

Karr column을 이용한 Sm/Nd分離特性†

*嚴炯春 · 李珍榮 · 金聖敦 · 朴桂成 · 金俊秀

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Separation Properties of Sm/Nd with Karr Column

Hyoung-Choon Eom, Jin-Young Lee, Sung-Don Kim,
Kye-Sung Park and Jun-Soo Kim

Mineral & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

요 약

본 연구는 Karr column을 이용한 희토류원소의 분리에 대한 연구로서, 유량, 수상의 초기 pH, 유기상인 PC88A 비누화도, 교반 속도 등의 변수에 따른 Sm/Nd 이성분계의 분리특성을 조사 하였다. 수상과 유기상의 유량이 16.5 ml/min(체류시간 10분)에서 수상의 초기 pH가 높아짐에 따라 Sm/Nd의 추출율 및 분리계수가 증가하였으며, 비누화의 영향으로 반응 후 수상의 평형 pH가 약 1.5 정도로 유지되었다. 또한 PC88A 비누화도가 증가함에 따라 추출율 및 분리계수가 증가하였으며 적정 비누화도는 40%였다. 그리고 교반 모터의 회전수 증가에 의해 추출율 및 분리계수가 크게 증가하는 결과를 보였다. 체류시간 10분, 초기 pH 1, PC88A 비누화도 40%, 교반속도 120 rpm에서 Nd 19.6%, Sm 72.5%가 추출되었다.

주요어 : Karr column, Nd, Sm, PC88A

Abstract

In this study, the separation of samarium to neodymium with Karr column was investigated. Separation properties of Sm/Nd binary system was estimated with experimental parameters such as flow rate, initial pH of aqueous phase, saponification of PC88A in organic phase and agitation speed. The extraction rate and distribution coefficient increased with increasing initial pH of aqueous phase at 16.5 ml/min(retention time 10 minute) of flow rate of organic and aqueous phase, and equilibrium pH of aqueous phase after extraction was maintained at 1.5 by saponified PC88A. Also, the extraction rate and distribution coefficient were drastically increased with increasing saponification degree of PC88A and agitation speed, and optimal saponification degree was 40%. Extraction rate of Nd and Sm was 19.6% and 72.5% respectively at retention time 10 minute, initial pH 1, saponification degree 40% and agitation speed 120 rpm.

Key words : Karr column, Nd, Sm, PC88A

1. 서 론

희토류 원소 및 화합물들은 최근 산업이 급격히 발달함에 따라 전기, 전자, 촉매, 광학, 특수금속, 초전도체 및 형광체 등 첨단산업의 소재로서 수요가 급증하고 있으며, 특히 분리·정제 기술의 발달에 의하여 원소별 고순도 희토류를 공업적으로 생산가능하게 됨으로서, 희

토류원소들의 자기적, 광학적, 화학적 특성 등 우수한 성질을 이용하여 광범위한 분야에서 그 용도가 다양해지고 있다¹⁾. 그러나 희토류원소의 분리·정제기술은 이들 원소의 물리, 화학적 성질의 유사성 때문에 복잡하고 수많은 분리공정을 거쳐야 하는 등 공정상의 어려운 문제점이 있어 효과적인 분리가 어렵다²⁾.

현재 희토류 분리 공정은 혼합-침강형(mixer-settler type) 추출기가 주류를 이루고 있는데 이 공정은 과도한 초기 장치비와 운전비용 그리고 넓은 공간이 요구되

† 2005년 6월 23일 접수, 2005년 9월 20일 수리

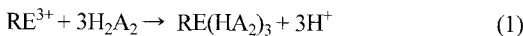
* E-mail: comhc@kis.kigam.re.kr

는 등 단점을 가지고 있다. 그러므로 본 연구에서는 이에 대한 대안으로 다품종 소량의 고순도 희토류원소를 가변적으로 생산할 수 있을 것으로 기대되는 column형 용매추출기(Karr column)에 의한 희토류원소의 분리를 제안하였다. Karr column을 이용한 희토류원소 분리에 대한 연구는 아직 발표된 바가 없으나 Karr column은 희토류원소의 분리뿐만 아니라 희토류원소 내 포함된 불순물 제거를 통한 순도 향상에도 상당히 유리할 것으로 기대된다.

용매추출공정에서 PC88A와 같은 양이온 추출제를 사용하여 금속이온을 추출할 경우 유기상으로 추출된 금속과 이온교환되는 수소이온으로 인해 수상의 pH가 낮아지면서 추출 구동력이 감소되는데 이러한 문제를 해결하는 방안으로 NH₄OH나 NaOH와 같은 염기를 사용하여 양이온추출제의 일부를 비누화시킨 다음 추출하는 방법이 연구되어 왔다³⁻⁶⁾. 이러한 연구방법은 용매추출에 있어 매우 중요하며 본 실험에서는 비누화 공정이 Karr column을 이용한 Nd와 Sm의 추출공정에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 희토류 원소의 추출메커니즘

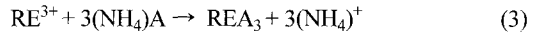
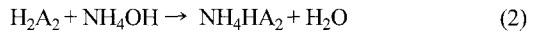
산성 용액에서 PC88A(2-ethyl hexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester)에 의한 추출반응은 식(1)과 같이 나타낼 수 있으며²⁾, 추출제의 구조 및 희토류 원소의 추출 메커니즘은 Fig. 1에 나타내었다^{2,7)}.



여기서 H₂A₂는 Fig. 1(b)의 PC88A 이합체 형태이

며, RE(HA₂)₃는 Fig. 1(c)의 희토류 이온에 3개의 이합체가 결합한 형태이다. PC88A로부터 방출되는 수소 이온은 수상에서 희토류 이온과 이온교환반응이 일어나고 동시에 착화물을 형성하기 위하여 phosphonyl 그룹(P=O)의 산소원자가 희토류 이온들과 배위결합 한다.

Fig. 1에서와 같이 PC88A는 이합체로 추출반응에 참여하지만 비누화 PC88A는 단위체로 추출반응에 참여하며 추출반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다⁷⁾.



식(2)는 PC88A의 비누화 반응을 나타낸 것이고 식(3)은 비누화된 PC88A의 단위체가 희토류 이온을 추출하는 반응을 나타낸 것이다.

식(1)의 경우 희토류 이온과 이온교환된 수소이온에 의해 수상의 평형 pH가 감소하지만 비누화된 PC88A에 의해 희토류 이온이 추출될 때는 식(3)처럼 암모늄 이온이 수상으로 이온교환되어 pH 감소를 억제하게 된다.

3. 시료 및 실험방법

본 연구에서는 비교적 분리계수가 크고 경(輕)/중(中) 희토류군을 구분하는 Nd와 Sm을 분리 대상원소로 하였다. 순도 99.9%의 Nd₂O₃와 Sm₂O₃를 염산에 용해하여 출발 물질로 사용하였다. 식(1)에서 PC88A 1M은 RE³⁺ 0.167 M을 추출할 수 있으며, 따라서 희토용액은 추출제의 추출능을 고려하여 Nd와 Sm이 각각 0.1 M로서, Nd-Sm 2성분계의 희토용액의 농도는 0.2 M로 제조하여 수상으로 사용하였다. 유기상의 추출제로는 인

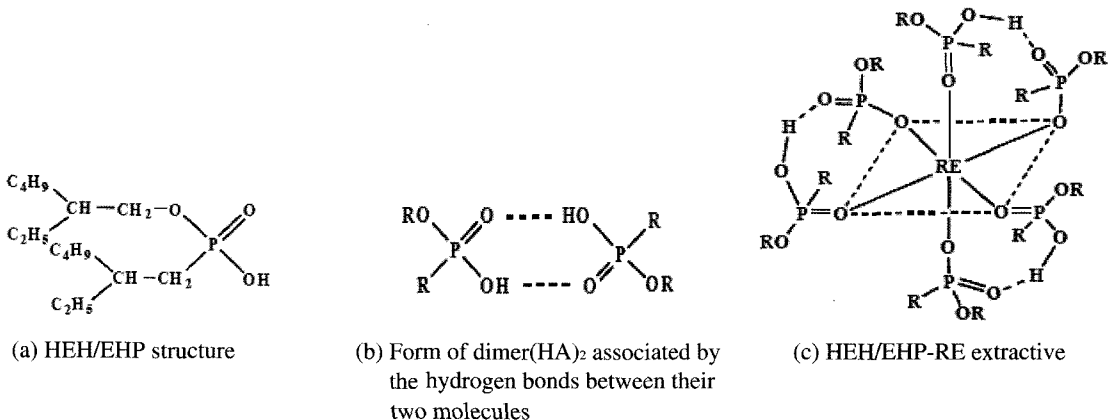
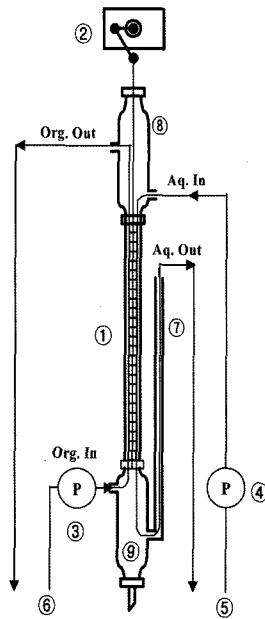
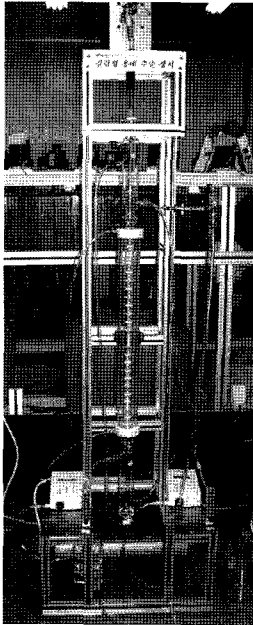


Fig. 1. HEH/EHP structure and extractive mechanism.



항 목	사 양
추출(교반)방식	다공판에 의한 상하 진동운동
다공판 규격	직경 : 24.5 mm(27매)
	간격 : 25 mm
	Hole size : 5 mm(6개)
유기상 정치부	내경 50 mm×길이 300 mm
추출 column부	내경 25 mm×길이 750 mm
수상 정치부	내경 50 mm×길이 300 mm
이송 pump	유속 : 1-80 ml/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. 2. Overview of Karr column solvent extractor.

산제인 PC88A(2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, 초기농도 3 M)를 사용하였으며 등유를 사용하여 1M로 희석하였다. 수상의 초기 pH 조절은 염산(동양화학공업(주), 35%)을 사용하였으며, 유기상의 비누화를 위해 NH₄OH(Junsei Chemical Co. Ltd., 28%)를 사용하였다. 수상의 pH는 pH미터(Orion 920A)로 측정하였고, 추출반응 후 수상에 남아있는 Nd와 Sm의 농도는 ICP-AES (JY38PLUS, JOBIN YVON)로 분석하였다. 수상의 Nd와 Sm 농도로부터 식(4), (5)를 이용하여 분배계수(distribution coefficient, D) 및 분리계수(separation factor, β)를 계산하였다.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} \quad (5)$$

Karr column은 추출 column부에서 원형 다공판의 상하 왕복운동에 의해 수상과 유기상이 에멸전 상태로 되어 두 상 사이의 물질교환이 일어나게 되고 수상과 유기상은 각각의 정치부에서 분리되는 장치이다(Fig. 2 참조). 추출 column 부분은 water jacket을 장착하여 온도 조절을 하였으며, 이송 펌프의 유량 및 교반 모터의 회전수는 on-line 제어 하였다. 실험은 수상과 유기

상의 유량이 각각 16.5 ml/min(체류시간 10분), 왕복운동을 위한 교반 모터의 회전속도는 120 rpm(진폭: 5cm, column내 다공판의 이동속도 : 20 cm/sec) O/A ratio 1:1 인 조건에서 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 유량(체류시간) 변화에 따른 Sm/Nd 분리 특성

Fig. 3과 4는 Karr column의 유량 변화에 따른 추출율 및 분리계수를 나타내고 있다. 추출 column 부분

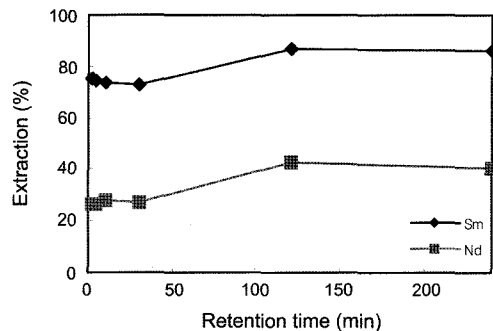


Fig. 3. Effect of flow rate on the extraction of Nd and Sm.

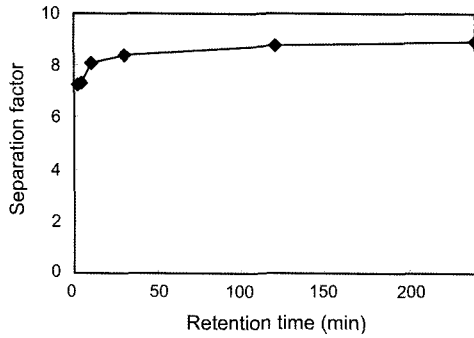


Fig. 4. Effect of flow rate on the separation factor of Sm/Nd.

에서 체류시간을 최대 4시간 까지 실험한 결과 Nd와 Sm의 추출율은 다소 증가하였으나 체류시간 10분 이후에는 분리계수($\beta_{Sm/Nd}$)의 큰 변화가 없었다($\beta_{Sm/Nd}$ 8.07~8.95). 따라서 두 원소간의 분리효율 면에서 볼 때 체류시간 10분 이상인 조건에서는 큰 영향이 없다고 사료되어 이후의 실험은 체류시간 10분인 조건에서 수행하였다.

4.2. 수상 초기 pH 변화에 따른 Sm/Nd 분리 특성

Fig. 5와 6은 수상의 초기 pH 변화에 따른 추출율 및 분리계수를 나타내고 있다.

Nd와 Sm의 농도가 각각 0.1 M인 수상의 초기 pH를 0.8~2.3으로 조정된 후 40% 비누화된 PC88A를 이용하여 추출실험을 수행하였다.

수상의 초기 pH가 증가함에 따라 Nd, Sm의 추출율 및 분리계수가 증가하는 경향을 보였으며, 초기 pH 2.3인 조건에서 Nd, Sm의 추출율이 각각 35%, 85%로 분리계수가 10.8이었다. 그리고 추출반응 후 수상의 평형 pH 측정결과 유기상의 비누화 영향으로 초기 pH 1.5 이하인 조건에서는 평형 pH가 증가하였고, 초기 pH 1.5 이상인 조건에서는 평형 pH가 감소하는 현상을 나타내었다(Fig. 7참조). 이러한 결과는 비누화된 PC88A가 수상과 접촉하여 회토류이온이 유기상으로 추출될 때, 초기 pH가 낮은 조건에서는 수상에 존재하는 일부 수소이온도 유기상의 암모늄이온과 교환이 일어나게 되어 반응 후의 평형 pH가 다소 증가하는 것으로 사료되며, 초기 pH가 1.5 이상인 조건에서는 추출율이 증가한 만큼 비누화되지 않은 PC88A도 반응에 참여하여 유기상의 수소이온이 수상의 회토류 이온과 교환되면서 수상의 pH를 감소시키는 결과를 가져온 것으로 사료된다.

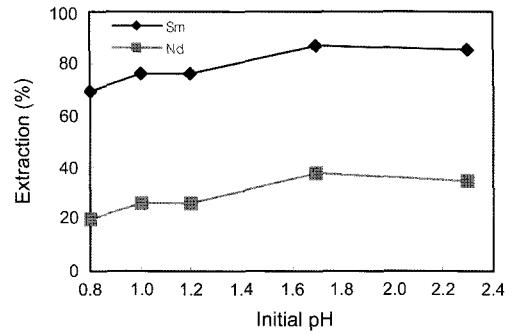


Fig. 5. Effect of pH on the extraction of Nd and Sm.

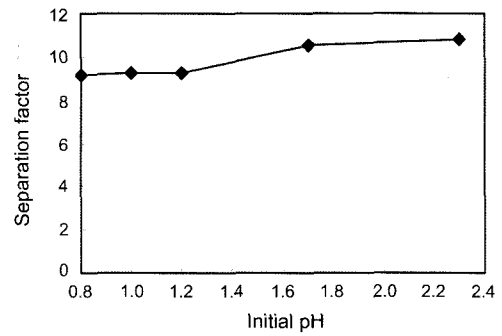


Fig. 6. Effect of pH on the separation factor of Sm/Nd.

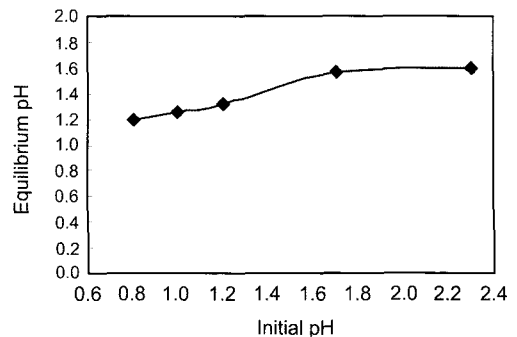


Fig. 7. Initial pH vs equilibrium pH on the extraction of Nd and Sm

4.3. PC88A 비누화도에 따른 Sm/Nd 분리 특성

Fig. 8과 9는 PC88A 비누화도에 따른 추출율 및 분리계수 변화로 초기 pH가 1로 조정된 수상(Nd와 Sm의 농도가 각각 0.1 M)과 0~50% 비누화된 PC88A를 이용하여 추출실험을 수행하였다.

PC88A의 비누화도가 증가함에 따라 Nd와 Sm의 추출율이 크게 증가하는 경향을 보였다. 그러나 비누화도 40% 이상의 조건에서는 추출율은 계속 증가하나 Sm보

다 Nd의 추출율이 크게 증가하여 분리계수가 오히려 감소하였다. 따라서 PC88A의 비누화도가 증가하면 추출율은 계속 증가하지만 일정 조건 이상에서는 상대적으로 Sm보다 수상에 많이 남아있는 Nd가 더 많이 추출되어 두 원소의 분리효율이 감소하는 것을 알 수 있다.

PC88A의 비누화도에 따른 수상의 평형 pH 변화에서는 수상의 초기 pH가 1인 조건이므로 PC88A의 비누

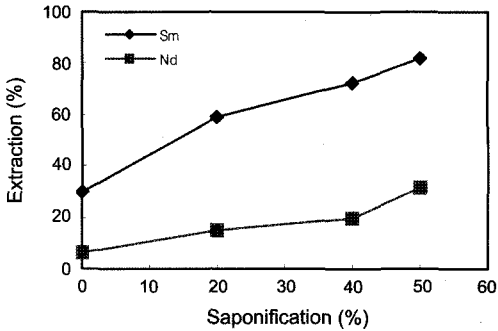


Fig. 8. Effect of saponification on the extraction of Nd and Sm.

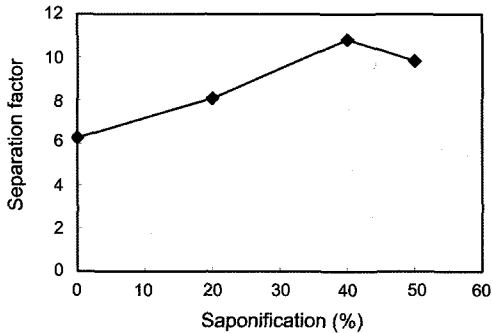


Fig. 9. Effect of saponification on the separation factor of Sm/Nd.

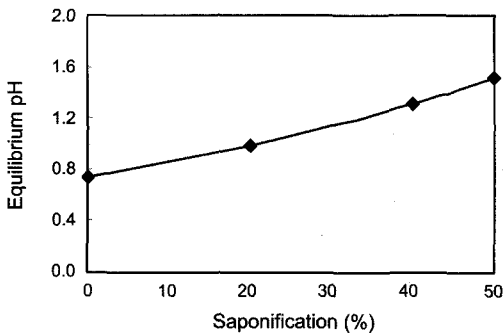


Fig. 10. Saponification degree vs equilibrium pH on the extraction of Nd and Sm.

화도가 증가할수록 수상의 수소이온이 유기상의 암모늄 이온과 교환되어 수상의 평형 pH가 증가하는 결과를 가져온 것으로 사료된다(Fig. 10 참조).

4.4. Karr column 교반속도에 따른 Sm/Nd 분리 특성

Fig. 11과 12는 교반 속도의 영향을 보여주고 있다. 교반 속도가 증가할수록 미세한 에멀전이 형성되어 수상과 유기상의 접촉기회가 많아져 Nd, Sm의 추출율 및 분리 계수 값이 크게 증가하는 결과를 보였다. 본 실험에서는 장치의 한계로 인하여 180 rpm까지 밖에 실험을 진행하지 못하였으나 장치의 보관을 통해 상 분리에 문제가 되지 않는 범위에서 rpm을 더 높일 경우 분리계수가 조금 더 증가할 것으로 기대된다.

5. 결 론

본 연구에서는 Karr column을 이용한 희토류원소의 분리에 있어서 유량, 수상의 초기 pH, 유기상 중

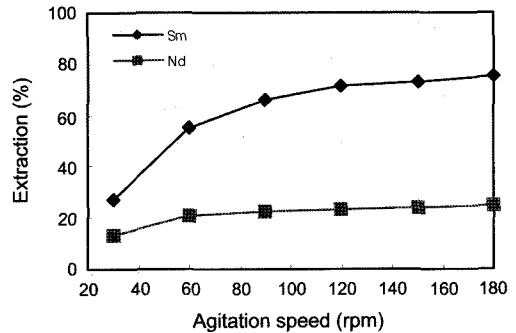


Fig. 11. Effect of agitation speed on the extraction of Nd and Sm.

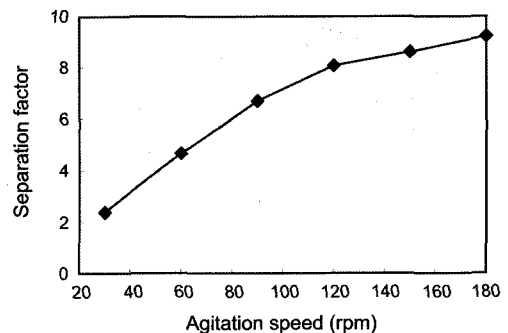


Fig. 12. Effect of agitation speed on the separation factor of Sm/Nd.

PC88A의 비누화도, 교반속도 등의 변수에 따른 Nd, Sm의 분리 특성에 대한 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

채류시간 10분 이상에서는 분리계수의 변화가 없었으며, 수상의 초기 pH가 증가함에 따라 추출을 및 분리계수가 증가하였다. 본 실험조건에서 추출반응 후 수상의 평형 pH는 1.5 정도로 유지되었으며, PC88A의 비누화공정은 추출 반응으로 인한 수상의 pH 감소를 제어할 수 있었다.

PC88A의 비누화도가 증가함에 따라 추출을 및 분리계수가 크게 증가하였으며, 적정 비누화도는 40% 였다. Karr column의 교반 속도 증가에 의해 두 원소간의 분리 효율이 크게 향상되었다.

채류시간 10분, 초기 pH 1, PC88A 비누화도 40%, 교반속도 120 rpm에서 Nd 19.6%, Sm 72.5%가 추출되었다.

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,

- 한국지구시스템공학회지, **41**(1), pp. 69-76.
3. Thakur, N.V. et al., 1993: Separation of neodymium from lighter rare earths using alkyl phosphonic acid, PC88A, Hydrometallurgy, **34**, pp. 99-108.
 4. Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravorty, V., 1998: Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272, Hydrometallurgy, **49**, pp. 47-61.
 5. Devi, N.B., Nathsarma, K.C. and Chakravorty, V., 2000: Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272, Hydrometallurgy, **54**, pp. 117-131.
 6. 이만승 외, 2004: 비누화 PC88A에 의한 NdCl₃와 SmCl₃ 용매추출 화학모델, 대한금속·재료학회지, **42**(10), pp. 835-840.
 7. Zongsen, Yu and Minbo, Chen, 1995: Rare earth elements and their applications, Met. Industry Press, Beijing, China, pp. 64-95.

李 珍 榮

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
 - 본 학회지 제11권 2호 참조
-

金 聖 敦

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
 - 본 학회지 제11권 2호 참조
-

金 俊 秀

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
 - 본 학회지 제11권 2호 참조
-



朴 桂 成

- 1994년 숭실대학교 환경화학공학과 학사
 - 1996년 숭실대학교 환경화학공학과 석사
 - 2003년 숭실대학교 환경화학공학과 박사
 - 현 재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실
-



嚴 炯 春

- 2001년 경희대학교 환경학과 학사
 - 2004년 경희대학교 환경학과 석사
 - 현 재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실
-