

2성분계 경희토류 용매추출의 PC-88A 및 금속농도 변화에 따른 분리계수.

송수선¹⁾, 오종기¹⁾, 김준수²⁾

1. 서론

희토원소는 보통 경희토(La, Ce, Pr, Nd), 중(中)희토(Sm, Eu, Gd, Tb), 그리고 중(重)희토(Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)로 구분되는데, 대체적으로 Monazite나 Bastnaesite가 주 구성광물이다. 희토원소는 화학적, 광학적, 자기적 특성 때문에 합금, 요업재료, 화학공업, 전자재료 등에 폭넓게 활용되고 있으나, 이들 희토원소는 물리화학적 특성이 매우 흡사하여 상호 분리가 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 그러나 미국, 프랑스, 일본등 선진국에서는 이들 희토원소의 상호 분리에 대한 연구가 이미 확립되어 있으며, 중국에서도 막대한 양의 희토광물의 개발과 품질, 시설 면에서는 약간 떨어지나 희토원소의 분리공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 한편 국내에서는 한국지질자원연구원에서 혼합희토용액 중 잇트륨, 유로피움, 및 세륨을 분리하는 연구 및, 경희토와 중(中) 및 중(重)희토의 두 그룹으로 분리하는 정도까지 수행한 연구가 있다.

현재 국내에서는 사용되는 희토원소의 대부분은 일본과 프랑스에서 수입하고 있으나, 희토원소가 수요 및 경제적으로 막대한 고부가가치인 점과 희토광물이 각국의 전략광물인 점을 감안할 때, 국내에서의 독자적인 연구개발이 필수적이다. 최근 국내 조사팀에 의해 홍천-자은 지역에서 총 희토함량(TREO, Total Rare Earths Oxides)이 적게는 0.6%에서 부광대에서는 2-3%에 달하며, 이들 광체도 20% 내외의 철광석을 함유한 광석이 상당한 매장량인 것으로 밝혀져 희토광의 국내 개발이 매우 고무되어 있다. 따라서 국내자원의 개발 활용을 위해서는 체계적인 원소간 분리공정의 개발 확립이 필수적이다.

본 연구에서는 상기와 같은 배경 하에 경희토 중에서도 중간분리로 경희토를 분류할 수 있는 Ce/Pr 2성분계의 용매추출과, 경-중(中)희토 분리 구획인, Nd/Sm 2성분계를 대상으로 금속농도 및 인산계 유기용매인 PC-88A의 농도를 변화시켜 경희토 원소의 분리공정에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 Ce는 특급시약인 $Ce_2(CO_3)_3$ 를, Pr은 Pr_6O_{11} 을, Nd는 Nd_2O_3 를, Sm은 Sm_2O_3 를 사용하였으며, 각 시약은 0.5M HCl에 용해하여, 금속의 농도가 0.12M이 되도록 조절하였다. 금속농도의 변화에 따른 분배계수 및 분리계수를 구하고자 상기 0.12M 용액을 Ce-Pr 및 Nd-Sm의 각 2성분계에서 이웃하는 두 원소의 비가 및 1:3, 3:1이 되도록 조절하였다. 추출제로는 인산계인 PC-88A(초기농도 3M)를 등유로 희석하여 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5M로 조제한 후, 유기상과 수상 상비를 1:1로 하여 용매추출을 행하였다. 실험장치로는 60ml용 분액 깔대기를 사용하였으며, 각 금속 원소의 농도는 각기 금속용액이 유색(Pr용액은 짙은 녹색, Nd 용액은 짙은 분홍색, Sm은 연황색)을 띠는 점에 착안하여, 흡광분석법(Pr : 445nm, Nd : 796.4nm, Sm : 402.2nm)으로 측정하여 계산하였다. 한편, Ce는 무색인 관계로 흡광분석법이 곤란하기 때문에 ICP-MS로 농도를 측정하였다. 또한, 각 용액의 초기 금속 농도는 ICP-MS로 분석하여 검증하였고, 용매추출 후 수상의 금속원소의 농도를 분석하여 추출율 및 분배계수를 계산하였다.

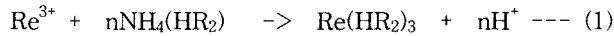
3. 실험 결과

1. Ce-Pr의 2성분계 용매추출

① 분배계수

그림 1 및 그림 2에 Ce-Pr의 2성분계에서 Ce 및 Pr의 농도비가 각각 1:3 및 3:1 일 때, pH변화에 따른 Ce 및 Pr의 분배계수를 나타내었다. pH가 증가할수록 Ce, Pr 양 원소의 분배계수는 증가하였으며, 원자번호가 큰 Pr이 Ce보다 분배계수가 크다는 것을 알 수 있다. 또한 PC-88A의 농도가 증가할수록 분배계수가 높아지는데 표 1에 추출제의 농도에 따른 기울기(n)값을 나타내었다.

비누화시의 추출반응식은 (1)식과 같다.



이론 추출반응식은 (2)식과 같이 n=3이다.

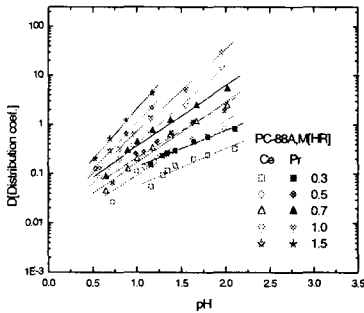
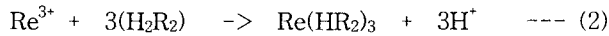


그림 1 pH변화에 따른 Ce 및 Pr의 분배계수(Ce:0.03M, Pr:0.09M)

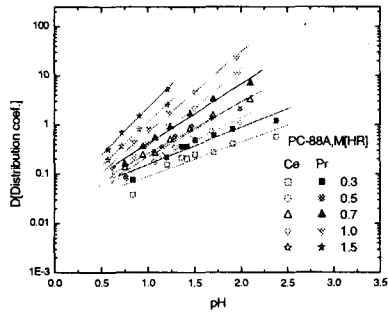


그림 2 pH변화에 따른 Ce 및 Pr의 분배계수(Ce:0.09M, Pr:0.03M)

한편, 금속 농도비를 1:3에서 3:1로 변화시켜도 금속 농도비에 관계없이 유사한 분배계수가 얻어졌다. 이는 금속 농도비에 관계없이 추출제인 PC-88A에 전체적인 추출 경향은 비슷하다는 것을 알 수 있다.

② 분리계수

추출제 농도 (M)	n값			
	Ce(농도비)		Pr(농도비)	
	1:3	3:1	1:3	3:1
0.3	0.75	0.69	0.74	0.75
0.5	1.11	0.94	1.11	1.12
0.7	1.24	1.05	1.24	1.21
1.0	1.59	1.56	1.69	1.63
1.5	1.92	1.78	2.06	1.91

표 1. 추출제 농도에 따른 기울기(n) 값.

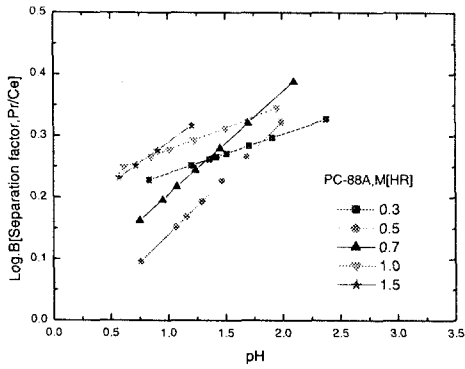


그림 3 pH에 따른 Pr/Ce의 분리계수
(Ce:0.09M, Pr:0.03M)

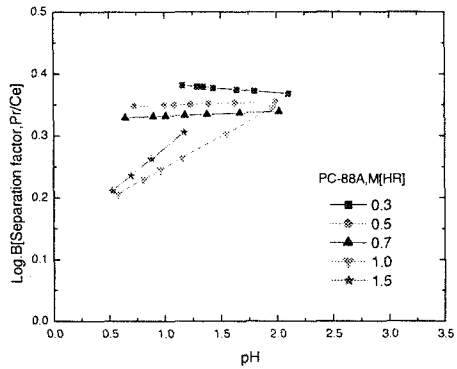


그림 4 pH에 따른 Pr/Ce의 분리계수
(Ce:0.03M, Pr:0.09M)

그림 3은 Ce-Pr의 2성분계에서 Ce 및 Pr의 농도비가 1:3일 때 pH에 따른 Pr/Ce의 분리계수를 나타낸다. 추출제의 농도가 증가할수록 분리계수는 작아지지만(분리계수범위: $\beta=1.6-2.2$) 0.3M, 0.5M과 같이 추출제의 농도가 낮으면 분리계수는 높은 반면(분리계수범위: $\beta=2.1-2.4$) 추출율이 낮아지는 문제가 있다. 따라서 추출율이 높고 분리계수도 높은 조건을 고려한다면 pH가 1.5-1.7 근방에서 추출제의 농도도 0.7-1.0M인 경우가 Ce 및 Pr의 분리에 적합하다고 생각된다. 이때 분리계수는 2.1-2.2이다. 한편 그림 4는 Ce-Pr의 2성분계에서 Ce 및 Nd의 농도비가 3:1의 경우, pH에 따른 Pr/Ce의 분리곡선을 나타낸 그림이다. 분리계수는 Ce 및 Nd의 농도비가 1:3인 경우보다 전체적으로 약간 낮으나(분리계수범위: $\beta=1.2-2.4$), pH가 증가할수록 추출제의 농도에 관계없이 분리계수도 증가하는 경향을 보이고 있다. 이 역시 추출율과 분배계수를 고려하면 pH가 1.5-1.7이고 추출제의 농도가 0.7-1.0M인 경우가 Ce 및 Pr의 분리에 적합하다고 생각된다. 이 때 분리계수는 1.9-2.2이다.

2. Nd-Sm의 2성분계 용매추출

① 분배계수

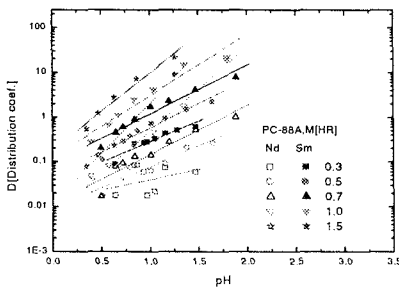


그림 5 pH의 변화에 따른 Nd 및 Sm의 분배계수(Nd:0.03M, Sm:0.09M)

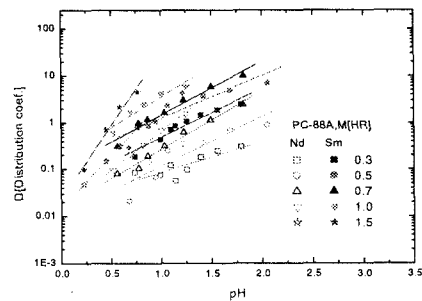


그림 6 pH의 변화에 따른 Nd 및 Sm의 분배계수(Nd:0.09M, Sm:0.03M)

그림 5 및 그림 6은 Nd-Sm의 2성분계 용매추출에서 Nd 및 Sm의 농도비가 각각 1:3과 3:1일 때, pH의 변화에 따른 Nd 및 Sm의 분배계수를 나타낸 것이다. Ce-Pr계에서와 마찬가지로 pH가 증가할수록 Nd, Sm 양 원소의 분배계수는 증가하였으며, 원자번호가 큰 Sm이 Nd보다 분배계수가 크다는 것을 알 수 있다. 또한 추출제의 농도가 증가함에 따라 분배계수도 증가하는데 표 2에 추출제의 농도에 따른 기울기(n)값을 나타내었다. 한편, 금속농도의 변화는 Ce-Pr의 2성분계에서와 마찬가지로 분배계수에는 크게 영향을 미치지 않는다고 생각된다.

②분리계수

추출제 농도 (M)	n값			
	Nd(농도비)		Sm(농도비)	
	1:3	3:1	1:3	3:1
0.3	0.45	0.65	0.93	1.05
0.5	0.94	1.06	1.09	0.92
0.7	1.11	1.25	1.10	1.15
1.0	1.88	1.68	1.38	1.30
1.5	2.26	2.27	1.72	3.15

표 2. 추출제 농도에 따른 기울기(n) 값.

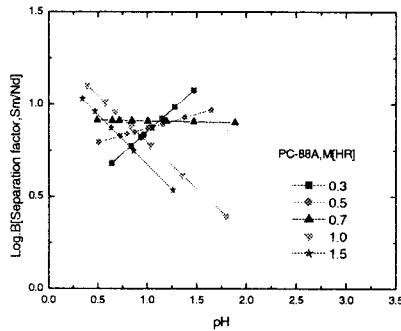


그림 7 pH의 변화에 따른 Sm/Nd의 분리계수(Nd:0.03M, Sm:0.09M)

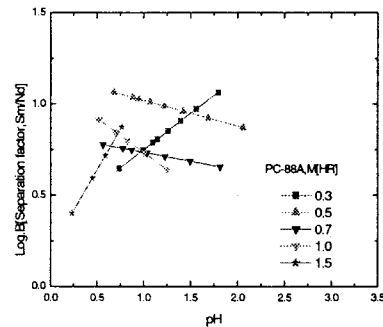


그림 8 pH의 변화에 따른 Sm/Nd의 분리계수(Nd:0.09M, Sm:0.03M)

그림 7 및 그림 8은 pH의 변화에 따른 Sm/Nd의 분리계수를 나타낸 그림이다. 그림 7은 Nd 및 Sm의 농도비가 1:3인 경우인데, 추출제의 농도가 높을수록 pH에 따른 분리계수가 감소하는 경향을 보이고 있다. 즉, 추출제 농도가 1.0M, 1.5M인 경우에는 낮은 pH범위에서, 0.3, 0.5M과 같은 추출제 농도가 낮을 때는 높은 pH 영역에서 분리계수가 높아지는 경향을 보여주고 있다. 따라서 추출율도 높고 분리계수도 높은 조건은 중간정도인 pH가 1.0근방에서 추출제의 농도도 0.7-1.0M이 적합하다고 생각된다. 이때 분리계수 값은 7.6-8.1이다.

한편, 그림 8은 Nd 및 Sm의 농도비가 3:1일 때 pH에 따른 Sm/Nd의 분리곡선을 나타낸 그림이다. 이 경우 역시 추출율과 분리계수를 고려하면 pH가 1.0근방이고 추출제의 농도는 0.7-1.0M정도인 조건이 Nd 및 Sm분리에 적합하다고 생각된다. 이 때 분리계수 값은 6.0-6.3이다.

4. 결론

본 연구에서 실험한 결과를 요약하면 결론적으로 다음과 같다.

1. Ce-Pr의 2성분계 용매추출에서 Ce 및 Pr의 농도비가 각각 1:3 및 3:1 일 때, 분리계수는 Pr의 농도가 높을 때 크고, Ce 및 Pr의 분리에 적합한 조건은 pH가 1.5-1.7이고 추출제의 농도는 0.7-1.0M인 조건이다. 이 때 분리계수는 1.9-2.2이며, Ce의 추출율은 40-60%, Pr의 추출율은 60-80%이다.
2. Nd-Sm의 2성분계 용매추출에서 Nd 및 Sm의 농도비가 1:3 및 3:1 일 때, 분리계수는 Sm의 농도가 높을 때 크며, Nd 및 Sm의 분리에 적합한 조건은 pH가 1.0근방이고 추출제의 농도는 0.7-1.0M정도인 조건이다. 이 때 분리계수는 6.0-8.1이며, Nd의 추출율은 10-20%, Sm의 추출율은 60-65%이다.

-
- 1) 한국과학기술연구원
 - 2) 한국지질자원연구원