



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월23일
 (11) 등록번호 10-1422068
 (24) 등록일자 2014년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 17/00 (2006.01) **B01D 21/02** (2006.01)
 (21) 출원번호 **10-2013-0138049**
 (22) 출원일자 **2013년11월14일**
 심사청구일자 **2013년11월14일**
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020130076261 A*
 KR1020040055219 A
 KR100453552 B1
 Hydrometallurgy 93 (2008) p.129-135*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
윤호성
 서울 서초구 서운로 221, 102동 2105호 (서초동, 래미안서초스위트)
김철주
 대전 서구 청사로 269, 1001호 (둔산동, 은초롱아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 6 항

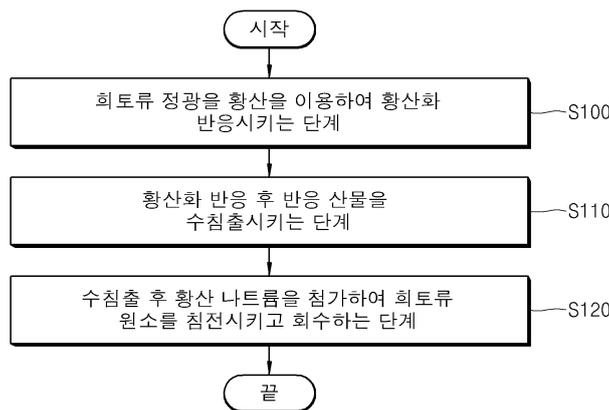
심사관 : 이승주

(54) 발명의 명칭 **희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법**

(57) 요약

본 발명은 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 희토류 정광을 황산을 이용하여 황산화 반응시키는 단계; 상기 황산화 반응 후 반응 산물을 수침출시키는 단계; 및 상기 수침출 후 황산 나트륨을 첨가하여 희토류 원소를 침전시키고 회수하는 단계;를 포함하는 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정경우

대전 서구 도솔로319번길 10-1, (괴정동)

이진영

대전 서구 둔산북로 215, 7동 1508호 (둔산동, 가
람아파트)

신선명

대전 유성구 신성로72번길 48, (신성동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2013-006

부처명 산업통상자원부

연구사업명 주요사업-기관고유임무형

연구과제명 용융환원법을 이용한 저품위 전략금속(REE, V, Mo) 광물의 용복합 제련 기반기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2014.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

희토류 정광인 모나자이트를 황산을 이용하여 황산화 반응시키는 단계;
 상기 황산화 반응 후 반응 산물을 30 - 60 ℃에서 120분 동안 수침출시키는 단계; 및
 상기 수침출 후 황산 나트륨을 첨가하여 희토류 원소를 침전시키고 회수하는 단계를 포함하고,
 상기 황산은 모나자이트 총량에 대해 0.3의 중량비로 포함되며,
 상기 황산 나트륨은 상기 희토류 원소에 대해 2 당량으로 첨가하며, 상기 희토류 원소를 50 ℃에서 침전시켜 La, Ce, Pr 및 Nd를 99% 이상으로 회수하는 것을 특징으로 하는 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 황산화 반응은 200 ℃에서 2시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 수침출시 희토류 정광의 광액농도는 10 - 50 중량%인 것을 특징으로 하는 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,
 상기 희토류 원소의 침전은 1시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

희토류 정광인 모나자이트를 수산화나트륨 수용액을 이용하여 140 ℃에서 5시간 동안 분해시키는 단계;
 상기 분해 반응 후 반응 산물을 황산으로 침출시키는 단계;
 상기 침출 후 황산 나트륨을 첨가하여 희토류 원소를 침전시키고 회수하는 단계; 및
 상기 희토류 원소의 회수 후 잔류하는 용액으로부터 비희토류 원소를 회수하는 단계;를 포함하고,
 상기 황산 나트륨은 상기 희토류 원소에 대해 2 당량으로 첨가하며, 상기 희토류 원소는 50 ℃에서 침전시켜 La, Ce, Pr 및 Nd를 99% 이상으로 회수하는 것을 특징으로 하는 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제10항에 있어서,
 상기 황산 침출시 pH는 3인 것을 특징으로 하는 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소 분리회수방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 희토류 원소(rare earth element)는 주기율표 제3족인 스칸듐·이트륨 및 원자번호 57에서 71인 란타넘 계열의 15원소를 합친 17원소를 총칭하는 것이다. 이러한 희토류 원소는 자연계에 매우 소량만이 존재하는데, 전기, 전자, 촉매, 광학, 특수금속, 초전도체 및 형광체 등 첨단산업의 소재로서 수요가 급증하고 있다.

[0003] 한편 중국 등과 같은 희토류 생산국들은 전략적 차원에서 수출을 규제하고 있을 뿐만 아니라 최근 원재료가의 상승과 더불어 희토류 원소의 가격도 급등하여 전 세계적으로 희토류 원소의 확보에 주력하고 있는 실정이다.

[0004] 희토류 원소를 확보하기 위해서 근래에는 해사(바다모래), 특히 모나자이트(monazite)와 바스네사이트(bastnasite)로부터 희토류 원소를 추출하는 방법들이 많이 시도되고 있다.

[0005] 모나자이트($RePO_4$, RE는 희토류 원소)는 희토류 원소와 인산이 결합된 형태의 인산염광물로서, 희토류 원소로는 세륨(Ce), 란타넘(La), 네오디뮴(Nd)이 주로 포함되어 있으며 프라세오디뮴(Pr), 가돌리늄(Gd), 사마륨(Sm)도 미량 포함되어 있다. 또한, 우라늄(U)과 토륨(Th)도 모나자이트로부터 추출하거나 모나자이트를 처리하는 과정에서 부산물로 획득할 수 있다.

[0006] 그러나 위와 같이 모나자이트로부터 희토류를 추출하기 위한 방법들은 높은 온도와 압력 및 pH에 대한 세밀한 조절이 필요하여 희토류 추출이 용이하지 않다는 문제점이 있다. 특히 희토류 추출을 고온의 환경에서 진행되어야 하는 점, pH를 조절하기 위해 계속적으로 화학약품들이 제공되어야 하고 사용된 화학약품들의 후처리 문제가 있어 많은 문제점을 노출하고 있다.

[0007] 이와 관련된 선행문헌으로는 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0076261호(2013.07.08. 공개)에 개시되어 있는 모나자이트로부터 희토류 원소를 추출하는 방법이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명은 간단한 방법으로 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소를 분리 및 회수하는 방법을 제공하는데 있다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 희토류 정광을 황산을 이용하여 황산화 반응시키는 단계; 상기 황산화 반응 후 반응 산물을 침출시키는 단계; 및 상기 침출 후 황산 나트륨을 첨가하여 희토류 원소를 침전시키고 회수하는 단계;를 포함하는 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법을 제공한다.
- [0011] 이때, 상기 희토류 정광은 모나자이트인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 황산은 희토류 정광 총량에 대해 0.1 - 0.7의 중량비로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 황산화 반응은 200 °C에서 2시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 침출시 희토류 정광의 광액농도는 10 - 50 중량%인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 침출은 30 - 80 °C에서 120분 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 황산 나트륨은 상기 희토류 원소에 대해 2 당량으로 첨가되는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 희토류 원소의 침전은 50 °C에서 1시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 희토류 원소는 La, Ce, Pr 및 Nd인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 희토류 정광을 수산화나트륨 수용액을 이용하여 분해시키는 단계; 상기 분해 반응 후 반응 산물을 황산으로 침출시키는 단계; 및 상기 침출 후 황산 나트륨을 첨가하여 희토류 원소를 침전시키고 회수하는 단계;를 포함하는 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법을 제공한다.
- [0020] 이때, 상기 분해는 140 °C에서 5시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 황산 침출시 pH는 3인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따르면, 침출공정으로 침출된 희토류 원소를 황산 나트륨을 이용하여 황산 나트륨-희토류를 형성하여 침전시킴으로써 침출 용액에 존재하는 희토류 원소들과 기타 금속 성분을 분리할 수 있다.
- [0023] 또한, 희토류 및 비희토류 원소를 분리 회수하는 전체 공정이 간단하고 희토류 원소의 회수율이 99% 이상으로 높을 뿐만 아니라 품질이 높은 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 일실시예에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법을 나타낸 순서도이다.

도 3은 본 발명에 따른 상기 실시예 1에서 희토류 원소 침전시 반응온도 30 ℃에서 황산 나트륨 첨가량 및 반응 시간의 변화에 따른 희토류 원소의 회수율을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 상기 실시예 1에서 희토류 원소 침전시 반응온도 40 ℃에서 황산 나트륨 첨가량 및 반응 시간의 변화에 따른 희토류 원소의 회수율을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 상기 실시예 1에서 희토류 원소 침전시 반응온도 50 ℃에서 황산 나트륨 첨가량 및 반응 시간의 변화에 따른 희토류 원소의 회수율을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 상기 실시예 1에서 반응시간 2 시간과 3시간에서 반응온도 및 황산 나트륨 첨가량 변화에 따른 희토류 원소의 회수율을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법에서 황산 나트륨 첨가로 인해 침전된 희토류 원소의 XRD 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0026] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0027] 그러나 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0028] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0029] 본 발명은 희토류 정광을 황산을 이용하여 황산화 반응시키는 단계;
- [0030] 상기 황산화 반응 후 반응 산물을 수침출시키는 단계;
- [0031] 상기 수침출 후 황산 나트륨을 첨가하여 희토류 원소를 침전시키고 회수하는 단계; 및
- [0032] 상기 희토류 원소의 회수 후 잔류하는 용액으로부터 비희토류 원소를 회수하는 단계를 포함하는 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법을 제공한다.
- [0033] 본 발명에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법은 종래 방법에서와 같이 희토류 정광으로부터 La, Ce, Pr 또는 Nd를 각각 분리하는 공정 없이 침출 공정으로 침출된 희토류 및 비희토류 원소를 황산 나트륨을 이용하여 황산 나트륨-희토류를 형성하여 침전시킴으로써 침출 용액에 존재하는 La, Ce, Pr 및 Nd의 희토류 원소들과 기타 금속 성분들을 동시에 회수 및 분리할 수 있다. 즉, 본 발명은 희토류 원소 및 기타 비희토류 원소가 동시에 침출된 용액에서 La, Ce, Pr 및 Nd를 분리회수할 수 있다. 또한, 본원 발명에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법은 전체 공정이 간단하고 희토류 원소의 회수율이 99% 이상으로 높을 뿐만 아니라 품위가 높은 장점이 있다.
- [0034] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법을 나타낸 순서도이다. 이하, 도 1을 참고하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0035] 본 발명에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법은 희토류 정광을 황산을 이용하여 황산화 반응시키는 단계(S100)를 포함한다.
- [0036] 본 발명에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법에서 상기 희토류 정광은 모나자이트이고, 상기 희토류 정광은 황산을 이용하면 하기 반응식 1과 같은 황산화 반응이 발생한다.
- [0037] [반응식 1]

- [0038] $REPO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow RE_2(SO_4)_3 + 3H_3PO_4$ (RE= La, Ce, Pr 또는 Nd)
- [0039] 상기 황산은 희토류 정광 총량에 대해 0.1 - 0.7의 중량비로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0040] 또한, 상기 황산화 반응은 200 ℃에서 2시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 황산화 반응온도가 200 ℃ 미만인 경우에는 희토류 정광과 황산의 황산화 반응이 불충분하게 발생하여 수침출시 침출되는 희토류 원소의 양이 적어지는 문제가 있고, 200 ℃를 초과하는 경우에는 황산이 분해되어 황산화 반응이 저하되는 문제가 있다.
- [0041] 다음으로, 본 발명에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법은 상기 황산화 반응 후 반응 산물을 수침출시키는 단계(S110)를 포함한다.
- [0042] 본 발명에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법에서 수침출을 통해 황산화 반응된 희토류 정광에서의 희토류 원소가 침출된다. 상기 수침출시 희토류 정광의 광액농도는 10 - 50 중량%인 것이 바람직하다. 상기 희토류 정광의 광액농도가 10 중량% 미만인 경우에는 희토류 원소들의 침출율은 높으나, 회수된 양이 적어 공정 대비 효율이 저하되는 문제가 있고, 50 중량%를 초과하는 경우에는 희토류 원소의 침출율이 저하되는 문제가 있다.
- [0043] 또한, 상기 수침출은 30 - 80 ℃에서 120분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 수침출시 온도가 30 ℃ 미만인 경우에는 희토류 정광의 침출율이 저하되는 문제가 있고, 80 ℃를 초과하는 경우에는 온도가 증가하여도 침출율이 크게 향상되지 않으므로 공정 대비 효율의 측면에서 80 ℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0044] 본 발명에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법은 상기 수침출 후 황산 나트륨을 첨가하여 희토류 원소를 침전시키고 회수하는 단계(S120)를 포함한다.
- [0045] 상기 수침출 후 침출 용액에는 희토류 정광으로부터 분리된 희토류 원소들이 존재하며 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이 황산 나트륨을 첨가하면 희토류-황산 나트륨 복염 침전반응이 발생하여 희토류 원소는 침전된다.
- [0046] [반응식 2]
- [0047] $RE_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 \rightarrow 2RE \cdot Na(SO_4)_2 \downarrow$ (RE= La, Ce, Pr 또는 Nd)
- [0048] 상기 황산 나트륨은 상기 희토류 원소에 대해 2 당량으로 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 황산 나트륨이 2 당량 미만으로 첨가되는 경우에는 희토류 원소의 회수율이 낮은 문제가 있고, 2 당량을 초과하여 첨가되는 경우에는 희토류 원소의 회수율이 더 이상 증가하지 않으므로 2 당량인 것이 바람직하다.
- [0049] 또한, 상기 희토류 원소의 침전은 50 ℃에서 1시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 희토류 원소 침전시 반응온도가 50 ℃ 미만인 경우에는 침전 반응시간 1시간 내에서 희토류 원소의 회수율이 낮은 문제가 있고, 50 ℃를 초과하는 경우에는 희토류 원소의 회수율이 더 이상 증가하지 않고, 에너지 절감의 측면에서 50 ℃인 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 희토류 정광, 특히 모나자이트에서 침전되는 희토류 원소는 La, Ce, Pr 및 Nd이고, 희토류 원소는 침출 용액에서 침전되어 용이하게 회수할 수 있다.
- [0051] 상기 희토류 원소는 침전되어 회수되고, 회수 후 잔류하는 용액으로부터 희토류 정광에 포함된 비희토류 원소를 여과한 후 세척하여 비희토류 원소를 회수할 수 있다.
- [0052] 또한, 본 발명은 희토류 정광을 수산화나트륨 수용액을 이용하여 분해시키는 단계(S200);
- [0053] 상기 분해 반응 후 반응 산물을 황산으로 침출시키는 단계(S210); 및
- [0054] 상기 침출 후 황산 나트륨을 첨가하여 희토류 원소를 침전시키고 회수하는 단계(S220);를 포함하는 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법을 제공한다(도 2 참고).

[0055] 본 발명에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법은 모나자이트를 수산화나트륨 수용액으로 분해시킨 후 황산으로 침출시켜 침출용액을 제조할 수 있다. 이때, 상기 분해는 140 °C에서 5시간 동안 수행될 수 있고, 황산 침출시 pH는 3인 것이 바람직하다. 이하, 공정은 전술한 바와 같다.

[0056] 실시예 1: 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수 1

[0057] 강원도 홍천의 모나자이트(Monaziet) 정광 400g을 황산 120g을 이용하여 황산화 반응시켰다. 이때, 황산화 반응 온도는 200 °C였고, 반응시간은 2시간으로 수행하였다. 황산화 반응 후 반응산물을 수침출시켰으며, 이때 모나자이트 광액 농도는 20 중량%였고, 침출온도 60 °C에서 120분 동안 수행하였다. 하기 표 1은 침출 후 침출용액 내 희토류 원소의 성분 분석 결과이다.

표 1

조성	La	Ce	Pr	Nd	비고
함량(%)	1.68	2.73	0.23	0.51	d=1.1473g/ml V=1000ml

[0059] d는 침출용액의 밀도이고, V는 침출용액의 부피이다.

[0060] 상기 수침출 후 침출용액에 황산 나트륨을 첨가하여 침출용액에 포함된 희토류 원소(경희토류; La, Ce, Pr, Nd)를 침전시켰으며, 침전된 희토류 원소들을 침출용액으로 회수하였다. 상기 희토류 원소의 회수 후 잔류하는 용액에 존재하는 기타 금속 성분(비희토류 원소)을 여과한 후 세척하여 회수하였다. 희토류 원소의 회수율은 침전된 희토류 원소들을 제거한 잔류 용액에서 희토류 성분을 ICP-AES로 분석하여 희토류 원소들의 회수율을 구하였다. 이때, 침출 용액은 2배로 희석될 수 있으며, 2배 희석 후 희토류 원소의 함량을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

조성	La	Ce	Pr	Nd
함량(%)	0.84	1.36	0.12	0.26

[0062] 실시예 2: 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수 2

[0063] 강원도 홍천의 모나자이트(Monaziet) 정광 400g에 50%의 수산화나트륨 수용액을 첨가하고 140 °C에서 5시간 동안 분해시키고 황산으로 pH 3에서 침출시킨 후 가열하고 침출용액의 pH를 5로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 희토류 및 비희토류 원소를 분리회수하였다.

[0064] 실험예 1: 황산 나트륨 첨가량 및 반응 시간에 따른 희토류 원소의 회수율 분석 1

[0065] 본 발명에 따른 상기 실시예 1에서 희토류 원소 침전시 반응온도를 30 °C로 일정하게 유지하고 황산 나트륨 첨가량 및 반응시간을 변화시켜 희토류 원소의 회수율을 분석하고, 그 결과를 도 3과 하기 표 3, 표 4, 표 5에 나타내었다.

표 3

반응온도: 30°C 황산 나트륨 첨가량: 1.0 당량		1시간	2시간	3시간
함량	La	0.320	0.230	0.230
	Ce	0.380	0.260	0.250
	Pr	0.037	0.024	0.022
	Nd	0.099	0.070	0.060

회수율(%)	La	61.9	72.6	72.6
	Ce	72.1	80.9	81.6
	Pr	69.2	80.0	81.7
	Nd	61.9	73.1	76.9

표 4

반응온도: 30℃ 황산 나트륨 첨가량: 1.5 당량		1시간	2시간	3시간
합량	La	0.102	0.077	0.066
	Ce	0.094	0.067	0.055
	Pr	0.010	0.007	0.006
	Nd	0.029	0.022	0.018
회수율(%)	La	87.9	90.8	92.1
	Ce	93.1	95.1	96.0
	Pr	91.7	94.2	95.0
	Nd	88.8	91.5	93.1

표 5

반응온도: 30℃ 황산 나트륨 첨가량: 2.0 당량		1시간	2시간	3시간
합량	La	0.044	0.029	0.020
	Ce	0.033	0.020	0.012
	Pr	0.004	0.003	0.002
	Nd	0.012	0.008	0.005
회수율(%)	La	94.8	96.5	97.6
	Ce	97.6	98.5	99.1
	Pr	96.7	97.5	98.3
	Nd	95.4	96.9	98.1

[0069] 상기 표 3, 표 4 및 표 5에 나타난 바와 같이, 희토류 원소 침전시 반응온도 30 ℃에서 황산 나트륨 첨가량 및 반응시간을 변화시킨 결과, 황산 나트륨 1.0 당량에서는 반응시간이 증가할수록 La, Ce, Pr, Nd의 회수율이 증가하였으나, 2시간에서 3시간으로 반응시간을 증가시켜도 회수율의 증가량은 크지 않았다. 황산 나트륨 1.5 당량에서 반응시간 2시간에서 La, Ce, Pr, Nd의 회수율이 90% 이상으로 크게 증가하였고, 황산 나트륨 2.0 당량에서는 La, Ce, Pr, Nd의 회수율이 94% 이상으로 높게 나타났다. 특히 반응시간을 3시간으로 수행하였을 경우 회수율이 가장 높았다.

[0070] 또한, 도 3을 참고하면, 침전 반응시간과 황산 나트륨 첨가량이 증가함에 따라 희토류 원소의 회수율은 증가하였다. 황산 나트륨 첨가량이 1.0 당량에서는 반응시간 2시간 이후에도 희토류 원소의 회수율은 크게 변화하지 않았다. 황산 나트륨 첨가량이 1.5 당량에서는 반응시간 2시간 이후에 희토류 원소의 회수율은 평균 93%였고, 황산 나트륨 첨가량이 2.0 당량에서는 반응시간 2시간 이후에 희토류 원소의 회수율은 평균 98%였다. 따라서, 희토류 원소 침전시 반응온도 30 ℃에서는 반응시간보다 황산 나트륨 첨가량이 희토류 원소 회수율에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[0071] 실험예 2: 황산 나트륨 첨가량 및 반응 시간에 따른 희토류 원소의 회수율 분석 2

[0072] 본 발명에 따른 상기 실시예 1에서 희토류 원소 침전시 반응온도를 40 ℃로 일정하게 유지하고 황산 나트륨 첨가량 및 반응시간을 변화시켜 희토류 원소의 회수율을 분석하고, 그 결과를 도 4와 하기 표 6, 표 7, 표 8에 나타내었다.

표 6

반응온도: 40℃ 황산 나트륨 첨가량: 1.0 당량		1시간	2시간	3시간
함량	La	0.194	0.172	0.152
	Ce	0.216	0.184	0.153
	Pr	0.022	0.018	0.016
	Nd	0.060	0.052	0.046
회수율(%)	La	76.9	79.5	81.9
	Ce	84.1	86.5	88.8
	Pr	81.7	85.0	86.7
	Nd	76.9	80.0	82.3

[0073]

표 7

반응온도: 40℃ 황산 나트륨 첨가량: 1.5 당량		1시간	2시간	3시간
함량	La	0.081	0.062	0.052
	Ce	0.077	0.055	0.044
	Pr	0.008	0.006	0.005
	Nd	0.025	0.018	0.015
회수율(%)	La	90.4	92.6	93.8
	Ce	94.3	96.0	96.8
	Pr	93.3	95.0	95.8
	Nd	90.4	93.1	94.2

[0074]

표 8

반응온도: 40℃ 황산 나트륨 첨가량: 2.0 당량		1시간	2시간	3시간
함량	La	0.035	0.021	0.014
	Ce	0.025	0.014	0.009
	Pr	0.003	0.002	0.001
	Nd	0.010	0.006	0.003
회수율(%)	La	95.8	97.5	98.3
	Ce	98.2	99.0	99.3
	Pr	97.5	98.3	99.2
	Nd	96.2	97.7	98.8

[0075]

[0076] 상기 표 6, 표 7 및 표 8에 나타난 바와 같이, 희토류 원소 침전시 반응온도 40 ℃에서 황산 나트륨 첨가량 및 반응시간을 변화시킨 결과, 황산 나트륨 1.0 당량에서는 반응온도 30 ℃에서의 회수율보다 높은 회수율을 나타내었다. 또한, 황산 나트륨 1.5 당량에서 La, Ce, Pr, Nd의 회수율이 90% 이상이였으며, 특히 반응시간을 3시간으로 수행하였을 경우 회수율이 가장 높았고, 2.0 당량에서는 반응시간을 1시간으로 수행하여도 희토류 원소의 회수율이 95%로 높게 나타났으며, 반응시간이 증가할수록 회수율은 증가하였다.

[0076]

[0077] 또한, 도 4를 참고하면, 침전 반응시간과 황산 나트륨 첨가량이 증가함에 따라 희토류 원소의 회수율은 증가하였다. 황산 나트륨 첨가량이 1.5 당량에서는 반응시간 2시간 이후에서 희토류 원소의 회수율은 평균 95%였고, 황산 나트륨 첨가량이 2.0 당량에서는 반응시간 2시간 이후에 희토류 원소의 회수율은 평균 99%였다. 반응온도 30 ℃와 비교하면 40 ℃일 때 황산 나트륨 첨가량과 반응시간 변화에 따른 희토류 원소의 회수율은 비슷한 양상으로 나타났다.

[0077]

[0078] 실험예 3: 황산 나트륨 첨가량 및 반응 시간에 따른 희토류 원소의 회수율 분석 3

[0078]

[0079] 본 발명에 따른 상기 실시예 1에서 희토류 원소 침전시 반응온도를 50 ℃로 일정하게 유지하고 황산 나트륨 첨

[0079]

가량 및 반응시간을 변화시켜 희토류 원소의 회수율을 분석하고, 그 결과를 도 5와 하기 표 9, 표 10, 표 11에 나타내었다.

표 9

[0080]

반응온도: 50℃ 황산 나트륨 첨가량: 1.0 당량		1시간	2시간	3시간
함량	La	0.158	0.146	0.136
	Ce	0.174	0.155	0.142
	Pr	0.018	0.015	0.014
	Nd	0.051	0.045	0.042
회수율(%)	La	81.2	82.6	83.8
	Ce	87.2	88.6	89.6
	Pr	85.0	87.5	88.3
	Nd	80.4	82.7	83.8

표 10

[0081]

반응온도: 50℃ 황산 나트륨 첨가량: 1.5 당량		1시간	2시간	3시간
함량	La	0.039	0.024	0.015
	Ce	0.031	0.017	0.012
	Pr	0.004	0.002	0.001
	Nd	0.011	0.006	0.004
회수율(%)	La	95.4	97.1	98.2
	Ce	97.7	98.8	98.9
	Pr	96.7	98.3	99.2
	Nd	95.8	97.7	98.5

표 11

[0082]

반응온도: 50℃ 황산 나트륨 첨가량: 2.0 당량		1시간	2시간	3시간
함량	La	0.007	0.006	0.005
	Ce	0.007	0.007	0.006
	Pr	0.001	0.0007	0.0006
	Nd	0.002	0.002	0.001
회수율(%)	La	99.2	99.3	99.4
	Ce	99.5	99.5	99.6
	Pr	99.2	99.4	99.5
	Nd	99.2	99.2	99.6

[0083]

상기 표 9, 표 10 및 표 11에 나타난 바와 같이, 희토류 원소 침전시 반응온도 50 ℃에서 황산 나트륨 1.0 당량에서 반응시간이 증가할수록 희토류 원소의 회수율은 증가하였다. 황산 나트륨 첨가량이 증가할수록 희토류 원소의 회수율도 증가하여 황산 나트륨 2.0 당량에서는 반응시간의 증가폭과는 무관하게 희토류 원소의 회수율이 99% 이상이었다.

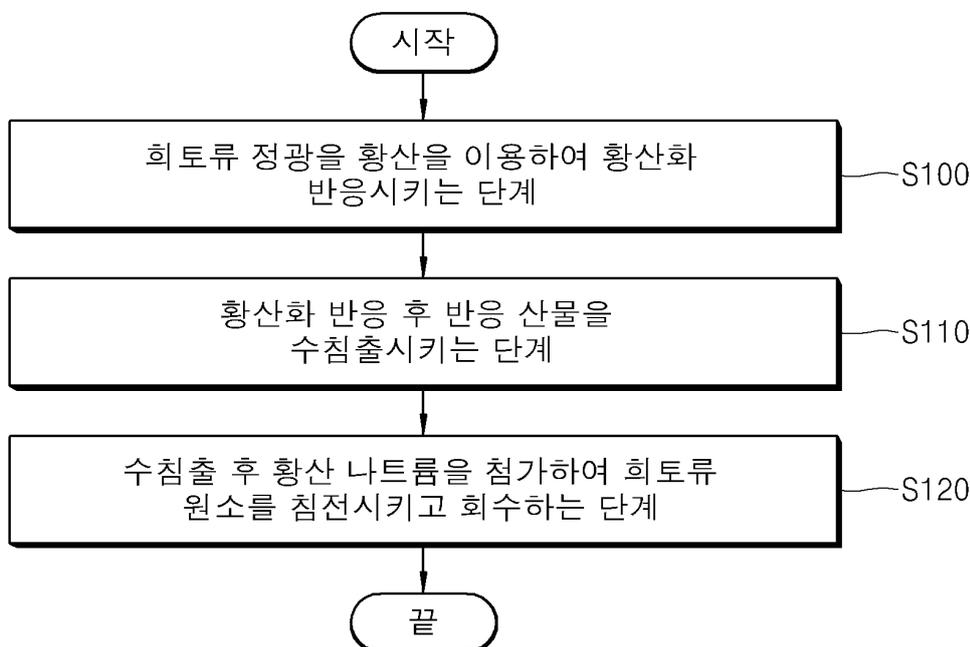
[0084]

또한, 도 5를 참고하면, 침전 반응시간과 황산 나트륨 첨가량이 증가함에 따라 희토류 원소의 회수율은 증가하였으나, 반응시간에 대한 증가폭은 작았다. 황산 나트륨 첨가량이 1.0 당량, 반응시간 2시간에서 희토류 원소의 회수율은 평균 86% 정도였고, 1.5 당량에서는 반응시간 2시간에서 희토류 원소의 회수율은 평균 98% 이상이었다. 또한, 황산 나트륨 첨가량이 2.0 당량에서는 반응시간 1시간 이상에서 희토류 원소의 회수율이 99% 이상으로 나타나 가장 높은 회수율을 나타내었다.

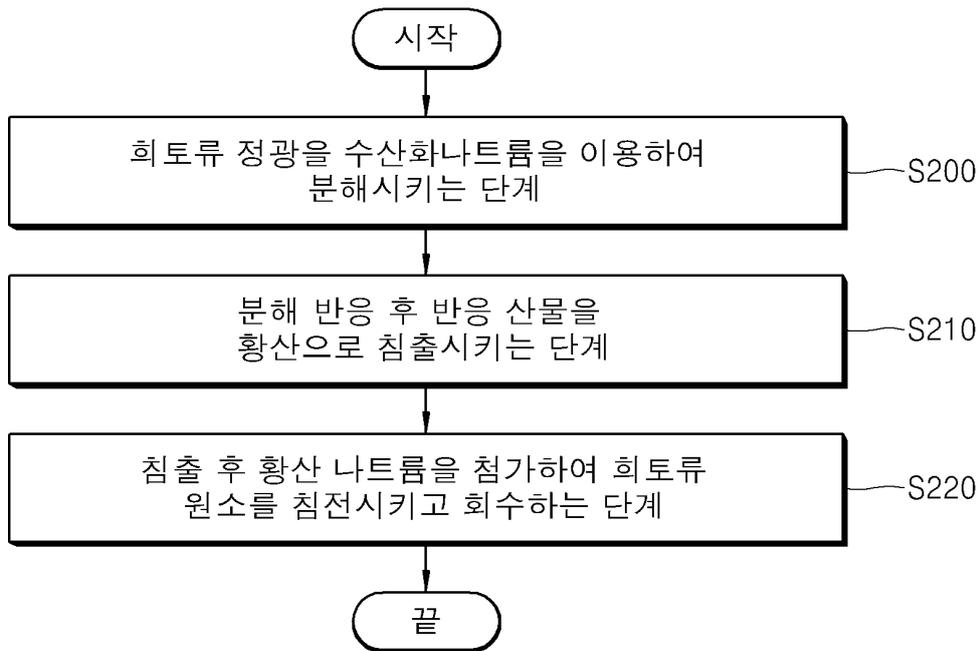
- [0085] 실험예 4: 2시간 및 3시간의 반응시간에서 반응온도 및 황산 나트륨 첨가량에 따른 희토류 원소 회수율 분석
- [0086] 반응시간 2 시간과 3시간에서 반응온도 및 황산 나트륨 첨가량 변화에 따른 희토류 원소의 회수율을 분석하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0087] 도 6에 나타난 바와 같이, 반응시간 2시간과 3시간에서의 희토류 원소 회수율 변화 추세는 유사하게 나타났으며, 반응온도 50 ℃에서 황산 나트륨 첨가량 2 당량과 반응시간 1시간으로 수행하여 황산 나트륨을 이용한 복염 침전으로 희토류 원소의 회수율을 99% 이상으로 회수할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0088] 실험예 5: 복염 침전물의 결정구조 분석
- [0089] 본 발명에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법에서 황산 나트륨 첨가로 인해 침전된 희토류 원소를 XRD로 분석하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0090] 도 7을 참고하면, 침전된 희토류 원소의 결정구조는 $\text{Na} \cdot \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Na} \cdot \text{La}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 결정이 혼합되어 있었으며, La와 Ce 함량과 비교하여 Pr과 Nd 함량은 너무 낮아 결정구조가 나타나지 않았다.
- [0091] 지금까지 본 발명에 따른 희토류 정광으로부터 희토류 및 비희토류 원소의 분리회수방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.
- [0092] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0093] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

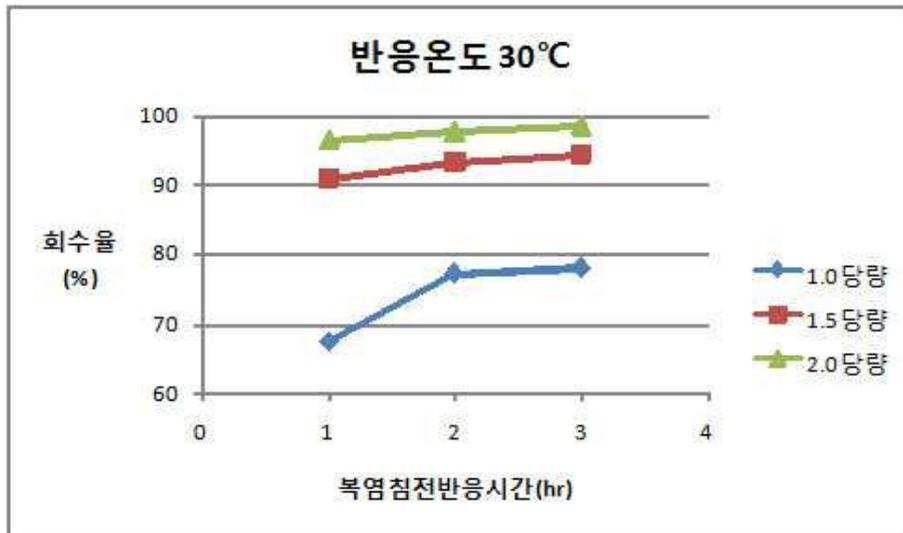
도면1



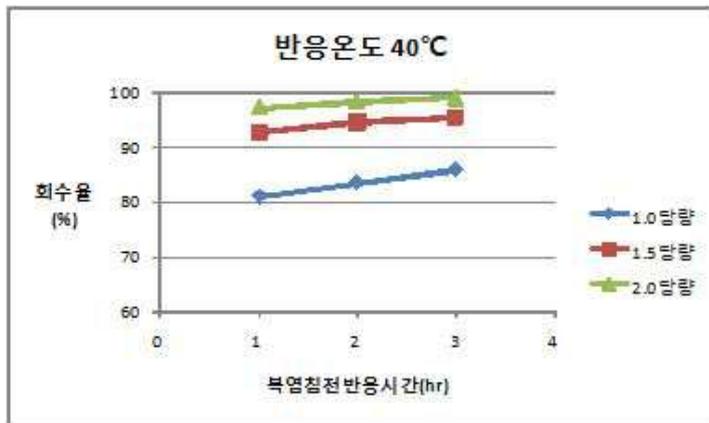
도면2



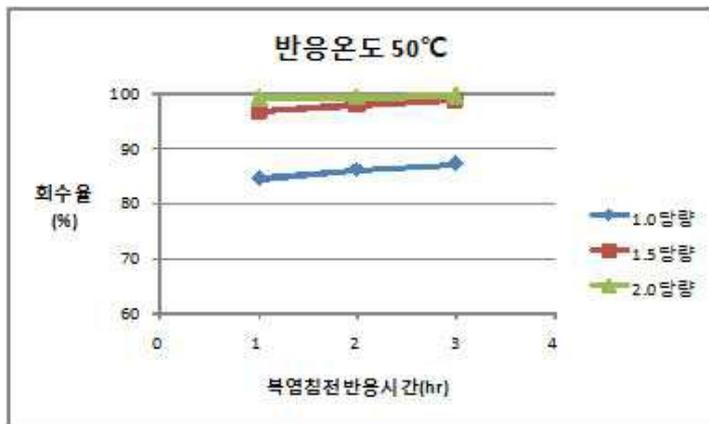
도면3



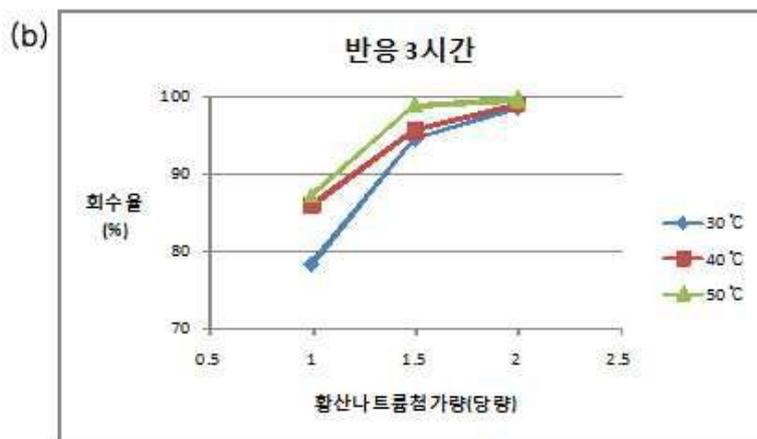
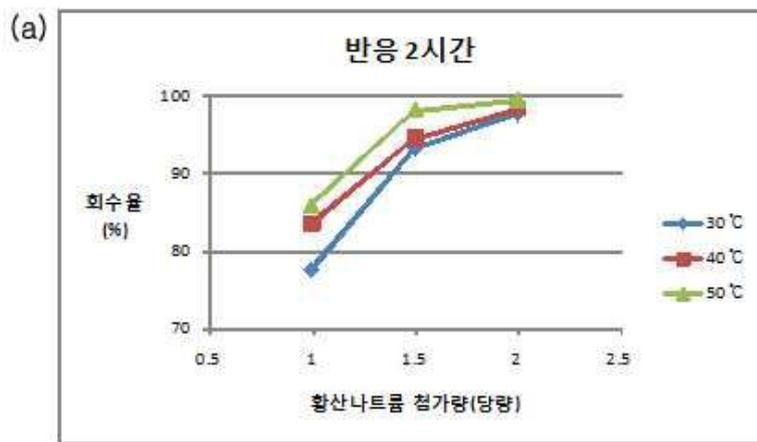
도면4



도면5



도면6



도면7

