

희토류금속의 DEHPA-DTPA 역추출의 분배계수에 대한 pH의 영향

박지용, 박성빈, 심연식, 이철수
고려대학교 화학공학과

The Effect of pH for distribution of DEHPA-DTPA back-extraction of rare earth

Park C.Y, S.B.Park, Y.S.Shim, C.S.Lee
Dept. of Chem. Eng. Korea Univ.

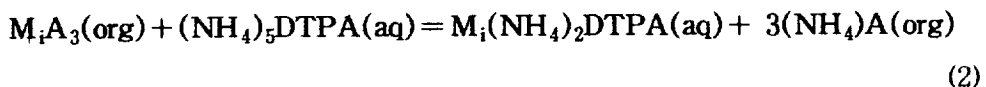
서론

오랫동안 분리정제방법으로 사용되어진 용매추출법은 상호용해도가 매우 작은 두 액상사이에 한 용질이 각 용매의 용해도에 따라 분배되는 것을 이용하는 방법으로 수용액상과 추출제인 유기용매상이 존재한다. 효과적인 추출을 위해서는 추출하고자 하는 물질에 대한 적절한 추출제의 선택과 그 추출제에 더 잘 용해 되도록 하는 여러가지 인자들을 고려해야 한다.

본 연구에서는 질산 수용액상에 녹아있는 희토류금속원소를 DEHPA(di-2-ethylhexyl phosphoric acid)로 추출한 유기상에 적절한 역추출제를 사용하여 희토류금속의 분배계수를 측정하여 평형데이터를 얻고자 하였다. 역추출제로는 착화제인 DTPA(di-ethylene-triamine-pentaacetic acid)-Lactic acid 혼합물을 사용하였으며 이 혼합물은 pH의 영향을 많이 받는다. pH 조절제인 암모니아수를 혼합물에 가하여 pH 변화에 따른 희토류금속의 분배계수를 결정하였고 본 연구실에서 발전시킨 전해질 용액 모델을 적용하여 이론적으로 접근하고자 하였다.

이론

유기상의 M_iA_3 의 희토류금속원소는 $(NH_4)_5DTPA$ 의 첨가에 의해 수용액상으로 역추출된다. 다음과 같은 반응식을 가정해 본다.



그러면 평형상수를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$K_1 = \frac{\gamma_{H_5DTPA} \gamma_{NH_4^+}^5}{\gamma_{(NH_4)_5DTPA} \gamma_{H^+}^5} \frac{[H_5DTPA]}{[(NH_4)_5DTPA]} \frac{[NH_4^+]^5}{[H^+]^5} \quad (3)$$

$$K_i = \frac{\gamma_{M_i(NH_4)_2DTPA}}{\gamma_{(NH_4)_3DTPA}} \frac{\gamma_{NH_4A}^3}{\gamma_{M_iA_3}} \frac{[M_i(NH_4)_2DTPA]}{[(NH_4)_5DTPA]} \frac{[NH_4A]^3}{[M_iA_3]} \quad (4)$$

여기서 분배계수는 다음과 같이 정의하고 위 식을 이용하여 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} D_i &= \frac{[M_iA_3]}{[M_i(NH_4)_2DTPA]} \\ &= \frac{\gamma_{M_i(NH_4)_2DTPA}}{\gamma_{(NH_4)_3DTPA}} \frac{\gamma_{NH_4A}^3}{\gamma_{M_iA_3}} \frac{[NH_4A]^3}{[(NH_4)_5DTPA]} \frac{1}{K_i} \\ &= \frac{\gamma_{M_i(NH_4)_2DTPA} \gamma_{NH_4A}^3 \gamma_{H^+}^5}{\gamma_{M_iA_3} \gamma_{NH_4^+}^5} \frac{[NH_4A]^3 [H^+]^5}{[NH_4^+]^5} \frac{K_i}{K_i} \end{aligned} \quad (5)$$

그리고 물질 수지식이 필요하다.

$$[M_iA_3]_o = [M_iA_3] + [M_i(NH_4)_2DTPA] \quad (6)$$

$$[H_5DTPA]_o = [H_5DTPA] + [(NH_4)_5DTPA] + [M_i(NH_4)_2DTPA] \quad (7)$$

하첨자 o는 초기농도를 의미하고, 용액내에 존재하는 이온들간의 전하는 다음과 같이 중성 조건이 성립하여야 한다.

$$[H^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Lac^-] \quad (8)$$

실험

각 희토류금속원소를 각 농도에 따라 증류수에 녹인 후 질산을 가하여 초기 산도를 조정한다. 준비된 농도와 산도의 수용액을 30ml씩 삼각 플라스크에 취하고 여기에 1.0M DEHPA/n-Dodecane 유기용매 30ml를 가하여 1:1로 혼합하여 추출하였다. 수용액 중의 금속원소들의 농도를 변화시켰으며 질산 농도는 여러 가지로 변화시켰다. 이 혼합액을 B.Braun사의 Shaking Incubator 내에서 25℃를 유지하고 200RPM으로 회전시키면서 5시간 이상 혼합하였다. 이 혼합액을 separatory funnel에 옮긴 후 6시간 이상 실온에서 방치하여 유기상과 수용상으로 분리시켰다. 이 중 수용상 10ml를 채취하여 기초과학지원센터 서울분소의 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)에 의해 분석하였다. 분석을 위해서는 수용액 상에 잔존하는 유기물을 제거할 필요가 있다. 이를 위해

conc-HNO₃ 과 conc-HClO₄ 으로 시료를 fuming시키는 전처리를 하였다. 이러한 방법으로 평형 상태의 수용액 중의 핵종들의 농도를 측정하고 유기상의 농도는 물질수지에 의해 계산하였다.

추출에서 분리된 유기상 중 20ml 분취하여 0.05M DTPA/1.5M Lactic acid 20ml와 1:1 혼합시켜 역추출 실험을 실시하였다. 추출 실험에서와 같은 방법으로 shaking incubator 내에서 25℃를 유지하면서 5시간 이상 혼합하였다. 이 혼합액을 separatory funnel에 옮겨 6시간 이상 방치하여 유기상과 수용상을 분리시켰다. 이 중 수용상을 10ml 분취하여 앞 실험과 동일한 방법으로 전처리 하여 수용상에 남아있는 유기물을 제거한 후에 ICP-AES에 의해 분석하였다.

결과 및 토론

DEHPA에 의한 용매추출로 질산수용액상에 녹아있는 희토류금속원소들이 유기상으로 추출되며 계속해서 역추출과정의 DTPA-Lactic acid의 혼합물에 의해 (2)식으로 표시된 것과 같이 역추출된다. Fig.은 Eu을 초기금속원소의 농도와 초기 질산수용액의 산도를 변화시켜가며 DEHPA로 추출한 후 추출된 시료를 DTPA-Lactic acid 수용액의 pH에 따라 DEHPA-DTPA 역추출의 평형데이터를 측정하고 분배계수를 표시하였다. 금속이온의 초기농도와 산도에 영향을 받지 않는 결과를 보였다. 따라서 이 결과는 초기농도와 초기산도를 달리한 데이터는 중복실험과 비슷한 의미를 갖는다. 또한 (5)식에서 표현된 것과 같이 분배계수는 DTPA-Lactic acid 혼합물의 pH의 강한 함수라는 것을 알 수 있었고, 이는 본 연구실에서 발전시킨 전해질 용액에 대한 모델 식으로 예측한 값과 잘 일치하기도 하였다. 계산적으로 (3)식의 평형상수는 1.52E21으로 매우 컸다. 이는 수용액상의 수소이온 농도와 암모늄이온 농도의 비의 영향으로 판단 되었다. 이에 비하여 (4)식의 평형상수는 2.8E-7으로 매우 작았다. 수소이온과 암모늄이온의 활동도 계수는 표현식에 나타난 바와 같이 분배계수에 직접적인 영향을 미쳤다.

참고문헌

1. Technical Report Series No.214, "Evaluation of Actinide Partitioning and Transmutation", IAEA, Vienna (1982)
2. 정동용, "방사성 폐기물의 소멸처리를 위한 핵종분리 연구", 원자력연구소 (1990)
3. G. Persson, I. Svantesson, S. Wingefors, J. O. Liljenzin, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2(1), 89 (1984)

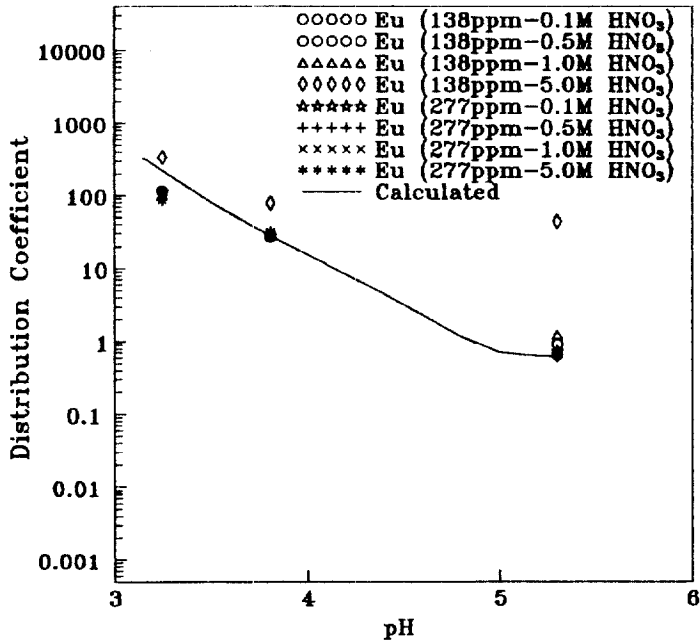


Fig. Experimental Distribution Coefficient of Europium as function of pH of DTPA solution in Back-Extraction. (Numbers in parenthesis indicate initial concentration and initial acidity).