

최적 추출비 이론에 의한 용매추출공정 parameter의 계산

이진영, 윤호성, 김철주, 박계성, 엄형춘, 김준수

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Calculation of parameter for solvent extraction process by theory of optimum extraction ratio

Jin-Young Lee, Ho-Sung Yoon, Chul-Joo Kim, Kye-Sung Park, Hyoung-Choon Eom,
Joon-Soo Kim
Minerals & material processing research DIV., KIGAM

1. 서론

용매추출은 유기와 무기화합물을 포함하는 물질들을 분리하고 정제하는데 필요한 중요한 방법이다. 이 기술은 화학공업, 제약, 핵연료, 비철금속, 희유금속 및 희토류 금속의 분리와 정제 등 여러 분야에서 광범위하게 이용되고 있다.

특히 희토류의 분리·정제에 있어서 가장 경제적이고 효과적인 분리공정으로 용매추출공정이 널리 이용되고 있는데, 그 이유는 고전적인 방법(분별결정법, 산화환원법 등)들과 비교하여 효율이 높고 조작이 간편하기 때문이다. 또한 이온교환 방법과 비교하여 생산량 대비 공정 조업비용이 저렴하고, 조업 속도가 빠른 장점으로 인해 1970년대 이후부터 희토류의 용매추출에 의한 분리에 관한 연구와 응용은 빠르게 발전하였다.

그러나 용매추출공정은 다단공정이므로 최적의 공정조건을 확립하기 위해서는 batch test를 통한 기초데이터를 근거로 추론하기에는 많은 한계와 오차가 있으므로 이에 대한 이론적인 연구가 요구되어왔다.

처음 용매추출공정에 대한 이론적인 기반은 1950년대에 Alders 등에 의해 확립되었으나 Alders 이론에 의해 계산할 수 있는 것은 특정 순도를 달성하기 위해 요구되는 추출단 및 세정단의 단수에 국한되었다. 희토류 생산의 80%를 차지하는 중국에서는 이에 대한 연구를 지속적으로 수행하여 1980년대 초반에 Xu Guangxian에 의해 최적 추출비 이론에 의한 최적 공정조건을 확립할 수 있는 이론을 확립하여 중국의 희토류 분리공정 설계에 활용하고 있다. 이 기법으로 별도의 pilot test 없이 최적 추출비 이론에 의해 계산된 최적조건을 초기조건으로 공정을 가동하며 일부 변수만을 수정하여 정상가동을 시키고 있다.

따라서 본 논문에서는 Xu Guangxian이 제안한 최적추출비 이론에 의한 최적 공정 설계 기법을 소개하고 이를 응용하여 희토류 분리공정의 최적조건을 계산하여 실증 실험을 수행하였다.

2. 최적 추출비이론 및 공정 parameter 계산

1) 최적화의 기준

최적화 공정은 경제성이 제일 좋은 공정을 말한다. 다시 말하면 일정한 원료로부터 최소한의 공정비용 즉, 유기상 및 세정산의 소모를 최소화하며 생산량을 최대화 할 수 있는 공

정을 최적 공정이라 말할 수 있다.

추출공정의 최적화는 여러 단계의 과정을 거친다. 첫 번째 단계는 제일 좋은 추출시스템을 선택하는 문제다. 다행히 현재 공업적으로 생산되고 있는 추출시스템들은 오랜 시간동안 시행착오를 통해 최적의 추출시스템으로 판명되어 생산되고 있으므로 생산 현장의 추출시스템을 참조하는 것이 시행착오를 최소화 할 수 있는 방법이다.

추출시스템을 확정된 후 1단 시험(batch test)을 진행하여 최적의 추출제 농도, 원료용액과 세정액의 농도와 산성도를 결정한다. 이것이 1단의 최적화다. 그 다음 시스템의 분리계수와 분리목표 등 조건에 근거하여 최적의 역류 추출공정을 설계한다.

최적화된 추출공정은 산물의 순도가 높고 수율이 높은 것을 요구하며 그 다음은 생산량이 큰 것을 요구한다. 그러므로 최적의 역류 추출공정은 추출기의 총용적과 생산량이 같은 상황 하에 분리효과가 제일 좋은 공정, 혹은 추출기의 총용적(즉, 단수 × 각 단의 용적)과 분리효과가 같은 상황 하에 생산량이 제일 크고 동일한 양의 산물을 생산하는데 원료소모가 제일 낮은 공정이라고도 말할 수 있다. 이러한 최적화 공정 조건을 계산하기 위해서는 최적 추출비 공식이 필요하며 그 내용은 다음과 같다.

2) 최적 추출비 공식

먼저 추출단 제어 조건하의 추출비 선택을 살펴보면 다음과 같다.

추출단 수상 출구중 B의 생산량 Q_B 는

$$Q_B = 1.44 \frac{V}{t} \frac{(B)_1}{1+R} \quad (1)$$

위 식 중 Q_B 는 B의 생산량 (kg/d), V 는 각단 혼합실의 유효체적(l), t 는 접촉시간 (min), R 은 상비, $(B)_1$ 은 수상 출구중 B의 농도(g/l), 1.44는 (g/min)을 (kg/d)으로 환산시 환산 인자이다.

$$V = \frac{V_{Tot}}{n(1+r)} \quad (2)$$

여기서, V_{Tot} =추출단 혼합 침강실의 총체적(L), r =침강실과 혼합실의 체적비 이다.

Kremser 공식으로부터

$$\frac{(B)_1}{(B)_n} = \frac{E_B - 1}{E_B^n - 1} \approx 1 - E_B \quad (3)$$

(2), (3) 식을 (1) 식에 대입하고 정리한 후 미분하면

$$\ln \beta E_B = \frac{1 - E_B}{E_B} \quad (4)$$

Taylor 급수 공식으로 $\ln \beta E_B$ 를 전개한 후 제 1항을 (4)식에 대입하면 식(5)와 같이 최적 추출비가 계산된다.

$$E_B = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \quad (5)$$

(4) 혹은 (5) 식은 추출단의 총용적과 분리효과(순화배수 b 로 표시)가 같은 상황하에 생산량 Q_B 를 제일 크게 할 때, E_B 가 반드시 만족하여야 하는 공식이다. 이 공식을 최적 추출비 공식이라 한다.

3) 최적 추출공정의 공정 parameter 계산

앞서 간략하게 최적화 counter current 공정설계와 관련되는 공식을 유도하였다. 이러한 공식을 이용하여 용매추출 공정을 설계하는 순서를 요약하면 다음과 같다.

가) 추출시스템을 결정하고 분리계수 β 의 측정

분리할 대상에 대해 적합한 추출 시스템을 선택하고, 1단 실험을 진행하여 제일 적합한 유기상, 비누화도, 원료용액과 세정액 농도 및 산도 등을 결정한다. 추출단과 세정단의 평균 분리계수 β 및 β' 을 측정한다.

$$\beta = \frac{E_A}{E_B}, \quad \beta' = \frac{E'_A}{E'_B} \quad (6)$$

만약 β 와 β' 의 차가 크지 않으면 일반적으로 양쪽 중 작은 β 값을 선택하여 계산한다.

나) 분리목표 결정

원료조성에 근거하여 분리 분할선 위치를 결정한다. 즉 유기상으로 추출할 성분 A, raffinate로 배출할 성분 B를 결정한다.

산물의 분리목표를 결정한다. 예로 A가 주요한 생산품이라면 A의 순도가 $\bar{P}_{A_{n+m}}$ 에 도달해야 한다는 것을 목표로 하고 수율이 Y_A 에 도달해야 한다는 것을 목표로 결정한다. 그러면 기본 관계식으로 A, B 의 순화배수 a, b 를 계산할 수 있다.

다) 최적 추출비 추출량과 세정량의 확정

우선 공정 요구에 근거하여 수상 혹은 유기상 feeding 을 결정한다. 대부분 원료용액을 수용액으로 제조하여 수상 feeding 하는 것이 비교적 편리하다.

일반적으로 최적 E_M 과 E'_M 값은 수상 feeding 과 유기상 feeding 및 수상 출구분수 f'_B 의 대소에 따라 4 가지 상황으로 나누어 Table 1에 나타낸 공식으로 계산한다.

Table 1 Optimum extraction ratio

$f'_B > \frac{\sqrt{\beta}}{1+\sqrt{\beta}}$ 추출단 제어 $E_M = \frac{1}{\sqrt{\beta}}$ $E'_M = \frac{E_M f'_B}{E_M - f'_A}$	$f'_B < \frac{\sqrt{\beta}}{1+\sqrt{\beta}}$ 세정단 제어 $E'_M = \sqrt{\beta'}$ $E_M = \frac{E'_M f'_A}{E'_M - f'_B}$
$\bar{S} = \frac{E_M M_1}{1 - E_M} = \frac{E_M f'_B}{1 - E_M}$	$W = \bar{S} - \bar{M}_{n+m} = \bar{S} - f'_A$

라) 단수 계산

Alders의 단수공식으로 단수를 계산한다. 근사공식은 다음과 같다.

$$n = \frac{\log b}{\log \beta E_M} \text{ (추출단)}, \quad m = \frac{\log a}{\log \frac{\beta'}{E_M}} \text{ (세정단)}$$

5) 유량비의 결정

추출량 S 와 세정량 W 는 feeding량 $M_F = 1$ (mmol/min 혹은 g/min)을 기준으로 계산하여 얻은 것이다. C_F 는 원료용액중 혼합희토류 농도 (mol/L 혹은 g/L), \bar{C}_S 는 유기상중 희토류농도, C_W 는 세정액 산의 농도 (mol/L)라 하면 $M_F = 1$ mmol/min일 때 매분간의 원료용액체적 V_F , 유기상체적 \bar{V}_S 와 세정액체적 V_W 는 다음과 같다.

$$V_F = \frac{M_F}{C_F}, \quad \bar{V}_S = \frac{\bar{S}}{C_S}, \quad V_W = \frac{3W}{C_W}$$

(7)

4. 최적 추출비 이론에 의한 희토류 분리 실증실험

앞서 설명한 최적 추출비 이론에 의해 최적 추출공정의 공정 parameter를 계산하고 이를 실증하기 위하여 유로품을 제거한 중(中)희토류 용액을 대상으로 Sm과 Gd를 분리하는 실험을 수행하였다.

1) 시료 및 추출제

본 실험에서는 중국 희토류 생산공장에서 생산된 중(中)희토류 균으로부터 유로품을 회수하고 얻어진 Sm/Gd 농축물을 구입하여 실험하였다.

추출제 및 추출 시스템은 경/중(中) 희토류 균분리와 동일한 HCl-HEH(EHP)-Kerosine 추출 시스템에서 연속 추출실험을 수행하였다.

2) 용매추출장치

본 실험에서 사용된 용매추출장치는 혼합 침강조(mixer-settler)형태로서 혼합조 용적 288ml, 침강조 용적 1080ml로 침강조/혼합조 용적비가 3.75이다. 또한 본 추출기의 재질은 내산 및 내알카리성을 갖으며 내부물질의 거동을 외부에서 확인할 수 있도록 투명 아크릴 재질로 제작하였고 용액 공급장치는 장기간 정량공급이 가능한 FMI pump(model QG 20, Fluid metering INC, USA)를 사용한다.

3) 공정 parameter 계산

최적 추출비 이론에 의한 공정 parameter를 계산하기 위한 초기 조건은 아래와 같다.

Table 2. Initial condition for calculation of process parameter

C_F : The total rare earth concentration of the feed, $C_F = 1M$	A : extractable components (Gd) B : raffinate component (Sm)
C_H : The hydrogen concentration of the scrubbing solution(HCl), $C_H = 1.5M$	f_A, f_B : The mole fraction of A and B in feed, $f_A = 0.23, f_B = 0.77$
$C_{org.}$: The extractant concentration of the organic phase, $C_{org.} = 1M(40\% \text{ ammoniated})$	P_A, P_B : Purity of final product $P_A = P_B = 0.999$

Table 2의 초기 조건을 최적 추출비 공식 및 기본 물질수지 관계식에 대입하여 계산한

최적 공정 parameter의 결과는 Table 3과 같으며 Table 3의 계산 결과를 실제 용매추출 공정에 적용하여 실증 실험을 수행하였다.

Table 3. Result of Optimum parameter calculation

f'_A - Total weight fraction in the organic phase outlet, $f'_A = 0.23$	\bar{S} - The maximum extractive quantity of the organic phase in the extraction system, $\bar{S} = 0.822$
f'_B - Total weight fraction in the aqueous phase outlet, $f'_B = 0.77$	W - The maximum scrubbing quantity of the scrubbing solution in the extraction system, $W = 0.592$
a - The purified multiple of the component A, $a = 32.82$	V_F - The flow rate of the feed solution, $V_F = 5.53$ ml/min
b - The purified multiple of the component B, $b = 32.82$	\bar{V}_S - The flow rate of the organic phase, $\bar{V}_S = 45.51$ ml/min
E_M - The average proportion of the mixed extraction in the extraction section, $E_M = 0.4082$	V_W - The flow rate of the scrubbing solution, $V_W = 6.56$ ml/min
E'_M - The average proportion of the mixed extraction in the extraction section, $E'_M = 1.9256$	n - The stage number of the extraction section, (no. of ideal stages)/(average stage efficiency) $n = 13.1/0.7 \approx 16$
	m - The stage number of the extraction section, (no. of ideal stages)/(average stage efficiency) $m = 13.4/0.7 \approx 16$

4) Sm/Gd 분리 용매추출 실험결과

Sm/Gd 분리 실험에서는 회류추출을 수행하지 않고 용매추출기 가동전에 세정단과 추출단을 구분하여 이미 분리가 이루어진 용액 즉, 추출단에는 사마륨 용액, 세정단에는 가돌리늄 용액을 수상에 넣고, 유기상도 그에 상응하는 수상과 평형을 이루도록 batch 추출 후 투입하였다. 이러한 조작 기법은 일부 생산 현장에서 시행하는 방법으로서 공정 가동 후 정상상태까지 도달하는 시간을 최소화 하고 추출 공정 가동 후 바로 원하는 순도의 양쪽 출구 산물을 얻을 수 있는 장점이 있어 많이 채용하는 방법이다. 물론 이러한 과정도 Alder's의 단수 공식과 최적 추출비 공식에 의한 최적공정 변수 계산이 필요하며 더불어 공정 변수의 미세 조정을 통해 최적 분리 조건으로 확정할 수 있다.

앞서 설명한 바와 같이 Sm/Gd분리 추출 실험은 회류추출을 거치지 않고 처음부터 계산된 조건으로 가동하였다. 용매추출공정 가동 초기부터 최적물질 수지를 완벽하게 유지하기는 상당히 어려우므로 어느 정도 근접한 조건에서 조업을 진행하면서 원료 투입단 및 수상과 유기상 출구 단 사이의 몇 개의 지점을 선정하여 그 지점의 물질 수지와 순도를 점검하는 것으로 최종 산물의 순도를 예측할 수 있었다.

이러한 조건에서 100여 시간 운전하여 분리 목표율(99.9%)을 달성할 수 있었다. Fig. 1

은 정상상태에 도달한 용매추출 공정의 단별 농도분포를 나타낸 것으로, 원료 투입단을 기준으로 추출단과 세정단의 중(中)/중(重) 희토류의 농도가 대칭을 이루는 것을 알 수 있다. Table 4는 최종 산물중 수상 출구 산물의 화학분석 결과로 순도 99.96%의 고순도 Sm 용액을 얻을 수 있었다.

Table 4. Composition of aqueous outlet solution (unit : %)

Element	Ce	Sm	Eu	Gd	Y
Content	0.0001	3.21	-	0.001	-

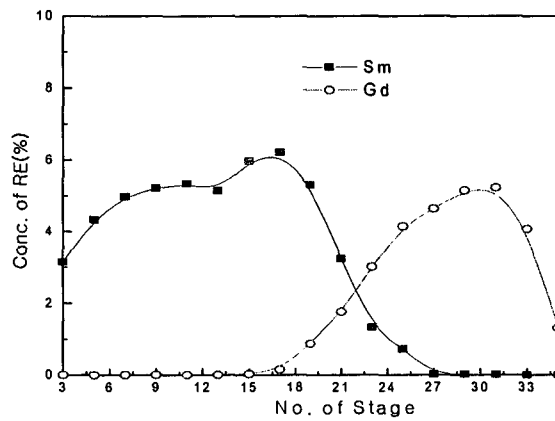


Fig. 5-33 Rare earth elements distribution at steady state in Sm/Gd separation

5. 결론

Alders에 의해 처음 제안된 용매추출 단수 계산공식과 Xu Guangxian에 의해 제안된 최적 추출비 이론에 의한 용매추출공정의 최적 공정 parameter 계산 기법을 응용하여 희토류 분리공정의 최적 조건을 계산 할 수 있었으며, 계산된 parameter를 이용하여 실증실험을 수행하였다.

실증실험 결과, 목표순도인 99.9%를 상회하는 고순도 희토류 산물을 얻을 수 있었으며 이를 통해 Xu Guangxian에 의해 제안된 최적 추출비 이론에 의한 용매추출공정의 최적 공정 parameter 계산 기법의 적정성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. L. Alders, Liquid-Liquid Extraction, Amsterdam, Elsevier, 1959
2. Rizhen Jin, Continuous solvent extraction of rare earths, Proceedings of the 3rdKorea-China Joint Workshop on Advanced Materials, Cheju, Korea, August 23~27, 1999
3. 徐光憲, 稀土的溶劑萃取, 科學出版社, 北京, 中國, 1987