

## 稀土類鑛石의 製鍊 및 分離 技術<sup>†</sup>

\*李晩承 · 全好錫\*

木浦大學校 工科大學 新素材工學科, \*韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部

## Extractive Metallurgy and Separation Technology of Rare Earth Ores<sup>†</sup>

\*Manseung Lee and Hoseok Jeon\*

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

\*Division of Minerals Utilization and Materials, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,

Taejon 305-350, Korea

### 요 약

희토류 원소의 합금과 화합물은 첨단 산업용 소재의 구성성분이다. 국내에 모나자이트가 매장되어 있으나 자원개발에 많은 어려움이 있다. 희토류광석은 극히 일부 국가에만 매장되어 있고 자국산업의 보호를 위해 수출 통제의 대상이 되고 있다. 희토류 광석의 95%를 차지하는 bastnasite, monazite와 xenotime로부터 희토류 성분을 회수하는 습식과 건식제련공정을 조사하였다. 또한 첨단 소재용으로 사용되는 희토류 화합물은 6N정도의 순도가 요구되므로 희토류 성분을 분리할 수 있는 분별결정, 분별석출, 이온교환 및 용매추출에 대해 조사하였다.

주제어 : 희토류, 모나자이트, 바스트나사이트, 제련, 분리

### Abstract

Rare earth alloys and compounds are the raw materials for the manufacture of advanced materials. Although domestic monazite ores have been found, there are some difficulties in recovering rare earth from these ores. Rare earth ores are found in few countries and these countries put an embargo on the export of rare earth ores for the protection of their industry. We gathered some information on the hydrometallurgical and pyrometallurgical processes to recover rare earths from bastnasite, monazite, and xenotime which consist of 95% of the total rare earth ores. Since rare earth with the purity more than 6N is needed for use in advanced materials, some separation methods such as fractional crystallization, precipitation, ion exchange, and solvent extraction were introduced.

Key words : rare earth, monazite, bastnasite, extractive metallurgy, separation

### 1. 서 론

희토류 금속이란 주기율표상에서 3족에 속하는 란타나이드 그룹 15개 원소(La부터 Lu)에 Sc와 Y을 포함한 17개 금속을 지칭한다. 희토류 금속은 크게 輕희토류(La, Ce, Pr, Nd), 中희토류(Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) 및 重희토류(Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)로 구분된다.<sup>1)</sup>

희토류 금속에서 원자변화가 증가할수록 원자의 금속의 활성과 3가이온의 염기성이 감소하나 착화합물의 안정도는 증가한다.<sup>2)</sup>

희토류 금속은 다른 금속들과 쉽게 합금을 만든다. 또한 화학적으로 활성이 강하여 산소, 유황등과 안정한 화합물을 만들어 혼합금속(misch metal)형태로 사용된다.<sup>3)</sup> 희토류 합금과 화합물은 특이한 물성과 기능이 있으므로 전자재료, 자성재료 및 광학재료와 같은 첨단산업용 소재의 구성 성분으로 사용되며,<sup>4,5)</sup> 기존의 소재에 희토류 성분을 소량만 첨가하더라도 그 물성이 크게 개선되는 효과가 있

<sup>†</sup> 2010년 9월 3일 접수, 2010년 9월 29일 1차수정

2010년 10월 14일 수리

\* E-mail: mslee@mkpo.ac.kr

다. 희토류 원소를 기능성 재료로 사용하기 위해서는 99%의 순도가 필요하다. 한편 디스플레이 산업에 사용되는 형광체의 경우에는 4N의 순도가, 반도체 첨가용의 경우에는 6N의 순도가 요구된다.<sup>2)</sup> 그러나 희토류 원소는 최외각 전자의 수가 같고 내부에 비어있는 4f 궤도의 전자수가 같은 전이금속이다. 따라서 희토류 원소간 물리화학적 특성이 유사하고 또한 칼레이트제와의 안정화 상수 차이가 크지 않아 희토류 원소의 화학적 분리가 대단히 어렵다.<sup>1)</sup>

Promethium(Pm)을 제외한 모든 희토류 금속은 희토류 광석에 존재한다. 세계에 매장된 희토류 광석에서 일반적으로 경희토류 광물의 함량은 높는데 반해 중희토류 광물의 함량은 낮다. 희토류 원소를 함유한 광석은 200종 이상이 알려져 있으나, 전 세계에 매장된 희토류 광석의 95% 이상은 bastnasite, monazite와 xenotime에 존재한다. 희토류 원소를 함유한 광상은 크게 단단한 암석(hard rock deposit)과 사광(砂鑛, placer sand)으로 구분된다. 전 세계 희토류 금속 매장량의 93%는 단단한 암석층에 존재하고 7% 정도가 사광에 존재한다.<sup>1)</sup> Bastnasite는 오직 단단한 암석 광상에서만 발견되는데 반해, monazite와 xenotime은 단단한 암석과 사광에서 모두 발견된다.<sup>1)</sup> 희토류 금속 매장량의 52%는 중국에, 22%는 나미비아에, 15%는 미국에, 5%는 호주에 3%가 인도에 매장되어 있어 편재성이 매우 심하다. Bastnasite와 monazite에는 Ce과 La, Pr, Nd과 Sm 및 Eu와 같은 경희토류가 함유되어 있다. Xenotime에는 Y가 주성분이며 Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu과 같은 중희토류가 함유되어 있다.

희토류 원소의 합금과 화합물은 첨단산업용 소재의 구성 성분이다. 그러나 희토류광은 편재성이 매우 심하고 요즘에는 자원의교라는 용어가 본격적으로 사용될 정도로 희토류 원소를 포함한 희소금속의 확보가 첨단산업의 지속적인 발전을 위해 필요하다. 이러한 측면에서 희토류 광석의 확보와 함께 효율적인 처리기술 및 고순도 희토류 금속을 회수하기 위한 분리정제 기술개발의 중요성이 증가하고 있다. 본 고에서는 희토류 성분의 3대 광석인 bastnasite, monazite와 xenotime의 제련법을 소개하고, 희토류 금속의 분리에 이용되고 있는 여러 기술에 대한 자료를 조사하였다.

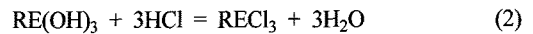
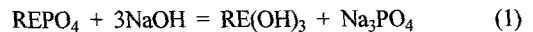
## 2. 희토류 광석의 제련법

### 2.1. Monazite

모나자이트광(REPO<sub>4</sub>)을 황산 또는 수산화나트륨으로

처리한 다음 토륨을 제거하면 경희토류 성분이 혼합된 용액을 얻을 수 있다. 황산처리에서는 반응온도, 황산농도 및 광액밀도를 조절함으로써 토륨과 희토류 원소의 용해를 조절하는 것이 가능하다. 그러나 황산처리법을 통해 순수한 희토류 원소를 회수하는 것이 불가능하므로 상업적으로는 더 이상 사용되지 않는다.<sup>1)</sup>

수산화나트륨처리에서는 300 mesh이하로 분쇄된 모나자이트광을 140-150°C의 반응온도에서 60-70% 농도의 수산화나트륨용액으로 처리하면, 희토류 원소와 토륨 및 우라늄 수산화물이 주성분인 잔사를 얻고 나머지는 용액에 용해된다.<sup>1,6)</sup> 수산화나트륨으로 monazite를 처리하는 과정에서 일어나는 반응을 다음에 나타냈다.<sup>6)</sup>



상기 침출용액을 결정화처리하면 모나자이트광에 함유된 인산을 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>형태의 부산물로 얻을 수 있는 장점이 있어 상업적으로 가동되고 있다. 희토류와 토륨 및 우라늄이 함유된 잔사를 염산, 황산이나 질산용액에서 용해시켜 염화물이나 탄산염 또는 질산염 형태로 희토류 원소를 회수하는 것이 가능하다. 특히 잔사를 황산으로 용해시킨 다음 고분자 아민을 추출제로 사용하여 용매추출하면 토륨만을 고순도로 분리하는 것이 가능하다.<sup>1)</sup>

#### 2.1.1 IRE(Indian Rare Earth)공정<sup>1)</sup>

불밀로 모나자이트를 300 mesh 이하로 분쇄한 다음 80°C에서 65-70%의 수산화나트륨용액으로 3-4시간 침출한다. 침출과정에서 생성된 불용성 희토류 수산화물을 여과하고 용액에 함유된 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 수산화나트륨을 진공에서 결정화시켜 회수한다. 이러한 방법으로 회수된 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>에는 약 20%의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>이 함유되어 있으며, 인산을 중화시켜 제조한 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>보다 순수하다. 희토류 수산화물을 여과한 잔사에서 토륨은 용해되지 않고 다른 희토류 성분만 용해할 수 있을 정도의 염산용액으로 침출한다. 침출용액을 여과한 다음 용액의 끓는점인 145°C까지 가열하여 희토류 염화물을 얻는다. 이때 침출잔사에는 토륨과 함께 미량의 희토류 성분 및 우라늄이 함유되어 있다. 이 잔사를 과잉의 염산으로 침출시킨 다음 침출액을 50% 농도의 황산으로 처리하면 토륨은 Th<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>로 석출하나, 우라늄과 대부분의 희토류 성분은 용액에 잔존한다. 상기 공정에서 회수된 황산토륨에

는 불순물이 함유되어 있어 정련이 필요하다. 토륨을 정련하기 위해 황산토륨을 수산화암모늄과 반응시켜 수산화토륨으로 전환시킨 다음 물로 세척하여 불에 가용성분을 제거한다. 이와 같이 처리된 수산화토륨을 화학적으로 순수한 질산에 용해시켜 질산토륨 형태로 회수한다.

### 2.1.2 고온공정

고온공정에서는 980-1190°C의 온도 범위에서 모나자이트를 CaCl<sub>2</sub>와 CaCO<sub>3</sub>를 사용하여 환원과 황화분위 기에서 반응시키면 희토류 산화황물(oxysulfide)과 산염화물(oxychloride) 및 토륨이 풍부한 산화물과 함께 calcium chlorophosphate(chlorapatite)가 형성된다.<sup>1)</sup> 고온반응 생성물을 3% 농도의 염산으로 처리하면 대부분의 희토류 성분은 용해되는데 반해 토륨산화물은 용해되지 않는다. 수산화나트륨법에 비해 고온공정은 다음의 장점이 있다.<sup>1)</sup>

- 1) 수산화나트륨으로 처리하는 경우 3-4시간 정도가 소요되나, 고온공정에서는 45분이면 충분하다.
- 2) 모나자이트를 300 mesh까지 분쇄할 필요가 없다.
- 3) 생성물을 염산으로 처리하여 토륨산화물을 분리하는 것이 비교적 쉽다.

그러나 고온공정의 경우 희토류 회수율이 89% 정도로 수산화나트륨법의 94%에 비해 회수율이 낮다.<sup>1)</sup> 또한 모나자이트에 함유된 인을 회수하는 것이 어렵다는 단점이 있다.

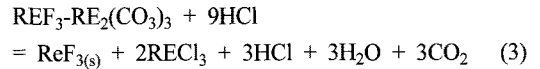
### 2.1.3 Chlorination

모나자이트와 목탄이 혼합된 펠렛을 900°C, 염소분위기에서 가열하면 모나자이트에 함유된 희토류 성분의 85% 이상을 염화물 형태로 회수하는 것이 가능하다. 이와 같은 공정에서 얻은 희토류 염화물에는 토륨염화물과 인을 함유한 화합물이 없으므로 비교적 후속공정이 간단해지는 장점이 있다.

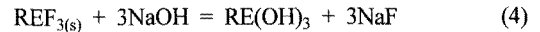
## 2.2. Bastnasite

### 2.2.1 습식법

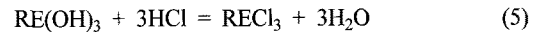
Bastnasite는 경희토류 금속위주의 CeFCO<sub>3</sub>으로 토륨은 거의 없다. Bastnasite로부터 희토류 염화물을 회수하기 위한 공정은 다음과 같은 세 단계로 구성되어 있다. 먼저 희토류의 품위가 70%정도인 광광을 325 mesh이하로 분쇄한 다음 염산용액 2.5 kg/kg of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 광액밀도로 93°C에서 4시간 처리하며, 이때 일어나는 반응을 다음에 나타냈다.<sup>1)</sup>



침출잔사에 함유된 희토류 불화물을 NaOH용액 0.73 kg/kg of REO의 광액밀도로 96°C에서 4시간 처리하여 희토류 산화물로 전환시킨다.



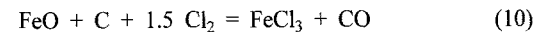
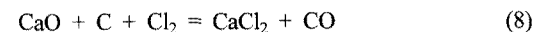
상기 단계에서 얻은 희토류 수산화물을 첫단계의 침출용액에서 반응시켜 희토류 염화물을 제조한다.



첫단계와 세번째 단계에서 얻은 희토류 염화물을 증발시켜 용액 또는 고체상태의 희토류 화합물을 제조한다.

### 2.2.2 염화법

Bastnasite분말에 탄소성분을 첨가하여 제조한 펠렛을 전기로에 장입한 다음 반응온도를 1000-1200°C 사이로 유지하면 다음에 나타낸 반응이 일어나면서 희토류 산화물이 염화물로 전환된다. 염소가스는 1.0 kg/kg RECl<sub>3</sub>의 비율로 취입하고 에너지 소비는 0.4-0.6 kWh/kg RECl<sub>3</sub>로 비교적 작다.<sup>1)</sup>



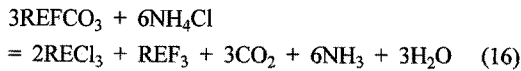
상기 반응결과 생성된 용융상태의 희토류 염화물을 노저에서 출탕시키고, 희토류 염화물을 제외한 불순 염화물은 기화되어 제거된다. 염화법은 bastnasite뿐만 아니라 monazite와 xenotime의 처리에도 적합하다고 알려져 있다.<sup>1)</sup> 염화법의 장점으로는 공정의 단순성과 낮은 에너지 소비로 인한 경제성등이 있으며 산화물이나 산염화물이 없는 희토류 염화물을 제조할 수 있는데 있다.

### 2.2.3 열화암모늄 배소법<sup>7)</sup>

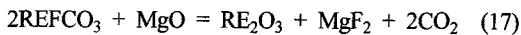
Bastnasite는 500°C에서 산화물과 불화물로 분해된다.



열화암모늄은 325°C 이상의 온도에서 암모니아와 열산가스로 분해되며, 이와 같이 분해된 열산과 bastnasite에 함유된 희토류 성분의 반응을 다음에 나타냈다.



상기 반응결과 생성된 열화물은 물에 용해되는데 반해, 희토류불화물은 물에 용해되지 않으므로 불화물로 존재하는 희토류 성분이 손실된다. Bastnasite를 배소하기 전에 마그네슘산화물과 먼저 반응시키면 bastnasite에 함유된 불소가 마그네슘과 반응하며, 이러한 불화물은 후속 침출공정에서 물에 용해되지 않는다. 따라서 희토류 성분의 손실을 저감하는 것이 가능하다.



### 2.3. Xenotime

Xenotime은 희토류 금속이 대부분인 인산이트륨( $\text{YPO}_4$ )이다. Xenotime으로부터 희토류 금속을 회수하기 위해 250-300°C에서 93%정도의 진한 황산용액을 침출용액으로 사용하여 1-2시간 침출한다. 이러한 침출처리를 통해 xenotime에 함유된 인산형태의 희토류성분이 물에 가용성인 황산염형태로 전환된다.<sup>1)</sup>

## 3. 희토류 성분의 분리법

희토류 금속의 특징 중 하나는 La으로부터 Lu으로 원자번호가 증가함에 따라 이온반경이 감소한다는 점이며, 이를 Table 1에 나타냈다.<sup>8)</sup> 이와 같이 이온반경이 감소함에 따라 금속염의 용해도, 이온의 수화 및 착물 형성 경향에 차이가 생기며, 이러한 차이를 이용한 분별 결정, 분별 석출, 이온교환 및 용매추출법을 통해 희토류 금속을 분리한다. 모든 희토류 금속은 3가 상태로 존재하는데, Ce, Pr과 Tb는 4가 상태로, Sm, Eu와 Yb는 2가 상태로 존재할 수 있다. 산화상태 2와 4에서

**Table 1.** Atomic radii and effective ionic radii of the rare earth elements (in nm)

Symbol	Atom	RE <sup>2+</sup>	RE <sup>3+</sup>	RE <sup>4+</sup>
Sc	0.1654		0.0730	
Y	0.1824		0.0892	
La	0.1884		0.1061	
Ce	0.1825		0.1034	0.096
Pr	0.1836		0.1013	0.095
Nd	0.1829		0.0995	
Pm	0.1825		0.0979	
Sm	0.1814	0.1232	0.0964	
Eu	0.1984	0.1220	0.0950	
Gd	0.1817		0.0938	
Tb	0.1803		0.0923	0.088
Dy	0.1796		0.0908	
Ho	0.1789		0.0894	
Er	0.1780		0.0881	
Tm	0.1769	0.1127 <sup>e</sup>	0.0869	
Yb	0.1932	0.1115	0.0858	
Lu	0.1760		0.0848	

화학적 특성과 3가 상태에서의 화학적 특성에 큰 차이가 있으므로 선택적 산화나 환원을 이용하여 희토류 금속을 분리하는 것이 가능하다. 다음에는 희토류 금속의 분리법을 소개하였다.

### 3.1. 선택적 산화법과 환원법

희토류 금속 가운데 가장 풍부한 Ce는 선택적 산화법을 통해 다른 희토류 성분으로부터 분리하는 것이 가능하다. 먼저 희토류 산화광을 160°C 공기분위기에서 건조시키거나 또는 bastnasite 정광을 620°C에서 하소시키면 Ce이 4가로 산화된다. 4가로 산화된 세륨은 두가지 방법을 통해 분리 회수하는 것이 가능하다.<sup>1)</sup> 첫번째 방법은 묽은 산을 사용하여 세륨과 희토류 산화광의 혼합광에서 3가 상태의 희토류만을 침출시키는 것이다. 두번째 방법은 진한 산으로 희토류 성분을 완전히 용해시킨 다음 세륨(IV)만을 선택적으로 석출시키거나 용매추출로 추출하는 것이다. 진한 질산용액으로 희토류 광석을 침출시킨 용액에 공기를 주입하여 세륨을 4가로 산화시킨 다음 TBP로 세륨(IV)만을 추출하여 분리하는 공정이 가동 중이다.<sup>1)</sup> 한편 세륨(IV)과 달리 Pr(IV)와

Tb(IV)는 수용액에서 불안정하다. 용융 KOH에서 희토류 산화물 용액을 산화시키면  $PrO_2$ 와  $Tb_4O_7$ 이 석출한다.

Sm, Eu와 Yb를 2가 상태로 환원시키면 다른 희토류 성분으로부터 분리하는 것이 가능하다. 그러나 세륨과 달리 Sm, Eu와 Yb는 그 함량이 매우 낮으므로 다른 공정을 통해 농축시킨 다음 환원에 의한 분리가 가능하다.<sup>1)</sup> 염산용액에서 Eu(III)는 아연에 의해 Eu(II)로 환원되며,  $EuSO_4$  또는  $EuCl_2 \cdot 2H_2O$ 형태로 석출시켜 분리하는 공정이 개발되었다. 한편 Sm, Eu와 Yb의 염화물을 칼슘과 같은 금속을 사용하여 환원하더라도 금속상태까지 환원되지 않으므로 슬라그화 된다. 이러한 성질을 이용하여 Sm, Eu와 Yb를 다른 희토류 성분으로부터 분리 회수하는 것이 가능하다.<sup>1)</sup>

### 3.2. 분별 결정과 석출

분별 결정화는 느리고 특히 중희토류 금속의 분별 결정화는 단순 작업을 반복해야 한다.<sup>2,3)</sup> 그러나 이 방법을 이용하면 99% 정도의 순도를 지닌 희토류 금속을 얻을 수 있다. La를 제거하거나 Pr과 Nd의 분리 목적으로는  $RE(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ 가 적합하다. 한편 Sm, Eu 및 Gd와 같은 중희토류 성분을 분리하기 위해서는  $2RE(NO_3)_3 \cdot 2Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ 가 좋고,  $2RE(NO_3)_3 \cdot 3Mn(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ 는 경희토류를 분리하는데 사용된다.<sup>1)</sup>

분별 결정은 용액의 온도변화나 용액의 증발을 통해 용해도의 변화에 의한 방법이다. 이에 반해 용액에 다른 물질을 첨가하여 용해도가 낮은 생성물의 형성에 의한 분리 방법을 분별 석출이라 한다. 분별 석출은 희토류 성분을 輕, 中, 重희토류로 분리하는데 적합하며, 이온교환이나 용매추출공정의 도입 이전에는 희토류 금속의 분리에 널리 이용되었다. 희토류 성분중 La는 수화반응이 잘 일어나지 않으므로 분별 석출시키기 어렵다.<sup>1-3)</sup>

희토류 성분이 용해된 용액에  $Na_2SO_4$ 를 첨가하면 La, Ce, Pr, Nd Sm은  $RE_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot nH_2O$ 를 형성하며 석출한다. 한편 Ho, Er, Tm, Yb, Lu와 Y의 황산염은 물에 잘 용해된다. 이에 반해 Eu, Gd와 Dy 황산염의 용해도는 중간 정도이다. 염산용액에서 암모늄과 함께 형성하는 중크로메이트 희토류는 Y의 대량 생산에 적합하다.

### 3.3. 이온교환

활성탄으로 Y과 Gd를 분리하는 것이 가능하다는 사실이 알려진 이후 이온교환수지에 의한 희토류 금속의

분리가 많이 시도되었다.<sup>9-13)</sup> 그러나 희토류 금속간의 이온교환에 의한 분리인자가 매우 낮아 분리가 어렵다. 희토류 금속이온이 함유된 용액에 EDTA와 HEDTA와 같은 착화제를 첨가하면 희토류 금속간에 착물 형성상수와 착물의 안정성에 차이가 있는 점을 이용하여 이온교환에 의한 분리가 가능하다. 특히 착화제를 첨가하면 용액의 온도가 증가할수록 착물의 안정성이 증가하면서 분리효율이 상승한다. 암모늄 EDTA를 착화제로 사용하여 치환 크로마토그래피법(displacement chromatography)으로 희토류 금속을 99.99%의 순도로 분리하는 것이 가능하다.<sup>1)</sup> 또한 scale up이 가능하며 폐수 배출을 최소한으로 억제할 수 있는 장점이 있다. 그러나 킬레이트제가 대부분 고가이나 킬레이트 회수가 어렵다. 또한 물에서 킬레이트의 용해도가 낮아 이온교환에 적합한 희토류농도가 2-10g REO/L 정도로 용매추출시 희토류용액의 농도에 비해 매우 낮다는 단점이 있다.<sup>8)</sup>

### 3.4. 용매추출

용매추출에 의한 희토류 금속의 분리에서 가장 큰 장점은 180 g REO/L정도로 희토류 금속을 다량 추출할 수 있다는 점이다. 따라서 100-140 g REO/L로 진한 희토류 금속용액을 용매추출로 처리하여 분리하는 것이 가능하다.<sup>1,8,14-18)</sup>

희토류 금속의 원자번호가 증가함에 따라 이온반경이 감소하므로 organophosphorus산에 의한 분배계수도 같이 증가한다. 따라서 organophosphorus산은 희토류 금속을 경, 中, 重희토류 금속으로 분리하는데 유용하다. 또한 organophosphorus산은 Ce(IV)에 대해서는 선택성이 높고, Eu(II)의 추출율은 매우 낮으므로 이러한 특성을 이용하여 Ce과 Eu를 분리하는 것이 가능하다. Organophosphorus산으로 희토류 성분을 용매추출하는 경우 인접원소간의 분리인자는 phosphinic >> phosphonic > phosphoric acid순이다.<sup>14)</sup> 일반적으로 염산용액에서 분리인자가 황산이나 질산용액에서의 분리인자보다 크다.<sup>13)</sup> Phosphonic산의 일종인 PC88A를 추출제로 사용하는 경우 phosphoric산인 D2EHPA에 비해 추출속도는 느리나 추출율이 높다. 염산용액에서 D2EHPA와 PC88A로 희토류 성분의 분리시 여러 성분간의 분리인자를 Table 2와 3에 나타냈다.<sup>1)</sup> PC88A에 의한 희토류 금속의 추출율이 D2EHPA보다 낮지만, PC88A를 추출제로 사용하는 경우 분리인자가 더 크다. 또한 PC88A는 경희토류 금속과 중희토류 금속을 분리하는데 효과적이다.

Organophosphorus산으로 희토류 금속을 추출시 추출은

**Table 2.** Separation factor( $\alpha_B^A$ ) of rare earth elements from 0.1M HCl solution by 0.2M D2EHPA in kerosene

A	B												
	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.14	2.28	2.43	11.8	26.3	44.6	71.1	101	125	212	319	414	425
Ce		1.07	1.14	5.2	12.3	20.9	33.3	47.2	58.4	99.1	149	193	199
Pr			1.06	5.16	11.5	19.5	31.1	41.1	54.7	92.7	139	181	186
Nd				4.86	10.8	18.3	29.2	41.5	51.3	87.1	131	170	175
Sm					2.23	3.75	6.02	8.55	10.6	17.9	27.0	35.1	36.0
Eu						1.69	2.70	3.83	4.74	8.04	12.0	15.7	16.2
Gd							1.60	2.26	2.80	4.75	7.15	9.30	9.55
Tb								1.42	1.76	2.98	4.48	5.83	5.90
Dy									1.24	2.10	3.16	4.11	4.22
Ho										1.70	2.55	3.31	3.41
Er											1.50	1.90	2.01
Tm												1.30	1.34
Yb													1.03

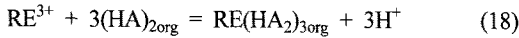
**Table 3.** Separation factor( $\alpha_B^A$ ) of rare earth elements from 0.1M HCl solution by 0.2M PC88A in kerosene

A	B												
	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.30	1.42	1.67	3.33	6.52	9.52	22.5	36.4	93.9	117	156	175	199
Ce		1.09	1.28	2.57	5.02	7.36	17.3	28.0	72.3	90.5	120	135	152
Pr			1.17	2.35	4.59	6.72	15.8	64.2	66.0	82.7	110	123	140
Nd				2.00	3.94	5.74	13.5	21.8	56.3	70.5	93.7	105	119
Sm					1.96	2.87	6.74	10.9	28.2	35.3	46.8	52.6	59.5
Eu						1.46	3.45	6.39	14.4	18.0	24.0	26.9	30.4
Gd							2.35	3.81	9.82	12.3	16.3	18.3	20.7
Tb								1.62	4.18	5.23	6.95	7.81	8.83
Dy									2.58	3.23	4.29	4.82	5.45
Ho										1.25	1.66	1.87	2.11
Er											1.33	1.49	1.69
Tm												1.12	1.26
Yb													1.13

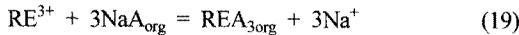
도가 증가하면 추출율이 감소한다. 한편 희석제도 희토류 금속의 추출에 영향을 미치며, kerosene > cyclohexane > CCl4 > xylene > benzene 순으로 희토류 금속의 추출율이 감소한다. Phosphinic산의 일종인 Cyanex272를 사용하는 경우 중희토류 성분을 선택적으로 추출할 수 있을 정도로 분리인자가 클뿐 아니라 탈거도 비교적 용

이하다. Cyanex272와 카르복실산의 혼합용매를 사용하는 경우 각각의 단독 용매에 비해 중희토류 성분에 대한 선택성이 강하고 염산이나 질산으로 탈거도 비교적 용이하다.<sup>13)</sup>

양이온추출제에 의한 희토류 금속의 추출결과가 많이 발표되었으며, 추출반응을 다음에 나타냈다.

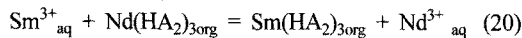


추출반응결과 이온교환된 수소이온으로 인해 수상의 pH가 감소하면서 추출의 구동력이 떨어진다. 수소이온의 교환에 의한 문제를 극복하기 위해 추출제의 비누화가 시도되었다. Organophosphorus산은 일반적으로 이합체로 존재하지만, NaOH등을 이용해서 비누화시키면 단위체로 추출반응에 참여한다.<sup>15,16)</sup>



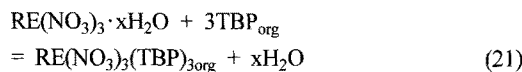
따라서 추출제를 비누화시키면 수소이온의 교환으로 인한 추출구동력 감소문제를 극복할 수 있을 뿐만 아니라 실제로 추출반응에 참여할 수 있는 유효농도의 증가 효과도 얻을 수 있다.

Organophosphorus산에 의한 희토류 금속의 추출율에 차이가 있는 점을 이용하여 세정을 통해 희토류 금속을 분리하는 것이 가능하다.<sup>1)</sup>



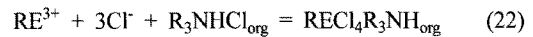
카르복실산에서는 Versatic산이 질산용액과 염산용액에서 희토류금속의 추출제로 사용된다. Versatic911의 경우 분리인자가 Ce/La(3.00), Sm/Nd(2.20), Yb/Y(2.25)로 비교적 높으나, 다른 금속에 대해서는 낮다.<sup>1)</sup>

질산용액에서 TBP에 의한 희토류 금속의 추출반응을 다음에 나타냈다.



질산용액에서 TBP의 추출능력은 약 170-190 g REO/L로 알려져 있고 다른 비철금속으로부터 희토류 금속을 분리할 수 있다.<sup>1)</sup> 그러나 희토류금속간의 분리인자가 1.2에서 2.2사이로 비교적 낮으므로 희토류 금속을 분리하기에는 적합하지 않다. 질산용액에서 희토류금속을 TBP로 추출한 자료에 의하면 Eu, Tb, Ho의 추출율이 최대이다.<sup>1)</sup> 이는 La(III)부터 Lu(III)까지 원자번호가 증가함에 따라 이온반경이 감소하므로 추출율이 직선적으로 증가할 거라는 예상과 다른 결과로 TBP로 추출시 정전기적 인력뿐만 아니라 입체효과(Steric effect)도 중요하다는 것을 의미한다.<sup>1)</sup>

염산용액에서 아민계 추출제에 의한 희토류 금속의 추출반응을 식 (22)로 나타낼 수 있다. 1, 2, 3차 아민계 추출제로 희토류 금속을 추출하기 위해서는 산 농도가 높아야 하며 EDTA와 DTPA를 첨가하면 선택성이 증가한다.



용매추출로 고순도 희토류 금속을 생산하는 공정의 특징을 Table 4에 나타냈다. 상기공정중에서 Rhône-Poulenc공정은 용매추출만으로 순도 99.999%의 희토류 금속을 생산하고 있으며, 공정도를 Fig. 1에 나타냈다.

#### 4. 맺음말

국내에 monazite가 매장되어 있으나 자원개발에 많은 어려움이 있어 현재 국내에서 소비되는 대부분의 희토류 소재는 전량 수입에 의존하고 있다. 전 세계에 매장된 희토류 광석은 특정 국가에만 편재되어 있고 전략적 광물로 인식되어 수출을 통제하려는 움직임이 있다. 따

Table 4. Characteristics of the processes employing solvent extraction in recovering rare earth metals

Process	Ore	Medium	Solvent	Products
Molycorp	Bastnasite	HCl	D2EHPA	99.9% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Tb, Lu, Y
Denison Mines	Uranium processing	HNO <sub>3</sub>	D2EHPA	REO concentrate (30% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 60%RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Indian Rare Earths	Monazite	HCl	PC88A	Th, U La, Sm, Nd, Pr, Eu
Megon	Xenotime	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	D2EHPA	99.995% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Rhône-Poulenc	Monazite	HCl HNO <sub>3</sub>	D2EHPA TBP amine	All the rare earth metals with purities > 99.999% are produced almost entirely by solvent extraction

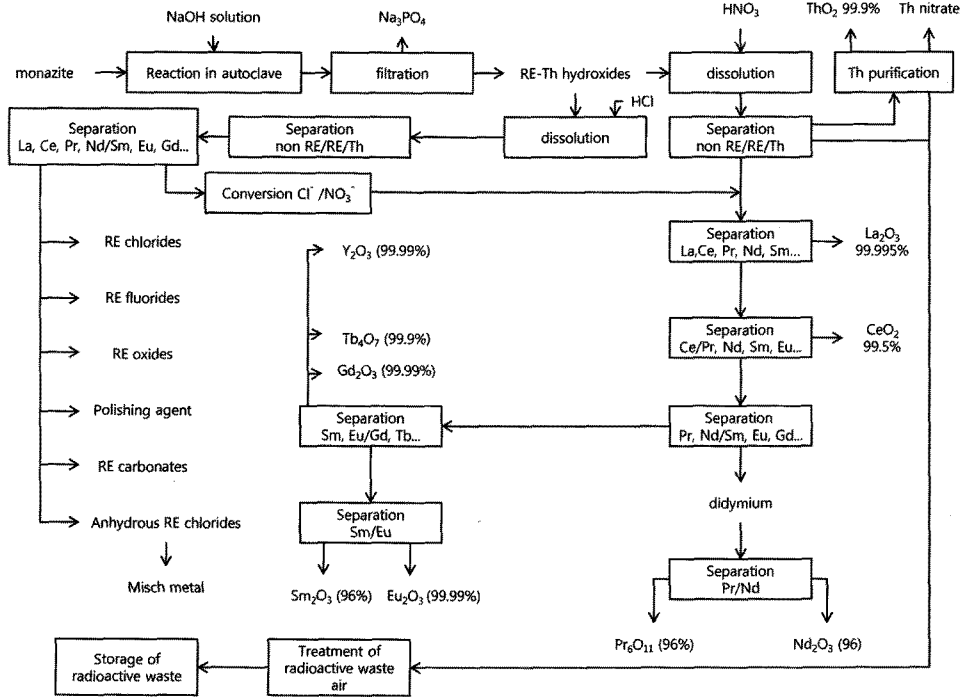


Fig. 1. Flow sheet of Rhône-Poulenc solvent extraction process.

라서 향후 희토류 소재를 안정적으로 확보하기 위해서는 해외에 매장된 희토류 광산을 탐사하고 희토류 광석의 수입을 적극적으로 추진해야 한다. 이와 별도로 국내에 매장된 monazite로부터 희토류 소재를 생산하기 위해서는 광석의 전처리, 침출 및 분리에 관한 요소기술을 개발해야 한다. 특히 첨단소재용 희토류 금속이나 합금 또는 화합물은 6N급의 순도가 요구되므로 관련 전문가들이 협력하여 희토류 성분간의 분리정제기술을 개발해야 한다.

### 감사의 글

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No 2010T100200203).

### 참고문헌

1. Gupta, C.K. and Krishnamurthy, N., 2005: Extractive metallurgy of rare earths, CRC Press, NY.
2. 유효신, 2003: 희토류 원소별 분리기술 동향, 한국과학기술정보연구원.

술정보연구원.

3. 김연식, 1989: 희토류 금속의 용융과 추출분리, 대한금속학회지 2, pp. 205-218.
4. 심재동, 1989: 희토류 금속의 제조와 신기능재료에의 응용, 대한금속학회지 2, pp. 219-228.
5. 제 5회 희토류 소재개발 및 응용 심포지움, 2004.
6. 김준수 외, 2004: 홍천산 모나자이트의 가성소다 분해 및 침출, 자원리싸이클링 13, pp. 11-16.
7. Chi, R. et al., 2004: Recovery of rare earth from bastnasite by ammonium chloride roasting with fluorine deactivation, Minerals Engineering 17, pp. 1037-1043.
8. Habashi, F., 1997: Handbook of extractive metallurgy, Wiley-VCH, NY.
9. 이정숙, 최범석, 2008: AG 50W-X8 양이온교환수지를 이용한 희토류 원소의 분리와 분석에 관한 연구, 분석과학 21, pp. 272-278.
10. 차기원, 박광원, 홍성욱, 1997: 이온교환 크로마토그래피에 의한 희토류 원소의 분리와 회수, 대한화학회지 41, pp. 612-638.
11. 차기원, 이종해, 하영구, 1980: 음이온교환수지에 의한 모나자이트중 희토류원소의 분리, 대한화학회지 24, pp. 239-244.
12. 이용근, 우인화, 하영구, 1980: 1차 분리된 희토류산화물 중 Ce, Pr, Nd 및 Sm의 분리, 대한화학회지 24, pp.



- 434-443.
13. 이광섭, 2009: Purification of La by extraction chromatography, 일본동북대학교 박사학위논문.
  14. Rydberg, J. *et al.*, 2004: Solvent extraction principles and practice, second Ed., Marcel Dekker, NY., pp. 498-502.
  15. 이만승 외, 2005: 염산용액에서 비누화 PC88A에 의한 용매추출로 Gd와 Sm의 분리, 대한금속재료학회지 **43**, pp. 393-398.
  16. Lee, M.S. *et al.*, 2005: Solvent extraction of neodymium ions from hydrochloric acid solution using PC88A and saponified PC88A, Separation and Purification technology **46**, pp. 72-78.
  17. Ahmed, A.A. *et al.*, 2002: Separation of La and Ce with PC-88A by counter-current mixer-settler extraction column, Separation and Purification technology **26**, pp. 265-272.
  18. Bhattacharyya, S.N. and Ganguly, K.M., 1993: The effect of complexing agents on the extraction of lanthanides by di(2-ethyl hexyl) phosphoric acid, Hydrometallurgy, **32**, pp. 201-208.

---

李 晚 承

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
  - 당 학회지 제11권 1호 참조
- 

---

全 好 錫

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
  - 당 학회지 제10권 3호 참조
-