

# Karr column을 이용한 Nd/Sm의 분리 : pH 및 PC-88A 비누화도가 분리도에 미치는 영향

엄형춘, 이진영, 김준수  
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

## Separation of Nd/Sm with Karr Column : Effect of pH and saponification of PC-88A

Hyoung Choon Eom, Jin Young Lee, Jun-Soo Kim  
Mineral & Materials Processing Division,  
Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

### 요 약

본 연구는 Karr column을 이용한 희토류원소의 분리에 대한 기초 연구로서, 수상의 초기 pH와 유기상 중 PC-88A의 비누화도에 따른 Nd, Sm의 분리특성을 파악 하였다. 실험결과 pH 0.8~2.3 범위에서 pH가 높아짐에 따라 Nd, Sm의 추출율 및 분리계수가 증가하였으며, PC-88A 비누화도 40%인 조건에서 추출 후 수상의 초기 pH에 관계없이 평형 pH가 약 1.5 정도로 유지되는 것을 알 수 있었다. 그리고 PC-88A 비누화도가 증가함에 따라 Nd, Sm의 추출율이 크게 증가하였으며, 비누화도 40%인 조건에서 가장 높은 분리계수( $\beta_{Sm, Nd} = 10.8$ )를 보여주었다.

주요어 : Karr column, Nd, Sm, PC-88A, pH, 비누화

### 1. 서론

희토류 금속 및 화합물들은 최근 산업이 급격히 발달함에 따라 전기, 전자, 촉매, 광학, 특수 금속, 초전도체 및 형광체 등 첨단산업의 소재로서 수요가 급증하고 있으며, 특히 분리·정제 기술의 발달에 의하여 원소별 고순도 희토류를 공업적으로 생산함으로써, 희토류원소들의 자기적, 광학적, 화학적 등 각종 뛰어난 특성을 이용하여 광범위한 분야에서 그 용도가 다양해지고 있다<sup>1)</sup>. 그러나 희토류원소의 분리·정제기술은 이들 원소의 물리, 화학적 성질의 유사성 때문에 매우 복잡하고 수많은 분리공정을 거쳐야 하는 등 공정상의 어려운 문제점이 있어 효과적인 분리가 어렵다<sup>2)</sup>.

현재 희토류 분리 공정은 혼합-침강형(mixer-settler type) 추출기가 주류를 이루고 있는데 이 공정은 고가 추출제의 과다한 재공, 공정제어의 어려움, 과다한 초기 장치비와 운전비용 그

리고 넓은 공간이 요구되는 등의 단점을 가지고 있다. 따라서 이에 대한 대안으로 대량생산 측면에서는 다소 분리하나 다품종 소량의 고순도 희토류원소를 가변적으로 생산할 수 있을 것으로 기대되는 column형 용매추출기(Karr column)에 의한 희토류원소의 분리를 제안하였다. Karr column을 이용한 희토류 금속 분리에 대한 연구는 아직 발표된 바가 없으나 희토류원소의 분리뿐만 아니라 희토류원소내 포함된 불순물 제거를 통한 순도 향상에도 상당히 유리할 것으로 기대된다.

용매추출공정에서 PC-88A와 같은 양이온 추출제를 사용하여 금속이온을 추출할 경우 유기상으로 추출된 금속과 이온교환되는 수소이온으로 인해 수상의 pH가 낮아지면서 추출 구동력을 감소시키는 현상이 발생되는데 이러한 문제를 해결하는 방안으로  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ 와 같은 염기를 사용하여 양이온추출제의 일부를 비누화시킨 다음 추출하는 방법이 연구되어 왔다<sup>3-5)</sup>. 이러한 변수들은 용매추출에 있어 매우 중요하며 본 실험에서는 이러한 변수들이 Karr column을 이용한 희토류 금속 분리공정에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

$\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 를 진한염산에 용해하여 출발 원료로 사용하였으며, 희토용액은 금속농도가 0.2M이 되도록 Sm-Nd 2성분계의 금속 용액을 제조하여 수상으로 사용하였다. 유기상의 추출제로는 인산계인 PC-88A(2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, 초기농도 3M)를 kerosene으로 1M로 희석하여 사용하였다. 수상의 초기 pH 조절은 HCl을 사용하였으며, 유기상의 비누화를 위해 암모니아수( $\text{NH}_4\text{OH}$ )를 사용하여 PC-88A를 비누화 시켰다.

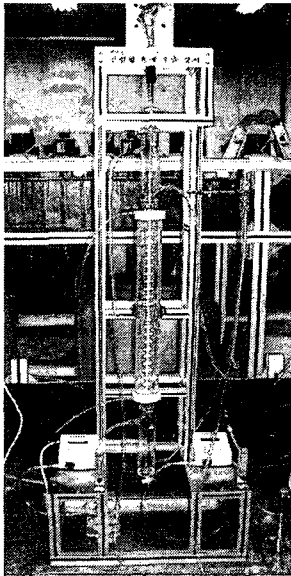


Fig. 1 Karr column solvent extractor

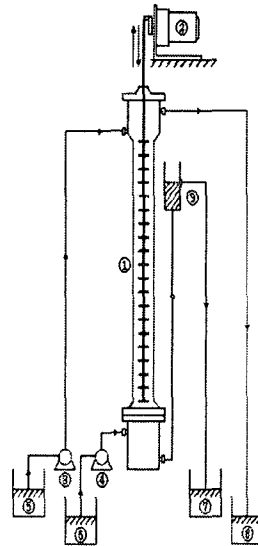


Fig. 2 Scheme of Karr column

항목	사양
추출(교반)방식	다공판에 의한 상하 진동운동
이론단 높이	125mm/단
column 단수	6단(750mm)
다공판 규격	직경 : 24.5mm(27매) 간격 : 25mm Hole size : 5mm(6개)
유기상 정치부	내경 50mm × 길이 300mm
추출 column부	내경 25mm × 길이 750mm
수상 정치부	내경 50mm × 길이 300mm
이송 pump	유속 : 6~23ml/min 접촉부 : 세라믹 재질

- ① : Column,                      ② : 교반 motor,  
 ③ ④ : 이송 pump,                ⑤ : 금속함유 수상  
 ⑥ : 유기상(추출제),            ⑦ : raffinate  
 ⑧ : 금속함유 추출제,          ⑨ : 액위계

Batch test로 125ml Separation funnel에 pH를 조절한 Nd, Sm 혼합용액 30ml와 비누화 시킨 PC-88A 용액 30ml를 넣고 Funnel shaker를 사용하여 1시간 교반시킨 후 24시간 정치하여 수상과 유기상을 분리하였으며, Karr column 실험은 수상과 유기상의 유량이 각각 16.5ml/min(retention time 10분), agitation speed 120 rpm 인 조건에서 수행하였다.

수상의 pH는 pH미터(Orion 920A)로 측정하였고, 추출반응 후 수상에 남아있는 Nd, Sm의 농도는 분석이 간단한 Photo diode 방식의 UV-VIS spectrometer (Sm:401.39nm, Nd:794.1nm)로 대략적인 농도를 파악하여 실험을 진행한 후, 최종농도는 ICP-AES(JY38PLUS, JOBIN YVON)로 분석하여 아래식 (1), (2)를 이용하여 분배계수 (distribution coefficient, D) 및 분리계수(separation factor,  $\beta$ )를 계산하였다.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} \quad (2)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 수상 초기 pH 변화에 따른 Nd, Sm 분리 특성

Nd와 Sm의 농도가 각각 0.1M인 수상의 초기 pH를 0.8~2.3으로 조정 한 후 40% 비누화된 PC-88A를 이용하여 추출실험을 수행하였다.

수상의 초기 pH가 증가함에 따라 Nd, Sm의 추출율 및  $\beta_{Sm,Nd}$ 값이 증가하는 경향을 보였으며, 수상과 유기상의 분리를 고려할 때 pH 2 정도가 적정조건인 것으로 판단되었다. 그리고 추출반응 후 수상의 평형 pH 측정결과 유기상 비누화의 영향으로 모든 초기 pH 조건에서 평형 pH가 1.5 정도로 유지되는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 수상의 초기 pH가 1.5 이상인 조건에서는 비누화되지 않은 PC-88A의 H<sup>+</sup> 이온이 희토류 이온과 교환 되면서 수상의 pH를 낮추는 결과를 가져온 것으로 보인다.

Karr column의 실험결과가 Batch test에서와 거의 비슷하게 나타난 것으로 보아 위의 조건에서 Karr column이 batch test의 평형 상태까지는 충분히 도달하는 것으로 보이나 그 이상의 다단의 분리 효율은 보이지 못하는 것을 알 수 있다.

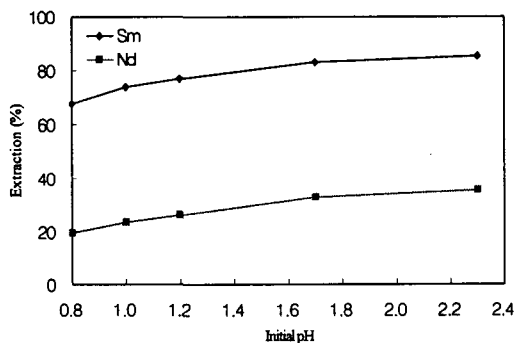


Fig. 3. Effect of pH on the extraction of Nd and Sm. (Batch test)

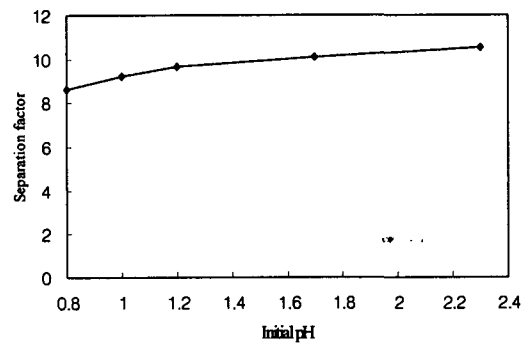


Fig. 4. Effect of pH on the separation factor of Nd and Sm. (Batch test)

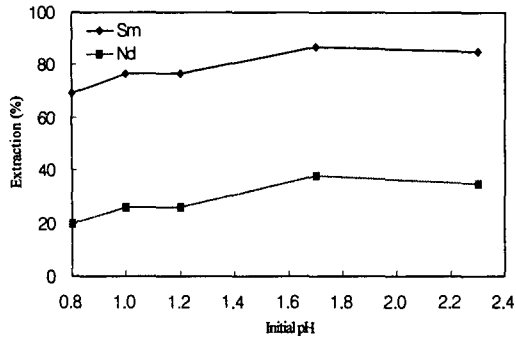


Fig. 5. Effect of pH on the extraction of Nd and Sm. (Karr column)

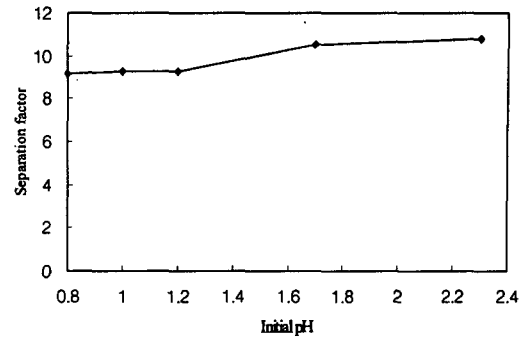


Fig. 6. Effect of pH on the separation factor of Nd and Sm. (Karr column)

### 3.2. PC-88A 비누화도에 따른 Nd, Sm 분리 특성

초기 pH가 1로 조정된 수상(Nd와 Sm의 농도가 각각 0.1M)과 0~60% 비누화된 PC-88A를 이용하여 추출실험을 수행하였다.

pH 변수실험에서와 마찬가지로 batch test와 Karr column 실험결과가 거의 비슷한 경향을 보였으며, PC-88A의 비누화도가 증가함에 따라 Nd와 Sm의 추출율이 크게 증가하는 경향을 보였다. 그러나 비누화도 40% 이상의 조건에서는 추출율은 계속 증가하나 Sm보다 Nd의 추출율이 더 크게 증가하여 분리계수 값이 오히려 감소하는 결과를 보여주었다. 이것으로 보아 PC-88A의 비누화도가 증가하면 추출율은 계속 증가하지만 일정 조건 이상에서는 상대적으로 Sm보다 수상에 많이 남아있는 Nd가 더 많이 추출되어 두 원소의 분리효율에 있어서는 오히려 좋지 않은 결과를 가져오게 되는 것을 알 수 있다.

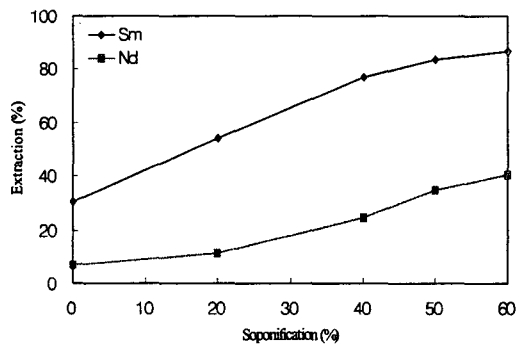


Fig. 7. Effect of saponification on the extraction of Nd and Sm. (Batch test)

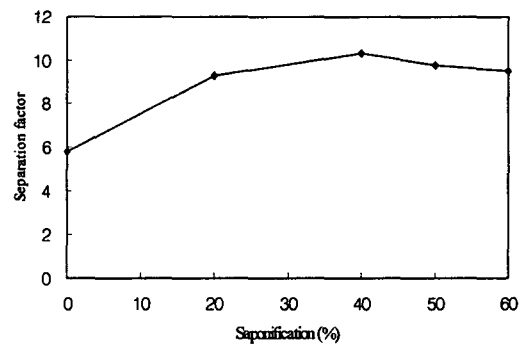


Fig. 8. Effect of saponification on the separation factor of Nd and Sm. (Batch test)

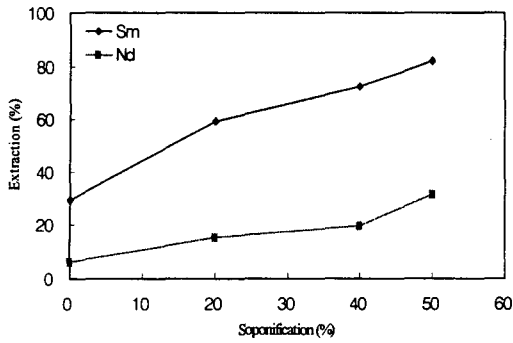


Fig. 9. Effect of saponification on the extraction of Nd and Sm. (Karr column)

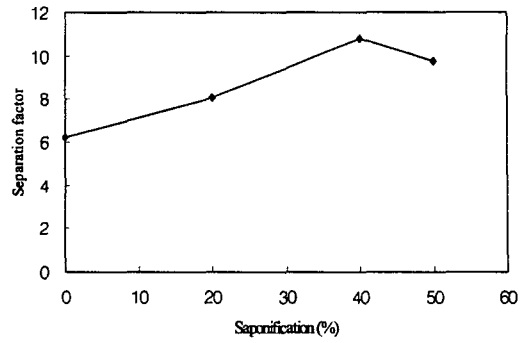


Fig. 10. Effect of saponification on the separation factor of Nd and Sm. (Karr column)

#### 4. 결론

본 연구에서는 Karr column을 이용한 희토류원소의 분리에 있어서 수상의 초기 pH와 PC-88A의 비누화도에 따른 Nd, Sm의 분리 특성에 대한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

수상의 초기 pH가 증가함에 따라 추출율 및 분리계수가 증가하였으며, 초기 pH 2.3인 조건에서 Nd, Sm의 추출율이 각각 85.2%, 34.8%, 분리계수( $\beta_{Sm, Nd}$ )가 10.8 이었다. 수상의 초기 pH에 관계없이 추출반응 후 수상의 평형 pH가 1.5 정도로 유지되는 결과를 얻었으며, 이를 통해 PC-88A의 비누화를 통해 추출 반응시 수상의 pH 감소로 인한 추출율 감소 문제를 해결할 수 있다는 것을 확인하였다.

PC-88A의 비누화도가 증가함에 따라 추출율 및 분리계수가 크게 증가하였으며, 적정 비누화도는 40%로 밝혀졌다. ( $\beta_{Sm, Nd} = 10.8$ )

#### 참고문헌

1. 박홍식, 1989: "희토류 금속의 제조와 응용", 산업기술정보원 조사연구보고서
2. 박진서 외, 2004: "Bis(2-Ethylhexyl)phosphinic acid를 포함한 抽出樹脂 合成 및 重稀土類 元素(Gd, Tb) 分離", 41(1), pp. 69-76
3. N.B. Devi, K.C. Nathsarma, V. Chakravorty, 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, pp. 47-61
4. N.B. Devi, K.C. Nathsarma, V. Chakravorty, 2000: "Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272", Hydrometallurgy, 54, pp. 117-131
5. 이만승 외, 2004: "비누화 PC88A에 의한 NdCl<sub>3</sub>와 SmCl<sub>3</sub> 용매추출 화학모델", 대한금속·재료학회지, 42(10), pp. 835-840