

鹽酸溶液中 PC88A에 의한 Gd 溶媒抽出의 平衡

李光燮 · 李珍榮* · 金聖敦* · 金俊秀* · 朴張鉉** · †李晩承

木浦大學校 新素材工學科, *韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部
**木浦大學校 制御시스템工學科

Solvent Extraction Equilibria of Gd with PC88A from Chloride Solution

Gwang-Seop Lee, Jin-Young Lee*, Sung-Don Kim*, Joon-Soo Kim*
Jang-Hyun Park** and †Man-Seung Lee

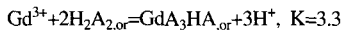
Dept. of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National Univ., Chonnam 534-729, Korea

*Division of Minerals Utilization and Materials, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Taejon 305-350, Korea

**Dept. of Control System Engineering, Mokpo National Univ., Chonnam 534-729, Korea

요 약

염산용액에서 PC88A에 의한 Gd추출반응의 평형을 해석하기 위해 화학반응, 상평형, 물질수지 및 전기적중성식을 고려하였다. 본 연구의 실험조건에서 PC88A에 의한 Gd의 추출반응에 대해 다음의 반응식과 평형상수를 얻었다.

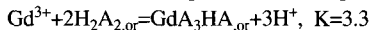


Gd의 초기농도와 pH로부터 염소의 초기농도를 구하는 방법을 제시했고, Gd과 염산농도에 따른 Gd착물의 농도분포를 구했다. 본 연구에서 구한 Gd 추출반응의 평형상수와 이온평형을 초기 추출조건에 적용하여 예측한 Gd의 분배계수와 측정값은 서로 잘 일치하였다.

주제어: GdCl₃, PC88A, 용매추출, 이온평형

Abstract

Solvent extraction equilibria of Gd with PC88A from chloride solutions were analyzed by considering chemical equilibria, phase equilibria, mass and charge balance equations. The following solvent extraction reaction and equilibrium constant were evaluated from the experimental data performed in this study.



A procedure was suggested to calculate the initial concentration of chloride ion from initial pH and initial concentration of Gd. By applying ionic equilibria, the distribution of Gd complexes with Gd and HCl concentration was obtained. The predicted distribution coefficients of Gd agreed well with the experimental results.

Key words: GdCl₃, PC88A, Solvent extraction, Ionic equilibria

1. 서 론

Gd은 원자번호가 64인 희토류금속으로 갈륨과 함께 Ga-Gd-Garnets 포자구 기억소자 및 Gd₂O₃ 형태로 원자로 감속재와 X-선 증감제로 사용되고 있다.¹⁾ 고순도

Gd를 채취하기 위해서는 희토류광석으로부터 분리 및 정제기술이 매우 중요하다. 최근에는 고순도 희토류금속을 분리, 정제하기 위한 방법으로는 mixer-settler를 이용한 용매추출법이 각광받고 있다. 하지만 희토류금속의 유사한 화학적 성질로 인해 mixer-settler를 이용한 분리에 많은 추출단수가 필요하다. 따라서 용매추출에 의한 희토류금속의 분리에 대한 열역학모델은 최적의

† 2004년 2월 25일 접수, 2004년 4월 6일 수리

* E-mail: mslee@mokpo.ac.kr

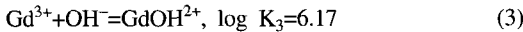
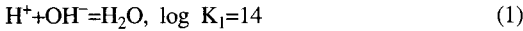
추출단수와 추출제농도를 추산하는데 큰 도움이 될 수 있다.

PC88A는 양이온추출제의 일종으로 희유금속뿐만 아니라 희토류금속의 용매추출에 널리 이용되는 추출제이다. PC88A에 의한 희토류금속의 용매추출반응을 해석하기 위해서는 추출조건에서 추출반응을 결정하고, 수상에 존재하는 화학종들의 농도변화를 해석할 수 있는 화학모델이 필요하다.

본 연구에서는 염산용액으로부터 Gd를 PC88A로 추출시 추출조건과 실험결과로부터 용매추출반응식과 추출반응의 평형상수를 구했다. 추출반응의 평형을 해석하는데 필요한 착물형성상수와 Gd과 염소이온간의 매개변수를 구하기 위해 문헌에 발표된 열역학자료를 이용하였다. 또한 염산용액의 초기 pH와 Gd의 초기농도 및 추출반응의 평형상수를 이용하여 Gd의 분배계수를 예측하는 방법을 제시하고, 분배계수의 예측값과 측정값을 비교하였다.

2. 이론적 배경

Gd의 침전반응이 일어나지 않는 pH범위의 염산용액에서 양이온과 음이온사이에 일어나는 착물형성반응을 다음에 나타냈다.²⁾



수상에 존재하는 용질과 용매의 활동도계수를 구하기 위해 본 연구에서는 Bromley식과 Pitzer식을 이용하였다. 먼저 25°C에서 양이온 M의 활동도계수에 대한 Bromley식은 다음과 같다.³⁾

$$\log \gamma_M = -\frac{0.518(z_M)^2 I^{0.5}}{1+I} + F_M = -(z_M)^2 + z_M \quad (5)$$

$$F_M = \sum_L \left[\frac{(0.06 + 0.6B_{M,L}) \times |z_M z_L|}{\left(1 + \frac{1.5}{|z_M z_L|} I\right)^2} + B_{M,L} \right] \times \frac{(z_M + z_L)^2}{4} [L] \quad (6)$$

상기식에서 z는 전하수를, I는 용액의 이온강도를, B_{M,L}는 양이온 M과 음이온 L간의 매개변수(interaction parameter)를, [L]는 음이온 L의 농도를 각각 나타낸다.

한편 25°C에서 Pitzer식은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_i = z_i^2 f^{\gamma} + 2 \sum_{j \neq H_2O} m_j B_{ij} + \sum_{j \neq H_2O} \sum_{k \neq H_2O} m_j m_k z_i^2 B'_{jk} \quad (7)$$

$$f^{\gamma} = -0.391 \left[\frac{\sqrt{I}}{1+1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2\sqrt{I}) \right] \quad (8)$$

$$B_{ij} = B_{ij}^0 + \frac{\beta_{ij}^1}{2I} [1 - (1+2\sqrt{I}) \exp(-2\sqrt{I})] \quad (9)$$

$$\beta'_{jk} = \frac{\beta_{jk}^1}{2I^2} [-1 + (1+2\sqrt{I}+2I) \exp(-2\sqrt{I})] \quad (10)$$

상기식에서 m은 용질의 농도(molality)를, β_{ij}⁰와 β_{ij}¹는 용질간의 매개변수(interaction parameter)를 나타낸다.

3. 실험재료 및 방법

본 실험에서 사용된 Gd용액은 Gd₂O₃를 염산에 용해시킨 다음 과잉의 염산을 증발시켜 준비하였고, 용액의 pH는 염산으로 조절하였다. 추출제인 PC88A를 kerosene에 희석하여 유기상으로 사용하였다.

100 ml 분액여두에 Gd용액 20 ml와 PC88A용액 20 ml를 넣고 상온에서 Wrist Action Shaker를 이용하여 30분간 교반한 다음 분액깔대기에서 2시간 정치하여 수상과 유기상을 분리하였다. 수상의 pH는 pH미터(Fisher Accumet pH model 620)로 측정하였으며, 추출반응 후 수상에 존재하는 Gd의 농도는 ICP-AES(Spectroflame EOP)로 분석하였다. 유기상으로 추출된 Gd의 농도는 물질수지로 구했으며, 다음 식으로 분배계수(D, Distirbution coefficient)를 계산하였다.

$$D = \frac{\text{Gd concentration in organic phase after extraction}}{\text{Gd concentration in aqueous phase after extraction}} \quad (11)$$

4. 결과 및 고찰

4.1. Bromley 매개변수 추산

수상의 이온강도에 따른 용질의 활동도계수의 변화를 고려하기 위해 Pitzer식과 Bromley식을 이용하였다. Pitzer가 발표한 자료에는 Gd의 매개변수가 발표되었으나,⁴⁾ Bromley의 매개변수는 발표되지 않았다. 따라서 문헌에 발표된 GdCl₃의 농도에 따른 평균이온활동도계수값으로부터⁵⁾ Gd³⁺의 Bromley 매개변수를 다음과 같이 구했다.⁶⁾ 수용액에서 GdCl₃가 완전히 해리된다고 가

정하면 Bromley식에 의한 Gd^{3+} 와 Cl^- 의 활동도계수의 F항은 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$F_{Gd^{3+}} = \left[\frac{3(0.06 + 0.6B_{Gd^{3+}, Cl^-})}{\left(1 + \frac{1.5}{3}I\right)} + B_{Gd^{3+}, Cl^-} \right] \times \frac{4^2}{4} [Cl^-] \quad (12)$$

$$F_{Cl^-} = \left[\frac{3(0.06 + 0.6B_{Gd^{3+}, Cl^-})}{\left(1 + \frac{1.5}{3}I\right)} + B_{Gd^{3+}, Cl^-} \right] \times \frac{4^2}{4} [Gd^{3+}] \quad (13)$$

상기 F항을 이용하면 Gd^{3+} 와 Cl^- 의 활동도계수를 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log \gamma_{Cl^-} = -9A + \left[\frac{3(0.06 + 0.6B_{Gd^{3+}, Cl^-})}{(1 + 0.5I)^2} + B_{Gd^{3+}, Cl^-} \right] \times 4 [Cl^-] \quad (14)$$

$$\log \gamma_{Cl^-} = -A + \left[\frac{3(0.06 + 0.6B_{Gd^{3+}, Cl^-})}{(1 + 0.5I)^2} + B_{Gd^{3+}, Cl^-} \right] \times 4 [Gd^{3+}] \quad (15)$$

식 (14)와 (15)를 $GdCl_3$ 의 평균이온활동도계수의 정의에 대입하여 정리하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\log \gamma_{\pm, GdCl_3} = -3A + 6 \left[\frac{3(0.06 + 0.6B_{Gd^{3+}, Cl^-})}{(1 + 0.5I)^2} \right] \times [Gd^{3+}] \quad (16)$$

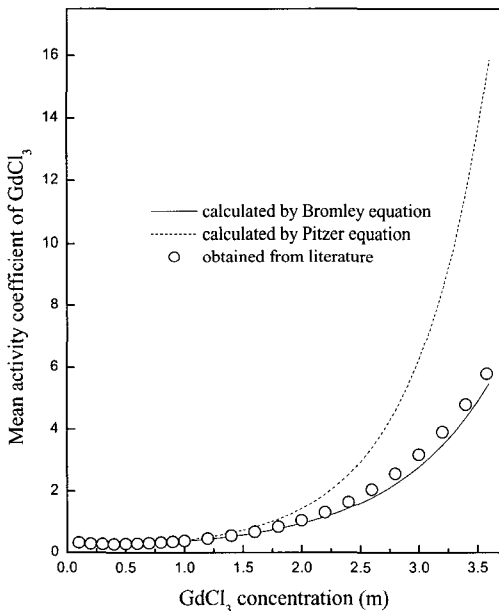


Fig. 1. Comparison of mean activity coefficient of $GdCl_3$ between calculated and obtained from literature.

문헌에 발표된 $GdCl_3$ 의 평균이온활동도계수값을 Fig. 1에 나타냈으며, Gd 농도에 따른 평균이온활동도계수를 식 (16)으로 회귀분석한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2의 기울기는 0.5437로, 이 값과 식 (16)으로부터 구한 는 0.0854이었다.

Edwards등은 전해질 ML의 매개변수를 양이온 M과 음이온 L의 매개변수를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다고 제안하였다.⁷⁾

$$B_{ML} = B_M + B_L \quad (17)$$

식 (17)에서 B와 이온의 매개변수를 나타낸다. 식 (17)에 Bromley가 발표한 염소이온의 매개변수를 대입하여 구한 Gd^{3+} 의 매개변수값은 0.0211이었다. Table

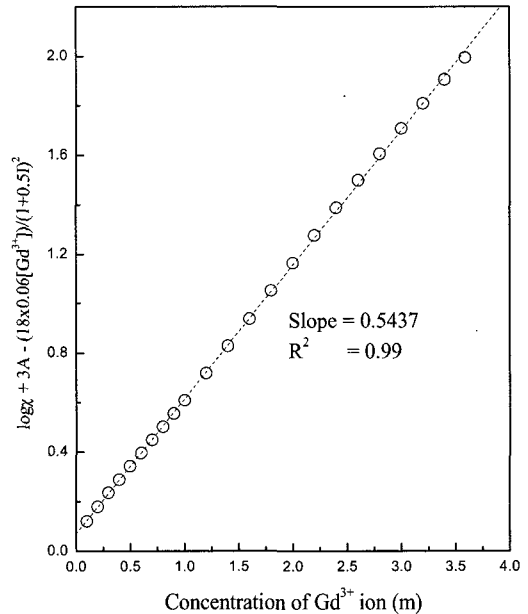


Fig. 2. Evaluation of interaction parameter of Bromley between Gd^{3+} and Cl^- ion by Eq. (12).

Table 1. Reported and calculated interaction parameters for Bromley and Pitzer equations at 25°C.

	Bromley		Pitzer	
	B	δ	B_0	B_1
H^+	0.0875	0.103	0.101	0.0281
OH^-	0.076	-1.0	0.0864	0.253
Gd^{3+}	0.0258*	0.0*	0.5328	5.3336
Cl^-	0.0643	-0.067	0.0765	0.2664

1에는 H⁺, OH⁻, Gd³⁺ 및 Cl⁻의 Bromley매개변수 및 보정항을 나타냈다. Pitzer가 발표한 전해질의 매개변수로부터 상기 방법으로 구한 매개변수를 Table 1에 역시 같이 나타냈다.

Table 1에 나타난 Bromley매개변수와 Pitzer매개변수를 이용하여 본 연구에서 계산한 GdCl³의 평균이온활동도계수값과 문헌에 발표되어 있는 값을 Fig. 1에 같이 나타냈다. GdCl₃의 농도가 1.0 m이하인 조건에서는 Pitzer식과 Bromley식으로 계산한 활동도계수와 측정값이 잘 일치하나, GdCl₃의 농도가 증가할수록 Bromley식으로 계산한 값이 측정값과 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

4.2. 수상의 화학모델

수상에 존재하는 용질의 활동도계수는 이온강도에 큰 영향을 받는다. 따라서 용질농도가 이온평형에 미치는 영향을 파악하기 위해서는 이온강도를 고려해야 한다. 이러한 경우 이온강도가 0인 조건에서 착물형성반응의 평형상수가 필요하다. 염산용액에서 Gd이온과 수산화이온간에 일어나는 착물형성반응의 이온강도 0에서 발표된 평형상수값을 식 (1), (3), (4)에 나타냈다. 그러나 Gd이온과 염소이온간의 형성반응에 대해서는 이온강도 0이외의 조건에 대해서만 평형상수가 발표되었으며, Table 2에 이 값들을 나타냈다. Table 2에 나타난 값으로부터 이온강도 0에서 평형상수를 다음의 Vasil'ev식을 이용하여 구했다.⁸⁾

$$\log K = \log K^0 + \frac{A_0 \left(\sum v_i Z_i^2 \right) \sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} + bI \quad (18)$$

상기식에서 K⁰는 이온강도 0에서 평형상수를, A₀는 Debye-Hckel상수를, v_i는 화학양론계수를 각각 나타낸다. Table 2에 나타난 평형상수값과 식 (18)을 이용하여 구한 GdCl²⁺의 이온강도 0에서 평형상수는 6.03×10⁻¹이었다.

염소의 초기농도는 Gd과 염산의 초기농도의 합과 같다. 염화물어 아닌 산화물을 염산에 용해시켜 용액을 제

Table 2. Reported equilibrium constant for the formation of GdCl²⁺ at 25°C at different ionic strength.

T	Ionic strength	log K
25°C	1.0 M	-0.16
25°C	3.0 M	-0.04

조하는 경우에는 과잉의 염산으로 Gd₂O₃를 용해시킨 다음 염산을 증발시킨다. 따라서 용액제조 후 염산농도는 용액제조 준비단계에서 용액에 첨가한 염산농도와 다르다. 따라서 Gd₂O₃를 용해시켜 준비한 GdCl₃용액의 용매추출반응을 해석하기 위해서는 용액에서 염소농도를 측정해야만 한다.

본 연구에서는 이와 같이 염소의 농도를 따로 측정하지 않고서도 이온평형을 이용하여 Gd의 초기농도와 수상의 초기 pH로부터 염소의 초기농도를 다음과 같이 구했다. 식 (1)부터 (4)까지의 착물형성반응을 고려하는 경우 수상에는 7종류의 용질(Gd³⁺, GdCl²⁺, GdOH²⁺, Gd(OH)₂⁺, H⁺, Cl⁻, OH⁻과 용매가 존재한다. 용매를 제외한 7종의 용질의 농도를 구하기 위해서는 7의 독립적인 식이 필요하다. 염소의 초기농도를 모르는 경우 7종의 화학종의 농도를 구하는데 이용할 수 있는 자료는 4개의 착물형성반응식, Gd의 물질수지 및 전기적중성식과 초기 pH로 7개이다. 수상의 초기 pH로부터 수소이온의 농도를 구한다면 Gd의 물질수지로부터 Gd이온의 농도를, 전기적중성식으로부터 염소이온의 농도를 구할 수 있다. 이와 같이 구한 Gd, 수소 및 염소이온의 농도를 화학반응식에 대입하여 착물의 농도를 구할 수 있으며, 이러한 농도값들을 염소의 물질수지에 대입하면 염소와 염산의 초기농도를 구할 수 있다. 초기

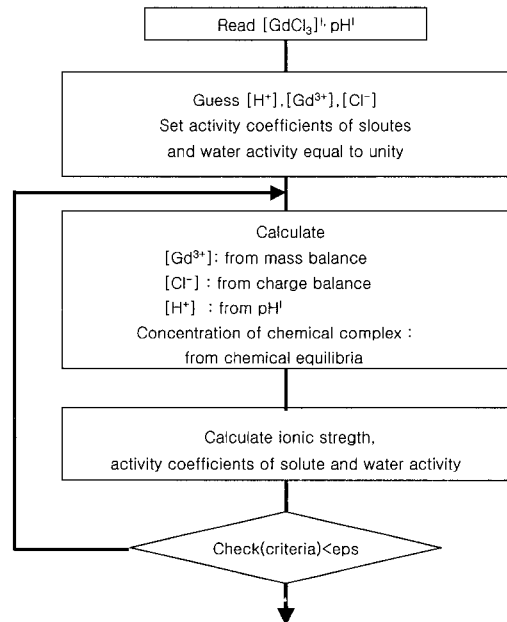


Fig. 3. Flowchart for the calculation of initial concentration of chloride ion.

pH와 Gd의 초기농도로부터 염소의 초기농도를 구하기 위한 알고리즘을 Fig. 3에 나타냈다.

Gd의 초기농도와 염산농도가 Gd를 함유한 용질들의 농도변화에 미치는 영향을 조사하기 위해 본 연구에서

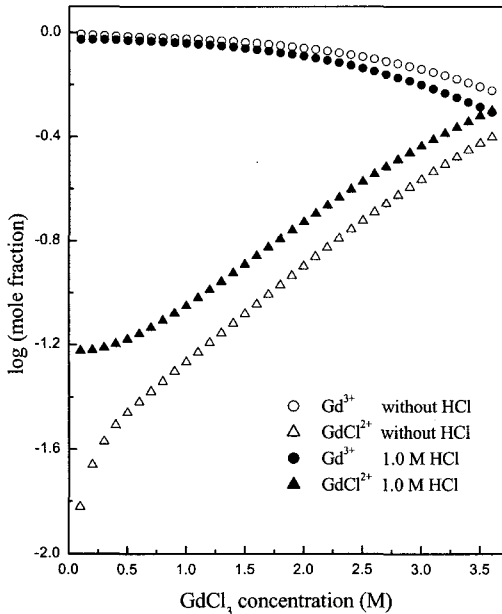


Fig. 4. Effect of GdCl₃ concentration on the mole fraction of Gd³⁺ and GdCl²⁺ with and without HCl.

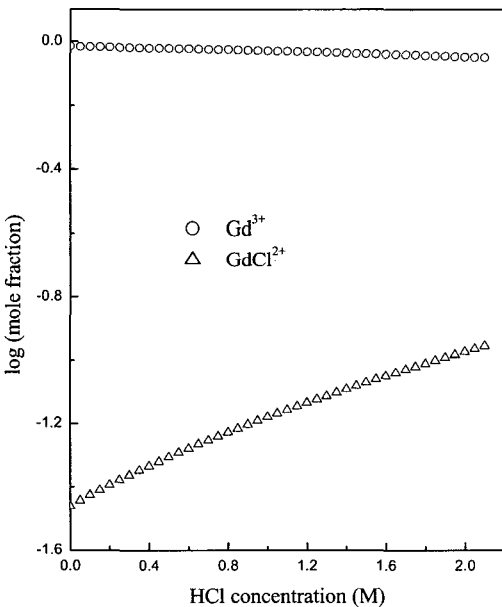
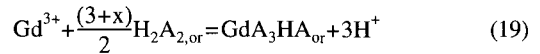


Fig. 5. Effect of HCl concentration on the mole fraction of Gd³⁺ and GdCl²⁺ at 0.5 M GdCl₃ concentration.

이온평형으로 해석한 계산결과를 Fig. 4에 나타냈다. GdCl₃의 농도가 증가함에 따라 Gd³⁺의 농도분율은 서서히 감소하나, GdCl²⁺의 농도분율은 급격히 증가하였다. 또한 염산이 공존하는 경우 GdCl²⁺의 농도분율은 염산이 없는 경우에 비해 증가하였다. 이와 같이 염산과 GdCl₃의 농도에 따른 GdCl²⁺의 농도분율의 변화는 Gd이온과 착물을 형성할 수 있는 염소이온의 증가에 기인한다. GdCl₃의 농도가 0.5 M인 조건에서 염산농도에 따라 Gd³⁺와 GdCl²⁺의 농도분율의 변화를 Fig. 5에 나타냈다. 염산농도가 증가함에 따라 염소이온의 농도가 증가하므로 GdCl²⁺의 농도분율은 급격히 증가하였다. 이에 반해 Gd³⁺의 농도분율은 약간 감소하는 경향을 보였다.

4.3. PC88A에 의한 Gd의 추출반응

일반적으로 PC88A는 유기상에서 이합체로 존재한다고 알려져 있으며, 산성용액에서 PC88A에 의한 Gd의 추출반응은 식 (19)와 같이 나타낼 수 있다.⁹⁾



상기식에서 H₂A₂는 PC88A의 이합체를, 하첨자 or는 유기상을 나타낸다.

상기 추출반응의 평형상수는 식 (20)과 같으며, 이식에 분배계수의 정의를 대입하여 정리하면 (21)식을 얻을 수 있다.

$$K = \frac{[GdA_3xHA][H^+]^3}{[Gd^{3+}][H_2A_2]^{\frac{(3+x)}{2}}} \times \frac{\gamma_{GdA_3xHA}(\gamma_{H^+})^3}{\gamma_{Gd^{3+}}(\gamma_{H_2A_2})^{\frac{(3+x)}{2}}} \quad (20)$$

$$\log D - 3pH = \frac{(3+x)}{2} \log [H_2A_2] + \log K \quad (21)$$

식 (21)에서 [H₂A₂]는 추출 후 유기상에 존재하는 PC88A의 평형농도로, 식 (22)를 이용하여 구할 수 있다.

$$[H_2A_2] = [H_2A_2]^i - \frac{(3+x)}{2} [GdA_3xHA] \quad (22)$$

상기 식에서 [H₂A₂]ⁱ는 PC88A 이합체의 초기농도를 나타낸다.

초기 Gd의 농도가 0.1 M인 용액의 pH를 0.59부터 2.31까지 변화시키며 여러 PC88A농도에서 추출실험한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 평형 pH와 logD의 기울기는 3으로 식 (21)과 잘 일치하였다. 일정한 초기 Gd농도에 대해 PC88A의 농도를 변화시키며 추출실험한 결

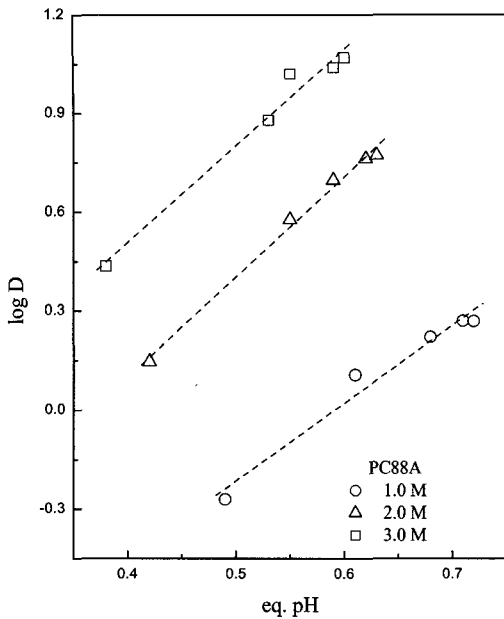


Fig. 6. Effect of equilibrium pH on the distribution coefficient of Gd at different PC88A concentrations. ($[GdCl_3]_{ini} = 0.1 M$).

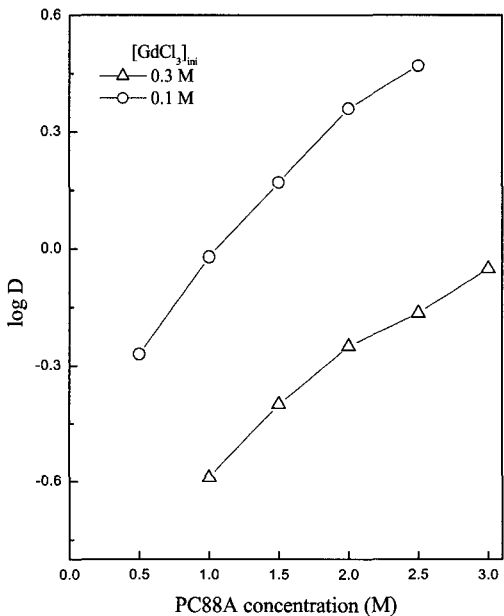


Fig. 7. Effect of PC88A concentration on the distribution coefficient of Gd at different $GdCl_3$ concentration.

과를 Fig. 7에 나타냈다. PC88A의 농도가 증가함에 따라 Gd의 분배계수는 증가하며, PC88A농도가 일정한

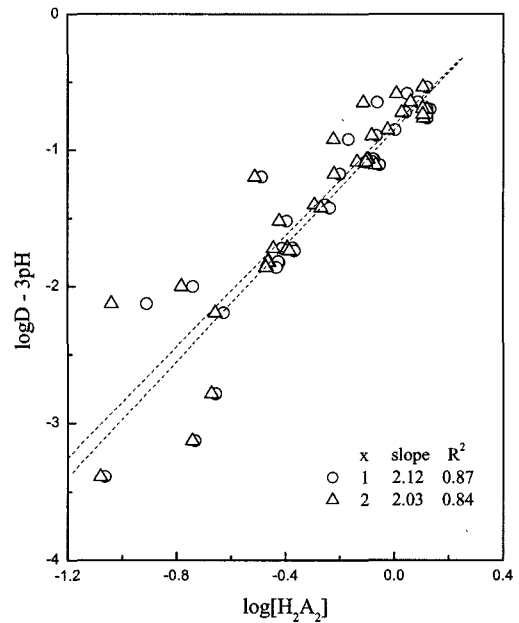
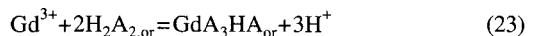


Fig. 8. Equilibrium plot of $\log D - 3pH$ against the logarithm of equilibrium concentration of PC88A.

조건에서 Gd농도가 낮을수록 분배계수가 증가하는 것을 알 수 있다.

초기 추출조건 ($[GdCl_3]^i$, $[PC88A]^i$, pH^i)과 추출실험 자료(평형pH, log D) 및 식 (21)과 (22)를 이용하여 추출반응을 다음과 같이 결정하였다. 먼저 식 (22)에 PC88A의 초기농도와 유기상으로 추출된 Gd농도를 대입하고 x를 0, 1, 2, 3으로 변화시키며 각 x값에 따른 추출반응 후 PC88A의 평형농도를 구했다. 이와 같이 구한 PC88A의 평형농도의 대수치와 $\log D - 3pH$ 의 그림에서 기울기를 구하여 x값에 따른 기울기 $(3+x)/2$ 의 일치 여부를 조사하였다. x값이 0과 3인 경우 그림의 기울기와 예상기울기가 너무 달라, x=1과 2인 경우의 도해만을 Fig. 8에 나타냈다. x가 1인 경우에는 기울기가 2.12, x가 2인 경우에는 기울기가 2.03이었다. x가 각각 1과 2인 경우 식 (22)의 예측기울기는 2와 2.5로, 이로부터 x=1인 경우가 예상기울기와 회귀분석결과가 잘 일치한다고 생각할 수 있다. 따라서 본 연구의 실험조건에서 PC88A에 의한 Gd의 추출반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



4.4. PC88A에 의한 $GdCl_3$ 추출반응모델

PC88A에 의한 Gd 추출반응인 식 (23)의 평형상수는

다음과 같다.

$$\log K = \log \frac{[\text{GdA}_3\text{HA}][\text{H}^+]^3}{[\text{Gd}^{3+}][\text{H}_2\text{A}_2]^2} \times \frac{(\gamma_{\text{H}^+})^3 \gamma_{\text{GdA}_3\text{HA}}}{\gamma_{\text{Gd}^{3+}} (\gamma_{\text{H}_2\text{A}_2})^2} \quad (24)$$

수상에 존재하는 용질과 용매의 활동도계수는 Bromley 또는 Pitzer식으로 계산할 수 있지만, 유기상에 존재하는 화학종의 활동도계수와 활동도를 구할 수 있는 일반적인 식은 아직 발표되지 않았다. 따라서 유기상에 존재하는 추출제와 금속추출종의 활동도계수는 1로 가정하여 염산용액에서 PC88A에 의한 Gd의 추출반응의 평형상수를 구했다. 식 (24)에 표현된 추출제와 금

속추출종의 평형농도는 추출실험자료로부터 구할 수 있다. 또한 추출반응 후 수상에 존재하는 Gd농도로부터 Gd과 수소이온의 농도를 구하기 위해 식 (1)부터 (4)까지의 착물형성반응과 Gd 및 염소의 물질수지 및 전기적중성식을 이용하였다. 이와 같은 방법을 이용하여 추출실험자료로부터 구한 추출반응의 평형상수값은 3.3이었다.

추출반응 후 수상과 유기상에는 Gd^{3+} , GdCl^{2+} , GdOH^{2+} , $\text{Gd}(\text{OH})_2^+$, H^+ , Cl^- , OH^- , GdA_3HA , H_2A_2 와 H_2O 및 회석제로 11종류의 화학종이 존재한다. 회석제의 경우 추출반응에 직접 참여하지 않고, 또한 유기상에

Table 3. Measured and calculated data for the extraction of Gd with PC88A.

N	Initial condition			Measured values		Calculated values		
	[Gd] ^I	[PC88A] ^I	pH ^I	logD	pH _{eq}	[HCl] ^I	pH _{eq}	LogD
1	0.106	0.2	0.82	-1.17	0.74	0.215	0.76	-1.00
2	0.106	0.4	0.82	-1.13	0.67	0.215	0.70	-0.59
3	0.106	0.6	0.82	-0.37	0.61	0.215	0.65	-0.35
4	0.106	0.8	0.82	-0.27	0.55	0.215	0.61	-0.19
5	0.106	1.0	0.82	-0.26	0.49	0.215	0.58	-0.05
6	0.106	1.5	0.82	0.11	0.43	0.215	0.52	0.21
7	0.30	0.5	0.57	-1.30	0.50	0.349	0.50	-1.17
8	0.30	1.0	0.57	-0.60	0.41	0.349	0.43	-0.78
9	0.30	1.5	0.57	-0.41	0.34	0.349	0.37	-0.57
10	0.30	2.0	0.57	-0.25	0.28	0.349	0.33	-0.42
11	0.30	2.5	0.57	-0.17	0.23	0.349	0.29	-0.30
12	0.30	3.0	0.57	-0.05	0.20	0.349	0.26	-0.21
13	0.10	0.5	0.65	-0.29	0.57	0.312	0.58	-0.66
14	0.10	1.0	0.65	-0.02	0.50	0.312	0.51	-0.23
15	0.10	1.5	0.65	0.17	0.45	0.312	0.46	0.04
16	0.10	2.0	0.65	0.36	0.42	0.312	0.42	0.25
17	0.10	2.5	0.65	0.47	0.40	0.312	0.40	0.41
18	0.10	1.0	0.59	-0.27	0.49	0.356	0.47	-0.31
19	0.10	1.0	1.00	0.11	0.61	0.144	0.63	0.15
20	0.10	1.0	1.28	0.22	0.68	0.076	0.69	0.32
21	0.10	1.0	1.83	0.27	0.71	0.022	0.74	0.48
22	0.10	1.0	2.31	0.28	0.72	0.007	0.75	0.52
23	0.10	2.0	0.59	0.15	0.42	0.356	0.40	0.15
24	0.10	2.0	1.00	0.58	0.55	0.144	0.54	0.63
25	0.10	2.0	1.28	0.70	0.59	0.076	0.60	0.82
26	0.10	2.0	1.83	0.76	0.62	0.022	0.65	0.97
27	0.10	2.0	2.31	0.77	0.63	0.007	0.67	1.04
28	0.10	3.0	0.59	0.44	0.38	0.356	0.36	0.46
29	0.10	3.0	1.00	0.88	0.53	0.144	0.50	0.95
30	0.10	3.0	1.28	1.03	0.55	0.076	0.57	1.11
31	0.10	3.0	1.83	1.05	0.59	0.022	0.63	1.41
32	0.10	3.0	2.31	1.07	0.60	0.007	0.65	1.53

Unit of concentration : molarity

대해서는 용질의 활동도계수와 용매의 활동도를 구할 수 있는 일반적인 식이 아직 발표되지 않았으므로, 유기상에 대해서는 이상용액을 가정하였다. 이런 경우 9종의 화학종의(Gd^{3+} , $GdCl^{2+}$, $GdOH^{2+}$, $Gd(OH)_2^+$, H^+ , Cl^- , OH^- , GdA_3HA , H_2A_2) 농도를 구하기 위해서는 9개의 독립식이 필요하다. 이 독립식들은 식 (1)부터 (4)까지의 4개의 화학평형식과 1개의 추출반응식, 다음 3개의 물질수지식과 전기적중성식으로 부터 구할 수 있다.

$$[Gd] = [GdCl_3]^I = [Gd^{3+}] + [GdCl^{2+}] + [GdOH^{2+}] + [Gd(OH)_2^+] + [GdA_3HA] \quad (25)$$

$$[Cl] = 3[GdCl_3]^I + [HCl]^I = [Cl^-] + [GdCl^{2+}] \quad (26)$$

$$[H_2A_2]^I = [H_2A_2]^I + [GdA_3HA] \quad (27)$$

$$[H^+] + 3[Gd^{3+}] + 2[GdCl^{2+}] + 2[GdOH^{2+}] + [Gd(OH)_2^+] = [Cl^-] + [OH^-] \quad (28)$$

상기 4개의 물질수지식에 착물형성반응을 대입하면 다음과 같이 Gd^{3+} , Cl^- , H^+ 및 H_2A_2 의 농도항으로 표현되는 비선형 연립방정식을 얻을 수 있다.

$$[Gd^{3+}] \left\{ 1 + K_2 R_2 [Cl^-] + \frac{K_3 R_3}{K_1 R_1 [H^+]} + \frac{K_3 R_3}{(K_1 R_1 [H^+])^2} + \frac{K_{ex} R_{ex} [H_2A_2]^2}{[H^+]^3} \right\} - [Gd]^I = 0 \quad (29)$$

$$[Cl^-] \{ 1 + K_2 R_2 [Gd^{3+}] \} - [Cl]^I = 0 \quad (30)$$

$$2 \frac{K_{ex} R_{ex} [Gd^{3+}] [H_2A_2]^2}{[H^+]^3} + [H_2A_2] - [H_2A_2]^I = 0 \quad (31)$$

$$[H^+]^4 - [HCl]^I [H^+]^3 - \left(\frac{1 + K_3 R_3 [Gd^{3+}]}{K_1 R_1} \right) [H_2^+] - \frac{2K_4 R_4 [Gd^{3+}]}{(K_1 R_1)^2} [H^+] - 3K_{ex} R_{ex} [Gd^{3+}] [H_2A_2]^2 = 0 \quad (32)$$

상기식들에서 R은 다음과 같이 정의된다.

$$K_2 = \frac{[GdCl^{2+}]}{[Gd^{3+}][Cl^-]} \times \frac{\gamma_{GdCl^{2+}}}{\gamma_{Gd^{3+}}\gamma_{Cl^-}} = \frac{[GdCl^{2+}]}{[Gd^{3+}][Cl^-]} \times \frac{1}{R_2} \quad (33)$$

식 (29)부터 (32)까지 4개의 비선형 연립방정식의 해를 구하기 위해 Newton-Raphson법을 이용하였다. Table 3에는 본 연구에서 수행한 추출실험조건 및 Gd의 분배계수와 상기 방법으로 예측한 Gd의 분배계수를 같이 나타냈다. 본 연구에서 예측한 Gd의 분배계수와

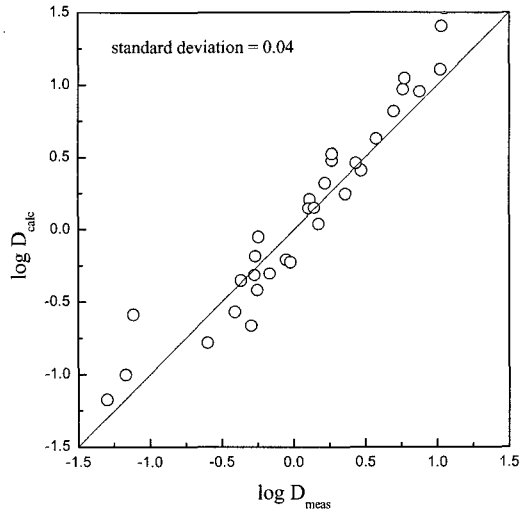


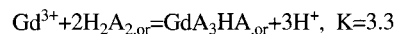
Fig. 9. Comparison of Gd distribution coefficients between measured and calculated in this study.

측정값을 비교하기 위해 Fig. 9에 두 값을 같이 나타냈다. 예측값과 측정값간의 표준편차는 0.042로, 두 값이 서로 잘 일치하였다.

5. 결 론

염산용액에 존재하는 Gd에 대해 화학평형, 물질수지 및 전기적중성식과 용질의 활동도계수 및 물의 활동도를 고려하여 이온평형을 해석하였다. Vasile'ev식을 이용하여 구한 Gd과 염소이온간의 착물형성상수는 6.03×10^{-1} 이었다. 또한 $GdCl_3$ 의 평균이온활동도계수 자료로부터 구한 Bromley매개변수는 0.0854이었다.

PC88A와 Gd농도 및 수상의 pH를 변화시키며 추출 실험한 자료와 이온평형 해석결과로부터 PC88A에 의한 Gd의 추출반응식과 평형상수를 구했다.



본 연구에서 수행한 Gd 추출반응의 평형해석을 초기 추출조건에 적용하여 예측한 Gd의 분배계수와 측정값은 서로 잘 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원기술개발 중대형사업의 일환으로 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김연식, 1989: 희토류금속의 응용과 추출분리, Bull. Of the Korean Inst. of Metals. **2**(3), pp. 205-218.
2. Pettit, L.D. and Powell, K.J., 2001: Stability Constant Database Release 5, Academic Software.
3. Bromley, L.A., 1973: Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions, AIChE Journal. **19**(2), pp. 313-320.
4. Pitzer, K.S. and Mayorga, G., 1973: Thermodynamics of electrolytes. II Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, J. of Physical Chemistry. **77**(19), pp. 2300-2308.
5. Spedding, F.H., et al., 1976: Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25°C 1. The rare earth chloride, J. of Chemical Engineering Data. **21**(3), pp. 341-360.
6. Raposo, J.C., et al., 1999: Development of a modified Bromley's methodology for the estimation of ionic media effects on solution equilibria Part 3. Application to the construction of thermodynamic models, Fluid Phase Equilibria. **155**, pp. 1-19.
7. Edwards, T.J., et al., 1978: Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes, AIChE Journal. **24**(6), pp. 966-976.
8. Filippou, D., Demopoulos, G.P. and Papangelakis, V.G., 1995: Hydrogen ion activities and species distribution in mixed metal sulfate aqueous systems, AIChE Journal. **41**(1), pp. 171-184.
9. Ahmed, A., et al., 2002: Separation of La and Ce with PC88A by counter-current mixer-settler extraction column, Separation and Purification Technology, **26**, pp. 265-272.

李 光 燮

- 목포대학교 신소재공학과 졸업
- 현재 목포대학교 일반대학원 신소재공학과 재학

李 珍 榮

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제11권 제2호 참조

金 聖 敦

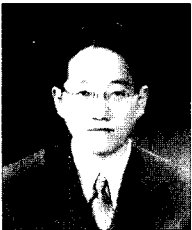
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제11권 제2호 참조

金 俊 秀

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제11권 제2호 참조

朴 張 鉉

- 현재 목포대학교 제어시스템공학과 교수



李 晚 承

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
- 본 학회지 제11권 제1호 참조