

국내부존 Monazite로부터 희토류금속의 추출

황 창 일 · 현 성 호 · 이 철 태

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 4월 16일 접수, 1992년 5월 29일 채택)

The Extraction of Rare Earth Metal Component from the Domestic Monazite

Chang-Il Hwang, Seong-Ho Hyun, and Chul-Tae Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

(Received April 16, 1992, Accepted May 29, 1992)

요 약 : 함희토류광물로부터 3가지 희토류성분의 추출공정이 국산 monazite에 대한 적절한 추출공정을 찾기위해 조사되었다. 본 연구에서 조사된 3가지 공정은 황산법, 알칼리법 및 황산암모늄 분해법이었다. 실험결과로부터 황산법 및 알칼리법이 국산 monazite에 더욱 효과적인 추출공정이었음이 조사되었다. 국산 monazite에 대한 황산법의 적절한 반응조건은 반응온도 210°C, 반응시간 40분, monazite에 대한 H₂SO₄의 고액비 1.5, 황산의 농도 95%였으며, 이 조건하에서 98%의 희토류성분이 추출되었다. 또한 알칼리법에 대한 적절한 반응조건은 반응온도 140°C, monazite에 대한 NaOH의 무게비 3.0, NaOH의 농도 50%, 침출시간 3시간이었으며, 이 조건하에서 97%의 희토류성분이 추출되었다.

Abstract: Three type extraction processes of rare earth metal component from rare earth metal bearing ore were tested to find an appropriate extraction method for domestic monazite ore. Three processes tested in this study were sulfuric acid digestion, caustic soda leaching and decomposition with (NH₄)₂SO₄. From the overall results, both caustic soda leaching and sulfuric acid digestion were better extraction processes for domestic monazite ore. The proper conditions of sulfuric acid digestion for domestic monazite ore were reaction temperature 210°C, reaction time 40 min, weight ratio of H₂SO₄ to monazite ore 1.5 and concentration of H₂SO₄, 95%. Under these conditions, 98% of rare earth metal component was extracted and also the reasonable conditions for caustic soda leaching were reaction temperature 140°C, weight ratio of NaOH to monazite 3.0, concentration of caustic soda solution 50% and leaching time 3hrs. Under these conditions, 97% of rare earth metal component was extracted.

1. 서 론

희토류원소의 금속 및 그 화합물들은 이들이 갖고 있는 독특한 전기적, 자기적, 광학적, 화학적 특성으로 광범위한 용도를 갖는 까닭에 오늘날 첨단기술의 개발에 없어서는 안될 재료의 하나로 중요한 위치를 차지하고 있어 그 수요는 전 세계적으로 급증하고 있다.

이들 희토류 원소를 함유하는 광물로는 약 200여 종에 달하고 있으나, 그 중 실제 공업적으로 사용되고 있는 대표적인 주요광물로는 Ce, La와 같은 경희토류원소가 많이 함유되어 있는 Monazite(Re₂O₃, P₂O₅), Bastnasite(Re₂FO · CO₂) 그리고 Yttrium과 중희토류원소가 많은 비율로 차지되어 있는 Xenotime(Y₂O₃ · P₂O₅)등이 있다[1, 2]. 이들 광물로부터 희토류금속 원소 및 그 화합물의 제조공정은 이들 원소들

이 갖는 물리, 화학적 성질의 유사성때문에 매우 복잡하고 수많은 분리·공정을 거쳐야 하는 등 어려운 점을 지니고 있다. 이 공정의 제 1차적인 단계는 함유광물로부터 희토류 성분을 추출하는 것으로서 황산법 및 알칼리법이 공업화되어 희토류금속 및 그 화합물을 생산하고 있으며 비교적 최근의 추출공정으로서 Alkali fritting process와 Chlorination process등이[3] 제안되어 이에 따른 여러가지 분리공정등 관련연구가 진행되는 것이 세계적인 추세이다. 그러나 우리 국내의 경우는 약 45,000 ton의 monazite가 부존되어 있음에도 불구하고[4, 5], 이들 희토류 금속의 생산시설을 갖추고 있는 곳은 단 한군데도 없으며 필요한 수요량의 전부를 원재료나 반재료포보다의 완제품만을 전량수입에 의존하고 있는 실정이다[6]. 이에 이들 희토류 원소에 대한 국내의 본격적인 연구는 최근에 와서 활성화되고 있으나 그 원료광물을 외국산 희토류 광물만을 대상으로 희토류 금속의 추출 및 정제에 대한 연구가 진행되고 있으며, 국내부존의 희토류자원을 대상으로 하는 희토류금속의 추출 및 관련연구는 국내자원이 산출지역에 따라 선풍성에 차이가 있어 정광을 얻기 어렵다는 이유로 거의 이루어진 바 없고, 이에 대한 활용방안 또한 전혀 제시되어 있지 않은 상태이다[7].

일반적으로 광물은 그 생성의 원인인 성인에 따라 광물이 지니고 있는 물리·화학적, 광물학적 특성이 다르며 그 성인은 광물생성시의 환경, 지역 등에 따라 달라진다. 그러한 까닭에 국내부존의 monazite는 외국산 monazite와 비교하여 광물중 유효성분의 함량 및 구성광물이 다를 것이며 그 광물의 처리방법 또한 달라질 수 있을 것이다. 그러므로 국내부존 monazite의 분해특성 또한 다를 수 있으므로 국내부존자원의 활용 방안을 마련한다는 측면에서 직접 국내 부존 monazite의 분해방법에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다. 실제 국내부존의 monazite는 산출지역에 따라 선풍성(ameability for separation)에 차이가 있어 보통 적용되는 선풍방법으로는 반정광(저품위광)밖에 되지 못하는 경우도 있다.

따라서 본 연구에서는 국내 부존자원의 활용이라는 관점에서 직접 국내부존의 화진포산 monazite로부터 현재 공업화되어 있는 기존공정인 황산법과 알칼리법[8]을 적용시켜 그 추출여부를 조사함과 동시에 이들 공정이 공업화되어 있다고는 하나 강산 및 강알칼리인 H_2SO_4 와 NaOH를 분해제로 사용함으로 인해

폐산 및 폐알칼리를 부산시킴으로서 심각한 수질오염 등 공해문제를 유발하게 되므로 이러한 문제점에 대한 개선책으로서 기존의 분해제인 산·알칼리 대신 무기염인 황산암모늄을 광물의 분해제로 사용하여 광물중 유효성분을 추출하는 새로운 분해공정의 가능성도 조사하고자 한다.

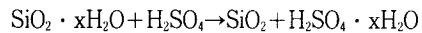
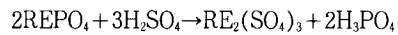
이상의 세 공정을 비교 검토해 봄으로서 국내 부존의 monazite에 가장 적절한 분해방법을 결정하여 국내부존의 monazite를 대상으로 하는 희토류 금속의 추출방법을 확립하고자 한다.

2. 추출 및 분해반응에 대한 이론적 고찰

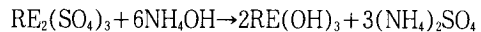
2.1. 황산법

이 방법은 기존공정의 하나로서 황산을 분해제로 사용하여 monazite를 침출 여과시킨 다음 침전제로서 NH_4OH 를 사용하여 희토류금속을 선택분리하는 공정[3]으로 주요 반응은 다음과 같다.

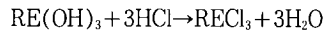
▶ Acid decomposition



▶ Precipitation with NH_4OH



▶ HCl dissolution

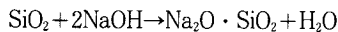
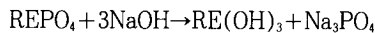


여기서 RE=Rare Earth

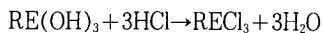
2.2. 알칼리법

이 방법은 NaOH용액을 분해제로 사용하여 별다른 침전제 없이 희토류금속을 추출하는 공정[3]으로 이 알칼리 침출반응에서 일어나는 주요반응은 다음과 같다.

▶ Alkali decomposition



▶ HCl dissolution

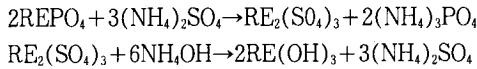


여기서 RE=Rare Earth

2.3. 황산암모늄에 의한 분해법

황산암모늄에 의한 monazite의 분해법은 이론적으로 monazite 성분중의 희토류성분은 $(NH_4)_2SO_4$ 의

SO₄²⁻기로서 황산화시키며 P₂O₅를 NH₄⁺와 반응시켜 알칼리법에서 P₂O₅를 Na인삼염으로서 얻는데 반하여 (NH₄)₃PO₄의 형태로 얻는다는데 차이가 있으며 기본 반응은 다음과 같이 고려될 수 있다.



Monazite의 분해반응에서 monazite중의 SiO₂는 반응에 관여치 않고 inter상태로 남게 되어 알칼리법에서의 경우의 문제점인 분해후 여과에 장애를 받는 문제점은 없어지게 될 것이다.

3. 시료 및 실험

3.1. 시료의 성분분석 및 준비

본 실험에 사용한 함희토류광물시료는 국내부존의 강원도 화진포산 monazite를 대상으로 하였으며, 그 화학적 조성 및 X-선 회절분석결과는 Table 1 및 Fig. 1과 같다. Table 1에서 볼 수 있듯이 화진포산 monazite는 희토류성분이 31%로 저품위광임을 보여 주고 있으며, 또한 Fig. 1에서 보는 바와 같이 시료로 사용된 함희토류 광물시료는 monazite의 회절선임이 확인되었다[9]. 그리고 이 화진포산 monazite의 입도분포는 Table 2와 같으며 이는 입도분포가 60 mesh이하는 거의 없고 150~200mesh사이가 거의 70%가 존재하는 호주산 monazite에 비해 그 입도가 작은 것임을 알 수 있다. 본 실험에 직접 사용한 광물시료는 이것을 분쇄하여 그중 -325mesh만의

Table 1. Chemical Analysis of Sample Monazite

comp.	RE ₂ O ₃	ThO ₂	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
%	31.0	1.5	13.2	15.0	7.9

RE₂O₃=Rare Earth Oxide

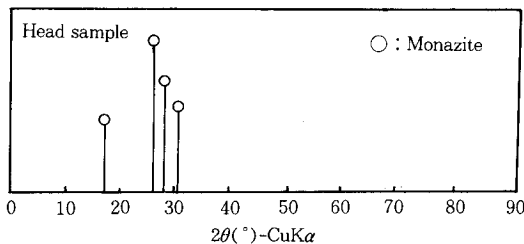


Fig. 1. X-ray diffraction diagram of sample domestic monazite.

것을 dry oven속에서 110℃로 2시간 건조시킨 것이며, 광물분해제로 사용한 H₂SO₄, NaOH 및 (NH₄)₂SO₄는 시판용 특급시약을 사용하였다.

Table 2. Sieve Analysis of Sample Monazite

mesh	+60	60/140	140/170	170/200	200/270	270/325	-325	Total
%	2.5	46.98	45.37	1.02	1.18	0.17	2.78	100

3.2. 실험장치 및 방법

3.2.1. 황산법

황산법에 의한 침출장치는 Fig. 2와 같이 500ml 삼구 둥근 플라스크를 反應槽로 사용하였으며, 실험진행중 반응물내의 황산농도를 일정하게 유지하기 위해 condenser를 설치하여 황산증기 및 수분의 증발을 막도록 하였다. 반응조의 가열은 Heating mantle를 이용 하였으며 반응온도는 온도조절기로서 ±3℃ 이내로 조절되도록하였다.

화진포산 monazite 10.0g을 기준으로 황산과 혼합하여 반응조에 넣은 다음 일정온도에서 일정시간 동안 반응시켰다. 일정시간동안 반응이 완결된 후 희토류 금속의 황산염은 온도가 올라감에 따라 용해도가

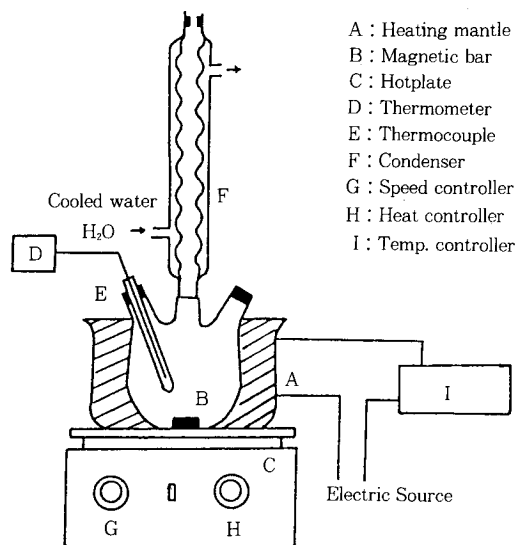


Fig. 2. Apparatus for the extraction of rare earth component from domestic monazite by digestion with sulfuric acid & caustic soda.

가 감소하는 경향이 있으므로[3], paste형태의 반응 생성물을 상온으로 냉각시킨 다음 소정량의 물을 넣어 상온에서 침출시켰다. 침출용액은 여과하여 잔사를 제거하고 여기서 얻은 용액에 Ammonium oxalate 포화용액[10, 11]을 첨가하여 회수한 침전물을 900°C에서 하소 (calcination)시켰다. 그 결과 얻어진 희토류산화물을 정량함으로서 추출율을 다음과 같이 정하였다.

$$\text{추출율}(\%) = \frac{\text{여액중의 희토류의 량}}{\text{시료 monazite중의 전체희토류의 량}} \times 100$$

3. 2. 2. 알칼리법

본 알칼리법에 사용한 침출장치는 앞서의 황산법에 의한 침출장치인 Fig. 2와 동일하며 NaOH용액을 monazite 10.0g과 혼합하여 일정온도에서 일정시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후 소정량의 물을 넣어 100°C에서 다시 침출시켜 여과한 다음 얻어진 침전물을 HCl에 용해시킨다. 이 용액중에 희토류성분을 황산법의 경우와 동일한 무게분석법으로 정량하고 그 추출율을 정하였다.

3. 2. 3. 황산암모늄 분해법

본 실험에 사용한 황산화 반응실험장치 및 황산화 생성물로부터 희토류 성분을 침출키위한 침출장치는 관련된 전보의 연구[12]에서 사용한 것과 동일하며 그 실험방법 또한 동일하다. 다만 본 실험에서의 반응분위기는 전보[12]에서 공업적 측면을 고려하여 inert 분위기를 조성하지 않고 공기분위기에서 반응시켰으며, 이 경우의 추출율은 앞서와 비슷하지만 다음과 같다.

$$\text{추출율}(\%) = \frac{\text{황산화반응물을 물로 침출하여 용출된 양}}{\text{monazite중의 전체희토류 함량}} \times 100$$

4. 실험결과 및 고찰

4. 1. 황산법에 의한 희토류금속의 추출

4. 1. 1. 반응온도의 영향

Fig. 3은 황산에 의한 화진포산 monazite의 침출반응에서 반응온도가 희토류 금속의 추출에 미치는 영향을 조사하기 위해서 반응온도를 150°C, 180°C,

210°C로 변화시키며 반응시간에 따라 그 추출율을 조사한 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응온도가 증가할수록 희토류금속의 추출율도 증가하고 있으며, 반응온도는 210°C 반응시간 40분에서부터는 일정한 추출율을 보이고 있다. 그 이하의 온도인 반응 온도 150°C, 180°C의 경우는 반응초기에는 추출율의 증가가 현격히 일어나나 시간이 지남에 따라 그 증가폭이 완만해지고 있어 초기반응속도가 매우 큼을 알 수 있다. 따라서 국내부존 화진포산 monazite를 황산법에 의해 분해시키기 위해서는 황산의 분해온도가 280°C인 점을 고려할때 210°C의 분해온도는 무난할 것으로 사료된다. 또한 반응시간은 40분이면 적당하리라고 사료된다. 이러한 결과에 있어 반응온도의 경우 외국산 monazite의 경우와 비슷하며 반응시간은 호주산의 경우 2시간이 소요되는 점에 비해 화진포산 monazite의 경우 40분이면 충분한 것으로 볼 수 있다. 그러나 국내의 정읍산 monazite를 황산으로 분해한 경우[13] 반응소요시간이 2시간이라는 연구결과를 볼 때 소요반응시간은 광물의 종류에 따라 달라질 수 있을 것으로 보인다.

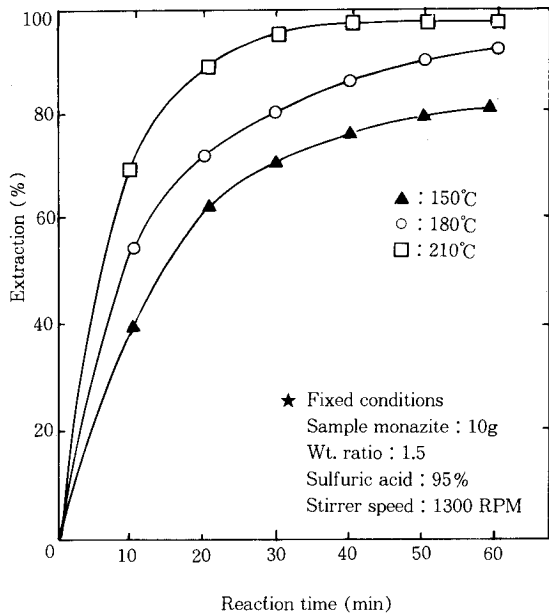


Fig. 3. Effect of reaction time and temperature on the reaction of domestic monazite with H₂SO₄.

4. 1. 2. H₂SO₄의 농도가 추출율에 미치는 영향

앞의 실험에서 반응온도를 210℃로 결정하였으므로 Fig. 4는 황산의 농도가 추출율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 210℃로 고정시키고 H₂SO₄의 농도를 85%, 95%, 97% H₂SO₄으로 변화시키며 반응시간에 따른 희토류금속의 추출율을 조사한 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 H₂SO₄의 농도가 높을수록 희토류금속의 추출율도 증가하고 있으며 97% H₂SO₄이 가장 높은 추출율을 나타내고 있다. 이는 외국산인 말레이시아 및 호주산 monazite의 경우 97% 이상의 황산이 95% 황산을 사용한 경우 보다 낮은 추출율을 보였던 것과는 달리[14] 본 실험에서 사용한 국내 화진포산 monazite는 97% H₂SO₄에서도 추출율의 감소현상은 나타나지 않고 있으며 오히려 95% 및 97% H₂SO₄의 경우와 비슷하게 반응이 완결되고 있다. 이러한 결과는 정읍산 monazite의 경우 95% H₂SO₄의 황산을 사용하여 추출율이 99%에 이른 점을 고려할 때 국내부존의 monazite의 분해를 위한 황산농도는 95%가 적당할 것으로 사료된다.

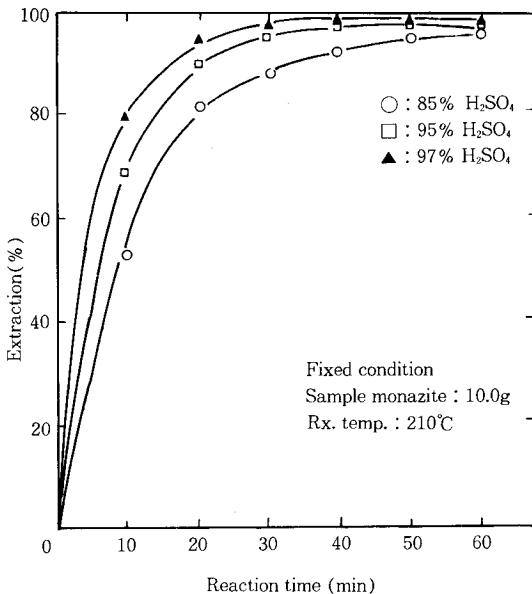


Fig. 4. Effect of concentration of H₂SO₄ and time on the reaction of domestic monazite with H₂SO₄.

4. 1. 3. H₂SO₄의 사용량이 추출율에 미치는 영향

Fig. 5는 앞서 얻어진 조건에서 황산의 사용량이

추출율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 H₂SO₄의 사용량을 100% H₂SO₄를 기준으로 하여 화진포산 monazite에 대한 고액비로서 1.0, 1.5, 2.0으로 변화시키며 반응시간에 따른 희토류금속의 추출율을 조사한 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 시료에 대한 황산의 고액비가 증가할수록 희토류금속의 추출율도 증가하고 있으며 이와 마찬가지로 반응이 완결되는 시간이 빨라지고 있다. 그러나 황산의 고액비 1.5 및 2.0에서는 H₂SO₄의 고액비가 증가함에 따라 반응초기의 추출율은 매우 높으나 앞서 결정된 반응시간 40분에서는 거의 비슷한 경향을 나타내고 있어 이는 황산에 의한 monazite의 침출시 일정반응시간이 경과해야만 그 분해가 완결됨을 알 수 있는 것으로 사료되며 본 화진포산 monazite를 H₂SO₄로 분해하여 희토류금속을 추출할 경우 공업적 측면에서 황산의 고액비는 monazite광에 대해 1.5배가 적절할 것으로 사료된다.

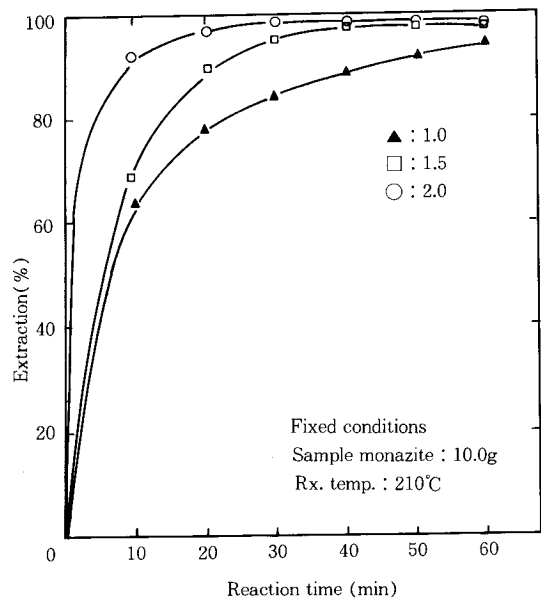


Fig. 5. Effect of quantity of (NH₄)₂SO₄ and time on the reaction of domestic monazite with H₂SO₄.

4. 2. 알칼리법에 의한 희토류금속의 추출

4. 2. 1. NaOH용액의 농도가 추출율에 미치는 영향

Fig. 6은 먼저 분해제로 사용하는 NaOH용액의 농도가 국내부존 monazite중의 희토류금속의 추출에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도 120℃에서

일정량의 NaOH를 가지고 NaOH용액의 농도를 25%, 30%, 40% 및 50% 용액(20°C의 NaOH의 포화용액 : 52.15%)으로 변화시키며, 반응시간에 따른 희토류금속의 추출율을 조사한 것이다. 여기서 NaOH의 농도를 25%, 30%, 40% 및 50% 용액으로 변화시킨 것은 현재 공업화된 공정에서 NaOH용액의 농도가 45~50%임을 감안하여 결정하였다[8]. Fig. 6에서 보는 바와 같이 화진포산 monazite를 대상으로 침출시켜 본 결과 25%, 30%, 40% NaOH용액의 경우 낮은 추출율을 보이고 있으나 50% 용액을 사용한 경우 가장 높은 추출율을 나타내었다. 이는 농도가 높을수록 반응물의 접촉효과가 크기때문에 반응속도가 증가하는 것으로 예측할 수 있다. 50% 용액의 경우 이는 국내산 monazite의 경우가 외국산에 비해 NaOH가 더 농도가 높아야함을 의미하며 이는 국산 monazite가 저품위이면서 특히 SiO₂성분이 많아 알칼리의 농도에 매우 큰 영향을 받음을 나타낸다. 따라서 국내산 monazite에 알칼리법에 적용하는 경우 포화용액을 사용함이 바람직하다.

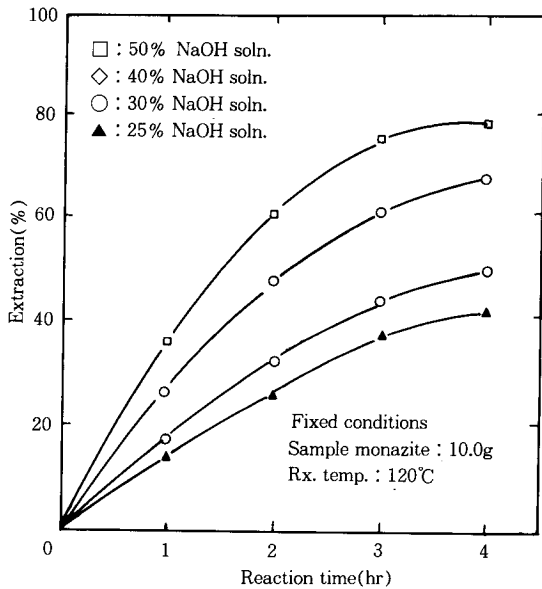


Fig. 6. Effect of concentration of NaOH solution and time on the reaction of domestic monazite with NaOH.

4. 2. 2. 반응온도 및 반응시간이 추출율에 미치는 영향

Fig. 7은 NaOH용액의 농도를 포화용액으로 고정시키고 반응온도 및 반응시간이 알칼리법에 의한 화

진포산 monazite의 침출에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 110°C, 120°C, 140°C로 변화시키며 반응시간에 따른 희토류금속의 추출율을 조사한 것이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라 그 추출율도 증가하고 있으며, 반응온도 140°C, 반응시간 3시간에서 그 분해가 종결됨을 볼 수 있다. 하지만 그 이하의 온도인 110°C, 120°C의 경우는 추출율이 반응시간이 증가함에 따라 계속 증가하고 있지만 반응시간 3시간 이후부터는 그 증가폭이 매우 작아 반응이 종결되기에는 장시간이 요구되는 것으로 사료된다. 한편 140°C 이상의 온도에서는 온도에 대한 전체적인 경향성으로 보아 침출이 잘 이루어질 것으로 기대되나 반면 monazite의 희토류금속외의 불순물이 다량 용해되어 silica gel등이 생성됨으로서 이후의 과정에서 수세 및 여과가 어려워진다는 연구[13]결과가 제시된 바 있으며 국내부존의 화진포산 monazite는 SiO₂를 비롯한 불순물의 함량이 매우 높은 점을 고려해 볼 때 140°C 보다 높은 반응온도는 바람직하지 않을 것으로 사료된다.

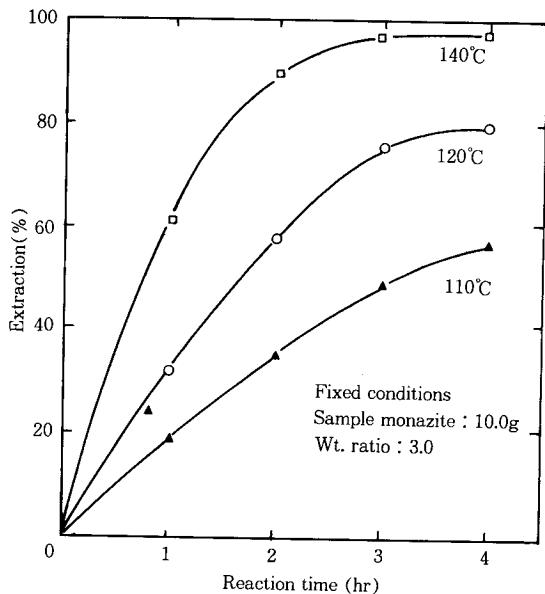


Fig. 7. Effect of reaction time and temperature on the reaction of domestic monazite with NaOH.

4. 2. 3. NaOH의 사용량이 추출율에 미치는 영향

Fig. 8은 NaOH의 사용량이 희토류금속의 추출에 미치는 영향을 알아보기 위하여 앞서 얻어진 조건으

로서 반응이 완결되어 반응온도는 140°C에서 NaOH의 사용량을 화진포산 monazite에 대한 무게비로서 2.0에서 4.0까지 변화시키며 반응시간에 따른 희토류 금속의 추출율을 조사한 것이다.

Fig. 8에서 보는 바와같이 NaOH의 무게비가 증가함에 따라 그 추출율이 증가하나 NaOH의 무게비 3.0 및 4.0에서는 무게비 증가에 따른 희토류금속의 추출율이 증가하는 하나 그 증가율이 무게비 3.0과 별다른 차이를 보여주지고 있지 않다. 따라서 이 결과로 보아 NaOH의 무게비는 3.0이면 충분할 것으로 사료된다.

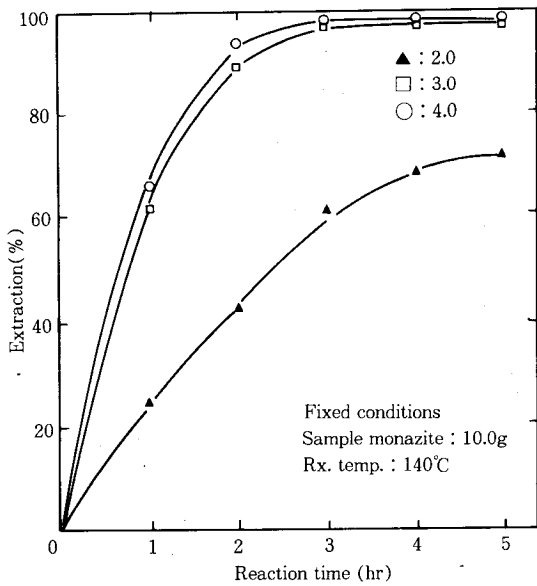


Fig. 8. Effect of quantity of NaOH and time on the reaction of domestic monazite with NaOH.

4. 3. 황산암모늄의 분해에 의한 희토류금속의 추출

4. 3. 1. Monazite의 황산화 및 희토류금속의 추출

먼저 분해제로 사용한 황산암모늄에 의해 화진포산 monazite로부터 희토류 금속의 추출 여부를 알아보기 위하여 gas의 흐름이 차단된 반응분위기하에 분 황산화 반응중에서 비교적 중요한 변수가 될 것으로 사료되는 반응온도와 황산화제인 황산암모늄의 양의 두 반응조건을 변화시키며 얻어진 황산화생성물을 물로 침출시켜 희토류 금속의 추출여부를 조사하였다.

Fig. 9는 그 결과로서 화진포산 monazite 1.0g을 기준으로 반응시간 4시간, 시료 화진포산 monazite에 대한 무게비로서 1.0에서 18.0까지 변화시키고 동시에 반응온도를 450°C에서 500°C까지 변화시키면

서 각각의 조건에서 얻어진 황산화생성물을 물로 침출시켜 얻어진 수용액중의 희토류 금속의 양을 정량한 것이다. 먼저 황산암모늄의 양에 따른 영향을 살펴보면 반응온도도 450°C~500°C의 영역에서 황산암모늄의 무게비가 증가하면서 추출된 희토류 금속의 양이 증가하여 각각의 반응온도 조건에서 달라지기는 하나 일정량의 황산암모늄의 조건에서 최고의 희토류 금속의 추출율이 얻어지나 그 이상의 무게비에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와같은 경향은 반응온도의 경우에서도 유사한 것으로 반응온도가 증가함에 따라 희토류의 금속의 추출율이 증가하였으나 오히려 500°C의 경우에서는 황산암모늄의 양에 관계없이 낮은 추출율을 보이고 있다.

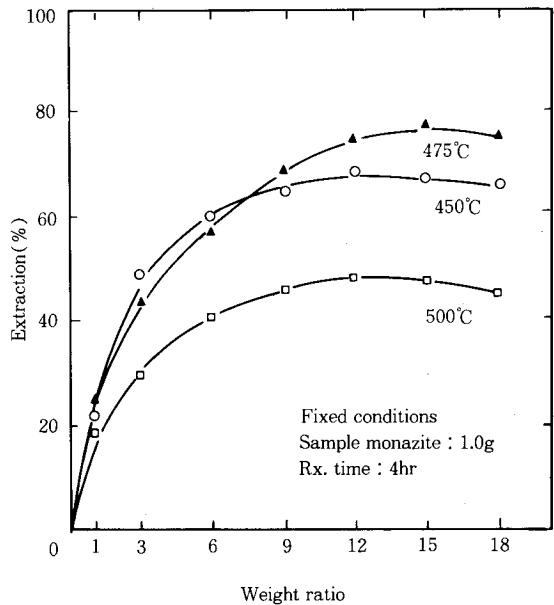


Fig. 9. Effect of quantity of (NH₄)₂SO₄ and temperature on the reaction of domestic monazite with (NH₄)₂SO₄.

Fig. 10은 앞서의 결과와 관련지어 반응시간 4시간, 황산암모늄의 무게비 12.0의 조건에서 반응온도 400°C에서 500°C까지 황산화시킨 화진포산 monazite의 잔사를 X-선 회절분석한 것이다. Fig. 10에서 보면 앞서의 결과와 마찬가지로 반응온도가 증가함에 따라 monazite의 회절선이 점차 감소되고 있어 온도 증가에 따른 추출율이 증가함을 알 수 있다. 그러나 500°C의 경우 monazite의 회절선은 나타나지 않으므

로 추출율이 높을 것으로 기대되나 이 경우는 500°C의 온도가 (NH₄)₂SO₄의 분해온도보다 너무 높아 반응에 소요되는 시간 이전에 (NH₄)₂SO₄가 분해되기 때문에 황산화 반응에 참여하지 못하므로 450°C의 경우보다 오히려 낮은 추출율을 나타내었다.

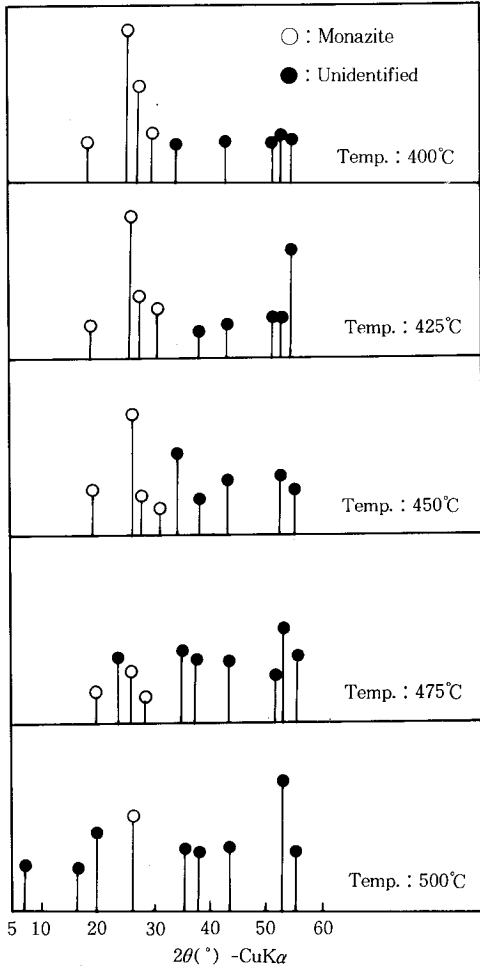


Fig. 10. X-ray diffraction diagram of the residues of various reaction temperature at 4hr.

4. 3. 2. 반응온도 및 반응시간이 추출율에 미치는 영향

Fig. 11은 앞서 일정반응온도 이상에서 추출율이 감소했던 점을 좀 더 자세히 조사해 보고자 반응온도가 추출율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 화진포산 monazite 1.0g에 대한 (NH₄)₂SO₄의 무게비 12.0의 조건하에서 반응온도를 400°C, 425°C, 450°C, 475°C, 500°C로 변화시키며 반응시간에 따른 희토류 금

속의 추출율을 조사한 것이다. Fig. 11에서 볼 수 있는 바와 같이 반응온도에 따른 전반적인 경향을 보면 반응온도가 상승함에 따라 그 추출율이 증가하고 있으며 반응온도가 고온일수록 최고점에 도달하는 시간이 단축되고 있다. 그러나 475°C 및 500°C에서 얻어진 최고의 추출율이 450°C에서 얻어지는 최고추출율보다 낮은 경향을 보이며 또한 최고추출율에 이른 후 반응 시간이 경과되면 추출율이 감소하였다. 이와같은 현상은 본 화진포산 monazite-(NH₄)₂SO₄반응계의 특성으로서의 화진포산 monazite의 황산화반응은 (NH₄)₂SO₄의 열분해에 직접적으로 영향을 받고 있음을 의미한다고 볼 수 있다.

즉 반응속도가 고온일수록 최고추출율에 도달하는 시간이 짧아지게 되는 것은 (NH₄)₂SO₄의 분해가 이루어져야만 화진포산 monazite의 황산화가 가능한 것이므로 반응온도가 고온일수록 (NH₄)₂SO₄의 분해속도가 빨라져 전체반응속도를 증가시키기 때문이다. 그러나 475°C 및 500°C에서의 최고추출율이 450°C보다 낮아지는 현상은 반응온도가 지나친 고온인 경우 생성된 황산화물이 다시 분해되기 때문이며 최고추출율에 요구되는 장시간에 이르기도 전에 황산암모늄이 이미 분해되어 반응에 기여하지 못하게 되기 때

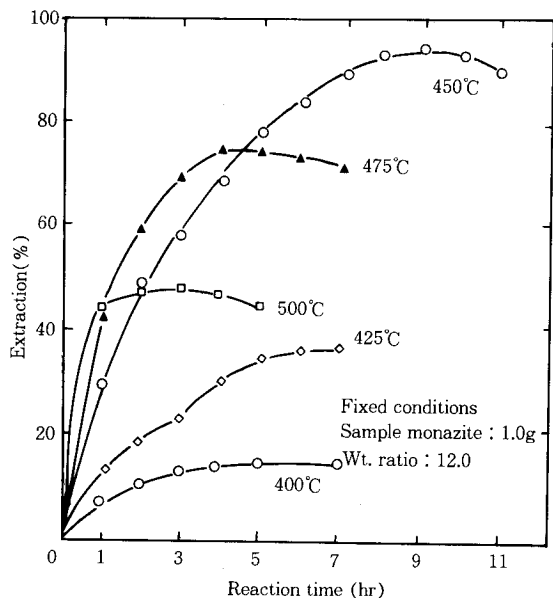


Fig. 11. Effect of reaction time and temperature on the reaction of domestic monazite with (NH₄)₂SO₄.

문이며, 다음으로 450℃의 경우 일정시간이후에 추출율이 감소하게 되는 원인은 잔존하는 $(NH_4)_2SO_4$ 의 양이 없어지므로 반응의 평형상 황산화생성물의 분해가 용이해지기 때문인 것으로 사료된다. 이상의 이러한 현상은 $(NH_4)_2SO_4$ 를 사용하여 황산화를 시도한 여러연구[15]의 결과와 일치하는 현상들이다. 따라서 본 반응계에서 $(NH_4)_2SO_4$ 를 사용하여 monazite의 분해에 적절한 반응온도는 반응시간을 비롯한 여러 변수들을 종합하여 결정되어야 하겠으나 최고의 추출율을 얻기 위해서는 450℃가 바람직할 것으로 보인다.

4. 3. 3. $(NH_4)_2SO_4$ 양이 추출율에 미치는 영향

앞서 일정무게비 이상에서 회토류 금속의 추출율이 감소하였던 것과 관련하여 본 반응계에 존재하는 $(NH_4)_2SO_4$ 의 잔존량이 황산화 반응의 추출율에 미치는 영향이 매우 크므로 $(NH_4)_2SO_4$ 의 양이 추출율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도 450℃의 조건하에서 황산암모늄의 화진포산 monazite에 대한 무게비를 10.0에서 16.0까지 각각 변화시키면서 반응시간에 따른 회토류 금속의 추출율을 조사하였다.

Fig. 12에서 보는 바와 같이 황산암모늄의 무게비 12.0에서 최고의 추출율을 나타내나 그 이상의 무게비에서는 앞서 4. 3. 1.에서와 같이 감소하는 경향을

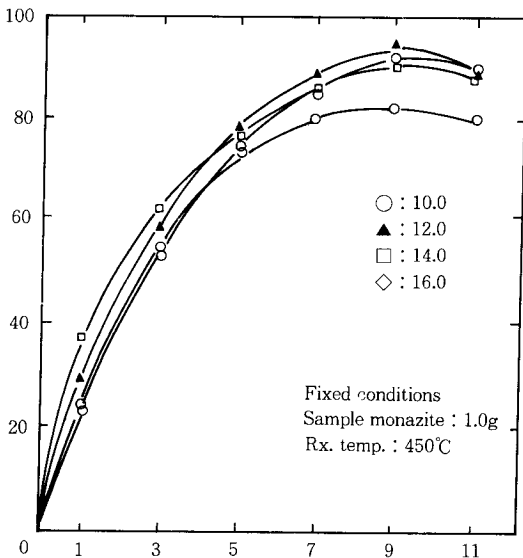


Fig. 12. Effect of quantity of $(NH_4)_2SO_4$ and time on the reaction of domestic monazite with $(NH_4)_2SO_4$.

보이고 있다. 이처럼 일정량 이상의 황산암모늄이 존재할 때 추출율이 감소하는 현상은 본 반응계의 실험장치상의 특성으로 $(NH_4)_2SO_4$ 의 자체분해시 생성되는 중간생성물로서 ammonium pyrosulfate의 생성과 함께 발생하는 gas인 NH_3 gas의 밖으로의 배출이 어렵게 됨에 그 원인이 있는 것으로 이러한 현상은 황산암모늄을 사용한 다른 반응[16]에서도 확인한 바 있다. 그러므로 본 실험장치의 반응계에서는 황산암모늄의 무게비 12.0이 적절한 것으로 사료되며, 이 양은 지나친 과량으로 사용되거나 실제 황산암모늄의 소모량은 거의 이론적인 필요량에 해당하므로 과잉의 양은 거의 모두 반응관 가열부외의 관벽에 석출되어 회수될 수 있었다.

4. 3. 4. 화진포산 monazite의 입도가 추출율에 미치는 영향

Fig. 13은 화진포산 monazite의 입도가 반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 반응온도 450℃, 화진포산 monazite 1.0g에 대한 황산암모늄의 무게비 12.0의 조건하에서 화진포산 monazite의 입도를 170/200, 250/270, 325/400mesh의 3가지로 선정하여 반응시간에 따른 회토류 금속의 추출율을 조사한 것이다. Fig. 13에 나타난 바와 같이 화진포산 monazite

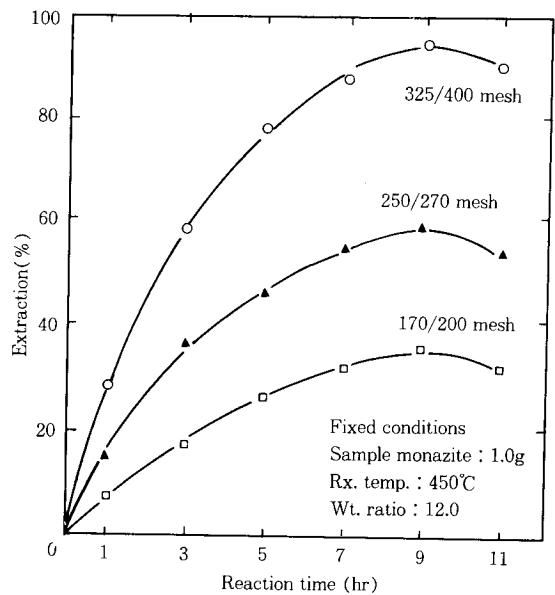


Fig. 13. Effect of particle size of sample ore on the sulfating of RE-component in the domestic monazite.

는 입도가 미세할수록 추출율 및 반응속도가 현격한 차이를 두며 증가함을 알 수 있으며, 국산 monazite 를 $(NH_4)_2SO_4$ 에 의해 분쇄시키는 경우 시료를 미분쇄시켜야 하는 것이 높은 추출율을 위해서는 꼭 필요한 조건으로 여겨진다. 따라서 공업적인 전지에서 화진포산 monazite의 입도는 -325 mesh가 적당할 것으로 사료된다.

이상의 모든 실험결과를 통해서 본 화진포산 monazite와 $(NH_4)_2SO_4$ 의 적정반응조건은 반응온도 450°C, $(NH_4)_2SO_4$ 의 무게비 12.0, 반응시간 9시간, 화진포산 monazite의 입도 -325 mesh로 볼 수 있다.

4. 4. 공정에 대한 검토

이상으로 국내 화진포산 monazite를 대상으로 기존공정인 황산법과 알칼리법을 적용하여 그 가능성을 실험해 본 결과 국내 화진포산 monazite는 기존공정인 황산법 및 알칼리법에 의해 희토류 금속의 추출이 충분히 가능할 것으로 사료된다. 하지만 이들 공정은 공히 과량의 강산과 강알칼리를 사용함으로써 폐산 및 폐알칼리를 유발시키므로 심각한 수질오염등을 일으킬 수 있으며, 특히 황산법의 경우 monazite에 불순물로 혼합된 티탄철광 및 rutile등도 황산에 같이 녹아 목적하는 희토류성분과 함께 Fe, Ti성분 등이 용액상에 들어오게 되어 불리할 뿐 아니라, monazite에 함유하는 인산의 회수가 쉽지 않은 문제점을 지니고 있다. 한편 알칼리법의 경우는 monazite에 SiO_2 등의 불순물을 다량 함유하고 있는 경우 추출이후의 여과속도가 느리게 되어 역시 문제점을 지니고 있는 공정이다[17]. 이에 맥석 및 SiO_2 등의 불순물을 다량 함유하고 있는 국내부존의 monazite에 이들 공정을 적용할 경우 추출이후의 처리에서 문제점이 야기될 수 있다.

이상 현재 공업적으로 널리 알려져 있는 두 공정의 공통적인 문제점은 다음과 같다.

- 1) 정광을 분해 작업전에 微粉碎해야 하는 것.
 - 2) 미분쇄된 정광을 써도 분해에 장시간이 소요되는 점.
 - 3) 값에 차이는 있지만 시약의 소비량이 이론적 소모량에 비해 많이 사용해야 한다는 점을 들 수 있다.
- 한편 Fig. 14는 황산암모늄을 분해제로 사용하는 경우 화진포산 monazite로부터 희토류금속을 추출하는 가상적인 공정도이다. 이를 기존공정과 비교해 보면 첫째, 황산법 및 알칼리법의 경우 강산·강알칼리

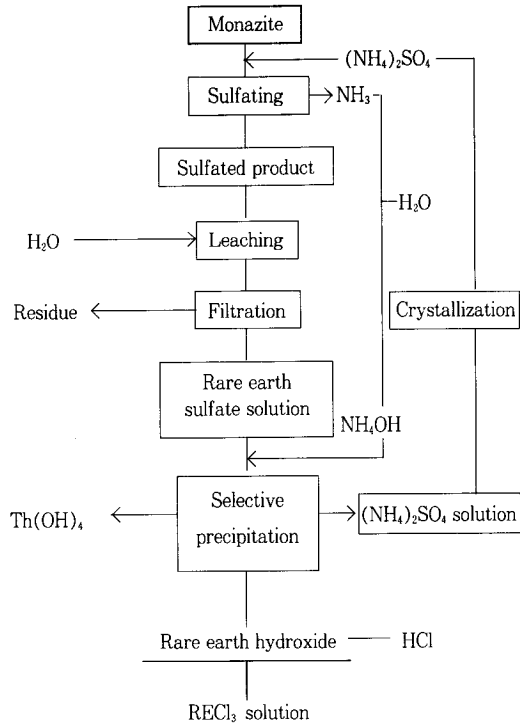


Fig. 14. Hypothetical flow diagram for the sulfation of domestic monazite with $(NH_4)_2SO_4$.

를 사용하여 폐산 및 폐알칼리를 유발시키므로 수질오염등의 문제점을 야기시키나, $(NH_4)_2SO_4$ 을 사용하는 경우 추출이후의 처리공정에서 재순환되어 다시 사용가능하므로 수질오염등의 문제는 없을 것이다.

둘째, 황산법 및 알칼리법의 경우 희토류 금속의 추출율은 높지만 이 추출율을 높이기위한 많은 초과량의 황산이나 가성소다를 필요로 하기 때문에 경제적으로 적당치 못하다. 하지만 본 연구에서 사용하는 황산화제로서 $(NH_4)_2SO_4$ 은 공업부산물로 다량생산되므로 이에 대한 새로운 용도개발로 인한 부가치를 증대시켜 이 분야의 관련산업에 원가절감 및 활성화를 기할 수 있을것으로 사료된다. 그러나 이 황산암모늄에 의한 분해법은 450°C의 온도조건을 생각해 볼 때 다른 공정에 비해 에너지 소모량이 많으며 이 온도조건에서 9시간의 장시간이 요구되므로 반응시간이 너무 길다는 단점이 있어 이것을 보완해야 하는 문제점이 남아있다. 따라서 이상의 세가지 공정을 비교해 볼 때 기존의 공정인 황산법 및 알칼리법은 국

산 monazite에 적용 가능하며 현재로서는 이 두 방법이 국산 monazite중의 희토류금속 추출로서 효과적인 방법인 것으로 사료된다.

5. 결 론

국내부존의 monazite를 대상으로 한 분해법은 황산에 의한 침출법 및 NaOH에 의한 침출법이 가장 바람직한 추출방법이다.

1) 황산에 의한 침출법의 경우 반응온도는 210°C, 반응시간 40분, monazite에 대한 H₂SO₄의 고액비 1.5의 조건하에서 98%의 희토류 금속이 추출되었다.

2) NaOH에 의한 침출법의 경우 반응온도 140°C, 반응시간 3시간, monazite에 대한 NaOH의 무게비 3.0의 조건하에서 97%의 희토류 금속이 추출되었다.

3) (NH₄)₂SO₄에 의한 분해시 반응온도 450°C, 반응시간 9시간, monazite에 대한 황산암모늄의 무게비 12.0의 조건하에서 95%의 희토류 금속이 추출되었다.

참고문헌

1. W. I. Silvernail and M. J. Geotzinger, "Rare Earth Element", Kirk-Othmer, *Encycl. of Chemical Technol.*, **17**, 143(1968).
2. O. A. Songina, "Scandium, Yttrium, Lanthanum & Actinides", *Rare Metals(Trans-action Ed.) Chap. VI*, 166(1970).
3. 이동휘, "희유금속의 분리정제 및 고순도 금속의 제련에 대한 연구", 과학기술처 보고서, N 212-2753-1(1987).
4. 과학기술처, *자원총합*, 212(1974).
5. 자원개발연구소, 1979년보, 10(1984).
6. 김상철, "희토류금속의 제조와 응용", 산업연구원 (1989).
7. 김석준, 박용진, 김연식, "지르콘-모나르석 반정 광의 처리에 대한 연구", *대한광산학회지*, **16**, 79(1979).
8. 이용조, "습식제련공학", 문운당, 서울, 1985.
9. ASTM 11-556
10. M. K. Carron, D. L. Skimer, and R. E. Stevens, *Anal. Chem.*, **27**, 1058(1955).
11. N. S. Vagina, *Zhur. Neorg. Khim.*, **2**, 1522 (1957).
12. 이철태, 유영홍, *화학공학*, **28**, 480(1990).
13. 하영구, *대한화학회지*, **23**, 136(1979).
14. 홍성웅, 이효숙, "모나자이트로부터 희토류 금속 회수연구", 한국동력자원연구소 보고서 (1986).
15. 이철태, 남궁연, 유영홍, *화학공학*, **26**, 295(1988).
16. 엄명현, 이철태, *화학공학*, **26**, 378(1988).
17. T. W. Blickwedel, "Decomposition of Monazite", USAEC Report ISC-66, Iowa State College (1949).