(日本化学会誌, 1977, (4), p. 570~574)

トリオクチルアミンによるウランの抽出

(1976 年 11 月 4 日 受理)

片岡 健・西機忠昭・岡本雅美・上山 惟恒*

トリオクチルアミンによるウランの抽出機構を明らかにするために, 6 mol/l 以下の硝酸水溶液中からの硝酸ウラニル(V)の抽出平衡関係を調べた。また, 3 mol/l 硝酸水溶液中からの硝酸ウラニル(V)の抽出速度を液液平面接触カキマゼ槽を用いて実測した。その結果, 本実験範囲においてつぎのことが明らかになった。

抽出平衡は, 水相におけるウラニル化合物の生成平衡および $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 1 分子がアミン硝酸塩 (R_3NHNO_3) 2 分子と会合して抽出される抽出反応を考慮した平衡関係でまとめられた。

3 mol/l 硝酸水溶液中において, UO_2NO_3^+ がウラニル化合物の 94% を占めることが平衡関係から計算された。

抽出速度は, 水相の拡散種として UO_2NO_3^+ , H^+ , NO_3^- の各種イオンを考え, 電場を考慮したモデルでほぼ説明できることがわかった。

1 緒 言

高分子量アミンは酸の抽出のみならず, 最近では金属の抽出剤としても用いられ, 多くの研究が進められてきた¹⁾。一般に, 金属の高い抽出率を得るためには, 水相に高い濃度の酸あるいは塩を加えねばならない場合が多い。したがって, 水相ならびに有機相において, 種々の錯体の形成および活量係数の変化などが起こり, このような点が金属の抽出機構の解析を困難にしている。

高分子量アミンによるウランの抽出は, 実用的見地から注目され, Amex 法と呼ばれる核燃料精製プロセス²⁾も開発されたが, 工学的な研究は少なく, その抽出機構もまだ明白でない。

このような見地から本報では, 第三級高分子量アミンであるトリオクチルアミンを用い, 硝酸水溶液中からの硝酸ウラニルの抽出平衡関係を調べた。また, 液液平面接触カキマゼ槽³⁾を用いて抽出速度を実測し, 簡単なモデルを用いて解析を行なった。

2 抽出 平 衡

2.1 実験方法

平衡関係はすべてバッチ法により測定した。すなわち, 所定濃度に調製したアミン溶液と水溶液を等量分液漏斗にとり, 強くふりまぜ, 恒温槽中 30°C で平衡に達させ, 両相を分離したのち, 濃度を分析した。アミン溶液は, トリオクチルアミンをベンゼンで希釈し, 常法⁴⁾により調製した。水溶液は, 硝酸水溶液に硝酸

ウラニル(V)を溶解させて作製した。

水相中のウラン濃度は, 過酸化水素法⁵⁾により, 分光光度計で吸光度を測定して求めた。硝酸イオン濃度は, 中和滴定により求めた全硝酸濃度から解離度⁶⁾を考慮して決定した。また, アミン濃度は中和滴定により求めた。

2.2 平衡関係の基礎式

水相および有機相において各物質の活量係数が変化すると考えられるが, ここではすべて濃度基準で解析を行なった。

硝酸水溶液中においてウラニル(V)は種々の錯体を形成するが, 錯陰イオンの生成は 6 mol/l 以上の硝酸濃度で確認されている⁷⁾。したがって, 本実験条件 (硝酸濃度 6 mol/l 以下) 下では, 水相中のウラニル(V)に関してつぎの平衡関係が成立すると考えられる。

トリオクチルアミンによるウランの抽出は, 6 mol/l 以下の硝酸濃度では分子会合機構で進むであろうと報告されている⁷⁾。そこで, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 1 分子にアミンが n 分子会合して有機相中に抽出されるとすると, 抽出反応はつぎのようになる。

* 大阪府立大学工学部化学工学科, 591 堺市百舌鳥梅町

- 1) Y. Marcus, A. S. Kertes, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Wiley-Interscience, London (1969) p. 780.
- 2) C. F. Coleman, K. B. Brown, J. G. Moore, D. J. Crouse, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1756 (1958).
- 3) T. Kataoka, T. Nishiki, K. Ueyama, *Chem. Eng. J.*, 10, 189 (1975).
- 4) 垣花秀武, 中川元吉, 化学の領域, 16, 100 (1962).

- 5) C. J. Rodden, "Analytical Chemistry of the Manhattan Project", McGraw-Hill, Inc., New York (1950) p. 94.
- 6) B. E. Conway, "Electrochemical Data", Elsevier, London (1952) p. 201.
- 7) 辻野 毅, 大和田謙, 石原健彦, 工化, 70, 622 (1967).

ウランの分配比 m は次式で与えられる。

$$m = \frac{q_M}{C_M} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{R}_3\text{NHNO}_3)_n]}{[\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2\text{NO}_3^+] + [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]} \quad (4)$$

ここで, C_M , q_M はそれぞれ水相および有機相の全ウラン濃度である。(1), (2), (3) 式を(4)式に代入すると次式が得られる。

$$m = K\beta_2[\text{R}_3\text{NHNO}_3]^n \frac{[\text{NO}_3^-]^2}{1 + \beta_1[\text{NO}_3^-] + \beta_2[\text{NO}_3^-]^2} \quad (5)$$

さらに, アミンは有機相中で単量体および二量体として存在すると思われるので, この平衡を次式で表わす。

また, 全アミン濃度 Q はつぎのように表わされる。

$$Q = [\text{R}_3\text{NHNO}_3] + 2[(\text{R}_3\text{NHNO}_3)_2] + n q_M \quad (7)$$

(6), (7) 式からつぎの関係が得られる。

$$[\text{R}_3\text{NHNO}_3] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_a(Q - n q_M)}}{4K_a} \quad (8)$$

(8) 式を(5)式に代入すると, 分配比 m は最終的に次式のように表わされる。

$$m = K\beta_2 \left\{ \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_a(Q - n q_M)}}{4K_a} \right\}^n \left(\frac{C_N^2}{1 + \beta_1 C_N + \beta_2 C_N^2} \right) \quad (9)$$

ここで, $C_N = [\text{NO}_3^-]$ 。

2.3 硝酸ウラニル(VI)の初濃度の影響

(9) 式によれば, $Q \gg q_M$ の条件下では, m は水相における硝酸ウラニル(VI)の濃度に依存せず, 全アミン濃度 Q および硝酸イオン濃度 C_N の関数であることが予想される。

図1は, Q および C_N を一定にし, 硝酸ウラニル(VI)の初濃度 C_{M0} を変えて m を実測した結果である。本実験範囲内では, m は C_{M0} に関係なくほぼ一定値を示した。 Q および C_N が他の場合においても同様な結果が得られた。

2.4 n および K_a の決定

(9) 式で両辺の対数をとると,

$$\log m = \log \left(\frac{K\beta_2 C_N^2}{1 + \beta_1 C_N + \beta_2 C_N^2} \right) + \log \left\{ \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_a(Q - n q_M)}}{4K_a} \right\}^n \quad (10)$$

となり, 硝酸イオン濃度 C_N が一定の場合, 次式のように表わされる。

$$\log m = \text{const.} + \log \left\{ \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_a(Q - n q_M)}}{4K_a} \right\}^n \quad (11)$$

C_N を 2.7 mol/l 一定とし, Q を変化させて m を測定した。これらの実測値を満足するように(11)式を用いて n および K_a を試行錯誤的に決定した。すなわち m 対 Q の曲線の傾向から n を予測したのち, 実測値をできるだけ満足するように K_a を決定した。図2は, このようにして得られた $n=2$, $K_a=2.20$ を用いて整理した結果であり, 測定した全範囲にわたって, 実測値と(11)式による計算値はほぼ一致した。

2.5 β_1 , β_2 および K の決定

$Q \gg q_M$ の条件下で Q を一定とすれば, (10) 式の右辺第2項は定数となり, この値はさきに決定した n および K_a を用いて計算できる。

Q をそれぞれ 0.44 および 0.22 mol/l 一定とし, C_N を変化させて m を測定した結果を図3に示す。図中, 実線は(10)式から求めた計算値である。この計算において, β_1 , β_2 および K としては, 図中の実測値の任意な3点を用いて算出した値を全実験範囲にわたって実測値をできるだけ満足するように補正した値, すなわち下記の値を用いた。

$$\beta_1 = 5.0, \beta_2 = 0.001, K = 5.50 \times 10^{-4}$$

図から, 実測値と計算値はほぼ一致した。

したがって, 本抽出系における平衡関係は, 実測範囲内において, (9) 式ではほぼ表わされることがわかった。

3 抽出速度

3.1 理論

水相中における各ウラニル(VI)化合物は, (1), (2) 式の反応

Fig.1 Effect of C_{M0} on m

Q (mol/l) C_N (mol/l)

△ :	0.44	2.3
○ :	0.22	3.9
● :	0.22	1.9
□ :	0.11	4.0

Fig.2 Effect of Q on m

Experimental condition—

$C_{M0} = 0.01$ mol/l, $C_N = 2.7$ mol/l

— : Eq. (11) ($n=2$, $K_a=2.20$)

Fig. 3 Effect of C_N on m $C_{MO} = 0.01 \text{ mol/l}$ $Q \text{ (mol/l)} \text{ ---}$

○ : 0.22, ● : 0.44

— : Eq. (10) ($\beta_1 = 5.0$, $\beta_2 = 0.001$, $K = 5.50 \times 10^{-4}$)

をとめないながらそれぞれの濃度勾配に応じて拡散し、界面で瞬間的に(3)式の抽出反応を起こし、生じた抽出錯体は有機相中へ拡散する。この抽出過程を液液平面接触カミゼ槽に適用する場合、既報⁹⁾と同様、擬定常的なモデルが適用できるものと思われる。

いま、水相における(1)、(2)式の反応を瞬間可逆反応と仮定すると、水相境界膜内における各ウラニル(V)化合物の連続の式はつぎようになる。

$$-(dJ_1/dy) = r_{12} \quad (12)$$

$$-(dJ_2/dy) = -r_{12} + r_{23} \quad (13)$$

$$-(dJ_3/dy) = -r_{23} \quad (14)$$

ここで、 J はフラックス、 y は界面からの距離であり、添字 1, 2, 3 はそれぞれ UO_2^{2+} , $UO_2NO_3^+$ および $UO_2(NO_3)_2$ を表わし、 r_{12} は UO_2^{2+} から $UO_2NO_3^+$ への、 r_{23} は $UO_2NO_3^+$ から $UO_2(NO_3)_2$ への生成速度を表わす。(12)~(14)式を加え合わせると次式が成立する。

$$(d/dy)(J_1 + J_2 + J_3) = 0 \quad (15)$$

(15)式の一般解はつぎようになる。

$$J_1 + J_2 + J_3 = a \quad (a: \text{積分定数}) \quad (16)$$

また、 $UO_2(NO_3)_2$ がアミンと反応して界面を通過するフラックス N_3 は、

$$N_3 = (J_3)_s + (r_{23})_s \quad (17)$$

ここで、添字 s は界面を表わす。

UO_2^{2+} および $UO_2NO_3^+$ はアミンと反応せず界面を通過しないので、それぞれのフラックスは 0 となる。

$$N_1 = (J_1)_s - (r_{12})_s = 0 \quad (18)$$

$$N_2 = (J_2)_s + (r_{12})_s - (r_{23})_s = 0 \quad (19)$$

(18), (19)式から次式が成立する。

$$(J_1)_s + (J_2)_s = (r_{23})_s \quad (20)$$

Fig. 4 Proportion of uranyl(V) compounds in an aqueous phase

したがって、(16), (17), (20)式から次式が得られる。

$$N_3 = (J_1)_s + (J_2)_s + (J_3)_s = a \quad (21)$$

すなわち、 a を決定すれば界面を通過するフラックスが求まる。

いま、平衡関係で得られた β_1 , β_2 を用いて、水相中に存在するウラニル(V)化合物の割合を計算すると図4のようになる。図から、抽出速度実験を行なった $C_N = 2.7 \text{ mol/l}$ の場合、 $UO_2NO_3^+$ が 94% を占めることがわかる。そこで、水相に存在するウラニル(V)化合物は、近似的に $UO_2NO_3^+$ のみであるとすると、(16)式はつぎようになる。

$$J_2 = a \quad (22)$$

また、水相には、 $UO_2NO_3^+$ のほかに H^+ および NO_3^- が存在し、それぞれイオンとして水相中を拡散すると考えられるので、これらイオンの拡散に対して Nernst-Planck の式を適用するとつぎようになる。

$$J_2 = -D_2 \left(\frac{dC_2'}{dy} + \frac{C_2' F}{RT} \cdot \frac{d\phi}{dy} \right) \quad (23)$$

$$J_H = -D_H \left(\frac{dC_H'}{dy} + \frac{C_H' F}{RT} \cdot \frac{d\phi}{dy} \right) \quad (24)$$

$$J_N = -D_N \left(\frac{dC_N'}{dy} - \frac{C_N' F}{RT} \cdot \frac{d\phi}{dy} \right) \quad (25)$$

ここで、 C' は水相境界膜内の濃度、 D は拡散係数、 F は Faraday 定数、 R はガス定数、 T は絶対温度、 ϕ は電気ポテンシャルであり、添字 H, N は H^+ および NO_3^- を表わす。

さらに、電気的中性の条件、電流が流れない条件および H^+ は移動しない条件から、それぞれ以下の関係がなり立つ。

$$C_2' + C_H' = C_N' \quad (26)$$

$$J_2 + J_H = J_N \quad (27)$$

$$J_H = 0 \quad (28)$$

(22)~(28)式から、 J_2 は次式のように表わされる。

$$J_2 = - \left(\frac{2 D_2 D_N}{D_2 + D_N} \right) \frac{dC_N'}{dy} = a \quad (29)$$

(29)式を(30)式の境界条件で積分すると a が求められ、

$$\left. \begin{aligned} y = -\delta; C_N' &= C_N \\ y = 0; C_N' &= C_N^* \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

結局、界面を通過するフラックスはつぎのように得られる。

$$N_s = \left(\frac{2D_2D_N}{D_2 + D_N} \right) \left(\frac{1}{\delta} \right) (C_N - C_N^*) \quad (31)$$

ここで、 C および C^* は本体および平衡濃度であり、 δ は境膜の厚さである。

一方、有機相中へ抽出されるウランの濃度の時間的変化は、

$$\bar{V} \frac{dq_M}{dt} = A \left(\frac{\bar{D}}{\delta} \right) (q_M^* - q_M) \quad (32)$$

ここで、 A 、 V は接触面積および相容積であり、 $-$ は有機相側を表わす。

したがって、短い接触時間 Δt 間に有機相中へ抽出されるウランの濃度はつぎのように表わされる。

$$q_M = q_M^* - (q_M^* - q_{Mt}) \exp \left\{ - \left(\frac{A\bar{D}}{V\delta} \right) \Delta t \right\} \quad (33)$$

ここで、添字 i は Δt における初期値を示す。

(33) 式の q_M^* は、平衡関係、界面における両相のフラックスが等しい条件 (34) 式および C_2^* と C_N^* の濃度の関係 (35) 式を満足するように決定する。

$$\left(\frac{2D_2D_N}{D_2 + D_N} \right) \left(\frac{1}{\delta} \right) (C_{Nt} - C_N^*) = \left(\frac{\bar{D}}{\delta} \right) (q_M^* - q_{Mt}) \quad (34)$$

$$\left\{ \frac{1 - (C_2^*/C_N^*)}{1 - (C_{2t}/C_{Nt})} \right\}^{(D_2 + D_N)/2D_N} \left(\frac{C_N^*}{C_{Nt}} \right) = 1 \quad (35)$$

なお、実際の計算には Δt として 10 分を採用し、逐次計算を行なった。また、境膜厚み δ および $\bar{\delta}$ は、トリオクチルアミンによる硝酸の抽出実験から得られた値を用いた⁸⁾。

3.2 実験装置および方法

実験装置および方法は既報⁹⁾ とほぼ同様であり、液液接触装置として図 5 に示した回分式液液平面接触カキマゼ槽を用いた。カキマゼ槽は、ガラス製円筒の真中を、幅 2cm、高さ 1.4cm の環状の空隙をもったステンレススチール板で二つの室に区切ったものである。

槽の下半分に水相を上半分に有機相を送入して界面を環状部の真中にセットしたのち、両相とも 70 rpm 一定のかきまぜ速度で

Fig. 5 Stirring cell

1: Stainless steel plate, 2: Glass cylinder, 3: Upper stirring paddle, 4: Lower stirring paddle, 5: Const. temp. water

- 8) アミンによる酸の抽出速度実験において、計算値が実測値と一致するように D_A/δ および $\bar{D}_A/\bar{\delta}$ (A : 酸) を決定できる。したがって、 δ および $\bar{\delta}$ を算出できるが、これらの値は両相の動粘度によって変化する⁹⁾。そこでここでは、本実験と同一の動粘度で硝酸の抽出速度実験を行ない、その結果から得られた値を用いた。

Fig. 6 Extraction rates of uranium

Experimental condition—

$Q = 0.22 \text{ mol/l}$, $C_N = 2.7 \text{ mol/l}$

$C_{MO} (\text{mol/l})$ —

●: 0.005, ○: 0.010

—: Eq. (33) ($\delta = 0.0115 \text{ cm}$, $\bar{\delta} = 0.013 \text{ cm}$)

同一方向にかきまぜた。所定時間ごとに有機相本体から 10 ml サンプリングし、過塩素酸ナトリウム水溶液で逆抽出⁹⁾したウラン濃度を測定することにより抽出速度を決定した。

なお、実験はすべて硝酸濃度 3 mol/l、温度 30°C で行なった。

3.3 実測値と理論値の比較

水相として 0.005 および 0.010 mol/l の硝酸ウラニル(V)を含む 3 mol/l 硝酸水溶液を用い、 $Q = 0.22 \text{ mol/l}$ ¹⁰⁾ に対して抽出速度を測定した結果を図 6 に示す。図中実線は (33) 式による計算値である。

計算に必要な拡散係数は、つぎのようにして求めた。すなわち、 $\bar{D}$ は Wilke-Chang の式¹¹⁾ で推算し、 D_N は NO_3^- の易動度より Nernst-Einstein の式で計算した。また、 D_2 は電解質の移動速度を表わす Glasstone の式¹²⁾ と硝酸ウラニル(V)の拡散係数の実測値¹³⁾を用いて求めた。

図から、 C_{MO} が 0.005 および 0.010 mol/l のいずれの場合も、

Fig. 7 Extraction rates of uranium

Experimental conditions—

$Q = 0.44 \text{ mol/l}$, $C_N = 2.7 \text{ mol/l}$, $C_{MO} = 0.005 \text{ mol/l}$

—: Eq. (33) ($\delta = 0.0084 \text{ cm}$, $\bar{\delta} = 0.023 \text{ cm}$)

- 9) 有機相中のウランを種々の濃度の過塩素酸ナトリウム水溶液で逆抽出した結果、4 mol/l の水溶液を用いれば完全に逆抽出されることがわかった。
- 10) この場合、0.22 mol/l のアミン溶液に 3 mol/l の硝酸水溶液を接触させ、有機相に硝酸を飽和させたものを用いた。
- 11) C.R. Wilke, P. Chang, *AIChE J.*, 1, 264 (1955).
- 12) S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, Inc., New York (1941) p. 555.
- 13) 柴田雄次, "無機化学全書 XVII-1", 丸善 (1953) p. 249.

実測値と計算値は全接触時間にわたってほぼ一致した。

図7は $Q=0.44 \text{ mol/l}$, $C_{MO}=0.005 \text{ mol/l}$ に対する結果である。実測値と計算値の一致は、図6の場合ほど良好ではないが、両値はほぼ一致しているとみなせるであろう。

以上の結果から、抽出速度は、本実験範囲においては、前に述べたモデルでは説明できると思われる。

4 結 言

トリオクチルアミン-ベンゼン溶液による硝酸水溶液中からの硝酸ウラニル(V)の抽出平衡ならびに抽出速度について検討した

結果、本実験範囲内においてつぎのことが明らかになった。

抽出平衡関係は、活量係数を一定と仮定して得られた(9)式によってほぼ表わされる。なお、式中の定数および平衡定数はそれぞれつぎに示す値である。

$$n=2, \quad K_a=2.20$$

$$\beta_1=5.0, \quad \beta_2=0.001, \quad K=5.50 \times 10^{-4}$$

抽出速度は、水相のウラニル(V)化合物として UO_2NO_3^+ のみを考え、電場を考慮したモデルでは説明できる。

(1976 年 10 月, 化学工学協会第 10 回秋季大会発表)

Extraction of Uranium by Trioctylamine

Takeshi KATAOKA, Tadaaki NISHIKI, Masami OKAMOTO
and Koretsune UYEYAMA

Department of Chemical Engineering, University of Osaka Prefecture;
Mozu-Umemachi, Sakai-shi 591 Japan

The purpose of this research is to elucidate the mechanism of the extraction of uranium by trioctylamine in benzene. The extraction equilibria of uranyl(V) nitrate were investigated in an aqueous solution of nitric acid, whose concentration being less than 6 mol/l. The extraction rates of uranyl(V) nitrate in 3 mol/l nitric acid solution were measured by using a stirring cell with a flat liquid-liquid interface, and analyzed in terms of a simple model.

The distribution equilibrium could be expressed by the following equation upon considering the extraction reaction, in which one mole of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ associates with two moles of amine nitrate (R_3NHNO_3):

$$m = K\beta_2 \left\{ \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_a(Q - nq_M)}}{4K_a} \right\}^n \left(\frac{C_N^2}{1 + \beta_1 C_N + \beta_2 C_N^2} \right)$$

where $n=2$, $K_a=2.20$, $\beta_1=5.0$, $\beta_2=0.001$, $K=5.50 \times 10^{-4}$.

It was found that the extraction rates could approximately be expressed by the model, in which UO_2NO_3^+ alone, as an uranyl complex in an aqueous phase, and an electric field were considered.