

Alamine 336을 이용한 염화네오디뮴 수용액으로부터 Fe 제거

엄형춘* · 이진영** · 김철주** · 손정수** · 윤호성**†

*과학기술연합대학원대학교
305-333 대전시 유성구 과학로 113
**한국지질자원연구원
305-350 대전시 유성구 과학로 92
(2008년 1월 29일 접수, 2008년 2월 14일 채택)

Iron Removal from Neodymium Chloride Solution with Alamine 336

Hyoung-Choon Eom**, Jin Young Lee**, Chul-Joo Kim**, Jung-Soo Sohn** and Ho-Sung Yoon**†

*Korea University of Science & Technology, 113 Gwahangno, Yuseonggu, Daejeon 305-333, Korea

**Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 92 Gwahangno, Yuseonggu, Daejeon 305-350, Korea

(Received 29 January 2008; accepted 14 February 2008)

요 약

본 연구는 염화네오디뮴 수용액으로부터 Fe 성분 제거를 위하여 Alamine 336을 이용한 Fe의 용매추출을 수행함에 있어서, Alamine 336의 농도, 염산 및 염소이온 농도에 따른 Fe 추출 특성 및 유기상으로 추출된 Fe의 탈거공정에 있어 상비와 탈거 용액의 염산 농도의 영향들을 고찰하였다. Alamine 336을 사용하여 Nd, Fe 혼합 용액으로부터 Fe만을 선택적으로 추출할 수 있다는 것을 확인하였으며, 수상의 염산 및 염소이온 농도 증가에 의해 Fe의 추출율이 증가하였다. Fe가 추출된 Alamine 336을 증류수로 탈거할 경우 A/O비 4인 조건에서 99%의 Fe를 탈거할 수 있었으며, 탈거 용액의 염산 농도가 증가할수록 Fe 탈거율이 감소하였다.

Abstract – The removal of iron from neodymium chloride solution was carried out by solvent extraction using Alamine 336 in kerosine. The effect of Alamine 336, hydrochloric acid and chloride ion concentrations on the extraction of Fe were studied. The results showed that Alamine 336 as an extractant for removal of iron was effective and the extraction percentage of iron was increased with increasing hydrochloric acid and chloride ion concentration in aqueous solution. The extraction of 99% of iron is attained at a ratio of A/O = 4 by distilled water. The stripping yield of iron from loaded Alamine 336 decreased with decreasing hydrochloric acid concentration in stripping solution.

Key words: Nd, Fe, Impurity, Alamine 336

1. 서 론

최근 전자산업이 점차 고도화됨에 따라, 첨단소재의 비타민으로 일컬어지는 희유금속, 특히 희토류의 수요가 증대되고 있다. 희토류 금속 또는 화합물은 고순도화 과정을 통해 그 부가가치 및 용도가 급격히 확장되며, 응용분야에 따라서 특정 불순물의 엄격한 제어가 요구되어진다.

희토류 분리·정제 기술은 이들 원소의 물리, 화학적 성질의 유사성 때문에 복잡한 다단의 공정을 거쳐야 하는 등 공정상의 어려움이 있음에도 불구하고, 80년대 이후 희토류 중주국이라 할 수 있는 중국과 일본, 미국을 중심으로 꾸준한 연구개발이 진행되어 왔다. 반면, 비희토 불순물의 경우 전처리과정에서 용이하게 분리할

수 있다는 측면에서 희토류 원소 간 분리공정에 비해 관심이 적었다. 그러나 최근 형광체 및 반도체용 첨단소재로 사용되는 초고순도 희토류 금속 또는 화합물의 경우, 수 ppm 이하의 특정불순물 제어를 요구하므로 기존의 화학적 침전법 등에 의해서는 원하는 기준 이하로 불순물을 제어하기가 매우 힘든 실정이다.

일반적으로 희토류 침출 용액에서 대부분의 불순물은 사전에 제거 되지만 일부가 용액 중에 불순물로 존재하게 된다. 이러한 불순물들 중 Fe는 희토류 원소 간 분리 공정에 악영향을 끼치거나, 화합물 제조 시 제품의 순도에 영향을 미칠 수 있기 때문에 완전하고 효과적인 제거 공정이 필요하다. 대부분의 습식처리 공정에서는 Fe를 제이수산화철(Fe(OH)₃)로 침전시켜 제거하는 방법을 일반적으로 사용하여 왔으나, 이 방법은 용액의 pH를 3이상의 약산으로 높여주어야 하며, 여과가 어렵다는 문제가 있을 뿐 아니라 Fe를 완전하게 제거하기 힘들다.

따라서 본 연구에서는 요구하는 순도까지 Fe의 제거가 가능하며,

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hsyoon@kigam.re.kr

‡ 이 논문은 서강대학교 최정송 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

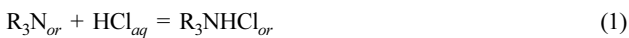
공정 및 작업상 유리한 용매추출법을 이용하여 희토류 용액으로부터 Fe를 제거하기 위한 실험을 수행하였다. 일반적으로 Fe의 용매추출에 가장 많이 사용되는 유기용매는 carboxylic acid, ester 그리고 amine의 세 종류로 나눌 수 있으며, 이들을 이용한 Fe의 추출은 Fletcher 등 다수의 연구자들에 의하여 연구된 바 있다[1, 2]. 그러나 희토류 용액으로부터 철의 용매추출에 관한 연구는 아직 보고된 바가 없다. 본 실험에서는 추출제로 Alamine 336을 사용하였으며, Alamine 336은 amine 계통의 음이온추출제로 Fe 뿐만 아니라 여러 금속의 추출에도 널리 이용되고 있다. 이러한 amine류는 추출시간이 매우 짧을 뿐 아니라 상 분리가 빠르고, 상당히 넓은 pH 범위에서 추출이 가능하다는 이점을 가지고 있으며, 동일한 추출제 농도에서 ester류에 비해 Fe의 추출능력이 우수한 것으로 알려져 있다[1, 3, 4].

Alamine 336에 의한 염화네오디뮴 수용액으로부터 Fe의 추출특성을 조사하기 위하여 추출제의 농도, 염산 및 염소이온 농도의 영향에 대하여 고찰하였으며, 유기상으로 추출된 Fe의 탈거공정에 있어 상(수상/유기상 : A/O)비와 탈거 용액의 염산 농도 등의 영향들을 고찰하였다.

2. 실험방법

염화네오디뮴 수용액으로부터 Fe 제거 실험을 위해 99.9% Nd₂O₃와 FeCl₃·6H₂O(Junsei, 97%)를 염산(DC chemical, 35%)과 증류수에 각각 용해한 후 혼합하여 각각의 농도가 0.01 M인 NdCl₃, FeCl₃ 혼합 용액을 제조하여 수상으로 사용하였다. 추출제로는 Alamine 336을, 희석제로는 kerosine을 사용하였으며 Alamine 336과 kerosine은 모두 시약급으로 정제하지 않고 사용하였다.

염산용액에 함유된 FeCl₃를 Alamine 336으로 추출할 경우 Alamine 336에 의해 염산이 선택적으로 추출되면서 수상의 pH가 증가하므로 Fe³⁺의 침전반응이 일어난다. 따라서 염산의 추출반응을 억제하기 위해 Alamine 336과 염산을 미리 반응시킨 후 kerosine으로 희석하여 추출반응에 사용했으며, Alamine 336과 염산의 반응은 다음과 같다[5].



125 ml separation funnel에 수상과 유기상을 각각 30 ml씩 주입하고 항온 funnel shaker를 사용하여 40 °C에서 300 rpm으로 30분간 교반시킨 후 1시간 정치하여 수상과 유기상을 분리하였으며, 수상의 Nd 농도는 ICP-AES(JY38PLUS, JOBIN YVON), Fe 농도는 AAS(Perkin Elmer, AAnalyst 400)를 사용하여 분석하였다. 추출 후 유기상에서의 Fe 추출율은 초기 수용액상의 농도를 기준으로 물질수지식으로 계산하였으며, 철의 분배계수(D, distribution coefficient)는 다음 식으로 구하였다.

$$D = \frac{\text{iron concentration in the organic phase}}{\text{iron concentration in the aqueous phase}} \quad (2)$$

또한, 유기상으로 추출된 Fe의 탈거 특성을 고찰하기 위하여 추출실험과 같은 방법으로 추출된 유기상층을 증류수를 사용하여 탈거 실험을 수행하였으며, 탈거율도 추출율과 같은 방법으로 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 추출제 농도 영향

추출제 농도의 변화에 따른 Nd, Fe의 추출 특성을 파악하기 위하여 Nd와 Fe의 농도가 각각 0.01 M인 수상에 대하여 Alamine 336의 농도를 0.01 M에서 0.4 M까지 변화시키며 추출실험을 수행하였다. 이때 수상의 염산 농도는 1 M로 조정하였으며, 추출 실험결과를 Fig. 1에 나타내었다.

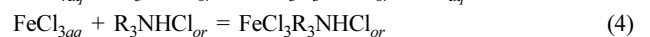
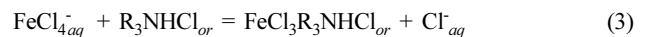
Alamine 336의 농도가 증가함에 따라 Fe의 추출율이 급격히 증가하였다. Alamine 336 0.2 M에서 약 99%의 Fe가 추출되어 수상의 Fe 농도가 5 ppm 수준으로 낮아졌으며, 이 때 분배계수는 90.9였다. 반면, Nd는 거의 추출되지 않았으며, 이 결과를 통해 Alamine 336을 이용하여 Nd, Fe 혼합 용액으로부터 Fe를 효과적으로 제거할 수 있음을 확인하였다.

3-2. 염산 농도의 영향

3.1의 실험을 통해 Alamine 336을 사용하여 Nd, Fe 혼합 용액에서 Fe만을 선택적으로 추출할 수 있다는 것을 확인하였으며, Fe 최적 추출조건 도출을 위해 수용액의 염산 농도의 영향에 대하여 조사하였다.

동일한 실험 조건에서 수상의 염산 농도를 3 M까지 증가시키며 0.2 M Alamine 336으로 추출한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 4.1의 결과와 같이 Nd는 추출되지 않았으며, 염산의 농도가 증가함에 따라 Fe의 추출율이 증가하였다. 염산이 첨가되지 않았을 경우 Fe가 약 3% 밖에 추출되지 않았으나 염산농도 1.5 M에서 99.6%, 2 M에서 99.8%의 Fe 제거율을 나타내었으며, 이 때 수상의 Fe 농도는 각각 2.1 ppm, 1.2 ppm 이었다.

일반적으로 염산용액 중 Alamine 336에 의한 Fe의 추출반응은 음이온교환기구(Anion exchange mechanism)와 용매화반응(solvation)에 따르며 다음 식과 같이 나타낼 수 있다[3, 5].



추출 반응이 식 (3)에 의해 일어나는 경우에는 수상의 염소이온 농도가 증가함에 따라 추출율이 감소한다. 그러나 추출반응이 식 (4)와 같이 일어날 경우에는 수상 중에 염소이온의 농도가 증가함에

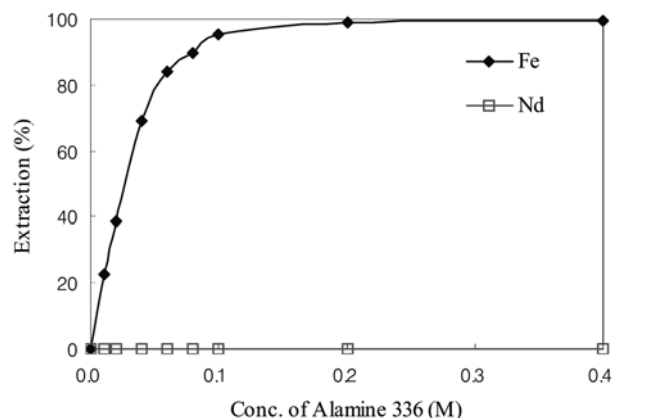


Fig. 1. Effects of the Alamine 336 concentration on the extraction of Nd and Fe (1 M HCl).

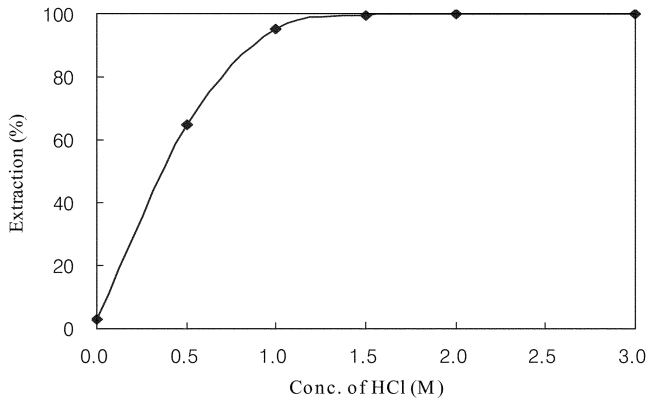


Fig. 2. Effects of HCl concentration on the extraction of Fe (0.2 M Alamine 336).

따라 FeCl₃의 농도가 증가하므로 Fe의 추출율이 증가하게 된다. 따라서 본 실험 결과에서 염산의 농도가 증가함에 따라 Fe의 추출율이 증가하는 것으로 보아 식 (4)에 의해 추출반응이 일어나는 것으로 보여지며, 또한 Nd에 비해 Fe가 염소이온과 안정한 착물을 형성하려는 경향이 더 우세하기 때문에 Fe가 선택적으로 Alamine 336에 의해 추출되는 것으로 사료된다.

3-3. NdCl₃ 농도 영향

음이온교환 추출제인 Alamine 336에 의한 추출반응은 식 (3), (4)와 같이 염화물 상태로 진행되기 때문에 염소이온의 농도에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 그리고 Alamine 336에 의한 추출반응에서 LiCl, NaCl, MgCl₂ 등의 염소이온의 영향에 관한 연구도 다수 보고되어 있다[6-8].

따라서 Nd₂O₃를 염산에 용해시켜 제조한 희토류 용액 내에 포함된 염소이온이 추출에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 NdCl₃ 농도에 따른 Fe 추출 특성에 대하여 조사하였다.

Fig. 3은 NdCl₃ 농도에 따른 Fe 추출율 변화를 나타내고 있으며, NdCl₃의 농도가 높아짐에 따라 수상의 염소이온 농도 증가로 인하여 Fe의 추출율이 크게 증가하였다. NdCl₃의 농도가 1.5 M일 때 수상의 Fe 농도가 1 ppm으로 99.8%가 제거되었으며, 실험결과 NdCl₃의 농도 1 M 이상에서 운전할 경우 염산의 추가 주입 없이 0.01 M의 Fe를 대부분 제거 할 수 있다는 것을 확인하였다. 그러나 Table 1에

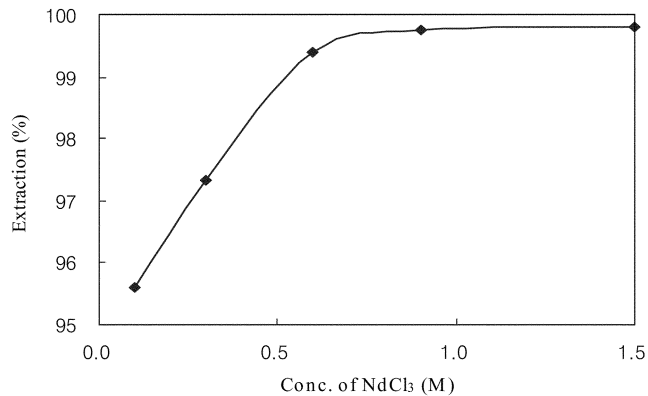


Fig. 3. Effects of NdCl₃ concentration on the extraction of Fe (0.2 M Alamine 336).

Table 1. Effects of NdCl₃ concentration on the extraction of Nd

Conc. of NdCl ₃ (M)	0.1	0.3	0.6	0.9	1.5
Extraction of Nd (M)	0.012	0.053	0.107	0.157	0.194

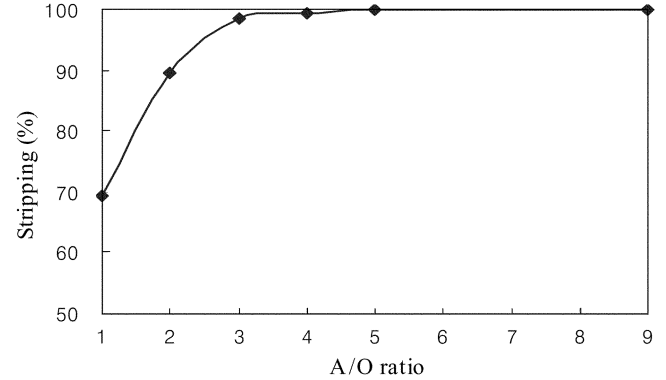


Fig. 4. Effects of A/O ratio on the stripping of Fe.

서 보는바와 같이, 수상의 NdCl₃의 농도가 0.01 M이었을 경우에는 Alamine 336에 의해 Nd가 거의 추출되지 않았지만 NdCl₃의 농도가 FeCl₃에 비해 현저히 높아짐에 따라 일부 Nd가 추출되는 결과를 보였다. 이는 Nd가 Fe에 비해서 비교적 안정한 착물을 형성하려는 경향이 약하지만 농도가 높아짐에 따라 일부 NdCl₃가 형성되어 Alamine 336에 추출되는 것으로 사료된다.

3-4. 유기상의 Fe 탈거 특성

Fe가 추출된 Alamine 336으로부터 Fe를 역추출 하여 추출제로 재사용하기 위한 탈거 실험을 수행하였으며, 증류수를 이용한 Alamine 336으로부터 철의 탈거 반응은 다음과 같다[3].

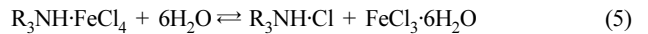


Fig. 4는 증류수를 탈거 용액으로 사용하였을 때의 수상과 유기상의 비(A/O비)에 따른 탈거율 변화이다. A/O비가 1일 때 Fe 69%가 탈거 되었으며, 수상의 양이 증가 할수록 Fe의 탈거율이 급격히 증가하여 수상이 유기상의 4배 이상인 조건에서 99% 이상의 탈거율을 보였다.

이 결과로부터 탈거 과정을 통하여 추출에 사용된 Alamine 336을 재생시켜 재사용 가능함을 확인하였다. 그러나 증류수를 사용하였을 때 Fe의 탈거율이 가장 높기는 하지만, 탈거 용액의 pH 증가

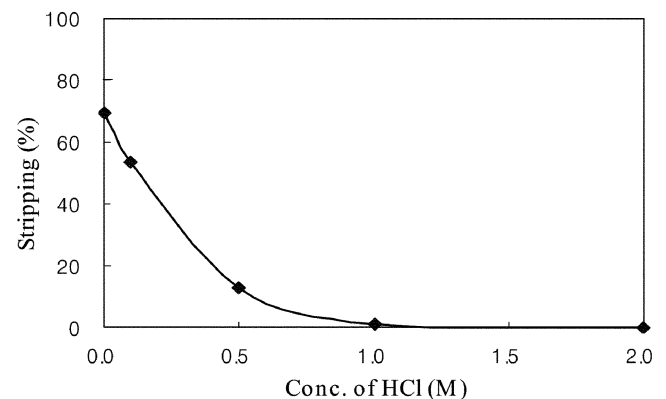


Fig. 5. Effect of HCl concentration on the stripping of Fe.

로 인해 Fe^{3+} 의 침전이 발생하고 상분리 면에서도 좋지 않은 결과를 보인다[3, 9].

Fig. 5는 A/O비 1인 조건에서 탈거 용액의 HCl 농도에 따른 유기상의 Fe 탈거율 변화로, 탈거 용액의 염산농도가 높아질수록 Fe의 탈거율이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서 Fe 탈거율 및 적정 조업 조건을 고려하였을 때 탈거 용액의 염산 농도는 Fe^{3+} 가 수산화물로 침전이 일어나지 않는 pH 2영역인 0.01 M 정도가 적절할 것으로 사료된다.

4. 결 론

염화네오디뮴 수용액으로부터 Alamine 336을 이용한 Fe 불순물 제거 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Alamine 336을 사용하여 $NdCl_3$, $FeCl_3$ 혼합 수용액으로부터 Fe 만을 선택적으로 추출할 수 있다는 것을 확인하였다.

(2) Alamine 336에 의한 추출반응은 염화물 형태로 진행되기 때문에 Fe 추출율을 높이기 위해서는 수상 내에 $FeCl_3$ 와 같은 착물의 농도를 증가시켜야 하며, 수상의 염산 및 염소이온 농도 조절을 통하여 Fe 농도를 1 ppm 수준까지 제어할 수 있었다.

(3) Fe가 추출된 유기상을 증류수로 탈거할 경우 A/O비 4 이상의 조건에서 99% 이상의 Fe를 탈거할 수 있었으며, 적정 조업 조건을 고려하였을 때 탈거 용액의 염산 농도 0.01 M 정도가 적절할 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 기본연구사업인 「귀금속 자원 고부가가치화 복합기술 개발」에 관한 일련의 연구로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한, 존경하는 최청송 교수님의 명예로운 정년 퇴임을 진심으로 축하드립니다.

참고문헌

1. Yoo, E. A. and Hu, S. J., "A Study on the Solvent Extraction of Ferric Ion with D_2EHPA in Sulfuric Acid Solutions Containing Ferric and Zinc Ions," *Journal of Basic Science, Basic Science Research Institute Sungshin Women's University*, **12**(1), 47-63 (1994).
2. Demopoulos, G. P. and Gefvert, D. L., "Iron(III) Removal from Base-Metal Electrolyte Solutions by solvent Extraction," *Hydrometallurgy*, **12**, 299-315(1984).
3. Mahi, P. and Bailey, N. T., "The Use of Coal Spoils as Feed Materials for Alumina Recovery by Acid-Leaching Routes," *Hydrometallurgy*, **13**, 293-304(1985).
4. Lee, M.-S., Lee, K.-J., Lee, J.-Y., Ahn, J.-W. and Oh, Y.-J., "Separation of Iron and Nickel from a Spent Etching Solution by Solvent Extraction using Mixer-settler," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **42**(12), 1034-1038(2004).
5. Lee, M.-S. and Lee, K.-J., "Solvent Extraction Equilibria of $FeCl_3$ with Alamine336 Salt," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **42**(2), 205-211(2004).
6. Ahn, J.-W. and Park, K. H., "Extraction of Iron(III) from a Synthetic Leaching Solution of Manganese Nodules by TBP," *J. of the Korean Society for Geosystem Engineering*, **35**, 588-594 (1998).
7. Ahn, J.-G., Ahn, J.-W. and Lee, M.-S., "Separation of Nickel and Cobalt by Alamine336 from Hydrochloric Acid Solutions," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **40**(7), 799-804(2002).
8. Ahn, J.-W., Ahn, J.-G., Park, K. H. and Shon, J.-S., "Separation of Iron, Manganese and Zinc by Solvent Extraction with Alamine 336 from Chloride Solutions Containing Cobalt and Nickel," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **41**(6), 383-388(2003).
9. Lee, M.-S. and Lee, K.-J., "Separation of Iron and Nickel from a Spent $FeCl_3$ Etching Solution by Solvent Extraction," *Hydrometallurgy*, **80**, 163-169(2005).