

Monazite로 부터 유도된 혼합수산화물에 대한 분별 용출법의 검토

인 하 공 과 대 학

이 진 택, 고 호 태, 전 상 문

(1970. 5. 13 접수)

Study on the Several Factors in the Fractional Leaching Method of Mixed Hydrated Oxides of Monazite Sand

Chin Taik Rhee · Hyo Tae Ko · Sang Moon Chun

In Ha Institute of Technology

(Received May 13, 1970)

ABSTRACT

Some factors such as the weight ratio, reaction time and temperature for the separation of rare earth elements from monazite are studied. The influence of the inorganic phosphate for the leaching is also studied

제 언

Monazite로 부터 Th, U 및 희토류원소 등의 유효성분을 추출분리하는 방법은 허다하지만 경제성을 고려한 방법은 극히 제한된다. (1) (2)

그중 Fig. 1에 표시된 가성소다법이 비교적 많은 이점을 갖고 있어 실지조작에 많이 이용되고 있다. 가성소다법 중 분해된 Monazite로 부터 얻어지는 Crude hydrated oxide cake(CHOC)를 농염산에 용해시켜 분별침전에 의하여 Th, U 부분과 희토류원소 부분으로 분리하는 과정은 시료량에 비례하여 다량의 염산과 염기가 소모 될

뿐만 아니고 거의 콜로이드 상태의 침전물을 다량 여과 하는데 많은 난점이 부수된다.

상기한 CHOC를 희염산으로 처리하여 비교적 높은 pH에서도 침전되지 않고 용액내에 존재하는 희토류원소의 대부분을 용해시켜 분리하면 상기한 분해 침전 과정을 경감내지는 생략할 수가 있을 것이다. 이와 같은 방법을 이용하여 분별용출(fractional leaching)에 대한 여러가지 조건을 규명해 본 것이다.

실 험

시약 및 시료: Monazite Sand는 국내 천안지

구산으로서 약 60%로 자선 된것을 pebble mill에 의하여 분쇄하여 약 200 mesh로 만들어 사용하였다.

시약은 NaOH 외에는 전부 시약급 이상을 사

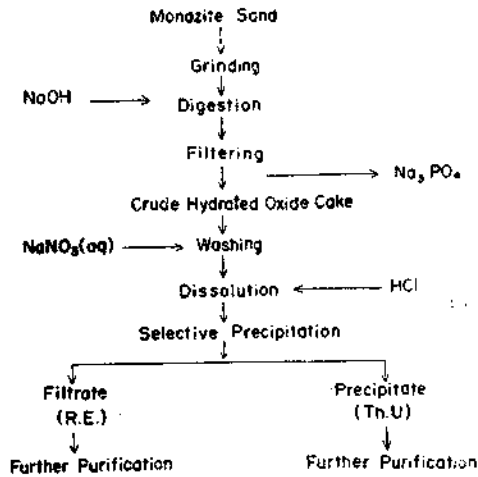


Fig. 1. Simplified Flow Sheet of Caustic Soda Process of Monazite Sand.

용하였고 NaOH도 인산기의 영향을 실험할 때 한번에 다량의 Sand를 분쇄할 때에 한하여 공업용을 사용하였고 그외에는 시약급을 사용하였다. 방사성 tracer 중 Ce^{144} 는 영국 Radio Chemical Center에서 구득하였으며 La^{140} 및 Nd^{147} 은 한국원자력연구소의 TRIGA Mark II 원자로에서 조사 제조한 것이다.

분해장치 및 분해: 소량의 Sand를 분해시킬 때는 three neck flask에 온도계, stirrer를 장치하여 heating mantle로 가열하였으며 대량일 경우에는 flask형의 stainless steel제 용기를 사용하였다.

Sand, NaOH 및 물을 1:1.5:1.7의 중량비로 혼합하고 138°C에서 3시간 반응시켜 NaOH의 농도를 30%(W/V)로 희석시킨 후 다시 105°C에서 1시간 가열하여 90°C 정도에서 여과하고 상기 온도의 0.5내지 5%(W/V)의 $NaNO_3$ 수용액⁽¹⁾ 또는 물을 깔대기에 담겨 있는 잔사에 부어서 씻어 CHOC 시료를 만들었다. 이 CHOC는 24%의 수분을 함유하고 있었으며 이것을 소분하여 시료로한 각 실험에는 이 조성이 변하지 않

도록 보관에 유의 하였다.

용출량의 결정: 방사능 측정에 의한 경우의 예는 분별용출된 량을 여과액의 pH를 8 이상으로 높여 재 침전시킨 후 여과한 다음 가열하여 산화물을 만들어 평량 결정하였다.

방사성 tracer의 첨가: tracer를 염화물의 수용액으로 만들어 소요량의 방사능물질을 CHOC에 물을 1:17.3으로 혼합된 시료에 가하여 magnetic stirrer로 3시간 교반한 후 48시간 이상 방치하여 소요의 교환반응에 충분한 시간을 주도록 하였다.

방사능 계측: 여액은 2ml 취하였고 잔사는 muffle로 내에서 150°C로 1시간 가열한 후 1gr 정도를 평량하여 well Type NaI(Tl) Scintillation Detector를 이용계측하였으며 계측용으로 취한 량과 전체 량과의 비로서 여액과 잔사 각기 전체 량에 대한 방사능을 계산하였다.

이 때 가한 tracer만의 방사능을 산정하기 위하여 tracer를 가하지 않고 동일방식의 조작을 한 시료의 방사능을 계측하여 monazite내에 존재하는 Th,U 및 그들의 붕괴계열에 의한 방사능을 감하여 계산하였다.

결과 및 고찰

분별용출 시의 적절한 조건과 분별용출을 방해하는 요인을 구명하기 위하여 다음과 같이 구분하여 실험해 보았다.

- 1) 산과 CHOC와의 중량비
- 2) 산과 물과의 중량비
- 3) 반응시간
- 4) 반응 온도
- 5) 인산기의 영향

1) 산과 CHOC와 중량비: 비커에 CHOC 일 정량(~10gr)을 취하고 첨가하는 염산의 량을 변화시켜 무가열 상태(19±1°C)로 1시간 교반시킨 바 표 1과 같은 결과를 얻었다.

No. 3의 경우 최종 pH는 4.68이었고 용출분 중에는 Spectrophotometric method⁽³⁾⁽⁴⁾로 측정해 본 결과 Th 및 U는 용출되어 있지 않았으나 이 이상으로 염산과의 비율 높이면 Th나 U

의 일부가 용출될 우려가 있어 이 No. 3의 조건을 이후의 모든 실험에 적용시켰다.

표 I. Effect of Added Amount of HCl

No	ratio(W/W)		dissolved amount (%)
	acid/sample	acid/H ₂ O	
1	0.024	0.0012	14.2
2	0.059	0.0031	44.9
3	0.118	0.0066	78.3

2) 산과 물과의 중량비: 시료와 염산과의 중량비율 0.118로 고정시키고 물의 양을 변화시켜 무가열로 1시간 교반한 실험결과는 표 II와 같다

표 II. Effect of Concentration of HCl

No	ratio(W/W)		dissolved amount (%)
	acid/sample	acid/H ₂ O	
1	0.118	0.0236	78.2
2	0.118	0.0118	78.3
3	0.118	0.0078	78.3

표 II의 결과로 볼때 산과 물과의 중량비는 실험조건내에서는 영향이 전혀 없음을 알 수가 있다.

3) 반응시간: 산과 시료 및 물과의 중량비율 고정시키고 무가열로 교반 시간만을 변화시켜 본 결과는 표 III과 같다.

표 III. Effect of Reaction Period

No	ratio(W/W)		reaction period	dissolved amount (%)
	acid/sample	acid/H ₂ O		
1	0.118	0.0118	1/2	62.0
2	0.118	0.0118	1	78.3
3	0.118	0.0118	3/2	80.2

반응시간이 길수록 용출량은 증가하지만 1시간 이상에서의 변화는 극히 미약하고 주어진 실험조건하에서는 1시간 이내에 반응이 대부분 완료됨을 알 수 있다.

4) 반응온도: 산과 시료 및 물과의 중량비율

고정시키고 반응제의 온도만을 변화시켜 1/2 시간 교반한 결과는 표 IV와 같다.

표 IV. Effect of Reaction Temperature

No.	ratio (W/W)		reaction period	temp. (°C)	dissolved amount (%)
	acid/sample	acid/H ₂ O			
1	0.118	0.0118	1/2	23	66.2
2	0.118	0.0118	1/2	50	80.2
3	0.118	0.0118	1/2	90	61.2

표 IV에서 보는 바와 같이 무가열시 보다는 50°C 때가 용출량이 증가되어 있으나 90°C에서는 급격히 감소되어 있음을 알 수 있으며, 이들의 최종 pH는 No.1에서 4.4 No.2에서 5.2, No.3에서는 6.0으로 나타났다.

5) 인산기의 영향: 인산기의 존재는 Th의 TBP에 의한 용해추출 정제 과정에서도 유기층으로 분배되지 않는 착염을 형성함으로써⁽⁶⁾ 용미의 대상이 되었든 바와 마찬가지로 분별용출에 있어서 희토류의 용출율에도 심대한 영향을 끼칠 것으로 예상되었다.

동일한 monazite 시료를 갖고 동일한 조건하에서 alkali로 처리하여 얻어진 CHOC를 가지고 소분하여 분별 용출 실험을 할때 같은 batch의 것들은 재현성이 큰 결과가 나타나지만 monazite 시료의 양을 크게 달린 Batch의 것들과는 동일한 조건하에서 분별 용출을 시켜도 그 결과에서 실험 오차 이상의 변동이 나타남을 보았다. 이것의 원인으로서는 CHOC의 양이 많아짐에 따라서 여과후 NaNO₃ 수용액으로 씻는 단계에 차이가 생겨 잔재되는 인산염의 농도가 달라짐에 큰 원인이 있는 것으로 추정하고 이에 대한 검토를 하여 보았다.

i) 총괄적 변화성 검토: 1.25kg의 monazite 시료를 소정과정의 digestion을 하고 여과하여 CHOC를 5 l, 10 l, 13 l의 더운물(~80°C)로 씻은 다음 각각의 시료 50g씩을 취하여 50 c.c.의 물과 4.54gr의 HCl을 가하여 무가열로 1시간 교반하여 시간에 따르는 pH의 변화를 측정하였든 바 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다.

또한 10 l로 씻은 3개의 CHOC 시료에 각각 1 gr 2.5gr 및 3.5gr의 Na₃PO₄를 첨가하여 상기

와 같은 조건하에서 교반하여 pH의 변화를 측정하였던 바(이 경우에 있어 pH의 증가와 용출율의 증가와는 비례됨) Fig. 3과 같은 결과를 얻었다.

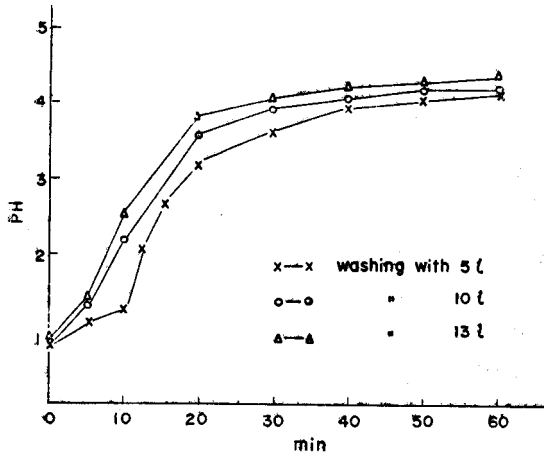


Fig. 2. Effect of the Degree of Washing.

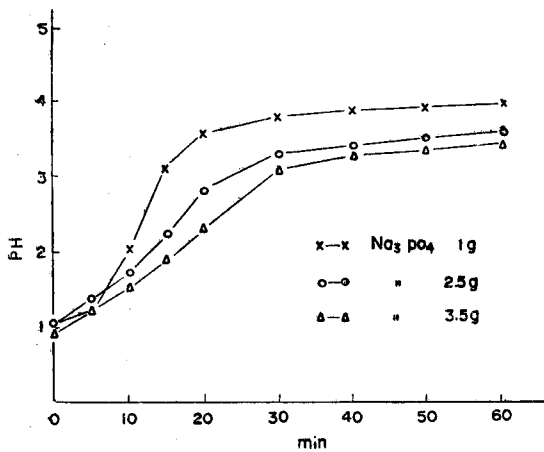


Fig. 3. Effect of Phosphate Ion.

이들 두 결과로 볼 때 잔재하는 인산기의 농도가 크면 클수록 pH의 변화성이 작아지며 R. E.의 용출율이 작아짐을 알 수가 있다.

ii) 개별 R. E.의 용출을 변화 검토: monazite

sand 1.25kg에 대하여 5% NaNO₃ 수용액 3l로 씻은 CHOC 10.0629 gr를 평량하여 이것에 17.3 배(v/w)의 물을 가하고 tracer첨가시와 동일 조건으로 하기 위하여 3시간 교반하여 48시간 방치한 후 pH가 9.15이었다.

여기에 6.5ml의 5NHCl를 가하고 한 시간 반응한 다시 교반한 후 측정된 pH는 4.68이었다.

이것을 여과하여 잔사를 muffle로에서 150°C로 1시간 가열하여 평량해 보니 5.527gr이었다. 여액에서 2ml 잔사에서 1.0304 gr를 각각 취하여 계속해 본 결과 247cpm, 8823cpm이었다.

다음에는 CHOC 10.0894gr를 취하여 이와 똑같은 과정에 Ce¹⁴⁴ tracer를 가하여 결과적으로 얻어진 여액 2ml 잔사 1.1485gr의 방사능은 각각 383cpm, 4840cpm이었다.

이들의 한쌍의 실험결과를 찾아서 CHOC 매 gr당 여액 및 잔사의 방사능을 비교 계산하여 Ce¹⁴⁴만의 방사능의 분포를 산출하여 보니 Ce의 용출율로서 90.1%를 얻었다. 2M (NH₄)₂HPO₄ 수용액을 1c.c. 2c.c. 4cc 및 6cc의 순으로 첨가량을 증가시킨 4번의 실험에 있어서도 Ce¹⁴⁴ tracer를 첨가한 것과 첨가치 않은 것 각 한쌍씩의 실험을 상기 실험과 동일한 과정으로 실시하여 Ce의 용출율을 산정하였다. La 및 Nd에 대해서도 Ce의 경우와 같은 방법으로 실험하여 그들의 인산기 농도에 따르는 용출율의 변화성을 검토하였으며 이들의 결과를 표 V에 총합표시 하였다. 이표에서 보는바와 같이 같은 피토티 원소이면서도 원소에 따라서 인산기 농도에 따르는 용출율 변화성이 다르다.

표 V La, Ce, Nd의 용출율

(NH ₄) ₂ HPO ₄ 첨가량(2M용액 ml)	용 출 율 (%)		
	La	Ce	Nd
0	—	90.1	88.0
1	92.0	80.6	27.6
2	82.3	68.8	16.3
4	83.1	29.2	8.6
6	82.9	10.0	4.7

La는 인산기에 의한 영향이 극히 작으며 일정함도 이상에서는 인산기의 농도의 변화에 영향을 받지 않음을 볼 수 있고 Ce와 Nd는 거이 비례적인 변화성을 나타냄을 볼 수 있다. Ce보다도 Nd에 있어 더욱 현저한 감소율을 나타내고 있어 각 원소의 염기성과 상관관계를 갖은 듯이 보인다. 첨가 염산량에 의한 Ce의 용출율 변화를 비교하기 위하여 6.5ml 대신 5.5ml의 5M HCl를 가하여 동일한 조작을 하여 보았더니 최종 pH는 5.35로 나타났고 Ce의 용출율은 6.5ml 첨가시의 90.1%에서 훨씬 감소한 54.1%를 나타냈다. 여기서 사용한 CHOC에 포함되어 있는 PO_4 를 benzidine과 molybdate에 의한 spot test⁽⁶⁾로 시험해 본 결과 CHOC 10gr 당 $0.6 \times 10^{-2}gr$ 로 추정 되었으며 $(NH_4)_2PO_4$ 2M 용액 1ml 중에는 $19 \times 10^{-2}gr$ 의 PO_4 가 포함되어 있으므로 표 V의 결과로 미루어 보아 Ce, Nd의 용출에는 PO_4 가 미량 존재해도 매우 큰 영향을 나타낼 것으로 추측되며 분별 용출의 효율을 높이려면 CHOC를 완전히 씻는 것이 매우 중요한 의의가 있을 것이다.

결 론

분별 용출법에 있어 CHOC와 산과의 비율 0.118로 하고 실온에서 1시간 교반시키면 Th나 U의 용출없이 희토류원소의 80% 이상을 용출시킬 수 있으며 첨가하는 물의 양에는 별로 관계가 없음을 알았다.

또한 인산기의 존재는 희토류원소의 용출율을 현저히 저하시키며 같은 희토류원소라 하더라도

각, 원소에 따라서 그 영향의 정도가 현저히 다름을 알았다.

monazite에 함유된 La, Ce 및 Nd에 있어 La만은 인산기의 영향을 크게 받지 않으며 일정함도 이상에서는 인산기의 농도에 무관계한 용출율을 나타냄을 알았다. CHOC를 씻는 정도를 높임에 따라서는 같은 용출 조건을 갖이고도 90% 이상의 용출율을 얻을 수도 있다고 추정된다.

부 기

이 연구를 수행함에 있어 연구비의 일부를 지원해준 인하공과대학 부설 산업과학기술연구소 및 tracer 제조와 Spectrophotometer 이용 등 여러가지 편의를 제공해준 원자력 연구소에 사의를 표한다.

References Cited

- 1) A.F. Bearse *et al.*: U.S AEC Report BMI-243
- 2) K.G. Shaw *et al.*: *ibid* ISC-407
- 3) C.E. Crouthamer *et al.*: Anal. Chem 24, 1780(1952)
- 4) C.W Banks *et al.*: *ibid* 25, 416-419(1953)
- 5) R.J. Callow: "The Industrial Chemistry of the Lanthanous, Yttrium, Thorium and Uranium". Pergamon press, p 111 (1967)
- 6) Feigl: "Spot Tests in Inorganic Chemistry" 5th edition. Elsevier publishing Comp. p 333 (1958)