

황산화반응에 의한 불탄산염 희토류광(Bastnasite)의 분해, 침출 및 세륨수산화물의 회수

윤 호 성 · 김 성 돈 · 김 철 주 · 김 준 수 · 한 춘*

한국자원연구소 자원활용·소재연구부, *광운대학교, 화학공학과
(1998년 1월 19일 접수, 1998년 3월 5일 채택)

Decomposition and Leaching of Bastnasite by Sulfation and Recovery of Cerium Hydroxide from Leached Solution

Ho-Sung Yoon, Sung-Don Kim, Chul-Joo Kim, Jun-Soo Kim, and Choon Han*

Division of Minerals Utilization and Materials, Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejon 305-350, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 137-701, Korea

(Received January 19, 1998, Accepted March 5, 1998)

요 약 : 본 연구는 불탄산염 희토류광(bastnasite)의 황산화반응과 수침출을 수행하므로써, 불탄산염 희토류광의 최적 침출조건을 고찰하고자 하였으며, 또한 수침출용액으로부터 산도조절법에 의하여 세륨을 기타 희토류원소로부터 분리하고자 하였다. Bastnasite 정광의 황산화반응과 수침출의 최적 조건은 bastnasite 정광대비 황산의 첨가량은 당량비 2.5이었으며, 소성온도는 600°C, 소성시간은 2시간이었으며, 수침출시 광액농도는 9.1%이었다. 이러한 조건에서 희토류산화물의 침출률은 약 93%이었다. Bastnasite 정광 황산화분해 반응산물의 수침출 결과 얻은 용액으로부터 산도조절법에 의한 세륨 회수 시, 산화제로 과산화수소수 2당량을 사용하여 침출용액의 pH 5에서 산화 그리고 다시 용액의 pH 를 2로 낮추어 세륨을 세륨복염 및 세륨수산화물로 침전 회수하고, 다시 과산화수소수 1당량으로 산화침전을 반복하는 다단 산화침전을 수행한 결과 회수율 60%, 세륨 품위 80% 이상의 세륨수산화물을 제조할 수 있었다.

Abstract : This study was carried out to investigate the optimum leaching conditions for the sulfation and water leaching, and separation of cerium from rare earth elements in leached solution by acid-adjusting method. The optimum conditions for the sulfation and water leaching from bastnasite concentrates are that the equivalent ratio of sulfuric acid to concentrates is 2.5, calcination temperature and time are 600°C and 2 hrs respectively, and the pulp density in the water leaching is 9.1%. The yield of rare earth oxide is about 93% at the above condition. The process of recovery of cerium hydroxide from leached solution by acid-adjusting method was carried out as following steps. The first step is the oxidation of the solution at pH 5 by using twice the equivalent of H₂O₂ solution as an oxidant. The second step is the precipitation to obtain cerium complex salt and cerium hydroxide after lowering the solution to pH 2. The last step is the oxidation-precipitation by using equivalent of H₂O₂ solution. From these results, it was possible to prepare cerium hydroxide with the yield of 60% and the quality of 80%.

1. 서 론

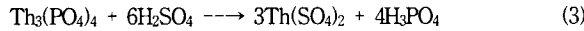
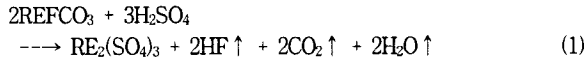
희토류원소는 일반적으로 Lanthanides라고도 불리워지는데, 원자번호 57번 Lanthanum(La)으로부터 71번의 Lutetium(Lu) 등 15개 원소에 동족 원자번호 21번 Scandium(Sc)과 39번 Yttrium(Y)을 포함시킨 총 17개 원소群的 총칭으로서, 화학적 성질은 La보다 Lu 쪽이 전자를 떨어뜨리기 어렵게 되므로 염기도는 La보다 Lu로 갈수록 약해지며, 이와 반대로 전자친화력은 La에서 Lu로 갈수록 강해지는데, 이러한 염기도의 대소는 이온의 가수분해, 착체의 생성 반응, 복합산화물의 합성반응 등에 영향을 미치며, 전자친화력의 대소는 산화·환원 전위차의 대소, 수소분리압의 대소 등에 영향을 미친다. 따라서 이러한 화학적 성질의 차이는 희토류원소의 상호분리 등에 이용된다. 물리적 성질의 차이는 4f 궤도전자가 원자번호의 증가에 따라 규칙적으로 증가하는데 있다. 광학적 성질이나 자기적 성질 등 희토류이온의 특성은 모두 이 4f 전자의 거동에 기인한다. 희토류원소는 모두 이 불안정한 4f 궤도가 안쪽에 있고 외

각 전자배치가 같기 때문에 희토류이온의 전자에너지 준위는 거의 변하지 않으며, 따라서 4f 궤도전자는 다른 주변 원소의 영향을 받기 어려우므로 독특한 광학적 성질이나 자기적 성질을 나타낸다[1].

최근에는 분리정제 기술이 발달하여 원소별 고순도 희토류를 공업적으로 생산함으로써 전기·자기적, 광학적, 화학적 등 각종 뛰어난 특성을 이용한 광범위한 분야에서 수요가 증가하고 있으며, 특히 첨단산업 발전에는 필수불가결한 재료로서, 그 용도가 다양해지고 있다. 한편 우리나라도 아직은 그 수요가 적지만 앞으로 첨단산업의 발달과 더불어 크게 증가할 것으로 예측되는데, 희토류 생산국들이 전략적인 차원에서 수출을 규제하거나 기술이전을 기피하고 있기 때문에 이에 대한 연구 개발과 자원확보가 시급한 실정이다.

적당한 희토류광석의 분해방법을 선택하기 위하여는 자원의 종합적 이용, 폐기물의 처리, 환경오염의 방지 및 방사능물질 오염 방지 등을 반드시 고려하여야 하며 화학공업설비, 화학공업원료, 성분, 회수율 및 순도등 경제성을 고려하여야만 한다.

일반적으로 광석의 습식분해에는 산분해법과 알카리분해법으로 구분되는데, 산분해법은 진한 황산을 사용하여 monazite 또는 bastnasite를 분해하는데 사용되는 방법으로서, bastnasite 정광과 황산을 혼합하여, 소성하는 황산화 반응식은 다음과 같다[2].



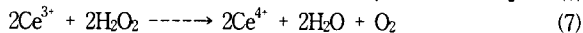
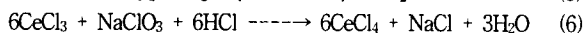
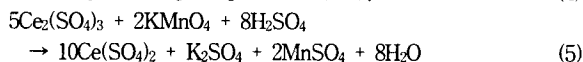
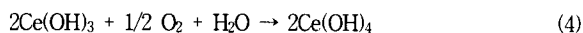
여기서 RE는 희토류원소를 의미한다. 본 공정의 장점은 저가의 황산이 사용되며 저품위의 광석에 적용할 수 있는 것이며, 반면에 단점은 설비의 부식이 크며 대량의 부식성 기체를 방출하는 것이다. 위의 반응식에서 알 수 있듯이, 황산화반응시에 불소와 아황산 기체의 방출로 인한 대기오염 등 환경문제가 야기되기 때문에 이들의 회수공정을 포함하여야 하는 어려움이 수반된다.

희토류 정광과 황산을 혼합하여 500°C 이상에서 소성하면, 토륨과 미량의 철성분은 수침출시 불용성인 $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ 와 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 화합물로 형성된다. 소성후 수침출이 수행되는데, 수침출은 수용성인 $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 물에 용해시키는 공정이다. 이때 희토류황화물은 수용액내로 침출되고 토륨과 철성분은 고체로 남게 된다.

본 연구에서 원료로 사용되는 bastnasite 정광은 세륨이 다량 함유되어 있는데, 세륨은 연마제, 유리첨가제 및 촉매 등 다양한 용도로 그 수요가 크다. 세륨은 희토류원소중에서 제일 쉽게 3가에서 4가로 산화되는 원소이기 때문에 희토류원소 분리에서 있어서, 세륨을 산화하여 다른 3가의 희토류원소로부터 분리하는 방법은 지금도 공업에서 사용하는 방법으로서 설비가 간단하고 작업이 간편하여 세륨을 회수할 때 널리 이용되고 있는 방법이다. 이러한 방법중에 대표적인 것이 산도조절법인데, 이에 대한 방법과 원리를 개략적으로 설명하면 다음과 같다[3].

4가의 세륨은 황산매질에서 가수분해하여 수산화물을 형성할 때의 용액 pH가 기타 희토류원소들 보다도 낮다. 예를 들면, 황산매질에서 세륨은 pH 2.6 근처에서 침전되는 반면에 기타 희토류원소들은 pH 6.5 이상에서 침전이 일어나기 때문에, 침출용액의 산도를 조절함으로써 세륨을 기타 희토류로부터 분리시켜 회수할 수 있다. Table 1은 여러 매질에서 희토류 수산화물의 침전 pH 값을 나타내고 있다[4].

세륨 산화에 쓰이는 산화제의 종류는 과망간산칼륨, 과황산염, 브롬산염, 염소산염, 차염소산염, 비스무트산염, 과산화수소 등 그 종류가 많다. 몇몇 시약들의 세륨산화 반응식은 다음과 같다[5].



그러므로 본 연구에서는 습식법에 의한 희토류 광석을 분해함에 있어 황산을 사용하여 황산화반응에 의한 bastnasite 정광의 분해 및 침출 거동을 관찰하고, 수침출 후 여액으로부터 산도조절법에 의한 세륨을 분리 회수할 때 산화제의 종류 및 첨가량, 산화조건 그리고 용액의 산도가 세륨회수에 미치는 영향을 관찰하므로써, 산도조절법에 의한 최적의 세륨 회수조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 시 료

본 연구에서 사용된 원료는 중국 산둥성 미산광산의 bastnasite

Table 1. pH of Solution at Which Rare Earth Hydroxides are Precipitated for Each Medium[4]

	NO_3^-	Cl^-	CH_3COO^-	SO_4^-
rare earth	pH	pH	pH	pH
La^{3+}	7.82	8.03	7.93	7.41
Ce^{3+}	7.60	7.41	7.77	7.35
Pr^{3+}	7.35	7.05	7.66	7.17
Nd^{3+}	7.81	7.02	7.59	6.95
Sm^{3+}	6.92	6.83	7.40	6.70
Eu^{3+}	6.82		7.18	6.68
Y^{3+}	6.95	6.78	6.83	6.83
Ce^{4+}				2.65

Table 2. Chemical Compositions of Bastnasite (unit : wt%)

Component	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3
Content	22.51	26.30	2.00	7.76	0.33
Component	CaO	Fe_2O_3	BaO	F	Al_2O_3
Content	4.97	0.53	2.71	6.07	0.97
Component	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Y_2O_3	TREO*	
Content	0.028	0.17	0.034	59.13	
Component	SiO_2	MgO	MnO	TiO_2	
Content	3.29	0.13	0.087	0.14	

TREO* (total rare earth oxides) : sum of content of each rare earth oxide

정광으로서 그 성분의 분석결과를 Table 2에 나타내었는데, 각 희토류산화물의 전체 함량인 전체희토류산화물(TREO, total rare earth oxides)의 함량은 59.13%로서 이중에 세륨산화물이 26.30%로서 가장 많이 함유되어 있고, 다음으로 란타넘 등 경희토류가 주성분을 이루고 있다. 또한 bastnasite는 불탄산염광이므로 불소성분이 6.07% 함유되어 있음을 알 수 있다.

2.2. 실험장치

본 연구에서 bastnasite 정광의 분해를 목적으로 제작하여 사용된 爐는 30 cm(H)×30 cm(W)×30 cm(L)의 siliconit 발열체를 사용한 머플로서, 온도조절은 P.I.D. controller, 그리고 열원은 전기히터를 사용하였다.

Bastnasite 광석의 침출에 사용된 침출조는 내경 ϕ 85 mm, 외경 ϕ 90 mm, 높이 100 mm인 Pyrex 재질의 반응기를 사용하였으며, 반응온도는 열판을 이용하여 조절하였다. 그리고 고온 침출시 용액의 증발 방지를 위하여 응축기를 반응기에 부착하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 황산화반응과 수침출

본 실험에서는 bastnasite 정광 100 g에 황산(동양화학(주), > 95%)을 30~120 ml를 첨가하여 혼합한 후 머플로에서 500~900°C 온도로 1~3시간 황산화반응을 수행하였다. 이 후 시료를 상온에서 물의 양을 변화시키면서 수침출을 수행하였으며, 수침출후 여과를 거쳐 얻은 상등액에 옥살산을 첨가하여 용액내에 존재하는 희토류 원소들을 침전시켜 회수하였다. 회수된 옥살산염을 900°C에서 소성

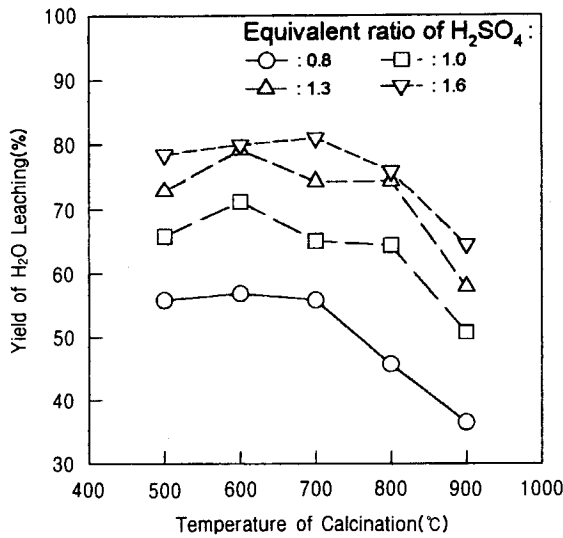


Fig. 1. Relationship between calcination temperature and yield of leaching.

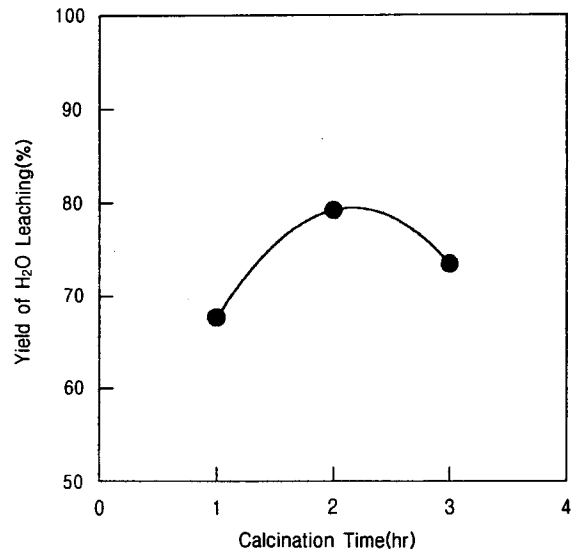


Fig. 2. Relationship between calcination time and yield of leaching.

하여 무게를 측정함으로써 각 조건에 따른 회토류원소들의 침출율을 얻었다.

2.3.2. 산도조절법에 의한 세륨수산화물 회수

Bastnasite 정광을 황산화분해 반응후, 수침출 거친 침출용액에 암모니아수를 첨가하여 적정 pH를 유지시키면서, 산화제를 종류에 따라 일정량을 첨가하여 세륨을 3가에서 4가로 산화시킨다. 세륨 산화후에 황산을 첨가하여 용액의 pH를 2로 낮추어서 수산화세륨 [Ce(OH)₃]을 침전시켜 회수한다. 회수된 수산화세륨의 성분은 유도 결합질량분석기(ICP-MS)를 이용하여 분석하였으며, 이 때 산화제 종류, 산화조건, 용액의 산도, 산화제 첨가량 그리고 산화방법 등을 실험변수로 선정하여, 이들이 수산화세륨의 회수율과 순도에 미치는 영향을 조사함으로써 최적 세륨 회수조건을 확립하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황산화분해반응에 의한 수침출

본 연구에서는 회토류원소 분리·정제의 전처리 공정으로서, 황산화반응에 의한 bastnasite 정광의 분해와 수침출 공정을 통하여 황산첨가량, 소성온도, 소성시간, 그리고 수침출시 물의 양을 실험 변수로 선정하여 이들이 수침출에 미치는 영향을 고찰하였다.

3.1.1. 소성온도가 황산화 반응에 미치는 영향

Fig. 1은 bastnasite 정광에 일정량의 황산을 가하여 소성한 후 황산화반응된 시료를 상온에서 광액농도 9.1%로 2시간 수침출하였을 때 소성온도에 따른 침출율을 나타낸 것이다. 황산 첨가량의 변화에 상관없이 500~700°C 사이의 소성온도에서는 침출율에 큰 변화를 보이지 않으나, 700°C 이상에서는 소성온도의 증가에 따라 침출율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 소성온도 700°C 이상에서는 일부 회토류화합물이 회토류산화황화물(Re₂O_x(SO₄)_{3-x})로 전환되는데[6], 이 물질은 수용액에 용해되지 않아 이로 인하여 침출율이 감소하기 때문이다.

3.1.2. 소성시간이 황산화 반응에 미치는 영향

Fig. 2는 bastnasite 정광에 당량비 2.5로 황산을 첨가하여 황산

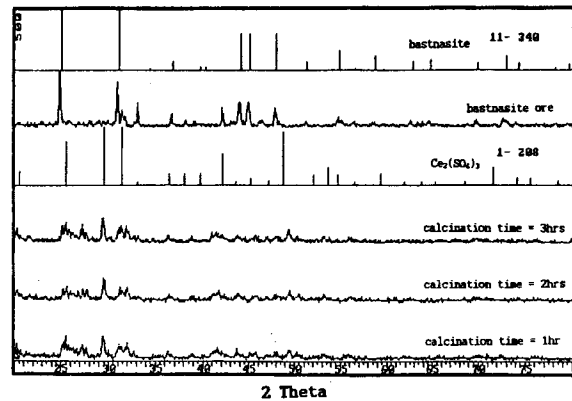
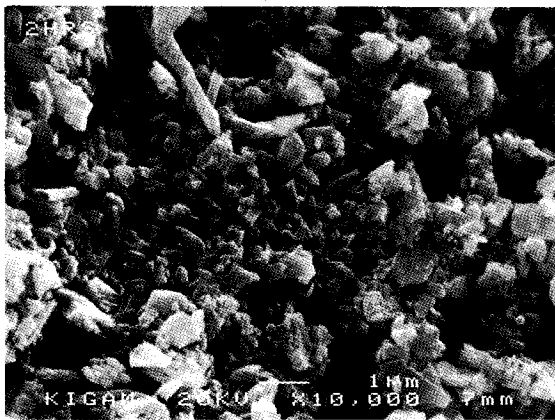


Fig. 3. XRD peak of bastnasite and the sulfated bastnasite.

화반응시킨 후 소성온도 600°C에서 소성시간에 따른 침출율의 변화를 나타낸 것으로서, 소성시간이 2시간일 때 침출율이 가장 높음을 알 수 있다. Fig. 3은 bastnasite 정광 시료 및 시료를 소성시간에 따라 황산화반응시킨 후 X선 회절법(XRD)으로 정성분석한 결과인데, 11-348 피크는 bastnasite 참고피크로서 bastnasite는 회토류불탄산염(REFCO₃)의 결정구조를 갖고 있는데[2], 본 연구에서 사용한 시료가 참고피크에 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 황산화반응이 진행된 시료는 혼합회토류황화물로서 XRD 정성분석 결과 복잡한 결정구조를 나타내고 있는데, 대표적으로 1-208 피크는 세륨황화물(Ce₂(SO₄)₃)의 참고피크로서, 이 결과로부터 황산화반응에 의하여 회토류불탄산염에서 회토류황화물(RE₂(SO₄)₃)로의 전환이 이루어짐을 알 수 있다. 소성후 회토류황화물 상태를 보면 소성 2, 3시간에서 얻은 산물은 연홍색인 반면에 소성 1시간에서는 흰색을 띠고 있다. 따라서 1시간의 소성에서는 회토류황화물로의 전환이 잘 이루어지지 않았으므로 침출율이 낮음을 알 수 있다. Photo 1은 각 소성시간에 따른 회토류황화물의 주사전자현미경 사진을 나타내고 있는데, 소성시간이 2시간에서 3시간으로 증가함에 따라 회토류황화물의 입자크기가 증가함을 알 수 있으며 따라서 3시간의 소성에서는 회토류황화물의 입자크기 증가로 인하여 침출율이 감소한다고 사료된다. 그러므로 본 연구조건에서는 소성시간



(a) calcination time = 2 hrs



(b) calcination time = 3 hrs

Photo 1. Electron microscope of $RE_2(SO_4)_3$ calcinated at $600^\circ C$.

2시간이 가장 적절한 것을 알 수 있다.

3.1.3. 황산첨가량이 황산화반응에 미치는 영향

Fig. 4는 각각의 소성온도에서 황산의 첨가량을 변화시키면서 황산화반응을 수행한 후, 수침출(수침출시 광액 농도 9.1%, 수침출 시간 2hr)을 행하여 얻은 침출율의 변화를 나타낸 것인데, 이 결과에 따르면, 황산첨가량의 증가에 따라 침출율이 증가하였으나, 황산첨가량이 당량비 2.5 이상에서는 침출율의 변화가 크지 않음을 알 수 있다.

3.1.4. 황산화 반응산물의 수침출시 광액농도가 미치는 영향

Fig. 5는 일정 조건(황산 첨가량의 당량비 2.5, 소성온도 $600^\circ C$, 소성시간 2hr)하에서 분해한 산물의 수침출시, 광액의 농도를 변화시키면서 얻은 침출율을 나타낸 것이다. 일반적으로 광액의 농도가 감소함에 따라 침출율이 증가하나, 광액의 농도 7.5%에서는 9.1%에 비하여 오히려 침출율이 감소하였다. 이러한 이유는 물의 과량 첨가에 따른 수용액의 산도(acidity)가 감소하고, 수용액의 산도가 감소함에 따라 일부 4가의 세륨이온들은 황산매질에서 산도가 낮을 때 황산세륨복염 및 세륨수산화물로 침전되기 때문으로 사료된다[7]. 따라서 수침출시 수용액의 산도가 적정수준($[H^+] \geq 0.1N$)을 유지해야 하는 것이 요구되며, 이를 유지하기 위하여 광액의 농도는 약 9%가 가장 적절하다고 사료된다.

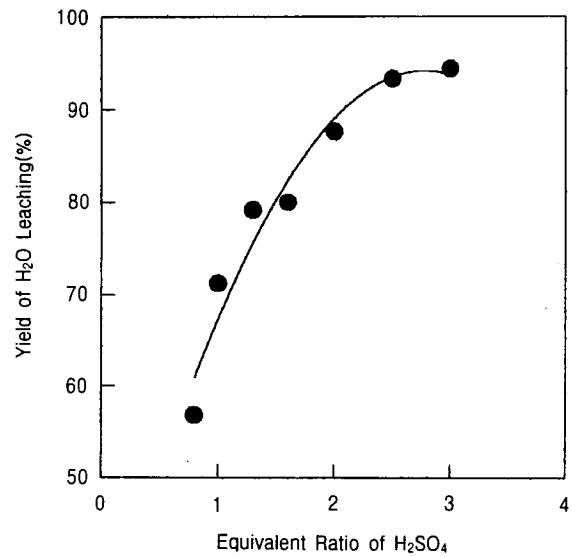


Fig. 4. Effect of the amount of sulfuric acid for sulfation on the yield of leaching.

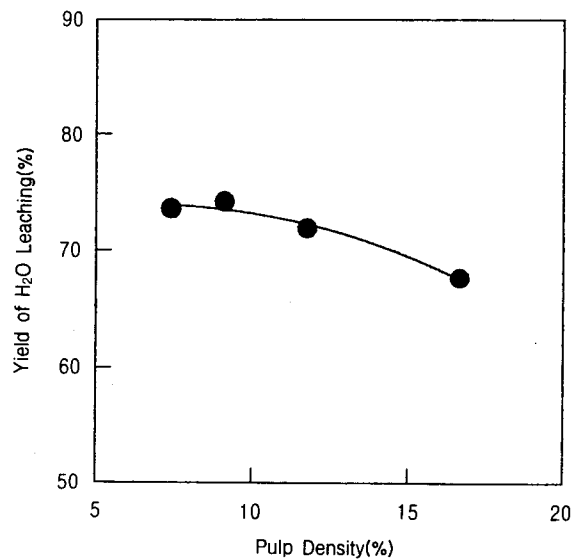


Fig. 5. Effect of pulp density on the yield of leaching.

3.2. 산도조절법에 의한 수침출 용액으로부터 세륨의 회수

3.2.1. 산화제의 종류가 세륨의 회수에 미치는 영향

세륨 산화에 쓰이는 산화제의 종류는 과망간산칼륨, 과황산염, 브롬산염, 염소산염, 차염소산염, 비스무트산염, 과산화수소수 등 그 종류가 많다. Table 3은 몇몇 이온들의 산화환원 전위차를 나타내고 있다[8].

본 연구에서는 염소산나트륨, 과망간산칼륨 및 과산화수소수를 산화제로 사용하여 세륨회수 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

위의 결과로부터, $NaClO_3$ 는 산화력이 약하여 세륨을 거의 산화시키지 못하는 것을 알 수 있다. 즉, Table 3에서 알 수 있듯이 $NaClO_3$ 와 세륨의 산화환원 전위차가 작기 때문에 가열할 때만이 산화가 잘 일어날 수 있기 때문이다.

본 연구조건은 산성매질에서 세륨을 산화시켜야 하기 때문에, $KMnO_4$ 가 산화력은 강하지만 황산에 의한 K_2O 의 중화로 인하여

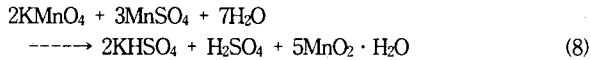
Table 3. Standard Oxidation-Reduction Potentials[8]

Oxidation-Reduction System	Standard Potential (V)
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.52
$\text{Ce}^{4+} + \text{e} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.61
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
$\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.42

Table 4. The Effect of Oxidation Reagents and Conditions on the Oxidation of Cerium

Oxidants	Oxidating Condon		Components of Solution		
	pH	Oxidant(Eq.)	Ce(%)	La(%)	Mn
Pregnant Sol.			1.77	1.56	49 ppm
NaClO_3	3.0	4.0	1.36	1.14	58 ppm
KMnO_4	3.0	4.0	0.36	1.22	0.2%
H_2O_2	3.0	2.0	0.80	0.68	15 ppm
H_2O_2	4.0	4.0	0.16	0.64	12 ppm

과량이 가해져야 한다. 만일 황산의 첨가량이 부족하면 다음과 같은 반응으로 인하여 MnO_2 등이 불순물로 침전되어 침전물을 오염시킨다.



과산화수소수는 pH 2 이상에서는 산화제로 그리고 pH 2 이하에서는 환원제로 작용하기 때문에 엄격하게 용액의 산도를 조절해야 하는 단점이 있으나, Table 4에서도 알 수 있듯이, 과산화수소수가 산화력도 강하고 가격도 저렴하고 불순물로 인한 오염의 문제가 없는 등 많은 장점을 가지고 있기 때문에 산화제로 과산화수소수가 가장 적절하다고 사료된다.

3.2.2. 산도 변화가 세럼의 회수에 미치는 영향

과산화수소수를 산화제로 하여 산도변화가 세럼회수에 미치는 영향을 알아보기 위하여 용액의 산도를 변화시키면서 얻은 실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이때 산화제의 당량은 2.0, 산화시간은 1시간 이었다. 이 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 용액의 pH가 증가함에 따라 세럼의 회수율은 증가하나 세럼의 순도는 감소함을 알 수 있다. 즉, 용액의 pH가 낮은 범위에서는 용액의 pH가 증가함에 따라 세럼의 회수율이 급속히 증가하나, pH 4 이상에서는 그 변화가 완만해지는 것을 알 수 있다.

3.2.3. 산화제 첨가량이 세럼의 회수에 미치는 영향

과산화수소수를 산화제로 하고 용액의 pH를 5로 고정하여 산화제의 첨가량을 변화시키면서 얻은 실험결과를 Fig. 7에 나타내었는데, 산화제 첨가량의 증가에 따라 세럼의 회수율은 증가하고, 반면에 다른 회토류가 침전되어 세럼의 순도는 감소하는 것을 알 수 있다.

3.2.4. 회수방법이 세럼의 회수에 미치는 영향

위의 실험결과에서 알 수 있는 바와 같이, 용액의 pH 5에서 과산화수소수를 산화제로 사용할 때, 산화제의 당량이 증가하면 세럼

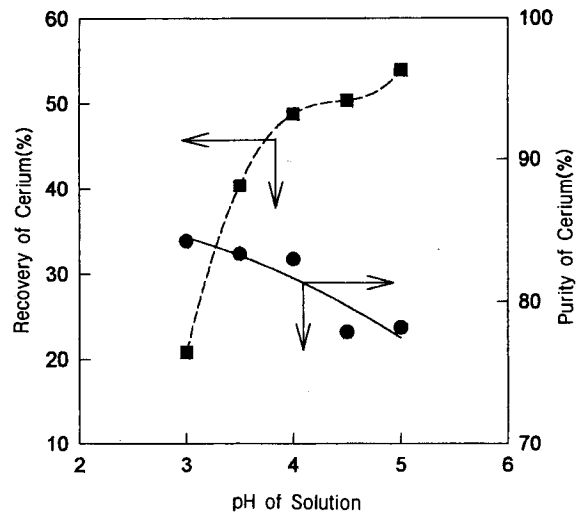


Fig. 6. Effect of pH leached solution on the recovery and purity of cerium

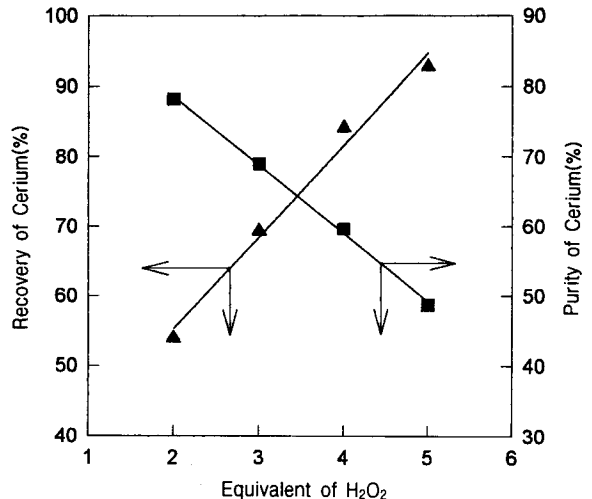


Fig. 7. Effect of H_2O_2 quantity on the recovery and purity of cerium.

의 회수율은 증가한다. 그러나 세럼의 순도가 낮아지는 것을 감안하여 과산화수소수를 적게 첨가하여 세럼을 침전시키는 것을 반복적으로 수행하는 반복적 산화방법이 세럼의 회수율과 순도를 증가시킬 수 있다고 생각되어 다단산화침전방법을 수행하였으며, 이 결과를 Table 5에 나타내었다.

이 결과에 의하면, 과산화수소수 당량 변화에 따른 1단계 산화침전의 결과는 앞에서 설명한 바와같이 과산화수소수 2.0당량에서 세럼의 회수율이 가장 높으며 순도도 거의 80%에 근접하는 것을 알 수 있다. 각 조건에서 수행된 세럼회수후에 과산화수소수 1당량으로 2차 산화침전시켜 회수한 세럼의 회수율과 순도는 거의 비슷한 것을 알 수 있다. 그러므로 본 연구결과를 통하여, 과산화수소수를 사용한 산도조절법에 의해 60% 이상의 회수율과 80% 이상의 순도를 얻기 위하여는 한 번의 산화침전 보다는 두 번 이상의 다단 산화침전이 효과적인 것을 알 수 있었다.

Table 5. Effect of Re-oxidation & Precipitation on the Recovery and Purity of Cerium

sample No.	H ₂ O ₂ quantity (Eq.)	recovery of cerium (%)	Purity (%)			Remark
			CeO ₂	La ₂ O ₃	other REO*	
1	1.0	30.4	82.7	7.1	2.8	Primary ppt.
2	1.5	44.5	82.2	7.6	3.1	"
3	2.0	53.9	78.2	11.6	6.4	"
1	1.0	15.8	87.0	7.0	2.8	Secondary ppt.
2	1.0	15.9	82.1	9.1	3.8	"
3	1.0	12.2	83.3	7.9	3.1	"

other REO : rare aearth oxides except for cerium and lanthanum

4. 결 론

본 연구에서는 bastnasite 정광의 황산화분해반응, 수침출 및 수침출용액으로부터 산도조절법에 의한 세륨의 회수에 대한 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) Bastnasite 정광 황산화 분해반응의 최적 조건은 bastnasite 정광에 대한 황산의 첨가당량비 2.5, 소성온도와 시간은 600°C, 2시간이 가장 적절하다.
- 2) Bastnasite 정광의 황산화분해반응 후 수침출시 광액농도는 9.1%가 가장 적절하다. 이 조건하에서 수침출시 전체 회토류산화물의 회수율은 약 93%이었다.
- 3) 용액의 pH가 증가함에 따라 세륨의 회수율은 증가하나 세륨

의 순도는 감소하였으며, 용액의 pH 4 이상에는 회수율과 순도의 변화 정도가 작았다.

4) 산화제 첨가량의 증가에 따라 세륨의 회수율은 증가하는 반면에 다른 회토류가 공침되어 세륨의 순도는 감소하는 것을 알 수 있다. 그러므로 과산화수소수에 의한 세륨 회수시 60% 이상의 회수율과 80% 이상의 순도를 얻기 위하여는 한 번의 산화침전보다는, 용액의 pH 5에서 과산화수소수 2당량에 의한 세륨의 산화후 용액의 pH 2에서 침전, 그리고 과산화수소수 1당량으로 위의 과정을 한 번 더 수행하는 다단산화침전이 효과적인 방법이다.

감 사

본 연구는 과학기술처의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 박홍식, "회토류 금속의 제조와 응용", 산업기술정보원 조사연구보고서, (1989).
2. Yu Zongsen, Chen Minbo, "Rare Earth Element & Their Applications", Metallurgical Industry Press, Beijing(1995).
3. 蘇强, "稀土化学", 中國河南科學技術出版社, (1993).
4. Su Sqiang, "Industrial Minerals, Special Review, Rare Earth", Future Prospect, (1991).
5. Vickery R. C., *J. Soc. Chem. Ind.*, **76**, 333(1948).
6. Todorovsky D. S. et al., *Monats. Chemie*, **124**, 673(1993).
7. Moeller T., Kremer H. E., *Chem. Rev.*, **37**, 97(1945).
8. 이길상, "무기정량분석화학의 이론과 응용", 동명사, 164(1974).