

## 산 침출액에서 EHPNA에 의한 코발트와 니켈 금속 이온의 추출평형

이성식<sup>†</sup> · 전성균 · 양종규 · 강봉근\*

동아대학교 공과대학 화학공학과

\*부산전문대학 정보출판과

(1995년 8월 28일 접수, 1997년 3월 11일 채택)

## Extraction Equilibrium of Cobalt and Nickel Ions from Acid Leach Solutions with EHPNA

Sung-Sik Lee<sup>†</sup>, Sung-Kyun Jeon, Jong-Gyu Yang and Bong-Geun Kang\*

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan, Korea

\*Department of Information and Publishing, Pusan Junior College, Pusan, Korea

(Received 28 August 1995; accepted 11 March 1997)

### 요 약

산 전해질 용액에 침출된 코발트와 니켈 이온의 추출평형을 구하기 위하여 산 추출제인 EHPNA로써  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Acids (HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Acids(HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )- $\text{H}_2\text{O}$ 계의 추출평형을 실험하여 총괄추출평형식과 추출평형 상수를 구하였으며, 각 금속 이온과 추출제의 복합체는  $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{HR}$ ,  $\text{NiR}_2 \cdot 4\text{HR}$ 이었다. 금속 추출공정에서 산용액의 열역학적 특성인 활동도를 고려하기 위하여 3성분 전해질 용액으로부터 실험적으로 얻은 equi-a( $\text{H}_2\text{O}$ ) data로써 용질의 평균활동도 계수값인  $\gamma_{\pm}[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ ,  $\gamma_{\pm}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ ,  $\gamma_{\pm}(\text{HCl})$ ,  $\gamma_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 를 McKay-Perring method로써 구하였다. 평균활동도 계수값은  $\log D_M/\gamma_{\pm\text{HCl}}$ 와  $\log D_M/\gamma_{\pm\text{H}_2\text{SO}_4}$ 의 추출 분배계수 곡선에 영향을 미쳤으며, 산용액의 낮은 농도를 제외하고는 Modified McKay-Perring method에 의한 이론값과 실험값이 가장 잘 일치하였다.

**Abstract**—Extraction equilibrium formulations were studied for the distribution coefficient of cobalt and nickel ions from acidic leach solutions by using 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester(EHPNA) dissolved in n-heptane at 298 °K. The extraction equilibrium constants,  $K_{ex}$ , of cobalt and nickel by EHPNA were investigated and they were different from each other that by DEHPA. Complex form of cobalt and nickel in the organic phase was  $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{HR}$ ,  $\text{NiR}_2 \cdot 4\text{HR}$ . With metal extraction processes, considering that the activity is one of the basic parameters in characterizing the solution itself, the mean activity coefficients of solutes,  $\gamma_{\pm}[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ ,  $\gamma_{\pm}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ ,  $\gamma_{\pm}(\text{HCl})$ ,  $\gamma_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4)$  in aqueous mixed electrolyte solutions were calculated by McKay-Perring method and its modified form using the equi-water activity data of those solutions experimentally determined. The mean activity coefficients had an effect on extraction curve and experimental results agreed with well those calculated by Modified McKay-Perring method on extraction profiles except at low acid concentrations.

**Key words:** Extraction, Equilibrium Cobalt, Nickel, EHPNA

### 1. 서 론

금속의 용매추출은 원광의 정련, 핵연료 주기 등의 분리공업 분야에서 대단히 중요한 공정이며 분석화학, 원자력 산업, 비철금속의 야금 및 희소금속의 회수 등 많은 분야에 응용되고 있다[1]. 최근에는 선택적인 추출제의 사용으로 여러 가지 금속에 대한 용매추출이 활발히 연구되고 있다.

Jacob 등[2]은 아민, 옥심, 케톤 그리고 유기인 화합물 등을 잠정적인 추출제라 제안하였으며, 최근에 유기인 화합물은 산 침출액으로부터 코발트와 니켈의 분리 회수에 적합한 추출제로 잘 알려져 있

다. 이러한 추출제를 구조적으로 대별하면 두 상간에 물질 이동이 이루어지는 동안 수용상내의 용해도를 최소화하기 위하여 탄소 원자 사이에 알킬 탄화수소 가지 사슬을 가지는 phosphoric, phosphonic 그리고 phosphinic 유도체로 분류할 수 있다.

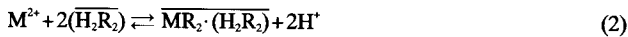
코발트와 니켈을 분리 회수하기 위하여 Ritcey 등[3]은 인산계 추출제인 Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid(DEHPA)를 처음으로 사용하였으며, 이때 DEHPA는 니켈과 코발트의 함량비가 커지면 신속한 분리가 되지 않는 단점을 가지고 있으므로 선택성이 큰 phosphonic 산과 phosphinic산 유도체가 개발되었다. 이들 추출제 중에 phosphonic 산 유도체인 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester

(EHPNA)는 코발트와 니켈의 분리에 DEHPA보다 선택성이 더 우수함을 Fujimoto 등[4], Preston[5], Rickelton 등[6]에 의하여 보고되었다. Phosphonic산 유도체의 한 가지 문제점은 코발트의 농도가 증가함에 따라 유기상에 중합체가 생성되는 것인데, 이는 유기상의 점성을 변화시키므로써 역제가 가능하다고 Komasa와 Otake[7], Dressinger와 Cooper[8]가 제안하였다.

Medigan[9]은 추출반응이 다음과 같이 표현된다고 최초로 보고하였다(아래식에서 bar는 유기상을 나타낸다).



Ritcey 등[10]은 고농도 유기상에서 중합체가 생성될지라도 식 (1)을 사용할 수 있다고 하였으며, DEHPA에 의하여 생성되는 유기 중합체의 구조에 대해서는 Kolarik와 Grimm[11]에 의하여 연구되었다. 또한 Komasa 등[12]도 phosphonic산 유도체를 사용하여 코발트와 니켈의 추출시 중합체가 생성됨을 확인하였으며 응집된 복합체를 고려한 평형 관계식을 제안하였다. Danesi 등[13]은 양론적인 추출, 선택성, 유기인 화합물의 구조를 연구하여 코발트 추출에 대한 추출 상수를 결정하고 다음식을 얻었다.

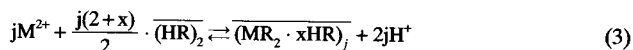


용매추출에서는 추출 이온종의 성분과 추출평형 상수를 결정하는 것이 중요하며, 최근의 연구에서 Freeman과 Tavlarides[14]는  $CuSO_4$ - $H_2SO_4$ 계의 평형 이온종 농도계산을 위한 모델을 설정하였으며, Dou-sma 등[15]은  $Fe(III)$ 계에서  $Fe_2O_3$  생성에 대한  $SO_4^{2-}$  이온의 영향을 고찰한 평형 모델을 제시하였다. 그러나 이 모델은 이온강도의 함수로써 안정화 상수 변화를 계산하는데는 적당하지 못하며 또한, 많은 열역학적인 요인 가운데 용액 그 자체의 특성화에서 가장 기본적인 변수 중의 하나가 활동도인데 금속 추출에 포함된 여러 가지 전해질 용액의 농도 대신에 활동도를 고려해야만 한다. 전해질 수용액의 활동도 측정에 관해 보고된 논문[16-18]은 많이 있지만 전해질 특히, 혼합 전해질 수용액에 대한 활동도 데이터의 유용성에는 한계가 있고 2성분 용액에 대한 활동도 데이터의 사용도 제한적이다. 한편, 3성분 전해질 용액 중의 물의 활동도가 같은 equi-a( $H_2O$ ) 데이터를 기초로하여 용질의 평균 활동도 계수를 계산하는데 McKay-Perring method[19]가 가장 유용하다고 알려져 있다. 이러한 산용액의 열역학적인 데이터는 정확한 추출 반응 공정을 알기 위해서 필요하며, 화학양론식을 토대로 하여 금속 착물과 수용상 활동도 계수의 영향에 대한 상관관계를 밝히는데 있다.

따라서 본 연구에서는 코발트 및 니켈 금속의 추출 특성을 알기 위하여 추출제 EHPNA로써 산용액으로부터 각 금속 이온의 추출평형을 조사하였으며, 추출 착물과 추출평형 상수를 결정하였다. 또한,  $Co(NO_3)_2$ -Acids( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ )- $H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2$ -Acids( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ )- $H_2O$  계의 3성분 전해질 용액에 대한 평균 활동도 계수를 McKay-Perring method[19]로 구하여 추출평형식에 적용하였다.

## 2. 이 론

코발트와 니켈 이온은 산용액 중에서 EHPNA에 의해 다음과 같은 추출반응식으로 추출이 된다.



여기서 j는 코발트, 니켈 이온의 추출 양론계수이며, x는 추출제의 양론계수이다. 이때 금속 이온의 분배계수는 다음 식으로 되며,

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (4)$$

$$= \frac{j[(\overline{MR_2 \cdot xHR})_j]}{[M^{2+}]} \quad (5)$$

식 (3)의 반응에 따른 추출평형 상수는 다음과 같다.

$$K = \frac{[(\overline{MR_2 \cdot xHR})_j] \cdot [H^+]^{2j} \cdot \gamma_{H^+}^{2j}}{[M^{2+}]^j \cdot \gamma_{M^{2+}}^j \cdot [(\overline{HR})_2]^{j(2+x)/2}} \quad (6)$$

$$= K_{ex} \cdot \frac{\gamma_{H^+}^{2j}}{\gamma_{M^{2+}}^j} \quad (7)$$

여기서 K는 열역학적 추출평형 상수이며  $K_{ex}$ 는 분석 농도의 함으로 나타낸 추출평형 상수이다.  $\gamma_{H^+}$ 와  $\gamma_{M^{2+}}$ 는 3성분 전해질 용액에서  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ 와  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$ 의 평균 활동도 계수값을 각각 나타낸다. Gibbs와 Duhem, McKay와 Perring, Meissner와 공동연구자[20], Scatchard와 그 외[21] 그리고 Pitzer와 공동연구자[17]들은 2성분 수용액에서 물과 용질의 활동도 데이터를 토대로 하여 3성분 전해질 수용액에 대한 활동도 계수를 계산하는 방법을 연구하였다. 따라서  $Co(NO_3)_2$ - $HCl$ - $H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2$ - $HCl$ - $H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ 계의 용질  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ 의 평균 활동도계수는 equi-a( $H_2O$ ) 직선이 Zdanovskii rule[26]에 일치하면 아래 식의 McKay-Perring method[19]로 계산한다.

$$\gamma_{\pm,i} = \Gamma_{\pm,i} \cdot \frac{v_i \cdot M_i}{m(v_1 \cdot y_1 + v_2 \cdot y_2)} \quad (8)$$

식 (8)에서 하첨자 1은  $HCl$  또는  $H_2SO_4$ 를 나타내며 2는  $Co(NO_3)_2$  또는  $Ni(NO_3)_2$ 를 나타낸다.  $\gamma_{\pm,i}$ 는 혼합용액에서 용질 i의 평균 활동도 계수이며  $M_i$ 와  $\Gamma_{\pm,i}$ 는 용질 i의 단일성분 전해질 용액에서 몰랄 농도와 평균 활동도 계수로써 혼합용액과 같은 물의 활동도 값을 갖는다. 이때  $\Gamma_{\pm,i}$ 는 단일성분 전해질 용액에서 몰랄 농도의 활동도 계수를 구하는 Davies theory[22]로부터 계산한다.  $v_i$ 는 용질 1분자가 완전 해리할 때 생성되는 이온의 수이며  $y_i$ 는 용질의 총 몰랄 농도와 용질 i의 몰랄 농도의 비를 나타낸다.

위 식에서 Zdanovskii rule에 일치하지 않고 편차가 발생한다면, 편차크기를 나타내는 b를 물의 활동도 a( $H_2O$ )의 1차 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$b = A + B \cdot a(H_2O) \quad (9)$$

A와 B는 상수이며 직선이 되면 아래의 Modified McKay-Perring [19] 식으로부터 평균 활동도 계수값을 구하며,

$$\gamma_{\pm,i} = \Gamma_{\pm,i} \cdot \frac{v_i \cdot M_i}{m(v_1 \cdot y_1 + v_2 \cdot y_2)} \cdot e^{\Delta} \quad (10)$$

$$\Delta = -(1/0.018v_1) \cdot y_2^2 [A \cdot \ln a(H_2O) + B\{a(H_2O) - 1\}] \quad (11)$$

직선이 되지 않을 경우,  $\ln a(H_2O)$ 에 의한 b의 적분은 다음의 구분구적분으로 구한다.

$$\Delta = (1/0.018v_1) \cdot y_2^2 \int_{\ln a(H_2O)}^0 b \cdot d \ln a(H_2O) \quad (12)$$

식 (5)를 식 (6)에 대입하면 산용액에서 추출제 농도에 따른 각 금속이온의 분배계수를 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \log D_M = \log K_{ex} \cdot \frac{\gamma_{M^{2+}}^j}{\gamma_{H^+}^{2j}} + \frac{j(2+x)}{2} \log [(\overline{HR})_2] \\ + 2j \cdot pH + \log j + \log [M^{2+}]^{j-1} \end{aligned} \quad (13)$$

### 3. 실험

#### 3-1. 추출평형 실험

코발트 및 니켈 금속 이온과 무기 리간드를 가진 산 전해질 용액에서 추출 시약에 의한 추출평형 실험은 유기상에서 추출제 EHPNA의 농도 범위를  $1.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ , 수용상의 수소 이온 농도 범위를  $1.0 \times 10^{-1} - 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 로 하여 등부피의 수용상과 유기상을  $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ 로 항온되는 진탕기에서 4시간 동안 접촉시킨 후, 24시간을 정치시키고 농도 분석을 위하여 피펫으로 각 상을 분리시킨 다음, 유기상을 같은 양의 2몰 염산 수용액으로 역추출하여 수용상의 금속농도를 분석하였다. 각 금속 이온의 농도는 Inductively Coupled Plasma Spectrometer(Thermo Jarrel Ash Atom Scan 25)를 사용하여 분석하였으며, 평형에서의 수소이온 농도는 pH meter(TOA Electronics)로 구하였다. 한편, 유기상의 금속 이온 농도는 수용상의 금속 이온 농도와의 물질 수지로부터 결정하였다.

실험에 사용된 추출제는 Daihachi사의 EHPNA로써, 6M 염산 용액으로 세정하고 탈이온수로 여러 번 씻은 후 사용하였다. 유기상에서 EHPNA는 시약급의 n-heptane을 희석제로 하여 각각 농도별로 조제하였으며, 수용상은  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액에 염산 및 황산을 첨가하여 각각의 수소 이온 농도를 변화시켰다.

#### 3-2. 혼합 전해질 용액의 물의 활동도 실험

혼합 전해질 용액의 물의 활동도를 구하는 Isopiestic method[23]는 용질이 비휘발성인 전해질 용액  $[\text{M}_x(\text{NO}_3)_y \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ 의 물의 활동도를 구하는 방법으로써, 스테인레스 스틸로 제작된 bottom disc에 내경 25 mm, 길이 10 mm의 cuvette 11개에 황산 수용액의 조성과 증기압의 관계가 알려져 있는 기준용액 3개와 혼합 전해질 용액의 시험용액 8개를 각각 용량  $1 \text{ cm}^3$ 로 하여  $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ 로 항온되는 항온조에 용기를 완전히 넣어 2주 동안에 물의 증기압이 평형에 이르도록 하였다. 이때 용기속의 증기상은 rpm 30으로 교반기에 의해 교반시켰다. 평형에 도달한 후, 두 용액간의 무게 측정으로 시험용액의 물의 활동도를 결정하였다.

한편, 용질이 휘발성인 전해질 용액  $[\text{M}_x(\text{NO}_3)_y \cdot \text{HCl}]$ 의 물의 활동도 측정은 Transpiration method[24]로 실험 장치는 Fig. 1과 같다. 일정 유량의  $\text{N}_2$  gas는 시험용액과 같은 조성의 전해질 용액 2ml가 들어있는 예비 포화장치를 통과하여 시험용액 35 ml가 들어있는 포화장

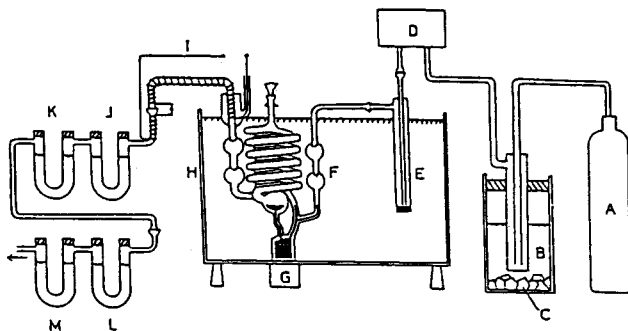


Fig. 1. Schematic illustration of an apparatus used for the transpiration experiment.

- |                               |   |
|-------------------------------|---|
| A : $\text{N}_2$ gas cylinder | H : Water bath                                      |
| B : Cooling aid(methanol)     | I : Heating element                                 |
| C : Cooling aid(dry ice)      | J : Dehydrating tube( $\text{CaCl}_2$ )             |
| D : Mass flow control unit    | K : Dehydrating tube( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ) |
| E : Pre-saturator             | L : Dehydrating tube( $\text{CaCl}_2$ )             |
| F : Saturator                 | M : Dehydrating tube(silica gel)                    |
| G : Magnetic stirrer          |   |

치를 지나면서 탈수관인  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , silica gel관을 거쳐 대기중으로 이동하게 된다. 이때 포화장치와 예비 포화장치는 항온조속에서  $298^\circ \text{K}$ 로 일정하게 유지시켰으며, 포화장치속의 시험용액은 자석식 교반기로 교반하였다. 포화장치와  $\text{CaCl}_2$  탈수관 사이에 증기의 응축을 피하기 위하여 열선을 사용하여 온도를  $303^\circ \text{K}$ 로 일정하게 하였으며, 포화장치를 통과하는  $\text{N}_2$  gas는 염산 증기와 수증기의 혼합 증기를 동반하여 탈수관속으로 들어간다. 탈수관  $\text{CaCl}_2$ 와  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 는 염산 증기와 수증기를  $\text{N}_2$  gas로부터 분리 탈수시킨다. 각 실험 후, 탈수관을 떼내고 무게를 측정하여 실험 전후의 무게 차이로써  $\text{N}_2$  gas에 의해 운반된 증기의 무게를 결정하였다. 탈수관  $\text{CaCl}_2$ 와 silica gel은 대기속에 수분의 역확산을 방지하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. 금속의 추출평형

식 (6)에서  $\gamma_{\text{M}^{2+}} = \gamma_{\text{M}^{2+}}^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\gamma_{\text{NO}_3^-}^{\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{NO}_3^-}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,  $\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,  $\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,  $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,  $v = v_1 + v_2$ 의 관계식을 대입하고 염산의 존재하에서 추출평형 상수  $K_{\text{ex}}$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \log[M]_{\text{org}} = & \log K_{\text{ex}} \cdot [(\text{HR})_2]^{j(2+v)/2} + j(\log[M]_{\text{aq}} - 2\log \gamma_{\pm \text{HCl}}^2) \\ & - \log \frac{\gamma_{\pm \text{HCl}}^{4j}}{\gamma_{\pm \text{M}(\text{NO}_3)_2}^{3j}} \end{aligned} \quad (14)$$

또한 황산의 존재하에서는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \log[M]_{\text{org}} = & \log K_{\text{ex}} \cdot [(\text{HR})_2]^{j(2+v)/2} + j(\log[M]_{\text{aq}} - 2\log \gamma_{\pm \text{H}_2\text{SO}_4}^3) \\ & - \log \frac{\gamma_{\pm \text{H}_2\text{SO}_4}^{6j}}{\gamma_{\pm \text{M}(\text{NO}_3)_2}^{3j}} \end{aligned} \quad (15)$$

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 계에 대하여, 계산한 용질의 평균 활동도 계수값들을 대입하고, EHPNA의 일정농도에서  $\log[M]_{\text{org}}$ 에 대한  $\log[M]_{\text{aq}} - 2\log \gamma_{\pm \text{HCl}}^2$ 와  $\log[M]_{\text{aq}} - 2\log \gamma_{\pm \text{H}_2\text{SO}_4}^3$ 를 나타내었을 때 기울기는 금속과 추출제의 착체 형성 정도이며 그 결과는 Fig. 2와 같다.

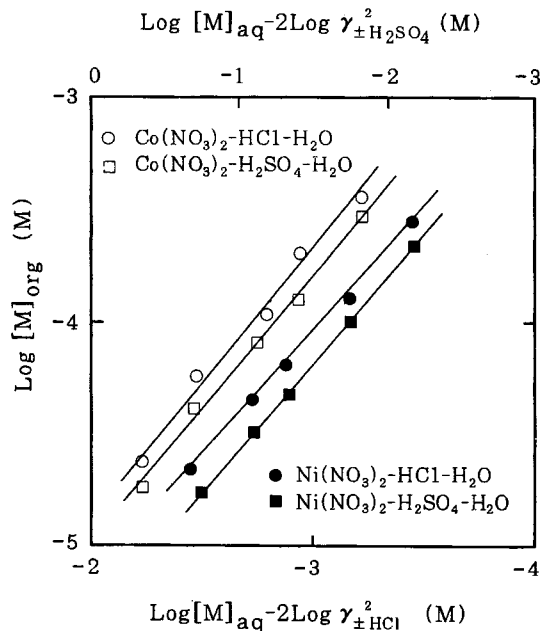


Fig. 2. Extraction of cobalt and nickel ions at constant concentration of extractant.

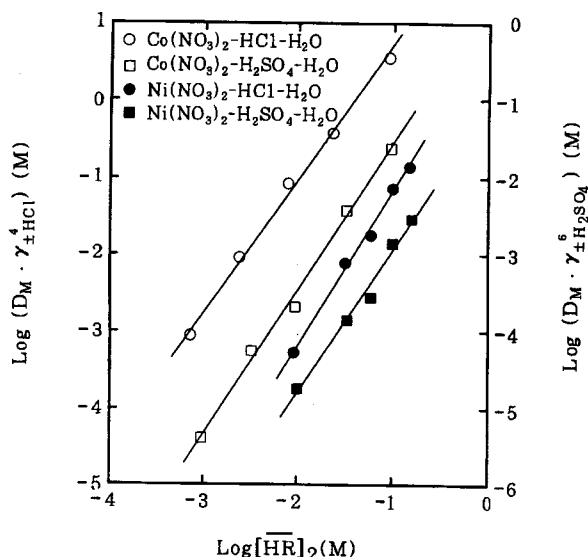


Fig. 3. The effect of extractant concentration on extraction equilibrium of cobalt and nickel ions from various acids.

코발트와 니켈 두 금속 이온에 대한 기울기는 모두 1이 얻어졌으며, 염산계에서는 황산계보다 다소 추출이 증가했으나 마찬가지로 기울기는 1이었다. 식 (14), (15)에서  $j$ 는 1이 되어 다음과 같이 된다.

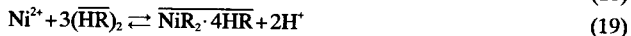
$$\begin{aligned} \text{Log } D_M = & \text{Log } K_{ex} + \frac{2+x}{2} \text{Log}[(\overline{\text{HR}})_2] - 2\text{Log } \gamma_{\text{HCl}}^2 \\ & - \text{Log} \frac{\gamma_{\text{HCl}}^4}{\gamma_{\text{M}(\text{NO}_3)_2}^3} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \text{Log } D_M = & \text{Log } K_{ex} + \frac{2+x}{2} \text{Log}[(\overline{\text{HR}})_2] - 2\text{Log } \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}^3 \\ & - \text{Log} \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}^6}{\gamma_{\text{M}(\text{NO}_3)_2}^3} \end{aligned} \quad (17)$$

식 (16), (17)에서  $\text{Log}[(\overline{\text{HR}})_2]$ 에 따른  $\text{Log}(D_M \cdot \gamma_{\pm\text{HCl}}^4)$ 와  $\text{Log}(D_M \cdot \gamma_{\pm\text{H}_2\text{SO}_4}^6)$ 의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

그림으로부터 코발트 금속 이온에 대하여 기울기 2의 직선이 얻어졌으며 추출제와의 착체 형성은  $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{HR}$ 로써  $x$ 는 2가 얻어졌다. 또한 그림의 절편으로부터  $K_{ex}$ 값을 구하기 위하여 Fig. 6, 8(A), 9, 11(A)의 평균 활동도 계수값을 대입하여 염산 침출액에서 2.52, 황산 침출액에서 1.45를 각각 구하였다.  $K_{ex}$ 값은 수용액상에 존재하는 코발트 금속 이온과 여러 가지 음이온과의 이온종 생성으로 코발트 금속 이온과 추출제의 착물 생성에 영향을 미치는 것을 알 수 있고, 그 값은 염산 침출액이 크다는 것을 알 수 있다. 황산 침출액이 같은 pH 범위의 염산 침출액보다  $K_{ex}$ 값이 작은 이유는 황산 침출액 중에 코발트 금속 이온이 단독으로 존재하는  $\text{Co}^{2+}$  이온의 농도가 낮기 때문이다.

같은 방법으로 니켈 금속 이온의 경우, 식 (14)와 같이 표현했을 때 기울기  $j$ 는 3이었으며 니켈 금속 이온과 추출제의 착체 형성은  $\text{NiR}_2 \cdot 4\text{HR}$ 로써  $x$ 는 4가 얻어졌다. 또한  $K_{ex}$ 값은 Fig. 7, 8(B), 10, 11(B)의 평균 활동도 계수값을 대입하여 염산 침출액에서 1.03, 황산 침출액에서  $1.81 \times 10^{-1}$ 이었다. 따라서, 코발트와 니켈 각 금속에 대한 총괄 추출평형식(overall extraction equilibrium equation)은 다음과 같다.



이 식들은 DEHPA를 추출제로한 평형식[25]과 유사하지만 추출

Table 1. The values of water activity of the aqueous solution system of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -HCl determined by a transpiration method at 298 °K

m(HCl) [mole/kg]	m[Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] [mole/kg]	p(H <sub>2</sub> O) [atm]	a(H <sub>2</sub> O) [-]
0.480	0.120	0.0309	0.9817
0.880	0.220	0.0304	0.9658
1.280	0.320	0.0300	0.9533
1.640	0.410	0.0296	0.9408
1.960	0.490	0.0289	0.9200
2.280	0.570	0.0283	0.9000
2.880	0.720	0.0271	0.8625
0.400	0.200	0.0309	0.9833
0.760	0.380	0.0306	0.9717
1.060	0.530	0.0300	0.9558
1.400	0.700	0.0296	0.9400
1.660	0.830	0.0291	0.9258
1.960	0.980	0.0287	0.9117
2.440	1.220	0.0279	0.8575
0.340	0.340	0.0308	0.9808
0.590	0.590	0.0304	0.9658
0.830	0.830	0.0299	0.9517
1.080	1.080	0.0295	0.9366
1.290	1.290	0.0290	0.9233
1.520	1.520	0.0284	0.9025
1.950	1.950	0.0291	0.8625
0.240	0.480	0.0308	0.9792
0.420	0.840	0.0303	0.9633
0.580	1.160	0.0297	0.9450
0.740	1.480	0.0292	0.9292
0.900	1.800	0.0287	0.9125
1.050	2.100	0.0282	0.8958
1.330	2.660	0.0271	0.8625
0.160	0.640	0.0308	0.9800
0.260	1.040	0.0304	0.9658
0.350	1.400	0.0298	0.9492
0.460	1.840	0.0295	0.9383
0.550	2.200	0.0287	0.9123
0.640	2.560	0.0280	0.8917
0.820	3.280	0.0267	0.8492

평형 상수는 각각 다르다.

## 4-2. 혼합 전해질 용액의 활동도

### 4-2-1. 물의 활동도

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -HCl-H<sub>2</sub>O계와  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -HCl-H<sub>2</sub>O계의 두 전해질 용액은  $m(\text{HCl})/m[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ 의 일정 농도비로써 Transpiration Method[24]를 사용하여  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 물의 증기압을 측정하였으며, 물의 활동도 값을 Table 1과 2에 각각 나타내었다.

두 전해질 용액은 용질의 농도 증가에 따라  $a(\text{H}_2\text{O})$ 의 값이 거의 직선적으로 감소하고 있음을 알 수 있으며, equi- $a(\text{H}_2\text{O})$  직선은 다음의 Zdanovskii rule[26]에 의해 구하였다.

$$\frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} + \frac{m[\text{M}(\text{NO}_3)_2]}{M[\text{M}(\text{NO}_3)_2]} = 1 \quad (20)$$

여기서  $m(\text{HCl})$ 과  $m[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ 는 혼합 전해질 용액에서 각각 HCl과  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ 의 몰랄 농도이며,  $M(\text{HCl})$ 과  $M[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$ 는 equi- $a(\text{H}_2\text{O})$ 를 갖는 단일 전해질 용액의 HCl과  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ 의 몰랄 농도이다.

두 혼합 전해질 용액에 대한 equi- $a(\text{H}_2\text{O})$ 의 직선성은 식 (20)과 종

**Table 2. The values of water activity of the aqueous solution system of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-HCl}$  determined by a transpiration methods at 298 °K**

m(HCl) [mole/kg]	m[Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] [mole/kg]	p(H <sub>2</sub> O) [atm]	a(H <sub>2</sub> O) [-]
0.400	0.100	0.0308	0.9801
0.840	0.210	0.0305	0.9714
1.200	0.300	0.0300	0.9557
1.600	0.400	0.0293	0.9323
2.000	0.500	0.0286	0.9091
2.400	0.600	0.0276	0.8788
2.800	0.700	0.0265	0.8431
0.250	0.125	0.0309	0.9828
0.700	0.350	0.0304	0.9655
1.000	0.500	0.0296	0.9421
1.300	0.650	0.0289	0.9189
1.600	0.800	0.0280	0.8918
1.850	0.925	0.0275	0.8753
2.400	1.200	0.0266	0.8476
0.200	0.200	0.0311	0.9877
0.530	0.530	0.0302	0.9621
0.750	0.750	0.0298	0.9472
1.000	1.000	0.0290	0.9221
1.200	1.200	0.0281	0.8937
1.400	1.400	0.0277	0.8804
1.800	1.800	0.0265	0.8422
0.100	0.200	0.0309	0.9816
0.340	0.680	0.0304	0.9681
0.500	1.000	0.0296	0.9428
0.700	1.400	0.0289	0.9208
0.800	1.600	0.0283	0.8994
1.000	2.000	0.0274	0.8712
1.200	2.400	0.0262	0.8336
0.060	0.240	0.0311	0.9900
0.200	0.800	0.0303	0.9636
0.300	1.200	0.0299	0.9508
0.400	1.600	0.0292	0.9279
0.500	2.000	0.0282	0.8966
0.600	2.400	0.0275	0.8733
0.750	3.000	0.0262	0.8329

은 일치를 보여주고 있으나, 묽은 용액에 있어서는 약간의 편차를 나타내고 있다. 이 경우에는 다음의 Modified Zdanovskii equation [19]를 사용할 수 있다.

$$\frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} + \frac{m[\text{M}(\text{NO}_3)_2]}{M[\text{M}(\text{NO}_3)_2]} + b \frac{m(\text{HCl}) \cdot m[\text{M}(\text{NO}_3)_2]}{M(\text{HCl}) + M[\text{M}(\text{NO}_3)_2]} = 1 \quad (21)$$

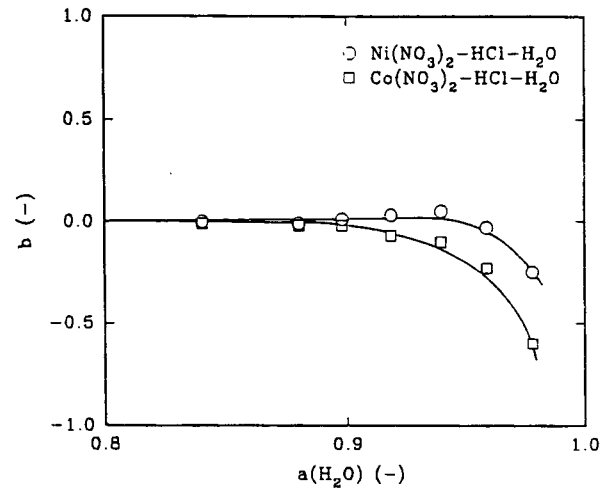
equi- $a(\text{H}_2\text{O})$  data로써 최소자승법을 사용하여 b값을 계산하였으며, Fig. 4에  $a(\text{H}_2\text{O})$ 의 함수로써 b를 나타내었다.

두 혼합 전해질에 대한 b값은  $a(\text{H}_2\text{O})=0.9$  이하에서  $a(\text{H}_2\text{O})$  직선에 일치하였으나, 묽은 농도 범위에서는 음의 쪽으로 큰 편차를 나타내고 있다.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 계와  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 계의 두 혼합 전해질 용액은 Isopiestic method[23]를 사용하여  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 물의 활동도를 측정하여 Table 3과 4에 각각 나타내었다.

equi- $a(\text{H}_2\text{O})$  data로써 b값을 계산하였으며, Fig. 5에서  $a(\text{H}_2\text{O})$ 에 따른 b를 나타내었다. 여기서 b값은 식 (20)과 일치를 보여주는 직선을 나타내었다.

4-2-2. 용질의 평균 활동도 계수



**Fig. 4. Relationship between b and  $a(\text{H}_2\text{O})$  values of the aqueous solution of  $\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{-HCl}$  at 298 °K.**

$\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 계에서 실험적으로 구한 물의 활동도를 토대로 하여 Modified Mckay-Perring method[19]로써 용질  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , HCl의 평균 활동도 계수를 298 °K에서 계산하였다.

이때, 2성분 용액의 평균 활동도 계수값은 Robinson and Stokes [27]의 문헌을 이용하였으며, Fig. 4에서 b와  $a(\text{H}_2\text{O})$ 의 관계가 직선이 되지 않으므로 식 (12)의  $\Delta$ 값을 구분구적분으로 구하여 식 (10)으로부터 3성분 전해질 용액의 용질인  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , HCl의 평균 활동도 계수값을 Fig. 6-8에 각각 나타내었다.

3성분 전해질용액에서 금속염과 염산용액의 농도가 높은 경우, 용질의 평균 활동도 계수값들은 증가하였으나, 농도가 낮은 경우에  $\gamma_{\pm}$

**Table 3. The concentration of solutes for the equi- $a(\text{H}_2\text{O})$  value in the aqueous solution system of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  determined by the isopiestic method at 298 °K**

$a(\text{H}_2\text{O})$	m(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) [mole/kg]	m[Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] [mole/kg]	$a(\text{H}_2\text{O})$	m(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) [mole/kg]	m[Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] [mole/kg]
0.996	0.000	0.170	0.968	0.000	1.661
	0.036	0.134		0.224	1.213
	0.068	0.098		0.358	0.937
	0.085	0.068		0.503	0.663
	0.091	0.046		0.619	0.446
	0.095	0.032		0.685	0.301
	0.107	0.020		0.752	0.201
	0.112	0.000		0.850	0.000
	0.000	0.743	0.960	0.000	2.010
	0.061	0.619		0.111	1.592
0.986	0.128	0.528		0.372	1.258
	0.179	0.367		0.563	0.852
	0.257	0.308		0.682	0.638
	0.303	0.210		0.793	0.399
	0.351	0.130		0.890	0.301
	0.388	0.000		1.038	0.000
	0.000	1.290	0.950	0.000	2.316
	0.140	0.991		0.256	1.856
	0.256	0.748		0.481	1.407
	0.358	0.558		0.682	1.066
	0.424	0.368		0.843	0.771
	0.498	0.262		0.989	0.497
	0.552	0.149		1.111	0.281
	0.602	0.000		1.255	0.000

Table 4. The concentration of solutes for the equi- $a(\text{H}_2\text{O})$  value in the aqueous solution system of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  determined by the isopiestic method at 298 °K

$a(\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ [mole/kg]	$m[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ [mole/kg]	$a(\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ [mole/kg]	$m[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ [mole/kg]
0.992	0.000	0.465	0.953	0.000	2.102
	0.029	0.395		0.177	1.778
	0.049	0.346		0.286	1.581
	0.069	0.298		0.396	1.389
	0.091	0.253		0.498	1.197
	0.131	0.164		0.613	1.005
	0.155	0.110		0.722	0.803
	0.174	0.054		0.828	0.606
	0.207	0.000		0.991	0.303
0.982	0.000	1.021	0.941	0.304	1.961
	0.091	0.813		0.410	1.780
	0.142	0.711		0.524	1.599
	0.185	0.616		0.639	1.409
	0.229	0.521		0.745	1.201
	0.278	0.412		0.852	0.996
	0.328	0.317		0.990	0.750
	0.376	0.209		1.138	0.503
	0.415	0.103		1.283	0.253
0.973	0.470	0.000	0.905	1.437	0.000
	0.000	1.477		0.835	1.855
	0.096	1.255		0.952	1.696
	0.188	1.089		1.078	1.541
	0.282	0.877		1.191	1.355
	0.377	0.694		1.321	1.183
	0.427	0.597		1.438	0.991
	0.471	0.501		1.602	0.755
	0.571	0.301		1.768	0.511
	0.663	0.100		1.940	0.259
	0.720	0.000		2.130	0.000

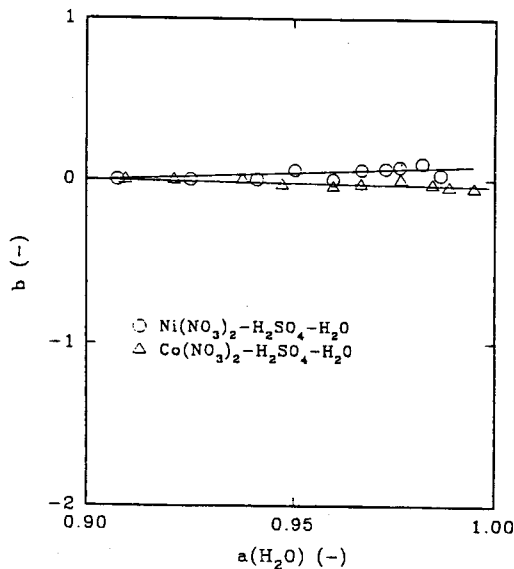


Fig. 5. Relationship between  $b$  and  $a(\text{H}_2\text{O})$  values of the aqueous solution of  $\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  at 298 °K.

$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$  값은 증가하고  $\gamma_{\pm}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$  값은 감소하였으며  $\gamma_{\pm}(\text{HCl})$  값은 두 금속염에서 모두 감소하고 니켈 혼합 전해질의 경우 더 많이

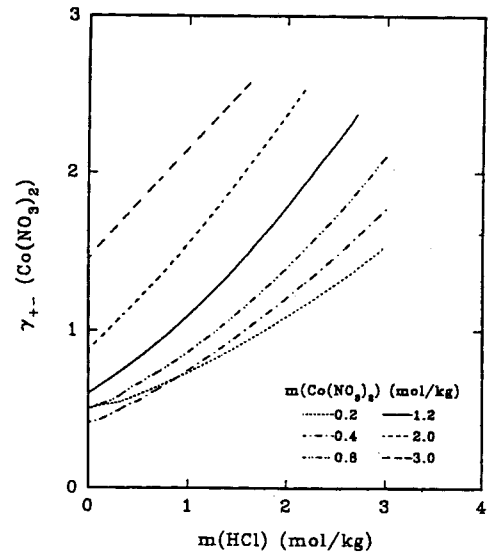


Fig. 6. Calculated mean activity coefficient of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  in the aqueous solution of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-HCl}$  at 298 °K.

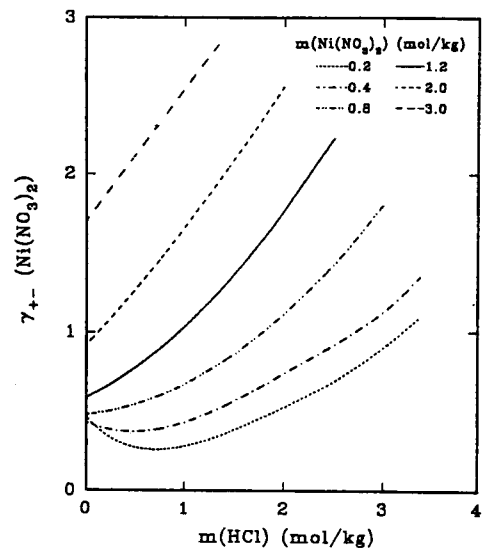


Fig. 7. Calculated mean activity coefficient of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  in the aqueous solution of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-HCl}$  at 298 °K.

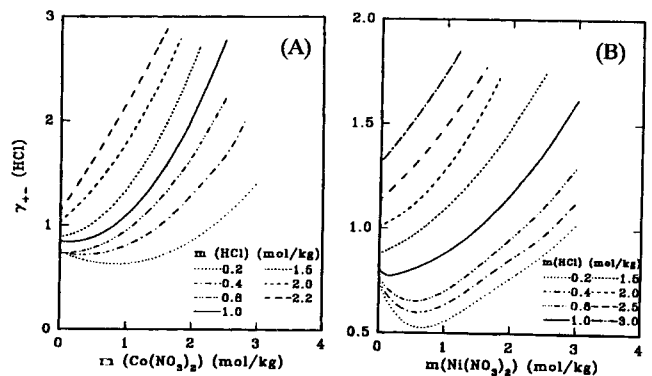


Fig. 8. Calculation mean activity coefficient of  $\text{HCl}$  in the aqueous solution of  $\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{-HCl}$  at 298 °K.

감소하였다.

$\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 계에서  $b$ 와  $a(\text{H}_2\text{O})$ 의 관계가 직선이므로 식

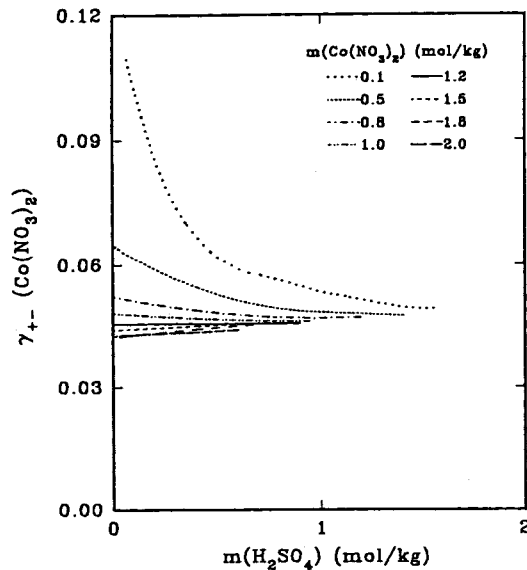


Fig. 9. Calculated mean activity coefficient of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  in the aqueous solution of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  at 298 °K.

(11)의  $\Delta$ 값을 구하여 식 (10)으로부터 각 용질의 평균 활동도 계수 값을 Fig. 9-11에 각각 나타내었다.

그림에서 금속염과 황산용액의 농도가 모두 낮을 때  $\gamma_{\pm}[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ 와  $\gamma_{\pm}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$  값들은 높게 나타났으며, 황산용액의 농도가 낮고 금속염의 농도가 증가하면 낮게 나타났다. 이때 황산용액의 농도가 증가하면 금속염의 농도에 관계없이 일정하였다.

한편 두 전해질 용액의  $\gamma_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 값은 금속염과 황산용액의 농도가 모두 낮을 때 높게 나타났으며, 금속염의 농도가 증가함에 따라 빠르게 감소하였다.

또한 두 전해질 황산용액의 평균 활동도 계수값들은 금속염의 농도가 낮고 황산용액의 농도가 높은 경우에 금속염의 농도 증가에 따라 감소하였으나 농도가 더욱 더 증가하면 오히려 증가하여 나타났다. 이때 니켈 혼합 전해질의 경우,  $\gamma_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 값의 변화가 더 크게 나타났다.

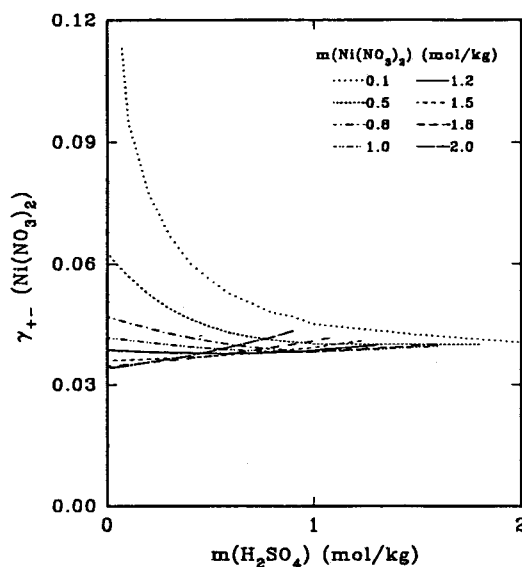


Fig. 10. Calculated mean activity coefficient of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  in the aqueous solution of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  at 298 °K.

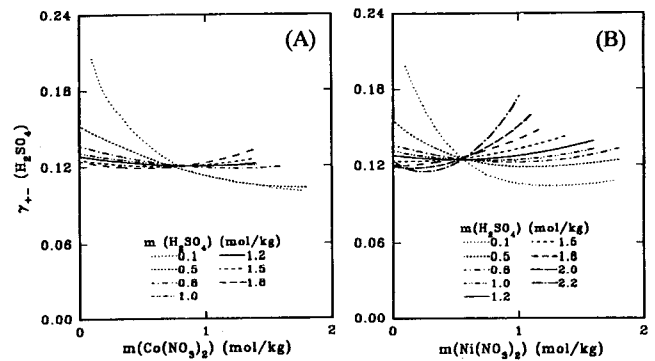


Fig. 11. Calculated mean activity coefficient of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the aqueous solution of  $\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  at 298 °K.

#### 4.3. 추출 거동에서 활동도의 영향

추출제 EHPNA로써 코발트 및 니켈 금속 이온에 대한 추출평형의 특성을 조사하기 위하여,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-Acids}(\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4)\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Acids}(\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4)\text{-H}_2\text{O}$ 계의 pH변화에 따른 유기상과 수용상의 금속 이온의 분배계수,  $D_M$ 의 관계식인 식 (13)에서 평균 활동도 계수 값을 고려하고 x와 j값을 대입하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Log } D_{\text{Co}} = \text{Log } K_{\text{ex}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}^3}{\gamma_{\text{HCl}}^4} + 2\text{Log}[(\text{HR})_2] - 2\text{Log } \gamma_{\text{HCl}}^2 \quad (22)$$

$$\text{Log } D_{\text{Co}} = \text{Log } K_{\text{ex}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}^3}{\gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}^6} + 2\text{Log}[(\text{HR})_2] - 2\text{Log } \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}^3 \quad (23)$$

$$\text{Log } D_{\text{Ni}} = \text{Log } K_{\text{ex}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}^3}{\gamma_{\text{HCl}}^4} + 3\text{Log}[(\text{HR})_2] - 2\text{Log } \gamma_{\text{HCl}}^2 \quad (24)$$

$$\text{Log } D_{\text{Ni}} = \text{Log } K_{\text{ex}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}^3}{\gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}^6} + 3\text{Log}[(\text{HR})_2] - 2\text{Log } \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}^3 \quad (25)$$

Fig. 12-15에서 이론값  $D_M$ 은 식 (22)-(25)에 의하여 계산하였으며, 전해질 용액에서 용질인  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 평균 활동도 계수값은 2성분일 때 Debye-Huckel[28]과 Davies theory[22]로

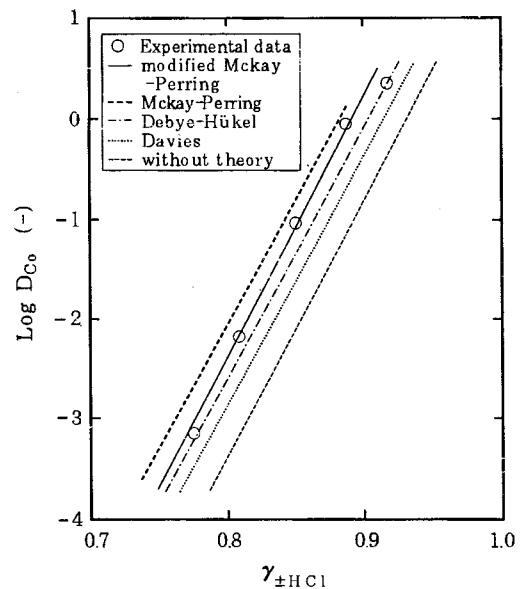


Fig. 12. A comparison of the experimental and calculated distribution coefficient of extracted cobalt ions by EHPNA at  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  system.

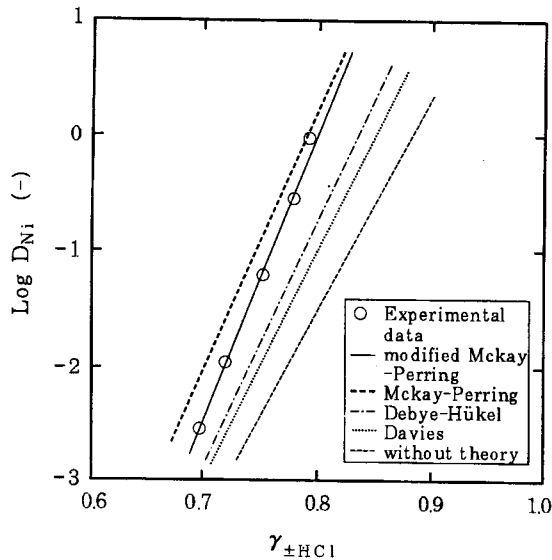


Fig. 13. A comparison of the experimental and calculated distribution coefficient of extracted nickel ions by EHPNA at  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  system.

계산하고, 3성분일 때는 McKay-Perring method[19]와 Modified McKay-Perring method[19]를 사용하여 각각 계산하였다.

전해질 용액의 활동도는 산의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 알 수 있고, 활동도 계수를 고려하지 않고 식 (5)에 따라 계산한 값은 실험치와 큰 차이가 났으며, 염산과 황산 침출액이 낮은 농도를 제외하고는 Modified McKay-Perring method에 의한 계산치와 실험치가 가장 잘 일치하였다.

산의 활동도 계수값이 증가함에 따라  $D_m$  값은 수용상과 유기상간의 금속 복합체의 분포도에 따라 결정되었으며, 그 값은 증가하였다. 산의 활동도 계수값이 더 커지면  $D_m$  값이 수용상 이온의 가수분해에 의한  $\text{OH}^-$  이온의 영향이나, 금속 이온과 추출제에 의한 복합체의 낮은 용해도 때문에 감소하였다.

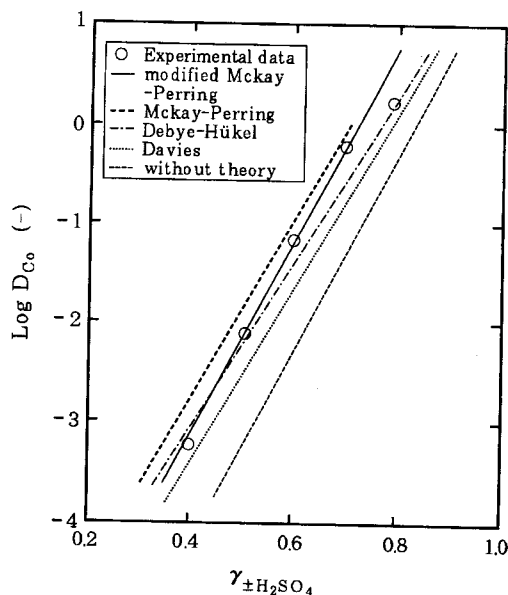


Fig. 14. A comparison of the experimental and calculated distribution coefficient of extracted cobalt ions by EHPNA at  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system.

화학공학 제35권 제3호 1997년 6월

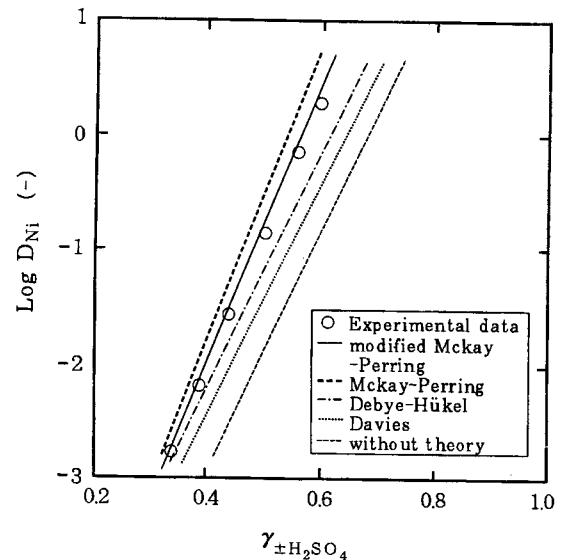


Fig. 15. A comparison of the experimental and calculated distribution coefficient of extracted nickel ions by EHPNA at  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system.

## 5. 결 론

추출제 EHPNA를 사용하여 코발트 및 니켈 금속의 산용액인 3성분 전해질 용액으로부터 각 금속 이온의 추출평형에 관한 특성을 고찰한 결과 다음의 결론을 얻었다.

(1) EHPNA에 의한 코발트와 니켈 금속 이온의 총괄추출평형식을 구하였으며, 복합체의 형태는  $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{HR}$ 과  $\text{NiR}_2 \cdot 4\text{HR}$ 로써 추출제 DEHPA로 얻은 결과와 동일하였다. 코발트 금속에 대한 추출평형상수,  $K_a$ 는 염산 침출액에서 2.52, 황산 침출액에서 1.45, 니켈 금속에 대해서는 염산 침출액에서 1.03, 황산 침출액에서  $1.81 \times 10^{-1}$ 이었다.

(2) 실험적인 추출 분배계수는 수소이온 농도가 높은 부분은 식 (20), (21)의 이론적인 고찰을 적용시킬 수 있었으며, 낮은 수소이온 농도 부분은 수용상 이온의 가수분해에 의한  $\text{OH}^-$  이온의 영향이나, 금속 이온과 추출제에 의한 복합체의 낮은 용해도 때문에 실험 곡선과 다소 벗어났다.

(3) 3성분 전해질 용액에서 물의 활동도가 같은  $\text{equi-}a(\text{H}_2\text{O})$  데이터를 토대로 하여  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 평균 활동도 계수값을 구하였으며, 그 유용성을 평가하였다.

(4) Debye-Hückel, Davies, McKay-Perring 그리고 Modified McKay-Perring method로 계산한 평균 활동도 계수값들은 추출 곡선에 영향을 미쳤으며, 이를 고려하지 않았을 경우에는 실험값과 큰 차이를 보였다. 염산과 황산 침출액의 낮은 농도를 제외하고는 Modified McKay-Perring method에 의한 이론값과 실험값이 가장 잘 일치하였다.

## 사용기호

- A : constants
- b : function of  $a(\text{H}_2\text{O})$
- B : constants
- $D_m$  : distribution coefficient of metal
- HR : extractant, EHPNA [mol/l]
- j : coefficients



- K : thermodynamic equilibrium constant for solvent extraction  
 $K_{ex}$  : extraction equilibrium constant  
 $m_i$  : molality of solute i in the mixed solution [molal concentration]  
 MR : metal-HR complex [mol/l]  
 $M^{2+}$  : concentration of metal ions in the aqueous phase [mol/l]  
 $M_i$  : molality of solute i having equi-a( $H_2O$ ) as the mixed solution [molal]  
 x : number of additional molecules of extractant in extracted species  
 $y_i$  : ratio of molality of solute i to the total molality m of solutes

#### 그리이스 문자

- $\gamma_{\pm,i}$  : mean activity coefficient of solute i  
 $\Gamma_{\pm,i}$  : mean activity coefficient of solute i having equi-a( $H_2O$ ) as the mixed solution  
 v : number of ions formed by dissociation of the solutes

#### 하첨자

- aq : aqueous phase  
 ex : extraction  
 i : solutes of aqueous electrolyte solutions  
 M : metal  
 org : organic phase

#### 참고문헌

- Ritcey, G. M. and Ashbrook, A. W.: "Solvent Extraction", Part I, New York(1984).
- Jacobs, J. J., Allard, M., Behano, S. and Moreau, J.: "Nickel and Cobalt Extraction Using Organic Compounds", EPO Applied Technology Series, Pergamon Press(1985).
- Ritcey, G. M., Ashbrook, A. W. and Lucas, B. H.: *C.I.M. Bulletin*, **68**, 111(1975).
- Fujimoto, A., Muira, I. and Noguchi, K.: "Separation of Cobalt and Nickel by Means of Solvent Extraction", United States Patent No. 4, 196, 076(1980).
- Preston, J. S.: *Hydrometallurgy*, **9**, 115(1982).
- Rickelton, W. A., Robertson, A. J. and Burley, D. R.: "Selective Extraction of Cobalt from Aqueous Solution with Phosphinic Acid Extractants", United States Patent No. 4, 353, 883(1982).
- Komasawa, I., Otake, T. and Ogawa, Y.: *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 410(1984).
- Dreisinger, D. B. and Cooper, W. C.: *Hydrometallurgy*, **12**, 1(1984).
- Madigan, D. C.: *Aust. J. Chem.*, **13**, 58(1960).
- Ritcey, G. M. and Ashbrook, A. W.: "Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy", Part II, New York, 194(1984).
- Kolarik, Z. and Grimm, R.: *J. Inorg. Nucl.*, **38**, 1721(1976).
- Komasawa, I., Otake, T. and Hattori, I.: *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 210(1983).
- Danesi, P. R., Reichley-Yinger, L., Mason, G., Kaplan, L., Horwitz, E. P. and Diamond, H.: *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **3**, 435(1985).
- Freeman, R. W. and Tavlarides, L. L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2467(1981).
- Dousma, J., denOttelander, D. and deBruyn, P. L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1565(1979).
- Harned, H. S. and Owen, B. B.: "The Physical Chemistry of Electrolytic Solution", Publ. Co., New York(1963).
- Pitzer, K. S. and Kim, J. J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5701(1974).
- Majima, H. and Awakura, Y.: *Metall. Trans. B*, **19B**, 347(1988).
- Mckay, H. A. C. and Perring, J. K.: *Trans. Faraday Soc.*, **M43**, 49(1953).
- Kusik, C. L. and Meissner, H. P.: *AIChE J.*, **74**(173), 14(1978).
- Scatchard, G.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2636(1961).
- Davies, C. W.: "Ion Association", Butterworths Scientific Publ. London, Chap. 3(1962).
- Kirgintsev, A. N. and Lukyanov, A. V.: *Russ. J. Phys. Chem.*, **40**, 957(1966).
- Davis, W., deBruin, Jr. and H. J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1069(1969).
- Komasawa, I., Otake, T. and Higaki, Y.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 3351(1981).
- Chen, H., Sangster, J., Teng, T. T. and Lenzi, F.: *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 234(1973).
- Robinson, R. A. and Stokes, R. H.: "Electrolyte Solutions", Butterworths Scientific Publ., 2nd. ed., London, 491(1959).
- Debye, P. and Huckel, E.: *Phys. Z.*, **24**(185), 334(1923).