

희토류 광물의 분해 및 침출

이진영 / 전호석 / 김준수

한국지질자원연구원, 광물자원연구본부

Decomposition and leaching of Rare earth ore
Jin-Young Lee, Ho-Seok Jeon and Joon-Soo Kim
Mineral Resources Research Division
Korea Institute of Geoscience and Mineral
Resources, Daejeon, 305-350, Korea

- 요약 -

희토류 정광으로부터 첨단산업 원료소재로 수요가 급증하고 있는 고순도 희토류 소재를 제조하기 위한 가장 첫 공정은 침출 공정이다. 즉, 희토류 정광으로부터 원소별 희토류 성분을 분리하기 위해서는 용액상태로 전환이 필요한데, 이때 일반적인 산 및 알칼리 용액에는 희토류 성분은 침출이 되지 않으므로 강산 또는 강 알칼리 조건에서 희토류 정광을 침출 가능한 형태로 변환 시켜주는 분해공정이 선행되며 이후 산 침출에 의해 희토류 성분을 침출하게 된다.

본 고에서는 대표적인 희토류 광물인 모나자이트와 바스트나사이트, 그리고 이 두 광물의 혼합물 형태로 생산되는 혼합광물에 대한 분해 및 침출공정을 소개하고자 한다.

1. 서론

첨단 산업소재로 수요가 급증하고 있는

희토류 금속은 주기율표상에서 3족에 속하는 란타나이드 계 15개 원소(La~Lu)와 Sc 및 Y을 포함한 17개 원소를 지칭한다. 한편, 자연상에 존재하는 희토류가 함유된 광물은 200여종 이상으로 알려져 있으나 대부분의 희토류는 바스트나사이트, 모나자이트 및 제노타임으로부터 생산되어지고 있다.

자연에 존재하는 희토류광물은 선광공정을 통해 TREO 50%이상의 정광 형태로 생산된 후, 분해/침출-원소별 분리-화합물 및 금속 제조공정을 첨단산업 원료 소재로 이용되고 있다.

본 고에서는 대표적인 희토류 광물인 모나자이트와 바스트나사이트, 그리고 이 두 광물의 혼합물 형태로 생산되는 혼합광물 정광으로부터 고순도 희토류 원료소재를 생산하기위한 첫 공정인 희토류 정광의 분해 및 침출공정을 소개하고자 한다.

2. 모나자이트 정광의 분해

19세기말 희토류 공업이 태동한 이래 모나자이트는 희토류 공업의 주요한 원료로 자리잡았고, 모나자이트의 각종 분해방법이 개발되었으나 생산현장에서는 농황산분해

와 가성소다 분해 두가지 방법만 사용한다.

50년대 이전부터 사용된 농황산 분해법의 제일 큰 장점은 정광에 대한 적응성이 강하다는 것이다. 즉, 정광중에 가치 있는 원소 함량이 낮고 입도가 굵어도 비교적 만족한 결과를 얻을 수 있다. 단점은 황산이 설비를 쉽게 부식시키고 조업자 및 환경보호에 큰 문제를 발생시키며 정광중 함량이 희토류 다음으로 많은 인의 회수가 곤란하다는 것이다.

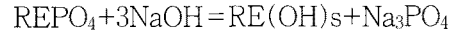
가성소다 분해법에 의한 모나자이트 분해 공장은 1952년에 프랑스의 기술을 이용하여 인도의 Always에 최초로 건립되었다. 그 후 미국, 브라질, 프랑스, 중국, 말레이시아, 북한 등이 잇따라 가성소다로 모나자이트를 처리하는 공장을 건립하였으며, 가성소다법이 점차적으로 농황산분해법을 대체하였다.

가성소다 분해공정의 장단점은 농황산법과는 달리 가능한 공정투입원료는 불순물 함량이 적고, 분해전에 정광을 미립화 하여야 한다는 단점이 있다. 그러나 가성소다 공정중 설비의 부식, 조업자 및 환경보호를 해결하기가 비교적 쉬우며 모나자이트중의 인 성분의 회수가 가능하여 현재 모나자이트 분해 공장은 대부분 알카리 분해법을 적용하고 있으며, 따라서 가성소다 분해 및 침출 공정을 소개하고자 한다.

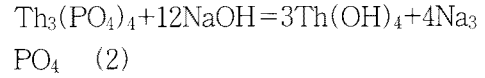
1) 가성소다 분해법

가. 분해반응

모나자이트 분해공장은 대부분 가성소다 상압분해법을 적용하고 있다. 모나자이트와 가성소다가 반응하여 희토류와 토륨은 물에 용해되지 않는 수산화물로 생성되고 인 성분은 수용성 인산나트륨으로 변환된다.



(1)



(2)

반응에 의해 생성된 수산화물은 정광 과립표면에 흡착하여 알칼리와 광물 입자 내부 모나자이트와의 반응을 방해한다. 따라서 정광이 325 mesh 이하로 미립화 되어야 90% 이상의 분해율을 얻을 수 있다. 그러므로 우선 정광을 일정한 입도까지 미립화한 후 분해공정에 투입하여야 한다.

모나자이트가 완전히 반응하는데 소요되는 이론 알칼리 사용량은 정광 질량의 50% 이나 대규모 생산공정에서는 모나자이트의 분해율을 향상시키기 위해 수산화나트륨 첨가량을 수산화나트륨/정광 = 1.3~1.5 범위로 첨가한다.

이러한 높은 알칼리농도는 분해반응의 속도를 증가시키고 더불어 알칼리용액의 끓는 점을 상승시킬 수 있다. 즉, 비교적 높은 알칼리농도를 사용하면 분해반응 온도를 제고할 수 있고 모나자이트와 알칼리간의 반응 속도도 향상시킬 수 있다.

그러나 알칼리 사용량을 고정하고 알칼리 농도를 증가시키면 반응시스템의 액체/고체 비가 낮아져서 반응물의 유동성이 낮아지고 고체 알칼리가 쉽게 석출되어 수송관을 막을 수 있다. 그러므로 생산공정에서는 47%~50% 알칼리용액을 사용하여 모나자이트를 분해시킨다. 분해온도 약 140°C에서 3~5시간 분해하면 분해율 약 97%의 만족할 만한 결과를 얻을 수 있다.

나. 세척

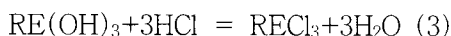
분해과정이 종료된 후 인산나트륨의 석출

을 방지하기 위하여 물로 희석 시키는 등 일정한 조건을 유지하여야 한다.

일정시간 방치하여 침전에 의한 고액분리한 후 다시 더운물로 침전물을 세척한다. 이런 방식으로 수차례 세척해야 한다. 그 이유는 과량의 알칼리를 세척하여 제거할 뿐만 아니라 희토류, 토륨 등의 분리회수에 매우 악영향을 미치는 인 성분을 제거하기 위해서이다.

다. 희토류 성분의 선택적 용해에 의한 토륨 및 우라늄을 분리

염산으로 희토류 수산화물을 용해하는 반응은 다음과 같다.



세척후의 분해산물 중에 희토류 외에 토륨, 우라늄, 철 등 비희토류 원소가 있는데 희토류 성분을 묶은 염산으로 선택적으로 우선 용해 시키므로서 비 희토류성분을 분리할 수 있다.

라. 알칼리분해 용액의 종합이용

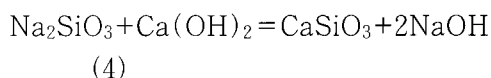
모나자이트 분해반응이 소모한 알칼리는 투입한 알칼리량의 40%에 불과하며 미반응 알칼리가 용액중에 남아 있다. 또한 반응에 참여한 알칼리는 인산나트륨으로 전환된다. 그러므로 분해후의 알칼리용액중의 미반응 알칼리와 인산나트륨의 회수는 본 공정에서 필수적이다.

먼저 인산나트륨 회수는 인산나트륨의 용해도 차이를 이용해 분리한다.

즉, 알칼리 분해용액과 1차 알칼리 분해산물 세척액을 증발, 농축시켜 용액의 끓는점이 135℃에 도달하면 이때 NaOH 농도가 약 47%가 된다. 이때 용액중의 99% 인산나트

륨이 결정으로 석출되며 이를 고액분리하여 분리한다.

모액중에는 가성소다뿐 아니라 규소 등의 불순물이 함유되어 있는데, 규소 성분의 불순물은 Ca(OH)₂를 첨가하여 규산칼슘으로 침전시켜 분리 제거한다.

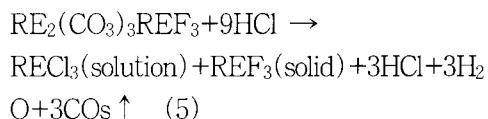


회수된 가성소다용액은 다시 모나자이트 분해 제조공정에 되돌려 분해제로 사용한다.

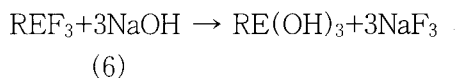
3. 바스트나사이트 정광의 분해

가. 염산 분해공정

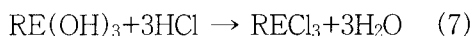
바스트나사이트 중에 함유된 희토류 원소는 90℃에서 4시간 동안에 고농도 HCl과 반응하여 가용성 희토류 염화물로 전환된다.



침출 여과 후 얻어진 REF₃ 고체는 반응온도 96℃에서 4시간 동안 20% NaOH 용액과 반응시키면 아래 반응식과 같이 희토류 수산화물로 전환된다.



반응 혼합물중의 용액을 제거하기 위하여 decantation 및 여과 과정을 거친 다음, 세척하면 희토류 수산화물 cake를 얻게되며, 이것은 식(5)에서 생성된 잔여 HCl를 중화시키는데 사용된다.



염화희토류 용액중에 함유된 철성분을 침전 제거시키기 위하여 pH 3.0으로 중화된 용액을 가열한 다음 H₂O₂를 첨가하며, 또한

barium을 침전 제거시키기 위하여 H₂SO₄를 첨가한다. 이후에 토륨 생성물과 과량의 SO₄²⁻를 침전 제거시키기 위하여 BaCl₂가 첨

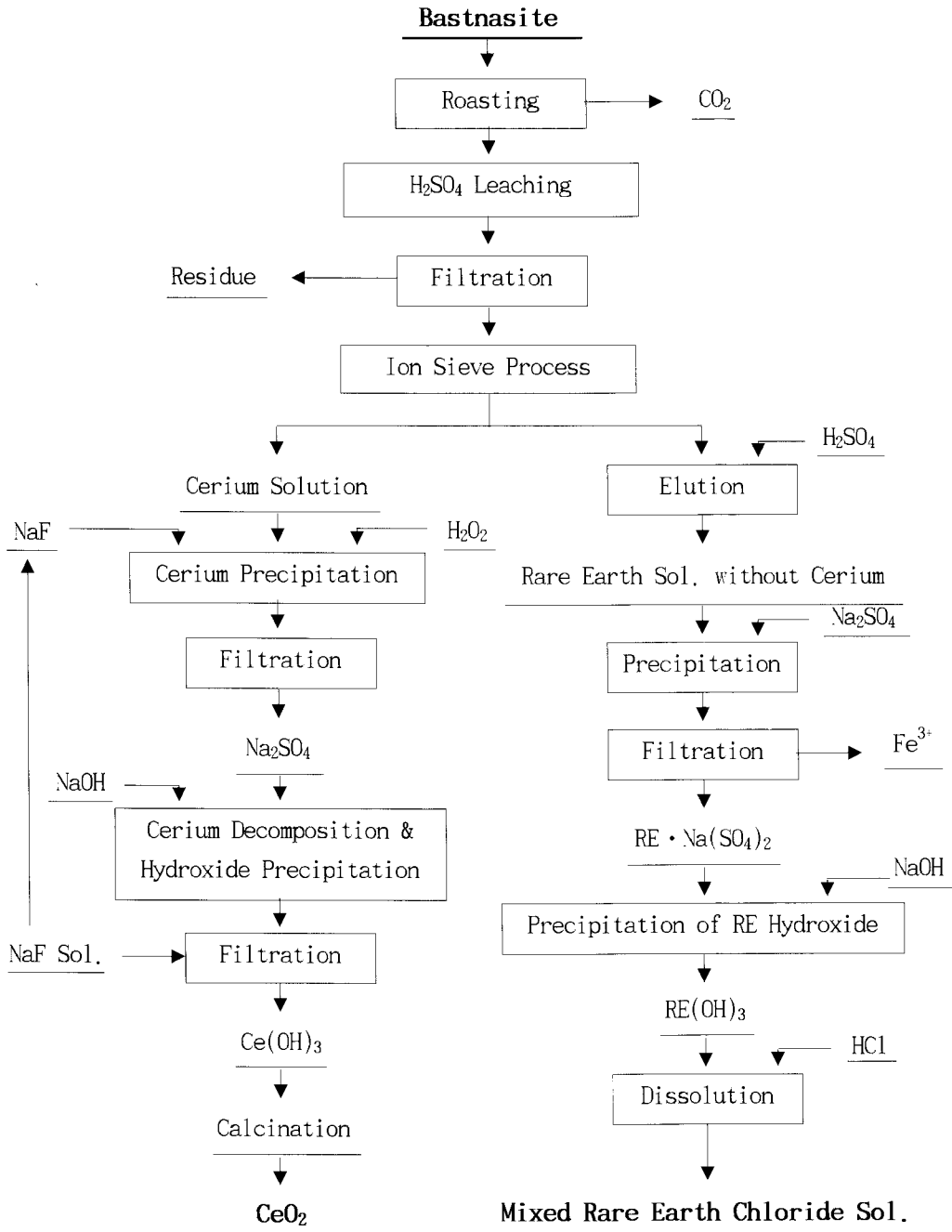


그림 1. 바스트나사이트 정광의 처리 공정도

가되는데, 이 과정을 거쳐서 용액내의 불순물들은 모두 제거된다. 침전 반응물질은 정제된 희토류 염화용액을 얻기 위하여 여과된 다음에 농축된 희토류 염화물의 고체 또는 용액으로 제조된다. 이 공정의 설계는 공정에 사용되는 고순도 바스트나사이트 농축물의 특성에 영향을 받으며, 적은 양의 시약 소모, 낮은 생산비 그리고 높은 수율의 희토류 농축물을 얻는 특징을 가지고 있다. 그러나 고농도의 HCl의 첨가에 따른 부식방지가 고려되어야 한다.

나. 황산 분해 공정

황산에 의한 바스트나사이트의 분해 공정은 산화배소, 황산침출로 이루어진다.

산화배소는 바스트나사이트내 희토류 원소들을 효과적으로 침출시키기 위하여 수행되는 전처리 공정으로서, 산화배소가 진행되면서 cerium은 3가에서 4가로 산화가 일어나며, 산화율은 약 95% 정도로 알려져 있다.

바스트나사이트 산화배소광 중의 희토류 원소는 황산용액에 의해서 침출이 효과적으로 이루어지는데, 이를 반응식으로 나타내면 다음과 같다.

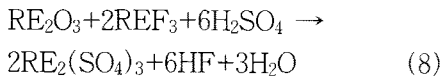


그림 1은 바스트나사이트 정광의 황산 분해 및 cerium 우선 분리에 대한 종합적인 공정의 한 예이다.

4. 혼합형 정광의 분해

내몽고 포두강철희토류 회사는 bastnasite 정광을 생산하는 외에 대량의 혼합형 희토

류 정광을 생산한다. 이 정광은 다음과 같은 특징이 있다.

희토류 광물은 bastnasite와 monazite가 대략 9 : 1~1 : 1의 비율로 혼합되어 있다.

- REO 함량이 30~60%(혹은 > 60%)이며, 정광중에 철광물(적철광, 자철광), 형석, 중정석, 인회석등 기타 광물을 함유하며, 소량의 니오비움 광물(Nb₂O₅ 약 0.1%)을 함유한다.

- 형석의 입도는 희토류광물의 입도보다 크다.

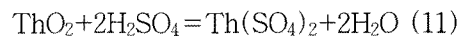
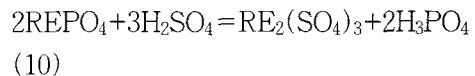
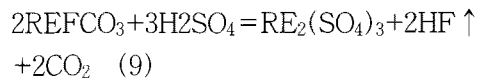
- 희토류원소는 경희토류를 위주로 함유되어 있고 일반적으로 중희토류함량이 미국산 bastnasite보다 높고 monazite보다 낮다. 그러나, Eu₂O₃함량은 예외적으로 monazite중 함량보다 매우높다.

- 방사성 원소함량이 monazite, xenotime 등 정광중 함량보다 상당히 적으나 토륨 함량이 bastnasite정광보다 높다.

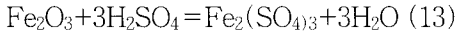
혼합형 정광의 분해 공정은 농황산법, 가성소다법, 소다법, 고온염화법 등이 있으나, 혼합형 정광의 구성광물 비율에 따라 적절한 분해공정을 선택해야 한다.

1) 농황산 분해

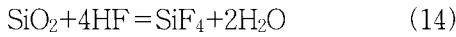
정광과 진한황산을 균일하게 혼합한 후 일정한 온도하에 분해시킨다. 광물중의 희토류, 토륨은 물에 쉽게 용해할 수 있는 황산염으로 변한다.



정광중의 형석, 철광물 등도 농황산과 반응한다.



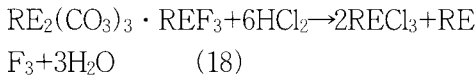
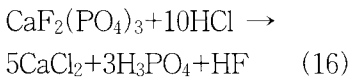
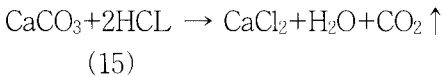
SiO₂과 HF의 반응은 다음과 같다.



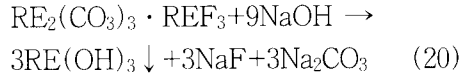
이후의 공정은 바스트나이트 정광의 황산 침출 공정과 유사하게 처리한다.

2) 알카리 분해

혼합형 희토류의 알카리 분해 공정은 모나자이트 알카리 분해공정과 마찬가지로 고순도 정광을 요구하며 묽은 염산에 의한 화학선광 공정을 필요로 한다. 화학선광 공정이란 묽은 염산을 사용하여 형석(CaF₂) 형태 및 기타 광물 형태로 함유된 칼슘 성분을 침출하는 공정으로 반응식은 다음과 같다.



화학선광 공정을 거친 정광을 모나자이트 알카리 분해 공정과 유사한 조건에서 분해시키면 혼합정광중 모나자이트 성분은 반응식(4-1)에 의해 분해되고 바스트나사이트는 다음 식에 의해 분해된다.



분해산물은 모나자이트 알카리 분해산물과 같은 희토류 수산화물 형태이므로 이후의 공정은 모나자이트 알카리 분해공정과 유사하다.

5. 요약

자연에 존재하는 희토류광물은 선광공정을 통해 TREO 50%이상의 정광 형태로 생산된 후, 분해/침출-원소별 분리-화합물 및 금속 제조공정을 첨단산업 원료 소재로 이용되고 있다. 본 고에서는 대표적인 희토류 광물인 모나자이트와 바스트나사이트, 그리고 이 두 광물의 혼합물 형태로 생산되는 혼합광물 정광으로부터 고순도 희토류 원료 소재를 생산하기 위한 첫 공정인 희토류 정광의 분해 및 침출공정을 소개하였다.

본문에서 소개한 바와 같이 정광의 분해 공정에는 다양한 방법이 있으나 일반적으로 아래에 서술한 몇가지 원칙에 의하여 적합한 공정을 선택하는 것이 일반적이다.

- ① 정광의 유형 및 특성
- ② 최종 제품의 형태
- ③ 비희토류원소의 회수와 종합이용의 편리성
- ④ 작업조건 및 환경오염문제
- ⑤ 경제성