

## 세륨研磨材 폐슬러리 乾燥粉末로부터 稀土類와 알루미늄의 分離

†尹虎成 · 金哲主 · 金聖敦 · 李珍榮 · 趙星昱 · 金俊秀

韓國地質資源研究院, 資源活用 · 素材研究部

### Separation of Rare Earth and Aluminium from the Dried Powder of Waste Cerium Polishing Slurry

†Ho-Sung Yoon, Chul-Joo Kim, Sung-Don Kim, Jin-Young Lee, Sung-Wook Cho and Joon-Soo Kim

Division of Minerals Utilization and Materials, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,  
Taejon 305-350, Korea

#### 요 약

본 연구에서는 세륨연마재 폐슬러리 건조분말로부터 세륨을 포함한 희토류성분과 알루미늄을 분리하고자 하였다. 출발원료인 세륨연마재 폐슬러리 건조분말의 희토류 중에는 산화세륨이 전체 희토류 성분의 약 40% 정도 함유되어 있는데, 산화세륨은 희토류원소들 중에서 가장 안정된 형태로 이에 대한 분해가 용이하지 않다. 그러므로 황산화반응을 이용하여 산화세륨을 분해하므로써 희토류의 분리 · 회수율을 향상시키고자 하였으며, 침출용액으로부터 희토류와 알루미늄을 분리하기 위하여, 희토류 원소들은 황산매질에서 황산나트륨과 반응하여 황산나트륨희토류( $\text{Re} \cdot \text{Na}(\text{SO}_4)_2$ )를 형성하면서 침전되는 특성을 이용하였으며 쉽게 희토류와 알루미늄을 분리할 수 있었다.

주제어: 세륨연마재, 희토류, 황산화반응, 복염침전법

#### Abstract

In this study, the separation of rare earths and aluminium from the dried powder of waste cerium polishing slurry was investigated. Since cerium oxide, 40% of rare earths, is the most stable state in rare earth, the dissolution of cerium oxide in acid solution is not easy. Therefore the dissolution process of cerium oxide by sulfation was examined in order to increase the recovery of rare earth. The rare earths could be separated from aluminum by double salt precipitation using sodium sulfate.

Key words: cerium polishing powder, rare earth, sulfation, double salt precipitation

#### 1. 서 론

산화세륨( $\text{CeO}_2$ )을 주성분으로 하는 세륨계 연마재는 여러가지 유리재료의 연마에 사용되고 있으며, 특히 최근에는 하드디스크 등의 자기 기록매체용 유리, 액정 디스플레이(LCD)의 기판과 같은 전기·전자기기에서 사용되고 있는 재료의 연마에도 사용되는 등, 그 응용분

야가 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 폐슬러리는 정화 장치에 보내져 고상 입자를 침전시킨 후 액체를 화학적으로 처리하여 방출하고 있다.<sup>1)</sup>

그러므로 본 연구에서는 전술한 바와 같이 종래 화학적 처리 후 액체는 방출되고 고체는 매립에 의존하는 세륨연마재 폐슬러리 건조분말로부터 전량 수입에 의존

† 2003년 7월 7일 접수, 2003년 9월 16일 수리

† E-mail: hsyoon@kigam.re.kr

하는 희토류와 알루미늄을 회수하고자 하였다. 페슬러리 건조분말을 열처리하여 유기물질을 제거하고 열처리된 슬러리를 황산과 혼합하여 황산화반응을 수행한 후 침출 공정을 거쳐 희토류와 알루미늄 성분을 침출용액 중으로 분리·회수하고, 이 때 반응변수들이 분해 및 침출에 미치는 영향을 고찰하였으며, 침출용액으로부터 희토류와 알루미늄을 분리회수하는 최적 조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 장치

본 연구에서 출발물질로 사용한 LCD 세륨연마재 페슬러리의 성분분석 결과를 Table 1에 나타내고 있다. Table 1에 의하면 전체 희토류 산화물(TREO)은 15 wt%이며 세륨은 6.24%로서 전체 희토류 산화물 중 세륨이 약 51.1%를 차지하고 있으며, 또한 페슬러리 내에는 알루미늄이 전체 희토류산화물 무게분율과 비슷하게 14.22% 정도를 차지하고 있음을 알 수 있다.

세륨연마재는 연마공정에서 연마슬러리 상태로 연마공정에 투입된다. 이 과정에서 분산제 등 여러 유기물질의 사용이 불가피함으로 본 연구에서 출발물질로 사용한 세륨연마재 페슬러리에도 유기물질이 함유되어 있

다. Fig. 1은 TGA를 이용한 세륨연마재 페슬러리의 열분해 거동곡선을 나타낸 것이다. 열분해 과정이 일어나면서 100~150°C에서는 흡착수가 제거되고 연속하여 400°C까지 유기물질의 분해로 인하여 전체적으로 약 30%의 무게 손실이 일어나는 것을 알 수 있으며, 또한 500°C 이상에는 무게 손실이 일어나지 않으므로 페슬러리의 열처리는 약 500°C가 적절한 것으로 판단되었다. Table 1의 열처리된 페슬러리의 성분분석을 보면 유기물 및 흡착수의 제거로 인하여 희토류 및 알루미늄의 함량이 전체적으로 증가된 것을 알 수 있다.

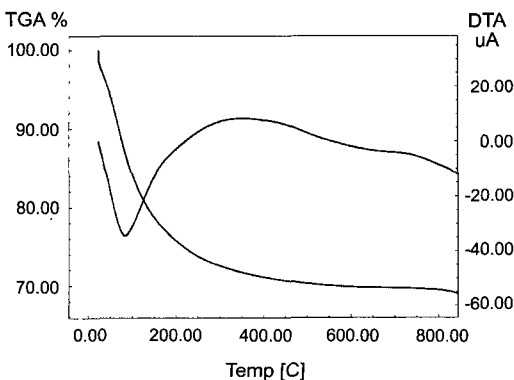
그러므로 본 연구에서는 500°C에서 열처리된 페연마슬러리를 출발물질로 하여 희토류 및 알루미늄의 분해 및 침출, 그리고 희토류와 알루미늄의 분리회수에 대한 최적조건을 확립하고자 하였다.

본 연구에서 페연마슬러리 건조분말의 열처리 및 황산화분해반응에 사용한 노는 30 cm(H)×30 cm(W)×30 cm(L)의 siliconit 발열체를 열원으로 사용한 소성로(muffle furnace)로서, 온도는 P.I.D. 조절기에 의하여 제어하였다. 페슬러리 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 증발방지를 위하여 응축기를 반응기에 부착하였다.

**Table 1.** Chemical compositions of waste cerium polishing powder

Sample	TREO*(%)	Ce(%)	Al(%)
Waste Slurry	15.00	6.24	14.22
Heat treated Slurry	21.40	8.34	24.02

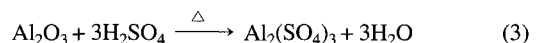
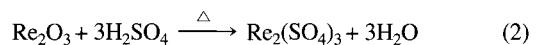
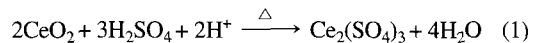
\*TREO : Total Rare Earth Oxide



**Fig. 1.** TG-DT curves of waste slurry.

### 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. 세륨, 희토류 및 알루미늄의 황산화 분해반응은 다음 식들과 같으며, 황산화 분해반응이 이루어진 산물을 수침출시킴으로써 희토류와 알루미늄을 회수하게 된다.<sup>2,3)</sup> 아래 식에서 △는 가열을 의미한다.



열처리된 페슬러리에 적정량의 황산을 첨가하여 혼합한 후 소성로에서 250°C로 2시간 황산화반응을 수행시

켰다. 이 후 황산화 반응된 시료를 물에 첨가하여 일정 조건으로 수침출을 하였다. 수침출 후 여과하여 얻은 상등액에서 희토류와 알루미늄의 농도는 ICP(Jobin-Yvon Model JY-38 Plus)를 이용하여 측정하였다. 수침출용액에 적정량의 황산나트륨을 첨가하여 희토류를 황산나트륨희토류의 복염형태로 침전시키는 방법으로 알루미늄과 희토류를 분리시켰다. 알루미늄의 분리율 및 순도는 황산나트륨희토류 복염을 여과한 후, 상등액의 알루미늄과 희토류의 농도를 ICP를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 황산화반응에 의한 폐슬러리의 분해 및 수침출

본 연구에서는 열처리된 폐슬러리로부터 희토류와 알루미늄을 회수하기 위하여 황산화반응시 황산첨가량 그리고 수침출시 침출온도, 침출시간, 광액농도를 변수로 이들이 침출에 미치는 영향을 고찰함으로써 폐슬러리 건조분말내 희토류와 알루미늄 성분의 최적 분해 및 침출조건을 확립하고자 하였다.

3.1.1 황산화 반응시 황산첨가량에 따른 희토류와 알루미늄 침출을 변화

Fig. 2는 500°C에서 열처리된 슬러리 분말 100 g에 농황산(98 wt%) 첨가량을 1당량(115 g)에서 3당량(345 g)으로 변화시키면서 250°C에서 2시간 황산화반응 후 수침

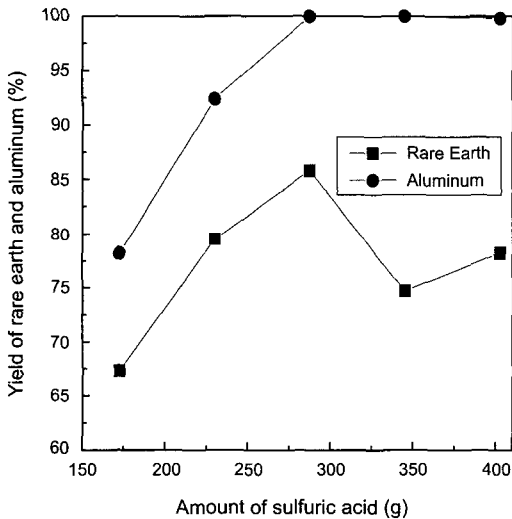


Fig. 2. Effect of amount of sulfuric acid on the yield of rare earth and aluminum (Sulfation Temp. & Time; 250°C, 2 hrs., Leaching Temp. & Time; 50°C, 2 Hrs., Pulp density; 10%).

출을 수행한 결과를 나타내고 있다. 희토류의 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 공통이온 효과에 의하여 황산희토류( $Re_2(SO_4)_3$ )의 용해도가 감소하기 때문인 것으로 사료된다.<sup>4)</sup> 알루미늄은 황산 첨가량이 증가함에 따라 침출율이 증가하며 황산 첨가량 2.5당량 이상에서는 전 성분의 알루미늄이 침출되었으며, 전반적으로 희토류 보다는 알루미늄의 침출이 용이하게 일어나는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구조건에서는 황산첨가량은 2.5당량이 최적임을 알 수 있었다.

3.1.2 수 침출온도에 따른 희토류와 알루미늄 침출을 변화

Fig. 3은 황산 첨가량 2.5 당량, 황산화반응온도 250°C에서 2 시간 황산화반응된 시료물의 수침출시 침출온도(30~70°C)에 따른 실험결과를 나타내고 있다. 침출온도가 증가함에 따라 희토류와 알루미늄의 침출율이 증가하는데, 희토류의 경우에는 50°C를 기준으로 침출온도가 증가함에 따라 침출율이 저하되는 것을 알 수 있다. 일반적으로 황산희토류( $Re_2(SO_4)_3$ )의 용해도는 수용액의 온도가 증가함에 따라 감소한다고 알려져 있다.<sup>5)</sup> 따라서 수용액의 온도가 50°C 이상에서 희토류의 침출율이 감소하는 이유는 황산희토류의 용해도 감소 때문

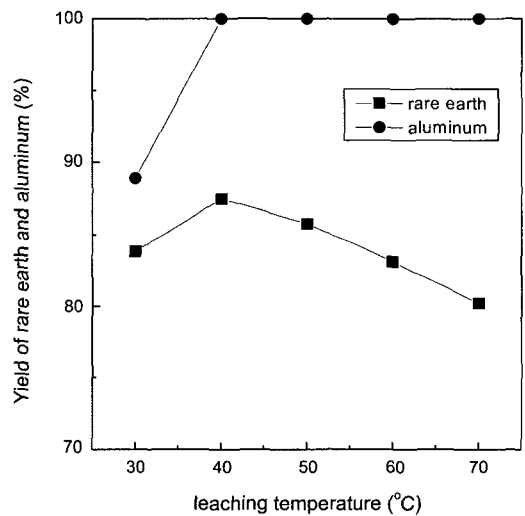
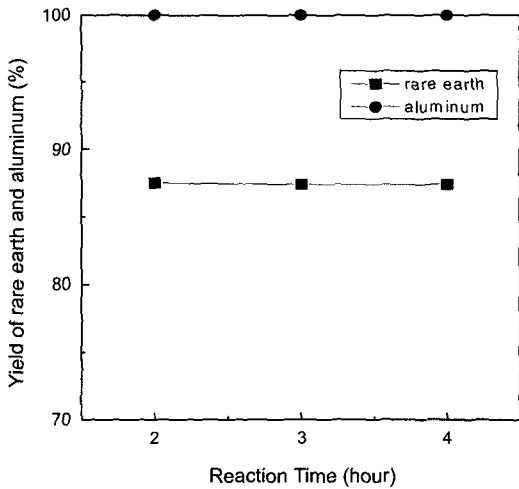


Fig. 3. Effect of leaching temperature on the yield of rare earth and aluminum (Sulfation Temp. & Time; 250°C, 2 hrs., Amount of  $H_2SO_4$  : 287.5g, Leaching Time; 2 hrs., Pulp density; 10%).



**Fig. 4.** Effect of reaction time on the yield of rare earth and aluminium (Sulfation Temp. & Time; 250°C, 2 hrs., Amount of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 287.5g, Leaching Temp.; 40°C, Pulp density; 10%).

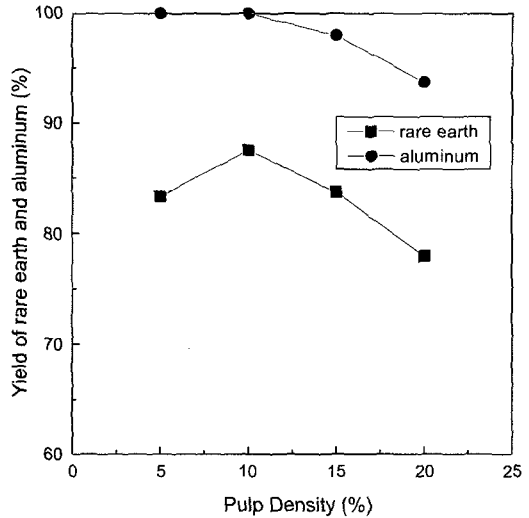
이라고 사료된다. 그러므로 본 연구조건에서는 침출 온도 40°C가 최적임을 알 수 있다.

3.1.3 수 침출시간 및 광액농도에 따른 희토류 및 알루미늄 침출율 변화

Fig. 4는 황산 첨가량 2.5 당량, 황산화반응온도 및 시간이 250°C, 2시간에서 황산화 분해반응된 산물의 수 침출 시 침출시간 변화에 따른 알루미늄과 희토류의 침출율을 나타내고 있는데, 침출시간 2~4시간에 따른 침출율은 크게 변하지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 수 침출시 황산화반응된 산물의 광액농도 변화에 따른 침출율을 나타내고 있는데, 알루미늄의 경우에는 광액의 농도가 증가함에 따라 침출율이 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 희토류는 광액농도가 10% 일 때 침출율은 최대값을 보이고 있다. 즉 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 황산세륨복합 및 세륨수산화물로 침전되기 때문으로 사료된다.<sup>6)</sup> 따라서 수침출시 수용액의 산도가 적정수준([H<sup>+</sup>]≥0.1 N)을 유지해야 하는 것이 요구되며, 이를 유지하기 위하여 광액의 농도는 약 10%가 가장 적절하다고 사료된다.

Table 2는 앞에서 고찰한 실험변수 실험에서 최적 조건인 250°C에서 2시간 황산화 분해반응 후, 침출온도 40°C, 침출시간 2시간, 광액농도 10%에서 침출시킨 침



**Fig. 5.** Effect of reaction time on the yield of rare earth and aluminium (Sulfation Temp. & Time; 250°C, 2 hrs., Amount of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 287.5 g, Leaching Temp. & Time; 40°C. 2 Hrs.).

**Table 2.** Composition of rare earth and aluminium in leaching solution at optimum conditions of sulfation and water leaching.

Component	TREO(g/L)	Al(g/L)
Composition	18.7	24.0

출용액의 희토류와 알루미늄의 조성을 나타내고 있는데, 희토류의 침출율은 87.4%, 알루미늄의 침출율은 100%임을 알 수 있다.

### 3.2. 황산나트륨을 이용한 침출용액내 희토류와 알루미늄의 분리

Table 1의 성분분석 결과에서 알 수 있듯이 폐슬러리 건조분말 내에는 희토류에 상응하는 알루미늄이 함유되어 있으며, 본 연구에서는 유기물질의 회수 차원에서 희토류와 알루미늄의 분리공정을 수행하였다. 일반적으로 수용액내 3가의 희토류 원소들은 황산매질에서 황산나트륨과 반응하여 황산나트륨희토류(Re·Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)를 형성하면서 침전되지만, 3가의 알루미늄은 황산나트륨과 반응을 하지 않고 용액내 존재하며, 이러한 반응메커니즘을 본 연구에 적용하여 알루미늄을 희토류와 분리하는 실험을 수행하였다. 즉, 침출용액에 황산나트륨을 첨가하면 3가의 희토류양이온들은 황산나트륨과 결합하여 황산나트륨희토류를 형성하여 침전되므로써 알루미늄을

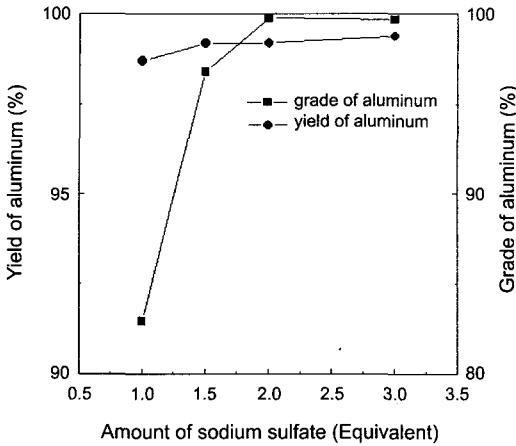
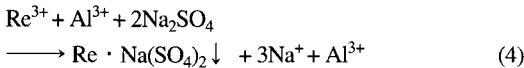


Fig. 6. Effect of amount of sodium sulfate on the yield and grade of aluminium (Reaction Temp. 50°C, Time 1 hr.).

희토류원소들로부터 분리하는 방법이다. 이 방법은 공정이 간단하며 회수된 희토류의 회수율과 품위가 높은 장점을 가지고 있다.<sup>7)</sup>



3.2.1 황산나트륨 첨가량에 따른 알루미늄의 분리수율 및 품위

Fig. 6은 희토류와 알루미늄이 함유된 침출용액 500 ml에 황산나트륨의 첨가량을 1당량(27.6 g)에서 3당량(82.8 g)으로 변화시키면서 3가의 희토류를 제거한 결과를 나타내고 있다. 황산나트륨의 첨가량이 증가할수록 3가 희토류 제거 후 용액 내 존재하는 알루미늄의 회수율은 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 반면에 황산나트륨 첨가량의 증가에 따라 황산나트륨희토류의 침전은 용이하게 되어 알루미늄의 품위는 증가하며 2당량 이상에서는 99.8%에 도달하였고, 이 때 알루미늄의 회수율은 99.2%이었다. 그러므로 알루미늄의 회수율과 품위를 감안하여 황산나트륨의 첨가량은 2당량이 적절한 것을 알 수 있다.

3.2.2 황산나트륨 첨가시 반응온도에 따른 알루미늄의 분리수율 및 품위

Fig. 7은 황산나트륨 2당량 첨가시 반응온도를 변화시키면서 복염침전을 수행한 결과를 나타내고 있다. 반응온도에 따라 알루미늄의 분리수율은 큰 영향을 받지 않으나, 반응온도가 증가할수록, 황산나트륨희토류 침전이 용이하게 일어나서 알루미늄의 품위는 증가하였

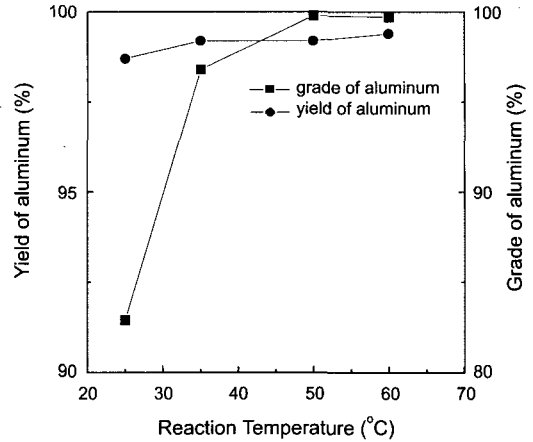


Fig. 7. Effect of reaction temperature on the yield and grade of aluminum(Amount of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 Equiv., Reaction Time; 1 hr.).

Table 3. Composition of the solution after separation of aluminium and rare earth by double salt precipitation

Composition	TREO	Al
Content	0.47%	2.33%

다. 따라서 반응온도는 50°C 정도가 적절한 것을 알 수 있다.

Table 3은 앞에서 얻은 최적조건, 즉 황산나트륨 첨가량 2.0당량, 반응온도 50°C에서 황산나트륨 복염침전에 의하여 희토류원소들을 분리제거한 알루미늄 함유 용액의 조성을 나타낸 것이다. 희토류에 대한 알루미늄의 품위가 99.8%로서 고도 분리가 이루어졌음을 알 수 있다. 이러한 황산나트륨을 이용한 복염침전법에 의하여 희토류와 알루미늄을 분리함에 있어서, 각 반응변수들은 알루미늄의 회수율보다는 품위에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 적용한 황산나트륨을 이용한 알루미늄과 희토류의 분리공정에서는 희토류를 황산나트륨희토류 복염으로 침전시키는 최적조건에 의하여 알루미늄의 품위가 결정되는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 세륨연마제 폐슬러리 건조분말을 500 °C에서 열처리하여 유기물질을 제거한 후 황산화반응과 수침출을 통하여 폐슬러리 건조분말중의 희토류와 알루미늄 성분을 침출용액중으로 분리회수하였으며, 침출용

액으로부터 희토류와 알루미늄의 분리를 위하여 황산나트륨을 사용한 복염침전법을 적용하였다. 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 황산화반응 시 황산첨가량은 2.5 당량, 반응시간 2 시간, 수침출 시 침출온도 40°C, 침출시간 2시간, 광액 농도 10%가 최적 조건이었으며, 이 조건에서 희토류의 침출율은 87.5%, 알루미늄은 100%의 침출율을 얻을 수 있었다.

2. 황산나트륨을 이용한 복염침전법에 의하여 희토류와 알루미늄을 분리 시, 황산나트륨 첨가량은 2당량, 반응온도는 50°C 최적 분리조건이었으며, 알루미늄의 회수율과 풀위는 각각 99.2%와 99.8%이었다.

**참고문헌**

1. 김남두, 전재홍, 임형섭, 2001: 폐연마 슬러리의 재생방법 및 재생된 슬러리를 재활용하는 방법, 대한민국 특허, 특 2001-0092183.
2. Yu, Z. S., and Chen, M. B., 1995: Rare Earth Element & Their Applications, Metallurgical Industry Press, Beijing.
3. 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), 524-530.
4. 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), 967-972.
5. Dean, J. A., 1985: Physical Properties, Lange's Handbook of Chemistry, 13th Edition, Mcgraw-Hill, NewYork, pp. 10-10-10-21.
6. 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), 407-412.
7. Yoon, H. S. et al., 2001: Preparation of High Grade Cerium Compounds, Technical Report of Mocie, 1999R-ME01-P-03.

**尹 虎 成**

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임 연구원
- 本學會志 第11卷 2號 參照

**金 哲 主**

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 연구원
- 本學會志 第11卷 2號 參照

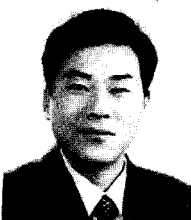
**李 珍 榮**

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 本學會志 第11卷 2號 參照

**金 聖 敦**

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임 연구원
- 本學會志 第11卷 2號 參照

**趙 星 昱**



- 1984년 서울대학교 금속공학 학사
- 1991년 서울대학교 금속공학 석사
- 1994년 Tohoku University 금속공학 박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 선임연구원

**金 俊 秀**

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 本學會志 第11卷 2號 參照