

アミノ酸を用いた新規ベタイン型イオン液体の合成とそのU(VI)抽出能の評価

東工大・原子炉研 ○森 貴宏, 鷹尾康一郎, 池田 泰久

mori.t.as@m.titech.ac.jp

背景

ウラン廃棄物

・人形峠では2001年のウラン濃縮原型プラントの運転終了まで、ウランの採鉱から製錬・転換および濃縮までのフロントエンド技術開発を行っており、これまでに発生したウラン廃棄物の除染法が求められている。



スラッジ 遠心分離機

・これまで提案されてきた除染法では、ウランの分離に有機溶媒が樹脂を必要とする。しかし有機溶媒の使用による環境負荷や、樹脂を使用することによる二次固体廃棄物の発生が問題となっていた。
・そこで我々は環境負荷の少ないグリーンソルベントとして注目されているイオン液体の利用を考えた。

ウラン廃棄物に含まれる主な物質

廃棄物	廃棄物に含まれる主な物質
スラッジ類 (中和剤・吸着材等)	CaF, CaSO ₄ , Al ₂ O ₃ , MgF ₂ , NaF 等
金属類 (遠心分離機)	Fe, Co, Ni 等

酸によるウランの溶解

洗浄液からウランの分離
1. 有機溶媒による抽出
2. 樹脂による吸着

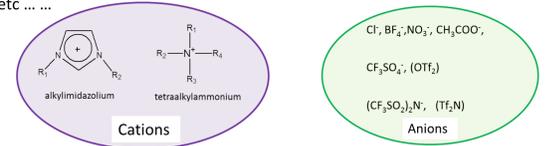
H₂O₂を加えUO₄としてウランを回収

従来法によるウラン廃棄物の除染フロー

イオン液体

・イオン液体とは、有機カチオンとアニオンから成る常温熔融塩であり、主に次のような性質を持つ。

- ✓ 難燃性、難揮発性などの高い熱安定性(グリーンソルベント)
- ✓ 多様な分子設計が可能(デザイナーズソルベント)
- ✓ 高い電気伝導性
- ✓ 高い粘性, etc.

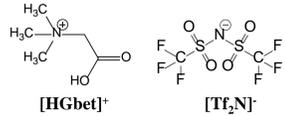


イオン液体の主なカチオンとアニオン

Glycine betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([HGbet][Tf₂N])

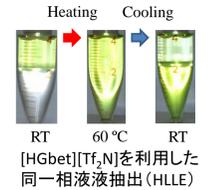
・[HGbet][Tf₂N]はカチオン部にカルボキシル基を有し、以下の性質を有する機能性イオン液体である。

- ✓ 金属酸化物を溶解することができる。
- ✓ 上部臨界可溶温度(UCST=55.5°C)を持つ。
- ✓ U(VI)を抽出することができる。



・これまで我々は[HGbet][Tf₂N]のこれらの性質を利用し、U(VI)の同一相液抽出(HLLE)が可能であることを確かめた。
・しかしながら、[HGbet][Tf₂N]のU(VI)に対する抽出能はそれほど高くないという問題点があった。

・様々なベタインが自然界に存在し、アミノ酸からも合成可能だが、これまで報告されていたベタイン型イオン液体は、ほぼグリシンタイプに限られていた。
・そこで本研究では、アミノ酸誘導体ベタインを用いて、グリシンベタインよりも高いウラン抽出能を有する新規ベタイン型イオン液体の合成を目指した。

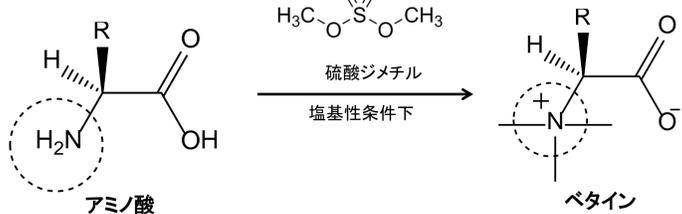


* T. Mori, K. Takao, K. Sasaki, T. Suzuki, T. Arai, Y. Ikeda, Sep. Purif. Technol., 2015, 155, 133.

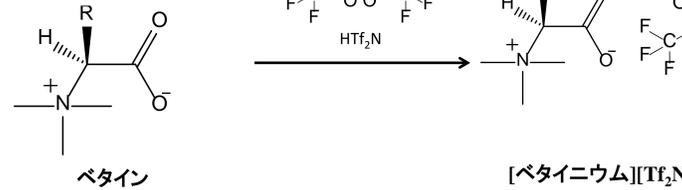
アミノ酸を用いた新規ベタイン型イオン液体の合成



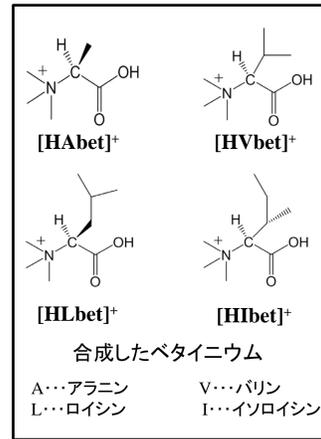
1. アミノ酸のベタイン化



2. Tf₂N⁻アニオンの導入



・同様の合成法は、様々なアミノ酸誘導体ベタイン型イオン液体の合成に適用できると期待される。



合成したベタイン

A...アラニン V...バリン
L...ロイシン I...イソロイシン

合成したイオン液体の基礎物性

イオン液体	飽和含水率/wt%	粘度/mPa·s	logP _{ow}	pK _a	UCST
[HGbet][Tf ₂ N]	15.0	84.7	-0.54	1.86	55.5°C
[HAbet][Tf ₂ N]	11.8	71.0	-0.15	2.77	67.5°C
[HVbet][Tf ₂ N]	8.69	189	-0.085	1.77	-
[HLbet][Tf ₂ N]	5.34	561	1.4	2.00	-
[HIbet][Tf ₂ N]	3.84	323	1.8	2.89	-

logP_{ow} ... オクタノール-水分配係数
pK_a ... カルボキシル基の酸解離定数
UCST ... 水に対する上部臨界可溶温度

新規ベタイン型イオン液体のU(VI)抽出能評価

U(VI)抽出試験

Procedure: 1 mL of U(VI) (20 mM) in water phase and 1 mL of [HXbet][Tf₂N] in organic phase. Shake at 1,500 rpm for 10-3,600 sec, then centrifuge at 2,000 rpm for 600 sec. Measure U(VI) concentration in the water phase (U(VI)_{aq}) and calculate extraction rate E_{U(VI)}.

$$E_{U(VI)} = \frac{[U(VI)]_{init} - [U(VI)]_{aq}}{[U(VI)]_{init}} \times 100$$

抽出操作後の各サンプル外観: G, A, V, L, I. The water phase turns yellow after extraction.

抽出率の振とう時間依存性

振とう時間を10~3600秒まで変化させて抽出率を測定した。抽出平衡に達することが分かった。

抽出率 E_{U(VI)} (%) vs 振とう時間 t (s) (~700秒まで)

イオン液体	抽出率 / %
[HGbet][Tf ₂ N]	69.5
[HAbet][Tf ₂ N]	95.5
[HVbet][Tf ₂ N]	90.7
[HLbet][Tf ₂ N]	98.8
[HIbet][Tf ₂ N]	74.3

抽出率の酸濃度依存性

抽出率 E_{U(VI)} (%) vs [HNO₃] / M

抽出率 E_{U(VI)} の硝酸濃度依存性

抽出率 E_{U(VI)} (%) vs [HNO₃] / M

U(VI)の抽出選択性

抽出後のサンプルを見ると下相のイオン液体相が黄色になっている。このことからU(VI)がイオン液体相に抽出されたことが分かる。

抽出率 E_{U(VI)} (%) vs 各種金属イオンの抽出率

イオン	抽出率 (%)
U(VI)	~90
Fe(II)	~10
Co(II)	~10
Ni(II)	~10
Na(I)	~10
Ca(II)	~10

U(VI)とベタインの錯形成に関する考察

抽出後のイオン液体相のU(VI)の紫外可視吸光スペクトルを測定したところ、抽出前の水相中のU(VI)と比較してモル吸光係数の増加が確認された。このことからイオン液体の分子とU(VI)が錯形成をしている可能性が示唆される。

抽出後のU(VI)の紫外可視吸光スペクトル (点線: 抽出前の水相中, 実線: 抽出後のイオン液体相中)

予想される錯形成反応

DFT計算による錯体の安定性評価

ウラン-ベタイン錯体について、n=1, x=5, y=2と仮定し、水相中での錯体の安定性を評価した。

$$[UO_2(H_2O)_9]^{2+} + Xbet \leftrightarrow [UO_2(H_2O)_9Xbet]^{2+} + 2H_2O$$

$$\Delta\Delta G = \{\Delta G([UO_2(H_2O)_9]^{2+}) + \Delta G(Xbet)\} - \{\Delta G([UO_2(H_2O)_9Xbet]^{2+}) + 2\Delta G(H_2O)\}$$

計算条件: B3LYP, C, H, O, N ... 6-31G, Stuttgart RSC 1997 ECP, SCRF (iefpcm), 水溶媒

ベタイン	ΔΔG / kJmol ⁻¹
Gbet	-308
Abet	-306
Vbet	-315
Lbet	-297
Ibet	-323

標準生成自由エネルギーの差

[UO₂(H₂O)₉Gbet]の最適化構造

自由エネルギーが減少していることから、錯体は安定といえる。