

추출크로마토그래피법에 의한 중희토류 원소(Dy, Ho, Er) 분리시 컬럼층내 수지의 충진높이와 온도의 영향

박진서, 조진욱, 안기철, 한춘, 이진영*, 김성돈*, 윤호성*, 김준수*
광운대학교 공과대학 화학공학과
한국지질자원연구원 자원활용연구부*

Effects of Various Resin Packing and Temperatures on the Separation of Heavy Rare Earth Elements (Dy, Ho, Er) by the Extraction Chromatography Method

J.S. Park, J.W. Cho, K.C. Ahn, C. Han,
J.Y. Lee*, S.D. Kim*, H.S. Yoon*, J.S. Kim*.
Dept. of Chem. Eng., Kwangwoon Univ., Seoul, Korea
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(KIGAM), Taejon, Korea*

1. 서론

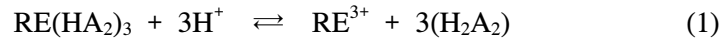
희토류원소들은 일반적으로 Lanthanides라고도 불리워지는데, 원자번호 57번인 란타넘으로부터 71번인 루테튬 등 15개 원소에 동족 원자번호 21번의 스칸듐과 39번인 이트륨을 포함시킨 총 17개 원소를 말한다. 희토류 원소의 지각중 분포는 상당히 광범위하고 매장량도 적지 않은데, 대체로 17개 희토류 원소는 지각의 0.0153%를 차지하며 총 매장량은 153g/ton으로서 구리, 아연, 알루미늄을 초과하고 있다. 이 희토류원소들은 화학적 성질이 유사하기 때문에 원소간의 상호분리가 어려워 각 원소별로 분리하지 않고 혼합 희토류 및 미시메탈(mischmetal)의 상태로 이용하여 왔으나, 최근에는 분리정제 기술이 발달하여 원소별 고순도 희토류를 공업적으로 생산하여 첨단소재로 사용하고 있다. 특히 산업의 급속한 발전과 더불어 전자, 특수소재 등 첨단산업이 괄목할만한 성장을 이루게되어 원료소재인 희토류 산업이 크게 발전하게 되었다. 한편 국내에서는 희토류원소의 분리 및 기능소재 개발에 대한 연구가 부분적으로 수행된 바 있으나, 체계적인 연구가 이루어지지 않아 첨단산업의 소재로 각광을 받고 있는 희토류 관련소재들을 전량 수입에 의존하고 있는 실정이며 최근에 각종 희토류 금속 및 화합물 소재가 용도별로 다양하게 수요가 급증할 것으로 예상됨에따라, 희토류 원소의 고순도화 기술개발이 시급한 상황에 있다.

따라서 본 연구에서는 희토류 분리법 중 복잡한 혼합물의 고순도 분리가 용이하고 장치조작이 간단하며 추출수지를 반복적으로 사용할 수 있는 등의 장점으로 인하여 최근 각광을 받고있는 추출크로마토그래피법을 사용하여 희토류 원소를 분리하고자 하였다. 이를 위하여 중희토류 원소(Dy, Ho, Er)혼합물을 제조하고 extraction resin column을 제작하여 컬럼층내 수지의 충진높이의 변화와 온도가 중희토류 분리에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 이론

Extraction resin(HEH/EHP)에 의한 희토류 원소의 분리공정은 용매추출과 이온교환 크로마토그래피법의 혼합된 메커니즘이다. 용매추출법의 경우 온도가 증가함에 따라 분리계수가 증가한다. 즉, 온도가 증가함에 따라 2개의 수소결합을 이룬 HEH/EHP의 dimer 구조중 수소결합이 약화되어 희토류 원소들과의 결합이 활발해 지기 때문에 분리도가 상승한다. 또한 추출크로마토그래피에서 용리액의 외부유입은 위에서 아래로의 흐름이므로 컬

럼층내 수지의 충전높이 변화에 따라 분리도가 차이가 난다. 식 (1)은 추출크로마토그래피법에서 HEH/EHP을 이용한 희토류 원소 분리시 메커니즘을 나타내었으며, HEH/EHP Extraction resin의 구조식은 Fig. 1에 나타내었다.



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

$$\alpha_A^B = \frac{2(t_B - t_A)}{W_A + W_B} \quad (2)$$

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

3. 실험

희토류 원소 분리를 위하여 사용된 중희토류 산화물은 SIGMA사의 99.9% Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 을 동일량으로 혼합하여 과잉의 염산에 용해한 다음 가열 증발시켜 산을 제거하고 다시 물에 용해하여 용액을 제조하였다. 또한 용리액은 이온교환수지를 통과시킨 탈염수(deionized water)로 희석시킨 산성용액을 필요한 농도로 제조하여 사용하였으며, 추출수지로는 미세한 다공성 styrene/divinyl-benzene 공중합체에 추출제 bis(2-Ethyl-hexyl)phosphinic acid(HEH(EHP))를 흡착시킨 형태인 P₅₀₇(Particle size (mm): 0.105~0.2, Content of P₅₀₇: 60% 이상, Moisture content: 5% 이하, Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy)을 사용하였다. 이 P₅₀₇ 추출 수지는 70°C에서 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 제거하였다. 또한 일정량 용출이 가능하도록 slurry pump(Cole-Pamer Instrument Co., Masterflex[®] model 7518-10)를 이용하였으며, 희토류 용액의 용출액은 fraction collector (ISCO., Foxy[®] Jr., model 60-3873-100)를 사용하여 시간별로 포집하였다. 온도조절은 컬럼외부에 water jacket을 장착하여 항온조를 이용, 일정온도(온도범위 : up to 80°C)를 유지할 수 있도록 제작하였다.

Column의 용출액은 일정량 분취, ICP-AES(Jobin Yvon Emission Instrument S.A. JY138 ULTRACE)를 사용하여 희토류 원소와 지연이온으로 사용된 금속원소의 농도를 분석하여 희토류 분리도를 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

추출크로마토그래피 컬럼내 수지의 충전높이 변화에 따른 분리효과를 파악하고자 수지의 충전높이를 35cm, 28cm, 21cm로 변화시키면서 용리하였으며 그 결과는 Fig. 2~4에 나타내었다. 이때 용리온도는 50°C, 용출유속 6ml/min, 용리액인 HCl 농도는 0.6mol/L로 유지시켰다.

실험결과, 수지의 충전높이를 35cm로 하였을 때 분리도는 $\alpha_{\text{Dy}}^{\text{Ho}}=0.650$, $\alpha_{\text{Ho}}^{\text{Er}}=1.130$ 이었으며, 용출구간은 7,668ml였다. 또한, 수지의 충전높이 28cm로 하였을 경우 분리도는 $\alpha_{\text{Dy}}^{\text{Ho}}=0.686$, $\alpha_{\text{Ho}}^{\text{Er}}=1.116$ 으로 수지의 충전높이 35cm일때와 큰 차이를 나타내지 않았으며, 용출구간은 7446ml로 222ml가 감소하였다. 그리고 수지의 충전높이 21cm일 때 분리도가 $\alpha_{\text{Dy}}^{\text{Ho}}=0.638$, $\alpha_{\text{Ho}}^{\text{Er}}=0.663$ 로 충전높이 35cm, 28cm에 비해 감소하였으나 용출구간은

3966ml로 가장 짧게 나타났다. 따라서 컬럼층내 수지의 충전높이 35cm일 때가 28cm, 21cm에 비해 분리효율이 높게 나타나 수지의 충전높이가 높을수록 분리도 및 용출구간이 증가함을 알 수 있었다. 수지의 충전높이가 높을수록 분리도가 증가하는 것은 충전높이가 높을수록 용리액과의 단면적이 커져서 수지에 수착되어 있는 희토류와 용리액과의 물질 전달(H^+ 이온)이 보다 많이 일어나기 때문에 분리도가 향상된 것으로 사료된다.

추출수지(HEH/EHP)에서 온도가 상승할수록 2개의 수소결합을 이룬 HEH/EHP의 dimer 구조 중 수소결합이 약화되어 상대적으로 각각 3개의 수소결합 및 배위결합을 가진 Fig. 1 c)의 구조가 생성되기 쉽다. 이에 따라 본 실험에서는 용리온도에 따른 용출특성을 파악하기 위하여 용리온도를 30°C, 40°C로 변화시키면서 용리하였다. 이때 용출유속과 용리액의 산농도는 5ml/min, 1mol/L로 고정시켰다.

그 결과, Fig. 5~6에서 보는 바와 같이 용리온도가 30°C일 때 분리도는 $\alpha_{Dy}^{Ho}=0.266$, $\alpha_{Ho}^{Er}=0.348$ 로 나타났으며 이때 용출구간은 2105ml였다. 또한 용리온도가 40°C일 때 분리도는 $\alpha_{Dy}^{Ho}=0.308$, $\alpha_{Ho}^{Er}=0.378$, 용출구간은 1955ml로 용리온도 30°C와 비교했을 때 분리도가 8~13.6%증가하였고 용출구간은 150ml 감소함을 알 수 있었다.

5. 결론

추출크로마토그래피법을 이용한 중희토류 원소 분리시 수지의 충전높이가 높을수록 중희토류 원소(Dy, Ho, Er)의 분리도가 상승하였다. 즉, 수지의 충전높이가 35cm일 때 분리도가 $\alpha_{Dy}^{Ho}=0.650$, $\alpha_{Ho}^{Er}=1.130$ 로 가장 높은 분리도를 얻을 수 있었다.

또한, 용리온도가 10°C상승에 따라 분리도가 8~13.6%상승하였으며 용리온도가 40°C일 때 용출구간이 가장 짧고 분리도가 높은 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) J. E. Powell and Eyring, 1964, Progress in the Science and Technology of the Rare Earths : Pergamom Press, Oxford.
- 2) Yu Zongsen and Chen Minbo, 1995, Rare Earth Elements and Their Applications : Met. Industry Press, Beijing.
- 3) Kalyamoy M., Uday S. R., 1992, J. Indian Chem. Soc., v. 69, pp. 563-565.
- 4) Christian Pin, Jose Francisco Santos Zalduegui, 1997, Analytica Chimica Acta, v. 339, pp. 79-89.
- 5) Mark L. Dietz, 2001, Talanta, v. 54, pp. 1173-1184.
- 6) Naomi Spry, Susan Parry, 2000, Applied Radiation and Isotopes, v. 53, pp. 163-171
- 7) S. Siekierski, I. Fidelis, 1960, J. of Chromatog., v. 4, p. 60.

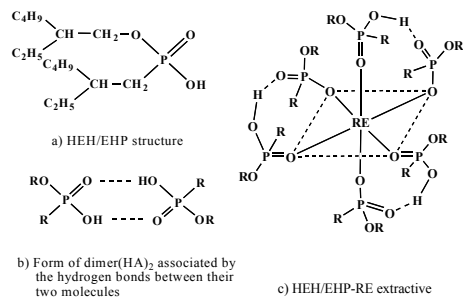


Fig. 1. The structure of HEH/EHP

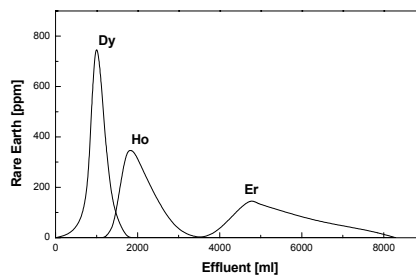


Fig. 2. Chromatogram of Dy-Ho-Er mixture with various resin packing : 35cm (temp.: 50°C, flowrate: 6ml/min., HCl Conc.: 0.6mol/L).

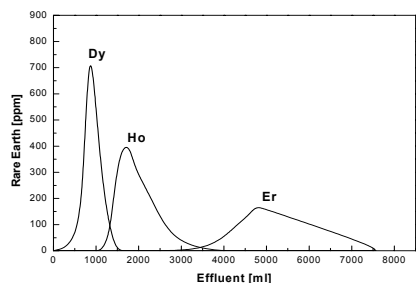


Fig. 3. Chromatogram of Dy-Ho-Er mixture with various resin packing : 28cm (temp.: 50°C, flowrate: 6ml/min., HCl Conc.: 0.6mol/L).

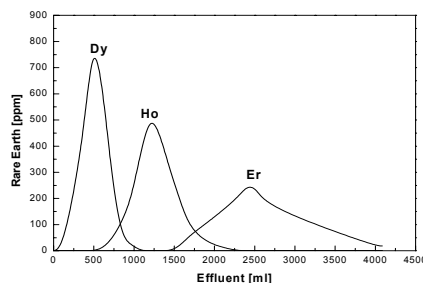


Fig. 4. Chromatogram of Dy-Ho-Er mixture with various resin packing : 21cm (temp.: 50°C, flowrate: 6ml/min., HCl Conc.: 0.6mol/L).

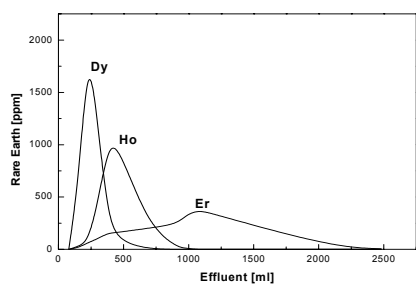


Fig. 5. Chromatogram of Dy-Ho-Er mixture at 30°C. (HCl conc.: 1mol/L, flowrate: 5ml/min.).

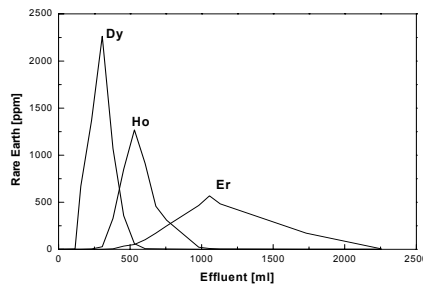


Fig. 6. Chromatogram of Dy-Ho-Er mixture at 40°C (HCl conc.: 1mol/L, flowrate: 5ml/min.).