好適である。一方、PAH(ヒドラジド化率 87%以下)の場合、Ti 量換算の平衡ウラン吸着量とともにウラン吸着速度は、30%以下の PAH の添加量には依存せず一定である。PVA あるいは PAH を 10%以上添加して得られる粒状複合吸着剤は、市販の粒状活性炭と同等以上の物理的強度を示す。

これらの基礎的成果を基に、海水からウランをイエローケーキとして抽出するまでの全行程 (吸着-脱着-精製-濃縮-析出) の実証試験が行われた。1975 年に沈降分離式吸着装置 (図 2 上) が、翌 1976 年には潮汐式吸着装置 (図 2 下) が坂出市の旧讃岐塩業(株)内にあった四工試坂出分室に設置された。沈降分離式装置は、海水をある一定速度で槽内を流し粉末状複合吸着剤を槽上部入口から加え、海流内を沈降しながら滞留させ、槽終端底部に沈積した吸着剤を取り出し再度入口から加え、繰り返しウラン吸着を行うシステムである。これはウラン吸着効率を優先させたシステムであるが、系を安定に保つことはかなり困難であった。私も入所して間もなく、この装置によるウラン吸着の実験に駆り出され、徹夜でサンプリングを行ったことがある。アイデアは良かったが、素人目にもあまり実用的とは思えなかった。一方、潮汐式吸着装置は、潮汐に応じて周期的に上向流と下降流を利用

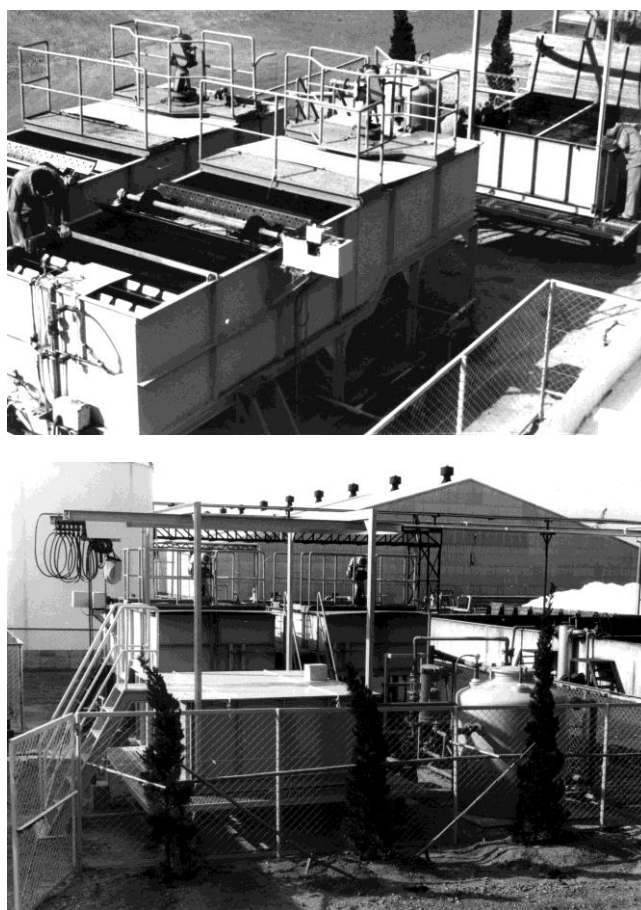


図 2 海水ウラン採取用の沈降分離式(上)および潮汐式吸着装置(下)
設置場所：四工試坂出分室

表 2 潮汐式装置による海水ウランの吸・脱着試験^{a)}

吸着工程		脱着工程	
吸着剤:	粒状C-Ti-OH(16 kg)	脱着液:	0.5N NaHCO ₃ -0.5N Na ₂ CO ₃ (250 ℓ)
粒径:	1 mmφ	脱着温度:	70℃
ベッド層高:	5.5 cm	流速:	1 m ³ /h
流速:	2.3 m ³ /h	脱着時間:	35 h
線速度:	6 cm/min	脱着液のウラン濃度:	3.1 mg-U/ℓ
海水の全通水量:	3,150 m ³	吸着剤の残存ウラン量:	1.9 μg-U/g-Ad
吸着期間:	56 d	脱着率:	97.4 %
ウラン吸着量:	74 μg-U/g-Ad		
ウラン回収率:	13.9 %		

a) 参考文献19のTable-1から引用.

する方式¹⁸⁾に基づいているが、固定床による海水接触を採用していた。沈降分離式とは異なり、システムを安定にコントロールすることは容易である。さらに、吸着工程の後、吸着床をセットしたままその場でウランの脱着が可能のように設計されているのが特徴である。この装置を用いてウランの採取試験が実施された。主な試験条件とその結果を表 2 に示す¹⁹⁾。

固定床による海水ウランの吸着においては、海洋微生物の付着による圧力損失の増大、固定層内のショートパスの発生が観察された。海水ウラン吸着後の吸着剤からのウランの脱着は、チタン溶出の抑制とウランの脱着効率を考慮し、0.5 N Na₂CO₃-0.5 N NaHCO₃で行い²⁰⁾、[UO₂(CO₃)₃]⁴⁻として 3.1 ppm-U の脱着液を得た(表 2)。次に、強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-400 を用いてウランを分離する²¹⁾。その後、1%オキシシ-CHCl₃、続いて 4%トリオクチルアミン(TOA)-ケロシン-CHCl₃で溶媒抽出してさらに分離、濃縮し、最後にウラン濃縮液にアンモニア水を加えてウランを析出した後、乾燥して約 500 mg のイエローケーキを得た(図 3)。イエローケーキは粉末 X 線回折から重ウラン酸アンモニウム 2UO₃・NH₃・3H₂O であることを確認した。全行程のフローを図 4 に示す。

この成果は、「粉末イエロー・ケーキを採る」として、1977 年 10 月に発表された²²⁾。実は、同年 3 月末に金鉱団

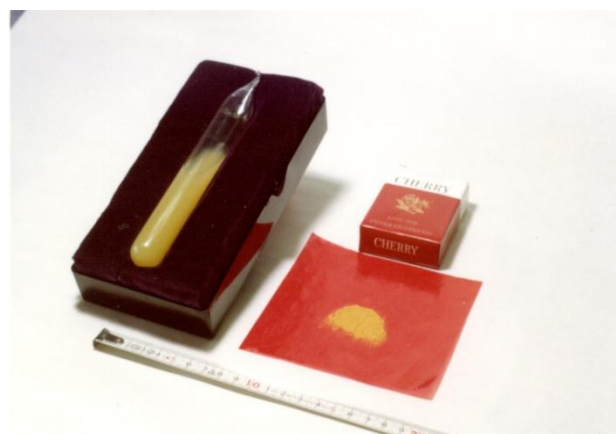


図 3 海水から採取したイエローケーキ試験管内の懸濁状(50 mg-U)および薬包紙上の粉末状ウラン(500 mg-U)

が「世界で初めて海水から 149 mg のイエローケーキ液を採取」と既に発表していた。約半年前である。従って、ウランの物質収支を示し、分離-精製して得た粉末状イエローケーキが重ウラン酸アンモニウムと同定した点に進歩があった。しかし、はるかに重要なことは、複合吸着剤を用いた海水ウラン採取の実証試験を通じて、実用化に向けたその後の課題を具体的に把握したことだった。それは以下のようにまとめることができる。

- ・ 短期間で 1000 ppm-U レベルの吸着量を発現するウラン吸着剤の開発
- ・ 固定床に替わる、流動床方式によるウラン吸着法の開発
- ・ 簡潔なウラン分離-濃縮法の開発

これらは、次の目標となった。

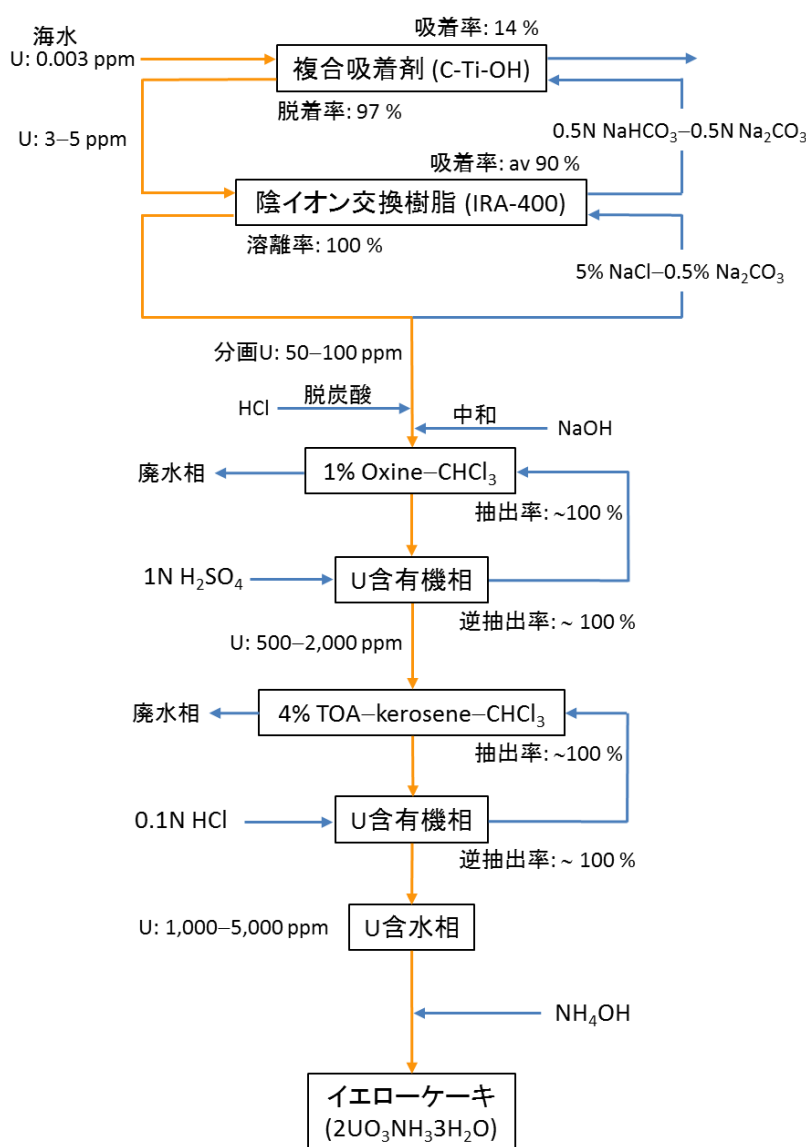


図 4 海水ウラン採取の全工程 ^{a)}
a)参考文献 19 の図 12 から作成

2.2 有機高分子系ウラン吸着剤の開発(第2期：1979－1988年頃)

海水ウラン採取用吸着剤の開発は、Davies らが含水酸化チタンによる良好な結果を発表したためか、無機系吸着剤の研究開発が先行して行われた。日本では、尾方らがより詳細な研究を行い、含水酸化チタンがウラン吸着剤として有望であることを報告した^{3b,c)}。前述した金鉱団が推進したウラン回収プロジェクトは、基本的にはウラン吸着剤として含水酸化チタンを設定し、陸上でのポンプ-カラム方式によるウラン回収プラントで実証試験を行い、実用化の具体的な課題を明確にすることを目指していた。一方、有機高分子系吸着剤が注目され始めたのは、1979年から翌年にかけて、江川ら(熊本大)がアミドキシム型キレート樹脂による海水ウラン吸着に関する論文を発表してからである^{23,24)}。アミドキシム型高分子は、当時すでに市販品のキレート樹脂も存在し²⁵⁾、海水ウランを捕捉することも知られていた²⁶⁾。しかし、江川らの発表は海水ウラン採取のための吸着剤の視界を広げた点でインパクトは大きかったのである。これが契機となって、大学も1984年からエネルギー特別研究「海水ウラン採取の基礎的研究」を本格的に実施する(図1)。

有機高分子系吸着剤は、第2.1項で述べた金属酸化物系吸着剤と比較すると、海水ウラン採取において以下のような特長を持つと考えられる。

- 1) 分離材の設計が容易であること
- 2) 成形が容易であること

特長1)はウランの吸着サイトが高分子マトリックスとほぼ独立であることから、それぞれを独立に設計できることを意味する。こうして、ウランキレート性有機化合物の錯体形成挙動に基づいて吸着剤の配位子(ligand)の設計ができる。一方、特長2)は多様なウラン採取システムの比較評価を可能にする。一般に高分子成形体は物理的強度が高いことから、ポンプ-カラム方式のみならず、海洋エネルギー利用方式の採取システムも想定可能となる。実用化の基準は、有機高分子系吸着剤が比較的短時間で海水ウランを低品位ウラン鉱石レベル(1000 ppm-U)^{1a)}まで吸着できるかである。

海水中のウランは、表1で明らかなように、はるかに高濃度の Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} のような陽イオンや、 Cl^- 、 Br^- 、 HCO_3^- 等の陰イオンと共存しているため、通常のイオン交換体では選択的に捕捉が不可能である。そのため、ウランを単にイオンとして見るのではなく、その化学的特性や配位特性を理解する必要がある。ウランはアクチニド系列に属する原子番号92の元素{電子配置: $[\text{Rn}](5f)^3(6d)^1(7s)^2$ }であり、6価の酸化状態が最も安定であるため、通常ウラニル(VI)イオン(UO_2^{2+})として化学的に挙動する。 UO_2^{2+} は低pHでは単独で存在するが、pHが高くなると著しく加水分解を起こし、溶解度の極めて小さいヒドロキソ錯体を形成する。 UO_2^{2+} は硬い酸(hard acid)に分類され、ドナー原子に対しては、 $\text{Sb} < \text{As} < \text{P} < \text{N}$ 、 $\text{Te} < \text{Se} < \text{S} < \text{O}$ 、 $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ の順序で親和性を示す。従って、親和性の高いNやOをドナー原子とする配位子と安定な錯体を形成する傾向がある。これらのウラニル(VI)錯体の大きな特色はその配位様式にあり、直線状のウラニル(VI)イオン($\text{O}=\text{U}=\text{O}$)の垂直2等分面内にリガンドが4-6配位したバイピラミダル型構造(両錐構造)

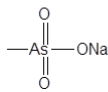
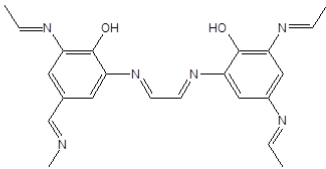
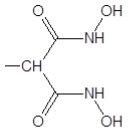
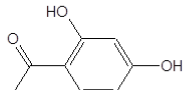
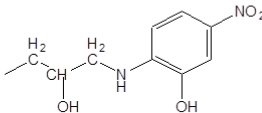
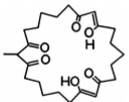
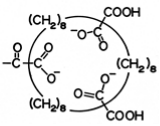
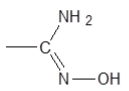
を形成する。海水中のウランの主な溶存種である $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ は3個の炭酸イオンが各2座配位することにより6角両錐構造をとる。このイオンのサイズは約1 nmである。これらの知見を基に、海水のpH 8.1–8.3で共存イオン、特に高濃度の Mg^{2+} や Ca^{2+} などのアルカリ金属イオンや、ウランと同程度の濃度で含まれる第一遷移金属イオンによる影響を受けにくい、ウラン選択性の高いキレート性高分子吸着剤を開発する必要がある。

ウラン選択性を有する代表的な有機高分子系吸着剤を表3に示す。この表からすぐ分かるように、各リガンドのドナー原子はNあるいはOであり、これは上述した UO_2^{2+} のドナー原子に対する親和性と一致する。 UO_2^{2+} の配位の構造特性を特に考慮して設計されたのが環状リガンドを有する吸着剤**6**^{27a)}と**7**^{27b)}である。また、リガンドの誘起効果を考慮して設計されたのが吸着剤**3**²⁸⁾である。この吸着剤は、私が1981–1983年頃、旧繊維高分子材料研究所で有機化学研究室の市村國宏さん(当時室長、後東工大教授；フォトレジストで著名)や桜木雅子さんと共同で開発したものである。それほど優れたウラン吸着剤ではなかったが、当時の筑波を思い出させる印象深い吸着剤である。吸着剤**1**²⁾はリガンドにAsを含むため、海洋の環境保全から海水ウラン吸着剤としての資格を失ったが、リガンドの設計の面では非常に有益であった。表3から明らかなように、最も海水ウラン選択吸着性を示すのはアミドキシム型吸着剤**9**であった。

第2.1項で示したように複合吸着剤を用いて海水から粉状イエローケーキの採取に成功した翌1978年、菅坡さん(当時室長)から「これから三菱化成工業株式会社(三菱化成と略記)、東大生産技術研究所(東大生研と略記)と共同でアミドキシム型吸着剤の開発を行う」との方針が示された。時期的には、江川の出願特許が公開²⁹⁾されて間もないころだった。当時の研究室には有機高分子に関する実績がほとんど無に等しかったので、当然不安視する研究者もいた。成功する確信をはじめから持っていたか分からないが、菅坡さんには海水ウラン採取を実用化したいという執念があった。そのため、複合吸着剤の限界を自ら見極め、流動床による長期の吸着試験評価が可能な次の吸着剤としてアミドキシム型吸着剤に賭けたのだろう。「アミドキシム型樹脂の開発を担当して欲しい」と説得され、まだ駆け出しの私は、若気の至りとはいえ、事の重大さも分からないまま承諾してしまった。私には、大学院修士課程の研究でいくつかの有機分子を合成した経験があったので、無機系より有機系の吸着剤が設計上は理解しやすく親近感があった。

この共同研究で最初に取り扱ったのは、江川らと類似の、架橋剤にジビニルベンゼン(DVB)を用いた多孔性のアミドキシム型樹脂(AO-DVB樹脂)だった。まずこの樹脂の特徴を徹底的に調べ、ウラン吸着性を高めるヒントを得る必要があった。比較のため市販の各種イオン交換樹脂とともに海水ウランのカラム吸着試験を行ってみて驚いたのは、市販の樹脂がほとんどウラン吸着性を示さない(5 $\mu\text{g-U/g-Ad}$ 以下)のと対照的に、AO-DVB樹脂のウラン吸着量は時間とともにほぼ直線的に増加することだった。その傾きの序列はほぼ官能基量(Cu^{2+} の吸着量で評価)のそれに対応した。実際、官能基量が約1.0 mmol/g-Adの樹脂は吸着初期でもC-Ti-OHとほぼ同等のウラン吸着速度を示した。AO-DVB樹脂の

表 3 海水ウランに対して吸着性を示す代表的有機高分子吸着剤^{a)}

吸着剤	リガンド	ドナー	マトリックス	ウラン吸着量 ($\mu\text{g/g}$)
1		O	レゾルシン-ホルムアルデヒド 共重合物	1,010 (112d)
2		N, O	2,4,6-トリアミノフェノールトグリオキサールの重縮合物	50
3		O	スチレン-DVBの共重合物 スチレン-トリエチレングリコールビス (ビニルベンジル)エーテルの共重合物	40 (8 d) 70 (7 d)
4		O	<i>N, N'</i> -メチレンビスアクリルアミドで架橋したポリエチレンイミン	87 (4 d)
5		N, O	テトラエリレンペンタアミンとエピクロロヒドリンの重縮合物	930
6		O	ポリスチレン	42.9
7		O	スチレン-トリエチレングリコールジメタクリレートの共重合物	68.5
8		S	ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸とテトラエチレンペンタアミンの重縮合物	43 (1 d)
9		N, O	4EGDM-ANの共重合物 ポリアクリロニトリル 繊維	3,200 (180 d) 10,000 (80 d)

a)参考文献6の図1を引用。

ウラン吸着容量は $\text{C}\cdot\text{Ti}\cdot\text{OH}$ よりもはるかに大きいだろうと直感した。というのは、この AO-DVB 樹脂は海水中の気泡がよく付着し、カラム実験中カラム上端に浮き上がることがたびたび観察されたので、その吸着性能が完全に発揮されているとは到底考えられなかつ

たからである。さらに驚いたのは、塩酸でウラン脱着した後、通常のイオン交換樹脂と同様水洗の後 NaOH 処理して再生した AO-DVB 樹脂はバージンより海水とのぬれ性が格段に向上し吸着速度が増大したことだった。これが、AO 吸着剤のいわゆる“アルカリ処理”として知られる最初の経験だった。しかし、当時は樹脂内の気泡がほとんど除去され海水との接触が改善されたためだろう程度に考えていた。3 者の定例研究会で、AO-DVB 樹脂のウラン吸着の特徴と親水性の向上の重要性について徹底的に意見交換し、翌年 1979 年 6 月に開催の日本海水学会第 30 年会で最初の結果を

発表した³⁰⁾。問題点が明らかになった後の AO 樹脂の開発は驚くほど速かった。図 5 に示す極性の架橋剤を用いたより親水性の高い AO-4EGDM 樹脂を開発した³¹⁾。続いて、ウラン採取工程で想定される、酸処理(脱着)–アルカリ処理(再生)–水洗の各処理における膨潤性や機械的強度を考慮し、最終的に AO-4EGDM-DVB 型樹脂が完成した³²⁾。AO-4EGDM(13)-DVB(27)樹脂(カッコ内数字は wt%を示す)は、各処理での膨潤変化が 1.1 以下で、かつ 50 日で 1.0 mg-U/g-Ad の吸着量を示す(図 6)。すなわち、低レベル鉱石ウランレベルに相当する。これは、充填容積当りに換算すると、270 mg-U/ml-Ad である。

三菱化成、東大生研との共同研究で進めた AO 樹脂の研究開発は、新たにアミドキシム型繊維吸着剤(AO 繊維)の開発を世界に先駆けて実現した³³⁾。市販のアクリロニトリル(AN)とアクリル酸メチルあるいは酢酸ビニルの共重合体繊維(PAN 繊維)をヒドロキシルアミン(NH₂OH)のメタノール溶液中で還流しながら反応させると容易に AO 繊維を合成できる。これをさらにアルカリ処理、例えば、1M NaOH で所定時間処理した繊維(必要に応じて、AO-A 繊維と表記)は海水からのウラン吸着速度が飛躍的に増大する。AO

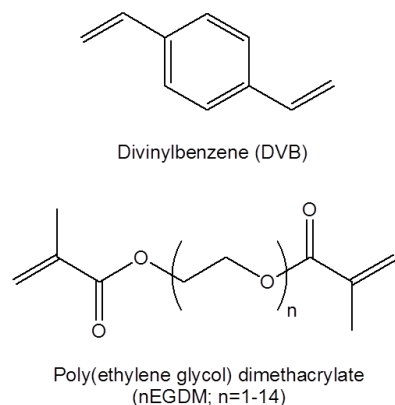


図 5 AO 樹脂の架橋剤

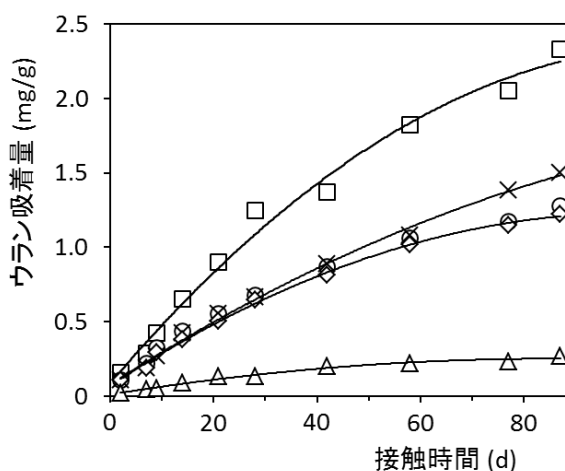


図 6 AO 樹脂の海水ウラン吸着速度^{a)}
SV: 1500 h⁻¹, 温度 27–29 °C
架橋剤構成 4EGDM/DVB (wt%比): 40/0 (□), 35/5 (○), 22/18 (×), 13/27 (◇), 0/40 (△).
a)参考文献 32 の図 6 から引用.

繊維あるいはAO-A繊維の内部構造(AO基と副生官能基の構成)に関しては、中和滴定や赤外スペクトルのみによる解釈にはかなり任意性があることは避けられない。しかし、最高のウラン吸着速度を発現せるための方法論は明瞭である。一例として、図7はアミドキシム化と、引き続き行うアルカリ処理の系統的な条件設定で得られるAO-A繊維の海水ウラン吸着速度を示している³⁴⁾。この結果は、アミドキシム化の程度には好適な範囲があり、これをアルカリ処理すると海水ウラン吸着速度を最大化できることを示している。定性的に言えば、アミドキシム化においては一部のCN基を未反応の状態で残し、これを次のアルカリ処理で-COOH等に変換するというこ

とである。後で述べるが、アミドキシム基は中性付近で多くの水分子を束縛するほどの親水性はない。従って、アミドキシム化したのみの繊維は特段高い海水ウラン吸着性は示さない。これは通常のAO吸着剤と同じである。しかし、これをアルカリ処理すると親水性が格段に向上し水分含量が増加する。その結果、海水中ウランの繊維内拡散が促進されウランの吸着速度は飛躍的に増大する。上述したAO樹脂の場合、粒子内の吸着ウランの分布を観察すると、海水ウランの吸着時間が160日後でも外表面から深さ100 μm 程度の表層にのみウランが分布している³⁵⁾。これは吸着された Mg^{2+} イオンが粒子内にほぼ均一に分布しているのと対照的である。一方、AO繊維では、その繊維径が50 μm 以下であり、海水ウランは繊維の中心部まで均一に吸着されることが観測された³⁶⁾。従って、海水ウランがAO繊維内の全高分子ゲル相内に容易に拡散し、すべての官能基がウランの捕捉に関与できる。これがAO繊維のウラン吸着速度(すなわち効率)を飛躍的に高めた最大の要因である。最適なアミドキシム化 = 8 h、アルカリ処理 = 24 h で調製したAO繊維のウラン吸着速度を図8に示す³⁴⁾。わずか7日で3.6 mg-U/g-Ad、すなわち、低品位ウラン鉱石レベルに相当するウラン吸着量を示す。AO繊維の海水ウラン吸着速度が如何に向上したかが分かる。

AO吸着剤はこの頃になると、海水ウランに対して高い選択吸着性を示すことから非常に注目されるようになったのは事実であるが、海水ウラン用吸着剤として大多数の研究者

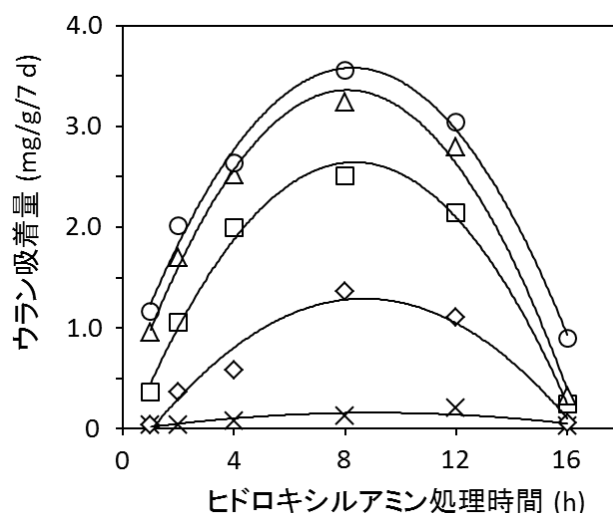


図7 AO 繊維の製造条件と海水ウラン吸着速度^{a)}

アルカリ処理時間: 2(x), 4(◇), 8(□), 16(△), 24 h (○); AO 繊維: 0.2 g, カラム: 25 mmφ, LV: 250 ± 10 ml/min, 温度: 25 °C

a) 参考文献 34 の図 1 から引用.

に認められていたわけではない。特に、AO 繊維に対する批判はやはり大きかったのである。その理由の一つは、AO 繊維のウラン吸着性とその引張強度との相反関係である^{33,34}。ウラン吸着性を高めると繊維の機械的強度が低下する現象である。これは、アルカリ処理によって $-COOH$ 基などの生成により繊維の膨潤性が増大しウラン吸着性は向上するが、逆に繊維内高分子間の相互作用(凝集性)が低下することによる。しかし、日本原子力研究所のグループがポリエチレン等の基材表面に放射線グラフト重合法で PAN を導入後アミドキシム化する方法を開発し、1980 年代末までにはウラン吸着性と繊維強度が独立に制御できるよう

になった^{37,38}。二つ目は、これは AO 吸着剤に共通の課題ではあるが、そのウラン吸着性がウランの採取の繰返し回数とともに低下することであった。そしてもう一つは、AO 吸着剤を用いる海水ウランの採取プロセス、すなわちイエローケーキ採取に至る吸着-脱着-分離-濃縮-析出のプロセスが不明だったことによる。これら二点に関係するのが、次節の主題である。

私は AO 樹脂のウラン吸着機構についてはっきりした考えが浮かばなくて思い悩んでいた頃であったが、当時の美馬精一所長から、「ウラン吸着能が吸-脱着の繰返しで低下して、1 回あたり 10 mg-U/g-Ad として、10 回で 100 mg-U/g-Ad が難しいというなら、吸着剤の繰返し利用などやめたらどうや。それより、100 mg-U/g-Ad の高性能の吸着剤の方がいい。1 回吸着処理したら、それを燃やしてしまっ、残灰からウランを酸で抽出するのが賢いのと違う?」、という突拍子もない意見をもらった。美馬さんの提案に応えるには、AO 吸着剤の平衡ウラン吸着量が必要であるが、それを推定するにはやはり吸着機構が必要だった。これまで構想していたアミドキシム化合物の配位特性の研究を実行に移すことにした。

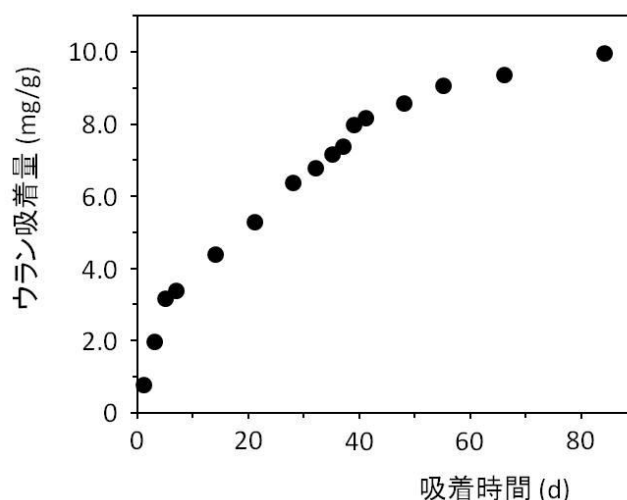


図 8 AO 繊維の海水ウラン吸着速度^{a)}
 ヒドロキシルアミン処理時間: 8 h, アルカリ
 処理時間: 24 h. カラム実験条件は図 7 と同一.
 a)参考文献 34 の図 6 から引用.

3. AO 吸着剤はいかにして海水ウラン吸着剤となりえたか？

3.1 アミドキシム基の金属イオン配位特性

Schouteden は polyacrylonitrile を NH_2OH と反応させ polyacrylamidoxime、いわゆるアミドキシム高分子を初めて合成し、その酸加水分解挙動 (NH_3 と NH_2OH の等モル生成) から、想定される官能基が独立したアミドキシム基 (**a**) であり、隣接基間で環化した構造をとるイミドジオキシム基 (**b**) は生成しないと報告した(図 9)³⁹⁾。その後、Astheimer らは、市販の AO 樹脂 Duolite ES 346 を用いる海水ウランの吸-脱着繰返しで観察されたウラン吸着性の低下を解釈するために、類似のモノマーとして環状の glutarimide dioxime (**b1**) が酸に不安定であるのに対して官能基がお互い独立している glutardiamidoxime (**a1**) は酸に安定であることを根拠に、Duolite ES 346 の海水ウランに対する主要なリガンドを環状型 **b** であると推論した⁴⁰⁾。すなわち、塩酸脱着時に環状型 **b** が一部分解するためウラン採取の繰返し回数とともにウラン吸着性能が低下するのだと主張した。しかし、これらの考えに基づいて、彼らは官能基 **a** を持つ樹脂と官能基 **b** を持つ樹脂をそれぞれ合成し、海水ウラン吸着速度の評価を行ったが、両者に格段の差は認められなかった。AO 吸着剤は、水相内に長期間保持すると NH_3 が発生するので、複雑な分解過程を経て $-\text{COOH}$ に至るのであろうと予想された。

以上のとおり、1983 年の時点では AO 吸着剤の内部構造はまだ明確ではなかった。私自身は、Schouteden の論法が正しいと考えていた。AO 樹脂については Cu^{2+} の吸着容量で官能基量を簡易評価していたが、これはオキシム基量に相当するものと考えていた。何とか AO 吸着剤のウラン吸着の本質を知りたいと思っていたのでいろいろと考えた挙句、結論したことは以下のようなものだった。AO 吸着剤の内部構造に関する確たる証拠はないが、オキシム基自体の存在は否定されていない。もしそうであれば、ウラン吸着の本質はオキシム基のプロトンや金属イオンとの結合挙動から理解できはずである。こうして、その種の最も簡単なモノマーリガンドである acetamid-

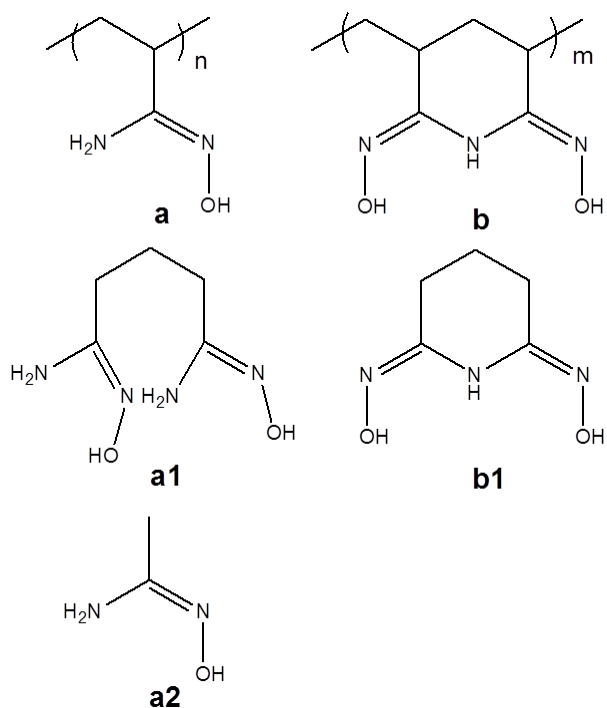


図 9 推定された官能基とその類似分子

oxime (**a2**) の配位挙動を電位差滴定で研究することに決めた。それは 1983 年のことで、私は 10 月から繊維高研でヒドロキサム酸型樹脂の研究を行っていた頃である。

1984 年 4 月、四工試に戻るとすぐ実験にかかった。まずリガンド **a2** を合成し、その無色柱状の結晶を得ることができた。続いて電位差滴定のため、ウォータージャケット付きの温調可能で、かつ液相中の炭酸ガスを除去するため窒素ガスのバブリングが可能な滴定セルを作成した。滴定の詳細は省略するが、今でも思い出すのは所定濃度の支持電解質 (0.1M KNO₃) を含む測定系の pH が小数点以下 3 桁まではば 5 秒程度以内でピタッと決まったことである。それまで pH 測定と言えば、応答が遅く、値が安定しないという印象が強かったので、これは非常に新鮮な驚きだった。この結果は、acetamidoxime が酸性でも分解せず安定であることの証拠でもあった。こうして、大きなトラブルも無く僅か 1 年足らずで測定を終えることができた。このリガンド **a2** (HL) と金属イオン M との錯体形成反応は次のように表すことができる。



$$\beta_{pqr} = [M_p(HL)_qH_r] / [M]^p [HL]^q [H]^r \quad (2)$$

ここで、負の r 値は脱プロトンを意味している。滴定結果を、式(1)および(2)で定義される種々錯体を仮定し、錯体安定度定数の計算ソフト MINQUAD⁴¹⁾で解析した。幸運にも、同じ研究室の和田英男さんが溶液論で著名だった故大滝仁志先生(東工大)の所に国内留学をされた時このソフトを使用されていたので、その使用法を手解きして頂いた。1985 年 5 月から、私も国内留学制度で約 1 年間、妹尾学先生(東大生研)の下で研究を行ったので、この解析は 2 週間程四工試に戻って行った。安定度定数の結果を表 4 に示す⁴²⁾。

この結果は幾つかの重要な知見をもたらした。リガンド HL 自体に関しては、H₂L すなわち **a2** の共役酸(アミノ基にプロトンが付加)のプロトン解離定数 (pK_{a1}) は 5.90 であること、さらに HL のプロトン解離定数 (pK_{a2}) は実験範囲では求められなかったことから **a2** のオキシム基は非常に弱酸であることが分かった。これはアミドキシム基が海水 pH 8.1–8.3 では中性リガンドとして安定に存在することを示している。従って、Na⁺のようなアルカリ金属は勿論のこと、Mg²⁺や Ca²⁺のようなアルカリ土類金属ともほとんど相互作用しないだろうという予測がつく。一方、HL と第 1 遷移金属 (II) や UO₂(VI) との相互作用に関していえば、滴定

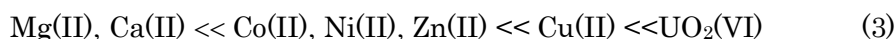
表 4 錯体 M_p(HL)_qH_r の安定度定数 (25 °C, I = 0.1 M (KNO₃)^{a)})

M	Complex			log β _{pqr} *
	p	q	r	
	0	1	1	5.900(0.001)
Cu ^{II}	1	1	-1	-3.14(0.02)
Cu ^{II}	1	2	-2	-7.66(0.03)
U ^{VI} O ₂	1	1	-1	-0.97(0.02)
U ^{VI} O ₂	1	2	-2	-4.42(0.07)

*)カッコ内の値は相対標準偏差値。

a)参考文献42の表を引用。

時の pH 曲線がリガンド HL のみの場合から (低 pH 側へ) シフトしたのは、表 4 に示す Cu(II) と $\text{UO}_2(\text{VI})$ のみであった。両系ともに $\text{M}_1(\text{HL})_1\text{H}_{-1}$ および $\text{M}_1(\text{HL})_2\text{H}_{-2}$ 型の錯体を形成する。一般に電位差滴定では錯体形成に与する各成分の質量保存則に基づいているので、錯体を構成する各成分の量論比を与える。従って、図 10 に示すようにオキシム基が酸解離した構造とオキシム基は解離せず一方水分子が酸解離して水酸化物イオンが配位する構造は等価である。表 4 から $\text{UO}_2(\text{VI})$ 錯体は Cu(II) 錯体と比較して約 10^3 倍も安定な錯体を形成する。従って、acetamidoxime の錯形成序列は、



であることが分かる。海水中の遷移金属イオン濃度は、 $\text{UO}_2(\text{VI})$ のそれと同程度であることを考慮すると、acetamidoxime の配位特性は、AO 吸着剤の海水ウランに対する非常に高い選択性をよく説明する。

国内留学中に以上のような内容の論文をまとめ、妹尾先生に目を通していただき英国の雑誌に投稿した。翌年この論文の reprint を手にしたとき、「自分もなんとか研究者としてやっていけるかもしれない」、と少し希望がわいた。

3.2 アミドキシム吸着剤のウラン吸着平衡

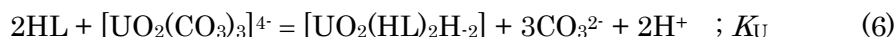
Acetamidoxime の錯形成挙動に基づいて、海水ウランの AO 吸着剤への吸着平衡を考察できる。海水中のウランが $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ として存在すると推定されており、海水の pH 近傍でこれを満たすために、液相の初期ウラン濃度 (C_U)、全炭酸イオン濃度 (C_C)、及び AO 基量 (C_L) の間に以下の条件を設定する。

$$C_U \ll C_C, C_U \ll C_L \quad (4)$$

この条件を満たす範囲で、次式で定義されるウランの分配比 (D_U)、

$$D_U = (C_U - C_{U,s}) / C_{U,s} \quad (5)$$

を求める。ここで、 $C_{U,s}$ は吸着平衡時の液相中のウラン濃度である。その実験結果を、図 11 に示す⁴³⁾。ウラン分配比 D_U が炭酸イオン濃度と pH に依存することがよく分かる。詳細は割愛するが、図 11 の結果は次式で与えられるウラン吸着平衡とよく一致する。



これは、2 個の AO 官能基 HL と炭酸ウランの 3 個の CO_3^{2-} とがリガンド交換し、ウラ

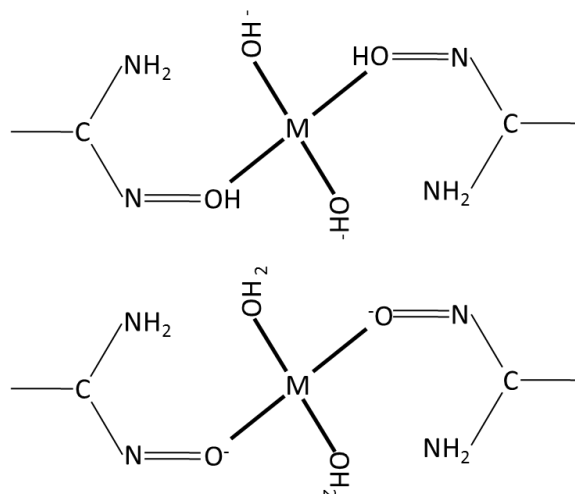


図 10 $[\text{M}(\text{HL})_2\text{H}_{-2}]$ 錯体の構造

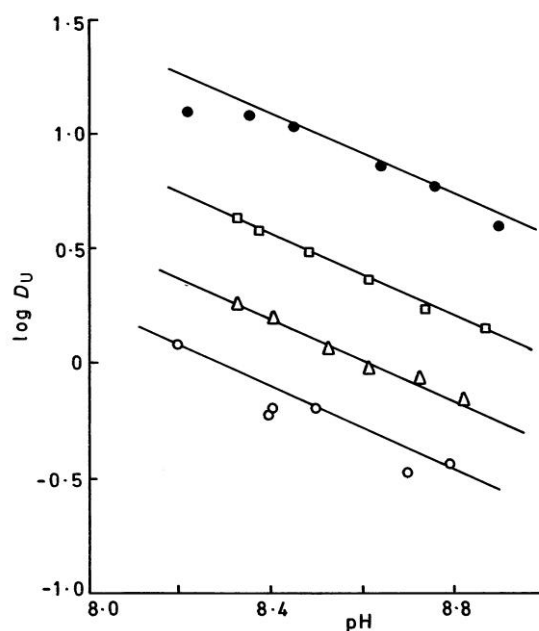
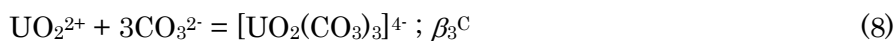
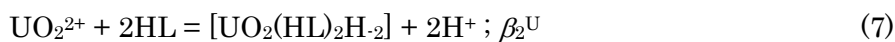


図 11 $\log D_U$ の pH 依存性 (25 °C)^{a)}
 $C_U = 8.40 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$; $C_L = 1.42 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$; $C_C = 0.04$ (●), 0.06 (□),
 0.08 (△), 0.1 mol/l (○).
 a)参考文献 43 の図 1 から引用.

ンが第 3.1 項で示した 1:2 錯体と同一の量論比を持つ吸着種として AO 樹脂内に捕捉されることを示している。

式(6)は次の基礎反応式：



から構成されるので、

$$K_U = \beta_2^{\text{U}} / \beta_3^{\text{C}} \quad (9)$$

が成り立つ。AO 樹脂の解析結果を、比較のため前述した acetamidoxime の場合と併せて表 5 に示す。

表 5 錯平衡式(6)の平衡定数 K_U と $[\text{UO}_2(\text{HL})_2\text{H}_{-2}]$ の安定度定数 β_2^{U} (25 °C)^{a)}

配位子	$\log K_U$	$\log \beta_2^{\text{U}}$
AO樹脂	-22.78	-1.24
acetamidoxime	-25.96	-4.42*

*)参考文献42

a)参考文献43の表を引用.

表 6 アミドキシム型吸着剤の海水ウラン平衡吸着量の推定(25 °C)^{a)}

例	pH	全炭酸イオン 濃度	ウラン濃度	ウラン吸着量
		mol/ℓ	μg/ℓ	mg/g
I ^a	8.3	2.3×10^{-3}	2	27
II ^b	8.1	2.3×10^{-3}	3.3	68
III ^c	8.3	2.3×10^{-3}	3	40

a) “化学大辞典2,” 共立出版, 1963.

b) 服部純男編, “海洋学講座第6巻 海洋無機化学,” 東京大学出版会, 1974.

c) “海塩シリーズ3 海水利用ハンドブック,” 日本海水学会, 1974.

*) 参考文献6の表5を引用.

海水ウランの溶存種とされる $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ が AO 樹脂に捕捉される場合、acetamidoxime によるウラニル錯体 $[\text{UO}_2(\text{HL})_2\text{H}_{-2}]$ と同じ組成比を有する吸着種であり、2個のオキシム基が関与している。しかし、両者の安定度定数 β_2^{U} の差は非常に大きく、 10^3 の違いがある。これは、樹脂内の官能基 **a** の濃縮効果、すなわち一種のエントロピー効果、あるいは、もし環状イミドジオキシム基 **b** が関与すると考えるなら多座配位によるキレート効果によると考えられる。

これらの結果から、AO 吸着剤の海水ウランの平衡吸着量を推定することができる。その一例を表 6 に示す⁶⁾。海水データが出版で若干異なるが、30–70 mg-U/g-Ad であることが分かる。一方、AO 吸着剤の平衡ウラン吸着量を実験的に求めるのは困難である。このため 10 ppm-U のウラン添加海水か

らウラン吸着済みの AO 繊維をカラムに充填し、これに天然海水を通しウランの保持量を測定した(図 12)。ウラン保持量は約 30 mg-U/g-Ad で一定となり、ほぼ推定値と一致する。

美馬さんの提案 (100 mg-U/g-Ad) をかなえることはできなかったが、強烈的な発破のお蔭で AO 吸着剤のウラン吸着に関する理解は格段に進んだ。そして、AO 吸着剤は海水ウラン吸着性に関して、他の吸着剤から抜きん出た存在になった。

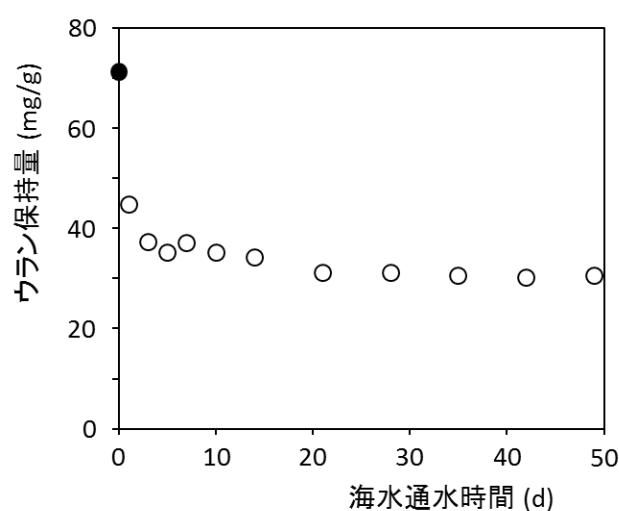


図 12 AO 繊維の海水ウラン平衡吸着量 (25 °C)^{a)}

a) 参考文献 6 の図 5 から引用.

3.3 AO 樹脂による海水ウランの採取プロセス

次に、海水ウラン採取における吸着-脱着-分離-濃縮-析出(イエローケーキ)の全工程プロセス面から評価した AO 樹脂の特長を簡単に述べる。

3.3.1 吸着

AO 樹脂は長期の流動床方式による海水ウランの吸着が可能である^{44,45)}。その一例を表 7 に示す⁴⁴⁾。これは、AO 樹脂 (架橋剤: DVB(5)-4EGDM(35)、かさ密度: 673 g/l、粒径: 0.5-0.9mm) の場合であるが、線速度が 10-30 cm/min で安定な流動層を長期間保持できる。床内の圧力損失は主に海中生物等による吸着剤支持網の目詰まりによるもので、これは夏季に大きい。ウラン吸着率は、夏季の場合が冬季に比較して高い。これは、海水温度の季節変動によるもので、吸着剤自体は海水中で長期間安定である。

表 7 流動床方式による海水からのウランの採取^{a),b)}

吸着時期	夏季 (1981,7,31-1981,9,18)	冬季 (1981,10,15-1982,4,7)
AO樹脂量 (ℓ)	10	16
流速		
SV (h ⁻¹)	100	56
LV (cm/min)	22	19
全海水量 (m ³)	1,070	3,800
全ウラン量 (g)	2.9	10.3
ウラン吸着量 (mg/g)	1.2	1.4
ウラン回収量 (g)	2.2	4.2
ウラン回収率 (%)	76	41

a) 海水ウラン採取実験は四工試の坂出分室で実施。

b) 参考文献44の表2を引用。

3.3.2 脱着

海水ウランを吸着した AO 樹脂からのウラン脱着は塩酸を用いてカラム法で行うことができる⁴⁶⁾。最初 0.1 M 塩酸を通液し Mg、Ca、Ni、Zn を脱着した後、0.5 M または 1.0 M 塩酸 {空塔速度(SV): 各 1 h⁻¹、3 h⁻¹} を通液し、ウランを脱着する。高濃度分画のウラン濃度は 50-100 mg/l であり、その回収率は 80-90 % である。この分画に含まれる主な元素は、ウラン以外に Cu と Fe である。酸の消費量は約 1.4 mol/l・R である。なお、脱着液は、ウラン分離後再びウラン脱着に利用し、一方 AO 吸着剤は水洗後繰り返しウラン吸着に用いることができる。

3.3.3 分離-濃縮

AO 樹脂が含水酸化チタン等の無機系吸着剤と大きく異なる利点の一つは、酸による脱着液中に吸着剤に由来する Ti 等の夾雑成分を含まないことである。このため、脱着以降の工程は上述した複合吸着剤の場合(図 4)と全く異なる。AO 樹脂の場合のウランの分離-濃縮法の開発は、ユニチカ株式会社(ユニチカと略記)との共同研究(1981-1985 年)で行った。ウラン脱着液からのウランの分離-濃縮は、グリシン-*N,N*-ビス(メチレンホスホン酸)をリガンドとするキレート樹脂(ユニチカ製 UR-3100T: UR 樹脂と略記)を、続いて強塩基性イオン交換樹脂(三菱化成製 SA-10A: SA 樹脂と略記)を用いて行う⁴⁷⁾。

ウラン酸性脱着液を $SV \leq 5 \text{ h}^{-1}$ で UR 樹脂に約 150 l/l-R 通液する。ウランは定量的に UR 樹脂に捕捉され、他に Fe が若干捕捉される。この UR 樹脂に 0.2 M NaOH を $SV = 5 \text{ h}^{-1}$ で通液し Na^+ 型に変換した後、 0.4 M NaHCO_3 を $SV = 2 \text{ h}^{-1}$ で 7 l/l-R 通液すると、ウランが $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ として定量的に溶出する。この溶出液中のウランの平均濃度は 2 g-U/l で、ウラン以外は Na のみである。なお、酸性脱着液および UR 樹脂は繰り返し使用できる。

次に、ウラン濃度約 1 g-U/l の NaHCO_3 溶出液を SA 樹脂に $SV = 2 \text{ h}^{-1}$ で $40\text{--}60 \text{ l/l-R}$ 通液する。ウランはほぼ定量的にイオン交換される。ウランの捕捉量は 40 g-U/l-R である。この SA 樹脂に 1 M NaCl を $SV = 2 \text{ h}^{-1}$ で 4 l/l-R 通液すると、ウランが定量的にイオン交換され溶出する。この溶出液中のウラン濃度は、平均 10 g-U/l に達する。 NaHCO_3 溶液および SA 樹脂は繰り返し使用できる。

SA 樹脂からのウラン溶出液に塩酸、続いてアンモニア水を加えるとイエローケーキが得られる。このイエローケーキは、ケイ光 X 線分析および X 線回折により高純度の重ウラン酸アンモニウム($2\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)であることを確認した。脱着液からのウランの回収率は 88.9% 、消費する薬剤コストは $\text{¥}806/\text{kg-U}$ であった。

AO 樹脂を用いる海水ウランの採取プロセスを図 13 に示す。複合吸着剤の場合(図 4)と比較するとき、本プロセスが非常に単純であることが分かる。AO 吸着剤を用いる海水ウラン採取プロセスでウラン脱着以降の工程はすでに確立したと考えて良い。

以上の成果を基に、1982 年 7 月 AO 樹脂を用いて海水からイエローケーキ 4.1g を採取した⁴⁸⁾。海水からグラムオーダーのイエローケーキの採取に成功した世界初の成果だった。

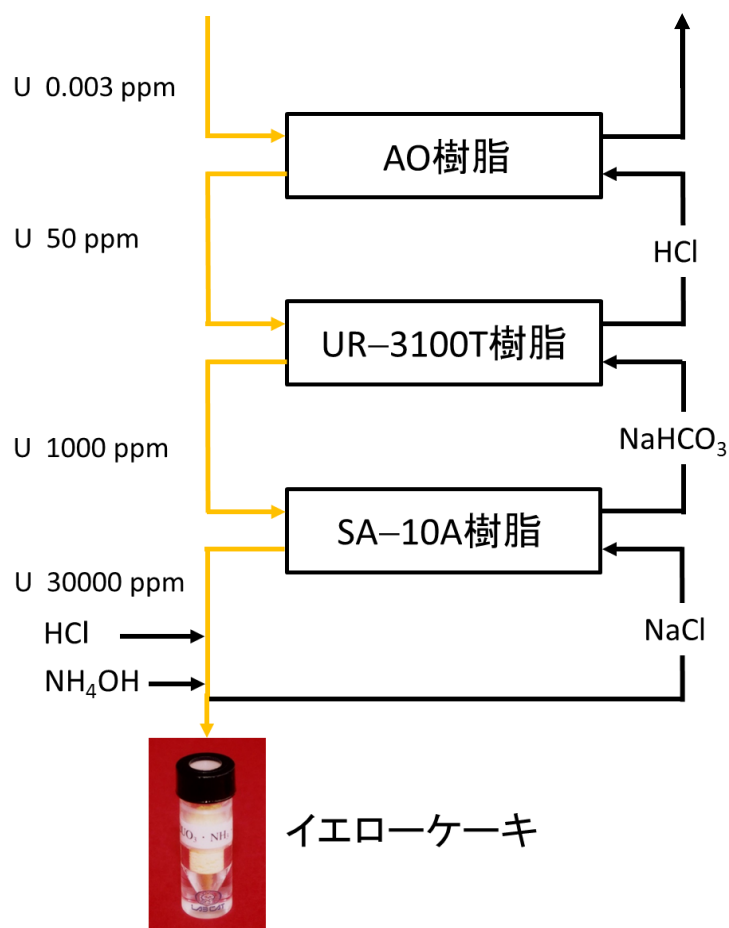


図 13 AO 樹脂による海水ウランの採取プロセス ^{a)}
^{a)}参考文献 47 の図 6 から作成.

4. ウラン採取システムの開発(第 3 期 ; 1989-1992 年度)

4.1 AO 繊維、そして陸上ポンプ-カラム方式から海流-波力利用方式へ

前節で紹介したように、1980 年代中期までにアミドキシム型吸着剤はその優れた海水ウラン選択吸着性と、さらにカラムプロセスを基本とする簡便な海水ウラン採取プロセスが確立したことにより、海水ウラン採取用吸着剤としての地位をほぼ確立した。その後、多くの機関が AO 繊維に注目するようになった。小夫家ら(京大)が ¹³C-NMR で AO 繊維の内部構造を解析し ⁴⁹⁾、官能基としてアミドキシム基 **a** と環状イミドジオキシム基 **b** が存在すること、それらの存在比は合成条件により異なること、そしてアルカリ処理により官能基 **a** が減少、逆に **b** が増加すること、等を明らかにした。これらの知見は、種々形態の AO 繊維を製造するうえで大きな指針になる。一方、金属鉱業事業団のプロジェクトでは、

1986–1987 年度の 2 年間、香川県仁尾町での海水ウラン回収モデルプラントによる実証試験を実施した。これは陸上のポンプ–流動床カラム方式による海水ウラン回収システムの実証試験を通じて、将来の実用化における課題を明確にすることが目的であった。そして、1975 年から 13 年間に亘るプロジェクトを総括し、翌 1989 年 3 月に総合評価報告書をまとめた⁵⁰⁾。貴重な具体的実験結果に基づいてその意義と課題が提示された、海水ウラン採取技術に関する重要な資料である。この報告書の最も重要なポイントは、陸上型ポンプ利用方式では採取コスト面で実用化が困難であることをデータに基づいて示し、吸着剤–海水接触の動力源として海流等の自然エネルギーを利用したウラン採取システムの必要性を提言したことである。

海流、波力等の自然エネルギーを利用した採取システムを想定した場合、吸着剤と海水との効率的接触の観点から、流動層方式の問題点として支持網による圧力損失を指摘したが(第 3.3.1 項参)、それに応じた形状とサイズの吸着剤が必要になる。無機系吸着剤は、まず成形性に弱点があり、機械的強度やウラン吸着性を考慮するとその種のウラン吸着剤の候補とはなりえない。一方、粒状 AO 樹脂の場合、波力を利用した海水ウラン採取が海洋科学技術センター、東大生研、三菱化成と共同で試みられた⁵¹⁾。これは 1985 年 8 月から 11 月にかけて 109 日間、山形県鶴岡市沖に係留された波力発電装置「海明」に吸着装置を取り付けて実施されたが、海洋中で海水ウランの採取を本格的に試みた最初の例である。波力を利用するシステムで海水ウランが採取可能であることを実証した点に意義がある⁵²⁾。しかしながら、この場合も AO 樹脂をある開口率の目皿板で保持する必要がある、その本来のウラン吸着性を十分に発揮するまでには至らなかった。

以上のような実証結果を基に、1980 年代末になると AO 繊維を用いる海洋自然エネルギー利用型採取システムの開発が次の主要なターゲットになった。

4.2 海流及び波力を利用した浮体式海水ウラン採取システムの開発

四工試では、AO 繊維のウラン吸着性、すなわち群を抜くウラン吸着速度³⁴⁾に着目して、1985 年頃から海洋の自然エネルギーを利用したシステムに応用可能な形状の吸着材の開発に着手した。AO 繊維から調製した大球径の球状 AO 繊維⁵³⁾、さらには製造が容易な結束型の結束 AO 繊維⁵⁴⁾を開発した。また、AO 繊維束を直接海流に接触する方式も考案した⁵⁵⁾。しかし、ウラン採取の研究開発を行っていた四工試の研究者は主に化学を専門としていたので、海洋の自然エネルギーを利用する採取システムの意義は理解できてもその具体的な構想は困難であった。幸運だったのは、1986 年 3 月に菅坡さんが四工試の所長になられた時、企画課長が信川寿さん(後、広島大教授)だったことである。信川さんは、1980 年 5 月に広島大から四工試に室長として赴任されていたが、専門が造船工学で、海域での流体の運動に応答した海洋構造物の動力学特性や強度特性について造詣が深かった。菅坡所長と信川企画課長と一緒に四工試をけん引された期間はわずか数か月間で、信川さんは 1986 年 6 月には広島大に復帰されることになった。このわずかの期間に菅坡さんの熱意

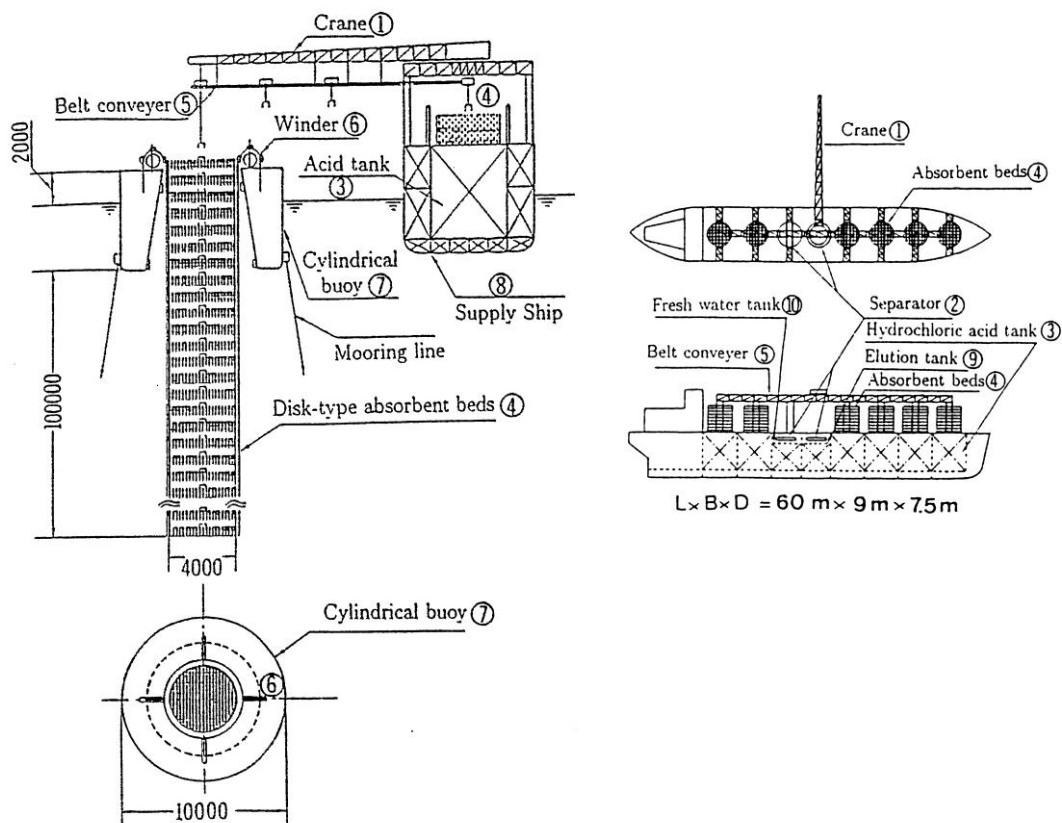


図 14 浮体式海水ウラン採取システム ^{a)}
 1 条の吸着床を取り付けた円筒ブイ(左図)と作業船(右図)
 a)参考文献 60 の図 1 および 2 から作成.

が功を奏したのか、信川さんは片手に AO 繊維を持って、「海水ウランの採取システムを必ずものにして見せますよ」と言い残し広島大に戻って行かれた。

海流や波力等を動力源とする海水ウラン採取システムは、海水と吸着剤を接触させるための動力コストは不要である反面、海水-吸着剤間の接触効率、システム全体の安定性(安全性)が海象条件に強く依存するため、検討すべき点が多岐にわたる。その評価が困難なため、システムの設計は、従来アイデアの域を出ない具体性に乏しいものであった。その状況を変えたのは、信川らの造船工学に基づいた発想と経験だった。まず、球状 AO 繊維あるいは結束 AO 繊維を想定し、海流と波力を利用した海水ウラン採取システムが実現可能であることを発表した ⁵⁶⁾。1989 年度以降は文科省重点領域研究「海水ウラン採取に関する研究」に参画し、より具体化した“海流及び波力を利用した浮体式海水ウラン採取システム”の概念設計と基礎的な海流および波浪に対する応答特性の評価について発表した ⁵⁷⁾。

その概略図を図 14 に示す。これは、ある個数の吸着床ユニット④(4,000φ×150)を適当な間隔でロープに固定して構成される 1 条の吸着床をブイ⑦に取り付け係留しウラン吸着

を行う部分、ウラン吸着後ウインチ⑥でロープを巻き上げ吸着床ユニットをベルトコンベア⑤により作業船に持ち込み、作業船内で吸着床ユニットのまま(吸着剤は取り出さない)水洗、脱着を行う部分から構成される。脱着後、吸着床ユニットは再びロープに取り付け係留され、一方ウラン脱着液は陸揚げして分離-濃縮行程に回す。このシステムでは、(1)一条の吸着床の海流および波浪による応答性が数値計算により評価され⁵⁷⁾、また(2)吸着床ユニットまわりの海水から受ける圧力分布からユニット内に流入する海水の流速分布が評価されたこと⁵⁸⁾等によって、吸着床の形状と配置、さらには係留の安定性を考慮したシステム全体の安全性が具体的に示されている。佐賀県伊万里湾で結束 AO 繊維を用いた曳航、係留試験が実際に試みられ⁵⁹⁾、これらの結果を基にウラン採取コストは約¥34,000/kg-U と試算された⁶⁰⁾。その積算根拠を図 15 に示す。1990年代ウランの価格は約 US\$10/lb-U₃O₈ で安価だったが、昨年は約 US\$26/lb-U₃O₈、すなわち¥7,400/kg-U である。海水ウランの採取コストはこの価格の 4.5 倍である。より実用化に近いシステムの改良が進めば、海水ウラン採取コストの低減は可能と考えられている。

海洋の自然エネルギーを用いる海水ウラン採取の研究は、その後日本原子力研究所が中心となり実用化を目指して進められた⁶¹⁾。

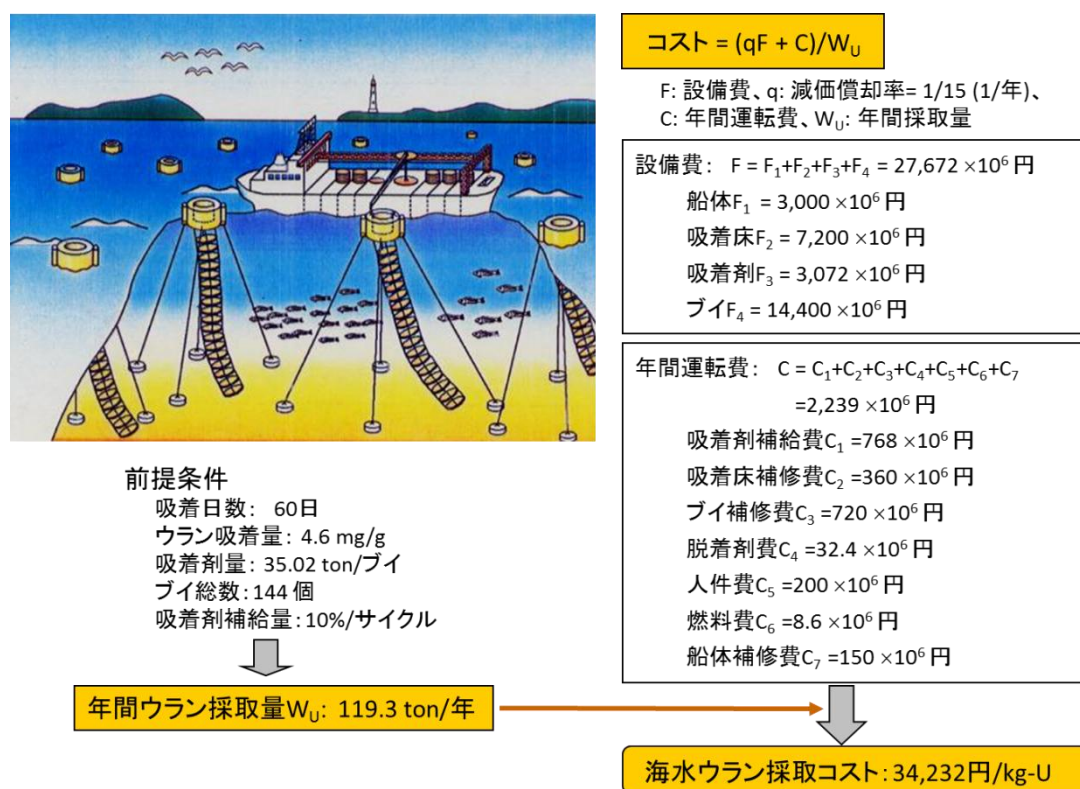


図 15 ウランの採取コスト試算^{a)}

a)参考文献 60 の表 3 から作成。イラストは信川寿氏から提供して頂いた。

5. おわりに

四工試が 20 年間に亘って推進した海水ウラン採取の研究は、表 8 のように総括できる。海水中のウラン採取は、技術的には可能である。

四工試の研究スタイルの特徴は、海水ウラン吸着剤を単にウランの吸着性のみで評価するのではなく海水ウラン採取の全プロセスから評価し、その特徴と課題を多面的に把握しながら、次の段階へ歩を進めたことにある。これは、他の多くの機関が、吸着剤の開発、あるいは吸着システムの開発等に特化しながら研究を進めたこととは対照的である。このようなことを可能にしたのは、外部の優れた機関と共同研究を行い、海水ウラン採取という共通の目的に向かってそれぞれの強みを出し合い、異なる視点から検討・評価し、相補的に研究を推進できたことによる。さらに四工試について私の個人的見解が許されるなら、その一つはけい光法による微量ウランの迅速測定である。これは旧地質調査所の望月さんと大場さんの方法⁶²⁾を応用したものである。この分析法で、ウラン吸着量はもとより、海水ウラン濃度も簡単に分析することができた。当時多くの機関が数 ppm のオーダーの分析であったが、四工試は数 ppb の分析を日常茶飯事に行っていた。もう一つは、旧讃岐塩業(株)の敷地内にあった坂出分室で生海水を利用しカラム試験による吸着性評価ができたことである。同社のご協力により、他の機関よりも応用性の高い、具体的かつ正確な吸着性評価ができた。このように、四工試の海水ウラン採取研究は工業技術院の基盤技術、地域のご協力や地の利に支えられていたことも指摘しておきたい。

表 8 ウラン吸着剤とその性能

吸着剤	複合吸着剤 (C-Ti-OH)	AO樹脂 (AO-4EGDM-DVB)	AO繊維
平衡ウラン吸着量	1.0 mg-U/g-Ad	30 mg-U/g-Ad	同左
ウラン吸着速度	0.18 µg-U/g-Ad/20 d	0.5 mg-U/g-Ad/20 d 1.0 mg-U/g-Ad/50 d	3.6 mg-U/g-Ad/7 d 10 mg-U/g-Ad/80 d
吸着方式	固定床	流動床 (係留)	係留
海水接触エネルギー	電力	電力 (波力)	海流＋波力
脱着法	カラム法 0.5N NaHCO ₃ –0.5N Na ₂ CO ₃	カラム法 0.5–1.0M HCl	同左
分離－濃縮法	陰イオン交換 ＋2×溶媒抽出	キレート交換 ＋陰イオン交換	同左
採取コスト	－	－	¥34,000/kg-U

6. 謝辞

本稿は、四工試で海水ウランの採取研究を推進した、

菅坡和彦、宮崎秀甫、加藤俊作、藤井綾子、高木憲夫、宮井良孝、北村孝雄、

和田英男、坂根幸治、大井健太、榊原実雄、信川寿(後、広島大)

の方々および筆者の業績の一端をまとめたものである。正確を期してまとめたつもりであるが、もし内容に誤りや誤解があれば、それは全て筆者の責任である。

本研究を推進するに当たり、

共同研究にご参画頂きました、

三菱化成工業株式会社、東京大学、海洋科学技術センター、ユニチカ株式会社、

日本原子力研究所、大塚化学株式会社、住友原子力工業株式会社、

連携して研究を進めて頂きました、

広島大学、三菱レイヨン株式会社、株式会社日立製作所、東レ株式会社繊維研究所、

出光興産株式会社、繊維高分子材料研究所、

そして、海水施設の利用を快くご承諾いただき、ご支援を頂きました、

讃岐塩業株式会社(現㈱日本海水讃岐工場)

の関係者の方々に、心からお礼を申し上げます。皆様方のご指導、ご支援により、海水ウランの採取技術を決定づける多くの実りある成果を達成することができました。ここに改めてお礼を申し上げます。

最後になりましたが、海水ウラン採取の研究を担当した、どちらかと言えば個性的な研究者達に対して、終始暖かくご支援を頂きました四工試の方々にお礼を申し上げます。

本稿をまとめるに当たり、文献等を準備して頂きました、産総研四国センターの

中村正人さん、佃聡子さん

に感謝いたします。有難うございました。

7. 参考文献・資料・注

- 1) 世界原子力協会(World Nuclear Association)のデータ: (a)ウラン供給(Supply of Uranium): <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/uranium-resources/supply-of-uranium.aspx>; (b)ウラン市場(Uranium Markets): <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/uranium-resources/uranium-markets.aspx>
- 2) R. V. Davies, J. Kennedy, R. W. Mcilroy, R. Spence, and K. M. Hill, “Extraction of Uranium from Sea Water,” *Nature*, **203**(4950), 1110-1115(1964).
- 3) 代表的論文として、(a)尾方昇, “海水中のウランの採取, (I) 金属水酸化物による海水中のウランの共沈,” 原子力誌, **10**(12), 672-678(1968); (b)尾方昇, 垣花秀武, “海水中のウランの採取, (II) 海水ウラン採取のための吸着剤,” *ibid.*, **11**(2), 82-87(1969); (c)尾方昇, “海水中のウランの採取, (VI) チタン酸による海水中のウランの吸着,” *ibid.*, **13**(3), 121-127(1971); (d)尾方昇, 井上信子, 垣花秀武, “海水中のウランの採取, (X) 海水中のウランの溶存形態およびチタン酸の吸着機構,” *ibid.*, **13**(10), 560-565(1971).
- 4) 仁宮章夫, 菅坡和彦, 藤井綾子, “活性炭-金属水酸化物系吸着剤による金属イオンの回収,” 工化誌, **74**(7), 1486-1487(1971).
- 5) 加藤俊作, 菅坡和彦, “海水からのウラン採取,” 油化学, **31**(10), 764-771(1982).
- 6) 広津孝弘、高木憲夫、加藤俊作, “海水からのウラン採取,” 海水誌, **49**(4), 202-213(1995).
- 7) 菅野昌義, “わが国における海水ウラン採取研究の現状,” **23**(1), 36-43(1981).
- 8) 四国工業技術試験所, “四国工業技術試験所十年史,” 1977年6月1日.
- 9) 菅坡和彦, 加藤俊作, 藤井綾子, 宮井良孝, 高木憲夫, 宮崎秀甫, “アルミニウム-活性炭系複合吸着剤の調製条件と性質,” 海水誌, **30**(1), 43-49(1976); 加藤俊作, 菅坡和彦, 藤井綾子, 高木憲夫, 宮井良孝, “アルミニウム-活性炭系複合吸着剤によるウラン吸着,” *ibid.*, **30**(3), 118-123(1976); “アルミニウム-活性炭系複合吸着剤および水酸化アルミニウムの物性とウラン吸着性,” *ibid.*, **31**(1), 7-11(1977); 加藤俊作, 菅坡和彦, 藤井綾子, 高木憲夫, “アルミニウム-活性炭系複合吸着剤および水酸化アルミニウムの加熱によるウラン吸着性の変化,” *ibid.*, **31**(3), 128-130(1977).
- 10) 宮井良孝, 高木憲夫, 北村孝雄, 加藤俊作, 宮崎秀敏, “亜鉛-活性炭系複合吸着剤の調製条件と性質,” 海水誌, **32**(2), 89-94(1978); 宮井良孝, 北村孝雄, 高木憲夫, 加藤俊作, 宮崎秀甫, “亜鉛-活性炭系複合吸着剤のウラン吸着性に影響する諸因子の検討,” *ibid.*, **32**(3), 141-149(1978).
- 11) 加藤俊作, 学位論文 “複合吸着剤を用いる海水ウラン採取に関する研究”, 東京大学 (1985年).
- 12) 大井健太, 北村孝雄, 加藤俊作, 菅坡和彦, “含水酸化チタン(IV)の結晶構造および細孔構造におよぼす沈殿生成時における尿素添加の影響,” 日化誌, **1983**, 1-5; “pHの異なる

- った溶液から調製した含水酸化チタン(IV)の細孔構造,” *ibid.*, **1984**, 534-539.
- 13) 山下寿夫, 小沢義弘, 中島史登, 村田寿典, “含水酸化チタン(IV)のイオン交換特性とウラン吸着,” 日化誌, **1978**, 1057-1061; H. Yamashita, Y. Ozawa, F. Nakajima, and T. Murata, “The Collection of Uranium from Sea Water with Hydrous Metal Oxide. II. The Mechanism of Uranium Adsorption on Hydrous Titanium (IV) Oxide,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**(1), 1-5(1980).
 - 14) 海水からある元素が吸着剤に吸着される場合、その濃縮係数 $CF(\text{ml/g-Ad})$ は、

$$CF = \frac{\text{吸着剤に捕捉された当該元素量}(\mu\text{g/g-Ad})}{\text{海水中の当該元素濃度}(\mu\text{g/ml})}$$
と定義される。そのジメンジョンから、単位重量の吸着剤で海水中に含まれるある元素を 100 %吸着するとしたときの海水の体積に相当し、吸着剤の当該元素に対する吸着性の指標を与える。
 - 15) 和田英男, 北村孝雄, 藤井綾子, 加藤俊作, 菅坡和彦, “海水溶存成分に対するチタン-活性炭系複合吸着剤の吸着性に関するスパーク源質量分析法による研究,” 海水誌, **32**(6), 329-334(1979).
 - 16) 宮井良孝, 北村孝雄, 加藤俊作, 宮崎秀甫, “チタン-活性炭系複合吸着剤の造粒条件とウラン吸着性,” 海水誌, **33**(2), 102-108(1979).
 - 17) 宮井良孝, 加藤俊作, 菅坡和彦, 小林正弘, “ポリアクリル酸ヒドラジドを用いて造粒した粒状複合吸着剤の物性とウラン吸着性,” 海水誌, **35**(3), 162-167(1981).
 - 18) N. J. Keen, “Studies on the Extraction of Uranium from Sea Water,” *J. Brit. Nucl. Energy Soc.*, **7**(2), 178-183(1968).
 - 19) 加藤俊作, 坂根幸治, 広津孝弘, 藤井綾子, 北村孝雄, 菅坡和彦, “固定床海水槽を用いた粒状複合吸着剤による海水からのウラン採取,” 海水誌, **35**(3), 156-161(1981).
 - 20) 広津孝弘, 藤井綾子, 坂根幸治, 加藤俊作, 菅坡和彦, 宮崎秀甫, “チタン-活性炭系複合吸着剤からのウランの脱着,” 海水誌, **35**(1), 16-23(1981).
 - 21) 坂根幸治, 広津孝弘, 藤井綾子, 加藤俊作, 菅坡和彦, “イオン交換法による炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム系脱着液からウランの分離,” 海水誌, **35**(5), 274-279(1982).
 - 22) 四国工業技術試験所, “粉末イエロー・ケーキを採る-海水ウランの研究一步進む,” 四工試ニュース, No. 25, 1977 年 10 月 1 日.
 - 23) 江川博明, 原田日路史, “アミドキシム型キレート樹脂による海水からのウランの回収,” 日化誌, **1979**, 958-959.
 - 24) 江川博明, 原田日路史, 野中敬正, “海水ウランを吸着する樹脂の製造,” 日化誌, **1980**, 1767-1772; 江川博明, 原田日路史, 首藤健富, “アミドキシム基を有するキレート樹脂による海水からのウランの回収,” *ibid.*, **1980**, 1773-1776.
 - 25) 例えば, Diamond Shamrock Chemical Co., “Duolite CS-346 Technical Sheet,” 1972.
 - 26) 特開昭 51-67216, “海中ウランの採取方法” (公開日 1976,6,10).
 - 27) (a) I. Tabushi, Y. Kobuke, and T. Nishiya, “Extraction of uranium from seawater by

- polymer-bound macrocyclic hexaketone,” *Nature*, **280**, 665-666(1979); (b)I. Tabushi, Y. Kobuke, K. Ando, M. Kishimoto, and E. Ohara, “Macrocyclic Hexacarboxylic Acid. A Highly Selective Host for Uranyl Ion,” *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5947-5948(1980).
- 28) T. Hirotsu, S. Katoh, K. Sugasaka, M. Sakuragi, K. Ichimura, Y. Suda, M. Fujishima, Y. Abe, and T. Misonoo, “Synthesis of Dihydroxamic Acid Chelating Polymers and the Adsorptive Property for Uranium in Sea Water,” *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **24**, 1953-1966(1986).
- 29) 特開昭 53-126088, “ウラン吸着用樹脂”(公開日 1978,11,2).
- 30) 広津孝弘, 加藤俊作, 菅坡和彦, 高井信治, 高橋浩, 梅沢義雄, “高分子吸着剤による海水からウランの採取,” 日本海水学会第 30 年会, 東京, 1979 年 6 月.
- 31) T. Hirotsu, S. Katoh, K. Sugasaka, N. Takai, M. Seno, and T. Itagaki, “Adsorption of Uranium on Cross-Linked Amidoxime Polymer from Seawater,” *I & EC Res.*, **26**, 1970-1977(1987); “Effect of Water Content of Hydrophilic Amidoxime Polymer on Adsorption Rate of Uranium from Seawater,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1741-1752(1988).
- 32) 高木憲夫, 広津孝弘, 加藤俊作, 菅坡和彦, 高井信治, 高橋浩, 板垣孝治, “親水性アミドキシム樹脂の膨潤性の改良,” 海水誌, **40**(1), 3-8(1986).
- 33) 加藤俊作, 菅坡和彦, 坂根幸治, 高井信治, 高橋浩, 梅沢義雄, 板垣孝治, “アミドキシム基を含有する繊維の調製とウラン吸着性,” 日化誌, **1982**, 1449-1454; “アミドキシム基を含有する繊維のアルカリ処理による物性およびウラン吸着性の変化,” *ibid.*, **1982**, 1455-1459.
- 34) 高木憲夫, 広津孝弘, 榊原実雄, 加藤俊作, 菅坡和彦, “複合ポリアクリロニトリル繊維から調製した繊維状アミドキシム吸着剤およびウラン吸着性,” 海水誌, **42**(6), 279-283(1989).
- 35) T. Hirotsu, S. Katoh, K. Sugasaka, N. Takai, M. Seno, and T. Itagaki, “Kinetics of Adsorption of Uranium on Amidoxime Polymers from Seawater,” *Sep. Sci. Technol.*, **23**(1-3), 49-61(1988).
- 36) T. Kitamura, K. Sakane, and S. Katoh, “X-Ray Microanalysis of Uranium on Fibrous Amidoxime-type Adsorbent,” *Bull. Chem. Soc, Jpn.*, **55**, 2305-2306(1982).
- 37) J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, “Amidoxime-Group-Containing Adsorbents for Metal Ions Synthesized by Radiation-Induced Grafting,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967-2977(1985); H. Omichi, A. Katakai, T. Sugo, and J. Okamoto, “A New Type of Amidoxime-Group-Containing Adsorbent for the Recovery of Uranium from Seawater. II. Effect of Grafting of Hydrophilic Monomers,” *Sep. Sci. Technol.*, **21**(3), 299-313(1986).

- 38) 堀隆博, 斎藤恭一, 古崎新太郎, 須郷高信, 岡本次郎, “放射線グラフと重合法によるウラン吸着用中空糸状アミドキシム樹脂の合成,” 日化誌, **1986**, 1792-1798.
- 39) F. L. M. Schouteden, “Polyamidoximes,” *Makromol. Chem.*, **24**(1), 25-49(1957).
- 40) L. Astheimer, H.J. Schenk, E.G. Witte, and K. Schwochau, “Development of Sorbers for the Recovery of Uranium from Seawater. Part 2. The Accumulation of Uranium from Seawater by Resins Containing Amidoxime and Imidoxime Functional Groups,” *Sep. Sci. Technol.*, **18**(4), 307-339(1983).
- 41) A. Vacca and A. Sabatini, “MINIQUAD and MIQUV: Two Approaches for the Computation of Formation Constants from Potentiometric Data,” in D. J. Leggett (ed), “Computational Methods for the Determination of Formation Constants,” Plenum Press, New York, 1985, Chap. 5.
- 42) T. Hirotsu, S. Katoh, K. Sugasaka, M. Seno, and T. Itagaki, “Binding Ability of Acetamide Oxime with Proton, Copper (II), and Dioxouranium (VI) in Aqueous Solutions,” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 1609-1611.
- 43) T. Hirotsu, S. Katoh, K. Sugasaka, M. Seno, and T. Itagaki, “Adsorption Equilibrium of Uranium from Aqueous $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ Solutions on a Polymer bearing Amidoxime Groups,” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 1983-1986.
- 44) 高木憲夫, 広津孝弘, 菅坡和彦, 高井信治, 板垣孝治, “流動層方式によるアミドキシム樹脂を用いる海水からのウラン採取,” 海水誌, **45**(5), 287-293(1991).
- 45) 広津孝弘, 高木憲夫, 加藤俊作, 菅坡和彦, 高井信治, 妹尾学, 板垣孝治, “連続移動流動層方式による海水ウランの採取,” 海水誌, **47**(6), 359-368(1993).
- 46) T. Hirotsu, S. Katoh, K. Sugasaka, N. Takai, M. Seno, and T. Itagaki, “Selective Elution of Uranium from Amidoxime Polymer. I,” *Sep. Sci. Technol.*, **22**(7), 1725-1736(1987); T. Hirotsu, N. Takagi, S. Katoh, K. Sugasaka, N. Takai, M. Seno, and T. Itagaki, “Selective Elution of Uranium from Amidoxime Polymer. II,” *ibid*, **22**(11), 2217-2227(1987).
- 47) 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, 菅坡和彦, “酸性脱着液からのウランの分離・濃縮,” 海水誌, **37**(6), 341-347(1984).
- 48) 四国工業技術試験所, “海水からウランを効率よく採取,” 四工試ニュース, No. 40, 1982年11月30日.
- 49) Y. Kobuke, H. Tanaka, and H. Ogoshi, “Imidedixime as a Significant Component in So-Called Amidoxime Resin for Uranyl Adsorption from Seawater,” *Polym. J.*, **22**(2), 179-182(1990).
- 50) 金属鉱業事業団, “昭和63年度海水ウラン回収システム技術確証調査総合評価報告書,” 1989年3月.
- 51) 高木憲夫, 広津孝弘, 堀田平, 鷺尾幸久, 鈴木基之, 高井信治, 板垣孝治, “波エネルギー

- ーを利用した海水中の溶存希少資源採取技術について,” 第2回波浪エネルギー利用シンポジウム, 於海洋科学技術センター, 1987, pp 241-247.
- 52) 第 3.3 節で述べたウラン脱着-分離-濃縮プロセスが適用可能であることを確証し、イエローケーキ(重ウラン酸アンモニウム)11.5 g を採取した。
- 53) 高木憲夫, 広津孝弘, 榊原実雄, 加藤俊作, “海水ウラン採取に用いる球状アミドキシム型繊維吸着剤の調製およびそのウラン吸着性,” 海水誌, **50**(1), 3-12(1996).
- 54) 高木憲夫, 広津孝弘, 榊原実雄, 加藤俊作, “海水ウラン採取に用いる結束アミドキシム型繊維吸着剤の調製およびそのウラン吸着性,” 海水誌, **51**(3), 133-140(1997); 高木憲夫, 広津孝弘, 苑田晃成, 榊原実雄, 加藤俊作, “結束アミドキシム型繊維吸着剤の繰り返しウラン吸・脱着特性,” *ibid.*, **52**(3), 177-183(1998).
- 55) 特開平 3-28130, “海水中のウラン回収装置”(公開日 1991,2,6); 高木憲夫, 廣津孝弘, 苑田晃成, 榊原実雄, 加藤俊作, “海流中におけるアミドキシム型繊維束吸着剤のウラン吸着性,” 海水誌, **54**(3), 242-249(2000).
- 56) 為廣正起, 信川寿, 菅坡和彦, 加藤俊作, 高木憲夫, 広津孝弘, “海流と波力を利用した海水ウラン採取システム,” 第2回波浪エネルギー利用シンポジウム, 於海洋科学技術センター, 1987, pp 225-232.
- 57) 信川寿, 為廣正起, 小林正典, 中川寛之, 榊原実雄, 高木憲夫, “海流及び波力を利用した浮体式海水ウラン採取システムの開発(その 1),” 日本造船学会論文集, No. 165, 281-292(1989).
- 58) 信川寿, 道本順一, 小林正典, 中川寛之, 榊原実雄, 高木憲夫, 為廣正起, “海流及び波力を利用した浮体式海水ウラン採取システムの開発(その 2),” 日本造船学会論文集, No. 168, 319-328(1990).
- 59) 信川寿, 北村充, 小林正典, 中川寛之, 高木憲夫, 為廣正起, “海流及び波力を利用した浮体式海水ウラン採取システムの開発(その 3),” 日本造船学会論文集, No. 172, 519-528(1992).
- 60) H. Nobukawa, M. Kitamura, S. A. M. Swilem, and K. Ishibashi, “Development of a Floating-Type System for Uranium Extraction from Seawater Using Sea Current and Wave Power,” Proceedings of the Fourth International Offshore and Polar Engineering Conference, Osaka, 1994, pp 294-300.
- 61) 瀬古典明, 笠井昇, 清水隆夫, 玉田正男, “新しい海水ウラン捕集システムの提案,” **59**(5), 316-319(2005); 玉田正男, 瀬戸典明, 笠井昇, 清水隆夫, “モール状捕集システムによる海水ウラン捕集のコスト試算,” 原子力と文誌, **5**(4), 358-363(2006).
- 62) 望月常一, 大場きみじ, “岩石中のウラン分析法,” 地質調査所化学分析法, No. 46, 1-7(1970),

8. 著者略歴

1975 年 3 月 大阪大学理学部化学科卒
1977 年 3 月 大阪大学大学院理学研究科博士前期課程修了
1977 年 4 月 工業技術院四国工業技術試験所入所
1996 年 4 月 同所研究室長
2001 年 4 月 独立行政法人産業技術総合研究所(産総研と略記)研究グループ長に転任
2005 年 4 月 産総研・健康工学研究センター総括研究員
2006 年 4 月 同センター主幹研究員
2009 年 4 月 経済産業省四国経済産業局・産業技術調査官兼務
2010 年 4 月 産総研・健康工学研究部門副研究部門長
2012 年 3 月 定年退職
2012 年 4 月 産総研四国センターイノベーションコーディネータに再雇用
2017 年 3 月 退職

なお、この間、

1997 年 4 月 徳島大学助教授大学院工学研究科併任
2000 年 10 月 徳島大学教授大学院工学研究科併任
2004 年 4 月 国立大学法人徳島大学客員教授大学院工学研究科併任(2013 年 3 月末まで)

学位

1988 年 4 月 工学博士(東京大学)、学位論文名 : Studies on Adsorption of Uranium onto Amidoxime Polymers in Sea Water

受賞

1994 年 6 月 日本海水学会賞・学術賞 (海水ウランの採取に関する研究)

受理日 : 2017年6月30日
