2-Ethylhexanal Oxime による Ni^{2+} の 抽出速度におよぼす添加剤の効果*

芝 田 隼 次¹ 村 山 憲 弘²
間 宮 聡³ 山 本 秀 樹⁴

Effect of Additive Agent on Extraction Rate of Ni^{2+} with 2-Ethylhexanal Oxime

by Junji SHIBATA^{a*}, Norihiro MURAYAMA^a,
Satoshi MAMIYA^a, Hideki YAMAMOTO^a

a. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35,
Yamate-cho, Suita, Osaka, 564-8680, Japan

(*Corresponding author : E-mail shibata@kansai-u.ac.jp)

In the previous work, it was found that the extraction rate of Ni^{2+} with 2-ethylhexanal oxime (abbreviated as EHO) from wasted FeCl_3 etching solution was extremely slow. This is because the substitution reaction of the hydrated Ni^{2+} ions, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ with the extractant is a rate determining step.

In order to improve the extraction rate of Ni^{2+} , the extraction rate was investigated by adding D2EHPA or TBP as a second extractant to the main extractant EHO. The big enhancement of Ni^{2+} extraction rate is found when the second extractants, D2EHPA or TBP, are added in a small amount to EHO. As an example, the addition of 0.1mol/dm^3 D2EHPA and TBP results in 18 and 30 times enhancement of Ni^{2+} extraction. The extraction rate equation for Ni^{2+} is induced so as to be a reversible reaction. Then, the apparent rate constants for forward and backward reactions were calculated according to the induced rate equation. The forward extraction rate is proportional to the 1st order of Ni^{2+} concentration, TBP concentration and EHO concentration, while the backward extraction rate is proportional to the 1st order of Ni^{2+} concentration, which is written as,

$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = k_f^* [\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{EHO}]_{\text{org}} [\text{TBP}]_{\text{org}} - k_b^* [\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}}$$

The above extraction rate expression is reasonably explained by imaging the following elementary reactions and assuming the second reaction to be a rate determining step,

KEY WORDS : 2-Ethylhexanal Oxime, Solvent Extraction, Synergistic Effect, Extraction Rate, Ni^{2+}

1. 結 言

前報¹⁾では、塩化第2鉄エッチング廃液の処理に溶媒抽出法を適用して、2-ethylhexanal oxime (以下 EHO と略記する)を用いて高純度で Ni および Cu を分離・回収するとともに、エッチング液を再生する研究を行った。しかしながら、金属イオンの分離、濃縮に溶媒抽出法を工業的規模で利用する場合には、抽出装置の選択、設計および抽出条件の選定のために、抽出平衡とともに抽出速度に関する知見が極めて重要になる²⁾。

塩化第2鉄エッチング廃液からの Ni^{2+} の抽出に EHO を適用す

ると、 Ni^{2+} の抽出速度が非常に遅いことがわかっている^{3,4)}。抽出速度が遅いと反応操作時間が長くなり、抽出装置を大きくしなければならない。温度を上昇させて抽出速度を増加させようとすると、抽出剤の変質や分解を促進し、エネルギー消費量が増加するなど実的な応用における損失は大きくなる。

金属イオンの抽出速度を改善する研究は、これまで種々なされてきた。たとえば、水溶液中に目的金属イオンと強い錯形成能をもつイオンや分子を添加したり、有機相中に目的の金属イオンと錯形成する界面活性の強い有機物を加えたりすると抽出速度が改善されることがある。その機構は、これらのイオンや界面活性物質が金属イオンの水和水のいくつかを置換して、律速段階である第1水和水の置換を容易にするためであると考えられている。このような有機溶媒に添加剤を加える方法は、前者の水溶液に配位子を加えるよりも、工業的な応用面では有利と考えられる。Henkel 社で開発された β -芳香族ヒドロキシオキシムである LIX65N は鉄などが共存する酸性浸出液から銅を選択的に抽出するために開発されたものであるが、これを単独で使用するすると抽出速度が遅い

* 2004年6月30日受付 10月18日受理

1. 普通会員 工博 関西大学教授 工学部 化学工学科

2. 普通会員 工博 関西大学助手 工学部 化学工学科

3. 関西大学大学院生 大学院工学研究科

4. 普通会員 工博 関西大学教授 工学部 化学工学科

[著者連絡先] FAX 06-6388-8869 (関西大・資源循環工学研究室)

E-mail : shibata@kansai-u.ac.jp

キーワード : 2-Ethylhexanal Oxime, 溶媒抽出, 協同効果, 抽出速度, ニッケルイオン

ので α -脂肪族ヒドロキシオキシムである LIX63 を少量添加して抽出速度を増加させた LIX64N が用いられている⁵⁾。

Di-2ethylhexylphosphoric acid (以下 D2EHPA と略記する) のような酸性リン酸ジエステル中には、その製造段階で生じるモノエステルが微量に存在していて、これが抽出速度を速くする作用を持つことが知られている⁶⁾。また、Finston らは、溶媒和型抽出剤である Tri-n-butyl phosphate (以下 TBP と略記する) および Tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO) を添加することによる Fe^{3+} の動的協同効果を見出している^{5,7)}。TBP は改質剤としての役割も有しており、TBP の添加は濃厚な浸出液からの目的金属イオンの抽出分離に効果的であると考えられる。

本研究では、EHO に陽イオン交換型抽出剤である D2EHPA または Versatic acid10 (以下 VA10 と略記する)、溶媒和型抽出剤である TBP を添加して、 Ni^{2+} の溶媒抽出に対する動的協同効果について検討を行った。

2. 試薬および実験方法

本研究で用いた EHO (純度 99.9%) は、2-エチルヘキシルアルデヒドと硫酸ヒドロキシルアンモニウムを出発原料として研究室で合成した。有機相として D2EHPA (大八化学工業(株))、VA10 (シエル化学(株)) および EHO をクロシン (和光純薬工業(株)) で希釈し、所定濃度になるように調製した。供試水相として、リードフレームエッチング廃液を想定して作成した模擬液を用いた。エッチング廃液の模擬液の組成を Table 1 に示す。

抽出操作は、供試水相および有機相を同体積になるように栓付遠心分離管に採取し、縦型振盪機 (SR-2w 型タイテック(株)) を用いて所定時間 300spm で振盪した後、遠心分離器 (CT5L 型(株)日立製作所) で 15 分間 2500rpm で両相を分離した。水溶液中に残存している金属イオン濃度は、偏光ゼーマン原子吸光光度計 (Z-6000 型(株)日立製作所) を用いて測定した。有機相中の金属濃度は、初期水相金属イオン濃度と平衡水相金属イオン濃度の差として物質収支より求めた。

3. 抽出速度の解析法⁸⁾

Ni^{2+} の抽出速度が水相中の Ni^{2+} 濃度の 1 乗に比例すると仮定して、正逆の両反応を考慮すると、式 (1) が得られる。

$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]_{aq}}{dt} = k_f C_i - k_b R_i \quad (1)$$

ここで、 C_i および R_i はある時間後の水相中および有機相中の Ni^{2+} 濃度であり、 k_f および k_b は正反応および逆反応のみかけの速度定数である。可逆反応を考えているので、水相および有機相の初期 Ni^{2+} 濃度をそれぞれ C_0 および R_0 、水相および有機相の平衡時の Ni^{2+} 濃度をそれぞれ C_e および R_e と表すと、平衡に到達する前の Ni^{2+} 濃度は水相と有機相の体積が等しいとき、次式で示される。

$$[\text{Ni}^{2+}]_{aq} = C_i - C_e = R_e - R_i \quad (2)$$

平衡状態では、 $-d[\text{Ni}^{2+}]_{aq}/dt = 0$ であるから次の関係が得られる。

$$k_f C_e = k_b R_e \quad (3)$$

式 (2) を変形して次式が得られる。

$$C_i = C_e + [\text{Ni}^{2+}]_{aq}, R_i = R_e - [\text{Ni}^{2+}]_{aq} \quad (4)$$

Table 1 Composition of artificial wasted etching solution ($[\text{H}^+] = 0.17 \text{ mol/dm}^3$).

Element	Cu	Ni	Fe	Cr
Concentration [g/dm ³]	2.40	21.0	150	33.0

式 (4) を用いて式 (1) を書き換えると、次式となる。

$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]_{aq}}{dt} = k_f (C_e + [\text{Ni}^{2+}]_{aq}) - k_b (R_e - [\text{Ni}^{2+}]_{aq}) \quad (5)$$

$$= k_f [\text{Ni}^{2+}]_{aq} + k_b [\text{Ni}^{2+}]_{aq}$$

この研究では、初期有機相中の Ni^{2+} 濃度は 0、すなわち $R_0 = 0$ であるので、 $R_e = C_0 - C_e$ となる。したがって、式 (5) はさらに次のように変形される。

$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]_{aq}}{dt} = k_f [\text{Ni}^{2+}]_{aq} + \frac{k_f C_e [\text{Ni}^{2+}]_{aq}}{(C_0 - C_e)} \quad (6)$$

$$= k_f [\text{Ni}^{2+}]_{aq} \left\{ \frac{C_0}{C_0 - C_e} \right\}$$

これを変形すると、次式となる。

$$-\left\{ \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right\} \int_{C_0 - C_e}^{C_i - C_e} \frac{d[\text{Ni}^{2+}]_{aq}}{[\text{Ni}^{2+}]_{aq}} = \int_0^t k_f dt \quad (7)$$

k_f を k_b に置き換えると、式 (8) が得られる。

$$\frac{C_e}{C_0} \ln \left\{ \frac{(C_0 - C_e)}{(C_i - C_e)} \right\} = k_b t \quad (8)$$

みかけの速度定数 k_f および k_b が有機相中の EHO 濃度および添加した第 2 の抽出剤濃度 [RH] に依存して、これらの濃度の何乗かに比例するとすれば、式 (1) は以下になる。

$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = k_f^* [\text{Ni}^{2+}]_{aq} [\text{EHO}]_{org}^l [\text{RH}]_{org}^m - k_b^* [\text{Ni}^{2+}]_{org} [\text{EHO}]_{org}^p [\text{RH}]_{org}^q \quad (9)$$

ここで、 k_f^* および k_b^* は真の速度定数でみかけの速度定数は以下になる。

$$k_f = k_f^* [\text{EHO}]_{org}^l [\text{RH}]_{org}^m \quad (10)$$

$$k_b = k_b^* [\text{EHO}]_{org}^p [\text{RH}]_{org}^q \quad (11)$$

濃度依存指数は、みかけの速度定数の各濃度依存性を調べることによって実験的に決定できる。

4. 実験結果および考察

抽出剤 EHO による金属イオンの抽出特性を明らかにするために、塩酸濃度を変化させて抽出実験を行ったときの結果を塩酸濃度と金属イオンの抽出率の関係として Fig.1 に示した¹⁾。1.0 ~ 9.0 mol/dm³ の塩酸濃度の範囲では、EHO によって抽出される金属イオンは Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} であり、他の金属イオンはほとんど抽

Fig. 1 Extraction of various metal ions with 0.1 mol/dm³ EHO from hydrochloric acid solution.

Fig. 2 Extraction rate of metal ions with 1.5mol/dm³ EHO.

Fig. 3 Effect of 0.1mol/dm³ D2EHPA on extraction rate of metal ions with 1.5mol/dm³ EHO.

出されない。 Ni^{2+} および Cu^{2+} は広い塩酸濃度の範囲で高い抽出率を示し、塩酸濃度 $1.0 \sim 4.0 \text{ mol/dm}^3$ 付近では Cu^{2+} の抽出率は Ni^{2+} よりも高い値となる。塩酸濃度 5.0 mol/dm^3 付近で Cu^{2+} および Ni^{2+} の抽出率は $80 \sim 90\%$ の最大値となり、それ以上の塩酸濃度では抽出率が減少する。以上の結果から、抽出剤 EHO は Ni^{2+} および Cu^{2+} に対して高い選択抽出性を持つことがわかる。

抽出剤として 1.5 mol/dm^3 EHO を用いて、模擬エッチング廃液から抽出実験を行ったときの Ni^{2+} と Cu^{2+} の抽出速度を Fig. 2 に示す。EHO による Ni^{2+} と Cu^{2+} の抽出速度は遅く、 Ni^{2+} は抽出平衡に達するのに 150 分以上を必要とし、 Cu^{2+} の抽出は約 60 分で抽出平衡に達する。このような Ni^{2+} および Cu^{2+} の抽出速度の相違は、それぞれの金属イオンの抽出錯体の組成に関係すると考えられる。 Cu^{2+} については、前報⁹⁾の結果より $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{EHO}$ の形で抽出されていることを確かめており、 Ni^{2+} の抽出種は前報¹⁾より $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{EHO}$ であることがわかっている。この結果は Groves らの文献に報告されている結果と一致する^{3,4,10)}。

Ni^{2+} の抽出速度は極めて遅いことがわかったので、EHO に第 2 の抽出剤として界面活性の高い D2EHPA を添加して、 Ni^{2+} の抽出速度におよぼす D2EHPA の添加効果を調べた。EHO による Ni^{2+} の抽出は 4 分子の EHO が溶媒和形成して進行する。このとき Ni^{2+} に水和している水分子と EHO 分子との配位子交換速度が遅く、これが律速段階となって総括抽出反応速度が遅くなると考えられる。そこで、EHO による Ni^{2+} と Cu^{2+} の抽出速度におよぼす D2EHPA の添加効果を調べた。Fig. 3 は 1.5 mol/dm^3 EHO に D2EHPA

Fig. 4 Effect of D2EHPA on extraction rate of Ni^{2+} with 1.5mol/dm³ EHO. Fig. 5 First order rate expression for the forward reaction of Ni^{2+} in the presence of D2EHPA.

を 0.1 mol/dm^3 の濃度で添加したときの抽出速度を表している。D2EHPA を添加すると Ni^{2+} と Cu^{2+} の抽出速度は著しく改善され、抽出平衡に到達する時間は Ni^{2+} と Cu^{2+} の抽出についてそれぞれ 30 分、数分となる。EHO による Ni^{2+} の抽出におよぼす D2EHPA の添加効果をさらに詳しく調べるために、 1.5 mol/dm^3 EHO に D2EHPA を $0 \sim 0.5 \text{ mol/dm}^3$ の濃度で添加したときの Ni^{2+} の抽出速度を Fig. 4 に示した。D2EHPA 添加量が増加するにつれて Ni^{2+} の抽出速度は速くなり、平衡到達時間は短縮される。D2EHPA を 0.01 mol/dm^3 の濃度で添加したときには、 Ni^{2+} の抽出速度は EHO 単独使用の場合と大きく変わらない。D2EHPA 濃度を増加させると、すなわち D2EHPA 濃度が $0.05, 0.1, 0.5 \text{ mol/dm}^3$ になると、平衡到達時間はそれぞれ 78 分、30 分、5 分となる。図には示していないが、D2EHPA は Ni^{2+} や Cu^{2+} よりも Fe^{3+} をより低い pH で抽出する抽出剤であるために、D2EHPA 0.5 mol/dm^3 添加では $8 \sim 30\%$ の Fe^{3+} および Cr^{3+} の抽出が見られた^{11,12)}。D2EHPA 濃度が増加しても、 Ni^{2+} の平衡抽出量はほとんど変化せず、 Ni^{2+} の抽出に関しては EHO 支配の抽出挙動である。すなわち、D2EHPA は Ni^{2+} の抽出速度を向上させる触媒的な役割を果たしている。

Fig. 4 の実験結果を式 (7) にしたがって整理した結果を Fig. 5 に示した。いずれの D2EHPA 濃度についても直線関係が得られており、 Ni^{2+} の抽出速度が水溶液中の Ni^{2+} 濃度の 1 次比例することがわかる。振盪する前に、あるいは一定時間振盪した後に Ni^{2+} 濃度を測定する間に抽出反応が無視できない程度に進行するため

Table 2 Effect of D2EHPA on the extraction rate of Ni^{2+} with 1.5mol/dm^3 EHO.

D2EHPA conc. [mol/dm ³]	k_f	k_f / k_f^0
0	7.0×10^{-3}	-
0.01	2.1×10^{-2}	3.0
0.05	3.7×10^{-2}	5.3
0.10	1.3×10^{-1}	19
0.50	4.0×10^{-1}	57

 k_f^0 indicates the extraction rate constant in the absence of D2EHPA. Fig. 6 Effect of TBP on extraction rate of Ni^{2+} with 1.5mol/dm^3 EHO.

に、直線は原点より上にずれている。Fig.5の直線の傾きから得られた Ni^{2+} のみかけの抽出速度定数 k_f の値を Table 2 に示した。みかけの抽出速度定数 k_f を D2EHPA 無添加 (EHO のみ) で抽出実験を行って得たみかけの抽出速度定数 k_f^0 割った値 k_f/k_f^0 は、D2EHPA の添加によって Ni^{2+} の抽出速度が何倍速くなるかを表す尺度となる。この結果より、D2EHPA 無添加の場合と比較して、D2EHPA 濃度が 0.01, 0.05, 0.10, 0.5mol/dm³ と増加するにつれて、 Ni^{2+} の抽出速度はそれぞれ 3.0, 5.3, 19, 57 倍に増加する。

EHO のようなヒドロキシオキシム系抽出剤は優れた抽出能力を持っているが、パーサチック酸、ナフテン酸や α -ブロムラウリン酸などのカルボン酸と混合して用いると協同効果によりその抽出能力が向上することが報告されている⁵⁾。そこで、EHO に第2の抽出剤として VA10 を 0.1, 0.2mol/dm³ の濃度で添加したときの Ni^{2+} の抽出速度を調べた。VA10 を添加しても Ni^{2+} の抽出速度や平衡抽出量に変化は見られなかった。VA10 の界面活性が低いことが主なる理由と考えられる。

EHO に第2の抽出剤として TBP を添加したときの Ni^{2+} の抽出速度を調べた。 1.5mol/dm^3 EHO に TBP を 0 ~ 0.5mol/dm^3 の濃度で添加したときの Ni^{2+} の抽出速度を Fig.6 に示した。TBP の添加量が増加するにつれて Ni^{2+} の抽出速度は速くなる。TBP を 0.01mol/dm^3 の濃度で添加したときには、 Ni^{2+} の抽出速度は EHO 単独使用の場合と大きく変わらないが、TBP 濃度を増加させると抽出平衡に到達する時間は短縮される。すなわち、TBP 濃度が 0.05, 0.1, 0.5mol/dm^3 になると、平衡到達時間はそれぞれ 58 分, 20 分, 6 分となる。

Fig.6の実験結果を式(7)にしたがってプロットした結果を Fig.7 に示す。いずれの TBP 濃度についても直線関係が得られており、

Fig. 7 First order rate expression for the forward reaction of Ni^{2+} in the presence of TBP.Table 3 Effect of TBP on the extraction and stripping rates of Ni^{2+} with 1.5mol/dm^3 EHO.

TBP conc. [mol/dm ³]	k_f	k_f / k_f^0
0	7.0×10^{-3}	-
0.01	1.2×10^{-2}	1.7
0.05	6.0×10^{-2}	8.6
0.10	2.1×10^{-1}	30
0.50	7.1×10^{-1}	101

 k_f^0 indicates the extraction rate constant in the absence of TBP.

TBP conc. [mol/dm ³]	k_b	k_b / k_b^0
0	3.8×10^{-2}	-
0.10	6.2×10^{-2}	1.6
0.50	7.2×10^{-2}	1.9

 k_b^0 indicates the stripping constant in the absence of TBP.

Ni^{2+} の抽出反応は Ni^{2+} 濃度に関して 1 次反応であることがわかる。図の直線関係の傾きから得られたみかけの抽出速度定数 k_f の値を Table 3 に示した。 Ni^{2+} の抽出速度は、TBP を 0.1mol/dm^3 添加したとき 30 倍、TBP を 0.5mol/dm^3 添加したとき 101 倍と高い値を示した。水による Ni^{2+} の逆抽出反応のみかけの速度定数 k_b を同様の方法で決定し、その結果を Table 3 に示した。逆抽出反応は 0.1mol/dm^3 の TBP の添加で 1.6 倍、 0.5mol/dm^3 の TBP の添加で 1.9 倍に増加するにすぎない。

上で得た抽出反応のみかけの速度定数を TBP および EHO 濃度の関数として表した結果を Fig.8 に示す。抽出の反応速度は TBP 濃度の 1 次 に比例することがわかる。同様に、TBP 濃度を 0.1mol/dm^3 と一定にして、EHO 濃度を $0.5 \sim 1.5\text{mol/dm}^3$ まで変化させて Ni^{2+} の抽出実験を行い、得られた抽出反応のみかけの速度定数を EHO 濃度の関数として表した結果を併せて Fig.8 に示した。抽出反応速度は EHO 濃度について 1 次 に比例する。逆抽出反応の速度は Ni^{2+} 濃度の 1 次 に比例し、EHO 濃度および TBP 濃度に依存しない。

以上の検討結果から、EHO に TBP を添加したときの Ni^{2+} の抽

Fig. 8 Dependence of k_f on the TBP and EHO concentrations.

抽出速度は以下のように表すことができる。

$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = k_f^* [\text{Ni}^{2+}]_{aq} [\text{EHO}]_{org} [\text{TBP}]_{org} - k_b^* [\text{Ni}^{2+}]_{aq} \quad \cdots (12)$$

Ni^{2+} は 6 水和イオンとして存在していると考えられている。この水和 Ni^{2+} イオンの水分子と TBP 分子とが界面で配位子交換し、この化学種がさらに界面で EHO 分子と交換する反応が引き続き起こり、この反応が律速段階であるとする、つぎの 2 つの素反応を書くことができる。

式 (14) が律速段階と考えると、式 (13) は平衡状態にあるとしてよい。式 (14) から導かれる Ni^{2+} 濃度の減少速度式に式 (13) から得られる平衡関係を代入すると、 Ni^{2+} の抽出が Ni^{2+} 濃度、EHO 濃度、TBP 濃度のそれぞれ 1 次比例するという実験結果を合理的

に説明することができる。

5. 結 言

本研究では、EHO による Ni^{2+} の抽出速度を改善することを目的として、抽出速度におよぼす D2EHPA、VA10 および TBP の効果、すなわち動的協同効果について検討した。

EHO に D2EHPA や TBP を添加すると、 Ni^{2+} の抽出速度は著しく速くなることを明らかにした。VA10 を添加した場合には、 Ni^{2+} の抽出速度に改善は見られなかった。D2EHPA や TBP は水相と有機相の界面に吸着して、界面で水和 Ni^{2+} イオンの水分子を D2EHPA や TBP が置換して、さらにこの化学種に EHO 分子が交換して抽出反応が進行すると考えられる。D2EHPA を 0.1 mol/dm^3 および 0.5 mol/dm^3 添加すると、 k_f/k_f^0 は 18.4 倍および 56.7 倍となり、TBP 0.1 mol/dm^3 添加系では 29.6 倍、TBP 0.5 mol/dm^3 添加系では 102 倍と非常に高い値を示した。EHO に第 2 の抽出剤として TBP を添加したときの Ni^{2+} の抽出速度を検討した結果、 Ni^{2+} の抽出速度は以下のように表すことができた。

$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = k_f^* [\text{Ni}^{2+}]_{aq} [\text{TBP}]_{org} [\text{EHO}]_{org} - k_b^* [\text{Ni}^{2+}]_{aq}$$

References

- 1) T. Murakami, T. Egusa, J. Shibata, M. Sano and S. Nishimura: Shigen-to-Sozai, **114**(1998), 57-61.
- 2) F. Nakashio, K. Inoue and K. Kondo: Kagaku Kougaku, **42**(1978), 182-199.
- 3) R. D. Groves and L. D. Redden: Hydrometallurgy, **24**(1990), 271-290.
- 4) L. D. Redden and R. D. Groves: Sep. Sci. Technol., **28**(1993), 201-225.
- 5) K. Inoue and F. Nakashio: Kagaku Kougaku, **44**(1980), 301-308.
- 6) S. Nishimura: Suiyokushishi, **20**(1983), 42-57.
- 7) H. L. Finston and Y. Inoue: J. Inorganic Nuclear Chemistry, **29**(1967), 119.
- 8) J. Shibata, T. Kamitani, M. Sano and S. Nishimura: Shigen-to-Sozai, **108**(1992), 31-35.
- 9) J. Shibata, S. Mamiya, S. Matsumoto and H. Yamamoto: Shigen-to-Sozai, **115**(1999), 55-59.
- 10) M. Bogacki, G. Cote, J. Szymanowski: Sep. Sci. Technol., **28**(1993), 201-225.
- 11) J. Preston: Hydrometallurgy, **10**(1983), 187-204.
- 12) J. Preston: Hydrometallurgy, **11**(1983), 105-124.