

## HEH/EHP를 함유한 추출수지의 추출특성†

\*朴桂成 · 金俊秀

韓國地質資源研究院

### Extraction characteristics of extraction resins containing HEH/EHP†

\*Kye-Sung Park and Joon-Soo Kim

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), 30 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, Korea

#### 요 약

본 연구는 Gd 용액을 대상으로 추출시간, 평형 pH와 초기농도의 변화를 통하여 HEH/EHP를 함유한 추출수지의 추출특성을 파악하고자 하였다. 추출수지를 사용하여 Gd를 추출시 추출시간은 90분 정도가 적절한 것으로 판단된다. 추출율(%)은 평형 pH 1.0~2.0 사이에서 평형 pH가 증가할수록 증가하였다. 평형에서 Freundlich 흡착등온식을 사용하여 계산된 측정값과 예측값이 잘 일치하였다.

주제어 : 추출수지, 가돌리늄, 분배계수, HEH/EHP

#### Abstract

This study was to investigate the extraction characteristics of extraction resins containing HEH/EHP for Gadolinium solution. The experiments were carried out with the variation of equilibrium pH and initial concentration of Gd. The optimum extraction time was 90 mins on Gd extraction using resin. The extraction ratio(%) was increased by increasing equilibrium pH from pH 1.0 to 2.0. The experimentally measured amounts of Gd on resins at equilibrium agreed well with those predicted using Freundlich's isotherm.

Key words : extraction resin, Gd, distribution coefficient, HEH/EHP

#### 1. 서 론

1970년대 초기 Kroebel과 Manjar는 Levextrel resin으로 알려진 styrene-divinylbenzene 공중합체에 추출제를 합성하여 extraction-elution resin을 개발하였다<sup>1)</sup>. 이후에 Kumar는 1970년대 중반에 개발된 추출수지가 추출제의 낮은 손실과 컬럼에서 고추출 용량, 이동현상 성질에 따른 빠른 분리, 추출수지 합성의 용이성, 그리고 고순도 산물의 생산 등의 많은 장점을 지닌다고 보고하였다<sup>2)</sup>. 이러한 추출수지는 추출크로마토그래피공정을 사용하여 중금속을 고순도로 분리·정제할 수 있을 뿐만

아니라, 폐수로부터 중금속을 회수하거나 고농도로 농축이 가능하다.

중금속을 대상으로 다양한 추출수지가 개발되었으며, 특히 유사한 물리적, 화학적 특성 때문에 분리가 어려운 희토류 원소를 추출하는 추출수지 개발에 많은 연구가 진행되었다<sup>3-8)</sup>. 추출수지에 함유된 추출제는 HEH/EHP, D2EHPA, Cyanex272 등으로 주로 산성계 추출제가 사용되었다. 추출수지의 효율은 표면적, 총세공율 등에 의해 결정되며 평균 세공율의 용량은 divinylbenzene과 styrene의 monomer의 비율에 의해 얻어진다. 이러한 추출수지에 흡착되는 추출제의 용량은 60 wt%까지 가능한 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 국내에서도 희토류 원소를 추출하는데 효과적인 HEH/EHP를 함유한 추출수지를 합성하여 용리특성에 관하여 연구된 바 있으나, 상

† 2005년 12월 27일 접수, 2006년 5월 12일 수리

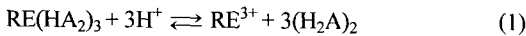
\* E-mail: pks0526@kis.kigam.re.kr

용 추출수지보다는 분리도가 다소 떨어지는 것으로 보고하였다<sup>8)</sup>.

본 연구에서는 중희토류인 Gd 용액을 합성하여 추출 시간, 평형 pH, Gd의 초기농도에 대한 실험을 수행함으로써 추출수지의 추출특성을 규명하고자 하였다. 추출수지는 중국에서 개발된 추출수지 2종과 국내에서 합성한 추출수지 1종을 대상으로 하였으며, 3종의 추출수지에는 추출제로 HEH/EHP를 함유하고 있다.

## 2. 이 론

추출수지에 함유된 추출제로 D2EHPA가 넓은 범위에서 응용되고 있으나, 희토류 원소를 대상으로는 D2EHPA보다 HEH/EHP를 함유한 추출수지가 유리한 것으로 알려졌다<sup>9)</sup>. HEH/EHP을 이용한 희토류 원소의 추출반응을 식(1)에 나타내었으며, HEH/EHP의 구조식은 Fig. 1에 나타내었다<sup>1)</sup>.



여기서 (HA)<sub>2</sub>는 Fig. 1(b)의 이합체 형태이며 RE

(HA<sub>2</sub>)<sub>3</sub>는 Fig. 1(c)에서 보는 바와 같이 희토류 이온과 3개의 이합체가 결합한 형태이다.

일반적으로 용매추출에서 분배계수는 추출제가 평형에 도달할 때 수상의 희토류 농도에 대한 유기상의 희토류 농도의 비로 정의된다. 분배계수는 희토류 이온을 추출할 수 있는 추출제의 추출능을 표현하기 때문에 분배계수가 더 클수록, 추출능이 더욱 강하다. 추출수지에 서 분배계수는 식(2)와 같이 표현된다<sup>10,11)</sup>.

$$D = \frac{V}{m} \times \frac{C_0 - C}{C} \quad (2)$$

D : distribution coefficient

V : volume of the aqueous phase(mL)

m : mass of dry resin(g)

C<sub>0</sub> : initial concentration of metal ion

C : equilibrium concentration of metal ion

## 3. 실 험

추출특성을 파악하기 위해서 3종의 추출수지는 80°C에서 24시간 이상 건조시킨 뒤 사용하였으며, 특성을

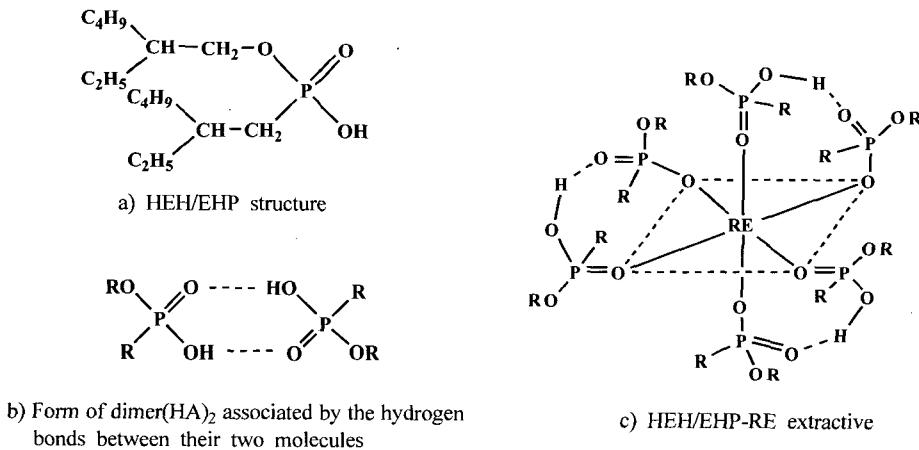


Fig. 1. HEH/EHP structure and extractive mechanism.

Table 1. Characteristics of resins

Extraction Resin	Particle size(mesh)	Purity(%)	Content of extractant(%)	Manufactures
ERC1	150~200	99.9	55	Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, China
ERC2	100~200	99.9	52	
ERK3	150~200	99.9	63	Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Korea

Table 1에 나타내었다. 중국에서 개발된 추출수지(ERC1, ERC2)와 한국에서 합성한 추출수지(ERK3)는 첨가된 미량성분이 다르며 이에 대한 자료는 제공되지 않았다. 추출제의 함량은 추출수지를 에탄올에 12시간 동안 진탕한 후 표준 NaOH로 적정하여 측정하였으며, ERC1, ERC2, ERK3의 추출제 함량은 각각 55, 52, 63%로 ERK3이 가장 많았다.

추출특성 실험은 다음과 같은 과정을 거쳐 수행되었다. 추출수지를 0.20 g 취하여 시료병 50 mL에 넣은 후, pH가 조절된 Gd 용액을 50 mL를 가하였다. 준비된 시료병을 온도가 조절된 진탕기(JEIO TECH, SI 600R)에 장착 후 원하는 시간동안 진탕하였다. 진탕이 끝난 시료는 추출반응이 진행되지 않도록 여과한 후 용액을 분석 시까지 4°C에서 보관하였다.

용액에 남아있는 Gd의 농도는 ICP-AES(JOBIN YVON EMISSION INSTRUMENT S.A., JY138 ULTRACE)로 분석하였다. 용액의 pH를 측정하기 위해서 pH 측정기(ORION, 920A)를 사용하였다.

4. 결과 및 토론

4.1. 추출시간의 영향

일반적으로 용매추출에서 추출반응은 대단히 빠르게 진행된다. 그러나 추출수지는 추출제가 고분자 담체 내에 있기 때문에 추출수지의 내부와 외부에 금속이온의 농도구배가 있으며, 이로 인해 물질전달저항을 고려하여야 한다. 따라서 추출수지의 추출반응은 일반적인 용매추출에서 추출반응보다는 느리게 진행된다.

추출시간이 Gd의 추출율에 미치는 영향에 대하여 조

사하였다. 이때 실험은 추출온도 20°C에서 수행하였으며, 평형 pH는 2.0±0.1 이었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 ERC1에서 20분까지는 79% 추출율을 보이다가, 이후에 추출율이 약 81%로 거의 변화가 없어 추출반응이 종결된 것으로 판단된다. ERC2에서 5분까지는 46%의 추출율을 보였으며, 추출시간이 60분까지 증가함에 따라 추출율이 72%로 증가한 이후에 약 74%의 추출율을 보였다. ERK3은 20분까지는 추출율이 45%였으며 이후 추출율의 변화는 거의 없었다. ERK3은 HEH/EHP의 함량이 가장 많아 Gd의 추출율이 가장 높을 것으로 예상되었으나, 실험결과와 Gd의 추출율이 가장 작았다. 이러한 결과는 추출수지의 비표면적이 추출에 영향을 주었기 때문인 것으로 판단된다. 추출수지의 비표면적을 측정하기 위하여 BET 장치로 측정을 시도하였으나, 고진공으로 인해 추출수지에서 추출제가 빠져나가는 현상이 발생하여 확인하지 못하였다. 추출수지에서 Gd를 추출시 평형에 도달하는데 필요한 추출시간은 모든 추출수지에서 추출율의 변화가 거의 없는 90분 정도가 적절한 것으로 판단된다. 이후에 추출수지에 의한 Gd의 추출 시 추출시간을 90분으로 고정하여 수행하였다.

4.2. 평형 pH의 영향

용액의 평형 pH가 Gd의 추출율에 미치는 영향을 조사하였다. HEH/EHP에 의한 추출반응은 식(1)과 같이 용액의 산도에 큰 영향을 받는다. Fig. 3은 추출온도 20°C에서 평형 pH를 1.0에서 2.8까지 변화시킬 때 Gd의 추출율을 나타낸 것이다. ERC1은 평형 pH 1.0~2.5 사이에서 평형 pH가 증가함에 따라 추출율도 증가하였으며 평형 pH 2.5~2.8에서 96%의 추출율을 보였다.

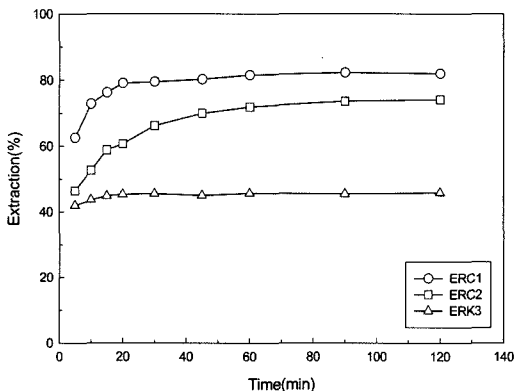


Fig 2. The effect of shaking time on Gd extraction with resins 0.20 g at 20°C(Eq. pH 2.0±0.1).

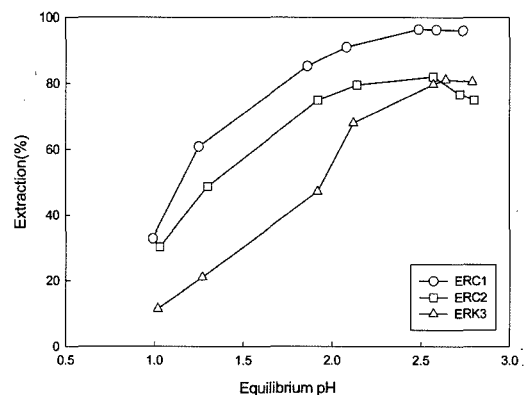


Fig 3. The effect of equilibrium pH on Gd extraction with resins 0.20 g at 20°C.

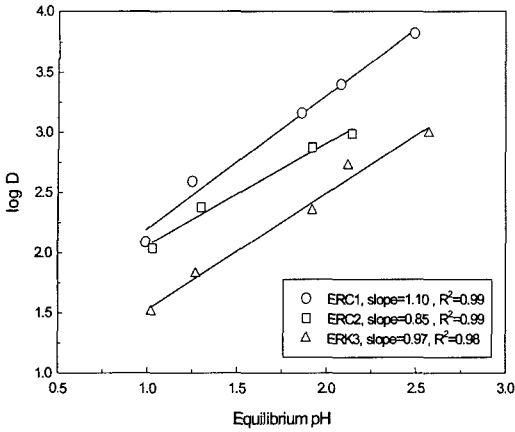


Fig. 4. The relationship between equilibrium pH and log D.

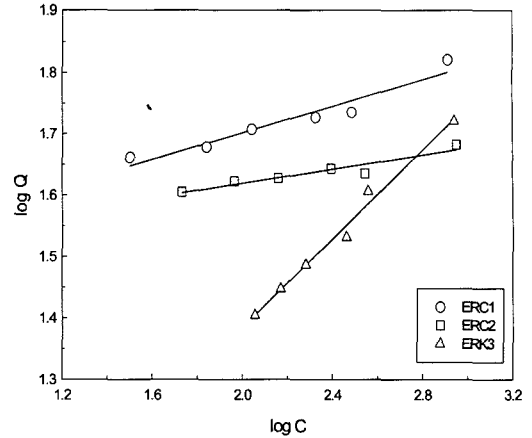


Fig. 5. relationship between log C and log Q.

또한 ERC1은 각 평형 pH에서 다른 추출수지에 비해 높은 추출율을 보였다. ERC2는 평형 pH 1.0~2.0사이에서 평형 pH가 증가함에 따라 추출율도 증가하였고 평형 pH 2.6에서 82%의 추출율을 보였으나 평형 pH 2.6~2.8에서 추출율이 감소하는 경향이 관찰되었다. ERC1과 비교해보면 낮은 평형 pH에서 추출율의 차이는 2%로 작았으나 평형 pH가 상승함에 따라 추출율의 차이가 10%이상으로 증가하였다. ERK3은 평형 pH 1.0~2.6사이에서 평형 pH가 증가함에 따라 추출율도 급격히 증가하였으며 평형 pH 2.6~2.8에서 81%의 추출율을 보였다. ERC2와 비교해보면 낮은 평형 pH에서 추출율의 차이는 20%이상이었으나 평형 pH가 상승함에 따라 추출율이 역전되어 평형 pH 2.6~2.8사이에서 ERC2보다 높은 추출율을 보였다.

Fig. 4는 평형 pH와 Gd<sup>3+</sup>의 분배계수의 log와의 관계를 나타낸 것이다. 최소자승법을 사용하여 ERC1, ERC2, ERK3의 기울기를 계산한 결과 각각 1.10, 0.85, 0.97 이었다. 이것은 식(1)과는 다르게 ERC1, ERC2, ERK3의 추출반응 시 추출제 1mol에 대하여 H<sup>+</sup> 이온이 각각 1.10, 0.85, 0.97 mol이 생성됨을 의미한다. 이러한 결과는 일반적인 용매추출과는 달리 추출수지 내에 함유된 추출제의 양이 적고 용액의 금속이온 농도도 낮기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 추출반응 시 생성되는 H<sup>+</sup> 이온의 농도가 평형 pH에 미치는 영향이 작기 때문에 나타나는 현상으로 추측된다.

4.3 추출등온식

일정한 온도에서 흡착관계를 잘 나타낸다고 알려진

Table 2. Freundlich's constant n and K

Extraction Resin	n	log K	R <sup>2</sup>
ERC1	0.11	1.48	0.93
ERC2	0.06	1.50	0.90
ERK3	0.36	0.66	0.99

Freundlich 흡착등온식을 추출등온식으로 도입하여, 평형에 도달했을 때 고상인 추출수지와 액상인 수용액에서 Gd의 추출관계를 나타내고자 하였다. Freundlich 흡착등온식은 식 (3)과 같이 표현된다<sup>11,12</sup>.

$$Q = KC^n \tag{3}$$

식 (3) 양변에 상용대수를 취하면

$$\log Q = n \log C + \log K \tag{4}$$

Q : amounts of metal ion extracted with extraction resin (mg metal ion/ g extraction resin)

C : equilibrium concentration of metal ions in aqueous phase (mg metal ion/ L)

K, n : Freundlich's constant

평형에 도달한 Gd의 농도(C)의 log를 X축으로 하고, 추출수지에 추출된 Gd의 양(Q)의 log를 Y축으로 하여 Fig. 5에 나타내었다. 실험은 추출수지 0.20 g을 사용하여 추출온도 20°C에서 Gd의 초기농도를 변화시키면서 수행하였다. 최소자승법을 이용하여 기울기와 절편을 계산하였으며 결과를 Table 2에 나타내었으며 아래에 추출등온식으로 표현하였다.

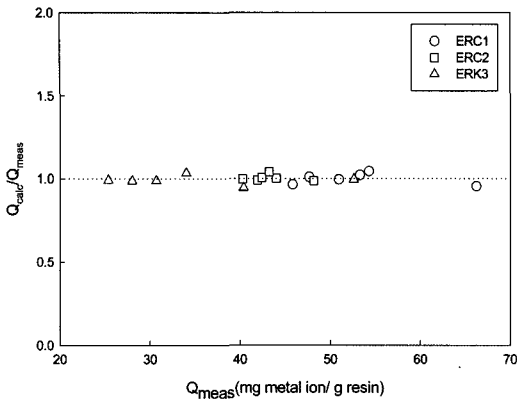


Fig. 6. Comparison of the amounts of Gd between measured and predicted with resins.

$$\text{ERC1} : \log Q = 0.11 \log C + 1.48 \quad (5)$$

$$\text{ERC2} : \log Q = 0.06 \log C + 1.50 \quad (6)$$

$$\text{ERK3} : \log Q = 0.36 \log C + 0.66 \quad (7)$$

추출등온식인 식 (5), (6), (7)에서 계산된  $Q_{\text{calc}}$  값과 실제로 측정된  $Q_{\text{meas}}$  값을 비교하기 위해서 Fig. 6에 도시하였다. 전반적으로  $Q_{\text{calc}}/Q_{\text{meas}}$ 의 값이 1에 근접한 것으로 보아 계산된  $Q_{\text{calc}}$  값과 측정된  $Q_{\text{meas}}$  값이 잘 일치함을 알 수 있다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 HEH/EHP가 함유된 추출수지를 대상으로 중희토류인 Gd의 추출특성을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 추출수지를 사용하여 Gd를 추출시 평형에 도달하는데 필요한 추출시간은 모든 추출수지에서 추출반응이 종결되는 90분 정도가 적절한 것으로 판단되며, 전반적으로 추출율은 ERC1, ERC2, ERK3 순으로 높았다.

2. 추출수지를 사용하여 Gd를 추출시 평형 pH 1.0~2.0 사이에서 평형 pH가 증가할수록 추출율이 증가하였다. ERC2의 경우 평형 pH 2.6~2.8사이에서 추출율이 오히려 감소하는 경향이 나타났으며 ERK3보다 낮은 추출율을 보였다.

3. Freundlich 흡착등온식을 도입하여 추출수지에 대해 적용해본 결과 측정값과 예측값이 잘 일치하였다.

$$\text{ERC1} : \log Q = 0.11 \log C + 1.48$$

$$\text{ERC2} : \log Q = 0.06 \log C + 1.50$$

$$\text{ERK3} : \log Q = 0.36 \log C + 0.66$$

## 감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원이 수행하고 있는 산업자원부 핵심기술개발사업인 “추출 크로마토그래피법에 의한 희유금속분리·정제 공정 개발” 과제에서 지원되었습니다.

## 참고문헌

1. Yu Zongsen and Chen Minbo, 1995 : Rare Earth Elements and Their Application, Met. Industry Press, Beijing, pp. 43-97.
2. Manjeet Kumar, 1994: Recent Trends in Chromatographic Procedures for Separation and Determination of Rare Earth Elements, analyst, **119**, pp. 2013-2024.
3. Kauczor, H. W. and Meyer, A., 1978 : STRUCTURE AND PROPERTIES OF LEVEXTREL RESINS, Hydrometallurgy, **3**, pp. 65-73.
4. Cortina, J. L., Miralles, N., Aguilar, M. and Sastre, A. M., 1996 : Distribution studies of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) with Levextrel resins containing di(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Lewatit TP80784), Hydrometallurgy, **40**, pp. 195-206.
5. Draa, M. T., Belaid, T. and Benamor, M., 2004 : Extraction of Pb(II) by XAD7 impregnated resins with organophosphorus extractants (DEHPA, IONQUEST 801, CYANEX 272), Separation and Purification Technology, **40**, pp. 77-86.
6. Hasan, Z. M. and Yoshitaka, M., 1997 : Extractive separation of trivalent lanthanide metals with a combination of Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and 1,10-phenanthroline”, Talanta, **44**, pp. 365-371.
7. Muhammad Idris Saleh and Md. Fazlul Bari, Bahruddin Saad, 2002 : Solvent extraction of lanthanum(III) from acidic nitrate-acetate medium by Cyanex 272 in toluene, Hydrometallurgy, **63**, pp. 75-84.
8. 박진서, 조진욱, 김대흠 외 4명, 2004 : Bis(2-Ethylhexyl) phosphinic acid를 포함한 추출수지 합성 및 중희토류 원소(Gd, Tb) 분리, 한국지구시스템공학회지, **41**(1), pp 69-76.
9. Ms. Sujata Mishra and Chakravorty, V., 1997 : Extraction of uranium(VI) by the binary mixture of Aliquat 336 and PC88A from aqueous  $H_3PO_4$  medium, Hydrometallurgy, **44**, pp.371-376.
10. Hoshi, H., Wei, Y.-Z., Kumagai, M., Asakura, T. and Morita, Y., 2005 : Separation of trivalent actinides from lanthanides by using R-BTP resins and stability of R-BTP resin, J. Alloys and Compounds, Vol. xxx, pp. xxx-xxx
11. Jia, Q., Wang, Z. H., Li, D. Q. and Niu, C. J., 2004 :

Adsorption of heavy rare earth(III) with extraction resin containing bis(2,4,4-trimethylpentyl) mono thiophosphinic acid, J. Alloys and Compounds, 374, pp. 434-437.

12. 홍성호, 신원근, 남영우, 1998 : 입상활성탄을 이용한 폐놀의 흡착에서 자연유기물질의 영향, 대한환경공학회지, 20(1), pp. 35-44.

**朴 桂 成**

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실
- 본 학회지 제14권 6호 참조

**金 俊 秀**

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

**學 會 誌 投 稿 安 內**

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展 望, 解 說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調查의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外的 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨筆 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.