

鹽酸溶液中에서 PC88A와 비누화 PC88A에 의한 Nd와 Sm의 分離抽出

李曉承 · 李光燮 · 李珍榮 · 金聖敦* · 金俊秀*

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

Solvent Extraction Separation of Nd and Sm from Chloride Solution with PC88A and Saponified PC88A

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

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*

요 약

Nd와 Sm이 혼합된 염산용액에서 PC88A에 의한 두 금속의 분리에 대한 실험을 수행하였다. 또한 PC88A의 비누화가 두 금속의 추출 및 분리에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에서 수행한 실험조건에서 Sm의 분배계수가 Nd의 분배계수보다 크며, 분리인자는 수상의 pH에 따라 증가하였다. 비누화 PC88A로 추출하는 경우 PC88A로 추출하는 경우에 비해 분배계수와 분리인자 모두 증가하였다. PC88A와 비누화 PC88A에 의한 추출시 초기추출조건으로부터 Nd와 Sm의 분배계수와 분리인자를 예측할 수 있는 모델을 개발하였다. 본 연구에서 개발된 모델을 초기추출조건에 적용하여 예측한 Nd와 Sm의 분배계수는 실험으로 측정된 값과 서로 잘 일치하였다.

주제어 : NdCl₃, SmCl₃, PC88A, 비누화, 분리인자

Abstract

Solvent extraction experiments have been performed to separate Nd and Sm from chloride solution with PC88A. The effect of the saponification of PC88A on the extraction and separation of the two metals were studied. In the experimental ranges conducted in this study, the distribution coefficients of Sm were higher than those of Nd and separation factor between them increased with the equilibrium pH of aqueous solution. Saponification of PC88A enhanced the distribution coefficients of Sm and Nd and the separation factor. A chemical model was developed to predict the distribution coefficients of metals and separation factor from the initial extraction conditions. The measured distribution coefficients of Nd and Sm with PC88A and saponified PC88A agreed well with those calculated in this study.

Key words : NdCl₃, SmCl₃, PC88A, Saponification, Separation factor

1. 서 론

희토류금속은 형광체, 자성체, 수소저장금속과 같은 기능성재료의 기초소재로 활용되는 금속이다. 희토류금속이 상기 기능재료의 기초소재로 사용되기 위해서는 적

어도 99% 이상의 순도를 지녀야 하고, 특히 형광체 소재로 사용되기 위해서는 4N이상의 순도가 요구된다.¹⁾ 따라서 희토류원광으로부터 희토류금속의 분리, 정제 및 고순도화에 대한 기술개발이 매우 중요하다.

희토류금속의 고순도화 방법으로 용매추출법과 이온교환크로마토그래피법이 각광받고 있다. 특히 용매추출법의 경우 처리용량이 크고, 반응속도가 빠르며 분리효

* 2004년 12월 23일 접수, 2005년 2월 1일 수리

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

과가 좋다.¹⁾ 희토류금속의 용매추출제로 PC88A(2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester), D2EHPA(di-2-ethylhexyl phosphoric acid)와 같은 양이온 추출제가 주로 사용되고 있다. 최근에는 D2EHPA 보다 추출 및 탈취능력이 우수하고, 분리효율이 뛰어난 PC88A에 의한 추출 및 분리연구가 많이 행해지고 있다.²⁻⁴⁾

Mixer-settler를 이용한 연속공정에서 PC88A와 같은 양이온추출제로 희토류금속을 분리하는 경우, 유기상으로 추출된 희토류금속과 이온교환되는 수소이온으로 인해 수상의 pH가 감소하면서 추출의 구동력이 감소한다. 따라서 희토류금속과 같이 분리가 어려운 금속의 경우 금속성분들을 분리하기 위한 mixer-settler 추출단수가 증가하게 된다. 이러한 문제를 해결하는 방안으로 양이온추출제를 비누화시킨 다음 추출제로 사용하는 방법이 연구되어 왔다.⁵⁻⁹⁾

본 연구에서는 Nd와 Sm이 혼합된 염산용액으로부터 추출제로 PC88A와 비누화 PC88A를 사용하여 추출조건에 따른 Nd와 Sm의 분배계수 및 분리인자의 변화를 조사하였다. 또한 PC88A와 비누화 PC88A에 의한 추출시 초기 추출조건으로부터 Nd와 Sm의 분배계수를 예측하는 방법을 제시하고, 분배계수의 예측값과 측정값을 비교하였다.

2. 실험재료 및 방법

고순도 Nd₂O₃(99.9%)와 Sm₂O₃(99.9%)를 진한 염산 용액으로 용해시킨 다음 과잉의 염산을 증발시키고 증류수를 첨가하여 SmCl₃와 NdCl₃용액을 준비하였다. 추출제인 PC88A는 kerosene에 희석하여 유기상으로 사용하였다. 이때 PC88A와 kerosene은 모두 시약급으로, 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

PC88A를 비누화시키기 위해 1000 mL 비이커에 PC88A를 20 ml씩 넣고, PC88A를 40% 비누화시키는 데 필요한 NaOH를 첨가하였다. 교반기를 이용하여 PC88A와 NaOH 혼합물을 48시간 교반하여 PC88A를 비누화시켰다.

100 ml 분액여두에 Nd와 Sm 혼합용액 20 ml와 농도를 조절한 PC88A용액 20 ml를 넣고 상온에서 wrist action shaker를 이용하여 30분간 교반하였다. 수상과 유기상의 혼합물을 분액깔대기에서 2시간 정치하여 수상과 유기상을 분리하였다. 수상의 pH는 pH미터(Fisher Accumet pH model 620)로 측정하였으며, 추출반응 후

수상에 존재하는 Nd와 Sm의 농도는 ICP-AES (Spectroflame EOP)로 분석하였다. 유기상으로 추출된 Nd와 Sm의 농도는 물질수지를 이용하여 구했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PC88A에 의한 Nd와 Sm의 분리추출

Nd와 Sm의 농도를 각각 0.05, 0.1, 0.2 M로 조절된 혼합용액의 초기 pH를 변화시키며 1.0M의 PC88A로 추출실험을 하였다. 추출실험으로부터 얻은 평형 pH에 따른 Nd의 분배계수를 Fig. 1에, Sm의 분배계수의 변화를 Fig. 2에 나타냈다. 혼합용액의 초기 pH가 0.6부터 2.1사이의 범위에서 Nd와 Sm의 분배계수는 평형 pH에 따라 직선적으로 증가하는 것을 Fig. 1과 2에서 알 수 있다. 본 저자들은 염산용액에서 PC88A에 의한 Nd와 Sm의 추출실험을 행하고, 다음의 추출반응 및 평형상수를 발표하였다.^{2,3)}

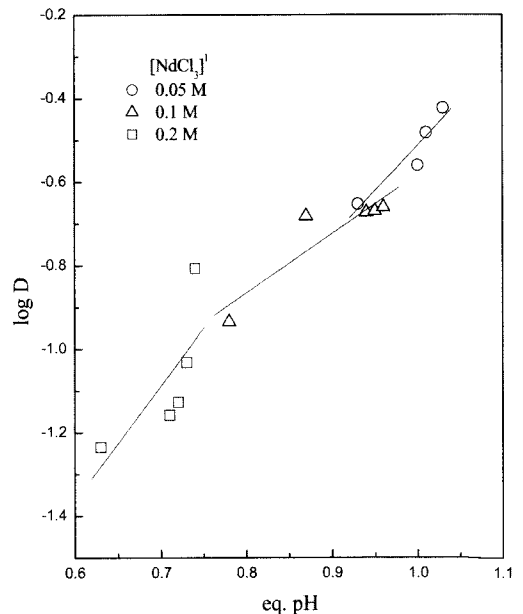
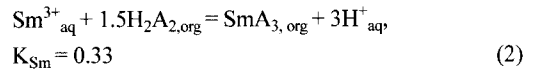
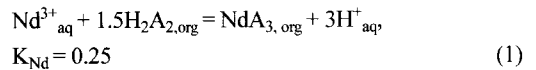


Fig. 1. Effect of equilibrium pH on the distribution coefficient of Nd from the mixed solution of NdCl₃ and SmCl₃ with 1.0 M PC88A.

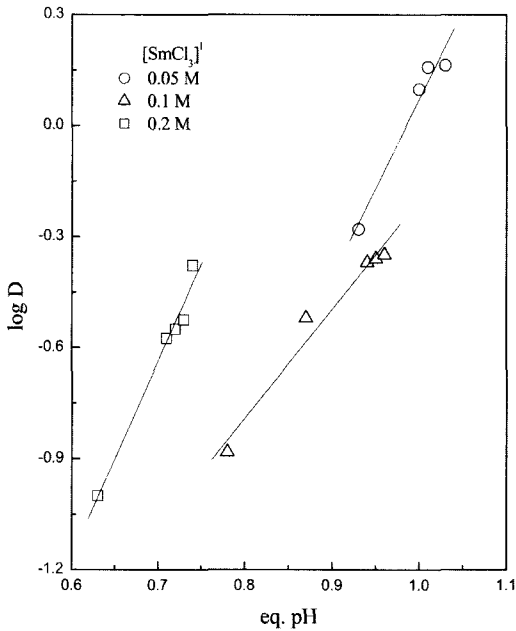


Fig. 2. Effect of equilibrium pH on the distribution coefficient of Sm from the mixed solution of NdCl₃ and SmCl₃ with 1.0 M PC88A.

상기식에서 하첨자 aq는 수상을, org는 유기상을 각각 나타낸다. 상기 추출반응의 평형상수에 분배계수의 정의를 대입하면 수상의 평형 pH에 따른 분배계수의 변화를 나타내는 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\log D - 3\text{pH} \approx 3\log[H_2A_2] + \log K \quad (3)$$

상기 (1)식과 (2)식을 비교하면 PC88A에 의한 Sm 추출반응의 평형상수가 Nd 추출반응의 평형상수값보다 약간 큰 것을 알 수 있다. Nd와 Sm의 혼합용액을 PC88A로 추출시 이러한 평형상수의 차이로 인해 Sm의 분배계수가 Nd의 분배계수보다 큰 것을 Fig. 1과 2에서 알 수 있다. 따라서 Sm과 Nd간의 분리인자 (Separation factor)를 다음과 같이 정의하여 Fig. 3에 나타냈다.

$$\text{Separation factor} = \frac{D_{\text{Sm}}}{D_{\text{Nd}}} \quad (4)$$

평형 pH 0.65에서 1.03사이의 범위에서 Sm과 Nd간의 분리인자는 1에서 4사이의 값을 나타내며, 전반적으로 평형 pH가 증가함에 따라 분리인자가 증가하는 경향을 보였다.

Nd와 Sm의 농도를 각각 0.1과 0.2 M로 조절된 혼합용액의 초기 pH를 변화시키며 2.0M의 PC88A로 추

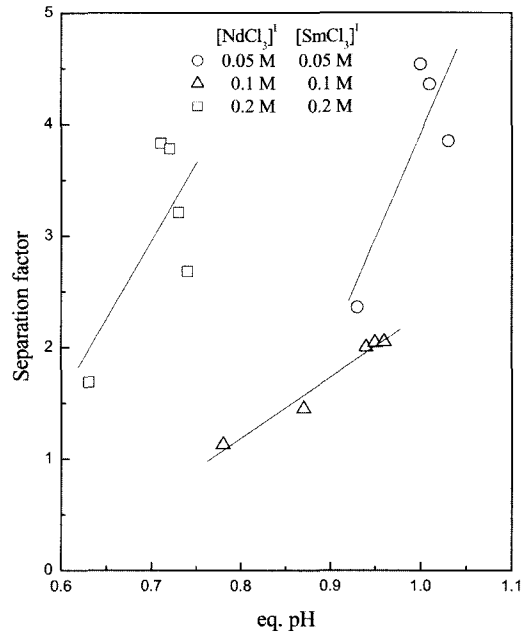


Fig. 3. Effect of equilibrium pH on the separation factor between Sm and Nd with 1.0 M PC88A.

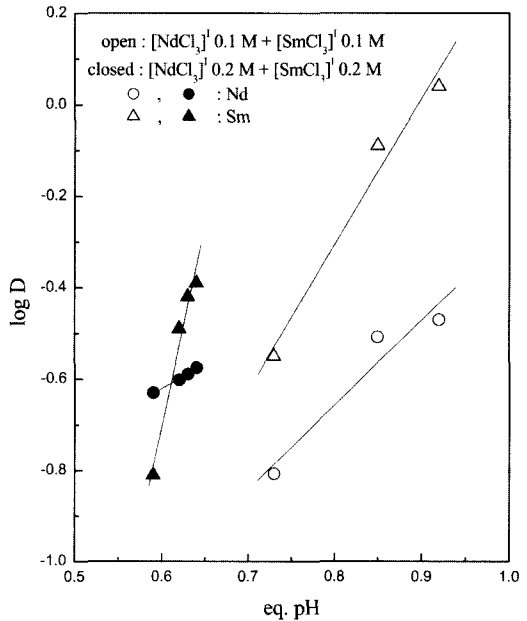


Fig. 4. Effect of equilibrium pH on the distribution coefficients of Nd and Sm from the mixed solution of NdCl₃ and SmCl₃ with 2.0 M PC88A.

출실험을 행하고, 평형 pH에 따른 Nd와 Sm의 분배계수를 Fig. 4에, 분리인자를 Fig. 5에 나타냈다. 혼합용

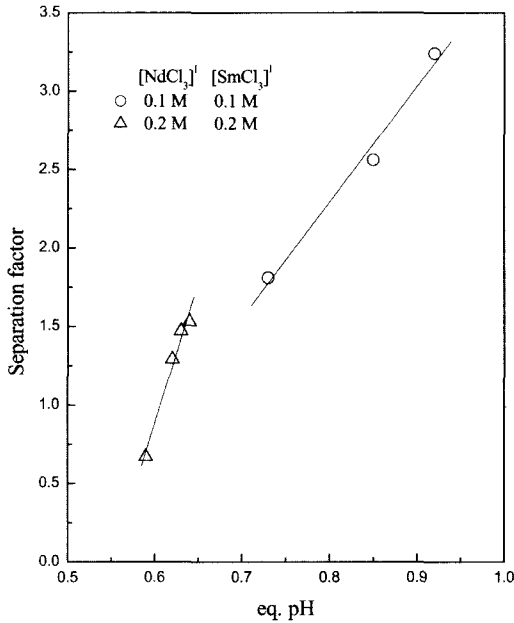


Fig. 5. Effect of equilibrium pH on the separation factor between Sm and Nd with 2.0 M PC88A.

액의 초기 pH가 0.6부터 2.0사이의 범위에서 Nd와 Sm의 분배계수는 평형 pH에 따라 직선적으로 증가하는 것을 Fig. 4에서 알 수 있다. 또한 평형 pH에 따라 분리인자가 직선적으로 증가하며, 2.0 M의 PC88A에 대해 Nd와 Sm의 농도가 0.1M인 경우 0.2 M인 조건에 비해 높은 분리인자를 나타냈다.

3.2. 비누화 PC88A에 의한 Nd와 Sm의 분리추출

PC88A의 비누화율을 40%로 고정시키고 Nd와 Sm의 농도 및 혼합용액의 초기pH와 PC88A의 농도를 변화시키며 추출실험을 행하였다. Nd와 Sm의 농도를 각각 0.05M로 조절 한 혼합용액의 초기 pH를 변화시키며 40% 비누화시킨 0.5M의 PC88A로 추출실험한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 수상의 초기 pH가 0.8에서 2.1사이의 범위에서 Sm의 분배계수가 Nd의 분배계수보다 크며, 평형pH에 따라 Sm과 Nd의 분배계수가 직선적으로 증가하는 것을 Fig. 6에서 알 수 있다. 또한 PC88A로 추출한 경우와 달리 평형 pH가 1에서 1.85사이의 값을 나타내 PC88A의 비누화로 인해 평형 pH가 상승하는 효과가 있었다.

Nd와 Sm의 농도를 각각 0.1M로 조절 한 혼합용액의 초기 pH를 변화시키며 비누화율이 40%인 0.5, 1.0 M의 PC88A로 추출실험한 결과를 Fig. 7에 나타냈다.

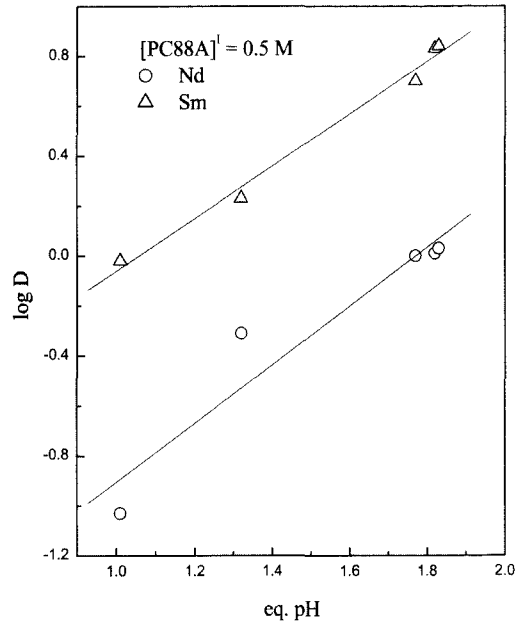


Fig. 6. Effect of equilibrium pH on the distribution coefficients of Nd and Sm with 40% saponified PC88A. ([NdCl₃]¹ = 0.05 M, [SmCl₃]¹ = 0.05 M)

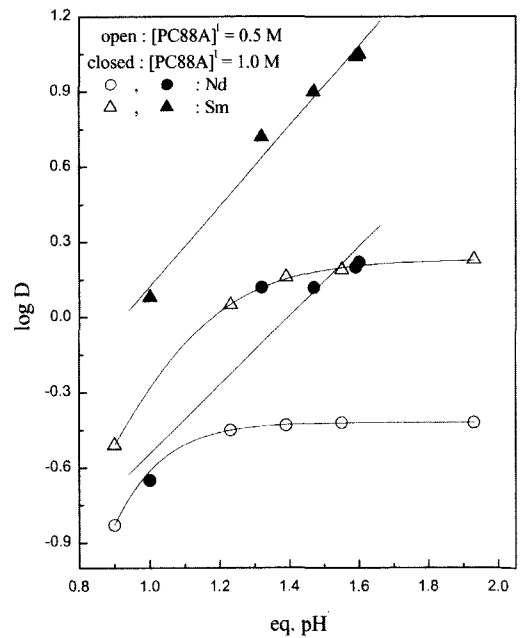
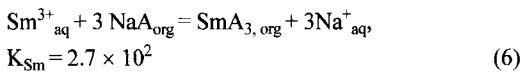
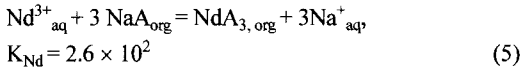


Fig. 7. Effect of equilibrium pH on the distribution coefficients of Nd and Sm with 40% saponified PC88A. ([NdCl₃]¹ = 0.1 M + [SmCl₃]¹ = 0.1 M)

PC88A의 농도가 0.5M인 경우 Nd와 Sm의 분배계수는 평형 pH에 따라 증가하다 일정한 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이에 반해 PC88A의 농도가 1.0M인 경우에는 평형 pH에 따라 Nd와 Sm의 분배계수가 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다. Nd와 Sm의 초기농도가 동일한 조건에서 평형 pH에 따른 분배계수의 증가율이 비누화 PC88A의 농도에 의존하는 것은 다음의 비누화 PC88A에 의한 Nd와 Sm의 추출반응을 이용하여 설명할 수 있다.⁹⁾



PC88A는 이합체로 추출반응에 참여하지만, 비누화 PC88A는 단위체로 참여한다. 이러한 조건에서 0.5M의 PC88A를 40% 비누화시킨 경우 PC88A 이합체의 농도는 0.15 M이고, 비누화된 단위체의 농도는 0.2 M이다. 즉, Nd와 Sm의 농도가 0.1 M인 경우 PC88A의 농도가 0.5 M인 추출조건은 Nd와 Sm을 추출하기에는 PC88A가 부족하므로 수상의 초기 pH를 증가시키더라도 Nd와 Sm의 분배계수가 증가하지 않는다. 이에 반해 PC88A의 농도가 1.0 M인 조건에서는 Nd와 Sm을

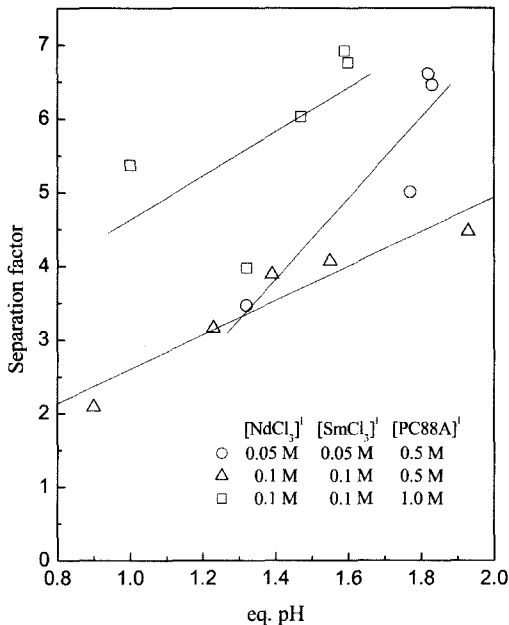


Fig. 8. Effect of equilibrium pH on the separation factor between Sm and Nd with 40% saponified PC88A.

모두 추출할 수 있는 충분한 양의 PC88A가 존재하므로 평형 pH에 따라 분배계수가 직선적으로 증가한다.

상기조건에서 평형 pH에 따른 Sm과 Nd간의 분리인자의 변화를 Fig. 8에 나타냈다. Nd와 Sm의 초기농도가 0.1 M인 조건에서 40% 비누화된 PC88A 1.0 M로 추출시 가장 높은 분리인자를 얻었다.

3.3. PC88A와 비누화 PC88A에 의한 Nd과 Sm의 분리추출 비교

PC88A의 비누화가 Nd와 Sm의 추출 및 분리에 미치는 영향을 조사하기 위해 Nd와 Sm의 농도를 0.1M로 조절된 혼합용액의 초기 pH를 변화시키며 PC88A 1.0 M과 40% 비누화시킨 PC88A 1.0M로 추출실험한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 혼합용액의 초기 조건이 동일한 조건에서 40% 비누화시킨 PC88A로 추출하는 경우 PC88A로 추출하는 조건에 비해 분배계수가 증가하며, 평형 pH도 증가하는 것을 알 수 있다.

상기 추출조건에서 평형 pH에 따른 Sm과 Nd의 분리인자의 변화를 Fig. 10에 나타냈다. PC88A와 비누화 PC88A로 추출하는 경우 분리인자는 평형 pH에 따라 증가하였다. PC88A로 추출하는 경우 분리인자는 1에서 2사이로 낮았으나, 40% 비누화시킨 PC88A로 추출하는

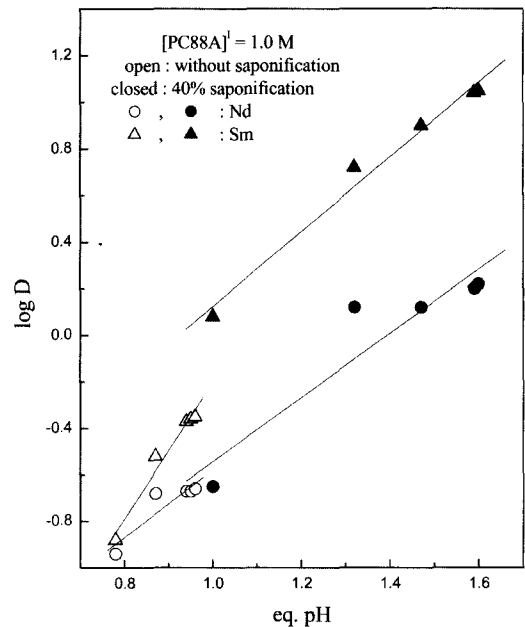


Fig. 9. Effect of the saponification of PC88A on the distribution coefficient of Nd and Sm. ([NdCl₃]^I = 0.1 M, [SmCl₃]^I = 0.1 M)

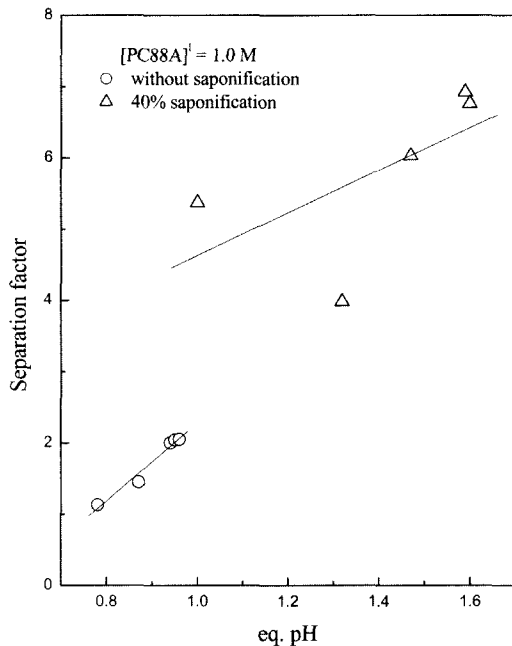


Fig. 10. Effect of the saponification of PC88A on the separation factor between Sm and Nd. ([NdCl₃]^I = 0.1 M, [SmCl₃]^I = 0.1 M)

경우 분리인자가 4에서 7사이로 증가하였다. 즉, 비누화 PC88A를 추출제로 사용하면 PC88A에 비해 Nd와 Sm의 분배계수와 분리인자가 증가하는 효과가 있었다.

3.4. PC88A에 의한 Nd와 Sm의 분배계수 예측모델

PC88A에 의한 Nd와 Sm의 추출분리시, 초기 추출조건으로부터 두 금속의 분배계수와 분리인자를 예측하기 위해서는 추출반응 후 수상과 유기상에 존재하는 화학종의 개수만큼의 독립식이 필요하다. NdCl₃와 SmCl₃ 용액에서 일어나는 화학반응에 대해 본 논문에서 고려한 여러 착물형성반응과 평형상수를 Table 1에 나타냈다. 이 도표에 나타낸 화학반응과 식 (1), (2) 2개의 추출반응을 고려하는 경우 추출반응 후 수상과 유기상에는 16개의 화학종이 존재한다(H⁺, Cl⁻, OH⁻, Nd³⁺, NdCl²⁺, NdOH²⁺, Nd(OH)²⁺, Nd(OH)₃⁰, Sm³⁺, SmCl²⁺, SmOH²⁺, Sm(OH)²⁺, Sm(OH)₃⁰, NdA₃, SmA₃, H₂A₂). 따라서 Sm과 Nd의 분배계수를 초기 추출조건으로부터 예측하기 위해서는 16개의 독립식이 필요하다. 이때 필요한 독립식은 Table 1에 나타낸 9개의 화학반응식과, 4개의 물질수지(Cl, Nd, Sm, PC88A), 1개의 전기적 중성식과 2개의 추출반응식으로부터 구할 수 있다.

Table 1. Complex formation reactions and the corresponding equilibrium constants at 25°C.

Chemical reaction	Equilibrium constant
H ⁺ + OH ⁻ = H ₂ O	log K ₁ = 14.00
Nd ³⁺ + Cl ⁻ = NdCl ²⁺	log K ₂ = -2.08
Nd ³⁺ + OH ⁻ = NdOH ²⁺	log K ₃ = 5.82
Nd ³⁺ + 2OH ⁻ = Nd(OH) ₂ ⁺	log K ₄ = 12.72
Nd ³⁺ + 3OH ⁻ = Nd(OH) ₃ ⁰	log K ₅ = 18.62
Sm ³⁺ + Cl ⁻ = SmCl ²⁺	log K ₆ = -2.03
Sm ³⁺ + OH ⁻ = SmOH ²⁺	log K ₇ = 6.16
Sm ³⁺ + 2OH ⁻ = Sm(OH) ₂ ⁺	log K ₈ = 13.92
Sm ³⁺ + 3OH ⁻ = Sm(OH) ₃ ⁰	log K ₉ = 20.22

먼저 Cl, Nd, Sm 및 PC88A의 물질수지를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[Cl]^I = 3[NdCl_3]^I + 3[SmCl_3]^I + [HCl]^I = [Cl^-] + [NdCl^{2+}] + [SmCl_{2+}] \tag{7}$$

$$[Nd]^I = [Nd^{3+}] + [NdCl^{2+}] + [NdOH^{2+}] + [Nd(OH)^{2+}] + [Nd(OH)_3^0] + [NdA_3]_{org} \tag{8}$$

$$[Sm]^I = [Sm^{3+}] + [SmCl^{2+}] + [SmOH^{2+}] + [Sm(OH)^{2+}] + [Sm(OH)_3^0] + [SmA_3]_{org} \tag{9}$$

$$[H_2A_2]^I_{org} = [H_2A_2]_{org} + 1.5[NdA_3]_{org} + 1.5[SmA_3]_{org} \tag{10}$$

상기식에서 상첨자 I는 전체농도를 나타내며, 전기적 중성식은 다음과 같다.

$$[H^+] + 3[Nd^{3+}] + 2[NdCl^{2+}] + 2[NdOH^{2+}] + [Nd(OH)^{2+}] + 3[Sm^{3+}] + 2[SmCl^{2+}] + 2[SmOH^{2+}] + [Sm(OH)^{2+}] = [Cl^-] + [OH^-] \tag{11}$$

염소의 물질수지식을 이용하기 위해서는 Nd와 Sm 혼합용액 제조시 첨가된 염산의 초기농도가 필요하다. 본 저자들은 희토류 산화물을 염산에 용해시켜 희토류 염화용액을 제조하는 경우에 있어, 용액의 초기 pH와 희토류금속의 초기농도로부터 염산의 초기농도를 구하는 방법을 발표하였다.^{2,3,9} 본 연구에서도 이와 같은 방법을 적용하여 Nd와 Sm이 혼합된 염화용액에서 용액의 초기 pH와 Nd 및 Sm의 초기 농도로부터 염산의 초기농도를 구했다.

본 연구에서는 Bromley식을 이용하여 수상에 존재하

Table 2. Measured and calculated data for the separation of Nd and Sm with PC88A.

N	Initial condition				Measured values			Calculated values			
	[Nd] ^l	[Sm] ^l	[PC88A] ^l	pH ^l	logD _{Nd}	logD _{Sm}	pH _{eq}	[HCl] ^l	logD _{Nd}	logD _{Sm}	pH _{eq}
1	0.05	0.05	0.5	1.05	-0.69	-0.69	1.01	0.128	-0.65	-0.40	0.85
2	0.05	0.05	1.0	1.05	-0.65	-0.28	0.93	0.128	-0.38	-0.16	0.77
3	0.05	0.05	1.0	1.49	-0.56	0.10	1.00	0.0472	-0.12	0.18	0.83
4	0.05	0.05	1.0	1.78	-0.48	0.15	1.01	0.0243	-0.06	0.20	0.65
5	0.05	0.05	1.0	2.14	-0.42	0.16	1.03	0.0106	0.0	0.24	0.88
6	0.1	0.1	1.0	0.80	-0.94	-0.88	0.78	0.222	-0.94	-0.73	0.66
7	0.1	0.1	1.0	1.07	-0.68	-0.52	0.87	0.122	-0.71	-0.49	0.74
8	0.1	0.1	1.0	1.23	-0.67	-0.37	0.94	0.0851	-0.60	-0.39	0.78
9	0.1	0.1	1.0	1.58	-0.67	-0.36	0.95	0.0384	-0.59	-0.39	0.79
10	0.1	0.1	1.0	1.93	-0.66	-0.35	0.96	0.0173	-0.51	-0.25	0.81
11	0.1	0.1	2.0	0.80	-0.81	-0.55	0.73	0.222	-0.66	-0.42	0.59
12	0.1	0.1	2.0	1.07	-0.51	-0.10	0.85	0.122	-0.46	-0.25	0.65
13	0.1	0.1	2.0	1.58	-0.47	0.04	0.92	0.0384	-0.29	-0.08	0.71
14	0.2	0.2	1.0	0.64	-1.23	-1.00	0.63	0.284	-1.42	-1.20	0.56
15	0.2	0.2	1.0	0.92	-0.81	-0.58	0.71	0.155	-1.10	-0.86	0.68
16	0.2	0.2	1.0	1.34	-1.16	-0.55	0.72	0.0604	-0.96	-0.74	0.73
17	0.2	0.2	1.0	1.69	-1.16	-0.52	0.73	0.0272	-0.85	-0.63	0.78
18	0.2	0.2	1.0	1.99	-1.03	-0.38	0.74	0.0137	-0.81	-0.59	0.79
19	0.2	0.2	2.0	0.64	-1.06	-0.83	0.58	0.284	-1.13	-0.91	0.50
20	0.2	0.2	2.0	0.92	-0.63	-0.81	0.59	0.155	-0.90	-0.65	0.59
21	0.2	0.2	2.0	1.34	-0.60	-0.49	0.62	0.0604	-0.73	-0.51	0.64
22	0.2	0.2	2.0	1.69	-0.59	-0.42	0.63	0.0272	-0.68	-0.47	0.66
23	0.2	0.2	2.0	1.99	-0.58	-0.39	0.64	0.0137	-0.66	-0.45	0.67

Standard deviation of Nd = 0.061

Standard deviation of Sm = 0.054

는 화학종들의 활동도계수를 구했다.¹⁰⁾ 수상에 존재하는 화학종과 달리 유기상에 존재하는 화학종의 활동도계수를 구할 수 있는 일반적인 식은 아직 발표되지 않았다. 따라서 유기상을 이상용액으로 가정하여, 금속추출종과 추출제의 활동도계수를 1로 가정하였다. Table 2에는 본 연구에서 수행한 추출실험조건 및 Nd와 Sm의 분배계수와 상기 방법으로 예측한 분배계수를 같이 나타냈다. 본 연구에서 예측한 Nd와 Sm의 분배계수와 측정값을 비교하기 위해 Fig. 11에 두 값을 같이 나타냈다. Nd의 경우 예측값과 측정값간의 표준편차는 0.06, Sm의 경우 표준편차는 0.05로 두 값이 서로 잘

일치하였다.

3.5. 비누화 PC88A에 의한 Nd과 Sm의 분배계수 예측모델

40% 비누화된 PC88A로 Nd와 Sm의 혼합용액을 추출하는 경우 희토류금속은 PC88A와 비누화 PC88A에 의해 추출된다. 식 (1)과 (5)를 보면 PC88A와 비누화 PC88A에 의한 Nd 추출종의 화학식은 NdA₃로 동일하다. 따라서 PC88A와 비누화 PC88A에 의한 금속추출종을 구분하기 위해 PC88A에 의한 Nd추출종을 NdA₃, H₂A₂로, 비누화 PC88A에 의한 추출종을 NdA₃, NaA로 나타냈다.

비누화 PC88A로 Nd와 Sm 혼합용액을 추출하는 경우 평형상태에서 수상과 유기상에는 H^+ , Na^+ , Cl^- , OH^- , Nd^{3+} , $NdCl^{2+}$, $NdOH^{2+}$, $Nd(OH)^{2+}$, $Nd(OH)_3^0$,

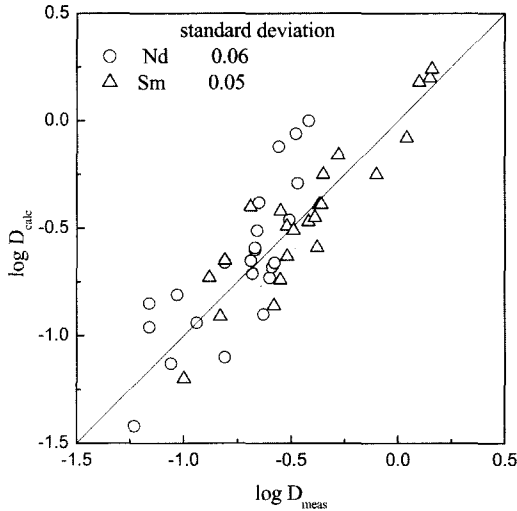


Fig. 11. Comparison of the distribution coefficients of Nd and Sm between measured and calculated in the solvent extraction with PC88A.

Sm^{3+} , $SmCl^{2+}$, $SmOH^{2+}$, $Sm(OH)^{2+}$, $Sm(OH)_3^0$, NaA , H_2A_2 , NdA_3 , H_2A_2 , NdA_3 , NaA , SmA_3 , H_2A_2 , SmA_3 , NaA 와 같은 20종의 화학종이 존재한다. 초기추출조건(Nd의 초기농도, Sm의 초기농도, PC88A의 초기농도 및 비누화율, 초기 pH)으로부터 Nd와 Sm의 분배계수를 예측하기 위해서는 추출반응 후 평형상태에서 존재하는 화학종 개수만큼의 독립식이 필요하다. 이때 필요한 식들은 9개의 화학반응식과 Nd, Sm, Cl, Na 및 A에 대한 5개의 물질수지식과 식 (1), (2), (5), (6) 4개의 추출반응 및 전기적중성식으로 19개의 독립식을 구할 수 있다. 나머지 1개의 식은 수상에 존재하는 나트륨이온의 농도와 비누화 PC88A에 의해 추출된 NdA_3 및 SmA_3 간에 성립하는 다음의 화학양론으로부터 얻을 수 있다.

$$[Na^+] = 3[NdA_3]_{NaA,org} + 3[SmA_3]_{NaA,org} \quad (12)$$

이때 A, Cl, Na, Nd 및 Sm의 물질수지와 전기적중성식은 다음과 같다.

$$[A]_{org}^I = 2[H_2A_2]_{org}^I + [NaA]_{org}^I = 2[H_2A_2]_{org} + [NaA]_{org} + 3[NdA_3]_{H_2A_2,org} + 3[NdA_3]_{NaA,org} + 3[SmA_3]_{H_2A_2,org} + 3[SmA_3]_{NaA,org} \quad (13)$$

Table 3. Measured and calculated data for the separation of Nd and Sm with saponified PC88A.

N	Initial condition				Measured values			Calculated values			
	[Nd] ^I	[Sm] ^I	[PC88A] ^I	pH ^I	logD _{Nd}	logD _{Sm}	pH _{eq}	[HCl] ^I	logD _{Nd}	logD _{Sm}	pH _{eq}
1	0.05	0.05	0.5	0.85	-1.03	-0.02	1.01	0.201	-0.40	0.46	0.80
2	0.05	0.05	0.5	1.05	-0.31	0.23	1.32	0.128	-0.24	0.54	0.93
3	0.05	0.05	0.5	1.49	0.0	0.70	1.77	0.0472	0.03	0.69	1.08
4	0.05	0.05	0.5	1.78	0.01	0.83	1.82	0.0243	0.12	0.75	1.12
5	0.05	0.05	0.5	2.14	0.03	0.84	1.83	0.0106	0.18	0.79	1.15
6	0.1	0.1	0.5	0.80	-0.83	-0.51	0.90	0.222	-0.90	-0.08	0.75
7	0.1	0.1	0.5	1.07	-0.45	0.05	1.23	0.122	-0.70	-0.01	0.91
8	0.1	0.1	0.5	1.23	-0.43	0.16	1.39	0.0851	-0.62	0.03	0.97
9	0.1	0.1	0.5	1.58	-0.42	0.19	1.55	0.0384	-0.50	0.09	1.04
10	0.1	0.1	0.5	1.93	-0.42	0.23	1.93	0.0173	-0.45	0.12	1.08
11	0.1	0.1	1.0	0.80	-0.65	0.08	1.00	0.222	-0.39	0.46	0.71
12	0.1	0.1	1.0	1.07	0.12	0.72	1.32	0.122	-0.23	0.53	0.84
13	0.1	0.1	1.0	1.23	0.12	0.90	1.47	0.0851	-0.16	0.57	0.88
14	0.1	0.1	1.0	1.58	0.20	1.04	1.59	0.0384	-0.05	0.63	0.94
15	0.1	0.1	1.0	1.93	0.22	1.05	1.60	0.0173	-0.01	0.66	0.96

Standard deviation of Nd = 0.08
Standard deviation of Sm = 0.07

$$[Cl]^{I} = 3[NdCl_3]^{I} + 3[SmCl_3]^{I} + [HCl]^{I} = [Cl^{-}] + [NdCl_2^{2+}] + [SmCl_2^{2+}] \quad (14)$$

$$[Na]^{I} = [NaA]^{I}_{org} = [Na^{+}] + [NaA]_{org} \quad (15)$$

$$[Nd]^{I} = [Nd^{3+}] + [NdCl_2^{2+}] + [NdOH^{2+}] + [Nd(OH)^{2+}] + [Nd(OH)_3^0] + [NdA_3]_{H2A2,org} + [NdA_3]_{NaA,org} \quad (16)$$

$$[Sm]^{I} = [Sm^{3+}] + [SmCl_2^{2+}] + [SmOH^{2+}] + [Sm(OH)^{2+}] + [Sm(OH)_3^0] + [SmA_3]_{H2A2,org} + [SmA_3]_{NaA,org} \quad (17)$$

$$[H^{+}] + [Na^{+}] + 3[Nd^{3+}] + 2[NdCl_2^{2+}] + 2[NdOH^{2+}] + [Nd(OH)^{2+}] + 3[Sm^{3+}] + 2[SmCl_2^{2+}] + 2[SmOH^{2+}] + [Sm(OH)^{2+}] = [Cl^{-}] + [OH^{-}] \quad (18)$$

본 연구에서 수행한 추출실험조건과 Nd와 Sm의 분배계수 및 상기 방법으로 계산한 pH와 분배계수를 Table 3에 나타냈다. 본 연구에서 계산한 분배계수의 예측값과 측정값을 비교하기 위해 두 값을 Fig. 12에 같이 나타냈다. Nd 분배계수의 예측값과 측정값간의 표준 편차는 0.08, Sm의 경우에는 0.07로 예측값과 측정값이 서로 잘 일치하였다.

4. 결 론

Nd와 Sm이 혼합된 염산용액에서 추출제로 PC88A와

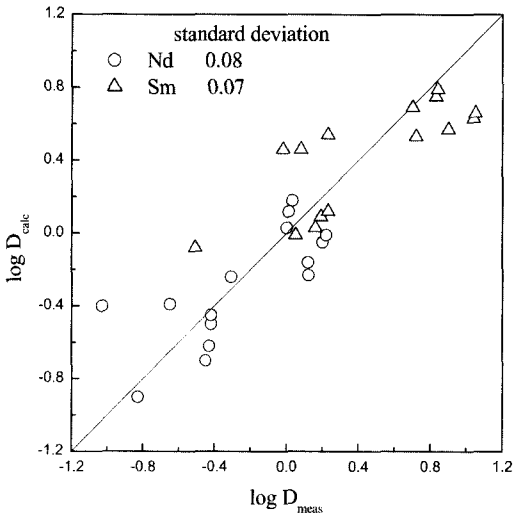


Fig. 12. Comparison of the distribution coefficients of Nd and Sm between measured and calculated in the solvent extraction with saponified PC88A.

비누화 PC88A를 사용하여 추출조건에 따른 추출거동과 분리인자의 변화를 조사하였다. Nd와 Sm의 농도가 동일한 조건에서 Sm이 Nd에 비해 PC88A와 비누화 PC88A에 의해 추출이 잘되며, 분리인자는 수상의 pH에 따라 증가하였다. Sm과 Nd의 농도가 0.1M인 혼합 용액을 40% 비누화된 PC88A 1.0M로 추출하는 경우 PC88A 1.0M에 비해 두 금속의 분배계수와 분리인자 모두 증가하였다. PC88A와 비누화 PC88A에 의한 추출시 초기 추출조건으로부터 Nd와 Sm의 분배계수 및 분리인자와 평형 pH를 예측할 수 있는 모델을 개발하였다. 본 연구에서 개발된 모델을 초기추출조건에 적용하여 예측한 Nd와 Sm의 분배계수는 실험으로 측정된 값과 서로 잘 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원기술개발 중대형사업의 일환으로 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김성규, 이화영, 오종기, 임명훈, 2002: "PC88A의 비누화 반응에 따른 Lanthanum과 Cerium의 분리특성에 관한 연구", 한국자원공학회지, 39(3), pp. 182-186.
2. 이광섭등, 2004: "염산용액에서 PC88A에 의한 Nd의 용매추출", 자원리싸이클링학회지, 13(4), pp. 39-45.
3. 이만승등, 2004: "염산용액에서 PC88A에 의한 Sm의 용매추출", 대한금속재료학회지, 42(10), pp. 829-834.
4. Abdeltawab, A.A., et al., 2002: "Separation of La and Ce with PC-88A by counter-current mixer-settler extraction column", Separation and Purification Technology, 26(2), pp. 265-272.
5. Devi, N.B., Nathsarma, K.C. and Chakravorty, V., 1998: "Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272", Hydrometallurgy, 49(1), pp. 47-61.
6. Sarangi, K., Reddy, B.R. and Das, R.P., 1999: "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 Cyanex 272 and their mixtures?", Hydrometallurgy, 52(3), pp. 253-265.
7. Devi, N.B., Nathsarma, K.C. and Chakravorty, V., 2000: "Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272", Hydrometallurgy, 54(2), pp. 117-131.
8. 안종관 등, 2001: "고농도 니켈 침출액으로부터 Na-PC88A에 의한 Co, Mn 및 Zn의 분리에 관한 연구", J.

Kor. Inst. Met. & Mater, 39(12), pp. 1455-1460 .

9. 이만승 등, 2004: “비누화 PC88A에 의한 NdCl₃와 SmCl₃ 용매추출의 화학모델”, 대한금속재료학회지, 42(10), pp. 835-840.
10. Bromley, L.A., 1973: “Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions”, AIChE Journal, 19(2), pp. 313-320.

李 晚 承

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
- 본 학회지 제11권 1호 참조

李 光 燮

- 목포대학교 신소재공학과 졸업
- 현재 목포대학교 일반대학원 신소재공학과 재학

李 珍 榮

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

金 聖 敎

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

金 俊 秀

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

《 광 고 》 본學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III, IV 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호)
- * 한 · 일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한 · 미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, 價格 : 100,000원
(The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 오재현의 자동차 리사이클링기행(2003년 2월) 312쪽, 價格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價格 : 15,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년), 578쪽, 價格 : 27,000원, 발행처-淸文閣