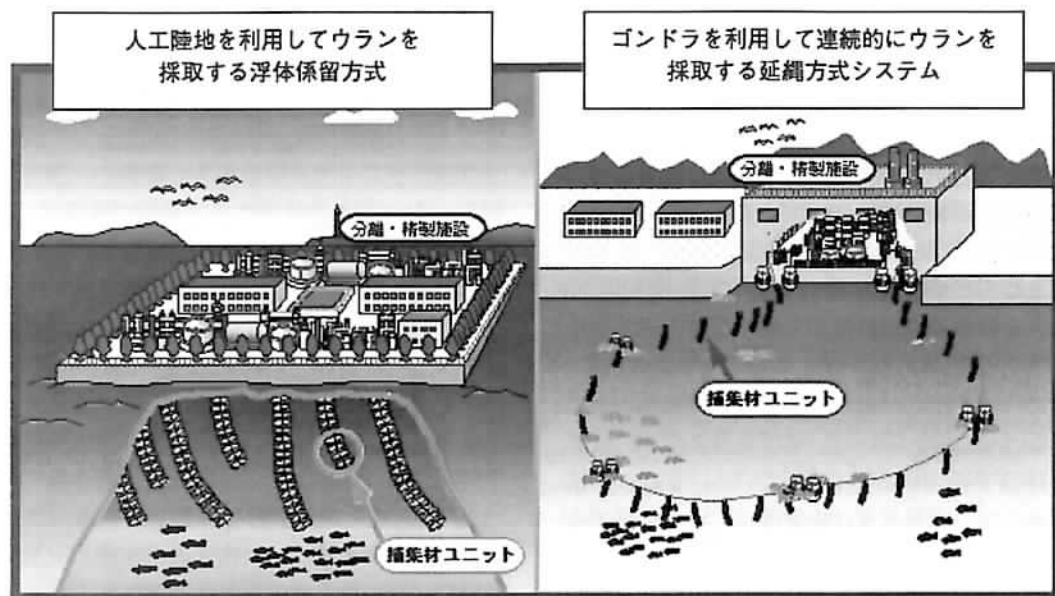


日本で産出しない希少金属を海水から捕集

—特に海水ウラン捕集技術について—

日本原子力研究所高崎研究所材料開発部

瀬古典明 玉田正男 須郷高信



海水ウラン捕集システムイメージ

1. はじめに

海水中にはナトリウムの他、数多くの有用希少金属資源が溶存している。表1に海水中に溶存する主な希少金属の濃度を示す。特に、ウランやチタン、バナジウムなどの有用希少金属は海水1トン当たり2から3mgであり、ナトリウム(10kg)、マグネシウム(1.4kg)、カルシウム(400g)などの

主要成分と比較するとモル比で3千万分の1程度の極低濃度である。しかし、海水中の溶存総量はウランの場合45億トンと膨大であり、陸ウランの推定可採埋蔵量の1000倍以上である。海水はpHが8とアルカリ性であり、ウランは三炭酸ウラニルイオン[$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$]の形態で溶存している。このため、海水中のウラン濃度は炭酸ガスの溶解度に依存した平衡濃度となり、世界の何処の海でもほぼ均一に保たれている¹⁾。さらに、海底の岩盤表層にはウラン溶存量の1000倍以上が含有されており、海水からウランを捕集しても岩盤からの侵出により溶存濃度は一定に保持されると考えられている。

また、日本近海に自然海流が運ぶ年間のウラン量は、表2に示すように、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520万トンと試算されている。近年、需要が急増しているバ

表1 海水中の溶剤希少金属資源

希少金属資源名	海水中濃度 (mg/トン)	推定溶存総量 (億トン)	海外依存量 (%)
コバルト (Co)	0.1	1	100
イットリウム (Y)	0.3	3	100
チタン (Ti)	1	15	100
マンガン (Mn)	2	30	90
バナジウム (V)	2	30	100
ウラン (U)	3	45	100
モリブデン (Mo)	10	150	100
リチウム (Li)	170	2,330	100
ホウ素 (B)	4,600	63,020	100
ストロンチウム (Sr)	8,000	109,600	100

表2 自然海流が運ぶウラン量

希少金属資源名	年間輸送量	
	海水中濃度 (万トン)	黒潮断面あたり (トン/㎡)
コバルト (Co)	16	0.005
チタン (Ti)	170	0.059
バナジウム (V)	340	0.119
ウラン (U)	520	0.182
モリブデン (Mo)	1,580	0.553

● 黒潮平均流速: 1.75 m/s ● 黒潮流量: 500万 m³/s

ナジウムやモリブデンは年間需要の300倍以上が黒潮とともに沿岸を通過している。資源小国の我が国では、これらの希少金属のほぼ100%を海外に依存している現状である。また、近年のエネルギー需給の状況から、近い将来、天然ウランや石油価格の高騰が予測されており、エネルギーの長期安定化のためには、資源の確保に対する幅広い見直しが必要である。その選択肢の一つとして、海水中に溶存する膨大な量のウラン資源を効率的に捕集するための新しい技術開発が期待されている。ウランなどの有用金属を効率的に安価に捕集するためには、選択捕集性能の高い捕集材の開発と海洋条件に適した捕集システムの開発が重要な課題である。

2. 海水中有用金属捕集材料の合成

2-1 研究開発の経緯

海水ウラン捕集技術の研究については、イギリスHarwel原子力研究所が世界に先駆けて含水酸化チタンを用いた吸着実験を行い、1964年にNatureに発表された。我が国では1973年の石油ショックを契機に本格的な研究が推進され、通産省金属鉱業事業団が民間企業を含め、四国仁尾町に含水酸化チタンを吸着材料とした実証試験プラントを建設した。この結果、イギリス、ドイツ、中国の小規模な研究を凌駕することになり、日本が世界の中心的存在となった。通産省金属鉱業事業団では試験プラントの研究成果をまとめ1988年に終結した。その結論の概要は次のように発表された⁽²⁾。

(1) 含水酸化チタンの粒子は海水中で沈降するため、大量の海水との接触効率の向上を目的に、ポンプ流動床方式による粒子の浮遊が必須である。

(2) ポンプ流動床方式に伴う動力費はウラン捕集コストの70%をしめるため、コストの低減には限界があり、海水ウランコストは陸ウランの

15から20倍と試算された。

(3) 工業化への可能性は捕集速度と捕集容量が飛躍的に高い材料を開発することと、海流などの自然力を利用するシステムの確立が必要である。

以上の研究成果を受けて、東大、京大、九大、熊大、明大、長岡技大、宮崎医大、四国工研、原研など各研究機関は捕集速度の高い材料の開発研究に取り組み、カリックスアレーンやヘキサカルボン酸などの大環状化合物、タンニンなどの活性有機物、アミドキシム基やイミドジオキシム基などのキレート形成基が検討された⁽³⁾。

捕集材の必要条件としては次の項目があげられた。

- (1) ウランの選択捕集速度と捕集容量が大きい。
- (2) 大量の海水との接触効率が高く、自然海流や波力の有効利用に適する。
- (3) 海洋環境に対する耐久性に優れ、環境汚染が無い。
- (4) 吸脱着の繰り返し使用に耐える。
- (5) 大量生産が可能である。

1984年には文部省エネルギー重点領域研究「海水ウランの効率的吸着採取プロセスの開発」部会が発足し、基礎研究から捕集システムまで幅広く検討され1992年に終了した⁽⁴⁾。本研究で各種捕集材の評価を行った結果、繊維状アミドキシム樹脂が自然海流と波力を利用したシステムに適する素材であり、籠状の容器に捕集材を充填し、係留ブイで海中に吊るして海流利用により捕集材と接触させる「浮体係留方式」が実用性の高い方法として報告された^(5^a)。

2-2 放射線グラフト重合法による繊維状アミドキシム樹脂の合成

高分子構造へのアミドキシム基 (-CNH₂(NOH)) の導入はシアノ基 (-CN) にヒドロキシルアミン (NH₂OH) を反応させることで達成される。

アミドキシム樹脂の合成法として汎用のアクリル繊維や乳化重合ビーズなどの検討が活発に進められた。これらのアクリル系樹脂は高分子骨格を形成するシアノ基に親水性のアミドキシム基が導入されるため、導入量に比例して骨格の強度劣化を伴うことがわかった。強度劣化の課題を解決するために骨格を形成する分子間を架橋させる方法が検討されたが、架橋度の増加は吸着速度の低下につながり、問題解決には至らなかった。そのため、厳しい海象条件に長期間暴露される環境に耐

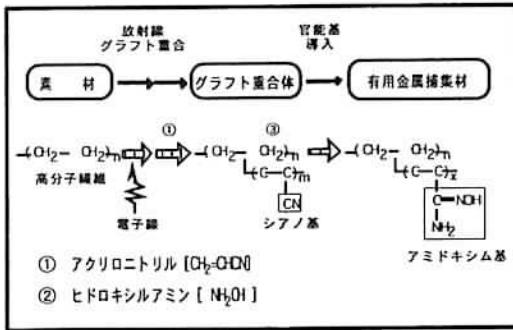


図1 捕集材の合成方法

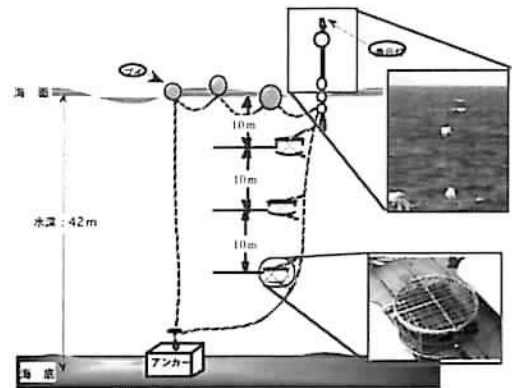


図2 小型係留試験装置

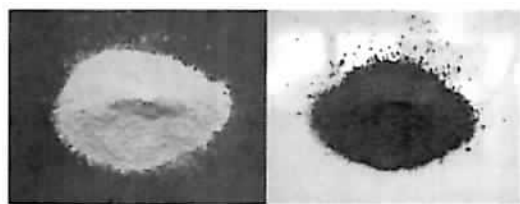
える強度を維持し、ウラン捕集性能に優れた材料の開発が急務となった。

原研高崎研では1984年から海水ウラン捕集材の研究に取り組み、選択捕集性能が高い官能基を持ち、大量の海水との接触効率が高い材料の開発を目標に研究を進めた。海難事故の処理に使用するオイルフェンスは大量の海水との接触効率が高く、海洋環境に対する耐久性に優れている。この素材に対するウランの選択捕集性能に優れた官能基（アミドキシム基）の最適導入条件の検討を進め、図1に示す放射線グラフト重合法を応用して、従来技術では困難であった繊維状捕集材の合成技術を確立した。その主な合成工程は（1）重合反応開始種となるラジカルを生成するための高分子不織布素材への電子線前照射、（2）アクリロニトリル（CH₂=CHCN）のグラフト（接ぎ木）重合、（3）ヒドロキシルアミン（NH₂OH）によるグラフト重合鎖中のシアノ基（-CN）のアミドキシム基への変換反応から成る。放射線グラフト重合法を応用することにより、素材の物理的特性を損なうことなく、アミドキシム基を導入することができた。この繊維状捕集材は、素材が疎水性のポリエチレンであり、海水と接触する官能基（親水基）はグラフト重合で生成した側鎖にのみ導入されているため、海水に長期間浸漬しても耐久性に優れていることが確認された。

これまでの結果からウラン捕集に適する海象条件は、（1）海水温度が高く、（2）海流速度の大きい海域が望ましいことが明らかになっている。我が国は四方を海に囲まれ、世界的に海流速度が大きく、海水温度の高い、日本海流（暖流）が沿岸近くまで接近しているため、自然海流を利用する本捕集システムに適する海象条件である。

3. 海洋での捕集性能評価

本捕集材の実海域での適応性を調査するため、青森県むつ関根浜沖合に図2に示す小型の係留型試験装置を設置し、自然海流及び波力を利用した捕集試験を行った。捕集材を充填する捕集容器（捕集材カセット）は、不織布捕集材を29×15cmの短冊状に切り、2枚1組を70層積層させたものを1セットとしてポリエチレン製ボルトで固定し、約30×30×15cmに形成した。海水との接触を良好にさせるため、捕集材1層ごとスペーサを挟んだ。このカセットはステンレス製の充填容器に入れて海中に係留した。海面下20mに係留した捕集材は、紫外線の透過限界を超えているため、海藻類の付着はほとんど無く、2ミリ程度の小動物の付着が確認された。ウラン捕集量は、20日間で捕集材1kg当たり1g、60日間で約2gのウランを捕集した。捕集材中のウラン濃度は0.1～0.2%となり、ウラン鉱石中の濃度と同程度になった。また、高温耐蝕性材料として需要が増大しているバナジウム（通産省備蓄指定レアメタル）がウランの1.5倍以上を同時に捕集することが確認された。その他、ニッケル、コバルトなどのIT関連資源が同時に捕集された。捕集材中に吸着された有用金属は希塩酸溶液の濃度を変えて処理することで分別溶離が可能である。これまでの試験の結果、高純度の酸化ウラン粉末（イエローケーキ）と酸化バナジウム粉末を分離精製することができた。得られた、酸化ウランと酸化バナジウムを写真1に示す。



イエローケーキ 酸化バナジウム

写真1 海水から捕集したウランとバナジウム

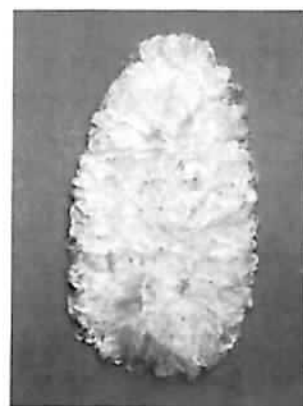


写真2 モール状捕集材

さらに、実用化の可能性を評価するため、図3に示す実海域係留試験装置を設計製作し、むつ関根浜の沖合で平成11年度から13年度までの3年間、係留試験を行った。また、捕集材に吸着されたウランなどの有用金属を目的金属に合わせて分別しながら溶離するための陸上施設（分別溶離装置）を製作して海岸に併設した。小規模試験と同様に捕集材カセットを作製し、1辺が4mの吸着床の中に144個充填した。吸着床は3段あり、合計432個、約350kgの捕集材が充填可能である。捕集材カセットは20日間隔で引き上げ、分別溶離設備に移送させて分別溶離を行った。予め、前処理として付着した海洋生物を洗浄除去した捕集材を0.01Mの塩酸溶液に接触させ、アルカリ・アルカリ土類金属を溶離させた。次いで、0.5Mの塩酸でウランなどの有用金属を溶離した。溶離処理した捕集材はアルカリで再生処理することにより

再利用することができる。この試験を3年間計9回の海域試験を行った結果、約1kgのウラン（イエローケーキ）を捕集することができた。

実海域試験の結果から、放射線グラフト重合技術を応用して合成した海水中有用金属捕集材を吸着床に充填し、海洋に係留するだけで動力を使うことなく、ウランや希少資源を効率的に捕集できることが実証された。現状での捕集コストは鉱山ウランの5~10倍程度と予想される。このコストの内訳をみると、吸着床に係留するための係留経費が8割以上占め、これらの軽量化が大きな課題となっている。

4. 今後の研究計画

海水から有用金属を捕集する研究を実現化するため、現在、海水中の金属資源に対し、より吸着性能の高い捕集材ならびにコスト低減化を実現可能な捕集システムの開発をめざして、海水温が暖かい沖縄地方で海域試験を進めている。そこで使用している捕集材は、これまでのカセット状ではなく、モップ状（モール状）に編みこんだ形状（写真2）で試験を行っている。この方法は係留策がそのまま捕集材となり得るため、これまで多大に要した係留経費を大幅に削減できることが予想される。

参考文献

- (1) K. S. デフィーズ、他：サイエンス、10、11（1980）
- (2) 金属工業事業団：海水ウラン回収システム技術確証調査研究成果発表会講演資料、1988年11月30日
- (3) 須郷高信、他：日本原子力学会誌、36、619(1994)
- (4) 文部省科学研究費補助金重点領域研究成果報告書：219（1993）
- (5) 古崎新太郎：日本金属学会誌、32、478（1993）
- (6) 信川寿、他：日本造船学会論文集、165、281（1993）

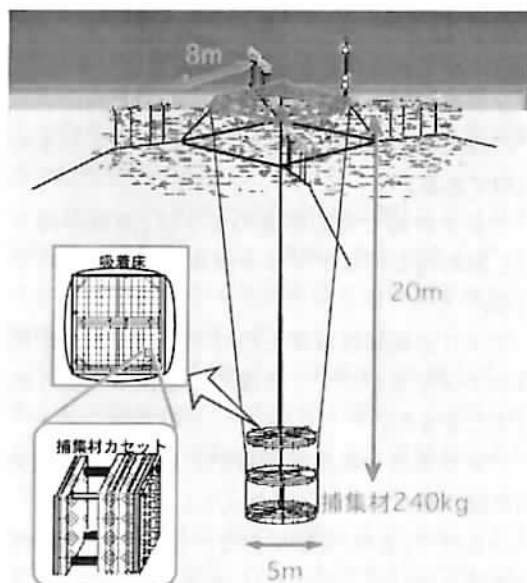


図3 実海域係留試験装置