

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06671

研究課題名(和文) 海水淡水化プラントからの選択的ウラン回収用吸着剤の開発

研究課題名(英文) Development of adsorbents for selective recovery of uranium from desalination plants of seawater

研究代表者

野上 雅伸 (NOGAMI, Masanobu)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：50415866

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：海水、またさらに海水の淡水化プラントにおいて海水を淡水化した後に残る高塩分濃度水溶液からのウラン回収用として、有機リン系化合物の一つであり、6価のウラン(U(VI))と低濃度硝酸水溶液で特異的かつ選択的に結合する性質を有するPPTPTを極性担体に含浸させた新規二官能性吸着剤の開発を行った。種々の濃度の酸性および中性塩水溶液からの金属イオン吸着特性について、PPTPTの含浸率が異なる複数の吸着剤を調製して検討したところ、4級アンモニウム型強塩基性陰イオン交換樹脂(AER)を担体としたPPTPT-AERが、NaCl水溶液からの選択的U(VI)回収に優れることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Novel bifunctional chelating adsorbents consisting of a polar support impregnated with PPTPT, one of organophosphorus compounds with unusual high selectivity to uranium (VI) in HNO₃ of very low concentrations, were developed for recovery of uranium from seawater and, in particular, highly saline solutions generated in desalination plants. Adsorptivities of adsorbents with various impregnation ratios of PPTPT were investigated for metal ions using various aqueous neutral and acid solutions. As the result, it was suggested that an adsorbent of a quaternary-ammonium-type anion exchange resin (AER) impregnated with PPTPT (PPTPT-AER) was promising for the selective recovery of U(VI) from aqueous NaCl solutions.

研究分野：放射性核種分離

キーワード：海水ウラン 回収 吸着 トリホスフィントリオキシド

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の事故後も、特に新興国は原子力を現実的なエネルギー源として位置付けている。今後日本が原子力に対してどのようなスタンスを取ろうとも、戦略的物資としてのウランの確保が国家的な重要事項であり続けることに、いささかの变化もない。現在、ウランの入手は鉱山での採掘が主流である。一方、海水中にはウランが6価のイオン(ウラニルイオン, $U(VI)$, UO_2^{2+})として非常に低濃度(約 3ppb)で溶存している。総量では約 40 億トンという膨大な量になると推計され、四方を海に囲まれた我が国は、海水ウランの優れた回収技術を開発すれば、そのメリットを十分享受できる環境にある。世界でもこれまで多数の海水ウラン回収用吸着剤が開発されてきているが、現在、最も優れた海水ウラン回収用吸着剤であると評価されているのは、吸着サイトにアミドキシム基($-C(=NOH)NH_2$)を有するアミドキシム樹脂である。この樹脂は我が国で開発・改良が進められ、日本原子力研究開発機構(以下 JAEA)などが精力的な研究を行い、実際に海水からウランを回収している。しかし、アミドキシム基は解離性プロトン($-NOH$)および一級アミン($-NH_2$)を有するため、アミドキシム樹脂は中性領域付近で $U(VI)$ 以外にも多種類の金属イオンを吸着し、 $U(VI)$ に対する選択性が高いとは言えない。

他方、我々は近年、硝酸酸性水溶液系における新たな抽出剤開発の一環として、有機リン系化合物の一つで、分子内にホスホリル基($P=O$)を三つ有し、かつ解離性のプロトンを持たないホスフィンオキッドであるトリホスフィントリオキッドの一つ 1,1,3,5,5-pentaphenyl-1,3,5-triphosphapentane trioxide (PPTPT: 図1)に着目し、これをシリカポリマーに含浸担持した吸着剤の硝酸水溶液系での金属イオンへの吸着特性を調べた。その結果、 $U(VI)$ に対する分配比(K_d)の硝酸濃度依存性は非常に特異的であり、硝酸濃度約 2 mol/dm^3 ($=M$)で極小値を有するV字型になることを見出している(図2)。このV字型の傾向は、分子内に $P=O$ を1,2および4個有するホスフィンオキッドでは認められていない。この傾向のため、図2からわかるように、中性に近い領域でPPTPTは $U(VI)$ を他の金属イオンよりも選択的に吸着する。また K_d の値も約 10^5 と非常に大きい。

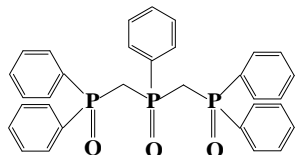


図1 PPTPTの化学構造

従ってPPTPTは、中性領域ならばその他の水溶液系以外でも $U(VI)$ と選択的に錯形成するであろうと考えられた。しかし、PPTPT吸

着剤の海水からの $U(VI)$ 吸着能に関するデータは未だ取得しておらず、上記の仮定が誤りである可能性もある。そこで本研究では、既に海水からの $U(VI)$ 回収で実績があるが、 $U(VI)$ の選択性の面でやや問題があるジヒドロキシホスホノ樹脂(RCSPO: 図3)にPPTPTを含浸させた構造を基本骨格とする吸着剤(PPTPT-RCSPO)の、海水ウラン回収用吸着剤としての適用性について検討する。RCSPOもPPTPTと同様、分子内に $C=O$ よりも $U(VI)$ に強く配位する $P=O$ を有するため、PPTPT-RCSPOが $U(VI)$ に対する吸着容量と選択性を兼ね備えた、優れた二官能性海水ウラン吸着剤になり得る可能性がある。

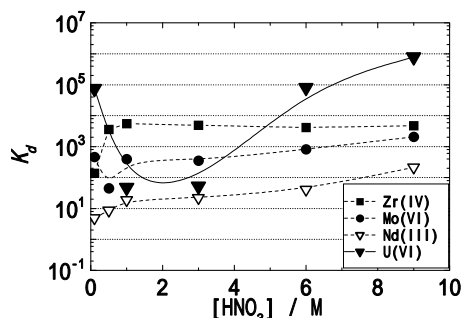


図2 PPTPT吸着剤による硝酸水溶液からの各種金属イオンの吸着挙動 ($[M]_{ini}=10 \text{ mM}$)

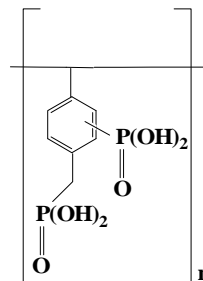


図3 RCSPOの化学構造

なお、海水の淡水化プラントにおいて海水を淡水化した後に残る高塩分濃度水溶液には現在利用価値がない。一方、吸着剤の吸着容量の観点から処理液中の金属イオン濃度は高い方がよい。PPTPT-RCSPOは、中性水溶液での $U(VI)$ に対する高い選択性により、海水自身からのみならず、高塩分濃度水溶液からも選択的に $U(VI)$ を吸着すると予想した。

2. 研究の目的

上記の背景に基づき、PPTPT-RCSPO吸着剤を調製し、模擬濃縮海水溶液条件を含む各種水溶液条件での $U(VI)$ およびその他の金属イオンに対する吸着挙動を詳細に検討する。これより吸着機構およびPPTPTの特異的な錯形成挙動を解明すると共に、吸着剤構造の最適化を図る。

3. 研究の方法

(1) 吸着剤合成

polychloromethylstyrene(RCS)を懸濁重合により合成し、得られた RCS を既報に準じた合成により RCSP0 とした。これに PPTPT を、吸着剤重量が最大 33 wt%となるよう含浸し、PPTPT-RCSP0 含浸吸着剤を得た(粒径: 63-180 μm)。

また極性担体の比較のため、RCSP0 の代わりに 4 級アンモニウム型強塩基性陰イオン交換樹脂(AER: 図 4)を用い、これに PPTPT を 16.7 wt%となるように含浸した後、粒径を調整(63~180 μm)し PPTPT-AER 含浸吸着剤を得た。

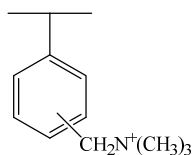


図 4 AER の化学構造

(2) 吸着試験

バッチ法により行った。10mM ($M = \text{mol/dm}^3$) の各種金属イオンを含み、種々の濃度の酸性(HCl, HNO_3)および中性塩(NaCl, NaNO_3 , NH_4NO_3)水溶液を試験液として調製した。試験液 3 cm^3 と各吸着剤 0.15g とを混合し、25 $^\circ\text{C}$ で 24 時間振盪した。吸着前後の金属イオンの濃度を U(VI)は UV-vis または ICP-MS、その他は ICP-OES で測定し、吸着特性を分配比(K_d)で評価した。

4. 研究成果

(1) RCSP0 および PPTPT-RCSP0 含浸吸着剤の吸着特性

RCSP0(PPTPT の含浸なし)および PPTPT-RCSP0 含浸吸着剤の金属イオン吸着における NaCl および HCl 濃度依存性を図 5, 6 に各々示す。

NaCl 系(図 5)において、RCSP0 は 3 価の金属イオンに対し高い K_d 値を示している。Al(III)と Nd(III)は、全ての NaCl 濃度でほぼ全量が吸着し、 K_d が算出できなかった。これに対し、PPTPT-RCSP0 含浸吸着剤のこれら金属イオンに対する K_d 値は、NaCl 濃度の増加と共に減少した。また NaCl 濃度の増加と共に RCSP0 では概ね全ての金属イオンに対する K_d 値が減少したが、PPTPT-RCSP0 含浸吸着剤では U(VI)に対する K_d 値が若干増加した。これは PPTPT-RCSP0 の二官能性の効果が現れたことを意味し、濃縮海水から U(VI)を選択的に吸着できることを示唆している。PPTPT-RCSP0 の含浸率 25 wt%とその他の含浸率の結果を比較すると、前者の方が K_d 値が高くなった。RCSP0 のみの吸着特性も考慮すると、RCSP0 内のマクロポアが PPTPT で埋まり RCSP0 の吸着サイトをふさぐ負の効果と、PPTPT が増加する正の効果とのバランス

で最適な含浸率が存在することが示唆された。

また、HCl 系(図 6)において、Fe(III)に対する K_d 値は、RCSP0 では HCl 濃度の増加と共に減少した。一方、PPTPT-RCSP0 含浸吸着剤では約 1 M で極小値を示したことから、PPTPT と RCSP0 の二官能性が現れたことが示唆された。また、図 5 と図 6 を比較すると、NaCl 系より HCl 系の方が PPTPT の効果が顕著に現れていることがわかる。

金属イオン 1 分子の吸着のためには PPTPT または RCSP0 の P=O が複数個必要である。また PPTPT と RCSP0 の P=O の酸素原子はどちらも金属イオンに結合していることが赤外吸収スペクトルから明らかとなっている。従って上記の「効果」とは、HCl 系では NaCl 系より金属イオン吸着に關与する PPTPT 分子の数が多いことを意味する。

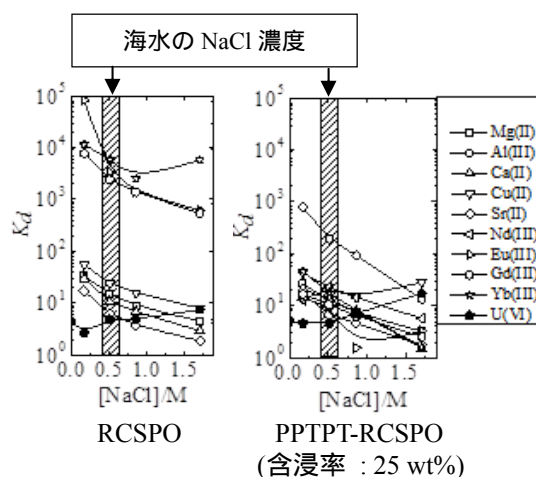


図 5 RCSP0 および PPTPT-RCSP0 含浸吸着剤の金属イオン吸着における NaCl 濃度依存性

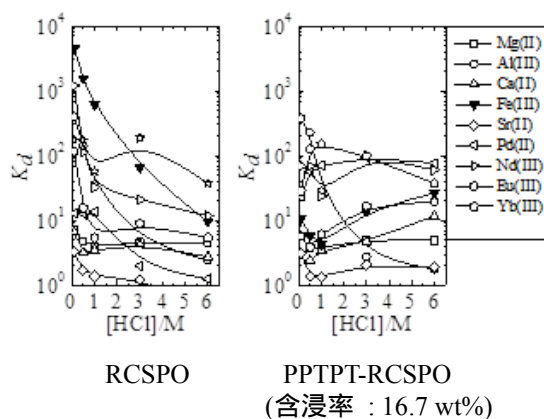


図 6 RCSP0 および PPTPT-RCSP0 含浸吸着剤の金属イオン吸着における HCl 濃度依存性

また HNO_3 系は HCl 系と、 NH_4NO_3 系および NaNO_3 系は NaCl 系と、各々吸着挙動が概ね類似していることも明らかとなった。

NH₄NO₃ は NaNO₃ と異なり金属を含まない塩であるが、両者の吸着挙動がよく一致しているということは、PPTPT と金属イオンとの結合における H⁺ の寄与が非常に大きいことを示唆している。

(2) PPTPT-AER 含浸吸着剤の吸着特性

PPTPT-AER の Nd(III)吸着における各種媒体濃度依存性を図 7 に示す。HCl 系では、その濃度によらずほぼ一定の K_d 値が得られ、HNO₃, NaNO₃, NaCl 系においてはそれぞれの濃度上昇に伴い K_d 値が増加している。一方、NH₄NO₃ 水溶液中では、濃度上昇に伴い K_d 値が減少した。これらを PPTPT-RCSP0 の結果と比較すると、HNO₃ および NH₄NO₃ 系ではほぼ同等の媒体濃度依存性となったが、NaNO₃, NaCl, HCl 系においては傾向が異なっていた。従って、含浸させる極性担体の種類により、PPTPT の吸着特性が大きく変化する可能性があることが明らかとなった。

また、HNO₃ および HCl 水溶液中において U(VI) に対する K_d 値は酸濃度に依存せず、かつ低酸濃度領域では他の金属イオンよりも大きいことが明らかとなった。以上のことから、PPTPT-AER は、高濃度 NaCl 水溶液から PPTPT-RCSP0 よりも選択的に U(VI) を吸着できる可能性が示唆された。以上の結果は、PPTPT との組み合わせに適した極性担体が他にも存在する可能性を示しており、今後さらに検討を進めていく必要があると考えられる。

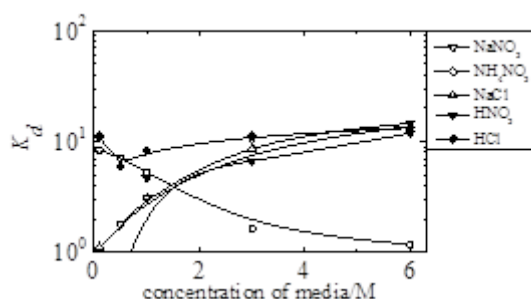


図 7 PPTPT-AER の Nd(III)吸着における各種媒体濃度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

鳥塚 竜一、前田 龍征、橋本 和樹、野上 雅伸、PPTPT-RCSP0 含浸吸着剤の各種中性塩水溶液中における吸着特性、日本原子力学会再処理・リサイクル部会セミナー、08、東京都市大学(2017.12.7)

R. Toritsuka, K. Hashimoto, M. Nogami, "A Study on Bifunctional Effect of Chelating Adsorbent for Recovery of Uranium from

Seawater", Asian Nuclear Prospects International Conference 2016, 08, Tohoku University (2016.10.24-26)

鳥塚 竜一、橋本 和樹、野上 雅伸、海水ウラン回収用キレート吸着剤の二官能効果に関する研究、日本原子力学会 2016 秋の年会、1H06、久留米シティプラザ(2016.9.7-11)

K. Hashimoto, M. Nogami, M. Harada, Y. Ikeda, "Synthesis and Adsorptivity of Novel Bifunctional Chelating Adsorbent for Recovery of Uranium from Seawater", The 3rd Japan-China Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle, 2B-24, Tokyo Institute of Technology (2015.12.4)

橋本 和樹、野上 雅伸、原田 正幸、池田 泰久、海水ウラン回収用新規キレート吸着剤の吸着特性評価、日本原子力学会 2015 秋の大会、J30、静岡大学 (2015.9.9-11)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野上 雅伸 (NOGAMI, Masanobu)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：50415866