

음이온교환수지에 의한 모나자이트 중 희토류원소의 분리 (제 2 보)

車基元 · 李鐵海 · 尹錫昊* · 河英龜**

인하대학교 이과대학 화학과

*한국핵연료개발공단

**서울대학교 자연과학대학 화학과

(1980. 9. 29 접수)

Separation of Rare Earth Elements in Monazite Sand by Anion Exchange Resin (II)

Ki-Won Cha, Joung-Hae Lee, Suk-Ho Yoon and Youny-Gu Ha

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 162, Korea

*Korea Nuclear Fuel Development Institute, Daeduk 300-32, Korea

**Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received Sept. 29, 1980)

요약. 용리액의 pH와 EDTA 농도변화에 따른 모나자이트 중의 희토류원소의 분리에 이어 수지통의 크기, 유출속도 수지종류에 따른 분리를 약 10g의 희토류를 흡착시킨 후 연구하였다. 같은 무게의 수지에서는 수지통의 높이가 높은 것이 낮은 것보다 분리도가 좋았고, 전 희토류를 용리하는데 필요한 용리액의 부피는 비슷하였다. 용리액의 유출속도를 1 ml/min에서 2 ml/min으로 증가시킨 결과 전 희토류를 완전히 용리시키는데 필요한 용리액의 부피가 10l 더 필요했고 분리도는 1 ml/min일 때 보다 나았다. 그러나 용리시키는데 걸리는 시간은 약 6일 단축되었다. 수지의 입자가 25~50 mesh의 Ambellite IR A-400의 수지를 이용하여 분리한 결과는 Dowex 1(50~100 mesh)의 수지를 사용하여 분리한 결과보다 못하였다.

ABSTRACT. An anion exchange method for separating Y, La, Ce, Pr, and Nd element in monazites and into enriched fractions has been developed. The complexed rare earth ions with EDTA at pH 8.4 passed through the resin column of the various size and eluted with 0.0301 M EDTA as eluent at flow rate of 1 ml/min and 2 ml/min. The result of separation is good in the high column length rather than the low on using the resin of the same amount and the volume of eluent required in eluting all the rare earths at 2 ml/min flow rate is larger than that at 1 ml/min and the result of separation obtained here is unsatisfactory.

서 론

우리나라에는 많은 양의 모나자이트광이 부존되어 있다. 따라서 모나자이트에서 각 희토류원소를 분리 회수하는 연구는 필요하다. 전보¹에서는 음이온교환수지를 사용하여 희토류원소를 pH 8.4에서 EDTA로 착염을 만든 후 EDTA형 음이온교환수지통에 흡착시킨 후 pH 8.4의 0.0301 M EDTA로 용리시켜 분리한 결과를

발표하였다. 이 때는 3.14 cm² × 120 cm의 수지통에 Dowex IX 400 (150~200 mesh)의 수지를 사용하여 약 2g의 희토류를 분리하였다. 본 연구에서는 전보의 계속으로 용리액의 pH와 EDTA 농도는 pH 8.4와 0.0301 M로 고정시키고 수지통의 크기변화와 음이온교환수지의 종류와 입자크기에 따른 변화 및 용리액의 유출속도 변화에 따라 분리도가 어떻게 변화하는가를 약 10g의 희토류를 흡착시켜 연구하였다.

실 험

장치 및 시약. 희토류 산화물은 Merck 제를 사용하였고 기타 시약은 분석용 시약을 사용하였다. 음이온교환수지는 Dowex 1(50~100 mesh), Amberlite IRA 400(25~50 mesh)을 사용하였고, pH meter는 Electroscan-30 분광광도계는 Perkin-Elmer 201, X-선 형광계는 Rigaku의 X-선 형광분석계를 사용하였다. 수지통은 19.63 cm²×65 cm, 12.65 cm²×104 cm, 19.63 cm²×80 cm, 12.65 cm²×85 cm 인 것을 사용하였으며 수지통 밑에는 유속을 조절하는 스톱콕크를 달았고 수지통 준비는 전보¹에서와 같이 하였다.

모나자이트의 분해. 모나자이트는 안성철에서 회수하여 자력선광한 모나자이트를 사용하였다. 100 mesh 정도로 분쇄된 모나자이트광을 50.0 g 정확히 달아 500 ml 비이커에 넣고 진한 황산 200 ml 를 넣고 시계질자로 덮은 후 열판 위에서 24시간 녹인 후 내용물을 식힌다. 여기에 증류수를 가해 가용성염을 녹인 후 거르고 거른용액을 500 ml 용량프라스크에 받아 회석했다.

분석 방법. 용리액에 있는 희토류는 옥살산으로 침전시키고 침전을 가열하여 산화물을 얻었다. 이 중의 Y, La, Ce는 X-선 형광법으로 분석하였다. 0.1 g 산화물 시료에 1 g의 셀룰로오스 분말을 넣고 혼합한 후 15.000 lb로 가압하여 시료편을 만들고 X-선을 조사시켜 들뜨게 하였다. 이 때 사용한 회절법 결정은 EDDT 이었다. Nd와 Pr은 분광광도법²으로 정량하였다.

결과 및 고찰

이 실험에 사용한 모나자이트 시료의 분석 결과는 Table 1과 같고 3.14 cm²×60 cm 음이온교환수지통을 사용하여 pH 8.4와 0.0301 M EDTA에서 용리법³으로서 측정된 각 희토류원소의 분배비는 Table 2와 같다.

Table 1. Analytical data of monazite sand.

Composition	Total rare earth oxide	ThO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅
%	53.20	4.68	8.25	24.25	0.32

수지통 크기에 따른 분리곡선. 250ml의 모나자이트 분해용액을 비이커에 넣고 암모니아수로 pH를 1로 맞춘다. 이 때 흰 침전이 생기는데 이는 주로 Th(OH)₄이므로 걸러 보관하고 거른액에 포화 옥살산용액을 가하여 모든 희토류를 침전시킨다. 침전을 물로 씻어 비이커에 모으고 증류수 100 ml 정도를 가한 후 NaOH 용액을 가하여 pH를 12정도로 한 후 가열하여 옥살산 침전을 수산화물로 바꾸어 놓은 후 EDTA(acid) 25 g을 조금씩 가하면서 수산화물의 침전을 녹인다. 다 녹인 후 pH를 8.4로 맞추어 액량을 정확히 100 ml로 조절한다. 이 용액에는 12.0 g의 희토류가 들어 있다. 이 용액을 미리 pH 8.4의

Table 2. Distribution ratio of rare earth element

element	Y	Ce	La	Pr	Nd
Distribution ratio	20	52.8	40	79.5	89.4

Table 3 Analytical data of oxides obtained in each fraction.

Effluent (l)	Wt of oxide (mg)	Analytical Data (%)				
		Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
0.6~0.9	21.2					
2.7~3.0	20.3	98	1			
4.2~4.5	36.5	90	10			
4.8~5.1	63.1	85	15			
5.4~5.7	120.6	58	40	2		
6.3~6.9	150.4	30	50	20		
7.5~7.8	140.3	14	56	30		
8.4~8.7	155.4	10	35	55		
9.3~9.6	130.3		20	77	3	
10.2~10.5	120.3		15	80	5	
11.4~11.7	80.7		10	80	10	
12.6~12.9	140.0		5	65	16	14
13.8~14.1	200.5		60	20	20	15
8~16.1	140.6			55	20	25
18.8~19.1	160.3			50	15	35
21.8~22.1	25.8			30	10	60
23.6~23.9	20.1			15	5	79
25.8~26.4	40.5				3	95
28.8~29.1	30				2	95
30.8~31.1	20					

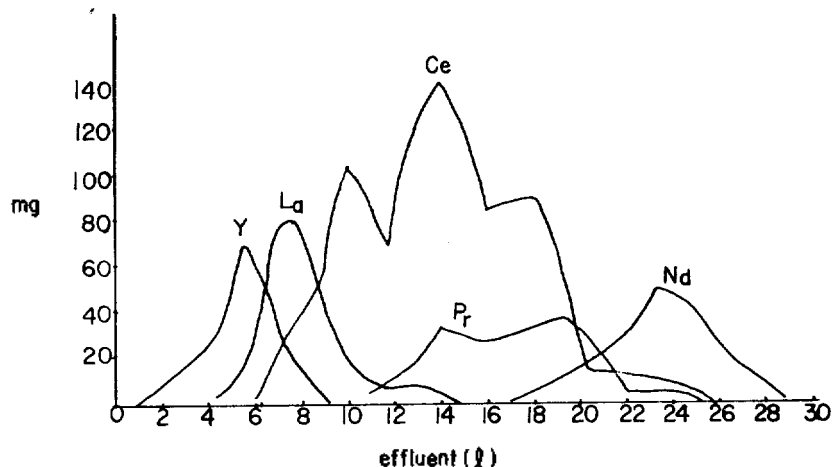


Fig. 1. Separation curve of rare earth in monazite sand. Eluent: 0.0301 M EDTA; pH=8.4; column: 19.63 cm² × 65 cm; resin: Dowex 1 (50~100 mesh); flow rate: 1 ml/min.

Table 4. u^* value of rare earth element in 19.63 cm² × 65 cm resin column.

element	Y	La	Ce	Pr	Nd
$u^*(l)$	7	13	16	24	27

0.0301 N EDTA 용액으로 평형시켜 놓은 수지통에 1 ml/min의 유속으로 흡착시킨다. 용리액으로 2~3회 씻은 후 1 ml/min 정도의 유속으로 용리시킨다. 유출액을 300 ml씩 받아서 한 분액 속에 들어있는 희토류 산화물의 무게를 달고 정량한 결과는 Table 3과 같다. Fig. 1은 Table 3을 도시한 것이다.

Fig. 1은 분리도가 전번 논문의 분리 결과보다 좋지 못하다. 전번에서는 3.14 cm² × 120 cm 수지통에 Dowex 1 × 400 (150~200 mesh)의 수지를 넣고 약 1.8 g의 희토류를 흡착시킨 결과이다. 우선 전번에서는 14 l 이내에서 전 희토류가 용리되었으나 Fig. 1에서는 29 l 이내에서 용리되었다. 분리도가 나빠진 이유는 수지의 높이가 120 cm에서 65 cm로 줄어 들었고 수지의 입자가 150~200 mesh에서 50~100 mesh로 커졌으며 시료의 양도 1.8 g에서 12 g으로 증가되었기 때문으로 생각된다. 그러나 용리순서는 분배비로부터 계산한³ 각 희토류의 농도가 최고가 되는 용리액의 부피 u^* 을 계산한 Table 4와 대체로 일치한다. 여기서 Ce의 용리곡선이 세계의 봉우

Table 5. Analytical data of the oxides obtained in each fraction eluted in 12.56 cm² × 85 cm resin column.

Effluent (l)	Wt of oxide (mg)	Analytical data (%)				
		Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
2.7~3.0	20.1	98	2			
4.2~4.5	60.5	97	3			
5.4~5.7	50.4	90	10			
6.3~6.9	60.5	75	25			
7.5~7.8	120.1	50	49			
8.4~8.7	70.6	20	80			
9.3~9.6	55.4	70	30			
10.2~10.5	50.1		60	40		
11.4~11.7	57.1		50	50		
12.6~12.9	63.4		40	58		
13.8~14.1	68.6		20	76	4	
15.8~16.1	60.4		10	85	5	
18.8~19.1	120.7			86	14	
21.8~22.1	120.8			65	25	10
23.6~23.9	140.5			40	20	40
25.8~26.4	125.1			30	5	65
27.8~28.1	60.1			10	2	85
29.8~30.1	40			7	2	90
31.8~32.1	20			3	1	95

리로 나타나는 것은 계속 용리시키지 못하고 중단했다가 용리시켰기 때문으로 생각된다. 이 때는 수지의 높이가 너무 짧아서 분리도가 더 나

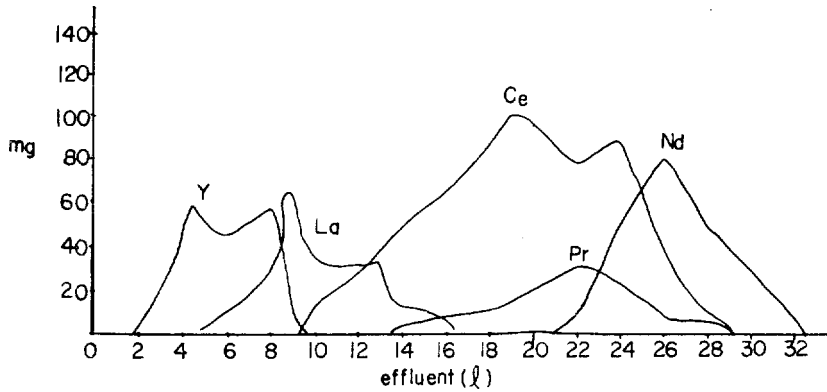


Fig. 2. Separation Curve of rare earth in monazite sand. Eluent; 0.0301 M EDTA; pH=8.4; column: 12.56 cm²×85 cm; resin: Dowex 1 (50~100 mesh); flow rate: 1 ml/min.

빠졌다고 생각하였기 때문에 수지의 높이를 높이고져 Fig. 1에서 사용한 수지를 12.56 cm²×85 cm의 수지통에 채우고 Fig. 1에서 실험한 조건으로 시료를 흡착시킨 후 용리시켜 각 분액의 무게와 이를 분석한 결과는 Table 5와 같다.

Fig. 2는 Table 5를 도시한 것이다. Table 5를 보면 Table 3에 비해 분리도가 좋아졌다. 이때는 32 l 이내에서 전 희토류가 용리하였으며 용리순서는 Fig. 1과 같다. Table 3에서는 La₂O₃가 56% 이상되는 분액이 없었으나 Table 5에서는 80% 까지 높아졌고 CeO₂도 86%까지 분리된 분액이 있다. Pr₂O₃도 25%까지 농축되었으며 Nd₂O₃는 95%까지 농축되었다. Fig. 1과 Fig. 2는 같은 양의 수지를 수지통의 크기만 다르게 한 것으로서 수지통의 높이가 긴 것이 분리도가 좋을 수 있고 전 희토류가 용출되는데 필요한 용리액의 부피는 비슷함을 알 수 있다.

용리액의 용출속도 변화. Fig. 2의 실험조건과 같게 하고 다만 유출속도를 2 ml/min로 실험한 결과는 Table 6과 같고 Fig. 3은 이를 도시한 것이다. Table 6을 보면 전 희토류가 용리하는데는 40 l의 용리액이 사용되었다. 1 ml/min로 했을 때 보다 약 8 l가 더 소요되었고 분리도는 Table 5보다 못하다. 이것은 유속이 빠르므로서 이온교환평형이 완전히 성립되지 못하여 많은 양의 용리액이 들어가야 용리되는 것으로 해석된다. 그러나 용리속도를 빨라함으로써 용리에 걸리는 시간이 단축되는 이점이 있다. 1 ml/min으

로 용리할 때는 21일 걸리던 것이 2 ml/min로 용리하면 14일이면 완전 용리시킬 수 있다.

Amberlite IRA 400 (25~50 mesh) 수지, 공

Table 6. Analytical data of the oxides obtained in each fraction eluted in 12.56 cm²×85 cm resin column at 2 ml/min flow rate.

Effluent (l)	Wt of oxide (mg)	Analytical data (%)				
		Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
2.7~3.0	10.2					
4.2~4.5	20.3	98	2			
5.4~5.7	20.5	98	2			
6.3~6.9	41.5	90	10	1		
7.5~7.8	60.7	62	25	12		
8.4~8.7	85.3	44	41	15		
9.3~9.6	110.6	21	51	26		
10.2~10.5	115.0	10	40	50		
11.4~11.7	40.4		30	65	2	
12.6~12.9	39.1		20	78	2	
13.8~14.1	41.6		15	80	3	
15.8~16.1	60.4		10	83	5	
18.8~19.1	40.7		5	76	8	10
21.8~22.1	80.3			58	10	30
23.6~23.9	140.1			55	8	38
25.8~26.1	130.2			48	8	44
27.8~28.1	101.3			46	5	48
29.8~30.1	61.4			37	5	56
32.8~33.1	65.7			28	3	67
34.8~35.1	45.1			24	2	75
37.8~38.1	30.1			19	1	80

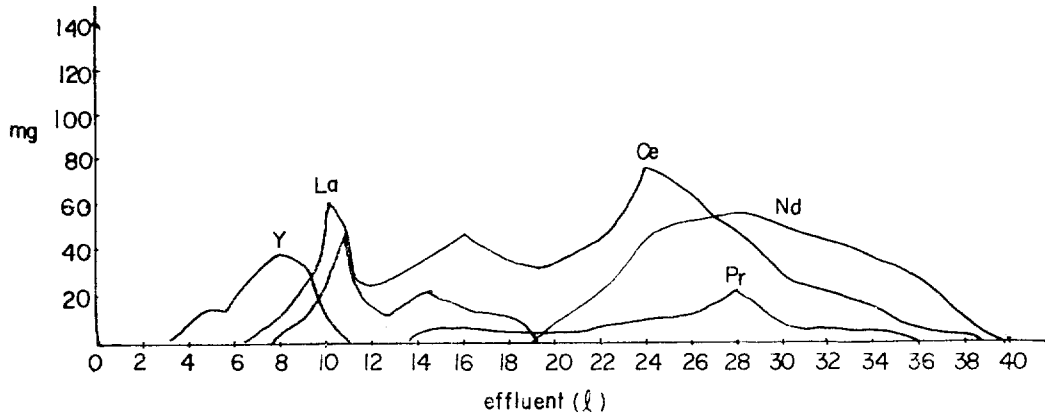


Fig. 3 Separation curve of rare earth in monazite sand. Eluent: 0.0301 M EDTA; pH=8.4; column: 12.56 cm²×85 cm; resin: Dowex 1 (50~100 mesh); flow rate: 2 ml/min.

업화를 위해 입자가 큰 25~50 mesh의 Amberlite IRA 400 수지를 19.63 cm²×80 cm의 수지통과 12.56 cm²×104 cm의 수지통에 채우고 분리한 결과는 두 경우에 다 같이 전 희토류를 용리시키는데는 용리액이 35 l가 필요했고 분리도는 Dowex-1 50~150 mesh의 경우보다 좋지 못했으며 이 때에도 용출순서는 같았다. 수지의 높이가 높은 104 cm 수지통의 결과가 80 cm의 수지통의 결과보다 좋았다.

결 론

(1) 같은 무게의 수지를 가지고 희토류를 분리할 때는 수지의 높이가 높은 수지통이 낮은 수지통에서 보다 분리도가 좋았고 전 희토류를 용리하는 데 필요한 용리액의 부피는 두 경우 비슷하였다.

(2) 용리액의 유출속도를 1 ml/min에서 2 ml/min로 증가시킨 결과 전 희토류를 완전히 용리

시키는 데 필요한 용리액의 부피가 10 l 더 필요했고 분리도는 1 ml/min일 때보다 나빴다. 그러나 용리시키는데 걸리는 시간은 약 6일 단축되었다.

(3) 수지의 입자가 25~50 mesh인 Amberlite IRA-400의 수지를 사용한 경우는 Dowex-1 (50~100 mesh)의 분리도 보다 못하였다.

본 연구는 1979년 한국과학 재단의 연구비에 의하여 이루어진 것으로, 이에 사의를 표합니다.

인용문헌

1. K. W. Cha, J. H. Lee and Y. G. Ha, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 239 (1980).
2. I. M. Kolthoff and P. J. Elving, "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 8, P. 102, Wiley-Interscience, New York, U. S. A., 1963.
3. J. Beukenkamp, W. Rieman and S. Lindenbaum, *Anal. Chem.*, **26**, 505 (1954).