

2-에틸헥실린산모노-2-에틸헥실에스테르에 의한 고순도란탄추출분리

류경미, 임순종

희토류원소는 화학공학, 야금, 핵에너지, 광학, 자석, X선과 레이저물질, 고온초전도체와 축전지, 촉매, 형광체 등에 많이 리용되고있다. 란탄은 혼합금속과 수소흡착합금의 중요한 원소이다. 희토류원소들의 가치는 고순도로 분리하는데 달려있다. 희토류원소들의 분리는 일반적으로 용매추출 혹은 이온교환으로 진행한다.

DEHPA는 처음에 희토류원소분리에 추출제로 광범히 리용되었으나 최근에는 HEH(EHP)가 DEHPA에 비해 분리인자가 더 크고 역추출이 쉬운 우점들로 하여 더 많이 리용되고있다.[2, 3]

추출제로 HEH(EHP)를 리용하여 경희토류추출에 미치는 각이한 인자들의 영향을 고찰한 연구자료[1]는 많으나 구체적인 자료들은 밝혀져있지 않다.

본문에서는 혼합희토류염화물용액에서 추출제로 HEH(EHP)를 리용하여 고순도산화란탄을 얻는 공정을 고찰하였다.

시약 및 장치

시약으로는 추출제: HEH(EHP)(96.5질량%), 암모니아수(암모니아기체를 증류수에 용해), 염산(공업용), 싱아산(분석순), 30% H_2O_2 (분석순)을, 장치로는 X선형광분석기(《ZSX-Primus III+》), 자체로 제작한 추출장치, pH계 《PHS-25》를 리용하였다.

실험방법 및 결과

실험은 추출제로 HEH(EHP)를 리용하여 혼합실과 침전실로 된 장치에서 진행하였다. 용액은 4개 점(유기상, 원료, 세척액, 역추출액)에 공급된다.

공정은 모나즈광석에서 산알카리처리후 혼합희토류에서 과산화수소로 세리움을 1차로 제거한 다음 혼합희토류에서 중희토류를 분리한 경희토류혼합물에서 란탄을 분리한다.

분리공정은 22단(추출단 8, 세척단 8, 역추출단 6)으로 구성되어있다.(그림) 희토류농도의 측정은 X선형광분석기로 한다.

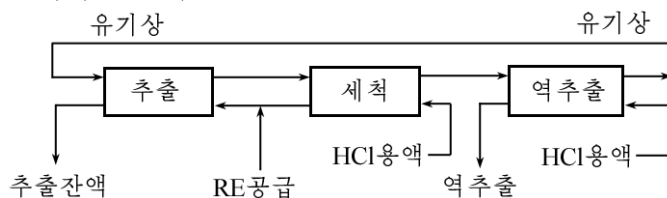
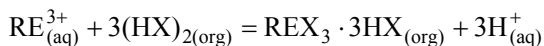


그림. 용매추출에 의한 란탄분리공정

실험 결과

HEH(EHP)는 양이온교환체이며 히드록실기의 수소이온에 의하여 금속들이 교환된다.

HEH(EHP)는 수소결합에 의하여 2량체를 형성하며 일반적으로 $(HX)_2$ 혹은 H_2X_2 로 표현한다. 추출물립새는 다음과 같다.



여기서 HX는 추출제분자, X는 양성자를 제거한 원자단이다.

선행연구자료[1]에 기초하여 공정에서 추출제(1mol/L)는 암모니아수로 30% 비누화하여 리용하였다.

추출은 1단부터 8단에서 진행된다. 희토류원소들이 있는 수용액(35g/L)은 8번째 단에서 공급되며 유기상은 첫번째 단에서 공급된다. 세척액(HCl용액)은 란탄을 선택적으로 역추출하기 위하여 16번째 단에 첨가한다. Nd와 Pr가 있는 유기상은 세척단을 지나 역추출단 17단부터 22단에 공급된다. 역추출액(2.0mol/L HCl)은 22번째 단에 공급되어 17번째 단에서 제거된다. 유기상류출액은 려과하여 다시 리용한다.

공급액의 pH가 생산물의 순도를 높이는데 결정적영향을 준다.(표 1) 표 1로부터 pH가 증가하면 란탄순도가 높아진다는것을 알수 있다. 그러나 거둬들이 낮아지며 pH>3에서는 유탁액이 형성되어 공정운행에 지장을 준다. 공정에서는 원료공급용액의 pH를 3으로 하였다.

표 1. 란탄순도에 주는 pH의 영향

pH	란탄순도/질량%	거둬들/%	유탁현상
2.0	98.2	63.0	없음
2.4	98.5	58.9	없음
2.7	99.0	52.2	없음
3.0	99.5	46.6	없음
3.5	99.7	38.1	있음

세척액의 농도와 유기상과 물상의 흐름속도도 생산물의 순도와 거둬들에 큰 영향을 준다.(표 2) 표 2로부터 세척액의 농도가 0.25mol/L HCl일 때 거둬들이 높으며 유기상/물상흐름비는 추출단과 세척단에서 3으로 하는것이 적합하다는것을 알수 있다.

표 2. 세척액의 농도와 흐름비가 순도와 거둬들에 주는 영향

세척액농도/(mol·L ⁻¹)	유기상/물상흐름비	순도/질량%	거둬들/%
0.20	1	99.2	41.6
	2	99.4	42.1
	3	99.6	45.5
0.25	1	99.1	46.7
	2	99.3	47.3
	3	99.6	48.5
0.30	1	98.9	51.2
	2	99.1	53.7
	3	99.3	55.4

RE용액의 흐름속도는 8mL/min이다. 유기상/물상비는 추출단과 세척단에서 3, 역추출단에서 2이다.

첫단에서 나오는 추출잔액에는 란탄만 검출된다. 얻어진 La_2O_3 의 순도는 99.6%이다.(표 3)

표 3. 공급액과 추출잔액속에 존재하는 희토류조성

원소	Ce	La	Pr	Nd
공급액/질량%	11.5	50.7	8.36	9.44
추출잔액/질량%	0.21	99.59	0.13	0.07

표 3으로부터 위의 방법으로 추출한 란탄의 비율이 99.6%로서 요구하는 순도의 란탄을 얻을수 있다는것을 알수 있다.

맺는 말

경희토류혼합물에서 용매추출법을 리용하여 고순도란탄산화물을 얻었다.

케로신으로 희석한 1mol/L HEH(EHP)를 암모니아수로 비누화하여 추출에 리용하였으며 22개 단으로 구성된 장치에서 고순도란탄을 분리하였다.

공급용액은 pH 3인 경희토류염화물수용액이며 세척액은 0.25mol/L인 HCl용액이다.

2mol/L인 HCl수용액으로 역추출을 진행한 결과 99.6% La_2O_3 이 얻어졌다.

참고 문헌

[1] C. A. Morais et al.; Hydrometallurgy, 73, 237, 2004.

[2] J. Kraikaew et al.; Materials and Minerals, 15, 2, 89, 2005.

[3] 韩旗英; 中国稀土学报, 31, 4, 399, 2013.

주체106(2017)년 8월 5일 원고접수

Recovery of High-Grade Lanthanum by Solvent Extraction with HEH(EHP)

Ryu Kyong Mi, Im Sun Jong

In the paper, 1mol/L HEH(EHP) in Kerosine, saponified with $\text{NH}_4(\text{OH})$, is used for extraction. The process was comprised of 22 stages, here, a feed was light rare earth chloride liquor(pH 3), scrubbing-0.25mol/L HCl solution. A high-grade oxide(>99% La_2O_3) was obtained.

Key words: lanthanum oxide, solvent extraction, rare-earth elements