

## 염산용액에서 유기인산계 추출제에 의한 Nd와 Pr의 분리추출

박주호 · 전호석\* · †이만승

목포대학교 공과대학 신소재공학과  
\*한국지질자원연구원 광물자원연구본부

### Solvent Extraction Separation of Nd and Pr from Chloride Solution using Organophosphorus Acid Extractants

Joo-Ho Park, Ho-seok Jeon\* and †Man-Seung Lee

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

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

#### 요 약

Nd와 Pr이 함유된 모나자이트 샌드의 염산침출용액에서 Cyanex272 및 PC88A를 기반으로 한 TBP 및 Cyanex272와의 혼합용매를 사용하여 두 금속을 분리하기 위한 용매추출실험을 시행하였다. 이러한 목적을 위해 수상의 pH에 따른 추출제의 농도가 두 금속의 추출 및 분리에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구의 실험범위에서 Nd의 분배계수가 Pr의 분배계수보다 컸다. Cyanex272로 추출하는 경우 추출제의 농도와 초기 pH는 분배계수에 영향을 미치지 않으나, 초기 pH가 증가할수록 분리인자는 증가하였다. 혼합용매의 경우 PC88A를 단독으로 사용했을 때보다 분배계수가 낮고 분리인자에 차이가 없었다.

주제어 : 용매추출, Cyanex272, NdCl<sub>3</sub>, PrCl<sub>3</sub>, 분리

#### Abstract

Solvent extraction experiments have been performed to separate Nd and Pr from chloride leaching solution of monazite sand using single Cyanex272 and mixed extractants as PC88A+Cyanex272 and PC88A+TBP. For this purpose, the effect of the concentration of extractants on the extraction and separation of the two metals were studied by varying the pH of aqueous solution. In the experimental ranges conducted in this study, the distribution coefficients of Nd were higher than those of Pr. In Cyanex272 system, our results indicated that concentration of extractant and initial pH did not affect distribution coefficients, but separation factor was increased with increasing initial pH. In binary extractant system, distribution coefficients were lower than those of single PC88A system, whereas separation factor was similar in both mixed and single extractant system.

**Key words** : solvent extraction, Cyanex272, NdCl<sub>3</sub>, PrCl<sub>3</sub>, separation

\* Received : February 4, 2014 · Revised : March 5, 2014 · Accepted : March 18, 2014

†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, Muan-gun, 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.

## 1. 서 론

희토류원소는 3족 전이금속으로 스칸듐, 이트륨과 원자 번호 57번인 란타넘에서부터 71번인 루테튬까지의 총 17종의 원소를 가리킨다. 희토류 원소군은 비슷한 화학적 성질을 가진 산화물이나 인산염의 광물로 특정 광석에 존재한다. 일반적으로 원자 번호가 작은 희토류 원소(스칸듐~유로퓸)는 경희토류, 그 밖의 것은 중희토류로 분류된다.<sup>1)</sup>

희토류원소 중 Pr과 Nd는 각각 원자번호 59와 60번에 해당하는 금속으로 주로 촉매나 광섬유, 도자기용 유약 및 안료, 영구자석 등에 사용되고 있다. 특히 네오디뮴 자석은 현재까지 개발된 영구자석 중에서 가장 강한 것으로 알려져 있다. 따라서 하드디스크 드라이브, 광학 디스크 드라이브, 휴대전화, 사무 자동화 및 공장자동화 그리고 자동차 부품 등 우리 일상생활에 광범위하게 사용되고 있다. 최근 수년간 자동차용 소형 모터 센서 및 전동 조향 장치 등을 중심으로 자동차 제조에서 희토류 자석의 사용이 확대되고 있다.<sup>2)</sup>

이와 같이 수요가 급증함에 따라 희토류 금속을 추출하기 위한 많은 연구가 수행되고 있다. 최근에는 고순도 희토류 금속을 분리, 정제하기 위한 방법으로 용매 추출법과 이온교환 크로마토그래피법이 각광받고 있다. 특히 용매추출법의 경우 처리용량이 크고, 반응속도가 빠르며 분리효과가 좋다.<sup>3)</sup>

여러 희토류정광으로부터 습식법을 적용하여 고순도 희토류 성분을 회수할 수 있는 공정을 Table 1에 나타냈다.<sup>4,5)</sup> Banda 등은 monazite sand를 NaOH로 온침(digestion)시킨 다음 염산으로 침출시켜 희토류와 Th 및 Al, Fe의 용해에 대한 실험결과를 발표하였다.<sup>6,7)</sup> 상

기 염산 침출액의 pH를 조절하면 토륨이 분리되었고, 침출액에는 경희토류성분(La, Ce, Pr, Nd)과 비철금속(Fe, Al)이 존재하는 용액을 얻었다. 용액의 pH를 조절하여 Al과 Fe를 침전물로 제거하였으며, Ce의 경우 산화제를 첨가하면서 용액의 pH를 조절하면 Ce(IV)로 산화되어 침전되므로 회수가 가능하다. Ce를 분리한 추출 여액에서 경희토류 성분인 La, Nd와 Pr의 농도는 각각 0.056 M, 0.023 M, 0.0085 M이었다. 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.

본 저자들은 모나자이트 샌드의 염산침출용액으로부터 유기인산계 추출제의 일종인 PC88A와 D2EHPA를 사용하여 Nd와 Pr의 추출 및 분리에 대한 연구결과를 발표하였다.<sup>8,9)</sup> 염산용액에서 PC88A가 D2EHPA에 비해 두 금속의 추출율은 낮지만, 두 금속간의 분리인자는 더 높은 것을 확인하였다. 또한 초기 pH가 6이고 비누화율이 10%인 조건에서 금속의 초기 농도에 대해 PC88A의 농도비가 1일 때 가장 높은 분리인자 값을 얻을 수 있었다.<sup>9)</sup>

유기인산계 추출제인 phosphoric acid (D2EHPA), phosphonic acid (PC88A) 그리고 phosphinic acid (Cyanex272)는 희토류 금속의 추출 및 분리에 널리 이용되고 있다.<sup>6-11)</sup> 상기 유기인산계 추출제의 희토류 금속에 대한 추출능은 추출제의  $pK_a$ 값에 의해 설명될 수 있으며,  $pK_a$ 값은 다음의 순서로 증가한다 : D2EHPA (3.24) < PC88A (4.51) < Cyanex272 (6.37).<sup>12)</sup> 유기인산으로 희토류 성분을 용매추출하는 경우 인접원소간의 분리인자는 Phospinic > Phosphonic > Phosphoric acid 순이

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

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

다.<sup>13)</sup> 일반적으로 염산용액에서 희토류 금속간의 분리 인자가 황산이나 질산용액에서의 분리인자보다 크다. PC88A의 경우 희토류 금속과 중희토류 금속을 분리하는데 효과적이다. Phosphinic산의 일종인 Cyanex272를 사용하는 경우 중희토류 성분을 선택적으로 추출할 수 있을 정도로 분리인자가 클 뿐 아니라 탈거도 비교적 용이하다. Cyanex272와 카르복실산의 혼합용매를 사용하는 경우 각각의 단독 용매에 비해 중희토류 성분에 대한 선택성이 강하고 염산이나 질산으로 탈거도 비교적 용이하다.<sup>14)</sup> Pierce와 Peck은 Nd와 Pr을 분리하기 위해 추출제로 PC88A와 D2EHPA를 사용하였으며, PC88A와 D2EHPA를 사용할 경우 두 금속의 분리인자는 각각 1.64와 1.35이라고 발표하였다.<sup>15)</sup> 본 저자의 이전 연구에서 모나자이트 샌드의 염산침출용액으로부터 Nd와 Pr을 분리하기 위해 PC88A와 D2EHPA를 사용하였으며, 두 금속의 분리인자는 각각 1.40 ~ 1.74, 1.31 ~ 1.43의 범위를 나타내었다.<sup>11)</sup>

따라서 본 연구에서는 Nd와 Pr이 함유된 염산용액으로부터 유기인산계 추출제의 일종인 Cyanex272 그리고 PC88A를 기반으로 한 Cyanex272 및 중성추출제의 일종인 TBP를 혼합한 혼합용매를 사용한 용매추출에 대한 연구를 수행하였다. Nd와 Pr의 최적 분리조건을 조사하기 위해 수상의 pH와 추출제의 농도를 변화시키며 추출조건에 따른 두 금속의 추출과 분리거동을 조사하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

고순도 NdCl<sub>3</sub> (99.9%)와 PrCl<sub>3</sub> (99.9%)를 증류수에 용해시킨 다음 염산용액과 NaOH용액을 사용하여 용액의 pH를 조절하였다. 추출제는 Escaid110에 희석하여 유기상으로 사용하였다. 이때 Cyanex272와 PC88A, TBP 및 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. 유기상으로 추출된 금속의 농도는 물질수지로 구했으며, 다음 식으로 분배계수를 계산하였다.

$$D = \frac{\text{Metal concentration in organic phase after extraction}}{\text{Metal concentration in aqueous phase after extraction}} \quad (1)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 이론적 배경

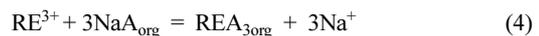
희토류 원자의 구조 특징은 주기율표상의 3족, 6주기로 최외각 전자가 4f 전자궤도에 배열되어 있다는 것이다. 4f 전자궤도에 있는 원소를 내부전이원소(inner transition elements)라고 한다. 원자의 핵전하수가 증가함에 따라 4f 전자궤도에 전자들이 채워지기 때문에 원자번호가 증가할수록 원자의 크기가 작아진다. 이러한 특이한 현상은 란타늄족 원소들에만 있는 것으로 란타늄족 수축(lanthanides contraction)이라고 한다. 이로 인하여 원자번호가 증가할수록 금속의 활성도와 염기성은 감소하는 반면, 착화합물의 안정도는 증가한다.<sup>16)</sup> 따라서 주기율표상 원자번호가 60번인 Nd의 분배계수가 원자번호가 59번인 Pr의 분배계수보다 크며, Nd와 Pr간의 분리인자(Separation factor)를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\text{Separation factor} = \frac{D_{\text{Nd}}}{D_{\text{Pr}}} \quad (2)$$

양이온추출제에 의한 희토류 금속의 추출실험결과가 많이 발표되었으며, 추출반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>16)</sup>



상기식에서 RE와 HA는 각각 희토류 금속이온과 양이온 추출제를, 하첨자 org는 유기상을 나타낸다. Organophosphorus산은 일반적으로 유기상에서 이합체로 존재하여 추출반응에 참여한다. 하지만 NaOH등을 이용해서 비누화시키면 단위체로 추출반응에 참여하며, 추출반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



Nd와 Pr의 추출반응식의 평형상수(K)에 분배계수의 정의를 대입하여 정리하면 분리인자를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{Nd} = D_{Nd} \frac{[H^+]^3}{[(HA)_2]^3} \quad (5)$$

$$K_{Pr} = D_{Pr} \frac{[H^+]^3}{[(HA)_2]^3} \quad (6)$$

$$\text{Separation factor } (\beta) = \frac{D_{Nd}}{D_{Pr}} = \frac{K_{Nd}}{K_{Pr}} \quad (7)$$

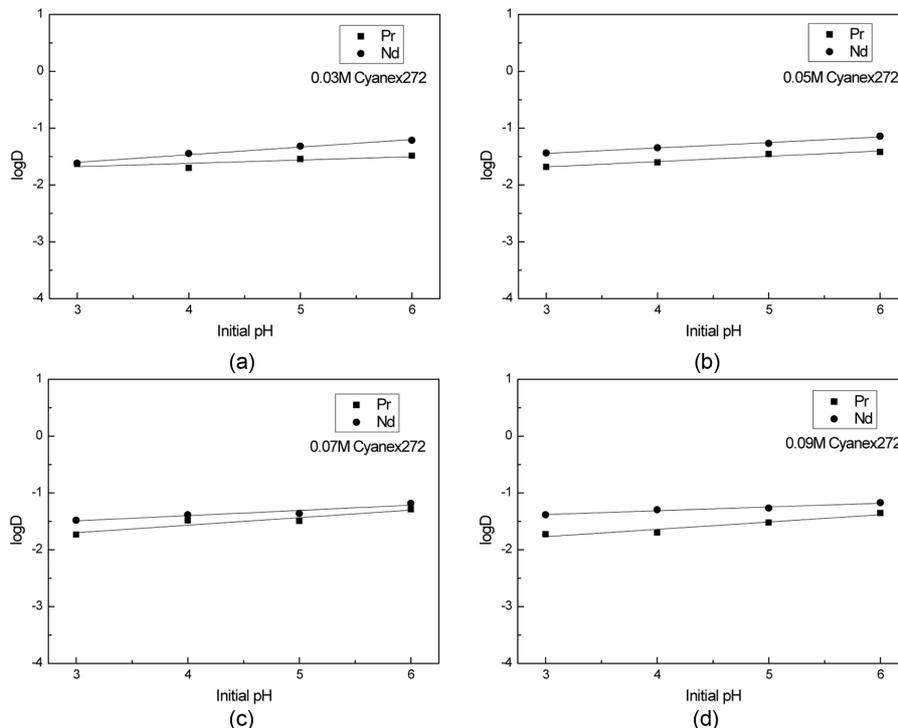
양이온 추출제를 단독으로 사용하는 경우 Nd와 Pr 간의 분리인자는 추출반응의 평형상수 비와 같다. 용질의 활동도계수의 영향을 무시한다면 또한 두 금속간의 분리인자는 pH나 추출제의 농도의 영향을 받지 않고 일정한 값을 나타내는 것을 (7)식으로부터 알 수 있다.

### 3.2. 용액의 pH와 Cyanex272의 농도가 Nd와 Pr의 추출 및 분리에 미치는 영향

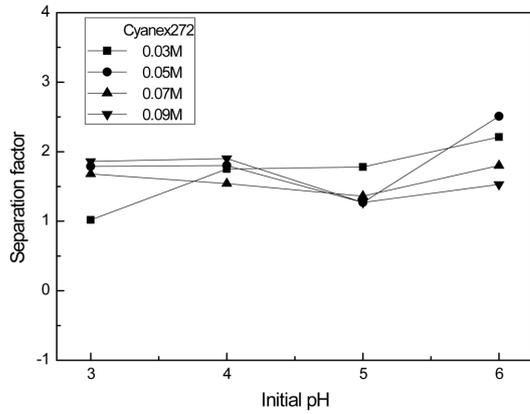
수상의 pH와 Cyanex272의 농도가 Nd와 Pr의 추출

및 분리에 미치는 영향을 조사하기 위해 Nd와 Pr의 농도를 각각 0.023 M과 0.0085 M로 조절된 합성용액의 pH를 3에서 6까지 변화시켜 추출실험을 수행했다. 양이온 추출제의 일종인 Cyanex272의 농도는 0.03 M에서 0.09 M까지 변화시켜 상기 pH범위에서 추출실험한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 Cyanex272의 농도가 0.03 M일 때 초기 pH가 증가하면서 Nd와 Pr의 분배계수의 대수치는 -1.62에서 -1.22로, -1.63에서 -1.49로 각각 증가하였다. Cyanex272의 농도가 0.05M인 경우 Nd와 Pr의 분배계수의 대수치는 -1.44에서 -1.14, -1.69에서 -1.42로 Cyanex272의 농도가 0.03M일 때보다 분배계수가 증가하였다. 이후 Cyanex272의 농도가 0.07 M일 때 분배계수의 대수치는 Nd가 -1.48에서 -1.18, Pr이 -1.73에서 -1.29를 나타내었으며, 추출제의 농도가 0.09 M인 경우 Nd와 Pr의 분배계수의 대수치는 각각 -1.38에서 -1.17, -1.73에서 -1.36의 값을 나타내었다. 일정한 Cyanex272의 농도에 대해 초기 pH가 증가하면서 두



**Fig. 1.** Plot of log D vs Initial pH for distribution coefficient of Nd and Pr from the mixed solution of NdCl<sub>3</sub> and PrCl<sub>3</sub> with Cyanex272. Aqueous phase: [Nd] = 0.023 M, [Pr] = 0.0085 M. Organic phase: [Cyanex272] = (a) 0.03 M, (b) 0.05 M, (c) 0.07 M, (d) 0.09 M.



**Fig. 2.** Effect of Initial pH on the separation factor between Nd and Pr with Cyanex272. Aqueous phase: [Nd] = 0.023 M, [Pr] = 0.0085 M. Organic phase: [Cyanex 272] = 0.03-0.09 M.

금속의 분배계수가 증가하는 것을 알 수 있었다. 한편 Cyanex272의 농도는 분배계수에 큰 영향을 미치지 않았다. Cyanex272의  $pK_a$  값은 6.37로 PC88A와 D2EHPA에 비해 높으며,<sup>12)</sup> Cyanex272로 추출할 경우 D2EHPA나 PC88A에 비해 추출율이 낮았다. 또한 본 실험범위에서

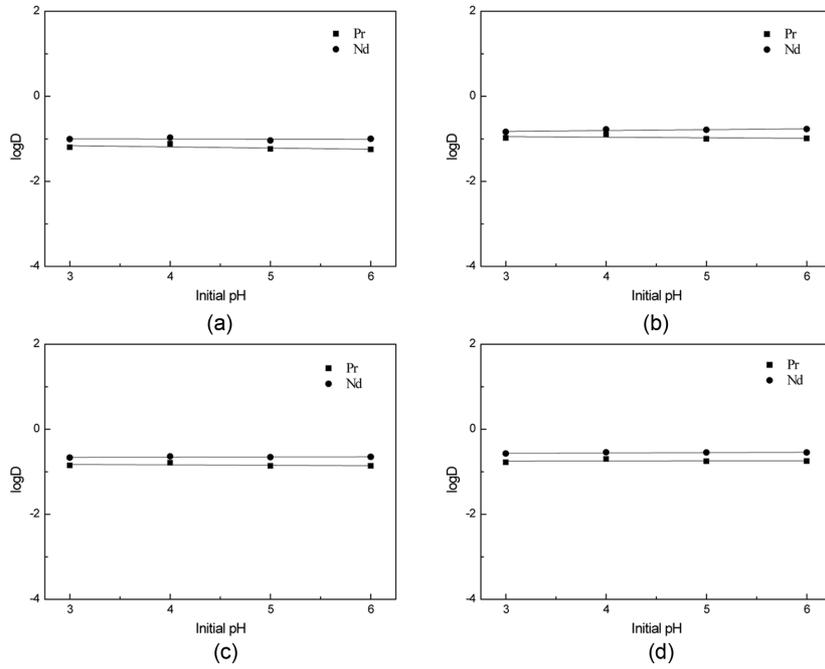
Cyanex272의 농도가 0.03에서 0.09 M로 증가함에 따라 평형 pH는 각각 2.49-2.62, 2.36-2.44, 2.30-2.35, 2.20-2.28의 범위를 나타내었다. 즉, 초기 pH에 비해 평형 pH값에는 큰 차이가 없으며, 이로 인해 Cyanex272의 농도는 Nd와 Pr의 분배계수에 큰 영향을 미치지 않았다.

Fig. 1에서 얻은 실험조건에서 Nd와 Pr의 분리인자를 구하여 Fig. 2에 나타내었다. 초기 pH가 3일 때 Cyanex272의 농도가 증가하면서 분리인자는 1.02에서 1.86의 범위를 나타내었으며, 초기 pH가 4일 때 분리인자는 1.75에서 1.9의 범위로 증가하였다. 한편 초기 pH가 5일 때 분리인자 값은 1.78에서 1.27로, 초기 pH가 6일 때 분리인자는 2.21에서 1.53으로 감소하는 것을 확인하였다.

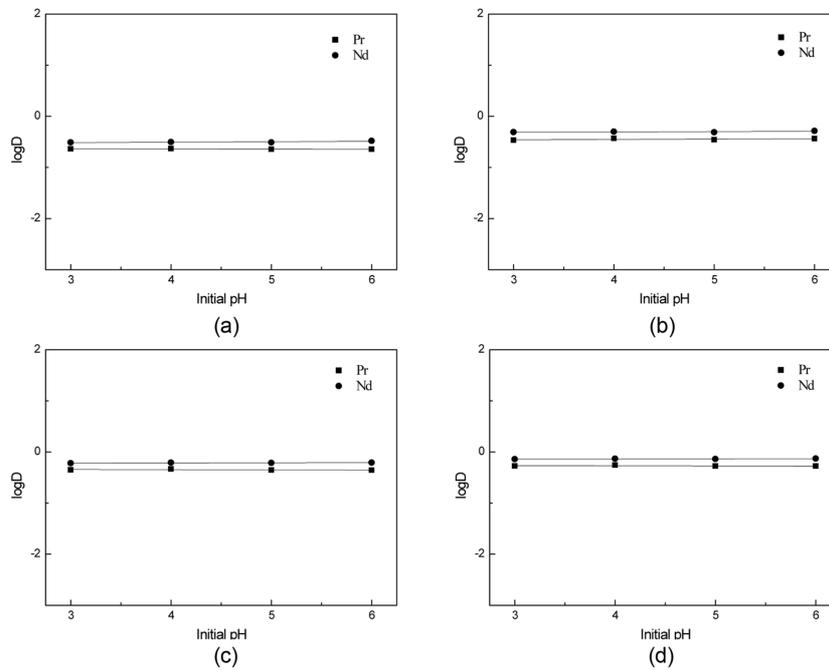
본 실험범위에서 Nd의 분배계수가 Pr의 분배계수보다 높으며, 이는 일반적인 희토류 성분의 추출특성과 잘 일치한다. 또한 추출제의 농도가 증가할수록 Nd와 Pr의 분배계수가 증가하여 일반적인 양이온 추출제에 의한 희토류성분의 추출거동과도 잘 일치한다.<sup>12)</sup> 본 저자는 이전 연구를 통해 추출제로 PC88A와 D2EHPA를 사용하여 Nd와 Pr의 분리를 위한 실험을 시행하였으며,<sup>11)</sup> 본 실험결과와 비교하기 위해 PC88A와 D2EHPA의 실

**Table 2.** Distribution coefficients of Nd and Pr from chloride solution with cationic extractants.

| Initial pH | Extractant [M] | Cyanex272 |          | PC88A    |          | D2EHPA   |          |
|------------|----------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|            |                | $D_{Nd}$  | $D_{Pr}$ | $D_{Nd}$ | $D_{Pr}$ | $D_{Nd}$ | $D_{Pr}$ |
| 3          | 0.03           | 0.023     | 0.024    | 0.063    | 0.098    | 0.230    | 0.309    |
|            | 0.05           | 0.020     | 0.036    | 0.104    | 0.144    | 0.341    | 0.489    |
|            | 0.07           | 0.028     | 0.048    | 0.140    | 0.214    | 0.446    | 0.602    |
|            | 0.09           | 0.033     | 0.061    | 0.167    | 0.266    | 0.530    | 0.722    |
| 4          | 0.03           | 0.021     | 0.036    | 0.076    | 0.106    | 0.234    | 0.312    |
|            | 0.05           | 0.025     | 0.045    | 0.126    | 0.165    | 0.370    | 0.505    |
|            | 0.07           | 0.035     | 0.054    | 0.162    | 0.227    | 0.466    | 0.613    |
|            | 0.09           | 0.038     | 0.072    | 0.199    | 0.285    | 0.553    | 0.735    |
| 5          | 0.03           | 0.018     | 0.033    | 0.057    | 0.091    | 0.227    | 0.309    |
|            | 0.05           | 0.033     | 0.041    | 0.099    | 0.162    | 0.348    | 0.486    |
|            | 0.07           | 0.032     | 0.043    | 0.137    | 0.216    | 0.443    | 0.608    |
|            | 0.09           | 0.052     | 0.065    | 0.176    | 0.283    | 0.527    | 0.725    |
| 6          | 0.03           | 0.019     | 0.041    | 0.056    | 0.098    | 0.232    | 0.332    |
|            | 0.05           | 0.020     | 0.050    | 0.102    | 0.168    | 0.366    | 0.519    |
|            | 0.07           | 0.030     | 0.054    | 0.137    | 0.224    | 0.440    | 0.618    |
|            | 0.09           | 0.044     | 0.067    | 0.177    | 0.283    | 0.527    | 0.743    |



**Fig. 3.** Plot of log D vs Initial pH for distribution coefficient of Nd and Pr from the mixed solution of  $\text{NdCl}_3$  and  $\text{PrCl}_3$  with PC88A. Aqueous phase:  $[\text{Nd}] = 0.023 \text{ M}$ ,  $[\text{Pr}] = 0.0085 \text{ M}$ . Organic phase:  $[\text{PC88A}] =$  (a) 0.03 M, (b) 0.05 M, (c) 0.07 M, (d) 0.09 M.



**Fig. 4.** Plot of log D vs Initial pH for distribution coefficient of Nd and Pr from the mixed solution of  $\text{NdCl}_3$  and  $\text{PrCl}_3$  with D2EHPA. Aqueous phase:  $[\text{Nd}] = 0.023 \text{ M}$ ,  $[\text{Pr}] = 0.0085 \text{ M}$ . Organic phase:  $[\text{D2EHPA}] =$  (a) 0.03 M, (b) 0.05 M, (c) 0.07 M, (d) 0.09 M.

**Table 3.** Separation factor between Pr and Nd from chloride solution with cationic extractants.

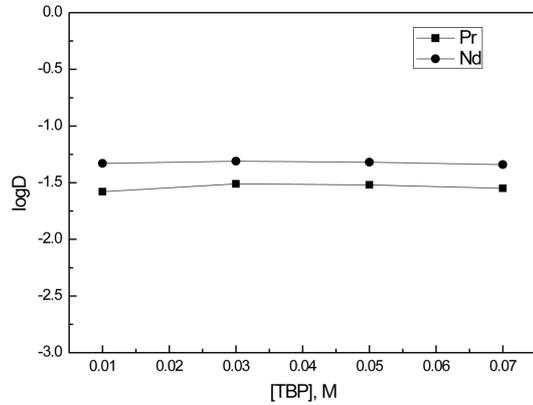
| Initial pH | Extractant [M] | Cyanex272 | PC88A | D2EHPA |
|------------|----------------|-----------|-------|--------|
| 3          | 0.03           | 1.02      | 1.54  | 1.34   |
|            | 0.05           | 1.79      | 1.38  | 1.43   |
|            | 0.07           | 1.68      | 1.52  | 1.35   |
|            | 0.09           | 1.86      | 1.59  | 1.36   |
| 4          | 0.03           | 1.75      | 1.38  | 1.33   |
|            | 0.05           | 1.80      | 1.31  | 1.36   |
|            | 0.07           | 1.54      | 1.40  | 1.32   |
|            | 0.09           | 1.90      | 1.43  | 1.33   |
| 5          | 0.03           | 1.78      | 1.59  | 1.36   |
|            | 0.05           | 1.27      | 1.63  | 1.40   |
|            | 0.07           | 1.36      | 1.57  | 1.37   |
|            | 0.09           | 1.27      | 1.61  | 1.37   |
| 6          | 0.03           | 2.21      | 1.74  | 1.43   |
|            | 0.05           | 2.51      | 1.64  | 1.42   |
|            | 0.07           | 1.80      | 1.63  | 1.40   |
|            | 0.09           | 1.53      | 1.59  | 1.41   |

험결과를 Figs. 3와 4에 나타내었다. 본 연구의 실험조건에서 초기 pH는 분배계수에 영향을 미치지 않으나 추출제의 농도가 증가하면서 분배계수가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 이 세가지 추출제를 사용하여 실험한 결과 다음의 순서로 추출능이 증가하여 추출제의 pKa 값이 감소할수록 추출능이 증가하는 것을 알 수 있다 ; Cyanex272<PC88A<D2EHPA.

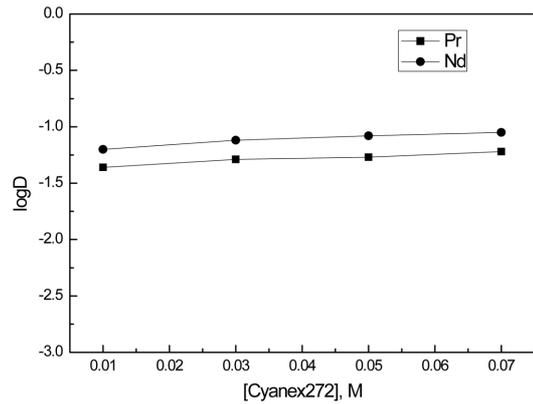
한편 분리인자의 경우 Table 3를 보면 Cyanex272의 분리인자 값이 PC88A와 D2EHPA보다 높은 것을 알 수 있으며 초기 pH가 6일 때, Cyanex272를 사용할 경우 분리인자 값이 최대 2.51까지 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만 Cyanex272의 경우 PC88A나 D2EHPA에 비해 분리인자 값은 높으나 분배계수가 너무 낮기 때문에 다른 용매와의 혼합을 통해 추출율을 증가시킬 필요가 있다.

**3.3. PC88A 를 기반으로 한 혼합용매를 이용한 Nd와 Pr의 추출 및 분리**

본 연구를 통하여 Cyanex272를 추출제로 사용하여 Nd와 Pr을 분리할 경우 분리인자는 높으나 분배계수가



**Fig. 5.** Effect of TBP concentration on the distribution coefficient of Nd and Pr with 0.03M PC88A at Initial pH 6. Aqueous phase : [Pr] = 0.0085 M, [Nd] = 0.023 M, Organic phase : [TBP] = 0.01-0.07 M.



**Fig. 6.** Effect of Cyanex272 concentration on the distribution coefficient of Nd and Pr with 0.03M PC88A at Initial pH 6. Aqueous phase : [Pr] = 0.0085 M, [Nd] = 0.023 M, Organic phase : [Cyanex272] = 0.01-0.07 M.

너무 낮아 추출제로 적합하지 않았다. Nd와 Pr을 분리하기 위해 추출제로 PC88A와 D2EHPA를 사용했을 경우 분리인자 값이 높았으며, 초기 pH가 6이고 PC88A의 농도가 0.03 M인 조건에서 가장 높은 분리인자 값을 얻을 수 있었다.<sup>11)</sup> 따라서 이전 연구결과를 토대로 초기 pH가 6일 때 0.03 M PC88A에 양이온추출제의 일종인 Cyanex272 및 중성 추출제의 일종인 TBP를 혼합한 혼합용매를 사용하여 두 금속의 추출 및 분리에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 이때 Cyanex272와 TBP의 농도는 0.01 M에서 0.07 M까지 변화시켰으며 실험결과를 Figs. 5와 6에 나타내었다.

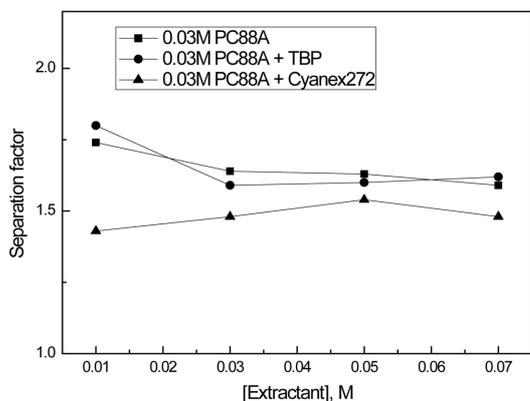


Fig. 7. Effect of concentration of extractant on the separation factor between Nd and Pr at Initial pH 6. Aqueous phase: [Nd] = 0.023 M, [Pr] = 0.0085 M. Organic phase: [Extractant] = 0.01-0.07 M.

실험결과 Fig. 5를 보면 TBP의 농도가 증가하면서 Pr과 Nd의 분배계수의 대수치는 각각 -1.58에서 -1.55, -1.33에서 -1.34의 범위로 일정한 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 6에서 Cyanex272의 농도가 증가하면서 Pr과 Nd의 분배계수의 대수치는 -1.36에서 -1.22, -1.20에서 -1.05로 약간 증가하는 것을 확인하였다. Figs. 5와 6에서 얻은 실험결과로부터 Pr과 Nd의 분리인자를 구하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7를 보면 0.03 M PC88A에 혼합한 TBP의 농도가 증가하면서 두 금속의 분리인자는 1.8에서 1.62로 감소하였다. 한편 Cyanex272를 혼합한 혼합추출제의 경우 Cyanex272의 농도가 증가하면서 Pr과 Nd의 분리인자는 1.43에서 1.48로 약간 증가하였다.

본 연구의 실험조건에서 0.03 M PC88A에 Cyanex272 및 TBP를 혼합한 혼합용매를 사용하여 Nd와 Pr을 분리할 경우 Cyanex272를 혼합한 혼합용매를 사용했을 때 분배계수가 TBP를 혼합한 혼합용매를 사용할 경우의 분배계수보다 높았다. 한편 분리인자의 경우 TBP를 혼합한 혼합용매를 사용했을 때 더 높은 것을 확인하였다. 하지만 PC88A를 단독으로 사용한 실험결과와 비교하였을 때, Cyanex272와 TBP를 혼합하여 사용할 경우 분배계수가 낮고 분리인자에 차이가 없어 Pr과 Nd의 분리에는 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

Nd와 Pr이 함유된 염산용액으로부터 추출제로

Cyanex272 및 PC88A를 기반으로 한 TBP 및 Cyanex 272와의 혼합용매를 사용하여 추출조건에 따른 두 금속의 추출과 분리거동을 조사하였다. 본 연구의 실험범위에서 Cyanex272와 PC88A 기반의 혼합용매에 의한 Nd가 Pr보다 추출이 잘 되었다. 초기 pH는 금속의 분배계수에 큰 영향을 미치지 않으나, 초기 pH가 증가하면서 분리인자가 증가하였다. Cyanex272를 사용할 경우 PC88A와 D2EHPA에 비해 분리인자는 높으나 분배계수가 너무 낮아 두 금속을 분리하는 데에는 적합하지 않았다. PC88A를 기반으로 한 TBP 및 Cyanex272의 혼합용매를 사용할 경우 Cyanex272와의 혼합추출제가 TBP와의 혼합용매를 사용했을 때보다 분배계수가 높으나, TBP와의 혼합용매를 사용했을 때 분리인자가 더 높았다. 하지만 두 혼합용매의 경우 PC88A를 단독으로 사용했을 때보다 분배계수가 낮고 분리인자에는 큰 차이가 없어 효과가 작다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부의 재원으로 한국지질자원연구원의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

#### References

1. Rare Metal Rare Earth Element, pp24-28, Newton Korea, Korea.
2. Jung-Pil Yang, 2011: The Current Status and Future Outlook of the Bonded Rare-earth Magnet, vol.21, No.4, pp.147-150
3. Sung Gyu Kim et al., 2002: Separation Characteristics of Lanthanum and Cerium with Saponified PC-88A, J. of the Korean Institute of Mineral and Energy Resources Engineers, 39(3), pp. 182-186.
4. 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.
5. Gupta, C.K. and Krishnamurthy, N., 2005: Extractive metallurgy of rare earths, CRC press, NY.
6. 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.
7. 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.
8. Park joo ho et al., 2013: Solvent Extraction Separation of Nd and Pr from Chloride Solution using PC88A and D2EHPA, J. of Korean Inst. Of Resources Recycling, vol.22, No.5, pp.35-42.
  9. Park joo ho et al., 2013: Solvent Extraction for the Separation of Nd and Pr from Chloride Leaching Solution of Monazite sand, J. of Korean Inst. Of Resources Recycling (Article in Press).
  10. N.V.Thakur et al., 1993: Separation of Neodymium from lighter rare earths using alkyl phosphonic acid, PC88A, Hydrometallurgy, 34, pp.99-108.
  11. C.A. Morais, V.S.T.Ciminelli, 2004: Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction, Hydrometallurgy, 73, pp.237-244.
  12. Xianglan Wang et al., 2006: The extraction of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents or their thio-analogues, Journal of Chemical Technology and Biothchnology, 81, pp.761-766.
  13. Rydberg, J. et al., 2004: Solvent extraction principles and practice, second Ed., Marcel Dekker, NY., pp.498-502.
  14. Gwangseop Lee, 2009: Purification of La by extraction chromatography, Tohoku University doctorate thesis.
  15. Pierce,T.B. and Peck,P.K, 1963: The extraction of the lanthanide elements from perchloric acid by di-(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate, Analyst, 88, pp.217-221.
  16. Yoo H.S., 2003: Separation Technology Trend of Rare Earth Elements, kisti.



**박 주 호**

- 목포대학교 신소재공학과 학사
- 현재 목포대학교 신소재공학과 석사

**전 호 석**

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

**이 만 승**

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