

구연산착화합물 형성에 의한 분별침전법을 이용한 희토류원소의 분리

김동수[†] · 김근배^{*}

이화여자대학교 환경공학과

^{*}삼성전관(주) 종합연구소

(1996년 7월 16일 접수, 1997년 3월 5일 채택)

Separation of Rare Earth Elements by Fractional Precipitation Method Using Citric Acid as Complexing Agent

Dong-Su Kim[†] and Keun-Bae Kim^{*}

Dept. of Environmental Eng., Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

^{*}R&D Center, Samsung Display Devices Co., Ltd., Kyungki-Do 445-970, Korea

(Received 16 July 1996; accepted 5 March 1997)

요 약

희토류원소(La-Nd)의 분별침전에 의한 분리에 있어 구연산을 착제로 사용하여 희토류원소와 안정한 착물을 형성한 후에 인산염을 첨가하였을 때의 각각에 대한 반응성 및 혼합물에 대한 분리성결과를 조사하였다. 희토류원소-구연산 착물은 pH 9 이상의 영역에서 안정한 착물이 형성됨을 알았으며, 이 영역에서 인산에 의한 침전속도는 La-Nd간의 현격한 차이가 생김을 알 수 있었다. 침전속도는 반응물의 농도와 pH에 크게 영향을 받으며, 시간에 따라서도 달라짐이 관찰되었다. La-Nd 이원혼합물의 효율적 분리에 요하는 최적조건은 희토류원소의 초기농도를 0.02 M로 하였을 때, 반응물인 희토류원소, 구연산, 인산염의 초기 혼합물비가 1:3:1이고, 용액의 초기 pH를 10으로 하는 것이며 반응시간에 따라 최종 분리산물의 순도 및 회수율을 조정할 수 있음을 발견하였다.

Abstract—A new method of separation by fractional precipitation of lanthanide mixture is described. The process exploits differential precipitation rate of lanthanide hydroxyl citrate complexes by mono hydrogen phosphate. The complex was stable at a range of pH greater than 9. The differential rate of precipitation between La and Nd was influenced by the initial molar ratio, $Ln : C_6H_5O_7^{3-} : HPO_4^{2-}$, and pH. The rate of precipitation of all the components varied according to the time of reaction, however the rate for La was much faster in the initial stage that it enabled its complete precipitation within 10 minutes, leaving large fraction of Nd in solution unaffected. Various ways of separation schemes can be designed by adjustment of the reaction time according to the emphasis on the grade and recovery of the products.

Key words: Rare Earth, Fractional Precipitation, Citric Acid, Complexing Agent

1. 서 론

희토류원소라 함은 주기율표 제3족의 원자번호 57의 란타(Lanthanum)으로부터 71의 루테튬(Lutetium)까지의 15개 원소에 이들과 화학적 성질이 유사한 21번의 스칸디움(Scandium)과 39번의 이트륨(Yttrium)을 포함한 원소들의 총칭이다[1]. 이러한 희토류원소들은 18C 후반에 처음 발견된 이래, 현재에는 철강공업의 탈산제 또는 집중제(mischmetal), 전자공업에서의 TV 브라운관의 첨가제, 형광제, 연마제 등 광범위하게 이용되어 왔으나[2,3], 최근 들어와서는 고온 초전도재료(La, Y, Pr) 및 고성능 자성재료(Nd, Sm, Pr)같은 첨단소재의 주요 성분원소로 그 용도가 확대됨에 따라 이들 원소의 추출 및 분리정제에 더욱 큰 관심이 모아지고 있다. 그러나, 이들 희토류원소는 독특한 전자배열에 의해 매우 유사한 화학적 성질을 가지고

있어 그 분리에 어려운 점이 많다. 우선 이러한 희토류원소를 많이 포함하고 있는 천연광물을 살펴보면 monazite, bastnaesite, 그리고 xenotime 등이 있는데, 이 중 Monazite는 특히 우리나라에도 많이 부존되어 있어[4] 그 활용에 적지 않은 관심을 갖게 하고 있다. Monazite로부터 희토류원소 혼합물을 얻어내는 방법에는 여러 가지가 있으나 근래에는 고체 수산화나트륨을 이용한 알칼리 fritting법[5,6]이 개발되어 기존 방법에 비해 monazite의 분쇄가 불필요하고 수산화나트륨의 사용량이 적어도 되며, 신속 분해가 이루어질 뿐 아니라 분해산물의 뒷처리에도 유리하여 기술적으로나 경제적으로 가장 유리한 방법으로 알려져 왔다. 이와 같은 알칼리 fritting법으로 얻은 희토류혼합물을 개개의 원소로 분리하는 방법에는 분별결정법, 분별침전법, 선택적 산화환원법과 근래에 널리 이용되는 용매추출법, 이온교환법 등이 있다. 또한 최근에는 분별침전법의 하나이나

희토류금속의 EDTA착염 형성을 거치는 새로운 시도가 출현한 바 있다[7]. 이 방법은 조작이 단순하면서도 희토류원소간의 분리에 성과가 있어 주목되고 있다. 그러나 EDTA를 착제로 사용할 경우 희토류원소와 적은 농도의 착염밖에 형성되지 않으므로 일시에 처리할 수 있는 양이 작은 단점을 가지고 있다. 따라서, 본 논문에서는 이러한 단점을 개선하기 위하여 구연산(citric acid)을 희토류원소 착제로 하는 방법을 연구검토하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 새로운 분별침전법과 문제점

EDTA착제를 이용한 희토류원소의 분별침전에 있어서 안정한 착물형성을 위한 희토류원소의 최대농도가 약 0.04 M이라는 제한성을 지니고 있기 때문에 공업적 효용성이 적다는 문제가 있으며, 또한 반응시간이 비교적 길다는 단점이 있다. 따라서, 이러한 단점을 개선하여 분리의 양적 성과를 높이면 금액의 농도수준을 우선 높일 필요가 있으며, 또한 침전반응 속도에도 원소간에 선택성이 유발되도록 해야 하며, 그 속도도 크게 하는 방안이 강구되어야 하겠다. 이러한 연구에 있어 금액의 농도수준을 높이기 위해서는 희토류원소의 착화합물 중 그 용해도가 큰 물질을 우선적으로 선택하여 그 효용성을 검토할 필요가 있다.

2-2. 희토류원소-구연산 착물의 용해도

희토류원소의 착물형성제를 이러한 각도에서 조사해 본 결과, 중성용액에서 용해도가 크고 가격도 저렴한 착제로서 구연산이 검토의 가치가 있음을 알게 되었다. 그런데, 희토류원소-구연산 착물의 종류는 용액의 pH에 따라 변화하므로[8] 먼저 안정한 착물이 형성되는 pH 범위를 알아보아야 할 것이다. 따라서, 이미 알려진 구연산의 해리생성 상수값과 희토류원소-구연산 착물의 안정도 상수값을 토대로 pH에 따른 구연산 및 희토류원소(Nd)-구연산 착물의 화학종에 대해 살펴보면 Fig. 1, 2와 같다. Fig. 1, 2에 나타난 것처럼 안정착물이 형성되는 pH 영역은 약 pH9 이상임을 알 수 있다[9, 10]. 따라서, 안정한 착물형성 여부는 pH9 이상의 영역에서 의미를 갖게 될 것이다. 또한, 이러한 희토류원소-구연산 착물의 pH에 따른 용해도 값이 EDTA 착물의 경우보다 월등하게 높은 값이므로 우선 초기 처리량면에서 매우 유리할 것으로 사료된다.

2-3. 희토류원소-구연산 착물의 인산염과의 침전 반응성

새로운 분별침전법의 특징은 희토류원소간의 분리선택성이 침전

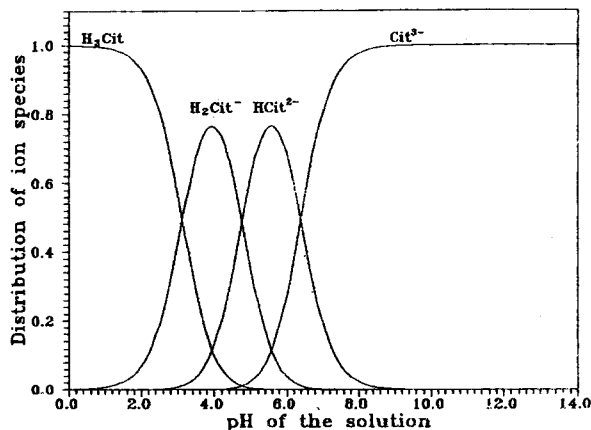


Fig. 1. Distribution of various citrate ion species present in the solution as function of pH.

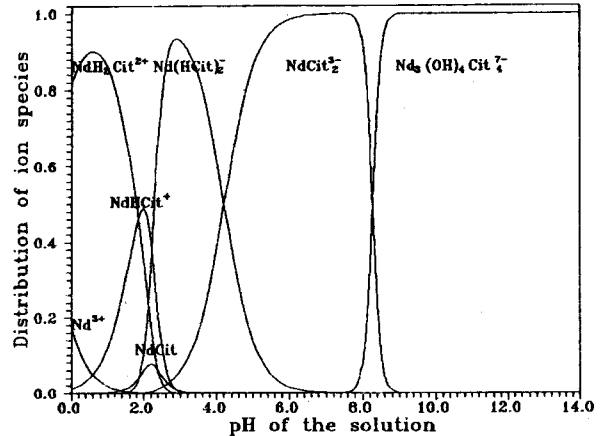


Fig. 2. Distribution of various Nd-citrate ion species present in the solution as a function of pH($Nd=10^{-3}$ M, citric acid= 3×10^{-3} M).

반응 속도의 차이에도 많이 의존한다는 결과가 지적된 바 있다. 본 연구에서 대상으로 하는 희토류원소-구연산 착물의 인산염에 의한 침전에 있어서도 침전반응의 유사성으로 보아 예외는 아닐 것이다. 따라서, 이에 대한 실험적 검토는 중요한 의미를 지니고 있다. 그리고, 본 반응계는 액상-액상의 균일 반응계이므로 이러한 반응계에 대해서는 일반적으로 반응물의 농도와 온도가 크게 반응을 지배하는 요인이 될 것이다[11]. 즉, 일정 온도하에서는 반응물의 농도에 따라 반응성이 달라질 것이다. 그리고, 본 반응에 참여하는 화학종 으로서는 Ln^{3+} , 구연산과 인산에 H^+ , OH^- 이온들도 있으므로 pH도 중요한 변수의 역할을 할 것이라는 것을 배제할 수 없다. 또한, 본 연구의 주된 목표가 침전성의 차이에 따른 성분의 분리에 있는 만큼 분리선택성에 영향을 미치는 제반 요인, 즉 희토류원소의 농도수준과 성분의 혼합비도 고려 대상이 되어야 할 것이다. 따라서, 본 연구에서는 monazite의 분해산물인 혼합희토류 산화물 중 주요 3가 희토류원소인 La와 Nd를 대상으로 하여 위에서 언급한 제요인에 대한 실험적 검토를 거쳐 La와 Nd의 혼합물 분리를 위한 최적 조건을 알아보고자 하였다.

3. 실험재료 및 방법

3-1. 실험재료

본 연구에서 사용한 실험재료는 희토류화합물, 구연산, 인산염, pH 조절제 등이다. 우선 희토류화합물은 순도 99.99%(Fluka, Swiss)의 산화물을 이용하여 필요한 형태의 용액으로 조제하였고, 구연산은 일본 Osaka 약리화학공업사 제품인 순도 99.5%의 $C_6H_8O_7(COOH)_3 \cdot H_2O$ 를, 그리고 인산염은 일본 Shinyo회사제 GP급 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 를 입수하여 사용하였다. pH 조절제는 GP급의 HCl 및 NaOH를 이용하였다.

3-2. 실험방법

3-2-1. 반응성 조사

먼저 희토류원소 용액에 구연산을 혼합하여 안정한 착물용액을 얻은 후, 여기에 침전제인 인산염용액을 첨가함으로써 침전반응은 개시될 것이므로 반응도는 침전물 중의 희토류원소 증가율, 또는 용액 중에 존재하는 희토류원소의 감소율로 표현될 수 있다. 이에 따라 반응도의 측정은 침전제의 투입 후, 일정한 시간 간격으로 채취한 용액시료(혼탁액)를 바로 여과하여 여액 중의 희토류원소량을 정량하였다. 반응도 측정에 사용한 장치는 비이커 또는 삼각플라스크

를 반응용기로 하고 투입된 용액 또는 내용물을 간편히 교반할 수 있도록 자력교반기를 사용하였다.

3-2-2. 침전생성물의 분석

생성된 침전물의 물질 분석을 위하여 적외선 흡광분석기(Jasco DS-701G) 및 X선 회절기(Rigaku), 열분석장치 등을 이용하였다.

3-2-3. 구성성분의 정량분석

본 반응계에 참여하는 주요 성분에 대한 정량분석방법은 다음과 같다.

(1) 회토류원소의 정량: 주로 중량법을 사용하였으며[12], 편의에 따라 원자발광분석법과 비색법도 이용하였다.

(2) 구연산 및 수화물의 정량: 구연산과 수화물 등은 가열하였을 때 분해되어 기체가 방출되므로 시료의 무게를 감소시킨다. 따라서, 이들의 정량은 열분석법을 이용하여 결정하였다.

(3) 인의 정량: 인의 정량은 몰리브덴산 암모늄염에 의한 침전법을 사용하였다[13, 14].

(4) Na의 정량: Na는 투입한 시약(Na_3PO_4 , NaOH)이 원천이 되어 용액 중에 존재하므로 침전물 중의 Na도 정량할 필요가 있다. 이의 정량에는 침전물을 염산으로 용해한 액상시료를 적절한 농도로 희석하여 원자발광분석법에 의해 정량하였다. 즉, 파장 589 nm에서 피크 높이를 측정하여 표준용액의 피크 높이와 비교하였다.

4. 실험결과 및 검토

4-1. 단독성분의 반응성에 영향을 미치는 주요변수에 대한 검토

본 반응계의 침전반응에 영향을 미치는 제요인에 대해 실험적으로 조사한 내용은 다음과 같다.

4-1-1. 초기 회토류원소 농도의 영향

먼저 회토류원소의 초기농도가 다를 때 반응에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하였다. 즉, La와 Nd의 농도를 달리하였을 때 시간의 경과에 따른 침전반응도를 급속의 침전무게%로 표현하여 침전도 차이가 가장 큰 반응시간 10분 후의 침전율을 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과에서 볼 수 있듯이 La의 초기농도는 조사한 농도범위(0.01-0.08 M)에서는 침전성에 큰 변화없이 일정하다고 볼 수 있으며, 어

느 농도에서도 침전이 빨리 진행된다는 것을 알 수 있었다. 이것은 연속처리의 경우 매우 유리한 요소가 될 것이다. 따라서, 초기농도를 높일수록 경제성이 향상될 것으로 보이나 이것은 침전속도와는 별개의 문제로 분리의 선택성과 관련지어 검토되어야만 한다. 한편, Nd의 경우는 La의 경우보다는 다소 영향력이 있으나 크지는 않다. 그리고, 이러한 농도범위에서는 La의 경우보다 전반적으로 침전속도가 느리다는 것을 알 수 있다. 이러한 침전성의 차이가 있게 되는 원인은 La의 구연산과의 착물의 안정도도 작지만[8] 이온의 크기가 Nd에 비해서 커서 인산염이 배위할 공간이 넓기 때문에 인산염이 쉽게 침입할 수 있는 결과라고 생각된다.

4-1-2. 구연산 농도의 영향

구연산 농도에 따른 침전반응성 변화를 알아보기로 회토류원소와 구연산 착물 형성시 구연산의 농도를 달리하여 인산염을 가하였을 때의 침전반응도를 조사하였다. 이때의 회토류원소의 농도는 앞선 실험의 결과 침전도 차이가 가장 큰 농도인 0.02 M로 하였으며, 침전도 차이가 가장 큰 반응시간 10분 후의 침전율을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 La와 Nd 모두 구연산의 첨가량이 증가할수록 침전율이 감소하였다. 이로부터 구연산의 농도가 클수록 인산염이 회토류원소에 쉽게 배위하지 못함을 알 수 있었다. 그리고 분리효과가 가장 클 것으로 예상되는 회토류원소와 구연산의 혼합농도비는 1:3임을 알 수 있었다.

4-1-3. 인산염 농도의 영향

회토류원소와 구연산의 혼합물비가 1:3일 때 가장 안정한 착화합물을 형성하며 분리효과도 큰 것으로 나타났으나 침전속도는 침전제의 첨가량에 따라 영향을 받을 것이므로 이 혼합비 하에서 인산염의 농도를 달리하여 그 침전반응성을 조사하였다. 이 결과 침전도의 차이가 큰 반응시간 10분에서의 인산염의 첨가비에 따른 La, Nd 각각의 침전도를 Fig. 5에 나타내었다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 인산염의 첨가량이 증가함에 따라 Nd가 La에 비해 침전율이 큰 차이를 보였으며, La의 경우보다 수준은 낮지만 물비가 높을수록 커짐을 알 수 있었다. 이것으로부터 회토류원소와 인산염의 농도비가 1:1일 때 두 원소간의 침전도의 차이가 가장 크므로 분리효과에 있어서도 이 비율이 가장 좋을 것으로 사료된다. 이는 인산염의 농도가 낮을수록 좋을 것으로 생각되지만 회토류원소의 침전을 위해서는

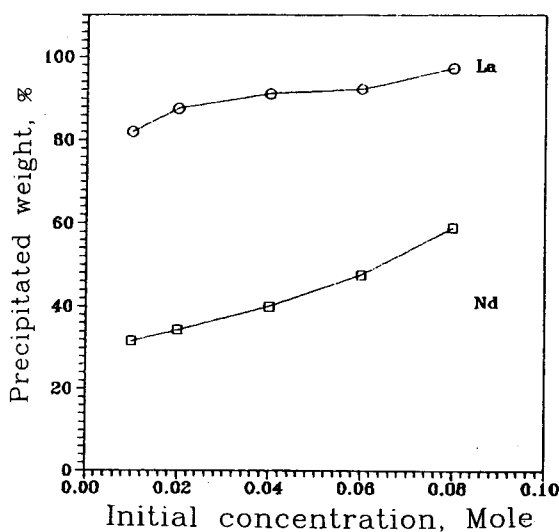


Fig. 3. Weight percent of La and Nd precipitated at various initial concentration.

(Ln : citric acid : phosphate = 1 : 3 : 1, initial pH 10, temp. 24 °C, reaction time 10 min)

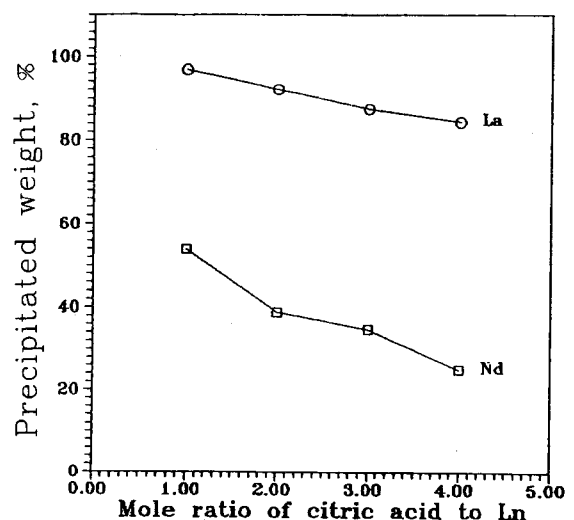


Fig. 4. Weight percent of La and Nd precipitated at various molar ratios of citric acid to lanthanides and phosphate.

(Initial Ln concentration 0.02 M, initial pH 10, temp. 24 °C, reaction time 10 min)

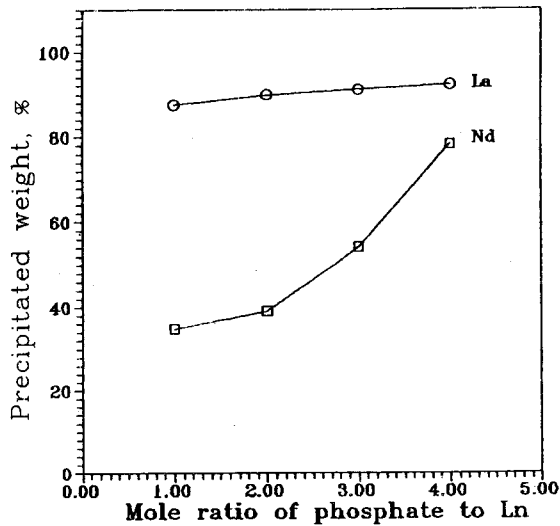


Fig. 5. Weight percent of La and Nd precipitated at various molar ratios of phosphate to lanthanides and citric acid. (Initial Ln conc. 0.02 M, initial pH 10, temp. 24 °C, reaction time 10 min)

이론적 당량 이하로는 생각할 수 없기 때문이다.

4-1-4. 용액의 초기 pH의 영향

상기의 결과로부터 희토류원소, 구연산, 인산염의 혼합몰비가 1:3:1일 때 분리효과가 가장 큼을 알 수 있었다. 그런데, 수용액 중의 화학종들은 그 수용액의 pH에 따라 영향을 받기 때문에 이러한 혼합비 하에서 희토류원소-구연산 착물이 단일종으로 존재하는 pH 9 이상의 범위를 택하여 이 범위에서 용액의 pH를 달리하였을 때 침전반응양상을 조사하였다. 이 결과 침전도의 차이가 가장 큰 반응시간 10분에서의 pH에 따른 침전율을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6으로부터 초기 pH가 높을수록 침전율이 감소함을 알 수 있었다. 이는 높은 pH에서 착물이 더욱 안정할 것이므로 OH⁻의 방출이 어려워 침전율이 감소하는 것이라고 여겨진다. 이상의 결과로부터 분별침전을 위한 최적 pH는 10 내외임을 알 수 있다.

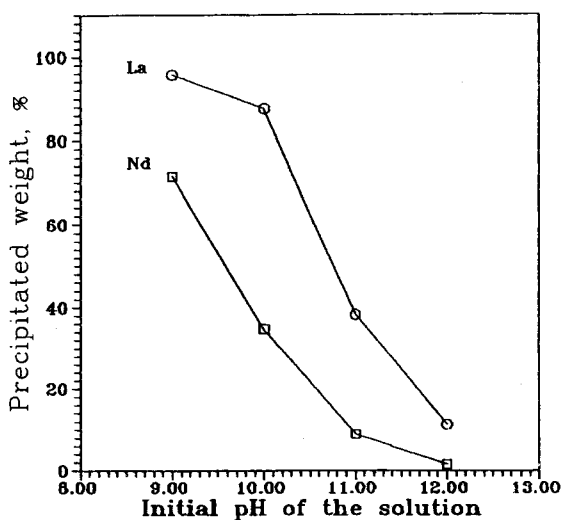


Fig. 6. Weight percent of La and Nd precipitated at various initial pH. (Ln: citric acid: phosphate=1:3:1, initial Ln concentration 0.02 M, temp. 24 °C, reaction time 10 min)

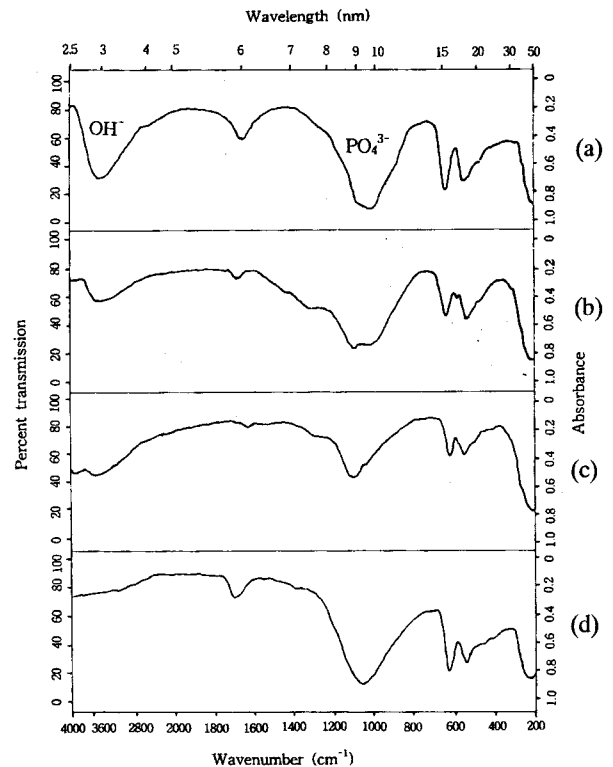


Fig. 7. Infrared spectrophotographs of Nd precipitate obtained from the reaction.

(a) air dried precipitate, (b) precipitate heated for 2 hr at 200 °C, (c) precipitate heated for 2 hr at 400 °C, (d) precipitate heated for 2 hr at 850 °C

4-2. 침전생성물의 분석 및 침전반응기구 해석

본 반응의 mechanism을 알아보기 위하여 우선 상온에서 방치하여 건조시킨 침전물에 대한 적외선 흡수스펙트럼(Fig. 7)을 살펴보면 반응에 의해 생성된 침전물은 인산염이온(PO_4^{3-})과 수산이온(OH^-)을 포함하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 반응생성물의 화학식을 규명하기 위하여 구성 성분에 대한 화학적, 열분석 결과(Fig. 8, Table 1)와 가열한 시료의 X선 분석결과(Fig. 9)를 참조하여 침전반응에 대한 화학반응식을 단계별로 설정하면 다음과 같다.

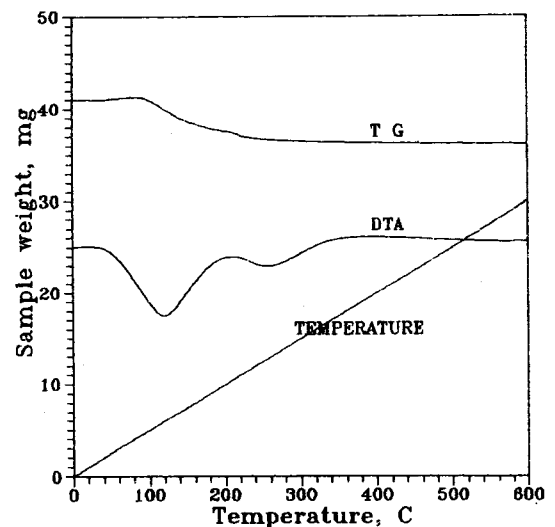
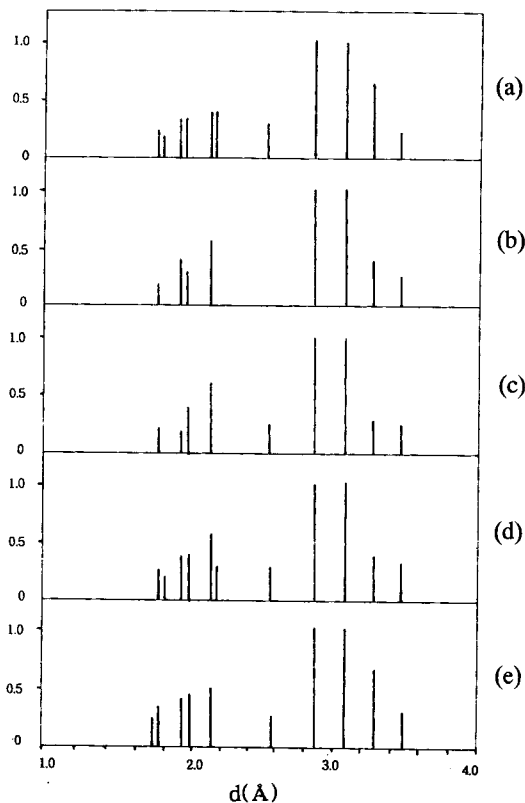


Fig. 8. TG and DTA for precipitate obtained from the reaction.

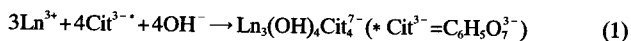
Table 1. Composition of the precipitated product

Precipitates	Sample number	Species in the precipitate		
		Lanthanide	Phosphate	H ₂ O
La	1	0.492	0.317	0.191
	2	0.497	0.312	0.191
	3	0.490	0.316	0.194
	4	0.498	0.312	0.190
	Average	0.494	0.314	0.192
	Mole ratio	1.000	0.930	3.000
Nd	1	0.500	0.311	0.189
	2	0.505	0.306	0.189
	3	0.506	0.306	0.182
	4	0.496	0.318	0.188
	Average	0.502	0.310	0.188
	Mole ratio	1.000	0.940	3.000

**Fig. 9. The X-ray pattern of Nd precipitate obtained from the reaction.**

(a) NdPO(A.S.T.M. standard), (b) precipitate heated for 2 hr at 200 °C, (c) NdPO(synthetic sample) heated for 2 hr at 200 °C, (d) precipitate heated for 2 hr at 400 °C, (e) precipitate heated for 2 hr at 850 °C

(a) 착물형성단계:

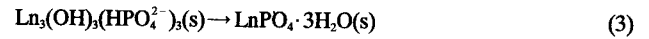


(b) 침전형성단계: 해당 pH에서 인산의 주된 이온종인 HPO_4^{2-} 와의 반응



(c) 침전생성물의 결정화단계: 초기 비정질상의 침전물이 안정한

결정상으로 변화

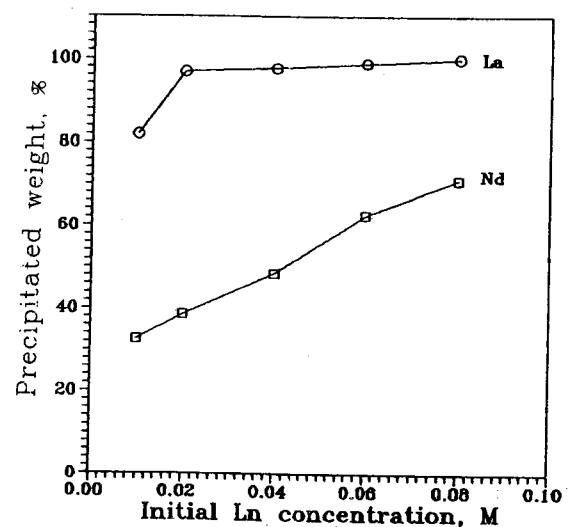


4.3. La-Nd 혼합물의 분리 실험 및 그의 평가

이상의 실험결과들은 희토류원소를 분별침전으로 분리할 수 있는 기본 조건들을 검토한 것이다. 그런데, 사실상 혼합물의 처리에 있어서는 단독성분의 침전 거동과는 달리 두 성분의 공침될 수 있으므로 이 점을 유의하여 분별침전의 성과를 좌우하는 요인들을 검토해야 한다. 그러므로, 혼합물을 대상으로 한 분리성능을 분석·평가하는 동시에 공정상의 문제점을 파악하고 그 대책을 강구하는 과정이 필요할 것이다. 즉, La:Nd=1:1 혼합용액에 대하여 단독성분을 대상으로 얻은 분리의 최적조건에서 처리하여 그 결과를 단독성분의 경우와 대비 검토하였으며, 이로부터 얻은 자료를 기초로 하여 분별 침전 처리한 성과에 대해 나타냈다.

먼저 La와 Nd 각각의 단독성분에 대한 침전반응성은 희토류원소의 초기농도, 구연산의 혼합비, 인산염의 첨가비 및 용액의 초기 pH에 의해서 지배되며 그 정량적 자료는 앞서 제시된 바 있다. 이들 자료를 토대로 도출한 두 원소의 분별침전 조건은 분리산물의 순도에 치중하느냐, 회수율에 치중하느냐에 따라 달리할 수 있음을 알 수 있었다. 바꾸어 말하면, 두 가지 모두 어느 경우에도 희토류원소와 구연산의 몰비를 1:3으로 하여 이들 수용액의 pH를 9-10으로 한 다음 인산염 1M을 첨가하여 침전시키는 것이며 다만 침전시간은 후자의 경우 10분간, 그리고 전자의 경우 30분간 유지하는 것이었다. 따라서, 여기서는 La-Nd 혼합물을 대상으로 이러한 조건을 실험적으로 확인하였고, 그 결과로부터 도출된 최적조건하에서 분별침전 시험을 수행하였다.

혼합물에 대한 침전도 조사 결과는 단독 성분에 대한 조사에서 다루었던 Ln 초기농도 범위에서는 농도에 따라 큰 차이는 없었으며 (Fig. 10), 구연산 및 인산염의 몰비 또한 차이없이 각각 Ln 몰비에 대하여 1:3:1임을 확인할 수 있었다(Fig. 11, 12). 다만, pH는 10이 최적조건임을 알게 되었다(Fig. 13). 따라서, 이러한 최적조건하에서 La:Nd의 혼합비가 1:1, 1:0.5인 경우에 대해서는 Fig. 14와 같은 단순한 분리공법에 따라 분별침전을 실시하였다. 이때, 전술한 바 분리산물의 순도보다 회수율에 치중한 경우, 그리고 회수율보다 순

**Fig. 10. Weight percent of La and Nd precipitated at various initial Ln conc. in binary system.**

(Ln: citric acid: phosphate=1:3:1, initial pH 10, temp. 24 °C, reaction time 10 min)

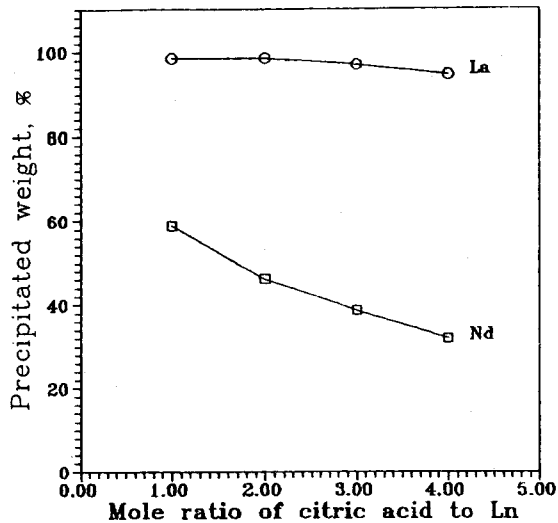


Fig. 11. Weight percent of La and Nd precipitated at various molar ratios of citric acid to lanthanides and phosphate in binary system.
(initial Ln concentration 0.02 M, initial pH 10, temp. 24 °C, reaction time 10 min)

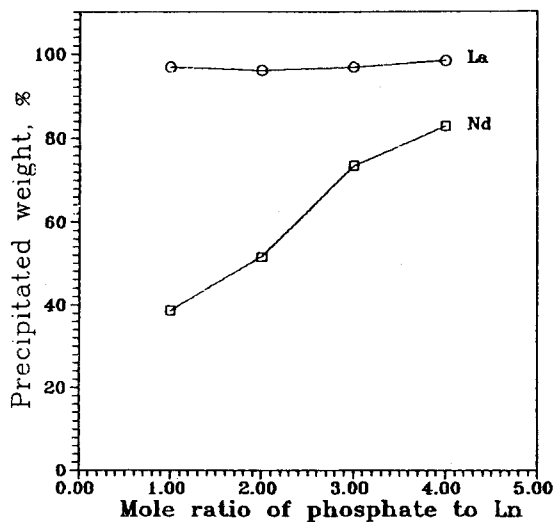


Fig. 12. Weight percent of La and Nd precipitated at various molar ratios of phosphate to lanthanides and citric acid.
(initial Ln concentration 0.02 M, initial pH 10, temp. 24 °C, reaction time 10 min)

도에 치중한 경우 두 가지에 대하여 검토하였다. 그 분리실험결과는 Table 2-4에 물질수지표로 표현하였다.

Table 2는 La:Nd=1:1인 혼합물에 대해서 선택성이 가장 좋은 조건, 즉 순도와 실수율이 함께 높을 것이라고 예견되는 조건(침전반응시간: 10분)에서의 결과이다. 이 Table로부터 알 수 있는 바와 같이 분리산물 중 고체상(침전케이크)으로 얻게 되는 La 농축물은 La 함유율 75%인 것을 88% 실수율로 얻을 수 있음을 말해 주고 있다. 한편, 용액상으로 얻게 되는 Nd 농축물은 Nd 함유율 86%인 것을 실수율 72%로 회수가능함을 알 수 있었다. 이것은 10분간의 짧은 반응시간으로도 단일 조작으로 비교적 높은 순도나 실수율의 분리성공을 달성할 수 있다는 것을 말해준다. 이 밖에 5-30분 범위에서 시간에 따른 각 산물의 순도 변화량을 나타내면 Fig. 15와 같다. 이것은 연속처리의 가능성을 시사해 주는 것이며, 연속처리공정의 설

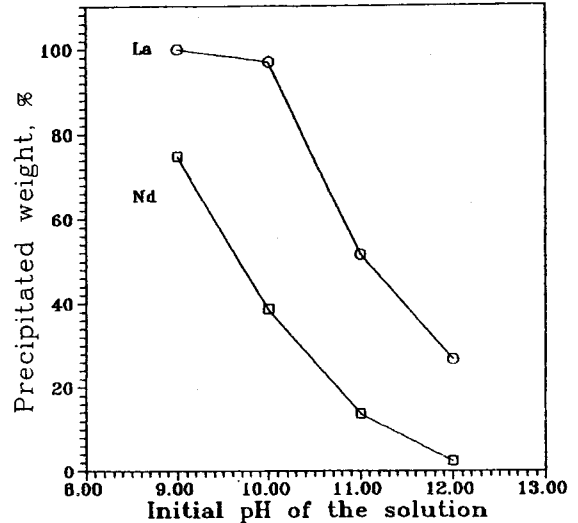


Fig. 13. Weight percent of La and Nd precipitated at various initial pH in binary system.
(Ln: citric acid:phosphate=1:3:1, initial Ln conc. 0.02 M, temp. 24 °C, reaction time 10 min)

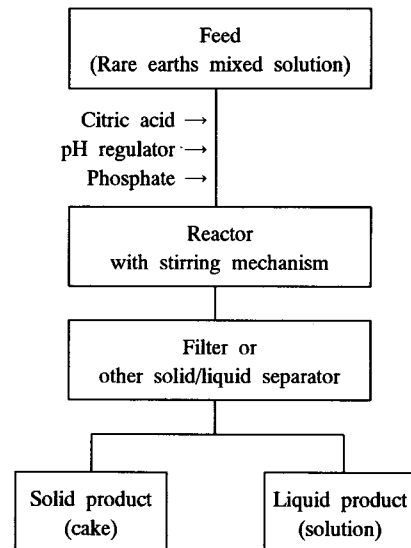


Fig. 14. Flow sheet for the separation of mixed rare earths by the fractional precipitation.

Table 2. Metallurgical balance sheet for separation of La-Nd(1:1) mixture.

(Ln: citric acid:phosphate=1:3:1, initial Ln concentration 0.02 M, temp. 24 °C, initial pH 10, reaction time 10 min)

	Ln wt of product		Assay, %		Distribution, %	
	mg	(%)	La	Nd	La	Nd
Feed	28	(100)	50	50	100	100
Residue	16	(57)	75	25	88	28
Filtrate	12	(43)	14	86	12	72

계에 유용한 자료가 될 것이다.

Table 3은 같은 혼합비이지만 반응시간을 30분간으로 잡았을 때 (Nd의 순도에 치중한 경우)의 결과로서 La의 혼입이 없는 순수한 Nd를 용액상으로 분리할 수 있음을 알 수 있다. 그러나, 실수율은

Table 3. Metallurgical balance sheet for separation of La-Nd(1:1) mixture

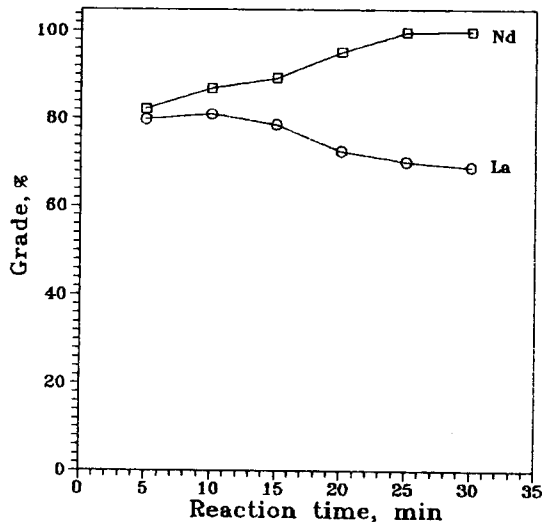
(Ln: citric acid: phosphate=1:3:1, initial Ln concentration 0.02 M, temp. 24 °C, initial pH 10, reaction time 30 min)

	Ln wt of product		Assay, %		Distribution, %	
	mg	(%)	La	Nd	La	Nd
Feed	28	(100)	50	50	100	100
Residue	21	(75)	67	33	100	49
Filtrate	7	(25)	0	100	0	51

Table 4. Metallurgical balance sheet for separation of La-Nd(1:0.5) mixture

(Ln: citric acid: phosphate=1:3:1, initial Ln concentration 0.02 M, temp. 24 °C, initial pH 10, reaction time 30 min)

	Ln wt of product		Assay, %		Distribution, %	
	mg	(%)	La	Nd	La	Nd
Feed	28	(100)	67	33	100	100
Residue	26	(93)	72	28	100	85
(La product)						
Filtrate	2	(7)	0	100	0	15
(Nd product)						

**Fig. 15. Grades of the separated products.**

(La product as precipitates, Nd product as solution)

낮아 51%에 불과하다. 그리고, 고체상으로 얻은 La 산물은 순도는 67%에 불과하나 100% 회수됨을 보여주는 것이다. Table 4는 Table 3의 결과를 얻는데 사용했던 조건과 La:Nd의 혼합비가 1:0.5인 것 이외에는 동일하게 한 결과이다. 실수율을 올리거나 순도를 올리려면 반복처리를 수행할 경우가 있게 된다. 이러한 경우를 대비해서 혼합비를 달리하였을 때의 영향을 알기 위하여 혼합비 1:1의 일차 산물의 La:Nd의 구성비가 1:0.5이므로 이에 대한 분별침전의 결과를 Table 4에 나타낸 것이다. Table 4를 살펴보면 알 수 있는 바와 같이 La 산물을 재처리하면 순수한 Nd의 회수를 15% 추가시킬 수 있었다(2차 처리로 회수율이 66% 상승).

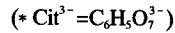
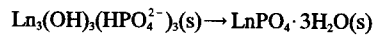
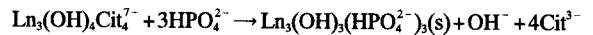
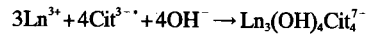
5. 결 론

모나자이트에 함유되어 있는 주요 희토류원소(La, Nd)를 대상으

로 구연산의 착화합물을 경유한 이들 원소의 분별침전 분리방법을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 희토류원소-구연산 착물과 인산염과의 반응생성물의 생성속도와 안정성은 희토류원소의 종류에 따라 차이가 있음을 알 수 있었고, 이것은 수용액의 환경여건(pH, 반응물의 농도)에 따라 좌우된다.

(2) 반응생성물의 상감별과 구성성분의 정량적 조사 결과로부터 설정한 화학방정식은 다음과 같다.



(3) 처리가능한 희토류원소의 농도는 실험조작상 약 0.02 M이 적정인 것으로 판단되었으나, 신속한 고/액 분리가 성취되는 여건에서는 선택성을 희생시키지 않고도 비교적 높은 농도까지 처리할 수 있을 것으로 사료된다.

(4) La-Nd 이원 혼합물의 효율적 분리에 요하는 최적반응조건은 희토류원소의 초기농도를 0.02 M로 할 때 희토류원소, 구연산, 인산염의 혼합비를 1:3:1, 용액의 초기 pH를 10으로 하는 것이며, 최종 분리산물의 순도 및 회수율은 반응시간에 따라 조절할 수 있다.

(5) La와 Nd의 혼합물을 본 방식에 따른 분별침전으로 분리하면 1회 조작으로 실수율은 51%이지만, 순수한 Nd를 용액상으로 얻을 수 있다. 이때, La 농축물의 순도는 67%이나 실수율은 100%에 달한다. 이 경우 반응시간은 30분이다. 반응시간을 10분간으로 단축시키면 실수율 88%로 순도 75%인 La 농축물(고체상)과 순도 86%인 Nd 농축물(용액)을 회수할 수 있다.

(6) 침전반응시간이 짧을수록 분별침전의 선택성은 크므로 연속처리에 유리한 조건이 될 수 있다.

참고문헌

1. Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G. and Seaborg, G. T. (Eds.): "Encyclopedia of Chemical Technology", Interscience Publishers, New York, 7, 143(1968).
2. Ryoichi, Y.: "Newer Metal Industry", Association of New Metals, Tokyo, 33(1988).
3. Mellor, T.: "The Chemistry of the Lanthanides", Pergamon Press, London, 1(1975).
4. Huhery, J. E.: "Inorganic Chemistry", Harper & Row Publishers, New York, 797(1983).
5. Spencer, J. F.: "The Metals of the Rare Earths", Longmans, New York, 21(1970).
6. Kim, Y. S.: Ph. D. Dissertation, Univ. of London, London, England, 10(1969).
7. Yost, D. M., Russel, H. and Garner, C. G.: "The Rare Earth Elements and Their Compounds", John Wiley and Sons, New York, 39(1950).
8. Mellor, J. W.: "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Longmans, New York, 7, 556(1924).
9. Svoronos, D. R., Boulhassa, S., Gillaumont, R. and Quarton, M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1541(1981).
10. Skorik, N. A., Kumok, V. K., Perron, E. L., Augustan, K. P. and Sevebrennikov, V. V.: *Russ. J. Inorg. Chem.*, **10**, 351(1965).

11. Rosenqvist, T.: "Principles of Extractive Metallurgy", McGraw-Hill, New York, 199(1974).
12. Skoog, D. A., West, D. M. and Holler, F. J.: "Fundamentals of Analytical Chemistry", Saunders Publisher, New York, 64(1988).
13. Kolthoff, I. M., Sandal, E. B., Meehan, E. J. and Bruckenstein, S.: "Quantitative Chemical Analysis", The Macmillan Co., New York, 1150(1969).
14. Bassett, J., Denney, R. C., Jeffery, G. H. and Mendham, J.: "Text-book of Quantitative Inorganic Analysis", Longmans, New York, 499(1978).