

PC88A를 함유한 추출레진의 추출 특성

박계성, 이진영, 윤호성, 김철주, 엄형춘, 김준수
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Extraction characteristics of extraction resins containing PC88A

Kye-Sung Park, Jin-Young Lee, Ho-Sung Yoon, Chul-Joo Kim,
Hyoung-Choon Eom, Joon-Soo Kim
Minerals & Materials Processing Division,
Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(KIGAM)

초록

동일한 추출제가 함유된 3종의 추출레진을 대상으로 중희토류인 Gd의 추출특성을 비교하였다. 실험 조건은 20°C에서 평형 pH, Gd 농도, 추출시간으로 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

추출레진에서 추출시간 5분 이내에 Gd^{3+} 이온이 90%이상 추출되며, 추출시간 30분 이후에 변화가 거의 없어 추출반응이 종결된 것으로 판단된다. 평형 pH 2.2이하에서 분배비는 평형 pH에 대해 선형적으로 감소하였다. Freundlich's 흡착등온식을 도입하여 3종의 추출레진에 대해 적용해본 결과 결정계수(R^2) 0.95이상으로 나와, Freundlich's 흡착등온식에 부합됨을 알 수 있었다.

서론

희토류 금속 및 화합물의 용도는 전기, 전자, 촉매, 광학, 연마제, 영구자석, 특수 합금 및 형광체 등의 다양한 소재에 사용되고 있으며 최근 IT산업의 발달로 수요가 급증하고 있는 추세이다. 희토류 광물의 총 매장량은 8,800만톤으로 추정되며 이 중 중국의 매장량이 약 2,700만톤으로 가장 많고, 구소련 1,900만톤, 미국 1,300만톤, 오스트레일리아 520만톤, 기타 2,100만톤이 매장되어 있는 것으로 알려져 있다¹⁾. 또한 중국의 생산량이 75,000톤(2002년)으로 전 세계의 생산량에 88%를 차지하고 있어, 희토류 원료광물의 수급이 원활하지 못할 경우 국내 관련 산업에 큰 피해가 올 것으로 예상된다.

중(重)희토류의 경우 원소 간 분리계수가 적어 기존의 금속분리 기술로는 고순도 희토류 원소와 화합물들을 얻기는 쉽지 않다. 추출 크로마토그래피공정은 1980년대 중국에서 개발된 신 분리공정으로 이온교환법의 장점인 높은 다단분리의 고효율과 용매추출 분리법의 장점인 높은 선택도 및 분리효율을 모두 지닌 추출레진을 사용하는 공정이다²⁾.

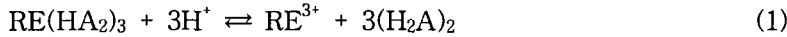
추출 크로마토그래피공정을 이용하여 희토류 원소를 고순도로 분리하기 위해서 다양한 레진들이 개발되었으며 주로 산성계 추출제가 사용되었다. 산성계 추출제는 di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (D2EHPA), 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (HEH/EHP 또는 PC88A), bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex272), bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid (Cyanex302), bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid (Cyanex301) 등이 사용되었다²⁻⁴⁾. 국내에서도 박 등이 HEH/EHP를 함유한 추출레진을 합성하여 용리특성을 연구한 바 있으나 중국의 상용화된 추출레진보다는 분리도가 다소 떨어지는 것으로 보고하였다⁵⁾. 이러한 연구들은 대체로 추출크로마토그래피공정의 용리특성에 집중되어 있고, 특히 추출레진에 대해 선진국인 중국이 관련 자료를 제한하고 있어 기초 자료가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 동일한 추출제가 함유된 3종의 추출레진을 대상으로 중희토류인 Gd의 추출특성을 비교하여 기초 자료를 제공하고자 하였다. 추출레진은 중국에서 개발된 추출레진 2종과 국내에서 합성한

추출레진 1종을 대상으로 하였으며 추출제로 PC88A를 함유하고 있다.

이 론

추출레진의 추출제는 각 희토류 원소 이온에 대해 다른 추출능력을 가지고 있다. 일반적으로 HDEHP 추출레진이 넓은 범위에서 응용되고 있으며, PC88A를 함유한 추출레진은 HDEHP보다 희토류 원소의 추출분리에서 유리한 것으로 알려져있다. PC88A을 이용한 희토류 원소 분리 시 메카니즘을 식(1)에 나타내었으며, PC88A 추출 수지의 구조식은 Fig. 1에 나타내었다⁶⁾.



일반적으로 용매추출에서 분배비(distribution ratio)는 추출계가 평형에 도달할 때 수상의 희토류 전체 농도에 대한 유기상의 희토류 전체 농도의 비로 정의된다. 분배비는 희토류 이온을 추출할 수 있는 추출제의 추출능을 표현한다. 따라서 분배비가 더 클수록, 추출능이 더욱 강하다⁶⁾. 추출레진의 경우 용매추출의 분배비로 표현이 어렵기 때문에 식(2)를 이용하였다⁷⁾.

$$D = \frac{V}{m} \frac{C_0 - C}{C} \quad (2)$$

D : Distribution ratio

V : Volume of the aqueous phase

m : Mass of dry resin

C₀ : Initial concentration of metal ion

C : Equilibrium concentration of metal ion

실 험

추출특성을 파악하기 위해서 사용된 추출레진은 80℃에서 24시간 이상 건조시킨 뒤 사용하였으며, 특성을 표 1에 나타내었다.

분배비 측정은 다음과 같은 실험과정을 거쳐 측정하였다. 추출레진을 0.20g 취하여 50ml병에 넣은 후, pH가 조절된 Gd 용액을 50ml를 가하였다. 준비된 시료병을 온도가 조절된 진탕기(JEIO TECH, SI 600R)에 장착 후 원하는 시간동안 진탕하였다. 진탕이 끝난 시료는 추출반응이 진행되지 않도록 여과한 후 수상 용액을 분석 시까지 4℃에서 보관하였다.

수상에 남아있는 Gd의 농도는 ICP-AES(JOBIN YVON EMISSION INSTRUMENT S.A., JY138 ULTRACE)로 분석하였다. 추출레진에 흡착된 양은 분석된 Gd의 농도를 이용하여 계산하였다. pH를 측정하기 위해서 pH 측정기(ORION, 920A)을 사용하였다.

결과 및 토론

용매추출에서 추출반응은 빠르게 일어난다. 예를 들어 희토류와 PC88A은 5분 이내에 추출반응이 종결된다. 그러나 추출레진의 경우 추출제가 추출레진 내에 함유되어 있어 추출반응이 용매추출보다는 느릴 것이다. 평형 pH 2.0±0.1에서 수상의 희토류 이온 농도와 추출레진에 추출된 희토류 이온 농도가 평형을 이루는 시간을 결정하기 위해 수행한 실험결과를 Fig. 2에 도시 하였다. 모든 추출레진에서 30분 이후에는 분배비의 변화가 거의 나타나지 않았다. 추출제의 함유량을 볼 때, Korea 1 레진이 분배비가 가장 높을 것으로 예상되었으나 가장 낮게 측정되었다. 그 원인으로 추출레진의 비표면적이 영향을 주었을 것으로 판단되나, BET측정 시 추출레진에서 추출제가 빠져나가는 현상이 나타나 비표면적 측정이

불가능 하였다.

산성계 추출제인 PC88A는 무기산의 H⁺이온에 분배비가 결정된다. Fig. 3는 평형 pH에 따른 Gd³⁺의 분배비를 나타낸 것이다. China 1과 Korea 1는 pH 2.5 이하로 내려감에 따라 분배비가 선형적으로 감소하며, China 2는 pH 2.2 이하에서 선형적으로 감소하였다. 특히 China 2의 경우 pH 2.5에서 pH가 증가함에 따라 분배비가 감소하는 현상을 보였다.

Gd³⁺의 농도 변화에 따른 추출레진의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 등온에서의 농도 변화에 따른 추출량을 예측하기 위해서 Freundlich's 흡착등온식을 도입하였다.

$$\log Q = \frac{1}{n} \log C + \log K \quad (3)$$

K, 1/n : Freundlich's constant

Gd³⁺의 농도를 X축으로 하고 레진에 추출된 Gd³⁺양(Q)을 Y축으로 하여 Freundlich's 상수를 구할 수 있다. 최소 자승법을 이용하여 계산한 결과를 표 2에 나타내었으며 결정계수(R²) 0.95이상으로 나와, Freundlich's 흡착등온식에 부합됨을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 동일한 추출제가 함유된 3종의 추출레진을 대상으로 중희토류인 Gd의 추출특성을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 추출레진에서 추출시간 5분 이내에 Gd³⁺ 이온이 90%이상 추출되며, 추출시간 30분 이후에 변화가 거의 없어 추출반응이 종결된 것으로 판단된다.
2. 평형 pH 2.2이하에서 분배비는 평형 pH에 대해 선형적으로 감소하였으며, 1종의 추출레진은 평형 pH 2.5이상에서 분배비가 감소하였다.
3. Freundlich's 흡착등온식을 도입하여 3종의 추출레진에 대해 적용해본 결과 결정계수(R²) 0.95이상으로 나와, Freundlich's 흡착등온식에 부합됨을 알 수 있었다.

$$\text{China 1 : } \log Q = 0.23 \log C + 2.31, R^2 = 0.98$$

$$\text{China 2 : } \log Q = 0.10 \log C + 1.90, R^2 = 0.95$$

$$\text{Korea 1 : } \log Q = 0.45 \log C + 2.71, R^2 = 0.98$$

참고문헌

1. Charles G. Groat, 2003 : MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2003", United States Government Printing Office, pp133, Washington, U.S.A.
2. Rajmund Dybczyski, 1992, : Role of ion-exchange and extraction chromatography in neutron activation analysis", J. of Chromatography A, Vol. 600, pp17-36
3. Z.M. Hasan, M. Yoshitaka, 1997 : Extractive separation of trivalent lanthanide metals with a combination of Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and 1,10-phenanthroline", Talanta, Vol. 44, pp365-371.
4. M.I. Saleh, M.F. Bari, B. Saad, 2002 : Solvent extraction of lanthanum(III) from acidic nitrate-acetate medium by Cyanex 272 in toluene", Hydrometallurgy, Vol. 63, pp75-84.
5. 박진서, 조진욱, 김대홍외 4명, 2004 : Bis(2-Ethylhexyl)phosphinic acid를 포함한 추출수지 합성 및 중희토류 원소(Gd, Tb) 분리", Vol.41, No.1, pp69-76.
6. 김준수, 박형규, 김원백외 12명, 2003 : 희토류광의 처리에 의한 고순도 소재원료 제조기술 개발", 산업자원부, pp229, pp 321

Table 1. characteristics of extraction resins

| | China 1 | China 2 | Korea 1 |
|--------------------------|---------|---------|---------|
| Particle size(mesh) | 150~200 | 100~200 | 150~200 |
| Purity(%) | 99.9 | 99.9 | 99.9 |
| Content of extractant(%) | 55 | 52 | 63 |

Table 2. Freundlich's constant 1/n and K

| | 1/n | log K | R ² |
|---------|------|-------|----------------|
| China 1 | 0.23 | 2.31 | 0.98 |
| China 2 | 0.10 | 1.90 | 0.95 |
| Korea 1 | 0.45 | 2.71 | 0.98 |

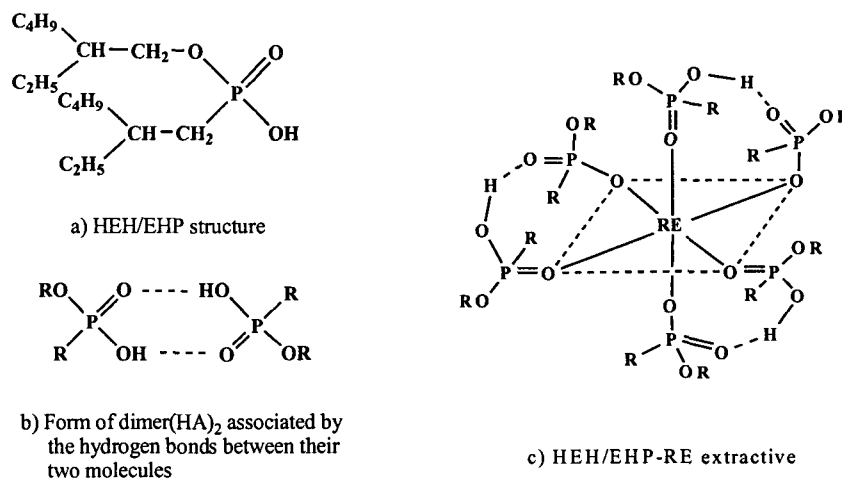


Fig. 1. HEH(EHP) structure and extractive mechanism(RE : Rare earth).

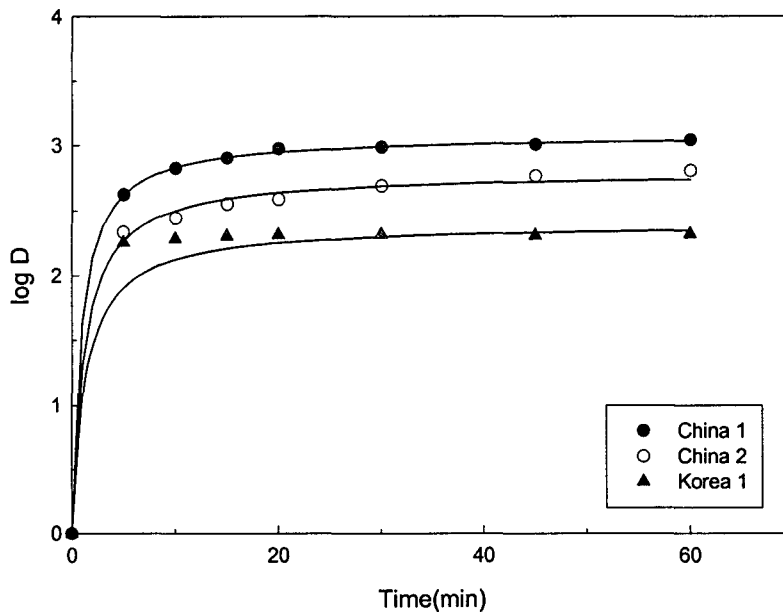


Fig 2. Effect of time on the adsorption of Gd³⁺ with extraction resins at 20°C. extraction resins = 0.20g, [Gd³⁺] = 215 mg/L, equilibrium pH 2.0±0.1.

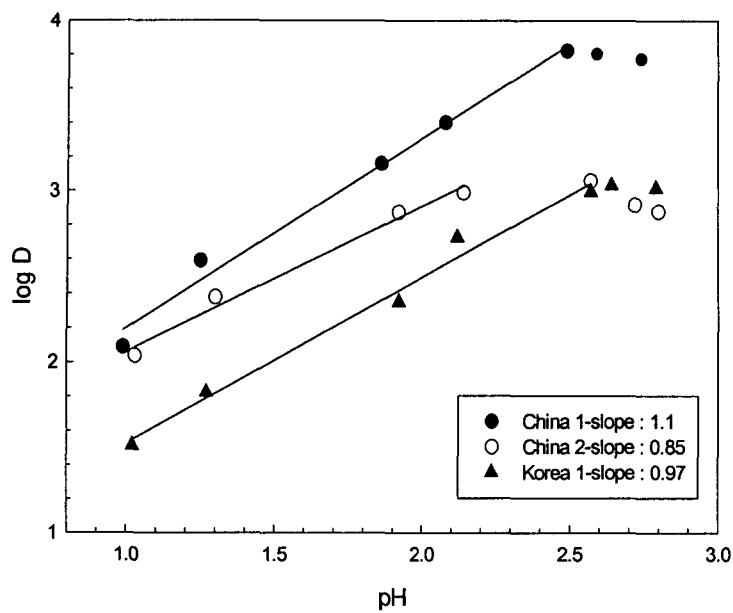


Fig 3. Effect of equilibrium pH on the of Gd^{3+} with extraction resins at $20^{\circ}C$ and 180min. extraction resins = 0.20g, $[Gd^{3+}] = 215$ mg/L.

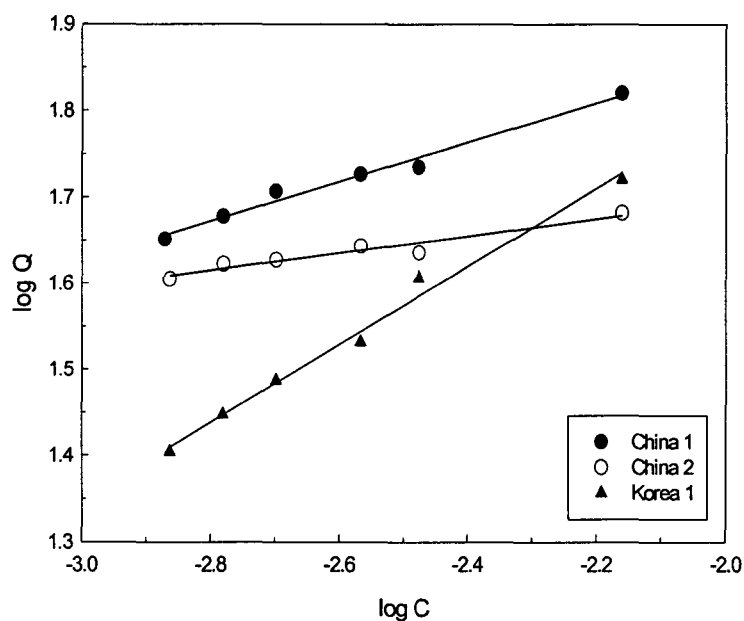


Fig 4. Effect of Gd^{3+} concentration on the adsorption of Gd^{3+} with extraction resins at $20^{\circ}C$ and 180min. extraction resins = 0.20g, equilibrium pH 2.0 ± 0.1 .