

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-28401  
(P2002-28401A)

(43) 公開日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 1 D 15/00		B 0 1 D 15/00	N 4 D 0 0 6
	61/48		G 4 D 0 1 7
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	4 D 0 6 1
C 0 2 F 1/469		C 0 9 K 3/00	C 4 G 0 6 6
			1 0 8 A
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-212620(P2000-212620)

(22) 出願日 平成12年7月13日 (2000.7.13)

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所  
東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所  
東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 須郷 高信

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力  
研究所高崎研究所内

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外4名)

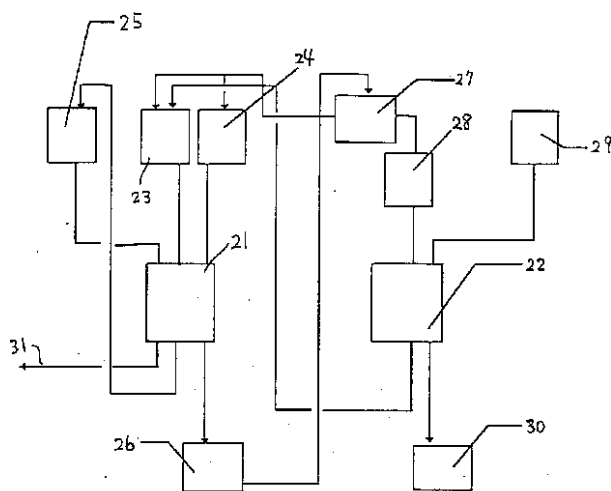
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属捕集材からの金属の溶離回収及び溶離液の再生方法

(57) 【要約】

【課題】 海水中から有用金属を捕集したり、或いは河川水や排水から有害重金属等を捕集除去した金属捕集材から、できるだけ少ない廃棄物発生量で、捕集された有用金属や有害金属を効率的に分離回収する方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る金属捕集材からの金属の溶離回収方法は、金属を吸着した金属捕集材に、濃度の薄い溶離液を接触させる第1工程；第1工程よりも濃度の高い溶離液を金属捕集材に接触させて、目的の金属を溶離液中に回収する第2工程；第2工程で得られた使用済みの溶離液を再生すると同時に、回収された目的の金属を更に濃縮する第3工程；を含み、第3工程において再生された溶離液を、第1工程の溶離液として再使用することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属を吸着した金属捕集材に、濃度の薄い溶離液を接触させる第 1 工程；第 1 工程よりも濃度の高い溶離液を金属捕集材に接触させて、目的の金属を溶離液中に回収する第 2 工程；第 2 工程で得られた使用済みの溶離液を再生すると同時に、回収された目的の金属を更に濃縮する第 3 工程；を含み、第 3 工程において再生された溶離液を、第 1 工程及び/又は第 2 工程の溶離液として再使用することを特徴とする、金属捕集材からの金属の溶離回収方法。

【請求項 2】 第 1 工程の前に、純水及び/又は第 1 工程からの使用済み溶離液を金属捕集材に接触させて、金属捕集材を洗浄する前処理工程を更に含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 第 3 工程における溶離液の再生と目的の金属の濃縮を、電気透析法を利用して行う請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】 電気透析において、イオン交換膜に加えて、イオン交換樹脂、イオン交換繊維、イオン交換ネット、キレート樹脂、キレート繊維、キレートネットなどから選択される少なくとも 1 種のイオン交換体又はキレート材料をイオン移動媒体として用いる請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 第 3 工程で得られる金属が更に濃縮された濃縮液を、金属再吸着材料に接触させて目的の金属を再吸着させる第 4 工程を更に含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 第 4 工程で得られる排液を、前処理工程での洗浄液及び/又は第 1 工程での溶離液として再使用する請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 処理される金属捕集材が、アミドキシム基及び/又はイミドジオキシム基を含むものである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】 処理される金属捕集材が、繊維の集合体である織布又は不織布の形態のものである請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】 処理される金属捕集材が、放射線グラフト重合法を利用して製造されたものである請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、海水中から有用金属を捕集したり、或いは河川水や排水から有害重金属等を捕集除去した金属捕集材から、できるだけ少ない廃棄物発生量で捕集された有用金属や有害金属を効率的に分離回収する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】海水中には、ウラン、チタン、コバルト、バナジウムなどの有用金属が多く含まれている。日本は、これらの金属のほぼ 100% を輸入に頼っている

ので、海水中からこれらの金属を採取することができれば、エネルギーの自給という長年の悲願を達成できるばかりでなく、有用希少金属の海外依存度を小さくすることができ、更には地球環境の保護にも寄与できる。

【0003】海水中の有用金属を捕集しようとする試みは、1960年頃に英国で、また日本においても1970年代の前半から行われた。試みられた方法は、チタン酸を主成分とした捕集材を用いたものであり、捕集容量や捕集速度が小さく、また捕集材の耐久性も十分なものではなかった。したがって、経済評価が先行し、地球環境の保護、省資源・省エネルギー、長期的なエネルギーの確保といった観点から海水中の有用金属の捕集技術が開発されたことはなかった。例えば、カラム流通方式で海水を捕集装置内に流入させてウランを回収するという手法に関しては、ポンプ動力が、回収したウランのエネルギーの大半を占めてしまうという問題があった。

【0004】1970年代の前半に、アミドキシム基がウランをはじめとする有用金属の捕集に有効であることが見出された。また、1980年代の前半になると、放射線グラフト重合法による機能性材料の開発が盛んになり、既存のポリオレフィン繊維のグラフト側鎖にアミドキシム基を導入した捕集材が提案され、更に性能が向上した。

【0005】このような技術の進歩と地球環境の保護及び省資源・省エネルギーを求める社会的背景により、1990年代に入って再び海水中の有用金属を捕集・回収する技術の開発の必要性が叫ばれるようになった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】海水中から有用金属を効率的に捕集・回収して利用するためには、優れた金属捕集材の開発も重要であるが、一方、金属を捕集した捕集材から目的の金属を溶離回収する方法の開発も重要である。例えば、捕集材から金属を溶離しても、それが有効に回収されずに廃棄されてしまうと、折角捕集した金属を有効に利用することができない。また、金属捕集材は、例えば河川水や工場排水から有害な重金属等を捕集除去する目的でも用いることができるが、この場合の使用後の捕集材の処理方法として、捕集された金属を溶離回収して金属を単独で回収・処理すると共に捕集材を再利用可能にするという方法が考えられる。この方法において、金属の溶離回収の際に、その一部が回収されずに廃棄されてしまうと、環境汚染などの問題を引き起こすおそれがある。

【0007】本発明者らは、このような問題の重要性に鑑み、金属を吸着捕集した金属捕集材から、できるだけ廃棄物を発生させずに且つエネルギーを消費しないで、捕集された金属を溶離回収する方法を見出すべく鋭意研究を重ねてきた。

【0008】吸着済みの金属捕集材から、捕集された金属を、廃棄物の発生を極力抑えながら効率的に溶離する

方法は、これまで皆無であった。これを達成するためには、性能のよい捕集材、目的金属の効率的な溶離方法、及び溶離液の再利用などの開発が必要である。

【0009】溶離液の濃度を順次高くしながら溶離を段階的に行う方法は、イオン交換の分野では従来から行われている。例えば、カルシウムイオンの多い原水をイオン交換し、再生を硫酸で行う場合には、石膏( $\text{CaSO}_4$ )の生成を抑えるために、硫酸の濃度を、最初は低く、次に段階的に高くして数段で再生する方法があり、Stepwise再生法と呼ばれている。しかし、これは、目詰まりの原因を取り除いて正常な再生が実施できるようにすることを目的としており、被吸着物質を積極的に分離回収しようと考えたものではなかった。

【0010】効率的な溶離回収の実現には、溶離液の使用方法ばかりでなく、捕集材の溶離特性も重要な影響を与える。従来のイオン交換樹脂は、スチレンの骨格をジビニルベンゼンで架橋させた三次元網目構造を有しているため、高分子鎖が剛直であり、スルホン基や4級アンモニウム基などのイオン交換基がこの剛直な高分子鎖に導入されているため、イオンの吸着速度や拡散速度が小さい。したがって、吸着済みのイオン交換樹脂への再生剤の拡散速度も低いため、再生効率が小さいばかりでなく、吸着されたイオン、例えばカルシウムイオンなどの2価金属イオンと、ナトリウムイオンなどの1価金属イオンとの分離効率も小さい。このような問題は、イオン交換の分野ばかりでなく、本発明が関係する金属の吸着及びその溶離に関してもあてはまる。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、金属を吸着した金属捕集材に、濃度の薄い溶離液を接触させる第1工程；第1工程よりも濃度の高い溶離液を金属捕集材に接触させて、目的の金属を溶離液中に回収する第2工程；第2工程で得られた使用済みの溶離液を再生すると同時に、回収された目的の金属を更に濃縮する第3工程；を含み、第3工程において再生された溶離液を、第1工程の溶離液として再使用することを特徴とする、金属捕集材からの金属の溶離回収方法に関する。

【0012】以下、金属捕集材としてアミドキシム基を主成分とするキレート樹脂を用い、海水からウラン、バナジウムなどの有用金属を吸着捕集するために使用された金属捕集材から、吸着捕集された有用金属を溶離回収する方法を例として、本発明に係る方法の説明を行う。なお、海水からウラン等を吸着捕集した捕集材からウラン等を回収するという以下に例示する方法は、本発明を適用することのできる方法の一例であり、他の金属を捕集した捕集材から当該金属を回収するためにも本発明を適用することができることは、当業者であれば容易に理解できる。

【0013】本発明の一態様に係る方法においては、アミドキシム基を主成分とするキレート樹脂を、数日間海水中に浸漬して、ウランやバナジウム等を吸着した使用済みの金属捕集材を、まず、濃度の低い溶離液、例えば0.01規定及至0.1規定の塩酸と接触させる。この程度の薄い塩酸では、ウランやバナジウムは溶離せず、マグネシウムやカルシウムなどが先ず溶離する。次に、第2工程として、捕集材を、第1溶離液よりも高い濃度の溶離液と接触させる。例えば、0.5規定の塩酸と接触させると、捕集材に吸着されたウランの90%以上が溶離する。溶離液中のウランの濃度は、数十ppmのオーダーであるので、海水中での濃度3ppbが10000倍に濃縮できたことになる。また、第2工程の溶離液中には、マグネシウムやカルシウムなどの不純物が少なく、精製も合わせて行われたことになる。

【0014】溶離液の種類は、回収目的の金属の種類、回収した金属の精製方法、溶離のし易さ、官能基の種類や耐久性などに依存して適宜選択される。例えば、ウランやバナジウムが回収目的の金属である場合には、塩酸が溶離液として好ましく用いられる。また、有害重金属であるニッケル、銅などをイミノ酢酸基という官能基を有する捕集材で捕集した場合には、溶離液として塩酸、硫酸などが好ましく用いられる。また、溶離液として用いるべき濃度は、第1溶離液にあつては、目的とする金属が溶離しないが、それ以外の金属が溶離するような濃度、第2溶離液にあつては、目的とする金属が溶離するような濃度である。これは、用いる溶離液の種類、回収すべき金属の種類、第1溶離工程において除去すべき回収対象でない金属の種類、使用環境における汚染物の付着状況などによって変動し、先行試験を行うことによって、経験的に定められる。例えば、回収目的金属がウランで、溶離液として塩酸を用いる場合には、第1溶離液の塩酸の好ましい濃度は、0.01~0.1規定、第2溶離液の塩酸の好ましい濃度は0.2~1規定である。

【0015】次に、第2工程のウラン含有溶離液を、再生すると同時にウランを濃縮する第3工程を行う。即ち、第3工程においては、第2工程のウラン含有溶離液を分離して、ウランを除去した再生溶離液と、ウランを濃縮した濃縮溶離液とを生成させる。

【0016】このように、金属イオン含有液から、金属イオンを除去した液と、金属イオン濃縮液とを生成させる方法としては、例えば、電気透析によって行う方法が挙げられる。電気透析法は、主要部が直流の電場とイオン交換膜より構成されているもので、製塩のために海水を濃縮したり、或いは飲料用のために高塩濃度の水を脱塩するのに利用されている。溶離液は、金属捕集材と接触し、一部消費されたり、液量の増加に伴う濃度低下が起こる。例えば、溶離液として塩酸を用いた場合、金属捕集材に吸着されていたウランの他に、カルシウムやマ

グネシウムも同時に溶離する。これらの溶解金属イオンを除去して、塩酸濃度を高めるのには、電気透析法が最適である。

【0017】電気透析法の基本原理を図1に示す。図1は、正電極2と陰電極3との間に、陰イオン交換膜4及び陽イオン交換膜5がこの順番に配置されている電気透析槽1を示す。両イオン交換膜に挟まれた部分6が脱塩室を形成する。例として、ウラニルイオン $UO_2^{2+}$ を含む塩酸からなる溶離液をこの電気透析槽で処理する方法について説明する。電極2及び3に直流電流を流しながら、ウラニルイオンを含む塩酸溶離液7を脱塩室6に導入する。なお、酸濃縮室11への導入液としては、第1溶離液又は第2溶離液と同様の液（例えば同等の濃度の塩酸溶液など、或いは溶離液それ自体）を用いることができる。また、金属イオン濃縮室12への導入液としては、ウラニルイオンを含む溶離済み液を用いることができる。例えば、金属イオン濃縮室12への導入液としては、脱塩室に導入するものと同じウラニルイオンを含む塩酸溶離液7を通液することができ、或いは、前回のプロセスにおいて得られたウラニルイオンが濃縮された濃縮液を導入して、更に濃度を高めることもできる。通電により、ウラニルイオン $UO_2^{2+}$ は、陰電極に引かれて移動し、陽イオン交換膜5を通して金属イオン濃縮室12に入る。その結果、金属イオン濃縮室12からは、ウラニルイオンが濃縮された濃縮液9が得られる。一方、塩酸の塩素イオン $Cl^-$ は、陽電極に引かれて移動し、陰イオン交換膜4を通して酸濃縮室11に入る。その結果、酸濃縮室11からは、金属イオンを含まない塩酸（ $HCl$ ）溶液が得られる。金属イオンは、陰イオン交換膜を通過することができず、また、塩素イオン（ $Cl^-$ ）は陽イオン交換膜を通過することができないので、金属イオンを含む塩酸溶離液から、再生された塩酸溶離液及び金属イオンの濃縮液を得ることができる。また、脱塩室からは、金属イオン及び塩素イオンの両方が除去された水が得られるので、これを、溶離液濃度調整用の希釈水として用いることができる。

【0018】なお、本発明のように、大量の塩酸溶液中から微量に含まれる金属イオンを回収・濃縮し、塩酸を再生するだけであれば、図1に示されるような通常の電気透析装置は必要なく、例えば、図2に示されるような陽イオン交換膜のみを用いた装置でも、金属イオンの濃縮及び溶離液の再生を行うことができる。これについて説明すると、図2の装置11は、正電極12と陰電極13との間に、陽イオン交換膜14が配置されている。両電極間に電流を通電しながら、微量のウラニルイオンを含む塩酸溶離済み液17を、処理室15中に導入すると、溶離液に含まれる微量のウラニルイオン $UO_2^{2+}$ は、陰電極13に引き寄せられ、陽イオン交換膜を通過して、金属イオン濃縮室16に入る。これにより、処理室15からは、金属イオンが除去された再生溶離液が得

られ、金属イオン濃縮室19からは、金属イオンが濃縮された濃縮液が得られる。なお、この態様においては、濃縮室への導入液として、金属イオンを含む溶離済み液（例えば処理室に導入する塩酸溶離済み液17と同じもの）を用いることができる。本発明においては、このように直流の電場とイオン交換膜のように水を透過しないがイオンを選択的に透過させることのできる膜を用いて、金属イオン溶液から、金属イオン濃縮液と金属イオン除去液とを得る方法を総称して「電気透析法」と称する。

【0019】なお、本発明の第3工程の溶離液再生及び金属濃縮を、電気透析法によって行う場合には、イオン交換膜に加えて、脱塩室（処理室）及び/又は濃縮室内においてイオン交換樹脂、イオン交換繊維、イオン交換ネット、キレート樹脂、キレート繊維、キレートネットなどから選択される少なくとも1種のイオン交換体又はキレート材料を装填して、イオン移動媒体として用いると、金属の分離性能、分離効率、電気特性等が格段に向上されるので、好ましい。

【0020】上記のように、本発明方法の第3工程によって、溶離金属が除去された再生溶離液及び目的の金属が濃縮された濃縮液が得られる。再生された溶離液は、必要に応じて濃度を調整した後、第1工程及び/又は第2工程における溶離液として再使用することができる。これにより、用いられる溶離液を、プロセス内で有効に再利用することが可能になる。

【0021】本発明においては、上記により得られた目的金属濃縮液を、更に金属捕集材とは別の金属再吸着材料に接触させて、目的の金属を吸着させることができる（第4工程）。これによって、ウランの更なる濃縮と精製が可能になる。この第4工程で用いることのできる金属再吸着材料は、酸性溶液中でウランと錯安定度定数の大きなキレート基を有するものの中から選択することができる。用いられる金属再吸着材料の種類は、回収対象の金属の種類に依存して定められることは言うまでもなく、どの金属に対してどの金属再吸着材料が好ましいかは、当業者であれば容易に決定することができる。また、用いることのできる金属再吸着材料の形態としては、ビーズ状樹脂、繊維材料、織布又は不織布材料、ネット状材料、スポンジ状材料、板状材料、フィルム状材料、或いはこれらの加工品の形態を用いることができる。

【0022】捕集材及び第4工程で用いる金属再吸着材料としては、キレート樹脂を好ましく用いることができる。かかる目的で用いられるキレート樹脂としては、ポリスチレンを架橋させた三次元網目構造を骨格とするものを用いることができるが、グラフト重合を利用したキレート樹脂の方が、吸着速度、溶離液との拡散速度、他の金属との分離効率などの点で有利である。また、特定金属に特に親和性のある官能基を有するもの、例えば包

接化合物などからなる材料を捕集材及び/又は金属再吸着材料として用いることもできる。

【0023】また、本発明方法においては、第1工程と第2工程との間に、第1工程の溶離液の濃度よりも高いが第2工程の溶離液の濃度よりも低い濃度の溶離液を用いて捕集材と接触させる工程を更に含むことができる。海水中にはウランばかりでなく、バナジウム、チタン、コバルトなどのような他の有用金属も含まれており、これらも金属捕集材で捕集することができる。捕集材に接触させる溶離液の濃度を段階的に高くすると、その濃度に対応して特定の金属イオンが溶離する。この方法により、回収目的の金属の溶離液中に他の金属イオンが混入することを防止することができる。なお、この場合においては、各溶離段階において用いる溶離液の濃度は、所望の特定の金属イオンのみが溶離するような濃度を選択する。かかる濃度は、回収すべき金属イオンの種類や用いられる溶離液の種類等によって変動するが、先行試験を行うことによって、経験的に定めることができる。この態様においては、各段階において得られる特定の金属イオンを溶離させた溶離済み液は、それぞれ別々に第3行程にかけて、目的の金属を濃縮させると共に、溶離液を再生させる。

【0024】本発明方法においては、第1工程で得られる使用済み溶離液及び/又は第4工程で得られる処理済み溶離液(目的の金属を金属再吸着材料に再吸着させた後の溶離液)を、必要に応じて濃度を調整した後に、第1工程前の捕集材洗浄液として用いることができる。海水中に長期間浸漬させた捕集材には、海中生物、それらの分泌物や死骸が多く付着している。これらの付着物は、海水の組成と異なる水溶液に接触させることで、その多くを除去することができる。この理由は不明であるが、浸透圧やpHなどが影響しているものと思われる。したがって、本発明方法の第1工程前に、捕集材を洗浄することが望ましい。この目的で用いられる洗浄液としては、第1工程で得られる使用済み溶離液や、第4工程で得られる金属再吸着処理済みの溶離液を、適宜濃度を調整して用いることができる。

【0025】また、本発明方法の第4工程で得られる金属再吸着処理済み溶離液は、その濃度が第2工程において用いられる溶離液の濃度よりも多少下回っているの

で、これを適宜希釈した後、第1工程における溶離液として用いることができる。

【0026】上記の手法を採用すれば、第1工程及び/又は第4工程で用いた溶離液を再使用することができ、用いられる溶離液を、プロセス内において更に有効に再利用することが可能になる。

【0027】本発明方法において、第4工程で得られる目的の金属を再吸着させた金属再吸着材料においては、目的の金属が非常に高濃度に濃縮されている。樹脂を取り出してそのまま分解して目的の金属を回収することが

できる。また、第4工程において用いる溶離液よりも更に濃度の高い溶離液を用いて、目的の金属を再吸着させた金属再吸着材料と接触させることによって、該金属を溶離液中に回収することもできる。

【0028】本発明方法によって処理することのできる金属捕集材の一例としては、官能基としてアミドキシム基及び/又はイミドジオキシム基を含む金属捕集材料を挙げることができる。アミドキシム基というキレート官能基は、海水中のウラン等の有用金属との錯安定度定数が大きく、海水中からウランを回収するという用途に最も適したキレート官能基である。アミドキシム基は脱アンモニアしてイミドジオキシム基に容易に移行するとされているが、いずれの官能基も、金属捕集材に使用することができる。このような官能基を有する捕集材を、海流中に係留することにより、海流等の自然流を利用して海水中のウラン等の有用金属を捕集することができる。また、金属捕集材の他の例としては、イミノ二酢酸基を有する鉄、銅、コバルト、ニッケルなどを吸着するための捕集材、チオール基を有する水銀用の捕集材などを挙げることができる。

【0029】また、本発明方法によって処理することのできる金属捕集材の形態の一例としては、繊維の集合体である織布又は不織布材料を挙げることができる。捕集材の形態を織布又は不織布とすることにより、繊維の利点である表面積の大きさが生かされ、また、織布や不織布は、任意の形状に容易に成形加工ができるので、海流を利用した吸着方式を採用し易い。有用金属の吸着量は、捕集材への海水流入量が大きいほど多くなる。従来のビーズ状樹脂の場合、充填塔方式であるため、圧力損失が大きく、流入海水量が小さかった。

【0030】また、本発明によって処理することのできる金属捕集材は、高分子基材の主鎖上に、放射線グラフト重合法を用いて、所期のキレート官能基を有する重合体側鎖が導入されたものであることが好ましい。金属捕集材の吸着及び溶離特性は、キレート基の種類ばかりでなく、高分子鎖の構造も重要な影響を与える。上記のように、高分子基材の主鎖上にグラフト側鎖を導入すると、グラフト鎖は架橋していないため、運動量が極めて大きく、大きな吸着速度と拡散速度を得られる。したがって、海水という高塩濃度の媒体中に存在する3ppbという微量のウランや他の有用金属を効率よく吸着し、また、高効率で分別溶離するのに特に優れている。

【0031】放射線グラフト重合法は、ポリマー基材に放射線を照射してラジカルを生成させ、それにグラフトモノマーを反応させることによって、所望のグラフト重合体側鎖を基材に導入することのできる方法であり、グラフト鎖の数や長さを比較的自由にコントロールすることができ、また、織布/不織布をはじめとする各種形状の既存の高分子材料に重合体側鎖を導入することができるので、金属捕集材を製造する目的で用いるのに最適で

ある。

【0032】放射線グラフト重合において用いることのできる放射線としては、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線、電子線及び紫外線等が挙げられるが、 $\beta$ 線及び電子線が特に好ましい。グラフト重合には、放射線を基材に照射した後、重合性単量体を接触させてグラフト重合反応を行わせる前照射グラフト重合と、基材と重合性単量体の共存下に放射線を照射する同時照射グラフト重合とがあるが、本発明方法によって処理される金属捕集材の製造においては、いずれの方法も採用することができる。

【0033】例えば、本発明方法によって処理することのできる金属捕集材としてアミドキシム基及び/又はイミドジオキシム基を含む不織布の形態の金属捕集材を用いる場合、このアミドキシム基及び/又はイミドジオキシム基は、重合性単量体(グラフトモノマー)としてアクリロニトリルを用いて不織布基材にグラフト重合し、これをヒドロキシルアミン等によってアミドキシム化することによって形成することができる。

【0034】また、本発明方法の第3工程において電気透析法を用いる場合、電気透析槽において好ましく用いられるイオン交換樹脂、イオン交換繊維、イオン交換ネット、キレート樹脂、キレート繊維、キレートネットなどのイオン交換体又はキレート材料として、高分子基材の主鎖上に、放射線グラフト重合法を用いて、所期の官能基を有する重合体側鎖が導入されたものを用いることができる。これらの材料としてポリスチレンを架橋させた三次元網目構造を骨格とするものを用いてもよいが、放射線グラフト重合法を用いて高分子基材に官能基を導入したイオン交換体やキレート材料の方が、吸着速度、溶離液の拡散速度、他の金属との分離効率などの点で有利である。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明の一態様に係る方法を、図面を参照しながら説明する。

【0036】図3は、本発明の一態様に係る方法を示すフローシートである。フローシートに示された方法に従って、海水からウラン、バナジウム等の有用金属を回収する方法について説明する。

【0037】海流中に所定期間係留されて海水中の有用金属を吸着した金属捕集材を、金属捕集材溶離槽21中に充填する。捕集材には、海水生物やその分泌物等が多数付着しているため、まず、第1工程溶離済み液25を用いて洗浄して、付着物を除去することができる。また、洗浄液として、純水を用いてもよく、或いは、後述の第4工程からの再吸着処理済み廃液7を適宜希釈して用いてもよい。この洗浄工程からの洗浄廃液31には、生物由来の固形物や有機物が含まれているので、排水規制値に達するように、放流水処理装置(図示せず)において、所定の水処理を行った後、放流する。図3においては、洗浄を溶離槽21内において行っているが、洗浄

効率が悪い場合には、別の洗浄槽(図示せず)を設け、そこで洗浄を行ってもよい。

【0038】洗浄の終わった金属捕集材に、濃度の低い第1溶離液33、例えば0.1規定以下の低濃度の塩酸を接触させ、カルシウムやマグネシウム等を溶離除去する(第1工程)。この工程からのカルシウムやマグネシウム等を高濃度に含む廃液は、第1工程溶離済み液貯留槽25に貯留し、次のプロセスにおいて、洗浄液として使用することができる。

10 【0039】次に、第1溶離液よりも濃度の高い第2溶離液24、例えば0.5規定以上の濃度の塩酸を、捕集材に接触させ、ウランやバナジウム等の有用金属を溶離する(第2工程)。得られた溶離液を貯留槽26に貯留する。この溶離液の中には、ウランやバナジウム等の有用金属が、ある程度の濃度(数ppmのオーダー)で含まれている。第2工程においては、捕集材中に残留する溶離液を押し出すために、溶離液通液後に押し出し液を更に通液することが好ましい。この目的で用いられる押し出し液としては、水や、また場合によっては水道水処理水や海水などを使用することができる。

20 【0040】第2工程の溶離液26は、次に、例えば図1に示すような構造の電気透析装置27に送られ、電気透析にかけられて、含有金属が除去された再生溶離液と、目的の金属が濃縮された濃縮液28とが得られる(第3工程)。再生された溶離液は、必要に応じて濃度を調整した上で、第1溶離液23及び/又は第2溶離液24として再使用することができる。

30 【0041】濃縮液28は、次に、液中に含まれている回収目的の金属を更に濃縮するために、金属再吸着材料槽22に通水することができる。金属再吸着材料槽22内には、目的とする金属を再吸着させることのできるキレート樹脂等が充填されている。例えば、ウランの回収を目的とする場合には、金属再吸着材料槽22内には、アミドキシム基を主成分とする樹脂を充填することができる。金属再吸着材料槽22内においては、目的とする金属が樹脂に再吸着される(第4工程)。第4工程からの排液は、押し出し液や洗浄液が加わるために第2溶離液よりも多少濃度が薄くなるが、第1溶離液としては十分に使用することができるので、適宜濃度を調整して、第1溶離液23として用いることができる。或いは、第4工程からの排液を、第1工程前の洗浄液として用いることもできる。

40 【0042】金属再吸着材料上に再吸着された目的金属は、樹脂を分解することによって直接回収することができる。樹脂上に金属を吸着させた状態にすると、輸送に好都合であり、金属の精製回収を他の場所で行う場合に有利である。或いは、金属を再吸着した材料に、更に高濃度の溶離液29、例えば更に高濃度(例えば、1~5規定)の塩酸を接触させて、再吸着材料上に吸着された金属を再び溶離液29中に溶離することもできる。この

工程から得られる溶離済み液 30 中には、極めて高い濃度で目的とする金属が含まれているので、これを当該技術において周知の方法によって回収することができる。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明方法によれば、目的とする金属を、精製された状態で金属捕集材から回収することができるので、海水中からウラン、バナジウムなどの有用金属を捕集したり、或いは河川流中のカドミウム、鉛、銅等の有害金属を捕集除去したり、工場の排水から水銀等の有害金属を捕集除去したり、或いはニッケルメッキ工程の排液からニッケルを除去する技術に適用すれば、回収効率を著しく高めることができる。また、使用される溶離液を可能な限り再利用できるので、回収にかかるコストをより低減させることができる。したがって、本発明方法は、招来のエネルギー・資源・環境問題に資すること大である。河川流中に配置して、したりする

#### 【0044】

##### 【実施例】金属捕集材の製造

繊維径 10 ~ 20  $\mu\text{m}$  のポリエチレン繊維よりなる目付 60  $\text{g}/\text{m}^2$  の不織布に、線を窒素雰囲気中で 150 kGy 照射した後、アクリロニトリルとメタクリル酸の混合モノマー溶液中に浸漬し、50 で 6 時間反応させて、グラフト重合を行った。次に、不織布をジメチルホルムアミドに浸漬し、50 で 3 時間洗浄した後、重量を測定したところ、グラフト率 132% が得られた。

【0045】メタノール 50% と水 50% の混合溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを濃度 3% となるように加え、この液に上記で得られたグラフト不織布を浸漬し、80 で 1 時間反応させてアミドキシム化を行った。次に、水酸化カリウムの 2% 水溶液に浸漬し、80 で 1 時間アルカリ処理を行った。この不織布を純水で十分洗浄し、金属捕集材として用いた。

##### 【0046】海水中の有用金属の吸着捕集

上記で得られた不織布の金属捕集材から 20  $\text{cm} \times 30 \text{cm}$  の試験試料を 10 枚切り取り、ステンレス製の金網からなるかご内に収容した。海流速度が約 1  $\text{m}/\text{秒}$  の海域（水深約 3  $\text{m}$ ）に、試験試料をいれたかごを係留し、約 3 週間配置することにより、海水中の有用金属の捕集吸着を行った。この海域における海水中のウラン濃度は 3.1  $\text{ppb}$  であった。

##### 【0047】有用金属の回収

海中から引き上げた有用金属吸着済みの金属捕集材を洗浄した。洗浄液として、捕集材に 0.1 規定の塩酸を通液した後の廃液を用いた。次に、捕集材を、溶離用カラム（直径 50  $\text{mm}$ ）内に充填した。充填方法は、20  $\text{cm} \times 30 \text{cm}$  の不織布捕集材を、5 枚ずつのり巻き状に巻き、これを 2 段に重ねて高さ 40  $\text{cm}$  として、カラムに収容した。

【0048】カラムに、0.1 規定の塩酸 1200  $\text{ml}$  を通液し、カラムからの流出液を次回の洗浄用に保管し

た。この流出液の中には、カルシウムやマグネシウムが高濃度に含まれていたが、ウラン、バナジウム等の有用金属は殆ど含まれていなかった。

【0049】次に、カラムに 0.5 規定の塩酸 1200  $\text{ml}$  を通液し、残留液を押し出すために、押し出し液として更に 600  $\text{ml}$  の水をカラムに通液した。カラムからの全流出液 1.8 リットル中のウラン濃度を測定したところ、4.7  $\text{mg}/\text{l}$  であった。第 2 溶離処理済みの捕集材を分解して、0.5 規定の塩酸で溶離できなかったウランの量を測定したところ 0.1  $\text{mg}$  以下であり、捕集したウランの 95% 以上が効率よく溶離できたことが分かった。

【0050】得られた第 2 溶離済み液（ウラン濃度 4.7  $\text{mg}/\text{l}$ ）を、図 1 に示すように、面積 5  $\text{cm} \times 10 \text{cm}$  の陽極及び陰極の間に、強酸性カチオン交換膜（旭硝子（株）製、商品名セレミオン CMV）と強塩基性アニオン交換膜（旭硝子（株）製、商品名セレミオン AMV）とを、その間にスペーサーネットを介して間隔 3  $\text{m}$  で配置した電気透析装置（酸濃縮室及び金属濃縮室の厚さは 3  $\text{mm}$ ）の脱塩室に、10  $\text{ml}/\text{分}$  の流量で通液し、電流 0.2  $\text{A}$  を通電した。酸濃縮室へは、0.5 規定の塩酸溶液を循環して供給し、金属濃縮室へは、第 2 溶離済み液を循環して供給した。陰極側の金属濃縮室内にウランが移動して、約 13  $\text{mg}/\text{l}$  の濃度でウランを含む濃縮液が得られた。脱塩室からの流出液のウラン濃度は 0.02  $\text{mg}/\text{l}$  と極めて低濃度であり、また陽極側の酸濃縮室からの流出液には、ウランは殆ど含まれておらず、どちらの液も溶離液又は溶離液の濃度調整用の液として再使用可能であった。

【0051】電気透析装置から得られたウラン含有濃縮液を、更に、ウランに対して錯安定度定数の大きなビーズ状のキレート樹脂（ユニチカ（株）製、商品名ユニセック UR-3100）5  $\text{ml}$  を充填した金属再吸着カラムに SV3 で通液して、ウランを樹脂上に再吸着させた。再吸着カラムからの流出液のウラン濃度を測定したところ 0.013  $\text{ppm}$  であり、殆どのウランがキレート樹脂に再吸着されていることが分かった。樹脂中のウラン濃度は 0.18% であり、海水中の濃度 3  $\text{ppb}$  から約 60 万倍に濃縮されたことが分かった。このカラムからの流出液も、溶離液又はその濃度調整用液として再使用可能であった。

【0052】上記の各工程における溶離液として、回収された塩酸を用いた結果、塩酸消費量は、初回の約 35% に低減した。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明において用いることのできる電気透析装置の概念を示す図である。

【図 2】本発明において用いることのできる他の態様の電気透析装置の概念を示す図である。

【図 3】本発明の一態様に係る金属回収方法のフローシ

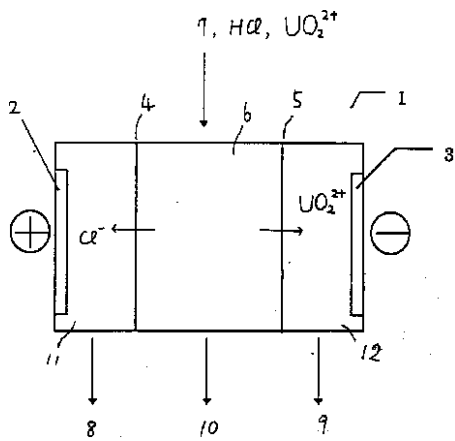
ートである。

【符号の説明】

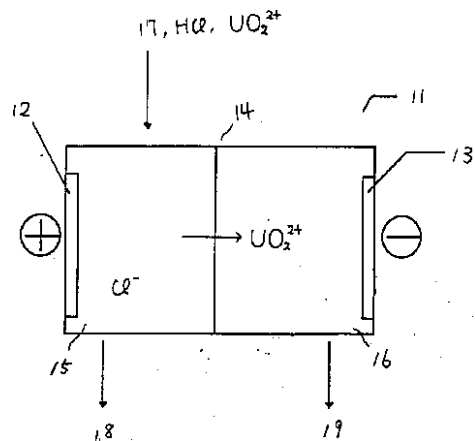
- 1, 11 電気透析装置
- 2 1 金属捕集材溶離槽 (第1・第2工程)
- 2 2 金属再吸着材料槽 (第4工程)
- 2 3 第1溶離液
- 2 4 第2溶離液

- \* 2 5 第1工程溶離済み液貯留槽
- 2 6 第2工程溶離済み液貯留槽
- 2 7 溶離液再生 / 金属濃縮槽 (第3工程)
- 2 8 金属濃縮液
- 2 9 金属再吸着材料用溶離液
- 3 0 金属再吸着材料溶離済み液
- \* 3 1 放流水

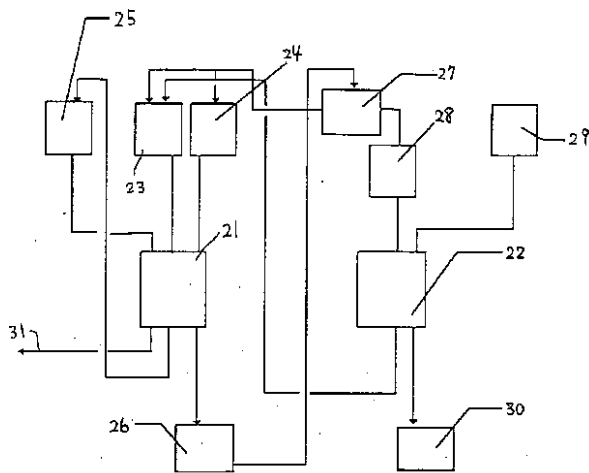
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 K 3/00

識別記号  
1 0 8

F I  
C 0 2 F 1/46

テ-マ-コ-ド (参考)  
1 0 3

(72) 発明者 片貝 秋雄  
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力  
研究所高崎研究所内

(72) 発明者 瀬古 典明  
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力  
研究所高崎研究所内



(72)発明者 藤原 邦夫  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 武田 収功  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 川上 尚志  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 河津 秀雄  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 小西 聡史  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 菅野 淳一  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 永井 弘  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 長谷川 啓司  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 赤堀 晶二  
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会  
社荏原製作所内

(72)発明者 三沢 秀行  
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会  
社荏原製作所内

F ターム(参考) 4D006 GA17 KA02 KA22 KB11 KE12Q  
MA03 MA12 PB12 PB27 PC36  
4D017 AA01 BA13 CA14 CB03 DA01  
DB04 EA10 EB10  
4D061 DB18 EA09 EB13 EB22 ED12  
FA06 FA09  
4G066 AB05B AB09B AB13B AD06B  
AD10B BA16 CA46 DA07  
DA08 FA31 GA11 GA20 GA37