

9116 海水ウラン採取用高性能吸着剤の合成と海流利用型吸着装置の最適設計

諸岡 成治(九州大学)

「研究目的」

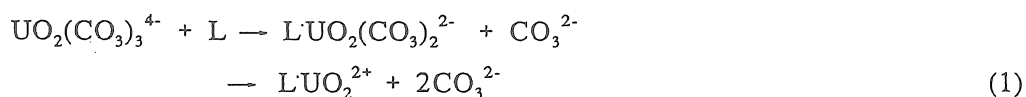
海水中のウランを採取するためには、平衡吸着量が高く、吸着速度が速い吸着剤を開発するとともに、大量の海水と吸着剤とを効率よく接触させる装置を開発しなければならない。今回は主に、ウランの超高選択配位子である環状化合物カリックス[6]アレーンとウラニルイオンとの錯形成速度を測定し、錯形成速度とウラン種との関係を調べた。

「研究方法」

カリックスアレーン-p-スルホン酸を合成し、その水溶液と炭酸イオンを含むウラニルイオン溶液とを分光光度計用セル内で混合し、錯体形成に伴う吸光度(449 nm)の経時変化を測定した。実験溶液中のウラニルイオンの形態は、化学種の物質収支と安定度定数を用いて計算した。

「研究結果」

カリックスアレーンウラニル錯体の錯形成速度はカリックスアレーン濃度[L]の1次に比例し、溶液中の炭酸濃度の増加とともに減少した。本実験の条件(ウラニル濃度 $0.041-1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、炭酸イオン濃度 $0.041-2.6 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 、pH 10.3、20℃)では、溶液中の主なウラン種は $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ である。ウラン種を海水中のウラニルイオンの大部分を占める安定な三炭酸ウラニルイオン $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]$ とそれ以外のウラニルイオン $[\Sigma \text{UO}_{2\text{act}}]$ に分けた場合、錯形成反応としては次式が考えられる。



錯体の生成速度は $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 濃度には依存せず、 $\Sigma \text{UO}_{2\text{act}}$ 濃度の増加とともに増加した。したがって錯体は(2)式の経路で生成し、錯体生成速度は海水中のウラニルイオンの大部分を占める $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ の濃度を含まない次式で表されることがわかった。

$$d[\text{L}\text{UO}_2^{2+}]/dt \propto [\Sigma \text{UO}_{2\text{act}}]^{0.27-1.0} \quad (3)$$

カリックスアレーンを樹脂に固定化した場合の海水からのウラン吸着速度は、錯体形成反応が律速として計算すると $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ となる。これにより固定化担体に対しカリックスアレーンを10wt%以上導入することができれば、アミドキシムでは得られていない $4.5 \text{ mg}/(\text{g-Resin}\cdot\text{day})$ の吸着速度を持つ樹脂が得られると予測される。

9116 海水ウラン採取用高性能吸着剤の合成と海流利用型吸着装置の最適設計

諸岡 成治 (九州大学)

「研究目的」

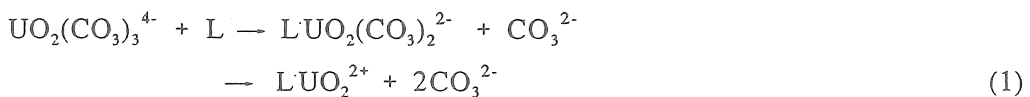
海水中のウランを採取するためには、平衡吸着量が高く、吸着速度が速い吸着剤を開発するとともに、大量の海水と吸着剤とを効率よく接触させる装置を開発しなければならない。今回は主に、ウランの超高選択配位子である環状化合物カリックス[6]アレーンとウラニルイオンとの錯形成速度を測定し、錯形成速度とウラン種との関係を調べた。

「研究方法」

カリックスアレーン-p-スルホン酸を合成し、その水溶液と炭酸イオンを含むウラニルイオン溶液とを分光光度計用セル内で混合し、錯体形成に伴う吸光度(449 nm)の経時変化を測定した。実験溶液中のウラニルイオンの形態は、化学種の物質収支と安定度定数を用いて計算した。

「研究結果」

カリックスアレーンウラニル錯体の錯形成速度はカリックスアレーン濃度[L]の1次に比例し、溶液中の炭酸濃度の増加とともに減少した。本実験の条件(ウラニル濃度 $0.041-1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、炭酸イオン濃度 $0.041-2.6 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 、pH 10.3、20℃)では、溶液中の主なウラン種は $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ である。ウラン種を海水中のウラニルイオンの大部分を占める安定な三炭酸ウラニルイオン [$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$] とそれ以外のウラニルイオン [$\Sigma \text{UO}_{2\text{act}}$] に分けた場合、錯形成反応としては次式が考えられる。



錯体の生成速度は $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 濃度には依存せず、 $\Sigma \text{UO}_{2\text{act}}$ 濃度の増加とともに増加した。したがって錯体は(2)式の経路で生成し、錯体生成速度は海水中のウラニルイオンの大部分を占める $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ の濃度を含まない次式で表されることがわかった。

$$d[\text{L}\text{UO}_2^{2+}]/dt \propto [\Sigma \text{UO}_{2\text{act}}]^{0.27-1.0} \quad (3)$$

カリックスアレーンを樹脂に固定化した場合の海水からのウラン吸着速度は、錯体形成反応が律速として計算すると $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ となる。これにより固定化担体に対しカリックスアレーンを10wt%以上導入することができれば、アミドキシムでは得られていない $4.5 \text{ mg}/(\text{g-Resin}\cdot\text{day})$ の吸着速度を持つ樹脂が得られると予測される。

経時変化を測定した。実験溶液中のウラニルイオンの形態は、化学種の物質収支と安定度定数を用いて計算した。

3. 研究結果

3.1 アミドキシム繊維吸着剤の吸着速度 (1-4)

Figure 2に吸着速度に及ぼすアミドキシム処理時間とアルカリ処理時間の影響を示す。6denier繊維を1.5wt%のNH₂OHを用い80℃で9時間アミドキシム化し、さらに80℃で45分アルカリ処理した場合には、最大450mg·kg⁻¹·d⁻¹の吸着量が得られた。Figure 3は1.5wt%のNH₂OHを用い80℃で9時間アミドキシム化し、さらに80℃でアルカリ処理した繊維の吸着量と膨潤繊維直径との関係を示す。吸着量は膨潤度が大きく、繊維が細かいほど大きくなった。Figure 4は、吸着量が吸着時間の1/2次に比例して増加することを示す。以上の結果をまとめると、時間がtのときの吸着速度、r_{ad}、は次のように表される。

$$r_{ad} = C_{ad} / (\sqrt{t d_f}) \quad (1)$$

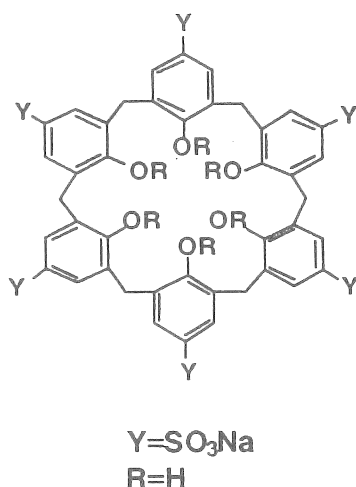


Figure 1. Calix[6]arene-p-hexasulfonate

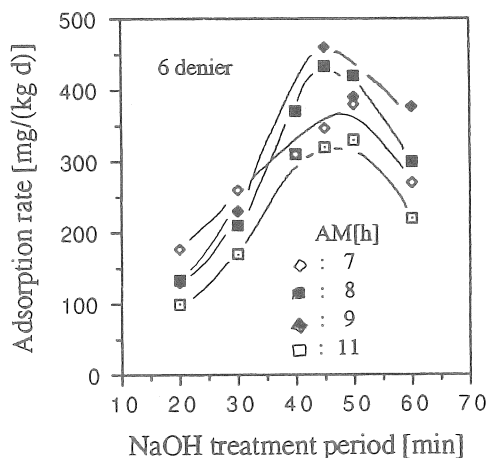


Figure 2. Effect of NaOH treatment period on adsorption rate.

Figure 5はアミドキシム繊維吸着剤について、吸着と脱着を繰り返した場合の1日当たりの吸着量を示す。第1回目で高い吸着速度を示した繊維は、繰り返し試験による劣化が見られた。7回の吸脱着後の吸着速度は200-250 kg·m⁻¹·d⁻¹でほぼ一定となった。過度のアルカリ処理は強度の低下をもたらし、吸着量の増加には必ずしもつながらなかった。Figure 6は、繰り返し試験が繊維の引っ張り強度に及ぼす影響を示す。この6denier繊維は7回の吸脱着の後でも5~6 mNの強度がある。これは、充填して使用中にも繊維が圧縮・偏在しない強度である。繰り返し吸着によ

って、繊維中のN/C比が減少するが、吸着速度の変化とは関連しなかった。これは 含窒素基の分解が、繊維内のウラニルイオンの拡散速度の増加によって相殺されるためであろう。

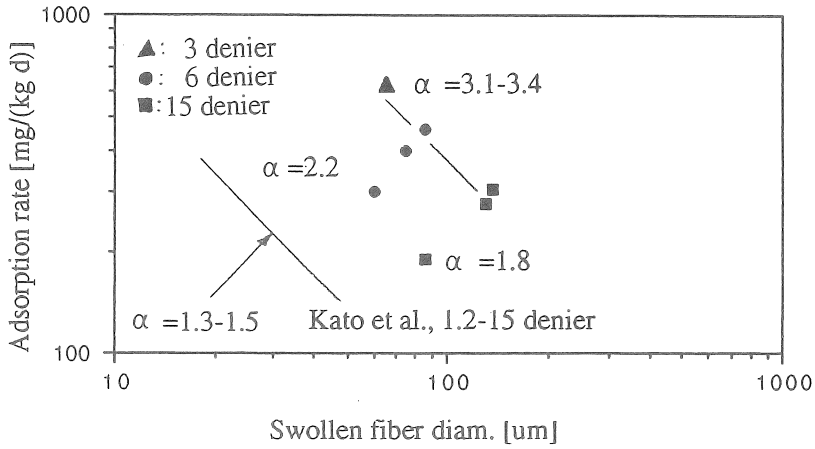


Figure 3. Effect of swollen diameter on adsorption rate of fibers with optimized NaOH treatment period: AM conditions, 1.5wt% NH_2OH , 80 °C

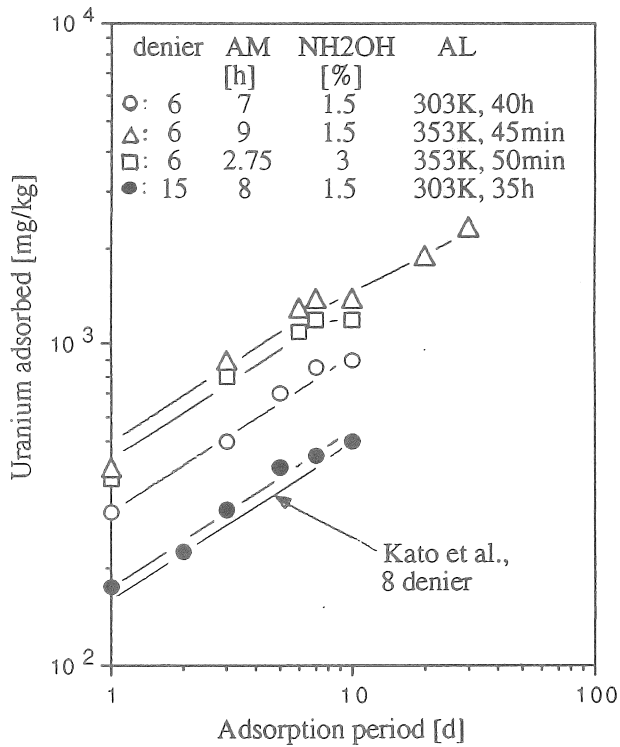


Figure 4. Relationship between uranium adsorbed and adsorption period

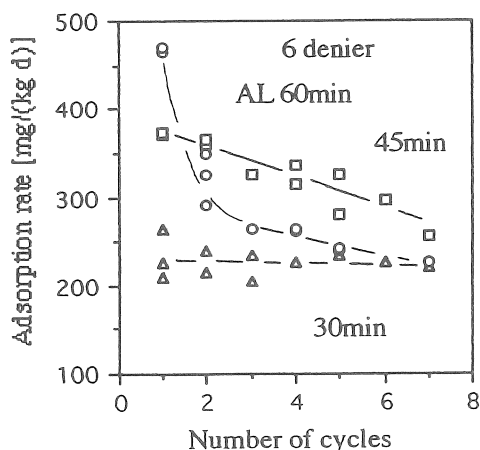


Figure 5. Change in adsorption rate by number of adsorption cycles: 6 denier fiber; AM conditions, 1.5wt% NH_2OH , 80°C , 9h; AL conditions, 80°C .

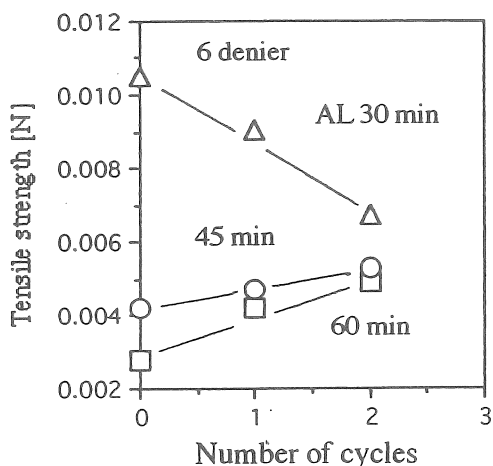


Figure 6. Changes in tensile strength by number of adsorption cycles: 6 denier

3.2 固定層接触装置のモデル化(3,5)

3.2.1 吸着速度

Figure 7に示すように、繊維を糸まりの形状にまとめ、円盤状のかごに充填して海水と接触させる操作を想定する。かご全体を繊維状吸着剤で充填する方式に比べて、本法のようにかごの内部に空間を開けることで、海水の通過量が増大する。2ノットの海流中にかごを30度の角度で保持すると、径2cmの糸まりが充填された厚さ0.5mの固定層では $2\text{--}3\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ の速度で海水が流れることが明らかになった。

糸まりの固定層の圧力損失はErgunの式で表される。一方、糸まり内の繊維層を通過する流れに対する圧力損失はKyanの式で表される。本研究の条件では、糸ま

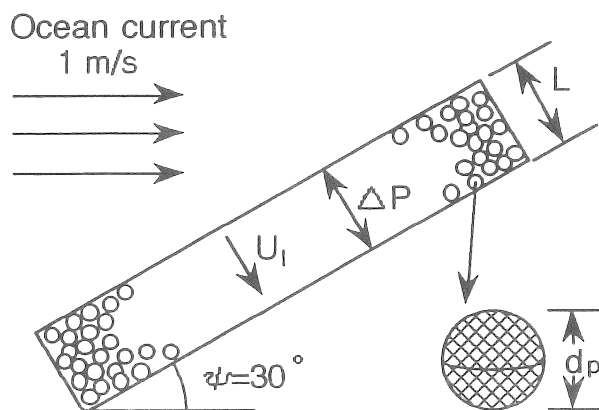


Figure 7. Flow in bed packed with fibrous balls.

り内を通過する流れは、Figure 8の吸着モデルに示すように主流に対して平行でしかも、その速度は場所によらず一定となる。この場合、糸まり内の液の通過速度はErgunの式とKyanの式を等値することで求めることができる。

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150(1-\epsilon_p)^2 \eta U_1}{(\phi d_p)^2 \epsilon_p^3} + \frac{1.75(1-\epsilon_p) \rho_1 U_1^2}{\phi d_p \epsilon_p^3}$$

$$= \frac{\rho_1 U_1^2}{d_f^4 N_\epsilon^4 (1-\epsilon_p)^2} \left\{ \left[62.3 + \frac{107.4}{N_\epsilon^2 (1-\epsilon_f)} \right] \frac{d_f \mu_1 \rho_1}{d_f^2 \rho_1 N_\epsilon^6 (1-\epsilon_f)^{3.5}} + \frac{c_1 \eta^2}{d_f^2 \rho_1 N_\epsilon^6 (1-\epsilon_f)^{3.5}} \right\} \quad (\epsilon_f > 0.6) \quad (2)$$

ここに、 $N_\epsilon = [2\pi / (1-\epsilon_\rho)]^{0.5} - 2.5$

$c_1 = (\text{const.}) / (\text{elasticity modulus of fiber}) = 16 - 20 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ kg}^{-1}$

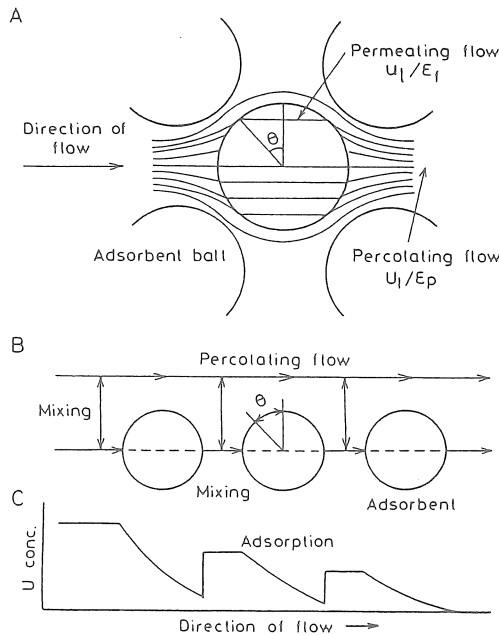


Figure 8. Flow in fibrous balls and modeling of adsorption unit. A actual flow in packed bed, B modeling of the flow, C change in uranium concentration.

繊維吸着剤の吸着速度係数は次式で表される。

$$q_{ad} = r_{ad} (\rho_f / \alpha) / C_b \quad (3)$$

ここに、海水の濃度、 C_b 、は $3 \times 10^{-6} \text{ (kg-U) / (m}^3\text{-water)}$ である。また、 r_{ad} は (1) 式で示したように時間とともに減少する。繊維表面と液本体との間の物質移動が律速となる場合には吸着速度係数は次式のようなになる。

$$q_{ad} = k_m a_f \quad (4)$$

吸着速度に物質移動が関与している場合には、(3)式と(4)式から次式となる。

$$(1/q_{ad}) = (C_b \alpha / r_{ad} \rho_f) + (1/k_m a_f) \quad (5)$$

液流速が低いときの繊維充填層の液固間物質移動係数については相関が得られていないので、粒子充填層の相関式で評価する。

$$k_m d_f / D = 2.0 + 1.1(\nu / D)^{1/3} (U_f d_f / \nu)^{0.6} \quad 3 < (U_f d_f / \nu) < 10^4 \quad (6)$$

3.2.2 吸着効率

糸まり内に繊維が均一に分散し、繊維の占有率が $(1 - \epsilon_p)$ とすると、糸まり吸着剤の吸着速度係数は $q_{ad}(1 - \epsilon_p)$ で与えられる。Figure 8に示すように糸まり内を通過する液の滞留時間は糸まりの場所によって異なり、 $(d_p / u_1) \sin \theta$ となる。そこで、ある部分の吸着量は $[1 - \exp\{-q_{ad}(1 - \epsilon_p)d_p / u_1 \sin \theta\}]$ となるので、糸まり1個当たりの吸着量は、この値を $\theta = 0 - \pi$ の範囲で積分して得られる。固定層接触装置単位容積当たりに充填されている糸まりの個数は $6(1 - \epsilon_p) / \pi d_p^3$ となるので、結局、層単位体積当たりのみかけの吸着速度係数、 q_{app} 、は以下のように整理される。

$$q_{app} = \frac{3(1 - \epsilon_p)u_1}{d_p} \left[\frac{1}{2} - \frac{1 - (1 + N_a)\exp(-N_a)}{N_a^2} \right] \quad (7)$$

ここに、 $N_a = q_{ad}(1 - \epsilon_p)d_p / u_1$ である。

固定層接触装置内の流れを押し出し流れと仮定すると、装置出口における吸着ウランの割合、 x_U 、は以下ようになる。

$$x_U = 1 - \exp(-q_{app}L / U_1) \quad (8)$$

これより、 t 時間の間に固定層接触装置単位体積当たり採取されるウラン量、 M_V 、は次式から計算できる。

$$M_V = (C_b U_1 / L) \int_0^t x_U dt \quad (9)$$

固定層接触装置の吸着効率、 E_{ad} 、は以下ようになる。

$$\begin{aligned} E_{ad} &= \frac{(\text{actual amount adsorbed by packed bed of fibrous balls})}{(\text{amount adsorbed by homogeneously dispersed fiber})} \\ &= N_u \int_0^t x_U / \int_0^t N_a dt \end{aligned} \quad (10)$$

ここに、 $N_u = d_p U_f / [L u_f (1 - \epsilon_p)]$

本研究で測定されたアミドキシム繊維の吸着速度の実験式と、モデルから導出した式をもとに吸着速度のシミュレーションを行なった。Figure 9は膨潤繊維径が40 μm のときの、固定層単位体積当たりのウラン吸着量に及ぼす吸着時間と糸まり体内の空間率の影響を示す。 $\epsilon_f = 0.8 - 0.9$ のときに吸着量は最大となる。Figure 10は固定層単位体積当たりのウラン吸着量および吸着効率に及ぼす膨潤繊維径の影響を示す。吸着効率を上げるには、繊維を疎に充填する方がよいが、装置の効率は低下する。装置効率の点で最適な空間率では、繊維の吸着効率は0.5となった。

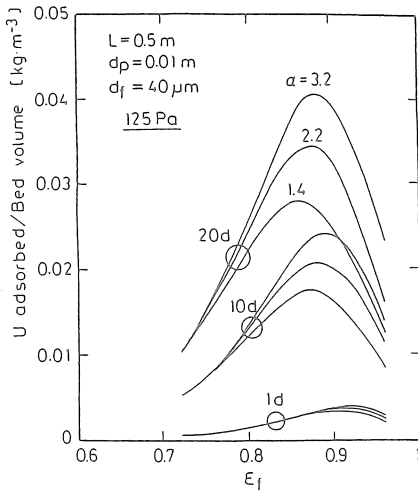


Figure 9. Appearance of optimum void fraction in balls.

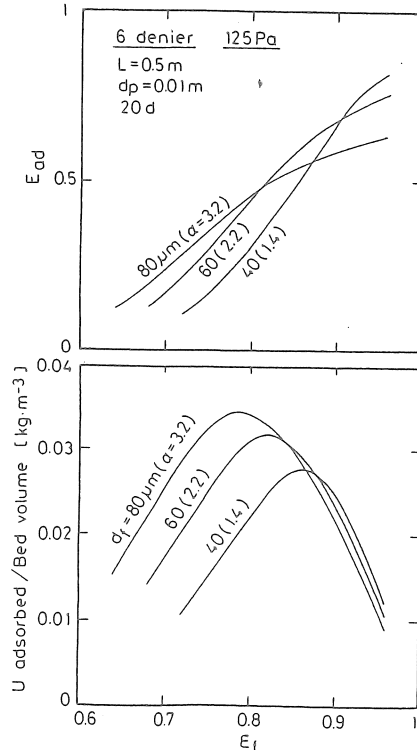


Figure 10. Effect of fiber diameter on amount of uranium adsorbed and adsorption efficiency.

3.3 吸着速度とイオン種との関係 (6)

Figure 11に示すようにカリックスアレーンウラニル錯体の錯形成速度はカリックスアレーン濃度(C_L)の1次に比例し、溶液中の炭酸イオン濃度によって著しく変化した。Figure 12はFigure 11の傾きから求めた初期反応速度 ($-d([C_L] / [C_{U}]) / dt$) と炭酸イオン濃度との関係を示す。初期反応速度は、どの実験条件においても溶液中の炭酸濃度の増加とともに減少する傾向を示した。

本実験の条件 (ウラニル濃度 $0.041-1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、炭酸イオン濃度 $0.041-2.6 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 、pH 10.3、 20°C)では、計算より溶液中の主なウラン種は $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ である。海水中のウラニルイオンをその大部分を占める安

定な三炭酸ウラニルイオン($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$)とそれ以外のウラニルイオン($\Sigma \text{UO}_{2\text{act}}$)に分けて考えると、錯形成反応は次式となる。

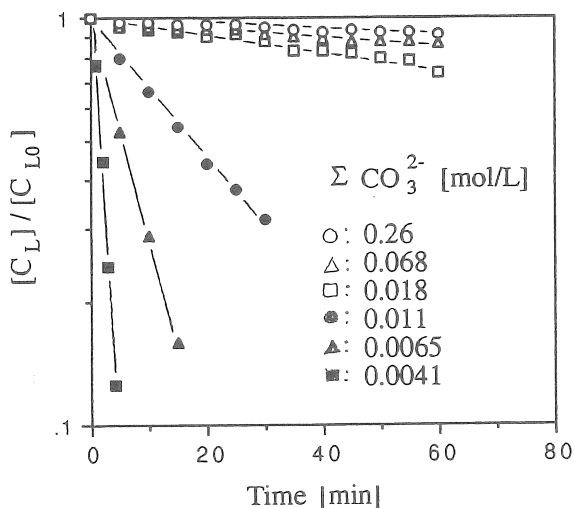
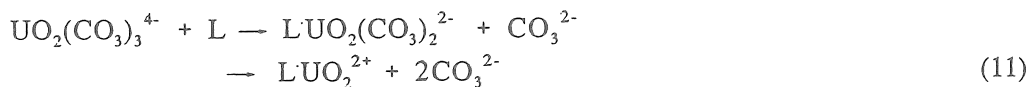


Figure 11. Time evolution of unreacted calix[6]arene.
 $[\Sigma \text{UO}_2] = 8.18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

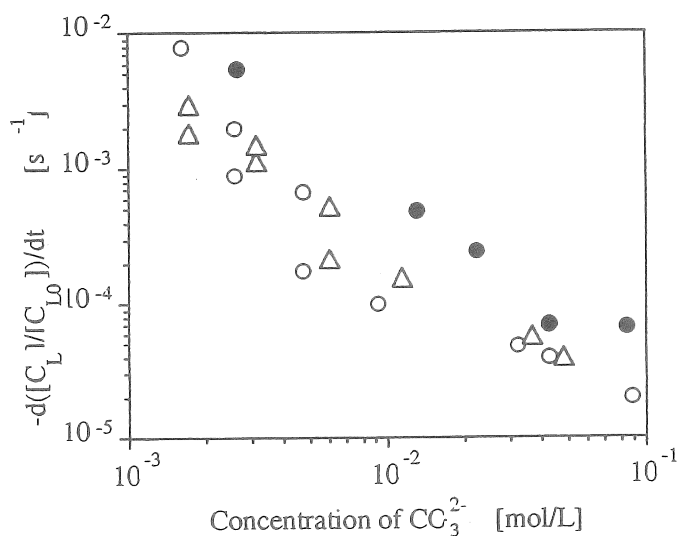


Figure 12. Dependence of $-d([\text{C}_L]/[\text{C}_{L0}])/dt$ on concentration of CO_3^{2-} .
 (○) $[\Sigma \text{UO}_2] = 8.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I_c = 0.01-0.3 \text{ mol L}^{-1}$; (Δ) $[\Sigma \text{UO}_2] = 8.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I_c = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$; (●) $[\Sigma \text{UO}_2] = 4.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I_c = 0.08-0.3 \text{ mol L}^{-1}$.

錯体の生成速度は、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 濃度には依存せず、Figure 13 に示すように $\Sigma\text{UO}_{2\text{act}}$ 濃度の増加とともに増加した。したがって、錯体は(2)式の経路で生成し、錯体生成速度は、海水中のウラニルイオンの大部分を占める $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ の濃度を含まない次式で表されることがわかった。

$$d[\text{L}\cdot\text{UO}_2^{2+}]/dt \propto [\Sigma\text{UO}_{2\text{act}}]^{0.27-1.0} \quad (13)$$

カリックスアレーンを樹脂に固定化した場合の海水からのウラン吸着速度は、錯体形成反応が律速として計算すると $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ となる。これにより固定化担体に対しカリックスアレーンを10wt%以上導入する事で、アミドキシムでは得られていない $4.5 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{Resin}\cdot\text{day})$ の吸着速度を持つ樹脂が得られると予測される。

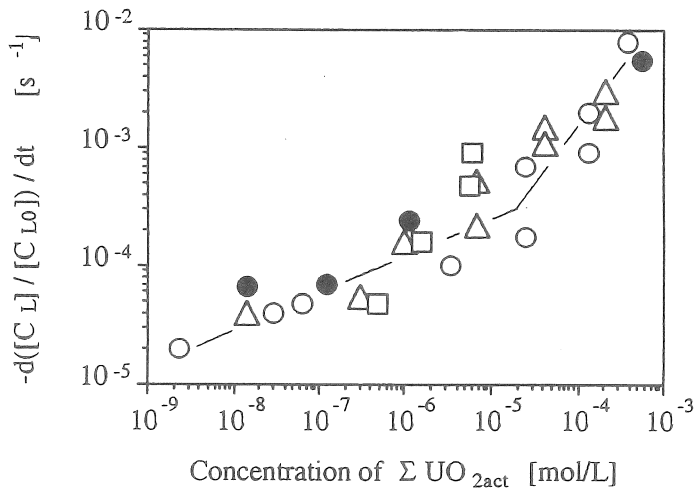


Figure 13. Correlation of $-d([C_L]/[C_{L0}])/dt$ with concentration of $\Sigma\text{UO}_{2\text{act}}$

4. 今後の課題

(1) アミドキシム繊維吸着剤の吸着速度の向上

現在までに合成されたアミドキシム繊維吸着剤の最大吸着速度は $450 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ である。本研究で用いた吸着モデルを基にしてコストを評価した場合、もし、この吸着速度が他の条件が一定のまま $1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ まで増大することができれば、ウラン採取のコストはウラン1 kg 当たり ¥80,000 まで低くすることができ、経済的にも本システムは実現可能となる。(1)式の関係から繊維径を細くすることによって吸着速度は増大するので、1.5denierの繊維を用いて最適合成条件を検索する。繊維径を細くすると、そのままでは繊維の強度の点で問題が残るが、最近の紡糸技術の発達により、ポリエステル繊維との複合化によって強度を補うことが可能である。また、吸着速度の増大には繊維組織内のウラニルイオンの拡散も重要であるので、繊維本体が他孔質である吸水アクリル繊維を用いて吸着速度の増大を試みる。

(2) 係留式海流利用型固定層ウラン採取システムの開発

本研究で提案された係留式海流利用型システムを実現するために、天然海水による野外実験を行なう。現在、日本の近傍を流れる海流の流速は約2ノットであるので、小型ボートを用いてこの速度でアミドキシム繊維吸着剤を充填した「かご」を曳航し、吸着速度を調べる。次に、ブイを用いてこの「かご」を長期間係留し、吸着性能に及ぼす海洋生物汚染の影響を調べる。これらの実験を行ない、実プラントで発生する問題点をピックアップする。

(3) カリックッスアレーンの固定化と吸着実験

3.3の結果でも述べたようにカリックッスアレーンは10wt%の割合で固定化するだけでも、現在のアミドキシム繊維の吸着性能をしのぐ吸着剤となると予想される。そこで、今後は固定化法の開発を行なう。固定化をした場合には、錯形成速度が遅くなったり、ウランイオンの樹脂内拡散が吸着速度の律速となることも予想されるので、固定化後には吸着速度の測定を行なう必要がある。

使用記号

a_f = surface area per unit fiber volume, $4/d_f$ [m^{-1}], C_b = uranium concentration in seawater [$kg \cdot m^{-3}$], C_L = concentration of ligand [$mol \cdot L^{-1}$], C_{L0} = initial concentration of ligand [$mol \cdot L^{-1}$], c_1 = numerical constant defined by Eq. (2), D = diffusivity [$m^2 \cdot s^{-1}$], d_f = average diameter of swollen fiber [m], E_{ad} = adsorption efficiency defined by Eq. (10), k_m = mass transfer coefficient [$m \cdot s^{-1}$], L = length of packed with balls [m], M_v = amount recovered as defined by Eq. (9), $N_a = q_{ad} d_p / u_1$, N_u = dimensionless number defined by Eq. (2), ΔP = pressure drop across bed of balls [Pa], q_{ad} = adsorption rate coefficient of fiber [s^{-1}], q_{app} = overall adsorption rate coefficient of adsorption unit [s^{-1}], rad = intrinsic adsorption rate [$(kg \cdot U)(kg \cdot \text{dry fiber})^{-1} \cdot s^{-1}$], t = time [s], U_1 = superficial velocity in column [$m \cdot s^{-1}$], u_1 = superficial liquid velocity in ball [$m \cdot s^{-1}$], x_U = recovered fraction of uranium in seawater

α = (swollen fiber volume) / (dry fiber volume), ε_f = void fraction in ball, ε_p = void fraction in packed bed of solid balls, η = viscosity of liquid [$Pa \cdot s$], θ = angle defined in Fig. 8, ρ_f = density of dry fiber [$kg \cdot m^{-3}$], ρ_l = density of liquid [$kg \cdot m^{-3}$], ν = kinematic viscosity [$m^2 \cdot s^{-1}$], ϕ = angle defined in Fig. 7

AM = conditions of amidoximation, AL = conditions of alkali treatment

参考文献

- (1) Morooka, S. et al., *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 18 (1990). (2) Morooka, S. et al., *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 744 (1990). (3) Morooka, S. et al., *I&EC Research*, 29, 190 (1991). (4) Kago, T. et al., *I&EC Research*, 31, 204 (1992). (5) Goto, A. et al., *J. Chem. Eng. Japan*, 25, 195 (1992). (6) Aihara, T. et al., *Sep. Sci.*, in press.

PREPARATION OF HIGH EFFICIENT ADSORBENTS AND DESIGN OF ADSORPTION BED FOR RECOVERY OF URANIUM FROM SEAWATER

Shigeharu MOROOKA, Seiji SHINKAI, Katsuki KUSAKABE
Department of Chemical Science and Technology,
Kyushu University

Summary

The recovery of uranium from seawater is studied with synthesized fibrous-amidoxime and calix[6]arene adsorbents. Commercial acrylonitrile fibers are treated in a NH_2OH methanolic and then a NaOH aqueous solution. The intrinsic rate of adsorption of uranium becomes maximum at a certain reaction time for the NH_2OH treatment as well as the NaOH treatment and is in the range of 200-600 mg.kg^{-1} -dry fiber.day⁻¹ for the first adsorption run. The adsorption rate of optimized 6-denier fiber is about 250 mg.kg^{-1} -dry fiber.day⁻¹ after five repetitions of the adsorption and desorption cycle. The strength of the fiber is sufficient for packing in the adsorption unit.

A model of the adsorption unit packed with amidoxime fiber balls is proposed. The adsorption fiber is placed in small spherical shells of plastic net, and these fibrous balls are packed in a cage. The adsorption rate of fiber is correlated with fiber size, swelling ratio, liquid phase-side mass transfer and adsorption time. The cage is held in an ocean current, and seawater percolates through the packed bed and then permeates each ball. The adsorption yield of uranium at the outlet of the unit is calculated as a function of adsorption time. After the configuration and operational conditions of the adsorption unit are examined, the overall adsorption efficiency becomes higher than 0.5.

The rate of complex formation between calix[6]arene-p-hexasulfonate and uranyl ion is studied over a wide range of carbonate ion concentration. The complexation rate decreases with increasing carbonate ion concentration, and well correlated by means of the concentration of uranyl ions other than $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.