

모나자이트분해 침출용액으로부터 불순물제어 및 세륨의 분리회수

김성돈, 윤호성, 김철주, 이진영, 김준수
한국지질자원연구원, 자원활용연구부

Recovery of Cerium and Removal Impurity from Leached-Solution of Monazite

Sung-Don Kim, Ho-Sung Yoon, Chul-Joo Kim, Jin-Young Lee, Joon-Soo Kim
Division of Minerals Utilization and Materials, Korea Institute of Geoscience
and Mineral Resources Taejon, 305-350, Korea

서론

란타넘족원소들(Lanthanides)은 1970년대 까지도 희토류원소들(Rare earth elements)이라고 알려진 원소들로써 주기율표상에 IIIB족에 속하는 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu의 총 17개 원소들을 말한다. 이들 희토류원소들은 특수한 전자구조로 인하여 화학적 성질이 아주 비슷하여 원소간의 분리가 어려워 그동안 각 원소별로 분리하지 않고 혼합희토류 및 미시메탈(mischmetal)의 상태로 이용되어 왔으나, 최근 분리와 정제기술이 발달되면서 원소별 고순도 희토류를 공업적으로 생산하여 첨단소재로 활용하고 있다. 특히, 산업이 급속히 발달함에 따라 전기, 전자, 촉매, 광학, 형광체, 특수합금 및 원자력 발전 등의 첨단산업에서는 없어서는 안되는 중요한 산업 원료이지만 이들 광물을 보유하고 있는 국가들은 극히 제한되어 있기 때문에 앞으로 희토류원료 광물의 원활하지 못한 수급현상을 보인다면 국내에 관련 산업에 큰 피해가 올 것도 배제할 수 없는 상황이기 때문에 국내의 희토류 광물처리에서부터 고순도 원료제조에 관한 기술개발이 중요할 것으로 예상된다.

국내에서는 희토류원소의 분리 및 기능소재 개발에 대한 연구가 부분적으로 수행된 바 있으나, 체계적인 연구가 이루어지지 않아 첨단산업의 소재로 각광을 받고 있는 희토류 관련소재들을 전량 수입에 의존하고 있다. 희토류 소재들을 생산하고 있는 국가들은 전략적인 측면에서 수출을 규제할 뿐만 아니라 기술전수를 기피하고 있는 실정이다. 국내에서도 희토류광으로부터 희토류원소의 분리·정제에 의한 금속 및 화합물의 기능소재를 시급히 개발하여야 하며, 이러한 기술개발은 국내외 자원의 활용에 의한 부가가치 향상뿐만 아니라, 첨단산업소재의 수입대체 및 수출증대와 관련 산업의 발전에 크게 이바지할 것으로 사료된다. 그러므로 본 연구에서는 희토류광물의 전처리 기술확보 측면에서 모나자이트정광의 분해 및 침출용액으로부터 산도조절법에 의한 불순물제어 및 세륨의 분리회수에 대한 고찰을 통하여 최적 조건을 확립하고자 하였다.

본론

1. Monazite정광의 분해 및 침출

본 연구에서는 Monazite 정광의 알카리 분해공정을 거친 분해산물을 염산침출하여 얻

은 침출용액을 출발원료로 사용하였으며, 분해 및 침출조건은 다음과 같으며 원료용액의 조성은 Table 1과 같다.

- NaOH fritting method

· Optimum condition (침출율 : > 96%)

NaOH/TREO mole ratio : > 6 (wt. ratio : 0.84)
 Reaction temp. : > 420°C
 Reaction time : > 2 hr

- HCl Leaching of decomposed monazite ore

분해산물의 염산침출 시 침출액의 희토류양을 최대한 늘리기 위해 염산원액(35%)을 사용하였으며, 침출온도 80°C, 침출시간 2 시간 그리고 광액의 농도는 500g/L로 하였다.

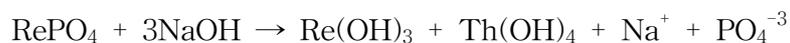
2. 산도조절법에 의한 불순물(Th, U) 제거

희토류수산화물의 염산침출 실험결과 얻은 용액으로부터 우라늄과 토륨의 제거실험은 암모니아수로 용액의 pH를 조절하는 산도조절법에 의하여 수행되는데, 이 때 우라늄 및 토륨을 수산화물로 침전시켜 제거하고자 할 때 용액의 pH 변화가 미치는 영향을 고찰하였다.

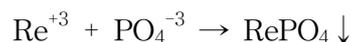


Fig. 1은 염산침출용액을 암모니아수로 용액의 pH를 조절하면서 불순물(Th과 U)을 제거한 결과를 나타내고 있는데, 용액의 pH가 증가함에 따라 불순물의 제거율이 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 희토류의 손실도 증가하여 용액의 pH 5에서는 희토류의 손실율이 20% 이상되며 불순물의 완전 제거를 위해서는 희토류의 손실율도 약 50% 정도 되는 것을 알 수 있다. Fig. 2는 과산화수소를 사용하여 세륨을 산화시킨 후, 산도조절에 의한 불순물 제거 결과를 나타내고 있는데, 세륨 산화 후 불순물 제거 시 당량비 2배의 과산화수소에 의해 세륨 산화 시 산도조절법으로 불순물과 세륨을 동시에 제거할 수 있으나, 희토류의 손실율도 Fig. 1과 같이 높아 희토류의 회수율 측면에서 어려운 것을 알 수 있다.

일반적으로 알카리에 의한 monazite 분해는 다음과 같은 반응에 의하여 일어난다.



이러한 분해산물을 염산침출 시, 여과한 고체 내에 PO_4^{-3} 가 많이 함유되어 있을 경우에는 염산으로 용해 시, PO_4^{-3} 가 용액 내 존재하는데 불순물 제거를 위하여 용액의 pH가 증가되면, 용액의 pH 1~2에서 희토류 이온들은 PO_4^{-3} 와 반응하여 다시 희토류인산염 형태로 재침전되며 따라서 이러한 이유로 희토류의 회수율이 저하되는 것을 알 수 있다.



따라서 산도조절에 의한 불순물 제거 시 PO_4^{-3} 의 완전 제거가 선행되어야 하는 것을 알 수 있다.

효과적인 PO_4^{-3} 의 제거는 알카리에 의하여 분해된 monazite 분해광을 수세척시 상온의 물을 사용한 세척에서는 PO_4^{-3} 의 완전제거가 일어나지 않으며, 더운 물로 수세척 시 PO_4^{-3} 의 제거가 이루어지며 가장 적정한 물의 온도는 약 70°C 정도인 것을 알 수 있었

다. 이렇게 수세척된 monazite 분해광을 염산 침출하여 산도조절에 의한 불순물 제거 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과에 의하면 PO_4^{3-} 가 제거된 분해광의 염산침출용액으로부터 산도조절에 의한 불순물 제거는 희토류의 손실을 5% 이내에서 완전제거가 이루어지는 것을 알 수 있다.

3. 산도조절에 의한 세륨의 분리회수

4가의 세륨은 염산매질에서 가수분해하여 수산화물을 형성할 때의 용액 pH가 기타 희토류원소들 보다도 낮다. 예를 들면, 세륨은 pH 2.6 근처에서 침전되는 반면에 기타 희토류원소들은 pH 6.5 이상에서 침전이 일어나기 때문에, 침출용액의 산도를 조절함으로써 세륨을 기타 희토류로부터 분리시켜 회수할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 과산화수소를 산화제로 사용하여 용액의 산도가 세륨회수에 미치는 영향을 고찰하므로써, 산도조절법에 의한 최적의 세륨 회수조건을 확립하고자 하였다.

Fig. 4는 용액의 pH에 따른 세륨의 회수율과 순도와와의 관계를 나타낸 것이다. 이때 산화제의 당량은 2.0, 산화시간은 1시간이었다.

이 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 용액의 pH가 증가함에 따라 세륨의 회수율은 증가하나 세륨의 순도는 감소함을 알 수 있다. 즉, 용액의 pH가 낮은 범위에서는 용액의 pH가 증가함에 따라 세륨의 회수율이 급속히 증가하나, pH 4 이상에서는 그 변화가 완만해지는 것을 알 수 있다.

결론

본 연구에서는 희토류광물의 전처리 기술확보 측면에서 모나자이트정광의 분해 및 침출용액으로부터 산도조절법에 의한 불순물제거 및 세륨의 분리회수에 대한 고찰을 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. Monazite 알카리 분해산물의 염산침출용액으로부터 불순물(TH 및 U)의 효과적인 제거를 위해서는 분해산물에 존재하는 P^3 의 완전 제거가 선행되어야 하며 따라서 분해산물의 수세척 시, 가장 적정한 물의 온도는 약 70°C 정도인 것을 알 수 있었다.
2. P가 제거된 분해광의 염산침출용액으로부터 산도조절에 의한 불순물 제거는 희토류의 손실을 5% 이내에서 완전제거가 이루어지는 것을 알 수 있었다.
3. 불순물이 제거된 혼합희토류 용액으로부터 산도조절법에 의한 세륨의 분리회수 시, 용액의 pH가 증가함에 따라 세륨의 회수율은 증가하나 세륨의 순도는 감소하며 pH 4 이상에서는 그 변화가 완만해지는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Gui Guangren : "Mineral Processing of Rare Earth Metals", Metallurgical Industry Press, Beijing (1975)
2. Yu Zongsen, Chen Minbo : "Rare Earth Element & Their Applications", Metallurgical Industry Press, Beijing (1995)
3. 윤호성 등 : "고품질 세륨화합물 제조기술 개발 연구", 연구보고서, 산업자원부 (2002)

Table 1. Chemical Composition of Leached-Solution.

RE	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
wt.%	3.72	7.72	0.95	2.84	0.54	0.0064	0.17	0.022
RE	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	U	Th
wt.%	0.068	0.011	0.0097	-	0.0065	0.28	0.02	0.5

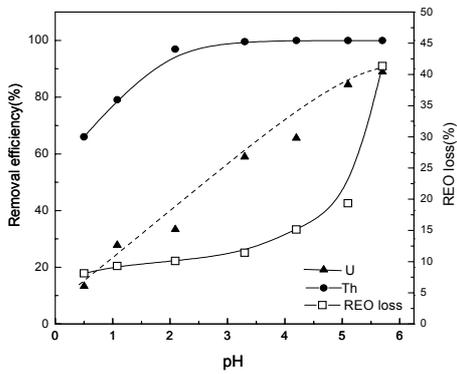


Fig. 1. Effect of pH on the removal efficiency of impurity and REO loss.

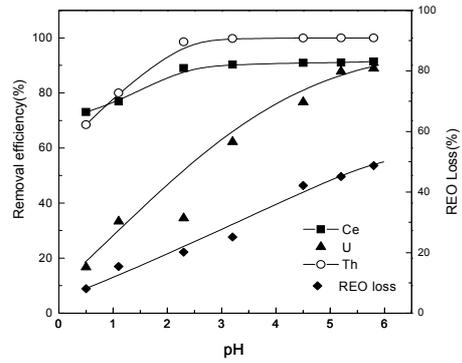


Fig. 2. Effect of pH on the removal efficiency of impurity and REO loss.

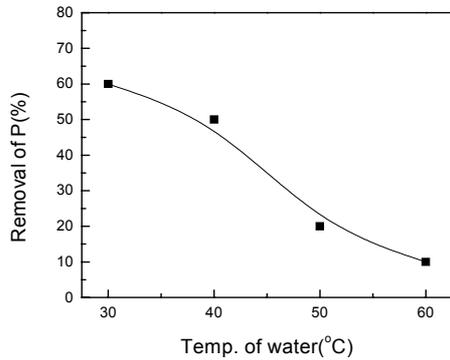


Fig. 3. Removal of P for temp. of water

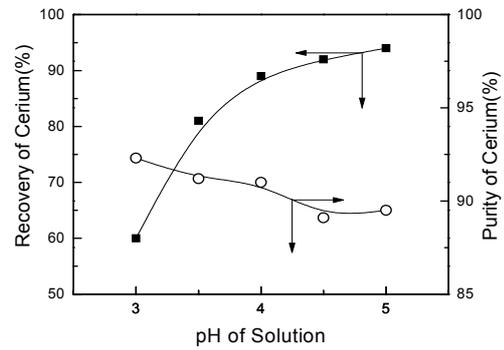


Fig. 4. Effect of pH of leached solution on the recovery and purity of cerium

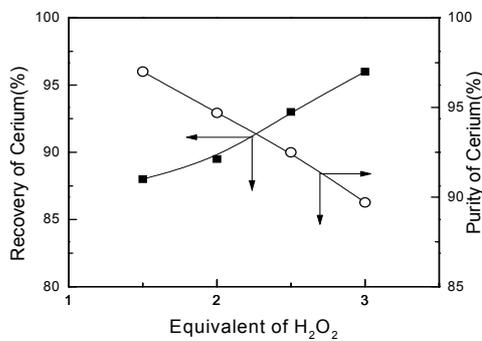


Fig. 5. Effect of H₂O₂ quantity on the recovery and purity of cerium

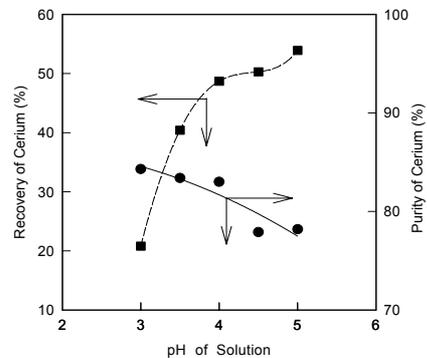


Fig. 6. Effect of pH of leached solution on the recovery and purity of cerium.