

# モール状捕集材を利用した海洋中ウラン回収の効率化に関する研究

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 2013年9月修了

47-116665 佐藤 史隆

指導教員：影本 浩 教授，阿久津 好明 准教授

**keyword**: uranium, 海洋資源開発, 数値流体力学, OpenFoam, 放射線グラフト重合, 反応工学

## 1. 背景と目的

海洋中には多量の資源が溶解している事が知られている。チタンやバナジウムなどの有用希少金属も海水全量に 85・28 億 t 溶存しており、中でもウランは海洋中に海水 1t 当たり約 3.3mg 溶解、海水全量中には約 45 億 t 溶存していると知られている。しかし、その回収・有効活用については、現時点で商用化されておらず、陸上鉱石資源に依存している現状である。

それに対し、日本原子力研究開発機構は 1990 年代から、将来的なエネルギー問題を見越して、海洋ウラン資源回収を模索してきた。中でも放射線グラフト重合法を利用して作成されたウラン回収材料は世界的にも優位の収量を誇り、海洋資源回収において世界的に高い技術を有している。しかし回収量に対するコスト関係で 2 点の問題を抱え、現時点で商用化には至っていない。1 つ目が回収材料の耐久性、2 つ目が吸着剤当たりの吸着量である。

本研究では、後者に焦点を当て、吸着剤の効率的な設計を将来的な目標とした。そこでまずは 2000 年代初頭に沖縄県恩納村沖・黒潮海流沿いで行われた海洋中ウラン回収実験の再現シミュレーションプログラムの作成をする事を現状の目標とし研究を行った。

## 2. 研究方法

### 2-1: 概要

本研究では数値流体力学ソフトである

OpenFoam を使用した。オブジェクト指向型の C++ で書かれており、計算領域の立ち上げから計算結果の可視化までできる。今回は多孔質体を対象としているので、porousSimpleFoam で多孔質材料の内部速度場を解くと同時に材料を 3 領域以上に分割する事で計算精度を高めてウラン吸着量を算出し、実海域実験より得られたデータと比較検討した。(以下、BP は Base Polymer の略称で捕集材を指す)

### 2-2: 全体モデルと計算条件

本研究では 2 次元での計算を行う為に、材料を円形に近似した。

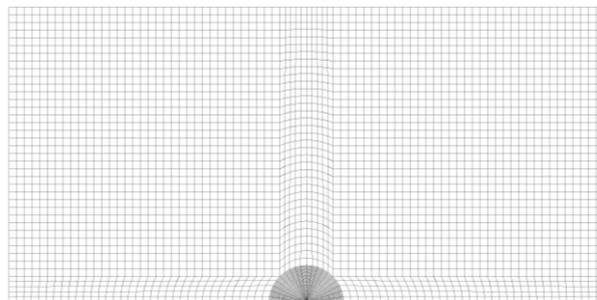


Figure 1: 計算領域全体図と多孔質材料

なお黒潮海流として以下の各物性を入力した。

t	20	[°C]	海水温度
$\mu$	$1.01 \times 10^{-6}$	[m <sup>2</sup> /s]	20°Cにおける動粘性係数
u	0.03	[m/s]	海流速度

Table 1: 各物性値

### 2-3: 支配方程式<sup>(1)</sup>

porousSimpleFoam における場の支配方程

式,  $S_i$  項は以下の通りである。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\gamma \rho u_i) + u_j \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + S_i$$

$$S_i = -(\mu D)u_i$$

添え字は縮約記法,  $\tau$ : 緩和係数,  $\gamma$ : 空隙率,  $u$ : 速度,  $\rho$ : 流体密度,  $x$ : 座標,  $\mu$ : 粘性係数,  $D$ : 抵抗係数である。

これらの方程式を simple 法によって逐次的に速度と圧力を OpenFoam で解いた。

### 2-4: 抵抗係数 $D$

$S_i$  項中の  $D$  は、多孔質体中での抵抗係数を表す。  $K$ : 浸透率を用いて以下に定義される。

$$D = \frac{1}{K}$$

プログラム上では、 $D$  の第 1,2 成分として材料繊維の垂直・平行方向に対する  $K$  を以下の 2 式を使用して計算し、入力した。

$$\text{垂直: } K = a^2 c \left( \sqrt{\frac{1-\phi_c}{1-\phi}} - 1 \right)^5$$

$$\text{平行: } K = \frac{1}{16\phi} (-1.498 - \ln\phi + 2\phi - \frac{\phi^2}{2} - 0.0018\phi^6)$$

ただし  $\phi$ : 固体率=1- $\phi$ : 空隙率  
それ以外の文字は定数。

半径に対応させた固体率を 1cm 刻みで入力し、芯部ほど海流が入りにくく抵抗値が大きくなるので、中心から 1cm 毎に抵抗値が増加傾向を示し、内部での速度・圧力場が変化する。

### 2-5: Paraview による流量算出

可視化ソフト paraview 上で、速度ベクトルを積分する事で対象とする各領域流量  $Q_n$  を算出した。

### 2-6: ウラン吸着反応

#### 2-6-1 吸着反応式

本研究で使用しているウラン捕集材はポリエチレン製の不織布を放射線グラフト重合法によって吸着性能を付加させた後、モー

ル状に加工して使用される。

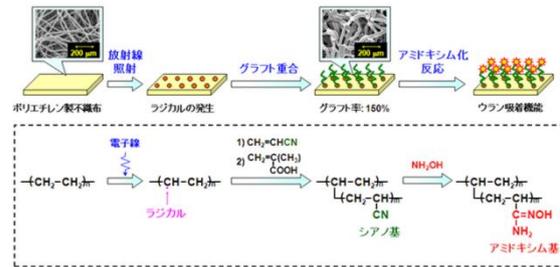


Figure 2: 放射線グラフト重合によるウラン回収官能基の導入

生成したアミドオキシム基がキレート的にウランを挟み込み、ウランイオンを回収する。なお逆反応は無い。

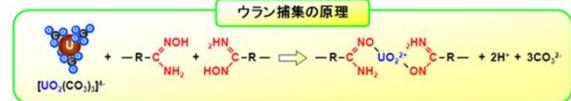


Figure 3: オキシム基によるウラン捕集

### 2-6-2 吸着速度式

上記の反応を記述する吸着速度式として以下が挙げられる。なお速度係数  $k=0.000772$  である。

$$r = 0.000772 \times c \times m$$

$r$ : 吸着速度 [mol-uranium/g-BP/second]

$c$ : 海水ウラン濃度:  $1.26 \times 10^{-8}$  [mol/l-seawater],  $m$ : 捕集可能材質量 [g-BP]

なお、上記式は文献から回帰的に導き出した式であり、 $k$  の算出に当たっては、JAEA の研究グループの実験結果<sup>(2)</sup> を使用し導いている。

### 2-7: 吸着量算出

#### 2-7-1 円形分割モデル

以下、各領域における流量  $Q_n$  [ l-seawater ], 海水ウラン濃度  $C_n$  [mol-uranium / l-seawater], 吸着速度係数  $k$ , 捕集可能材料量  $m_n$  [g-BP] とする。

①円形を半径方向に3分割後、②縦に2分割し、半径方向での外側2領域を夫々2分割しつつしたモデル図を以下に示す。

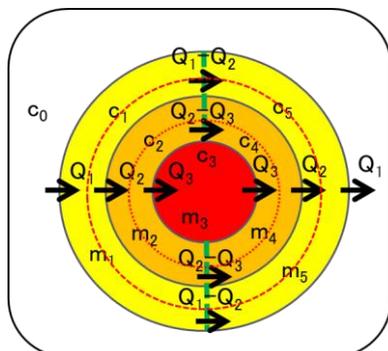


Figure 4：分割モデル図

海流は領域左方向から発生し、右に抜ける形である。分割数を増やす事で感度を高めている。

### 2-7-2 吸着速度変化モデル

②のモデルをベースに沖縄のチャンピオンデータが  $4[\text{g-uranium/kg-BP}]$  である事から③最大吸着量を  $6.7[\text{g-uranium/kg-BP}]$  と設定した。

その上で一日毎に、分割された各領域のウラン濃度・吸着量を算出後、各領域から捕集可能な材料量を前日分から差し引き、次日の捕集可能材料量として逐次的に計算し、30日間での3領域中吸着量を合算、芯部・内部・外部3領域での1か月吸着量とした。また算出結果の考察より、吸着速度式の  $k$  値を変化させた。

### 2-7-3 reactingFoam による反応計算

本研究では、porousSimpleFoam で速度場・圧力場を解くと同時に reactingFoam という化学反応を解くソルバーで吸着量を算出した。

## 3. 結果と考察

### 3-1: 吸着量

前節①～③を夫々「改善無し」, 「改善①」, 「改善②」, とし、以下最終的な吸着結果を示す。なお文献値とは海洋での実測値である。

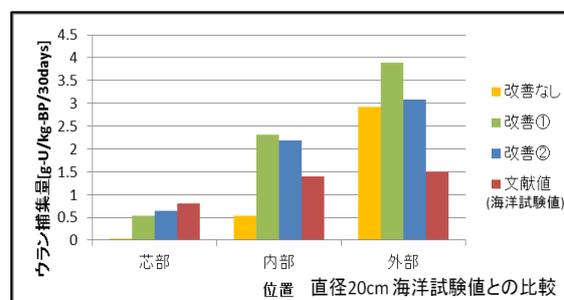


Figure 5：直径 20cm 吸着量の比較

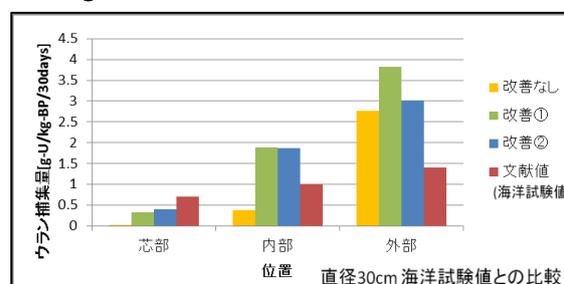


Figure 6：直径 30cm 吸着量の比較

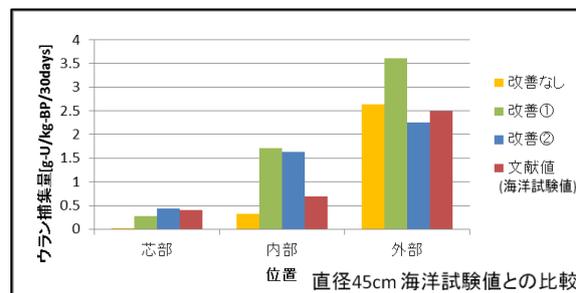


Figure 7：直径 45cm 吸着量の比較

上記、改善②を実施する事によって芯部領域にまでウランが届くようになり、外部領域との差が緩和され、全体的にフラットな分布となっているように思われる。ただ、直径 45cm に関しては 20,30cm のフィッティングとは異なった挙動を示しており、45cm モデルが海洋中で変形しており、円形近似できるモデルで無かった可能性が示唆される。

直径 20,30cm の捕集材においては、内部領

域の吸着量が少量かつ外部領域における吸着量が過剰である原因として、流速が遅い為に材料表面に二十境膜ができる故、表面拡散が律速になっている可能性があると考えられる。それ故に吸着速度式の定数  $k$  が低下すると考えた。そこで、本研究では、定数  $k$  の値を順々に下げていき、文献値と全体平均捕集量・分布がほぼ合致する値を見つけた。それが  $k=0.0003016$  である。

### 3-2: reactingFoam との比較

OpenFoam の reactingFoam 上で吸着反応を解き、吸着量を算出した。なおこの詳細シミュレーションを回すにあたり、吸着速度係数  $k=0.000772$ ,  $0.0003016$  の各場合で回し、夫々 S7, S3 と簡略化して計算結果を示した。

なお下記 B7, B3 は先の捕集可能材料が減り吸着速度が変化する分割モデルで  $k$  値が同様に夫々  $k=0.000772$ ,  $0.0003016$  で計算した吸着量である。以下にグラフを示す。

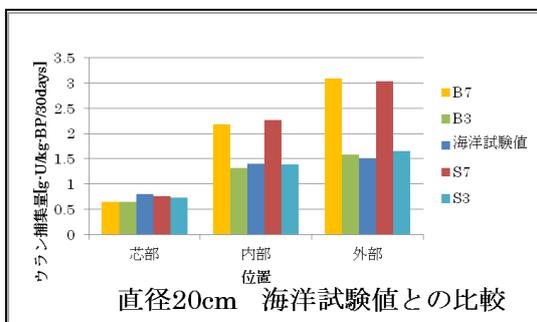


Figure 8 直径 20cm/分割と詳細モデル計算比較

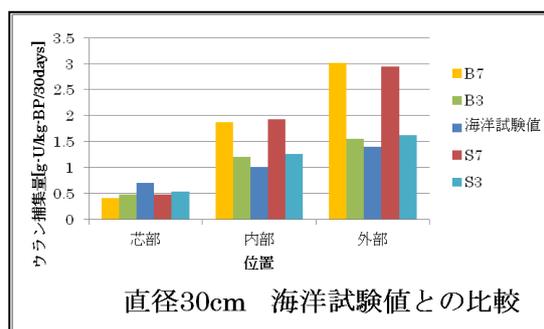


Figure 9 直径 30cm/分割と詳細モデル計算比較

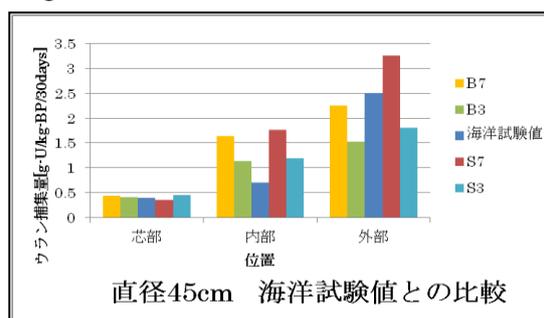


Figure 10 直径 45cm/分割と詳細モデル計算比較  
45cm のフィッティングは、先のモデルの変更の必要性から回避できるが、20,30cm のモデルに関しては、各速度定数で芯部・内部・外部共にプログラムによる計算結果と分割モデルによる計算結果にそこまで相違がない事が示唆されている。

## 4. まとめ

- OpenFoam を使用して、海洋中ウラン回収シミュレーターを作った。
- 分割モデルと詳細シミュレーション結果、両方で海洋実験を再現できた。
- 実際の実海域実験の反応速度係数が、カラム実験の文献値より小さい事が分かった。

### 参考文献

- 1)Haukur Elaver Hafsteinsson, PorousMedia in OpenFoam, (2009)
- 2)Tomomi Kawai,Kyouichi Saito,Kazuyuki Sugita, Takashi Kawakami, Jun-ichi Kanno, Akio Kataaki, Noriaki Seko, Takanobu Sugo, Preparation of hydrophilic amidoxime fibers by cograftingacrylonitrile and methacrylic acid from an optimized monomer composition, Radiation physics and Chemistry, Volume59, issue4, pages405-411,(2000)