

鹽酸溶液中 白金(IV), 팔라듐(II)과 로듐(III)의 이온平衡[†]

[‡]李晩承 · 李珍榮*

木浦大學校 工科大学 新素材工學科, *韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部

Ionic Equilibria of Pt(IV), Pd(II) and Rh(III) in Hydrochloric Acid Solution[†]

[‡]Man-Seung Lee and Jin-Young Lee*

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

*Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Taejeon 305-350, Korea

요 약

염산농도 0.001에서 10 M사이의 범위에서 백금(IV)과 팔라듐(II) 및 로듐(III)의 착물형성반응과 물질수지를 고려하여 각 금속의 분배곡선을 구했다. 염산농도가 0.1 M이상인 조건에서는 백금과 팔라듐의 대부분은 $PtCl_6^{2-}$ 와 $PdCl_4^{2-}$ 로 존재하였다. 로듐의 농도 분포는 염산농도에 큰 영향을 받는다. 염산농도가 0.1에서 10 M로 증가함에 따라 로듐의 주 화학종이 $RhCl_5^{2-}$ 에서 $RhCl_6^{3-}$ 로 변했다. 문헌에 발표된 백금과 팔라듐의 용매추출자료로부터 $PtCl_6^{2-}$ 및 $PdCl_4^{2-}$ 와 수소이온간의 매개변수를 추산했다.

주제어 : 백금(IV), 팔라듐(II), 로듐(III), 염산, 분포곡선, 매개변수

Abstract

Distribution diagram of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) in HCl solution was obtained as a function of HCl concentration from 0.001 to 10 M by considering complex formation reaction together with mass balance. When HCl concentration was higher than 0.1 M, most of Pt and Pd in HCl solution exist as $PtCl_6^{2-}$ and $PdCl_4^{2-}$. The concentration of HCl had a great effect on the speciation of Rh(III). As HCl concentration increases from 0.1 to 10 M, the predominant species changes from $RhCl_5^{2-}$ to $RhCl_6^{3-}$. Interaction parameters of $PtCl_6^{2-}$ and $PdCl_4^{2-}$ with hydrogen ion were evaluated from the solvent extraction data of Pt and Pd reported in the literature.

Keywords : Pt(IV), Pd(II), Rh(III), HCl, distribution diagram, interaction parameter

1. 서 론

백금족 금속(Pt, Rh, Pd, Ir, Ru, Os)은 전기, 화학 및 물리적 성질이 우수하여 장신구, 치과재료, 석유화학 촉매, 자동차용 촉매에 많이 사용된다. 최근에는 초고순도, 고기능성이 요구되는 고밀도 자성재료, 고온 형상기억소재, 연료전지용 전극 촉매, 정밀센서, BT분야에서 제약제 원료와 같이 첨단 미래산업으로의 응용이 확대되고 있다.¹⁾ 백금족 금속이 사용되는 부품에서 백금족 금속을 대체할 만한 소재가 아직 개발되지 않아 향후

그 수요가 꾸준히 증가할 것으로 예상된다. 백금족 금속을 함유한 광석은 품위가 매우 낮고 남아프리카와 러시아등 일부 국가에서만 산출되고 있다. 따라서 백금족 금속을 함유한 폐촉매와 같은 자원으로부터 고순도 백금족 금속을 회수하는 기술을 개발하는 것은 향후 부품소재산업을 지속적으로 발전시킬 수 있는 소재의 확보 측면에서 매우 중요하다.

염산용액에서 백금족 금속은 염소이온과 강력한 음이온 착물을 형성하며, 백금족 금속간의 분리는 분리화학에서 가장 어려운 문제의 하나로 인식되고 있다.¹⁾ 염산용액에서 백금,²⁻⁵⁾ 팔라듐⁶⁻⁷⁾ 및 로듐⁸⁻¹¹⁾의 추출에 관한 연구결과와 폐촉매에 함유된 백금족 금속을 분리하기

[†] 2008년 10월 30일 접수, 2008년 12월 2일 수리

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

위해 여러 추출제를 이용한 용매추출에 관한 연구결과가 다수 발표되었다.¹²⁻¹⁵⁾ 특히 염화로듐용액에는 시효 효과(ageing effect)가 존재하며, 또 염소이온과 물분자가 관련된 착물형성반응이 복잡하여 이에 대한 추출자료가 드물고 또한 정량적인 해석이 어렵다고 알려져 있다.¹⁰⁾

폐자원에 함유된 백금족 금속으로부터 각 백금족 금속을 고순도로 회수하기 위한 공정을 선택하고, 공정을 해석하기 위해서는 염산용액에서 각 백금족 금속들의 용액화학에 대한 자료가 필요하다. 본 논문에서는 백금과 팔라듐 및 로듐이 단독으로 존재하는 용액과 혼합용액에서 각 금속의 농도분포를 조사하였다. 또한 염산의 농도변화가 백금과 팔라듐이온의 활동도계수에 미치는 영향을 정량적으로 설명하는데 필요한 매개변수(interaction parameter)를 구했다.

2. 이론적 배경

백금족 금속의 가장 큰 특징은 염산용액에서 염소이온과 착물을 형성하려는 경향이 크다는 점이다. 염산용액에서 백금(IV),³⁾ 팔라듐(II)¹⁶⁾ 및 로듐(III)¹⁰⁾과 염소이온과의 착물형성상수를 Table 1, 2, 3에 나타냈다. 백금과 팔라듐 및 로듐이 단독으로 용해된 염산용액에서 염산의 농도에 따른 화학종의 분포를 조사하기 위해서는 착물형성반응과 함께 물질수지를 고려해야 한다. Table 1에 나타낸 착물형성반응을 고려하는 경우 백금과 염소의 물질수지는 다음과 같다.

Table 1. Stepwise stability constant for the formation of Pt(IV)-chloro complexes at 25°C³⁾

Reaction	logK
$PtCl_4 + Cl^- = PtCl_5^-$	2.016
$PtCl_5^- + Cl^- = PtCl_6^{2-}$	2.010

$$[Pt]_{total} = [PtCl_4]_{total} = [PtCl_4^0] + [PtCl_5^-] + [PtCl_6^{2-}] \quad (1)$$

$$[Cl]_{total} = [HCl]_{total} + 4[PtCl_4]_{total} \\ = [Cl^-] + 4[PtCl_4^0] + 5[PtCl_5^-] + 6[PtCl_6^{2-}] \quad (2)$$

백금과 염산의 농도가 일정한 조건에서 식 (1)과 (2)를 동시에 만족시키는 해를 구하면 $PtCl_4^0$ 와 염소이온의 농도를 구할 수 있다. 이와 같이 구한 $PtCl_4^0$ 와 염소이온의 농도를 착물형성반응상수의 정의에 대입하면 $PtCl_5^-$ 와 $PtCl_6^{2-}$ 의 농도를 구할 수 있다.

Table 2로부터 팔라듐이 용해된 염산용액에서 팔라듐과 염소의 물질수지는 각각 다음과 같다.

$$[Pd]_{total} = [PdCl_2]_{total} = [Pd^{2+}] + [PdCl^+] + [PdCl_2^0] \\ + [PdCl_3^-] + [PdCl_4^{2-}] \quad (3)$$

$$[Cl]_{total} = [HCl]_{total} + 2[PdCl_2]_{total} \\ = [Cl^-] + [PdCl^+] + 2[PdCl_2^0] + 3[PdCl_3^-] + 4[PdCl_4^{2-}] \quad (4)$$

같은 방법으로 염산용액에서 로듐과 염소의 물질수지를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[Rh]_{total} = [RhCl_3]_{total} = [Rh^{3+}] + [RhCl^{2+}] + [RhCl_2^+] \\ + [RhCl_3^0] + [RhCl_4^-] + [RhCl_5^{2-}] + [RhCl_6^{3-}] \quad (5)$$

Table 2. Stability constants for the formation of Pd(II)-chloro complexes in HClO₄ solution at 25°C¹⁶⁾

Reaction	logK (I=0)	logK (I=1)
$Pd^{2+} + Cl^- = PdCl^+$	6.1	4.47
$Pd^{2+} + 2Cl^- = PdCl_2^0$	10.7	7.76
$Pd^{2+} + 3Cl^- = PdCl_3^-$	13.1	10.2
$Pd^{2+} + 4Cl^- = PdCl_4^{2-}$	15.4	11.5

Table 3. Stepwise stability constant for the formation of Rh(III)-chloro complexes in 1.0 M HClO₄ solution at 25°C¹⁰⁾

Reaction	logK		logβ (I=1)
$Rh^{3+} + Cl^- = RhCl^{2+}$	2.45	$Rh^{3+} + Cl^- = RhCl^{2+}$	2.45
$RhCl^{2+} + Cl^- = RhCl_2^+$	2.09	$Rh^{3+} + 2Cl^- = RhCl_2^+$	4.54
$RhCl_2^+ + Cl^- = RhCl_3^0$	1.38	$Rh^{3+} + 3Cl^- = RhCl_3^0$	5.92
$RhCl_3^0 + Cl^- = RhCl_4^-$	1.16	$Rh^{3+} + 4Cl^- = RhCl_4^-$	7.08
$RhCl_4^- + Cl^- = RhCl_5^{2-}$	1.6	$Rh^{3+} + 5Cl^- = RhCl_5^{2-}$	8.68
$RhCl_5^{2-} + Cl^- = RhCl_6^{3-}$	-0.32	$Rh^{3+} + 6Cl^- = RhCl_6^{3-}$	8.36

$$\begin{aligned}
 [\text{Cl}]_{\text{total}} &= [\text{HCl}]_{\text{total}} + 3[\text{RhCl}_3]_{\text{total}} \\
 &= [\text{Cl}^-] + [\text{RhCl}_2^+] + 2[\text{RhCl}_2^+] + 3[\text{RhCl}_3^0] + 4[\text{RhCl}_4^-] \\
 &\quad + 5[\text{RhCl}_5^{2-}] + 6[\text{RhCl}_6^{3-}] \quad (6)
 \end{aligned}$$

팔라듐과 로듐이 단독으로 함유된 염산용액에 대해서도 백금과 같은 방법을 적용하면 염산의 농도에 따른 화학종의 농도분포를 구할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 백금과 팔라듐 및 로듐이 함유된 염산용액에서 화학종의 농도분포

백금의 농도가 1.0×10^{-3} M인 조건에서 염산의 농도를 0.001부터 10 M까지 변화시키며 각 염산농도에서 백금을 함유한 화학종의 농도를 구해 다음과 같이 정의되는 몰분율로 Fig. 1에 나타냈다.

$$\text{Mole fraction of PtCl}_6^{2-} = \frac{[\text{PtCl}_6^{2-}]}{[\text{Pt}]_{\text{total}}} \quad (7)$$

염산의 농도가 1×10^{-3} M 정도로 매우 낮은 조건에서는 백금의 대부분이 PtCl_4^0 로 존재한다. 염산의 농도가 증가함에 따라 PtCl_6^{2-} 의 몰분율이 증가하여 염산농도가 0.01 M 이상인 조건에서는 주 화학종으로 존재하고, 0.1

M 이상의 염산용액에서는 대부분의 백금이 PtCl_6^{2-} 로 존재하는 것을 Fig. 1에서 알 수 있다.

팔라듐의 농도가 1.0×10^{-3} M인 조건에서 백금의 경우와 동일한 염산농도 범위에서 팔라듐을 함유한 화학종의 농도분포를 Fig. 2에 나타냈다. 염산농도가 0.005 M 이하의 용액에서 팔라듐은 PdCl_2^0 와 PdCl_3^- 로 존재하며 Pd^{2+} 와 PdCl^+ 의 몰분율은 매우 낮아 무시할 수 있다. 그러나 염산의 농도가 증가함에 따라 PdCl_4^{2-} 의 몰분율이 급격히 증가하여 염산의 농도가 0.1 M 이상의 조건에서는 팔라듐의 대부분이 PdCl_4^{2-} 로 존재하는 것을 Fig. 2에서 알 수 있다.

로듐의 농도가 1.0×10^{-3} M인 조건에서 염산의 농도가 0.001에서 10 M 사이의 범위에서 염산의 농도에 따른 로듐 화학종의 농도분포를 Fig. 3에 나타냈다. Figs. 1, 2, 3을 비교하면 백금과 팔라듐의 경우와 달리 로듐을 함유한 화학종의 농도분포는 염소이온의 농도에 큰 영향을 받으며 매우 복잡함을 알 수 있다. 염산의 농도가 0.01 M 이하의 용액에서는 로듐의 대부분이 Rh^{3+} , RhCl^{2+} , RhCl_2^+ 와 같은 양이온의 형태로 존재한다. 염산의 농도가 증가함에 따라 RhCl_5^{2-} 의 몰분율이 급격히 증가하여 염산의 농도가 0.05에서 2 M 사이의 범위에서는 주 화학종으로 존재한다. 염산의 농도가 2 M 이상으로 증가하면 RhCl_6^{3-} 의 몰분율이 급격히 증가하여 염산의 농도가 5 M 이상인 용액에서 로듐의 대부분은 RhCl_6^{3-} 으로 존재한다.

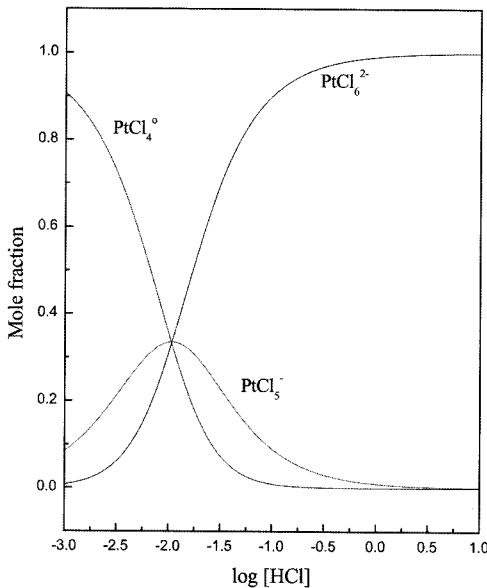


Fig. 1. Distribution of Pt(IV) containing species with HCl concentration at 0.001 M PtCl_4 .

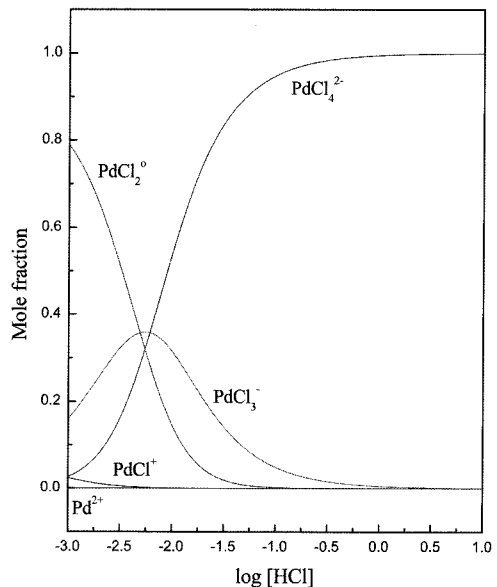


Fig. 2. Distribution of Pd(II) containing species with HCl concentration at 0.001 M PdCl_2 .

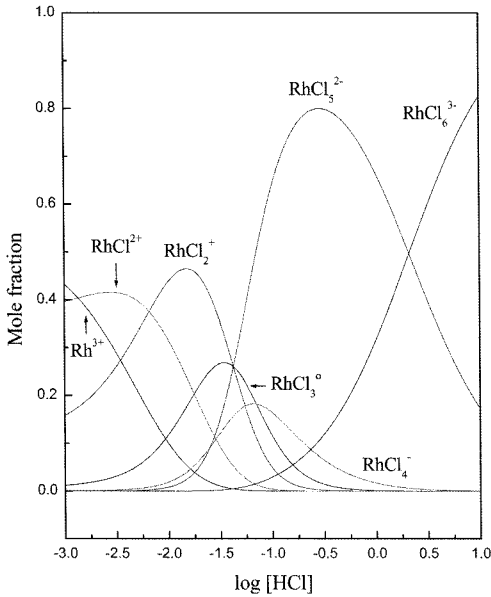


Fig. 3. Distribution of Pt(III) containing species with HCl concentration at 0.001 M PbCl₃.

백금 및 팔라듐과 달리 로듐은 염소이온의 농도가 매우 낮은 조건 즉 pH가 비교적 높은 용액에서는 양이온으로 존재한다. 따라서 이와 같이 로듐을 함유한 화학종이 백금 및 팔라듐과 다른 점을 이용한다면 양이온 추출제를 이용하여 로듐을 선택적으로 추출하는 공정의 개발이 가능하다. 또한 염화로듐용액의 경우에는 용액의 시효효과와 함께 용액화학의 복잡함으로 인해 추출 반응의 해석이 어렵다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 따라서 Fig. 3의 농도분포곡선을 이용하여 염산용액에서 로듐의 주 화학종을 RhCl₅²⁻나 RhCl₆³⁻로 존재할 수 있도록 염산 농도를 조절하여 추출실험을 한다면 추출실험결과의 해석이 보다 용이할 수 있다.

백금과 팔라듐 및 로듐이 혼합되어 있는 염산용액에서 염산의 농도가 각 금속의 농도분포에 미치는 영향을 조사하기 위해 각 금속의 농도가 1.0×10⁻³ M인 조건에서 염산의 농도변화에 따른 각 금속을 함유한 화학종의 농도를 구했다. 백금, 팔라듐, 로듐이 혼합되어 있는 염산용액의 경우 염소의 물질수지는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 [Cl]_{total} &= [HCl]_{total} + 4[PtCl]_{total} + 2[PdCl_2]_{total} + 3[RhCl_3]_{total} \\
 &= [Cl^-] + 4[PtCl_4^0] + 5[PtCl_5^-] + 6[PtCl_6^{2-}] + [PdCl^-] + 2[PdCl_2^0] \\
 &\quad + 3[PdCl_3^-] + 4[PdCl_4^{2-}] + [RhCl^{2+}] + 2[RhCl_2^+] + 3[RhCl_3^0] \\
 &\quad + 4[RhCl_4^-] + 5[RhCl_5^{2-}] + 6[RhCl_6^{3-}] \quad (8)
 \end{aligned}$$

백금과 팔라듐 및 로듐의 물질수지인 식 (1), (3), (5)와 상기 염소 물질수지를 동시에 만족시키는 해를 구하여, 염산의 농도가 0.001에서 10 M사이의 범위에서 각 금속을 함유한 화학종의 농도분포를 Figs. 4, 5, 6에 나타냈다. Figs 1과 4를 비교하면 염산의 농도가 0.01 M이상의 조건에서 백금이 단독으로 존재하는 용액과 혼합용액에서 백금을 함유한 화학종의 농도분포는 동일한 것을 알 수 있다. 그러나 염산의 농도가 매우 낮은 조건에서 혼합용액의 경우 PtCl₄⁰의 몰분율은 약간 감소하고 PtCl₅⁻의 몰분율은 약간 증가하였다. 팔라듐의 경우에도 염산의 농도가 진한 용액에서는 단독으로 존재하는 경우에 비해 혼합용액에서 팔라듐을 함유한 화학종의 농도분포는 비슷하다. 염산의 농도가 0.001에서 0.01 M사이의 염산용액에서는 단독용액에 비해 혼합용액에서 PdCl₂⁰와 PdCl₃⁻의 몰분율에 약간의 차이가 존재하였다. 염산의 농도가 진한 혼합용액에서 로듐을 함유한 화학종의 농도분포 역시 단독용액과 비슷하다. 그러나 염산의 농도가 낮은 조건에서는 Rh³⁺, RhCl²⁺ 및 RhCl₂⁺의 몰분율에 약간의 차이가 존재하였다. 이상의 농도분포로부터 염산의 농도가 0.01 M이상인 혼합용액에서는 백금과 팔라듐 및 로듐을 함유한 화학종의 농도분포는 단독용액의 농도분포와 동일한 것을 알 수 있다. 즉, 백금과 팔라듐 및 로듐의 농도에 비해 염산이 과잉

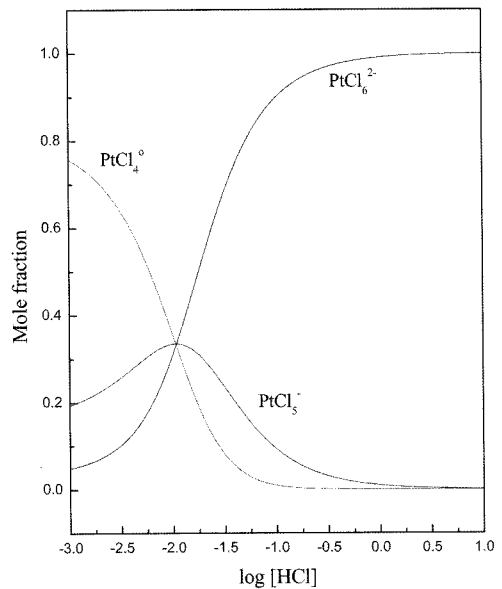


Fig. 4. Distribution of Pt(IV) containing species with HCl concentration in a mixed solution of Pt(IV), Pd(II) and Rh(III) of 0.001 M.

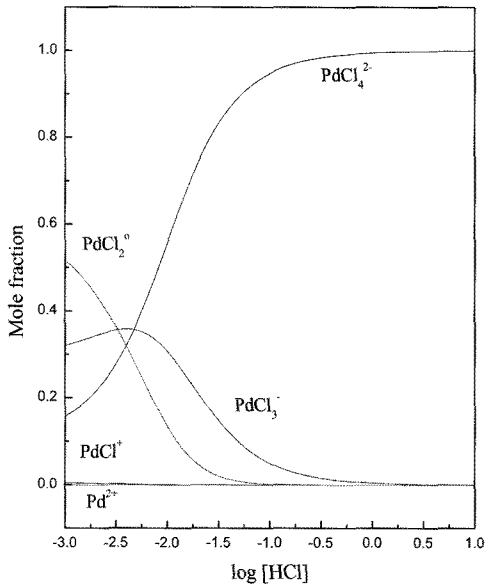


Fig. 5. Distribution of Pd(II) containing species with HCl concentration in a mixed solution of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) of 0.001 M.

으로 존재하는 조건에서는 각 금속이 염소이온과 착물을 형성하는데 필요한 염소이온의 양이 충분하므로 각 금속의 농도분포는 단독용액에서와 동일하다. 그러나 염산의 농도가 낮은 조건에서는 염소이온의 양이 각 금속의 착물형성에 충분하지 않으므로 단독용액에 비해 농도분포가 약간 달라진다.

3.2. 팔라듐과 백금의 활동도계수를 구하기 위한 매개변수 추산

백금과 팔라듐 및 로듐의 농도가 낮은 혼합용액에서 염산의 농도가 0.001에서 10 M로 변하면 용액의 이온강도 역시 0.001에서 10 M로 변한다. 수용액에서 용액의 이온강도는 용질 및 용매의 거동에 큰 영향을 미친다. 따라서 염산의 농도가 큰 폭으로 변하는 용액에서 용질의 거동을 정량적으로 설명하기 위해서는 이온강도가 용질의 활동도계수에 미치는 영향을 고려해야 한다. 일반적으로 수용액에서 용질의 활동도계수를 구하기 위해 Pitzer식과 Bromley식이 자주 이용된다.¹⁷⁾ Pitzer식은 이온-이온간의 반응뿐만 아니라 이온-분자, 분자-분자간의 상호반응도 고려하므로 비교적 이온강도가 센 용액에서도 용질의 활동도계수를 정확하게 계산할 수 있다. 그러나 Pitzer식을 이용하기 위해서는 매개변수가 많이 필요하다. Bromley식에서는 양이온과 음이온간의 반응만

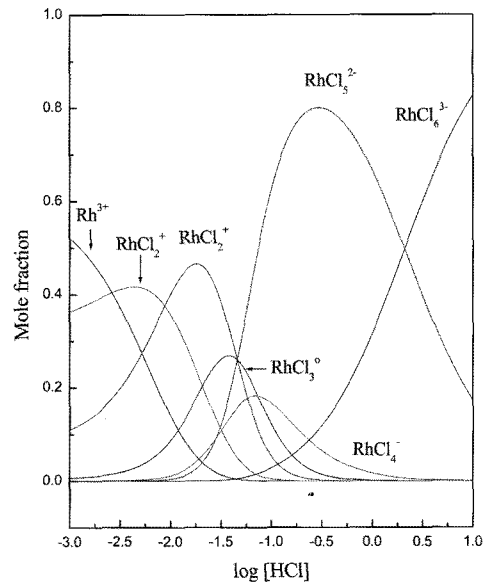
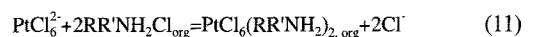
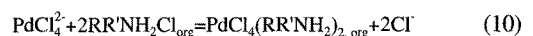
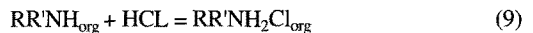


Fig. 6. Distribution of Rh(III) containing species with HCl concentration in a mixed solution of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) of 0.001 M.

고려하므로 Pitzer식에 비해 간단하고 필요한 매개변수의 수도 적다. 또한 이온강도 6 m까지의 범위에서는 비교적 정확하게 용질의 활동도계수를 계산할 수 있다. 그러나 염산용액에서 백금과 팔라듐의 활동도계수를 구하는데 필요한 매개변수가 Pitzer나 Bromley에 의해 발표된 바 없고 또한 문헌에서도 이러한 자료가 발표되지 않았다. 따라서 본 논문에서는 문헌에 발표된 용매추출 자료를 이용하여 백금과 팔라듐의 활동도계수를 구할 수 있는 매개변수를 추산하였다.

Lokhande등은 N-n-octylaniline(RR'NH, R=C₆H₅, R'=CH₂(CH₂)₆CH₃)을 크실렌에 희석시킨 다음 백금(IV)²⁾과 팔라듐(II)⁷⁾이 단독으로 함유된 염산용액에서 추출실험을 하고 팔라듐과 백금의 추출반응식으로 다음 식을 발표하였다.



상기식에서 하첨자 org는 유기상을 나타낸다. 식 (9)는 음이온 추출제인 N-n-octylaniline이 과잉의 염산과 결합하는 반응을 나타낸다.

N-n-octylaniline에 의한 팔라듐의 추출반응 식 (10)의

평형상수를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{ex}^0 = \frac{[PdCl_4(RR'NH_2)_2][Cl^-]^2}{[PdCl_4][RR'NH_2Cl]^2} \times \frac{(\gamma_{Cl^-})^2}{\gamma_{PdCl_4}} \times \frac{\gamma_{PdCl_4(RR'NH_2)_2}}{(\gamma_{RR'NH_2Cl})^2}$$

$$= K_{ex}^1 \times \frac{(\gamma_{Cl^-})^2}{\gamma_{PdCl_4}} \times \frac{\gamma_{PdCl_4(RR'NH_2)_2}}{(\gamma_{RR'NH_2Cl})^2} \quad (12)$$

상기 식에서 K_{ex}^0 와 K_{ex}^1 는 각각 용액의 이온강도가 0과 1인 조건에서 평형상수를 나타내며, 상기 식의 양변에 대수를 취하면 다음과 같다.

$$\log K_{ex}^0 = \log K_{ex}^1 + 2\log \gamma_{Cl^-} - \log \gamma_{PdCl_4} + \log \frac{\gamma_{PdCl_4(RR'NH_2)_2}}{(\gamma_{RR'NH_2Cl})^2} \quad (13)$$

수상에 존재하는 화학종의 활동도계수는 Bromley식으로 구할 수 있다. 25°C에서 양이온 M에 대해 Bromley식은 다음과 같다.¹⁷⁾

$$\log \gamma_M = -\frac{0.5108(z_M)^2 I^{0.5}}{1+I^{0.5}} + F_M = -A(z_M)^2 + F_M \quad (14)$$

$$F_M = \sum_X \left[\frac{(0.6+0.6B_{MX}) \times |z_M z_X|}{\left(1 + \frac{1.5|I|}{|z_M z_X|}\right)^2} + B_{MX} \right] \times \frac{(|z_M| + |z_X|)^2}{4} [X] \quad (15)$$

상기식에서 I는 이온강도를, Z_M 과 Z_X 는 양이온 M과 음이온 X의 전하수를, B_{MX} 는 M과 X간의 매개변수를 각각 나타낸다.

염산용액에서 $RdCl_4^{2-}$ 의 활동도계수를 Bromley식을 이용하여 나타내면 다음과 같다.

$$\log \gamma_{PdCl_4^{2-}} = -4A + \left[\frac{2(0.06+0.6B_{H^+,PdCl_4^{2-}})}{\left(1 + \frac{1.5|I|}{2}\right)^2} + B_{H^+,PdCl_4^{2-}} \right] \times \frac{3^2}{4} [H^+] \quad (16)$$

식 (16)을 (13)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\log K_{ex}^1 + 2\log \gamma_{Cl^-} + 4A = \log K_{ex}^0 + \left[\frac{2(0.06+0.6B_{H^+,PdCl_4^{2-}})}{\left(1 + \frac{1.5|I|}{2}\right)^2} + B_{H^+,PdCl_4^{2-}} \right] \times \frac{9}{4} [H^+] - \log \frac{\gamma_{PdCl_4(RR'NH_2)_2}}{(\gamma_{RR'NH_2Cl})^2} \quad (17)$$

Lokhande등이 발표한 팔라듐의 추출실험자료로부터 K_{ex}^1 와 A를 구하고, 염소이온의 활동도계수는 Bromley식을 이용하여 구할 수 있다. 수소이온의 농도를 \bar{x} 로, 이와 같이 구한 식 (17)의 좌변값을 y로 삼아 도해하여 얻은 직선의 기울기는 수소이온과 $PdCl_4^{2-}$ 의 매개변수와 관계된다. 식 (17)의 좌변 값을 구하기 위해서는 유기상에 추출된 금속의 농도와 평형 추출제 및 염소이온의 농도를 추출자료로부터 구해야 한다. Lokhande의 실험조건에서는 수상과 유기상의 부피비가 2.5이므로, 다음의 물질수지를 이용하여 추출실험자료로부터 각 화학종의 농도를 구했다.

$$[PdCl_4(RR'NH_2)_2]_{org} = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right) ([Pd]_{total} - [Pd]_{aq}) \quad (18)$$

$$[RR'NH_2Cl] = [RR'NH_2Cl]_{total} - 2[PdCl_4(RR'NH_2)_2] \quad (19)$$

$$[Cl^-] = [HCl]_{total} + 2[PdCl_2]_{total} - 4[PdCl_4^{2-}] - \left(\frac{V_{org}}{V_{aq}}\right) (4[PdCl_4(RR'NH_2)_2] + [RR'NH_2Cl]) \quad (20)$$

$$[H^+] = [HCl]_{total} - \frac{V_{org}}{V_{aq}} [RR'NH]_{total} \quad (21)$$

상기식에서 V_{aq} 와 V_{org} 는 각각 수상과 유기상의 부피를 나타낸다. 상기 식들을 이용하여 각 추출조건에서 식 (17)의 좌변을 구한 다음 수소이온에 대한 이 값들의 변화를 Fig. 7에 나타냈다. 여러 N-n-octylaniline의 농도에서 수소이온과 식 (17)의 좌변 값이 직선적인 관계에 있는 것을 Fig. 7로부터 알 수 있으며, 기울기로부터 구한 수소이온과 $PdCl_4^{2-}$ 의 매개변수를 다음에 나타냈다.

$$B_{H^+,PdCl_4^{2-}} = 0.06 \quad (22)$$

백금의 추출자료에 대해서도 같은 방법을 적용하여 Fig. 8을 얻었으며, 이 그림의 기울기로부터 구한 $PtCl_6^{2-}$ 와 수소이온간의 매개변수를 다음에 나타냈다.

$$B_{H^+,PtCl_6^{2-}} = 0.28 \quad (23)$$

백금과 팔라듐은 염산의 농도가 0.01 M이상인 용액에서는 각각 $PtCl_6^{2-}$ 와 $PdCl_4^{2-}$ 로 존재하는 것을 3.1절의 농도분포에서 알 수 있었다. 따라서 상기 방법으로 구한 $PtCl_6^{2-}$ 와 $PdCl_4^{2-}$ 의 매개변수를 Bromley식에 대입하면 염산용액에서 백금과 팔라듐의 활동도계수를 계

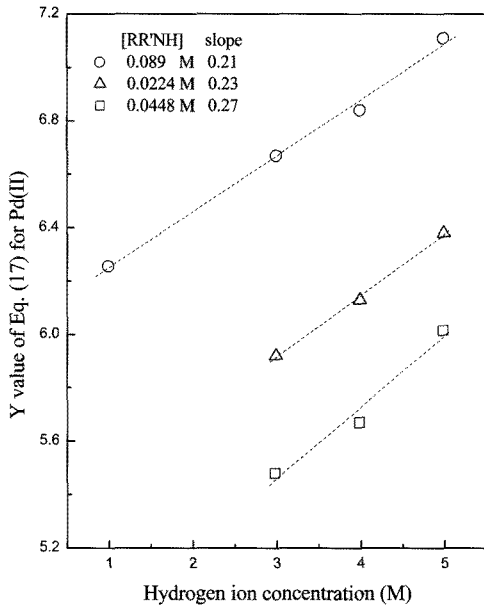


Fig. 7. Evaluation of the interaction parameter between PdCl_4^{2-} and H^+ from the extraction data by using Eq. (17).

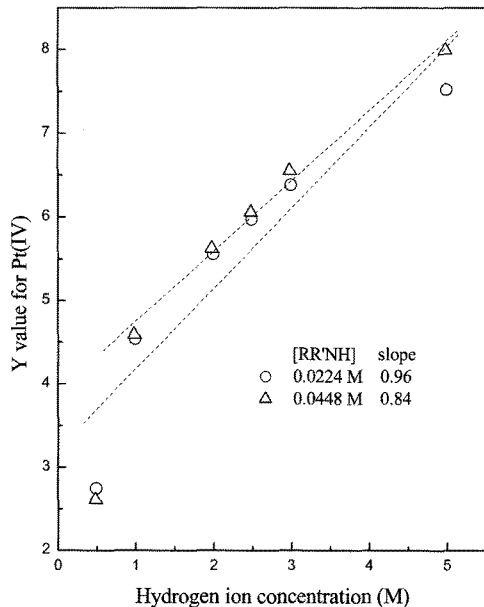


Fig. 8. Evaluation of the interaction parameter between PtCl_6^{2-} and H^+ from the extraction data.

산할 수 있다. 폐촉매로부터 백금과 팔라듐을 회수하기 위해 염산침출을 하는 경우 비교적 염산의 농도가 진하므로 후속공정인 용매추출이나 이온교환과 같은 분리공

정을 정량적으로 해석하기 위해서는 염산의 농도변화가 백금과 팔라듐의 활동도계수에 미치는 영향을 정량적으로 고려해야 하며, 본 논문에서 추산한 매개변수를 이러한 목적에 이용할 수 있다.

백금과 팔라듐과 달리 염산용액에서 로듐을 함유한 화학종은 염산의 농도에 큰 영향을 받는다. 따라서 로듐의 용액화학을 정량적으로 해석하기 위해서는 여러 이온강도에서 로듐과 염소이온간의 착물형성상수에 대한 자료의 확보가 필요하다. 또한 로듐의 추출실험시 적절한 조건을 선택하여 로듐이 RhCl_5^{2-} 나 RhCl_6^{3-} 으로 존재할 수 있는 조건에서 실험결과를 이용하여 각 이온과 수소이온간의 매개변수를 구할 수 있다.

4. 결 론

백금과 팔라듐 및 로듐이 단독으로 존재하는 염산용액에서 염산농도에 따른 각 금속을 함유한 화학종의 농도 분포를 조사하였다. 염산농도가 0.1 M 이상인 조건에서는 백금과 팔라듐의 대부분은 PtCl_6^{2-} 와 PdCl_4^{2-} 로 존재하였다. 로듐의 농도분포는 염산농도에 큰 영향을 받으며, 염산농도가 0.01 M 이하의 조건에서 대부분의 로듐은 Rh^{3+} , RhCl_2^{+} 및 RhCl_2^{*} 로 존재한다. 염산농도가 증가함에 따라 RhCl_5^{2-} 의 물분율이 증가하여 0.1에서 2 M 사이의 범위에서는 주 화학종으로 존재한다. 또한 염산의 농도가 5 M 이상으로 증가하면 대부분의 로듐은 RhCl_6^{3-} 로 존재한다. 백금과 팔라듐 및 로듐이 혼합되어 있는 진한 염산용액에서 각 금속의 농도분포는 단독용액과 비슷하나, 염산농도가 묽은 경우에는 농도분포에 약간의 변화가 있다. *N*-*n*-octylaniline에 의한 백금과 팔라듐의 용매추출에 대해 문헌에 발표된 자료에 Bromley식을 적용하여 PtCl_6^{2-} 및 PdCl_4^{2-} 와 수소이온간의 매개변수를 추산했다. 이와 같이 구한 Bromley 매개변수는 진한 염산용액에서 백금과 팔라듐이 활동도계수를 계산하는데 이용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Bernardis, F. L., Grant, R. A., and Sherrington, D. C., 2005 : A review of methods of separation of the platinum-

- group metals through their chloro-complexes. *Reactive & functional polymers*, **65**, pp. 205-217.
2. Lokhande, T. N., Anuse, M. A., and Chavan, M. B., 1998 : Extraction and separation studies of platinum(IV) with N-n-octylaniline. *Talanta*, **46**, pp. 823-832.
 3. Yoshizawa, H. *et al.*, 1997 : Solvent extraction of platinum (IV) from aqueous acidic chloride media with tri-n-octylamine in toluene. *Solvent Extraction Research and Development*, **4**, pp. 157-166.
 4. Alguacil, F. J. *et al.*, 1997 : Extraction of platinum(IV) from hydrochloric acid solutions by amine alamine 304 in xylene. Estimation of the interaction coefficient between $PtCl_6^{2-}$ and H^+ . *Hydrometallurgy*, **44**, pp. 203-212.
 5. 김진현, 이원해, 1995 : 염산용액에서 TBP에 의한 백금의 용매추출. *대한금속학회지*, **33**, pp. 1382-1386.
 6. Foulon, C., Pareau, D., and Durand, G., 1999 : Thermodynamic and kinetic studies of palladium(II) extraction by extractant mixtures containing LIX63 Part I. Thermodynamic study. *Hydrometallurgy*, **51**, pp. 139-153.
 7. Lokhande, T. N., Anuse, M. A., and Chavan, M. B., 1998 : Liquid-liquid extraction of palladium(II) with N-n-octylaniline from hydrochloric acid media. *Talanta*, **47**, pp. 163-169.
 8. Levitin, G. and Schmuckler, G., 2003 : Solvent extraction of rhodium chloride from aqueous solutions and its separation from palladium and platinum. *Reactive & functional polymers*, **54**, pp. 149-154.
 9. Kolekar, S. S. and Anuse, M. A., 2002 : Solvent extraction separation of rhodium(III) with N-n-octylaniline as an extractant. *Talanta*, **58**, pp. 761-771.
 10. Beguerel, E., Demopoulos, G. P., and Harris, G. B., 1996 : Speciation and separation of rhodium(III) from chloride solutions : a critical review. *Hydrometallurgy*, **40**, pp. 135-152.
 11. Ashrafizadeh, S. N. and Demopoulos, G. P., 1995 : Formation of W/O microemulsions in the extraction system Rh(III)-HCl-Kelex 100 and its impact on Rh(III) distribution. *J. of colloid and interface science*, **173**, pp. 448-459.
 12. Shen, Y. F. and Xue, W. Y., 2007 : Recovery palladium, gold and platinum from hydrochloric acid solution using 2-hydroxy-4-sec-octanoyl diphenyl-ketoxime. *Separation and purification technology*, **56**, pp. 278-283.
 13. Rane, M. V. and Venugopal, V., 2006 : Study on the extraction of palladium(II) and platinum(IV) using LIX 84I. *Hydrometallurgy*, **84**, pp. 54-59.
 14. Mhaske, A. A. and Dhadke, P. M., 2001 : Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene-a possible application to recovery from spent catalysts. *Hydrometallurgy*, **61**, pp. 143-150.
 15. Bandekar, S. V. and Dhadke, P. M., 1998 : Solvent extraction separation of platinum(IV) and palladium(II) by 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A). *Separation and purification technology*, **13**, pp. 129-135.
 16. Smith, R. M. and Martell, A. E., 1982 : Critical stability constants Vol. 4 Inorganic complexes, p. 107, Plenum Press, NY.
 17. Bromley, L. A., 1973 : Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal*, **19**, pp. 313-320.

李 晚 承

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

李 珍 榮

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