

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ベタインウム型イオン液体を用いた ウラン廃棄物からの 選択的ウラン 分離法に関する基礎研究
Title(English)	
著者(和文)	森貴宏
Author(English)	Takahiro Mori
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10372号, 授与年月日:2016年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鷹尾 康一郎,竹下 健二,加藤 之貴,大貫 敏彦,塚原 剛彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10372号, Conferred date:2016/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

学位論文の要約

論文題目：「ベタイン型イオン液体を用いたウラン廃棄物からの選択的ウラン分離法に関する基礎研究」

核燃料サイクルのフロントエンドにおいて、多種多様なウラン廃棄物が発生する。これらウラン廃棄物の減容、またウラン資源の回収の観点から、ウラン廃棄物の除染が必要とされている。除染法にもいくつかの種類が存在するが、中でも化学除染法は様々な廃棄物に適用可能なことに加え、除染後の廃液からウランが回収可能であるという利点がある。除染廃液からのウラン回収法としては、有機溶媒による抽出や樹脂による吸着が検討されてきた。しかし、これらの回収法は可燃性の物質を使用するため、火災事故が発生し得るという点が課題である。本研究では、除染廃液からの安全性の高いウラン分離・回収法として、難燃性・難揮発性のベタイン型イオン液体を用いた選択的ウラン分離法に関する基礎的な検討を行った。主として本手法において最も重要となる、ベタイン型イオン液体への U(VI) 抽出挙動、および抽出メカニズムについて検討した。

本論文は 8 章から構成される。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章 序論

本研究の背景として、核燃料サイクルの重要性に触れ、核燃料サイクルにおいて発生するウラン廃棄物と、これに対する除染の必要性について述べた。ウラン廃棄物の除染法として、化学除染法の優位性を示し、これに伴う除染廃液からのウランの分離・回収法の必要性について述べた。可燃性有機溶媒等を用いる既存の分離法は火災発生リスクが伴うため、これを低減すべくベタイン型イオン液体を用いたウラン分離法を提案した。この分離法に係る基礎的な検討を行うという本論文の目的を示した。

第 2 章 [HGbet][Tf₂N]-水 2 相系における U(VI) の抽出挙動とそのメカニズム

既存のベタイン型イオン液体である [HGbet][Tf₂N] と水溶液から成る 2 相系を用いて U(VI) の抽出挙動、及び抽出メカニズムを検討した。U(VI) の [HGbet][Tf₂N] に対する分配比は、水相の酸濃度の上昇に伴って減少した。U(VI) の抽出において、Gbet のカルボキシル基が UO_2^{2+} のエクアトリアル面に配位した $[\text{UO}_2(\text{Gbet})_2]^{2+}$ の構造を持つ錯体の抽出が予想され、各種分光法及び DFT 計算から、この錯体の生成が支持された。

第 3 章 アミノ酸を用いた新規ベタイン型イオン液体の開発とその物性

既存のベタイン型イオン液体 [HGbet][Tf₂N] の課題であった疎水性の低さによる水への溶出を抑制するため、アミノ酸を出発物質として新規ベタイン型イオン液体 [HXbet][Tf₂N] の合成を行った。¹H 及び ¹³C NMR を用いて、目的のイオン液体が得られたこ

とを確認した。含水率及び疎水性の尺度である $\log P_{ow}$ の測定結果から、得られた新規ベタニウム型イオン液体 [HAbet][Tf₂N], [HVbet][Tf₂N], [HLbet][Tf₂N] 及び [Hlbet][Tf₂N] が、[HGbet][Tf₂N] と比較して高い疎水性を示すことを確認した。特に [HLbet][Tf₂N] 及び [Hlbet][Tf₂N] の $\log P_{ow}$ は 1.4 及び 1.8 と [HGbet][Tf₂N] の -0.54 と比較して非常に高いことを明らかにした。粘度を測定したところ [HAbet][Tf₂N] < [HGbet][Tf₂N] < [HVbet][Tf₂N] < [Hlbet][Tf₂N] < [HLbet][Tf₂N] の順に増加する傾向が見られた。含水率が低いほど粘度が高くなる傾向があるが、[HAbet][Tf₂N] が [HGbet][Tf₂N] と比較して低い粘度を示すことや [HLbet][Tf₂N] が [Hlbet][Tf₂N] と比較して高い粘度を示すことは、アルキル鎖の違いによる水素結合及び疎水結合の状態の違いに起因すると推測した。これら 4 種の新規ベタニウム型イオン液体のうち、[HAbet][Tf₂N] は比較的疎水性が低く、[HAbet][Tf₂N]-水 2 相系は熱応答性相分離挙動 (UCST = 67.5°C) を示した。

第 4 章 新規ベタニウム型イオン液体を利用した U(VI) の抽出

3 章で合成した [HAbet][Tf₂N], [HVbet][Tf₂N], [HLbet][Tf₂N], [Hlbet][Tf₂N] と [HGbet][Tf₂N] を用いた U(VI) 抽出試験を行った。振とう時間に対する U(VI) 抽出率の変化を測定したところ、[HGbet][Tf₂N] 系は 10 秒以内、[HAbet][Tf₂N] 系は 60 秒以内、[HVbet][Tf₂N] 及び [HLbet][Tf₂N] 系は 300 秒以内に抽出平衡に達した。一方、[Hlbet][Tf₂N] 系は抽出平衡に達するまでに 2 時間以上を要した。水相中の [HXbet]⁺ 濃度が高いほど U(VI) の抽出速度が速いことから、U(VI) 抽出における律速段階は水相中における UO_2^{2+} -Xbet 錯体の生成であることが示唆された。各 [HXbet][Tf₂N] 系での U(VI) 抽出における $\log D$ の pH 依存性を確認したところ、いずれの系においてもプロットの傾きがほぼ 2 であったことから、 $[UO_2(Xbet)_2]^{2+}$ 錯体が生成し、この錯体が抽出されるというメカニズムを提案した。[HGbet][Tf₂N] 及び [HAbet][Tf₂N] 系では傾きが 1.24 及び 1.36 と 2 よりも小さくなったが、これは $[UO_2(Gbet)_2]^{2+}$ 及び $[UO_2(Abet)_2]^{2+}$ 錯体の疎水性が低く、無視できない濃度で水相中にも留まることに起因すると考えられる。紫外可視吸収スペクトルの結果より、すべての [HXbet][Tf₂N] 中で $[UO_2(Xbet)_2]^{2+}$ 錯体の存在を確認した。

第 5 章 各種金属イオンに対する抽出選択性

[HXbet][Tf₂N] の U(VI) に対する抽出選択性の検討を行った。NaF 吸着材、アルミナ吸着材、焼結アルミナ、CaF₂ スラッジ等を酸抽出法により除染した廃液を想定した Na(I), Ca(II), Al(III), U(VI) 混合水溶液、及び使用済み遠心機等を浸漬法で除染した廃液を想定した Fe(II), Co(II), Ni(II), U(VI) 混合水溶液の 2 種類の水溶液を用いて抽出試験を行った。各金属イオンの抽出率を測定したところ、すべての [HXbet][Tf₂N] 系において、Na(I), Ca(II), Al(III), Fe(II), Co(II), Ni(II) といった金属と比較して、U(VI) の抽出率が高く、[HXbet][Tf₂N] が

U(VI)に対し選択的抽出能を示すことを確認した。 $[\text{HVbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{HLbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 及び $[\text{HIbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 系は、両混合水溶液から 90%以上の U(VI)抽出を達成した。一方で $[\text{HGbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 及び $[\text{HAbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 系においては、U(VI)の抽出率が、Na(I), Ca(II), Al(III), U(VI)混合水溶液では 70%, Fe(II), Co(II), Ni(II), U(VI)混合水溶液では 50%に留まった。

第 6 章 ウランの回収とイオン液体の再利用性

$[\text{HXbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ に抽出された U(VI)の H_2O_2 を利用した沈殿回収、および U(VI)回収後の $[\text{HXbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の再利用性について検討を行った。 H_2O_2 添加により、90%以上の U(VI)がすべての $[\text{HXbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ から回収可能であることを確認した。更に、 $[\text{HXbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の再利用性を検討するため、U 回収後の $[\text{HXbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を再び利用し、U(VI)抽出のサイクルを 3 回繰り返して行った。3 サイクル後の $[\text{HGbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の回収率は初期体積の 7%であったのに対し、 $[\text{HAbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{HVbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{HLbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 及び $[\text{HIbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の回収率はそれぞれ 28%, 60%, 67%及び 75%であった。また、3 回目の抽出における U(VI)抽出率は、 $[\text{HGbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 系では 28.5%だったのに対し、 $[\text{HAbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{HVbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{HLbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 及び $[\text{HIbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 系ではそれぞれ 40.0%, 92.7%, 88.2%, 92.2%であった。これらの結果より、3 章で合成した疎水性の高い新規ベタインウム型イオン液体は、回収率及び再利用性の点で優位であることが確認された。

第 7 章 $[\text{HGbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 系におけるウラン酸化物の溶解

ウラン酸化物を含むウラン廃棄物に対するベタインウム型イオン液体を用いた直接化学除染法について、ベタインウム型イオン液体中でのウラン酸化物の溶解挙動を検討した。ウラン廃棄物のうち鉄殿物、焼却灰、及びフィルタ類には U_3O_8 や UO_2 といったウラン酸化物が付着しているため、本章では $[\text{HGbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を用いた U_3O_8 及び UO_2 の溶解試験を行った。酸化剤の添加により 90°C において U_3O_8 の全量溶解を達成した。また、溶解後に逆抽出を利用してウランの分離が可能であることを確認した。 UO_2 についても、酸化剤を用いることで溶解率の向上が見られが、その程度は U_3O_8 と比較して低い。

第 8 章 結論

各章によって得られた結果を総括し、本論文の結論とした。