LIX 65N-銅系への液体膜の適用

小島 紀徳・古崎新太郎・宮内 照勝*

東京大学工学部化学工学科 〒113 東京都文京区本郷 7—3—1

*東京理科大学工学部 〒162 東京都新宿区神楽坂 1—3

Application of Liquid Membrane for LIX 65N-Copper System

Toshinori Kojima, Shintaro Furusaki* and Terukatsu Miyauchi**

* Faculty of Engineering, University of Tokyo, Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113

** Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, Shinjuku-ku, Tokyo 162

(Received Sep. 10, 1981)

Transfer rate of copper through liquid membrane containing LIX 65N supported by Teflon membrane is measured experimentally. Overall transfer resistance of copper is separated into resistance of the forward extraction, mass transfer resistance in the membrane and that of the reverse extraction. Each resistance is calculated using the theory proposed and the data obtained in our previous works. The experimental results agree well with the overall transfer resistance calculated theoretically.

In case that this type of liquid medbrane is applied to copper solution leached from copper mines, the resistances of extraction and stripping are found to be nearly equivalent magnitude. The methods for reduction of each resistance are also discussed.

Key words : Extraction ; Copper ; LIX65N ; Liquid membrane ; Chelate

1 緒 言

液体膜は、液体を成分とする膜であり、その両側に膜相と異なる相を持つ。安定な液体膜を得る方法には、大別すると固体膜担持型と乳化型がある。

液体膜の工業的評価は、安定性に加え、目的種の分離濃縮性能および移動速度によって成される。担持型液体膜は安定性の面では優れるが、単位体積当りの界面積を多くとれない点、膜を薄くできない点の2つの欠点を持つ。しかし、液体膜の基本的性質を研究するためには、膜厚、膜面積を容易に知ることができ、解析が容易であるので、本研究においても担持型のものを用いる。

目的種の分離濃縮性能は、主に用いる化学系により定まる。LIX 試薬は General Mills 社により開発された工業的キレート試薬であり、銅を鉄に対し選択的に抽出する。工業的には主に LIX 64N が用いられるが、その主成分は LIX 65N であり、少量の LIX 63 が触媒として添加されている。抽出装置は一般にミキサー・セトラ型のものが用いられる¹⁾。LIX 試薬を液体膜に用い、膜の両側に pH の異なる銅水溶液を置くと、銅は高 pH 側から低 pH 側に濃縮されることが予測される。

著者らはすでに LIX 65N-銅系の抽出平衡²⁾および速度^{3,4)}を測定し、定量的解析を行っている。本報告は、同系を液体膜に適用したときの銅の移動速度を、前報^{2~4)}の結果を用いて解析的に予測し、実験結果との比較検討を行ったものである。なお、LIX 63-銅系^{5,6)}および LIX 63/LIX 65N-銅系 (混合試薬系)⁷⁾についても、すでに平衡および速度の定量的解析を行っており、本報告と同様な方法によって液体膜に適用した場合の銅の移動速度が計算できる⁷⁾が、ここでは詳細は省略する。

2 既応の研究

液体膜に関する総説はすでにいくつか発表されており、参照されたい^{8~11)}。液体膜の工業的応用は、Li が有機物の分離への適用について報告したもの^{12,13)}が最初であろう。しかし最近、LIX 試薬のような酸性抽出試薬による金属の抽出に適用しようとする研究例が多く報告されている。

近藤ら^{14,15)}は、ベンゾイルアセトン-銅系を乳化型液体膜に適用し、正抽出側水相中における錯体形成反応を伴う拡散が律速であるとして解析した。しかしながらこの結果は LIX-銅系に適用できないと思われる。なぜな

ら，LIX-銅系の銅の抽出平衡曲線は，ベンゾイルアセトン-銅系の場合に比べ低 pH 側にあり，したがって正抽出抵抗に比べ逆抽出抵抗も大きくなる可能性があるからである。

Strzelbicki と Charewicz は，乳化液膜により Cu-D2 EHP 系¹⁶⁾および Cu, Co, Ni-D2EHP, LIX 70, Kelex 100, ラウリン酸，カプリン酸系¹⁷⁾における金属の移動速度を測定しているが，定量的解析はほとんど行われていない。

一方固体膜担持型の液体膜を用いた研究例としては，Largman と Sifniades の銅-LIX, Kelex, P 系に関するもの¹⁸⁾がある。しかし，やはり現象論的な記述が主であり，機構についての詳しい考察には至っていない。

Cussler ら¹⁹⁾は乳化型および担持型の両者を用い，Cu, Ni-LIX 65N, LIX 64N 系について研究した。彼らは界面において平衡が瞬時に成立し，膜中の物質移動支配を仮定して解析を行った。

このようにいくつかの研究例があるが，十分に量的性のある研究は少ない。液体膜のような複雑な系の場合にも，正逆抽出抵抗および膜内抵抗をそれぞれ独立に定め，それらの和から物質移動速度を定める，という方法が最も望ましいと思われる。

3 実験方法

3.1 試薬および装置

実験に用いた試薬および装置は前報³⁾と同じであり，

省略する。テフロン膜は前報³⁾で用いたもののうち膜厚 $\delta=0.022\text{cm}$ のものだけを用いた。

3.2 実験方法

テフロン膜に LIX 65N in Dispersol 溶液 (0.5vol % ~10vol %) を十分含浸させた後，表面をろ紙でふきとったものを液体膜として用いる。

A 側のセルには Na_2SO_4 によりイオン強度を $I=0.2\text{mol/l}$ に調整した pH 1.5~4.5，銅濃度 $5\times 10^{-5}\sim 3\times 10^{-2}\text{mol/l}$ の水溶液を（正抽出側），また B 側のセルには 0.1~3N の硫酸水溶液を（逆抽出側）満たした。なお，両水相を，液体膜に含浸させた LIX 65N 溶液と同じ溶液に一昼夜以上あらかじめ接触させることにより，液体膜から水相への試薬および溶媒の溶出を防いだ。

両水相は，180rpm または 600rpm で攪拌した。正抽側の水相の pH を pH メータで常に監視し，NaOH 水溶液を滴下することにより pH を一定に保った。両水相から適時にサンプリングを行い，銅濃度を原子吸光分析により定めた。実験はすべて 25°C 恒温水槽中で行った。

4 理 論

ここでは前報^{3,4)}で与えた理論を整理し，液体膜系において擬定常が成立する場合の銅の移動速度を表わす理論に発展させ，さらに前報^{3,4)}で得た数値からその定量的予測を行う。なお，Table 1 に本章で用いる平衡定数および反応速度定数の定義^{5,6)}および値^{2~4)}を整理しておく。

Table 1 Definitions and values of equilibria and reaction rate constants^{2,3,7)}

dissociation of dimer in organic phase	$K_0=\overline{(\text{HR})}/\overline{(\text{HR})}_2=0.09\text{mol/l}$
partition of chelating reagent to aqueous phase	$K_1=(\text{HR})/(\overline{\text{HR}})=1.1\times 10^4$
formation of copper mono-complex	$K_3=(\text{MR})(\text{H})/(\text{HR})(\text{M})=0.049$
formation of copper bis-complex	$K_4=(\text{MR}_2)(\text{H})/(\text{HR})(\text{MR})=2.6\times 10^4$
partition of bis-complex to organic phase	$K_5=(\overline{\text{MR}_2})/(\text{MR}_2)=2.5\times 10^5$
total concentration of reagent in organic phase	$C_{\overline{\text{R}}}=(\overline{\text{HR}})+2\overline{(\text{HR})}_2$
apparent partition constant of reagent	$K_1^*=(\text{HR})/C_{\overline{\text{R}}}$
molecular weight of HR	339
density of LIX 65N	0.909g/cm^3
weight % of active component in LIX 65N	34%
forward reaction rate	$r=k_3(\text{M})(\text{HR})/(\text{H})$
rate constant	$k_3=3600/\text{s}$

4.1 正抽出側の移動速度式

反応が界面近傍で生ずる本系のような場合には、反応帯における銅イオン濃度、 $(M)^*$ 、および水素イオン濃度、 $(H)^*$ 、は一定とみなせ、銅の移動速度、 N_M 、は次のように表わされる^{3,4)}。

4.1.a 試薬 HR の反応を伴う拡散律速領域³⁾

$$N_M = \sqrt{k_3 D_{HR}} (M)^* / 2 (H)^* (HR)_{f,i} \quad (1)$$

$$(HR)_{f,i} = K_1^* C_{Rf,i} \quad (2)$$

$$N_M = k_M ((M)_{f,b} - (M)^*) = k_H ((H)^* - (H)_{f,b}) \quad (3)$$

ここで、 M 、 H 、 HR は、それぞれ銅イオン、水素イオン、試薬 (LIX 65N) をあらわし、カッコは水相濃度をあらわす。 C_R は有機相 (膜内) の試薬濃度である。 D および k は、水相中の拡散係数および境界物質移動係数をあらわす。添字 f 、 b および i はそれぞれ正抽出側、水相本体および界面を示す。

4.1.b 錯体 MR_2 または MR の反応による生成を伴う拡散律速領域⁴⁾

$$N_M = \sqrt{k_3 (1 + \alpha_f) D_{MR_2}} (H)^* / K_3 K_4 (HR)_{f,i} \\ ((MR_2)_{f,b} - (MR_2)_{f,i}) \equiv \gamma'_{f,MR_2} ((MR_2)_{f,b} - (MR_2)_{f,i}) \quad (4)$$

$$(MR_2)_{f,i} = (\overline{MR})_{f,i} / K_5 \quad (5)$$

$$(MR_2)_{f,b} = K_3 K_4 (HR)^2_{f,i} (M)^* / (H)^*_{f,i} \quad (6)$$

$$\alpha_f \equiv D_{MR} (H)^* / D_{MR_2} K_4 (HR)_{f,i} \quad (7)$$

ここで MR および MR_2 はそれぞれ 1 次および 2 次錯体を示す。上つきバーは有機相 (膜相) を示す。式(4)で定義される $\gamma'_{f,MR}$ は、反応吸収におけるモジュラスに相当するものである。

a 、 b の二つの領域は、試薬濃度および銅濃度により異なるが、それぞれ高 pH および低 pH 領域に相当する^{3,4)}。

4.2 液体膜内の移動速度式^{3,4)}

$$N_M = \frac{1}{2} k_R (C_{Rf,i} - C_{Rf,i}) \quad (8)$$

$$N_M = k_{MR_2} ((\overline{MR_2})_{f,i} - (\overline{MR_2})_{r,i}) \quad (9)$$

ここで k_R および k_{MR_2} は、試薬および錯体の膜内物質移動係数である。添字 r は逆抽出側を示す。膜内の濃度勾配は直線とみなせるので、マスバランスから次式を得る。

$$(\overline{MR_2})_{f,i} + (\overline{MR_2})_{r,i} + \frac{1}{2} C_{Rf,i} + \frac{1}{2} C_{Rr,i} \\ = C_{R0} \quad (10)$$

ここで C_{R0} は膜中の LIX 65N の初濃度である。

4.3 逆抽出側の移動速度式⁴⁾

式(3)~(6)の f を r に変えた次式が成立する。

$$N_M = \gamma'_{f,MR_2} ((MR_2)_{r,i} - (MR_2)_{r,b}) \quad (11)$$

4.4 流体膜における移動速度式

4.4.a 正逆抽出において錯体の拡散律速の場合

式(4)、(9)、(11)から次式を得る。

$$\frac{(MR_2)_{f,b} - (MR_2)_{r,b}}{N_M} = \frac{1}{\gamma'_{f,MR_2}} + \frac{1}{K_5 k_{MR_2}} \\ + \frac{1}{\gamma'_{f,MR_2}} \quad (12)$$

このとき、膜内においても、 $2(\overline{MR})$ に比べ C_{R0} が過剰であれば、 δ' 、 (MR_2) の中に含まれる (HR) は、

$$(HR)_{r,i} = (HR)_{r,b} = (HR)_{f,i} = (HR)_{f,b} \\ = K_1^* C_{R0} \quad (13)$$

とおくことができる。本実験において、実験初期では逆抽出側には銅イオンを含まないので、 $(MR_2)_{r,b} = 0$ である。また、 $(H)^*_{r,i} \gg (H)^*_{f,i}$ であるので $\gamma'_{r,MR} \gg \gamma'_{f,MR}$ となり、式(12)の右辺第一項は第三項に対し無視できる。式(12)は、式(6)、(13)を用い次のように変形される。

$$\frac{K_1^* C_{R0}}{N_M} = \left(\frac{(H)^*_{f,i}}{k_{MR_2} K_3 K_4 K_5 K_1^* C_{R0}} \right. \\ \left. + \frac{(H)^*_{f,i}}{\gamma'_{f,MR_2} K_3 K_4 K_1^* C_{R0}} \right) \frac{(H)^*_{f,i}}{(M)^*_{f,i}} \quad (14)$$

4.4.b 正抽出側で HR の拡散律速の場合

式(1)、(8)および K_1^* を用い、 $C_{Rf,i}$ および $C_{Rr,i}$ を、式(9)、(11)および K_5 を用い、 $(\overline{MR_2})_{f,i}$ および $(\overline{MR_2})_{r,i}$ をそれぞれ N_M の関数として求め、式(10)に代入し、整理すると、次式が得られる。

$$\frac{C_{R0} - 2K_5 (MR_2)_{r,b}}{N_M} = \frac{1}{K_1^* \sqrt{k_3 D_{HR}} (M)^*_{f,i} / 2 (H)^*_{f,i}} \\ + \frac{1}{k_R} + \frac{1}{k_{MR_2}} + \frac{2K_5}{\gamma'_{f,MR_2}} \quad (15)$$

ここで式(15)の右辺第一項は正抽出側の、第二、三項は膜内の、第四項は逆抽出側のそれぞれ移動抵抗を示す項である。本実験条件では $(MR_2)_{r,b} = 0$ とおけるので、式(15)は次のように変形される。

$$\frac{K_1^* C_{R0}}{N_M} = \frac{1}{\sqrt{k_3 D_{HR}} (M)^*_{f,i} / 2 (H)^*_{f,i}} \\ + \frac{K_1^*}{k_R} + \frac{K_1^*}{k_{MR_2}} + \frac{2K_5 K_1^*}{\gamma'_{f,MR_2}} \quad (16)$$

ここで $\gamma'_{f,MR}$ には $(HR)_{r,i}$ を含む。前報⁴⁾の実験結果から、 $(HR)_{r,i}$ は $2(\overline{MR_2})_{r,i} \gg C_{R0}$ の条件が成立しない条件でも、 $K_1^* C_{R0}$ に置きかえて解析できることが示されている。この理由は解析的には明らかでないが、逆抽出においても HR の拡散の影響が存在するためであろうと考えられる⁴⁾。ここでもこの取扱いに従い、計算を行う。

4.5 LIX 65N-銅系液体膜の移動速度予測値

Table 1 の数値および前報^{3,4)}で得た、 $D_{HR} = 0.44 \times$

$10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, $D_{MR} = 0.44 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, $D_{MR_2} = 0.29 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, $k_R = 8.8 \times 10^{-5} \text{cm}/\text{s}$, $k_{MR_2} = 2.3 \times 10^{-5} \text{cm}/\text{s}$ を式 (14), (16) に代入する。式 (14) から次式を得る。ここで N_M の単位は $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ とした。

$$\frac{(HR)}{10^3 N_M} = \frac{K_1 C_{R_0}}{10^3 N_M} = \underbrace{\left(2.34 \alpha r + \frac{33.5}{\sqrt{1+1/\alpha r}} \right)}_{\text{膜内}} \underbrace{\frac{(H)^* r}{(M)^* r}}_{f \text{ 側}} \quad (17)$$

Fig. 1 Transfer resistance of copper through liquid membrane containing LIX 65N based on concentration of LIX 65N in aqueous phase

$$\alpha_r = 5.8 \times 10^{-5} (H)^*_r / K_1^* C_{R0} \quad (18)$$

式(16)から下の式(19), (20)を得る.

式(17)または(19)と式(3)とを連立させ, 前報³⁾で得た $k_M = 2.54 \times 10^{-3}$ cm/s (600rpm), 1.07×10^{-3} cm/s (180rpm), $k_H = 2.22 \times 10^{-2}$ cm/s (600rpm), 9.5×10^{-3} cm/s (180rpm) を用いて計算すると, 本実験条件の範囲では次式が成立する.

$$(M)^*_r \doteq (M)_{f,b} \quad (21)$$

$$(H)^*_r \doteq (H)_{f,b} \quad (22)$$

$$(H)^*_r \doteq (H)_{r,b} \quad (23)$$

すなわち, 銅および水素イオンの水相境膜移動抵抗は無視し得る. 以下では式(17), (19)における銅および水素イオン濃度には水相本体の濃度を用い, $(M)_f$, $(H)_f$, $(H)_r$ と記す.

$$\frac{(HR)}{10^3 N_M} \doteq \frac{K_1^* C_{R0}}{10^3 N_M} = \frac{11.2}{\sqrt{(M)^*_r / (H)^*_r}} + \frac{K_1^*}{8.8 \times 10^{-5}} + \frac{K_1^*}{2.3 \times 10^{-5}} + \frac{2.3 \times 10^{10} (K_1^*)^2 C_{R0}}{\sqrt{1 + 1 / \alpha_r (H)^*_r}} \quad (19)$$

f 側 膜 内 r 側

$$\alpha_r = 5.8 \times 10^{-5} (H)^*_r / K_1^* C_{R0} \quad (20)$$

5 実験結果および検討

5.1 結果

逆抽出側の銅濃度を時間に対してプロットする。実験初期では、膜内が擬定常とならないため曲線となるが、20分～1時間程度の後から直線が得られる。この直線の傾きから前報³⁾と同様に N_M を算出した。このとき、膜内は擬定常であり、また逆抽出側において $(MR_2)_{r,b}$ はゼロであるという仮定が実験的に成立している。また直線部分において、正抽出側の銅濃度はほとんど変化がみられず、その平均を $(M)_f$ とする。 $(H)_f$ は設定した pH メータの読みの指数の逆数で与える。 K_1^* , C_{R0} は前報²⁾, $(H)_f$ は前報⁴⁾ で与えた値をそれぞれを用いる。

実験結果を、式(17), (19)に従い、 $(HR)/10^3 N_M$ vs. $(M)_f/(H)_f$ の形に Fig. 1 にプロットした。傾き 1/2 の細線は式(19)の f 側抵抗の値を、太い曲線は式(19)を、傾き 1 の太線は式(17)をそれぞれ示す。多少のばらつきは存在するが、 $(M)_f/(H)_f$ が大きいところでは式(19)に、小さいところでは式(17)にそれぞれ良く一致しており、 $(M)_f/(H)_f$ が 0.1～1 の範囲で律速段階が変わる。LIX 65N 1vol % の場合には回転数の影響も調べたが、理論計算から予測したように影響は少ない。また、LIX 65N 1vol %, 10vol % の場合には逆抽出側の硫酸濃度の影響も調べた。式(19)に従う領域では明らかに影響がみられるが、式(17)に従う領域ではその影響は少ない。

Fig. 2 に式(19)に従う領域における N_M に対する逆抽出側硫酸濃度の影響を示す。曲線は式(19)を示し、ほぼ理論的予測値と一致する。

5.2 総括抵抗に占める各部分の抵抗の割合

いくつかの例をとり、各部分の抵抗の占める割合を概算する。式(19)に従う領域の例として pH 4, $(M)_f = 10^{-2} \text{mol/l}$, LIX 65N 1vol%, 逆抽出側 H_2SO_4 3N の場合は、総括抵抗 8.37s/cm のうち f 側が 1.12s/cm, 膜が 5.54s/cm, r 側が 1.71s/cm である。同じ条件で LIX 65N を 10vol % にすると、総括抵抗は 12.67 となり (ただし N_M は 3.73 倍となる), f 側 1.12s/cm, 膜 2.85s/cm, r 側 8.70s/cm である。すなわち LIX 65N の濃度を増すと膜内抵抗は減少するが、r 側抵抗は増加する。いずれの場合も f 側抵抗に比べ膜内抵抗または r 側の抵抗が大きな役割を占める。膜内抵抗を減少させるには、膜厚を薄くすればよい。r 側の抵抗は、 H_2SO_4 濃度が増大すれば減少するが、 H_2SO_4 濃度は装置上の問題から上限があろう。別法として、r 側の水相中に LIX 65N Dispersol 溶液をエマルジョン化して混合するという方法がある。この方法により、水相中の液滴は液体膜相と

a) LIX 65N 1 vol %, pH 3

b) LIX 65N 10 vol %, pH 4

Fig. 2 Effect of concentration of sulfuric acid in reverse extraction (stripping) side on transfer rate of copper through liquid membrane

の間で合一、分散を繰り返すことが期待され、r 側抵抗は減少する。定量的結果は得られていないが、実験的にも確認された。しかし、この場合には、後に分離操作が必要であり、また操作条件等をさらに検討する必要がある。

一方式(17)に従う条件の下では、ほとんどの抵抗は f 側に存在する。実際の銅鉱山における浸出水の濃度条件下 (銅濃度 $10^{-2} \text{mol/l} \sim 3 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, pH 2, 硫酸 1～3N 程度)¹⁾ では、式(17)と式(19)との境界領域となり、厳密な計算には電算機の使用が必要であるが、f 側と r 側がほぼ同程度の抵抗値を示し、膜内抵抗はそれほど大きくない (10%程度)。

5.3 他の試薬系における銅の移動速度

LIX 63 系および LIX 63/LIX 65N 混合系についても、本報告と同様の取扱いによる計算が可能である⁷⁾。詳細⁷⁾は省略し、結果だけ述べる。

LIX 65N 10vol % の場合と、水相への試薬の分配濃度がほぼ等しい LIX 63 5vol% の場合とを比較すると、銅濃度 10^{-2}mol/l , F_2SCl_4 3N の条件では、pH 3 以下で LIX 65N 系が、pH 3 以上では逆に LIX 63 が総括抵抗値が小さく、有利である。

LIX 65N 系に LIX 63 を添加すると、LIX 63 は触媒的な作用を行い、f 側および r 側の抵抗値を減少させる。例えば LIX 65N 10vol% 溶液に LIX 63 を 1vol% の割合で添加すると、f, r 側の抵抗はいずれも添加前の 30~40% に減少する。しかし、膜内抵抗には影響せず、むしろ添加により膜中溶液の粘度の増加を引き起こす可能性があり、添加量には限度がある。

このように、各抵抗に分離して考察することにより、各抵抗を減少させる工夫について議論することが可能であるが、工業的適用の可能性については今後更に検討を要する。

6 結 論

LIX 65N を用いた液体膜による銅の移動抵抗を、水相中の抽出試薬の分配濃度を基準とした正抽出側、膜内、逆抽出側のそれぞれの移動抵抗の和という形であらわした。個々の移動抵抗をすでに発表されている正抽出および逆抽出に対する理論および数値を用いて計算し、それらの和から総括移動抵抗を計算した。同時に実験を行い、結果は理論的に計算された予測値と良い一致を示した。実際の銅鉱山浸出水にこのタイプの液体膜を適用すると、正抽出側の抵抗および逆抽出側の抵抗がほぼ同程度の割合で影響する。各部分の移動抵抗を減少させる方法につ

いても、検討を行った。

謝 辞 実験に使用したテフロン膜および試薬を提供して下さった、潤工社(株)、日本ゼネラルミルズ化学(株)およびシエル化学(株)に感謝いたします。

文 献

- 1) 中塩文行, 井上勝利, 近藤和生: 化学工学, **42**, 182 (1978)
- 2) 小島紀徳, 富田淳一, 宮内照勝: 化学工学論文集, **5**, 476 (1979)
- 3) T. Kojima, T. Miyauchi: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 14 (1981)
- 4) T. Kojima, T. Miyauchi: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 20 (1981)
- 5) 小島紀徳, 宮内照勝: 化学工学論文集, **7**, 200 (1981)
- 6) 小島紀徳, 宮内照勝: 化学工学論文集, **7**, 143 (1981)
- 7) 小島紀徳: 東京大学工学部学位論文 (1981)
- 8) 高木誠, 上野景平: 膜, **4**, 348 (1979)
- 9) 竹谷豊, 原重義: 高分子, **26**, 405 (1977)
- 10) 片岡健, 鎌田太一, 江口彌: 化学工学, **41**, 178 (1977)
- 11) W. Halwachs, K. Schügerl: *Chem. Ing. Tech.*, **50**, 767 (1978)
- 12) N. N. Li: *AIChE J.*, **17**, 460 (1971)
- 13) N. N. Li: *Ind. Eng. Chem. P.D.D.*, **10**, 215 (1971)
- 14) K. Kondo, K. Kita, H. Irie, F. Nakashio: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **12**, 203 (1979)
- 15) K. Kondo, K. Kita, F. Nakashio: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **14**, 20 (1981)
- 16) J. Strzelbicki, W. Charewicz: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1415 (1978)
- 17) W. Charewicz, J. Strzelbicki: *Hydromet.*, **5**, 243 (1980)
- 18) T. Largman, S. Sifniades: *Hydromet.*, **3**, 153 (1978)
- 19) K. H. Lee, D. F. Evans, E. L. Cussler: *AIChE J.*, **24**, 860 (1978)