

Benzoyl peroxide 함량 변화에 따른 Gd/Tb 원소분리 특성

박경민, 박주원, 한 춘*, 이진영¹, 김준수¹

광운대학교 공과대학 화학공학과

¹한국지질자원연구원

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

Benzoyl peroxide contained a diversity Characteristics of Gd/Tb Separation

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

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University,

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

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

서론

희토류는 철광석의 부산물이다. 철광석을 선광후에 나머지는 희토류 광물이다. 1976년 정내는 희토류광의 선광 문제를 해결하지 못하여 희토류 함량이 20-30%의 정광을 원료로 하여 희토류 분리공정을 연구 하였다. 이 정광으로 소량의 혼합희토류를 생산하였다. 1976년 포두 희토광 선광의 곤란한 문제를 돌파하여 REO 함량이 60%의 정광을 선광할 수 있게 되었다. 포두광의 종합이용을 위해 기초를 닦았다. 이전에 희토류 품위가 20-30%의 정광으로 정광의 분해와 침출등 방면에 대량의 연구사업을 하였기에 60%정광의 분해와 침출 등은 신속하게 해결하였다. 희토류의 용매추출 분리를 위해 대량의 기초적 연구와 분리공정을 연구하였다. 그리고 P₅₀₇ (HEH(EH)P) 의 대량 기초연구와 분리공정을 연구를 하였다. 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(Gd/Tb) 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 현탁 안정제인 PVA(Polyvinyl alcohol)를 수용액의 0.5~1.5wt% 첨가하여 PVA 첨가에 따른 입자크기 변화 등 합성에 미치는 영향을 알아보았다. 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°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 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

현탁중합을 이용하여 고분자 지지체를 합성하는데 있어서 Benzoyl peroxide 함량변화에 따른 효과를 알아보기 위하여 Benzoyl peroxide를 1.6g, 2.0g, 2.4g, 2.8g, 3.2g 으로 변화시켜 추출수지를 합성하였으며, Benzoyl peroxide를 합성한 추출수지에 대한 SEM 사진 촬영 결과는 Fig. 2와 같다. 그림에서 보는바와 같이 Benzoyl peroxide를 2.4g 이상 첨가 하였을 시에는 입자의 크기가 커짐과 깨어짐을 알 수 있었다. 이는 Benzoyl peroxide 투입량에 따라 반응이 다르게 나타내는 것을 알 수 있었다. 2.8g 이상 투입 했을 시에는 반응시간이 3시간 이내에서 끝남을 알 수 있었다. 반응이 너무 빠르게 일어났으며, 반응이 빨리된 합성 resin의 경우에는 충전 및 분리가 되지 않았으며,

또한 합성resin의 Benzoyl peroxide 효과를 파악하기 위하여 1.6g, 2.0g, 2.4g, 2.8g, 3.2g 으로 변화·첨가하여 합성한 합성추출수지에 대한 분리실험을 용리온도와 용출유속을 각각 50°C, 0.5ml/min으로 고정시키고 용리액(HCl) 농도를 변화시키면서 실시하였으며, Fig. 3, 4, 5.는 실험 결과이며, 그림에서 보는바와 같이, Benzoyl peroxide 1.6g 2.0g 과 2.4g을 비교해보면 2.4g투과된 그림은 겹치지 않음을 나타내었고, 2.4g 이상 투과시에는 그림으로 확인이 불가능 하였다. Benzoyl peroxide 를 첨가한 resin의 경우 1.6g, 2.0g 보다는 2.4g 첨가 시보다 좋은 분리능을 나타냈으며 그 중에서도 그림에서 보는 바와 같이 용리액 농도 0.2mol에서 분리도 $\alpha_{Gd}^{Tb}=0.562$, 용출구간 300ml로 가장 좋은 분리 효과를 나타냈다. 이는 Benzoyl peroxide 의 -O-O- 그룹과의 상호작용에 의하여 희토류 혼합용액과 추출제 사이의 결합력이 분산되고 약화되는데 기인하는 것으로 사료된다.

결론

Benzoyl peroxide 함량 변화에 따른 효과를 알아보기 위하여. Benzoyl peroxide 1.6g, 2.0g, 2.4g, 2.8g, 3.2g으로 변화시켜 추출수지를 합성한 결과, 1.6g, 2.0g, 2.4g에서는 분리가 되었으나 2.8g, 3.2g에서는 분리가 되지 않았다.

Benzoyl peroxide(1.6 g ~ 3.2g) 첨가한 합성 추출수지를 이용하여 용리온도와 용출유속을 각각 50°C, 0.5ml/min으로 고정시키고 HCl의 농도를 변화시키면서 분리실험을 실시한 결과, α_{Gd}^{Tb} =0.562로 가장 좋은 분리능을 나타내었으며, Benzoyl peroxide 2.4g 이상 첨가시에는 분리가 되지 않음을 알 수 있었다.

참고 문헌

- 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 Komazawa, 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.

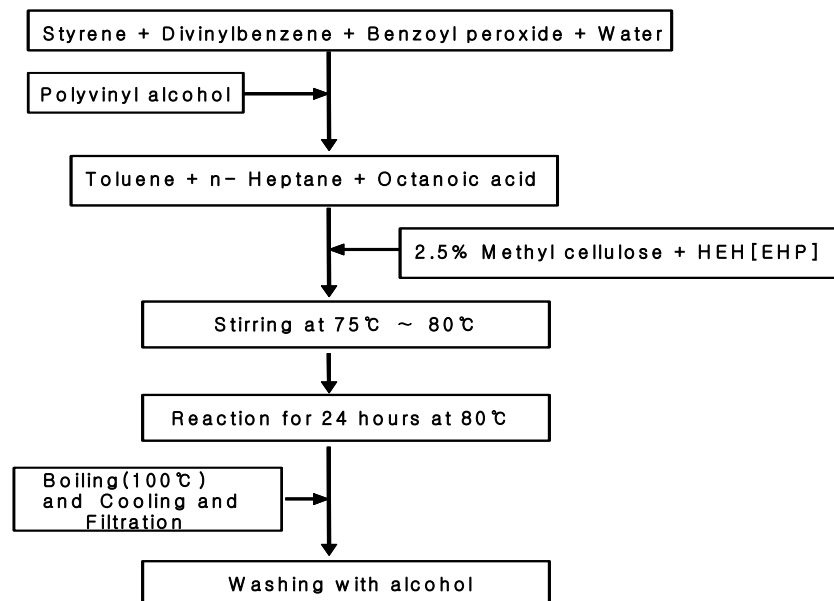
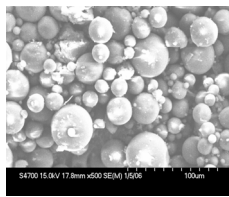
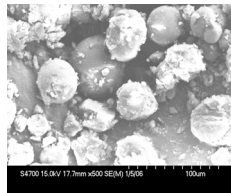


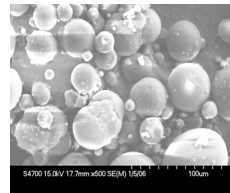
Fig. 1. Synthesis procedure of extraction resin by the suspension polymerization method.



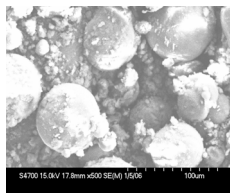
(a) Benzoyl peroxide(1.6g)



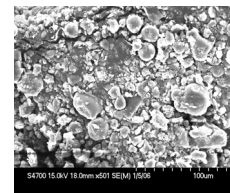
(b) Benzoyl peroxide(2.0g)



(c) Benzoyl peroxide(2.4g)



(d) Benzoyl peroxide(2.8g)



(e) Benzoyl peroxide (3.2g)

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

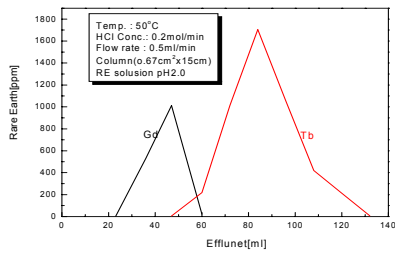


Fig. 3. synthesized resin Benzoyl peroxide(1.6g)

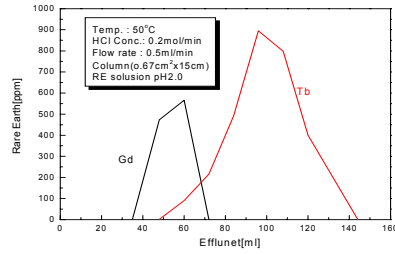


Fig. 4. synthesized resin Benzoyl peroxide(2.0g)

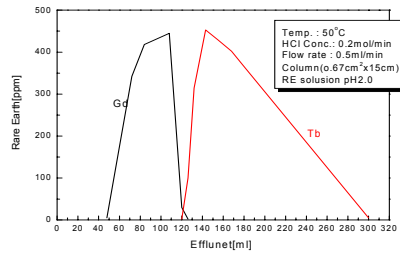


Fig. 5 synthesized resin Benzoyl peroxide(2.4g)