

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6486118号
(P6486118)

(45) 発行日 平成31年3月20日 (2019.3.20)

(24) 登録日 平成31年3月1日 (2019.3.1)

| | | | |
|----------------|--------------|------------------|-----------------|
| (51) Int. Cl. | | F I | |
| C 2 2 B | 59/00 | (2006.01) | C 2 2 B 59/00 |
| C 2 2 B | 3/26 | (2006.01) | C 2 2 B 3/26 |
| C 2 2 B | 7/00 | (2006.01) | C 2 2 B 7/00 G |
| B O 1 D | 11/04 | (2006.01) | B O 1 D 11/04 B |

請求項の数 9 (全 14 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-14508 (P2015-14508) | (73) 特許権者 | 304021417 |
| (22) 出願日 | 平成27年1月28日 (2015.1.28) | | 国立大学法人東京工業大学 |
| (65) 公開番号 | 特開2016-138319 (P2016-138319A) | | 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 |
| (43) 公開日 | 平成28年8月4日 (2016.8.4) | (74) 代理人 | 100106909 |
| 審査請求日 | 平成30年1月15日 (2018.1.15) | | 弁理士 棚井 澄雄 |
| | | (74) 代理人 | 100140774 |
| | | | 弁理士 大浪 一徳 |
| | | (74) 代理人 | 100146879 |
| | | | 弁理士 三國 修 |
| | | (74) 代理人 | 100152146 |
| | | | 弁理士 伏見 俊介 |
| | | (74) 代理人 | 100161207 |
| | | | 弁理士 西澤 和純 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属元素の分離方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水溶液から特定の金属元素を選択的に分離する方法であって、

前記特定の金属元素を含む第1の酸性水溶液と、下限臨界溶解温度を有するとともに親水性骨格及び疎水性骨格を有する温度応答性ポリマーと、疎水性官能基を有するとともに無極性溶媒に溶解可能な配位子と、を前記下限臨界溶解温度よりも低い温度で混合して抽出用溶液を調製する工程と、

前記抽出用溶液を前記下限臨界溶解温度よりも高い温度に昇温し、当該抽出用溶液を、前記温度応答性ポリマーを含む第1のゲル相と、第1の水相と、に分離して、前記第1のゲル相に前記金属元素を抽出分離する工程と、

前記第1のゲル相を前記下限臨界溶解温度よりも高い温度で回収し、当該第1のゲル相と、第2の酸性水溶液と、を当該下限臨界溶解温度よりも低い温度で混合して逆抽出用溶液を調製する工程と、

前記逆抽出用溶液を前記下限臨界溶解温度よりも高い温度に昇温し、当該逆抽出用溶液を第2のゲル相と第2の水相とに分離して、前記第2の水相に前記金属元素を逆抽出する工程と、

を含むことを特徴とする金属元素の分離方法。

【請求項2】

前記第1の酸性水溶液に用いる酸と、前記第2の酸性水溶液に用いる酸の種類が異なることを特徴とする請求項1に記載の金属元素の分離方法。

【請求項 3】

前記第 1 の酸性水溶液に用いる酸と、前記第 2 の酸性水溶液に用いる酸の濃度が異なることを特徴とする請求項 1 に記載の金属元素の分離方法。

【請求項 4】

前記逆抽出用溶液を調製する工程の前に、前記下限臨界溶解温度よりも高い温度であって、前記第 1 の酸性水溶液に用いる酸と同じ酸を含む酸性水溶液を用いて、前記第 1 のゲル相を洗浄する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の金属元素の分離方法。

【請求項 5】

前記温度応答性ポリマーが、N - 置換アルキルアミド骨格、N - 置換アリールアミド骨格、アミド骨格、ビニルエーテル骨格、又はメタクリレート骨格を有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の金属元素の分離方法。

10

【請求項 6】

前記温度応答性ポリマーが、Poly (N - i s o p r o p y l a c r y l a m i d e)、当該ポリマーの誘導体、又は当該ポリマーを形成するモノマーを含む共重合体であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の金属元素の分離方法。

【請求項 7】

前記配位子が、前記第 1 のゲル相に抽出可能な配位子であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の金属元素の分離方法。

【請求項 8】

前記抽出用溶液を昇温する前、昇温中、又は昇温直後に、前記抽出用溶液の酸性度を調整する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の金属元素の分離方法。

20

【請求項 9】

前記温度応答性ポリマー (a) の添加量が、前記第 1 の酸性水溶液 (b) に対する質量比 (a / b) で 1 / 5 0 0 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の金属元素の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属元素の分離方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

都市鉱山や核燃料廃棄物には、多量の希少金属元素 (レアアース・レアメタル) が存在する。資源の少ない日本では、これらレアアース・レアメタルを回収し、再利用している。

【0003】

例えば、核燃料廃棄物については、使用済み核燃料の湿式再処理工程で生じる高レベル放射性物質を含む硝酸溶液中にレアアース・レアメタルが存在しており、液 / 液分配抽出法と呼ばれる方法により抽出分離されている。液 / 液分配抽出法では、水溶液に不溶かつ溶解性・混和性を示さない有機溶媒を抽出媒体とし、これに疎水性の高い配位子 (錯形成剤) を溶存させ、水相と有機溶媒相とを混合・攪拌することによって、水溶液から金属イオンを有機溶媒相へ抽出することで分離する。

40

【0004】

現在行われている液 / 液分配抽出法であるピューレックス法では、高レベル放射性廃液から 4 価あるいは 6 価のアクチノイド (ウラン及びプルトニウム) と長半減期の 3 価アクチノイド (アメリカシウム及びキュリウム) を抽出分離する。具体的には、配位子である Octyl - phenyl - N , N - diisobutyl carbamoylmethyl phosphine oxide (CMPO)、Tri - n - butyl phosphate (TBP)、及び抽出媒体である n - ドデカン (n - dodecane) を混合

50

した抽出溶媒を使用して4価、6価及び3価のアクチノイドを硝酸塩溶液から抽出分離する。

【0005】

また、非特許文献1では、配位子としてCMPO及びTBPを溶解した混合溶媒を抽出溶媒として用い、DTPA-硝酸塩溶液を水相として用いた、液/液分配抽出法により、3価のアクチノイドとランタノイドを分離する方法が開示されている。

【0006】

また、非特許文献2では、配位子としてDHDECMP及びTBPを溶解したベンゼンを抽出溶媒として用い、硝酸溶液を水相として用いた、液/液分配抽出法により、3価及び4価のアクチノイドを分離する方法が開示されている。

10

【0007】

また、非特許文献3では、配位子としてDMDBTDMA及びDMDOHEMAを溶解したイオン液体を抽出溶媒として用い、硝酸溶液を水相として用いた、液/液分配抽出法により、3価及び4価のアクチノイドを分離する方法が開示されている。

【0008】

また、非特許文献4では、配位子としてTODGAを溶解したn-ドデカン抽出溶媒として用いた、液/液分配抽出法により、アクチノイドを分離する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

20

【0009】

【非特許文献1】KOMAY, Y., et al., J. Nucl. Sci. Technol., (1998) vol. 35, pp. 130-136.

【非特許文献2】K. V. LOHITAKSHAN, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., (1994) vol. 183, pp. 359-370.

【非特許文献3】AJAY B. PATIL, et al., Dalton Trans., (2013) vol. 42, pp. 1519-1529.

【非特許文献4】S. A. Ansari, et al., Solvent Extr Ion Exch., (2005) vol. 23, pp. 463-479.

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ところで、上述した液/液分配抽出法では、水溶液中に含まれる特定の金属元素を分離する際に大量の有機溶媒が使用され、使用後の有機溶媒は精製され再利用される。しかし、放射性元素を取り扱う場合等、有機溶媒が劣化して再利用できない場合は、大量の有機廃液が生じるという問題があった。さらに、この液/液分配抽出法で用いられる有機溶媒は、人体に有害であるものが多く、また、可燃性(例:n-dodecaneの引火点:74)であるため健康被害や火災事故等の危険性があるという問題があった。

【0011】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、有機溶媒の使用量を低減できると同時に、高い安全性を担保しつつ金属元素を分離することができる金属元素の分離方法を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決するため、請求項1に係る発明は、水溶液から特定の金属元素を選択的に分離する方法であって、前記特定の金属元素を含む第1の酸性水溶液と、下限臨界溶解温度を有するとともに親水性骨格及び疎水性骨格を有する温度応答性ポリマーと、疎水性官能基を有するとともに無極性溶媒に溶解可能な配位子と、を前記下限臨界溶解温度よりも低い温度で混合して抽出用溶液を調製する工程と、前記抽出用溶液を前記下限臨界溶解温度よりも高い温度に昇温し、当該抽出用溶液を、前記温度応答性ポリマーを含む第1の

50

ゲル相と、第1の水相と、に分離して、前記第1のゲル相に前記金属元素を抽出分離する工程と、を含むことを特徴とする金属元素の分離方法である。

【0013】

また、請求項2に係る発明は、前記第1のゲル相を前記下限臨界溶解温度よりも高い温度で回収し、当該第1のゲル相と、第2の酸性水溶液と、を当該下限臨界溶解温度よりも低い温度で混合して逆抽出用溶液を調製する工程と、前記逆抽出用溶液を前記下限臨界溶解温度よりも高い温度に昇温し、当該逆抽出用溶液を第2のゲル相と第2の水相とに分離して、前記第2の水相に前記金属元素を逆抽出する工程と、をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の金属元素の分離方法である。

【0014】

また、請求項3に係る発明は、前記第1の酸性水溶液に用いる酸と、前記第2の酸性水溶液に用いる酸の種類が異なることを特徴とする請求項2に記載の金属元素の分離方法である。

【0015】

また、請求項4に係る発明は、前記第1の酸性水溶液に用いる酸と、前記第2の酸性水溶液に用いる酸の濃度が異なることを特徴とする請求項2に記載の金属元素の分離方法である。

【0016】

また、請求項5に係る発明は、前記逆抽出用溶液を調製する工程の前に、前記下限臨界溶解温度よりも高い温度であって、前記第1の酸性水溶液に用いる酸と同じ酸を含む酸性水溶液を用いて、前記第1のゲル相を洗浄する工程をさらに含むことを特徴とする請求項2乃至4のいずれか一項に記載の金属元素の分離方法である。

【0017】

また、請求項6に係る発明は、前記温度応答性ポリマーが、N-置換アルキルアミド骨格、N-置換アリールアミド骨格、アミド骨格、ビニルエーテル骨格、又はメタクリレート骨格を有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の金属元素の分離方法である。

【0018】

また、請求項7に係る発明は、前記温度応答性ポリマーが、Poly(N-isopropylacrylamide)、当該ポリマーの誘導体、又は当該ポリマーを形成するモノマーを含む共重合体であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の金属元素の分離方法である。

【0019】

また、請求項8に係る発明は、前記配位子が、前記第1のゲル相に抽出可能な配位子であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の金属元素の分離方法である。

【0020】

また、請求項9に係る発明は、前記抽出用溶液を昇温する前、昇温中、又は昇温直後に、前記抽出用溶液の酸性度を調整する工程をさらに含むことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の金属元素の分離方法である。

【0021】

また、請求項10に係る発明は、前記温度応答性ポリマー(a)の添加量が、前記第1の酸性水溶液(b)に対する質量比(a/b)で1/500以下であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか一項に記載の金属元素の分離方法である。

【発明の効果】

【0022】

本発明の金属元素の分離方法は、大量の有機溶媒に代えて少量の温度応答性ポリマーを用いて特定の金属元素を選択的に抽出分離することができるため、有機溶媒の使用量を低減できると同時に、高い安全性を担保しつつ金属元素を分離することができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0023】

【図1】各金属元素における硝酸濃度と抽出率の関係を示すグラフである。

【図2】各溶液における温度と光の透過率の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の適用した一実施形態である金属元素の分離方法について詳細に説明する。

本実施形態の金属元素の分離方法は、抽出用溶液を調製する工程（抽出用溶液調製工程）と、溶液の酸性度を調整する工程（酸性度調整工程）と、抽出用溶液を第1のゲル相と第1の水相とに分離すると同時に第1のゲル相に特定の金属元素を抽出分離する工程（抽出工程）と、第1のゲル相を洗浄する工程（洗浄工程）と、逆抽出用溶液を調製する工程（逆抽出用溶液調製工程）と、逆抽出用溶液を第2のゲル相と第2の水相とに分離すると同時に特定の金属元素を第2の水相に逆抽出する工程（逆抽出工程）と、を含む。

10

本実施形態の金属元素の分離方法は、水溶液から特定の金属元素を選択的に分離する方法である。

【0025】

（抽出用溶液調製工程）

抽出用溶液調製工程では、特定の金属元素を含む第1の酸性水溶液と、下限臨界溶解度を有するとともに親水性骨格及び疎水性骨格を有する温度応答性ポリマーと、疎水性官能基を有するとともに無極性溶媒に溶解可能な配位子と、を温度応答性ポリマーの下限臨界溶解温度（Lower critical solution temperature：以下、「LCST」と称する）よりも低い温度において混合することにより、抽出用溶液を調製する。

20

【0026】

分離対象である特定の金属元素としては、上記第1のゲル相に抽出分離される金属錯体を形成することができるものであれば、特に限定されるものではない。具体的には、例えば、ウラン（U）、プルトニウム（Pu）及びアメリシウム（Am）、キュリウム（Cm）等の超ウラン元素を含むアクチノイド元素（An）、ランタン（La）、ネオジム（Nd）、ユウロピウム（Eu）、ルテチウム（Lu）等のランタノイド元素（Ln）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、ルテニウム（Ru）等の白金族元素、セシウム（Cs）、ストロンチウム（Sr）、テクネチウム（Tc）、スズ（Sn）、ジルコニウム（Zr）等が挙げられる。第1の酸性水溶液中には上記金属元素が少なくとも1種類含むことができる。

30

【0027】

金属元素の選択的な分離は、後述する配位子を適宜選択することにより行う。具体的には、例えば、La、Nd、Eu、Lu等のLn元素及びAm、Cmを選択的に分離する際は、配位子としてCMPPOを選択することができる。また、4価或いは6価のAn元素であるU及びPuを選択的に分離する際は、配位子としてTBPを選択することができる。また、Zr、Ca、Sr、Ln元素、An元素を選択的に分離する際は、配位子としてTODGAを選択することができる。

40

【0028】

第1の酸性水溶液としては、後述する抽出工程において、温度応答性ポリマーをコロイド状からゲル状へ変化させることができるものであれば、特に限定されるものではない。具体的には、例えば、硫酸（ H_2SO_4 ）、硝酸（ HNO_3 ）、塩酸（ HCl ）等が挙げられる。

【0029】

第1の酸性水溶液の選択は、分離対象である金属元素と配位子（後述）とがその水溶液中で錯体を形成しやすくなるものであるのが好ましい。具体的には、例えば、配位子としてCMPPOを用いてLa、Nd、Eu、Lu等のLn元素を分離する場合は、第1の酸性水溶液として硝酸を用いるのが好ましい。

50

【0030】

また、配位子としてHDEHPと2-Ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexylester (HEH/EHP)との混合配位子を用いてLa、Nd、Sm、Gd等のLn元素を分離する場合は、第1の酸性水溶液として硫酸を用いるのが好ましい。

【0031】

温度応答性ポリマーとは、温度変化により水に対する溶解性が変化するポリマーである。

本発明で用いられる温度応答性ポリマーとしては、LCSTを有するとともに、分子構造中に親水性骨格及び疎水性骨格を有するであれば特に限定されず、LCSTよりも低い温度では親水性を示し、LCSTよりも高い温度では疎水性を示す。具体的には、例えば、N-置換アルキルアミド骨格を有するポリマー、N-置換アリールアミド骨格を有するポリマー、アミド骨格を有するポリマー、ビニルエーテル骨格を有するポリマー、メタクリレート骨格を有するポリマー等が挙げられる。

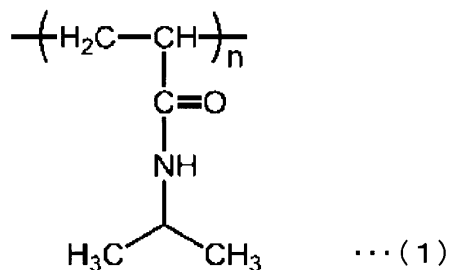
【0032】

N-置換アルキルアミド骨格を有するポリマーとしては、具体的には、例えば、下記式(1)で示されるPoly(N-isopropylacrylamide) (以下、「PNIPAAm」と称する)、Poly(N-ethylacrylamide)、Poly(N,N'-diethylacrylamide)、Poly(N-cyclopropylacrylamide)、Poly(N-methyl-N-ethylacrylamide)、それらの誘導体、及びそれらのポリマーを形成するモノマーを含む共重合体、等が挙げられる。

なお、共重合体とは、上記ポリマーを形成するモノマーと他のLCSTを有するポリマーを形成するモノマーとを共重合したものであっても良いし、上記ポリマーを形成するモノマーとLCSTを有さないポリマーを形成するモノマーとを共重合したものであっても良い。以下の共重合体についても同様である。

【0033】

【化1】



【0034】

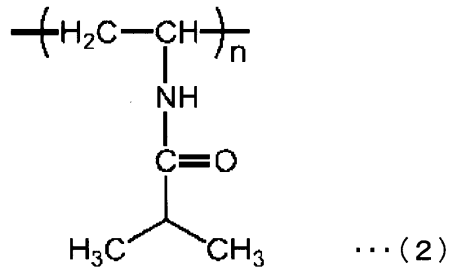
N-置換アリールアミド骨格を有するポリマーとしては、具体的には、Poly(N-phenylacrylamide)、それらの誘導体、及びそれらのポリマーを形成するモノマーを含む共重合体、等が挙げられる。

【0035】

アミド骨格を有するポリマーとしては、具体的には、例えば、下記式(2)で示されるPoly(N-vinylisobutylamide)、Poly(N-acryloylpyrrolidine)、Poly(N-acryloyl-N'-alkylpiperazine)、環状アミドであるラクタム構造を有するPoly(N-vinylcaprolactam)、それらの誘導体、及びそれらのポリマーを形成するモノマーを含む共重合体、等が挙げられる。

【0036】

【化2】



【0037】

ビニルエーテル骨格を有するポリマーとしては、具体的には、例えば、Poly(methyl vinyl ether)、Poly(oxyethylene vinyl ether)、Poly(oxyethylene vinyl ether)、それらの誘導体、及びそれらのポリマーを形成するモノマーを含む共重合体、等が挙げられる。

10

【0038】

メタクリレート骨格を有するポリマーとしては、具体的には、例えば、Poly[2-(dimethylamino)ethylmethacrylate]、それらの誘導体、及びそれらのポリマーを形成するモノマーを含む共重合体、等が挙げられる。

【0039】

温度応答性ポリマーの添加量は、分離対象である金属元素を十分に抽出することができる量であれば特に限定されない。温度応答性ポリマー(a)の第1の酸性水溶液(b)に対する質量比(a/b)について、質量比の上限値としては、1/500以下が好ましく、1/750以下がより好ましく、1/1000以下がさらに好ましい。また、質量比の下限値としては、1/100000以上が好ましく、1/50000以上がより好ましく、1/10000以上がさらに好ましい。質量比を上限値以下にすることで、不必要な温度応答性ポリマーの使用を抑えることができる。また、質量比を下限値以上にすることで、分離対象である金属元素を十分に抽出することができる。

20

【0040】

配位子とは、金属元素に配位して錯体を形成する化合物である。

本発明で用いられる配位子としては、分離対象である金属元素に配位して錯体を形成する化合物であって、上記第1のゲル相に抽出可能な配位子であれば特に限定されるものではない。具体的には、上記第1のゲル相で抽出可能な疎水性基を有し、ホスホリル基(P=O)、酸素原子(O)、窒素原子(N)、又は硫黄原子(S)を電子供与基とする配位子が挙げられる。より具体的には、例えば、リン酸系配位子、アミド系配位子、マロンアミド系配位子、クラウンエーテル系配位子、カリックスアレーン系配位子等が挙げられる。

30

【0041】

リン酸系配位子としては、具体的には、例えば、Octyl-(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide(以下、「CMPO」と称する)、Diphenyl-N,N-di-n-butylcarbamoylmethylphosphine oxide、Dibutyl-N,N-diethylcarbamoylmethylphosphonate、Dibutyl-N,N-dibutylcarbamoylmethylphosphonate、Dihexyl-N,N-diethylcarbamoylmethylphosphonate、Tri-n-butylphosphate(以下、「TBP」と称する)、Trioctylphosphine oxide、Bis(2-ethylhexyl)phosphate、Di-2-ethylhexylphosphoric acid(HDEHP)、Diisodecylphosphoric acid(DIDPA)等が挙げられる。

40

50

【0042】

アミド系配位子としては、具体的には、例えば、*N, N, N', N' - tetraoctyl diglycolamide (TODGA)*、*N, N, N', N' - tetradodecyl diglycolamide (TDdGA)*等が挙げられる。

【0043】

マロンアミド系配位子としては、具体的には、例えば、*N, N' - dimethyl - N, N' - dibutyl tetradecyl malonamide*、*N, N' - dimethyl - N, N' - dioctyl - 2 - (2' - (hexyloxy) ethyl) - malonamide*等が挙げられる。

【0044】

クラウンエーテル系配位子としては、具体的には、例えば、*Benzo - 18 - crown - 6 - ether*、*Dibenzo - 18 - crown - 6 - ether*、*Cyclohexano - 18 - crown - 6 - ether*、*Dicyclohexano - 18 - crown - 6 - ether*、それらの誘導体、具体的には、例えば、*Di - tert - butyl cyclohexano - 18 - crown - 6 - ether*等が挙げられる。

【0045】

カリックスアレーン系配位子としては、具体的には、例えば、フェノール性水酸基同士をポリエーテルで架橋した化合物であるカリックスクラウンである *Calix[4]arene - bis(crown - 6 - ether)*等のカリックスアレーン誘導体が挙げられる。

【0046】

抽出用溶液調製工程では、温度応答性ポリマーのLCSTよりも低い温度において、抽出用溶液を調製する。具体的には、ジャケット付きビーカーに冷媒を流通してLCSTよりも低い温度に保持しながら、マグネチックスターラー等を用いて攪拌することにより、抽出用溶液を調製する方法等が挙げられる。温度応答性ポリマーは、LCSTよりも低い温度では、親水性を示すため、水溶液中に溶解した状態で存在する。

【0047】

(酸性度調整工程)

酸性度調整工程では、酸性度を調整する。酸性度を調整することで、後述する抽出工程において効率的に特定の金属元素を第1のゲル相に抽出することができ、金属元素の抽出率を高めることができる。酸性度調整工程は、抽出用溶液調製工程の前に、第1の酸性水溶液の酸性度を調整することにより行ってもよいし、抽出用溶液調製工程の直後に、抽出用溶液の酸性度を調整することにより行ってもよいし、後述する抽出工程において、昇温中又は昇温直後に抽出用溶液の酸性度を調整することにより行ってもよい。

【0048】

(抽出工程)

抽出工程では、抽出用溶液を温度応答性ポリマーのLCSTよりも高い温度に昇温することにより、抽出用溶液を第1のゲル相と第1の水相とに分離すると同時に第1のゲル相に特定の金属元素を抽出分離する。具体的には、ジャケット付きビーカーに温水を流通してLCSTよりも高い温度に保持しながら、マグネチックスターラー等を用いて攪拌することにより、昇温・抽出を行う方法等が挙げられる。

【0049】

抽出工程により昇温することで、温度応答性ポリマーが親水性から疎水性に変化し、抽出用溶液中でコロイド状になる。さらに、抽出用溶液が酸性であるため、温度応答性ポリマーは、抽出用溶液中でコロイド状からゲル状に変化する。その結果、抽出用溶液を、第1のゲル相と第1の水相とに分離することができる。その際、特定の金属元素の一部は配位子と錯体を形成した状態で、疎水性相互作用により温度応答性ポリマーに吸着し、第1のゲル相に抽出分離される。これにより、特定の金属元素の一部を選択的にゲル相に抽出分離することができる。

10

20

30

40

50

【0050】

(洗浄工程)

洗浄工程では、温度応答性ポリマーのLCSTよりも高い温度であって、第1の酸性水溶液に用いる酸と同じ酸を含む酸性水溶液を用いて、第1のゲル相を洗浄する。

洗浄回数は、1回であってよいし、複数回であってよい。

【0051】

(逆抽出用溶液調製工程)

逆抽出用溶液調製工程では、温度応答性ポリマーのLCSTよりも高い温度で、第1のゲル相を回収し、上記第1のゲル相と、第2の酸性水溶液と、を温度応答性ポリマーのLCSTよりも低い温度において混合することにより、逆抽出用溶液を調製する。

温度応答性ポリマーのLCSTよりも低い温度において混合することにより、温度応答性ポリマーが疎水性から親水性に変化するため、第1のゲル相が分解し、温度応答性ポリマー、配位子、及び特定の金属元素が第2の酸性水溶液中に分散する。

【0052】

第2の酸性水溶液としては、分離対象である金属元素と配位子とがその水溶液中で錯体を形成しにくくなるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、例えば、硫酸(H_2SO_4)、硝酸(HNO_3)、塩酸(HCl)、シュウ酸($H_2C_2O_4$)等が挙げられる。また、第1の酸性溶液に用いる酸と同じであって濃度の違う酸性水溶液もこれに該当する。

【0053】

第2の酸性水溶液の選択は、具体的には、例えば、配位子としてCMP Oを用いてLa、Nd、Eu、Luを分離する場合は、第2の酸性水溶液として塩酸を用いるのが好ましい。また、配位子としてTBPを用いてPu、Uを分離する場合は、第2の酸性水溶液としてシュウ酸を用いるのが好ましい。

また、配位子としてTODGAを用いてAn元素の3価イオンを分離する場合において、第1の酸性水溶液として1~3Mの硝酸を用いるのに対して、第2の酸性水溶液として、例えば、0.1Mの希硝酸を用いてもよい。

また、配位子としてDi-tert-butylcyclohexano-18-crown-6-etherを用いてSrを抽出する場合において、第1の酸性水溶液として2~3Mの硝酸を用いるのに対して、第2の酸性水溶液として、例えば、0.1Mの希硝酸を用いてもよい。

【0054】

(逆抽出工程)

逆抽出工程では、逆抽出用溶液を温度応答性ポリマーのLCSTよりも高い温度に昇温することにより、逆抽出用溶液を第2のゲル相と第2の水相とに分離すると同時に特定の金属元素の一部を第2の水相に残存させる。昇温・分離は、上述の抽出工程と同様の方法により行うことができる。

【0055】

逆抽出工程により昇温することで、温度応答性ポリマーが親水性から疎水性に変化し、逆抽出用溶液中でコロイド状になる。さらに、逆抽出用溶液が酸性であるため、温度応答性ポリマーは、逆抽出用溶液中でコロイド状からゲル状に変化する。その結果、逆抽出用溶液を、第2のゲル相と第2の水相とに分離することができる。その際、特定の金属元素の一部は配位子と錯体を形成した状態で、疎水性相互作用により温度応答性ポリマーに吸着し、第2のゲル相に抽出分離されるが、残りは第2の水相に残る。これにより、第2の水相は、主に第2の酸性水溶液及び特定の金属元素を含む状態となる。第2の水相を回収することで、特定の金属元素を回収することができる。第2の水相の回収は、シリンジ等を用いて行うことができる。

【0056】

本実施形態の金属元素の分離方法によれば、大量の有機溶媒に代えて少量の温度応答性ポリマーを用いて特定の金属元素を選択的に抽出分離することができるため、有機溶媒の

10

20

30

40

50

使用量を低減できると同時に、高い安全性を担保しつつ金属元素を分離することができる。

【0057】

また、本実施形態の金属元素の分離方法によれば、逆抽出用溶液を調製する工程と、金属元素を逆抽出する工程と、をさらに含むため、有機溶媒の使用量を低減できると同時に、高い安全性を担保しつつ金属元素を回収することができる。

【0058】

また、本実施形態の金属元素の分離方法によれば、第1のゲル相を洗浄する工程を含む構成となっているため、回収する特定の金属元素の純度を高めることができる。

【0059】

また、本実施形態の金属元素の分離方法によれば、抽出用溶液の酸性度を調整する工程を含む構成となっているため、適切な酸性度に調整することにより、特定の金属元素と配位子からなる錯体を効率的に第1のゲル相に抽出することができる。その結果、特定の金属元素の抽出率を高めることができる。

【0060】

なお、本発明の技術範囲は上記実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。例えば、上述した実施形態の金属元素の分離方法において、特定の金属元素を回収した後に、逆抽出工程により残ったゲル相を第1のゲル相の代わりに用いて、再度、逆抽出用溶液調製工程、及び逆抽出工程を行うことで特定の金属元素を回収し、これを繰り返すことで、特定の金属元素の回収率を高めることができる。

【実施例】

【0061】

<金属元素の分離及び回収>

(実施例1)

本発明の金属元素の分離方法により、La、Nd、Eu、Lu、Cs、及びSrを含む硝酸塩溶液からLa、Nd、Eu、及びLuを選択的に分離及び回収を行った。

具体的には、まず、金属元素を含む硝酸塩溶液として、La、Nd、Eu、Lu、Cs、及びSrを0.076mMずつ含む硝酸塩溶液を用意した。さらに、上記硝酸塩溶液の硝酸の濃度が1Mとなるように調整した(酸性度調整工程)。

【0062】

次に、ジャケット付ビーカーに、CMPPOを11.1mg(0.027mmol)、PNIPAAmを30.8mg(NIPAAmモノマーユニット0.27mmol相当)を添加した。ジャケット付ビーカーに冷媒を流通し、20℃に保持した。次に、上記硝酸塩溶液を15mL注液し、マグネチックスターラーにより、700rpmで撹拌した。20℃の状態ですべて1時間撹拌を続けた(抽出用溶液調製工程)。

【0063】

次に、40℃のフローラインに切り替え、700rpmで撹拌した。40℃の状態ですべて1時間撹拌を続けた。40℃のフローラインに切り替えた直後は白濁したが、1時間撹拌後はPNIPAAmがゲル化しビーカー壁に付着するため溶液は完全に無色透明となる(抽出工程)。40℃の状態ですべてシリンジを使用し、水相を回収した。回収した水相をサンプルAとする。

【0064】

次に、ビーカー内に残存したゲル相を40℃の1M硝酸40mLで4回洗浄した(洗浄工程)。

【0065】

ジャケット付ビーカーに冷媒を流通し、20℃に保持した。20℃に保持した状態で、1M塩酸を15mL加え、1時間撹拌した(逆抽出用溶液調製工程)。

【0066】

次に、40℃のフローラインに切り替え、700rpmで撹拌した。40℃の状態ですべて3

10

20

30

40

50

0 分間攪拌した。40 の状態でシリンジを使用し、塩酸溶液を回収した（逆抽出工程）。回収した塩酸溶液をサンプル B とする。

【0067】

（実施例 2）

金属元素を含む硝酸塩溶液の硝酸の濃度が 0.1 M となるように調整したこと以外は、実施例 1 と同様の方法により金属元素の分離及び回収を行った。

【0068】

（実施例 3）

金属元素を含む硝酸塩溶液の硝酸の濃度が 0.5 M となるように調整したこと以外は、実施例 1 と同様の方法により金属元素の分離及び回収を行った。

10

【0069】

（実施例 4）

金属元素を含む硝酸塩溶液の硝酸の濃度が 2 M となるように調整したこと以外は、実施例 1 と同様の方法により金属元素の分離及び回収を行った。

【0070】

（実施例 5）

金属元素を含む硝酸塩溶液の硝酸の濃度が 3 M となるように調整したこと以外は、実施例 1 と同様の方法により金属元素の分離及び回収を行った。

【0071】

<各金属元素の抽出率について>

20

実施例 1 において、各金属元素の抽出率を算出した。表 1 に、抽出工程後のゲル相及び逆抽出工程後の水相に抽出された各金属元素の抽出率を示す。各値は、バッチ試験 3 回の平均値を示す。抽出工程後のゲル相に抽出された各金属元素の抽出率は、下記式（1）により算出した。また、逆抽出工程後の水相に抽出された各金属元素の抽出率は、下記式（2）により算出した。下記式（1）、（2）中の「抽出した金属元素の濃度」は、それぞれサンプル A、サンプル B 中に含まれる金属元素の濃度を示し、「初期溶液中の金属元素の濃度」は、酸性度調整工程後の硝酸塩溶液中に含まれる金属元素の濃度を示す。金属元素の濃度の測定は、各サンプルを 250 倍に希釈した溶液を ICP-MS 分析装置（PerkinElmer 社製、NexION300X）を用いて行った。

抽出率 = (1 - [抽出した金属元素の濃度] / [初期溶液中の金属元素の濃度]) × 100 …… (1)

30

抽出率 = [抽出した金属元素の濃度] / [初期溶液中の金属元素の濃度] × 100 …… (2)

【0072】

【表 1】

| | La | Nd | Eu | Lu | Cs | Sr |
|--------|-------|-------|-------|-------|--------|----------|
| 抽出工程後 | 72.4% | 74.4% | 66.7% | 15.0% | 1.20% | 0.286% |
| 逆抽出工程後 | 44.0% | 58.3% | 51.1% | 5.69% | 0.980% | -0.0498% |

40

【0073】

逆抽出工程により回収した水相（サンプル B）中に含まれる La、Nd、Eu、Lu、Cs、Sr の各金属元素の抽出率は、それぞれ 44.0%、58.3%、51.1%、5.69%、0.980%、-0.0498% であった。以上の結果から、本実施例の金属元素の分離方法により、抽出溶媒として有機溶媒を用いることなく、La、Nd、Eu、及び Lu を選択的に分離することができたことがわかる。

【0074】

また、表 2 に、抽出工程後のゲル相に抽出された各金属元素の抽出率に対する、逆抽出

50

工程後の水相に抽出された各金属元素の抽出率の割合、つまり、抽出工程においてゲル相に抽出した金属元素のうち逆抽出することができた金属元素の割合（逆抽出の割合）を示す。

【0075】

【表2】

| La | Nd | Eu | Lu |
|-------|-------|-------|-------|
| 60.7% | 78.4% | 76.6% | 37.9% |

10

【0076】

La、Nd、Eu、Luの各金属元素の逆抽出の割合は、60.7%、78.4%、76.6%、37.9%であった。以上の結果から、本実施例の金属元素の分離方法により、La、Nd、Eu、Luの各金属元素を高い割合で逆抽出することができたことがわかる。

【0077】

<抽出率と酸性度の関係>

実施例1～5において、抽出工程により抽出した各金属元素の抽出率を算出した。抽出率の算出は、上述した算出方法と同様の方法により行った。図1に、硝酸の濃度が0.1M、0.5M、1M、2M、3Mの硝酸塩溶液における各金属元素の抽出率を示す。

20

【0078】

図1より、硝酸の濃度が1Mの硝酸塩溶液において、La、Nd、Eu、Luを高い抽出率で抽出することができた。以上の結果から、適切な酸性度に調整することにより、La、Nd、Eu、Luの各金属元素の抽出率を高めることができることがわかる。

【0079】

<酸の種類について>

PNI P A A mを溶解させた1、2、3M硝酸溶液、及びPNI P A A mを溶解させた1、3M塩酸溶液を用意した。各溶液について温度と光の透過率の関係について調べた。光の透過率の測定は、紫外・可視分光光度計（日本分光社製、紫外可視分光光度計V-630）を用いて、波長500nmの光を溶液に透過することにより行った。図2に、各溶液について温度と光の透過率の関係を示す。

30

【0080】

図2より、各溶液について、温度を上げることにより光の透過率が急激に減少していることがわかる。これは溶液中のPNI P A A mが温度の上昇に伴いLCSTよりも高い温度になることで、親水性から疎水性に変化し、コロイド状に変化し白濁したためと考えられる。また、光の透過率が急激に減少した後に、さらに温度を上げることにより光の透過率が上昇していることがわかる。これは溶液中のPNI P A A mがコロイド状からゲル状に変化したためと考えられる。ただし、図2では横軸が温度であるため、温度上昇とともに透過率が回復しているように見えるが、実際は、LCSTを超えた温度で保持した場合に時間経過によってゲル化が進行していくため、一定の温度で維持した場合でも透過率は回復する。全ての溶液について透過率の急激な減少及び回復が確認されており、この結果から酸の種類によらずPNI P A A mをゲル化することができることがわかる。

40

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明の金属元素の分離方法は、核燃料サイクル（Ln/Maの分離）、福島汚染水処理、都市鉱山からのレアアース回収、環境水からの有害金属除去、環境水分析等において有用である。

【 図 1 】

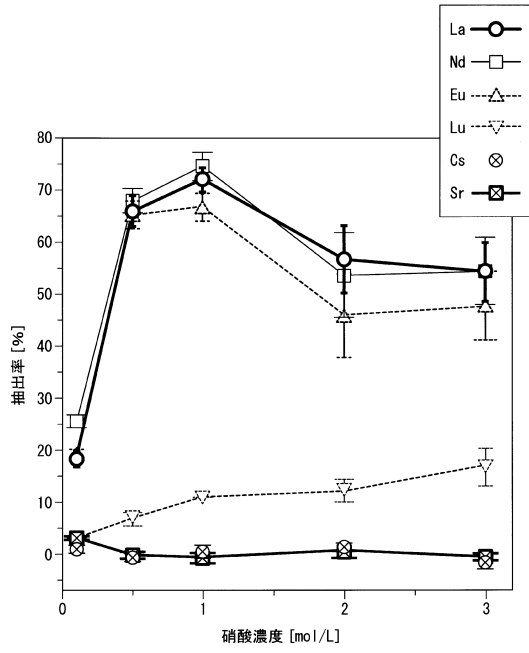


図 1

【 図 2 】

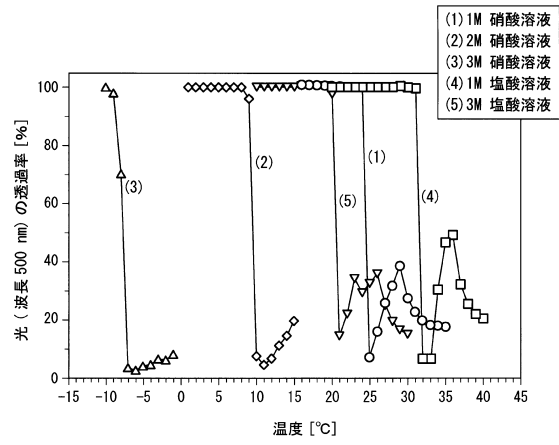


図 2

フロントページの続き

(72)発明者 朴 基哲

東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 塚原 剛彦

東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 特開 2011 - 084783 (JP, A)

特開 2009 - 160495 (JP, A)

特開 2001 - 031723 (JP, A)

特開昭 52 - 008980 (JP, A)

特開 2004 - 331761 (JP, A)

特開 2005 - 103534 (JP, A)

米国特許第 04912032 (US, A)

特開 2004 - 331826 (JP, A)

齋藤 徹、他 2 名, "温度感応性高分子を用いる分離濃縮と微量計測工学への応用", 分析化学, 日本, 2003 年, Vol.52, No.4, pp.221-229

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 11/00 - 11/04

B01D 15/00 - 15/08

B01J 20/00 - 20/34

C09K 3/00

C22B 3/00 - 3/46

JSTPlus / JSTChina / JST7580 (JDreamIII)