

Hot digestion法에 의한 모나자이트精鑛의 알카리分解 및 鹽酸浸出 舉動†

金聖敦 · 李珍榮 · 金哲主 · 尹虎成 · *金俊秀

韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部

NaOH Decomposition and Hydrochloric Acid Leaching of Monazite by Hot Digestion Method†

Sung-Don Kim, Jin-Young Lee, Chul-Joo Kim, Ho-Sung Yoon and *Joon-Soo Kim

Mineral Resources Research Division Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, 305-350, Korea

요 약

본 연구에서는 인산염계 모나자이트정광을 수산화나트륨 용액에 의한 분해와 염산 침출공정을 이용하여 최적의 희토류 침출조건을 확립하고자 하였다. 모나자이트정광의 hot digestion 분해 및 염산침출 실험을 수행결과 알카리 분해는 NaOH/TREO 몰비 15, 분해반응온도 140°C, 분해반응시간 2시간 이상의 조건에서 분해율 90% 이상을 나타내었다. 그리고 알카리 분해 산물의 염산침출 반응 최적조건은 염산농도 6N, 침출반응온도 70°C, 침출반응시간 2시간 및 광액농도 15% 내외가 가장 효과적이었고, 이 때 희토류 침출율은 90% 이상 이었다.

주제어 : 습식법, 모나자이트, 알카리분해, 염산침출

Abstract

It was to investigate the optimum leaching conditions for the NaOH hot digestion and hydrochloric acid leaching of Monazite. The optimum condition for NaOH hot digestion was that the concentration of NaOH/TREO mole ratio was 15, the temperature of decomposition 140°C, and reaction time 2 hrs. And the optimum condition for the hydrochloric acid leaching of NaOH hot digestion product was that the concentration of hydrochloric acid was 6N, leaching time 2 hrs and pulp density about 15%. The yield of rare earth oxide was above 90% on the above experimental condition.

Key words : hot digestion, monazite, alkaline decomposition, HCl leaching

1. 서 론

희토류 광물은 첨단 산업에서 없어서는 안되는 중요한 산업원료이다. 이러한 희토류원소의 천연자원 중 주된 것으로는 모나자이트, 바스트나사이트, 제노타임 등이 있으며, 이중 모나자이트는 토륨 및 우라늄을 함유하는 희토류 인산염으로 그 부존량이 많고 세계의 여러 지역에 분포되어 있어 중요한 희토류광물 자원이다.¹⁾ 이러한 희토류 광물들은 주기율표상에 원자번호 57번

Lanthanum(La)으로 부터 71번의 Lutetium(Lu) 등 15개 원소에 동족 원자번호 21번 Scandium(Sc)과 39번 Yttrium(Y)을 포함시킨 총 17개 원소군의 총칭으로서, 4f 전자가 14개까지 채워질 수 있는 전자 배치를 갖는 특성이 있다.²⁾ 또한 화학적 성질이 유사하기 때문에 원소간의 상호분리가 어려워 각 원소별로 분리하지 않고 혼합희토류 및 미시메탈(mischmetal)의 상태로 이용되어 왔다. 그러나 최근에 분리·정제 기술이 발달함에 따라 원소별 고순도 희토류를 공업적으로 생산함으로써 전기·자기적, 광학적, 화학적 등 각종 뛰어난 특성을 이용한 광범위한 분야에서 수요의 증가로 각광을 받고 있다.

† 2010년 11월 18일 접수, 2010년 12월 3일 1차수정
2010년 12월 13일 수리

* E-mail: jskim@kigam.re.kr

모나자이트광로부터 희토류원소를 분리하는 방법으로는 크게 산분해법과 알카리 분해법이 있으며, 알카리 분해법은 건식법과 습식법으로 구분할 수 있다. 습식법은 인산염 형태의 희토류를 수산화물 형태로 전환시키는 분해방법이며, 건식법은 습식법과 반응식은 동일하며 단지 수산화나트륨과의 접촉방식만 다르다. 즉, 시료와 수산화나트륨을 혼합하여 일정온도에서 반응시킨 후 세척 공정을 거쳐 고액 분리하여 염산침출을 수행한다. 건식법과 습식법을 상호 비교 검토하여 볼 때 각각의 장단점이 있다. 습식법은 건식법에 비해 알카리 소모는 많으나, 분해온도가 높지 않고 에너지 소모가 작으며 작업조건이 간편하고, 또한 반응 후 미 반응 알카리를 재생할 수 있으며 인 성분을 회수할 수 있다는 장점이 있다.³⁾

그러므로 본 연구에서는 국내 모나자이트광을 원료로 원소별 희토류 산화물을 제조하기 위한 희토류원소의 분리·정제 전처리 공정으로서, 모나자이트정광의 습식 분해 및 염산침출에 관한 내용을 중점적으로 조사하여 최적 희토류 정광의 분해특성 및 침출 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 연구에서 사용된 원료는 강원도 홍천지역에 매장된 자은철광석 중 선별 처리하여 얻은 모나자이트 정광이며 화학성분은 Table 1과 같다. Table 1에 의하면, 모나자이트정광은 전체희토류산화물(TREO)의 함량이 53.2%이며, 희토류원소 중에는 세륨이 24.1%로서 가장 많이 함유되어 있고, 경희토류가 주성분을 이루고 있다.

2.2. 실험장치

실험은 분해 및 침출 두 가지 종류의 실험 장치를 이용하여 수행하였다. 습식분해법에 사용된 장치는 3구 반응기로서 500 ml 용량의 테프론 반응기를 사용하였고

온도는 hot plate를 이용 조절하였다. 그리고, 실험 중 일정한 광액의 농도를 유지하기 위하여 콘덴서를 반응기 상단에 부착하였으며 교반은 임펠러를 부착하여 행하였다. 또한 모나자이트 알카리 분해산물의 염산 침출 실험에 사용한 침출조는 3구 500 ml 용량의 pyrex flask 반응기이며, 용액의 교반은 테프론 재질의 스피너 플러스 바(Spin Plus Bar) 38 mm를 사용하였으며 반응온도는 hot plate를 이용하여 조절하였다. 실험 시 용액의 증발을 방지하기 위하여 응축기를 침출조에 부착하였고 반응 중 생성된 가스는 응축기를 통하여 외부로 배출시켰다.

2.3. 실험방법

본 연구에서는 습식분해법을 사용하였는데, 적정농도의 수산화나트륨 수용액에 모나자이트를 첨가하여 가열시키면서 교반시키면 반응이 진행되면서 mud 상태의 희토류수산화물이 생성된다. Mud 상태의 희토류수산화물을 80°C 정도의 뜨거운 물로 수침출 후 3~5회 정도의 세척과 여과조작은 건조된 희토류원소들을 효과적으로 침출시키기 위하여 수행되는 전처리 공정으로서, 분해과정이 충분하지 않으면 염산침출 과정에서 희토류 성분이 침출되지 못하고 침출잔사로 분리되어 분해전환 효율이 떨어진다. 따라서 시료광물의 마광처리에 소모되는 시간과 비용에 따른 적절한 입자크기분포의 중요성 및 에너지 효율에 중요한 인자라고 생각되어 온도, 시간 및 농도 등을 실험변수로 선정하여 이들이 침출에 미치는 영향을 조사하였다.

또한 습식 알카리 분해에 의한 모나자이트 정광의 분해침출 실험 방법을 Fig. 1에 나타내었다. 일정농도의 NaOH 용액 200 ml를 정해진 온도로 가열한 후 적정 모나자이트 정광을 넣어 충분히 교반시켜 분해반응을 진행시킨 다음 여과하여 여액은 인산나트륨 회수 및 NaOH 재생과정을 거치고, 분해된 모나자이트 산물은 80°C 정도의 뜨거운 물로 수차례 세척하여 여과공정을 거쳐 건조한 후 침출공정으로 투입하였다.

염산침출은 분해공정에서 건조된 시료를 염산농도, 입

Table 1. Chemical compositions of Hongcheon monazite

(Unit : %)

Component	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₈	Dy ₂ O ₃
Content	13.5	24.1	5.48	7.27	1.18	0.53	0.64	0.061	0.18
Component	Er ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	U ₃ O ₈	ThO ₂	Fe ₂ O ₃	TREO
Content	0.20	0.053	0.027	0.023	0.008	0.67	3.13	1.02	53.2

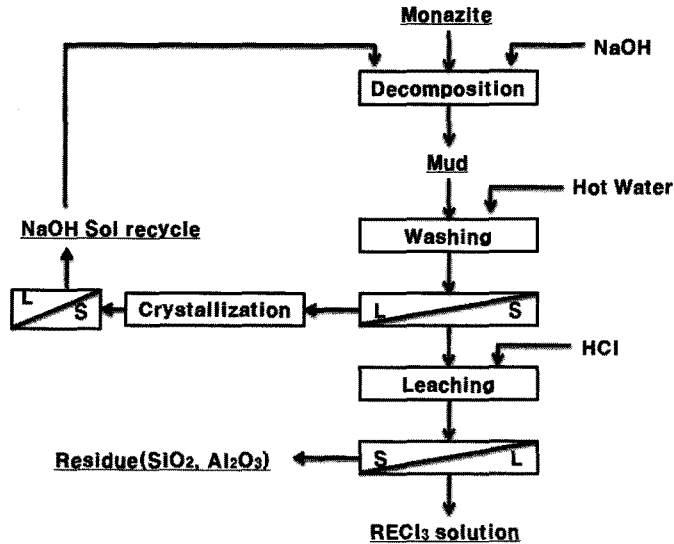


Fig. 1. Flowsheet of the treatment of monazite by NaOH hot digestion method.

자크기, 침출온도, 침출시간 및 광액의 농도를 변화시켜 실험하였다.

2.4. 조성분석

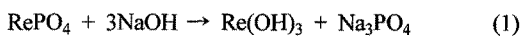
침출이 끝난 후 여과여액에 옥살산을 첨가하여 용액 내에 존재하는 희토류원소들을 옥살산염으로 침전시켜 회수하였다. 회수된 옥살산염을 900°C에서 2시간동안 소성하여 무게를 측정함으로써 각 실험조건에 따른 희토류원소들의 총금속산화물량을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

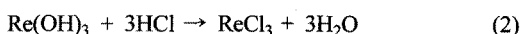
일반적으로 모나자이트의 알칼리 분해는 인산염 형태의 희토류를 수산화물 형태로 전환시키며, 분해 방식에 따라 습식분해법(NaOH hot digestion method)과 건식분해법(NaOH fritting method)으로 구분할 수 있다.⁴⁾

그리고 모나자이트광의 알칼리 및 침출반응에서 일어나는 반응식은 다음과 같다.⁵⁾

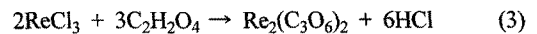
Alkali decomposition



HCl dissolution



Precipitation with $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$



Calcination



여기에서 Re는 희토류원소의 총칭을 나타낸다. 모나자이트 정광의 습식분해는 분해가 용이하고 부식 및 환경문제의 저감화와 다음 처리 공정을 간단하게 할 뿐만 아니라 모나자이트 중에 함유되어 있는 인 성분을 인산염 형태로 회수할 수 있다. 그리고 고순도 희토류금속을 얻기 위해서 모나자이트광 처리에는 대부분 가정소다에 의한 알칼리 분해법을 적용하고 있다.

3.1. 알칼리 분해

3.1.1 NaOH/TREO mole ratio가 분해에 미치는 영향
NaOH/TREO의 이론적 분해 몰비는 식(1)에 의하면 3이지만 실제 몰비의 영향을 조사하기 위하여 일정조건(반응온도 130°C, 반응시간 4시간, 평균입자크기 45 μm) 하에서 NaOH/TREO 몰비를 3에서 21까지 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 실험결과, 이론당량비인 몰비 3인 경우 분해율이 40%에 불과하며 분해율 90% 이상을 얻기 위해서는 이론당량의 5배인 몰비 15이상을 유지하여야 한다. 한편 몰비가 15이상으로 증가하여도 분해율의 증가폭은 미미하여 경제성 등

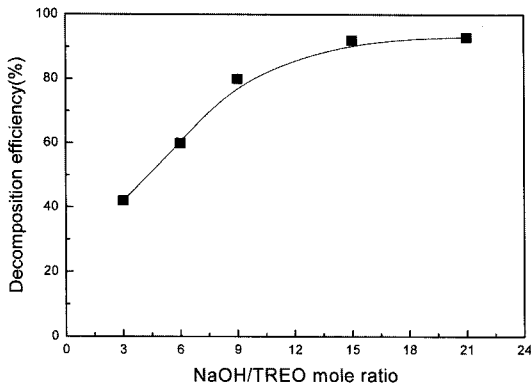


Fig. 2. Effect of mole ratio of the NaOH on the decomposition and leaching (decomposition temp.: 130°C, reaction time: 4 hrs).

을 고려할 때 적정 NaOH/TREO 몰비는 15임을 알 수 있다.

3.1.2 반응온도가 분해에 미치는 영향

반응온도가 모나자이트 분해율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 일정조건(NaOH mole ratio 15, 반응시간 4시간, 평균입자크기 45 μm)하에서 반응온도를 110°C에서 140°C로 변화시키며 실험하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험결과, 반응온도가 증가함에 따라 분해율은 급격히 증가하여 110°C의 경우 분해율이 40%에 불과하나 반응온도 20°C 상승한 130°C의 경우 분해율은 90%를 넘었다. 또한 140°C의 경우 거의 대부분의 모나자이트가 분해됨을 알 수 있다. 그리고 문헌⁶⁾에 의하면 평균입자 45 μm 시료, 이론당량의 2~3배 NaOH 첨가, 140°C이상의 온도에서 모나자이트를 분해할 경우

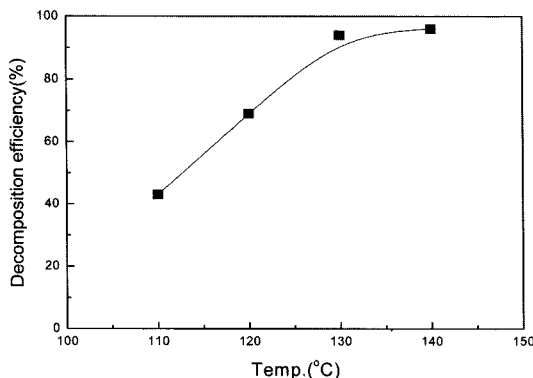


Fig. 3. Effect of digestion temperature on the decomposition and leaching (NaOH/TREO mole ratio : 15, reaction time: 4hrs).

분해가 잘 이루어지나 다음 공정과정에서 수세 및 여과가 어렵다는 단점이 있어 높은 침출을 얻기 위한 분해온도는 140°C 정도가 적절한 온도라고 판단된다.

3.1.3 반응시간의 분해에 미치는 영향

반응시간이 모나자이트 분해율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 일정조건(NaOH mole ratio 15, 반응온도 140, 평균입자크기 45)하에서 반응시간을 1시간에서 5시간으로 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 실험결과, 반응시간이 증가함에 따라 분해율은 증가하여 반응시간 1시간의 경우 분해율이 55%이나, 3시간 반응후의 분해율은 90%를 넘었다. 또한 4시간 이후 분해율의 증가폭은 미미하여 적정 반응시간은 4시간임을 알 수 있다.

3.1.4 입자크기가 분해에 미치는 영향

일정조건(NaOH mole ratio 15, 반응온도 140°C, 반응시간 4시간)의 실험조건에서 모나자이트 입자크기를 297 μm 에서 45 μm 까지 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 실험결과, 시료의 입자크기가 감소함에 따라 분해율은 증가하였으며, 평균 입자크기 75 μm 이하에서는 분해율의 증가폭이 크게 둔화됨을 알 수 있다. 따라서 입자크기의 영향은 시료입자 75 μm 이하의 평균 입자크기 정도가 되어야 분해 침출율 90% 이상을 얻을 수 있지만, 에너지 소비를 감안한 효과적인 마광을 위해서는 되도록이면 큰 입자크기로 분해 및 침출이 이루어져야만 경제적인 뿐더러 다음 공정인 고액분리 단계에 있어서도 용이할 것으로 생각된다.

그리고 Fig. 6은 습식 알카리분해법에 의한 140°C

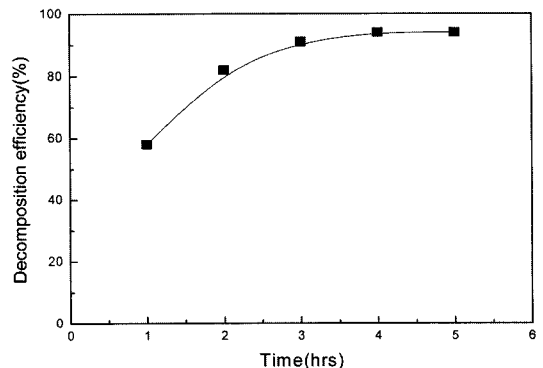


Fig. 4. Effect of digestion time on the decomposition and leaching (NaOH/TREO mole ratio : 15, decomposition temp.: 140°C).

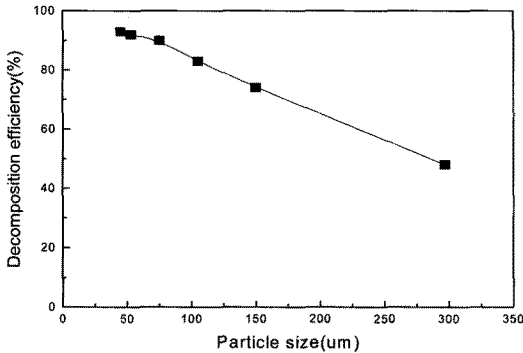


Fig. 5. Effect of particle size of monazite on the decomposition and leaching (NaOH/TREO mole ratio : 15, decomposition temp. : 140°C, reaction time : 4 hrs).

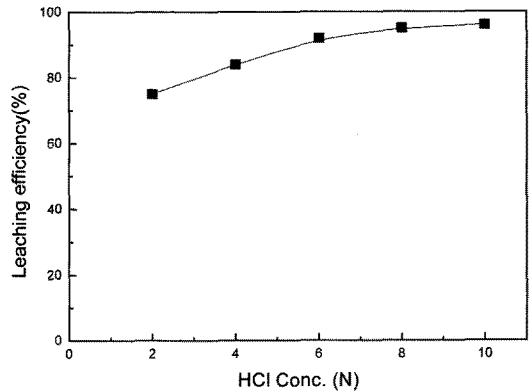


Fig. 7. Effect of HCl concentration on the HCl leaching of decomposed monazite (decomposition temp. 140°C, NaOH mole ratio 15, leaching temp. 70°C, pulp density 10%, leaching time 2hrs).

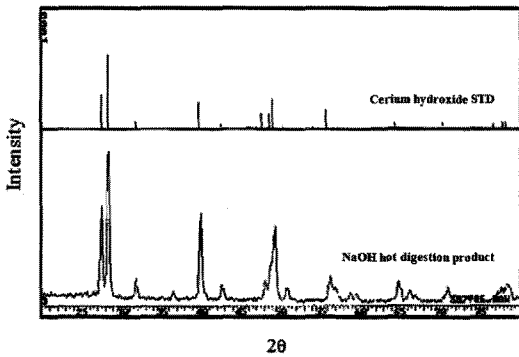


Fig. 6. XRD peak of decomposed product.

분해산물의 XRD 분석결과로서, 그림에서와 같이 분해산물은 수산화세륨의 피크를 나타내는데, 이는 모나자이트 내 세륨함량이 전희토류의 약 50% 이상이기 때문이며, 또한 수산화나트륨에 의한 모나자이트 분해 후 희토류 성분들은 수산화물로 전환됨을 알 수 있었다.

3.2. 분해산물의 염산침출

3.2.1 염산농도가 염산침출에 미치는 영향

일정조건(NaOH 첨가량 mole ratio 15, 분해온도 140°C, 분해시간 4시간)하에서 얻어진 분해산물 시료로 침출온도 70°C, 침출시간 2시간 및 광액농도 10%로 하고, 다만 염산농도를 변화시키면서 수행한 염산침출 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과에 의하면 염산농도가 증가함에 따라 침출율이 증가하는데 염산농도 6N 근처의 농도에서는 90% 이상의 침출율을 보인 것을 보아 본 실험 조건에서는 6N 정도의 농도가 가장 적절하다고 사료된다.

이와 같이 비교적 높은 염산농도에서 침출반응이 효과적으로 이루어지고 염산소모가 많은 이유는 NaOH 분해산물 중에 다량의 희토류수산화물이 함유되어 있을 뿐만 아니라, 일부 알카리 성분이 존재하는 것으로 판단된다.⁷⁾

3.2.2 침출시간이 염산침출에 미치는 영향

일정조건(NaOH 첨가량 mole ratio 15, 분해온도 140°C, 분해시간 4시간)하에서 얻어진 분해산물 시료를 염산침출조건 염산농도 6N, 침출온도 70 및 광액농도 10%로 하고, 다만 침출시간을 변화시키면서 얻은 침출 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과에 의하면 침출시

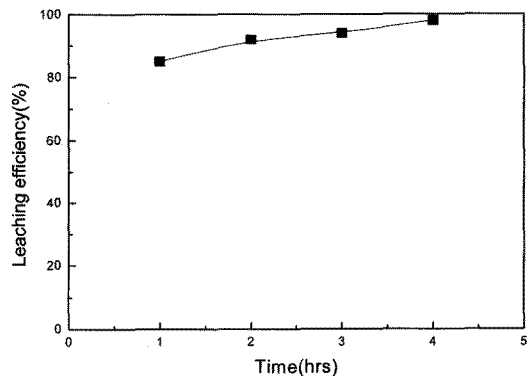


Fig. 8. Effect of leaching time on the HCl leaching of decomposed monazite (leaching temp. 70°C, HCl conc. 6N, pulp density 10%).

간이 증가함에 따라 침출율은 증가하는 추세를 나타내고 침출시간 2시간 이후에도 90% 이상의 침출율을 보이고 있지만, 진한 염산농도에서 장시간 침출을 하다보면 실리카 겔 등 회토류 외의 다른 불순물들이 분해 용해될 염려도 있고 여과 처리과정도 어려워 질 수 있다. 이상과 같은 결과로 보면 가능한 염산 농도를 줄이고 에너지 효율과 경제성을 고려한 최적의 침출시간은 2시간 이내가 적절하다고 사료된다.

3.2.3 침출온도가 염산침출에 미치는 영향

일정조건(NaOH 첨가량 mole ratio 15, 분해온도 140°C, 분해시간 4시간)하에서 얻어진 분해산물 시료를 염산침출조건 염산농도 6N, 광액농도 10% 및 침출시간 2시간으로 하고, 다만 침출온도를 변화시키면서 얻은 침출결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과에 의하면 침출온도가 증가함에 따라 침출율이 증가하는 일반적 현상과 일치하고 있다. 또한 침출온도와 침출시간을 길게 할수록 침출율은 좋아지나, 에너지 효율 및 경제성 등을 고려하면 비교적 낮은 침출온도 70°C가 최적의 침출온도임을 알 수 있다. 그리고 문헌⁶⁾에 의하면 그 이상의 침출온도에서 침출은 잘 이루어지나 회토류 외의 다른 원소들이 침출될 뿐만 아니라 실리카 겔 등 콜로이드 형태가 형성되어 여과하는데 시간 소모도 많아 효과적이지 못하다.

3.2.4 광액농도가 염산침출에 미치는 영향

일정조건(NaOH 첨가량 mole ratio 15, 분해온도 140°C, 분해시간 4시간)하에서 얻어진 분해산물 시료를

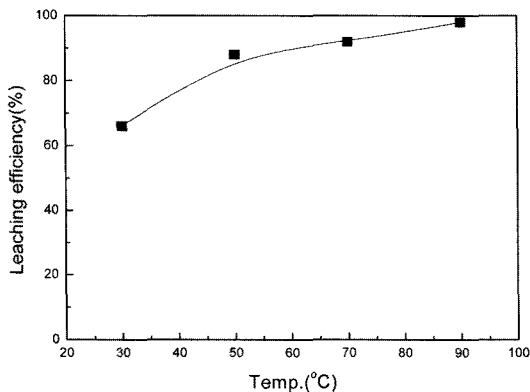


Fig. 9. Effect of leaching temperature on the HCl leaching of decomposed monazite (HCl conc. 6N, pulp density 10%, leaching time 2 hrs).

염산침출조건 염산농도 6N, 침출온도 70°C 및 침출시간 2시간으로 하고, 다만 광액농도를 변화시키면서 얻은 침출결과를 Fig. 10에 나타내었다. 이 결과에 의하면 광액의 농도가 증가함에 따라 침출율은 감소함을 알 수 있다. 즉 광액의 농도가 증가할수록 회토류 분해 산물의 처리량이 많아 유리하지만, 광액의 농도가 너무 높으면 침출율 저하 및 회토류 농도의 과다 등 문제가 많기 때문에 약 15% 내외가 적절하다고 사료된다.

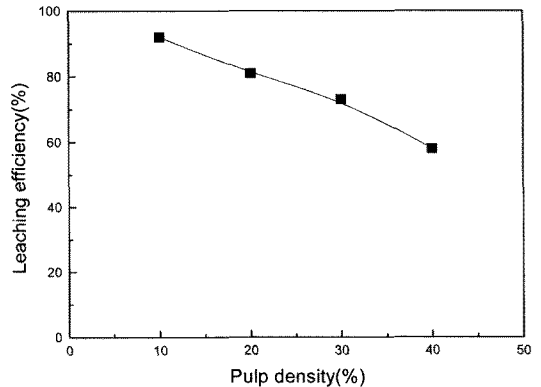


Fig. 10. Effect of pulp density on the HCl leaching of decomposed monazite (leaching temp. 70°C, HCl conc. 6N, leaching time 2 hrs).

4. 결 론

모나자이트정광의 NaOH hot digestion 분해에서는 분해온도, 분해시간, 입자크기의 영향 및 분해산물에서의 염산침출에 의한 염산농도, 침출시간, 침출온도 및 광액농도의 실험을 통하여 다음과 같은 최적의 결론을 얻었다.

- 1) 모나자이트의 알카리 분해온도는 140°C 이상의 온도에서 잘 이루어지나 다음 공정과정에서 수세 및 여과가 어렵다는 단점이 있어 높은 분해율을 얻기 위한 분해온도는 140°C 정도가 적절한 온도라고 판단된다.
- 2) 반응시간이 증가함에 따라 분해율은 증가하나, 4시간 이후 분해율의 증가폭은 미미하여 적정 반응시간은 4시간임을 알 수 있으며, 입자크기의 영향은 시료입자 75 μm 정도의 평균 입자크기가 되어야 분해 침출율 90% 이상을 얻을 수 있었다.
- 3) 염산농도가 높을수록 분해산물의 침출율은 증가하는 현상을 보이고 있으나, 염산농도 6N 이상의 농도에서 침출율이 90% 이상의 침출율이 효과적으로 보인 것

을 보아 6N 농도가 가장 적절하다고 사료된다.

4) 침출온도와 침출시간이 증가함에 따라 분해산물의 침출율은 증가하지만, 에너지효율 및 경제성 등을 고려하여 70°C정도의 침출온도 및 침출시간 2시간의 침출이 바람직하다고 사료된다.

5) 광액의 농도가 증가할수록 분해산물의 처리량이 많아 유리하지만, 광액농도가 너무 높으면 침출을 저하 및 희토류 농도의 과다 등 문제가 많기 때문에 약 15% 내외가 적절하다고 사료된다.

참고문헌

1. Zelikman, A. N., Krein, O. E., Samsonov, G. V., 1966:

Metallurgy of Rare Metals; Israel Program for Scientific Translation: Jerusalem, Israel, p. 258.

2. 하영구, 하윤경, 1999: *란탄족원소들의 화학*, 푸른길.
3. Y Zongsen, Chen Minbo, 1995: *Rare Earth Element & Their Applications*, Metallurgical Industry Press, Beijing, p. 52.
4. 김준수 등, 2004: *홍천산 모나자이트의 가성소다 분해 및 침출*, 한국자원리싸이클링학회, 13(2), p. 11-16.
5. Van E. Shaw, 1959: *Extraction of Rare Earth Elements from Bastnasite Concentrate*, U. S. Bureau of Mines, RI-5475, p. 4.
6. 홍성용, 이효숙, 1986: *모나자이트로부터 희토류금속 회수 연구*, 한국동력자원연구소 연구보고서.
7. J. C. Bailar, et al. 1973: *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, 1st. ed., Pergamon Press, p. 91.

金 聖 敦

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제12권5호 참조
-

李 珍 榮

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제11권2호 참조
-

金 哲 主

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
 - 당 학회지 제11권2호 참조
-

尹 虎 成

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제11권2호 참조
-

金 俊 秀

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제11권2호 참조
-