

# Karr column 추출기에 의한 희토류 용액중 불순물(Fe) 제거

이진영, 엄형춘, 박계성, 김준수  
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

## Removal of impurity in rare earth solution with Karr Column

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

### 요약

본 연구는 Karr column을 이용하여 희토류 염화물 수용액상에서 비희토성분인 철의 분리에 대한 기초 연구로서, 아민계 추출제인 Alamine336을 이용하여 염화물 수용액상에서 유기상의 농도, 염소이온 농도, 염산 농도에 따른 철 성분의 분리특성을 파악 하였다. Batch 실험결과 추출제 농도가 증가함에 따라 철성분 제거율이 급격히 상승하였으며, 염산 및 염소이온 농도의 경우도 유사한 결과를 나타내었다. Batch 실험을통해 확인된 불순물(Fe)을 추출하기위한 최적 조건은 염산농도 2M, 추출제 농도 0.1M, 상비 1, 추출시간 30분으로서, 이때 희토류 염화물 수용액상의 철 성분 함량은 0.7ppm 이하로서 제거율은 99.9%였다. 또한 최적의 batch 실험조건에서 반응시간(=체류시간)을 변화시키며 실험한 결과, 반응시간 60분의 조건에서 batch 실험과 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

주요어 : Karr column, Fe, Alamine336, 불순물, 희토류

### 1. 서론

최근 전자산업의 발달에 따라, 첨단소재의 비타민으로 일컬어지는 희유금속, 특히 희토류의 수요가 증대되고 있다. 희토류 금속 또는 산화물은 고순도화 과정을 통해 그 부가가치 및 용도가 급격히 확장되어지며 응용분야에 따라 특정 불순물을 엄격히 제어할 것을 요구하고 있다. 그러나 희토류원소의 분리·정제 기술은 이들 원소의 물리, 화학적 성질의 유사성 때문에 매우 복잡하고 수많은 분리공정을 거쳐야 하는 등 공정상의 어려운 문제점이 있어 효과적인 분리가 어렵기 때문에 80년대 이후에 희토류 중주국이라 할 수 있는 중국과 일본, 미국을 중심으로 꾸준한 연구개발이 진행되어 왔다. 반면, 비희토 불순물의 경우, 희토류 원소간 분리공정의 전처리공정을 통해 용이하게 분리할 수 있다는 측면에서 관심이 적었다. 그러나 최근 형광체 및 반도체용 첨단소재로 사용되는 초고순도 희토류 금속 또는 화합물의 경우, 수 ppm 이하의 특정불순물 제어를 요구하므로 기존의 화학적 침전법 등에 의해서는 비희토 불순물을 원하는 기준 이하로 제어하기가 매우 곤란하다.

따라서 본 연구에서는 용매추출법을 통해 희토류 염화물 수용액 제조공정에서 쉽게 불순물로 작용하는 철성분을 제거하기 위한 실험을 수행하고자 하였다.

현재 용매추출 공정은 혼합-침강형(mixer-settler type) 추출기가 주류를 이루고 있는데 이 공정은 고가

추출제의 과다한 재공, 공정제어의 어려움, 과다한 초기 장치비와 운전비용 그리고 넓은 공간이 요구되는 등의 단점을 가지고 있다. 따라서 이에 대한 대안으로 대량생산 측면에서는 조업조건을 쉽게 변경할 수 있는 column형 용매추출기(Karr column)를 적용하였다. 철의 추출제로는 중성계인 TBP와 아민계인 Alamine336을 사용하는데, 기초실험을 통해 염화물 수용액상에서 Alamine336이 TBP에 철 추출능력이 우수하였으므로 본 연구에서는 Alamine336을 사용하였다.

Alamine 336에 의한 철 추출특성을 조사하기 위하여 추출제의 농도, 염산 및 염소이온의 농도를 실험변수로 정하였으며 이러한 변수들이 Karr column을 이용한 불순물(Fe) 제거공정에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

희토류 용액내의 Fe 불순물 제거 실험을 위하여  $Nd_2O_3$ 와  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 염산과 증류수에 용해하여 수상으로 사용하였으며, 추출제로는 Alamine336을 사용하였다. 희석제로는 kerosine을 사용하였으며, Alamine336은 추출 실험 전에 미리 염산과 반응시켜 Alamine336염을 제조한 후 희석제로 농도를 조절하였다. Alamine336과 염산의 반응은 다음과 같다.

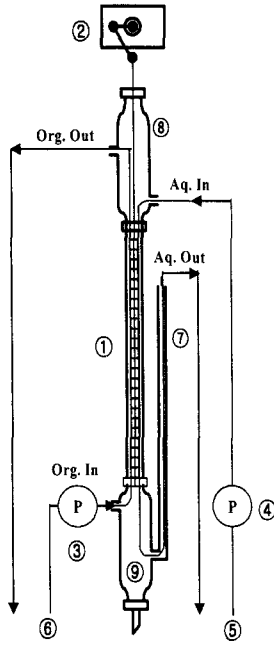
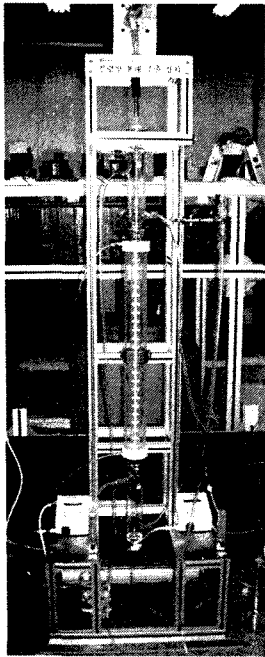


Nd, Fe 혼합용액에 대한 Alamine336의 추출 특성을 살펴보기 위해 125ml Separation funnel에 각각의 농도가 0.01M인 Nd, Fe 혼합용액(HCl 농도 1M) 30ml와 Alamine336염(Alamine336 농도 0~0.4M) 30ml를 넣고 Funnel shaker를 사용하여 40°C에서 30분간 교반시킨 후 24시간 정치하여 수상과 유기상을 분리하였다. 수상의 Nd와 Fe농도는 각각 ICP-AES(JY38PLUS, JOBIN YVON)와 AAS를 사용하여 분석하였으며, 아래 식 (2)를 이용하여 분배계수(distribution coefficient, D) 를 계산하였다.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (2)$$

Alamine336 농도 및 수상의 염산 농도와 Cl 농도 변화에 따른 Fe의 추출특성을 살펴보기 위하여 0.01M Fe 용액에 대한 각각의 변수에 대한 실험을 수행하였다. 그리고 적정 추출조건으로 판단되는 Alamine336 0.1M, HCl 2M 인 조건으로 Karr column을 이용한 추출 실험을 수행하여 비교하였다.

Karr column은 추출 column부에서 원형 다공판의 상하 왕복운동에 의해 수상과 유기상이 에멀전 상태로 되어 두 상 사이의 물질교환이 일어나게 되고 수상과 유기상은 각각의 정치부에서 분리되는 장치이다 (Fig. 1 참조). 추출 column 부분은 water jacket을 장착하여 온도 조절을 하였으며, 이송 펌프의 유량 및 교반 모터의 회전수는 on-line 제어 하였다.



항 목	사 양
추출(교반)방식	다공판에 의한 상하 진동운동
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 : 1-80ml/min 접촉부 : 세라믹 재질

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

Fig. 1. Overview of Karr column solvent extractor.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 추출제 농도변화에 따른 불순물 제거 특성

Nd와 Fe의 농도가 각각 0.01M인 수상(이하 모든 실험에서 동일한 수상을 사용하였다.)을 이용하여 추출제 농도를 0.01M에서 0.4M까지 변화시키며 Fe 제거 실험을 수행하였다. 이때 염산 농도는 1M, funnel shaker의 교반속도 300 rpm, 상비 1로 고정하였다.

실험결과, 추출제의 농도가 증가함에 따라 철 성분은 유기상으로 급격히 추출되어, 추출제 농도 0.2M의 경우 수용액상의 철의 농도가 5M 이하로 낮아진 반면, 희토류 성분(Nd)는 거의 추출되지 않아서 매우 우수한 불순물 제거 효과를 나타내었다. 분배계수의 경우(Fig. 3) 에도 유사한 결과로, 추출제 농도 0.2M에서 분배계수는 90 이상으로 매우 높은 분배비를 나타내었다. 따라서 본 실험의 최적 추출제 농도는 0.2M인 것을 확인 할 수 있었다.

#### 3.2. 염산 및 염소이온 농도 변화에 따른 불순물 제거 특성

Nd와 Fe의 농도가 각각 0.01M인 수상을 이용하여 수용액의 염산 및 염소이온농도를 변화시키며 Fe 제거 실험을 수행하였다. 이때 추출제 농도는 0.2M로 고정하였으며 기타 조건은 추출제 농도 변화실험과 동일하게 유지하였다.

염산 농도 변화 실험결과, 염산이 첨가되지 않은 경우 철 성분은 거의 추출되지 않았으나, 염산의 농도가 증가할 수록, 철 성분의 추출율은 증가하여 염산농도 1.5M에서 99.5%, 2M에서 99.7%의 철 제거율을 나타내었으며 그 이상의 농도에서는 철의 분리 효율이 증가하지는 않았다. 철성분의 추출율을 분배계수로 변환하여 나타낸 결과(Fig. 5), 염산농도 2M 이상에서는 철 성분의 분리효율이 증가하지 않음을 확인할 수 있었으며 따라서 적정 염산농도는 2M임을 확인하였다.

염소이온농도 증가실험을 수행하기 위해 Alamine336에 추출되지 않는 것으로 알려진 LiCl을 첨가하여 실험하였으며 LiCl 첨가량에 따른 추출특성을 조사하였다. 이때의 실험조건은 추출제 0.2M, 염산농

도 2M이며 기타 조건은 추출제 변화실험과 동일하게 유지하였다. 실험결과, 염소이온이 증가함에 따라 추출율은 증가하여 염소이온 첨가량이 0.5M인 경우, 용액중 철성분의 함량을 1ppm 이하로 낮출 수 있었다. 그러나 실제 공정에서는 별도의 염소이온 첨가가 곤란한 반면, 침출과정에서 다량의 염소이온이 함유되므로 본 변수실험을 통해 얻은 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.2. Batch 실험결과에 의한 Karr column 조업 결과

앞서 기술한 batch 실험에서 얻어진 적정 조건을 이용하여 Karr column에 의한 불순물(Fe) 제거실험을 수행하였다. 이때 추출제농도 0.2M, 염산농도 2M, 교반속도(Karr column의 격막 진동 주기) 240 rpm이며, 체류시간을 10분~60분으로 증가시키며 실험하였다. 실험결과, 체류시간이 증가함에 따라 철성분의 추출율이 증가하여, 10분의 경우 철 성분 제거율이 98%에서 60분의 경우 99.7%로 증가하였으며 용액중 철의 농도는 1.6ppm이었다.

### 4. 결론

본 연구는 Karr column을 이용하여 희토류 염화물 수용액상에서 비희토성분인 철의 분리에 대한 기초 연구로서, 아민계 추출제인 Alamine336을 이용하여 염화물 수용액상에서 유기상의 농도, 염소이온 농도, 염산 농도에 따른 철 성분의 분리실험을 수행하여 다음의 결과를 얻었다.

Batch 실험결과 추출제 농도가 증가함에 따라 철성분 제거율이 급격히 상승하였으며, 염산 및 염소이온 농도의 경우도 유사한 결과를 나타내었다. Batch 실험을통해 확인된 불순물(Fe)을 추출하기위한 최적 조건은 염산농도 2M, 추출제 농도 0.1M, 상비 1, 추출시간 30분으로서, 이때 희토류 염화물 수용액상의 철 성분 함량은 0.7ppm 이하로서 제거율은 99.9%였다.

또한 최적의 batch 실험조건에서 반응시간(=체류시간)을 변화시키며 실험한 결과, 반응시간 60분의 조건에서 batch 실험과 유사한 결과를 얻을 수 있었으며 이때의 철 제거율은 99.7%, 용액중 철성분은 1.6ppm이었다.

PC-88A의 비누화를 통해 추출 반응시 수상의 pH 감소로 인한 추출율 감소 문제를 해결할 수 있다는 것을 확인하였다.

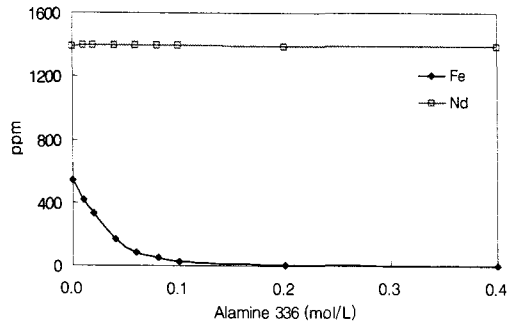


Fig. 2. Effect of extractant concentration on the extraction of Nd and Fe. (Batch test)

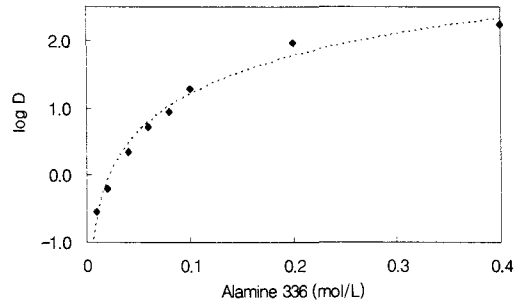


Fig. 3. Effect of extractant concentration on the distribution coefficient of Fe. (Batch test)

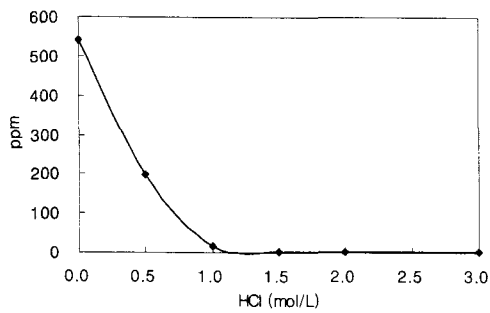


Fig. 4. Effect of HCl on the extraction of Fe. (Batch test)

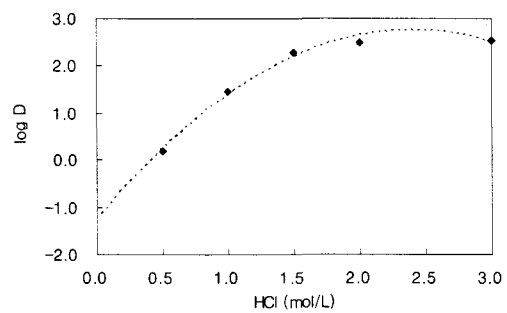


Fig. 5. Effect of HCl on the distribution coefficient of Fe. (Batch test)

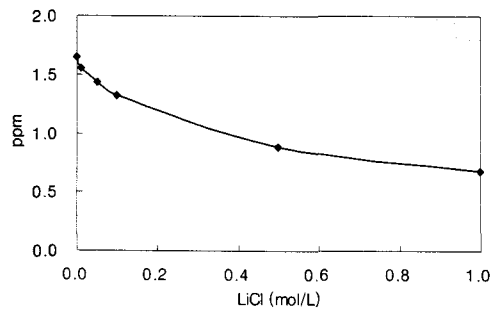


Fig. 6. Effect of Cl ion on the extraction of Fe. (Batch test)

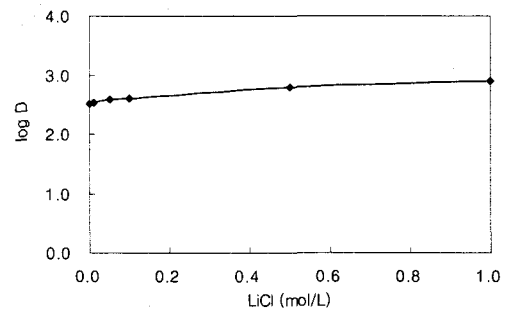


Fig. 7. Effect of Cl ion on the distribution coefficient of Fe.

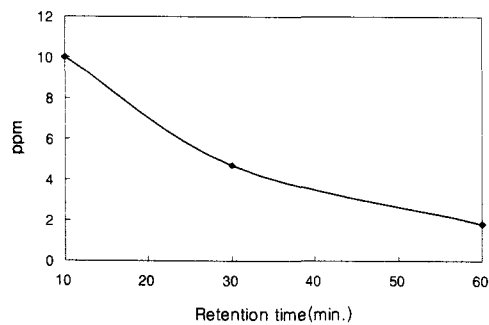


Fig. 8. Effect of retention time on the extraction of Fe. (column test)