

염화철 에칭폐액의 용매추출공정 최적화에 관한 연구

박일정^{1,*}, 김대원¹, 김건홍¹, 채홍준¹, 이상우², 정항철¹

¹고등기술연구원 신소재공정센터
17180 경기 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28
²(주)케이엠씨
39414 경북 구미시 3공단3로 40

(2017년 2월 22일 접수; 2017년 3월 14일 수정본 접수; 2017년 3월 18일 채택)

The Optimization of Solvent Extraction Process of Iron Chloride Etching Waste Solution

Il-Jeong Park^{1,*}, Dae-Weon Kim¹, Geon-Hong Kim¹, Hong-jun Chae¹, Sang-Woo Lee², and Hang-Chul Jung¹

¹Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE)
175-28, Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi, 17180, Korea
²KMC Co., Ltd.
40, 3gongdan 3-ro, Gumi-si, Gyeongbuk, 39414, Korea

(Received for review February 22, 2017; Revision received March 14, 2017; Accepted March 18, 2017)

요 약

본 연구에서는 염화철 에칭폐액 재생을 위하여 (주)케이엠씨에서 조합한 organophosphorus acid계의 신규용매(KMC-P)를 사용하였으며, 용매추출공정에서 신규 용매에 대한 추출효율을 증가시키기 위해 공정변수를 선정하고 변수간의 상관관계를 알아보기 위해서 DOE에 따른 최적화실험을 진행하였다. 용매 농도, pH, O/A ratio가 추출, 탈거효율에 영향을 미치는 인자로 나타났으며 최적의 탈거효율을 갖는 공정조건은 용매 농도 29.4 wt%, HCl 첨가량 0 mL, O/A ratio 7일 때, 최대 69.7%의 탈거효율을 기대할 수 있는 결과를 얻었으며 신뢰 수준은 86% 이상인 것을 확인하였다.

주제어 : 니켈 회수, 용매추출, 추출효율, 탈거효율, 최적화

Abstract : In this study, a new organophosphorus acid-based solvent (KMC-P) from KMC Co., Ltd. was used for the recovery of the iron chloride etching waste solution. In order to increase the extraction efficiency for the new solvent in the solvent extraction process, we selected the process variables and conducted the optimization experiment according to the DOE to investigate the correlation between the variables. Solvent concentration, pH, and O/A ratio were found to be factors affecting extraction and stripping efficiency. The optimum stripping efficiency was 69.7% when the solvent concentration was 29.4 wt%, the HCl addition amount was 0 mL, and the O/A ratio was 7, and the reliability was more than 86%.

Keywords : Nickel recovery, Solvent extraction, Extraction efficiency, Stripping efficiency, Optimization

1. 서 론

Ni-Fe alloy가 주로 사용되는 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode, OLED) shadow mask와 인쇄 회로 기판(printed circuit board, PCB), lead frame 등 정밀 전자 부품 제조 시 철, 구리, 알루미늄 니켈 등을 포함한 다양한 금속을

식각하는데 필요한 용액으로 강한 산화력을 나타내는 FeCl₃ 농축 수용액이 주로 사용된다[1]. 에칭이 진행됨에 따라 에칭성을 나타내는 Fe³⁺가 Fe²⁺로 환원되면서 에칭 효율이 저하되며, 금속에칭 시 발생하는 여러 가지 중금속 이온들로 인하여 더 이상 사용하지 못하고 염화철 에칭용액은 폐액으로 배출되며, 이는 환경적인 문제뿐만 아니라 경제적인 측면에서도

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ij0678@iae.re.kr; Tel: +82-31-330-7482; Fax: +82-31-330-7111

doi: 10.7464/ksct.2017.23.3.279 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

바람직하지 않다.

에칭폐액에 포함된 불순물과 철 이온을 분리시키는 방법에는 철 환원법, 고분자 막(membrane)을 사용한 이온분리 방법, 이온교환수지법, 유기 첨가제를 사용한 침전법 등이 있다. 그러나 이들 침전제거 방법에는 목표한 금속만을 선택적으로 제거하거나 추출하는 방법이 없고, 여러 불순물에 대해 각각의 방법을 통해 제거해야하기 때문에 공정이 복잡해지며, 불순물이 잔존할 수 있는 가능성이 높은 문제점을 지니고 있다. 그러나 용매추출공정은 특정 환경에서 목표 금속이온만을 추출하는 용매를 사용하여 목표 금속이온만을 정제하는 방법으로 대표적으로 organophosphorus acid, chelating oximes (or hydroxyoximes), alkyl aminse, carboxylic acid 등으로 분류되는 용매를 사용한다. 이미 특정금속 이온의 추출에 대해 상용화 된 많은 용매가 존재하고 있으며, 추출환경에는 pH, 유기상상과 수상의 비율(O/A ratio), 온도, 교반속도, 용매추출타입 등이 변수로 작용하며, 같은 용매에서 pH에 따라 추출되는 금속이온의 종류가 변하기도 한다[2-12].

본 연구에서는 철과 니켈을 함유하고 있는 FeCl₃ 에칭폐액으로부터 니켈을 회수하고 에칭액을 재사용하기 위한 공정 중 대상 금속이온의 선택적 분리 및 농축이 가능하며, 유기용매를 반복적으로 재사용할 수 있는 장점을 지닌 용매추출법을 이용하여 니켈을 회수하고, 에칭액 내의 철 함량을 증가시키기 위한 연구를 진행하였다. Lab 단위 용매추출 공정에서 용매추출제의 농도, pH, O/A ratio, 교반속도가 추출효율에 미치는 영향을 알아보았으며, 이를 바탕으로 최적의 조건을 얻기 위해 최적화실험을 통해 주요 공정인자간의 상관관계에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 사용된 시료는 염화철 에칭 용액을 통하여 니켈계 합금에 대한 에칭공정을 통하여 배출된 에칭폐액을 산화하여 사용하였으며, 이에 대한 기본적인 성분은 Table 1에 나타내었다. 또한 니켈을 추출하기 위한 용매는 ㈜케이엠씨에서 조합한 organophosphorus acid계의 신규용매(KMC-P)를 사용하였으며, 희석제인 kerosene (DAEJUNG, CP)을 질량비에 맞추어 투입하여 유기상을 제조하였다. 추출공정은 유기상과 수상의 상비를 조절하여 250 mL 분액깔때기(Separatory funnel)에서 진탕하였고, 10분 정지한 후 분리된 수상을 회수하여 용액의 추출효율을 계산하였다. 추출효율은 에칭폐액과 추출용액 내 Fe³⁺의 함량을 적정하여(KS M 1118) 계산하였다. Fe³⁺의 함량을 분석하기 위해 약 1 g의 시료를 분취하여 50 mL의

Table 1. Component of the iron chloride waste solution

Analysis item	Unit	Result	Test method
FeCl ₃	%	37.16	KS M 1118
Ni	%	2.61	AAS
Specific gravity	S.G	1.465	KS M 0004

Table 2. Experiment design of solvent extraction hypothesis test

No.	X's	Level	Method & condition	Analysis	Y's
1	Extractant concentration	Extractant: diluent	20 : 80	- Extractant: KMC-P - diluent: Kerosene	Fe ³⁺ content Extraction efficiency
			30 : 70		
			40 : 60		
2	Extraction pH	pH with addition of HCl	x ≥ 0	- Additives: HCl	
			-1 < x < 0		
			-2 < x < -1		
3	Stripping pH	pH with addition of HCl	x ≈ 0	- Additives: HCl	
			-1 < x < 0		
			-2 < x < -1		
4	O/A ratio	Organic phase: aqueous phase	1 : 1		
			2 : 1		
			3 : 1		
			4 : 1		
			5 : 1		
			6 : 1		
5	Shaking rate	Stirring time (min)	1	- Stirring condition: room temperature, 300 rpm	
			3		
			5		

증류수로 희석시킨 후, KI (DAEJUNG, 99.5%)를 3 g과 HCl (DAEJUNG, 35%) 3 mL를 첨가하여 2시간 동안 교반하였다. 제조한 시료 용액이 투명해질 때까지 Na₂S₂O₃ (DUKSAN, 0.1 M) 용액을 첨가하고, 다음 식에 따라 Fe³⁺의 함량을 계산하였다.

$$A = \frac{0.1622 \times C \times 100}{S} \quad (1)$$

여기서, A는 Fe³⁺의 함유량(%), C는 0.1 M Na₂S₂O₃ 용액 소비량(mL), S는 시료량(g)을 나타낸다. 탈거의 경우, 수상이 제거된 용매만 남아있는 분액깔때기에 증류수를 투입하여 Fe³⁺ 이온을 회수하였으며, 탈거효율을 계산하였다. 추출-탈거공정에서 6단까지 진행하여 누적효율을 측정하였고, KMC-P에 의한 Fe의 추출특성을 조사하기 위하여 추출제 희석비율, pH, 유기상/수상 비(O/A ratio), shaking rate가 미치는 영향에 대하여 고찰하였으며, Table 2에 주요 공정 인자별 실험 조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용매추출제 농도의 영향

용매추출제의 희석비율을 20 ~ 40 wt%로 조절하여 6단 추

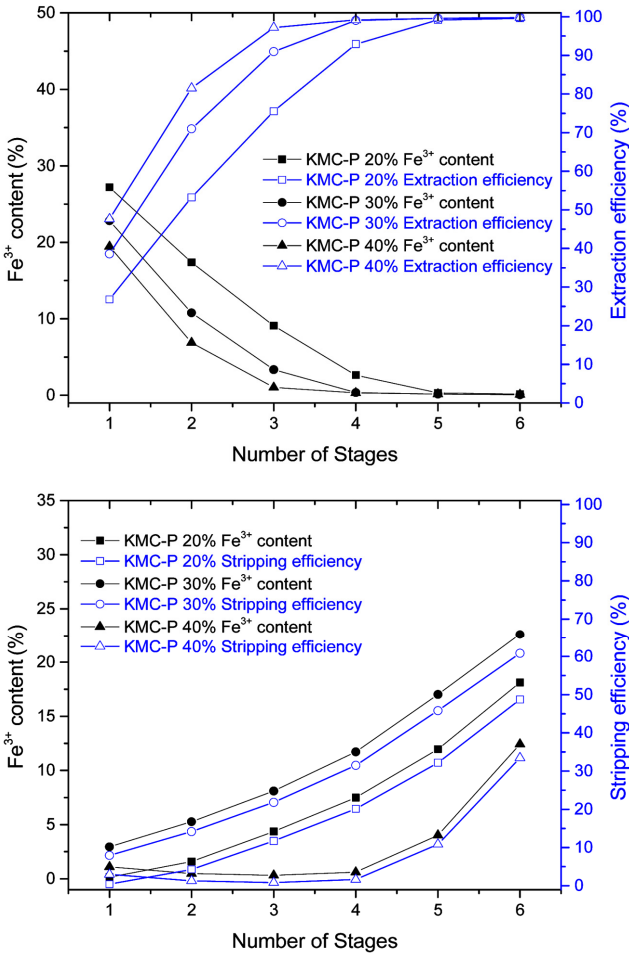


Figure 1. (a) Extraction efficiency and (b) stripping efficiency with solvent dilution ratio (solvent = 20, 30, 40 wt%, O/A = 5).

출 및 6단 탈거를 진행하였으며, 이에 따른 추출·탈거효율을 Figure 1에 나타내었다. 용매의 농도가 증가함에 따라 각 단수별로 추출효율이 증가하는 결과를 나타내었으며, 이는 용매 농도 증가에 의해 추출용량이 증가한 것으로 선행연구 결과와 잘 일치한다[6,13-15]. 5단 이상 추출을 진행한 경우 누적 추출효율은 99%이상으로 용매 농도에 따른 차이가 없었다. 이러한 결과는 신규용매(KMC-P)를 이용한 용매추출공정에서 에칭폐액에 존재하는 철과 니켈을 99%이상 분리하고, 회수할 수 있다는 것을 나타낸다. 탈거의 경우, 6단까지 추출 실험을 진행한 유기상에 증류수를 투입하여 추출 순서의 역순으로 진행하였으며, 6단까지 탈거를 진행함에 따라 누적탈거효율이 증가하는 경향을 보였다. 용매 농도가 30 wt% 일 때 가장 높은 탈거효율을 나타내었으며, 이러한 결과는 용매 농도에 따른 유기상의 pH가 탈거효율에 영향을 미치지 때문인 것으로 해석된다.

3.2. 염산 농도의 영향

염산 농도에 따른 추출효율 변화를 알아보기 위해 KMC-P 30 wt%로 희석한 용매에 HCl을 첨가하여 pH를 조절하였으

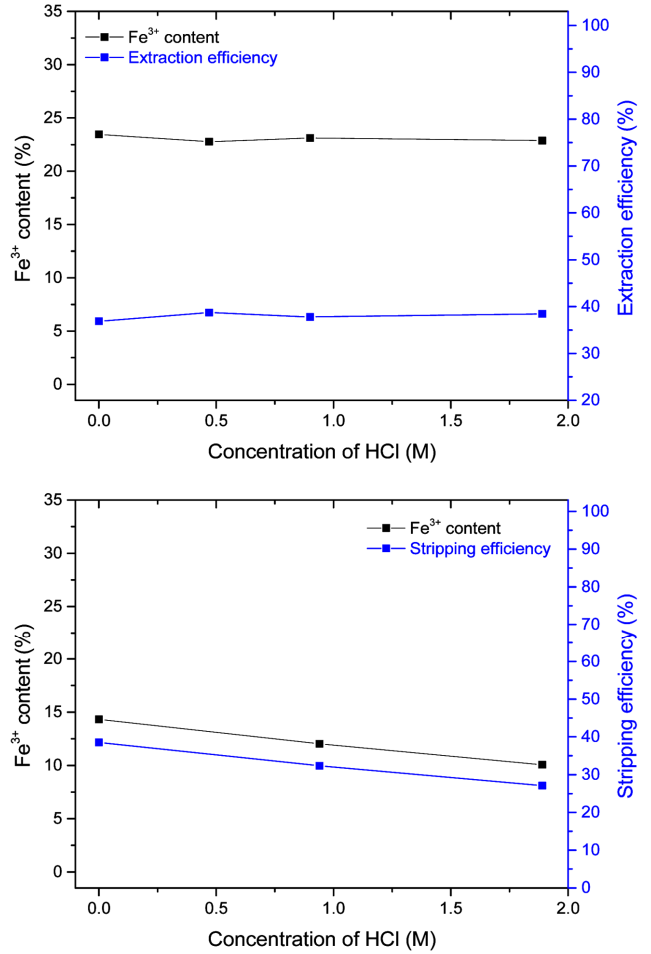


Figure 2. (a) Extraction efficiency and (b) stripping efficiency with addition of HCl (KMC-P 30 wt%, O/A = 5, 1 stage stripping).

며, O/A = 5에 맞추어 추출을 진행한 후, 이에 따른 추출효율을 Figure 2(a)에 나타내었다. 염산 농도에 따른 추출효율의 변화는 거의 없었으며, 용액 내 Fe³⁺ 함량은 약 22.8 ~ 23.5%, 원료 대비 추출효율은 약 36.9 ~ 38.7%로 유사한 결과를 나타내었다. 추출과정에서 pH는 추출효율에 영향을 미치지 못하는 것을 확인하였으며, 고정인자로 설정하였다.

탈거 시 pH 조절을 통해 염산 농도에 따른 탈거효율 변화를 Figure 2(b)에 나타내었으며, pH가 감소함에 따라 탈거효율이 감소하는 경향을 보이는 것을 확인하였다. 이는 앞선 실험 결과인 용매 농도에 따른 탈거효율 결과와 마찬가지로 염산 농도 증가에 따른 수용액상의 pH가 탈거효율에 영향을 미치지 때문인 것으로 사료된다.

3.3. O/A ratio

O/A ratio에 따른 추출·탈거 효율을 알아보기 위해 O/A ratio를 1 ~ 7까지 조절하여 추출 및 탈거를 진행한 후, 이에 따른 추출 효율을 Figure 3에 나타내었다. 추출효율의 경우 O/A ratio가 증가함에 따라 증가하는 결과를 보였으며, O/A = 7일 때 약 50%의 추출효율을 나타내었다. 이는 원료 대비

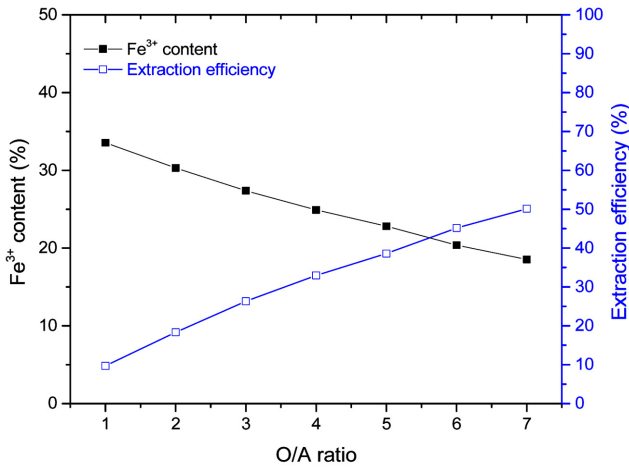


Figure 3. Variation of extraction efficiency according to O/A ratio (KMC-P 30 wt%, 1 stage extraction).

많은 양의 용매가 존재하여 추출용량이 증가했기 때문인 것으로 판단된다. 탈거효율의 경우 O/A ratio가 6 이하에서 O/A ratio가 증가함에 따라 증가하는 결과를 보였으며, O/A = 7일 때 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는 용매의 부피비가 증가함에 따라 유기상에 존재하는 Fe³⁺의 양이 많기 때문에 탈거 효율이 증가하는 것으로 사료된다. 가장 높은 탈거효율은 O/A = 6 조건에서 약 41%로 추출·탈거 효율을 모두 고려하면 O/A ratio는 5 ~ 6으로 조절하는 것이 최적의 효율을 얻을 수 있는 조건인 것으로 판단된다.

3.4. 교반시간

Shaking rate에 따른 추출 효율을 알아보기 위해 교반시간을 1 ~ 5분까지 조절하여 추출을 진행한 후, 이에 따른 추출 효율을 Figure 4에 나타내었다. 교반시간이 3분까지 증가함에 따라 추출 효율은 증가하였으며, 3분 이상 교반한 경우 추출 효율의 차이가 없었다. 이러한 결과를 통해 교반시간은 추출

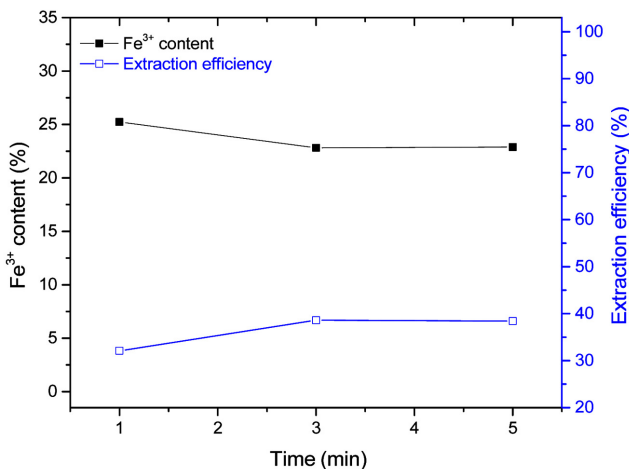


Figure 4. Variation of extraction efficiency according to stirring time (KMC-P 30 wt%, O/A = 5, 1 stage extraction).

Table 3. Results of solvent extraction hypothesis test

No.	X's	Level	Extraction efficiency (%)	Stripping efficiency (%)	
1	Extractant concentration	Extractant: diluent	20 : 80	26.82	0.41
			30 : 70	38.6	7.93
			40 : 60	47.63	2.99
2	Extraction pH	pH with addition of HCl	x ≥ 0	36.88	
			-1 < x < 0	38.72	
			-2 < x < -1	37.79	
			x < -2	38.44	
3	Stripping pH	pH with addition of HCl	x ≈ 0		38.53
			-1 < x < 0		32.36
			-2 < x < -1		27.07
4	O/A ratio	Organic phase: aqueous phase	1 : 1	9.69	21.58
			2 : 1	18.35	31.78
			3 : 1	26.33	36.07
			4 : 1	32.97	38.86
			5 : 1	38.6	40.55
			6 : 1	45.15	41.11
5	Shaking rate	Stirring time (min)	1	32.08	
			3	38.61	
			5	38.43	

공정에서 큰 영향을 미치지 않는 인자로 교반시간을 3분으로 고정하였다.

주요 공정 인자로 선정한 용매 희석비율, pH, O/A ratio, shaking rate에 대한 가설검정 실험 결과를 Table 3에 정리하였다. 용매 농도가 증가할수록 추출효율이 증가하여 30 wt%에서 최대의 탈거효율을 얻을 수 있었고, 최적화 실험 진행 시 주요 인자로 선정하였다. 추출 pH의 경우, pH 변화에 따른 추출효율은 크게 변하지 않았으며, 유의차가 없으므로 최대의 추출효율을 갖는 -1 < pH < 0 사이로 고정하였다. 탈거 시 pH는 감소할수록 탈거효율이 감소하는 경향을 보였으며, 최적화 실험 진행 시 주요 인자로 선정하여 최적의 pH 조건을 탐색하고자 하였다. O/A ratio의 경우, 유기상의 부피가 증가함에 따라 추출·탈거 효율이 증가하였고, O/A = 7일 때 탈거효율은 약간 감소하는 결과를 보였으며, 최적의 추출·탈거 효율을 얻을 수 있는 O/A ratio 조건 탐색을 위해 주요 인자로 선정하였다. Shaking rate는 3분 이상 교반 진행 시 추출효율 변화가 없었기 때문에 교반시간을 3분으로 고정하여 최적화 실험 진행하였다.

3.5. 용매추출공정 최적화

앞의 용매추출공정 주요인자 도출 실험을 통하여 입력변수(X) 즉, 주요인자(X)를 용매 희석비율, 탈거 pH, O/A ratio가 적합하다는 결론을 도출하였고, 이에 주요인자(X)에 대한 범

Table 4. Design of experiment for optimization of solvent extraction process

Factor	Abbreviation	Unit	Level	
			Lower	Upper
Extractant concentration	Ex con	%	25	40
Stripping pH	St pH	HCl (mL)	0	8
O/A ratio	O/A ratio	skX : 1	4	7

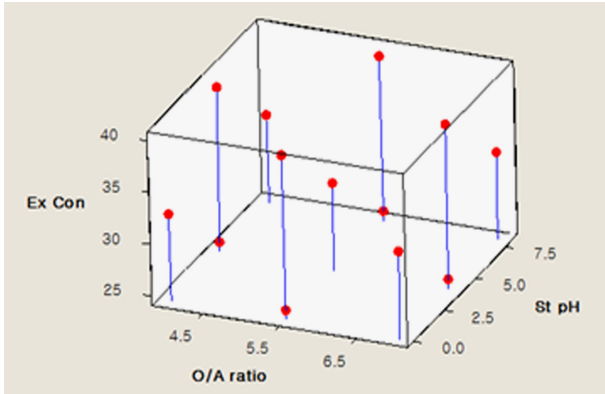


Figure 5. 3D Scatter-plot of DOE conditions.

위를 설정하였으며, 주요인자(X)에 대한 출력변수(Y)의 최적화를 위해 Y인자를 본 실험의 정량적인 목표 항목인 추출·탈거 효율로 설정하였으며, 이에 대한 범위도 설정하였다. Table 4에 용매추출공정 최적화를 위한 실험설계로 X인자 항목 및 그에 대한 설정 범위를 나타내었다.

Table 5. Experiment conditions and execution sequence using Box-Behnken type

Run order	Ex Con. (wt%)	HCl (mL)	O/A ratio
1	32.5	0	4.0
2	32.5	8	4.0
3	32.5	4	5.5
4	25.0	4	7.0
5	40.0	8	5.5
6	25.0	4	4.0
7	25.0	0	5.5
8	32.5	8	7.0
9	32.5	4	5.5
10	40.0	0	5.5
11	40.0	4	7.0
12	32.5	0	7.0
13	32.5	4	5.5
14	25.0	8	5.5
15	40.0	4	4.0

Table 6. Results of DOE for solvent extraction process

Run order	Ex Con. (wt%)	HCl (mL)	O/A ratio	Ex eff. (%)	St eff. (%)
1	32.5	0	4	99.57	55.47
2	32.5	8	4	99.58	55.33
3	32.5	4	5.5	99.57	50.85
4	25	4	7	99.56	38.73
5	40	8	5.5	99.57	23.98
6	25	4	4	92.75	54.28
7	25	0	5.5	98.33	66.12
8	32.5	8	7	99.57	23.98
9	32.5	4	5.5	98.3	63.92
10	40	0	5.5	99.79	33.43
11	40	4	7	95.02	39.59
12	32.5	0	7	96.23	71.53
13	32.5	4	5.5	98.26	76.76
14	25	8	5.5	99.56	38.73
15	40	4	4	99.15	61.67

DOE 방법은 표면반응설계법을 적용하였으며, 그 중에서 Box-Behnken 설계타입을 사용하여 factor: 3, center points: 3, base run: 15로 설정하여 총 15 points로 실험계획을 실시하였고, 미니탭 프로그램을 사용하여 3D scatter-plot & DOE conditions을 Figure 5에 나타내었으며, 15 point에 대한 실험 조건 및 실행 순서를 Table 5에 나타내었다.

추출·탈거 효율은 각 실험 조건에서 6단까지 추출 및 탈거를 진행한 후, Fe³⁺의 함량을 적정하여 계산한 누적 효율이며, 실험 결과를 위의 Table 6에 나타내었다.

DOE에 따른 용매 희석비율, 탈거 pH 및 O/A ratio의 주요인자에 대한 추출·탈거 효율에 대한 상호관계에 대한 종합적인 실험결과를 Figure 6과 Figure 7에 나타내었고, 추출 효

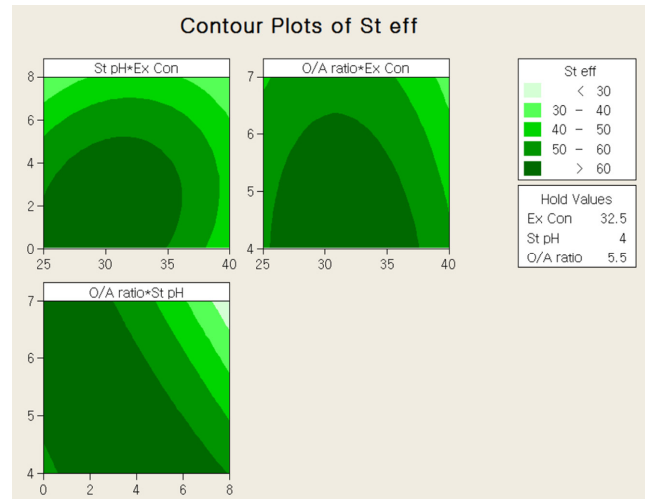


Figure 6. Contour plots of Stripping efficiency.

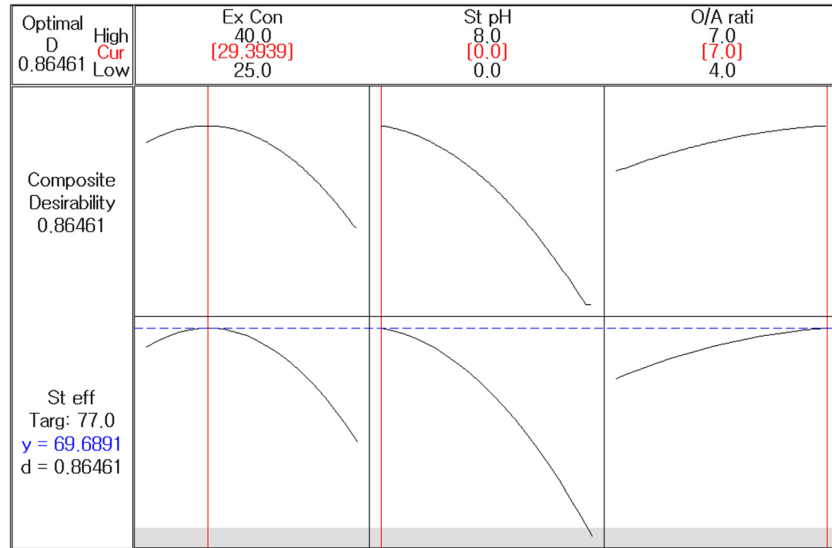


Figure 7. Optimization conditions of stripping efficiency.

율의 경우 대부분의 조건에서 98% 이상의 추출효율을 보였으며, 이에 따라 탈거 효율에서 주요인자간의 상호 작용에 대해 분석하였다.

Figure 6은 탈거 효율에 대한 contour plot을 나타낸 그림이며, 용매 희석비율이 25 ~ 36 wt%에서 염산 농도가 감소할수록 탈거효율이 증가하는 것을 예상할 수 있었으며, 36 wt% 이상의 희석비율에서는 60% 이하의 탈거효율을 나타낼 것을 예상할 수 있었다. 용매 희석비율이 약 26 ~ 38 wt%, O/A ratio가 4 ~ 6.3 정도의 범위에서 60% 이상의 탈거효율을 예상할 수 있으며, pH가 감소할수록 O/A ratio가 감소해야만 60% 이상의 탈거효율을 갖는 결과를 나타내었다. 용매 희석비율 26 ~ 36 wt%, O/A ratio 4 ~ 6에서 pH가 높을수록 최적의 탈거효율을 나타낼 것으로 판단된다. 이는 탈거 공정 중 pH에 영향을 주는 인자인 용매 희석비율과 수용액상의 염산 농도, O/A ratio에 따라 pH가 변화하면서 탈거효율을 결정하는 상호관계를 갖고 있는 것을 확인할 수 있었다.

DOE에 따른 탈거 효율에 대한 최적화 결과를 Table 7과 Figure 7에 나타내었다. 이를 분석하면 용매 희석비율이 29.4 wt%, 염산 첨가량이 0 mL, O/A ratio가 7일 때 최대 69.7%의 탈거 효율을 기대할 수 있는 결과를 얻었으며, 신뢰 수준은 86% 이상인 것을 확인하였다. 하지만 이는 탈거효율에 대한 최적화 결과이며, pH가 증가하면 유기상과 수용액상이 에멀전을 형성하여 Fe³⁺의 침전반응이 일어나는 점을 유의하여 공정 조건을 조절할 필요가 있다고 판단된다.

Table 7. Optimization conditions of solvent extraction process

Extractant concentration (wt%)	HCl (mL)	O/A ratio	Stripping efficiency (%)	Optimal desirability (%)
29.4	0	7	69.7	≥86.4

4. 결론

용매추출 시 추출·탈거 효율에 영향을 미치는 주요 공정 인자로 용매 희석비율, pH, O/A ratio, shaking rate를 선정하였고, 각 주요 공정 인자에 따른 추출·탈거 효율을 알아보기 위하여 가설검정실험을 진행하였다. pH에 영향을 주는 인자인 용매 희석비율과 수용액상의 염산 농도, O/A ratio에 따라 pH가 변화하여 탈거효율에 영향을 미치는 상호관계를 갖고 있는 것을 확인하였다.

용매추출공정 주요인자 도출 실험을 통하여 입력변수(X) 즉, 주요인자(X)를 용매 희석비율, 탈거 pH, O/A ratio가 적합하다는 결론을 도출하였다. 이에 따라 주요인자(X)에 대한 범위를 설정하였고, 주요인자(X)에 대한 출력변수(Y)의 최적화를 위해 Y인자를 추출·탈거효율로 설정하였으며, 이에 대한 범위도 설정하였다. DOE에 따른 탈거 효율에 대한 최적화 결과를 분석하면 용매 희석비율이 29.4 wt%, 염산 첨가량이 0 mL, O/A ratio가 7일 때 최대 69.7%의 탈거 효율을 기대할 수 있는 결과를 얻었으며, 신뢰 수준은 86% 이상인 것을 확인하였다. 하지만 이는 탈거효율에 대한 최적화 결과이며, pH가 증가하면 유기상과 수용액상이 에멀전을 형성하여 Fe³⁺의 침전반응이 일어나는 점을 유의하여 공정 조건을 조절할 필요가 있다고 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20165020301150).

References

1. Lewis, R. J. Sr., Sax's Dangerous Properties of Industrial

- Materials, 8th ed., Van Norstrand Reinhold, New York (1992).
2. Sayar, N. A., Sayar, A. A., and Filiz, M., "Simulation- and Optimisation-Oriented Modelling Considerations for the Extraction of Ni(II) from Its Acidic Aqueous Chloride Solutions into Alamine 336-m-xylene Systems," *Hydrometallurgy*, **95**, 280-284 (2009).
 3. Reddy, B. R., and Priya, D. N., "Solvent Extraction of Ni(II) from Sulfate Solutions with LIX84I: Flow-Sheet for the Separation of Cu(II), Ni(II) and Zn (II)," *Anal. Sci.*, **20**, 1737-1740 (2004).
 4. Singh, R., Khwaja, A. R., Gupta, B., and Tandon, S. N., "Extraction and Separation of Nickel(II) using bis (2,4,4-Trimethyl Pentyl)Dithiophosphinic Acid (CYANEX 301) and Its Recovery from Spent Catalyst and Electroplating Bath Residue," *Solvent Extr. Ion Exch.*, **17**(2), 367-390 (1999).
 5. Park, K. H., and Mohapatra, D., "Process for Cobalt Separation and Recovery in the Presence of Nickel from Sulphate Solutions by Cyanex 272," *Met. Mater. Int.*, **12**(5), 441-446 (2006).
 6. Preston, J. S., "Solvent Extraction of Cobalt and Nickel by Organophosphorus Acids I. Comparison of Phosphoric, Phosphonic and Phosphinic Acid Systems," *Hydrometallurgy*, **9**, 115-133 (1982).
 7. Pashkov, G. L., Grigorieva, N. A., Pavlenko, N. I., Fleitlikh, I. Y., Nikiforova, L. K., and Pleshkov, M. A., "Nickel(II) Extraction from Sulphate Media with bis (2,4,4-Trimethylpentyl) Dithiophosphinic Acid Dissolved in Nonane," *Solvent Extr. Ion Exch.*, **26**(6), 749-763 (2008).
 8. Koladkar, D. V., and Dhadke, P. M., "Cobalt-Nickel Separation: The Extraction of Cobalt (II) and Nickel (II) with bis (2-ethylhexyl)phosphonic Acid (PIA-8) in Toluene," *Solvent Extr. Ion Exch.*, **19**(6), 1059-1071 (2001).
 9. Komasaawa, I., Otake, T., and Hattori, I., "Separation of Cobalt and Nickel using Solvent Extraction with Acidic Organophosphorus Compounds," *J. Chem. Engg. Jpn.*, **16**, 384-388 (1983).
 10. Huang, T. C., and Tsai, T. H., "Extraction of Nickel from Sulfate Solutions by (2-ethylhexyl) Phosphoric Acid Dissolved in Kerosene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1557-1561 (1989).
 11. Nan, J., Han, D., Yang, M., Cui, M., and Hou, X., "Recovery of Metal Values from a Mixture of Spent Lithium-Ion Batteries and Nickel-Metal Hydride Batteries," *Hydrometallurgy*, **84**, 75-80 (2006).
 12. Ahn, J. G., Ahn, J. W., and Lee, M. S., "Separation of Nickel and Cobalt by Alamine336 from Hydrochloric Acid Solutions," *J. Korean Inst. Met. & Mater.*, **40**(7), 799-804 (2002).
 13. Cerpa, A., and Alguacil, F. J., "Separation of Cobalt and Nickel from Acidic Sulfate Solutions using Mixtures of di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid (DP-8R) and Hydroxyoxime (ACORGA M5640)," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79**, 455-460 (2002).
 14. Sarangi, K., Reddy, B. R., and Das, R. P., "Extraction Studies of Cobalt(II) and Nickel(II) from Chloride Solutions using Na-Cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the Sodium Salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex272 and their Mixtures," *Hydrometallurgy*, **52**, 253-265 (1999).
 15. Sole, K. C., and Hiskey, J. B., "Solvent Extraction Characteristic of Thiosubstituted Organophosphorus Acid Extractants," *Hydrometallurgy*, **30**, 345-364 (1992).