

합성추출수지를 이용한 중희토류(Gd, Tb, Dy) 원소 분리 효과

김준석, 임현경, 한 춘*, 박계성¹, 이진영¹, 김성돈¹, 윤호성¹, 김준수¹
 광운대학교 공과대학 화학공학과,
¹한국지질자원연구원
 (chan@daisy.kwangwoon.ac.kr*)

Separations of Heavy Rare Earth Elements(Gd, Tb, Dy) using Synthesized Extraction Resin

J.S.Kim, H.K.Lym, C. Han*, G.S.Park¹, J.Y.Lee¹, S.D.Kim¹, H.S..Yoon¹, J.S. Kim¹
 Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University,

¹Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geology, Mining and Materials
 (chan@daisy.kwangwoon.ac.kr*)

서론

희유금속 중 최근 각광을 받고 있는 희토류 광석은 200종류 이상으로 알려져 있는데 그 중에서 공업적으로 이용되는 주요 광석은 monazite, bastnasite, xenotime 등이며 최근 중국에서 산출되는 이른 흡착형광이 이용되고 있다. 최근 희토류 금속 및 화합물의 용도는 전기, 전자, 촉매, 광학, 연마제, 영구자석, 특수 합금 및 형광체 등의 첨단 소재로 다변화되고 있으며 그 수요 또한 급증하고 있는 추세이다. 희토류 광물의 총 매장량은 8,430만 톤으로 추정되며 이 중 중국의 매장량이 약 4,300만 톤으로 가장 많고, 구소련 1,900만 톤, 미국 1,300만 톤, 오스트레일리아 520만 톤, 기타 2,140만 톤이 매장되어 있는 것으로 알려져 있다.

현재 미국, 일본 및 선진국에서는 이미 각종 희토류 기능소재 제조기술 개발을 완료하고, 미래 지향적인 첨단 기능소재 개발에 매진하고 있으나 우리나라는 희토류광의 매장국으로 알려져 있음에도 불구하고, 일부 분리·정제 및 초보적인 기능소재의 연구개발 단계에 머물러 있는 실정이다. 특히, 경희토 원소보다 중희토 원소 분리가 상대적으로 어렵기 때문에 고순도 중희토류 원소 분리 기술이 절실히 요구되고 있다. 희토류 광물 중에서 희토류 한 원소만을 분리하는 것은 기존의 분별침전법, 분별결정법으로는 매우 어려운 일이므로 복잡한 혼합물의 고순도 분리가 용이하고 장치조작이 간단하여 최근 각광을 받고 있는 extraction chromatography법을 사용하여 99.99% 이상의 희토류 원소를 얻을 수 있다. 추출크로마토그래피법¹은 용매추출²과 이온교환크로마토그래피법³의 조합에 의한 새로운 분리공정이다. 희토류 원소 분리를 위해서는 추출수지에 흡착되는 추출제 함량이 매우 중요하며 이상적인 추출제로서 갖추어야 할 조건은 높은 선택도 및 추출능력이 있어야 하며 낮은 비중과 점도를 유지하고 내산성, 내알칼리성, 내산화성 및 경제성 등이 요구 된다⁴. 그러나 국내에서는 추출크로마토그래피법에 의한 희토류 분리 연구가 매우 미약하다. 본 방법의 핵심은 추출수지로서 이에 대한 연구가 필수적이다.

따라서 본 연구에서는 중희토류 원소 분리를 위한 extraction chromatography resin 개발을 최종 목표로 추출 resin 합성 및 이에 따른 희토류 원소 분리능(Gd, Tb, Dy) 평가와 extraction chromatography법에 의한 조건변화 및 단계별 분리실험을 수행함으로써 고효율 추출 resin 합성 기반 기술을 확립하고자 하였고 최적분리공정을 유도하고자 하였다.

실험

본 연구에서는 미세한 고분자 지지체를 형성시키는데 유리한 현탁중합법을 이용하여 추출수지를 합성하였으며, 합성과정을 Fig. 1에 나타내었다. 우선 증류수가 들어있는 반응

기에 전처리된 스티렌모노머와 디비닐벤젠 및 중합개시제를 첨가하였다. 합성 시 분산제인 octanoic acid와 2.5% 메틸셀룰로오스 수용액, 기공형성제인 톨루엔 및 n-헵탄을 첨가하였으며 추출제 HEH[EHP]를 주입하여 온도 75~80°C에서 교반하였다. 이후 온도를 80°C로 유지하며 12시간 교반 없이 반응시켰다. 이때 반응기는 2000ml 회분식 반응기를 사용하였고, 교반기는 lab-stirrer(max.4000rpm)의 고속교반기를 사용하여 항온조(JEIO TECH, WBC-1510W)에서 진행시켰다. 추출제는 희토류 원소 분리를 위하여 중국의 大八化學工業株式會社 제품인 bis(2-ethyl-hexyl)- phosphinic acid(HEH[EHP])를 사용하였다. 중희토류 산화물은 희토류 원소 분리를 위하여 Gd₂O₃(순도 99.9%, SIGMA), Tb₄O₇(순도 99.9%, SIGMA)를 사용하였으며, 용리액은 이온교환수지를 통과시킨 탈염수(deionized water)로 희석시킨 HCl(35.0%, 덕산화학)용액을 사용하였다. 또한 컬럼 충전물인 상용 추출수지는 추출제 HEH[EHP]를 흡착시킨 형태인 P₅₀₇(particle size: 0.105~0.2 mm, HEH[EHP] 함유량: 55%, specific gravity: 1.067)을 70°C에서 24시간 이상 건조시킨 뒤 130g을 정량하여 1~1.5mol/l의 HCl 용액에 4~6시간 교반 없이 팽윤(swelling)시킨 후, 교반에 의해 부유하는 미세입자 및 불순물을 제거하여 사용하였다. 추출수지가 충전된 컬럼 크로마토그래피(직경0.46cm, 높이 15cm) 실험을 위한 희토류 용액은 순도가 99.9% 이상인 (농도 50g/l, pH 2.0)을 사용하였으며 용출된 희토류 용액은 ICP-AES로 이온의 농도를 분석하여 분리능을 평가하고 추출수지 내 추출제 함유량을 측정하였다.

결과 및 고찰

양이온 교환기로서 HEH[EHP] 추출제는 낮은 산성매질로부터 중희토류 원소 분리에 효과적인 능력을 가지고 있다. 일반적으로 상용되는 중국산 P₅₀₇ 추출수지는 추출수지 내 추출제(HEH[EHP])의 함량이 55% 이며 1g 건조한 추출수지는 약 1.7mg의 희토류 이온을 흡착한다. 추출수지에 의한 중희토류 원소 분리효율은 흡착된 추출제의 함량에 따라 크게 달라지므로 NaOH 적정법을 통해 합성된 추출수지 내 추출제 흡착량을 파악하였다. 합성된 추출 resin 내 추출제 함유량 측정 결과, 함유량이 62.8%로 일반적으로 상용 P₅₀₇ 추출수지 내 추출제의 함량이 55%에 비해 7.8% 증가한 양으로 상용 추출수지보다 더 많은 양의 희토류 이온을 흡착할 것으로 예상된다.

용리액(HCl)농도 변화(0.2, 0.3mol/l)에 따른 조건변화 실험결과, Fig. 2에서 보는 바와 같이 용리액의 농도 0.2mol/l 일 때 분리도 $\alpha_{Gd^{Tb}}=0.725$, $\alpha_{Tb^{Dy}}=0.974$, 용출구간 1,410ml로 나타났고 용리액 농도 0.3mol/l 일 때 분리도 $\alpha_{Gd^{Tb}}=0.501$, $\alpha_{Tb^{Dy}}=0.480$, 용출구간은 527.5ml로 나타나 낮은 농도의 용리액에서 높은 분리효율을 나타냈고 용출구간은 약 2.67배 증가하여 HCl 농도 0.2mol/l에서 분리능이 더 좋음을 알 수 있었다.

현탁중합을 이용하여 고분자 지지체를 구형으로 합성을 하는데 있어서 수용액상의 현탁안정제인 폴리비닐알콜을 약 1%를 고정·사용하여 실험하였으며, 이 때 사용한 디비닐벤젠 함량은 무게비 40wt.%로 유지하였다. 합성resin의 현탁안정제 효과를 파악하기 위하여 용리온도와 용출유속을 각각 50°C, 0.5ml/min으로 고정시키고 HCl의 농도를 0.2, 0.1, 0.05mol/L로 변화시키면서 분리실험을 실시한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험 결과, 용리액 농도가 0.2mol/L일 때 분리도는 $\alpha_{Gd^{Tb}}=0.427$ 으로 나타났으며 이때 용출구간은 24ml였다. 또한 용리액 농도가 0.1mol/L일 때 분리도는 $\alpha_{Gd^{Tb}}=0.303$, 용출구간은 60ml로 용리액 농도 0.2mol/L과 비교했을 때 분리도가 소폭 감소하였고 용출구간은 약 2배정도 증가하였다.

또한 현탁안정제(PVA)에 따른 용리액 농도(0.2, 0.1 mol/l) 및 가교제(DVB)함량 변화(40%, 30%, 20%)실험을 실시한 결과, Fig. 4에서 보는바와 같이 용리액 농도가 0.2mol/l 일 때, 0.1mol/l 일 때에 비하여 용출구간은 소폭 증가, 용출구간은 약 2배 정도 감소하였으며, 가교제 변화실험에서는 DVB 함량 20%일 때 분리도 $\alpha_{Gd^{Tb}}=0.473$ 로 분리효율이 좋았다.

조건 변화에 따른 합성resin의 분리실험을 통하여 얻은 최적 용리액 농도인 0.2mol HCl을 기준 농도로 한 단계별 분리실험(HCl농도: 0.2l, 0.26, 0.32mol)을 실시하여 Fig 5와 같이 분리도 $\alpha_{Gd}^{Tb}=0.672$, $\alpha_{Tb}^{Dy}=1.007$, 용출구간 1,175ml의 결과를 얻었다. 이는 0.2mol HCl로 분리실험 한 결과와 비교하여 α_{Gd}^{Tb} 분리도는 약간 감소하였으나 α_{Tb}^{Dy} 분리도는 크게 증가하여 Tb와 Dy가 완전히 분리되는 것을 확인할 수 있었다.

결론

NaOH 적정법을 통해 합성된 추출 resin 내 추출제(HEH[EHP]) 함유량 측정 결과, 62.8%로 상용 P₅₀₇ 추출수지 내 추출제 함량 55%에 비해 7.8% 증가하였다.

또한 용리액(HCl)농도 변화(0.2, 0.3mol/l) 실험결과, 용리액 농도 0.2mol/l 일 때 분리도 $\alpha_{Gd}^{Tb}=0.725$, $\alpha_{Tb}^{Dy}=0.974$, 용출구간 1,410ml로 분리능이 가장 좋게 나타났으며 현탁안정제(PVA)에 따른 용리액 농도(0.2, 0.1 mol/l) 및 가교제(DVB)함량 변화(40%, 30%, 20%)실험 결과 용리액 농도가 0.2mol/l 일 때 분리도 소폭 증가, 용출구간은 약 2배 정도 감소하였으며, 현탁안정제 첨가에 따른 가교제 변화실험에서는 DVB 함량 20%일 때 분리도 $\alpha_{Gd}^{Tb}=0.473$ 로 비교적 분리효율이 좋았다.

용리액 0.2mol HCl을 기준 농도로 한 단계별 분리실험(HCl농도: 0.2l, 0.26, 0.32mol)을 실시한 결과, 분리도 $\alpha_{Gd}^{Tb}=0.672$, $\alpha_{Tb}^{Dy}=1.007$, 용출구간 1,175ml로 0.2mol HCl로 분리실험 한 결과와 비교하여 α_{Gd}^{Tb} 분리도는 약간 감소하였으나 α_{Tb}^{Dy} 분리도는 크게 증가하여 Tb와 Dy가 완전히 분리되는 것을 확인할 수 있었다.

지금까지의 실험 결과, Gd-Tb-Dy 혼합용액에서 최적조건은 용출구간 및 분리도를 고려할 때 용리온도 50℃, 용출유속 0.5ml/min, 용리액 HCl농도 0.2mol/L 조건이 적정조건으로 판단되며 이때의 분리도는 $\alpha_{Gd}^{Tb}=0.725$, $\alpha_{Tb}^{Dy}=0.974$ 이며, 용출구간은 1,410ml 이다.

참고 문헌

- 1) Kalyamoy, M., Uday, S. R., 1992, J. Indian Chem. Soc., Vol. 69, pp. 563-565.
- 2) Akira Hino, Syouhei Nishihama, Takayuki Hirai, Isao Komasaawa, 1997, J. Chem. Eng. of Japan, Vol. 30, No. 6, pp. 1040-1046.
- 3) Powell, J. E., 1964, Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Pergamon Press, Oxford, p. 69.
- 4) Yu Zongsen and Chen Minbo, 1995, Rare Earth Elements and Their Applications, Met. Industry Press, Beijing, China.

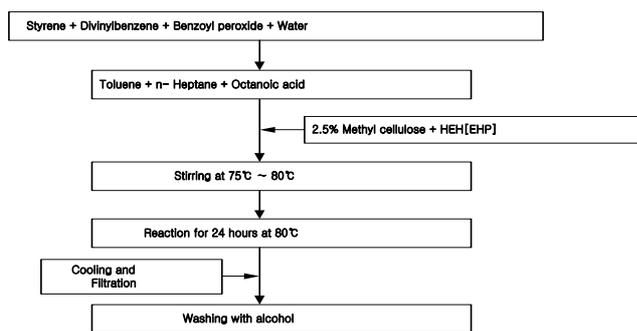


Fig. 1. Synthesis procedure of extraction resin by the suspension polymerization method.

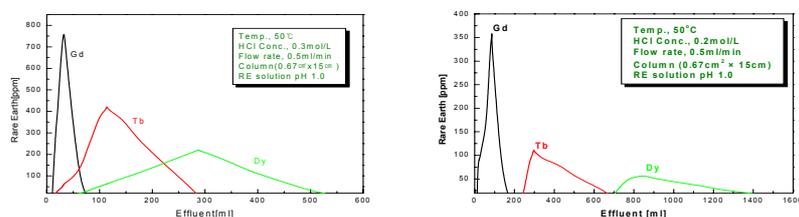


Fig. 2. Chromatograms of Gd-Tb mixture for synthesized resin.

(Temp. : 50°C, eluent : 0.2mol, 0.3mol HCl, flow rate : 0.5ml/min)

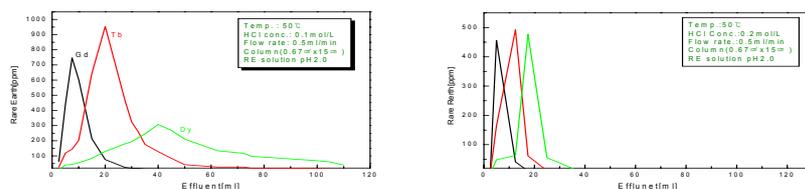
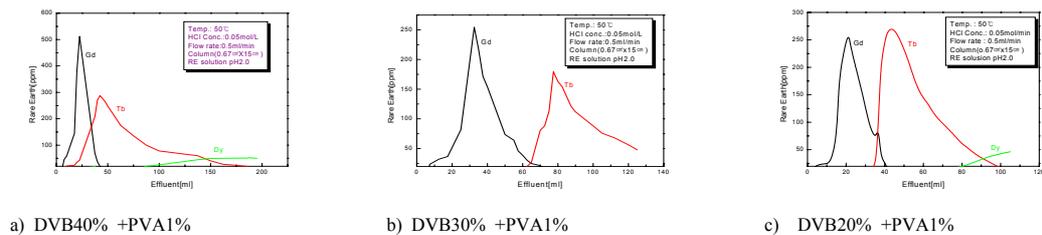


Fig. 3. Chromatograms of Gd-Tb mixture for synthesized resin(DVB40% +PVA1%)

(Temp. : 50°C, eluent : 0.2mol, 0.1mol HCl, flow rate : 0.5ml/min)



a) DVB40% +PVA1%

b) DVB30% +PVA1%

c) DVB20% +PVA1%

Fig. 4. Chromatograms of Gd-Tb mixture for synthesized resin

(Temp. : 50°C, eluent : 0.05mol HCl, flow rate : 0.5ml/min)

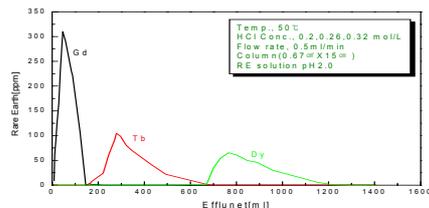


Fig. 5. Chromatograms of Gd-Tb mixture for synthesized resin

(Temp. : 50°C, eluent : 0.2-0.20-0.32mol HCl, flow rate : 0.5ml/min)