

海流利用海水ウラン採取プロセスの開発  
に関する工学的研究

上江洲 一也

①

# 海流利用海水ウラン採取プロセスの開発 に関する工学的研究

1992年6月

上江洲一也

## 目 次

本研究の目的と論文の構成	1
第1章 緒 論	
1-1 海水ウラン採取に関する研究の現状	4
1-2 海水ウラン吸着システム	6
1) 吸着剤の分類	
2) アミドキシム樹脂の分類	
3) アミドキシム樹脂へのウラン吸着	
4) アミドキシム樹脂の吸脱着性能	
5) 吸着システムの分類	
1-3 放射線グラフト重合法	8
1) 放射線グラフト重合法の特徴	
2) 放射線グラフト重合法の分類	
1-4 ポリエチレンの物性	9
1) ポリエチレンの結晶構造	
2) 結晶化度	
3) ポリエチレンの種類	
4) ガラス転移点	
1-5 流れの数値シミュレーション	11
1) 流れの数値シミュレーション法の分類	
2) 境界積分法	
3) 離散渦法の基本的概念	

## 第1部 吸着剤の大量合成プロセスの開発

### 第2章 放射線前照射気相グラフト重合に関与する

#### ラジカルの同定とそのラジカルの減衰挙動

2-1 結 言	26
2-2 実 験	28
1) 基材	
2) 電子線照射	
3) ESR測定	
2-3 結果と考察	29
1) ラジカル濃度の分離	
2) グラフト重合に関与するラジカル	
3) アルキルラジカル減衰の温度依存性	
4) 活性化エネルギーについての考察	
2-4 結 言	33

### 第3章 放射線前照射気相グラフト重合装置の設計

3-1 結 言	42
3-2 実 験	43
1) 基材およびモノマー	
2) 電子線照射および気相グラフト重合反応の手順	
3) 総括グラフト重合反応速度の測定	
4) 基材束軸方向と半径方向のグラフト率分布の測定	
5) 基材の混合による均一合成	
3-3 解 析	45
3-4 結果と考察	47
1) 総括グラフト重合反応速度	
2) $k/D_e$ の算出	
3) 反応速度定数 $k$ の算出	
4) グラフト率分布のシミュレーション	
5) 基材の混合による均一合成	
6) 実用基材長さ1mでの重合反応	
3-5 結 言	50



## 第Ⅱ部 海流利用海水ウラン吸着システムの開発

### 第4章 キャピラリー繊維状アミドキシム樹脂充填カラムの性能評価

4-1 緒言	60
4-2 実験	60
1) 吸着剤の合成	
2) 吸着速度の測定	
3) ウラン、カルシウム、およびマグネシウムの吸着量分布	
4-3 結果と考察	62
1) 吸着剤	
2) ウランの吸着速度	
3) ウラン、カルシウム、およびマグネシウムの吸着量分布	
4) 流動特性	
5) 吸着装置の設計	
4-4 結言	66

### 第5章 ソース分布法と難散渦法を用いた

流れ込みを伴う長方形柱まわりの流れの解析

5-1 緒言	75
5-2 解析方法	76
1) 流れのモデル化	
2) ソース分布法	
3) 難散渦法	
(1) 難散渦の導入方法	
(2) 難散渦の時間的移動	
(3) 難散渦の運動の適正化	
(4) 定式化	
(5) 物体に作用する圧力と流れ込み流速	
5-3 結果と考察	81
1) 動粘性係数 $\nu$ の決定	
2) 流れ込みがない場合の流場解析	
3) 長方形柱の形状(縦横比 $B/D$ )の流場への影響	
4) Kelvinの法則との整合性	
5) 流れ込みがある場合	
5-4 結言	84

第6章 キャピラリー繊維状アミドキシム樹脂充填カラムの  
海流利用方式への適用

6-1 緒言	100
6-2 実験	100
1) 吸着ユニットの作製	
2) 吸着ユニット内最大流速の測定	
6-3 結果と考察	101
1) 吸着ユニット内最大流速	
2) 流れ込み流速と圧力差との関係	
3) 吸着ユニットまわりの流場の数値解析	
4) スケールアップ	
6-4 結言	105

第7章 本研究の総括と展望

7-1 各章の要旨	116
7-2 本研究の総括	118
7-3 今後の展望	119

謝辞	121
----	-----

## 本研究の目的と論文の構成

キャピラリー繊維（中空繊維）状吸着剤を充填した固定層を海流中に設置する海水ウラン採取システムを提案し、そのシステムを構築するために必要な知見を得ることが本研究の目的である。海水中のウラン濃度は $3.3\text{mg/m}^3$ と非常に低いので、ウラン採取には大量の吸着剤が必要であり、また吸着剤に大量の海水を接触させなければならない。そこで、本研究では、吸着剤の大量合成プロセスの開発および海流中でのウラン吸着速度の推算について検討した。

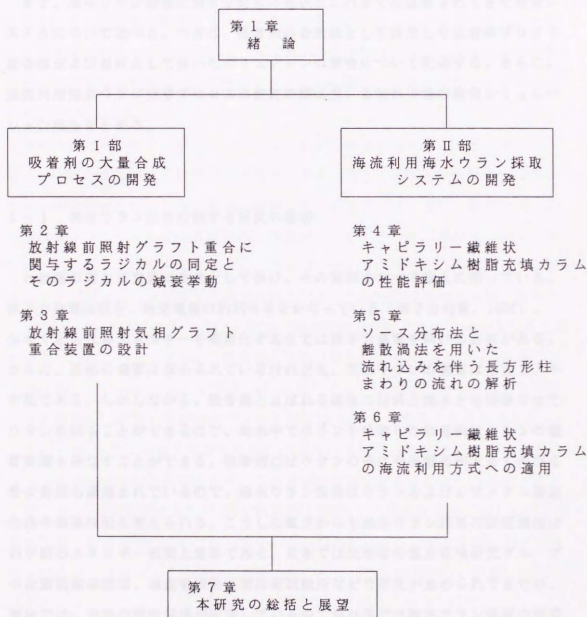
海流を利用したウラン採取システムでは、吸着剤中のウラン濃度が鉱石中のウラン濃度と同程度になるのに一ヶ月以上かかるため、吸着剤には化学的および物理的に安定なものが望まれる。また、吸着剤充填層内の海水流速が遅いと、吸着剤に有機物の汚れが付着し吸着性能が低下するので、流動抵抗が低い形状の吸着剤を選ばなければならない。化学的および物理的に安定で、かつ流動抵抗が低い形状の吸着剤を選択できる合成手法として、放射線グラフト重合法を用いた。本研究では、吸着剤合成の出発点である基材としてポリエチレンを、形状としてキャピラリー繊維を選択した。放射線グラフト重合法による高分子の改質および修飾は、さまざまな研究機関で行われているけれども、実用化され大量合成されたものは少ない。したがって、放射線グラフト重合法を用いた海水ウラン採取用吸着剤の大量合成プロセスが、実際に成立することを示さなければならない。

海流中でのウラン吸着速度に影響を与える因子は、吸着剤の吸着性能と吸着剤充填層内の海水の流動特性である。海流利用方式においては、後者がより重要な因子である。充填層内の海水の流動特性は、吸着剤の形状だけではなく充填層全体の形状でも大きく変わると考えられるため、実用規模の実験が要求される。しかしながら、充填層全体の大きさは数百メートルのオーダーであるので、実際にこの規模で実験を行うことは困難である。そこで、本研究では流れの数値シミュレーション法を用いて充填層内の海水流速を推算した。そして、その海水流速と吸着剤の吸着性能、特に海水流速とウラン回収率との関係の結果から、本吸着システムの年間ウラン採取量を試算する。

本論文は、7章より構成されている。構成を次図に示す。第1章では、本研究の意義と位置づけを明確にするために、海水ウラン採取研究の現状と海水ウラン吸着システムについてのべ、さらに、研究内容に関する重要な事項として、放射線グラフト重合法、ポリエチレンの物性、流れの数値シミュレーションについて簡単に説明した。第I部では、吸着剤の大量合成プロセスの開発について検討する。第I部は、第2章と第3章に分かれている。吸着剤を合成法する手法は、放射線前照射気相グラフト重合法である。この方法は、放射線照射の工程と気相グラフト重合の工程の二つの工程からなる。第2章では放射線照射の工程について、第3章では気相グラフト重合の工程について、それぞれ大量合成における問題点を考察する。第II部では、海流利用海水ウラン採取プロセスについて検討する。第II部は、第4章、第5章および第6章に分かれている。第4章では、まず合成された吸着剤の性能、特に海水流速とウラン回収率との関係について検討する。第5章では、流れの数値シミュレーション法を用いて、吸着剤を充填した吸着層に流れ込む海水の流速を推算した。第6章では、第4章と第5章の結果を用いて、本吸着システムによる年間ウラン採取量を試算し、既往の研究と比較する。そして、第7章では、本研究を総括し、今後の展望を述べる。

## 本論文の構成

海流利用海水ウラン採取プロセスに関する工学的研究





## 第1章 緒 論

本研究では、海水ウラン採取用吸着剤であるキャピラリー繊維状アミドキシム樹脂を充填した固定層を海流利用方式に適用するシステムを提案し、吸着剤の合成プロセスと海水ウラン吸着プロセスについて検討した。

まず、海水ウラン採取に関する研究の現状とこれまでに提案されてきた吸着システムについて述べる。つぎに、吸着剤の合成法として採用した放射線グラフト重合法および基材として用いたポリエチレンの物性について記述する。さらに、海流利用海水ウラン吸着プロセスの検討の際に用いる流れの場の数値シミュレーション法をまとめる。

### 1-1 海水ウラン採取に関する研究の現状

わが国の電力消費量は依然として伸び、その資源をすべて輸入に頼っている。原子力発電は現在、総発電量の約25%をまかなっている（原子力白書、1990）。少なくとも代替エネルギーを実用化するまでは原子力発電を続ける必要がある。さらに、石油の備蓄は進められているけれども、天然ウランの備蓄は性質上、不可能である。しかしながら、吸着剤とよばれる固体の材料と海水とを接触させてウランを採ることができるので、海水中でウランを吸着した吸着剤はウランの備蓄資源とみなすことができる。吸着剤にはウランの他に今後需要が大きく伸びる希少資源も濃縮されているので、海水ウラン採取はウランおよびレアメタル資源の海中備蓄技術と考えられる。こうした観点からも海水ウラン採取の技術開発はわが国のエネルギー政策上重要である。日本では文部省の重点領域研究グループや金属鉱業事業団、通産省四国工業技術試験所などで研究が進められてきたが、現状では、石油の需給関係が安定しているので諸外国では海水ウラン採取の研究はほとんど行われていない。

海水中のウラン濃度は約 $3.3\text{mg}/\text{m}^3$  ( $1.4 \times 10^{-6}\text{mol}/\text{m}^3$ )であり、その溶存形態は三炭酸ウラニルイオン  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ である。このイオンは、Fig. 1-1に示したように棒状のウラニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ )の中心のウランを三つの炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ )が同一平面上で取り囲んだ構造である。ウラン濃度を海水中の他の成分と比較してTable 1-1に示した。例えば、ナトリウムの濃度は $10.5\text{kg}/\text{m}^3$  ( $4.6 \times 10^2\text{mol}/\text{m}^3$ )なので、モル比でナトリウムはウランの3300万倍程度溶存していることになる。したがって、海水ウラン採取技術は、きわめて多種類の成分を高濃度で含む水溶液から、きわめて低い濃度の成分をとりだす分離技術といえることができる。ウランは全海洋に均一に溶存していて、その濃度は希薄ではあるが、海水量をかけ算するとその総量は約46億トンにもぼる。これは陸上の採算可能なウラン採掘量の約 $10^3$ 倍にあたる。

海水中で分解したり、摩耗したりしない固体の吸着剤を海水と接触させて、なるべく速く、なるべく高品位（高含有率）の人工ウラン鉱石をつくることが海水ウラン採取研究の技術目標である。海水ウラン採取プロセスでは、原料が海水、中間製品がウランを吸着した吸着剤、製品がイエローケーキ（重ウラン酸アンモン  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ 、黄色の粉末）である。イエローケーキから原子力発電用ウラン燃料までの製造プロセスはすでに確立されている。吸着法による海水ウラン採取プロセスは、Fig. 1-2に示したように吸着・脱着工程と分離・濃縮工程からなる（佐々木ら，1984）。それぞれの工程では、ウラン以外の成分を除去し、しかもウラン濃度を高くするための工夫がなされる。このなかで、吸着工程では海水中のウラン濃度 $3\text{mg-U}/\text{m}^3$ を、吸着剤中のウラン濃度 $1\text{g}/\text{kg}$ にまで濃縮する必要がある。ここでいう $1\text{g}/\text{kg}$ すなわちウラン含有率0.1%という値は現在採掘されている低品位ウラン鉱石のウラン含有率である。この目標を達成するためには、吸着剤のウラン回収率を100%と仮定しても $1\text{kg}$ の吸着剤を約 $300\text{m}^3$ （重量比で30万倍）という大量の海水と接触させなければならない。以上の点からみて、海水ウラン採取プロセスのなかで吸着システムが最も課題の多いところである（須郷・斎藤，1990）。

## 1-2 海水ウラン吸着システム

### 1) 吸着剤の分類 (江川・古崎, 1987; 江川, 1988; 小夫家, 1988)

海水ウラン採取用吸着剤は、化学構造から無機系と有機系とに大別できる。無機系吸着剤としてさまざまな金属を含む水酸化物、硫化物などのスクリーニングテストの結果、含水酸化チタン ( $\text{TiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ) が最も優れたウラン吸着性能を示した。有機系吸着剤はさらに次の三つに分類できる。(1) アミドキシム基などのキレート形成基、すなわち蟹のはさみ (ギリシャ語でキレート) でウランを捕捉する吸着剤、(2) 大環状化合物あるいはカレックスアレーンというような籠のかたちをした捕捉基でウランを取り込む吸着剤、(3) アミノ酸、ペプチド (上田ら, 1990)、タンニン (Sakaguchi and Nakajima, 1987) を配位子として固定した吸着剤である。各配位子の構造を Fig. 1-3 に示した。これらの吸着剤の中でも、アミドキシム基をもつキレート樹脂吸着剤は、合成が容易であることなどの理由から現在最も有望な吸着剤である。

### 2) アミドキシム樹脂の分類

アミドキシム樹脂は、ポリマー中のシアノ基 ( $-\text{CN}$ ) をヒドロキシルアミン ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) と反応させてアミドキシム基 ( $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$ ) に変換すること (この反応をアミドキシム化反応とよぶ) によって得られる。アミドキシム化反応を Fig. 1-4 に示した。アミドキシム樹脂は、化学構造によって Fig. 1-5 に示したように (1) 主鎖にアクリロニトリル (AN) を含むポリマー、例えば AN-DVB (ジビニルベンゼン) 共重合体、あるいは市販のアクリル繊維をアミドキシム化したものと、(2) 側鎖にアクリロニトリルをもつグラフトポリマーに分けられる。また、アミドキシム樹脂は、形状によって (1) ビーズ状 (Schenk et al., 1982)、(2) 繊維状 (江川ら, 1980)、および (3) 繊維成形体 (加藤・菅坂, 1987; Okamoto et al., 1985; Kobuke et al., 1988; Kato et al., 1990) に分けられる。本研究において合成したアミドキシム樹脂は、化学構造が側鎖にアクリロニトリルをもつグラフトポリマーであり、形状はキャピラリー繊維状である。

### 3) アミドキシム樹脂へのウランの吸着

ウランは海水中で三炭酸ウラニルイオンとして溶けている。吸着剤に捕捉されるときには、炭酸イオンがはずれてウラニルイオン ( $UO_2^{2+}$ ) が吸着する。アミドキシム化反応は、シアノ基のアミドキシム基への変換だけではなく、Fig. 1-6 に示したようにさまざまな官能基を生成する (堀ら, 1987)。このなかで、ウラニルイオンとの吸着に関与する配位子はアミドキシム基とイミノジオキシム基であると推測されている (小夫家, 1989)。

### 4) アミドキシム樹脂の吸脱着性能

アミドキシム樹脂は、吸着平衡に達していない場合でも、 $10\text{-g-U/kg}$  という吸着量が報告されている (高木ら, 1989)。このとき、濃縮係数 ( $CF = (\text{吸着剤中の平均ウラン吸着量}) / (\text{海水中の初期ウラン濃度})$ ) を定義して計算すると、 $CF$  は  $3 \times 10^4$  (単位は  $\text{L/kg}$ ) となる。すなわち、固体吸着剤中に 300 万倍にウランが濃縮されたことになる。一方、海水中の主成分であるカルシウムやマグネシウムなどの  $CF$  は 10 程度である。通常の吸着操作に用いる吸着剤、例えば有機物を吸着する活性炭の  $CF$  は、アミドキシム樹脂に比較して、二～三桁程小さい値である。また、ウランを吸着した吸着剤を 1M 塩酸中に浸すことにより、吸着剤からウランを 100% 脱着させることができる。アミドキシム樹脂は、合成が容易な割には優れた吸脱着性能を有している。海水中での吸着操作 - 塩酸中での脱着操作の繰り返し使用に対し樹脂がわずかに劣化していくということがある、これらの樹脂の改良が進められている。

### 5) 吸着システムの分類

吸着剤と海水との接触方式は海水を動かす力によって分類され、ポンプ利用方式と海流利用方式がある。吸着装置は吸着剤の保持方法によって、固定層と流動層とに分けられる。また、吸着剤は形状によって、球状および繊維状のものに分類される。これらの接触方式、吸着装置、および吸着剤形状の組合せでさまざまな海水ウラン吸着システムが考案されている。本研究で提案した吸着システムは、海流利用 - 固定層 - 繊維状である。これまでに報告された吸着システムを Table 1-2 にまとめた。



### 1-3 放射線グラフト重合法

#### 1) 放射線グラフト重合法の特徴

放射線グラフト重合法は、電子線や $\gamma$ 線などの放射線を基材に照射してラジカルを生成させ、ビニル基をもつモノマーと接触させてラジカル重合を行わせる方法である。反応経路をFig. 1-7に示す。この手法の利点は、次の点である。

- (1) 化学的および物理的に安定な高分子基材を選択できること
- (2) 任意の形状の基材に適用できること
- (3) 反応時に触媒を必要としない、すなわち生成物に触媒を含まないこと
- (4) 反応温度の範囲が広いこと

こうした利点を生かして、高分子を改質、修飾あるいは機能化する手法として数多くの応用例がある。本研究における海水ウラン採取用吸着剤の他にも、イオン交換膜 (Ishigaki et al., 1981; 1982a; 1982b; Ellinghorst, 1983)、キレート樹脂 (Omichi and Okamoto, 1987)、生物活性体の固定化材料 (Kaetsuand Kumakura, 1987)、抗血栓性材料 (Hoffman et al., 1983; Hayashi et al., 1987) など多くの機能材料が研究開発され、このうちイオン交換膜は電池用隔膜として工業化されている (町ら, 1980; 丹宗, 1986)。また、空気清浄用樹脂についても企業化されている (須郷ら, 1988)。

#### 2) 放射線グラフト重合法の分類

放射線グラフト重合法を分類すると、照射段階の位置によって前照射法と同時照射法とに分けられる。前照射法は、あらかじめ高分子基材に放射線を照射後、モノマーを接触させてグラフト重合を行う方法であり、放射線照射と重合反応の工程を分離できるためプロセスの簡素化が容易である。同時照射法は照射時にモノマーを共存させて重合を行う方法であり、モノマーの選択によってはホモポリマーの生成が優先し、その除去が必要となる。

高分子基材とモノマーとの接触を気相で行うか、液相で行うかによって気相重合法と液相重合法とに分類できる。気相重合法の長所は、次の点である。

- (1) モノマーの利用効率がよいこと
- (2) グラフト率の制御が容易であること



### (3) ホモポリマーの除去が不要であること

本研究では、放射線グラフト重合法として放射線前照射気相グラフト重合法を選択した。放射線前照射気相グラフト重合法による機能材料の合成経路をFig. 1-8に示した。基材に放射線を照射後、反応性モノマーを重合し、直接機能を付与すること、あるいは引き続き官能基変換反応により基材に目的の機能を果たす官能基を導入することができる。

## 1-4 ポリエチレンの物性

本研究では、照射基材として化学的・物理的に安定なポリエチレンを用いた。放射線照射によって、ポリエチレン中に不対電子であるラジカルが生成する。放射線グラフト重合反応を制御するためには、このラジカルの挙動に関する知見が不可欠である。ラジカルの挙動は、ポリエチレンの結晶構造とポリエチレン分子鎖の運動性によって大きく変化する。そこで、ポリエチレンの結晶構造と分子鎖の運動性に関して重要な点を以下に示す。

### 1) ポリエチレンの結晶構造 (高分子学会, 1982)

ポリエチレンは代表的な結晶性ポリマーであり、結晶質部 (crystalline region) と非晶質部 (amorphous region) が存在する。結晶質部の1次構造をFig. 1-9aに示した。結晶格子の大きさは、7.40Å (a 軸)、4.93Å (b 軸)、2.53Å (c 軸、分子鎖方向) である。高次構造である板状結晶 (ラメラ, lamella) と球晶 (spherulite) を、それぞれFig. 1-9b、1-9cに示した。ラメラ厚みは100~500Åであり、分子鎖はこのラメラ内で垂直に折り畳まれたり、あるいはラメララメラ間をつないでいる。非晶質部とは、折れ曲がった分子や、ラメラとラメラを結ぶ連結分子などを含む乱れた領域のことである。一つの結晶核を中心としてラメラが球対称に成長した結晶が球晶である。これらの高次構造、すなわちラメラの厚さや球晶の大きさは、結晶化の条件により変化し、ポリエチレンの物性もそれとともなって大きく変化する。

## 2) 結晶化度

結晶質部の割合である結晶化度は、密度、X線回折、赤外線吸収（IR）、核磁気共鳴（NMR）、示差走査熱量測定（DSC）などによって測定される。結晶化度の値は、測定法により若干異なる。これは、結晶質部と非晶質部との間に明瞭な境界がないためである。結晶質部と非晶質部との境界領域を「遷移領域」として、三つの領域を定量的に分離する方法も提唱されている（Flory et al., 1984; Kitamaru et al., 1986）。

## 3) ポリエチレンの種類（高分子学会，1982）

重合方法によって、高圧ポリエチレン（ $T = 200^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1500\text{atm}$ ）と低圧ポリエチレン（チーグラ触媒， $P = \text{常圧}$ ）に分けられる。高圧ポリエチレンは、高温高圧下で重合するためポリエチレン分子鎖に分岐が多く、密度が低い。一方、低圧ポリエチレンは秩序よく重合するため分岐が少なく、密度が高い。そこで、前者を「低密度ポリエチレン」、後者を「高密度ポリエチレン」とよんでいる。結晶化度を比較すると、低密度ポリエチレンは50～60%、一方、高密度ポリエチレンは80～90%である。

## 4) ガラス転移点 $T_g$ (glass transition point)（中浜ら，1988）

ガラス転移とは、高分子物質を加熱した場合にガラス状の固い状態からゴム状態に変わる現象であり、ガラス転移点はガラス転移の起こる温度である。高分子物質では特有の温度であり、この温度を境に凍結されていたミクロブラウン運動が始まる。したがって、ガラス転移点は高分子鎖の運動性の劇的な変化がみられる温度として重要な物性値である。ポリエチレンのガラス転移点は、 $T_g = 203\text{K}$ である。

## 1-5 流れの数値シミュレーション

本研究で採用した海流利用方式では、システムの性能評価をする際、吸着層内を流れる海水の流速を知る必要がある。海洋で実験を行うことは困難なので、水槽での実験とともに数値シミュレーションによって流れ場をつくりだすことが最善の策である。ここでは、流れの数値シミュレーション法を紹介し、本研究で用いた離散渦法の位置づけを述べる。

### 1) 流れの数値シミュレーション法の分類 (日本機械学会編, 1988)

流体現象を支配する基礎方程式はナビエ・ストークスの方程式という非線形の偏微分方程式である。非線形性ゆえにこの方程式の解を解析的に求めることは、ごく限られた問題を除けば不可能に近い。したがって、その解を数値的に求めることが電子計算機の出現以前から試みられてきた。計算機の発達と計算手法の進歩によって次第に求められる解の範囲が広がってきた。現実に近い流れが求まるようになってきたのは比較的最近になってからである。

流れの数値解法で、普通用いられているものはつぎの三グループに大別される。

- (1) 差分法 (finite difference method, FDM)
- (2) 有限要素法 (finite element method, FEM)
- (3) 境界積分法 (boundary integral method, BIM)

代表的数値解法の相互の関係をFig.1.10に示す。これら三つのグループの数値解法の比較をTable1.3に示す。本研究で用いた解法は境界積分法に属する離散渦法 (discrete vortex method, DVM) である。離散渦法の研究は、古くRosenhead (1931年)の混合層の安定解析がある。その後しばらくは休眠状態で、コンピュータの発達普及とともに最近多くの研究が行われるようになった。差分法や有限要素法は、正面から連立の非線形偏微分方程式であるナビエ・ストークス方程式に取り組む正攻法であるので、記憶容量や計算時間などの点を考えると、スーパーコンピュータをもってしても詳細な計算はなかなか容易ではない。これに対し、離散渦法は、非圧縮性流体の二次元高レイノルズ数の流れに問題を限れば、はるかに能率よく流れをシミュレートできる。FDMやFEMと、BIMの一つであるDVMとの比較をTable1.4に示す。

## 2) 境界積分法

境界積分法は、流体の運動を支配する微分方程式を与えられた条件（境界条件、初期条件）のもとで解く代わりに、積分方程式に変換して主に境界面上の積分からなる境界積分方程式として問題を解析する方法である。境界積分法の基礎となる積分方程式は、流れを支配する微分方程式から Green 関数や基本解を用いて導出される。境界積分法の未知量は原理的には境界面上にのみ分布させるので、他の数値解法で領域全体に未知量が分布するのに比べて一次元少ない未知量の取扱いができる。境界積分方程式を数値的に解析するとき、境界を有限個の要素に分割して境界積分を離散的に取り扱うことから、境界積分法による数値解法は境界要素法 (boundary element method, BEM) ともよばれる。

## 3) 離散渦法の基本的概念 (桑原邦郎, 1985)

非圧縮性流体の二次元高レイノルズ数の流れでは粘性の影響は、Fig. 1-11 に示したようにきわめて狭い領域に限られていて、その他の大部分の領域では流れは渦なしで粘性を無視できるという場合が多い。また、渦はそのような粘性のきく領域でしか発生せず、しかもいったん発生した渦はなかなか消えないという性質がある。この事実に基づいて、ポテンシャル流れ場の中に多数の離散渦を置いて渦度をもつ領域を表現し、離散渦の運動をラグランジュ的に追跡することによって流れを調べようという方法が、離散渦法である。この近似法は形式的にはレイノルズ数が無限大の極限の流れを扱うことになる。ポテンシャル流れにある渦の渦度は理論的には永久に変化しないはずであるが、実際の流れでは粘性や乱流混合によって渦度が徐々に減衰しているので、離散渦モデルにおいては、渦度の粘性拡散に対応して渦の循環強さの時間的減衰を考慮にいれている。

離散渦法による流れのモデル化には、次の三点が重要である。

- (1) 渦度の存在しないポテンシャル流れ場の表現
- (2) 連続的に発生する渦度分布層の微小渦による離散的な表現
- (3) 微小渦の時間的移動の適切な解析と渦度減衰の合理的なモデル化

## 引用文献（第1章）

上田一正, 加納重義, 山本善一, 橋本忠 (1990) 文部省科研費重点領域研究「多様なエネルギー資源の利用」平成元年度研究成果報告書, 257.

江川博明, 原田日路史, 野中敬正 (1980) 日本化学会誌, 1767.

江川博明, 古崎新太郎 (1987) 日本原子力学会誌, 29, 1079.

江川博明 (1988) 日本海水学会誌, 41, 235.

岡崎守男, 田門肇, 山本卓司 (1988) 日本海水学会誌, 41, 257.

加藤俊作, 菅坂和彦 (1987) 日本海水学会誌, 40, 265.

桑原邦郎 (1985) 「第2回スーパーコンピュータと数値シミュレーションシンポジウム報文集」.

原子力白書 (1990).

高分子学会編 (1982) 「ポリマーサイエンス 高分子のふしぎな世界」, 講談社サイエンティフィック.

小西聡史, 山田英夫, 斎藤恭一, 古崎新太郎, 須郷高信, 岡本次郎 (1991) 日本原子力学会誌, 33, 703.

小夫家芳明 (1988) 表面, 26, 461.

小夫家芳明 (1989) 文部省科研費重点領域研究「多様なエネルギー資源の利用」昭和63年度研究成果報告書, 241.

佐々木昭夫, 越後良彰, 山尾睦矩, 末松義之, 石倉正, 広津孝弘, 加藤俊作, 菅坂和彦 (1984) 日本海水学会誌, 37, 341.

須郷高信, 斎藤恭一 (1988) 膜, 13, 272.

須郷高信, 斎藤恭一 (1990) 日本機械学会誌, 93, 575.

須郷高信, 岡本次郎, 村田和雄, 関口英明, 藤井敏昭 (1988) 特許出願中.

鈴木基之, 茅原一之, 藤本正彦, 八木宏, 和田明宏 (1985) 日本海水学会誌, 39, 152.

高木憲夫, 広津孝弘, 榎原実雄, 加藤俊作, 菅坂和彦 (1989) 日本海水学会誌, 42, 279.

為広正起, 信川寿, 藤久保昌彦, 加藤俊作, 小林正典 (1989) 文部省科研費重点領域研究「多様なエネルギー資源の利用」昭和63年度研究成果報告書, 271.



丹宗紫朗 (1986) 放射線と産業, 35, 19.

茅原一之 (1989) 文部省科研費重点領域研究「多様なエネルギー資源の利用」昭和63年度研究成果報告書, 265.

中浜精一, 野瀬卓平, 秋山三郎, 讃井浩平, 辻田義治, 土井正男, 堀江一之 (1988) 「エッセンシャル 高分子」, 講談社サイエンティフィック.

日本機械学会編 (1988) 「流れの数値シミュレーション」, コロナ社.

信川寿, 為広正起, 小林正典, 中川寛之, 榎原実雄, 高木憲夫 (1989) 日本造船学会誌, 165, 281.

信川寿, 道本順一, 小林正典, 中川寛之, 榎原実雄, 高木憲夫, 為広正起 (1990) 日本造船学会誌, 168, 321.

堀隆博, 古崎新太郎, 須郷高信, 岡本次郎 (1987) 日本化学会誌, 1987, 1071.

町末男, 石垣功, 須郷高信, 村田和雄, 丹宗紫朗, 妹尾敬次 (1980) 特開昭55-105965.

Bitte J., Kellner A. and Ludwig K.P. (1983) Proc.Int.Meet. on Recovery of Uranium from Seawater, 34.

Driscoll M.J. (1983) Proc.Int.Meet. on Recovery of Uranium from Seawater, 1.

Flory P.J., Yoon D.Y. and Dill K.A. (1984) Macromolecules, 17, 862.

Forberg S., Lagstrom G., Vallander P. (1983) Proc.Int.Meet. on Recovery of Uranium from Seawater, 51.

Kaetsu I. and Kumakura M. (1987) Radiat.Phys.Chem., 30, 263.

Kanno M. (1983) Proc.Int.Meet. on Recovery of Uranium from Seawater, 12.

Kato T., Kago T., Kusakabe K., Morooka S. and Egawa H. (1990) J.Chem.Eng.Japan, 23, 744.

Kitamaru R., Horii F. and Murayama K. (1986) Macromolecules, 19, 636.

Kobuke Y., Tabushi I., Aoki T., Kamaishi T. and Hagiwara I. (1988) Ind.Eng.Chem.Research, 27, 1461.

Koske P.H. and Ohlrogge K. (1983a) Proc.Int.Meet. on Recovery of Uranium from Seawater, 68.

Koske P.H., Ohlrogge K. and Jager W. (1983b) Proc.Int.Meet. on Recovery of Uranium from Seawater, 89.

Morooka S., Kato T., Inada M., Kago T. and Kusakabe K. (1991) Ind.Eng.Chem.Research, 30, 190.

- Nakamura S., Yoshimuta S., Shirakashi M., Kanno M. and Ito Y. (1990) *AIChE J.*, 36, 1003.
- Okamoto J., Sugo T., Katakai A. and Omichi H. (1985) *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 2967.
- Omichi H. and Okamoto J. (1987) *Radiat. Phys. Chem.*, 30, 151.
- Sakaguchi T. and Nakajima A. (1987) *Sep. Sci. Technol.*, 22, 1609.
- Schenk H.J., Astheimer L., Witte E.G. and Schwochau K. (1982) *Sep. Sci. Technol.*, 17, 1293.
- Suzuki M., Fujii T. and Tanaka S. (1987) Reports of Special Project Research on Energy Under Grant in Aid of Scientific Research of the Ministry of Education, Science and Culture, Japan, 49.
- Takeda T., Saito K., Uezu K., Furusaki S., Sugo T. and Okamoto J. (1991) *Ind. Eng. Chem. Research*, 30, 185.

Table1-1 海水中の溶存イオン

Element	Chemical form	Concentration [ mg/L ]	Total amount [ t ]
Cl	Cl <sup>-</sup>	$1.9 \times 10^4$	$2.6 \times 10^{16}$
Na	Na <sup>+</sup>	$1.05 \times 10^4$	$1.4 \times 10^{16}$
Mg	Mg <sup>2+</sup>	$1.35 \times 10^3$	$1.8 \times 10^{15}$
S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$8.85 \times 10^2$	$1.2 \times 10^{15}$
Ca	Ca <sup>2+</sup>	$4.00 \times 10^2$	$5.5 \times 10^{14}$
K	K <sup>+</sup>	$3.80 \times 10^2$	$5.2 \times 10^{14}$
Br	Br <sup>-</sup>	$6.50 \times 10^1$	$8.9 \times 10^{13}$
Sr	Sr <sup>2+</sup>	8.0	$1.1 \times 10^{13}$
<hr/>			
Li	Li <sup>+</sup>	$1.7 \times 10^{-1}$	$2.3 \times 10^{11}$
I	I <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$6 \times 10^{-2}$	$8.2 \times 10^{10}$
Fe	Fe(OH) <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{10}$
Zn	Zn <sup>2+</sup>	$1 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{10}$
Mo	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{10}$
Ba	Ba <sup>2+</sup>	$3 \times 10^{-2}$	$4.1 \times 10^{10}$
U	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>	$3 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^9$
V	VO <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$2 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^9$

Table1-2 これまでに提案された海水ウラン吸着システム

接触方式	吸着装置	吸着剤形状	研究者
ポンプ利用 (洋上)	固定層	布状	Driscoll, 1983.
ポンプ利用	流動層	球状	Kanno, 1983; 鈴木ら, 1985.
ポンプ利用 (船上)	ループ	球状	Koske et al., 1983a, 1983b.
海流利用	固定層	球状	岡崎ら, 1988.
海流利用	固定層	繊維状	為広ら, 1989.
海流利用	流動層	球状	Bitte et al., 1983.
海流利用	流動層	球状	茅原, 1989.
海流利用	ループ	球状	Nakamura et al., 1990.
海流利用	固定層	繊維状	本研究
波力利用	固定層	球状	Forberg et al., 1983.
波力利用	流動層	球状	Suzuki et al., 1987.

Table1-3 離散渦法と有限要素法および差分法との比較

	離散渦法 境界積分法	有限要素法, 差分法
解析法	理想流体で粘性運動を模擬する。	ナヴィエ・ストークスの運動方程式を解く。
特徴	<p>計算時間が比較的短い。</p> <p>高レイノルズ領域での解析に適している。</p> <p>渦の発生、拡散に試行錯誤が必要。</p>	<p>計算時間が長い。</p> <p>解析領域は特に制限なし。</p> <p>粘性係数の値に試行錯誤が必要。</p>

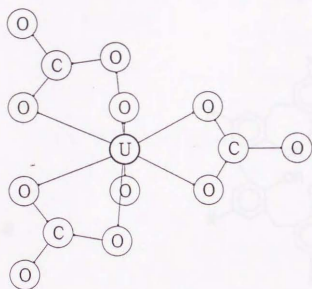


Fig. 1-1 三炭酸ウラニルイオンの形態

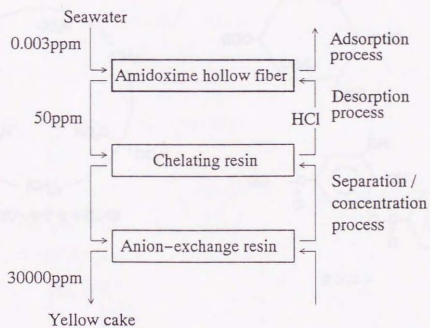
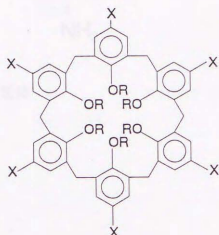


Fig. 1-2 海水ウラン採取プロセス

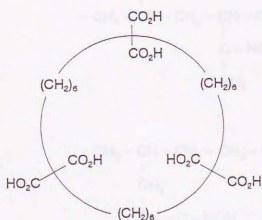




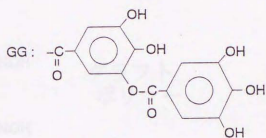
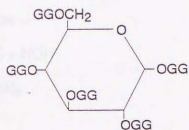
アミドキシム基



カレックスアレーン



大環状ヘキサカルボン酸



タンニン

Fig. 1-3 海水ウランを捕捉する配位子

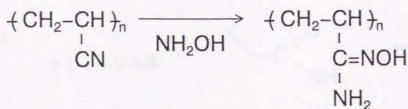


Fig. 1-4 アミドキシム化反応

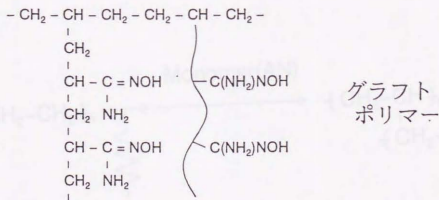
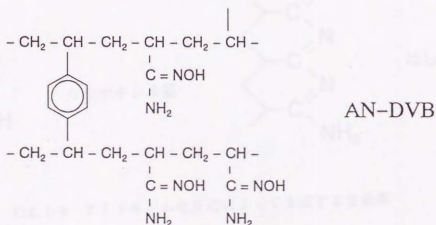
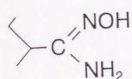
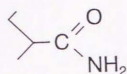


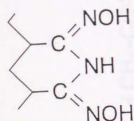
Fig. 1-5 アミドキシム樹脂の化学構造



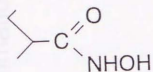
アミドキシム基



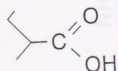
酸アミド



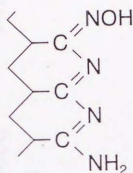
イミドジオキシム基



ヒドロキサム酸基



カルボキシル基



はしご状化合物

Fig. 1-6 アミドキシム化反応によって生成する官能基

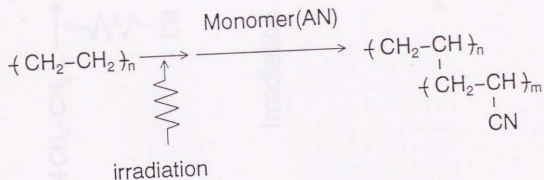


Fig. 1-7 グラフト重合反応経路

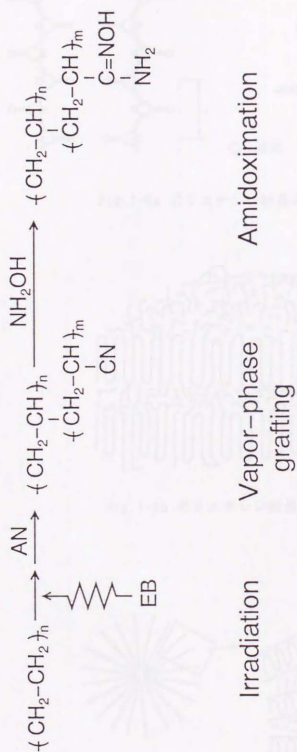


Fig. 1-8 放射線気相グラフト重合法の反応手順

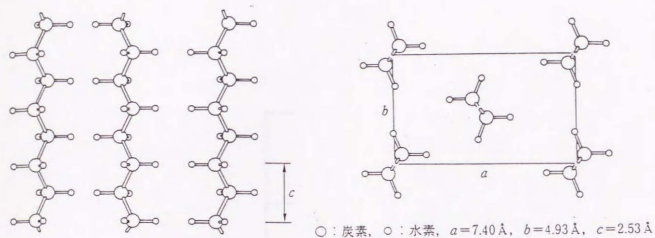


Fig.1-9a ポリエチレン結晶の一次構造

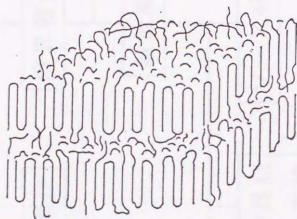


Fig.1-9b ポリエチレン結晶のラメラ構造

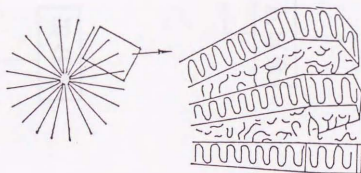


Fig.1-9c ポリエチレン結晶の球晶構造



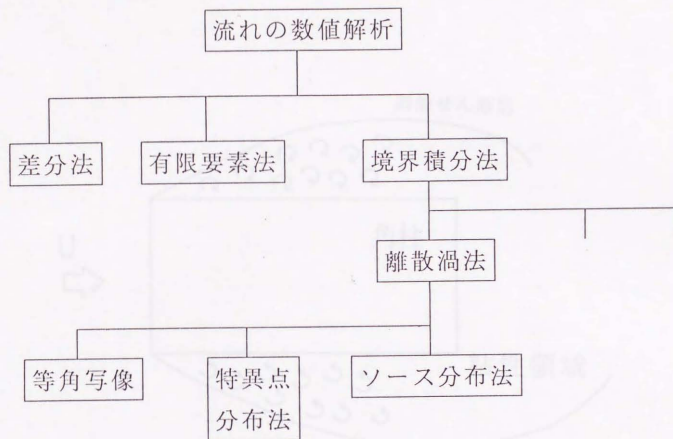


Fig. 1-10 流れの数値解法

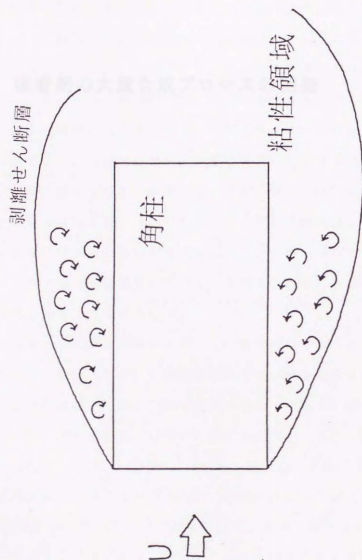


Fig. 1-11 高レイノルズ数の流れの状況

## 第 I 部

## 吸着剤の大量合成プロセスの開発

## 第2章 放射線前照射気相グラフト重合に関与する

### ラジカルの同定とそのラジカルの減衰挙動

#### 2-1 緒言

海水ウラン採取用吸着剤の合成法として採用した放射線グラフト重合法は、照射段階の位置によって前照射法と同時照射法とに分けられ、また高分子基材とモノマーとの接触を気相で行うか、液相で行うかによって気相重合法と液相重合法とに分類できる。本研究では、前照射気相グラフト重合法を選択した。前照射法は、あらかじめ高分子基材に放射線を照射した後、モノマーを接触させてグラフト重合を行う方法であり、合成プロセスは、放射線の照射工程およびグラフト重合反応工程の二つの工程から成る。本章では、照射工程について検討し、つぎの第3章でグラフト重合反応工程について検討する。照射工程では、照射基材をグラフト重合反応工程に移すまで基材中に生成したラジカルを保存する必要がある。したがって、グラフト重合に関与するラジカルを同定し、そのラジカルの減衰挙動についての知見を得なければならない。

本研究では、基材として多孔性のキャピラリー繊維状ポリエチレンを用いている。一般に、ポリエチレン(PE)に窒素雰囲気電子線を照射すると、本研究の照射範囲内(160kGy以内)では、アルキルラジカル( $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ )とアリルラジカル( $-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-$ )が生成する(Abraham and Whiffen, 1958; Lawton et al., 1960; Ohnishi et al., 1961; Unger, 1981)。照射後、PEを空気と接触させると、PEの結晶表面に存在するラジカルは、酸素と反応してパーオキシラジカルとなる(Kashiwabara, 1963)。ラジカルの同定と定量は電子スピン共鳴(ESR)を用いて測定することができる。照射後、空気と接触させたPEのESRスペクトルは3つのラジカルスペクトルが重なりあっている。それぞれのラジカルの挙動を追跡するためには、スペクトルの分離をしなければならない。PE中のラジカルスペクトルの分離方法には、アルキルラジカルの理論スペクトルを用いて分離する方法(Charlesby et al., 1961)とアリルラジカル単独のESRスペクトルを用いて分離する方法(Lawton et al., 1960)がある。アルキルラジカル

のスペクトルは、PEの構造、例えば配向性やアルキルラジカルの存在する位置によって変化するので、PEの理論スペクトルを作製するのは、非常に困難である。簡便な方法として、照射直後のスペクトルをアルキルラジカルのみのスペクトルと仮定して分離する方法 (Seguchi and Tamura, 1974) がある。これは、仮定が常に成立するかどうか疑問である。このように、アルキルラジカルとアリルラジカルとのスペクトルの分離が難しいので、両ラジカルの量的比率を考察することを回避している報告が多い。しかしながら、グラフト重合に関与するラジカル種を同定するためには、アルキルラジカルとアリルラジカルのスペクトルを分離しなければならない。そこで、理論スペクトルを作製する必要がなく、しかも照射直後のアリルラジカル濃度も考慮できる新しいスペクトル分離法を提案する。

照射したPE中の気相グラフト重合に関与するラジカルは、重合条件によって変化する。真空中照射で空気との接触がない環境でグラフト重合を行った場合、アリルラジカルとの反応が支配的である (Ohnishi et al., 1963)。これは、真空中ではPE結晶相表面にアリルラジカルが数多く存在し、アルキルラジカルよりも安定であることによるものである。照射後、空気と接触した場合は、PE結晶相内部にしかラジカルが存在しないので、グラフト重合に関与するラジカルは、結晶相内部から表面に移動してきたアルキルラジカル、あるいはアルキルラジカルが二重結合と結びついて転化したアリルラジカルである考えられている

(Seguchi and Tamura, 1974)。また、反応温度が80℃以上でのグラフト重合の場合は、パーオキシラジカルが変化したパーオキサイドが熱分解して生じたラジカルもグラフト重合の開始種となると指摘されている (Chapiro, 1958)。

本研究は、照射後、空気と接触する場合に相当する。

本研究の目的は、以下の三点である。多孔性キャピラリー繊維状PEを基材として用いて、

- (1) 電子線を照射してPEに生ずるラジカルのESRスペクトルの新しい分離法を提案すること
- (2) グラフト重合の開始種となるラジカルを同定すること
- (3) そのラジカル種の減衰挙動について考察すること



## 2-2 実験

### 1) 基材

基材として、旭化成工業（株）製キャピラリー繊維状PE精密濾過膜（内径0.62mm、外径1.24mm、平均孔径 $0.18\mu\text{m}$ 、空孔率75%）を用いた。ラジカルスペクトル分離の際の参考のために三井石油化学工業（株）製ポリプロピレン（PP）不織布（目付 $100\text{g}/\text{m}^2$ ）を用いた。

### 2) 電子線照射

電子線照射はRDI社（Radiation Dynamics社）製カスケード型電子加速器（ダイナミトロニEA-3000-25-2型）を用いて、電子線源から40cm下に設置されたコンベア上で行った。基材をチャック付きポリエチレン袋（厚さ約 $30\mu\text{m}$ ）に入れ、袋内の空気を窒素ガスで置換した後、照射した。

加速電圧2.0MeV、電子線電流1mA、コンベア速度2.3m/minで、所定回数コンベアを往復させ、室温で照射を行った。コンベア1パス当りの線量は、富士写真フイルム（株）の線量計用CTAフィルム（FTR-125）を用いて測定した結果、約8kGyであった。

### 3) ESR測定

ESR測定装置（JEOL製JES-FE3X型）を使って照射後の基材中の生成ラジカルを測定した。照射後すぐに基材をドライアイスボックス（195K）に入れて保存し、ESR測定は照射当日中に開始した。グラフト重合反応と同じ条件にするために、照射した基材を試料管に入れる際、空気と3分間接触させた。試料管に長さ2cmの照射した基材を5本（総重量0.0234g）入れて、シリコン栓で封をした。それをT<sub>Fe</sub>11円筒形キャビティに挿入し、Xバンド（9GHz帯）のマイクロ波を用いて、出力 $10^{-4}\text{mW}$ 、100KHz磁場変調の条件で測定した。測定温度を液体窒素温度77Kとした。窒素雰囲気でのラジカルスペクトルをとる場合は、基材を空気と3分間接触後、試料管に入れ、試料管を $10^{-4}\text{mmHg}$ 以下の真空中にして、窒素ガスを導入し、試料管上部を溶封した。Strong Coalを標準にして、ラジカル絶対量を求めた。

### 1) ラジカル濃度の分離

160kGy照射後、3分間空気と接触させたPE基材のESRスペクトルをFig. 2-1に示した。このスペクトルは、アルキルラジカル、アリルラジカル、およびパーオキシラジカルの三種類のラジカルスペクトルが重なっている。各ラジカルの典型的なESRスペクトルをFig. 2-2に示した。アルキルラジカルの単独スペクトルを測定することは困難なので、大部分がアルキルラジカルの場合のスペクトルを示した。ESRスペクトルは分解能を高めるため一次微分形のスペクトルになっており、既往の研究におけるラジカル濃度の分離は、微分形のスペクトルで行われている。しかしながら、ラジカル濃度の分離を、一回積分したスペクトルによって行うことも可能である。本研究では、ラジカル濃度の分離を一回積分形スペクトルを用いて行った。Fig. 2-1のスペクトルの一回積分形をFig. 2-3に示した。Fig. 2-3のスペクトルから各ラジカル濃度を決定する手順を以下に示す。

#### (1) パーオキシラジカルの分離

アルキルラジカルとアリルラジカルのスペクトルは中心( $g_a$ )が同じで左右対称の形をしているのに対し、パーオキシラジカルのスペクトルは非対称の形をしている。したがって、Fig. 2-3の非対称部分(Fig. 2-3斜線部、Sp部)は、パーオキシラジカルである。パーオキシラジカルのスペクトルは、中心 $g_a$ の両側にまたがっているので、パーオキシラジカルの正確な濃度を知るためには、パーオキシラジカルのみのスペクトルを用いてSp部の面積を補正しなければならない。PEでは、パーオキシラジカルのみのスペクトルを得ることができない(Fig. 2-4)。そこで、照射したポリプロピレン(PP)を空気と接触させて得られるパーオキシラジカルのスペクトルを代用した(Fig. 2-5)。両パーオキシラジカルのスペクトルが一致するので代用は妥当である。補正した結果、パーオキシラジカルの量は、Sp部の面積の1.12倍となった。

#### (2) アルキルラジカルの分離

アルキルラジカルスペクトルの右端は、アリルラジカルスペクトルともパーオキシラジカルスペクトルとも重なっていない。さらに、アルキルラジカルスペクトル全体の強度は理論的に左端あるいは右端のスペクトルの32倍であり、実験研

究においても約32倍となることが報告されている (Lawton et al., 1960)。そこで、アルキルラジカル濃度は、右端のスペクトルの面積の32倍とした。また、右端のスペクトルをピークを中心に左右対称と仮定して、全体のスペクトルから分離した。

### (3) アリルラジカルの分離

アリルラジカル濃度は、総ラジカル濃度からパーオキシラジカルとアルキルラジカルの濃度を差し引いた濃度とした。

## 2) グラフト重合に関与するラジカル

照射したPE基材を空气中に曝すと、PE結晶相表面と非晶相に酸素が拡散し、そこに存在するラジカルはすべて酸素と反応してパーオキシラジカルとなる。パーオキシラジカルの消滅について、さまざまな機構が議論されており、消滅した後は、主にパーオキシaid ( $-C-O-O-H$ )、カルボニル基 ( $>C=O$ )、およびアルコール性水酸基 ( $-OH$ ) となると考えられている (Watsuo and Dole, 1959; Bevilacqua et al., 1964; Petruji and Marchal, 1979)。本基材を用いて未照射と160kGy照射後のIRスペクトルを比較したところ、160kGy照射基材のスペクトルにおいて、 $1716\text{cm}^{-1}$ にカルボニル基の生成が認められた。

パーオキシラジカルは瞬時に消滅してしまう (Lawton et al, 1958) ので、空气中ではPE結晶相表面と非晶相にはラジカルは存在しない。窒素雰囲気では、そこにアルキルラジカルあるいはアリルラジカルが存在している。そこで、空気中と窒素雰囲気中での各ラジカルの減衰を比較することによって、各ラジカルの結晶相表面での存在量を測定できると予想される。室温、空気中でのラジカルの減衰をFig. 2-6に、窒素雰囲気中のラジカルの減衰をFig. 2-7に示した。パーオキシラジカルは、両雰囲気において、同程度存在している。その挙動はほぼ等しく、初期から0.5時間程度までは減衰して、その後は一定値を保っている。窒素雰囲気ではパーオキシラジカルの生成はないので、窒素雰囲気では長時間安定なパーオキシラジカルは、割合分子鎖の運動性が拘束された場所、例えば結晶相内部に存在していると考えられる。一方、空気中ではパーオキシラジカルの生成が起こるので、長時間安定なラジカルは、結晶相表面においてパーオキシラジカルの生成速度と消滅速度が同程度になった定常状態のラジカルであるとも考えられる。しか

しながら、空気中においても窒素雰囲気と同じ挙動をすることから、やはり長時間安定なパーオキシラジカルは結晶相内部などに存在すると考えたほうが妥当である。このことは、結晶相表面に生成するパーオキシラジカルの寿命は非常に短いという既往の研究の結論とも一致するものである。アリルラジカルは、空気中と窒素雰囲気中とで、減衰挙動が同一であるのに対し、アルキルラジカルは、空気中よりも窒素雰囲気中の方が減衰速度が遅い。すなわち、アリルラジカルは酸素の影響を受けていないので、酸素がない場所に存在している。窒素雰囲気でのアルキルラジカル量から空気中でのアルキルラジカル量を差引いた量が酸素の到達できるところ、すなわち結晶相表面に存在している。したがって、グラフト重合に関与するラジカルは主にアルキルラジカルであると推察できる。

### 3) アルキルラジカル減衰の温度依存性

グラフト重合に関与するラジカルであるアルキルラジカルについて、減衰の温度依存性を検討した。温度を195K、233K、281K、298Kと変化させて、照射したPE基材を空気中に放置し、アルキルラジカル濃度の経時変化を測定した。結果をFig. 2-8に示した。195Kでは、150時間経過後でもアルキルラジカルの減衰はみられない。この温度は、PEのガラス転移点( $T_g=203K$ )よりも低い温度である。したがって、ガラス転移点以下の温度で照射PE基材を保存した場合、PE結晶相内の分子鎖の分子運動性が抑制されるため、結晶相内に存在するアルキルラジカルの移動(migration)が起こらない。233K以上の温度では、アルキルラジカルの減衰がみられた。この減衰過程を、瀬口ら(Seguchi and Tamura, 1973)が提案した球座標の拡散モデル(diffusion-controlled model)にしたがって解析した。実際のラジカルの移動はランダムであるが、このモデルでは、みかけ上ラジカルの移動がラジカル濃度を駆動力として起こるとしている。

PE結晶を球形とみなし、照射直後のラジカル濃度は結晶全体で均一であると仮定する。ラジカル濃度を $u(r, t)$ 、結晶半径を $R$ 、初期ラジカル濃度を $u_0$ とすると、ラジカルの減衰の方程式および初期、境界条件は、次式で表される。



$$\partial u / \partial t = D (\partial^2 u / \partial r^2 + (2/r) \partial u / \partial r) \quad (1)$$

$$\text{I. C.} \quad t=0, \quad u(r, 0)=u_0$$

$$\text{B. C. 1} \quad r=0, \quad \partial u / \partial r |_{r=0} = 0$$

$$\text{B. C. 2} \quad r=R, \quad u(R, t)=0$$

(1)式の解は、

$$u(r, t) = (2Ru_0/\pi r) \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1}/m \sin(m\pi r/R) \exp(-m^2\pi^2 Dt/R^2) \quad (2)$$

となる。したがって、PE結晶内の総ラジカル量を $U(t)$ とし、無次元時間

$\theta = t/(D/R^2)$ とすると、 $U(t)$ の経時変化は次式で表される。

$$U(t)/U(0) = \sum_{m=1}^{\infty} (1/m^2) \exp(-m^2\pi^2\theta) / \sum_{m=1}^{\infty} (1/m^2) \quad (3)$$

$D/R^2$ をパラメータとして、各温度でのアルキルラジカルの経時変化を(3)式でフィッティングした結果をFig. 2-9に示した。(3)式で、本基材中のアルキルラジカルの減衰挙動を整理することができた。さらに、 $D/R^2$ と $1/T$ とのアレニウスプロットを行った結果を瀬口ら(Seguchi and Tamura, 1973)の結果とともにFig. 2-10に示した。280K以上( $1/T \leq 3.6 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ )では、直線関係が得られた。直線の傾きから、アルキルラジカルの結晶内での拡散の活性化エネルギー $E_K$ は23kcal/molと算出された。

#### 4) 活性化エネルギーについての考察

PE結晶内を移動するアルキルラジカルの活性化エネルギー $E_K$ の値として、既往の研究では17kcal/mole (Waterman and Dole, 1970)と18kcal/mol (Shinada et al., 1970)という値が算出されている。これらと比較して、本研究で得られた $E_K$ の値は5kcal/mole程度大きい値である。この差が実験誤差の範囲内かどうかを調べるために、Fig. 2-10に $E_K = 18\text{kcal/mol}$ のラインを引いた図をFig. 2-11に示



した。 $1/T=3.2\sim 3.4\times 10^{-3}K^{-1}$  ( $294K\leq T\leq 313K$ ) では実験値がライン上に乗っているといえるが、 $1/T>3.4\times 10^{-3}K^{-1}$  ( $T\leq 286K$ ) では大きく外れている。したがって、 $5kcal/mol$  という値は誤差範囲内の数値ではない。では、その差がどこから生じたかについて考察する。PE結晶内を移動するアルキルラジカルの活性化エネルギー $E_K$ は、アルキルラジカルが水素原子を引き抜くための化学反応のエネルギー $E_c$ と結晶内で水素原子がラジカルに接近するための物理的エネルギー $E_p$ の和である。既往の研究において $E_K$ の値は、 $12\sim 13kcal/mol$ であると報告されている(Wijnen and Steacie, 1952; Miller and Steacie, 1958)。 $E_K$ の値は低分子量の炭化水素を用いた実験で得ることができるので信頼できる値である。したがって、 $5kcal/mol$  という差は $E_p$ の値の差であると考えられる。すなわち、ポリエチレンの分子運動性の違いが現れたといえる。

また、直線から外れている $1/T=4.3\times 10^{-3}K^{-1}$  ( $233K$ ) の値の扱いについて考察するためには、 $1/T=3.6\sim 4.3\times 10^{-3}K^{-1}$  ( $233K\leq T\leq 280K$ ) の間の実験を行う必要がある。

## 2-4 結 言

多孔性キャピラリー繊維状ポリエチレンに電子線を照射した。PEに生成したラジカルのESRスペクトルを分離する新しい手法を提案し、各ラジカルの挙動を検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 窒素中と空気中におけるラジカルの減衰挙動を調べた。挙動に変化が見られたのはアルキルラジカルだけであった。したがって、酸素の影響を受ける場所に存在するアルキルラジカルが、グラフト重合反応での開始ラジカルであることがわかった。
- (2) 空気中でのアルキルラジカルの減衰が、球座標の拡散方程式でシミュレートできた。したがって、保存温度を決めるとPE結晶内に存在するアルキルラジカル量の経時変化を推測することができる。

## 引用文献 (第 2 章)

- Abraham R.J. and Whiffen D.H. (1958) Trans.Faraday Soc., 54, 1291.
- Bevilacqua E.M., English E.S. and Gall J.S. (1964) J. Appl. Polym. Sci., 8, 1691.
- Chapiro A. (1958) J. Polym. Sci., 29, 321.
- Charlesby A., Libby D. and Ormerod W.G. (1961) Proc. Roy. Soc., A, 262, 207.
- Kashiwabara H. (1963) Jap. J. Appl. Phys., 2, 523.
- Lawton E.J., Powell R.S. and Balwit J.S. (1958) J. Polym. Sci., 32, 277.
- Lawton E.J., Balwit J.S. and Powell R.S. (1960) J. Chem. Phys., 33, 395.
- Matsuo H. and Dole M. (1959) J. Phys. Chem., 63, 837.
- Miller G.H. and Steacie E.W.R. (1958) J. Amer. Chem. Soc., 80, 6486.
- Ohnishi S., Ikeda Y., Kashiwagi M. and Nitta I. (1961) Polymer, 2, 119.
- Ohnishi S., Sugimoto S. and Nitta I. (1963) J. Polym. Sci., Part A, 1, 605.
- Petruji J. and Marchal J. (1979) Radiat. Phys. Chem., 16, 27.
- Seguchi T. and Tamura N. (1973) J. Phys. Chem., 77, 40.
- Seguchi T. and Tamura N. (1974) J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit., 12, 1671.
- Shimada H., Kashiwabara H. and Sohma J. (1970) Rep. Prog. Polym. Phys. Japan, 13, 475.
- Unger G. (1981) J. Materials Sci., 16, 2635.
- Waterman D.C. and Dole M. (1970) J. Chem. Phys., 74, 1913.
- Wijnen M.H. and Steacie E.W.R. (1952) J. Chem. Phys., 20, 205.



Fig.2-1 ESR spectra of porous polyethylene  
irradiated in nitrogen atmosphere

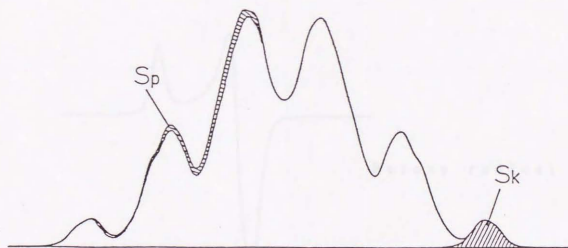


Fig.2-3 Integrated ESR spectra corresponding to  
spectra shown in Fig.2-1

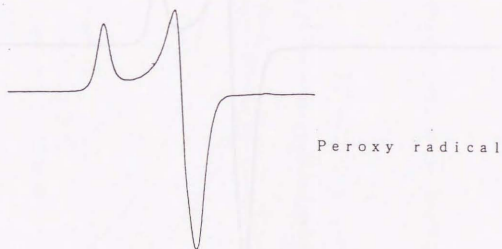
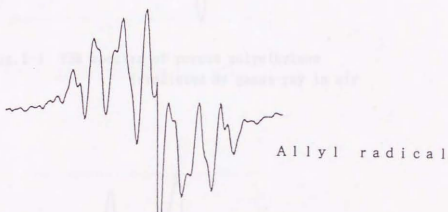
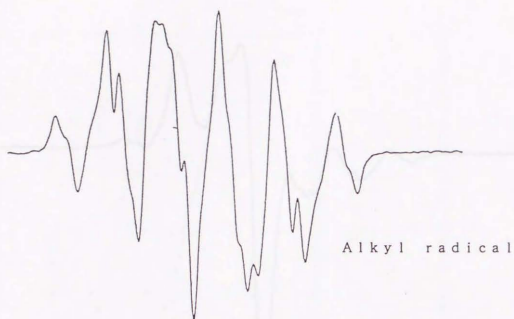


Fig. 2-2 ESR spectra of each radical



Fig.2-4 ESR spectra of porous polyethylene  
irradiated by gamma-ray in air

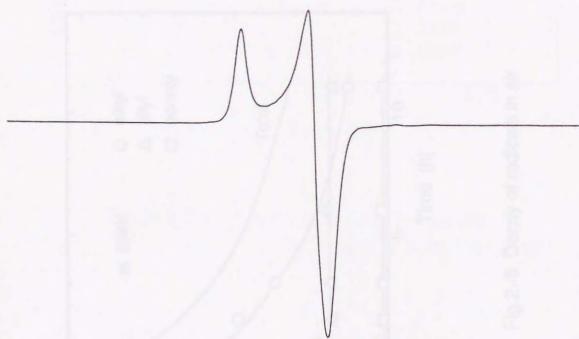


Fig.2-5 ESR spectra of irradiated polypropylene



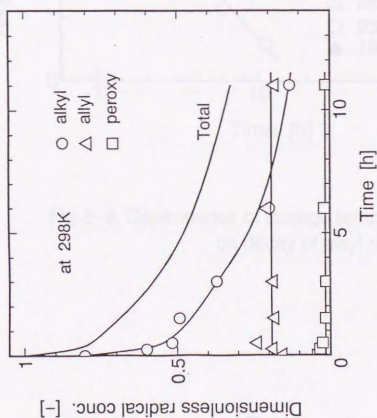


Fig.2-6 Decay of radicals in air

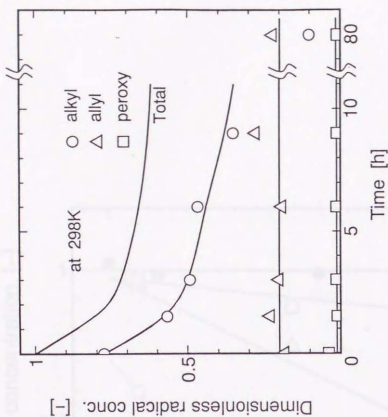


Fig.2-7 Decay of radicals in nitrogen atmosphere

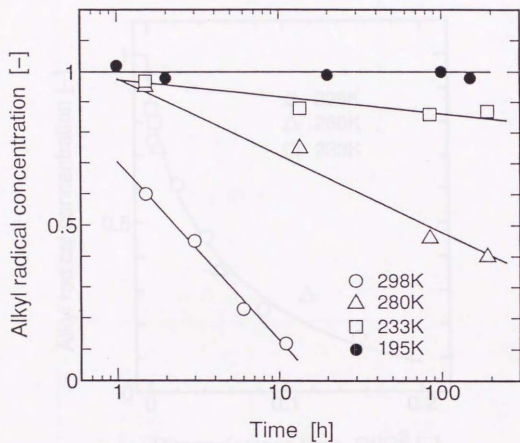


Fig.2-8 Dependence of storage temperature  
on decay of alkyl radicals in air

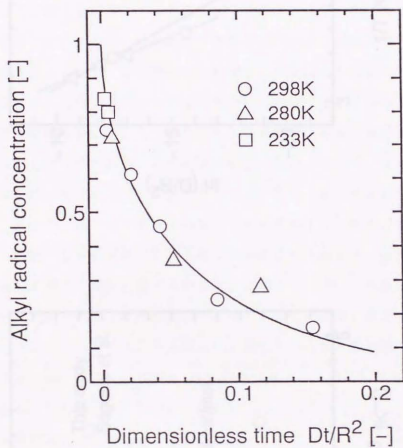


Fig.2-9 Fitting of eq.(3) to decay curves  
for different storage temperature

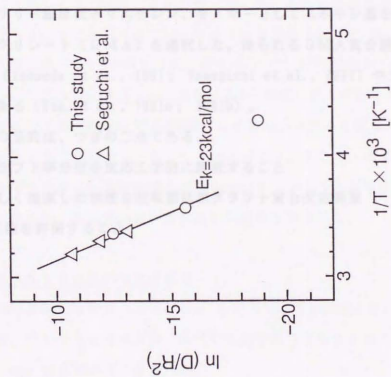


Fig.2-10 Plots of  $\ln D/R^2$  vs.  $1/T$

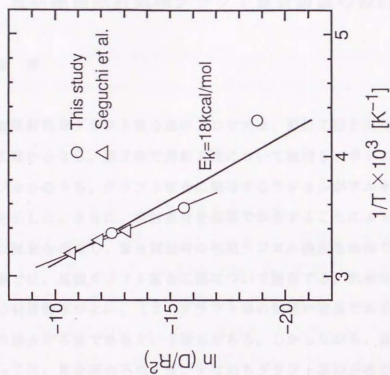


Fig.2-11 Plots of  $\ln D/R^2$  vs.  $1/T$

### 第3章 放射線前照射気相グラフト重合装置の設計

#### 3-1 緒言

放射線前照射気相グラフト重合法のプロセスは、照射工程と気相グラフト重合工程の二工程からなる。第2章で照射工程について検討し、ポリエチレン基材に生じるラジカルのうち、グラフト重合に関与するラジカルがアルキルラジカルであることを示した。さらに、照射基材を低温で保存することによって、アルキルラジカルの減衰を低減し、重合開始時の初期ラジカル濃度を制御できることを示した。本章では、気相グラフト重合工程について検討する。気相法には、(1)モノマーの利用効率が良い、(2)グラフト率の制御が容易である、(3)ホモポリマーの除去が不要であるという利点がある。しかしながら、重合反応の操作条件によっては、重合率の不均一性、すなわちグラフト率の分布が大きくなる場合がある。そこで、均一なグラフト率をもつ材料を大量に合成するための反応装置として、横置き回転型気相グラフト重合反応装置を提案する。実用的な気相グラフト重合反応装置の設計に関する報告は、これまでにない。本研究では、基材にキャピラリー繊維状ポリエチレン、モノマーとしてエポキシ基を有するグリシジルメタクリレート(GMA)を選択した。得られるGMA重合膜から、金属捕集用の膜(Tsuneda et al., 1991; Yamagishi et al., 1991)やアフィニティ膜を合成できる(Kim et al., 1991a; 1991b)。

本研究の目的は、つぎの二点である。

- (1) グラフト率分布を反応工学的に解析すること
- (2) 新しく提案した横置き回転型気相グラフト重合反応装置の性能を評価すること



### 3-2 実験

#### 1) 基材およびモノマー

基材として、キャピラリー繊維状多孔性ポリエチレン精密濾過膜（旭化成工業（株）製、内径1.95mm、外径3.01mm、空孔率72%、平均孔径 $0.34\mu\text{m}$ ）を用いた。モノマーとして、グリシジルメタクリレート（GMA、東京化成（株）製）を精製せずそのまま用いた。

#### 2) 電子線照射および気相グラフト重合反応の手順

電子線加速器（Radiation Dynamics社製カスケード型電子加速器、ダイナミトロNIA-3000-25-2型）により、加速電圧2MeV、電子線電流1mAの条件で、室温、窒素雰囲気中で電子線を照射した。照射線量は、160kGyであった。重合開始まで、照射基材を $-40^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫内で保存した。照射後、24時間以内に重合を行った。

横置き回転型反応装置の概略図をFig. 3-1に示した。反応容器は、内径11.5cm、長さ120cmのガラス円筒容器である。上部のローラーで反応容器が0~6rpmの範囲で回転する。反応容器内部に容器と同軸に設置された内径7.0cm、長さ30cmのかごの中に基材を充填した。モノマーの蒸発面積を一定にするために、ポリプロピレン製不織布（商品名タフネル、三菱化成（株）製）を反応容器内壁に張り付けた。不織布の長さは、かごと同一とした。モノマー液を内径5.0cm、長さ30cmのガラスアンブルに所定量（200-300mL）入れ、真空ポンプで約5分間吸引して溶存気体を脱気した後、反応容器に注入した。室温（295~300K）で、所定時間重合反応を行った。反応条件と操作条件をTable 3-1にまとめた。GMAの重合反応では、気相法でもグラフト率が数%のホモポリマーが生成する。そこで、重合後、ホモポリマーを除去するために、基材をジメチルホルムアミドに2時間浸漬した後、メタノールで洗浄した。真空乾燥後、基材の乾燥重量を測定した。

#### 3) 総括グラフト重合反応速度の測定

長さ25cmの基材52本の束（束径2.4cm）を用いて、反応時間を変化させて重合反応を行った。グラフト重合速度は、次式で定義されるグラフト率（degree of grafting、dg）の増加速度で表される。

$$dg(\%) = (\text{グラフトしたモノマー重量} / \text{基材の重量}) \times 100 \quad (1)$$

#### 4) 基材軸方向と半径方向のグラフト率分布の測定

基材軸方向のグラフト率分布について検討するために、長さ10cmの基材52本の束の側面に非多孔性ポリエチレンフィルム（厚み $25\mu\text{m}$ 、三菱レーヨン（株）製）を巻いて、半径方向のモノマーの拡散を遮断して、反応を行った。反応後の樹脂を軸方向の中心で2分し、中心から1cmずつ切ってグラフト率を測定した。端部1mmのグラフト率を基準として各間隔でのグラフト率を規格化し、これを軸方向のグラフト率分布とした。

基材束半径方向のグラフト率分布を解析するために、25、50、75、100、150、300本の長さ25cmの基材を束にして重合反応を行った。基材束は、Fig.3-2(a)に示したように、層ができる。その層ごとにグラフト率を測定した。最外層のグラフト率を基準として、各層のグラフト率を規格化し、これを半径方向のグラフト率分布とした。

#### 5) 基材の混合による均一合成

均一なグラフト率を与える重合反応装置をめざして、Fig.3-2(b)に示したように25cmの基材を束としないでフリーの状態にし、基材の充填率を変化させて反応を行った。基材の充填率（Filling Factor, FF）は、かご内に基材を最大充填したときを1として定義した。最密充填の場合の基材の本数は、内径7.0cmのかごでは300本であるので、充填率は(2)式で表される。

$$FF(-) = \text{充填した基材の本数} / 300 \quad (2)$$

また、グラフト率の分布を評価するために、グラフト率の標準偏差 $\sigma$ を用いた。 $\sigma$ の定義式を(3)式に示した。

$$\sigma = \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (dg_i - \bar{dg})^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

これまで基材の長さは、10cmあるいは25cmであった。中空糸膜モジュールとして実用化するためには、1m程度の膜長さを要する。そこで、1mの長さの基材を用いて、重合反応を行った。この場合、反応容器内部のかごの長さを110cmとした。25cmの基材の場合と同様に重合を行うと中空糸膜が捻れるので、捻れを最小限にするために、Fig. 3-2(c)に示したようにかごの中にさらに内径2.5cmの小かごを6こ入れ、小かごの中に基材を20本ずつ充填した。小かごに最密充填した場合の基材本数は、約30本であった。

### 3-3 解析

Fig. 3-3に示したように、照射された基材束を、半径R、長さ2Lの円筒をとみなした。さらに、物質移動を伴う重合反応速度の解析を簡便にするために、以下の4つの仮定を設定した。

- (1) モノマーの濃度分布は、定常状態である。
- (2) 反応系は等温である。
- (3) 基材束軸方向の長さLと基材束半径Rの経時変化はない。
- (4) グラフト重合反応速度は次式の1次反応式で表される。

$$R_A \rho = k C \quad (4)$$

ここで、 $R_A$ はモノマーの消費速度( $\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s})$ )、 $\rho$ は基材の密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $k$ はみかけのグラフト重合速度定数( $1/\text{s}$ )、 $C$ はモノマー濃度( $\text{mol}/\text{m}^3$ )である。

(4)の仮定の妥当性については、3-4-1)で考察する。

モノマーの濃度を与える基礎式は次式となる。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{k}{D_e} C = 0 \quad (5)$$

極端な場合として以下の2つのケースを考える。

(1) 半径方向のモノマーの拡散が無視できるほど小さい場合

$$\frac{d^2 C}{dz^2} - \frac{k}{D_e} C = 0 \quad (6)$$

$$\text{境界条件} \quad 1. \quad z = 0 \quad \frac{dC}{dz} = 0 \quad (7)$$

$$2. \quad z = L \quad C = C_0 \quad (8)$$

解は、

$$C(z) = C_0 \frac{\cosh(\Lambda z/L)}{\cosh(\Lambda)} \quad (9)$$

となる。ここで、 $\Lambda = \sqrt{k/D_e} L$  である。

(2) 軸方向のモノマーの拡散が無視できるほど小さい場合 ( $L \gg R$ )

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC}{dr} - \frac{k}{D_e} C = 0 \quad (10)$$

$$\text{境界条件} \quad 1. \quad r = 0 \quad \frac{dC}{dr} = 0 \quad (11)$$

$$2. \quad r = R \quad C = C_0 \quad (12)$$

解は、

$$C(r) = C_0 \frac{I_0(\Lambda r/R)}{I_0(\Lambda)} \quad (13)$$

となる。ここで、 $\Lambda = \sqrt{k/D_e} R$ 、 $I_0$ は0次の変形ベッセル関数である。

本解析では、モノマー濃度分布を定常状態、グラフト重合反応速度を一次反応と仮定しているので、モノマー濃度分布とグラフト率分布は等価である。そこで、解析から得られるモノマー濃度分布をグラフト率分布とし、実験から得られるグラフト率分布と比較して議論を進める。

### 3-4 結果と考察

#### 1) 総括グラフト重合反応速度

重合反応時間を、25、50、100、150分とした。基材束は、52本の場合、基材層が四層になる。最外層における結果をFig. 3-4に示した。重合反応時間が150分以内では、重合反応速度が一定である。一般にラジカル重合反応速度は、開始反応、成長反応、停止反応の三つの反応のバランスで決定される。重合初期速度は一定になる現象は多くのケースにおいてみられるが、これは開始反応速度と停止反応速度が等しくなる定常状態といわれている。本研究においても、重合時間150分以内では定常状態と考えられる。したがって、解析における仮定(4)“グラフト重合反応速度は1次反応式で表される。”は合理的である。

#### 2) $k/D_e$ の算出

長さ10cmの基材52本を用いて、軸方向のグラフト率分布を調べた結果をFig. 3-5に示した。図中の $dg_0$ は、基材束端部のグラフト率である。全ての基材層において同様な結果が得られた。実線は(9)式によってシミュレートした結果であり、 $\Lambda = 7.1$ となった。

長さ25cmの基材を用いて、基材本数を変えて、基材束半径方向のグラフト率分布を測定した結果をFig. 3-6に示した。基材束半径方向のモノマーの拡散のみの影響を調べるために、各基材のグラフト率から軸方向のモノマーの拡散によってグラフトした分を差し引いた。実線は(13)式によってシミュレートした結果である。基材束径に対する $k/D_e$ の値を基材束長さに対する値とあわせてTable 3-2に示した。基材束径に対する $k/D_e$ の値は、ほぼ一定値を示している。これは、本解析モデルによってグラフト率分布の生成過程を表現できることを示している。



また、軸方向に対する $k/D_e$ は、半径方向に対する $k/D_e$ の $1/3$ 程度になっている。 $k$ の値は、軸方向と半径方向で違いはないと考えられるので、軸方向の $D_e$ の値が半径方向に比べ $3$ 倍程度大きいと結論される。

### 3) 反応速度定数 $k$ の算出

半径方向に対する $k/D_e$ の平均値を用いて見かけの反応速度定数 $k$ を求める。基材中のモノマーの有効拡散係数 $D_e(\text{m}^2/\text{s})$ を次式で定義した。

$$D_e = \{ \varepsilon + (1 - \varepsilon) (\varepsilon_p / \tau) \} D_M \quad (14)$$

ここで、 $\varepsilon$ は基材束の空隙率(-)、 $\varepsilon_p$ は基材の空隙率(-)、 $\tau$ は基材の空隙部の屈曲率(-)、 $D_M$ はモノマーの自己拡散係数( $\text{m}^2/\text{s}$ )である。(14)式に、基材束の空隙率 $\varepsilon = 0.678$ 、含水率から求めた空隙率 $\varepsilon_p = 0.721$ 、多孔性ポリエチレンフィルム(旭化成(株)製)において求めた屈曲率 $\tau = 3.6$ (李, 1992)、圧力勾配による拡散における自己拡散係数算出法(Brodkey and Hershy, 1988)にしたがって求めたGMAの自己拡散係数 $D_M = 2.48 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ を代入すると、GMAの有効拡散係数は $D_e = 1.84 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ となる。したがって、見かけの反応速度定数は、 $k = 36.1 \text{s}^{-1}$ である。このようにして、グラフト率分布の測定によって気相グラフト重合のみかけの反応速度定数を求めることができる。

### 4) グラフト率分布のシミュレーション

基材本数50本の場合について、基材束のグラフト率分布をFig.3-7に示した。横軸がグラフト率、縦軸がそのグラフト率となる樹脂の本数である。また、基材の充填率FFと基材束半径方向に対するグラフト率の標準偏差 $\sigma$ との関係をFig.3-8に示した。Fig.3-7、3-8を2)で得られた $k/D_e$ の平均値を用いてシミュレートする。以下にその手順を示した。

Fig.3-7のシミュレーション

- (1) 基材束各層における相対グラフト率 $dgR$ (13)式から算出する。その際、 $k/D_e$ の平均値から求めた $\Lambda$ の値を用いる(Table 5-2)。
- (2)  $dgR \times (\text{基材束最外殻の層のグラフト率}) \times (\text{各層の面積比率}) \times (\text{基材の本数})$ よりグラフト率とそのグラフト率における本数が求められる。

Fig. 3-8のシミュレーション

- (1) 基材束各層における相対グラフト率 $dgR$ を(13)式から算出する。
- (2) 各層の面積を考慮して $dgR$ から平均相対グラフト率 $dgRA$ を算出する。
- (3)  $dgR$ と $dgRA$ を(3)式に代入して相対グラフト率の標準偏差 $\sigma R$ を算出する。
- (4)  $\sigma R$ に基材束最外殻層のグラフト率を乗じ、グラフト率の標準偏差 $\sigma$ に変換する。

計算結果をFig. 3-7、3-8に●で示した。Fig. 3-7では、計算値と実験値との差が大きいけれども、分布の幅はよく表現している。計算値と実験値との差は、層ごとにある程度のグラフト率分布をもっているためである。各層での分布の様子を表現するために、棒グラフの部分に層の番号を基材束内側から①～④と付けた。Fig. 3-8では、計算値と実験結果とがよく一致している。したがって、 $k/D_s$ の平均値を用いたシミュレーションによってグラフト率分布の度合いをあらかじめ予測することができる。

#### 5) 基材の混合による均一合成

これまでの解析の結果から、基材を束にして重合するとグラフト率の分布が、半径方向に必ず生じることがわかった。そこで、基材をフリーな状態にして反応を行った。グラフト率分布を、基材本数50本において基材束の場合とともにFig. 3-9に示した。反応容器を回転して基材を混合することによって、グラフト率分布が均一になっており、グラフト速度も向上することがわかる。また、基材の充填率 $FF$ とグラフト率の標準偏差 $\sigma$ との関係を、基材束の結果とともにFig. 3-10に示した。回転した場合の $\sigma$ は、基材の混合度の目安となるので、 $FF=0.33$ 以上になると基材の混合度が急に悪くなることがわかる。

#### 6) 実用基材長さ1 mでの重合反応

実用規模の長さ1 mの基材においては、基材本数が多くなると基材どうしが絡まって捻れてしまう。この問題を解決するために、反応容器内のかごの中にかごを6こ入れて、そのかごの中に基材を $FF=0.67$ で充填して反応を行った。反応後の樹脂は、基材に比べると少し捻れていた。平均グラフト率 $\overline{dg}=92\%$ 、グラフト率の標準偏差 $\sigma=8.8\%$ であり、実用化の条件を満たしている。

### 3-5 結 言

均一なグラフト率をもつ材料を大量に合成するための気相グラフト重合装置として、横置き回転型重合反応装置を提案し、以下の結論を得た。

(1) グラフト率分布を、みかけの反応速度定数  $k$  とモノマーの有効拡散係数

$D_e$  を用いて反応工学的に解析することができた。

(2) 反応容器を回転させて、基材を混合することによって、基材充填率 0.33 以下においては、グラフト率を均一にすることができた。

### 引用文献（第3章）

李威聯（1992）東京大学工学部卒業論文。

Brodkey R.S. and Hershey H.C. (1988) Transport Phenomena, A Unified Approach, McGraw-Hill International Editions, 182.

Kim M., Saito K., Furusaki S., Sugo T. and Ishigaki I. (1991a) J.Chromatogr., 585, 45.

Kim M., Saito K., Furusaki S., Sato T., Sugo T. and Ishigaki I. (1991b) J.Chromatogr., 586, 27.

Tsuneda S., Saito K., Furusaki S., Sugo T. and Okamoto J. (1991) J.Membrane Sci., 58, 221.

Table 3-1 反応条件および操作条件

反応温度	(K)	295-300
反応時間	(min)	25-150
基材充填本数	(本)	25-300
基材長さ	(cm)	10, 25, 100
回転数	(rpm)	1 rpm
モノマー量	(mL)	200, 300

Table 3-2 基材束径に対する  $k/D_e$  の値

充填本数 N (本)	充填率 FF (-)	R, L $\times 10^2$ (m)	* $\Lambda$ (-)	$k/D_e$ $\times 10^{-4}$ (1/m <sup>2</sup> )
50	0.17	1.22	2.5 (2.9)	4.2
75	0.25	1.48	3.5 (3.5)	5.6
100	0.33	1.72	4.5 (4.1)	6.8
150	0.50	2.08	5.5 (5.0)	7.0
300	1.00	2.98	6.5 (7.1)	4.8

平均 5.7

軸方向	5.00	7.1	2.0
-----	------	-----	-----

\*  $\Lambda$  の括弧内の数字は  $k/D_e$  の平均値から求めた値.



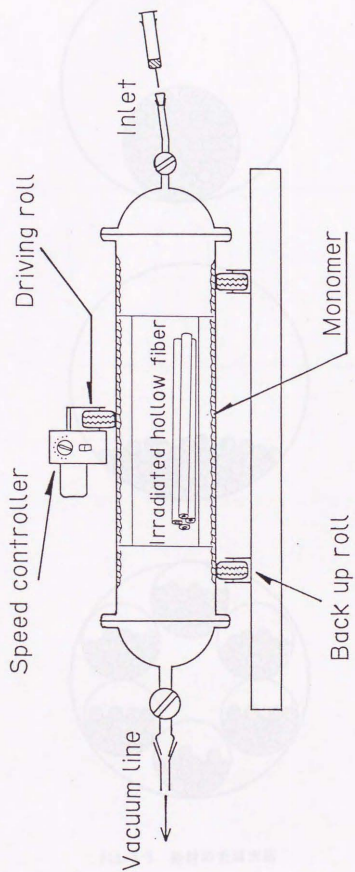
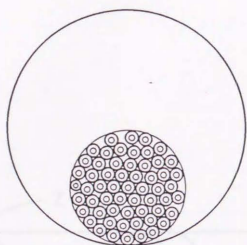
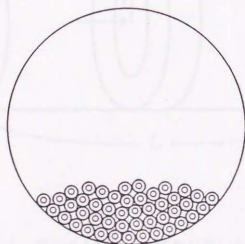


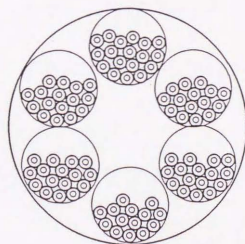
Fig. 3-1 横置き回転型反応装置の概略図



( a )



( b )



( c )

Fig. 3-2 基材の充填方法

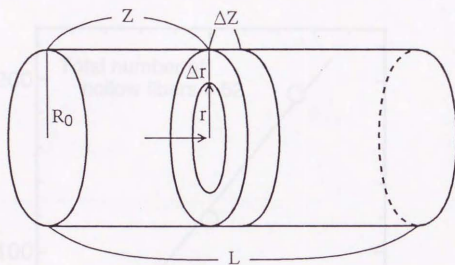


Fig. 3-3 グラフト率分布の解析に用いた円筒モデル

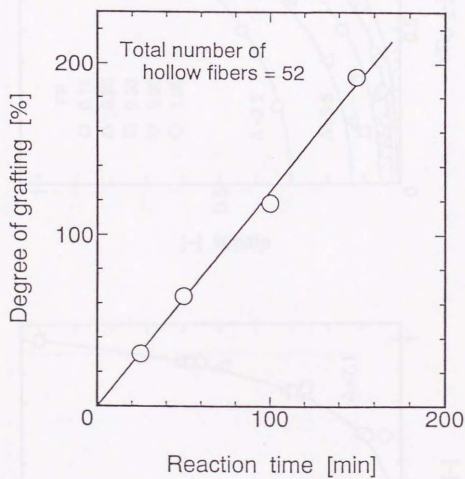


Fig.3-4 グラフト重合速度

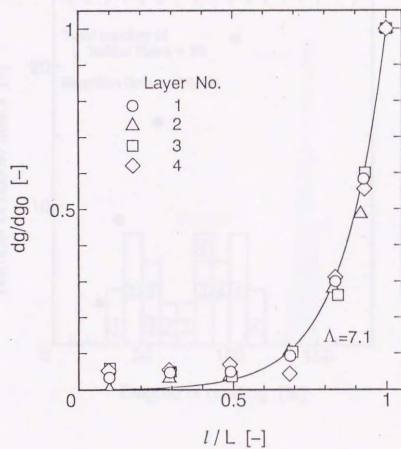


Fig.3-5 基材軸方向のグラフト率分布

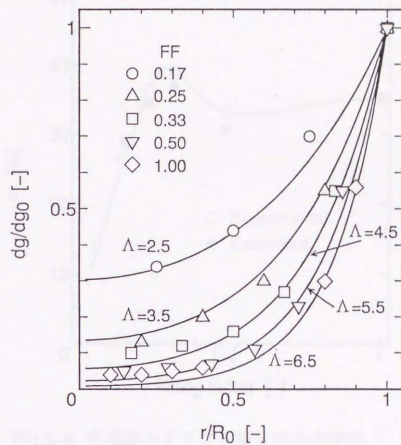


Fig.3-6 基材束の半径方向のグラフト率分布



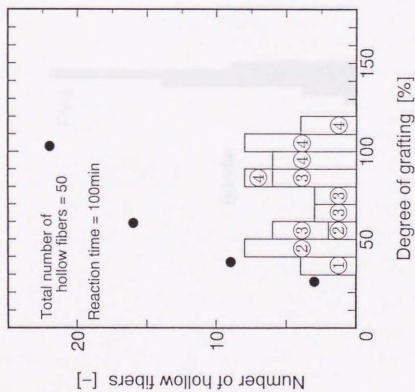


Fig. 3-7 グラフト率分布

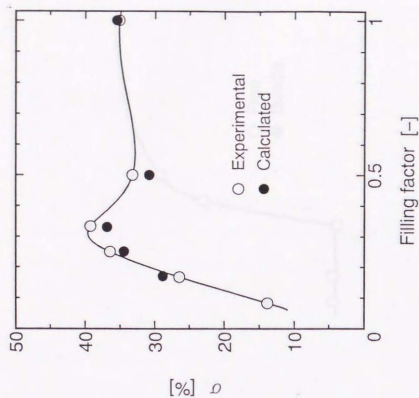


Fig. 3-8 充填率とグラフト率分布との関係

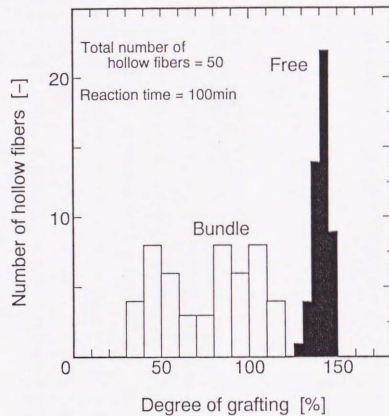


Fig.3-9 基材束と混合基材におけるグラフト率分

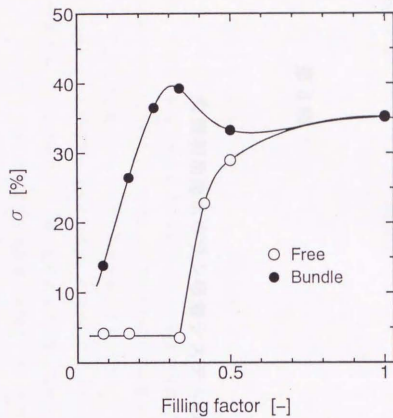


Fig.3-10 充填率とグラフト率分布との関係



## 第4章 キャピラリー繊維状アミドキシム樹脂

### 充填カラムの性能評価

#### 4-1 緒言

海水ウラン採取システムとして、海流利用-固定層-キャピラリー繊維状アミドキシム樹脂というシステムを提案した。このシステムの性能を評価するためには、吸着剤の吸着性能および吸着剤を充填した固定吸着層に流れ込む海水の流速を調べなければならない。本章において吸着剤の性能を検討し、つぎに第5章において固定吸着層に流れ込む海水流速を推算する。さらに、本章と第5章との結果を用いて、本吸着層を海流中に設置した場合の年間ウラン採取量を試算する。本章では、放射線気相グラフト重合法によって合成したキャピラリー繊維状アミドキシム樹脂を充填した固定層吸着装置の性能を、ポンプ利用方式において評価した。本研究の目的は、次の二点である。

- (1) 最適なアミドキシム樹脂を合成すること
- (2) 海水の流速を変化させて、ウランの吸着速度を測定し、

海水流速とウラン回収率との関係を求めること

#### 4-2 実験

##### 1) 吸着剤の合成

基材として多孔性ポリエチレン製中空糸膜（内径0.62mm、外径1.24mm、旭化成工業（株）製）を用いた。この中空糸膜の平均孔径、空隙率は、それぞれ0.18  $\mu\text{m}$ 、75%である。電子線前照射グラフト重合法により、基材にアクリロニトリルを気相において重合後、ヒドロキシルアミンとの反応によってシアノ基をアミドキシム基に変換してアミドキシム樹脂（以下、アミドキシム型キャピラリー繊維、A-O-C繊維と略記）を合成した。吸着剤の合成手順の詳細は既報と同様である

(Okamoto et al., 1985; Omichi et al., 1985; 堀ら, 1986; Saito et al., 1987a; Saito et al., 1987b)。グラフト重合反応およびアミドキシム化反応の主な反応条件をTable 4-1に示した。アミドキシム基量は、塩酸吸着量から求めた(堀ら, 1987)。A O - C 繊維内のアミドキシム基の分布を調べるために、硫酸第二銅水溶液に平衡になるまで繊維を浸漬させた後、繊維断面方向の銅の吸着量の分布をX線マイクロアナライザー (XMA) を使って測定した。なお、海水ウラン吸着実験に使う前に、2.5%水酸化カリウム水溶液を使ってA O - C 繊維をアルカリ処理した。アルカリ処理の温度、時間は、それぞれ80℃、30分である。アルカリ処理後のA O - C 繊維の寸法を光学顕微鏡を使って測定した。

## 2) 吸着速度の測定

内径3.1cm、長さ15cmのガラス製カラムに約300本のA O - C 繊維を流れ方向に平行に充填した。カラムを直列に二本つなげて充填長さを30cmにした。アルカリ処理後のA O - C 繊維の内径および外径は、それぞれ0.75mm、1.39mmなので、カラムの空隙率は0.57、カラム単位体積あたりのA O - C 繊維の外部表面積は27 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>と計算された。

熱交換器を使って、温度を298Kに制御した海水を、カラム入口から上向きに流通させた。海水は八丈島沖で採取したものであり、カラムに流通する前に10μmのフィルター(東洋濾紙(株)製、TC-10)で濾過して用いた。見かけの滞留時間を、0.5-4分の範囲にして吸着実験を行った。この場合、空塔速度は4.5-36m/hの範囲になる。所定時間毎にカラム出口で海水をサンプリングして、そのウラン濃度を測定した。海水中のウランの定量は、アルセナゾⅢを発色剤として用いる吸光光度法に従った(Shijo and Sakaki, 1982)。

## 3) ウラン、カルシウム、およびマグネシウムの吸着量分布

25日間吸着実験を行い、カラムからA O - C 繊維を取り出し、高さ方向に適当に分割して、それぞれを1N塩酸で脱着し、脱着液中のウラン、カルシウム、マグネシウム量を測定した。定量の前に脱着液を0.5μmのメンブレンフィルターで濾過した。脱着液中のウランの定量は、アルセナゾⅢを発色剤とした吸光光度法に従った(本島ら, 1969)。また、カルシウム、マグネシウムの定量は、脱着液



を適当に希釈して、原子吸光光度法に従った。脱着後のAO-C繊維は、脱イオン水で十分に洗浄し、真空乾燥後、重量を測定した。

#### 4-3 結果と考察

##### 1) 吸着剤

アミドキシム化反応時間とAO-C繊維の塩酸吸着量との関係をFig. 4-1に示した。塩酸吸着量が最大となる反応時間で反応を終えた樹脂が、アミドキシム基量最大で、吸着性能および耐久性に優れていると既に報告した(堀ら, 1987)。本実験において、固液モル比6の場合、最適な反応時間は1時間であった。海水ウラン吸着実験には、このアミドキシム基量の最大であるAO-C繊維を用いた。このAO-C繊維の物性をTable 4-2に示した。XMAによるAO-C繊維断面の銅吸着量分布の測定結果をFig. 4-2に示した。銅はアミドキシム基に吸着するので、銅の吸着量分布が断面方向にほぼ均一であることから、アミドキシム基が断面方向にほぼ均一に分布していることがわかった。非多孔性基材を用いた場合、気相グラフト重合法ではアミドキシム基は繊維表面にのみ集中している(Okamoto et al., 1985)のに対し、本研究では多孔性基材を用いたためにAO-C繊維内部までアミドキシム基がほぼ均一に分布している。

##### 2) ウランの吸着速度

本研究では海水の空塔速度をパラメータとして吸着速度を測定した。海水ウランに関する既往の研究には、海水の空塔速度を変化させて吸着速度を測定した例はほとんどない。さらに、出口ウラン濃度の変化、すなわち破過曲線の報告例はない。海水の空塔速度を変化させた場合の接触時間と、カラムの出口ウラン濃度およびカラム平均ウラン吸着量との関係をそれぞれFig. 4-3、Fig. 4-4に示した。Fig. 4-3において、縦軸の無次元出口ウラン濃度は、カラム出口ウラン濃度をカラム入口ウラン濃度(3.3 mg-U/m<sup>3</sup>)で割った値である。ここで、出口ウラン濃度の経時変化から、次式に従ってウラン吸着量を求めた。

$$\Delta q = u \times S_c \times 24 \times 3.3 \times 10^{-3} \times (1 - U) / W \quad (1)$$

ここで、 $\Delta q$ は1日あたりのカラム平均ウラン吸着量(g-U/kg-Resin(HCl)/d)である。Resin(HCl)は、アミドキシム基に塩酸が吸着した樹脂を示し、Fig. 4-4におけるResin(KOH)は、A O - C 繊維を水酸化カリウムで処理後水洗した樹脂を示す。

$u$ は海水の空塔速度(m/h)、 $S_c$ はカラム断面積(m<sup>2</sup>)、 $U$ は無次元出口ウラン濃度(-)、 $W$ はカラムに充填した吸着剤の総重量(kg-Resin(HCl))である。

$u = 36$ m/hの場合、25日間のカラム平均ウラン吸着量は、低品位ウラン鉱石のウラン含有率を0.1%と定義すれば、その1/4の含有率にあたる。

### 3) ウラン、カルシウム、およびマグネシウムの吸着量分布

充填カラムの高さ方向におけるウランの吸着量分布をFig. 4-5に示した。また、カルシウムとマグネシウムの吸着量分布をFig. 4-6に示した。ウラン吸着量は、0-15cm(カラム1)、15-30cm(カラム2)ではそれぞれ単調に減少しているが、カラム2の入口で急増している。ウラン吸着量が高さ方向に減少するのは、海水中のウラン濃度の低下が主な原因である。また、ウラン吸着量がカラム2の入口で急増している原因として、充填時のA O - C 繊維のねじれによって海水の流れがよどんでいる部分、すなわちデッドスペースが生じていることが挙げられる。つまり、デッドスペースの存在によってカラム1でのウラン吸着量が低下し、接続部で海水が再混合することによって、カラム2での吸着量が増加すると考えられる。アミドキシム中空繊維(内径0.32mm、外径0.46mm)を充填したカラムについても、本研究と同様の傾向が見られた(Saito et al., 1988)。従来のウラン吸着速度に関する報告では、カラムから吸着剤を一部サンプリングして吸着量を測定しているが、本研究で示されたようにカラムの高さ方向に吸着量分布があることが考えられるので、正確な測定法とはいえない。

A O - C 繊維の選択性を表す指標として、 $u = 36$ m/hの場合の25日間における各元素の濃縮係数と回収率を求め、Table 4-3に示した。この結果からA O - C 繊維は、カルシウムとマグネシウムに比べてウランに高い選択性があることがわかる。

出口ウラン濃度の経時変化から求めたA O - C 繊維のウラン吸着量と、脱着液中のウラン量との関係をTable 4-4に示した。両者はほぼ一致し、物質収支がとれ

ていることがわかった。

#### 4) 流動特性

AO-C繊維充填カラムの圧力損失をマンノメーターを使って測定した。その結果、圧力損失と海水の空塔速度との関係は次式で整理できた。

$$\Delta P = 0.12 \times 10^{-3} u \quad (\text{kgw/cm}^2) \quad (2)$$

同じ内径のカラムにAO-C繊維の膜厚と同じ粒径の球状吸着剤を充填したカラムの圧力損失は、Kozeny-Carmanの式(3)式によって計算できる。また、AO-C繊維充填カラムの接触面積と同じになるように、球状吸着剤充填カラムの充填層高を(4)式により決定した。

$$\Delta P = \frac{(36/10^4)K(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 D_p^2} \cdot \frac{\mu(u/3600)L}{g_c} \quad (\text{kgw/cm}^2) \quad (3)$$

$$L = 4.28 \times 10^{-2} \frac{1}{(1-\varepsilon)} \quad (\text{m}) \quad (4)$$

ここで、 $K=5$ 、粒径 $D_p=3.2 \times 10^{-4}\text{m}$ 、海水粘度 $\mu=9.7 \times 10^{-4}\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ 、重力換算係数 $g_c=9.8\text{kg}\cdot\text{m}/(\text{kgw}\cdot\text{s}^2)$ であり、 $u$ の単位として $\text{m}/\text{h}$ を用いた。これらを(3)式に代入して次式を得た。

$$\Delta P = 2.07 \times 10^{-4} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} u \quad (\text{kgw/cm}^2) \quad (5)$$

空隙率 $\varepsilon$ は理論的に0.4764~0.2595の間にある。したがって、(2)式と(5)式の係数を比べると、AO-C繊維充填カラムの圧力損失は、球状吸着剤充填カラムの圧力損失の1/8~1/73となる。また、25日間海水を流通させても、圧力損失の変化がほとんどなかった。

本研究で開発したAO-C繊維を充填した固定層吸着装置は、球状粒子吸着剤

を充填した固定層吸着装置に比較して流動抵抗が少なく、気泡による流路閉塞がほとんど無視できるので、海流利用方式に適している。

### 5) 吸着装置の設計

本吸着剤を充填した装置を用いて、年産10kgのウランを採取するために必要な吸着装置の断面積を概算する。年産10kgというのは、日本の年間需要量約6千トンの60万分の一程度にあたる。採取システムは、充填長さ30cmのA O - C 繊維充填カラムへポンプで海水を導入する方式を想定した。

年産ウラン量10kg、1 サイクル吸着日数25日、年間サイクル数10、また海水の空塔速度、吸着効率、脱着効率、吸着装置必要有効断面積をそれぞれ $u$  (m/h)、 $\eta_a(-)$ 、 $\eta_e(-)$ 、 $S$  (m<sup>2</sup>)とおくと、次の関係式が成り立つ。

$$u \times S \times 24 \times 25 \times 10 \times 3.3 \times 10^{-6} \times \eta_a \times \eta_e = 10 \quad (6)$$

本研究の実験結果から得られる、海水の空塔速度と25日間のウラン平均回収率との関係をFig. 4-7に示した。これより、 $\eta_a$ と海水の空塔速度 $u$ との関係は次式で表される。

$$\eta_a = 1.25 u^{-0.50} \quad (7)$$

$\eta_e$ を100%とすれば、(6)、(7)式より年産ウラン量10kgを海水から採取するのに必要な吸着装置の断面積 $S$ が算出できる。

$$S = 404 u^{-0.50} \quad (8)$$

例えば、平均滞留時間0.5分、すなわち $u=36$ m/hの場合、 $S=67$ m<sup>2</sup>と計算される。仁尾町の年産ウラン10kgのモデルプラント ( $S=91$ m<sup>2</sup>) と比較して、本吸着層は優れている。

#### 4-4 結 言

キャピラリー繊維状アミドキシム樹脂（A O - C 繊維、基材 1kg あたり塩酸吸着量 5.6mol）を合成し、それを束にして流れに平行に充填したカラムを提案し、層高 30cm のカラムについて海水ウラン採取性能を調べ、以下の結論を得た。

- （1）A O - C 繊維のウラン吸着速度は、海水の空塔速度  $u = 36\text{m/h}$  の場合、25 日間で  $0.27\text{g-U/kg-Resin(HCl)}$  となった。
- （2）カラムの圧力損失は 25 日間ほぼ一定で、 $u = 36\text{m/h}$  の場合、 $0.0043\text{kgw/cm}^2$  であった。
- （3）海水空塔速度  $u$  とウラン回収率  $\eta_a$  との関係式は、 $\eta_a = u^{-0.50}$  であった。

この結果より、海流利用方式において、吸着層内の海水流速がわかれば、ウラン吸着量を算出できる。



使用記号

$D_p$ : 粒径	(m)
$d_i$ : キャピラリー繊維の内径	(mm)
$d_o$ : キャピラリー繊維の外径	(mm)
$g_c$ : 重力換算係数	( $\text{kg} \cdot \text{m} / \text{kgw} \cdot \text{s}^2$ )
$K$ : (3)式中の係数	(-)
$L$ : 充填層高	(m)
$q_c$ : カラム出口ウラン濃度から計算されるカラム平均ウラン吸着量	( $\text{g-U} / \text{kg-Resin(HCl)}$ )
$q_e$ : 脱着液中のウラン濃度から計算されるカラム平均ウラン吸着量	( $\text{g-U} / \text{kg-Resin(HCl)}$ )
$S$ : 吸着装置の有効断面積	( $\text{m}^2$ )
$S_o$ : カラム断面積	( $\text{m}^2$ )
$U$ : 無次元のカラム出口ウラン濃度	(-)
$u$ : 海水の空塔速度	(m/h)
$W$ : カラムに充填した吸着剤の総重量	( $\text{kg-Resin(HCl)}$ )
$\Delta P$ : 圧力損失	( $\text{kgw} / \text{cm}^2$ )
$\Delta q$ : 1日あたりのカラム平均ウラン吸着量	( $\text{g-U} / \text{kg-Resin(HCl)} / \text{d}$ )
$\varepsilon$ : 空隙率	(-)
$\mu$ : 粘度	( $\text{kg} / \text{m} \cdot \text{s}$ )
$\eta_a$ : 吸着効率	(-)
$\eta_e$ : 脱着効率	(-)

#### 引用文献（第4章）

江川博明（1983）海洋科学，15，648.

堀隆博，斎藤恭一，古崎新太郎，須郷高信，岡本次郎（1986）日本化学会誌，1986，1792.

堀隆博，古崎新太郎，須郷高信，岡本次郎（1987）日本化学会誌，1987，1071.

本島健次，山本忠史，加藤義春（1969）分析化学，18，208.

Okamoto J., Sugo T., Katakai A. and Omichi H. (1985) J. Appl. Polym. Sci., 30, 2967.

Omichi H., Katakai A., Sugo T. and Okamoto J. (1985) Sep. Sci. Technol., 20, 163.

Saito K., Yamada S., Furusaki S., Sugo T. and Okamoto J. (1987a) J. Mem. Sci., 34, 307.

Saito K., Hori T., Furusaki S., Sugo T. and Okamoto J. (1987b) Ind. Eng. Chem. Research, 26, 1977.

Saito K., Uezu K., Hori T., Furusaki S., Sugo T. and Okamoto J. (1988) AIChEJ., 34, 411.

Shijo Y. and Sakaki K. (1982) Bunseki Kagaku, 31, E395.

Table 4-1 Reaction conditions of  
grafting and amidoximation

Grafting	
irradiation dose	20 Mrad
reaction temp.	308 K
Amidoximation	
conc. of $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	3 %
molar ratio*	6
reaction temp.	350 K
reaction time	1 h

\*molar ratio=amount of  $\text{NH}_2\text{OH}$ /amount of CN group of AN grafted resin

Table 4-2 Properties of chelating resin  
containing amidoxime group

Degree of grafting	92 %	
Amount of CN group after grafting	15.9 mol/kg-base polymer	
Amount of AO group	5.6 mol/kg-base polymer	
Dimension	$d_1$	$d_2$
base polymer	0.62 mm	1.24 mm
AO-C fiber	0.75 mm	1.39 mm

Table 4-3 Concentration factors and recovery ratio after 25-day contact for a superficial velocity of 36m/h

Metal	Conc. in seawater (g/L)	Conc. adsorbed (g/kg)	Conc. factor (L/kg)	Recovery ratio (%)
U	0.0000033	0.27	83000	20
Mg	1.4	2.6	1.9	0.00045
Ca	0.40	1.1	2.8	0.00068

Table 4-4 Relationship between amount of uranium calculated from exit concentration,  $q_e$  and amount of uranium eluted,  $q_e$

Superficial velocity (m/h)	$q_e$ (g-U/kg-Resin(HCl))	$q_e$ (g-U/kg-Resin(HCl))	$q_e/q_e$ (%)
36	0.274	0.259	94
18	0.218	0.213	98
4.5	0.108	0.102	94

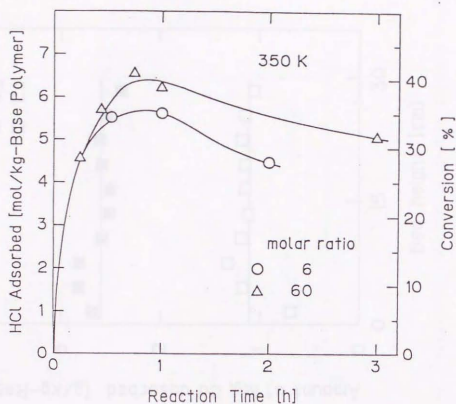


Fig. 4-1 Conversion of amidoximation as a function of reaction time

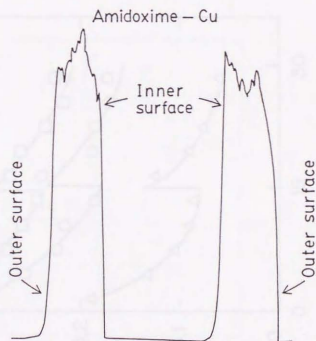


Fig. 4-2 Distribution of amidoxime group across the AO-C fiber



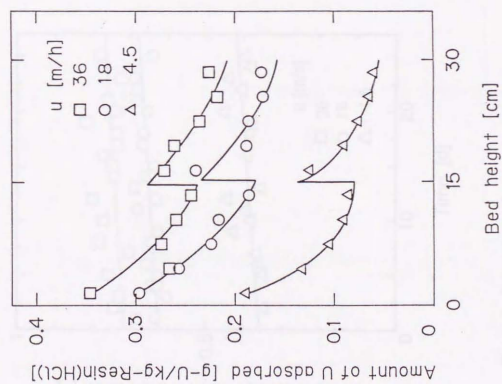


Fig. 4-5 Amount of U adsorbed along the bed height

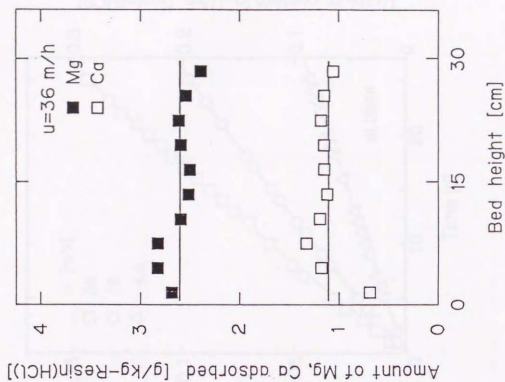


Fig. 4-6 Amount of Mg and Ca adsorbed along the bed height

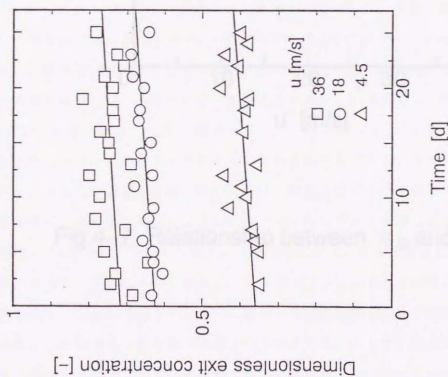


Fig.4-3 Breakthrough curves  
as a function of superficial velocity

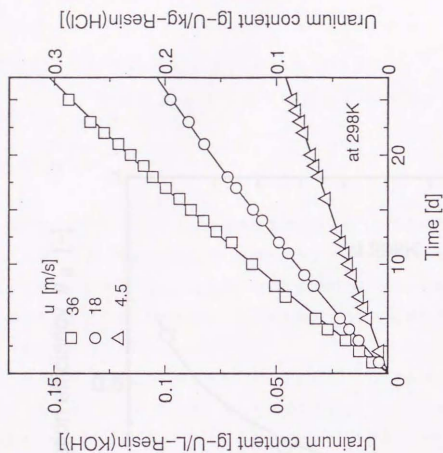


Fig.4-4 Relationship between average uranium loading  
and contact time

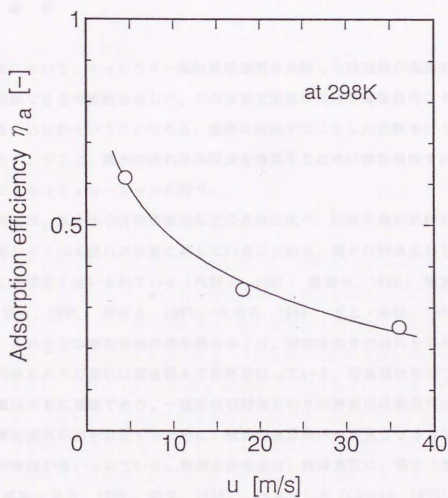


Fig.4-7 Relationship between  $\eta_a$  and  $u$

## 第5章 ソース分布法と離散渦法を用いた

### 流れ込みを伴う長方形柱まわりの流れの解析

#### 5-1 緒言

第4章において、キャピラリー繊維状吸着剤を充填した固定層が海流利用接触方式へ適用できる可能性を示した。この方式で重要な点は吸着装置内にどれだけ海水が流れ込むかということである。実際に海流中でこうした実験を行うことは困難である。そこで、海水の流れ込み流速を推算するために離散渦法を用いた数値計算によるシミュレーションを行う。

離散渦法は、差分法や有限要素法などの方法に比べ、計算手順が比較的簡単であり、高レイノルズ流れの計算に適していることから、種々の物体まわりの流れの解析に最近多く用いられている（永野ら，1981；坂田ら，1983；稲室・足立，1986；林ら，1986；新井ら，1987；永田ら，1988；大上・赤松，1988；稲室，1988）。これまでの離散渦法の適用例の多くは、物体まわりの流れを等角写像を用いて円柱まわりの流れに置き換えて計算を行っている。写像関数をみつけるという作業は非常に複雑であり、一般形状の物体まわりの解析には実用性に欠ける。最近、解析適用範囲を拡張するために、物体の境界条件を満足させる方法として特異点分布法が用いられている。特異点分布法は、物体表面に、渦点（坂田ら，1983；稲室・足立，1986；稲室，1988）、わき出し点（Chorin，1973）、二重わき出し点などの特異点を分布させて物体まわりのポテンシャル流れを表現しようという方法である。この方法のほかに、物体の境界条件を満足させる方法として船体の三次元動揺問題でよく用いられているソース分布法（流体研究グループ，1973；Garrison，1975）がある。ソース分布法は、物体表面上に線要素のソース（わき出し）を分布させて物体まわりのポテンシャル流れを表現しようという方法である。本研究では、流れの中に設置した物体内部を流体が流れるので、物体近傍の法線流速をより正確に表現する必要がある。そこで、境界条件を満足させる方法としてソース分布法を採用した。離散渦法とソース分布法とを組み合わせ

て物体まわりの流れの解析を行った例はこれまでにない。さらに、流れ込みを伴う物体まわりの流れの解析を行った例もない。

本研究の目的は、次の二点である。離散渦法とソース分布法とを組み合わせた数値シミュレーションを用いて、

- (1) 流れ込みのない物体まわりの流れの解析を行い、ソース分布法の有用性を示すこと
- (2) 流れ込みを伴う物体まわりの流れの解析を行い、物体内部への海水の流速を推算すること

## 5-2 解析方法

### 1) 流れのモデル化

非圧縮性流体の高レイノルズ数の流れでは、粘性の影響はきわめて狭い領域に限られていて、その他の大部分の領域では渦なしで粘性を無視することができる。角柱まわりの高レイノルズ数の流れでは、物体前面かど部で流れが剥離し、剥離点から後流に剥離せん断層が形成される。この剥離せん断層を離散的な渦列で表現し、物体まわりのポテンシャル流れと剥離せん断層（渦列）とを重ね合わせることで、剥離を伴う非定常流れを表すことにする。物体形状は、物体表面にソース（わき出し）を分布させることにより表現する。Fig. 5-1に本計算のモデルを示した。流場の速度ポテンシャル $\phi$ は、一様流による誘起ポテンシャル $\phi_U$ 、離散渦による誘起ポテンシャル $\phi_V$ 、ソースによる誘起ポテンシャル $\phi_S$ を重ね合わせた式(1)によって求められる。

$$\phi = \phi_U + \phi_V + \phi_S \quad (1)$$

x および y 方向の流速 u および v は、次式で表される。

$$u = \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad v = \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (2)$$



## 2) ソース分布法

Fig. 5-2で示すような閉曲線  $S_1$ 、 $S_0$  で囲まれた領域  $\Omega$  において、基本方程式としてラプラス方程式を想定する。ラプラス方程式の基本解を  $\phi$  とする。本研究では、 $\phi = \log r$  を選択した。ここで、 $r$  は2点間の距離である。このとき、速度ポテンシャル  $\phi$  と  $\phi$  はラプラス方程式を満足する。

$$\nabla^2 \phi = 0, \quad \nabla^2 \phi = 0 \quad (3)$$

Greenの第二積分公式より、

$$\int_{\Omega} (\phi \nabla^2 \phi - \phi \nabla^2 \phi) d\Omega = \int_{S_0+S_1} \left( \phi \frac{\partial \phi}{\partial n} - \phi \frac{\partial \phi}{\partial n} \right) dS$$

ここで、 $S_1$  を無限遠方とすると、物体よりはるかに遠いところでは物体による擾乱はないから、 $r \rightarrow \infty$  のとき  $\phi \rightarrow 0$  となるので、(3)、(4)式より次式を得る。

$$0 = \int_{S_0} \left( \phi \frac{\partial \phi}{\partial n} - \phi \frac{\partial \phi}{\partial n} \right) dS \quad (5)$$

Fig. 5-3に示すような領域に(5)式を適用する。

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{S_0+k} \left( \phi \frac{\partial \phi}{\partial n} - \phi \frac{\partial \phi}{\partial n} \right) dS \\ &= \int_{S_0} \left( \phi \frac{\partial \phi}{\partial n} - \phi \frac{\partial \phi}{\partial n} \right) dS + \int_0^{2\pi} \left( \phi \frac{\partial \log \varepsilon}{\partial \varepsilon} - \log \varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial \varepsilon} \right) \varepsilon d\theta \quad (6) \end{aligned}$$

境界  $k$  上の点  $Q$  における速度ポテンシャルを  $\phi(Q)$  とおき  $\varepsilon \rightarrow 0$  とすると、点  $Q$  は点  $P$  と一致し、(6)式は右辺第2項が  $2\pi \phi(P)$  となり、次式に書き換えられる。

$$\phi(P) = -\frac{1}{2\pi} \int_{S_0} \left( \phi \frac{\partial \phi}{\partial n} - \phi \frac{\partial \phi}{\partial n} \right) dS \quad (7)$$

さらに、 $S_0$ の内部領域 $\Omega'$ においても同様にラプラス方程式を想定し、速度ポテンシャルを $\phi'$ とおいて、(5)式に適用し、両辺に $-1/2\pi$ をかけると、次式となる。

$$0 = -\frac{1}{2\pi} \int_{S_0} \left( \phi' \frac{\partial \phi}{\partial n} - \phi \frac{\partial \phi'}{\partial n} \right) dS \quad (8)$$

ここで、 $S_0$ 上で、 $\phi' = \phi$ として、(7)式から(8)式を差し引くと、

$$\phi(P) = \frac{1}{2\pi} \int_{S_0} \phi \left( \frac{\partial \phi}{\partial n} - \frac{\partial \phi'}{\partial n} \right) dS \quad (9)$$

を得る。これは流体領域 $\Omega$ の任意の点の速度ポテンシャルが、 $\sigma = (\partial \phi / \partial n - \partial \phi' / \partial n)$ なる強さのソースを物体表面に分布させることによって表されることを示している。

### 3) 離散渦法

#### (1) 離散渦の導入方法

長方形のかど部から渦が放出されるのは、長方形の前辺に沿う境界層がかど部で剥離するためである。放出渦の強度 $\Gamma$ の時間変化率は次式によって定めた。

$$\frac{\Delta \Gamma}{\Delta t} = \frac{U_0^2}{2} \quad (10)$$

ここで、 $U_0$ は境界層外縁における流速である。流れは非定常であるから、境界層外縁の位置も時間に対して変化するけれども、ここでは固定点を選び、その点の流速をもって外縁の速度とみなした。

発生渦の導入位置、渦の発生間隔 $\Delta T$ は、既往の研究(永野ら, 1981)を参考にした。境界層外縁の位置と渦点の導入位置をFig. 5-4に示す。また、 $\Delta T$ は $0.05 D / U$ とした。ここで、 $D$ は長方形柱前辺の長さであり、 $U$ は一樣流速である。

## (2) 離散渦の時間的移动

流れの中に  $i$  番目に導入された離散渦は、その位置における流速に乗って移動するとした。離散渦の位置を  $(x_i, y_i)$ 、その位置での流速を  $(U_{xi}, U_{yi})$  とすると離散渦の  $\Delta t$  秒後の位置  $(x_i', y_i')$  は次式で表される。

$$x_i' = x_i + U_{xi} \times \Delta t, \quad y_i' = y_i + U_{yi} \times \Delta t \quad (11)$$

離散渦の移動の時間きざみ  $\Delta t$  は、渦発生間隔  $\Delta T$  の  $1/2$  とした (永野ら, 1981)。

## (3) 離散渦の運動の適正化

離散渦は、円形渦とした (嵯, 1982)。渦領域の半径  $r_0$  を式(12)にしたがって拡大させ、渦の拡散を考慮した。

$$r_0 = 2.24 \times \sqrt{\nu t} \quad (12)$$

ここで、 $\nu$  は流体の動粘性係数である。

物体後方に形成されるカルマン渦に観測される渦強度  $\Gamma$  は、剥離直前のせん断層内で作り出される渦強度の約60%程度であることが報告されている (Fage A. and Johansen F.C., 1927)。そこで、今回の解析では、渦度の減衰効果を考慮し、次式に従って渦強度を物体後方で60%まで低減させた。

$$\begin{aligned} \Gamma_0 & \quad (0 \leq T \leq T_1) \\ \Gamma(t) = \Gamma_0 - \frac{0.4 \Gamma_0}{T_2 - T_1} (T - T_1) & \quad (T_1 \leq T \leq T_2) \quad (13) \\ 0.6 \Gamma_0 & \quad (T_2 \leq T) \end{aligned}$$

ここで、 $T_1 = B/U$ 、 $T_2 = T_1 + 4B/U$ 、 $B$  は長方形柱の横の長さである。

離散渦は発生から  $T_1$  までは発生当時の強度  $\Gamma_0$  をもち、 $T_1$  から  $T_2$  にかけて60%まで減衰し、その後は一定値となる。

#### (4) 定式化

(1)式を具体的に書くと、次式になる。

$$\phi(P) = Ux + \sum_{j=1}^N \frac{\Gamma_j}{2\pi} \theta_j + \frac{1}{2\pi} \int_{S_0} \phi \sigma dS \quad (14)$$

ここで、 $\Gamma_j$ 、 $\theta_j$ はそれぞれj番目の離散渦の渦強度と観測点からの角度を示している。(14)式で、未知量はソース強度 $\sigma$ だけなので、 $\sigma$ を知ることによって物体周りの流場が決定できる。(14)式を物体境界の任意の点Qで法線方向nに微分する。

$$\frac{\partial \phi(P)}{\partial n} = U \frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial}{\partial n} \sum_{j=1}^N \frac{\Gamma_j}{2\pi} \theta_j + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial n} \int_{S_0} \phi \sigma dS \quad (15)$$

(15)式の右辺第3項の積分は、物体境界の法線微分点Qと一致するとき特異点となる。そこで、特異点近傍を半円で回避し、半円を特異点に漸近させることで、特異点積分を処理した。このような処理を施すと(15)式は次式となる。

$$\frac{\partial \phi(Q)}{\partial n} = U \frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial}{\partial n} \sum_{j=1}^N \frac{\Gamma_j}{2\pi} \theta_j + \frac{1}{2} \sigma_Q + \frac{1}{2\pi} \int_{S_0} \sigma \frac{\partial \phi}{\partial n} dS \quad (16)$$

ここで、 $\sigma_Q$ は点Qにおけるソース強度を表す。また、左辺は物体表面上の境界条件を表し、今回の計算では次式とした。

$$\frac{\partial \phi(Q)}{\partial n} = \begin{matrix} 0 & (\text{物体の上・下面}) \\ \pm U_s & (\text{物体の前・後面}) \end{matrix} \quad (17)$$

ここで、 $U_s$ は流れ込み流速である。(16)式の右辺第4項の積分を離散化し、連立方程式とした。離散化された一要素内では、ソース強度 $\sigma$ は一定値とした。Fig. 5-5に計算の流れ図を示す。なお、本方程式ではKelvinの法則は考慮していないので、法則からのずれに関しては後述する。

### (5) 物体に作用する圧力と流れ込み流速

物体に作用する圧力は、物体表面上で、Bernoulliの圧力方程式を適用すること  
で求めた。

$$P = -\frac{1}{2}\rho(u^2 + v^2) - \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (18)$$

ここで、 $\rho$ は流体の密度である。物体前後面にかかる圧力の計算は、(18)式に従い、離散渦の放出直前で行った。物体前面から流れ込んだ流体は、一様流と平行に流れて物体後面から流れ出ると考えた。キャピラリー繊維状吸着剤のキャピラリー内径が0.75mmであり、物体内部流のレイノルズ数 $Re$ は400程度となる。したがって、物体内部流は層流と考えられるので、内部流速は物体前後面の圧力差に比例する。物体の内部抵抗 $k$ と内部流速 $U_s$ との関係式は次式で表すことができる。

$$\Delta P = k U_s \quad (19)$$

ここで、 $\Delta P = P_f - P_s$  (Pa) であり、 $P_f$ 、 $P_s$ はそれぞれ物体前面、物体後面にかかる圧力である。 $k$ の値は、Hagen-Poiseuilleの式を用いて算出した値 $k = 7940 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ を用いた(上江洲ら, 1990)。

## 5-3 結果と考察

### 1) 動粘性係数 $\nu$ の決定

20℃での水の動粘性係数 $\nu$ は $0.00001 \text{ m}^2/\text{s}$ であるが、離散渦法に関する種々の論文では、この値より大きい値を使用の方が実現象に近い結果が得られることが報告されている(例えば、坂田ら, 1983; 稲室ら, 1986; 新井ら, 1987において $\nu = 0.0005$ )。予備計算の結果、 $\nu$ の値によって流場が変化することがわかった。最適な $\nu$ の値を決定するために、まず、一様流中に配置した正方形柱まわりの流れの解析を行った。正方形柱の一辺の長さを二次元水槽実験に用いた吸着層(上江洲ら, 1990)の前辺と同じ0.10mとし、一様流速 $U = 0.60 \text{ m/s}$ とした。



要素分割は、一辺8分割とした。Fig.5-6に、 $\nu = 0.000001, 0.00001, 0.00002, 0.00005$ における無次元時間  $T (= Ut/D) = 24$  のときの離散渦分布図を示した。無次元時間  $T$  は、静止してした流体が  $T = 0$  において一定の速度  $U$  で動き出した後の経過時間に相当する。○印は正方形柱前縁上かどから、×印は前縁下かどから放出した離散渦の位置を示している。 $\nu$  の変化によって、正方形柱後方に生じているカルマン渦の形が大きく変化することがわかる。 $\nu$  の最適値の評価基準として、ストローハル数  $S_t (= D/(UT_K))$  ;  $T_K$  はカルマン渦の交番周期) と抗力係数  $C_D$  を採用した。 $S_t$  を算出する際、放出渦強度  $\Delta \Gamma$  の変動周期をカルマン渦の交番周期とした。 $\nu$  と  $S_t$ 、 $\nu$  と  $C_D$  の関係を Fig.5-7 に示した。実験で得られた  $S_t = 0.125$ 、 $C_D = 2.0$  (中口ら, 1968) をほぼ満足する  $\nu$  として  $0.00001$  が得られた。以後の解析には、この値を使用した。

## 2) 流れ込みがない場合の流場解析

一様流中に配置された前面を遮閉して流れ込みが起らない長方形柱まわりの流れを解析した。長方形柱の形状は、縦  $D = 0.10m$ 、横  $B = 0.15m$  とした。これは、流れ込み流速の測定実験の条件と同一とした (上江洲ら, 1990)。長方形柱上の要素分割は、縦8分割、横12分割とした。一様流速  $U = 0.60m/s$  の場合の離散渦分布図を Fig.5-8a に、流線図を Fig.5-8b に示した。離散渦分布図の○印は長方形柱前縁上かどから、×印は前縁下かどから放出した離散渦の位置を示している。流線図の矢印は、各点における流れの方向と速さ、すなわち流れのベクトルを示している。レイノルズ数は  $Re = UD/\nu = 60000$  である。 $T = 24$  あたりで、安定したカルマン渦列が形成された。Fig.5-9a、b にそれぞれ  $U = 0.30, 0.60m/s$  の離散渦分布図を示した。a は b に比べて、離散渦が上下方向により拡散している。これは、a の方が流速が遅いためであり、本計算において流速による離散渦挙動の変化を的確に表現していることがわかる。

$T = 24$  から  $36$  の間の  $C_D$  と  $S_t$  の平均値は、 $U = 0.60m/s$  の場合、それぞれ  $1.63, 0.15$  であり、 $U = 0.30m/s$  の場合、それぞれ  $1.77, 0.15$  であった。実験で得られる  $C_D$  と  $S_t$  の値は、それぞれ  $1.70, 0.11$  (中口ら, 1968) であるので、 $U = 0.60, 0.30m/s$  の両条件においてともに  $C_D$  は実験値とほぼ一致しており、 $S_t$  は実験値より  $1.4$  倍ほど大きな値となっている。 $S_t$  の値は実験値より大きな値となっている

けれども、流速依存性はみられないことから、総合的には流れの表現は良好であったといえる。

### 3) 長方形柱の形状(縦横比 $B/D$ )の流場への影響

長方形柱の縦横比 $B/D=1.0, 1.5, 3.0$ の場合の離散渦分布図をFig. 5-10に示した。 $B/D$ の変化によって、長方形柱後方の流場が大きく変化することがわかる。流場の変化に伴い長方形柱の抗力係数 $C_D$ が変化するので、この $C_D$ の変化を本計算法で表現できるかどうかを調べることによって、本計算法の有効性を検証できる。 $B/D$ と $C_D$ との関係をFig. 5-11に示した。実線は、既往の実験値を結んだ線であり、○が本計算結果である。計算値と実験値とがほぼ一致していることから、本計算法において長方形柱の形状の変化による流場の影響を表現できることがわかった。

したがって、境界条件を満足する方法として、これまでの離散渦法において主に用いられていた写像関数の代わりに、ソース分布法を用いた本方法でも長方形柱物体まわりの流れのシミュレーションを行えることが示された。

### 4) Kelvinの法則との整合性

流れ込みがない場合について、 $D=0.10m, B=0.15m, U=0.60m/s$ として計算し、離散渦強度の積算を行った。結果をFig. 5-12に示した。離散渦強度の積算値の絶対値が最大のとき、離散渦約15個分の渦強度であった。流場に存在する離散渦は350個程度である。

### 5) 流れ込みがある場合

長方形柱物体内に流れ込みが生じる場合について計算を行った。 $U=0.60m/s$ の場合の離散渦分布を流れ込みのない離散渦分布とともにFig. 5-13に示した。この計算は、 $T=24$ まで流れ込みがない場合の計算を行い、安定したカルマン渦列が形成された後、流れ込みを起こさせて計算を行った。流れ込みがあるために、物体直後の離散渦が後方に流されている様子がわかる。Fig. 5-14に $U=0.60m/s$ における流れ込みがある場合とない場合の $C_D$ の経時変化を示した。流れ込みがある場合とない場合とで、 $C_D$ の変化はほとんどみられなかった。これは、本研究範囲で

は流れ込み流速が小さいので、流場全体への影響がほとんどなかったためと考えられる。Fig. 5-15に流れ込み流速の経時変化を示した。8分割した要素に、上から順に1~8の番号を付け、2と4と7における流れ込み流速をグラフに示した。中心付近の4における流れ込み流速が最も大きい。2と7は、位置的に対称であるが、流れ込み流速はどちらかに偏っている。周期性がみられることから、カルマン渦の交番による影響であると考えられる。

流れ込み流速測定実験結果と本計算結果との比較をTable 5-1に示した。計算結果は、 $T=24$ から36の間の流れ込み流速の吸着層全体の平均値である。 $B/D=1.5$ の場合は良い一致を示したが、 $B/D=3.0$ の場合は、実験値が計算値を1.5倍程度上回った。実験では吸着層の形状の効果がほとんどなかったのに対し、数値計算では形状の効果が現れている。

#### 5-4 結 言

離散渦法とソース分布法とを組み合わせた数値シミュレーション法によって、長方形柱物体まわりの流れのシミュレーションを行った結果、抗力係数が実験値と一致した。ストローハル数は実験値より大きくなるが、流速に依存しなかった。

つぎに、長方形柱物体内部に流体が流れ込む場合の物体まわりの流れのシミュレーションを行った。流れ込みが起こることで離散渦は、物体直後から少し離れたところで巻き上がることがわかった。流れ込み流速については位置による違いおよびカルマン渦の交番による影響が評価できることがわかった。また、物体の形状が物体への流体の流れ込み量に影響を与えることがわかった。

以上より、長方形柱物体まわりの流れのシミュレーションへの本方法の有用性が確認され、また、流れ込みを伴う物体内への流体の流れ込みの状況を表現できることを示した。実測値との比較は、第6章で詳しく述べる。

## 引用文献（第5章）

新井紀夫，田口勝彦，谷喬（1987）日本機械学会論文集B編，53-486，363.

稲室隆二，足立武司（1986）日本機械学会論文集B編，52-476，1600.

稲室隆二（1988）ながれ，7，104.

上江洲一也，斎藤恭一，堀隆博，古崎新太郎，須郷高信，岡本次郎（1990）  
日本原子力学会誌，30，359.

大上芳文，赤松映明（1988）日本機械学会論文集B編，54-505，2283.

坂田弘，足立武司，稲室隆二（1983）日本機械学会論文集B編，49-440，801.

巽友正（1982）新物理学シリーズ21「流体力学」，188，培風館.

中口博，坂田則彦，武藤真理（1968）日本航空宇宙学会誌，16-168，1.

永田拓，長瀬功，伊藤公一（1988）日本機械学会論文集B編，54-502，1260.

永野三郎，内藤政彦，高田浩之（1981）日本機械学会論文集B編，47-413，32.

林正徳，麻生茂（1986）日本航空宇宙学会誌，34-390，2.

流力研究グループ（1973）日本造船学会誌，534，659.

Chorin A.J. (1973) J.Fluid Mech., 57-4，785.

Fage A. and Johansen F.C. (1927) Proc.Roy.Soc., Ser.A, 116，170.

Garrison C.J. (1975) J.Hydronautics, 9-2，58.

Table 5-1 Comparison between experimental and calculated values

condition	B=0.15m, D=0.10m		B=0.30m, D=0.10m	
	U=0.30m/s	U=0.60m/s	U=0.30m/s	U=0.60m/s
experimental	0.010	0.033	0.009	0.035
calculated	0.010	0.036	0.007	0.024



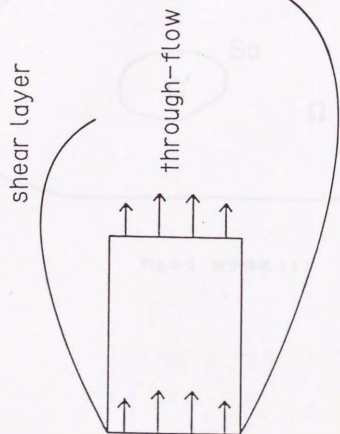
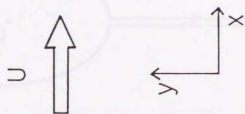


Fig. 5-1 流れのモデル図



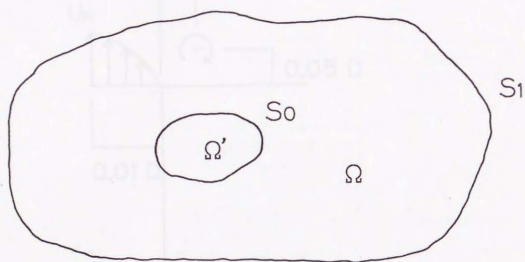


Fig.5-2 積分領域 (1)

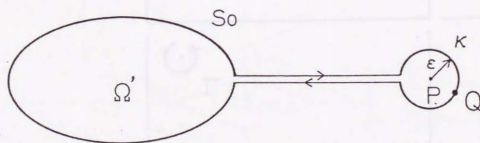


Fig.5-3 積分領域 (2)

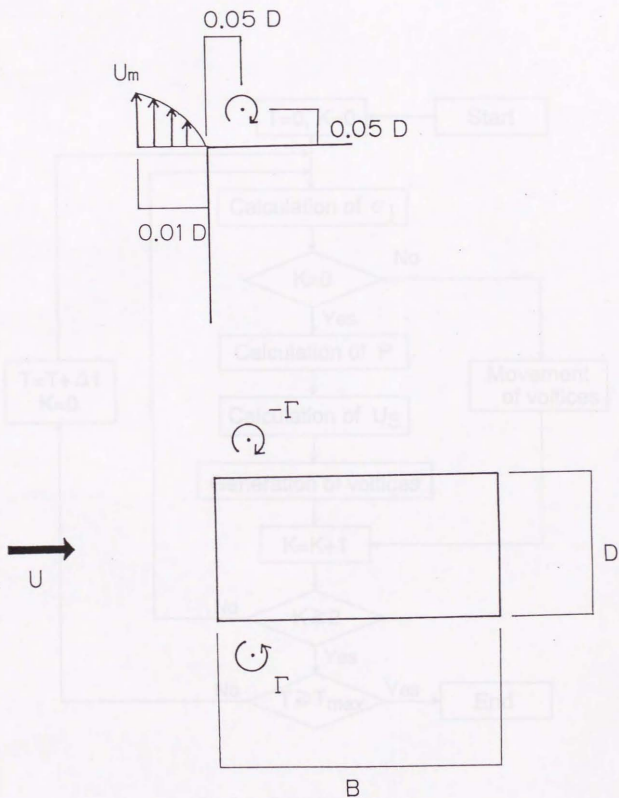


Fig. 5-4 境界層外縁の位置と渦点の導入位置

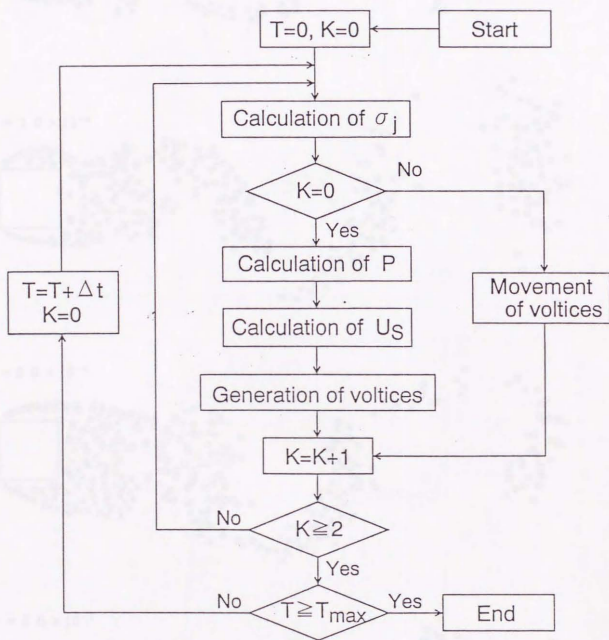
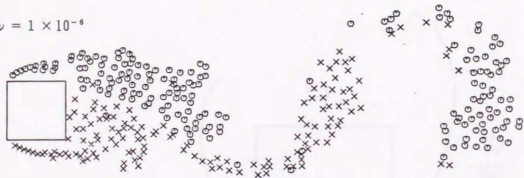
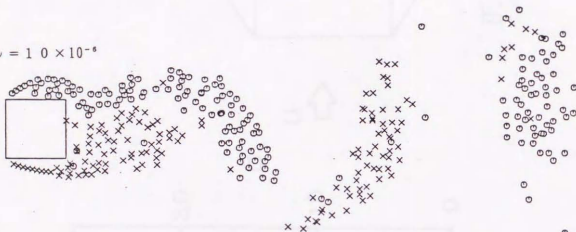


Fig. 5-5 数値計算の流れ図

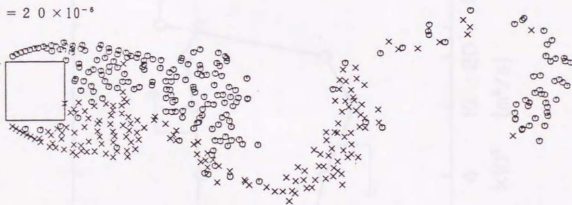
$$\nu = 1 \times 10^{-6}$$



$$\nu = 10 \times 10^{-6}$$



$$\nu = 20 \times 10^{-6}$$



$$\nu = 50 \times 10^{-6}$$

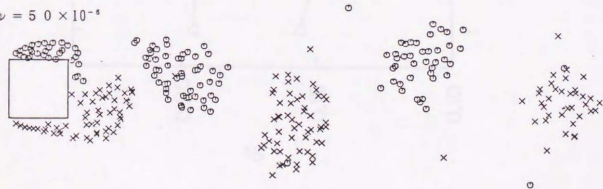


Fig.5-6  $\nu$  による離散滴分布の変化 ( $U=0.60\text{m/s}$ ,  $T=24$ )

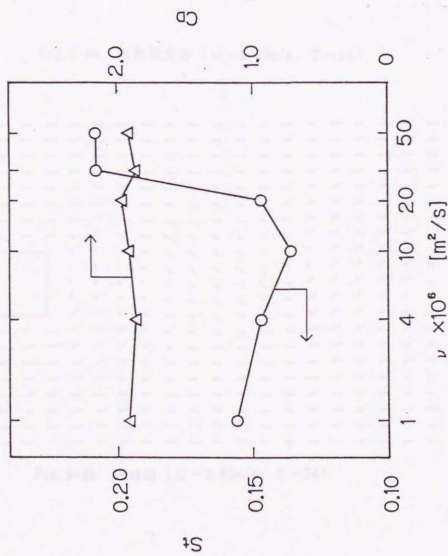
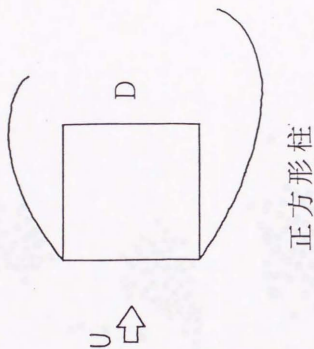


Fig. 5-7  $\nu$ による $S_1$ と $S_2$ の変化





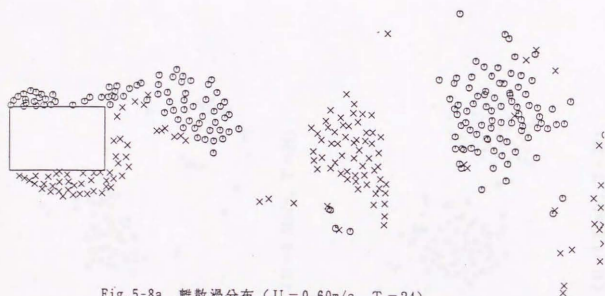


Fig. 5-8a 離散渦分布 ( $U = 0.60\text{m/s}$ ,  $T = 24$ )

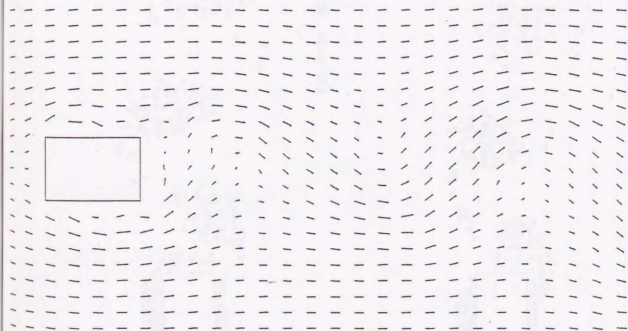


Fig. 5-8b 流線圖 ( $U = 0.60\text{m/s}$ ,  $T = 24$ )

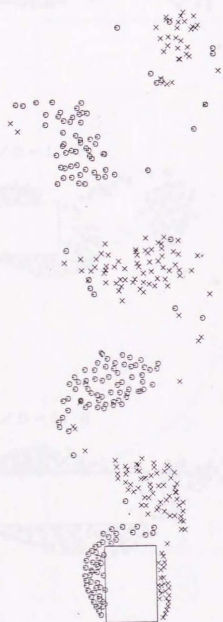


Fig. 5-9a 離散渦分布 ( $U = 0.30 \text{ m/s}$ ,  $T = 25$ )

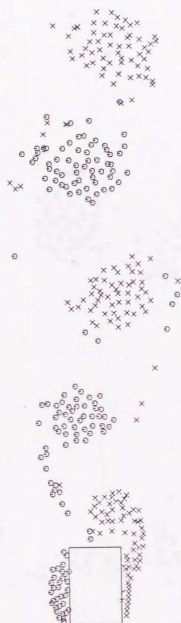
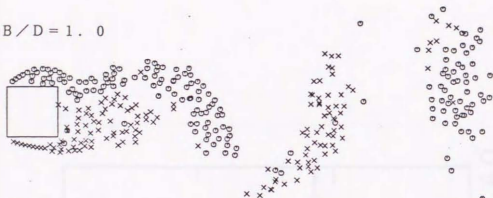
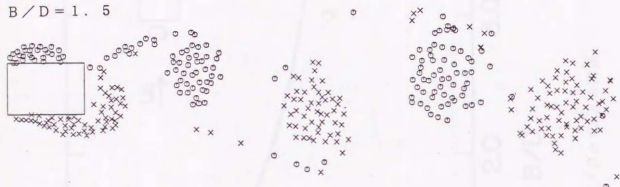


Fig. 5-9b 離散渦分布 ( $U = 0.60 \text{ m/s}$ ,  $T = 25$ )

$B/D = 1.0$



$B/D = 1.5$



$B/D = 3.0$



Fig.5-10  $B/D$ による離散渦分布の変化 ( $U=0.60\text{m/s}$ ,  $T=24$ )

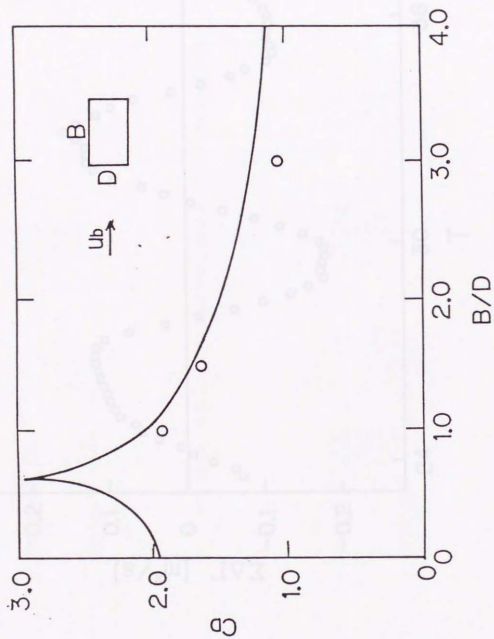


Fig. 5-11  $B/D$  と  $C_D$  の関係

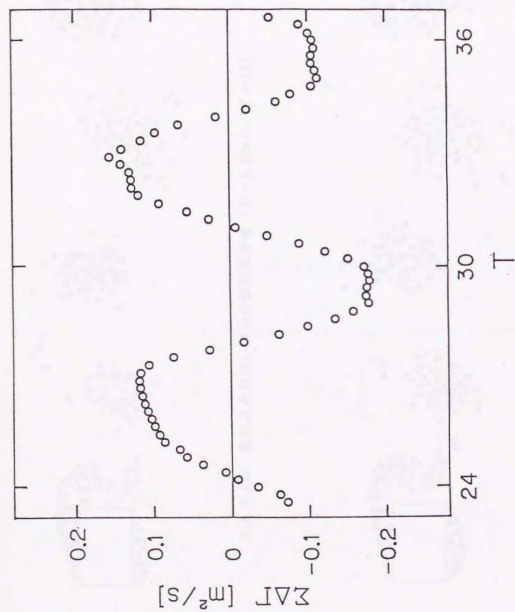


Fig. 5-12 離散渦強度の積算値の経時変化

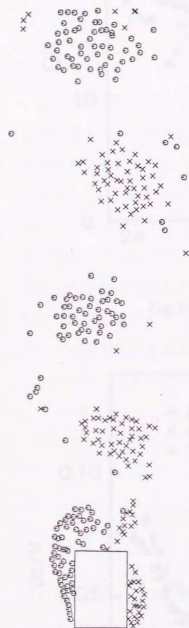


Fig. 5-13a 流れ込みがない場合の離散渦分布 ( $U = 0.60 \text{ m/s}$ ,  $T = 28$ )

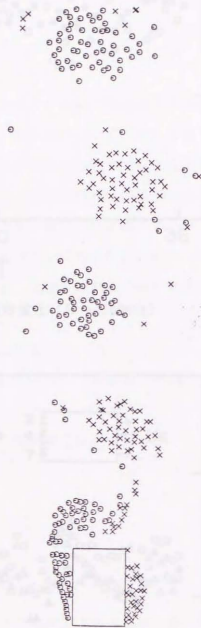


Fig. 5-13b 流れ込みがある場合の離散渦分布 ( $U = 0.60 \text{ m/s}$ ,  $T = 28$ )



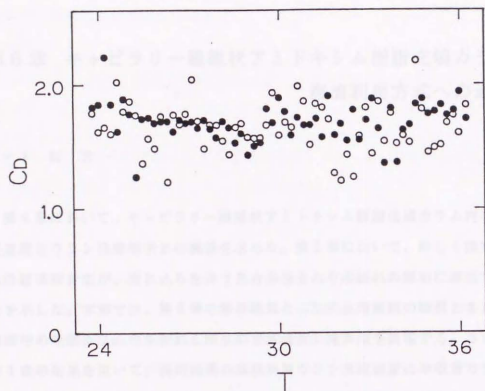


Fig.5-14 抗力係数の経時変化 ( $U = 0.60\text{m/s}$ )

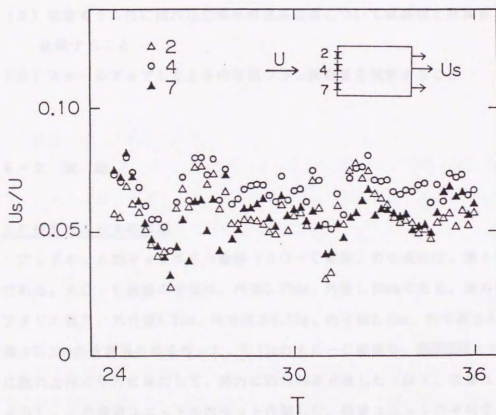


Fig.5-15 流れ込み流速の経時変化 ( $U = 0.60\text{m/s}$ )

## 第6章 キャピラリー繊維状アミドキシム樹脂充填カラムの 海流利用方式への適用

### 6-1 緒言

第4章において、キャピラリー繊維状アミドキシム樹脂充填カラム内の海水空塔速度とウラン吸着効率との関係を求めた。第5章において、新しく提案した流れの数値解析法が、流れ込みを伴う長方形柱まわりの流れの解析に適用できることを示した。本章では、第5章の解析結果と二次元水槽実験の結果とを比較し、海流中の吸着カラム内を流れる海水の空塔速度の推算法を提案する。さらに、第4章の結果を用いて、実用規模の海流利用ウラン採取装置に本吸着カラムを積み込んだ場合の年間ウラン採取量を算出して、粒状吸着剤を充填したカラムと比較した。本章の目的は、以下の三点である。

- (1) 吸着層内への流れ込み流速を測定すること
- (2) 吸着カラム内に流れ込む海水の空塔速度について実験値と計算値とを比較すること
- (3) スケールアップしたときの年間ウラン採取量を試算すること

### 6-2 実験

#### 1) 吸着ユニットの作製

アミドキシム型キャピラリー繊維(AO-C繊維)の合成法は、第4章と同様である。AO-C繊維の寸法は、内径0.75mm、外径1.39mmである。厚み0.005mmのアクリル板で、外寸幅0.20m、外寸高さ0.05m、内寸幅0.19m、内寸高さ0.04m、長さ0.15mの吸着層の枠を作った。0.15mのAO-C繊維を、Fig. 6-1に示したように流れ方向に平行に束にして、枠内に約2900本充填した(以下、吸着ユニットとよぶ)。この吸着ユニットを四セット作製した。吸着ユニットの平均空隙率 $\varepsilon$ は

次式から算出し、0.59となった。

$$\varepsilon = 1 - \frac{(1/4)\pi (d_o^2 - d_i^2) n}{W_i H_i} \quad (-) \quad (1)$$

ここで、 $d_i$ 、 $d_o$ はそれぞれA O - C繊維の内径、外径、 $W_i$ 、 $H_i$ はそれぞれ吸着ユニットの内寸の幅と高さであり、 $n$ は充填本数である。

## 2) 吸着ユニット内最大流速の測定

吸着ユニットを設置する二次元水槽の概略をFig. 6-2に示す。水路の幅0.40m、長さ34m、深さ0.80mの水槽である。水位0.60mの場合、バルク流速の最大値は0.80m/sに設定できる。吸着ユニットの設置位置をFig. 6-2中に示した。二次元水槽中に吸着ユニットをFig. 6-3に示したように三通り (Type I - III) に設置した。吸着ユニットの直前で注射針から染料 (ウォーター・ブルー) を流し、吸着ユニット後部から出てくるまでの時間を測定した。吸着ユニットの長さを測定した時間で割って、吸着ユニット内最大流速  $u_{\max}$  を算出した。

## 6-3 結果と考察

### 1) 吸着ユニット内最大流速

バルク流速  $u_b$  とユニット内の流れ込み最大流速  $u_{\max}$  との関係をFig. 6-4に示した。バルク流速と吸着ユニット内の最大流速との関係は2次曲線で近似できた。吸着ユニット内のレイノルズ数  $Re$  を次式で定義して計算した。

$$Re = \frac{\rho u_{\max} d_i}{\mu} \quad (-) \quad (2)$$

ここで、水の密度  $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ 、水の粘度 ( $25^\circ\text{C}$ )  $\mu = 0.89 \times 10^{-3} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$  とした。本実験範囲では  $Re < 150$  となるので、吸着ユニット内の流れは層流である。

## 2) 流れ込み流速と圧力差との関係

吸着層内の圧力損失  $\Delta P$  と吸着ユニット内平均空塔速度  $u_s$  との関係式を Hagen-Poiseuille の式 (3) を用いて導出する。A O - C 繊維内部の流速  $u_i$  と外部の流速  $u_o$  が異なると考えた。モデル図を Fig. 6-5 に示した。吸着層前面と後面の圧力差が A O - C 繊維内部と外部において同じであるので、両者ともに (3) 式に従うと考えた場合、 $u_i$  と  $u_o$  の比は (4) 式で与えられる。ここで、A O - C 繊維外部において (3) 式を適用する際に、(5) 式で定義される相当直径  $d_a$  を使用した (Yan and Cussler, 1986)。 $u_i$ 、 $u_o$  と  $u_s$  との関係式は (6) 式で表される。

$$\Delta P = \frac{(32)\mu L u}{gc d} \quad (\text{kgw/m}^2) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} u_o/u_i &= d_a^2/d_i^2 \\ &= (1.01 \times 10^{-3})^2 / (0.75 \times 10^{-3})^2 \\ &= 1.8 \end{aligned} \quad (-) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} d_a &= \frac{4 \times \text{管路の断面積}}{\text{管路断面の流体に接する周の長さ (浸辺長)}} \\ &= \frac{4(W_i H_i - n \pi d_o^2/4)}{\pi d_o n} \\ &= 1.01 \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (\text{m}) \quad (5)$$

$$u_s S = u_o S_o + u_i S_i \quad (\text{m}^3) \quad (6)$$

(4) 式と (6) 式より、(7) 式が得られる。(3) 式において A O - C 繊維外部の流れを考え、 $u = u_o$ 、 $d = d_a$  として、(5) 式と (7) 式を (3) 式に代入することによって、 $\Delta P$  と  $u_s$  との関係式 (8) 式が導かれる。

$$u_o = 1.9 u_s \quad (\text{m/s}) \quad (7)$$

$$\Delta P = 8.1 \times 10^2 u_s \quad (\text{kgw/m}^2) \quad (8)$$

ここで、水の粘度 ( $25^{\circ}\text{C}$ )  $\mu = 0.89 \times 10^{-3} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$ 、重力換算係数  $g_c = 9.8 \text{ kg} \cdot \text{m}/(\text{kgw} \cdot \text{s}^2)$ 、A O - C 繊維内径  $d_i = 0.75 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、A O - C 繊維外径  $d_o = 1.39 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、吸着ユニット長さ  $L = 0.15 \text{ m}$ 、A O - C 繊維充填本数  $n = 2900$  本、空隙率  $\varepsilon = 0.59$ 、 $u$  の単位として  $\text{m}/\text{s}$  を用いた。また、 $S$ 、 $S_i$ 、 $S_o$  はそれぞれ吸着ユニット、A O - C 繊維内部、A O - C 繊維外部の断面積 ( $\text{m}^2$ ) である。

### 3) 吸着ユニットまわりの流場の数値解析

第5章において、吸着ユニットまわりの流場を数値シミュレーションによって表現し、吸着ユニット前後の圧力差  $\Delta P$  にしたがって、吸着ユニット内へ流れ込みを起こすことを試みた。本章では、二次元水槽実験の結果と数値シミュレーションの結果とを比較検討する。

ユニット内海水空塔速度  $u_s$  とユニット前後面の圧力差  $\Delta P$  との関係式である (8) 式にしたがって流れ込みを起こして、数値シミュレーションを行った。 $u_b = 0.60$  と  $0.30 \text{ m}/\text{s}$  における計算結果を実験結果とともに Table 6-1 に示した。Type I ( $D = 0.05 \text{ m}$ 、 $B = 0.30 \text{ m}$ ) については、その形状が横に長いために計算が困難なので、 $D = 0.10 \text{ m}$  として計算した。このときの  $u_s$  と  $\Delta P$  との関係式は、ユニット長さが倍なので、(8) 式の係数を2倍にして用いた。実験値は、(7) 式で  $u_o = (1/2) u_{\text{sat}}$  において、実際に測定した  $u_{\text{sat}}$  を  $u_s$  に変換してある。計算値と実験値とが比較的良好に一致しているので、 $u_s$  と  $\Delta P$  との関係式として (8) 式は妥当であると思われる。しかし、Type II において、実験値は Type III とほぼ同じ値であるのに、計算値は Type III より低い値となっている。これは、計算においては、吸着ユニットの形状の違い、すなわち  $D/B$  の違いによって抗力係数  $C_D$  が変わるためである。実験において、この形状の影響が観測されなかった原因は、今のところ不明である。

また、本計算範囲内では、流れ込みがある場合でも  $C_D$  の変化がほとんどなかったもので、流れ込みのある吸着ユニット前後の圧力差  $\Delta P$  として流れ込みのない吸着ユニット前後の圧力差を代用できるということがわかった。流れ込みがない場合の  $D/B$  と  $C_D$  との関係は研究例が多いので (中口ら, 1968; Bearman and Trueman, 1972; Nakamura and Mizota, 1975)、その  $C_D$  から  $\Delta P$  を求め、(8) 式より  $u_s$  を算出することができる。



#### 4) スケールアップ

海流利用海水ウラン採取システムとして、岡崎らが提案した屏風型浮体吸着装置（岡崎ら，1988；平井ら，1988）（以下、屏風型吸着装置とよぶ）に、本研究で用いた吸着ユニットを積み込むとした場合の装置の設計を行った。Fig. 6-6に吸着装置の概念図を示した。吸着ユニットを積み込んだ部分（以下、吸着層とよぶ）の前後の圧力差  $\Delta P$  と  $u_s$  との関係式は、(8)式において海水粘度（25℃）が  $\mu = 0.97 \times 10^{-3} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$  であることを考慮すると(9)式となる。屏風型吸着装置前後の圧力差  $\Delta P_s$  は抗力係数  $C_D$  を用いて(10)式で表すことができる。屏風型吸着装置が海水から受ける力が、吸着層に散逸することなくすべて伝わると仮定すると、屏風型吸着装置面積  $S_F$ 、吸着層断面積  $S_a$ 、吸着層間の角度  $\theta$  として(11)式が成立する。(9)、(10)、(11)式より  $u_s$  が求められる。ここで、抗力係数  $C_D$  は本吸着装置の形状（ $D = 23\text{m}$ 、 $B = 15\text{m}$ ）においては、2.7となる（Bearman and Trueman, 1972）。また、海流流速  $u_b = 1.0\text{m/s}$ 、海水密度  $\rho = 1000\text{kg/m}^3$ 、 $\theta = 20^\circ$  とすると、 $u_s$  は(12)式で表される。

$$\Delta P = 5.9 \times 10^3 L u_s \quad (\text{kgw/m}^2) \quad (9)$$

$$\Delta P_s = (1/2) \rho C_D u_b^2 / g_c \quad (\text{kgw/m}^2) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta P_s S_F &= \Delta P S_a \\ &= \Delta P S_F / \sin(\theta/2) \end{aligned} \quad (\text{kgw/m}^2) \quad (11)$$

$$u_s = 4.1 \times 10^{-3} / L \quad (\text{m/s}) \quad (12)$$

ウラン回収率の算出には、第4章において得られた海水空塔速度  $u_s$  と平均回収率  $\eta_a$  との関係式(13)式を用いた。この関係式は  $L = 0.30\text{m}$  の場合なので、 $L = 0.15\text{m}$  の場合は吸着層長さ方向のウラン吸着量分布の測定値を考慮して、 $L = 0.30\text{m}$  の場合の  $\eta_a$  の55%とした。第4章のポンプ利用方式の場合と同様に、1サイクル吸着日数25日、年間サイクル数10とし、(14)式を用いて年産ウラン採取量  $W_u$  を求め、結果を岡崎らの研究と比較してTable 6-2に示した。ここで、吸着層総断面積は



$S_a = 2.0 \times 10^4 (\text{m}^2)$ であり、脱着効率は $\eta_e = 100\%$ とした。

$$\eta_a = 0.021 \text{ us}^{-0.50} \quad (-) \quad (13)$$

$$W_U = u_s \times S_a \times 3600 \times 24 \times 25 \times 10 \times 3.3 \times 10^{-5} \times \eta_a \times \eta_e \quad (\text{kg}) \quad (14)$$

本吸着システムで年間250日の吸着を行った場合、岡崎らの試算の結果の1.7倍となった。さらに、25日間の海水との接触において、本吸着剤の汚れが流動性能や吸着性能へ影響を与えない（小西ら、1991）という点においても、本吸着システムは優れている。

#### 6-4 結 言

キャピラリー繊維状アミドキシム樹脂を充填した吸着ユニットを二次元水槽中に設置し、吸着ユニット内に流れ込む水の流速を測定した。吸着ユニットまわりの流れの解析を行い、実験値と比較した。さらに、この吸着ユニットを積み込んだ海流利用方式の屏風型浮体吸着装置の設計を行い、以下の結論を得た。

- (1) 吸着ユニット内の水の最大流速は、バルク流速の二乗に比例した。
- (2) 物体に流れ込みがある場合の物体前後面の圧力差 $\Delta P$ として、本実験範囲内、すなわちバルク流速が $0 \sim 0.80 \text{ m/s}$ の範囲内では、流れ込みのない物体の $\Delta P$ を代用できることがわかった。
- (3) 屏風型浮体吸着装置に本吸着ユニットを積み込んだ場合の年間ウラン採取量を試算した。縦23m、横150m、奥行き15mの吸着装置に、長さ $L = 0.30 \text{ m}$ の吸着ユニットを積み込んだ場合、海水接触日数250日でウラン採取量は $3.6 \times 10^3 \text{ kg}$ となった。

使用記号

B	: 吸着ユニットの長さ	(m)
C <sub>D</sub>	: 抗力係数	(-)
D	: 吸着ユニットの高さ	(m)
d <sub>B</sub>	: 相当直径	(m)
d <sub>i</sub>	: A O - C 繊維の内径	(m)
d <sub>o</sub>	: A O - C 繊維の外径	(m)
d <sub>p</sub>	: 吸着剤の粒径あるいは厚み	(m)
g <sub>c</sub>	: 重力換算係数	(kg・m/(kgw・s <sup>2</sup> ))
H <sub>i</sub>	: 吸着ユニットの内寸の高さ	(m)
L	: 吸着ユニット長さ	(m)
n	: 充填本数	(本)
ΔP	: 吸着ユニット前後面の圧力差	(kgw/m <sup>2</sup> )
ΔP <sub>s</sub>	: 屏風型吸着装置前後面の圧力差	(kgw/m <sup>2</sup> )
S	: 吸着ユニットの断面積	(m <sup>2</sup> )
S <sub>a</sub>	: 吸着層の断面積	(m <sup>2</sup> )
S <sub>i</sub>	: A O - C 繊維の内部断面積	(m <sup>2</sup> )
S <sub>o</sub>	: A O - C 繊維の外部断面積	(m <sup>2</sup> )
S <sub>t</sub>	: ストローハル数	(-)
S <sub>F</sub>	: 屏風型吸着装置の断面積	(m <sup>2</sup> )
T	: カルマン渦の交ばん周期	(s)
u	: (2), (3) 式中の線流速	(m/s)
u <sub>b</sub>	: バルク流速	(m/s)
u <sub>i</sub>	: A O - C 繊維の内部の流速	(m/s)
u <sub>max</sub>	: 吸着ユニット内の水の最大流速	(m/s)
u <sub>o</sub>	: A O - C 繊維の外部の流速	(m/s)
u <sub>s</sub>	: 吸着ユニット内平均空塔速度	(m/s)
W <sub>i</sub>	: 吸着ユニットの内寸の幅	(m)
W <sub>U</sub>	: 年間ウラン採取量	(kg)

$\varepsilon$	: 空隙率	(-)
$\eta_a$	: 海水ウランの回収率	(-)
$\eta_e$	: ウランの脱着効率	(-)
$\theta$	: 吸着層間の角度	(°)
$\mu$	: 粘度	( $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ )
$\rho$	: 密度	( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

## 引用文献（第6章）

岡崎守男, 田門肇, 山本卓司 (1988) 日本海水学会誌, 41[5], 257.

小西聡史, 山田英夫, 斎藤恭一, 古崎新太郎, 須郷高信, 岡本次郎 (1991)  
日本原子力学会誌, 33, 703.

中口博, 橋本貴久裕, 武藤真理 (1968) 日本航空宇宙学会誌, 16[168], 1.

平井達雄, 坂田則彦, 山田通政, 辻谷潤一, 岡崎守男, 田門肇 (1988)  
日本海水学会誌, 42[1], 7.

Bearman P.W. and Trueman D.M. (1972) Aero.Quart., 23[3], 229.

Nakamura Y. and Mizota T. (1975) Amer.Sic. Civl.Eng., EM6, 101, 855.

Yang M.C. and Cussler E.L. (1986) AIChE J., 32, 1910.

Table 6-1 Comparison between experimental and calculated values

Type	Experimental $u_e$ (m/s)	Calculated $u_c$ (m/s)	$u_e/u_c$ (-)
I	0.012	0.011	1.09
	0.0033	0.0025	1.32
II	0.035	0.024	1.46
	0.0087	0.0065	1.34
III	0.033	0.036	0.92
	0.0104	0.0096	1.08

Table 6-2 Amount of U recovered from seawater after one year contact

	L (m)	$d_p^*$ $\times 10^3$ (m)	$u_s$ (m/s)	$\eta_a$ (-)	$W_U$ $\times 10^3$ (kg)	Total contact day (day)
This study	0.15		0.027	0.070	2.7	
		0.3				250
	0.30		0.014	0.18	3.6	
Okazaki et al.	0.20	1.0	0.0046	0.32	3.0	360

\*in this study,  $d_p = (d_o - d_i)/2$

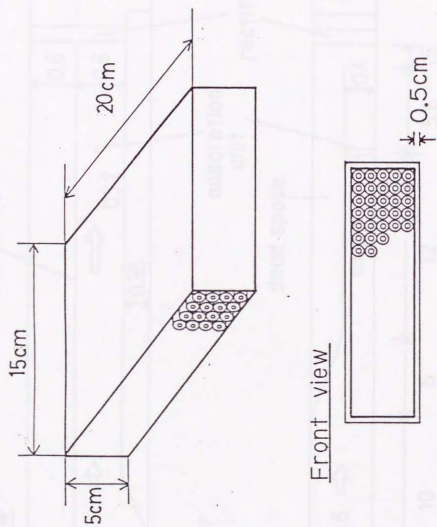


Fig. 6-1 Adsorption unit



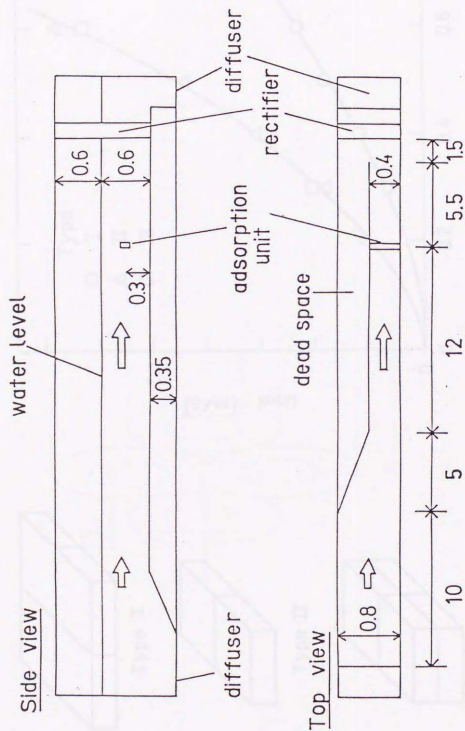


Fig. 6-2 Two-dimensional water pool

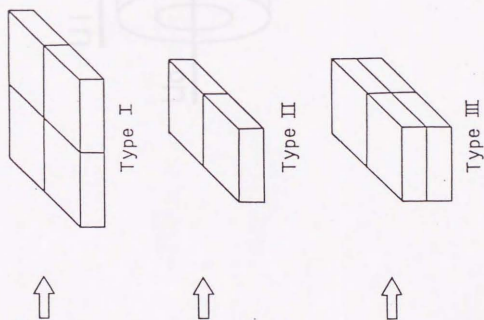


Fig. 6-3 Types of adsorption unit

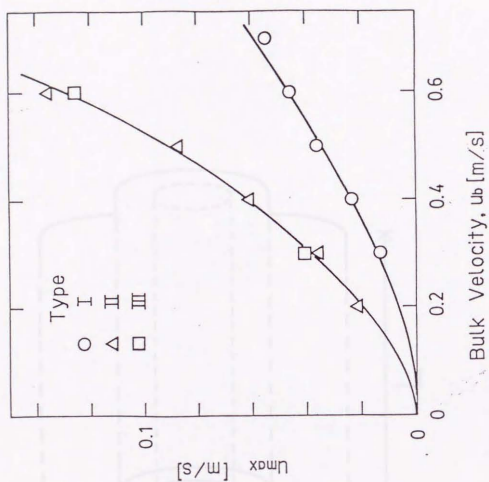


Fig. 6-4 Relationship between bulk velocity  $u_b$  and maximum velocity in adsorption unit  $u_{max}$

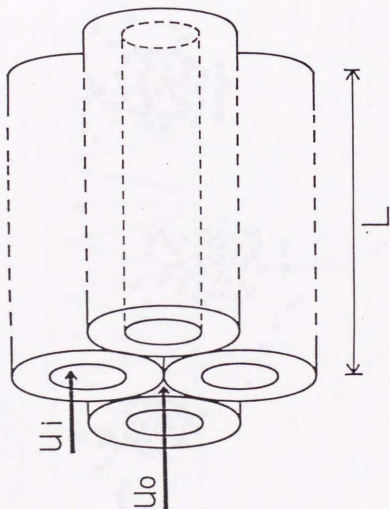


Fig. 6-5 Model for the flow in adsorption unit

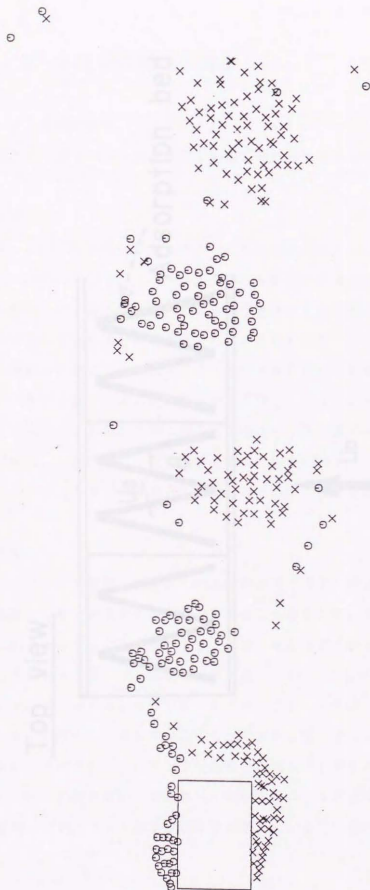


Fig. 6-6 Distribution of discrete vortices  
 ( $B=0.15m$ ,  $D=0.10m$ ,  $w=0.60m/s$ )

Top view

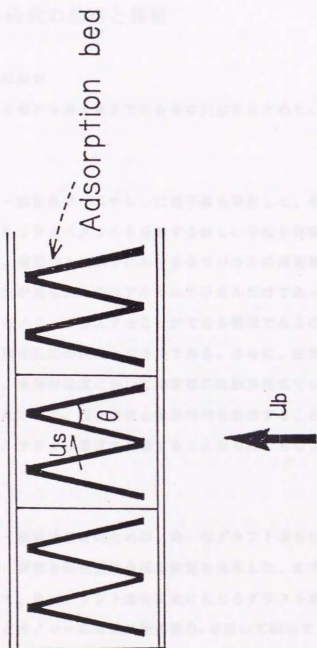


Fig. 6-7 Top view of "folding screen" type adsorption bed  
(Okazaki et al.)

## 第7章 本研究の総括と展望

### 7-1 各章の要旨

以下に、第2章から第6章までの各章の内容をまとめた。

#### 第2章

キャピラリー繊維状ポリエチレンに電子線を照射した。ポリエチレンに生成したラジカルのESRスペクトルを分離する新しい手法を提案し、各ラジカルの挙動を検討した。窒素中と空気中における各ラジカルの減衰挙動を調べた結果、減衰の挙動に変化が見られたのはアルキルラジカルだけであった。酸素の影響を受ける領域が、モノマーが侵入することができる領域であるので、アルキルラジカルがグラフト重合反応の開始ラジカルである。さらに、空気中でのアルキルラジカルの減衰を、各保存温度において球座標の拡散方程式でシミュレートすることができた。したがって、保存温度と保存時間を制御することによってポリエチレン中のアルキルラジカル濃度を把握することが可能であることが示された。

#### 第3章

キャピラリー繊維状基材のための、均一なグラフト率を与える気相グラフト重合装置として、横置き回転型重合反応装置を提案した。まず、本重合装置を使った実験によって、気相グラフト重合反応に生じるグラフト率分布を、みかけの反応速度定数 $k$ とモノマーの有効拡散係数 $D_e$ を用いて説明することができることを示した。モノマーとしてグリシジルメタクリレートを用いた場合、 $k = 36.1 \text{ s}^{-1}$ となった。つぎに、反応容器を回転させて基材を混合することによって、基材充填率0.33以下において、グラフト率分布を大幅に減少させることができた。さらに、長さ1 mの基材を用いて実用規模の実験を行い、本反応装置がキャピラリー繊維状基材の気相グラフト重合反応装置に適していることを実証した。



#### 第4章

放射線グラフト重合法によって合成したキャピラリー繊維状アミドキシム樹脂を充填した固定層吸着装置について検討した。最適なアミドキシム化反応条件を検討し、基材1kgあたり5.6molのキャピラリー繊維状アミドキシム樹脂を合成した。この樹脂を用いて、海水の空塔速度を変化させて、吸着実験を25日間連続的にを行い、ウラン吸着速度と圧力損失を測定した。ウラン吸着速度は、例えば海水の空塔速度  $u = 36 \text{ m/h}$  の場合、25日間で  $0.27 \text{ g-U/kg-Resin(HCl)}$  となった。さらに、本実験結果をもとに、海水の空塔速度  $u$  とウラン回収率  $\eta_a$  との関係式  $\eta_a = 1.25 u^{-0.88}$  を得た。

#### 第5章

離散渦法とソース分布法とを組み合わせた方法を、流れ込みを伴う物体まわりの流れのシミュレーションに適用した。流れ込みを伴わない正方形柱について計算を行い、動粘性係数  $\nu$  の効果について検討した。ストローハル数  $St$ 、抗力係数  $C_D$  を判定基準とし、本計算条件における最適な  $\nu$  の値を  $0.00001 \text{ m}^2/\text{s}$  とした。長方形柱の縦と横の比を変化させて、抗力係数  $C_D$  の変化を調べたところ、既往の実験結果と一致した。さらに、流れ込みを伴う長方形柱まわりのシミュレーションを二次元水槽実験と同じ条件で行った。物体内への流れ込み平均空塔速度を求め、水槽実験結果と比較したところ、両者がほぼ一致した。

#### 第6章

放射線グラフト重合法によって合成したキャピラリー繊維状アミドキシム樹脂を充填した固定層吸着装置に海流を利用して海水を流通させるウラン採取システムについて検討した。二次元水槽に吸着ユニットを設置して、吸着ユニット内部に流れ込む流速を測定した。吸着ユニット内部の流れのモデルを考え、吸着ユニット前後の圧力差と流れ込み平均空塔速度との関係式を求めた。離散渦法とソース分布法とを組み合わせた数値計算法を用いて、その関係式の妥当性を検討した。さらに、屏風型浮体吸着装置に本吸着ユニットを積み込んだ場合の年間ウラン採取量を試算した。

## 7-2 本研究の総括

海水ウラン採取プロセスを実現するためには、プロセス全体のコストダウンを図らなければならない。コストダウンの方法として、吸着剤への海水の導入を海流によって行う海流利用海水ウラン採取方式を選択した。この方式において、重要なことは、海水を吸着剤と効率よく接触させることである。海水と吸着剤の効率のよい接触を行うために、吸着剤の形状をキャピラリー繊維とし、吸着剤の充填方法として海水の流れ方向に平行に束にして最密充填する方法を考案した。

吸着剤の形状をキャピラリー繊維という特殊な形状を選んだことと吸着剤に物理的、化学的に安定なポリエチレンを使用したいという理由から、吸着剤の合成方法として放射線グラフト重合法を選択した。この重合法を用いた大量合成プロセスは未だ確立していない。したがって、キャピラリー繊維状吸着剤を用いた海流利用海水ウラン採取プロセスにおいて明らかにするべき点は、(1) 吸着剤の大量合成プロセスが実現可能かどうかという点と、(2) 海流中において吸着装置にどのくらい海水が流れ込み、どれくらいウランを吸着するかという点である。

第Ⅰ部において、吸着剤の大量合成プロセスを検討した。ここでの課題は二点あり、一つはラジカルの保存方法の確立であり、もうひとつは均一なグラフト率を与える重合装置の設計である。課題を解決していく過程で、ポリエチレンに生成するアルキルラジカル、アリルラジカル、パーオキシラジカルという三種のラジカルの濃度をESRスペクトルから定量する方法と、気相グラフト重合におけるグラフト率分布を予測する手法を考案した。

第Ⅱ部において、吸着装置への海水の流れ込み速度を数値解析を用いて推算し、実験で流れ込み速度に対するウラン吸着効率を求めることによって、本研究で提案した海流利用海水ウラン採取方式の年間ウラン採取量を算出した。数値解析手法は海水の吸着装置への流れ込みを表現する必要があるため、既存の手法を用いることができなかった。そこで、小規模の流れ込み実験の共同研究者であった中村孝明氏が着手していた離散過法とソース分布法を組み合わせた方法を本研究に適用することになった。流れ込みのない物体まわりの流れを表現できることを証明したのち、流れ込みを起こして流れ込み速度を計算した。結果は実験値とほぼ一致する良好なものであった。また、本研究の吸着装置に流れ込む海水流速は小さいので、吸着装置まわりの流れは流れ込みがない場合とほとんど変わらず、

吸着装置に流れ込む海水流速を数値解析でわざわざ算出する必要がないこともわかった。しかしながら、新しい流れの数値解析法としての、離散渦法とソース分布法とを組み合わせた手法の応用範囲は広い。

以上の検討によって、本研究で提案した海水ウラン吸着プロセスの課題をほぼ解決し、プロセスが実現可能であることを示した。しかしながら、まだコスト面で鉍山のウランには追いつかないというのが現状である。

### 7-3 今後の展望

鉍山のウランが安定した価格を保っていることから、海水ウラン採取に関する関心が薄れてきている。しかしながら、海水ウラン採取を海水からのレアメタルの回収の一モデルと考えれば、吸着剤の官能基を変えるだけで応用がきくので、本研究で得られた知見がプロセス設計の指針となると考えられる。また、本研究から派生して得られた知見も多い。たとえば、ポリエチレンに生成するラジカル の ESR スペクトルの分離法、気相グラフト重合装置の設計、および新しい流れの数値解析手法の提案である。このように、海水ウラン採取研究は、様々な分野を網羅している。したがって、今後もこの研究の成果が他の研究に与える影響は多大である。

本研究の内容は、以下のようにまとめられている。

第2章 K.Uezu, K.Saito, S.Furusaki, T.Sugo and I.Ishigaki

" Specification of Radicals Contributing to Preirradiation  
Graft Polymerization onto Porous Polyethylene"  
Radiat.Phys.Chem., in press.

第3章 K.Uezu, K.Saito, S.Furusaki, S.Aramaki and T.Sugo

" Reactor Design for Radiation-Induced Graft Polymerization  
in Vapor Phase"  
In preparation.

第4章 上江洲一也, 斎藤恭一, 堀隆博, 古崎新太郎, 須郷高信, 岡本次郎

「海水ウラン採取用キャピラリー繊維状キレート樹脂充填カラムの  
性能評価」  
日本原子力学会誌, 30(4), 359(1988).

第5章 上江洲一也, 中村孝明, 古崎新太郎

「ソース分布法と離散渦法を用いた流れ込みを伴う長方形柱まわりの  
流れの解析」  
日本機械学会論文集(B編), 56(530), 3(1990).

第6章 上江洲一也, 斎藤恭一, 古崎新太郎, 須郷高信, 岡本次郎

「海水ウラン採取用キャピラリー繊維充填吸着ユニットの海流利用方式  
への適用」  
日本原子力学会誌, 32(9), 919(1990).

## 謝 辞

本研究は、筆者が東京大学工学部化学工学科および同大学大学院工学系研究科化学工学専攻過程に在籍した、1986年度より1991年度までの6年間に、化学工学科古崎研究室において行われたものです。

古崎新太郎教授には、研究を進めるにあたり様々な相談に乗っていただきました。また、古崎先生はスポーツに関しても理解を示されたので、研究生活がより充実したものとなりました。心より感謝いたします。

斎藤恭一助教授には、筆者が卒論配属になる以前から、かれこれ丸7年の間、大変お世話になりました。筆者が一人前の研究者になるようにと、身内のように、いやそれ以上に激励していただきました。いまだ一人前の研究者にはほど遠い段階ですが、これからも精進していきたいと思います。

また、筆者は一年半の間、日本原子力研究所高崎研究所で研究を行わせて頂きました。照射利用開発室の須郷高信先生は、本研究の基礎となる気相グラフト重合について懇切丁寧に指導してくださいました。先生が研究環境の改善に尽力してくださったので、恵まれた環境の中で研究を進めていくことができました。これから先、このような環境で研究を行えるとは限りませんが、先生のように環境改善を試みる気持ちは決して忘れないつもりです。

アイエヌジー(株)の中村孝明氏には、流れの数値計算について多大のご指導をいただきました。忙しい合間を縫って、筆者とのディスカッションに時間を割いてくれたことを心から感謝いたします。

本研究をまとめるにあたり、化学工学科の定方正毅教授、中尾真一助教授、反応化学科の松為宏幸教授の諸先生方には、副査の立場から貴重なご教示とご助言をいただきました。議論を重ねるたびに、筆者の理解度が高まり、論文の内容が向上していくことを肌で感ずることができました。ここに、厚くお礼申し上げます。

関実助手、貴志和之技官には、談話会において有用な議論をしていただきました。また、審査の際、励ましの言葉をかけていただきありがとうございます。



試作室の黒木影康氏には、実験装置の製作だけでなく、スポーツ大会において  
もたいへんお世話になりました。黒木さんの研究や野球に対する情熱を参考にし  
て、筆者は何事にも情熱を失わないように努力するつもりです。

筆者が修士学生の時、談話会などでご助言、ご指導をいただいた大阪大学上山  
惟一助教授、東京大学農学部野沢泰平助手に感謝いたします。

化学工学科の久保達也助手には、たびたびアドバイスと激励をいただきました。  
ここに、感謝いたします。

古崎研究室の地下で6年の間に研究をともにした堀隆博氏、山岸秀之氏、金慇  
氏、加賀孝之氏、伊藤正毅君、山口猛央君、岩田秀樹君、常田聡君、武田俊哉君、  
小西聡史君、山田英夫君、戸井田康弘君、科野宏典君、小林健次君、芹沢健一君、  
廣田真隆君、李國慶君、小島淳君、William Lee君、杉山慎君、関口浩二君には、  
たいへんお世話になりました。関口浩二君、William Lee君、杉山慎君、常田聡君、  
小西聡史君には予備審査、公聴会の準備においてたいへんお世話になりました。  
彼らの助力がなければ、このように滞りなく審査を終えることができなかったと  
思います。ここで、心より感謝いたします。

古崎研究室の他の実験室にいた田中信氏（川崎製鉄（株））、磯原豊司雄氏、  
河野尚毅氏、松野裕治氏、羽田弘氏、孫彦氏、田中圭三氏、葛井寛氏、野村誠治  
氏、宮川浩一氏、三宅充祝氏、太田光治氏、Claire Langeさん、植田道宏君、  
大越信吾君、十河信二君、出口博之君、日名子英範君、倉田博之君、重松邦彦君、  
重信美緒さん、片野健治君、杉町正登君、内藤憲一郎君、倉橋裕君、佐野宏充君、  
岡本芳生君、河合淳君、坂場重昭君、王賀年君、趙統均君、鯉淵公偏君、松村悟  
君、重田健太郎君、三宅雄久君にもお世話になりました。感謝いたします。

また、6年間の間に古崎研の秘書を務められた安田桂子（旧姓渡辺）さん、  
大村知子さん、竹政京子（旧姓内海）さん、山岸裕子（旧姓小野田）さん、  
小倉優子さん、浜本 美智子さん、伊藤恭子さん、長友美恵さん、山下尚子さんにも  
お世話になりました。ありがとうございました。

同期の相原雅彦氏、市川敦氏、川合浩司氏、藤村貴史氏とは、麻雀や野球で楽  
しみました。おかげで研究の励みにもなりました。



日本原子力研究所高崎研究所に常駐した1年半の間に、岡本次郎氏、新井陸正氏、細井文雄氏、片貝秋雄氏、石垣功氏、田中聰氏（日揮化学（株））、中川辰雄氏（東京ニュークリアサービス（株））、赤羽敏明氏（荏原製作所（株））、紺田勝久氏（矢崎総業（株））、吉田剛氏、菅野淳一氏、中島英則氏（群栄化学（株））には、研究面でのご助言のみならず、日常生活でもお世話になりました。また、森下憲雄氏、伊藤久義氏にはESRスペクトルの測定方法、解析方法をご指導していただきました。須永博美氏、真庭茂之氏には、電子線照射の際、親身な指導をしていただきました。大木由美さん、布施聡子さん、滝沢尚美さん、松田かおりさんには、いろんな励ましの言葉をいただきました。ここに挙げた皆様をはじめ、高崎研究所の皆様にご感謝いたします。

本研究を仕上げるにあたり、化学工学科の教職員、学生、院生の皆様をはじめ多くの方々からご助言、ご指導を賜りました。皆様にご感謝いたします。

現在、筆者は東燃化学株式会社に在籍しておりますが、博士論文の審査に際して暖かく励ましてくれた稲葉直実人事部長と外口健一製造技術課課長にご感謝いたします。

最後に、筆者の研究生生活を理解し、常に応援してくれた相川めぐみさんと妹の律子、貴子、由美にご感謝いたします。また、遠く沖縄から筆者を暖かく見守り、援助してくれた両親に心から感謝いたします。

1992年6月

上江洲 一也

