Cyanex 572와 PC88A를 사용하여 Pr 및 Nd 분리 시 향류추출 공정 비교

이주은¹ · 소홍일¹ · 조연철¹ · 안재우^{1,*} · 김홍인² · 이진영²

¹대진대학교 신소재공학과
²한국지질자원연구원 DMR융합연구단

Comparison of Counter Current Extraction Process of Pr & Nd Separation using Cyanex 572 and PC88A

Joo-eun Lee¹, Hong-Il So¹, Yeon-Chul Cho¹, Jae-Woo Ahn^{1,*}, Hong-in Kim², and Jin-young Lee²

¹Department of Advanced Materials Sci. & Eng., Daejin University, Pocheon 11159, Republic of Korea

²Covergence Research Center for Development of Mineral Resources(DMR), Korea Institute of Geoscience and mineral Resources, Daejeon 34132, Republic of Korea

Abstract: This study designed a counter current extraction process for comparing the separation efficiencies that are obtained using Cyanex 572 and PC88A for the elements in a Pr and Nd mixed solution. This process involves multiple extraction and scrubbing processes using a mixer settler. The process parameters are calculated using an equation proposed by Xu Guangxian. The separation factor for the extraction and scrubbing process was 0.09 and 0.08 higher when using Cyanex 572 compared to the experimental values obtained using PC88A. The optimized extraction factors such as the stage numbers, feeding solution flow rate, organic phase flow rate, and scrubbing solution flow rate were calculated using the optimal extraction ratio equation. In order to derive optimum extraction conditions, the target purity and recovery ratio of Nd was set to 99.9% and 99% respectively. When using Cyanex 572 for the counter current extraction process, the total number of extraction and scrubbing stages decreased by 11 in comparison with PC88A. A comparison between the extraction, scrubbing stages, and other parameters indicate that Cyanex 572 is preferable over PC88A from the viewpoint of economic efficiency.

(Received June 7, 2018; Accepted June 25, 2018)

Keywords: counter current extraction, cyanex 572, PC88A, rare earth metal, separation factor

1. 서 론

21세기 첨단산업의 재료로 각광받고 있는 희토류는 다양한 기술의 개발로 하이브리드 및 전기 자동차, 석유 화학에서의 촉매제, 영구자석, 광학 유리, 풍력발전 등 21세기 친환경 녹색기술 산업에 기초소재로 활용되고 있으며 고순도의 희토류 금속을 필요로 한다 [1-5]. 희토류 성분들은 혼합되어 존재하고 있으며 그 화학적 성질이 비슷하기 때문에 개별 희토류 성분으로 분리하는 기술이 쉽지 않다. 현재까지 고순도로 희토류 성분을 분리할 수 있는 방법으로는 용매추출법이 대표적인 기술이다. 용매추출은 연속조

작이 가능하고 처리비용이 저렴하며 특히 추출제의 종류에 따른 선택적인 분리가 가능하기 때문에 물리적, 화학적 거동이 비슷하여 원소별 분리가 힘든 희토류 금속에 적합하다 [6]. 희토류 원소를 분리하는데 있어서 주로 사용하는 추출제로는 양이온 추출제인 인산염계의 PC88A와 Cyanex 272 그리고 D2EHPA 등이 있다 [7-9]. 최근에는 인산염계 혼합체인 Cyanex 572라는 추출제가 개발이 되어, 본 저자들의 이전 연구에서 이 추출제의 효율성에 대해 기초 연구를 진행한 바 있다 [10-12].

용매추출기술에서 고순도의 희토류를 회수하기 위해서는 혼합 침강형 반응조(mixer settler)를 사용하여 다단 추출 및 세정 공정을 거쳐야 한다. 또한 이러한 혼합 침강형 반응조의 경우 수용액상과 유기상을 서로 반대방향에서 주입하는 향류추출(counter current) 공정 방식을 사용한다. 희

*Corresponding Author: Jae-Woo Ahn

[Tel: +82-31-539-1982, E-mail: jwahn@daejin.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

토류 원소들의 비슷한 화학적 특성으로 인하여 상호 분리 시에는 향류추출 공정을 사용하는데 추출 및 세정 공정에 많은 단수를 필요로 한다. 이러한 추출 및 세정 단수를 미리 구하기 위해서는 주로 McCabe-thiele diagram 분석을 통하여 목표 순도에 도달하는데 필요한 단수를 이론적으로 구하여 적용하고 있다 [13,14]. 그러나 추출 및 세정단수가 많을 경우에는 단수 분석이 쉽지 않으며 정확성도 떨어진다. 따라서 간단한 1단 실험(batch test) 결과를 토대로 원하는 순도로 회수하기 위한 추출 및 세정단수를 계산할 수 있는 모델식의 정립이 필요하다. 이에 대한 이론적 기반이 Alders에 의해 처음 제시되었고, 이후 중국의 Xu Guangxian이 최적추출비 이론으로 완성하여, 비교적 간단한 실험 결과를 바탕으로 상호 분리가 어려운 희토류 성분들의 분리에 필요한 최적공정 조건을 예측할 수 있는 이론적 모델식이 제시되어 공정 설계에 활용되고 있다 [15-21].

본 연구에서는 Xu Guangxian이 제안한 최적추출비 이론에 의하여 Pr 및 Nd의 2성분계 혼합 용액에서 Nd 추출 분리에 필요한 이론적 추출 및 세정 단수 그리고 원료액상, 유기상 및 세정액상의 유량비 등을 계산을 통해 도출하고자 하였다. 추출제로는 PC88A 및 Cyanex 572를 각각 사용할 경우에 대해 공정 조건을 분석한 후, 어느 추출제를 사용하는 것이 경제성면에서 효과가 있는지를 비교 분석하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 희토류의 추출 반응식

염산용액에서 PC88A와 Cyanex 572를 사용한 희토류 성분의 추출반응식은 다음과 같다 [6].

R은 희토류 원소들, HA는 양이온 추출제를 나타낸다. 즉 희토류 원자 당 이합체(dimer) 형태의 추출제 분자 3개가 반응하며 희토류 1.0 M을 추출하기 위해서는 이론적으

로 최소 6.0 M의 추출제가 필요하다. 따라서 이론적인 추출제의 최대 희토류 추출용량은 1.0 M의 경우 0.167 M이다. 또한 1.0 M 희토류 금속이온을 세정 시에는 이론적으로 3.0 M의 염산이 필요하다.

2.2 향류추출 이론에 의한 용매추출공정 해석

용매추출의 경우 희토류 성분을 분리하기 위해 혼합 침강형 반응조를 사용하는데, 수상과 유기상이 혼합되어 추출 또는 세정반응이 일어나는 혼합실(mixer)과 반응이 끝나고 상분리가 일어나는 침강실(settler)로 구분되며 혼합실 및 침강실 한조가 단(stage)을 구성한다. 침강조에서 분리된 유기상과 수상은 서로 반대 방향의 단으로 넘어가 다시 반응 후 침강 과정을 거치게 되며, 이 과정이 연쇄적으로 이루어지는 것이 향류추출 공정이다(그림 1 참조). 여기서 공정은 추출단(1~n단)과 세정단(n+1~n+m단)으로 나뉘며, 추출단수 및 세정단수를 조절함으로써 원하는 순도의 희토류 성분을 분리하여 회수할 수 있다. 이 공정을 설계하기 위해 기본식을 유도하려면 다음과 같은 가정이 필요하다. 첫째는 각 단마다 추출 및 세정 분리계수가 다소 다를 수 있지만 일정한 분리계수를 적용한다는 것이다. 둘째는 각 단에서의 추출비 및 유량비가 일정하다는 것인데, 이것은 정상상태에 도달하면 만족시킬 수 있다.

2.3 최적 추출비 이론에 의한 향류추출공정 설계

2.3.1 최적 추출비 이론 [15,16]

일반적으로 분리할 대상에 대해 1단 실험을 진행하여 적합한 유기상, 원료용액, 세정액 농도 및 산도 등을 결정한다. 실험한 결과를 토대로 추출단 및 세정단의 추출비(E) 및 분리계수(β)를 계산하며 추출단의 분리계수를 β , 세정단의 분리계수를 β' 라 한다. M은 Pr 및 Nd의 총량 (mmol/min)을 나타낸다.

$$E_{pr} = (\overline{Pr})/(Pr) \quad E_{Nd} = (\overline{Nd})/(Nd) \quad E_{M_i} = \overline{M_i}/M_i \quad (2)$$

Fig. 1. Schematic diagram of counter current extraction.

$$\beta = E_{Nd}/E_{Pr} \quad \beta' = E'_{Nd}/E'_{Pr} \quad (3)$$

최종 회수금속인 Nd의 순도(P_{Nd})와 회수율(Y_{Nd})를 결정하고, 이후 분리대상인 Pr, Nd에 대해 다음과 같이 순화배수(purification factor) a , b 를 정의하는데 이는 분리 효과를 판단하는 기준이 된다. a 는 유기상 끝단($n+m$ 단)에서의 Nd의 순도와 수상 끝단(1단)에서 Pr의 회수율을, b 는 수상 끝단(1단)에서 Pr의 순도와 유기상 끝단($n+m$ 단)에서 Nd의 회수율을 결정하는 인자이다. f_{Pr} 및 f_{Nd} 는 Pr과 Nd의 몰분율이다.

$$a = \frac{P_{Nd_{n+m}}/(1-P_{Nd_{n+m}})}{f_{Nd}/f_{Pr}} \quad (4)$$

$$b = \frac{a-Y_{Nd}}{a(1-Y_{Nd})} \quad (5)$$

최적화 공정은 생산량이 많고 회수율이 높은 공정이며, 이를 설계하기 위한 변수를 계산을 하려면 최적 추출비 공식이 필요하다. 이는 순도 및 회수율이 같을 때 금속의 하루 생산량이 최대일 때 반드시 만족하여야 하는 공식이다. 먼저 추출단 제어 조건하의 추출 단 수상 끝단(1단)에서 Pr의 생산량 Q_{Pr} 은 다음식으로 표현할 수 있다.

$$Q_{Pr} = 1.44 \cdot \frac{V}{t} \cdot \frac{(Pr)_1}{1+R} \quad (6)$$

Q_{Pr} 는 Pr의 생산량(kg/d), V 는 각 단 혼합실의 유효체적(l), t 는 접촉시간(min), $(Pr)_1$ 은 수상출구(1단)중 Pr의 농도(g/l), R 은 수상과 유기상의 부피비이며, 1.44는 g/min을 kg/d로 환산하기 위한 인자이다.

이 때 각 단 혼합실의 유효체적 V 는 다음과 같다.

$$V = \frac{V_{Total}}{n(1+r)} \quad (7)$$

V_{Total} 은 추출단의 혼합 침강실의 총 체적(l)이고 r 은 침강실과 혼합실의 체적비다.

Kremser식으로부터 [22]

$$\frac{(Pr)_1}{(Pr)_n} = \frac{E_{Pr}-1}{E'_{Pr}-1} \cong 1-E_{Pr} \quad (8)$$

(7), (8)식을 (6)에 대입하고 E_{Pr} 로 미분하면

$$\ln \beta \cdot E_{Pr} = \frac{1-E_{Pr}}{E_{Pr}} \quad (9)$$

이를 Taylor 급수공식으로 전개한 뒤 제 1항을 (9)식에 대입하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$E_{Pr} = 1/\sqrt{\beta} \quad (10)$$

(10)식은 추출단 총 체적과 분리효과가 같은 조건하에서 일생산량 Q_{Pr} 가 가장 많을 때 E_{Pr} 이 반드시 만족해야 할 식이며 이 식을 최적 추출비 공식이라고 한다.

한편, 세정단 제어일 경우에 최적 추출비 공식은 다음과 같다.

$$E'_{Nd} = \sqrt{\beta'} \quad (11)$$

항류추출공정에서 금속을 고순도로 분리할 수 있는 기준으로 회추출비(J_s)와 회세정비(J_w)를 정의할 수 있고, 이 값이 클수록 고순도 분리가 가능하며 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$J_s = \bar{S}/M_1 \quad (12)$$

$$J_w = W/\bar{M}_{n+m} \quad (13)$$

여기서 $\bar{S}$ 는 최대 추출량으로 보통 n 단 부근에서 가장 높은 값을 보인다. W 는 최대 세정량으로 보통 $n+1$ 단 부근에서 가장 높다. M_x 는 x 단에서의 총 금속 질량유량이다. J_s 가 비교적 작을 때 추출단 제어라 하며 (10)식을 만족시켜야 하고, J_w 가 작을 때는 세정단 제어라 하며 (11)식

Table 1. Formula of optimum extraction ratio, maximum extraction and scrubbing quantity

Extraction stage control	Scrubbing stage control
if, $f'_{Pr} > \sqrt{\beta}/(1+\sqrt{\beta})$	if, $f'_{Pr} < \sqrt{\beta}/(1+\sqrt{\beta})$
$E_M = 1/\sqrt{\beta}$	$E'_M = \sqrt{\beta'}$
$E'_M = \frac{E_M \cdot f'_{Pr}}{E_M - f'_{Nd}}$	$E_M = \frac{E'_M \cdot f'_{Nd}}{E'_M - f'_{Pr}}$
$\bar{S} = \frac{E_M \cdot f'_{Pr}}{1-E_M}$	$W = \bar{S} - f'_{Nd}$

(14)

을 만족시켜야 한다. $J_s = J_w$ 일 때는 $f'_{pr} = \sqrt{\beta/(1+\sqrt{\beta})}$ 의 관계식을 갖고, 이를 통해 다음 표 1과 같이 두가지 경우에 대하여 $\bar{S}$ 와 W 를 계산할 수 있다.

여기서 f'_{pr} 는 수상 끝단(1단)에서의 몰분율을, f'_{Nd} 는 유기상 끝단(n+m단)에서의 몰분율을 나타낸다.

2.3.2 추출 및 세정 단수 계산

희토류 성분들이 혼합되어 있을 경우 각 개별 성분으로 효과적으로 분리하기 위해서는 다단 추출 및 세정 공정을 거쳐야 한다. 이러한 추출 및 세정에 필요한 단수 계산을 위해서는 Alders가 제시한 다음과 같은 식으로 추출단수(n)와 세정단수(m)를 구할 수 있다 [23].

$$n = \frac{\log b}{\log(\beta \cdot E_M)} + 2.303 \log \frac{P_{Nd}^* - P_{Nd_1}}{P_{Nd}^* - P_{Nd_n}} \quad (15)$$

$$m+1 = \frac{\log a}{\log(\beta' \cdot E'_M)} + 2.303 \log \frac{\bar{P}_{Pr}^* - \bar{P}_{Pr_{n+m}}}{\bar{P}_{Pr}^* - \bar{P}_{Pr_n}} \quad (16)$$

수상 내 Nd의 순도와 유기상 내 Pr의 순도가 낮을 경우, $\bar{P}_{Pr}^*$ 와 P_{Nd}^* 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{P}_{Pr}^* = \frac{(\beta' \cdot E'_M) - 1}{\beta' - 1} \quad (17)$$

$$P_{Nd}^* = \frac{(\beta \cdot E_M) - 1}{\beta - 1} \quad (18)$$

추출단수와 세정단수 계산을 통해 필요한 혼합 침강실의 총 단수를 알 수 있으며, 혼합 침강실에서 혼합실은 일반적으로 사각 기둥의 형태로 유체흐름이 원활하지 않을 수 있기 때문에 실제 공정에서는 공정 효율을 고려해야 한다.

2.3.3 유량비 결정

유량비는 원료용액인 수상과 유기상의 상비를 결정하는 중요한 인자이다. $\bar{S}$ 는 유기상 중 최대추출량이고 W 는 수상중 최대 세정량 이다. 원료용액 유량(V_F , ml/min), 유기상 유량($\bar{V}_S$, ml/min) 그리고 세정액 유량(V_W , ml/min)은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$V_F = M_F / C_F \quad (19)$$

$$\bar{V}_S = \bar{S} / \bar{C}_S \quad (20)$$

$$V_W = 3W / C_W \quad (21)$$

여기서 M_F 는 원료용액의 질량유량으로 1 mmol/min 을 기준값으로 설정하였다. C_F 는 원료용액중 희토류의 몰농

도, $\bar{C}_S$ 는 유기상에 추출된 희토류의 몰농도 이며 C_W 는 세정액의 산 농도이다. 1.0 M 희토류 금속이온을 세정하는 데는 (1)식에 의해 3.0 M 염산이 필요하다는 가정 하에 세정액 유량을 계산하였다.

3. 실험 방법

기초 실험을 통하여 추출비와 분리계수를 구하기 위해 추출제로 Cyanex 572(2,4,4-Trimethyl-1-Pentene, Cytec Inc.)와 PC88A(2-Ethylhexyl phosphonic acid mono-2-Ethylhexyl ester, Daihachi Chemical)를 사용하였고, 희석제로 Exxol D-80(Exxon mobil chem.)을 사용하여 1.0 M 농도로 조절하여 유기상으로 사용했다. 초기에 사용한 수용액상의 원료용액은 0.1 M 염산 용액에 PrCl_3 과 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 시약을 사용해서 Pr과 Nd의 금속농도가 각 0.01 M이 되도록 모의용액을 제조하여 사용하였다.

추출실험 방법으로는 금속이온이 포함되어 있는 수용액과 추출제가 포함된 유기상을 상향식 교반기로 교반하여 추출 및 세정 실험을 하였고, pH 조절을 위하여 10 M NaOH를 사용하였다. 이때 유기상과 수상의 부피비(O/A)는 1.0으로 조절하여 실험하였다. 세정실험은 수용액과 유기상의 혼합용액을 pH 3.0에서 유기상에 금속원소를 모두 추출한 뒤, 0.01~0.5 M 염산을 사용하여 추출실험과 같은 방법으로 실시하였다. 추출 또는 세정반응이 끝난 후 용액을 10분간 정치시켜 유기상과 수상의 상분리를 하였고, 수상에서 샘플을 채취하여 수용액상에 있는 금속 농도를 ICP-OES(iCAP 6500DUV)로 분석하여 추출비 및 분리계수 값을 측정하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 Nd 및 Pr의 추출 및 세정거동

Cyanex 572와 PC88A를 사용하여 Pr 및 Nd의 추출 및 세정거동을 고찰하였는데, 이에 대한 결과를 그림2 및 3에 나타내었다. 그림 2(a)는 Cyanex 572를 사용하였을 때 pH에 따른 추출비를 로그값으로 나타내었고, 그림 2(b)는 PC88A를 사용하였을 경우 추출비 이다. 두 추출제 모두 평형 pH가 증가할수록 금속 원소들의 추출비가 증가하였고 Nd의 추출비는 동일한 조건에서 항상 Pr보다는 약간 큰 값을 나타냈다. 이는 원자번호가 클수록 란타나이드 수축에 의해 이온 반경이 감소하고 또한 활성도가 감소하여 낮은 pH 영역에서도 추출제와 안정적인 착화합물을 형성하기 때문에 두 추출제 모두 Pr보다 Nd와의 결합력이 더

Fig. 2. Effect of equilibrium pH on the extraction of rare earth elements mixed solution(O/A: 1.0, 25 °C).

Fig. 3. Effect of HCl concentration on the scrubbing of rare earth elements mixed solution(O/A: 1.0, 25 °C).

크기 때문이라 생각된다 [6,24]. 그림 3(a)는 Cyanex 572를 사용하였을 때 염산농도에 따른 세정비를 나타내었고, 그림 3(b)는 PC88A를 사용하였을 경우의 세정비를 나타낸다. 두 경우 모두 염산농도가 증가할수록 세정비가 감소하며 세정에서도 Nd의 세정비가 Pr보다 높았다. 추출비의 차이가 클수록 분리가 상호 분리가 용이하나 그래프 결과에서 볼 수 있듯이 Pr과 Nd의 경우는 서로 거동이 비슷하여 Pr과 Nd를 분리하기 위해서는 많은 공정단수가 필요할 것으로 사료된다.

4.2 Nd 및 Pr의 추출 및 세정 분리계수(Separation factor) 결정

Pr과 Nd의 추출 및 세정 시 추출비 값을 (2)식을 이용하여 구한 후에 (3)식을 이용하여 분리계수를 계산하였다. 표 3에 추출 시 pH에 따른 분리계수를, 표 4에 세정 시 염산

Table 4. Separation factor between Pr and Nd on the scrubbing (O/A: 1.0, 25 °C)

HCl (M)	0.05	0.10	0.15	0.20
Cyanex 572	1.55	1.44	1.18	1.14
PC88A	-	1.47	1.38	1.29

농도에 따른 분리계수를 나타냈다. 이때 분리계수 중 가장 높은 값을 갖는 조건을 최적 분리조건으로 적용하였다. Cyanex 572에 의한 추출 시 최적 분리계수는 pH 2.25에서 1.60이며 PC88A는 pH 1.75에서 1.51이었다. Cyanex 572 사용 시 pH 2.25이상에서는 Pr의 추출율이 100%에 근접하여 분리계수값이 다소 증가할 수 있으나, 이 영역에서는 일부 Pr이 침전되는 영역이기 때문에 분리계수를 계산하는 것이 의미가 없다. 세정 시에는 Cyanex 572와 PC88A 모두 염산의 농도가 증가함에 따라 분리계수가 감소하여 염산 농도가 낮은 부근에서 최대 분리계수를 보였고 Cyanex 572에 의한 세정 시 최적 분리계수는 0.05 M HCl을 사용할 때 1.55이고 PC88A는 0.1 M HCl을 사용할 때 1.47이었다.

한편, PC88A와 동일한 분자구조를 가지는 P507을 사용하였을 경우의 Pr과 Nd의 추출 및 세정 분리계수 값의 경우도 각각 1.5로 본 연구에서 PC88A를 사용한 실험 결과의 분리계수와 비슷한 값을 보였다 [25,26]. 한편, PC88A보다 Cyanex 572가 추출분리계수가 0.09만큼 크고, 세정분리계수의 경우도 0.08만큼 더 크기 때문에 Cyanex 572의 공정효율이 더 좋을 것으로 사료되지만, 실제로 어느 정도의 공정 효율이 증가하는지에 대하여 공정변수의 계산을 통해서 알아볼 필요가 있다.

4.3 최적 분리공정의 변수 계산

경희토류 원소를 고순도의 단일원소로 생산하기 위한 공정 중 가장 분리하기 어려운 Pr과 Nd의 분리에 대하여 향류추출공정을 적용하여 분리에 필요한 공정 인자들을 도출하기 위한 기초 실험 결과를 토대로 식(2)~(21)을 이용하여 다음과 같은 단계로 공정변수를 계산하였다.

4.3.1 추출시스템 결정 및 분리계수 β

금속분리에 대한 공정효율을 비교하기 위해 Cyanex 572

Table 3. Separation factor between Pr and Nd on the extraction (O/A: 1.0, 25 °C).

pH	1.25	1.35	1.50	1.60	1.75	1.85	2.00	2.10	2.25
Cyanex 572	-	-	-	1.48	1.52	1.55	1.59	1.59	1.60
PC88A	1.48	1.49	1.49	1.50	1.51	1.11	0.92	-	-

와 PC88A 두 가지 추출제를 선정하였고, 추출제 농도를 각각 1.0 M로 설정하였다. 각 추출제를 사용하여 기초실험 결과를 토대로 추출 및 세정시의 최적 분리계수 값을 구하고자 하였으며, 이때 실험을 통해 계산한 최적 분리계수값은 Cyanex 572의 경우 추출 시 1.60, 세정 시에는 1.55이었고, PC88A의 경우는 추출 시에 1.51, 세정 시에 1.47이었다.

4.3.2 분리목표 결정

Nd 및 Pr의 혼합용액에서 f_{Pr} 및 f_{Nd} 는 각각 0.5 이고, Nd의 목표 순도(P_{Nd})를 99.9%, 목표 회수율(Y_{Nd})을 99%로 설정할 경우 이에 따른 순화배수값 a , b 를 (4), (5)식에 의해서 계산할 수 있다. 계산 결과, a 는 999, b 는 99.9의 값을 얻었으며 이는 단수 계산할 때 활용된다.

$$a = \frac{0.999/(1-0.999)}{0.5/0.5} = 999$$

$$b = \frac{999-0.99}{999(1-0.99)} = 99.9$$

4.3.3 최적 추출비의 선택

최적 추출비를 통해 최대 추출량과 최대 세정량을 계산하기 위해 f_{Pr} 와 $\sqrt{\beta}/(1+\sqrt{\beta})$ 를 비교해 본 결과, 두 추출제 모두 $\sqrt{\beta}/(1+\sqrt{\beta})$ 값이 더 크기 때문에 분리공정은 세정단 제어라는 것을 알 수 있었고, 각 추출제별 최대 추출량($\bar{S}$) 및 최대 세정량(W)을 (14)식으로 계산하였다.

Cyanex 572의 경우,

$$\bar{S} = \frac{0.8356 \cdot 0.5}{1-0.8356} = 2.54 \text{ mmol/min},$$

$$W = 2.54 - 0.5 = 2.04 \text{ mmol/min}$$

PC88A의 경우,

$$S = \frac{0.8509 \cdot 0.5}{1-0.8509} = 2.85 \text{ mmol/min},$$

$$W = 2.85 - 0.5 = 2.35 \text{ mmol/min}$$

계산 결과, Cyanex 572를 사용할 경우에는 $\bar{S}$ 는 2.54 mmol/min, W 는 2.04 mmol/min이었고, PC88A 사용할 경우 $\bar{S}$ 는 2.85 mmol/min이고 W 는 2.35 mmol/min으로 최대 추출량은 PC88A가 높으나 최대 세정량은 Cyanex 572가 더 높은 값을 보였다.

4.3.4 단수계산

고순도의 금속을 얻기 위해 (15)~(18)식을 사용하여 필

요한 추출 단수와 세정 단수를 계산할 수 있다. 반응조의 형태가 사각기둥 형태이고 완벽하게 단힌계가 아닌 점을 고려하여 공정 효율을 80%로 감안하였다.

Cyanex 572의 경우

$$n = \left(\frac{\log 99.9}{\log(1.6 \cdot 0.8356)} + 2.303 \log \frac{0.5616-0.01}{0.5616-0.5} \right) \div 0.8 \approx 23$$

$$m+1 = \left(\frac{\log 999}{\log(1.55/1.2450)} + 2.303 \log \frac{0.4454-0.001}{0.4454-0.3846} \right) \div 0.8 \approx 42$$

PC88A의 경우

$$n = \left(\frac{\log 99.9}{\log(1.51 \cdot 0.8509)} + 2.303 \log \frac{0.5585-0.01}{0.5585-0.5} \right) \div 0.8 \approx 26$$

$$m+1 = \left(\frac{\log 999}{\log(1.47/1.2124)} + 2.303 \log \frac{0.4521-0.001}{0.4521-0.3984} \right) \div 0.8 \approx 48$$

계산 결과, Cyanex 572의 경우 추출 시 23단이 필요하고 세정은 41단으로 총 64단이 필요함을 알 수 있었다. PC88A는 경우는 추출 시 26단이 필요하고 세정은 47단으로 총 73단이 필요하여 Cyanex 572를 사용할 경우 공정을 단순화할 수 있을 것이라 사료된다.

4.3.5 유량비 결정

앞서 계산한 최대 추출량과 최대 세정량 값으로 부터 (19)~(21)식을 이용하여 유량을 계산하면 다음과 같다.

Cyanex 572의 경우

$$V_F = 1/20 = 50.00 \text{ ml/min},$$

$$\bar{V}_S = 2.54/167 = 15.21 \text{ ml/min}$$

$$V_W = (3 \times 2.04)/50 = 122.45 \text{ ml/min}$$

PC88A의 경우

$$V_F = 1/20 = 50.00 \text{ ml/min},$$

$$\bar{V}_S = 2.85/167 = 17.09 \text{ ml/min},$$

$$V_W = (3 \times 2.35)/100 = 70.61 \text{ ml/min}$$

계산 결과, $V_F : \bar{V}_S : V_W$ 에 대해 Cyanex 572의 경우는 50.00 : 15.21 : 122.45, PC88A의 경우는 50.00 : 17.09 : 70.61 이었다. 유량이 추출제에 따라 차이가 있는 것은 추출제별로 최적 추출비가 다르기 때문에 상비를 유지시키기 위해 공급해야 하는 유량비가 달라지기 때문이다.

위의 공정변수 계산값을 종합하여 공정 개략도를 그림 4

Fig. 4. Counter current process of Nd/Pr separation by Cyanex572 and PC88A.

에 나타내었다. 혼합용액에서 Nd 및 Pr가 혼합되어 있는 용액에서 Nd를 99.9%의 순도, 99% 회수율로 Pr와 분리 시 1.0 M Cyanex 572를 사용할 경우에는 추출 및 세정 총합이 64단, PC88A의 경우는 73단으로 약 9단 정도 단 수가 적다는 것을 알 수 있다. 또한 유량(상비)면에서 비교 하면 Cyanex 572를 사용할 경우는 15.21 ml/min., PC88A의 경우는 17.09 ml/min.으로 Cyanex 572를 사용할 경우 유기상의 유량이 적어 추출제의 사용량을 절감할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 세정용액의 유량의 경우에도 Cyanex 572를 사용할 경우 상대적으로 유량이 많으나 세 정액의 산농도가 상대적으로 낮기 때문에 역시 산의 사용 량도 절감할 수 있으리라 예상된다.

5. 결 론

염산용액에서 Cyanex 572와 PC88A를 사용하여 Pr과 Nd의 추출 및 세정 시 최적 추출비 및 분리계수 등을 실험을 통해 구한 다음, 이론적인 식을 적용하여 Nd를 분리 하기 위한 향류추출공정 설계에 필요한 값을 얻고자 분석 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 기초 실험을 통해 Cyanex 572를 사용했을 때 추출 시 최적 분리계수는 1.60이었고 세정 시 최적 분리계수는 1.55이었는데, PC88A를 사용했을 경우에는 각각 1.51, 및 1.47로 PC88A보다 Cyanex 572를 사용할 때 더 높은 분 리계수 값을 나타냈다.

2) 1단 실험에 의한 최적 분리계수 및 그에 따른 추출과

세정 조건으로부터 향류추출공정에 필요한 총 단수를 계산 한 결과, Cyanex 572에 의한 공정에선 64단이 필요하고 PC88A는 73단 이 필요하였다. 따라서 Cyanex 572를 사 용하였을 때 공정을 간소화 할 수 있어 경제적인 측면 에 서 Cyanex 572를 사용하여 Nd를 분리하는 것이 효율적임 을 알 수 있었다.

3) 유량(상비)면에서 비교할 경우 Cyanex 572를 사용할 경우에 PC88A의 경우보다 유기상의 유량이 적어 추출제 의 사용량을 절감할 수 있으며, 세정용액의 유량은 많으나 세정액 산농도가 상대적으로 낮아 역시 산의 사용량을 절 감할 수 있으리라 예상된다.

ACKNOWLEDGMENTS

본 연구는 2017년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 국가과학기술연구회 융합연구단사업(No. CRC-15-06-KIGAM)의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

1. T. G. Goonan, USGS, Scientific Investigations Report 2011-5094 (2011).
2. Y. D. Kim and C. S. Ko, *Econ. Environ. Geol.* **43**, 505 (2010).
3. S. J. Lee, J. H. Kwon, H. R. Cha, K. M. Kim, H. W. Kwon, J. G. Lee, and D. Y. Lee, *Met. Mater. Int.* **22**, 340 (2016).
4. D. H. Kim and B. S. Oh, *Korea and World Politics* **26**, 135

- (2010).
5. W. J. Jung, D. H. Kim, Y. J. Lee, Y. S. Oh, and W. S. Chung, *Met. Mater. Int.* **23**, 385 (2017).
 6. H. S. Yoo, Separation Technology Trend of Rare Earth Element, KISTI, Daejeon, Korea (2003).
 7. G. S. Lee, J. Y. Lee, S. D. Kim, J. S. Kim, and M. S. Lee, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **13**, 39 (2004).
 8. N. K. Ahn, B. Y. Im, J. E. Lee, J. R. Park, C. G. Lee, and K. S. Park, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **26**, 26 (2017).
 9. R. Banda, H. S. Jeon, and M. S. Lee, *Hydrometallurgy* **121-124**, 74 (2012).
 10. Y. C. Cho, J. E. Lee, H. I. So, J. W. Ahn, H. I. Kim, and J. Y. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 146 (2018).
 11. Y. C. Cho, M. S. Kang, J. W. Ahn, and J. Y. Lee, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **25**, 50 (2016).
 12. Y. C. Cho, J. E. Lee, H. I. So, J. W. Ahn, H. I. Kim, and J. Y. Lee, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **26**, 79 (2017).
 13. M. S. Lee, J. G. Ahn, and J. W. Ahn, *Hydrometallurgy* **70**, 23 (2003).
 14. M. S. Lee and S. M. Shin, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **19**, 29 (2010).
 15. X. Guangxian, and X. Jimel, *New frontiers in Rare Earth Science and Applications*, Elsevier (1985).
 16. X. Guangxian, *The Rare Earth*, Metallurgical Industry Press of China, Beijing (1995).
 17. M. K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J. R. Kumar, K. K. Yoo, and J. Y. Lee, *Hydrometallurgy* **161**, 304 (2016).
 18. J. Y. Lee, H. S. Yoon, C. J. Kim, K. S. Park, H. C. Eom, and J. S. Kim, *Proceedings of the Korean Inst. of Resources Recycling Conference*, 26, pp. 298-303, Changwon, Korea (2005).
 19. L. Wenli, G. D. Ascenzo, R. Curini, Y. Chunhua, W. Jianfang, J. J. Tao, and W. Minwen, *Anal. Chim. Acta.* **417**, 111 (2000).
 20. H. Yang, F. P. Xu, R. X. Lu, and Y. Q. Ding, *Chinese J. Chem. Eng.* **23**, 192 (2015).
 21. S. H. Zhong, *Chin. J. Appl. Chem.* **18**, 821 (2001).
 22. A. Kremser, *Natl. Pet. News* **43**, 22 (1930).
 23. L. Alders, *Liquid-Liquid Extraction*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (1959).
 24. F. E. Kosinski, and H. Bostian, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 3623 (1969).
 25. F. Li, Q. He, T. Wang, H. Zhou, S. Zhang, and X. Sun, *J. Rare Earth.* **35**, 1133 (2017).
 26. R. Banda, H. S. Jeon, and M. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **21**, 436 (2015).