

베트남산 제노타임광으로 부터 희토류 성분의 분리

이진영, 김성돈, 윤호성, 김철주, 김준수
한국지질자원연구원 자원활용연구부

Separation of rare earth from Vietnamese Xenotime ore

Lee Jin-young, Kim Sung-don, Yoon Ho-sung, Kim Chul-joo and Kim Joon-soo
Minerals & material processing research DIV., KIGAM

서론

희토류 금속 및 화합물 소재들은 최근 산업이 급격히 발전함에 따라 전기, 전자, 촉매, 광학, 연마제, 영구자석, 특수 합금 및 형광체 등의 첨단 소재로서 용도가 다양해지고 수요가 급증하고 있다. 그러나 이들 광물이 일부 국가에 편중되어 부존되어 있어서 앞으로 희토류 원료광물의 원활하지 못한 수급현상을 보인다면, 국내에 관련 산업에 큰 피해가 올 것도 배제할 수 없다. 특히 중국은 희토류 자원의 세계 최대 매장국일 QNs 아니라 생산국으로서 원료 광물의 수출을 규제하는 방식으로 가격 상승을 유도하고 있다.

따라서 원료광물 수출입을 통제하는 중국의 영향력을 최소화할 수 있는 방안으로 다른 희토류 매장국과의 상호 교류를 통해 희토류 원료의 수입 다변화를 시도할 필요가 있다.

이러한 관점에서 세계 10위권 내의 희토류 부존국가(TREO 기준 948천톤)인 베트남과의 상호 협력은 대단히 중요한 의미를 갖는다. 현재 베트남은 국가적 차원에서 희토류소재 개발에 관심이 있으나 기술 및 자본부족으로 자국의 광물 자원개발을 못하고 있는 실정이며 국내에서는 희토류원소의 분리 및 기능소재 개발에 대한 연구가 부분적으로 수행된 바 있으나, 체계적인 연구가 이루어지지 않아 첨단산업의 소재로 각광을 받고 있는 희토류 관련소재들을 전량 수입(2000년, 1억불/년)에 의존하고 있는 실정이며 최근에 각종 희토류 금속 및 화합물 소재가 용도별로 다양하게 수요가 급증할 것으로 예상됨에 따라, 이에 대한 체계적인 연구개발과 더불어 첨단 산업용 희토류 금속 및 화합물 소재의 국산화가 필요한 시점이다.

따라서 본 연구에서는 베트남의 희토류 관련 연구기관인 ITRRE의 협조로 베트남산 xenotime 광으로부터 첨단소재 원료 제조를 위한 첫 공정으로서 정광으로부터 희토류 성분의 분리를 위한 정광 분해 조건을 확립하기 위한 실험을 수행하였다.

본론

1. 시료

본 연구에 사용된 시료는 베트남 북부지역의 Yenpu 광산에서 채광되어 ITRRE 측에서 광물 처리공정을 거쳐 제조된 xenotime 정광을 사용하였으며 화학분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Table에서 알 수 있듯이 철분이 다량 함유되어 있으며 TREO가 22%로 침출 공정에 바로 투입하기에는 다소 낮은 수치이다. 이는 베트남측의 선광기술에 문제가 있는 것으로 판단되나 TREO가 낮은 경우라도 분해특성을 규명하는 실험에는 크게 영향을 미치지 않을 것으로 판단되어 실험을 진행하였다. 분석 결과중 특이 사항은 전체 희토류중 이트륨의 비율이 약 35%로서 전형적인 xenotime 광보다는 낮으나 국내에 매장되어있는 모나자이트광에 비해서는 상당히 높을 것을 알 수 있었다.

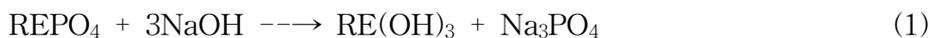
Table 1. Chemical Compositions of Xenotime (wt.%)

Non rare earth								La	Ce	Pr	Nd
Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Na	Ba	P				
5.00	0.91	25.94	0.54	0.26	0.32	0.2	5.96	1.83	1.79	1.01	1.01
Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	TREO
0.91	0.061	1.04	0.072	0.91	0.096	0.56	0.057	0.18	0.026	6.58	22.3%

2. Xenotime 정광의 분해

Xenotime 정광의 광물학적 구성은 인산염계 광으로서 기본적으로 Monazite 광과 같으며 따라서 분해방법도 monazite 광 분해방법과 매우 유사하다. Xenotime 광의 분해방법은 monazite 광의 분해법과 마찬가지로 산분해법과 알카리분해법으로 대별할 수 있으나 진한 황산을 사용하는 산분해법은 저가의 황산을 사용한다는 장점이외에 설비의 부식이 크고 대량의 부식성 기체를 방출하여 환경오염을 유발하므로 현재 거의 사용되지 않고 있다.

알카리 분해법은 습식분해(NaOH hot digestion method)와 건식분해(NaOH fritting method)로 나누어 질 수 있으나 두 방식 모두 분해시약인 수산화나트륨과 xenotime와의 접촉방식이 다를 뿐, 반응 메카니즘은 아래와 같이 동일하다. 그러나 습식 분해의 경우 반응기의 용량 및 반응시간이 증가하여 생산성이 떨어지므로 대규모 공정에서는 건식 분해법이 선호되고 있다. 따라서 본 연구에서는 알카리 분해법중 건식 분해법에 대한 각종 변수 실험을 수행하였다.



3. 실험결과 및 고찰

건식 알카리 분해시험 방법은 이론적으로 습식 알카리 분해공정과 반응 메카니즘은 동일하며 모나자이트와 수산화나트륨의 접촉방식만이 다르다. 건식법은 고체 수산화나트륨과 xenotime을 혼합하여 수산화나트륨 용융점 이상의 온도를 유지하여 식(1)의 분해반응을 진행시킨다. 실험방법은 정해진 몰비의 고체 수산화나트륨과 xenotime을 혼합하여 전기로에서 정해진 온도로 일정시간 가열하여 반응시킨 다음 수세척한 후 염산 침출하여 용액중 REO를 분석하였다. 최적공정조건을 확립하기 위한 실험 변수로는 NaOH/TREO 몰비, 반응시간, 반응온도에 대하여 실험하였다.

- NaOH/TREO 몰비

NaOH/TREO의 이론적 몰비는 역시 3이지만 실제 몰비의 영향을 확인하기 위하여 NaOH/TREO 몰비를 3에서 12까지 변화시키며 실험하여 Fig. 1에 그 결과를 나타내었다. 실험결과, 이론당량비인 몰비 3의 경우 분해율이 50%로 낮으며 분해율 85%이상을 얻기 위한 몰비는 6이상이다. 또한 몰비 9이상의 경우에도 분해율 증가폭은 미미하여 적정 NaOH/TREO 몰비는 9임을 알 수 있다.

- 반응온도의 영향

반응온도가 모나자이트 분해율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응온도를 350℃에서 450℃로 변화시키며 실험하여 그 결과를 Fig.2에 나타내었다. 실험결과, 반응온도가 증가함에 따라 분해율은 증가하여 350℃의 경우 분해율이 60%에서 반응온도 425℃의 경

우 분해율은 85%를 넘었다. 따라서 경제성 등을 고려한 적정온도는 425°C로 판단된다.

- 반응시간의 영향

반응시간이 모나자이트 분해율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응시간을 30분에서 3시간으로 변화시키며 실험하였으며 Fig. 3에 그 결과를 나타내었다. 실험결과, 반응시간이 증가함에 따라 분해율은 증가하여 반응시간 30분의 경우 분해율이 30%이나, 2시간 반응후의 분해율은 85%를 넘었다. 또한 2시간 이후의 분해율 증가폭은 미미하여 적정 반응시간은 2시간임을 알 수 있다.

Fig. 4는 상기의 변수실험에 의해 확인된 최적 분해조건에서 분해된 xenotime 광의 XRD 분석결과로, 분해산물이 염산에 불용성인 인산염에서 가용성인 수산화물로 전환된 것을 확인하였다.

결론

xenotime 분해를 위한 건식 알카리분해 공정조건을 확립하기 위한 실험을 수행하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. NaOH의 첨가량은 mole 비로 TREO 대비 9이상일때 최적의 분해율을 나타내며, fritting 온도는 425°C가 적정하였다. 또한 반응시간은 2시간 이상이 최적이었으며 이러한 조건에서 분해율은 85%이상이었다.
2. 상기 최적조건에서 분해된 산물은 XRD 분석결과, 염산에서 가용성인 수산화물로 전환된 것을 확인하였다.
3. 2001년 춘계 학술발표회때 발표한 monazite 분해와 비교하여 분해효율이 다소 낮으며 이는 원료 정광의 TREO 품위가 20%대로 매우 낮은 것에 기인한 것으로 사료된다.

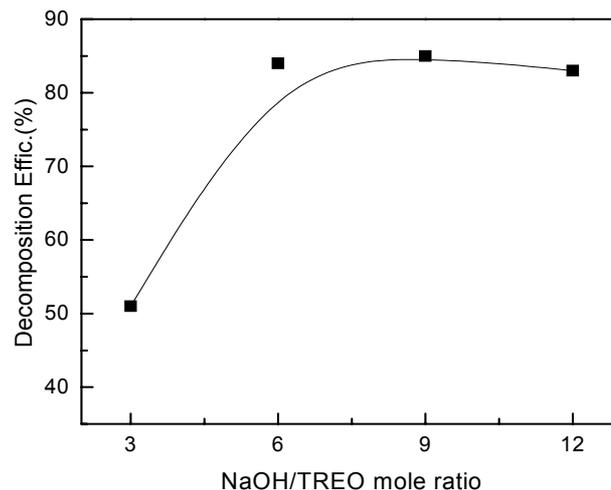


Fig. 1. Effect of NaOH/TREO mole ratio on the decomposition and leaching by fritting method. (Temp. : 425°C, Time: 2hr)

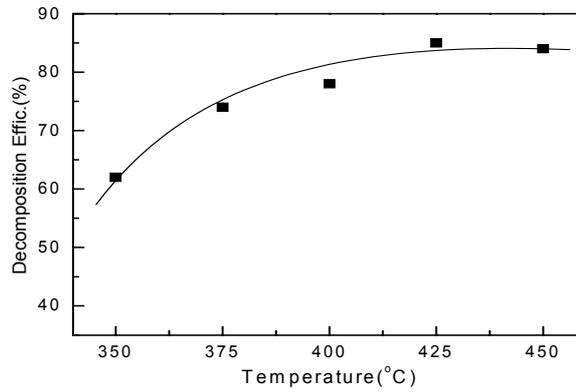


Fig. 2. Effect of fritting temperature on the decomposition and leaching by fritting method.(NaOH/TREO : 9, time: 2hr)

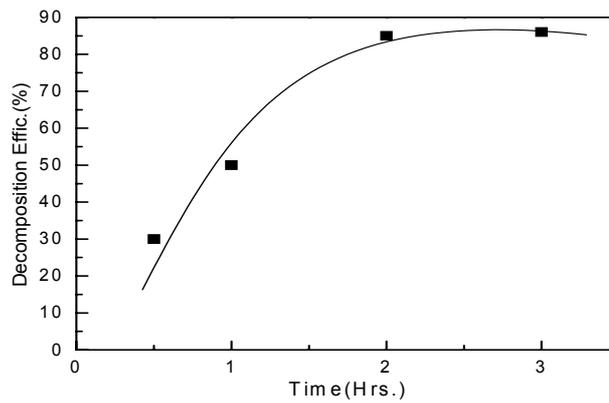


Fig. 3. Effect of fritting time on the decomposition and leaching by fritting method.(NaOH/TREO : 9, Temp. : 425°C)

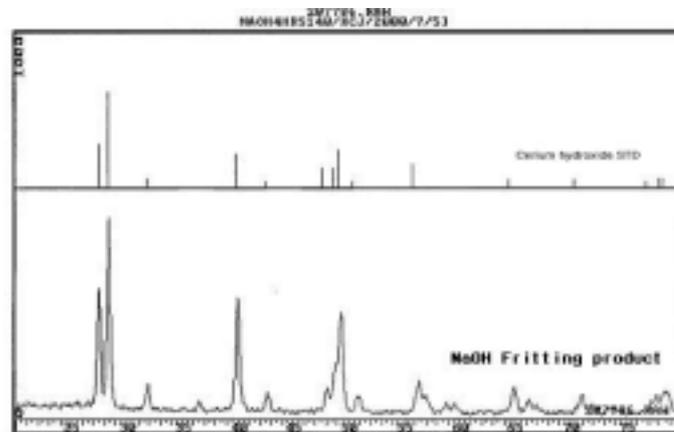


Fig. 4. XRD peak of decomposed product