D2EHPA による鉄イオン抽出系における 濃度分布の測定と界面反応機構の解明[†]

金 浩淑・神吉達夫・浅野 強

姫路工業大学工学部 産業機械工学科^{††}

D2EHPA による鉄の抽出について、鉄イオンの界面近傍における濃度分布を位置走査型分光光度計を用いて測定し、初期抽出速度と鉄イオン濃度、抽出剤濃度、水素イオン濃度の関係を明らかにした。あわせて、界面張力の関連化学種の濃度依存性をも考慮して界面における反応機構について考察した。その結果、1) 抽出濃度域では、有機相中にエマルションが発生する。2) 抽出剤は界面で鉄イオンを捕捉し、中間錯体 1:2 錯体を形成する、3) 反応速度は鉄イオン濃度に 1 次、水素イオン濃度に -1 次の依存性を示し、抽出剤の低濃度域では、抽出剤の二量体濃度に 1 次、高濃度域では、二量体濃度に 0 次の依存性を示す、4) 反応速度は、鉄イオンが抽出剤二量体と反応する過程が律速とするモデルにより説明できる、ことを明かにした。

緒 言

di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) による鉄の抽出について、抽出速度は遅く、界面での反応速度が律速となることが報告されている (Roddy *et al.*, 1968, Matsuyama *et al.*, 1990)。しかしながら、界面での諸現象が直接測定できないため、界面における反応機構は、今だ不明な点が多い。Roddy らは、鉄イオンが、抽出剤の単量体あるいは二量体の酸解離したアニオンと反応する過程が律速とするモデルを提案している (Roddy *et al.*, 1968)。松山らは、鉄イオンと界面に吸着した抽出剤の単量体あるいは酸解離したアニオンとの反応が律速であるとするモデルを提案している (Matsuyama *et al.*, 1990)。原田らは、抽出剤は異なるが、トリオクチルアミン (TOA) による鉄の抽出について、鉄イオンと界面に吸着した TOA との錯形成反応が律速であるとするモデルを提案している (Harada *et al.*, 1984)。

これらの研究では、抽出機構は、攪拌槽を用いた抽出実験にもとづいて考察されているが、境膜抵抗に加え、接触面積の変動、攪拌による液滴の発生などの影響が無視できない場合がある。静止系で抽出実験をおこなえば、上記の影響因子が除外されることに加え、濃度分布の測定が可能になることから、界面での反応機構をより精密

に調べることが可能となる。有機酸が水相から有機相へ移動する過程について、濃度分布の測定結果から、界面抵抗の評価を試みた例 (Harada *et al.*, 1975) はあるが、抽出系での適用例はほとんどない。

本研究では、D2EHPA による鉄の抽出実験を静止光学セル内でおこない、抽出過程下で、界面近傍の鉄イオンの濃度分布を位置走査型分光光度計を用いて測定した。濃度分布の測定結果から抽出速度と関連化学種の濃度との関係を求めた。また、抽出速度ならびに界面張力の関連化学種の濃度依存性にもとづいて界面の反応機構を考察し、新たな反応モデルを提案した。また、濃度分布の測定結果と拡散反応場の数値シミュレーション結果との対比から本反応モデルの妥当性について検討した。

1. 実験装置および方法

1.1 試 薬

抽出剤として、酸性リン酸エステル系の di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA; 大八化学工業所(株), 以下 *HR*) を、溶媒には、ベンゼン (純度 99.5%) を用いた。抽出剤の仕込み濃度 $C_{HR,0}$ は、 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ とした。単量体濃度 $[\overline{HR}]$ は、二量体濃度 $[(\overline{HR})_2]$ と $[\overline{HR}] = \sqrt{[(\overline{HR})_2]/K_{dm}}$ の関係にある (記号 $\overline{\quad}$ は有機相を示す)。なお、仕込んだ抽出剤濃度 $C_{HR,0}$ と $[\overline{HR}]$ は、 K_{dm} を二量化定数とすると、 $[\overline{HR}] = (-1 + \sqrt{1 + 8K_{dm}C_{HR,0}})/(4K_{dm})$ の関係にある。溶媒として芳香族炭化水素を用いたのは、一般に、抽出速度が脂肪族炭化水素を用いた場合に比して遅いことによる。水相は、水素イオン濃度を過塩素酸 (比重 0.7) で、イオン強度を

[†] 1996 年 7 月 9 日受理; 第 28 回化学工学会秋季大会 (札幌, 1995 年 9 月) にて発表

^{††} 〒 671-22 姫路市書写 2167

Fig. 1 Experimental set up for measuring concentration profiles

過塩素酸ナトリウムで調整した水溶液に所定量の過塩素酸第二鉄を溶解させて作成した。初期鉄濃度 $[\text{Fe}]_0$ は $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ 、イオン強度 I は 1 kmol/m^3 とした。

1.2 光学セルを用いた濃度分布の測定

Fig. 1に、測定に用いた位置走査型分光光度計の概略を示す。光源には、重水素ランプ（浜松フォトニクス；L 544）を用いた。光源からのビームは、フィルター（メレスグリオ；MG 03 FIM 018）により中位波長 280 nm 、半値幅 10 nm とされる。この光は、レンズ1により平行光とされ、スリット（幅 $500 \mu\text{m}$ ）の通過後、レンズ2で絞られ、光学セル（石英ガラス製；容積 $20 \times 30 \times 40 \text{ mm}^3$ ）に入射される（この光はセル中心部で集光される）。溶液部での平均ビーム径は $150 \mu\text{m}$ である。光学セルを透過した光の強度は、光電子倍增管（浜松フォトニクス；R 955）で測定される。入射光は、全光学系をステッピングモーターで駆動することにより1ステップ 0.1 mm で上下に走査される。走査速度は $5.88 \times 10^{-1} \text{ mm/sec}$ である。光の走査およびデータ収録は、パソコンにより自動的におこなった。光の走査距離は、 10 mm とした。二相接触においては、水素イオン濃度、イオン強度および鉄濃度を調整した水相 10 ml を注入後、所定濃度の抽出剤を含む同量の有機相を静かに加え、界面の攪乱を可能な限り抑えた。局所濃度は、二相接触後 $120, 240, 360, 480, 960, 1440$ 分を基準とし、適切な時間間隔で測定した。

2. 実験結果および考察

2.1 鉄イオン濃度の経時変化

本実験では、水相の鉄濃度 $[\text{Fe}]_0$ を、 $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ 、抽出剤濃度 $[(\text{HR})_2]_0$ を $1.34 \times 10^{-3} \sim 2.48 \times 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ 、水素イオン濃度 $[\text{H}]_0$ を $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ の範囲で変化させて濃度分布を測定した。水相側では、測定可能な領域Iとエマルションが界面近傍に

Fig. 2 Concentration zone where emulsion is formed
 $[\text{Fe}]_0 = 1 \times 10^{-3}$, $I = 1 \text{ kmol/m}^3$

生成する領域IIが現れた。その領域をFig. 2に示す。領域I'は、抽出速度が極めて遅延で濃度の変化が認められない領域である。エマルションの発生は、 $[(\text{HR})_2]_0$ が大きくなるほど、また、 $[\text{H}]_0$ が大きくなるほど顕著となることが認められた。有機相側では、全濃度域において相全体にエマルションが生成した。エマルションによる白濁の度合は、 $[(\text{HR})_2]_0$ が大きくなるほど著しかった。このため有機相側での錯体の濃度分布は測定できなかった。

Fig. 3に、 $[(\text{HR})_2]_0 = 12.1 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ 、 $-\log [\text{H}]_0 = 1$ 、 $[\text{Fe}]_0 = 1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ の場合について各時間における水相側の鉄イオンの濃度分布の測定結果を示す。これらの図では、縦軸は $[\text{Fe}]/[\text{Fe}]_0$ と無次元化されている。無次元濃度の経時変化は $[\text{Fe}]_0$ にほとんど依存していない。このことは、抽出速度が $[\text{Fe}]_0$ に比例することを示唆している。

Fig. 4に、 $[\text{Fe}]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ 、 $-\log [\text{H}]_0 = 1$ 、 $[(\text{HR})_2]_0 = 2.82 \times 10^{-3} \sim 24.5 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ の場合について、鉄イオンの濃度分布の測定結果を示す。これらの図は、濃度場の経時変化が $[(\text{HR})_2]_0$ の増加とともに著しくなる、すなわち、抽出速度が $[(\text{HR})_2]_0$ とともに大きくなることを如実に示している。高濃度域では、濃度分布の経時変化は、抽出剤濃度にほとんど依存していない。

Fig. 5に、 $[\text{Fe}]_0 = 1 \times 10^{-3}$ 、 $[(\text{HR})_2]_0 = 24.5 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ 、 $-\log [\text{H}]_0 = 0.4 \sim 0.82$ の場合について、鉄イオンの濃度分布の測定結果を示す。この図によると、 $[\text{Fe}]$ 濃度の経時変化は $[\text{H}]_0$ が小さくなるとともに著しくなり、抽出速度が大きくなることがわかる。

各時間における抽出量は、鉄の初期濃度と各抽出時間の濃度分布で囲まれる面積から求めることができる。抽出速度（相間移動速度） J_0 は、抽出量と時間の関係より、抽出初期 $t \rightarrow 0$ における傾きから求めた。 $t \rightarrow 0$ での

Fig. 3 Time courses of concentration profiles of ferric ion in the aqueous phase, effect of ferric ion concentration, $[(HR)_2]_0 = 12.1 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$, $-\log [H]_0 = 1$, $I = 1 \text{ kmol/m}^3$

Fig. 4 Time courses of concentration profiles of ferric ion in the aqueous phase, effect of dimer extractant concentration, $[Fe]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$, $-\log [H]_0 = 1$, $I = 1 \text{ kmol/m}^3$

Fig. 5 Time courses of concentration profiles of ferric ion in the aqueous phase, effect of hydrogen ion concentration, $[Fe]_0 = 1 \times 10^{-3}$, $[(HR)_2]_0 = 24.5 \times 10^{-3}$, $I = 1 \text{ kmol/m}^3$

J_0 は、界面における反応速度 R_0 に相当するものと考えてよい。Fig. 6に J_0 と $[Fe]_0$ の関係、Fig. 7に J_0 と $[(HR)_2]_0$ の関係、Fig. 8に J_0 と $[H]_0$ の関係を示す。抽出速度 J_0 は、 $[Fe]_0$ に1次に依存している。抽出剤濃度の小さい領域では、 $[(HR)_2]_0$ にほぼ1次、大きい領域では、 $[(HR)_2]_0$ に0次に依存している。また、 J_0 は、 $[H]_0$ にほぼ-1次に依存している。

$$J_0 \propto [(HR)_2]_0 [Fe]_0 / [H]_0, \quad [(HR)_2]_0 \leq 1 \times 10^{-2} \quad (1)$$

$$J_0 \propto [Fe]_0 / [H]_0, \quad [(HR)_2]_0 > 1 \times 10^{-2} \quad (2)$$

2.2 界面における活性種

$[Fe]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$, $-\log [H]_0 = 1, 2, 3$ とした水

相と所定の抽出剤を含んだ有機相の二相系における界面張力と抽出剤濃度の関係の一例をFig. 9に示す(Kim *et al.*, 1996)。界面張力の値は、 $-\log [H]_0 = 2$ の実測値に着目すると、抽出剤濃度の増加につれて減少し、 $[(HR)_2]_0 > [(HR)_2]_c = 3 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ で抽出剤濃度に依存しない領域が認められる。 $[(HR)_2]_0$ をさらに増加させると、再度減少する傾向が認められる。Fig. 9において、 $[(HR)_2]_0 \leq [(HR)_2]_c$ の領域をs、 $[(HR)_2]_0 > [(HR)_2]_c$ の領域をeとする。エマルションは、 $[Fe]_0$ と $[H]_0$ を各々変化した場合、 $[(HR)_2]_0 > [(HR)_2]_c$ の領域で生成することが確認された。Table 1に、各 $[Fe]_0$, $[H]_0$ における $[(HR)_2]_c$ の値を示す。 $[(HR)_2]_c$ は、 $[H]_0$ の増加につれて高い値を示し、 $[Fe]_0$ の増加につれて小さい

Fig. 6 Relation between rate of extraction and ferric ion concentration

Fig. 8 Relation between rate of extraction and hydrogen ion concentration

Fig. 7 Relation between rate of extraction and dimer extractant concentration

Fig. 9 Relation between interfacial tension and dimer extractant concentration at various hydrogen ion concentration, $[Fe]_0 = 1 \times 10^{-3}$, $I = 1 \text{ kmol/m}^3$

値を示している。

領域 s における界面張力の挙動は、次に示す化学平衡および吸着平衡が成り立つとすると説明することができる (Kim *et al.*, 1996)。

ここに、 K_{ad} , K_a は、吸着平衡定数、酸解離定数である。

Table 1 Critical concentrations at several ferric ion and hydrogen ion Concentrations $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$

$[Fe]_0$	$[H]_0$	$[(HR)_2]_c$
0	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-2}
1.0×10^{-3}	5.0×10^{-2}	5.2×10^{-4}
"	1.0×10^{-1}	1.7×10^{-3}
"	1.5×10^{-1}	3.4×10^{-3}
"	3.0×10^{-1}	1.0×10^{-2}
5.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-5}
"	1.0×10^{-1}	7.0×10^{-4}
"	4.0×10^{-1}	3.0×10^{-3}
2.5×10^{-2}	1.0×10^{-1}	3.6×10^{-4}
5.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}	1.6×10^{-4}

θ は、空の吸着サイトを示す。 K_{OH} は鉄の加水分解定数、 K_i ($i=1 \sim 4$) は、各素反応平衡定数である。これら物理化学定数の値を Table 2 に示す。図の領域 s における実線は、Eq.(3) ~ (10) の反応が成り立つとした Gibbs-Langmuir の式より計算した界面張力の値を示している。計

Table 2 Physicochemical constants

K_{dm} [$m^3 \cdot kmol^{-1}$] 22.0×10^3 *	K_a [$kmol \cdot m^{-3}$] 0.27×10^{-3}	K_{ad} [$m^3 \cdot kmol^{-1}$] 5.7×10^3	K_{OH} [$kmol \cdot m^{-3}$] $1.6 \times 10^{-3**}$
Γ_{HR}^∞ [$kmol \cdot m^{-2}$] 1.7×10^{-9}	$\Gamma_{R^-}^\infty$ [$kmol \cdot m^{-2}$] 1.7×10^{-9}	$\Gamma_{FeR_2}^\infty$ [$kmol \cdot m^{-2}$] 1.1×10^{-9}	K_1 [m^{-1}] 6.0×10^{10}
K_2 [$m^2 \cdot kmol^{-1}$] 2.2×10^{14}	K_3 [$m^2 \cdot kmol^{-1}$] 3.8×10^{13}	K_4 [$m^5 \cdot kmol^{-2}$] 1.4×10^{17}	

* Miyake *et al.* (1990) ** Milburn and Vosburgh (1955)

算値は、この領域での界面張力の濃度依存性をよく説明している。このことから、1:2 中間錯体 FeR_2^+ が界面で吸着種として存在しているものと推察される。

領域 e では、例えば $-\log[H]_0=2$ では、界面張力の値は、 $[(HR)_2]_c \leq [(HR)_2]_0 < 3 \times 10^{-3} kmol/m^3$ において、抽出剤濃度に依存することなくほぼ一定値を示し、 $[(HR)_2]_0 \geq 3 \times 10^{-3} kmol/m^3$ で、抽出剤濃度の増加につれて、再び減少している。

2.3 界面における反応機構

D2 EHPA による鉄の抽出の総括反応式は次式で与えられる。

ここに、 K_{ex} は抽出反応平衡定数である ($K_{ex}=1100$ (Matsuyama *et al.*, 1990))。

Roddy らは、鉄の抽出について、次の 2 ステップからなる律速反応を提案している (Roddy *et al.*, 1968)。第 1 ステップの反応について、抽出剤の低濃度域 ($[(HR)_2]_0 < 3 \times 10^{-3} kmol/m^3$) では、 Fe^{3+} が単量体アニオン、 R^- と反応し、1:1 中間錯体 FeR^{2+} を形成する過程が支配的であるとしている。

高濃度域 ($[(HR)_2] \geq 3 \times 10^{-3} kmol/m^3$) では、二量体アニオン、 HR_2^- と反応し、1:2 中間錯体 FeR_2^+ 、 HR を形成する過程が支配的であるとしている。

第 2 ステップの反応について、抽出剤の高濃度域 ($[(HR)_2] \geq 1 \times 10^{-1} kmol/m^3$) では、中間錯体 FeR^{2+} が、 R^- あるいは、 HR_2^- と反応し、錯体 FeR_2^+HR を形成する過程が支配的であるとしている。

さて、本実験で見いだされた知見は、1) 抽出濃度域は、Fig. 9 の $[(HR)_2]_0 > [(HR)_2]_c$ の領域 e であり、有機相中にエマルションが発生する (鉄イオンを含まない

系では、エマルションは発生しない)、2) 中間錯体の形態は 1:2 錯体 FeR_2^+ である、3) 反応速度 R_0 は抽出剤の低濃度域で、 $R_0 \propto [(HR)_2]_0 [Fe]_0 / [H]_0$ 、高濃度域で、 $R_0 \propto [Fe]_0 / [H]_0$ である、と要約される。これらの知見を考慮した上で、1) $[(HR)_2]_0 > [(HR)_2]_c$ では、界面に形成したエマルションが速い速度で有機相中へ移動する、2) 領域 e では、抽出剤の二量体が界面に新たに吸着する、3) これが水相中の Fe^{3+} と反応し、1:2 錯体を形成するものと仮定する。このとき、抽出剤の吸着過程は次式で表される。

ここに、 θ' は領域 e での空の吸着サイトを示す。

$$\theta' = \frac{1}{1 + K_{ad}'(1 + K_a'/[H]_i) [(HR)_2]_i} \quad (18)$$

K_{ad}' 、 K_a' は、二量体分子の吸着平衡定数、酸解離定数を示す。添え字 i は界面近傍を示す。Fig. 9 の領域 e の実線は、Eqs. (16)、(17) が成り立つとして Gibbs-Langmuir の式より計算した界面張力の値を示している。計算に用いた物理化学定数を **Table 3** に示す。

界面における反応式は次式により表される。

k_1 、 k_2 は、素反応速度定数を、 K は素反応平衡定数を示す。Eqs. (19)、(20) の素過程が律速であるとする、反応速度式は次式により表される。

$$R = k^* K_a' \frac{[(HR)_2]_{ad}}{[H]_i} \left(\frac{[Fe]_i}{(1 + K_{OH}/[H]_i)} - \frac{[H]_i^2}{K_{ex} [(HR)_2]_i^2} [FeR_3(HR)_3] \right) \quad (22)$$

ここに、

$$[(HR)_2]_{ad} = \frac{\Gamma_{(HR)_2}^\infty K_{ad}' [(HR)_2]_i}{(1 + K_{ad}'(1 + K_a'/[H]_i) [(HR)_2]_i)} \quad (23)$$

k^* は $k_1 + k_2 K_{OH}/[H]_i$ である。今の場合、 $K_{OH}/[H]_i \ll 1$ で

Table 3 Physicochemical constants

K_a [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$]	K_{ad} [$\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$]	$\Gamma_{(HR)_2^\infty}$ [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2}$]	Γ_{HR2^∞} [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2}$]	k_1 [$\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
2.8×10^{-3}	0.11×10^3	1.2×10^{-9}	1.2×10^{-9}	$(2.2 \pm 0.8) \times 10^3$

Fig. 10 Adsorption schemes at the interface.

あることから、 $k^* \approx k_1$ とおくことができる。この反応速度式は、Roddy らの反応モデルの素過程、Eq. (13) に準ずるものとなっている。一方、1) 領域 e では、抽出剤は二量体で吸着する。2) 抽出剤の界面濃度は、エマルションの形成域 e での推定値である、3) 1:2 錯体 FeR_2^+ を形成する、の点において松山らのモデルと異なっている。

なお、領域 s では、HR および R^- が吸着平衡関係にあり、1:1 錯体 FeR_2^+ の形成が瞬時であることから、これより後の過程、すなわち、完全錯体を形成し有機相中にとりこまれる過程が律速であるものと推察される。領域 s と e における界面反応機構の模式を Fig. 10 に示す。図中のマイクロエマルションは、界面に吸着した抽出剤および 1:2 中間錯体の静電的会合により形成されているものと推察される。その形成過程の一例として、次の反応が考えられる。

Eq. (24) に類似した過程として、川久保は、オレイン酸イオンが Na^+ を有機相に取り込む過程について、逆ミセルが形成するとするモデルを提案している (Kawakubo, 1988)。

反応式の妥当性について、Eq. (22) を界面での境界条件とした拡散方程式の解と濃度分布の実測値を比較することにより検証することを試みる。このため、関連化学種、Fe, H^+ , $(\text{HR})_2$, MR の反応拡散現象を定式化し (Appendix), これを陽解法により差分化し、 $\Delta x = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$, $\Delta t = 1.0 \text{ s}$ として数値解析をおこなった。鉄イオンの拡散係数は、Nernst-Haskell の式より計算した値、 $D_M = 3.278 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ を、水素イオンの拡散係数は、文

献値 (Ohtaki, 1985), $D_H = 9.28 \times 10^9 \text{ m}^2/\text{s}$, 抽出剤および完全錯体の拡散係数は、Wilke-Chang の式より計算した値、 $D_{(\text{HR})_2} = 4.805 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{MR}} = 2.405 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いた。なお、一般に有機相中に生成したエマルションは安定であることが知られている (Suezaki, 1984)。このことから、逆反応は起こっていないものと推察される。濃度分布の計算では、Eq. (22) において、正反応の項のみを考慮した。

全測定濃度域において、濃度分布の実測値と計算値との比較から反応速度定数 k_1 を決定した。その結果、 k_1 の値は、 $k_1 = (2.2 \pm 0.8) \times 10^3 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$ であり、ほぼ一定値をとることが示された。 k_1 が一定値で、全濃度域の実測濃度分布を説明できることは、本反応モデルが妥当であることを示唆している。

Figs. 3~5 の実線は、 k_1 の値を用いて計算された濃度分布を示している。計算値は、全測定濃度域において、濃度分布の実測値をよく説明している。

Figs. 6~8 の実線は、Eq. (22) における初期反応速度 R_0 に、 k_1 を代入して計算した結果を示している。計算値は、実測値をよく説明している。

結 言

D2EHPA による鉄の抽出について、鉄イオンの界面近傍における濃度分布の測定をおこない、初期抽出速度と $[\text{Fe}]$, $[(\text{HR})_2]$, $[\text{H}]$ の関係を明らかにした。また、同系の界面張力の測定をおこない、界面張力と抽出剤濃度および水素イオン濃度の関係を調べた。両者の実験結果に基づいて、界面での吸着種、それらの形態および界面における反応機構について考察した。その結果、以下の実験的知見を得た。

1) 界面張力と抽出剤濃度の関係について、界面張力は抽出剤の高濃度域で、抽出剤濃度に大きく依存しない領域が存在し、その領域では、有機相中にエマルションが発生する。しかも、抽出濃度域は、この領域内に含まれる。

2) 抽出剤は、界面で鉄イオンを補捉し、中間錯体 FeR_2^+ を形成する。

3) 界面における反応速度 R は $[\text{Fe}]$ に 1 次、 $[\text{H}]$ に 1 次の依存性を示し、抽出剤の低濃度域では、 $[(\overline{HR})_2]$ に 1 次、高濃度域では、 $[(\overline{HR})_2]$ に 0 次の依存性を示す。

4) 反応速度は、鉄イオンが抽出剤二量体と反応する過程が律速とするモデルを適用することにより説明することができる。

<Appendix>

溶液の全体移動は、無視できるほど小さいものとして、各相における金属イオン M 、水素イオン H 、抽出剤 $(\overline{HR})_2$ 、錯体 $\overline{MR}$ の移動過程は、次の一次元拡散方程式で表される。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = 0, \quad -\infty < z < 0, \quad i = M, H \quad (\text{A-1})$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = 0, \quad 0 < z < \infty, \quad i = (\overline{HR})_2, \overline{MR} \quad (\text{A-2})$$

ここに、 $C_i(z, t)$ は、溶質 i ($i = M, H, (\overline{HR})_2, \overline{MR}$) の濃度、 t ($t > 0$) は、抽出開始後の経過時間、 z は、界面からの距離、 D_i は溶質 i の拡散係数である。初期条件は、

$$C_M(z, 0) = C_{M,0}, \quad 0 > z > -\infty \quad (\text{A-3})$$

$$C_H(z, 0) = C_{H,0}, \quad 0 > z > -\infty \quad (\text{A-4})$$

$$C_{(\overline{HR})_2}(z, 0) = C_{(\overline{HR})_2,0}, \quad \infty > z > 0 \quad (\text{A-5})$$

$$C_{\overline{MR}}(z, 0) = 0, \quad \infty > z > 0 \quad (\text{A-6})$$

無限遠点での境界条件は、

$$C_M(-\infty, t) = C_{M,0} \quad t > 0 \quad (\text{A-7})$$

$$C_H(-\infty, t) = C_{H,0} \quad t > 0 \quad (\text{A-8})$$

$$C_{(\overline{HR})_2}(\infty, t) = C_{(\overline{HR})_2,0} \quad t > 0, \quad i = \overline{MR}, (\overline{HR})_2 \quad (\text{A-9})$$

$$C_{\overline{MR}}(\infty, t) = 0 \quad t > 0, \quad i = \overline{MR}, (\overline{HR})_2 \quad (\text{A-10})$$

錯体形成反応が界面でのみ起こるものとして、界面での境界条件は次式で与えられる。

$$-D_M \frac{\partial C_M}{\partial z} + D_{\overline{MR}} \frac{\partial C_{\overline{MR}}}{\partial z} = 0, \quad z = 0, \quad t > 0 \quad (\text{A-11})$$

$$-D_H \frac{\partial C_H}{\partial z} + D_{(\overline{HR})_2} \frac{\partial C_{(\overline{HR})_2}}{\partial z} = 0, \quad z = 0, \quad t > 0 \quad (\text{A-12})$$

$$-D_{(\overline{HR})_2} \frac{\partial C_{(\overline{HR})_2}}{\partial z} - n D_{\overline{MR}} \frac{\partial C_{\overline{MR}}}{\partial z} = 0, \quad z = 0, \quad t > 0 \quad (\text{A-13})$$

$$-D_{\overline{MR}} \frac{\partial C_{\overline{MR}}}{\partial z} = R, \quad z = 0, \quad t > 0 \quad (\text{A-14})$$

ここに、 n は化学量論に關与する変数で今の場合 $n=3$ である。 R は界面における反応速度である。

[謝 辞] 界面張力の測定において、上谷 進氏、山下 洋氏、植松利之氏の助力を得た。また、実験で用いた抽出剤 D2 EHPA (DP-8 R) は大八化学工業所 (株) より提供いただいた。記して謝意を表します。

Nomenclature

C_i = concentration of species i $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$

D_i = diffusion coefficient of species i $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$

HR = D2 EHPA, monomer extractant

I = ionic strength $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$

J = rate of extraction $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$

K_a = acid dissociation constant $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$

K_{ad} = adsorption constant $[\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}]$

K_{dm} = dimerization constant $[\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}]$

K_{ex} = over all equilibrium constant $[-]$

K_{OH} = hydrolysis constant of iron (III) $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}]$

K = equilibrium constant in Eq. (21) $[\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}]$

K_1 = equilibrium constant in Eq. (7) $[\text{m}^{-1}]$

K_2 = equilibrium constant in Eq. (8) $[\text{m}^2 \cdot \text{kmol}^{-1}]$

K_3 = equilibrium constant in Eq. (9) $[\text{m}^2 \cdot \text{kmol}^{-1}]$

K_4 = equilibrium constant in Eq. (10) $[\text{m}^5 \cdot \text{kmol}^{-2}]$

k_1 = reaction rate constant in Eq. (19) $[\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$

k_2 = reaction rate constant in Eq. (20) $[\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$

k^* = reaction rate constant in Eq. (22) $[\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$

M = metallic ion

MR = stable metal complex

R = rate of reaction $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$

R^- = ionized monomer extractant

t = extraction time $[\text{s}]$

z = distance from interface $[\text{m}]$

Γ_i = interfacial excess of species i $[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2}]$

γ = interfacial tension $[\text{N} \cdot \text{m}^{-1}]$

θ_i = fraction of adsorbed species i $[-]$

θ = fraction of unoccupied active site $[-]$

<Subscripts>

ad = adsorption species

c = critical value

i = species ($i = H, HR, R^-, (\overline{HR})_2, HR_2^-, M, \overline{MR}$) or interface

0 = initial value

<Superscripts>

— =in organic phase

∞ =saturated

Literature cited

- Harada, M., T. Imamura, K. Fujiyoshi and W. Eguchi; "Interfacial Resistance in Liquid-Liquid Mass Transfer," *J. Chem. Eng. Japan*, **8**, 233-238 (1975)
- Harada, M., F. Yamazaki, N. Shiomi, M. Adachi and W. Eguchi; "Rate of Ferric Chloride Extraction with Tri-n-octylamine," *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 521-527 (1984)
- Kawakubo, T.; "Yusui no Kaimen ni Arawareru JireiDeni-Shindo: Self-Excited Electrical Oscillation in Organic/Aqueous Interface," *Hyomen*, **26**, 818-824 (1988)
- Kim, H., T. Kanki and T. Asano; "Behaviors of Interfacial Tension and Reaction Mechanism of Surface Active Species in Metal Extraction System by D2EHPA," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 837-845 (1996)
- Matsuyama, H., Y. Miyake and M. Teramoto; "Kinetics and Mechanism of Metal Extraction with Acidic Organophosphorus Extractants (II): Extraction Mechanism of Fe (III) with Di (2-ethylhexyl) phosphoric Acid," *Hydrometallurgy*, **24**, 37-51 (1990)
- Milburn, R. M. and W. C. Vosburgh; "A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Iron(III) Ion. II. Polynuclear Species," *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1352-1355 (1955)
- Miyake, Y., H. Matsuyama and M. Teramoto; "Kinetics and Mechanism of Metal Extraction with Acidic Organophosphorus Extractants (I): Extraction Rate Limited by Diffusion Process," *Hydrometallurgy*, **24**, 19-35 (1990)
- Ohtaki, H.; Youeki Kagaku; Solution Chemistry, Shokabo, P. 178, Tokyo, Japan (1985)
- Roddy, J. W., C. F. Coleman and S. Arai; "Mechanism of the Slow Extraction of Iron from Acid Perchlorate Solutions by Di (2-ethylhexyl) phosphoric Acid in n-Octane," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1099-1118 (1968)
- Suezaki, Y.; "Maikuro-Emarushon no Antaisei no Tokei-Rikigaku; Statistical Mechanics of Stability of Microemulsion," *Hyomen*, **22**, 647-656 (1984)

Measurement of Concentration Profiles and Determination of Interfacial Reaction Mechanism in Ferric Ion Extraction System by D2EHPA

Hiroyoshi Kim, Tatsuo Kanki and Tsuyoshi Asano

Department of Chemical Engineering,
Himeji Institute of Technology, Himeji 671-22

Key Words: Extraction, Interfacial Reaction, Interfacial Tension, D2EHPA, Interphase Mass Transfer

In extraction of ferric ion with D2EHPA, concentrations of ferric ion near the interface were measured by a position-scanning spectrophotometer, and the dependencies of reaction rate on ferric ion, extractant dimer, and hydrogen ion concentrations were elucidated. Based on the experimental results, with the aid of concentration dependencies of interfacial tension, it was clarified that 1) in the extraction region, emulsions are formed in the organic phase, 2) the extractant reacts with ferric ion to form a 1 : 2 intermediate complex, 3) the rate of reaction is proportional to ferric ion concentration and is inversely proportional to hydrogen ion concentration, showing a first-order dependency on dimer extractant concentration in lower extractant concentrations, but zero-order in higher extractant concentrations, and 4) the rate of reaction can be explained by assuming that the kinetic model in which the primary 1 : 2 intermediate complex formation reaction between ferric ion and adsorbed dimer extractant is rate-determining.