

에멀젼 증발법에 의한 산화코발트 분말의 제조에 관한 연구

손성호 · 안재우 · 이응조

고려대학교 금속공학과

(1993년 2월 11일 접수)

A Study on the Preparation of Cobalt Oxide Powders by the Emulsion Evaporation Technique

S. H. Son, J. W. Ahn and E. C. Lee

*Dept. of Metallurgical Engineering, Korea University

(Received February 11, 1993)

요약

코발트이온이 함유된 에멀젼을 증발시켜 산화코발트 분말의 제조에 대한 전반적인 연구를 하였다. 그리고 분말의 특성은 DTA, X-ray 회절, SEM, PSA 등을 이용하여 조사하였다. 산화코발트 분말은 유기상(듬유, Span 80, D₂EHPA)과 코발트수용액을 혼합하여 제조한 에멀젼을 160°C 등유욕에서 증발시킨 후, 이때 얻어진 침전물을 1000°C에서 하소하여 제조하였다. 수용액상에서의 코발트이온 농도, Span 80 농도 및 교반속도가 증가할수록 산화코발트 분말의 평균입도는 감소하였고, 입도분포는 개선되었다. 또한 수용액상 대 유기상의 부피비가 1인 경우, 산화코발트 분말의 평균입도는 가장 작았고, 입도분포도 가장 앙호하였다. 반면 D₂EHPA 농도와 액체파라핀 농도는 산화코발트 분말의 평균입도와 입도분포에는 영향을 미치지 않았다.

ABSTRACT

A process for the preparation of cobalt oxide powders was developed by the evaporation of emulsion containing cobalt. The characteristics of powders were examined by means of DTA, X-ray diffraction, SEM, PSA. Cobalt oxide powders were produced by evaporating the emulsion prepared by mixing cobalt sulfate solution and organic phase consisted of kerosene, Span 80 and D₂EHPA in the kerosene bath at 160°C, then the precursor obtained was calcined at 1000°C. As the concentration of cobalt ions in the aqueous solution, Span 80 and the stirring speed increased, the mean size of cobalt oxide powders decreased and the size distribution was improved. At the volume ratio of one of the aqueous to organic phase, the finest mean size and the optimum size distribution was obtained. On the other hand the concentration of D₂EHPA and liquid paraffin had little effect on the mean size as well as on the size distribution of powders.

1. 서 론

Norman N. Li¹에 의해 최초로 개발된 유화형 액체막법은 용매추출을 비해 공정이 간단하며, 반응속도가 매우 빠르다는 여러가지 장점을 지니고 있으나 에멀젼의 안정성²과 금속회수를 위한 에멀젼의 파괴 등의 문제가 해결되어야 한다.

에멀젼 파괴법으로는 원심분리법, 정전기적 응집법, 초음파법, 다공성재료 통과법, 가열법 등이 있으나 지금 까지는 주로 고전압하에서 정전기를 이용한 응집방법³을

사용해 왔다. 그러나 이 방법은 효율성은 좋으나 장치 비용 및 전력의 소모가 많다는 단점이 있고 또한 금속 또는 그 화합물을 회수를 위해서는 또 다른 공정을 필요로 한다. 따라서 본 연구에서는 에멀젼 파괴와 동시에 금속화합물을 회수할 수 있는 단일공정으로써 에멀젼을 뜨거운 유기용매욕 내에 떨어뜨려 에멀젼 내의 수용액을 증발시키고 침전물을(precursor)을 남게한 후, 이로부터 미세한 구형의 금속산화 분말을 직접 제조할 수 있는 에멀젼 증발법을 연구하였다.

에멀젼으로부터 증발법에 의한 화합물 제조에 대한

연구보고로는, Kerr Richardson 등⁴⁾이 Yttrium Oxide 제조 연구에서 계면활성제 농도, 금속이온 농도, 증발온도 및 분위기 등이 분말의 입자 형태 및 크기에 영향이 있음을 확인하고, 0.5~3 μm의 구형 Y_2O_3 분말을 제조하였다. Yoon과 Jung⁵⁾은 cobalt 염용액을 석유와 함께 에멀젼을 제조한 후, 석유욕에서 에멀젼을 증발시킨 후의 침전물을 300°C에서 열분해함으로써 산화코발트 분말을 제조할 수 있으며, 이 방법으로 제조한 분말이 일반건조 분말에 비해 비효율적과 소결성이 증가한다고 보고하고 있다. Hyun과 Paik⁶⁾은 에멀젼 증발법을 이용하여 1 μm 이하의 평균입경을 갖는 지르코니아(ZrO_3)가 알루미나(Al_2O_3) 가지내에 균일하게 분산되어 있는 미립의 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_3$ 복합분체 제조에 관한 연구를 하였으며, 또 복합분체인 BaTiO_3 제조에 관하여서는 특히^{7,8)}로 소개되고 있다. 한편, 에멀젼을 이용한 분말제조의 다른 방법으로는 Akinc 등⁹⁾의 에멀젼에 organic base를 첨가하여 금속이온을 수산화물로 침전시켜 분말을 제조하는 에멀젼 침전법과 Yoshiko 등¹⁰⁾의 에멀젼의 계면반응을 이용한 CaCO_3 의 분말을 제조하는 연구 결과가 있다.

본 연구에서는 에멀젼 내에 추출 농축된 코발트 이온을 직접 산화코발트 분말로 제조하고자, 산화코발트 분말 제조에 영향을 미칠 수 있는 코발트 이온 농도, 에멀젼 제조 교반속도, 계면활성제 농도, 추출제 농도, 코발트 수용액과 유기상의 부피비 및 paraffin oil 첨가 등의 변수에 대하여 고찰하고, 또한 입도분석장치 및 주사전자현미경 등의 기기를 사용하여 산화코발트 분말의 평균입도 및 입도분포, 형상 등을 측정함으로써 산화코발트 분말 제조에 관한 기초 조건 및 최적 조건을 연구하였다.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 본 실험의 전 과정을 나타낸 공정도이며, 이에 대한 상세한 내용은 다음과 같다.

2.1. 에멀젼 제조

황산 코빌트($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 東京化成(株))를 염산수용액(1.5 M HCl)에 용해하여 코발트 수용액을 만들고, 유기상으로는 등유에 추출제(D_2EHPA)와 계면활성제(Span 80)를 일정비율로 혼합한 다음, 이들 수용액과 유기상을 혼합한 후, 유화기(homogenizer)에서 20분간 교반하여 에멀젼을 제조하였다. 한편, 에멀젼 제조시의 표준조건은 Table 1에 나타내었고, 한가지 변수에 대한 실험시 나머지 변수는 표준조건으로 고정하였다.

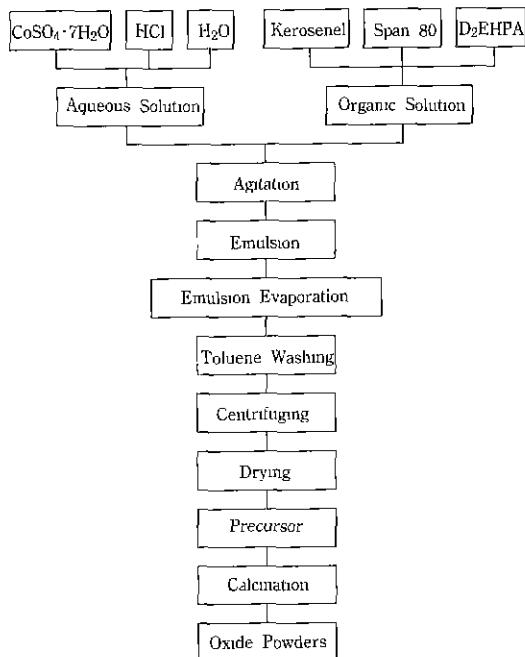


Fig. 1. Flow sheet of the preparation of cobalt oxide powders.

2.2. 에멀젼 증발 실험

에멀젼 증발실험장치는 Fig. 2와 같으며, 1l 용량의 반응기에 600 ml 정도의 등유를 넣은 후, 가열망태(heating mantle)로써 온도를 $160 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하면서, 상기 방법으로 제조한 에멀젼을 반응기 내로 떨어뜨려 증발시켰다. 이때 에멀젼을 떨어뜨리는 속도는 6~7 ml/min로 하였다. 또한, 반응과정 중 코발트 침전물 사이의 응집을 방지하기 위하여 자기교반기를 이용하여 교반시켰으며, 증발된 물질(등유+물)은 응축기를 이용하여 응축, 냉각 후 등유는 다시 회수하여 사용하였다. 이런 방법으로 만들어진 침전물을 등유와 분리하고 잔류동유성분을 제거하기 위하여 톨루엔으로 세척한 후, 원심분리하여 150°C로 유지된 건조기 내에서 12시간 건조하여 precursor 분말을 얻었다.

2.3. 하소 실험

건조기 내에서 완전히 건조된 precursor 분말을 1000°C에서 4시간 하소하여 최종 목적물인 산화코발트(Co_3O_4) 분말을 제조하였다.

2.4. 분말 특성 분석

Table 1. Experimental Condition

variables	Condition	Standard condition	Experimental range
*Aqueous solution			
- Co^{2+} conc.		20 g/l	2, 4, 6, 8, 10, 20 g/l
- HCl conc.		1.5 M	*
*Organic solution			
- Span 80 conc.		3 vol.%	1, 3, 5, 7 vol.%
- D ₂ EHPA conc.		5 vol.%	1, 3, 5, 7, 10 vol.%
- liquid paraffin conc.		0 vol.%	5, 10~20 vol.%
$V_{\text{aq}}/V_{\text{or}}$		1	0.5, 0.67, 1, 2
Stirring speed		2000 rpm	2000, 4000, 6000, 8000, 10000 rpm
Stirring time		20 muns	*

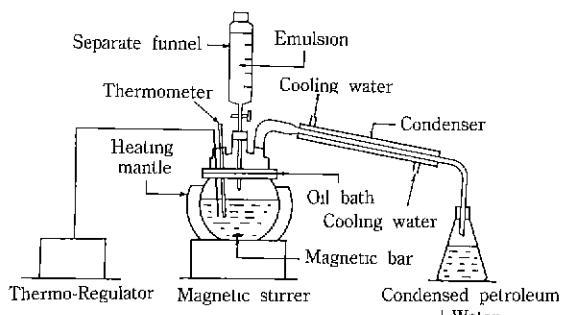


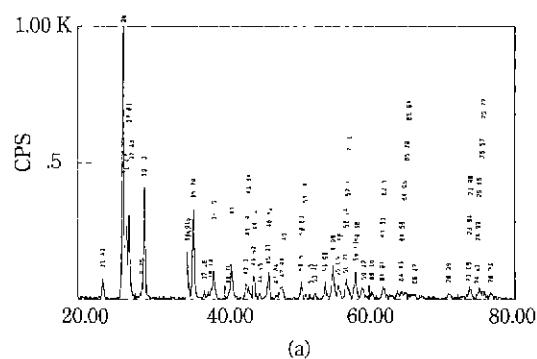
Fig. 2. Experimental apparatus.

제조된 precursor 분말은 시차열분석기(Shimadzu DT-30)로 씨 열분해 과정을 알아보고, X-ray 회절분석(Rigaku, RU-200B)을 통하여 분말의 결정상 성분을 조사하였다. 또한 제조된 산화코발트 분말의 입도분포 및 평균입도는 글리세린 용매 내에서 초음파로 분사시킨 후, 입도분석장치(SEISHIN, SKA-500, 이하 PSA)로 측정하였다. 한편, 분말의 형상 및 응집정도를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Jeol, JSM-T200, 이하 SEM)을 사용하여 측정하였다.

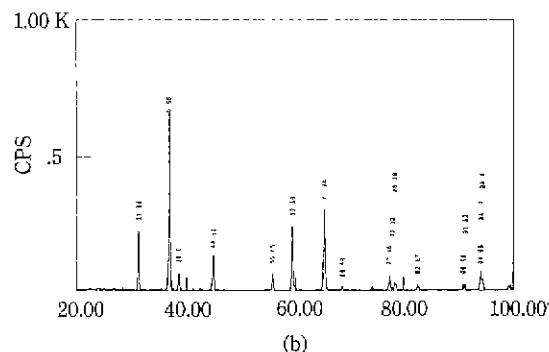
3. 결과 및 고찰

3.1 X-ray 회절 분석

Precursor와 하소 후의 분말을 X-ray 회절분석한 결과는 Fig. 3(a), (b)와 같다. Fig. 3(a)는 precursor 분말에 대한 것으로 생성물이 cobalt sulfate hydrate($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 등의 혼합물로 구성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 3(b)은 하소시킨 후의 분말에 대한 것으로 Co_3O_4 입을 알 수



(a)



(b)

Fig. 3. (a) X-ray diffraction patterns of the precursor dried at 150°C, derived from the evaporation of W/O emulsion: 2.5 M HCl, 20 g/l Co^{2+} , 3 vol. % Span 80, 5 vol.% D₂EHPA, 2000 rpm and evaporation temperature 160°C.
 (b) X-ray diffraction patterns of the powders calcined at 1000°C, derived from the evaporation of W/O emulsion: 2.5 M HCl, 20 g/l Co^{2+} , 3 vol.% Span 80, 5 vol.% D₂EHPA, 2000 rpm and evaporation temperature 160°C.

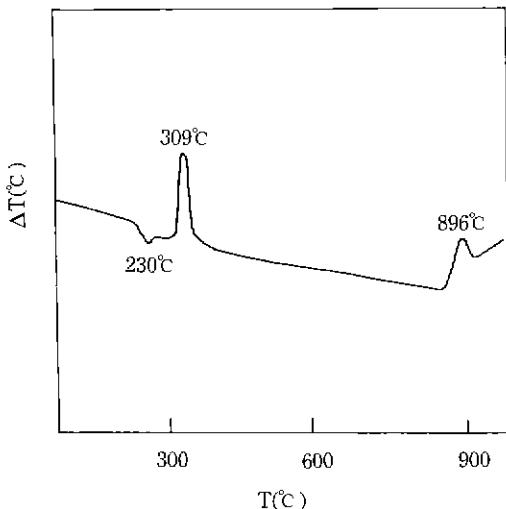


Fig. 4. DTA curve of the precursor dried at 150°C.

있다. 이때 최종 목적물이 Co_3O_4 로 생성된 이유는 1000 °C에서 하소시 생성된 고온 안정상인 CoO 가 상온으로 냉각시 900°C 이하에서 Co_3O_4 로 전이하기 때문인 것으로 사료된다.

3.2. 시차열분석

표준조건 실험으로 얻은 precursor를, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 표준 분말로 사용하여 열분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에 나타낸 것과 같이 230°C 부근에서의 발열피크와 309°C, 896°C 부근에서의 흡열피크가 나타나고 있다.

230°C 부근에서의 발열피크는 전류유기성분의 연소로 인한 것으로 생각되며, 309°C 부근의 흡열피크는 precursor의 성분이 Co_3O_4 의 산화물로 변화함으로써 나타나는 피크이다. 한편, 896°C 부근에 존재하는 피크는 Co_3O_4 가 고온 안정상인 $\text{CoO}^{11)}$ 로 전이함으로써 나타나는 흡열피크라고 생각된다.

3.3. 코발트 이온농도

수용액상의 코발트 농도 변화에 따른 산화코발트 분말의 평균입도 및 입도분포의 영향을 알아보기 위해 코발트 이온농도를 2, 4, 6, 10, 20 g/l로 변화시키면서 실험하였다. 실험결과 얻어진 분말의 평균입도 및 입도분포는 각각 Fig. 5, 6에 나타내었다. Fig. 5는 코발트 이온농도 변화에 따라 제조된 산발코발트 분말의 평균입도를 나타낸 것으로 코발트 농도 증가에 따라 분말의 평균입도가 23.0 μm에서 10.6 μm로 감소함을 알 수 있

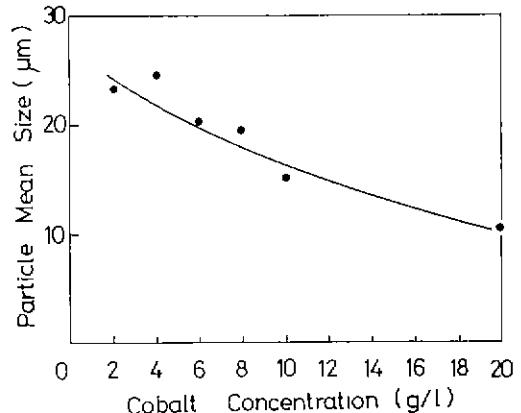


Fig. 5. Variation of mean particle size of cobalt oxide powders with Co^{2+} concentration in the solution.

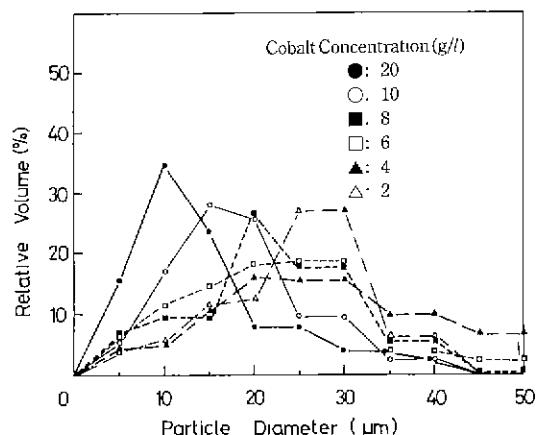


Fig. 6. Particle size distribution of cobalt oxide powders as a function of Co^{2+} concentration in the solution.

었다. 이는 Hyun과 Paik⁶⁾이 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 복합분체 제조시 수용액상 중의 염농도 증가에 따라 분말의 입도가 감소한다는 결과와 일치하고 있는데, 그 원인은 염농도 증가에 따른 계면에너지의 감소¹²⁾에 기인한다고 보고하고 있다.

3.4. 계면활성제(Span 80) 농도

에멀젼 용액의 제조시 첨가되는 계면활성제인 Span 80의 농도를 유기상 부피의 1, 3, 5, 7 vol.%로 변화시키면서 산화코발트 분말의 평균입도 및 입도분포 변화에 대한 분석결과를 각각 Fig. 7, 8에 나타내었다. Fig. 7은 Span 80의 농도 변화에 따른 분말의 평균입도를 나타낸

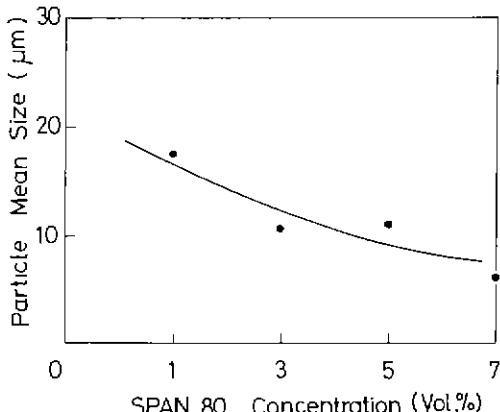


Fig. 7. Variation of mean particle size of cobalt oxide powders with Span 80 concentration in organic phase.

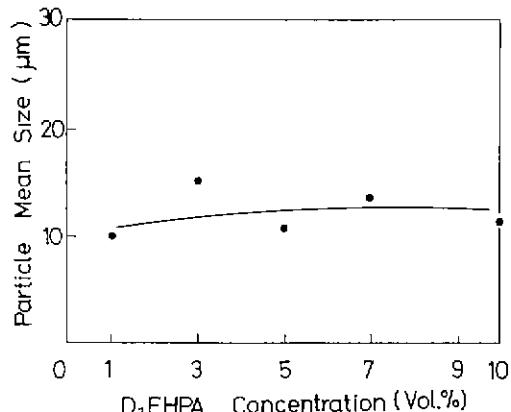


Fig. 9. Variation of mean particle size of cobalt oxide powders with D₂EHPA concentration in organic phase.

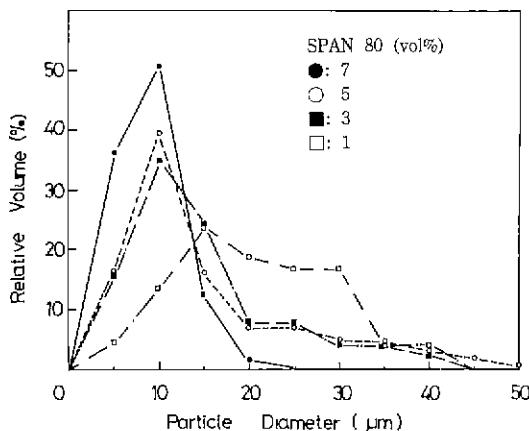


Fig. 8. Particle size distribution of cobalt oxide powders as a function of Span 80 concentration in organic phase.

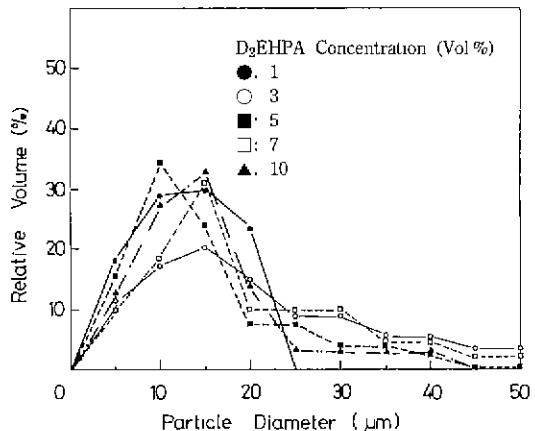


Fig. 10. Particle size distribution of cobalt oxide powders as a function of D₂EHPA concentration in organic phase.

것으로 Span 80의 농도가 1 vol.%에서 7 vol.%로 증가함에 따라 분말의 평균입도는 17.3 μm에서 5.9 μm으로 분말이 상당히 미세해짐을 알 수 있었고, 또한 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 분말의 입도분포곡선도 점점 좁아져 보다 균일하고 미세한 분말의 제조가 가능함을 알 수 있었다. 이는 Ahn 등의 연구결과^{2,13)}에서도 알 수 있듯이 Span 80의 농도가 증가함에 따라 계면장력을 감소시켜 에멀젼 내부 액적크기를 감소시키고, 또한 에멀젼의 안정성도 증가시켜 에멀젼 내부 액적들의 합체를 방지하여 분말의 입도 및 입도분포를 개선하는 효과가 있는 것으로 사료된다.

3.5. 추출제(D₂EHPA) 농도

코발트 이온을 추출하는데 필요한 추출제인 D₂EHPA의 농도를 유기상 부피의 1, 3, 5, 7, 10 vol.%로 변화시키면서 실험하였다. 이에 대한 산화코발트 분말의 평균입도 및 입도분포 분석 결과를 각각 Fig. 9, 10에 나타내었다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 D₂EHPA 농도가 증가함에 따라 분말의 평균입도는 약간 증가하나 큰 차이는 없음을 알 수 있고, Fig. 10에 나타낸 분말의 입도분포곡선도 D₂EHPA 농도 변화에 대해 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

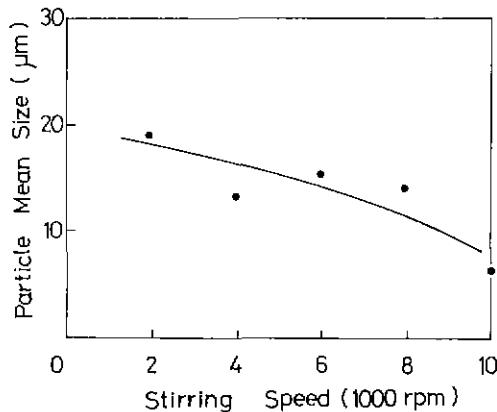


Fig. 11. Variation of mean particle size of cobalt oxide powders with stirring speed in preparation of emulsion.

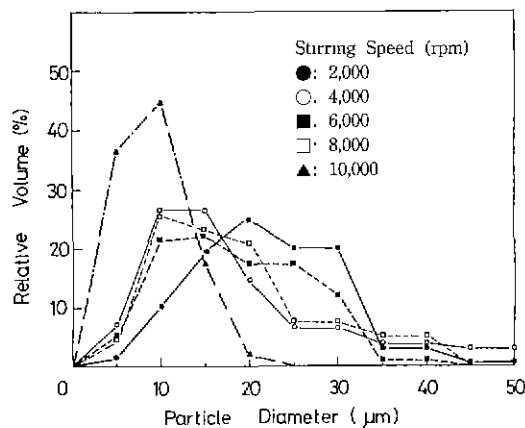


Fig. 12. Particle size distribution of cobalt oxide powders as a function of stirring speed in preparation of emulsion.

3.6. 에멀젼 제조시 교반속도

코발트 수용액과 유기상을 혼합하여 에멀젼 제조시의 교반속도 변화에 따른 산화코발트 분말의 평균입도 및 입도분포의 영향을 알아보기 위해, 교반속도를 2000 rpm에서 10000 rpm까지 변화시키면서 실험하였다. 이때 교반시간은 10분으로 하였다. 이에 대한 분석결과를 Fig. 11, 12에 나타내었다. Fig. 11에 나타낸 것과 같이, 에멀젼 제조 교반속도가 증가할수록 분말의 평균입도는 18.9 μm 에서 6.0 μm 로 작아짐을 알 수 있었고, Fig. 12에 나타낸 것과 같이 분말의 입도분포 곡선의 폭도 점점 좁아져 보다 균일한 분말을 제조할 수 있었다. 이와같은 결과는 에멀젼 제조시 교반속도가 증가할수록 에멀젼

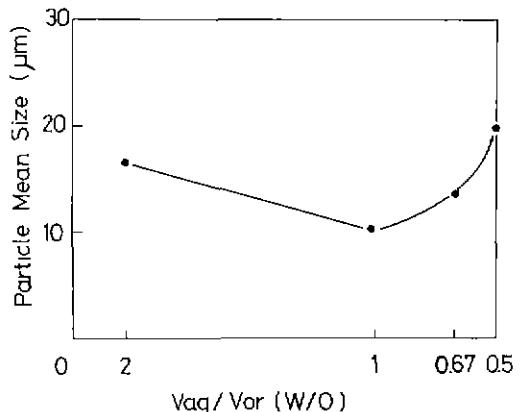


Fig. 13. Variation of mean particle size of cobalt oxide powders with volume ratio of salt solution/organic phase.

내부 액적크기가 작아지고 균일해지기 때문이라 생각된다. 그런데 본 교반속도에 대한 영향에서 표준 조건의 교반속도인 2000 rpm으로 했을 때의 산화코발트 분말의 평균입도(18.9 μm)가 다른 실험변수의 표준 조건시의 평균입도(10.6 μm)와 차이를 보이는 이유는 교반시간을 표준조건에서의 교반시간인 20분이 아닌 10분으로 했기 때문이다.

3.7. 코발트 수용액상과 유기상의 부피비(V_{aq}/V_{or})

에멀젼 제조시 코발트 수용액과 유기상의 혼합비율 (V_{aq}/V_{or})을 2.0, 1.0, 0.67, 0.5 등으로 변화시키면서 에멀젼을 제조한 후, 증발시험을 하였다. 이에 대한 산화코발트 분말의 평균입도 및 입도분포 분석결과를 Fig. 13, 14에 나타내었다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 V_{aq}/V_{or} 비가 2.0에서 1.0까지 감소함에 따라 분말의 평균입도는 감소하다가 V_{aq}/V_{or} 비가 1.0 이하인 경우는 오히려 증가현상을 보이고 있다. 이에 대한 이유로는 V_{aq}/V_{or} 비가 2.0에서 1.0으로 감소함에 따라 에멀젼의 점성도가 감소하여 에멀젼 내부액적 크기를 감소시키기 때문인 것^[13,14]으로 생각된다. 한편, V_{aq}/V_{or} 비가 1.0 이하로 더욱 감소할 경우, 에멀젼의 점성도가 너무 낮아지기 때문에 오히려 에멀젼의 안정성이 감소하게 된다. 이로 인해 에멀젼 내부액적들의 합체 및 파괴현상이 일어나므로 에멀젼 내부액적의 크기가 증가하게 되어 분말의 평균입도가 커지는 것으로 생각된다. 또한 Fig. 14에서도 알 수 있듯이 입도분포 곡선도 V_{aq}/V_{or} 비가 1.0일 때가 가장 양호하는 것을 관찰할 수 있었다. 실제로 V_{aq}/V_{or} 비가 2.0, 1.0, 0.67로 감소함에 따라 점성도는 246, 30.4, 12.3(cp)로 급격히

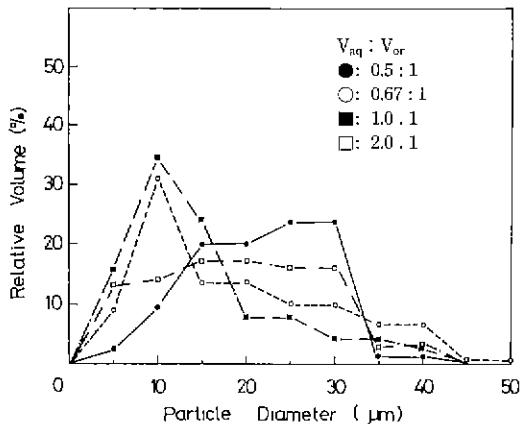


Fig. 14. Particle size distribution of cobalt oxide powders as a function of volume ratio of salt solution/organic phase.

감소되고¹³⁾ 이와 유사한 연구결과로는 Hirato 등^[5,6]에 따르면 안정성 실험에서 V_{aq}/V_{or} 비가 2.0 및 1.0인 경우에는 에멀젼의 파괴율이 큰 변화가 없으나, 0.5인 경우에는 에멀젼의 접착도가 급격히 감소하여 에멀젼의 파괴가 크게 증가한다고 보고하고 있다.

3.8. 액체 파라핀 첨가

유화형 액체막법을 이용한 실험시 가장 문제가 되는 에멀젼의 팽창 현상이나 에멀젼 파괴 현상을 보완하기 위하여, 에멀젼 제조시 유기상에 막강화제로 액체 파라핀을 첨가함으로써 에멀젼의 안정성에 큰 영향이 있음을 보고하고 있다^[2]. 따라서 본 실험에서도 액체 파라핀의 영향을 알아보기 위하여 액체파라핀을 유기상 부피의 5, 10, 20 vol.%로 첨가하여 에멀젼을 제조한 후 실험하였다. 이에 대한 산화코발트 분말의 평균입도 및 입도분포 분석 결과를 Fig. 15, 16에 나타내었다. 이를 그림에 나타난 것과 같이 유기상의 액체 파라핀 농도 변화는 분말의 평균입도 및 입도분포에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

3.9. SEM 분석

표준조건에서 얻어진 precursor와 하소 후의 산화분말에 대한 SEM 사진을 Photo 1(a), (b)에 나타내었다. Photo 1(a)는 precursor에 대한 것으로, 입자들의 표면과 입자들 사이에 잔류 유기성분 및 기타 수화물로 예상되는 물질들이 존재함을 볼 수 있고, 이로 인하여 그 형상이 구형이진 하지만 상당히 응집되어 있음을 알 수 있다. 또한 입자의 크기는 3 μm 내외 정도임을 알 수 있다.

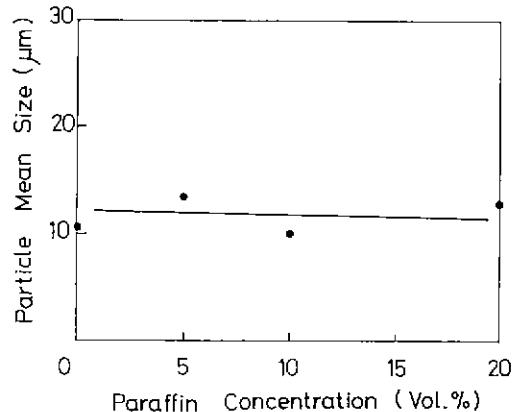


Fig. 15. Variation of mean particle size of cobalt oxide powders with liquid paraffin concentration in organic phase.

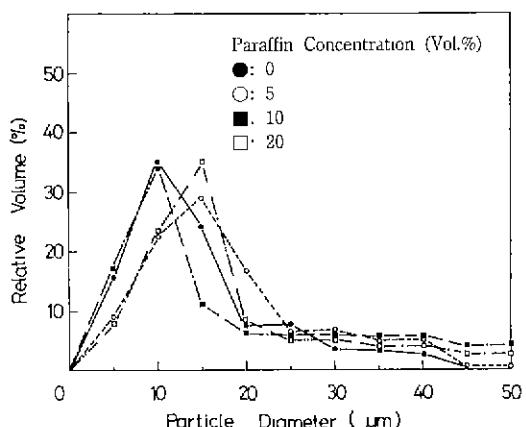


Fig. 16. Particle size distribution of cobalt oxide powders as a function of liquid paraffin concentration in organic phase.

이에 반하여, Photo 1(b)는 1000°C에서 하소한 후의 산화코발트 분말에 대한 것으로 Photo 1(a)에서 볼 수 있었던 물질들이 중밀하여 존재하지 않음을 알 수 있으며, 이로 인하여 입자의 형상도 구형으로 양호해졌음을 알 수 있고, 그 크기도 약 2 μm 내외로 precursor의 입자 크기보다 작아졌음을 알 수 있다. 한편, 분말의 평균입도에 있어서 PSA로 측정한 경우(10 μm)와 SEM으로 관찰한 결과가 차이를 보이는 이유는 PSA로 측정할 경우, 산화코발트 분말을 점성이 큰 글리세린 용매에 분산시키기 때문에 분말들끼리의 응집현상이 일어나기 때문이라 생각되며, 그러므로 실제 분말의 평균입도는 10 μm보다 훨씬 작은 2 μm 정도라고 생각된다. 또한

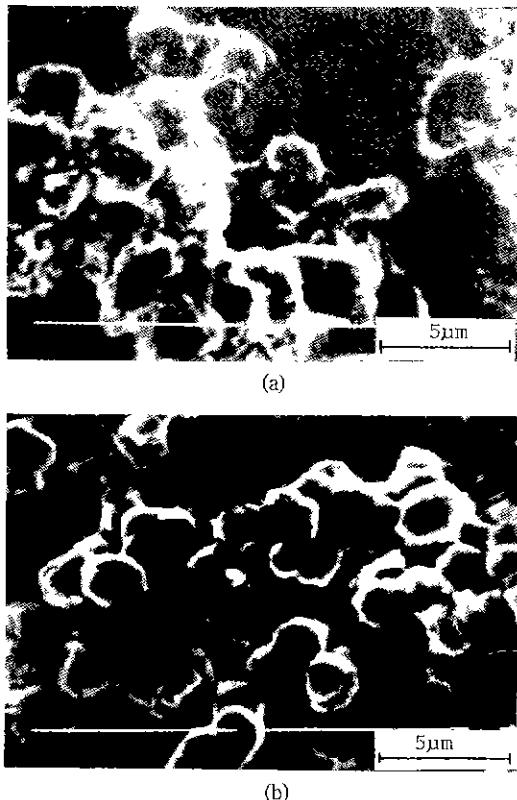


Photo 1. Scanning electron microscopes of precursor and cobalt oxide powders derived from evaporation of W/O type emulsion: (a) precursor (b) cobalt oxide powders obtained from 1.5 M HCl, 20 g/l Co^{2+} , 3 vol.% Span 80, 5 vol.% D₂EHPA, 2000 rpm and evaporation temperature 160°C.

추출제를 첨가하지 않고 에멀젼을 제조한 후, 증발시켜 세라믹 분말을 제조한 선연구자들의 경우는 보통 1~2 μm 정도 크기의 분말을 얻었는데, 본 연구에서 약간 크게 나온 이유는 추출제의 영향인 것으로 사료된다. 그러나 이러한 추출제는 유화형 액체막법에 의한 추출 및 분리에 있어서 필수성분이기 때문에 분말의 평균입도 및 입도분포를 개선하기 위해서는 에멀젼의 내부 수용액상의 액적크기를 작게 할 수 있는 여러가지 방안을 모색함으로써 더욱 작은 구형 미립 분말의 제조도 가능할 것이다.

4. 결 론

에멀젼 증발법에 의한 산화코발트 분말의 제조 및 그

특성 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에멀젼을 $160 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 등유욕 내에 떨어뜨려 증발시킨 후, 1000°C에서 하소시킴으로써 구형의 미세한 Co_3O_4 분말을 제조할 수 있었다.
2. 제조된 산화코발트 분말의 크기는 SEM으로 관찰시 2 μm 내외이었고, 코발트 이온농도, 계면활성제 농도, 에멀젼 제조 교반속도가 증가할수록 분말의 평균입도는 감소하고, 입도분포 개선에 효과가 있었다.
3. 본 실험범위에서 V_{aq}/V_{or} 비가 1인 경우가 분말의 평균입도가 가장 작았으며, 입도분포개선에 가장 효과가 있으며, 한편 추출제인 D₂EHPA 농도와 막 강화제로 첨가된 액체 파라핀 첨가는 분말의 평균입도 및 입도분포에 별 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. N.N. Li, Recent Development in Separation Science VI, CRC Press. (1981).
2. Jae Woo Ahn, Eung Cho Lee, "A Study on the Extraction of Cobalt by Liquid Surfactant Membrane and the Stability of Emulsion," 고려대학교 공학론집, **30**, 93-106 (1989).
3. L.C. Wattman, "Electrical Coalescers," *Chem. Eng Prog.*, **61**(10), 51 (1965).
4. Kerry Richardson and Mufit Akinc, "Preparation of Spherical Yttrium Oxide Powders Using Emulsion Evaporation," *Ceramics International*, **13**, 253-261 (1987).
5. Sang Ok Yoon, Hyung Jin Jung, "Preparation of the Cobalt Powder by Hot Petroleum Drying Method," *J. of the Korean Ceramic Society*, **24** 257-267 (1987).
6. Sang Hoon Hyun, Jong Gyu Paik, "Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Composite Powders by the Use of Emulsion: II. Emulsion-Hot Kerosene Drying Method," *J. of the Korean Ceramic Society*, **25**(3), 284-292 (1988).
7. European Patent Appl. No. 206575 (1986).
8. U.S.A. Patent, No. 4749664 (1988).
9. Mufit Akinc, Ahet Celikkaya, "Preparation of Yttria Powders by Emulsion Precipitation," *Advances in Ceramics*, **21**, 57-66 (1987).
10. Yoshiko Nakahara, Massaki Mizuguchi and Ken-Ichi Miyata, "Effects of Surfactants on CaCO_3 Spheres Prepared by Interfacial REaction Method," *J. of Colloid and Interface Science*, **68**(3), 401-407 (1979).
11. F.D. Snell, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis," **10**, 283-373 (1979).
12. Sang Hoon Hyun, Jong Gyu Paik and Seung-Ryong Song, "Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Composite Powders by the Use of Emulsion: I. Thermodynamic Model

- of the Emulsion Stability," *J. of the Korean Ceramic Society*, **24**(6), 593-601 (1987).
13. Jae Woo Ahn, Man Seung Lee and Eung Cho Lee, "Extraction of Cobalt (II) with Liquid Surfactant Membrane Containing D₂EHPA from Sulfate Solution. *J. of the Korean Inst. of Metals*, **28**(1), 32-39 (1990).
14. Takaaki Ohtake, Tadashi Hano, Kazumi Takagi and Fumizyuki Nakashio, "Analysis of Water Entrainment into Dispersed W/O Emulsion Drops," *J. of Chemical Engineering of Japan*, **12**(3), 272-276 (1988)
15. Tetsuji Hirato, Takeshi Suyama and Hiroshi Majima, "Stability of Liquid (Kerosene) Membrane Containing Tri-n-Octylamine and Span 80 in Aqueous Sulfuric Acid Solution," *J. of Japan Inst Metals*, **53**(10), 1041-1046 (1989).