

모나자이트로부터 파생된 희토류 혼합산화물의 특성

權永植 · 金源植[†] · 金東秀[‡]

고려아연주식회사 기술연구소

[†]서울대학교 공과대학 금속공학과

[‡]이화여자대학교 환경공학과

(1995. 8. 10 접수)

A Study on the Characterization of the Mixed-Oxide Prepared from Monazite

Young-Shik Kwon, Yeun-Shik Kim[†], and Dong-Su Kim[‡]

R&D Center, Korea Zinc Co., Ltd., Ulsan 689-890, Korea

[†]Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

[‡]Department of Environmental Engineering, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

(Received August 10, 1995)

요 약. 알카리 fritting법에 의해 모나자이트로부터 얻은 희토류혼합산화물을 대상으로 하여 활용면을 고려한 그 물질의 주요 특성을 조사하였다. 그 결과 이 물질은 희토류원소의 산화물고용체로서 그 구조는 형석구조이며, 밀도는 6.75 g/cm^3 이다. 분말상태인 이 물질은 평균입도가 약 $1 \mu\text{m}$ 인 균일한 미립으로 구성되어 있다. 이 물질은 가열처리에 따라 결정성은 향상되었으며 염산에 의한 용해도는 반대로 감소함을 알게 되었다. 이 물질을 단시간(30분)내로 완전히 수용액화하려면 진한 염산속에서 70°C 이상 가열을 요한다. 제타전위의 측정 결과 이 물질의 수용액에 있어서의 등전점(I.E.P.)은 pH 8.6에 있음을 알게 되었다.

ABSTRACT. The physico-chemical nature of the rare earth oxide which was produced by the caustic fritting of monazite was studied to furnish fundamental data that are required for its efficient use and processing. It was found that the material which was mainly constituted of light rare earths and thorium was a solid solution phase of oxide whose structure was fluorite-type face centered cubic. Its density was 6.75 g/cm^3 and it had a uniform particle size distribution at around $1 \mu\text{m}$. The crystallinity improved by heating to elevated temperatures, whereas the solubility in HCl decreased as the crystallinity improved. Complete dissolution in conc. HCl solution in short time (30 min.) was attained by heating to 70°C . The measurement of zeta potential showed its I.E.P. to be at pH 8.6 of the suspension.

서 론

희토류원소는 형광체, 연마제, 또는 석유 정제용 촉매 등과 같은 기존의 용도 외에 고온 초전도체 재료(Y, La, Pr) 및 고성능 자성재료(Nd, Sm, Pr) 등에도 이용되어 기능소재로서의 중요성이 점점 높아지고 있으며 그 수요량 또한 증가 추세에 있다.¹ 이러한 희토류원소의 천연자원중 주된 것으로는 모나자이트(Monazite), 바스트나사이트(Bastenasite), 제노타임(Xenotime) 등이 있으며, 이중 모나자이트

는 토륨(Th) 및 우라늄(U)을 함유하는 희토류인산염으로 그 부존량도 많고 세계의 여러 지역에 분포되어 있어 희토류원소의 중요한 광물 자원이다.² 모나자이트로부터 희토류원소를 분리하는 방법으로는 크게 산법(Acid Method)과 알카리법(Akaline Method)이 있으며, 이중 고체 수산화나트륨을 사용하며 광물의 분해처리가 다른 방법에 비해 쉬운 알카리 fritting법(Alkaline Fritting Method)이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다.^{3,4} 즉, 이 방법은 모나자

이트의 분쇄가 필요없고 수산화나트륨의 사용량이 다른 방법에 비해 상대적으로 적으며, 신속분해가 이루어질 뿐만 아니라, 분해산물의 뒷처리도 유리하여 모나자이트로부터 희토류원소들을 추출, 분리하는데 기술적으로나 경제적으로 가장 유리한 방법으로 간주된다.

이와 같은 알카리 fritting법으로 모나자이트를 처리할 경우, 생성되는 반응산물은 희토류원소 및 토륨(Th)의 혼합산화물(Mixed-Oxide)인데, 이것은 희토류원소의 분리공정에 있어서 중간산물일 뿐만 아니라 아무런 화학적 가공없이 그 자체를 연마제로 직접 이용할 수 있는 가능성도 제시되어⁵ 이 방법의 이용에 따라서는 모나자이트의 활용성이 더욱 커질 전망이다.

그러나 현재까지 이러한 혼합산화물 자체에 대한 화학적, 물리적 성질이 철저하게 규명되어 있지 않아 이를 효율적으로 활용함에 있어서 문제점이 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 알카리 fritting법에 의해 모나자이트로부터 얻은 혼합산화물을 대상으로 하여 희토류원소의 분리 또는 그 물질 자체의 직접이용에 있어 요구되는 화학적, 물리적 기본 성질들을 조사하여 체계화함으로써, 이 물질의 넓은 활용을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

본 연구에서는 이런 목적으로 우선 중요시되는 기초성질들인 혼합산화물의 화학적 조성과 구성하고 있는 상(Phase)을 면밀히 조사하였으며, 아울러 밀도 및 입도분포, 결정성, 산에 대한 반응성, 계면전기적 성질 등을 정량적으로 조사 음미하였다.

실험방법

시료의 준비

희토류혼합산화물의 시료는 말레이시아산 모나자이트 정광을 분해하여 얻었다. 즉, 모나자이트의 정광과 분말상태의 수산화나트륨을 중량비로서 1:0.9로 잘 혼합한 다음 350℃에서 30분간 가열함으로써, 반응생성물인 다공질의 frit를 얻었고, 이를 수세와 분급 과정을 거쳐, 미립의 혼합산화물 시료를 얻었다. 이의 상세한 처리 과정은 Fig.1에 도식적으로 표현하였다.

조성분석⁶⁻⁸

시료의 용해. 혼합산화물 시료 1g당 진한염산

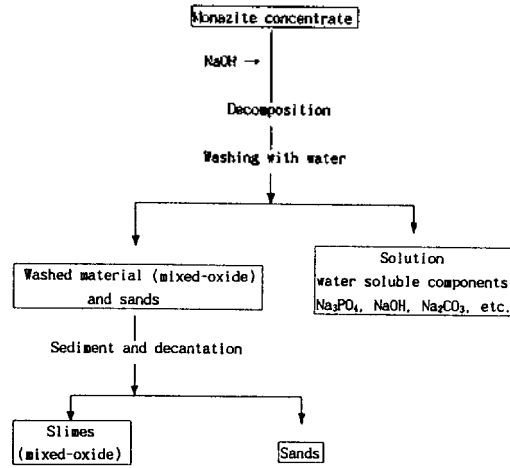


Fig. 1. Preparation of mixed-oxide from monazite.

(11.3N HCl) 10 mL 비율로 취해 70℃ +/- 5℃에서 15~20분 동안 교반하면서 시료를 완전히 용해시켜 수용액과 산불용물(Acid Insolubles)로 분리하였다. 이중 수용액은 일정부피로 만든 다음 금속원소 분석용 용액으로 사용하였다. 시료의 무게는 850℃로 가열한 전량을 기준으로 하였다.

총금속산화물량. 혼합산화물중의 희토류(Rare Earth) 및 액티나이드(Actinide) 원소량(이하 '총금속산화물량'으로 약칭함)을 조사하기 위해서는 시료 용액을 pH=1 가까이 되게 한 후, 충분한 양의 포화옥살산 용액을 첨가하여 시료용액내의 모든 희토류 및 액티나이드 원소를 옥살산염 침전물로 만들었다. 이를 여과시켜 용액과 침전물로 분리시킨 후, 침전물을 850℃에서 1시간 동안 가열하여 이의 무게로부터 총금속산화물량을 산출하였다.

Nd, Pr, Th 및 총 Ce의 정량

이들 원소의 정량은 비색분석법을 이용하였다. 즉, 우선 옥살산염 침전물을 앞에서 설명한 요령으로 얻어, 이를 5N 황산에 용해시킨 후 일정부피로 만든 다음 비색분석용 용액으로 사용하였다. 먼저 Ce량을 얻기 위해서는, 비색분석용 용액에 산화제(K₂S₂O₈)와 촉매(AgNO₃)를 넣어 Ce³⁺를 모두 Ce⁴⁺로 산화시킨 후 일정량을 취해 분광광도계(Shimadzu, MPS-5000)를 이용하여 파장 320 nm에서 Ce⁴⁺ 양을 얻어 총 Ce량을 정량하였다. 다시 일정량의 비색분석용 용액을 취해 파장 445 nm에서 Pr³⁺ 양을, 파장 580 nm에서 Nd³⁺의 양을 정량하였다. Th⁴⁺의 정량은

비색분석용 용액의 pH를 4로 맞추어 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 로 침전, 분리시킨 후 침전물을 6N 염산으로 용해시켜 Thorin을 발색제로 하여 파장 545 nm에서 정량하였다.

총희토산화물량. 앞에서 얻은 총금속산화물량에는 토륨의 산화물(ThO_2)이 포함되어 있으므로 총희토산화물량(T.R.E.O)은 총금속산화물량(T.M.O)으로부터 ThO_2 량을 감하여 얻었다.

La의 정량. La는 이것의 수용액이 색깔을 띠지 않는 관계로 비색분석법을 사용할 수 없으며, 따라서 원자발광분석기(Nippon-Jarell Ash Co., AA-780)를 이용하여 파장 560 nm에서 정량하였다.

Ce^{3+} : Ce^{4+} 비의 조사. 알칼리 fritting법에 의해 얻어지는 혼합산화물중의 Ce는 산화성분위기에서는 대부분 Ce^{4+} 로 얻어지나 그 중 일부는 완전히 산화되지 않아 Ce^{3+} 로 얻어지기도 하므로 앞에서 얻은 총 Ce량 중 Ce^{3+} 및 Ce^{4+} 의 비가 어떠한지를 조사할 필요가 있다. 이를 위한 실험방법은 다음과 같다. Ce^{3+} 의 Ce^{4+} 로의 산화방지를 위해 산소를 완전히 차단한 분위기에서 혼합산화물을 충분한 KI와 강한 염산의 혼합용액에 녹이면, Ce^{4+} 는 Ce^{3+} 로 환원되면서 I^- 이온을 I_2 형태로 만든다. 이때 생성된 I_2 양을 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로 적정하여 이로부터 Ce^{4+} 양을 얻었으며, 이 양을 앞에서 구한 총 Ce량에서 감하여 Ce^{3+} 의 양을 얻었다.

상감법

시료분말의 X-선 회절무늬를 얻기 위해서는 X-선회절기(Rigaku, D/MAX II A)를 이용하였으며, 형상 및 구조를 살펴보기 위해서는 주사전자현미경(JEOL, JSM-35) 및 투과전자현미경(JEOL, JEM-

200CX)을 이용하였다.

물리적성질

혼합산화물의 밀도는 피크노미터(Pycnometer)를 이용하여 조사하였다. 이때 시료의 입자들이 미세한 관계로 잘 적셔지지 않을 염려가 있으므로 피크노미터 내부를 감압하여 조심스럽게 기포를 제거하면서 시료물질의 부피를 정확히 측정하는데 노력을 경주하였다. 한편 입도 분포는 입도분석기(HORIBA, CAPA-300)를 사용하여 조사하였다. 이때 시료 입자들의 분산을 돕기 위해 시료와 증류수의 혼탁물에 분산제(Sodium Hexametaphosphate)를 첨가한 후 약 10분 동안 초음파교반기를 이용하여 충분히 분산시킨 후 입도분석치를 얻었다. 한편 시료의 제타전위는 제타미터(Zetameter Co., ZM-80)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

혼합산화물의 조성. 혼합산화물 시료에 대한 조성분석 결과는 Table 1, 2에 종합한 바와 같다. 즉, Table 1에는 시료의 주요 조성을 나타내었고, Table 2에는 희토류산화물만의 원소분포를 나타내었다. 이들 표에서 알 수 있는 바와 같이 혼합산화물내에는 Ce를 비롯한 희토류원소와 함께 Th이 주요 원소로 들어있다. 이들을 함유량 순으로 살펴보면 Ce, La, Nd, Th, Pr 순이고, 이외 산불용성 물질도 있으며, 모나자이트로부터 유래된 P_2O_5 의 흔적도 있었다. 혼합산화물의 순도를 옥살산으로 침전되는 금속원소의 총량으로 표현한다면 산화물로 환산하여 90.6%임을 알 수 있다.

구성물의 상 감법

Table 1. Chemical composition on mixed-oxide

Component	T.R.E.O. ^a	ThO_2	Acid insolubles	P_2O_5	Others ^b	Total
wt.%	81.5	9.1	1.8	trace	7.6	100.0

^aTotal rare earth oxide, ^bUnidentified materials soluble in oxalic acid solution.

Table 2. Breakdown of rare earth elements in mixed-oxide

Component	Ce^{4+}	Ce^{3+}	La^{3+}	Nd^{3+}	Pr^{3+}	Others ^a
wt.%	31.0	0.7	17.5	15.0	2.9	32.9

^aContaining mainly Y, Sm. etc.

X-선에 의한 상 감별. 모나자이트의 알카리 fritting 반응상, 이들 희토류원소들은 산화물 상태로 존재할 것으로 예측되나 고용체인지 단독 산화물의 혼합체인지는 원소분석 결과만으로는 알 수 없으며, 구조분석 등 면밀한 분석을 요한다. 그런데 단독 산화물 중 3가의 희토류산화물은 그들의 이온반경 및 온도에 따라 그들이 가질 수 있는 안정한 상이 존재한다. 예를 들어 800℃에서 La₂O₃ 및 Nd₂O₃는 A-Type 구조 즉, 조밀육방구조(HPC)를 가지며, Sm₂O₃의 경우에는 약 900℃ 이상에서는 B-Type 구조 즉, 단사정계(Monoclinic) 구조를 가지며, 이 온도 이하에서는 C-Type 구조, 즉 체심입방구조(BCC)를 갖는다. 또한 4가의 Ce 및 Th은 면심입방구조(FCC)에 속하는 형석구조(Fluorite-Type Structure)를 가진다는 것이 이미 알려져 있다.⁹⁻¹¹ 여기에 더하여 모나자이트의 분해반응 온도(350℃)로 보아 그들의 수산화물의 존재 역시 전적으로 배제할 수 없다. 이러한 견지에서 이 시료에 존재하는 상을 확인하기 위하여 먼저 시료의 X-선 분말회절무늬를 얻어 분석, 검토하였다. 시료에 대한 X-선 분말회절무늬의 peak에 대한 분석결과는 Table 3에 나타낸 바와 같다. 이 표에서 알 수 있는 바와 같이 시료의 성분원소들의 단독 산화물인 CeO₂, La₂O₃, Nd₂O₃, ThO₂, Pr₆O₁₁ 및 수산화물 La(OH)₃, Nd(OH)₃ 등의 존재는 찾아볼 수 없었다. 그러나 4가 산화물의 고용체인 (Ce,Th)O₂의 존재는 예상된다. 그런데 CeO₂와 ThO₂의 결정구조가 면심입방구조로 같고, 이온

반경의 차가 7% 정도이며, 또한 면심입방구조인 CeO₂가 결정구조 변화없이 40~60 at.%의 3가 희토류원소를 쉽게 고용할 수 있다는 점¹²⁻¹⁴과 3가 희토류원소들의 산화물의 단독상이 시료내에 거의 존재하지 않는 점 등을 고려하면 3가의 희토류원소 및 Th은 시료중에 가장 많이 들어있는 Ce의 4가 산화물(CeO₂)의 결정에 고용되어 면심입방구조를 갖는 하나의 고용체를 이루고 있을 것으로 간주된다. 이는 분말회절무늬 분석결과(Table 3), 각 peak에 대한 면지수가 면심입방구조의 그것과 일치하고 있다는 것에 의해서도 뒷받침된다.

현미경 조사. 전자현미경을 통해 본 시료의 형상은 Photo 1에서 보는 바와 같이 작은 단결정이 여러개 붙어 하나의 입자를 이루고 있음을 보여주고 있으며, 또한 spot pattern을 분석한 결과(Photo 2 및 Fig. 2 참조) 역시 시료가 면심입방구조를 가진다는 것을 보여주고 있어¹⁵ 앞 절에서 살펴본 바와 같이 시료물질은 +4가의 Ce와 Th 뿐만 아니라 모나자이트에 함유되어 있던 +3가의 여타 희토류 원소들로 구성되는 산화물고용체의 단일상이 주된 상이며, 그 구조는 형석구조의 면심입방체라는 것을 알 수 있다.

혼합산화물의 주요 물리적, 화학적 성질

밀도. 피크노미터를 이용하여 측정한 시료의 밀도는 Table 4에 나타낸 바와 같다. 이 표에서 알 수 있는 바와 같이 혼합산화물의 밀도는 혼합산화물을 가열처리한 온도에 따라 차이를 보이고 있으며,

Table 3. Indexing of the diffraction patterns of mixed-oxide prepared from monazite

No. of peak	2θ	sin ² θ	S=(h ² +k ² +l ²) ^a	$\frac{\lambda^2}{4a^2}$ ^b	a(Å)	hkl
1	28.1	0.0589	3	0.0196	5.5018	111
2	32.5	0.0783	4	0.0196	5.5018	200
3	46.7	0.1571	8	0.0196	5.5018	220
4	55.4	0.2161	11	0.0196	5.5018	311
5	58.2	0.2365	12	0.0197	5.4878	222
6	68.3	0.3151	16	0.0197	5.4878	400
7	75.4	0.3740	19	0.0197	5.4878	331
8	77.7	0.3935	20	0.0197	5.4878	420
9	86.7	0.4712	24	0.0196	5.5018	422
10	93.5	0.5305	27	0.0196	5.5018	333

^asin²θ = $\frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) = k \times s$, ^bλ = 1.5405 Å.

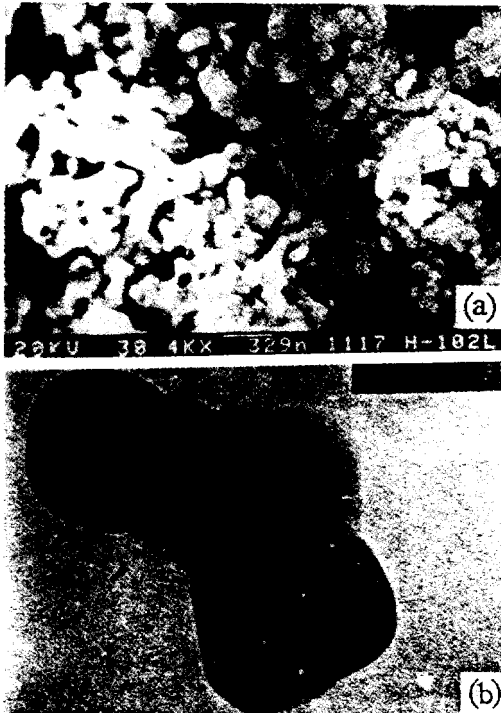


Photo 1. Electron micrographs of mixed-oxide: (a) scanning electron micrograph ($\times 30400$); (b) transmission electron micrograph ($\times 330000$).

가열처리하지 않은 시료(O.D.-120)는 6.75 g/cm^3 이었고 가열처리 온도가 높아짐에 따라 밀도는 다소 증가하여 900°C 에서 가열 처리한 시료는 6.88 g/cm^3 임을 알 수 있었다.

입도 분포. 본 시료는 매우 미세한 분말로서 외견상 콜로이드로 보이거나 전자현미경사진(Photo 1)에서 보아 알 수 있는 바와 같이 사실상 단일 입자로 존재하기 보다는 몇개의 입자가 응집된 상태로 되어 있다. 입도분석기를 통해 얻은 시료의 입도분포는 Fig. 3에 종합한 바와 같다. 이 중 Fig. 3의 (1)에서 알 수 있는 바와 같이 가열되지 않은 시료 입자의 크기는 대부분 $5 \mu\text{m}$ 이하였으며, 그 중 $1 \mu\text{m}$ 이하가 약 50 vol.%를 차지하고 있어 입도들이 아주 작다는 것을 알 수 있었다. 한편, 가열에 의해 시료의 입자 성장이 일어나는지를 살펴보기 위해 1200°C 에서 60분 가열한 시료에 대한 입도분포를 살펴보았으며, 그 결과는 Fig. 3의 (2)와 같다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 혼합산화물은 높은 온도로 가열하면 입

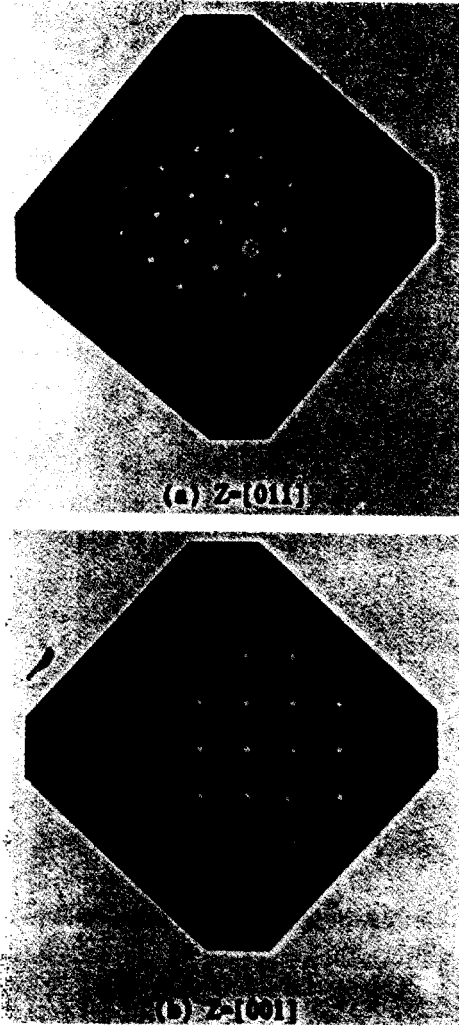


Photo 2. Spot patterns of mixed-oxide.

자가 다소 성장함을 알 수 있다.

결정성. 알카리 fritting 분해에 의해 모나자이트로부터 거의 순간적으로 생성된 혼합산화물은 구성 원자들이 제자리에 있지 않거나, 격자공극과 같은 결함이 열역학적 평형결합보다 많을 것으로 예상된다. 여기서는 이러한 결함들이 제거된 보다 완전한 결정구조를 가질 때 결정성이 좋은 상태라고 보아 시료의 결정성이 가열에 따라 어떻게 변화되는가를 살펴보았다. 가열에 따른 결정성 변화는 온도와 시간을 변수로 하여 조사하였다. 그리고 결정성의 측정은 각 시료에 대한 최대 peak($2\theta = 28.10^\circ$)의 반

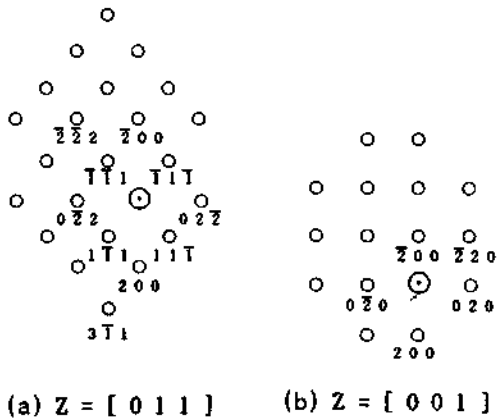


Fig. 2. Indexing of spot patterns of mixed-oxide.

Table 4. Measured densities of mixed-oxide

Sample	Crystallinity (%)	Density (g/cm ³)
O.D.-120°	33.3	6.75
H-900°	46.2	6.84
H-1200°	85.7	6.88

°Oven dried mixed-oxide, °Mixed-oxide heat-treated at 900 °C for 1 hr, °Mixed-oxide heat-treated at 1200 °C for 1 hr.

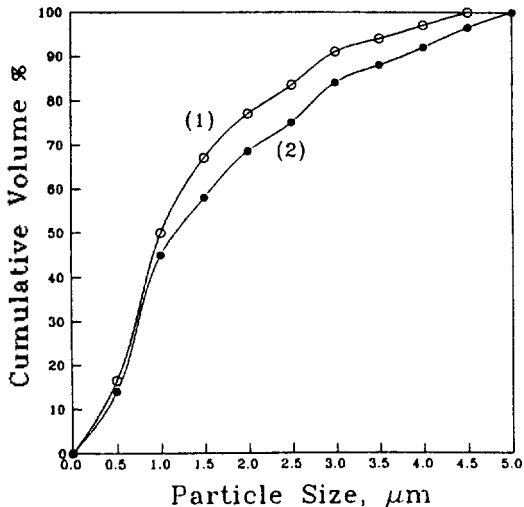


Fig. 3. The relation between particle size and cumulative volume % for mixed-oxide samples (suspension at pH 7.0): (1) non heat-treated; (2) heat-treated at 1200 °C for 1 hr.

가폭의 역수로 표시하였다.

먼저 가열온도가 시료 혼합산화물의 결정성에 미

Table 5. Half-width of x-ray peak and crystallinity of heat-treated samples

Temp. (°C)	Half-width (mm)	Crystallinity (%)
700	8.5	35.3
900	6.5	46.2
1000	5.5	54.5
1100	4.5	66.7
1200	3.5	85.7
1300	3.0	100.0

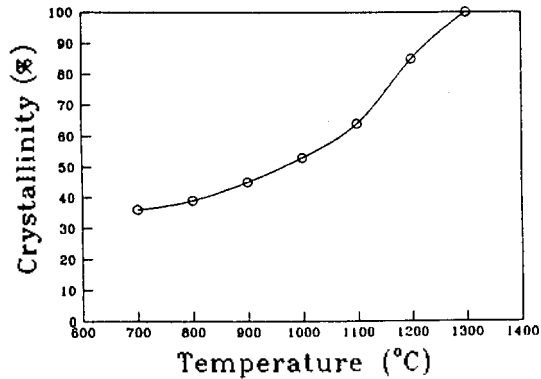


Fig. 4. The effect of temperature on crystallinity of mixed-oxide.

치는 영향을 조사하기 위하여 이 시료를 700 °C에서 1300 °C까지 매 100 °C 증가시킨 온도에서 60분간씩 가열한 시료를 얻었다. 이들에 대한 결정성 변화를 조사한 결과는 Table 5 및 Fig. 4에 표시한 바와 같다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 가열온도가 높아질수록 peak의 반가폭은 점점 감소하여 시료의 결정성은 계속 향상됨을 알 수 있다. 한편 일정온도에서의 가열시간이 혼합산화물의 결정성에 미치는 영향을 알아보기 위해서는 1200 °C에서 1, 5, 10, 50 시간 동안 가열한 시료들을 준비하였다. 이들의 결정성변화에 대한 조사 결과는 Table 6 및 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과들로부터 알 수 있는 바와 같이 일정온도에서 가열시간이 증가함에 따라 역시 결정성이 향상되고 있음을 알 수 있었다.

무기산에 의한 용해성. 혼합산화물을 원료로하여 회트류 원소를 분리, 정제하려면 우선 이 물질의 용액화가 필요하다. 이때 사용하는 용매로서는 무기산이 주로 이용되고 있다. 한편 혼합산화물은 그 가열에 따라 결정성이 향상된다는 것은 앞에서 이미

Table 6. Half-width of x-ray peak and crystallinity of heat-treated samples

Time (hr)	Half-width (mm)	Crystallinity (%)
1	4.0	63.5
5	3.5	72.5
10	5.5	54.5
50	2.5	100.0

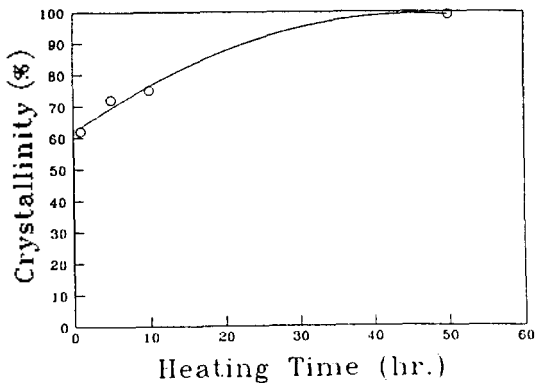


Fig. 5. The effect of heating time on crystallinity of mixed-oxide.

언급하였다. 따라서 여기에서는 혼합산화물의 결정성이 용해도에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 살펴보았다. 즉, 일반적으로 화학반응성은 대상으로 하는 고체의 결정성에 영향을 받으므로 본 혼합산화물에 대해서도 결정성을 달리할 때 산에 의한 용해도가 어떻게 달라지는가에 대해서 몇 가지 특정 조건하에서 조사하였다. 이를 위해 모나자이트의 분해물을 수세하여 얻은 혼합산화물과 이를 고온에서 가열함으로써 결정성을 증대시킨 시료에 대해서 반응성을 측정하였다. 일정시간(30분) 진탕기에서 흔들여 주거나 교반조작 등으로 반응시킨 후 원심분리로 고액 분리한 다음 용액을 분석하여 반응성을 조사한 결과는 Fig. 6, 7에 종합한 바와 같다. 이때 용해도의 표현은 사용한 시료량에 대한 용해량의 중량비로 표현하였다. 이 중 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 결정성을 전혀 증가시키지 않은 시료(결정성 33% 시료 참조)는 70°C에서 진한 염산에 완전히 용해되나 결정성이 좋아짐에 따라 용해도는 점차 감소하여 결정성이 약 86%에서는 40%에 이르고 있다. 반응온도가 낮거나(20°C), 염산의 농도가

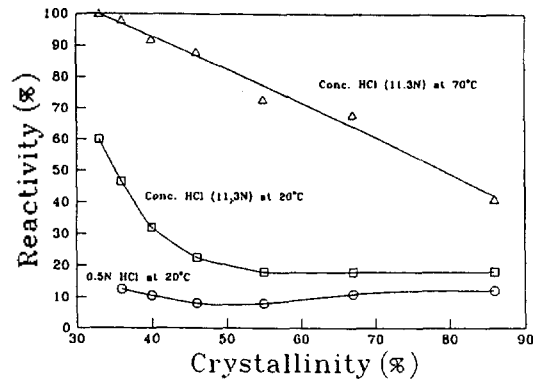


Fig. 6. The effect of crystallinity on solubility of mixed-oxide in HCl.

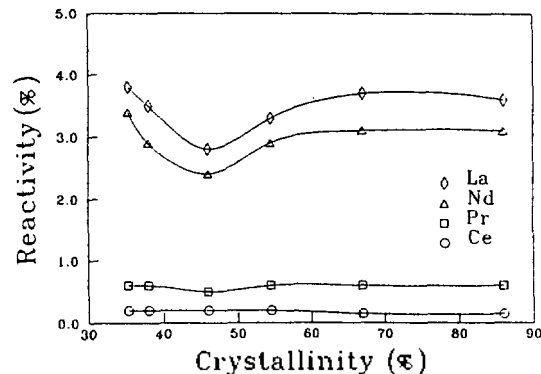


Fig. 7. The variation of major rare earth elements in the leaching solution (0.5N HCl at 20°C).

낮은 경우에는 완전 용해를 기대할 수 없음을 알 수 있다. 그러나 상온(20°C)에서 아주 묽은 염산(0.5N)에 의해서는 흥미롭게도 결정성에는 크게 좌우되지 않고 거의 일정한 수준(12~8%)의 용해도를 보여주고 있다. 이 경우 용액화된 성분을 조사하니 La, Nd, Pr 등 대부분 3가의 희토류원소로서 시료중에 포함되어 있는 Ce, Th은 결정성 여하에 관계없이 거의 용해되지 않음(0.5% 이하)을 알 수 있다. 이러한 점에서 볼 때 혼합산화물 중에는 이 물질의 생성과정으로부터 고용체상인 혼합산화물과 함께 3가 희토류원소만의 산화물이 약간이나마 동시에 생성되었거나, 아니면 고용체상의 혼합산화물 표면에 노출되어 있는 3가 희토류원소가 선택적으로 용출되는 것이 아닌가 생각된다. 이에 대한 규명에는 깊은 탐구가 필요하나 혼합산화물의 성분분리의 관점에서 볼 때

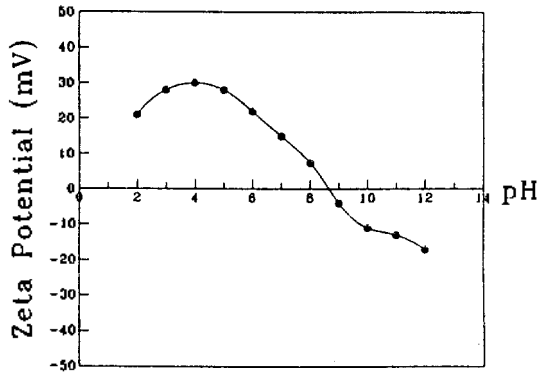


Fig. 8. Zeta potential of mixed-oxide prepared from monazite.

위의 실험 결과는 대단히 유용한 자료가 될 수 있다. 즉, 상온의 극히 묽은 염산을 사용하여 혼합산화물로부터 선택적으로 3가 희토류원소만을 간단히 얻을 수 있음을 제시해 주고 있는 것이다.

계면전기적 성질. 본 혼합산화물 시료는 입도 측정 결과로부터 알수 있는 바와 같이 매우 미세한 입자로 되어있다. 이 물질을 입도별로 분급하거나 여과하는 등의 조작을 효율적으로 운영하려면 이 물질에 대한 분산, 응집의 조절이 필요하게 된다. 그런데 콜로이드 현탁액의 안정도 여하는 고/액 계면의 전기적 성질을 파악하여야 하며, 이러한 계면 전기적 성질은 보통 제타전위(Zeta Potential) 값을 알게되면 이해할 수 있다.

수용액에 현탁된 난용성 산화물은 그 용액의 pH 또는 포함된 이온종류와 그 양에 따라 제타전위가 영향을 받게된다. 대상으로하고 있는 희토류 혼합산화물이 난용성 고체산화물이므로 H⁺, OH⁻ 이온들이 전위결정 이온일 것임을 감안하여 본 절에서는 혼합산화물 시료에 대해서 pH에 따른 제타전위값의 변화를 조사하였다. 혼합산화물 시료에 대한 제타전위의 pH 의존성은 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 혼합산화물의 제타전위는 pH 8.6을 중심으로 그 이상에서는 pH의 증가에 따라 음의 값으로 증가하고 그 이하의 pH에서는 pH 감소에 따라 양의 값으로 증가함을 보여주고 있다. 즉, 혼합산화물 입자의 등전점(Isoelectric Point)은 pH = 8.6이고 이 등전점 이상의 pH에서는 음으로 대전하며 그 이하의 pH에서는 양으로 대전하고 있음을

말해주고 있다. 따라서 입자의 응집, 분산의 관점에서 볼 때 등전점에 접근된 pH에서는 응집현상이, 그리고 등전점에서 떨어진 pH 범위에서는 분산현상이 초래될 것이 예상된다.

결 론

모나자이트의 알카리 fritting 분해산물인 희토류 혼합산화물의 주요 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 희토류혼합산화물은 Ce를 주축으로 하는 La, Nd, Th, Pr 원소들의 산화물로 구성되어 있으며, 이들이 서로 고용되어 단일 고용체를 이루고 있다. 이 고용체의 결정 구조는 면심입방구조에 속하는 형석구조(Fluorite-Type Structure)이다.
2. 이 물질의 밀도는 열처리온도에 따라 6.75~6.88 g/cm³이며, 분말상태인 이 물질의 평균입도는 1~2 μm로서 균일한 입도분포를 보이고 있다.
3. 이 물질의 결정성은 가열에 따라 증대하고 염산에 의한 용해도는 결정성의 증대와 더불어 감소한다. 그러나 아주 묽은(0.5N) 염산에 의해서는 결정성에 큰 차이없이 일정량(10±2%)이 용해되며, 주로 +3가의 희토류 원소만의 용액이 얻어진다.
4. 단시간(30분)내 완전한 수용화를 위해서는 진한 염산을 용매로 하여 70℃ 이상 가열을 요한다.
5. 혼합산화물의 수용액에 있어서의 등전점은 pH=8.6이며 그 이상의 pH에서는 이 물질의 입자는 음으로 대전하고 있으며, 그 이하의 pH에서는 양으로 대전한다.

인용문헌

1. Gupta, C. K.; Krishnamurthy, N. *International Materials Reviews* 1992, 37(5), 1.
2. Zelikman, A. N.; Krein, O. E.; Samsonov, G. V. *Metallurgy of Rare Metals*; Israel Program for Scientific Translation: Jerusalem, Israel, 1966; p 258.
3. Kim, Y. S.; Prosser, A. P. *Proc. 9th Int. Min. Processing Cong.* 1969, 289.
4. Kim, Y. S. *Ph. D. Thesis*; Univ. of London: London, U. K., 1969.
5. Kim, Y. S. 서울대학교 工科大学 生産技術研究所 報告 R11S 85-107; 서울대학교 출판부: Seoul, Ko-

- rea, 1986.
6. Kodama, K. *Method of Inorganic Analysis*; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1963; p 351.
 7. 分析化學便覽; 日本分析學會: Tokyo, Japan, 1971; p 55.
 8. Choi, K. W. 分析化學; 博英社: Seoul, Korea, 1983.
 9. Gschneidner, Jr., K. A.; Eyring, L. *Handbook on the Phy. and Chem. of Rare Earths*; North-Holland Pub. Co.: Amsterdam, Netherlands, 1979; Vol. 3, p 341.
 10. Galasso, F. S. *Structure and Properties of Inorganic Solids*; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1970; p 91.
 11. Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*; Clarendon Press: New York, U. S. A., 1984; p 540.
 12. Povarennykh, A. S. *Crystal Chemical Classification of Minerals*; Plenum Press: London, U. K., 1972; p 536.
 13. McCullough, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1386.
 14. McCullough, J. D.; Britton, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5225.
 15. Edington, J. W. *Electron Diffraction in the Electron Microscope*; Macmillan Press: New York, U. S. A., 1975; p 96.