

JAERI-Tech
2002-040



JP0250180



海水中有用金属捕集材実海域特性試験

2002年3月

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

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2002

編集兼発行 日本原子力研究所

海水中有用金属捕集材実海域特性試験

日本原子力研究所高崎研究所材料開発部

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

(2002年2月4日受理)

放射線グラフト重合法により作製した有用金属捕集材の性能を実海域で評価するため設置した有用金属捕集材実海域試験装置における捕集工程、溶離工程、捕集および装置の特性試験結果について記載した。

捕集工程では、捕集材カセットを吸着床に充填し、実海域試験装置から 20mの深さに係留し、一定期間の係留後、引き上げる。捕集材カセットは、ウラン吸着分布分析をおこなうため吸着床中のアドレスを明確にした。係留期間中の海水温度、流速、波高を測定した。

溶離工程では、係留中に付着した海洋生物を除去した捕集材カセットを溶離ユニットに充填し、分別溶離装置を使用してアルカリ金属と有用金属とを2段階で溶離した。溶離後の捕集材カセットは同装置で再生処理した。溶離した有用金属は分離精製施設へ輸送するため、市販のキレート樹脂に再吸着させた。

捕集特性試験では吸着床内のアドレスの違いによる捕集材カセット毎の吸着量の差はほとんど認められなかった。また、捕集材カセット内のウランの層および面分布は、ほぼ均一であることから、海水のカセット内への流入量についてはほぼ一様であることがわかった。また、捕集工程から溶離工程までの一連の特性試験を行った結果、有用金属捕集材実海域試験装置はすべての工程で正常に動作することを確認した。

**Characteristics Tests for Recovery of Rare Metals
from Real Sea with Adsorbents**

Akio KATAKAI, Noboru KASAI, Masao TAMADA, Shin HASEGAWA, Noriaki SEKO,
Yukiya KAWABATA, Kenji ONUMA, Hayato TAKEDA and Takanobu SUGO

Department of Material Development
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received February 4, 2002)

The present report dealt with experimental procedures for recovery, elution, and analysis to evaluate the performance of the adsorbent developed by radiation-induced graft-polymerization with real sea equipment for recovery of rare metals in seawater. The results of characteristic test were described through all procedures, also.

In the recovery procedure, the adsorbent cassettes were packed into adsorbent cage and then they were dipped into seawater in the depth of 20 m by using a marine equipment. All cassettes were numbered to identify their positions in the adsorbent cage for later analysis. After a certain period of dipping, the adsorbent cassettes were pulled up. During the dipping, seawater temperature, current flow rate, and wave height were measured.

In the elution procedure, the adsorbent cassettes were set into the elution units after the sea living things on them were washed out. The adsorbed alkaline metals and rare metals on the adsorbent were fractionally eluted by the elution equipment. After elution, the adsorbents were regenerated by alkaline solution. The eluted rare metals were adsorbed on the commercial chelating resin to transport them to the purification factory.

In the characteristic test, it was found that the adsorption concentration of uranium in the adsorbent cassette was independent of the address in the adsorbent cage and that the uranium was distributed almost uniformly in the adsorbent cassette. These results indicated that the amount of seawater supplied into each adsorbent cassette was almost equal when the adsorbent cassettes were dipped by using the real sea equipment. The experimental equipments in all procedures were confirmed to work normally.

Keywords: Radiation-induced Graft-polymerization, Recovery of Rare Metals, Adsorbents, Synthesis, Elution, Seawater, Nonwoven Fabric, Experimental Methods, Characteristics Tests

目 次

1. 有用金属捕集材実海域試験の概要	1
1.1 緒言	1
1.2 有用金属捕集材実海域試験工程の概要	1
2. 実海域予備試験	2
2.1 捕集試験	2
2.2 溶離試験	3
3. 海水中有用金属捕集材実海域試験	5
3.1 装置の概要	5
4. 実海域試験の捕集工程	6
4.1 海上設備の概要	6
4.2 捕集材の浸漬および回収方法	8
4.3 海象条件の測定	9
4.4 冬季対策	10
4.5 捕集材の係留試験と結果	10
5. 実海域試験の溶離工程	12
5.1 陸上設備の概要	12
5.2 前処理試験方法	14
5.3 分別溶離試験方法	15
5.4 分別溶離試験結果	17
6. ウランの吸着濃度分布	19
6.1 捕集材内の吸着濃度分布	19
6.2 捕集材カセット内の層分布および面分布	19
7. まとめ	21
謝辞	21
参考資料	22
付録 (捕集材の製造方法)	68

Contents

1.	Experimental Outline for Recovery of Rare Metals with Adsorbents in Real Sea	1
1.1	Introduction	1
1.2	Experimental Process	1
2.	Preliminary Tests in Real Sea	2
2.1	Recovery of Rare Metals with Adsorbent	2
2.2	Elution of Adsorbed Metals on Adsorbents	3
3.	Marine Experiment for Recovery of Rare Metals from Seawater with Adsorbent	5
3.1	Equipment	5
4.	Adsorption Process	6
4.1	Marine Equipment	6
4.2	Dipping and Drawing up of Adsorbent	8
4.3	Measurement of Marine Conditions	9
4.4	Measures against Winter Season	10
4.5	Mooring Tests and Result	10
5.	Elution Process	12
5.1	Land Facilities	12
5.2	Pre-treatment	14
5.3	Fractional Elution	15
5.4	Result of Fractional Elution	17
6.	Distribution of Adsorbed Uranium	19
6.1	Distribution in Adsorbent Sheet	19
6.2	Distribution in Adsorbent Cassette	19
7.	Conclusions	21
Acknowledgements	21	
References	22	
Appendix (Production of Adsorbent)	68	

1. 有用金属捕集材実海域試験の概要

1.1 緒言

高崎研究所材料開発部照射利用開発室では、フェルト状のポリエチレン繊維（高分子不織布）にガンマ線や電子線を照射して、多種類のイオン混合液から目的の金属イオンを選択的に捕集させる機能を付与する技術を開発した。この放射線グラフト重合技術により合成した捕集材は海水中に極低濃度で溶けている有用希少金属を効率よく吸着捕集することができる。この捕集材の実海域での性能評価を目的に、有用金属捕集材実海域試験装置を青森県むつ閔根浜沖合に設置した。本報告書は、有用金属捕集材実海域試験装置を使用した性能評価に必要な捕集、溶離の各工程と吸着した金属の分析法および特性試験について記載した。また、実海域試験装置の試験に先立ち、実海域での予備試験を行ったので、それについても記載した。

1.2 有用金属捕集材実海域試験工程の概要

実海域試験は Fig. 1-1 に示すように実施した。捕集材製造工程において、放射線グラフト重合により合成した捕集材はスペーサと交互に積層してカセットに組み上げ、捕集工程で実海域の深さ 20m の位置に係留した。20 日間程度の浸漬の後引き上げ、溶離工程で、捕集材カセットは前処理として海洋生物などの付着物を除去したのち、溶離ユニットに充填した。次に分別・溶離装置で、溶離ユニットごとに濃度を変化させた塩酸に接触させ、2 段階で捕集材カセットからアルカリ金属と有用金属を分別溶離した。溶離後の捕集材カセットはアルカリ溶液で再生処理を行うことにより再利用した。溶離した有用金属は、分離精製工場へ輸送するため、キレート樹脂に再吸着した。

2. 実海域予備試験

2.1 捕集試験

浮体係留方式¹⁾を想定した予備試験装置(Fig. 2-1)を原研むつ事業所関根浜の沖合い 6km の海域に設置して、実海域での予備捕集試験を行った。

2.1.1 捕集材

予備試験用捕集材は、ポリプロピレン(PP)製不織布(タフネル 100、三井石油化学製)を基材として用いて、電子線前照射液相グラフト重合法によりアクリロニトリル 80wt%とメタクリル酸 20wt%の共グラフト重合を行った後、アミドキシム化反応を行い合成した捕集材を用いた。捕集材のグラフト率およびアミドキシム基濃度は、それぞれ 168%、5.3mmol/g-ad である。

2.1.2 係留

1~2g の捕集材を充填した網製容器を直径 30cm、高さ 10cm のステンレス製のかご(ウラン吸着容器)にセットし、水深 10、20 および 30m の 3 ケ所に係留した。所定日数毎に捕集材を取り出し、捕集材に吸着した金属イオンを溶出させることにより、吸着量の経時変化を求めた。

実海域における捕集試験では、一定の温度での試験は困難である。むつ関根浜海域における海水温度の季節変動を Fig. 2-2 に示す。本試験は、海水温度が高い夏期と低い冬期に分けて行った。

2.1.3 分析

捕集試験終了後、捕集材を超音波洗浄した後に乾燥させて重量を測定した。その後、濃硫酸と濃硝酸の体積比 1:1 の混合液を用いる湿式分解法によって捕集材を分解し、蒸発乾固した。乾固したサンプルに 1M 塩酸を加えた後、プラズマ発光分光分析(ICP-AES)により有用金属を定量した。

2.1.4 試験結果

捕集材へのウラン吸着量の経時変化を、夏期と冬期とで比較して Fig. 2-3 に示す。ウラン吸着量は夏期で捕集材 1kg 当たり 20 日間で 1g 程度であった。また、冬期では夏期に比べて約 22% 低下した。夏期と冬期とでは海水の平均温度の差が 9°C あった。このように、実海域において、海水温の高い方がウラン捕集において有利であることが分かった。また、海水温の高い夏期においては海象条件(波や風等)が穏やかであるが、冬期は波や風が非常に強く海上が荒れことが多い。実海域試験において捕集時期は、係留装置の健全性の確保や捕集量の面から夏期に行うことが望ましいものと考えられる。

ウランおよびバナジウムの吸着量に及ぼす水深の影響については、Fig. 2-4 に示すようにほとんど違いはなく、吸着量への影響は認められなかった。実海域では、深さ方向により海中微生物による捕集材表面の汚染の程度や潮流の違いが考えられる。しかし、今回の結果では、吸着量に対するこれらの影響は認められなかった。

2.2 溶離試験

溶離試験のスケールアップをめざした実海域での捕集試験に対応して、有用金属溶離試験装置を作成し、溶離方法および溶離条件の検討を行った。

2.2.1 捕集方法

有用金属捕集システムを想定して、捕集材を充填した有用金属捕集カセットを製作した。有用金属捕集カセットの構造を Fig. 2-5 に示す。カセット全体の寸法は、縦 150mm、横 290mm、高さ 272 mm であり、10 ブロックの捕集材で構成されている。1 ブロックは、縦 150mm、横 290mm、高さ 20mm であり、厚さ約 2mm の捕集材を 9 枚重ね、プラスチック製のネットで挟んだ積層構造とした。このブロックを、8mm 間隔で 10 段重ね、塩化ビニル製のボルトおよびナットで固定した。

捕集カセットを直径 444mm、高さ 185mm のステンレス製の収納かごにセットし、むつ関根浜6km 沖合、水深 20m の海中に 20 日間係留した。6 月中旬から 10 月中旬までの期間(期間中の平均海水温度 18.2°C) に捕集実験を 5 回繰り返した。

2.2.2 捕集カセット内吸着分布の測定

20 日間係留した捕集カセットから捕集材を 1 ブロックおきに 5 ブロック分を取り出した。各ブロックを分解して、充填されていた捕集材を 1 枚ずつ取り出した。さらに、捕集材を面方向に 15 等分し、それぞれの切断された纖維状捕集材から塩酸を使って金属を溶出させた。まず、0.05M 塩酸中で 10 分間攪拌し、アルカリ金属、およびアルカリ土類金属を溶離させた。つぎに、0.5M 塩酸中で 20 分間攪拌してウランを溶離させた。塩酸中に含まれる金属を ICP-AES を用いて定量した。

実海域での捕集試験装置(水深 20m)から回収した捕集カセット表面にはいくつかの種類の海洋生物(藻、甲殻類、貝類、ゼリー状の付着物など)が付着していた。海洋生物は、カセットを純水中に浸漬せずすぐだけでは除去できず、こすり落とす必要があった。今後、捕集カセットの汚れを効率良く落とす工夫を検討する必要があることがわかった。

有用金属捕集カセット内でのウランの面方向および高さ方向の吸着量分布を Fig. 2-6 に示す。ウランはどちらの方向にも均一に吸着していた。捕集材を充填した捕集カセットを海水中に 20 日間係留することにより、均一にウランが吸着することがわかった。

2.2.3 装置を用いた溶離回収試験

<溶離回収試験方法>

溶離回収試験装置は、溶離槽、クレーン、金属イオンの溶離液を貯蔵するタンク、および純水製造装置から構成されている。アミドキシム纖維状捕集材を充填して製作した捕集カセットをクレーン下部の収納かごにセットした。クレーンによって、捕集カセットを溶離槽間で移動させたり、溶離槽内で上下動をさせる仕組みになっている。

溶離方法を Fig. 2-7 に示す。Fig. 2-7 (a) に、3 つの溶離槽の塩酸組成を示す。溶離操作の前に、実海域での捕集試験を終えた捕集材カセットを純水でよく洗浄し、純水中に約 8 時間放置して捕集材表面

の付着物や海洋生物を取り除く。捕集材カセット中の水分をきった後、第一槽で 0.01M 塩酸 60L と接触させ、Na、K、Mg などのアルカリ金属、アルカリ土類金属を溶離させる。引き続いて、第二槽(0.1M 塩酸、60L)で U、Fe 以外の重金属を、第三槽(0.5M 塩酸、60L)で U、Fe を溶離させることとした。

Fig. 2-7 (b) に、捕集カセットと溶離液との接触方法の詳細を示す。各溶離槽内でクレーンの上下動を繰り返した。1 回当りの接触時間と接触回数の組合せを、(1 分、60 回)、(2.5 分、24 回)、(5 分、12 回) および(10 分、6 回)という 4 つに設定した。したがって、4 つの組合せとも溶離の総接触時間は 60 分である。このとき、捕集カセットを溶離液から引き上げている時間は、すべて 1 分間とする。第一槽での溶離終了後、捕集カセットを、溶離液から引き上げて 10 分間放置し、カセット中に残った溶離液をきった後、第二槽に移した。第二槽から第三槽への移動でも同様の操作を行った。実験はすべて室温で行った。

<溶離試験結果>

ビーカースケールでの溶離試験、および有用金属溶離装置での溶離試験の結果を比較して、Table 2-1 に示す。ビーカースケールでの溶離試験では、0.01M 塩酸で Na、K、Mg、Sr が溶離し、0.1M 塩酸で Fe、Ca、Pb が溶離し、0.5M 塩酸で U、Fe のみが溶離した。一方、溶離装置での溶離試験では、0.5M 塩酸(第 3 槽)に、U、Fe の他に Ca、Mg が存在していた。また、スケールアップによって、各金属イオンの溶出率の最高値がビーカースケールに比べて、塩酸溶離液で高濃度側にシフトした。この理由として、以下の 2 点が考えられる。

- ・溶離装置では、捕集材に対する溶離液の体積比が 1/3 以下になったために金属イオンの溶離率が減少した。
- ・捕集カセットは、捕集材が厚さ 17mm に積層充填された構造であるため、溶離液が捕集材中に残留し、つぎの溶離槽に移った。

溶離装置のスケールアップにおいて、溶離液量の最適化や洗浄操作を行う必要があるものと考えられる。それにより、0.5M 塩酸で U を効率良く溶離できるものと思われる。

<ウラン溶出量と接触時間の関係>

有用金属溶離装置では、クレーンを上下させて捕集カセットと溶離液との接触を繰り返した。接触時間とウラン溶出量との関係を Fig. 2-8 に示す。延べ接触時間が一定の場合、接触回数が多いほどウランの溶出量が多いことが分かった。これは、溶離速度がクレーンの上下動による、攪拌効果に依存していることを意味している。効率の良い溶離液の攪拌をさらに検討する必要がある。

3. 海水中有用金属捕集材実海域試験

3.1 装置の概要

海水中有用金属捕集材実海域試験装置を製作し、青森県むつ市関根浜沖合約7km（北緯41°24.4'、東経141°18.0'）およびむつ事業所内に設置して試験を行った。試験計画をFig. 3-1に示す。

海水中有用金属捕集材実海域試験装置は、次の二つから構成される。

- ・実海域試験装置（海上設備）
- ・分別・溶離装置（陸上設備）

海上設備²⁾は捕集材カセットを所定期間海中に係留し、海中の微量金属を捕集するためのものである。陸上設備は海中に係留した捕集材を洗浄した後、捕集材から有用金属を分別溶離するものである。また、分別溶離後の捕集材を再利用するためのアルカリ処理も行うものである。

300gを超えるウランの取扱いに関しては、法律（核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律など）で規制されているので、実海域試験の規模は1回の処理量がウラン300gを超えないことを前提条件として決定した。分別溶離工程内で捕集試験の2回分が滞留する場合を考慮して、1回の捕集試験でウラン150g以下となるような規模とした。

4. 実海域試験の捕集工程

4.1 海上設備の概要

実海域試験装置の設計に先立ってモデル装置による水路試験を行った結果、10m 以上の波高に対して浮体構造物を安全に固定するためには、巨大な係留装置が必要になることが判明した。そのため、浮体構造物ではなく、浮き沈みが自由な生け簀方式を採用した。この方式は、荒天時に海面下に沈下する構造であり、装置の軽量化を図ることができ、荒天時の安全対策を確保できる。

主な装置の構成としては、捕集材カセットを充填して垂下ロープ（吊り下げロープ）により海中に吊り下げられる吸着床、吸着床を吊り下げるための浮体である鋼管フレーム、鋼管フレームを係留する係留系（主にロープ類）から構成される。試験装置の概略を Fig.4-1 に示す。係留索および枠ロープは海面上に露出せず、Fig.4-2 に示すように水面下 2.5m に設置し、小型船舶の接舷が可能である。実海域試験装置の鋼管フレーム（浮体）には万一事故等により係留系が切断し、装置が漂流することを防止するために GPS（全地球測位システム）位置監視設備を設置し、むつ駐在居室と照射利用開発室居室で同時にモニタリングできる方式を採用した。また、夜間に装置の存在を示すための標識灯を設置した。

<捕集材カセット>

捕集材カセットは、捕集材 2枚おきにスペーサを一枚入れて積層し、表と裏を固定板にて挟み込み 6 本の耐腐食性ボルトで締め付けて製作した。スペーサ（大日本プラスティック製ネトロンシート WF4(90)黒）は、積層した捕集材の内部に海水が侵入しやすいように入れたものである。固定板やボルトは捕集材の再利用処理時に 80°C に加熱されるため、耐熱製塩ビを用いた。捕集材カセット 1 個の重量は乾燥時約 2.8kg、湿潤時約 5.2kg である。Fig. 4-3 に組み立て写真を示す。

捕集材カセットの主な仕様は次のとおりである。

捕集材寸法	160mm W × 290mm L × 1mm ^t /枚
捕集材面積	0.045m ² /枚
捕集材カセット寸法	290mm × 295mm × 160mm
捕集材基本枚数	2 枚 × 58 段（2 枚重ね）= 116 枚/カセット
捕集材面積	5.22m ² /カセット
捕集材重量	680 g/カセット

<吸着床>

捕集材カセットを充填して係留する吸着床は、2種類とした。試験内容によって、小型吸着床と大型吸着床を使い分ける。小型吸着床の試験においては 5 床を 1 セット（小型吸着床ユニット）、大型吸着床においては 3 床を 1 セット（大型吸着床ユニット）として捕集試験を行う。

(1) 小型吸着床

捕集材カセットを充填した小型吸着床（Fig.4-4）を 5 基（内 1 基には測定器を取り付けるため

未充填：捕集材カセット数 $36 \times 4 = 144$ 個）吊り下げる。小型吸着床の係留時における波力の影響を考慮して、下部に 700kg の重錘（コンクリート製）を吊り下げる。

概略寸法 : $1.9m \times 1.9m \times 0.23^H m$

材質 : SUS316 表面塗装

製作個数 : 12 基

(2)大型吸着床

捕集材カセットを充填した小型吸着床 4 基を 1 基中に設置 (Fig.4-5) するものであり、最大 3 基（内 1 基には測定器を取り付けるため未充填：捕集材カセット数 36 個 \times 4 基 \times 2 基 = 288 個）吊り下げ可能である。

概略寸法 : $4.5m \times 4.5m \times 0.57^H m$

材質 : SUS316 表面塗装

製作個数 : 3 基

<鋼管フレーム>

钢管を角型構造に接合したもので、下部にフロートを取り付けて浮体とし、捕集材を充填した吸着床を係留するためのものである。外観を Fig.4-6 に示す。

概略寸法 : 外寸 : $8m \times 8m$

内寸 : $6.5m \times 6.5m$ (この中を通して吸着床を海中に係留する)

フロートを取り付けた状態で 1.3m の高さ

<係留系>

係留系はアンカーブロック、係留索および枠ロープから成る。浮体を所定域に係留するためのアンカーブロックに係留索（ロープ）を固縛し、そのロープのもう一方は钢管フレームを取り付けるための枠ロープに固縛した。また、枠ロープを海面下 2.5m の深さに保持するためクッショングブイを設けた。

(1)アンカーブロック

Fig.4-1 の下図に示すように、吸着床を中心とした一辺 220m の正方形の 4 隅に設置した。

概略寸法 : $3.5m \times 3.5m \times 1.5^H m$

重量 : 40ton 型 (約 42ton)

材質 : コンクリート製

(2)係留索 (4 本)

ロープ径 : $50mm \phi$

長さ : 160m (装置完成時固縛後の長さ 約 150m : 初期張力 約 1 ton)

材質 : ポリプロピレン系 (マリンタフロープ 3ST : 引張り強さ 31.2ton)

(3)枠ロープ (4 本)

浮体を係留するために、水面下に四角状に設置されたロープで 4 隅の頂点で主係留索に接続さ

れる。

ロープ径 : 60mm ϕ

長さ : 四角形 1 辺の長さ 10m

材質 : ポリプロピレン系 (マリンタフロープ 3ST : 引張り強さ 43.5ton)

(4) クッションブイ

型式 : CT-45K-8B ($\phi 0.45\text{m} \times 1.9\text{m} \times 232\text{kg}$ 型)

個数 : 8 個

(5) その他

枠ロープは四角形の 4 隅に 55mm ϕ ナイロンエイトロープにより 800mm ϕ に加工したリング (交点リング) に固縛した。また、係留索と枠ロープも同じようにリングにより固縛した。

<標識灯>

捕集試験中は鋼管フレームに設置され、冬季休止時には海上に浮遊する方式とするため、試験中と鋼管フレームを撤去した冬季で異なる標識灯 (灯浮標) を用いた。

<位置監視装置>

照射利用開発室居室およびむつ駐在居室にそれぞれ設置したパソコンで、鋼管フレームに取り付けられた位置監視装置から送られてくる位置情報をオーブンコム衛星通信を介して、通常時は 2 時間毎に受信して監視した²⁾。設置位置を中心にして直径 200m を越えた場合警報が鳴るように設定した。

鋼管フレームへのブイの取り付け状態を Fig.4-7 に、監視時のパソコン表示画面を Fig.4-8 に示す。

4.2 捕集材の浸漬および回収方法

捕集材は、大型吸着床あるいは小型吸着床に充填されて、起重機船により鋼管フレームにロープにより吊り下げて係留した。所定期間係留された吸着床は起重機船により、係留設備から取り外して捕集材を回収した。回収された捕集材は、前処理、分別溶離した。

以下に捕集材の係留操作手順および回収手順を記す。また、係留に関するロープの構成を Fig.4-9 に示す。

- (A) 起重機船が接岸している岸壁に吸着床を並べる。
- (B) 吸着床に捕集材を充填する。
- (C) 最上段の吸着床に流速計を取り付ける。
- (D) 吸着床を岸壁からクレーンで移動して船の甲板に積載する。
- (E) クレーン主巻きフックに吸着床引き揚げロープを取り付ける。
- (F) クレーン補巻きフックに吊り下げロープ B を取り付ける。
- (G) 最上段用の吸着床に吊り下げロープ C を取り付ける。(吊り下げロープ B および吊り下げロ

ープCはシャックルに取り付け済み)

(H) クレーン補巻きフックで吸着床を吊り上げながら吊り下げロープAで吸着床を必要段数組み上げる。(Fig.4-10)

(I) 組み上げた吸着床を吊り上げて、船上から鋼管フレーム上へ移動する。

(J) クレーン補巻きフックで吸着床を鋼管フレームの中を通して下ろし、海中に浸漬する(Fig.4-11)。鋼管フレームに吸着床が接触、衝突しないように、注意して吊り下げる。必要であれば、最下部の吸着床の4隅にそれぞれ補助ロープを取り付けて、補助ロープを支持しながら、吸着床を海面下に浸漬する。

(K) 吸着床吊り下げロープBを鋼管フレームの内側4隅に取り付ける。

(L) クレーン主巻きフックの吸着床引き揚げロープを上げて、吸着床吊り下げロープB、Cを持ち上げるようにして支える。

(M) クレーン補巻きフックのロープをシャックルから外す。

(N) 吸着床引き揚げロープを下ろし、張力が無くなったらロープを鋼管フレームに結束する。

Fig.4-12 に捕集材係留中の鋼管フレームの状態を示す。

*吸着床の回収(取り外し)は上記の逆の手順で行った。

4.3 海象条件の測定

捕集試験期間中の海流の流速、温度および波高について、流速計と波高計により測定した。

4.3.1 流速および海水温度の測定方法

試験期間中の海流の流速および海水温度は、吸着床の側面に温度計付きのメモリー電磁流速計を取り付けて測定した。流速については、2軸測定用の流速計のため、吸着床の上下方向および水平方向の流速について測定した。測定記録は、流速計本体内のメモリーパックに保存された。吸着床(捕集材)の回収毎にメモリーパックを交換し、回収したメモリーパック内の温度と流速のデータを収集した。流速計の吸着床への取り付け位置および測定方向については、Fig.4-13に示す。

(1) 温度測定

期間中の海水温度は、Fig.4-14(上)に示すように1時間毎に1回測定した。

(2) 流速測定

流速の測定は、Fig.4-14(下)に示すように1時間のインターバルで1分間に60回測定した。

4.3.2 波高の測定方法

試験期間中の波高の変化は、アンカーブロック(4個の内1個)に取り付けた超音波式波高計により測定した。測定記録は、波高計本体内のメモリーパックに保存された。波高計は、海面下50mのアンカーブロックに取り付けるため、メモリーパックの回収が困難である。このため、測定用電池の消耗(約3~4ヶ月)に合わせて波高計を回収してメモリーパックの交換を行い、回

収したメモリーパックの波高データを収集した。アンカーブロックに取り付けた波高計を Fig.4-15 に示す。

4.4 冬季対策

冬季間は海上が荒れるため捕集試験が困難であるとともに、陸上においても水の凍結などのため前処理や分別溶離試験が困難である。このため、冬季間は捕集試験を行わなかった。海上設備においては、吸着床（捕集材）を回収した後、浮体である鋼管フレームを岸壁に陸揚げして保管し、Fig.4-16 に示す状態で冬季間保持した。なお、冬季間においても万一事故等により係留系が切断し、装置が漂流することを防止するため漂流ブイを設置し、監視した。

4.5 捕集材の係留試験と結果

大型吸着床を平成 11 年 9 月 29 日から 10 月 20 日までの 21 日間、係留した。

<吸着床への捕集材カセットの充填法>

あらかじめ捕集材カセットに記したカセット番号と充填箇所の対応を明確にしておき、カセットの捕集材面が海平面と垂直になるように小型吸着床に装填した。

大型吸着床への捕集材カセット充填の内訳はつぎのとおりであった。

No. 1 (上段) : 小型吸着床 4 床取付 4 床のうち 2 床に各 1 個づつ捕集材カセットを充填 (単独の吸着状況を試験するため)

No. 2 (中段) : 小型吸着床 4 床取付 4 床全てに捕集材カセットを充填
カセット数 144 個 (36 個／小型吸着床 × 4 床)

No. 3 (下段) : 小型吸着床なし (捕集材カセットなし)

<係留中の装置の監視、点検>

係留期間中の装置の状態は、前述の位置監視装置で監視するとともにむつ事業所海務課「みづほ丸」または「せきれい 3 号」により係留現場に行き、鋼管フレーム（浮体）の傾きや海中への沈み具合を点検し、異常のないことを確認した。

今回の 21 日間に渡る捕集試験（特性試験）は、最大規模を模擬して大型吸着床を用いて捕集材カセットの係留を行ったが、海上設備に不具合や損傷等が認められなかった。

<海象条件の測定結果>

捕集期間中の海水温度、海流の流速、および波高の測定結果は次のとおりである。

(1) 海水温度

Fig. 4-17 に測定結果を示す。1 日の海水温度の変化は約 1 ℃であった。試験期間中の海水温は、10/11 までは 20℃以上で比較的安定していた。しかし、その後において海水温は徐々に低下し、

試験終了直前では 18°C であった。なお、試験期間中の平均海水温度は 19.9°C であった。

(2) 流速

測定結果の一例を Fig.4-18 と Fig.4-19 に示す。流速のプラス、マイナスは受けた流速の向きの違いである。今回測定された流速は、単に海流の変化だけでなく、吸着床自身が揺れることによる影響が加味されている。Fig.4-18 は 1 分間の流速の変化であり、プラス側とマイナス側に周期をもって変化していることが分かる。Fig.4-19 は試験期間中の流速変化を全てプロットしたものである。吸着床に水平方向の流速は平均するとプラス側で 10cm/s、マイナス側で 10.9cm/s であった。また、上下方向の流速の平均はプラス側で 12.1cm/s、マイナス側で 11.7cm/s であった。流速は変化の激しい時と比較的変化の少ない時が見られた。変化の激しいときは、潮流が速く海が荒れている状態が想像される。

(3) 波高

波高データは、2 時間のインターバルで 10 分間、0.5 秒のサンプリング間隔で測定し、記録した。波の状態を表すには、一般的に最大波高（一番大きいもの）、有義波高（大きい順に 1 / 3 個の平均）、平均波高（全部の波の平均）が用いられる。今回の試験期間中に得られた波高については以下の通りである。

最大波高 : 4.44m

最大有義波高 : 2.78m (試験期間中 2 時間毎に測定して求めた有義波高で最大だったもの)

平均有義波高 : 0.59m (" の全部の平均)

平均波高 : 0.35m (試験期間中の測定で得られた波高の平均)

捕集材カセット内への海水の流入は、潮流と波高の二つのファクターによって規定され、有用金属の吸着量に影響を及ぼす。このことから、試験期間中は一定の潮流と同時に一定の波高があることが望ましい。

5. 実海域試験の溶離工程

5.1 陸上設備の概要

実海域試験における陸上設備である分別・溶離装置は、Fig. 5-1 に示すように前処理工程と分別溶離工程を行うものである。以下に装置の主要な機器の概要を記す。

5.1.1 前処理装置

捕集工程を経て回収した捕集材カセットには、海水中に生息する生物が付着する。捕集材に生物が付着すると洗浄保管時、分別溶離作業時における洗浄水や溶離液の汚れ・悪臭の原因となる。このため、溶離に先立ってこの海洋生物を除去するものである。

<海水浸漬槽>

陸揚げした捕集材カセットを2段積にて144個収容するもので鉄板にエポキシコーティングしてある。

<カセット洗浄機>

捕集材カセットに付着した海洋生物等を回転ブラシ、スプレー（シャワー）により除去するもので、最大5個洗浄装置上に装填可能である。

<遠心分離機>

カセット洗浄機により捕集材カセットを洗浄した洗浄水の濾過を行い、濾液は海域に排水し、濾過ケーキは廃棄物として処分するものである。

<純水浸漬槽>

洗浄が完了した捕集材カセット72個を分別溶離工程に移行するまで純水中に保管するもので鉄板にエポキシコーティングしてある。

<海水槽>

カセット洗浄機で使用する海水の貯蔵槽で1m³の容量を有するポリエチレン製タンクである。

5.1.2 分別・溶離装置

捕集材には有用金属の他にアルカリおよびアルカリ土類金属が吸着する。このため、アルカリおよびアルカリ土類金属と有用金属を分別溶離する必要から0.01Mの低濃度塩酸と0.5Mの高濃度塩酸の溶離液による二段階溶離工程を採用し、1溶離ユニットのカセット数は72個とした。さらに、溶離後の捕集材を再生して再吸着を行うためのアルカリ処理工程を採用し、捕集材の有効利用を進めた。溶離液中の有用金属は、キレート樹脂に再吸着させる方式を採用し、精製工場への運

搬の利便性を図った。この溶離工程では、大量の純水を使用する。このため、放射線グラフト重合膜を応用した自己再生型超純水製造装置を併設した。

<溶離ユニット>

前処理で洗浄した捕集材カセット72個を充填して、溶離装置、アルカリ処理装置に収納し溶離、アルカリ処理するための容器である。酸・アルカリ溶液に浸漬されるため容器全体をゴムライニングしてある。なお、底部は溶離液やアルカリ液が通過できるようグレーティング構造となっている。

<溶離装置>

溶離ユニットを収納して溶離するための溶離槽および溶離液循環系から成る。溶離ユニットが収容可能な最小寸法 (1.7m^3) で鉄板にエポキシコーティングしてある。

<No.1 溶離液槽>

捕集材に吸着したアルカリ土類金属を溶離するための0.01M低濃度塩酸を調整、貯蔵するもので、 3 m^3 の容量を有するポリエチレン製タンクである。

<No. 2 溶離液槽>

捕集材に吸着した有用金属を溶離するための0.5M高濃度塩酸の溶離液を調整、貯蔵するもので、 3 m^3 の容量を有するポリエチレン製タンクである。

<2段溶離液槽>

溶離工程のNo. 2溶離液および洗浄水の全量を回収・収容するもので 6 m^3 の容量を有するポリエチレン製タンクである。

<樹脂筒>

2段溶離液槽内の溶液を通液し、キレート樹脂で有用金属を回収するためのカラムである。 $200\phi \times 1200\text{H}$ （容量20l）の透明塩ビ製である。

<アルカリ処理装置>

溶離後に溶離ユニットをそのまま収納して捕集材を再利用するためのアルカリ処理を行うためのもので、処理槽および循環系から成る。処理槽は溶離ユニットが収容可能な最小寸法 (1.7m^3) で鉄板にエポキシコーティングしてある。また、循環系は加温したアルカリ処理液を通水するため、SUS316に外部保温を施してある。

<KOH槽>

捕集材をアルカリ処理するためアルカリ液の調整、貯蔵および80°Cに加温するものである。ヒーターを備えたSUS316の槽で3m³の容量を有する。

<保管槽>

カセット72個を充填した溶離ユニットを弱アルカリ水中で8個収納し、処理を終了した捕集材カセットを保管するものである。

<中和槽>

分別・溶離装置で使用した溶液を全て一時貯蔵する10m³の容量を有するポリエチレン製タンクである。貯蔵した液は中和剤により中和処理後に放流する。

<純水製造装置>

市水（水道水）を原水として純水を製造するものである。電気式純水製造装置で逆浸透膜水処理装置（RO）と電気式脱塩装置（GDI）で構成される。容量は1m³/hである。

5.2 前処理試験方法

前処理用装置の特性試験として、以下の手順、方法により一連の前処理試験を行った。

5.2.1 洗浄

- ・海上設備より回収した捕集材カセットは、純水を2m³張った海水浸漬槽（Fig.5-2）に一時保管し、付着した汚泥等をブラシで取り除いた。
- ・捕集材カセットに付着した生物等をカセット洗浄機（Fig.5-3）で洗い除き、洗浄済みの捕集材カセットは純水を1m³張った純水浸漬槽に移槽した。カセット洗浄機には1度に4個のカセットを入れ、電動回転ブラシを利用して生物等を落とした。
- ・除去した生物は海に戻し、それ以外の廃棄物等は遠心分離機にかけ焼却処分した。遠心分離器は過負荷がかからないように流入量を調節した。

5.2.2 溶離ユニットへの充填

- ・純水浸漬槽に移動した捕集材カセットが72個貯まった時点で、溶離ユニット（Fig.5-4）へ充填した。溶離ユニットは捕集材カセット72個単位で分別・溶離装置に装填し溶離作業等を行う容器で、材質は、鉄板・ゴムライニングである。
- ・捕集材カセット中の捕集材が垂直になり、さらに水平方向にも捕集材が同一方向となるよう、捕集材カセットの方向を統一し3個×3個を1段（Fig.5-5）として、バイパス・フローが起こらないよう隙間にパッキンとして不織布〔WF255：倉敷繊維加工社製〕を詰めた。
- ・1段毎に捕集材カセットが直交する（Fig.5-6）ように8段充填した。

- ・捕集材を充填した溶離ユニット (Fig.5-7) はフォークリフトで分別・溶離装置まで移送した。

5.3 分別溶離試験方法

分別・溶離装置の特性試験として、以下の手順、方法により一連の分別溶離試験を行った。

5.3.1 分別溶離

分別・溶離装置 (Fig.5-8) を用いた溶離プロセスは、低濃度 (0.01M) の塩酸を用いてのアルカリおよびアルカリ土類金属を捕集材から溶離する一段溶離と高濃度 (0.5M) の塩酸を用いてのウラン等の有用金属を捕集材から溶離する 2段階溶離プロセスから構成されている。

<溶離液の調製>

分別溶離に先立ち、No.1 溶離液 (0.01M) および No.2 溶離液 (0.5M) の調製を行う。No.1 溶離液 (0.01M) は、No.1 溶離液槽に純水 2m^3 を注入した後、35.0~36.0% の濃塩酸 1.8kg を注入し、攪拌して調製する。No.2 溶離液 (0.5M) も同様に、No.2 溶離液槽に純水 1.8m^3 を注入した後、35.0~36.0% の濃塩酸 111.5kg を電動ポンプで注入し、攪拌して調製した。No.1 および No.2 溶離液を調製後、pH 計および滴定によって酸濃度を測定した。

<分別溶離>

浸漬期間中に付着した海洋生物を除去した捕集材カセット 72 個を充填した溶離ユニットを Fig.5-9 に示した溶離装置に装填し、中和槽に純水が戻り始めてから流速 $1\text{m}^3/\text{h}$ で 1 時間通液して純水洗浄を行った。その後、No.1 溶離液槽に予め準備しておいた 0.01M の溶離液を流速 $1\text{m}^3/\text{h}$ で No.1 溶離液槽に液が戻り始めてから 1 時間上向流で通液して 1段溶離を行った。溶離終了後、溶離液を中和槽に移送し再び純水で洗浄を行い、洗浄水は中和槽へ移送した。

次に、0.5M の溶離液を流速 $1\text{m}^3/\text{h}$ で No.2 溶離液槽に液が戻り始めてから 2 時間上向流で通液して 2段溶離を行う。溶離終了後、溶離液を 2段溶離液槽に移送し再び純水で流速 $1\text{m}^3/\text{h}$ で No.2 溶離液槽に液が戻り始めてから 30 分通水して洗浄を行い、洗浄液は 2段溶離液槽に移送し、分別溶離操作を終了した。

5.3.2 再吸着

有用金属を含む溶離液を次の段階の精製工程に輸送するには、輸送手段、輸送中の液の漏洩および精製操作の煩雑性等多くの問題が生じる。この問題を解決するために、溶離液中の有用金属をキレート樹脂に再吸着させて固定する方法を選択した。

<樹脂筒の準備>

樹脂筒は Fig.5-10 に示すように 2 本 1 組とし、2 系列用意した。最初に樹脂筒にガラスピーズ約 3.2L を排液口の上まで充填した。次いでキレート樹脂 (UR-3100S) を 20L 入れた。樹脂充填後、5 倍量の純水を用いて樹脂を洗浄し、コンディショニングを行った。

<有用金属の固定化（再吸着）>

2段溶離液槽から定量ポンプを用いて、1系列当り $SV=2h^{-1}=50L/h$ (2系列では 100L)の流量で樹脂筒に溶離液を通液し、有用金属を固定化した。固定化後の液は中和槽に送った。通液中、樹脂筒前後の溶離液をサンプリングし、有用金属濃度を誘導プラズマ結合発光分光分析装置(ICP-AES)で測定して有用金属が確実に固定化されていることを確認した。

5.3.3 廃液処理

本分別・溶離装置から排出されるすべての廃液は、環境保全の立場から水質汚濁防止法の排出基準を遵守した。なお、ウランについては、核原料物質の使用に関する規則の基準値を遵守して排水した。

排出基準

p H :	5.0~9.0
S S :	<200mg/l
F e :	<10 "
C u :	< 3 "
Z n :	< 5 "
U :	< 1.6 "

5.3.4 中和処理

1段溶離液、2段溶離液およびそれらの洗浄液、更に後述するアルカリ処理洗浄液等からなる酸・アルカリ廃液を中和槽に入れ、そこに 25% の NaOH 液を電動ポンプで注入し、pH が 6.75 ± 0.25 になるのを目標に中和した。中和終了後、液をサンプリングして ICP-AES で測定し、U、Fe、Zn、Cu および SS (固形分) の濃度が排出基準以下であることを確認した。

確認後、これらの数値を用いてむつ事業所と取り決めた「分別・溶離装置排水記録表」を作成し、保安管理課長の同意を受けた後、保安管理課員の立ち会いのもとで排水管のメインバルブの鍵を開けて排水を開始した。この鍵の開閉はむつ駐在員が行った。

5.3.5 再生処理

有用金属を塩酸で溶離した後の捕集材を再度使用するために、アルカリ処理を行って捕集性能を回復させた。

<KOH 溶液調製および加熱>

KOH 槽に $1.8m^3$ の純水を注入した後、25% の KOH 液 97.4kg を注入する。その後、純水を追加して総量 $2.3m^3$ とし、攪拌して均一溶液とした。液をサンプリングして分析し、KOH 濃度が 0.3 ± 0.05M であることを確認した。濃度確認後、KOH 加熱ヒータの電源を入れ $85^{\circ}C$ になるまで加温

した。この操作はアルカリ処理を行う前々日からスタートした。

<アルカリ処理>

溶離後の捕集材カセットを再生処理するため、溶離ユニットに入った捕集材カセットを保管槽からアルカリ処理装置 (Fig.5-11) に移動し装填した後、85°Cの KOH 溶液を流速 10m³/h で 1 時間 15 分上向流で通液し、アルカリ処理を行った。処理終了後、溶液を KOH 槽に戻した。次いで、純水循環槽に入っている 2m³の純水を用いて 30 分間捕集材を洗浄し、終了後に中和槽に移送した。

アルカリ処理終了後、溶離ユニットを保管槽に移動し、次の実海域の捕集試験まで pH8~12 の条件下で保管した。この pH 領域で保管するのは、捕集材の捕集性能を保護するためである。

5.4 分別溶離試験結果

(1) 前処理

21 日間の浸漬試験が終了して岸壁に陸揚げされた大型吸着床から取り出された捕集材カセットの表面には、イバラワレカラ、フトヒゲカマキリヨコエビおよび藻類等の海洋生物が付着していた。この捕集材カセットをカセット洗浄機で洗浄した。比較的表面がきれいになったが、捕集材は不織布であり生物などが絡まりやすいことや、内部に侵入したものが取れないなど洗浄にも限度があることが分かった。しかし、洗浄しないで 2 ~ 3 日保存した捕集材カセットは海洋生物が死滅して腐敗したような強烈な臭いがしたのに対し、すぐに洗浄して保存した捕集材カセットからはほとんど臭いがしなかった。このことから、洗浄効果が非常に大きいことが分かった。

前処理で使用する機器、槽、タンク、配管およびポンプは正常に作動し、液漏れ等が無かった。

(2) 分別溶離

溶離液は 0.01 および 0.5M の塩酸をそれぞれ 2.6m³ 使用し、通液速度は装填した捕集材カセット体積に対して SV=1.0 および 2.0 で行った。0.5M の塩酸で溶離した際の溶離曲線を Fig.5-12 に示す。ほとんどが 1 時間以内で溶出されるものの 90 分以降のテーリングが目立つ。これまでの溶離方法は捕集材の面方向に対して溶離液は直交流になるように行ってきた。その際の金属溶出が溶離液のバイパスフローのためにテーリングが起こっているのではないかという見解から今回の溶離試験は捕集材面に対して平行流で通液させた。しかし、図に示すようなテーリングが起こることから、充填方法や溶離液量の検討が今後の課題であると考えられる。今回、72 個の捕集材カセットを溶離し、溶離後の洗浄水を含めて 5.4m³ の溶離液が得られた。

分別溶離試験において、各タンク、配管、溶液移送ポンプおよびバルブ類において、液漏れや不具合が生じることなく、正常に各機器が作動し、円滑に操作が行えた。

(3) 再生処理

溶離後の捕集材カセット 72 個をアルカリ処理して捕集性能の回復を行い、次の浸漬サイクルまで保管した。

捕集材のアルカリ処理において、各タンク、配管、溶液移送ポンプおよびバルブ類において、液漏れや不具合が生じることなく、正常に各機器が作動し、円滑に操作が行えた。アルカリ処理は80°Cで行う必要があるが、KOH槽ヒーターにおいて 2.3m^3 のアルカリ液を約5°C/hの昇温速度で85°Cまで加温できた。また、昇温したアルカリ溶液の温度降下速度は約0.2°C/hと遅く、保温効果が大きいことが分かった。

(4) 有用金属の固定化

溶離液の通液中、樹脂筒前後でサンプリングを行い、ICP-AESでウラン濃度を測定した結果、樹脂筒前で4.35ppm、樹脂筒後で0.05ppmの値が得られ、ウランが確実に固定化されていることを確認した。

(5) 廃液処理

pH6.6まで中和した廃液 8.7m^3 の一部をサンプリングしてICP-AESで測定し、それぞれの金属の濃度がU:<1.6mg/L、Fe:<10mg/L、Cu:<3mg/LおよびZn:<5mg/Lの排水基準を満たしていること、同時にサンプリング液を1L程とり、これをビーカーに200ml分取して200~250°Cのオーブンで蒸発乾固させた後、重量測定で求めた液中の固形分もSS:<200mg/Lの基準を満たしていることを確認した後、排水管のメインバルブを開けて排水した。

(6) 純水の製造

溶液中の微量金属を吸着する捕集材において、一連の分別溶離試験に使用する水は不純物のないものが望まれる。本装置に設置した純水製造装置において、市水から比抵抗値 $17\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ の超高純度の水質のものを $1.1\text{ m}^3/\text{h}$ の速度で製造できることを確認した。

6. ウランの吸着濃度分布

実海域試験では、平均して 110 枚の捕集材が積層されているカセットを小型吸着床で 36 個、大型吸着床で 144 個を用いて試験を行った。一定期間浸漬したこれら捕集材に吸着された有用金属を分析して実海域での捕集性能を把握し、工学的データを取得するために捕集材カセット内の面方向および層方向の濃度分布、さらに吸着床内の設置位置によるカセット単位の濃度分布を求めて評価する方法を採用した。金属濃度の分析には、低濃度から高濃度までを測定できるプラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) を主に用いた。

6.1 捕集材内の吸着濃度分布

<サンプリング>

小型吸着床に装填した 36 個の捕集材カセットのうち、数カ所の捕集材カセットを抜き出し、捕集材のウラン吸着分布を測定した。捕集材カセットから所定箇所の捕集材 5 層を抜き出し、捕集材 1 枚 (300×160 mm) につき 5×5 分割した後、0.5M 塩酸中で 1 時間浸漬攪拌して溶離を行った。また、分布は吸着床内、捕集材カセット内の層および面方向での平均吸着量で評価した。層および面分布のサンプリング方法を Fig.6-1 に示す。いずれのサンプリング方法も上下左右の分布が網羅できる方法をとった。

<定量分析>

溶出させた金属および溶離プロセスで得た溶離液中の金属濃度を ICP-AES^{*} で測定した。測定元素は、主にウラン、バナジウム、鉄で高濃度試料についてはその都度 50~1000 ppb の範囲になるよう希釈し、低濃度の試料については、ICP 質量分析装置^{**} (ICP-MS) を用いて定量分析を行った。試料は、標準液と同様なマトリックスになるよう調整した。

<吸着床内ウラン吸着分布>

結果を Fig.6-2 示す。吸着床内の 9 個のカセットについて吸着分布をとったところ、若干の差違が認められるものの比較的均一に海水と接触していることがわかった。極端に低い吸着量を示しているカセットについてはいくつかの要因が挙げられるが、現在検討中である。また、吸着床の中心ほど、吸着量の低下が懸念されたが、その傾向が見られないので、海水の流れ（潮流）より、吸着床の上下作用（波力）が吸着に影響することが示唆された。

6.2 捕集材カセット内の層分布および面分布

ウラン吸着の層分布の結果を Fig.6-3 に示す。吸着床内の中心と端で海水との接触作用が異なる 2 個の捕集材カセットについて層分布を測定した。Fig.6-1 に示したサンプリング方法により、溶出量の平均値を 1 として算出すると、いずれの捕集材カセットのどの層においてもウラン吸着量は平均吸着量付近に見られ、均一に海水と接触していることが分かった。また、Fig.6-4 に示し

た面分布でもほぼ均一に吸着されていると考えられることから、ここでも潮流方向より波の上下作用が大きく影響しているものと考えられる。

*) 装置内に導入した含金属液を噴霧させ、ICP（誘導結合プラズマ）でイオン化させた後、出口で各金属の持つ吸収波長の強度により濃度を求める。高濃度試料や濃度のオーダーを知る際に便用することが多い。

**) ICP 質量分析装置は ICP でイオン化されたイオンを四重極質量分析計で質量別に分別し、二次電子増倍管で検出する。プラズマ発光分光分析装置に比べ、多元素同時分析や ppq (pg/l) レベルの定量分析が可能である。

7. まとめ

1999年9月に開始した有用金属捕集材実海域試験における捕集工程、溶離工程、分析法についてその実験方法および特性試験を記載した。

捕集工程では、捕集材カセットを吸着床に充填し、実海域 20mの深さに係留した。吸着床への捕集材カセットの充填の際には、吸着床中のアドレスを明確にし、後の吸着分布分析に資するようにした。捕集材カセットは一定期間の係留後、引き上げた。係留期間中の海水温度は、平均して 19.9°C であった。流速は約 11cm/s であった。また、期間中の最大有義波高は 2.78mで海上装置設計時の有義波高²⁾ 4.3mの約 65%程度であった。

溶離工程では、係留中に付着したイバラワレカラ、フトヒゲカマキリヨコエビおよび藻類等の海洋生物を捕集材カセットから除去したのち、捕集材カセットを溶離ユニットに充填した。その後分別・溶離装置を使用して 2段階で捕集材カセットからアルカリ金属と有用金属の溶離を行い、分別溶離を確認した。溶離後の捕集材カセットは同装置でアルカリ溶液で再生処理を行った。溶離した有用金属は分離精製工場へ輸送するため、市販のキレート樹脂に再吸着させた。

今回の一連の特性試験において、トラブルや不具合等が認められなかつたことから、設置した海上設備と陸上設備を用いて捕集工程や分別溶離工程を正常に行えることが確認された。

分析は誘導プラズマ結合分光分析装置、誘導プラズマ結合質量分析装置を使用して、溶離液中の金属濃度、捕集材内の吸着濃度分布、溶離廃液中の金属濃度を測定した。吸着床内のウラン吸着分布は、均一であり充填箇所による影響は小さかった。また、捕集材カセット内のウランの層および面分布は、ほぼ均一であり、カセット内への海水の流入については波の上下作用の影響が大きかった。このように、今回の特性試験の結果から捕集材カセットのどの部分でもウランが均一に吸着していることや、吸着床のどの部分にカセットを充填してもウラン吸着に影響がないことが分かった。

謝辞

本研究を行うにあたって、本装置の設置場所であるむつ事業所の皆様方には、設計から設置に至るまでご指導、ご支援を頂きました。とりわけ海務課の方々には設置から監視に至るまでの多岐にわたりご指導、ご支援を頂きました。心より感謝いたします。海上設備の設置に関して、株式会社三井造船昭島研究所 小林正典氏、日根野元裕氏、東京製綱繊維ロープ株式会社 市川正和氏よりご指導、ご協力を頂きました。陸上設備の設置に関して、株式会社荏原製作所 三沢秀行氏、塩沢富士雄氏、株式会社イー・シー・イー 河津秀雄氏よりご指導、ご協力を頂きました。心より感謝いたします。

参考資料

- 1) 信川寿、為広正紀、小林正典、中川寛之、榎原実雄、高木憲夫：日本造船学会論文集、165、281(1989)
- 2) 有用金属捕集材実海域試験海上装置の製作と設置 JAERI-Tech 2001-020

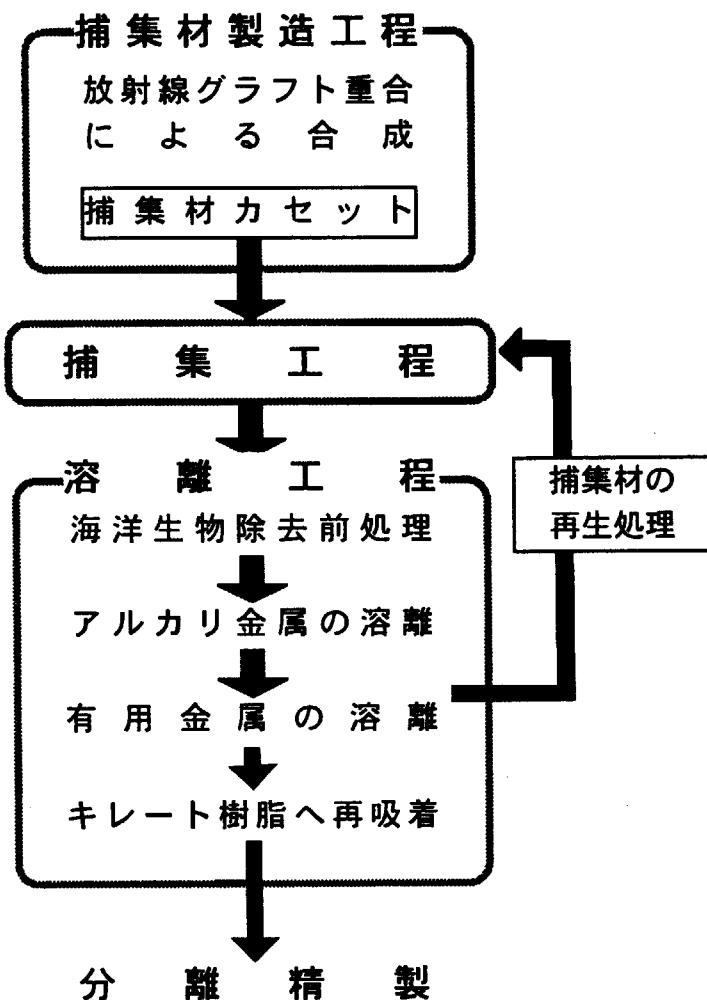


Fig. 1-1 有用金属捕集材実海域試験工程

Table 2-1 ビーカスケールおよび装置スケールでの主な金属イオンの溶出比

(a) ビーカスケール (液/樹脂比 (V/V) = 2600)

	0.01M 塩酸 (第一槽) [%]	0.1M 塩酸 (第二槽) [%]	0.5M 塩酸 (第三槽) [%]
U	—	9	91
Fe	17	21	62
Ca	67	33	—
Mg	67	33	—
Na	92	8	—
K	100	—	—
Ni	78	22	—
Pb	75	25	—
Sr	94	6	—

(b) 溶離装置スケール (液/樹脂比 (V/V) = 80)

	0.01M 塩酸 (第一槽) [%]	0.1M 塩酸 (第二槽) [%]	0.5M 塩酸 (第三槽) [%]
U	—	—	100
Fe	—	—	100
Ca	16	49	35
Mg	32	49	19
Na	89	10	1
K	79	21	—
Ni	—	33	67
Pb	—	—	10
Sr	17	83	—

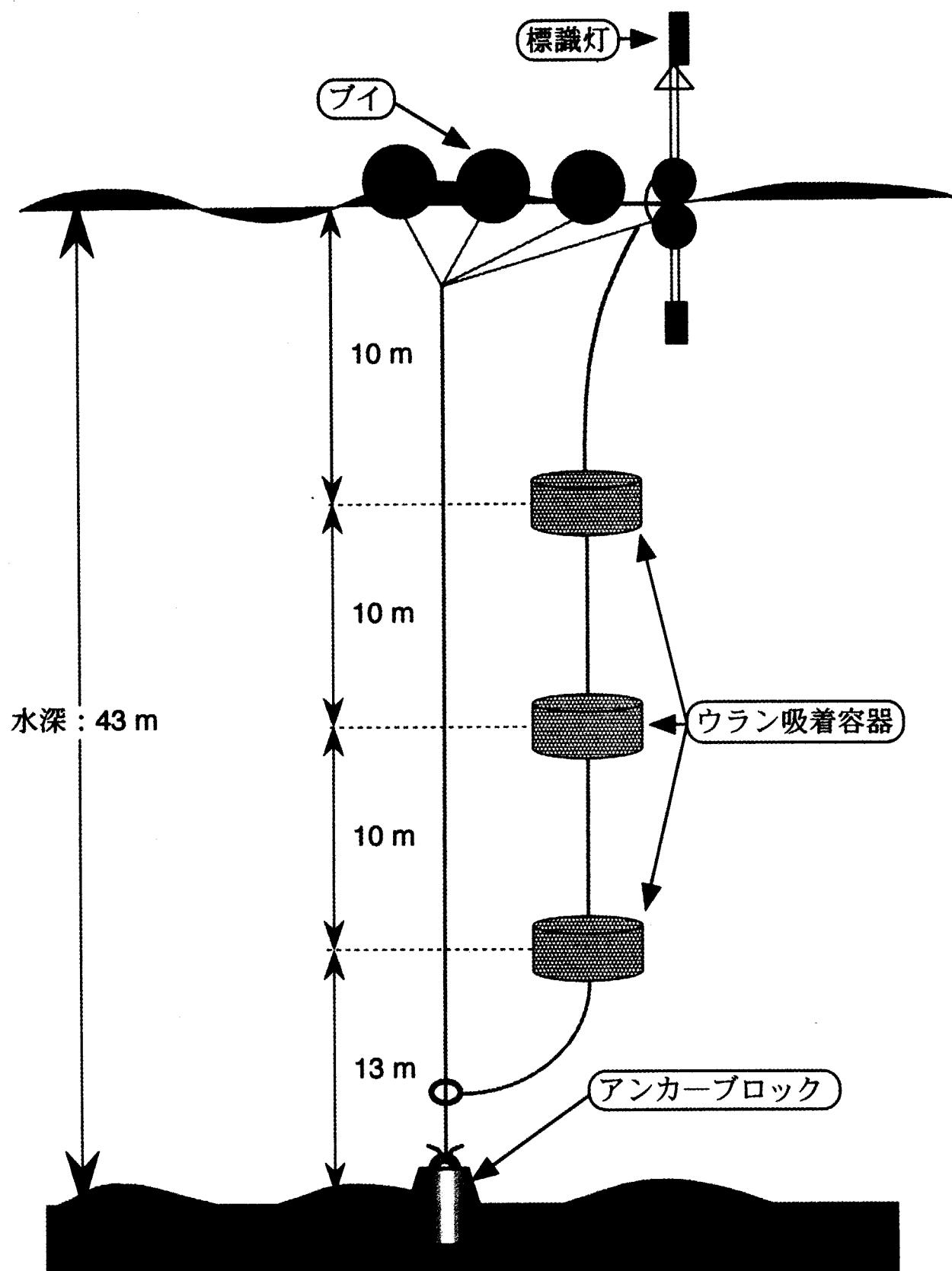


Fig. 2-1 実海域予備試験における捕集材の係留装置

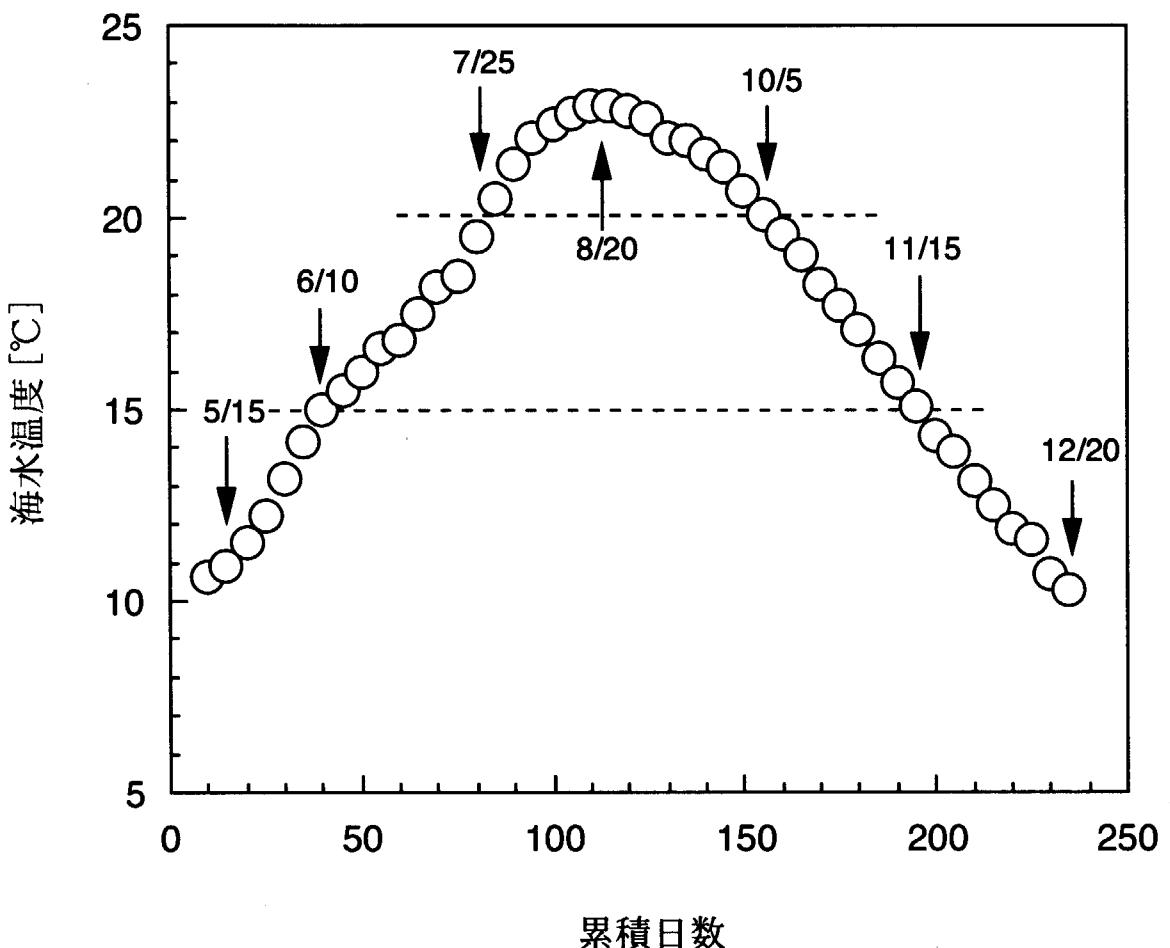


Fig. 2-2 むつ関根浜における海水温度の季節変動

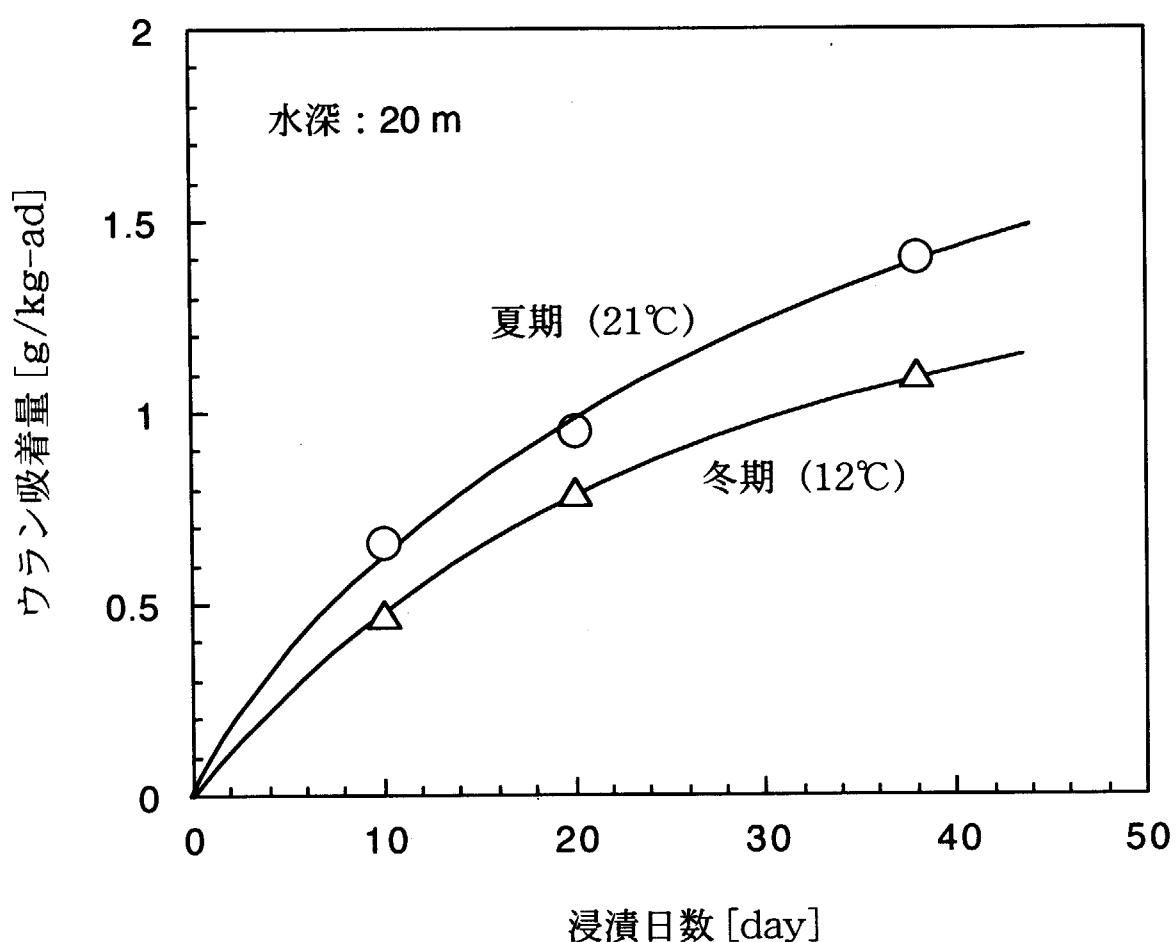


Fig. 2-3 ウラン捕集性能に及ぼす海水温度の影響

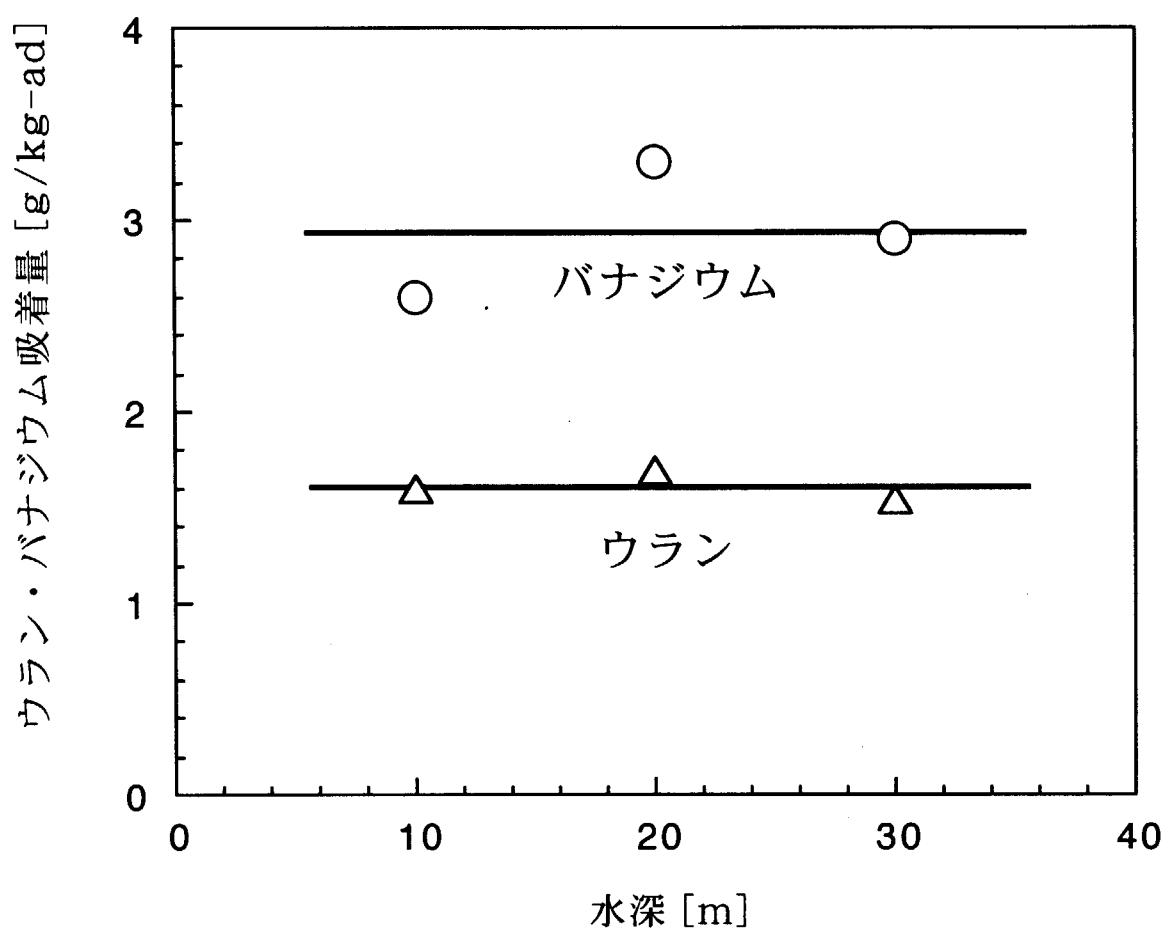


Fig. 2-4 ウラン・バナジウム捕集性能に及ぼす深さ方向の影響

海水温度 : 22.7~19.7°C
浸漬日数 : 60日

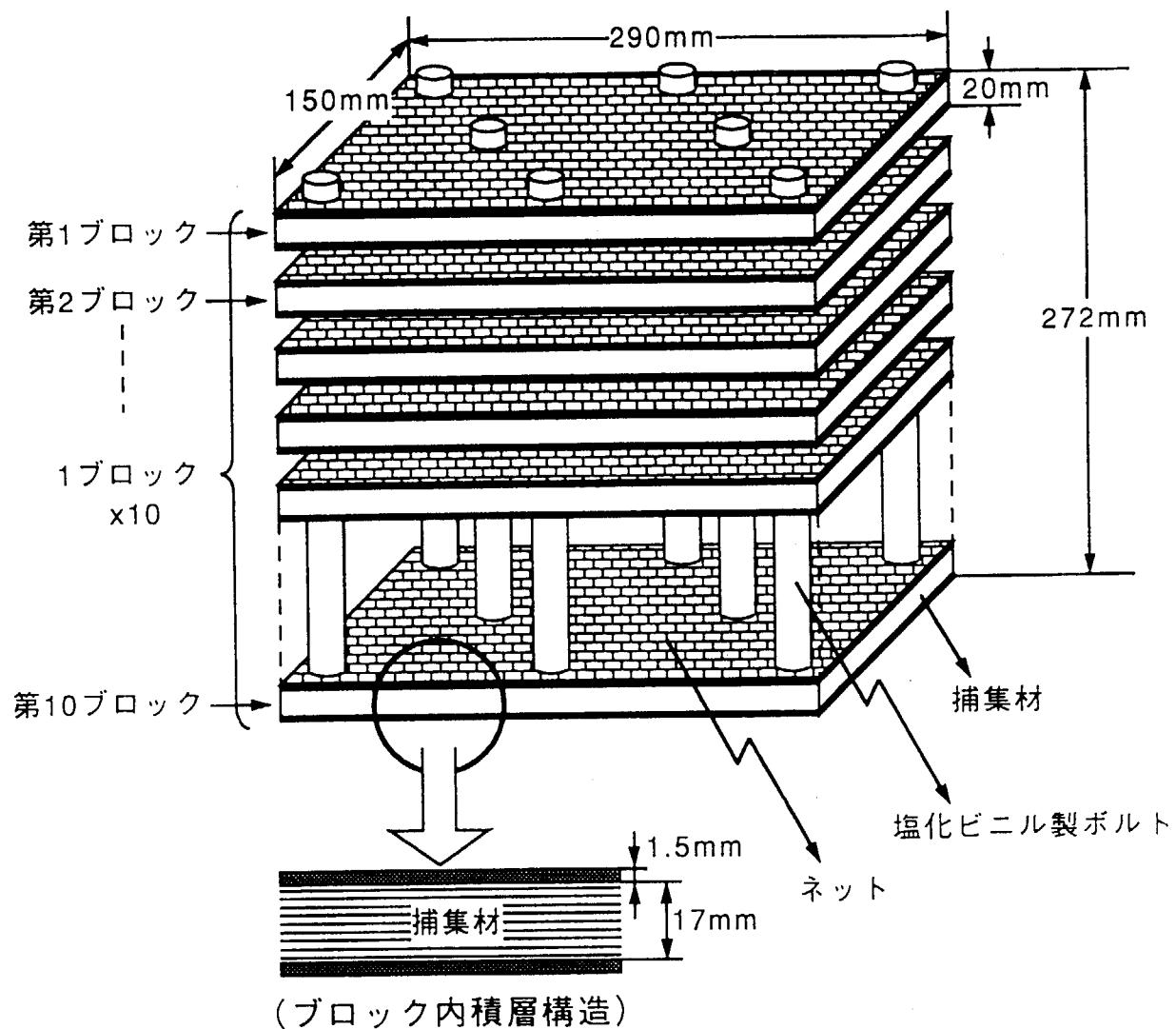


Fig. 2-5 有用金属捕集カセット

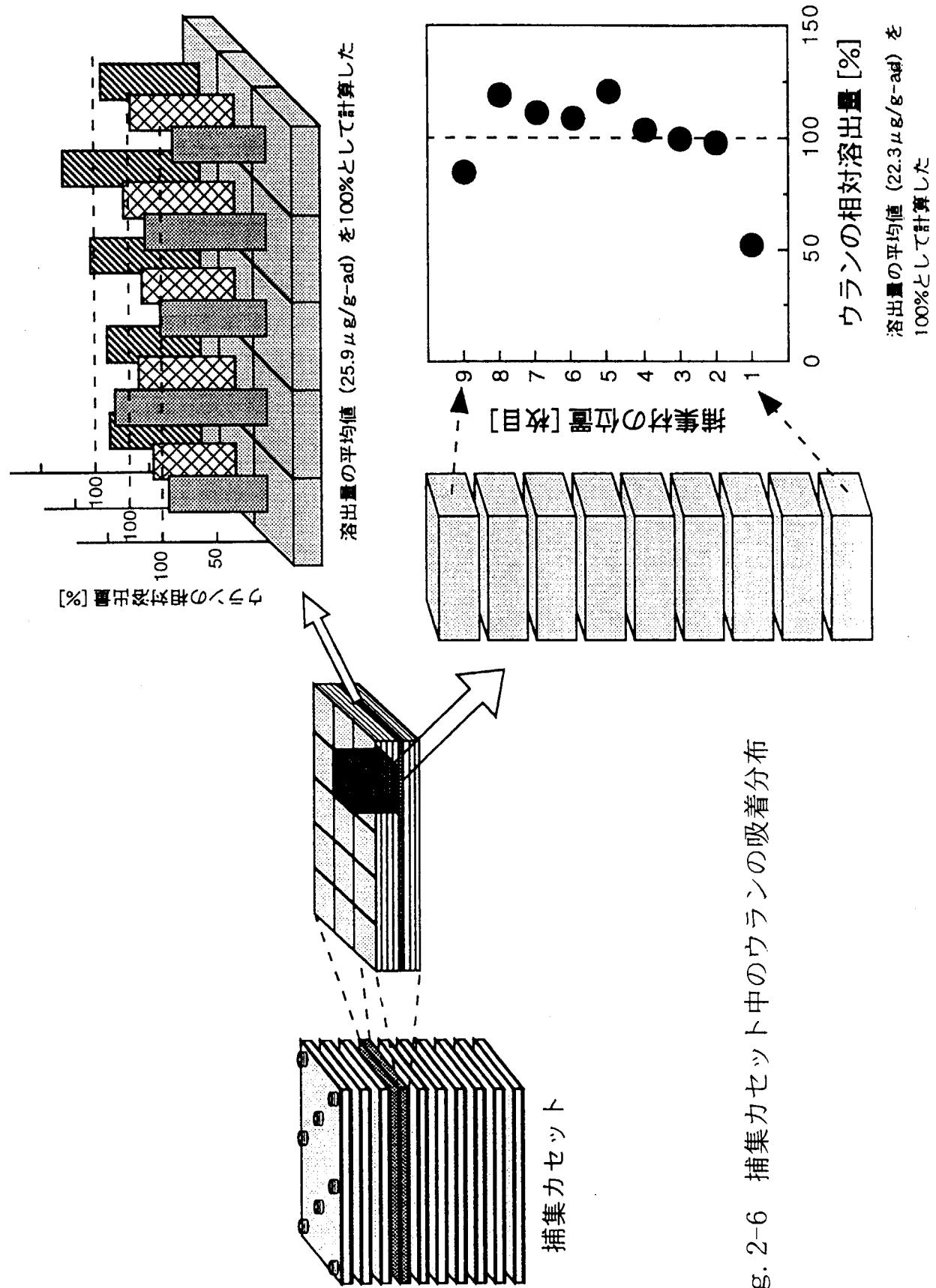
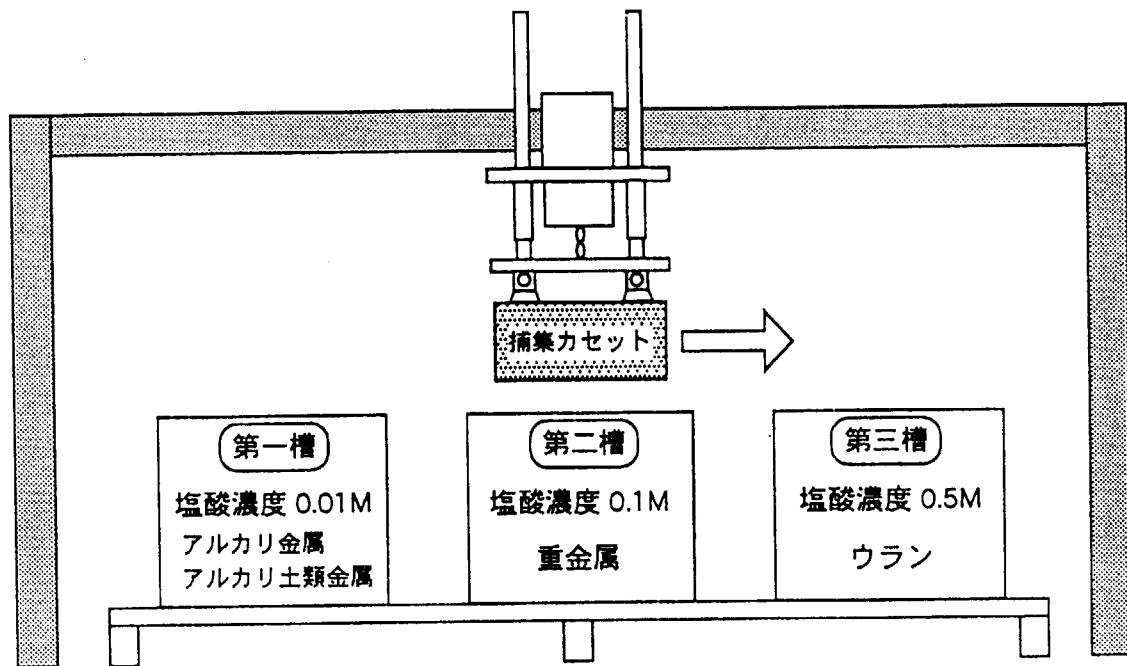
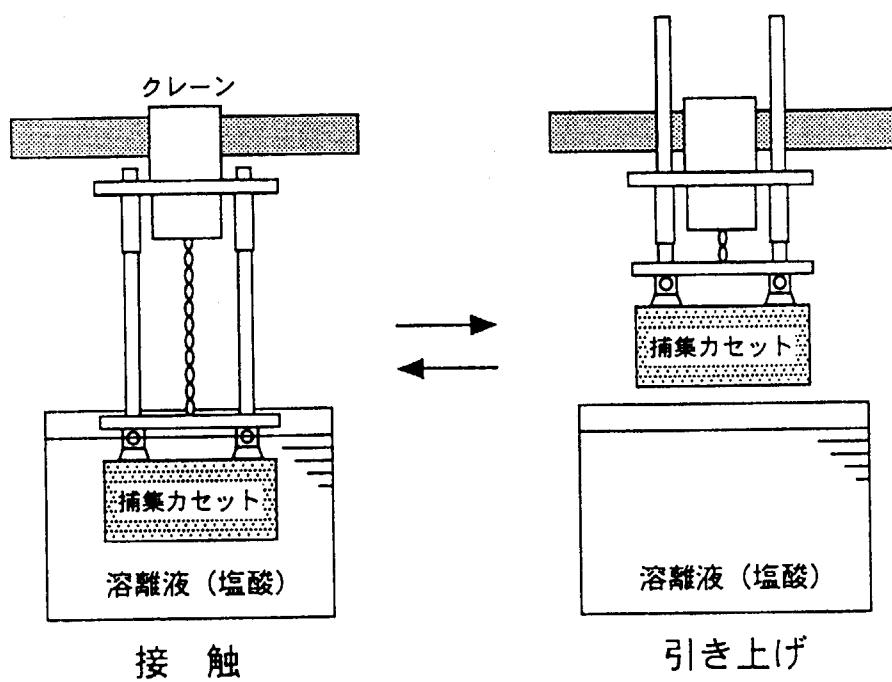


Fig. 2-6 捕集カセツト中のウランの吸着分布



(a) 各溶離槽における塩酸濃度と溶離金属



接触時間 [分/回]	接触回数 [回]	総接触時間 [分]
1	60	60
2.5	24	60
5	12	60
10	6	60

引き上げ時間 1分/回

(b) 捕集力セットと溶離液の接触方法

Fig. 2-7 分別・溶離試験方法

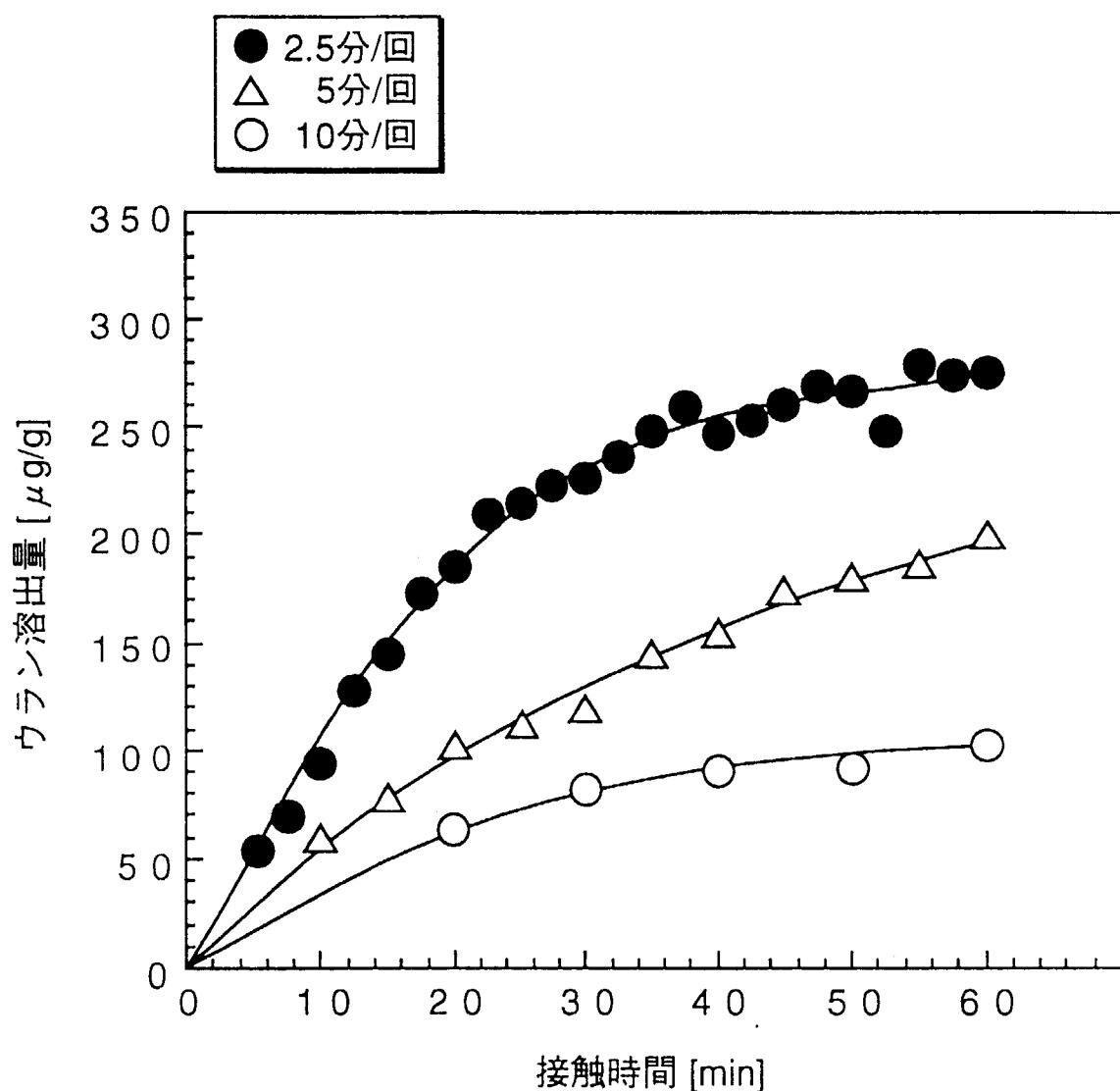


Fig. 2-8 ウラン溶出量の接觸時間依存性

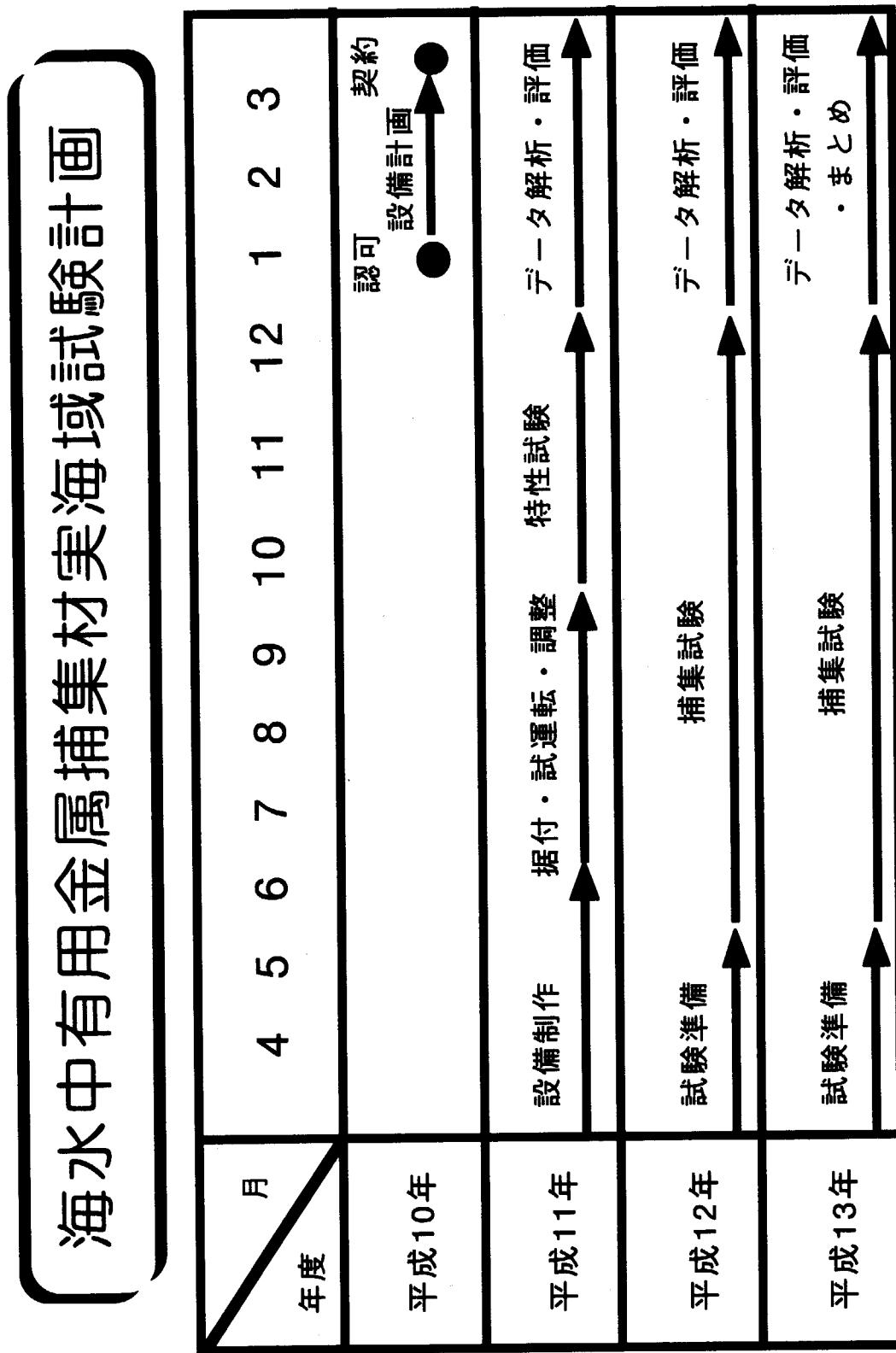


Fig.3-1 試験計画

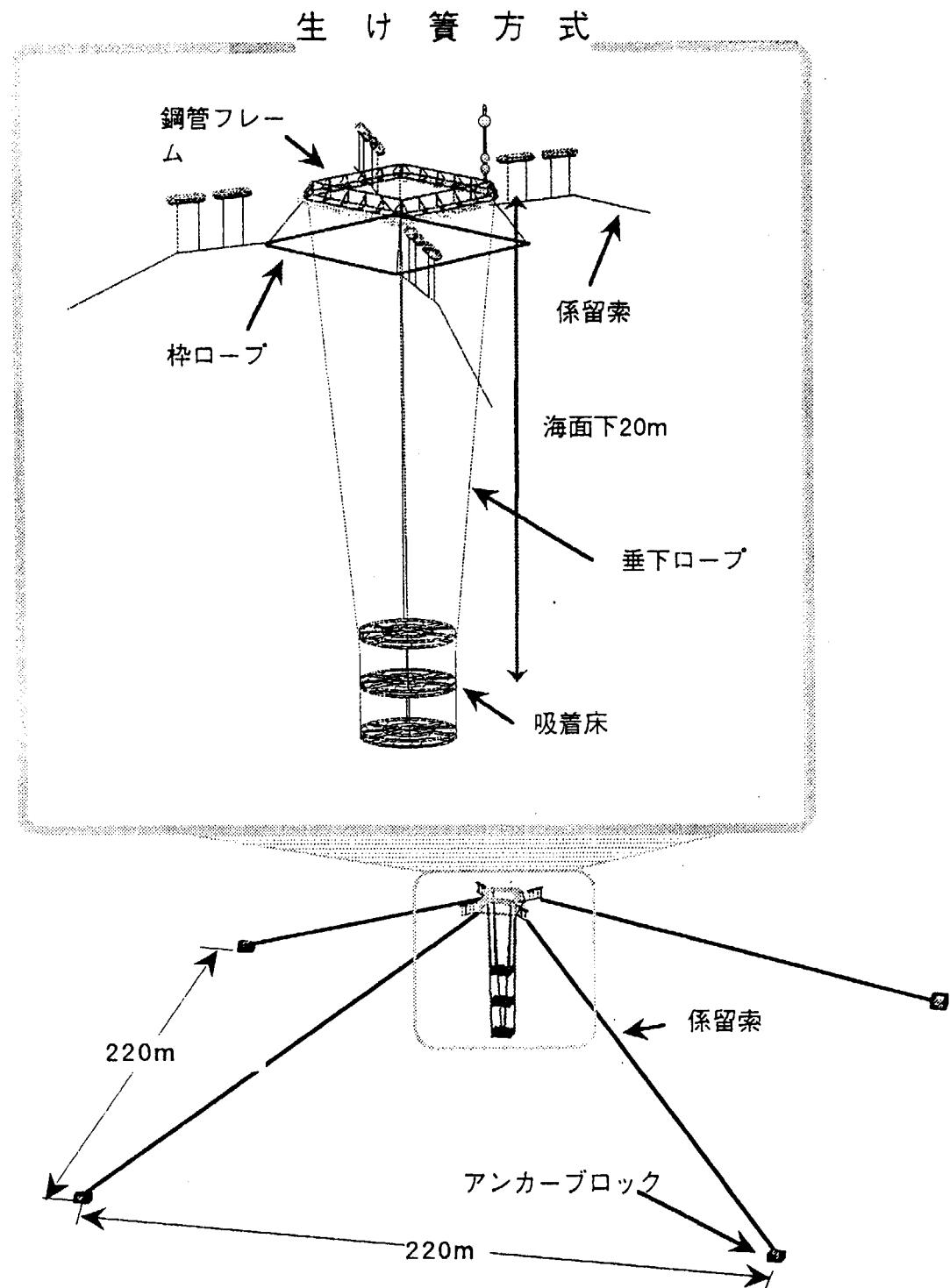


Fig. 4-1 実海域試験装置概念図

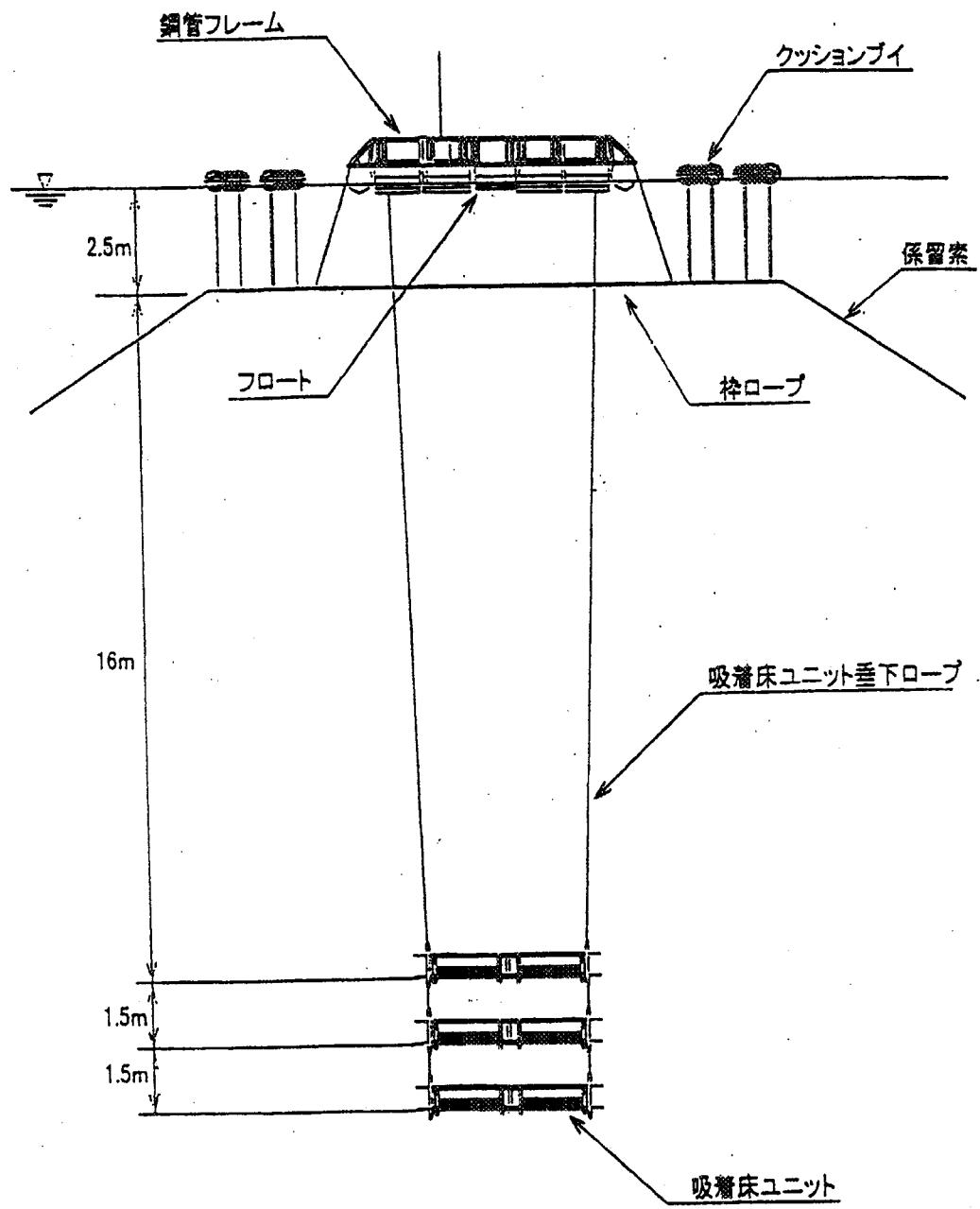
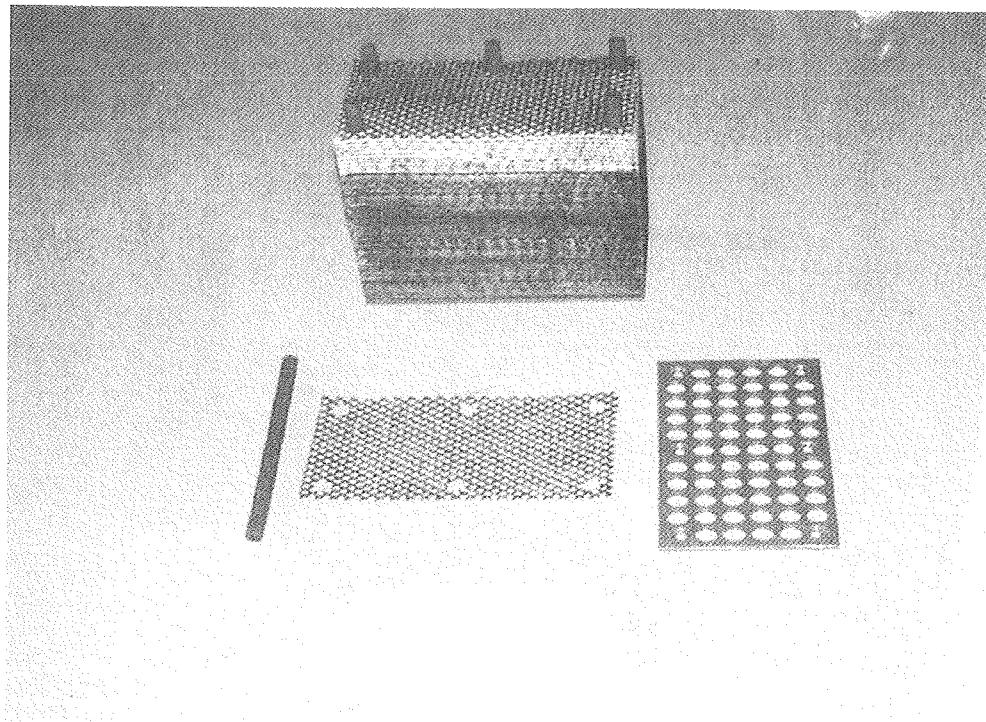
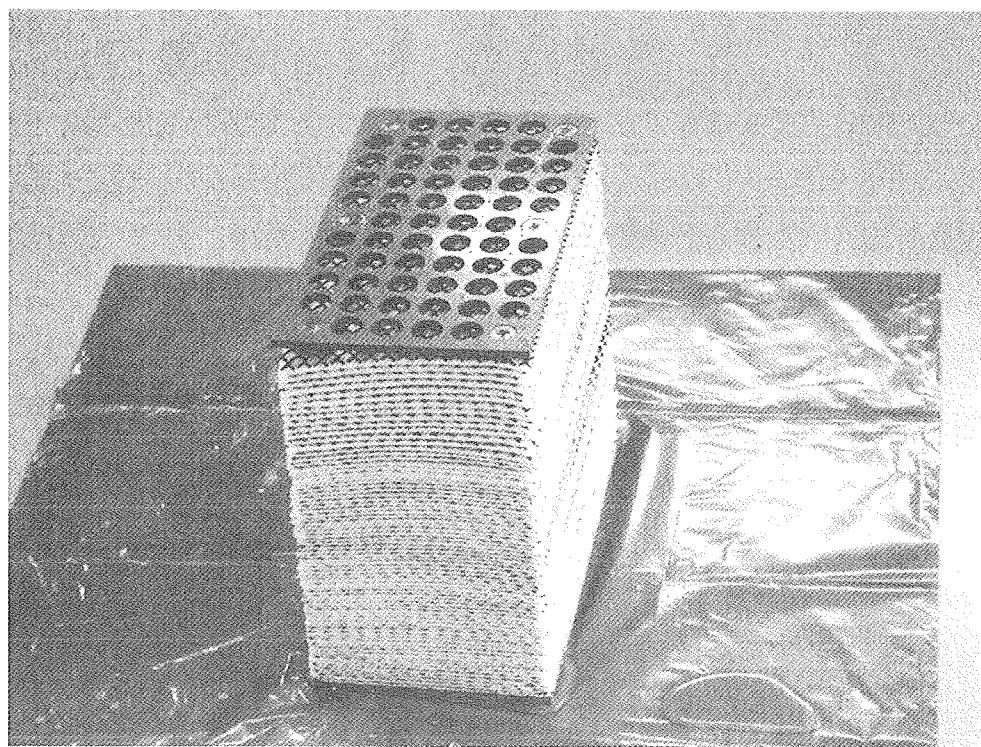


Fig. 4-2 実海域試験装置全体図（立面図）



(a) カセットの組立写真



(b) カセットの完成写真

Fig.4-3 捕集材カセット

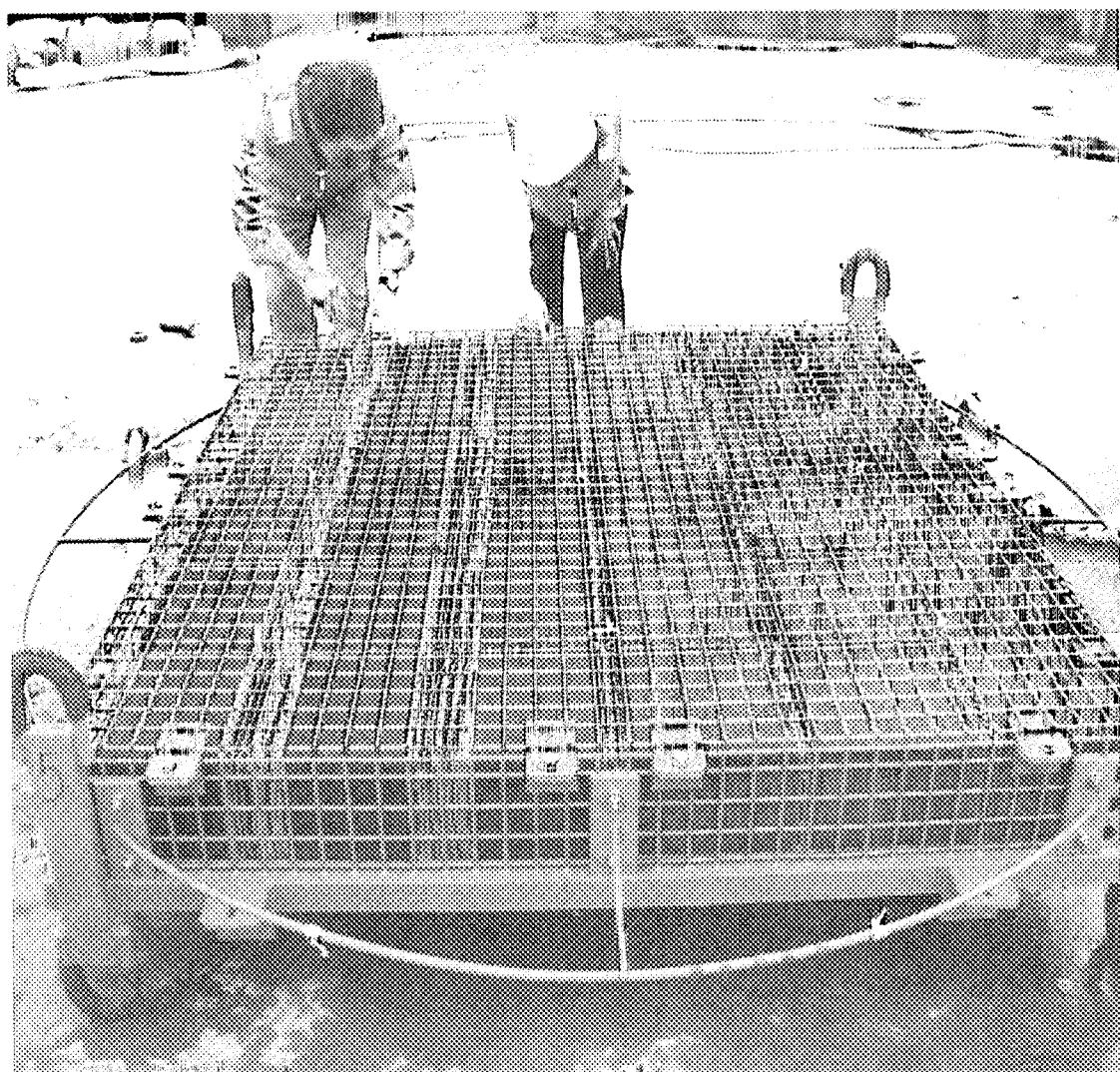


Fig.4-4 小型吸着床

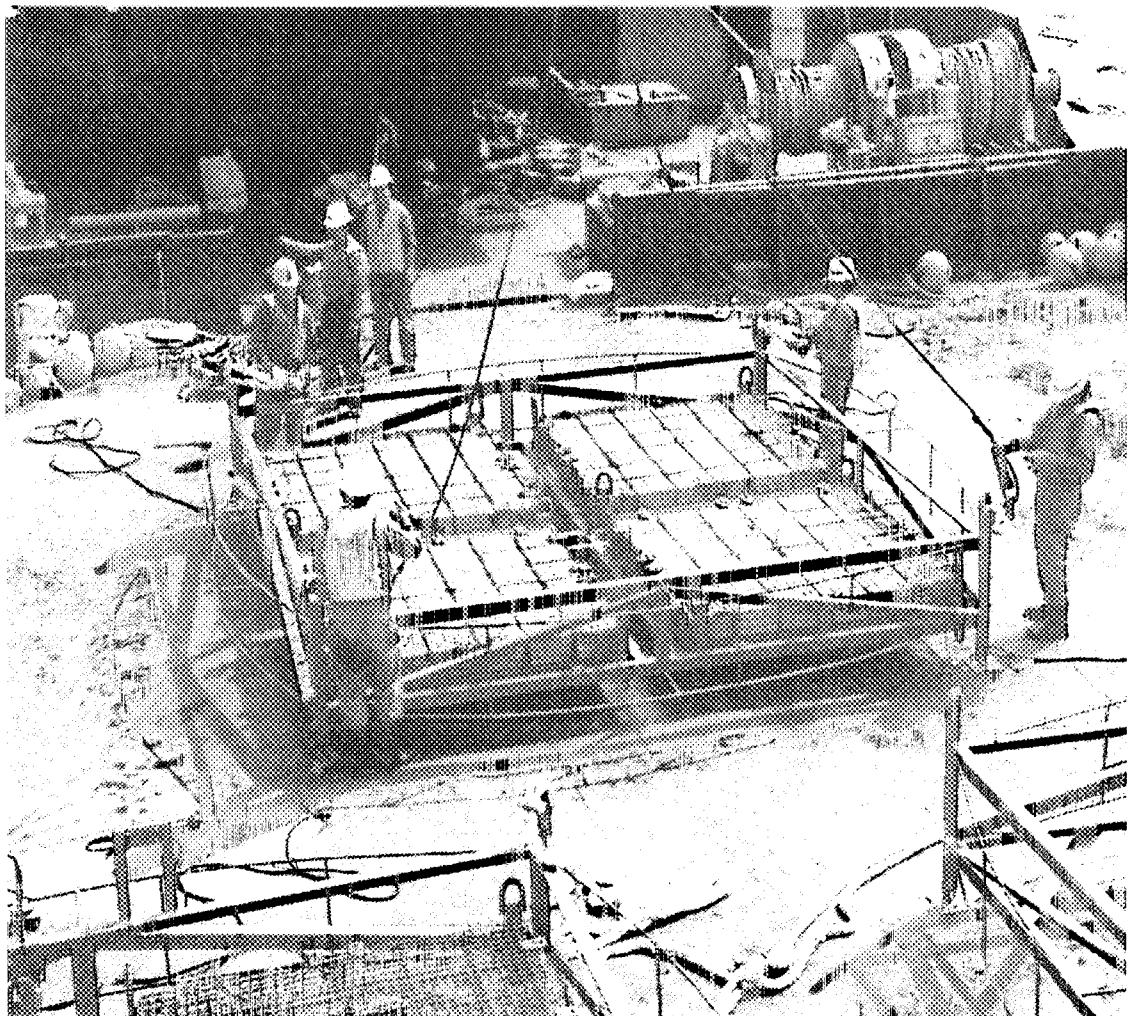
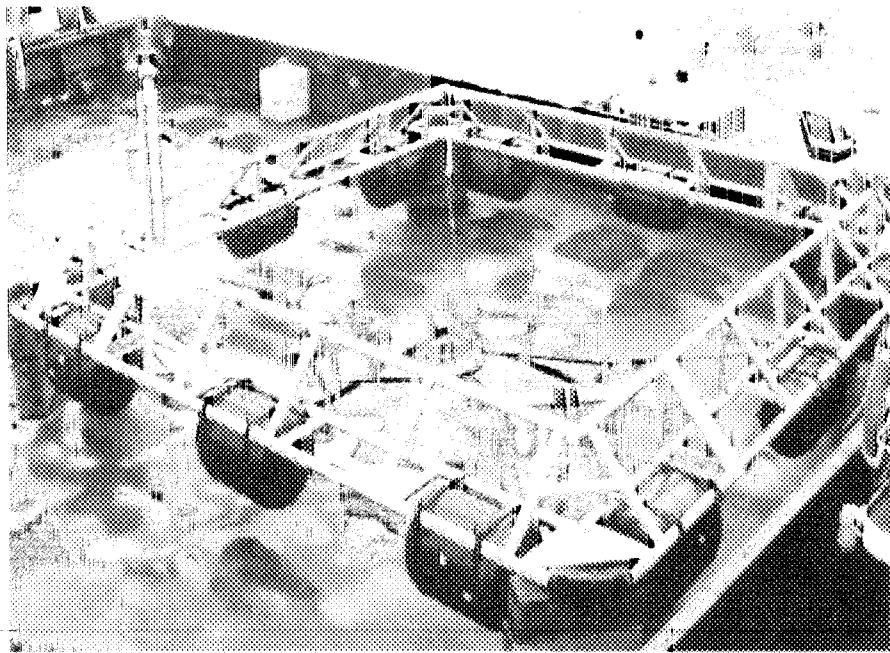
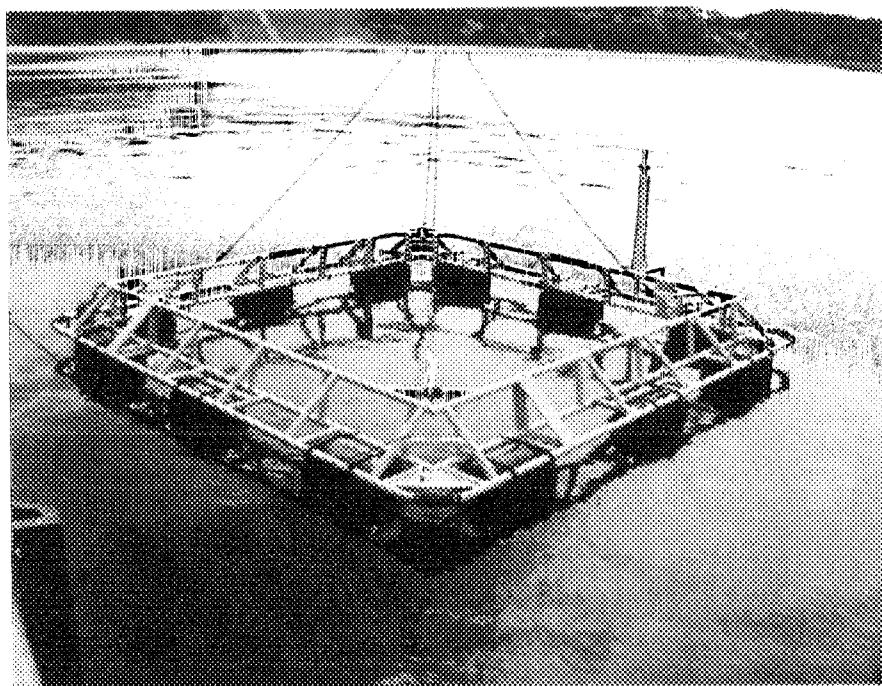


Fig.4-5 大型吸着床

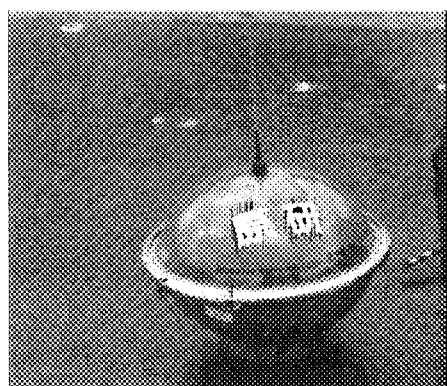


(A) 鋼管フレームとフロート（浮体）

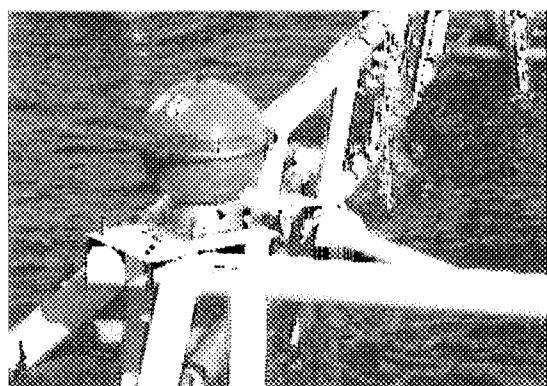


(B) 浮体の海面への浮揚試験

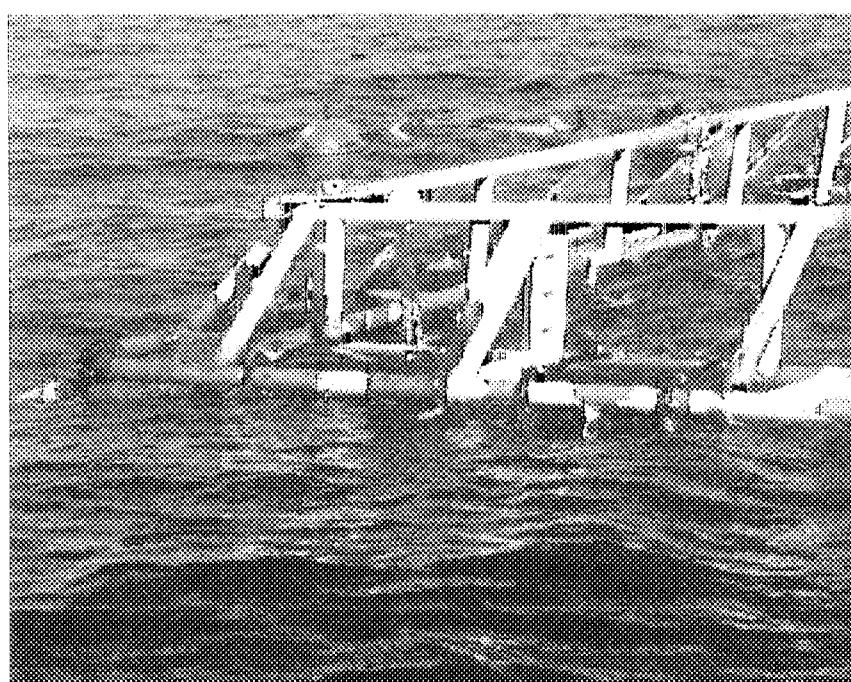
Fig. 4-6 鋼管フレームの外観



(A) 取り付け前



(B) 取り付け後



(C) 鋼管フレーム上の位置監視装置

Fig.4-7 鋼管フレームへの位置監視装置の取り付け状態

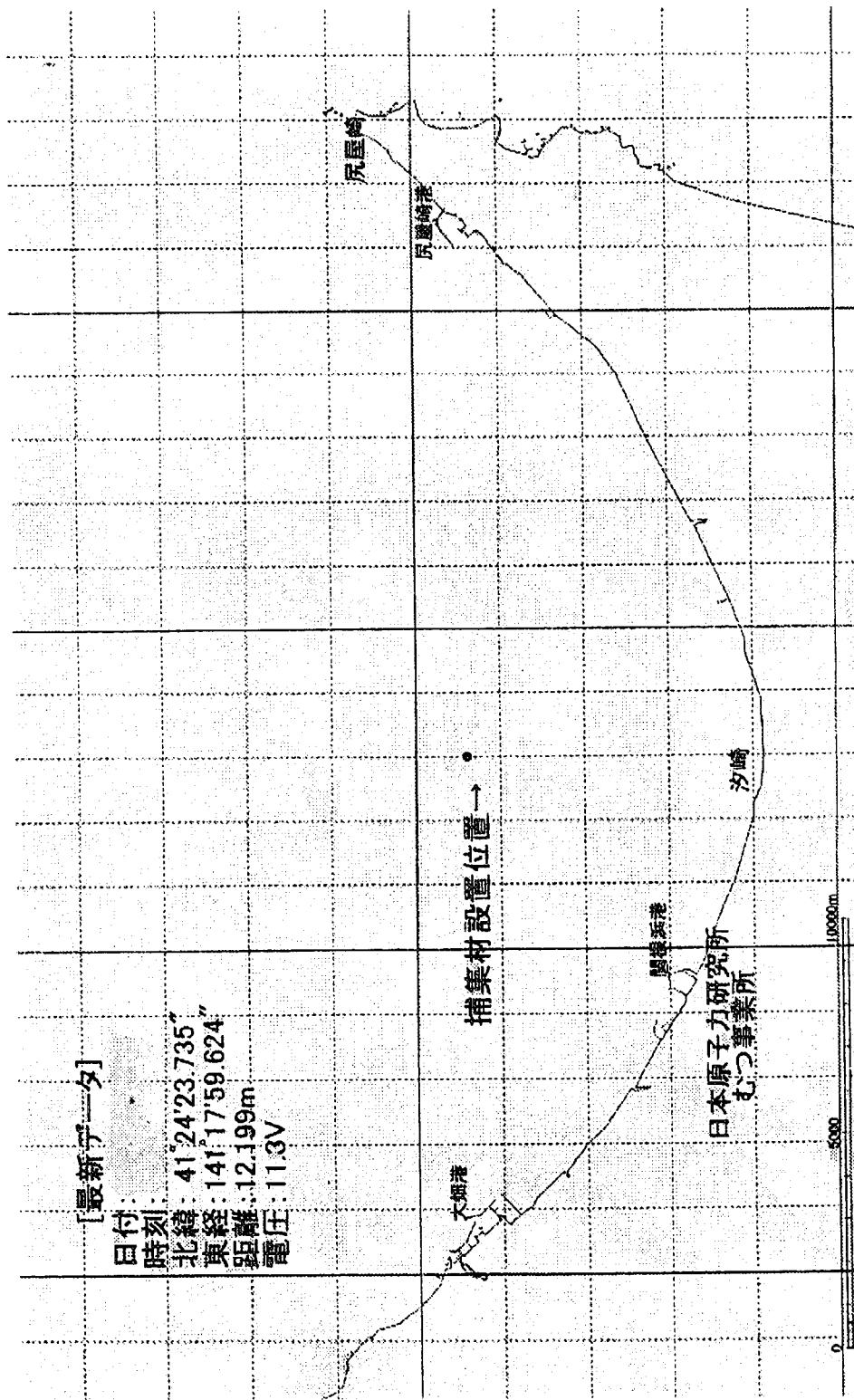


Fig. 4-8 位置監視装置による鋼管フレームの位置監視画面

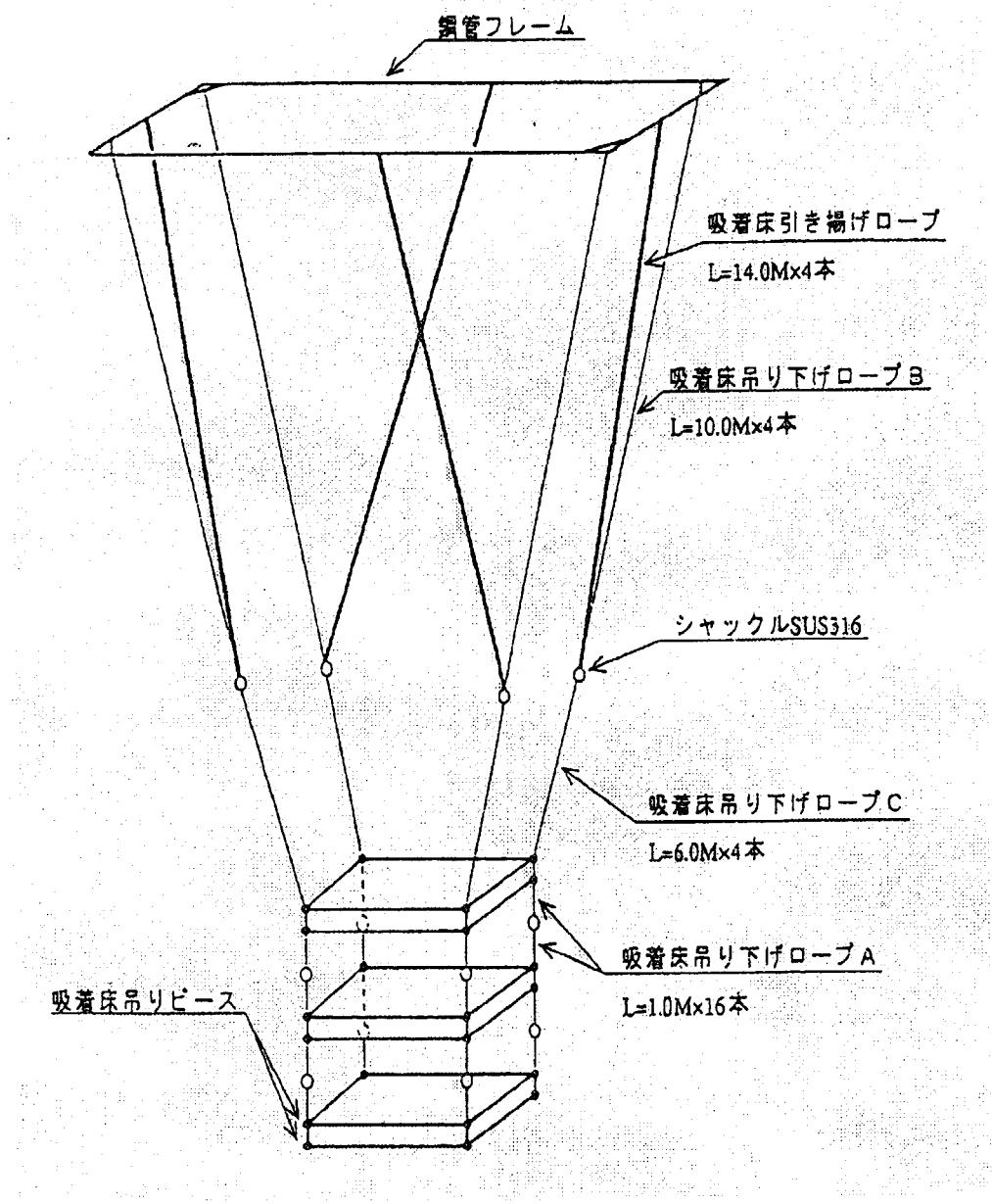


Fig. 4-9 吸着床垂下（吊り下げ）ロープの構成

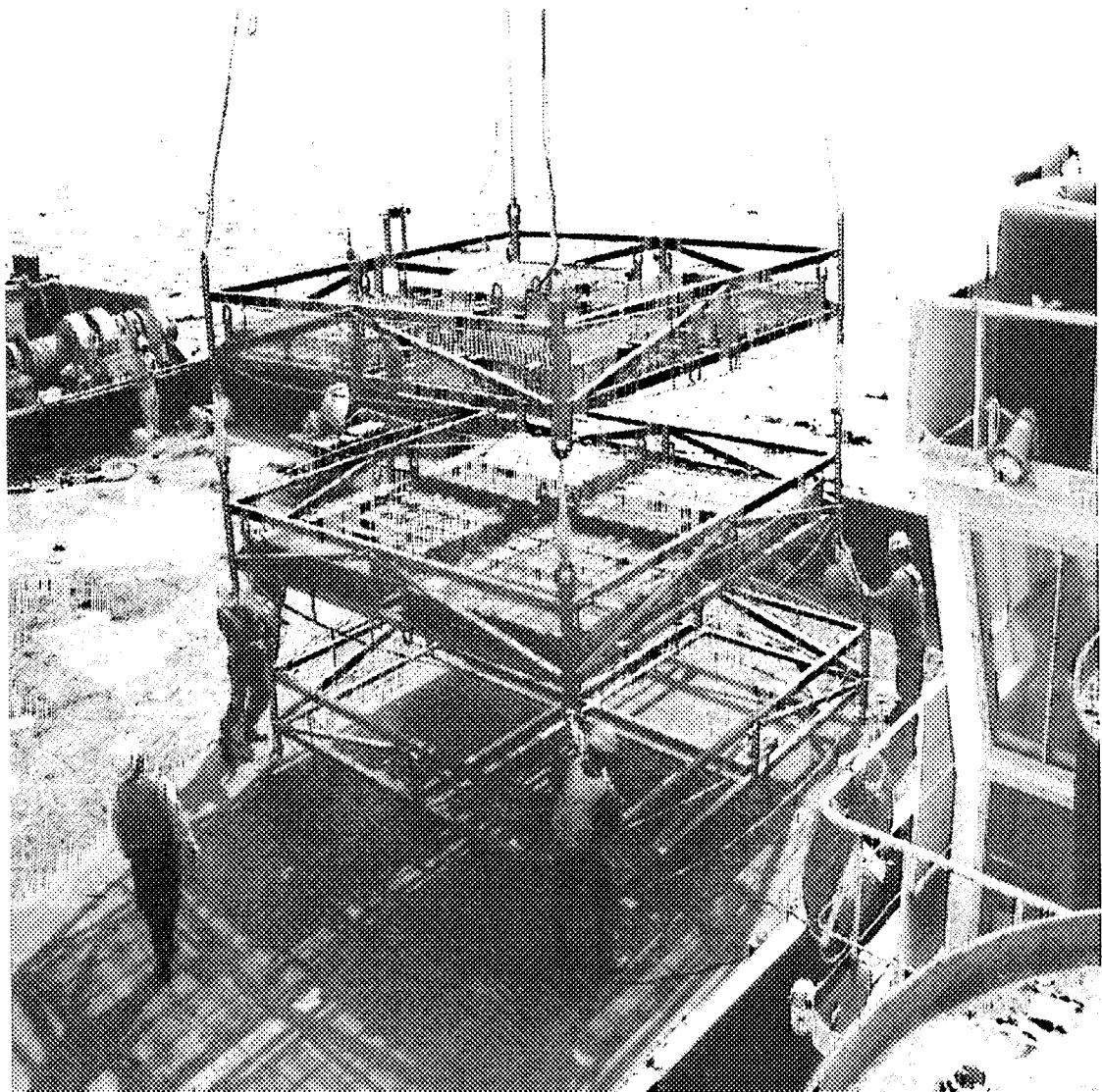


Fig.4-10 大型吸着床の積層風景

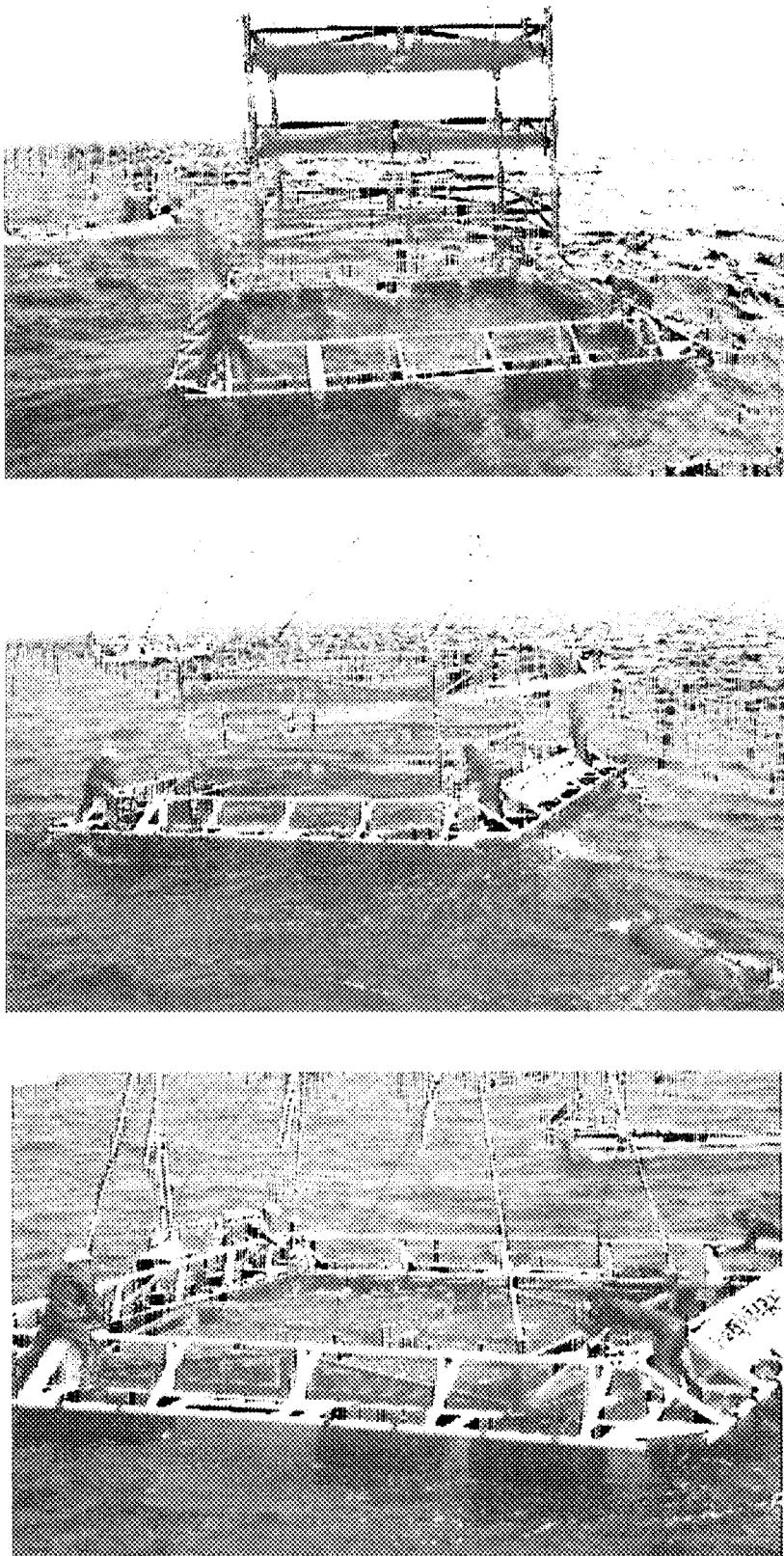
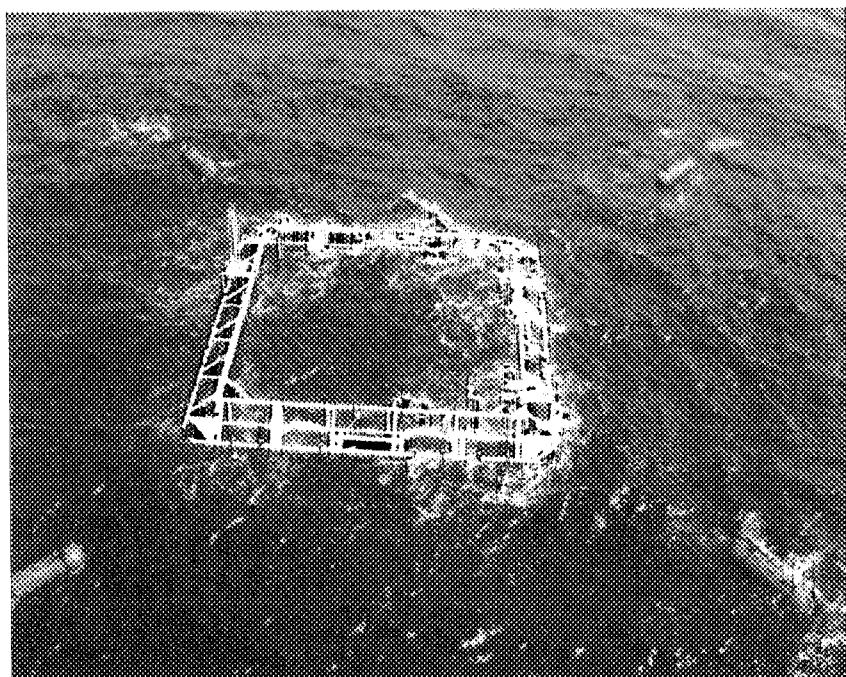
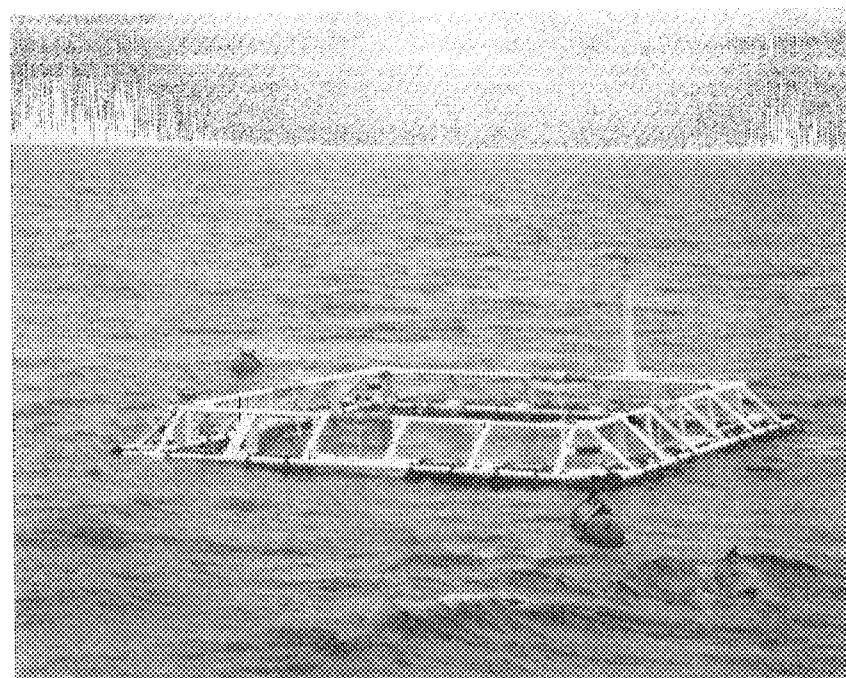


Fig.4-11 吸着床の設置（係留）作業



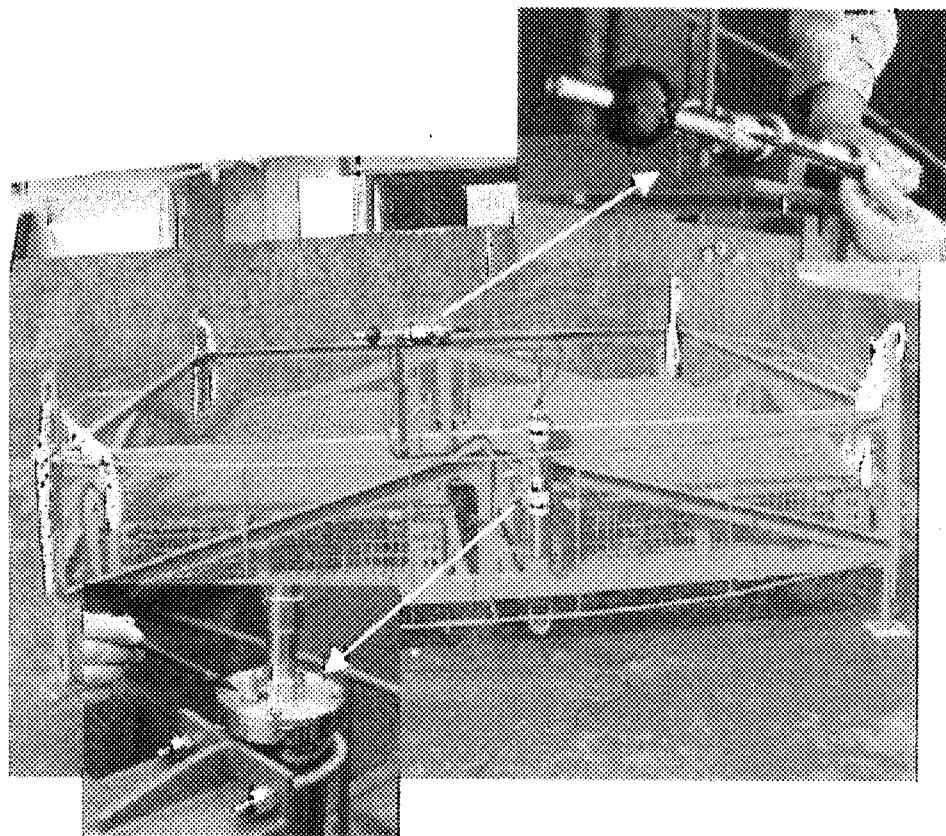
捕集材係留中の状態（1）



捕集材係留中の状態（2）

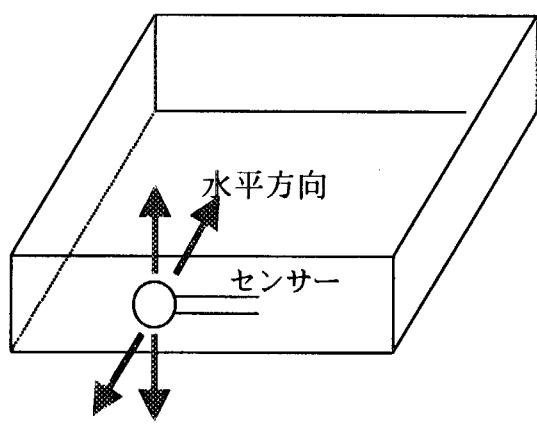
Fig.4-12 捕集材係留中の鋼管フレーム（浮体）の状態

流速計センサー部



流速計本体と温度センサー部

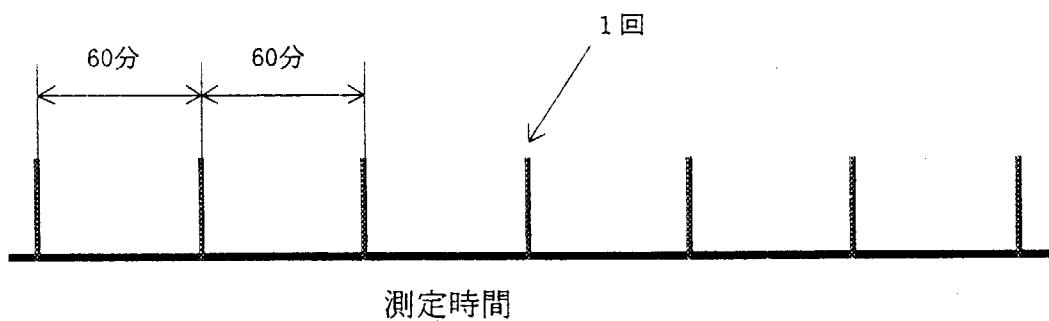
(A) 吸着床へ取り付けた流速計



(B) 流速測定方向

Fig.4-13 流速計の取り付け位置と測定方向

(水温測定)



(流速測定)

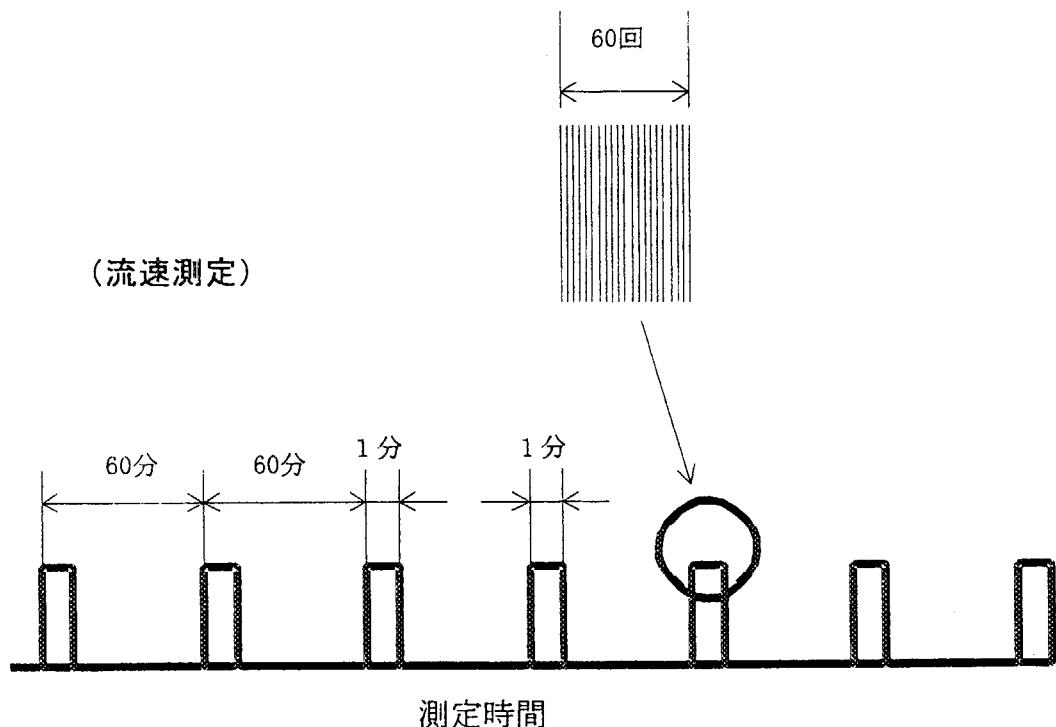
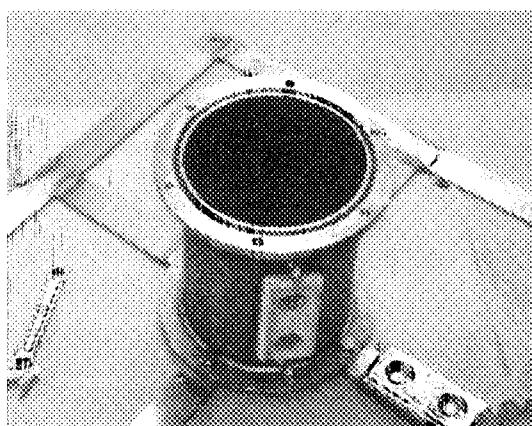


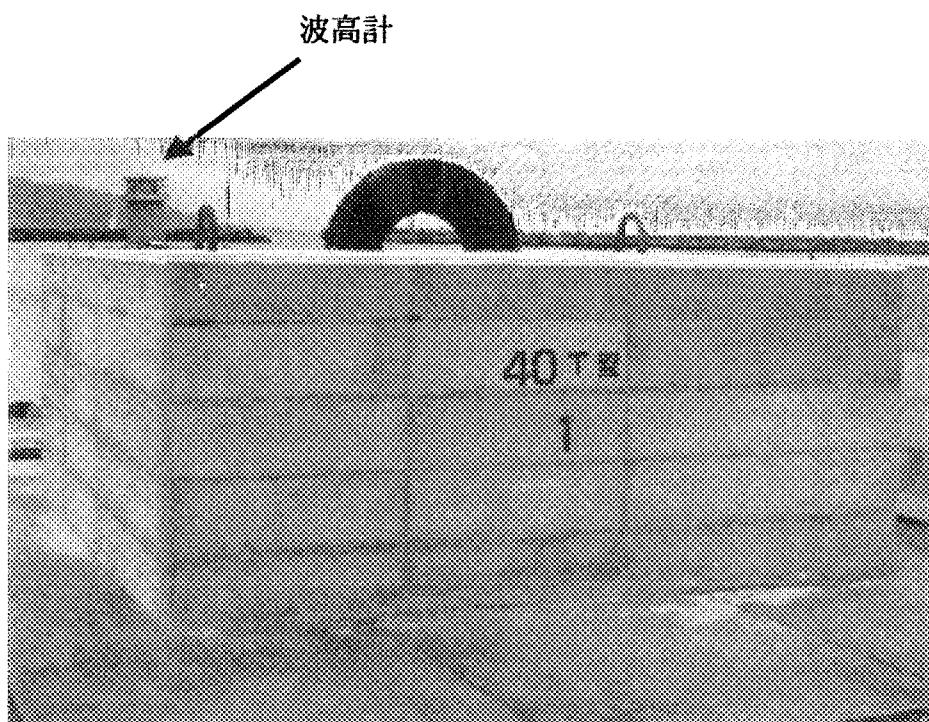
Fig. 4-14 流速および温度の測定方法



(A) 波高計本体



(B) 気密容器



(C) 波高計取り付け位置 (アンカーブロック上)

Fig.4-15 波高計

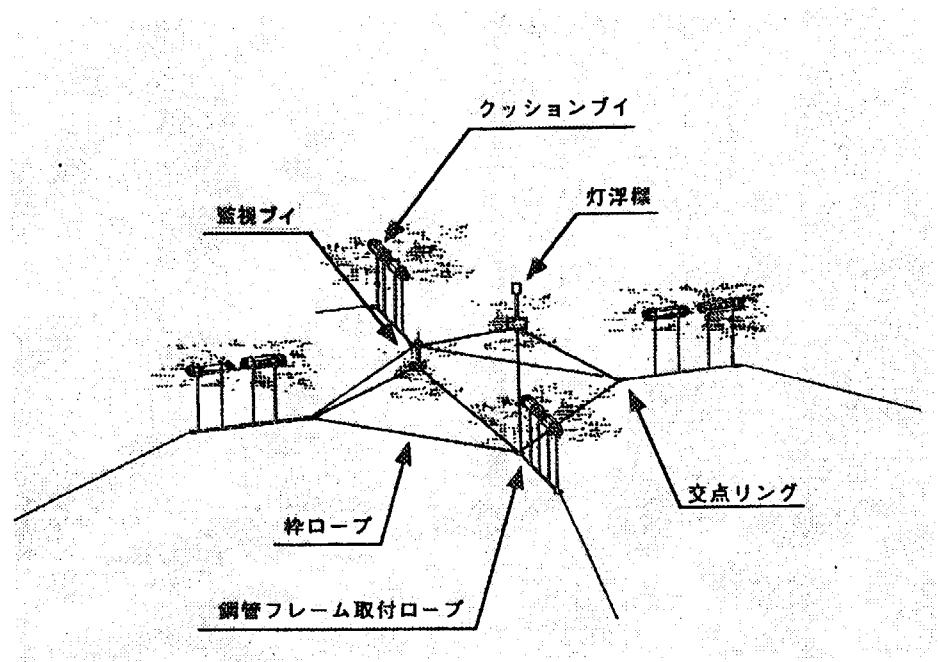
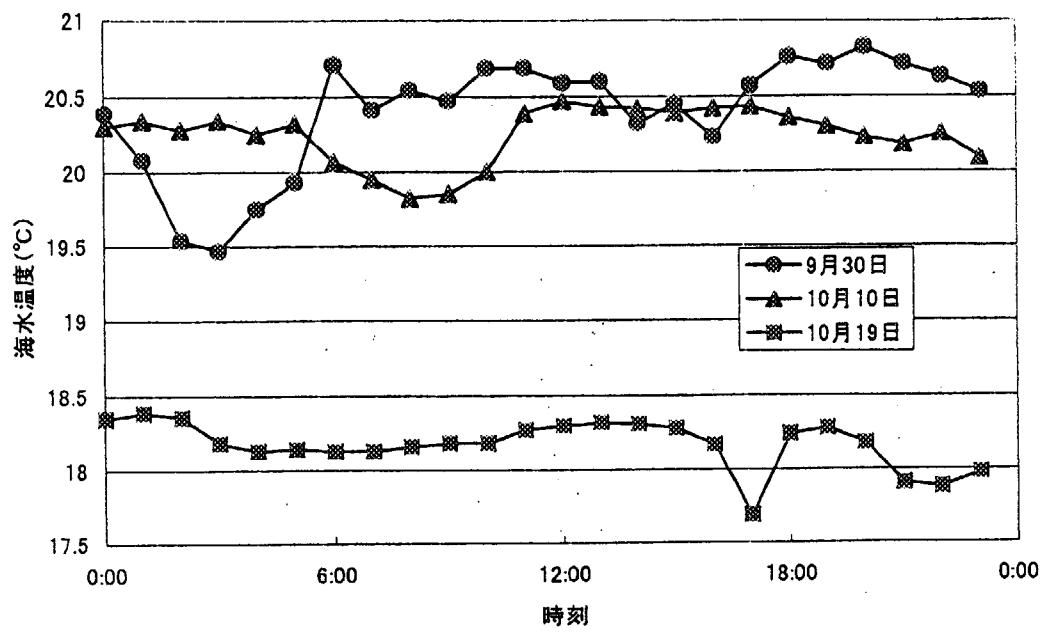
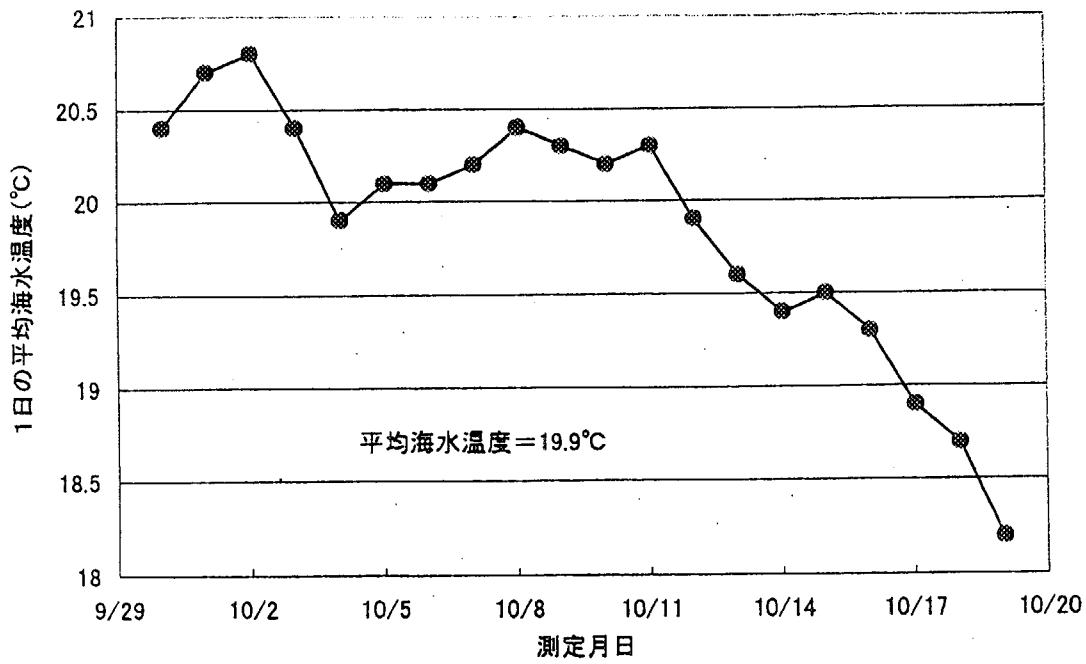


Fig.4-16 冬季状態



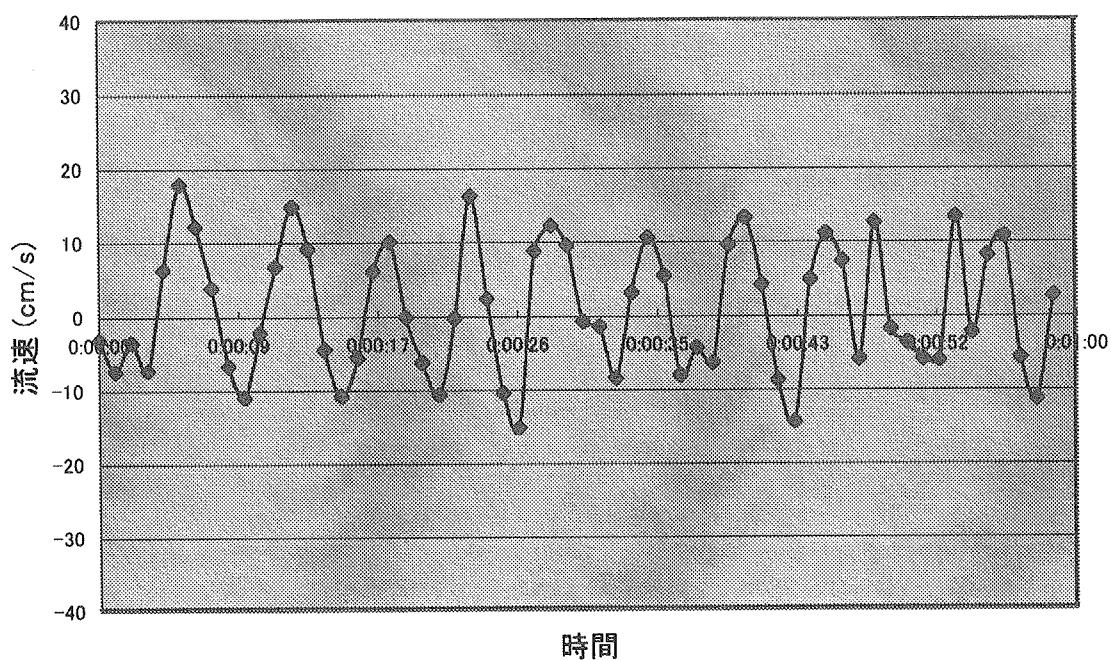
1時間毎の海水温度変化

(A) 1時間毎の海水温変化

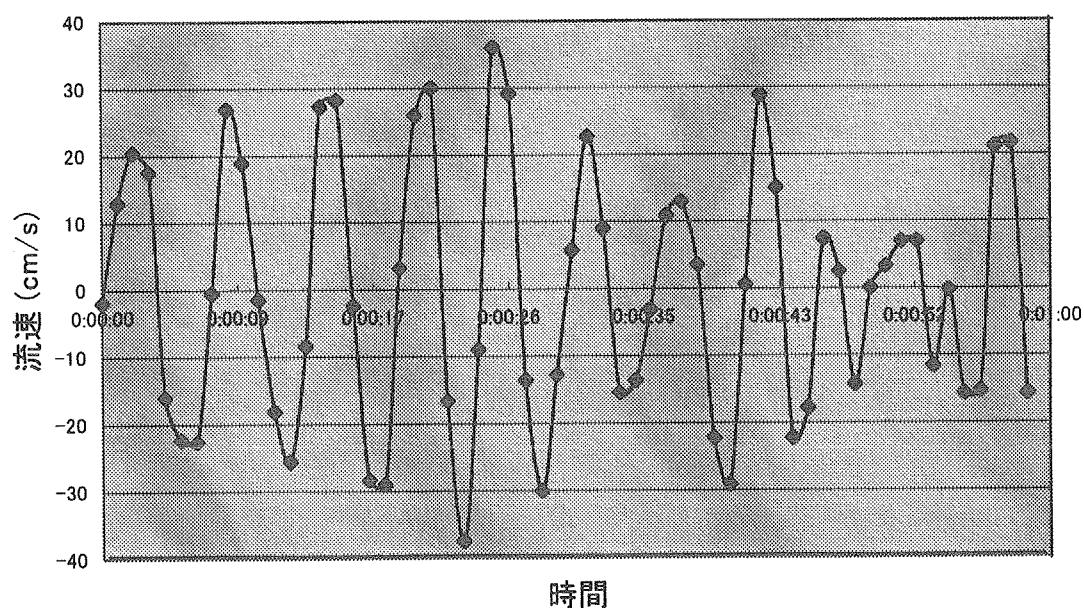


(B) 1日毎の海水温変化（1日の平均）

Fig. 4-17 試験期間中の海水温度の変化

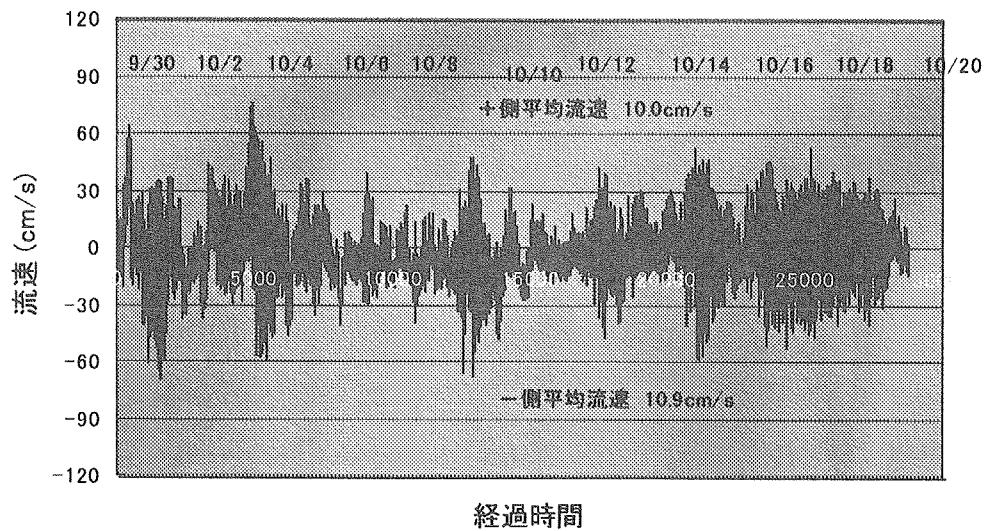


(A) 水平方向

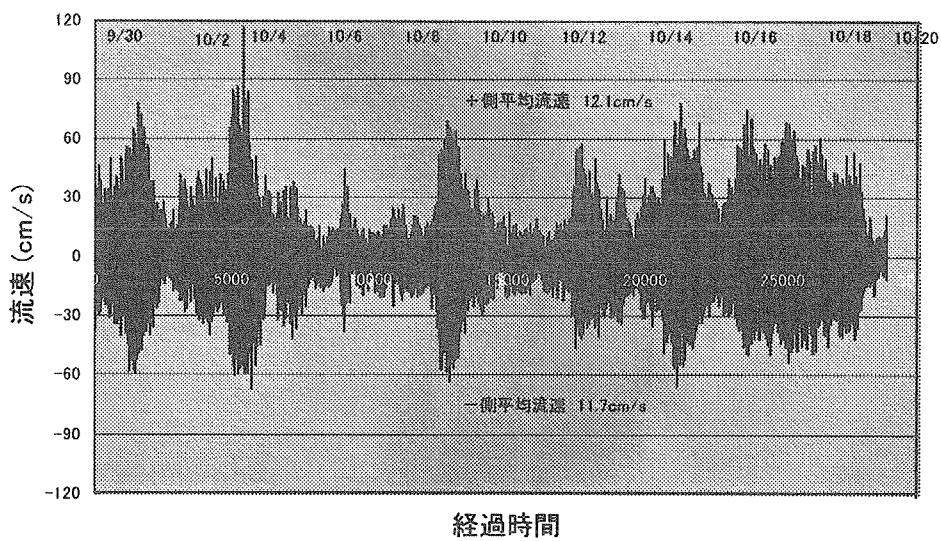


(B) 上下方向

Fig.4-18 1分間の流速変化 (9/30 0:00~0:01)



(A) 水平方向



(B) 上下方向

Fig.4-19 試験期間中の流速変化

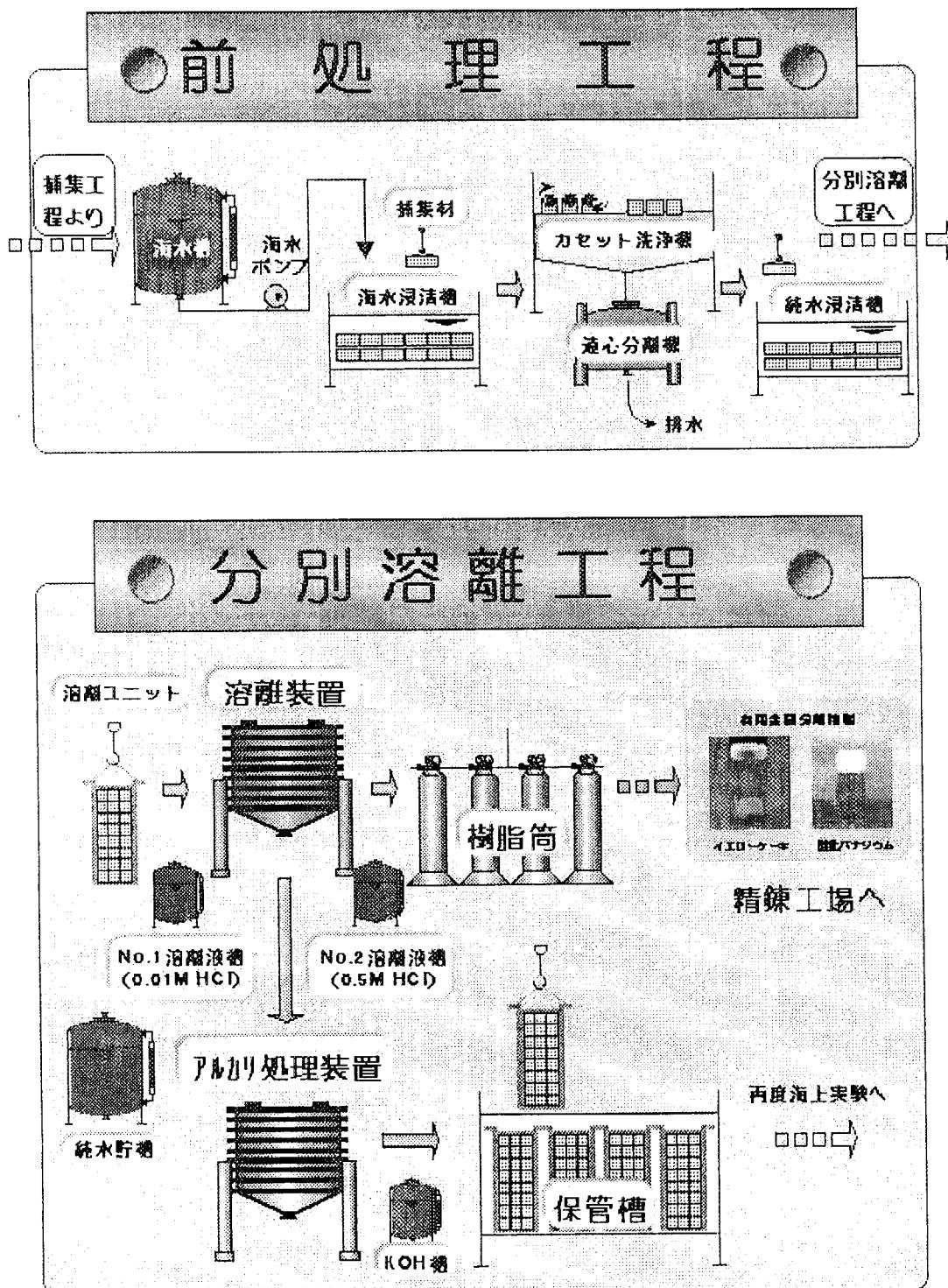


Fig. 5-1 陸上設備による処理工程

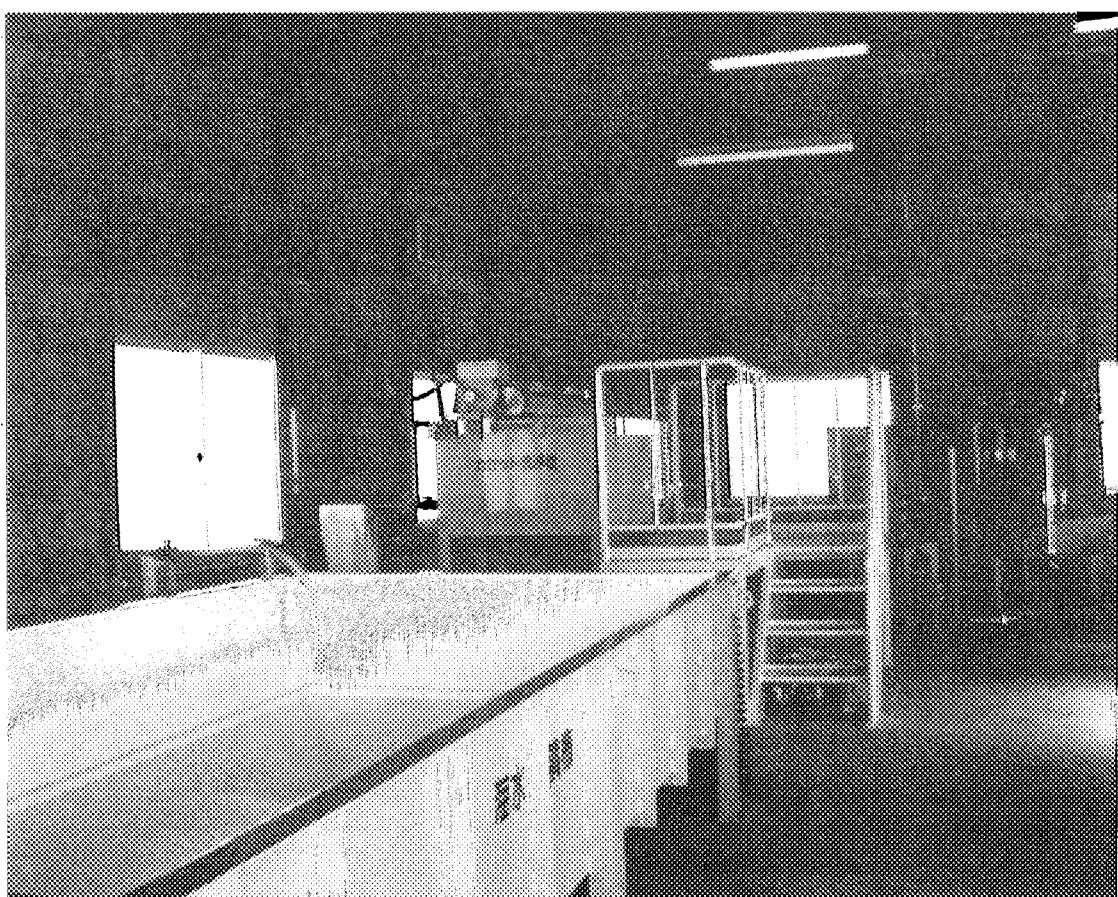


Fig. 5-2 海水浸漬槽

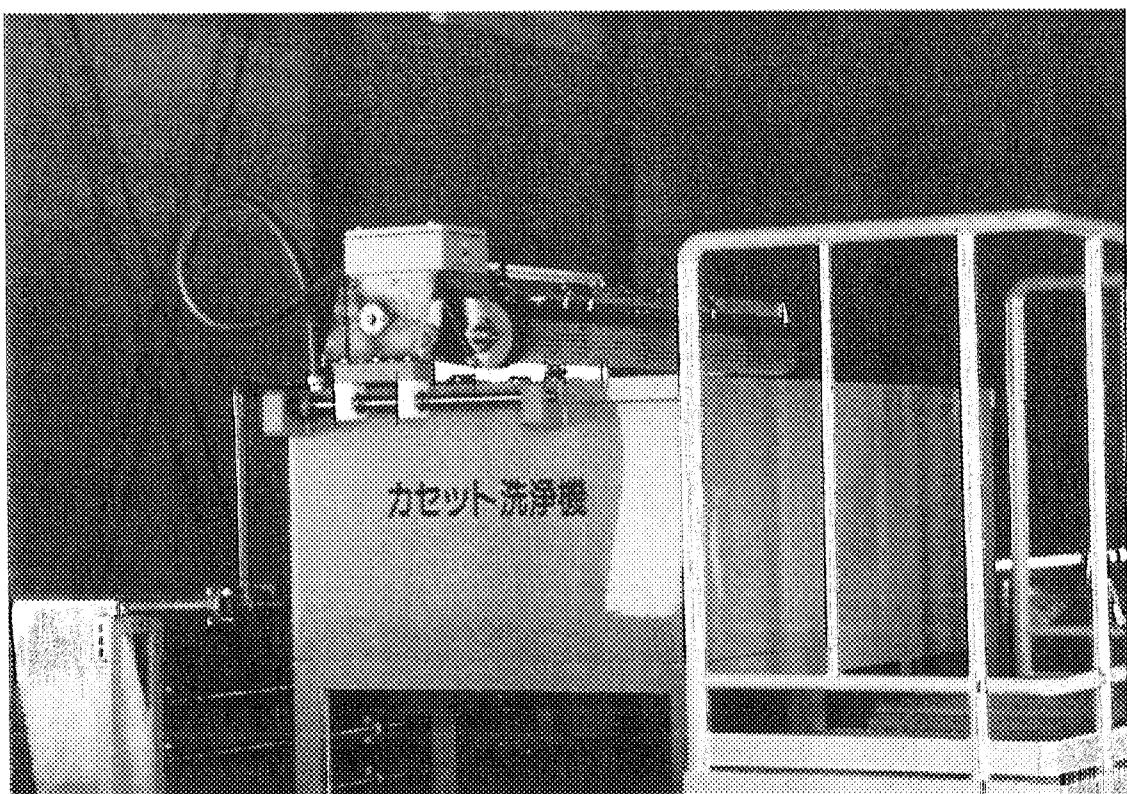


Fig. 5-3 カセット洗浄機

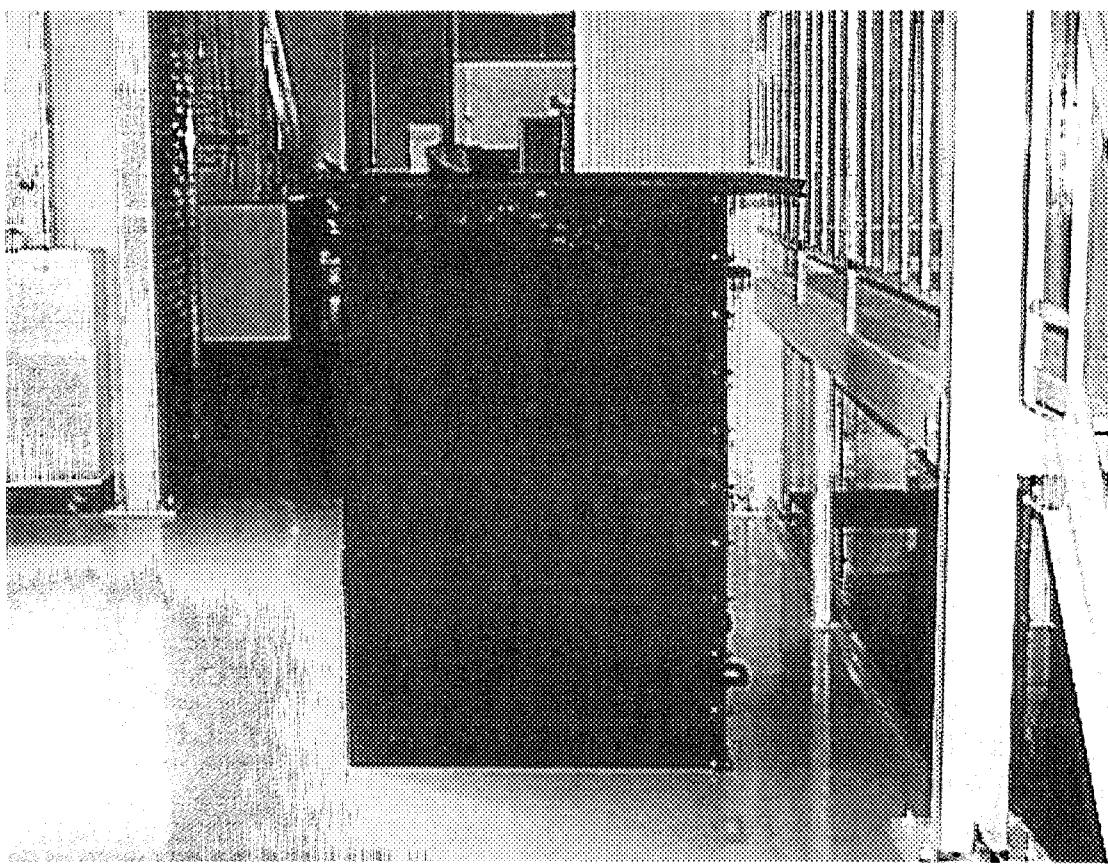


Fig. 5-4 溶離ユニット

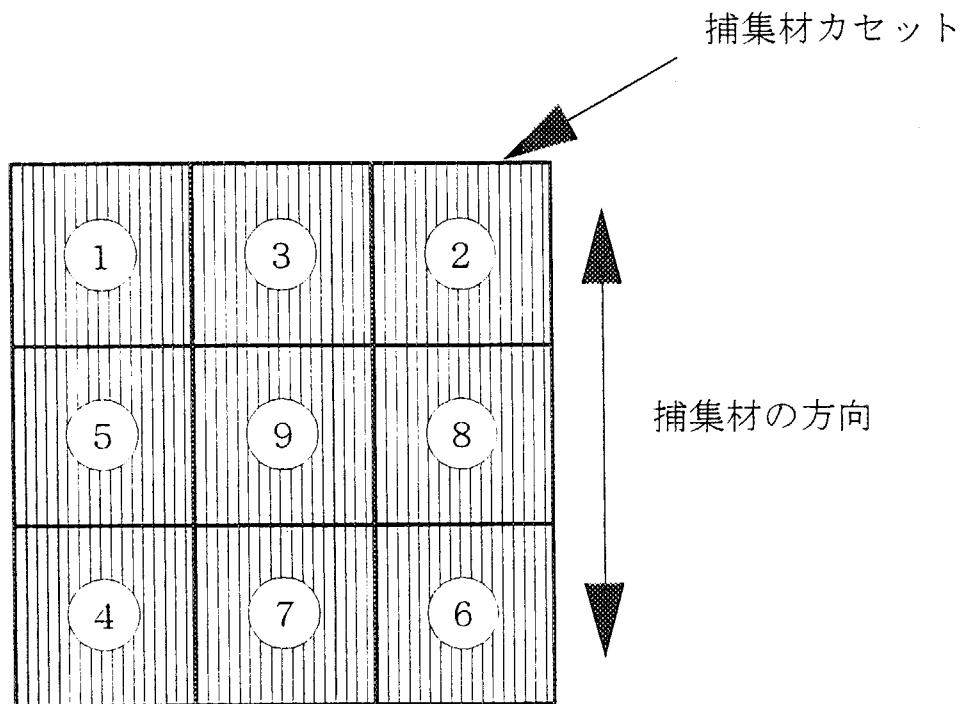


Fig. 5-5 捕集材カセットの充填法

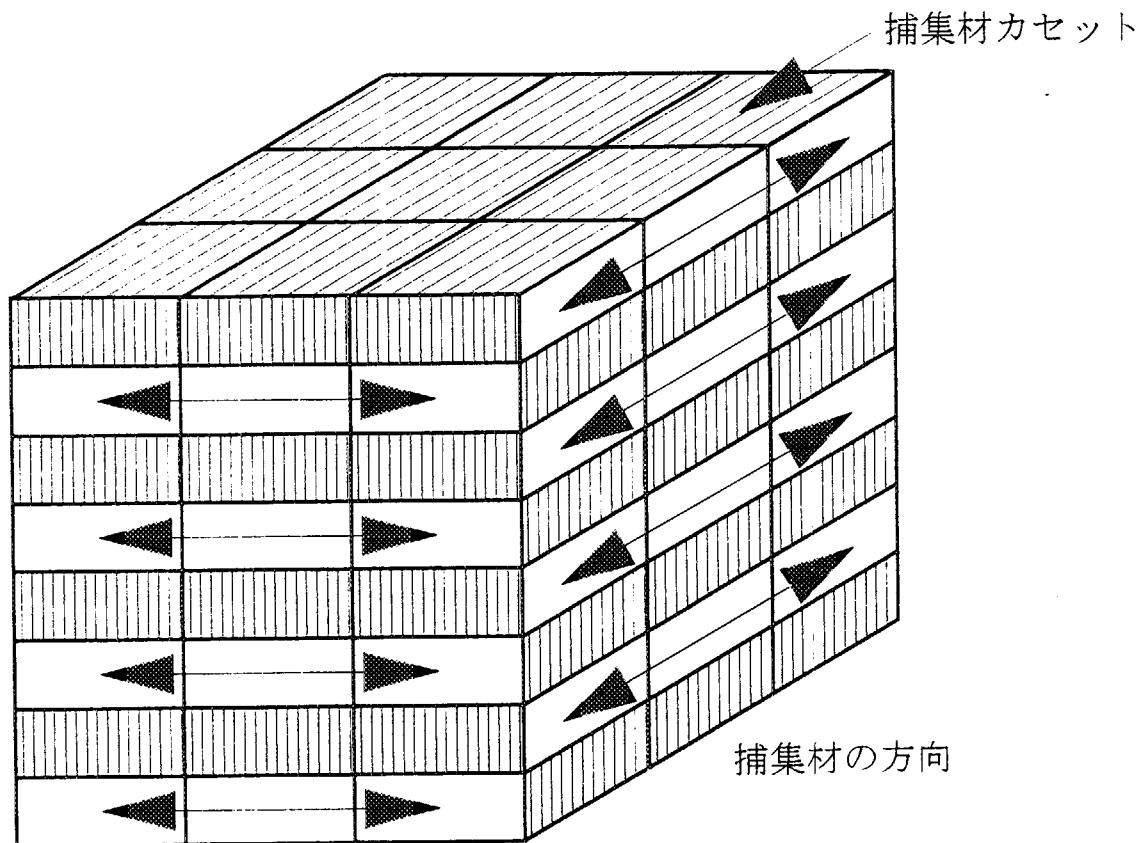


Fig. 5-6 捕集材カセット充填時の積層法

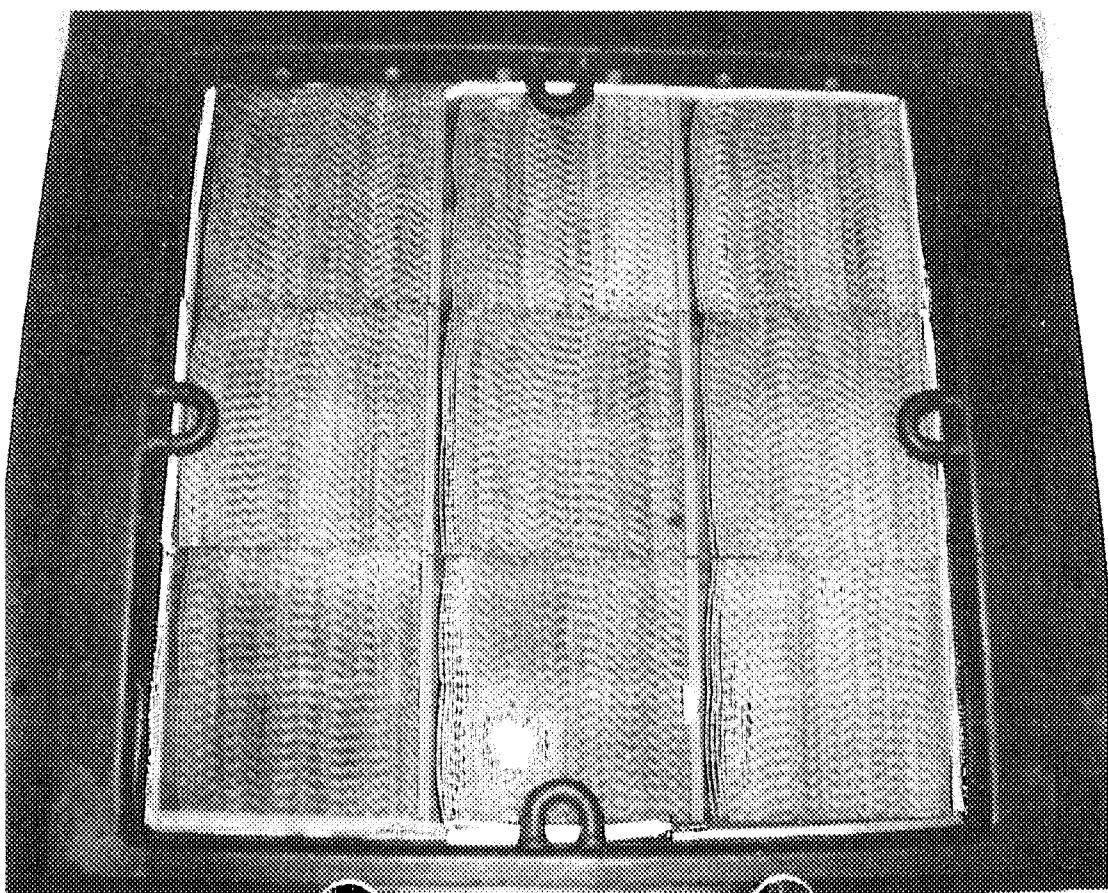


Fig. 5-7 捕集材カセットを充填した溶離ユニット

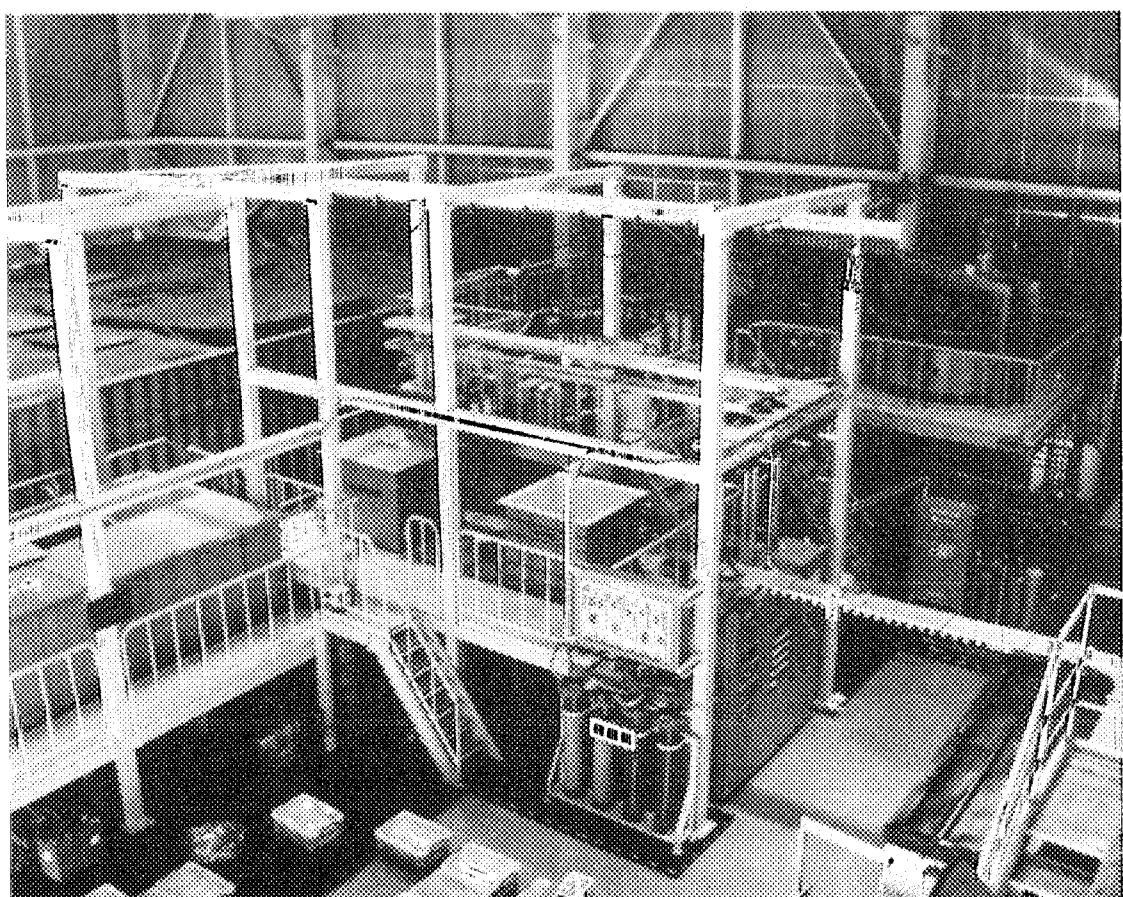


Fig. 5-8 分別・溶離装置

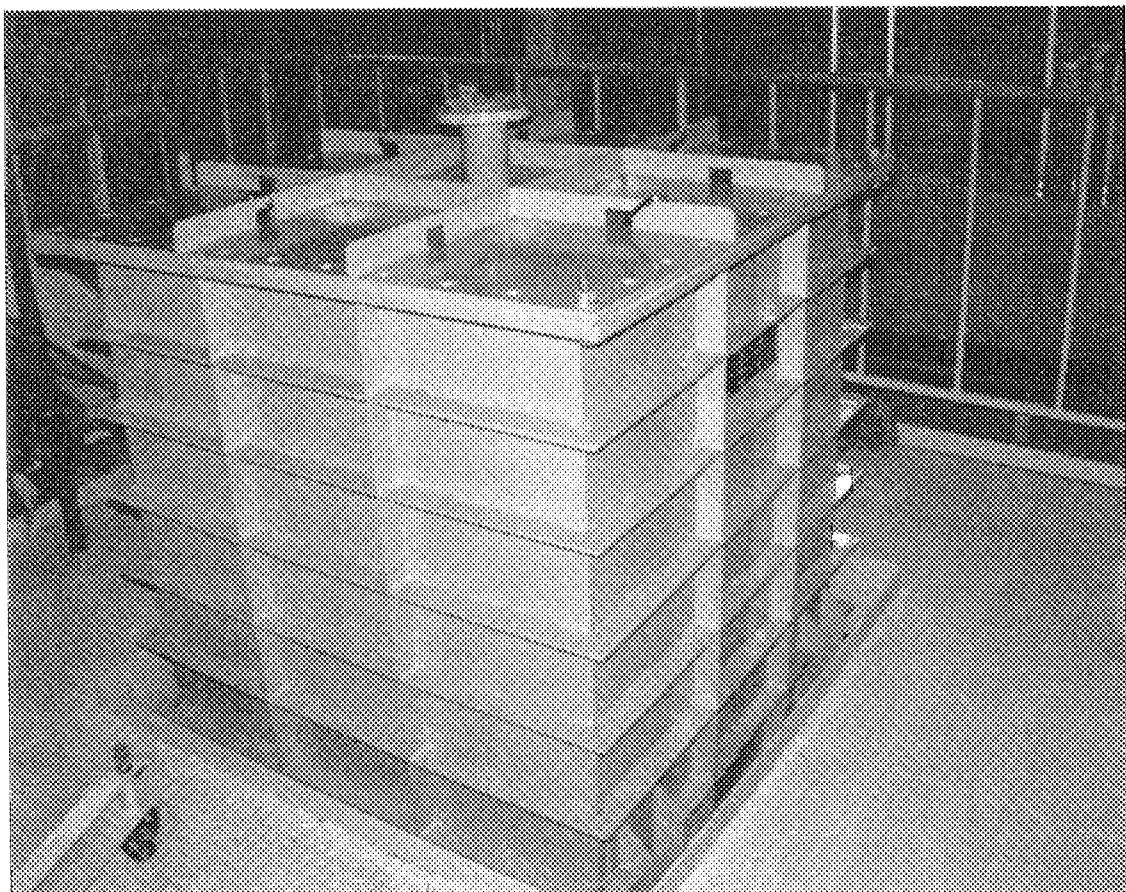


Fig. 5-9 溶離装置



Fig. 5-10 樹脂筒

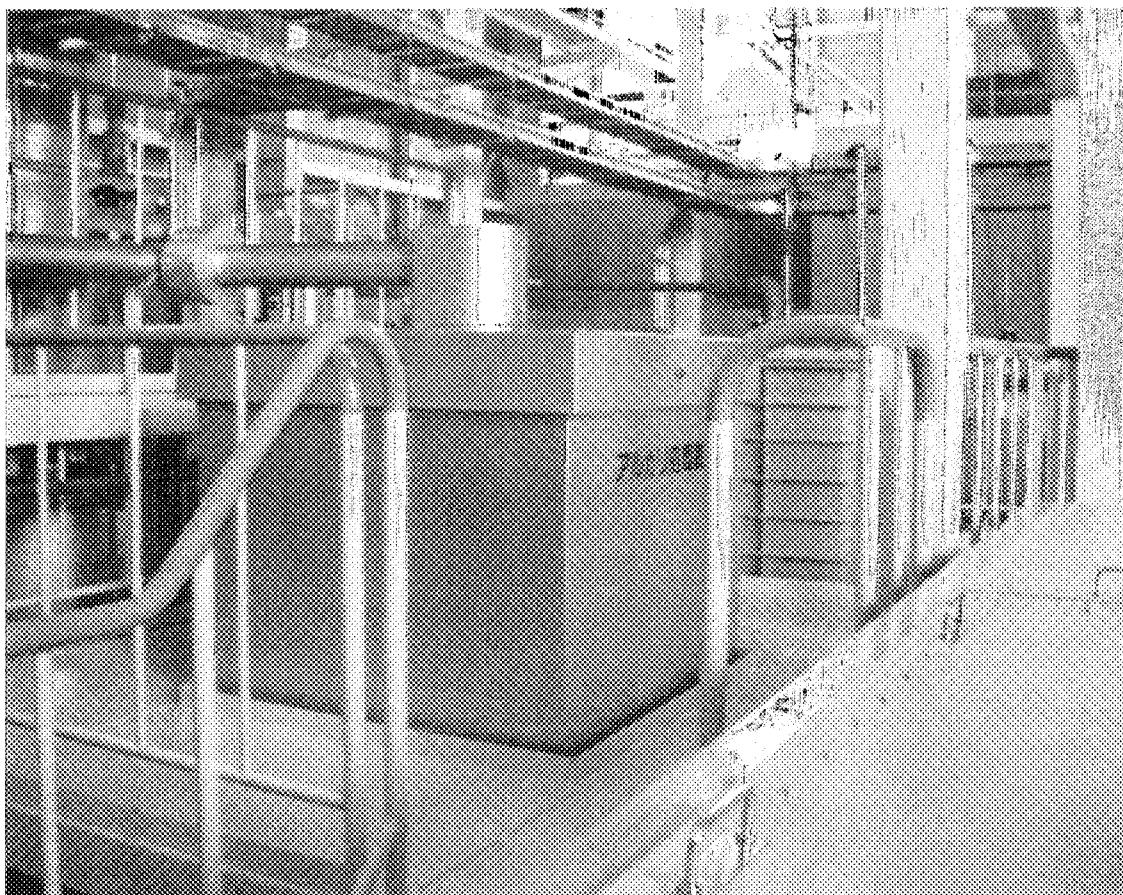


Fig. 5-11 アルカリ処理装置

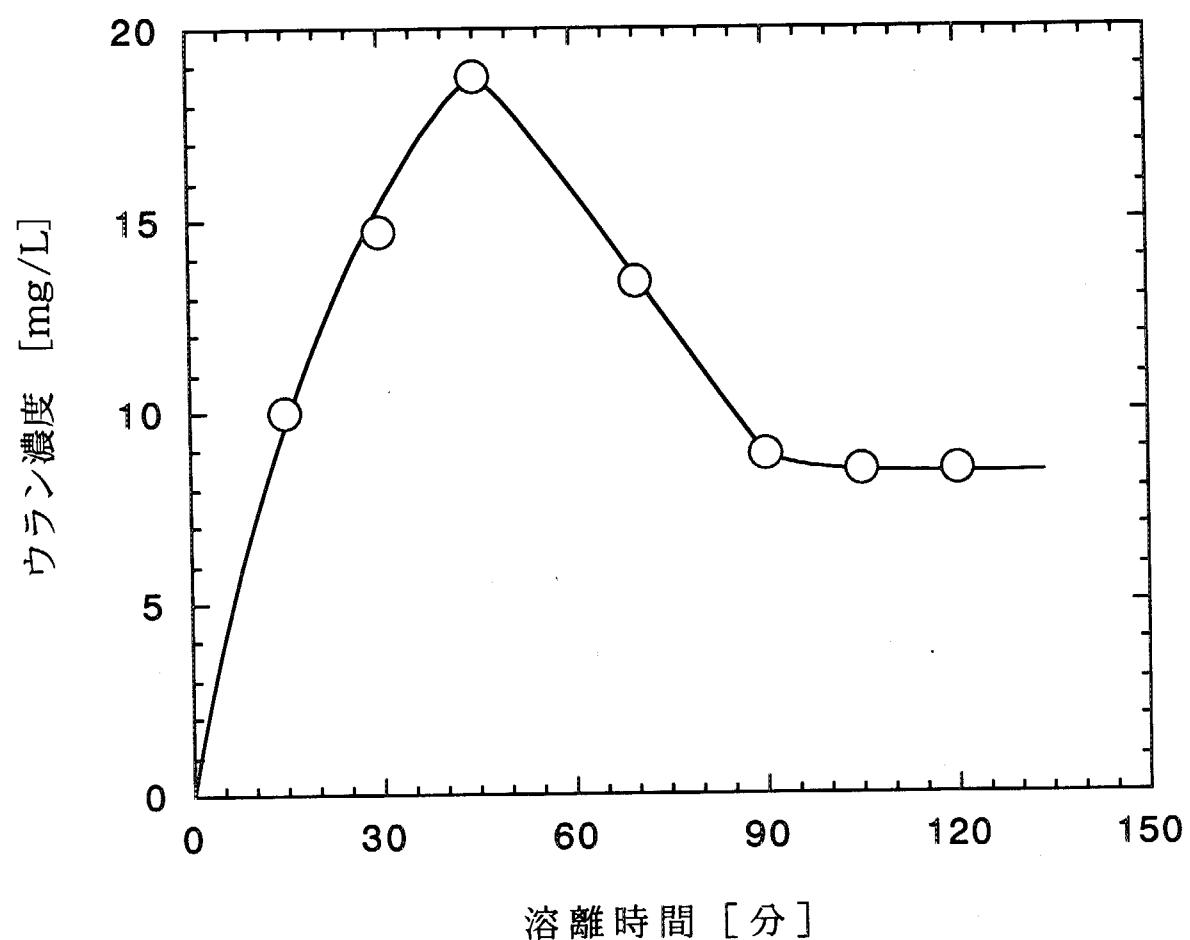


Fig. 5-12 分別・溶離装置を用いたウランの溶離曲線

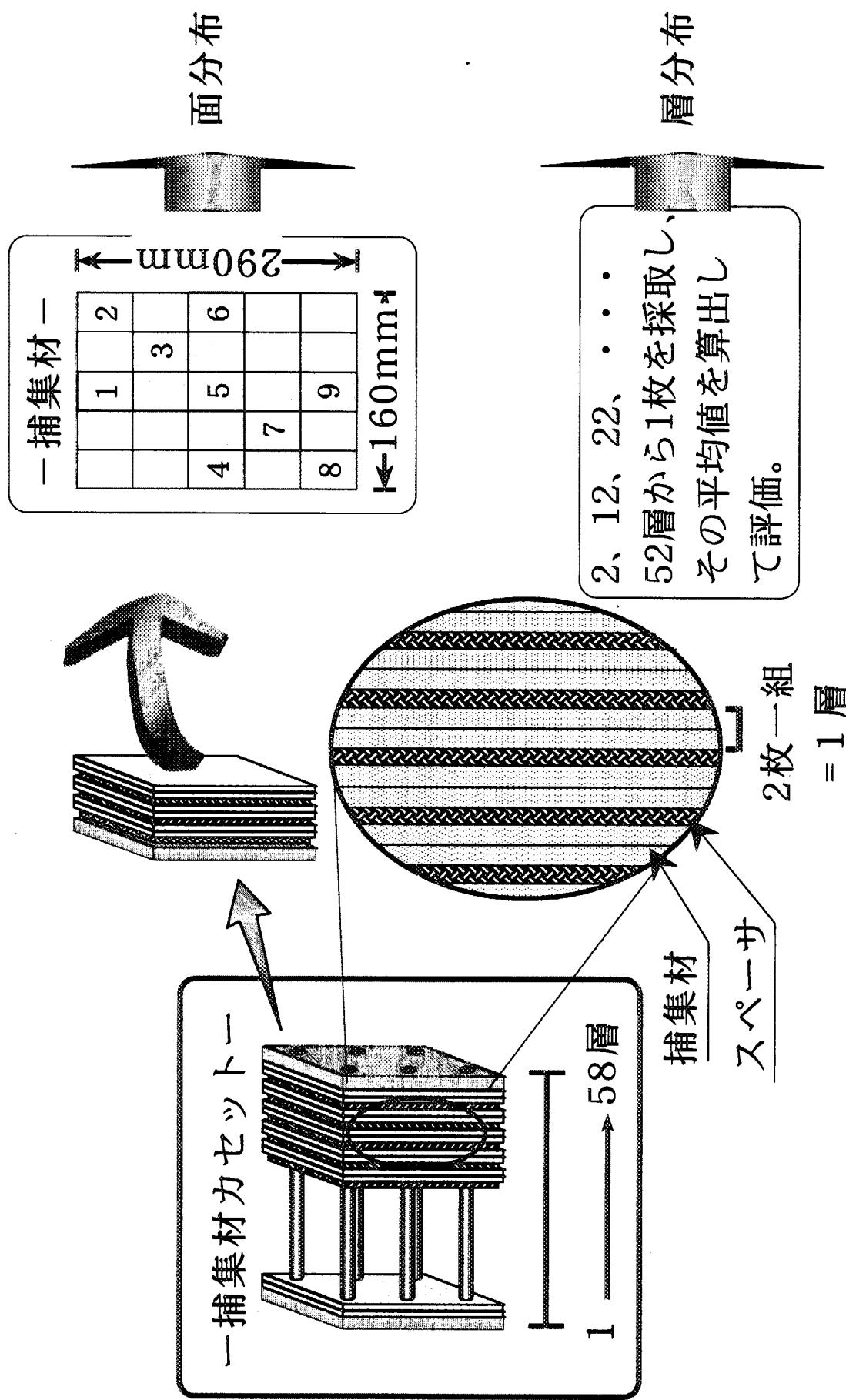


Fig. 6-1 ウラン吸着分布のサンプリング法

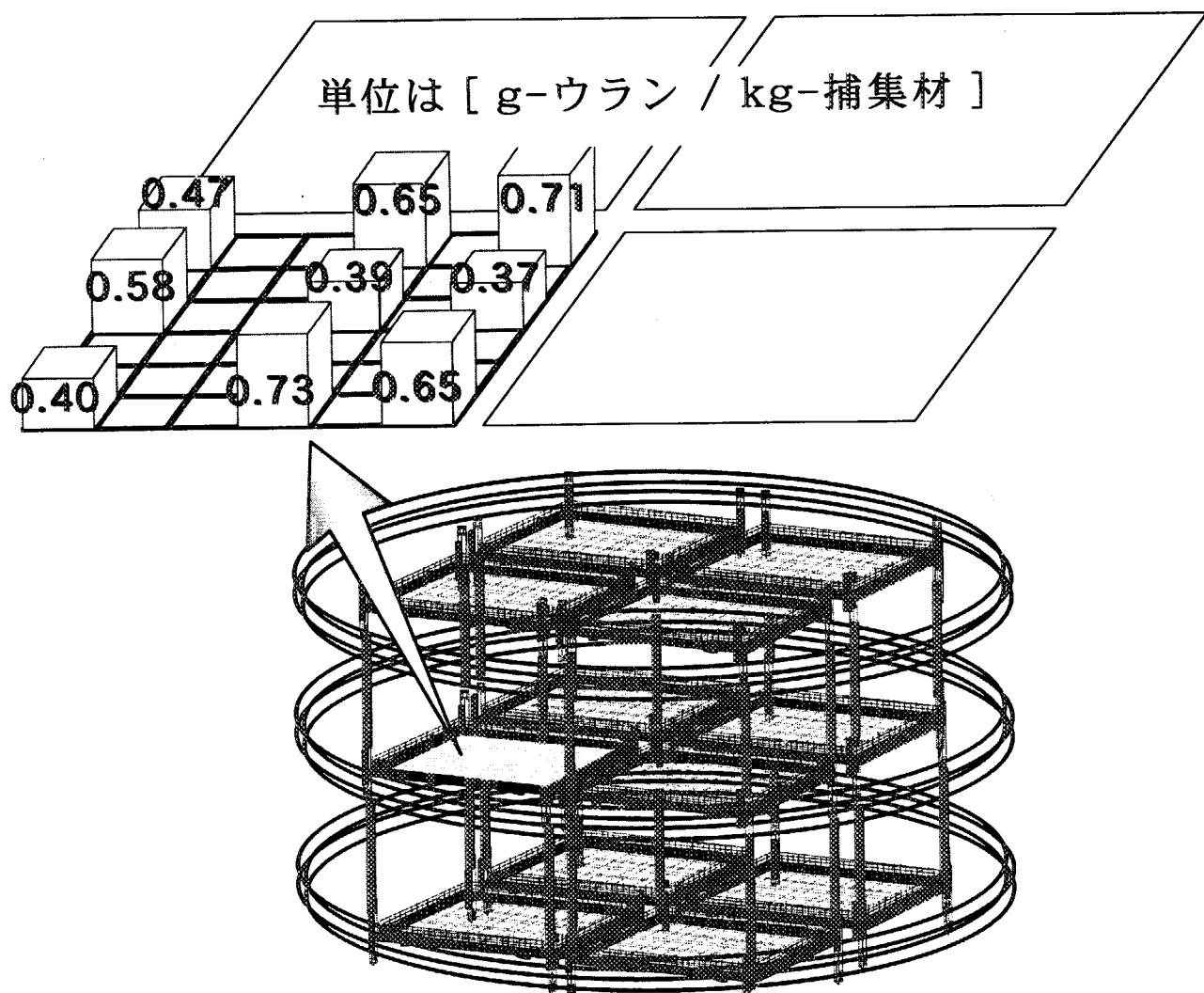


Fig. 6-2 吸着床内のウランの吸着分布

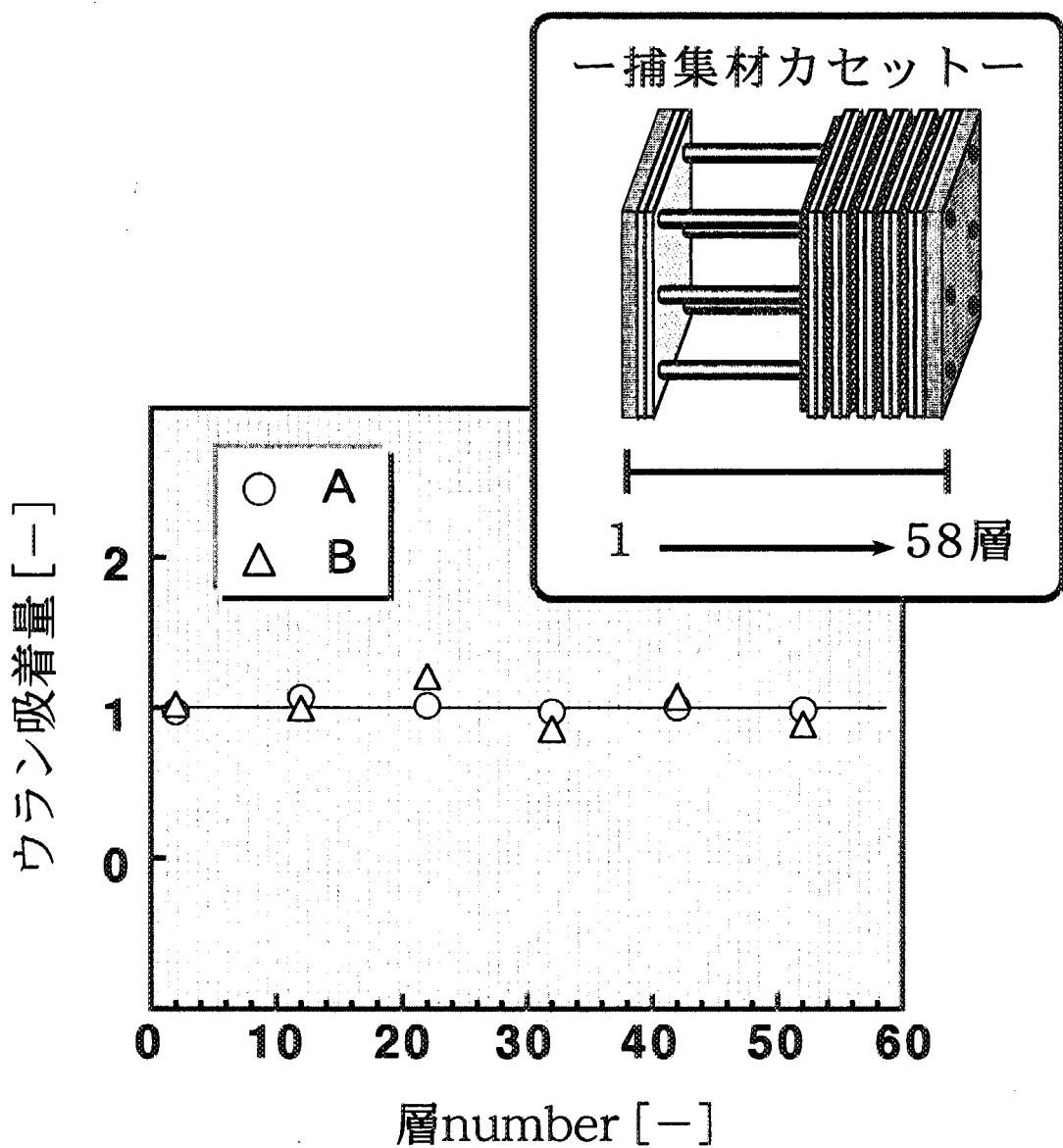


Fig. 6-3 捕集材力セッター内のウランの層方向分布

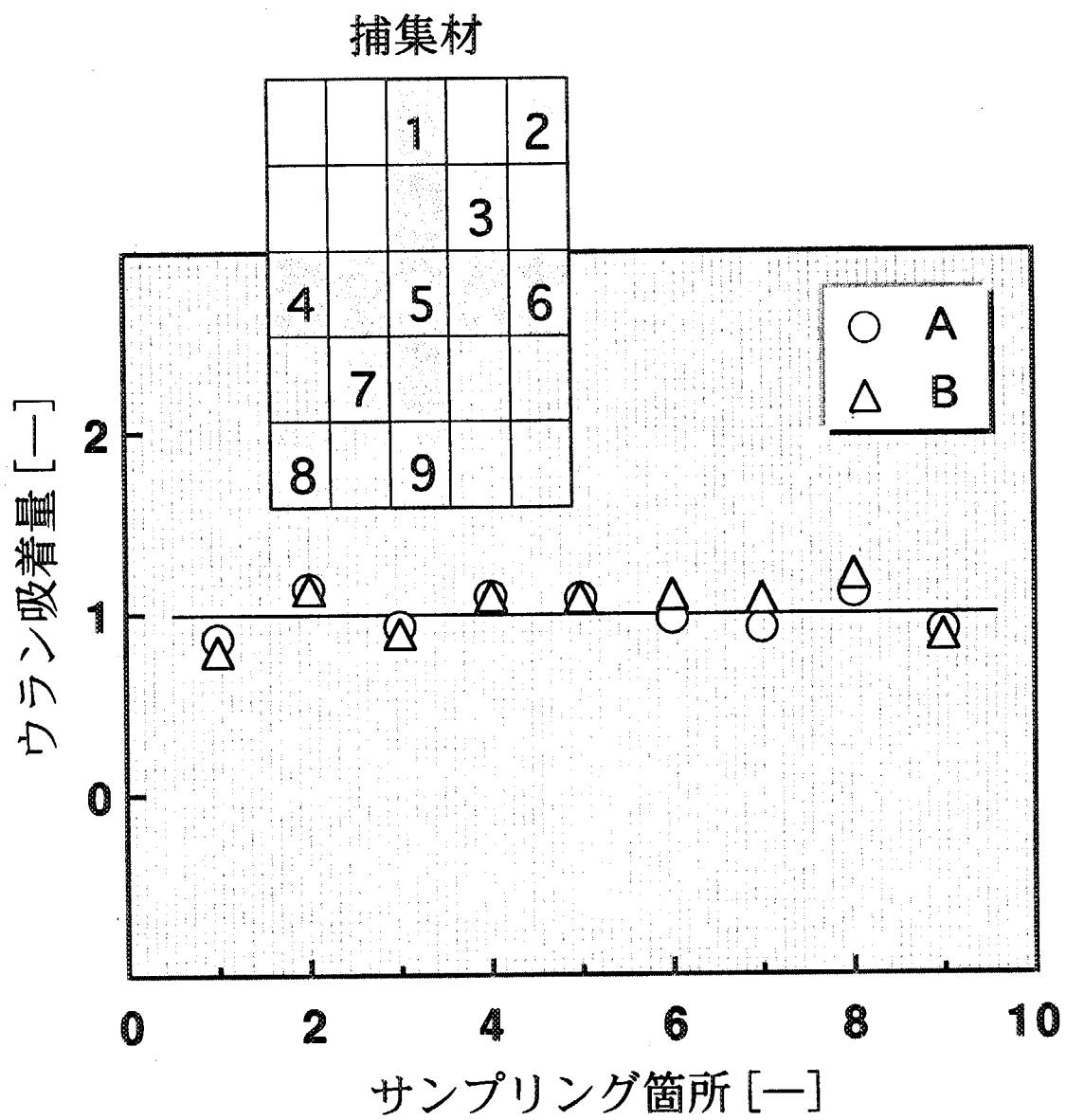


Fig. 6-4 捕集材カセット内のウランの捕集材面方向分布

付 錄

捕集材の製造方法

実海域試験で使用する捕集材の製造方法について記載した。

試験に使用する捕集材は、カセット数で 600 個と膨大であり、 4000m^2 以上の捕集材が必要になる。従来の液相法による合成では、モノマー利用効率が極めて低くかつ反応時間が長いなど経済的に不利な点が多い。この困難を克服するためにモノマーの利用効率が極めて高い含浸法によるグラフト重合を採用した。この方法によって、照射→モノマー含浸→グラフト重合を連続して行うことが可能となり、捕集材合成の期間も短縮できた。アミドキシム化反応およびアルカリ処理は、従来の方法を採用した。

1. 捕集材の合成

1.1 装置の概要

放射線連続グラフト重合に用いた装置の概要を Fig. A-1 に示す。装置は、左から試料搬出槽、電子線照射装置、モノマー含浸槽、反応槽、巻き取り槽の 5 つの構成部に分かれており、試料搬出槽から搬出される高分子不織布を電子線で照射後、モノマー含浸槽でモノマーを含浸させ、反応槽でグラフト重合を行なう。モノマー含浸槽、反応槽、巻き取り槽の容量は、それぞれ $504 \times 10^3 \text{cm}^3$ 、 $751 \times 10^3 \text{cm}^3$ 、 $285 \times 10^3 \text{cm}^3$ である。Fig. A-2 にグラフト重合した不織布に化学反応により、有用金属を吸着する官能基を導入する装置の概略を示す。反応容器の容量は $150 \times 10^3 \text{cm}^3$ である。

<試料搬出槽> (Fig. A-3)

照射装置へ不織布を導入するための搬出槽である。この搬出槽へ不織布をセットした後、シーラント (INPUL II Sealer CF-700、DEALAN Co. Ltd.) を用いて装置内不織布と接続する。照射装置とのつなぎ込みを行った後搬送を行った。

<電子線照射装置> (Fig. A-4)

照射はカーテン型電子線照射装置 (岩崎電気株式会社製 EC300/30/180L) の加速器を用い、線量は 200kGy で行った。

<モノマー含浸槽> (Fig. A-5)

不織布は含浸槽を通してニップルロールにて余分なモノマーを除去する。今回の圧力はローラーの自重のみで除去できる範囲とし、含浸率は 400% であった。1 回に使用したモノマー量は、10kg である。酸素濃度計 (Iijima Electronics Co. PS-205-SL) で酸素濃度の測定を行った。

<反応槽> (Fig. A-6)

背面に大型ファンを取り付け、このファンの回転により、内部温度を 30°C に保つようにした。

ヒーターは反応槽下部と側方に合わせて6本入れて温度調整した。

含浸槽と反応槽の接続部分から巻き取り槽への出口までの距離は、不織布を各ロールに取り回した場合、約14.3mの距離を確保できる。酸素濃度計(Iijima Electronics Co. PS-205-SL)が設置されている。

<巻き取り槽>(Fig.A-7)

反応槽より送られた不織布はこの槽にて巻き取られる。巻き取りにあたり、蛇行修正ロールは、窒素の圧力にて弁を調整、上下運動させて蛇行調整を行った。

1.2 材料

不織布は、纖維径13μmのPP-PE芯鞘不織布OEX-EX02(倉敷纖維加工製)を用いた。目付重量は57g/m²であり、予め幅33cm、長さ110mに調製した。

放射線グラフト重合用のモノマーは、アクリロニトリル(AN)(関東化学製:鹿特級)メタクリル酸(MAA)(関東化学製:鹿1級)、および溶媒はジメチルスルホキシド(DMSO)(関東化学製:鹿1級)であり、市販されているものをそのまま用いた。それぞれのモノマーおよび溶媒の構造式をFig.A-8に示す。反応液のモノマー組成比は、AN/MAA/DMSO=75/15/10(w/w/w)とした。アミドキシム化反応、アルカリ処理に用いた塩化ヒドロキシルアンモニウム(関東化学製:鹿特級)、メタノール(関東化学製:特級)、水酸化カリウム(Sigma製86%)についても市販品をそのまま用いた。

1.3 反応工程

<連続グラフト重合>

巻き取り槽、反応槽に不織布を備え付け、含浸槽中まで導入後、これら二つの槽を20Nmのトルクで各ナットを均等に閉める。試料搬出槽にセットされた反応用不織布とセット済みの不織布をシーラントを用いて連結させ、手早く含浸槽を閉じ、同じく20Nmのトルクで均等に閉めた。

含浸槽-反応槽-巻き取り槽について窒素ガスを用いて酸素を追い出した。酸素濃度は含浸槽と反応槽について酸素濃度計で内部酸素をモニターし、濃度が100ppm以下になった時、巻き取り、送り出しモーターを作動させた。この時点を反応開始とした。搬送速度は1.8m/minであり、含浸槽内の薬液タンクへモノマーを圧送した後に電子線照射装置の出力をあげ(5.1mA、275kV)、照射を開始した。巻き取り槽内で巻き取った後、滞留時間を1時間としてグラフト重合させた。

グラフト率(d.g.)は、以下の式によって求めた。

$$d.g.=100 \times ((W-W_0)/W_0)$$

ここでW₀、Wはそれぞれ、未グラフト不織布の重量、グラフト後の不織布の重量である。

<アミドキシム化反応>

グラフト率80~120%の不織布(Fig.A-9の網掛け部分)を用いて、pH=7に調製した3%ヒドロキシルアミン溶液(溶媒メタノール:水/50:50)を使用してアミドキシム化反応を行った。反応はバ

ンチ・方式で、310mm×80m のロール状グラフト不織布を 2 段重ねでセットし、80°Cで 30 分間反応させた。

<アルカリ処理反応>

親水性を持たせるためのアルカリ処理は、アミドキシム化の際に用いた反応容器をそのまま用い、80°Cに調整した 2.5% 水酸化カリウム (*sigma* 製) 溶液中に 1 時間浸漬して行った。アルカリ処理後、精製水にて洗浄し、捕集材カセットを組み立てた。

1.4 反応結果

含浸率を 320% に調製して反応を行ったところ、70~160% のグラフト率を持つ不織布が得られた。このロールの長さ方向に対するグラフト率の変化を Fig.A-9 に示す。グラフト率は、巻き取り槽内で巻かれた初期のものがもっとも高く、後に巻かれるものにつれて一次的に低下することが分かった。今回、連続反応装置を用いたグラフト重合では、100% 以上のグラフト率を持つ不織布を作成することが可能であることが明らかになった。しかし、長さ方向に関してグラフト率の分布が存在する点については、よりいっそう均一な製品を作成するための改良が今後必要である。Fig.A-10 にグラフト重合反応前 (a) および反応後 (b) の不織布の電子顕微鏡写真を示す。

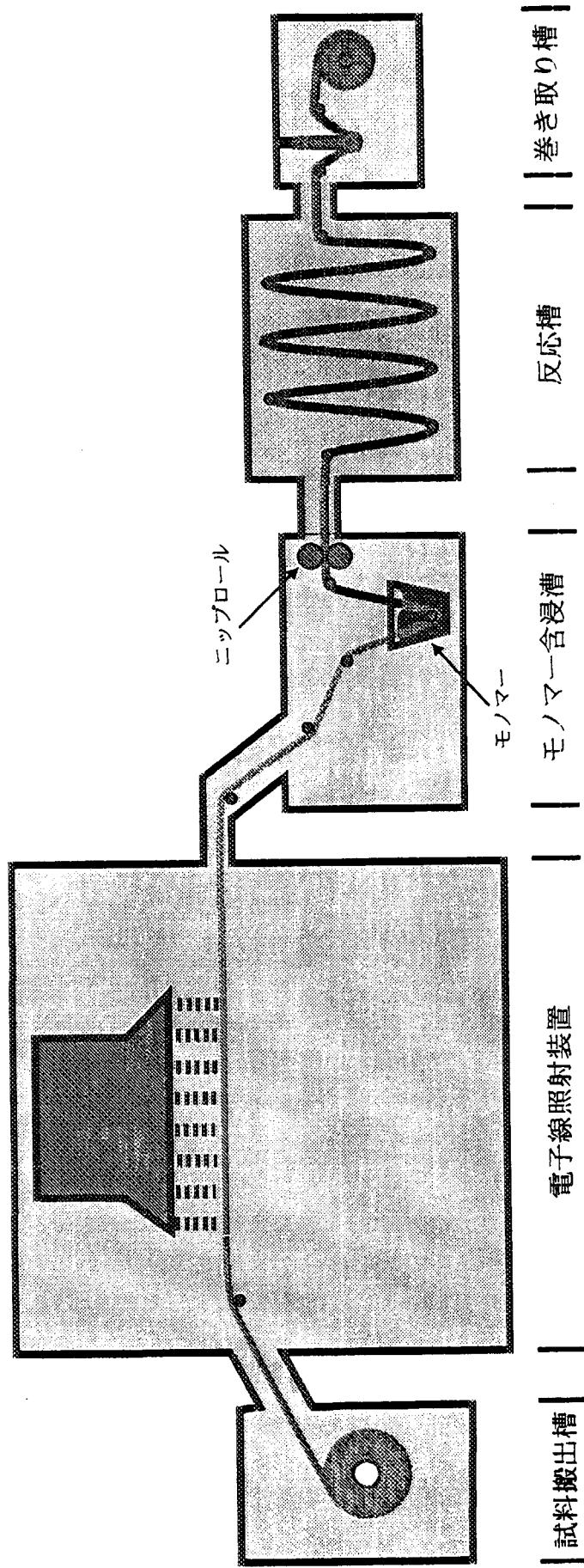


Fig. A-1 連続グラフト重合装置の概要

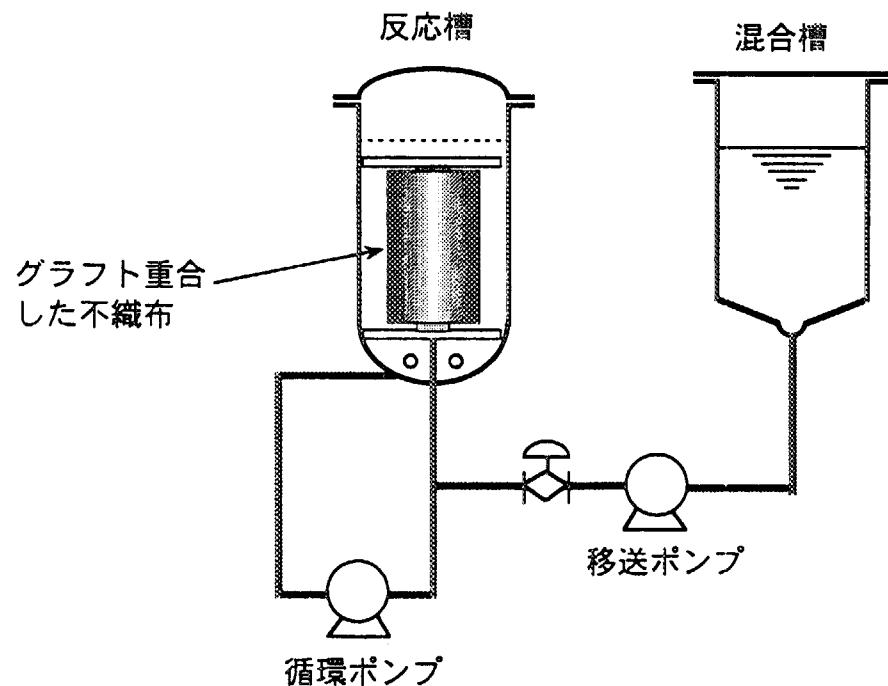


Fig. A-2 官能基導入反応装置

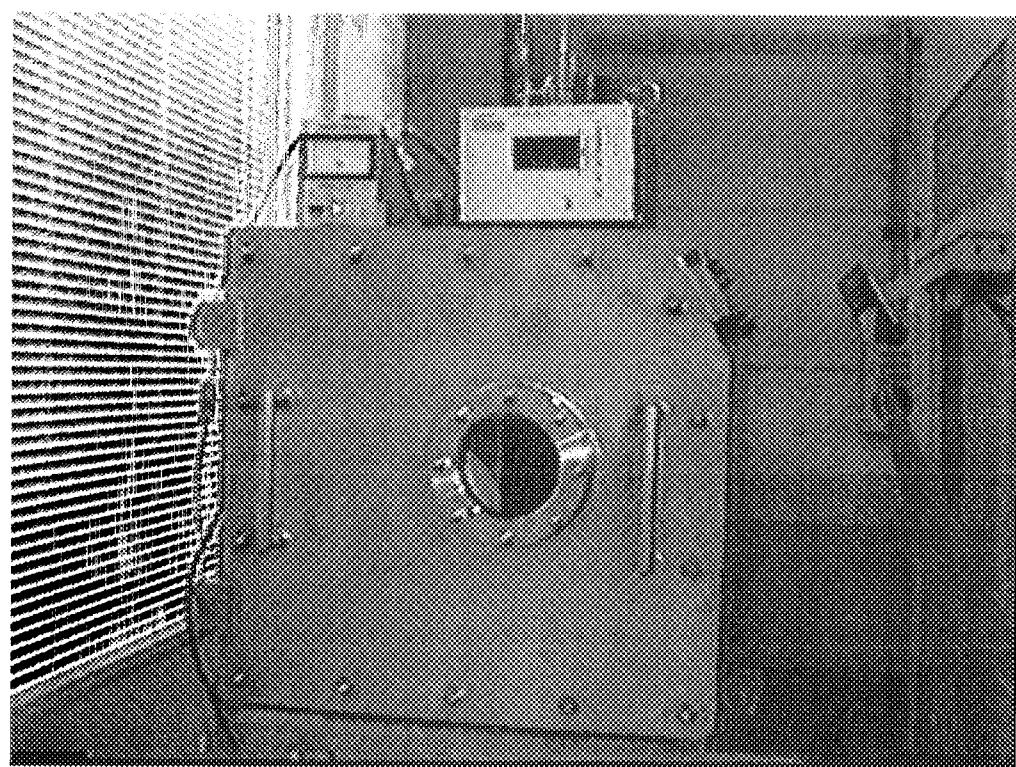


Fig. A-3 試料搬出槽

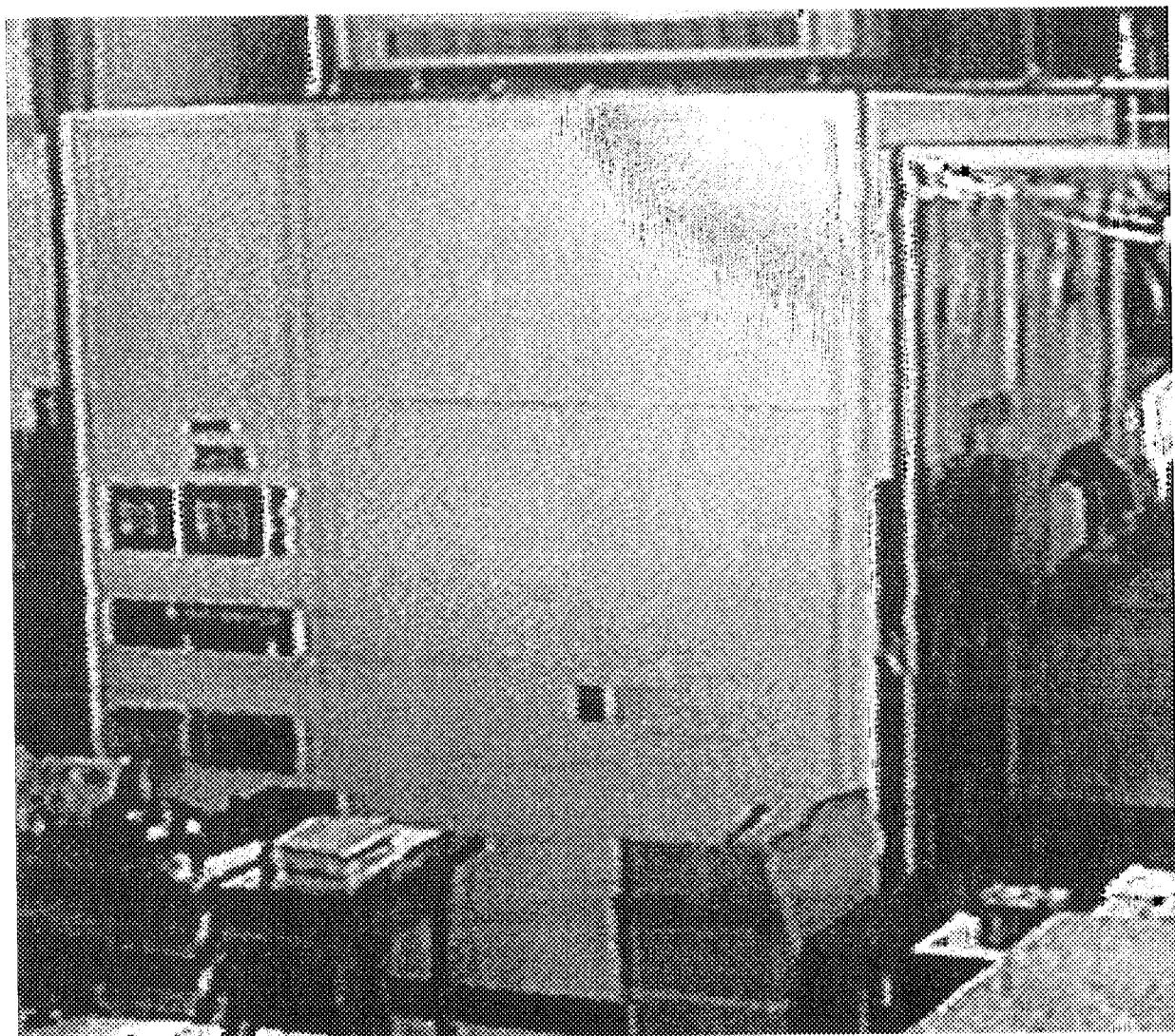


Fig. A-4 連続合成用電子線照射装置

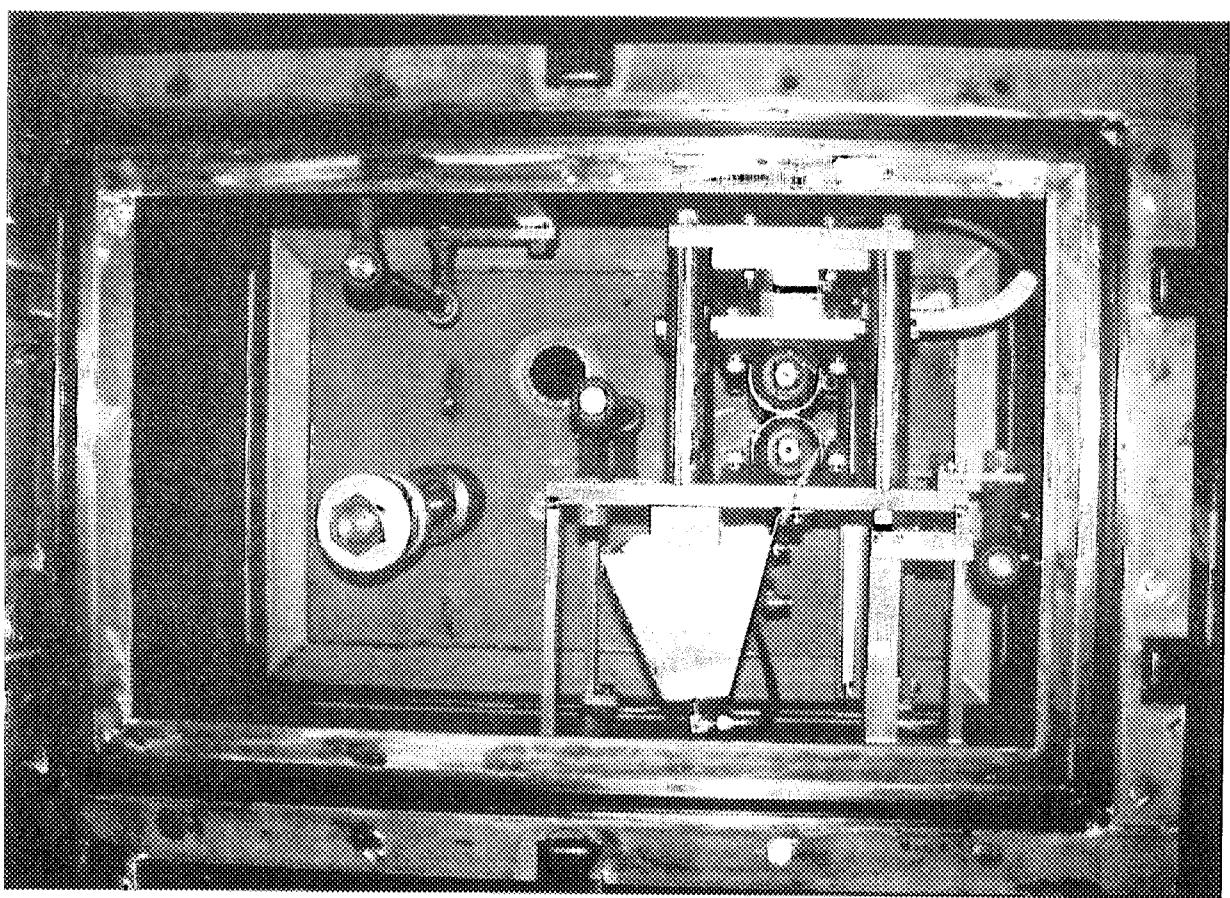


Fig. A-5 モノマー含浸槽

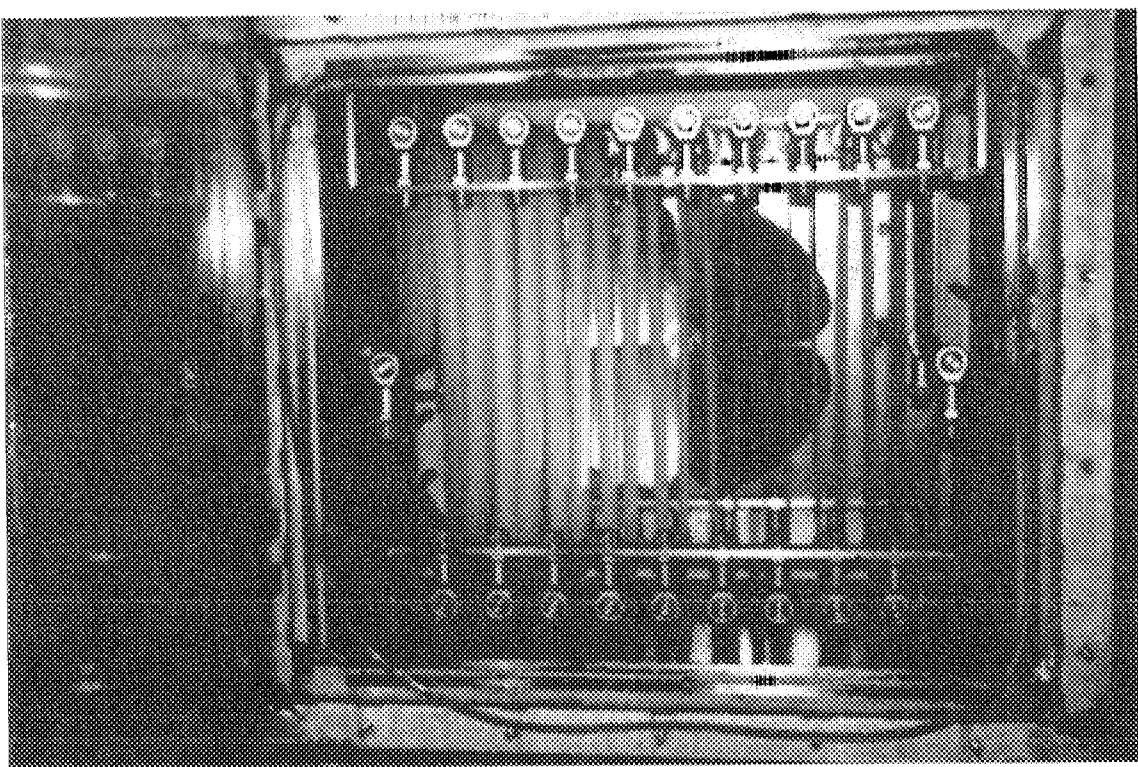


Fig. A-6 反応槽

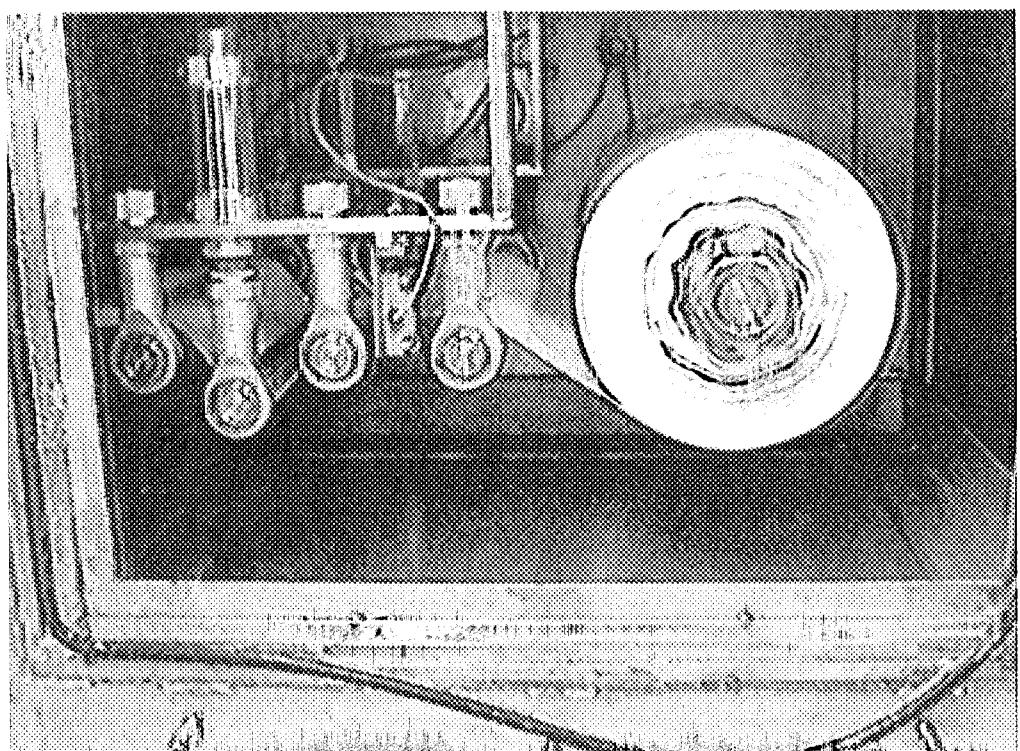
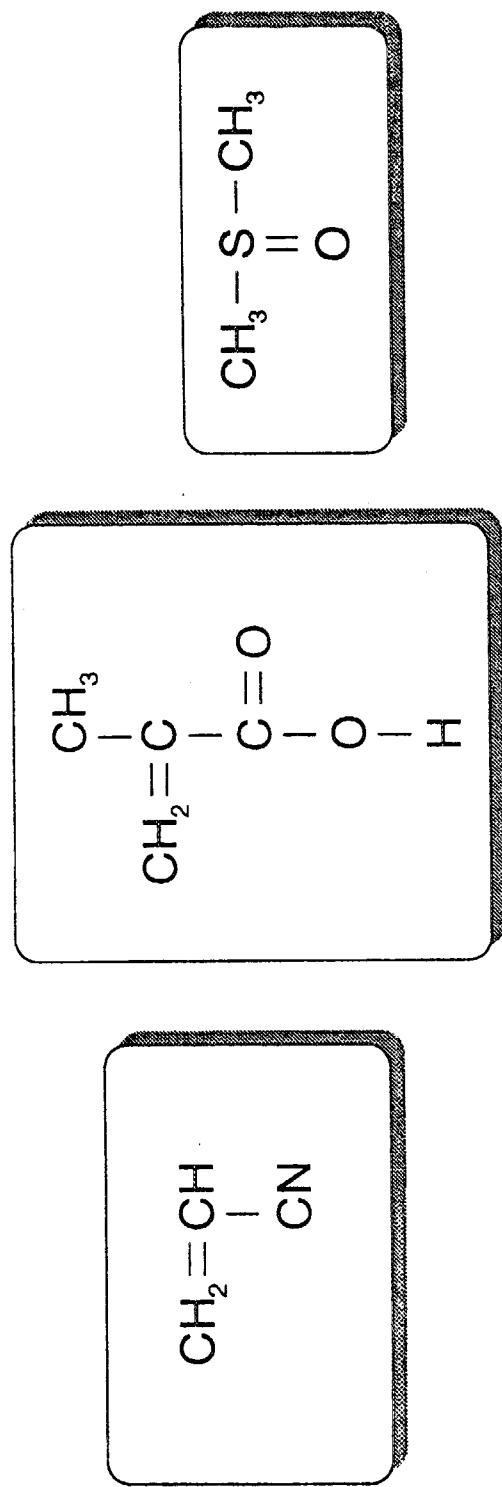


Fig. A-7 巻き取り槽



ジメチルスルホキシド/DMSO

アクリロニトリル/AN メタクリル酸/MAA

Fig. A-8 放射線グラフト重合に用いた薬品

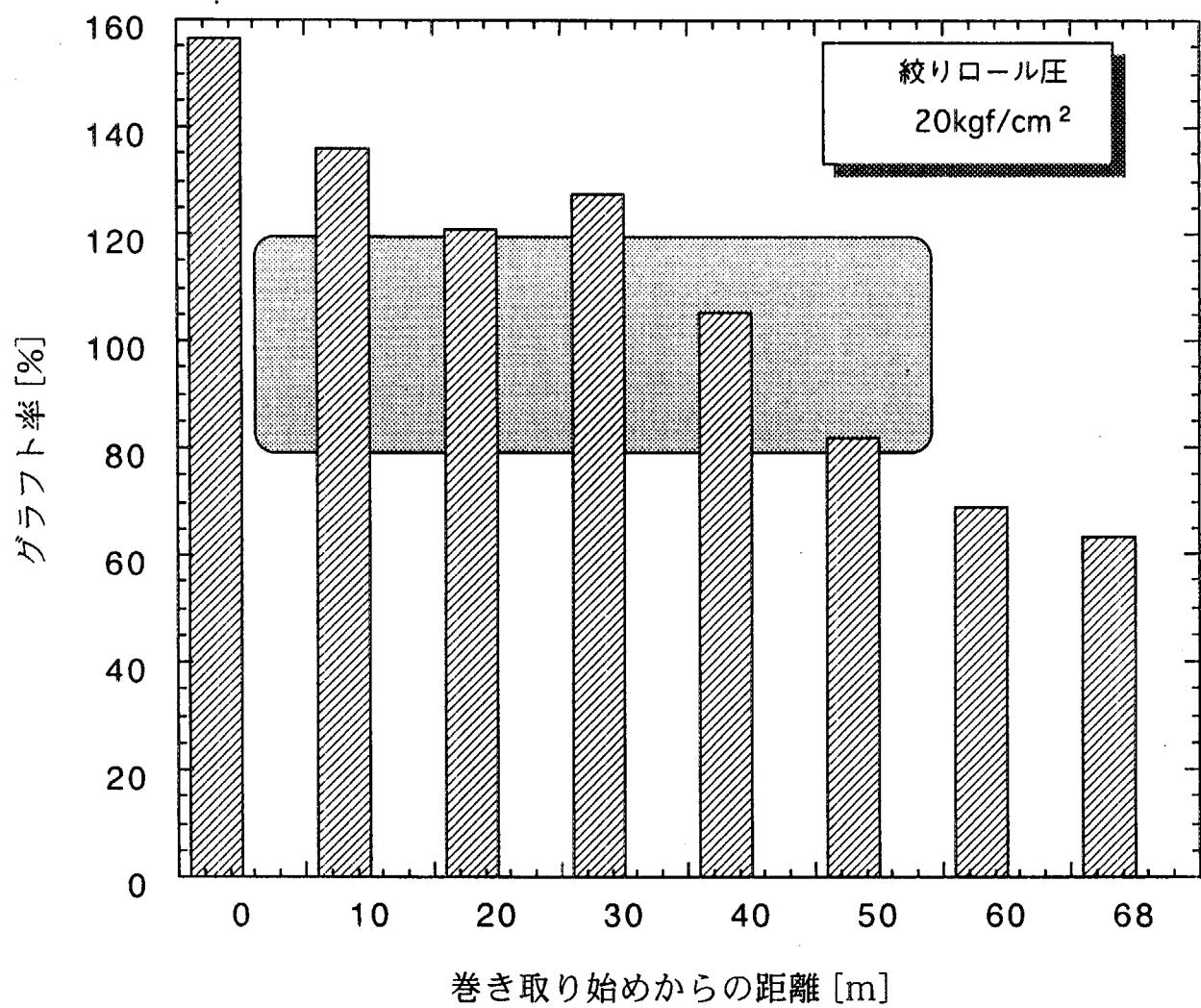
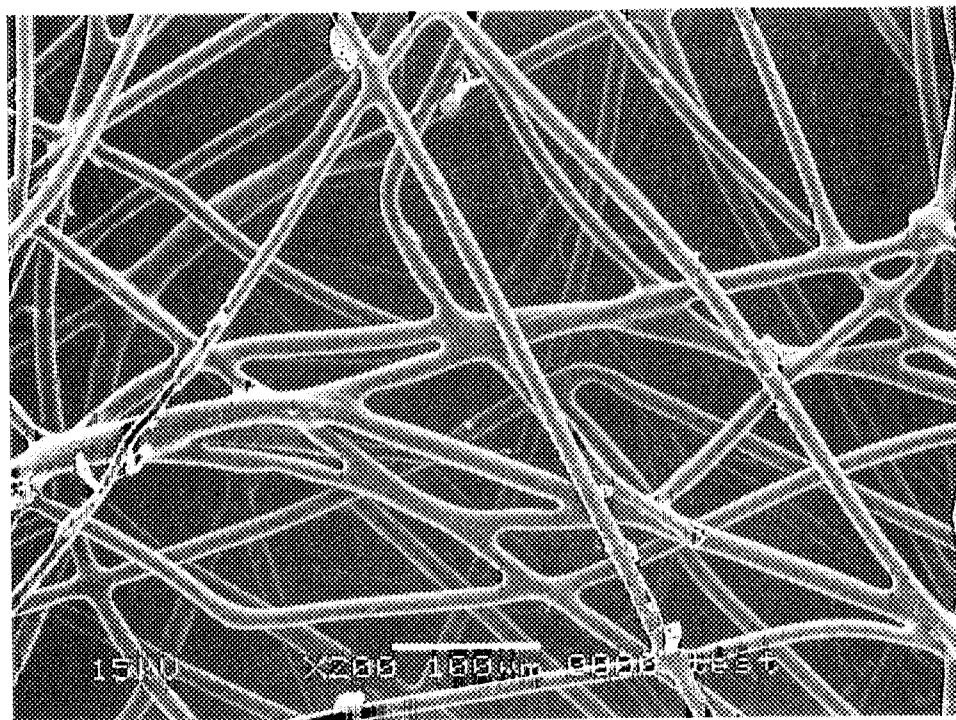
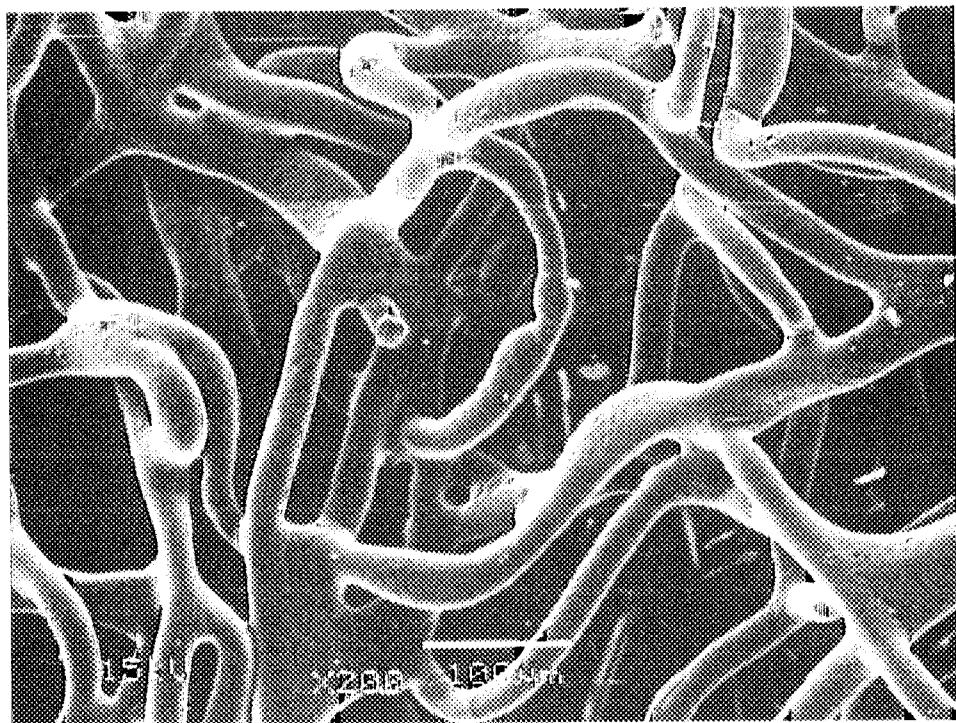


Fig. A-9 長さ方向に対するグラフト率の変化



(a) 反応前



(b) 反応後

Fig. A-10 不織布の電子顕微鏡写真

This is a blank page.

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	$m \cdot kg/s^2$
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー、仕事、熱量	ジユール	J	$N \cdot m$
工率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	$A \cdot s$
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	$V \cdot s$
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	$^\circ C$
光束	ルーメン	lm	$cd \cdot sr$
照度	ルクス	lx	lm/m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名 称	記 号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トントン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^9	ギガ	G
10^6	メガ	M
10^3	キロ	k
10^2	ヘクト	h
10^1	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換 算 表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
1	0.101972	0.224809	
9.80665	1	2.20462	
4.4822	0.453592	1	

粘度 1 Pa·s(N·s/m²) = 10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s = 10⁴St(ストークス)(cm²/s)

圧	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
力	1	10.1972	9.86923	7.50062×10^3	145.038
0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233	
0.101325	1.03323	1	760	14.6959	
1.33322×10^{-4}	1.35951×10^{-3}	1.31579×10^{-3}	1	1.93368×10^{-2}	
6.89476×10^{-3}	7.03070×10^{-2}	6.80460×10^{-2}	51.7149	1	

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J (計量法)	
	1	0.101972	2.77778×10^{-7}	0.238889	9.47813×10^{-4}	0.737562	6.24150×10^{18}	= 4.184 J (熱化学)	
9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487×10^{-3}	7.23301	6.12082×10^{19}	$= 4.1855 J (15 ^\circ C)$		
3.6×10^6	3.67098×10^5	1	8.59999×10^5	3412.13	2.65522×10^6	2.24694×10^{25}	$= 4.1868 J (国際蒸気表)$		
4.18605	0.426858	1.16279×10^{-6}	1	3.96759×10^{-3}	3.08747	2.61272×10^{19}	仕事率 1 PS (仏馬力)		
1055.06	107.586	2.93072×10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515×10^{21}	$= 75 kgf \cdot m/s$		
1.35582	0.138255	3.76616×10^{-7}	0.323890	1.28506×10^{-3}	1	8.46233×10^{18}	$= 735.499 W$		
1.60218×10^{-19}	1.63377×10^{-20}	4.45050×10^{-26}	3.82743×10^{-20}	1.51857×10^{-22}	1.18171×10^{-19}	1			

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270×10^{-11}
3.7×10^{10}	1	

吸収線量	Gy	rad
	1	100
0.01	1	

照 射 線 量	C/kg	R
	1	3876
2.58×10^{-4}	1	

線 量 当 量	Sv	rem
	1	100
0.01	1	

(86年12月26日現在)

海水中有用金屬捕集材実海域特性試験

R100

古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています。