*Journal of the Korean Chemical Society*
**1997**, *Vol. 41, No. 11*
Printed in the Republic of Korea

초청총설논문

# 이온교환 크로마토그래피에 의한 희토류 원소의 분리와 회수

車基元 · 朴光遠 · 洪性旭†
인하대학교 화학과
†국립과학 수사연구소
(1997. 8. 7 접수)

# Separation and Recovery of Rare Earths by Ion Exchange Chromatography

**Ki Won Cha, Kwang Won Park, and Sung Wook Hong†**
*Dept. of Chemistry, Inha University, Inchon 402-751, Korea*
*†National Institute of Scientific Investigation, Seoul 158-097, Korea*
(Received August 7, 1997)

**요 약.** 모나자이트광 속에 포함되어 있는 희토류 원소들을 이온교환수지를 이용하여 분리 회수 하는 방법에 관해 연구하였다. 이온교환수지로는 양이온교환수지와 음이온교환수지를 사용하고, 용리액으로는 EDTA, DTPA, IMDA, Ln-EDTA 용액을 사용하였으며, 양이온교환수지는 retaining 이온 곧 $H^+$, $Zn^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$, $Cu^{2+}$, $NH_4^+$으로 치환된 수지를 사용하였다. 음이온교환수지는 EDTA로 치환된 수지에 Ln-EDTA착물을 흡착시켜 분리하였다. 여러 가지 희토류 원소 중에서 선택적으로 한 원소만 분리하기 위해 용리액으로 Ln-EDTA를 사용하였으며, 수지통의 크기 변화와 여러 가지 용리형태의 메카니즘, 그리고 다량의 희토류 원소를 분리 회수하는 방법 등에 관해 연구하였다.

**ABSTRACT.** The methods of separation and recovery of rare earth elements in monazite sand have been studied by the ion exchange chromatography. Both of cation and anion exchange resin were used as ion exchange resins and the solutions of EDTA, DTPA, IMDA and Ln-EDTA were used as eluents. The $H^+$, $Zn^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$, $Cu^{2+}$, and $NH_4^+$ forms of cation exchange resin were used as retaining ions. Ln-EDTA solution was loaded on the EDTA form of anion exchange resin and separated. The Ln-EDTA solution was also used as an eluent for a selective separation of one element from the rare earth mixture solution. The size effects of resin column, the elution mechanism for the various elution types and the separation of a large amount of rare earths were studied.

## 서 론

최근 전자 및 광학 산업분야에서 신소재로 주목받고 있는 희토류 원소의 사용량이 증가하고 있기 때문에 모나자이트와 같은 광석으로부터 희토류 원소를 개별 분리하거나 정제하는 일은 매우 중요하다. 모나자이트광석은 인산염 광석으로서 이 속에 함유된 희토류 원소의 조성은 지역에 따라 다르지만, 일반적으로 30~40% cerium phosphate, 11~30% neodymium phosphate, 12~24% praseodymium phosphate, 1~7% samarium phosphate, 1~5% yettrium phosphate 및 다른 인산염 희토류와 토륨 그리고 우라늄 이온이 함유되어 있다.[1]

역사적으로 보면 희토류 원소를 분리하는 방법으로는 분별 결정법[2], 용매 추출법[3], 크로마토그래피법 등이 있으며,[4-13] Lange 및 Nagel[14]는 처음으로 이 방법을 이용하여 희토류원소를 분리하는 연구를 하였다. 2차대전 중에 Speddy와 그의 연구진들은[15] 막대한 연구비를 들여서 희토류 원소의 분리 연구를 하였다. 1945년 이후 이온교환수지를 사용하여 각각의 희토류 원소를 고순도 상태로 분리하는 연구가 발달하였다. Vickery[16]는 희토류 원소와 EDTA 간의 안정도상수를 측정한 결과, 희토류-EDTA간의 착물 안정

도 상수의 크기 순서는 희토류 원소의 원자 번호가 클수록 증가하며, 각 희토류 원소간 EDTA의 착물 안정도상수 차가 크게 남을 알았다.

음이온 교환수지에 의한 희토류 원소 분리는 음전하 리간드와 희토류 원소간에 형성된 착물의 안정도 상수 차가 크게 다르고, 음전하를 띤 착물이 음이온 교환수지에 흡착되기 때문에 가능하다. Molnar[17] 등은 음이온 교환수지를 이용하여 처음으로 희토류원소를 분리하였다. Dybezynski[18]는 음이온 교환수지를 써서 희토류-EDTA계의 용리 현상을 연구하였다. 희토류-EDTA 착물을 음이온 교환수지통에 가하면 착물이 수지에 흡착되고, 이를 EDTA 용리액으로 용리하면 경희토류 원소는 용리되고 중희토류 원소는 수지층에 남게 된다. EDTA 용리액 외에 용리액으로 $Mg(NO_3)_2$,[19] $LiNO_3$[20,21] $CNS^-$ [22]이 사용되었으며, 유기 리간드로는 Citrate,[23] NTA,[24] HEDTA,[24] HIBA (hydroxyisobutyrate),[25] EDTA,[26,27] DTPA,[28] IMDA,[29] Ln-EDTA[34,35] 등이 사용되었다.

양이온 교환수지를 이용하여 희토류 원소를 분리 회수하는 연구는 $H^+$형의 양이온 교환수지에 희토류 원소를 흡착시키고, 용리액으로 ammonium citrate를 사용하여 분리하는 연구를 시작으로 retaining ion으로서 $H^+$ 대신 Fe(III),[36] $Cu^{2+}$ [37] 또는 $Zn^{2+}$ [38], $NH_4^+$ [39], $Al^{3+}$ [39,40]을 사용하여 인접해 있는 희토류 원소를 분리하는 방법이 알려졌다. 이 때에는 흡착 수지관 밑에 retaining 수지관을 연결한 두 개의 수지관을 사용하여 분리하는데, 많은 양의 용리액과 분리시간이 많이 필요하다.[40]

여기에는 지금까지 발표된 논문을 중심으로 이온교환 크로마토그래피를 이용한 희토류 원소의 분리와 회수에 관해 설명하고자 한다.

## 실 험

### 이온교환수지통 준비

음이온 교환수지는 Dowex 1×420(150~200 mesh)를, 양이온 교환수지는 Dowex 50×8(100~200 mesh)를 주로 사용하였다. 수지관은 밑에 다공성 유리판이 있는 내경이 2.0 cm이고 높이가 150 cm인 유리관에 유속을 조절할 수 있도록 stopcock을 달아 사용하였다.

일정량의 수지를 500 mL 비이커에 넣고, 증류수를 부어 잘 저은 후, 2~3분간 방치하여 경사법으로 위에 뜬 부유물을 제거한다. 부유물을 제거한 수지를 기포발생이 생기지 않도록 주의하면서 수지통에 채워 일정 높이의 수지통을 준비한다. 이렇게 준비된 이온수지통은 용리하려는 용액으로 미리 평형시킨 다음에 사용한다.

### 분석방법

Nd, Sm, Pr 이온은 원자흡수분광법이나 흡수분광법으로 분석한다. La, Ce, Y 등은 ICP원자 방출법으로 분석하고, Zn, Cu 및 Al은 원자흡수분광법으로 분석한다.

비색법으로 분석할 때, Sm은 401 nm, Nd은 740 nm, Pr은 440 nm 파장에서 흡광도를 측정한다. 모나자이트 광석에 있는 전체 희토류 원소량은 옥살산으로 침전시켜 무게 분석법으로 정량한다.

### 모나자이트 광석 분해

모나자이트는 자력선광한 모나자이트를 사용한다. 모나자이트 광석을 분해하는 방법에는 NaOH로 융해하는 법과 진한 황산에 녹이는 두 가지 방법이 있다. NaOH fusion 방법은 니켈 도가니에 모나자이트 광석과 NaOH를 섞은 후, 일정한 온도로 fusion한 후, HCl로 녹여 낸다. 이 때는 니켈도가니가 부식되는 것이 문제이다. 황산분해법으로 녹이는 방법을 설명하면 100 mesh정도로 분쇄된 모나자이트광을 50.0 g정도 달아 500 mL 비이커에 넣고, 진한 황산 200 mL를 넣고, 시계접시를 덮고, 열판 위에서 24시간 녹인 후, 내용물을 식힌다. 여기에 증류수를 가해 가용성염을 녹인 후에 거르고, 거른액을 500 mL 용량 플라스크에 받아 희석한다. 모나자이트 광석의 분석결과는 *Table* 1과 같다.

### 희토류 원소 용리

일정량의 희토류 원소를 수지상단에 흡착시킨 다음, 1~2 mL의 용리액으로 씻고, 일정 높이의 용리액을 가하고, 일정 유속으로 용리하여 일정 부피의 분액으로 받아서 각 분액에 함유되어 있는 희토류 원소를 정량하여 용리곡선을 작성한다.

*Table* 1. Analytical data of monazite sand

| Composition | Total rare earth oxide | $ThO_2$ | $SiO_2$ | $P_2O_5$ | $U_3O_8$ |
|---|---|---|---|---|---|
| % | 53.20 | 4.68 | 8.25 | 24.25 | 0.32 |

## 분리 및 회수

### 음이온 교환수지에 의한 분리

**EDTA에 의한 분리.**[26,27] 50 mL의 모나자이트시료 용액을 취해 묽은 $NH_4OH$로 pH를 1로 조절한다. 이 때, 생긴 침전은 $Th(OH)_4$이므로 거르고, 거른 액에 포화 옥살산용액을 가해 희토류 원소들을 침전시킨다. 침전을 걸러 황산에 녹이고, 여기에 희토류 원소의 당량에 해당하는 EDTA를 가하고, 용액의 pH를 8.4로 조절한 후, 최종 부피를 50 mL로 묽힌다. 이 용액을 Dowex1-X400의 음이온 교환수지를 120 cm 채운 수지통에 1 mL/min의 유속으로 흡착시킨다. 시료가 흡착된 후, 1 mL의 pH 8.4, 0.0602 M EDTA 용리액으로 씻어 내리고, 이와 같은 조작을 2~3회 반복한다. 1 mL/min의 유속으로 용리하고, 용출액을 일정 분액으로 받아서 각 분액에 함유된 희토류 원소들의 양을 측정하여 얻은 분리곡선은 *Fig.* 1과 같다. 용리액의 pH는 EDTA의 $HY^{3+}$ 화학종이 주로 존재하는 8.4로 조절하였다.

*Fig.* 1에서 모든 희토류 원소는 5 L 이내에서 용리되며, 세 부분으로 분리되었다. 그러나 각 희토류가 완전 분리된 것 같지 않았다. 분리를 더 완전하게 하기 위해 *Fig.* 1에서와 같이 흡착시키고, 용리액의 농도를 0.047 M EDTA로 바꾸고, pH는 8.4로 고정한 용리액으로 용리하여 얻은 용리곡선은 *Fig.* 2와 같다. *Fig.* 2에서는 모든 희토류 원소가 6 L 이내에서 용리되고, 대략 4부분으로 분리되어 용리되었기 때문에 *Fig.* 1에서 보다는 효과적으로 각 희토류 원소가 분리된 것 같다. 따라서 더 효과적인 분리를 위해 용리액의 EDTA농도를 0.03 M로 줄였다. *Fig.* 1에서와 같이 시료를 흡착시키고, pH 8.4의 0.03 M EDTA 용액으로 용리하여 얻은 분리곡선은 *Fig.* 3과 같다. *Fig.* 3에서는 모든 희토류 원소가 14 L 이내에서 용리되었다.

*Fig.* 3에서 각 분액에 함유되어 있는 각 희토류 원소의 함량을 분석 한 결과는 *Table* 2와 같고, 이를 도시한 결과는 *Fig.* 4와 같다.

*Fig.* 4의 결과에서 희토류 원소의 용리 순서를 보면, $Y^{3+}$이 제일 먼저 용리되고, 그 다음이 $La^{3+}$, $Ce^{4+}$, $Pr^{3+}$ 그리고 $Nd^{3+}$의 순으로 용리된다. 이는 EDTA와의 안정도 상수의 크기의 역순과 같다. 즉 EDTA와

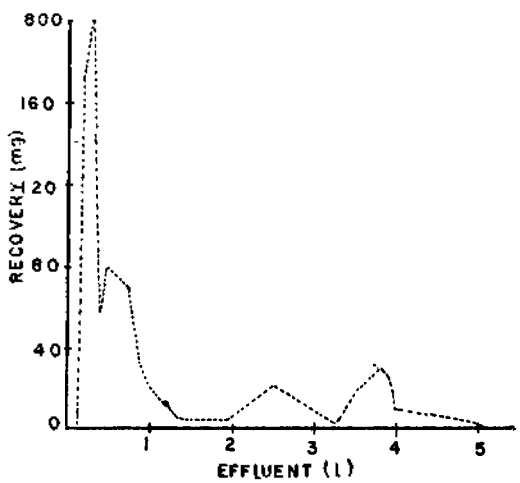


*Fig.* 1. Separtion curve of rare earths in monazite sand. Flow rate: 0.5 ml/min; Eluent: 0.0602 *M* EDTA, pH=8.4; column: 3.14 $cm^2 \times 120$ cm; resin: Dowex 1-X400(150~200 mesh).

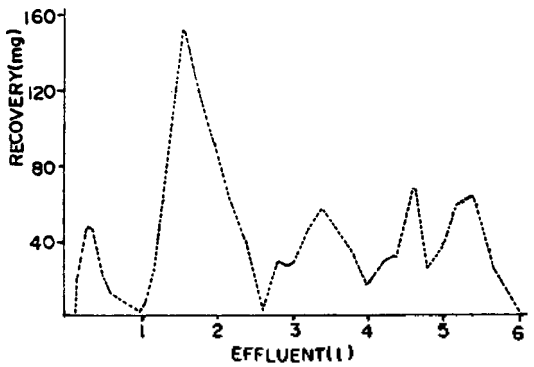


*Fig.* 2. Separtion curve of rare earths in monazite sand. Eluent: 0.047 *M* EDTA, pH=8.4; column: 3.14 $cm^2 \times 120$ cm; flow rate: 0.5 ml/min.

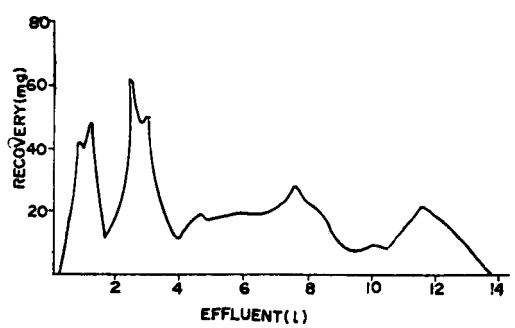


*Fig.* 3. Separtion curve of rare earths in monazite sand. Eluent: 0.031 *M* EDTA, pH=8.4; column: 3.14 $cm^2 \times 120$ cm; flow rate: 0.5 ml/min.

*Table* 2. Analytical data of the oxides obtained in each fraction of *Fig.* 3

| Effluent (L) | Wt. of oxide (mg) | Analytical data (%) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Y_2O_3$ | $La_2O_3$ | $CeO_2$ | $Pr_2O_3$ | $Nd_2O_3$ |
| 0.3~0.5 | 13.2 | 98 | 2 | – | – | – |
| 0.7~0.9 | 42.3 | 95 | 2 | – | – | – |
| 1.1~1.3 | 49.3 | 2 | 98 | – | – | – |
| 1.5~1.9 | 48.2 | – | 90 | 6 | – | – |
| 2.3~2.5 | 49.7 | – | 80 | 15 | – | – |
| 2.9~3.1 | 80.4 | – | 40 | 55 | – | – |
| 4.7~4.9 | 36.8 | – | 5 | 90 | – | – |
| 5.7~5.9 | 39.1 | – | – | 85 | 7 | – |
| 7.1~7.3 | 51.0 | – | – | 40 | 55 | – |
| 8.1~8.3 | 38.6 | – | – | 10 | 70 | 10 |
| 9.1~9.7 | 28.1 | – | – | – | 35 | 60 |
| 10.3~10.9 | 33.8 | – | – | – | 20 | 75 |
| 11.3~11.5 | 58.5 | – | – | – | 10 | 85 |
| 11.9~12.3 | 42.2 | – | – | – | – | 98 |

의 안정도 상수가 작은 희토류원소는 음이온 교환수지에 흡착력이 적기 때문에 먼저 용리된다.

여기에서는 약 2 g의 희토류원소를 분리한 결과이다. 수지통의 크기와 음이온 교환수지의 종류와 입자크기의 변화, 그리고 유출속도 변화와 흡착된 희토류 원소의 양의 변화를 실험하였다.

**수지통 크기에 따른 분리곡선.**[27] 모나자이트 광석을 녹인 용액 250 mL에서 회수한 12 g의 희토류 원소 이온에 25 g의 EDTA(acid)을 가하고, pH를 8.4로 맞추어 액량을 100 mL로 묽힌다. 이 용액을 미리 pH 8.4의 0.0301 M EDTA 용액으로 평형시켜 놓은 Dowex1(50~100 mesh) 수지통(19.63 $cm^2$×65 cm)에 1 mL/min 의 유속으로 흡착시킨다. 용리액으로 2~3회 씻은 후, 1 mL/min의 유속으로 용리시키고

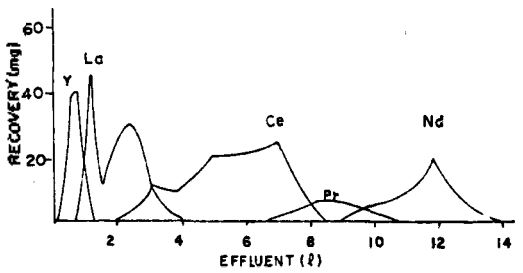


*Fig.* 4. Separtion curve of rare earths in monazite sand. Flow rate: 0.5 ml/min; eluent: 0.0301 *M* EDTA, pH=8.4; column: 3.14 $cm^2$×120 cm; resin: Dowex 1-X400 (150~200).

유출액을 300 mL씩 받아서 각 분액 속에 들어 있는 희토류 원소 산화물의 무게를 달아서 정량한 결과는 *Table* 3과 같고, 이를 도시한 결과가 *Fig.* 5이다. *Fig.* 5에서는 모든 희토류 원소가 29 L이내에서 용리되고 있다.

*Fig.* 5의 분리도는 *Fig.* 4의 분리결과 보다 좋지 못하다. *Fig.* 4에서는 3.14 $cm^2$×120 cm 수지통에 Dowex 1X400(150~200 mesh)의 수지를 채우고, 약 2 g의 희토류 원소를 흡착시키고 분리하였다. *Fig.* 4에서는 14 L이내에서 용리되었다. 분리도가 나빠진 이유는 수지의 높이가 120 cm에서 65 cm로 낮아졌고 수지의 입자가 50~100 mesh로 커졌으며, 시료의 양도 2 g에서 12 g으로 증가되었기 때문으로 생각된다. 그러나 용리순서는 *Fig.* 4와 같다. 여기서 Ce의 용리곡선이 세 개의 봉우리로 나타난 것은 계속 용리시키지 못하고 중단했다가 용리시켰기 때문으로 생각된다. *Fig.* 5에서는 수지의 높이가 너무 짧아서 분리도가 나빠졌다고 생각되기 때문에 수지의 높이를 높이고자 *Fig.* 5에서 사용한 수지를 12.66 $cm^2$×85 cm의 수지통에 채우고, *Fig.* 5에서 실험한 조건으로 시료를 흡착시킨 후, 용리시켜 각 분액의 무게와 이를 분석한 결과는 *Table* 4와 같고, 이를 도시한 것이 *Fig.* 6이다.

*Fig.* 6의 결과는 *Fig.* 5의 분리도 보다 향상되었다. *Fig.* 6에서는 전 희토류가 32 L에서 분리되었다. *Fig.* 5에서 보다 3 L가 더 소요되었다. 그리고 *Fig.*

*Table* 3. Analytical data of oxides obtained in each fraction.

| Effluent (L) | Wt. of oxide (mg) | Analytical data (%) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Y_2O_3$ | $La_2O_3$ | $CeO_2$ | $Pr_2O_3$ | $Nd_2O_3$ |
| 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 | – | | 65 | 16 | 14 |
| 13.8~14.1 | 200.5 | – | 5 | 20 | 20 | 15 |
| 14.8~16.1 | 140.6 | – | 60 | 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 | – | – | – | – | – |

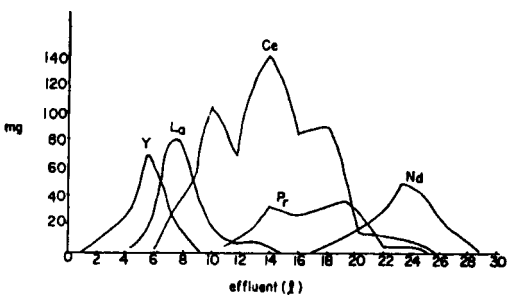


*Fig.* 5. Separtion curve of rare earth in monazite sand. Eluent: 0.0301 *M* EDTA, pH=8.4; column: 19.63 $cm^2 \times 65$ cm; resin: Dowex 1 (50~100 mesh); flow rate: 1 ml/min.

5에서는 1 L 이후부터 용리되었는데, *Fig.* 6에서는 2 L부터 용리되기 시작하였다. 수지의 높이가 높아짐에 따라 같은 수지의 양에서도 용리 곡선이 다름을 알았다. 그러나 용리순서는 같았다. *Table* 3에서는 $La_2O_3$가 56% 이상되는 분율이 없었으나 *Table* 4에서는 80%까지 높아졌고, $CeO_2$도 86%까지 분리된 분율이 있다. $Pr_2O_3$도 25%까지 농축되었으며, $Nd_2O_3$는 95%까지 분리되었다.

*Fig.* 6의 실험조건과 같고 다만 유출속도를 2 mL/min로 실험한 결과는 *Table* 5와 같고, 이를 도시한 결과는 *Fig.* 7과 같다. *Table* 5를 보면, 전 희토류 원소가 용리되는 데에 40 L의 용리액이 사용되었다. 이것은 유속이 빠름으로서 이온교환평형이 완전히 성립되지 못하여 많은 양의 용리액이 들어가야 용리되는 것으로 해석된다. 그러나 용리속도를 빨리함으로서 용리에 걸리는 시간이 단축되는 이점이 있다. 2 mL/min으로 용리하면 14일 이면 완전 용리시킬 수 있다.

Dowex 1(50~100 mesh) 대신 입자가 큰 25~50 mesh의 Amberlite IRA-400 수지를 12.56 $cm^2 \times 104$ cm 수지통에 채우고, *Fig.* 6의 실험조건과 같이 실험한 결과, 전 희토류를 용리시키는 데에 35 L의 용리액이 필요하고, 분리도는 Dowex-1(50~100 mesh)의 경우보다 좋지못했다.

**DTPA 용리액에 의한 분리.**[28] EDTA대신 DTPA (diethylene triamine pentaacetic acid)를 이용하여 희토류 원소를 분리하였다. DTPA의 농도와 pH 변화에 따른 희토류 원소들의 용리행동을 검토하여 희토류 원소들을 분리하고, 각 인접한 희토류 원소들의 분리정도를 나타내는 분리능을 결정하였다.

**용리액 농도에 따른 분리곡선.** 0.1 M의 각 희토류 원소용액 5 mL씩 7개 원소가 혼합된 35 mL의 희

*Table* 4. Analytical data of the oxides obtained in each fraction in 12.56 $cm^2 \times 85$ cm resin column

| Effluent (L) | Wt. of oxide (mg) | Analytical data (%) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Y_2O_3$ | $La_2O_3$ | $CeO_2$ | $Pr_2O_3$ | $Nd_2O_3$ |
| 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 | – | – |
| 15.8~16.1 | 60.4 | – | 10 | 85 | – | |
| 18.8~19.1 | 120.7 | – | – | 86 | – | – |
| 21.8~22.1 | 120.8 | – | – | 65 | – | 10 |
| 23.6~23.9 | 140.5 | – | – | 40 | 4 | 40 |
| 25.8~26.4 | 125.1 | – | – | 30 | 5 | 65 |
| 27.8~28.1 | 60.1 | – | – | 10 | 14 | 85 |
| 29.8~30.1 | 40 | – | – | 7 | 25 | 90 |
| 31.8~32.1 | 20 | – | – | 3 | 20 | 95 |

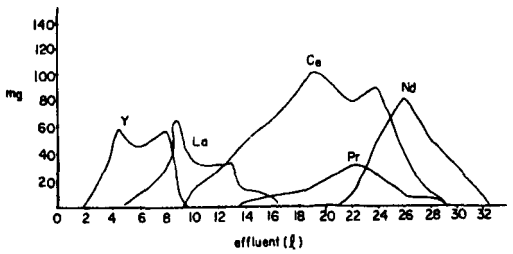


*Fig*. 6. Separtion curve of rare earth in monazite sand. Eluent: 0.0301 *M* EDTA, pH=8.4; column: 12.56 $cm^2 \times 85$ cm; resin: Dowex 1 (50~100 mesh); flow rate: 1 ml/min.

토류 원소들에 1.4 g의 DTPA를 가하여 얻은 착이온 용액을 각 용리액으로 평형시켜 놓은 수지통 상단에 흡착시킨 후, pH를 8.3으로 조절한 여러 가지 농도의 DTPA 용액을 용리액(0.035, 0.025 및 0.015 M의 DTPA)으로 사용하여 0.5 mL/min 의 유속으로 희토류원소들을 용리시키고, 50 mL씩 분취한 용출액에 들어 있는 희토류 원소를 옥살산으로 침전시켜 $R_2O_3$로 바꾸어서 그 무게를 달아 용리액의 농도변화에 따른 희토류 원소들의 분리곡선을 얻은 결과는 *Fig*. 8과 같다.

0.035 M DTPA 용액으로 희토류 원소를 용리하여 얻은 분리곡선은 모든 희토류 원소가 11.8 L에서 전부 용리되었다. 0.015 M DTPA에서는 3.2~17.9 L에서 용리되며, 0.035 M DTPA에서 보다는 좋은 분리결과를 보인다. 0.025 M DTPA 용리액에서 용리곡선은 16 L이내에서 전 희토류 원소들이 용리되어 대략 10부분으로 분리되었으며, 가장 좋은 분리 현상을 보여준다.

**pH 변화에 따른 용리곡선.** *Fig*. 8에서는 DTPA의 농도로 0.025 M이 적당함을 알았다. 여기서는 용리액의 pH 변화에 따른 용리곡선의 변화를 알기위해 0.025 M DTPA의 pH를 변화시켰다. 각 희토류원소 산화물 0.2 g씩을 달아서 전체 1.4 g을 1 M $HClO_4$용액 10 mL에 녹인 후, 증발시키고, 탈염수로 전체 부피를 20 mL로 한 다음, 3.14 $cm^2 \times 120$ cm 수지통상단에 흡착시키고, pH를 조절한 0.025 M DTPA용리액으로 수지에 흡착된 희토류 원소를 용리시켜 분석한 결과는 *Fig*. 9와 같다. *Fig*. 9에서 0.025 M DTPA를 pH 8.2로 조절한 용리액을 사용하였을 때 0.3~18 L범위에서 전 희토류 원소가 용리되었고 이 용리현상은 다른 pH값에서보다 좋은 분리도를 보여주고 있다. pH 9와 7.9에서는 뭉쳐 용리되었다. 따라서 DTPA 용리액의 농도와 pH는 0.025

*Table* 5. Analytical data of oxides obtained in each fraction eluted in 12.56 $cm^2 \times 85$ cm resin column at 2 mL/min flow rate

| Effluent (L) | Wt. of oxide (mg) | Analytical data (%) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Y_2O_3$ | $La_2O_3$ | $CeO_2$ | $Pr_2O_3$ | $Nd_2O_3$ |
| 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 |
| 25.8~26.4 | 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 |

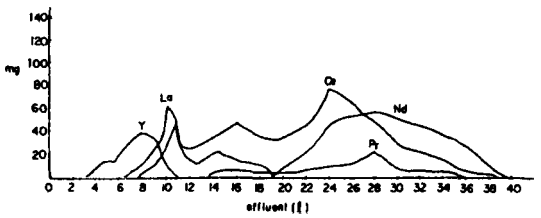


*Fig*. 7. Separtion curve of rare earths in monazite sand. Eluent: 0.0301 *M* EDTA, pH=8.4; column: 12.56 $cm^2 \times 85$ cm; resin: Dowex 1 (50~100 mesh); flow rate: 2 ml/min.

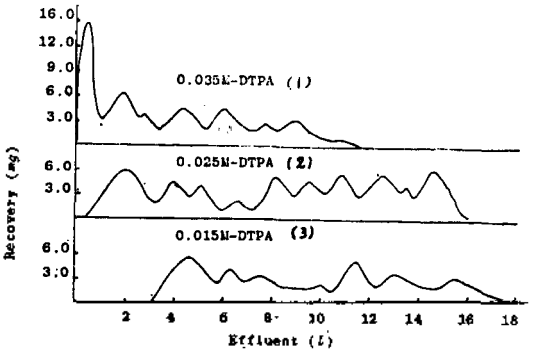


*Fig*. 8. Separtion curve of $R_2O_3$ on a anion resin column. Column: 3.14 $cm^2 \times 120$ cm; flow rate: 0.5 ml/min; pH: 8.3.

M, pH 8.2가 가장 적당함을 알았다.

이런 조건으로 용리하고 각 분액에 존재하는 각 희토류 원소를 분석한 결과는 *Table* 6과 같고 이를 도시한 결과는 *Fig*. 10과 같다. *Fig*. 10의 결과를 보면 희토류 원소의 용리순서는 Sm을 제외하고 희토류 원소의 원자번호의 순서와 일치한다.

희토류 원소와 DTPA간의 안정도 상수는 원자번호가 증가함에 따라 증가한다. 따라서 Sm이 Pr 및 Nd보다 먼저 용리된 사실은 용리순서가 킬레이트의 안정도상수에만 의존하지 않음을 알 수 있다. *Table* 6의 결과를 보면 18 L이내에서 7종류의 희토류 혼합시료의 각 원소들이 용리된다.

인접해 있는 원소간의 분리능 R을 계산한 결과는 *Table* 7과 같고 분리능 R은 다음 식으로 계산하였다.

$$R = \frac{2(V_2 - V_1)}{W_1 + W_2}$$

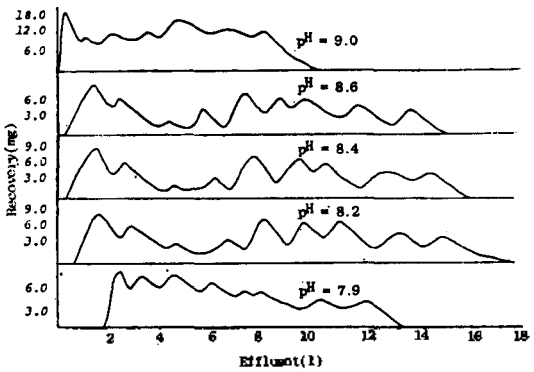


*Fig.* 9. Elution curve of rare earth elements with 0.025 *M* DTPA at different pH values. column: 3.14 $cm^2 \times 120$ cm; flow rate: 0.5 ml/min.

여기서 $V_1$과 $V_2$는 희토류원소이온1과 2의 용출 봉우리까지의 부피이고 $W_1$과 $W_2$는 희토류원소 이온1과 2의 봉우리의 접선넓이 이다.

*Table* 7의 결과를 보면 R값이 가장 큰 것은 Ce/

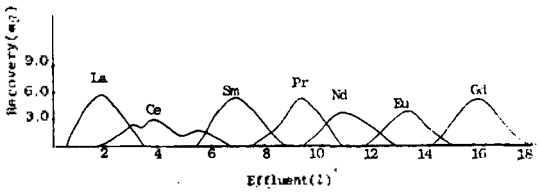


*Fig.* 10. Elution curve of La, Ce, Sm, Pr, Nd, Eu and Gd at pH 8.35. Eluent: 0.025 *M* DTPA; column: 3.14 $cm^2 \times 120$ cm; flow rate: 0.5 ml/min.

*Table* 6. Analytical data of the oxides obtained in each fraction of *Fig.* 10

| Effluent (L) | Wt. of oxides (mg) | Analytical data (%) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $La_2O_3$ | $Ce_2O_3$ | $Sm_2O_3$ | $Pr_2O_3$ | $Nd_2O_3$ | $Eu_2O_3$ | $Gd_2O_3$ |
| 0.5~1.0 | 8.1 | 100 | – | – | – | – | – | – |
| 1.1~1.5 | 27.8 | 100 | – | – | – | – | – | – |
| 1.6~2.0 | 43.5 | 100 | – | – | – | – | – | – |
| 2.1~2.5 | 51.6 | 92 | 8 | – | – | – | – | – |
| 2.6~3.0 | 26.8 | 46 | 44 | | – | – | – | – |
| 3.1~3.5 | 12.5 | 2 | 98 | | – | – | – | – |
| 3.6~4.0 | 36.5 | – | 100 | – | – | – | – | – |
| 4.1~4.5 | 33.8 | – | 100 | | – | – | – | – |
| 4.6~5.0 | 20.6 | – | 100 | – | – | – | – | – |
| 5.1~5.5 | 17.4 | – | 98 | 2 | – | – | – | – |
| 5.6~6.0 | 13.8 | – | 95 | 5 | – | – | – | – |
| 6.1~6.5 | 20.2 | – | 63 | 37 | – | – | – | – |
| 6.6~7.0 | 19.8 | – | 45 | 55 | – | – | – | – |
| 7.1~7.5 | 26.7 | – | 5 | 95 | – | – | – | – |
| 7.6~8.0 | 35.2 | – | 2 | 98 | – | – | – | – |
| 8.1~8.5 | 50.3 | – | 2 | 96 | 2 | – | – | – |
| 8.6~9.0 | 49.7 | – | – | 58 | 42 | – | – | – |
| 9.1~9.5 | 42.5 | – | – | 37 | 61 | 2 | – | – |
| 9.6~10.0 | 57.3 | – | – | 2 | 88 | 13 | – | – |
| 10.1~10.5 | 55.2 | – | – | – | 58 | 40 | 2 | – |
| 10.6~11.0 | 72.3 | – | – | – | 25 | 63 | 12 | – |
| 11.1~11.5 | 58.2 | – | – | – | 20 | 68 | 12 | – |
| 11.6~12.0 | 50.5 | – | | – | 7 | 80 | 15 | – |
| 12.1~12.5 | 50.7 | – | – | – | – | 3 | 92 | 5 |
| 12.6~13.0 | 52.3 | – | – | – | – | 2 | 93 | 5 |
| 13.1~13.5 | 28.5 | – | – | – | | 2 | 85 | 13 |
| 13.6~14.0 | 40.5 | – | – | – | – | 2 | 30 | 68 |
| 14.1~14.5 | 47.3 | – | – | – | – | – | 18 | 82 |
| 14.6~15.0 | 56.5 | – | – | – | – | – | 12 | 88 |
| 15.1~15.5 | 32.8 | – | – | – | – | – | 5 | 95 |
| 15.6~16.0 | 15.4 | – | – | – | – | – | 2 | 98 |
| 16.1~19.5 | 8.6 | – | – | – | – | – | 2 | 98 |

*Table* 7. Resolution value of adjacent rare earth elements

| adjacent ions | R |
|---|---|
| La/Ce | 2.90 |
| Ce/Sm | 3.03 |
| Sm/Pr | 1.54 |
| Pr/Nd | 1.96 |
| Nd/Eu | 1.67 |
| Eu/Gd | 1.25 |

Sm으로 이 두 인접원소간의 분리가 가장 잘됨을 알 수 있다.

### 양이온 교환수지를 이용한 분리

**IMDA용리액에 의한 분리.**[29] 희토류 원소를 분리하는데 사용되는 착화제로는 aminopolyacetic acid가 많이 사용되고 있다. 그 중의 하나인 IMDA(imino diacetic acid)를 용리액으로 사용하고 양이온 교환수지로는 Dowex 50X8(100~200 mesh)을 사용하여 희토류 원소를 분리하였다. 양이온 교환수지통(3.14 $cm^2 \times 5$ cm)에 0.1 M의 각 희토류 원소용액 1 mL씩을 혼합한 시료를 흡착시키고 pH 8.00의 0.0301 M IMDA 용리액으로 용리하여 얻은 용리곡선은 *Fig.* 11과 같다. *Fig.* 11의 결과를 보면 $Eu^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Y^{3+}$는 거의 분리되지 않지만 $Pr^{3+}$와 $Ce^{3+}$는 잘 분리되며, $La^{3+}$는 2400 mL이내에서는 용리되지 않는다. 그리고 용리순서는 원자번호가 큰 순으로 용리되어 음이온 교환수지와는 반대순서로 용리됨을 알 수 있다. *Fig.* 12은 *Fig.* 11에서와 같이 희토류 원소 혼합물을

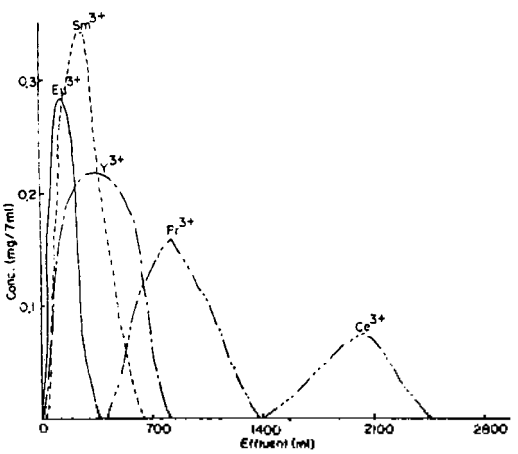


*Fig.* 11. Elution curve of $Y^{3+}$, $Eu^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Pr^{3+}$ and $Ce^{3+}$. Column: 3.14 $cm^2 \times 5$ cm; Eluent: 0.0301 *M* IMDA pH=8.0; flow rate: 0.5 ml/min.

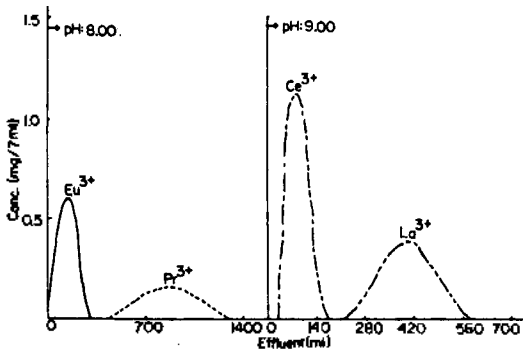


*Fig.* 12. Elution curve of $Eu^{3+}$, $Pr^{3+}$, $Ce^{3+}$ and $La^{3+}$ column: flow rate; under the same condition as shown *Fig.* 11. Eluent; $3.01 \times 10^{-2}$ *M* IMDA, pH=8.00 and pH=9.00

흡착시키고 처음에는 pH 8.00의 0.0301 M IMDA로 1400 mL까지 용리하고 그 후부터는 pH 9.00의 0.0301 M IMDA 용리액으로 용리시켜 얻은 용리곡선이다. 모나자이트광석에는 $Ce^{4+}$와 $La^{3+}$가 70%이상을 차지하는데, 이들 이온들을 분리하는데는 이 방법이 적당할 것으로 판단된다.

**치환 크로마토그래피에 의한 분리.**[30] 치환 크로마토그래피법에 의하여 희토류 원소를 처음으로 분리한 것은 retaining ion으로 철,[36] 구리[37] 또는 아연[38]을 사용하여 분리하는 방법이 알려졌다. 이 때는 흡착수지관 밑에 retaining 수지관을 연결한 두 개의 수지관을 사용하는데 분리하는데 많은 양의 용리액을 필요로하고 용리시간도 많이 걸린다. retaining 수지관 하나만을 사용하고 EDTA로 착화된 희토류 원소들을 수지관 상단에 흡착시킨 후 용리시켜 분리에 필요한 시간을 단축시키고 분리효율도 향상시키고자 하였다.

**$Cu^{2+}$ 형 수지에 의한 분리.** 먼저 착화되지 않은 희토류 원소를 흡착시킨후 용리시키는 방법으로 분리하고자 두 개의 수지관을 준비하였다. 한 수지관에는 $H^+$형 양이온 교환수지를 5.0 cm되도록 채우고 다른 수지관에는 retaining 이온으로 $Cu^{2+}$를 치환시킨 양이온 교환수지를 5.0 cm되도록 채워 $H^+$형 수지관 밑에 연결하였다. Ce과 La산화물을 각각 0.2 g씩 달아 산으로 녹인 후 pH를 2.2로 조절하고 용액의 부피는 50 mL로 하여 $H^+$형 수지관에 1 mL/min의 유속으로 통과시켜 흡착시킨 후 pH를 8.4로 조절한 0.0269 M EDTA용액으로 용리시켜 얻은 용리곡선은 *Fig.* 13과 같다.

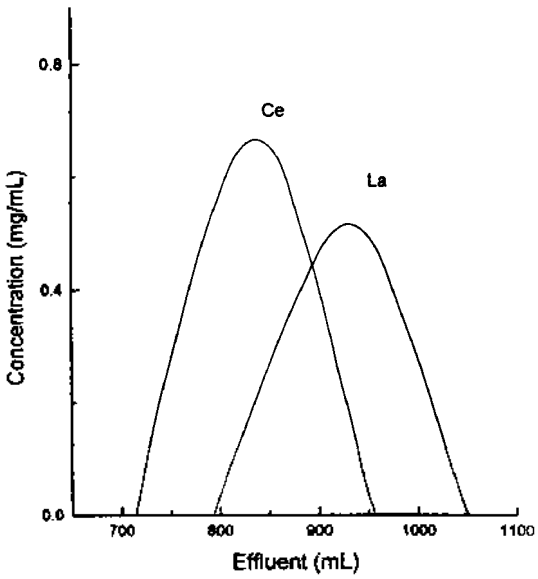


*Fig.* 13. Separation curves of Ce and La resin: Dowex 50 W-X8, column: 3.14 $cm^2 \times 5$ cm ($H^+$ form) and 3.14 $cm^2 \times 5$ cm ($Cu^{2+}$ form).

*Fig.* 13에서 Ce은 720 mL에서부터 960 mL범위에서, La은 768 mL에서 1056 mL의 범위에서 용출되는 것을 알 수 있다. 이 두 이온의 분리능 R은 0.37이다.

다음은 EDTA로 미리 착물을 만든 희토류 원소를 양이온 교환수지에 흡착시켜 분리를 시도하였다.

내경이 2.0 cm이고 높이가 30 cm인 유리관에 $Cu^{2+}$으로 치환시킨 수지를 10.0 cm되게 채운 수지관을 사용하였다.

Ce과 La산화물을 각각 0.2 g씩 달아 녹이고 0.8 g의 EDTA를 가하여 착물을 만든 후 pH를 8.4로 조절하고 전체 부피를 50 mL로 하여 수지상단에 1 mL/min의 속도로 흡착시키고 pH를 8.4로 맞춘 0.0269 M EDTA 용액으로 용리시켜 얻은 곡선은 *Fig.* 14와 같다. *Fig.* 14를 보면 Ce은 440 mL에서부터 660 mL사이에서, La은 480 mL에서 부터 750 mL사이에서 용출되어 *Fig.* 13의 경우보다 빨리 용출됨을 알 수 있다. *Fig.* 13에서는 $Cu^{2+}$형 수지관의 높이와 $H^+$형 수지관의 높이를 합친 수지 높이가 10.0 cm인 반면 *Fig.* 14는 $Cu^{2+}$로 치환시킨 10.0 cm 수지관에서 얻은 결과이다. 용리액은 *Fig.* 13에서 얻은 결과보다 *Fig.* 14에서 400 mL가 절약되었고 분리하는데 걸리는 시간은 7시간 단축되었다.

분리능 R은 0.45로서 *Fig.* 13에서 얻은 0.37보다 좋다. 이러한 결과는 *Fig.* 14에서는 희토류 원소를 EDTA와 미리 착물을 만들어 흡착시켰기 때문에 *Fig.* 13에서와 같은 수지상에 흡착된 희토류 원소가 EDTA와 착물을 만드는데 시간을 소비하지 않고 용출되었기 때문이라고 해석할 수 있다.

분리능 R이 *Fig.* 14에서 더 좋아진 것은 $Cu^{2+}$형 수지관의 높이가 *Fig.* 13에서 보다 *Fig.* 14에서 더 높기 때문이라고 생각된다. 이러한 결과로 부터 같은 수지의 양을 가지고 두 이온을 분리하는데 지금까지 사용한 $H^+$와 $Cu^{2+}$형 수지를 채운 두 개의 수지관을 사용하여 분리하는 것 보다는 $Cu^{2+}$형의 수지관 하나만을 사용하고 EDTA로 착물을 만들어 흡착시키고 용리하는 방법이 더 효율적임을 알 수 있다.

**흡착시킨 희토류 양의 변화.** 흡착시킨 희토류 원소의 양의 변화에 따른 용리곡선의 변화를 보았다. *Fig.* 14는 Ce과 La의 산화물을 각각 0.2 g씩 취하여 EDTA와 착물을 만들어 흡착시킨 결과이다. *Fig.* 15은 Ce과 La의 산화물을 각각 1.0 g씩 달아 산으로 녹인 다음 EDTA를 4.0 g가하고 pH는 8.4로 맞춘후 전체 부피를 50 mL로 조절하여 구리이온으로 치환된 *Fig.* 14와 동일한 수지관에 흡착시킨 후 pH를 8.4로 조절한 0.0269 M EDTA 용액으로 용리시켜 얻은 결과이다.

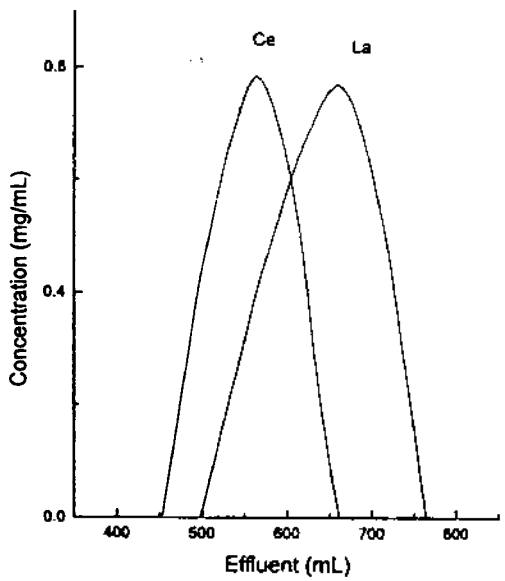


*Fig.* 14. Separation curves of Ce and La. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). Eluent: EDTA Column: 3.14 $cm^2 \times 10$ cm ($Cu^{2+}$ form). Flow rate: 1 mL/min.

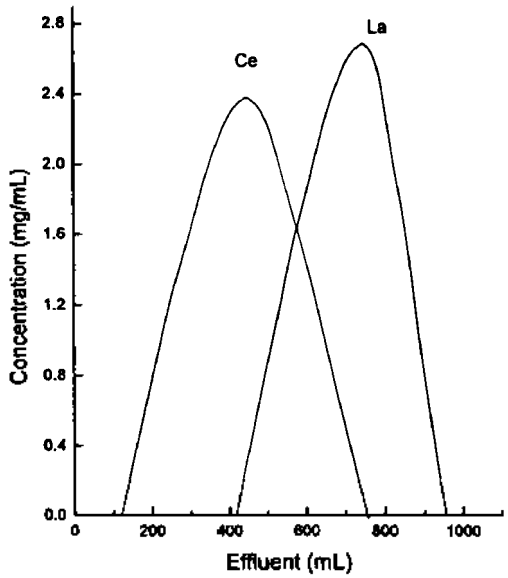


*Fig.* 15. Separation curves of Ce and La. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). Eluent: EDTA Column: 3.14 $cm^2 \times 10$ cm ($Cu^{2+}$ form). Flow rate: 1 mL/min.

*Fig.* 15은 *Fig.* 14보다 희토류 원소를 5배 더 넣고 분리시킨 결과이다. 이 때에는 Ce이 100 mL부터 용출되기 시작하여 780 mL까지 나오고 La는 450 mL에서 930 mL사이에서 용출된다. 즉 시료를 많은 양 흡착시킨 후 용리시키면 적은 양을 흡착시킨 경우에 비해 상당히 빨리 용리되어 나오는 것을 알 수 있다. 이 때 계산한 분리능 R은 0.44이다. 이 값은 *Fig.* 14의 0.45와 거의 같은 값으로 시료를 수지의 교환용량 범위내에서 많이 흡착시켜도 분리도는 변하지 않고, 빨리 용리되는 것을 알 수 있다.

$R_2Cu$ 형 수지에 희토류 착물 $LnY^-$이 들어 가면 수지에 흡착되었던 $Cu^{2+}$가 희토류착물 $LnY^-$와 교환반응을 일으켜 $CuY^{2-}$가 되어 수지에 흡착되지 않고 용출되어 나오고 유리된 희토류 원소는 수지에 흡착된다. 이와 같은 반응이 가능한 것은 $Cu^{2+}$와 $Y^{4-}$간의 안정도상수(logK=18.30)가 희토류 원소간의 그것보다 크기 때문이다. 시료인 LnY 를 많이 가하면 위와 같은 반응이 많이 진행되어 일찍 용리될 것이다.

용리액이 들어가면 $R_3Ln+Y^{4-} \rightleftarrows 3R^- + LnY$ 의 반응이 일어나 희토류가 용출된다. 따라서 EDTA와 안정도상수가 큰 희토류 원소가 먼저 용리된다.

**Dy와 Sm의 분리.** *Fig.* 14와 *Fig.* 15에서는 원자번호가 인접해 있는 경희토류 원소간의 분리정도를 본 것이다. 인접해 있는 중희토류 원소간의 분리 정도를 보기위해 Sm과 Dy간의 분리도를 연구하였다. Fig. 14에서와 동일한 수지관을 사용하고, Dy과 Sm 산화물을 각각 0.2 g씩 녹여 EDTA 0.8 g을 가하고, pH는 8.4로 맞추고 전체부피를 50 mL로 조절하여 수지상단에 흡착시키고, 0.0269 M EDTA 용액으로 용리시켜 얻은 결과가 *Fig.* 16이다. *Fig.* 16을 보면 두 희토류 이온이 160 mL 이내에서 용리된 것을 알 수 있다. 같은 0.2 g씩을 흡착시켜 얻은 *Fig.* 14의 결과보다 상당히 빨리 용리되었으며 이 때의 분리도는 0.54이다. 분리도가 *Fig.* 14에 비해 좋은 것은 이 두 원소의 원자번호가 바로 인접해 있는 희토류 원소가 아니고 두 이온의 안정도상수의 log값의 차이가 1.02로 Ce과 La의 logK의 차인 0.67보다 크기 때문이다. 그리고 빨리 용리된 것은 Dy(logK=17.57)과 Sm(logK=16.55)의 안정도상수가 Ce(logK=15.39)과 La(logK=14.72)의 안정도상수보다 크기 때문이다.

**Y과 La의 용리.** Y과 La은 두 이온간의 반지름의 차가 본 연구에서 분리하고자 시도한 원소중에서 가장 크다. 따라서 이 두 원소의 EDTA의 착물의 안정도상수의 차도 가장 크다. 이러한 두 이온의 분리능을 보기 위해 *Fig.* 14에서와 같은 조건에서 Y와 La의 분리를 시도하였다.

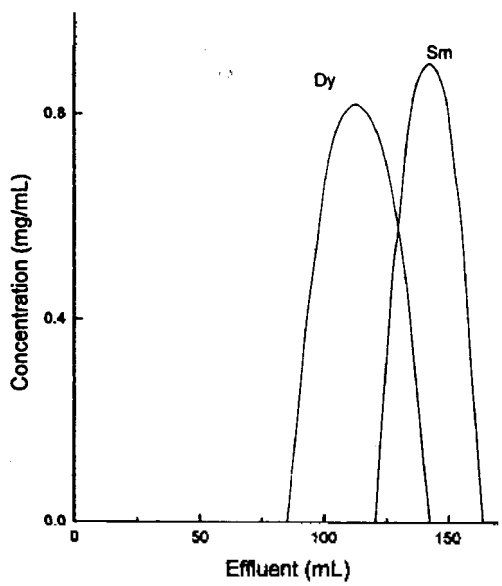


*Fig.* 16. Separation curves of Dy and Sm. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). Eluent: EDTA Column: 3.14 $cm^2 \times 10$ cm ($Cu^{2+}$ form). Flow rate: 1 mL/min.

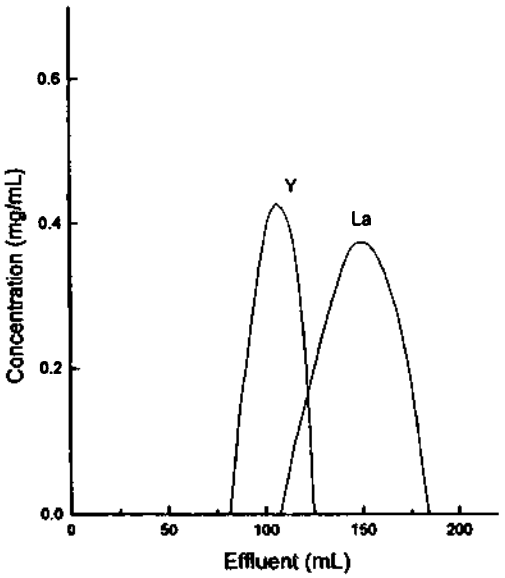


*Fig.* 17. Separation curves of Y and La. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). Eluent: EDTA Column: 3.14 $cm^2 \times 10$ cm ($Cu^{2+}$ form). Flow rate: 1 mL/min.

이 두 원소의 산화물은 각각 0.2 g씩 달아 녹이고 0.8 g의 EDTA로 착물을 만들어 수지에 흡착시킨후 용리시킨 결과가 *Fig.* 17이다. *Fig.* 17의 결과를 보면 두 이온이 160 mL이내에서 용리되며 분리능은 0.67로 *Fig.* 14의 Ce과 La의 분리능 0.45보다 크다. 그러나 두 이온의 EDTA와의 착물의 안정도상수의 log값의 차가 2.66이나 되는 것에 비하면 만족할 만한 값이 아니다. 그리고 *Fig.* 14에서 La은 480 mL에서부터 750 mL사이에서 용리되었다.

두 결과의 사이에는 상당히 큰 차가 있음을 알 수 있다. 이 경우에도 La이 *Fig.* 14에서와 같은 영역에서 용리되면 두 이온은 완전히 분리가 될 것이다. 이와 같이 상대 이온에 따라 같은 이온의 용리현상이 다름을 알 수 있다. 이것은 이 분리방법이 용리 크로마토그래피가 아니고 치환 크로마토그래피이기 때문이라고 생각된다.

즉 $R_3Ln+Y^{4-} \rightleftarrows 3R^- + LnY^-$의 교환반응 이외에 $R_3Ln_1+Ln_2Y^- \rightleftarrows R_3Ln_2+Ln_1Y^-$의 치환반응에 의해 EDTA와 더 안정한 착물을 이루는 이온이 먼저 용리되는 것으로 설명할 수 있다. 여기서 $Ln_1$ 이온은 $Ln_2$ 이온보다 EDTA와 더 안정한 착물을 만드는 희토류 이온이다.

**Y, Dy, Sm, Nd, Pr, Ce, La 혼합물의 분리.** 이상

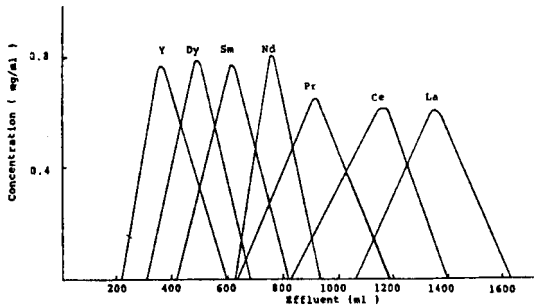


*Fig.* 18. Separation curves of rare earth mixture. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). Eluent: EDTA Column: 3.14 $cm^2 \times 10$ cm ($Cu^{2+}$ form). Flow rate: 1 mL/min.

의 실험결과를 이용하여 7개의 희토류 혼합물을 분리하고자 하였다. 7개의 희토류 산화물을 각각 0.2 g씩 달아 혼합하여 녹이고, EDTA 2.8 g을 가하고, pH를 8.4로 맞춘 후, 전체부피를 50 mL로 하여 *Fig.* 14와 동일한 수지관에 흡착시키고, EDTA로 용리하여 *Fig.* 18과 같은 용리곡선을 얻었다. 인접한 각 원소의 분리능 R값을 *Table* 8에 나타내었다. R값이 0.30~0.49사이의 비교적 작은 값을 갖는 것으로 인접한 희토류 원소의 분리가 잘 안되고 있음을 알 수 있다. 그러나 이 결과는 수지관의 높이가 10.0 cm에 불과하고 1.6 L에 불과한 용리액에 의해 용출된 것이라는 것을 감안해 볼 때 상당히 좋은 분리결과를 얻었다고 생각된다.

*Fig.* 14와 *Fig.* 18에서 Ce과 La이 분리되는 정도를 비교해 보면 *Fig.* 14에서의 분리능은 0.45이고 *Fig.* 18에서의 분리능은 0.38로 *Fig.* 14에서 보다 감소하였다. 또한 *Fig.* 14에서는 Ce과 La이 480 mL에서부터 750 mL사이에서 용출된 반면 *Fig.* 17에서는 Ce과 La이 800 mL에서부터 1600 mL사이에서 용출되었다. 이것은 EDTA와 더 강하게 착물을 이루는 희토류 원소가 먼저 용리되기 때문이다.

희토류 원소의 이온반경은 La이 1.06 Å으로 가장

*Table* 8. Resolution values of adjacent rare earth elements

| Elements separated | R values |
|---|---|
| Y/Dy | 0.34 |
| Dy/Sm | 0.30 |
| Sm/Nd | 0.39 |
| Nd/Pr | 0.38 |
| Pr/Ce | 0.49 |
| Ce/La | 0.38 |

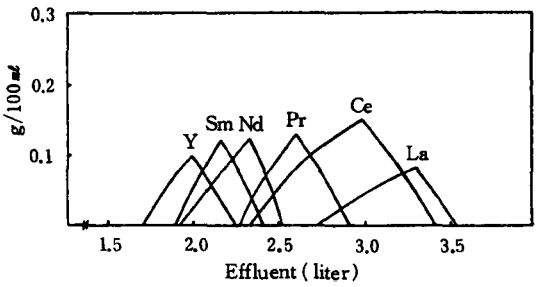


*Fig.* 19. Separation curves of rare earths. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh), $Cu^{2+}$ form Column: 3.14 $cm^2$× 120 cm Eluent: 10 g EDTA/liter, pH=8.4

크고 원자번호가 증가함에 따라 점차 감소하여 Dy은 0.91 Å의 값을 갖는다. 따라서 이온 반경이 작을수록 빨리 용출되는 것을 알 수 있다. 이들 각 이온과 EDTA 착물간의 안정도상수는 La이 가장 작고 원자번호가 증가함에 따라 점차 증가한다. Y를 제외하면 용리순서는 착물의 안정도상수가 큰 순으로 빨리 용리됨을 알 수 있다. Y이 예외인 것은 5주기 원소이므로 f 껍질에 전자가 채워지지 않고 4d껍질에 전자가 채워진 전이원소이기 때문이라고 생각된다.

**$Cu^{2+}$ 이온형 수지에 의한 다량분리.**[31] 직경이 2 cm이고 수지높이가 120 cm인 $Cu^{2+}$이온형 수지관에 10 g의 희토류 원소가 함유되어 있는 용액에 20 g의 EDTA를 가해 만든 희토류-EDTA용액 100 mL를 1 mL/min의 유속으로 수지상단에 흘려 주어 흡착시킨다. 시료를 가할 때부터 용출액을 100 mL의 분액으로 받는다. 시료를 다 흡착시킨 후 pH를 8.4로 맞춘 0.0269 M EDTA 용액으로 1 mL/min의 유속으로 계속 용리시킨다.

용출액에 포함된 희토류의 양을 정량하기 위해 각 분액을 산성으로 한 후, 포화 옥살산나트륨용액을 가해 희토류 침전을 얻고, 이를 걸러서 말린 후, 산화물의 무게를 달아 각각의 희토류원소를 정량하였다. 이 결과는 *Fig.* 19와 같다.

*Table* 9. Resolution values of adjacent rare earth elements

| Elements separated | R values |
|---|---|
| Y/Sm | 0.35 |
| Sm/Nd | 0.31 |
| Nd/Pr | 0.63 |
| Pr/Ce | 0.44 |
| Ce/La | 0.44 |

*Table* 10. Resolution values of adjacent rare earth elements

| Elements separated | R values |
|---|---|
| Y/Sm | 0.32 |
| Sm/Nd | 0.25 |
| Nd/Pr | 0.50 |
| Pr/Ce | 0.36 |
| Ce/La | 0.62 |

*Fig.* 19를 보면 희토류들이 1.75 L에서 용출되기 시작하여 3.6 L이내에서 전량 용리되었으며 용리되는 순서는 Y이 제일 먼저 나오고 Sm, Nd, Ce순으로 나온 후 La이 가장 늦게 용리된다. 이들 용리순서는 Y를 제외하고는 EDTA와 희토류 원소간의 착물안정도상수의 크기순서이다. *Fig.* 19에서 인접해 있는 원소간의 분리능 R을 구한 결과는 *Table* 9와 같다.

*Table* 9에서 보는 것과 같이 인접해 있는 원소간의 분리능은 Sm과 Nd사이에서 가장 작은 0.31이었으며 Nd/Pr 간의 분리능은 0.63으로 가장 크다. 따라서 Sm과 Nd간의 분리가 가장 안되고, Nd과 Pr은 분리가 가장 잘 되지만 상당부분이 겹친다.

**30 g 희토류 원소의 용리곡선.** 많은 양의 희토류 원소를 분리하기 위해 *Fig.* 19의 결과를 얻은 수지관을 사용하고 30 g의 희토류가 들어 있는 용액에 EDTA를 60 g넣어 희토류-EDTA 착물을 만들고 pH를 8.4로 맞춘 후 전체부피를 200 mL로 만들어 수지상단에 흡착시킨 후 0.0269 M EDTA 용액으로 용리시켜 얻은 용리곡선은 *Fig.* 20과 같다.

*Fig.* 20의 결과를 보면 전 희토류 원소가 1.4 L에서부터 용출되기 시작하여 4.8 L이내에서 완전히 용리되었다. 그리고 용리되는 순서는 *Fig.* 19에서와 같은 순서였다.

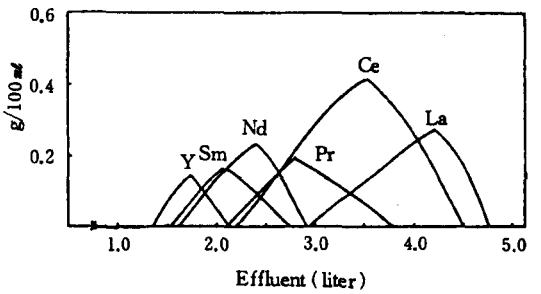


*Fig.* 20. Separation curves of rare earths. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh), $Cu^{2+}$ form Column: 3.14 $cm^2$× 120 cm Eluent: 10 g EDTA/liter, pH=8.4

*Fig.* 20의 결과로부터 얻은 인접해 있는 희토류 원소간의 분리능은 *Table* 10과 같다. *Table* 10의 결과를 보면 분리능값이 0.25에서 0.62사이에 있는 것을 알 수 있다. Sm과 Nd간의 분리능값이 가장 작은 것으로 보아 이들간의 분리가 제일 안 되며 Ce과 La간의 분리능은 0.62로 분리가 가장 잘 되는 것을 알 수 있다. *Table* 9과 *Table* 10의 결과를 비교해 보면 *Table* 10의 값이 *Table* 9의 값보다 일반적으로 작다.

이것을 보면 흡착시킨 희토류 원소의 양이 많을수록 분리능이 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 Ce과 La간의 분리능값은 *Table* 10에서 오히려 증가한 것을 볼 수 있다. *Table* 10의 결과는 *Table* 9의 결과보다 흡착시킨 희토류의 양이 3배나 많은 경우의 결과이다. 그리고 *Fig.* 19에서는 1.75 L에서 용출되기 시작하여 3.6 L에서 전량 용출된다. 즉, *Fig.* 19에서보다 더 빨리 용리되기 시작하여 더 늦게 용출되는데, 이 때 사용한 용리액의 부피는 3.4 L정도이다. 30 g 정도를 용리시키는 데 용리액이 3.4 L정도 필요한 것은 대단히 바람직한 결과이다. 음이온교환수지를 사용하여 희토류-EDTA착물 약 10 g을 흡착시키고 분리한 *Fig.* 6에서는 용리액이 30 L정도 필요하였다. 이러한 결과와 비교하면 분리능은 약간 떨어지지만 필요한 용리액의 부피는 약 10분의 1로 감소한 것을 알 수 있다. 그리고 30 L 정도의 용리액이 필요할 때는 용리에 소요되는 시간이 약 15일인 반면 여기서는 3일 이내에 끝낼 수 있다.

**$Zn^{2+}$ 이온형 수지에 의한 다량분리.** $Cu^{2+}$ 이온형 수지 대신 $Zn^{2+}$ 이온형 수지를 사용하여 분리를 시도하였다. Cu-EDTA의 안정도상수의 log값은 18.30이고 Zn-EDTA 값은 16.10이다. 이와 같이 EDTA와의 안정도상수가 Cu보다 작은 Zn을 치환시킨 수지를 사용하여 희토류 원소의 분리정도를 보고자 하였다. 실험방법은 $Cu^{2+}$ 이온형 수지에서와 똑같이 하였다. 10 g의 희토류를 EDTA로 착물을 만든 후, 흡착시켜 얻은 결과는 *Fig.* 21과 같다.

*Table* 11. Resolution values of adjacent rare earth elements

| Elements separated | R values |
|---|---|
| Y/Sm | 0.33 |
| Sm/Nd | 0.30 |
| Nd/Pr | 0.65 |
| Pr/Ce | 0.45 |
| Ce/La | 0.65 |

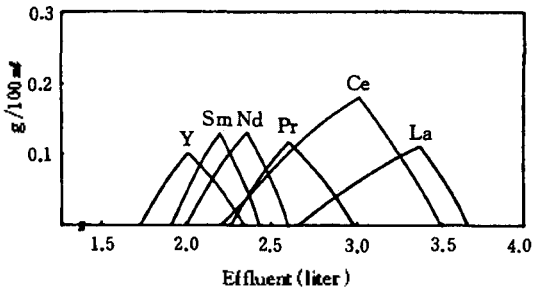


*Fig.* 21. Separation curves of rare earths. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh), $Zn^{2+}$ form Column: 3.14 $cm^2 \times 120$ cm Eluent: 10 g EDTA/liter, pH=8.4

*Fig.* 21의 결과를 보면 *Fig.* 19의 결과와 비슷하다. 이 때에도 전 희토류 원소가 1.7 L에서부터 나오기 시작하여 3.7 L이내에서 모두 용출된다. 그리고 용리되는 순서도 *Fig.* 19에서와 같다. *Fig.* 21의 결과에서 인접해 있는 원소간의 분리능을 계산한 결과는 *Table* 11과 같다.

*Table* 11의 결과는 *Table* 9의 분리능값보다 약간 큰 결과를 나타냈다. 따라서 $Cu^{2+}$ 이온형 수지보다 $Zn^{2+}$ 이온형 수지에서 각 희토류원소가 더 잘 분리됨을 알 수 있다. 이것은 Zn-EDTA의 안정도상수가 Cu-EDTA의 안정도상수보다 작고 희토류 원소와 EDTA간의 안정도상수의 log값은 16에서 18사이에 있는데, Zn-EDTA의 안정도상수의 log값이 16.10으로 희토류-EDTA착물의 안정도상수에 가깝기 때문에 희토류 원소와 치환경쟁이 잘 이루어져 $Cu^{2+}$형 수지보다 분리능 값이 큰 것으로 생각된다.

**30 g 희토류 원소의 용리곡선.** $Zn^{2+}$ 이온형수지에 30 g의 희토류에 60 g의 EDTA를 넣어 만든 희토류-EDTA착물을 흡착시킨 후, 용리시켜 얻은 결과는 *Fig.* 22와 같다. *Fig.* 22의 결과는 *Fig.* 20의 결과와 비슷하다. 이 때에도 1.2 L에서 용리되기 시작하여 4.9 L이내에서 용리된다. *Fig.* 22의 결과에서 계산한 인접원소의 분리능은 *Table* 12와 같다.

*Table* 12의 결과를 보면 *Table* 10의 결과보다 R값이 약간씩 큰 것을 알 수 있다. *Table* 11에서도 *Table* 9의 R값보다 큰 R값을 얻었다. 이러한 결과로부터 $Zn^{2+}$ 이온형 수지에서의 분리능이 $Cu^{2+}$ 형 수지에서의 분리능보다 큰 것을 알 수 있다.

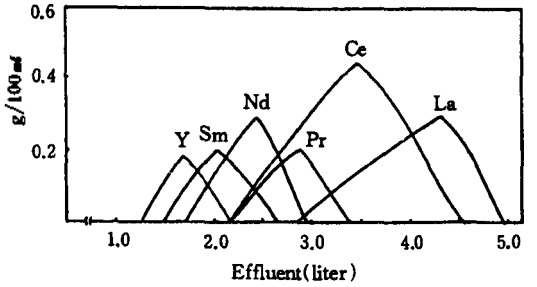


*Fig.* 22. Separation curves of rare earths. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh), $Zn^{2+}$ form Column: 3.14 $cm^2 \times 120$ cm Eluent: 10 g EDTA/liter, pH≈8.4

*Table* 12. Resolution values of adjacent rare earth elements

| Elements separated | R values |
|---|---|
| Y/Sm | 0.35 |
| Sm/Nd | 0.27 |
| Nd/Pr | 0.55 |
| Pr/Ce | 0.40 |
| Ce/La | 0.60 |

**여러가지 용리형태의 이온교환 메카니즘.**[32] Retaining 이온으로 치환된 수지상단에 희토류 원소를 직접 흡착시키거나 EDTA와 착물을 만들어 흡착시킨 후 EDTA로 용리시키고 각 용출액에 함유된 EDTA, retaining 이온, EDTA와 결합한 retaining 이온 또는 희토류이온의 농도와 pH를 측정하여 여러가지 용리형태의 메카니즘을 규명하고 분리효율을 향상시키는 조건을 알고자 하였다.

**$Zn^{2+}$형 이온교환수지에서의 교환반응**

**희토류원소를 직접 흡착시킨 경우.** pH 1의 0.115 M $La^{3+}$와 0.115 M $Ce^{3+}$ 혼합용액 10 mL를 0.5 mL/min의 유속으로 수지 상단에 흡착시킨 후 pH 8.4인 0.0269 M EDTA 용액을 0.5 mL/min의 유속으로 가해 용리시키고, 용출액을 40 mL의 분액으로 받아 각 분액에 포함된 EDTA, Zn-EDTA, $Zn^{2+}$, $La^{3+}$ 및 $Ce^{3+}$의 농도와 pH를 측정하여 도시한 결과를 *Fig.* 23에 나타내었다.

이 그림을 보면 $Zn^{2+}$의 농도는 용출액이 80 mL되었을 때 $2.5 \times 10^{-1}$ M로 가장 높고 200 mL까지는 급격히 감소하다가 1250 mL까지는 서서히 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 Zn-EDTA는 용리초기에는 나타나지 않고 200 mL이후부터 1300 mL까지는 점차 증가하였다. $Ce^{3+}$와 $La^{3+}$는 $Zn^{2+}$이 모두 용출된 후

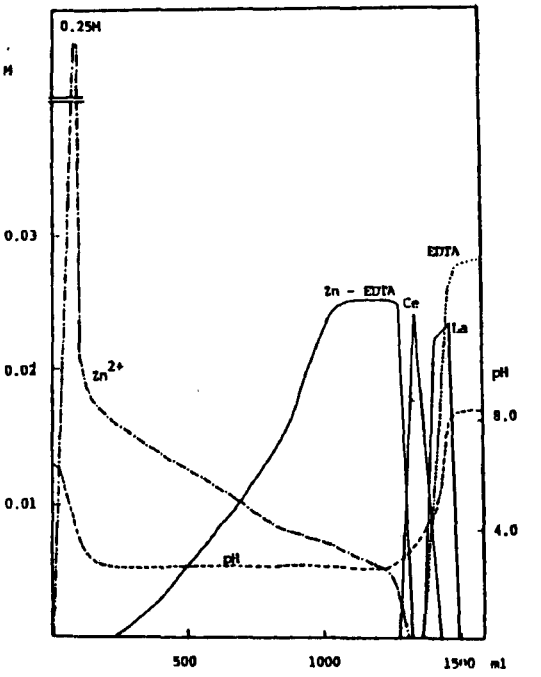


*Fig.* 23. Elution behaviors of some ions in cation exchange resin. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). $Zn^{2+}$ form; column: 3.14 $cm^2 \times 20$ cm; loading: 10 ml of $1.15 \times 10^{-1}$ *M* $La^{3+}$ and $1.15 \times 10^{-1}$ *M* $Ce^{3+}$ solution; flow rate: 0.05 ml/min.

용출되었다.

용출액의 pH는 용리액의 pH가 8.4임에도 불구하고 착물을 이룬 금속이온이 용출되면서 2.5까지 감소하였다가 금속이온이 모두 용출되면서 급격히 증가하여 용리액의 pH와 같아짐을 볼 수 있다. 이와같은 pH감소는 EDTA를 $H_4Y$로 표시하면 pH가 8.4인 EDTA는 $HY^{3-}$로 존재하므로 $M^{n+} + HY^{3-} \rightleftarrows MY^{n-4} + H^+$의 반응에 의해 수소이온이 유리되어 나오는데 기인한 것으로 생각된다.

80 mL용출되었을 때 $Zn^{2+}$가 $2.5 \times 10^{-1}$ M 만큼 나온 것은 pH 1인 희토류용액 10 mL를 흡착시키므로 희토류 이온과 $H^+$ 및 $Na^+$에 의해 $Zn^{2+}$가 교환되어 나온 것으로 해석된다. 이와 같이 시료를 흡착시켜 상단이 $R_3Ln$형으로 바뀐 수지관에 EDTA 용리액을 흘려주면, $HY^{3-}$와 흡착된 희토류가 착물을 이루어 Ln-$Y^-$로 된다. Ln-$Y^-$는 $R_2Zn$ 수지층에서 $Zn^{2+}$를 교환시켜 $R_3Ln$으로 흡착되고 $Zn^{2+}$는 Zn-$Y^{2-}$로 되어 용리된다. 용리 초기에 유리 $Zn^{2+}$는 Zn-$Y^{2-}$로 되어 용리된다. 용리 초기에 유리 $Zn^{2+}$가 용리되는 것은 희토

류원소가 처음 흡착되는 과정에서 용리된 것이다.

Retaining ion으로 사용한 $Zn^{2+}$가 모두 용출되면 Ln-EDTA가 용출되기 시작하는데 Ce-EDTA의 안정도상수($10^{16.80}$)가 La-EDTA의 안정도상수($10^{16.34}$) 보다 커서 EDTA와의 교환반응이 $La^{3+}$보다 $Ce^{3+}$가 빠르게 일어나기 때문에 $Ce^{3+}$이 $La^{3+}$보다 먼저 용출되며, 이 때부터는 용리되는 금속의 양보다 EDTA의 양이 더 많아 유리 EDTA가 용출된다. 이러한 사실을 교환반응으로 나타내면 다음과 같다.

시료흡착과정:

$3R_2Zn+2Ln^{3+} \rightarrow 2R_3Ln+3Zn^{2+}$

$R_2Zn+2H^+ \rightarrow 2RH + Zn^{2+}$

교환반응 과정:

$R_3Ln+Na_3HY \rightarrow LnY^- +3RNa+H^+$

$2LnY^- +3R_2Zn \rightarrow 2R_3Ln+2ZnY^{2-}+Zn^{2+}$

$Zn^{2+}+HY^{3-} \rightarrow ZnY^{2-}+H^+$

이때 $R^-$는 양이온 교환수지, Ln은 희토류원소를 나타낸다. 위의 식에서 $LnY^-$ 착물은 음의 전하를 갖기 때문에 직접 수지에 흡착되지 못하고 먼저 EDTA에서 유리되어야 한다. 이 때의 LnY 와 $R_2Zn$ 과의 반응순서는 다음의 2 가지로 생각할 수 있다. 즉 3가인 Ln이 2가인 Zn보다 수지에 대한 친화력이 커서 희토류가 수지에 흡착된 후 교환되어 나온 $Zn^{2+}$이 EDTA와 착물을 이루는 경우와, Zn-EDTA의 안정도상수가 Ln-EDTA와의 안정도상수보다 크기 때문에 수지에 흡착되었던 $Zn^{2+}$가 먼저 EDTA와 착물을 이룬 후 유리된 희토류가 수지에 흡착되는 경우로 생각할 수 있다. 그러나 *Fig.* 25의 $NH^{4+}$형 수지에서의 용리현상을 보면 후자의 순서로 반응이 일어나는 듯하다.

**희토류-EDTA 착물을 흡착시킨 경우.** $La^{3+}$와 $Ce^{3+}$이 각각 0.115 M씩 들어 있는 Ln-EDTA착물을 만든 후, pH를 8.4로 조절한 용액 10 mL를 $Zn^{2+}$형 수지관 상단에 흡착시킨 후, EDTA 용리액으로 용리시켜 40 mL씩 분취한 용액을 분석한 결과는 *Fig.* 24와 같다. 이 때에는 80 mL용리되었을 때 Zn-EDTA가 *Fig.* 23에서보다 많이 나온것만 다르고 그 이외에는 비슷한 용리거동을 보였다. 이는 Ln-EDTA가 Zn-EDTA로 치환되어 용리되었기 때문이다.

$Ln^{3+}$이 EDTA에 의해 용리되는 과정은 *Fig.* 23과 같고 이를 교환반응으로 나타내면 다음과 같다.

시료흡착 과정:

$3R_2Zn+2LnY^- \rightarrow 2R_3Ln+2ZnY^{2-}+Zn^{2+}$

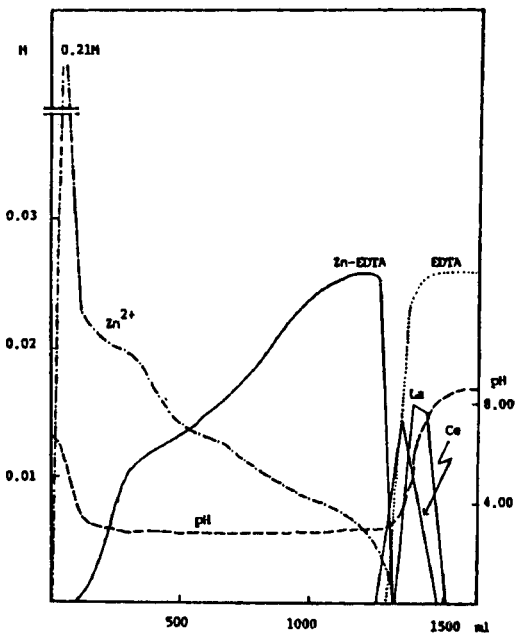


*Fig.* 24. Elution behaviors of some ions in cation exchange resin. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). $Zn^{2+}$ form; column: 3.14 $cm^2 \times 20$ cm; loading: 10 mL of $1.15 \times 10^{-1}$ *M* La-EDTA and $1.15 \times 10^{-1}$ *M* Ce-EDTA solution; flow rate: 0.05 ml/min.

교환반응 과정:

$R_3Ln+Na_3HY \rightarrow LnY^- +3RNa+H^+$

$2LnY^- +3R_2Zn \rightarrow 2R_3Ln+2ZnY^{2-}+Zn^{2+}$

$Zn^{2+}+Na_3HY \rightarrow Na_2ZnY+H^++Na^+$

**$NH_4^+$형 이온교환수지에서의 교환반응.** $NH_4Cl$ 용액을 통과시켜 준비한 $NH_4^+$형 양이온 교환수지통에 EDTA와 착물을 이룬 희토류와 착물을 이루지 않은 희토류 원소를 각각 흡착, 용리시켜 보았다.

pH가 8.4인 희토류-EDTA 착물을 흡착시켜 용리시키면 희토류 원소가 40 mL이내에서 전혀 분리가 안된 채 전량 용출되었다. 이것은 희토류-EDTA 착물은 음의 전하를 갖기 때문이다. 이 결과로부터 희토류-EDTA착물은 EDTA가 희토류보다 더 안정한 착물을 만드는 금속과 반응하여 희토류 원소가 유리된 후 흡착됨을 알 수 있다. 따라서 앞에서 LnY 가 $R_2Zn$층에 도달하면 $R_3Ln$과 $ZnY^2$ 를 만드는 반응이 일어나는 것을 알 수 있다. *Fig.* 25은 $NH_4^+$형 수지관에 희토류 원소를 흡착시킨 후 용리시킨 결과인데, $NH_4^+$는 용리초기에 다량 용출된 후 전 구간에 걸쳐 일정한 양이 용출된 것을 볼 수 있다. 용리초기에

$NH_4^+$가 다량 용출된 것은 앞에서와 같이 회토류 양이온과 $H^+$ 및 $Na^+$에 의해 $NH_4^+$가 교환되어 용출되었기 때문이다. 이 때 $Zn^{2+}$형 수지에서와 달리 회토류 원소는 300 mL이내에서 모두 용출된다. 회토류 원소가 300 mL이내에서 용리되고 $NH_4^+$가 계속 일정량 용출되어 나오는 것은 EDTA로 용리시킬 때 회토류 원소가 EDTA와 착물을 이루어 음의 전하를 띄게 됨에 따라 그 하단의 $NH_4^+$ 수지층과 교환반응을 하지 않은 채 수지관을 빠져 나오고, $RNH_4$ 수지층은 $Na_3HY$ 용리액에 있던 3개의 $Na^+$와의 교환반응에 의해 용출되는 것으로 생각된다. $NH_4^+$가 용리될 때에는 용출액에서 $Na^+$의 농도가 상대적으로 감소하였다. 또한 용출액의 pH는 회토류 원소가 용출될 때에는 EDTA에서 유리된 $H^+$의 영향으로 감소하였다. 그리고 회토류 원소가 용출된 후에 pH는 7.9를 유지하다가 $NH_4^+$가 모두 용출된 후에 8.4로 되었는데 이것은 $NH_4^+$의 가수분해에 의한 결과로 생각된다.

이를 교환반응으로 나타내면 다음과 같다.

시료흡착과정:

$3RNH_4+Ln^{3+} \rightarrow R_3Ln+3NH_4^+$

교환반응 과정:

$R_3Ln+Na_3HY \rightarrow LnY^-+H^++3RNa$

$RNH_4+Na^+ \rightarrow RNa+NH_4^+$

*Fig.* 25의 결과로부터 $NH_4^+$를 retaining 이온으로 사용하면 회토류 원소의 분리가 가능하고, 금속이온을 retaining 이온으로 사용한 경우에 비해 회토류 원소가 빨리 용출되며, 용출된 회토류 원소는 금속과 혼합되지 않음을 알 수 있다.

**$Al^{3+}$형 이온교환수지에서의 교환반응**

**회토류원소를 직접 흡착시킨 경우.** Retaining 이온의 전하변화에 따른 회토류원소의 용리현상의 변화를 관찰하기 위해 EDTA와의 안정도상수($10^{16.13}$)가 $Zn^{2+}$의 안정도상수($10^{16.50}$)와 비슷하고 전하가 다른 $Al^{3+}$으로 수지를 치환시키고 회토류 원소를 흡착시켜 EDTA 용액으로 용리시킨 결과는 *Fig.* 26과 같다. 이 결과를 *Fig.* 23의 결과와 비교하여 보면 $Zn^{2+}$과 달리 $Al^{3+}$은 대부분 EDTA와 착물을 이루어 용출되었고 300 mL에서 900 mL까지의 구간에서 $Al^{3+}$의 농도가 $Zn^{2+}$보다 낮게 용출되었다. 이는 $Al^{3+}$는 1 mole이 3 eq이고 $Zn^{2+}$는 1 mole이 2 eq이기 때문에 $Al^{3+}$의 몰농도가 $Zn^{2+}$의 몰농도보다 낮기 때문이다.

$Al^{3+}$이 $Zn^{2+}$보다 EDTA와의 안정도상수가 작음에

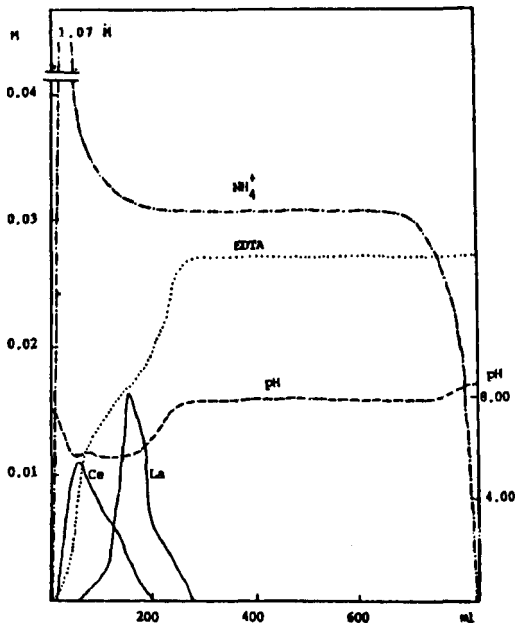


*Fig.* 25. Elution behaviors of some ions in cation exchange resin. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). $NH_4^+$ form; column: 3.14 $cm^2 \times 20$ cm; loading: 10 mL of $1.15 \times 10^{-1}$ *M* $La^{3+}$ and $1.15 \times 10^{-1}$ *M* $Ce^{3+}$ solution; flow rate: 0.05 ml/min.

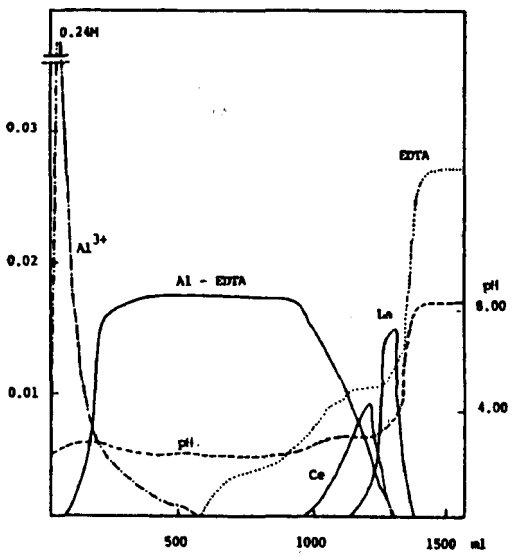


*Fig.* 26. Elution behaviors of some ions in cation exchange resin. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). $Al^{3+}$ form; column: 2.14 $cm^2 \times 20$ cm; loading: 10 mL of $1.15 \times 10^{-1}$ *M* $La^{3+}$ and $1.15 \times 10^{-1}$ *M* $Ce^{3+}$ solution; flow rate: 0.05 ml/min.

도 불구하고 희토류 원소가 $Zn^{2+}$형 수지통에서보다 약간 빨리 용출된 것은 $Al^{3+}$이 $Zn^{2+}$보다 수화반경이 커서 교환반응이 빠르게 일어나기 때문이라고 생각된다. $La^{3+}$와 $Ce^{3+}$간의 분리도는 $Zn^{2+}$형 수지에서 보다 약간 좋았다.

이 때의 교환과정은 다음과 같다.

시료흡착 과정:

$R_3Al+Ln^{3+} \rightarrow R_3Ln+Al^{3+}$

교환반응 과정:

$R_3Ln+Na_3HY \rightarrow 3RNa+LnY^-+H^+$

$R_3Al+LnY^- \rightarrow R_3Ln+AlY$

**희토류-EDTA 착물을 흡착시킨 경우.** $Al^{3+}$형 수지관에 희토류-EDTA 착물을 흡착시킨 후 용리시킨 결과는 *Fig.* 27과 같다. 이 때에는 희토류 원소의 흡착과정에 포함된 EDTA의 영향으로 유리상태의 $Al^{3+}$의 양이 *Fig.* 26의 경우보다 감소하였고 그 이외에는 *Fig.* 26과 비슷한 용리거동을 보였다.

이 때의 교환반응은 다음과 같다.

시료흡착 과정:

$R_3Al+LnY- \rightarrow R_3Ln+AlY$

교환반응과정:

$R_3Ln+Na_3HY \rightarrow 3RNa+LnY^-+H^+$

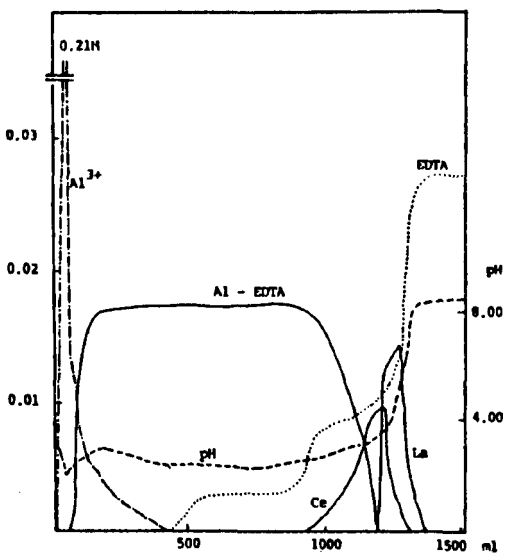


*Fig.* 27. Elution behaviors of some ions in cation exchange resin. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). $Al^{2+}$ form; column: 3.14 $cm^2 \times 20$ cm; loading: 10 ml of $1.15 \times 10^{-1}$ *M* La-EDTA and $1.15 \times 10^{-1}$ *M* Ce-EDTA solution; flow rate: 0.05 ml/min.

$LnY^- + R_3Al \rightarrow R_3Ln+AlY^-$

**$NH_4^+$형 이온교환수지에 의한 다량 희토류 원소 분리[33]**

$NH_4^+$로 치환된 수지를 사용하여 모나자이트광속에 있는 다량의 희토류원소를 분리하고자 하였다.

**희토류 원소이온 흡착량의 변화.** *Fig.* 28은 희토류 원소의 흡착량의 변화에 따른 용리현상의 변화를 관찰하기 위해 $NH_4^+$형 수지관에 $La_2O_3$ 1.5 g과 $CeO_2$ 1.5 g을 산으로 녹여 pH를 1로 조절한 용액 10 mL를 흡착시킨 후 EDTA 용액으로 용리시킨 결과이다. *Fig.* 28에서 보면 $La_2O_3$ 1.5 g과 $CeO_2$ 1.5 g을 녹여 흡착시킨 후 용리시킨 경우에 $NH_4^+$는 용리 초기에 대단히 많이 용출되었고 640 mL 이내에서 모두 용출되었다. 용출액의 pH는 $NH_4^+$의 가수분해 및 희토류 원소이온과 EDTA와의 반응에 의해 유리된 $H^+$의 영향으로 감소하기는 하였으나, EDTA와 착물을 이룰수 있는 금속이온을 retaining 이온을 사용한 경우보다는 높게 유지되었다. 희토류 원소이온은 모두 EDTA와 착물을 이룬 형태로 용출되었고 유리 EDTA의 농도는 희토류 원소이온이 용출되는 구간에서 일정한 값을 유지하다가 희토류 원소이온이 모두 용출된 후 증가하여 용리액의 농도와 같아짐을 볼 수 있다. 이 경우에 La와 Ce는 $La_2O_3$ 0.2 g과 $CeO_2$ 0.2 g을 흡착시킨 후 용리시킨 경우와 달리 40~1600 mL에 걸쳐 용리되었으며, 분리능은 0.8로

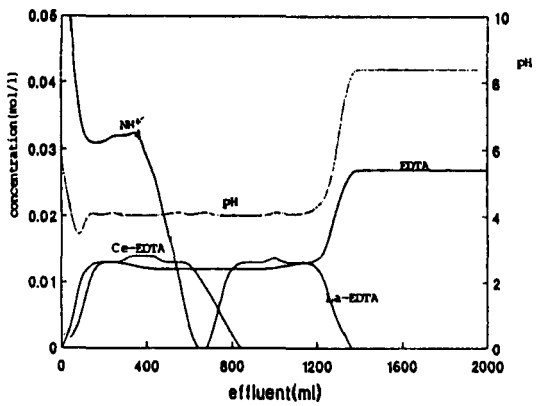


*Fig.* 28. Elution behaviors of rare earth elements and $NH_4^+$ retaining ions in cation exchange resin. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). $NH_4^+$ form. column: 3.14 $cm^2 \times 20$ cm; loading: 10 ml of rare earths solution ($La_2O_3$ 1.5 g and $CeO_2$ 1.5 g). flow rate: 0.5 ml/min. eluent: $2.69 \times 10^{-2}$ *M* EDTA (disodium salt) solution, pH: 8.4.

서 크게 증가하였고 거의 대부분의 순수한 La와 Ce를 회수할 수 있었다. 따라서 $NH_4^+$형 수지관에서는 흡착시키는 희토류 원소이온의 양에 따라 분리능이 달라짐을 알 수 있고 이는 흡착시킨 희토류 원소이온끼리의 경쟁교환반응에 의한 결과로 해석된다.

**모나자이트광 중의 희토류 원소의 분리.** $NH_4^+$ retaining 이온으로 치환된 양이온교환 수지통에 모나자이트광 중에서 추출한 희토류 원소이온을 흡착시킨 후 EDTA 용리액으로 용리시키면 희토류 원소를 효율적으로 분리할 수 있을 것으로 예상된다. *Fig.* 29는 모나자이트광에서 추출한 희토류 원소산화물 5 g을 녹여 pH를 1로 조절하고 부피를 60 mL로 묽힌 용액을 $NH_4^+$형 수지관에 통과시켜 흡착시킨 후 EDTA로 용리한 결과이고, *Table* 13은 이때 얻은 인접한 희토류 원소의 분리능을 나타낸 것이다. 그림을 보면 pH, $NH_4^+$ 및 유리상태의 EDTA의 농도곡선은 La와 Ce만을 분리한 경우와 유사한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. Yttrium을 제외한 희토류 원소들은 EDTA와의 안정도상수가 클수록 먼저 용출되고, Yttrium이 예외인 것은 Yttrium이 4d 껍질에 전자가 채워진 전이원소(transition element)이기 때문이다.

**수지통 크기의 변화의 영향.** *Fig.* 30은 수지통의 내경 및 높이 변화에 따른 용리현상의 변화를 관찰하기위하여 내경이 1.0 cm인 수지통에 *Fig.* 29에서 사용한 수지를 전량 옮겨 채워 제작한 $7.85\times10^{-1}$ $cm^2\times78.0$ cm 수지통에 *Fig.* 29에서와 같은 양의 모나자이트광에서 추출한 희토류 원소이온을 흡착시켜 얻은 용리곡선이다. *Fig.* 30을 29와 비교하여 보면 용리액의 pH, 유리상태의 EDTA의 농도 및 분리에 소요되는 시간은 수지관의 높이가 변했음에도 불구하고 유사한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나 인접한 희토류 원소끼리의 분리능은 *Table*

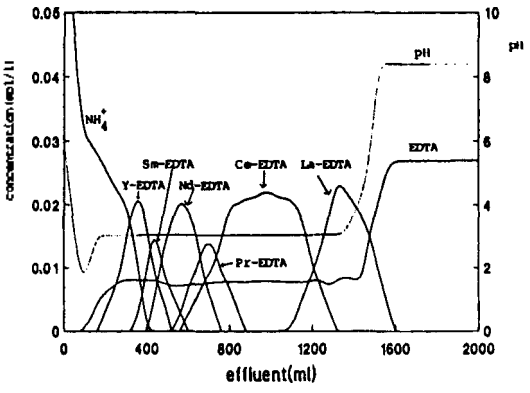


*Fig.* 29. Elution behaviors of rare earth elements in $NH_4^+$ substituted cation exchange resin. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). $NH_4^+$ form. column: 3.14 $cm^2\times20$ cm; loading: 60 ml of rare earths solution (5 g of rare earth elements oxide mixture extracted from monazite sand). flow rate: 0.5 ml/min. eluent: $2.69\times10^{-2}$ *M* EDTA (disodium salt) solution, pH: 8.4.

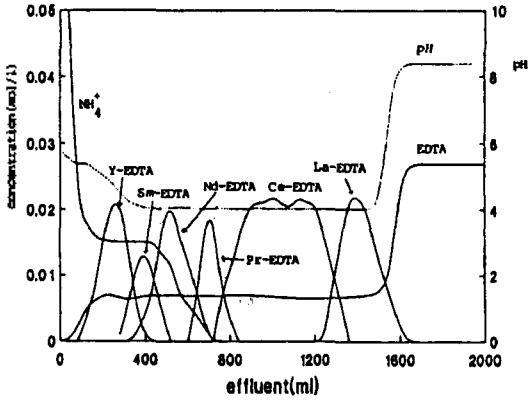


*Fig.* 30. Elution behaviors of rare earth elements in $NH_4^+$ substituted cation exchange resin. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). $NH_4^+$ form. column: $3.14\times0.25$ $cm^2\times79.96$ cm, loading: 60 ml of rare earths solution (5 g of rare earth elements oxide mixture extracted from monazite sand). flow rate: 0.5 ml/min. eluent: $2.69\times10^{-2}$ *M* EDTA (disodium salt) solution, pH: 8.4.

*Table* 13. Resolution values of adjacent rare earth elements

| Columns pH | $3.14\times1.00$ $cm^2\times20.0$ cm | $3.14\times0.25$ $cm^2\times78.0$ cm | | | $3.14\times0.25$ $cm^2\times78.0$ cm $\times2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Rare earths | pH 8.4 | pH 10.4 | pH 8.4 | pH 6.4 | pH 8.4 |
| Y/Sm | 0.39 | 0.47 | 0.82 | 0.91 | 0.80 |
| Sm/Nd | 0.38 | 0.33 | 0.49 | 0.65 | 0.54 |
| Nd/Pr | 0.48 | 0.68 | 0.59 | 0.84 | 0.61 |
| Pr/Ce | 0.43 | – | 0.79 | 0.89 | 0.79 |
| Ce/La | 0.64 | 0.44 | 0.70 | 0.87 | 0.68 |

13에서 보이는 바와 같이 현저하게 증가하였다. 이와 같이 동일양의 $NH_4^+$형 수지를 내경이 상대적으로 좁은 수지관에 충전시키면 수지통의 이론단수가 증가하여 분리능이 향상되고, 흡착되었던 희토류 원소이온이 EDTA와 착물을 만들어 음의 하전을 갖는 $LnY^-$로 되면 하단의 $NH_4^+$ retaining 이온층과는 아무런 교환반응을 거치지 않고 희토류 원소끼리의 교환반응 만을 거쳐 용출되기 때문에 분리시간이 일정하게 유지된다고 해석할 수 있다. *Fig.* 31은 30과 동일한 $NH_4^+$형 수지관 2개를 직렬로 연결하고, 같은 양의 희토류 원소를 흡착시킨 후 EDTA로 용리한 결과로서 수지의 양이 2배로 증가하여 이론단수가 2배로 증가하였음에도 불구하고 *Fig.* 30의 경우에 비해 용리시간이 길어지지 않고 *Table* 13에서 보이는 바와 같이 분리능도 향상되지 않은 것을 볼 수 있다. 따라서 $NH_4^+$형 양이온교환 수지통에서의 분리능은 수지통 전체의 이론단수가 아니라 희토류 원소이온으로 치환된 수지층에 해당하는 이론단수의 함수임을 알 수 있다.

**용리액의 pH 변화.** 용리실험에서 용리액의 pH를 8.4로 조절하였음에도 불구하고 용출액의 pH는 EDTA와 금속이온과의 착물형성반응에 의해 유리된 $H^+$의 영향으로 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 수지통 내의 pH가 낮아지면 수지관 내에

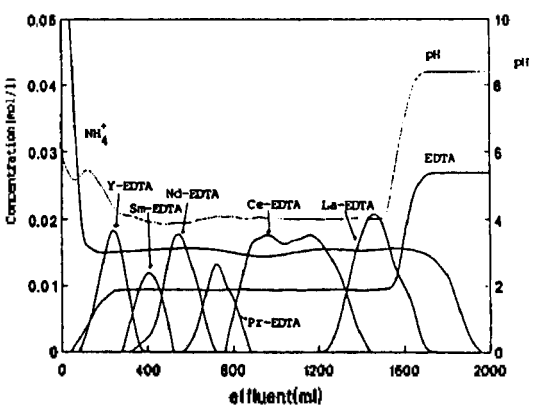


*Fig.* 31. Elution behaviors of rare earth elements in $NH_4^+$ substituted cation exchange resin. Resin: Dowex 50 W-X8 (100~200 mesh). $NH_4^+$ form. column: $3.14\times0.25\ cm^2\times79.96\ cm\times2$, loading: 60 ml of rare earths solution (5 g of rare earth elements oxide mixture extracted from monazite sand). flow rate: 0.5 ml/min. eluent: $2.69\times10^{-2}\ M$ EDTA (disodium salt) solution, pH: 8.4.

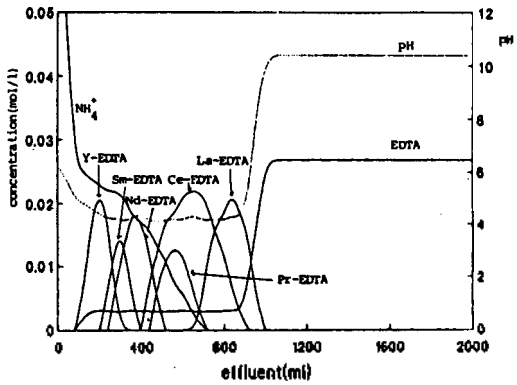


*Fig.* 32. Elution behaviors of rare earth elements in $NH_4^+$ substituted cation exchange resin. pH=10.4.

서 수지에 흡착되어 있는 희토류원소이온과 EDTA와의 반응속도에 변화가 발생할 것으로 예측되므로 용리액의 pH를 변화시켜 그 때의 용리거동을 관찰하였다. *Fig.* 32는 *Fig.* 30과 동일한 $NH_4^+$형 수지통에 같은 양의 희토류 원소이온 용액을 같은 조건으로 흡착시킨 후, pH를 10.4로 조절한 $2.69\times10^{-2}$ M EDTA 용액으로 용리하여 얻은 용리곡선이다. 그림을 보면 용리액의 pH를 높여준 결과 용출액의 pH는 증가하였음을 알 수 있고, $NH_4^+$는 *Fig.* 30의 경우와 같은 용리현상을 보이고 있다. 희토류 원소이온은 용리액의 pH가 8.4인 경우에 비해 좁은 구간인 5~1050 mL 이내에서 Ln-EDTA의 형태로 용출되었고 분리능도 *Table* 13에 보인 바와 같이 Nd/Pr을 제외하고는 현저히 감소하였다. Nd/Pr의 분리능이 비정상적으로 크게 나타난 것은 Nd와 Pr이 용출되는 영역에서 Ce이 같이 용출되기 때문이라고 생각된다. 또한 희토류원소-EDTA 착물이 용출되는 구간에서 유리 EDTA의 농도는 100 mL 용출액부터 0.003 M 이하로 현저히 감소하였음을 볼 수 있는데, 이는 용리액의 pH를 높여준 결과 수지에 흡착되었던 희토류 원소이온이 EDTA와 반응하여 $LnY^-$로 되는 반응속도가 증대되었기 때문이고 따라서 용리시간과 용리범위도 *Fig.* 30의 경우에 비해 단축되었음을 알 수 있다. *Fig.* 33은 용리액의 pH를 6.4로 조절하여 용리시킨 경우의 용리곡선이다. 용리액의 pH를 낮추어 용리한 결과 용출액의 pH는 상대적으로 감소한 것을 볼 수 있고, 희토류 원소이온은 대단히 넓은 구간에 걸쳐 용출되었으며 분리능 또한 *Table* 13에서 보이는 바와 같이 향상된 것을 볼 수 있다. 또한

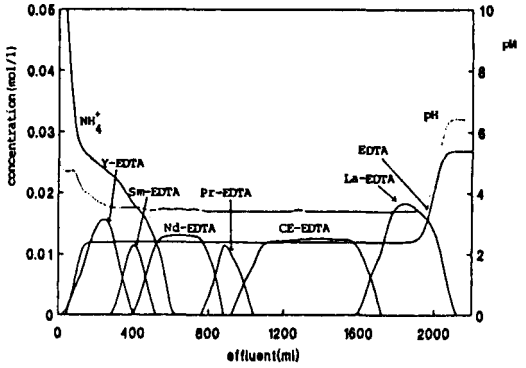


*Fig.* 33. Elution behaviors of rare earth elements in $NH_4^+$ substituted cation exchange resin. pH=6.4.

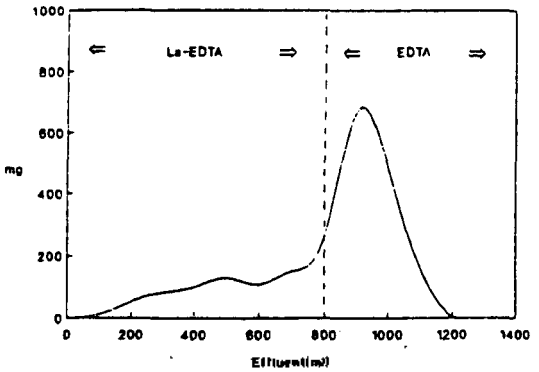


*Fig.* 34. Elution curve of $La^{3+}$. Column: 0.785 $cm^2 \times 20$ cm. Resin: Dowe×50 W-X8 ($NH_4^+$ form), Eluent 0.01 *M* La-EDTA and 0.1 *M* EDTA.

각 분액중의 Ln-EDTA 화학종의 농도는 감소하였고 희토류원소-EDTA 착물이 용출되는 구간에서 유리 EDTA의 농도는 0.012 M 정도로 현격히 증가된 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 수지관 내의 pH가 감소함에 따라 수지에 흡착되었던 희토류 원소이온이 EDTA와 반응하는 반응속도가 감소되었기 때문이고 따라서 용리범위도 *Fig.* 30의 경우에 비해 2100 mL까지 넓은 범위에 걸쳐 용리되고 분리능이 증가됨을 알 수 있다. *Fig.* 32와 33의 결과들로부터 용리액의 pH 변화는 희토류원소이온의 용리순서에는 영향을 미치지 않고 EDTA와 희토류 원소이온과의 반응성에만 영향을 미쳐 분리능, 분리속도 및 유리 EDTA의 농도만 변화시킴을 알 수 있었다.

**희토류-EDTA 용리액에 의한 분리**

금속이온으로 치환시킨 양이온 교환수지에 희토류 원소를 흡착시키고 EDTA로 용리하여 분리할 때 인접해 있는 희토류 원소들이 겹쳐 완전 분리가 어려웠다. 따라서 $NH_4^+$형 양이온 교환수지에 희토류 원소를 흡착시키고 용리액으로 희토류원소-EDTA 착물을 사용하여 원하는 희토류 원소를 선택적으로 분리회수 하고자한다.

**양이온교환수지에 의한 분리**

**La-EDTA 용리액에 의한 용리.** $NH_4^+$형 양이온 교환수지관에 1.00 g의 $La_2O_3$를 산에 녹여 산을 휘발 시킨 후 pH를 1로 조절하고 100 mL로 묽힌 후 이를 수지통 상단에 가하여 1 mL/min 유속으로 수지에 흡착시키고 0.01 M La-EDTA 용리액으로 1 mL/min 유속으로 800 mL까지 용리한 후 0.1 M EDTA의 pH 8.0 용리액으로 계속 용리하고 용출액을 100 mL씩 받아 각 분액에 함유된 $La^{3+}$을 분석하여 작성한 용리곡선은 *Fig.* 34와 같다. *Fig.* 34의 결과를 보면 100 mL까지는 $La^{3+}$이 용리되지 않고 그후부터 800 mL까지는 0.1 g/100 mL의 $La^{3+}$이 용리되었고, 0.1 M EDTA 용액으로 용리할 때 1200 mL에서는 0.4 g/100 mL의 $La^{3+}$이 용리되며 1400 mL에서 용리가 끝났다. 이런 결과는 100 mL까지는 $La^{3+}$이 수지에 흡착되는 과정이며 La-EDTA로 용리할 때 $La^{3+}$이 용리된 것은 용리액인 La-EDTA에서 나온 $La^{3+}$이며 EDTA로 용리할 때 나온 $La^{3+}$은 수지에 흡착되었던 $La^{3+}$이 EDTA와 착물을 이루어 용리된 것으로 생각할 수 있다. 즉

흡착과정:

$3RNH_4+La^{3+}=R_3Ln+3NH_4^+$

La-EDTA 용리:

$R_3La+La\text{-}Y$ =no reaction

EDTA 용리:

$R_3La+HY^{3-}=RH+2R+La\text{-}Y$

위와 같은 메카니즘에 의해 용리현상이 일어났다고 생각된다.

**Pr과 La 혼합물의 분리.** 1.00 g의 $Pr_2O_3$과 1.00 g의 $La_2O_3$을 염산에 녹인 후 산을 휘발시키고 물을 가해 100 mL로 묽혀 pH를 1로 조절하여 수지관에 흡착시키고 0.01 M La-EDTA 용리액으로 800 mL까지 용리한 후 0.1 M EDTA으로 단계적으로 용리하고 용출액을 100 mL씩 받아서 각 분액에 있는 Pr 이온과 La 이온를 분석하여 작성한 용리곡선은 *Fig.* 35와 같다. 이 결과를 보면 La-EDTA로 800 mL까지

용리하면 대부분의 Pr 이온이 용리되고 800 mL 근방에서 일부 La 이온이 같이 용리되었으며 0.1 M EDTA 용액으로 바꾸어 용리하면 La 이온이 1300 mL까지 완전히 용리되었다. *Fig.* 35에서 검출된 $La^{3+}$의 양은 2.00 g으로 처음에 가한 0.89 g의 $La^{3+}$과 0.01 M La-EDTA 800 mL에 들어간 1.1 g의 $La^{3+}$을 합친양과 일치한다. 미량의 Pr 이온이 800~1000 mL에서 La 이온과 같이 용리되었다. 800 mL 이전에 일부 La이온이 Pr 이온과 같이 용리된 것은 수지에 흡착되었던 $Pr^{3+}$이 La-EDTA 용액과 전부 교환반응하여 용리된 후 계속 La-EDTA로 용리하여 용리액이 그대로 용출되어 La 이온이 혼입된 거 같다. 0.1 M EDTA로 용리하였을 때는수지에 흡착되었던 $La^{3+}$이 EDTA와 착물을 이루어 용리된 것으로 해석된다. 즉 다음과 같은 메카니즘에 의해 용리된 것이다.

흡착과정:

$3RNH_4+Ln^{3+}=R_3Ln+3NH_4^+$

La-EDTA 용리:

$R_3La+La\text{-}Y^-$=no reaction

$R_3Pr+La\text{-}Y^-=R_3La+Pr\text{-}Y^-$

EDTA 용리:

$R_3La+HY^{3-}=RH+2R^-+La\text{-}Y^-$

EDTA로 용리할 때 미량의 Pr 이온이 La 이온과 같이 나온 것은 La-EDTA로 용리할 때 교환 반응의 평형상태에서 남아 있던 $Pr^{3+}$이 EDTA 용리액에 의해 용리된 것 같다. 그러나 두 이온이 완전히 분리되지는 않았지만 좋은 분리도를 나타냄을 알 수 있다.

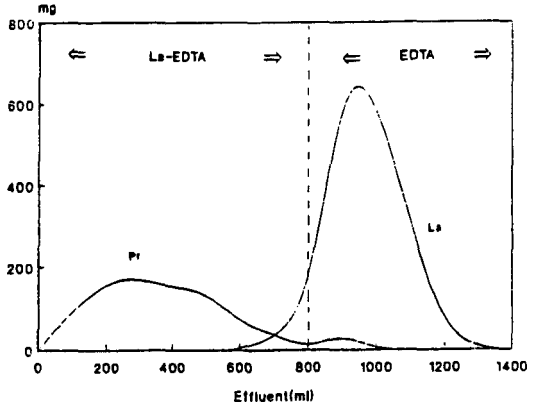


*Fig.* 35. Elution behaviors of Pr and La. Column: 0.785 $cm^2\times 20$ cm, Resin: Dowe×50 W-X8 ($NH_4^+$ form). Eluent: 0.01 *M* La-EDTA and 0.1 *M* EDTA.

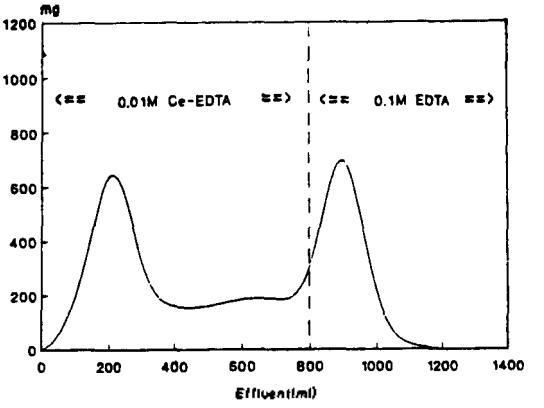


*Fig.* 36. Elution curve of Sm(III), La(III) and Ce(IV). Column: 0.785 $cm^2\times 20$ cm, Resin: Dowe×50 W-X8 ($NH_4^+$ form). Eluent: 0.01 *M* La-EDTA and 0.1 *M* EDTA.

**$Sm^{3+}$, $Ce^{4+}$ 및 $La^{3+}$ 혼합물에서 $Ce^{4+}$의 분리.** $Sm^{3+}$, $Ce^{4+}$ 및 $La^{3+}$ 혼합물에서 $Ce^{4+}$를 분리하기 위하여 혼합물을 수지에 흡착시키고 Ce-EDTA로 용리하였다. 1.00 g의 $CeO_2$와 0.5 g씩 $Sm_2O_3$와 $La_2O_3$을 산에 녹여 pH 1의 100 mL 용액으로 만들어 수지에 흡착시키고 0.01 M Ce-EDTA 용액으로 800 mL까지 용리하고 그후부터 0.1 M EDTA 용액으로 용리하여 각 분액을 100 mL씩 받아 여기에 0.1 M $Na_2C_2O_4$을 가해 희토류 원소를 침전으로 만들어 거른다음, 무게를 달아 작성한 용리곡선은 *Fig.* 36과 같다. *Fig.* 36의 결과를보면 200 mL와 1000 mL에서 두개의 봉우리를 갖는 용리곡선이 얻어졌고 이를 각각 분석한 결과는 *Table* 14와 같다.

200 mL에서는 60.75% La과 32.20% Sm이온이 검출되었고 600 mL에서는 73.68% Sm과 26.20% Ce 이온이 나왔으며 1000 mL에서는 98.15% Ce 이온과 1.60% La 이온이 검출되었다. 0.01 M Ce-EDTA로 용리한 200 mL에서는 Ce 이온을 제외한 성분이 나온 것은 Sm과 La이온이 Ce-EDTA 용액과 교환반응을 끝낸 후 용리액으로 가한 Ce-EDTA 용액이 그대로 용출된 것으로 해석된다. 800 mL이후부터는 수

*Table* 14. Analytical data of *Fig.* 36.

| Effluent (mL) | La (%) | Sm (%) | Ce (%) |
|---|---|---|---|
| 200 | 60.75 | 39.20 | none |
| 600 | none | 73.68 | 26.20 |
| 1000 | 1.60 | none | 98.15 |

지에 흡착되었던 Ce이온이 EDTA와 착물을 이루어 용리된 것이다. *Fig.* 36에서 검출된 $CeO_2$의 양은 2.36 g으로 처음 가한 1.00 g의 $CeO_2$와 0.01 M Ce-EDTA 800 mL에서 들어간 1.37 g을 합친양과 일치한다. *Fig.* 36에서는 Sm, La 및 Ce이온의 혼합물에서 Ce 이온을 분리하기 위해서 Ce-EDTA 용리액으로 용리하였다. 이 때 세 이온의 EDTA 착물의 안정도상수값은 Ce 이온이 가장 크다. 즉 *Fig.* 34에서는 $R_3Pr+La\text{-}Y^- = R_3La+Pr\text{-}Y^-$의 평형상수가 크리라 예상되고 따라서 평형상태에서 남아있는 $R_3Pr$의 농도는 작으리라 예상된다. 그러나 *Fig.* 36에서 $R_3La+Ce\text{-}Y^- = R_3Ce+La\text{-}Y^-$의 평형상수는 위에 비해 작으리라 예상된다. 따라서 평형상태에서 남아있는 $R_3La$의 농도는 위의 평형의 경우보다 클 것이다. 이것이 EDTA 용리액에서 Ce 이온과 같이 용리된 것 같다.

**Monazite 광에서 La 이온의 분리.** Monazite광에서 분리한 희토류 원소 2.00 g을 산에 녹인 용액 100 mL을 수지에 흡착시키고 0.01 M La-EDTA용액으로 800 mL까지 용리하고 그 다음부터는 *Fig.* 36에서와 같이 실험하여 작성한 용리곡선은 *Fig.* 37과 같다. *Table* 15는 각 분액에 함유된 La 이온을 분석한 결과이다. *Fig.* 37의 결과를 보면 *Fig.* 36의 결과와 비슷하다. 즉 200 mL와 1100 mL에서 두 개의 봉우리가 나타났다. *Table* 15의 각 분액의 분석치를 보면 200 mL에서 전체 용출된 희토류 원소의 양은 0.62 g이고 이 중 La 이온은 검출되지 않았다. 400 mL에서는 10.11%의 La 이온이 포함되었고 1000 mL에서는 98.50%의 La 이온이 검출되었다. 이와 같은 결과도

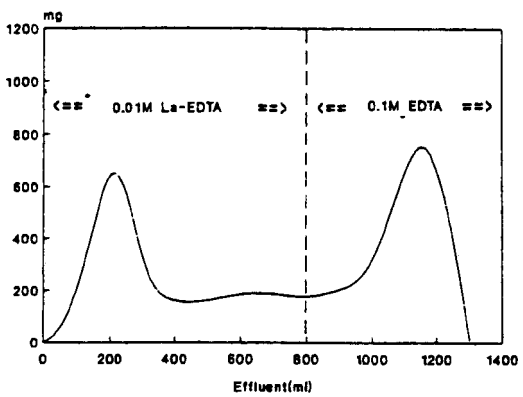


*Fig.* 37. Separation curve of La(III) from monazite. Column: 0.785 $cm^2 \times 20$ cm, Resin: Dowe × 50 W-X8 ($NH_4^+$ form). Eluent: 0.01 *M* La-EDTA and 0.1 *M* EDTA.

*Table* 15. Analytical data of $La^{3+}$ in monazite sample

| Effluent | 200 mL | 400 mL | 800 mL | 1000 mL | 1200 mL |
|---|---|---|---|---|---|
| % | none | 10.11 | 89.60 | 98.50 | 98.80 |

*Fig.* 36에서와 같은 메카니즘으로 해석된다. 즉 0.01 M La-EDTA용리액으로 용리하면 La 이온이와의 희토류 원소는 교환반응에 의해 용출되고 La 이온만 수지에 남아 있다가 0.1 M EDTA 용액으로 용리하면 La-EDTA 착물을 이루어 용리되어 나온 것이다. 여기서도 800 mL이전에 일부 La 이온이 용출된 것은 0.01 M La-EDTA 용액에 의해 La 이온 이외의 희토류원소가 전부 용리되고 난 후 La-EDTA 용액이 그대로 용출되어 일부 La 이온이 검출된 것이다. 여기서도 희토류 원소 혼합물에서 La 이온을 선택적으로 거의 순수하게 분리할 수 있음을 알 수 있다.

**음이온 교환수지에 의한 분리.**[35] $NH_4^+$형 양이온 교환수지 대신 $Cl^-$형 음이온 교환수지에 희토류원소-EDTA 착물을 흡착시킨 후 Sm-EDTA 또는 Ce-EDTA 용액과 HCl 용액을 단계적으로 사용하여 $Sm^{3+}$과 $Ce^{4+}$을 분리회수하고자 하였다. EDTA 용리액 대신 HCl 용액을 용리액으로 사용하여 수지를 $Cl^-$형으로 유지하여 재사용이 가능하게 하였다.

**Sm-EDTA 용리액에 의한 용리.** $Cl^-$형 음이온 교환수지관에 pH 11.0의 0.01 M Sm-EDTA 용액 50 mL를 1.0 mL/min 흐름 속도로 흘려 넣은 후, 1.0 M HCl 용액으로 용리시키면서 용출액을 25 mL씩 받아 각 분액에 함유된 $Sm^{3+}$을 분석하여 작성한 용리곡선은 *Fig.* 38과 같다. *Fig.* 38의 결과를 보면, 0.01 M Sm-EDTA 용액 50 mL를 흘려 넣은 결과, 93% $Sm^{3+}$이 수지에 흡착되었고, 1 M HCl로 용리시키면 수지에 흡착되었던 $Sm^{3+}$이 용리되며 100 mL에서 최대 용리 봉우리가 나타났다.

이 결과로 부터, 0.01 M Sm-EDTA 용액 50 mL를 20 cm 크기의 음이온 교환수지에 넣으면 Sm-EDTA가 흡착되고, 흡착되었던 Sm-EDTA는 HCl로 용리시킬 때 다음과 같은 과정을 거쳐 용리되는 것으로 생각된다.

흡착 과정:

$RCl+Sm\text{-}Y^- \rightarrow RSm\text{-}Y+Cl^-$

HCl 용리:

$RSm\text{-}Y+HCl \rightarrow RCl+Sm\text{-}Y + H^+$

**$La^{3+}$과 $Sm^{3+}$ 혼합물의 용리.** La-EDTA와 Sm-

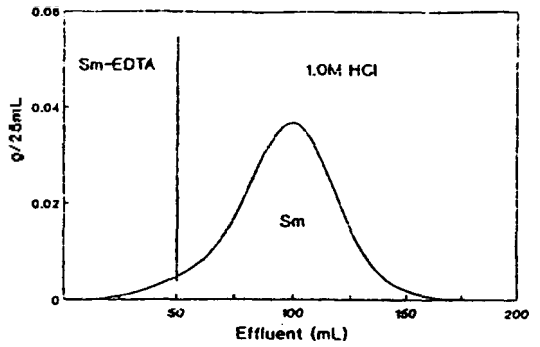


*Fig.* 38. Elution behaviors of $Sm^{3+}$ on RCl form anion exchange resin. resin: Dowex 1 W-X8 (100~200 mesh). column: 3.14 $cm^2 \times 20$ cm.

EDTA의 농도가 각각 0.01 M인 pH 11.0의 혼합 용액 50 mL를 수지관에 흘려 넣은 후 pH 11.0의 0.01 M Sm-EDTA 용액과 1.0 M HCl 용액을 단계적으로 흘려 넣으면서, 용출액을 25 mL씩 받아서 각 분액에 함유되어 있는 $La^{3+}$와 $Sm^{3+}$을 분석하여 작성한 용리곡선은 *Fig.* 39와 같다.

이 결과를 보면, La-EDTA와 Sm-EDTA의 농도가 각각 0.01 M인 혼합 용액 50 mL을 통과시키면 Sm-EDTA는 94%, La-EDTA는 75%가 흡착됨을 알 수 있다. 한편 Sm-EDTA 용액 100 mL를 통과시키면 75 mL에서 $La^{3+}$의 용리 봉우리가 나타났으며, 1 M HCl 용액으로 용리시키면 $Sm^{3+}$ 이온이 300 mL 내에서 완전히 용리되었다.

HCl로 용리시킬 때 검출된 $Sm^{+3}$의 양은 0.203 g으로, 처음에 가한 0.075 g의 $Sm^{3+}$과 용리액으로 들어간 0.01 M Sm-EDTA 100 mL의 $Sm^{3+}$의 양(0.150 g)을 더한 0.225 g중 90%가 용리됨을 *Fig.* 39로부터 알 수 있다.

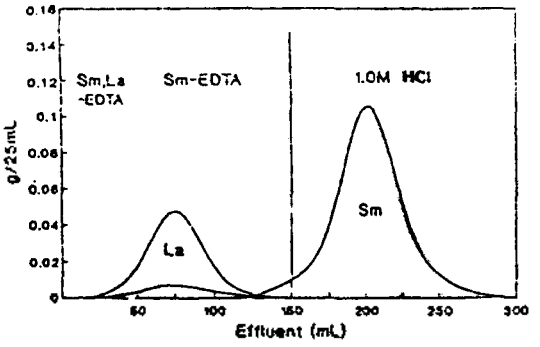


*Fig.* 39. Elution behaviors of $La^{3+}$ and $Sm^{3+}$ on RCl form anion exchange resin. resin: Dowex 1 W-X8 (100~200 mesh). column: 3.14 $cm^2 \times 20$ cm.

**$Sm^{3+}$, $La^{3+}$ 및 $Ce^{4+}$ 혼합물에서 희토류 원소의 선택적 분리.** $Sm^{3+}$, $La^{3+}$ 및 $Ce^{4+}$의 혼합물에서 $Sm^{3+}$을 분리하기 위하여, 이들의 EDTA 착물을 수지에 흘려 넣고 Sm-EDTA 용액으로 용리시켰다. 0.0023 mole의 $Sm_2O_3$와 $La_2O_3$ 및 0.0045 mole의 $CeO_2$을 황산에 녹인 후, 0.014 mole의 EDTA를 가하고 pH를 11.0으로 조절한 후 최종 부피를 1000 mL 되게 하였다.

이중 50 mL를 수지에 흘려 넣고, pH 11.0의 0.01 M Sm-EDTA 용액 100 mL와 1 M HCl 용액을 단계적으로 통과시켜 얻은 *Fig.* 40의 결과를 보면, 시료를 흘려 넣을때 $Sm^{3+}$은 15%, $Ce^{4+}$과 $La^{3+}$은 각각 40 및 28%가 용출되었고, 0.01 M Sm-EDTA 용액 100 mL로 용리시킬 때 75 mL에서는 $Ce^{4+}$의 봉우리가 나타났고, 100 mL에서는 $La^{3+}$의 용리 봉우리가 나타났으며, 1 M HCl로 용리시킬 때는 대부분의 $Sm^{3+}$이 용리되었다. 각각의 분액을 분석하여 얻은 결과는 *Table* 16과 같다.

0.01 M Sm-EDTA로 용리시 EDTA와의 안정도 상수가 $Ce^{4+}$보다 적은 $La^{3+}$이 먼저 용리된 것은, Ce은 +4가 이온이고 $CeY^{0}$의 착물을 이루어 음이온 교환수지에 $LaY^{-}$보다 약하게 흡착되여 $SmY^{-}$에 의해 쉽게 치환되기 때문이라 여겨진다.

*Fig.* 41과 *Fig.* 42는 $Sm^{3+}$, $La^{3+}$ 및 $Ce^{4+}$의 EDTA 착물을, Sm-EDTA 대신 La-EDTA와 Ce-EDTA 용액으로 용리한 용리곡선이다. La-EDTA 용액으로 용리한 *Fig.* 41의 결과를 보면, EDTA와의 안정도 상수가 $Ce^{4+}$와 $Sm^{3+}$보다 더 작은 $La^{3+}$이 가장 많이 용리되고

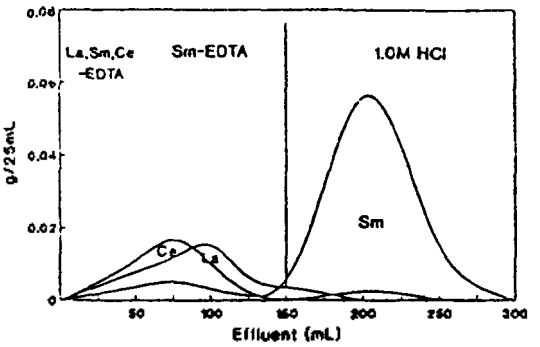


*Fig.* 40. Elution curve of $Sm^{3+}$, $La^{3+}$ and $Ce^{4+}$ resin: Dowex 1 W-X8 (100~200 mesh). column: 3.14 $cm^2 \times 20$ cm.

*Table* 16. $La^{3+}$, $Ce^{4+}$ and contents of each effluent fraction in *Fig.* 40

| Amount of Effluent (mL) | $Ce^{4+}$ (%) | $La^{3+}$ (%) | $Sm^{3+}$ (%) |
|---|---|---|---|
| 0~50 | 46.7 | 47.1 | 6.2 |
| 50~100 | 51.3 | 44.6 | 4.1 |
| 100~125 | 18.4 | 76.3 | 5.3 |
| 125~150 | – | 93.5 | 6.5 |
| 150~175 | 9.5 | 29.5 | 61.0 |
| 175~200 | 9.3 | 6.3 | 84.4 |
| 200~225 | 3.4 | – | 96.6 |
| 225~250 | – | – | 98.5 |
| 250~300 | – | – | 98.9 |

$Sm^{3+}$이 가장 적게 용리되었다. 이 때, $Ce^{4+}$가 $Sm^{3+}$보다 더 많이 용리된 것은 $Ce^{4+}$는 $CeY^0$의 착물이 생겨 수지에 약하게 흡착되기 때문으로 생각된다. 1 M HCl로 용리시키면 수지에 남아 있던 희토류 원소들이 같이 용리된다. 또한, Ce-EDTA 용액으로 용리시킨 *Fig.* 42를 보면, Ce-EDTA 용액 100 mL로 용리시킬 때 80%의 $La^{3+}$과 40%의 $Sm^{3+}$이 $Ce^{4+}$와 같이 용리되는 것을 알 수 있다.

이와 같이 희토류 원소-EDTA 용액의 종류에 따라 용리곡선이 다르고, Sm-EDTA로 용리할 때만 $Sm^{3+}$을 선택적으로 분리, 회수할 수 있음을 알 수 있다. 이런 용리 현상도 희토류 원소와 EDTA 간의 안정도 상수 차이에 의한 것으로 설명할 수 있다.

**Monazite광에서 희토류 이온의 분리.** *Fig.* 40에서 얻은 결과를 이용해서 monazite광에 함유되어 있는 희토류 원소를 분리하고자 하였다. 일정량의 monazite광을 진한 황산으로 용해시킨후 옥살산을 가하여 희토류 원소를 침전시켜 회수하였다.

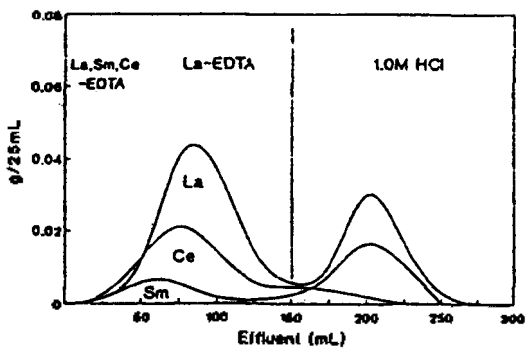


*Fig.* 41. Elution curve of $Sm^{3+}$, $La^{3+}$ and $Ce^{4+}$ resin: Dowex 1 W-X8 (100~200 mesh), column: 3.14 $cm^2 \times 20$ cm.

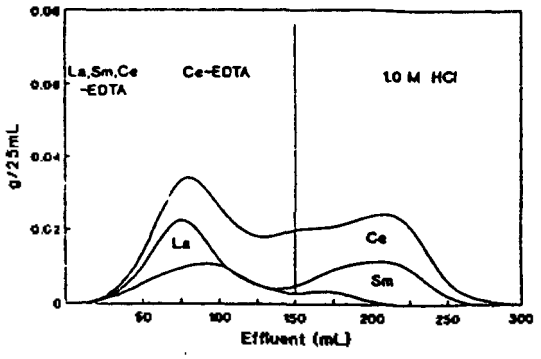


*Fig.* 42. Elution curve of $Sm^{3+}$, $La^{3+}$ and $Ce^{4+}$ resin: Dowex 1 W-X8 (100~200 mesh), column: 3.14 $cm^2 \times 20$ cm.

Monazite광에서 회수한 희토류 원소 산화물 10.0 g을 황산에 녹이고, 이에 존재하는 희토류 원소들의 당량에 해당하는 EDTA를 넣고 pH 11.0로 조정하여 전체 부피를 1000 mL되게 하였다. 이 용액의 분석결과을 나타낸 *Table* 17을 보면, monazite광에는 $Sm^{3+}$의 양이 적게 존재함을 알 수 있다. 그래서, $Sm^{3+}$ 대신 $La^{3+}$와 $Ce^{4+}$를 선택적으로 분리 회수하고자 하였다.

위에서 얻은 용액 50 mL를 취하여 수지 위에 흘려 넣고, pH 11.0의 0.01 M La-EDTA 용액으로 100 mL 용리시키고, 1.0 M HCl로 용리시켜 작성한 용리곡선을 *Fig.* 43에 나타내었다. *Fig.* 43에서 점선으로 나타낸 곡선은 각 분액에 있는 전체 희토류 원소 산화물의 양으로 나타낸 곡선이고, 실선은 각 분액의 $La_2O_3$의 양을 나타낸 곡선이다. *Fig.* 43의 결과를 보면, 80 mL와 220 mL에서 두 개의 봉우리가 나타나고, La-EDTA 용액으로 용리시킬 때, 시료에 있던 희토류 원소들이 용리되고, 1 M HCl로 용리시키면 $La_2O_3$이 98% 이상의 순도로 회수 되었다. 시료를 흘려 넣고 150 mL까지 용출액에 포함된 희토류 원소 산화물의 양은 0.3089 g이고, 이중 $La_2O_3$은 0.0691 g이며, 1.0 M HCl로 용리시킬 때 0.2200 g의 $La_2O_3$이 회수되었음을 알 수 있다. 특히, 220 mL 부근에서 용출된 $La_2O_3$의 순도는 98.3% 이었으며, 시료에 포함된 0.1245 g $La_2O_3$ 중 선택적으로 분리된 $La_2O_3$의 양은 0.0554 g(0.1245~0.0691)으로 monazite광의 $La^{3+}$

*Table* 17. Analytical data of monazite solution

| Component | $Ce^{4+}$ | $La^{3+}$ | $Y^{3+}$ | $Pr^{3+}$ | $Nd^{3+}$ | $Sm^{3+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| g/L | 2.915 | 2.123 | 0.765 | 0.401 | 0.923 | 0.002 |

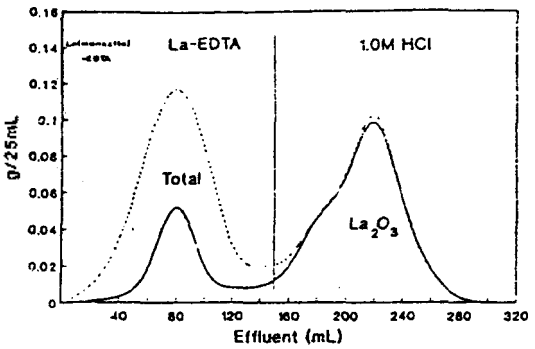


*Fig.* 43. Elution curve of rare earth elements extracted from a monizite sample resin: Dowex 1 W-X8 (100~200 mesh), column: 3.14 $cm^2 \times 20$ cm.

중 44.50%를 회수할 수 있었다.

또한, monazite-EDTA 시료용액 50 mL를 수지 상단에 흘려 넣고, pH 11.0의 0.01 M Ce-EDTA 용액으로 100 mL 용리시킨 후, 1.0 M HCl로 용리시켜 작성한 용리곡선을 *Fig.* 44에 나타내었다. 여기서도 점선은 각 분액의 전체 희토류 원소 산화물의 양이고 실선은 각 분액의 $CeO_2$ 양이다.

*Fig.* 44에서 0.01 M Ce-EDTA 용액으로 용리시킬 때 시료에 포함되었던 희토류 원소와 $Ce^{4+}$이 용리됨을 볼 수 있다. 150 mL까지 용출액에 용출된 희토류 원소 산화물은 0.3312 g이었으며, 이중 0.0751 g의 $CeO_2$이 회수되었고, 1 M HCl로 용리시킬 때 0.2700 g의 $CeO_2$이 순도 98.1%로 회수되었다. 시료에 포함된 0.1790 g $CeO_2$ 중 선택적으로 분리된 $CeO_2$의 양은 0.1039 g(0.1790~0.0751)으로 시료에 포함되었던 $Ce^{4+}$ 중 58.04%를 회수할 수 있었다.

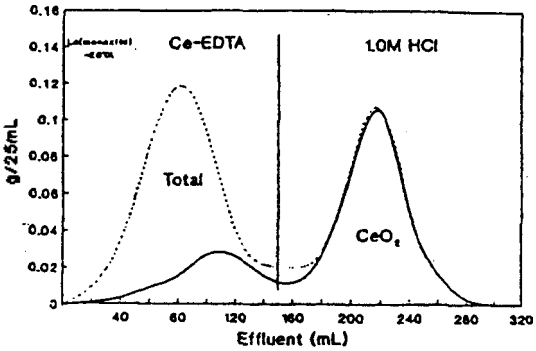


*Fig.* 44. Elution curve of rare earth elements extracted from a monizite sample resin: Dowex 1 W-X8 (100~200 mesh), column: 3.14 $cm^2 \times 20$ cm.

## 결 론

1. 음이온 교환수지에 의한 희토류 원소의 용리순서는 원자번호와 같은 순서인 $Y^{3+}$, $La^{3+}$, $Ce^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Pr^{3+}$ 그리고 $Nd^{3+}$의 순이었다.

2. 같은 무게의 수지를 가지고 희토류원소를 분리할 때는 수지의 높이가 높은 수지통이 낮은 수지통에서 보다 분리도가 좋고 전 희토류를 용리하는 데에 필요한 용리액의 부피는 두 경우에 비슷하였다.

3. 용리액의 유출속도를 1 mL/min에서 2 mL/min로 한 결과, 용리시키는데 필요한 용리 액의 부피가 10 L가 더 필요했고, 분리도는 감소하였다.

4. 양이온 교환수지에 의한 희토류원소의 용리순서는 $Y^{3+}$을 제외하면, 원자번호가 큰 순서로 $Y^{3+}$, $Dy^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Pr^{3+}$, $Ce^{3+}$ 그리고 $La^{3+}$의 순이었다.

5. 양이온 교환수지에 의한 희토류 원소를 직접 흡착시키고 EDTA로 용리하는 것보다 Ln-EDTA를 흡착시키고 EDTA로 용리하는 것이 용리액의 양과 분리하는 데에 필요한 시간을 절약할 수 있다. 분리도는 흡착된 희토류 원소의 양에 따라 변한다.

6. $Cu^{2+}$형 수지와 $Zn^{2+}$형 수지에서 30 g까지 모나자이트에서 얻은 희토류원소 혼합물을 분리하였다. $Cu^{2+}$형 수지에서 분리능값이 $Zn^{2+}$형 수지에서 보다 약간 작았다. 또한 $Zn^{2+}$형 수지보다 $Al^{3+}$형 수지를 사용하면 용리시간을 단축시킬 수 있고 또한 분리도 향상되었다.

7. $NH_4^+$형 수지를 사용하면 $NH_4^+$이 EDTA와 착물을 이루지 못하므로 희토류 원소가 대단히 빨리 용출되며, 금속이온이 섞여 나오지 않아 희토류원소의 분리에 가장 적당하였다. $NH_4^+$형 수지에서 분리능은 수지의 교환용량 이내에서는 수지관에서 흡착시키는 희토류 원소이온의 양이 증가할수록 향상되었다.

8. 같은 양의 $NH_4^+$형 수지로 희토류 원소이온을 분리할 경우에 분리능은 수지관의 내경이 작을수록 향상되었으며, 내경과 흡착시키는 희토류 원소이온의 양이 같은 경우에 수지통의 높이는 분리 및 용리시간에 영향을 미치지 않았다.

9. $NH_4^+$양이온 교환수지에 희토류 원소 혼합물을 흡착시키고 Ln-EDTA를 용리한 후, EDTA를 용리하면, 원하는 희토류 원소를 선택적으로 회수하는 것이 가능하였다.

10. $NH_4^+$형 양이온 교환수지에 희토류 원소 혼합

물을 흡착시키고, pH 6.4의 0.027 M EDTA로 용리하는 방법이 다른 방법에 비해 필요한 용리액의 부피는 적으나 분리능은 증가하여 가장 경제적인 방법으로 판단된다.

## 전 망

희토류 원소 혼합물을 이온교환수지를 이용하여 분리, 회수하는 방법은 대단히 중요한 방법이다. 그러나 이 방법을 실용화하는 데에는 어려운 점이 있다. 희토류 원소 혼합물을 이 방법으로 분리하는 데에는 많은 시간이 필요하다. 따라서 단시간 내에 분리할 수 있는 방법이 모색되어야 하겠다. 용매추출법으로 일차 분리한 몇 개의 희토류 원소가 혼합된 시료를 분리 정제하는 데에는 이 방법이 경제적일 것이다. 분리하는데 걸리는 시간을 단축하기 위해서는 유출속도를 높여야 하는데, 유출속도를 높이면 분리능이 저하되는 경향이 있다. 따라서 분리능을 저하시키지 않고 유출속도를 높이는 방법은 수지통의 높이를 높이는 방법이다. 다량의 희토류 원소 혼합물을 분리, 회수하는 가장 적당한 방법은 $NH_4^+$형 수지에 희토류 원소 혼합물을 흡착시키고 EDTA로 용리하는 방법이다. 음이온 교환수지에 Ln-EDTA를 흡착시키고 EDTA로 용리하는 방법은 용리하는 데에 많은 양의 EDTA 용액이 필요하다. 그리고 $Zn^{2+}$나 $Cu^{2+}$이 희토류 원소와 같이 용리된다. 그리고 선택적으로 한 원소를 분리하기 위해 Ln-EDTA로 용리하는 방법에서는 순수한 Ln-EDTA가 필요하다.

## 인 용 문 헌


1. Ha, Y. G. *J . Korean Chem. Soc.* **1979**, *23*, 136.
2. 하영구, 화학과 공업의 진보, **1978**, *18*, 350-356.
3. Fischer, W.; Dietz, W.; Jubermann, O. Naturwissenschuften, **1937**, *25*, 348.
4. Schwarzenbach, G.; Biederman, W. *J. Heiv. Chem. Acta* **1951**, *34*, 576.
5. Hagiwara, Z. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 2933-2949.
6. Yamabe, J.; Yamagata, K.; Choppin, M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 62.
7. Boyd, G. E.; Schabert, J.; Adamson, A. W. *J. Amer. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2518.
8. Karol, P. J. *J. Chromatogr.* **1974**, *89*, 346.
9. Brunisholz, G.; Roulet, R. *J. Chromatogr.* **1973**, *75*, 101.
10. Crjecticanin, N. *J. Chromatogr.* **1972**, *74*, 99.
11. Hayashi, T.; Yamabe, T. *J. Chromatogr.* **1973**, *87*, 227.
12. Shimizu, T.; Ikeda, K. *J. Chromatogr.* **1973**, *85*, 123.
13. Kogang, L.; Rather, R. *J. Chromatogr.* **1971**, *62*, 449.
14. Lange, E.; Nagel, K. *Z. Electrochem.* **1936**, *42*, 210.
15. Spedding, F. H. Iowa State University, ISC-637.
16. Vickerg, R. C. *J. Chem. Soc.* 1895(1952).
17. Molnar, F.; Horvath, A.; Khalkin, V. A. *J. Chromatography* **1967**, *26*, 215-225.
18. Dybezynski, R. *Chem. Anal.* (Warsaw), **1959**, *4*, 531.
19. Hamaguchi, R.; Hikawa, I.; Kuroda, R. *J. Chromatography* **1965**, *18*, 556.
20. Marcus, Y.; Nalson, F. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 77.
21. Cha, K. W.; Song, J. H. *Bull. Inst. Basic Sci., Inha Univ.* **1991**, *12*, 756.
22. Curls, Jr. J. P.; Choppin, G. R. *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1957**, *4*, 62.
23. Huffman, E. H.; Oswalt, R. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3323.
24. Schoebrachts, F.; Mercing, E.; Duyckaerts, G. *J. Chromatogrphy* **1973**, *79*, 293.
25. Haris, J. P. *J. Chromatography* **1967**, *26*, 232.
26. Cha, K. W.; Lee, J. H.; Yoon, S. H.; Ha, Y. G. *J. Korean Chem. Soc.* **1980**, *24*(6), 452.
27. Cha, K. W.; Lee, J. H.; Ha, Y. G. *J. Korean Chem. Soc.* **1980**, *24*(3), 239.
28. Jung, O. J.; Kim, I. D.; Lee, G. S.; Cha, K. W. *J. Korean Chem. Soc.* **1984**, *28*(1), 47.
29. Cha, K. W.; Lee, J. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1985**, *29*(2), 183.
30. Cha, K. W.; Hong, S. W.; Kim, K. W. *J. Korean Chem. Soc.* **1986**, *30*(1), 63.
31. Cha, K. W.; Seo, W. J; Hong, H. W. *Bull. Inst. Basic Sci. Inha Univ.* **1987**, *8*, 95.
32. Cha, K. W.; Hong, S. W. *J. Korean Chem. Soc.* **1989**, *33*(2), 232.
33. Cha, K. W.; Hong, S. W. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, *35*(5), 553.
34. Cha, K. W.; Oh, J. H.; Ha, Y. G.; Kim, H. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1992**, *36*(6), 692.
35. Cha, K. W.; Park, C. I.; Chang, B. D; Hong, S. W. Analytical Science and Technology, **1997**, *10*(1), 53.
36. Spedding, F. H.; Powell, J. E.; Wheelwright, E. J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 612.
37. Spedding, F. H.; Powell, J. E.; Wheelwright, E. J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2557.
38. Powell, J. E. *Rare Earth Research*; MaCmillan Co.: New York, 31(1961).
39. Cha, K. W.; Hong, S. W. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, *35*(5), 553.
40. Hagiwara, Z. *J. Phys. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4195.