新規界面活性剤を用いた乳化型液膜による銅とモリブデンの選択的分離[†]

後藤雅宏・梶 隆彦・後藤宗治
成迫 誠・中塩文行

九州大学工学部 応用物質化学科^{††}

キャリアーとして2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル(PC-88A)を用い、新規界面活性剤によって調製した乳化型液膜により、銅とモリブデンの選択的分離を行った。内水相や外水相の条件に加えて液膜相中の界面活性剤やキャリアー濃度の分離に及ぼす影響について検討した。上記分離系においては、逆抽出試薬の選定が重要な因子となる。内水相に逆抽出剤としてマンニトールの水溶液を用いると、効率よく銅とモリブデンの分離が行えることを明かにした。

界面活性剤もまたモリブデンの抽出速度や内水相への濃縮に非常に大きな影響を及ぼした。中でも新規のカチオン性界面活性剤がモリブデンの分離濃縮に最も良好な結果を与えた。乳化型液膜によるモリブデンの抽出挙動はエマルションの膜破壊を考慮したキャリアーとモリブデンカチオン種との界面反応によって説明できる。モリブデンの高濃縮のためには安定なエマルションを用いることが非常に重要となる。

緒 言

近年、モリブデンは、高温炉発熱体、半導体基盤、特殊合金、超伝導材料に、また触媒として重油脱硫や有機合成等に幅広く用いられており、現在の先端技術産業においては欠かせない、重要な金属材料として注目されている。しかしながら、このような希少金属は産出量が限られているため、低品位鉱や複雑鉱、あるいは従来コスト的に回収の対象とならなかった産業廃棄物等の二次資源、さらには、海底のマンガン団塊や熱水性鉱床等の新資源からの分離精製技術の開発も検討されるようになってきた。

これら希少金属の有力な分離精製法の一つとして溶媒抽出法が挙げられるが、なかでもモリブデンは、水溶液中で多種のイオン種として存在しており^{8,10)}、その抽出挙動は一般に非常に複雑である¹⁰⁾。さらに、モリブデンは、通常モリブデナイト(MoS_2)として銅鉱石中に存在し、銅製錬の副産物となるために、効率の良い銅とモリブデンの分離精製法の開発が望まれている。

また最近では、希薄で様々な溶液組成に対応できる液膜法が新しい金属の分離精製法として注目されている⁷⁾。なかでも乳化型液膜法は、上記の溶媒抽出法をさらに発

展させた分離手法であり、低濃度の金属イオンを高選択的に分離濃縮できる可能性を有している。しかしながら、モリブデンの液膜分離に関する研究は、これまで全く行われていなかった。これは、種々の抽出剤によるモリブデン錯体の逆抽出操作が、非常に高い塩濃度あるいは高塩基性の水溶液を必要とするために、液膜を安定に保持して操作することが困難なためであると推察される。

モリブデンの溶媒抽出試薬としては、従来から高分子アミン系の抽出剤^{5,8)}、TOPOやTBP等の中性試薬^{6,9)}が広く用いられてきたが、我々は前報で、酸性リン酸エステル系の抽出剤を用いることにより、酸性条件下で、銅とモリブデンの抽出分離の可能性があることを示した^{10,11)}。さらに最近、上記の抽出系において逆抽出試薬としてマンニトールの水溶液を用いると、比較的低濃度で効率良く逆抽出操作が行えることを明らかにした⁴⁾。

よって本研究では、キャリアーとして酸性ホスホン酸抽出剤を使用し、回収相の逆抽出試薬としてマンニトールを用いて調製した乳化型液膜により、銅とモリブデンの選択的分離に関する系統的な実験を行った。特に、乳化型液膜操作で重要な界面活性剤を中心に、本分離系に最適な乳化型液膜組成について検討を行った。

1. 実 験

1.1 試薬

2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル

[†] 1992年3月30日受理；化学工学会第23回秋季大会（金沢、1990年10月）にて発表

^{††} 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

エステル(商品名:PC-88A)は,大八化学工業所(株)から提供されたものを精製することなくそのまま使用した。界面活性剤は既報¹⁻³⁾に従って合成したものをを用いた。実験に使用した界面活性剤の分子構造と略号をFig. 1に示した。他の有機および無機試薬は市販特級品をそのまま使用した。有機相は所定量の抽出剤および界面活性剤を*n*-ヘプタンに溶かすことにより調製した。内水相は所定量のマニトールおよび膜破壊トレーサーとしての硝酸ニッケルをイオン交換水に溶かし,さらに100mol/m³ HCl-100mol/m³ CH₃COOHで主にpH4に調製して用いた。外水相は所定量のモリブデン酸ナトリウムおよび硝酸銅をイオン交換水に溶かし,さらに100mol/m³ HCl-100mol/m³ CH₃COOHで所定 pH に調製した。また,等張条件に保つために所定量の硝酸マグネシウムを外水相中に加えた。

(W/O) エマルションは上記の内水相および有機相を等量取り,大型試験管中でマグネティック・スターラーにより攪拌しながら,120秒間超音波(BRANSON社製 SONIFIER 250)を照射することにより作成した。

1.2 装置

攪拌槽は,内径10cm,深さ15cmの平底円筒状ガラス製であり,容器に幅1cm,長さ15cmの4枚のステンレス製邪魔板が取り付けられている。攪拌翼は直径5.3cmのステンレス製6枚羽根タービン型であり,攪拌槽のほぼ中央に位置させた。攪拌槽は無段変速機付きモーターに連結されており,回転速度は300rpmに調節した。

1.3 実験操作

作成した(W/O)エマルション100mlを,30°C恒温槽中300rpmで攪拌されている700mlの外水相中に投入し分散させた。(W/O)エマルション投入後,一定時間毎に3~4mlの試料を特製のサンプリング管を用いて攪拌槽中より採取した。採取した試料は,一定時間静置後エマルション相と外水相に分離した。外水相中の各種金属濃度は,原子吸光分光分析法(島津製作所(株)社製 AA-646型)により定量した。特にモリブデンの分析に関しては,精度を高めるためにN₂Oガスを用いて行った。エマルション相は,ジオキサンを添加することにより均一化した後,カールフィッシャー法(三菱化成(株) CA-05型)により含水量を定量するとともに,超遠心分離機(国産遠心機(株)社製 MODEL H-200n)を用いて液膜相を分離し,原子吸光分光分析法によりモリブデンの液膜相(有機相)中の濃度を定量した。実験条件の詳細はTable 1に示した通りである。

2. 実験結果および考察

乳化型液膜系で各種金属を分離濃縮する場合,液膜の

Table 1 Experimental condition

external aqueous solution (700 ml)

$C_{Mo} = 1 \text{ mol/m}^3$, $C_{Cu} = 1 \text{ mol/m}^3$,

pH = 1.0 ~ 4.0

organic solution (*n*-heptane, 50 ml)

extractant: PC-88A; $C_{HR} = 10 \sim 100 \text{ mol/m}^3$

surfactant: $2C_{18}\Delta^9\text{GE}$, $2C_{18}\Delta^9\text{GEC}_{11}\text{QA}$, $2C_{18}\Delta^9\text{SA}$,
 $2C_{18}\Delta^9\text{GEC}_2\text{QAC}_2\text{PA}$; $C_{Sf} = 20 \text{ mol/m}^3$

internal aqueous solution (50 ml)

stripping reagent: mannitol;

$C_L = 100 \sim 1000 \text{ mol/m}^3$

pH = 4.0

1. $2C_{18}\Delta^9\text{GE}$

2. $2C_{18}\Delta^9\text{GEC}_{11}\text{QA}$

3. $2C_{18}\Delta^9\text{SA}$

4. $2C_{18}\Delta^9\text{GEC}_2\text{QAC}_2\text{PA}$

Fig. 1 Molecular structure of surfactants

安定性は極めて重要である。よって,これらの挙動を議論するために以下のような膜破壊率, ϵ を定義した³⁾。

$$\epsilon = C_{Ni,e} V_e / C_{Ni,i,o} V_{i,o} \quad (1)$$

ここで, V および C_{Ni} は, 体積およびニッケル濃度であり, 添字 e, i および o は, 外水相, 内水相および初期値を表している。膜破壊速度が未破壊率に比例すると仮定すると次式が得られる。

$$d\epsilon/dt = k_b(1-\epsilon) \quad (2)$$

ここで, k_b を膜破壊速度定数と定義する。Eq.(2)を $t=0$, $\epsilon=0$ の初期条件下で積分すると, 次式が得られる。

$$\ln(1-\epsilon) = -k_b t \quad (3)$$

Fig. 2 Effect of surfactants on extraction rate of molybdenum

以後、液膜の安定性については上式の k_b を用いて評価した。また、本実験条件下においては、エマルジョンの膨潤は観察されず、各相の体積変化は無視小であることをカルフィッシャー法により確認した。

2.1 乳化型液膜によるモリブデンの分離濃縮

Fig. 2 に種々の界面活性剤を用いた場合のモリブデンの抽出率の経時変化を示した。図より、非イオン性およびカチオン性の界面活性剤を用いた場合、モリブデンの抽出速度は同程度であり抽出は迅速に行われる。しかしながら、アニオン性の界面活性剤を用いると逆に抽出速度は大きく減少することがわかる。また、親水基末端にアニオン性部位を有する両性界面活性剤についても抽出速度が減少する傾向が見られる。このようなアニオン性界面活性剤を用いた場合の抽出速度の低下は、界面における抽出剤との静電反発によるものと推察される。さらに、アニオン性界面活性剤を用いた場合の抽出率の低下は、後に詳細に議論するように膜破壊に起因しているものと思われる。以上の結果より、モリブデンの抽出速度に関しては非イオン性およびカチオン性の界面活性剤が適していることが明らかとなった。

カチオン性界面活性剤を用いて逆抽出剤のマニトール濃度を変化させた場合のモリブデンの外水相および液膜相中の存在割合の経時変化を Fig. 3 に示した。また、種々の逆抽出試薬を用いた予備実験の結果、マニトールが乳化型液膜によるモリブデンの逆抽出剤として最適であった⁴⁾。マニトール濃度 200 mol/m³ の場合、モリブデンの逆抽出速度は遅く、液膜相中にモリブデンが残留している。マニトール濃度を 500 mol/m³ に増加するとモリブデンの抽出速度および逆抽出速度がともに速くなる。しかしながら、さらに 1000 mol/m³ に増加すると液膜相中に残留するモリブデンは少ないものの、モリブデンの液膜相中への抽出速度が極端に遅くなっているこ

Fig. 3 Effect of mannitol concentration on extraction rate of molybdenum

とがわかる。マニトール濃度 1000 mol/m³ の場合のモリブデンの異常な抽出挙動は、マニトール濃度が非常に高い場合、膜破壊で外水相に漏出したマニトールが外水相中でモリブデン中性種と安定な錯体を形成し、その錯体がもはや液膜相へは抽出されないために生じると推察される。

Fig. 4 には抽出剤濃度を変化させた場合の外水相および液膜相におけるモリブデンの存在割合の経時変化を示している。図より、抽出剤濃度の増加に伴いモリブデンの液膜相への抽出速度は速くなるが、内水相への逆抽出速度が遅くなっている。これは、前報⁴⁾の逆抽出平衡関係からも説明することができる。よって、本実験条件下においては抽出剤濃度は 50 mol/m³ 程度が最適であると思われる。

Fig. 5 に外水相 pH と 900s 後のモリブデンと銅の抽出率との関係を示した。pH の増加に伴い、銅の抽出率は徐々に増加し、モリブデンの抽出率は前報^{10,11)}と同様 pH 2 で最大値をとり、その後は減少していくことがわかる。抽出剤 PC-88A によるモリブデンの抽出は 2 分子のプロトン解離を伴う錯形成反応であり、高 pH 領域において抽出速度は増加する傾向にあるが、反応種であるモリブデンカチオン種 MoO_2^{2+} の割合が pH の増加とともに減少するため、pH=2 付近で抽出速度が最大値をとるものと考えられる。一方、銅の抽出に関しては、前報の抽出速度実験の結果から高 pH 領域において、銅抽出の顕

Fig. 4 Effect of extractant concentration on extraction rate of molybdenum

著な影響がでることが予想されたが¹²⁾、実際には高 pH 領域でもほとんど銅の抽出は観察されなかった。この点については、銅がマンニトールにより十分に逆抽出されないためであると思われる。一方、同図に示すように内水相溶液としてマンニトール水溶液の代わりに硫酸水溶液を用いた場合は、900s 後で銅の抽出率が 70% 程度 (pH = 4) 観測されたことも上記の現象を示唆するものと思われる。以上の結果より、銅とモリブデンの分離に関しては外水相の pH は 2 以下に調整する必要があると思われる。

2.2 界面反応モデルを用いた実験結果の解析

2.1 で述べたように、本実験条件下のようなモリブデンの希薄溶液 ($C_{Mo,o} = 1 \text{ mol/m}^3$) からモリブデンを効率良く分離濃縮するためには、界面活性剤 $2C_{18}\Delta^9\text{GEC}$ あるいは $2C_{18}\Delta^9\text{GEC}_{11}\text{QA}$ 濃度 20 mol/m^3 、抽出剤 PC-88A 濃度 50 mol/m^3 、逆抽出剤マンニトール濃度 500 mol/m^3 、外水相 pH 1 程度が最適であると思われる。これらの条件下でモリブデンは液膜相中には残っておらず、一度液膜相へ抽出されたモリブデンは素早く内水相へ逆抽出されるため、正抽出反応が律速段階であると推察される。さらに、実験結果の解析においては、モデルの簡単化のために界面において抽出剤あるいは金属との相互作用がないと予想される非イオン性の界面活性剤 $2C_{18}\Delta^9\text{GE}$ を用いて行った。また、上記条件下で銅はほとんど抽出されなかったため、ここではモリブデンの変化量についてのみ考えた。

PC-88A によるモリブデンの抽出機構は、pH1 以下の

Fig. 5 Relation between extraction ratio and pH ($t = 900 \text{ s}$; external phase: $C_{Mo} = 1 \text{ mol/m}^3$, $C_{Cu} = 1 \text{ mol/m}^3$; organic phase: $C_{HR} = 50 \text{ mol/m}^3$, $[2C_{18}\Delta^9\text{GEC}_{11}\text{QA}] = 20 \text{ mol/m}^3$; internal phase: $C_L = 500 \text{ mol/m}^3$, pH = 4.0 or $C_{H_2SO_4} = 1000 \text{ mol/m}^3$)

条件下、すなわちカチオン種が主に存在する領域においては、以下のように表される¹¹⁾。

ここで、 $K_{(\text{HR})_2}$ は抽出剤 2 量体の吸着平衡定数、 K_1 は Eq. (5) の平衡定数、 k_2 および k_2' は Eq. (6) の正方向および逆方向の速度定数をそれぞれ表している。Eq. (6) を律速段階とした速度式は、モリブデン濃度に対し 1 次、水素イオン濃度に対し 2 次の依存性を示すことが既に明らかにされており¹¹⁾、さらに、界面活性剤の反応界面への吸着を考慮すると以下のように表すことができる。

$$R = (k_f / (1 + K_{(\text{HR})_2} C_{(\text{HR})_2} + K_{Sf} C_{Sf})) \times C_{(\text{HR})_2}^2 C_{Mo,o} / C_{H,e}^2 \quad (7)$$

ここで、 K_{Sf} は界面活性剤の吸着平衡定数、添字、Sf は界面活性剤を表している。抽出剤および界面活性剤濃度が実験を通して一定と見なせる場合、外水相中のモリブデンの経時変化は次式で表せる。

$$-dC_{Mo,e} / dt = ak_f C_{Mo,o} / C_{H,e}^2 \quad (8)$$

ここで、 a は $a = (V_E / V_{W,e}) (6 / d_E)$ で表される比界面積であり、本実験条件下では、 $a = 2780 \text{ m}^{-1}$ を用いている²⁾。 V_E はエマルジョン体積、 d_E は W/O エマルジョン滴径、 k_f は見掛けの反応速度定数である。実験開始前後における体積の変化 (水の浸透および膜破壊による) は無視小であり、さらに、内水相の漏れによる pH 変動はほとんどないので、外水相中の水素イオン濃度は次式で表される。

$$C_{H,e} = C_{H,o} - 2(C_{Mo,o} - C_{Mo,e}) \quad (9)$$

$$dC_{H,e} / dt = -2(dC_{Mo,e} / dt) = 2ak_f C_{Mo,o} / C_{H,e}^2 \quad (10)$$

Table 2 Values of k_f' and k_b obtained by analysis

surfactant	k_f' [mol ² /m ⁵ ·s]	k_b [1/s]
2C ₁₈ 4 ⁹ GE	8.0×10^{-2}	1.0×10^{-5}
2C ₁₈ 4 ⁹ GEC ₁₁ QA	9.5×10^{-2}	7.9×10^{-6}
2C ₁₈ 4 ⁹ SA	1.8×10^{-2}	3.0×10^{-5}
2C ₁₈ 4 ⁹ GEC ₂ QAC ₂ PA	2.0×10^{-2}	2.6×10^{-6}

さらに膜破壊による内水相に濃縮されたモリブデンの漏れを考慮するとEq. (8)は次のように書き改められる.

$$-dC_{Mo,e}/dt = ak_f' C_{Mo,e} / C_{H,e}^2 - k_b V_i C_{Mo,i} / V_e \quad (11)$$

$$C_{Mo,o} V_{e,o} = C_{Mo,e} V_e + C_{Mo,i} V_i \quad (12)$$

本実験系におけるモリブデンの分離濃縮機構は Fig. 6 に示すように、外水相中でモリブデンのカチオン種と抽出剤 2 量体 2 分子との反応によりモリブデンが液膜相中へ抽出された後に、錯体種がマンニトール 1 分子と反応して内水相へ逆抽出される。ここで、逆抽出剤マンニトールは液膜相中へ溶解することはないが、膜破壊により外水相へ漏出し、そこで安定な錯体を形成してモリブデンの抽出を阻害する可能性のあることを先に述べた。そこで、これらの影響を考慮する必要がある。マンニトールの漏出速度は膜破壊速度定数、 k_b を用いて次式で表される。

$$dC_{L,e}/dt = k_b C_{L,i} V_i / V_e \quad (13)$$

ここで、添字 L はマンニトールを表している。モリブデン中性種とマンニトールの錯形成反応は次式で示される。

ここで、 K_L はモリブデン中性種とマンニトールの錯形成平衡定数を表している。

抽出速度を解析する際、膜破壊によるモリブデンおよびマンニトールの漏出を考慮しないと実験結果をうまく説明することは困難であった。膜破壊によって漏出してきたマンニトールは外水相中ですばやくモリブデン中性種と安定な錯体を形成し、もはや液膜相中に抽出し得ない不活性種になると考えた。そこで外水相において抽出に関与するモリブデンカチオン種 MoO_4^{2+} を上記種を考慮することによって再計算し¹⁰⁾、Eqs. (10)~(13) を用いて最適な k_f' 値を求めた。計算結果を Fig. 2 に実線で示している。解析においては、 k_b 値は実測値を用いた。膜破壊の影響を考慮することによって、実験結果と計算結果は良好な一致が見られた。

さらに、カチオン性、アニオン性および両性の界面活性剤を用いた場合の実験結果についても抽出速度が非イオン性界面活性剤を用いたときと同様の式で表されると仮定して解析を行い、その計算結果を Fig. 2 に、またそれぞれ得られた定数を Table 2 に示した。カチオン性界

Fig. 6 Diagram of liquid membrane for molybdenum extraction

面活性剤の場合の速度定数は、非イオン性界面活性剤を用いた場合に比べ、やや大きな値となった。一方、アニオン性および両性の界面活性剤を用いた場合、かなりの減速効果が見られる。また、カチオン性界面活性剤を用いた場合、膜破壊速度定数が非常に小さく、マンニトールの漏出が抑えられるため、モリブデンの高濃縮が可能となる。同様に両性界面活性剤も極めて安定な乳化液膜を与えるが、抽出速度は遅くなる。このようなイオン性の界面活性剤を用いた場合の乳化型液膜によるモリブデンの抽出機構については、界面における抽出剤との相互作用等、さらに詳細な検討が必要であると考えられる。

結 言

PC-88A を用いた乳化型液膜による銅とモリブデンの分離実験を種々の界面活性剤を用いて行い、以下のような新たな知見が得られた。

1) 乳化型液膜の内水相(回収相)にマンニトールの水溶液を用いることによって、モリブデンの液膜操作が可能となる。

2) モリブデンは界面活性剤としてカチオン性の 2C₁₈ 4⁹GEC₁₁ QA を用い、供給相の pH を 2 以下に設定することによって銅から選択的に分離濃縮できる。

3) 乳化型液膜によるモリブデンの抽出挙動は、膜破壊による内水相中のモリブデンおよびマンニトールの漏出、さらに引き続いて起こるモリブデンとマンニトールとの外水相中での錯形成反応を考慮したモデルにより説

明できる。

[謝 辞] 本研究を行うにあたり、抽出試薬PC-88Aを提供して頂いた大八化学工業所(株)に深く感謝致します。

Nomenclature

a	= specific interfacial area defined by $(V_E/V_{W,E})(6/d_E)$	[l/m]
C_j	= concentration of species j	[mol/m ³]
d_E	= diameter of emulsion globule	[m]
K_1	= equilibrium constant of reaction expressed by Eq.(5)	[mol/m ³]
K_j	= adsorption equilibrium constant of species j	[m ³ /mol]
k_2	= reaction rate constant of Eq.(6)	[m ⁴ /mol·s]
k'_2	= reverse reaction rate constant of Eq.(6)	[m/s]
k_b	= break-up rate constant	[l/s]
k_f	= interfacial reaction rate constant	[m ⁴ /mol·s]
k'_f	= apparent interfacial reaction rate constant	[mol ² /m ⁵ ·s]
R	= extraction rate	[mol/m ² ·s]
t	= extraction time	[s]
V	= volume of solution	[m ³]
ϵ	= break-up ratio	[-]
<Subscripts>		
ad	= adsorption state	
aq	= aqueous phase	
E	= emulsion phase	
e	= external aqueous solution	
H	= hydrogen ion	
$(HR)_2$	= dimer of extractant	

i	= internal aqueous solution
j	= species
L	= mannitol
Mo	= molybdenum
o	= initial value
org	= organic phase
$Sf.$	= surfactant
W	= aqueous solution

Literature cited

- 1) Goto, M., H. Yamamoto, K. Kondo and F. Nakashio: *J. Membr. Sci.*, **57**, 161 (1991)
- 2) Goto, M., K. Kondo and F. Nakashio: *J. Chem. Eng. Japan*, **22**, 79 and 99 (1989)
- 3) Goto, M., M. Matsumoto, K. Kondo and F. Nakashio: *ibid.*, **20**, 157 (1987)
- 4) Goto, M., T. Kakoi, M. Narisako, K. Kondo and F. Nakashio: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 767 (1992)
- 5) Hirai, T. and I. Komasaawa: *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 208 (1990)
- 6) Komasaawa, I., H. Hosoba, N. Kurokawa and T. Otake: *ibid.*, **20**, 176 (1987)
- 7) Nakashio, F. and M. Goto: *Sekiyu Gakkaishi*, **33**, 267 (1990)
- 8) Sano, M., J. Shibata, S. Nishimura and M. Harada: *Nippon Kogyokaishi*, **104**, 475 (1988)
- 9) Sato, T., H. Watanabe and H. Suzuki: *Hydrometallurgy*, **23**, 297 (1990)
- 10) Sato, Y., F. Valenzuela, T. Tsuneyuki, K. Kondo and F. Nakashio: *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 317 (1987)
- 11) Sato, Y., K. Kondo and F. Nakashio: *J. Chem. Eng. Japan*, **22**, 200 (1989)
- 12) Sato, Y., Y. Akiyoshi, K. Kondo and F. Nakashio: *ibid.*, **22**, 182 (1989)

Selective Separation of Copper and Molybdenum by Liquid Surfactant Membranes using New Surfactants

Masahiro Goto, Takahiko Kakoi, Muneharu Goto,
Makoto Narisako and Fumiyuki Nakashio

Dept. of Chem. Sci. & Technol., Kyushu Univ., Fukuoka 812

Key Words : Molybdenum, Liquid Membrane, Solvent Extraction, Separation, Rare Metals, Copper, Surfactants, Mannitol

Using newly synthesized surfactants, selective separation of copper and molybdenum with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A) as a carrier was carried out, using liquid surfactant membranes (LSMs). The influence of surfactants and carrier concentration in the liquid membrane as well as conditions of internal and external aqueous phases on the separation were investigated. The selection of stripping reagents is the key factor in the above system. It was clarified that effective separation of copper and molybdenum can be done by using mannitol as a stripping reagent of an internal aqueous phase. The surfactant also strongly affected the extraction rate and concentration of molybdenum into the internal phase, new cationic surfactant gave the best results in separation and concentration of molybdenum. The extraction behavior of molybdenum by LSMs could be explained by an interfacial reaction model between the carrier and cationic species of molybdenum, taking into account the break-up of the emulsion. It is very important to use stable emulsions for high concentration of molybdenum.