

희토류원소별 분리기술 동향

2003. 12

유효신(전문연구위원)

<목차>

제1장 서론	1
제2장 희토류원소의 분리	4
1. 전통적인 분리방법	4
가. 분별결정법	4
나. 분별침전법	5
다. 선택적 산화환원법	6
2. 이온교환 크로마토그래피법	11
가. 용리 크로마토그래피법	12
나. 치환 크로마토그래피법	13
3. 용매추출법	14
가. 희토류원소의 용매추출	15
나. 희토류 추출시약	16
다. 희토류원소의 추출 화학	19
4. 추출 크로마토그래피법	27
제3장 결론	29

<표 차례>

<표 1-1> 희토류원소의 일반적 특성 및 원자 구조	2
<표 1-2> 희토류원소별 용도 및 특성	3
<표 2-1> 희토류 분리에 사용빈도가 높은 추출제의 물리 및 화학적 상수 · 17	
<표 2-2> 희토류원소 분리에 많이 사용되는 추출제 종류와 구조	18
<표 2-3> 나프텐산에 의해 희토류원소의 추출에서 pH _{1/2} 값	25
<표 2-4> 여러 가지 용매들의 분리계수 β	26

<그림 차례>

<그림 2-1> 수은 음극전해환원장치 개략도	9
<그림 2-2> 이온교환격막 전해 환원장치 개략도	9
<그림 2-3> 다공탄소 전극전해환원장치 개략도	10
<그림 2-4> 추출제의 추출력 크기	17
<그림 2-5> HEH/EHP 추출물의 구조	21

제1장 서론

희토류원소란 주기율표상에서 3족에 속하는 원소 중 원자번호가 89번인 Ac을 제외한 21번인 Sc, 39번인 Y 그리고 란타나이드 그룹 15개 원소(57번인 La에서 71번인 Lu)를 포함한 총 17개 원소에서 Sc와 자연에 존재하기 힘든 Pm을 제외한 15개 원소를 말한다. 그러나 희토류라는 문자적 의미와는 달리 이들 원소 중 La와 Ce는 지구상에서 안티몬보다 많고, Lu을 제외한 나머지 원소들은 은(Ag)이나 텅스텐(W)과 비슷한 양이 지구상에 부존되고 있어 최근에는 란탄족 원소라고 부르기도 한다.

란탄족 원소 중에서 Y이 1794년 발견되고, Lu이 1907년에 마지막으로 발견되어 이들 두 원소의 발견 사이에 100년 이상의 세월이 지났다는 사실만 보아도 희토류원소별 분리에 관한 연구에 어려움이 많았다는 것을 짐작할 수 있다. 희토류원소의 원자 구조상 특징은 원소주기율표상의 3족, 6주기로 최외각 전자가 4f 전자궤도에 배열되어 있다는 것이다. 4f 전자궤도에 전자들이 있는 원소를 내부전이원소(inner transition elements)라고 한다. 원자의 핵전하수가 증가함에 따라 4f 전자궤도에 전자들이 채워지기 때문에 원자번호가 작은 원소에서 원자번호가 큰 원소로 갈수록, 즉 가벼운 쪽에서 무거운 쪽으로 갈수록 원자의 크기가 작아진다. 이러한 특이한 현상은 란탄족 원소들에만 있는 것으로 란탄족 수축(lanthanides contraction)이라 한다. 이로 인하여 원자번호가 증가할수록 금속은 활성도가 감소하고, 3가이온의 염기성이 감소하며, 착화합물의 안정도가 증가한다. 희토류원소의 기본 원자구조는 <표 1-1>에 나타낸바와 같다.

이들 희토류원소들은 원소상호간 물리적·화학적 성질이 비슷하여 1900년대까지도 순수한 원소들로 분리·정제할 수가 없어 그 활용도가 거의 없었으나, 분리기술이 발전함에 따라 희토류원소들의 활용은 1950년부터 시작하여 급격히 신장되고 있다. 중요한 용도는 <표 1-2>에 나타낸바와 같이 석유류 제품의 촉매, 유리연마, 철강 제조, 유리제품의 착색제, 카본전극, 강철제조, 자석, 전자제품, 초전도체, 형광체(CRT, LCD, PDP 등의 display용), 레이저(lasers), Nd-유리, Y-Al garnet host crystals, 원자로의 감속재, 연마재, 고온 도자기, cathode coating, capacitors, microwave devices, non-ferrous

alloys, getters, high neutron capture, 용접봉, 특수용 렌즈 등 매우 다양하며, 분리기술의 발전은 새로운 용도개발 연구를 가속화하여 희토류 수요를 급속히 증가시키고 있다.

한편 희토류제품의 부가가치는 제품의 순도가 증가함에 따라 급속히 증가하여, 혼합 희토류광인 바스트나사이트 정광의 가격이 1,700 \$/톤에서 원소별 희토류 산화물 가격이 15,000~16,000,000 \$/톤으로 급속히 증가한다. 따라서 본 연구에서는 희토류원소별 분리기술 동향을 파악하여 향후 본격적인 양산기술 개발 및 산업화 시 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

<표 1-1> 희토류원소의 일반적 특성 및 원자 구조

원소명	원자번호	기호	원자량	전자배열	동위원소
Lanthanum	57	La	138.905	[Xe] $4f^05d^1$	138, 139
Cerium	58	Ce	140.12	$4f^2$	136, 138, 140, 142
Praseodymium	59	Pr	144.907	$4f^3$	141
Neodymium	60	Nd	140.24	$4f^4$	142, 143, 144, 145 146, 148, 150
Promethium	61	Pm	(145)	$4f^5$	
Samarium	62	Sm	150.35	$4f^6$	144, 147, 148, 149 150, 152, 154
Europium	63	Eu	151.96	$4f^7$	151, 153
Gadolinium	64	Gd	157.25	$4f^75d^1$	152, 154, 155, 156 157, 158, 159
Terbium	65	Tb	158.924	$4f^9$	159
Dysprosium	66	Dy	160.50	$4f^{10}$	156, 158, 160, 161 162, 163, 164
Holmium	67	Ho	164.930	$4f^{11}$	165
Erbium	68	Er	167.26	$4f^{12}$	162, 164, 166, 167 168, 170
Thulium	69	Tm	168.934	$4f^{13}$	169
Ytterbium	70	Yd	173.04	$4f^{14}$	168, 170, 171, 172 173, 174, 176
Lutetium	71	Lu	174.97	$4f^{14}5d^1$	175, 176
Yttrium	39	Y	88.905	[Kr] $5s^24d^1$	89

<표 1-2> 희토류원소별 용도 및 특성

용도	특성	관련 원소
금속의 응용	철강의 첨가제로 탈산, 탈황, 개재물의 형상제어, 화학적·기계적 특성 향상	mischmetal*
희토류자석	희토류와 천이금속으로 된 금속 간 화합물은 고성능 영구자석의 조건을 갖추었다.	Ce, Pr, Nd, Sm, Dy
자기디바이스	희토류의 자기적 특성을 이용하는 자기디바이스에는 자기버블메모리, 광·자기메모리, 자기광학소자, 자기냉동이 있다.	Lu, Gd, Tb, Y
촉매	희토류 수요의 30%가 촉매이며, 대표적인 촉매로는 FCC촉매와 자동차용 촉매가 있다.	La, Ce, Pr, Sm
희토류 형광체	형광체는 에너지를 빛으로 변환시키는 재료이며, 현재 형광체 1/2 이상이 희토류를 사용하고 있다. 희토류 형광체에는 칼라TV용, 조명용, X선 증감지용 등이 있으며, 가장 대표적인 것이 칼라TV용 적색 형광체이다.	Pr, Eu, Tb, Y
수소저장합금	대량의 수소를 가역적으로 흡장·방출할 수 있는 합금 및 금속이 수소저장합금이며, 희토류를 사용하는 합금으로는 란타늄계와 미시메탈계가 있다.	La, mischmetal*
세라믹스에 응용	판유리에서 기능성 세라믹스에 이르기까지 광범위한 범위에서 이용되고 있으며, 특히 고온 초전도체세라믹스의 개발이 활발하게 진행되고 있다.	La, Ce, Sm, Gd, Er, Yb, Y

* mischmetal : 세륨(Ce)이 주성분인 혼합희토류합금

제2장 희토류원소의 분리

희토류원소들은 그 화학적 성질이 유사하기 때문에 여러 원소들로부터 한 원소를 분리하는 것은 매우 어려운 기술로 인식되어 왔다. 1787년부터 20세기 중반까지의 고전적인 방법인 분별결정법, 분별침전법 그리고 선택적 산화환원법으로 희토류원소를 분리하여 왔다. 1960년대 이후에 희토류원소에 대한 물리·화학적 특성이 규명되고, 이러한 특성(예를 들면 희토류이온의 착화물이 형성될 때 안정화도가 차이가 나는 특성)을 이용한 혁신적인 분리기술인 이온교환법, 용매추출법 그리고 추출 크로마토그래프 등이 개발되었으며, 이들은 새로운 희토류광물의 개발과 응용을 촉진시켰다.

1. 전통적인 분리방법

가. 분별결정법

분별결정법은 희토류복염 화합물이 물 또는 산 속에서 용해될 때의 용해도 차이를 이용하여 원소별로 분리하는 방법이다. 높은 용해도를 가진 희토류복염은 용액상에 농축되나, 낮은 용해도를 가진 다른 물질들은 주로 고체상에 다량 존재한다. 즉 희토류복염의 용해, 결정 및 분리공정을 반복 처리하면 원소별 희토류를 얻을 수 있다. 이 때 얻는 희토류산물의 순도는 희토류복염의 용해도 차이 및 분별결정 횟수에 의존하게 된다.

분별결정법은 희토류원소 분리의 초기단계에 순수한 La_2O_3 를 제조하는 데 효과적인 기술이었다. 예를 들면 순도 99.9% La_2O_3 는 질산암모늄 희토류복염으로부터 분별결정법으로 제조될 수 있다.

분별결정법은 사용장치가 간편하고 조업이 용이하다는 이점을 가지고 있으나, 조업의 효율성이 매우 낮아 고순도물질을 얻기 위해서는 수백 또는 수천 번의 분별결정 조작을 해야 한다. 그러나 이 공정은 높은 노동력, 낮은 생산성 및 낮은 회수율 때문에 대량 생산에는 적절한 방법이 아니다.

나. 분별침전법

분별침전법은 원리면에서 분별결정법과 매우 비슷한데, 분리는 희토류원소 화합물 사이의 용해도 차이에 기초를 두고 있다. 희토류 혼합용액 중에 적정량의 시약을 첨가하면 용해도가 낮은 희토류 화합물은 침전되고, 용해도가 높은 기타 화합물은 용액 중에 남아 있게 된다. 이를 여과 분리하여 얻은 침전물을 수차례에 걸쳐 다시 침전, 여과 및 용해하면, 각각의 원소별 희토류는 다른 희토류원소 및 기타 불순물로부터 분리된다. 희토류원소들을 침전시켜 분리하는 것으로는 옥살산염, 수산화물, 플루오르화물 및 유기화합물 침전제 등이 일반적으로 사용된다. LnF_3 로 침전시키는 방법은 다량의 인산염, Ta, Nb 등으로부터 일차적인 분리 목적에 많이 이용된다. 또한 LnF_3 의 용해도가 아주 작기 때문에 극소량의 란탄족을 회수할 수 있다.

옥살산염 분리법은 토륨과 알칼리토류 금속들을 다른 모든 란탄족원소들로부터 분리할 수 있는 장점이 있으나, 알칼리토류 금속들과 함께 침전된다. 수산화물로 침전시켜 분리하는 것은 알칼리토류 금속과 알칼리금속들로부터 분리할 수 있는 장점을 가지고 있다. 벤조산, 세바스틱산, 티오계 유기 화합물 및 분자량이 큰 유기 화합물이 유기 침전제로 많이 개발되고 있다. 이들은 란탄족 원소들에 함유된 토륨을 선택적으로 분리하는 데 이용된다.

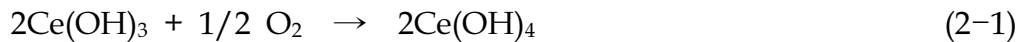
황산희토류복염 침전공정은 희토류를 세륨군(La, Ce, Pr, Nd, Sm), 테르븀군(Eu, Gd, Tb, Dy), 및 이트륨군(Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)의 세 가지 군으로 분리하는 데 이용된다. 황산희토류복염의 침전 생성 과정 중에 EDTA와 같은 복염 침전제가 희토류복염 간의 용해도 차이를 증대시키고, isomorphous capture(이질동상 획득) 현상을 감소시키며, 분리효과 증가 및 순수한 산물을 얻을 목적으로 첨가된다. 이 방법은 순도 99.99%의 Y_2O_3 및 Dy_2O_3 , 99.9%의 Ho_2O_3 및 Pr_6O_{11} , 97% Tb_4O_7 을 제조하기 위하여 이용된다.

옥살산 분별침전의 경우, 이 방법에 의해서 부분적인 농도 차이가 없고, 분리효과가 개선된 균일한 상의 침전을 얻을 수 있다. 옥살산공정은 2회의 반복조작을 통해서 순도 97%의 La_2O_3 를 혼합용액으로부터 쉽게 얻을 수 있다. 분별침전법의 장단점은 분별결정법과 비슷하다.

다. 선택적 산화환원법

(1) 세륨 분리회수의 산화법

원자가 차이에 따라 나타나는 특성을 이용하여 효과적으로 희토류원소를 분리하는 방법이다. 예를 들면 3가 세륨이 산화되어 4가 세륨으로 되면, 염기도가 약해져 세륨 수산화물로 쉽게 전환되어 다른 희토류 3가 원소들과 분리된다. 실제 생산공정에서 희토류 수산화물 슬러리에 산화제로 공기를 지속적으로 주입시키면, 세륨 3가는 다음 반응식과 같이 4가 세륨으로 전환된다.



수산화물은 질산 첨가에 의해서 쉽게 용해되는데 용액의 pH를 잘 조절하면, 3가 희토류원소의 수산화물은 용해되지만 4가의 세륨 수산화물은 용해되지 않아 여과에 의해서 분리된다. 이 때 얻은 CeO_2 는 한번의 조작에 의해서 순도가 90% 정도이며, 이와 같은 방법은 아직도 상업적으로 이용되고 있다.

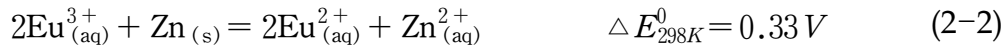
(2) 환원법에 의한 유로퓸 회수

유로퓸은 고순도 산화물 형태의 적색 형광체 활성제로 CRT 및 3파장 형광램프 등에 사용되어 그 수요가 증가하고 있다. 그러나 희토류광물 중에 함유된 유로퓸의 함량은 전체 희토류 중 0.5% 미만으로 고순도화에 여러 단계의 공정이 필요하다. 1940~1950년대까지는 침전법 또는 이온교환수지법으로 유로퓸 함량 8~13%의 중간 농축물을 얻었으며, 1960년대 이후에는 용매추출법으로 유로퓸 함량 75%의 농축물을 생산하고 있다. 이러한 중간 농축물로부터 고순도 유로퓸을 얻기 위해서는 Eu^{3+} 이 Eu^{2+} 으로 쉽게 환원하는 특징을 이용한다. Eu^{2+} 은 3가 희토류 이온의 특성을 상실하고, 알칼리토금속이온 특성을 나타낸다. 이런 성질상의 차이를 이용하여 쉽게 유로퓸을 희토류원소로부터 분리할 수 있다. Eu^{3+} 의 환원법은 주로 금속환원법과 전해환원법 등이 이용되고 있다.

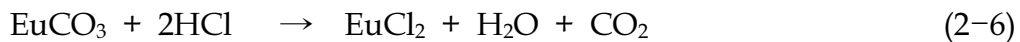
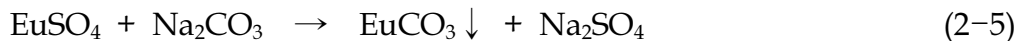
(가) 금속환원에 의한 유로퓸 회수

금속환원법은 현재 공업상에서 보편적으로 사용하는 방법으로 금속아연입자 혹은 아연아말감을 환원제로 사용하여 약산성용액으로부터 Eu^{3+} 를 Eu^{2+} 로 환원시킨다. 일반적으로 아연환원 후 황산 침전법에 의한 1차 정제공정을 거친 후 재아연 환원 과정과 산도 조절에 의한 2차 정제공정을 거친다.

1차 정제공정은 아연 칼럼을 통과하여 환원된 Eu가 황산화 반응기에서 황산과 반응(식 2-2)하여 불용성의 황산 유로퓸으로 침전되며, 이를 고-액 분리하여 정제한다. 주요 반응식은 다음과 같다.



아연환원 및 황산화반응에 의해 순도 90% 가량으로 정제된 Eu농축물은 황산화물 형태로 2차 정제를 위해서는 다음의 반응식에 의해 탄산화물 전환 및 재침출 과정이 필요하다.

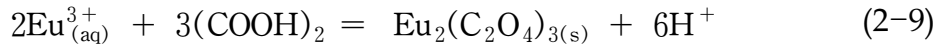


2차 정제 과정은 1차 정제공정에 의해 순도 90% 가량으로 분리된 Eu를 고순도화하기 위해서는 재차 아연 환원한 후 산도조절법을 통해 다른 희토류 이온을 수산화물로 침전시켜 정제하는 공정이다.



이렇게 제조된 2차 정제용액에 옥살산을 가하여 고순도의 유로퓸 옥살레이

트로 침전시킨 후 하소하여 최종제품인 유로퓸 산화물을 제조하기 위한 실험을 수행하며, 주요 반응식은 다음과 같다.



(나) 전해환원에 의한 유로퓸 회수

아연으로 Eu^{3+} 을 환원하는 방법 외에 전해환원법으로 환원할 수 있으며, 그 반응식은 다음과 같다.



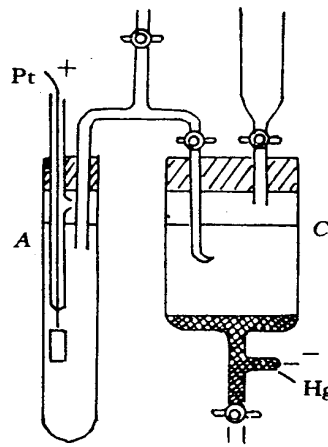
즉, 유로퓸을 함유한 염화희토류용액 전해 시 Eu^{3+} 이 음극에서 Eu^{2+} 로 환원된다. 전해방법은 수은 음극전해법, 다공탄소 전극전해법과 이온교환격막 전해조전해법이 있다. 그러나 Eu^{2+} 가 대기 중의 산소와 접촉하면 산화하는 특성에 의해 안전성이 나쁘기 때문에 지금까지 공업적으로 사용되지 못하였으나, 기술적으로 문제가 해결되면 경제성면에서 가능성이 큰 공정이다. 특히 이온교환격막 전해조전해법은 금속환원법을 대체할 가능성이 가장 크다.

1) 수은 음극전해환원법

전해환원에 의한 유로퓸 정제에 가장 먼저 사용된 수은 음극전해환원법은 염다리(salt bridge)로 연결된 2개의 전해조에 수은을 음극, 백금을 양극으로 각각 사용한다. <그림 2-1>에 간략한 구조를 나타내었다.

환원방법은 SO_4^{2-} 이온을 함유한 유로퓸 농축물을 음극실에, 1 mol/L 농도의 황산용액을 양극에 넣고 전해하면 음극실의 유로퓸이 EuSO_4 침전을 형성한다. 그러나 이 방법은 처리량이 작고 유로퓸 순도가 좋지 않을 뿐만 아니라 산화유로퓸 생산 시 수은 오염에 대한 문제가 발생하여 현재 공업적으로 사용하지 않는다.

<그림 2-1> 수은 음극전해환원장치 개략도

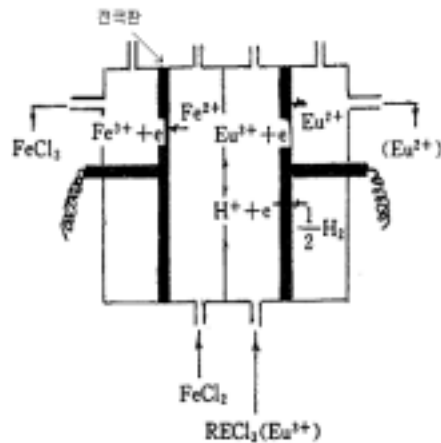


A-Anode; C-Cathode

2) 이온교환격막 전해환원법

80년대에 개발된 이온교환격막 전해환원법은 음이온 교환막으로 분리된 전해조에 각각 다공탄소 전극을 설치하여 전극으로 사용한다(<그림 2-2> 참조). 환원방법은 유로퓸이 농축된 용액을 음극실에, FeCl_2 용액을 양극실에 일정속도로 투입하면서 전해환원시킨다. 1차 환원된 용액을 동일한 구조의 전해조에서 2차 환원시켜 환원율을 99% 이상으로 하여 침전장치로 이송한다. 침전장치는 전해조에서 이송된 Eu^{2+} 용액을 2 mol/L 황산암모늄과 1 mol/L의 황산 혼합용액과 반응시켜 EuSO_4 의 침전으로 분리하는데, 이 때 질소가스로 배기(purge)하여 공기와의 접촉에 의한 유로퓸 산화를 최대한 억제 하여야 한다.

<그림 2-2> 이온교환격막 전해 환원장치 개략도

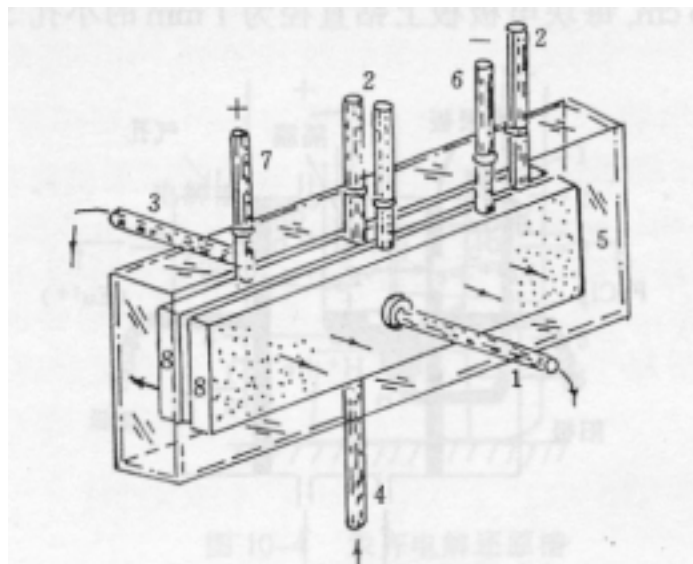


3) 다공탄소 전극전해환원법

다공탄소 전극전해환원법은 이온교환격막 전해환원법과 같이 다공탄소 전극을 사용하지만 이온교환격막 전해전극에 비해 전극의 구멍이 매우 작으며, 공극률은 43%이다(<그림 2-3> 참조).

환원 원리는 유로폼이 농축된 염화희토류와 Br이 함유된 용액을 원료 투입구에 압력을 가하여 투입하면 음극전극의 공극 사이를 통과하면서 유로폼의 환원반응이 일어나고, 양극에서는 Br의 산화반응이 발생하는 원리를 이용한다. 그러나 이 공정 또한 환원율이 낮아 회수율이 떨어지고, Br에 의한 제품 오염이 문제점으로 지적되고 있다.

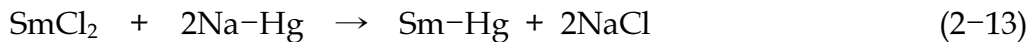
<그림 2-3> 다공탄소 전극전해환원장치 개략도



(1, 3: feed out, 2: gas out, 4: feed in, 5: glass reactor, 6: cathode, 7: anode, 8: porous graphite)

(3) Sm, Eu 및 Yb를 분리하기 위한 Na amalgam 환원

시트르산(Citric acid)을 함유한 염기성 용액 중 혼합 희토류원소들과 Na-Hg 아말감을 반응시키면, 다음 반응식에 따라서 사마륨(Sm)이 풍부한 Na-Hg 아말감이 생성된다.



3가의 Sm은 금속으로 환원되어 Sm 아말감을 생성하는 반면, 기타 희토류 3가는 용액 중에 존재하게 되어 분리된다. 이를 여과 후 염산으로 처리하면 Hg로부터 Sm 원소를 분리할 수 있는데, 이 용액으로부터 약 99% Sm₂O₃를 제조할 수 있다.

(4) Sm, Eu 및 Yb를 분리하기 위한 Hg 음극 분해

수은 음극분해법은 수은을 음극으로, 백금을 양극으로 하여 전해조에서 수은에 대한 수소 과전압이 Eu³⁺ 및 Yb³⁺를 Eu²⁺ 및 Yb²⁺로 환원시키기 충분하므로 가능하다. 환원 후 분리하는 여러 가지 방법이 있을 수 있는데, 이 방법을 이용하면 75% 정도의 Yb₂O₃를 제조할 수 있다.

아말감 음극 분해 및 환원법은 1930년대부터 1960년대 사이에 빠른 반응속도 및 저렴한 생산비 때문에 많이 이용되었으나, 수은은 매우 유독하여 1970년 중반 이후 용매추출법으로 대체되었다.

2. 이온교환 크로마토그래피법

크로마토그래피법은 1906년 농화학자 Tswett에 의해 엽록소를 탄산칼슘 분말관을 통하여 석유에테르로 용리시키는 실험을 통해 처음으로 흡착 크로마토그래피(absorption chromatography)가 적용되었다. 이 때 탄산칼슘관에 엽록소의 각 성분이 여러 색깔 층으로 나타나는데, 색을 의미하는 그리스어 'chromatos'로부터 크로마토그래피라는 이름을 붙이게 되었다.

크로마토그래피법은 혼합물질 분리법의 일종으로, 혼합시료를 탄산칼슘과 같은 난용성 고정상(stationary phase)을 통하여 에테르와 같은 이동상(mobile phase)으로 흘러내리면, 고정상에 대하여 친화력이 큰 성분은 느리게, 친화력이 약한 성분은 빨리 흘러내려서 혼합물을 분리하게 된다. 일반적으로 고정상은 액체 또는 고체, 이동상은 기체 또는 액체이며, 이동상에 녹

아 있는 용질의 각 성분은 두 상 사이에 분배되는 정도가 다르기 때문에 각 성분의 이동속도가 차이가 나서 분리가 가능하다.

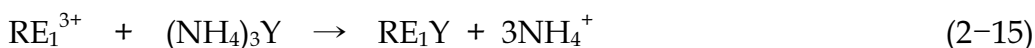
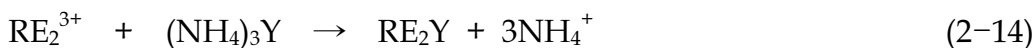
이동상의 용매액체(또는 기체)를 용리액(eluant)이라 하며, 칼럼(column)을 통과하여 용리액이 나올 때, 이것을 용출액(eluate)이라 하고, 칼럼을 통하여 액체(또는 기체)가 지나치는 과정을 용리(elution)라 한다.

1930년대 초부터 이온교환 크로마토그래피법에 의한 희토류원소의 분리연구가 시작되었는데, 1950년대에 탈착제로 아민카르복실착염(amine-carboxyl complexing agent)이 사용되면서 분리 능력이 현저히 향상되었다. 이 방법은 1950년대부터 1970년대까지 고순도 희토류 화합물을 제조하는 데 중요한 의미를 지녔으나, 1970년대 후반부터는 용매추출법에 의해 99~99.99% 희토류 화합물을 제조하고 있다. 최근 99.999% 이상의 고순도 물질이 요구됨에 따라 첨단 산업 분야에 그 응용범위가 점점 넓어지고 있다.

일반적으로 이온교환 크로마토그래피법은 용리 크로마토그래피법, 분별 크로마토그래피법 및 치환 크로마토그래피법 등으로 세분되는데, 희토류원소 분리에는 용리 크로마토그래피법 및 치환 크로마토그래피법이 일반적으로 이용된다.

가. 용리 크로마토그래피법

희토류원소 분리를 위한 용리 크로마토그래피법은 혼합 희토류 용액을 강산성 이온교환수지(RSO_3H)가 장착된 칼럼에 주입시켜 정전력에 기인된 수지에 의하여 희토류이온을 선택 흡착시키는 공정이다. 흡착된 희토류원소는 용리제와 희토류이온에 의해 형성된 착염이온의 서로 다른 안정도 때문에 용리제에 의해서 다른 원소로부터 용리 분리된다. 결과적으로 고순도 희토류 산물이 용리액으로부터 회수되는데, 이를 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



여기서 RE_x^{3+} 는 수지에 흡착된 희토류이온을 나타낸다. RE_2^{3+} 및 $(NH_4)_3Y$

에 의해 형성된 RE_2Y 는 RE_1^{3+} 및 $(NH_4)Y$ 에 형성된 RE_1Y 보다 안정되므로 RE_2^{3+} 이온 용리제로 들어가게 된다. RE_1Y 착화물의 낮은 안정성 때문에 RE_1^{3+} 이온은 칼럼의 낮은 영역에서 수지에 의하여 쉽게 흡착되는데, 이 때 이미 흡착된 RE_2^{3+} 이온과 교환된다. 그리하여 RE_2^{3+} 이온은 RE_2Y 형태의 용리제 안에 지속적으로 들어간다.

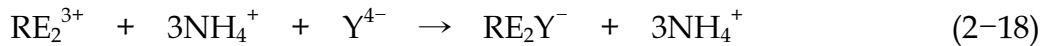


이런 경우, RE_2^{3+} 이온은 평행 과정을 거쳐 공급액보다 상대적으로 농축되고 정제되는데, 반응이 계속 진행됨에 따라 이온은 더욱 안정된 착염을 형성하고, 용리제와 함께 배출되고, 낮은 안정도를 가진 RE_1^{3+} 착이온은 계속적으로 배출된다. 착염제 EDTA와 NH_4AC 를 비교하여 볼 때, NH_4AC 가 값이 싸고 용해도가 크며, 고농도이온의 분리에 이용이 가능하여 생산성이 높다는 특징을 가지고 있다. 실제 생산공장에서 NH_4AC 가 Pr, Nd 및 Y 원소의 분리 및 정제를 위한 용리제로 사용되었다. 이 방법에 의해서 99% Nd_2O_3 와 Pr_6O_{11} 및 99.9999% Y_2O_3 산물을 얻을 수 있다.

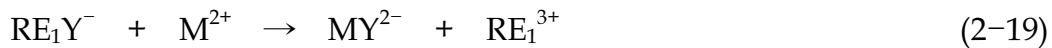
나. 치환 크로마토그래피법

EDTA 착염제는 NH_4AC 보다 폭넓게 용리제로 이용된다. EDTA를 H_4Y 로 표현하면 EDTA에 의해 용출된 REY^- 착이온은 큰 평형상수값을 가지며, RE^{3+} 이온은 흡착되지 않은 수지에 의해서도 거의 재흡착되지 않는다. 이온 교환반응은 반복적으로 일어나지 않으므로 분리효과는 좋지 않다. REY^- 보다 훨씬 큰 안정도를 가진 MY^- 착이온을 형성하기 위하여 반응할 수 있는 다른 형태의 이온은 수지에 미리 흡수시킨다. 그리고 용출된 REY^- 이온이 칼럼으로 흘러 들어가면, RE^{3+} 이온은 M^{2+} 이온에 의해 치환(displacement)되어 수지에 재흡착된다. 이러한 과정이 반복적으로 지속되면서 이온교환 및 분리가 이루어진다. 이러한 방법은 치환 크로마토그래피 공정으로 알려져 있는데, M^{2+} 이온은 지체이온(delayed ion)으로 작용한다.

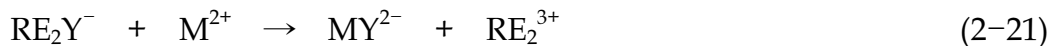
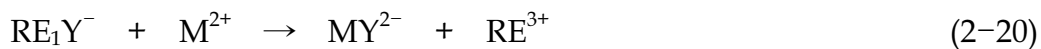
치환 크로마토그래피 공정에서는 다음과 같은 평형반응식이 일어난다.



RE_2Y^- 착이온이 RE_1Y^- 보다 안정하다 가정하면, 다음 반응이 일어날 것이다.



반면 용리액은 아래로 흘러 내려간다.



여기서, 착염제로 더욱 안정화된 RE_2^{3+} 이온은 착이온 교환이 이루어진 후 농축 및 분리된다. 그러므로 RE_1^{3+} 이온은 다단 평형 관계를 통해서 분리된다.

EDTA를 제외한 HEDTA(hydroxyl ethyl-ethylenediamine triacetic acid) 및 DTPA(diethyltriamine pentaacetic acid) 등이 displacement chromatography에서 용리제로 사용될 수 있다. 지체이온으로 사용되는 이온은 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} 등이며, Cu^{2+} 이온이 가장 좋은 것으로 알려져 있다.

치환 크로마토그래피 공정에서 용리액의 농도, 유량, pH, 온도, 칼럼비 등이 잘 조절되면 다른 순도를 가진 희토류 산물을 얻을 수 있다. 이 방법에 의해 순도 99.95%의 Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 및 Y_2O_3 산물을 혼합 희토류 용액으로부터 연속적으로 얻는다.

3. 용매추출법

용매추출은 유기와 무기화합물을 포함하는 물질들을 분리하고 정제하는 데 필요한 중요한 방법이다. 이 기술은 화학공업, 제약, 핵연료, 비철금속, 희유 금속 및 희토류금속의 분리와 정제 등 여러 분야에서 광범위하게 이용되고 있다. 용매추출은 희토류 분리에 있어서 대표적인 분리공정으로 고전적인 방법들과 비교하여 효율이 높고, 조작이 간편한 것으로 알려져 있다. 또한 이온교환방법과 비교하여, 처리비용이 싸고 생산능력이 크며, 조업이 훨씬 빠

르다. 이러한 이유로 1970년대 이래로, 희토류 용매추출의 연구와 응용은 빠르게 발전하였다.

가. 희토류원소의 용매추출

용매추출은 두 가지의 서로 섞이지 않는 상(phase)에서 물질의 선택적인 분포에 기초를 둔 분리공정이다. 즉 두 상의 계(two phase system)에 제3의 조성을 가하면 뚜렷하게 두 상에 그 자신이 분배되는 특성을 이용한다.

추출제를 함유하는 유기상이 희토류를 함유하는 수상과 접촉할 때, 추출제는 유기상에 용해될 수 있는 새로운 화합물을 형성하기 위하여 희토류이온과 반응한다. 다른 말로 표현하면 희토류가 수상에서 유기상으로 이동된다. 이러한 공정은 희토류의 용매추출로 알려져 있다. 분배비(distribution ratio) D 는 추출계가 평형에 도달할 때 수상의 희토류 전체 농도에 대한 유기상의 희토류 전체 농도의 비로 정의된다.

$$D = \frac{C_{o(t)}}{C_{a(t)}} \quad (2-22)$$

D 는 희토류이온을 추출할 수 있는 추출제의 추출능을 표현한다. 따라서 D 가 강할수록 추출능이 더욱 강하다. 이웃하는 희토류원소에 대한 분리계수(separation factor) β 는 다음과 같이 정의된다.

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} = \frac{C_{A(o)}/C_{A(a)}}{C_{B(o)}/C_{B(a)}} = \frac{C_{A(o)}^* C_{B(a)}}{C_{B(o)}^* C_{A(a)}} \quad (2-23)$$

여기서 $C_{A(o)}$, $C_{B(o)}$, $C_{A(a)}$ 그리고 $C_{B(a)}$ 는 각각 유기상과 수상 내 원소 A와 B의 농도를 나타낸다. 아래첨자 (o)와 (a)는 상호평형이 이루어진 유기상과 수상을 의미한다. β 가 클수록 분리효과가 크다.

나. 희토류 추출시약

일반적으로 희토류 추출제들은 수상에서 희토류 양이온을 복합체화하여 유기상에 용해되어 추출할 수 있는 형태로 만드는 능력이 있는 유기화합물들이다. 추출제는 다음과 같은 특성을 가지고 있어야 한다.

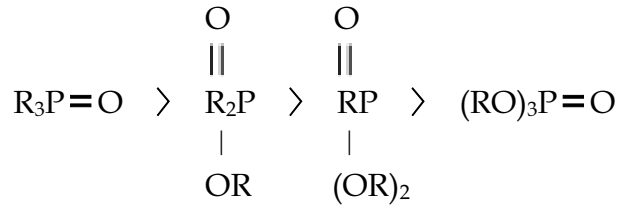
- 좋은 선택성
- 높은 추출능
- 적은 비중
- 낮은 점도 및 높은 점화점
- 산이나 알칼리 및 산화환원에 강해야 함.

이상에 열거한 특성을 만족시키는 적절한 추출제를 선택하는 것이 아주 중요하다. 희토류원소들의 추출에 있어서, 오직 약간의 추출제만이 위에서 언급한 필수 사항들을 가지고 있다. 이들은 주로 중성과 산성 phosphorous 시약들을 포함하는 organophosphorous-based 추출제, carboxyl acids 그리고 몇몇 amine 등이다.

(1) 중성 phosphorous 시약

이들 시약들은 각 인산분자에서 세 수산화그룹(OH-)이 에스테르화되거나 완전 또는 부분적으로 알킬그룹으로 치환될 때 형성되는 화합물로 간주될 수 있다. Phosphoryl 그룹(P=O)의 각 산소원자는 자유로운 독립 전자쌍을 가지고 있으며, 따라서 중성 착화염을 형성하기 위하여 희토류이온과 결합하는 배위결합형태를 취할 수 있다. R 그룹은 phosphoryl 그룹(P=O)의 결합 극성(bond polarity)을 증가시킬 수 있으며, 전자를 밀어내는 행동 때문에 산소원자의 전자밀도를 증진시킬 수 있다. 따라서 R 그룹의 수를 증가시키는 것은 배위력을 증가시킬 수 있으며, 이들 추출제의 추출력 크기는 다음과 같이 일반화될 수 있다.

<그림 2-4> 추출제의 추출력 크기



(2) 산성 phosphorus 시약 및 카르복시산

산성 phosphorus 시약은 적어도 하나 또는 두 수산화그룹(OH-)이 에스테르화되거나 치환되지 않는 인산으로부터 얻을 수 있는 약 유기산이다.

<표 2-1>과 <표 2-2>에 희토류의 추출과 분리에 사용되는 추출제의 종류, 물리적, 화학적 특성 및 구조를 나타내었다.

<표 2-1> 희토류 분리에 사용빈도가 높은 추출제의 물리 및 화학적 상수

추출제	분자량 (M)	비중 d(g/cm ³)	용해도 (g/1000cm ³)	끓는점 (°C)	인화점 (°C)	점도 (25°C)(C.P)	유전상수 (ε)
TBP	266.32	0.973 (25°C)	0.28 (25°C)	142 (1.6 mmHg)	212	3.32	8.05 (25°C)
D2EHPA	322.43	0.9700 (25°C)	0.012 (25°C)		233	0.42	
HEH(EHP)	306.40	0.949 (25°C)	0.029		194		
Naphthenic acid	200-400	0.9530					
AN-19	312.60		0.04				
Alamine 336	349.00	0.8153 (25°C)	0.01 (25°C)	80~230 (3 mmHg)	226	10.4	2.44 (20°C)
Aliquat 336	459.20	0.8951			170	12.04	

<표 2-2> 희토류원소 분리에 많이 사용되는 추출제 종류와 구조

종류	이름	구조	상용어	응용의 예
중성 인(磷)	Trialkyl phosphate	$(C_4H_9O)_3-P=O$	TBP	RE ³⁺ 로부터 Th ⁴⁺ 와 Ce ⁴⁺ 분리
	Dimethyl heptylmethyl phosphonate	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (C_6H_{13}-CH-O)_2P \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$		La ³⁺ , Pr ³⁺ 와 Nd ³⁺ 분리
	Trioctyl phosphine oxide	$(C_8H_{17})_3-P=O$	TOPO	
산성 인(磷)	di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \\ (C_4H_9-CH-CH_2-O)_2P \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad OH \end{array}$	HEEHP D2EHPA	다른 원소로부터 각각 RE ⁺³ 분리
	2-ethyl hexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \\ C_4H_9-CH-CH_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad P \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ C_4H_9CH-CH_2-O \quad OH \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	HEH(EHP) PC-88A (Japan)	다른 원소로부터 각각 RE ⁺³ 분리
	Tetradecyl phosphoric acid	$C_{14}H_{29}O-P(=O)(OH)_2$		Fe ³⁺ 로부터 RE ³⁺ 분리
카르복시산	Naphthenic acid	$R-C_5H_5-(CH_2)_n-CH=O$	Naphthenic acid	Y ₂ O ₃ 정제
아민 (Amine)	Secondary carbon primary amine	$(C_nH_{2n+1})_2-CHN \begin{array}{l} / H \\ \backslash H \end{array}$ n=9-11	AN19	불순물로부터 RE ³⁺ 분리
	Trialkyl amine	$(C_nH_{2n+1})_3-N$ N=8-10	Alamine336	Fe ²⁺ 로부터 RE ³⁺ 분리
	Chloro-methyl trialkyl amine	$[(C_nH_{2n+1})_3-N-CH_3]Cl$ n=7-11	Aliquat336	순수한 Y ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ 및 Pr ₆ O ₁₁ 제조

다. 희토류원소의 추출 화학

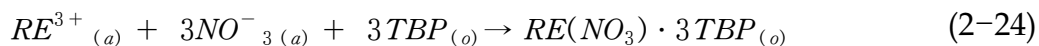
희토류 원소들의 추출반응은 3형태로 분류된다.

- Neutral complexation extraction(중성 착화물 추출)
- Acidic complexation extraction(산성 착화물 추출)
- Ionic bond extraction(이온결합 추출)

(1) 중성 착화물 추출(Neutral Complexation Extraction)

중성 phosphorus 시약과 같은 중성 추출제가 중성 착화물[RE(NO₃)₃]을 형성하기 위하여 수상에서 중성 추출할 수 있는 분자들과 배위될 때, 중성 착화물 추출이 일어나며, 중성 착화물은 유기상으로 추출된다.

이러한 반응을 설명하기 위하여 중성 phosphorus 추출제인 TBP를 예로 들어보자.



추출계에 대한 평형상수 K 는 다음과 같으며, 여기서 []는 농도를 나타낸다.

$$K = \frac{[RE(NO_3)_3 \cdot 3TBP]_{(o)}}{[RE^{3+}]_{(a)} * [NO_3^-]_{(a)}^3 * [TBP]_{(o)}^3} \quad (2-25)$$

분배비 D 는 다음과 같이 정의된다.

$$D = \frac{[RE(NO_3)_3 \cdot 3TBP]_{(o)}}{[RE^{3+}]_{(a)}} \quad (2-26)$$

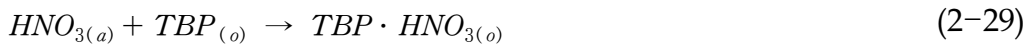
분배비와 평형상수와의 관계는 다음과 같다.

$$D = K * [NO_3^-]_{(a)}^3 * [TBP]_{(o)}^3 \quad (2-27)$$

식 (2-27)로부터, 양변에 log를 취하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\log D = \log K + 3\log[NO_3^-]_{(a)} + 3\log[TBP]_{(o)} \quad (2-28)$$

수상에 존재하는 무기질산은 TBP에 의하여 동시에 유기상으로 추출될 수 있다.



따라서 위에서 언급한 TBP의 자유농도는 다음과 같다.

$$[TBP]_{(o)} = C_{TBP} - 3[RE(NO_3^-)_3 \cdot 3TBP]_{(o)} - [HNO_3 \cdot TBP]_{(o)} \quad (2-30)$$

여기서 C_{TBP} 는 반응이 일어나기 전에 계에 존재하는 TBP의 초기 농도이다.

(2) 산성 착화물 추출(Acidic Complexation Extraction)

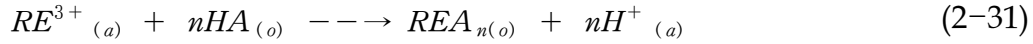
이러한 형태의 추출은 양이온 교환과 배위반응 모두를 포함하는 공정이다. 한편, 킬레이트 시약, acidic phosphorus 시약 또는 카르복시산과 같은 추출제 분자들로부터 방출되는 수소이온은 수상에서 추출물 중의 희토류 양이온과 교환된다. 즉 양이온 교환반응이 일어난다. 동시에 여러 착화물을 형성하기 위하여 ketone 그룹(C=O) 또는 phosphonyl 그룹(P=O)의 산소원자가 희토류이온들과 배위결합한다.

이 추출계에서는 5개의 평형공정이 존재한다.

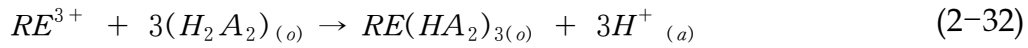
- 두 상들 사이에 산성 추출제가 분포되어 있다.
- 수상에서 해리된다.
- 희토류 화합물은 수상에서 해리된다.

- 희토류이온들은 수상에서 해리된 추출제와 결합한다.
- 형성된 착화물은 두 상 사이에 분포된다.

이들 평형과정 모두는 다음 식으로 표현될 수 있다.

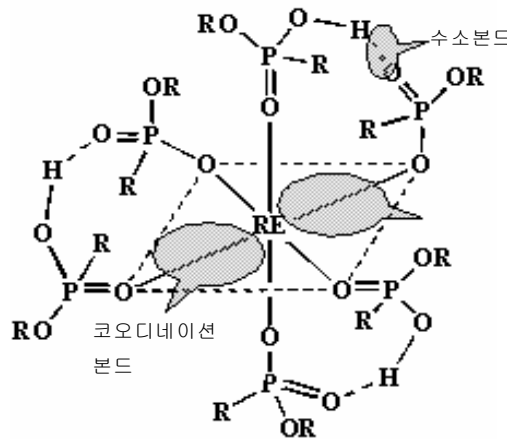


예로 phosphorus 시약을 택하여 설명해 보면 다음과 같다.



추출물 $RE(HA_2)_3$ 의 구조는 다음과 같다.

<그림 2-5> HEH/EHP 추출물의 구조



이 추출물은 형성평형상수 K 가 다음과 같이 주어지는 8개의 고리를 갖는 킬레이트 화합물이다.

$$D = \frac{[RE(HA_2)_3]_{(o)}}{[RE^{3+}]_{(a)}[H_2A_2]_{(a)}^3} \quad (2-33)$$

분배비 D 와 평형상수 K 사이의 관계식은 다음과 같다.

$$D = \frac{K[H_2A_2]_{(a)}^3}{[H^+]_{(a)}^3} \quad (2-34)$$

양변에 \log 를 취하면,

$$\log D = \log K + 3\log[H_2A_2] - 3\log[H^+] \quad (2-35)$$

동일한 추출계에서 두 인접한 희토류에 대한 분리계수 β 는 다음과 같이 묘사될 수 있다.

$$\beta_{Z+1/Z} = D_{Z+1} / D_Z = K_{Z+1} / K_Z \quad (2-36)$$

분배비 D 와 분리계수 β 에 영향을 미치는 주요 인자들은 다음과 같다.

□ 희토류이온 성질의 영향

“란타니드 수축” 때문에 원자수가 증가함에 따라 희토류이온들의 반경은 감소한다. 만일 그들의 원자수가 동일하다면, 이온의 반경이 작을수록 추출물이 더욱 안정하고, 분배비 D 가 더욱 커질 것이다. 희토류이온의 원자는 상태가 높을수록 추출물은 더욱 안정하고, 분배비 D 는 더욱 커지는 규칙성이 존재한다. 추출에서 추출제로 D_2EHPA 를 사용할 때, 4가 Ce의 분배비, $D_{Ce(IV)}$ 는 $D_{Eu(III)}$ 보다 매우 크다. 예를 들면 $\beta_{Ce(IV)/Eu(III)}$ 는 약 5.2×10^3 이다. 그렇기 때문에 원자가 상태의 변화는 각 희토류원소들을 고효율로 추출하고 분리하는데 이용될 수 있다.

□ 수상의 산도 효과

식 (2-36)에 따르면, $\log D$ 와 $\log[H^+]$ 를 plot하면 기울기 -3 인 직선을 얻을 수 있으며, 절편은 $\log K + 3\log[H_2A_2]$ 와 같다. 이러한 결과로부터 수상이 같은

산도에서 경(輕), 중(中), 중(重) 희토류이온들의 분배비 차이는 매우 크다. 예를 들면, S_m 의 분배비가 $D_{sm}=1$ 일 때 $\log[H^+]=0.6$ 이며, $[H^+]=0.25$ M이다. 만일 추출에서 염산의 산도가 0.25 M로 선정되면, S_m 과 S_m 뒤에 있는 다른 중(中), 중(重) 희토류이온들은 쉽게 추출될 수 있는 성분이 되는데, 이러한 이유는 그들의 분배비가 모두 1보다 크기 때문이다. S_m 전에 있는 경희토류 이온들은 거의 추출할 수 없는 성분이 되어 수상에 남아있게 되는데, 이들의 분배비가 모두 1보다 작기 때문이다. 그러므로 경희토류 그룹으로부터 S_m 과 중(中), 경희토류원소들의 그룹을 분리할 수 있다.

만일 산도가 변한다면 다른 희토류원소들을 이웃하는 원소로부터 분리할 수 있다. 이러한 이유에서 적당한 산도를 갖는 세정용액을 사용하면 이미 유기상으로 추출된 분배비가 1보다 작은 희토류이온들은 더욱 정제하기 위하여 유기상에 남아있는 성분들이 쉽게 역 추출되어 새로운 수상으로 이동된다. 이와는 반대로 유기상에 있는 모든 희토류이온들의 분배비가 보다 매우 작게 하기 위하여, 적당한 산도의 수용액이 역추출(탈거) 용액으로 선정될 수 있다. 그리고 이들 원소들은 새로운 수상으로 이동될 것이다.

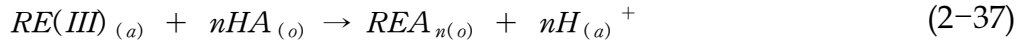
□ 추출제농도의 영향

식 (2-35)에서와 같이 분배비는 자유 추출제농도의 3제곱에 비례하므로 추출제농도의 증가는 원칙적으로 장점이 된다. 그러나 실제로 여러 인자들이 포괄적으로 고려되어야 한다. 일반적으로 1~1.5 M의 농도를 갖는 산성 phosphorus 시약이 추출제로 사용된다.

□ 온도의 영향

온도는 추출반응의 평형에 영향을 미치기 때문에 분배비에 영향을 미친다. 대부분의 경우에 온도의 증가는 분배비를 감소시킨다. 그러나 분리계수에 대한 온도의 영향은 불규칙하다. 일반적으로 상업생산에서 추출은 15°C 이상에서 수행된다.

카르복시산은 용매추출에서 매우 중요하며, 카르복시산에 의한 추출은 역시 산성 착화 추출이다.



따라서 분배비 D 는 다음과 같은 관계식을 갖는다.

$$D = K [HA]_{(o)}^n / [H^+]^n \quad (2-38)$$

양변에 \log 를 취하면,

$$\log D = \log K + n \log [HA]_{(o)} + nPH \quad (2-39)$$

카르복시산 추출계에서 분배비 D 에 영향을 미치는 인자들은 기본적으로 phosphorus 시약의 경우와 유사하다. 그러나 카르복시산의 해리상수 pK_a 값이 D2EHPA와 HEH(EHP)와 같은 산성 phosphorus 시약의 해리상수보다 1~2 차수가 크기 때문에 카르복시산의 수산기그룹의 수소이온들은 낮은 산도에서도 거의 해리되지 않는다. 따라서 희토류이온들은 이온교환에 의하여 카르복시산과 반응할 수 없으며, 추출은 일정영역의 pH에서만 수행된다.

산도 영향의 논의 전에 새로운 상수 $pH_{1/2}$ 가 설명되어야 한다. 이것은 금속의 분배비 $D=1$ 일 때의 pH 값이다. 즉, 추출효율이 50%이거나, 금속의 50%가 추출되는 산도가 $pH_{1/2}$ 로 알려져 있다. 식 (2-39)에서 분배비 D 는 1, 또는 $\log D=0$ 이라고 가정하며, pH는 $pH_{1/2}$ 로 대치된다.

$$\log K = -npH_{1/2} - n \log [HA]_{(o)} \quad (2-40)$$

$$\log D = n(pH - pH_{1/2}) \quad (2-41)$$

따라서 $pH_{1/2}$ 가 작을수록, 평형상수 K 와 분배비 D 는 더욱 커지며 금속의 추출은 더욱 커진다. 그렇기 때문에 $pH_{1/2}$ 값은 같은 원자가를 갖는 금속이

온들의 추출 정도를 나타내는 척도가 된다. <표 2-3>은 나프텐산(naphthenic acid)에 대한 희토류원소들의 추출 $pH_{1/2}$ 값을 나타내고 있다.

<표 2-3> 나프텐산에 의해 희토류원소의 추출에서 $pH_{1/2}$ 값

RE(III)	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
$pH_{1/2}$	3.95	3.89	3.78	3.74	4.1	3.73	3.62	3.76
RE(III)	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
$pH_{1/2}$	-	3.73	3.97	3.84	3.92	4.02	-	4.30

서로 다른 원자가 상태를 갖는 이온들의 분배비 D 에 대한 pH 값의 영향은 매우 크다. 자유 추출제농도가 상수로 일정하게 유지되고, 계의 pH가 1 unit에 의하여 증가되어 1가 이온들의 분배비가 1차의 크기로 증가된다면, 2가 이온들의 분배비는 10차의 크기로 증가될 것이며, 3가는 100차로 증가될 것이다.

<표 2-4>는 이원계 용매추출의 기초실험에서 각기 다른 용매의 종류와 분위기 하에서 얻어진 분리계수자료를 나타낸 것이다.

〈표 2-4〉 여러 가지 용매들의 분리계수 β

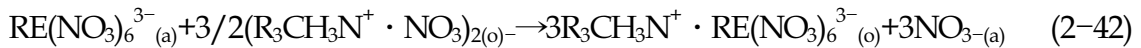
용매종류	TBP		D2EHPA		HEH(EHP)	Versatic acid-10	
水相	Rare-earth nitrates		HCl	HClO ₄	HNO ₃	HNO ₃	HCl
	Ln ₂ O ₃ 400g/l	Ln ₂ O ₃ 400g/l					
유기상 (有機相)	TBP-Shellsol 50 vol%		D2EHPA-Toluen 20 vol%		PC-88A -n-decane 1M		
Ce/La	1.70	-	2.4	3.0	7.1	1.2	1.2
Pr/Ce	1.75	-	2.8	2.1	2.5	1.2	1.2
Nd/Pr	1.50	-	1.7	1.4	1.5	1.2	1.2
Sm/Nd	2.26	1.55	5.0	6.8	9.6	1.5	1.5
Eu/Sm			2.2	1.9	2.9		
Gd/Eu			1.6	1.4	1.9		
(Gd/Sm)	1.01	0.99	(3.5)	(2.7)	(5.5)	1.5	1.4
Tb/Gd			3.2	5.0	6.5		
Dy/Tb			2.0	2.1	3.1		
(Dy/Gd)	1.45	1.08	(6.4)	(10.5)	(20.1)	1.5	1.4
Ho/Dy	0.92	0.89	2.1	1.9	1.9	1.2	1
Er/Ho	0.96	0.78	2.1	2.3	3.2	1.2	1
Tm/Er			2.5	2.5	6.0		
Yb/Tm			2.5	3.1	3.3		
(Yb/Er)	0.81	-	(6.3)	(7.8)	(19.8)	1.5	1
Lu/Yb			1.8	1.9	1.8		

(3) 이온 결합 추출

아민 추출제는 아민염 생성을 위하여 산을 추출할 수 있다. 4차 암모늄염(quaternary ammonium salt)의 아민염 양이온은 이온결합 화합물이라고 알려진 중성 화합물 생성을 위해서 양-음 전하의 상호 친화력을 통해서 수용액 중에 함유된 착화물 음이온과 반응한다. 이런 생성 과정을 이온결합 추출

이라고 부른다.

4차 암모늄염(chloro-methyl trialkyl amine)은 질산과 반응하여 4차 암모늄질산염($R_3CH_3N^+NO_3^-$)을 생성한다. salting-out 시약이 수용액 속에 첨가되면 질산이온의 농도가 매우 높아져 4차 암모늄질산염에 의해 희토류이온의 추출은 주로 음이온 추출반응이 된다.



4. 추출 크로마토그래피법

추출 크로마토그래피법은 용매추출법과 이온교환 크로마토그래피법의 조합에 의한 새로운 분리공정이다. 분리장비와 작동법 등은 이온교환 크로마토그래피법과 유사하지만 칼럼 내에서의 반응은 추출제(extractant)가 중합되어 있는 추출 수지(extraction resin)에 의해 분리된다. 그러므로 이 공정은 이온교환 크로마토그래피법처럼 높은 다단 분리의 고효율과 용매 추출에서의 높은 선택도 및 분리효율 등의 장점을 모두 지닌다. 즉, 추출 크로마토그래피법은 높은 분리효율과 분리 시 칼럼 내에 에멀션(emulsion)이 발생하지 않는 장점 등이 있다. 또한 추출 수지는 재생하여 반복적으로 사용할 수 있으며 용리액으로는 저가인 무기산을 선택적으로 사용할 수 있으므로 소규모의 공정에서 고순도 희토류원소를 생산하기에 적합하다.

중희토류원소의 분리 정제에 대한 본 방법 적용은 1960년대부터 시작되었다. 당시 용매추출법은 담체(carrier)인 등유(kerosene)에 중희토류원소만 소량 흡착되는 단점을 지니고 있었다. 원료의 손실이 많은 용매 추출공정들에 대해 추출 크로마토그래피법은 획기적인 방법으로 제안되었다. 이후 1970년대 초기, Kroebel과 Menjar은 styrene divinyl benzene의 고분자물질의 골격기공(frame pore)에 추출제를 합성하여 추출수지인 Levertrel resin을 제작하였으며, extraction-elution resin이라고 불렸다. 담체의 흡착력 보완은 1980년대에 이루어졌으며, South China Normal College와 중국의 다른 연구가들은 이러한 종류의 extraction-elution resin을 합성하였으며 분리에 사용하였다.

추출 크로마토그래피법은 용매 추출과 같이 선택적으로 분리하는 것이 아

나라 모든 희토류원소를 흡착하여 용리액을 흘려주었을 때 흡착력의 차이를 이용하여 분리하는 방법이다. 희토류원소의 경우 원자번호가 증가할수록 이온반경이 작아지며 산화력이 약해지는데, 이러한 이유에서 원자번호가 작은 것보다 원자번호가 큰 희토류원소일수록 추출제인 추출 수지에 더 잘 흡착된다. 이렇게 희토류가 흡착된 칼럼에 용리액을 흘려주어 원자번호가 작은 희토류원소부터 용출시켜 분리하는 방법이다.

제3장 결론

앞서 살펴본바와 같이 희토류원소는 형광체, 고자력 자석, 촉매, 특수 합금, 수소 저장 금속 등 각종 기능성 재료의 기초소재로 활용되는 매우 중요한 원소이다. 이러한 기능성 재료로 이용되는 희토류원소는 최소 99% 이상의 순도가 요구된다. 특히 차세대 동력 산업인 디스플레이 산업의 핵심소재 중 하나인 형광체의 경우, 최소 4N 이상의 순도가 요구되고, 반도체 첨가용 희토류원소는 6N 이상의 순도가 요구된다. 따라서 희토류원소별 분리기술은 희토류소재 산업의 응용 한계를 규정짓는 매우 중요한 기술로 인식되고 있으며, 선진국에서는 이에 대해 집중 투자하여 상업화단계에 이르고 있다.

희토류원소별 분리에는 희토류원소 간의 착화물 형성 시 안정화도 차이가 이용하는 용매추출법이 대표적으로 이용되고 있으며, 최근 용매추출법의 한계를 극복하기 위해서 다품종 소량 생산이 가능한 추출 크로마토그래피법을 이용한 분리공정 개발에 대한 연구가 진행되고 있다.

국내의 경우, 희토류자원이 부존되어 있으나 환경적 문제로 자원개발에 많은 어려움이 있어 국내에서 소비되는 희토류소재는 전량 수입에 의존하고 있다. 그러나 자원의 편재성으로 인해 희토류자원을 전략적으로 수출입을 통제하는 등 원료 확보에 어려움을 겪을 것으로 예상된다. 이를 극복하기 위해서는 자원보유국이 보유하고 있지 않은 분리기술을 포함한 응용기술을 확보하여 상호보완적인 교류를 통해 원료 확보를 담보하는 것이 국내 희토류소재 산업의 지속적인 발전에 절실히 요구된다.

<참고문헌>

1. Yu Zongsen, Chen Minbo: "Rare Earth Element & Their Applications", Metallurgical Industry Press, Beijing(1995)
2. Powell J. E.: Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Pergamon Press, Oxford(1964)
3. Preston J. S.: "The Influence of Extractant Structure on the Solvent Extraction of Uranium(VI) and Thorium(IV) from Nitrate Media by Dialkyl Sulphoxides", Chemical Technology and Biotechnology, v. 65, No. 1, p. 93(1996)
4. Cha K. W.: "Separation and Recovery of Rare Earths by Ion Exchange Chromatography", J. Korean Chem. Soc., v. 41, No. 11, p. 612(1997)
5. Christian Pin, J. F. S. Zaldugui: "Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography application to isotopic analyses of silicate rocks", Analytica Chimica Acta, v. 339, p. 79~89(1997)
6. A. Mersmann : Crystallization Technology Handbook(1994)
7. P.Herderson, ed.: "Rare-earth Element Geochemistry", Elsevier Science Publishers, C. R. Neary, and D. E. Highley(1984)
8. D. J. Kingsnorth: "A strategy for the Development of A Rare Earths Business in Western Australia", Ashton Rare Earths Limited (November 1992)
9. Qin Shuncheng: "Research and Development of Rare Earth Materials in China", Rare Earth Research Institute General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing China(1993)
10. Yukio, N., Yao, B.: "Recovery and Separation of Lanthanum(III), Aluminum(III), Cobalt(II), and Nickel(II) from Misch Metal by Solvent Extraction Using Bis(2-ethylhexyl)phosphinic Acid", J. Separation Sci. and Tech., Vol. 32, No. 6, pp. 1053-1065(1997)

11. S. Mishra, V. Chakravortty,: "Binary mixture of PC88A and TOPO as extractant for thorium(IV) from aqueous HNO₃ and H₂SO₄ media", J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 207, No. 1, pp. 53-62(1996)
12. R. W. Rinehart, Anal. Chem., 26, 1820.(1954)
13. Zhonghuai Wang, Genxiang Ma, Degian Li,: "Extraction and Separation of Heavy Rare Earth(III) with Extraction Resin Containing Di(2,4,4- Trimethyl Pentyl)Phosphinic acid(Cyanex 272)", Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 16, No. 3, pp. 813-828(1998)