



海水からウランはとれるか

井 本 正 介*

海水からのウランの採取という技術はもちろん確立していない。将来できるかどうかも分らない。その意味で、「技術解説」のカラムに書くのは場ちがいの感があるが、正月号だから大目に見ていただきたい。

はじめに境界条件となるいろいろの数量関係を明らかにしておこう。

1. ウランの需要と海水中のウラン量

海水中に溶けているウランの量はほぼ 3 mg/m^3 といわれている。金沢大学の阪上教授は日本海の海水中のウラン量を測定して $2.4 \mu\text{g/l}$ と報告しておられ、上記の値の裏付けとなっている。地球の全海水量は 13.7 億立方 km ($1.37 \times 10^{18} \text{ m}^3$) と推定されており、 3 mg/m^3 の均一な濃度を仮定すると、約 40 億 t のウランが海水中に溶けていることになる。ちなみに、わが国の埋蔵鉱量はほぼ 1 万 t で、これが、海ウランが潜在ウラン資源として注目される理由である。

一方、わが国の原子力発電規模は現在で約 1500 万 KW 、数年後には $2500 \sim 3000$ 万 KW に達するとみられる。仮に 2000 万 KW とすると、これに必要なウラン量は年間 3500 t となる。もしこれをすべて海水からのウランでまかなうとすればどうなるか。1日に $30 \sim 40$ 億 m^3 の海水処理が必要である。三分の一を海ウランであてるとしても 10 億 t/d の容量がいる。一口に 10 億 t/d といっても実感が出ないので、たとえば雨量を考えてみよう。日本の年間総降雨量を一日にならすと 20 億 t だそうである。そのほとんどは洪水など、利用されずに流れ、工学的に利用できる雨水の量は 2 億 t/d といわれる。実際の大規模な水処理としては、大都市の下水処理がある。その量は大阪市で 50 万 t/d であり、必要な海水処理量にははるか及ばない。こ

れらに比べると海流の量は大きい。対馬海峡を流れる対馬海流は 1000 億 t/d で、運ばれるウラン量は一日数百トンに達するだろう。しかし、この百分の一の規模のものでよいと速断してはいけない。海流は 1 km/h の速さで流れるが、吸着材のベッドを通そうとすると、その流量は少くともその十分の一、実際にはおそらく百分の一程度に落ちてしまうからである。

大量の海水処理という工学的難問にもかかわらず、なお海ウランが話題に上るのは最近の急激なウラン価格の高騰のためである。十年ばかり前、ウランは生産過剰の傾向にあった。 $\$ 8/\text{lb}$ という建値のウランが $\$ 5$ 前後で売買されたこともあるようである。しかし石油ショック以後、急に価格が上昇しはじめ、現在は $\$ 30/\text{lb}$ 、そのうちに $\$ 50/\text{lb}$ になるといわれている。この高騰の原因がすべて経済的なものとはとても思えないが、世界のウラン資源が $\$ 30/\text{lb}$ までをすべて含めて約 240 万 t に過ぎず、将来の原子力発電に供給するためには、常に探鉱の努力が必要であることを考えると、長期的には低価格への回復はありそうに思えない。海ウランのコストはかつて $\$ 27 \sim 43/\text{lb}$ (1968年) といわれた。現在 $\$ 100/\text{lb}$ と推定されたとしても、採算の範囲外にあるとはいえない状態である。

2. 吸着材

海水からのウランの採取を実現するためには二つの基本的な課題を解決しなければならない。一つは安価で効率のよいウランの選択吸着材を見つけることであり、他は大量の海水処理の方策である。

海水からウランをとること自体は決して困難なことではない。小さな試料瓶の中にある黄色い粉末を指して、「これが海水からとったウランです」ということは、その気があれば一年間でできることだし、どこかには既にそんなもの

* 井本正介 (Shosuke IMOTO), 大阪大学, 工学部, 原子力工学科, 教授, 工博, 核燃料工学

が保存されているかもしれない。大規模な土木工事を起し、それに見合うプラントをつくれば、現在の技術を用いて原子炉に装荷する燃料集合体の一体をすべて海水からのウランでつくり上げることも数年の中には可能かもしれない。しかし毎年1000体の燃料集合体を海ウランでまかなうことは今の所見込みがない。問題は1日数億トンの海水を処理しなければ意味が少いという所にあり、大量処理がすべてのキーポイントであることは間違いない。しかし私にはこの方面の知識は皆無であるので、この問題は避けて通りたいと思う。

これに反し、選択吸着材の問題はすでに十年来、興味を持ってきた問題であるので、以後の紙数はほとんどこの面で尽したい。

a) 海藻

生物は多かれ少かれ、ある特定の金属元素を体の中で濃縮する機能をそなえている。ほやの血液の中には海水中の濃度の百万倍の濃度のバナジウムが含まれており、蛸の血液の中には十万倍に濃縮された銅が含まれているそうである。銅が結合しているのはヘモシアニンであるが、ヘモシアニンを加水分解して得られるアミノ酸にはそのような選択性はない。ヘモシアニンの立体構造が選択性を付与している。しかし、ヘモシアニンの中のシステインの所に銅が結びついており、やはり低分子の官能基がコンプレックスをつくり、選択性に関係していることも否定できない。このような例から類推して二つの方途が考えられる。一つはウランの採取になんらかの生物を用いることであり、一つは選択性のあるキレート錯体のようなものを探すことである。後者については後にゆずりたい。

西ドイツのユーリヒ原子力研究所では海藻を用いて実験を行っている。九月にユーリヒを訪れた際に担当者の Dr. Heitkamp に会い、懇談する機会を得た。green algae というが、生物名は分らない。元来は淡水産のものを、海水に適應させ、これを用いてウラン採取の実験を行ったが、濃縮率は 10^3 で、十分高くはない。単なる吸着現象で、生化学的な現象ではない。もしこの藻を用いようとする、海中にぼう大な網をつくらねばならず、それは不可能だ。一

方 blue algae の方は鎖状になっているが、濃縮率はもっと悪いので、海藻での実験は中止したといていた。この研究はユーリヒ独特のものとしてかなり注目されていたが、結果は上記の通りであったようだ。

Dr. Heitkamp はこうも言った。「私はこの問題についてペシミストではない。しかしオプティミストでもない。海藻はだめだったけれど、ほかの吸着材について可能性をもう少し追求してみたい。吸着材の化学的な研究はそんなに多くの金を必要としない。海水からウランをとる研究はずっと続ける 値打ちがあるかどうか、それを見きわめる所まで続けてみようと思う」と。私はそれに対して、吸着材の研究は低品位の鉱石、たとえばりん鉱石、からウランを回収する技術に役立つだろうと話し、彼もこれに同意したが、海藻についての研究がいつどのような所で再び浮上するか分らないという気もする。

ウラン鉱山からの排水をあるバクテリアに処理させる「バクテリア浸出」という方法がウランの回収に実際に利用されているが、これを海水に適用する話はまだ聞かない。

b) 合成樹脂

信州大学の北条教授らは没食子酸とフェノールとの共縮合で生成した樹脂のウランの吸着能力を、すでに20年前に測定し、 $\text{pH}=4$ で $1.41 \text{ UO}_2^{+2} \text{ mM/g}$ 樹脂の結果を報告している。これは 0.33 gU/g 樹脂という大きな吸着量であるが、海水の pH はほぼ8という弱アルカリ性である上、海水中のウランは炭酸塩の形 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ で溶けているため、実際の海水の状態に近い条件で実験を行ってみる必要がある。さらに発展すべき価値の大きい研究であると思う。

イギリスでは何種類かの樹脂が作られ、実際の海水でテストされている。このうち実用的になり得ると見られたのはレゾルシノール・アルソン酸樹脂のみで、吸着量は 1.01 mg/g 樹脂であった。しかし、 $\text{C}-\text{As}$ の結合が海水による加水分解を受け、樹脂がしだいに吸着能力を失っていくため、作業物質として採用されなかった。

多くのシッフ塩基が金属元素をキレートすることはよく知られている。チュービンゲン大学の Bayer 教授は Glyoxal-bis-2-hydroxyanil の重合体をつくり、そのカラムに海水を流し、ウランと銅とを 100%回収することができたと述べている。

チェコスロバキヤでもかつてウラン選択樹脂の研究が行われ、 α -hydroxyphosphonic acid HO-C-PO(OH)_2 を持つポリスチレン型の樹脂がしらべられている。 $-\text{COOH}$ がオルソの位置にあるものでは、ほとんど 100%の UO_2^{2+} の吸着が報告されている。

このように合成樹脂を用いて海水から、あるいは低濃度ウラン水溶液からウランを分離する実験は断片的に行われているが、まだ系統的な、または組織的な研究はなされていず、今後にまつものが多いと思われる。ただ、合成樹脂はおそらく高価であり、また海水中での損失が大きいのではないかと懸念され、これが合成樹脂を選択吸着材として開発することに一つの抵抗感を与えているようである。

C) フミン酸

ウランが地球の表面でどのようにして鉱石になったかは学問的に極めて興味のある問題であり、実用上も、ウラン資源の探索、ウランの分離・回収への応用面で重要な課題である。

多くのウラン鉱床で炭素含有物質がウランと共存していることが見出されている。これには二つの型があり、一つは閃ウラン鉱または他のウラン鉱石がシニコライトといわれる炭化水素の中に細かい含有物の形で含まれているものである。他はウランが一種の有機ウラン錯体として存在していると考えられるもので、この中には褐炭がウランを吸着したような形のものがある。一般に石炭は木が炭化したものと考えられ、炭化の程度によって、泥炭、褐炭、瀝青炭、黒炭、無煙炭と分類される。このうち、泥炭、褐炭、瀝青炭がウランを非常によく吸着する。両極端の木材や黒鉛はウランを少ししか吸着しない。褐炭がウランと共存していることについては、もともになる植物がすでにウランを含んでいたためではないかと疑われるが、ウランを含む土壌で栽培した何種類かの植物の葉や茎

にはウランはほとんど吸収されなかったという実験データもあり、褐炭や泥炭があとからウランを吸着したという見方が強い。ハンガリーの Szalay がこれについて多くの立入った研究を行っているが、たとえば、次のような推算をしている。花崗岩や凝灰岩は 4 g/t のウランを含んでいるが、これが炭酸水で洗われて、1 t の水の中に 100mg 程度に溶け入る。この水が泥炭層を通ると、100~1000 g/t にまでウランが濃縮され、もしこれが二次的な鉱物化を受けると、ウランを ~ 0.1% 含んだ鉱石ができるといわけである。

褐炭や泥炭がウランを吸着する能力は大きい。ある褐炭は 1 g で $0.874 \text{ meq UO}_2^{2+}$ を吸着したと報告されているが、これは吸着されたウラン量がほぼ 10 重量%にあたることを意味する。泥炭でもウランの飽和濃度は $0.72 \text{ meq UO}_2^{2+}/\text{g}$ と求められている (1961)。吸着されるものはウランだけでなく、 Th^{4+} , La^{3+} , Fe^{3+} , VO^{2+} など強く吸着される。Szalay らはこの性質を利用して、低放射性廃液を隔離された泥炭地に流し、放射性廃棄物を泥炭に吸着させた後、その泥炭を燃やすと、一種の廃棄物処理になると述べているが、一方では核実験によって生じた核分裂生成物が泥炭中に濃縮される危険もあるともいっている。

ところで、褐炭や泥炭がこのような強い吸着作用を示すのはどのような化学物質によるかという、それは「フミン酸」ということになっている。フミン酸は一定の化学組成を持った化合物ではなく、褐炭や泥炭からアルカリで抽出したものを酸で沈澱させて得られる褐色のもろいかたまりの総称である。処理の方法も一定でなく、それによって得られるものもかわる。いくつかのベンゼン環またはヘテロ環から成り、それに OH , COOH , OCH_3 , NH_2 , SO_3H , $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$ などによって橋架けされ、それがさらに 10 コばかり集って一つの高分子をつくっているといわれている。フミン酸の pH は 3.5~4.2 で、3.5 以下では沈澱する。ポテンシオメトリーによる滴定の判定では、当量は ~ 150 との値が出ている。

フミン酸がウランを強く吸着し、ウラン鉱石

の形成に大きな役割を果しているとの考えは強く、Breger は褐炭中のウランはフミン酸ウラニル錯体の形で存在しているとまでいっている。先に述べたように、Szalay は、フミン酸がイオン交換作用を起してウランを地中で濃縮すると考えている。動力炉・核燃料開発事業団の広野氏によれば、人形峠のウラン鉱では、ウラン量とフミン酸の量との間に平行関係があるそうである。しかし一方では、褐炭からフミン酸を除いたものの方がウランの吸着量が大きかったとの報告もあり、まだ問題は大きいに残っている。しかしいずれにしても、泥炭や褐炭にはウランと錯体をつくる何かの化合物が存在していることは確かで、そのリガンドはおそらく $-OH$ と $-COOH$ とであろう。吸着能力 $\approx 1\text{meq } UO_2/g$ と当量 ≈ 150 とを合わせ考えると、6～7 コの酸基ごとにウラニルイオンがとらえられていることになるが、この他の官能基は1 コのウラニルイオンに対して1 コを供給できるほど多くないからである。実際に、フタル酸、ピロカテコール、アントラニル酸など、ベンゼン環に $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ を2 コ持つ化合物はウラニルと錯体をつくり、サルチレートやピロカテコレートでは $-OH$ と $-COOH$ 、あるいは2 コの $-OH$ がウラニルイオンをキレートしている。サルチレートではウランからリガンドへの back donation もあって結合が強い。

こうしてわれわれは泥炭から出発して、ふたたびキレート樹脂に立ち戻る。あるいは逆に、自然のキレート樹脂として泥炭を考え直すことになる。この点で、釧路や天塩は大いに興味のある所である。

d) チタン酸

海底の堆積物には4 ppm以上のウランが含まれており、これは水酸化鉄や炭酸亜鉛がウランを吸着するためとされている。またあるプラントで、海水の取入口のフィルターの鉄さびの中にウランが含まれていることが分り、イギリスでは無機物質の中から有効なウラン吸着材を探そうと試みた。その結果、吸着能力が大きく、しかも海水に溶出しなないものとしてチタン酸が探し出された。わが国の専売公社小田原製塩試験場でも、精力的な実験が行われ、何十種

類もの無機系吸着材の中から、pHを調節せず、多量の海水と接触して吸着能力の大きなものとして選ばれたものはチタン酸、硫化鉛及び水酸化クロムのみであった(1968)。多量の海水に浸漬して求めた吸着能力はそれぞれ、 $196\mu\text{g/g}$ 、 $134\mu\text{g/g}$ 、 $68\mu\text{g/g}$ で、チタン酸がその中でも最も大きい。その後の実験では、チタン酸中のU濃度は最高 1.55mg/g に達し、吸着等温式を外挿すると、最大吸着量は $U/Ti=4.2\text{mg/g}$ になるとされている。吸着能力はチタン酸の製法によって相当異なり、専売公社中央研究所の尾方氏の報告によると、硫酸チタンの水溶液 ($Ti20\text{mg}/100\text{ml}$) を30分間静かに煮沸したものが最も大きな吸着能力を示している。しかし最近日立研究所で行われたカリウムに対する吸着能力をテストする実験では、常温中和法によるものが最大の吸着量を示した。またOH基の多いものが(NaF法による分析で)、 K^+ の吸着量が大きいことが示された。カリウムとウランとは吸着特性が異なるかもしれず、上記の二つの実験結果をそのまま比較することはできない。

チタン酸に吸着したウランは溶離しなければならぬ。溶離液としてはかつて炭酸アンモニウムがよいといわれたが、その後の研究では、酸性炭酸ソーダ(重曹)の方がよいということになっている。チタン酸はウランの他にカルシウムやマグネシウムを吸着し、それが溶離の際に炭酸塩の微粉となって放出される。もし年間1000 tのUをとるプラントがあると、100万tの粉が海中に放出されると推定されており、環境への対処が重要となってくる。コスト面でも溶離の占める分は大きい。最近行われたコスト解析は(イギリス)1 tのウランを生産するのにどれだけのエネルギー GWH (ギガワット時)が必要かを推算しているが、吸着材の補給 $9.083\text{GWH}(t)$ に対し、溶離材 $3.900\text{GWH}(t)$ と報告している。

この他、チタン酸を大規模に用いるには担体が必要とし、担体の開発が重要な課題となるなど、いろいろの問題点が残されているが、チタン酸は UKAEA がウランの吸着材としてほぼ最終的に到達したと考えているものであり、日

本でもパイロットプラントにこれを想定している。

3. おわりに

UKAEA (イギリス原子力委員会) の月刊雑誌「atom」1976年8月号に海水からのウランの採取についての検討グループの結論が紹介されている。不確定要素が多くて、見通しがつかないとしながらも、先ず、投入したエネルギーよりも得るエネルギーの方が多いいことを述べている。潮流を利用する場合と、ポンピングの場合とで異なるが、1 kWh (t) の熱エネルギーを投入して海水からとったウランで、前者の場合は3.0 kWh (e) の電力が、後者では1.65 kWh (e) が得られるだろうとしている。次に、たとえば海水脱塩と組み合わせるとか、発電所での冷却海水を利用するとかの組み合わせ方式については、これで処理できる海水量はせいぜい500万 t/d であり、冷却水中に含まれるウラン量はその原子炉に必要なウラン量の5%に過ぎず、原子力発電に見合うウラン量を考えようと

すれば、単目的のものでなければならないとしている。コストについては、大体の推定でさえも現実的なものではなかろうと述べ、最後に、海水中のウランを発電用ウラン資源の一端に加えるのは賢明でなく、むしろ、たとえ低品位のものであっても、新しい鉱床がウランの供給源になるだろうと結んでいる。

私もそう思う。低品位ウラン鉱の開発は極めて重要である。1975年5月号の Nuclear News にのせられた論文はこう結んでいる。

「現在までの原子力の進歩が核物理学者と原子炉技術者の賜であるとするならば、将来の原子力は地質学者と鉱山技術者の手に握られているといえるだろう」

しかしこれにもう一つ、低品位の鉱石からウランを回収する化学者と化学技術者の力がぜひ必要であることをつけ加えたい。そして、海水からウランを取ろうと夢見て探しまわった選択吸着材があるいはそのことに役立つことがあるかも知れないと期待する。