

P₅₀₇에 의한 세리움의 추출정제

조정훈, 리철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학을 연구하고 발전시키는 목적은 혁명과 건설에서 나서는 과학기술적문제들을 해결하여 나라의 부강발전과 인민의 유족한 물질문화생활을 보장하는데 있습니다.》

(《김정일선집》 증보판 제15권 489페이지)

고순도세리움은 유리공업과 원유가공공업을 비롯하여 인민경제 여러 부문에서 광범히 리용되고있다.

세리움의 추출분리에는 여러가지 방법[1]이 있지만 P₅₀₇을 리용한 액-액추출법으로 세리움을 분리정제한 자료는 발표된것이 거의 없다.

우리는 P₅₀₇을 리용한 세리움의 추출정제에 미치는 인자들의 영향을 평가하였다.

실험 방법

원료로는 모나즈석으로부터 얻은 수산화세리움(95%)을, 추출제로는 P₅₀₇을, 희석제로는 케로신을 리용하였다.

수산화세리움은 뜨거운 질은 질산(90℃)에 풀고 케로신은 Ce⁴⁺을 Ce³⁺으로 환원시키므로 질은 류산과 과망간산칼리움으로 전처리하였다.

P₅₀₇을 케로신으로 1mol/L 되게 희석하고 암모니아로 30%정도 비누화하였다.[2] 자체로 제작한 혼합분리기를 리용하여 세리움추출분리공정도를 그림 1과 같이 구성하고 용매추출과 역추출을 진행하였다. 혼합실과 침강실의 체적은 각각 200, 600mL로, 혼합실과 침강실에서의 체류시간은 각각 5, 15min으로 하였다.

P₅₀₇+케로신

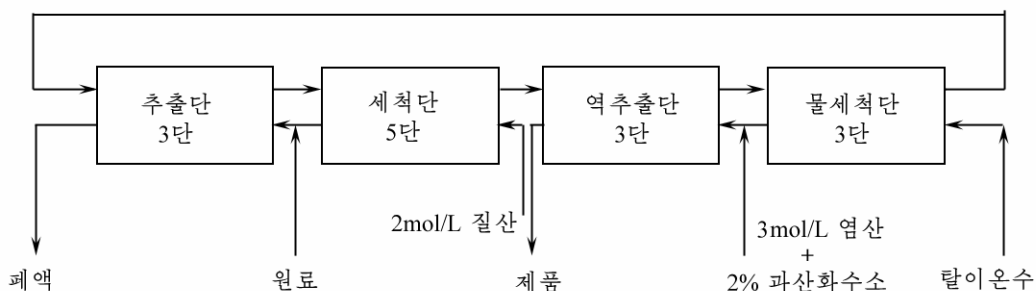


그림 1. 세리움추출분리공정도

역추출액으로는 3mol/L HCl+2% H₂O₂을 리용하였으며 유기상용액은 탈이온수로 세척하고 암모니아수로 비누화하여 추출제로 다시 리용하였다.

실험결과 및 고찰

유기상 : 물상류속비의 영향 혼합실에서의 체류시간이 정해진 조건에서 유기상과 물상의 총류속은 변하지 않는다. 총류속은 다음식으로 표시할수 있다.

$$(Q_{\text{유}} + Q_{\text{물}}) = \frac{V_{\text{혼}}}{t} \quad (1)$$

여기서 $Q_{\text{유}}$, $Q_{\text{물}}$ 은 유기상과 물상의 류속(mL/min), $V_{\text{혼}}$ 은 혼합실의 체적(mL), t 는 혼합실에서의 체류시간(min)이다.

혼합실의 체적이 200mL이고 체류시간이 5min이므로 총류속은 40mL/min이다.

총류속이 40mL/min일 때 세리움의 추출률에 미치는 유기상 : 물상류속비($Q_{\text{유}}/Q_{\text{물}}$)의 영향은 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 류속비가 커짐에 따라 세리움의 추출률은 증가하고 분층시간은 짧아지며 1.00이상에서는 변하지 않는다.

류속비가 커지면 유기상에서 세리움농도가 묽어지고 산 및 암모니아소비가 많아지므로 류속비를 1로 정하는것이 합리적이다.

표 1. 세리움의 추출률에 미치는 유기상 : 물상류속비의 영향

$Q_{\text{유}}/Q_{\text{물}}$	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50
세리움추출률/%	75.0	98.5	99.5	99.5	99.5
분층시간/min	—	10	3	3	3

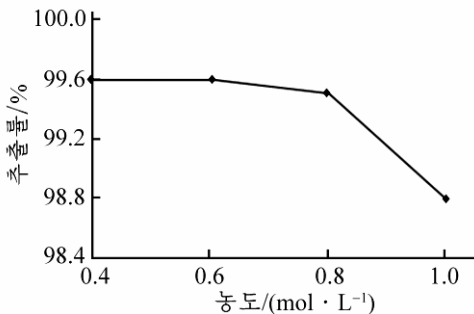


그림 2. 세리움의 추출률에 미치는 희토류농도의 영향

희토류농도의 영향 유기상 : 물상류속비가 1일 때 세리움의 추출률에 미치는 희토류농도의 영향은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 희토류농도가 묽을 때 세리움의 추출률이 높다. 그러나 이때 처리량이 적고 생산성이 낮아지게 된다. 희토류농도가 짙으면 처리량은 많아지지만 점도가 커지면서 분층시간이 길어지며 포화농도에 접근할수록 유락현상이 심해지고 세리움의 순도가 떨어지게 된다.

적합한 희토류의 농도는 0.9mol/L이다.

질산농도의 영향 물상에서 세리움의 농도에 미치는 질산농도의 영향은 표 2와 같다.

표 2. 물상에서 세리움의 농도에 미치는 질산농도의 영향

질산농도/(mol · L ⁻¹)	2.0	3.0	4.0	5.0
세리움의 농도(g · L ⁻¹)				
Ce ⁴⁺	0	0	0	0
Ce ³⁺	0.23	0.38	0.43	0.46

표 2에서 보는바와 같이 질산의 농도가 짙을수록 물상에서 Ce³⁺의 농도가 짙어지고 Ce⁴⁺은 존재하지 않는다. 이것은 세척액으로 질산을 리용할 때 Ce⁴⁺이 모두 유기상으로 넘어가며 질산의 농도가 짙어짐에 따라 케로신에 의한 세리움의 환원률이 증가한다는것을 보여준다. 질산의 농도가 2mol/L이하일 때 세리움과 함께 희토류원소들이 추출되므로 적합한 질산의 농도는 2mol/L이다.

역추출에 미치는 과산화수소의 영향 Ce^{4+} 의 추출능력은 Ce^{3+} 에 비하여 훨씬 크므로 추출 공정에서는 세리움을 4가로 산화시켜 추출하고 역추출공정에서는 다시 3가로 환원시켜 역추출하여 효율을 높일수 있다.

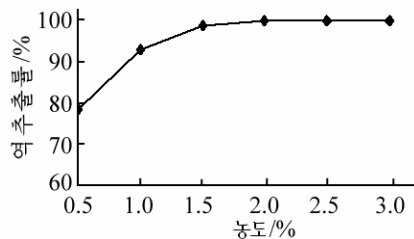
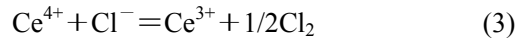
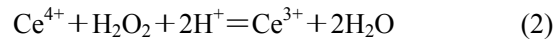


그림 3. 과산화수소농도에 따르는 역추출률변화

세리움은 산성매질에서 과산화수소와 염소이온으로 환원시킬수 있다.



염산의 농도가 3mol/L일 때 과산화수소의 농도에 따르는 역추출률의 변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 H_2O_2 의 농도가 증가할수록 역추출률이 커지지만 H_2O_2 의 소비량이 많아지므로 과산화수소의 농도를 2%정도로 하는것이 적합하다.

맺 는 말

혼합분리기를 리용하여 세리움을 추출정제할 때 최적조건은 유기상과 물상의 류속비 1, 원료에서 희토류의 농도 0.9mol/L, 질산의 농도 2mol/L이다.

염산으로 역추출할 때 H_2O_2 의 농도를 2%로 하는것이 적합하다.

참 고 문 헌

[1] D. Renata et al.; Minerals Engineering, 23, 536, 2010.

[2] 宋丽莎 等; 稀土, 35, 4, 6, 2014.

주체106(2017)년 1월 5일 원고접수

Extraction Purification of Cerium by P_{507}

Jo Jong Hun, Ri Chol

The suitable condition in extraction purification of Ce by mixer-settler is that the flow rate ratio between organic phase and aqueous phase is 1, the concentration of RE feed is 0.9mol/L and the concentration of nitric acid is 2mol/L.

In the case of using HCl solution, the suitable concentration of hydrogen peroxide is 2% in stripping.

Key words: cerium, extraction purification