

廢세륨研磨材 乾燥粉末로부터 空氣酸化 및 酸度調節에 의한 水酸化세륨의 分離回收[†]

*尹虎成 · 金哲主 · 嚴炯春 · 金俊秀

韓國地質資源研究院, 資源活用素材研究部

Separation of Cerium Hydroxide from Wasted Cerium Polishing Powders by the Aeration and Acidity-Controlling Method[†]

*Ho-Sung Yoon, Chul-Joo Kim, Hyoung-Choon Eom, and Joon-Soo Kim

Mineral & Materials Processing Division,

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Taejeon 305-350, Korea

요 약

본 연구에서는 CRT용 폐세륨연마재 건조분말로부터 수산화세륨을 선택적으로 분리회수 하고자 하였다. 폐세륨연마재에는 산화회토류가 약 64.5% 함유되어 있으며, 이중 산화세륨은 36.5%로서 전체 회토류 중 56.3%를 차지한다. 산화세륨은 회토류원소들 중에서 가장 안정된 형태로 이에 대한 분해가 용이하지 않다. 그러므로 황산화반응을 이용하여 산화회토류 및 산화세륨을 분해하고 수침출을 통하여 회토류의 분리·회수율을 향상시키고자 하였다. 침출용액의 회토류는 황산나트륨을 이용한 복염[$\text{Re} \cdot \text{Na}(\text{SO}_4)_2$] 형태로 회수한 후, 수산화나트륨 수용액에 투입하여 수산화회토류 슬러리를 제조하였다. 공기 접촉에 의하여 3가 수산화세륨을 4가 수산화세륨으로 산화시킨 후 산도조절에 의하여 기타 수산화회토류로부터 수산화세륨을 분리하였다.

주제어 : 폐세륨연마재, 황산화반응, 침출, 복염침전, 공기산화, 산도조절법

Abstract

In this study, the separation and recovery of cerium hydroxide was investigated from the wasted cerium polishing powders. Waste cerium polishing powder contains 64.5 wt% of rare earth oxide and the content of cerium oxide is 36.5 wt%. Since cerium oxide, 56.3% of rare earths, is the most stable state in rare earth, the dissolution of cerium oxide in acid solution is not easy. Therefore the process of rare earth oxide by sulfation and water leaching was examined in order to increase the recovery of rare earth. Rare earth elements were recovered in the form of $\text{Re} \cdot \text{Na}(\text{SO}_4)_2$ by the addition of sodium sulfate to leached solution. The slurry of rare earth hydroxide was prepared by the addition of $\text{Re} \cdot \text{Na}(\text{SO}_4)_2$ to sodium hydroxide solution. After the oxidation of cerous hydroxide($\text{Ce}(\text{OH})_3$) to ceric hydroxide($\text{Ce}(\text{OH})_4$) by aeration, ceric hydroxide was separated from other rare earth hydroxides by controlling the acidity of solution.

Key words : wasted cerium polishing powders, sulfation, leaching, double salt precipitation, aeration, acidity-control

1. 서 론

회토류 금속 및 화합물들은 최근 산업이 급격히 발전함에 따라 전기, 전자, 촉매, 광학, 특수금속, 초전도체

및 형광체 등 첨단산업의 소재로서 수요가 급증하고 있으며, 특히 분리·정제 기술의 발달에 의하여 원소별 고순도 회토류를 공업적으로 생산함으로써, 회토류원소들의 자기적, 광학적, 화학적 등 각종 뛰어난 특성을 이용하여 광범위한 분야에서 그 용도가 다양해지고 있다¹⁾. 한편 우리 나라도 아직은 그 수요가 적지만 앞으로 침

[†] 2005년 6월 13일 접수, 2005년 10월 19일 수리

*E-mail: hsyoon@kigam.re.kr

단산업의 발달과 더불어 크게 증가할 것으로 예측되는데, 희토류 생산국들이 전략적인 차원에서 수출을 규제하거나 기술이전을 기피하고 있기 때문에 이에 대한 연구 개발과 자원확보가 시급한 실정이다. 국내의 희토류 관련 산업현황 및 기술동향을 살펴보면, 정보통신산업의 발달로 희토류 금속의 산업적 응용성이 높고 특히, 형광체 및 자석류 등 첨단 전자산업 분야에 지속적으로 대량 수요가 예측되고 있으며, 특히 2000년도 국내 희토류 수요는 연마용 산화세륨(CeO_2)이 2,000톤, 세륨화합물 60톤, 칼라 TV 형광체용 산화이트륨 204톤, 산화유로퓸 11톤, 산화프라세오디뮴 3.5톤, 산화어븀 2.4톤, 산화네오디뮴 4.3톤이 수입되었으며, 물량면으로는 세륨이 대부분을 차지하고 있다²⁾.

산화세륨(CeO_2)을 주성분으로 하는 세륨계 연마재는 여러 가지 유리재료의 연마에 사용되고 있으며, 특히 최근에는 하드디스크 등의 자기 기록매체용 유리, 액정 디스플레이(LCD)의 유리기판과 같은 전기·전자기에서 사용되고 있는 유리재료의 연마에도 사용되는 등, 그 응용분야가 넓어지고 있다. 세계 디스플레이 시장에서 우위를 점하고 있는 국내의 현실에서 이러한 LCD 및 반도체 기판 연마 슬러리의 사용량은 급증하여 폐연마 슬러리의 발생량이 급격히 증가하고 있는 실정이다. 폐연마 슬러리의 통상적인 처리방법은 연마공정이 완료된 폐슬러리를 정화 장치에 보내어 침전법으로 고상 입자를 분리 후 액체를 화학적으로 처리하여 방출하고, 분리된 폐슬러리는 매립하고 있다³⁾.

그러므로 본 연구에서는 매립하고 있는 세륨연마재 폐슬러지 건조분말로부터 전량 수입에 의존하는 수산화세륨을 분리회수하는 공정을 개발하고자 하였다. 폐세륨연마재 건조분말을 황산과 혼합하여 황산화반응을 수행한 후 수침출 공정을 거친 희토류 함유 침출용액으로부터 세륨을 포함한 수산화희토류를 제조하고, 공기를 이용하여 수산화희토류 내 세륨을 4가로 산화시킨 후, 황산수용액으로 수산화세륨을 제외한 수산화희토류들을 용해하여 수산화세륨을 정제, 회수하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 장치

본 연구에서 출발물질로 사용한 CRT 세륨연마재 폐슬러리는 연마공정에서 연마슬러리 상태로 연마공정에 투입된 후 연마공정을 거쳐 나오는 연마재 슬러리를 침강조에서 회수·건조한 것이다. Table 1은 폐세륨연마

Table 1. Chemical compositions of waste cerium polishing powder.

Composition	TREO*(%)	Ce(%)
Content	64.5	36.3

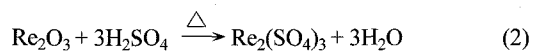
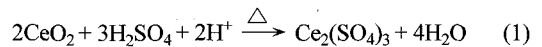
*TREO : Total Rare Earth Oxide

재 건조분말의 성분분석을 나타내고 있는데, 전체 희토류 산화물(TREO)은 약 64.5 wt%이며 세륨은 36.3%로서 전체 희토류 산화물 중 세륨이 약 56.3%를 차지하고 있다.

본 연구에서 폐연마슬러리 건조분말의 열처리 및 황산화분해반응에 사용한 노는 30cm(H)×30cm(W)×30cm(L)의 siliconit 발열체를 열원으로 사용한 muffle furnace로서, 온도는 P.I.D. 조절기에 의하여 제어하였다. 폐슬러리 건조분말의 수 침출조로는 내경 ϕ 85 mm, 외경 ϕ 90 mm, 높이 100 mm인 Pyrex 재질의 반응기를 사용하였으며, 반응온도는 hot plate를 이용하여 조절하였다. 그리고 고온 침출시 용액의 증발 방지를 위하여 응축기를 반응기에 부착하였다.

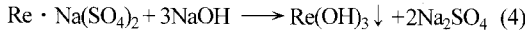
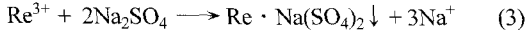
2.2. 실험방법

산화희토류는 일반적으로 산에 잘 용해되나, 산화세륨은 희토류원소들 중에서 가장 안정된 형태로 이에 대한 분해가 용이하지 않다. 따라서 가장 효과적인 방법은 황산화반응에 의하여 세륨을 황산염으로 전환하여 용해시키는 것이 가장 효과적이다. 세륨과 희토류 원소들의 황산화 분해반응은 다음 식들과 같으며, 황산화 분해반응이 이루어진 산물을 수침출시킴으로써 희토류와 세륨을 회수하게 된다^{4,5)}. 아래 식에서 Δ 는 가열을 의미한다.



폐연마재 건조분말에 적정량의 황산을 첨가하여 혼합한 후 muffle furnace에서 600°C로 2시간 황산화반응을 수행시켰다. 이후 황산화 반응된 시료를 물에 첨가하여 일정 조건으로 수침출을 하였다. 수침출 후 여과여액에 옥살산을 첨가하여 용액에 존재하는 희토류원소들을 옥살산염으로 침전시켜 회수하였다. 회수된 옥살산염을 900°C에서 소성하여 무게를 측정함으로써, 각 조건에 따른 희토류원소들의 침출율을 구하였다. 침출용액에서 희토류는 황산나트륨을 사용한 복침전법을

이용하여 황산나트륨희토류 복합[$\text{Re} \cdot \text{Na}(\text{SO}_4)_2$]으로 회수하였다⁶⁾. 회수된 황산나트륨희토류를 수산화나트륨 수용액에 투입하면, 수용액에서 수산화희토류가 침전된다.



3가의 수산화세륨을 산화시키기 위하여 수산화희토류 침전물을 저어주면서 공기 생성기를 이용하여 공기를 주입하였다. 세륨 산화 후 수산화희토류를 여과·수세 척하여 적정 산도의 황산 수용액으로 수산화희토류를 용해시킴으로서 수산화세륨을 분리회수하였다. 수산화세륨의 회수율은 회수된 수산화세륨의 무게를 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황산화반응에 의한 폐세륨연마재 건조분말의 분해 및 수침출

폐세륨연마재 건조분말로부터 희토류 성분을 회수하기 위하여 황산화반응시 황산첨가량 그리고 수침출시 침출온도, 침출시간, 광액농도를 변수로 이들이 침출에 미치는 영향을 고찰함으로써 폐세륨연마재 건조분말의 희토류 성분의 최적 분해 및 침출조건을 확립하고자 하였다.

Fig. 1은 폐세륨연마재 건조분말 100 g에 희토류 함량 대비 황산(98 wt%)을 1.5당량(83.55 g)에서 3당량(167.1 g)으로 변화시키면서 600°C에서 2시간 황산화반응 후 수침출을 수행한 결과를 나타내고 있다. 희토류

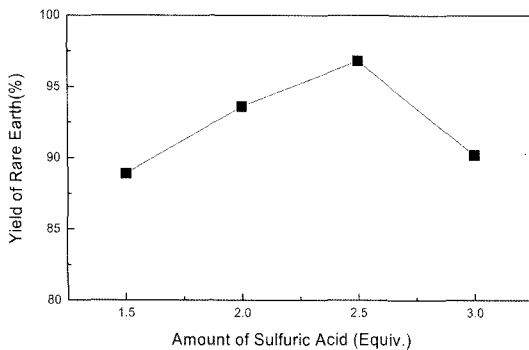


Fig. 1. Effect of amount of sulfuric acid on the yield of rare earth. (Sulfation Temp. & Time; 600°C, 2 hrs., Leaching Temp. & Time; 50°C, 2 hrs., Pulp density; 10%)

의 경우에 황산 첨가량이 증가할수록 침출율은 증가하나 3당량 이상에서는 침출율이 저하되었다. 이와 같이 황산첨가량이 3당량 이상으로 증가함에 따라 희토류의 침출율이 급격히 감소하는 이유는 SO_4^{2-} 의 증가에 따른 공동이온 효과에 의하여 황산희토류[$\text{Re}_2(\text{SO}_4)_3$]의 용해도가 감소하기 때문인 것으로 사료된다⁷⁾. 그러므로 폐세륨연마재 건조분말을 황산화반응시킬 때, 황산첨가량은 폐세륨연마재 건조분말의 희토류 대비 약 2.5당량이 적절하였다.

Fig. 2는 황산 첨가량 2.5당량, 황산화반응온도 600°C에서 2시간 황산화반응된 시료물의 수침출시 침출온도(30~70°C)에 따른 실험결과를 나타내고 있다. 침출온도가 증가함에 따라 희토류의 침출율이 증가하는데, 희토류의 경우에는 50°C를 기준으로 침출온도가 증가함

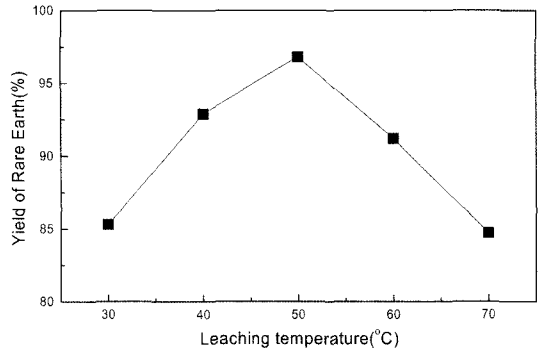


Fig. 2. Effect of leaching temperature on the yield of rare earth. (sulfation temp. & time; 600°C, 2 hrs., sulfuric acid; 2.5equiv., leaching time; 2 hrs., pulp density; 10%)

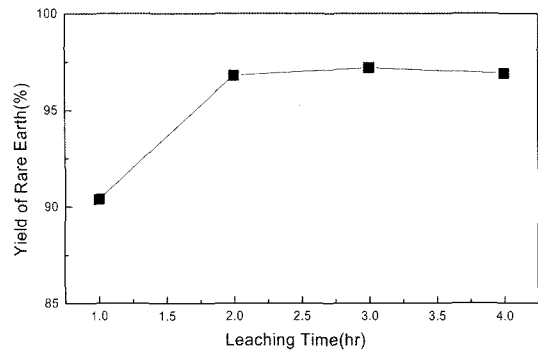


Fig. 3. Effect of leaching time on the yield of rare earth. (sulfation temp. & time; 600°C, 2 hrs., sulfuric acid; 2.5equiv., leaching temperature; 50°C, pulp density; 10%)

Table 2. Solubilities of some rare earth sulfate in water at various temperatures. (g/100 g of H₂O)

Substances	Formula	20°C	40°C	60°C	80°C
Cerium(III) sulfate	Ce ₂ (SO ₄) ₃	9.84	5.63		
Lanthanum sulfate	La ₂ (SO ₄) ₃	2.33	1.67	1.26	0.91
Praseodymium sulfate	Pr ₂ (SO ₄) ₃	12.6	2.56	5.04	3.5
Neodymium sulfate	Nd ₂ (SO ₄) ₃	7.1	4.1	2.8	2.1

에 따라 침출율이 저하되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 황산희토류(Re₂(SO₄)₃)의 용해도는 수용액의 온도가 증가함에 따라 감소한다고 알려져 있다(Table 2 참조)⁸⁾. 따라서 수용액의 온도가 50°C 이상에서 희토류의 침출율이 감소하는 이유는 황산희토류의 용해도 감소 때문이라고 사료된다. 그러므로 본 연구조건에서는 침출 온도 50°C가 최적임을 알 수 있다.

Fig. 3은 황산 첨가량 2.5당량, 황산화반응 온도 및 시간이 600°C, 2시간에서 황산화분해반응된 산물의 수 침출 시 침출시간 변화에 따른 희토류의 침출율을 나타내고 있는데, 침출시간 1~4시간에 따른 침출율은 크게 변하지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 수 침출시 황산화반응된 산물의 광액농도 변화에 따른 침출율을 나타내고 있는데, 광액농도가 10% 일 때 침출율은 최대값을 보이고 있다. 광액농도가 10% 보다 적을 때 침출율이 감소하는 이유는 물의 과량 첨가에 따른 수용액의 산도(acidity)가 감소하고, 수용액의 산도가 감소함에 따라 일부 4가의 세륨이온들은 황산매질에서 산도가 낮을 때 황산세륨복염 및 세륨 수산화물로 침전되기 때문으로 사료된다⁹⁾. 따라서 수침출시 수용액의 산도가 적정수준([H⁺]=0.1 N)을 유지해야 하는 것이 요구되며, 이를 유지하기 위하여 광액의 농도는 약 10%가 가장 적절하다고 사료된다.

본 연구는 전보⁶⁾에서 얻은 결과와 거의 유사하며, 따라서 산화세륨이 포함된 산화희토류 함유 분말은 황산화 반응과 수침출에 의하여 99% 희토류 성분을 침출시킬 수 있음을 재확인하였다.

3.2. 공기에 의한 세륨의 산화 및 수산화세륨의 분리 회수

수산화희토류는 수침출 용액의 pH를 6-7 이상으로 증가시켜 희토류 이온들이 수산화 이온과 결합하여 수산화희토류 침전물로 얻을 수 있다. 그러나 이와 같은 방법은 용액의 pH를 증가시키기 위하여 첨가되는 수산화나트륨의 소모량이 많으며, 또한 침전되는 수산화희토류는 젤라틴 형태로서 여과과정에 많은 시간이 소요되는 단점이 있다. 희토류원소들은 침출용액에서 황산염

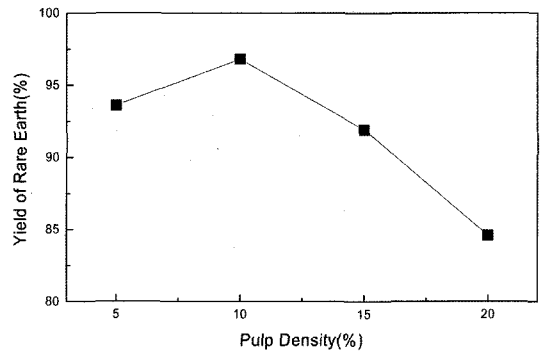


Fig. 4. Effect of pulp density on the yield of rare earth. (sulfation temp. & time; 600°C, 2 hrs., sulfuric acid; 2.5equiv., leaching temperature & time; 50°C & 2 hrs)

[Re₂(SO₄)₂] 형태로 이온화되어 있는데, 여기에 황산알카리 금속(Na, K, Li 등)을 첨가하면 황산이중염의 복염[Re · Na(SO₄)₂] 형태로 침전된다. 이러한 방법은 침출 용액의 희토류를 신속하게 분리회수하는 장점이 있다¹⁰⁾. 그러므로 본 연구에서는 수침출용액으로부터 수산화희토류를 침전시키기 위한 중간생성물로서 황산나트륨을 첨가하여 황산나트륨희토류 복염을 제조하였다(반응식 (3)). 황산나트륨 첨가량은 수침출용액의 희토류 함량 대비 2당량이었으며, 침전반응은 40°C에서 1시간 수행되었다⁷⁾. 침전된 황산나트륨희토류 복염을 여과한 후, 여액에 옥살산을 첨가하여 희토류 성분의 존재 유무를 확인하였다. 희토류 함유 용액에 옥살산을 첨가하면 희토류 성분은 희토류옥살레이트로 침전되는데, 희토류옥살레이트의 수용액상에서의 용해도를 살펴보면, 란타넘옥살레이트는 1.5×10⁻⁴ g/100 g of water이며 세륨옥살레이트는 수용액에 녹지 않는다¹⁰⁾. 본 연구에서 황산나트륨희토류 복염 침전 후 여액에 옥살산을 첨가한 결과 희토류옥살레이트가 검출되지 않았으며 따라서 침출용액 내 희토류 성분은 황산나트륨희토류 복염 형태로 전량 회수할 수 있었다.

상기와 같이 회수된 황산나트륨희토류 복염을 수산화나트륨 수용액에 첨가하면 세륨이 포함된 수산화희토류

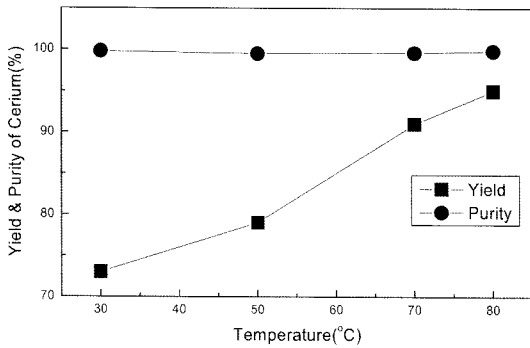


Fig. 5. Effect of solution temperature on the oxidation of cerium during aeration. (aeration time; 4 hrs, pH of sulfuric acid solution; 2.5)

로 전환된다(반응식 (4) 참조). 수산화희토류 침전용액에 공기를 주입하면 수산화희토류에 포함되어 있는 수산화세륨은 3가에서 4가 수산화세륨으로 산화된다. Ce^{4+}/Ce^{3+} 의 산화환원 전위는 용액의 pH 증가에 따라 감소된다¹⁰⁾. 용액의 pH가 1.0에서 9.5로 변할 때 산화환원 전위는 1.46 V로부터 0.163 V로 감소되기 때문에⁹⁾, 알칼리 매질에서 세륨은 쉽게 산화된다. 3가 세륨을 산화시키기 위해서는 과산화수소와 같은 산화제를 이용하는 것이 일반적이나, 3가 수산화세륨은 산화력이 매우 커서 대기 중에 노출되거나 또는 수세척 공정에서 일부 표면이 산화된다. 그러므로 본 연구에서는 황산나트륨 희토류를 수산화나트륨 수용액에 첨가하여 수산화희토류로 전환시킨 후 수산화희토류 침전용액의 pH는 약 10 정도가 유지되기 때문에, 이 침전용액에 직접 공기를 주입하므로써 3가의 수산화세륨을 4가의 수산화세륨으로 산화시켰다.

Table 3은 황산매질에서 희토류 이온들이 수산화물로 침전되는 수용액의 pH를 나타내고 있는데, 3가 희토류 이온들은 pH 6-7에서 수산화희토류로 침전되며, 4가 세륨 이온은 pH 2.6에서 수산화세륨[Ce(OH)₄]으로 침전된다⁹⁾. 그러므로 수침출용액의 3가 수산화세륨[Ce(OH)₃]을 4가 수산화세륨으로 산화시킨 후, 여과하여 적정 pH를 갖는 묽은 황산에 투입하면 수산화희토류는 용해되고, 4가 수산화세륨은 용해되지 않으므로 4가 수산화세륨을 기타 수산화희토류로부터 분리할 수 있다.

그러므로 본 연구에서는 이러한 세륨의 산화특성을 이용하여 수산화희토류 수용액에 충분한 공기를 불어 넣어주어 접촉해 함으로서 3가 수산화세륨을 4가 수산화세륨으로 산화시켜 기타 희토류로부터 세륨을 분리하

Table 3. pH of sulfuric acid aqueous solution at which rare earth hydroxides precipitate.

Media	SO ₄ ⁻
Rare earth elements	pH
La ³⁺	7.41
Ce ³⁺	7.35
Pr ³⁺	7.17
Nd ³⁺	6.95
Sm ³⁺	6.70
Eu ³⁺	6.68
Y ³⁺	6.83
Ce ⁴⁺	2.65

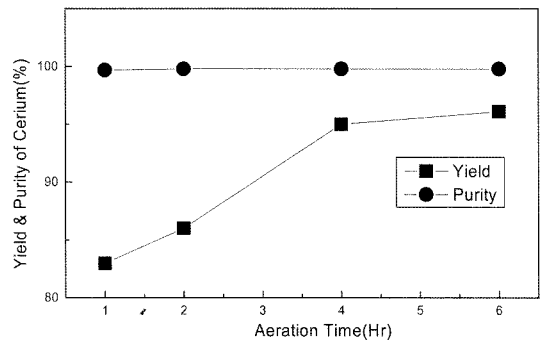


Fig. 6. Effect of aeration time on the oxidation of cerium. (oxidation temperature; 80°C, pH of sulfuric acid solution; 2.5)

고자 하였다.

Fig. 5와 6은 수산화희토류 침전용액의 온도와 공기 주입 시간을 변화시키면서 3가 수산화세륨을 산화시킨 후, 회수된 4가 수산화세륨의 회수율 및 순도를 나타내고 있다. 세륨을 산화시킨 후 수산화희토류 및 4가 수산화세륨을 여과하여 묽은 황산수용액(pH=2.5)에 투입하여 수산화희토류를 용해시키고 불용화된 4가 수산화세륨을 여과, 건조시켜 무게 측정 및 ICP를 이용한 성분분석을 통하여 4가 수산화세륨의 회수율 및 순도를 얻을 수 있었다. 이들 결과에 의하면, 공기에 의한 3가 수산화세륨 산화 시 수산화희토류 침전용액의 온도와 공기주입시간이 증가함에 따라 4가 수산화세륨의 회수율이 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 희토류 원소의 화학적 성질은 일반적으로 란타니드 수축으로 설명되고 있다¹⁾. 란타니드 수축은 La³⁺에서 Lu³⁺ 순서로 원소의 이온 반경이 감소하는 현상을 말한다. 이 결과

란타넘(La) 보다 루테튬(Lu)이 전자를 떨어뜨리기 어렵게 되므로 염기도는 란타넘에서 루테튬으로 갈수록 약해지며, 따라서 전자친화력은 란타넘에서 루테튬으로 갈수록 강해진다. 그러므로 원자번호가 증가함에 따라 가수분해에 의하여 수산화물로 침전되는 수용액의 pH 값이 감소하며, 이러한 내용은 Table 3의 결과를 통하여 알 수 있다.

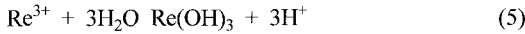


Table 4는 대표적인 3가 수산화희토류의 용해도와 용해도곱을 나타내고 있다. 수산화희토류의 용해도 곱은 란타넘의 $\text{pK}_{\text{sp}} = -19.0$ 에서 루테튬의 $\text{pK}_{\text{sp}} = -23.7$ 까지 변한다. 그러나 4가 세륨(Ce^{4+})의 수산화물은 $\text{pK}_{\text{sp}} = -51$ 로 3가 희토류 원소들과 비교하여 더욱 쉽게 가수분해가 일어난다¹⁰⁾. 따라서 4가 세륨은 가수분해를 통하여 수산화물로 침전되는 수용액의 pH가 다른 3가 희토류에 비하여 매우 낮기 때문에 황산수용액의 산도를 조절함으로써 4가 수산화세륨은 용해되지 않고 분리회수할 수 있다. 그러므로 공기 주입에 의한 수산화희토류 침전용액 내 3가 수산화세륨의 산화 시 침전용액의 온도와 공기주입 시간이 증가함에 따라 3가 수산화세륨이 4가 수산화세륨으로의 산화가 증가하였고 결과적으로 수산화세륨의 회수율이 증가하였다. 그러나 회수된 수산화세륨의 순도는 99% 이상으로 침전용액의 온도와 공기주입 시간에 영향을 받지 않으며, 따라서 4가로 산화된 수산화세륨은 황산수용액의 pH를 조절에 의하여 3가 수산화희토류로부터 쉽게 분리회수할 수 있다. 또한 본 연구조건에서 95% 이상의 수산화세륨을 회수하기 위해서는 수산화희토류 침전용액의 온도 80°C에서 4시간 이상의 공기 주입이 이루어져야 함을 알 수 있다.

Fig. 7은 수산화희토류 침전용액의 온도 80에서 4시간 동안 공기를 주입하여 회수된 수산화희토류와 산화

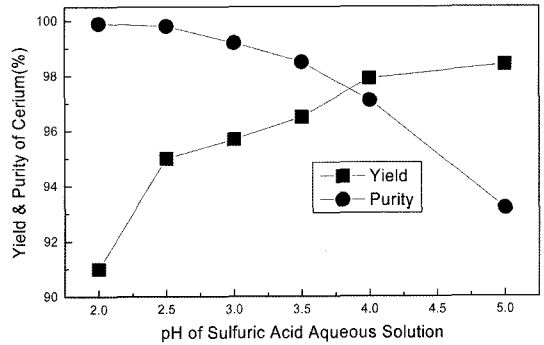


Fig. 7. Effect of pH of sulfuric acid solution on the yield and purity of cerium hydroxide. (oxidation temperature; 80°C, aeration time; 4 hours)

된 4가 수산화세륨을 묶은 황산에 투입하여 수산화희토류를 용해시킬 때, 황산수용액의 pH가 4가 수산화세륨의 회수에 미치는 영향을 보여주고 있다. 황산수용액의 pH 2.5를 기준으로 침전용액의 pH 감소에 따라 수산화세륨의 회수율은 감소하고 순도는 증가하며, 반면에 pH 증가에 따라 수산화세륨의 회수율은 증가하고 순도는 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 Table 3에서 언급한 바와 같이 4가 세륨은 황산수용액의 pH 2.6에서 가수분해를 통하여 수산화물로 침전되므로 이보다 pH가 낮을 때(pH=2.0)는 일부 수산화세륨이 용해되고, pH가 높을 때(pH=3.0)는 산화되지 않은 3가의 수산화세륨을 포함하는 수산화희토류가 일부 용해되지 않기 때문에 회수율은 증가하고 순도는 감소하는 것이라 사료된다. 따라서 순도 99% 이상의 수산화세륨을 95% 이상 회수하기 위해서는, 3가 수산화희토류 용해 시 황산수용액의 pH 2.5 정도에서 이루어져야 하며, 이러한 결과로부터 본 연구조건에서의 세륨 산화율은 약 95% 정도인 것을 알 수 있었다.

Table 4. The solubility and the solubility product constant of rare earth hydroxide.

Element	Ksp, 25°C	Solubility	
		mM(Re^{3+})	Re_2O_3 (mg/l)
La	1.1×10^{-19}	8.0×10^{-3}	1.3
Ce	7.0×10^{-21}	4.0×10^{-3}	0.7
Pr	8.0×10^{-21}	4.2×10^{-3}	0.7
Nd	3.1×10^{-21}	1.8×10^{-3}	0.3
Sm	4.6×10^{-23}	1.1×10^{-3}	0.2
Eu	1.3×10^{-23}	0.8×10^{-3}	0.14
Gd	1.8×10^{-23}	0.9×10^{-3}	0.16
Lu	3.9×10^{-24}	0.6×10^{-3}	0.12

4. 결 론

본 연구에서는 CRT용 폐세륨연마재 건조분말로부터 황산화반응과 수침출을 통하여 희토류 성분을 침출시켰으며, 침출용액으로부터 회수된 수산화희토류로부터 공기 접촉에 의한 3가 수산화세륨을 4가 수산화세륨으로 산화시킨 후 산도조절에 의하여 수산화세륨을 분리하였다. 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 황산화반응 시 황산첨가량은 2.5당량, 반응시간 2시간, 수침출 시 침출온도 50°C, 침출시간 2시간, 광액

농도 10%가 최적 조건이었으며, 이 조건에서 회토류의 침출율은 96.8% 이었다.

2) 수침출용액에 황산나트륨을 첨가하여 황산나트륨 회토류복염 침전 시, 황산나트륨 첨가량은 수침출용액의 회토류 함량 대비 2당량이었으며, 침전반응은 40°C에서 1시간이 적절하였으며, 회토류의 회수율은 99% 이상이었다.

3) 황산나트륨회토류 복염으로부터 얻어진 수산화회토류 슬러리에서 순도 99% 이상과 회수율 95% 이상의 수산화세품을 회수하기 위해서 공기 주입조건은 수산화회토류 침전용액의 온도 80°C, 주입시간은 4시간이었으며, 수산화회토류 용해 시 황산수용액의 pH는 2.5 정도가 적절하였다.

참고문헌

1. 박홍식, 1989: 회토류 금속의 제조와 응용, 산업기술정보원 조사연구보고서.
2. 관세청, 2001: 무역통계연보.
3. 김남두, 전재홍, 임형섭, 2001: 폐연마 슬러리의 재생방법 및 재생된 슬러리를 재활용하는 방법, 대한민국 특허, 특 2001-0092183.
4. Yu, Z. S. and Chen, M. B., 1995: *Rare Earth Element & Their Applications*, Metallurgical Industry Press, Beijing
5. Yoon, H. S. et al., 1997 : *A Study on the Decomposition and Leaching of Bastnasite with Acid and Base*, J. of the Korean Institute of Mineral & Energy Resources Eng., **34**(5), pp. 524-530.
6. Yoon, H. S. et al., 2003 : *Separation of Rare Earth and Aluminium from the dried Powder of Waste Cerium Polishing Slurry*, J. of Korea Inst. of Resources Recycling, **12**(5), pp. 10-15.
7. Lee, J. C. et al., 1998 : *Extraction of Neodymium from Nd-Fe-B Magnet Scraps by Sulfuric Acid*, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **36**(6), pp. 967-972.
8. Dean, J. A., 1985: *Physical Properties*, Lange's Handbook of Chemistry, 13th Edition, McGraw-Hill, NewYork, pp. 10-10-10-21.
9. Yoon, H. S. et al., 1998 : *Decomposition and Leaching of Bastnasite by Sulfation and Recovery of Cerium Hydroxide from Leached Solution*, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, **9**(3), pp. 407-412.
10. 하여구, 하운경, 1999: 란타늄 원소들의 화학, 푸른길, p. 110.

尹 虎 成

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

金 哲 主

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

嚴 炯 春

- 2001년 경희대학교 환경학과 학과
- 2004년 경희대학교 환경학과 석사
- 현 재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 금속회수연구실



金 俊 秀

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