研究論文

104. ベンジルドデシルアミンによるウランの抽出, 精製

岡 好良*, 山崎太郎**, 松尾茂樹*, 阿部美保子**

*On the Refinement of Uranium with Benzyldodecylamine*By Yoshinaga OKA, Taro YAMASAKI,
Shigeki MATSUO and Mihoko ABE

Because of the superior selectivity of high molecular weight amines in the uranium extraction practice, many attentions have been recently paid to these compounds, especially the secondary benzyl branched alkyl amines.

However, fundamental studies on the extraction of uranium by secondary benzyl branched alkyl amines are meager.

Using benzyldodecylamine which is not so expensive and easily available in Japan, the authors have studied the effect of variables such as uranium loading, acid concentration and sulfate ion concentration on uranium extraction from acidic aqueous sulfate system. Uranium was effectively extracted in the concentration range of 0.1~1.0 M/l sodium sulfate in the acidity range of 0.1~1.0 N. Some further studies have been performed to extract uranium from highly concentrated solutions with concentrated benzyldodecylamine solution and to separate impurities contained in yellow cakes. It has been found that benzyldodecylamine is one of the useful solvents to refine yellow cakes.

ま え が き

ウランの抽出精製に最近トリブチルリン酸その他含リン有機化合物による抽出法が広く利用されているが, この場合, 抽出比は溶液の塩類の濃度に敏感に影響されて高い塩の濃度を必要とし, また鉱石処理液などに多く見られる硫酸溶液においてはあまり有効でない。これに比べて高分子量のアミン類は選択性その他の面で遙かに優れており, 特にトリウム, 希土類, アルカリ土類, ルテニウムなどとの分離にすぐれているとされている⁽¹⁾。したがって, トリウムと²³³Uの分離などにも使用でき, かなり利用範囲の広い試薬であると思われる。それで著者らはこのアミン類を使用してアクチニド元素の分離を計画しているが, その一環としてまずウランの分離を試みた。

ウランの抽出には, 従来ベンジル基のついた第二級アミン類が高い抽出力を持つことが知られている⁽²⁾が, この種のアミン類による抽出の基礎が充分明らかでない。それで著者らは国内で容易かつ低廉に入手し得るベンジルドデシルアミンを使用して分離に必要な

基礎条件をまず調べ, さらにイエローケーキの精製を目的として高濃度のウランを抽出して, 同様にその際原料中に含まれる不純物との分離効果を調べた。

I. 試薬および溶剤

1. アミン

まず試薬であるアミン類の選択が問題になるが, この選択にあたっては従来アメリカで試験されている数多くのアミン類についての抽出結果⁽²⁾⁽³⁾を考慮に入れて検討した。すなわち, 水相への低い溶解度, 有機相における高い溶解度を満足することが必要であり, これから250~600程度の分子量をもつアミン類が適当であると考えられる。また, アミン中に含まれているベンジル基がウランの抽出に特殊な役割を示しており, さらに試薬の製造原料の入手しやすい点, 比較的低廉に製造できる点などを考慮に入れて, まずベンジルド

* 東北大学 理学部化学科 (Faculty of Sci., Tohoku Univ.)

** 東北大学 選鉱製錬研究所 (Res. Inst. of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku Univ.)

デシルアミンを合成し、選択性の面からトリノニルアミンも使用した。

アミンの合成法としてはつぎの2式であらわされる2方法を試みた。

(1) 合成法 A

市販のドデシルアミンを主成分とする混合アミンを精留して bp_8 $125^\circ \sim 128^\circ \text{C}$ のドデシルアミン留分を集め、これをベンゼンに溶かして当モルの塩化ベンジルを徐々に攪拌しながら加えた。添加終了後水浴上で攪拌を続けながら数時間加熱し、その後1夜放置すれば固化する。再び水浴上で数時間加熱攪拌しながら計算量の約2倍の水酸化ナトリウムの水溶液を加えて室温に放置し、ベンゼン層を集めて濃縮後真空蒸留に付した。 bp_4 $115^\circ \sim 118^\circ \text{C}$ の前留分の他に主留分 bp_8 $170^\circ \sim 182^\circ \text{C}$ を得、この主留分を再蒸留して bp_8 $183^\circ \sim 185^\circ \text{C}$ の留分を収率62~65%で得た。このものについて元素分析した結果、炭素82.87%、水素12.11%を得、それぞれの計算値82.91、12.00%とよく一致したので、得られたものはベンジルドデシルアミンと決定した。

(2) 合成法 B

市販のベンジルアミンを1度精留し、 bp_8 $80^\circ \sim 81^\circ \text{C}$ の留分とドデシルアルコールより誘導した臭化ドデシル bp_7 $140^\circ \sim 142^\circ \text{C}$ とを合成法Aに従って処理し、 bp_8 $185^\circ \sim 186^\circ \text{C}$ の留分を71%の収率で得た。その臭化水素塩は合成法Aで得たものと混融しても融点降下を認めない。

以上のA、B2つの合成法を比較すると、B法はベンジルアミンが高価であり、かつ臭化ドデシルも塩化ベンジルに比べて合成の手数と価格を考えれば、A法がはるかに安価でかつ容易に合成できる利点があり、B法はただ1回行なっただけであった。

抽出にはアミンを過剰の硫酸で振って酸性硫酸塩として使用した。全実験を通じてアミンの濃度は0.1 M/l、水相および有機相の容積比は1:1に保った。

2. 溶 剤

アミンの溶剤としては、低廉で毒性がなく、不燃性でまた不揮発性であるなどの点から考えると、クロセンその他の溶剤が適している。しかし基礎的な分離条件を調べたり、あるいは分析や物理化学的な問題を取り扱う場合には、抽出がよく両相の分離のよい溶剤を選ぶ方が有利である。この意味で著者らはまずクロ

ホルムを溶剤として使い、のちにベンゼンを使用した。

3. ウランおよびその定量法

ウランとしては Merck 製特級硝酸ウラニルを過塩素酸塩あるいは硫酸塩にかえて使用した。水相中のウランの定量にはフラボノール法⁽⁴⁾が従来報告されている中で最も鋭敏であるのでこれを使用した。抽出されたウランはそのまま有機相に発色試薬を加えて定量することも試みたが、不鋭敏であるか、あるいは発色した錯塩が不安定で思わしくなかったため、有機相のウランも一たん水相にふり戻して同様にフラボノール法で定量した。

II. 酸性度および硫酸イオン濃度のウランの抽出に及ぼす影響

1. 硫酸イオンの濃度の影響

まずウランの抽出に対する硫酸イオンの濃度の影響を調べた。硫酸ウラニルの一定量を取り、水層中の硫酸ナトリウムの濃度を種々変化させた時の抽出結果を第1図に示した。

第1図 ウランの抽出に対する硫酸イオン濃度の影響

水溶液の酸性度は0.1 Nとした。曲線Iはベンジルドデシルアミンを使った場合であり、曲線IIはトリノニルアミンを使った場合である。ベンジルドデシルアミンを使った場合は、硫酸ナトリウムの0.1~1.0 M/lの広い範囲にわたって抽出比は600以上であり、一定であった。1 M/lをこえて1.3 M/lにもなると抽出比は減ずる。トリノニルアミンの場合も硫酸イオンの濃度が大きくなるに従って抽出比が減ずる点は同様であるが、抽出比は最大のところで24程度で非常に低く利用価値が少ない。したがって、主として実験はベンジルドデシルアミンで行なった（以後特に断りのない場合ベンジルドデシルアミンをBDAと略記）。

2. 酸性度の影響

つぎに全硫酸イオンの濃度を 1.5 N と一定にしておき、酸性度の影響を調べたのが第 2 図である。他の条件は I-1 と同じであった。酸性度を 0.01 N から 0.5 N まで上げて抽出比は 600 以上であり、変化は見られなかったが、1 N にもなると抽出比は 400 近くになった。しかしこの程度の相異はウランの抽出量から見ればほとんど無視してよい量である。

酸性度 (N)
U : 0.12 g/l
 ΣSO_4^{2-} : 1.5 N
BDA : 0.1 M/l

第 2 図 ウランの抽出に対する酸性度の影響

以上、硫酸ナトリウム 0.1~1.0 M/l、酸性度 0.1~1.0 N の広い範囲でウランは実質的に完全に抽出される。これは現在まで試験されているアミン類には見られないものであり、BDA とウランとの結合がアミン類としては異常に強いことを暗示している。

Ⅲ. ウランの濃度と抽出比

つぎにウランの濃度をかなり高くしてウランの濃度と抽出比との関係を調べた。溶剤にはベンゼンを使用し、抽出にはさきに求めた最適抽出条件(硫酸 0.1 N、硫酸ナトリウム 0.3 M/l)で行なった。抽出比と遊離のアミンの濃度とをそれぞれ対数目盛で図示すると第 3 図のようになり直線関係が得られた。アミンとウランの比は 24.4 倍に保った。5 g/l のウランを抽出したときの抽出比は 6,000 以上であった*。この濃度範囲ではウランはベンゼン層中で一定の組成を保っていると考えられる。また従来アミンの濃度を 0.1 M/l 以上にするには好ましくないと言われている**が、ウランは BDA の 0.5 M/l でも 0.1 M/l のときと同様な行為をしており、有機層中の見掛けの活量はほとんど変わらないと見なしても差支えない。したがって、相当高濃度のウランの抽出にも使用できることがわかった。それゆえアミンの濃度を 0.5 M/l に保ってウランの濃度を高くしたときの抽出結果を第 1 表に示した。ウランを

H_2SO_4 : 0.1 N
 Na_2SO_4 : 0.29 M/l

第 3 図 ウランの抽出に対するアミンの濃度の影響

15 g/l まで上げてみたが抽出比は 260 であって、ウランは実質上完全にアミン層に抽出される。

第 1 表 ウランの濃度と抽出比

ウランの濃度 (g/l)	抽出比 (D_a)
4.82	6,430
9.65	1,330
15.12	260

Ⅳ. 随伴元素の影響

つぎにイエローケーキ中に混在を予想される種々の元素の BDA による分離を試みた。

1. アルミニウム、銅、ニッケル、クロム、マンガ、亜鉛、コバルト、カドミウム、錫、銀、セリウム、トリウム

イエローケーキ中に存在する種々の元素のうち主なものの BDA による抽出結果を第 2 表に掲げた。

* フラボノール法によるウランの定量はきわめて鋭敏なため、このような数字でも意味のある値をもつ。

** アミン類は有機層中でコロイド的に分散しており、そのため 0.1 M/l 程度の高い濃度まで見掛け上のアミンの活量はかなり一定であり、これ以上の濃度ではアミンが高度に重合するとされているのでこの濃度を選んだ。K. A. ALLEN: *J. Phys. Chem.*, **62**, 1119 (1958).

第 2 表 種々の元素の BDA による抽出結果

BDA : 0.1 M/l, H_2SO_4 : 1.0N,
 Na_2SO_4 : 0.29 M/l

元 素	採った濃度(g/l)	抽 出 比 ($D_0\%$)
Al	0.5	~0
Mn	"	"
Cu	"	"
Ni	"	"
Cr	"	"
Zn	"	"
Cd	"	"
Co	"	"
Ag	0.05	0.013
Ce	"	0.02
Sn	0.5	0.28

これらのうち、アルミニウム、マンガン、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、カドミウム、コバルトは抽出されない。銀およびセリウムについても抽出比でそれぞれ 0.013 および 0.2 でありウランと分離できる。錫はわずかに抽出される。これが問題になる場合は抽出を再度繰り返す必要がある。以上の元素のうちセリウム、亜鉛、カドミウム、銀、錫はトレーサを使って、他は比色法によって抽出比を求めた。抽出時の濃度はいずれも 0.5g/l であった。

つぎに Merck 製特級硝酸ウラニルを硫酸塩に変えて、この溶液(U : 1.98g/l) 40 ml に 0.1 M/l BDA 20 ml を加えて 5 分間はげしく振り混ぜた。この際抽出処理前の硫酸ウラニル溶液および抽出後の BDA 溶液をウランについて一定量(79.1mg)採り、Nuclear Chicago 製ウェルタイプ γ 線スペクトロメータを使ってこれらの γ 線スペクトルを比較した。その結果を第 4 図に示した。

図の実線の約 0.09 および 0.06 MeV の光電ピークは ^{234}Th によるものと考えられるが、抽出後には消失しており(第 4 図点線)、トリウムも分離されていることがわかる。

また鉄、バナジウム、モリブデンの随伴がアミン抽出の際問題にされているので、これらの元素の BDA による抽出挙動を調べ、ウランとの分離を検討した。

2. モリブデン

上記の元素のうちモリブデンの随伴が問題とされているので、まずこの分離について検討した。モリブデンの抽出に対する酸性度の影響を調べたのが第 5 図である。硫酸ナトリウムの濃度は 0.29 M/l とした。酸

第 4 図 抽出前後におけるウラニル塩の γ 線スペクトル
 曲線 I : 抽出前(実線)
 " II : 抽出後(点線)

第 5 図 モリブデンの抽出に対する酸性度の影響
 Mo : 0.15 g/l
 Na_2SO_4 : 0.29 M/l
 BDA : 0.1 M/l

性度を大にすると抽出比は減少するが、0.5 N 以上としても大半のモリブデンは有機層に抽出されあまり分離効果はよくない。

つぎに、モリブデンの濃度と抽出比との関係を調べた。酸性度および硫酸ナトリウムの濃度を 0.1 N および 0.29 M/l に一定に保ってモリブデンの濃度を变化した。水相および有機相におけるモリブデンの平衡濃度を図示したのが第 6 図である。

図に見られるようにモリブデンの濃度の増加とともに抽出される割合が増大する。また第 7 図にモリブデンの振りもどしに対する酸性度の影響を掲げた。

H_2SO_4 : 0.1 N
 Na_2SO_4 : 0.29 M/l
 BDA : 0.1 M/l

第 6 図 モリブデンの抽出に対する
モリブデンの濃度の影響

振りもどし液 : $\text{NaCl} + \text{HCl}$: 1.1 N
 曲線 I : Mo 0.03 g/l
 " II : Mo 0.15 g/l

第 7 図 モリブデンの振りもどしに
対する酸性度の影響

有機層中のモリブデンの濃度が大きい場合(曲線 II)は小さい場合(曲線 I)に比べて振りもどされにくい。これらのことからモリブデンの濃度によって有機層中に抽出されるモリブデンの形が異なると考えられる。おそらく濃度が大きくなるにつれてモリブデンは重合して抽出されるのであろう。食塩を振りもどし試薬に使うとモリブデンは振りもどされ難く、ウランとの分離に有効であるとされているが⁽²⁾⁽⁵⁾、第 7 図に見られるように BDA を使った場合には、あまりよい分離は期待できない。それゆえモリブデンを有機層(10 ml)に抽出した後、 α -ベンゾインオキシムの 1% ブタノール溶液 1 ml を加えて前記の振りもどし試薬で振りも

どすと、モリブデンは有機層に完全に残って水層に認められなかった。なお、アルカリ溶液で処理すればモリブデンは水溶液中に完全に振りもどされるので、モリブデンの単独回収に役立つと考えられる。

3. バナジウム

つぎにバナジウムの濃度を変化させたときこれが両相に分配されるようすを示したのが第 8 図である。酸性度および硫酸ナトリウムの濃度はそれぞれ 1 N および 0.5 M/l に保った。バナジウムは濃度が大きくなるにつれて直線的に抽出量が多くなった。モリブデンと異なりバナジウムは単一の組成で抽出されるものと考えられる。

H_2SO_4 : 1.0 N
 Na_2SO_4 : 0.25 M/l
 BDA : 0.1 M/l

第 8 図 バナジウムの抽出に対する
バナジウムの濃度の影響

第 9 図にバナジウムの抽出に対する酸性度の影響を掲げた。硫酸の 0.1 N では抽出比 2.5 であったが、1.0 N では 0.4 にまで低下した。しかしこの程度では満足で

酸性度 (N)

V : 0.5 g/l
 ΣSO_4^{2-} : 1.5 N
 BDA : 0.1 M/l

第 9 図 バナジウムの抽出に対する
酸性度の影響

きる分離とはいえない。また有機層に抽出されたバナジウムは長時間放置すると組成が変化して振りもどされ難くなるとされているので、50時間ほど放置してみたが、この程度の放置時間では効果がなかった。それでバナジウムを亜硫酸ガスで還元して4価の状態にしておき、これをBDAで抽出してみたところ、バナジウムは全く抽出されず完全に水層に残りウランと分離できた。

4. 鉄

第10図に鉄の抽出に対する酸性度の影響を掲げた。鉄の場合も酸性度を上げると抽出比は下がり、1Nの酸性度では抽出比は0.04であり、よく分離される。つぎに鉄の濃度を変えて抽出した場合の両相における平衡濃度を図示すると第11図のようになり直線関係が得

第10図 鉄の抽出に対する酸性度の影響

第11図 鉄の抽出に対する鉄の濃度の影響

られる。この酸性度では有機層に抽出された鉄の組成は一定であることがわかる。

以上のようにBDAを使って高濃度のウランを抽出でき、イエローケーキの中に存在する種々の元素からウランを分離できるので、イエローケーキの中のウランの抽出精製に充分役立つことがわかった。

V. 各種のアミンによるウランの抽出

さらにベンジル基がウランの抽出にいかに関与しているかを調べるため、数種の第二級および第三級アミンについて検討した。その結果を第3表に掲げた。

第3表 各種アミンによるウランの抽出結果
(H_2SO_4 ; 0.1 N, Na_2SO_4 ; 0.29 M/l)

ウランの濃度 (g/l)	1.03	3.86	4.82
アミンの濃度 (M/l)	0.1	0.1	0.5
アミン	抽出比 (D_a)		
ジドデシル	690	36	-
ベンジルドデシル	1,290	3	6,430
トリドデシル	1,660	3,860	8,040
トリオクチル	2,060	1,680	6,030
ベンジルドデシル	330	52	1,720

アミンとウランの分子比を24.4に保って、0.3 M/l硫酸ナトリウム、酸性度0.1 Nで抽出したときの抽出比と遊離のアミンの濃度との関係を図示すると第12図のよう

第12図 各種アミンによるウランの抽出比

になる。トリドデシル, ベンジルドデシル, トリオクチルの曲線はベンジルドデシルの場合とほとんど平行になり, これよりアミン層のウラニル会合体の組成はいずれも同じであろうと思われる。ウランの濃度と抽出比との関係を第13図に掲げた。第12, 13図から見ら

第13図 ウランの濃度と抽出比

れるように溶剤としてベンゼンを使った場合, ウランの抽出に対するベンジル基による特有の効果は認められなかった。溶剤の種類あるいはベンジル基その他のアルキル側鎖との相乗作用などによるとも考えられ, 一義的に解釈することは困難であり, 今後さらに基礎的に検討を試みるつもりである。

終りに臨み, ベンジルドデシルアミン以外の各種アミンを新井澄男氏を通じてご恵与下された花王石鹼㈱に, またドデシルアミンをご恵与下された日本油脂㈱に厚く謝意を表する。

(1960年 12月19日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) F. L. MOORE: *Anal. Chem.*, **30**, 908 (1958).
- (2) D. J. CROUSE, K. B. BROWN, W. D. ARNOLD, J. G. MOORE, R. S. LOWRIE: *ORNL-2099*, (1958).
- (3) D. J. CROUSE, K. B. BROWN: *ORNL-1959*, (1955); K. B. BROWN, C. F. COLEMAN, J. G. MOORE: *AECD-4145*, (1955); K. B. BROWN, C. F. COLEMAN, D. J. CROUSE, A. D. RYON: *ORNL-2268*, (1957).
- (4) 菅野卓治: *分析化学*, **8**, 714 (1959).
- (5) G. H. MORRISON, H. FREISER: "*Solvent Extraction in Analytical Chemistry*", 151 (1957), John Wiley & Sons, Inc.

「会費一括扱い」をご利用下さい

会員の便宜のため「一括扱い」の制度がつぎの要領で設けられておりますのでご利用下さい。ご希望の方は事務局へお申し越し願います。

- (1) 同一所属機関で, 正会員・学生会員が原則として10名以上の場合を対象とする。
- (2) 責任者(会費の集金その他本会との連絡に当る)1名を定め, 一括扱い会員の氏名一覧2部を作り, 1部を事務局に, 1部を責任者の手許に備え, 異動その他変更ある場合は連絡する。
- (3) 一括扱いに限り会費分納の特例が認められる。
- (4) 責任者には, 集金額の5%の金額を謝礼する。
- (5) 集金額は一たん事務局に全額送金し, 事務局で精算のうえあらためて謝礼を送付する。
- (6) 会費以外にも集金を要する場合は前2項を準用する。