

용매 추출법에 의한 Ru의 분리에 관한 연구

柳 在 亨* · 金 哲** · 姜 雄 基***

*고려대학교 이공대학 화학공학과

**한국핵연료 개발공단 공정연구실

(접수 1978. 5. 26)

A Study on the Separation of Ru
by Solvent Extraction

Jae-Hyung Yu*, Chul Kim** and Woong-Ki Kang***

*Department of Chemical Engineering

Korea University, Seoul 132, Korea

and

**Chemical Technology Laboratory

Korea Nuclear Fuel Development Institute, Daejeon 300, Korea

(Received May 26, 1978)

요 약

향류의 혼합-정치조를 사용한 회토류 금속의 회수과정에서 불순물로 함유된 Ru의 분리에 영향을 미치는 인자들을 규명하기 위하여 Ru의 화학적 특성과 장치계의 유동현상을 기초로 한 이론적 모델을 설정하였다. 정상상태의 농도분포에 관하여 제시된 모델의 결과는 실험결과와 거의 일치하였으며 컴퓨터에 의한 모델의 simulation으로 분리효율에 미치는 계의 특성을 검토, 해석하였다.

Abstract

A theoretical model is developed on the basis of chemical properties of ruthenium and the hydraulic behavior of a countercurrent mixer-settler system to elucidate the separation factors of ruthenium contained as an impurity in the recovery process of rare earth metals. Predictions from the model were in good agreement with the experimental results for steady state conce-

*** 한국열관리시험연구소

ntration profiles. Application of the model is further extended to computer simulation in order to examine the system characteristics for improving separation efficiency.

1. 서 론

용매추출에 의하여 회토류 금속 또는 악티나이드 계열의 중금속을 회수하는 과정에서 불순물로 함유된 Ru를 제거하기 위하여 Ru의 화학적 특성을 조사한 연구는 많이 수행되어 왔으나 회수 금속으로부터 Ru의 분리효율을 향상시키기 위한 장치 및 공정의 개발은 새로운 연구 대상이 되고 있다.

Ru의 화학적 특성에 관하여는 Nitrato nitrosyl ruthenium complexes의 생성과정과 각 화합물(complex)의 화학적 성질을 연구한 Fletcher et al.¹⁾을 비롯해서 각 화합물간의 상호전환반응(interconversion)과 유기용매에 의한 추출 현상을 규명한 Jenkins et al.²⁾, 질산 농도에 따른 각 화합물의 조성과 전환반응 속도상수를 측정 한 Fletcher et al.⁴⁾, Scargill et al.¹⁰⁾ 등에 의해서 기초적 연구가 수행되었다. 이어서 Bruce³⁾, Karraker⁶⁾, Pushlenkov et al.¹⁶⁾, Diana¹⁷⁾ 등은 다성분 추출계의 산도, 온도, 추출용매의 자유농도 및 Ru 화합물의 전환반응 속도 등 Ru 분리효율에 미치는 여러가지 물리화학적 영향을 연구하였다.

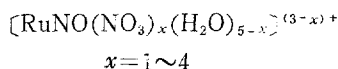
한편 Takigish⁷⁾는 다단 혼합-정치조(mixer-settler)를 이용한 추출 과정에서 Nitrato nitrosyl ruthenium complexes의 거동을 고찰하기 위하여 Ru 화합물을 추출성 그룹과 비추출성 그룹으로 나누어 그들 사이의 전환반응 속도를 미분 방정식계로 표시하여 농도 분포를 산출하는 단순 모델을 제시하였다. 그러나 질산 용액 중에 함유된 Ru 화합물의 종류는 다양하며 화합물에 따라 추출성이 다르기 때문에 분배계수(partition coefficient)는 전환반응 속도에 의존하고 전환반응에 의한 조성의 변화를 구하고자 할 경우 반응기 내에서 반응을 수반하는 유체의 유동현상(flow-pattern)을 고려해야 하므로 단순 모델

로서는 실제의 장치계를 반영하기에 불충분하다.

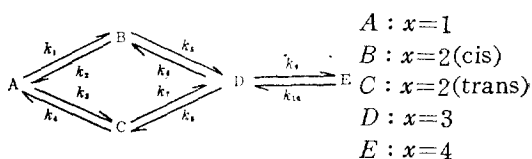
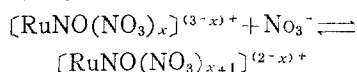
본 연구에서는 유체의 유동현상과 Ru의 화학적 성질을 기초로 다단 혼합-정치조에서 Ru의 거동 및 분리효율에 미치는 계의 특성을 규명하고 공정개발에 기여할 수 있는 구체적인 이론체계를 확립하기 위하여 Ru 화합물의 전환반응 속도식과 추출 과정의 물질수지 계산에 질산 농도에 관한 비선형 분배관계식을 도입한 이론적 모델을 설정하였다. 모델에 의한 혼합-정치조 각 단의 정상상태 농도 분포는 실험 결과와 거의 일치하였으며 분리효율에 미치는 전환반응 속도의 영향을 컴퓨터 시뮬레이션(simulation)에 의하여 검토, 해석하였다.

2. Ru의 화학적 성질

금속 Ru의 용융 및 질산처리과정에서 생성된 Nitrato nitrosyl ruthenium complexes는 질산 용액 중에서 다음과 같은 형태로 존재한다¹⁰⁾.



이 화합물들은 질산 용액 중에서 다음과 같은 가역치환반응에 의하여 평형관계를 이루고 있다.



Ru 농도가 질산 농도에 비해 극히 작은 경우에 전환반응은 각 화합물의 농도에 관한 1차반응계로 표시할 수 있으며 반응 속도상수 k 는 반응온도 및 산도에 의존한다^{4,8)}.

유기용매에 대한 추출성은 $E > D > C > B > A$ 순이고 A, B, C의 추출성은 무시할 정도로 작다. 평형상태에서 이화합물들의 조성은 질산 농도에 의존하며 전환반응은 산도가 증가하면 정

방향, 산도가 감소하면 역방향으로 진행된다. 그러므로 용매추출 과정에서 수용상 공급액의 질산 농도와 계의 질산 농도가 다르면 물질전달과 동시에 전환반응이 일어난다. 한편 계의 질산 농도가 증가하면 추출성이 큰 D, E 가 생성되지만 반면 D, E 자체의 분배계수는 산도 증가에 따라 감소하는 상반효과가 발생한다. 그러므로 계의 질산 농도는 Ru 분리 과정의 중요한 인자 중의 하나로 볼 수 있다.

수용상과 유기상의 계면에서 D 와 E 의 분배는 순간적으로 일어나 곧 평행분배에 도달하며 이후 전환반응에 의하여 D, E 의 농도가 변하더라도 산도 및 온도가 일정하면 분배계수는 일정한 상태로 유지된다. 즉, 분배계수는 일정 농도의 추출용매에 대하여 온도와 산도의 함수이며 30% TBP(Tri-n-Buthyl Phosphate), 25°C의 경우 다음과 같이 질산 농도 H 에 관한 비선형 관계식으로 표시할 수 있다.

$$P_D = 50I^{-1.4H} \text{ for } H < 6 \quad (1)$$

$$P_E = 115I^{-1.4H} \text{ for } H < 6 \quad (2)$$

또한 일정한 산도에서 추출 온도가 증가할수록 분배계수는 감소하는 경향을 갖는다^{4,8)}.

3. 이론적 모델

지금까지 혼합-정치조의 유동현상에 적용되었던 모델로서는 혼합조와 정치조의 구별없이 각 단을 하나의 이상적인 혼합조로 가정한 모델^{12,14)}을 비롯해서 혼합조를 완전혼합류 영역, 정치조를 프라그류 영역으로 가정한 모델^{11,15)}, 정치조를 역혼합(backmixing)을 동반한 프라그류 영역으로 가정한 모델¹⁸⁾ 등 여러 가지가 제시되었다. 역혼합을 고려한 경우가 실제의 정치계를 가장 잘 반영해주지만 화학반응 및 물질전달이 개재된 경우 수학적 기술이 매우 복잡하고 어려우므로 본 연구에서는 혼합조와 정치조를 각각 완전혼합류 영역과 프라그류 영역으로 가정한 모델을 적용하기로 한다.

혼합-정치조 각 단에서 다음 조건이 성립한다고 가정하면

(1) 혼합조는 완전혼합류 영역이다.

(2) 정치조는 프라그류 영역이다.

(3) 정치조에서 물질전달은 일어나지 않는다.

(4) 각 단의 수용상과 유기상의 호울드업(holdup)은 일정하게 유지되며 어느 단에서나 각각 같은 값을 갖는다.

(5) 각 단의 혼합조에서 용질의 분배는 가평형(pseudo-equilibrium) 상태로 유지되며 단 효율은 어느 단에서나 같은 값을 갖는다.

(6) 각 단의 수용상 밀도는 균일하다.

(7) 유기상에서의 전환반응 속도는 수용상에 비해 무시할 수 있다. 각 단의 혼합조에서 일어나는 전환반응을 다음과 같은 속도식으로 표시할 수 있다. A, B, C 에 대해서는 물질전달을 무시할 수 있으므로

$$-r_A = (k_1 + k_3)C_A - k_2C_B - k_4C_C \quad (3)$$

$$-r_B = (k_2 + k_3)C_B - k_1C_A - k_6C_D \quad (4)$$

$$-r_C = (k_4 + k_7)C_C - k_3C_A - k_8C_D \quad (5)$$

D, E 에 대해서는 물질전달이 개재되므로 유기상 농도를 각각 Y_D, Y_E 라 하면 가평형 상태의 분배에 의하여

$$Y_D = P_D' C_D \quad (6)$$

$$Y_E = P_E' C_E \quad (7)$$

따라서

$$-r_D = \frac{1}{1 + P_D'} (k_6 + k_8 + k_9)C_D - k_5C_B - k_1C_C - k_{10}C_E \quad (8)$$

$$-r_E = \frac{1}{1 + P_E'} (k_{10}C_E - k_9C_D) \quad (9)$$

용액의 밀도가 균일한 반응계의 완전혼합류 반응기와 프라그류 반응기에 대한 다음의 performance equation¹³⁾을 적용하면 정상상태의 농도를 산출할 수 있다.

$$C_i = C_i^0 - (-r_i)\tau_m \text{ for mixed flow reactor} \\ i = A, B, C, D, E \quad (10)$$

$$C_i = C_i^0 - \int_0^{\tau'} (-r_i) dt \text{ for plug flow reactor} \\ i = A, B, C, D, E \quad (11)$$

식 (3)~(9)를 (10)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$C_A = \frac{C_A^0 + (k_2C_B + k_4C_C)\tau_m}{1 + (k_1 + k_3)\tau_m} \quad (12)$$

$$C_B = \frac{C_B^0 + (k_1 C_A + k_6 C_D) \tau_m}{1 + (k_2 + k_3) \tau_m} \quad (13)$$

$$C_C = \frac{C_C^0 + (k_3 C_A + k_8 C_D) \tau_m}{1 + (k_4 + k_7) \tau_m} \quad (14)$$

$$C_D = \frac{C_D^0 (1 + P_D') + (k_5 C_B + k_7 C_C + k_{10} C_E) \tau_m}{1 + P_D' + (k_6 + k_8 + k_9) \tau_m} \quad (15)$$

$$C_E = \frac{C_E^0 (1 + P_E') + k_9 C_D \tau_m}{1 + P_E' + k_{10} \tau_m} \quad (16)$$

식 (11)의 적분항 계산은 매우 복잡하고 어려우므로 4 차의 Runge-kutta 방법에 의한 수치해로 구할 수 있다.

혼합조의 물질수지 계산에 도입되는 가평형상태하의 분배계수 P_D' , P_E' 는 단 효율에 의존한다. 그러므로 Murphree의 단 효율 η 를 도입하여 제 n 단에서의 P_D' , P_E' 를 다음과 같은 방법으로 유도할 수 있다.

$$\eta = \frac{(Y_D + Y_E)_n - (Y_D + Y_E)_{n+1}}{(Y_D^* + Y_E^*)_n - (Y_D + Y_E)_{n+1}} \quad (17)$$

$$(Y_i^*)_n = (P_i)_n (C_i)_n, \quad i = D, E \quad (18)$$

수용상 및 유기상의 유량속도를 각각 F_C , F_Y 라 하면 제 n 단 혼합조의 정상상태에서 다음과 같은 분배관계가 이루어진다.

$$F_Y (Y_i)_{n+1} + F_C (C_i)_{n-1} = F_Y (Y_i)_n + F_C (C_i)_n \quad (19)$$

$$i = D, E$$

따라서 식 (17), (18), (19)로부터 $(P_i')_n$ 을 유도하면

$$(P_i')_n = \frac{(P_i)_n \eta [F_Y (Y_i)_{n+1} + F_C (C_i)_{n-1}] + F_C (C_i)_{n-1} (1 - \eta)}{F_C (C_i)_{n-1} + F_Y (Y_i)_{n+1} \eta} \quad (20)$$

$$i = D, E$$

이상 식 (6), (7), (12)~(16) 및 (20)을 종합하여 총 단수 N 인 경우 다음과 같은 초기조건에 따라

$$\begin{cases} \text{유기상: } (Y_i)_{n+1} = 0, \quad n = 1, 2, 3, \dots, N \\ \text{수용상: } (C_i)_0 = (C_i)_F \end{cases}$$

반복법으로 연산하면 곧 일정한 농도분포 즉, 정상상태의 농도분포에 수렴한다.

유기상에서의 Ru 표준농도와 분리계수를 각각 다음과 같이 정의하면

$$Y' = \frac{(Y_D + Y_E)_1}{W_0} \quad (21)$$

$$S_f = \frac{F_C W_0}{F_Y (Y_D + Y_E)_1} \quad (22)$$

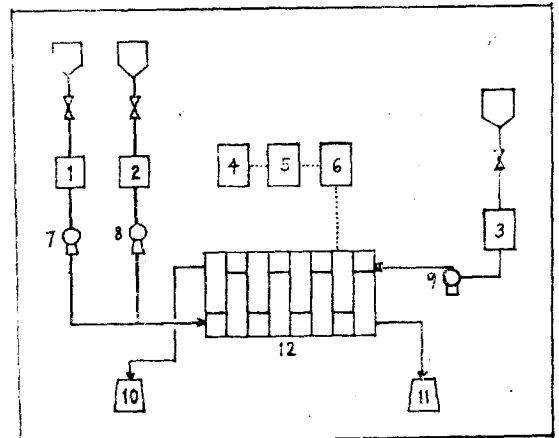
이것은 Ru 분리효율의 비교기준이 된다. 여기서 W_0 는 수용상 공급액의 Ru 농도를 나타낸다.

4. 실험장치 및 방법

실험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 직경 1.2cm, 높이 5.0cm의 원통형 혼합조와 가로 2.4cm, 세로 1.2cm의 트랙형 단면적에 높이 6.5cm의 정지조로 구성된 8단 혼합-정지조를 사용하였다.

공급액은 왕복펌프에 의해서 주입되고 증류수 및 수용액은 제 1단, 유기용매는 제 8단에 주입하여 서로 향류로 흐르도록 하고 유량을 일정하게 유지하기 위하여 용액 저장조를 이중으로 설치하여 헤드(head)를 일정하게 하였다.

추출용매로서 세상 도데칸(n-dodecane)으로 희석한 30% TBP를 사용할 경우 질산도 함께 추출되므로 이것을 방지하기 위하여 30% TBP를 미리 일정 농도의 질산과 접촉시켜 HNO_3 -



- 1: Aqueous feed storage tank
- 2: Distilled water storage tank
- 3: Organic feed storage tank
- 4: Automatic voltage regulator
- 5: AC transformer
- 6: Rectifier
- 7, 8, 9: Pump
- 10: Organic product storage tank
- 11: Aqueous raffinate storage tank
- 12: Mixer-settler

Fig. 1. Flow Diagram of Experimental Apparatus

Ru-TBP 계에서 질산의 물질전달이 일어나지 않도록 하였다. 수용상 공급액은 D, E 의 함량을 낮게 하여 유기상 농도의 분석을 용이하게 하고 전환반응의 영역을 넓히기 위하여 10M HNO_3 에서 평형시킨 Nitrato nitrosyl ruthenium 용액 (10^{-2}M Ru)을 증류수와 동시에 공급하여 Ru와 질산 농도를 일정하게 희석하였다.

가동하기 전 각 단계 질산과 TBP를 1:1로 채운 후 교반을 시작하고 공급액의 유량을 일정하게 조절하였다. 교반속도는 약 2,000rpm으로 고정하였으며 정치조에서 각 상의 호울드인이 1:1로 유지되도록 계면조절기를 세밀하게 조정하였다. 가동 후 대체로 6시간 이상 경과하면 정상상태에 도달하는데 각 단계의 유출액 농도를 UV spectrophotometer로 분석하였다.

5. 실험결과 및 고찰

Fig. 2에서 보는 바와 같이 실험에 의해서 구한 정상상태의 농도 분포는 전 단계 걸쳐 제시된 모델의 이론치와 거의 일치하였고 질산 농도 증가에 따라 분포곡선은 크게 완만해 짐을 관찰

할 수 있다. 이것은 전환반응 속도에 의한 영향보다 분배계수의 영향이 현저하게 더 큰 결과라고 생각된다. 즉, 질산 농도가 작은 경우에는 분배계수가 증가하여 대부분의 물질전달이 상단에서 일어나기 때문이다.

실험 및 모델의 씨물레이션으로부터 구한 Ru 농도 분포는 Table 1에 표시하였다.

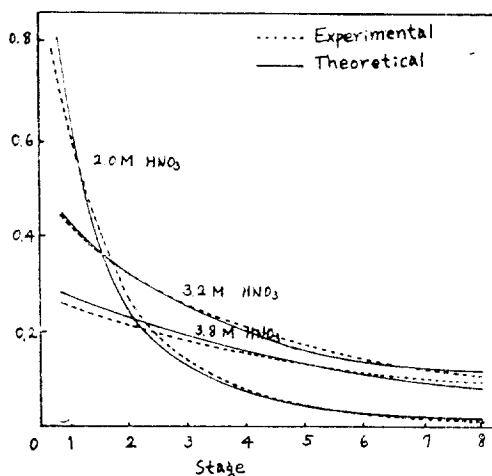


Fig. 2. Concentration Profiles of Ru in Organic Phase

Table 1. Concentration Profiles from Experiments and Theoretical Calculations

Run No.	Flow rate (ml/min)		Stage	Y'								η	H	S_f	(free-TBP) (M)
				1	2	3	4	5	6	7	8				
1	TBP	3.0	Exper.	0.75	0.24	0.15	0.09	0.05	0.04	0.01	0.01	0.95	2.0	1.3	0.63
	Ru	0.6													
	Water	2.4	Theor.	0.78	0.22	0.14	0.08	0.05	0.04	0.02	0.02				
2	TBP	3.0	Exper.	0.74	0.25	0.12	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05	0.96	2.2	1.4	0.60
	Ru	0.7													
	Water	2.3	Theor.	0.76	0.21	0.15	0.08	0.07	0.06	0.05	0.05				
3	TBP	3.0	Exper.	0.48	0.32	0.22	0.15	0.13	0.12	0.12	0.12	0.97	3.0	2.1	0.48
	Ru	0.9													
	Water	2.1	Theor.	0.48	0.37	0.21	0.18	0.16	0.15	0.14	0.13				
4	TBP	3.0	Exper.	0.44	0.32	0.26	0.22	0.20	0.17	0.14	0.12	0.96	3.2	2.3	0.46
	Ru	1.0													
	Water	2.0	Theor.	0.45	0.32	0.25	0.21	0.18	0.15	0.14	0.14				

5	TBP	3.0	Exper.	0.24	0.21	0.18	0.17	0.16	0.15	0.14	0.12	0.98	3.8	4.2	0.39
	Ru	1.1													
	Water	1.9		Theor.	0.27	0.23	0.20	0.18	0.16	0.14	0.10				
6	TBP	3.0	Exper.	0.19	0.12	0.08	0.05	0.04	0.02	0.02	0.02	0.99	4.0	5.3	0.37
	Ru	1.2													
	Water	1.8		Theor.	0.12	0.10	0.08	0.06	0.05	0.04	0.03				
7	TBP	3.0	Exper.	0.08	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.98	5.0	12.5	0.28
	Ru	1.5													
	Water	1.5		Theor.	0.06	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02				

(1) free-TBP의 영향

유기상 유출액의 free-TBP 농도는 제 1 단의 질산 농도에 의해 지배되므로 전환반응의 영향을 무시할 수 있을 경우 Ru 분리계수 S_f 는 곧 [free-TBP]에 관한 함수로 표시된다. Schuler⁹⁾의 공식을 적용하여 [free-TBP]를 계산하고 분리계수와와의 관계를 도시하면 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 즉, Ru 분리계수는 [free-TBP]의

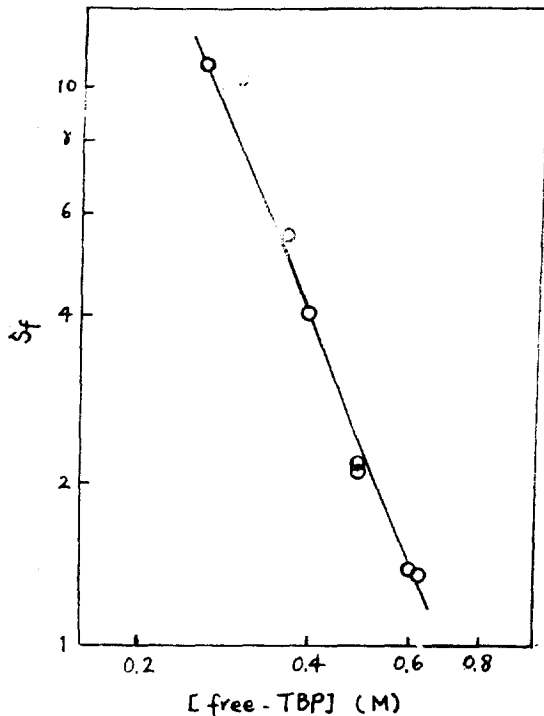


Fig. 3. Dependence of Separation Factor on the Concentration of Free-TBP

증가에 따라 현저하게 감소하는 경향을 보였으며 다음과 같은 관계식을 이루었다.

$$S_f = 0.3[\text{free-TBP}]^{-2.72} \quad (23)$$

(2) 전환반응 속도의 영향

수용상 및 유기상의 유량속도를 변화시키면 장치 내에서의 체재시간 즉, 전환반응을 일으킬 수 있는 시간이 변한다. 그러므로 혼합-정지조 전 단에서의 수용상의 space-time τ 에 따른 분리계수의 변화를 이론적 모델의 시뮬레이션으로 산출한 결과는 Fig. 4에 보는 바와 같다. 즉, 3M HNO_3 -Ru 용액을 고농도의 질산(5M HNO_3)

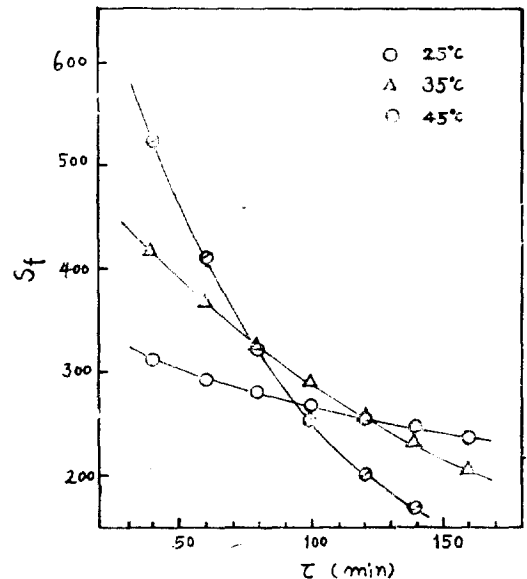


Fig. 4. Effect of Interconversion Rate on Separation Factor

계에 공급할 경우 전환반응의 영향을 살펴 보면 체재시간이 길어질수록 추출성이 큰 D, E 의 생성으로 분리효율이 감소하지만 상온에서는 반응속도가 상당히 느려 그 영향이 작다. 그러나 온도의 상승에 따라 반응속도가 크게 증가하므로 고온의 회수과정에서는 전환반응에 의한 영향을 무시할 수 없다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 25°C, 35°C, 45°C의 3 경우를 예로 들면 τ 에 따라서 분리효율을 가장 크게 할 수 있는 계의 적정 온도 T 가 다음과 같이 결정된다.

$$T=45^{\circ}\text{C for } \tau < 76$$

$$T=35^{\circ}\text{C for } 76 < \tau < 124$$

$$T=25^{\circ}\text{C for } \tau > 124$$

6. 결 론

본 연구에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) Nitrate nitrosyl ruthenium complexes의 전환반응 속도식과 질산 농도에 관한 비선형 분배 관계식으로부터 Ru 추출의 이론적 모델을 설정하였다.

(2) 완전혼합류 반응기와 프라그류 반응기의 정상상태 performance equation을 각각 혼합조와 정치조에 적용하여 8단 혼합-정치조의 정상상태 Ru 농도 분포를 산출하고 실험결과와 비교하여 모델의 유효성을 입증하였다.

(3) Ru 분리계수는 free-TBP 농도의 증가에 따라 현저하게 감소하는 경향을 나타내었으며 상온에서 전환반응의 영향을 무시할 수 있을 경우 [free-TBP]와 다음과 같은 관계식을 이루었다.

$$S_f = 0.3 [\text{free-TBP}]^{-2.72}$$

(4) 상온에서는 Ru의 전환반응 속도가 상당히 느리므로 분리효율에 미치는 영향이 작지만 온도의 상승과 반응시간이 길어짐에 따라 그 영향이 크게 증가하므로 분리계수의 향상을 위해서는 수용상의 체재시간에 따라 계의 적정 온도가 조절되어야 한다.

사 용 기 호

C_i	수용상에서의 성분 i 의 농도(mole/l)
C_i^0	수용상에서의 성분 i 의 초기농도(mole/l)
F	유량속도(ml/min)
H	수용상의 질산 농도(M)
k	반응 속도상수(min ⁻¹)
N	혼합-정치조의 총 단 수(-)
P_i	평형상태하의 성분 i 의 분배계수(-)
P_i'	가평형상태하의 성분 i 의 분배계수(-)
r_i	단위체적당 반응속도(moles i formed/l·min)
S_f	분리계수(-)
t	반응시간(min)
T	적정온도(°C)
W_0	수용상 공급액의 Ru 농도(mole/l)
x	NO ₃ ⁻ 의 결합 수(-)
Y_i	유기상에서의 성분 i 의 농도(mole/l)
Y_i^*	평형상태하의 유기상 농도(mole/l)
Y'	유기상에서의 표준농도(-)

회 략 문 자

τ	혼합-정치조 전 단에 걸친 수용상의 space-time(min)
η	Murphree 단 효율(-)

하첨자(Subscript)

C	수용상
F	공급액
m	혼합조
n	n 번째 단
S	정치조
y	유기상

참 고 문 헌

1. J.M. Fletcher, I.L. Jenkins, F.M. Lever, F.S. Martin, A.R. Powell and R. Todd, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1** (1955), 378.

2. I.L. Jenkins and A.G. Wain, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3** (1956), 28.
3. F.R. Bruce, Progress in Nuclear Energy, Series, III, Process Chemistry, 1, Pergamon Press, London (1956), 130.
4. J.M. Fletcher, P.G.M. Brown, E.R. Gardner, C.J. Hardy, A.G. Wain and J.L. Woodhead, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12** (1959), 154.
5. W.E. Schuler, USAEC Report DP-513 (1960).
6. D.G. Karraker, Progress in Nuclear Energy, Series III, Process Chemistry, 3, Pergamon Press, London (1961), 188.
7. M. Takigish, *J. Nucl. Energy*, Pts. A/B, **18** (1964), 261, 67.
8. J.M. Fletcher and D. Scargill, "Solvent Extraction Chemistry," MacMillan Press, London (1965), 27.
9. J.M. Fletcher, C.E. Lyon and A.G. Wain, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27** (1965), 1841.
10. D. Scargill, J.M. Fletcher, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27** (1965), 161.
11. C. Hanson and M. Shariff, *Can. J. Chem. Eng.*, **48** (1970), 2.
12. G. Aly and Wittenmark, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, (1972), 1165.
13. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering," 2nd ed., (1972), 101.
14. G. Aly and Ottertun, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, (1973), 643.
15. A.M. Rozen, Y.V. Reshet'ko and M. Ya-Zel'venskii, *Atomic Energy*, **37** (1974), 187.
16. M.F. Pushlenkov, N.N. Shchepetilnikov, G.I. Kuznetsov, F.D. Kasimov, *Processings of the International Solvent Extraction Conference*, **1** (1974), 493.
17. Jean-Jacques Diana, CEA-R-4813 (1977).
18. W.Z. Oh, C. Kim and T.H. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **14** (1978), 5.