

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04946

研究課題名（和文）海水淡水化プラント用ウラン選択性吸着剤の最適化に関する研究

研究課題名（英文）Study on optimization of adsorbents for uranium recovery 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） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：吸着法による海水、中でも海水淡水化プラントを想定した高塩分濃度海水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をポリマーに含浸担持させた各種吸着剤の開発を行っている。本研究では、硝酸酸性の高レベル放射性廃液からの核種分離に実績のあるアルギン酸を固定化担体として使い、PPTPTをゲルポリマー内に内包したマイクロカプセルを調製した。その結果、水に難溶の化合物をPPTPTと共内包することでPPTPTの担体からの溶出が抑制され、U(VI)の吸着性向上にもつながることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、非解離性の鎖状化合物であるPPTPTが中性領域でU(VI)と選択的かつ強力に結合する作用を利用するという、アクチノイドの溶液化学の知見を活用した非常に独創性の高い研究であると言える。また、金属イオン回収システムを海水の淡水化プラントに併設することで、高塩分濃度水溶液および吸着剤性能の有効活用を目指す点が従来の研究にない特色である。今回の結果から得られたマイクロカプセルのNaCl水溶液での安定性および金属イオン吸着特性は、海水ウラン回収という我が国にとり非常に重要な研究課題の今後の進展において、非常に大きな意義があるといえる。

研究成果の概要（英文）：Novel barium alginate gel (BaALG) encapsulating PPTPT, one of organophosphorus compounds with unusual high selectivity for uranium(VI) in HNO₃ of very low concentrations, was investigated for recovery of uranium from seawater and, in particular, highly saline solutions generated in desalination plants. The advantage of microcapsules (MCs) such as BaALG is that MCs may fix extractants inclusively in the gel polymer support and suppress gradual leaching of extractants from the support during operation which is generally inevitable for impregnated-type adsorbents. As the result of experiments using aqueous NaCl solutions of various concentrations at pH8, it was found that co-encapsulation of another compound which works as a “wall material”, e.g., dodecylbenzenesulfonic acid is necessary for preventing the leaching of PPTPT. This leads to the increase in the adsorption property for U(VI).

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[1]、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[2]。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[3]。

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サイドであるトリホスフィントリオキサイドの一つ 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/dm³(=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サイ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。

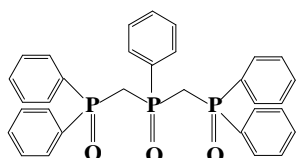


図1 PPTPTの化学構造

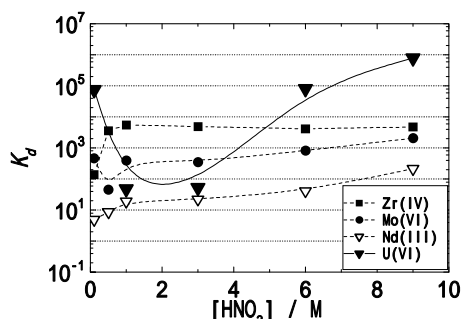


図2 PPTPT吸着剤による硝酸水溶液からの各種金属イオンの吸着挙動 ($[M]_{ini}=10$ mM)

以上のことから、PPTPTは中性領域付近で $U(VI)$ に対する選択性が発現し、中性領域ならば硝酸水溶液系以外でも $U(VI)$ と選択的に結合することが期待された。一方、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濃縮海水には現在利用価値が見出されていない。また、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有利である。しかし、PPTPTは他の一般的な抽出剤とは異なり、塩析効果が認められない、より正確には、PPTPT吸着剤が濃縮海水条件の水溶液と馴染みにくい性質があることも併せてわかった[4]。

これを克服するため、吸着剤担体のシリカポリマーのポリマー成分を単純な炭化水素ではなく、水に馴染み易い極性構造にする検討を行った。これまで、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)[5]、水の浄化に幅広く用いられている4級アンモニウム型強塩基性陰イオン交換樹脂(AER: 図4)

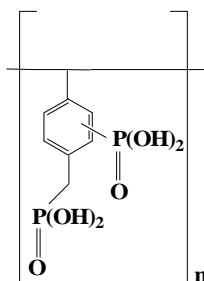


図3 RCSPOの化学構造

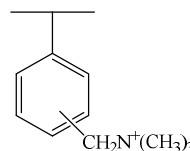


図4 AERの化学構造

について検討した結果、高濃度 NaCl 水溶液から選択的に U(VI)を吸着できる可能性が示唆されている。また極性担体の化学構造により、各種媒体条件での吸着挙動が大きく変化することが明らかとなりつつある。これらは、PPTPT の U(VI)選択性をより引き立たせる極性担体他に存在する可能性があることを示している。

他方、含浸型吸着剤では使用中の抽出剤の担体からの溶出が不可避である。この抑制も、吸着剤の実用化のためには克服すべき課題となる。

2. 研究の目的

以上の背景から、本研究では硝酸酸性の高レベル放射性廃液からの核種分離に実績のある[6, 7]、バイオポリマーの一種であるアルギン酸 (ALG: 図 5) を固定化担体として用い、PPTPT をゲルポリマー内に包括固定した抽出剤内包型マイクロカプセル(MC)を調製すると共に、海水ウラン回収用新規吸着剤としての適用可能性について検討した。ALG は極性基であるカルボキシ基 (-COOH) やヒドロキシ基 (-OH) を多数有し、極性担体としての機能も有すると予想した。また比較のため、PPTPT 以外の化合物を共内包した MC も併せて検討した。

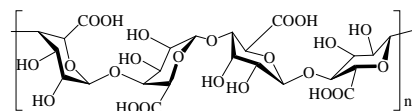


図 5 ALG の化学構造

3. 研究の方法

(1) MC 調製

既報[6]に準じ調製した。即ち、ALG の Na 塩である NaALG および PPTPT を含む水溶液を BaCl₂ 水溶液に滴下し、生成した粒状ゲルを順次熟成、洗浄、風乾することにより、Ba(II)架橋型アルギン酸(BaALG)が PPTPT を内包した MC である PPTPT-BaALG を得た。また PPTPT との共内包化合物としてドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA: 図 6) およびジフェニルアミン (DPA: 図 7) を用い、PPTPT-DBSA-BaALG, PPTPT-DPA-BaALG 等の MC を併せて調製した。DBSA は室温で水に可溶の液体であるが、Na⁺や Ba²⁺の共存下では難溶性の塩を形成する性質がある。また DPA は室温で水に難溶の固体である。

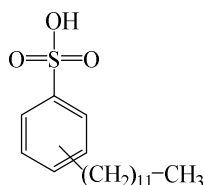


図 6 DBSA の化学構造

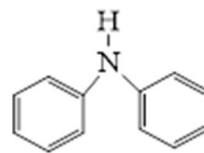


図 7 DPA の化学構造

(2) PPTPT 溶出挙動

PPTPT の溶出挙動は以下の方法により検討した。試験液として 0.17~1.71 M NaCl 溶液を調製した。ここで、液性を海水条件に近づけるため、Na₂CO₃ および HCl で pH8.0 に調整した。溶出操作では、試験液 10 cm³ を各種 MC 0.1g と混合し、25 °C で 24 時間振盪した。振盪後固液分離し、溶出試験前後の P 濃度を ICP-OES で測定し、溶出率を算出した。

(3) 金属イオン吸着挙動

金属イオンの吸着挙動はバッチ法により行った。試験液として 4 mM の各種金属イオンを含む 0.17~1.71M の NaCl 溶液を調製した。また、溶液の pH を上記(2)と同様に 8.0 に調整した。吸着操作では、試験液 10 cm³ を各種 MC 0.1g と混合し 25 °C で 24 時間振盪した。振盪後固液分離し、吸着試験前後の金属イオン濃度を ICP-OES で測定し、分配比 K_d を算出した。

4. 研究成果

(1) PPTPT 溶出挙動

PPTPT-BaALG および PPTPT-DBSA-BaALG の PPTPT 溶出率を図 8 に示す。両者を比較すると、検討した NaCl 濃度で PPTPT-BaALG は内包した PPTPT が 80%以上溶出しているが、PPTPT-DBSA-BaALG の PPTPT 溶出率は 10%未滿となっている。これより、PPTPT-BaALG では架橋していた Ba²⁺が Na⁺とイオン交換反応を起こし、架橋が崩れたと考えられる。一方 PPTPT-DBSA-BaALG では、DBSA がイオン交換反応により Na⁺を吸着することで DBSA の Na 塩となり、それが「壁物質」となったため溶出が抑制されたと考えられる。これより、NaCl 溶液中においては、上述の硝酸酸性の高レベル放射性廃液の場合とは異なり、PPTPT を BaALG に内包するだけでは溶出の抑制は不十分で、壁物質の内包が必須であることが明らかとなった。

また同様の検討を、DPA を共内包化合物として用いて行った場合、溶出率は試験液の NaCl 濃度増加と共に約 30% から 10%に減少したが、DBSA よりは溶出抑制効果が低かった。今後より

多くの実験条件でのデータ取得が必要であるが、本研究からは、DBSA のように水溶性から難溶性に変化する化合物の方が、DPA のように元々難溶の化合物よりも壁物質として有効に作用することが示唆された。

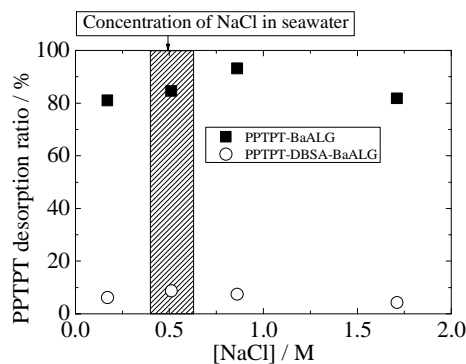


図8 PPTPT-BaALG および PPTPT-DBSA-BaALG からの PPTPT 溶出率の NaCl 濃度依存性

(2) 金属イオン吸着挙動

各種 MC の金属イオン吸着における NaCl 濃度依存性を図9に示す。(a)より BaALG は検討した4金属において NaCl 濃度が最低の時 K_d が最大を示し、NaCl 濃度の増加と共に K_d が減少した。これより、ゲルポリマーの吸着がカルボキシ基でのイオン交換で行われており、かつ $Ba^{2+} \leftrightarrow$ 金属イオンと $Ba^{2+} \leftrightarrow Na^+$ の両反応の競争が生じていることが示唆された。また、V, Mo(VI)においては海水濃度(0.58 M)を含む全 NaCl 濃度で、U(VI)においては 0.17 ~ 0.86 M NaCl で吸着試験後に固体が析出していた。この析出はイオン交換された Ba^{2+} が各金属イオンと反応した生成物に由来すると考えられる。また(b)より、PPTPT-BaALG でも同様の傾向が見られた。

一方、DBSA-BaALG(c)および PPTPT-DBSA-BaALG(d)は BaALG と比較して、0.17 ~ 0.86 M NaCl において V, U(VI)の K_d が減少した。これは、ゲルポリマーからイオン交換された Ba^{2+} を DBSA が吸着し、V, U(VI)と生成物を形成せず、固体が析出しなかったためであると考えられる。また、PPTPT-DBSA-BaALG は図9に示す4種類のMCの中で唯一 U(VI)の K_d が NaCl 濃度の増加と共に減少しなかった。これより、高濃度 NaCl 領域での U(VI)吸着において PPTPT と DBSA による相乗効果起きたことが示唆された。また、NaCl 濃度の増加と共に V や Ca(II)の K_d は減少しており、U(VI)の K_d が減少しないことから、PPTPT-DBSA-BaALG は高濃度海水からの U(VI)回収へ適用できる可能性が示唆された。

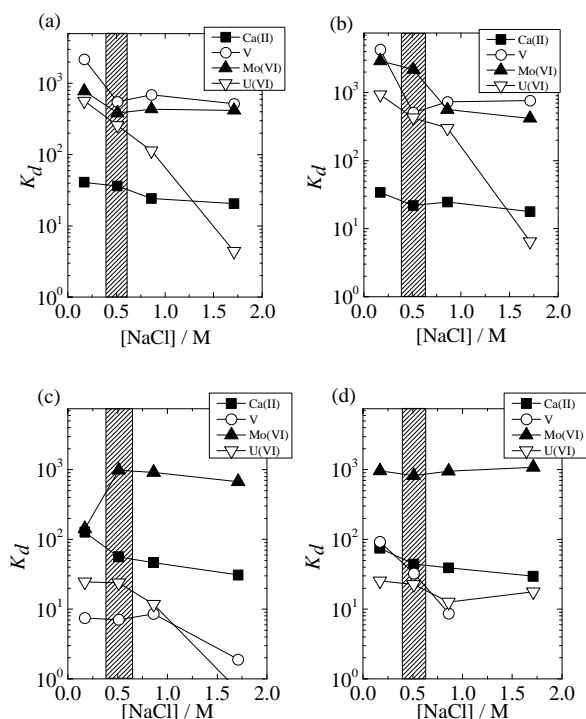


図9 BaALG(a), PPTPT-BaALG(b), DBSA-BaALG(c), PPTPT-DBSA-BaALG(d)の金属イオン吸着における NaCl 濃度依存性

<参考文献>

[1] 松尾禎士 監修, 「地球科学」, 講談社, (1989).

- [2] 須郷高信, 「海水ウラン捕集技術の開発の現状」, 日本海水学会誌, 51, 1, 20 (1997).
- [3] Asakura, T., et al., “Study on the Adsorbent with Amidoxime Functional Group Utilized to Recover Useful Metals from Sea-Water”, Proceeding of NUCEF 2001, 503 (2002).
- [4] Nogami, M., et al., “Adsorptivity of Silica-supported Adsorbents Impregnated with Polyphosphine Polyoxides to U(VI) and Some Other Metal ions in Nitric Acid Media”, J. Radioanal. Nucl. Chem., 284, 195 (2010).
- [5] Egawa, H., et al., “Preparation of Macroreticular Chelating Resins Containing Dihydroxyphosphino and/or Phosphono Groups and Their Adsorption Ability for Uranium”, J. Appl. Poly. Sci., 29, 2045 (1984).
- [6] 三村均, 小野寺嘉郎, 東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報, 第 57 卷 第 1,2 号, p.53-59 (2001)
- [7] Mimura, H. et al., “Uptake behavior of americium on alginic acid and alginate polymer gels” J. Radioanal. Nucl. Chem., 247, 33 (2010).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松本詞雄、阿部千景、野上雅伸
2. 発表標題 抽出剤内包型マイクロカプセルのNaCl水溶液中における U(VI)の吸着特性
3. 学会等名 第41回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横田正凱、野上雅伸
2. 発表標題 抽出剤内包型マイクロカプセルのNaCl溶液中における金属イオン吸着特性
3. 学会等名 2021年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Nogami, M. Daiju, N. Maegawa, R. Toritsuka
2. 発表標題 Adsorptivity of Novel Bifunctional Chelating Adsorbent for Recovery of Uranium from Seawater
3. 学会等名 IEX2022, online (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本詞雄、阿部千景、野上雅伸
2. 発表標題 海水ウラン回収用マイクロカプセルにおけるトリホスフィントリオキシドとカルボン酸の共内包効果
3. 学会等名 連合年会2023(第36回日本イオン交換研究発表会・第42回溶媒抽出討論会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松本詞雄、野上雅伸、阿部千景
2. 発表標題 海水ウラン回収用マイクロカプセルの耐久性向上に関する研究
3. 学会等名 日本原子力学会春の年会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------