

Bis(2-Ethylhexyl)phosphinic acid를 포함한 추출수지 합성 및 중희토류 (Gd, Tb) 분리능 평가

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

Synthesis of Extraction Resin Containing Bis(2-Ethylhexyl)phosphinic Acid and Separation of Heavy Rare Earth Elements(Gd, Tb)

S.J. Kim, J.S. Park, J.S. Kim, C.Han. *, J.Y. Lee¹, S.D. Kim¹, H.S. Yoon¹, J.S. Kim¹
 Dept. of Chem Eng., Kwangwoon Uni., Seoul, Korea
¹Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geology, Mining and
 Materials
 (chan@daisy.kwangwoon.ac.kr*)

1. 서론

첨단산업의 원료소재로서 수요가 급증하고 있는 희토류 원소는 전자, 특수소재, 촉매, 연마제 등 모든 분야에서 이용되고 있으며 이에 따라 선진국에서는 이들 원소들에 대한 분리·정제 기술을 발달시켜 공업적으로 생산하기에 이르렀다. 추출 크로마토그래피법¹은 용매 추출²과 이온교환 크로마토그래피법³의 조합에 의한 새로운 분리공정이다. 컬럼내에서의 반응은 추출제(extractant)를 포함하는 다공성 중합체인 추출수지에 의해 분리가 진행되며, 희토류 원소 분리를 위해서는 추출수지에 흡착되는 추출제 함량이 매우 중요하다. 일반적으로 희토류 원소의 추출제는 유기용제로 희석시킨 추출물의 형태로 수용액 상에서 희토류 양이온과 화합할 수 있는 유기화합물이다. 이상적인 추출제로서 갖추어야 할 조건은 높은 선택도 및 추출능력이 있어야 하며 낮은 비중과 점도를 유지하고 내산성, 내알칼리성, 내산화성 및 경제성 등이 요구된다⁴. 1970년대 초기 Kroeber과 Manjar는 levertrel resin으로 알려진 styrene-divinylbenzene 고분자 물질의 골격 구멍에 추출제를 합성하여 extraction-elution resins을 제작하였다. 현재까지의 상업적으로 확립된 고분자 미립자 합성방법으로는 유화중합과 현탁중합을 들 수 있으며, 전자로부터 약 0.1~1.0 μ m, 후자로부터 약 100~1000 μ m 정도의 입자를 조절할 수 있게 되었다. 1930년경부터 본격적으로 사용되기 시작한 현탁중합법⁵은 단량체가 중합할 때 생기는 중합열을 매체인 물이 흡수할 수 있는 장점을 갖고 있으므로 공업적으로 유용한 많은 고분자생산에 널리 쓰이고 있다.

본 연구에서는 단량체로 스티렌과 디비닐벤젠을 사용하여 현탁중합법으로 제조하였으며 이때 분산제, 기공형성제를 추가시켰다. 또한 합성된 추출수지를 추출 크로마토그래피 컬럼에 충전시켜 중희토류 원소(Gd, Tb) 분리효과를 파악하고자 하였고, 상용 P₅₀₇ 추출수지와 본 연구에 의해 합성된 추출수지의 성능을 추출 크로마토그래피 실험을 통하여 비교하였다.

2. 이론

희토류 원소의 추출에 사용되는 추출제는 중성계의 TBP와 산성계의 D2EHPA로 뛰어난 추출능력 때문에 희토류 원소의 추출에 가장 널리 사용되었으나, D2EHPA의 경우 탈거(stripping)에 있어 산의 소비가 많아 새로운 유기용매의 개발과 추출 공정에 많은 관심이 집중되고 있다. 그 결과 분리도가 양호한 bis(2-ethyl-hexyl)- phosphinic acid(HEH[EHP])가 개발되어 이제는 희토류 원소의 추출에 절대적인 위치를 차지하고 있으며 추출 공정 또한 Extraction resin(HEH/[EHP])에 의한 추출 크로마토그래피법이 널리 사용되고 있다. 식 (1)은 추출크로마토그래피법에서 HEH/EHP를 이용한 희토류 원소 분리시 메커니즘을 나타낸 것이며, HEH/[EHP]의 구조식은 Fig.1과 같다.



크로마토그래피에서 분리 효율의 척도로서 이용되는 분리도(resolution value : α)는 아래의 식 (2)으로 표현된다.

$$\alpha_B^A = 2(t_B - t_A) / (W_A + W_B) \quad (2)$$

여기서 t_A , t_B 는 용질 A, B의 peak 위치이며 W_A , W_B 는 용질 A, B의 peak 밀변길이다. 이때 α 값이 1.5 이상이면 완전분리가 이루어진 것으로 간주한다.

3. 실험

본 실험에서는 미세한 고분자 지지체를 형성시키는데 유리한 현탁중합법을 이용하였으며 추출수지의 합성과정을 Fig.2에 나타내었다. 추출수지의 합성을 위해 10wt.%의 NaOH 수용액을 이용하여 중합억제제를 제거한 스티렌 모노머 및 디비닐벤젠을 사용하였으며, 시약은 라디칼을 형성하는 중합개시제인 과산화 벤조일을 정제없이 사용하였다. 분산제로는 추출수지 중합시 사용되는 octanoic acid, 메틸 셀룰로오스 수용액 기공형성제는 톨루엔 및 n-헵탄이 사용되었다. 추출제는 희토류 원소 분리를 위하여 중국의 大八化學工業株式會社 제품인 HEH[EHP]를 사용하였다. 중희토류 산화물은 희토류 원소 분리를 위하여 Gd_2O_3 , Tb_4O_7 를 사용하였으며, 용리액은 이온교환수지를 통과시킨 탈염수(deionized water)로 희석시킨 HCl용액을 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℃에서 24시간 이상 건조시킨 뒤 130g을 정량하여 1~1.5mol/l의 HCl 용액에 4~6시간 교반없이 팽윤(swelling)시킨 후, 교반에 의해 부유하는 미세입자 및 불순물을 제거하여 사용하였다. 추출수지가 충전된 컬럼 크로마토그래피(직경 0.46cm, 높이 15cm) 실험을 위한 희토류 용액은 순도가 99.9% 이상인 용액(농도 50g/l, pH 2.0)을 사용하였다. 또한 용출된 희토류 용액은 ICP-AES(JOBIN YVON EMISSION Instrument S.A. JY138 ULTRACE)로 이온의 농도를 분석하여 분리능을 평가하고 추출수지 내 추출제 흡착량을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

추출수지에 의한 중희토류 원소 분리효율은 흡착된 추출제의 함량에 따라 크게 달라지므로 NaOH 적정법을 통해 합성된 추출수지 내 추출제 흡착량을 파악하였다. 적정은 3회에 걸쳐 실시하였으며 적정에 사용한 추출수지는 스티렌-디비닐벤젠 단량체에 개시제,

용매 및 추출제를 첨가하여 중합하였다. 적정결과 추출수지 내 HEH[EHP] 흡착량은 3회 평균 0.628g HEH[EHP]/g resin, 즉 62.8%의 HEH[EHP]양을 포함하고 있었다.

추출수지 합성시 기공형성제 첨가량이 중희토류 원소 분리에 미치는 영향을 파악하고자 톨루엔과 n-헵탄의 양을 각각 2.5/2.5, 5/5, 10/10 wt.%로 첨가하여 추출 크로마토그래피 컬럼에 충전시켜 분리실험을 실시하였다. 추출 크로마토그래피 분리실험 조건은 용리온도 50°C, 용리액 산농도 0.2mol/l, 용출유속 0.5ml/min, 중희토류 용액 주입량 1.5ml이었으며 실험결과는 Fig.3에 나타내었다. 실험결과, 톨루엔/n-헵탄 첨가량이 2.5/2.5 wt.%일 때 분리도는 $\alpha_{Gd}^{Tb}=0.330$ 이었으며, 용출구간은 126ml로 나타났다. 톨루엔/n-헵탄의 첨가량을 5/5 wt.%로 하였을 경우 분리도 $\alpha_{Gd}^{Tb}=0.347$, 용출구간 132ml로 나타났다. 또한 톨루엔/n-헵탄 첨가량 10/10 wt.%일 때 분리도 $\alpha_{Gd}^{Tb}=0.727$, 용출구간 675ml로 분리도와 용출구간이 급격히 높아짐을 알 수 있다. 즉 톨루엔/n-헵탄의 첨가량이 10/10 wt.%일 때 가장 높은 분리도를 나타내었다. 따라서 중희토류 원소 분리를 위한 추출수지 합성시 기공형성제의 첨가량이 증가할수록 희토류 원소의 분리능이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

중희토류 원소(Gd, Tb) 분리실험을 통하여 상용 P507 추출수지와 본 실험을 통해 합성한 추출수지의 성능을 비교한 결과는 Fig.4에 나타내었다. 비교할 추출수지는 증류수가 들어있는 반응기에 스티렌-디비닐벤젠, 개시제, 분산제, 추출제(6 wt.%)를 첨가하고 기공형성제인 톨루엔/n-헵탄은 10/10 wt.% 주입하여 합성하였다. 용리실험 조건은 용리온도 50°C, 용리액 산농도 0.2mol/l, 용출유속 0.5ml/min, 중희토류 용액 주입량 1.5ml이었으며 실험결과, 추출 크로마토그래피법에 의한 중희토류(Gd, Tb) 원소 분리시 컬럼 내부에 충전된 추출수지가 상용 P₅₀₇ 추출수지일 때 분리도는 $\alpha_{Gd}^{Tb}=1.143$ 이었으며 용출구간은 580ml이었다. 합성된 추출수지를 사용하였을 경우 분리도는 $\alpha_{Gd}^{Tb}=0.727$ 로 상용 P₅₀₇ 추출수지에 비해 36.4% 감소하였으며 용출구간은 675ml로 95ml 증가하였다.

5.결론

스티렌-디비닐벤젠 가교고분자 중합체 합성시 톨루엔/n-헵탄의 첨가량이 2.5/2.5 wt.%에서 10/10 wt.%로 증가 할 경우 비표면적은 약 15배 증가하였으며, 추출 크로마토그래피법에 의한 중희토류 원소 분리시 톨루엔/n-헵탄의 첨가량이 증가함에 따라 희토류 원소의 분리능이 향상되었다.

크로마토그래피 컬럼 내 충전물인 상용 P₅₀₇ 추출수지와 합성한 추출수지의 중희토류 원소에 대한 분리능 비교 실험 결과, 같은 분리실험 조건하에 합성한 추출수지가 상용 P₅₀₇ 추출수지보다 36.4% 감소된 상대분리도를 나타내었다.

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 Komazawa, 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.
- 5) Macho, V., Fabini, M., Bobula, S., Rusina, M. and Harustiak, M., 1994, Polymer, Vol. 35, pp. 2201-2204.

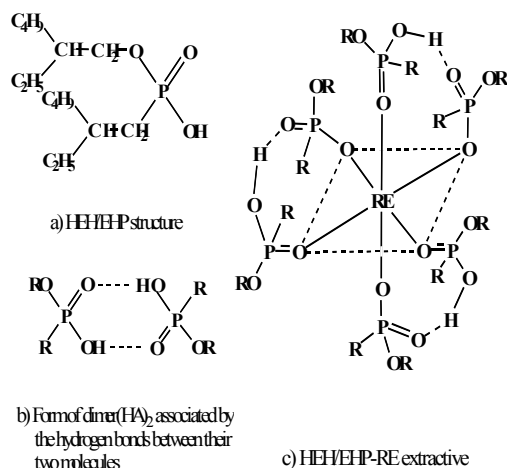


Fig.1. HEH/EHP structure and extractive mechanism.

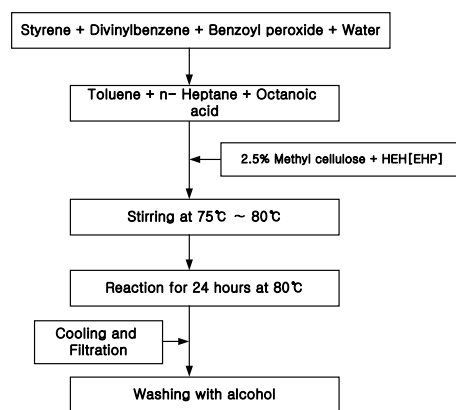


Fig.2. Synthesis procedure of extraction resin by the suspension polymerization method.

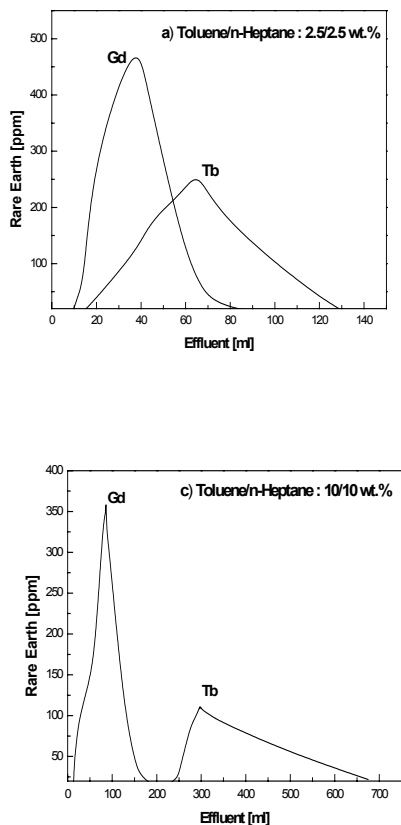


Fig.3. Chromatogram of Gd-Tb mixture for various Toluene/n-Heptane dosages (Temperature : 50 °C, eluent : 0.2mol, flow rate : 0.5ml/min feed deposit : 1.5ml).

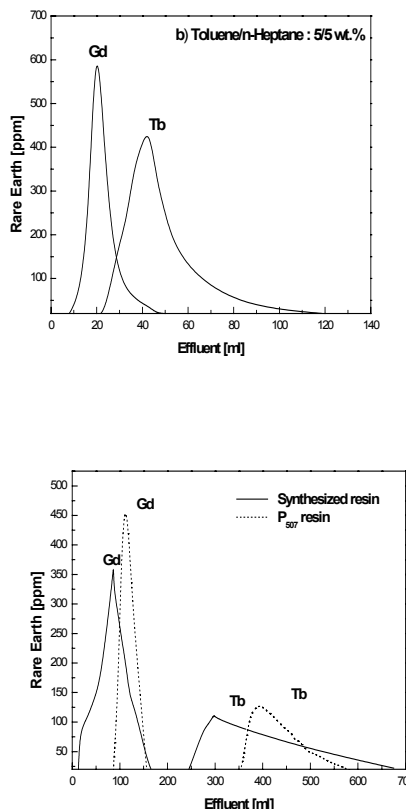


Fig.4. Chromatograms of Gd-Tb mixture for P₅₀₇ and synthesized resin (Temperature : 50 °C, eluent : 0.2mol HCl, flow rate : 0.5ml/min).