

## 홍천산 모나자이트의 가성소다 分解 및 浸出

\*金俊秀 · 尹虎成 · 金聖敦 · 金哲主 · 李珍榮

韓國地質資源研究院, 資源活用 · 素材研究部

### Caustic Soda Decomposition and Leaching of Monazite in Hong-Cheon Area Deposit.

\*Joon-Soo Kim, Ho-Sung Yoon, Sung-Don Kim, Chul-Joo Kim and Jin-Young Lee

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, 305-350, Korea

#### 요 약

본 연구에서는 국내 홍천산 모나자이트 정광의 가성소다 분해 및 분해산물의 염산 침출에 대한 처리조건을 확립하고자 하였다. 분해 반응의 조건은 입자크기의 -200 mesh 이하이면 적절하였고, 반응온도 460°C부근에서 원활한 분해가 이루어 졌으며, 가성소다 첨가량은 NaOH/TREO mole ratio 6정도가 효과적이다. 또한 침출반응의 조건은 염산농도 8N 및 반응온도 80°C 이상이 침출에 적절 하였으며, 반응시간 2시간 및 팽액 농도 10%가 효과적이다. 그리고 최적조건하에서 모나자이트의 분해 침출율은 90% 이상이었으며, 부산물 형태로 인산소다 화합물은 효과적으로 회수하였으며, 희토류 원소별 분리에서 적합한 시료용액을 조제하였다.

주제어: 모나자이트, 가성소다 분해, 염산침출, 희토류 혼합용액

#### Abstract

In this study, treatment conditions for monazite concentrate in Hong-Cheon area deposit were studied with NaOH fritting decomposition and HCl leaching experiments. At condition of NaOH fritting decomposition, it was appropriate to adopt particle size of -200 mesh monazite, reaction temperature of about 460°C and NaOH/TREO mole ratio of 6. In case of HCl leaching for decomposed product, it was appropriate to use hydrochloric acid of above 8N with leaching temperature of above 80°C, leaching time of 2 hrs and pulp density of about 10%. A rate of decomposition and leaching for monazite was above 90% under optimum conditions. Sodium phosphate compound was effectively recovered from NaOH decomposed solution, and mixed rare earth chloride solution was prepared with HCl leaching of decomposed product.

**Key words:** monazite, caustic soda decomposition, hydrochloric acid leaching, mixed rare earth chloride solution.

#### 1. 서 론

19세기말 희토류 공업이 태동한 이래 모나자이트는 희토류 소재의 주요한 원료 광물로 자리 잡았고, 모나자이트의 각종 분해방법이 개발되었으나 생산 현장에서는 농황산 분해와 가성소다 분해의 두가지 방법만 사용되어 왔다.<sup>1,2)</sup>

농황산 분해법의 가장 큰 장점은 정광에 대한 반응성이 좋은 것으로서, 즉 정광중에 가치있는 원소 함량이

낮고 입자크기가 굵어도 비교적 분해 침출율이 높다는 점이다.<sup>2)</sup> 단점은 황산이 설비를 쉽게 부식시키고 작업자 및 환경보호에 악 영향을 미치며 정광 중 희토류 성분 다음으로 많은 인(P)의 회수가 곤란하다는 점이다.<sup>2,3)</sup>

가성소다에 의한 모나자이트 분해공정은 1952년 프랑스에서 처음으로 개발된 이래 인도, 미국, 브라질, 프랑스, 중국, 말레이시아 및 북한 등이 잇따라 가성소다로 모나자이트를 분해하는 공정을 채택하여, 이제는 가성소다법이 점차적으로 농황산 분해법을 대체하였다. 가성소다 분해공정은 농황산법과 달리 모나자이트 정광중에 함유한 불순물 원소의 함량이 적어야 하고, 정광을

\* 2004년 6월 3일 접수, 2004년 7월 12일 수리

\* E-mail: jskim@kigam.re.kr

가능한한 미립화하여 반응시켜야 분해율이 높다는 단점이 있다. 그러나 가성소다 분해 공정을 채용하면 설비의 부식, 조업자 및 환경문제 저감화가 가능하고, 또한 모나자이트중에 함유되어 있는 인성분을 인산염 형태로 회수할수 있어 최근 모나자이트광 처리 시설에서는 대부분 가성소다에 의한 알칼리 분해법을 적용하고 있다.<sup>4,6)</sup>

가성소다에 의한 모나자이트의 알칼리 분해법은 인산염 형태의 희토류를 수산화물 형태로 전환시키며 분해 방식에 따라 습식인 NaOH hot digestion법과 건식인 NaOH fritting법으로 구분할 수 있다. Digestion법과 fritting법을 상호 비교 검토하여 볼 때, 각각 장단점이 있으나 분해효율, 대량처리 및 공정 단순화 등의 특성을 고려하면 NaOH fritting법이 상대적으로 우수한 분해법임을 알 수 있다. 그리고 NaOH fritting 결과 얻어진 분해산물의 침출은 침출제에 따라 여러 가지 방법이 있을 수 있으나, 침출액의 분위기가 후처리 공정인 용매추출법에 의한 희토류 원소별 분리·정제 공정에 이용할 수 있도록 침출제로 염산용액을 사용하는 것이 합리적이다.<sup>7)</sup>

따라서 본 연구에서는 국내의 강원도 홍천지역에 다량 매장되어 있는 철광석 중의 모나자이트 정광으로부터 원소별 희토류 산화물을 제조하기 위한 분리·정제의 전처리 공정으로서 모나자이트 정광의 분해 및 침출에 관한 내용을 중점적으로 연구검토 하였다. 이때 모나자이트광의 NaOH fritting 분해 및 염산침출에 미치는 정광의 입자크기, NaOH 첨가량, 분해온도, 분해시간, 염산농도, 광액농도, 침출온도 및 침출시간 등이 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료

본 실험에서 사용된 시료는 국내 홍천지역에 매장된 자은철광을 선별 처리하여 얻은 모나자이트 정광으로서 ICP 분석을 통한 조성은 Table 1과 같다.

Table 1에 의하면 모나자이트 정광은 전체 희토류 산화물(TREO, Total Rare Earth Oxide)의 함량이 62.0%이며, 희토류 원소중에는 세륨성분이 산화물로 계산하면 32.3%로서 가장 많이 함유되어 있고 다음으로 란타넘 등 경희토류가 주성분을 이루고 있다. 국내 홍천산 모나자이트 정광은 다른 지역 모나자이트에 비하여 중희토류 및 토륨성분(Malaysia산 monazite 중 토륨함량 4.6%)의 함량이 적고 철성분의 함량이 다소 많은 것이 특징이다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

모나자이트 분해실험은 입도 조절된 시료 10g에 일정몰비의 가성소다를 가하고 균일하게 혼합하였다. 장방형의 철제 반응기(4×16×1.5cm)에 장입한 다음, 380~500℃ 범위로 조절된 muffle furnace에서 1~3 hrs 동안 반응시켰다.

NaOH fritting 분해산물 중 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>성분의 hot water 용출 실험은 분해결과 얻어진 시료를 pyrex 반응기(1 l)에 넣은 다음 광액 농도를 10%로 조정하여 상온에서 충분히 교반 시킴으로서 생성된 인산염을 용해시켰고, 고액 분리후 얻어진 고체 산물은 염산침출 시료로 사용하였으며, 액체 산물인 용액은 결정화 과정을 거치면서 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>형태로 회수하였다.

Hot water 용출실험 결과 얻어진 산물중 수산화 희토류 성분의 침출은 슬러리 상태의 시료를 pyrex 침출 반응기(1 l)에 장입한 다음, 4~10 N의 염산용액을 가하여 원하는 온도에서 교반하면서 0.5~3 hrs 동안 반응시켰다. 이때 증발에 의한 침출용액의 변화를 줄이기 위하여 냉각 콘덴서가 장착된 반응기를 이용하였다.

분해 및 침출율은 분해산물의 수 침출 후 고액 분리 및 수세처리 한 다음, 얻어진 슬러리 상태의 시료에 염산용액을 가하여 침출시켜 제조된 용액에 옥살산을 첨가하여 생성된 옥살산염을 열분해시키고 칭량함으로써 계산되었다. 전술한 일련의 분해 및 침출 실험과정을 개략적으로 나타내면 Fig. 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of domestic monazite in Hong-Cheon area.

(Wt.%)

Component	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (ppm)	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)
Content	18.3	32.3	2.88	7.80	0.45	0.05	0.13	0.01	0.01	44	70
Component	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	ThO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TREO
Content	246	<10	1.6	0.34	0.08	4.83	2.61	0.70	0.23	20.7	62.0

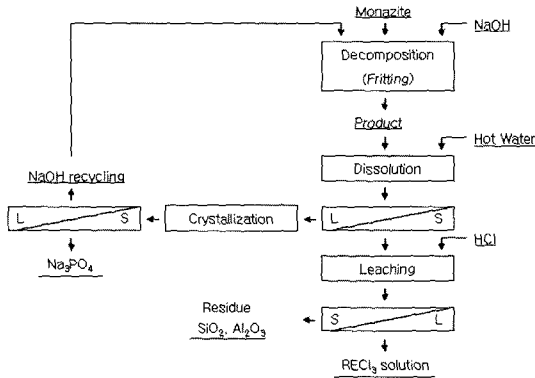
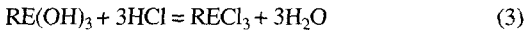
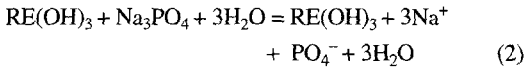
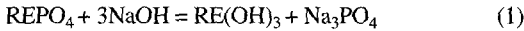


Fig. 1. Flow sheet of monazite treatment with NaOH fritting and HCl leaching method.

### 3. 실험결과 및 고찰

모나자이트의 분해 및 침출과정에서 발생하는 주요한 반응식을 요약하면 다음과 같다.



#### 3.1. 입자크기가 분해에 미치는 영향

Fig. 2는 일정조건(모나자이트 정광 10g, 분해온도 460°C, NaOH 첨가량 mole ratio 6, 염산농도 8N, 광액농도 10%, 침출온도 80°C 및 침출시간 2hrs)하에서 모나자이트 정광시료의 입도를 -40 mesh (350 μm), -100 mesh(147 μm), -200 mesh(74 μm) 및 -325 mesh (43 μm)로 변화시키면서 실험하여 얻은 분해율을 나타낸 것이다. 이 결과에 의하면 입자크기가 작아짐에 따라 분해율이 증가함을 알 수 있는데, 이러한 현상은 입자크기가 작아지면 광물과 NaOH와의 접촉면적이 커져서 분해율이 증가하는 일반적인 실험의 결과와 일치한다. 이와 같은 결과와 경제성을 고려하여 볼 때, 모나자이트 정광의 입도가 -200 mesh 이하이면 분해율이 90% 정도로 분해반응이 비교적 효과적으로 이루어질 수 있고, 또한 입자크기가 분해율에 미치는 영향도 크다는 사실을 알 수 있었다.

#### 3.2. NaOH/TREO mole ratio가 분해에 미치는 영향

Fig. 3은 -200 mesh 모나자이트 정광 시료 10g을 분해온도 460°C에서 식 (1)의 반응식에 따라 NaOH

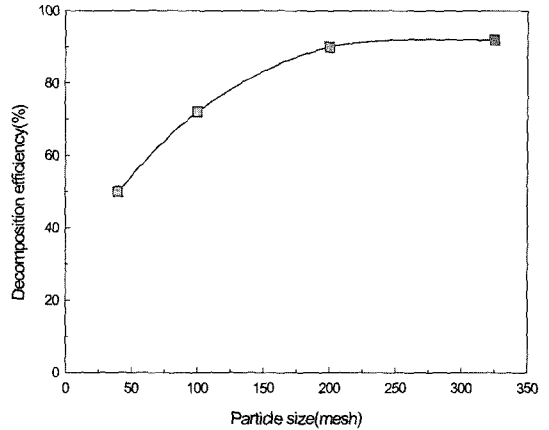


Fig. 2. Effect of particle size on the NaOH decomposition of monazite (sample 10 g, decomposition temp. 460°C, NaOH mole ratio 6, HCl Conc. 8N, pulp density 10%, leaching temp. 80°C, leaching time 2 hrs).

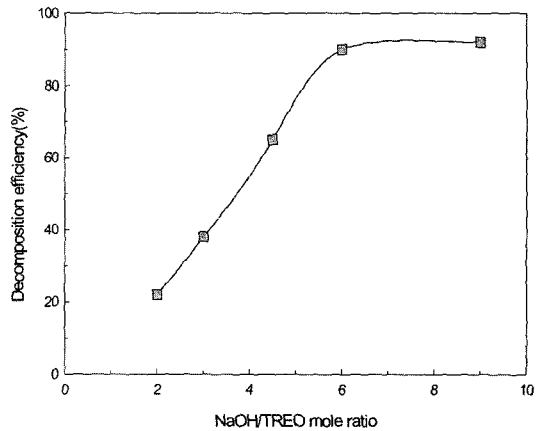


Fig. 3. Effect of NaOH/TREO mole ratio on the NaOH decomposition of monazite (sample 10 g, decomposition temp. 460°C).

첨가량의 mole ratio를 변화시키면서 실험한 결과 얻은 분해율을 나타낸 것이다. 이상과 같은 결과로 미루어 보아 NaOH 첨가량 mole ratio 6 이상은 무의미 하고, 또한 NaOH 첨가량이 과다하면 분해 반응은 잘 이루어 지나 다음 처리 공정에서 분해산물의 수세 및 여과가 어렵다는 단점이 있다. 이상과 같은 결과로부터 NaOH 첨가량의 mole ratio는 6이 적절하다고 생각된다.

#### 3.3. 반응온도가 분해에 미치는 영향

Fig. 4는 -200 mesh 모나자이트 정광 시료 10g에 mole ratio 6에 해당하는 NaOH를 첨가 혼합한 다음,

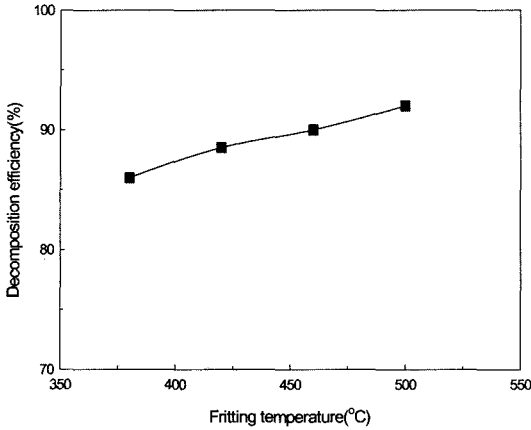


Fig. 4. Effect of fritting temp. on the NaOH decomposition of monazite (sample 10 g, particle size -200 mesh, NaOH mole ratio 6).

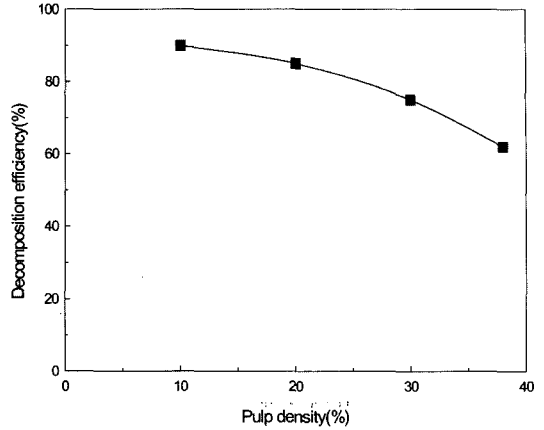


Fig. 6. Effect of pulp density on the HCl leaching of decomposed monazite (leaching temp. 80°C, HCl conc. 8 N, leaching time 2 hrs).

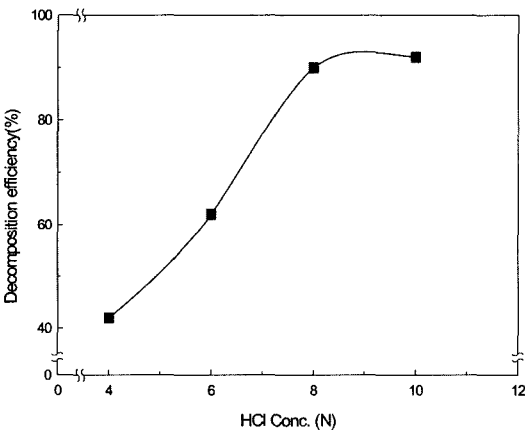


Fig. 5. Effect of HCl concentration on the HCl leaching of decomposed monazite (decomposition temp. 460°C, NaOH mole ratio 6, leaching temp. 80°C, pulp density 10%, leaching time 2 hrs).

분해온도를 380, 420, 460, 500°C로 변화시키면서 얻어진 산물을 전술한 일정 조건에서 분해 실험한 결과를 나타낸 것이다. 분해온도가 증가됨에 따라 분해율이 높아지나, 460°C 이상에서는 큰 변화가 없었다. 이와 같은 결과로부터 460°C 부근의 온도가 분해반응 온도로서 적절하다는 것을 알 수 있다.

3.4. 염산농도가 침출에 미치는 영향

Fig. 5는 일정조건(분해온도 460°C, NaOH 첨가량 mole ratio 6, 광액농도 10%, 침출온도 80°C, 침출시간 2 hrs)하에서 염산농도를 변화시키면서 수행한 분해

침출결과를 나타내고 있다. 이 결과에 따르면, 염산농도가 증가함에 따라 침출율이 증가하는데 염산농도 8 N 이상의 염산농도에서는 침출율이 둔화되는 것을 알 수 있다. 본 실험 조건에서는 8 N 이상의 염산농도가 가장 적절하다고 사료된다.

이와 같이 비교적 높은 염산농도에서 침출반응이 효과적으로 이루어지고 염산소모가 많은 이유는 NaOH 분해산물 중에 다량의 회토류수산화물이 함유되어 있을 뿐만 아니라, 일부 알칼리 성분이 존재하는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

3.5. 광액농도가 염산 침출에 미치는 영향

Fig. 6은 모나자이트 정광을 460°C와 NaOH mole ratio 6으로 분해시킨 다음, 얻어진 분해산물을 일정조건(염산농도 8 N, 침출온도 80°C, 침출시간 2 hrs)하에서 광액의 농도를 변화시키면서 실험하여 얻은 염산 침출의 결과를 나타낸 것이다.

광액의 농도가 증가되면 처리량이 많아 유리하지만, 광액의 농도가 너무 높으면 침출율의 저하 등의 문제가 발생되기 때문에 약 90% 이상의 침출율을 얻기 위해서는 광액의 농도 10% 정도가 적절하다고 사료된다.

3.6. 침출온도가 염산 침출에 미치는 영향

Fig. 7은 전술한 최적의 조건(염산농도 8 N, 침출시간 2 hrs)하에서 분해 및 침출 실험을 하되 다만 염산 침출 온도를 변화시키면서 얻은 결과를 나타낸 것이다.

이 결과에 의하면 침출온도가 증가함에 따라 침출율

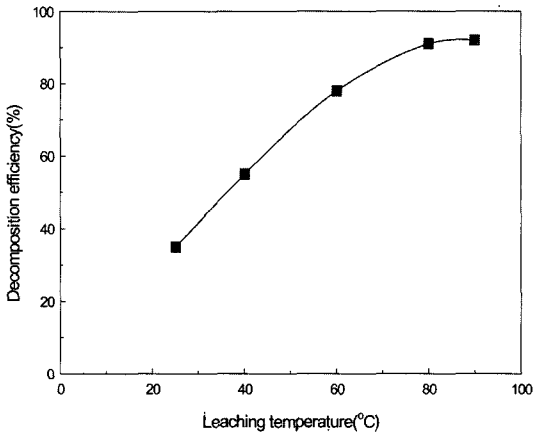


Fig. 7. Effect of leaching temp. on the HCl leaching of decomposed monazite (HCl conc. 8 N, leaching time 2 hrs).

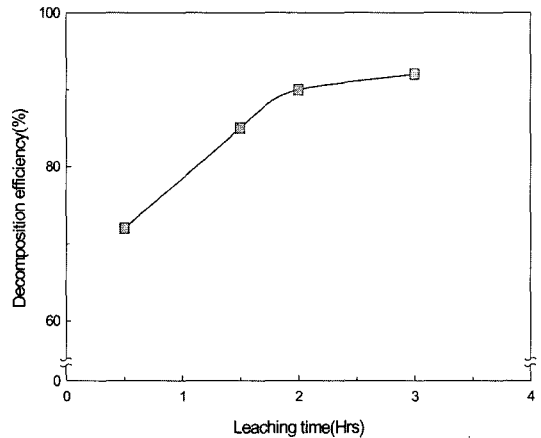


Fig. 8. Effect of leaching time on the HCl leaching of decomposed monazite. (decomposition temp. 460°C, NaOH mole ratio 6, leaching temp. 80°C, HCl conc. 8 N, pulp density 10%).

이 증가하는 일반적 현상과 일치한다. 저온에서 침출하는 것이 바람직하지만 장치 및 경제성 등을 고려하여 침출율이 비교적 높은 80°C 정도의 침출온도를 선택하였다.

3.7. 침출시간이 염산 침출에 미치는 영향

Fig. 8은 일정조건(분해온도 460°C, NaOH 첨가량 mole ratio 6, 염산농도 8 N, 광액농도 10%, 침출온도 80°C)하에서 분해 침출실험을 하되, 염산 침출시간을 변화시켜 얻은 침출결과를 침출율로 나타낸 것이다. 이 결과에 의하면 침출시간이 증가함에 따라 침출율은 증가 추세를 보이지만, 침출시간 2시간 이후에는 침출율에 큰 변화가 없었다. 따라서 침출시간은 2시간이 적절하다고 사료된다.

전술한 최적조건하에서 국내 홍천산 모나자이트 정광을 분해 및 침출 처리한 다음 얻어진 희토류 원소별 분리를 위한 용매추출용 시료용액의 조성은 Table 2에 나타낸 분석결과와 같다.<sup>7)</sup>

4. 결 론

본 연구에서 국내 홍천산 모나자이트 정광의 가성소다 fritting 분해 및 분해산물의 염산침출을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 모나자이트 정광에 가성소다를 가한다음 일정온도로 가열하여 실험한 결과, 분해반응은 입자크기가 작아지고 반응온도가 높아지며 가성소다 첨가량이 많아질수록 효과적이었다. 그리고 분해반응의 조건은 입자크기가 -200 mesh 이하이면 적절하였고, 반응온도 460°C 부근에서 원활한 분해가 이루어 졌으며, 가성소다 첨가량은 NaOH/TREO mole ratio 6 정도가 효과적이었다.

2) 모나자이트 정광의 가성소다 fritting 처리 후 뜨거운 물로 가용성분을 용해 제거한 다음 얻어진 분해산물의 염산 침출 시, 침출반응은 염산농도, 반응온도 및 반응시간이 증가되고 광액농도가 감소될수록 효과적이었다. 그리고 침출반응의 조건은 염산농도 8 N 및 반응온도 80°C 이상이 침출에 적절하였으며, 반응시간 2시간

Table 2. Chemical composition of rare earth chloride solution obtained by monazite treatment.

Component	La (%)	Ce (%)	Pr (%)	Nd (%)	Pm (%)	Sm (%)	Eu (ppm)	Gd (%)
Composition	8.21	20.5	2.66	8.67	-	1.31	213	0.72
Component	Tb (ppm)	Dy (%)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)	Y (%)
Composition	843	0.34	565	804	-	496	-	1.35

및 광액농도 10%정도가 효과적이었다. 최적의 조건하에서 모나자이트의 분해침출율은 90%이상이었다.

3) 모나자이트 정광을 최적의 분해 및 침출조건하에서 처리하여 용매추출법에 의한 희토류 원소별 분리 및 정제에 사용될 수 있는 혼합 염화 희토류 시료용액을 얻을 수 있다.

사 사

이 연구는 에너지 관리공단 자원기술사업의 연구비 지원에 의하여 수행된 것이며, 지면을 빌어 그간의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Bearnse, A.E., Calkins, G.D., and Filbert, R.B., 1954: Thorium and rare earth from monazite, Chem. Eng. Prog., 50, pp. 235-240

2. Yu Zongsen, and Chen Minbo, 1995: Rare earth elements and their applications, pp. 52-60, Metallurgical Industry Press, Beijing.

3. 김준수, 김성돈, 유효신, 이재천, 1988: 희토류정광으로부터 희토류금속 산화물의 분리정제, pp. 10-29, 한국동력자원연구소 보고서.

4. 윤호성, 김성돈, 김철주, 박형규, 김준수, 1997: 산 및 알칼리를 이용한 불탄산염 희토류 광(Bastnasite)의 분해 및 침출, 한국자원공학회지, 34(5), pp. 524-530.

5. 윤호성, 김성돈, 김철주, 김준수, 한춘, 1998: 황산화 반응에 의한 불탄산염 희토류광(Bastnasite)의 분해, 침출 및 세립 수산화물의 회수, 공업화학회지, 9(3), pp. 407-412.

6. 윤호성, 김성돈, 김철주, 김준수, 1998: 산화배스에 의한 불탄산염 희토류광(Bastnasite)의 분해 및 황산침출, 한국자원공학회지, 34(4), pp. 349-355.

7. Sato, H., and Mori, T., 1989: The separation and purification of rare earth elements, Metallurgical Review of MMII, 6(2), pp. 147-152.

金 俊 秀

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

尹 虎 成

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

金 聖 敦

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

金 哲 主

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조

李 珍 榮

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제11권 2호 참조