

염산용액에서 Cyanex 272 및 혼합용매와 이온성 액체에 의한 Tb(III)의 용매추출

오창근·이만승*

목포대학교 신소재공학과

Solvent Extraction of Tb(III) from Hydrochloric Acid Solution with Cyanex 272, Its Mixture and Ionic Liquid

Chang Geun Oh and Man Seung Lee*

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Institute of Rare Metal, Mokpo National University, Chonnam 58554, Republic of Korea

Abstract: Cyanex 272 shows the highest separation factor for the rare earth elements from hydrochloric acid solution among the organophosphorus acidic extractants, D2EHPA and PC 88A. Solvent extraction of Tb(III) from weak hydrochloric acid solution with an initial pH 3 to 6 was compared with Cyanex 272, its mixture with Alamine 336, and ionic liquid with Aliquat 336. The solvent extraction reaction of Tb(III) using Cyanex 272 was the same as that of light rare earth elements. Synergism was observed for the extraction of Tb(III) by the mixture with Alamine 336 when the initial concentration ratio of Cyanex 272 to Alamine 336 was higher than 5. Use of the ionic liquid led to a great increase in the extraction percentage of Tb(III) from the same initial extraction conditions. While the equilibrium pH of the mixture was always lower than the initial pH, under some conditions extraction with the ionic liquid resulted in a higher equilibrium pH than the initial pH. The loading capacity of the mixture and the ionic liquid was the same and 2.6 times larger than that using Cyanex 272 alone. Ionic liquid was recommended as a suitable extractant for the extraction of Tb(III) from hydrochloric acid solution based on the ease of handling and higher extraction percentage.

(Received September 10, 2018; Accepted October 10, 2018)

Keywords: terbium(III), solvent extraction, Cyanex 272, mixed solvent, ionic liquid

1. 서 론

테르븀(Terbium, Tb)은 원자번호가 65번인 희토류원소이다. 테르븀은 삼파장의 형광등과 컬러텔레비전 브라운관의 녹색 형광체, 유로화 지폐의 녹색 형광 인쇄, 자기 변형 소자, 전자 소자, 고온 연료전지, 네오디뮴자석 첨가제 등으로 쓰이고 있다 [1]. 희토류원소는 소재의 비타민으로 소재의 특성을 발현시키는데 꼭 필요한 성분이다. 최근 첨단 소재의 개발로 고순도 희토류 원소 및 화합물에 대한 수요가 급증함에 따라 희토류 원광이나 2차 자원으로부터 희토류

성분의 회수에 대한 많은 연구가 수행되고 있다 [2-4].

희토류원소들은 4f원자궤도함수의 존재로 인해 원자번호가 증가할수록 이온의 지름이 감소하는 Lanthanide contraction 현상을 보이며 화학적 성질이 매우 유사하므로 고순도로 원소를 분리하는 것이 매우 어렵다. 일반적으로 침출용액에서 희토류성분을 분리하기 위해 용매추출과 이온교환을 많이 이용한다. 이온교환은 희박용액에 함유된 희토류성분을 고순도로 분리하는 데 효과적이다 [5,6]. 따라서 이온교환에 의한 희토류 분리공정이 상용화되기 위해서는 저농도의 희토류를 함유한 용액이 다량 발생해야 한다. 국내 산업현장에서 희토류 원광의 제련 시설이 드물고 희토류를 함유한 2차자원이 다품종 소량이어서 대규모 처리 공정을 가동하기가 쉽지 않은 상황에서 이온교환은 경제성이 낮다. 이에 반해 용매추출은 비교적

- 오창근: 대학원생, 이만승: 교수

*Corresponding Author: Man Seung Lee

[Tel: +82-61-450-2492, E-mail: mslee@mokpo.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

고농도의 침출액을 99%의 순도로 분리하는 것이 가능하고 이온교환에 비해 반응속도가 빠르므로 국내에서 발생하는 2차 자원으로부터 희토류를 회수하기 위한 분리공정으로 적합하다. 그러나 희토류 인접 원소 간의 분리인자가 매우 작아 고순도로 분리하기 위해서는 수십 단 이상의 연속 공정이 필요하다 [7,8].

최근에는 추출효율과 함께 분리 선택성을 향상시키기 위해 혼합 추출제에 의한 희토류 추출의 상승효과가 관심을 끌고 있다. 특히 산성 추출제와 중성 추출제의 혼합용매가 희토류 추출 및 분리에 상승효과가 있다는 것이 보고되었다 [9]. 용매추출에 사용되는 이온성 액체는 유기 양이온과 유기 또는 무기 음이온으로 구성되어 있다. 이온성 액체의 가장 중요한 특징은 증기압이 매우 낮아 비교적 넓은 온도 범위에서 액체로 존재할 수 있는 점이다. 즉 일반적인 용매추출제에 비해 증기압이 매우 낮으므로 조업중 휘발로 인한 환경적인 문제와 추출제 손실이 발생하지 않는다. 또한 고온에서도 액체 상태로 조업이 가능하므로 일반적인 온도 범위에서 얻을 수 없는 열역학적 특성을 이용할 수 있다 [10].

희토류의 침출 용액으로 염산과 질산이 자주 이용된다. 진한 질산으로 침출하는 경우 희토류이온이 질산이온과 음이온성 착물을 형성하므로 중성추출제나 아민계 추출제가 사용된다. 염산용액으로 침출시 침출액의 pH는 1 이상으로 희토류이온이 양이온으로 존재하므로 산성추출제가 이용된다. 특히 유기산의 일종인 D2EHPA, PC88A, Cyanex 272를 추출제로 사용하는 경우 희토류 성분의 추출율은 D2EHPA > PC88A > Cyanex 272이나, 인접원소간의 분리 인자는 Cyanex 272 > PC88A > D2EHPA의 순서를 따른다 [11]. 희토류와 같이 화학적 성질이 유사한 원소들을 분리하는 경우 분리 인자가 추출 단수에 미치는 영향은 매우 크다. 따라서 추출율은 낮지만 분리 인자가 큰 Cyanex 272를 선택하여 희토류 성분의 추출율을 향상시키는 방법에 대한 연구가 행해졌다 [12]. 선행 연구 결과에 의하면 Cyanex 272와 3차 아민을 혼합하면 Pr과 Nd와 같은 경희토류의 추출율이 큰 폭으로 증가하였다 [9]. 또한 4차 아민인 Aliquat 336과 Cyanex 272를 혼합하여 제조한 이온성액체를 추출제로 사용하더라도 Pr과 Nd의 추출율이 증가하였다 [13]. 그러나 Cyanex 272와 3차 아민의 혼합용매 및 이온성 액체가 테르븀과 같은 중희토류의 추출에 미치는 영향에 대해서는 많은 연구가 보고되지 않았다.

본 논문에서는 염산 용액에서 Cyanex 272로 테르븀을 추출하는 경우 Cyanex 272 단독, 3차 아민인 Alamine 336과의 혼합용매, Cyanex 272와 Aliquat 336을 혼합하여

제조한 이온성액체에 의한 테르븀의 추출거동을 비교하였다. 이러한 목적을 위해 먼저 Cyanex 272를 단독으로 사용하여 수상의 pH, 테르븀과 Cyanex 272의 농도를 변화시켜 테르븀의 추출반응을 조사하였다. 또한 Cyanex 272와 Alamine 336 혼합용매와 이온성 액체의 테르븀 추출량을 측정하였다. Cyanex 272와 Alamine 336의 혼합용매에서 두 추출제의 농도 비가 테르븀의 분배계수와 수상의 평형 pH에 미치는 영향을 조사하였다. 본 논문의 실험결과를 이용하여 Cyanex 272와 Aliquat 336으로 구성된 이온성액체와 Alamine 336과의 혼합용매에 대해 테르븀 추출을 비교하였다.

2. 실험 재료 및 방법

본 실험에 사용된 테르븀 용액을 제조하기 위해 고순도 염화테르븀 시약(TbCl₃, Alfa Aesar, USA, 99.9%)을 증류수에 용해시켜 염산(Daejung chemicals & metals Co. Ltd., Korea., 35%, Korea)과 수산화나트륨(Duksan Co. Ltd., Korea., 93%)용액을 첨가하여 용액의 pH를 조절하였다. 본 실험에서는 Cyanex 272(Cytec Inc., USA., 85%)와 Alamine 336(BASF Co. Ltd., Germany, 95%) 그리고 Aliquat 336(BASF Co. Ltd., Germany, 93%)을 추출제로 사용하였다. 추출제의 농도를 조절하기 위해 등유(Daejung chemicals & metals Co. Ltd., Korea., 100%)를 희석제로 사용하였다. 본 실험에서 사용한 추출제는 모두 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

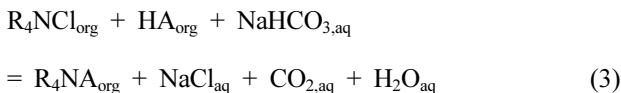
용매추출 실험은 분액여두에 테르븀 용액 20 ml와 추출제 20 ml를 넣고 상온에서 wrist action shaker를 이용하여 30분간 교반하였다. 교반 후 수상과 유기상의 혼합물을 분액깔대기에서 30분간 정치하여 두 상을 분리하였다. 수상의 pH는 pH미터(Fisher Accumet pH model 620)로 측정하였다. 추출반응 후 수상에 존재하는 테르븀의 농도는 UV-vis(SHIMADZU UV-vis model 1800)로 분석하였고, 유기상으로 추출된 테르븀의 농도는 물질수지로 구했다. 테르븀의 추출율(Extraction percentage)과 분배계수(Distribution coefficient, D)는 각각 다음 식으로 계산하였다 [14].

$$\text{Extraction percentage} = \frac{\text{Mass of metal in the organic phase after extraction}}{\text{initial mass of metal in the aqueous phase before extraction}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Distribution coefficient} = \frac{\text{concentration of metal in the organic phase after extraction}}{\text{concentration of metal in the aqueous phase after extraction}} \quad (2)$$

2.1 이온성액체 제조

Cyanex 272와 Aliquat 336을 혼합한 이온성액체는 Fortuny등이 보고한 방법으로 제조 하였다 [13]. 0.1 M의 Cyanex 272와 Aliquat 336을 혼합한 다음 0.5 M의 NaHCO_3 를 첨가하여 수상과 유기상을 1시간 동안 교반시켰다. 교반 후 분액깔대기로 두 상을 분리한 후 유기상에 잔존하는 수소이온과 염소 이온을 제거하기 위해 유기상에 NaHCO_3 용액과 30분 동안 더 교반시켰다. 본 실험에서 이온성 액체의 희석제로 등유를 사용했으며, 이온성 액체 제조과정에서 일어나는 반응을 다음에 나타냈다 [13,15].



상기 식에서 R_4NCl 은 Aliquat 336을, HA는 Cyanex 272을, R_4NA 는 이온성 액체를 나타낸다. 또한 하첨자 aq와 org는 각각 수상과 유기상을 나타낸다.

2.2 UV에 의한 테르븀 농도 분석

본 실험에서는 염산 용액에 함유된 테르븀의 농도를 분광광도법으로 분석하였다 [16]. 먼저 농도가 760 ppm인 Xylenol orange(ACS, USA, 100%)를 지시약으로 사용하여 테르븀 용액의 농도를 EDTA적정으로 표준화하였다. 또한 초산(Daejung chemicals & metals Co. Ltd., Korea, 98%)과 CH_3COONa (Samchun chem., Co. Ltd., Korea, 99.5%)로 구성된 pH 5.5의 완충용액을 제조하였다. 추출용액 2.5 ml를 광구병에 넣고 pH가 5.5인 완충용액 15 ml와 4 ml의 Xylenol orange를 넣고 증류수로 희석해서 테르븀의 표준용액을 제조하였다. 테르븀 농도 10 ppm 이내에서 테르븀 농도와 흡광도 사이에 직선적 관계가 만족되었으며, 흡수 복합체 피크는 569 nm에서 발견되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Cyanex272에 의한 테르븀의 용매추출

일반적으로 유기 인산의 농도가 10^{-4} M보다 낮으면 단위로 존재하나 0.001 M 이상이면 중합체로 존재한다 [17]. 본 연구에서는 Cyanex 272 농도를 0.001 M 이상으로 조절했으며, Cyanex 272에 의한 희토류원소의 추출반

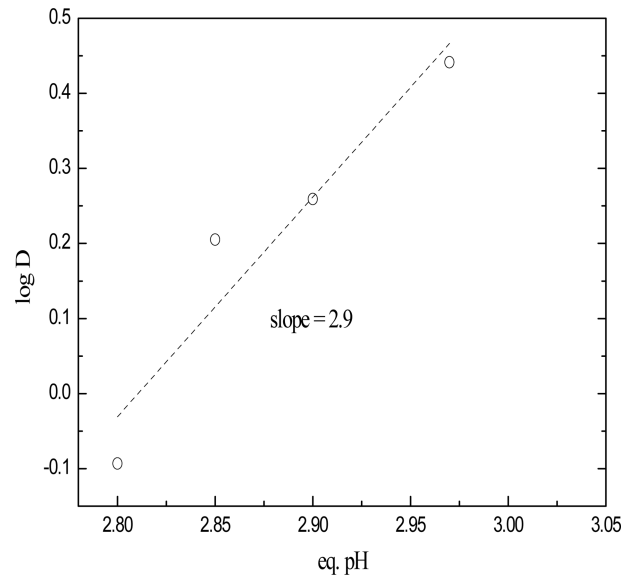


Fig. 1. Effect of equilibrium pH on the extraction of Tb(III) from hydrochloric acid solution. ($[\text{Tb}] = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{Cyanex 272}] = 0.01 \text{ M}$)

응을 다음과 같이 나타낼 수 있다 [18].



상기 식에서 $(\text{HA})_2$ 는 Cyanex 272의 중합체를 나타낸다. Cyanex 272에 의한 테르븀의 추출 거동을 조사하기 위해 수상의 초기 pH를 3에서 6까지 변화시켜 0.01 M의 Cyanex 272로 추출 실험한 결과를 그림 1에 나타냈다. 이때 테르븀의 농도는 100 ppm으로 조절하였다. 그림 1에서 수상의 평형 pH와 테르븀 분배계수의 대수치가 직선적인 관계를 나타내며 그 기울기는 2.9로 식 (4)와 잘 일치하였다. Cyanex 272의 농도 변화에 따른 테르븀의 추출 거동을 조사하기 위해 테르븀의 농도가 100 ppm인 용액의 초기 pH를 5와 6으로 조절하였다. Cyanex 272의 농도를 0.003 M에서 0.02 M까지 변화시켜 추출 실험한 결과를 그림 2에 나타냈다. Cyanex 272의 농도가 증가함에 따라 테르븀 분배계수의 대수치가 큰 폭으로 증가하였다.

수상에서 테르븀 농도 변화에 따른 추출 거동을 조사하기 위해 테르븀의 초기 농도를 300 ppm에서 1000 ppm으로 변화시켜 0.005 M의 Cyanex 272로 추출 실험한 결과를 그림 3에 나타냈다. 본 실험에서 테르븀용액의 초기 pH는 5로 조절하였다. 테르븀의 농도가 증가함에 따라 테르븀의 추출율이 지속적으로 감소하였다. 이는 Cyanex 272의 농도가 동일한 조건에서 테르븀 농도가 증가하면 테르븀을 추출하는데 필요한 추출제 농도가 부족하기 때문이다.

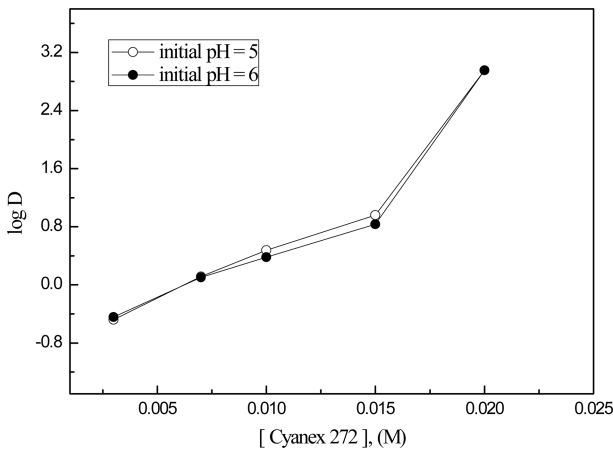


Fig. 2. Effect of Cyanex 272 concentration on the extraction of Tb(III) from hydrochloric acid solutions. ([Tb] = 100 mg/L)

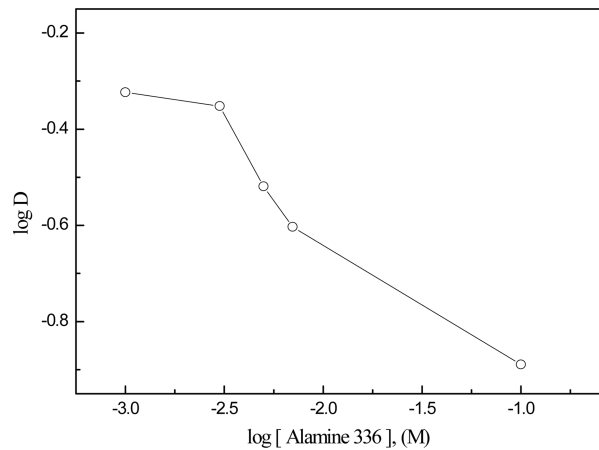


Fig. 4. Effect of Alamine 336 concentration in the mixture with Cyanex 272 on the extraction of Tb(III). (Initial pH = 6, [Cyanex 272] = 0.005 M)

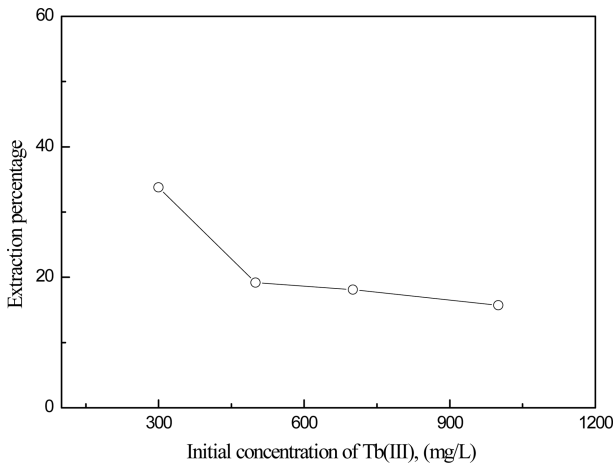


Fig. 3. Variation of the extraction percentage of Tb(III) with initial concentration of Tb(III) by Cyanex 272 from the hydrochloric acid solution with initial pH of 5.0. ([Cyanex 272] = 0.005 M)

3.2 Cyanex 272와 Alamine 336 혼합용매에 의한 테르븀 용매추출

염산 용액에서 Cyanex 272와 3차 아민을 혼합한 추출제로 경희토륨인 Pr과 Nd를 추출하는 경우 상승효과가 있었다 [9]. 상기 혼합용매가 중희토류성분의 추출에 미치는 영향을 조사하기 위해 Cyanex 272와 Alamine 336을 혼합한 용매로 테르븀의 추출 실험을 수행하였다. 이러한 목적을 위해 Cyanex 272의 농도를 0.005 M로 고정시키고 Alamine 336의 농도를 변화시켜 준비한 혼합용매로 테르븀을 추출 실험한 결과를 그림 4에 나타냈다. 이때 혼합용매에서 Alamine 336의 농도는 0.001 M에서 0.1 M까지 변화시켰다. 실험결과 0.005 M의 Cyanex 272에 대해 Alamine 336의 농도가 0.003 M 이상으로 높아지면 테르

븀의 추출율이 급격히 감소하였다. 이와 같이 Cyanex 272에 비해 Alamine 336이 과잉으로 존재하는 조건에서 테르븀의 추출율이 감소하는 것은 두 추출제 간의 산-염기반응에 기인한다. Cyanex 272는 약산이고 Alamine 336은 약염기이다. 따라서 두 추출제를 혼합하면 산-염기반응에 의해 응집체가 생성되면서 추출반응에 참여할 수 있는 Cyanex 272의 농도가 감소한다. 따라서 Alamine 336이 Cyanex 272보다 과잉인 조성의 혼합용매에서는 테르븀의 추출율이 감소한다.

Cyanex 272를 단독으로 사용하는 조건과 Alamine 336과 혼합용매에서 Cyanex 272의 농도 변화에 따른 테르븀의 추출율 변화를 조사하였다. 혼합용매의 경우 Alamine 336의 농도를 0.001 M로 고정시켰으며, 본 실험에서 Cyanex 272의 농도를 0.003 M 부터 0.015 M까지 변화시켜 실험한 결과를 그림 5에 나타냈다. 본 실험조건에서 Alamine 336을 단독으로 사용하면 테르븀은 전혀 추출되지 않는다. Cyanex 272의 농도가 낮은 조건에서는 Cyanex 272 단독과 혼합용매에 의한 테르븀의 추출율이 비슷하였다. 그러나 Cyanex 272의 농도가 0.01 M 이상으로 높아지면 혼합용매에 의한 테르븀의 추출율이 Cyanex 272 단독조건보다 약간 높았다. Cyanex 272와 Alamine 336의 혼합용매에 의한 테르븀 추출에 대해 각 실험조건에서 계산한 상승효과계수(Synergistic coefficient)를 표 1에 나타냈다. 이때 상승효과계수는 식 (5)으로 계산하였다.

$$\text{Synergistic coefficient} = \frac{D_{ab}}{D_a + D_b} \quad (5)$$

상기 식에서 D_a 는 Cyanex 272에 의한 분배계수를, D_b

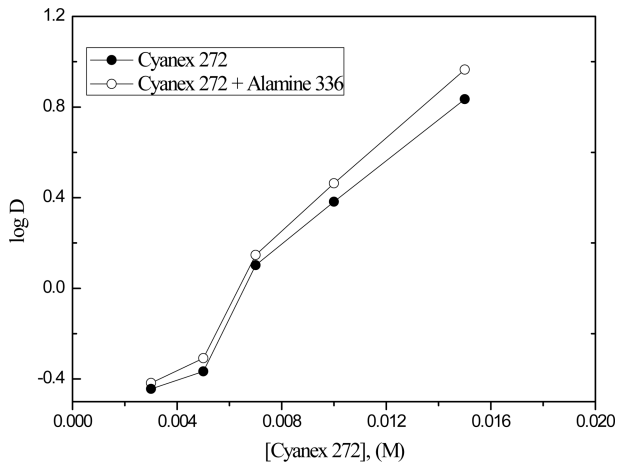
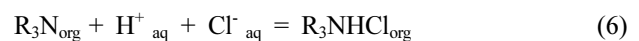


Fig. 5. Effect of Cyanex 272 concentration in the mixture with Alamine 336 on the extraction of Tb(III). (Initial pH = 6, [Alamine 336] = 0.001 M)

는 Alamine 336에 의한 분배계수를, D_{ab} 는 Cyanex 272와 Alamine 336의 혼합용매에 의한 분배계수를 나타냈다. 상승효과계수가 1이상이면 상승효과, 1 이하이면 역상승효과를 나타낸다. 표 1을 보면 혼합용매에서 상승효과계수는 Cyanex 272의 농도뿐 아니라 Cyanex 272와 Alamine 336의 농도 비에 의존한다. 즉 Cyanex 272의 농도가 0.005 M로 일정한 조건에서 [Cyanex 272]/[Alamine 336]의 비가 증가함에 따라 테르븀 추출에 대한 상승효과계수가 큰 폭으로 증가하였다. 초기 pH가 6인 테르븀용액을 혼합용매로 추출시 Cyanex 272의 농도가 0.005 M로 일정한 조건에서 [Cyanex 272]/[Alamine 336]의 비가 5에서 0.05로 감소 감소함에 따라 평형 pH가 3.04에서

4.83으로 증가하였다. 즉 Cyanex 272의 농도에 비해 Alamine 336의 농도가 과잉으로 존재하면 Alamine 336에 의해 수소이온이 추출되면서 수용액의 평형 pH가 증가하였다. 이와 같이 평형 pH가 증가함에도 테르븀의 추출율이 오히려 감소하는 것은 Cyanex 272와 Alamine 336간의 산-염기반응에 의해 응집체가 형성되어 추출반응에 참여할 수 있는 Cyanex 272의 농도가 감소했기 때문이다. Alamine 336은 3차 아민으로 비공유전자쌍을 지니고 있으며 수소이온이 존재하는 경우 산-염기반응에 의해 수소화되며 이를 다음에 나타냈다 [19].



[Cyanex 272]/[Alamine 336]의 비가 테르븀의 추출에 미치는 영향은 표 1의 두번째 실험결과에서도 확인 할 수 있다. 즉 Alamine 336의 농도를 0.001 M로 고정시키고 Cyanex 272의 농도를 0.003 M에서 0.015 M까지 변화시킨 실험에서 [Cyanex 272]/[Alamine 336]가 3에서 15로 증가함에 따라 평형 pH가 낮아지고 상승효과계수가 증가하였다. 표 1의 결과를 종합하면 Cyanex 272와 Alamine 336을 혼합한 용매로 테르븀을 추출시 [Cyanex 272]/[Alamine 336]가 5이상인 조건에서 상승효과를 얻을 수 있다.

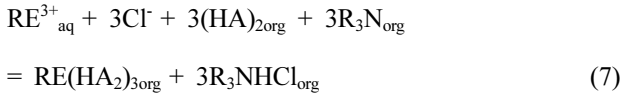
경희토류와 마찬가지로 중희토류의 추출에 있어서도 Cyanex 272와 Alamine 336의 혼합용매는 희토류성분에 상승효과가 있으나 경희토류에 비해 그 효과는 작았다. 이는 경희토류에 비해 중희토류가 유기인산계 추출제에 추출이 잘 되기 때문이다. 또한 테르븀 추출의 상승효과는 혼합용매에서 Cyanex 272와 Alamine 336의 조성에 의존한

Table 1. Variation of the synergistic coefficient of the mixture of Cyanex 272 and Alamine 336 with its composition.

N	Initial conditions				Measured values				
	Tb (g/L)	[C272] (M)	[A336] (M)	$\frac{[C272]}{[A336]}$	pH	pH _{eq}	$D_{Cyanex\ 272}$	D_{Mixed}	S.C
1	0.1	0.005	0.001	5	6	3.04	0.43	0.47	1.09
2	0.1	0.005	0.003	1.6	6	3.16	0.43	0.44	1.02
3	0.1	0.005	0.005	1	6	3.35	0.43	0.3	0.69
4	0.1	0.005	0.007	0.7	6	4.56	0.43	0.24	0.55
5	0.1	0.005	0.1	0.05	6	4.83	0.43	0.12	0.27
6	0.1	0.003	0.001	3	6	3.11	0.36	0.38	1.05
7	0.1	0.005	0.001	5	6	3.03	0.43	0.47	1.09
8	0.1	0.007	0.001	7	6	2.98	1.26	1.40	1.11
9	0.1	0.01	0.001	10	6	2.92	2.41	2.90	1.20
10	0.1	0.015	0.001	15	6	2.71	6.83	9.22	1.34

S.C = Synergistic coefficient

다. 따라서 이러한 혼합용매에 의한 테르븀의 추출에 대해 좀 더 기초적인 연구의 수행이 필요하다. Cyanex 272와 Alamine 336을 혼합한 용매에 의한 경희토류성분의 추출 반응을 다음에 나타냈다 [20-22].



Cyanex 272와 Alamine 336을 혼합한 용매를 사용하면 희토류의 추출반응과 함께 염산이 Alamine 336에 추출되는 반응이 동시에 일어나면서 수상의 pH변화가 억제되어 추출반응의 구동력이 유지되므로 혼합용매에 의한 상승효과가 나타난다.

3.3 Cyanex 272와 Aliquat 336의 이온성 액체에 의한 테르븀의 용매추출

3차 아민인 Alamine 336과 마찬가지로 Cyanex 272와 4차 아민인 Aliquat 336을 혼합한 이온성 액체도 경희토류인 Pr과 Nd에 대해 상승효과를 보였다 [13]. 따라서 Aliquat 336과 Cyanex 272를 혼합한 이온성 액체에 의한 테르븀의 추출 거동을 조사하였다. 이러한 목적을 위해 테르븀의 초기 농도가 100 ppm인 용액의 초기 pH를 3에서 5까지 변화시키고 이온성 액체의 농도를 0.003 M에서 0.015M까지 변화시켜 실험한 결과를 그림 6과 표 2에 나타냈다. 그림 6에 의하면 테르븀용액의 초기 pH가 3인 조건에서는 이온성 액체의 농도가 0.003 M에서 0.015 M로 증가함에 따라 테르븀의 추출율이 53%에서 99%로 완만하게 증가하였다. 그러나 테르븀용액의 초기 pH가 4와 5인 조건에서는 상기 이온성 액체의 농도범위에서 테르븀이 모두 추출되었다. 본 실험조건에서 테르븀은 Tb^{3+} 으로 존재하므로 Aliquat 336을 단독으로 사용하면 테르븀은 전혀 추출되지 않는다. Cyanex 272와 Aliquat 336으로 구성된 이온성액체로 추출시 Cyanex 272와 Alamine 336을 혼합한 용매에 비해 평형 pH와 테르븀의 추출율이 훨씬 높았다. 이온성액체를 사용한 많은 연구결과에 의하면 수소가 이온성 액체의 음이온과 결합하려는 경향이 커서 유기상으로 많이 추출되므로 초기 pH보다 평형 pH가 크다 [13]. 이러한 결과는 Cyanex 272와 Alamine 336을 혼합한 용매의 경우 평형 pH가 초기 pH보다 낮은 실험결과와 대비된다. 본 실험조건에서 이온성 액체에 의한 테르븀과 염산의 추출반응을 다음에 나타냈다 [23].

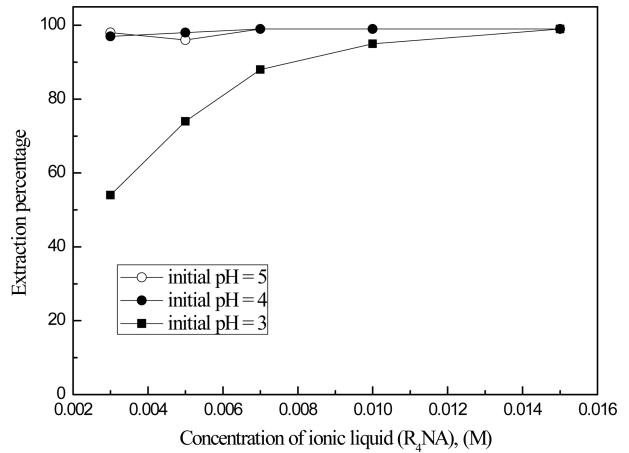
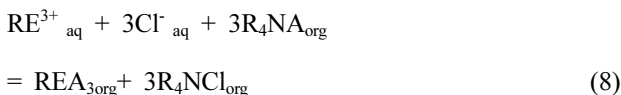


Fig. 6. Effect of the concentration of ionic liquid(R_4NA) consisted of Cyanex 272 and Aliquat 336 on the extraction of Tb(III). ($[Tb] = 100 \text{ mg/L}$)

Table 2. Variation in the equilibrium pH and distribution coefficient of Tb(III) in the extraction with ionic liquid consisted of Cyanex 272 and Aliquat 336.

Initial conditions				Measured values	
N	Tb (g/L)	R_4NA (M)	pH	pH_{eq}	$\log D_{R_4NA}$
1	0.1	0.003	3	4.36	0.076
2	0.1	0.005	3	4.94	0.45
3	0.1	0.007	3	5.98	0.88
4	0.1	0.01	3	6.37	1.30
5	0.1	0.015	3	7.24	2
6	0.1	0.003	4	6.25	1.77
7	0.1	0.005	4	6.85	1.43
8	0.1	0.007	4	7.10	2
9	0.1	0.01	4	7.36	2
10	0.1	0.015	4	7.69	2
11	0.1	0.003	5	6.68	1.63
12	0.1	0.005	5	6.73	1.94
13	0.1	0.007	5	7.16	2
14	0.1	0.01	5	7.27	2
15	0.1	0.015	5	7.58	2



이온성 액체로 테르븀을 추출시 테르븀과 염산이 경쟁적으로 이온성액체에 추출되므로 수상의 초기 pH가 매우 중요하다. $Tb(OH)_3$ 의 용해도적은 5.0×10^{27} 로 [24], 테르븀의 농도가 100 ppm인 조건에서 pH 6.8에서 열역학적으로 침전되기 시작한다. 표 2를 보면 이온성액체를 사용하는 경우 평형 pH가 7이상으로 증가할 수 있으므로 수상의 초기 pH와 테르븀의 농도를 고려하여 이온성 액체의 농도를

조절할 필요가 있다.

3.4 추출용량(Loading capacity)

Cyanex 272 단독, Cyanex 272와 Alamine 336의 혼합 용매, Cyanex 272와 Aliquat 336을 혼합한 이온성 액체의 테르븀 추출용량을 측정하였다. 이러한 목적을 위해 테르븀의 초기 농도가 300 ppm인 용액의 초기 pH를 5로 조절하였다. 테르븀이 추출된 유기상을 새로운 테르븀용액과 연속적으로 접촉시켜 추출제를 테르븀으로 포화시켰다. 상기 세 추출제에 대해 접촉 횟수에 따른 유기상에서 테르븀의 농도변화를 그림 7에 나타냈다. 6 내지 7번 접촉 시 유기상에서 테르븀의 농도에 변화가 없는 것으로부터 추출제는 테르븀으로 포화 되었다고 생각할 수 있다. 각 추출제에 포화된 테르븀의 농도([Tb]_{saturated,org})와 추출제의 초기 농도비를 표 3에 같이 나타냈다. 먼저 Cyanex 272를 단

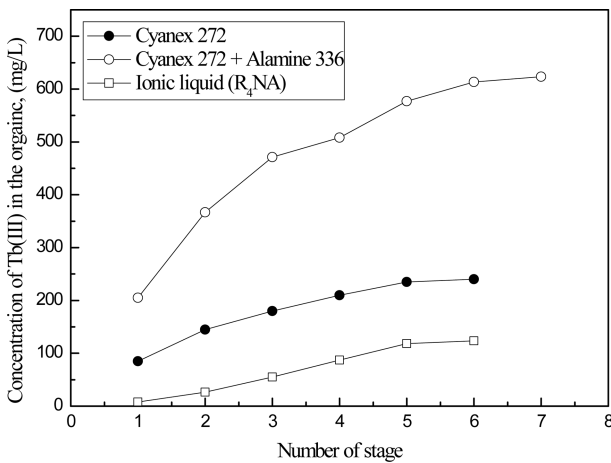


Fig. 7. Determination of the loading capacity of Cyanex 272, its mixture with Alamine 336 and ionic liquid by the consecutive contact with the fresh Tb(III) solution of 300ppm. (Initial pH = 5, [Cyanex 272] = 0.005 M, [Alamine 336] = 0.001 M, [R₄NA] = 0.001 M)

Table 3. Comparison of the loading capacity for Tb(III) among the extractants including Cyanex 272. (Initial concentration of Tb(III) = 300 ppm, initial pH of the solution = 5.0)

No	Extractant concentration	Concentration of extracted Tb(III)	$\frac{[Tb]_{saturated,org}}{[Extractant]}$
1	0.005 M HA	(235 mg/L) 0.0015 M	0.3
2	0.005 M HA + 0.001 M R ₃ N	(626 mg/L) 0.004 M	0.8
3	0.001 M R ₄ NA	(123 mg/L) 0.0008 M	0.8

(HA : Cyanex 272, R₃N : Alamine 336, R₄NA: ionic liquid, [Tb]_{saturated,org} : the saturated concentration of Tb(III) in the extractant)

독으로 사용하는 경우 유기상에 포화된 테르븀의 농도와 Cyanex 272의 농도 비가 0.3이었다. 그러나 Cyanex 272와 Alamine 336을 혼합한 용매와 Aliquat 336과의 이온성 액체의 경우 테르븀 포화농도와 추출제 농도의 비가 0.8로 Cyanex 272를 단독으로 사용한 조건에 비해 추출용량이 2.6배 증가하였다.

Cyanex 272를 단독으로 사용하는 것에 비해 Alamine 336을 혼합한 용매와 Aliquat 336과의 이온성액체를 추출제로 사용하면 추출용량이 증대되면서 테르븀의 추출율이 큰 폭으로 상승하였다. 혼합용매의 경우 평형 pH가 초기 pH보다 낮았지만, 이온성 액체의 경우 평형 pH가 초기 pH보다 높아질 수 있었다. 즉 수소이온을 유기상으로 추출하여 pH 감소를 억제하여 금속의 추출율을 증가시키는 효과는 이온성 액체가 더 우수하다. 그러나 평형 pH가 테르븀의 석출 pH 이상으로 증가할 수 있으므로 수상에서 테르븀의 농도에 적절한 이온성 액체의 농도를 선택하는 것이 중요하다. 또한 연속조업측면에서 혼합용매의 경우 기화로 인한 손실을 보충하면서 혼합용매의 최적 조성을 유지하는 것이 중요하다. 그러나 이온성 액체의 경우 증기압이 낮아 기화에 의한 손실이 거의 없으며 또한 조성을 조절할 필요가 없다. 따라서 mixer-settler를 사용한 연속 조업에 적용하기에는 혼합용매보다 이온성 액체가 효과적이다.

4. 결 론

염산 용액에서 Cyanex 272에 의한 테르븀의 추출은 경희토류금속의 추출반응과 동일하였다. Cyanex 272와 Alamine 336을 혼합한 용매에서는 두 추출제간의 산-염기 반응이 일어나므로 [Cyanex 272]/[Alamine 336]이 5이상인 조건에서 테르븀 추출에 대해 상승효과를 보였다. Cyanex 272와 Aliquat 336으로 제조한 이온성 액체로 테르븀을 추출시 수소이온이 테르븀과 함께 이온성 액체로 추출되어 평형 pH가 초기 pH보다 높아질 수 있었다. 따라서 이온성 액체를 추출제로 사용하는 조건에서는 수상의 초기 pH와 이온성 액체 농도의 최적화가 필요하다. 혼합용매와 이온성 액체의 테르븀 추출용량은 유사하며 Cyanex 272를 단독으로 사용하는 조건에 비해 2.6배 높았다. 혼합용매보다는 이온성 액체가 테르븀의 용매추출을 위한 연속조업에 더 적합하다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단에서 지원하는 개인연구지원사업

(NRF-2018R1D1A1B07044951)으로부터 연구비를 지원받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Y. D. Kim and C. S. Ko, *Econ. Environ. Geol.* **43**, 505 (2010).
2. D. Y. Yang, S. B. Kang, J. H. Lim, and S. H. Yoon, *Met. Mater. Int.* **23**, 1045 (2017).
3. J. W. Lee, M. T. Mehran, and R. H. Song, *Met. Mater. Int.* **23**, 1250 (2017).
4. S. B. Jeon, I. J. Son, B. C. Lim, J. M. Kim, Y. J. Kim, T. G. Ha, J. S. Yoon, C. J. Kim, K. W. Chung, Jeon, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **25**, 50 (2018).
5. H. T. Truong, Y. H. Kim, and M. S. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 597 (2017).
6. H. S. Yoon, C. J. Kim, K. W. Chyng, S. D. Kim, J. Y. Lee, and J. R. Kumar, *Hydrometallurgy* **165**, 24 (2005).
7. H. S. Park, J. Y. Lee, S. W. Cho, and J. S. Kim, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **21**, 74 (2012).
8. M. S. Lee and H. S. Jeon, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **19**, 27 (2010).
9. Y. Liu, H. S. Jeon, and M. S. Lee, *Hydrometallurgy* **150**, 61 (2016).
10. F. Yan, W. He, Q. Jia, Q. Wang, S. Xia, and P. Ma, *Chem. Eng. Sci.* **184**, 134 (2018).
11. D. Das, V. A. Juvekar, V. H. Rupawate, K. Ramprasad, and R. Bhattacharya, *Hydrometallurgy* **152**, 129 (2015).
12. S. Pavon, M. Kutucu, M. T. Coll, A. Fortuny, and A. M. Sastre, *J. Chem. Technol. Biot.* **93**, 2152 (2018).
13. E. Padhan and K. Sarangi, *Hydrometallurgy* **134**, 167 (2017).
14. J. W. Beak and M. S. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 146 (2017).
15. A. Fortuny, M. T. Coll, and A. M. Sastre, *Sep. Purif. Technol.* **97**, 137 (2012).
16. K. Tonosaki and K. Otomo, *Dept. of Chem. Faculty of Literature and Science Hirosaki Univ.* **35**, 1683 (1962).
17. M. S. Lee and S. H. Son, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **26**, 3 (2017).
18. J. H. Park, H. S. Jeon, and M. S. Lee, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **22**, 35 (2013).
19. Y. Liu, H. S. jeon, and M. S. Lee, *Hydrometallurgy* **150**, 61 (2014).
20. Y. Liu, H. S. Jeon, and M. S. Lee, *Met. Mater. Int.* **21**, 944 (2015).
21. Y. Liu, H. S. Jeon, and M. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem. Chem.* **31**, 74 (2015).
22. Y. Liu, H. S. Jeon, and M. S. Lee, *Hydrometallurgy* **155**, 44 (2015).
23. M. T. Coll, A. Fortuny, and A. M. Sastre, *Hydrometallurgy* **92**, 758 (2014).
24. N. V. Aksel'rud, *Russ. Chem. Rev.* **32**, 353 (1963).