

합성추출수지를 이용한 다성분계 중희토원소 분리 특성

편정환, 박경민, 박주원, 김준근, 박계성, 이진영¹, 김준수¹, 한 춘*

광운대학교 공과대학 화학공학과

¹한국지질자원연구원

(chan@daisy.kw.ac.kr*)

Separation Characteristics of Heavy Rare Earth Elements (Gd, Tb, Dy, Ho) using Synthesis Extraction Chromatography

J.H.Pyun, K.M.Park, J.W.Park, J.K.Kim, K.S.Park, J.Y.Lee¹, J.S. Kim¹, C.Han*

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University

¹Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geology, Mining and Materials

(chan@daisy.kw.ac.kr*)

서론

최근 희토류 금속 및 화합물의 용도는 전기, 전자, 촉매, 광학, 연마제, 영구자석, 특수 합금 및 형광체 등의 첨단소재로 다변화되고 있으며 그 수요 또한 급증하고 있는 추세이다. 희토류 원소들은 물리적, 화학적 특성이 유사하고 착물 킬레이트의 안정도 상수 차이가 크지 않기 때문에 이들을 주성분으로 함유하고 있는 광물 중에서 희토류 한 원소만을 분리하는 것은 매우 어려우므로 희토류 광석을 산 또는 알카리로 분해하여 1차 추출물을 얻은 후, 이를 다시 분리정제하여 고순도 희토류 금속 및 화합물을 제조하고 있으며 따라서 분리 정제 공정이 최종 희토류 제품의 특성에 결정적인 영향을 미친다. 희토류 원소의 분리방법에는 분별결정법(fractional crystallization) 분별침전법(fractional precipitation), 용매추출법(solvent extraction), 이온교환크로마토그래피법(ion exchange chromatography), 추출크로마토그래피법(extraction chromatography)이 있으며, 본 연구에서는 이 중 복잡한 혼합물의 고순도 분리가 용이하고 장치조작이 간단하며 추출수지를 재생하여 반복적으로 사용할 수 있는 등의 장점으로 인하여 최근 각광을 받고 있는 추출 크로마토그래피법을 사용하여 중희토류 원소를 분리하고자 하였다[3~5]. 추출 수지를 포함한 추출 크로마토그래피법의 중요한 특징은 크로마토그래피에서 금속에 대해 용매추출의 높은 선택도를 갖는 것이다. 각 희토류 원소 이온은 추출 수지의 용매 추출제에 대해 다른 추출능력을 가지고 있으며 무기산에 의해 용리되는 단계들을 필요로 한다. 이러한 메커니즘은 액-액 추출에서의 scrubbing과 stripping 과정과 매우 유사하며 이런 공정에 의해 희토류 이온은 분리정제가 가능하게 된다[2]. 따라서 본 연구에서는 중희토류 원소분리를 위한 추출수지를 합성하고, 합성된 추출수지를 이용하여 extraction chromatography 법에 의해 이성분계분리와 다성분계분리를 하고자 하였으며 실험결과에 따른 최적분리조건을 확립하고자 하였다.

실험

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 툴루엔 및 n-헵탄을 첨가하였으며 추출제 HEH[EHP]를 주입하여 온도 75~80℃에서 교반하였다. 이후 온도를 80℃

로 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 현탁 안정제인 PVA(Polyvinyl alcohol)를 수용액의 0.5~1.5wt% 첨가하여 PVA 첨가에 따른 입자 크기 변화 등 합성에 미치는 영향을 고찰하였다. 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 합성추출수지를 70℃에서 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 분리효과를 알아보았다.

결과 및 고찰

현탁중합법을 이용하여 고분자 지지체를 합성하는데 있어서 benzoyl peroxide 1.6g을 시간간격에 따른 효과를 알아보기 위하여 benzoyl peroxide 1.6g을 1.2.3시간 간격으로 변화시켜 추출수지를 합성하였으며, benzoyl peroxide을 합성한 추출수지에 대한 SEM 사진 촬영 결과는 Fig. 2와 같다. 그림에서 보는바와 같이 benzoyl peroxide을 3시간에 나눠서 넣을 경우가 가장 합성이 잘됨을 알 수 있었다. 이는 benzoyl peroxide 투입시간과 간격에 따라 반응이 다르게 나타내는 것을 알 수 있었다. 처음에 다 투입했을 시에는 반응시간이 2시간 이내에서 끝나고 반응이 너무 빨리 일어났으며, 반응이 빨리된 합성 resin의 경우에는 충전 및 분리가 되지 않았다.

또한 합성resin의 benzoyl peroxide 효과를 파악하기 위하여 1,2,3시간으로 변화 첨가하여 합성한 합성추출수지에 대한 분리실험을 용리온도와 용출유속을 각각 50℃, 0.5ml/min으로 고정시키고 용리액(HCl) 농도를 변화시키면서 실시하였으며, Fig. 3, 4, 5는 실험 결과이며, 그림에서 보는바와 같이, benzoyl peroxide 1.6g을 3시간에 나눠서 넣은것과 한번에 다 넣었을 때를 비교해보면 3시간에 나눠서 넣었을 경우가 분리도 잘되고 좋은 분리능을 나타냈다. 이는 benzoyl peroxide가 희토류 혼합용액과 추출제 사이의 결합력이 분산되고 약화되는데 기인하는 것으로 사료된다.

결론

benzoyl peroxide 1.6g을 시간에 따른 효과를 알아보기 위하여 benzoyl peroxide 1.6g을 1.2.3시간 간격으로 변화시켜 추출수지를 합성한 결과 처음에 다 투입했을 경우 반응시간이 2시간 이내에서 끝나고 반응이 빨리 일어났으며, 반응이 빨리된 합성 resin의 경우에는 충전 및 분리가 되지 않았다.

benzoyl peroxide을 첨가한 합성 추출수지를 이용하여 용리온도와 용출유속을 각각 50℃, 0.5ml/min으로 고정시키고 HCl의 농도를 변화시키면서 분리실험을 실시한 결과 분리능은 $\alpha_{Gd}^{Tb}=1.083$, $\alpha_{Tb}^{Dy}=2.247$, $\alpha_{Dy}^{Ho}=2.746$ 이며 용출구간은 975ml로 나타났다. 따라서 benzoyl peroxide 1.6g을 3시간에 나눠서 넣을때 분리도와 용출구간면에서 수작과 탈거 반응이 가장 잘 이루어짐을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] V.Kleber, " Rare Earth Research," Mac millan Company, New York, Ch.1, p. 32,1961.
 [2] Yu Zongsen and Chen Minbo, 1995, Rare Earth Elements and Their Applications, Met. Industry Press, Beijing, China.
 [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] Kalyamoy, M., Uday, S. R., 1992, J. Indian Chem. Soc., Vol. 69, pp. 563-565.
 [6] Russell, R. G., Pearce, D. W., 1943, J. Am. Chem., Vol. 65, p. 595.

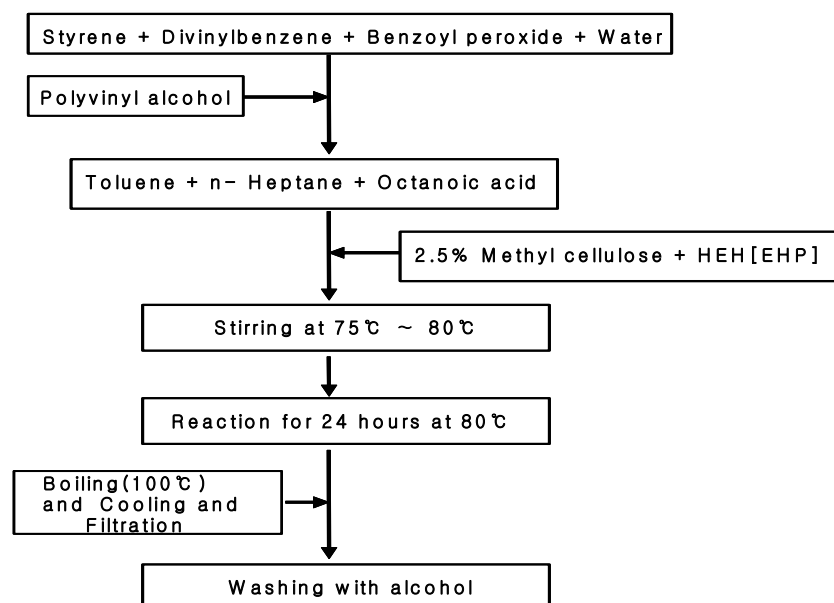


Fig. 1. Synthesis procedure of extraction resin by the suspension polymerization method.

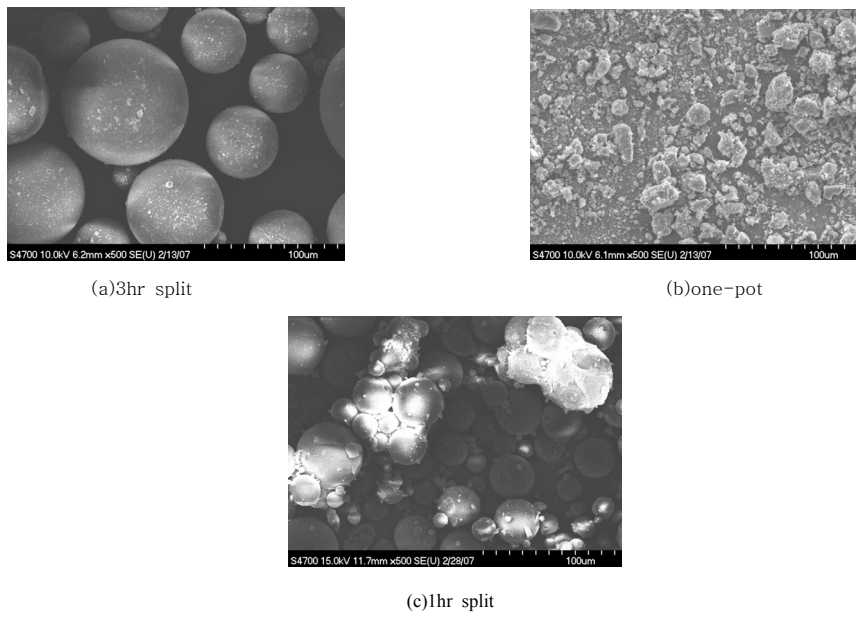


Fig. 2. SEM photographs of benzoyl peroxide added synthesized resin :x100

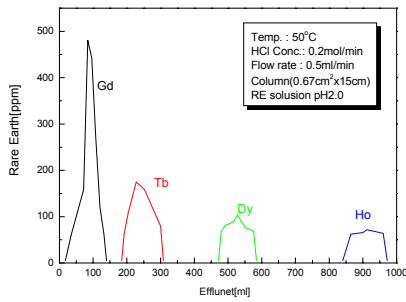


Fig 3. chromatogram of Gd-Tb-Dy-Ho mixture for benzoyl peroxide added synthesized resin (1hr split)

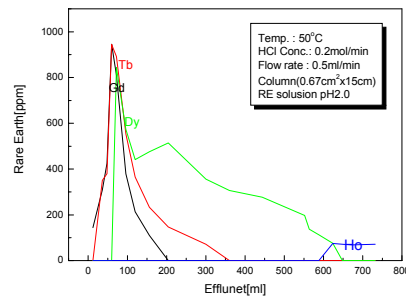


Fig 4 chromatogram of Gd-Tb-Dy-Ho mixture for benzoyl peroxide added synthesized resin (one-pot)

h

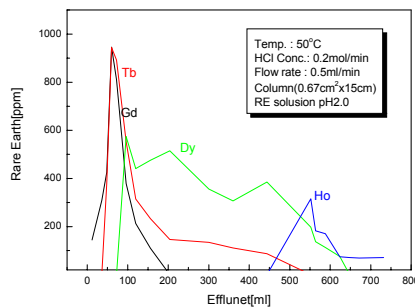


Fig 5. chromatogram of Gd-Tb-Dy-Ho mixture for benzoyl peroxide added synthesized resin (1hr split)