

JNC TJ6181 91-043  
~~PNC PJ6181 91-043~~

~~配付限定~~

本資料は 1991年 9月18日付けで登録区分  
変更する。

人形 工学センター  
環境 技術開発部 管理課

## 高性能新吸着剤の研究開発

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1991年 7月

三井東圧化学株式会社

## 高性能新吸着剤の研究開発

佐藤一雄\*、桜井健一\*

## 要旨

海水中からのウラン吸着剤の研究を前年度に引続き実施した。1) アミドキシム型吸着剤の研究においては、合成条件と樹脂の物性、そしてウラン吸着量の関係を明確にし体系づけた。更にかかる知見から得られた樹脂を基にSVの影響、吸脱着試験、ラージ・スケールの海水ウラン吸着試験等を行い、実用化のためのデータを取得した。これらの試験結果から、これらの樹脂は海水からのウラン採取に工業的に使用出来る十分な物理的強度を有し、海水通水試験では40日で吸着量540mg/l-Rと非常に高位のウラン吸着量を有する事を確認した。更に海水中での使用に適した高比重品の研究にも着手した。

2) ビートを利用した新しい吸着剤の開発においては、ビートを繊維質系、フミン質系に分別、リン酸エステル化反応を行いウラン吸着性能の向上を図した。

又3) フィチン酸を用いた新しい吸着剤の開発においては、ベースポリマー2種とフィチン酸との反応条件の検討を行い、フィチン水溶液においても固定化しうる見通しが得られた。

---

本報告書は、三井東圧化学株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：020D0161

事業団担当者：人形峠事業所 環境資源開発課 土屋英典

\*： 三井東圧化学株式会社北海道工業所技術室

JNC TJ6181 91-043  
~~PNC PJ6181 91-043~~

~~配付限定~~

## 高性能新吸着剤の研究開発

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1991年7月

三井東圧化学株式会社

## 目次

1. 緒言	1
2. 研究開発結果	2
2. 1 新規アミドキシム型樹脂の改良	2
2. 1. 1 合成及び樹脂特性	2
2 海水からのウラン吸着性能	4
3 希釈溶剤含量と樹脂性状	5
4 反応時間の影響	7
5 膨潤樹脂の細孔構造解析	8
6 反応条件と特性	9
7 SVの影響	10
8 樹脂吸着、脱着試験	11
9 ラージ・スケール吸着試験	12
10 高比重品の検討	14
2. 2 ビートを利用した新しい吸着剤の開発	16
2. 2. 1 ビートの選別	16
2 リン酸エステル化反応	16
3 ウラン吸着試験	18
2. 3 フイチン酸を用いた新しい吸着剤の開発	20
2. 3. 1 RCSとの反応条件の検討	20
2 RGとの反応条件の検討	20
3 ウラン吸着試験	21
3. 動力炉・核燃料開発事業団への送付試料	22
4. あとがき	23

資料 1 CA SEARCH 1967-1991 文献調査

資料 2 文献 江川、本里 工化 68 397(1965)

## 1. 緒言

ウランは核燃料サイクルにおけるその役割から非常に重要な元素である。

ここ20年間、ウラン回収に関わる研究がさかんに行われているが、海水中からのウランの回収はそのウラン濃度の低さにも関わらず、特に注目されている。

アミドキシム基を含むキレート樹脂は海水からのウランの回収に広く応用されることがわかっている。当社はアミドキシム型吸着剤の第一人者である熊本大学、江川教授の指導のもとアミドキシム型樹脂の改良改善を実施すると共に、北海道に大量に存在するビートを利用した吸着剤の開発並びに米糠等から得られるフィチン酸を用いた吸着剤の開発をとりすすめた。

アミドキシム型樹脂については、希釈溶剤の存在下、ジビニルベンゼン5 MOL%を含むポリ(アクリロニトリル-ジビニルベンゼン) ビーズにアミドキシム基を導入した低橋かけ度多孔性キレート樹脂(RNH-5)に関し、一昨年度はトルエン希釈溶剤の効果、昨年度はクロロホルム、ジクロロエタンの効果を確認したが、今年度はアミドキシム型樹脂の合成製造条件 即ち希釈剤、ヒドロキシアミンとの反応時間、アルカリ侵漬効果等と樹脂特性、比表面積、細孔径等との相関、ウラン吸着量との関係を明確にし、体系づける事を試みた。 又かかる処方にて得られた樹脂により、SV との関係、サイクル吸着脱着試験、ラージ・スケール海水試験を行い実用性に関わるデータを取得した。更に塩化ビニリデン導入による高比重品の検討にも着手し、その性能を確認した。

ビートを利用した新しい吸着剤の開発においては、昨年度のビートを選別した、フミン質系、繊維質系単品から、今年度はそれぞれについてリン酸エステル化反応を行い吸着性能の高位化を画した。

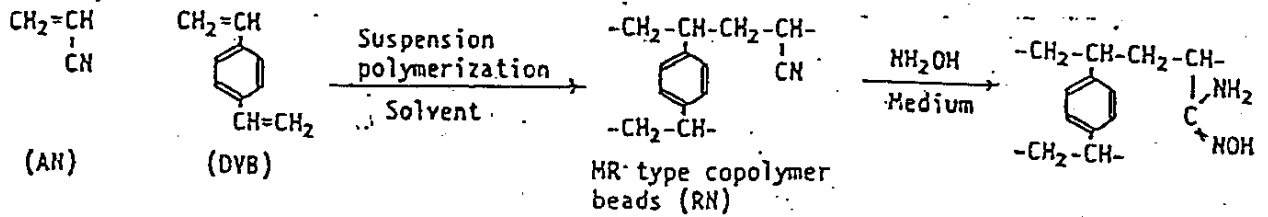
又フィチン酸を用いた新しい吸着剤の開発においては、クロロメチル化スチレン-ジビニルベンゼン球状共重合体及びメタクリル酸グリシジル-ジビニルベンゼン球状共重合体とフィチン酸との反応条件の検討を行うと共にその性能を確認した。

## 2. 研究開発結果

### 2. 1. 新規アミドキシム型樹脂の改良

#### 2. 1. 1 合成及び樹脂特性

アクリロニトリルとジビニルベンゼンの懸濁重合を希釈剤としての種々の有機溶剤の存在下実施し、橋かけ度 5 MOL % のマクロポーラス型球状共重合ビーズを合成した (RN-5)。アミドキシム基の導入はメタノール中 3% ヒドロキシルアミンと上記ビーズの反応により得た (RNH-5)。RNH の合成経路を以下に示す。



Preparation of chelating resins containing amidoxime groups.

希釈溶剤としてジクロロエタン、クロロホルム、ジクロロベンゼンを使用する事により、トルエン、メチルイソブチルケトンを使った時に得られるものとは異なる真に多孔性構造のものが得られた。

FIG-1 に希釈剤による細孔分布曲線をしめす。

TABLE-1 に示す如く、これら多孔性樹脂はトルエン、メチルイソブチルケトン希釈剤として使用した場合の比較的小さい比表面積と大きい平均細孔径を有する樹脂とは異なり、大きな比表面積 ( $31\text{m}^2\text{g}^{-1}$  以上) と小さな平均細孔径 (220 Å 前後) を持つことで特徴づけられる。

アニオン及びカチオン交換容量には、希釈剤による顕著な差は見られないが、多孔性樹脂はより高いウラニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) 吸着能をしめした。

Fig.1. Pore size distribution curves of RNH-5 as a function of porogenic agent.

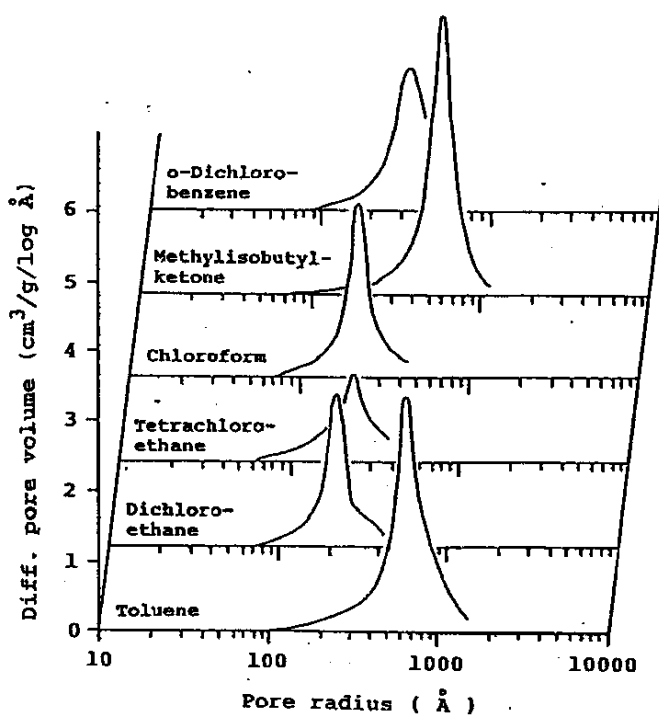


TABLE I  
The Characteristics of RNH-5<sup>a</sup>

Porogen <sup>b</sup>	S.P. <sup>c</sup> (cal/cc) <sup>1/2</sup>	SSA <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> /g)		Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average Pore Radius ( Å )	C <sub>a</sub> <sup>e</sup> (meq/g)	C <sub>c</sub> <sup>f</sup> (meq/g)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> adsorbed (mmol/g)
		RN	RNE					
Toluene	8.9	42.6	22.5	0.800	689	3.15	1.00	0.77
Dichloroethane	9.8	51.8	28.2	0.363	220	3.23	1.02	0.91
Tetrachloroethane	9.8	60.8	31.3	0.289	222	3.45	1.16	0.96
Chloroform	9.4	61.4	28.8	0.366	221	3.45	1.13	0.94
Methylisobutylketone	8.4	36.6	22.4	0.789	593	3.37	1.16	0.81
o-Dichlorobenzene	10.0	42.0	26.9	0.531	338	3.31	1.02	0.94

<sup>a</sup> Functionalization: NH<sub>2</sub>OH/CN=0.6(mol ratio), 80°C, 2h <sup>b</sup> 100% (vol%)

<sup>c</sup> Solubility parameters, S.P(Polyacrylonitrile):12.75

<sup>d</sup> Specific surface area <sup>e</sup> Anion-exchange capacity <sup>f</sup> Cation-exchange capacity

2. 1. 2 海水からのウラン吸着能

TABLE-IIは上記希釈剤とウラン吸着能についてのカラム試験の結果であるが、希釈剤としてジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロホルムの使用により、トルエンを使用した場合の実に2.5倍の性能を示した。更にアルカリ処理により吸着量は無処理の1.4倍の値を示した。樹脂容積当りのウラン吸着量はアルカリ処理により樹脂が膨潤し、容積が著しく増大するために逆にアルカリ処理前が大きな値を示している。

TABLE II  
Effect of Porogen on the Recovery of Uranium from Seawater

Porogen	Non Treatment				Alkaline Treatment <sup>e</sup>				
	V(H <sub>2</sub> O) <sup>a</sup>	V(NaCl) <sup>b</sup>	U uptake <sup>c</sup>		V(NaOH) <sup>d</sup>	V(H <sub>2</sub> O) <sup>a</sup>	V(NaCl) <sup>b</sup>	U uptake <sup>c</sup>	
	(ml/g)	(ml/g)	( $\mu$ g/g-R)	( $\mu$ g/ml-R)	(ml/g)	(ml/g)	(ml/g)	( $\mu$ g/g-R)	( $\mu$ g/ml-R)
Toluene	3.2	3.2	20.1	6.3	5.4	5.1	4.8	69.2	14.4
Dichloroethane	2.5	2.5	55.4	22.3	4.8	4.7	4.4	75.0	17.0
Tetrachloroethane	2.8	2.7	56.2	20.8	4.9	4.6	4.3	76.8	17.9
Chloroform	2.6	2.6	57.4	22.1	4.9	4.6	4.4	76.7	17.4

<sup>a</sup> Volume in H<sub>2</sub>O <sup>b</sup> Volume in 3% NaCl <sup>c</sup> Resin 0.5 g, seawater 20 l, flow rate 900 ml/h, 30°C.

<sup>d</sup> Volume in 1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH <sup>e</sup> 1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH, 30°C, 72h.



### 2. 1. 3 希釈剤含量による樹脂性状

希釈剤としてのテトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルムの比率を60~120 VOL%まで変えることにより、比表面積、細孔容積、平均細孔径に大きな影響があることが確認された。希釈剤VOL%の増大は、上記物性に影響を与え、より高い多孔性構造の樹脂として特徴づけられる。

クロロエタン、テトラクロロエタン、クロロホルムの使用は類似パターンを示した。

FIG-2に見られるように、希釈剤量と細孔分布曲線の関係はそれぞれの希釈剤において類似している。希釈剤量と樹脂特性の関係をTABLE-IIIに示す。希釈剤として100VOL% テトラクロロエタンを使用して得られた(RNH-5)の比表面積、細孔容積、平均細孔径はそれぞれ  $24.8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.302\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $208\text{Å}$ であった。ジクロロエタン100VOL% 使用時のそれは $30.8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.435\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $256\text{Å}$ 、又120VOL% クロロホルム使用時の特性は $29.7\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.304\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $168\text{Å}$ であった。

希釈剤VOL%と海水からのウラン吸着量の間をカラムテストで確認した。

FIG-3に見られるようにジクロロエタン、クロロホルム、テトラクロロエタンVOL%を60から100まで変えることによりウラン吸着量は著しく増大した。そしてアルカリ処理なしで $23\mu\text{g-U/ml/日}$ の高いウラン吸着量が達成された。

Fig.2. Pore size distribution curves of RNH-5 at various porogen content.

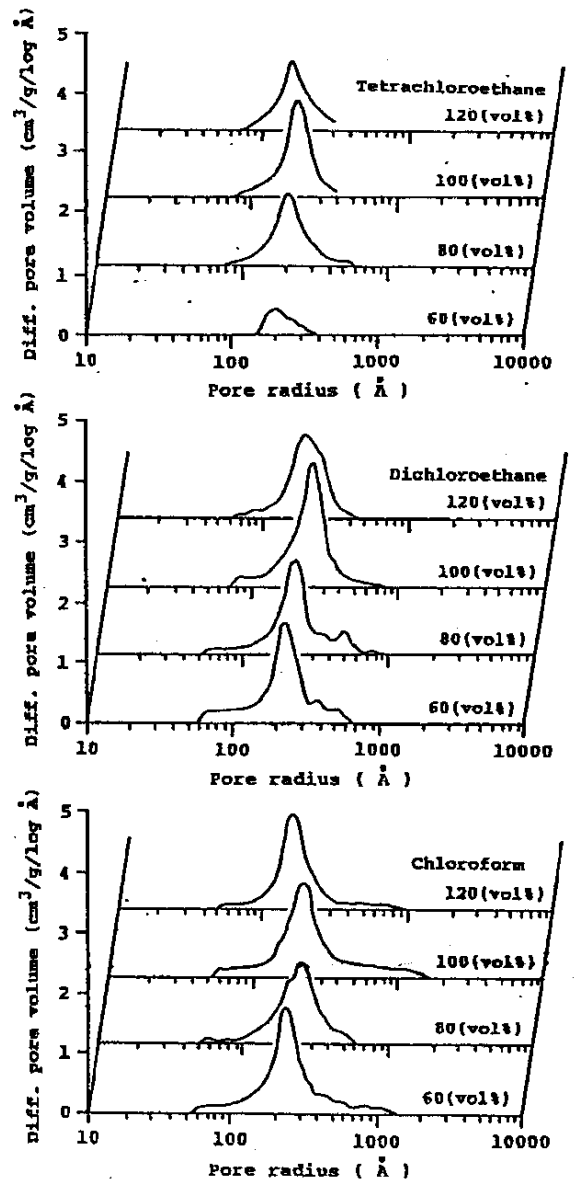


TABLE III  
Effect of Porosity on the Properties of RNH-5<sup>a</sup>

Porogen <sup>b</sup> (vol%)	SSA(m <sup>2</sup> /g)		Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average Pore Radius ( Å )	C <sub>a</sub> (meq/g)	C <sub>c</sub> (meq/g)	V(NaCl)	
	RN	RNH					(ml/g)NT <sup>c</sup>	(ml/g)AT <sup>c</sup>
TCE- 60	36.9	16.3	0.094	201	3.7	1.3	2.2	3.2
TCE- 80	46.1	20.0	0.264	208	3.8	1.5	2.4	3.6
TCE-100	60.8	24.8	0.302	208	3.8	1.6	2.6	4.1
TCE-120	64.1	24.8	0.230	154	3.8	1.6	2.8	4.5
DCE- 60	40.9	21.5	0.335	225	3.7	1.2	2.0	3.2
DCE- 80	49.4	25.7	0.345	229	3.8	1.5	2.2	3.6
DCE-100	71.6	30.8	0.435	256	3.8	1.6	2.6	4.1
DCE-120	67.3	31.4	0.393	202	3.8	1.6	2.6	4.7
CH- 60	42.6	22.5	0.369	238	3.7	1.2	2.2	3.2
CH- 80	44.6	24.2	0.362	240	3.7	1.5	2.4	3.6
CH-100	61.4	27.6	0.333	220	3.7	1.6	2.6	4.1
CH-120	72.7	29.7	0.304	168	3.8	1.6	2.7	4.6

<sup>a</sup> NH<sub>2</sub>OH/CN(mol ratio): 1.5

<sup>b</sup> TCE: Tetrachloroethane, DCE: Dichloroethane, CH: Chloroform.

<sup>c</sup> NT: Non-treated resin, AT: Alkali-treated resin.

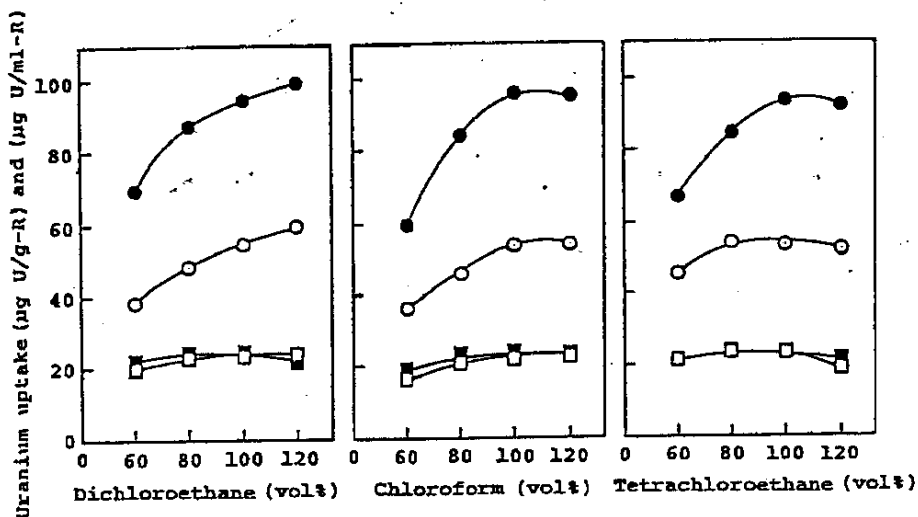


Fig.3. Effect of porosity on the uranium uptake from seawater.

Uranium Uptake:

( µg/g-R )

( µg/ml-R )

○ : Non-treated

□ : Non-treated

● : Alkali-treated

■ : Alkali-treated

## 2. 1. 4 反応時間の影響

ヒドロキシルアミンとの反応時間によるキレート樹脂の関係を調べた。

TABLE-IVに示すように、反応時間の増大と共に比表面積の僅かな増大がみられる。アニオン交換容量には変化は見られない。ウラニルイオンの最も高い吸着は反応時間2時間のところにみられる。

反応時間の増大と共にカチオン交換容量が僅かに増大した。

FIG-4に見られる用に、海水からのウラン吸着量は反応時間の増大と共に減少している。

この結果から、反応時間は2時間前後が適当であることが確認された。しかしながら樹脂のアルカリ(1.0 mol/l, NaOH)処理により、ウラン吸着量は反応時間に関わらずほとんど一定であった。

TABLE IV  
Effect of Reaction Time on the Properties of RNH-5<sup>a</sup>

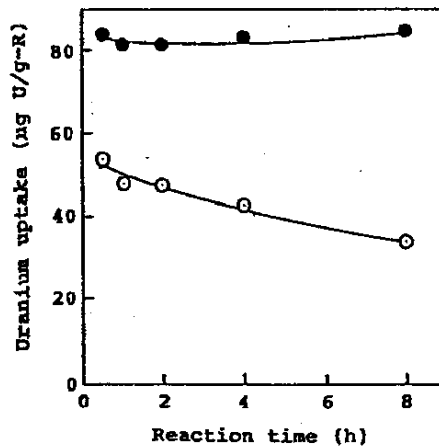
Time <sup>b</sup> (h)	SSA (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>a</sub> (meq/g)	C <sub>c</sub> (meq/g)	UD <sub>2</sub> <sup>2+</sup> adsorbed (mmol/g)	V(H <sub>2</sub> O) (ml/g)	V(NaCl) (ml/g)
0.5	29.8	3.2	1.0	0.77	2.8	2.8
1	29.1	3.2	1.2	0.82	2.7	2.7
2	31.7	3.3	1.3	0.84	2.7	2.7
4	32.3	3.2	1.4	0.82	2.7	2.7
8	34.5	3.2	1.4	0.82	2.7	2.6

<sup>a</sup> Porogen: Dichloroethane (100vol%)

<sup>b</sup> NH<sub>2</sub>OH (mol ratio): 0.6

Fig. 4. Effect of reaction time with NH<sub>2</sub>OH on the uranium uptake from seawater.

○ : Non-treated resin    ● : Alkali-treated resin



2. 1. 5 膨潤樹脂の細孔構造解析

GPCによる湿潤状態に於けるMR樹脂の孔構造に係わる解析を行なった。

この方法は孔構造とウラニルトリカーボネートイオンの如き巨大分子の相関関係を理解し、良好な樹脂を製造する上で非常に重要なものである。大分子領域のキャリブレーションはデキストランで、又低分子領域のキャリブレーションは多糖類で行なった。ジクロロエタン、クロロホルムの存在下に製造されたRNH-5のキャリブレーションカーブ (FIG-5A)はそれらの孔構造が類似している事を示しており、高分子量物質を取り入れる大きな孔が形成されていることが分かる。

アルカリ処理は孔構造に著しい変化を引き起こしているが (FIG-5B)、ウランを取り込む領域では顕著な変化は見られない。

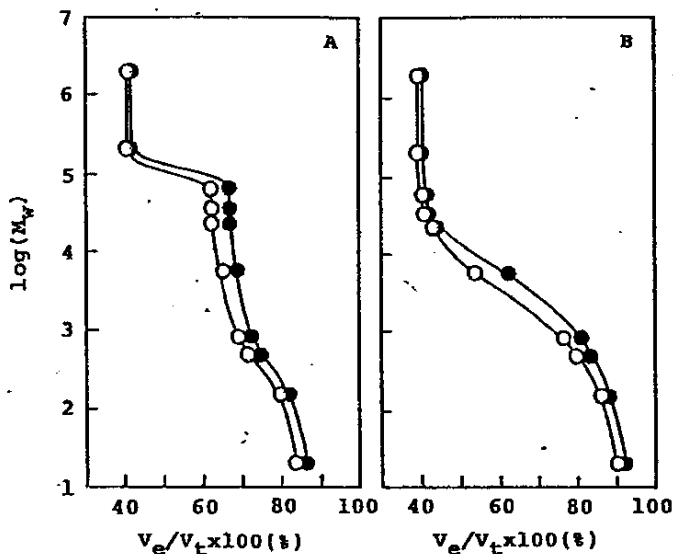


Fig.5. Calibration curves of GPC for RNH-5.

Eluate: Deionized water

Flow rate: 0.5 ml/min

Water soluble standart sample: Dextran, sugar, D<sub>2</sub>O

Stationary phase: RNH-5\* (60-100 mesh); 5φx300 mm

\* A: Non-treated resin, B: Alkali-treated resin.

○ : RNH-5(DCE-100)NT      ○ : RNH-5(DCE-100)AT

● : RNH-5(CH-120)NT      ● : RNH-5(CH-120)AT

## 2. 1. 6 反応条件と特性

ポリアクリルアミドキシムの合成に係わるいくつかの試みがなされている。

反応生成物は反応条件、例えば温度、PH, 溶媒によって著しく異なっている。比較の為、本合成試験条件下で得られた樹脂性状と他の研究機関で実施されている条件下で合成した樹脂性状をTABLE-Vに示した。

D, E法が本試験条件下で得られた樹脂であり、他の方法で得られる樹脂に比し著しく高位のウラン吸着能を有することが分る。

TABLE V  
Functionalizations with Hydroxylamine at Various Conditions

Method <sup>a</sup>	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average Pore Radius (Å)	C <sub>a</sub> (meq/g)	C <sub>c</sub> (meq/g)	Non Treatment			Alkaline Treatment <sup>b</sup>		
						V(NaCl) (ml/g)	U uptake (µg/g-R)	U uptake (µg/ml-R)	V(NaCl) (ml/g)	U uptake (µg/g-R)	U uptake (µg/ml-R)
A	29.1	0.645	392	3.3	2.0	2.7	26.5	9.8	4.6	85.0	18.5
B	28.8	0.627	436	2.9	2.3	2.8	29.6	10.6	4.6	74.6	16.2
C	65.6	0.460	405	0.1	0.2	2.8	14.4	5.1	4.4	38.0	8.6
D	29.7	0.304	168	3.8	1.6	2.7	61.0	22.6	4.6	96.0	20.9
E	28.0	0.615	373	3.9	2.1	3.0	66.0	22.0	4.6	94.0	20.4

<sup>a</sup> Resin: RN-5(CH-120)

<sup>b</sup> Methods A,B,C,E by 2.5% KOH at 80°C, 1 h; Method D by 1.0 mol dm<sup>-3</sup> NaOH at 30°C, 72 h.

### 2. 1. 7 SVの影響

海水からのウラン吸着に与えるSVの影響について調べた。

本試験はカラムにおいて充填樹脂の量を12.5mgから500mgまで増やすことによってなされた。

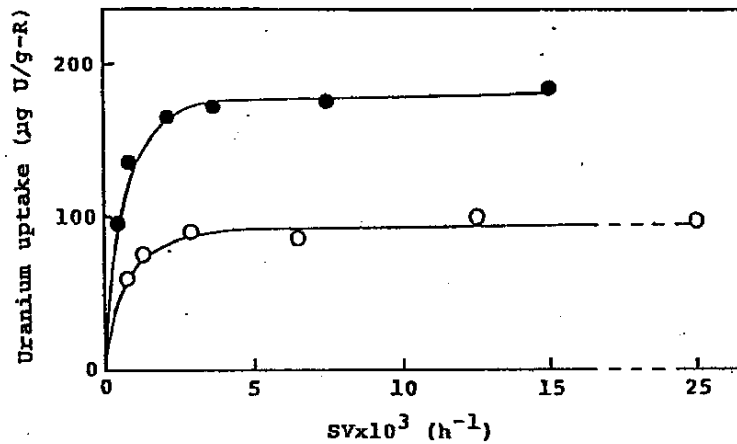
30℃、900cm<sup>3</sup>/hr の条件下、海水20 Lが上昇流で流された。

アルカリ処理、未処理品についてのSVとウラン吸着量の関係をFIG-6 に示した。

SV 600h<sup>-1</sup>から3000h<sup>-1</sup>ではSVの増大とともにウラン吸着量は比例的に増大したが、これ以上のSVでは平行状態となった。

Fig.6. Recovery of uranium from seawater as a function of SV.

- : Non-treated resin
- : Alkali-treated resin



## 2. 1. 8 樹脂吸着、脱着試験

種々の溶離剤に係わる予備検討結果は既に報告した。

硫酸 (0.5 mol/l) が一般的にキレート樹脂からの溶離剤として使われ、溶離効率はおおよそ100%である。酸処理により樹脂能力の減少が起きることが分かっている。こういったことから、炭酸塩についての試験が種々の濃度でなされた。これら炭酸塩はウランの脱着に長期にわたり効果的であることが既に報告されている。今回の試験では脱着剤として  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5 mol/l),  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (2.0 mol/l),  $\text{NaHCO}_3$  (1.0 mol/l) を使用、吸脱着サイクル試験がなされた。結果をFIG-7 に示す。この試験においてもアルカリ処理された樹脂は未処理品に比較著しく高いウラン吸着量を示した。

硫酸は高い脱着能をもつものではあるが、3 サイクル後に著しい減少を起こしている。

アルカリ処理された樹脂の場合、サイクル4-10において初期能力の71+4% となった。しかしながら脱着剤として  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  使用の場合、10サイクル後においてもその能力は安定的に一定である。

溶離効率は硫酸 (0.5 mol/l) によるものに比して明らかに低く、アルカリ処理された樹脂の吸着ウランは  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  及び  $\text{NaHCO}_3$  によってそれぞれ87+6%、66+7% の効率をもって脱着された。

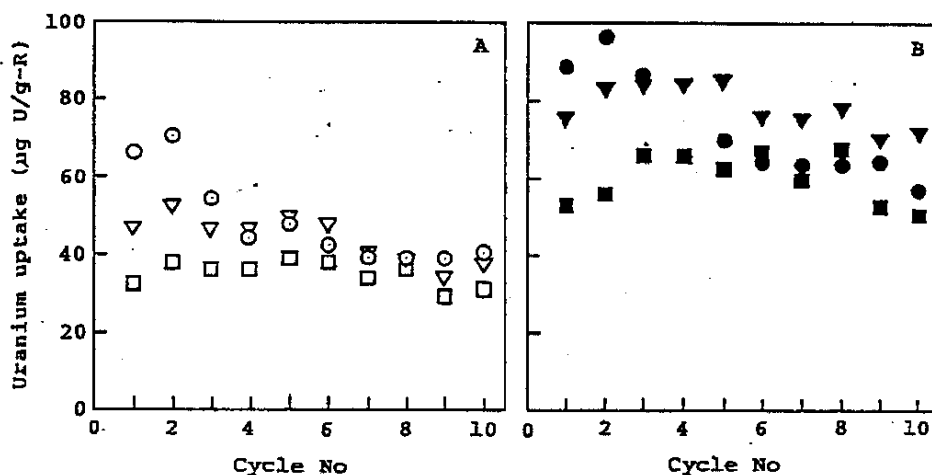


Fig.7. Adsorption-elution cycles using various eluting agents.

( A: Non-treated resin, B: Alkali-treated resin )

Adsorption: Columnar(upflow), flow rate  $900 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ ,  
 $30^\circ\text{C}$ , resin (RHH-5(CH-120)) 0.5 g, seawater  $20 \text{ dm}^3$

Elution: Flow rate  $4.5 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$

- ● :  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$
- ▽ ▼ :  $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{HCO}_3$
- ■ :  $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$

## 2. 1. 9 ラージ・スケール吸着試験

海水中のウランに対する吸着試験を行った。 予め海水と同塩濃度に調整された50cm<sup>3</sup> の湿潤樹脂が内径6cm のプラスチックカラムに充填された。海水はSV 640 h<sup>-1</sup>でアップフローで流された。試験樹脂は非常に良好な性能を示した。 FIG-8から分る様に、試験期間30日において接触時間と共にウラン吸着量は増大した。 吸着割合は非常に良好である。

ウラン吸着量に対する海水温度の影響については以前に報告した。

本試験は4月から9月に行われたが、この間の海水温度とウラン吸着能の関係をFIG-9に示す。8月から9月にかけての吸着能は4月から6月に得られたそれに比して温度上昇の結果として著しく増大した。

アルカリ未処理品の吸着割合は10日で157mg-U/L-R (408mg-U/Kg-R) の高位を示した。又1.0 mol/l NaOH溶液で30℃、72hr処理されたものの吸着量は191mg-U/l-R (684mg-U/Kg-R) の更に高い吸着量を示した。

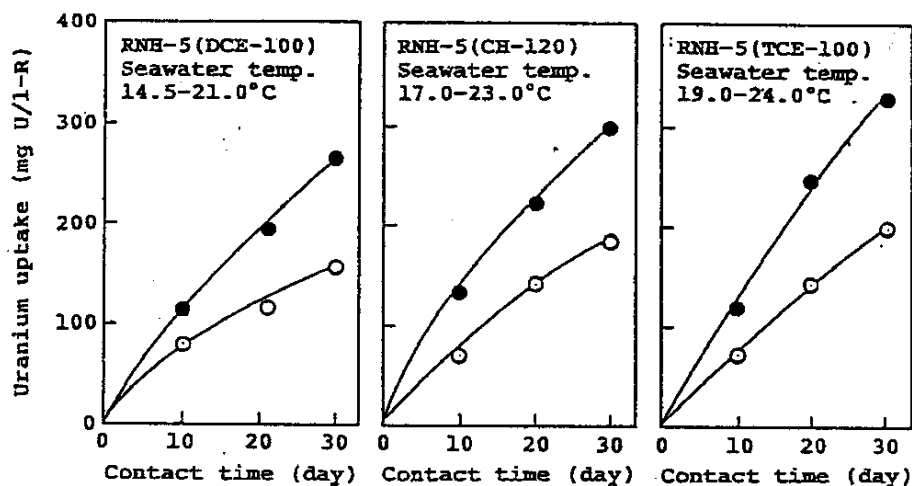


Fig.8. The plots of adsorption rates during the large-scale performance tests.

○ : Non-treated      ● : Alkali-treated

Adsorption: Columnar (upflow), column 60 mmφx1 m, resin 50 cm<sup>3</sup>, SV 640 h<sup>-1</sup>

Elution: resin 1.0 ml, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5 mol dm<sup>-3</sup>) 10 ml, SV 3 h<sup>-1</sup>



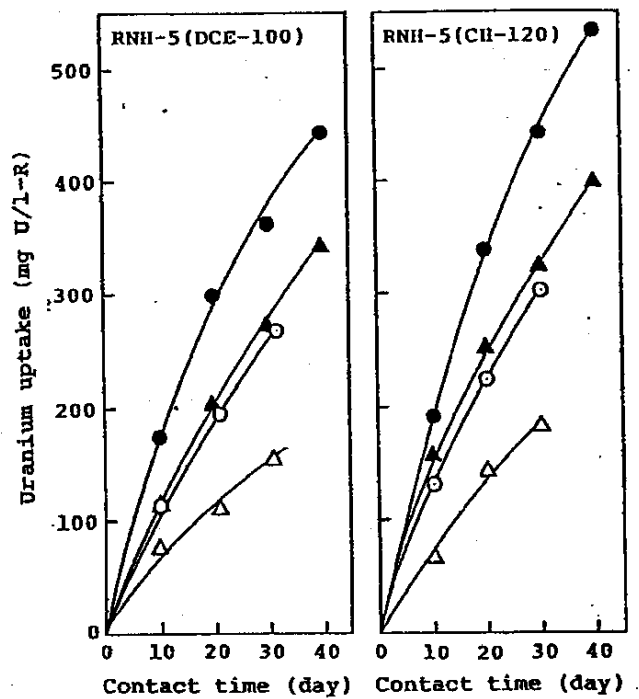


Fig.9. The effect of seawater temperature on the adsorption rates.

RNH-5(DCE-100)	RNH-5(CH-120)
△ :NT ○ :AT (April-May)	△ :NT ○ :AT (May-June)
Seawater temp.:14.5-21.0°C	Seawater temp.:17.0-23.0°C
▲ :NT ● :AT (Aug.-Sept.)	▲ :NT ● :AT (Aug.-Sept.)
Seawater temp.:27.5-32.0°C	Seawater temp.:27.5-32.0°C
( NT:Non-treated resin, AT:Alkali-treated resin )	

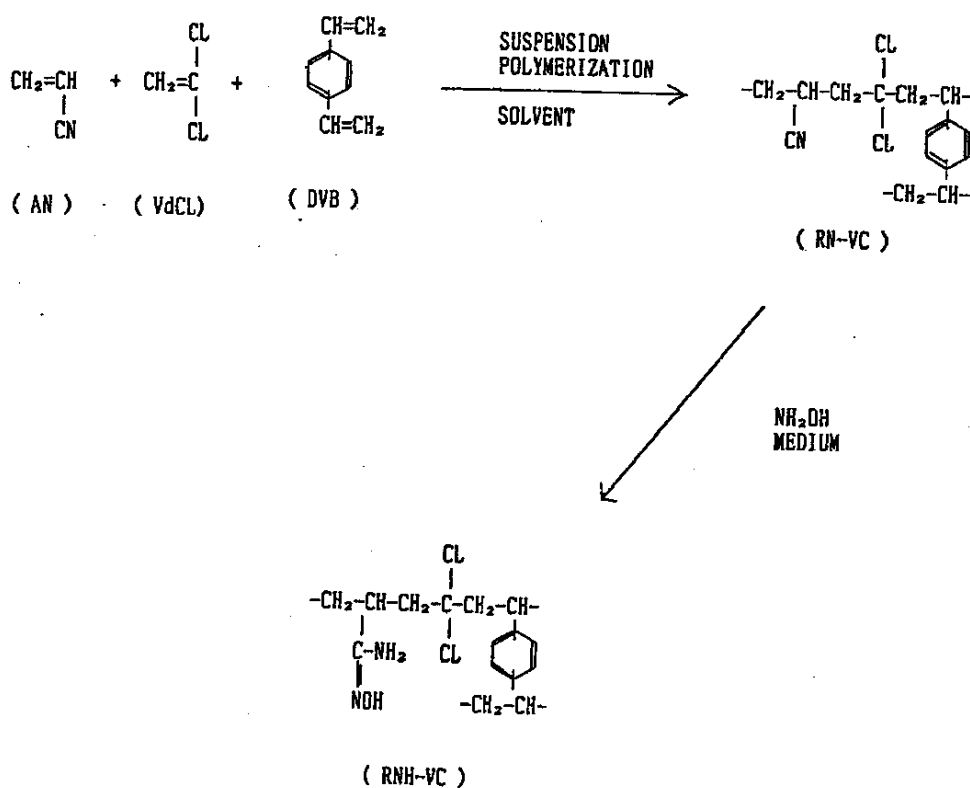
## 2. 1. 10 高比重品の検討

他の研究者及び研究機関に比して著しく高い性能のアミドキシム型キレート樹脂の製造技術を完成した本研究にあって今後の検討課題の一つに高比重品の合成がある。

海水からのウランの吸着にあっては、自重で沈降しうる高比重品であること、ウラン吸着能力は実用的にはユニット当たりの容積の吸着量の大きいものすなわち比重の大きい樹脂で有ることが要求される。

### (1) 高比重品の合成

塩化ビニリデン (VdCl) 導入による、高比重品の合成を行った。 合成経路を以下に示す。



(2) 高比重品の物理的性状

高比重品の物理的性状並びにRN-VC 中塩素含量をTABLE-1 及びTABLE-2 に示す

TABLE-1 Physical pore structure of RN-VC

Copolymer <sup>1)</sup> (abbrev.)	DVB <sup>2)</sup> (mol%)	SSA <sup>3)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Radius( Å )	
				Peak	Average
RN2-VC5	2	39.6	0.626	287	291
RN3-VC5	3	44.8	0.563	187	194
RN5-VC5	5	62.4	0.522	220	172

1) VC, Vinylidene Chloride(5 mol%)

Diluent; 1,2-Dichloroethane(100 vol%)

2) Divinylbenzene 3) Specific surface area

TABLE-2 Cl content of RN-VC

Copolymer	DVB (mol%)	Cl content%	
		Found	Calcd.
RN2-VC5	2	5.94	6.11
RN3-VC5	3	5.83	5.97
RN5-VC5	5	6.41	5.70

(3) 反応時間と吸着量

反応時間と吸着量の関係をTABLE-3 に示す。

ウラン吸着量は反応時間2 ~4 時間の所で塩化ビニリデンを導入しないものと同等以上の値を示した。

TABLE-3 Properties of RNH3-VC5

Reaction time <sup>1)</sup> (h)	SSA (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>a</sub> <sup>2)</sup> (meq/g)	C <sub>c</sub> <sup>3)</sup> (meq/g)	Recovery of Uranium <sup>4)</sup>					
				Non treatment		Alkaline treatment <sup>5)</sup>			
				V(NaCl) (ml /g)	U uptake (µg/g-R)(µg/ml -R)	V(NaCl) (ml /g)	U uptake (µg/g-R)(µg/ml -R)	V(NaCl) (ml /g)	U uptake (µg/g-R)(µg/ml -R)
0.5	20.9	3.7	1.9	3.0	51	17	6.6	104	16
1	19.9	4.0	2.1	3.0	62	21	6.0	105	18
2	22.9	4.0	2.2	3.0	48	16	5.7	125	22
4	22.6	4.1	2.5	3.0	46	15	5.8	113	20
6	25.4	3.8	2.5	3.0	40	13	5.8	94	16
8	26.7	3.8	2.5	3.0	36	12	6.2	99	16

1) NH<sub>2</sub>OH/CN(mole ratio):1.5/1.0, 80°C 2) Anion exchange capacity

3) Cation exchange capacity 4) Adsorption: resin 0.5 g, seawater 20 dm<sup>3</sup>, columnar(upflow), 30°C; elution: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.5 mol dm<sup>-3</sup>), 4.5 cm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> 5) 1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH, 30°C, 72 h

## 2. 2 ビートを利用した新しい吸着剤の開発

ビート（草炭）で、ウランを含む溶液からウランを吸着する現象は、従来から知られており、フミン酸およびフミン酸を除去したのも、吸着能を有している。

ビートは豊富な埋蔵量（国内で数億トン）があり、ウラン吸着後は、燃焼させる事により濃縮が可能などの利点を有している。

北海道に広く存在するビートを利用した新しい吸着剤の開発に取り組んだ。

ビートは、北海道サロベツ泥炭地で操業中の東圧ビートケミカル㈱より入手した。

### 2. 2. 1 ビートの選別

ビートを物理的に処理し、繊維質系とフミン質系（一部繊維質）に分離して、吸着能を測定したが低位であった。（1990年度 研究報告）

### 2. 2. 2 リン酸エステル化反応

安価な吸着剤を念頭において、ビートのリン酸エステル化<sup>(1)</sup><sup>(2)</sup>により吸着能アップの検討を行った。

#### 1) リン酸エステル化

繊維質系試料（マイティービート）を十分に水洗し、リン酸-尿素法によりリン酸エステル化を行なった。

十分に水洗して乾燥させた試料を、85%リン酸20g、尿素50g、水20gの溶液に30分間浸漬し圧搾度を6倍とした後、80℃、30分間乾燥させ、160℃で10分間、20分間、30分間、60分間、120分間熱処理を行なった。

#### 2) アルカリ処理

リン酸エステル化を行なった試料を、0.1N NaOHを用いてアルカリ処理を行い、無処理とアルカリ処理の中性塩分解容量の比較検討を行なった。

### 3) 中性塩分解容量

試料 10 ml をカラムに詰め、以下の手順にて中性塩分解容量を測定した。

- |   |        |       |        |             |
|---|--------|-------|--------|-------------|
| ① | 2N HCl | SV40  | 1.0 hr |             |
| ② | 水      | SV50  | 0.5 hr |             |
| ③ | 4%NaCl | SV10  | 1.5 hr |             |
| ④ | 水      | SV50  | 2.0 hr |             |
| ⑤ | 2N HCl | SV40  | 1.0 hr |             |
| ⑥ | 水      | SV50  | 1.5 hr |             |
| ⑦ | 4%NaCl | SV10  | 1.5 hr | → 中性塩分解容量測定 |
| ⑧ | 水      | SV50  | 2.0 hr |             |
| ⑩ | 乾燥     | ————— |        | → 重量測定      |

表1. 中性塩分解容量と付加したリン酸基

反応時間	中性塩分解容量 eq/g	付加したリン酸基 mol/g
無処理	$1.11 \times 10^{-4}$	—
10min	$1.37 \times 10^{-4}$	$1.37 \times 10^{-5}$
20min	$2.19 \times 10^{-4}$	$6.92 \times 10^{-5}$
30min	$5.35 \times 10^{-4}$	$2.70 \times 10^{-4}$
60min	$1.88 \times 10^{-3}$	—
120min	$2.36 \times 10^{-3}$	—

表2. アルカリ処理後の中性塩分解容量

反応時間	中性塩分解容量 eq/g	アルカリ処理後 eq/g
30min	$5.35 \times 10^{-4}$	$3.82 \times 10^{-4}$

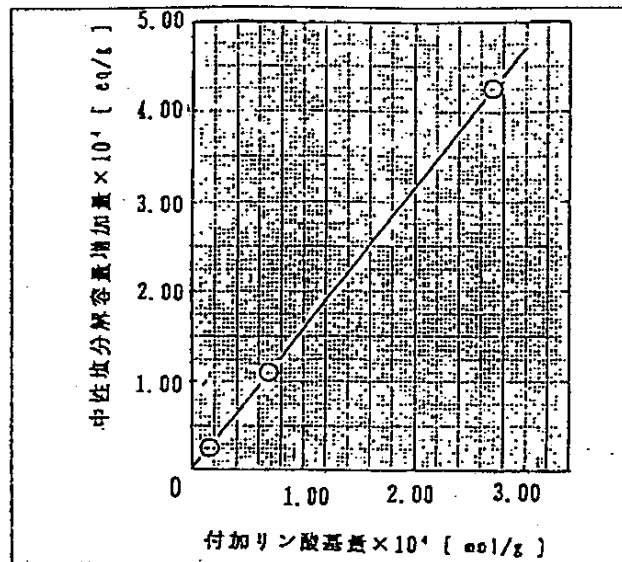


図1. 付加リン酸基と中性塩分解容量の増加

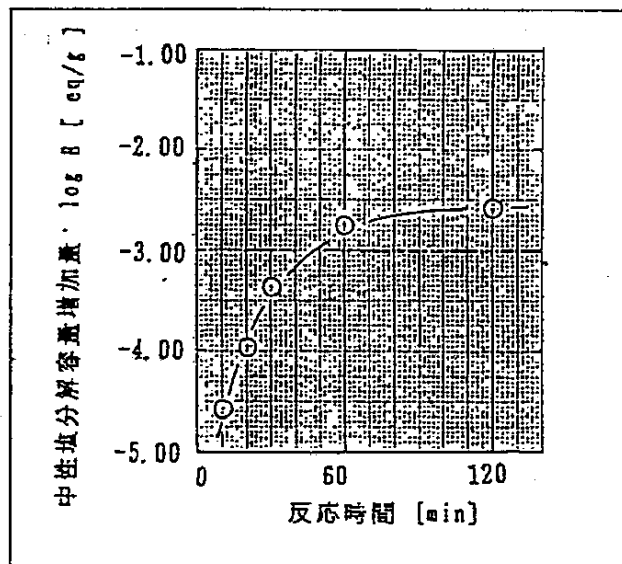


図2. 反応時間と中性塩分解容量の増加

熱処理時間が長くなると、エステル化が進み、陽イオン交換能が高まるが、劣化が著しく約60分間が限度と考えられる。

リン酸エステル化後アルカリ処理したものは、陽イオン交換能が低下している事が認められた。フミン質溶出により低下したものと考えられる。

### 2. 2. 3 ウラン吸着試験

ビートのリン酸エステル化の反応時間が、ウラン吸着試験性能に及ぼす影響について

て、海水からのウラン吸着試験及びウラニル溶液からの $UO_2^{2+}$ 吸着試験を実施した。

ウラニル溶液からの $UO_2^{2+}$ 吸着では、反応時間60分の $UO_2^{2+}$ 吸着量が30分より多く、リン酸エステル化により吸着能が高まったと考えられる。

海水からのウラン吸着では、反応時間がウラン吸着能に及ぼす影響は、認められなかった。

表3 海水ウラン吸着量測定結果

反応時間 [min]	U吸着量 [ $\mu\text{g/g}$ ]	流速 [ml/hr]
30	4.08	863
60	3.73	863

通液条件: 海水 20ℓ 下向流 30℃ ピート試料0.5g

溶離条件: 0.25M  $Na_2CO_3$  22.5ml 4.5ml/hr

表4 ウラニルイオン吸着量測定結果

反応時間 [min]	ウラニルイオン吸着量 [ $\mu\text{g/g}$ ]	pH
30	0.41 (0.42)	3.01 (3.00)
60	1.61 (1.79)	2.59 (2.57)

initial pH 3.12(3.10) ( )内は2回目の測定結果

測定条件: バッチ法 ピート試料0.125g 30℃ 24時間振盪

#### 参考文献

- 1) 江川, 本里 工化68, 397 (1965)
- 2) 江川 熊大工学部研究報告 第16巻 第1号 別冊 (1967)

## 2. 3 ファイチン酸を用いた新しい吸着剤の開発

米糠等から抽出されるファイチン酸を高分子基体に結合させた新吸着剤の開発に取り組んだ。ファイチン酸はその分子式 ( $C_6H_{10}O_{24}P_6$ ) から分かる様に大きなキレート能力を有する。しかしながら、ファイチン酸は水溶性であり高分子基体への固定化がキーとなる。

### 2. 3. 1 クロロメチル化スチレン-ジビニルベンゼン(以下RCSと略する)との反応条件の検討

耐圧試験管中にRCS 1gに対し50%ファイチン酸水溶液10ml, 溶媒10mlを加え100℃、2hr反応した。結果をTABLE-1に示す。コンバージョンは無溶剤で0.2%、溶剤条件下でも0.4%に止まった。

Table-1 Properties of RCSP III (DVB 10 mol%, TMP 100 vol%)

System	Solvent	P content		$C_e$	$P-C_e$	Conversion	$UO_2^{2+}$ -adsorbed	final-PH
		(wt %)	(mmol/g)	(meq/g)	(meq/g)	(%)	(mmol/g-R)	
Open	None	0.18	0.058	0.88	0.11	0.2		
	Dioxane	0.25	0.082	0.86	0.15	0.2	0.03	2.88
	DMSO	0.40	0.13	1.07	0.24	0.4	0.05	3.25
	DMF	0.34	0.11	1.27	0.20	0.3		

Initial PH 3.14

### 2. 3. 2 メタクリル酸グリシジル-ジビニルベンゼン(以下RGと略する)との反応条件の検討

耐圧試験管中にRG 1gに対し50%ファイチン酸水溶液10ml, 溶媒10mlを加え開放系で100℃ 2hr反応した結果をTABLE-2に、また耐圧試験管中にRG 1gに対して固体ファイチン酸 1g 溶媒10mlを加え開放系で100℃ 2hr反応した結果をTABLE-3に示す。

コンバージョンは基体RCSの場合に比較、無溶剤でも0.8%、溶剤条件下では1.1%と大幅に上昇した、又50%水溶液でも固定化できる見通しが得られた。



Table-2 Properties of RGP III (DVB 10 mol%, IBA 160 vol%)

System	Solvent	P content		$C_e$ ( $\mu$ eq/g)	$P-C_e$ ( $\mu$ eq/g)	Conversion (%)	$UO_2^{2+}$ adsorbed ( $\mu$ mol/g-R)	final-PH
		(wt %)	( $\mu$ mol/g)					
Open	None	0.98	0.32	0.62	0.58	0.8		
	Dioxane	1.27	0.41	0.72	0.75	1.1	0.39	2.81
	DMSO	1.23	0.40	0.80	0.73	1.0	0.34	2.90
	DMP	0.97	0.31	0.64	0.57	0.8		

Initial PH 3.14

### 2. 3. 3 ウラン吸着試験

ウラニルイオン吸着性能をTABLE-1 ~ TABLE-3 に示す。ウラニルイオン吸着能はRCSPがRGP より CONVERSIONが高い分だけ高かった。しかしその吸着能は低位であり、海水からのウラン吸着試験では全樹脂とも吸着能を示さなかった。

Table-3 Properties of RGP III (DVB 10 mol%, IBA 160 vol%)

System	Solvent	P content		$C_e$ ( $\mu$ eq/g)	$P-C_e$ ( $\mu$ eq/g)	Conversion (%)	$UO_2^{2+}$ adsorbed ( $\mu$ mol/g-R)	final-PH
		(wt %)	( $\mu$ mol/g)					
Open	Dioxane	0.58	0.187	0.154	0.343	0.5		
	DMSO	1.17	0.378	1.66	0.693	1.0	0.32	2.99
	DMP	0.80	0.259	0.422	0.474	0.7		

Initial PH 3.14

### 3. 動力炉・核燃料開発事業団への送付資料

1. アミドキシム型樹脂[ RNH-5(CH-120) alkali-treated ] 200 cc を  
5月7日 送付。
2. 以下ピートサンプルを7月30日送付
  - 1) 処理前
  - 2) 磷酸エステル化品
  - 3) 磷酸エステル化後アルカリ処理品

#### 4 あとがき

三井東圧化学（株）は前年度に引続き、動力炉・核燃料開発事業団 国際部資源開発室 高橋修、同人形峠環境資源開発課土屋英典 両氏の御指導を頂き、海水ウラン回収をテーマとした高性能吸着剤の研究開発に取り組ませて頂いた。

本年度も動力炉・核開発事業団の了解の下、熊本大学工学部・江川教授のご協力、御指導を仰ぎ、アミドキシム型樹脂については十分な成果を得ることが出来た。又ビートを利用の吸着剤及びフイチン酸を用いた吸着剤においてもそれぞれ前進がみられた。

アミドキシム型樹脂については、工業的に使用できる物理的強度を保持し、海水接触40日でウラン吸着量実に540mg/L-Rと、他研究機関で研究中の同型樹脂に比して著しく高いウラン吸着性能を有する樹脂の製造技術を完成することが出来た。尚高比重品については高比重でかつ高性能処方への見通しが得られ、今後の研究に大きな興味をつなぐものとなった。

終わりに、今後の動力炉・核燃料開発事業団の益々の御発展と江川教授のご活躍を祈ってむすびとする。

CA SEARCH 1967~1991 文献調査

Peat\*Uranium (41)

Peat ( 6,959)  
 Metal ( 740,919)  
 Uranium ( 58,231)  
 Peat\*Metal ( 16,454)  
 Peat\*Rare\*metal ( 8)

41件 ——— 年代, 国別内訳

	JAPAN	CANADA	USSR	GER	SWEDEN	USA	UK	CHINA	その他	備考
1967			3							
1968										
1969									1	FIN
1970			1							
1971							1			
1972	1			1						
1973	1									
1974			1						1	SP
1975			2							
1976										
1977				1						
1978						1				
1979		1								
1980		3		1					1	FIN
1981										
1982		1		2	1					
1983		2			1					
1984					1					
1985		2								
1986					1				1	NETH
1987								1		
1988					1	1		2	1	NETH
1989						1				
1990							1			
1991							1			
計	2	9	7	5	4	3	3	3	5	

注) 備考欄は「その他」の国を示す。略号は次の通り。

GER : WEST GERMANY  
 FIN : FINLAND  
 SP : SPAIN  
 NETH: NETHERLAND

ビニロン布のリン酸エステル化によるカチオン交換布の製造

江川博明・本里義明

Kogyo Kagaku Zasshi 68, 397~401 (1965)

Preparation of Cation Exchange Fabrics by the  
Phosphorylation of Vinyon Fabrics

by Hiroaki EGAWA and Yoshiaki MOTOZATO

In a previous investigation, it was found that the products by the phosphorylation of vinyon fabrics with phosphorus oxychloride could be used as ion exchange materials or ion exchange membranes.

In this paper, phosphorylation of tightly woven vinyon fabrics with phosphoric acid-urea or diammonium hydrogen phosphate-urea and the ion exchange characteristics of the products are described.

The influence of the molar ratio of phosphoric acid or diammonium hydrogen phosphate and urea, the degree of compression, temperature and time of curing on the phosphorylation of vinyon fabrics, was investigated. In a typical preparation, vinyon fabrics were padded to 200% take-up with a solution containing 20 g. of 85% phosphoric acid, 50 g. of urea and 20 g. of water, dried at 100°C for 30 min. and then cured at 175°C for 10~30 min. The cation exchange fabrics obtained had total cation exchange capacity of 2.0~2.3 meq./g., NaCl splitting capacity of 1.0~1.3 meq./g., and it was found that they could be used as effective ion exchange membranes.

*Faculty of Engineering, Kumamoto University: Kurokami-machi,  
Kumamoto-shi, Japan*

[工業化学雑誌 第68巻 第2号 別刷]

日本化学会

## ビニロン布のリン酸エステル化によるカチオン交換布の製造†

(昭和39年6月10日受理)

江川 博明・本里 義明\*

緻密に織られたビニロン布のリン酸エステル化をリン酸-尿素法およびリン酸二アンモニウム-尿素法について試み、その反応条件と得られたカチオン交換布の性質を測定し、イオン交換膜として利用の可能性を検討した。最も良好なイオン交換布を得るには、ビニロン布を85%リン酸20g、尿素50g、水20gまたはリン酸二アンモニウム20g、尿素40g、水40gの反応液に浸漬し、液を2倍重量付着させ、100°Cで30分間乾燥し、ついで160~180°Cで20~30分間熱処理するのが適当であった。市販のビニロン布(厚さ0.46mm)を用いた場合、最適条件で得られたイオン交換布は総イオン交換容量が2.0~2.3 meq/g、水相時の厚さが0.58~0.60mm、狭中総率(0.1N/0.2N KCl)が0.98~0.99、比電導度(0.1N KCl)が $8\sim 9 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ 、湿潤時の抗張力および破裂強度がそれぞれ200~220 kg/cm<sup>2</sup>、14~15 kg/cm<sup>2</sup>を示し、耐酸、耐アルカリ、耐溶剤性は非常に良好でそのままイオン交換膜として利用可能と考えられる。なお両方法において熱処理を高温で長時間行なうときは架橋結合の生成が認められた。

### 1 緒 言

著者らは先にビニロン繊維のリン酸エステル化について実験を行ない、リン酸-尿素法によるエステル化は繊維の劣化著しく、生成物の繊維状態悪くイオン交換繊維として実用に供し難いことを述べ、もっぱらオキシ塩化リンによるリン酸エステル化について実験結果を報告したり。

その後、前報<sup>1)</sup>に述べたように、緻密に織られたビニロン布をオキシ塩化リンによりリン酸エステル化したものは、良好なイオ

ン交換膜として使用できることが明らかになった。さらに、ビニロン繊維はその製造条件により、化学的性質が異なり先に著者らで使用した繊維と現在市販されている繊維とは著しく異なっていることが見いだされた。

ここに、前述の緻密に織られたビニロン布のリン酸エステル化が、リン酸-尿素法により良好な結果を得るならば実用上において有利である。以上の観点から二、三予備実験を行ない、良好な結果を得たので、本報においてはビニロン布のリン酸-尿素法およびリン酸二アンモニウム-尿素法によるリン酸エステル化について、反応条件と生成イオン交換布の性質を検討し、さらにイオン交換膜としての利用の可能性を検討した。

### 2 実験方法

試料には倉敷レイヨン株式会社より寄贈を受けた緻密に織られ

† 本報を「イオン交換繊維に関する研究(第5報)」とする。

\* Hiroaki EGAWA, Yoshiaki MOTOZATO, 熊本大学工学部: 熊本市黒髪町。

1) 本里, 江川, 前編, 国試, 工化 59, 479 (1956).

2) 本里, 江川, 工化 61, 783 (1958).

たビニロン布 (アセタール化度 28%, 厚さ 0.46 mm) を用いた。このビニロン布を適当な組成のリン酸-尿素水溶液またはリン酸二アンモニウム-尿素水溶液に浸漬後適当な重量まで圧搾する。これを電気定温乾燥器中で 100°C, 30 分間予備乾燥し、さらに循環式均熱電気乾燥器中で適当温度で適当時間熱処理しエステル化する。このエステル化反応において反応浴の組成、反応浴への浸漬温度および時間、反応浴の付着量(圧搾度)、熱処理温度および時間などが生成イオン交換布の性能にどのように影響するかについて実験を行ない、良好なイオン交換布を得る最適条件を検討した。反応生成物は水洗して未反応物を除去し性質を測定する。

総イオン交換容量、中性塩分解能、滴定曲線、選択的イオン透過性、電導度などの測定方法は前報<sup>1)</sup>と同様である。抗張力および破裂強度はショッパーの引張強度試験機およびムーレンの破裂強度試験機を用いて測定した。

実験に用いたリン酸、リン酸二アンモニウムおよび尿素はともに市販一級品でリン酸は 85% 濃度のものである。

### 3 実験結果と考察

#### 3-1 リン酸-尿素法によるカチオン交換布の製造

3-1-1 反応浴組成の影響 反応浴組成中の水はリン酸、尿素を均一に溶解し布の内部に均一に液を浸透させるのに必要であるが、反応には影響なく布に対するリン酸の付着量を増すためには少ない方がよく、もっぱらリン酸と尿素の比がエステル化に大きな影響を与えると考えられる。よって、まずリン酸と尿素の比を種々に変化させた反応浴を調製し、ビニロン布を反応浴に浸漬後、液の付着量を 200% (すなわち圧搾度 3 倍)、100°C, 30 分間乾燥、175°C, 30 分間熱処理と他の条件を一定にしてエステル化を行なった結果を表 1 に示す。

表 1 の結果はリン酸 1 mol に対し尿素 3~6 mol の割合にあるのが適当であり、85% リン酸 20 g, 尿素 50 g, 水 20 g の浴組

表 1 反応浴組成の影響

実験 番号	反応浴組成				浸 漬		総イオン 交換 容量 (meq/g)	布の 状態
	85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g)	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO (g)	H <sub>2</sub> O (g)	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (mol/mol)	温度 (°C)	時間 (hr)		
1-1	10	60	30	11.5	室温	20	1.34	+
1-2	15	55	30	7.1	"	"	1.83	+
1-3	20	50	30	4.7	"	"	2.05	+
1-4	25	45	30	3.5	"	"	1.99	+
1-5	30	40	30	2.6	"	"	1.80	+
1-6	35	35	30*	1.9	"	"	1.24	+
1-7	40	30	30*	1.4	"	"	0.65	+
1-8	45	25	30*	1.1	"	"	0.50	+
1-9	10	60	20	11.5	50	2	1.46	+
1-10	15	55	20	7.1	"	"	1.94	+
1-11	20	50	20	4.7	"	"	2.30	+
1-12	30	40	20	2.6	"	"	1.91	+
1-13	35	35	20*	1.9	"	"	1.40	+
1-14	40	30	20*	1.4	"	"	0.74	+
1-15	50	20	20*	0.8	"	"	0.53	+
1-16	16	54	20	6.5	"	"	1.50	+
1-17	18	52	20	5.6	"	"	2.20	+
1-18	20	50	20	4.7	"	"	2.28	+
1-19	22	48	20	4.2	"	"	2.26	+
1-20	24	46	20	3.5	"	"	2.04	+
1-21	30	40	20	2.6	"	"	1.88	+

\* この組成の反応浴は一部不溶物あり

\*\* 前報<sup>1)</sup>に述べたビニロン布のオキシ化リンによるリン酸エステル化で得られた状態と良好なイオン交換布を (+) として比較すると、本方法により得られたイオン交換布の乾燥時における機械強度および物理的性質は非常に良好であり、これを (+) として扱った。以下同様

成が最適であることを示している。

3-1-2 浸漬温度および時間の影響 次に、前実験において最適浴組成と考えられる 85% リン酸 20 g, 尿素 50 g, 水 20 g の反応浴を用い、エステル化の他の条件を一定にし、反応浴への浸漬温度および時間の影響を検討した。結果を表 2 に示す。

この結果より浸漬条件は試料に対する反応浴の付着量(圧搾度)を一定にすればほとんど影響がないことが明らかである。しかしながら、布の内部まで均一に反応浴を浸透させるためには幾分時間をかけた方がよく、30 分間程度浸漬するのが適当ではないかと考えられる。

表 2 浸漬温度および時間の影響

浴組成 85% リン酸 20g, 尿素 50g, 水 20g  
圧搾度 3 倍, 100°C, 30 分間乾燥, 175°C, 30 分間熱処理

実験番号	浸 漬		総イオン交換容量 (meq/g)	布の状態
	温度 (°C)	時間 (min)		
2-1	50	1	2.20	+
2-2	"	10	2.21	+
2-3	"	30	2.24	+
2-4	"	60	2.34	+
2-5	"	120	2.37	+
2-6	"	300	2.45	+
2-7	25	1	2.21	+
2-8	"	10	2.23	+
2-9	"	30	2.29	+
2-10	"	60	2.34	+
2-11	"	120	2.27	+
2-12	"	300	2.33	+

3-1-3 圧搾度の影響 リン酸と尿素の比が適当であれば、試料に対する付着量の多いほどエステル化度は高くなり、イオン交換容量は大きくなるはずである。表 3 に同一反応浴で圧搾度を種々変化させてその影響を検討した結果を示す。

$$\text{圧搾度} = \frac{\text{布に付着した反応浴の重量} + \text{布の重量}}{\text{布の重量}} \text{ (倍)}$$

で表わす。

表 3 圧搾度の影響

浴組成 85% リン酸 20g, 尿素 50g, 水 20g  
25°C, 30 分間浸漬, 100°C, 30 分間乾燥, 175°C, 30 分間熱処理

実験番号	圧 搾 度 (倍)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 反応性 OH 基 (mol/mol)		総イオン交換容量 (meq/g)	布の状態
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	OH 基		
3-1	1.5	0.14	0.70	0.70	+
3-2	2.0	0.23	1.64	1.64	+
3-3	2.5	0.41	2.04	2.04	+
3-4	3.0	0.55	2.31	2.31	+
3-5	3.5	0.69	2.32	2.32	+
3-6	5.0	1.10	2.36	2.36	+

\* 溶液中の反応性 OH 基を全 OH 基の 30% と仮定して計算した

表の結果は前述の推論とよく一致しているが、圧搾度 3 倍以上になると、イオン交換容量に大きな差が認められない。また、布を浴に浸漬し取出したままの状態では圧搾度 3.3~3.5 倍であり、圧搾度をこれ以上にするには特別な操作でなければならぬことが最適と考えられる。表中の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 反応性 OH 基は試みにビニロン繊維中の反応性 OH 基の割合を全 OH 基の 30% と仮定して付着したリン酸の大略のモル比を計算したものである。また、生成物の交換容量から計算すると付着したリン酸の約 40~50% がエステル化反応にあずかっていると考えられる。

3-1-4 熱処理温度および時間の影響 次に、浴組成と共に大きな影響を与えると考えられる熱処理の条件について検討した。

表4 熱処理温度および時間の影響

ビニロン 85% リン酸 20g, 尿素 50g, 水 20g  
50°C, 30 分間浸漬, 圧搾度 3 倍, 100°C, 30 分間乾燥

実験番号	温度 (°C)	時間 (min)	総イオン交換容量 (meq/g)	中性塩分解能 (meq/g)	布の状態
4-1	195	10	2.11	1.05	+
4-2	"	20	1.78	1.05	+
4-3	"	30	1.67	1.07	+
4-4	185	20	2.10	1.07	+
4-5	"	30	1.97	1.13	+
4-6	"	45	1.79	1.16	+
4-7	175	20	2.14	1.07	+
4-8	"	30	2.29	1.17	+
4-9	"	45	2.26	1.23	+
4-10	"	60	2.07	1.28	+
4-11	155	30	1.71	1.07	+
4-12	"	60	1.97	1.07	+
4-13	"	120	2.90	1.07	+
4-14	135	60	0.85	0.85	+
4-15	"	180	1.42	1.42	+

結果を表4に示す。

熱処理温度の高いほど反応速度の大きいことは当然であるが、熱処理温度が高く、処理時間が長くなると反応生成物は着色が著しくなり、総イオン交換容量は逆に減少してくる。このことは、前報<sup>1)</sup>のオキシ塩化リンによるリン酸エステル化の際に架橋結合の生成が認められたように、この場合にも架橋結合の生成が考えられる。これを明らかにするために数種の試料について中性塩分解能を測定し、さらに後述の滴定曲線を求めて確かめた。両者の結果から、明らかに高温熱処理においては幾分架橋結合の生成が認められる。また、表4の総イオン交換容量と中性塩分解能から検討するとポリビニルアルコール系繊維の水酸基のほぼ5~10%がリン酸エステル化されていることが推定できる。

総合的にみて熱処理は160~180°Cで20~30分行なうのが最も適当ではないかと考えられる。ただし、試料が異なれば(布の厚さ、アセタール化度など)それに応じて幾分考慮されなければならぬ。

3.1.5 高交換容量イオン交換布の製造 以上の結果から、ビニロン布を用いて、総イオン交換容量2.0~2.3 meq/gの良好なイオン交換布が単一な操作で容易に製造できることが明らかになった。さらに高交換容量のものを得るために、エステル化反応の反覆を試みた。すなわち、85%リン酸20g、尿素50g、水20gの反応浴に50°C、30分間浸漬、圧搾度3倍、100°C、30分間乾燥、175°C、30分間熱処理した総イオン交換容量2.29 meq/gの試料を再び同一条件でエステル化反応を反覆した。これによって、エステル化反応は進み総イオン交換容量は3.21 meq/gと増大した。また、生成イオン交換布の状態は良好であり反覆反応が高交換容量のものを得るに有効であることが明らかになった。しかし、さらにエステル化の反覆を行なったものは、水中膨潤により解離が起り、だらばらになって使用できず、イオン交換布の交換容量には試料に応じておのずから限度があると考えられる。

3.1.6 生成カチオン交換布の性質

(1) 滴定曲線 得られたカチオン交換布の交換基の性質を知るため、前述の架橋結合の生成を確かめるために、次の2種の試料について滴定曲線を求めた。結果を図1に示す。測定値は室温に5日間放置後の値である。

図1の結果から、生成イオン交換布は代表的な二塩基酸の性質を示しこれから求められる  $pK_1$  2.2 (I), 2.1 (II),  $pK_2$  6.9

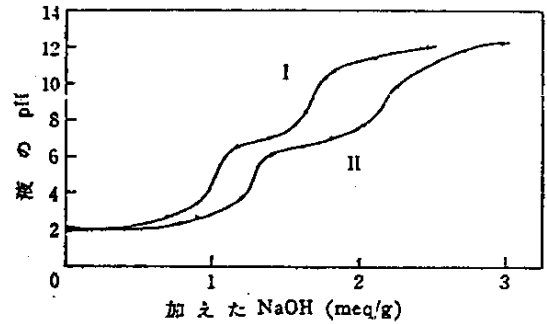


図1 生成カチオン交換布の滴定曲線

試料	熱処理条件	総イオン交換容量	中性塩分解能
I	195°C, 30min	1.67 meq/g	1.07 meq/g
II	175°C, 30min	2.19 meq/g	1.26 meq/g

(I), 6.8 (II) がリン酸の  $pK_1$  1.97,  $pK_2$  6.82, モノブチルリン酸エステル  $pK_1$  1.89,  $pK_2$  6.84<sup>2)</sup> と近似していることからリン酸基が導入されていることは明らかである。また、第1の変曲点が第2の変曲点の明らかに50%以上に存在することから前述した架橋結合の生成が推定できる。

(2) 電気化学的性質 得られたイオン交換布がそのままカチオン交換膜として利用できるかどうかを検討するために、その選択的イオン透過性(膜中輸率)と電導度を数種の試料について測定した。結果を表5に示す。

表5 生成交換布の電気化学的性質

試料番号	総イオン交換容量 (meq/g)	中性塩分解能 (meq/g)	膜の厚さ (水相時) (mm)	膜中輸率* (L)	電導度**	
					電気抵抗 (Ωcm <sup>2</sup> )	比電導度 (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> × 10 <sup>3</sup> )
1-9	1.46	0.74	0.58	0.95	9.1	6.4
1-10	1.94	0.97	0.53	0.98	6.5	8.9
1-11	2.30	1.20	0.60	0.98	6.4	9.2
1-12	1.91	0.97	0.60	0.98	7.5	8.0
1-13	1.40	0.70	0.56	0.93	9.1	6.4
1-14	0.74	0.37	0.51	0.83	9.4	4.4
1-15	0.53	0.26	0.50	0.76	11.9	3.2
4-1	2.11	1.05	0.58	0.95	6.5	8.9
4-2	1.78	1.05	0.53	0.98	6.8	8.5
4-3	1.67	1.07	0.58	0.98	8.0	7.2
4-4	2.10	1.07	0.60	0.98	5.5	9.2
4-5	1.97	1.13	0.58	0.98	6.5	8.9
4-6	1.79	1.16	0.58	0.93	8.0	7.2
4-7	2.14	1.07	0.60	0.95	6.5	9.2
4-8	2.29	1.16	0.60	0.98	6.5	9.1
4-9	2.26	1.23	0.60	0.98	7.2	8.3
4-10	2.07	1.28	0.53	0.93	8.5	6.8

\* 0.1N/0.2N KCl 間 10~11°C における電位より求めた値  
 \*\* 0.1N KCl 中 25°C における値

前記の方法により得られた総イオン交換容量1.9~2.3 meq/gのイオン交換布は繊維が幾分収縮して緻密さはさらに緻密になっており、表5より明らかなように、そのまま非常に良好な選択的イオン透過性、電導度を有し、通常のイオン交換膜と同様工業的に利用可能と考えられる。

(3) 耐薬品性および強度 得られたイオン交換布は芳香族、脂肪族炭化水素および一般の有機溶剤に対し非常に安定であり、耐酸、耐アルカリ性も表6に示すように良好である。

また、物理的強度を表7に示す。生成交換布の強度は非常に大

3) W. D. Kumler, J. J. Eiler, J. Am. Chem. Soc. 65, 2355 (1943).



表6 生成交換布の耐酸、耐アルカリ性

実験番号	処理液	処理条件		総イオン交換容量	
		温度 (°C)	時間 (hr)	処理前 (meq/g)	処理後 (meq/g)
5-1	10% HCl	50	100	2.20	2.20
5-2	"	100	2	2.29	2.28
5-3	1N HCl	50	100	2.30	2.29
5-4	10% NaOH	"	"	2.26	2.26
5-5	"	100	2	2.26	2.24
5-6	1N NaOH	50	100	2.04	2.03

表7 生成交換布の物理的強度

強度	乾燥時	湿潤時
抗張力 (kg/cm <sup>2</sup> )	250~290	200~220
破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	15~18	14~15

表8 反応浴組成の影響

25°C, 30 分間浸漬, 圧搾3倍, 100°C, 30 分間乾燥  
165°C, 30 分間熱処理

実験番号	反応浴組成			総イオン交換容量 (meq/g)	布の状態	
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (g)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (g)			
I-1	5	35	60	1.5	0.95	+
I-2	8	32	60	8.8	1.21	+
I-3	10	30	60	6.6	1.30	+
I-4	15	25	60	3.7	0.90	+
I-5	20	20	60	2.2	0.61	+
I-6	25	15	60	1.3	0.28	+
I-7	10	30	60	6.6	1.29	+
I-8	10	30	50	6.6	1.38	+
I-9	10	30	40*	6.6	1.50	+
I-10	20	40	40*	4.4	1.91	+
I-11	20	40	60*	4.4	1.63	+
I-12	20	50	30*	5.5	1.54	+
I-13	20	50	60*	5.5	1.71	+
I-14	20	50	80*	5.5	1.50	+
I-15	20	60	20*	6.6	0.93	+

\* この組成の液は一部不溶物あり

であり、乾湿時にすぐれた強靱性、可撓性を有している。

以上の結果から、緻密に織られたビニロン布をリン酸-尿素法でリン酸エステル化することにより総イオン交換容量 2.0~2.3 meq/g、中性塩分解能 1.0~1.3 meq/g を有する繊維状態良好なカチオン交換布が容易に得られることが明らかになった。また、得られたイオン交換布は良好な強度および耐薬品性を有し、そのままイオン交換膜として利用できることが見いだされた。

3・2 リン酸二アンモニウム-尿素法によるカチオン交換布の製造

前述のように、ビニロン布はリン酸-尿素法によるエステル化において良好なカチオン交換布を与えることが明らかになった。このことはリン酸二アンモニウム-尿素法によるエステル化の可能性を意味し、工業的操作上からはリン酸二アンモニウム-尿素法による方が好ましいと考えられる。よって、次にリン酸二アンモニウム-尿素法によるイオン交換布の製造条件を検討した。

まず、反応浴組成を検討した結果を表

表9 圧搾度の影響

浴組成 リン酸二アンモニウム 10g、尿素 30g、水 50g、25°C, 30 分間浸漬  
100°C, 30 分間乾燥, 165°C, 30 分間熱処理

実験番号	圧搾度 (倍)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 反応性OH基 (mol/mol)	総イオン交換容量 (meq/g)	布の状態
II-2	2.0	0.13	0.44	+
II-3	2.5	0.20	0.94	+
II-4	3.0	0.26	1.29	+
II-5	3.1	0.27	1.33	+

表10 浸漬温度および時間の影響

浴組成 リン酸二アンモニウム 10g、尿素 30g、水 50g、圧搾3倍、  
100°C, 30 分間浸漬, 165°C, 30 分間熱処理

実験番号	浸漬		総イオン交換容量 (meq/g)	布の状態
	温度 (°C)	時間 (min)		
III-1	50	1	1.25	+
III-2	"	15	1.37	+
III-3	"	30	1.38	+
III-4	"	60	1.38	+
III-5	25	1	1.20	+
III-6	"	15	1.37	+
III-7	"	30	1.38	+
III-8	"	60	1.38	+

8に示す。

この場合にもリン酸二アンモニウム 1 mol に対する尿素の割合は大体 4~7 mol が適当と考えられるが、表より明らかなように、この割合において完全に溶解する状態ではリン酸二アンモニウムの濃度を余り高くすることができず、単一な操作では総イオン交換容量 1.3~1.4 meq/g 程度のイオン交換布が得られるにすぎなかった。また、表9に示すように反応浴の付着量が大きくなるに従って、イオン交換容量は大となるが、圧搾度は反応浴から取出したままの状態での約3倍であり、それ以上液を包含させることは単一な操作では困難である。そこでリン酸二アンモニウムの浸

表11 熱処理温度および時間の影響

30 分間浸漬, 圧搾3倍, 100°C, 30 分間乾燥

実験番号	反応浴組成			浸漬温度 (°C)	熱処理		総イオン交換容量 (meq/g)	中性塩分解能 (meq/g)	布の状態
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (g)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (g)		温度 (°C)	時間 (min)			
F-1	10	30	60	25	195	30	1.04	0.60	+
F-2	"	"	"	"	180	"	1.27	0.69	+
F-3	"	"	"	"	165	"	1.28	0.67	+
F-4	"	"	"	"	150	"	0.90	0.45	+
F-5	"	"	"	"	135	"	0.26	-	+
F-6	10	30	50	25	195	30	1.11	0.65	+
F-7	"	"	"	"	180	"	1.28	0.70	+
F-8	"	"	"	"	165	"	1.40	0.72	+
F-9	"	"	"	"	150	"	1.00	0.50	+
F-10	"	"	"	"	135	"	0.26	-	+
F-11	10	30	50	25	165	15	1.28	0.65	+
F-12	"	"	"	"	"	30	1.39	0.71	+
F-13	"	"	"	"	"	45	1.25	0.72	+
F-14	"	"	"	"	"	60	1.17	0.69	+
F-15	10	30	50	25	180	15	1.41	0.77	+
F-16	"	"	"	"	"	30	1.24	0.70	+
F-17	"	"	"	"	"	15	1.13	0.64	+
F-18	"	"	"	"	"	60	1.00	0.64	+
F-19	20	40	40*	75	165	30	1.95	1.13	+
F-20	"	"	"	"	"	60	1.89	1.19	+
F-21	"	"	"	"	180	15	1.93	1.10	+
F-22	"	"	"	"	"	30	1.92	1.14	+
F-23	20	50	30	75	165	30	1.50	0.81	+
F-24	"	"	"	"	"	60	1.44	0.86	+
F-25	"	"	"	"	180	15	1.29	0.69	+
F-26	"	"	"	"	"	30	1.25	0.78	+

\* この組成の反応浴は一部不溶物あり

度を高くした一部不溶解塩の存在する浴組成についても検討を行った結果、単一の操作で比較的交換容量の高いイオン交換布を得るにはリン酸二アンモニウム 20g、尿素 40g、水 40g の浴組成が最適と考えられる。

浸漬温度および時間の影響を表 10 に示すように、前法と同様圧搾度その他の条件が一定であればほとんど影響がない。

熱処理温度および時間の影響を表 11 に示す。熱処理温度の高いほど反応速度の大なることは、前報と同様であり、この場合も熱処理は 160~180°C で 20~30 分間程度行なうのが最も適当でないかと考えられる。本実験からも反応浴組成は、リン酸二アンモニウム 20g、尿素 40g、水 40g が最適なることが明らかである。この場合、浸漬温度を上昇すれば溶解度が増加しその影響が表われるのではないかと考え、浸漬温度を 75°C にして実験を行ったが 25°C の場合と大差が認められなかった。本方法においても、さらに高交換容量のイオン交換布を得るためには、エステル化の反覆が有効であろうと考えられる。

生成カチオン交換布の性質は前報により得られたものと大差なく、この場合にも高温長時間熱処理したものは総イオン交換容量と中性塩分解能から架橋結合の生成が推定できる。強度、耐薬品性などは前法の場合と同様に良好である。また、数種の試料について電気化学的性質を測定した結果を表 12 に示す。

総イオン交換容量 1.9 meq/g 以上において良好な選択的イオン透過性、電導度を示すが前述のリン酸-尿素法により得られたイ

表 12 生成交換布の電気化学的性質

試料番号	総イオン 交換容量 (meq/g)	中性塩 分解能 (meq/g)	膜の厚さ (水処理) (mm)	含水率* (%)	電 導 度**	
					電気抵抗 (Ωcm <sup>2</sup> )	比電導度 (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> × 10 <sup>-3</sup> )
F-11	1.39	0.71	0.58	0.95	9.7	6.0
F-14	1.17	0.69	0.57	0.94	10.7	5.3
F-15	1.41	0.77	0.58	0.96	9.5	6.1
F-18	1.00	0.64	0.57	0.95	11.5	5.0
F-19	1.95	1.13	0.60	0.97	7.4	8.1
F-20	1.89	1.19	0.60	0.97	8.0	7.5
F-21	1.93	1.10	0.60	0.97	7.6	7.9
F-22	1.92	1.14	0.60	0.97	8.4	7.1
F-23	1.50	0.81	0.60	0.96	10.2	5.9
F-24	1.44	0.86	0.60	0.96	11.1	5.4
F-25	1.29	0.69	0.58	0.95	10.7	5.4
F-26	1.25	0.78	0.58	0.95	10.5	5.5

\* 0.1N/0.2N KCl 間 10~11°C における電位より求めた値

\*\* 0.1N KCl 中 25°C における値

オン交換布よりも劣っている。

以上の結果より、リン酸二アンモニウム-尿素法によっても良好なカチオン交換布が得られることが明らかになったが、単一の操作で高交換容量のカチオン交換布を得るにはリン酸二アンモニウム-尿素法よりもリン酸-尿素法が適していると考えられる。

(昭和 34 年 4 月、日化第 12 年会で一部講演)

本研究は文部省科学試験研究費によって行なったものである。また、研究試料については倉敷レイヨン株式会社より寄贈をうけた。記して深謝の意を表す。

# 高性能新吸着剤の研究開発

## 仕様書

## 1. 題目

高性能新吸着剤の研究開発

## 2. 業務委託の目的・概要

エネルギー資源の乏しい我国にとって、原子力発電は不可避なものだけに、その燃料となるウラン資源確保は重要である。四方海で囲まれた我国にとって、自給エネルギー源として海水中からのウランはウラン資源確保の方策の一つとなる。

近年、ウラン吸着剤の開発が活発に行われてきているが、工業化のためには吸着剤の性能アップを一層はかる必要がある。

そこで低濃度ウラン溶液からのウラン回収の実現のための、吸着性能の向上と吸着速度が大きい素材開発を目標に、経済的にも実用に適した吸着剤の研究開発を行う。

また、今後の開発を行う上での問題点を明確にする。

## 3. 業務委託の内容・範囲

低濃度ウラン溶液からの、ウラン回収のための吸着剤の性能向上をはかるため、以下の基礎試験及び検討を行い、各吸着剤の性能を知り、長所、ならびに解決すべき問題点を明らかにする。

- 1) 新規アミドキシム型樹脂の改良
- 2) ビートを利用した新しい吸着剤の開発
- 3) フィチン酸を用いた新しい吸着剤の開発

4. タイムスケジュール

別紙参照

5. 実施場所

〒073-01 北海道砂川市豊沼町1 三井東圧化学㈱ 北海道工業所

6. 委託者側実施責任者

動力炉・核燃料開発事業団 人形峠事業所  
環境資源開発部 環境資源開発課  
課長 音村 圭一郎

7. 受託者側実施責任者

三井東圧化学㈱ 北海道工業所 技術室  
主席研究員 佐藤 一雄

8. 受託者側実施担当者

三井東圧化学㈱ 北海道工業所 技術室  
主任研究員 桜井 健一

9. 連絡会議

中間報告及び連絡会議は、必要に応じて適宜行う。

10. 最終報告書

最終報告書は、A-4版を基本とし、5部提出する。

11. 納期

平成3年7月31日

12. 特記事項

1) 事業団から提供された技術情報について、事業団の許可なく第三者に漏らさないこ

と。

- 2) 本契約で発生した工業所有権は事業団に帰属する。
- 3) 詳細は別途打合せを行い決定する。
- 4) 納入物件の所有権、及び納入物件の著作権、その他技術情報に係わるものの権利は  
事業団に帰属する。

以上

別紙

タイムスケジュール

研究項目	平成3年						
	1	2	3	4	5	6	7
1)新規アミドキシム型 樹脂の改良							
2)ビートを利用した新し い吸着剤の開発							
3)フィチン酸を用いた新 しい吸着剤の開発							
4)取りまとめ							(報告会)