

## 추출크로마토그래피법에 의한 중희토류 원소(Dy, Ho, Er)분리시 원료용액 효과

박진서\*, 한성호, 안기철, 한춘, 이진영<sup>1</sup>, 김성돈<sup>1</sup>, 윤호성<sup>1</sup>, 김준수<sup>1</sup>  
 광운대학교 공과대학 화학공학과,  
 한국지질자원연구원 자원활용연구부<sup>1</sup>  
 (eagle2211@hotmail.com\*)

## Effects of Feed Solutions on the Separation of Heavy Rare Earth Elements (Dy, Ho, Er) by the Extraction Chromatography Method

J.S. Park\*, S.H. Han, K.C. Ahn, C. Han,  
 J.Y. Lee<sup>1</sup>, S.D. Kim<sup>1</sup>, H.S. Yoon<sup>1</sup>, J.S. Kim<sup>1</sup>.  
 Dept. of Chem. Eng., Kwangwoon Univ., Seoul, Korea  
 Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(KIGAM), Taejon, Korea<sup>1</sup>  
 (eagle2211@hotmail.com\*)

## 1. 서론

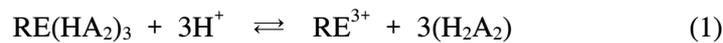
최근 희토류 및 화합물의 용도는 전기, 전자, 촉매, 광학, 연마제, 영구자석, 특수 합금 및 형광체 등의 첨단소재로 다양해지고 그 수요 또한 급증하고 있는 추세에 있으며, 이에 따라 선진국에서는 이들 원소들에 대한 분리·정제 기술을 발달시켜 공업적으로 생산하기에 이르렀다. 특히, 희토류 원소의 분리정제기술은 이들 원소들의 물리, 화학적 성질의 유사성 때문에 매우 복잡하고 수많은 분리공정을 거쳐야 하는 등 공정상의 어려운 문제점이 있어 이온교환법이나 용매추출법 등으로 해결하려고 노력하고 있으며, 이 공정의 1차적 단계는 함유광물로부터 희토류 성분을 추출하는 것으로서 황산법 및 알칼리법이 공업화 되어 희토류 금속 및 그 화합물을 생산하고 있다. 비교적 최근의 추출 공정으로는 alkali fritting process와 chlorination process등이 제안되어 이에 따른 여러 가지 분리공정 등 관련연구가 진행되는 것이 세계적인 추세이다. 1970년대 이후 고순도의 희토류 원소가 요구되면서 새로운 공정인 추출 크로마토그래피법이 개발되었다. 1960년대부터 희토류 원소 분리에 사용되기 시작한 추출 크로마토그래피법은 용매추출법과 이온교환 크로마토그래피법의 조합에 의한 새로운 분리공정이다. 1970년대 중반에 개발되어 추출 크로마토그래피 컬럼내에 충전되는 추출수지는 추출제의 낮은 손실과 컬럼에서의 고흡착 용량, 이동현상 성질에 따른 빠른 분리, 수지 합성의 용이성, 그리고 고순도 산물의 생산 등의 많은 장점을 지녔다. 이러한 이유로 인해 추출 크로마토그래피법은 급속도로 발전하였다.

따라서 본 연구에서는 중희토류 원소(Dy, Ho, Er)혼합물을 제조하고, 추출수지를 충전시킨 추출 크로마토그래피법에 의해 컬럼내 원료용액의 영향을 파악하고자 하였다.

## 2. 이론

Extraction resin(HEH/EHP) 중 추출제의 함량이 60%이상을 차지하며 일반적으로 1g 건조한 추출 수지는 약 1.67mg 당량의 희토류를 흡착한다. 추출 크로마토그래피법의 경우 수착 과정과 탈거 과정을 반복하여 희토류 이온 띠를 형성하는데 원료 용액(희토류)의 양이 적을수록 고정상(추출수지)과의 희토류 이온 확산이 용이하게 일어난다. 일반적으로 HEH/EHP와 같은 인산기를 갖는 산성계의 추출제는 낮은 pH에서 이온교환 능력이 감소

한다. HEH/EHP가 흡착된 추출수지에 의한 희토류 이온의 pH 변화에 따른 추출 최적조건은 여러 학자들에 의해 광범위하게 연구되어졌는데 모든 희토류 이온들은 pH 약 3.5에서 추출되어진다고 보고하였다. 희토류 원소들은 염산매질에서 가수분해하여 수산화물을 형성할 때 pH 6.5이상에서 침전이 일어난다. 식 (1)은 추출크로마토그래피법에서 HEH/EHP를 이용한 희토류 원소 분리시 메커니즘을 나타내었으며, HEH/EHP Extraction resin의 구조식은 Fig. 1에 나타내었다.



크로마토그래피에서 분리 효율의 척도로서 이용되는 분리도(resolution value :  $\alpha$ )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  $\alpha$  값이 1.5 이상이면 완전분리가 이루어진 것으로 간주한다.

### 3. 실험

컬럼층내 충전물인 추출수지는 미세한 다공성 styrene/divinyl-benzene 공중합체에 추출제 bis(2-Ethyl-hexyl)phosphinic acid(HEH(EHP))를 흡착시킨 형태인 P<sub>507</sub>(Particle size: 0.105~0.2 mm, P<sub>507</sub>: 60%이상, 비표면적 197~345 m<sup>2</sup>/g)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. 온도조절은 컬럼외부에 water jacket을 장착하여 항온조를 이용, 일정온도(온도범위 : up to 80℃)를 유지할 수 있도록 제작하였으며 추출탑으로부터 일정량 용출이 가능하도록 slurry pump(Cole-Palmer Instrument Co., Masterflex<sup>®</sup> model 7518-10)를 이용하였으며, 희토류 용액의 용출액은 fraction collector (ISCO., Foxy<sup>®</sup> Jr., model 60-3873-100)를 사용하여 시간별로 포집하였다. 희토류 원소 분리를 위하여 사용된 중희토류 산화물은 SIGMA사의 순도 99.9% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 동일량으로 혼합하여 염산처리와 여과를 거쳐 희토류 염화물 용액상태로 제조하여 사용하였다. 용리액은 이온교환수지를 통과시킨 탈염수로 희석시킨 산성용액을 사용하였으며 산성용액은 HCl이었다.

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

추출수지에 흡착된 서로 다른 희토류 원소 중 인접한 원소의 분리효과는 같지 않으므로 원료 주입량을 변화하여 그에 따른 분리효과를 파악하고자 하였다. 이 때 용리온도 50℃, 용리액 유속 6ml/min, HCl 농도 0.6mol/L로 실험 조건을 고정하고 희토류 용액 주입량을 추출 수지의 0.5%, 1%, 1.5%(13, 26, 39ml)로 변화시키면서 실험을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 2~4 에 나타내었다.

실험결과, 희토류 용액 주입량을 13ml로 하였을 때 분리도는  $\alpha_{Dy}^{Ho}=0.678$ ,  $\alpha_{Ho}^{Er}=1.170$  이었으며, 용출구간은 7,890ml였다. 또한, 희토류 용액 주입량 26ml로 하였을 경우 분리도

는  $\alpha_{Dy}^{Ho}=0.650$ ,  $\alpha_{Ho}^{Er}=1.130$  으로 희토류 용액 주입량 13ml일때와 큰 차이를 나타내지 않았으며, 용출구간은 7,686ml로 204ml가 감소하였다. 그리고 희토류 용액 주입량이 39ml 일 때 분리도가  $\alpha_{Dy}^{Ho}=0.520$ ,  $\alpha_{Ho}^{Er}=1.112$  로 희토류 용액 주입량 13ml, 26ml에 비해 감소하였으나 용출구간은 7,326ml로 가장 짧게 나타났다. 따라서 추출 수지의 희토류 용액 주입량이 13ml일 때가 26ml, 39ml에 비해 분리효율이 높게 나타나 희토류 용액 주입량이 감소할수록 분리도 및 용출구간이 증가함을 알 수 있었다. 희토류 용액 주입량이 감소할수록 분리도가 증가하는 것은 원료 용액의 양이 적을수록 고정상(추출수지)과의 희토류 이온 확산이 용이하게 일어나기 때문에 분리도가 향상된 것으로 사료된다.

일반적으로 HEH/EHP와 같이 인산기를 가진 산성계의 추출제는 낮은 pH에서 이온교환 능력이 감소한다. 희토류 원소들은 염산매질에서 가수분해하여 수산화물을 형성할 때 pH 6.5이상에서 침전이 일어난다. 그러므로 추출 크로마토그래피법에서 희토류 용액 pH 변화에 따른 분리효과를 파악하기 위해 수산화물의 pH가 6.5 이하인 범위내에서 희토류 용액 pH 2.5, 4.0으로 변화시켜 HCl 용액으로 용리하였으며 결과는 Fig. 5~6에 나타내었다. 본 실험은 pH가 조절된 희토류 혼합용액 26ml를 주입하였으며, 실험조건은 온도 50°C, 용액 산농도 0.6mol/L, 용출유속 6ml/min로 고정하였다.

그 결과, Fig. 5~6에서 보는 바와 같이 희토류 용액의 pH가 2.5일 경우 분리도는  $\alpha_{Dy}^{Ho}=0.650$ ,  $\alpha_{Ho}^{Er}=1.130$  이었으며, 용출구간은 7,674ml였다. 용리온도가 40°C일 때 분리도는  $\alpha_{Ho}^{Er}=0.516$ 이고 용출구간은 3,655ml이었다. 또한, 희토류 용액의 pH를 4.0로 하였을 경우 분리도는  $\alpha_{Dy}^{Ho}=0.676$ ,  $\alpha_{Ho}^{Er}=1.186$ 으로 희토류 용액 pH 2.5일 때 보다 증가하였으며, 용출구간은 7,644ml로 pH 2.5일때보다 소폭 감소하였다. 즉, 희토류 용액의 pH가 4.0일 때 가장 높은 분리도를 나타내었으며, 따라서 추출수지의 희토류 용액 pH가 높을수록 희토류 원소의 분리성능이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

## 5. 결론

추출크로마토그래피법을 이용한 중희토류 원소(Dy, Ho, Er) 분리시 희토류 용액 주입량이 감소할수록 분리도 및 용출구간이 증가하였다. 즉, 희토류 용액 주입량이 추출수지의 0.5%(13ml)일 때 분리도가  $\alpha_{Dy}^{Ho}=0.678$ ,  $\alpha_{Ho}^{Er}=1.170$ 로 가장 높은 분리도를 얻을 수 있었다. 또한, 추출수지의 희토류 용액 pH가 높을수록 희토류 원소의 분리성능이 향상되었다.

## 참 고 문 헌

- 1) Ha Y. G., 1981, The separation of Ce, Pr, Nd and Sm from Rare Earth Oxides : Proc. Coll, Natur. Sci., Vol. 6, p. 85.
- 2) Kumar, M., 1994, Analyst, Vol. 119, pp. 2013-2024.
- 3) Matsunaga, H., Ismail, A., Wakui, Y., Yokoyama, T., 2001, Reactive & Functional Polymers, Vol. 49, pp. 189-195.
- 4) Powell, J. E., 1964, Progress in the Science and Technology of the Rare Earths : Pergamon Press, Oxford, p. 69.
- 5) Russell, R. G., Pearce, D. W., 1943, J. Am. Chem., Vol. 65, p. 595.
- 6) Wang, Z., Ma, G. and Li, D. D., 1998, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 16, No. 3, pp. 813-828.
- 7) Yu Zongsen and Chen Minbo, 1995, Rare Earth Elements and Their Applications : Met. Industry Press, Beijing.

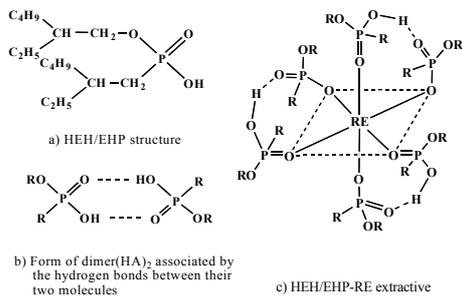


Fig. 1. The structure of HEH/EHP

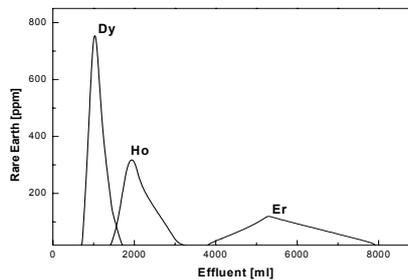


Fig. 2. Chromatogram of Dy-Ho-Er mixture for various feed deposits: 13ml. (temp.: 50°C, flowrate: 6ml/min., eluent: 0.6mol HCl).

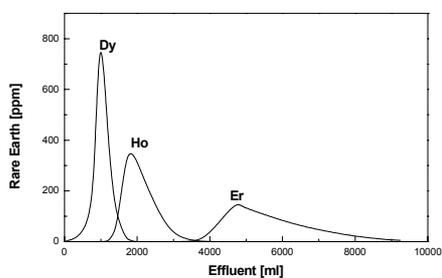


Fig. 3. Chromatogram of Dy-Ho-Er mixture for various feed deposits: 26ml. (temp.: 50°C, flowrate: 6ml/min., eluent: 0.6mol HCl).

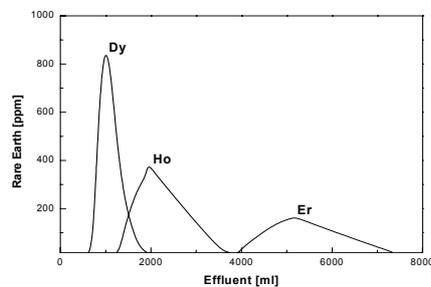


Fig. 4. Chromatogram of Dy-Ho-Er mixture for various feed deposits: 39ml. (temp.: 50°C, flowrate: 6ml/min., eluent: 0.6mol HCl).

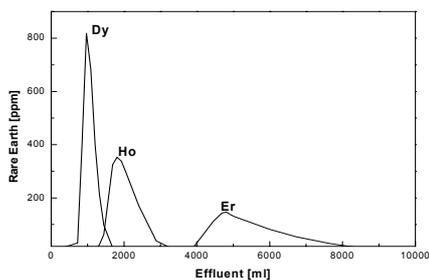


Fig. 5. Chromatogram of Dy-Ho-Er mixture at various feed acidity: pH 2.5. (temp.: 50°C, flowrate: 6ml/min., eluent: 0.6mol HCl).

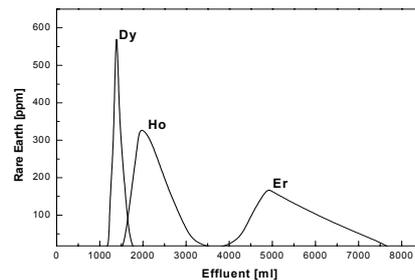


Fig. 6. Chromatogram of Dy-Ho-Er mixture at various feed acidity: pH 4.0. (temp.: 50°C, flowrate: 6ml/min., eluent: 0.6mol HCl).