

鹽酸溶液中에서 PC88A와 비누화 PC88A에 의한 Gd와 Nd의 分離抽出[†]

李晩承 · [†]李珍榮* · 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 for the Separation of Gd and Nd from Chloride Solution with PC88A and Saponified PC88A[†]

Man-Seung Lee, [†]Jin-Young Lee* 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, Taejeon 305-350, Korea

요 약

Gd와 Nd이 혼합된 염산용액에서 PC88A와 비누화 PC88A에 의한 용매추출실험을 하였다. 본 연구에서 수행한 실험조건에서 PC88A에 의해 Gd이 Nd보다 추출이 잘 되었으며, 40% 비누화된 PC88A를 사용하여 Gd와 Nd의 분배계수가 증가하였다. PC88A와 비누화 PC88A에 의한 추출시 초기추출조건으로부터 Gd와 Nd의 분배계수를 예측할 수 있는 모델을 개발하였다. 본 연구에서 개발된 모델을 초기추출조건에 적용하여 예측한 Gd와 Nd의 분배계수는 실험으로 측정한 값과 서로 잘 일치하였다.

주제어 : GdCl₃, NdCl₃, PC88A, 비누화, 분리

Abstract

Solvent extraction experiments have been performed to separate Gd and Nd from chloride solution with PC88A and saponified PC88A. In the experimental ranges conducted in this study, the extraction percentage of Gd was higher than that of Nd. Use of 40% saponified PC88A increased the distribution coefficients of Gd and Nd. A chemical model was developed to predict the distribution coefficients of the two metals from the initial extraction conditions. The measured distribution coefficients of Gd and Nd with PC88A and saponified PC88A agreed well with those calculated in this study.

Key words : GdCl₃, NdCl₃, PC88A, Saponification, Separation

1. 서 론

Gd와 Nd은 희토류금속의 일종으로 X-선 증감재 및 Nd-Fe-B계 영구자석으로 널리 사용되고 있다. 희토류금속의 원료 또는 혼합물로부터 4N이상의 순도를 지닌 희토류금속을 제조하기 위해서는 희토류금속간의 분리 및 정제기술의 개발이 매우 중요하다. 희토류금속의 분리방법으로 용매추출법이 최근 각광 받고 있으며, 추출제로서 추출과 탈취능력이 우수하면서 분리효율이 뛰

난 PC88A에 대해 많은 연구가 행해지고 있다.¹⁻³⁾ 양이온추출제를 사용하여 mixer-settler를 이용한 연속공정으로 희토류금속을 분리하는 경우 양이온추출제의 수상이 온이 수상으로 이동하면서 수상의 pH가 감소한다. 연속공정시 이와 같이 수상의 pH가 감소하면 이에 따라 금속이온을 추출할 수 있는 구동력이 감소하므로 금속의 분리에 필요한 추출단수가 증가한다. 연속공정에서 추출제로 인해 수상의 pH가 감소하는 것을 억제하기 위한 방법으로 미리 추출제를 비누화시킨 다음 추출하는 방법에 대해 많은 연구가 행해졌다.⁴⁻⁸⁾

본 연구자들은 염산용액에서 Gd, Nd, Sm이 단독으로 함유된 경우의 용매추출과 Nd-Sm, Gd-Sm의 분리

[†] 2005년 4월 12일 접수, 2007년 7월 30일 수리

*E-mail: jinlee@kigam.re.kr

추출에 대한 연구를 행하고 이를 발표한 바 있다. 본 연구에서는 추출제로 pC88A를 사용하여 염산용액에서 Gd-Nd의 분리추출에 대해 조사하였다. 또한 PC88A와 비누화 PC88A에 의한 추출시 초기 추출조건으로부터 Gd와 Nd의 분배계수를 예측하는 방법을 제시하고, 분배계수의 예측값과 측정값을 비교하였다.

2. 실험재료 및 방법

고순도 Gd₂O₃(99.9%)와 Nd₂O₃(99.9%)를 진한 염산 용액으로 용해시킨 다음, 과잉의 염산을 증발시키고 증류수를 첨가하여 GdCl₃와 NdCl₃용액을 준비하였다. 추출제인 PC88A를 kerosene으로 희석하여 농도를 조절한 다음 유기상으로 사용하였다. 이때 PC88A와 kerosene은 모두 시약급으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 비누화 PC88A로 실험시 비누화율은 40%로 고정하였다.

100 ml 분액여두에 Gd와 Nd 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 Gd와 Nd의 농도는 ICP-AES (Spectroflame EOP)로 분석하였다. 유기상으로 추출된 Gd와 Nd의 농도는 물질수지를 이용하여 구했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PC88A에 의한 Gd와 Nd의 분리추출

Gd와 Nd의 농도를 각각 0.05, 0.1, 0.2 M로 조절한 혼합용액의 pH를 변화시키며 1.0M의 PC88A로 추출실험을 하였다. 평형 pH에 따른 Gd의 분배계수를 Fig. 1에, Nd의 분배계수의 변화를 Fig. 2에 나타냈다. 혼합용액의 초기 pH 0.55부터 2.35사이의 범위에서 Gd와 Nd의 분배계수는 평형 pH에 따라 직선적으로 증가하는 것을 Fig. 1과 2에서 알 수 있다. 본 저자들은 Gd와 Nd이 단독으로 함유된 염산용액에서 PC88A에 의한 추출실험을 행하고, 다음의 추출반응 및 평형상수를 발표하였다.^{1,2)}

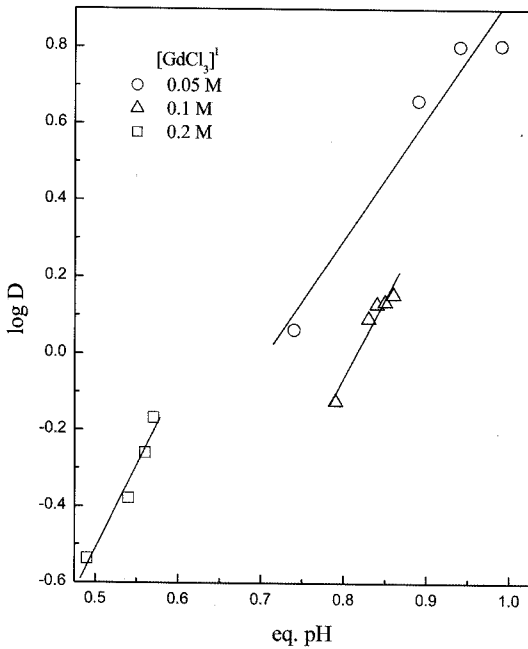
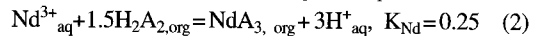
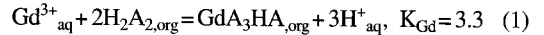


Fig. 1. Effect of equilibrium pH on the distribution coefficient of Gd from the mixed chloride solution of Gd and Nd with 1.0M PC88A.

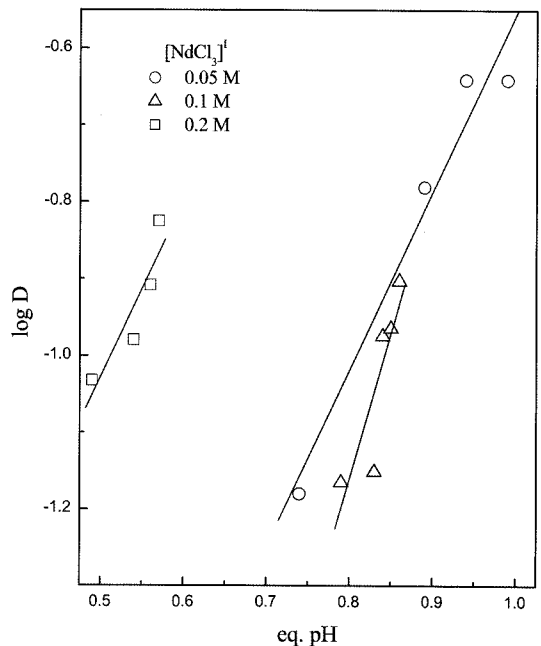


Fig. 2. Effect of equilibrium pH on the distribution coefficient of Nd from the mixed chloride solution of Gd and Nd with 1.0M PC88A.

상기식에서 하침자 aq는 수상을, org는 유기상을 각각 나타낸다. 1.0M의 PC88A에 대해 회토류금속의 농도가 증가함에 따라 평형 pH가 큰 쪽으로 감소하는 것을 Fig. 1과 2에서 알 수 있다. 일반적으로 PC88A의 농도가 동일한 조건에서 금속의 초기농도가 높아지면 유기상으로 추출되는 금속의 양이 증가한다. 따라서 금속의 초기농도가 높아질수록 금속이온과 교환되는 수소이온의 증가로 인해 수상의 평형 pH는 더 큰 쪽으로 감소한다.

식 (1)과 (2)를 보면 PC88A에 의한 Gd와 Nd의 추출시 금속추출종이 서로 다른 것을 알 수 있다. 즉, Gd은 PC88A에 의해 GdA_3HA 형태로 추출되는 반면, Nd은 NdA_3 로 추출된다. 그러나 PC88A에 의한 Gd 추출반응의 평형상수가 Nd 추출반응의 평형상수보다 크므로, Gd와 Nd의 농도가 동일한 혼합용액을 PC88A로 추출하면 Gd의 분배계수가 Nd의 분배계수보다 큰 것을 Fig. 1과 2에서 알 수 있다. 또한 평형 pH 0.49에서 0.99사이의 범위에서 Gd와 Nd의 분리인자는 3에서 28사이의 값을 나타냈다.

Gd와 Nd의 농도를 각각 0.1과 0.2M로 조절한 혼합용액의 pH를 변화시키며 2.0M의 PC88A로 추출실험을

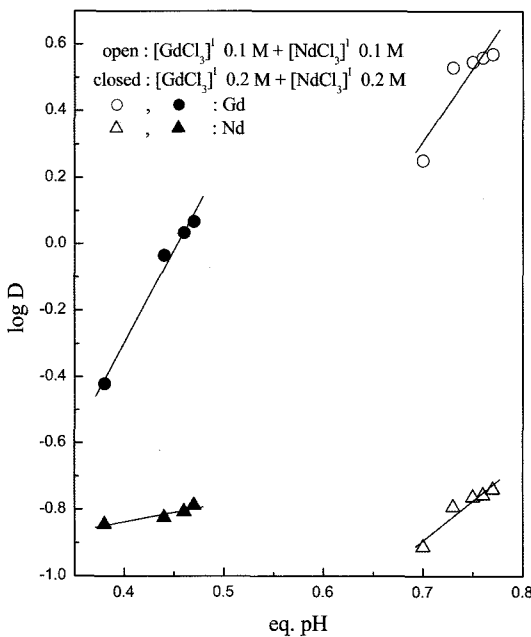


Fig. 3. Effect of equilibrium pH on the distribution coefficients of Gd and Nd from the mixed chloride solution with 2.0M PC88A.

행하고, 평형 pH에 따른 Gd와 Nd의 분배계수를 Fig. 3에 나타냈다. Gd와 Nd의 농도가 각각 0.2M인 혼합용액에서 Nd의 분배계수를 제외하면 수상의 평형 pH에 따라 Gd와 Nd의 분배계수가 일정한 기울기로 증가하였다.

3.2. 비누화 PC88A에 의한 Gd와 Nd의 분리추출

Gd와 Nd의 농도가 각각 0.05M인 혼합용액의 초기 pH를 변화시키며 40% 비누화된 0.5M의 PC88A로 추출실험한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 수상의 초기 pH 0.86에서 1.91사이의 범위에서 Gd의 분배계수가 Nd의 분배계수보다 크며, 평형 pH에 따라 Gd와 Nd의 분배계수가 직선적으로 증가하는 것을 Fig. 4에서 알 수 있다. 또한 초기 pH값이 0.86, 1.34, 1.91인 경우 평형 pH는 1.11, 1.69, 1.93을 각각 나타냈다. 이로부터 PC88A로 추출한 경우와 달리 비누화 PC88A를 추출제로 사용함으로써 평형 pH가 상승하는 효과가 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이 비누화 추출제로 추출시 평형 pH의 변화는 다음의 비누화 PC88A에 의한 추출반응식과 비누화PC88A의 용해도를 이용하여 설명할 수 있다.

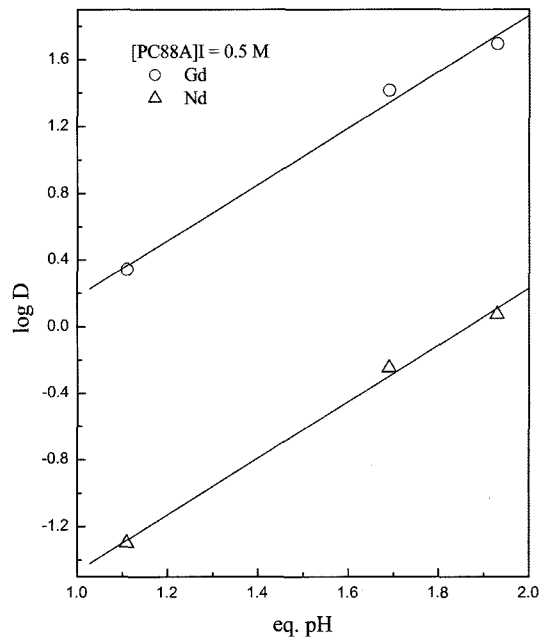
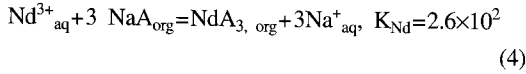
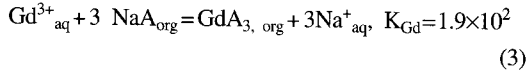


Fig. 4. Effect of equilibrium pH on the distribution coefficients of Gd and Nd with 40% saponified PC88A. ($[GdCl_3]^I=0.05$ M, $[NdCl_3]^I=0.05$ M)



비누화 PC88A로 추출하는 경우에는 금속이온과 나트륨이온이 교환되므로 수상의 pH 감소가 작아진다. 그러나 본 실험결과에서처럼 평형 pH가 수상의 초기 pH에 비해 오히려 증가하는 현상은 단순한 나트륨이온의 교환반응만으로는 설명이 어렵다. Wang 등은 비누화된 NaPC88A의 물에 대한 용해도로 112 g/L를 발표하였다.⁹⁾ 즉, 비누화 PC88A로 추출시 나트륨이온의 교환과 더불어 NaPC88A의 일부가 수상에 용해되어 초기 pH에 비해 평형 pH가 증가한다고 생각된다.

Gd와 Nd의 농도가 0.1M인 혼합용액의 pH를 변화시키며 비누화율이 40%인 0.5, 1.0M의 PC88A로 추출 실험한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 실험을 수행한 조건에서 Gd와 Nd의 분배계수는 평형 pH가 증가함에 따라 직선적으로 증가했으며, 동일한 추출조건에서 Gd의 분배계수가 Nd의 분배계수보다 높았다.

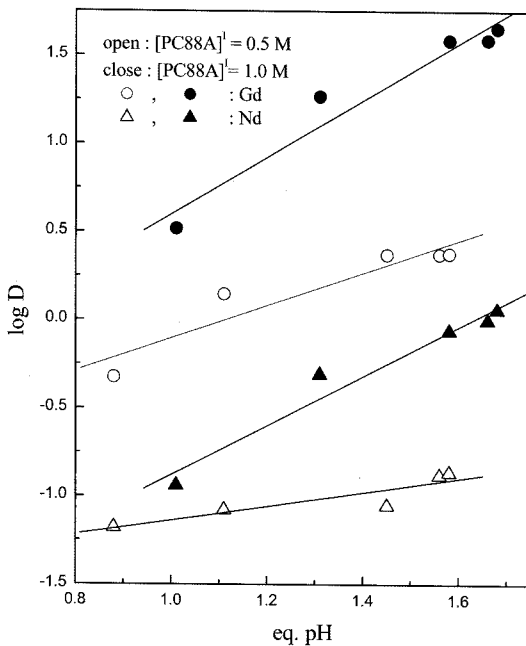


Fig. 5. Effect of equilibrium pH on the distribution coefficients of Gd and Nd with 40% saponified PC88A. ($[\text{GdCl}_3]^I = 0.1 \text{ M}$, $[\text{NdCl}_3]^I = 0.1 \text{ M}$)

3.3. PC88A에 의한 Gd와 Nd의 분배계수 예측모델

PC88A에 의한 Gd와 Nd의 추출분리에 대해 초기 추출조건으로부터 두 금속의 분배계수와 분리인자를 예측하기 위해서는 추출반응 후 수상과 유기상에 존재하는 화학종의 개수만큼의 독립식이 필요하다. GdCl_3 와 NdCl_3 용액에서 일어나는 화학반응에 대해 본 논문에서 고려한 여러 착물형성반응과 평형상수를 Table 1에 나타냈다. 이 도표에 나타난 화학반응과 식 (1), (2) 2개의 추출반응을 고려하는 경우 추출반응 후 수상과 유기상에는 15개의 화학종이 존재한다(H^+ , Cl^- , OH^- , Gd^{3+} , GdCl^{2+} , GdOH^{2+} , $\text{Gd}(\text{OH})_2^+$, GdA_3HA , Nd^{3+} , NdCl^{2+} , NdOH^{2+} , $\text{Nd}(\text{OH})_2^+$, $\text{Nd}(\text{OH})_3^0$, NdA_3 , H_2A_2). 따라서 Gd와 Nd의 분배계수를 초기 추출조건으로부터 예측하기 위해서는 15개의 독립식이 필요하다. 이때 필요한 독립식은 Table 1에 나타난 8개의 화학반응식과, 4개의 물질수지(Cl , Gd , Nd , PC88A), 1개의 전기적 중성식과 2개의 추출반응식으로부터 구할 수 있다.

먼저 Cl , Gd , Nd 및 PC88A 의 물질수지를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} [\text{Cl}]^I &= 3[\text{GdCl}_3]^I + 3[\text{NdCl}_3]^I + [\text{HCl}]^I \\ &= [\text{Cl}^-] + [\text{GdCl}^{2+}] + [\text{NdCl}^{2+}] \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} [\text{Gd}]^I &= [\text{Gd}^{3+}] + [\text{GdCl}^{2+}] + [\text{GdOH}^{2+}] + [\text{Gd}(\text{OH})_2^+] \\ &\quad + [\text{GdA}_3\text{HA}]_{\text{org}} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} [\text{Nd}]^I &= [\text{Nd}^{3+}] + [\text{NdCl}^{2+}] + [\text{NdOH}^{2+}] + [\text{Nd}(\text{OH})_2^+] \\ &\quad + [\text{Nd}(\text{OH})_3^0] + [\text{NdA}_3]_{\text{org}} \end{aligned} \quad (7)$$

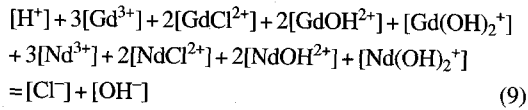
$$[\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{org}}^I = [\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{org}} + 2[\text{GdA}_3\text{HA}]_{\text{org}} + 1.5[\text{NdA}_3]_{\text{org}} \quad (8)$$

상기식에서 상첨자 I는 전체농도를 나타내며, 전기적

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

Chemical reaction	Equilibrium constant
$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$	$\log K = 14.00$
$\text{Gd}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{GdCl}^{2+}$	$\log K = -0.22$
$\text{Gd}^{3+} + \text{OH}^- = \text{GdOH}^{2+}$	$\log K = 6.17$
$\text{Gd}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Gd}(\text{OH})_2^+$	$\log K = 12.57$
$\text{Nd}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{NdCl}^{2+}$	$\log K = -2.08$
$\text{Nd}^{3+} + \text{OH}^- = \text{NdOH}^{2+}$	$\log K = 5.82$
$\text{Nd}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Nd}(\text{OH})_2^+$	$\log K = 12.72$
$\text{Nd}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Nd}(\text{OH})_3^0$	$\log K = 18.62$

중성식은 다음과 같다.



본 연구에서는 Bromley식을 이용하여 수상에 존재하는 화학종들의 활동도계수를 구했다¹⁰⁾. 수상에 존재하

는 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 Gd와 Nd의 분배계수와 상기 방법으로 예측한 분배계수를 같이 나타냈다. 본 연구에서 예측한 Gd와 Nd의 분배계수와

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

N	Initial condition				Measured values			Calculated values			
	[Gd] ^I	[Nd] ^I	[PC88A] ^I	pH ^I	logD _{Gd}	logD _{Nd}	pH _{eq}	[HCl] ^I	logD _{Gd}	logD _{Nd}	pH _{eq}
1	0.05	0.05	0.5	0.81	-0.77	-1.45	0.62	0.219	-0.30	-1.12	0.70
2	0.05	0.05	0.5	0.94	-0.36	-1.36	0.76	0.164	-0.21	-0.98	0.75
3	0.05	0.05	0.5	1.94	0.30	-1.09	1.08	0.0168	0.33	-0.75	0.90
4	0.05	0.05	0.5	2.35	0.31	-1.02	1.09	0.0066	0.39	-0.71	0.95
5	0.05	0.05	1.0	0.94	0.06	-1.18	0.74	0.164	0.21	-0.73	0.67
6	0.05	0.05	1.0	1.39	0.66	-0.78	0.89	0.0593	0.32	-0.59	0.72
7	0.05	0.05	1.0	1.94	0.80	-0.64	0.94	0.0168	0.63	-0.41	0.82
8	0.05	0.05	1.0	2.35	0.81	-0.61	0.99	0.0066	0.87	-0.21	0.83
9	0.1	0.1	1.0	0.82	-0.12	-1.17	0.79	0.212	-0.14	-1.25	0.59
10	0.1	0.1	1.0	1.05	0.09	-1.15	0.83	0.128	0.00	-1.14	0.61
11	0.1	0.1	1.0	1.46	0.13	-0.97	0.84	0.0505	0.09	-0.79	0.73
12	0.1	0.1	1.0	1.80	0.14	-0.96	0.85	0.0232	0.15	-0.73	0.74
13	0.1	0.1	1.0	2.12	0.15	-0.90	0.86	0.0112	0.39	-0.70	0.75
14	0.1	0.1	2.0	0.82	0.25	-0.91	0.70	0.212	0.31	-0.99	0.50
15	0.1	0.1	2.0	1.05	0.53	-0.79	0.73	0.128	0.44	-0.73	0.56
16	0.1	0.1	2.0	1.46	0.55	-0.76	0.75	0.0505	0.54	-0.65	0.60
17	0.1	0.1	2.0	1.80	0.56	-0.75	0.76	0.0232	0.59	-0.54	0.63
18	0.1	0.1	2.0	2.12	0.57	-0.74	0.77	0.0112	0.60	-0.51	0.64
19	0.2	0.2	1.0	0.55	-0.54	-1.03	0.49	0.344	-0.83	-1.75	0.45
20	0.2	0.2	1.0	0.89	-0.38	-0.98	0.54	0.165	-0.44	-1.49	0.53
21	0.2	0.2	1.0	1.16	-0.26	-0.91	0.56	0.0907	-0.33	-1.29	0.57
22	0.2	0.2	1.0	1.66	-0.17	-0.85	0.57	0.0292	-0.30	-1.18	0.59
23	0.2	0.2	2.0	0.55	-0.42	-0.84	0.38	0.344	-0.50	-1.52	0.36
24	0.2	0.2	2.0	0.89	-0.04	-0.83	0.44	0.165	-0.22	-1.28	0.46
25	0.2	0.2	2.0	1.16	0.03	-0.81	0.46	0.0907	-0.11	-1.20	0.49
26	0.2	0.2	2.0	1.66	0.07	-0.79	0.47	0.0292	-0.03	-1.05	0.55

Standard deviation of Gd = 0.029

Standard deviation of Nd = 0.11

측정값을 비교하기 위해 Fig. 6에 두 값을 같이 나타냈다. Gd의 경우 예측값과 측정값간의 표준편차는 0.029, Nd의 경우 표준편차는 0.11로 두 값이 서로 잘 일치하였다.

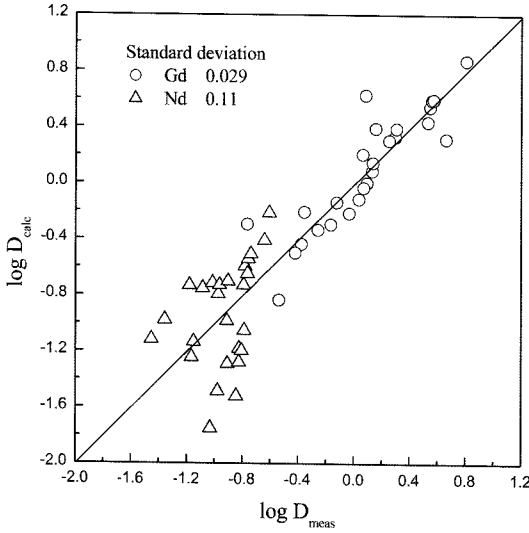


Fig. 6. Comparison of the distribution coefficients of Gd and Nd between measured and calculated in the solvent extraction with PC88A.

3.4. 비누화 PC88A에 의한 Gd과 Nd의 분배계수 예측모델

40% 비누화된 PC88A로 Gd와 Nd의 혼합용액을 추출하는 경우 희토류금속은 PC88A와 비누화 PC88A에 의해 추출된다. 식 (2)와 (4)를 보면 PC88A와 비누화 PC88A에 의한 Nd 추출종의 화학식은 NdA_3 로 동일하다. 따라서 PC88A와 비누화 PC88A에 의한 금속추출종을 구분하기 위해 PC88A에 의한 Nd추출종을 NdA_{3,H_2A_2} 로, 비누화 PC88A에 의한 추출종을 $NdA_{3,NaA}$ 로 나타냈다.

비누화 PC88A로 Gd와 Nd 혼합용액을 추출하는 경우 평형상태에서 수상과 유기상에는 H^+ , Na^+ , Cl^- , OH^- , Gd^{3+} , $GdCl^{2+}$, $GdOH^{2+}$, $Gd(OH)^+$, GdA_3HA , $GdA_{3,NaA}$, Nd^{3+} , $NdCl^{2+}$, $NdOH^{2+}$, $Nd(OH)^+$, $Nd(OH)_3^0$, NaA , H_2A_2 , NdA_{3,H_2A_2} , $NdA_{3,NaA}$ 와 같은 19종의 화학종이 존재한다. 초기추출조건(Gd의 초기농도, Nd의 초기농도, PC88A의 초기농도 및 비누화율, 초기 pH)으로부터 Gd과 Nd의 분배계수를 예측하기 위해서는 추출반응 후 평형상태에서 존재하는 화학종 개수만큼의 독립식이 필요하다. 이때 필요한 식들은 8개의 화학반응식과 Gd, Nd, Cl, Na 및 A에 대한 5개의 물질수지식과 식 (1), (2), (3), (4) 4개의 추출반응 및 전기적중성식으로 18개의 독립식을 구할 수 있다. 나머지 1개의 식은 수상에

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

N	Initial condition				Measured values			Calculated values			
	[Gd] ^I	[Nd] ^I	[PC88A] ^I	pH ^I	logD _{Gd}	logD _{Nd}	pH _{eq}	[HCl] ^I	logD _{Gd}	logD _{Nd}	pH _{eq}
1	0.05	0.05	0.5	0.86	0.34	-1.30	1.11	0.197	0.71	-0.37	0.78
2	0.05	0.05	0.5	1.34	1.42	-0.25	1.69	0.0665	1.02	-0.12	1.01
3	0.05	0.05	0.5	1.91	1.69	0.07	1.93	0.0180	1.19	0.03	1.12
4	0.1	0.1	0.5	0.68	-0.33	-1.18	0.88	0.288	0.06	-1.03	0.63
5	0.1	0.1	0.5	0.91	0.15	-1.08	1.11	0.174	0.18	-0.94	0.77
6	0.1	0.1	0.5	1.32	0.37	-1.06	1.45	0.0695	0.33	-0.81	0.94
7	0.1	0.1	0.5	1.61	0.37	-0.88	1.56	0.0359	0.39	-0.76	1.00
8	0.1	0.1	0.5	2.01	0.37	-0.87	1.58	0.0144	0.43	-0.72	1.04
9	0.1	0.1	1.0	0.68	0.52	-0.94	1.01	0.288	0.68	-0.42	0.59
10	0.1	0.1	1.0	0.91	1.27	-0.31	1.31	0.174	0.82	-0.32	0.72
11	0.1	0.1	1.0	1.32	1.59	-0.06	1.58	0.0695	0.10	-0.18	0.85
12	0.1	0.1	1.0	1.61	1.59	-0.01	1.66	0.0359	1.06	-0.12	0.89
13	0.1	0.1	1.0	2.01	1.65	0.06	1.68	0.0144	1.11	-0.09	0.92

Standard deviation of Gd=0.14
Standard deviation of Nd=0.10

존재하는 나트륨이온의 농도와 비누화 PC88A에 의해 추출된 NdA₃ 및 GdA₃간에 성립하는 다음의 화학양론으로부터 얻을 수 있다.

$$[Na^+] = 3[GdA_3]_{NaA,org} + 3[NdA_3]_{NaA,org} \quad (10)$$

이때 A, Cl, Na, Gd 및 Nd의 물질수지와 전기적중성식은 다음과 같다.

$$[A]_{org}^I = 2[H_2A_2]_{org}^I + [NaA]_{org}^I = 2[H_2A_2]_{org} + [NaA]_{org} + 4[GdA_3HA]_{org} + 3[GdA_3]_{NaA,org} + 3[NdA_3]_{H_2A_2,org} + 3[NdA_3]_{NaA,org} \quad (11)$$

$$[Cl]^- = 3[GdCl_3]^- + 3[NdCl_3]^- + [HCl]^- = [Cl^-] + [GdCl_2^{2+}] + [NdCl_2^{2+}] \quad (12)$$

$$[Na]^I = [NaA]_{org}^I = [Na^+] + [NaA]_{org} \quad (13)$$

$$[Gd]^I = [Gd^{3+}] + [GdCl_2^{2+}] + [GdOH^{2+}] + [Gd(OH)_2^+] + [GdA_3HA]_{org} + [GdA_3]_{NaA,org} \quad (14)$$

$$[Nd]^I = [Nd^{3+}] + [NdCl_2^{2+}] + [NdOH^{2+}] + [Nd(OH)_2^+] + [Nd(OH)_3^0] + [NdA_3]_{H_2A_2,org} + [NdA_3]_{NaA,org} \quad (15)$$

$$[H^+] + [Na^+] + 3[Nd^{3+}] + 2[NdCl_2^{2+}] + 2[NdOH^{2+}] + [Nd(OH)_2^+] + 3[Gd^{3+}] + 2[GdCl_2^{2+}] + 2[GdOH^{2+}] + [Gd(OH)_2^+] = [Cl^-] + [OH^-] \quad (16)$$

본 연구에서 수행한 추출실험조건과 Gd와 Nd의 분

배계수 및 상기 방법으로 계산한 pH와 분배계수를 Table 3에 나타냈다. 본 연구에서 계산한 분배계수의 예측값과 측정값을 비교하기 위해 두 값을 Fig. 7에 같이 나타냈다. Gd 분배계수의 예측값과 측정값간의 표준편차는 0.14, Nd의 경우에는 0.10으로 예측값과 측정값이 서로 잘 일치하였다.

4. 결 론

Gd와 Nd이 혼합된 염산용액에서 추출제로 PC88A와 40% 비누화된 PC88A를 사용하여 추출조건에 따른 희토류금속의 추출거동과 분리인자를 조사하였다. 본 연구에서 수행한 실험조건에서 PC88A와 40% 비누화된 PC88A로 추출하는 경우 Gd와 Nd의 농도가 동일한 경우 Gd의 추출율이 Nd의 추출율보다 높으며, 약 3에서 28사이의 분리인자를 얻었다. PC88A와 비누화 PC88A에 의한 추출시 초기추출조건으로부터 Gd와 Nd의 분배계수와 평형 pH를 예측할 수 있는 모델을 개발하였다. 본 연구에서 개발된 모델을 초기추출조건에 적용하여 예측한 Gd와 Nd의 분배계수는 실험으로 측정된 값과 서로 잘 일치하였다.

참고문헌

1. 이광섭 등, 2004 : *염산용액에서 PC88A에 의한 Nd의 용매추출*, 자원리싸이클링학회지, 13(4), pp. 39-45.
2. 이만승 등, 2004 : *염산용액에서 PC88A에 의한 Sm의 용매추출*, 대한금속재료학회지, 42(10), pp. 829-834.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 안종관 등, 2001: *고농도 니켈 침출액으로부터 Na-*

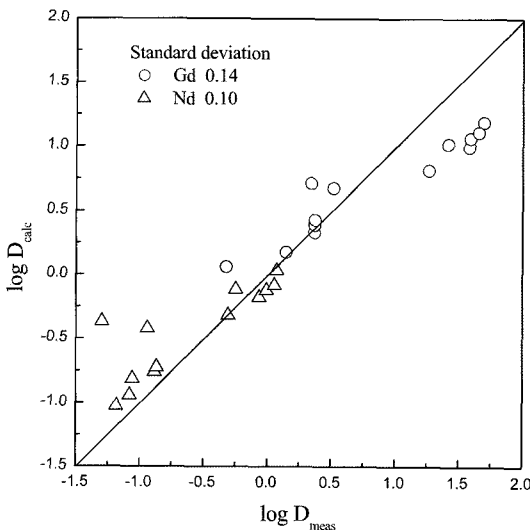


Fig. 7. Comparison of the distribution coefficients of Gd and Nd between measured and calculated in the solvent extraction with saponified PC88A.

PC88A에 의한 Co, Mn 및 Zn의 분리에 관한 연구, J. Kor. Inst. Met. & Mater, 39(12), pp. 1455-1460 .

8. 이만승 등, 2004: 비누화 PC88A에 의한 NdCl₃와 SmCl₃ 용매추출의 화학모델, 대한금속재료학회지, 42(10), pp. 835-840.

9. Wang, D.J., et al., 1996: Mechanism of the extractant loss in lanthanide extraction process with saponified organophosphorus acid extraction systems- II: Formation of aqueous aggregates, Solvent extraction and ion exchange, 14(4), pp. 585-601.

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
- 당 학회지 제11권 1호 참조

李 珍 榮

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

金 俊 秀

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

學 會 誌 投 稿 安 內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展 望, 解 說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調查의 報告
技 術, 行 政 情 報	價値있는 技術, 行 政 情 報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外的 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隋霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 揭戴하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.