

양이온 추출제와 아민의 혼합추출제에 의한 경희토류금속의 분리

§이만승 · 손성호*

목포대학교 신소재공학과, *한국생산기술연구원

Separation of Light Rare Earth Elements by Solvent Extraction with a Mixture of Cationic and Tertiary Amine

§Man-Seung Lee and Seong Ho Son*

Department of Advanced Material Science and Engineering, Institute of Rare Metal, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Republic of Korea

**Korea Institute of Industrial Technology, Incheon Technology Service Centre, 7-47, Songdo-dong, Incheon 406-840, Republic of Korea*

요 약

희토류 원소는 첨단 산업용 소재의 구성 성분으로 고순도가 요구된다. 국내산 monazite광과 Ni-MH전지는 경희토류를 함유한 자원이다. 이러한 자원을 염산으로 침출한 용액에서 경희토류성분을 용매추출로 분리하는 공정에 대해 고찰하였다. 양이온 추출제와 3차 아민의 혼합추출제로 경희토류를 추출시 상승효과가 있으며 pH 감소가 둔화된다. 혼합추출제 사용시 수상의 pH가 금속의 추출 및 상승효과에 미치는 영향을 분석하였다. 향후 양이온과 아민의 혼합추출제에 의한 경희토류 분리공정을 개발하기 위해서는 mixer-settler의 조업 자료 확보가 필요하다

주제어 : 희토류, 모나자이트, 니켈수소전지, 용매추출, 분리

Abstract

Rare earth elements with high purity are demanded for the manufacture of advanced materials. Light rare earth elements are contained in domestic monazite and Ni-MH batteries. In this paper, solvent extraction to separate the light rare earth elements from hydrochloric acid leaching solutions of these resources was discussed. A mixture of cationic and tertiary amine shows synergistic effect on the extraction of LREEs and the extent of pH decrease during extraction is reduced. The effect of solution pH on the extraction and synergism was reviewed. Acquisition of the operation data with mixer-settler on the separation of LREEs by this mixture is necessary to develop a process.

Key words : rare earth, monazite, Ni-MH battery, solvent extraction, separation

· Received : November 29, 2016 · Revised : December 15, 2016 · Accepted : January 10, 2017

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

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, 1666 Yeongsan-ro, Cheonggye-myeon, Mu-an-gun, Chonnam, 58554, Korea

© 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.

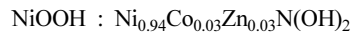
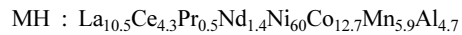
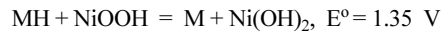
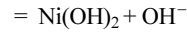
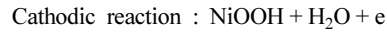
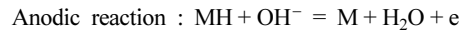
1. 서 론

희토류 금속이란 La부터 Lu까지의 15개 원소에 Sc와 Y을 포함한 17개 금속을 지칭하며, 크게 輕희토류(La, Ce, Pr, Nd), 中희토류(Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) 및 重희토류(Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)로 구분된다¹⁾. Promethium(Pm)을 제외한 모든 희토류 금속은 희토류 광석에 존재하며, 전 세계에 매장된 희토류 광석의 95% 이상은 bastnasite, monazite와 xenotime에 함유되어 있다. Bastnasite와 monazite에는 Ce과 La, Pr, Nd, Sm 및 Eu와 같은 輕희토류가 함유되어 있다¹⁾. 반면에 Xenotime의 주성분은 Y이며 Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu과 같은 重희토류가 함유되어 있다¹⁾.

희토류 금속과 화합물은 화학적으로 활성이 강하며 특이한 물성을 지니고 있어 첨단산업용 소재의 구성 성분으로 사용된다. 또한 기존 소재에 희토류 성분을 소량 첨가하더라도 그 물성이 크게 개선되는 효과가 있고 소재의 비타민으로도 지칭된다. 일반적으로 희토류 원소를 기능성소재로 사용하기 위해서는 99% 이상의 순도가 요구된다. 즉, 디스플레이 산업에 사용되는 형광체의 경우에는 4N의 순도가, 반도체 첨가용의 경우에는 6N의 순도가 요구된다¹⁾. 또한 자석용 Nd의 순도는 3N인 반면 레이저 소재용 Nd의 순도는 적어도 5N 이상이 요구된다²⁾.

첨단소재에 사용되는 희토류 금속의 양이 증가함에 따라 2차 자원으로부터 희토류 금속을 회수할 수 있는 기술의 상용화가 중요하다. 하지만 2014년까지 희토류를 함유한 2차 자원으로부터 희토류성분의 회수율은 2% 미만으로, 철, 구리, 알루미늄, 백금족 금속에 비해 매우 낮다²⁾. 이와 같이 희토류를 함유한 2차 자원으로부터 희토류의 회수율이 낮은 것은 희토류 분리기술의 어려움뿐만 아니라 여러 2차 자원에서 희토류 성분의 함량이 낮은 것에도 기인한다. 희토류를 함유한 2차 자원에는 Ni-MH전지, 형광램프 및 Nd-Fe-B, Sm-Co 자석등이 있다.

디스플레이산업에 사용되는 형광램프에는 (La, Ce, Tb)PO₄, GdCeTbMgB₄O₁₀, (Ce, Tb)MgAl₁₁O₁₉, BaMgAl₁₀O₁₇Eu²⁺, Y₂O₃Eu³⁺ 등의 희토류가 함유되어 있다²⁾. Ni-MH전지는 희토류금속을 함유한 합금전극과 수산화니켈전극으로 구성되어 있으며 각 전극의 반응을 다음에 나타냈다²⁾.



Ni-MH전지에서 희토류금속의 역할은 수소를 저장하면서 전기화학반응시 수소의 탈착과 흡착을 촉진하는 것이다. 이때 수소의 저장능력과 금속과 수소간의 결합력을 고려하여 전극 합금의 조성을 결정한다. 현재 전 세계에서 생산되는 희토류의 10%가 Ni-MH전지를 제조하는 데 사용되므로, Ni-MH전지는 희토류를 회수할 수 있는 안정적인 2차자원으로 간주할 수 있다. Ni-MH전지는 리튬전지에 비해 에너지밀도가 낮으나, 장시간 사용이 가능하고 안전하므로 하이브리드 자동차에 사용되고 있다. 이에 반해 리튬전지는 전기자동차에 사용되고 있다. 따라서 전지와 가솔린의 연소를 결합한 하이브리드 자동차의 경우에는 Ni-MH전지가 계속 사용될 예정이므로 이러한 전지에 함유된 유가 금속 및 희토류금속을 회수할 수 있는 기술을 개발하는 것이 매우 중요하다. 향후 니켈수소전지는 알칼리전지의 대체전지로 사용량이 증가할 것으로 예상된다.

일반적으로 희토류 금속의 분리공정에는 분별결정, 이온교환, 용매추출³⁻¹⁰⁾이 있다. 현재 개발되었거나 개발 중인 대부분의 공정에서는 용매추출을 채택하여 희토류 금속을 분리하고 있다. 희토류의 추출제를 선정하는 경우 선택도(selectivity)와 추출능력(loading capacity)을 고려해야 한다. 먼저 선택도는 mixer-settler의 단수와 관계되며, 추출능력은 mixer-settler의 내용적과 관계된다. 따라서 mixer-settler의 단수와 내용적 감소시키기 위해서는 선택도와 추출능력이 큰 추출제를 선정하는 것이 중요하다.

Ni-MH 전지에 함유된 희토류성분은 La, Ce, Pr, Nd으로 경희토류성분이며 monazite에 함유된 희토류성분과 유사하다²⁾. 따라서 monazite광이나 Ni-MH전지에서 희토류성분을 회수할 수 있는 용매추출공정은 상호 보완적이다. 본 논문에서는 용매추출에 의한 경희토류 금속의 특징에 대해 서술하였다. 특히 양이온 추출제를 사용하여 희토류금속을 분리시 나타나는 수상의 pH 감소를 둔화시키기 위한 방법으로 양이온추출제와 아민추출제의 혼합물을 사용하는 방법에 대해 추출반응의 특

성, 혼합추출제의 물성 변화를 고찰하였다.

2. 양이온 추출제에 의한 금속이온의 추출반응

물은 염산용액에서 희토류금속의 추출제로 D2EHPA, PC 88A, Cyanex 272와 같은 양이온 추출제가 주로 사용된다¹¹⁾. 상기 양이온 추출제(HA)는 비극성 유기용매에서 이합체를 형성하는데 단위체와의 평형관계를 식 (1)에 나타냈다.



D2EHPA의 이합체 평형상수(K_d)는 3.02×10^4 이다¹²⁾. 상기 평형관계를 이용하여 추출제의 농도에 따른 이합체의 분율을 추출제의 물질수지로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

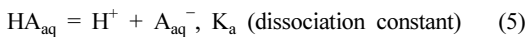
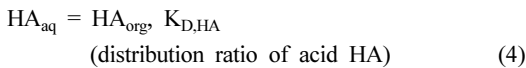
$$[HA]_t = [HA] + 2[H_2A_2] \quad (2)$$

상기 식에서 하첨자 t는 전체 농도를 나타낸다. 상기 물질수지를 이합체의 평형상수의 정의에 대입하면 다음과 같다.

$$K_d = \frac{[H_2A_2]}{[HA]^2} = \frac{[H_2A_2]}{([HA]_t - 2[H_2A_2])^2} \quad (3)$$

식 (3)에 의하면 양이온 추출제에서 이합체로 존재하는 분율은 전체 추출제의 농도에 의존한다. D2EHPA의 농도에 따른 이합체의 분율을 상기 식으로 구해 Fig. 1에 나타냈다. D2EHPA농도가 10^{-4} M로 매우 낮은 경우에는 단위체와 이합체가 공존하나, D2EHPA농도가 증가함에 따라 이합체의 분율이 급격히 증가하여 0.2 M이상인 조건에서는 D2EHPA의 99%가 이합체로 존재한다.

양이온 추출제에 의한 금속이온의 추출반응은 추출제가 수상에 용해되고 해리된 다음 금속이온과 전기적으로 중성 착물을 형성하여 유기상으로의 이동하는 단계로 구성된다. 먼저 추출제의 수상과 유기상에서 분배와 수상에서 해리반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다¹¹⁾.



상기 식에서 K_a 는 추출제의 이온화상수(acid dissociation constant)를 나타낸다. 수상에서 해리된 추출제의 음이온은 금속이온과 결합하여 전기적으로 중성인 분자

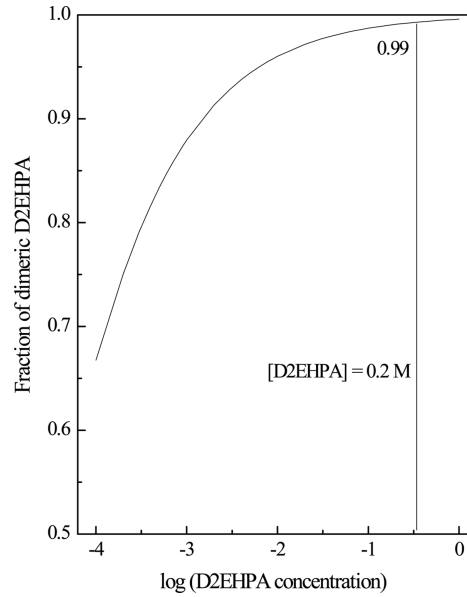
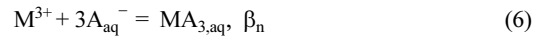
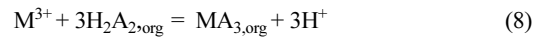


Fig. 1. Variation of the fraction of dimeric D2EHPA with the total concentration of D2EHPA at ambient temperature.

를 형성한 다음 유기상으로 이동한다.



식 (6)에서 β_n 은 착물형성상수를 나타낸다. 상기 반응 단계를 합하면 양이온 추출제에 의한 금속이온의 추출반응과 유효평형상수(effective equilibrium constant)를 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$K_{ex} = \frac{[MA_3][H^+]^3}{[M^{3+}][H_2A_2]^{1.5}} = \frac{K_{D,MA3}\beta_n}{(K_d)^{1.5}} \left(\frac{K_a}{K_{D,HA}}\right)^3 \quad (9)$$

상기 식으로부터 수상에서 양이온 추출제의 이온화상수가 클수록 추출반응의 평형상수가 증가하면서 추출율도 커지는 것을 알 수 있다. 금속의 추출에 널리 이용되는 유기인산계 추출제인 D2EHPA, PC 88A, Cyanex 272의 이온화상수값을 Table 1에 나타냈다¹¹⁾. 유기인산계 추출제에 의한 희토류 금속의 추출율은 D2EHPA > PC 88A > Cyanex 272순서이다. 이는 식 (9)에서 추출제의 이온화상수가 클수록 추출율이 증가하는 것과 잘 일치한다.

Table 1. Acid dissociation constants of some organophosphorous acidic extractants at 25°C

	K_a	pK_a
D2EHPA	3.8×10^{-4}	6.37
PC 88A	3.09×10^{-5}	4.51
Cyanex 272	4.26×10^{-7}	3.24

유효평형상수의 정의로부터 금속이온(M)의 분배계수를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D_M \cong \frac{[MA_3]}{[M^{3+}]} = K_{ex,M} \frac{[H_2A_2]^{1.5}}{[H^+]^3} \quad (10)$$

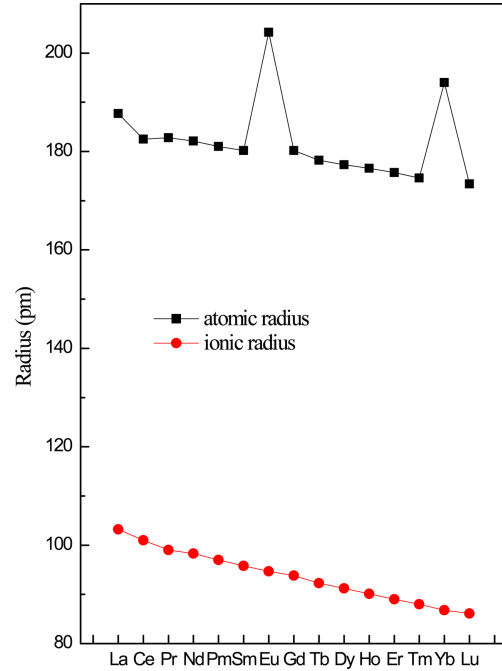
따라서 인접한 희토류 금속이온 M_1 과 M_2 사이의 분리인자는 유효평형상수의 비와 같게 된다¹⁰⁾.

$$\text{separation factor} = \frac{D_{M2}}{D_{M1}} = \frac{K_{M2}}{K_{M1}} \quad (11)$$

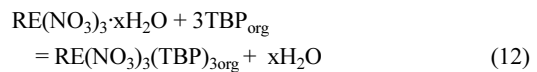
희토류 금속과 이온의 반지름을 Fig. 2에 같이 나타냈다²⁾. 금속의 경우 Eu와 Yb를 제외하면 원자번호가 증가할수록 금속의 반지름이 감소한다. 이에 반해 희토류 금속의 원자번호가 증가할수록 희토류이온의 반지름은 지속적으로 감소한다. 즉 원자번호가 증가할수록 희토류 이온의 반지름이 감소하면서 전하밀도는 증가하므로 수용액에서 용매인 물에 의해 수화되려는 경향이 강해진다. 또한 양이온 추출제로 추출시 희토류 금속의 원자번호가 증가함에 따라 추출제 음이온과의 정전기적 인력이 증가하면서 추출율이 증가한다.

3. 용매 추출에 의한 희토류의 분리

양이온, 중성 및 음이온추출제의 대표적인 추출제에

**Fig. 2.** Variation in the atomic and ionic radius across the lanthanide series.

의한 희토류 성분의 분리의 장단점을 Table 2에 나타냈다²⁾. 먼저 중성추출제인 TBP는 질산용액에 적용되며 추출능력이 크나, 경희토류금속의 분리에만 효과가 있다²⁾. 질산용액에서 TBP에 의한 희토류 금속의 추출반응을 다음에 나타냈다³⁾.



질산용액에서 TBP의 추출능력은 약 170-190 g REO/L로 알려져 있고 다른 비철금속으로부터 희토류

Table 2. Advantages and disadvantages of some representative extractants for the separation of rare earth elements

Extractant	Advantages	Disadvantages
TBP	High loading capacity Low chemical consumption	Can be used only in nitrate solution Can be applied to LRE High energy consumption
Aliquat 336	Low chemical consumption	Can be used only in nitrate solution Can be applied to some REE High energy consumption Low loading capacity
D2EHPA	Versatility in the separation of all REE	High chemical consumption Low loading capacity

금속을 분리하는 것이 가능하다³⁾. 그러나 희토류금속간의 분리인자가 1.2에서 2.2사이로 비교적 낮으므로 희토류 금속의 분리효율이 낮다. 질산용액에서 희토류금속을 TBP로 추출한 자료에 의하면 Eu, Tb, Ho가 추출이 잘된다³⁾. 이는 La(III)부터 Lu(III)까지 원자번호가 증가함에 따라 이온반경이 감소하므로 추출율이 직선적으로 증가할 거라는 예상과 다른 결과로 TBP로 추출시 정전기적 인력 뿐만 아니라 입체효과(steric effect)도 중요하다는 것을 의미한다^{1,3)}. Solvay La Rochelle 플랜트는 질산용액에서 희토류 금속을 분리할 수 있는 공정이다³⁾. 염산용액에 비해 질산용액에서 희토류 분리는 중성과 음이온 추출제를 사용하는 것이 가능하며, 화학약품의 소비가 적어 운전비용을 저감시킬 수 있는 장점이 있다²⁾.

음이온 추출제인 Aliquat 336의 경우 화학약품의 소비는 작으나, 질산용액에 적용이 가능하며 특정한 희토류 금속의 분리에만 효과가 있다²⁾. 양이온 추출제인

D2EHPA는 모든 희토류 금속의 분리에 적용이 가능하나 추출능력이 낮다. 또한 양이온 추출제의 경우 수상의 pH 감소에 따른 추출반응의 구동력 감소를 극복하기 위해 추출제를 비누화시켜야 하므로 화학약품의 소비가 크다는 단점이 있다¹⁰⁾.

희토류 원광인 bastnasite와 monazite의 침출액으로부터 용매추출에 의해 희토류 성분을 분리하기 위해 개발된 공정을 Table 3에 나타냈다²⁾. Bastnasite에서 중희토류성분을 분리 회수할 수 있는 Molycorp공정에서는 염산용액에서 추출제로 D2EHPA를 사용한다²⁾. 한편 monazite에서 경희토류 성분을 분리회수하기 위한 Indian Rare Earths공정에서는 염산용액에서 PC 88A를 추출제로 사용한다³⁾. Rhône-Poulenc공정은 monazite를 침출시킨 염산용액에서 D2EHPA를 사용하여 희토류 성분을 분리회수하며, 용매추출만으로 희토류 각 성분을 5N의 순도로 분리할 수 있다고 알려져 있다³⁾.

경희토류인 La, Ce, Pr, Nd이 중희토류와 혼합되어

Table 3. Characteristics of the processes which employ solvent extraction to recover rare earth metals

Process	Ore	Medium	Solvent	Products
Molycorp	Bastnasite	HCl	D2EHPA	99.9% Eu ₂ O ₃ , Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y
Indian Rare Earths	Monazite	HCl	PC88A	Th, U La, Sm, Nd, Pr, Eu
Rhône-Poulenc	Monazite	HCl HNO ₃	D2EHPA TBP amine	All the rare earth metals with purities > 99.999% are produced almost entirely by solvent extraction

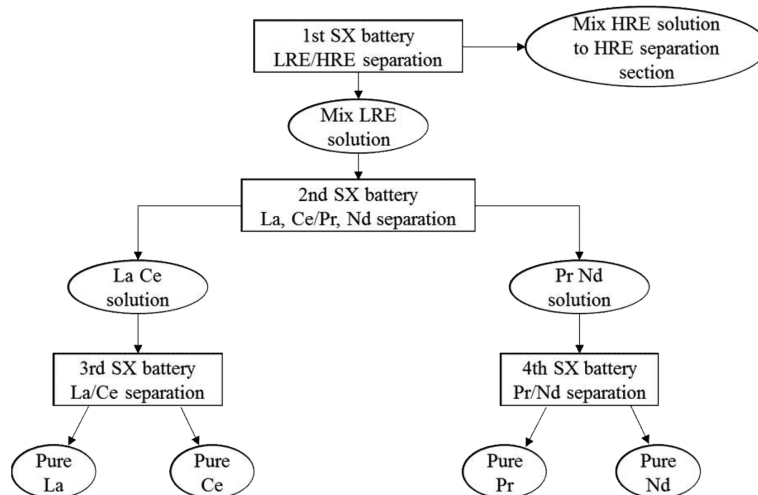


Fig. 3. Schematic flowsheet for the recovery and separation of LRE from HRE by solvent extraction. (SX means solvent extraction)

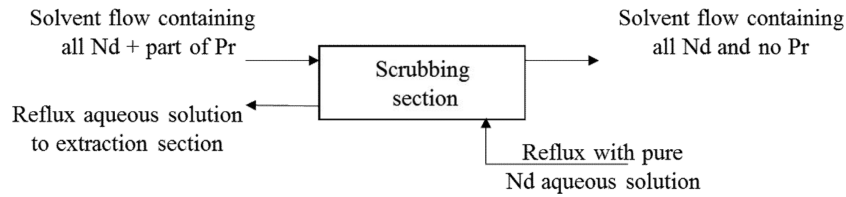
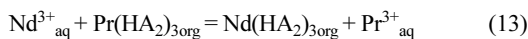


Fig. 4. Schematic flowsheet for the separation of Pr and Nd from the loaded organic by scrubbing.

있는 경우 경희토류를 용매추출로 고순도로 분리회수하기 방법을 Fig. 3에 나타냈다²⁾. 먼저 경희토류와 중희토류성분을 분리한 다음, 추출제의 농도를 조절하면서 경희토류를 La/Ce과 Pr/Nd을 함유한 용액으로 분리한다. 이와 같이 분리된 La/Ce과 Pr/Nd을 다시 용매추출로 분리하여 고순도의 La, Ce, Pr, Nd으로 분리한다. 한편 Pr/Nd과 같이 원자번호가 인접한 두 희토류 성분을 용매추출만으로 분리하는 것은 매우 어렵다. 따라서 세정공정을 도입하여 두 금속이온을 분리하는 것이 효율적이다^{2,8)}. 일반적으로 세정을 통한 Pr/Nd의 분리방법을 Fig. 4에 나타냈다²⁾. Pr과 Nd이 추출된 유기상을 순수한 Nd용액으로 세정시키면 Nd이 유기상으로 추출되면서 Pr이 수상으로 이온교환반응을 통해 이동한다. 세정시 일어나는 이온교환반응을 다음에 나타냈다⁸⁾.

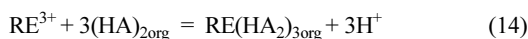


세정을 통해 Nd의 순도가 향상된 유기상은 탈거공정으로 보내 Nd을 회수한다. 한편 Pr이 유입된 Nd세정액에는 Nd와 Pr이 혼합되어 있으므로 추출단계로 보내 다시 분리를 시도하는 공정으로 구성되어 있다.

4. 유기인산과 3차 아민의 혼합추출제에 의한 희토류 금속의 추출특성

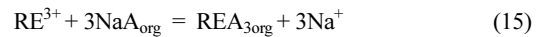
D2EHPA, PC 88A, Cyanex 272와 같은 양이온 추출제를 사용하여 희토류 성분을 분리하는 경우 각 금속의 추출율은 D2EHPA > PC 88A > Cyanex 272 순서이다. 그러나 인접 원소간의 분리인자는 D2EHPA < PC 88A < Cyanex 272 순서이다.

이합체로 존재하는 양이온 추출제에 의한 희토류 금속의 추출반응을 다음에 나타냈다⁸⁾.

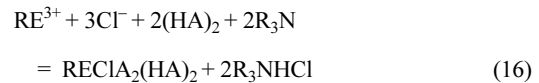


추출반응결과 희토류이온과 이온교환된 수소이온이 수상으로 이동하면서 수상의 pH가 감소하므로 추출의

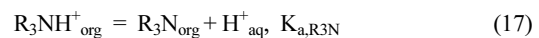
구동력이 떨어진다. 양이온 추출제를 사용시 수상의 pH 감소를 억제하기 위한 수단으로 수산화나트륨으로 추출제를 비누화시킨다. 유기인산은 이합체로 존재하지만, 수산화나트륨으로 비누화시키면 단위체로 추출반응에 참여하며 추출반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다⁸⁾.



유기인산과 3차아민(R_3N)을 혼합한 추출제를 사용하는 경우 추출과정에서 수상으로 이동하는 수소이온을 아민이 추출하면서 수상의 pH 감소가 둔화되며, 전반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다⁵⁻⁷⁾.



즉, 유기인산과 3차 아민을 혼합한 추출제를 사용하면 희토류의 추출반응과 함께 염산의 추출반응이 동시에 일어나면서 추출반응의 구동력이 유지되므로 혼합추출제에 의한 상승효과가 나타나며 추출반응의 해석이 복잡하다. 3차 아민은 비공유전자쌍을 지니고 있으므로 수소화된 이후에 추출반응에 참여할 수 있다. 수소화된 3차 아민의 이온화반응과 평형상수를 다음과 같이 나타낼 수 있다¹³⁾.



$$\log \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+]_{\text{org}}}{[\text{R}_3\text{N}]_{\text{org}}} = \text{p}K_{\text{a,R}_3\text{N}} - \text{pH} \quad (18)$$

즉 수상의 pH가 낮을수록 수소화된 아민의 농도가 증가하면서 이온쌍형성에 의해 산이 유기상으로 추출된다. 먼저 추출반응전 유기인산과 3차 아민을 혼합하면 산-염기반응에 의해 유기상에서 다음의 반응이 일어난다.



유기인산은 염산에 비해 약산이므로 유기인산의 작용기와 수소이온과의 결합력은 염산에서 수소이온과 염소

이온간의 결합력보다 크다. 한편 유기인산에 의해 수소화된 3차 아민이 염산용액과 접촉하면 다음의 이온교환 반응이 일어날 수 있다.



상기 반응의 평형상수를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} K_{\text{exchange}} &= \frac{[\text{R}_3\text{NHCl}]_{\text{org}}[\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{R}_3\text{NHA}]_{\text{org}}[\text{Cl}^-]_{\text{aq}}} \\ &= K_{\text{a,HA}} \frac{[\text{R}_3\text{NHCl}]_{\text{org}}[\text{HA}]_{\text{aq}}}{[\text{R}_3\text{NHA}]_{\text{org}}[\text{Cl}^-]_{\text{aq}}[\text{H}^+]_{\text{aq}}} \end{aligned} \quad (21)$$

상기 식을 정리하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \log \frac{[\text{R}_3\text{NHCl}]_{\text{org}}}{[\text{R}_3\text{NHA}]_{\text{org}}} &= \log K_{\text{exchange}} + \log [\text{Cl}^-]_{\text{aq}} \\ &\quad - \log [\text{HA}]_{\text{aq}} + \text{p}K_{\text{a,HA}} - \text{pH} \end{aligned} \quad (22)$$

염산농도가 낮은 경우 염산은 모두 해리되므로 염소이온의 농도는 염산의 초기 농도와 같다. 또한 유기인산의 경우에는 이온화상수가 작고 염산의 존재로 인해 해리도가 낮으므로 HA의 농도는 무시할 수 있다. 따라서 염산용액에 일부의 유기인산이 용해된 조건에서 3차 아민과 결합한 염산과 유기인산의 농도비는 약산의 $\text{p}K_{\text{a}}$ 와 수상의 pH 및 염산 농도에 의존한다. Cyanex 272의 $\text{p}K_{\text{a}}$ 는 3.24이므로, 염산과 Cyanex 272가 혼합된 용액에서 수용액의 pH가 3.24이하인 조건에서 아민은 염소이온을 이온교환을 통해 유기상으로 추출하므로 수상의 pH가 증가하게 된다. 그러나 수 용액의 pH가 3.24 이상인 조건에서는 유기상으로 추출되는 염소이온의 농도가 감소하면서 Cyanex 272와 3차 아민의 혼합에 의한 pH 조절 효과가 약하다. 따라서 유기인산과 3차 아민을 혼합하여 추출제로 사용하는 경우에는 용액의 pH 및 염산의 농도, 완충제의 존재가 추출효율에 영향을 미친다. 즉 유기인산과 3차 아민을 혼합한 추출제를 희토류 추출제 사용하면서 수소이온의 이동으로 인한 수상의 pH 감소를 억제하면서 유기인산이 재생되어 희토류 추출에 사용될 수 있는 장점이 있다. 이때 혼합추출제에 의한 희토류금속 추출의 상승효과는 용액의 pH에 의존한다.

유기인산과 3차아민을 혼합한 추출제에서 두 성분간의 반응은 산-염기반응이다. 따라서 유기인산의 산 이온화상수(acid ionization constant, K_{a})와 아민의 염기

이온화상수(base ionization constant, K_{b})가 유기인산과 아민의 반응에 큰 영향을 미친다^{14,15}). D2EHPA, PC 88A 및 Cyanex 272를 3차 아민인 Alamine 336과 혼합하는 경우 산 이온화상수가 클수록 아민과 반응하려는 경향이 크므로 식 (19) 반응이 진행하면서 추출반응에 참여할 수 있는 유기인산의 유효 추출제농도가 감소한다. 이는 Nd와 Pr이 함유된 염산용액에서의 실험결과와 잘 일치한다⁵⁻⁷). 한편 유기인산과 아민과의 반응정도를 해석하기 위해 FT-IR을 측정하거나 점도와 유전상수를 측정할 수 있다. 즉 유기인산과 아민과의 결합력이 셀수록 점도와 유전상수가 증가하므로 혼합추출제의 조성에 따른 용액의 물리적 특성을 조사하여 두 성분간의 반응을 해석하는 것이 가능하다¹⁴⁻¹⁶).

한편 Cyanex 272와 Alamine 336의 혼합추출제를 경희토류 성분의 추출에 사용하는 경우 Alamine 336이 염산에 수소화되므로 추출반응에 참여할 수 없다. 상기 혼합추출제를 0.7 M 정도의 염산용액으로 탈거한 다음 NaOH용액으로 세척하면 다시 경희토류성분을 추출하는 것이 확인되었다¹⁷).

5. 맺음말

Monazite와 Ni-MH전지에는 경희토류성분이 함유되어 있으므로 희토류 회수원공정이 유사하다. 용매추출에 의한 La, Ce, Pr, Nd의 분리는 추출, 세정 및 탈거로 구성되어 있으며, 주로 염산용액과 질산용액에서 수행되고 있다. 양이온 추출제로 희토류 분리시 인접 희토류 금속간의 분리인자는 평형상수에 의존하므로 현재까지 알려진 분리인자를 크게 변화시키는 것은 어렵다. 양이온 추출제의 비누화에 대한 대체 방법으로 양이온 추출제와 3차 아민의 혼합추출제에 의한 경희토류의 분리에 대해 수상의 pH가 미치는 영향을 고찰하였다. 이러한 혼합추출제는 탈거 후 NaOH용액으로 세척하면 재추출에 사용될 수 있으므로 기존의 비누화 공정에 비해 시약의 소모량을 감소시킬 수 있다. 향후 혼합추출제의 물성을 측정하여 구성 성분간의 반응을 설명하고 예측할 수 있는 기초 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20165010100880).

References

1. Lee, M. S. and Jeon, H. S., 2010 : Extractive metallurgy and separation technology of rare earth ores, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 19, pp. 27-35.
2. Lucas, J. et al., 2011 : Rare earths, Science, Technology Production and Use, p 74, Elsevier.
3. Gupta, C. K. and Krishnamurthy, N., 2005 : Extractive metallurgy of rare earths, CRC Press, NY.
4. Liu, Y., Jeon, H. S., and Lee, M. S., 2016 : Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solution by mixtures of acidic extractants and LIX 63, Korean J. Met. Mater., 54, pp. 592-597.
5. Liu, Y., Jeon, H. S., and Lee, M. S., 2016 : Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solutions using ternary extractant system of Cyanex 272, Alamine 336 and TBP, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 31, pp. 74-79.
6. Liu, Y., Jeon, H. S., and Lee, M. S., 2016 : Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solutions by mixtures of Cyanex 272 and amine extractants, Hydrometallurgy, 150, pp. 61-67.
7. Liu, Y., Jeon, H. S., and Lee, M. S., 2016 : Separation of Pr and Nd from La in chloride solution by solvent extraction with a mixture of Cyanex 272 and Alamine 336, Met. Mater. Inter., 21, pp. 944-949.
8. Banda, R., Jeon, H. S., and Lee, M. S., 2015 : Separation of Nd from mixed chloride solutions with Pr by extraction with saponified PC 88A and scrubbing, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21, pp. 436-442.
9. Banda, R., Jeon, H. S., and Lee, M. S., 2014 : Separation of Ce and La from synthetic chloride leach solution of monazite sand by precipitation and solvent extraction, Metallurgical and Materials Trans. B, 45B, pp. 2009-2017.
10. Lee, M. S., et al., 2005 : Solvent extraction of neodymium ions from hydrochloric acid solution using PC88A and saponified PC88A, Separation and Purification technology 46, pp. 72-78.
11. Rydberg, J., et al., 2004 : Solvent extraction principles and practice, second Ed., Marcel Dekker, NY., pp. 498-502.
12. Marcus, Y., A. S. Kertes, and Yanir, E., 1974 : Equilibrium constants of liquid-liquid distribution reactions, Part 1: Organophosphorus extractants, Butterworths, pp. 101-102.
13. Liu, Y., Jeon, H. S., and Lee, M. S., 2015 : Extraction of hydrochloric acid with binary mixtures of tertiary amine and organophosphorus acid and analysis of the interaction between the constituents of these mixtures, Hydrometallurgy, 155, pp. 44-50.
14. Liu, Y. and Lee, M. S., 2016 : Determination of viscosity and dielectric constant for studying the interactions in binary mixtures of organophosphorus acid and tertiary amine, Journal of Molecular Liquids, 222, pp. 233-238.
15. Liu, Y. and Lee, M. S., 2016 : Effect of the diluents on the interaction between components in the binary mixtures of organophosphorus acid and tertiary amine, Journal of Molecular Liquids, 220, pp. 41-48.
16. Liu, Y. and Lee, M. S., 2016 : Analysis of the interaction between organophosphorus acid and tertiary amine extractants in the binary mixtures by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Solvent Extraction and Ion Exchange, 34, pp. 74-85.
17. Liu, Y. and Lee, M. S., 2016 : Regeneration of a binary mixture of Cyanex 272 and Alamine 336 for the solvent extraction of rare earths elements by treatment with sodium hydroxide solution, Journal of Molecular Liquids, 219, pp. 411-416.



이 만 승

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



손 성 호

- 1996 고려대학교 금속공학과 공학박사
- 현재 한국생산기술연구원 수석연구원
- 당 학회지 제25권 4호 참조