

## PVA를 이용한 추출수지 합성 및 Ho/Er 원소분리 특성

박경민<sup>1</sup>, 김준석, 한춘\*, 이진영<sup>1</sup>, 김준수<sup>1</sup>

광운대학교 공과대학 화학공학과

<sup>1</sup>한국지질자원연구원

( chan@daisy.kwangwoon.ac.kr\* )

### Synthesis Extraction Resin using PVA and Characteristics of Ho/Er Separation

K.M.Park, J.S.Kim, C. Han\*, J.Y.Lee<sup>1</sup>, J.S. Kim<sup>1</sup>

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University,

<sup>1</sup>Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geology, Mining and Materials

( chan@daisy.kwangwoon.ac.kr\* )

### 서론

희토류 원소의 활용은 1950년부터 시작하여 급격히 신장되어 왔으며, 전자, 촉매, 광학, 연마제, 영구자석, 형광체, 초전도체 재료전기 등의 첨단 소재로 용도가 다양해지고 있으며 수요 또한 점차 증가할 것으로 예상된다. 그러나 희토류 원소는 최외각(outermost shell) 전자의 수가 같고 내부에 비어 있는 4f 궤도의 전자수가 다른 내부 전이 금속이기 때문에 희토류 원소 간 물리적 화학적 특성이 유사하고 또한 착물 킬레이트와의 안정화 상수 차이가 크지 않으므로 각 희토류의 원소별 화학적 분리가 대단히 어렵다.

이러한 이유로 1945년 이전까지는 산화 혹은 환원이 가능한 Ce, Sm, Eu, Y등에 한하여 전통적인 화학적 분리법을 적용할 수 있었고, 그 외의 희토류 원소에 대해서는 분별 침전법과 분별 결정법에 의해 분리해 왔다. 희토류 원소들을 분리하기 위해 최초로 크로마토그래피법을 도입한 것은 Russell과 Pearce에 의해서였으며, 현재 중희토류 분리법으로는 용매추출법, 이온교환 크로마토그래피법 그리고, 용매추출법과 이온교환 크로마토그래피법의 혼합방식인 추출 크로마토그래피법 등이 이용되고 있다. 이 중 용매추출법은 산업적으로 가장 보편화된 방법으로 대용량 연속작업이 가능한 장점이 있으나 반도체 산업 등에 사용되는 고순도(4N이상) 희토류 원소 분리에는 한계가 있다. 이에 비해 이온 교환 크로마토그래피법은 높은 다단 분리 효율을 나타내어 고순도 희토류 분리에 적합하지만, 용리액이 고가의 유기물이므로 이에 따른 용리액 재생 및 희토류 회수 등의 후 공정이 요구되며 생산효율이 떨어진다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 분리 메카니즘은 용매 추출법과 동일하며 공정은 이온 교환 크로마토그래피법과 유사한 추출크로마토그래피법이 개발되어 현재 선진국에서는 많은 관심이 집중되고 있으나, 국내에서는 KIGAM과 KIST 및 광운대학교 등 몇몇 연구기관만이 추출 크로마토그래피법에 의한 중희토류 원소 분리의 기초 연구를 수행하여 오고 있다. 따라서 본 연구에서는 중희토류 원소 분리를 위한 extraction chromatography resin 개발을 목적으로 PVA를 첨가한 추출 resin 합성 및 이에 따른 extraction chromatography법에 의한 희토류 원소분리(Ho/Er) 실험을 수행하였다.

## 본 론

본 연구에서는 미세한 고분자 지지체를 형성시키는데 유리한 현탁중합법을 이용하여 추출수지를 합성하였으며, 합성과정을 Fig. 1에 나타내었다. 우선 증류수가 들어있는 반응기에 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. 합성 시 현탁안정제인 PVA(Polyvinyl alcohol)를 수용액의 0.5~1.5wt% 첨가하여 PVA 첨가에 따른 물성특성을 알아보았다. 중희토류 산화물은 희토류 원소 분리를 위하여  $\text{H}_2\text{O}_2$ (순도 99.9%, SIGMA),  $\text{Er}_2\text{O}_3$ (순도 99.9%, SIGMA)를 사용하였으며, 용리액은 이온교환수지를 통과시킨 탈염수(deionized water)로 희석시킨 HCl(35.0%, 덕산화학)용액을 사용하였다. 또한 컬럼 충진물인 합성추출수지를 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 충진된 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 분리효과를 알아보았다.

## 결과 및 고찰

현탁중합을 이용하여 고분자 지지체를 합성하는데 있어서 현탁안정제인 PVA 효과를 알아보기 위하여 PVA를 수용액상의 0.5~1.5wt%로 변화시켜 추출수지를 합성하였으며, 상용 추출수지인 P507 및 합성추출수지에 대한 SEM 사진 촬영 결과는 Fig. 2와 같다. 그림에서 보는바와 같이 PVA를 0.5wt% 첨가할 경우 P507 및 PVA를 첨가하지 않은 추출수지에 비하여 약 30%정도 입자크기가 감소하였고, 1wt% 이상 첨가 시는 0.5wt% 첨가 시 보다 50%의 감소 효과를 보였다. 이로써 PVA가 현탁안정제 효과뿐만 아니라 추출수지의 입자크기 조절에도 효과가 있는 것을 알 수 있었다.

또한 합성resin의 현탁안정제 효과를 파악하기 위하여 PVA의 양을 수용액상의 0, 0.5, 1.0, 1.5wt%로 변화·첨가하여 합성한 합성추출수지에 대한 분리실험을 용리온도와 용출유속을 각각 50°C, 0.5ml/min으로 고정시키고 용리액(HCl) 농도를 변화시키면서 실시하여, 기존 PVA를 첨가하지 않고 합성한 추출수지 및 상용 추출수지인 P507과 비교하였다(Fig. 3, 4, 5). 실험 결과, 그림에서 보는바와 같이 PVA를 첨가하지 않은 추출수지의 용리액 농도별 분리는 용리액 농도와 관계없이 분리도가  $\alpha_{\text{Ho}}^{\text{Er}}=0.202$  이하로 분리능이 좋지 않았으며, PVA를 첨가한 resin의 경우 1.5wt% 첨가 시가 0.5, 1.0wt% 첨가 시보다 좋은 분리능을 나타냈으며 그 중에서도 그림에서 보는 바와 같이 용리액 농도 0.4mol에서 분리도  $\alpha_{\text{Ho}}^{\text{Er}}=0.615$ , 용출구간 80ml로 가장 좋은 분리 효과를 나타냈다. 용출구간의 경우 PVA를 첨가하지 않은 resin을 사용하여 분리하였을 때의 160ml 보다 1/2로 짧아지는 것을 알 수 있었다. 이는 PVA의 OH그룹과 추출제의 OH그룹과의 상호작용에 의하여 희토류 혼합용액과 추출제 사이의 결합력이 분산되고 약화되는데 기인하는 것으로 사료된다. P507 수지의 경우 용리액 농도 0.9mol 일때 분리도는  $\alpha_{\text{Ho}}^{\text{Er}}=0.760$ 으로 가장 높은 분리 효과를 나타내 PVA 1.5wt% 첨가 추출수지에 비하여 분리능은 약간 높으나 용리액 농도가 높고 용출구간이 2.5배 길어 전체적으로 보면 PVA를 첨가한 합성 추출수지를 이용하여 분리한

Ho/Er의 분리효율이 더 양호하게 나타났다.

## 결론

현탁안정제인 PVA 효과를 알아보기 위하여 PVA를 수용액상의 0.5~1.5w%로 변화시켜 추출수지를 합성한 결과, 이 PVA를 0.5wt% 첨가할 경우 PVA를 첨가하지 않은 추출수지에 비하여 약 30%정도 입자크기가 감소하였고, 1wt% 이상에서는 50% 이상의 감소효과를 나타냈다.

현탁안정제를 0.5~1.5w% 첨가한 합성 추출수지를 이용하여 용리온도와 용출유속을 각각 50°C, 0.5ml/min으로 고정시키고 HCl의 농도를 변화시키면서 분리실험을 실시한 결과, PVA 1.5wt% 첨가 시  $\alpha_{Ho}^{Er}=0.615$  로 가장 좋은 분리능을 나타냈으며 이는 상용 추출수지인 P<sub>507</sub>수지보다 낮은 용리액으로 분리도가 향상되고 용출구간 또한 2배 이상 감소하였다.

## 참고 문헌

- 1) Mishra, S., Chakravorty, V., 1996, J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 207, No. 1, pp. 53-62.
- 2) Kalyamoy, M., Uday, S. R., 1992, J. Indian Chem. Soc., Vol. 69, pp. 563-565.
- 3) Akira Hino, Syouhei Nishihama, Takayuki Hirai, Isao Komasaawa, 1997, J. Chem. Eng. of Japan, Vol. 30, No. 6, pp. 1040-1046.
- 4) Powell, J. E., 1964, Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Pergamon Press, Oxford, p. 69.
- 5) Yu Zongsen and Chen Minbo, 1995, Rare Earth Elements and Their Applications, Met. Industry Press, Beijing, China.
- 6) Kumar, M., 1994, Analyst, Vol. 119, pp. 2013-2024.

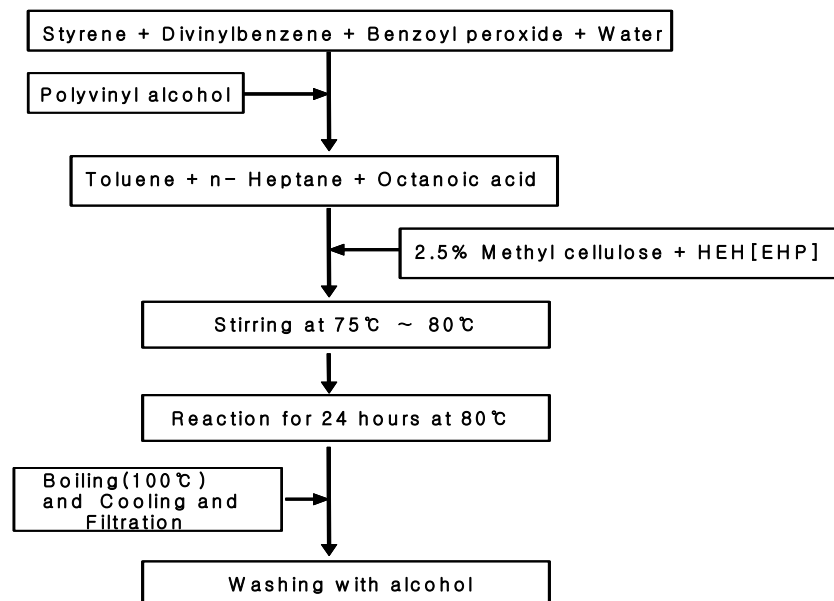


Fig. 1. Synthesis procedure of extraction resin by the suspension polymerization method.

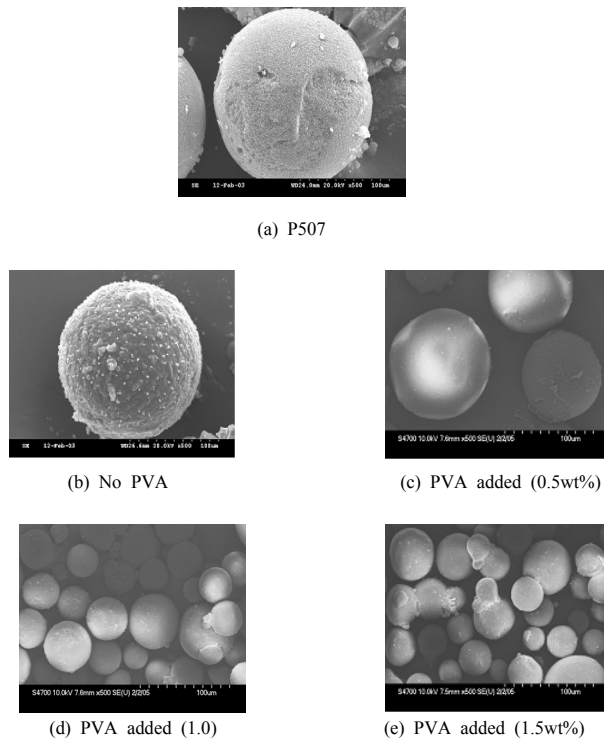


Fig. 2. SEM photographs of P507 and synthesized extraction resin : x500

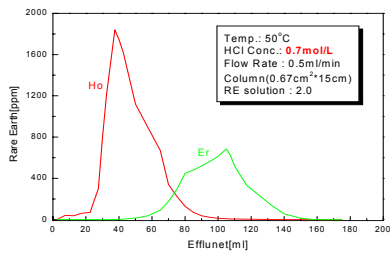


Fig. 3. Chromatograms of Ho-Er mixture for synthesized resin (no PVA)

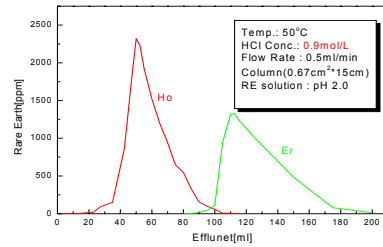


Fig. 4. Chromatograms of Ho-Er mixture for P507

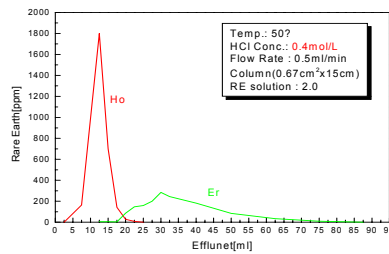


Fig. 5. Chromatograms of Ho-Er mixture for synthesized resin (PVA 1.5%)