2-ブロモデカン酸を用いた乳化液膜法による Gaの抽出に及ぼす共存物質の影響[†]

庄野 厚*・佐藤正秀・宝沢光紀

東北大学 反応化学研究所^{††}

2-ブロモデカン酸(2BDA)を用いた乳化液膜法によるGaの抽出に及ぼす硫酸イオンおよびAlイオンの影響を調べるため、これらの物質が2BDAによるGaの抽出平衡および抽出速度に及ぼす影響について検討を行った。その結果、硫酸イオンがGaと錯体を形成するためGaの分配率および抽出速度を減少させることがわかった。またAlイオンがGaの分配率を増大させることがわかった。次に乳化液膜系におけるGaの抽出機構を検討し、Ga抽出の律速段階がGa錯体の液膜内拡散または正抽出側界面での反応過程であるため硫酸イオンとAlイオンがGaの液膜抽出速度に影響を及ぼしていることを示した。

緒 言

Gaは化合物半導体の原料として注目されており、希薄資源からの効率的な回収技術の確立が望まれる。著者ら⁹⁾は、黒鉱からの亜鉛製錬残渣である2段中和石膏の硫酸浸出液からGa, Inを溶媒抽出によって回収するプロセスの第1段目の予備濃縮工程に乳化液膜法の応用を検討した。その結果、抽出剤として2-ブロモデカン酸(以下2BDAと略する)を使用し、硫酸浸出液を2倍に希釈することで、溶媒抽出法の1/10の短時間で目的とする分離、濃縮が可能であることを明らかにした。また共存物質の影響が無視できる場合の2BDAによるGaの抽出平衡と抽出速度について検討し、Ga錯体は有機相中のGa濃度により2量体または4量体として存在すること、正、逆両抽出速度は水相中におけるGaと2BDAの内圏型錯体の形成を律速段階とする抽出機構で説明できることを明らかにした¹⁰⁾。

本論文では乳化液膜法によるGa, Inの分離濃縮時に原液を2倍に希釈することで初期抽出速度が6倍近く大となる現象に着目し、その原因を原液中の共存イオンである硫酸イオンとAlイオンがGa-2BDA系の抽出平衡と抽出速度に及ぼす影響の見地から実験的に検討している。

さらに、単純な組成のモデル水溶液を外水相に用いて乳化液膜法におけるGaの抽出速度に及ぼす共存物質の影響について実験し、その結果の説明を試みている。

1. 実 験

1.1 試 薬

抽出剤として使用した2BDAはPreston⁸⁾の方法に従い合成し、NMRとIRで純度を確認した。乳化液膜法の実験では有機溶媒としてDispersolを使用した。また、Dispersolはパラフィン系の混合溶液であるので、理論的な検討の便宜を考え、抽出平衡および抽出速度の測定実験では*n*-octaneを有機溶媒として使用した。

各金属イオンの高濃度水溶液(以下ストック液と呼ぶ)は、Gaについては金属Ga(純度99.99%)の過塩素酸塩を作り、蒸留水で所定濃度まで希釈した。また、Alはその塩化物塩を過塩素酸塩とし、蒸留水で規定濃度まで希釈してストック液とした。各ストック液の金属イオン濃度はGaについては(Cu-EDTA)-TAR¹³⁾を、AlについてはCu-PAN¹²⁾を指示薬とし、EDTA溶液による滴定法で決定した。硫酸イオンのストック液としては硫酸アンモニウムを蒸留水に溶かして調製した。硫酸イオン濃度は指示薬としてスルホナゾⅢ(同仁化学製)を用い過塩素酸バリウム水溶液による沈澱滴定法¹⁴⁾から決定した。

1.2 実験方法

1) 抽出平衡の測定 水相および有機相を等容積(15cm³)ずつ50cm³の栓付き三角フラスコにいれ12時間振とう後分相し、水相中金属イオン濃度を原子吸光光度法により決定した。有機相の金属濃度は原則として初期水相中金属イオン濃度と平衡後の水相中金属イオン濃度の差から求めたが、必要に応じて4mol/dm³の塩酸水溶液で逆抽出して求めた。

2) 抽出速度の測定 抽出速度の測定にはFig. 1に示すガラス製の平界面接触型攪拌槽を使用した。有機相

[†] 1991年11月7日受理；化学工学会米沢大会(米沢，1991年7月)にて発表

^{††} 〒980 仙台市青葉区片平2-1-1

* 東京理科大学

1. Organic phase
2. Stainless steel net coated with Teflon
3. Acrylic resin ring
4. Interface
5. Aqueous phase
6. Teflon magnetic bar

Fig. 1 Transfer cell

の攪拌はガラス製の4枚ファンタービン型回転翼を、また水相の攪拌はテフロン製攪拌子を各々逆方向に回転させて行った。また、液々界面を安定化させる方法^{1,7)}として、界面から水相、油相それぞれ5mmの位置にテフロンコーティングしたステンレス製網を設置した。水相と油相の初期体積はいずれも0.1dm³とした。あらかじめ、液境膜物質移動抵抗を評価するために油相については酢酸、水相についてはヨウ素の移動速度を測定し、油相および水相側液境膜物質移動係数を求め、反応速度律速となる攪拌速度（水相：300rpm、油相：240rpm）で実験を行った。抽出実験は所定濃度とpHに設定したGa水溶液を攪拌槽に供給した後、有機相、水相の攪拌を開始し、有機相から一定時間毎に試料を採取し、5mol/dm³ HClで逆抽出を行い原子吸光度法でGa濃度の経時変化を求め、抽出速度[mol/dm²・s]を計算した。

3) 乳化液膜法 実験装置および実験方法は前報⁹⁾と同様である。W/O エマルジョンの体積内水相分率は0.5、外水相に対するエマルジョン相分率 $\phi_{(w/o)/w}=0.05$ とした。Gaの透過流速 J_{Ga} は、 J_{Ga} が外水相Ga全濃度 $C_{Ga,f,T}$ に比例するとして $C_{Ga,f,T}$ の経時変化から算出した初期透過流速である。界面積の計算に必要なエマルジョン粒径(Sauter径)を写真撮影で測定したところ、0.5mmであった。なお、このエマルジョン粒径は本実験条件下ではほぼ一定の値であった。

本論文中、外水相として実プロセスの硫酸浸出液の模

Table 1 Composition of experimental feed solutions in LSM system

Species	Concentration [mol/dm ³]			
	soln. A	soln. B	soln. C ¹⁾	soln. D ²⁾
Ga ³⁺	0.0043	0.0022	0.0022	0.0022
In ³⁺	0.0024	0.0012	—	—
Al ³⁺	0.59	0.30	—	0~0.1
Zn ²⁺	0.46	0.23	—	—
SO ₄ ²⁻	1.5	0.75	0.75	0.75
pH	3.0~3.2			
1): soln. C ; Ga ³⁺ -(NH ₄) ₂ SO ₄ system				
2): soln. D ; Ga ³⁺ -Al ³⁺ -(NH ₄) ₂ SO ₄ system				

擬液（以下原液あるいはsoln. Aと略す）およびsoln. Aを2倍に希釈した液(soln. B)を使用した場合の透過流速値は前報⁹⁾の実験結果から計算した値である。使用した外水相の組成をTable 1に示す。なお外水相のpHは過塩素酸とNaOHで3.0~3.2に調節し、pH緩衝液は使用していない。

全ての実験は298K恒温下で行った。

2. 結果と考察

2.1 2BDAによるGaの抽出平衡に及ぼす共存物質の影響

1) 硫酸イオンの影響 はじめに、Gaの分配比に及ぼす硫酸イオンの影響を検討した。Fig. 2に硫酸イオンを共存させた系(Ga³⁺-(NH₄)₂SO₄系)における分配比 D_{Ga} のpH依存性を示す。分配比は著しい硫酸イオン濃度依存性を示す。

先に著者ら¹⁰⁾は共存物質が影響しない条件下での抽出平衡および正、逆両抽出速度の測定結果から、Gaの2BDAによる抽出機構はEigen機構²⁾と同様に内圏型錯体の形成が律速段階であることを報告している。硫酸イオンは配位能が強く、水相中でGaと内圏型錯体を形成するため、抽出剤と反応する水和Gaイオン濃度は硫酸イオン共存下では極端に減少する。すなわち、硫酸イオンがGaに対し一種のマスキング剤として作用し、そのため分配曲線が高pH側に移動するものと考えられる。

そこでFig. 2の実験結果から硫酸イオン共存系における水和Gaイオン濃度[Ga³⁺]と水相中のGa総濃度 $C_{Ga,T}$ との関係について調べた。Fig. 2の実験結果の解析から、本実験条件下ではGa-2BDA錯体は4量体として存在していることがわかった。Ga錯体が4量体の場合、抽出平衡はEq. (1)で、また抽出平衡定数はEq. (2)で表せる¹⁰⁾。

Fig. 2 Effect of sulfate ion concentration on distribution ratio of Ga, D_{Ga} in $Ga^{3+}-(NH_4)_2SO_4 - 2BDA$ system
Experimental conditions :
aq. phase; $Ga(ClO_4)_3$ ($C_{Ga,T,0} = 0.0025 \text{ mol/dm}^3$)
oil phase; 2BDA-Octane soln. ($[(HR)_2] = 0.25 \text{ mol/dm}^3$.)

$$K_{(4,-1)} = \frac{[(GaR_2(OH))_4] \cdot [H^+]^{12}}{[Ga^{3+}]^4 \cdot [(HR)_2]^4} \quad (2)$$

$$\log K_{(4,-1)} = -14.3 \quad (I = 0.1 \text{ mol/dm}^3)$$

本実験においては硫酸イオン濃度が変化しているため、水相中のイオン強度が一定ではなく、 $K_{(4,-1)}$ の値を用いて有機相中のGa濃度 $[Ga]$ から直接 $[Ga^{3+}]$ を求めることはできない。そこで水相中のイオン種濃度を活量で評価すると、Eq. (2) は次式となる。

$$K'_{(4,-1)} = \frac{[(GaR_2(OH))_4] \cdot a_{H^+}^{12}}{a_{Ga^{3+}}^4 \cdot [(HR)_2]^4} \\ = \frac{y_{H^+}^{12}}{y_{Ga}^4} K_{(4,-1)} \quad (3)$$

ここで y_H , y_{Ga} はプロトンおよびガリウムイオンの活量係数である。 $K'_{(4,-1)}$ は、有機相における各化学種の活量係数が一定であるとすると熱力学的平衡定数とみなすことができる。得られている $K_{(4,-1)}$ の値は $I = 0.1 \text{ mol/dm}^3$ における値であるので、そのときの活量係数の値から $K'_{(4,-1)}$ の値を決定した。各活量係数の値に関し、水素イオンの場合には Kieland⁴⁾ の値 $y_H = 0.83$ ($I = 0.1 \text{ mol/dm}^3$) を使用した。また、Ga については報告がないが、3価のカチオン (Al^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} など) についての値が同じであることから Ga の場合も $y_{Ga} = 0.18$ ($I = 0.1 \text{ mol/dm}^3$) とした。その結果、 $\log K'_{(4,-1)} = -12.2$ の値が得られた。

次に、Fig. 2の実験結果からEq. (3)を用いて各硫酸

Fig. 3 Effect of $C_{SO_4,T}$ on β
(Experimental conditions are the same as in Fig. 2.)

イオン濃度における a_{Ga} を算出し、次式で定義する係数 β を評価した。

$$a_{Ga} = \beta \cdot C_{Ga,T} \quad (4)$$

β は硫酸イオン総濃度 $C_{SO_4,T}$ が同一であれば一定の値であった。この β を $C_{SO_4,T}$ に対してプロットした結果を Fig. 3 に示す。 β は $C_{SO_4,T}$ に対して -1 次の依存性を示すことがわかる。また、破線は $Ga^{3+}-(NH_4)_2SO_4$ 系における各化学種の平衡関係と活量係数に関する Debye-Hückel の拡張式から求めた β の計算線である (Appendix 参照)。実験点と計算線は絶対値は異なるが、類似の傾向を示している。絶対値が異なる原因は、活量係数の見積りが不十分なこと、また Eq. (3) において $K'_{(4,-1)}$ を求める際の各活量係数の次数が高次であり、計算誤差が大きくなるためと考えられる。

2) 原液系におけるガリウムの分配比 Fig. 4 に実プロセスの模擬液である soln. A (原液) およびそれを2倍に希釈した soln. B (原液 (1/2) 系) における Ga, In, Al の分配比 D_M の測定結果を示す。破線は Fig. 2 における $C_{SO_4,T} = 0.1 \text{ mol/dm}^3$ の場合の Ga の分配曲線であるが、soln. A (原液) および soln. B (原液 (1/2) 系) の方が破線に較べ低 pH 側にシフトしている。 $C_{SO_4,T}$ は原液系で約 1.5 mol/dm^3 、原液 (1/2) 系で 0.75 mol/dm^3 であり、硫酸イオン濃度のみから考えると、これらの系の分配曲線は逆に高 pH 側にシフトするはずである。したがってこの結果を説明するには他の共存カチオンの影響を考える必要がある。

3) 共存カチオンの影響 Fig. 4 の結果から原液中に共存するカチオンが分配比に影響を与えることが予想された。また、どのカチオンが分配比に影響を与えるか

Fig. 4 Distribution ratio of metals using soln. A and soln. B
Broken line shows D_{Ga} in $Ga^{3+}-(NH_4)_2SO_4 - 2BDA$ system where $C_{SO_4,T} = 0.1 \text{ mol/dm}^3$.

が問題となるが、カプリン酸によるGaの抽出時にAlが共存すると共抽出されるという報告⁶⁾があるので、本系についてもAlを共存させGaの分配平衡を測定した。その結果をFig. 5に示す。Alが共存することでGaの分配曲線は低pH側に移動している。この原因についてはGaがAlと共に抽出されることなどが考えられるが現在検討中である。

2.2 Gaの正抽出速度に及ぼす硫酸イオンの影響

Gaと2BDAの抽出平衡において共存物質が大きな影響を及ぼすことがわかったので、次にGaの正抽出速度 R_f [$\text{mol/dm}^2 \cdot \text{s}$] に及ぼす硫酸イオンの影響について調べた。

一定pHにおける R_f に及ぼす硫酸イオン濃度の影響をFig. 6に示す。 R_f は、 $C_{SO_4,T}$ に対して-2次の依存性を示している。これは次のように考えられる。

本実験系も水相のイオン強度が異なるため、すでに得られている正抽出速度式¹⁰⁾の水相における各濃度項を活量表示に書き換えると次式となる。

$$R_f = k'_f \cdot \frac{a_{Ga}^2 \cdot [(\overline{HR})_2]^3}{a_H^6} \quad (5)$$

ここで、 k'_f は活量基準の正抽出反応速度定数であり、共存物質の影響のない系における見かけの正抽出速度定数 k_f ($\log k_f = -14.1$, $I = 0.1 \text{ mol/dm}^3$) との間には次の関係が成立する。

Fig. 5 Effect of concentration of Al ion in aqueous phase on D_{Ga}
Experimental conditions: aq. phase; $Ga(ClO_4)_3-Al(ClO_4)_3$ soln. ($C_{Ga,T,0} = 0.0025 \text{ mol/dm}^3$)
Other experimental conditions are the same as in Fig. 3.

Fig. 6 Effect of $C_{SO_4,T}$ on R_f in Ga-2BDA system.
Experimental conditions: aq. phase; $Ga(ClO_4)_3-(NH_4)_2SO_4$ soln. ($C_{Ga,T} = 0.0025 \text{ mol/dm}^3$), $pH = 2.8$, oil phase; 2BDA-octane soln. ($[(\overline{HR})_2] = 0.25 \text{ mol/dm}^3$)

$$k'_f = \frac{y_{Ga}^2}{y_H^6} \cdot k_f \quad (6)$$

イオン強度が 0.1 mol/dm^3 の条件で得られた k_f と Eq. (6) から $\log(k'_f) = -13.08$ が得られた。

$Ga^{3+}-(NH_4)_2SO_4$ 系におけるGaの活量 a_{Ga} と水相中のGa総濃度 $C_{Ga,T}$ の関係はEq. (4)により表され、これをEq. (5)に代入すると次式が得られる。

$$R_f = k'_f \cdot \frac{\beta^2 \cdot C_{Ga,T}^2 \cdot [(\overline{HR})_2]^3}{a_H^6} \quad (7)$$

Fig. 7 J_{Ga} vs. $\bar{C}_{HR}$ for liquid surfactant membrane. Experimental conditions: oil phase; 2BDA-Span80-Dispersol soln., feed soln.; soln. B, strip soln.; $[H_2SO_4]_s = 1 \text{ mol/dm}^3$, $\phi_{(W/O)/W} = 0.05$

Fig. 6 に示した実験条件下では pH, $C_{Ga,T}$ が一定であり、抽出剤濃度もほとんど変化していないと見なせる。したがって、 R_f は β^2 のみに依存する。ところで Fig. 3 に示したように β の $C_{SO_4,T}$ に対する依存性は -1 次であるので、Eq. (7) の R_f の $C_{SO_4,T}$ 依存性は Fig. 6 の実験結果と一致する。

また、Fig. 6 に示した破線は k'_f および Fig. 3 に破線で示した β の計算値から Eq. (5) を用いて得た計算線である。計算線は実験結果の傾向をよく説明している。

2.3 乳化液膜における Ga の抽出速度に及ぼす共存物質の影響

Ga の抽出平衡および抽出速度に共存物質が大きな影響を及ぼすことがわかった。ここでは、乳化液膜法における Ga の抽出速度に及ぼす共存物質の影響を調べた。

1) 透過流束に及ぼす抽出剤濃度の影響 J_{Ga} の抽出剤濃度依存性を Fig. 7 に示す。界面活性剤 Span80 の濃度 $\bar{C}'_s$ [vol%] が同じではないが、 J_{Ga} に及ぼす界面活性剤の影響を調べた結果 J_{Ga} は $\bar{C}'_s$ に依存しないことが判明したので、その影響はない。 J_{Ga} は抽出剤濃度 $\bar{C}_{HR}$ の増加に比例して増加している。また $\bar{C}_{HR} = 1 \text{ mol/dm}^3$ 以上では内水相硫酸濃度の影響がみられる。

2) 外水相硫酸イオン濃度の影響 Fig. 8 に $\bar{C}_{HR} = 0.093 \text{ mol/dm}^3$ の場合の J_{Ga} に及ぼす外水相硫酸イオン総濃度 $C_{SO_4,T}$ の影響を調べた結果を示す。●印は原液 (1/2) 系 (soln. B), ●印は原液系 (soln. A) である。○印はモデル系として Ga と $(NH_4)_2SO_4$ から調製した水溶液である soln. C (Table 1) を外水相とした系の結果である。原液系に比べ原液 (1/2) 系では J_{Ga} は 6 倍近く

Fig. 8 Effect of sulfate ion concentration in feed solution, $C_{SO_4,T}$, on J_{Ga} for liquid surfactant membrane

大きくなっている。また、原液 (1/2) 系と $Ga^{3+}-(NH_4)_2SO_4$ 系 (soln. C) の J_{Ga} を比較すると原液 (1/2) 系の値の方が約 3 倍大きい。さらに soln. C では、 $C_{SO_4,T}$ が $0.1 \sim 0.75 \text{ mol/dm}^3$ の領域において J_{Ga} は $C_{SO_4,T}$ のほぼ -1 次比例している。図中の一点鎖線は乳化液膜系の実験条件を Eq. (7) に代入して得た正抽出速度の $C_{SO_4,T}$ 依存性である。

3) 外水相中共存カチオンの影響 モデル系である $Ga^{3+}-(NH_4)_2SO_4$ 系 (soln. C) と原液 (1/2) 系 (soln. B) の J_{Ga} の相違は、分配平衡の場合と同様に共存する Al の影響であると考えられる。そこで乳化液膜系においても Al が共存する系 ($Ga^{3+}-Al^{3+}-(NH_4)_2SO_4$ 系) (soln. D) で実験を行い、 J_{Ga} に及ぼす外水相 Al イオンの影響について検討した。その結果を Fig. 9 に示す。Al 濃度が上昇するにつれ J_{Ga} も大きくなっており、したがって soln. B の場合の J_{Ga} の増加は共存する Al によるものであると考えられる。

2.4 乳化液膜における Ga の透過機構

原液を 2 倍に希釈すると J_{Ga} が 6 倍近く大きくなることがわかった。ここではこの二つの系およびモデル系である $Ga^{3+}-(NH_4)_2SO_4$ 系 (soln. C) について、律速段階が一つであるとして、Fig. 8 の実験結果について Ga の透過機構の考察を行った。

1) 原液系および原液 (1/2) 系 いま $\bar{k}_{Ga}$ を Ga 錯体の油膜相物質移動係数とすると J_{Ga} は次のように表せる。

$$J_{Ga} = \bar{k}_{Ga} \cdot ([Ga]_{f,i} - [Ga]_{s,i}) \quad (8)$$

$[Ga]_{f,i}$, $[Ga]_{s,i}$ は、それぞれ被抽出液側、逆抽出液側界面における有機相中での Ga 錯体の濃度である。Fig. 7 に示すように抽出剤濃度が高い領域 ($\bar{C}_{HR} = 0.93 \text{ mol/dm}^3$) では内水相の硫酸濃度により J_{Ga} が変化していることが

ら、逆抽出側の抵抗が存在する。しかし、 $\bar{C}_{HR} = 0.093 \text{ mol/dm}^3$ では、逆抽出液側抵抗は無視できるものとする
と $[\text{Ga}]_{s,i}$ が 0 となり Eq. (8) は次式になる。

$$J_{\text{Ga}} = \bar{k}_{\text{Ga}} \cdot [\text{Ga}]_{f,i} \quad (9)$$

液膜の正抽出側界面での Ga 錯体濃度 $[\text{Ga}]_{f,i}$ は分配比 D_{Ga} および正抽出水相側界面における Ga 濃度 $[\text{Ga}^{3+}]_{f,i}$ で表すことができる。ところで Fig. 7 より J_{Ga} が抽出剤濃度に比例していることから正抽出側水相境膜拡散抵抗の寄与も小さいと考えられる。そこで、Ga の界面濃度 $[\text{Ga}^{3+}]_{f,i}$ はバルク濃度 $[\text{Ga}^{3+}]_f$ に等しいとすると次式が得られる。

$$J_{\text{Ga}} = k_{\text{Ga}} \cdot D_{\text{Ga}} \cdot C_{\text{Ga},f,T} \quad (10)$$

Fig. 4 から D_{Ga} は一定 pH で原液系の方が大きく、また両系における $C_{\text{Ga},f,T}$ の差を考慮すると Eq. (10) に従えば J_{Ga} は原液系の方が大きくなると考えられる。しかし Fig. 8 の結果から、 J_{Ga} は原液 (1/2) 系の方が高く Ga の透過の支配抵抗を液膜内拡散過程と考えると矛盾が生じる。原液系については正抽出側界面での反応過程が関与していると考えられるがその詳細についてはさらに検討する必要がある。

2) $\text{Ga}^{3+}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系 前節で述べた原液系（および原液 (1/2) 系）は Al と硫酸イオンが相反する影響を及ぼすために、現象が複雑である。そこで Ga と硫酸イオンのみからなる soln. C ($\text{Ga}^{3+}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系) について Ga の液膜透過機構を考察する。Fig. 8 における J_{Ga} の $C_{\text{SO}_4,f,T}$ に対する依存性は $C_{\text{SO}_4,f,T}$ が 0.1 mol/dm^3 付近までは小さく、 $0.1 \sim 0.75 \text{ mol/dm}^3$ においては $C_{\text{SO}_4,f,T}$ の -1 次、さらに濃度が高い領域では -2 次に近い $C_{\text{SO}_4,f,T}$ 依存性がある。 $C_{\text{SO}_4,f,T}$ が低い領域における J_{Ga} の挙動に関しては詳細な検討を行っていないが、 J_{Ga} が Fig. 7 の逆抽出律速の値 $2 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^2 \cdot \text{s}$ に漸近していることから逆抽出側抵抗が大きくなっていることが考えられる。

以下では $C_{\text{SO}_4,f,T}$ が 0.1 mol/dm^3 以上の領域について考察を行った。硫酸イオン共存下での分配比 D_{Ga} を、共存物質の影響がない系での分配比 D_{Ga}^* と Eq. (4) で定義した β および活量係数 γ_{Ga} を用いて表すと、Eq. (10) は次式のように書ける。

$$J_{\text{Ga}} = \bar{k}_{\text{Ga}} \cdot \frac{\beta}{\gamma_{\text{Ga}}} \cdot D_{\text{Ga}}^* \cdot C_{\text{Ga},f,T} \quad (11)$$

Eq. (11) において $\bar{k}_{\text{Ga}}$ と γ_{Ga} は定数で、 $C_{\text{Ga},f,T}$ および D_{Ga}^* も実験の初期においては一定値と見なせるので J_{Ga} は β のみに依存する。Fig. 3 より β は $C_{\text{SO}_4,T}$ に -1 次の依存性を示すことから、液膜内拡散が主抵抗の条件下で J_{Ga} は $C_{\text{SO}_4,f,T}$ に関して -1 次の依存性を示すと考えられ、Fig. 8 の実験結果を説明できる。したがって $C_{\text{SO}_4,f,T} = 0.1 \sim 0.75 \text{ mol/dm}^3$ の領域では、液膜内拡散が Ga 抽出の

Fig. 9 Effect of Al concentration in feed solution on J_{Ga} for liquid surfactant membrane
Experimental conditions: feed soln.; soln. D, $C_{\text{SO}_4,f,T} = 0.75 \text{ mol/dm}^3$, pH = 3.2,
Other experimental conditions are the same as in Fig. 8.

律速段階と考えられる。

また、Fig. 8 に示した一点鎖線は正抽出反応速度の硫酸イオン濃度依存性であり、 $C_{\text{SO}_4,f,T}$ が高くなるにつれ J_{Ga} は実験線に漸近してきている。正抽出反応速度の測定時には界面活性剤を添加しないで実験を行っている。界面活性剤が存在する場合には、抽出剤と界面活性剤が競合吸着するため抽出反応速度は遅くなることが報告されており^{3,11)}、Fig. 8 に示した正抽出反応速度の線は乳化液膜では破線から下方に偏倚し実験線と一致すると思われる。したがって硫酸イオン濃度が高い領域では、Ga 錯体の液膜内拡散抵抗に加えて正抽出側界面における反応抵抗が影響してくるものと考えられる。

結 言

2- ブロモデカン酸による Ga の抽出に及ぼす共存物質の影響および乳化液膜における Ga の抽出機構について検討を行い、以下の結果を得た。

1) Ga の抽出平衡には共存する硫酸イオンおよび Al がそれぞれ異なる影響を与える。硫酸イオンが共存する場合には Ga が硫酸イオンと錯体を形成し、抽出剤と錯形成可能な水和 Ga イオンが減少するために、共存物質がない場合に比べ分配曲線は高 pH 側に移動する。一方、Al が共存する場合には分配曲線は低 pH 側に移動する。

2) 硫酸イオンは抽出平衡と同様に正抽出速度にも影響を及ぼす。また、正抽出速度に及ぼす硫酸イオンの影響はすでに得られている抽出速度式を用いて定量的に説明することができた。

3) 乳化液膜系における Ga 透過の速度支配過程は、Ga 錯体の液膜内拡散過程および正抽出側界面での反応

過程であると考えられる。したがって抽出平衡あるいは速度に影響を及ぼす因子が透過流束にも大きく影響する。また原液を2倍に希釈した系ではAlの共存による影響が大きいと考えられる。

Appendix

Ga³⁺-(NH₄)₂SO₄系における各化学種濃度の理論的考察
GaSO₄-(NH₄)₂SO₄系について水相内での平衡から各化学種の濃度を算出した。

本系では次のような平衡が存在するものとする。なお、実験条件からGa(OH)₂⁺, NH₃, H₂SO₄の存在は考慮しなかった。

また、各化学種*i*についての熱力学的生成定数*K_i*は次のように定義される。

$$K_{\text{GaSO}_4} = \frac{a_{\text{GaSO}_4}}{a_{\text{Ga}} \cdot a_{\text{SO}_4}} = \frac{y_{\text{GaSO}_4}}{y_{\text{Ga}} \cdot y_{\text{SO}_4}} \cdot \frac{[\text{GaSO}_4^+]}{[\text{Ga}^{3+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} \quad (\text{A-5})$$

$$K_{\text{GaOH}} = \frac{a_{\text{GaOH}} \cdot a_{\text{H}}}{a_{\text{Ga}}} = \frac{y_{\text{GaOH}} \cdot y_{\text{H}}}{y_{\text{Ga}}} \cdot \frac{[\text{GaOH}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Ga}^{3+}]} \quad (\text{A-6})$$

$$K_{\text{HSO}_4} = \frac{a_{\text{H}} \cdot a_{\text{SO}_4}}{a_{\text{HSO}_4}} = \frac{y_{\text{H}} \cdot y_{\text{SO}_4}}{y_{\text{HSO}_4}} \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad (\text{A-7})$$

$$K_{\text{NH}_4\text{SO}_4} = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{SO}_4}}{a_{\text{NH}_4\text{SO}_4^-}} = \frac{y_{\text{NH}_4^+} \cdot y_{\text{SO}_4}}{y_{\text{NH}_4\text{SO}_4^-}} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{NH}_4\text{SO}_4^-]} \quad (\text{A-8})$$

なお、*a_i*, *y_i*はそれぞれ化学種*i*の活量、活量係数を表す。ここで、各定数の値としては次の値を使用した¹⁵⁾。

$$\begin{aligned} \log(K_{\text{GaSO}_4}) &= 2.77 & \log(K_{\text{HSO}_4}) &= -1.99 \\ \log(K_{\text{GaOH}}) &= -2.82 & \log(K_{\text{NH}_4\text{SO}_4}) &= -1.1 \end{aligned}$$

水相内における物質収支式は次式で表せる。

Gaについて

$$C_{\text{Ga}, \text{T}} = [\text{Ga}^{3+}] + [\text{GaSO}_4^+] + [\text{GaOH}^{2+}] \quad (\text{A-9})$$

硫酸イオンについて

$$C_{\text{SO}_4, \text{T}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{GaSO}_4^+] + [\text{NH}_4\text{SO}_4^-] + [\text{HSO}_4^-] \quad (\text{A-10})$$

アンモニウムイオンについて

$$C_{\text{NH}_4, \text{T}} = 2 C_{\text{SO}_4, \text{T}} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_4\text{SO}_4^-] \quad (\text{A-11})$$

またpHの定義は

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}}) = -\log(y_{\text{H}} \cdot [\text{H}^+]) \quad (\text{A-12})$$

である。

本論で述べたようにこの系はイオン強度一定ではないため各々の場合についてイオン強度および活量係数を計算する必要がある。水相内のイオン強度*I*は次式で定義される。

$$I = \frac{1}{2} (9[\text{Ga}^{3+}] + 4[\text{GaOH}^{2+}] + [\text{GaSO}_4^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{NH}_4\text{SO}_4^-] + 4[\text{SO}_4^{2-}]) \quad (\text{A-13})$$

活量係数の定義であるが、ここではMarshallら⁵⁾による

Debye-Hückelの拡張式を用いた手法を用いた。彼らは活量係数を次式のように定義している。

$$\log(y_i) = -Z_i \cdot A_r \cdot I' \quad (\text{A-14})$$

なお、*Z_i*は化学種*i*の電荷である。*A_r*はDebye-Hückel式の極限勾配であり、*A_r*=0.508とした。また*I'*は次式で定義される。

$$I' = \frac{I^{0.5}}{1 + A_k \cdot I^{0.5}} \quad (\text{A-15})$$

なお、Eq.(A-15)の*I*は重量モル濃度から求めるべき値であるが、ここでは重量モル濃度と容量モル濃度に差がないものとして後者から求めた。また*A_k*はイオン半径に関連したパラメータであるが、個々のイオンに関しての値ではなく、水溶液全体の状態を表す値として*A_k*=0.94とした。

Eq.(A-5)~(A-15)を連立方程式として数値計算により個々の値を求めた。入力変数は*C_{Ga,T}*, *C_{SO4,T}*, pHとした。

Nomenclature

A_k = adjustable parameter with respect to ion size [kg^{0.5}/mol^{0.5}]

A_r = the Debye-Hückel limiting slope [kg^{0.5}/mol^{0.5}]

a_i = activity of species *i* [mol/dm³]

C_i = concentration of species *i* [mol/dm³]

C'_i = volume fraction of species *i* [vol%]

D = distribution ratio [-]

I = ionic strength [mol/dm³]

I' = parameter defined by Eq.(A-15) [mol^{0.5}/kg^{0.5}]

J_M = mass flux of metal [mol/dm²·s]

K_(4,-1) = extraction equilibrium constant for tetramer complex in Ga-2BDA system [mol⁵/dm¹⁵]

K_i = thermodynamic equilibrium constant for species *i*

K'_(4,-1) = equilibrium constant defined in Eq.(3)

k_f = apparent forward extraction rate constant [mol²/dm⁵·s]

k'_f = apparent forward extraction rate constant with respect to activity, defined by Eq.(6) [mol²/dm⁵·s]

k_{Ga} = mass transfer coefficient of Ga-2BDA complex in oil (liquid membrane) phase [cm/s]

R_f = forward extraction rate [mol/dm²·s]

y_i = molar activity coefficient of species *i* [-]

Z_i = charge of ion *i* [-]

β = activity coefficient of Ga with respect to corresponding total Ga concentration defined by Eq.(4) [-]

φ_{(W/O)/W} = volume fraction of W/O emulsion

phase dispersed in outer water	[-]
<Subscripts>	
Al	= aluminum
calcd.	= calculated value
f	= feed
Ga	= gallium
GaOH	= GaOH^{2+}
GaSO_4	= GaSO_4^+
In	= indium
M	= metal
NH_4	= NH_4^+
NH_4SO_4	= NH_4SO_4^-
HR	= extractant (calculated as monomer form)
HSO_4	= HSO_4^-
obsd.	= observed value
S	= surfactant
s	= strip phase
SO_4	= sulfate ion
T	= total
0	= initial value
<Superscripts>	
—	= oil phase
*	= value at $C_{\text{Al},T} = 0$, $C_{\text{SO}_4,T} = 0$

Literature cited

- 1) Aparcio, J. and M. Muhammed: *Hydrometallurgy*,

- 21, 385 (1989)
- 2) Eigen, M. and K. Tamm: *Z. Electronchem.*, **66**, 107 (1962)
- 3) Imai, M. and S. Furusaki: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **13**, 355 (1987)
- 4) Kieland, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937)
- 5) Marshall, W.L. and E.V. Jones: *J. Phys. Chem.*, **70**, 4028 (1966)
- 6) Nakasuka, N., H. Yamada and M. Tanaka: *Proc. Int. Solv. Extr. Symp. (ISEC'74)*, Lyon, pp.823 (1974)
- 7) Nitsch, W. and K. Hillekanp: *Chem. Ztg.*, **96**, 254 (1972)
- 8) Preston, J.S.: *Hydrometallurgy*, **11**, 105 (1983)
- 9) Shono, A., I. Akiba, N. Imaishi, K. Fujinawa and M. Hozawa: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 526 (1989)
- 10) Shono, A., M. Sato, N. Imaishi and M. Hozawa: *Solvent Extraction 1990*, Part A, p.p.973, Elsevier, Amsterdam (1992)
- 11) Takahashi, K., F. Ohtsubo and H. Takeuchi: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **8**, 399 (1982)
- 12) Ueno, K.: "Kiréto Tekitei-hou", pp. 245, Nankoudo, Tokyo (1979)
- 13) Yamada, H., I. Kojima and M. Tanaka: *Analytica. Chemica Acta.*, **52**, 35 (1970)
- 14) Zenki, M.: *Japan Analyst*, **22**, 1013 (1973)
- 15) IUPAC: "Stability constants of metal-ion complexes, part. A, Inorganic ligands", Pergamon Press, Oxford (1979)

Effect of Coexisting Substances on Extraction of Ga by Liquid Surfactant Membrane with 2-Bromodecanoic Acid

Atsushi Shono*, Masahide Sato and Mitsunori Hozawa

Inst. for Chem. Reaction Sci., Tohoku Univ., Sendai 980

Key Words : Solvent Extraction, Coexisting Substance, Extraction Rate, Extraction Equilibrium, Liquid Surfactant Membrane, Gallium, 2-Bromodecanoic Acid

The effects of sulfate ion and Al ion on extraction equilibrium and rate of Ga with 2-bromo decanoic acid (2BDA) were studied to estimate the influence of these substances on extraction of Ga using liquid surfactant membrane (LSM) containing 2BDA. The following points were confirmed. The extraction equilibrium of Ga-2BDA system is influenced by sulfate ion and Al ion; when sulfate ion coexists, the distribution ratio and the extraction rate of Ga are decreased because of formation of

Ga-sulfate complex. On the other hand, the distribution ratio is increased when Al ion coexists. The rate-determining step in the extraction of Ga by LSM is diffusion of the Ga-2BDA complex in the organic phase or interfacial reaction between Ga and the extractant. Thus sulfate ion and Al ion influence the extraction of Ga in the LSM system.

* Science University of Tokyo

~~~~~