

지방산계 추출제에 의한 이트륨과 유로피움의 분리

방경모* · 류호진* · 최민배*** · 강호철*.[†]

*한국화학연구원, **충북대학교 공업화학과
(2010년 4월 20일 접수, 2010년 6월 16일 채택)

Extraction of Yttrium and Europium with Fatty Acids as Extractants

Kyung Mo Bang*, Ho Jin Ryu*, Min Bae Choi***, and Ho-Cheol Kang*.[†]

*Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received April 20, 2010; Accepted June 16, 2010)

최근 들어 전자산업의 발전과 함께 LED, 삼파장 형광등 등의 폐전기전자 제품들이 증가하고 있고, 이트륨 및 유로피움과 같은 희토류 금속이 이러한 폐전기전자 제품에서 발견되고 있다. 이에 이트륨과 유로피움의 분리회수를 위하여 탄소사슬 길이가 다른 지방산인 versatic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid 및 hexadecanoic acid를 추출제로 사용하여 추출제의 농도변화 및 수용액의 pH 변화 등의 조건으로 용매추출실험을 행하였다. 실험결과에 의하면 이트륨과 유로피움의 추출 시 농도가 낮을수록 동일 pH에서 추출률이 저하되고 이에 따라 추출성분의 50%가 유기상으로 추출되는 pH ($pH_{0.5}$)는 높은 pH쪽으로 이동하고 tetradecanoic acid를 추출제로 사용했을 때 이트륨과 유로피움의 분리능이 가장 높았다. tetradecanoic acid에 의한 이트륨과 유로피움의 추출기구는 추출제의 농도에 따라 변하고 있다. 즉 추출제의 농도가 0.1 M 이하일 때는 용매화가 없는 단일화학종 MR_3 로 추출되고, 0.1 M 이상일 때는 3개의 유기산 단위체가 용매화된 화학종 $MR_3 \cdot 3RH$ 로 추출된다.

Recently, an amount of waste electronic devices such as LED and trichromatic fluorescent lamp has increased with the development of electronic industry. Reportedly, rare earth metals such as yttrium and europium have been discovered in the waste electronic devices. In order to improve the selectivity of yttrium and europium, the effects of the following factors on recovery experiment have been considered : i) fatty acids with various alkyl chain lengths, ii) the concentration of extractant, and iii) pH. The results show that the extraction efficiencies decrease at the same pH with decreasing the concentration of extractant and so $pH_{0.5}$ (That value of pH in an aqueous phase at which the distribution ratio is unity at equilibrium: 50% of the solute is extracted ($E = 0.5$) only when the phase ratio is unity.) moves into higher pH. The highest selectivity of yttrium and europium was obtained with tetradecanoic acid as extractant. The extraction mechanism of yttrium and europium was varied with the change of concentration of the tetradecanoic acid. MR_3 single-species was formed from the yttrium and europium ion in the extractant concentration less than 0.1 M. On the other hand, the yttrium or europium ion is solvated with three molecules of tetradecanoic acid monomer like $MR_3 \cdot 3RH$ in the extractant concentration more than 0.1 M.

Keywords: electronic device, fatty acid, rare earth metal, extraction, recovery

1. 서 론

희토류금속의 분리회수방법으로 예전에는 chemical separation의 fractional crystallization 및 fractional precipitation 방법을 주로 이용하였지만, 현재의 추세는 거의 대부분의 경우 solvent extraction법에 의존하고 있으며 추출제의 종류 및 희토류금속을 포함하는 용매에 대한 연구가 새롭게 각광받고 있다[1-3].

용매추출법은 추출제를 함유하는 유기상이 희토류금속을 함유하는 수상과 접촉할 때, 추출제는 유기상에 용해될 수 있는 새로운 화합물을 형성하기 위하여 희토류금속 양이온과 반응한다. 일반적으로 희토

류금속 추출제들은 수상에서 희토류금속 양이온을 복합체화하여 유기상에 용해되어 추출할 수 있는 형태로 만드는 능력이 있는 유기화합물들로서 좋은 선택성과 높은 추출능, 적은 비중, 낮은 점도 및 높은 점화점, 산이나 알칼리 및 산화, 환원에 강해야하는 조건을 만족해야 한다[4]. 이러한 조건을 만족시키는 적절한 추출제를 선택하는 것이 아주 중요하며 오직 약간의 추출제만이 위에서 언급한 필수사항들을 가지고 있다. 이들은 주로 중성과 산성 인계 시약들을 포함하는 유기인 함유 추출제, 지방산 그리고 몇몇의 아민 등이다.

중성과 산성 phosphorous 시약들을 포함하는 추출제로써 tributyl phosphate (TBP)[5,6], trioctyl phosphine oxide (TOPO)[7], di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA)[8,9], (2-ethylhexyl) phosphoric acid 2-ethylhexylmonoester (HEH[EHP])[10] 등이 사용되고 있다. 지방산계

[†] 교신저자 (e-mail: hckang@kriect.re.kr)

추출제로써 versatic acid, naphtheric acid 등이 사용되고 있고, 아민계 추출제로써 AN19, Alamine336, Aliquat336, Adogen464 등이 사용되고 있다[11,12].

본 연구에서는 폐전기전자 발광부품의 형광물질에서 이트륨과 유로피움의 분리회수를 주요목적으로 탄소길이가 다른 versatic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid 등의 지방산계 추출제를 사용하여 이들의 높은 수율과 순도로 분리회수함을 목적으로 하는 반응조건을 조사하였으며, 특히 tetradecanoic acid를 가지고 농도변화를 시켜 농도가 이트륨과 유로피움의 추출률에 미치는 영향과 추출반응기구 등을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 이트륨산화물 및 유로피움산화물 등의 시약은 Aldrich사의 특급시약을 사용하였으며 추출제로는 IS사의 versatic acid, Junsei사의 dodecanoic acid, tetradecanoic acid 및 hexadecanoic acid를 그리고 희석제는 호남정유사의 kerosene을 정제하지 않고 사용하였다.

실험방법으로는 1 L 용량플라스크에 98% 황산 20 mL를 넣고 증류수로 희석시킨 후 이트륨산화물과 유로피움산화물을 각각 500 ppm으로 용해시킨다. 이 용액을 15 mL 취하고, 추출제가 함유된 kerosene을 15 mL 취한 후 100 mL 비커에 옮겨 담아서 stirrer를 이용하여 교반시켜 주면서 ammonium hydroxide를 적가해서 평형 pH (pH_e)를 맞춘다. 충분히 교반시켜준 후 유기상과 수용액상으로 층분리가 될 때까지 정지시켜 둔다. 층분리가 명료하게 일어나면 수용액상을 분리하여 pH를 측정하고 원소들을 분석하였다. 분석방법으로는 수용액상의 용액을 분석하고자 하는 농도의 양만큼을 10 mL 용량플라스크에 넣고 phenol red를 한 방울 넣는다. 용액의 색이 붉은색으로 변할 때까지 0.2 N sodium hydroxide를 넣어주고 다시 노란색으로 변할 때까지 0.03 N hydrochloric acid를 넣어준다. 2 N CH₃COOH/2 N CH₃COONa (1/1) 완충용액 0.5 mL를 넣고 0.1% alizarin red S 2 mL를 넣어서 발색시킨 후 증류수로 10 mL선까지 희석시킨다. 잘 흔들어 5 min간 정치 후 30 min 이내에 spectrophotometry (UV-3101PC, Shimadzu사 제품)을 이용하여 550 nm 파장에서 비색법으로 분석하였으며, 정확한 정량분석을 위해 inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer (ICP-AES, Jovin Yvon Ultima-C)를 이용하여 분석하였다[13].

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소사슬길이가 다른 지방산계 추출제에 의한 추출

탄소사슬의 길이가 다른 지방산인 versatic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid 및 hexadecanoic acid를 추출제로 사용하여 500 ppm으로 녹아있는 이트륨산화물과 유로피움산화물 수용액과 1 : 1 상 비로 평형 pH 변화에 따른 추출정도를 측정하였다. 먼저 Figure 1은 2 M의 versatic acid로 이트륨과 유로피움을 추출한 결과로써 유로피움의 경우 pH가 4.31에서 log D의 값이 -2로 나타나고, pH가 5.60에서 log D의 값이 2로 나타나지만, 이트륨은 pH가 4.44에서 log D의 값이 -2로 나타나고, pH가 5.59에서 log D의 값이 1.53으로 나타났다 (D는 분배상수이고, 3.2의 수식 (3) 참조). 수용액상에 있는 유로피움의 50%가 유기상으로 추출되는 pH (pH_{0.5})는 4.92로 이트륨의 pH_{0.5}는 5.06으로 나타나고 있다. pH_{0.5}의 차이가 0.14로 유로피움이 낮은 pH에서 추출이 용이하고 동일 pH에서 추출시 이트륨보다 유로피움의

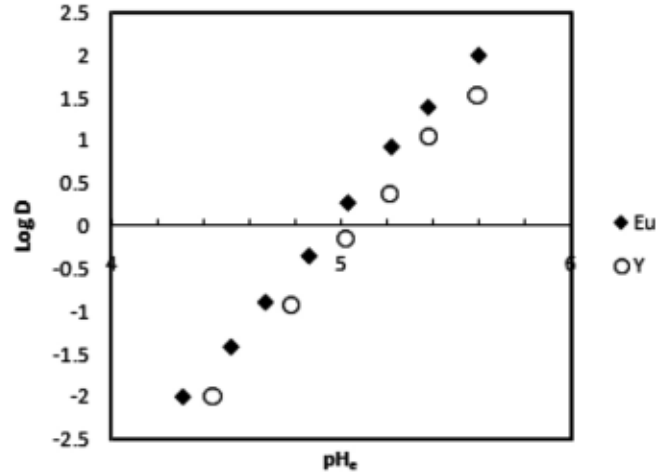


Figure 1. Log D vs. pH of yttrium and europium extracted by 2 M versatic acid.

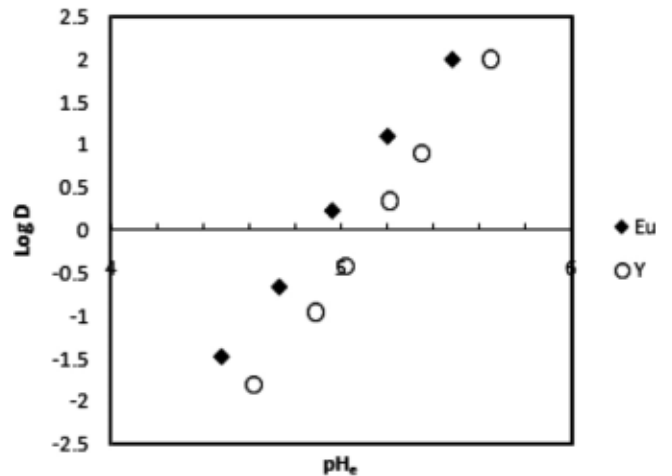


Figure 2. Log D vs. pH of yttrium and europium extracted by 0.1 M dodecanoic acid.

추출이 먼저 이루어지는 것을 알 수 있다. Figure 2는 0.1 M의 dodecanoic acid로 이트륨과 유로피움을 추출한 결과로써 유로피움의 경우 pH가 4.48에서 log D의 값이 -1.48로 나타나고, pH가 5.48에서 log D의 값이 2로 나타나지만, 이트륨은 pH가 4.62에서 log D의 값이 -1.8로 나타나고, pH가 5.65에서 log D의 값이 2로 나타났다. 유로피움의 pH_{0.5}가 4.93으로 나타나고 이트륨의 pH_{0.5}가 5.15로 나타나고 있다. pH_{0.5}의 차이가 0.22로 나타나 versatic acid와 마찬가지로 유로피움이 낮은 pH에서 추출이 용이하고 동일 pH에서 이트륨보다 유로피움의 추출이 먼저 이루어지는 것을 알 수 있다. Figure 3은 0.1 M hexadecanoic acid로 이트륨과 유로피움을 추출한 결과로써 유로피움의 경우 pH가 4.10에서 log D의 값이 -2로 나타나고, pH가 5.15에서 log D의 값이 2로 나타나지만, 이트륨은 pH가 4.42에서 log D의 값이 -2로 나타나고, pH가 5.42에서 log D의 값이 1.76으로 나타났다. 유로피움의 pH_{0.5}가 4.78로 이트륨의 pH_{0.5}는 5.03으로 나타나고 있다. pH_{0.5}의 차이가 0.25로 유로피움이 낮은 pH에서 추출이 용이하고 동일 pH에서 추출시 이트륨보다 유로피움의 추출이 먼저 이루어지는 것을 알 수 있다. Figure 4는 0.1 M tetradecanoic acid로 이트륨과 유로피움을 추출한 결과로써 유로피움의 경우 pH가 4.23에서 log D의 값이 -1.62

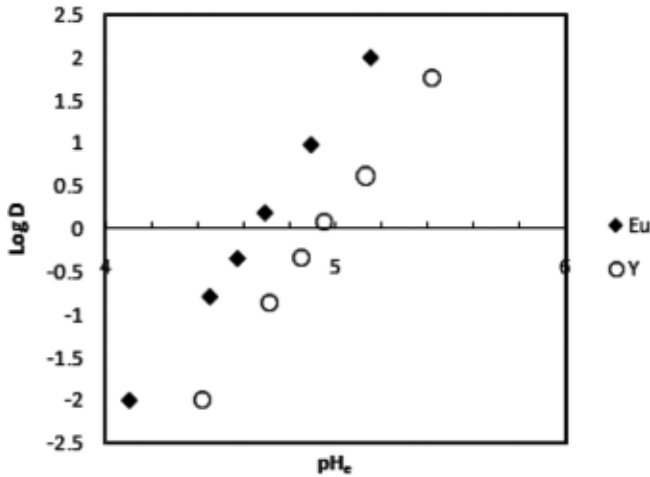


Figure 3. Log D vs. pH of yttrium and europium extracted by 0.1 M hexadecanoic acid.

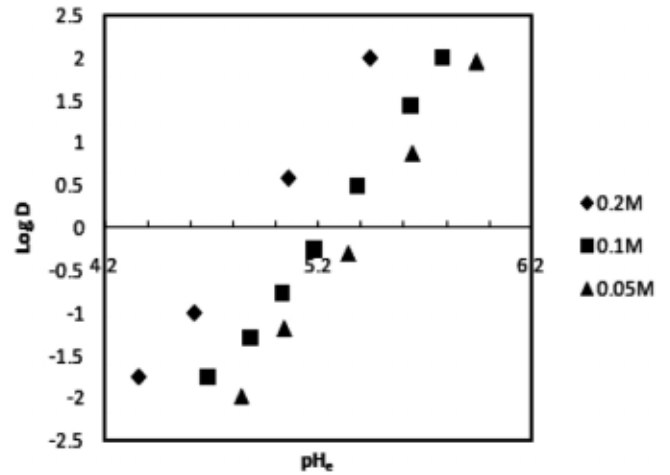


Figure 5. Log D vs. pH of yttrium according to tetradecanoic acid concentration.

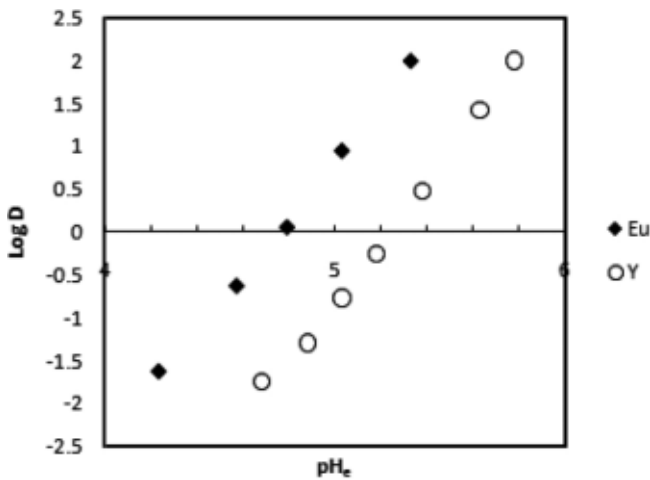


Figure 4. Log D vs. pH of yttrium and europium extracted by 0.1 M tetradecanoic acid.

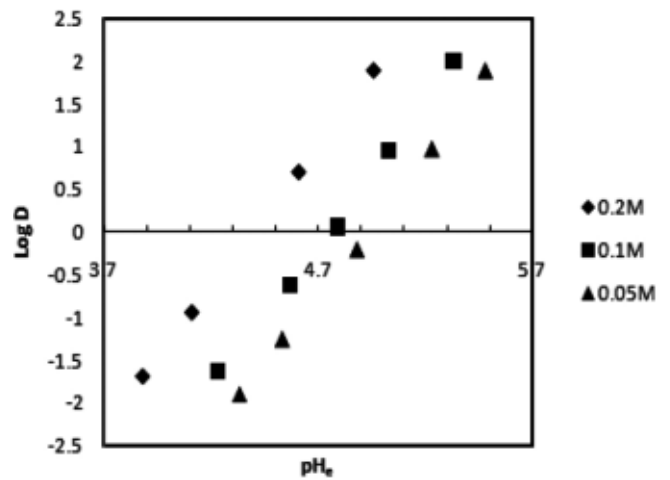


Figure 6. Log D vs. pH of europium according to tetradecanoic acid concentration.

로 나타나고, pH가 5.33에서 log D의 값이 2로 나타나지만, 이트륨은 pH가 4.68에서 log D의 값이 -1.75로 나타나고, pH가 5.78에서 log D의 값이 2로 나타났다. 유로피움의 $pH_{0.5}$ 가 4.74로 이트륨의 $pH_{0.5}$ 는 5.22로 나타나고 있다. $pH_{0.5}$ 의 차이가 0.48로 유로피움이 낮은 pH에서 추출이 용이하고 동일 pH에서 추출시 이트륨보다 유로피움의 추출이 먼저 이루어지는 것을 알 수 있다. 이상에서의 결과를 종합해 보면 모든 지방산계 추출제에서 낮은 pH에서 유로피움의 추출이 용이하고 동일 pH에서 이트륨과 유로피움의 추출시 유로피움의 추출이 먼저 이루어지는 것을 알 수 있으며, 4개의 추출제 중 0.1 M tetradecanoic acid의 이트륨과 유로피움의 $pH_{0.5}$ 차이가 0.48로 가장 높게 나타는 것으로 보아 이트륨과 유로피움의 선택적인 분리를 위한 추출제로 용이할 것으로 판단된다.

3.2. Tetradecanoic acid에 의한 추출

위 결과로부터 이트륨과 유로피움의 분리능이 가장 높았던 tetradecanoic acid를 사용하여 추출제의 농도와 수용액의 pH를 변화시켜 그에 따른 영향 및 추출반응기구 등을 살펴보았다. 이트륨과 유로피움을 tetradecanoic acid로 추출한 결과를 살펴보면 먼저 Figure 5는 중희

토류 원소인 이트륨의 tetradecanoic acid의 농도와 pH 변화에 따른 추출특성을 보여주는 것으로서 추출제의 농도가 낮을수록 동일 pH에서 추출률이 저하되고 있으며 그에 따라 $pH_{0.5}$ 는 높은 pH쪽으로 이동하고 있다. 즉, tetradecanoic acid의 농도가 0.2 M일 때는 50% 이상 추출되는 $pH_{0.5}$ 는 4.9 이상이나, tetradecanoic acid의 농도가 0.05 M에서는 pH가 4.9일 때 거의 추출이 되지 않고 pH가 5.4 이상이 되어야 50% 정도가 추출되고 있다. Figure 6은 경희토류 원소인 유로피움의 tetradecanoic acid에 의한 추출특성을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 50% 정도가 추출되는 $pH_{0.5}$ 는 tetradecanoic acid의 농도가 0.2 M일 때 약 pH가 4.4에서 나타나고 있는데 이 값은 이트륨에 비하여 pH가 약 0.5정도 감소한 값으로 유기산의 농도가 0.1 M 및 0.05 M의 경우에도 $pH_{0.5}$ 의 값이 이트륨에 비해 0.5정도씩 감소하고 있어 유로피움은 동일한 pH 및 추출제의 농도에서 이트륨보다 추출률이 높다는 것을 알 수 있다. 한편 이들 그림에서 추출제의 농도가 일정한 경우 분배계수와 pH의 관계에서 기울기는 모두 3으로 나타나는 것을 알 수 있는데 이는 금속이온이 추출될 때 3개의 원자기로 추출됨을 뜻하며 금속이온이 무기 ligand의 착이온이 아닌 자유이온의 형태로 반응에 참여함을 알 수 있다. 따라서 수식 (1)과 같이 유기산 중에 추출되는 화학종

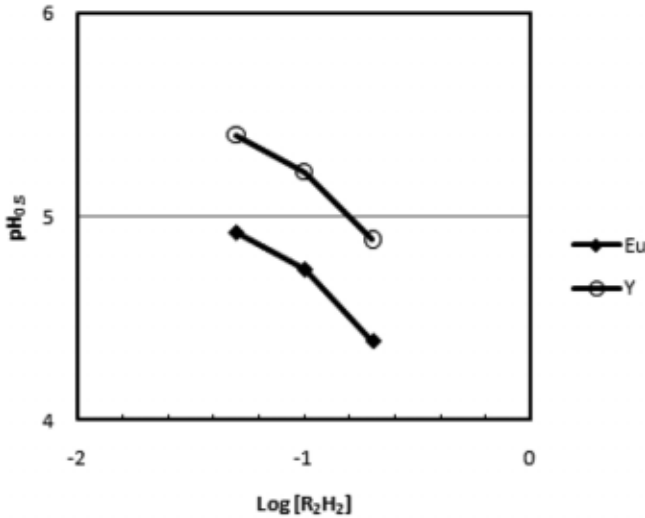
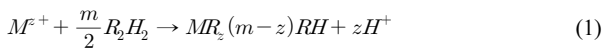


Figure 7. $pH_{0.5}$ vs. $\log [R_2H_2]$ of yttrium and europium.

이 단일종이라 할 수 있고, 유기산은 유기상 중에서 이합체(R_2H_2)로 존재하고 수용액상에서는 불용성이며 유기상 중에서 평형 추출종이 단일종이고 회합이 일어나지 않는다는 것을 의미한다[14,15].



따라서 평형상수를 각 화학종의 농도로 표시하면 수식 (2)와 같고,

$$K_e = \frac{[MR_z(m-z)RH][H^+]^z}{[M^{z+}][R_2H_2]^{m/2}} \quad (2)$$

분배계수는 수식 (3)으로 표현할 수 있다.

$$\log D = \log K_e + zpH + \frac{m}{2} \log [R_2H_2] \quad (3)$$

수용액상 중의 금속이온과 유기상 중의 금속이온이 같을 때 즉, 수용액 중의 금속이온이 1/2이 추출되었을 때의 pH를 $pH_{0.5}$ 로 정의하면 $\log D = 0$ 이 되므로 다음과 같이

$$pH_{0.5} = -\frac{1}{z} \log K_e - \frac{m}{2z} \log [R_2H_2] \quad (4)$$

수식 (4)로 표현할 수 있다.

한편 Figure 5와 Figure 6의 황산계에서 tetradecanoic acid에 의한 이트륨과 유로피움의 용매추출 결과로부터 추출제 농도변화에 따른 $pH_{0.5}$ 와의 관계를 도시하면 Figure 7과 같다. 이 그림에서 보면 $pH_{0.5}$ 는 이트륨이 유로피움보다 높게 나타나고 있으며 기울기는 tetradecanoic acid의 농도에 따라 다르게 나타나고 있는데 농도가 0.1 M 이상에서는 기울기가 -1.0이며 0.1 M 이하에서는 -0.5이다. 이와 같이 $pH_{0.5}$ 와 $\log [R_2H_2]$ 와의 관계에서 두 원소의 추출반응이 동일함을 의미하며 또한 tetradecanoic acid의 농도 0.1 M을 기준으로 하여 금속이온의 용매추출종이 다를 수 있다. 즉 수식 4에서 보면 Figure 7의 기울기는 $m/2z$ 으로써 $z = 3$ 을 대입하면 tetradecanoic acid의 농도 0.1 M

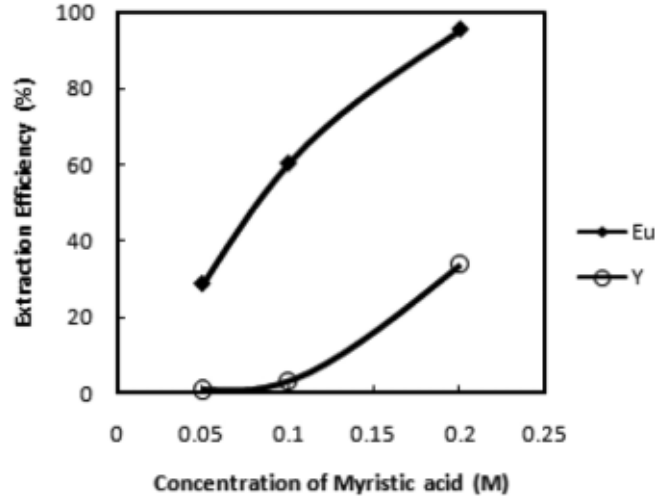


Figure 8. Effect of tetradecanoic acid concentration on the extraction of yttrium and europium (equilibrium pH = 4.8)

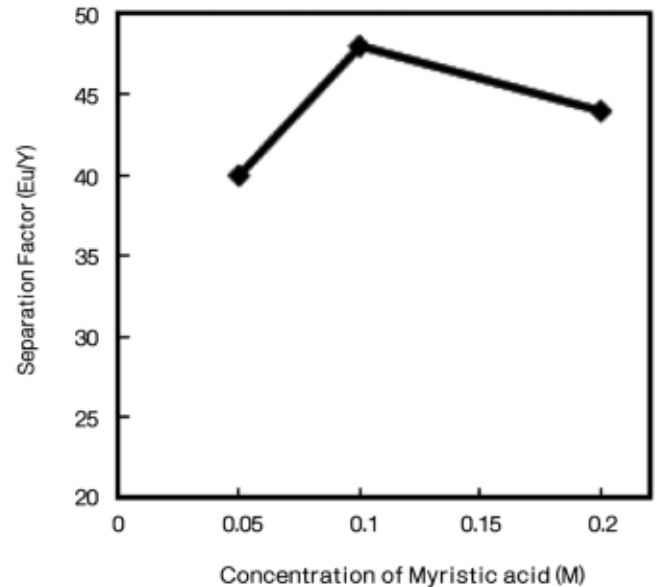


Figure 9. Separation factor of yttrium and europium according to tetradecanoic acid concentration (equilibrium pH = 4.8)

이상에서는 $m = 6$ 이고 또 tetradecanoic acid의 농도 0.1 M 이하에서는 $m = 3$ 이 된다. 따라서 각 원소들의 추출반응은 tetradecanoic acid의 농도가 0.1 M 이하로 낮을 때는 금속이온은 유기산의 용매화가 없는 유기금속의 화학종 MR_3 로 추출되며, tetradecanoic acid의 농도가 0.1 M 이상으로 높아지게 되면 금속이온은 3개 분자의 유기산단위체가 용매화된 화학종 $MR_3 \cdot 3RH$ 로 추출되는 것으로 판단된다.

3.3. 이트륨과 유로피움의 분리효과

Figure 8은 이트륨과 유로피움의 tetradecanoic acid의 농도변화에 따른 추출률을 종합한 것이다. 그림을 보면 tetradecanoic acid의 농도가 0.05 M일 경우 유로피움이 29% 정도 추출될 때 이트륨은 1% 정도로 거의 추출이 되지 않고, 0.1 M의 경우 유로피움이 60% 정도 추출될 때 이트륨은 3% 정도로 추출되며, 마지막으로 0.2 M에서는 유로피움이 95% 정도 추출될 때 이트륨도 34% 정도 추출이 되는 것으

로 보아 tetradecanoic acid의 농도를 0.1 M로 했을 때 이트륨과 유로피움의 선택적인 분리가 가장 높을 것으로 판단된다.

용매추출법을 이용하여 이트륨과 유로피움을 분리·정제함에 있어 추출물의 적도인 분배계수도 중요하나 분리계수도 추출제의 선택에 있어 중요한 인자중의 하나이며 다음 식과 같이 정의된다.

$$\text{분리계수} = \frac{M_2 \text{의 분배계수}}{M_1 \text{의 분배계수}}$$

Figure 9는 이트륨과 유로피움과의 분리계수를 도시한 것으로서 tetradecanoic acid의 농도가 0.2 M에서 44의 분리계수 값을 보이고, 0.1 M의 농도에서는 48의 값을 보이며, 0.05 M 농도에서는 40의 분리계수 값을 보이는 것으로 보아 3가지 농도 모두에서 분리가 잘 일어나는 것을 알 수 있으며, 3가지 농도 중에서도 0.1 M의 농도에서 가장 분리가 잘 되는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 tetradecanoic acid의 농도 및 수용액의 pH를 조절하는 것만으로도 이트륨과 유로피움과의 분리가 가능하리라 판단된다.

4. 결 론

Versatic acid, dodecanoic acid, hexadecanoic acid, tetradecanoic acid 등의 탄소사슬길이가 다른 지방산계 추출제 사용 시 낮은 pH에서 유로피움의 추출이 용이하고 동일 pH에서 이트륨보다 유로피움의 추출이 먼저 이루어지는 것을 알 수 있고 tetradecanoic acid를 추출제로 사용했을 때 이트륨과 유로피움의 분리능이 가장 높았다.

Tetradecanoic acid로 이트륨과 유로피움의 추출시 추출제의 농도가 낮을수록 동일 pH에서 추출률이 저하되고 이에 따라 $pH_{0.5}$ 는 높은 pH 쪽으로 이동한다.

Tetradecanoic acid를 이용하여 이트륨과 유로피움의 추출시 추출제의 농도에 따라 추출되는 mechanism이 다르게 나타나고 있다. 즉 추

출제의 농도가 0.1 M 이하에서는 용매화가 없는 단일화학종 MR_3 로 추출되고, 0.1 M 이상에서는 3개의 유기산 단위체가 용매화된 화학종 $MR_3 \cdot 3RH$ 로 추출된다.

같은 수용액에 녹아있는 이트륨과 유로피움의 분리시 tetradecanoic acid 추출제의 농도 및 수용액의 pH 조절만으로 분리가 용이하다.

참 고 문 헌

1. R. Shimizu, K. Sawada, Y. Enokida, and I. Yamamoto, *J. Supercrit. Fluid*, **33**, 235 (2005).
2. Y. Jiang, A. Shibayama, K. Liu, and T. Fujita, *Hydrometallurgy*, **76**, 1 (2005).
3. A. M. Y. Jaber and A.-E. Al-Naser, *Talanta*, **44**, 1719 (1997).
4. T. C. Dweno and M. Smutz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1617 (1968).
5. C. Butts and V. Banks, *Anal. Chem.*, **42**, 133 (1970).
6. K. E. Lalantz and E. Tachikawa, *Anal. Chem.*, **66**, 2190 (1994).
7. T. Cecconie and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **62**, 622 (1990).
8. A.-A. Zamani and M. R. Yafian, *Sep. Purif. Technol.*, **40**, 115 (2004).
9. X. Sun, J. Wang, D. Li, and H. Li, *Sep. Purif. Technol.*, **50**, 30 (2006).
10. L. Xu, Y. Xiao, and D. Li, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **32**, 437 (1992).
11. U. S. Patent 3,575,678 (1987).
12. F. Bunns and R. Dumitrescu, *Hydrometallurgy*, **28**, 331 (1992).
13. R. W. Rinehart, *Anal. Chem.*, **26**, 1820 (1954).
14. T. Harada, M. Smutz, and R. G. Bautista, *J. Chem. Eng. data*, **17**, 203 (1972).
15. Y. I. Trigonov, E. K. Legin, and D. N. Suglobov, *Solvent Extraction*, ed. T. Sekine, Part A, 279, Elsevier, Amsterdam (1992).