

## 희토류금속 용매추출에 대한 분배계수 예측

김선욱 · 강태원\*  
화학공학과

### <요 약>

희토류금속 용매추출공정의 분배계수를 계산하기 위하여 complex 형성을 감안하는 model을 이용하였다. 실험자료를 회귀분석하여 얻은 parameter를 사용하는 방법과 평형상수에 대한 일반식을 사용한 두가지 방법을 이용하여 단일성분계의 분배계수를 효과적으로 예측할 수 있었다. 또한 이성분계의 경우에 단일성분계에서 구한 parameter로 부터 분배계수의 예측을 시도하였다.

---

## Prediction of Distribution Coefficients for the Solvent Extraction of Rare Earth Metals

Sun wook Kim · Tae-Won Kang\*  
Dept. of Chemical Engineering

### <Abstract>

A model including complex formation has been utilized to calculate distribution coefficients of rare earth metals in solvent extraction processes. For the single component systems distribution coefficients are predicted effectively by two different methods, which use regressed parameters and generalized correlation of equilibrium constant. Moreover, this methodology also has been tried to predict distribution coefficients of binary systems with parameters regressed from single component experimental data.

---

\* 한국자원연구소  
Korea Institute of Geology, Mining & Materials

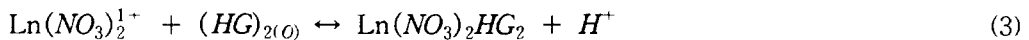
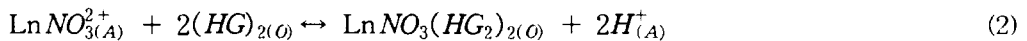
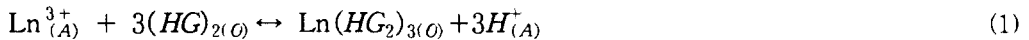
## 1. 서 론

희토류원소들(17개 원소- SC, Y, La ..., Er, Tm, Yb, Lu)은 독특한 물리화학적 특성을 가지고 있기 때문에 metallurgy, 세라믹 공업, 촉매, 전자재료, 형광물질등 다양한 용도로 사용되고 있으며, 희토류원소의 자원개발 및 공정개발에 대한 노력이 전세계적으로 활발히 진행되고 있다[1-6]. 희토류원소들을 제조하는 많은 방법들이 고안되고 있으나, 그중 가장 널리 활용되고 있는 공정은 용매추출에 의한 것이다. 희토류금속의 용매추출 공정을 설계하고 모사(simulation)하기 위해서는 평형상태에서 수용액상과 용매상에 대한 희토류금속의 분배계수를 예측할수 있는 모델이 절대적으로 필요하다. 이를 위하여 경험적인 empirical식들이 사용되기도 하지만 실험조건 영역 이외의 조건에서는 신뢰할 수 있는 자료를 얻기 힘들기 때문에 여러가지 조건과 용매 및 금속에 대해 적용 가능한 이론적인 연구가 시도되고 있다. 예를 들어 최근에 Xu등[7]은 expert system을 이용하였고, Wang[8]은 equivalent composition-equivalent separation factor method에 의하여 희토류 용매추출공정의 모사를 수행하였는데 가장 critical한 자료는 각 원소들간의 분리계수이었다. 분배계수 및 분리계수를 구하기 위해서는 전해질 용액에서의 활동도계수에 대한 연구와 [9-13] 용매추출의 mechanism[3-5,14-18]에 대한 이해가 필수적이지만 지금까지 연구된 이론들은 넓은 범위의 원소나 조건에 적용시키지 못한 것이 대부분이었다. 그중에 Chaiko 등[17]은 nitrate solution중의 americium(Am)을 CMPO를 용매로 추출하는 공정에 대한 분배계수를 계산하였으며, 활동도 계수에 대하여 Bromley[18]의 이론식을 사용하였다. 또한 Li등[19]은 Co, Cu를 D2EHPA와 HEH(EHP)와 같은 유기용매를 사용하여 추출하는 경우에 분배계수를 계산하기 위하여 Scatchard-Hildebrand 이론을 도입하였으나, regular solution theory의 근본적인 단점으로 인하여 적용상 한계가 있으며 complex형성에 대한 고려가 없는 것이 문제점으로 지적될 수 있다.

본연구에서는 extraction equilibrium식 뿐만 아니라 complex형성을 포함시키고 Bromley식을 이용하여 단일성분 및 이성분 희토류의 분배계수를 예측하였는데, 한국자원연구소에서 행한 용매추출실험 결과[20,21]와 비교 검토하였다.

## 2. 이 론

희토류 금속들을 D2EHPA나 HEH(EHP)등과 같은 산성추출제를 사용하여 추출하는 경우에 nitrate 용액계에서 다음과 같은 extraction equilibrium 식이 존재한다.



여기서 Ln은 희토류성분, (HG)<sub>2</sub>는 dimer형태로 존재하는 추출용매를 각각 나타낸다. 또한 하첨자 A는 수용액상, O는 유기용매상을 뜻한다. 희토류금속 이온들은 수용액내에서

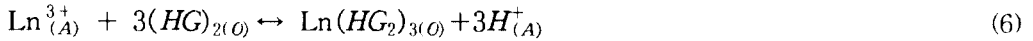
음이온과 complex를 형성하는데 nitrate 수용액내에서 존재하는 complex는  $\text{LnNO}_3^{2+}$ ,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2^+$  등이 있으며 complex 형성 반응식들은 다음과 같이 표현된다.



그런데 앞의 extraction equilibrium식 (1-3)과 complex formation식 (4,5)를 모두 감안하여 분배계수를 계산하는 것은 사용되는 parameter수가 너무 많아 실용성이 적을 뿐만 아니라 계산이 너무 복잡해지기 때문에 본 연구에서는 extraction equilibrium식(1)과 complex formation식(4)를 사용한 것을 model 로 하여 계산을 시도하였다.

### 2.1 단일성분계의 분배계수

단일성분계의 경우에 본 model은 extraction이 다음과 같은 평형식에 의해 이루어지며



여기서  $\text{Ln}^{3+}$  이온이 nitrate 수용액 내에서  $\text{LnNO}_3^{2+}$  complex를 형성한다고 가정한 model 이며 complex 형성은 다음식으로 표현된다.



추출반응식으로 부터 열역학적인 평형상수를 구하면

$$K_{eq} = \frac{a_{\text{Ln}(\text{HG}_2)_3} a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{Ln}^{3+}} a_{(\text{HG})_2}^3} = \frac{[\text{Ln}(\text{HG}_2)_3]_O [H^+]_A^3}{[\text{Ln}^{3+}]_A [(HG)_2]_O^3} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Ln}(\text{HG}_2)_3}^*}{\gamma_{\text{Ln}^{3+}} \gamma_{(\text{HG})_2}^{*3}} \quad (8)$$

인데, 유기용매상의 활동도계수인  $\gamma^*$  들은 용매내의 농도에 대하여 거의 변하지 않고 일정하다고 가정할수 있으므로 평형상수와  $\gamma^*$  를 결합한 K를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$K = K_{eq} \frac{\gamma_{(\text{HG})_2}^{*3}}{\gamma_{\text{Ln}(\text{HG}_2)_3}^*} = \frac{[\text{Ln}(\text{HG}_2)_3]_O [H^+]_A^3}{[\text{Ln}^{3+}]_A [(HG)_2]_O^3} \frac{\gamma_{\text{H}^+}^3}{\gamma_{\text{Ln}^{3+}}} \quad (9)$$

또한 complex 형성식으로 부터 상수  $\beta$ 는

$$\beta = \frac{a_{\text{LnNO}_3^{2+}}}{a_{\text{Ln}^{3+}} a_{\text{NO}_3^-}} = \frac{[\text{LnNO}_3^{2+}]}{[\text{Ln}^{3+}] [\text{NO}_3^-]} \frac{\gamma_{\text{LnNO}_3^{2+}}}{\gamma_{\text{Ln}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}} \quad (10)$$

로 표현된다. 회토류 성분의 분배계수  $D$ 는 유기용매상과 수용액상에 존재하는 회토류의 비로서 다음과 같이 정의하는데

$$D = \frac{[\text{Ln}]_O}{[\text{Ln}]_A} \quad (11)$$

수용액상에서 회토류 성분의 전체 농도인  $[\text{Ln}]_A$  는

$$\begin{aligned} [\text{Ln}]_A &= [\text{Ln}^{3+}]_A + [\text{LnNO}_3^{2+}]_A \\ &= [\text{Ln}^{3+}]_A \left(1 + \frac{\beta}{\alpha} [\text{NO}_3^-]_A\right) \end{aligned} \quad (12)$$

이며, 유기용매상의 회토류 전체농도  $[\text{Ln}]_O$  는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} [\text{Ln}]_O &= [\text{Ln}(\text{HG}_2)_3]_O \\ &= \frac{K[\text{Ln}^{3+}]_A[(\text{HG}_2)_3]_O \gamma_{\text{Ln}^{3+}}}{[\text{H}^+]_A^3 \gamma_{\text{H}^+}} \end{aligned} \quad (13)$$

그런데 여기서

$$\alpha = \frac{\gamma_{\text{LnNO}_3^{2+}}}{\gamma_{\text{Ln}^{3+}} \gamma_{\text{NO}_3^-}} \quad (14)$$

를 나타낸다. 앞의 분배계수 정의와 식(9,10)을 결합하면 분배계수를 평형상수, 성분의 농도, 활동도계수가 포함된 식으로 다음 식으로 정리할 수 있다.

$$D = \frac{K [(\text{HG}_2)_3]_O \gamma_{\text{Ln}^{3+}}}{\left(1 + \frac{\beta}{\alpha} [\text{NO}_3^-]_A\right) [\text{H}^+]_A^3 \gamma_{\text{H}^+}} \quad (15)$$

분배계수를 예측하기 위해서는 활동도계수, 각성분의 농도 및 2개의 parameter  $K$ 와  $\beta$ 가 필요하다. 본연구에서 사용한 계산 procedure는 먼저 1 set의 분배계수 실험자료로 각성분의 농도, 활동도계수를 계산하고 실험자료를 regression하여  $K, \beta$  parameter를 구한다. 그리고 다른 조건에서의 분배계수는 앞에서 구한 parameter를 이용하여 예측이 가능하게 된다. 따라서 회토류, 용매, 산의 초기농도가 주어져 있을 경우에 각성분의 농도를 구할 수 있어야 하는데, 초기농도인  $[\text{HNO}_3]_I$ ,  $[\text{Ln}]_I$ ,  $[\text{HG}]_I$  와 분배계수( $D$ )로 각 성분의 농도를 나타내면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} [\text{Ln}]_A &= [\text{Ln}^{3+}]_A + [\text{LnNO}_3^{2+}]_A \\ &= \frac{[\text{Ln}]_I}{1 + D} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} [\text{Ln}]_O &= [\text{Ln}(\text{HG}_2)_3]_O \\ &= \frac{D [\text{Ln}]_I}{1 + D} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_A &= [\text{HNO}_3]_I + 3[\text{Ln}(\text{HG}_2)_3]_O \\ &= [\text{HNO}_3]_I + 3\frac{D [\text{Ln}]_I}{1 + D} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} [(\text{HG})_2]_O &= \frac{[(\text{HG})]_I}{2} - 3[\text{Ln}(\text{HG}_2)_3]_O \\ &= \frac{[(\text{HG})]_I}{2} - 3\frac{D[\text{Ln}]_I}{1+D} \end{aligned} \quad (19)$$

그런데  $[\text{LnNO}_3^{2+}]_A$  는 직접 계산되지 않고 다음의 2차식의 근으로부터 계산된다.

$$[\text{LnNO}_3^{2+}]^2 + ([\text{Ln}]_A + [\text{NO}_3^-]_I + \frac{\alpha}{\beta})[\text{LnNO}_3^{2+}]_A + [\text{Ln}]_A[\text{HNO}_3]_I = 0 \quad (20)$$

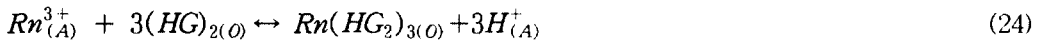
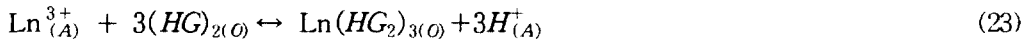
이로부터  $[\text{NO}_3^-]_A$  ,  $[\text{Ln}^{3+}]$ 의 농도는

$$[\text{NO}_3^-]_A = [\text{HNO}_3]_I - [\text{LnNO}_3^{2+}]_A \quad (21)$$

$$\begin{aligned} [\text{Ln}^{3+}] &= [\text{Ln}]_A - [\text{LnNO}_3^{2+}] \\ &= \frac{[\text{Ln}]_I}{1+D} - [\text{LnNO}_3^{2+}] \end{aligned} \quad (22)$$

## 2.2 이성분계의 분배계수

희토류 원소가 2가지 존재하는 계에서는 다음과 같은 2개의 평형식이 고려되어야한다.



여기서  $\text{Ln}^{3+}$  이온과  $\text{Rn}^{3+}$  이온이 nitrate 수용액 내에서  $\text{LnNO}_3^{2+}$  와  $\text{RnNO}_3^{2+}$  complex를 형성하므로 complex 형성은 다음식들로 표현된다.





각 성분 및 반응식에 대한 역학적인 평형상수는

$$K_{1_{\infty}} = \frac{a_{Ln(HG)_3} a_{H^+}^3}{a_{Ln^{3+}} a_{(HG)_2}^3} = \frac{[Ln(HG)_3]_O [H^+]_A^3}{[Ln^{3+}]_A [(HG)_2]_O^3} \frac{\gamma_{H^+}^3 \gamma_{Ln(HG)_3}^*}{\gamma_{Ln^{3+}} \gamma_{(HG)_2}^3} \quad (27)$$

$$K_{2_{\infty}} = \frac{a_{Rn(HG)_3} a_{H^+}^3}{a_{Rn^{3+}} a_{(HG)_2}^3} = \frac{[Rn(HG)_3]_O [H^+]_A^3}{[Rn^{3+}]_A [(HG)_2]_O^3} \frac{\gamma_{H^+}^3 \gamma_{Rn(HG)_3}^*}{\gamma_{Rn^{3+}} \gamma_{(HG)_2}^3} \quad (28)$$

이며, 단일성분계와 유사하게 평형상수와  $\gamma^*$  를 결합한 새로운 값인  $K_1$  과  $K_2$  를 정의하면 다음과 같다.

$$K_1 = K_{1_{\infty}} \frac{\gamma_{(HG)_2}^3}{\gamma_{Ln(HG)_3}^*} = \frac{[Ln(HG)_3]_O [H^+]_A^3}{[Ln^{3+}]_A [(HG)_2]_O^3} \frac{\gamma_{H^+}^3}{\gamma_{Ln^{3+}}} \quad (29)$$

$$K_2 = K_{2_{\infty}} \frac{\gamma_{(HG)_2}^3}{\gamma_{Rn(HG)_3}^*} = \frac{[Rn(HG)_3]_O [H^+]_A^3}{[Rn^{3+}]_A [(HG)_2]_O^3} \frac{\gamma_{H^+}^3}{\gamma_{Rn^{3+}}} \quad (30)$$

또한 complex constant  $\beta_1$  과  $\beta_2$  는

$$\beta_1 = \frac{a_{LnNO_3^{2+}}}{a_{Ln^{3+}} a_{NO_3^-}} = \frac{[LnNO_3^{2+}]}{[Ln^{3+}] [NO_3^-]} \frac{\gamma_{LnNO_3^{2+}}}{\gamma_{Ln^{3+}} \gamma_{NO_3^-}} \quad (31)$$

$$\beta_2 = \frac{a_{RnNO_3^{2+}}}{a_{Rn^{3+}} a_{NO_3^-}} = \frac{[RnNO_3^{2+}]}{[Rn^{3+}] [NO_3^-]} \frac{\gamma_{RnNO_3^{2+}}}{\gamma_{Rn^{3+}} \gamma_{NO_3^-}} \quad (32)$$

희토류 성분의 분배계수  $D_{Ln}$  과  $D_{Rn}$  은 단일성분의 경우에 정의한 바와 같이 다음과 같은 식들로 표현된다.

$$D_{Ln} = \frac{K_1 [(HG)_2]_O^3 \gamma_{Ln^{3+}}}{(1 + \frac{\beta_1}{\alpha_1} [NO_3^-]_A) [H^+]_A^3 \gamma_{H^+}^3} \quad (33)$$

$$D_{Rn} = \frac{K_2 [(HG)_2]_O^3 \gamma_{Rn^{3+}}}{(1 + \frac{\beta_2}{\alpha_2} [NO_3^-]_A) [H^+]_A^3 \gamma_{H^+}} \quad (34)$$

여기서

$$\alpha_1 = \frac{\gamma_{LnNO_3^+}}{\gamma_{Ln^{3+}} \gamma_{NO_3^-}} \quad \alpha_2 = \frac{\gamma_{RnNO_3^+}}{\gamma_{Rn^{3+}} \gamma_{NO_3^-}} \quad (35)$$

2성분계의 분배계수는 단일성분으로 부터 regression하여 구한  $K_1, \beta_1, K_2, \beta_2$  parameter들을 이용하여 예측할 수 있어야 하는데, 본연구에서는  $D_{Ln}$  과  $D_{Rn}$ 을 가정하여 반복계산을 하였다. 회토류, 용매, 산의 초기농도가 주어져 있을 경우에 각성분의 농도를 구해야 하며 이들의 함수로 각 성분의 농도를 나타내면 다음과 같다. 우선 수용액상과 용매상의 각 회토류 원소의 전체 농도는

$$\begin{aligned} [Ln]_A &= [Ln^{3+}]_A + [LnNO_3^+]_A \\ &= \frac{[Ln]_I}{1 + D_{Ln}} \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} [Rn]_A &= [Rn^{3+}]_A + [RnNO_3^+]_A \\ &= \frac{[Rn]_I}{1 + D_{Rn}} \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} [Ln]_O &= [Ln(HG_2)_3]_O \\ &= \frac{D_{Ln} [Ln]_I}{1 + D_{Ln}} \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} [Rn]_O &= [Rn(HG_2)_3]_O \\ &= \frac{D_{Rn} [Rn]_I}{1 + D_{Rn}} \end{aligned} \quad (39)$$

으로 계산되며, 각 성분의 농도는 다음식으로 표현된다.

$$\begin{aligned} [H^+]_A &= [HNO_3]_I + 3[Ln(HG_2)_3]_O + 3[Rn(HG_2)_3]_O \\ &= [HNO_3]_I + 3\frac{D_{Ln}[Ln]_I}{1 + D_{Ln}} + 3\frac{D_{Rn}[Rn]_I}{1 + D_{Rn}} \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned}
 [(HG)_2]_O &= \frac{[(HG)]_I}{2} - 3[\text{Ln}(HG_2)_3]_O - 3[\text{Rn}(HG_2)_3]_O \\
 &= \frac{[(HG)]_I}{2} - 3\frac{D_{\text{Ln}}[\text{Ln}]_I}{1+D_{\text{Ln}}} - 3\frac{D_{\text{Rn}}[\text{Rn}]_I}{1+D_{\text{Rn}}}
 \end{aligned} \quad (41)$$

$$[\text{NO}_3^-]_A = [\text{HNO}_3]_I - [\text{LnNO}_3^{2+}]_A - [\text{RnNO}_3^{2-}]_A \quad (42)$$

그런데  $[\text{LnNO}_3^{2+}]_A$ ,  $[\text{RnNO}_3^{2-}]_A$  는 단일성분계와 마찬가지로 직접 계산되지 않고 다음의 2차식들의 근으로부터 계산된다.

$$\begin{aligned}
 [\text{LnNO}_3^{2+}]^2 - ([\text{Ln}]_A + [\text{HNO}_3]_I + \frac{\alpha_1}{\beta_1} [\text{RnNO}_3^{2-}]_A)[\text{LnNO}_3^{2+}]_A \\
 + [\text{Ln}]_A[\text{HNO}_3]_I - [\text{Ln}]_A[\text{RnNO}_3^{2+}]_A = 0
 \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned}
 [\text{RnNO}_3^{2-}]^2 - ([\text{Rn}]_A + [\text{HNO}_3]_I + \frac{\alpha_2}{\beta_2} [\text{LnNO}_3^{2+}]_A)[\text{RnNO}_3^{2-}]_A \\
 + [\text{Rn}]_A[\text{HNO}_3]_I - [\text{Rn}]_A[\text{LnNO}_3^{2-}]_A = 0
 \end{aligned} \quad (44)$$

위의 식들을 이용하여 분배계수를 계산하는 순서는 먼저 2개 희토류 원소의 분배계수를 가정하고 이 분배계수를 만족하는 수용액 및 용매상의 농도를 구하고 이로부터 식(33), (34)를 이용하여 계산한 값과 같을 때까지 계산을 하면 분배계수를 예측할 수 있다. 그러나 각 성분의 농도를 구하기 위해서는  $[\text{LnNO}_3^{2+}]_A$ ,  $[\text{RnNO}_3^{2-}]_A$  의 농도를 알아야 하는데 식(43), (44)에서 보면 단일성분계와는 달리 2개의 농도가 결합된 2차식을 해결해야 하기 때문에 trial and error 방법을 사용해야 한다. 따라서 각 성분의 농도는 초기에  $[\text{RnNO}_3^{2-}]_A$  의 농도를 가정하고 식(43)에 의해  $[\text{LnNO}_3^{2+}]_A$  의 농도를 구한 다음 식(44)를 만족시킬 때까지 반복계산을 수행하여  $[\text{LnNO}_3^{2+}]_A$ ,  $[\text{RnNO}_3^{2-}]_A$  의 농도를 구하고, 이를 이용하여 나머지 성분의 농도를 계산하게 된다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 분배계수의 계산시 요구되는 활동도계수를 위하여 Bromley[18]의 이론을 이용하였으며, 희토류 원소가 한개 포함되어 있는 단일성분계와 두개인 이성분계의 분배계수를 예측하였다.

#### 3.1 실험치의 regression에 의한 분배계수 예측

본연구에서는 먼저 단일 성분의 실험자료[13]중 한 조건에서의 data set를 regression하여 추출 평형상수와 complex 상수를 구한 다음 나머지 조건에서의 분배계수들을 예측하였으



며 3.3절에서 이 parameter 값들을 이용하여 희토류 원소가 이성분인 경우에 분배계수 예측을 시도하였다. 단일 성분계에 대하여는 희토류 금속을 HEH(EHP) 추출제로 추출한 경우에 각 희토류 원소와 이들의 초기농도에 따라 산(HNO<sub>3</sub>)의 농도를 달리하면서 측정된 실험자료를 기초로 하여 modeling을 시도하였다. 앞의 이론 부분에서 검토된 model 을 이용하고 각 희토류 금속의 분배계수를 regression하여 얻은 extraction equilibrium constant(K) 와 complex constant( $\beta$ )가 Table 1과 같다. 그런데 여기서 regression할 때 사용된 실험자료는 희토류 원소의 초기농도가 0.1 인 경우로 임의로 정하였으며 다른 초기농도의 분배계수는 regression하여 구한 K,  $\beta$  로 부터 예측되었다. Table 1에서 보면 2 개의 상수 K,  $\beta$  가 희토류의 원자번호가 증가함에 따라 증가하는 일정한 경향을 보이고 있다.

Table 1. Values of K and  $\beta$  parameters regressed from experimental distribution coefficients

Rare Earth Compound	K	$\beta$
La	0.0174	1.890
Pr	0.1419	9.501
Nd	0.2751	18.33
Sm	2.2220	102.4

그러나 K,  $\beta$ 에 대한 기초적인 실험자료가 없는 현 상황에서는 parameter값들에 어떠한 물리적인 의미를 부여하기는 힘들다고 할 수 있다. Table 1의 parameter값들과 model을 이용하여 Lanthanum, Praseodymium, Neodymium 및 Samarium의 분배계수를 예측하여 정리한 것이 Table 2-5에 나타나 있는데, 희토류 원소의 초기농도가 높은 경우에는 좋은 결과를 보이지만 희토류 농도 및 산의 초기농도도 낮은 경우에는 다소 오차가 큼을 알 수 있다.

Table 2. Predicted values of distribution coefficient of Lanthanum

Initial Concn of HNO <sub>3</sub>	Initial concentration of rare earth [La]			
	0.1		0.05	
	Exp	Pred.	Exp.	Pred.
0.01	0.28	0.223	0.43	0.622
0.05	0.15	0.153	0.20	0.308
0.1	0.01	0.012	0.05	0.123

Table 3. Predicted values of distribution coefficient of Praseodymium

Initial Concn of HNO <sub>3</sub>	Initial concentration of rare earth [Pr]					
	0.2		0.1		0.05	
	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
0.01	0.23	0.213	0.53	0.509	1.08	1.608
0.05	0.20	0.158	0.36	0.389	0.60	0.783
0.1	0.18	0.103	0.23	0.251	0.40	0.355
0.2	0.15	0.039	0.15	0.081	0.19	0.074

Table 4. Predicted values of distribution coefficient of Neodymium

Initial Concn of HNO <sub>3</sub>	Initial concentration of rare earth [Nd]					
	0.2		0.1		0.05	
	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
0.01	0.25	0.255	0.653	0.637	1.60	2.420
0.05	0.20	0.200	0.471	0.464	0.85	1.292
0.1	0.18	0.145	0.282	0.349	0.60	0.687
0.2	0.10	0.071	0.200	0.105	0.30	0.228

Table 5. Predicted values of distribution coefficient of Samarium

Initial Concn of HNO <sub>3</sub>	Initial concentration of rare earth [Sm]					
	0.05		0.10		0.20	
	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
0.05	2.05	3.341	1.00	0.964	0.39	0.366
0.10	1.05	1.542	0.639	0.712	0.31	0.291
0.20	0.55	0.509	0.333	0.305	0.23	0.177
0.30	0.30	0.194	0.200	0.127	0.10	0.101

앞에서 문제가 되고 있는  $[Ln]_I = 0.05$ ,  $[HNO_3]_I = 0.01$  조건에서 다른 연구자들이 시도한 model들의 계산능력을 비교하려고 하였으나 다른 연구자들이 이와 같이 extreme한 조건에서 계산을 시도한 연구결과가 거의 없었기 때문에 비교 검토할 수 없었다.

### 3.2 평형상수의 일반식에 의한 분배계수 예측

앞의 3.1절의 분배계수 예측에서 한 set의 실험자료를 regression하여  $K$ ,  $\beta$  를 구하고 이를 이용하여 다른 조건에서의 분배계수를 예측하였는데, Table 1의  $\beta$  값이 원소에 따라 너무 크게 변화되며 다른 연구자의 결과와 상당한 차이를 보이고 있다. 회토류 원소의 complex constant는 일정한 경향을 보이지 않고 medium과 농도에 따라 변화되며 nitrate solution 내에서 0.5~2.0 부근의 값으로 알려져 있다[22]. 따라서 Table 1과 같이  $\beta$  값이 1.89 에서 102.4 까지 크게 변화되는 문제점을 검토하기 위하여 다음과 같은 계산을 수행하였다.

첫번째 시도로  $\beta$  값을 임의로 2.0에 고정시키고  $K$  만을 regression하여 3.1절의 계산 procedure에 따라 분배계수를 예측하였는데  $K$ ,  $\beta$  를 변화시킨 3.1 절과 거의 유사한 계산 결과를 얻을 수 있었다. 이것으로 부터 본 model의 complex constant 변화가 분배계수의 예측에 커다란 영향을 주지 않음을 알 수 있으며, 단지 평형상수( $K$ )에 대한 예측방법이 존재하면 분배계수 자체가 쉽게 예측될 수 있다는 생각을 할 수 있다. 따라서 두번째 시도로써  $\beta$  를 일정한 값(2.0)으로 고정하고 각 data point에서  $K$  값만을 regression하여 구한 후 평형상수를 초기의 산, 회토류 농도 및 회토류 종류에 따라 감안할 수 있는 일반식을 만들고자 하였다. 각 data point에서 구한 평형상수를 살펴보면 초기 산 및 회토류 원소의 농도가 낮을 수록  $K$  값이 급격한 감소를 보이고 농도가 높아질수록 완만한 증가를 보이는데, 이것을 바탕으로  $K$  에 대한 산농도와 회토류 원소 농도의 dependence를 구할 수 있다. 또한 회토류 원소 농도가 높아지면  $K$  의 변화가 감소하여 어느 일정한 값에 접근하는데 이를  $K_0$  라 하고 회토류 원소의 3+ 이온의 effective ionic radius와 관련시켜 일반식에 포함시킨 것이 다음과 같다. 여기서 effective ionic radius,  $r_{eff}$  의 단위는 pm 이다.

$$\frac{K}{K_0} = 2[H(AC)]_I + 8[Ln]_I - 0.087 \quad (45)$$

$$\ln K_0 = \frac{10^{11}}{r_{eff}^5} - 12.34 \quad (46)$$

앞에서 언급한 방법으로 구한 일반 상관관계인 식(45),(46)를 이용하여  $K$  을 구하고 단 이성분계의 분배계수를 예측한 결과가 Table 6-9 에 정리되어 있다. Table들의 계산결과를 보면 전반적으로 우수할 뿐만 아니라 특히 3.1절에서 오차가 컸던 부분인 회토류 농도 및 산의 농도가 낮은 조건에서 예측결과가 향상되었음을 알 수 있다.  $K$  에 대한 universal 함수를 이용한 예측방법은 실험자료가 전혀 필요치 않고 추출조건에 따라 분배계수를 손수하게 예측할 수 있기 때문에 커다란 의미를 가지고 있으며, 회토류금속 용매추출공정의 모사에 활용할 수 있으리라 기대된다.

Table 6. Predicted values of distribution coefficient of Lanthanum

Initial Concn of HNO <sub>3</sub>	Initial concentration of rare earth [La]			
	0.1		0.05	
	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
0.01	0.28	0.256	0.43	0.455
0.05	0.15	0.154	0.20	0.224
0.1	0.01	0.077	0.05	0.091

Table 7. Predicted values of distribution coefficient of Praseodymium

Initial Concn of HNO <sub>3</sub>	Initial concentration of rare earth [Pr]					
	0.2		0.1		0.05	
	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
0.01	0.23	0.244	0.53	0.470	1.08	0.964
0.05	0.20	0.193	0.36	0.339	0.60	0.585
0.1	0.18	0.143	0.23	0.225	0.40	0.331
0.2	0.15	0.076	0.15	0.100	0.19	0.120

Table 8. Predicted values of distribution coefficient of Neodymium

Initial Concn of HNO <sub>3</sub>	Initial concentration of rare earth [Nd]					
	0.2		0.1		0.05	
	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
0.01	0.25	0.269	0.653	0.530	1.60	1.130
0.05	0.20	0.218	0.471	0.392	0.85	0.702
0.1	0.18	0.166	0.282	0.270	0.60	0.412
0.2	0.10	0.094	0.200	0.130	0.30	0.162

Table 9. Predicted values of distribution coefficient of Samarium

Initial Concn of HNO <sub>3</sub>	Initial concentration of rare earth [Sm]					
	0.05		0.10		0.20	
	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
0.05	2.05	1.483	1.00	0.686	0.39	0.339
0.10	1.05	0.954	0.639	0.521	0.31	0.281
0.20	0.55	0.469	0.333	0.314	0.23	0.194
0.30	0.30	0.263	0.200	0.198	0.10	0.135

### 3.3 이성분계의 분배계수 예측

단일성분계에 대하여 본 model을 성공적으로 사용할 수 있었기 때문에 희토류 원소가 두가지 존재하는 계에 적용시켜 각 원소들의 분배계수를 예측하였다. 이성분계의 경우에는 단일성분계에서 regression하여 구한 parameter들을 그대로 적용시켜 계산하는 procedure를 사용하였는데 이용한 계산결과가 Table 10-11과 같다. 본연구의 이성분계에 대한 예측결과를 살펴보면 단일성분계의 실험자료로 부터 순수하게 예측한 것을 감안할 때 대체적으로 이성분계의 분배계수를 잘 표현하고 있다고 할 수 있으나, 단일성분에 비하여 커다란 오차를 보이고 있으며 두원소중 농도가 아주 작은 원소의 분배계수를 underpredict하고 있는 경향을 보이고 있다. 이러한 원인은 이성분계의 경우에 추가의 adjustable parameter를 사용하지 않고 단일성분계의 자료(K,β)로 부터 순수하게 예측한 것이며 또한 현재의 model이 이성분 상호간의 영향을 감안해주지 않았기 때문인 것으로 생각된다. 앞으로 활동도계수에 대한 향상된 이론과 추출 mechanism에 대한 충분한 이해를 하여 이를 보완하게 되면 이성분계에 대한 더욱 향상된 예측 결과를 얻을 수 있으리라 기대된다.

Table 10. Predicted values of distribution coefficient for La-Pr binary system

Initial Concn of Rare Earth		Initial Concentration of Acid			
		0.1			
		La		Pr	
La	Pr	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
0.1	0.1	0.0295	0.0146	0.3039	0.2035
0.1	0.05	0.0450	0.0243	0.2490	0.3394
0.1	0.025	0.0435	0.0364	0.3518	0.5080
0.1	0.01	0.0503	0.0513	0.5368	0.7163
0.05	0.1	0.0984	0.0170	0.2998	0.2348

Table 11. Predicted values of distribution coefficient for Pr-Nd binary system

Initial Concn of Rare Earth		Initial Concentration of Acid			
		0.1			
		Pr		Nd	
Pr	Nd	Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
0.1	0.1	0.1831	0.0731	0.2660	0.2031
0.1	0.05	0.2693	0.1138	0.3654	0.3204
0.1	0.025	0.3259	0.1539	0.4599	0.4392
0.1	0.01	0.4038	0.1919	0.5147	0.5542
0.05	0.1	0.2930	0.0803	0.3550	0.2318

#### 4. 결 론

Complex 형성을 포함하는 용매추출 평형 model을 이용하여 단일성분계와 이성분계의 분배계수를 예측하였는데 이로 부터 얻은 결론이 다음과 같다.

1. 단일성분계의 경우에 실험자료 중 한 set를 회귀분석하여 얻은 평형상수(K)와 complex 상수( $\beta$ )로 부터 다른 조건에서의 분배계수를 효과적으로 예측할 수 있었는데 산 및 희토류의 초기 농도가 감소할수록 예측오차가 커짐을 알 수 있다.
2. Complex 상수를 일정한 값으로 고정하고 회귀분석한 K 만을 이용하여 예측한 분배계수가 K,  $\beta$  를 동시에 변화시킨 경우와 거의 차이가 없다. 따라서 본연구에서 사용한 model의 경우에 complex 상수의 변화가 분배계수에 커다란 영향을 미치지 않으며 complex 상수를 고정시킨 경우에 그영향을 평형상수으로써 흡수할 수 있음을 알 수 있다.
3. 평형상수를 산 및 희토류의 초기농도, 3+ 이온의 유효반경을 이용하여 일반식으로 표현하고 분배계수를 예측한 경우 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 이 일반식은 실험자료 없이 순수하게 분배계수를 예측할 수 있기 때문에 희토류 용매추출공정의 모사에 유용하게 활용될 수 있다.
4. 이성분계의 분배계수를 단일성분계에서 구한 parameter로 예측하였을 때 만족스럽지 못한 결과를 보였는데, 이를 개선하기 위해서는 새로운 활동도 계수 이론과 희토류 원소간의 interaction이 포함된 수정이 이루어져야 한다.

## 참 고 문 헌

1. Falconnet, P., "Rare Earth Industry Update", *Materials Chemistry and Physics*, 31, 1992, p79.
2. Takahashi, N., Asano, S., "Solvent Extraction of Rare Earth Cation by Acidic Extractant in the Presence of High Molecular Weight Amine", *日本金屬學會誌*, 55(12), 1991, p1331.
3. Gaonkar, A.G., and Neuman, R.D., "Interfacial Activity, Extractant Selectivity, and Reversed Micellization in Hydrometallurgical Liquid/Liquid Extraction Systems", *J. Colloid and Interface Science*, 119(1), 1987,p251.
4. Bhattacharyya, S.N., and Ganguly, B., "Study of the Aggregation Behavior of Di(2-ethyl hexyl)phosphoric Acid in Heptane in the Presence of Water", *J. Colloid and Interface Science*, 118(1), 1987,p15.
5. Otu, E.O., and Westland, A.D., "Solvent Extraction with Organophosphonic Mono-Acidic Esters", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 8(6), 1990, p759.
6. Musikas, C., "New Extractants for Nuclear Hydro-metallurgy", in *Solvent Extraction* ed. by T. Sekine, 1992, p297.
7. Xu, L., Xiao, Y., and Li, D., "An Expert System for Solvent Extraction of Rare Earths", *J. Chem. Inf. Compu. Sci.*, 32, 1992, p437.
8. Wang, Z. H., "Design Calculation for Multicomponent Rare Earth Separation by Solvent Extraction-Equivalent Composition-Equivalent Separation Factor Method", *Proceedings of Int. Conf. on Rare Earth Minerals for Electronic Uses*, HatYai, Thailand, 1991,p205.
9. Renon,H., "Electrolyte Solutions", *Fluid Phase Equilibria*, 30, 1988, p181.
10. Maurer,G., "Electrolyte Solutions", *Fluid Phase Equilibria*, 13, 1983, p269.
11. Ball,F.X., Furst,W.,and Renon,H., "An NRTL Model for Representation and prediction of Deviation from Ideality in Electrolyte Solutions Compared to the Models of Chen(1982) and Pitzer(1973)", *AIChE J.*, 31(3), 1985, p392.
12. Kumar,A., "Prediction of Activity Coefficients of Electrolytes in Aqueous Mixed Electrolyte Solutions", *Fluid Phase Equilibria*, 43, 1988, p21.
13. Kumar,A. and Patwardhan,V.S., "Aqueous Solutions of Single Electrolytes: Thermodynamic Properties at High Temperature and Concentrations", *Chem. Eng. Sci.*, 47(15), 1992, p4039.
14. Komasaawa, I., Otake, T., Hattori, I., "Extraction of Nickel and Cobalt with 2-Ethylhexyl-Phosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester", *J. of Chemical Engineering of Japan*, 16(3), 1983, pp210-216.
15. Neuman, R.D., Zhou, N.-F., Wu, J., Jones, M.A., Gaonkar, A.G., Park, S.J.,andAgrawal, M.L., "General MOdel for Aggregation of Metal-extractant Complexes in Acidic Organophosphorus Solvent Extraction Systems", *Separation Science and Technology*, 25(13-15), 1990, pp1655-1674.
16. Shibata, J., "Solution Chemistry and Separation of Metal Ions in Leached Solution", *Proceedings of Int. Conf. on Rare Earth Minerals for Electronic Uses*,

- HatYai, Thailand, 1991, p365.
17. Chaiko,D.J., Fredrickson,D.R., Reichley-Yinger,L. and Vandegrift, G.F., "Thermodynamic Modeling of Chemical Equilibria in Metal Extraction", Sep. Sci. Tech., 23, 1988, p1435.
  18. Bromley, L.A., "Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions", AIChE J., 192, 1973, p313.
  19. Li,Y.-G., Teng,T.,Lu,J.-F., Chen,G. and Li,J.-D., "A Study on Scachard-Hildebrand Solution Theory for Metal Solvent Extraction Systems", Fluid Phase Equilibria, 30, 1988, p297.
  20. 김준수, 김성돈, 박형규, 유호신, 이후인, "희토류금속의 분리정련 연구", 한국자원연구소 연구보고서(KR-91-3C-1), 1991.
  21. 김준수, 유호신, 이재천, 김성돈, 양동효, "희토류금속 제련 연구", 한국동력자원연구소 연구보고서(KR-88-8B-1), 1988.
  22. O'Brien, W.G., and Bautista, R.G., "The Excess Gibbs Energy and the Activity Coefficients of the  $\text{Nd}(\text{NO}_3)\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  System at  $25^\circ\text{C}$ ", in Thermodynamic Behavior of Electrolytes in Mixed Solvents-II, W.F. Furtes ed., Ad. Chem. Ser. 177, ACS, Washington, DC, 1979, p299.