陽イオン交換膜におけるイットリウム、ランタンの分配平衡および拡散[†]

高橋 博・菊地賢一

秋田大学鉱山学部 物質工学科^{††}

菅原拓男

秋田大学鉱山学部 資源・素材工学科^{†††}

市販陽イオン交換膜 SELEMION CMV を用いてイットリウムおよびランタンの分配平衡およびドナン透析実験を行った。イットリウムおよびランタンは、低濃度域において選択的に膜内に吸着され、そのイオン交換選択係数は通常の 2 価の金属イオンよりも大きく、濃度依存性を示した。広い濃度範囲にわたる平衡実験の結果は、イットリウム、ランタンそれぞれ一つの式で良好に相関することができた。一方、塩化イットリウム-塩酸および塩化ランタン-塩酸系について膜内拡散律速下でドナン透析を行ったところ、溶液の濃度差基準の見かけの拡散係数は溶液濃度に大きく影響されることがわかった。また、実験結果の一部を用いて Nernst-Planck の式によるモデル解析を行い、マルカート法により水素イオン、イットリウムイオン、ランタンイオンの膜内自己拡散係数を推算した結果、それぞれ 1.1×10^{-10} , 1.1×10^{-12} , $4.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ を得た。これらの値を用いると、他の実験結果をも良好に説明することができた。

緒 言

ドナン透析法あるいは電気透析法はイオン交換膜の選択透過性を利用した分離・濃縮法であり、古くは海水の脱塩を目的としたものから近年は酸あるいは有価金属の回収を目的としたものまで多くの研究例^{4,8,16)}が報告されている。特に、ドナン透析法は、膜に関する基本的情報が得られ易いことから、数多くの研究が行われてきた^{9,13)}。たとえば、膜の平衡や透過特性に関する研究としては、ウランイオン、銀イオンなどを対象としたもの¹⁸⁾、ナトリウムイオン、水素イオンを扱ったもの³⁾、1 価から 3 価のイオンまでの多種類のイオンを対象としたものなど¹⁹⁾がある。しかし、これらは主に総括の透過速度に及ぼす操作条件の影響を調べているものが大部分であり、透過速度に大きな影響を与えられと考えられる液境膜内拡散、あるいは膜内拡散などの素過程に関する検討は不十分である。これに対し、近年これらの素過程を考慮に入れ、膜透過機構に立脚した研究が報告されている。Sato ら¹⁴⁾

は、カリウムイオン-水素イオン系で分配平衡実験および膜内拡散律速下におけるドナン透析実験を行い、Nernst-Planck の式を用いて解析することにより膜内自己拡散係数を求め、膜の透過特性を良好に説明した。また、Kojima ら⁷⁾、Sudoh ら¹⁷⁾は、銅イオンを含む系について同様の研究を行っている。これらの研究は 1 価あるいは 2 価のイオンを対象にしたものであるが、3 価のイオン、特に元素間の性質が類似している希土類金属イオンを対象とした研究はほとんど見あたらない。

今後、ドナン透析法あるいは電気透析法の広い応用を図るためには、価数の異なるイオンを含む多成分系の膜透過現象を明確に説明できる理論の確立が重要な課題の一つと考えられる。Nernst-Planck の式を用いた解析はこの目的に最適な解析法であるが、この解析を行うには平衡関係と自己拡散係数に関するデータが不可欠であり、したがって、多価イオンを含む種々のイオンの平衡関係と自己拡散係数に関するデータの蓄積が急務と考えられる。

このような観点から本研究では、3 価のイオンとして、先端技術の中できわめて重要な位置を占める希土類金属のうち、工業的需要も多いランタンとイットリウムを選び、市販陽イオン交換膜を用いて分配平衡実験を行い、

[†] 1992年 5月15日受理；化学工学会第54年会（神戸，1989年 4月）にて一部発表

^{††} 〒010 秋田市手形学園町1-1

^{†††} 〒010 同 上

膜への選択性を調べるとともに、液境膜内拡散抵抗が無視できる液速度のもとで透析実験を行い、膜透過特性に与える各種操作条件の影響を調べる。さらに平衡および透析の実験結果をもとに Nernst-Planck の式を用いて解析し、膜内自己拡散係数の推算を行う。

1. 実験方法

1.1 試料

実験に用いた膜は陽イオン交換膜 SELEMION CMV (旭硝子社製) である。常法にしたがって測定した膜の物性値を Table 1 に示す。また、試薬としては、塩化ランタン七水塩 (和光純薬 1 級)、および酸化イットリウム (和光純薬特級) を塩化イットリウムに調製した¹⁰⁾ ものをを用いた。他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

1.2 実験装置および実験方法

1) 分配平衡実験 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 程度の試料膜片をあらかじめ 1N 塩酸で水素型にした後、所定濃度に調製した希土類-塩酸混合水溶液に浸漬し、温度 25°C のもとで 24 時間振盪して平衡にさせる。そして、溶液から膜を取り出し、溶液濃度と膜内濃度を別々に測定することにより平衡関係を求めた。なお、イットリウムイオン、ランタンイオンの濃度はキシレノールオレンジを指示薬としたキレート滴定法で、また水素イオン濃度は電量滴定装置 (三菱化成社製 MCI-C100) で定量した。

2) 透析実験 実験装置は Fig. 1 に示すような透明アクリル樹脂製回分循環型透析装置で、有効膜面積は $5 \times 10 \text{ cm}^2$ 、装置内容積は $5 \times 10 \times 0.4 \text{ cm}^3$ 、溶液供給タンク容積は 4000 cm^3 である。実験は、所定濃度の希土類塩化物水溶液をフィード側に、塩酸をストリップ側に並流かつ等流速で流して行った。実験開始後、任意時刻 t におけるフィードタンクおよびストリップタンク内溶液をサンプリングし、希土類金属イオンおよび水素イオン濃度を定量分析することにより物質収支をとるとともに下記の見かけの拡散係数算出に供した。

2. 理 論

2.1 見かけの拡散係数

本透析装置は回分循環型透析装置であり、ストリップ溶液中の希土類金属イオン M に着目して物質収支をとると金属 M の膜透過流束 J_M は Eq. (1) で与えられる。

$$J_M = \frac{V_s}{A} \frac{dC_{Ms}}{dt} = \frac{D_{app}}{l} (C_{Mf} - C_{Ms}) \quad (1)$$

$$C_{Mf} = C_{Mf0}, C_{Ms} = C_{Ms0} \text{ at } t = 0 \quad (2)$$

Eq. (1) 中の溶液濃度差基準の見かけの拡散係数 D_{app} は、Eq. (1) を Eq. (2) かつ $V_s = V_i$ の条件のもとで解くことにより Eq. (3) のように与えられる。

Table 1 Physical properties of cation-exchange membrane, SELEMION CMV.

Ion-exchange capacity	
Y form	2.13 kmol/m ³
La form	2.17 kmol/m ³
Water content	
Y form	15.4 %
La form	13.8 %
Density	
Y form	1360 kg/m ³
La form	1390 kg/m ³
Thickness	$1.05 \times 10^{-4} \text{ m}$

Fig. 1 Experimental apparatus for Donnan dialysis

$$D_{app} = \frac{V_s l}{2 A t} \ln \frac{C_{Mf0} - C_{Ms0}}{C_{Mf0} + C_{Ms0} - 2 C_{Ms}} \quad (3)$$

この Eq. (3) に、実験値を代入することにより見かけの拡散係数を求めた。

2.2 膜内自己拡散係数

希土類金属イオンおよび水素イオンの膜内の流束は Nernst-Planck の式によりそれぞれ Eqs. (4), (5) で与えられる。

$$\bar{J}_M = -\bar{D}_M \left(\frac{d\bar{C}_M}{dx} + 3 \bar{C}_M \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (4)$$

$$\bar{J}_H = -\bar{D}_H \left(\frac{d\bar{C}_H}{dx} + \bar{C}_H \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (5)$$

また、電気的中性の条件 Eq. (6)、および電流が流れない条件 Eq. (7) を用いて希土類金属イオンについて整理すると Eq. (8) が得られる。

$$3 \bar{C}_M + \bar{C}_H = Q \quad (6)$$

$$3 \bar{J}_M + \bar{J}_H = 0 \quad (7)$$

$$\bar{J}_M = \frac{\bar{D}_H \bar{D}_M Q + 6 \bar{D}_H \bar{D}_M \bar{C}_M}{3 \bar{C}_M (3 \bar{D}_M - \bar{D}_H) + \bar{D}_H Q} \frac{d\bar{C}_M}{dx} \quad (8)$$

Eq. (8) を定常状態の下で膜の厚さ $0 \sim l$, 膜面濃度 $\bar{C}_{Mf} \sim \bar{C}_{Ms}$ にわたって積分すると Eq. (9) が得られる.

$$\bar{J}_M = \frac{1}{l} \left(\frac{2\bar{D}_H\bar{D}_M}{3\bar{D}_M - \bar{D}_H} (\bar{C}_{Mf} - \bar{C}_{Ms}) + \frac{(\bar{D}_M - \bar{D}_H)\bar{D}_H\bar{D}_M Q}{(3\bar{D}_M - \bar{D}_H)^2} \right) \times \ln \frac{3(3\bar{D}_M - \bar{D}_H)\bar{C}_{Mf} + \bar{D}_H Q}{3(3\bar{D}_M - \bar{D}_H)\bar{C}_{Ms} + \bar{D}_H Q} \quad (9)$$

また, 膜内拡散律速かつ擬定常状態下では膜内の流束 $\bar{J}_M$ は溶液濃度差基準の膜透過流束 J_M と等しいので Eqs. (1), (9) より Eq. (10) が得られる.

$$D_{app} = \frac{1}{(\bar{C}_{Mf} - \bar{C}_{Ms})} \left(\frac{2\bar{D}_H\bar{D}_M}{3\bar{D}_M - \bar{D}_H} (\bar{C}_{Mf} - \bar{C}_{Ms}) + \frac{(\bar{D}_M - \bar{D}_H)\bar{D}_H\bar{D}_M Q}{(3\bar{D}_M - \bar{D}_H)^2} \ln \frac{3(3\bar{D}_M - \bar{D}_H)\bar{C}_{Mf} + \bar{D}_H Q}{3(3\bar{D}_M - \bar{D}_H)\bar{C}_{Ms} + \bar{D}_H Q} \right) \quad (10)$$

この Eq. (10) を用いてマルカート法によりイットリウムイオンあるいはランタンイオンおよび水素イオンの膜内自己拡散係数を推算した.

3. 実験結果および考察

3.1 分配平衡実験

Figs. 2, 3 にそれぞれイットリウムイオン-水素イオン系, ランタンイオン-水素イオン系の分配平衡曲線を示す. なお, 図中の X, Y はそれぞれ平衡溶液中と膜内の希土類金属イオンの当量分率を表している. 図より, ランタンイオン, イットリウムイオンとも水素イオンに比べて選択的に膜内に取り込まれることがわかる. また, イットリウムイオンに比べランタンイオンの方が若干選択性は高いことがわかる. これらのデータから Eq. (11)

$$K = \frac{C_H^3 \bar{C}_M}{\bar{C}_H^3 C_M} = \frac{(C_T - 3C_M)^3 \bar{C}_M}{(Q - 3\bar{C}_M)^3 C_M} \quad (11)$$

で定義されるイオン交換選択係数²⁾ K を求め, K の濃度依存性を調べた. 結果の一例 ($C_T \geq 0.14 \text{ kmol/m}^3$) を Figs. 4, 5 に示す.

選択係数は全塩濃度 C_T が高い領域ではほぼ一定の値を示し, ランタンイオンに関してはイオン交換樹脂で得られている値⁵⁾ に近い. また全塩濃度が低くなると選択係数は濃度依存性を示し, 選択係数を一定とした膜内濃度の推算は困難であることがわかる. そこで Eq. (11) をもとに全実験値が Eq. (12) で表されると考え,

$$\frac{\bar{C}_M}{(Q - 3\bar{C}_M)^3} = \alpha \left(\frac{C_M}{(C_T - 3C_M)^3} \right)^\beta \quad (12)$$

$C_M/(C_T - 3C_M)^3$ の範囲のデータに対して $\bar{C}_M/(Q - 3\bar{C}_M)^3$ をプロットしたのが Fig. 6 である. ただし, $C_M/(C_T - 3C_M)^3 > 5 \times 10^{-5}$ のデータ (全塩濃度が低い場合に対応する) は, 実験誤差により大きく振れるため除いた.

図より, イットリウムイオンおよびランタンイオンの

Fig. 2 Ion-exchange equilibrium for Y-H system

Fig. 3 Ion-exchange equilibrium for La-H system

膜内濃度は全塩濃度あるいは濃度分率によらず Eq. (12) ではば良好に整理されることがわかる. また, 前述の範囲における全実験値を最小二乗法により整理した結果, イットリウムイオンに関しては Eq. (13) を, ランタンイオンに関しては Eq. (14) を得た.

$$\frac{\bar{C}_Y}{(Q - 3\bar{C}_Y)^3} = 0.66 \left(\frac{\bar{C}_Y}{(C_T - 3C_Y)^3} \right)^{0.83} \quad (13)$$

$$5 \times 10^{-9} \leq \left(\frac{C_Y}{(C_T - 3C_Y)^3} \right) \leq 5 \times 10^{-5}$$

$$\frac{\bar{C}_{La}}{(Q - 3\bar{C}_{La})^3} = 1.49 \left(\frac{C_{La}}{(C_T - 3C_{La})^3} \right)^{0.84} \quad (14)$$

$$5 \times 10^{-9} \leq \left(\frac{C_{La}}{(C_T - 3C_{La})^3} \right) \leq 5 \times 10^{-5}$$

Fig. 4 Concentration dependency of selectivity coefficient for Y-H system

Fig. 5 Concentration dependency of selectivity coefficient for La-H system

3.2 ドナン透析実験

1) 見かけの拡散係数の液速度依存性

Fig. 7 に塩化イットリウム-塩酸系および塩化ランタン-塩酸系でドナン透析を行った場合の見かけの拡散係数と液速度との関係を示す。液速度が0.55m/s以上では見かけの拡散係数は液速度によらずほぼ一定の値を示すことがわかる。このことから、液速度0.55m/s前後では膜透過の律速段階が変化しているものと推測される。そこで律速段階を明確に把握するために、液相側の拡散係数が既知¹²⁾であるランタンイオンについて、次に示すような方法で膜内物質移動抵抗と液境膜内物質移動抵抗の比の計算を行ってみた。

フィード側とストリップ側の液境膜内物質移動抵抗が等しいと仮定すると実測値である見かけの物質移動抵抗 $R_{obs.}$ と液境膜内物質移動抵抗 R_f および膜内物質移動抵抗 R_m との関係は Eq. (15) で与えられ、物質移動係数を用いると Eq. (16) のようにも表される。

$$R_{obs.} = R_m + 2R_f \quad (15)$$

Fig. 6 Relation between $C_M / (C_T - 3C_M)^3$ and $C_M / (Q - 3C_M)^3$

Fig. 7 Effect of liquid velocity on apparent diffusivity $D_{app.}$ in Donnan dialysis experiment

$$\frac{1}{k_{obs.}} = \frac{1}{k_m} + \frac{2}{k_f} \quad (16)$$

Eq. (16) 中の総括物質移動係数 $k_{obs.}$ は $D_{app.} / l$ に等しく実験値から得られ、一方、液境膜内物質移動係数 k_f は、膜面を平板として扱い、Eq. (17)¹⁵⁾ を用いて推算することにより Eq. (16) から k_m を推定することができる。

$$Sh = 0.664 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (17)$$

このようにして求めた膜内、液境膜内物質移動抵抗の液速度依存性を Fig. 8 に示す。なお液相の拡散係数は、無限希釈時の拡散係数 $D_{La} = 6.17 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ¹²⁾ を用いた。図より、全物質移動抵抗に対する膜内物質移動抵抗の割合は、液速度の増加とともに大きくなり、0.55m/s 以上ではその物質移動抵抗は全物質移動抵抗の90%以上を占

Fig. 8 Relation between liquid velocity and mass-transfer resistance

めると推定される。しかるに Fig. 7 でみたような見かけの拡散係数の実測値は膜内物質移動抵抗が90%を越えると推算された付近からはば一定の値を示すことから、この領域での膜透過は膜内拡散律速と考えられよう。そこで、以降の実験では液速度を本装置で可能な上限値1.3 m/sに設定し、膜内拡散律速とみなして解析を行った。

2) 見かけの拡散係数の濃度依存性 Fig. 9 にフィード側希土類金属イオン濃度とストリップ側塩酸濃度を同一当量濃度としてドナン透析を行った場合の見かけの拡散係数の濃度依存性を示す。イットリウムイオンおよびランタンイオンの見かけの拡散係数は溶液濃度の増加とともに減少することがわかる。しかし減少の程度は溶液濃度が20倍ほど変化しているのに対し1/3~1/4程度である。また、イットリウムイオンとランタンイオンの見かけの拡散係数はイットリウムイオンの方が約2倍大きいことがわかる。

Fig. 10 にフィード側希土類金属イオン濃度を一定にした場合のストリップ側塩酸濃度と見かけの拡散係数の関係を示す。ストリップ側の酸濃度を高めた場合、イットリウムイオンおよびランタンイオンの見かけの拡散係数は増加する傾向を示した。

3.3 膜内自己拡散係数の推算

Figs. 9, 10 に見られるような見かけの拡散係数の溶液濃度依存性は、主に膜-溶液間の分配平衡および膜内自己拡散係数に起因するものと考えられる。そこで、Fig. 9の実験結果をもとに、先に導出した Eq. (10) からマルカート法¹¹⁾により水素イオン、イットリウムイオンおよびランタンイオンの膜内自己拡散係数の推算を行った。その結果、水素イオンに関しては $\bar{D}_H = 1.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、イットリウムイオンに関しては $\bar{D}_Y = 1.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、ランタンイオンに関しては $\bar{D}_{La} = 4.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ を得た。また、マルカート法による収束時の標準偏差は0.66であ

Fig. 9 Effect of concentration in feed solution on apparent diffusivity D_{app} . $C_{Hs0} = 3 C_{Mf0}$; Solid lines were calculated with Eq. (10)

Fig. 10 Effect of concentration in strip solution on apparent diffusivity D_{app} . Dotted lines were calculated with Eq. (10): Values of self diffusivities, 1.1×10^{-10} , 1.1×10^{-12} , and $4.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ for H^+ , Y^{3+} , and La^{3+} , respectively.

った。参考までに同定した各イオンの自己拡散係数、および膜面濃度を用いて計算した見かけの拡散係数とフィード側溶液濃度の関係を図中に実線で示した。なお、得られた水素イオンの膜内自己拡散係数の値はKojimaらがSELEMION CMVを用いて銅イオンとのドナン透析により求めた値⁷⁾と一致し、また膜の種類の違いはあるもののSudohらが得た値¹⁷⁾ $1.86 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ にも近い。また、イットリウムイオンおよびランタンイオンの膜内自己拡散係数の値は、3価のクロムイオンの膜内自己拡散係数 ($10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$)¹²⁾と同程度の値となっている。

ここで、各膜内自己拡散係数の値の妥当性をさらに検討するために、Fig. 9の結果から得られた膜内自己拡散係数の値を用い、Eq. (10)によりFig. 10の実験条件における見かけの拡散係数の推算をしてみた。ここで、膜

面濃度は Eqs. (13), (14) を用いて推算した。(式の適用範囲外については Figs. 2, 3 の実験値を用いた)。Fig. 10 中の点線はこうにして求めた値であり、実験結果の傾向をはば説明づけていることがわかる。

結 言

市販陽イオン交換膜 SELEMION CMV を用いて塩化イットリウム-塩酸系、塩化ランタン-塩酸系における分配平衡実験およびドナン透析実験を行い、以下の結論を得た。

分配平衡実験の結果、イットリウムイオンおよびランタンイオンの膜に対する選択性はともに通常の 2 価の金属イオンよりも高く、またイットリウムイオンよりはランタンイオンの方が高いことがわかった。また、膜内のイットリウムイオンあるいはランタンイオンの分配平衡の実験値はそれぞれ Eq. (13), Eq. (14) により相関できた。回分循環型透析装置を用い、膜内拡散律速下でドナン透析を行った結果、見かけの拡散係数は溶液濃度依存性を示した。以上で得られた平衡および透析に関する実験結果をもとにし、Nernst-Planck の式から導出される見かけの拡散係数の式を用いて、水素イオン、イットリウムイオン、およびランタンイオンの膜内自己拡散係数を推算したところ、それぞれ 1.1×10^{-10} , 1.1×10^{-12} , 4.4×10^{-13} m²/s を得た。またこれらの値を用いることにより見かけの拡散係数の塩酸濃度依存性を説明することができた。

[謝 辞] 本研究の遂行にあたり、宇佐美至、輪島功志郎、金子未央子各氏の助力を得た。本学の菅原勝康助手からは有益な助言を頂いた。紙面をお借りして深く感謝申し上げます。

Nomenclature

A	= area of membrane	[m ²]
C	= concentration	[mol/m ³]
C_T	= total concentration (= $C_H + 3C_M$)	[mol/m ³]
D	= diffusivity	[m ² /s]
F	= Faraday constant	[C/mol]
J	= flux	[mol/m ² s]
K	= selectivity coefficient	[-]
l	= thickness of membrane	[m]
Q	= ion exchange capacity	[mol/m ³]
R	= gas constants	[J/mol K]
Re	= Reynolds number	[-]
Sc	= Schmidt number	[-]
Sh	= Sherwood number	[-]
t	= time	[s]
u	= liquid velocity	[m/s]

V	= volume of solution	[m ³]
X	= equivalent fraction in liquid phase	[-]
Y	= equivalent fraction in membrane phase	[-]

α	= constant	[(mol/m ³) ^{2β-2}]
β	= constant	[-]

<Subscripts>

app.	= apparent
f	= feed
H	= hydrogen
M	= metal
m	= membrane
obs.	= observed value
s	= strip
0	= initial

<Superscript>

—	= membrane phase
---	------------------

Literature cited

- 1) Chakravarti, A., P. Langer and G. Wiedner: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85**, 122 (1981)
- 2) Helfferich, F.: "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York, p.154 (1962)
- 3) Huang, T.C. and P.H. Lian: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 221 (1979)
- 4) Itoi, S. and T. Kawahara: *Desalination*, **32**, 383 (1980)
- 5) "Kagaku Kougaku Benran": Maruzen, p.615(1988)
- 6) Khedr, M.G.A.: *J. Electroanal. Chem.*, **146**, 333 (1983)
- 7) Kojima, T., S. Furusaki and K. Saito: *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 650 (1982)
- 8) Krystyna, B. and S. Krystyna: *Anal. Lett.*, **22**, 779 (1989)
- 9) Lake, M.A. and S.S. Melsheimel: *AIChE J.*, **24**, 130 (1978)
- 10) Matsuda, S. and S. Hanamura: *Bunseki Kagaku*, **26**, 34 (1977)
- 11) Nakagawa, T. and Y. Oyanagi: "UP Applied Mathematics Series", **7**, p.99, Tokyo University Publisher (1987)
- 12) Perry, R.H. and C.H. Chilton: "Chemical Engineers, Handbook-fifth edition", McGraw-Hill, (3), p.235 (1974)
- 13) Sato, K., C. Fukuhara, T. Yonemoto and T. Tadaki: *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 81 (1991)
- 14) Sato, K., T. Yonemoto and T. Tadaki: *J. Memb. Sci.*, **53**, 215 (1990)
- 15) Sherwood, T.K.: "Mass Transfer", McGraw-Hill, New York, p.80 (1975)
- 16) Sridhar, P. and S. Subramaniam: *J. Memb. Sci.*, **45**, 273 (1989)

- 17) Sudoh, M., H. Kamei and S. Nakamura: *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 34 (1987) 6, 423 (1967)
18) Wallace, R.M.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, (1981)
19) Wen, C.P. and H.F. Hamil: *J. Memb. Sci.*, **8**, 51

Ion-Exchange Equilibrium and Diffusion of Yttrium and Lanthanum in a Cation-Exchange Membrane

Hiroshi Takahashi and Ken-ichi Kikuchi

Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College,
Akita University, Akita 010

Takuo Sugawara

Department of Geosciences, Mining Engineering and Materials Processing, Mining
College, Akita University, Akita 010

Key Words : Ion-Exchange Membrane, Diffusion, Ion-Exchange Equilibrium,
Membrane Separation, Donnan Dialysis, Rare Earth, Yttrium, Lanthanum

The ion-exchange equilibrium and transport rate of yttrium and lanthanum were examined for a cation-exchange membrane, SELEMION CMV. Yttrium and lanthanum were selectively sorbed by the membrane in a low-concentration region. Their selectivity coefficients were higher than those of divalent ions, depending on the degree of solution concentration. Experimental results were successfully correlated with separate experimental equations for Y-H and La-H systems over a wide range of solution concentration. In Donnan dialysis experiments with $\text{YCl}_3\text{-HCl}$ and $\text{LaCl}_3\text{-HCl}$ systems under the conditions of membrane diffusion control, the apparent diffusivities of yttrium and lanthanum were considerably affected by solution concentration. Self-diffusivities of ions in the membrane were estimated from a part of the experimental results with a model using the Nernst-Planck equation by means of the Marquardt optimizing method. Those of H^+ , Y^{3+} , and La^{3+} were 1.1×10^{-10} , 1.1×10^{-12} , and $4.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ respectively. The model with the self-diffusivities explained the experimental results well.

~~~~~