

크로마토그래피법을 이용한 중희토류 분리기술 현황

2003. 5.

유효신(전문연구위원)

<목 차>

제 1 장 서론	1
1. 희토류 분리법 개론	1
2. Chromatography법의 개론	2
제 2 장 이론적 배경	4
1. 희토류 원소의 특징	4
1.1 희토류 원소들의 물리적 성질	5
1.1.1 희토류 원소들의 전자구조	5
1.1.2 자기적 성질	7
1.2 희토류 원소들의 화학적 성질	8
2. 희토류 원소의 분리	11
2.1 전통적인 분리 방법	11
2.1.1 분별 결정법	11
2.1.2 분별 침전법	12
2.1.3 산화에 의한 Ce 분리	13
2.2 용매추출에 의한 희토류 원소 분리	13
2.3 이온교환 크로마토그래피에 의한 희토류 원소 분리	16
2.3.1 용리 크로마토그래피	16
2.3.2 치환 크로마토그래피	17
제 3 장 Extraction 크로마토그래피법에 의한	21
1. Extraction 크로마토그래피	21
2. Extraction 크로마토그래피 분리법	26

2.1 시약 및 기기	26
2.2 실험 장치	28
2.3 분배계수 측정	30
2.4 희토류 흡착 용액 제조	31
2.5 추출 수지 합성방법	32
제 4 장 국내외 특허동향	34
제 5 장 결론	36

<표 차례>

<표 2-1> 주기율표상 희토류 원소의 위치	4
<표 2-2> 희토류의 성질에 따른 구분	5
<표 2-3> 희토류 원소의 전자배열 및 원자반경	6
<표 2-4> 희토류 원소의 표준산화전위	9
<표 2-5> 희토류 원소의 특정 화학반응	10
<표 2-6> 희토류 용매추출에 이용되는 추출제	15
<표 3-1> 시약의 종류 및 순도	28
<표 3-2> 추출 chromatography 장치의 명세.	30
<표 3-3> 수지합성 순서 개략도	33

<그림 차례>

<그림 3-1> HEH[EHP]의 구조	25
<그림 3-2> 추출 크로마토그래피 장치의 개략도	29
<그림 3-3> 희토류 원소분리 실험순서.	32

제 1 장 서론

1. 희토류 분리법 개론

1787년 스웨덴의 군인이었던 Carl Axel Arrhenius에 의하여 최초로 발견된 흑색 광석(black stone)으로부터 희토류 광물화학(geochemistry)이 도래되었다.

희토류 원소의 활용은 1950년부터 시작하여 급격히 신장되어 왔으며, 전기, 전자, 촉매, 광학, 초전도체 재료 등 첨단 소재로의 용도가 다양해지고 있으며, 그에 따른 수요 또한 증가하여 2000년경에는 희토류 화합물의 소비량은 전 세계적으로 120,000톤에 이를 것으로 추정된다.

비록 다른 금속 광물에 비해 물량적 측면에서는 적은 양이지만 소량 첨가하는 것만으로도 기존의 물성이 크게 개선되므로, 기술적, 경제적 파급효과는 상당히 클 것으로 예상된다. 그러나 희토류 원소는 최외각(outermost shell) 전자의 수가 같고 내부에 비어 있는 4f 궤도의 전자수가 다른 내부 전이 금속이기 때문에 희토류 원소 간 물리적 화학적 특성이 유사하고 또한 착물(complex) 킬레이트와의 안정화 상수 차이가 크지 않으므로 각 희토류의 원소별 화학적 분리가 대단히 어렵다.

이러한 이유로 1945년 이전까지는 산화 혹은 환원이 가능한 Ce, Sm, Eu, Y 등에 한하여 전통적인 화학적 분리법을 적용할 수 있었고, 그 외의 희토류 원소에 대해서는 분별 침전법과 분별 결정법에 의해 분리해 왔다. 희토류 원소들을 분리하기 위해 최초로 크로마토그래피법을 도입한 것은 Russell과 Pearce에 의해서였으며, 현재 중(重)희토류 분리법으로는 용매추출법, 이온교환 크로마토그래피법 그리고, 용매추출법과 이온교환 크로마토그래피법의 혼합방식인 extraction 크로마토그래피법 등이 이용되고 있다.

분별 침전법은 공정이 단순하고 대규모로 실시할 수 있는 반면에 순도가 낮고 시약 소모가 과다하여 경제적이지 못하며 분별 결정법은 분별 침전법에 비해 고농도 용액을 대량 처리할 수 있고 희토류 손실이 적은 반면에, 분

리공정 단계에 많은 양의 희토류가 정제되어 있고 공정 관리가 어려워서 정교한 조작이 요구된다. 따라서 현재 희토류 원소의 분리에는 위와 같은 화학적 분리 방법은 거의 이용되고 있지 않으며 단지 99.9% 순도의 Ce나 Eu의 산화물을 제조하기 위해 분별 침전법이 이용되고 있을 뿐이다. 용매추출법은 비록 조작이 어렵고 설계가 복잡하지만 생산성이 높고 연속 조업이 가능하여, 현재 희토류 분리 공정의 주류를 이루고 있으나 고순도 중희토류 원소의 분리에는 이온교환 크로마토그래피법이 적당한 것으로 알려졌다. 이온교환 크로마토그래피법은 예비 분리 공정이 필요하고 이온교환수지 등에 대한 자본 투자가 필요하다는 등의 단점이 있지만 99.99% 이상의 고순도 희토류를 생산할 수 있고 연속 조업공정이 아니므로 설비의 변동이 가능하여 간헐적인 수요에 적합한 공정이라는 장점이 있다.

2. Chromatography법의 개론

이러한 기술적, 경제적 가치가 높은 희토류 분리 기술에 대하여 선진국에서는 이미 기술개발 단계를 넘어서 상업화 된지 오래지만 국내에서는 희토류 광물인 모나자이트(monazite)의 보유국임에도 불구하고 희토류 전 원소의 분리 정제에 대한 체계적인 연구가 진행되지 않고 있다가 최근에 KIGAM(한국지질자원연구원)이 중심이 되어 희토류 물질의 분리 정제 및 화합물 제조에 대한 연구가 진행되고 있으며, 국산 모나자이트로부터 Th과 Ce의 추출 분리에 관한 분해방법, 이온교환수지에 의한 분리, EDTA에 의한 정량 및 pH의 변화에 의한 분리 등에 대한 연구가 진행되었다. 그러나 지금까지 개발된 희토류 분리 공정 중 용매 추출법은 적절한 추출제를 선택하면 뛰어난 선택성으로 희토류 분리 공정의 처리 능력을 크게 향상시킬 수 있으나, 반도체 산업 등에 사용되는 고순도(4N이상) 희토류 분리에는 한계가 있다.

이에 비해 이온 교환 크로마토그래피법은 높은 다단 분리 효율을 나타내어 고순도 희토류 분리에 적합하지만, 용리액(eluant)이 고가의 유기물이므로 이에 따른 용리액 재생 및 희토류 회수 등의 후 공정이 요구되며 생산효율이

떨어진다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 분리 메커니즘은 용매 추출법과 동일하며 공정은 이온 교환 크로마토그래피법과 유사한 extraction 크로마토그래피법이 개발되어 현재 선진국에서는 많은 관심이 집중되고 있으나 국내에서는 진행된 연구가 미비한 실정이다

따라서 본고에서는 extraction 크로마토그래피법에 의한 중희토류 혼합물의 분리 특성을 규명하기 위하여 extraction resin column에서 용리액 농도, 온도, 용리액의 종류, 용출유속 및 칼럼 층 내 수지의 충전 높이에 따른 용리 특성을 조사하였다. 또한 extraction 크로마토그래피 칼럼내의 충전물인 추출 수지의 합성과 함께 분리공정을 실시하여 합성 추출 수지의 성능을 평가하였다.

제 2 장 이론적 배경

1. 희토류 원소의 특징

과거에는 희토류를 희귀하다는 뜻에서 지칭되던 용어이지만, 실제로는 희귀한 원소가 아니라 상호간 분리가 어려워 개별적인 원소를 얻기 어려워서 희귀한 원소로 알려져 왔다.

주기율표상 희토류 원소는 성질에 따라 원자번호 57(Lanthanum)~71(Lutetium)까지를 지칭하지만 일반적으로 그들과 같이 존재하며 그 화학적 성질 또한 비슷한 21번(Scandium)과 39번(Yttrium)도 희토류 원소로 분류된다. 이러한 원소들을 유사 희토류 원소(quasi rare earth)라고 한다. 희토류 원소는 64번(Gadolinium)을 중심으로 하여 중희토류와 경희토류 원소로 구분되어지는데 아래의 <표 2-1>과 <표 2-2>에 나타내었다.

<표 2-1> 주기율표상 희토류 원소의 위치

	I A																		VII A	
1		II A																		
2																				
3			III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B		I B	II B									
4			Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn								
5			Y																	
6			La*																	
7			Ac**																	

*Lanthanide	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**Actinides														

<표 2-2> 희토류의 성질에 따른 구분

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	39
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y

1.1 희토류 원소들의 물리적 성질

1.1.1 희토류 원소들의 전자구조

희토류 원소의 전자구조는 <표 2-3>에 나타난 바와 같이 4f 궤도에 전자가 점차적으로 채워지는 특이성에 기인하며, 이 4f 궤도는 5s와 5p 궤도에 의해 차폐되어 있어서 결합능력에는 거의 영향을 미치지 못한다.

한편 중희토류 원소의 전자 배열은 다소 불규칙함을 보이지만 3가 희토류 양이온의 경우 완벽히 규칙적이며, 모든 희토류 원소의 3가 양이온은 [Xe] 4fⁿ의 전자 배열을 나타낸다. 또한 4f 궤도는 충분히 에너지가 낮아서 전자들이 이온화되기가 매우 어렵기 때문에 희토류 원소의 4가 양이온 형태는 매우 드물며, 4f 궤도의 전자들은 외부의 상당한 외력에도 영향을 받지 않을 정도로 원자 내부에 깊숙이 존재한다.

<표 2-3> 희토류 원소의 전자배열 및 원자반경

Atomic number	Name	Metal radii (CN=12)	Radius of ion	Electronic configuration			
			M ⁺³	Atom	RE ²⁺	RE ³⁺	RE ⁴⁺
57	La	187.91	106.1	5d ¹ 6s ²	5d ¹	[Xe]	-
58	Ce	182.47	103.4	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	4f ¹	[Xe]
59	Pr	182.79	101.3	4f ³ 6s ²	4f ³	4f ²	4f ¹
60	Nd	182.14	99.5	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²
61	Pm	181.10	97.9	4f ³ 6s ²	4f ⁵	4f ⁴	-
62	Sm	180.41	96.4	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	-
63	Eu	204.18	95.0	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶	-
64	Gd	180.13	93.8	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁸	4f ⁷	-
65	Tb	178.33	92.3	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹	4f ⁸	4f ⁷
66	Dy	177.40	90.8	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰	4f ⁹	4f ⁸
67	Ho	176.61	89.4	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹	4f ¹⁰	-
68	Er	175.66	88.1	4f ¹² 6s ²	4f ¹²	4f ¹¹	-
69	Tm	174.62	86.9	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²	-
70	Yb	193.92	85.8	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	-
71	Lu	173.49	84.8	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	-	4f ¹⁴	-
21	Sc	164.06	68.0	3d ¹ 4s ²	-	[Ar]	-
39	Y	180.12	89.3	4d ¹ 5s ²	-	[Kr]	-

이 외에 희토류 원소의 가장 특이한 성질은 원자번호가 증가함에 따라 이온 반경이 감소하는 란타넘계열 수축(lanthanide contraction)현상을 들 수 있다. 이러한 현상은 원자 번호가 증가함에 따라 유효핵 전하(effective nuclear charge)가 증가하여 원자 반지름이 감소하기 때문이며, 이러한 이온 반지름의 차이는 착화제(chelating agent)와 희토류 원소 이온 간의 안정도 상수(stability constant)에 차이를 초래하여, 착화제를 용리액으로 이용하여 희토류 원소의 분리가 가능하다. 이와 같은 란타넘계열 수축(lanthanides contraction) 현상의 결과로 인하여 금속으로서 활성도가 감소하고, 3가 이온의 염기성이 감소하며, 착화합물의 안정도가 증가한다.

희토류 원소의 원자번호 증가, 즉 3가 이온 반경이 감소함에 따라 착화제와의 안정도 상수가 일반적으로 증가하고 있다. 이들 중 가장 직선적으로 안정도 상수가 증가하는 착화제는 EDTA($C_{10}H_{16}N_2O_8$)이며, EDTA의 경우 희토류 원소간의 변화가 가장 직선적이며 다른 착화제에 비해 많은 배위자를 가지고 있어 용리 시간을 단축할 수 있어 가장 널리 이용되고 있다.

1.1.2 자기적 성질

희토류 원소들의 금속과 그 화합물의 이온들은 자기장의 방향과 평행하게 배열하려는 경향이 있는 상자성체이다. 상자성체에는 짝지어지지 않은 전자(unpaired electron)들이 관여한다. 이러한 것은 전자의 스핀(spin) 및 궤도의 자기모멘트가 기여하기 때문이다. 제 1, 2 전이 금속 계열에서는 짝지어지지 않은 전자들이 3d 또는 4d 궤도에 있으나, 희토류들은 4f 궤도에 있다.

4f 전자들은 그 바깥쪽에 있는 5s나 5p 전자에 의하여 효과적으로 가로막혀 있어 화학 결합에 관여하기가 어렵다고 앞서 지적한 바 있다. 따라서 제 1, 2 전이 원소 계열의 자기적 성질과의 사이에는 큰 차가 있다. 제 1, 2 전이 원소 계열은 3d 또는 4d 궤도의 전자들이 화학 결합에 참가하여 자기 모멘트의 궤도각 운동량에 개별적으로 영향을 주지만, 4f 전자들의 배열은 화학적인 환경에서 실제로 영향을 주지 못하고 있다. 따라서 희토류 원소들의 화합물의 자기적 성질(magnetic susceptibility)을 측정하면, 화합물 내의 란타

족 원소들의 산화수를 아주 정확하게 알 수 있다.

1.2 희토류 원소들의 화학적 성질

원소 상태의 희토류 원소들은 강한 전기적 양성을 가지고 있어 쉽게 산화된다. 일차적 산화상태는 +3이며 <표 2-4>에 표준 산화 전위를 수록하였다. 희토류 금속들의 전위는 수용액에서 환원제인 Mg와 비교할 정도이다. 환원 세기는 원자 번호의 크기가 증가함에 따라 서서히 감소한다. 물이 없는 상태에서도 원소 상태의 희토류 원소들은 강한 환원제이다.

그러나 이들의 반응은 일반적으로 일정한 온도에서만 격렬하고 빠르다. 시약으로서의 다양성과 특정 반응에 관한 것을 <표 2-5>에 모았다. 묽은 황산에 의하여 금속들은 쉽사리 3가로 산화되어 용액이 된다. 금속과 물과의 반응은 원자 번호가 증가함에 따라 감소한다. 실온에서 건조한 공기와 서서히 반응하지만, 특정 온도에서는 격렬하게 타버린다. 수분이 있는 곳에서는 실온에서 경희토류(lighter rare earth; La~Eu)가 산소와 쉽게 반응하지만 중희토류(heavier rare earth; Gd~Lu)은 잘 반응하지 않는다. 같은 3가 산소 산화물이라도 원자 번호가 증가함에 따라 산, 염기성이 다르다. La_2O_3 는 상당한 염기성인 반면 Lu_2O_3 는 산성 산화물이다.

더욱이 염기성 세스키산화물(sesquioxide)의 가수 분해는 노출된 깨끗한 표면에서 아주 쉽사리 일어난다. 염기성이 작은 세스키산화물의 수화는 이미 생성된 표면의 산화물이 피막을 형성하므로 억제되는 경향이 있다. Eu의 금속 가루는 공기 중에 노출되었을 때 계속하여 타버린다. 물이 존재하면 가용성 황색 화합물 $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 먼저 생기고 계속 산소를 흡수하여 세스키산화물이 된다. Ce, Pr, Tb은 산소와 반응성이 아주 크다. La_2O_3 는 공기 중의 H_2O , CO_2 를 흡수하지만 Lu_2O_3 는 그렇지 않다. 이러한 현상은 LnO_x , $x < 2$ 인 비화학양론적인 상을 형성하기 때문이라 짐작되며, 산소를 쉽사리 투과시키거나 비보호막을 형성한다는 것은 Ln 원소와 결합한 산소 층이 중요한 역할을 하기 때문이다. 희토류 원소들은 불활성 기체(영족 기체)를 제외하고 모든 비금속 원소들과 그들의 성질에 따라 다양한 반응을 하여 여러 가지 종류의

화합물을 형성한다.

<표 2-4> 희토류 원소의 표준산화전위

원소	E^0_{298} in volts			
	$\text{Ln}(c) = \text{Ln}^{3+}(\text{aq}) + 3e^-$	$\text{Ln}(c) + 3\text{OH}^-(\text{aq}) = \text{Ln}(\text{OH})_3(c) + 3e^-$	$\text{Ln}^{2+}(\text{aq}) = \text{Ln}^{3+}(\text{aq}) + e^-$	$\text{Ln}^{3+}(\text{aq}) = \text{Ln}^{4+}(\text{aq}) + e^-$
La	+2.522	+2.90		
Ce	2.483	2.87		-1.74
Pr	2.462	2.85		ca. -2.86
Nd	2.431	2.84		
Pm	2.423	2.84		
Sm	2.414	2.83	+1.55	
Eu	2.407	2.83	0.43	
Gd	2.397	2.82		
Tb	2.391	2.79		
Dy	2.353	2.78		
Ho	2.319	2.77		
Er	2.296	2.75		
Tm	2.278	2.74		
Yb	2.267	2.73	1.15	
Lu	2.255	2.72		
Y	2.372	2.81		

<표 2-5> 희토류 원소의 특정 화학반응

시약	생성물	조 건
X ₂ (=F ₂ ~I ₂)	REX ₃	상온에서는 서서히 반응, 200℃ 이상에서 점화
O ₂	RE ₂ O ₃	상온에서는 서서히 반응, 150~180℃ 이상에서 정화되어 Ce, Pr, LnO _x (x=1.5~2.0) 생성
O ₂ +H ₂ O	RE ₂ O ₃ · xH ₂ O	상온에서 가벼운 쪽 Ln 원소들은 빠르게 반응하며, 무거운 쪽은 Ln ₂ O ₃ 가 된다. Eu는 Eu(OH) ₂ · H ₂ O로 전환됨
S ₈	RE ₂ S ₃ (그리고 RES, RES ₂ , RE ₃ S ₄ 와 RE)	황의 끓는점은 Se, Te와 비슷하다.
N ₂	REN REC ₂ , RE ₂ C ₃	1,000℃ 이상
C	(그리고 REC, RE ₂ C, RE ₃ C, RE ₄ C 및 RE)	높은 온도에서
Si	RESi ₂	높은 온도에서
B	REB ₄ , REB ₆	높은 온도에서
H ₂	REH ₂ , REH ₃	300℃ 이상에서 빠르게 반응
H ⁺ (묽은 HCl, H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , CH ₃ COOH 등)	RE ₃ ⁺ (+H ₂)	상온에서도 빠른 반응
H ₂ O	RE ₂ O ₃ 또는 RE ₂ O ₃ · xH ₂ O (+H ₂)	상온에서는 서서히 ; 높은 온도에서는 더욱 빠르다.
금속산화물	RE ₂ O ₃ (+금속)	높은 온도에서 (예외 ; CaO, MgO, Ln ₂ O ₃)

2. 희토류 원소의 분리

희토류 원소들은 화학적, 물리적 성질의 유사성으로 인해 각각의 성분 분리가 매우 어렵다. 1787년 희토류 원소들이 발견되어 20세기 중반까지 사용된 분리기술은 고전적인 방법으로 분별 결정법(fractional crystallization), 분별 침전법(fractional precipitation), 그리고 산화에 의한 분리법등과 같은 것들이었다. 그러나 이들은 희토류 원소들이 혼합되어 있을 때는 서로의 분리를 방해하였다. 1960년대 이후 우라늄과 thorium을 분리하는 기술의 경험으로 이온교환 크로마토그래피, 용매추출법 등과 같은 발전된 분리방법이 개발되어 왔다.

1970년대 중반 희토류 분리법에 새로운 변화가 일어났다. 용매추출법과 이온교환 크로마토그래피법의 조합에 의한 새로운 분리공정으로 장비 및 작동법 등은 이온교환 크로마토그래피법의 사용법과 같으나 column내의 반응은 용매추출법을 적용한 추출크로마토그래피법(Extraction chromatography)이다.

2.1 전통적인 분리 방법

2.1.1 분별 결정법

분별 결정법은 희토류염의 용해도 차이를 이용하여 개개의 희토류를 혼합물로부터 분리하는 공정이다. 즉 높은 용해도를 가진 희토류염은 액상에 농축되어 있고, 낮은 용해도를 갖는 희토류염은 고상 결정상에 농축된다. 이러한 용해 - 결정화 - 분리를 반복적으로 진행하여 각각의 희토류 생산물이 얻어질 수 있다. 이렇게 제조된 희토류의 순도는 희토류염간의 용해도 차이 정도와 결정화 시간에 좌우된다.

분별 결정법은 초기의 순수한 란탄 산화물(La_2O_3) 제조 시 효과적인 방법으로서, 99.9%순도의 La_2O_3 을 희토류-ammonium nitrates로부터 제조할 수 있다. 분별 결정법은 요구되는 장치가 매우 간단하고 작동이 쉬운 장점이 있으

나 작업 효율은 매우 낮아서, 경우에 따라서 원하는 순도를 얻기 위해 수백 번 또는 수천 번의 재결정 조작이 필요한 경우도 있다. 이 공정은 높은 노동 집중도, 낮은 생산성과 낮은 수율 때문에 대규모 설비의 작동에는 적당하지 않다. 그러나 양이온교환 수지에 대한 희토류 원소이온의 친화력의 차이는 별로 크지 않기 때문에 수지와 희토류 원소 이온과의 친화력 차이를 이용하는 용리 크로마토그래피법으로는 희토류 원소를 성공적으로 분리 할 수 없어 치환크로마토그래피법을 주로 사용한다.

2.1.2 분별 침전법

이 방법은 분리 원리가 희토류 물질들 사이의 용해도 차이에 기초를 둔다는 면에서 분별 결정법과 유사하며 조작 순서도 분별 결정법과 비슷하다. 즉, 적당량의 시약이 희토류 혼합 용액에 첨가된 후 낮은 용해도 성분은 침전되고, 더 높은 용해도를 가진 다른 성분들은 여전히 용액 속에 남아 있다. 침전물은 용액으로부터 여과되고 남은 용액은 몇 번에 걸쳐 침전-여과-용해의 과정을 거쳐 각각의 희토류 물질은 비희토류 불순물 또는 다른 희토류로부터 분리되어질 수 있다.

한 예로 희토류 황산염 침전 공정은 희토류를 아래의 세 그룹으로 분리하는데 이용되어져 왔다.

Cerium group (La, Ce, Pr, Nd, Sm)

Terbium group (Eu, Gd, Td, Dy)

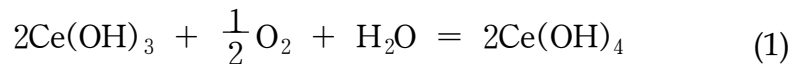
Yttrium group (Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

희토류 황산염의 침전이 발생하는 동안 EDTA와 같은 복합 시약을 첨가하여 특정 희토류염들 간 용해도 차이를 크게 하여 분리 효과를 증가시켜 순도 높은 희토류염을 얻을 수 있다. 이 방법은 99.99%의 Y_2O_3 와 Dy_2O_3 , 99.9%의 Ho_2O_3 와 Pr_6O_{11} , 그리고 97.0%의 Tb_4O_7 을 제조하는데 사용되어져 왔다.

2.1.3 산화에 의한 Ce 분리

원자가 변화는 특성 변화를 수반하는데 이러한 특징은 희토류 원소를 효과적으로 분리하는데 이용된다. 예를 들면 3가의 세륨이 4가 상태로 산화될 때 염기도는 상당히 약해지고 쉽게 가수분해 된다.

이러한 원리로 4가 세륨은 다른 3가의 희토류로부터 분리되어질 수 있다. 공업적 생산의 경우 산화제로서 공기를 희토류 수산화물 슬러리에 통과시키며 일정 조건을 갖추어 주면 아래 (1)식과 같이 3가 세륨에서 4가 세륨으로 산화된다.



3가 희토류는 산성용액에 용해되고 산 불용성인 4가 세륨만 여과에 의해 분리되는데, 이 방법은 지금도 상업적으로 Ce 등을 분리할 때 이용된다.

2.2 용매추출에 의한 희토류 원소 분리

용매추출은 유기와 무기물질이 혼합된 물질의 분리 및 정제에 사용되는 중요한 분리 기술이다. 이 기술은 화학약품, 의약품, 핵반응 연료, 희토류 금속과 희귀금속 그리고 비철금속의 분리와 정제 등 여러 분야에 광범위하고 유용하게 쓰여 지고 있다.

특히 용매추출은 희토류 금속의 분리와 정제에 가장 많이 활용되고 있는데 그 이유는 전통적인 방법과 비교하여 볼 때 간단한 장치로 높은 효율을 나타내며 이온교환 크로마토그래피와 비교하여 볼 때도 대용량 연속작업이 가능한 장점이 있다.

분리 원리는 희토류가 포함된 수용액상(aqueous phase)과 추출용제인 유기상(organic phase)이 접촉하게 되면, 추출용제는 희토류 이온과 반응하여 유기상에 녹을 수 있는 새로운 형태의 희토류를 형성한다. 즉 수용액상의 희토

류 원소가 유기상으로 전이되어 희토류가 선택적으로 분리되는데 이러한 과정을 되풀이하여 희토류 분리 정제가 가능해진다. 이와 같이 용매추출을 통한 희토류의 분리정제는 상업적으로 가장 보편화된 방법으로서, 간단한 장치로 대용량을 처리할 수 있는 장점이 있다.

용매추출에 이용되는 유기상의 추출제가 갖추어야 할 조건은 높은 선택도 및 추출능력이 있어야 하며 낮은 비중과 점도를 유지하고 내산성, 내알칼리성 및 내산화성 등을 갖추어야 한다. 이와 같은 조건을 만족시키며, 희토류 원소의 분리 정제에 이용되고 있는 추출제는 크게 네 가지로 분류되며 <표 2-6>에서 나타내고 있다.

<표 2-6> 희토류 용매추출에 이용되는 추출제

Class	Name	Commercial Name	Example for Applications
Neutral Phosphorus	Trialkyl phosphate	TBP	Separating Th ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ from RE ³⁺
	Dimerfiylheptyl methyl phosphonate	-	Separating La ³⁺ , Pr ³⁺ and Nd ³⁺
	Trioctyl phoxphine oxide	TOPO	
Acidic Phosphorus	di(2-ethylhexyl) phosphonic acid	HEEHP D ₂ EHPA	Separating individual RE ³⁺ from others
	2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester	HEH/EHP PC-88A (Japan)	Separating individual RE ³⁺ from others
	Tetradecyl phosphoric acid	-	Separating RE ³⁺ from Fe ³⁺
Carboxylic acids	Naphthenic acid	Naphthenic acid	Purifying Y ₂ O ₃
Amines	Secondary carbon primary amine	AN19	Separating RE ³⁺ from impurities
	Trialkylamine	Alamine336	Separating RE ³⁺ from Fe ²⁺
	Chloro-methyl trialkyl amine	Aliquat336	Preparing pure Y ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ and Pr ₆ O ₁₁

2.3 이온교환 크로마토그래피에 의한 희토류 원소 분리

이온교환 크로마토그래피 의한 희토류 분리는 1930년대 초반에 활발히 진행되었으며, 1950년대에는 용리액으로서 carboxyl-amine 복합시료를 이용하는 방법이 개발되어 분리 능력이 매우 증대되었다. 따라서 이온교환 크로마토그래피는 1950년대부터 1970년대까지 희토류 성분의 분리 및 고순도 희토류 화합물의 제조에 중요한 수단이 되었으나 1970년대 후반부터 2~4N의 순수한 희토류 대부분이 용매추출법에 의해 생산되었다.

그러나 최근 첨단산업에의 폭넓은 용도 개발에 의해 고순도 희토류(5N) 이상의 수요가 증가함에 따라 이온교환 크로마토그래피가 다시 관심 대상으로 부각되고 있다. 일반적으로 이온교환 크로마토그래피는 용리(elution) 크로마토그래피, frontal 크로마토그래피, 치환(displacement) 크로마토그래피로 분류할 수 있으며 희토류 원소의 분리공정에서는 용리 크로마토그래피와 치환 크로마토그래피가 주로 사용된다. 그러나 양이온교환 수지에 대한 희토류 원소이온의 친화력의 차이는 별로 크지 않기 때문에 수지와 희토류 원소 이온과의 친화력 차이를 이용하는 용리 크로마토그래피법으로는 희토류 원소를 성공적으로 분리할 수 없으므로 치환 크로마토그래피법을 주로 사용된다. 그러므로 목적에 따라 분석 목적으로 각 희토류 원소를 분리 할 때에는 용리 크로마토그래피법이 이용되며 분리 회수가 목적일 때는 많은 양을 분리하여야 하므로 치환 크로마토그래피법이 이용된다.

2.3.1 용리 크로마토그래피

혼합 희토류 용액이 강산성 양이온교환 수지(RSO_3H)가 채워진 column에 주입되면 희토류 이온이 전기적 인력에 의해 수지에 흡착되고, 용리액과 희토류 이온에 의해 형성된 복합 이온의 서로 다른 안정성 때문에 용리액에 의해 각기 달리 용출되어 분리된다. 이와 같이 용출된 고순도 희토류 물질은 용출액으로부터 회수되어 이용한다. 용리액으로 암모늄 아세테이트($(\text{NH}_4)_3\text{Ac}$)가

사용된 경우 용리 시작 후 희토류와 수지 사이에서 식(2), 식(3)의 반응이 일어난다.



여기서, RE_x^{3+} 는 수지에 흡수된 희토류 이온을 나타내며, RE_2^{3+} 과 $(\text{NH}_4)_3\text{Ac}$ 에 의해 형성된 복합체 RE_2Ac 는 RE_2^{3+} 와 $(\text{NH}_4)_3\text{Ac}$ 에 의해 형성된 복합체 RE_1Ac 보다 더 안정하여 보다 많은 이온들이 용리액 속으로 확산되어 들어간다. 용리액이 연속적으로 흘러 내려가는 동안, 복합체 RE_1Ac 의 낮은 안정성 때문에, RE_1^{3+} 이온들은 column의 아래에 있는 수지에 의해 쉽게 흡수되고 이미 흡수된 RE_2^{3+} 이온을 교체한다. 이러한 과정으로 RE_2^{3+} 이온들은 RE_2Ac 의 상태에서 연속적으로 용리액에 들어간다.



이 경우, RE_2^{3+} 이온들은 각각의 평형반응을 통해 용리액의 전 영역에서 RE_1^{3+} 에 비해 상대적으로 농축된다. 따라서 RE_2^{3+} 와 같이, 보다 안정한 복합체를 형성하는 희토류 원소는 용리액 쪽으로 이동하여 상대적으로 안정도가 떨어지는 복합체를 형성하는 RE_1^{3+} 에 비해 먼저 용출되어 분리가 가능해진다. 낮은 안정성의 복합체로 형성된 RE_1^{3+} 이온은 그 후에 배출되어 개개의 희토류 성분들은 차례로 회수할 수 있다.

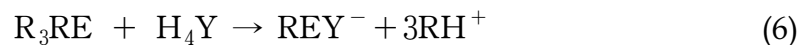
2.3.2 치환 크로마토그래피

일반적으로 희토류 원소 분리 시 이용되는 용리제는 암모늄 아세테이트보다 EDTA(ethylene diamine tetra-acetic acid)가 많이 이용되고 있으며, EDTA 외에 HEDTA(hydroxy ethylethylenediamine triacetic acid)와 DTPA(

diethyltraminepentaacetic acid)등도 치환 크로마토그래피법에서 용리액으로 이용이 되고 있다.

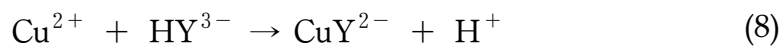
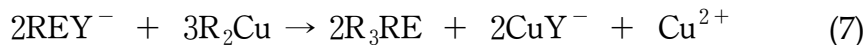
EDTA를 H_4Y 로 표현하면, EDTA에 의해 용리된 복합체 이온 REY^- 는 큰 평형상수를 가지므로, RE^{3+} 이온은 column아래의 수지에 의해 재 흡수되기 힘들며, 새로운 이온교환 반응은 반복적으로 일어나지 않는다. 이러한 이유로 분리 효율이 낮으므로 REY^- 보다 안정성이 큰 다른 복합체 이온을 형성하기 위해 EDTA와 반응할 수 있는 다른 형태의 이온(금속 이온 Cu^{2+})들을 수지에 미리 흡착시키면 용리된 REY^- 복합체가 column을 통해 흐르면서 RE^{3+} 이온들은 Cu^{2+} 이온에 의해 치환되고 수지에 재 흡착된다. 이렇게 수지에 미리 흡착시키는 금속 이온을 지연이온(retaining ion)이라고 하며 따라서, 새로운 이온교환 순환과 분리는 다시 반복되어 수행되어질 수 있다.

흡착column의 용리과정에서는 식(5)과 식(6)과 같은 반응이 일어난다.



용리액이 column을 통해 흘러 내려가는 동안 지연이온에 의해 분리 column의 교환반응과정은 아래의 반응이 진행된다.

교환 반응 과정



시료 흡착 과정과 교환 반응 과정에서 위의 반응이 계속 반복 수행되어 각의 희토류 원소들은 EDTA와의 친화력의 차이에 의해 분리가 가능하게 된다. 따라서 착화제에 의해 안정한 복합체를 형성한 RE_2^{3+} 이온은 각 교환반응이 반복적으로 계속되며 농축되고 정화되며, RE_1^{3+} 이온들로부터 분리된다.

치환 크로마토그래피서, 분리에 관계되는 요인들의 최적의 조건을 찾음으로써 이들 원소간의 분리효율을 높이고자 노력이 이루어지는데 이론상 해당 높이(HETP)와 분리인자(α)는 서로 독립적으로 분리효율에 영향을 주고 또한 HETP는 화학종의 교환 속도와 접촉하는 시간의 함수이므로 용리액의 흘림 속도, 농도, pH, 수지 입자의 크기, 착물 킬레이트제의 종류, 뿐만 아니라 온도와 보유이온 등과도 연관이 있다.

Powell은 실온에서 금속 이온을 지연이온으로 사용하였을 때 침전을 막으며 최대의 분리효율을 얻을 수 있는 조건으로 pH 8.4에서 EDTA 농도가 0.015M이하여야 한다고 제안한바 있다. 또한 중국의 Lanzhou University의 연구원들은 용출액에서 농도와 분리 효과를 증진시키며 생산 시간을 단축하기 위하여 이온교환 수지의 크기(5-20 μ C), 높은 온도(80~90 $^{\circ}$ C), 그리고 높은 압력(4~15Mpa) 등의 조건들을 채택하였다. 실제, 각각의 순도가 20% 이하의 희토류 원소 용액에서부터 순도 99.95%가 모두 넘는 Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃와 Y₂O₃을 생산하는데 성공하였다. 또한 생산 시간은 대기압에서 보다 단축되었다. 이러한 공정은 중국에서 널리 사용된 바 있다.

EDTA용액을 용리액으로 사용할 경우 양이온교환 수지관 내에서 수지에 결합되었던 수소이온과 분리하고자 하는 금속 이온 사이에서 교환 반응이 일어나면서 교환된 수소이온이 용액 중으로 확산되어 나와 수지관 내의 pH가 감소하고, 이 결과 희토류 원소-EDTA의 가수분해(hydrolysis)가 일어나 EDTA가 REHY의 상태로 석출되게 된다. 이때 RE는 희토류이며 Y는 EDTA이다. 이 희토류 원소-EDTA 침전은 수지관을 막아 정상적인 용리에 지장을 주기 때문에 0.015M이상의 EDTA 용리액을 사용할 수 없는 단점이 있다.

특히 Lanthanum이나 Cerium을 분리할 경우에는 0.015M이하에서도 희토류-EDTA 침전이 생긴다고 보고 되어있다. Spending, Powell, Wheelwright 등은 이러한 문제를 해결하기 위해 수소이온 대신 Fe³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ 혹은 Ni²⁺를 치환시킨 수지관을 사용 할 것을 제안하였으며, 이러한 목적으로 사용되어지는 이온을 retaining ion이라 하였다. 실제로 Cu²⁺로 치환된 수지관과 EDTA를 사용하여 희토류를 분리하였으나 완전히 분리해 내지는 못하였

다. 그들은 또한 retaining ion은 수지에서 교환되어 나온 희토류 원소 이온이 다시 수지에 흡착되도록 하여 분리효율을 증대시키는 작용을 한다고 생각하였다.

제 3 장 Extraction 크로마토그래피법에 의한 희토류 원소분리

Extraction 크로마토그래피법은 이미 기술 선진국에서는 희토류 원소의 분리정제에 이미 실용화하여 많은 경제적 이익을 취하고 있는 분야이나 국내에서는 본 방법에 대하여 이론적 정립이나 실험이 이루어지지 않고 있다.

1. Extraction 크로마토그래피

Extraction 크로마토그래피법은 용매추출법(solvent extraction)과 이온교환 크로마토그래피법의 조합에 의한 새로운 분리공정이다. 분리장비와 작동법 등은 이온교환 크로마토그래피법의 설비와 작동법과 같으나 column 내에서의 반응은 추출제(extractant)가 중합되어 있는 extraction 수지에 의해 분리된다.

먼저 공정에 해당하는 크로마토그래피법을 살펴보면, 1906년 농화학자, Tswett에 의해 엽록소를 탄산칼슘 분말관을 통하여 석유에테르로 용리시키는 실험을 통해 처음으로 흡착 크로마토그래피가 적용되었다. 이때 탄산칼슘관에 엽록소의 각 성분이 여러 색깔 층으로 나타나는데, 색을 의미하는 그리스어 chromatōs로부터 크로마토그래피라는 이름을 붙이게 되었다.

크로마토그래피법은 혼합물질 분리법의 일종으로서, 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 녹아 있는 용질의 각 성분은 두 상 사이에 분배되는 정도가 다르기 때문에 각 성분의 이동 속도가 차이가 나서 분리가 가능하게 된다.

이동상의 용매(또는 기체)는 용리액(eluant)이라 하며, column을 통과하여

용리액이 나올 때, 이것을 용출액(eluate)라 한다. column을 통하여 액체(또는 기체)가 지나치는 과정을 용리(elution)이라 한다.

크로마토그래피서 분리 효율의 척도로서 이용되는 분리능(resolution value : α)은 아래의 식(9)로 표현된다.

$$\alpha_A^B = \frac{2(t_B - t_A)}{W_A + W_B} \quad (9)$$

t_A : 용질A의 크로마토그래피 peak 위치

t_B : 용질B의 크로마토그래피 peak 위치

W_A : 용질A의 크로마토그래피 peak 밑면의 길이

W_B : 용질B의 크로마토그래피 peak 밑면의 길이

이때 R값이 1.5 이상이면 완전분리가 이루어진 것으로 간주한다.

크로마토그래피법의 분배 반응평형은 이동상과 정지상 사이에 분석물이 이동하는 간단한 반응식으로 설명된다. 따라서 화학종 A의 경우에 다음과 같이 표현할 수 있다.



이러한 평형에 대한 평형 상수 D는 분배비 또는 분배계수(distribution coefficient)라고 하며 식 (11)과 같이 정의한다.

$$D = \frac{C(S)}{C(M)} \quad (11)$$

C(S) : 고정상(stationary phase)에 존재하는 용질의 활동도

C(M) : 이동상(mobile phase)에 존재하는 용질의 활동도

그러나 실제 분배계수 측정 시 활동도 대신에 농도로 대신한다.

이제 반응에 해당하는 용매추출법에 대해 살펴보면 다음과 같다. 용매 추출은 두 가지의 서로 섞이지 않는 상(phase)에서 물질의 선택적인 분포에 기초를 둔 분할 과정이다. 두 상의 계(two phase system)에 제 3의 조성을 가하면 뚜렷하게 두 상에 그 자신이 분배된다. 용매 추출에서 액체상은 대기와 평형에 있지 않으며, 삼성분, 이상계로 언급되기도 한다. 따라서 계(system)로 정의하기 위해서는 세 가지 변수, 즉 온도, 압력, 조성들을 반드시 특정지어야 한다. 그러나 일정한 온도와 압력에서는 단 한 가지의 변수뿐이다. 즉 조성만으로 계를 완전하게 특성적으로 정의할 수 있다. 이는 한 가지 계에 있는 용질의 농도가 직접 다른 상에 있는 농도에 비례한다는 뜻이다.

용매 추출은 핵분열 생성물의 분리 회수 및 정제에 처음 적용하였지만, 자연산 희토류 함유 광물 중 희토류 원소들의 분리에 더 많이 이용되고 있다. 희토류 중에 함유된 플루토늄 동족이나 새로운 원소들(핵분열 생성물)을 분리하는 데 적용된다. 용매 추출법은 모든 희토류 원소들의 상호분리에 이용되고 있지만, 주로 대량 처리법에서 이용할 때 경희토류(세륨족) 원소들과 중희토류 및 중희토류 원소들을 분리하는데 유용하게 이용된다. 희토류 원소들은 그 종류가 17종이므로 수많은 유기 화합물들과 반응하여 착화물을 형성하며, 또한 이들 착화물은 유기 용매에 잘 녹는다. 잘 알려진 이들 유기 화합물들은 phosphoric acid ester들과 organophosphorus의 유도체들이다.

그러나 희토류 원소들의 일반적인 분리에 사용하기에는 너무 어려움이 있다. 왜냐하면 많은 단계를 거쳐야 하는 번거로움이 있기 때문이다. 이러한 단점을 보완하기 위해 extraction 크로마토그래피법이 개발되었다. 따라서 extraction 크로마토그래피법은 이온교환 크로마토그래피법에서의 높은 다단 분리의 고효율과 용매추출법의 높은 선택도 및 분리효율 등의 장점을 모두 지닌다. 즉, extraction 크로마토그래피법은 높은 분리 factor와 짧은 생산시간을 지니며 생산 중 column 내에 에멀전(emulsion)이 발생하지 않는 장점을 지녔다. 또한 extraction resin은 재생하여 반복적으로 사용할 수 있으며 용리액으로 효과적이며 저비용인 무기산을 선택적으로 사용할 수 있다. 그러

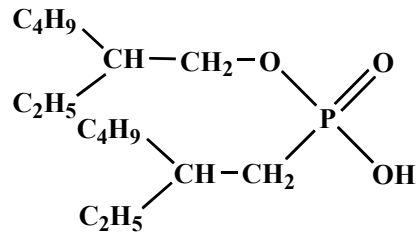
므로 소규모의 공정에서 고순도 희토류 원소를 생산하기에 적합하다.

중희토류 원소의 분리정제에 대해 본 방법은 1960년대로부터 시작되었다. 그 당시 용매추출법은 담체(carrier)인 등유(kerosene)에 소량만이 흡착되는 단점을 지니고 있었다. 이러한 원료에 대해 많은 손실을 지니던 용매추출 공정들에 대해 extraction 크로마토그래피법은 획기적인 방법으로 제안되었다. 이후 1970년대 초기, Kroebel과 Menjar는 Levertrel Resin으로 알려진 styrene divinylbenzene의 고분자 물질의 골격 구멍(frame pore)에 추출제를 합성하여 제작하였으며 소위 extraction-elution resin이라고도 했다. 담체의 흡착력 보완은 1980년대 이루어 졌으며 South China Normal College와 중국의 다른 연구가들은 이러한 종류의 extraction-elution resins를 합성하였으며 분리에 사용하였다.

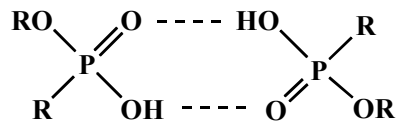
앞에서 언급한 바와 같이 extraction resin에 의한 희토류 원소의 분리공정은 용매추출과 이온교환 크로마토그래피법의 혼합된 메커니즘이다. 각각의 희토류 원소 이온은 extraction 수지의 용매 추출제(extractant)에 대해 다른 추출능력을 가지고 있으며 무기산에 의해 용리되는 단계들을 필요로 한다. 이러한 메커니즘은 액-액 추출에서의 scrubbing과 stripping 동안의 것과 매우 유사하다. 이러한 메커니즘에 의해 희토류 이온은 완벽하게 분리정제가 가능하다.

중국의 많은 연구가들은 2-ethylhexyl phosphonic acid(HEH/EHP)을 styrene와 divinylbenzene monomers에 중합한 extraction-elution resin에 의해 희토류 원소의 분리에 대한 공정과 조화에 대해 연구하였다(그림 3-1 참조). 현재, 많은 공장에서 이를 적용하여 3-6N가량의 순도를 지니는 Tb_4O_7 , Tm_2O_3 , Dy_3O_4 를 생산하고 있으며 상업적으로 대량 생산하고 있다.

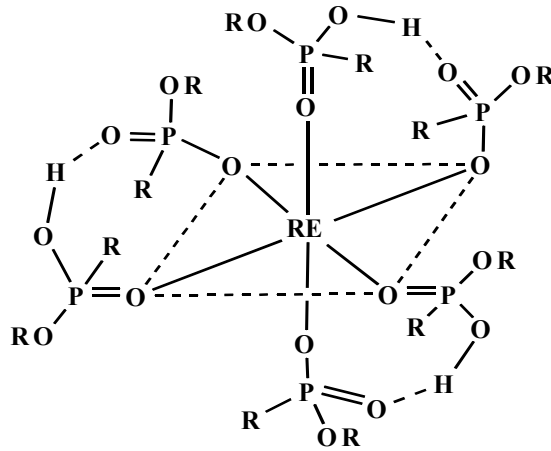
<그림 3-1> HEH[EHP]의 구조



a) HEH/EHP structure



b) Form of dimer(HA)₂ associated by the hydrogen bonds between their two molecules



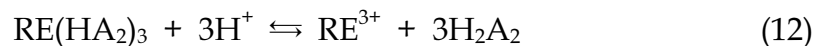
c) HEH/EHP-RE extractive

2. Extraction 크로마토그래피 분리법

1970년대 중반에 개발된 extraction 수지는 추출제의 낮은 손실과 column에서의 고흡착 용량, 이동현상 성질에 따른 빠른 분리, 수지 합성의 용이성, 그리고 고순도 산물의 생산 등의 많은 장점을 지녔다. 그러므로 extraction 크로마토그래피법은 급속도로 발전하였다. Extraction 수지의 합성은 표면적과 총세공율(total porosity) 등에 의해 결정되며 평균 세공율의 용량은 divinylbenzene과 styrene의 monomer의 비율에 의해 얻어진다. 이러한 수지에 흡착되는 추출제의 용량은 60wt%까지 가능한 것으로 알려져 있다.

Extraction 크로마토그래피법은 희토류 원소, 방사성 원소 및 여러 무기 함유물 분리에 대하여 효과적이므로 분석화학에서 중요한 분리방법으로 대두되고 있다. Extraction 수지를 포함한 extraction 크로마토그래피법의 중요한 특징은 크로마토그래피에서 다단평형의 용이성을 지니며 금속에 대해 용매 추출의 높은 선택도를 갖는 것이다. 산 phosphorous extraction 수지 특히 HDEHP 수지는 넓은 범위에서 응용되고 있으며, P₅₀₇(HEH/EHP) extraction 수지는 중국에서 HDEHP보다 높은 희토류 원소의 추출분리에서 좋은 성질을 가지므로 개별적인 고순도 희토류 함유물을 제작할 때 채택되었다. 4N~5N의 고순도 희토류 원소의 생산물들은 최첨단 산업분야에 사용되고 있다.

다음은 HEH/EHP를 이용한 희토류 원소 분리 시 메커니즘을 나타내었다.



2.1 시약 및 기기

희토류 원소 분리를 위하여 사용되는 중희토류 산화물은 Gd₂O₃, Tb₄O₇, Dy₂O₃, Ho₂O₃와 희토류광물 모액 산화물이다. 또한 용리액은 이온교환수지를 통과시킨 탈염수(deionized water)로 희석시킨 산성용액을 사용하고 희토류 산화물의 용리현상을 파악하기 위하여 이용되는 시약은 <표 3-1>에 나타

내었다.

추출 수지로는 미세한 다공성 styrene/divinyl-benzene 공중합체(copolymer)에 추출제 bis(2-Ethyl-hexyl)phosphinic acid(HEH/EHP)를 흡착시킨 형태인 P₅₀₇(0.105~0.2 mm particle size, 60%이상의 P₅₀₇ content, 5%이하의 moisture content: Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy)이 널리 사용되며, 최근 추출 크로마토그래피법으로 희토류 원소 분리 시 효과가 인정되고 있는 물질이다. 온도 조절은 컬럼층 외부에 water jacket을 장착하여 항온조를 이용, 일정온도(온도범위 : up to 80℃)를 유지할 수 있다.

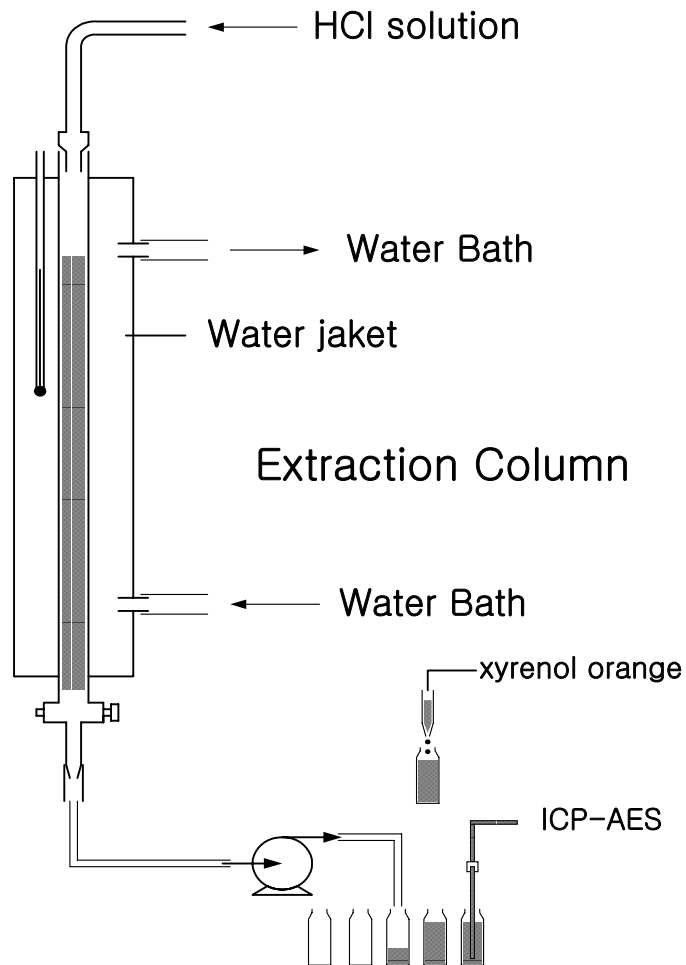
<표 3-1> 시약의 종류 및 순도

Reagents	Molecules	Purities	Manufacturers
Gd oxide	Gd ₂ O ₃	99.9%	SIGMA [®]
Tb oxide	Tb ₄ O ₇	99.9%	SIGMA [®]
Dy oxide	Dy ₂ O ₃	99.9%	SIGMA [®]
Ho oxide	Ho ₂ O ₃	99.9%	SIGMA [®]
Hydrochloric acid	HCl	35.0%	SAMCHUN
Nitric acid	HNO ₃	60.0%	DUKSAN
Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	95.0%	DUKSAN
Acetic acid	CH ₃ COOH	99.0%	DAEJUNG

2.2 실험 장치

광운대학교가 수행한 추출 크로마토그래피 실험을 위한 장치의 개략도는 <그림 3-2>와 같고 장치의 규격은 <표 3-2>와 같다.

<그림 3-2> 추출 크로마토그래피 장치의 개략도



<표 3-2> 추출 chromatography 장치의 명세.

	Cross-sectional area	Length	Volume	Volume of resin	Treatment capacity of rare earth
Scale-up Column	8cm ²	35cm	280ml	234ml	1.3g/batch
Resin 성능평가용 Column	0.67cm ²	29.85cm	20ml	18ml	0.1g/batch

칼럼층 내 충전물인 P₅₀₇ 추출 수지는 70℃에서 24시간 이상 건조시킨 뒤 130g을 정량하여 1~1.5mol/L의 HCl 용액에 4~6 시간 교반 없이 팽윤 (swelling)시킨 후, 교반에 의해 부유하는 미세입자 및 불순물을 제거한다. 이렇게 준비된 추출수지를 하부가 glass wool로 채워진 칼럼 층에 기포가 발생하지 않도록 추출수지를 주입한 후 부유하지 않도록 상부 또한 유리섬유로 막는다. 그 후 칼럼 층에 2N HCl 용액을 충분히 통과시켜서 세척한다. 세척한 칼럼 층에 실험농도와 동일한 농도의 용리액을 통과시켜 실험 시 급격한 농도변화가 이루어지지 않도록 한다.

추출 크로마토그래피에서 희토류 용출구간을 파악하기 위하여 지시약으로 xyrenol orange를 사용한다. pH 측정은 pH meter를 이용하며 완충용액으로 보정하여 사용한다.

2.3 분배계수 측정

분배계수는 다음과 같은 실험과정을 거쳐 측정한다. 건조된 수지는 증류수에 충분히 세척한 후, 60℃ 오븐에서 24시간 건조한다. 추출 수지는 0.2g 취하여 40ml 시료병에 넣은 후, 10mg/ml의 농도를 갖는 희토류 흡착 용액 2ml와 농도가 조절된 HCl용액 18ml를 혼합하여 수지와 함께 플라스크에 넣어 5분간 수지를 팽윤 (swelling)시킨다. 이렇게 준비된 플라스크를 온도가 조

절된 항온기내의 진탕기(shaker)에 삽입하여 24시간 흔들어 준다.

추출 수지와 희토류 이온과의 흡착 평형이 이루어진 후 수지를 걸러내고 여과액 중에 흡착되지 않은 희토류 금속을 정량하여 다음 식 13에 따라 분배계수(Kd)값을 계산한다.

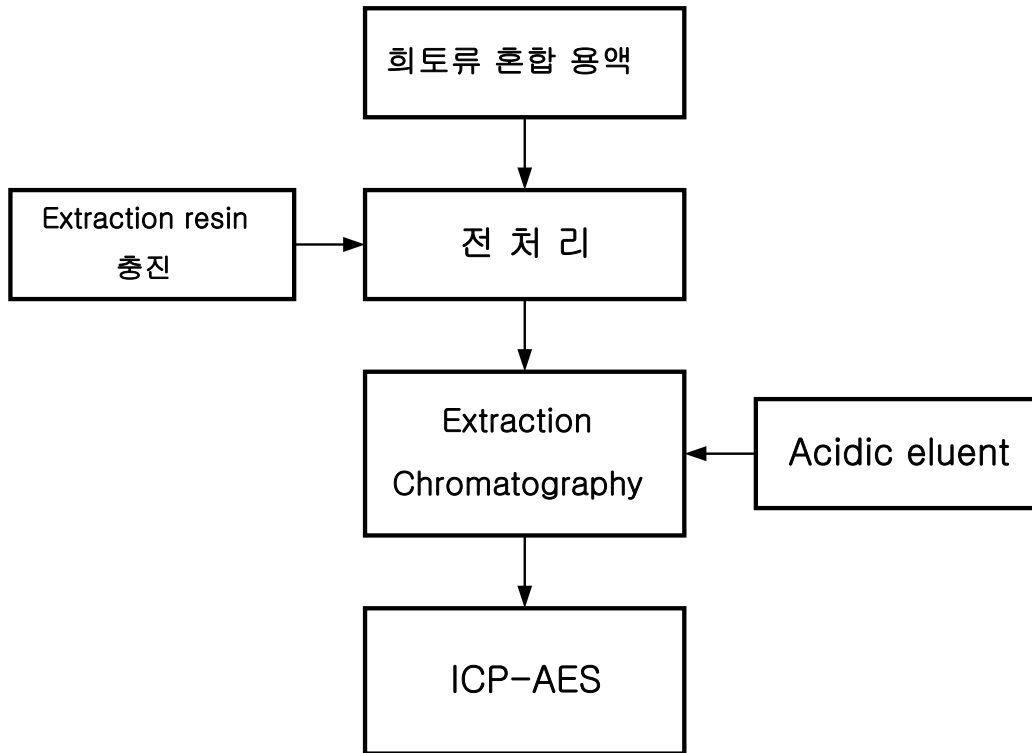
$$Kd = \frac{\text{수지에 흡착된 희토류 농도} / 1\text{g 수지}}{\text{용액중 희토류 농도} / 1\text{ml 용액}} \quad (13)$$

2.4 희토류 흡착 용액 제조

각각의 중희토류 산화물(Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3)을 건조하여 금속 무게 기준으로 5g을 정량한다. 이어서 염산(35%) 50ml와 과산화수소(30%) 5ml를 희토류 원소와 함께 혼합한 후 시계접시를 덮고 가열하여 완전히 용해시킨 후 시계접시를 제거하고 계속 가열한다. 용액이 10ml 가량 남아있을 때 증류수를 40ml 가량 공급하여 재가열하며, 이를 2~3회 반복한다. 이렇게 준비된 희토류-염산염에 증류수를 가하고 pH 2.0으로 조절하여 최종적으로 100 ml의 용액을 만든다. 추출 크로마토그래피의 용리액은 각종 산 용액을 탈 염수에 희석하여 필요한 농도를 제조하여 실험에 사용한다.

용리실험은 농도와 pH가 각각 50g/L, pH 2.0으로 제조된 혼합 희토류 용액(Gd:Tb:Dy:Ho=1:1:1:1)과 희토류모액 용액을 주입하여 흡착시킨다. 이 때 희토류 원소는 P₅₀₇ 수지의 1%(1.3g)로 혼합 희토류용액 26L를 흡착시킨 후 칼럼 층 부피의 2배 탈염수를 흘려주어, 컬럼층 내 불순물을 제거한다. 용리액은 각종 산 용액을 사용하며 희토류 원소의 용출이 끝난 후 칼럼은 2~4mol/L HCl 용액으로 칼럼 부피의 2배가량을 4ml/min 유속으로 흘려주어 세척한다. 그 후 다시 0.6mol/L의 HCl 용액으로 칼럼 부피의 3배가량을 4ml/min 유속으로 흘려주어 칼럼을 안정화한다. 희토류 용액의 용출액은 fraction collector를 사용하여 시간별로 포집한다. 본 공정에 따른 실험방법은 <그림 3-3> 에 도시하였다.

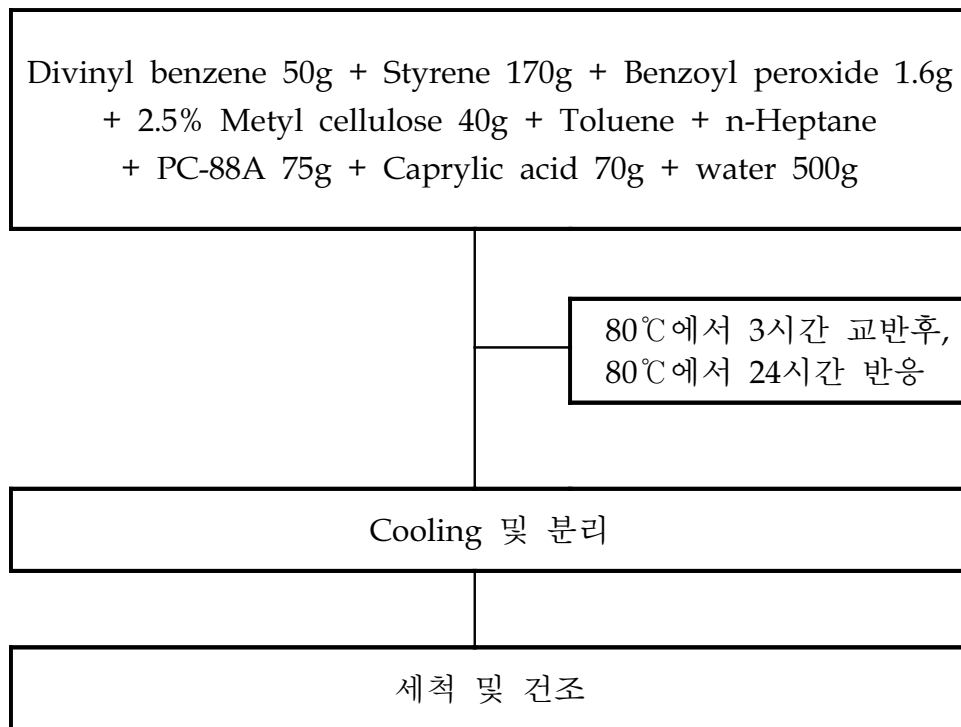
<그림 3-3> 희토류 원소분리 실험순서.



2.5 추출 수지 합성방법

추출 수지의 합성은 styrene과 divinyl benzene의 혼합물에 benzoyl peroxide 첨가하여 공중합체를 만드는 과정에서 희토류 추출을 위한 추출제로 bis(2-Ethyl-hexyl)phosphinic acid(HEH/EHP), 분산제로 caprylic acid, 안정제로 2.5% methyl cellulose, 기공형성제로 toluene과 n-heptane의 혼합물을 첨가하고 교반속도 및 반응온도를 조절함으로써 희토류 원소를 고순도로 분리할 수 있는 추출 수지를 합성한다. 추출 수지의 합성 공정은 <그림 3-4>에 도시하였다.

<표 3-3> 수지합성 순서 개략도



제 4 장 국내외 특허동향

이온교환, 용리(elution), fractional 그리고 치환 chromatography 등 4 종류의 크로마토그래피 분리공정 중에 치환 크로마토그래피와 용리 크로마토그래피가 주로 사용된다. 이온교환 크로마토그래피는 1950년대부터 1970년대까지 고순도 희토류 분리 및 화합물 제조에 중요한 역할을 하였으나 1970년대 후반부터 2~4N의 순수한 희토류 대부분이 용매추출 공정으로 대체되고 있는 형편이다.

결국 모든 선별 공정을 통하여 얻은 수용액 중의 희토류 이온들은 이온교환, 부유선별, 용매추출, 역삼투압을 이용하여 희토류 원소들이 분리된다. Unitika Ltd.사(일특개 평3-291332) 등은 이온교환 chromatography 방법으로 polystyrene 강산 양이온 이온교환 수지를 사용한다. 암모늄 염, 카리 염 및 나트륨 염에서 선택된 염을 함유한 착화제를 chromatography 전개제(展開劑, developer)로 사용한다. 결국 희토류(Sm, Gd, Pr, Nd, Tb, etc) 이온을 함유한 용액은 용매추출 법과 염산으로 용리(溶離)된다.

Unitika Ltd.는 특허 일특개 평2-179835에서 수소 이온을 수용체(acceptor)로 사용하고 착염의 침전에 의해 일어나는 이온교환 수지 탑의 막힘을 방지하기 위하여 간편한 이온교환 chromatography 방법을 개발했다. 희토류 원소들은 수소이온을 acceptor와 양이온교환 수지로 사용하는 이온교환 chromatography에 의해 분리된다. 암모늄 염, 카리 염 및 나트륨 염에서 선택된 염을 함유한 착화제를 chromatography 전개제(展開劑, developer)로 5~350 millimol/L범위에서 착염으로 이용된다.

한특개 1999-74319는 이광필이 발명, 출원한 추출 크로마토그래피에 의한 희토류 산화물의 분리정제방법에 관한 것으로서, 특히 고순도의 희토류 원소들을 경제적이면서 효율적으로 추출할 수 있도록 한 것이다. 즉 추출제가 담체(수지)에 단단히 흡착된 상태의 추출수지를 칼럼 내에 충전하고, 상기 추출수지상에 희토류 용액을 투입하여 추출수지에 흡착되게 한 다음, 염산 용액을 투입하여 희토류 원소들이 차례로 칼럼 아래로 용출되게 하고, 용출액을 원소별로 수집한 다음 수집된 용출액에 옥살산을 투입하여 침전시키

고, 여과, 건조, 가열하여 희토류 산화물을 얻는다.

추출제(HEH(EHP))가 수지에 50:50의 비율로 단단히 흡착한 상태의 추출수지를 칼럼 내에 충전하여 고정상으로 하고, 추출수지가 충전된 칼럼 내에 염화희토류용액(Re_2O_3 , 50g/L)을 투입하여 염화희토류용액이 추출수지에 흡착되게 하고, 상기한 상태에서 용리 액(염산(0.4~30m1/L)을 투입하여 용리액이 추출수지를 통과하면서 추출수지에 흡착된 염화희토류 원소들을 순차적으로 용출하게 한다. 상기 용출액을 원소별로 한 곳에 수집하여 10% 옥살산으로 침전시키고, 여과한 다음 가열하여 단일 희토류 산화물을 얻을 수 있게 하는 추출 크로마토그래피에 의한 희토류 산화물의 분리정제방법이다.

미 보건복지부(DHHS)가 1993년에 출원한 특허 US-5215664는 희토류 원소 및 화합물의 혼합물에서 고속회전 역류(逆流) chromatography법을 이용하여 상기의 원소와 화합물을 분리하는 방법이다. 본 역류 chromatography법은 planet coil centrifuge를 이용하여 희토류 원소와 화합물을 분류한다.

특허 한특개 1991-14523은 삼성전관(주)이 등록한 희토류 금속의 추출 장치이다. 내부에 다수의 구획관체를 다발관 형태로 수용하고, 상 하측에 각각 상부 유출관과 하부 유출관이 연통된 하우징과, 이 관통하여 전술한 관체의 내부로 개구단을 연장하고 있는 중용매 투입관, 그리고 전기한 하우징의 하측을 관통하여 전술한 관체의 내부로 개구단을 연장하고 있는 경용매 투입관으로 구성된 희토류금속의 추출장치이다.

제 5 장 결론

희토류 원소의 활용은 1950년부터 시작하여 급격히 신장되어 왔으며, 전기, 전자, 촉매, 광학, 초전도체 재료 등 첨단 소재로의 용도가 다양해지고, 그 수요 또한 증가하고 있다. 이런 희토류 원소의 분리기술에는 주로 용매추출법과 이온교환 크로마토그래피법이 있으며, 고순도 희토류 원소의 분리에는 이온교환 크로마토그래피법이 쓰인다. 그러나 용리액 재생 및 희토류 회수 등의 후 공정이 요구되며 생산효율이 떨어진다.

이런 문제점을 해결하기 위해 분리 메커니즘은 용매추출법과 동일하며 공정은 이온교환 크로마토그래피법과 유사한 extraction 크로마토그래피법이 개발되어 현재 선진국에서는 많은 관심이 집중되고 있으나 국내에서는 연구가 거의 미진한 실정이다. 따라서 본고에서는 기능 소재로의 수요가 급증하고 있는 중(重)희토류 원소를 분리하기 위하여 extraction 크로마토그래피법을 사용하여 분리특성 기술을 조사하였다. extraction 크로마토그래피법에 의한 중희토류 원소를 분리하기 위하여 batch법으로 분배계수를 측정하고 혼합 중희토류 원소(Gd, Tb, Dy, Ho)와 희토류 모액의 분리특성을 파악하고, extraction 크로마토그래피 칼럼 내의 충전물인 추출 수지의 합성이 필요하다.

Extraction 크로마토그래피법을 이용한 중희토류(Gd, Tb, Dy, Ho) 원소 분리시 분배계수가 작은 원자번호순인 Gd, Tb, Dy, Ho 순으로 용출된다. 혼합 희토류 용액(Gd, Tb, Dy, Ho)에 대한 조건별 분리실험 결과 칼럼 층 내 수지의 충전 높이에 의한 희토류 원소 분리 시 수지의 충전 높이가 높을수록 중희토류 원소(Gd, Tb, Dy, Ho)의 분리도가 상승한다.

Extraction 크로마토그래피에서 희토류 원소의 추출분리를 위해 고분자 공중합체에 희토류 추출제, 분산제, 안정제, 기공형성제를 첨가하여 교반속도 및 반응온도를 조절함으로써 희토류 원소를 고순도로 분리하고, 분리성능이 우수한 추출 수지를 합성할 수 있다.

<참고문헌>

1. K.A. Gshneider, Jr. and L. Eyring(eds), "Handbook on the Physic and Chemistry of Rare Earths," Vol. 11, North_Holland, 1988.
2. G.E. Boyd, A.W. Anderson and L.S. Myers, J. Am. Chem. Soc. 72, 4807, 1950.
3. Y.G. Ha, "The Separation of Ce, Pr, and Sm from Rare Earth Oxides," Proc. Coll. Natur. Sci., Vol. 6, p85, 1981.
4. C. Pin and J.F.S. Zalduegui, "Sequential Separation of Light Rare-earth Elements, Thorium, and Uranium by miniaturized Extracton Chromatography Application to Isotopic Analyses of Silicate Rocks," Analytica Chimica Acta, Vol. 339, pp79-89, 1997.
5. B.A. Soldano and G.E. Boyd, J. Am. Chem. Soc. vol. 75, 6097, 1953.
6. J.E. Powell, Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, L. Ryring(ed.), Pergamon Press Oxford, p69, 1964.
7. 산업자원부, "희토류광의 처리에 의한 고순도 소재원료 제조기술 개발," 한국지질자원연구원 보고서 2003.
8. Yu Zongsen and Chen Minho, Rare Earth Elements and Their Applications, Metallurgical Industry Press, 286p, Beijing, 1995.
9. R.G. Russell and D.W. Pearce, J Am. Chem Soc. vol. 65, 595, 1943.
10. M. Kalymony and S.R. Uday, "Extaction Chromatographic Studies of Cerium with Carboxylic Acid(n-capric acid) and its Separation from Rare Earth Elements," J. Indian Chem Sci. vol. 69, pp563-565, 1992.
11. J.E. Powell and H.R. burkholder, J. Chromatography 29, 210, 1967.
12. F.H. Spedding, J.E. Powell and E.J. Wheelwright, "The Use of Copper as the Retaining Ion in the Elution of Rare Earths with ammonium Ethylenediamine Tetraacetate Solutions, J. Am. Chem. Soc. v. 76, p612, 1954.