

## Fatty Acid 추출제를 사용한 용매추출법에 의한 Praseodymium과 Dysprosium의 분리

김세미<sup>1,2</sup> · 이은수<sup>3</sup> · 김정훈<sup>1</sup> · 김영운<sup>1</sup> · 박종목<sup>1</sup> · 허남호<sup>2</sup> · 강호철<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>한국화학연구원, <sup>2</sup>경북대학교 응용화학과, <sup>3</sup>동아대학교 화학과

## Separation of Praseodymium and Dysprosium by Solvent Extraction Using Fatty Acid as an Extractant

Se Mi Kim<sup>1,2</sup>, Eun Su Lee<sup>3</sup>, Jeong Hoon Kim<sup>1</sup>, Young-Wun Kim<sup>1</sup>, Jong Mok Park<sup>1</sup>,  
Nam Ho Heo<sup>2</sup>, and Ho-Cheol Kang<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, 305-600, Korea

<sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, Kyungpook National University, Daegu, 950-5114, Korea

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Dong-A University, Busan, 604-714, Korea

Received February 1, 2013/Revised June 14, 2013/Accepted June 21, 2013

The separation of praseodymium and dysprosium has been studied by solvent extraction using fatty acid series such as hexanoic acid, octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid, octadecanoic acid, and oleic acid as an extractant in kerosene as a diluent. In this study, we want to know extractive trend depending on the carbon chain length and the pH of aqueous phase. The results obtained from solvent extraction of praseodymium and dysprosium using fatty acids are as follows; the  $pH_{0.5}$  of dysprosium is from 4.93 to 5.94, and that of praseodymium is from 4.24 to 5.34. The  $pH_{0.5}$  of them is increased with increasing the length of the carbon chain of the fatty acid. Using 1.5 M octanoic acid as an extractant, we can get the highest separation factor of praseodymium and dysprosium that is 49.

**Key words:** Selectivity, Recovery, Dysprosium, Praseodymium, Fatty acid, Extraction

### 1. 서 론

희토류 금속은 유리나 세라믹, 자성체, 차세대 전기 전지나 발전기 등의 첨단 산업에 사용되는 미량 원소를 말한다. 지구 지각에 매우 적은 양이 포함되어 있으며 대부분이 중국에서 공급되고 있어 이를 무기화하려는 경향이 있다. 이에 사용된 희토류 금속을 다시 회수하여 사용하는 연구가 진행 중이다.

희토류 금속들은 주기율표 3A족인 Sc과 Y 및 원자 번호 57번부터 71번인 란타넘계의 금속 15가지를 포함하여 총 17가지의 금속을 말한다. 이 금속들은 보통의 화학분석조작으로는 분리가 어려우며 유럽 위원회(EC:

European Commission)는 2010년 “Critical raw materials for the EU”<sup>1)</sup>라는 보고서를 통하여 14종의 희토류 금속을 수요에 따른 지속적인 시장 공급이 어려운 물질로 분류하였다. 특히 프라세오디뮴의 경우 같은 무게의 란타넘이나 세륨에 비해 4~6배 이상 가격이 높으며 항공기 엔진용 고강도 마그네슘 합금을 만드는 합금체와 유리 및 세라믹에 밝은 노란색 또는 녹색을 내는 착색체등으로 사용되고, 디스프로슘은 하이브리드 차량용 모터와 절전형 가전제품 등에 들어가는 중요한 원소이다. 또 프라세오디뮴과 디스프로슘 모두 네오디뮴 영구자석에서 네오디뮴의 대체제로 사용되기도 하므로 그 가치가 높아지고 있어 폐전자제품들로부터

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

터 희토류 금속들을 회수 및 분리하는 기술개발의 중요성이 대두되고 있다.

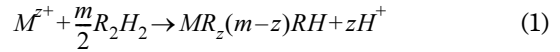
이러한 희토류 금속의 분리 기술은 희토류 금속들의 물리적·화학적 성질이 비슷하기 때문에 분별결정법, 분별침전법, 그리고 선택적 산화환원법을 순서대로 이용하여 분리하게 되는데 그 기술이 복잡하고 여러 단계를 거침으로 인하여 공정상의 어려움이 있다. 또, 높은 노동력과 낮은 생산성 및 낮은 회수율 때문에 대량 생산에는 적절하지 않다. 이와 다른 방법으로는 이온교환법이 있지만 이 방법은 반응시간이 길고 시약이 많이 소모하는 단점이 있다. 최근에는 희토류 분리법에 용매추출법을 이용한 분리 기술에 많이 사용되고 있다. 이는 두 가지의 서로 섞이지 않는 상에서 물질의 선택적인 친화력에 기초를 둔 분리공정이다.<sup>2-5)</sup> 대체로 희토류 금속들과 희토류수용액에 따라 추출제의 종류가 달라지는데 현장에서 사용되고 있는 추출제는 주로 인산염인 tributyl phosphate(TBP),<sup>6,7)</sup> trioctyl phosphine oxide(TOPO)<sup>8)</sup>와 산성유기인산화합물인 di(2-ethylhexyl)phosphoric acid(D2EHPA),<sup>9,10)</sup> (2-ethylhexyl) phosphoric acid-2-ethyl-hexylmonoester(HEH[EHP])<sup>11)</sup>가 있으며 아민에는 AN19, Alamine336, Aliquat336, Adogen464 등이 많이 사용되고 있다.<sup>12,13)</sup> 또한 지방산 추출제로는 versatic acid, naphtheric acid 등이 있으며, 여러 종류들의 추출제<sup>14-23)</sup>가 있다.

따라서 본 연구에서는 프라세오디뮴과 디스프로슘의 분리회수를 위한 기초기술 연구를 주요 목적으로 추출제로 많이 사용되는 지방산을 사용하여 두 금속을 분리하기 위한 기초 실험을 행하였다. 실험 내용으로는 탄소 사슬이 길수록 소수성 부분이 길어지므로 소수성 길이에 따른 희토류 금속의 추출 경향을 보기 위해 탄소 사슬의 길이가 6개인 hexanoic acid부터 octanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid 및 탄소 사슬 길이가 18개인 octadecanoic acid까지의 7가지 지방산 추출제와 구조가 다른 2-ethylhexanoic acid, oleic acid의 2가지 지방산 추출제를 사용하여 pH 및 추출제의 농도변화에 따른 분리 정도를 조사하였다.

## 2. 이론적 고찰

용매추출에서 희토류 금속과 지방산 추출제의 반응 시 유기상이 이합체( $R_2H_2$ )로 존재하고 물에 대한 용해도가 무시할 정도이며 유기상에서 회합이 없다고 가정하면 일

반적인 반응식은 (1)과 같다.



여기서 m은 용매화된 유기상의 분자수이고 z는 전자를 나타낸다. 이때 각 화학종의 활동도 계수( $\gamma$ )를 1이라고 가정하면 평형상수(Ke)를 각 화학종의 농도로 표시할 수 있고 이는 수식 (2)와 같다.

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

또한 분배계수(D)는 수식 (3)으로 표현할 수 있으며, (3)식을 (2)식에 대입하여 양변에 대수를 취하면 (4)식으로 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{[MR_z(m-z)RH]}{[M^{z+}]} \quad (3)$$

$$\text{Log}D = \text{Log}Ke + zpH + \frac{m}{2}\text{Log}[R_2H_2] \quad (4)$$

수용액상과 유기상의 금속이온의 농도가 같을 때 즉, 수용액 중의 금속이온이 1/2이 추출되었을 때의 pH를  $\text{pH}_{0.5}$ 로 정의하면  $\text{log}D = 0$ 이 되므로 다음과 같이 수식 (5)로 표현할 수 있다.

$$\text{pH}_{0.5} = -\frac{1}{z}\text{Log}Ke - \frac{m}{2z}\text{Log}[R_2H_2] \quad (5)$$

또한 (6)식과 같이 용매추출법을 이용하여 프라세오디뮴과 디스프로슘을 분리함에 있어서 추출률의 척도인 분배계수도 뿐만 아니라 분리계수도 추출제의 선택에 있어서 중요한 인자 중 하나이다.

$$\text{분리계수} = \frac{M_2 \text{의 분배계수}}{M_1 \text{의 분배계수}} \quad (6)$$

## 3. 실험

본 실험에는 프라세오디뮴질산염과 디스프로슘산화물 시약을 Aldrich사의 특급시약을 사용하였으며 추출제로는 Aldrich사의 octanoic acid, TCI사의 2-ethylhexanoic acid, Junsei사의 hexanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic

acid, octadecanoic acid 및 oleic acid를 사용하였다. 그리고 희석제는 호남정유사의 kerosene을 정제하지 않고 사용하였다.

실험방법으로는 1 L 용량플라스크에 98% 황산 56.11 mL를 넣고 증류수로 희석시킨 후 프라세오디뮴질산염과 디스프로슘산화물을 용해시켜 각각 농도를 0.0015 M과 0.0013 M로 조절하여 수용액을 만들고, 각각의 추출제는 kerosene을 용매로 희석하여 특정농도로 유기상을 제조한다. 각 농도로 제조한 수용액에 8 M, 0.8 M, 0.08 M, 0.008 M 수산화암모늄 용액을 적가해서 특정 pH를 맞춘다. 수용액과 유기상을 각각 15 mL 취한 후 100 mL 비커에 옮겨 담아서 교반기를 이용하여 교반시켜 준다. 30분 교반시키고 유기상과 수용액상으로 층분리가 될 때까지 정치시킨 후, 층분리가 명료하게 일어나면 수용액상을 분리하여 평형 pH( $pH_e$ )를 측정하고 원소들을 분석하였다. 수용액의 pH는 pH meter기(Metrohm)를 사용하였으며 분석기기로는 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer(ICP-AES, Jovin Yvon ultima-C)를 이용하여 분석하였다.<sup>16)</sup>

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 여러 가지 지방산 추출제와 평형 pH에 따른 추출

탄소사슬의 길이 및 구조가 다른 지방산인 hexanoic acid, octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid, octadecanoic acid 및 oleic acid를 용매인 kerosene에 희석하여 제조한 추출제를 사용하여 각각의 프라세오디뮴질산염 수용액과 디스프로슘산화물 수용액을 유기상과 1:1 상비로 평형 pH 변화에 따른 추출정도를 측정하였다.

2 M hexanoic acid로 프라세오디뮴과 디스프로슘을 추출한 경우, 프라세오디뮴은 pH가 3.98에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 4.49에서 log D의 값이 1로 나타났다. 디스프로슘은 pH가 4.75에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 5.11에서 log D의 값이 1로 나타났다(Fig. 1). 수용액상에 있는 프라세오디뮴의 50%가 유기상으로 추출되는 pH( $pH_{0.5}$ )가 4.24로 디스프로슘의  $pH_{0.5}$ 는 4.93으로 나타나고 있다.  $pH_{0.5}$ 의 차이가 0.69로 프라세오디뮴이 동일 pH에서 추출 시 디스프로슘보다 추출률이 높음을 알 수 있다. 또한 1 M octanoic acid로 프라세오디뮴과 디스프로슘을 추출한 경우에 프라세

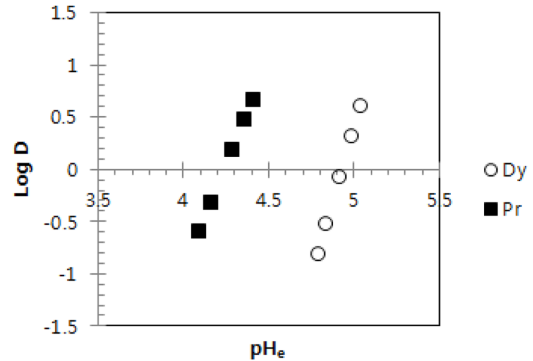


Fig. 1. Log D vs.  $pH_e$  of praseodymium and dysprosium by 2 M hexanoic acid ( $A/O = 1$ ).

오디뮴은 pH가 4.06에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 4.56에서 log D의 값이 1로 나타나고, 디스프로슘은 pH가 4.84에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 5.37에서 log D의 값이 1로 나타났다(Fig. 2). 수용액상에 있는 금속의 50%가 유기상으로 추출되는 pH ( $pH_{0.5}$ )가 프라세오디뮴의 경우는 4.31로 디스프로슘의  $pH_{0.5}$ 는 5.11로  $pH_{0.5}$ 의 차이가 0.79로 나타나고 있다. 이 또한 프라세오디뮴이 동일 pH에서 추출 시 디스프로슘보다 추출률이 높음을 알 수 있다.

Fig. 3은 2 M의 2-ethylhexanoic acid로 프라세오디뮴과 디스프로슘을 추출한 결과로써 프라세오디뮴의 경우 pH가 4.07에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 4.61에서 log D의 값이 1로 나타나지만, 디스프로슘은 pH가 4.80에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 5.38에서 log D의 값이 1로 나타났다.  $pH_{0.5}$ 가 프라세오디뮴은 4.34이고 디스프로슘은 5.09로 그 차이가 0.75이고 디스프로슘의  $pH_{0.5}$ 가 더 높은 pH를 가지므로 프라

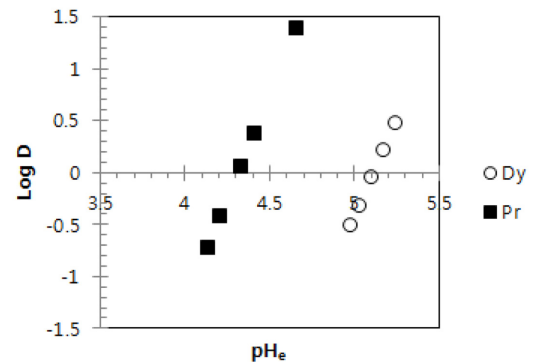


Fig. 2. Log D vs.  $pH_e$  of praseodymium and dysprosium by 1 M octanoic acid ( $A/O = 1$ ).

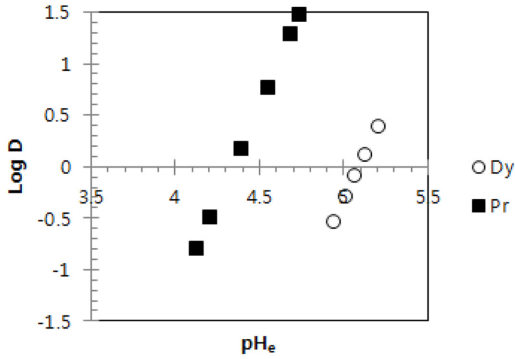


Fig. 3. Log D vs. pH<sub>e</sub> of praseodymium and dysprosium by 2 M 2-ethylhexanoic acid (A/O = 1).

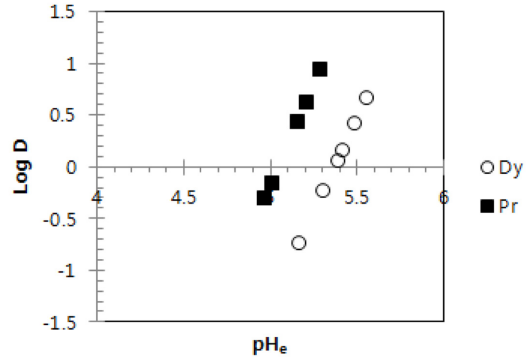


Fig. 5. Log D vs. pH<sub>e</sub> of praseodymium and dysprosium by 0.1 M dodecanoic acid (A/O = 1).

세오디뮴이 동일한 pH에서 추출 시 디스프로슘보다 추출이 더 잘 일어남을 알 수 있다. Fig. 4는 2M의 decanoic acid로 프라세오디뮴과 디스프로슘을 추출한 결과로써 프라세오디뮴의 경우 pH가 4.47에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 5.02에서 log D의 값이 1로 나타나지만, 디스프로슘은 pH가 4.96에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 5.56에서 log D의 값이 1로 나타났다. 프라세오디뮴의 pH<sub>0.5</sub>가 4.74로 나타나고 디스프로슘의 pH<sub>0.5</sub>가 5.26으로 나타나고 있고 pH<sub>0.5</sub>의 차이가 0.51로 나타나 프라세오디뮴이 동일 pH에서 추출 시 디스프로슘보다 프라세오디뮴의 추출이 잘 일어난다는 것을 알 수 있었다.

지방산 추출제를 0.1 M dodecanoic acid로 사용하여 프라세오디뮴과 디스프로슘을 추출한 결과, 프라세오디뮴의 경우 log D의 값이 pH가 4.79에서 -1로 나타나고, pH가 5.30에서 log D의 값이 1로 나타났다. 디스프로슘은 pH가 5.10에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가

5.65에서 log D의 값이 1로 나타났다(Fig. 5). 프라세오디뮴의 pH<sub>0.5</sub>가 5.05로 나타나고 디스프로슘의 pH<sub>0.5</sub>는 5.37로 나타났다. pH<sub>0.5</sub>의 차이가 0.32로 동일한 pH에서 추출할 경우 프라세오디뮴이 디스프로슘보다 추출이 더 잘 일어남을 알 수 있었다. 또, 0.1 M tetradecanoic acid로 프라세오디뮴과 디스프로슘을 추출한 경우에는 프라세오디뮴의 추출이 일어난 평형 pH가 4.84에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 5.51에서 log D의 값이 1로 나타났다. 디스프로슘의 경우는 pH가 5.38에서 log D의 값이 -1로 나타났으며, pH가 5.90에서 log D의 값이 1으로 나타났다(Fig. 6). 프라세오디뮴의 pH<sub>0.5</sub>가 5.18로 디스프로슘의 pH<sub>0.5</sub>는 5.64로 나타나고 그 차이가 0.46으로 프라세오디뮴이 동일 pH에서 추출 시 디스프로슘보다 프라세오디뮴의 추출률이 높음을 알 수 있었다. 추출제가 0.1 M hexadecanoic acid인 용매추출에서 프라세오디뮴과 디스프로슘의 추출 결과는 프라세오디뮴의 경우 log D의 값이 pH가 4.84에서 -1로 나타나

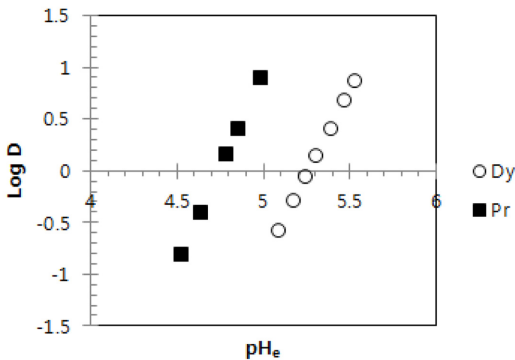


Fig. 4. Log D vs. pH<sub>e</sub> of praseodymium and dysprosium by 2 M decanoic acid (A/O = 1).

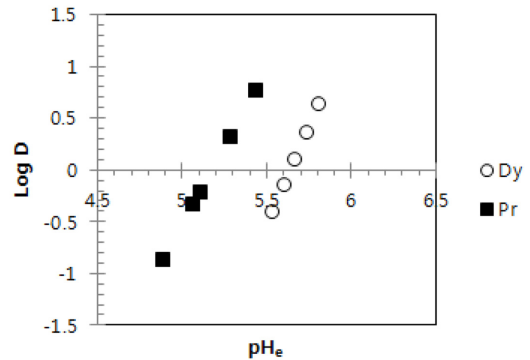


Fig. 6. Log D vs. pH<sub>e</sub> of praseodymium and dysprosium by 0.1 M tetradecanoic acid. (A/O = 1).

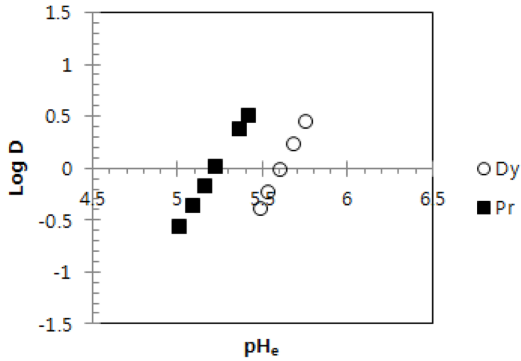


Fig. 7. Log D vs.  $\text{pH}_e$  of praseodymium and dysprosium by 0.1 M hexadecanoic acid ( $A/O = 1$ ).

고, pH가 5.60에서 log D의 값이 1로 나타나지만, 디스프로슘은 pH가 5.29에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 5.93에서 log D의 값이 1로 나타났다(Fig. 7). 프라세오디뮴의  $\text{pH}_{0.5}$ 가 5.22로 디스프로슘의  $\text{pH}_{0.5}$ 는 5.61로  $\text{pH}_{0.5}$ 의 차이가 0.39로 나타나고 있으므로 프라세오디뮴이 디스프로슘보다 동일한 pH에서 추출이 더 잘 일어나는 것을 알 수 있었다.

추출제 중 0.1 M octadecanoic acid를 추출제로 사용하여 프라세오디뮴과 디스프로슘을 추출한 결과로써 프라세오디뮴의 경우 pH가 5.03에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 5.65에서 log D의 값이 1로 나타났다. 디스프로슘은 pH가 5.59에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 6.29에서 log D의 값이 1로 나타났다(Fig. 8). 프라세오디뮴의  $\text{pH}_{0.5}$ 가 5.34로 디스프로슘의  $\text{pH}_{0.5}$ 는 5.94로  $\text{pH}_{0.5}$ 의 차이가 0.59로 나타나므로 동일한 pH에서 용매추출 시 프라세오디뮴이 디스프로슘보다 추출률이 높음을 알 수 있었다. Fig. 9는 0.2 M oleic

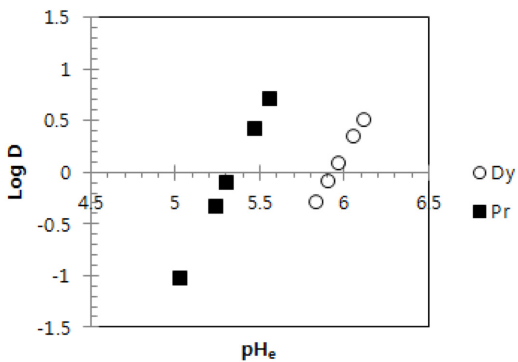


Fig. 8. Log D vs.  $\text{pH}_e$  of praseodymium and dysprosium by 0.1 M octadecanoic acid ( $A/O = 1$ ).

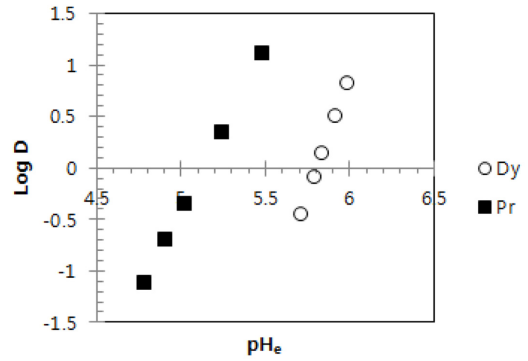


Fig. 9. Log D vs.  $\text{pH}_e$  of praseodymium and dysprosium by 0.2 M oleic acid ( $A/O = 1$ ).

acid로 프라세오디뮴과 디스프로슘을 추출한 결과로써 프라세오디뮴의 경우 pH가 4.81에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 5.54에서 log D의 값이 1로 나타나지만, 디스프로슘은 pH가 5.59에서 log D의 값이 -1로 나타나고, pH가 6.02에서 log D의 값이 1로 나타났다. 프라세오디뮴의  $\text{pH}_{0.5}$ 가 5.13으로 디스프로슘의  $\text{pH}_{0.5}$ 는 5.80으로 나타나고 있다.  $\text{pH}_{0.5}$ 의 차이가 0.67로 프라세오디뮴이 동일 pH에서 추출 시 디스프로슘보다 프라세오디뮴의 추출률이 높음을 알 수 있었다.

이상에서의 결과를 종합해 보면 모든 지방산 추출제에서 동일 pH에서 프라세오디뮴과 디스프로슘의 추출 시 디스프로슘의 추출이 높음을 알 수 있다. 탄소 사슬의 길이에 대한 결과를 보면 탄소 사슬의 길이가 hexanoic acid, octanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid, octadecanoic acid로 증가할 때 프라세오디뮴의  $\text{pH}_{0.5}$ 가 각각 4.24, 4.31, 4.74, 5.05, 5.18, 5.22, 5.34로 증가하였고 디스프로슘 역시  $\text{pH}_{0.5}$ 가 증가하는 것으로 보아 탄소 사슬의 길이 길수록  $\text{pH}_{0.5}$ 는 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 소수성 길이가 길수록  $\text{pH}_{0.5}$ 의 값이 증가하는 것으로 판단된다.

구조에 따른 차이는 octanoic acid와 2-ethylhexanoic acid, octadecanoic acid와 oleic acid의  $\text{pH}_{0.5}$ 를 비교해보면 차이가 있으면 프라세오디뮴과 디스프로슘의  $\text{pH}_{0.5}$ 는 4.31에서 4.34로 증가하였고 이중결합이 있으면 5.34에서 5.13으로 감소하는 것으로 나타났다. 9개의 추출제 중 1 M octanoic acid의 프라세오디뮴과 디스프로슘의  $\text{pH}_{0.5}$ 차이가 0.79로 가장 높게 나타나는 것으로 보아 프라세오디뮴과 디스프로슘의 선택적인 분리를 위한 추출제로 용이할 것으로 판단된다.

**4.2. Octanoic acid 농도에 따른 추출 및 분리효과**

위 4.1에서 여러 가지 지방산 추출제와 평형 pH( $pH_e$ )에 따른 추출결과를 바탕으로 프라세오디뮴과 디스프로슘의  $pH_{0.5}$ 의 차이가 가장 컸던 octanoic acid를 사용하여 추출제의 농도와 수용액의 평형 pH( $pH_e$ )변화에 따른 추출정도와 그 분리효과에 대해 살펴보았다.

먼저 디스프로슘을 보면, Fig. 10에서 octanoic acid의 농도가 1.5 M일 때는  $pH_{0.5}$ 가 4.8 정도이나 octanoic acid의 농도가 0.5 M에서는  $pH_e$ 가 4.7에서 거의 추출이 되지 않았고  $pH_e$ 가 5.4 이상이 되어야 디스프로슘이 수상에서 유기상으로 50% 이상 추출되었다. Fig. 11은 프라세오디뮴의 추출제 농도에 따른 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 octanoic acid의 농도가 1.5 M일 때  $pH_{0.5}$ 가  $pH_e$  4.3 정도에서 나타나는데 이 값은 같은 추출제의 농도에서의 디스프로슘의  $pH_{0.5}$ 에 비해 pH가 0.5 정도 감소한 값이고 추출제가 1 M일 때  $pH_{0.5}$ 는 디스프로슘에 비해서 pH가 0.7정도 감소하였고, 추출제의 농도가 0.5 M일 때는 pH가 0.6 정도 감소하는 것으로부터 프라세오디뮴은 동일한 pH 및 추출제의 농도에서 디스프로슘보다 추출률이 더 높다는 것을 알 수 있다. 또, 프라세오디뮴과 디스프로슘의 octanoic acid에 의한 추출은 추출제의 농도가 낮을수록 동일 pH에서 추출률이 저하되며  $pH_{0.5}$ 는 그 값이 증가한다. 한편 (4)식을 통해 Fig. 10, 11에서 나타나는 기울기가 전자가를 나타내며 그 값은 두 그림에서 모두 3인 것으로 보아 프라세오디뮴과 디스프로슘이 3가의 원자가로 추출됨을 뜻하고 금속이온이 무기 리간드의 착이온이 아닌 자유이온의 형태로 반응에 참여한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 12는 평형 pH 4.5 에서 octanoic acid의 농도에 따른 디스프로슘과 프라세오디뮴의 추출률을 나타낸 것이다. octanoic acid의 농도가 0.5 M일 때는 디스프로슘

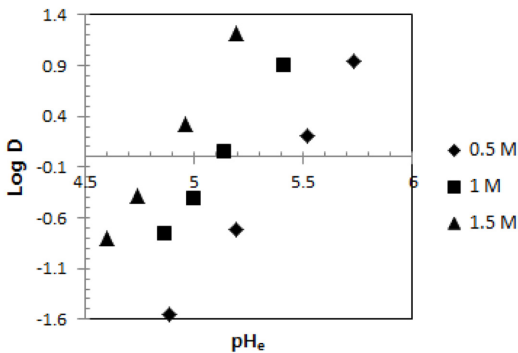


Fig. 10. Log D vs.  $pH_e$  of dysprosium at octanoic acid concentration (A/O = 1).

이 0.8%, 프라세오디뮴이 7%로 거의 추출이 되지 않는다. 1 M에서는 디스프로슘이 4%, 프라세오디뮴이 57% 정도로 추출이 되며 1.5 M일 때는 디스프로슘이 12%, 프라세오디뮴이 83% 추출이 되고 추출제의 농도가 2 M, 2.5 M일 때 디스프로슘은 31%, 57%, 프라세오디뮴은 91%, 95% 추출이 된다. 따라서 octanoic acid의 농도가 1.5 M일 때 디스프로슘과 프라세오디뮴의 선택적 분리가 가장 잘 일어날 것으로 판단된다.

Fig. 13에 나타난 디스프로슘과 프라세오디뮴의 분리계수를 보면, octanoic acid의 농도가 0.5 M일 때는 분리계수의 값이 9이고, 1 M에서는 31로 나타났으며 1.5 M에서 가장 높은 49 정도의 값을 보이고 추출제의 농도가 2 M, 2.5 M일 때는 각각 20, 14의 분리계수값을 보였다. 이 결과로부터 5가지 농도 중 octanoic acid의 농도가 1.5 M일 때 디스프로슘과 프라세오디뮴의 분리가 가장 잘 일어날 것을 알 수 있다.

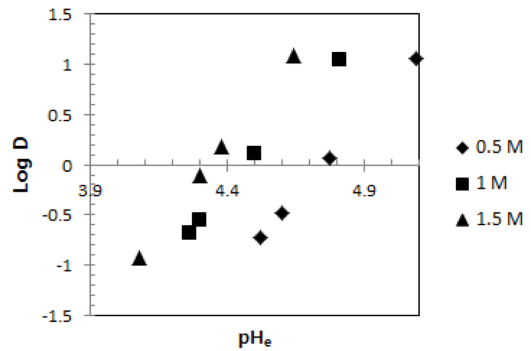


Fig. 11. Log D vs.  $pH_e$  of praseodymium at octanoic acid concentration (A/O = 1).

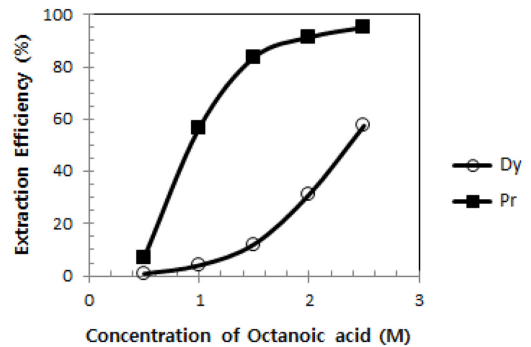


Fig. 12. Effect of octanoic acid concentration on the extraction of dysprosium and praseodymium ( $pH_e = 4.5$ , A/O = 1).

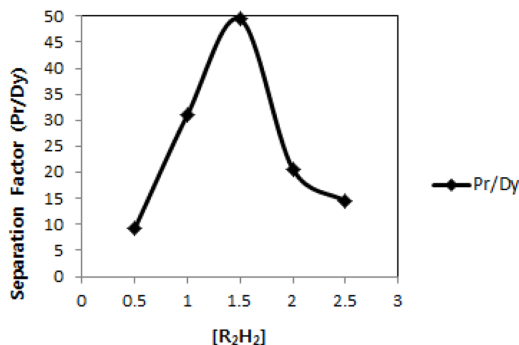


Fig. 13. Separation factor of dysprosium and praseodymium according to octanoic acid concentration ( $pH_e = 4.5$ ,  $A/O = 1$ ).

## 5. 결 론

탄소 사슬의 길이 및 구조가 다른 여러 가지 지방산 추출제인 hexanoic acid, octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid, octadecanoic acid, oleic acid와 희석제로 kerosene을 사용하여 수용액의 pH와 추출제의 농도에 따른 실험을 통해 두 가지 결과를 알 수 있다.

첫 번째로는 9가지의 지방산 추출제들 중에 octanoic acid를 추출제로 사용했을 때 프라세오디뮴의  $\text{Log}D = 0$ 의 값, 즉  $pH_{0.5}$ 는 4.31, 디스프로슘의  $pH_{0.5}$ 는 5.11로  $pH_{0.5}$ 의 차이가 0.79로 가장 크게 나타났으며 탄소사슬의 길이가 hexanoic acid, octanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid, octadecanoic acid로 증가함에 따라 프라세오디뮴의  $pH_{0.5}$ 가 각각 4.24, 4.31, 4.74, 5.05, 5.18, 5.22, 5.34로 증가하였고, 디스프로슘의  $pH_{0.5}$ 도 역시 증가하는 경향을 보였다. 이를 토대로 수용액의 pH 조절로 디스프로슘과 프라세오디뮴을 분리할 수 있고, 수용액의 동일한 pH에서 디스프로슘보다 프라세오디뮴의 추출률이 더 높다 것을 알 수 있으며, 탄소사슬 길이가 길어질수록  $pH_{0.5}$ 의 값이 증가하는 것을 알 수 있다.

두 번째는 octanoic acid를 추출제로 사용하여 그 농도에 따른 추출률을 보았을 때  $pH_e$  4.5에서 octanoic acid의 농도를 1 M로 했을 때 디스프로슘이 4% 추출되었고 프라세오디뮴은 57% 추출되었으며, 분리계수가 31로 나타났다. 추출제의 농도가 1.5 M일 때 디스프로슘이 12%, 프라세오디뮴이 83%였고, 분리계수는 49 정도로 가장 높게 나왔다. 추출제의 농도가 2 M일 때는

디스프로슘이 31%, 프라세오디뮴이 91% 추출률을 보였고, 분리계수는 20으로 나타난 것을 종합해보면 1.5 M octanoic acid를 추출제로 사용했을 때 두 금속의 분리가 잘 일어날 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업(과제번호: GT-11-C-01-270-0) 및 산업통상자원부 산업융합원천기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. European Commission, Critical raw materials for the EU, **2010**.
2. R. Shimizu, K. Sawada, Y. Enokida, and I. Yamamoto, *J. supercritical fluids*, **2005**, 33, 235-241.
3. Y. Jiang, A. Shibayama, K. Liu, and T. Fujita, *Hydrometallurgy*, **2005**, 76, 1-9.
4. A. M. Y. Jaber, and A. E. A. Naser, *Talanta*, **1997**, 44, 1719-1728.
5. T. C. Dweno, and M. Smutz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, 30, 1617-1633.
6. W. C. Butts, and C. V. Banks, *Anal. Chem.*, **1970**, 42, 133-136.
7. K. E. Lalntz, and E. Tachikawa, *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 2190-2193.
8. T. Cecconie, and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 622-625.
9. A. A. Zamani, and M. R. Yaftian, *Sep. Purif. Technol.*, **2004**, 40, 115-121.
10. X. Sun, J. Wang, D. Li, and H. Li, *Sep. Purif. Technol.*, **2006**, 50, 30-34.
11. L. Xu, Y. Xiao, and D. Li, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1992**, 32, 437-442.
12. F. Bunns, and R. Dumitrescu, *Hydrometallurgy*, **1992**, 28, 331-336.
13. R. W. Rinehart, *Anal. Chem.*, **1954**, 26, 1820-1822.
14. Q. Z. Zhai, *Talanta*, **1994**, 41, 703-706.
15. T. S. Urbanski, C. Abbruzzese, P. Fornari, and R. Massidda, *Hydrometallurgy*, **1990**, 25, 185-195.
16. C. Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda, and T. S. Urbanski, *Hydrometallurgy*, **1990**, 28, 179-190.
17. S. Tong, X. Zhao, N. Song, Q. Jia, W. Zhou, and W. Liao, *Hydrometallurgy*, **2009**, 100, 15-19.
18. S. Radhika, B. N. Kumar, M. L. Kantam, and B. R. Reddy, *Sep. Purif. Technol.*, **2010**, 75, 295-302.

22. T. Harada, M. Smutz, and R. G. Bautista, *J. Chem. Eng. Data*, **1972**, 17, 203-204.
23. M. H. Mallah, F. Shemirani, and M. G. Maragheh, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2008**, 278, 97-102.
24. K. M. Bang, H. J. Ryu, M. B. Choi, and H. C. Kang, *Appl. Chem. Eng.*, **2010**, 21, 509-513.
25. K. M. Bang, E. S. Lee, H. S. Been, J. H. Kim, Y. W. Kim, G. T. Lim, and H. C. Kang, *J. Korea Soc. Waste Manage.*, **2012**, 29, 231-238.