

홍천철광으로부터 모나자이트 회수를 위한 혼합 선별공정 개발

전호석¹⁾, 김준수¹⁾, 양정일¹⁾, 박철현¹⁾, 문영배¹⁾

1. 서 론

희토류 원소들은 일반적으로 Lanthanides라고도 불리워 지는데, 원소의 주기율 표에서 IIIB족에 속하는 원소로써 원자번호 57번인 란탄(La)으로부터 71번인 루테튬(Lu)까지의 15원소에 동족 원자번호 스칸디움(Sc)과 이트륨을 포함한 총 17개 원소들을 말한다. 이들 희토류 원소들은 화학적 성질이 매우 유사하여 원소간의 분리가 어려워 그 동안 각 원소별로 분리하지 않고 혼합희토류 및 미시메탈(mischmetal)의 상태로 이용되어 왔으나, 최근 분리와 정제 기술이 발달하면서 원소별 고순도 희토류를 공업적으로 생산하여 첨단소재로 활용하고 있다. 특히 산업의 급속한 발전과 더불어 전자, 특수소재 등 첨단산업이 괄목할만한 성장을 이루게되어 원료소재인 희토류 산업이 크게 발전하게 되었다. 또한 희토류 원소를 이용한 꾸준한 용도개발이 이루어져 컬러TV, 전기, 전자, 촉매, 광학, 특수금속, 초전도체 물질, 원자력, 특수연마제 등 이제는 모든 분야에서 이용되고 있으며, 특히 특정 희토류 원소의 경우 가격이 매우 높고 구입이 어려워 세계적으로 이 원료의 구입에 혈안이 되어 있다.

희토류 광물의 전세계 매장량은 약 5천만 톤으로 그중 약 75% 정도가 중국에 분포되어 있으며, 미국과 인도에는 각각 15%와 5% 그리고 남아프리카와 호주 등지에 일부 분포되어 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나 현재 희토류 광물의 생산은 미국과 중국 그리고 호주가 전 세계 생산량의 80% 이상을 차지하고 있고, 자체에서 선광과 제련을 하고 있어 이들 나라에 의해 가격이 결정되어 값싼 희토류 원료를 구입하기란 매우 어려운 상황이다.

우리 나라의 경우, 전기전자산업의 발달로 희토류 원소의 사용량이 다른 나라에 비해 많은 편이다. 따라서 우리 나라도 전량수입에 의존하고 있는 희토류 원소를 일부라도 국내에서 대체할 수 있는 방안을 강구하기 위해 오래 전부터 이에 대한 계획을 수립하여 추진해 오고 있다. 그러나 지금까지 주로 강이나 바다의 모래로부터 희토류 원소를 회수하기 위한 연구만 이루어져 경제성 있는 사광상을 발견하지 못해 희토류 광물 개발은 거의 중단된 상태이다. 이는 우리나라에도 35만톤 이상의 희토류 원료광물인 모나자이트가 분포되어 있으나 경제성 있는 회수 가능한 품위의 광체가 존재하지 않기 때문이다. 그러나 1994년 한국자원연구소에서 강원도 홍천지역에 대량의 모나자이트 희토류 광물이 부존되어 있음을 확인하고, 이에 대한 꾸준한 지질조사와 탐사를 수행한 결과 최근 TREO 품위가 3% 정도인 모나자이트 광체를 1,000만톤 이상 확보한 상태이며 추후 연구결과에 따라 최대 8,000천만 톤까지의 매장량을 예측하고 있다. 특히, 이 지역은 국내 최대의 철 매장지로 알려진 홍천철광이라 개발시 경제성이 있을 것으로 예측하고 현재 종합적인 개발계획을 수립하여 연구를 수행 중에 있다.

본 연구는 이 지역 희토류 광물의 종합적인 개발계획의 하나로 massive 상의 홍천철광으로부터 모나자이트 광물을 효율적으로 분리 할 수 있는 선별기술을 개발하여, 국가적 전략광물로 분류된 희토류 원료광물을 국내에서도 생산할 수 있는 기반 여건을 확립하므로 관련산업에 희토류 원료를 중장기적으로 안정적 공급에 기여하는데 있다. 본 연구에서는 원광의 광물학적 특성을 연구하여 TREO 함량이 50% 이상인 희토류 정광을 생산할 수 있는 혼합한 선별공정을 개발하는데 중점을 두었다.

2. 희토류광물의 용도 및 분류

희토류 원소의 용도는 Table 1과 같이 매우 다양하며 특수용도로 많이 사용되고 있기 때문에 과학의 발전과 함께 용도개발이 이루어지고 있다. 혼합희토의 경우는 산화물과, 염화물 그리고 금속(mischmetal)으로 분류되며, 산화물은 연마제, 염화물은 분리희토의 원료로 그리고 금속은 수소흡장제와 자석 등 특수 용도의 재질금속 제조에 이용되고 있다. 그리고 분리희토는 경희토와 중희토 그리고 중희토로 분리가 되며 표에서 알 수 있듯이 매우 다양한 특수 용도로 이용되고 있으며, 최근에는 희토류 원료를 이용한 용도개발이 꾸준히 이루어져 점차 다양해지고 있다.

Table 2는 주요 희토류 원료광물의 조성 및 물리적 특성을 나타낸 것으로, monazite와 bastnasite는 Ce와 La 함량이 높고 xenomite과 fergusonite는 Y 성분이 많은 특성을 갖고 있다. 각 희토류원소 광물별 물리적 특성을 관찰해보면 allanite를 제외하고는 모두 비중이 4.2 이상으로 높고 yellow와 brown 그리고 black의 혼합된 색상을 갖고 있다. 그리고 희토류 원료 광물중 monazite를 제외하고는 대부분이 자성을 띄지 않으며, bastnasite 이외의 광물들은 모두 radioactivity를 갖고 있음을 알 수 있다.

Table 1. Utility of rare earth minerals

분 류		용 도	
혼합희토	산화물	· 유리용 연마제(관유리, TV브라운관, 카메라, 렌즈, 안경, 크리스탈 유리, IC포토마스크 등)	
	염화물	· 분리 희토류 원료	
	금 속 (mischmetal)	· 첨가제(철강, Al, Mg 등) 발화합금, 자석, 수소흡장제, 접착제	
분리희토	輕희토	La ₂ O ₃	· 광학용유리, 세라믹컨덴서, 촉매, 열전자방사, 발열체, 초전도체
		CeO ₂	· 유리소색제, 촉매, 광학유리, 영구자석
		Pr ₆ O ₁₁	· 안료, 영구자석, 촉매
		Nd ₂ O ₃	· 유리용첨가제, 세라믹컨덴서, 영구자석, 레이저
	中희토	Sm ₂ O ₃	· 세라믹컨덴서, 촉매, 영구자석
		Eu ₂ O ₃	· 적색형광체(칼라 TV, 형광등), 원자로 제어재
		Gd ₂ O ₃	· 원자로 감속재, 광자기 기록, 자기냉동, X-선증감지, 광학유리
		Tb ₄ O ₇	· 고연색램프, 광자기 기록
	重희토	Dy ₂ O ₃	· 영구자석, 자기냉동
Ho ₂ O ₃		· 안료, 레이저	
Er ₂ O ₃		· 광학유리, 반도체	
Tm ₂ O ₃		· 레이저	
Yb ₂ O ₃		· 촉매, 광학유리	
Lu ₂ O ₃	· 자기버블 메모리		
Y ₂ O ₃	· 적색형광체, 광학유리, 지르코니아안정제, 레이저, 내열합금, 원자로구재		

3. 시료 및 실험방법

3-1. 시료의 특성

본 연구에 사용된 시료는 강원도 홍천군 두촌면 자은리에 위치한 홍천철광으로부터 채취한 것으로, 이 지역에 분포되어 있는 모나자이트의 평균품위는 정밀한 지질조사결과 TREO 함량이 약 3~5%이다. 그러나 정제실험에 사용된 시료는 현장 시료채취 과정에서 Radio Activity Meter를 사용

Table 2. Physical Properties of Main Rare Earth Minerals

Minerals	Physical Properties					
	Molecular Formula	Specific Gravity	Hardness	Color	Magnetism	Radio activity
Monazite	(Ce,La,Th)PO ₄	4.9-5.5	5.0-5.5	B. Yellow	Moderate	Yes
Bastnasite	(Ce,La)(CO ₃)F	4.5-5.2	4.0-4.5	W. Yellow	Weak	No
Allanite	(Ca,Ce,Th) ₂ (Al ₂ Fe) ₃ OH(SiO ₄) ₃	3.3-4.2	5.5-6.0	B. Black	Weak/No	Yes
Aeschnyite	(Ce,Ca,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆	5.2-5.3	5.0-6.0	B. Black	Weak	Yes
Musite	((Ce,La,Dy)F)Ca(CO ₃) ₃	4.3-4.4	4.0-4.5	Brown		No
Xenomite	YPO ₄	4.5-4.6	4.0-5.0	Y. Brown	Poor	Partial
Euxenite	(Y,Ce,Ca)(Nb,Ta) ₂ O ₆	4.5-5.9	5.5-6.5	B. Brown		Yes
Gadolinite	Be ₂ FeY ₂ SiO ₂ O ₁₀	4.1-4.6	6.5-7.0	G. Black	Poor	Strong
Priorite	(Y,Er,Ce,Ca,Th,U)(Ti,Nb) ₂ O ₆	4.9-5.1	5.5	B. Black	Weak	Yes
Fergusonite	(Y,Er,Ce,U)(Nb,Ta)O ₄	5.5-5.8	5.5-6.5	B. Brown	Weak	Yes
Parisite	Ce ₂ Ca((CO ₃) ₃ F)	4.2-4.5	4.2-4.6	Y. Brown	Weak	Yes
Cordylite	Ce ₂ Ca((CO ₃) ₃ F)	4.2-4.3	4.5	No Yellow		Yes

하여 선택 채취하여 TREO 품위가 11.24%(CeO₂ 5.99, La₂O₃ 3.69, Nd₂O₃ 1.56)인 비교적 높은 품위의 시료를 사용하였다.

Fig. 1은 홍천철광으로부터 채취한 원광의 광물감정을 위한 XRD 분석결과를 나타낸 것으로, 구성 광물인 monazite 이외에 quartz, dolomite, hematite, magnetite, talc, chlorite, albite 등 많은 광물이 관찰되었다. 이 광물감정 결과를 기초로하여 모나자이트를 기타 맥석광물과 분리할 수 있는 공정을 개발하였다. 즉, 비중선별을 이용하여 비교적 비중이 높은 모나자이트와 일반 규산염 광물들을 분리하였으며, 이때 monazite와 함께 이동된 magnetite는 자력선별기로 제거하였다. 그리고 자력선별에서 회수된 monazite 정광을 바로 침출실험에 사용할 수 있으나 pyrite와 같이 약 자성을 띄고 있는 불순물을 제거하기 위하여 부유선별법을 적용하였다.

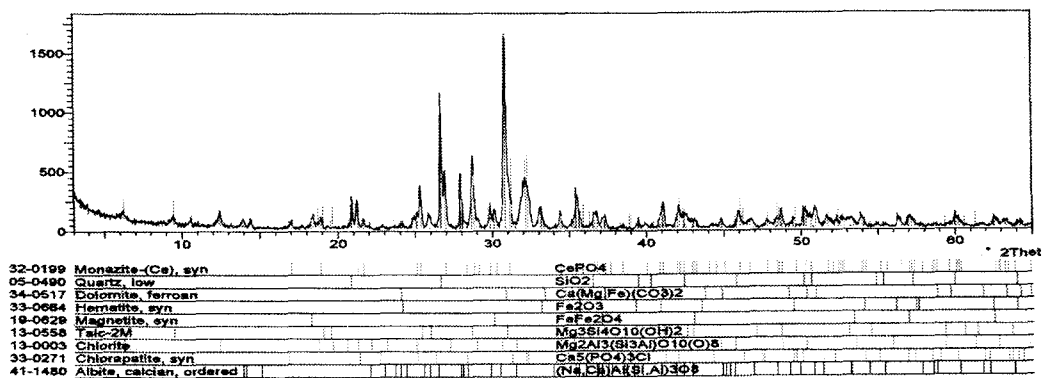


Fig. 1 XRD Diffraction on Head Sample from Hongchun Iron Mine

3-2. 실험방법

Fig. 2는 원광으로부터 모나자이트 광물을 회수하기 위해 개발한 실험공정도를 나타낸 것으로, 채취한 시료를 Jaw Crusher 와 Cone Crusher로 과분쇄 한 후 과마광을 방지하기 위하여 분쇄과정에 앞서 목적인 입도의 스크린을 이용하여 체질하였다. 이때 스크린 상에 남아있는 굵은 입도는 Roll Crusher를 이용하여 목적인 입도 이하가 되도록 분쇄하였으며, 본 연구에서는 입도변화에 따른 조건 변화 실험을 제외하고 모두 -48mesh 로 제조하여 실험하였다. 목적인 입도로 제조된 시료는 먼저 Wilfly No. 13 type의 Shaking Table 비중선별기를 이용하여 비중이 낮은 일반 규산염 광물들을 제거하였다. 이때 비중 정광산물 중에는 모나자이트 이외에 비중이 높은 자철광과 황철광 등이 남게 되는데, 모나자이트로부터 남아있는 자철광을 제거하기 위해 Cross Belt Type의 Magnetic Separation 실험을 수행하였다. 자력선별 실험 후 정광산물 중에는 일부의 약자성 황철광이 남게 되는데, 황철광의 경우 모나자이트와 비중이 비슷하고 약자성을 띠기 때문에 이들의 제거를 위해서 포수제로 Potassium Amylaxanthate를 이용한 부유선별 공정을 적용하였다.

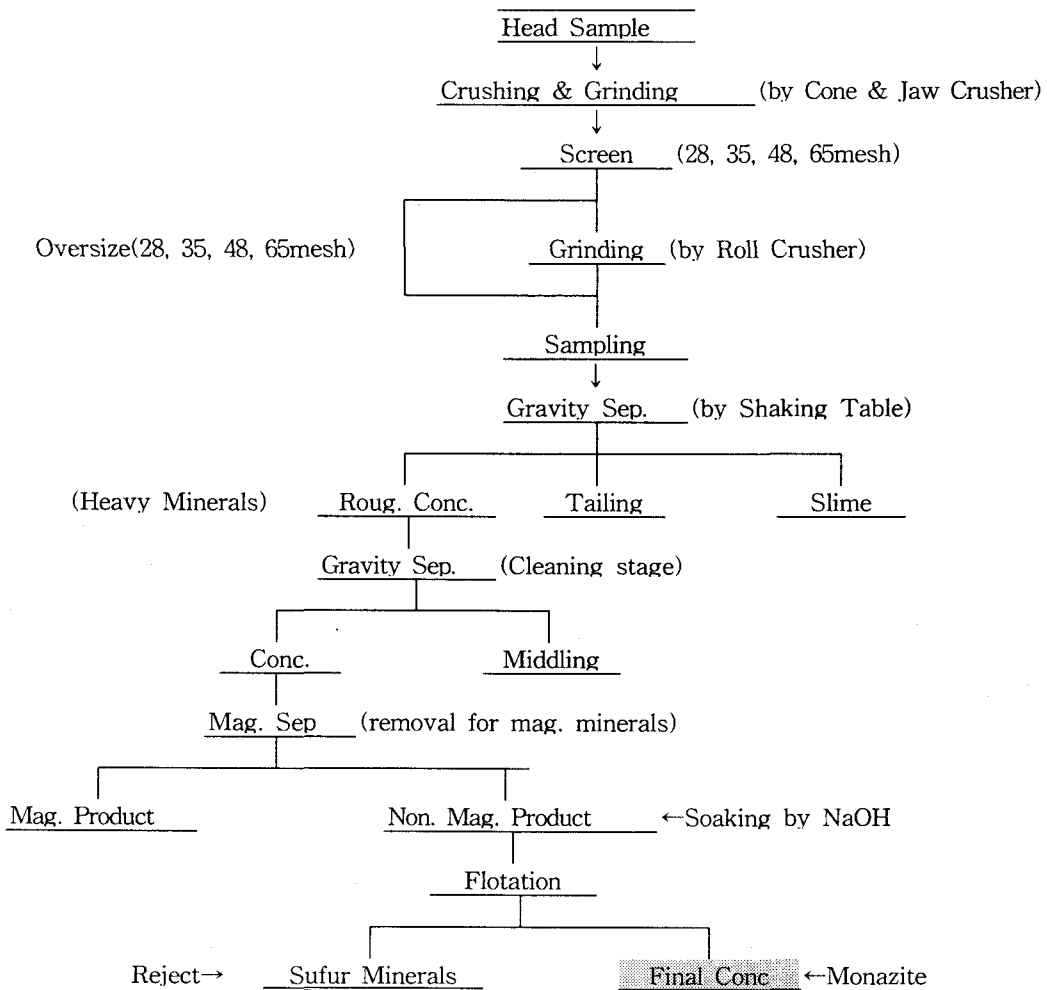


Fig. 2 Flowsheet for Recovery of Monazite Concentrate from Raw Samples

4. 결과 및 고찰

Fig. 3은 비중선별과 자력선별 실험에서 입자크기 및 자장의 세기가 선별효율에 미치는 영향을 각각 나타낸 것이다. 비중선별 실험에서 최적 처리입도는 -48mesh입도로, 이때 TREO 품위와 회수율이 각각 31.50%와 58.04%인 정광산물을 얻었다. 그리고 비중선별 정광산물로부터 자철광 및 일부 황철광을 제거하기 위한 자력선별 실험결과 대부분이 강자성 물질들로 이루어져 있어 자장의 세기변화에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. Fig. 5는 자력선별 실험 후 자선정광 산물 중에 남아있는 황철광을 제거하기 위한 부유선별 실험결과를 나타낸 것으로, 최적 실험조건은 포수제침가량(potassium sec amyloxanthate, Z-5) 100g/t, 기포제침가량(pine oil) 100g/t, pH 3.7 그리고 pulp density 20%solids로 이때 회수된 최적 부유선별 정광중의 TREO 품위와 회수율은 각각 98.52%와 88.23%인 결과를 얻었다. 그리고 Fig. 5는 최적 실험조건에서 회수된 정광산물에 대한 결과를 요약 것이다.

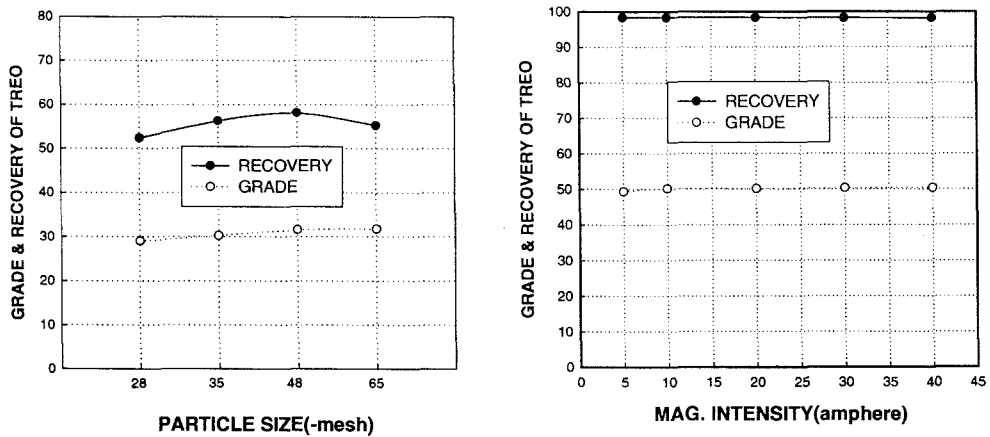


Fig. 3 Effect of Particle Size and Mag. Intensity on TREO Grade and Recovery in Gravity and Magnetic Separation Tests

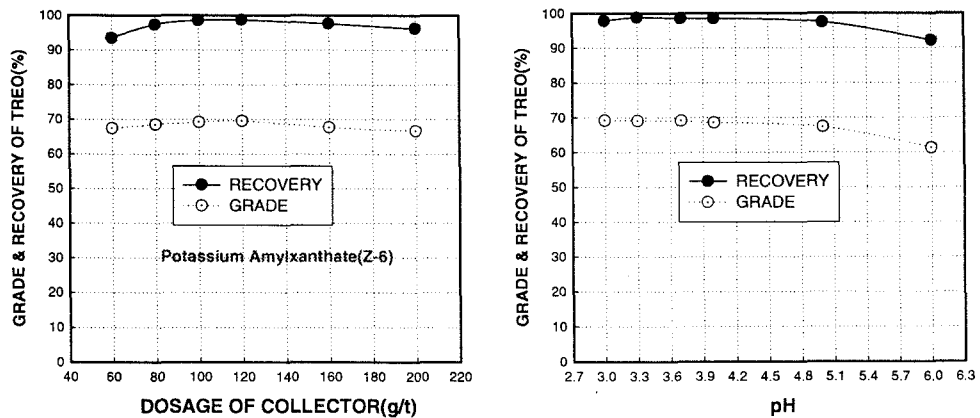


Fig. 4 Effect of Various Factors on TREO Grade and Recovery in Conventional Froth Flotation Tests

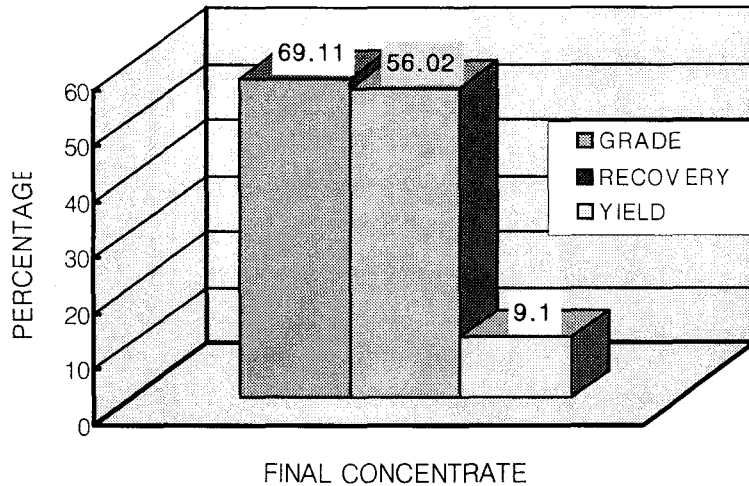


Fig. 5 Final Concentrate produced from Combunation Process using Gravity, Magnetics Separation and Flotation

5. 결 론

- 희토류 광물의 정제연구를 위해 본 연구에 사용된 시료는 강원도 홍천군 두촌면 자은리에 위치한 홍천철광으로부터 채취한 것으로, 현장 시료채취 과정에서 Radio Activity Meter를 사용하여 TREO 품위가 11.24%(CeO₂ 5.99, La₂O₃ 3.69, Nd₂O₃ 1.56)인 비교적 높은 품위의 시료를 사용하였다. 선별방법 및 공정개발을 위한 XRD 및 현미경 감정결과 monazite 이외에 quartz, dolomite, hematite, magnetite, talc, chlorite, albite 등이 관찰되었다.
- 광물감정 결과를 기초로하여 고품위 희토류 정광을 얻기위해 비중선별→자력선별→부유선별 공정을 선정하였으며, 이 공정을 이용한 실험결과 TREO 품위와 회수율이 각각 69.11%와 56.02%인 monazite 정광을 얻었다. 또한 선별법의 적용방법 및 공정도의 기능에 따른 영향을 비교분석 하기 위해 여러개의 공정도를 개발하여 추후 연구를 수행할 예정이다.
- 입도분석 결과 많은량의 monazite가 미립으로 이동되어 있음이 확인되어, 차후 monazite 회수율 향상을 위한 미립자 처리공정 개발이 필요함을 알 수 있다. 특히 비중선별시 slime으로 다량 손실되는 monazite의 회수를 위한 공정개발이 필요함을 알 수 있다.

주요어 : 모나자이트, 희토류, 비중선별, 자력선별, 정전선별

- 한국지질자원연구원 자원활용연구부