

鹽酸溶液中 PC88A와 D2EHPA에 의한 Nd와 Pr의 分離抽出

朴柱虎 · 全好錫* · 李晩承

木浦大學校 新素材工學科
*韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部

Solvent Extraction Separation of Nd and Pr from Chloride Solution using PC88A and D2EHPA

Joo-Ho Park, Ho-seok Jeon* and 李晩承 Man-Seung Lee

Dept. of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National Univ., Chonnam 534-729, Korea

*Division of Minerals Utilization and Materials, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Taejeon 305-350, Korea

요 약

Nd와 Pr이 함유된 염산용액에서 PC88A와 D2EHPA에 의한 두 금속의 분리에 적합한 조건을 조사하기 위해 용매추출실험을 수행하였다. 본 연구의 실험조건에서 Nd의 분배계수가 Pr의 분배계수보다 컸다. PC88A와 D2EHPA로 추출하는 경우 금속과 추출제와의 농도비의 증가가 두 금속의 추출 및 분리에 큰 영향을 미쳤다. D2EHPA의 비누화와 초기 pH는 두 금속의 추출에는 큰 영향을 미치지 않지만, 분리인자에는 큰 변화가 없었다.

주제어 : 용매추출, NdCl₃, PrCl₃, 분리

Abstract

Solvent extraction experiments have been performed to investigate an optimum condition to separate Nd and Pr from chloride solutions using PC88A and D2EHPA. In our experimental ranges, the distribution coefficients of Nd were higher than those of Pr. In both of PC88A and D2EHPA extractant system, our results indicated that the increase in concentration ratio of extractant to metal had a great effect on the extraction and separation of the two metals. In extraction with saponified D2EHPA, the initial pH of the aqueous solution and saponification degree had some effect on the extraction of the two metals but little effect on the separation factor.

Key words : Solvent extraction, NdCl₃, PrCl₃, separation

1. 서 론

희토류 금속은 주기율표의 3족 스칸듐, 이트륨과 원

자 번호 57번인 란타넘에서부터 71번인 루테튬까지 15종의 원소(란타넘족 원소)를 가리킨다. 희토류광석은 비슷한 화학적 성질을 가진 산화물이나 인삼염의 광물로

* Received : May 23, 2013 · Revised : June 12, 2013 · Accepted : July 1, 2013

*Corresponding Author : Man-Seung Lee (E-mail : mslee@mokpo.ac.kr)

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, 61 Dorim-ri, Chungkye-myun, Muangun, Chonnam, 534-729, Korea

Tel : +82-62-450-2492 / Fax : +82-62-450-2498

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

특정 광석 속에 같이 존재한다. 일반적으로 원자 번호가 작은 희토류 원소(스칸듐 ~ 유로퓸)는 경희토류, 그 밖의 것은 중희토류라 불리며, 이트륨은 원자 번호는 작지만 중희토류로 분류된다.¹⁾

희토류 원자의 구조 특징은 주기율표상의 3족, 6주기 로 최외각 전자가 4f 전자궤도에 배열되어 있다는 것이다. 4f 전자궤도에 있는 원소를 내부전이원소(inner transition elements)라고 한다. 원자의 핵전하수가 증가함에 따라 4f 전자궤도에 전자들이 채워지기 때문에 원자번호가 증가할수록 원자의 크기가 작아진다. 이러한 특이한 현상은 란타늄 원소들에만 있는 것으로 란타늄 수축(lanthanides contraction)이라고 한다. 이로 인하여 원자번호가 증가할수록 금속은 활성도와 염기성은 감소하는 반면 착화합물의 안정도는 증가한다.²⁾

희토류 금속 중 네오디뮴은 자석의 원료로 사용된다. 현재까지 개발된 연구자석 중에서 네오디뮴 자석은 가장 강한 것으로 알려져 있다. 따라서 고급 마이크, 확성기, 이어폰, 컴퓨터 하드디스크, 각종 무선공구, 하이브리드 자동차, 전기 자동차와 자전거의 전기모터, 풍력터빈의 발전기 등 아주 다양한 제품에 사용되고 있으며 그 수요가 점차 증가하고 있다.³⁾

이와 같이 수요가 급증함에 따라 희토류 원광으로부터 희토류 금속을 추출하기 위해 많은 노력을 하고 있다. 최근에는 고순도 희토류 금속을 분리, 정제하기 위한 방법으로 mixer-settler를 이용한 용매추출방법이 각광을 받고 있다. 양이온추출제의 일종인 D2EHPA와 PC88A는 금속의 용매추출에 흔히 사용되는 추출제이며, 희토류 금속의 분리에도 많이 사용되고 있다. PC88A에 의한 희토류 금속의 추출율이 D2EHPA보다 낮지만, PC88A를 추출제로 사용하는 경우 분리인자가 더 크다.^{2,4)} 또한 PC88A는 경희토류 금속과 중희토류 금속

을 분리하는데 효과적이다. 따라서 PC88A를 이용한 희토류 금속분리에 대해 많은 연구가 행해지고 있다.⁵⁻⁷⁾ 양이온 추출제를 사용하여 mixer-settler를 이용한 연속 공정으로 희토류 금속을 분리하는 경우 양이온추출제의 수소이온이 수상으로 이동하면서 수상의 pH가 감소한다. 연속공정시 이와 같이 수상의 pH가 감소하면 금속 이온을 추출할 수 있는 구동력이 감소하므로 금속의 분리에 필요한 추출단수가 증가한다. 연속공정에서 양이온추출제로 인해 수상의 pH가 감소하는 것을 억제하기 위한 방법으로 미리 양이온추출제를 비누화시킨 다음 추출하는 방법에 대해 많은 연구가 행해졌다.⁸⁻¹⁰⁾

여러 희토류정광으로부터 고순도 희토류 성분을 회수하기 위해 습식법을 적용하는 경우 침출액과 추출제의 종류 및 공정 특성을 Table 1에 나타냈다.¹¹⁾ 상기 공정에서 Rhône-Poulenc공정은 용매추출만으로 순도 99.999%의 희토류성분을 생산하고 있다.¹²⁾ Banda등은 monazite sand를 NaOH로 온침(digestion)시킨 다음 염산으로 침출시켜 희토류와 Th 및 Al, Fe의 용해에 대한 실험결과를 발표하였다.^{13,14)} 상기 염산 침출액의 pH를 조절하면 토륨이 분리되었고, 침출액에는 경희토류 성분(La, Ce, Pr, Nd)과 비철금속(Fe, Al)이 존재하는 용액을 얻었다. Al과 Fe는 용액의 pH를 조절하여 침전물로 제거가 가능하다. Ce의 경우 산화제를 첨가하면서 용액의 pH를 조절하면 Ce(IV)로 산화되면서 침전되므로 회수가 가능하다. Ce를 분리한 용액에서 경희토류 성분인 La, Nd과 Pr의 농도는 각각 7.81 g/L, 3.3 g/L, 1.2 g/L이었다. La, Pr, Nd이 함유된 용액에서 La를 분리하기 위해 PC88A와 같은 양이온 추출제를 단독 또는 다른 용매와 혼합하여 사용하는 경우 Pr과 Nd이 선택적으로 추출되면서 수상에 La를 잔존시키는 것이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 La를 분리한 다음 Pr과

Table 1. Characteristics of the processes for the recovery of rare earth.

Process	Ore	Medium	Solvent	Products
Molycorp	Bastnasite	HCl	D2EHPA	99.9% Eu ₂ O ₃ Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Tb, Lu, Y
Denison Mines	Uranium processing	HNO ₃	D2EHPA	REO concentrate (30% Y ₂ O ₃ + 60% RE ₂ O ₃)
Indian Rare Earths	Monazite	HCl	PC88A	Th, U La, Sm, Nd, Pr, Eu
Megon	Xenotime	H ₂ SO ₄	D2EHPA	99.995% Y ₂ O ₃
Rhône-Poulenc	Monasite	HCl HNO ₃	D2EHPA TBP amine	All the rare earth metals with purities > 99.999% are produced almost entirely by solvent extraction

Nd를 분리하기 위한 최적의 추출조건을 조사하기 위해 Nd와 Pr의 농도가 각각 3.3, 1.2 g/L인 혼합용액을 제조하여 두 금속의 분리실험을 수행했다.

본 논문에서는 Nd와 Pr이 함유된 염산용액으로부터 D2EHPA, PC88A 그리고 LIX63을 사용한 용매추출에 대한 연구를 수행하였다. Nd와 Pr의 최적 분리조건을 조사하기 위해 수상의 pH와 추출제의 농도 및 비누화율을 변화시키며 추출조건에 따른 두 금속의 추출과 분리거동을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

고순도 NdCl₃(99.9%, Alfa Aesar)와 PrCl₃(99.9%, Alfa Aesar)를 용해시킨 다음 염산용액과 NaOH용액을 사용하여 용액의 pH를 조절하였다. 추출제는 Escaid110에 희석하여 유기상으로 사용하였다. 이때 PC88A, D2EHPA, LIX63과 Escaid110은 모두 시약급으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

Nd와 Pr의 합성용액 15 ml와 농도를 조절된 추출제 15 ml를 분액여두에 넣고 상온에서 wrist action shaker를 이용하여 20분간 교반하였다. 수상과 유기상의 혼합물을 분액깔대기에서 2시간 정치하여 수상과 유기상을 분리하였다. 수상의 pH는 pH meter(Orion Star A211 BENCHTOP)로 측정하였으며, 추출반응 후 수상에 존재하는 Nd와 Pr의 농도는 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES)로 분석하였다. 이때 유기상으로 추출된 금속의 농도는 물질수지로 구했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Nd와 Pr 단독용액으로부터 pH에 따른 금속의 추출

수상의 pH 및 추출제의 종류가 Nd와 Pr의 추출에 미치는 영향을 조사하기 위해 Nd와 Pr의 농도를 각각 0.0007 M으로 조절된 단독용액의 pH를 2에서 6까지 변화시켜 추출실험을 수행했다. 양이온 추출제인 PC88A와 D2EHPA의 농도를 0.01M로 고정시켜 상기 pH범위에서 추출실험한 결과를 Fig. 1과 2에 나타냈다.

양이온추출제에 의한 희토류 금속의 추출실험결과가 많이 발표되었으며, 추출반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.²⁾

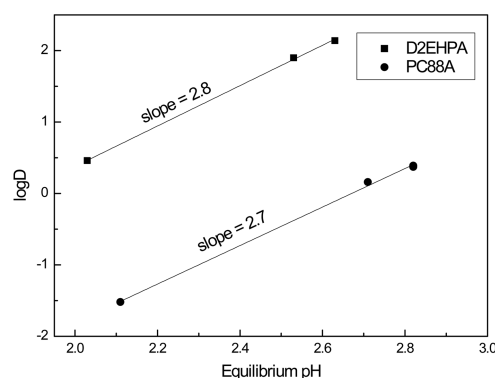


Fig. 1. Plot of log D vs Equilibrium pH for Nd extraction. Aqueous phase: [Nd] = 0.0007 M.

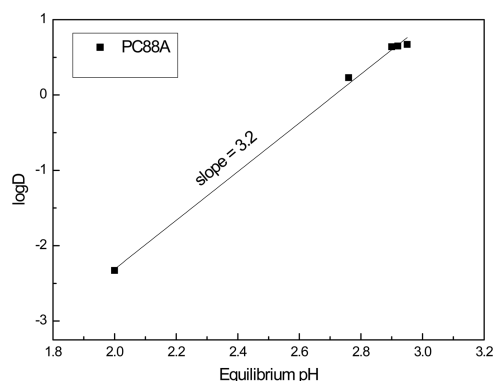


Fig. 2. Plot of log D vs Equilibrium pH for Pr extraction. Aqueous phase: [Pr] = 0.0007 M.

상기식에서 하첨자 org는 유기상을 나타낸다. Organophosphorus산은 일반적으로 유기상에서 이합체로 존재하여 추출반응에 참여한다. 하지만 NaOH등을 이용해서 비누화시키면 단위체로 추출반응에 참여하며, 추출반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



PC88A와 D2EHPA에 의한 추출반응이 식 (1)에 의한 경우 평형 pH와 금속의 분배계수 대수치간의 관계는 직선으로 나타낼 수 있으며, 그 기울기는 3이 되어야 한다.¹⁵⁾ 본 실험결과인 Fig. 1과 2에 의하면 Nd와 Pr이 단독으로 함유된 용액의 초기 pH를 2에서 6사이로 조절하여 추출하는 경우 Nd와 Pr의 분배계수의 대수치는 평형 pH에 따라 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 Nd의 경우 PC88A와 D2EHPA를 사

용할 경우 기울기가 각각 2.7과 2.8이었다. 한편 0.01M의 PC88A로 추출하는 경우 Pr의 분배계수의 대수치와 평형 pH간의 도해에서 기울기는 3.2로 Nd와 Pr 모두 본 실험범위에서 식 (1)에 의해 추출된다고 생각할 수 있다.

3.2. Nd와 Pr의 단독용액으로부터 비누화시킨 D2EHPA에 의한 추출

추출제의 비누화가 Nd와 Pr의 추출에 미치는 영향을 알아보기 위해 Nd와 Pr의 농도를 각각 0.5 M로 조절된 단독용액을 준비하였다. 이때 Nd와 Pr이 함유된 용액의 초기 pH를 2와 3으로 변화시켰다. 추출제로 D2EHPA를 사용하여 1 M의 D2EHPA의 비누화율을 10에서 40%까지 변화시키며 추출실험한 결과를 Fig. 3과 4에 나타냈다.

Nd의 경우 초기 pH가 2인 조건에서는 D2EHPA의 비누화율이 10에서 40%로 증가함에 따라 추출율이 74에서 99%까지 증가하였다. 한편 Nd가 함유된 용액의 초기 pH가 3인 조건에서는 D2EHPA의 비누화율이 증가함에 따라 추출율이 96에서 99%까지 증가하였다. 반면 Pr의 경우 초기 pH가 2인 조건에서는 D2EHPA의 비누화율이 증가함에 따라 추출율이 98에서 91%로 감소하였다. Pr의 초기 pH가 3인 조건에서는 비누화율이 증가함에 따라 99에서 96%로 감소하였다. 즉 Nd의 경우 D2EHPA의 비누화율이 증가할수록 추출율이 증가하였으나, Pr의 경우 D2EHPA의 비누화율이 증가함에 따라 Pr의 추출율이 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는 D2EHPA의 비누화율이 증가하면 유기상의 점도가 증가하는데 동일한 교

반력으로 두 상을 혼합하는 경우 교반효율의 감소에 기인한다고 생각된다. 한편 희토류성분의 이상수축현상으로 인해 원자번호가 증가하면 추출율이 증가한다. 그러나 비누화시킨 D2EHPA에 의한 Pr과 Nd의 실험결과를 비교하면 본 실험범위에서 두 금속의 추출율이 비슷하며, 이로부터 단순히 추출제를 비누화시키는 경우 두 금속의 분리가 쉽지 않다는 것을 알 수 있다.

3.3. Nd와 Pr의 혼합용액으로부터 비누화시킨 D2EHPA가 두 금속의 분리에 미치는 영향

먼저 추출제로 D2EHPA를 사용하여 Nd와 Pr의 혼합용액으로부터 추출제의 비누화율이 두 금속의 분리에 미치는 영향을 알아보기 위해 Nd와 Pr의 농도를 각각 3.3 g/L와 1.2 g/L로 조절된 혼합용액의 초기 pH를 1에서 3까지 변화시켰다. 이때 D2EHPA의 농도는 0.1에서 0.5M까지, 비누화율은 10에서 40%까지 변화시켰다. 초기 pH 1, 2, 3에서 얻은 실험결과를 Fig. 5, 6, 7에 나타냈다.

초기 pH가 1인 경우 비누화시킨 0.1 M의 D2EHPA로 추출하는 경우 D2EHPA의 비누화율이 증가하면서 Nd와 Pr의 추출율은 17에서 20%, 13%에서 16%정도로 각각 증가하였다. 0.3 M의 D2EHPA로 추출하는 경우 비누화율이 증가하면서 Nd와 Pr의 추출율은 57에서 74%, 50%에서 68%정도로 증가하였으며, 0.5 M의 D2EHPA의 경우에는 동일한 비누화율범위에서 Nd와 Pr의 추출율이 81에서 98%, 77%에서 97%까지 증가하였다. 0.3 M의 D2EHPA로 추출하는 경우 분리인자는 1.3에서 1.4범위의 값을 보였으며, 비누화율이 변하더라도 분리인자에는 큰 차이가 없었다.

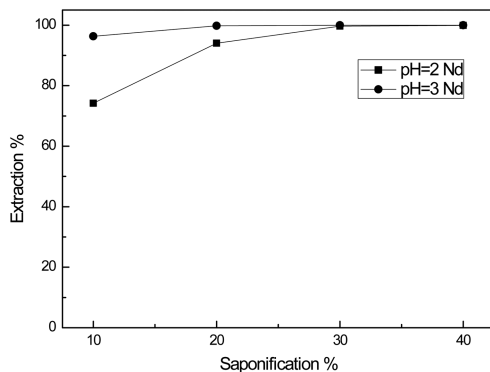


Fig. 3. Effect of saponification degree on the extraction of Nd. Aqueous phase: [Nd] = 0.05 M. Organic phase: [D2EHPA] = 1 M.

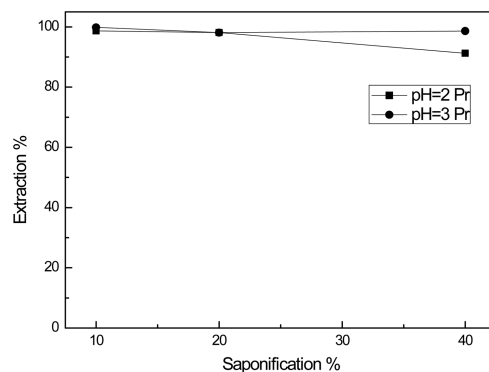


Fig. 4. Effect of saponification degree on the extraction of Pr. Aqueous phase: [Pr] = 0.05 M. Organic phase: [D2EHPA] = 1 M.

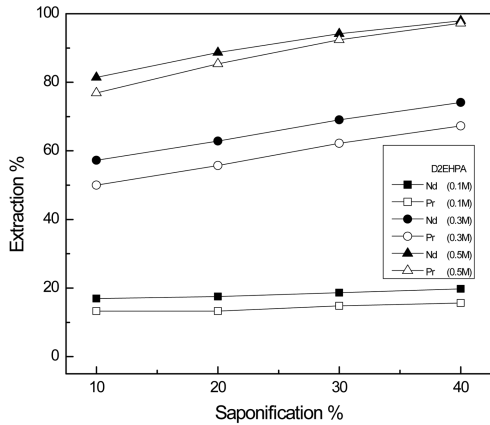


Fig. 5. Effect of saponification degree on the extraction of Nd and Pr with saponified D2EHPA. Aqueous phase: [Nd] = 3.3 g/L, [Pr] = 1.2 g/L, pH = 1. Organic phase: [D2EHPA] = 0.1-0.5 M.

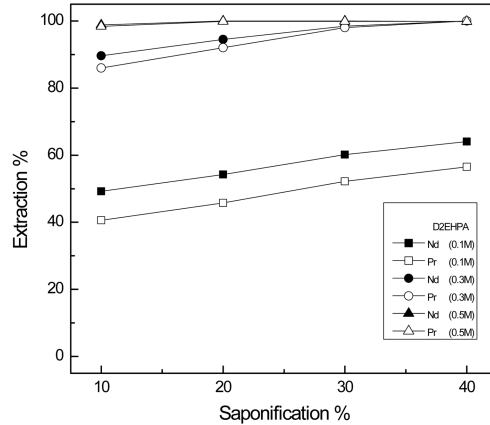


Fig. 7. Effect of saponification degree on the extraction of Nd and Pr with saponified D2EHPA. Aqueous phase: [Nd] = 3.3 g/L, [Pr] = 1.2 g/L, pH = 3. Organic phase: [D2EHPA] = 0.1-0.5 M.

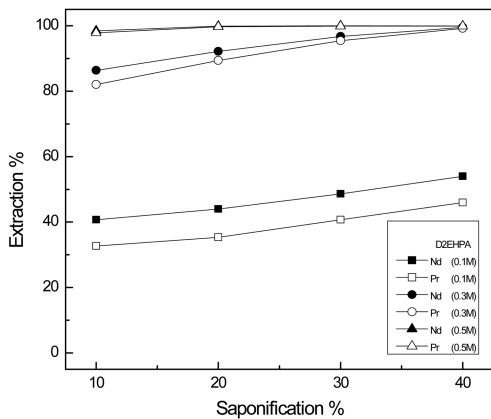


Fig. 6. Effect of saponification degree on the extraction of Nd and Pr with saponified D2EHPA. Aqueous phase: [Nd] = 3.3 g/L, [Pr] = 1.2 g/L, pH = 2. Organic phase: [D2EHPA] = 0.1-0.5 M.

초기 pH가 2일 때 0.1 M의 D2EHPA로 추출하는 경우 추출제의 비누화율이 증가함에 따라 Nd와 Pr의 추출율은 41에서 54%, 33%에서 46%로 증가하였다. 0.3M의 D2EHPA의 경우 동일한 범위에서 Nd와 Pr의 추출율이 86에서 99.5%, 82%에서 99%로 각각 증가하였으며, 0.5 M D2EHPA의 경우에는 두 금속 모두 약 98-99%의 추출율을 보였다. 또한 0.5 M D2EHPA의 경우 분리인자는 1.4에서 1.5의 범위였으며, 초기 pH가 1일 때 보다 약간 증가하였다.

초기 pH가 3일 때 0.1 M D2EHPA를 사용하면 비누화

율이 증가하면서 Nd와 Pr의 추출율은 49에서 64%, 41%에서 57%로 증가하였다. 0.3 M의 D2EHPA의 경우 90에서 99%, 86에서 99%로 증가하였으며, 0.5 M D2EHPA에는 두 금속 모두 99%이상의 높은 추출율을 보였다. 또한 0.5 M D2EHPA에서의 분리인자는 1.4에서 1.5범위로 초기 pH가 2일 때의 분리인자 값과 비슷하였다.

본 실험범위에서 Nd의 추출율이 Pr의 추출율보다 높으며, 혼합용액의 초기 pH와 D2EHPA의 농도와 비누화율이 증가함에 따라 두 금속의 추출율이 증가하였다. Nd의 추출율이 Pr의 추출율보다 높은 결과는 일반적인 희토류성분의 추출특성과 잘 일치한다. 또한 용액의 pH와 D2EHPA의 농도 및 비누화율에 따른 두 금속의 추출거동도 일반적인 양이온 추출제에 의한 희토류성분의 추출거동과도 잘 일치한다. Fig. 5, 6, 7로부터 D2EHPA의 비누화율과 초기 pH는 두 금속의 분리엔 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 하지만 D2EHPA의 농도가 낮을수록 Nd와 Pr간의 추출율에 차이가 커지므로 두 금속의 분리엔 효과적이었다. 따라서 양이온 추출제인 D2EHPA를 사용하여 Nd와 Pr을 분리하고자 하는 경우 D2EHPA의 비누화율이나 수상의 초기 pH보다 금속과 추출제인 D2EHPA의 농도비가 가장 중요한 변수임을 알 수 있다.

3.4. Nd와 Pr 혼합용액으로부터 PC88A에 의한 두 금속의 분리

Nd와 Pr의 혼합용액으로부터 D2EHPA를 사용하여

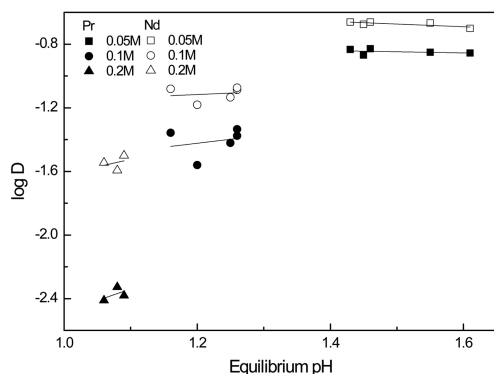


Fig. 8. Plot of log D vs Equilibrium pH for distribution coefficient of Nd and Pr from the mixed solution of NdCl_3 and PrCl_3 with PC88A. Aqueous phase: $[\text{Nd}] = 0.05\text{-}0.2\text{ M}$, $[\text{Pr}] = 0.05\text{-}0.2\text{ M}$. Organic phase: $[\text{PC88A}] = 0.3\text{ M}$.

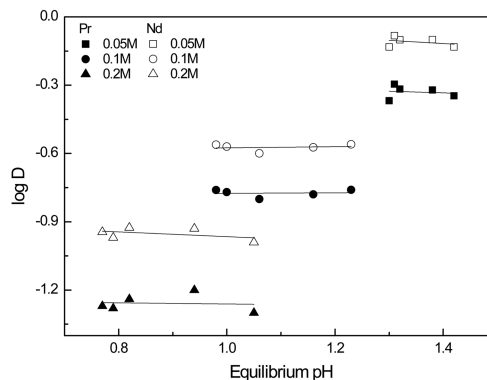


Fig. 10. Plot of log D vs Equilibrium pH for distribution coefficient of Nd and Pr from the mixed solution of NdCl_3 and PrCl_3 with PC88A. Aqueous phase: $[\text{Nd}] = 0.05\text{-}0.2\text{ M}$, $[\text{Pr}] = 0.05\text{-}0.2\text{ M}$. Organic phase: $[\text{PC88A}] = 1\text{ M}$.

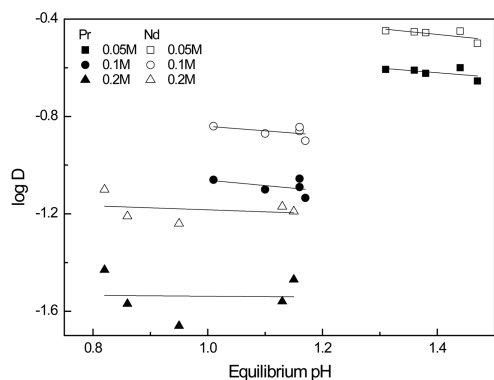


Fig. 9. Plot of log D vs Equilibrium pH for distribution coefficient of Nd and Pr from the mixed solution of NdCl_3 and PrCl_3 with PC88A. Aqueous phase: $[\text{Nd}] = 0.05\text{-}0.2\text{ M}$, $[\text{Pr}] = 0.05\text{-}0.2\text{ M}$. Organic phase: $[\text{PC88A}] = 0.5\text{ M}$.

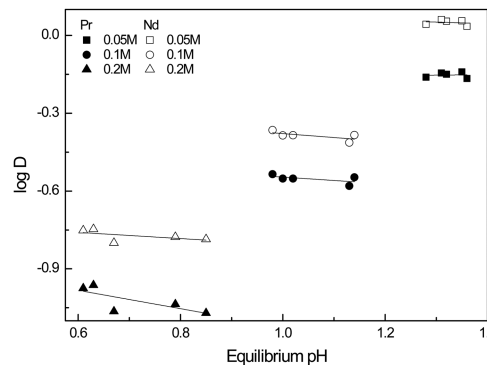


Fig. 11. Plot of log D vs Equilibrium pH for distribution coefficient of Nd and Pr from the mixed solution of NdCl_3 and PrCl_3 with PC88A. Aqueous phase: $[\text{Nd}] = 0.05\text{-}0.2\text{ M}$, $[\text{Pr}] = 0.05\text{-}0.2\text{ M}$. Organic phase: $[\text{PC88A}] = 1.5\text{ M}$.

두 금속을 분리하는 경우 혼합용액의 초기 pH나 D2EHPA의 비누화율보다 D2EHPA의 농도가 중요한 것을 본 실험결과에서 알 수 있었다. 따라서 추출제로 PC88A를 선택하여 혼합용액의 pH 및 추출제의 농도가 두 금속의 추출 및 분리에 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 목적을 위해 Nd와 Pr의 농도를 각각 0.05, 0.1, 0.2 M로 조절된 혼합용액의 pH를 변화시켰다. 추출제인 PC88A의 농도를 0.3, 0.5, 1, 1.5 M로 변화시키며 추출실험한 결과를 Fig. 8, 9, 10, 11에 나타냈다.

추출제로 PC88A를 사용하는 경우 본 실험범위에서 평형 pH의 증가에도 불구하고 Nd와 Pr의 분배계수가

일정한 값을 나타낸 것을 Fig. 8, 9, 10, 11에서 알 수 있다. 또한 Nd의 추출율이 Pr의 추출율보다 높으며 일정한 PC88A농도에 대해 Nd와 Pr의 농도가 높을수록 두 금속의 분배계수가 낮고, 두 분배계수간의 차이가 커져 분리에 효과적이었다. 이를 확인하기 위해 Nd와 Pr 간의 분리인자(Separation factor)를 구한 결과 PC88A의 농도가 0.5, 1.0, 1.5 M인 조건에서는 분리인자가 2 정도로 두 금속의 분리효율이 매우 낮았다. 그러나 PC88A의 농도가 0.3M조건에서 혼합용액에서 Nd와 Pr의 농도가 0.2 M인 경우 분리인자 약 7정도의 값을 나타냈으며, 이를 Fig. 12에 나타냈다. PC88A의 농도가

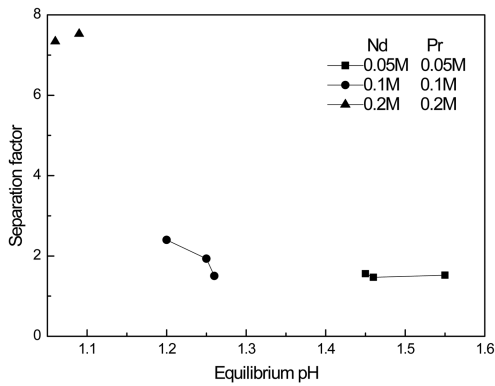


Fig. 12. Effect of equilibrium pH on the separation factor between Nd and Pr with PC88A. Aqueous phase: [Nd] = 0.05-0.2 M, [Pr] = 0.05-0.2 M. Organic phase: [PC88A] = 0.3 M.

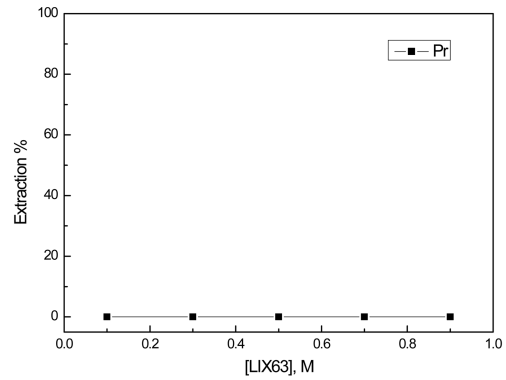


Fig. 13. Effect of LIX63 concentration on the extraction of Pr. Aqueous phase: [Pr] = 1.2 g/L, pH = 6. Organic phase: [LIX63] = 0.1-0.9 M.

0.3 M일 때 평형 pH가 증가하면서 Nd와 Pr의 농도가 0.2 M에서 0.05 M로 감소함에 따라 분리인자는 7에서 2로 감소하였다.

D2EHPA와 마찬가지로 PC88A를 추출제로 사용하여 Nd와 Pr을 분리하려는 경우 가장 중요한 인자는 금속과 PC88A의 농도비라는 것을 알 수 있다. 따라서 양이온 추출제를 사용하여 Nd와 Pr을 분리하기 위해서는 먼저 희토류성분의 농도에 대한 양이온추출제의 농도비를 변화시키며 추출실험을 수행하여 최적의 농도비를 구한 다음 수상의 pH와 추출제의 비누화율을 변화시키며 추출조건에 따른 두 금속의 추출거동과 분리인자의 변화를 조사할 필요가 있다.

3.5. LIX63을 이용한 Pr의 추출

LIX63은 킬레이트 추출제로 구리의 추출에 사용된다. 특히 LIX63을 다른 용매와 혼합하여 사용하는 경우 상승효과가 나타난다는 연구 결과가 많이 보고되어 있다.^{16,17)} 본 연구에서는 LIX63을 사용하여 희토류 성분의 추출가능성을 조사하였다. 이러한 목적을 위해 Pr의 농도가 1.2 g/L인 단독용액을 제조하였다. 초기 pH를 6으로 고정시키고, LIX63의 농도를 0.1에서 0.9 M까지 변화시키며 추출실험한 결과를 Fig. 13에 나타냈다. LIX63을 추출제로 사용하는 경우 Pr이 전혀 추출되지 않은 것을 Fig. 13에서 알 수 있다.

4. 결 론

염산용액에서 Nd와 Pr이 함유된 단독 및 혼합용액으로부터 추출제로 PC88A, D2EHPA 그리고 LIX63을 사용하여 추출조건에 따른 두 금속의 추출거동을 조사하였다. 본 연구의 실험범위에서 양이온 추출제에 의한 Nd의 추출율이 Pr의 추출율보다 컸다. PC88A와 D2EHPA에 의한 Nd와 Pr의 추출에서 평형 pH에 따른 금속 분배계수의 대수치의 변화로부터 상기 추출제에 의한 두 금속의 추출반응을 확인하였다. Nd와 Pr이 혼합된 용액으로부터 비누화시킨 D2EHPA로 추출하는 경우 용액의 pH와 D2EHPA의 비누화율은 두 금속의 추출율에는 영향을 미치지 않지만, 두 금속의 분리에는 큰 영향이 없었다. 또한 Nd와 Pr이 혼합된 용액을 PC88A로 추출하는 경우 평형 pH는 두 금속의 추출과 분리에 큰 영향을 미치지 않았다. PC88A와 D2EHPA에 의한 Nd와 Pr의 분리시 수상에서 금속의 농도와 추출제의 농도비가 두 금속의 분리인자에 큰 영향을 미치는 반면, 수상의 pH는 큰 영향이 없었다. 한편 LIX63에 의해 Pr은 전혀 추출되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 재원으로 한국지질자원연구원의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

참고문헌

1. Rare Metal Rare Earth Element, pp24-28, Newton Korea, Korea.
2. Yoo H.S., 2003: Separation Technology Trend of Rare Earth Elements, kisti.
3. http://navercast.naver.com/contents.nhn?rid=44&contents_id=15443
4. N.V.Thakur et al, 1993: Separation of neodymium from lighter rare earths using alkyl phosphonic acid, PC88A, Hydrometallurgy, 34, pp. 99-108.
5. Gwang-Seop Lee et al, 2004: Solvent Extraction of Nd from Chloride Solution with PC88A, J. of Korean Inst. Of Resources Recycling, 13(4), pp. 39-45.
6. Lee M.S, Lee J.Y, Kim J.S, 2008: Solvent Extraction for the Separation of Gd and Nd from Chloride Solution with PC88A and Saponified PC88A, J. of Korean Inst. Of Resources Recycling, 17(1), pp. 12-19.
7. Man-Seung Lee et al, 2005: Solvent Extraction Separation of Nd and Sm from Chloride Solution with PC88A and Saponified PC88A, J. of Korean Inst. Of Resources Recycling, 12(2), pp. 33-42.
8. K.Sarangi, B.R. Reddy, R.P. Das, 1999: Extraction studies of cobalt () and nickel() from chloride solutions using Na-Cyanex272. Separation of Co()/Ni(by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex272 and their mixture, Hydrometallurgy, 52, pp.253-265.
9. Jong-Gwan Ahn et al, 2001: Separation of Co, Mn and Zn in Ni-rich Leaching Solution by Na-PC88A, J. Korea Inst. Metals & Materials, vol.39, No.12.
10. Kyung-Ho Park et al, 2004: Solvent Extraction of Cobalt by Cyanex272 from Sulfuric Acid Solution Containing Nickel and Cobalt, J. Korea Inst. Metals & Materials, vol.42, No.11.
11. Manseung Lee, Hoseok Jeon, 2010: Extractive Metallurgy and Separation Technology of Rare Earth Ores, J. of Korean Inst. Of Resources Recycling, Vol. 19, No. 6, pp. 27-35.
12. Gupta, C.K. and Krishnamurthy, N., 2005: Extractive metallurgy of rare earths, CRC press, NY.
13. Raju Banda, Hoseok Jeon, Manseung Lee, 2012: Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with Cyanex272, Hydrometallurgy, 121-124, pp. 74-80.
14. Raju Banda, Hoseok Jeon, Manseung Lee, 2012: Solvent extraction separation of Pr and Nd from chloride solution containing La using Cyanex272 and its mixture with other extractants, Separation and Purification Technology, 98, pp. 481-487.
15. Raju Banda, Hoseok Jeon, Manseung Lee, 2011: Solvent Extraction of Nd from Chloride Solution with Individual and Mixed Extractants, J. of Korean Inst. Of Resources Recycling, vol.20, No.5, pp.46-51.
16. C.Y.Cheng et al, 2010: Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part 1 - selection of a synergistic SX system, Hydrometallurgy, 104, pp. 45-52.
17. Z. Zhu, W. Zhang, C.Y. Cheng, 2012: A synergistic solvent extraction system for separating copper from iron in high chloride concentration solutions, Hydrometallurgy, 113-114, pp. 155-159.



朴 柱 虎

- 목포대학교 신소재공학과 학사
- 현재 목포대학교 신소재공학과 석사

全 好 錫

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제10권 3호 참조

李 晚 承

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 1호 참조